

清浄地域における汚染物質の動態

朝来野 国彦 永田 倫子 広野 富雄
大平 俊男

1 はじめに

大気汚染度の判断は本来、人間をはじめとする生物や自然環境に対する影響面からその基準が示されるべきものである。しかし、微量な汚染物質が混在している空気を、長時間呼吸した場合の影響を定量的に示すことは困難な問題であり、現実に行っている汚染現象の判断のよりどころとなる値はほとんど示されていない。

われわれは、汚染源から離れた地点の大気に含まれた汚染物質成分を観測し、東京の汚染度を濃度面から検討した。観測地点としては、大規模発生源から100km以上離れていることを条件としたが、機器の運搬や観測施設の関係から、山梨県清里高原、長野県霧ヶ峰、福島県甲子高原、小笠原(父島)を選んだ。

2 観 測

(1) 調査場所

山梨県清里高原 1971年4月24日
福島県甲子高原 1971年6月2日
長野県霧ヶ峰高原(一次)
1971年9月29日~10月1日
長野県霧ヶ峰高原(二次)
1972年9月29日~10月1日
東京都小笠原父島 1971年11月6日~9日
(浮遊微粒子は1971年7月~11月)

(2) 測定項目および測定法

- ① 亜硫酸ガス
電気伝導度法(D. K. K. 型式)
West Gaeke 法(手分析)
- ② 窒素酸化物
ザルツマン法(D. K. K. 型式)
- ③ オキシダント
中性ヨードカリウム法(DKK型式)
- ④ オゾン
ケミルミネッセンス法(紀本型式)
- ⑤ 一酸化炭素

非分散赤外およびFIDガスクロマトグラフ

⑥ 炭化水素

FIDガスクロマトグラフ

⑦ 浮遊微粒子

ア) 試料採取法

ハイボリュームエアサンプラー

イ) 分析項目

重金属(Fe, Pb, Cu, Mn, Ni, Cd)

原子吸光分析

硫酸イオン

塩化バリウム濁度法

硝酸イオン

キシレノール比色法

3 測定結果

(1) 亜硫酸ガス(SO₂)

SO₂の測定は電気伝導度法による連続測定とWest Gaeke法による手分析を併用した。伝導法はSO₂に対する個有な測定法ではなく、水に溶解して陰イオンとなる物質の総量を測定しており、清浄地域のように非常に低濃度が予想される場所では問題がある。これに対してWest Gaeke法はSO₂を選択的に測定するので、この場合には適しているが自動分析ができないのが欠点である。霧ヶ峰の測定結果では、伝導度法:0.7~1.1pphm, West Gaeke法:0~0.21pphmであった。

(2) 窒素酸化物

ザルツマン法による連続測定を行なったがNO、NO₂とも0.5pphm以下であった。E. Robinsonは大陸¹⁾での窒素化合物のバックグラウンド濃度を計算しているが、NOは2ppb、NO₂4ppbという値を示しており、われわれの実測とはほぼ一致している。

(3) オキシダント

中性ヨードカリウム法による連続測定(霧ヶ峰)と手分析法(小笠原)によって測定した。霧ヶ峰では0~5pphmが検出され、経時的には5~6時間のゆるやかな

変動がみられた。また、小笠原（父島）では最高値が7pphmであり経時変化は少なかった。

(4) オゾン

ケミルミ法による連続測定を行なったがオキシダントとほとんど同じ値を示した。

(5) 一酸化炭素

非分散赤外分光法による連続測定を行なったが、ほとんど全期間を通じてトレースであった。しかし、FIDガスクロマトグラフの分析結果では、1ppm前後が観測されている。

図1 霧が峰高原炭化水素測定結果

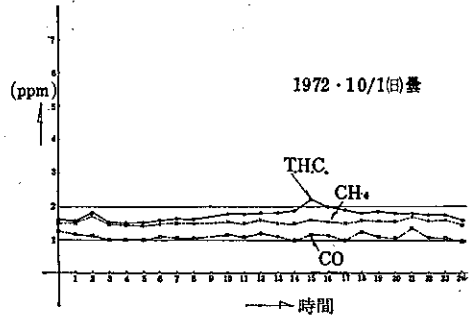


表1 山梨県清里高原

1971.4.24.

項目	時	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	平均	最高	最低	
		ガス状汚染質	SO ₂ (pphm)	—	—	—	1.7	1.7	2.1	3.2	4.0	4.7	5.4	3.2	4.3	6.5	4.4	0.5	4.4	0.4	4.3	4.2	3.2	0.1	1.9				1.7
NO (pphm)	0.2		0.2	0.2	0.1	0.2	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	1.1	1.2	0.5	1.5	0
NO ₂ (pphm)	0.3		0.4	0.4	0.4	0.5	0.4	0.2	1.0	0.8	0.9	0.8	—	0.2	0.6	1.2	0.8	0.8	—	—	1.0	0.4	0.4	0.2	—	—	0.6	1.2	0.2
CO (ppm)	← trace →																												
粒子状汚染質	採取日	粉塵量 μg/m ³	Fe μg/m ³	%	Pb μg/m ³	%	Cu μg/m ³	%	Mr μg/m ³	%	Ni μg/m ³	%	Cd μg/m ³	%															
	4/23	148.3	1.49	1.04	0.0635	0.046	0.0418	0.028	0.0491	0.033	—	—	0.00121	0.0008															
	~ 4/25	197.3	0.928	0.47	0.0696	0.035	0.0637	0.032	0.0404	0.020	0.0680	0.034	0.00053	0.0002															

表2 福島県甲子高原

1971.6.2.

項目	時	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	平均	最高	最低	
		ガス状	SO ₂ (pphm)	3.6	3.3	3.0	3.0	2.8	2.7	2.2	1.2	3.2	5.2	8.2	9.3	2.4	2.4	1.4	0.4	3.3	2.2	8.2	7.2	8.3	0.3				4.3
CO (ppm)	← trace →																												
粒子状	採取日	粉塵量 μg/m ³	Fe μg/m ³	%	Db μg/m ³	%	Cu μg/m ³	%	Mr μg/m ³	%	Ni μg/m ³	%	Cd μg/m ³	%															
	6/2~6/3	22.1	0.197	0.89	0.00827	0.037	0.0270	0.122	0.00696	0.031	tr.	—	tr.	—															

表3 長野県霧ヶ峰高原(1)

1971.9.29~10.1

項目	時	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	平均	最高	最低
		OX (pphm)	9/29	1.2	1.1	0.8	0.8	0.8	0.8	1.0	1.6	2.2	2.7	2.8	3.0	3.5	4.1	4.0	3.3	3.1	1.8	—	1.4	1.2	1.6			
9/30	2.0		2.0	2.3	2.0	1.8	1.7	2.2	5.3	3.3	5.4	0.4	7.5	0.5	0.5	0.4	7.4	6.3	0.2	4.2	7.2	5.2	5.4	5	3.2	5.0	1.7	
10/1	4.7		5.0	5.0	—	—	—	—	—	—	—	5.1	5.1	0.5	0.4	9.4	5.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3	8	4.5	5.1	3.8
ガ SO ₂	9/29	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	1.0	1.0	1.1	2.1	1.1	0.0	0.8	0.6	0.5	0.5	0.7	1.2	0.4	

ス 状 汚 染 質	9/30	0.50	0.50	0.50	0.40	0.40	0.50	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.91	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.80	0.70	0.70	0.60	0.7	1.1	0.4	
	(pphm)	10/10	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.80	0.80	0.80	0.70	0.70	0.70	0.60	0.6									0.7	0.8	0.6
	NO	9/29	0.30	0.50	0.40	0.60	0.70	0.50	0.40	0.50	0.40	0.40	0.20	0.20	0.30	0.30	0.20	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.50	0.50	0.50	0.4	0.4	0.7	0.2
		9/30	0.30	0.20	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40	0.20	0.30	0.10	0.30	0.10	0.30	0.30	0.20	0.40	0.40	0.20	0.40	0.40	0.4	0.3	0.4	0.1	
	(pphm)	10/10	0.30	0.30	0.30	0.20	0.40	0.20	0.30	0.40	0.10	0.50	0.50	0.70	0.40	0.70	0.50	0.40	0.3								0.4	0.7	0.1
	NO ₂	9/29	0.40	0.40	0.40	0.50	0.70	0.50	0.40	0.40	0.40	0.40	0.20	0.20	0.30	0.30	0.20	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40	0.70	0.50	0.4	0.4	0.7	0.2
		9/30	0.30	0.20	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.40	0.30	0.30	0.10	0.30	0.10	0.20	0.30	0.20	0.40	0.40	0.20	0.30	0.40	0.3	0.3	0.1	0.4	
	(pphm)	10/10	0.30	0.30	0.30	0.20	0.40	0.20	0.40	0.50	0.20	0.60	0.50	0.70	0.40	0.40	0.40	0.40	0.3								0.4	0.2	0.7
	CO (ppm)	← 全期間 trace →																											
	SO ₂ (*)(pphm)	← 全期間 trace 以下 →																											
粒子状汚染質	項目	粉塵量	Fe			Pb		Cu		Mn		Ni		Cd															
	採取日	μg/m ³	μg/m ³	%	μg/m ³	%	μg/m ³	%	μg/m ³	%	μg/m ³	%	μg/m ³	%	μg/m ³	%													
	9.28~9.30	21.0	0.517	2.46	0.0364	0.173	0.00200	0.00950	0.0235	0.112	0.0141	0.0670	0.00129	0.00614															
9.30~10.2	42.8	0.745	1.74	0.0744	0.174	0.00223	0.00521	0.0478	0.112	0.0236	0.0550	0.00198	0.00464																

* West Gaeke法

表4 長野県霧ヶ峰高原(II)

1972.9.28~10.1

項目	日時	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24																								平均	最高	最低		
ガ	O ₃	9/28	3.93	7.3	9.3	5.3	0.3	5.3	9.3	6.3	4.3	2.4	0.4	3.4	0.4	5.4	5.4	6.4	5.4	4.4	6.5	3.6	0.6	5.6	0.6	3	4.4	6.5	3.0	
		9/29	7.3	7.6	5.6	5.6	3.6	8.6	7.5	6.4	0.4	3.4	0.3	6.3	8.3	8.3	7.3	8.3	8.2	5.3	3.3	4.3	3.3	3.4	1.3	8	4.7	7.7	2.5	
	(pphm)	9/30	0.4	0.4	2.4	3.4	3.3	6.4	4.4	3.4	8.4	6.4	6.4	8.5	0.4	9.4	8.5	8.5	5.5	8.4	2.3	9.4	0.3	2.2	6.2	6.2	3	4.3	5.8	2.3
		10/12	7.3	4.3	6.3	7.4	4.4	4.5	0.5	5.5	5.5	4.4	6.4	1.4	2.4	4.4	1.3	4.3	5.4	0.3	5.3	5.2	7.2	8.2	9.2	9	3.9	5.5	2.7	
ス	SO ₂	9/28	0.80	0.80	0.70	0.70	0.8	—	—	0.80	0.91	2.1	4.1	7.1	8	—	—	—	—	0.71	2.1	3.1	3.1	3	3	1.1	1.0	1.3	0.8	
		9/29	1.2	1.2	1.2	1.0	0.90	0.90	0.80	0.90	0.80	0.80	0.90	0.90	0.91	0.1	2.1	3.1	3.1	1.1	0.0	0.90	0.90	0.80	0.8	1.0	1.3	0.8		
	(pphm)	9/30	0.80	0.70	0.70	0.60	0.60	7	—	0.91	2.1	6.1	9.2	2.2	2.2	4.2	2.2	2.1	7.1	4.1	1.1	0.0	0.90	0.80	0.8	1.3	2.4	0.6		
		10/10	0.80	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.80	0.91	2.1	4.1	5.1	7.1	9.1	9.1	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
汚	* SO ₂	9/28	0.01	tr	tr	tr	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0.07	0.14	0.13	0.13	0.15	0.15	0.15	0	
		9/29	0.09	0.09	0.07	0	0	0	0	trace	trace	trace	trace	trace	trace	0.01	0.03	0.02	0.01	0	0	0.01	0	0	0.01	0.09	0			
	(pphm)	9/30	0.02	0	tr	0	0	0	—	—	—	0.06	0.06	—	0	0	0.05	0	0.02	0.21	0.08	0	0	0	0.21	0				
		10/1	0.11	0.22	0.21	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22	0		
染	NO	9/28	1.0	0	1.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	tr	tr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	0.5	1.5	0	
		9/29	0.50	0.5	tr	0.5	tr	tr	tr	0.50	0.50	0.5	tr	0.5	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.50	0.5	tr	0.50	0.50	0.50	0.5	0.3	0.5	0
	(pphm)	9/30	0.50	0.50	0.50	0.5	tr	0.50	0.50	0.5	tr	0.5	tr	tr	0	tr	0	0	tr	tr	tr	tr	0.5	tr	0.50	0.50	0.5	0.2	0.5	0
		10/10	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	tr	tr	0.5	tr	0.5	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	tr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	tr	0.3	0.5
質	NO ₂	9/28	1.0	0	1.00	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	tr	tr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	1.0	0	
		9/29	0.50	0.50	0.50	0.5	tr	tr	tr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	1.0	0	
	(pphm)	9/30	0.50	0.50	0.50	0.5	tr	tr	0.50	0.50	0.5	tr	tr	tr	0.5	tr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	1.0	0	
	10/10	0.50	0.50	0.50	0.5	tr	tr	0.50	0.50	0.5	tr	tr	tr	0.5	tr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.5	1.0	0	

	10/1	0.50	0.50	0.50	0.50	tr	tr	0.50	0.50	0.50	tr	tr	tr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.4	0.5	0
粒子状汚染物質	項目	粉塵量	Fe		Pb		Cu		Mn		Ni		Cd																		
	採取日	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	
	9.27~10.2	7.1	0.104	0.148	0.0135	0.0192	0.000832	0.00119	0.00104	0.00148	0.00624	0.00890	0.000520	0.000741																	

表5 東京都小笠原父島

オゾン (pphm)

場所	時 月日	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	平均	最高	最低		
久里浜沖	11/6														2.2	2.5	2.2													
鳥島沖	11/7												2.5	1.8	1.8															
小笠原	11/8											7.0	7.0	7.0	7.5	7.7	7.7	7.7	7.7	3.7	1.6	9.6	0.5	8.6	2.6	5	6.6	7.7	5.3	
支庁屋上	11/9	6.5	6.5	6.8	6.2	6.2	5.3	5.8	6.5	6.7	6.8	6.3	5.5	5.7	6.8	6.8														

粒子状汚染物質 1971年7月~11月 検体数；8

	粉塵量	Fe		Pb		Cu		Mn	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%
平均値±	51.8±	0.620±	1.21 ±	0.00744±	0.0161±	0.0179±	0.0406±	0.00754±	0.0149 ±
標準偏差	16.9	0.270	0.369	0.00283	0.00990	0.00714	0.0267	0.00469	0.00762
最高値	86.3	1.20	1.69	0.0121	0.0368	0.0303	0.101	0.0174	0.0274
最低値	30.0	0.294	0.619	0.00320	0.00657	0.0101	0.0181	tr.	—

	Ni		Cd		SO ₄ ²⁻		NO ₃ ⁻	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	%
平均値±	0.000446±	0.000928±	0.000536±	0.00114 ±	3.33 ±	6.28 ±	0.117 ±	0.266 ±
標準偏差	0.000322	0.000676	0.000118	0.000463	0.896	1.55	0.078	0.248
最高値	0.000817	0.00194	0.000724	0.00220	5.3	9.00	0.23	0.77
最低値	tr.	—	0.000287	0.000546	2.4	3.72	tr.	—

(6) 炭化水素

全炭化水素、メタンの連続測定は、柳本製作所の炭化水素計 (FID) によって20分間かくで行なった。図1に示したように、メタンは1.0~1.4ppmが測定された。

(7) 浮遊微粒子

ハイボリュームエアサンプラーを用いて24~120時間捕集した試料について重金属、硫酸イオン、硝酸イオンを分析した。

Fe : 0.2~1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Pb : 0.01~0.06 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
 Cu : 0.02~0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Mn : 0.01~0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
 Ni : tr. ~0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Cd : tr. ~0.002 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

また、硫酸イオンは小笠原で測定したが2.4~5.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、硝酸イオンはtr. ~0.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

これらをまとめて表1~5に示した。

4 考 察

われわれが測定した汚染物質は、各々天然にも発生源を持っており、その概要は Junge²⁾らの研究によりある程度明らかになっている(4ページ表1参照)。清浄地域の大气に含まれているこれらの物質の濃度を支配するのは、天然源からの成分か人為的に放出された成分か明らかではない。しかし、本報では高濃度汚染地域との対比を目的としており、汚染の広域化という観点からの解析は、別の機会に行ないたい。

ガス状汚染物質で注目されるのは、オキシダントと亜硫酸ガスである。オキシダントの主成分は、東京でも80

〜90%がオゾンであることが明らかになっているが³⁾、清浄地域ではオゾンの比率が高くなる。オゾンは、地上約30〜40kmで酸素分子の光分解によって生成し、対流層圏に圏界面を通じて降下してくることが知られている⁴⁾。オゾンは反応性に富んでいるので、汚染物質のいくつか(たとえばNO)とは急激に反応し消滅するので、一次汚染物質の高い地域では生き残っている成分は少ない。したがって、空気の清浄度を示す指標として、オゾン濃度が用いられていた程である。

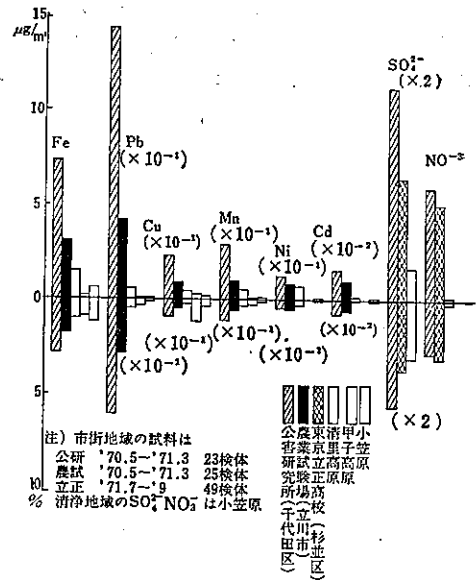
大都市などの低濃度大気中で生成されるオキシダント中のオゾン成分は、高層で酸素分子の光分解によって生成されたものとまったく同一の毒性を持っている。また、前述のように、KI法によって測定するオキシダントのほとんどがオゾンであることから、環境基準の設定に際して混乱を起こす恐れがある。一次汚染物質によって高濃度に汚染されていない地域のオゾンは、上層(3,000〜5,000m)の気流によって支配されると思われるゆるやかな経時変化を行なうが、平均的には3〜5pphmの濃度を常時保っていると考えてよい。植物に対する影響を考える場合などには、暴露量としては相当な量になるので無視できないのではあるまいか。

また、前にも述べたように、電気伝導度法のように物質に対して選択性の悪い測定法は、目的とする物質の存在が別の方法で確かめられていない条件で使用するのは危険である。

粒子状汚染物質は、濃縮が可能なことから、低濃度地域でもかなり感度良く把握することができる。図2に都心の高濃度汚染地域である公害研究所および郊外の立川での測定結果と清浄地域との対比を示した。単位体積の大気に含まれた重量は、元素によって地域特性も異なるが、鉛がもっとも濃度差が大きいことが注目される。重金属は、地殻中にも存在するが、粒子状物質中の重量比で見ると、銅、ニッケル等はほとんど土壌成分であると推測される。また、硫酸イオンの比率が立正高校(杉並)と小笠原とではほぼ同じであることは非常に注目される。亜硫酸ガスとの比率を示すと小笠原では非常に高い値となり、亜硫酸ガスの動態解明の手がかりを与えている。

濃度的にみると、オキシダントを除くガス状汚染物質と鉛、鉄、硝酸イオン、マンガン等は50〜100倍に汚染されておりその深刻さがわかる。影響面を加味しないで単

図2 粒子状汚染物質



純な汚染物質ごとの比較から汚染度を指数化することは、かえって混乱をまねく恐れがあるので、個々の汚染物質に関する対比にとどめた。

5 まとめ

清浄地域の汚染物質濃度については、WMO(世界気象機関)においても計画され、一部の国では実施に移されている。わが国においても、この計画に基づいて近年中にルーチン観測が気象庁で始められるようである。このような調査は、広域汚染を監視する面からも必要なことである。本報に示したのは、調査期間・分析項目の点で必ずしも十分ではなかった。しかし、基準となる一応の濃度を知ることができた点で意義があった。今後は、疫学的な調査と共同して行なうことにより、影響と汚染物質の関係の究明し、影響面を加味した汚染の指数化を急ぐ必要がある。

参考文献

- 1) Robinson, E. and Robbins, R. C. "Gaseous Nitrogen Compound Rollutants from Urban and Natural Sources" Journal of the air Pollution Control Association vol. 20 No. 5 (1970)
- 2) Junge, C. E. Air Chemistry and radio activity. Academic Press, New York, 382pp.

- 3) 朝来野国彦：オキシダント中のオゾン 東京スモッグに関する調査研究第二報 1972年3月
- 4) Hering, W. S., 1964: Hering, W. S., and T. R. Borden Jr., 1964: Ozonesonde observations over North America. vol. I AFCRL

—64—30(1), pp512; vol. II, AFCRL—64—30(2), pp282.

- 5) 串崎利兵衛, 原田朗：大気のパックランド汚染と大気化学観測 測候時報38. 1—9 (1971)