

## 富士山の降水の化学成分の季節変化\*

土器屋 由紀子<sup>\*1</sup>・坪 井 一 寛<sup>\*2</sup>・丸 田 恵美子<sup>\*3</sup>

### 1. はじめに

最近、降水の酸性化が重要な地球環境問題として見直され、国境を越える汚染として注目されている。日本ではWMO(世界気象機関)のバックグラウンド測定局として三陸町綾里の気象庁気象ロケット観測所で、12年にわたる降水の化学成分の測定が行われている。また1980年代後半より、環境庁を中心に各地の環境衛生研究所、公害研究所などのネットワークが作られ精力的な観測が行われている。しかし、山岳地帯では観測が困難なためデータが少ない。

富士山頂は3776mの孤峰であり、複雑な山岳地形の影響を無視できる。人為汚染や植物影響から離れた地点であるなど、バックグラウンド測定の可能性も考えられるが、厳しい気象条件により、現在のところ、降水量の観測値は報告されていない。その理由は、過去に藤村ら(1971)が特別な採水器を考案して検討したところ、強風のため鉛直方向よりも水平方向の降水が多く、気象庁の降水量測定法では評価できないことがわかったことによる。筆者らは山頂における降水・乾性沈着の化学成分の観測を行えば、長距離輸送の影響を知ることが出来るのではないかと考え、1990年8月より降水の連続的観測を始めた。本報告はその第一歩として山頂の降水の化学成分濃度とその季節変化を調べたものである。これまでに、1948年に小山ら(Sugawara *et al.* 1949, 小山, 1991)の霧水のデータ、エアロゲン粒子の観測(田中, 1991)などが報告されているが、化学成分に関して連続的に観測したものは無い。

### 2. 試料

#### 2.1 採取法

前述のように山頂の降水量の測定は通常の採水器では測定できないことが知られているが、藤村ら(1971)の作成した採水器(採水部分は銅製)はその後採用されていない。本研究の目的は化学成分の測定にあるので採水器の材質としては、化学成分の溶出の無視できるプラスチックが好ましい。テフロンを用いて藤村式の採水器を作成することが最良と考えられるが、今回は、入手しやすく、取扱いや保守が簡単なものとして、筆者らが観測船上での試料採取に用いているポリエチレン容器を採用した(皆巳他, 1989)。

1990年8月より、富士山の山頂(3776m)、7合8勺(3200m)、5合目(富士宮, 2500m)、太郎坊(1300m)において降水および乾性沈着試料の採取を行った。試料は1降雨毎のもの(プラスチックのロートと円筒容器を連結して降水時に外へ出して採取)、および1降水毎の積雪(プラスチック容器で掬い取り溶解)を入手した。

採取した試料は秤量後、予め洗浄したプラスチック容器に移し換え密閉し、出来る限り冷暗所に保存し、下山後気象大学校で原則としてろ過(pore size 0.45  $\mu\text{m}$ のメンブランフィルター)して測定に用いた。山頂及び中腹の試料の採取から測定までにかかった時間は、夏季には2-6日それ以外の季節は山頂に凍結保存した時間を含めると1か月近いものもある。太郎坊の試料はすべて採取後1週間以内に測定を完了している。

#### 2.2 化学成分の測定法

化学成分濃度の測定は既報(Dokiya *et al.*, 1991, 皆巳ら, 1989)と同様であるが概略を示す。

塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン濃度の測定はイオンクロマトグラフィー(Hitachi イオンクロマトグラフシステム)によった。溶離液は0.75 mM フタル酸水素カリウムを用い、カラム温度35°Cの通常の条

\* Chemical composition of the precipitation at Mt. Fuji and its seasonal variation.

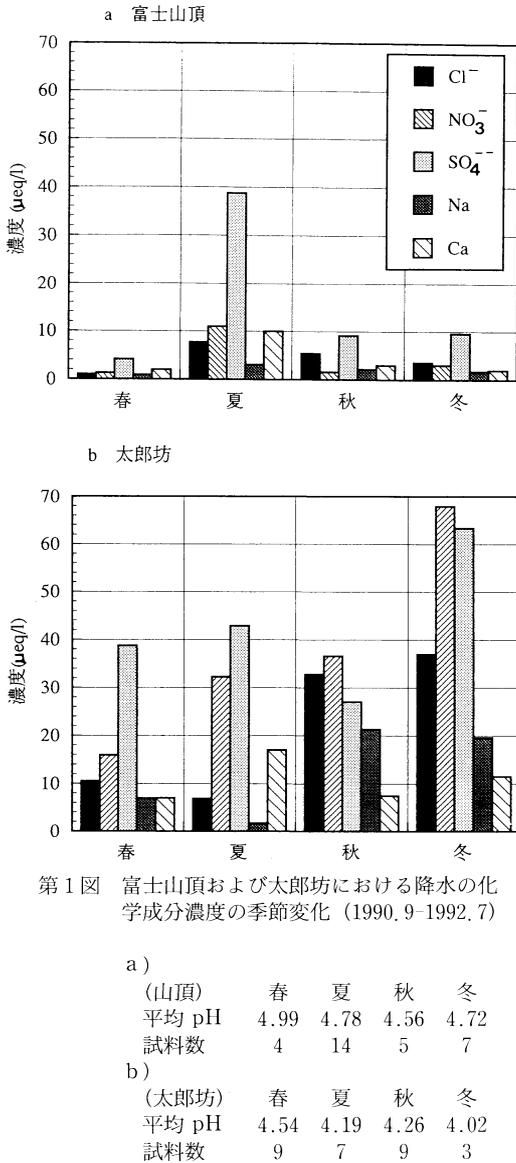
\*1 Yukiko Dokiya, 気象大学校.

\*2 Kazuhiro Tsuboi, 気象大学校.

\*3 Emiko Maruta, 慶應義塾大学環境情報学部.

—1992年11月20日受領—

—1993年4月4日受理—



第1図 富士山頂および太郎坊における降水の化学成分濃度の季節変化 (1990.9-1992.7)

件で測定した。

ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム濃度の測定は原子発光及び吸光法 (Hitachi 170-30 AA/AE分光光度計) によった。空気-アセチレン炎を用い通常条件で測定した。

アンモニウムイオン及び水素イオン濃度 (pH) の測定にはイオン電極法 (DKK イオンメーター) を用いた。アンモニウムイオンには隔膜型アンモニウムイオン電極 (7161型) を用いた。この電極の定量下限は約 0.05 mg/l である。水素イオン濃度の測定にはガラス電

極を用いたが、周知の如くに降水のように、溶存イオン濃度が低い溶液の測定においては誤差が大きい。従って、山頂の降水については pH 5 付近で ±0.2 程度、pH 4 付近で ±0.02 程度の誤差が含まれると考えられる。

### 3. 結果および考察

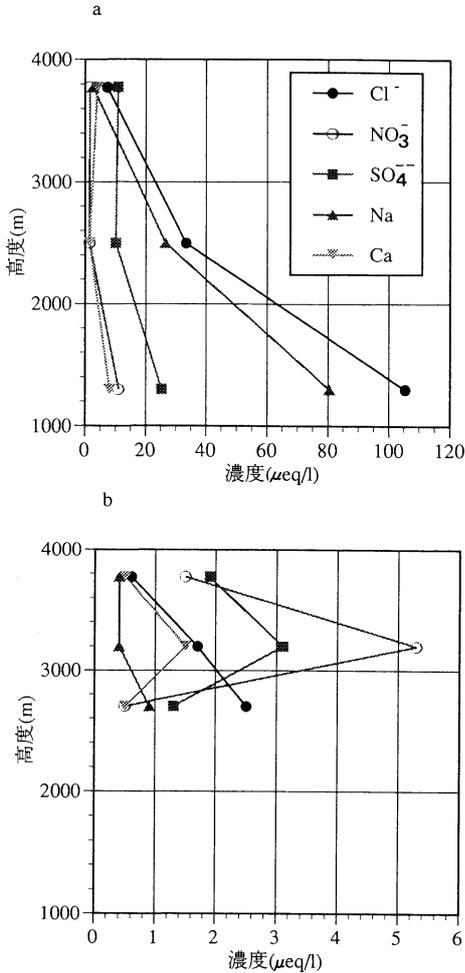
#### 3.1 1 降水毎の試料について

1990年12月-1992年7月の間に得られた、1 降水毎の試料の化学成分濃度を季節毎に単純平均した等量濃度を第1図 a, b に示す。試料容器が強風で飛ばされたり、破損したため必ずしも全期間の試料が揃っていない。また、山頂における強い風により試料の回収量はばらつきが大きい。1990年8月-9月に採取した2例は既に報告した (Dokiya *et al.*, 1991)。これは測候所の周辺に4個 (西向き大沢側斜面の岩に直接ハーケンで固定: 1個, 同じ斜面の上で50 cmの高さの木製の台に固定: 1個, 測候所西側の柵の上に固定: 2個) の円筒形容器を設置して2週間毎に試料を採取したものである。採取期間中に最大瞬間風速 32.9 m/s を記録した時期の試料については、4ヶ所の試料量の変動幅は50-500%となった。降水量の公式の観測値が報告されていないことがわかる。一方、化学成分濃度の変動は10%以下であった。従って、本報告では化学成分の全沈着量よりは、主として濃度について検討を行った。

山頂では平均して太郎坊より化学成分濃度が低く、pH が高かったが、その傾向は秋から春までの間に顕著であった。夏には化学成分濃度が高く、pH も高いことが多かった。この期間の化学成分濃度のバラツキの幅は他の季節のものよりも大きく、特に、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Ca について、顕著であった。山頂では、全般的に化学成分濃度の低い降水が基本にあり、それに高濃度のものが加わるが、その頻度が夏に高いことがその原因と考えられる。

一方、太郎坊における化学成分濃度は常に高く、バラツキの幅も山頂より小さかった。測定した全ての成分について濃度は秋から冬に高く、その間 pH も低かった。特に pH の低い降水の硝酸イオン濃度が高かった。

なお、ここで示した pH の値は、イオン電極法によるものである。太郎坊の試料についてはイオンバランス (陽イオンと陰イオンの等量比) はほとんどの試料で1に近かったが (平均 1.01 ± 0.44)、山頂の降水の化学成分濃度は全般的に低く、特にアンモニウムイオン濃度は検出限界以下のものが多かった。そのため、イ



第2図 降水の化学成分と高度

a) 1991年9月14-28日の降雨 (加重平均)

|  |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|
|  | 3776m | 2500m | 1300m |
| 合計採水量 (ml)   | 630   | 1500  | 1500  |
| Cl/Na (eq)   | 2.81  | 1.27  | 1.33  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (eq) | 0.15  | 0.18  | 0.71  |

b) 1991年11月3日の降雪

|  |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|
|  | 3776m | 3200m | 2700m |
| Cl/Na (eq)   | >3    | >3    | 3.0   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (eq) | 0.77  | 1.70  | 1.16  |
| (採水量は不明)   |       |       |       |

c) 1991年11月8日の降雪と降雪

|  |       |       |       |
|--|-------|-------|-------|
|  | 3200m | 2500m | 1300m |
| 採水量 (ml)   | *     | 840   | 650   |
| Cl/Na (eq)   | >3    | 2.75  | 1.90  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (eq) | 0.65  | 1.15  | 1.50  |
| (*3200 m は降雪のため採水量は不明)   |       |       |       |

オンバランスのとれていないものもあるが参考値として pH の値を示す。前述の精度の範囲に留意して考察に用いる。

硝酸イオン濃度と非海塩硫酸イオン濃度 (nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup> イオン濃度を用いて計算) の比 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等量比) は山頂で0.28, 太郎坊で0.92であった。

ナトリウムイオンと塩化物イオン濃度は山頂では夏季以外は低く, 太郎坊では秋から冬に高かった。両者の比は両地点で海塩比よりも小さく, ナトリウムイオンに対して塩化物イオンが濃縮していた。カルシウムイオン濃度も山頂では夏に高く, 太郎坊では秋から冬に高かった。

山頂で夏に化学成分濃度が高い理由としては, 夏季は大気が混合しやすいことに加えて, 南風が多く, 斜面風によって 麓の汚染物質が山頂に持ち上げられた

ことによると思われる。試料に細かい岩石や土壌が混入していることがあり, 風によって山肌より吹き上げられたものも含んでいた。カルシウム濃度が高い試料が多いのはそのためで, それらの試料は pH も高かった。

太郎坊の降水の pH の低下には硝酸イオンの影響が大きく, 特に冬季の大気が安定で高速道路などの排気ガスの溜まりやすい時期に高くなると考えられる。

### 3.2 高度と化学成分濃度の関係

これまでに得られた試料の中で, 1991年9月の3回の降水(雨)の平均値と11月3日と8日の降水(雨と雪)については途中の高度の試料が同時に採取されているので, 高さで成分濃度の関係をプロットしてみると第2図 a, b, c の様になる。9月の試料は全体的に化学成分濃度が高く, 11月は低かった。化学成分濃度は全体として太郎坊は高く, 高度が上がるほど低くな

る傾向が見られた。但し、11月3日の降雪は3200 mのものの方が若干高い値を示した。pH は山頂ほど高く麓へ行くほど低くなった。

塩化物イオンおよびナトリウムイオン濃度は山頂で低く、麓ほど高いが、両者の比 (Cl/Na) は山頂ほど高く、海塩の輸送過程での化学的分配比の変動を推定させる。中川ら (1991a, b) は白山の降水について過剰の塩化物イオンを検出し、その原因として海塩粒子中から強酸性イオンによって HCl ガスとして気化したものが上空で降水によって取り込まれる可能性について述べている。あるいは、同様の機構がこのデータについても考えられるかも知れないが、廃棄物中の塩化ビニルなどの燃焼による HCl の寄与の可能性もあり、エアロゾルの試料を調べるなど、今後の検討が必要と思われる。

非海塩硫酸イオンと硝酸イオン濃度を高さ毎に見ると、硝酸イオン濃度は山頂で低く、麓で高い値を示したが非海塩硫酸イオンは上下差が小さかった。両者の比 ( $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$  等量比) は麓から山頂へ向かって小さくなっており、麓では窒素酸化物が降水の pH の低下に寄与する割合が大きいことを示している。

今後、各降水について、気象要素と併せた詳しい検討、長距離輸送による汚染物質の発生源の推定などを行いたい。

## 謝 辞

試料の採取に当たっては、平井泰世所長、村木敏行課

長はじめ富士山測候所の皆様および気象大学校の学生諸君に、また、この仕事の遂行に当たり気象大学校長、駒林誠氏 (現気象協会)、門脇俊一郎氏に大変お世話になりました。ここに記して感謝いたします。

## 参考文献

- Dokiya, Y., K. Hayashi, T. Hosomi, H. Kamata, E. Maruta, S. Tanaka, J. Ohyama and K. Fushimi, 1991: Measurement of acidic deposition at remote sampling sites Anal. Sci., 7, Supplement, 1001-1004.
- 藤村郁雄, 1971: 富士山の気象, 富士山総合学術調査報告 (富士急行), 220-296.
- 小山忠四郎, 1991: 私信
- 田中豊顕, 1991: 降水と黄砂, 「黄砂」(名古屋大学水圏化学研究所編) 古今書院, 200-215.
- Sugawara, K., S. Oana, T. Koyama, 1949: Separation of the components of atmospheric salt and their distribution, Bull. Chem. Soc. Jpn., 22, 47-52.
- 皆巴幸也・林 和彦・土器屋由紀子・別所進一, 1989: 降水および乾性降下物採取のための簡易サンプラーの評価, 分析化学, 38, 686-689.
- 中川千枝・平井英二・宮崎元一・丁子哲治, 1991a: 白山山頂における降水中無機イオン成分, 第32回大気汚染学会講演要旨集, 442.
- 中川千枝・平井英二・宮崎元一・丁子哲治・橋本和夫, 1991 b: 白山山頂で採取された酸性雨, 北陸公衛誌, 18, 57-61.