

10. シベリア北極圏における大気環境汚染の現況調査と汚染機構の解析

Measurements and analyses of the atmospheric environmental pollution in the Siberian Arctic

深澤 達矢*, 太田 幸雄*, 村尾 直人*, 山形 定*

FUKASAWA Tatsuya*, OHTA Sachio*, MURAO Naoto*, YAMAGATA Sadamu*

ABSTRACT ; We measured SO₂ and NO₂ gas concentrations by using passive samplers in Siberian urban area (Norilsk, Yakutsk, Khabarovsk, Neryunguri). In Norilsk, SO₂ gas concentrations were more than ten times higher than that in Sapporo. In other cities, however, SO₂ and NO₂ gas concentrations were the same or less than that in Sapporo. Continuous measurement of gas and aerosols in Norilsk showed that extremely high concentrated SO₂ gas and sulfate damage forests around Norilsk, and may affect human health. In Yakutsk, Atmospheric aerosols contained much carbonaceous components. In Tiksi, the Arctic haze occurred in winter and spring, which was caused by long range transport of pollutants emitted from Norilsk or west Siberia. The deposition of pollutants as heavy metals may cause the accumulation in the surface of the Siberian Permafrost layer.

KEYWORDS ; Siberian Arctic, Arctic haze, Acid rain in the Arctic, Sulfur dioxide

1. はじめに

近年、ロシア及び東欧諸国において大気汚染及び水質汚濁の進行による住民の健康被害等の深刻な状況が明らかになってきた。これらの地域は、1989年以降各国が民主化するまで計画経済下にあった。計画経済下では生産量拡大が最優先課題とされたが、それにとまう環境汚染物質の排出による環境被害等は軽視された。その結果、発電所、熱供給施設及び工場からは硫酸化合物、窒素酸化合物等が大量に大気中に排出され、また、農薬及び肥料の大量使用にとまう塩素化合物等による、より一層の河川及び地下水の汚染を招いた。さらに近年の経済的混乱が環境汚染の進行に一層拍車をかけることとなった。しかしながら、これらの地域における大気環境汚染の定量的な評価はこれまでほとんど行われてこなかった。

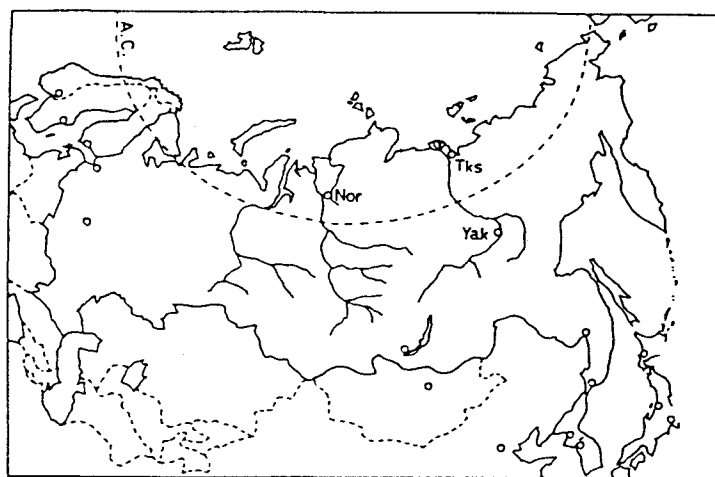


図1 調査地点 Tks: Tiksi, Nor: Norilsk, Yak: Yakutsk, A.C.: 北極圏

*北海道大学 大学院 工学研究科 環境資源工学専攻

*Division of Environmental Resources Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

また、1950年代以降、地球上で最も清浄な地域と考えられていた北極域においても、冬から春にかけてアークティック・ヘイズといわれる濃密なスモッグが観測されるようになった。それ以後、アラスカ・カナダ、及びノルウェー北極圏においては各国の研究者により势力的な研究が行われてきたが、シベリア北極圏における調査・研究はこれまで行われてこなかった。

そこで筆者等は、1993年から、北極圏最大の汚染物質排出源であり、世界最大の二酸化硫黄の単一排出源であるノリリスク（69° N, 89° E）、対照地域として、農耕・牧畜を主産業とするサハ共和国の首都ヤクーツク（62° N, 130° E）において、分子拡散サンプラーによるSO₂及びNO₂ガス濃度分布の簡易測定を行い、またガス状（SO₂, HNO₃ガス）及び粒子状汚染物質（粒径2μm以下の大気エアロゾル）の通年測定を行った。また、1994年からは北極海に繋がるラプテフ海に面した都市ティクシ（72° N, 129° E）において、シベリア北極圏におけるアークティック・ヘイズの実態調査を行った。さらに、上記の3都市において土壤中の重金属濃度の測定を行った。

2. 大気環境汚染の現況調査

2.1 都市域における大気環境汚染の現況

(A) 分子拡散サンプラーによるSO₂及びNO₂濃度分布の簡易測定

当研究室において開発を行ってきた分子拡散サンプラーを用いて、SO₂及びNO₂ガス濃度分布を測定した。

サンプラーはプラスチック製の軟膏壺の底部から順に、直射日光遮光用アルミ箔、染み込み防止用ポリエチレンシート、ガス捕集用試薬含浸濾紙、ポリフロンフィルターを入れ、Oリングで固定したもので、SO₂ガス捕集用試薬含浸濾紙には、2.5%炭酸ナトリウムを、NO₂ガス捕集用には、10%トリエタノールアミンを含浸させた。

ノリリスクにおいては、1993年、1995年に、ヤクーツクにおいては1993年から1995年までの夏期に測定を行った。また、1993年にはハバロフスクにおいて、1994年にはネリュングリにおいても測定を行った。その結果、NO₂については、いずれの都市においても札幌と同等かそれ以下の濃度であったが、SO₂についてはノリリスクにおいて、札幌に比べ10倍以上の高濃度を示した。一方、他の都市におけるSO₂濃度はNO₂と同様に札幌と同等かそれ以下であった。

(B) ガス状及び粒子状汚染物質の通年測定

(1) SO₂, HNO₃ガス及び粒子状物質（大気エアロゾル）の化学組成

1993年からノリリスク市内のノリリスク実験センター及びヤクーツク郊外の永久凍土研究所においてガス及びエアロゾルの通年測定を行った。SO₂ガス捕集用には2.5%炭酸ナトリウム含浸濾紙を、HNO₃ガス捕集用には5%塩化ナトリウム含浸濾紙を用いた。

ただしSO₂ガス捕集系において、特に冬期間にガスの捕集効率が異常に低下する問題が生じた。原因としては、SO₂濃度が極度に高濃度である。あるいは冬期の極寒条件下での水分不足による捕集反応速度の低下等が考えられたため、含浸試薬を2.5%炭酸ナトリウムから、15%炭酸カリウム+10%グリセリン溶液に変更し、さらに水蒸気選択透過性のNafion膜を用いて試料空気の加湿を行った。その結果、冬期間においてもSO₂測定が可能になった。

大気エアロゾルの捕集は、炭素成分測定用の石英繊維フィルター（Pallfulex 2500QAST-UP）、水溶性成分測定用のテフロンフィルター（四フッ化エチレン樹脂フィルター、住友電工製AF07P）、重金属成分測定用のポアサイズ0.4μmのニュークリポアフィルター（野村マイクロサイエンス、Nuclepore filter）の

3種類を用いて捕集した。エレメンタルカーボン及び有機物等の炭素成分はNCアナライザー（住友化学製，SUMIGRAPH NC-80）及びGC-FID（HITACHI 164）により分析した。水溶性成分はテフロンフィルター上に捕集したエアロゾルをイオン交換水に抽出し，硫酸イオン，硝酸イオン，塩化物イオンはイオンクロマトグラフィー（横河電気製，IC100）で，ナトリウム，カルシウム，マグネシウム，カリウムは原子吸光度計（日立製，170-30）を用いて分析した。

ノリリスクにおける1995年4月～12月までのSO₂，HNO₃ガス濃度の測定結果を図2に示す。ノリリスクにおけるこの期間中のSO₂の最低濃度は29ppb，最高濃度は140ppbで，平均濃度は53ppbであった。半月平均で100ppbを超える異常な高濃度のSO₂のため，周辺の樹木のほとんどは立ち枯れし，いわゆる酸性雨被害が広がっていた。また，排出となる工場は居住区の周囲に配置されており，植物被害だけでなく，住民の健康への影響も危惧される。

ヤクーツクにおける1994年8月～1995年12月までの測定結果を図3に示す。ヤクーツクでは，2月3月にHNO₃ガス濃度が上昇する傾向が見られた。SO₂ガス濃度については短期間の測定ではあるが，やはり冬期に上昇する傾向が見られた。ただし，濃度レベルは札幌市よりも低かった。

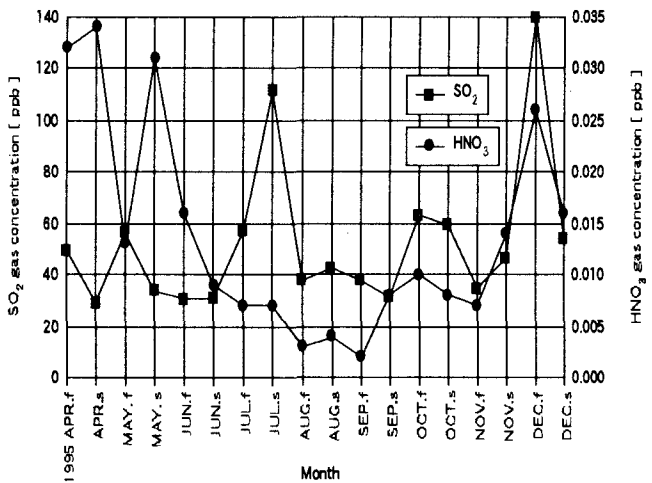


図2 ノリリスクにおけるSO2及びHNO3ガス濃度の季節変化（単位ppb）

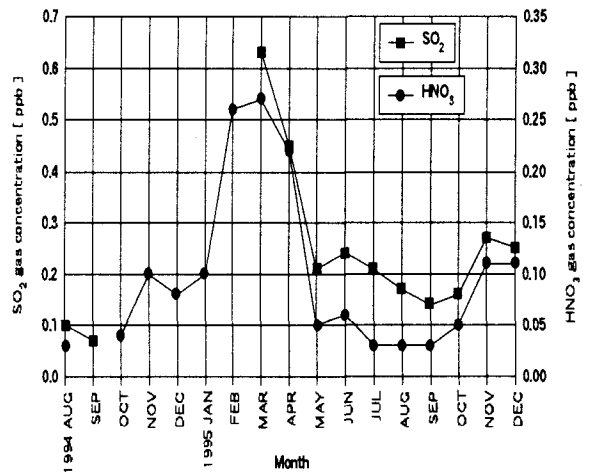


図3 ヤクーツクにおけるSO2及びHNO3ガス濃度の季節変化（単位ppb）

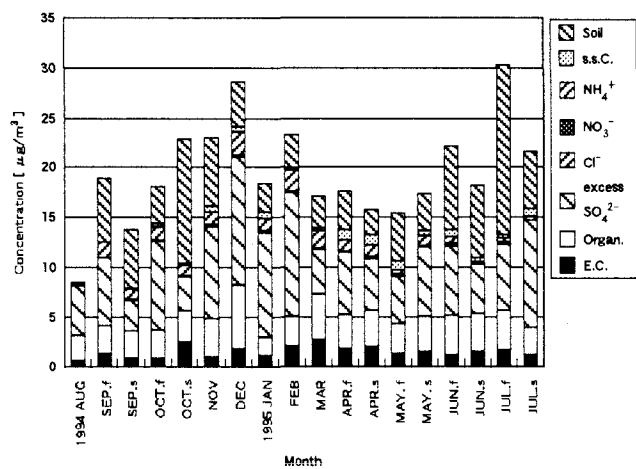


図4 ノリリスクにおける大気エアロゾルの化学組成（単位µg/m3）

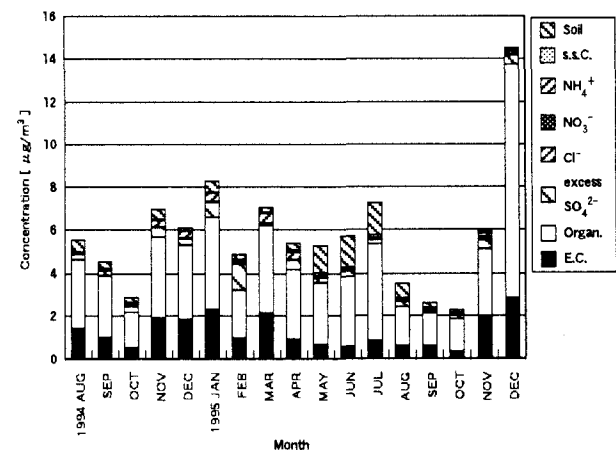


図5 ヤクーツクにおける大気エアロゾルの化学組成（単位µg/m3）

次に、ノリリスクにおける1994年8月から1年間、ヤクーツクにおける1994年8月から1995年12月の大気エアロゾルの組成分析結果を各々図4、図5に示す。ノリリスクにおいては、二酸化硫黄の排出にともなう、非海塩起源硫酸成分の濃度が非常に高かった。一方、ヤクーツクにおいては、炭素成分の濃度が非常に高く、周辺のタイガから放出される有機物、あるいは山火事等により発生する炭素成分の放出量が多いことが示唆された。

(2) 重金属成分

捕集後のニュークリポアフィルターを、ポリプロピレン製のふた付き試験管に入れ、超高純度の硝酸 (Merck, Ultrapur HNO₃) 1.5mlおよびフッ酸 (Merck, Ultrapur HF) 0.5mlを加え、室温条件下で2日間放置し酸分解した後、8mlの超純水を加え5倍希釈し、試料原液とした。この試料を誘導結合プラズマ分析装置 (ICP-MS ; Yokogawa Electric Works, HP-4500) で分析した。測定元素はMg, Al, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Te, Ba, Pbの17元素である。検出限界は、各元素とも100ng/lである。

ノリリスクにおける各元素の大気中の濃度範囲と平均値 (単位 : ng/m³) はMg, 20.7~660, 平均, 182 ; Al, 18.0~1210, 平均307 ; V, 0.10以下~3.2, 平均, 1.0 ; Cr, 0.10以下~41.0, 平均4.3 ; Mn, 6.2~42, 平均18 ; Fe, 78.6~1940, 平均78.6 ; Co, 1.5~20, 平均8.5 ; Ni, 9.2~190, 平均63 ; Cu, 23.1~655, 平均151 ; Zn, 4.7~98.4, 平均27.6 ; As, 0.1以下~4.1, 平均1.0 ; Se, 0.29~16, 平均4.0 ; Sr, 0.19~5.1, 平均1.8 ; Cd, 0.13~3.6, 平均1.2 ; Te, 0.10以下~2.1, 平均0.48 ; Ba, 0.47~10, 平均3.7 ; Pb, 6.4~90, 平均35であった。

一方、対照都市のヤクーツクにおける各元素の大気中の濃度範囲と平均値 (単位 : ng/m³) はMg, 1.9~150, 平均30 ; Al, 1.9~610, 平均110 ; Mn, 0.45~14, 平均3.4 ; Fe, 0.70~320, 平均91 ; Pb, 2.2~110, 平均15であった。ノリリスクにおいては鉛以外の全ての元素が、ヤクーツクより高濃度であり、さらにクロム、コバルト、ニッケル、銅等の元素は、札幌よりも高濃度であった。ノリリスクにおいては、金属精錬に伴い、ニッケルは年間200万トン、鉛は年間650万トンが排出されており、これらの高濃度の大気中の重金属は、金属精錬に伴うものと考えられる。

ヤクーツクにおいては、鉛の濃度が札幌市よりも高く、また鉛とマンガンの濃度が冬期間上昇する傾向が見られた。

2.2 北極海沿岸の都市ティクシにおける大気環境汚染の現況

(A) ガス状及び浮遊粒子状汚染物質の通年測定

サンプリングは、1994年8月より、ティクシ市内から南西に約7km離れた郊外の宇宙線観測所において行った。

1994年8月から1996年1月までの、SO₂及びHNO₃ガス濃度の季節変化を図6に示す。ティクシにおいては、夏期に、SO₂濃度は約0.1ppbまで減少し、冬期には約2ppbまで増加した。その結果、冬期は夏期に比べて、20倍近く濃度が上昇する明確な季節変動を示した。また、硝酸ガス濃度も冬期に増加した。他の研究者により測定された、ノルウェーのベアー島およびJergulにおける1978年10月から1981年5月の月平均SO₂濃度はそれぞれ0.2以下~1.6mg/m³ (0.07以下~0.56ppb) , 0.1~12mg/m³ (0.04~4.2ppb) であった。

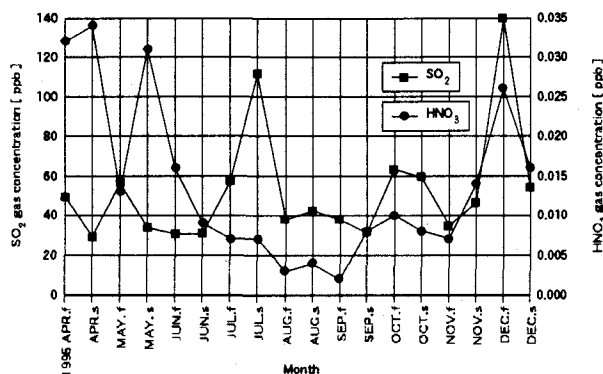


図6 ティクシにおけるSO₂及びHNO₃ガス濃度の季節変化 (単位ppb)

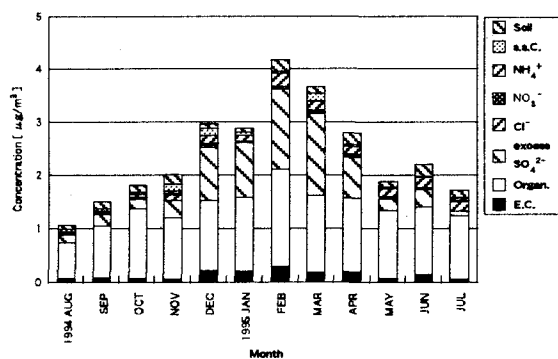


図7 ティクシにおける大気エアロゾルの化学組成 (単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ティクシにおける、1994年8月から1年間のエアロゾルの組成分析結果を図7に示す。主要な化学成分濃度の範囲と、平均値 (単位, mg/m^3) は、エレメンタルカーボンが0.06~0.3, 平均, 1.5 ; 有機物, 0.6~1.5, 平均, 1.2 ; 硫酸イオン, 0.09~1.6, 平均, 0.6であった。これらの成分濃度は、11月から増加し始め、2月~3月かけて最大となる。特に硫酸イオン濃度は、冬期には、夏期における濃度の20倍近くまで増加した。このことから、ティクシ周辺においてアークティック・ヘイズが発生していることが示唆された。観測されたエアロゾルの平均的な組成は、これまでに報告されたアークティック・ヘイズ中の平均的な組成 (E.C.が0.3~0.5 mg/m^3 , 硫酸が2 mg/m^3) とほぼ一致している。一方、夏期における濃度は、E.C.が0.1 mg/m^3 程度、硫酸成分については0.2~0.3 mg/m^3 程度であった。

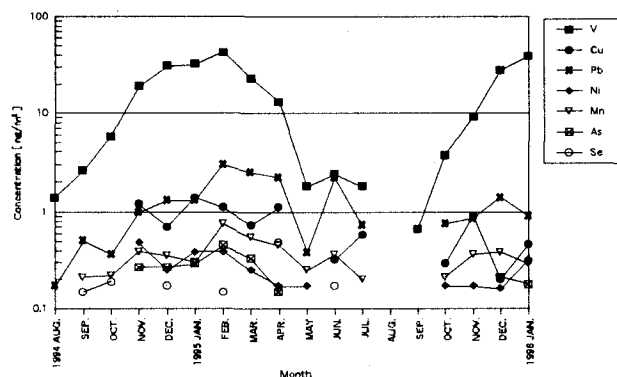


図8 ティクシにおける大気エアロゾル中の重金属濃度の季節変化 (単位 ng/m^3)

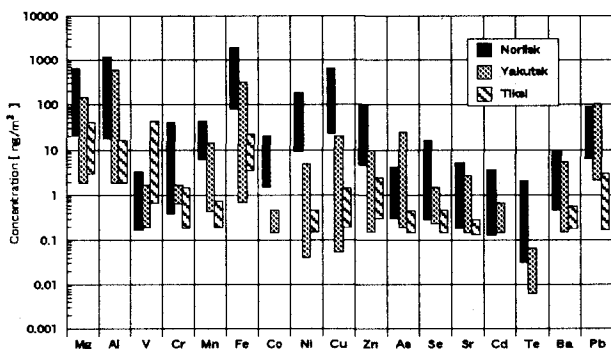


図9 各地点における大気エアロゾル中の重金属成分の濃度範囲 (単位 ng/m^3)

(B) 重金属成分

ティクシにおける大気エアロゾル中の重金属濃度の季節変動を図8に示す。測定元素はNa, Mg, V, Fe, K, Al, Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Mn, As, Ba, Sr, Seである。ティクシにおいては、バナジウム濃度がヤクーツク、ノリリスクよりも高かった (図9)。これは札幌市における濃度よりも高い。特に、冬期には非常に高濃度になり、札幌市における月平均濃度の最高値の20倍以上にもなった。一般に、バナジウムは油燃焼の指標元素と考えられるが、この地域において、バナジウムを多量に排出しているのは、ウラル地域である。また、鉛、銅の濃度も冬期間上昇することから、ノリリスクにおけるニッケル・銅の精錬の伴う排出の寄与も考えられる。一方、ティクシにおいて、そのような重金属の大排出源はない。したがって、これらの汚染物質は、長距離輸送されティクシまで到達したものである可能性が高い。

3. シベリア湿原土壤中の重金属成分濃度の測定

ノリリスク、ティクシ、ヤクーツクの各都市で、数地点ずつ土壌試料を採集した。土壌試料は表層から、永久凍土層にぶつかる深さまで、あるいは深さ50cmまで5cm～10cm毎に採取した。採取した土壌試料は、乾燥器で105℃、24時間乾燥し、均質化した後、0.5gをテフロン製の分解容器（CEM社製、Advanced Composite Vessel）に入れ、フッ酸、硝酸、過塩素酸を用いてマイクロ波分解（マイクロ波分解装置、CEM社製、MDS-2000）した。この試料原液を100倍希釈して、ICP-MSで分析した。測定元素はNa, Mg, Al, Si, K, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Sr, Cd, Pbで、検出限界は各元素ともに100ng/lである。

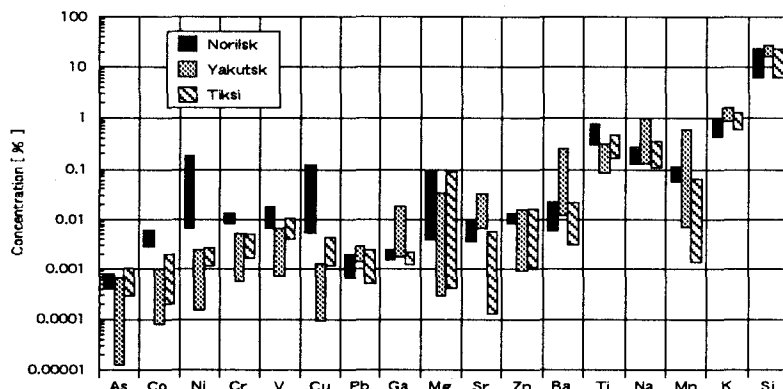


図10 各地点における土壌中の金属成分の濃度範囲（単位％）

図10に各都市毎の測定された土壌試料中の金属成分の濃度範囲を示す。ノリリスクにおいては、コバルト、ニッケル、クロム、バナジウム、銅、マグネシウム、チタン濃度が他の地点よりも高い。また、ティクシにおいては、局地的な排出源を持たないにも関わらず、より都市化の進んだヤクーツクよりも、コバルト、ニッケル、クロム、バナジウム、銅等の濃度が高かった。特にバナジウムと銅は、ヤクーツクよりずっと高濃度に土壌中に存在していた。このことから、やはり、遠方起源の汚染物質がティクシまで長距離輸送され到達しており、それらが永久凍土表面に沈着していると考えられる。永久凍土層は、夏期にその上部30cm～50cm程度の活動層といわれる部分しか融けず、秋にはまた全層が凍結してしまう。したがって、沈着した汚染物質は、活動層内にとどまる。したがって、永久凍土地域においては汚染物質が蓄積されやすい。

ヤクーツクにおいては、鉛の濃度が他の地点よりもやや高かったものの、全般的に重金属成分の濃度が低かった。

4. まとめ

シベリア諸都市においてSO₂及びNO₂ガス濃度分布の簡易測定を行った。その結果、ノリリスクにおけるSO₂濃度は札幌の10倍以上の高濃度を示した。他の都市においてはSO₂、NO₂ガス濃度ともに札幌と同等かそれ以下の低いレベルであった。また、ガス及びエアロゾルの通年測定を行った。ノリリスクにおいてはSO₂ガス及び硫酸成分の濃度が極度に高く、周辺地域にいわゆる酸性雨被害を及ぼしており、住民への健康影響も危惧される。ヤクーツクにおいては炭素成分濃度が高かった。ティクシにおける測定により、シベリア北極圏においても遠方起源の汚染物質によるアークティック・ヘイズが発生しており、その濃度はこれまでの報告とほぼ一致することが明らかになった。これら大気中物質の沈着によりシベリアの永久凍土地域においても汚染物の蓄積が進行し、今後もアークティック・ヘイズの発生が繰り返される限り、重金属等の汚染物質の沈着・蓄積が継続され、動植物生態系、さらには地域住民に健康被害を及ぼす可能性がある。

なお、この研究は日本学術振興会特別研究員制度の援助によって行ったものである。