

VII 報 文
VIII 調 告
查 報

VII 報文

秋田県の森林地帯における酸性雨・酸性霧について

湯川幸郎・高嶋 司・児玉 仁*

現在、県内全域に酸性の雨や雪が降っている状態であり、森林地帯における影響が懸念されるところである。そこで、森林地帯において、同一地域における高度差、同一標高における地域別の差等の降水特性を把握するために、白神山地、田沢湖駒ヶ岳等9地点で酸性雨の調査を、また、白神山地1000mで酸性霧の調査を実施した。

その結果、森林地帯の各地点における降水のpHの平均値は4.5～5.0で、市街部よりやや高く、ECの平均値は15～44 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で、標高が高くなるほど低くなる傾向が見られた。イオン種濃度は、標高が高くなるにつれてほぼすべての成分の濃度が低くなる傾向にあり、特にnss-SO₄²⁻は、白神山地標高1000mで24 $\mu\text{eq}/\text{l}$ 、田沢湖駒ヶ岳標高1000mで30 $\mu\text{eq}/\text{l}$ で、市街地の約半分の値であった。

イオン種沈着量は、標高が高い地点では、低い地点に比較してイオン種濃度が低いものの降水量が多いため、白神山地および田沢湖駒ヶ岳の標高1000mにおけるイオン種沈着量は、市街地と同等またはそれ以上の値を示したが、同一地域における高度差による違いは特に認められなかった。

標高650m地点のイオン種沈着量は、沿岸の白神山地、男鹿本山に比べ、内陸の田沢湖駒ヶ岳で多い値を示し、男鹿本山と比較した場合、約1.5倍のイオン種沈着量を示しており、同一標高であっても地域によって差が認められた。

白神山地1000mでの霧水は、降水に比較して高い成分濃度を含んでいるものの、pHは4.8～5.8、ECは9～51 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で、特異な値は示さなかった。

1. はじめに

森林破壊や湖沼の酸性化あるいは建造物の腐食等酸性雨による環境破壊は、その現象が確認されてからでは手遅れといわれている中で、近年、森林に対する酸性雨の影響について各地から報告されている。^{1)～3)}

現在、県内全域にpH4.8前後の雨や雪が降っている状態であり⁴⁾、これは通常酸性雨といわれているpH5.6以下であり、米国のNAPAPが酸性雨と定義しているpH5.0未満⁵⁾よりもまだ低い値である。本県は、秋田県・青森県にまたがる、世界遺産条約の自然遺産に登録された広大な面積のブナ天然林が分布している白神山地⁶⁾をはじめとして数多くの森林地帯を保有しております、酸性雨が継続的に降った場合、これらの森林生態系への影響が懸念される。

これまでのところ、目に見える被害は認められていないものの、冬季に日本海側でnss-SO₄²⁻の沈着量が非常に多くなるという特徴が明らかにされており⁷⁾、また、本県は冬期間の卓越風は西風であり、大陸気団の影響を受けやすい地理的位置にある。

これまで、昭和58年度の環境庁第1次酸性雨対策調査と時期を同じくし、降水の成分調査を継続的に実施してきたが、これまでの調査は市街地やその周辺地域での降水を中心に調査研究を進めてきている状況である⁸⁾。

そこで、本県の森林地帯の降水の特性を把握しその影響について検討するため、平成6年度から森林地帯において、降水の同一地域における高度差による成分濃度の違いについて、また、同一標高における地域別における濃度差等について、森林地帯の白神山地3地点(標高50m, 650m, 1000m)、田沢湖駒ヶ岳3地点(標高230m, 650m, 1000m)、大陸からの季節風を直接受ける男鹿本山(標高650m)、秋田市中心部の中通とその後背地の仁別の計9地点において、1994年から2年間調査検討したので、その結果について報告する。また、白神山地1000mにおいて生態系、特に植物の葉、幹に直接影響するのではないかと指摘のある⁸⁾酸性霧の調査を実施したので、その結果についても併せて報告する。

*秋田県北部流域下水道事務所

2.2 調査方法

2.1 調査地点

調査地点を図1に、調査地点の特徴および調査項目を表1に示した。



図1 測定地点

表1 調査地点および調査項目

調査地点	設置場所	標高 (m)	海岸からの距離 (m)	調査項目 降水 霧	調査地点の特徴
白神山地(Ⅰ)	八森ふなっこランド敷地内	50	3	○	沿岸部
白神山地(Ⅱ)	青秋林道奥の台橋側	650	10	○	同上
白神山地(Ⅲ)	青秋林道終点付近	1000	13	○ ○	同上
田沢湖駒ヶ岳(Ⅰ)	田沢湖町役場屋上	230	70	○	内陸部
田沢湖駒ヶ岳(Ⅱ)	田沢湖駒ヶ岳登山道途中	650	75	○	同上
田沢湖駒ヶ岳(Ⅲ)	田沢湖駒ヶ岳登山道途中	1000	80	○	同上
男鹿本山	N T T無線中継所地内	650	3	○	大樹からの季節風を直接受けるバック・ラウンド地
秋田中通	秋田市秋田保健所屋上	50	5	○	市街地
秋田仁別	秋田市旭川タマム管理事務所屋上	115	20	○	市街地の後背地

2.2 調査期間

2.2.1 降水調査

平成6年度から平成7年度にかけて春季、夏季、秋季および冬季の各1か月（なお、白神山地は冬期間通行不能となるために、調査は標高50m地点だけとした。）

2.2.2 霧水調査

平成6年6月、平成7年6月、7月および10月

2.2.3 採取方法

降水は、ろ過式降水採取器（0.8μmメンブランフィルターでろ過）を現地に設置し、1週間後に採取し1検体とした。

霧水は、現地にテフロン細線を用いたアクティブ型細線式霧水採取装置（臼井工業研究所製）を設置し、霧が発生時に採取した。

2.2.4 分析項目および分析方法

pHはガラス電極法、電気伝導率（EC）は電気伝導率

計, SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ はイオンクロマトグラフ法で分析した。

3. 調査結果および考察

3.1 降水のpHおよびECについて

調査地点における降水のpHおよびECの平均値および範囲は表2のとおりである。各地点におけるpHの平均値は、白神山地で平成6年度4.7~4.9, 平成7年度4.9~5.0, 田沢湖駒ヶ岳で平成6年度4.5~4.8, 平成7年度4.7~4.8, 秋田中通および仁別4.6~4.7で、標高が高くなるにつれて市街地の中通やその後背地の仁別よりやや高くなる傾向が見られた。

ECの平均値は、白神山地で平成6年度22~39 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 平成7年度17~30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 田沢湖駒ヶ岳で平成6年度15~24 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 平成7年度21~25 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 秋田中通で37 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度、仁別で32~33 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、標高が高くなるにつれて低くなる傾向が見られた。

標高1000m地点では、白神山地、田沢湖駒ヶ岳共に約20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であり、都市部の中通に比べ15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度の低い値を示していた。日本の清浄地域での降水の年平均値はpH<5.0, EC10~15 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度と言われているが¹⁰⁾、標高1000m地点では、ほぼ同様な値を示していた。また、平成6年度と7年度を比較した場合、pH, EC共に特に大きな違いは認められなかった。

表2 pH およびECの平均値および範囲

年 度 地 点	H.6		H.7	
	pH	EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	EC($\mu\text{S}/\text{cm}$)
白神山地(50m)	4.7(4.4~6.2)	39(8~165)	4.9(4.4~6.4)	30(5~123)
白神山地(650m)	4.7(4.2~5.6)	26(7~109)	5.0(4.6~6.4)	17(4~50)
白神山地(1000m)	4.9(4.6~5.7)	22(9~115)	4.9(4.6~6.0)	20(4~36)
田沢湖駒ヶ岳(230m)	4.5(4.4~6.0)	24(9~68)	4.7(4.4~6.2)	25(9~68)
田沢湖駒ヶ岳(650m)	4.8(4.5~5.9)	17(4~46)	4.7(4.4~6.3)	21(8~39)
田沢湖駒ヶ岳(1000m)	4.8(4.5~5.6)	15(4~51)	4.8(4.4~5.9)	21(7~48)
男鹿本山(650m)	4.7(4.4~6.2)	44(9~190)	4.8(4.3~5.9)	31(8~114)
秋田中通(50m)	4.6(3.8~5.3)	37(6~88)	4.7(4.4~5.5)	37(11~185)
秋田仁別(115m)	4.7(4.1~5.5)	32(4~75)	4.6(4.1~5.4)	33(10~99)

3.2 降水中のイオン種濃度および降水成分への海塩粒子の寄与について

各地点の降水中の平均イオン種濃度を表3に示す。 SO_4^{2-} の平均値は、白神山地30~58 $\mu\text{eq}/\text{l}$, 田沢湖駒ヶ岳30~44 $\mu\text{eq}/\text{l}$ で市街地より低いものの、標高が高くなるほど値が低くなり標高差により違いが見られた。

また、本山は平成6年度が70 $\mu\text{eq}/\text{l}$, 平成7年度が46 $\mu\text{eq}/\text{l}$ で大きな違いが見られた。 NO_3^- の平均値は、白神山地10~18 $\mu\text{eq}/\text{l}$, 田沢湖駒ヶ岳12~19 $\mu\text{eq}/\text{l}$, 中通, 仁別は共に20 $\mu\text{eq}/\text{l}$ で、地点別の差はあまり見られなかった。これは、 NO_x の発生源からの反応を含む移流変質によるものと考えられる¹¹⁾。陰イオンでは Cl^- , 陽イオンでは Na^+ , Mg^{2+} が地点間での濃度差があり海塩粒子の影響を強く受けている。 K^+ は、全般的に他の成分に比べて濃度は低かった。 Ca^{2+} は、土壤やコンクリートに多くふくまれているため道路粉じんが大きな発生源になっており¹¹⁾, やはり発生源の多い市街地中通で高い値を示した。 NH_4^+ は市街地の中通がやや高いものの、地点別の差はあまり見られなかった。

各地点における降水成分への海塩粒子の寄与をみる

ために、海塩由来の硫酸イオンと全硫酸イオンの比($\text{sea-SO}_4^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$)を算出した結果を表4に示した。沿岸の白神山地は、春季はほぼ全て nss-SO_4^{2-} であり夏季は標高50mでやや影響を受け、秋季および冬季は3地点共に影響を受けていた。内陸の田沢湖駒ヶ岳は、秋季、夏季共ほぼ全て nss-SO_4^{2-} であるが、秋季、冬季は sea-SO_4^{2-} も見られた。海塩粒子の影響は、春季、夏季に小さく、秋季、冬季に大きくなり、海からの距離が遠くなるほど、また、標高が高くなるほど比の値が小さくなる傾向にあり、沿岸にある白神山地の秋季で0.5を越えるときもあるため、以降は非海塩粒子について検討した。

表3 降水中のイオン種濃度

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	H^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Total	
平成6年度	白神山地(50m)	58.0	18.1	173	18.9	152	5.6	28.4	7.6	27.0	488
	白神山地(650m)	43.2	16.3	93.5	18.5	82.7	4.0	23.8	5.5	15.6	303
	白神山地(1000m)	34.2	12.5	92.9	13.5	80.4	11.6	14.6	6.6	15.0	281
	田沢湖駒ヶ岳(230m)	43.6	18.9	55.3	29.5	51.9	2.6	27.5	6.2	7.8	243
	田沢湖駒ヶ岳(650m)	33.6	13.5	31.4	15.8	28.1	2.3	21.5	4.4	3.6	154
	田沢湖駒ヶ岳(1000m)	30.2	12.3	26.8	15.6	25.3	2.8	17.0	2.3	3.4	136
	男鹿本山(650m)	70.0	22.1	176	20.1	156	11.2	31.2	20.3	28.7	535
	秋田中通(50m)	73.1	21.8	119	23.8	110	3.4	40.7	22.7	20.8	435
	秋田仁別(115m)	52.4	16.4	103	21.8	120	2.7	27.3	7.2	18.1	370
平成7年度	白神山地(50m)	47.3	15.1	144	12.7	125	5.6	23.9	10.4	30.5	414
	白神山地(650m)	29.4	10.2	66.2	10.1	60.1	2.4	14.4	6.1	13.2	212
	白神山地(1000m)	29.9	10.5	72.3	11.4	64.3	4.4	10.8	6.6	14.7	225
	田沢湖駒ヶ岳(230m)	41.2	17.2	62.1	20.4	54.5	2.3	19.1	7.5	10.9	235
	田沢湖駒ヶ岳(650m)	37.7	14.9	36.2	18.7	31.0	2.0	18.6	6.3	7.4	212
	田沢湖駒ヶ岳(1000m)	35.4	14.1	30.5	17.7	25.4	2.0	15.7	5.0	7.6	153
	男鹿本山(650m)	46.0	15.1	120	16.0	107	4.8	18.5	10.1	23.0	360
	秋田中通(50m)	61.7	17.9	147	18.4	129	3.9	26.2	18.7	28.2	451
	秋田仁別(115m)	53.8	19.6	93.7	26.3	79.7	2.6	20.3	8.3	17.6	322

(単位: $\mu\text{eq}/\text{l}$)

表4 降水中の海塩由来硫酸イオンと全硫酸イオンの比

地 点(標 高)	H.6					H.7				
	春	夏	秋	冬	平均	春	夏	秋	冬	平均
白神山地(50m)	0.05	0.51	0.57	0.41	0.31	0.17	0.14	0.38	0.41	0.32
白神山地(650m)	0.02	0.08	0.51	-	0.22	0.19	0.12	0.38	-	0.24
白神山地(1000m)	0.02	0.11	0.57	-	0.28	0.13	0.12	0.37	-	0.20
田沢湖駒ヶ岳(230m)	0.02	0.05	0.36	0.18	0.14	0.05	0.04	0.35	0.29	0.16
田沢湖駒ヶ岳(650m)	0.01	0.04	0.26	0.18	0.10	0.05	0.04	0.21	0.19	0.10
田沢湖駒ヶ岳(1000m)	0.01	0.03	0.27	0.15	0.10	0.04	0.04	0.21	0.15	0.09
男鹿本山(650m)	0.05	0.42	0.39	0.38	0.27	0.13	0.12	0.37	0.47	0.28
秋田中通(50m)	0.02	0.14	0.33	0.34	0.18	0.05	0.08	0.43	0.33	0.25
秋田仁別(115m)	0.03	0.22	0.35	0.36	0.21	0.10	0.07	0.12	0.39	0.18

3.3 降水中の非海塩性イオン種濃度および成分構成比

各地点の降水中の非海塩性平均イオン種濃度を表5, 図2, 3に示す。

標高が高くなるにつれて、ほぼすべての成分の濃度が低くなる傾向にあり、特に nss-SO_4^{2-} の2年間の平均値は、白神山地標高1000mで $24 \mu\text{eq}/\text{l}$ 、田沢湖駒ヶ岳標高1000mで $30 \mu\text{eq}/\text{l}$ で、市街部中通の約半分の値であった。

陰イオン濃度については、全地点で $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ であった。陽イオン濃度については、 NH_4^+ が多い地点と H^+ が多い地点があった。非海塩性の全イオン種量は、

中通>本山>仁別>駒ヶ岳標高230m>白神山地標高50m>駒ヶ岳標高650m>白神山地標高650m>駒ヶ岳標高1000m>白神山地標高1000mの順であった。田沢湖駒ヶ岳の標高230mと標高1000mにおける四季別の非海塩性平均イオン種濃度および成分構成比を、図4, 5に示した。冬季において、 nss-SO_4^{2-} , NO_3^- の濃度が高くなっている、春季と比較して標高1000mでは、2倍以上の濃度であった。成分構成比は、四季を通じて nss-SO_4^{2-} が NO_3^- の2倍以上あり、夏と秋は顕著であった。陰イオンは H^+ が NH_4^+ よりも多く含まれていた。また、高度差による成分濃度の違いについては特に認められなかった。

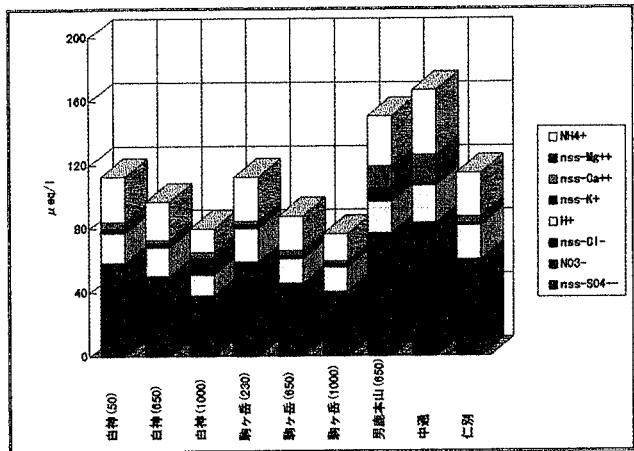


図2 森林地帯におけるイオン種濃度(平成6年度)

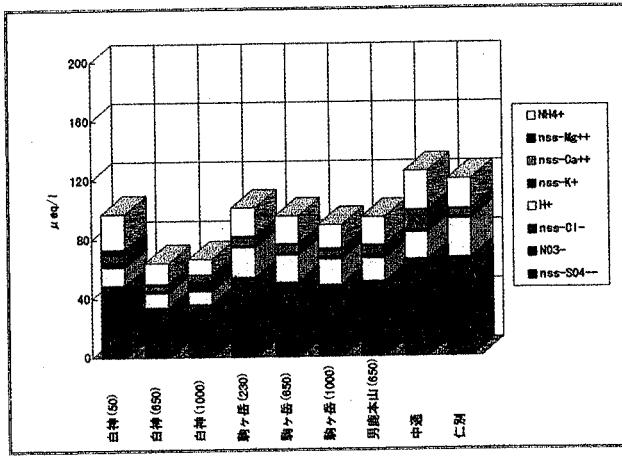


図3 森林地帯におけるイオン種濃度(平成7年度)

表5 降水中の非海塞性イオン種濃度

		nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	nss-Cl ⁻	H ⁺	nss-K ⁺	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ²⁺	Total
平 成 6 度	白神山地(50m)	39.8	18.1	0.6	18.9	2.4	28.4	4.2	<0.1	112
	白神山地(650m)	33.3	16.3	0.4	18.5	2.2	23.8	2.2	<0.1	97
	白神山地(1000m)	24.5	12.5	0.7	13.5	9.9	14.6	3.6	0.4	80
	田沢湖駒ヶ岳(230m)	37.4	18.9	2.5	21.3	1.5	27.5	4.1	<0.1	113
	田沢湖駒ヶ岳(650m)	30.2	13.5	1.7	15.8	1.7	21.5	3.3	<0.1	88
	田沢湖駒ヶ岳(1000m)	27.2	12.3	0.6	15.6	2.3	17.0	1.4	<0.1	76
	男鹿本山(650m)	51.2	22.1	3.5	20.1	7.9	31.2	13.9	0.3	150
	秋田中通(50m)	60.0	21.8	1.2	23.8	1.1	40.7	18.0	<0.1	167
	秋田仁別(115m)	41.5	16.4	2.1	21.8	0.8	27.3	4.0	0.6	115
平 成 7 年 度	白神山地(50m)	32.3	15.1	1.6	12.7	3.0	23.9	5.0	3.7	97
	白神山地(650m)	22.2	10.2	1.4	10.1	1.2	14.4	3.6	1.2	64
	白神山地(1000m)	24.3	10.5	1.1	9.1	6.2	10.6	4.5	0.4	67
	田沢湖駒ヶ岳(230m)	34.6	17.2	2.1	20.4	1.1	19.1	5.3	1.4	101
	田沢湖駒ヶ岳(650m)	34.0	14.9	1.6	18.7	1.3	18.6	5.0	1.2	95
	田沢湖駒ヶ岳(1000m)	32.3	14.1	2.0	17.7	1.5	15.7	3.9	1.9	89
	男鹿本山(650m)	33.1	15.1	2.3	16.0	2.6	18.5	5.4	1.0	94
	秋田中通(50m)	46.2	17.9	1.4	18.4	1.2	26.2	13.1	0.8	125
	秋田仁別(115m)	44.2	19.6	2.8	26.3	1.0	20.3	4.8	1.0	120

(単位: $\mu\text{eq/l}$)

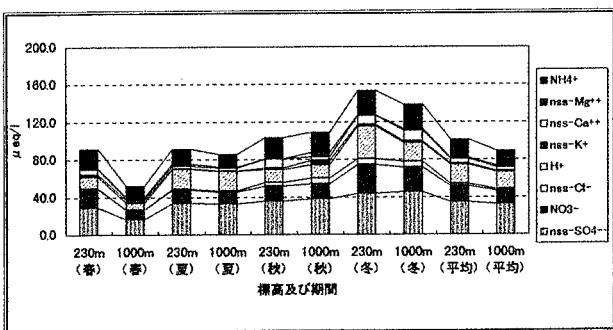


図4 駒ヶ岳におけるイオン種濃度(平成7年度)

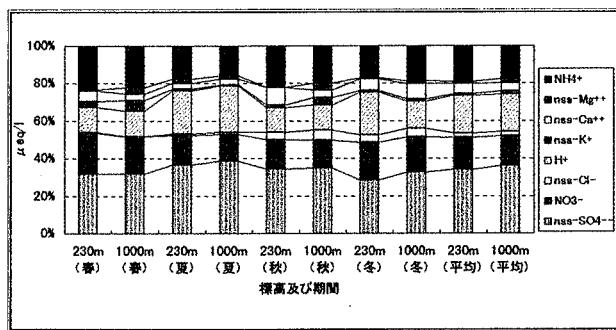


図5 駒ヶ岳における成分構成比(平成7年度)

3.4 降水成分の人的影響について

化石燃料の燃焼により生じたNO_xやSO₂から、NO₃⁻やSO₄²⁻が生成されるために、NO₃⁻やSO₄²⁻は人間活動に基づく汚染物質になる¹²⁾。そこで、調査地点における降水成分の人的影響を見るために、陰イオン(NO₃⁻+ nss-SO₄²⁻)中のNO₃⁻の割合を表6に示した。安念らの調査では¹³⁾、標高1500mより高い地点では0.1~0.2、低い地点では0.3以上であり、標高が高くなるほど

小さくなる傾向を示していたとなっているが、我々の調査では各地点、各季でばらつくもののほぼ全地点で0.3前後の数値を示しており、標高1000m程度の高さまでは、降水中の成分は、ウォッシュアウトよりレンアウトが主で、人的影響を受ける度合いについてはあまり差がないと思われる。

表6 NO₃⁻/(nss-SO₄²⁻+ NO₃⁻)比

地 点(標 高)	H.6					H.7				
	春	夏	秋	冬	平均	春	夏	秋	冬	平均
白神山地(50m)	0.26	0.43	0.40	0.28	0.31	0.41	0.30	0.28	0.32	0.32
白神山地(650m)	0.30	0.36	0.35	-	0.33	0.42	0.30	0.29	-	0.31
白神山地(1000m)	0.31	0.35	0.36	-	0.34	0.39	0.31	0.27	-	0.30
田沢湖駒ヶ岳(230m)	0.32	0.32	0.37	0.36	0.34	0.40	0.30	0.31	0.41	0.33
田沢湖駒ヶ岳(650m)	0.31	0.29	0.34	0.34	0.31	0.42	0.27	0.29	0.40	0.30
田沢湖駒ヶ岳(1000m)	0.32	0.28	0.32	0.35	0.31	0.39	0.27	0.30	0.36	0.30
男鹿本山(650m)	0.28	0.39	0.36	0.24	0.30	0.34	0.29	0.32	0.33	0.31
秋田中通(50m)	0.23	0.30	0.31	0.26	0.27	0.32	0.26	0.28	0.29	0.28
秋田仁別(115m)	0.25	0.30	0.35	0.28	0.28	0.39	0.28	0.24	0.35	0.31

3.5 各地点の降水量およびイオン種沈着量

各地点の降水量を表7に示す。平成6年度と平成7年度を比較した場合、各地点とも平成7年度は降水量が非常に多くなっており、白神山地標高650m、田沢湖駒ヶ岳標高230m、男鹿本山、秋田中通は約2倍の降水量であった。地点別で見てみると、平成6年度では秋田中通、男鹿本山は白神山地標高1000m、田沢湖駒ヶ岳標高1000mの約半分の降水量であった。また、標高が高い地点では降水量が多くなっており、標高1000mは標高の低い場所に比較して約1.5倍の降水量であった。

イオン種沈着量を表8および図6、図7に示す。イオン種沈着量は降水量と密接な関係があり、標高が高い地点では低い地点に比較してイオン種濃度が低いものの、降水量が多いためイオン種沈着量としては多くなる傾向にあり、白神山地、田沢湖駒ヶ岳の標高1000mのイオン種沈着量は、都市部の中通と同等またはそれ以上の値を示した。nss-SO₄²⁻の月平均値は、平成6年度は男鹿本山が4.3meq/m²/monthで一番低く、田沢湖駒ヶ岳1000m、秋田中通がともに7.7meq/m²/monthで最も高い値を示していたが、平成7年度では田沢湖駒ヶ岳1000mでは12.2meq/m²/monthと秋田中通より高い値を示していた。陰イオンについては、全地点でnss-SO₄²⁺>NO₃⁻>Cl⁻であり、nss-SO₄²⁻はNO₃⁻の約2倍の降下量であった。陽イオンについては、平成6年度は全地点でNH₄⁺がH⁺より多かったが、平成7年度はNH₄⁺が多い地点とH⁺が多い地点があった。非海塩性の全イ

表7 調査地点の降水量

調査地点名(標 高)	H.6	H.7
白神山地(50m)	153	243
白神山地(650m)	196	410
白神山地(1000m)	269	394
田沢湖駒ヶ岳(230m)	166	317
田沢湖駒ヶ岳(650m)	242	354
田沢湖駒ヶ岳(1000m)	284	376
男鹿本山(650m)	111	239
秋田中通(50m)	128	231
秋田仁別(20m)	201	235

(単位: mm/month)

イオン種沈着量は、駒ヶ岳標高1000m>駒ヶ岳標高650m>田沢湖駒ヶ岳標高230m>中通>仁別>白神山地標高1000m>白神山地標高650m>白神山地標高50m>本山の順であった。

田沢湖駒ヶ岳の標高230mと標高1000mにおける夏季と冬季の平成7年度のイオン種沈着量を図8に示す。陰イオンではnss-SO₄²⁻、NO₃⁻が陽イオンではH⁺、NH₄⁺が、冬季に比べて夏季のほうが3~4倍の沈着量を示しており、全イオン種沈着量を見ても、夏季のほうが冬季より3~4倍の沈着量を示していた。標高230mと標高1000mの全イオン種沈着量を比較した場合、特に違いが認められなかった。

標高650mにおける各地点のイオン種濃度を表9に、イオン種沈着量を表10および図9、10に示す。標高650m地点における各地点の全イオン種濃度の2年間の平均は、

白神山地 $80\mu\text{eq/l}$, 田沢湖駒ヶ岳 $92\mu\text{eq/l}$, 男鹿本山 $122\mu\text{eq/l}$ で男鹿本山>田沢湖駒ヶ岳>白神山地の順であったが, 平成7年度だけみると男鹿本山 $94\mu\text{eq/l}$, 田沢湖駒ヶ岳 $95\mu\text{eq/l}$ でほぼ同様であった。各地点とともに陰イオンではnss- SO_4^{2-} , 陽イオンでは NH_4^+ が最も多く含まれていた。平成6年度では, nss- SO_4^{2-} が沿岸部の男鹿本山で $51.2\mu\text{eq/l}$, 内陸部の田沢湖駒ヶ岳で $30.2\mu\text{eq/l}$ と男鹿本山が高い数値を示していた。これは冬季に男鹿本山が田沢湖駒ヶ岳の約4倍の数値を

示したためで、我々の調査においても、日本海側で冬季にnss- SO_4^{2-} が非常に高い数値を示していた。

平成7年度では、男鹿本山と田沢湖駒ヶ岳の全イオン種濃度はほぼ同様であったが、降水量の関係から全イオン種沈着量では、田沢湖駒ヶ岳が男鹿本山に比べ陰イオンでnss- SO_4^{2-} , NO_3^- , 陽イオンで NH_4^+ が多く含まれており、全イオン種沈着量では約1.5倍の値を示していた。

表8 降水中のイオン種沈着量

地 点		成 分	nss- SO_4^{2-}	NO_3^-	nss- Cl^-	H^+	nss- K^+	NH_4^+	nss- Ca^{2+}	nss- Mg^{2+}	Total
平 成 6 年 度	白神山地(50m)	6.1	2.8	0.1	2.9	0.4	4.4	0.7	<0.1	17.4	
	白神山地(650m)	6.5	3.2	0.1	3.6	0.4	4.7	0.4	<0.1	18.9	
	白神山地(1000m)	6.6	3.3	0.2	3.6	2.7	3.9	1.0	0.1	21.4	
	田沢湖駒ヶ岳(230m)	6.2	3.1	0.4	3.5	0.2	4.5	0.8	<0.1	18.7	
	田沢湖駒ヶ岳(650m)	7.3	3.3	0.4	3.8	0.4	5.2	0.8	<0.1	21.2	
	田沢湖駒ヶ岳(1000m)	7.7	3.5	0.2	4.4	0.7	4.8	0.4	<0.1	21.7	
	男鹿本山(650m)	4.3	1.9	0.3	1.7	0.7	2.6	1.2	<0.1	12.7	
	秋田中通(50m)	7.7	2.8	0.2	3.0	0.1	5.2	2.3	<0.1	21.3	
平 成 7 年 度	秋田仁別(115m)	8.3	3.3	0.4	4.4	0.2	5.5	0.7	0.1	22.9	
	白神山地(50m)	7.9	3.7	0.4	3.1	0.7	5.8	1.2	0.9	23.7	
	白神山地(650m)	9.1	4.2	0.6	4.2	0.5	5.9	1.5	0.5	26.5	
	白神山地(1000m)	9.6	4.1	0.4	3.6	2.4	4.2	1.8	0.2	26.3	
	田沢湖駒ヶ岳(230m)	11.0	5.5	0.7	6.5	0.4	6.1	1.8	0.4	32.4	
	田沢湖駒ヶ岳(650m)	12.1	5.3	0.6	6.6	0.5	6.7	1.8	0.4	34.0	
	田沢湖駒ヶ岳(1000m)	12.2	5.3	0.8	6.7	0.6	5.9	1.5	0.7	33.7	
	男鹿本山(650m)	7.9	3.6	0.6	3.8	0.6	4.4	1.3	0.3	22.7	

(単位: $\text{meq/m}^2/\text{month}$)

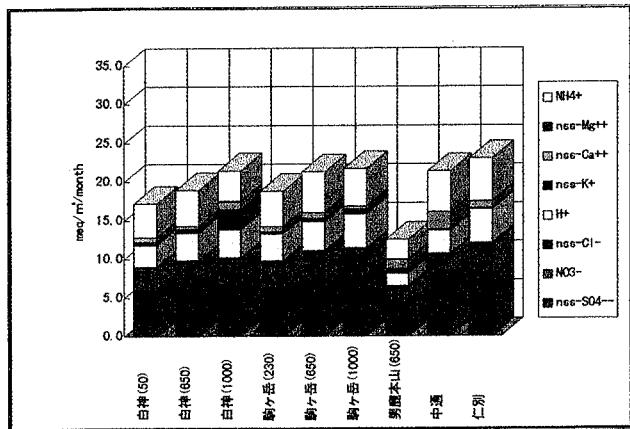


図6 森林地帯におけるイオン種沈着量(平成6年度)

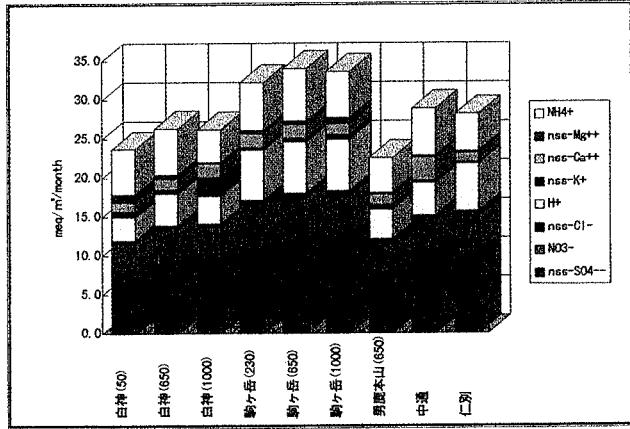


図7 森林地帯におけるイオン種沈着量(平成7年度)

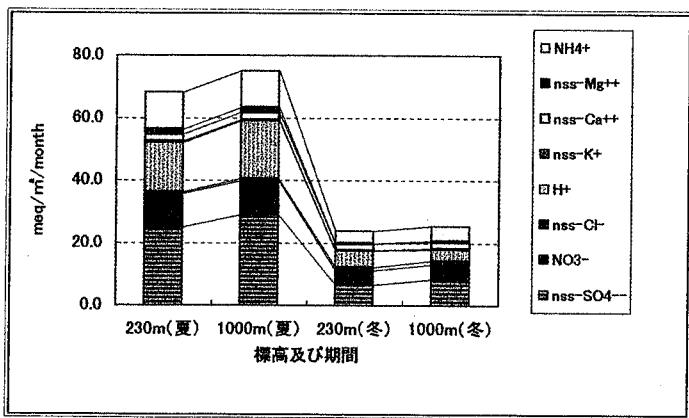


図8 夏季および冬季における駒ヶ岳のイオン種沈着量(平成7年度)

表9 標高650m地点におけるイオン種濃度

地点	成分	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	nss-Cl ⁻	H ⁺	nss-K ⁺	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ²⁺	Total
H 6	白神山地	33.3	16.3	0.4	18.5	2.2	23.8	2.2	<0.1	97
	田沢湖駒ヶ岳	30.2	13.5	1.7	15.8	1.7	21.5	3.3	<0.1	88
	男鹿本山	51.2	22.1	3.5	20.1	7.9	31.2	13.9	0.3	150
H 7	白神山地	22.2	10.2	1.4	10.1	1.2	14.4	3.6	1.2	64
	田沢湖駒ヶ岳	34.0.	14.9	1.6	18.7	1.3	18.6	5.0	1.2	95
	男鹿本山	33.1	15.1	2.3	16.0	2.6	18.5	5.4	1.0	94

(単位:μeq/l)

表10 標高650m地点におけるイオン種沈着量

地點	成 分	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	nss-Cl ⁻	H ⁺	nss-K ⁺	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ²⁺	Total
H 6	白神山地	6.5	3.2	0.1	3.6	0.4	4.7	0.4	<0.1	18.9
	田沢湖駒ヶ岳	7.3	3.3	0.4	3.8	0.4	5.2	0.8	<0.1	21.2
	男鹿本山	4.3	1.9	0.3	1.7	0.7	2.6	1.2	<0.1	12.7
H 7	白神山地	9.1	4.2	0.6	4.2	0.5	5.9	1.5	0.5	26.5
	田沢湖駒ヶ岳	12.1	5.3	0.6	6.6	0.5	6.7	1.8	0.4	34.0
	男鹿本山	7.9	3.6	0.6	3.8	0.6	4.4	1.3	0.3	22.7

(単位:meq/m²/month)

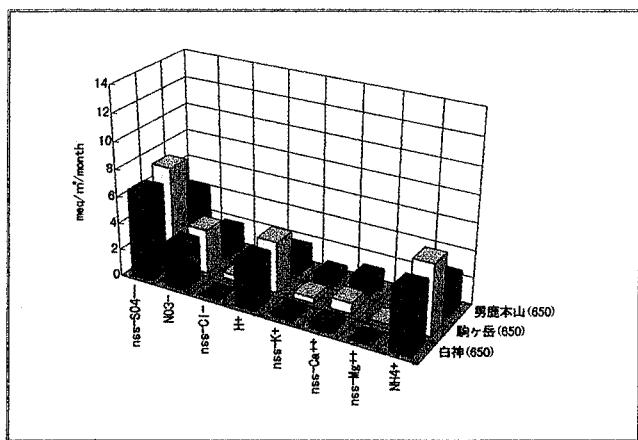


図9 標高650m地点のイオン種沈着量
(平成6年度)

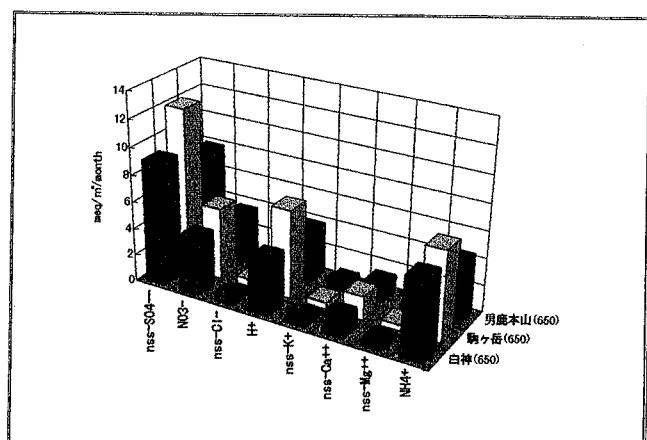


図10 標高650m地点のイオン種沈着量
(平成7年度)

3.6 白神山地における酸性霧について

3.6.1 霧発生時の天候について¹⁴⁾

平成6年6月の調査では、21日に日本海の小さな低気圧が日中通過したために、曇りから時々雨になったが、夜には高気圧が日本海を覆って、22日には晴れとなつた。

平成7年6月の調査では曇り一時晴れ、7月は雨後時々曇りで、10月17日午後から18日の朝にかけて、雨後曇りの天候であった。

3.6.2 白神山地1000mにおける霧水および降水の成分濃度

白神山地1000mにおける霧水および降水の捕集状況を表10、成分濃度を表11に示す。pHについては4.8～5.8で、他地域^{15～17)}で観測されている低い値は当地点では観測されなかった。降水の成分濃度と比較した場合、降水のpHは4.9～5.4の範囲でありほぼ同様な値を示した。

ECについては、霧水は9～51μS/cm、降水は12～20μS/cmで、降水に比較して霧水がやや高い値を示しているものの、特に高い値は示さなかった。

霧水および降水の成分濃度を図11に示した。霧水は春季において SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ が、秋季において Na^+ , Cl^- が多く含まれており、春季、秋季共に降水に比較してかなり高い濃度を示していた。また、降水も秋季に Na^+ , Cl^- が多く含まれおり、春季に比べ霧水および降水共に海塩の影響を強く受けているのではないかと思われる。霧水および降水の成分構成比を図12に示した。霧水の成分構成比は、陰イオンは春季、秋季共に SO_4^{2-} と NO_3^- がほぼ同様な割合を示し、 SO_4^{2-} の割合の多い降水とは違う構成であった。春季の霧水中の陽イオンでは NH_4^+ が大部分を示し、秋季は霧水、降水共に Na^+ と Cl^- が全体の大部分を占めていた。

白神山地標高1000m程度の高さで、pHは特に低い値を示していないが、降水に比較して高い成分濃度を含んだ霧が発生している状況である。

表10 白神山地1000mにおける霧水および降水の捕集状況

No.	種類	捕集開始時		捕集終了時		捕集量(ml)
		月	日	月	日	
H 6	霧	6/21	15:00	6/22	3:00	140
	霧	6/22	5:20	6/22	7:20	45
	雨	6/20	11:00	6/27	11:00	598
	霧	6/21	13:00	6/21	18:00	56
H 7	雨	6/19	11:00	6/26	11:00	140
	霧	7/20	11:00	7/20	14:00	62
	霧	7/20	14:00	7/20	17:00	82
	霧	10/17	13:20	10/17	17:20	40
	霧	10/17	17:30	10/18	6:30	80
	雨	10/16	11:00	10/23	11:00	460

表11 白神山地1000mにおける霧水および降水のイオン種濃度

No.	pH	EC	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	H^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Total
6F-1	5.70	8.6	14.6	16.9	16.9	2.0	14.3	5.6	15.0	19.0	<0.1	104
6F-2	4.86	17.1	39.2	30.6	15.5	13.8	16.1	2.8	33.9	<0.1	<0.1	152
6R-1	5.13	11.6	50.2	52.9	17.2	1.6	21.3	11.5	66.1	20.0	6.6	247
7F-1	4.87	68.8	148.8	148.7	83.2	13.5	32.6	8.7	287.2	30.5	12.3	766
7R-1	4.94	19.7	49.4	36.8	20.9	11.5	20.9	13.8	38.9	9.0	5.8	206
7F-2	5.79	23.7	50.2	52.9	17.2	1.6	21.3	11.5	66.1	20.0	6.6	247
7F-3	5.41	12.7	27.1	29.0	8.7	3.9	5.2	7.7	41.1	10.0	0.8	134
7F-4	5.40	42.8	45.2	53.4	182.5	4.0	132.6	14.1	75.6	21.0	30.5	559
7F-5	4.81	51.3	69.4	35.6	199.4	15.5	193.9	9.7	62.8	17.0	37.9	641
7R-2	5.39	18.6	26.5	13.2	94.5	4.1	83.5	5.6	13.9	7.0	17.3	266

(単位 EC: $\mu\text{S}/\text{cm}$, ions: $\mu\text{eq}/\text{l}$)

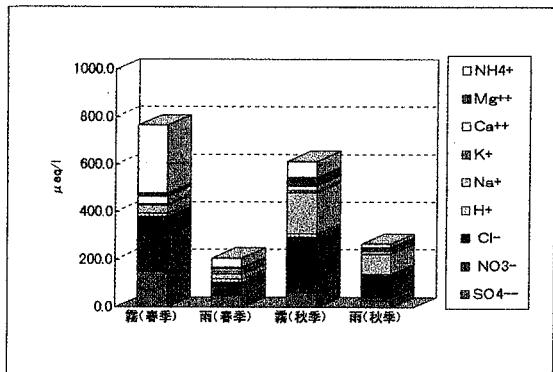


図11 白神山地1000mにおける霧水および降水の成分濃度(平成7年度)

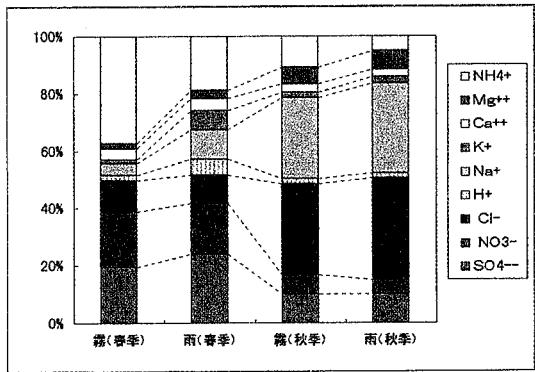


図12 白神山地1000mにおける霧水および降水の成分構成比(平成7年度)

4.まとめ

酸性雨による森林地帯における影響が懸念されるため、同一地域における高度差、同一標高における地域別の差等の調査を実施し、酸性雨の降水特性を把握した。また、白神山地1000m地点において酸性霧の調査も実施した。

- 1) 森林地帯の各地点におけるpHの平均値は4.5～5.0で、標高が高くなるにつれて、市街部よりやや高く、ECの平均値は15～44μS/cmで、標高が高くなるほど低くなる傾向が見られた。
- 2) イオン種濃度は、標高が高くなるにつれて、ほぼすべての成分の濃度が低くなる傾向にあり、特に非海塩性硫酸イオンは、白神山地標高1000mで24μeq/l、田沢湖駒ヶ岳標高1000mで30μeq/lで、市街地の約半分の値であった。
- 3) イオン種沈着量は、標高が高い地点では、低い地点に比較してイオン種濃度が低いものの降水量が多いため、白神山地および田沢湖駒ヶ岳の標高1000mにおけるイオン種沈着量は、市街地と同等またはそれ以上の値を示した。
- 4) 秋田県の森林地帯においては、標高1000m程度の高さではウォシュアウトよりレインアウトが主で、同一地域における高度差による違いは特に認められなかつた。
- 5) 標高650m地点のイオン種沈着量は、沿岸の白神山地、男鹿本山に比べ、内陸の田沢湖駒ヶ岳で多い値を示し、男鹿本山と比較した場合、約1.5倍のイオン種沈着量の値を示しており、同一標高であっても地域によって差が認められた。
- 6) 白神山地1000mでの霧水は、降水に比較して高い成分濃度を含んでいるものの、pHは4.8～5.8、ECは9～

51μS/cmで、特異な値は示さなかった。

7) 現在、森林地帯における大気質は清浄な状態であるが、標高1000mにおいても地上と同様なイオン種沈着量があり、森林生態系への影響が懸念されたために、今後、植生や土壌調査等総合的な調査を実施し解析する必要があると思われる。

参考文献

- 1)村野健太郎：酸性雨－広がる被害、影響、対策の行方を最近の動向から捉える資源環境対策 Vol.32.No.12 22 1996
- 2)木下喜博：酸性雨等による森林への影響に関する調査研究と林野庁の取組 環境研究 N0.99 149～154 1995
- 3)鈴木和夫：酸性雨等汚染物質の森林生態に及ぼす影響 産業公害 Vol.27, N0.10 32～35 1991
- 4)秋田県：平成7年版環境白書 50 平成7年12月
- 5)原宏：酸性雨-第1講「酸性雨」とpH- 大気汚染学会誌 第26巻第1号 A2 1991
- 6)林野庁・秋田営林局・藤里森林センター：白神山地森林生態系保護地域観察ガイド 白神 28～ 1994
- 7)全国公害研会誌 Vol.19 19 1994
- 8)湯川幸郎・児玉仁・久米均：酸性雨に関する研究-酸性雨成分とエアロゾルの関係について 秋田県環境技術センター年報 Vol.21 70～83 1995
- 9)村野健太郎：酸性霧汚染の実態 公害と対策 Vol.27 N0.3 29 1991
- 10)玉置元則・小山功：地上から見た日本の酸性雨-酸性雨調査・研究で得られた成果と今後の課題-大気汚染学会誌 第26巻第1号1991
- 11)古明地哲人：乾性、湿性降下物中化学成分と降下量の地点特性 東京都環境科学研究所年報 79 1991

- 12)村野健太郎:酸性雨と酸性霧 43
- 13)安念清・大西勝典・藤谷亮一・早狩進・福崎紀夫・佐々木一敏・清水源治・小山功・久米一成・土器屋由紀子・丸田恵美子・畠山史郎・村野健太郎:日本の山岳地帯における酸性降下物中のイオン種濃度と降下量 日本化学会誌 No.11 916 1995
- 14)秋田地方気象台:秋田県気象月報 平成6年6月, 平成7年6月, 平成7年10月
- 15)田子博・石村典元・中島穂泉・土屋哲・鳴田好孝・秋山重太郎:平成5年度群馬県における霧の実態調査 群馬県環衛研年報 第26号 142 1994
- 16)戸澤範行・都築崇之・羽田野良一:愛知県三河山間部における酸性霧調査について(第1報) 愛環セ所報 No. 23 23 1995
- 17)佐藤慎二・口田圭吾・情野正道・玉川勝美・加藤丈夫:泉ヶ岳における酸性霧の実態調査 仙台市衛生研究所所報 第24号 197 平成6年度

VIII 調査報告

大気中における低沸点有機塩素化合物に関する調査

児玉 仁*・斎藤 勝美

要旨

大気中における低沸点有機塩素化合物に関して、試料採取方法を含めた分析方法の検討とその確立、活性炭吸着-GC法と検知管法の測定精度の検討、工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定、一般大気環境での濃度測定からなる調査・研究を、平成5年度から7年度までの3年間にわたって実施し、その成果を調査・研究報告として取りまとめているが、ここでは調査報告として、工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定と一般大気環境での濃度測定の結果について報告した。

トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンあるいは1,1,1-トリクロロエタンを使用し、排出口での使用物質の測定値が比較的高い工場・事業所では、捕集地点（敷地境界）によって使用している物質の測定値に大きな違いが認められ、排出口から排出されたものが敷地境界あるいは一般大気環境に対して影響していることをうかがわせる。四塩化炭素は、使用工場・事業所がないのに、敷地境界において殆どの工場・事業所から検出された。排出口および敷地境界での測定結果を、環境庁有機塩素化合物対策検討会が示している有機塩素化合物、業種ごとの測定値と比較してみると、今回の測定結果は低い位置にランクしていると考えられた。

一般大気環境では、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンは、定量下限値以下かあるいはそれに近い値であった。1,1,1-トリクロロエタンの測定値は、春期では $0.38\text{--}1.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期では $0.48\text{--}1.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。四塩化炭素の測定値は、春期では $0.28\text{--}0.77\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期では $0.51\text{--}0.84\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの測定値を、大気環境指針（トリクロロエチレンは $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、テトラクロロエチレンは $230\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）と比較すると、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンとも $1/100$ 以下であった。また、首都圏での測定結果と比較すると、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンはやや低い値、1,1,1-トリクロロエタンは同程度、四塩化炭素はやや高い値となっていた。

今回実施した調査・研究で、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素に関する試料採取方法を含めた分析方法を確立することができ、また活性炭吸着-GC法と検知管法の測定精度も確認することができた。しかし、工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定では、対象とした工場・事業所数が少なく、業種、使用量、排出防止対策の種類ごとの分類・整理までには至らなかった。一般大気環境での濃度にしても、測定地点での測定回数が少なく、濃度レベルの把握にとどまった。今後は、こうした点を踏まえ、業種、使用量、排出防止対策の種類による排出実態を検討するため、排出口および敷地境界での濃度測定、一般大気環境での濃度変化や推移を把握するための調査が必要と考えられる。

1. はじめに

トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなど、いわゆる低沸点有機塩素化合物は、不燃性で優れた脱脂能力を有し、しかも揮発性であることから、機械・金属部品や電子部品などの脱脂洗浄剤、ドライクリーニング用洗浄剤などの用途で、多くの産業分野に使用されている。これら物質の多くは、人体への有害性の観点から、「化学物質の審査及び

製造等の規制に関する法律」により、指定化学物質あるいは特定化学物質として定められている他、水質汚濁防止法の環境基準健康項目、土壤の汚染に係る環境基準項目となっている。また、地域大気環境汚染防止を目的として、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの大気環境指針が示されている。

低沸点有機塩素化合物が大気中へ排出される過程としては、洗浄用途における工程からは、気化され

* 現在 秋田県北部流域下水道事務所

た溶剤が回収されずに、局所排気装置を通して、また建て屋の解放部を通して排出されていると考えられている。ドライクリーニングでは、衣類に付着した溶剤の臭いを除く工程である脱臭時に、大気中へテトラクロロエチレン等が排出される量が多いとされている。

低沸点有機塩素化合物に関する調査は、公共用水域や土壤については環境基準が定められているため、基準点での測定に関しては通常業務の中で行われているが、大気中については試料採取法および分析法などが明確になっていないこともあって、当県では工場・事業所からの排出実態、一般大気環境中の濃度レベルの把握は行われていない。1993年(平成5年)に、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの大気環境指針および大気中への排出に係る暫定対策ガイドラインとともに、試料採取法および分析法などが示され、また大気中へ放出された低沸点有機塩素化合物はいずれ土壤や降雨などに沈着・吸収され、水・土壤環境に影響を及ぼすと考えられることから、工場・事業所からの排出実態、一般大気環境中の濃度レベルの把握とその評価、排出源の一般大気環境に及ぼす影響について検討する調査・研究を、平成5年度から7年度まで行い、その結果を調査・研究報告書(平成8年3月)として取りまとめた。ここでは、調査結果のうち、工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定と一般大気環境での濃度測定について述べる。なお、試料採取方法を含めた分析方法の検討と、活性炭吸着-GC法と検知管法の測定精度の検討については、調査・研究報告書を参照されたい。

2. 調査概要

調査は、1) 試料採取方法を含めた分析方法の検討とその確立、2) 活性炭吸着-GC法と検知管法の測定精度の検討、3) 工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定、4) 一般大気環境での濃度測定から組み立てられており、対象とした低沸点有機塩素化合物は、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの他、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素の4化合物とした。排出口および敷地境界での濃度測定は、秋田県における低沸点有機塩素化合物の使用実態のアンケート調査¹⁾および1988年度の我が国におけるトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの使用実態推計調査²⁾を参考に、金属製品製造業、一般機械器具製造業、電気機械器具製造業、輸送用機械器具製造業、精密機械器具製造業および洗濯業の6業種の工場・事業所を対象とした。一般大気環境での濃度測定は、商工業地域、住居地域、田園地域およびバックグラウンド地域を対象に行つ

た。

3. 調査方法

3.1 工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定

工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定では、出来るだけ実状にあった低沸点有機塩素化合物の排出実態を把握するために、工場・事業所での作業工程、作業時間、その作業の頻度等の作業状況並びに排出防止対策などの設備状況を考慮することが重要であると考えられる。このため、試料採取日の設定や測定地点の選定などに当たっては、上述した内容を対象工場・事業所から事前に聞き取りをし、それを参考とした。また、試料採取時に、低沸点有機塩素化合物の使用状況、排出防止対策などについて、アンケート方式による聞き取り調査を実施した。

対象とした工場・事業所は表1に示すとおり、業種別では金属製品製造業が1工場、一般機械器具製造業が2、電気機械器具製造業が5、輸送用機械器具製造業が1、精密機械器具製造業4、その他の製造業が1で、洗濯業が5事業所の合計19工場・事業所であった。使用低沸点有機塩素化合物でみると、トリクロロエチレンが11工場、テトラクロロエチレンが1工場と5洗濯事業所、1,1,1-トリクロロエタンが3工場で、四塩化炭素の使用工場・事業所はなかった。

試料捕集は、排出口では捕集管(Carbosive G)2本を連結した100mLの注射筒を排出口の深部に挿入し、排出気体100mLを捕集管に通気して行った。敷地境界では、1工場・事業場に関して試料の捕集地点を2カ所とし、図1に示す装置を用い、排出口と同じく捕集管2本を連結したものに、吸引ガス量約200mL/minで、約24時間通気した。



図1 試料捕集装置

排出口での試料捕集後の捕集管は、高濃度域での捕集効率の検討結果、残留農薬試験用トルエン50mLで抽出した場合が最も捕集効率が良かったので、残留農薬試験用トルエン50mLにより抽出してECD/GCで測定をした。敷地境界での試料捕集後の

捕集管は、残留農薬試験用トルエン10mLにより抽出してECD/GCで測定をした。なお、測定対象としたトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタンおよび四塩化炭素の検出限界と定量下限値は、表2のとおりである。

表1 対象とした工場・事業所

工場・事業場	使用低沸点有機塩素化合物				使用用途	排出防止対策	再生蒸留施設	
	TCE	PCE	TCET	CTC	使用量(kg/年)			
金属製品製造業	A工場	○			150.000	金属部品等の脱脂洗浄	吸着法	有り(吸着法)
一般機械器具製造業	B工場	○			1.400	機械部品の脱脂洗浄	無し	無し
	C工場	○			31.900	機械部品の脱脂洗浄	無し	無し
電気機械器具製造業	D工場	○			10.000	電気部品等の脱脂洗浄	無し	無し
	E工場		○		600	電気部品等の脱脂洗浄	無し	無し
	F工場	○			200	電気部品等の脱脂洗浄	無し	無し
	G工場	○			72.00	半導体部品の脱脂洗浄	吸着法	無し
	H工場	○			12.000	電気部品等の脱脂洗浄	無し	無し
輸送用機械器具製造業	I工場		○		50.000	機械部品の脱脂洗浄	無し	無し
精密機械器具製造業	J工場	○			11.000	金属・電気部品の脱脂洗浄	無し	無し
	K工場	○	○		11.000	金属・電気部品の脱脂洗浄	無し	無し
	L工場		○		11.800	金属部品等の脱脂洗浄	無し	無し
	M工場	○			3.450	金属部品等の脱脂洗浄	無し	無し
その他の製造業	N工場	○			6.000	金属部品等の脱脂洗浄	吸着法	有り(吸着法)
洗濯業	O事業所	○			6.000	ランドリー	吸着法	有り(凝集法)
	P事業所	○			3.000	ランドリー	吸着法	有り(凝集法)
	Q事業所	○			1.500	ランドリー	吸着法	有り(凝集法)
	R事業所	○			500	ランドリー	無し	無し
	S事業所	○			200	ランドリー	無し	無し

TCE : トリクロロエチレン, PCE : テトラクロロエチレン, TCET : 1,1,1-トリクロロエタン, CTC : 四塩化炭素

表2 検出限界と定量下限値 (ng/mL)

化合物名	検出下限値	定量下限値	定量上限値
トリクロロエチレン	2.5	5.0	1500
テトラクロロエチレン	2.0	4.0	400
1,1,1-トリクロロエタン	0.5	1.0	400
四塩化炭素	0.25	0.5	100

定量上限値は、検量線作成時の最高標準溶液濃度である。

3.2 一般環境での濃度測定

測定の対象は、秋田県における低沸点有機塩素化

合物の使用実態のアンケート調査¹⁾を参考に、秋田市、横手市および仁賀保町の3地域とした。これら市町について、商・工業地区、住宅地区、田園地区を設定し、それぞれについて1カ所で測定した。ただし、仁賀保町は、住宅地と商・工業地が混在する比較的小規模な町であるため、商・工業地区と田園地区とした。さらに、バックグラウンド地域として、森吉山山麓を選定した。測定対象とした地点の住所等を、表3に示した。試料採取の時期は春期および夏期とし、試料の捕集および分析方法は工場・事業所における敷地境界での濃度測定と同じとした。

表3 一般大気環境での測定地点

測定地点名	測定場所	測定場所の住所
秋田市	商・工業地区	秋田保健所地内
	住宅地区	個人住宅地内
	田園地区	下丁公民館地内
横手市	商・工業地区	横手市役所地内
	住宅地区	個人住宅地内
	田園地区	境町支所地内
仁賀保町	商・工業地区	琴浦公民館地内
	田園地区	百目木公民館地内
バックグラウンド地域	森吉山莊地内	森吉町森吉字湯ノ岱

4. 調査結果および考察

4.1 工場・事業所の排出口および敷地境界での濃度測定

対象とした工場・事業所の排出口および敷地境界での測定結果を、表4に示した。排出口については、トリクロロエチレンを使用している10工場（電気機械器具製造業のF工場が工場の都合により測定不能）のトリクロロエチレン測定値は、測定値の範囲が不検出から $1,185\text{mg}/\text{m}^3$ と大きくばらついており、精密機械器具製造業のJ工場は不検出、その他製造業のN工場は定量下限値以下であった。トリクロロエチレンを使用していない工場でのトリクロロエチレンの測定値は、精密機械器具製造業のL工場が $7.8\text{--}121\text{mg}/\text{m}^3$ の範囲である以外は定量下限値以下であった。テトラクロロエチレンは、精密機械器具製造業のK工場で使用していたが、試料採取時に使用していなかったこともあって、テトラクロロエチレンの測定値は定量下限値以下であった。洗濯業では定量下限値以下から $2,700\text{mg}/\text{m}^3$ となっており、テトラクロロエチレンを使用していない工場では不検出か定量下限値以下であった。 $1,1,1\text{-トリクロロエタン}$ を使用しているのは電気機械器具製造業のE工場、輸送用機械器具製造業のI工場および精密機械器具製造業のL工場で、I工場では測定値は

$11.0\text{mg}/\text{m}^3$ であるが、E工場とL工場では定量下限値以下であった。四塩化炭素については、それを使っている工場・事業所はなかったが、精密機械器具製造業のK工場で $0.36\text{mg}/\text{m}^3$ の濃度が検出された。他の工場・事業場では、不検出か定量下限値以下であった。

敷地境界については、金属製品製造業のA工場、一般機械器具製造業のB工場、精密機械器具製造業のL工場とM工場からは、4化合物とも検出されなかつた。トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンあるいは $1,1,1\text{-トリクロロエタン}$ を使用し、排出口での使用物質の測定値が比較的高い工場・事業所（金属製品製造業のA工場を除く）では、試料の捕集地点によって使用している物質の測定値に大きな違いが認められた。このことは、排出口から排出されたものが敷地境界あるいは一般大気環境に対して影響していることをうかがわせる。なお、四塩化炭素は、使用工場・事業所がないのに敷地境界において殆どの工場・事業所から検出された。

排出口および敷地境界での測定結果を、有機塩素化合物対策検討会³⁾が示している有機塩素化合物、業種ごとの測定値と比較してみると、今回の測定結果は低い位置にランクしていると考えられる。

表4 対象とした工場・事業所での測定値

工場・事業場	排出口 (mg/m^3)				敷地境界 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	TCE	PCE	TCET	CTC	TCE	PCE	TCET	CTC
金属製品製造業 A工場	<2.5-1017	<2.0	<0.50	<0.25	ND	ND	ND	ND
一般機械器具製造業 B工場	2.9	<2.0	<0.50	<0.25	ND	ND	ND	ND
C工場	720	<2.0	<0.50	<0.25	45.9-319	<0.2-0.2	0.25-0.99	0.06-1.14
電気機械器具製造業 D工場	420	<2.0	<0.50	<0.25	10.4-190	<0.2-0.3	0.54-0.68	0.89-1.02
E工場	<2.5	<2.0	<0.50	<0.25	<0.2	<0.2-0.4	2.5-64.0	<0.02
F工場					0.57-0.60	<0.2	0.57-1.01	0.67-0.94
G工場	184-214	<2.0	<0.50	<0.25	<0.2-45.3	<0.2	0.80-0.90	0.52-0.60
H工場	1185	<2.0	<0.50	<0.25	9.0-573	0.5-06	0.66-0.80	0.36-0.79
輸送用機械器具製造業 I工場	<2.5	<2.0	11.0	<0.25	<0.2-0.2	<0.2	0.83-2.81	0.79-1.35
精密機械器具製造業 J工場	ND	ND	ND	ND	28.8-30.2	<0.2	0.60-0.89	0.19-0.36
K工場	699	<2.0	<0.50	0.36	17.1-38.3	<0.2-0.35	0.64-0.79	0.33-0.36
L工場	7.8-121	<2.0	<0.50	<0.25	ND	ND	ND	ND
M工場	7.3	<2.0	<0.50	<0.25	ND	ND	ND	ND
その他の製造業 N工場	<2.5	<2.0	<0.50	<0.25	31.8	<0.2	0.60	0.34
洗濯業 O事業所	<2.5	2700	<0.50	<0.25	<0.2	1.6-56.0	<0.05-8.77	<0.02
P事業所	<2.5	97	<0.50	<0.25	<0.2	3.2-137	<0.05	<0.02-0.19
Q事業所	<2.5	130	<0.50	<0.25	<0.2	0.71-349	<0.05-2.40	0.24-0.46
R事業所	<2.5	220	<0.50	<0.25	<0.2	6.8-283	0.15-0.66	0.13-0.50
S事業所	<2.5	<2.0	<0.50	<0.25	0.20-0.52	24.5-178	0.32-0.73	0.43-1.16

TCE : トリクロロエチレン, PCE : テトラクロロエチレン, TCET : $1,1,1\text{-トリクロロエタン}$, CTC : 四塩化炭素, ND : 不検出

4.2 一般環境での濃度測定

一般大気環境での測定結果を、表5に示した。トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンは、秋田市、横手市および仁賀保町の商・工業地区、住宅地

区、田園地区でも定量下限値以下かあるいはそれに近い値であった。春期と夏期では、夏期の方が多少高い傾向にある。バックグラウンド地域のトリクロロエチレンとテトラクロロエチレンの測定値は、定量

下限値以下であった。

1,1,1-トリクロロエタンは、測定地点および測定時期によって多少の違いはあるものの、明確な測定地点による違い、測定時期による差は認められない。測定値は、春期では $0.38\text{--}1.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期では $0.48\text{--}1.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。バックグラウンド地域での値は、春期が $0.60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期が $0.76\mu\text{g}/\text{m}^3$

四塩化炭素は、1,1,1-トリクロロエタノ同様、測定地点による違いは認められないが、測定時期では春期よりも夏期の方が多少高い傾向がうかがえる。測定値は、春期では $0.28\text{--}0.77\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期では $0.51\text{--}0.84\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。バックグラウンド地域で

の値は、春期が $0.45\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期が $0.83\mu\text{g}/\text{m}^3$ と商・工業地区、住宅地区および田園地区での値と同じ程度であった。

トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの測定値を、大気環境指針（トリクロロエチレンは $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、テトラクロロエチレンは $230\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）と比較してみると、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンが異なるものの、トリクロロエチレンはやや低い値、1,1,1-トリクロロエタンは同程度、四塩化炭素はやや高い値となっている。

表5 一般大気環境での測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

測定地点名	トリクロロエチレン		テトラクロロエチレン		1,1,1-トリクロロエタン		四塩化炭素		
	春期	夏期	春期	夏期	春期	夏期	春期	夏期	
秋田市	商・工業地区	0.2	<0.2	0.3	<0.2	1.13	0.73	0.77	0.71
	住宅地区	<0.2	0.3	<0.2	<0.2	0.38	0.87	0.28	0.84
	田園地区	<0.2	0.4	<0.2	<0.2	0.56	0.83	0.42	0.81
横手市	商・工業地区	<0.2	0.3	<0.2	0.5	0.77	1.09	0.58	0.75
	住宅地区	<0.2	0.5	0.2	0.5	0.99	1.32	0.60	0.70
	田園地区	<0.2	0.3	<0.2	0.4	1.32	0.84	0.51	0.51
仁賀保町	商・工業地区	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1.10	0.79	0.55	0.78
	田園地区	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.89	0.48	0.65	0.52
	バックグラウンド地域	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.60	0.76	0.45	0.83

文 献

- 1) 秋田県生活環境部環境保全課：事業所におけるフロン、1,1,1-トリクロロエタン使用削減・全廃計画等アンケート調査集計結果（1993）。
- 2) 通商産業省大臣官房調査統計部編：主要塩素系溶剤統計（1995）。
- 3) 有機塩素化合物対策検討会（環境庁大気保全局）：有機塩素化合物による大気の汚染について（1993）。
- 4) 前田裕行・平野耕一郎・松田啓吾：拡散型長期曝露サンプラーを用いた横浜市内における大気中のフロン及び有機塩素系物質濃度（III），横浜市環境科学研究所報，19，115-121（1995）。

下限値以下であった。

1,1,1-トリクロロエタンは、測定地点および測定時期によって多少の違いはあるものの、明確な測定地点による違い、測定時期による差は認められない。測定値は、春期では $0.38\text{--}1.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期では $0.48\text{--}1.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。バックグラウンド地域での値は、春期が $0.60\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期が $0.76\mu\text{g}/\text{m}^3$ と商・工業地区、住宅地区および田園地区での値と同じ程度であった。

四塩化炭素は、1,1,1-トリクロロエタン同様、測定地点による違いは認められないが、測定時期では春期よりも夏期の方が多少高い傾向がうかがえる。測定値は、春期では $0.28\text{--}0.77\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期では $0.51\text{--}0.84\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。バックグラウンド地域で

の値は、春期が $0.45\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏期が $0.83\mu\text{g}/\text{m}^3$ と商・工業地区、住宅地区および田園地区での値と同じ程度であった。

トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの測定値を、大気環境指針（トリクロロエチレンは $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、テトラクロロエチレンは $230\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）と比較してみると、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンとも $1/100$ 以下であった。また、首都圏での測定結果⁴⁾と比較すると、試料の捕集方法、分析方法が異なるものの、トリクロロエチレンとテトラクロロエチレンはやや低い値、1,1,1-トリクロロエタンは同程度、四塩化炭素はやや高い値となっている。

表5 一般大気環境での測定結果 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

測定地点名	トリクロロエチレン		テトラクロロエチレン		1,1,1-トリクロロエタン		四塩化炭素		
	春期	夏期	春期	夏期	春期	夏期	春期	夏期	
秋田市	商・工業地区	0.2	<0.2	0.3	<0.2	1.13	0.73	0.77	0.71
	住宅地区	<0.2	0.3	<0.2	<0.2	0.38	0.87	0.28	0.84
	田園地区	<0.2	0.4	<0.2	<0.2	0.56	0.83	0.42	0.81
横手市	商・工業地区	<0.2	0.3	<0.2	0.5	0.77	1.09	0.58	0.75
	住宅地区	<0.2	0.5	0.2	0.5	0.99	1.32	0.60	0.70
	田園地区	<0.2	0.3	<0.2	0.4	1.32	0.84	0.51	0.51
仁賀保町	商・工業地区	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	1.10	0.79	0.55	0.78
	田園地区	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.89	0.48	0.65	0.52
	バックグラウンド地域	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	0.60	0.76	0.45	0.83

文 献

- 1) 秋田県生活環境部環境保全課：事業所におけるフロン、1,1,1-トリクロロエタン使用削減・全廃計画等アンケート調査集計結果（1993）。
- 2) 通商産業省大臣官房調査統計部編：主要塩素系溶剤統計（1995）。

- 3) 有機塩素化合物対策検討会（環境庁大気保全局）：有機塩素化合物による大気の汚染について（1993）。
- 4) 前田裕行・平野耕一郎・松田啓吾：拡散型長期曝露サンプラーを用いた横浜市内における大気中のフロン及び有機塩素系物質濃度（Ⅲ），横浜市環境科学研究所報，19，115-121（1995）。

白神山地における大気環境中ガス状物質濃度

斎藤 勝美・平野 耕一郎*・児玉 仁**

要 旨

世界自然遺産に登録された白神山地の山頂付近で、大気汚染ガス状物質と地球温暖化に影響を及ぼす温室効果ガス状物質の測定を実施し、本当の意味でのバックグラウンド濃度の把握と、大陸等から長距離輸送されてくる汚染物質の影響について検討した。

観測期間中の SO_2 , NO および NO_2 濃度は、不検出か、検出されても定量下限値以下で、白神山地の大気質は、比較的広くみた周辺地域からと、大陸等から長距離輸送されてくる汚染物質の影響を受けているとは考えられなかった。これまでわが国で行われたバックグラウンド地域での調査結果、世界各地における大気中窒素酸化物のバックグラウンド濃度と比較しても低いレベルにあり、白神山地の大気質は、日本国内はもとより、世界的にみても、陸域としては最も Pure な地域と考えられた。

二ツ森展望台の O_3 は、大気の清浄な山岳地点において観測した O_3 濃度とほぼ一致し、季節的な変動も同様な傾向にあった。この O_3 濃度の大部分は、成層圏からの沈降とされているバックグラウンドオゾンであると考えられた。

CO_2 以外は季節や昼夜間の違いはみられなかっが、 CO_2 は季節および昼夜間に濃度変動があった。昼夜間の濃度変動は、ブナ林を主体とした広葉樹林の光合成作用によるところが大きいと考えられた。今回、二ツ森展望台で行った CO_2 , CH_4 , N_2O およびフロン類の測定は、ステンレスキャニスターで空気を採取して測定するスポット的な調査であるが、気象庁が綾里で行っている連続観測値と比較すると、いずれの物質ともやや低い値であった。また、東京都におけるモニタリング結果と比較してみると、 CO_2 とフロン類は東京都のモニタリング結果の最低値と同程度かやや低い値であった。

白神山地は、世界的にみても大気質は最も Pure な地域で、地球的規模の長期的大気汚染の変動を検討するには最適な観測場と考えられたことから、継続的な観測が必要と思われた。

1. はじめに

人為的汚染の影響の及ばない地域や大気の清浄な地域など、いわゆるバックグラウンド地域での大気質を把握することは、人間生活の場での大気質の評価や人為的汚染と自然的汚染の負荷関係を検討する上で重要な要素であるばかりでなく、自然界の活動による自然的な汚染の負荷レベルや全国的あるいは地球的規模での人為的な汚染状況を明確にする他、環境汚染を早期に検知し、警告を発するという重要な意味を持っている。

秋田県と青森県にまたがる白神山地には、山腹から山頂付近まで日本海型の典型的なブナ林を主体とする原生的な天然林が大面積に分布し、この原生的なブナ天然林の分布規模が、日本国内はもとより世界的にみても大面積で、しかも純林状態で維持され、極めて貴重な森林生態系を有していることから、1993年12月に世界遺産条約に基づく世界自然遺産に登録された。これにより、白神山地の大部分

(17,000ha) は、森林生態系保護地域として半永久的に保護され、人手が加わることのない原生的な自然環境を保つこととなった。この白神山地の周囲には、人口集中地域は殆ど存在せず、白神山地に入り込むにもルートは限られている。したがって、白神山地は、まさに本当の意味でのバックグラウンド地域で、特に山頂付近（標高約 1,000m）は、自由大気を長距離輸送されてくる汚染物質の影響を受けやすいなど、広域的な大気汚染の動態を把握するのに適切な観測場であると考えられる。

そこで、白神山地の山頂付近で、大気汚染ガス状物質と地球温暖化に影響を及ぼす温室効果ガス状物質の測定を実施し、本当の意味でのバックグラウンド濃度の把握と、大陸等から長距離輸送されてくる汚染物質の影響について検討した。なお、この調査は、秋田県環境技術センターで行っている「森林地帯における酸性雨・酸性霧の影響に関する調査」の一環として行ったものである。

* 横浜市環境科学研究所

** 現在 秋田県北部流域下水道事務所

2. 方 法

2.1 測定対象としたガス状物質

測定対象のガス状物質は、大気汚染ガス状物質として二酸化硫黄 (SO_2)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO_2) およびオゾン (O_3)、温室効果ガス状物質として二酸化炭素 (CO_2)、メタン (CH_4)、亜酸化窒素 (N_2O)、フロン-11 (CFC-11)、フロン-12 (CFC-12) およびフロン-113 (CFC-113) とした。

2.2 試料の捕集地点および捕集方法

試料の捕集地点は、大気汚染ガス状物質については図 1 に示したとおり、比較的入りやすく、世界自然遺産登録地域内にある標高 1,000m のニツ森展望台の他、白神山地への入り口にあたる標高 50m のぶなっこランドとした。温室効果ガス状物質については、ニツ森展望台 1ヶ所とした。なお、ニツ森展望台の周囲には、建造物、電源設備などは全くない。

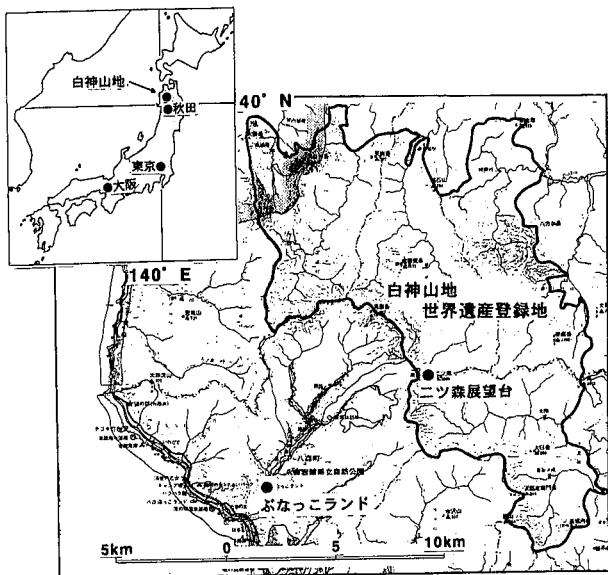


図 1 試料捕集地点の位置

大気汚染ガス状物質の捕集は、図 2 に示した横浜方式短期暴露サンプラー（株）小川商会製）に、市販（株）小川商会製）の SO_2 、 NO_2 、 NO_x 、 O_3 の捕集エレメントを装着して行った。調査は、11月中旬から 5 月中旬までは降雪のためにニツ森展望台に行くことが不可能に近いので、5 月中旬から 11 月上旬の間に、夏季として 1994 年 8 月 15 日～9 月 12 日、秋季として 1994 年 10 月 3 日～10 月 31 日、春季として 1995 年 5 月 15 日～6 月 13 日の各季節ともそれぞれ約 1 ヶ月間行った。捕集エレメント 1 回の暴露時間は、測定対象とした大気汚染ガス状物質の濃度が、かなり低いと予想されたので原則として 7 日とした。なお、捕集地点 1ヶ所につき、同一ガス状物

質に対して捕集エレメントを装着したサンプラーを、地上 1.5～2m の範囲で樹木に 3 個取り付けた。

温室効果ガス状物質の採取は、平野¹⁾が環境大気中の CO_2 、 CH_4 の同時分析の際に用いたグラブサンプリング法と同じで、空気圧駆動によるバルブ付き約 3L のステンレスキャニスター（日造精密研磨（株）製）に、過塩素酸マグネシウムを充填した除湿管を取り付け、窒素ガスでバルブを開いて試料を採取した。試料採取は日中と日没から日の出までのいわゆる夜間とし、1994 年 8 月 22 日～23 日、1994 年 10 月 11 日～12 日および 1995 年 5 月 5 日の 3 回行った。採取位置は地上 2.5m で、1 回の試料採取に当たっては、ほぼ同時刻に 2 個のステンレスキャニスターに試料を採取した。なお、試料採取前のステンレスキャニスター内は、1 torr 以下の真空状態とした。

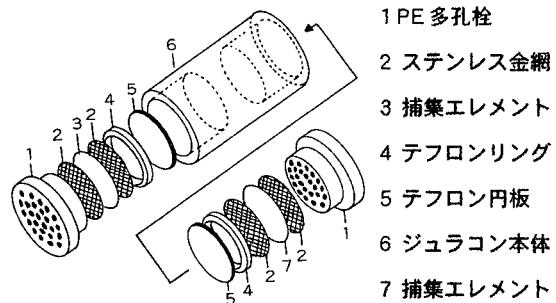


図 2 横浜式短期暴露サンプラーの構造

2.3 分析方法

2.3.1 大気汚染ガス状物質

SO_2 の分析は Ogawa & Company, USA, Inc.²⁾、 NO_2 と NO_x は平野³⁾、 O_3 は Koutrakis ら⁴⁾による方法に従った。すなわち、暴露させたサンプラーから捕集エレメントをピンセットで取り出し、約 12mL の TPX チューブに入れ、蒸留水を SO_2 と O_3 は 10mL、 NO_2 と NO_x は 8mL を加え、室温で 30 分間放置後、軽く振り混ぜ、TPX チューブからピンセットで捕集エレメントを取り出した。 SO_2 は、これに過酸化水素水（1.75% 溶液）を 0.2mL 加え、軽く振り混ぜて 10 分間放置後、白金線（直径 0.1mmΦ、長さ 2cm）を入れ、10 分間約 50°C の温水中に浸し、室温に戻してから表 1 に示した測定条件によりイオンクロマトグラフ（Dionex/Model DX-100）で定量分析した。 O_3 は全く処理せずに、イオンクロマトグラフ（Dionex/Model DX-100）で定量分析した。 O_3 は、捕集エレメントの NO_2 が O_3 によって酸化された NO_3^- イオンのかたちとしてイオンクロマトグラフ（Dionex/Model DX-100）で定量分析される

で、 NO_2 と O_3 の分子量から、 NO_2 の分析値を O_3 の分析値に変換した。なお、 SO_2 、 O_3 とも定量下限値は0.01mg/L、検出限界は0.005mg/Lとし、暴露していない捕集エレメントも同じ操作を行い、空試験値を測定した。

表1 イオンクロマトグラフの測定条件

イオンクロマトグラフ ; Dionex/Model DX-100	
検出器	電気伝導度検出器
試料注入量	25 μL
検出感度	10 μS
ガードカラム	IonPac AG4ASC, 4mm X 50mm
サブレッサーカラム	IonPac AS4ASC, 4mm X 250mm
溶離液	1.8mM Na_2CO_3 - 1.7mM NaHCO_3 , 2.0mL/min
再生液	0.05N H_2SO_4 , 2.0mL/min

NO_2 と NO_x は、2~6°Cに冷却後、スルファニル・NEDA溶液（発色試薬）を2mL加えると同時に速やかに攪拌し、冷却したまま30分間放置した。これを室温に戻し、波長545nm付近の最大吸収波長で、吸光度を分光光度計により測定して定量分析をした。なお、 NO_2 と NO_x とも定量下限値は0.01mg/L、検出限界は0.005mg/Lとし、暴露していない捕集エレメントも同じ操作を行い、空試験値を測定した。

SO_2 、 NO_2 、 NO_x および O_3 それぞれの捕集エレメントに捕集された量（分析値、ng）から大気中の濃度(ppbv)への換算は、表2に示したとおり SO_2 はOgawa & Company, USA, Inc.²⁾、 NO と NO_2 は平野³⁾、 O_3 はKoutrakisら⁴⁾による換算方法によった。なお、大気中濃度に換算した場合の SO_2 、 NO 、 NO_2 および O_3 それぞれの検出限界および定量下限値を、捕集エレメントの暴露時間、分析値の検出限界と定量下限値、分析値から大気中の濃度への換算係数から算定すると、 SO_2 では検出限界は0.2ppbv、定量下限値は0.4ppbv、 NO と NO_2 では0.3ppbv、0.6ppbv、 O_3 では0.2ppbv、0.3ppbvである。

表2 捕集量から大気中濃度への変換

$\text{SO}_2(\text{ppbv}) = \alpha\text{SO}_2 \cdot \text{WSO}_2/t$
$\text{NO}(\text{ppbv}) = \alpha\text{NO} \cdot (\text{WNO}_x - \text{WNO}_2)/t$
$\text{NO}_2(\text{ppbv}) = \alpha\text{NO}_2 \cdot \text{WNO}_2/t$
$\text{O}_3(\text{ppbv}) = \alpha\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3/t$
$\text{WSO}_2, \text{WNO}, \text{WNO}_2, \text{WO}_3$: 捕集量(ng)
$\alpha\text{SO}_2, \alpha\text{NO}, \alpha\text{NO}_2, \alpha\text{O}_3$: 変換係数(ppbv · min/ng)
$\alpha\text{SO}_2 = 39, \alpha\text{NO} = 60, \alpha\text{NO}_2 = 56, \alpha\text{O}_3 = 37.8$
t : 暴露時間(min)

2.3.2 温室効果ガス状物質

CO_2 と CH_4 の分析は、平野¹⁾が環境大気中の CO_2 、 CH_4 の同時分析に用いた分析装置で、分析条件も同じくして行った。分析装置は、単光源二光束非分散赤外線吸収方式で比較ガス流通形の高分解能 CO_2 分析装置（株島津製作所製、XURA-207）と CH_4 のみを高精度で分析できるようにタイムプログラムした炭化水素自動計測器（株島津製作所製、HCM-4A）を組み合わせたもので、試料ガスは CO_2 分析装置と CH_4 分析装置それぞれに、同時に導入するシステムとなっている。

CO_2 と CH_4 の分析手順は、まず試料を採取したステンレスキャニスターを CO_2 分析装置の試料導入口に接続し、分析装置の系内と接続部の管内を排気した。次に、ステンレスキャニスターのバルブを開き、ベロースポンプを用いて分析部のセル内に試料空気を約+0.2kg/cm²まで加圧封入した時点で、分析部の排気バルブを開き、その排気空気を流量約100mL/minで2分間、炭化水素自動計測器に導入後、ベロースポンプを止め、 CO_2 分析装置のセル内と炭化水素自動計測器の計量管内を大気圧平衡にして、それぞれの分析装置で CO_2 と CH_4 の分析をした。1回の分析には試料空気を約200mL用い、1試料空気に対して3回の分析を行った。なお、 CO_2 と CH_4 の定量下限値は、 CO_2 が0.1ppmv、 CH_4 が0.001ppmvである。

N_2O とフロン類の分析は、平野⁵⁾が環境大気中の N_2O 、フロンの同時分析に用いた非放射線源式ECD/GCにより行い、分析条件も同じとした。分析装置は、非放射線源式ECD/GC（株柳本製作所製、AG-1）、自動ガスサンプラー（株柳本製作所製、GSL-330A）およびデータ処理装置（株日本エクスラン工業製、EGC-10）から構成されている。

N_2O とフロン類の分析手順は、まず試料を採取したステンレスキャニスターを自動ガスサンプラーの試料導入口に接続し、ガスサンプラーの系内と接続部の管内を真空排気した。次に、ステンレスキャニスターのバルブを開き、ガスサンプラーの計量管内にベロースポンプにより試料空気を加圧導入（約1.2kg/cm²）後、計量管内を大気圧平衡にした。バルブを切替え、5°C以下に冷却したトラップ（吸着剤：ポラパックQ+MX-13X）に試料空気中の N_2O とフロン類をヘリウムキャリヤーガスを用いて濃縮後、トラップを加熱（165°C）し、脱着させた試料ガスをECD/GCに導入して、 N_2O とフロン類を同時分析した。1回の分析には試料空気を75mL用い、1試料空気に対して3回の分析を行った。なお、 N_2O とフロン類の定量下限値は、 N_2O が1ppbv、フロン類が1pptvである。

3. 結果と考察

3.1 大気汚染ガス状物質

表3に、二ツ森展望台とぶなっこランドにおけるSO₂, NO, NO₂およびO₃の測定結果を示した。NOは両地点とも観測期間中すべてが不検出(0.3ppbv以下)で、SO₂とNO₂も不検出(SO₂が0.2ppbv以下, NO₂が0.3ppbv以下)か、検出されても定量下限値(SO₂が0.4ppbv, NO₂が0.6ppbv)以下の濃度であった。O₃の濃度は、二ツ森展望台では34.9～52.6ppbvとぶなっこランドでの23.3～35.0ppbvに比較して10～20ppbv高く、両地点とも春季の濃度が他の季節に比べて高かった。

観測期間中のSO₂, NOおよびNO₂濃度は、不検出か、検出されても定量下限値以下となっており、こうした結果からして、白神山地の大気質は、比較的広くみた周辺地域からと、大陸等から長距離輸送されてくる汚染物質の影響を受けているとは考えられない。ちなみに、これまで山岳、森林および原野地域と離島を対象に行われた調査結果⁶⁻⁸⁾と比較すると、白神山地での濃度レベルは山岳や離島での測定結果の下位に相当している。また、世界各地における大気中窒素酸化物のバックグラウンド濃度を玉置⁹⁾が整理しているので、これと比較しても低いレベルにある。したがって、白神山地は、日本国内

ばかりではなく、世界的にみても、陸域としては大気汚染の影響を受けず、大気質が最もPureな地域と云っても過言ではなく、白神山地を観測場とする各種の調査は、観測場の性格上、大きな意味を持つと考えられる。

O₃濃度に関しては、二ツ森展望台では、溝口ら¹⁰⁾および宇都宮ら¹¹⁾が大気の清浄な山岳地点において観測したO₃濃度とほぼ一致し、季節的な変動も同様な傾向にあった。地表でのO₃は、一般にNO_x-HC系の光化学反応や汚染気塊の移流と対流圈上部あるいは成層圏からの沈降によるとされているが、白神山地の場合、SO₂, NOおよびNO₂の測定結果からして、周辺地域および自由大気を長距離輸送されてくる汚染物質の影響を受けているとは考えられず、また季節的な変動傾向は成層圏からの沈降とされているバックグラウンドオゾンの春季が高く、夏季に低くなる季節変動¹⁰⁻¹⁴⁾と同様であることから、O₃濃度の大部分はバックグラウンドオゾンであると考えられる。一方、二ツ森展望台でのO₃濃度に比較してぶなっこランドでのO₃濃度は、いずれの季節とも10～20ppbv低い値であった。その濃度低下について、海塩粒子による影響、標高差の面から検討してみたが、濃度低下の要因は明らかではなかった。

表3 大気汚染ガス状物質の濃度(ppbv)

試料捕集期間	二ツ森展望台				ぶなっこランド			
	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃	SO ₂	NO	NO ₂	O ₃
1994/08/15～08/22	ND	ND	<0.6	39.0	ND	ND	<0.6	23.3
1994/08/22～08/29	ND	ND	<0.6	34.9	<0.4	ND	<0.6	24.1
1994/08/29～09/05	<0.4	ND	<0.6	43.2	<0.4	ND	<0.6	29.0
1994/09/05～09/12	ND	ND	<0.6	48.2	ND	ND	<0.6	30.1
1994/10/03～10/11	ND	ND	<0.6	38.2	ND	ND	<0.6	27.4
1994/10/11～10/17	ND	ND	<0.6	45.3	ND	ND	<0.6	31.7
1994/10/17～10/24	ND	ND	ND	41.7	ND	ND	<0.6	29.8
1994/10/24～10/31	ND	ND	ND	38.8	<0.4	ND	<0.6	25.5
1995/05/15～05/23	<0.4	ND	<0.6	52.6	<0.4	ND	<0.6	35.0
1995/05/23～05/30	<0.4	ND	<0.6	49.7	<0.4	ND	<0.6	33.6
1995/05/30～06/06	<0.4	ND	<0.6	43.9	ND	ND	<0.6	34.9
1995/06/06～06/13	<0.4	ND	<0.6	37.3	<0.4	ND	<0.6	29.6

大気汚染ガス状物質の濃度は、3回測定の平均値である。NDは不検出である。

3.2 温室効果ガス状物質

表4に、二ツ森展望台におけるCO₂, CH₄, N₂Oおよびフロン類の測定結果を示した。CO₂は341.18～390.77ppmv, CH₄は1.757～1.802ppmv, N₂Oは305～310ppbvおよびフロン類はCFC-11が257～284pptv, CFC-12が498～517pptv, CFC-113が100～110pptvで、CO₂以外は季節や昼夜間の違いはみられなかった。CO₂は、夏季が低く、春季が高くなっている、昼夜間では夜間が10

～20ppmv高く、昼夜間の濃度変動はブナ林を主体とした広葉樹林の光合成作用によるところが大きいと考えられる。

今回、二ツ森展望台で行ったのは、ステンレスキヤニスターで空気を採取して測定するスポット的な調査であるが、CO₂, CH₄, N₂Oおよびフロン類の測定結果を、気象庁が綾里で行っている連続観測値¹⁵⁾と比較すると、いずれの物質ともやや低い値となっている。また、東京都におけるモニタリング結

果¹⁶⁾と比較してみると、CO₂とフロン類は東京都のモニタリング結果の最低値と同程度かやや低い値

であった。

表4 ニッ森展望台における温室効果ガス状物質の濃度

試料採取日	採取時間	CO ₂ (ppmv)	CH ₄ (ppmv)	N ₂ O (ppbv)	CFC-11 (pptv)	CFC-12 (pptv)	CFC-113 (pptv)
1994/08/22	14:10	341.18	1.777	308	273	502	110
1994/08/23	05:15	353.63	1.757	308	272	504	110
1994/10/11	13:15	355.02	1.802	309	284	498	101
1994/10/12	05:20	368.54	1.797	310	278	512	105
1995/05/05	15:00	372.04	1.794	305	261	512	100
1995/05/05	17:10	390.77	1.792	309	257	517	107

温室効果ガス状物質の濃度は、2回測定の平均値である。

文 献

- 1) 平野耕一郎：グラブサンプリング法による環境大気中のCO₂, CH₄の同時分析，島津科学計測ジャーナル，4, No. 1, 35-39 (1992).
- 2) Ogawa & Company, USA, Inc.: Simultaneous sampling protocol using Ogawa sampler, Ogawa& Company, USA, Inc. (1989).
- 3) 平野耕一郎：拡散型曝露サンプラーについて，労働衛生工学，30, 1-9 (1991).
- 4) P. Koutrakis *et al.* : Measurement of ambient ozone using a Nitrite-coated filter, Analytical Chemistry, 65, 209-214 (1993).
- 5) 平野耕一郎：非放射線源式ECD/GCによる環境大気中のN₂Oとフロン同時測定，横浜市環境科学研究所報，19, 37-40 (1995).
- 6) 全国公害研究協議会：環境における大気汚染物質の分布量に関する研究I（離島における大気汚染のバックグランド調査），全国公害研究協議会（1976）。
- 7) 全国公害研究協議会：環境における大気汚染物質の分布量に関する研究I（山岳・森林・原野における大気汚染のバックグランド調査），全国公害研究協議会（1977）。
- 8) 川村 清, 伏見克彦：綾里, 乗鞍岳, 南鳥島, 父島における大気中のSO₂, NO₂, NO, CO, O₃濃度について, 気象研究所報告, 1, 117-123 (1978).
- 9) 玉置元則：大気中の窒素酸化物のバックグランド濃度，環境技術，10, 329-343 (1981).
- 10) 溝口次男, 光本茂記, 西川雅高：日本列島を覆う対流圏オゾンの動態に関する研究，環境科学会誌，2, 87-99 (1989).
- 11) 宇都宮 彰, 土井妙子, 溝口次男：非汚染地域山間部におけるオゾンの濃度変化，大気汚染学会誌，29, 332-339 (1994).
- 12) W. Viezee., H.B. Singh : The distribution of Beryllium-7 in the troposphere, implications on stratospheric/troposphere air exchange, Geophys. Res., Lett., 7, 805E809 (1980).
- 13) 藤田慎一, 中山稔夫, 矢田部照夫, 千秋銳夫：地上オキシダント濃度に及ぼすバックグランドオゾンの影響，大気汚染学会誌，19, 183-193 (1984).
- 14) 立石ヒロ子, 西河昌昭：長崎県におけるバックグランドオゾンとその地表オキシダントへの影響，大気汚染学会誌，22, 323-333 (1987).
- 15) 気象庁：大気バックグランド汚染観測年報(1993), 気象庁, 1-27 (1995).
- 16) 泉川碩雄他：地球環境影響物質に関する調査研究，東京都における大気中二酸化炭素及びフロン類のモニタリング結果，東京都環境科学研究所年報(1994), 185-192 (1994).