

# 凍結防止剤の表流水・植物・土壤への影響と 大気中への飛散\*

鹿角孝男\*\*・伊藤秀一\*\*\*・川村 實\*\*  
二木克己\*\*・小澤秀明\*\*

[キーワード] ①凍結防止剤 ②塩化カルシウム ③水質汚濁 ④土壤汚染 ⑤大気汚染

## 要　旨

塩化カルシウムおよび塩化ナトリウムを主成分とする凍結防止剤散布後、環境中の移動について検討するため、表流水中の濃度、土壤中の濃度および植物への付着量について測定を行った。また、都市部におけるイオン成分沈着量から大気中への飛散について解析を行った。長野市郊外の蛭川では1月にNa<sup>+</sup>(299mg/l)とCl<sup>-</sup>(504mg/l)の濃度が高い値を示したが、積雪の多い山間部の河川ではNa<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Ca<sup>2+</sup>の濃度は最高でも20mg/l以下の低い値であった。幹線道路に面した長野市の街路樹(低木)への付着量は、Ca<sup>2+</sup>(1.69mg/g)とCl<sup>-</sup>(2.65mg/g)が2月にもっとも高い値を示し、付着成分が少なかった3月に比較して5~7倍の値であった。一方、車道端から2m離れた茅野市の樹木ではほとんど付着が見られなかった。白馬村の水田と空き地の土壤では道路端の部分でCa<sup>2+</sup>(39~162mg/kg)とCl<sup>-</sup>(166~278mg/kg)の蓄積が見られたが、道路端から2m以上離れた地点ではほとんど影響が見られなかった。大気中への飛散量について、ろ過式採取法による塩分沈着量の解析を行った結果、もっとも高い値を示した長野市のCl<sup>-</sup>沈着量は12月の平均2.8mmol/m<sup>2</sup>/月であり、最高でも1995年12月の9.7mmol/m<sup>2</sup>/月と、2000年度の湿性沈着量の全国平均値である8.9mmol/m<sup>2</sup>/月の1.1倍に過ぎなかった。

## 1. はじめに

長野県内では冬季の交通安全を確保するため、降雪量の多い地域を中心に県内の広い範囲で塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)、塩化ナトリウム(NaCl)および酢酸カルシウム・マグネシウム(CMA)を主成分とする凍結防止剤の散布が行われている。これらの凍結防止剤の使用に当たっては、河川への流入<sup>1)</sup>、道路周辺の植物および土壤への影響<sup>2),3)</sup>、

大気中への飛散<sup>4),5)</sup>といった2次的影響が考えられる。環境影響が少ないとされるCMA<sup>6)</sup>についても、酢酸を生成して地下水のpHが低下した例<sup>7)</sup>や、圃場でのポット試験ではCaCl<sub>2</sub>よりも植物への影響が大きかった例<sup>8)</sup>が報告されている。このためこれらの凍結防止剤の2次的影響についてその実態を把握し、環境影響を未然に防ぐ必要がある。

\* Effects of Deicing Salts of the Surface Water, Plants, Soil, and Atmospheric Deposition

\*\* Takao KAZUNO, Minoru KAWAMURA, Katsumi NIKI, Hideaki OZAWA(長野県衛生公害研究所)Nagano Research Institute for Health and Pollution

\*\*\*Syuichi ITO(財長野県下水道公社千曲川下流管理事務所) Nagano Prefecture Sewerage Public Corporation Chikumagawa Karyu Office

表 表流水、植物および土壤調査の測定地点と測定回数

調査対象	試料	測定地点	測定回数(1997/12~1998/4)				
			12月	1月	2月	3月	4月
表流水	河川水	北八幡川(長野市)	1	2	2	1	
		蛭川(長野市)	1	2	4	1	
		土尻川(美麻村)	1	3	2	1	
		谷地川(白馬村)	1	3	2	1	
		用水(松本市)	1	2	2	1	
		音無川(茅野市)	1	2	2	1	
植物	街路樹	湯川(佐久市)	1	2	2	1	
		長野市(ツツジ類)	1	1	1	1	1
		松本市(ツツジ類)	1	1	1	1	1
		茅野市(ヒバ類, イチイ)	1	1	1	1	1
	ガーゼ法	佐久市(ツツジ類)	1	1	1	1	
土壤	水田土壤 空地土壤	長野市(道路端)	1	1	1	1	
		衛生公害研究所	1	1	1	1	
土壤	水田土壤	白馬村	1				1
	空地土壤	白馬村	1				1

本研究では、CaCl<sub>2</sub>およびNaClを主成分とする凍結防止剤の散布後の移動について検討し、表流水中の濃度、土壤中の濃度および植物への付着量について測定を行った。また、大気中への飛散量について都市部におけるイオン成分沈着量<sup>9)</sup>を用いた解析を行った。

## 2. 調査方法

### 2.1 試料採取

試料採取は凍結防止剤の散布が行われる前の12月と、散布期間中の1~2月および散布終了後の3~4月に、長野県北部の長野市、美麻村、白馬村、中部の松本市、茅野市、東部の佐久市で行った。表流水、植物および土壤の測定地点と測定回数を表に示す。これら試料のうち長野市、白馬村および美麻村の試料は筆者らが採取し、他の地点の試料は現地の建設事務所職員が採取した。

表流水は中小河川の河川水を採取した。このうち長野市内の河川では、流入した凍結防止剤の濃度がもっとも高くなると思われる時期を選び、前日または早朝に降雪があった日の午前中に採取した。また、長野市内の蛭川では凍結防止剤がほとんど流入しないと考えられる上流の地点でも採水を行った。その他の河川は降雪に関係なく定期的に採水した。

植物試料は道路に面した街路樹の枝先端部を地

上高約0.5mの位置で採取した。また、植物への付着量を推定するための補助的な方法として、長野市内の植物試料採取地点の道路端にガーゼを設置し、付着した塩分を水抽出して測定を行った。捕集方法は、面積100cm<sup>2</sup>のガーゼを二つ折りにして袋状にし、ポリテトラフルオロエチレン製チューブで被覆した長方形の針金にかぶせ、道路端の地上高0.5mの位置に捕集面を道路側に向けて約1カ月間ばく露し、道路から飛散する凍結防止剤を捕集した。ガーゼ法の対照地点として長野市内の長野県衛生公害研究所敷地内で捕集を行った。

土壤試料は白馬村の水田と空地で採取し、道路端から0, 2, 4, 6mの表層0~15cmと下層15~30cmの土壤を採取した。

大気中への飛散量は、長野県内8カ所の合同庁舎等の施設屋上と山岳地域の八方尾根で酸性雨ろ過式採取装置により1カ月間隔で採取された大気降下物のデータ<sup>9)</sup>から推定した。解析には1994年4月~2000年3月までの7年間のデータを用いた。

### 2.2 塩類の抽出および測定方法

植物試料からの塩類の抽出は、葉面沈着物分析法<sup>10)</sup>に準じて行い、純水300mlを入れたビーカー内で長さ約10cmの葉のついた枝をステンレス製のピンセットでつまみ、1本につき10秒間ずつ合

計10本を洗浄した。

ガーゼからの塩類の抽出は、250mlの広口ポリエチレン瓶を用い、純水100mlを加えて5分間振とうした。土壌試料からの塩類の抽出は、土壌標準分析・測定法の電気伝導率<sup>11)</sup>に準じて行い、250mlの広口ポリエチレン瓶を用い、風乾細土20gに純水100mlを加えて1時間振とうした。

河川水と各抽出液は、孔径0.45μmのメンブランフィルター(Millipore Type HA)を用いてろ過し、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>をフレーム原子吸光法、Cl<sup>-</sup>をイオンクロマトグラフ法により測定した。pHはガラス電極法により測定した。また、各成分の測定値の表示方法は河川水ではmg/l、植物と土壌では乾物中の重量濃度(植物:mg/g、土壌:mg/kg)、ガーゼでは単位面積当たりの付着量(mg/100cm<sup>2</sup>)で示した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 表流水への流入

長野市郊外の蛭川および市街地を流れる北八幡川におけるイオン成分濃度の経時変化をそれぞれ図1、2に示す。蛭川上流地点のNa<sup>+</sup>は3.1~3.4mg/l、Ca<sup>2+</sup>は12.2~14.2mg/l、Cl<sup>-</sup>は2.7~3.3mg/lとあまり変動が見られなかつたが、下流地点では1月から2月にかけてNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の濃度が高くなり、最高値はNa<sup>+</sup>:299mg/l、Cl<sup>-</sup>:504mg/lであった。

Na<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>の濃度が高い値を示した1月6日と1月23日のNa<sup>+</sup>濃度とCl<sup>-</sup>濃度のモル比(Na<sup>+</sup>/Cl<sup>-</sup>)はそれぞれ1.01、0.92であり、塩化ナトリウム(NaCl)の成分組成(1.0)とほぼ同じであったことから、NaClが散布されて上流地点と下流地点の間の河川に流入したものと考えられる。

北八幡川では1月23日にCa<sup>2+</sup>:121mg/l、Cl<sup>-</sup>:225mg/lの高い値を示した。この時のCa<sup>2+</sup>濃度とCl<sup>-</sup>濃度のモル比(Ca<sup>2+</sup>/Cl<sup>-</sup>)は0.48であり、塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)の成分組成(0.50)とほぼ同じであったことから、塩化カルシウムが散布されて河川に流入したものと考えられる。

長野市の蛭川で比較的高い濃度のイオン成分が検出された要因は、融雪が進んで凍結防止剤が盛んに流入している時期に採水を行ったこと、蛭

川と平行して走る幹線道路が傾斜地にあり、凍結防止剤の散布量が他の地点に比べて多かったためであると考えられる。Cl<sup>-</sup>の最高濃度である504mg/lは、コイ・ドジョウの許容濃度とされる850mg/l<sup>11)</sup>に比べて0.6倍の低い値であった。

松本市内の用水では、Na<sup>+</sup>濃度が12月10日の5.3mg/lから1月6日の25.7mg/lに上昇したが、蛭川の最高値に比べて1/10以下の低いレベルであった。

茅野市の音無川では2月20日にイオン成分の濃度がわずかに上昇したが、Cl<sup>-</sup>の最高値は11.1mg/lと低いレベルであった。

佐久市の湯川ではCl<sup>-</sup>濃度は25.2~33.2mg/lであり、他の河川に比べてやや高い値であった。しかし、12~3月の濃度変化がほとんどなく、凍結防止剤の影響は見られなかった。

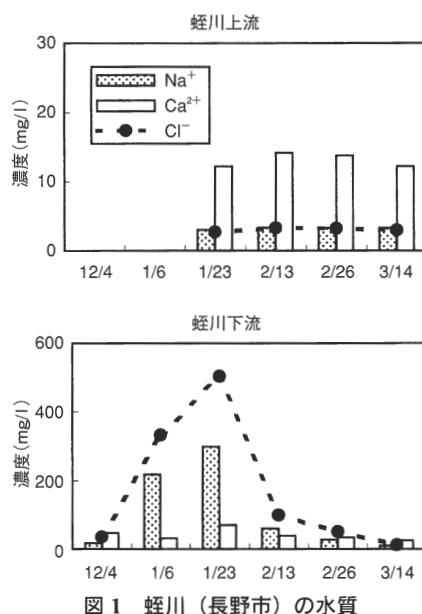


図1 蛭川(長野市)の水質

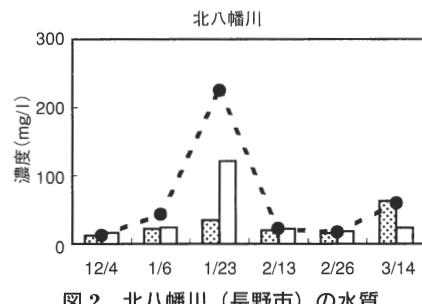


図2 北八幡川(長野市)の水質

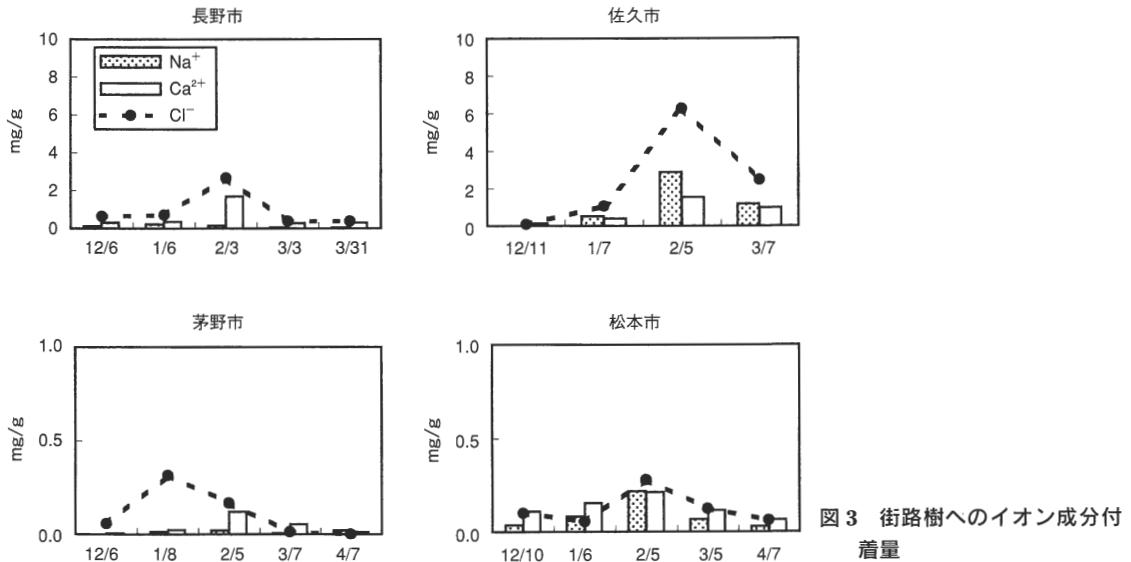


図3 街路樹へのイオン成分付着量

積雪の多い山間部の土尻川(美麻村)と谷地川(白馬村)では、土尻川で1月20日と2月17日にイオン成分の濃度がわずかに上昇したが、2月3日の $\text{Cl}^-$ の最高値は上流部で13.7mg/l、下流部で10.1mg/lと低いレベルであった。谷地川でも2月3日と17日にイオン成分の濃度がわずかに上昇したが、 $\text{Cl}^-$ の最高値は上流部で6.8mg/l、下流部で11.1mg/lと低いレベルであった。

### 3.2 街路樹およびガーゼへの付着

#### (1) 街路樹への付着

長野市、松本市、茅野市および佐久市における街路樹葉面上のイオン成分量を図3に示す。

長野市の街路樹は幹線道路に面しており、 $\text{Ca}^{2+}$ (1.69mg/g)と $\text{Cl}^-$ (2.65mg/g)の濃度が2月3日にもっとも高い値を示した。これらの値は付着成分が少なかった3月に比較して5~7倍の値であり、成分比から塩化カルシウム( $\text{CaCl}_2$ )が付着していたものと考えられる。

松本市の街路樹は直接道路に面しておらず、約2m幅の歩道を挟んでいる。このため凍結防止剤の影響を受けにくく、2月にわずかに $\text{Na}^{2+}$ (0.22mg/g)と $\text{Cl}^-$ (0.28mg/g)の付着濃度が上昇したが、長野市の街路樹に比べて低いレベルであった。

茅野市の樹木はR152沿線の車道端から約2m離れた地点で採取されており、松本市の場合と同

様に凍結防止剤の影響はほとんど認められなかった。

佐久市の街路樹は長野市の街路樹と同様に車道端の低い位置にあり、付着塩類の増加が認められた。2月5日にイオン成分濃度がもっとも高い値を示し、 $\text{Na}^+$ :2.85;  $\text{Ca}^{2+}$ :1.53;  $\text{Cl}^-$ :6.28(mg/g)であった。樹木に付着した塩類の成分は、それぞれのモル比から長野市では $\text{CaCl}_2$ 、佐久市では $\text{NaCl}$ と $\text{CaCl}_2$ との混合物であったと考えられる。

塩類の付着量と $\text{Cl}^-$ 濃度から、 $\text{NaCl}$ と $\text{CaCl}_2$ の混合物が付着したと見なして付着量(塩化物換算濃度<sup>2)</sup>と呼ぶ)を見積もると、佐久市における2月5日の付着量は10.2mg/gとなる。塩分の植物影響については、トドマツが影響を受けないとされる5mg/gを評価基準とした例<sup>2)</sup>があり、佐久市ではこの値を上回った。しかし3月7日には3.9mg/gに低下しており、高濃度の塩類の付着は一時的なものであったと推定される。また、長野市における塩化物換算濃度最高値は2月3日の4.1mg/gであり、茅野市と松本市では0.5mg/g以下の低い値であった。

#### (2) ガーゼへの付着

長野市における $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Cl}^-$ のガーゼへの付着量(図4)は、2月3日および3月3日に高い値を示し、主として $\text{CaCl}_2$ の付着が見られた。対照地

点として調査した長野市内の衛生公害研究所では、調査期間中のイオン成分付着量はほとんど変動がなかった。2月3日および3月3日の長野市の $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Cl}^-$ の付着量は、衛生公害研究所と比較して $\text{Ca}^{2+}$ が46倍、55倍、 $\text{Cl}^-$ が16倍、18倍の高い値であったことから、長野市における $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Cl}^-$ 付着量の増加分は凍結防止剤が飛散・付着したものと考えられる。

一方、 $\text{Na}^+$ の付着量はそれぞれ3倍、4倍と $\text{Ca}^{2+}$ に比べて低い増加率であった。イオン成分付着量が最高値を示した時期は、街路樹では2月

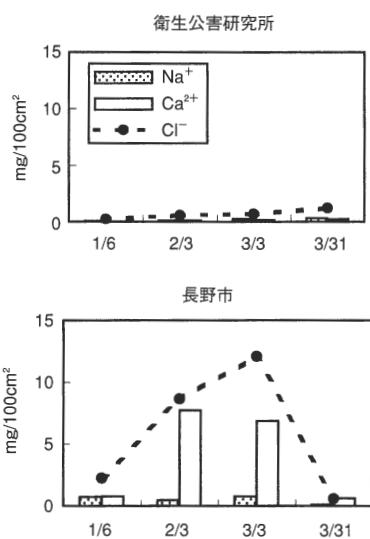


図4 ガーゼへのイオン成分付着量

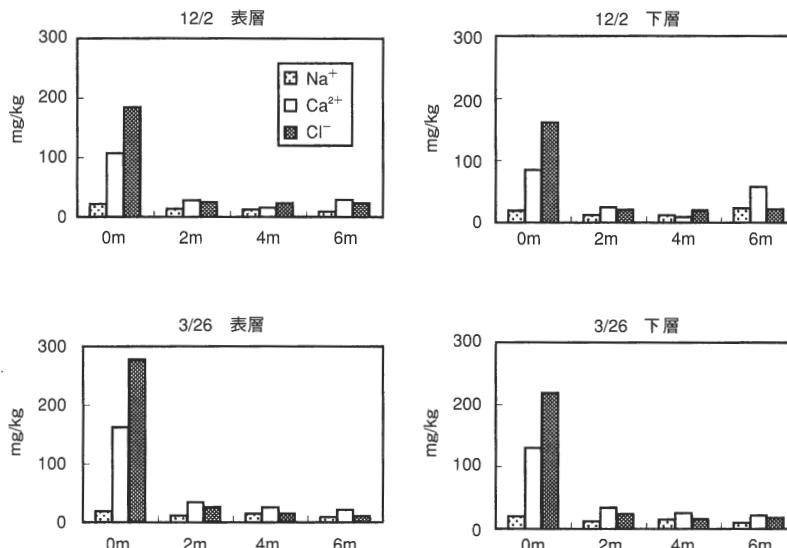


図5 水田土壤中イオン成分濃度の距離減衰（白馬村）  
横軸は道路端からの距離を示す

3日、ガーゼでは1カ月後の3月3日であった。このようなピーク出現時期の違いは、ガーゼは植物に比べて保水性がよいため、いったん付着した塩類が降水等によって洗浄される割合が少なく、保持される傾向があるのではないかと考えられる。

### 3.3 土壤への飛散と残留性

白馬村の水田における土壤中のイオン成分濃度を図5に示す。道路端の土手の部分(0m地点)で $\text{Ca}^{2+}$ (表層；12月：107, 3月：162mg/kg)と $\text{Cl}^-$ (表層；12月：185, 3月：278mg/kg)の濃度が明らかに高く、12月よりも3月に高い値を示したが、表層と下層の濃度差は小さく下層の濃度は表層の濃度の約80%であった。道路端から2~6mの範囲では $\text{Ca}^{2+}$ (平均28mg/kg)と $\text{Cl}^-$ (平均21mg/kg)の距離減衰がほとんどなく、表層と下層との濃度差もほとんどなかった。調査地点には道路側溝がなく、水田が道路に接している。このため雪解け水の流入や自動車走行によって飛散した凍結防止剤が道路に近い地点に残留したものと考えられるが、道路端から2m以上離れた部分では影響が見られなかった。

白馬村の空地(図6)では、下層は岩石が多く採取困難であったため表層の土壤のみを採取した。この地点は土壤の状態から見て12月の試料採取日以前に工事が行われた形跡があった。12月には0m地点表層の $\text{Ca}^{2+}$ がやや高い値(39.3mg/

kg) を示したがその他の成分は 0 ~ 6 m の範囲でほとんど差がなく、低い値を示した。3月には 0 m 地点の  $\text{Ca}^{2+}$  (94.6 mg/kg) と  $\text{Cl}^-$  (166 mg/kg) の濃度が上昇し、 $\text{CaCl}_2$  の影響が見られたが、2 ~ 6 m 地点では 12 月とほぼ同じレベルであった。

このように、白馬村における土壌調査では凍結防止剤の土壌への飛散は道路のごく近傍に限られていた。北海道の国道沿道の調査<sup>8)</sup>でも  $\text{CaCl}_2$  の飛散は 10 m 程度であったと報告されており、 $\text{CaCl}_2$  が吸湿性であることから粒子としての飛散が少ないと考えられる。

土壌への塩類の蓄積性については、水田の 0 m 地点表層では 12 月にも 2 ~ 6 m 地点の約 4 倍の  $\text{Ca}^{2+}$  と約 8 倍の  $\text{Cl}^-$  が存在したことから、土壌に付着した凍結防止剤の一部は水溶性 Ca や交換性 Ca として蓄積されたと考えられる。交換性 Ca が増加すると土壌がアルカリ化し、土壌中の鉄、マ

ンガンが溶解しにくくなり、植物体の葉緑素生育阻害を引き起こす可能性が高いと指摘されている<sup>3)</sup>が、白馬村の水田土壌では 3 月の表層の pH は 6.3 ~ 6.5 であり、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度との間に関連性は見られなかった。また、空き地では 3 月の表層の pH は 4.6 ~ 5.6 であり、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度が 94.6 mg/kg ともっとも高い値を示した 0 m 地点の pH が 5.6 と、2 ~ 6 m 地点に比べてやや高い値を示したが、水田土壌、空地とも pH は弱酸性の値であり、植物体の葉緑素生育阻害が起こる可能性はないと考えられた。

#### 3.4 大気中への飛散

凍結防止剤の大気環境中への飛散量推計は、酸性雨調査として行われたろ過式採取法によるイオン成分の沈着量データ<sup>9)</sup>を解析する方法によって行った。長野県内の 8 都市および山岳の八方尾根における 1994 年 4 月 ~ 2000 年 3 月までの各測定地点の月平均  $\text{Cl}^-$  沈着量を図 7 に示す。

八方尾根では 4 月と 12 ~ 1 月にかけての冬季に顕著な増加が見られた。一方、都市部では長野市で 12 ~ 2 月にかけて増加し、松本市でもわずかに増加したが、他の 5 地点では冬季の増加傾向は見られなかった。このように、長野市以外の都市では冬季の塩分沈着量の増加がほとんど認められなかつたため、長野市を対象にして塩分の供給源についての考察を行った。

長野市における  $\text{Cl}^-$  沈着量の経月変化(図 8)は 95 年 12 月と 97 年 1 月に一時的に高い値を示し、これらの月は  $\text{Na}^+$  と  $\text{Ca}^{2+}$  の沈着量(当量)の和が  $\text{Cl}^-$  沈着量とほぼ一致していた。また、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  当量比はそれぞれ 0.63, 0.37 と、海塩の  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  当量比(0.04)に比較して著しく  $\text{Ca}^{2+}$  が過剰であり、 $\text{Ca}^{2+}$  の過剰分は凍結防止剤中の  $\text{CaCl}_2$  によるものと考えられた。

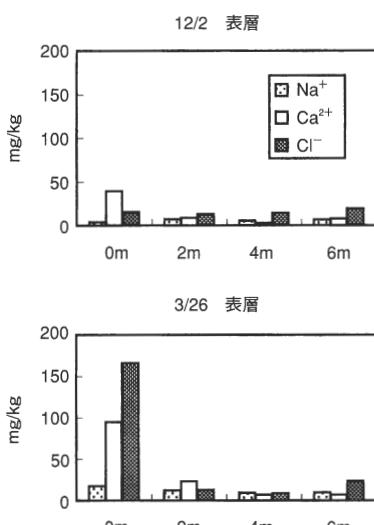


図 6 空地表層土壌中イオン成分濃度の距離減衰(白馬村)

横軸は道路端からの距離を示す

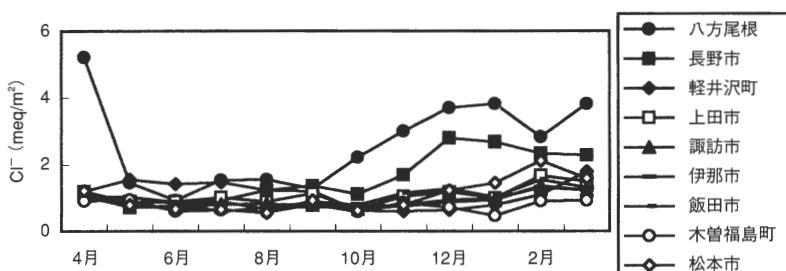
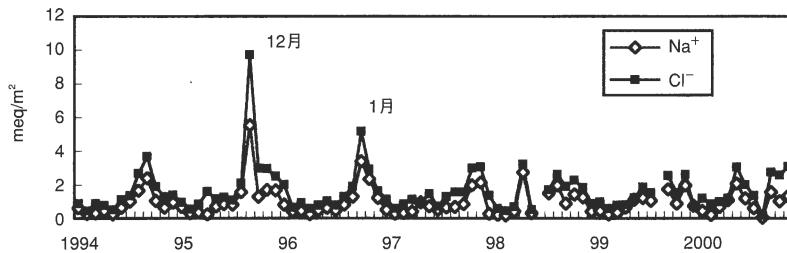
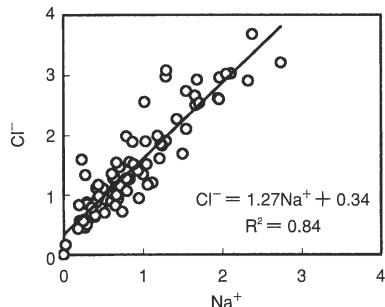


図 7  $\text{Cl}^-$  の地点別月平均沈着量

図8 長野市における $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ 沈着量の経月変化図9 長野市における $\text{Na}^+$ vs  $\text{Cl}^-$ 沈着量の散布図

次に、高い沈着量を示した95年12月と97年1月を除いた $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の沈着量散布図を図9に示す。 $\text{Cl}^-$ と $\text{Na}^+$ は高い相関( $r^2=0.84$ )を示し、 $\text{Cl}^- = 1.27\text{Na}^+ + 0.34$ の関係式が得られた。一方、凍結防止剤や廃棄物焼却の影響をほとんど受けない八方尾根のデータについて同様にして回帰式を求めるとき、 $\text{Cl}^- = 1.14\text{Na}^+ + 0.48$  ( $r^2=0.98$ )の関係式が得られ、係数1.14は海塩粒子中の $\text{Cl}^-/\text{Na}^+$ 当量比1.16とはほぼ同じ値であった。長野市における係数1.27はこれよりわずかに高い値であることから、 $\text{Cl}^-$ が海塩由来の $\text{Na}^+$ に対して過剰に存在し、 $\text{Cl}^-$ の供給源は海塩粒子だけでなく、凍結防止剤に含まれる $\text{CaCl}_2$ や廃棄物焼却等の燃焼起源による塩化水素(HCl)の寄与が推察された。

長野市における $\text{Cl}^-$ 沈着量は12月の平均で2.8 mmol/m<sup>2</sup>/月であり、最高でも95年12月の9.7mmol/m<sup>2</sup>/月と、2000年度の湿性沈着量の全国平均値<sup>12)</sup>である8.9mmol/m<sup>2</sup>/月の1.1倍に過ぎなかった。このことから、凍結防止剤の散布による $\text{Cl}^-$ の一般環境への飛散量は低いレベルにあり、一時的に高い値を示した時でも臨海地域における海塩粒子

の影響と同じ程度であると考えられる。

#### —引用文献—

- 1) 大野順通・大西博文・山田俊哉：凍結防止剤の公共用水域への影響、第37回環境工学研究フォーラム講演集、pp. 64–66, 2000
- 2) 宮本修司・高木秀貴・大沼秀次：凍結防止剤の植物に対する影響調査一般国道230号における現状調査、北海道開発局開発土木研究所月報、No. 498, pp. 10–19, 1994
- 3) 古川仁・片倉正行・遊橋洪基：市街地環境緑化に関する研究—緑化樹の生育と路面凍結防止剤—、長野県林業総合センター研究報告、15, pp. 1–11, 2001
- 4) 関川定美、月永洋一、庄谷征美：寒冷地の塩化物環境に関する研究、日本雪工学会大会論文報告集、14, pp. 141–146, 1997
- 5) 森邦広：酸性雨の化学と森林枯損解明の科学、谷川岳1275回登山で見た酸性雨・大気汚染の進行と自然環境の変化、環境技術、26, pp. 633–641, 1997
- 6) Fritzsche C. J. : Calcium magnesium acetate deicer, Water Environment and Technology, 4, pp. 44–51, 1992
- 7) Granato G. E., Church P. E. and Stone V. J. : Mobilization of major and trace constituents of highway runoff in groundwater potentially caused by deicing chemical migration, Transp. Res. Rec.(USA) No. 1483, pp. 92–104, 1995
- 8) 春木雅寛・戸倉清一・上野晴明：道路凍結防止剤散布と植物環境、寒地技術論文・報告集、13, pp. 725–730, 1997
- 9) 長野県生活環境部公害課、平成6～12年度大気汚染等測定結果、1995～2001
- 10) 環境庁大気保全局：酸性雨調査法、ぎょうせい、pp. 167, 1993
- 11) 土壌標準分析・測定法委員会編、土壤標準分析・測定法、博友社、pp. 75, 1993
- 12) 全国環境研議会・酸性雨調査研究部会事務局、第3次酸性雨全国調査報告書、全国環境研会誌、27, pp. 2–60, 2002