

VII 報 文

VIII 調查報告・資料

Ⅶ 報 文

PIXE 法による大気浮遊粒子中の多元素定量

斉藤 勝美・藤田 将充・岩田 吉弘*・世良 耕一郎**

要 旨

大気中の粒子状物質 (SP: Suspended Particulates) の多元素定量分析法として、微量の試料を Na~U まで高感度に分析可能で、分析時間も短時間である粒子線励起 X 線 (PIXE) 法に着目し、STEP サンプラーにより一時間毎に連続的に捕集した SP 中の多元素定量分析に PIXE 法を用いてみた。その結果、PIXE 法により SP 中から、SP と発生源との関係や大気状態との関係を検討するのに十分な主要元素から微量元素までの 28 元素を、20 分程度の照射時間で迅速に定量できた。各元素濃度は SP の捕集地点によって異なっているが、主要な元素は土壌性粒子および海塩粒子由来の Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn であった。各元素とも最大値と最小値には大きな開きがあり、元素によっては 4 オーダーの違いがみられた。各元素濃度の変動パターンは、SP の捕集地点によって全く異なっており、元素濃度は SP の捕集地点の周辺環境に大きく影響されていると考えられた。元素濃度の合計値と Na, Mg, S の変動パターンは良く一致した。また、Al, Si, K, Fe, Co, Cu の変動パターンはほぼ同じであった。

1. はじめに

大気中に浮遊する粒子状物質 (SP: Suspended Particulates) のうち、空気力学的粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の粒子を、日本では浮遊粒子状物質 (SPM: Suspended Particulate Matter) として環境基準を定めており、ヒトが日常的に生活の場としている地域と道路沿道に設置されている大気汚染常時監視測定局において、二酸化硫黄 (SO_2)、窒素酸化物 (NO_x) や風向・風速などともに連続測定が行われている。全国における大気汚染常時監視測定局での測定物質のうち、バックグランドオゾンの濃度自体が、季節によっては環境基準値の 0.06ppm より高くなる光化学オキシダント (O_3)¹⁻²⁾ や道路沿道での二酸化窒素 (NO_2) を除く、ガス状汚染物質の殆どが環境基準を達成しているのに対し、SPM は一般環境大気測定局測定では 60% 台、自動車排出ガス測定局では 30% 台と低い環境基準の達成状況で、またガス状汚染物質の濃度が低いレベルにある測定局でも SPM の環境基準を達成していない場合もみられる³⁻⁴⁾。一方、秋田県でも O_3 を除くガス状物質の全てが環境基準を達成しているものの、SPM の環境基準達成状況 (平成 3 年度~7 年度) は 30~80% となっている⁵⁾。

ところで、SP は、発生源形態がガス状汚染物質とは異なり、各種の工場・事業所や自動車など人為的発生源からガス状物質とともに排出される一次粒子と、火山などの自然発生源および人為的発生源からのガス状物質が大気中で反応・生成した二次生成物の他、土壌や海洋など自然的発生源からの粒子状物質により形成されている。SP は、発生源によって特有の粒径分布と化学組成を有しており、大気中では Fig. 1⁶⁾ に示すように $1\sim 2\mu\text{m}$ を境とした明瞭な

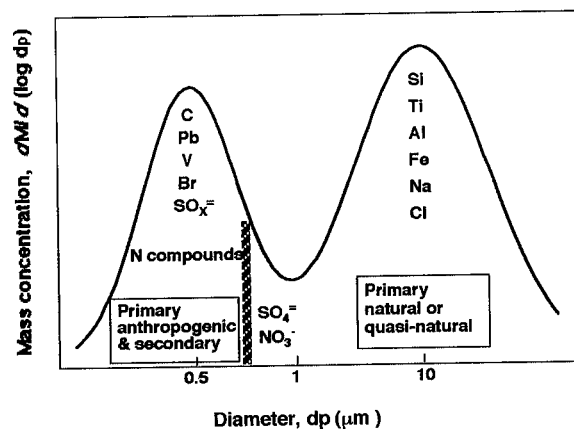


Fig. 1 Idealized mass/size distribution for urban aerosols⁶⁾.

* 秋田大学教育学部

** 岩手医科大学サイクロトロンセンター

二山型の粒径分布で、化学組成的には粒径の小さい方が有機炭素、Pb、V、Br、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- など、粒径の大きい方がSi、Ti、Al、Fe、Na、Clなどである。したがって、SPと発生源との関係や汚染物質の移流、拡散など大気状態との関係を把握し、SPM濃度の低減対策を検討する上で、ガス状汚染物質と同様の時間分解能の高い連続測定された元素成分濃度を知ることが重要である。これまでの大気中におけるSPMあるいはSP中の多元素測定の多くは、試料捕集が数日間又は1日で、せいぜい昼間と夜間を区別した程度であり⁷⁾、測定値の時間分解能という観点からすれば、SPと発生源との関係を明らかにするには十分とは云えない。最近、溝畑ら⁸⁾は、3時間間隔でSPを6日間連続的に捕集し、機器的中性子放射化分析(INAA)による30元素の定量の他、炭素量およびイオン成分も測定している。しかし、30元素の中にはSPと発生源との関係を検討するのに重要なMg、Si、Sが含まれておらず、これらの元素はINAA法では測定が困難な元素である。

そこで、我々はSPの多元素定量分析法として、微量の試料をNa～Uまで高感度に分析可能で、分析時間もINAAに比べて短時間である粒子線励起X線(PIXE)法⁹⁻¹¹⁾に着目し、STEPサンプラーにより一時間毎に連続的に捕集したSP中の多元素定量分析にPIXE法を用いてみた。その結果、幾つかの知見を得たので報告する。なお、本報告は、平成8年度と9年度の2ヶ年計画で行っている大気中SPの起源解析に関する調査・研究の成果の一部である。

2. 方法

2.1 試料と捕集方法

試料はFig. 2に示す地点において捕集したSPである。Fig. 2中に示した地点名で、St.の表示は大気常時測定局を表し、HCは保健所を意味する。試料捕集地点の性格については、茨島大気常時測定局は、昭和初期から工場が立地している茨島工業地帯に近接しているとともに、国道13号が国道7号に交わる交差点近傍の道路沿道に位置し、工場からのばい煙や自動車排出ガスの影響を最も受けやすい地点である。秋田保健所は、秋田市市街地の中心に位置し、多くの大小規模の小売店がある。將軍野大気常時測定局は秋田市北部の住宅地域にあり、昭和の大気常時測定局は秋田市から北部へ約20km離れた田園地帯に位置している。

SPの捕集には、一定の時間毎に吸引口を上方へ段階的に移動してSPをフィルターホルダーに貼った帯状のフィルター(15×235mm)に捕集するSTEPサンプラー(グリーンブルー(株)製)を用いた。STEPサンプラーシステムの構造をFig. 3に、Table 1に

はSPの捕集条件を示した。SPの捕集フィルターに関しては、藤村ら¹²⁾がPIXE法に最適なフィルターの材質と孔径を検討しているので、これを参考にポリカーボネイト製の孔径1 μm のNuclepore filterとした。藤村ら¹²⁾によると、孔径1 μm のNuclepore filterで直径0.3 μm の粒子を約80%捕集でき、圧損が200mmHg以内に押さえられ、捕集中のフィルター目詰まりに対しても流量制御が可能であるとしている。SPの捕集は全ての地点とも、11時から開始して翌日の11時に終了するようにし、フィルターに24時間連続的に1時間毎のSPが捕集されるようにした。

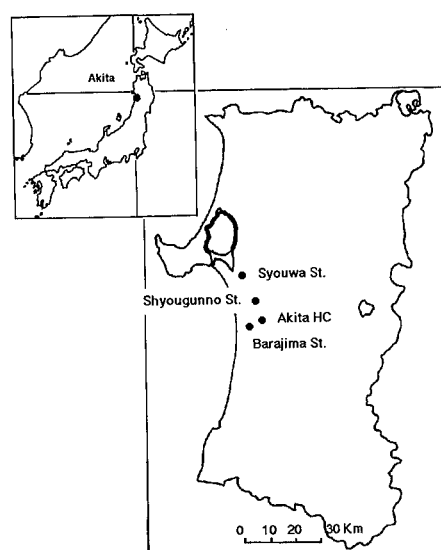


Fig. 2 Locations of sampling sites.

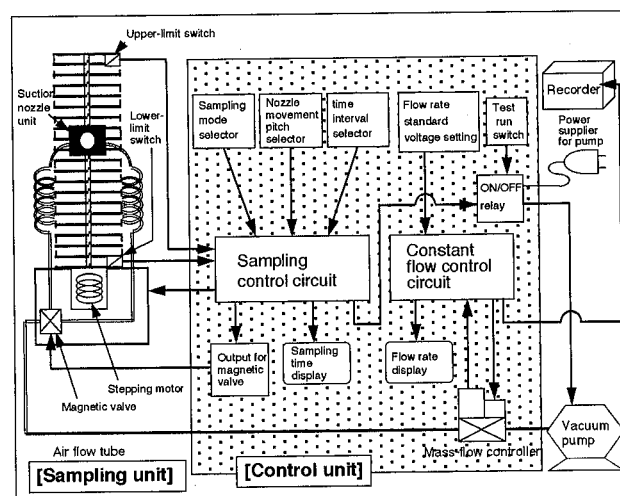


Fig. 3 A schematic view of STEP sampler system.

Table 1 Sampling condition for suspended particulates in the atmosphere.

Sampler:	STEP-Sampler (Green blue corp.)
Filter:	Nucleopore filter (N100, 1 μm)
Sample trapped area:	4.5 mmΦ
Time interval for sampling:	1 hr
Sampling volume:	1 L/min
Sampling position:	Ground up 1.5-5.0 m

2.2 PIXE分析

24時間連続的に1時間毎のSPが捕集された帯状Nucleopore filterから、1時間毎の捕集部分をカッターで帯状に切り離し、これをマイラー製のターゲットフレームに糊付けして、PIXE分析の照射試料とした。また、これらの操作は全てクリーンベンチ内で行った。

PIXE分析は、(株)日本アイソトープ協会仁科記念サイクロترونセンターで行った。PIXE分析の条件はTable 2のとおりで、スモールサイズのサイクロترونからの2.9MeV陽子を真空チャンバー内で照射試料に約20分間照射し、これにより発生した特性

X線を低エネルギー用と高エネルギー用の2台のシリコンリチウム半導体検出器で同時に測定した。検出した特性X線は波高分析器でエネルギーを分別してパーソナルコンピュータに取り込み、特性X線スペクトルから検出元素の特性X線のピーク面積を解析するのにSeraら⁹⁾が開発した解析プログラムSAPIXを用いた。検出元素のピーク面積から定量値を求める方法として、SPの捕集に用いたNucleopore filter中にBrが均一に混入していることから、Seraら¹³⁾が開発したBrを内標準とする内部標準法を用いた。

Table 2 Operating condition for PIXE.

Excitation	
Charged particle :	Proton
Source :	Small-size cyclotron (SHIMADZU, MCY-1750)
Energy :	2.9 MeV
Current :	25-40 nA
Charge:	1.6-5.0 μC
Beam spot	3 mmΦ
Detection	
Low energy X-ray:	Si(Li) detector without absorber (ORTEC, SLP 04160-P) (Detected elements: Na-Fe)
High energy X-ray:	Si(Li) detector with 300μm mylar film as absorber (ORTEC, SLP 06165-P) (Detected elements: K-U)
Data collection and spectrum analysis	
Energy analyzer:	1024ch peak height analyzer (SEIKO EG & G, MCY-7800)
Analytical program:	Spectrum analysis for PIXE (SAPIX)

3. 結果と考察

Nucleopore filterに捕集したSPに、2.9MeV陽子を照射して得られた特性X線スペクトルの一例として、茨島大気常時測定局における平成8年5月11日、10~11時の結果をFig. 4に示す。また、Table 3にはFig. 4に示した特性X線スペクトルに基づく分析値 (ng/cm²) とピーク面積の解析に伴う誤差

の値 (ng/cm²) を示した。Fig. 4に示したとおり低エネルギー用のシリコンリチウム半導体検出器で、Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Feの13元素が検出でき、高エネルギー用のシリコンリチウム半導体検出器で、K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Pbの14元素が検出できた。低エネルギー用のシリコ

シリコンリチウム半導体検出器で検出された 13 元素のうち、分析値として採用したのは高エネルギー用のシリコンリチウム半導体検出器で検出された 6 元素を除く 7 元素である。元素の分析精度は、Table 3 からわかるとおり微量元素でも十分なものであった。4 地点において捕集した SP から定量できた元

素は、SP 捕集地点と捕集時間によって異なっているが、上述した元素の他、Ga, As, Se, Rb, Zr, Nb, Mo の 28 元素と、藤村ら¹²⁾ が STEP サンプラーで捕集した大気中 SP の PIXE 法によって定量した Al, Si, S, Pb など 15 元素に比べて 2 倍近い元素数であった。

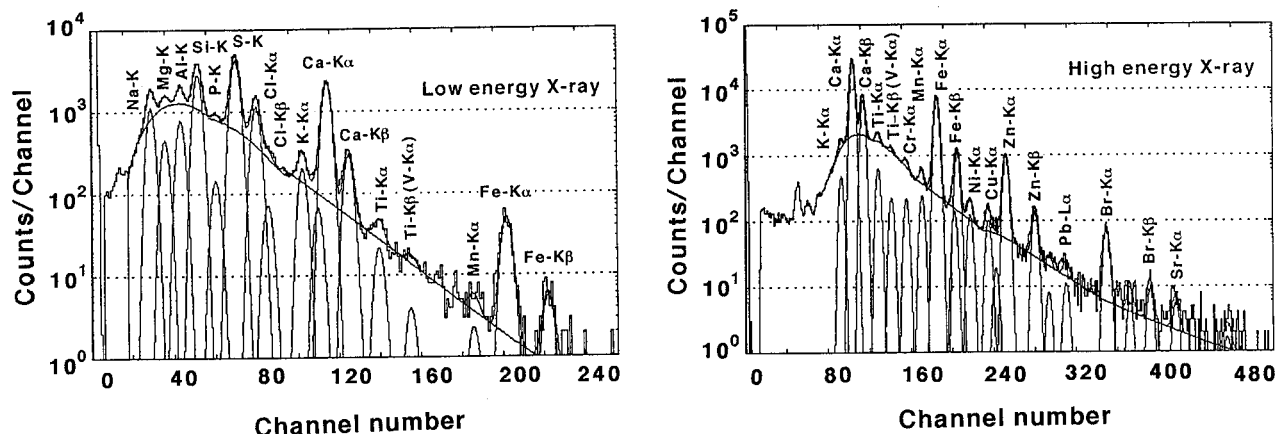


Fig. 4 X-ray spectra of suspended particulate at Barajima Monitoring station .
(Sampling: 11/May/95, 10-11 time)

Table 3 Analytical result of X-ray spectra from suspended particulate by PIXE*.

Analysis value (ng/cm ²) ±Error**		Analysis value (ng/cm ²) ±Error	
Na	2400±180	Cr	16.1±1.5
Mg	460±50	Mn	17.7±1.5
Al	890±70	Fe	580±30
Si	3040±210	Co	3.7±1.2
P	180±50	Ni	11.5±1.1
S	5160±350	Cu	11.1±1.1
Cl	1430±100	Zn	141±8.6
K	410±30	Br	39.0±3.0
Ca	5430±320	Sr	6.9±1.5
Ti	58.5±4.4	Pb	12.0±2.8
V	3.6±1.7		

* Barajima monitoring station for general environmental air and automotive exhaust gas (sampling: 11/May/96, 10-11 time).

** Statistical error by spectrum analysis.

4 地点で定量 (ng/cm²) した元素について、SP の捕集面積と採取空気量から空气中濃度 (ng/m³) を算定し、SP 捕集期間中の平均値、最大値および最小値をまとめて Table 4 に示した。各地点の SP の捕集期間は、茨島大気常時測定局では平成 8 年 5 月 9 日の 11 時から 11 日の 11 時までの 48 時間、秋田保健所では平成 8 年 6 月 3 日の 11 時から 5 日の 11 時までの 48 時間、將軍野大気常時測定局では平成 8 年 6 月 17 日の 11 時から 19 日の 11 時までの 48 時間、昭和大気常時測定局では平成 8 年 5 月 20 日の 11 時から 22 日の 11 時までの 48 時間である。なお、

Br は、Nuclepore filter 中に混入している元素であることから、Table 4 からは除外した。各元素濃度は SP の捕集地点によって異なっているが、主要な元素は土壌性粒子および海塩粒子由来の Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Zn であった。また、各元素とも最大値と最小値には大きな開きがあり、元素によっては 4 オーダーの違いがみられる。このことは、元素濃度が発生源活動や気象要素に大きく影響されていることをうかがわせるものである。

主要元素の経時的な変動パターンをみると、

Fig. 5 に示すとおり各元素の変動パターンは SP の捕集地点によって多少異なるが, PIXE 法で定量した元素のうち Br を除く 27 元素の合計値と Na, Mg および S のパターンが良く一致し, また Al, Si, K, Fe, Co, Cu の変動パターンはほぼ同じである。ちなみに, 元素の合計値 (Br を除く) と SO₂, NO, NO₂ および SPM の日内変動パターンを比較してみると, 茨島大気常時測定局では元素濃度の合計値と SPM, NO および NO₂ の変動パターンがほぼ同じで, 元素と SPM は自動車の走行に影響されていると考

えられる。秋田保健所では, 元素濃度の合計値と SPM の変動パターンはほぼ同じである他, NO₂ の変動パターンも類似している。SO₂ と NO は濃度が低く, 変動の様子はわからない。将軍野大気常時測定局では, SPM だけが変動しており, 元素濃度と SO₂, NO および NO₂ の濃度が低く, 変動は殆どみられない。昭和大気常時測定局では, 元素濃度の合計値と SPM の変動パターンはほぼ同じであるが, SO₂, NO および NO₂ の濃度は低く, 変動は殆どみられない。

Table 4 Concentrations (ng/m³) of elements in suspended particulate in the atmosphere.

Element	Barajima St.			Akita HC			Syogunno St.			Syowa St.		
	Mean *	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min	Mean	Max	Min
Na	4340	8620	200	5990	18050	1580	820	3710	ND**	1540	4130	ND
Mg	890	3110	80	1190	3540	330	320	780	ND	500	1430	ND
Al	1040	3420	30	2070	13090	220	530	1870	ND	990	3840	110
Si	3780	13670	420	5400	39770	380	1390	5040	20	2700	12210	210
P	300	1870	ND		ND	ND	20	250	ND	20	200	ND
S	10790	28890	930	8090	24330	500	1340	3880	310	4720	11280	680
Cl	2060	8540	ND	1160	4350	ND	440	3720	ND	10	150	ND
K	810	2680	130	750	2400	120	250	580	80	420	1090	70
Ca	10550	29950	90	1250	5580	150	300	1340	ND	380	1290	40
Ti	133	2077	ND	121	843	14	12	62	ND	20	112	ND
V	18.7	64.3	ND	14.8	44.5	ND	11.2	17.5	ND	14.8	23.5	7.9
Cr	18.8	72.7	ND	5.4	24.4	ND	3.4	15.9	ND	15.6	36.0	0.3
Mn	75	545	3	24	98	3	8	34	ND	12	50	ND
Fe	940	4980	80	700	3480	120	240	990	10	350	1060	50
Co	2.0	18.6	ND	5.5	27.5	ND	2.9	18.3	ND	6.0	19.1	ND
Ni	15.2	76.0	ND	4.2	28.5	ND	1.5	5.4	ND	2.8	6.9	ND
Cu	15.2	52.4	1.8	9.6	28.5	ND	5.8	29.9	ND	7.9	21.7	1.2
Zn	161.8	651.4	16.7	63.1	305.5	7.3	87.5	506.7	4.2	71.7	213.4	21.3
Ga		ND	ND		ND	ND	0.2	2.7	ND	0.1	1.4	ND
As	1.9	30.9	ND	2.5	14.7	ND	0.8	6.4	ND	1.1	10.0	ND
Se	0.2	2.6	ND	0.4	3.3	ND	0.6	3.8	ND	0.8	4.1	ND
Rb	5.3	48.8	ND	2.2	27.1	ND	1.5	16.9	ND	4.0	25.9	ND
Sr	16.0	46.4	ND	3.4	23.9	ND	0.6	6.8	ND	0.8	5.4	ND
Zr	4.0	25.4	ND	0.6	13.6	ND	0.5	6.7	ND	0.4	7.3	ND
Nb	0.2	8.6	ND		ND	ND	0.1	2.4	ND	0.2	7.3	ND
Mo	0.4	9.5	ND		ND	ND	0.1	4.5	ND	0.3	8.7	ND
Pb	20.7	107.7	1.3	38.8	128.0	ND	16.9	44.5	3.5	36.6	110.6	ND

* Not detected cases were assumed to be zero for calculation of mean.

** Not detected.

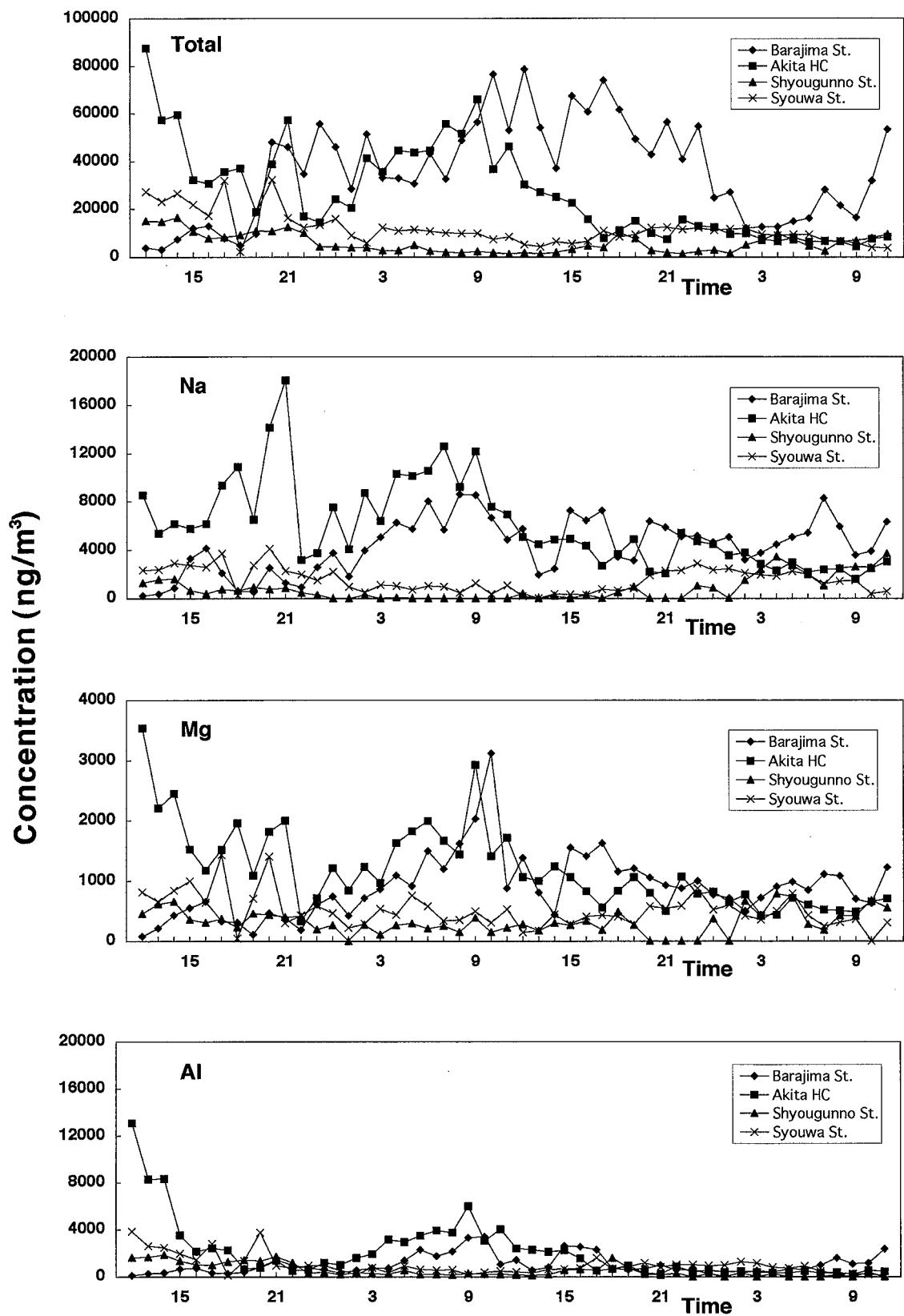


Fig. 5 Diurnal variation of 1-hour for elements in the atmospheric suspended particulates (1).

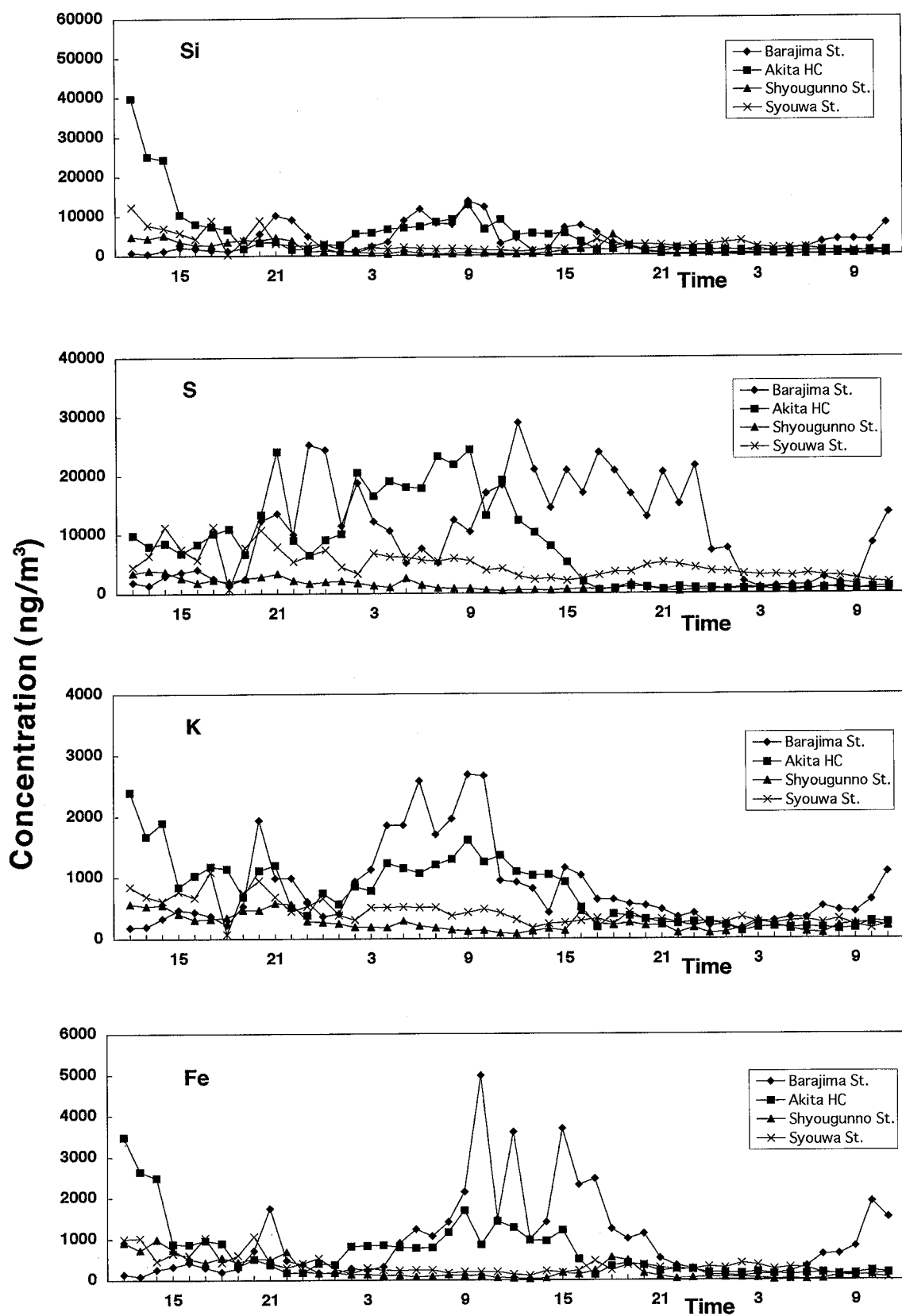


Fig. 5 Diurnal variation of 1-hour for elements in the atmospheric suspended particulates (2).

4. まとめ

PIXE法によりSP中から、SPと発生源との関係や大気状態との関係を検討するのに十分な主要元素から微量元素までの28元素を、20分程度の照射時間で迅速に定量できた。各元素濃度はSPの捕集地点によって異なっているが、主要な元素は土壌性粒子および海塩粒子由来のNa, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Fe, Znであった。また、各元素とも最大値と最小値には大きな開きがあり、元素によっては4オーダーの違いがみられた。各元素濃度の変動パターンは、SPの捕集地点によって全く異なっており、元素濃度はSPの捕集地点の周辺環境に大きく影響されていると考えられた。元素濃度の合計値とNa, Mg, Sの変動パターンは良く一致した。また、Al, Si, K, Fe, Co, Cuの変動パターンはほぼ同じであった。今後は、PIXE法による各元素の定量結果をもとに、元素間の相関性や気象要素との比較検討、元素の時経列変動解析や因子分析を行い、SPの発生源起源解析を行いたいと考えている。

本調査・研究を進めるにあたり、SPの捕集に御協力下さった秋田県の各保健所および秋田市環境保全課のスタッフと、PIXE分析に御協力下さった(株)日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンターおよび岩手医科大学サイクロトロンセンターのスタッフに感謝申し上げます。

文 献

- 1) 藤田慎一, 中山稔夫, 矢田部照夫, 千秋鋭夫: 地上オキシダント濃度に及ぼすバックグラウンドオゾンの影響, 大気汚染学会誌, 19, 183~193, 1984.
- 2) 柴田和信: 光化学オキシダントの現状と今後の課題: 第12回全国環境・公害研究所交流シンポジウム予稿集, 29~34, 1997.
- 3) 環境庁大気保全局大気規制課: 平成7年度一般環境大気測定局測定結果報告, pp. 6~70, 1996.
- 4) 環境庁大気保全局自動車環境対策第二課: 平成7年度自動車排出ガス測定局測定結果報告, pp. 9~67, 1996.
- 5) 秋田県生活環境部編: 平成8年度環境白書, 秋田県, pp. 36~44, 1996.
- 6) G.M. Hidy, *et al.*: Summary of the California aerosol characterization experiment, J. Air Control assoc., 25, 1106~1114, 1975.
- 7) 環境庁大気保全局大気規制課: 浮遊粒子状物質の発生源寄与評価に係るリセプターモデル適用の現状と課題(浮遊粒子状物質削減手法検討会汚染予測手法作業部会), 1992.
- 8) 溝畑 朗, 伊藤憲男, 田口圭介: 堺における初冬の粒子状物質と化学成分濃度の日内変動, 大気汚染学会誌, 29, 163~178, 1994.
- 9) K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Futatsugawa, Y. Saitoh, S. Suzuki, H. Orihara: Bio-PIXE at Takizawa Facility (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron), International Journal of PIXE, 2, 325~330, 1995.
- 10) 笠原三紀夫: PIXE法のエアロゾル粒子の元素分析, エアロゾル研究, 8, 118~123, 1993.
- 11) 岩田吉弘: PIXE法の生体試料への適用, ぶんせき, 1994, 612~618, 1994.
- 12) 藤村 満, 谷 学, 橋本芳一: 大気粉じん成分元素測定のための時系列試料の捕集とPIXE分析, 公害と対策, 23, No.6, 15~24, 1987.
- 13) K. Sera, S. Futatsugawa, K. Saitoh: Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter, International Journal of PIXE, Accepted, 1997.

MULTIELEMENTAL ANALYSIS OF SOLUBLE AND INSOLUBLE COMPONENT IN FRESH SURFACE SNOW ON MOUNTAINS

Katsumi SAITOH¹, Yoshihiro IWATA², Katsuhiko KAWABATA³,
Koichiro HIRANO⁴ and Mamoru TAKAHASHI⁵

¹*Akita Prefectural Institute of Environmental Science, 191-18 Yabase-Shimoyabase,
Akita, 010 JAPAN*

²*College of Education, Akita University, 1-1 Gakuen-Machi, Tegata, Akita 010, JAPAN*

³*Yokogawa Analytical Systems Inc., 2-11-19 Naka-Cho, Musashino-Shi, Tokyo 180, JAPAN*

⁴*Yokohama City Research Institute of Environmental Science, 1-2-15 Takigashira,
Isogo-Ku, Yokohama 235, JAPAN*

⁵*Akita Prefectural Industrial Waste Center, 45 Amaikezawa, kamiyodogawa,
kyowa-Town, Akita 019-23, JAPAN*

Abstract: Chemical composition of soluble and insoluble were determined in fresh surface snow samples which were collected at the top or near the top (700-1500m altitude) of five mountains in Akita Pref. of Japan. The snow samples were thawed and separated to soluble and insoluble component by filtration. Various anions and cations were determined by Ion Chromatography, and 37 soluble elements were determined by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. 19 kinds of insoluble elements on the filter were determined by Particle Induced X-ray Emission. These results were represented as a background of elemental composition for fresh surface snow and several characteristics, *i.e.* effect of sea salt, for each mountains were observed.

Key words: Multielemental analysis, Fresh surface snow, Mountain snow, Ion Chromatography, ICP-MS, PIXE

INTRODUCTION

Various scientific fields are concerned with composition and chemical form of elements in rain and snow. Many reports have been described that a lot of ions and elements in precipitation by human activity such as industrial and traffic. It is very interesting in elemental and ionic composition for fresh surface snow on mountains far from human living area because they have similar composition to clouds and also arising native rain and snow. But there are few research project for determination of multielements in fresh surface snow on mountains.

Multielemental analysis and chemical characterization are necessary for environmental science because this field often needs many kinds and number of analytical data. Ion Chromatography (IC) has been often used for determination and characterization of soluble ions in rain and snow. Nowadays, many scientists recognize Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) as a powerful tool for simultaneous analysis for trace soluble elements in water sample. On the other hand, multielemental analysis for insoluble component in rainfall and snowfall is not so easy because mass of the component is limited and often complete dissolution is not able to do. A newcomer to simultaneous analysis for trace element, Particle Induced X-ray Emission (PIXE) is suitable for small amount of analytical sample on a thin film.

In this paper, we collected fresh snow samples from five mountains far from human living and separated soluble and insoluble component by filtration. We analyzed soluble component by IC and ICP-MS, insoluble component by PIXE.

EXPERIMENTAL

Sampling location of fresh surface snow shows in Fig. 1, and sampling site and date give in Table 1. The samples were

collected with deposit gauzes and transported into polyethylene bottles (2L). The gauzes and the plastic bottles were cleaned and kept in polyethylene bags prior to the sampling.

The snow samples were slowly thawed at room temperature in laboratory. The samples were filtered by a polycarbonate filter (Nuclepore 25mm ϕ , 0.2 μ m) on a membrane filter (Millipore 25mm ϕ , 0.8 μ m). The analyses of anions of Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, SO₄²⁻ and NO₃⁻, and of cations of Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ were determined by IC (Dionex DX-100). Details of IC analysis are described elsewhere [1]. Soluble elements were analyzed by ICP-MS (Yokogawa HP 4500), and details of ICP-MS were demonstrated elsewhere [2,3]. In ICP-MS analysis, the semi-quantitative analysis of 71 elements (Li - U) was conducted using internal standards of Y, Se and Tl. And then 37 elements were analyzed quantitatively using standard solution for each elements. For the insoluble elements, Particle Induced X-ray Emission (PIXE) analysis [4,5] was carried out with insoluble component on the polycarbonate filter for 200 mL of the thawed snow samples, and used one of the Japan radioisotope association Nishina memorial cyclotron center.

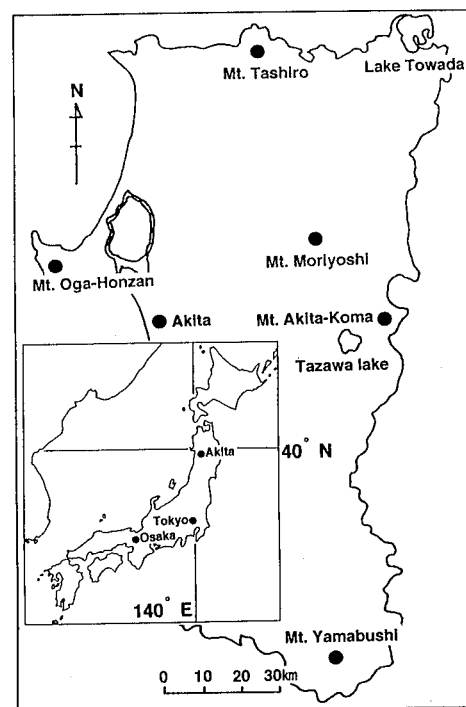


Fig. 1 Sampling location.

Table 1 Sampling site and date of fresh surface snow samples

Sampling Site	Point	Altitude (m)	Date
Mt. Yamabushi	The top	1315	19/Feb./95
Mt. Akita-Koma	Near the top	1320	26/Feb./95
Mt. Oga-Honzan	Near the top	650	28/Feb./95
Mt. Tashiro	The top	1178	05/Mar./95
Mt. Mori-yoshi	The top	1454	12/Mar./95

RESULTS AND DISCUSSION

pH and ion concentrations in fresh surface snow are shown in Table 2. pH was in the range of 4.80 to 4.47. The concentrations of ions were 92.0-12.2 μ eq/L-range for SO₄²⁻, 20.6-7.7 μ eq/L-range for NO₃⁻, 16.1-3.9 μ eq/L-range for NH₄⁺, 24.0-1.6 μ eq/L-range for Ca₂⁺. The ion concentrations in snow samples from the mountains, except Mt. Oga-Honzan, were the similar levels compared with several mountain samples in Japan [6-8]. Table 3 shows the contribution sea salt for ionic abundance. The ion concentrations in Mt. Oga-Honzan snow sample was influenced by sea salt.

The quantitative data of 37 soluble elements given in Table 4, resulted from the semi-quantitative analysis by which 44 elements were detected. The concentrations of soluble elements were several μ g/L for nine major elements: Al, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb, and 0.1-0.01 μ g/L-range for 15 minor elements: Li, Sc, Ti, V, Cr, Co, Ga, Ge, As, Se, Rb, Mo, Cd, Sn, Sb, and 0.01-0.001 μ g/L for 13 trace elements: Y, Zr, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Hf, W, Tl, Bi, Th, U. The concentrations of soluble elements measured were higher in Mt. Akita-Koma than in other mountains. Although the differences in elemental compositions were not shown between the mountain snow samples.

Fig. 2 shows the elemental composition of insoluble constitute in snow samples. By the PIXE analysis, 19 elements were detected, and Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti and Fe were the major components in each mountain sample.

We hope these analytical methods and data for fresh surface snow on mountains will be useful for research for origin and transport of acid rain and snow.

Table 2 pH and ion concentrations in fresh surface snow

Sampling site	pH	EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Ion equivalent concentration ($\mu\text{eq}/\text{L}$) ^{*1}									
			Cl^-	NO_2^-	Br^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Mt. Yamabushi	4.62	24.5	54.4	ND ^{*2}	ND	10.8	36.1	49.3	15.9	3.6	10.0	5.0
Mt. Akita-Koma	4.47	28.2	38.7	ND	ND	20.6	29.5	33.1	16.1	3.0	6.3	5.6
Mt. Oga-Honzan	4.55	89.7	539.1	ND	0.7	8.3	92.0	466.4	15.8	11.2	109.7	24.0
Mt. Tashiro	4.65	10.8	24.4	ND	ND	12.8	12.2	17.7	3.9	0.9	2.6	1.6
Mt. Moriyoshi	4.80	13.9	22.2	ND	ND	7.7	21.8	22.1	11.6	2.6	1.8	1.8

^{*1} Ion concentrations determined from three repeated measurements of each sample.

^{*2} Not detected.

Table 3 Contribution of sea salt

Sampling site	Contribution percentage					
	Cl^-	Br^-	SO_4^{2-}	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Mt. Yamabushi	100	- *	16.2	28.6	0	40.0
Mt. Akita-Koma	100	-	13.4	25.0	0	27.3
Mt. Oga-Honzan	100	100	60.9	88.6	97.0	85.4
Mt. Tashiro	85.1	-	16.9	50.0	0	33.3
Mt. Moriyoshi	100	-	12.4	20.0	0	50.0

* Not detected.

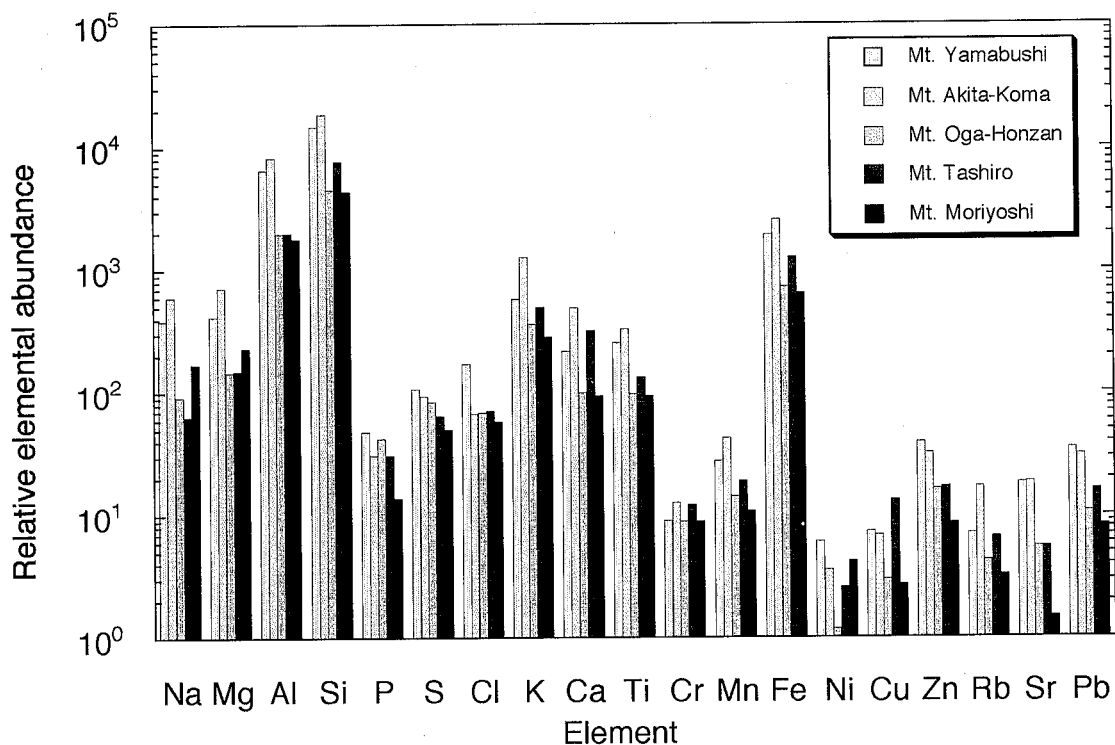


Fig. 2 Elemental composition of insoluble constitute in fresh surface snow.

Table 4 Element concentrations in fresh surface snow ($\mu\text{g/L}$)*¹

Element	Mt. Yamabushi	Mt. Akita-Koma	Mt. Oga-Honzan	Mt. Tashiro	Mt. Moriyoshi
Major elements					
Al (27)* ²	4.18	<u>21.4</u>	4.62	4.51	2.17
Mn (55)	1.18	<u>4.28</u>	1.17	0.819	0.484
Fe (57)	16.3	<u>35.4</u>	12.3	4.30	16.0
Ni (60)	ND* ³	0.806	ND	<u>1.37</u>	ND
Cu (63)	0.493	1.38	0.746	<u>1.64</u>	0.528
Zn (66)	8.94	<u>10.5</u>	2.66	7.05	1.25
Sr (88)	0.442	2.39	7.89	0.541	0.371
Ba (138)	0.343	1.73	0.488	0.372	0.364
Pb (208)	3.62	<u>3.96</u>	1.51	2.64	0.873
Minor elements					
Li (7)	ND	0.073	<u>0.164</u>	0.014	0.011
Sc (45)	0.050	0.053	<u>0.044</u>	0.012	<u>0.077</u>
Ti (47)	0.049	<u>0.374</u>	0.050	0.061	0.053
V (51)	0.119	<u>0.394</u>	0.307	0.082	0.150
Cr (53)	0.557	<u>0.221</u>	<u>0.233</u>	0.154	0.151
Co (59)	0.036	0.053	<u>0.007</u>	<u>0.076</u>	0.006
Ga (69)	0.044	<u>0.157</u>	0.044	0.025	0.033
Ge (72)	0.012	<u>0.072</u>	0.037	0.008	0.024
As (75)	0.247	<u>0.988</u>	0.316	0.196	0.170
Se (82)	0.085	<u>0.308</u>	0.299	0.084	<u>0.343</u>
Rb (85)	0.080	0.322	0.212	<u>0.578</u>	0.118
Mo (95)	0.032	<u>0.121</u>	0.049	0.035	0.030
Cd (111)	0.142	<u>0.201</u>	0.053	0.104	0.056
Sn (120)	0.027	<u>0.108</u>	0.021	0.084	0.023
Sb (121)	0.066	<u>0.192</u>	0.044	0.072	0.049
Trace elements					
Y (89)	ND	<u>0.019</u>	0.003	0.002	ND
Zr (90)	0.002	<u>0.021</u>	0.004	0.006	0.005
Cs (133)	0.007	<u>0.008</u>	0.007	0.005	0.003
La (139)	0.010	<u>0.024</u>	0.006	0.011	0.003
Ce (140)	0.004	<u>0.033</u>	0.002	0.009	ND
Pr (141)	0.001	<u>0.005</u>	0.001	0.002	0.001
Nd (146)	0.004	<u>0.018</u>	0.005	0.006	0.004
Hf (178)	<u>0.002</u>	0.001	0.002	0.001	0.002
W (182)	0.002	<u>0.028</u>	0.006	0.004	0.005
Tl (205)	0.001	<u>0.017</u>	0.005	0.001	0.003
Bi (209)	0.001	<u>0.011</u>	0.007	0.006	0.004
Th (232)	0.001	<u>0.007</u>	0.001	0.001	0.001
U (238)	0.001	<u>0.013</u>	0.004	0.001	0.001

*1 Element concentrations determined from three repeated measurement of each sample. *2 Mass number. *3 Not detected. The underlines are maximum value for each element.

REFERENCES

1. K. Saitoh, Journal of Environmental. Laboratories Association, 21, 96-99 (1996).
2. K. Kwabata, Y. Kishi, O. Kawaguchi, Y. Watanabe, Y. Inoue, Anal. Chem., 63, 2137-2140 (1991).
3. K. Saitoh, H. Sugiyama, C.A. Strussmann, F. Takashima, K. Kawabata, Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan, 48, 248-256 (1994).
4. K. Sera, T. Yanagisawa, H. Tsunoda, S. Hutatukawa, Y. Saitoh, S. Suzuki, H. Orihara, International Journal of PIXE, 2, 325-330 (1992).

5. Particle Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE), S.A.E. Johansson, J.L. Campbell and K.G. Malmqvist, John Wiley & Sons, Inc., (1995).
6. N. Fukuzaki, K. Mori, T. Mori, Proceedings of the 33rd Annual Meeting of the Japan Society of Air Pollution, Osaka, 521 (1992).
7. N. Fukuzaki, T. Ohizumi, Y. Ito, Proceedings of the 33rd Annual Meeting of the Japan Society of Air Pollution, Chiba City, 221 (1993).
8. E. Maruta, Y. Dokiya, K. Tsuboi, Environ. Sci., 6, 311-320 (1993).

山岳における新雪中の溶存および不溶成分の多元素分析

斉藤 勝美¹・岩田 吉弘²・川端 克彦³・平野 耕一郎⁴・高橋 守⁵

1995年2月から3月に、秋田県内の標高700～1500mの独立峰（山伏山，秋田駒ヶ岳，男鹿本山，田代岳および森吉山）の頂上あるいは頂上付近での降雪直後の表面雪を採取し，溶存および不溶成分の分析をした。溶存成分は，イオンクロマトグラフィーにより数種の陰イオンと陽イオン，ICP-MSにより37元素を定量した。不溶成分は，PIXEにより分析し，17元素の存在を確認した。これらの結果は，降雪に含まれる溶存および不溶成分のベースになると考えられた。また，海塩粒子の影響はいずれの山岳でも観測された。

¹秋田県環境技術センター，²秋田大学教育学部，³横河アナリティカルシステムズ(株)，⁴横浜市環境科学研究所，⁵秋田県環境保全センター（元秋田県環境技術センター）

本稿は，1997 International Congress of ACID SNOW AND RAIN (Oct. 6-8, 1997, Niigata, JAPAN) においてのフロシイーデング原稿である。

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**

本県の森林地帯において、同一地域における高度差、同一標高における地域差や季節変化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、白神山地の標高1000m地点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4.7～4.9で、市街部よりやや高く、ECの平均値は19～37 μ S/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-SO_4^{2-} は、白神山地標高1000mで25 μ eq/l、田沢湖駒ヶ岳標高1000mで34 μ eq/lと市街地の中通を大きく下回る値であった。

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。季節別にみると、特に冬季において上記に示す傾向が顕著であり、標高の高い地域においては積雪としてイオン種沈着量が多量に蓄積されることがわかった。

標高650m地点において、イオン種濃度は沿岸の男鹿本山で内陸の田沢湖駒ヶ岳より高い値を示したが、イオン種沈着量は、逆に田沢湖駒ヶ岳が男鹿本山の約2倍高い値を示しており、同一標高であっても地域によって差が認められた。

白神山地1000mでの霧水は、降水に比較するとpHはほぼ同様な値であったが、ECおよび成分濃度は高い値を示した。また、霧については、発生時初期に最も成分濃度が高く、時間が経過するにつれて、濃度が低くなる傾向を示した。

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、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ところである。

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-SO_4^{2-} 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北西風であり、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特性を把握しその影響について検討するために、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)、そして秋田市中心部の中通とその後背地である仁別の計9地点において調査を実施した。平成6年度および7年度の結果については既に報告したが⁹⁾、平成9年度の調査を含む3年間について、取りまとめ検討したので、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¹⁰⁾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。

* 大曲保健所 ** 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。

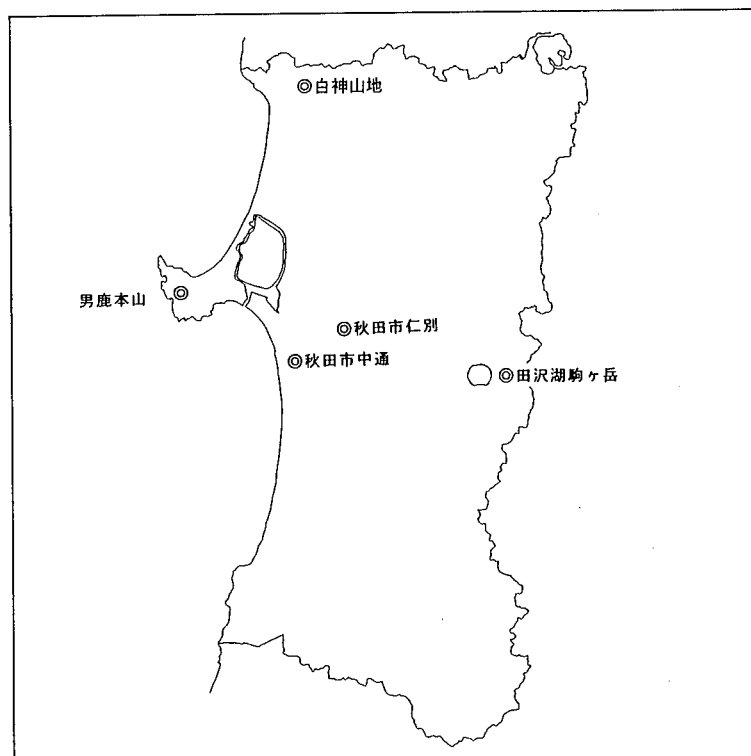


図1 測定地点

表1 調査地点および調査項目

調査地点 (名称)	設置場所	標高 (m)	海岸からの距離 (Km)	調査項目		調査地点の特徴
				降水	霧	
白神50m	白神山地 八森ぶなっこランド敷地内	50	3	○		沿岸部
白神650m	白神山地 青秋林道奥の台橋側	650	10	○		同上
白神1000m	白神山地 青秋林道終点付近	1000	13	○	○	同上
駒ヶ岳230m	田沢湖町生保内 田沢湖町役場屋上	230	70	○		内陸部
駒ヶ岳650m	秋田駒ヶ岳 駒ヶ岳登山道入口	650	75	○		同上
駒ヶ岳1000m	秋田駒ヶ岳 駒ヶ岳登山道途中	1000	80	○		同上
本山650m	男鹿本山 N T T無線中継所地内	650	3	○		大陸からの季節風を直接受ける地点
中通	秋田市中通 秋田保健所屋上	50	5	○		市街地
仁別	秋田市仁別 旭川ダム管理事務所屋上	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8年度の春季(6月), 夏季(8月), 秋季(10月)および冬季(2月)のおおむね1か月間とした。なお, 白神山地については積雪のため冬期間通行不能となるために, 冬季の調査は標高50m地点のみとした。

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

平成8年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(0.8 μ m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。なお, 冬季は雪採取装置を設置し, 採取した試料を上記フィルターでろ過し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。採取した試料は上記フィルターでろ過し1検体とした。

2.2.4 分析項目および分析方法

pHは[JIS K0102.12.1], 電気伝導率(EC)は[JIS K0102.13], 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 降水量について

調査期間における各地点の平均月間降水量を表2に示す。

表2 調査地点の降水量 (単位: mm/month)

	H.6	H.7	H.8	平均
白神50m	153	243	196	197
白神650m	196	410	277	294
白神1000m	269	394	265	309
駒ヶ岳230m	166	317	145	209
駒ヶ岳650m	363	451	365	393
駒ヶ岳1000m	414	497	406	439
本山650m	111	239	165	172
中通	128	231	159	172
仁別	201	235	213	216

地点別でみると, 駒ヶ岳1000mが最も多く, 中通, 本山650m, 白神50mの2倍以上の降水量があった。

標高が高い地点では降水量が多くなっており, 同一地域で比較すると, 駒ヶ岳1000mと230mでは約200mmの開きがあった。年度別にみると平成7年度が最も多く, 白神650m, 駒ヶ岳230m, 本山650mおよび中通

は平成6年度の約2倍の降水量であった。

また, 季節変化を図2に示すように, 駒ヶ岳650mおよび1000mでは冬季の降水量が他の季節に比べ大きく上回っていたが, 仁別など他の地点では, 夏季が他の季節をやや上回っていた。

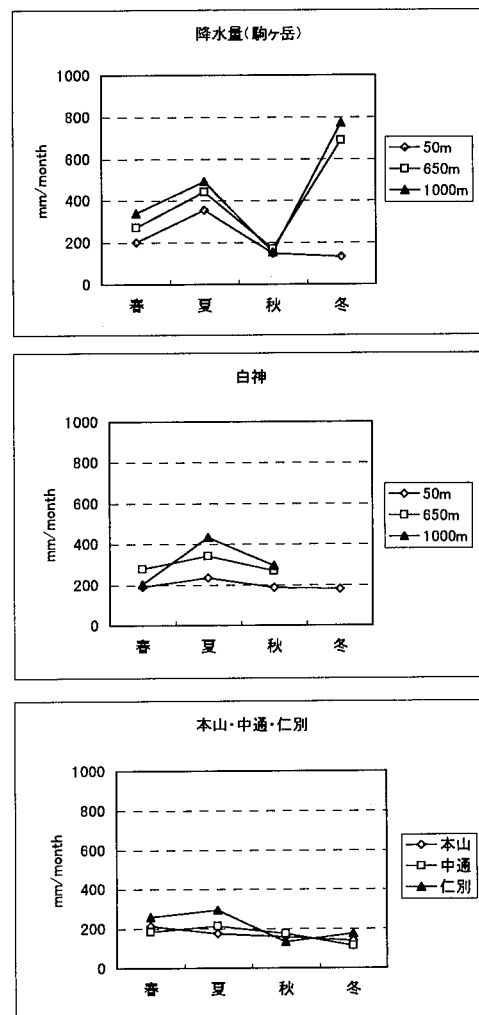


図2 各地点における降水量の季節変化

3.2 降水のpHおよびECについて

pHの平均値(降水量による加重平均)および範囲は表3および図3のとおりである。各地点におけるpHの平均値は, 白神50m, 650mで4.8, 白神1000mで4.9, 駒ヶ岳の各地点で4.8, 本山, 中通で4.7, 仁別で4.6であった。白神山地では, 標高が高くなるにつれてpHがやや高くなる傾向が見られた。また, 季節変化を図4で示すように, ほとんどの地点でpHが秋季に高く冬季に低くなる傾向がみられた。

ECの平均値(降水量による加重平均)を表4に示す。各地点におけるECの平均値は, 白神19~36 μ S/cm, 駒ヶ岳22~25 μ S/cm, 本山で37 μ S/cm, 中通39 μ S/cm, 仁

別33 μ S/cmとなっており、標高が高くなるにつれてECが低くなる傾向が見られた。季節変化を図5に示すように、各地点とも冬季と秋季にECが高くなる傾向がみられた。これは、この期間に北西の風が卓越し、降水中の海塩粒子が増えるためと考えられる。¹¹⁾

標高1000m地点では、白神、駒ヶ岳については、20 μ S/cm前後であり、都市部の中通に比べ約半分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 μ S/cm程度と言われているが¹²⁾、標高1000m地点では、ほぼ同様な値を示していた。

表3 pHの平均値および範囲

	春	夏	秋	冬	平均 (最小~最大)
白神50m	4.7	4.9	5.2	4.5	4.8 (4.2~6.4)
白神650m	4.8	4.8	5.0	—	4.8 (3.9~6.4)
白神1000m	5.0	4.8	5.1	—	4.9 (4.6~6.0)
駒ヶ岳230m	4.8	4.7	4.9	4.5	4.7 (3.7~6.2)
駒ヶ岳650m	4.6	4.7	4.9	4.7	4.7 (3.7~6.3)
駒ヶ岳1000m	5.0	4.7	4.9	4.7	4.7 (3.8~5.9)
本山650m	4.9	4.8	4.8	4.4	4.7 (4.1~6.2)
中通	4.7	4.6	4.8	4.6	4.7 (3.8~5.9)
仁別	4.8	4.6	4.6	4.5	4.6 (4.1~5.6)

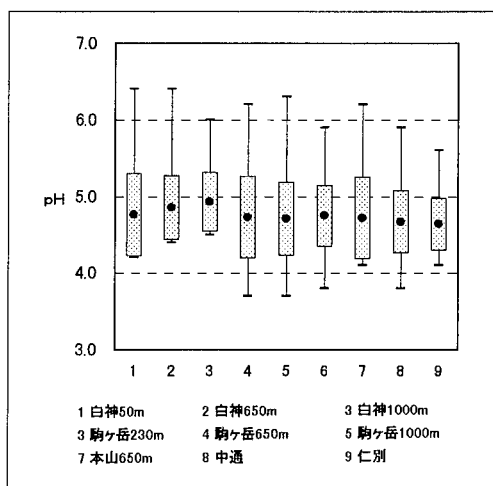


図3 pHの平均値および範囲

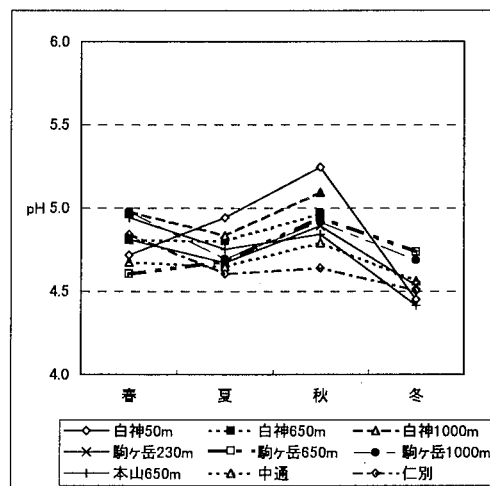


図4 pHの季節変化

表4 ECの平均値および範囲 (単位: μ S/cm)

	春	夏	秋	冬	平均
白神50m	17.9	22.7	35.6	72.2	36.1
白神650m	11.6	16.2	32.7	—	19.7
白神1000m	10.5	14.0	33.4	—	19.3
駒ヶ岳230m	16.8	18.5	35.2	45.1	25.3
駒ヶ岳650m	15.4	18.2	28.3	26.5	22.5
駒ヶ岳1000m	12.6	16.6	29.8	27.4	21.7
本山650m	12.4	22.6	37.5	93.4	37.1
中通	21.0	24.3	42.1	90.7	39.0
仁別	15.9	25.6	33.8	68.6	32.7

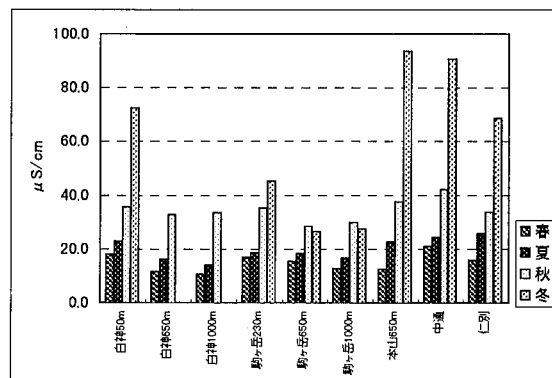


図5 ECの季節変化

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

イオン種濃度の年間平均値(降水量による加重平均)を表5に示す。 SO_4^{2-} は、白神山地32~54 $\mu\text{eq/l}$ 、駒ヶ岳38~45 $\mu\text{eq/l}$ で市街地中通69 $\mu\text{eq/l}$ より低く、標高が高くなるほどイオン種濃度が低くなる傾向がみられた。

NO_3^- は、白神山地12~18 $\mu\text{eq/l}$ 、駒ヶ岳16~19 $\mu\text{eq/l}$ 、本山17 $\mu\text{eq/l}$ 、中通21 $\mu\text{eq/l}$ 、仁別17 $\mu\text{eq/l}$ 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¹³⁾。

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る沿岸部で高い値を示していた。

K^+ は、他の成分に比べて濃度は低いですが、森林に囲まれた白神1000m地点は若干高い値を示している。

Ca^{2+} は、土壌やコンクリートに多く含まれている

ため道路粉じんが大きな発生源になっており¹⁴⁾、やはり発生源の多い市街地の中通で高い値を示した。

NH_4^+ は市街地の中通が高く、次いで農用地に近い白神230mの地点がやや高かったが、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6に示した。沿岸の白神山地は、春季はほぼ全て nss-SO_4^{2-} であり夏季は白神50mでやや影響を受け、秋季および冬季は各地点ともに影響を受けていた。内陸の駒ヶ岳は、春季、夏季ともほぼ全て nss-SO_4^{2-} であるが、秋季、冬季は sea-SO_4^{2-} の割合も大きくなっている。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る。沿岸にある本山の秋季で0.5になることもあるため、以降は非海塩粒子について検討した。

表5 降水中のイオン種濃度(年間平均値)

(単位: $\mu\text{eq/l}$)

	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	H^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+
白神50m	54.3	17.7	167	17.3	141	6.6	11.1	30.6	28.0
白神650m	34.8	13.5	66.1	14.2	58.5	3.0	6.2	12.4	19.5
白神1000m	32.3	11.9	71.2	11.7	62.0	8.9	7.1	13.1	13.4
駒ヶ岳230m	44.5	19.4	59.1	19.6	52.5	2.7	9.6	10.2	24.7
駒ヶ岳650m	37.7	15.6	45.5	19.3	39.0	2.4	7.4	7.9	21.7
駒ヶ岳1000m	37.7	16.1	40.7	19.9	34.6	2.6	6.4	7.7	19.4
本山650m	53.1	16.9	157	19.2	143	6.5	13.2	29.0	21.5
中通	68.7	20.7	147	21.3	132	4.3	21.1	27.9	34.6
仁 別	53.1	16.9	157	19.2	143	6.5	13.2	29.0	21.5

表6 海塩由来硫酸イオンと全硫酸イオンの比

	春	夏	秋	冬	平均
白神50m	0.08	0.26	0.42	0.41	0.31
白神650m	0.05	0.10	0.41	-	0.20
白神1000m	0.04	0.11	0.40	-	0.23
駒ヶ岳230m	0.02	0.04	0.33	0.23	0.14
駒ヶ岳650m	0.02	0.04	0.21	0.20	0.12
駒ヶ岳1000m	0.02	0.04	0.22	0.15	0.11
本山650m	0.09	0.13	0.37	0.50	0.32
中通	0.05	0.10	0.34	0.37	0.23
仁 別	0.06	0.10	0.25	0.38	0.21

3.3 降水中の非海塩性イオン種濃度

各地点における降水中の非海塩性イオン種濃度について、3年間で平均した値を表7に示す。非海塩性の

全イオン種濃度は、中通>仁別>駒ヶ岳230m≒白神50m>本山650m>駒ヶ岳650m≒駒ヶ岳1000m>白神650m>白神1000mの順であった。陰イオン濃度については、全地点で $\text{nss-SO}_4^{2-}>\text{NO}_3^-$ であり、陽イオン濃度については、駒ヶ岳1000mを除き $\text{NH}_4^+>\text{H}^+$ であった。

ここで、白神、駒ヶ岳の各地点および中通を比較すると、図6に示すとおり標高が高くなるにつれて非海塩性の全イオン種濃度が低くなる傾向がわかる。

また、各成分についても標高が高くなるにつれて低くなり、特に nss-SO_4^{2-} の値は、白神1000mで25 $\mu\text{eq/l}$ で、市街部中通の約半分に近い値であった。

駒ヶ岳の標高230mと標高1000mにおける季節別のイオン種濃度を図7に示した。 nss-SO_4^{2-} は、1000mでほぼ横這いであるが、230mにおいては春季と冬季に高い値を示した。 NO_3^- についても nss-SO_4^{2-} と同様な傾向を示した。 H^+ は秋季に両地点とも最も低く、他の

陽イオンと異なる傾向を示した。nss-K⁺は、1000mで
秋季においてやや高い値を示し、NH₄⁺およびnss-Ca²⁺

は、両地点とも夏季に低くなる傾向を示した。

表7 降水中の非海塩性イオン種濃度

(単位: $\mu\text{eq/l}$)

季節	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	nss-Cl ⁻	H ⁺	nss-K ⁺	nss-NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	Total
白神50m	春	43.2	20.4	0.2	18.9	2.7	33.4	5.4	124
	夏	24.6	14.1	1.2	11.4	3.5	16.0	0.1	72
	秋	29.9	14.3	3.6	5.7	6.7	31.8	6.7	106
	冬	54.6	22.7	3.1	35.6	1.6	33.8	1.2	162
	平均	37.2	17.7	2.0	17.4	3.6	28.0	2.0	113
白神650m	春	30.9	15.4	0.3	15.6	1.9	24.7	0.7	94
	夏	26.4	12.6	1.2	15.8	1.6	15.1	1.1	75
	秋	26.3	12.5	2.4	10.9	1.7	19.5	0.6	80
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均	27.8	13.5	1.3	14.2	1.8	19.5	0.8	83
白神1000m	春	24.6	13.0	0.3	10.6	6.1	20.8	0.3	80
	夏	22.5	11.0	0.7	14.7	2.1	9.8	0.4	63
	秋	28.3	12.4	3.3	8.1	16.8	13.5	1.7	93
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均	24.8	11.9	1.4	11.7	7.6	13.4	0.8	76
駒ヶ岳230m	春	41.3	20.5	0.7	15.5	2.0	29.9	7.3	118
	夏	33.7	15.8	0.9	21.2	1.1	17.4	3.5	95
	秋	36.1	19.0	4.3	12.9	1.9	29.2	10.4	114
	冬	47.7	27.4	5.5	29.2	2.1	31.0	1.1	158
	平均	38.2	19.4	2.2	19.6	1.6	24.7	7.3	114
駒ヶ岳650m	春	38.1	17.0	0.2	24.9	1.8	30.0	5.6	118
	夏	34.7	14.0	1.0	20.9	1.3	16.7	3.2	93
	秋	39.2	18.3	4.6	11.6	3.3	34.5	9.6	122
	冬	28.3	15.3	2.8	17.9	1.3	18.6	6.6	91
	平均	33.0	15.6	2.0	19.3	1.6	21.7	5.8	100
駒ヶ岳1000m	春	31.8	13.9	0.4	20.9	2.1	22.9	4.3	97
	夏	30.9	12.3	0.9	20.2	1.0	13.4	1.8	81
	秋	35.7	17.6	4.0	13.7	6.3	23.6	6.4	109
	冬	35.5	19.1	2.7	20.6	1.5	20.8	7.2	108
	平均	33.5	16.1	1.9	19.9	1.9	19.4	5.1	99
本山650m	春	27.8	13.6	0.1	11.4	2.3	15.3	4.3	75
	夏	34.8	17.0	1.1	17.7	2.5	18.7	4.4	97
	秋	33.4	16.9	4.6	14.4	8.0	22.0	11.9	112
	冬	52.9	21.9	3.8	38.6	1.4	34.0	7.7	162
	平均	35.9	16.9	2.1	19.2	3.5	21.5	6.8	107
中通	春	54.9	19.4	0.3	21.2	1.8	41.0	10.4	150
	夏	44.7	17.5	1.6	22.5	1.1	21.9	11.8	122
	秋	42.4	19.7	1.7	16.1	1.2	28.1	15.0	125
	冬	80.9	30.7	2.9	27.4	2.1	58.1	29.4	233
	平均	52.9	20.7	1.5	21.3	1.5	34.6	15.2	148
仁別	春	39.0	16.2	0.6	14.5	1.4	28.4	3.7	104
	夏	39.5	16.3	1.6	24.9	0.8	17.4	2.2	104
	秋	38.3	19.9	5.1	22.9	1.3	24.0	7.4	121
	冬	54.9	24.5	7.1	31.3	1.7	34.5	11.7	166
	平均	42.3	18.5	2.9	22.8	1.2	25.2	5.4	119

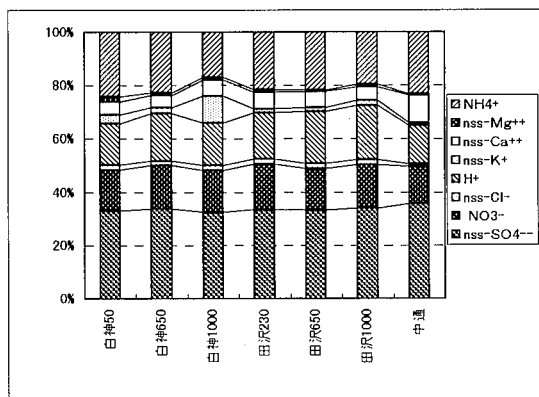
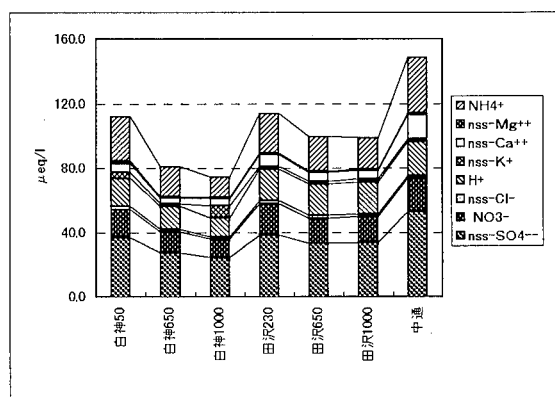


図6 白神・駒ヶ岳・中通におけるイオン種濃度および成分構成比

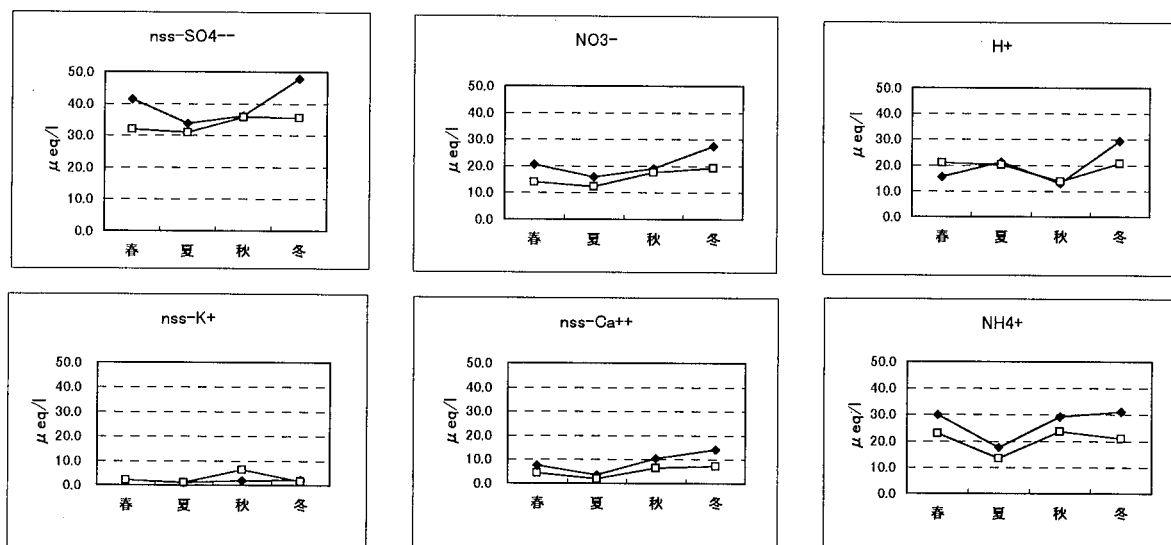


図7 駒ヶ岳におけるイオン種濃度の季節変化

3.4 降水成分の人為的影響について

化石燃料の燃焼により生じた NO_x や SO_2 から、 NO_3^- や SO_4^{2-} が生成されるために、 NO_3^- や SO_4^{2-} は人間活動に基づく汚染物質になる¹³⁾。そこで、調査地点における降水成分の人為的影響を見るために、陰イオン($\text{NO}_3^- + \text{nss-SO}_4^{2-}$)中の NO_3^- の割合を表8に示した。安念らの調査では¹⁴⁾、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、人為的影響を受ける度合いについてはあまり差がないと考えられる。

表8 $\text{NO}_3^- / (\text{nss-SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$ 比

	春	夏	秋	冬	平均
白神50m	0.32	0.36	0.32	0.29	0.31
白神650m	0.33	0.32	0.32	-	0.33
白神1000m	0.35	0.33	0.31	-	0.32
駒ヶ岳230m	0.33	0.32	0.34	0.37	0.34
駒ヶ岳650m	0.31	0.29	0.32	0.35	0.32
駒ヶ岳1000m	0.30	0.28	0.33	0.35	0.32
本山650m	0.33	0.33	0.34	0.29	0.32
中通	0.26	0.28	0.32	0.28	0.28
仁別	0.29	0.29	0.34	0.31	0.30

3.5 各地点のイオン種沈着量

各地点のイオン種沈着量（3年間の平均値）を表9に示す。また、白神、駒ヶ岳および中通についての比較を図8に示す。

全イオン種沈着量をみると、白神1000mおよび駒ヶ岳1000mについては、それぞれ $23.6 \text{ meq/m}^2/\text{month}$ 、 $41.2 \text{ meq/m}^2/\text{month}$ で都市部の中通 $25.4 \text{ meq/m}^2/\text{month}$ と同等または約2倍の値を示した。このことは、イオン種沈着量が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を示している。次に成分別にみると、陰イオンについては、全地点で $\text{nss-SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{nss-Cl}^-$ であり、 nss-SO_4^{2-} は NO_3^- の約2倍の沈着量であった。 nss-SO_4^{2-} についてみると、駒ヶ岳1000mが $13.8 \text{ meq/m}^2/\text{month}$ で最も高い値を示し、市街地の中通より高い値を示した。陽イオンでは、駒ヶ岳1000mを除く全地点で NH_4^+ が H^+ より高い値を示した。

また、全イオン種沈着量について季節変化をみると、図9のとおり、降水量に比例して、駒ヶ岳1000mでは冬季が夏季の約2倍、秋季の4倍高い値を示し、積雪として多量に蓄積されることがわかった。積雪量の少ない中通は、逆に夏季が冬季よりやや高い値を示している。

ここで、同一地域である駒ヶ岳1000mと230mについてイオン種沈着量の成分を比較すると図10のとおりであるが、各成分とも春季から秋季まではほぼ同様に推移するが、冬季において、 nss-K^+ を除いて各成分とも、230m地点でほぼ横這いであるのに対し、1000m地点では高い値を示している。

表9 降水中の非海塩性イオン種沈着量

(単位: meq/m²/month)

	季節	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	nss-Cl ⁻	H ⁺	nss-K ⁺	nss-NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	Total
白神50m	春	8.3	3.9	0.0	3.6	0.5	6.3	1.0	0.1	23.8
	夏	5.7	3.3	0.3	2.6	0.8	3.7	0.3	0.0	16.7
	秋	5.6	2.7	0.7	1.1	1.2	5.9	1.4	1.2	19.8
	冬	10.0	4.0	0.4	6.2	0.3	6.1	1.6	0.2	28.8
	平均	7.4	3.5	0.3	3.4	0.7	5.5	1.1	0.4	22.3
白神650m	春	8.6	4.3	0.1	4.3	0.5	6.9	1.2	0.2	26.0
	夏	9.0	4.3	0.4	5.4	0.6	5.1	0.4	0.4	25.5
	秋	7.0	3.3	0.6	2.9	0.5	5.2	1.7	0.2	21.4
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均	8.2	4.0	0.4	4.2	0.5	5.7	1.1	0.2	24.3
白神1000m	春	5.0	2.6	0.1	2.2	1.2	4.2	0.8	0.1	16.2
	夏	9.7	4.7	0.3	6.4	0.9	4.2	0.9	0.2	27.4
	秋	8.3	3.6	1.0	2.4	4.9	3.9	2.5	0.5	27.1
	冬	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	平均	7.7	3.7	0.4	3.6	2.4	4.1	1.4	0.2	23.6
駒ヶ岳230m	春	8.3	4.1	0.1	3.1	0.4	6.0	1.5	0.1	23.6
	夏	12.0	5.6	0.3	7.5	0.4	6.2	1.2	0.5	33.7
	秋	5.4	2.8	0.6	1.9	0.3	4.3	1.5	0.0	16.9
	冬	6.0	3.5	0.6	3.8	0.3	3.9	2.2	0.1	20.4
	平均	7.9	4.0	0.4	4.1	0.3	5.1	1.6	0.2	23.7
駒ヶ岳650m	春	10.3	4.6	0.0	6.7	0.5	8.1	1.5	0.1	31.9
	夏	15.4	6.2	0.4	9.2	0.6	7.4	1.4	0.4	41.0
	秋	6.7	3.1	0.8	2.0	0.6	5.9	1.6	0.2	20.9
	冬	19.5	10.5	1.9	12.4	0.9	12.8	4.5	0.3	62.9
	平均	13.0	6.1	0.8	7.6	0.6	8.5	2.3	0.3	39.2
駒ヶ岳1000m	春	10.8	4.7	0.1	7.1	0.7	7.8	1.5	0.3	33.1
	夏	15.2	6.0	0.4	9.9	0.5	6.6	0.9	0.5	39.9
	秋	5.5	2.7	0.6	2.1	1.0	3.6	1.0	0.3	16.8
	冬	23.8	13.9	1.3	15.5	1.1	13.5	5.5	0.5	75.1
	平均	13.8	6.8	0.6	8.7	0.8	7.9	2.2	0.4	41.2
本山650m	春	6.0	2.9	0.0	2.5	0.5	3.3	0.9	0.0	16.1
	夏	6.1	3.0	0.2	3.1	0.4	3.3	0.8	0.1	17.1
	秋	5.3	2.7	0.7	2.3	1.3	3.5	1.9	0.1	17.8
	冬	7.4	3.1	0.3	5.1	0.2	4.8	1.2	0.2	22.2
	平均	6.3	3.0	0.3	3.2	0.6	3.8	1.2	0.1	18.6
中 通	春	10.1	3.6	0.1	3.9	0.3	7.6	1.9	0.1	27.6
	夏	9.5	3.7	0.3	4.8	0.2	4.7	2.5	0.1	25.9
	秋	7.4	3.4	0.3	2.8	0.2	4.9	2.6	0.1	21.9
	冬	9.0	3.4	0.3	3.1	0.2	6.4	3.5	0.1	26.1
	平均	9.0	3.5	0.3	3.7	0.3	5.9	2.6	0.1	25.4
仁 別	春	10.1	4.2	0.2	3.7	0.4	7.4	1.0	0.0	26.9
	夏	11.7	4.8	0.5	7.4	0.2	5.1	0.6	0.3	30.6
	秋	5.1	2.7	0.7	3.1	0.2	3.2	1.0	0.2	16.1
	冬	9.1	4.0	1.2	5.5	0.3	5.6	2.0	0.2	27.9
	平均	9.0	3.9	0.6	4.9	0.3	5.3	1.1	0.2	25.4

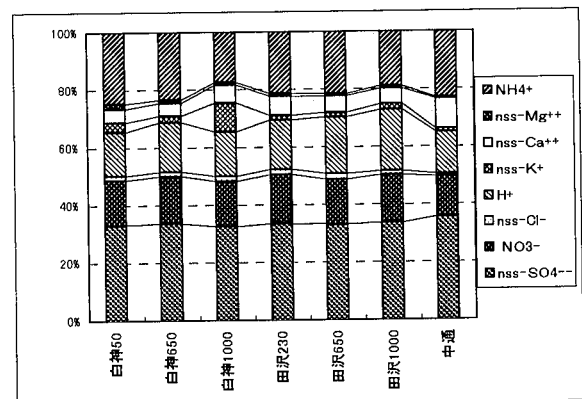
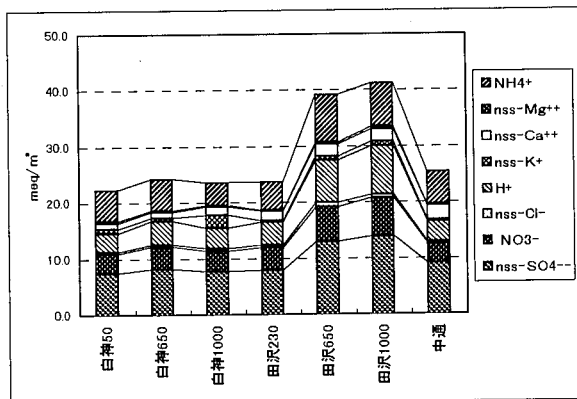


図8 白神、駒ヶ岳および中通におけるイオン沈着量および構成比

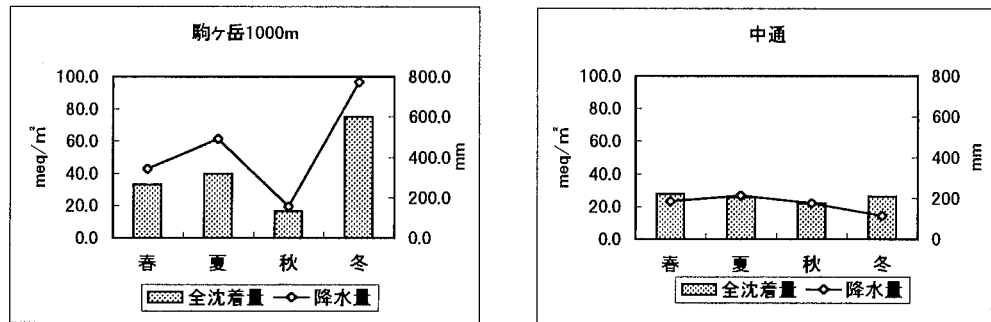


図9 駒ヶ岳1000mおよび中通における全イオン沈着量の比較

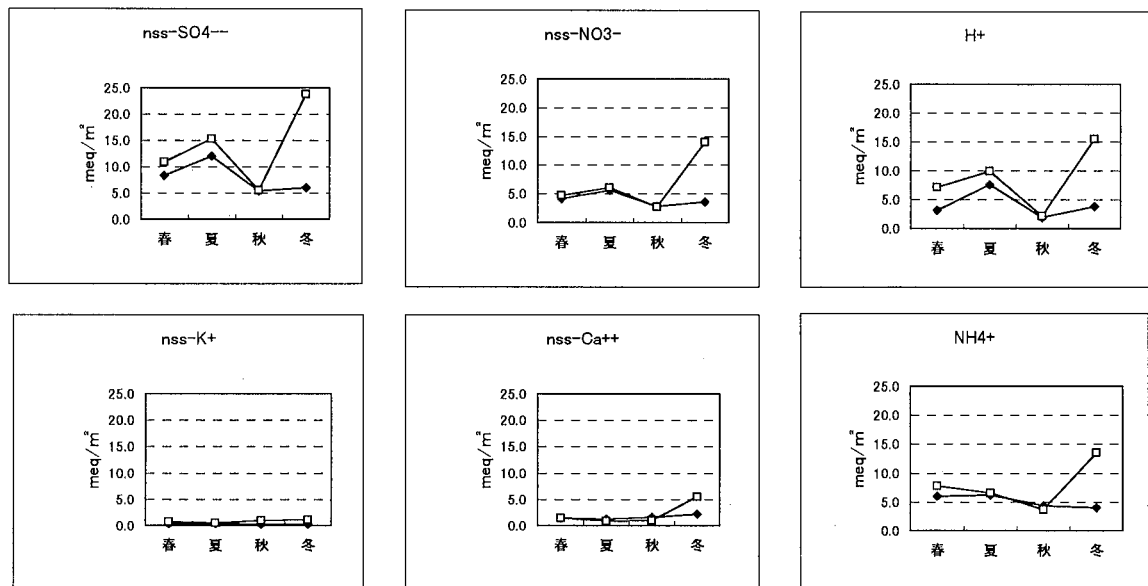


図10 駒ヶ岳におけるイオン沈着量の季節変化

3.6 標高650m地点における成分の比較

標高650mにおける各地点のイオン種濃度を表10および図11左に、イオン種沈着量を表11および図11右に示す。また、図12に、同地点における nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 H^+ 、 NH_4^+ のイオン種濃度およびイオン沈着量の季節変化を示す。

標高650m地点における各地点の全イオン種濃度は、白神 $83\mu\text{eq/l}$ 、駒ヶ岳 $100\mu\text{eq/l}$ 、本山 $107\mu\text{eq/l}$ で、駒ヶ岳と本山との全イオン種濃度はほぼ近い値であるが、全イオン種沈着量では降水量の多い駒ヶ岳が本山の約1.5倍の高い値を示していた。

成分別にみると、各地点とも、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。 nss-SO_4^{2-} についてイオン種濃度を季節別でみると、冬季において nss-SO_4^{2-} が本山で $52.9\mu\text{eq/l}$ 、駒ヶ岳で $28.3\mu\text{eq/l}$ で、沿岸部にある本山が約2倍高い数値であり、我々の調査においても、日本海側で冬季に nss-SO_4^{2-} が非常に高い数値になることを示している。また、他の成分についても、冬季において本山が駒ヶ岳より同様に高い値を示しているが、イオン種沈着量を比較すると、各成分とも本山が降水量の関係で駒ヶ岳の約半分以下となっている。

表10 標高650m地点におけるイオン種濃度

(単位: $\mu\text{eq/l}$)

		nss-SO_4^{2-}	NO_3^-	nss-Cl^-	H^+	nss-K^+	NH_4^+	nss-Ca^{2+}	nss-Mg^{2+}	Total
白	神	27.8	13.5	1.3	14.2	1.8	19.5	3.8	0.8	83
駒	ヶ	33.0	15.6	2.0	19.3	1.6	21.7	5.8	0.6	100
本	山	35.9	16.9	2.1	19.2	3.5	21.5	6.8	0.7	107

表11 標高650m地点におけるイオン種沈着量

(単位: meq/m²/month)

		nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	nss-Cl ⁻	H ⁺	nss-K ⁺	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ²⁺	Total
白	神	7.7	3.7	0.4	3.6	2.4	4.1	1.4	0.2	23.6
駒	ヶ	13.0	6.1	0.8	7.6	0.6	8.5	2.3	0.3	39.2
本	山	6.3	3.0	0.3	3.2	0.6	3.8	1.2	0.1	18.6

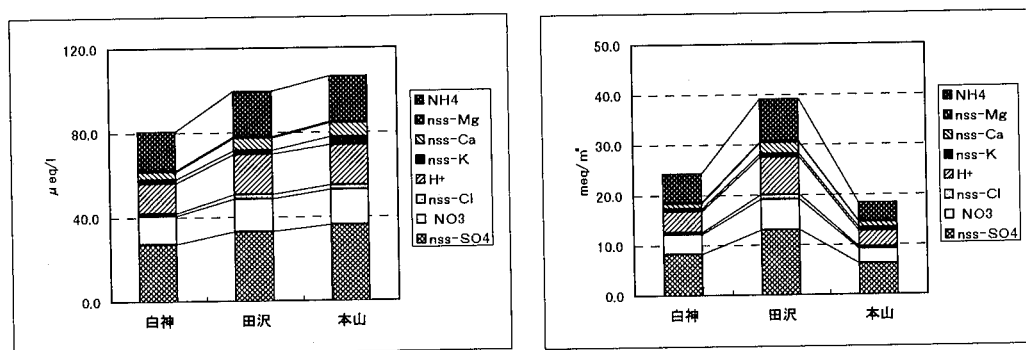


図11 標高650m地点におけるイオン種濃度およびイオン沈着量

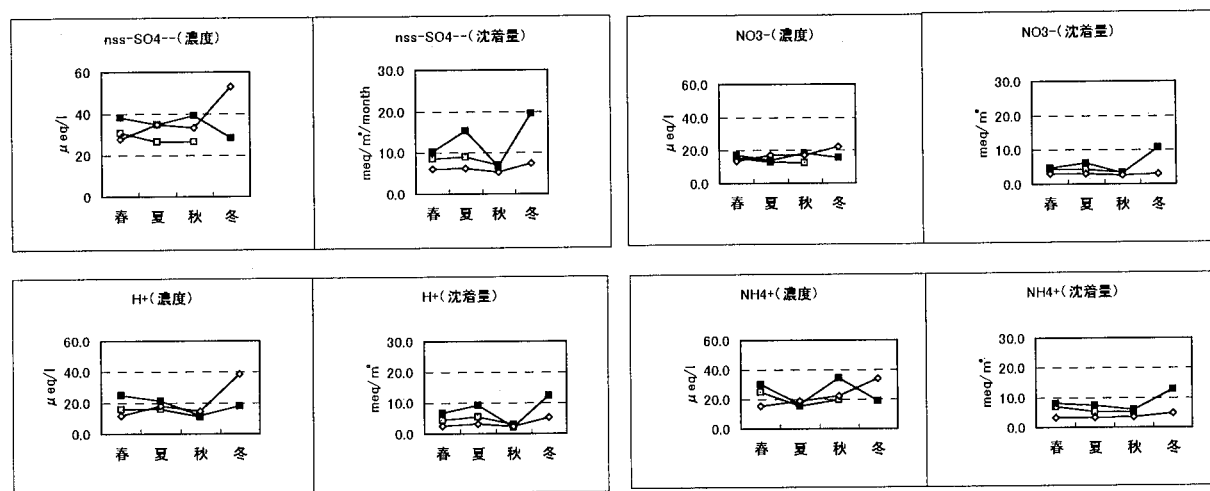


図12 標高650m地点における成分の比較

3.7 白神山地における酸性霧について

3.7.1 霧発生時の天候¹⁶⁾および発生状況

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日には晴れとなった。霧は21日夜に発生し、22日未明に一時消えたが、再度発生し、午前7時頃に消失した。

平成7年6月21日の調査では、天候が曇り一時晴れで、午後1時頃から霧が漂いはじめ、午後6時頃には消失した。7月20日の調査では、天候が雨後時々曇りで、調査開始時に雨が降っていたが、霧雨に変わり午後11時頃に霧となった。

10月17日～18日の調査では、17日は雨後曇り、18日は曇りの天候であった。17日午後1時頃、雨が止むと霧が発生し、18日の早朝になって晴れ間が出て霧は消失した。

平成8年7月3～4日の調査では、梅雨前線上の低気圧が3日未明に東北部を東に通過し、初めは雨であったが、その後曇りの天候であった。調査開始時、霧雨であったが、午後1時頃から霧が発生し、夜になると濃霧となり、4日の昼頃まで霧が漂っていた。

10月18日の調査では、弱い気圧の谷となって曇りの天候であった。調査時、雨が降っていたが、午後2時頃から霧が発生し、午後4時頃に再び雨となった。

3.7.2 霧水および降水の成分濃度

白神1000mにおける霧水および降水の捕集状況(pH, EC含む)を表12, 成分濃度を表13に示す。pHについては4.8~5.8で, ほぼ同時期に採取した降水と比較した場合, 降水のpHは4.9~5.4の範囲であり, ほぼ同様な値を示している。

ECについては, 霧水は9~86 μ S/cm, 降水は12~20 μ S/cmで, 降水に比較して霧水が高い値を示した。

平成7年度に調査した霧水および降水の成分濃度および構成比を図13に示した。

霧水は降水に比較して, かなり高い濃度を示しており, 季節別にみると春季に SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , 秋季において Na^+ , Cl^- が多く含まれていた。降水においても秋季に Na^+ , Cl^- が多く含まれており, 春季に比較して秋季に海塩の影響を強く受けていると考えられる。

霧は, pHが低いことや, 対流時間が長く, 降雨に比べると局所的現象であることから, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比は降水より大きくなると考えられているが¹⁷⁾, 我々の調査では, $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 比を算出すると, 平成6年度で霧

水が1.0, 降水が1.1, 平成7年度で霧水で0.9, 降水が0.6, 平成8年度では霧水および降水ともに0.4であり, 3年間で平均すると霧水は降水とほぼ同じ比率であった。このことから, 当地域においては, 局所的な汚染はほとんどないものと考えられる。

また, 平成8年7月3~4日の調査について, イオン種濃度およびECの経時変化を図14に示す。霧の発生時に成分濃度およびECが最も高く, 時間が経過するにつれて低くなる傾向を示している。全イオン種濃度をみると霧発生時に533 μ eq/lであったが, 発生して20時間後には193 μ eq/lとなり, 約1/3の濃度に低下している。

このことは, 霧発生時に大気中の霧水量が少なく, 希釈効果が小さいためとされている¹⁸⁾。

白神山地の標高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12 白神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	補 集 量 (ml)	pH	EC (μ S/cm)
H. 6	6F-1	霧	6/21 15:00	6/22 3:00	140	5.70	8.6
	6F-2	霧	6/22 5:20	6/22 7:20	45	4.86	17.1
	6R-1	雨	6/20 11:00	6/27 11:00	598	5.13	11.6
H. 7	7F-1	霧	6/21 13:00	6/21 18:00	56	4.87	68.8
	7R-1	雨	6/19 11:00	6/26 11:00	140	4.94	19.7
	7F-2	霧	7/20 11:00	7/20 14:00	62	5.79	23.7
	7F-3	霧	7/20 14:00	7/20 17:00	82	5.41	12.7
	7F-4	霧	10/17 13:20	10/17 17:20	40	5.40	42.8
	7F-5	霧	10/17 17:30	10/18 6:30	80	4.81	51.3
	7R-2	雨	10/16 11:00	10/23 11:00	460	5.39	18.6
H. 8	8F-1	霧	7/3 13:00	7/3 15:00	100	5.18	44.6
	8F-2	霧	7/3 15:00	7/3 17:00	120	5.41	35.3
	8F-3	霧	7/3 17:00	7/3 19:00	85	5.00	30.2
	8F-4	霧	7/3 19:00	7/4 5:00	1200	4.38	29.3
	8F-5	霧	7/4 5:00	7/4 7:00	240	5.48	16.4
	8F-6	霧	7/4 7:00	7/4 9:00	350	5.38	15.1
	8F-7	霧	7/4 9:00	7/4 11:00	350	5.10	16.6
	8R-1	雨	7/1 11:00	7/8 11:00	2445	4.91	19.2
	8F-8	霧	10/18 14:00	10/18 16:00	60	5.25	85.6
	8R-2	雨	10/14 11:00	10/21 11:00	2814	4.92	19.2

表13 白神山地1000mにおける霧水および降水のイオン種濃度

(単位: $\mu\text{eq/l}$)

No.	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	H^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Total	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$
6F-1	14.6	16.9	16.9	2.0	14.3	5.6	15.0	19.0	<0.1	104	1.16
6F-2	39.2	30.6	15.5	13.8	16.1	2.8	33.9	<0.1	<0.1	152	0.78
6R-1	50.2	52.9	17.2	1.6	21.3	11.5	66.1	20.0	6.6	247	1.05
7F-1	148.8	148.7	83.2	13.5	32.6	8.7	287.2	30.5	12.3	766	1.00
7R-1	49.4	36.8	20.9	11.5	20.9	13.8	38.9	9.0	5.8	206	0.74
7F-2	50.2	52.9	17.2	1.6	21.3	11.5	66.1	20.0	6.6	247	1.05
7F-3	27.1	29.0	8.7	3.9	5.2	7.7	41.1	10.0	0.8	134	1.07
7F-4	45.2	53.4	182.5	4.0	132.6	14.1	75.6	21.0	30.5	559	1.18
7F-5	69.4	35.6	199.4	15.5	193.9	9.7	62.8	17.0	37.9	641	0.51
7R-2	26.5	13.2	94.5	4.1	83.5	5.6	13.9	7.0	17.3	266	0.50
8F-1	163.1	70.2	29.3	6.6	21.7	9.5	213.9	13.0	5.8	533	0.43
8F-2	121.0	50.2	18.9	3.9	11.3	5.9	173.9	7.5	3.3	396	0.41
8F-3	97.9	46.3	17.5	10.0	10.0	4.6	159.4	6.5	2.5	355	0.47
8F-4	91.3	46.1	13.0	41.7	7.4	6.1	125.0	5.5	2.5	339	0.51
8F-5	54.8	20.3	10.2	3.3	5.2	4.1	86.1	4.5	2.5	191	0.37
8F-6	53.3	18.7	9.0	4.2	4.8	2.8	76.1	3.5	1.6	174	0.35
8F-7	60.0	23.2	11.3	7.9	5.7	3.1	77.2	3.0	1.6	193	0.39
8R-1	66.0	29.7	13.0	12.3	10.4	3.6	77.8	10.5	3.3	227	0.45
8F-8	119.6	36.8	620.0	5.6	452.7	24.8	70.6	43.0	119.3	1490	0.31
8R-2	31.7	11.0	102.4	12.0	79.6	11.3	12.8	11.5	18.9	291	0.35

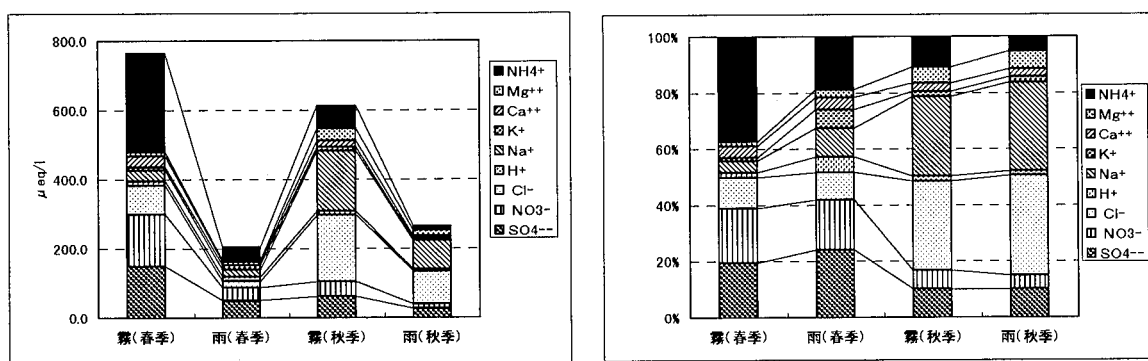


図13 白神1000mにおける霧水および降水の成分濃度および構成比

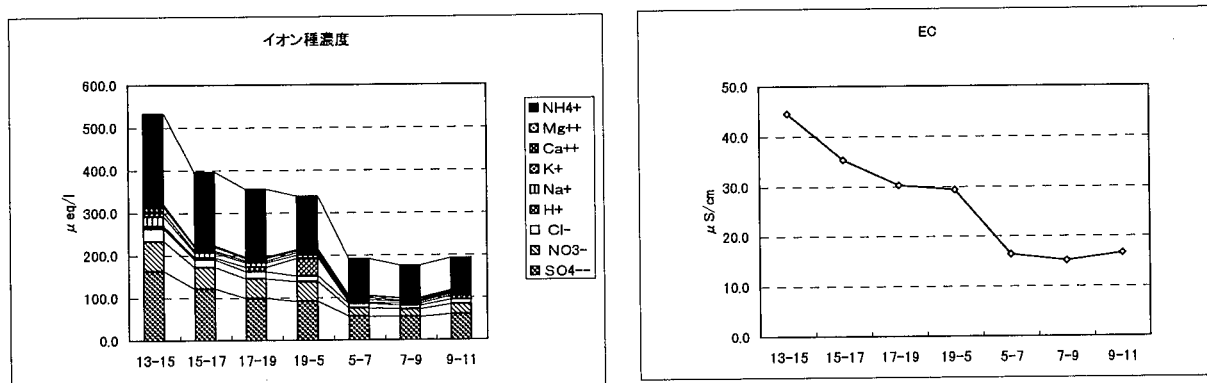


図14 白神1000mにおける霧水成分の経時変化

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、白神山地標高1000m地点において発生する霧の調査を実施し、降水との成分の比較や霧水成分の経時変化等を把握した。

- 1) 森林地帯の各地点における降水のpHの年平均値は4.7~4.9で、標高が高くなるにつれて、市街部よりやや高くなる傾向を示した。ECの年平均値は19~37 μ S/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24 μ eq/l、田沢湖駒ヶ岳標高1000mで30 μ eq/lで、市街地の約半分の値であった。
- 3) 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については、標高の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、市街地と同等またはそれ以上の値を示した。
- 4) 季節別にみると、標高の高い地点では、イオン種沈着量が冬季において他の季節より倍以上の高い値を示しており、積雪として多量に蓄積されることから、今後は積雪や雪解け水等の調査を実施する必要があると考える。
- 5) 秋田県の森林地帯において、標高1000m程度の高さまでは、人為的影響について、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。
- 6) 標高650m地点のイオン種濃度については、沿岸の男鹿本山が内陸の田沢湖駒ヶ岳に比べ高い値を示したが、イオン種沈着量については、逆に田沢湖駒ヶ岳が、男鹿本山に比べ約1.5倍の高い値を示しており、同一標高であっても地域によって差が認められた。
- 7) 白神山地1000mでの霧水は、降水に比較するとpHはほぼ同様な値を示したが、ECおよび成分濃度は高い値を示した。
- 8) 霧水に含まれる硝酸イオンと硫酸イオンの比が降水とほぼ同率となることから、局所的な汚染はほとんどないと考えられた。
- 9) 霧水のイオン種濃度は、霧の発生時に高い値を示し、時間が経過するにつれて濃度が低くなる傾向がみられた。
- 10) 霧は降水に比較して局所的現象であることから、今後も他の森林地帯についても霧の調査を実施し、成分の特性等をさらに比較検討する必要があると考える。
- 11) 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、今後は、他の地域についても同様な調査を実施するとともに、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：酸性雨一広がる被害、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 NO.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,NO.10 32~35 1991
- 4) 秋田県：平成8年版環境白書 47 平成8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 No.21 70~83 1995
- 9) 湯川幸郎・高嶋司・児玉仁：秋田県の森林地帯における酸性雨・酸性霧について 秋田県環境技術センター年報 No.23 36~46 1995
- 10) 村野健太郎：酸性霧汚染の実態 公害と対策 Vol.27 No.3 29 1991
- 11) 斉藤学ほか：秋田県環境技術センター年報,NO.12, 94 1984
- 12) 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
- 13) 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
- 14) 村野健太郎：酸性雨と酸性霧 43
- 15) 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
- 16) 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
- 17) 平賀充・平木隆年・玉置元則・中川吉弘・小林檣樹：都市近郊における酸性霧の化学 兵庫県立公害研究所報告第26号 29 1994
- 18) 井川学・補伽栄一・細野哲也・岩瀬光司・長嶋律：酸性霧の化学組成と洗浄効果 日本化学会誌 No.5 698 1991