

積雪のイオンクロマトグラフ分析による幹線
道路の塩素および硫酸汚染分布結果The Contamination Chlorinate and Sulfate Ions around a Road
Measured by the Ion Chromatography of Snow

加藤 龍夫*・花井 義道*

Tatsuo KATOU* and Yoshimichi HANAI*

Synopsis

It was difficult to find the acidic pollutants originated from the auto exhaust in the urban circumstance. In order to make sure the pollution of these acids, an attempt was made to measure pollutants in snow on roadsides by ion chromatography. At the chance of a heavy snowfall, 53 samples in 1 km² area of the Yokohama National University's campus were collected, and then chloride ion, sulfate ion and nitric ion were simultaneously measured on ppm level. The distribution figure of ion concentrations plotted on the map showed that chloride and sulfate ions accumulated only near a road, and the background values of these ions of natural origin covered the other area. On the other hand, nitric ion was seemed to spread widely in the urban area.

1. 緒 言

自動車排気ガスに含まれる酸性物質が道路周辺にどのように影響しているかを調べることは、それ程容易ではない。その1つの方法として、道路周辺の積雪を採取してイオンクロマトグラフィーによって測定して、イオンの地域分布を求めることを考案した。この報告はたまたま関東地方に大雪が降った機会を利用して、塩素イオン、硫酸イオンの拡散状態を明らかにした結果である。その後、積雪の機会がないのでただ1回のデータしかえられていないが、塩酸および硫酸によると考えられる道路汚染を初めてとらえたものとして示すことにした。

2. 調査の範囲, 方法

昭和59年2月13日、関東地方を中心にかんがりの降雪があって、横浜市内で10~20 cmの積雪となった。しかし、幹線道路が交通障害となる程ではなかった。

* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室
Department of Environmental Engineering Science, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University

それゆえ、雪の分析によって道路から汚染質の拡散を調べるのに好都合であった。調査範囲は国道1号線を含む横浜国大構内全域の約1 km四方とし、その中で58地点の積雪を採取した。採取地点は分布地図上に示した。雪は表層のあまり汚れていない部分を、14 mlの小びんに取り、そのまま融かして、その水をイオンクロマトグラフにより分析した。分析条件は以下の通りである。

| | |
|-------|---|
| 装 置 | イオンクロマトアナライザ・Model IC 100 |
| プレカラム | PAX1-051 (4.6φ×50 mm) |
| 分離カラム | SAX1-251 (4.6φ×250 mm) |
| サプレッサ | サプレッサ CX1 (陽イオン交換膜チューブ形) |
| 恒温槽温度 | 40°C |
| 試料注入量 | 100 μl |
| 除去液 | 0.05 M・DBS 2 ml/min |
| 溶離液 | 4 mM・Na ₂ CO ₃ /4 mM・NaHCO ₃ 2 ml/min |

3. 分析結果

測定は塩素イオン、硫酸イオンおよび硝酸イオンについて行い、その結果を表1に示した。

表 1 積雪中イオン濃度分析結果

| 地点 | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | ppm | | | | |
|----|-----------------|-------------------------------|------------------------------|-----|---|------|------|-----|
| い | 1.4 | 1.6 | 1.4 | 林の中 | ま | 0.6 | 0.5 | 0.9 |
| ろ | 1.2 | 1.2 | 1.3 | | け | 44.0 | 13.3 | 2.3 |
| は | 0.6 | 0.7 | 0.9 | | ふ | 4.9 | 4.0 | 1.8 |
| に | 2.1 | 2.3 | 2.2 | | こ | 2.1 | 1.3 | 1.0 |
| ほ | 1.1 | 1.1 | 1.6 | | え | 1.0 | 0.8 | 1.3 |
| へ | 1.6 | 1.7 | 1.7 | | て | 1.6 | 1.5 | 2.2 |
| と | 3.1 | 3.2 | 2.9 | | あ | 1.4 | 1.1 | 1.3 |
| ち | 4.2 | 3.8 | 2.4 | | さ | 1.5 | 1.4 | 1.5 |
| り | 1.6 | 1.4 | 1.5 | | き | 0.6 | 0.6 | 0.9 |
| ぬ | 2.1 | 1.6 | 1.5 | | ゆ | 0.8 | 0.6 | 1.0 |
| る | 2.3 | 2.0 | 1.5 | | め | 1.7 | 1.4 | 2.0 |
| を | 0.8 | 0.7 | 1.0 | | み | 1.0 | 0.8 | 1.0 |
| わ | 0.8 | 0.7 | 0.9 | | し | 0.6 | 0.8 | 0.8 |
| か | 1.7 | 1.0 | 1.0 | | ゑ | 1.1 | 1.4 | 0.9 |
| よ | 2.0 | 2.1 | 1.7 | | ひ | 3.9 | 4.7 | 3.0 |
| た | 1.6 | 1.6 | 1.2 | | も | 2.8 | 2.7 | 1.3 |
| れ | 2.9 | 2.7 | 1.8 | 橋の上 | せ | 10.4 | 11.3 | 2.9 |
| そ | 4.3 | 3.4 | 1.6 | | す | 5.8 | 5.2 | 1.6 |
| つ | 2.0 | 2.0 | 1.0 | | ば | 2.4 | 2.5 | 1.4 |
| ね | 4.4 | 3.4 | 1.6 | 橋の下 | ぼ | 3.3 | 3.3 | 1.5 |
| な | 4.3 | 1.8 | 1.1 | 橋の下 | べ | 8.3 | 9.1 | 3.8 |
| ら | 6.0 | 5.6 | 2.1 | 橋の上 | ど | 2.5 | 3.4 | 2.3 |
| む | 37.0 | 18.0 | 6.7 | 橋の下 | ぢ | 1.3 | 1.7 | 1.4 |
| う | 1.5 | 1.1 | 1.9 | | が | 1.9 | 1.9 | 1.9 |
| ゐ | 3.2 | 3.7 | 3.9 | | だ | 1.3 | 1.5 | 1.5 |
| の | 53.3 | 31.4 | 7.4 | | ぞ | 2.6 | 2.6 | 2.4 |
| お | 11.3 | 9.5 | 3.2 | | づ | 1.8 | 1.7 | 1.6 |
| く | 1.9 | 1.5 | 1.1 | | ぐ | 1.1 | 1.3 | 1.3 |
| や | 1.3 | 1.6 | 1.3 | | げ | 2.3 | 2.4 | 4.9 |

この測定値から雪質の大体の性質を見ると、塩素が最も高く、ついで硫酸、硝酸が最も低くなっている。測定値の平均でも塩素は 31.1 ppm、硫酸は 16.7 ppm、硝酸は 4.5 ppm である。また、地点で言えば道路周辺の数ヶ所が高く、他は低い値となっていることがわかる。これらの傾向を明確にするために、濃度分布図と成分比率について考察することにする。

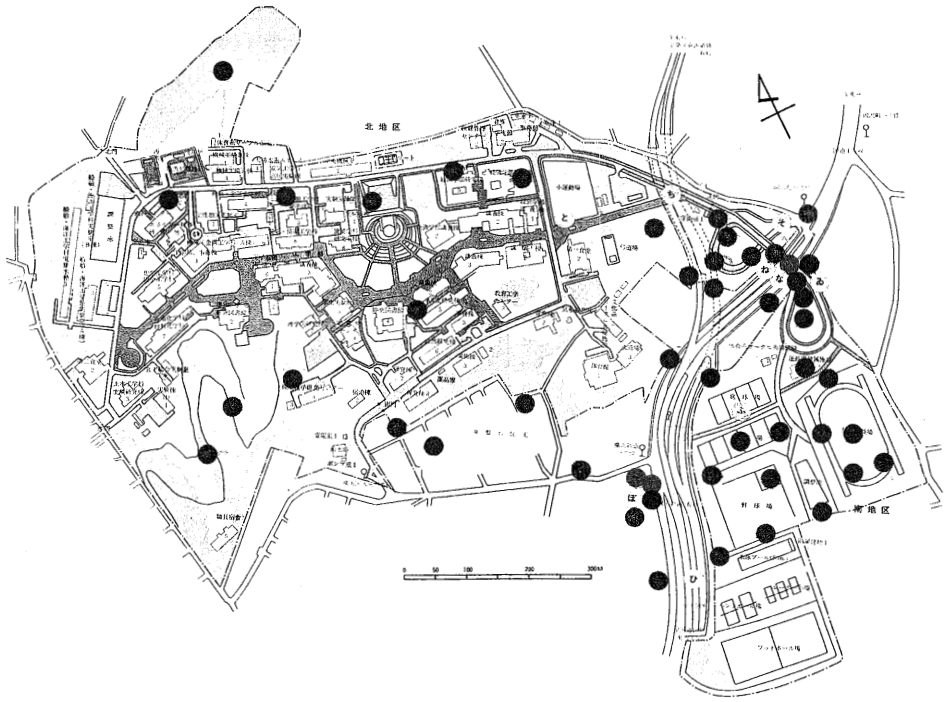
まず、図 1 に塩素と硫酸を濃度別に色分けして地図上に示した。ここで 10 ppm 以上が赤、5 ppm 以上がだいたい、3 ppm 以上が黄、2 ppm 以上が緑、それ以下を青で表示した。

この結果、赤、だいたいの 5 ppm 以上の高い値は国道 1 号線沿いに集中しており、緑、青の低濃度はその他構内に広がっていることがわかった。この場合、道路をはさんで両側が低濃度域になっているので、道路周辺の高濃度が自動車排気ガスが原因であることは明らかである。塩素も硫酸も全く同様の傾向が認められ、ここで塩素イオンは塩酸と塩化物が相当し、硫酸イオンは硫酸と硫酸塩が相当するが、塩類の発生は考え難く、この汚染分布は排気ガスからの塩酸と硫酸の

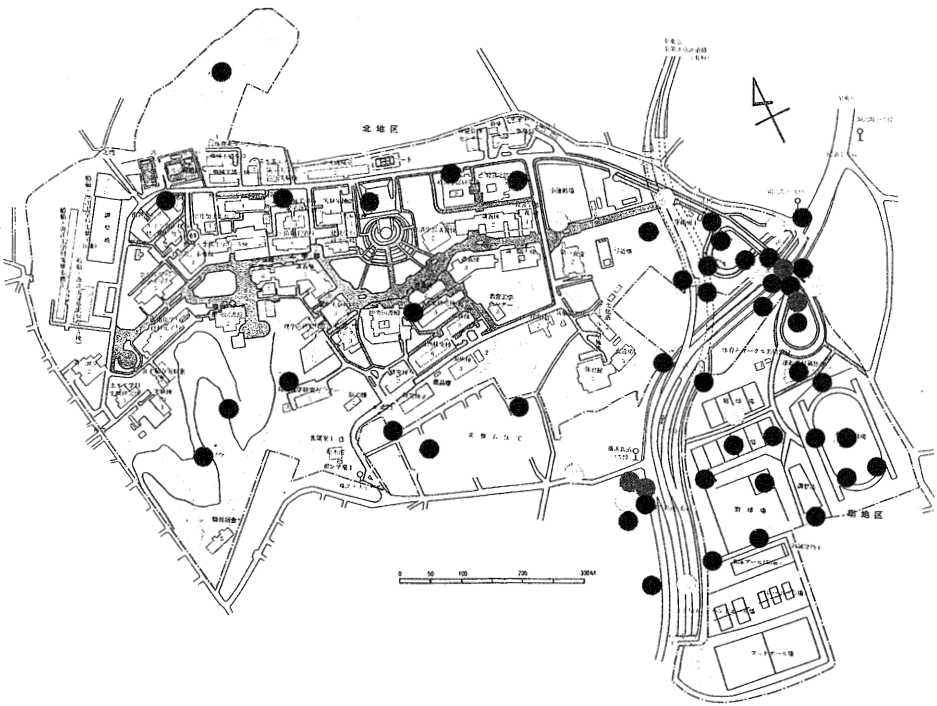
拡散状態を示すものと考えられる。従来、塩酸と硫酸の汚染状況ははっきりとらえることが困難であったが、この結果で見える範囲では、道路の極く周辺に落下、蓄積されることがわかった。一方硝酸イオンに相当する硝酸あるいは硝酸塩は、NO_x が自動車排気ガスの主要汚染質であるにも拘らず、道路周辺に集中している傾向はない。これは、硝酸の形で排出が塩酸や硫酸に比べて少量であること、および NO_x としては溶解、吸着し易くなくて、もっと広領域に拡散するための二つの理由によると考えられる。積雪中の含有成分は降雪時に雨と同様溶解したか、積雪後表面が汚染大気に曝らされて汚染質を溶かし込んだかの、どちらかまたは両方の作用で蓄積されるわけだから、そのまま大気濃度の分布を表わしてはいない。従って、塩酸、硫酸汚染は道路周辺で確かに存在するが、これが道路から何 m の距離まで環境大気に影響を与えるかと云うことは、また別の実験によって調べなければならない¹⁾。

つぎに積雪試料それぞれのイオン濃度の比率を集計した結果を図 2 に示した。

これは、塩素、硫酸、硝酸イオン濃度を対数グラフ



(1) 塩素イオン濃度



(2) 硫酸イオン濃度

図 1 積雪中のイオン濃度分布図

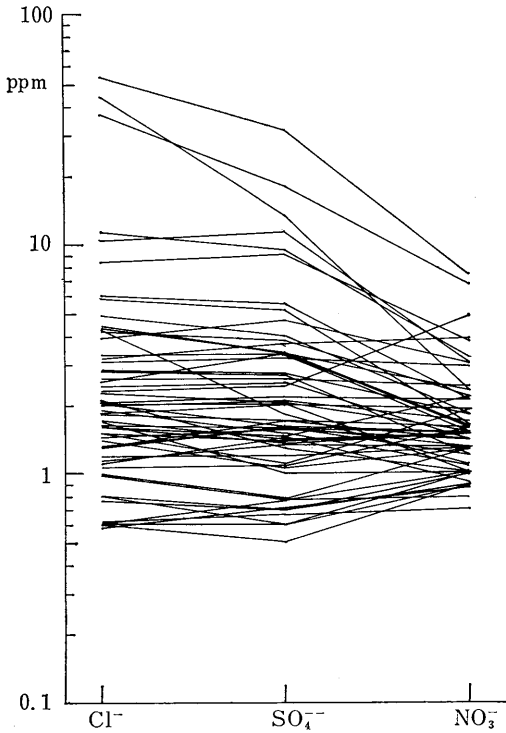


図2 積雪中イオン濃度比率

上にプロットしたものである。この表示によれば、成分比率が同じ場合、平行線で表わされる。まず、濃度の高い場合と低い場合に区別して見ると、前者は道路周辺、後者は大学構内ほぼ全域に相当するが、とくに緑、青色の 2 ppm, 1 ppm およびそれ以下の場合には塩素、硫酸、硝酸の濃度がほぼ等しくなっている。そして、雪質の塩素イオンと硫酸イオンの比率が 1:1 で、濃度が ppm レベルであるのは、海岸の影響が少い内陸の自然状態に対応する事実²⁾に従えば、大学構内の雪質は人為の影響でなく自然の影響を受けているバックグラウンドとしてみなされる。横浜国大は東京湾から 4km の距離にあり、近距離と云うべきであるが、冬期降雪は北ないし北東風によって運ばれるのが普通

であるから、海岸の影響が少い内陸部と同じ性質を示すと考えられる。これら地球化学的考察はもう少しデータを積み重ねれば容易に明らかになることである。

硝酸については、海水中の比率は塩素イオン、硫酸イオンに対して極めて低いため³⁾、自然状態では一般に低い比率（例えば硫酸の 1/10）が普通となっている。しかし、ここでのバックグラウンド値は塩素、硫酸とほぼ同等の値であって、明らかに NO_x に起因する大気汚染の影響が都市域に拡がっていることを示すものである。

高濃度の数試料に注目すると、塩素イオンと硫酸イオンの比が必ずしも一定でない。塩酸と硫酸の拡散に相違があるのかも知れないが、今この程度の試料でははっきりした説明をうることはまだ無理である。

4. 結 語

塩酸、硫酸および硝酸による道路汚染については、従来懸念されることであるが、これを明瞭に示す資料がない。本報は、都市域に積雪があった機会に、その地域分布を求めることが可能ではないかと予想して調査した結果、これら汚染質は道路端に集中して分布していると云う分布図を作ることができた。この現象に対する今後の研究の端緒となる試料と考えて報告したものである。

文 献

- 1) 花井義道・加藤龍夫・三浦邦雄・前田和甫：幹線道路周辺の硫酸ミスト分布状態，横浜国立大学環境科学研究センター紀要，8, 43 (1982)
- 2) 加藤龍夫・花井義道：イオンクロマトグラフ法による積雪含有成分の調査，横浜国立大学環境科学研究センター紀要，10, 3 (1983)
- 3) 東京天文台編：理科年表，丸善，1964年版；菅原健，半谷高久編：地球化学入門，P154，丸善，昭和39年