

## 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（平成13年度）

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、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 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、乾性沈着成分総量の期間平均値は、白神山地の山麓に位置する八森町が  $179 \text{ n-mol/m}^3$  であった。これは、市街地である秋田市の  $471 \text{ n-mol/m}^3$  に対し半分以下の濃度であった。各イオン種濃度を粒子状、ガス状の捕集形態別に比較した場合についても、八森町は秋田市の概ね半分以下の濃度であった。

### 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、その回復が困難であるといわれている。世界遺産条約で自然遺産に登録された白神山地をはじめ広大な森林地帯を有する本県は、地理的に大陸気団の影響を受けやすいと思われ、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）はウオッシュアウトにより降水水中に取り込まれ、酸性雨として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る。これを受け、森林地帯における乾性成分の実態を明らかにするために4段ろ紙法による乾性成分調査を実施した。本調査では、市街地での乾性沈着成分の通年データも収集し、森林地帯との比較評価を行った。

なお、4段ろ紙法は、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反応し、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問題を抱えているが、これを踏まえた上で解析を試みた。本報告は、平成13年度結果について取りまとめたものである。

## 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、海岸からの距離が約3 kmの公園内にある。その周囲は農地が大部分で民家・工場は無く、西側約2 km離れたところに国道101号線（交通量：約3,337台/日）<sup>1)</sup>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5 km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。当センター敷地は臨海バイパス（交通量：約44,870台/日）<sup>2)</sup>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13年6月、8月、11月および平成14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13年4月～平成14年3月で、1ヶ月間を区切りとし、通年の試料を採取した。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）を基本とした。

### 2.3 採取方法

図1に乾性成分の捕集装置を示した。NILU社製

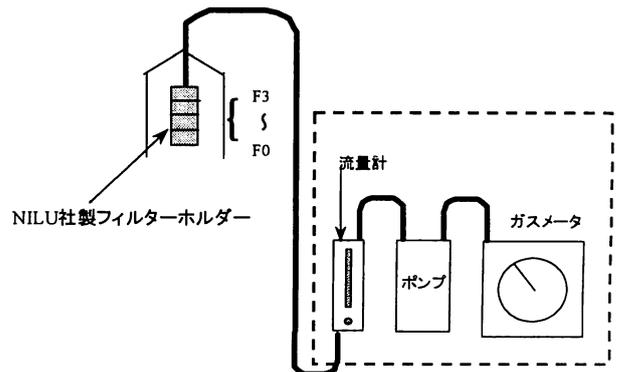


図1 捕集装置

\*現秋田県秋田中央健康福祉センター

表1 NILU 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 社製, 孔径 0.8 μm, 47 Φ)	—	粒子状	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup>
F1	ポリアミド : (PALL社製 ULTIPOR N66, 孔径0.45 μm, 47 Φ)	—	ガス状 (ミストを含む)	SO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , HCl, NH <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
F2	セルロース : (ADVANTEC社, No.51A, 47 Φ)	6%-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +2%グリセリン水溶液	ガス状	SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , HCl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), Cl <sup>-</sup>
F3	〃	5%-りん酸 +2%グリセリン水溶液	〃	NH <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

フィルターホルダー（上段より F0, F1, F2, F3）は捕集材としてろ紙を装着する。表 1 に NILU 社製フィルターホルダーの構成等について示した。F2 および F3 のろ紙は吸収液を含浸させてある。

2.4 分析方法

試料採取後のろ紙を 4 つに切り、内容量 50 mL のキャップ付きポリプロピレン容器に入れ、抽出溶媒 20 mL（F0, F1, F3 は水、F2 は 0.3%-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液）で抽出した。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ろ液を試料とした。F1 は抽出液をそのまま試料に供した。各抽出液は、イオンクロマトグラフ（DIONEX 社製 IC-100）により表 1 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<sup>2)</sup>により 20 °C に換算した。成分濃度は、各ステージにおける成分量(n-mol)を大気吸引量(at 20 °C)で除して算出、粒子状成分(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>)は F0 からの値を、ガス状成分(SO<sub>2</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>)は、SO<sub>2</sub> および HCl については F1 と F2 の合計量を、HNO<sub>3</sub> は F1 の量を、また NH<sub>3</sub> は F1 と F3 の合計量を各々の大気中濃度(n-mol/m<sup>3</sup>)とした。F2 における NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は NO<sub>x</sub> に由来するが、炭酸カリウム含浸ろ紙では NO<sub>2</sub> 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<sup>3)</sup>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(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>)として表記する。

表2 乾性成分調査結果

単位 : n-mol/m<sup>3</sup>

調査地点	観測月	粒子状 (F0)								ガス状 (F1~F3)				合計 (F0~F3)								総量	
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		
秋田市	4月	62	38	42	72	72	8.2	18	9.9	79	16	42	188	141	54	84	261	72	8.2	18	9.9	649	
	5月	57	26	13	70	38	4.9	15	6.2	53	14	29	227	110	40	43	296	38	4.9	15	6.2	553	
	6月	45	19	11	59	43	5.9	4.6	4.3	36	14	46	202	81	33	57	261	43	5.9	4.6	4.3	490	
	7月	57	13	6.5	66	34	3.7	8.3	4.1	44	16	42	191	101	29	49	256	34	3.7	8.3	4.1	486	
	8月	36	8.1	4.6	43	24	5.2	4.7	2.8	18	12	24	204	53	20	28	247	24	5.2	4.7	2.8	385	
	9月	18	8.8	12	22	26	3.3	4.1	2.5	16	5.5	17	167	34	14	29	190	26	3.3	4.1	2.5	303	
	10月	29	15	42	33	51	5.3	4.6	5.0	24	5.6	19	153	53	21	61	186	51	5.3	4.6	5.0	386	
	11月	27	17	43	38	46	5.1	4.1	4.5	29	5.7	14	138	56	23	57	176	46	5.1	4.1	4.5	371	
	12月	27	13	77	39	86	3.9	8.3	7.8	44	2.0	7.1	62	70	15	84	101	86	3.9	8.3	7.8	375	
	1月	36	17	104	61	102	5.6	5.4	9.6	56	2.3	5.7	108	92	19	110	170	102	5.6	5.4	9.6	513	
	2月	46	32	75	65	76	5.7	10	8.0	60	4.4	13	139	106	36	88	204	76	5.7	10	8.0	534	
	3月	48	34	94	62	92	7.6	26	11	59	4.0	12	161	107	38	105	223	92	7.6	26	11	610	
八森町	4月																						
	5月																						
	6月	32	11	4.5	51	16	3.5	1.5	2.0	2.7	7.7	23	54	35	19	28	105	16	3.5	1.5	2.0	209	
	7月																						
	8月	27	1.9	2.4	36	9.7	2.4	2.5	1.1	4.6	7.2	11	49	31	9.1	13	85	10	2.4	2.5	1.1	155	
	9月																						
	10月																						
	11月	21	7.3	23	29	29	3.3	1.9	2.7	5.5	3.1	7.5	21	26	10	31	50	29	3.3	1.9	2.7	155	
	12月																						
	1月																						
2月	33	7.6	22	40	38	3.5	1.6	3.5	10	4.0	16	16	43	12	38	56	38	3.5	1.6	3.5	196		
3月																							

### 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

各成分について粒子状成分濃度(n-mol/m<sup>3</sup>)とガス状成分濃度(n-mol/m<sup>3</sup>)の和を「合計」とし、さらに、全成分についての和は「総量」として、表2に乾性成分濃度を示した。秋田市では、総量の最高は4月の649、最低は9月の303、12ヶ月の平均は471だった。八森町では、6月209、8月155、11月155、2月196で、秋田市の同月と比較して4割程度の濃度であった。また、八森町の4ヶ月間の平均は179であった。

##### 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。

表3 乾性成分濃度の平均 単位：n-mol/m<sup>3</sup>

		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
粒子状 (F0)	秋田市	41	20	44	53	57	5.4	10	6.3
	八森町	28	7.0	13	39	23	3.2	1.9	2.3
ガス状 (F1~F3)	秋田市	43	8.6(27)	23	162	-	-	-	-
	八森町	5.7	5.5(9.3)	14	35	-	-	-	-
合計 (F0~F3)	秋田市	84	29(47)	66	214	57	5.4	10	6.3
	八森町	34	12(18)	28	74	23	3.2	1.9	2.3

( ) 内の値はF2で定量されたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を含めた場合

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、八森町では主に粒子状で、秋田市では粒子状とガス状が同程度で捕集された。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は秋田市ではガス状で捕集される量が多く、八森町では粒子状とガス状が同程度であった。Cl<sup>-</sup>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あった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>については、前述したようにNO<sub>x</sub>はF2ろ紙では定量性がないとされているが少

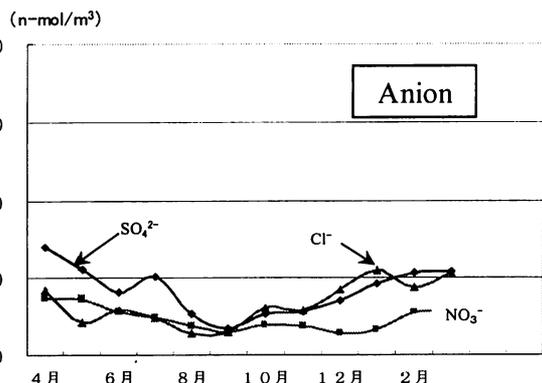


図2 秋田市の乾性成分濃度 (アニオン)

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NO<sub>3</sub>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。NO<sub>3</sub>に関しては、秋田市では硝酸体としては、ガス状より粒子状で捕集される割合が大きい。しかし、F2ろ紙に捕集された分を含め硝酸体の前駆物質、すなわち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。八森町でも秋田市と同様にNO<sub>3</sub>はガス状より粒子状で捕集される割合が大きい、F2ろ紙の分を含めた窒素酸化物濃度は9.3 n-mol/m<sup>3</sup>と粒子状として捕集された量とほぼ同程度であることから、NO<sub>x</sub>による影響は秋田市ほど大きくないと考えられる。NO<sub>x</sub>の扱いについては今後の課題である。

表4に乾性成分量に対する各成分の比率を示した。全ての成分で八森町が秋田市よりも低く秋田市のほぼ半分またはそれ以下であった。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は両地点で最も比率が高く約40~50%、ついでSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が約20%であった。両地点ともSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>の5イオン種で95%以上を占めるな

表4 乾性成分総量および組成比率

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
秋田市	濃度 (n-mol/m <sup>3</sup> )	84	29	66	214	57	5.4	10
	比率 (%)	18	6.1	14	45	12	1.1	2.0
八森町	濃度 (n-mol/m <sup>3</sup> )	34	12	28	74	23	3.2	1.9
	比率 (%)	19	7.0	15	42	13	1.8	1.1

(秋田市12ヶ月、八森町4ヶ月平均)

ど、組成比率に大きな相違は無いが、秋田市のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が占める割合は八森町に比べ幾分か大きかった。

秋田市のイオン種ごとの総量の推移を図2(アニオン)および図3(カチオン)に示した。特にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は濃度変化が大きく、春期~夏期に高い傾向を示したほか、冬期間の1~3月にも上昇傾向が見られた。

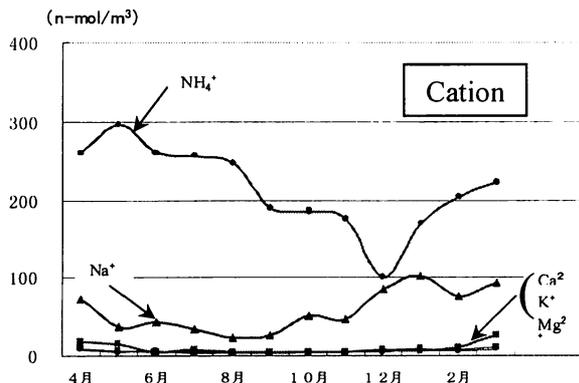


図3 秋田市の乾性成分濃度 (カチオン)

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はNH<sub>4</sub><sup>+</sup>と類似の傾向が見られ、春期～夏期に比較的濃度が高く、冬期間に上昇傾向が見られた。Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>は推移が類似し、濃度もほぼ当量であることから海塩による粒子状成分によるものと推測される。このように総量としてCl<sup>-</sup>とNa<sup>+</sup>を比較すれば海塩粒子由来として捉えることができるが、Cl<sup>-</sup>を粒子状、ガス状として区別すると必ずしも説明できない。これは、夏期にF0に捕集されるNa<sup>+</sup>量に対しCl<sup>-</sup>量が過小となる事を考えると、Cl<sup>-</sup>は気温などの何らかの要因によって後段のF1～F2に移行してしまう為と考えられる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>は毎月の変動が上述の成分ほど大きくなく、特にCa<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>は低濃度で推移した。

表2に示すように、八森町のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は6月に105 n-mol/m<sup>3</sup>と最大を示し、秋田市の場合と同様に春期～夏期に高濃度となる傾向があった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は秋田市では概ね3～4倍の濃度範囲で推移していたが、八森町では2倍程度の濃度範囲で推移し、また、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>は両地点とも低濃度で推移していた。

#### 4. まとめ

大気中の乾性沈着成分総量は、八森町で平均 179

n-mol/m<sup>3</sup>と秋田市 471 n-mol/m<sup>3</sup>の1/2以下の濃度であった。各成分については、ガス状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。両地点ともSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>の5イオン種で全体の95%以上を占め、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は八森町では粒子状で捕集される量が多く、秋田市では粒子状とガス状がほぼ同程度で捕集された。また、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は秋田市ではガス状で捕集される量が多かったが、八森町では粒子状とガス状がほぼ同程度で捕集され、両地点とも春期～夏期に高濃度になる傾向が顕著であった。

#### 参考文献

- 1) 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。
- 2) 気象庁：平成13年気象庁月報（CD-ROM版）。
- 3) 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段ろ紙法の技術的評価，大気環境学会誌，36(5)，308-317，2001。