

# 札幌市における浮遊粉じん中の水溶性成分の動向

## Trend of Water Soluble Constituents in the Atmospheric Particulates in Sapporo

鈴木寿一 伊藤正範 塩田恒雄 前田博之  
富所謙吉 高杉信男

Toshikazu Suzuki, Masanori Ito, Tuneo Shioda,  
Hiroyuki Maeda, Kenkichi Tomidokoro, and Nobuo Takasugi

昭和61年3月～62年2月の4季に分けて、札幌市内3カ所でハイボリュームエアースンプラーを用い浮遊粉じんを捕集し、その中の8種の水溶性成分濃度を測定した。 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ 濃度は初春期及び初冬期に高く、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 濃度は冬期に高い季節変動を示した。この季節変動はスパイク粉じん、海塩粒子、冬期の暖房等の発生源と気象要因に起因していることがわかった。

又主成分分析による解析を行ったところ、第1主成分として、総合的汚染度を示す因子、第2主成分として、人為的発生と自然的発生の発生源の違いを示す因子、第3主成分として自然的発生の汚染質のうち土壌由来（主にスパイク粉じん）と海塩由来の発生源の違いを示す因子が導き出された。

### 1 緒 言

大気浮遊粉じん中には、水溶性成分として多種の無機塩類を含んでおり、これらの挙動を調べることは、大気汚染状況を解明する上で重要であり、その多くは酸性雨とも深い関りがあると考えられる。これらの水溶性成分は海塩粒子や土壌粒子のように直接発生源から排出される一次粒子と、工場や自動車などの発生源から気体として大気中に放出された物質が光化学反応や中和反応などにより粒子に変化した二次粒子に起因しているものに分けられ、大気環境への影響ばかりでなく、動物、植物等の生体系に障害を与え、ひとに対しては呼吸器系への疾病をひきおこす可能性が強いと考えられる<sup>1), 2)</sup>。

当所では、数年来よりスパイク粉じん調査の中で浮遊粉じん量及び内容成分の調査を行っているが、その一環として今回これらの水溶性成分の実態把握を目的に、8種のイオン成分濃度を測定し

た。さらにこれら水溶性成分濃度の季節変動、地点間の違い、及び他の大気汚染物質や気象要因との関連性を検討し、又主成分分析により解析を行ったので、これらの結果について報告する。

### 2 方 法

#### 2-1 調査地点

図1に市内3カ所の測定点を示した。

- ④ 時計台・中央区北1条西2丁目（市中心部）
- ⑧ 月寒・豊平区月寒中央通7丁目（幹線道路端）
- ⑨ 西 〓 西区24軒2条3丁目（住宅地）

#### 2-2 調査期間

表1に調査期間を示した。

#### 2-3 試料の採取

試料の採取はハイボリュームエアースンプラー（紀本製HS-6）を用いてポリフロンフィルター（ADVANTEC TOYO製PF040）上に毎分約15 m<sup>3</sup>の流量で1試料につき24時間連続採取した。

表1 調査期間

61年 初春期		夏 期		初 冬 期		62年 冬 期	
1. 3月13日-3月14日	6. 9月10日-9月11日	11. 12月4日-12月5日	16. 2月16日-2月17日				
2. 3月14日-3月15日	7. 9月11日-9月12日	12. 12月5日-12月6日	17. 2月17日-2月18日				
3. 3月17日-3月18日	8. 9月12日-9月13日	13. 12月6日-12月7日	18. 2月18日-2月19日				
4. 3月18日-3月19日	9. 9月16日-9月17日	14. 12月7日-12月8日 <sup>1</sup>	19. 2月19日-2月20日				
5. 3月19日-3月20日	10. 9月17日-9月18日	15. 12月8日-12月9日	20. 2月20日-2月21日				

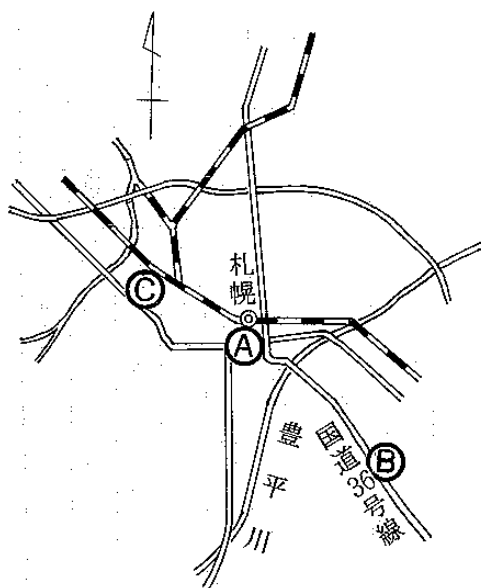


図1 調査地点

#### 2-4 イオン成分の測定

ポリフロンフィルター1/16を蒸留水で30分間超音波抽出し、抽出液を0.45 μmのメンブランフィルターで濾過し、その後20mlに定容して、これを試料溶液とした。

試料溶液について、陰イオン(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)はイオンクロマト法、陽イオン(Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>)はICP発光分析法、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>はインドフェノール法で分析を行った。

### 3 結果と考察

#### 3-1 SP及び各イオン成分の濃度

表2に3地点のSP及び各イオン成分濃度を、表3に3地点分の各成分の平均値、標準偏差値、

最小値、最大値、及び全イオン成分量に対する各イオン成分量の割合を示した。平均値をみると陰イオンではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が4.7 μg/m<sup>3</sup>と一番高くイオン成分中に32%を占めていた。次にCl<sup>-</sup>濃度が2.6 μg/m<sup>3</sup>(17.7%), NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が1.5 μg/m<sup>3</sup>(10.2%)の順であった。

陽イオンではCa<sup>2+</sup>濃度が3.0 μg/m<sup>3</sup>(20.4%)と一番高く、次いでNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が1.3 μg/m<sup>3</sup>(8.8%), Na<sup>+</sup>濃度が1.1 μg/m<sup>3</sup>(7.5%), K<sup>+</sup>濃度が0.26 μg/m<sup>3</sup>(1.7%), Mg<sup>2+</sup>濃度が0.25 μg/m<sup>3</sup>(1.7%)の順であった。

#### 3-2 各成分の季節変動

図2に各成分の季節ごとの平均濃度を示した。

浮遊粉じん(SP)濃度は初春期(0.56 mg/m<sup>3</sup>)及び初冬期(0.65 mg/m<sup>3</sup>)のいわゆるスパイク期に夏期(0.16 mg/m<sup>3</sup>)、冬期(0.29 mg/m<sup>3</sup>)に比べて数倍高い値を示した。

これに関連して土壌由来成分のCa<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>濃度はSP同様、スパイク期に高い値であった。つまりCa<sup>2+</sup>濃度は初冬期(4.5 μg/m<sup>3</sup>)、初春期(3.3 μg/m<sup>3</sup>)が夏期(1.4 μg/m<sup>3</sup>)、冬期(2.8 μg/m<sup>3</sup>)より高い値を示した。同様にMg<sup>2+</sup>濃度は初冬期(0.40 μg/m<sup>3</sup>)、初春期(0.30 μg/m<sup>3</sup>)、冬期(0.16 μg/m<sup>3</sup>)、夏期(0.14 μg/m<sup>3</sup>)、K<sup>+</sup>濃度は初冬期(0.38 μg/m<sup>3</sup>)、初春期(0.34 μg/m<sup>3</sup>)、冬期(0.29 μg/m<sup>3</sup>)、夏期(0.17 μg/m<sup>3</sup>)の順に高い値を示した。

一方二次生成物質であるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度は冬期に一番高い値を示し、夏期に最低値を示

表 2 SP 及び各イオン成分濃度

SP :  $\text{mg}/\text{m}^3$  イオン成分 :  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

項目 期 間 地 点	SP		Cl <sup>-</sup>		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		Ca <sup>2+</sup>		Mg <sup>2+</sup>		Na <sup>+</sup>		NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>										
	時計台	月 寒	時計台	月 寒	時計台	月 寒	時計台	月 寒	時計台	月 寒	時計台	月 寒	時計台	月 寒	時計台	月 寒	時計台	月 寒									
	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西	西									
初 春	3/13~3/14	1.3	1.4	0.19	2.3	2.6	2.2	1.3	1.6	0.77	6.6	3.7	4.4	6.1	2.8	0.40	0.36	0.15	1.1	0.97	0.94	1.0	0.87	0.80	0.44	0.17	0.24
	3/14~3/15	2.9	0.83	0.56	2.7	2.5	2.1	2.7	1.9	1.9	9.1	4.4	7.5	5.8	4.4	0.74	0.31	0.18	1.1	0.76	0.89	1.2	0.57	1.0	0.82	0.11	0.19
春 期	3/17~3/18	0.052	0.041	0.042	5.0	4.5	5.7	0.24	0.34	0.25	3.8	4.5	4.0	0.92	1.6	0.43	0.29	0.39	3.5	2.4	3.3	1.1	0.44	0.82	2.0	0.12	0.25
	3/18~3/19	0.47	0.23	0.19	4.7	3.1	3.9	1.2	0.70	0.70	4.9	4.0	3.6	3.5	2.9	0.40	0.26	0.26	2.4	1.6	2.2	0.92	0.94	0.73	0.29	0.14	0.14
夏 期	3/19~3/20	0.096	0.083	0.028	1.3	0.98	0.59	1.8	1.6	0.83	5.5	4.5	4.2	1.5	1.8	0.16	0.11	0.08	0.90	0.62	0.65	1.8	1.3	0.59	0.09	0.055	0.037
	9/10~9/11	0.24	0.083	0.14	1.2	0.46	1.5	0.80	0.48	1.1	3.4	2.6	4.2	1.3	0.55	0.16	0.053	0.13	0.62	0.25	0.50	0.88	0.82	0.83	0.14	0.075	0.13
夏 期	9/11~9/12	0.17	0.10	0.24	1.8	0.95	1.6	1.2	0.73	1.1	3.3	2.7	2.6	2.4	0.99	0.20	0.098	0.16	0.69	0.74	0.74	0.89	0.75	0.71	0.25	0.20	0.12
	9/12~9/13	0.17	0.083	0.24	1.6	0.73	1.4	1.3	0.98	1.4	3.2	2.0	2.6	1.8	0.78	0.15	0.072	0.15	0.71	0.34	0.49	0.68	0.18	0.61	0.26	0.15	0.17
夏 期	9/16~9/17	0.18	0.085	0.96	1.8	1.4	3.5	1.4	1.1	1.6	4.2	2.5	4.9	2.0	0.88	0.21	0.10	0.36	0.88	0.79	1.1	0.87	0.62	1.0	0.24	0.16	0.26
	9/17~9/18	0.11	0.078	1.1	1.2	0.67	3.2	0.84	0.62	1.1	3.4	2.2	5.6	1.5	0.62	0.16	0.086	0.40	0.66	0.49	0.88	0.69	0.52	0.70	0.23	0.11	0.24
初 冬	12/ 4~12/ 5	0.19	0.34	0.19	5.2	5.4	7.9	1.5	2.0	1.8	6.8	6.9	6.5	2.1	3.5	0.34	0.34	0.43	2.5	2.1	3.1	2.6	3.1	3.1	0.33	0.42	0.14
	12/ 5~12/ 6	1.1	0.75	0.17	4.9	2.1	5.3	0.50	0.24	0.36	4.3	2.4	3.2	3.3	4.6	0.44	0.28	0.44	2.4	1.2	3.1	0.76	0.41	0.67	0.41	0.25	0.16
冬 期	12/ 6~12/ 7	1.6	1.6	0.41	3.2	4.9	2.5	1.3	2.1	1.1	7.6	7.7	3.6	5.0	11.0	0.52	0.71	0.27	1.2	2.1	1.0	1.2	2.0	0.81	0.65	0.83	0.34
	12/ 7~12/ 8	0.56	0.48	0.082	3.2	3.3	3.1	1.5	1.9	1.3	4.1	4.4	2.6	3.6	5.3	0.31	0.32	0.19	1.2	1.0	1.1	1.4	1.4	1.2	0.31	0.19	0.28
冬 期	12/ 8~12/ 9	1.1	0.75	0.42	3.4	3.4	4.8	2.2	2.1	2.5	5.7	5.1	5.5	5.5	6.3	0.55	0.43	0.44	1.7	1.3	2.2	1.6	1.6	1.6	0.58	0.41	0.54
	2/16~2/17	0.23	0.61	0.038	2.0	2.6	1.7	0.39	0.56	0.30	2.3	4.9	2.3	2.8	5.2	0.20	0.25	0.13	1.0	0.82	0.75	0.48	0.77	0.55	0.22	0.43	0.071
冬 期	2/17~2/18	0.29	0.36	0.25	1.9	1.4	2.0	1.9	1.1	2.2	5.4	3.4	4.6	3.5	3.1	0.22	0.14	0.15	0.79	0.50	0.83	1.8	1.2	1.8	0.32	0.33	0.20
	2/18~2/19	0.28	0.20	0.12	2.0	1.3	2.1	4.2	2.6	4.6	7.5	5.1	8.1	3.7	3.6	0.20	0.11	0.095	0.90	0.47	0.65	3.7	2.3	3.6	0.45	0.18	0.15
冬 期	2/19~2/20	0.15	0.11	0.13	1.9	1.6	1.8	4.4	3.3	5.0	7.9	5.8	8.5	2.4	1.9	0.16	0.085	0.092	0.80	0.52	0.60	3.8	3.0	4.0	0.37	0.34	0.36
	2/20~2/21	0.39	1.1	0.054	1.9	2.5	1.1	1.4	1.4	0.71	5.6	5.7	3.4	3.3	6.1	0.24	0.31	0.10	0.88	0.60	0.44	1.8	1.7	1.0	0.37	0.16	0.31

表3 各成分の基本統計量

	SP	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
MEAN	441	2.6	1.5	4.7	3.0	0.25	1.2	1.3	0.26
SD	525	1.5	1.1	1.8	2.1	0.16	0.84	0.93	0.28
MIN	28	0.46	0.24	2.0	0.51	0.053	0.22	0.18	0.037
MAX	2,900	7.9	5.0	9.0	11	0.74	3.5	4.0	2.0
割合(%)	17.7	10.2	32.0	20.4	1.7	7.5	8.8	1.7	

した。つまりNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は冬期(2.3μg/m<sup>3</sup>), 初冬期(1.5μg/m<sup>3</sup>), 初春期(1.2μg/m<sup>3</sup>), 夏期(1.0μg/m<sup>3</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は冬期(5.7μg/m<sup>3</sup>), 初冬期(5.1μg/m<sup>3</sup>), 初春期(5.0μg/m<sup>3</sup>), 夏期(3.0μg/m<sup>3</sup>), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度は冬期(2.1μg/m<sup>3</sup>), 初冬期(1.6μg/m<sup>3</sup>), 初春期(0.95μg/m<sup>3</sup>), 夏期(0.70μg/m<sup>3</sup>)の順に高い値を示した。これは冬期に暖房や自動車排ガスからの汚染量が増大することが主な原因であると思われる。このことは、これらの前駆物質であるNO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>濃度が冬期に、夏期に比べて2倍前後高いことから推察される。

又海塩由来成分のCl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>濃度は、初冬期がCl<sup>-</sup>(4.2μg/m<sup>3</sup>), Na<sup>+</sup>(1.8μg/m<sup>3</sup>)で一番高く、初春期がCl<sup>-</sup>(2.9μg/m<sup>3</sup>), Na<sup>+</sup>(1.6μg/m<sup>3</sup>), 冬期

がCl<sup>-</sup>(2.0μg/m<sup>3</sup>), Na<sup>+</sup>(0.70μg/m<sup>3</sup>), 夏期がCl<sup>-</sup>(1.3μg/m<sup>3</sup>), Na<sup>+</sup>(0.66μg/m<sup>3</sup>)という順であった。

この季節変動は主に市中心部から北方に20数km離れた日本海の手塩の影響が風向と風速の違いによって生じるもので、土壌由来成分と同じ季節変動を示したが、その発生源は異なっている。

なお海水のCl<sup>-</sup>/Na<sup>+</sup>比は18であるが今回の平均値は2.2と少しCl<sup>-</sup>リッチになっており、燃焼由来のCl<sup>-</sup>が存在していることが考えられるが、今後の検討課題である。

### 3-3 地点間の差

表4に地点間の差を見るため、各成分の地点別の年平均値を示した。

これによるとSP, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>濃度は交通量の多い幹線道路端の時計台、月寒で住宅地の西より高い値を示した。これはスパイクタイヤによる道

表4 地点別年平均値

	SP	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
時計台	580	2.7	1.6	5.2	3.4	0.31	1.2	1.5	0.42
月寒	470	2.3	1.4	4.4	3.4	0.24	0.98	1.2	0.14
計	280	2.9	1.5	4.4	2.2	0.21	1.3	1.3	0.21

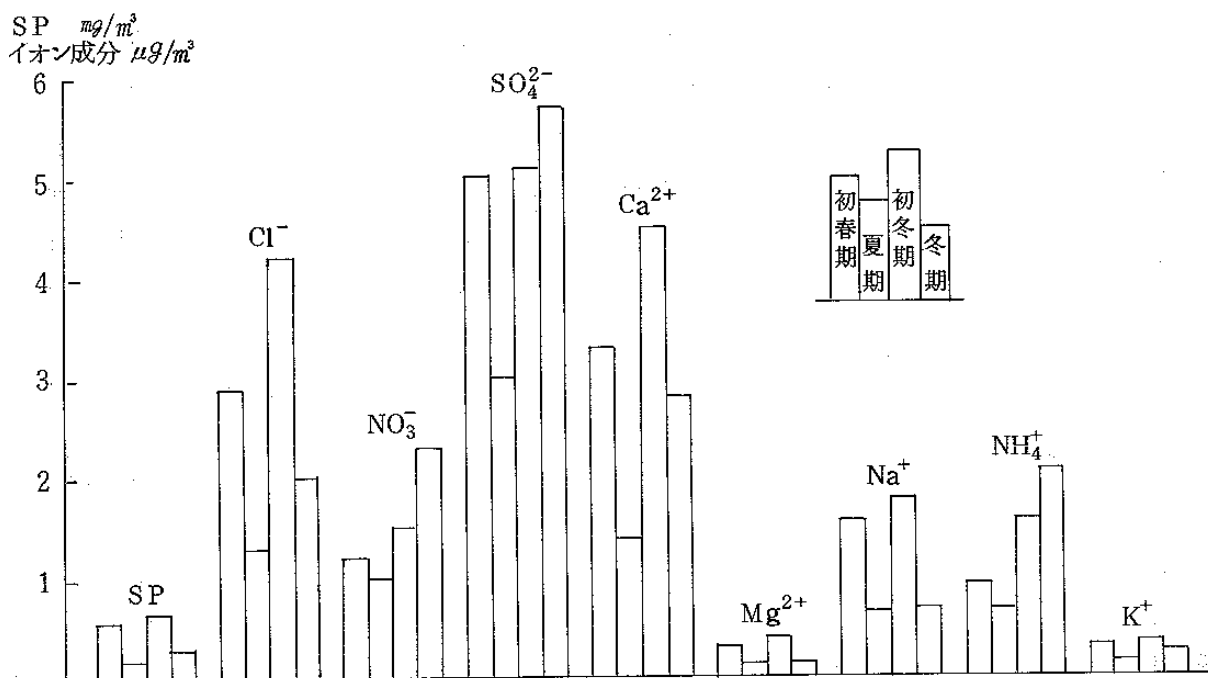


図2 各成分濃度の季節変動

路粉じんの影響が大きいと思われる。

一方海塩粒子のNa<sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>濃度は海に近い地点ほど高く、西、時計台、月寒の順であった。

又SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>の各成分濃度は市中心部の時計台が一番高く、次いであまり差はないが、西、月寒の順であった。このことは暖房による排出量の違いと思われる。

### 3-4 各成分間の相関

各成分間相互の関係を見るため、各成分間の相関係数を求め表5に示した。

相関係数の高かった成分間はNa<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>(r=0.91)、Cl<sup>-</sup>-Mg<sup>2+</sup>(r=0.72)でこれは海塩粒子の影響によるものと思われる。又SP-Ca<sup>2+</sup>(r=0.81)、SP-Mg<sup>2+</sup>(r=0.76)、Ca<sup>2+</sup>-Mg<sup>2+</sup>(r=0.74)と土壌由来成分間でもお互いに強い相関を示した。

人為発生に関する成分間ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(r=0.75)、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(r=0.86)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(r=

表5 SP及びイオン成分間の相関表

	SP	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
SP		0.20	0.11	0.51 <sup>**</sup>	0.81 <sup>**</sup>	0.76 <sup>**</sup>	0.08	0.06	0.33 <sup>**</sup>
Cl <sup>-</sup>			-0.05	0.33 <sup>**</sup>	0.32 <sup>*</sup>	0.72 <sup>**</sup>	0.91 <sup>**</sup>	0.20	0.35 <sup>**</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				0.75 <sup>**</sup>	0.20	-0.02	-0.25 <sup>*</sup>	0.86 <sup>**</sup>	0.07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					0.51 <sup>**</sup>	0.47 <sup>**</sup>	0.12	0.74 <sup>**</sup>	0.29 <sup>*</sup>
Ca <sup>2+</sup>	n=60					0.74 <sup>**</sup>	0.18	0.09	0.32 <sup>*</sup>
Mg <sup>2+</sup>	** 1%の危険率で有意						0.66 <sup>**</sup>	0.01	0.53 <sup>**</sup>
Na <sup>+</sup>	* 5%							0.01	0.43 <sup>*</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>									0.15
K <sup>+</sup>									

0.74)間で強い相関を示した。

### 3-5 他のガス状汚染物質及び気象要因との関係

表6に時計台におけるSP、イオン成分、ガス状汚染物質濃度及び気象要因間の相関行列を示した。

又図3にSPとCa<sup>2+</sup>濃度の日変動とその日の天候と湿度を示し、図4にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度

表6 時計台におけるSP、イオン成分、ガス状汚染物質及び気象要因間の相関表

	SP	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	Temp	風速	温度	逆転層
SP		0.19	0.13	0.57 <sup>**</sup>	0.89 <sup>**</sup>	0.86 <sup>**</sup>	0.07	-0.16	0.21	0.07	0.04	0.23	-0.14	-0.23	-0.21	-0.36	-0.27
Cl <sup>-</sup>			-0.19	0.17	0.16	0.59 <sup>**</sup>	0.93 <sup>**</sup>	0.03	0.51 <sup>**</sup>	0.04	-0.48 <sup>*</sup>	0.05	-0.38	-0.34	0.63 <sup>**</sup>	-0.01	-0.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>				0.74 <sup>**</sup>	0.33	-0.03	-0.38	0.86 <sup>**</sup>	-0.12	0.76 <sup>**</sup>	0.86 <sup>**</sup>	0.85 <sup>**</sup>	0.50 <sup>*</sup>	-0.39	-0.64 <sup>**</sup>	0.35	0.65
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>					0.63 <sup>**</sup>	0.49 <sup>*</sup>	-0.01	0.66 <sup>**</sup>	0.15	0.62 <sup>**</sup>	0.57 <sup>**</sup>	0.81 <sup>**</sup>	0.22	-0.53 <sup>*</sup>	-0.35 <sup>*</sup>	0.13	0.32
Ca <sup>2+</sup>						0.78 <sup>**</sup>	-0.01	0.05	0.09	0.33	0.27	0.42 <sup>*</sup>	-0.04	-0.43 <sup>*</sup>	-0.42 <sup>*</sup>	-0.29	-0.05
Mg <sup>2+</sup>							0.52 <sup>*</sup>	-0.16	0.52 <sup>**</sup>	0.08	-0.21	0.16	-0.24	-0.30	0.14	-0.26	-0.34
Na <sup>+</sup>								-0.12	0.65 <sup>**</sup>	-0.18	-0.65 <sup>**</sup>	-0.14	-0.49 <sup>*</sup>	-0.26	0.81 <sup>**</sup>	0.01	-0.38
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>									-0.02	0.75 <sup>**</sup>	0.73 <sup>**</sup>	0.84 <sup>**</sup>	0.38	-0.51 <sup>*</sup>	-0.34	0.52	0.65 <sup>**</sup>
K <sup>+</sup>	n=20									-0.07	-0.30	-0.05	-0.37	-0.25	0.41	0.24	-0.26
NO	** 1%の危険率で有意										0.78 <sup>**</sup>	0.79 <sup>**</sup>	0.66 <sup>**</sup>	-0.31	-0.57 <sup>**</sup>	0.33	0.64 <sup>**</sup>
NO <sub>2</sub>	* 5%											0.72 <sup>**</sup>	0.63 <sup>**</sup>	-0.22	-0.82	0.35	0.63 <sup>**</sup>
SO <sub>2</sub>													0.31	-0.61 <sup>**</sup>	-0.48 <sup>*</sup>	0.33	0.53 <sup>*</sup>
CO														0.40	-0.52	0.19	0.57 <sup>**</sup>
Temp															0.08	-0.08	-0.01
風速																0.07	-0.57 <sup>**</sup>
温度																	0.13
逆転層																	

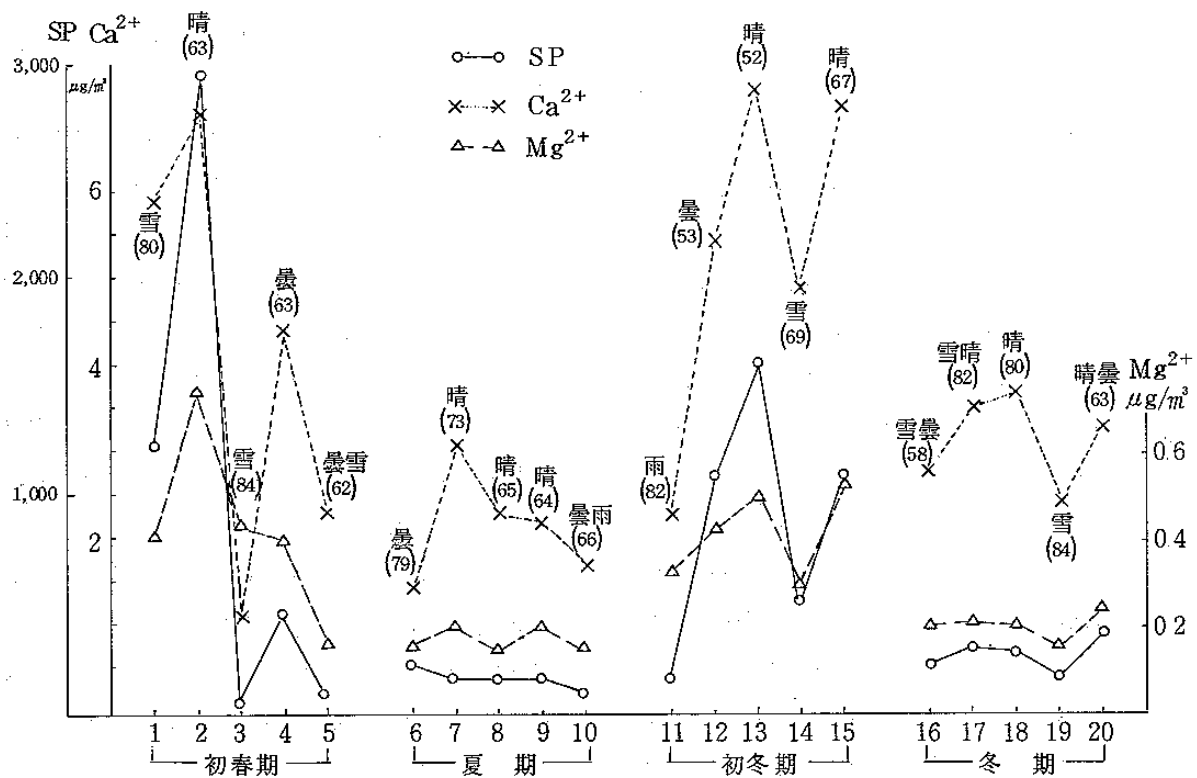


図3 SP, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 濃度の日変動と天候, 湿度

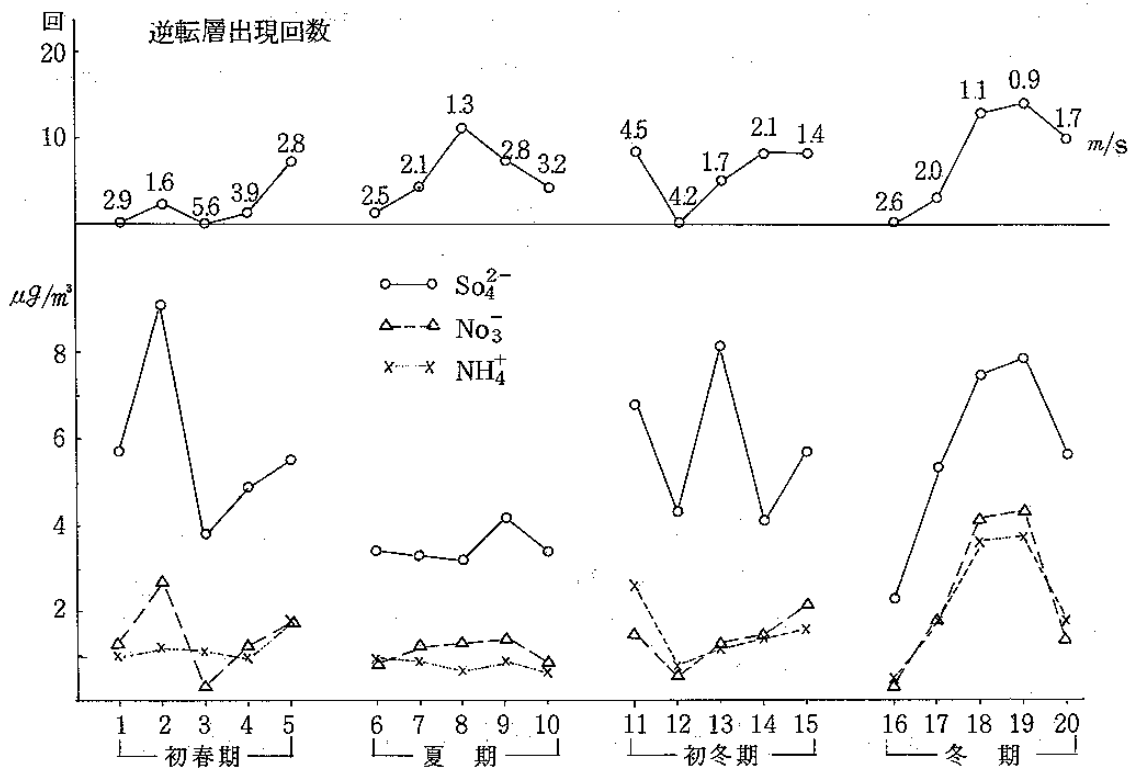


図4 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 濃度の日変動と逆転層の出現回数と風速

の日変動とその日の逆転層出現回数と風速を示した。

さらに図5に $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ の日変動とその日の風向、風速を示した。

二次生成物質である $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 濃度とその前駆物質であるガス状汚染物質との相関を見ると、 $\text{NO}_3^-$ とは $\text{NO}$  ( $r=0.76$ )、 $\text{NO}_2$  ( $r=0.86$ )、 $\text{SO}_2$  ( $r=0.86$ )が強い相関を示し、 $\text{SO}_4^{2-}$ とは $\text{SO}_2$  ( $r=0.81$ )が強い相関を示した。又 $\text{NH}_4^+$ とは $\text{NO}$  ( $r=0.75$ )、 $\text{NO}_2$  ( $r=0.73$ )、 $\text{SO}_2$  ( $r=0.84$ )が強い相関を示した。

次に気象要因との関係では図3よりSP、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 濃度は天候により変動しており、晴れの日にはSP濃度は高く、雨や雪が降るとSP濃度は減少した。この変動はスパイク期では特に大きく、晴れの日で路面が乾いている時は粉じんが舞い上がり、雪や雨が降って路面が湿ると粉じんは急激に減少した。これに伴って $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 濃度もSP濃度と同じような変動を示した。特にCaの場合、土壌中に通常2%程度含まれているが、アスファルト舗装材中には骨材にCa ( $\text{CaCO}_3$ が主)が入っているため約8%含有しており、土壌とアスフ

ァルト舗装材との発生源の違いの指標となっている。このため、スパイク期では $\text{Ca}^{2+}$ 濃度も高い値を示している。

二次生成物質の $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 濃度は図4より逆転層出現回数と似た変動パターンを示しており、逆転層の形成が大きな影響を与えていると思われる。ここでいう逆転層出現回数は1日24個のデータのうち高度30mと120mでの気温逆転があった回数を集計したものである。

$\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ を比べると、 $\text{NO}_3^-$ 濃度の変動の方が初冬期に見られるように逆転層出現回数の変動パターンに類似していることがわかる。

$\text{SO}_4^{2-}$ の場合SPとの相関が比較的強く、( $r=0.57$ )、SPの影響を受けており、通常いわれている $\text{SO}_2$ ガスからの二次生成以外に粉じん中(特に石灰)に含まれている $\text{SO}_4^{2-}$ が存在しているのではないかと推測される。

逆転層出現回数との相関係数を見ると、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ は共に $r=0.65$ と有意な相関を示したが、 $\text{SO}_4^{2-}$ は $r=0.32$ と有意な相関は示さなかった。

図5では、海塩粒子の $\text{Na}^+$ と $\text{Cl}^-$ の変動と風向、風速の関係を示しているが、N系の海風で風速が

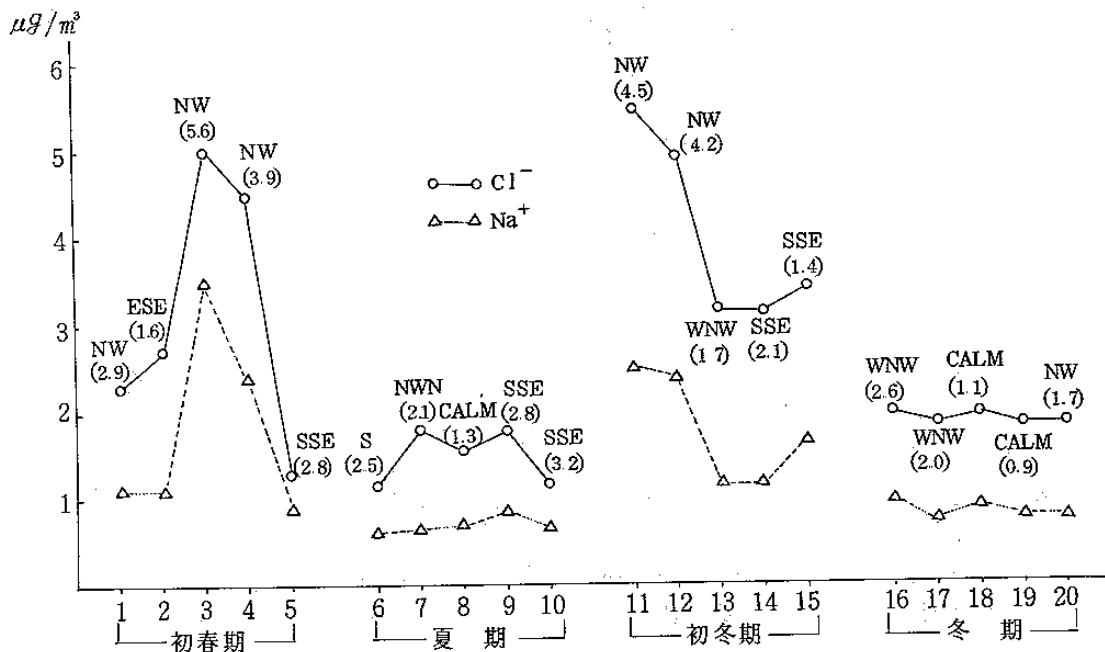


図5  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$ の日変動と風向、風速

強い場合、濃度が高くなり、逆にS系の陸風の時の濃度が低くなる傾向が見られた。

季節変動を見た場合、初春期、初冬期に海からの強い風が卓越するため、夏期や冬期に比べて高い値を示した。

### 3-6 主成分分析による解析

主成分分析は互いに相関のある多種類の特性値をもつ情報を互いに無相関な少数個の総合特性値に要約するという手法である。いいかえると多くの変量の値をできるだけ情報の損失なしに数個の総合的指標(主成分)で代表させる方法である<sup>3), 4)</sup>

今回8種のイオン成分濃度を変量として3地点60個のデータについて主成分分析による解析を行った。

プログラムは共立出版株式会社のパソコン統計解析ハンドブック(多変量解析編)を使用し、NECPC-9801 F<sub>2</sub>で計算を行った。表7に相関行列により得られた固有値、因子負荷量、寄与率および累積寄与率を示した。

固有値が1以上の主成分は3つ抽出され、第3主成分Z<sub>3</sub>までの累積寄与率は87%であった。つま

表7 主成分分析の結果

	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>
K <sup>+</sup>	0.61	-0.17	0.06
Cl <sup>-</sup>	0.78	-0.39	-0.39
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.36	0.90	-0.06
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.74	0.58	0.07
Ca <sup>2+</sup>	0.67	-0.00	0.68
Mg <sup>2+</sup>	0.86	-0.36	0.27
Na <sup>+</sup>	0.66	-0.59	-0.43
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.47	0.78	-0.36
固有値	3.52	2.40	1.02
寄与率%	0.44	0.30	0.13
累積寄与率%	0.44	0.74	0.87

り全体の情報の87%が3つの主成分で解釈できることになる。

第1主成分Z<sub>1</sub>は固有値が3.52、寄与率が44%であり、各項目の因子負荷量はすべて正の符号を示したので、総合的汚染量を示す因子と考えられた。

第2主成分Z<sub>2</sub>は固有値が2.40、寄与率が30%であり、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が0.90、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が0.78、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が0.58と人為発生由来成分間で正の高い因子負荷量を示し、その他の自然発生由来成分間では負の因子負荷量を示したので、人為的発生と自然的発生の発生由来を示す因子と考えられた。

第3主成分は固有値が1.02、寄与率は13%で、Ca<sup>2+</sup>が0.68と正の高い因子負荷量を示し、Cl<sup>-</sup>が-0.39、Na<sup>+</sup>が-0.43と負の割と高い因子負荷量を示したので自然的発生由来成分のうち、当市のような積雪寒冷都市において発生するスパイク粉じんを含んだ土壌成分と海塩の影響の違いを示す因子と考えられた。

次に各水溶性成分が第1主成分Z<sub>1</sub>、第2主成分Z<sub>2</sub>に対してどのように寄与しているかを知るためにZ<sub>1</sub>の因子負荷量を横軸に、Z<sub>2</sub>の因子負荷量を縦軸にとり、各成分をプロットしたものを図6に示した。

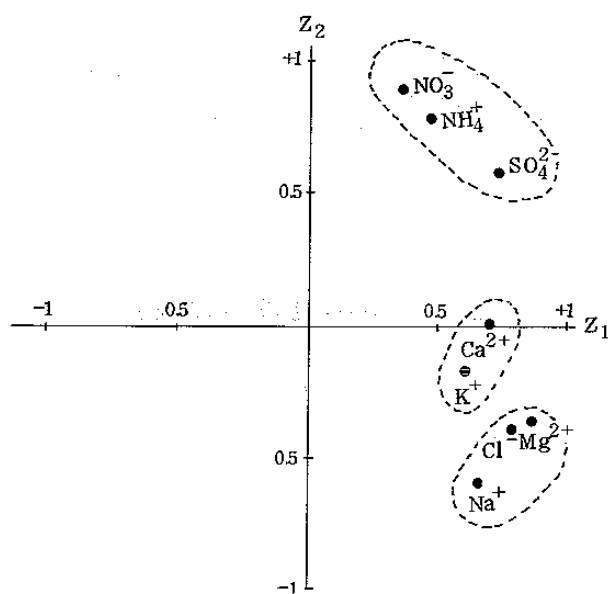


図6 各成分の因子負荷量



各成分は $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  の人為的発生由来成分のグループと,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  の土壌由来成分のグループと  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  の海塩由来成分のグループの3つに大別された。

さらに, 地点別, 季節別の汚染状態を知るため, 3地点の季節別の  $Z_1$ ,  $Z_2$  の平均スコアを図7に示した。ここで  $Z_1$  のスコアの大きい場合は総合的汚染度が高いといえる。又,  $Z_2$  の正のスコアが大きい場合は, 人為的汚染度が高く, 逆に負のスコアが高い場合は自然的汚染度が高いといえる。

図7から総合的汚染度が高いのは各地点の初冬期及び時計台の初冬期であった。これはスパイク粉じんによる影響が大きいと思われる。逆に総合的汚染度が低いのは各地点の夏期であった。又人為的汚染度が高いのは各地点の冬期で, これは冬期に暖房による汚染物質の排出量が増大するためと思われる。

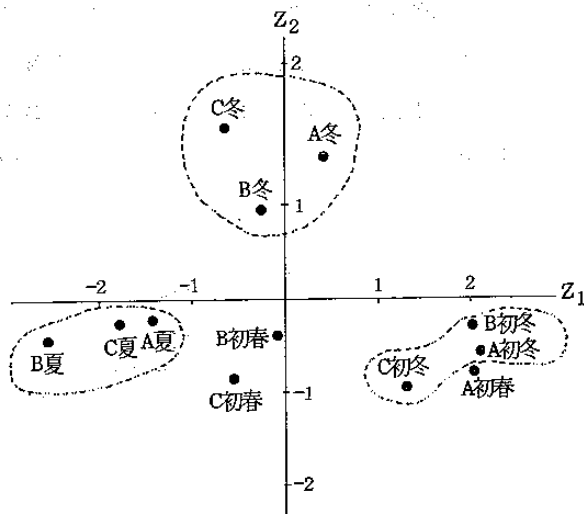


図7 各地点, 各季節の散布図

#### 4 結 語

各水溶性成分濃度はその生成由来の違いや気象要因等の影響によって, それぞれ季節変動を示していることがわかった。

又水溶性成分の総合的特性を見出すために, 主成分分析を適用し, 3つの総合特性値(主成分)に要約できた。各水溶性成分は発生由来により,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  の3グループに大別された。

#### 5 参考文献

- 1) 日本科学技術情報センター: 大気汚染物質レビューエーロゾル
- 2) 環境庁大気保全局大気規制課: 浮遊粒子状物質汚染の解析・予測
- 3) 奥野忠一, 久米 均, 芳賀敏郎, 古澤 正: 多変量解析法, 日科技連
- 4) 田中 豊, 脇本和昌: 多変量統計解析法, 現代数学社