

平成12年度森林地帯における酸性成分の乾性沈着に関する調査研究

児玉 仁 ・ 大畑 博正 ・ 高嶋 司*

要 旨

世界遺産として登録されている白神山地の環境保全を目的とし、生態系に悪影響を及ぼすと考えられている大気中の乾性沈着物質をフィルターパック（4段ろ紙）法により採取し、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ の8イオン種についてイオンクロマトグラフで定量した。この結果、乾性沈着成分の総量は、白神山地の山麓に位置する八森町で期間平均は 244n-mol/m^3 と、市街地である秋田市の 553n-mol/m^3 に対し半分以下の濃度であった。また、捕集形態（粒子状、ガス状）別の各イオン種濃度についても八森町は秋田市の概ね半分以下の大気中濃度であった。

1. はじめに

森林の枯死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、その防止が非常に困難であるといわれている。世界遺産条約の自然遺産に登録されたブナの原生林で知られる白神山地をはじめ、広大な森林地帯を有する本県は、大陸気団の影響を受けやすい地理的位置にあり、酸性雨による森林生態系への影響が懸念される。

大気中の乾性成分（粒子、エアロゾル、ガス）は、ウォッシュアウトにより降水中に取り込まれ、酸性雨に影響を与えるだけでなく、森林地帯では直接、樹木や地表面に付着・吸着することによって生態系に悪影響を及ぼすことも懸念されている。このため、森林地帯における乾性沈着成分の環境実態を明らかにするため酸性雨調査と合わせて4段ろ紙法による乾性沈着調査を実施した。

本調査では、汚染物質の発生源と考えられる市街地での乾性沈着成分の通年データを収集し、森林地帯での調査データの比較により評価を行った。

本調査の4段ろ紙採取法は、アーティファクト（一旦捕集された粒子状物質が、そこを通過するガス状物質と化学反応することによりガス体として2次捕集される）が避けられないなどの幾つかの諸問題¹⁾を抱えているが、これを踏まえた上で解析を試みた。なお、本報告では実施2年目に当たる平成12年度の結果について報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点

調査地点は、森林地帯として八森ぶなっこランド敷地内（八森町）、比較対照地点として秋田県環境センター八橋分室敷地内（秋田市）とした。八森ぶなっこランドは白神山地の山麓にあり、海岸から約3kmの公園に位置し、周囲は農地が大部分で民家・工場は無い。西側の約2km離れた所に国道101号線（交通量；3,337台/日）²⁾がある。一方、秋田県環境センター八橋分室は、海岸からの距離が約5kmの所に位置し、周囲には工場・事業所が多く住宅地も隣接している。当センターは臨海バイパス（交通量；44,870台/日）²⁾に面している。

2.2 調査期間および試料の採取頻度

八森町では、平成12年6月、8月、11月、平成13年2月の各1ヶ月間を通じて試料を採取した。また、秋田市では、平成12年4月～13年3月の期間を1ヶ月間の区切りとし通年で試料を採取した。乾性成分の捕集サイクルは2週間単位（1ヶ月が5週の場合は最終週を1週間とした）を基本とした。

2.3 採取方法

乾性成分の捕集装置を図1に示した。NILE社製フィルターホルダー（上段よりF0、F1、F2、F3）には捕集材としてろ紙を装着し、F2およびF3のろ紙については前処理として、吸収液による超音波洗

* 現大曲仙北健康福祉センター

浄（5分間、2回）を行った。これらのろ紙は密封容器で冷蔵庫保管し、調査開始時に大型のろ紙にはさみ余分な吸収液を除いた後、使用した。表1にNILEフィルターホルダーの構成および捕集物質について示した。

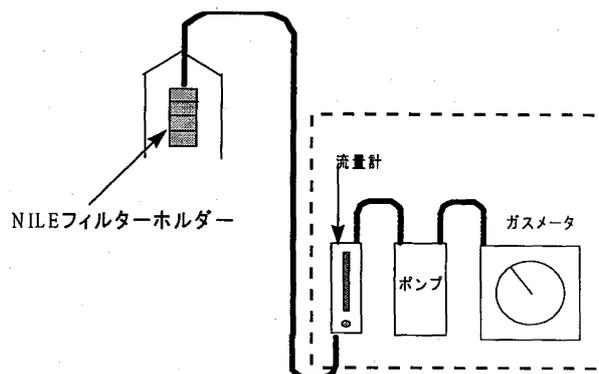


図1 捕集装置

表1 NILEフィルターホルダーの構成等

ステージ	ろ紙の種類	吸収液	捕集物性状	捕集対象化合物	測定項目
F0	PTFE; (ADVANTEC社; 孔径 0.8 μm, 47 Φ)	—	粒子状	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺
F1	ポリアミド; (PALL 社製 ULTPOR N66; 孔径 0.45 μm, 47 Φ)	—	ガス状 (ミストを含む)	SO ₂ , HNO ₃ , HCl, NH ₃	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺
F2	セルロース; (ADVANTEC 社; NO.51A, 47 Φ)	6%-K ₂ CO ₃ +2%グリセリン水溶液	ガス状	SO ₂ , NO _x , HCl	SO ₄ ²⁻ , (NO ₃ ⁻), Cl ⁻
F3	"	5%-りん酸 +2%グリセリン水溶液	"	NH ₃	NH ₄ ⁺

2.4 分析方法

試料採取後のろ紙は4つに切り、内容量50mlのキャップ付きポリプロピレン容器に入れ、抽出溶媒20ml (F0, F1, F3は水, F2は0.3% H₂O₂水溶液)を加え、振とう抽出した。F0, F2, F3の各抽出液は孔径0.45 μmメンブランフィルターでろ過後の溶液を試料とし、F1は抽出液をそのまま試料に供した。乾性成分の各抽出試料は、イオンクロマトグラフ(DIONEX社製IC-100)により表1の測定項目に示す8イオン種について定量を行った。

2.5 濃度の算出

大気吸引量は捕集期間の平均気温³⁾により20℃に換算した。各ステージにおける成分量(n-mol)を大気吸引量(at20℃)で除し、粒子状成分(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)はF0からの値を、ガス状成分(SO₂, HCl, HNO₃, NH₃)では、SO₂およびHClはF1とF2の合計量を、HNO₃はF1の量を、NH₃はF1とF3の合計量を各々の大気中濃度(n-mol/m³)とした。F2におけるNO₃⁻はNO_xに由来し、

これらは抽出溶媒のH₂O₂に酸化されNO₃⁻としてイオンクロマトグラフで検出される。しかし、炭酸カリウム含浸ろ紙ではNO₂の一部しか捕捉されず、定量性がないことが指摘されている¹⁾ため、()付きとし、特に断りのない限り成分量に含めないことにした。また、粒子状成分およびガス状成分についてもイオンクロマトグラフでの定量形態であるイオン種(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺)として表記する。

3. 調査結果および考察

3.1 大気中の乾性成分濃度

3.1.1 乾性成分の総量

粒子状濃度(n-mol/m³)とガス状成分濃度(n-mol/m³)の和を「総量」とし、表2に乾性成分濃度の総量を示した。秋田市では、総量の最高は12月の855、最低は5月の409、12ヶ月の平均は553だった。八森町では、5月376、6月200、8月177、2月224で、秋田市の同月と比較して約4~6割の濃度だった。また、八森町の4ヶ月間の平均は244であった。

表2 乾性成分濃度調査の結果

単位 ; n-mol/m³

調査地点 観測月	F0 (粒子状)								F1~F3 (ガス状)				合計 (F0 ~ F3)										
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	合計		
秋田市	4月	47	34	70	58	76	7.0	13	9.4	43	7.5	30	106	90	41	99	164	76	7.0	13	9.4	500	
	5月	55	19	10	73	10	5.2	6.4	4.1	39	21	23	144	94	39	33	217	10	5.2	6.4	4.1	409	
	6月	76	25	8.5	118	31	7.8	7.2	3.9	37	25	40	228	113	50	49	346	31	7.8	7.2	3.9	607	
	7月	72	28	19	99	53	6.1	11	6.5	30	13	44	329	102	40	63	428	53	6.1	11	6.5	709	
	8月	41	17	8.1	42	31	4.7	10	3.9	50	20	43	258	91	36	51	300	31	4.7	10	3.9	528	
	9月	55	13	23	70	43	4.5	7.7	5.1	69	10	31	170	124	23	53	240	43	4.5	7.7	5.1	500	
	10月	29	13	43	29	57	5.6	7.8	6.3	58	6.1	25	154	87	19	68	182	57	5.6	7.8	6.3	433	
	11月	38	18	61	59	63	6.0	11	7.0	69	3.0	13	160	107	21	74	219	63	6.0	11	7.0	507	
	12月	63	40	153	106	131	8.9	13	13	146	6.3	29	146	209	47	182	252	131	8.9	13	13	855	
	1月	35	17	81	58	72	3.9	7.1	6.0	81	2.9	11	68	117	20	91	126	72	3.9	7.1	6.0	442	
	2月	49	21	93	69	80	6.9	15	6.7	80	2.6	10	108	129	24	103	176	80	6.9	15	6.7	540	
	3月	53	28	85	76	83	8.5	15	7.2	79	6.8	25	142	132	35	110	219	83	8.5	15	7.2	609	
八森町	4月																						
	5月																						
	6月	61	10	2.0	94	20	6.3	0.5	1.1	10	13	26	132	71	23	28	227	20	6.3	0.5	1.1	376	
	7月																						
	8月	30	5.1	4.1	36	23	6.3	1.7	1.7	7.3	6.7	15	62	38	12	20	98	23	6.3	1.7	1.7	200	
	9月																						
	10月																						
	11月	26	7.9	28	33	40	4.0	4.3	4.4	6.1	1.2	7.0	16	32	9.2	35	49	40	4.0	4.3	4.4	177	
	12月																						
	1月																						
	2月	32	7.2	35	29	48	3.7	2.0	4.0	17	4.5	25	16	49	12	60	45	48	3.7	2.0	4.0	224	
	3月																						

3.1.2 乾性成分のイオン種別濃度

表3に乾性成分濃度の平均(秋田市12ヶ月, 八森町4ヶ月平均)を示した。

SO₄²⁻は, 八森町では粒子状で, 秋田市ではガス状で捕集される量が多く, NH₄⁺は両地点ともガス状で捕集される量が多かった。Cl⁻は, 秋田市では粒子状のものが多く, 八森町では粒子状とガス状が同程度で捕集された。NO₃⁻については, 前述したようにNO_xはF2ろ紙では定量性がないとされているが, 少なくとも, これ以上の量が窒素酸化物として大気中に存在していると考えられるので, F2ろ紙からのNO₃量を含めた場合の値を参考値として()付きで表記してある。NO₃⁻に関しては秋田市, 八森町でも硝酸体としてはガス状より粒子状で捕集される割合が大きいが, 硝酸の前駆物質である窒素酸化物としてみればガス状で存在している割合が大きいと考えられる。NO_xの扱いについては今後の課題である。

表3 乾性成分濃度の平均 単位 ; n-mol/m³

		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
F0	秋田市	51	23	54	71	61	6.3	10	6.6
	八森町	38	7.4	17	48	32	5.1	2.1	2.8
F1~F3	秋田市	65	10(33)	27	168	-	-	-	-
	八森町	10	6.4(12)	18	57	-	-	-	-
F0~F3	秋田市	116	33(56)	81	239	61	6.3	10	6.6
	八森町	48	14(19)	35	105	32	5.1	2.1	2.8

()内の値はF2で定量されたNO₃を含めた場合

成分濃度は, 八森町が全ての成分で秋田市より低く, K⁺を除き秋田市のほぼ半分またはそれ以下だった。表4は乾性成分総量に対する成分の平均組成比率を示したものである。両地点間の成分比率に大きな相違は無いが, 八森町でNa⁺が秋田市より高い他, K⁺とCa²⁺で若干の差異が見られた。秋田市でのCa²⁺

濃度は10 n-mol/m³と八森町に比べ高く, 道路粉塵の影響によるものと推測される。K⁺は八森町で秋田市の2倍の比率を示したが, 濃度的には両地点に差がみられなかった。また, 両地点ともSO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺の5イオン化合物で全体の95%以上を占めている。

表4 乾性成分総量および組成比率

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
秋田市	濃度(n-mol/m ³)	116	33	81	239	61	6.3	10
	比率(%)	(21.0)	(6.0)	(14.7)	(43.2)	(11.0)	(1.1)	(1.8)
八森町	濃度(n-mol/m ³)	48	14	36	105	33	5.1	2.1
	比率(%)	(19.5)	(5.7)	(14.6)	(42.7)	(13.4)	(2.1)	(0.9)

(秋田市12ヶ月, 八森町4ヶ月平均)

秋田市のイオン種ごとの総量の推移を図2(アニオン)と図3(カチオン)に示した。特にNH₄⁺の濃度変化が特徴的で, 夏期に高く冬期に低くなる傾向が顕著で, 他のイオン種と異なった変動を示している。K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺については各月とも低濃度で推移した。

八森町の月毎の総量を表5に示した。この結果を, 前述の秋田市の結果と比較してみると, NH₄⁺は6月に227 n-mol/m³と最大を示し, 秋田市と同様夏期に高濃度となる傾向がある。SO₄²⁻, NO₃⁻は月により多少の変動はあるが, 最大と最小で約2倍の差となっている。SO₄²⁻は秋田市では12月にピークがあるが, 概ね2倍程度の濃度範囲で推移しており, 両地点において大きな相違は無いと思われる。

表5 八森町の乾性成分濃度 単位 ; n-mol/m³

		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
八森町	6月	71	23	28	227	20	6.3	0.5	1.1
	8月	38	12	20	98	23	6.3	1.7	1.7
	11月	32	9.2	35	49	40	4.0	4.3	4.4
	2月	49	12	60	45	48	3.7	2.0	4.0

図2 秋田市の乾性成分濃度 (アニオン)

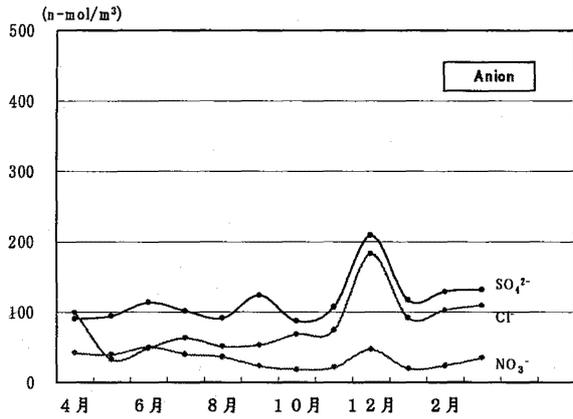
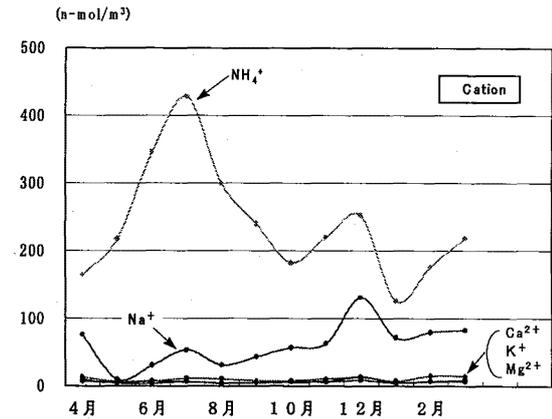


図3 秋田市の乾性成分濃度 (カチオン)



3.2 降水中の成分濃度

降雨については、pHの平均値は、八森町で4.45、秋田市で4.77と差があった。大気中の乾性成分は、ウオッシュアウトにより降雨に取り込まれることに

より、大気中濃度が低下すると考えられる。図4および図5に秋田市の月別、イオン種別の降水成分濃度と降水量の変動パターン³⁾を示した。

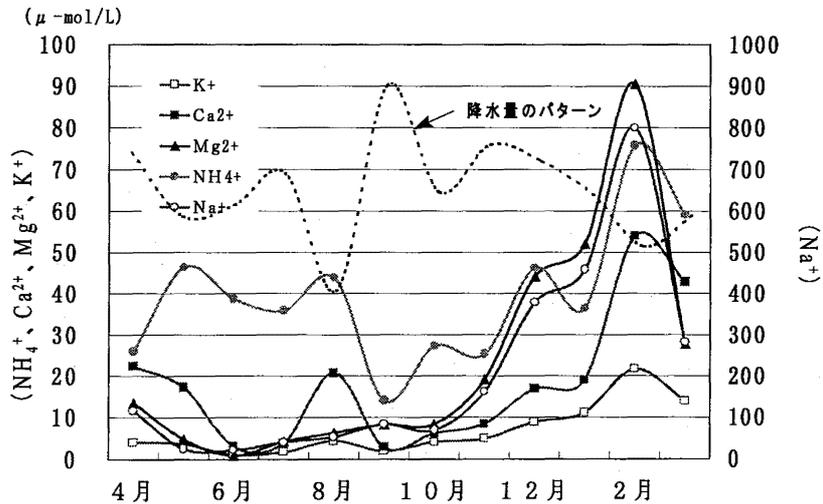


図4 秋田市の降水成分濃度 (カチオン)

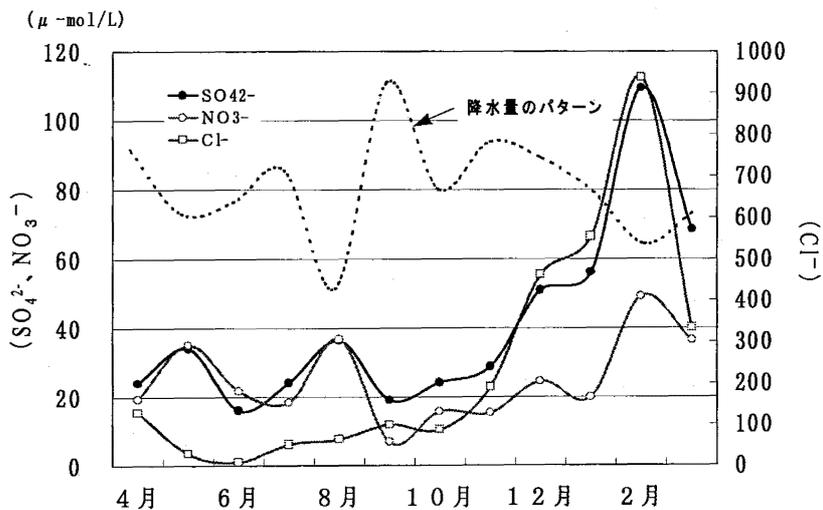


図5 秋田市の降水成分濃度 (アニオン)

各イオン成分濃度と降水量の変化を比較してみると11月、12月を境にし、傾向が異なっているように思われる。夏期には、降水量が多くなるとSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、Ca²⁺の濃度が減少する傾向が見られるが、Cl⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺は降水量の増減に関係なく比較的濃度で推移している。一方、冬期には、各成分とも急激に濃度が高くなり、各成分間の増減は良く類似したパターンとなっている。

海水のpHは約8.3⁴⁾であり、海水そのものは酸性雨を中和する方向に働くと考えられる。Na⁺を指標とし海水の組成比から各イオン種の非海塩性成分量を算出した結果を表6に示した。非海塩性成分中に占める各成分の割合を八森町と秋田市で比較したところ、八森町が降雨の酸性化に寄与する非海塩性の硫酸イオン(nss-SO₄²⁻)と硝酸イオン(NO₃⁻)の割合が秋田市より高く、アルカリ性化に寄与する非海塩性のカルシウムイオン(nss-Ca²⁺)とアンモニウムイオン(NH₄⁺)の割合は低い傾向にあった。

表6 降水中の非海塩性成分 単位；μ-mol/L

	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	nss-Cl ⁻	Na ⁺	nss-K ⁺	nss-Ca ²⁺	nss-Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Total
秋田市	平均 24.0	20.5	4.90	-	1.85	10.0	0.35	34	96
	比率(%) (25.0)	(21.4)	(5.1)	-	(1.9)	(10.5)	(0.4)	(35.6)	(100)
八森町	平均 24.0	27.7	2.54	-	1.52	3.84	0	25	84
	比率(%) (28.5)	(32.9)	(3.0)	-	(1.8)	(4.6)	(0.0)	(29.2)	(100)

(秋田市12ヶ月、八森町4ヶ月平均)

3.3 まとめ

- (1) 大気中の乾性沈着成分総量は、八森町で平均244 n-mol/m³、秋田市553 n-mol/m³と1/2の濃度であった。各成分については、ガス体で捕

集される量と粒子状で捕集される量には両地点間に相違はあったが、全成分量に対する組成比は類似していた。SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Na⁺の5イオン種で全体の95%以上を占め、SO₄²⁻は八森町では粒子状で、秋田市ではガス状で捕集される量が多かった。NH₄⁺は、両地点ともガス状で捕集される量が多く、夏期に高濃度になる傾向が顕著であった。秋田市ではNH₄⁺に比べてSO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺は季節による変動が小さかった。

- (2) 雨水については、降水量で重み付けした平均pHは、八森町4.45、秋田市4.77と差が認められたが、大気中の乾性成分量との関係は明らかでない。

参考文献

- 1) 玉置元則，平木隆年，藍川昌秀，西川嘉範，田口圭介，松本光弘：乾性沈着モニタリングにおける4段階紙法の技術的評価，大気環境学会誌，2001，36(5)，308-317
- 2) 秋田県建設交通部道路建設課：平成11年度全国道路交通情勢調査(道路交通センサス)一般交通量調査表
- 3) 気象庁：平成12年気象庁月報(CD-ROM版)
- 4) 化学大事典編集委員会編：化学大事典，共立出版，2,250，(1971)