

シベリア湿原都市域におけるNO₂ およびSO₂ 濃度分布測定

MEASUREMENTS OF NO₂ AND SO₂ CONCENTRATION IN SIBERIAN URBAN ATMOSPHERE

太田 幸雄* 溝口 勲* 深沢 達矢*
OHTA Satio, MIZOGUCHI Isao, FUKASAWA Tatsuya

ABSTRACT; Atmospheric concentration of SO₂ and NO₂ were measured at Khabarovsk, Yakutsk and Norilsk cities in Siberia in summer of 1993. In the measurements diffusion samplers were used, which are made of plastic pot packed with reagent soaked filter papers. In Khabarovsk, atmospheric concentration of NO₂ and SO₂ ranged from 5 to 12 ppbv and from 2 to 5 ppbv, respectively. In Yakutsk, they ranged from 0.3 to 10 and from 1 to 2 ppbv, respectively. In Norilsk, concentration of NO₂ and SO₂ ranged from 2 to 6 and from 11 to 44 ppbv, respectively. Concentration of NO₂ was about the same in Khabarovsk and Yakutsk, but SO₂ concentration was much higher due to poor emission control of SO₂ from mining factories.

KEYWORDS; Atmospheric measurement, NO₂, SO₂, Siberia, urban atmosphere

1. はじめに

大気中のNO₂ およびSO₂ は、ぜん息や気管支炎等を引き起こして人体に悪影響を与える有害物質であり、また光化学スモッグや酸性雨を引き起こす原因物質でもある。それ故、大気中のNO₂ およびSO₂ 濃度の測定およびその濃度変動の把握は、大気汚染に伴う健康影響および環境影響の評価および被害防止対策を検討する上での重要な基礎的課題である。近年、ロシアにおいては、発生源対策がほとんどとされていないことから、深刻な都市大気汚染に見舞われていると言われている。しかしながら、このロシア諸都市の大気中の汚染物質濃度の定量的な値についてはこれまでのところほとんど知られていない。そこで、筆者等は、1993年の夏季（7月21日～8月8日）に、シベリアのハバロフスク、ヤクーツクおよびノリリスク市に赴き、大気中の汚染物質濃度、特にNO₂ とSO₂ の濃度分布測定を行った。以下、その結果について述べる。なお、本研究は、筆者等とロシア科学アカデミー・ヤクーツク永久凍土研究所地球化学部（V.N. マカロフ部長）との共同研究の一環として行われたものである。

2. 測定方法および測定地域

2. 1 分子拡散サンプラー

今回の大気中NO₂ およびSO₂ 濃度測定においては図1に示す分子拡散サンプラーを使用した。内径36mm、深さ33mmのプラスチック製の壺に、底から順にアルミホイル（日射の遮光のため）、ポリエチレンシート（濡れた試薬含浸ろ紙を使用する場合はポリフロンフィルター）、試薬含浸ろ紙（アドバンテック社製クロマトグラフィー用ろ紙No. 514A を2cm×2.5cmに切り、試薬を含浸させたもの）およびポリフロンフィルター（アドバンテック社製、PF040）2枚を詰め、Oリングで固定した。これらのサンプラーを屋外に吊るして一週間から一ヵ月間大気暴露することにより、大気中のNO₂ およびSO₂ 濃度を測定することができる。なお各ガス成分は、分子拡散により2枚のポリフロンフィルターを通過し、ろ紙上の試薬に反応吸収される。

* ; 北海道大学工学部衛生工学科 Dept. of Sanitary Engineering, Hokkaido Univ.

この2枚のポリフロンフィルターは、エアロゾルの付着を防ぐ作用をし、また風速によるガス成分の捕集効率の変化を抑え、大気中のガス成分の濃度のみに比例する分子拡散速度でガス成分を反応吸収させる働きをする。

なお、 NO_2 捕集用には、6.6 %トリエタノールアミン水溶液を用い、ろ紙を浸した後、乾燥して用いるか（乾燥タイプ）、または、このトリエタノールアミン水溶液 0.2mlを滴下して濡れたまま使用した（湿式タイプ）。 SO_2 捕集用には、2.5 %炭酸ナトリウム水溶液を用い、同じように、ろ紙を浸した後、乾燥して用いるか（乾燥タイプ）、またはこの水溶液0.2ml を滴下して濡れたまま使用した（湿式タイプ）。ここで、湿式タイプの試薬含浸ろ紙は、乾燥タイプのろ紙に比べると、ガス吸収速度が速く、測定感度は良いが、ろ紙が乾燥すると吸収速度が異なってくるため、長期間の暴露使用はできない。札幌で検討した結果では、内部に装着されたる紙は約10日間までは乾燥せず、その吸収速度が一定だったことから、少なくとも1週間程度の暴露使用は可能であると思われる。

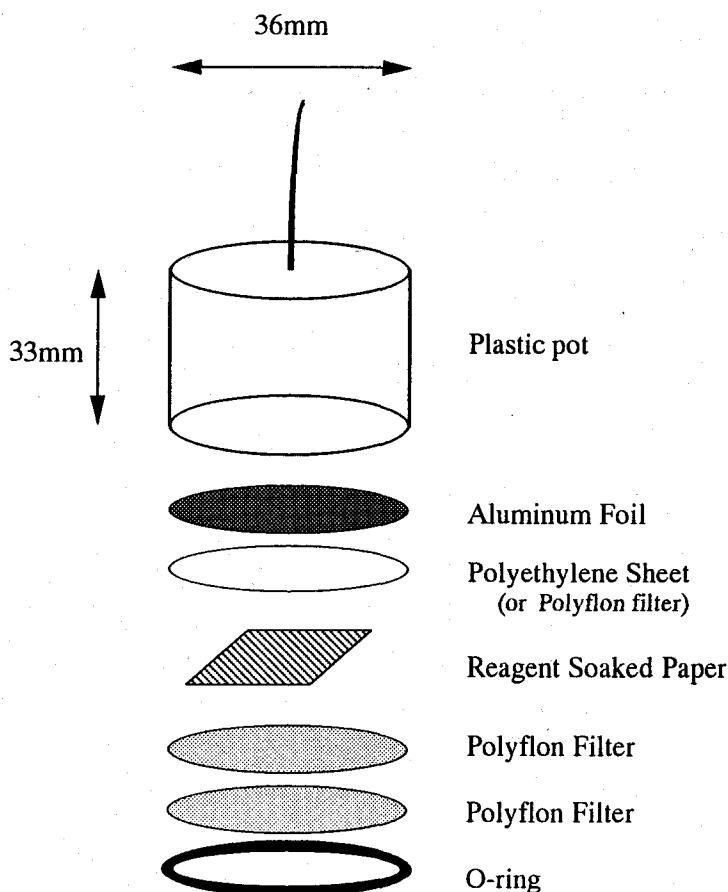


Fig.1 Diffusion sampler of atmospheric NO_2 or SO_2

これらの分子拡散サンプラーは、大気中のガス成分の濃度に比例する拡散速度でガス成分を反応吸収するが、ポリフロンフィルターの細孔径や空隙率、試薬含浸ろ紙の面積と壺の内面積および壺の深さとの関係などを考えると実際の大气中における吸収速度を理論的に求めることは難しく、他の絶対濃度測定機との同時測定により反応吸収速度を決定しなければならない。今回は、乾式および湿式タイプの NO_2 および SO_2 測定用サンプラーについて、各々3個ずつ、札幌市内7ヵ所の大気汚染測定局の試料空気採取口付近に吊るし、暴露期間中の NO_2 および SO_2 自動測定器の測定結果とを比較して、 NO_2 および SO_2 のろ紙による捕集量と大気中濃度との関係式を決定した。一例として、図2に、30日間暴露した場合の乾式タイプの NO_2 サンプラー

のろ紙捕集量と暴露期間中の大気中平均濃度との関係を示す。各測定局に吊るした3個のサンプラー間のばらつきも小さく、大気中のNO₂ 濃度との間にかなり良い直線関係が得られた。

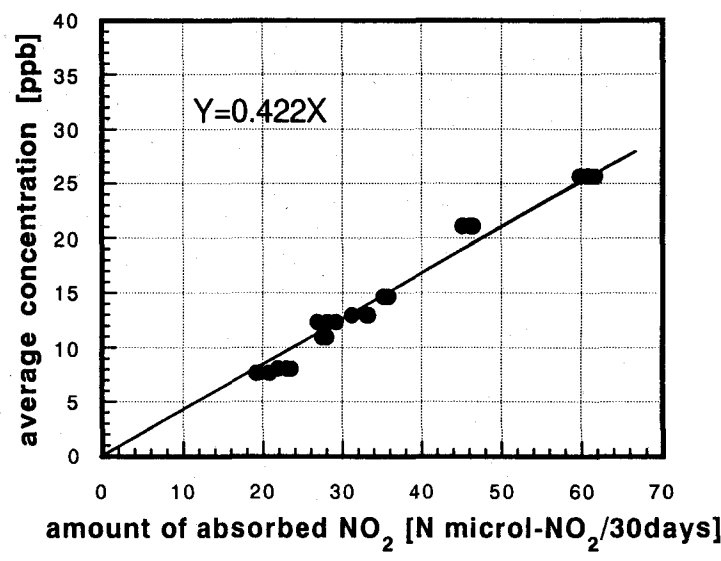


Fig.2 Correlation between amount of NO₂ absorbed in reagent soaked paper in dry condition and average atmospheric concentration of NO₂ by automatic NO₂ meter.

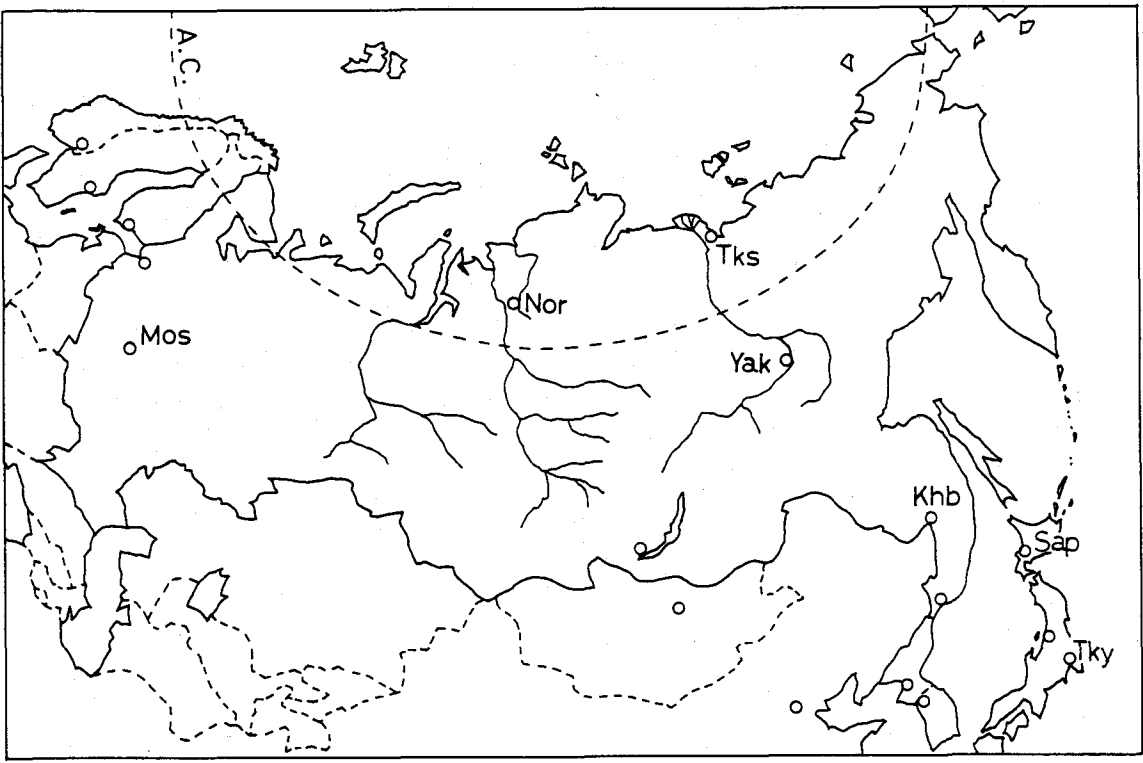


Fig.3 Map of Russia and Japan. Mos: Moscow, Nor: Norilsk, Yak: Yakutsk, Tks: Tiksi, Khb: Khabarovsk, Sap: Sapporo, Tky: Tokyo.

2. 2 測定地域および測定期間

図3に、今回の測定地域を示す。札幌から新潟を経て7月20日にハバロフスクに到着した。三井物産ハバロフスク支店の協力を得て、翌21日にハバロフスク市内6ヵ所に乾燥タイプのNO₂ およびSO₂ サンプラーを

設置し、帰国前の8月11日まで21日間暴露した。7月23日にヤクーツクに移動し、ヤクーツク永久凍土研究所地球化学部との共同で、7月25日から8月8日まで14日間、市内8ヵ所に乾燥タイプのNO₂ およびSO₂ サンプラーを設置した。さらに7月28日にモスクワを経由してノリリスクに到着し、ノリリスク・ニッケル社の協力を得て、7月29日から8月4日まで6日間、市内11ヵ所に湿式タイプのNO₂ およびSO₂ サンプラーを設置した。

3. 測定結果

表1に、今回のハバロフスク、ヤクーツクおよびノリリスク地域における大気中NO₂、SO₂ 濃度分布の測定結果を示す。各地点で分子拡散サンプラーを3個ずつ設置して測定した。表には各1個毎の測定値およびそれらの平均値を示してある。また、一印は、測定限界以下の濃度であったことを示す。

Table 1. Atmospheric concentration of NO₂ and SO₂ in Khabarovsk, Yakutsk and Norilsk in summer of 1993.

	sampling sites	concentration [ppb]							
		NO2			average	SO2			average
Khabarovsk	No.1 city area	6.4	6.2	6.6	6.4	3.7	3.4	3.5	3.5
	No.2 city area	10.6	9.5	8.7	9.6	3.4	3.6	3.4	3.4
	No.3 city area	11.2	10.5	11.9	11.2	4.0	4.0	3.6	3.8
	No.4 city area	8.7	8.0	9.1	8.6	5.1	5.1	5.1	5.1
	No.5 in the suburbs	6.0	5.5	5.6	5.7	4.9	4.6	4.9	4.8
	No.6 in the suburbs	4.7	5.1	4.6	4.8	2.1	2.6	2.3	2.3
Yakutsk	No.1 city area	5.6	6.2	6.0	6.0	1.5	1.4	1.6	1.5
	No.2 city area	3.8	3.9	3.8	3.8	-	2.1	2.4	2.3
	No.3 city area	5.5	5.9	6.1	5.8	1.9	1.6	1.0	1.5
	No.4 city area	10.2	10.5	10.0	10.3	2.0	2.3	1.7	2.0
	No.5 city area(Environmetal Center)	6.2	6.0	6.1	6.1	1.9	2.2	2.0	2.0
	No.6 in the suburbs	1.5	1.5	1.4	1.5	1.3	1.1	1.3	1.2
	No.7 in the suburbs(Radio Relay Station)	0.6	0.7	0.6	0.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	No.8 in the suburbs(in the Forest near the Radio Relay Station)	0.3	0.3	0.2	0.3	0.9	1.2	1.1	1.1
Norilsk	No.1 city area	0.7	0.7	0.5	0.7	-	-	-	-
	No.2 city area	6.3	3.6	3.9	4.6	45.3	44.4	41.7	43.8
	No.3 city area	-	-	-	-	-	-	-	-
	No.4 city area	4.9	6.0	5.5	5.5	16.1	15.3	18.9	16.8
	No.5 city area	4.9	4.5	4.4	4.6	22.0	17.0	17.9	19.0
	No.6 city area	5.5	5.6	4.9	5.3	21.6	19.3	22.1	21.0
	No.7 city area	4.9	4.8	4.7	4.8	12.1	10.4	10.2	10.9
	No.8 city area(Norilsk Nickel experimental center)	6.3	5.7	5.2	5.7	20.8	17.9	20.6	19.8
	No.9 in the suburbs	2.2	2.2	1.9	2.1	27.3	27.5	24.0	26.2
	No.10 Oganer	2.5	3.2	2.3	2.7	18.8	23.2	19.7	20.6
	No.11 Tarnax	3.1	3.3	2.5	3.0	15.7	15.7	19.2	17.5

3. 1 ハバロフスク市内の濃度分布

図4にハバロフスク市内のサンプリング地点を示す。図中の地点番号が、表1のサンプリング地点番号に対応する。地点1～4は市内中心部の居住地域、地点5、6は郊外である。ハバロフスク市内の夏季のNO₂ 濃度は5～12ppbv、SO₂ 濃度は2～5 ppbvであった。地点2～4が市の中心部であることもあり、ややNO₂ 濃度が高い。一方SO₂ 濃度はほぼ一様な分布を示した。札幌の1992年夏季のNO₂ 濃度は市の中心部で25ppbv、周辺部で10ppbv、夏季のSO₂ 濃度は市の中心部で7 ppbv、周辺部で5 ppbv程度であり、夏季のハバロフスク市内のNO₂ 濃度は札幌市の周辺部と同程度、またSO₂ 濃度は札幌の周辺部と比べてやや低濃度であった。3.

3. 2 ヤクーツク市内の濃度分布

図5にヤクーツク市内のサンプリング地点を示す。地点1～5は市の中心部、6は郊外の針葉樹林帯の中にある別荘地、地点7、8は郊外の針葉樹林帯内にある無線中継所である。地点1～5の市内中心部では NO_2 濃度は4～10ppbv、郊外では0.3～2ppbvであった。なお、本測定法においては図2に示したように1ppbv以下の NO_2 濃度差を区別できるほどの精度はなく、地点7、8は1ppbv以下の低濃度であったとまでしか言えない。一方、 SO_2 濃度は市内中心部および郊外のどちらもそれほど大きな違いはなく、1～2ppbv程度であった。なお SO_2 濃度についても1ppbv以下の濃度差を区別できるほどの精度はない。上述した札幌の濃度と比較すると、夏季のヤクーツクは NO_2 および SO_2 のいずれも札幌の半分以下の低い濃度であった。

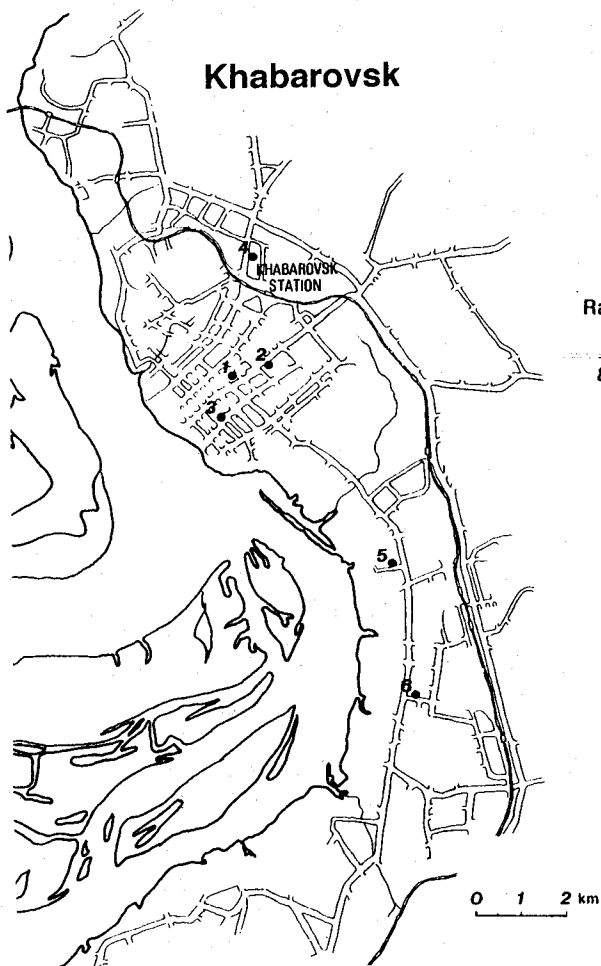


Fig. 4 Map of Khabarovsk

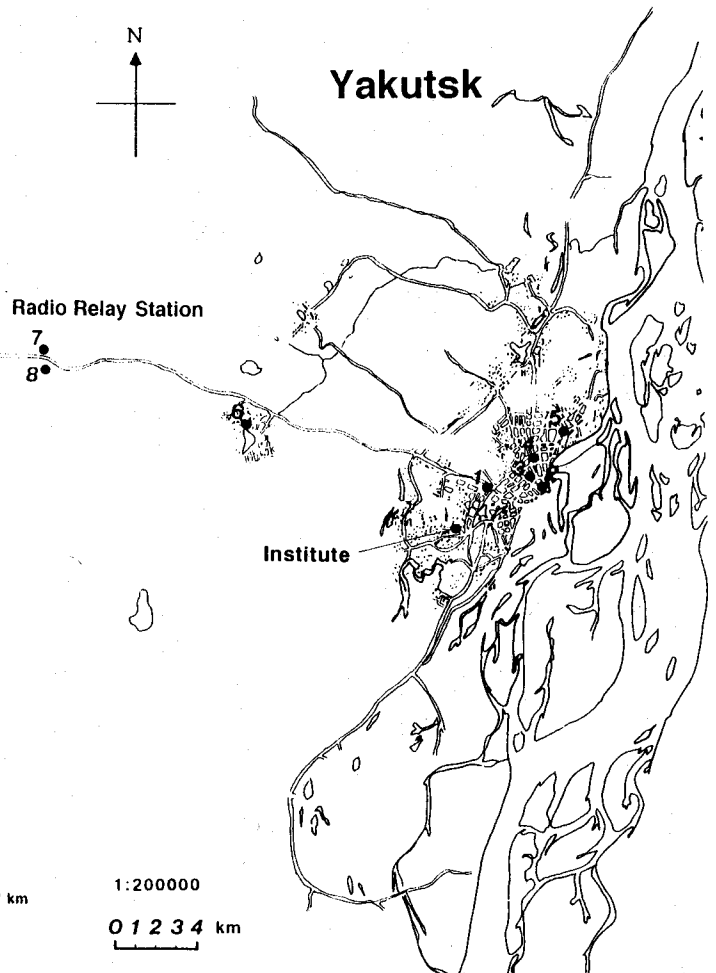


Fig. 5 Map of Yakutsk

3. 3 ノリリスク地域の濃度分布

図6にノリリスク市全域、図7にノリリスク市中央部のサンプリング地点を示す。ノリリスク市はノリリスク（中央地域：人口18万人）、タルナッハ（人口7万人）、カイエルカン（人口3万人）およびオグネル（人口5千人）の4つの地域からなっている。表1より、 NO_2 の測定結果を見ると、地点2および4～8のノリリスク中央地域では4～6ppbv、郊外の地点9～11では2ppbv程度の濃度であり、ハバロフスクやヤクーツクと比較しても、それほど違わない低い濃度であった。一方 SO_2 濃度については、ノリリスク市全域において11～44ppbvというかなり高い濃度を示した。なお、地点1および3は他地点と比べて異常に低い濃度を示しているが、これはノリリスク地域のサンプリングにおいては、現地のノリリスク・ニッケル社の職員

に、サンプラーを自宅のベランダに吊るして暴露してもらうように依頼したが、恐らく屋外大気暴露の際に、キャップを外すのを忘れたためではないかとおもわれる。ノリリスク市は、ロシアでも最も多量のニッケルおよび銅の採鉱、選鉱、精錬を行っている鉱業都市である。ニッケルおよび銅の精錬工程においては多量のSO₂ ガスが発生することが知られているが、現地では、精錬工場の煙突からはほぼ未処理と思われる廃煙が大量に排出されており、さらに工場建屋からの廃煙の漏出も観察された。大気中のSO₂ 濃度が高い値を示したのはこのためであると思われる。今回の結果は、夏季のわずか6日間の測定によって得られたものであり、しかも4日間は風のかなり強い日であった。もし、風速が弱く、逆転層の発生するような気象状態になった場合には、非常な高濃度SO₂ 汚染が発生する可能性があり、今後、ノリリスク地域の排出源対策が早急になされなければならないであろう。

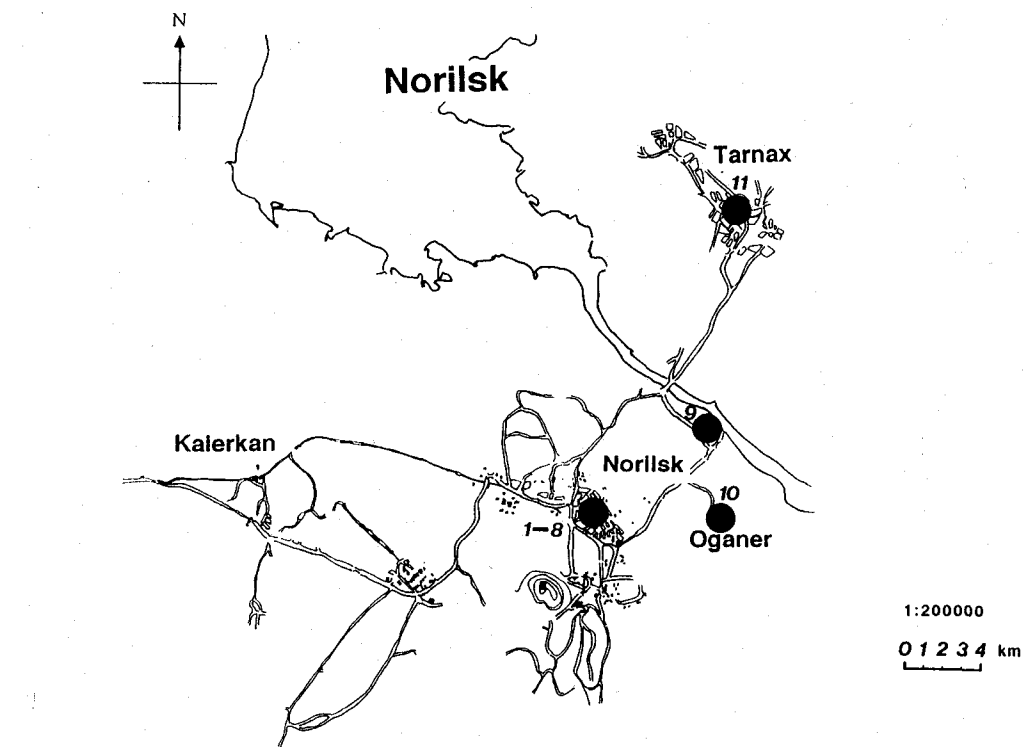


Fig. 6 Map of Norilsk area

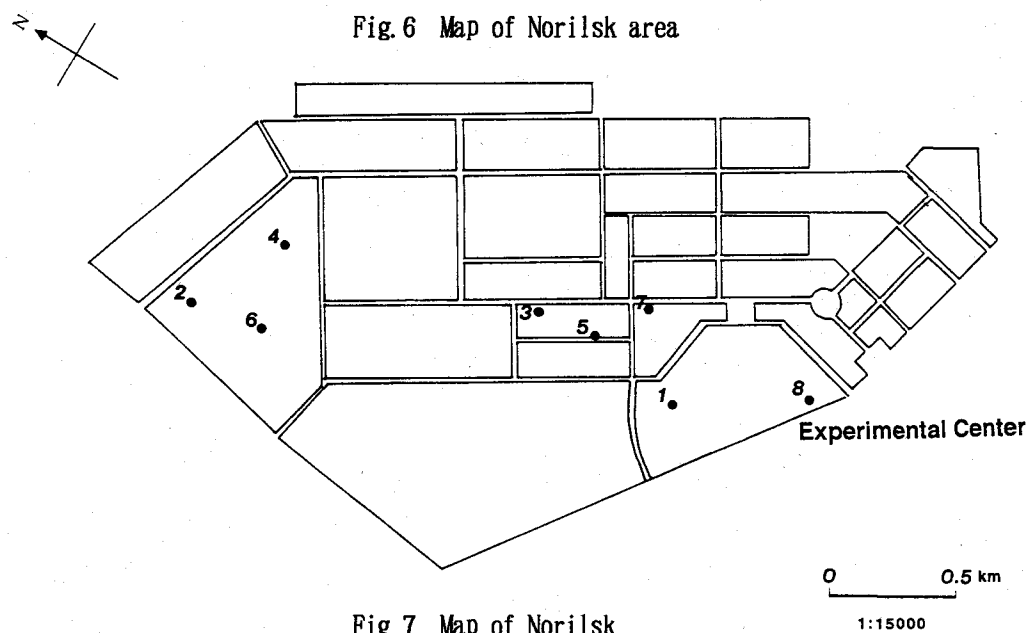


Fig. 7 Map of Norilsk