

札幌における大気中のガス状・粒子状汚染物質及び降下物質の挙動

北海道大学工学部衛生工学科		正会員	○太田 幸雄
同	上		村尾 直人
同	上		溝口 勲

1. はじめに

札幌における大気中のガス状及び粒子状汚染物質の濃度、各成分の降下量（沈着量）の季節変化、大気中におけるガスから粒子への変換機構、更に降水への取り込み機構等を評価するために、1987年7月より1989年1月まで、札幌市内の数地点において、大気中のガス状・粒子状汚染物質及び降下物質の測定を行なったので、今回その結果の一部について発表する。

2. 測定地点及び測定項目

札幌市中心部の北大工学部屋上においては、ガス状成分（ SO_2 、 HNO_3 、 HCl 、 NH_3 ）、水溶性粒子状成分（ SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）、降水のpHと導電率、及び降下物質中の水溶性成分（ SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）と黒色純炭素成分の測定を行なった。札幌市周辺部の、しのろ及び東月寒環境測定局では、粒子状成分（総重量、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、黒色純炭素、粒子状有機炭素、海塩及び土壌成分）の測定を行ない、さらに、札幌市の中心部より25km程、山中に入った豊平峡ダムにおいては、 SO_2 ガス、水溶性粒子状成分、及び降水のpHと導電率、降下物質中の水溶性成分と黒色純炭素成分の測定を行なった。

3. 測定・分析法

ガス状物質の捕集には試薬含浸ろ紙を用い、粒子状物質（大気エアロゾル）はテフロンフィルター又は石英繊維フィルター上に捕集した。降下物の捕集には、4～11月の降雨期には口径23cmのポリエチレン製ろ過式採水器及び口径21cmのほうろう製ジャー式採取器を用い、12～3月の降雪期にはほうろう製の大型ジャーに口径20cmの捕集口を取り付けた雪採取器を用いた。捕集されたガス状物質及び水溶性エアロゾル成分を蒸留水に抽出した後、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び Cl^- 成分はイオンクロマトグラフ法、 NH_4^+ 成分はインドフェノール比色法、金属成分は原子吸光法で測定し、炭素成分は炭素分析計により分析を行なった。なお、 SO_2 ガス成分は、蒸留水抽出後、過酸化水素を加えて SO_4^{2-} に酸化し、イオンクロマトグラフ法により測定した。

4. 測定結果

4. 1 粒子状物質の組成及び濃度分布

図1に、しのろ測定局及び東月寒測定局において測定された粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質（大気エアロゾル）の組成分析結果を示す。黒色純炭素（EC）、有機物、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、海塩及び土壌粒子の7成分で乾燥重量（TSP）の90%程度を占めており、札幌における大気エアロゾルはほぼ上気の7成分に水分を加えた8成分で構成されていることが分かる。なお、水分量は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 及び NaCl 粒子の、相対湿度に伴う粒子成長の実験結果（Tang, 1980）に基づいて、計算により求めたものである。これら両地点における大気エアロゾルの組成割合は前年に北大工学部屋上において測定したものと殆ど変わらず、札幌における大気エアロゾルの水平分布（ $20 \times 10\text{ km}$ の範囲）は、総重量だけではなく組成の点からも、ほぼ一様と考えられる。また、Ex. SO_4^{2-} （大気中で測定された SO_4^{2-} 濃度から海塩粒子中に含まれる SO_4^{2-} 量を差し引いたもの）の総硫酸化物に占めるモル比fsを計算してみると、冬期に12%程度であるのに対し、夏期に30%程度にまで増加している。ボーラー

やディーゼル排煙等の発生源排煙中の f_s 値は 10% 程度であることから、札幌においては夏期に SO_2 から SO_4^{2-} への光化学酸化が生じていることが分かる。なお豊平峡ダムにおいては、 $Ex. SO_4^{2-}$ 成分は札幌市街部での値の 2/3 程度存在しているが、その他の成分は 1/2~1/10 程度の濃度であった。

4. 2 ガス状・粒子状硝酸及びアンモニアの挙動

図 2 及び図 3 に、北大工学部屋上において測定された総硝酸及び総アンモニア濃度の季節変化を示す。ここで総硝酸濃度とは、硝酸ガス濃度に、粒子状硝酸濃度を等モルの硝酸ガス濃度に換算して加えたものであり、総アンモニア濃度も、同様な換算により得られたものである。図 2 より札幌における総硝酸濃度は 0.15~0.7 ppb であり、特に春期に高濃度となっている。これは、札幌においては春期にオゾンが高濃度となるが、このオゾンと NO_2 とによる次の反応で硝酸が生成されるためと思われる。 $O_3 + NO_2 \rightarrow NO_3 + O_2$, $NO_3 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_5$, $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ 。図 3 より、札幌における総アンモニア濃度は 1~5 ppb であるが、夏期のみでなく、冬期にも濃度が増加している。これまで大気中のアンモニアは主として土壌中の微生物活動により供給されていると言われてきたが、図 3 より、低温で地面が雪におおわれる 12 月、1 月にも総アンモニア濃度が高くなっていること、及び札幌市中央部の繁華街にある市役所脇においてもアンモニア濃度の測定を行なったが、市役所脇の測定値が北大工学部屋上における測定値と同程度以上の値を示していること等から、札幌においては、アンモニアは人体からの発生や下水からの漏出及び自動車排ガス等からの供給が年間を通して一定量存在し、さらに夏期には土壌からの発生、冬期には暖房燃焼による供給が附加されているものと考えられる。

4. 3 沈着量の季節変化

北大工学部屋上において捕集された降下物質中の各成分の挙動について以下に示す。図 4 は、ろ過式採水器（降雨期、記号：Filt.）及び雪採取器（降雪期、記号：Jar）により捕集された降下物の pH の季節変化を示したものである。夏~秋期に 4.5~5.0 の低 pH を示しており、成分分析結果から、この pH の低下には SO_4^{2-} 成分の寄与が最も大きいことが分かった。一方 3~4 月の融雪期には 7.0 前後の高い pH 値を示している。これは、この時期札幌において例年問題となるスパイクタイヤによるアスファルト道路粉塵中に多量に含まれる Ca^{2+} 成分の降下のためと思われる。

図 5 に、ろ過式採水器（Filt.）及びジャー式採取器（jar）により捕集された $Ex. SO_4^{2-}$ の沈着量の季節変化を示す。ろ過式採水器により測定された $Ex. SO_4^{2-}$ の沈着量は 2~15 $mg/m^2/day$ であった。降雨期にジャー式採取器により測定された $Ex. SO_4^{2-}$ の沈着量が、ろ過式採水器により測定されたものと比べて約 2 倍程度多くなっているが、これはジャー式採取器には予め 500ml の蒸留水を入れてあるため、 SO_2 ガスが水に吸収されて亜硫酸となり、その後、水中で SO_4^{2-} に酸化されたためと思われる。

図 6 に、ジャー式採取器により測定された黒色純炭素（Elemental carbon）の沈着量の季節変化を示す。3~4 月に沈着量が非常に多いのは、降雪によるものの他にアスファルト道路粉塵の降下による寄与が多いためと思われるが、この時期を除くと、札幌における黒色純炭素の沈着量は 0.5~2.0 $mg C/m^2/day$ である。

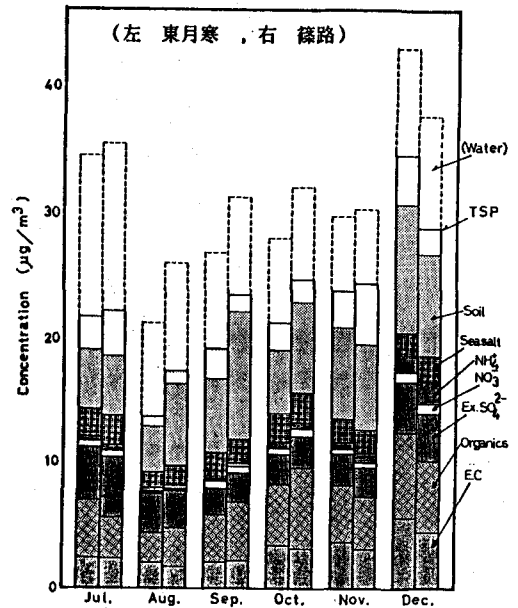


図 1. 大気エアロゾルの組成分析結果

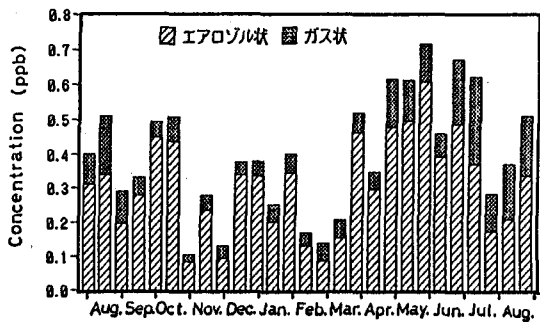


図2. 北大工学部屋上における総硝酸濃度

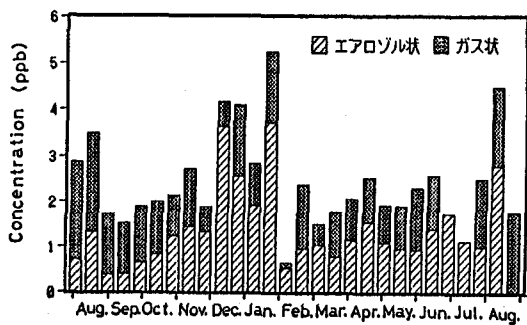


図3. 北大工学部屋上における総アンモニア濃度

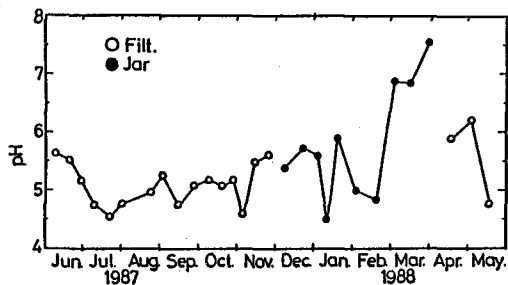


図4. 北大工学部屋上における降雨期 (Filt.) 及び降雪期 (Jar) の降下物質のpH値

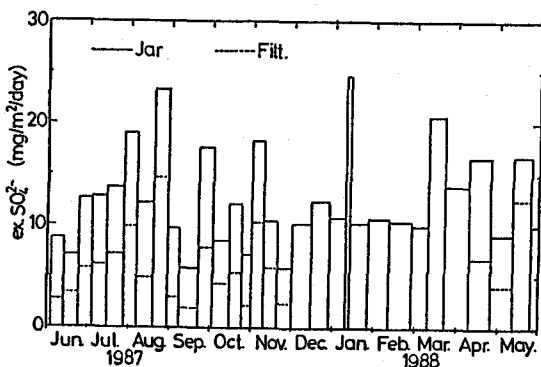


図5. 北大工学部屋上における Ex. SO_4^{2-} の沈着量

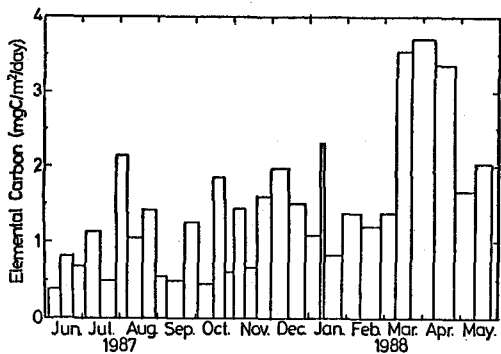


図6. 北大工学部屋上における黑色純炭素 (Elemental carbon)の沈着量