

白神山地における大気環境中ガス状物質濃度

斉藤 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。

ニツ森展望台の 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たが、 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、ニ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、人手が加わることは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当たる標高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。

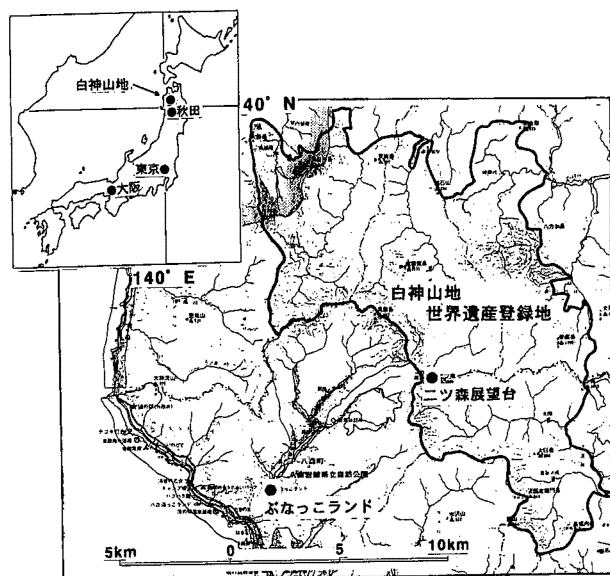


図1 試料捕集地点の位置

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、

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स्कヤニスター（日造精密研磨株式会社製）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स्कヤニスターに試料を採取した。なお、試料採取前のステンレस्कヤニスター内は、1torr以下の真空状態とした。

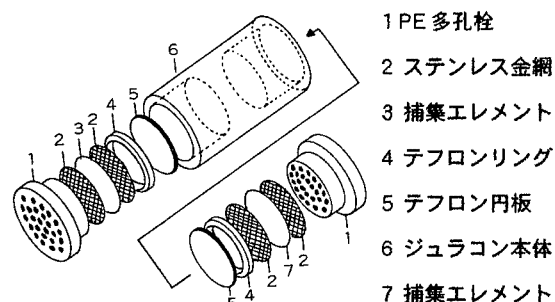


図2 横浜式短期暴露サンプラーの構造

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℃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ィー（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ィーで定量分析をした。 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ィーで定量分析されるの

で、NO₂とO₃の分子量から、NO₂の分析値をO₃の分析値に変換した。なお、SO₂、O₃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ィーの測定条件

イオンクロマトグラフィー ; Dionex/Model DX-100
検出器 ; 電気伝導度検出器
試料注入量 ; 25μL
検出感度 ; 10μS
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 ₂ CO ₃ - 1.7mM NaHCO ₃ , 2.0mL/min
再生液 ; 0.05N H ₂ SO ₄ , 2.0mL/min

NO₂とNO_xは、2～6℃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、NO₂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。

SO₂、NO₂、NO_xおよびO₃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SO₂はOgawa & Company, USA, Inc.²⁾、NOとNO₂は平野³⁾、O₃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SO₂、NO、NO₂およびO₃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、SO₂では検出限界は0.2ppbv、定量下限値は0.4ppbv、NOとNO₂では0.3ppbv、0.6ppbv、O₃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

$SO_2(ppbv) = \alpha SO_2 \cdot WSO_2 / t$
$NO(ppbv) = \alpha NO \cdot (WNO_x - WNO_2) / t$
$NO_2(ppbv) = \alpha NO_2 \cdot WNO_2 / t$
$O_3(ppbv) = \alpha O_3 \cdot WO_3 / t$
WSO ₂ , WNO, WNO ₂ , WO ₃ ; 捕集量(ng)
$\alpha SO_2, \alpha NO, \alpha NO_2, \alpha O_3$; 変換係数(ppbv・min/ng)
$\alpha SO_2 = 39, \alpha NO = 60, \alpha NO_2 = 56, \alpha O_3 = 37.8$
t ; 暴露時間(min)

2.3.2 温室効果ガス状物質

CO₂とCH₄の分析は、平野¹⁾が環境大気中のCO₂、CH₄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CO₂分析装置（株式会社島津製作所製、XURA-207）とCH₄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（株式会社島津製作所製、HCM-4A）を組み合わせたもので、試料ガスはCO₂分析装置とCH₄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。

CO₂とCH₄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CO₂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、CO₂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CO₂とCH₄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、CO₂とCH₄の定量下限値は、CO₂が0.1ppmv、CH₄が0.001ppmvである。

N₂Oとフロン類の分析は、平野⁵⁾が環境大気中のN₂O、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（株式会社柳本製作所製、AG-1）、自動ガスサンプラー（株式会社柳本製作所製、GSL-330A）およびデータ処理装置（株式会社日本エクスラン工業製、EGC-10）から構成されている。

N₂O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℃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N₂Oとフロン類をヘリウムキャリアーガスを用いて濃縮後、トラップを加熱（165℃）し、脱着させた試料ガスをECD/GCに導入して、N₂O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、N₂Oとフロン類の定量下限値は、N₂O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、ニ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、ニツ森展望台では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、ニツ森展望台では、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圏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ンドオゾンであると考えられる。一方、ニツ森展望台での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	ニ ツ 森 展 望 台				ぶ な ッ コ 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回測定の前平均値である。NDは不検出である。

3.2 温室効果ガス状物質

表4に、ニ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、春季が高くなっており、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、ニツ森展望台で行ったのは、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、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 ニツ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 彬，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，千秋鋭夫：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）。