

大気中シアン化合物調査結果と考察

京田 三恵 中野 欣嗣 福岡 三郎
大平 俊男

1. はじめに

大気中シアンについては、茨城県で検出されて以来、光化学スモッグによると思われる被害の原因物質とする説が出されたので、東京都公害研究所では、都公害研・東京立正高校および石神井南中学において、1973年1月延250試料について分析したが、検出限界(約5ppb)以下であった。その後、1973年4～5月に都公害研・日比谷自動車排出ガス測定室の140試料を分析したところ、検出限界以上のデータが4試料(6～12ppb)得られた。そこで、工業地域の代表として総合測定室2カ所(糞谷・城東)、住宅地域の代表として総合測定室1カ所(石神井)、交差点沿道付近の代表として自動車排出ガス測定室3カ所(上馬・大和町・宮堀)を選んで、季節別の大気中シアンの挙動を把握するための委託調査を1973年7月～1974年2月の期間実施した。これらの調査結果から、大気中のシアンイオン(CN⁻)の挙動ならびにCN⁻とその他の汚染物質との関係について検討したので、以下にその概略を報告する*。

2. 調査の概要

① 測定場所

(ア) 糞谷総合測定室

大田区大森南1-20-11(工業地域)
産業通りから西300m, 高さ15m

(イ) 城東総合測定室

江東区大島3-1-3(工業地域)
明治通りから200m, 新大橋通りから100m, 交差点から250m, 高さ3m

(ウ) 石神井総合測定室

練馬区石神井台1-16-31(住居専用地域)
新青梅街道から800m, 高さ20m

(エ) 上馬自動車排出ガス測定室

世田谷区上馬4-30-20(上馬交差点)
玉川通りから8m, 交差点から55m, 高さ15m

(オ) 大和町自動車排出ガス測定室

板橋区本町35(大和町交差点)
中仙道・環七大和陸橋下, 高さ3m

(カ) 宮堀自動車排出ガス測定室

北区神谷1丁目(神谷町交差点)
北本通り・環七神谷陸橋下, 高さ3m

② 調査期間

第1回 1973年7月16日～27日
第2回 1973年10月20日～31日
第3回 1973年12月8日～18日
第4回 1974年2月12日～23日

③ 試料ガスの採取方法

①の場所において、IN-NaOHの吸収液10ml中に吸引速度2.0ℓ/minで120分間大気を吸引し、これを分析試料とした。サンプリングはシーケンシャル・サンプラー(Model 961紀本電子工業)を用いて、120分ずつのバッチ方式で行い、毎回各測定点120検体採取を原則とした。

④ 試験方法

JISK0109排ガス中のシアン化水素分析法により、ピリジン・ピラゾロン法で分析した。

⑤ 測定機器

島津分光光度計UV-200型

⑥ 検出限界

0.17ppb

(注) UV-200型の測光精度(±0.005): 吸引量(240ℓ)および検量線から算出し、SN比(信号対雑音)=2とした場合。

3. 調査結果と考察

(1) 測定値の概要

各測定期間の測定地点別CN⁻濃度の平均値・標準偏差・濃度分布頻度の一覧を表1に示す。また、同一測定期間中の常時測定結果のうち、SO₂・NO_x・COの平

表1 CN⁻濃度測定結果の概要

期	間	平均値	標準偏差	最高値	最低値	検体数	出				汚染物質平均値				
							5ppb以下	5~10ppb	10~20ppb	20ppb以上		NO	NO ₂	CO	SO ₂
穂	①	1973. 7. 16~26	1.0	7.7	0.0	119	118	1	0	0	0.022	0.013	2.05	0.036	0.034
	②	1973. 10. 20~30	1.7	22.7	0.0	120	111	4	3	2	0.048	0.028	欠	0.025	
	③	1973. 12. 8~18	0.7	5.7	0.0	120	118	2	0	0	0.056	0.034	2.71	0.030	
	④	1974. 2. 12~22	0.9	0.80	0.0	118	118	0	0	0	0.074	0.062	2.11	0.037	
谷	通		1.5	22.7	0.0	2)477 (100)	465 (97.5)	7 (1.5)	3 (0.6)	2 (0.4)	0.052	0.036	2.19	0.032	0.034
	①	1973. 7. 16~26	1.3	6.2	0.0	120	116	4	0	0	0.027	0.046	1.45	0.029	0.030
	②	1973. 10. 21~31	1.8	15.1	0.0	120	102	16	2	0	0.045	0.049	欠	0.047	
	③	1973. 12. 8~18	1.1	3.4	0.0	120	120	0	0	0	0.058	0.049	2.29	0.050	
東	④	1974. 2. 12~22	1.1	13.4	0.0	120	116	1	3	0	0.043	0.051	2.06	0.054	
	通		1.3	15.1	0.0	480 (100)	454 (94.6)	21 (4.4)	5 (1.0)	0 (0)	0.043	0.049	1.86	0.045	0.030
	①	1973. 7. 16~27	1.2	5.0	0.0	120	119	1	0	0	0.034	0.017	3.02	0.011	0.046
	②	1973. 10. 20~30	2.0	16.0	0.0	120	108	10	2	0	0.025	0.013	2.17	0.022	
石	③	1973. 12. 8~18	1.2	7.1	0.0	120	118	2	0	0	0.045	0.044	2.38	0.028	
	④	1974. 2. 12~22	1.0	3.8	0.0	120	120	0	0	0	0.026	0.034	1.69	0.028	
	通		1.2	16.0	0.0	480 (100)	465 (96.9)	13 (2.7)	2 (0.4)	0 (0)	0.033	0.028	2.33	0.022	0.046
	①	1973. 7. 16~26	2.1	8.1	0.0	120	110	10	0	0	0.077	0.030	欠		
上	②	1973. 10. 20~30	2.5	20.5	0.0	120	101	14	4	1	0.171	0.043	欠		
	③	1973. 12. 8~18	1.1	6.8	0.0	120	119	1	0	0	0.155	0.043	9.48		
	④	1974. 2. 13~23	1.0	7.8	0.0	120	119	1	0	0	0.143	0.045	7.98		
	通		1.7	20.5	0.0	480 (100)	449 (93.5)	26 (5.4)	4 (0.8)	1 (0.2)	0.137	0.044	8.73		
馬	①	1973. 7. 16~26	2.1	8.1	0.0	120	110	10	0	0	0.077	0.030	欠		
	②	1973. 10. 20~30	2.5	20.5	0.0	120	101	14	4	1	0.171	0.043	欠		
	③	1973. 12. 8~18	1.1	6.8	0.0	120	119	1	0	0	0.155	0.043	9.48		
	④	1974. 2. 13~23	1.0	7.8	0.0	120	119	1	0	0	0.143	0.045	7.98		
通		1.7	20.5	0.0	480 (100)	449 (93.5)	26 (5.4)	4 (0.8)	1 (0.2)	0.137	0.044	8.73			

表1 (つづき)

期	間	平均値	標準偏差	最高値	最低値	検体数	出			頻 度				汚 染 質 平 均 値			
							5ppb以下	5~10ppb	10~20ppb	20ppb以上	NO	NO ₂	CO	SO ₂	Ox		
①	1973. 7. 16~26	ppb 1.8	1.39	ppb 5.2	ppb 0.0	120	118	2	0	0							
②	1973. 10. 20~30	3.1	3.18	26.8	0.0	120	99	11	8	2			0.067	4.59			
③	1973. 12. 8~18	1.4	1.16	4.7	0.0	120	120	0	0	0			0.241	0.082	6.06		
④	1974. 2. 12~22	1.3	1.54	12.3	0.0	118	117	0	1	0			0.220	0.085	4.94		
	通 期	1.9	2.14	26.8	0.0	478 (100)	454 (95.0)	13 (27.1)	9 (1.9)	2 (0.4)			0.214	0.078	5.23		
①	1973. 7. 16~26	1.8	1.86	11.3	0.0	120	115	4	1	0			0.122	0.068	6.27		
②	1973. 10. 20~30	4.1	6.75	35.1	0.0	120	95	9	11	5			0.164	0.055	4.93		
③	1973. 12. 8~18	1.5	1.28	5.7	0.0	120	118	2	0	0			0.183	0.052	6.07		
④	1974. 2. 12~22	1.7	1.54	9.8	0.0	118	114	4	0	0			0.175	0.064	4.99		
	通 期	2.3	1.49	35.1	0.0	478 (100)	442 (92.5)	19 (4.0)	12 (2.5)	5 (1.0)			0.160	0.060	5.67		
①	1973. 7. 16~27	1.4		11.3	0.0	719 (100)	696 (96.8)	22 (3.1)	1 (0.1)	0 (0)							
②	1973. 10. 20~31	2.5		35.1	0.0	720 (100)	616 (85.6)	64 (8.9)	30 (4.2)	10 (1.4)							
③	1973. 12. 8~18	1.2		7.1	0.0	720 (100)	713 (99.0)	7 (1.0)	0 (0)	0 (0)							
④	1974. 2. 12~23	1.2		13.4	0.0	714 (100)	704 (98.6)	6 (0.8)	4 (0.6)	0 (0)							
	通 期	1.6		35.1	0.0	2873 (100)	2729 (95.0)	99 (3.4)	35 (1.2)	10 (0.3)							

注1) 上馬のCN-①②の平均値は「東京スモッグに関する調査研究(第3報)」に発表したが訂正する。

2) ()内はパーセント。

3) Oxについては7月のみ計算した。

図1 CN⁻, その他の汚染物質濃度季節別日変化グラフ

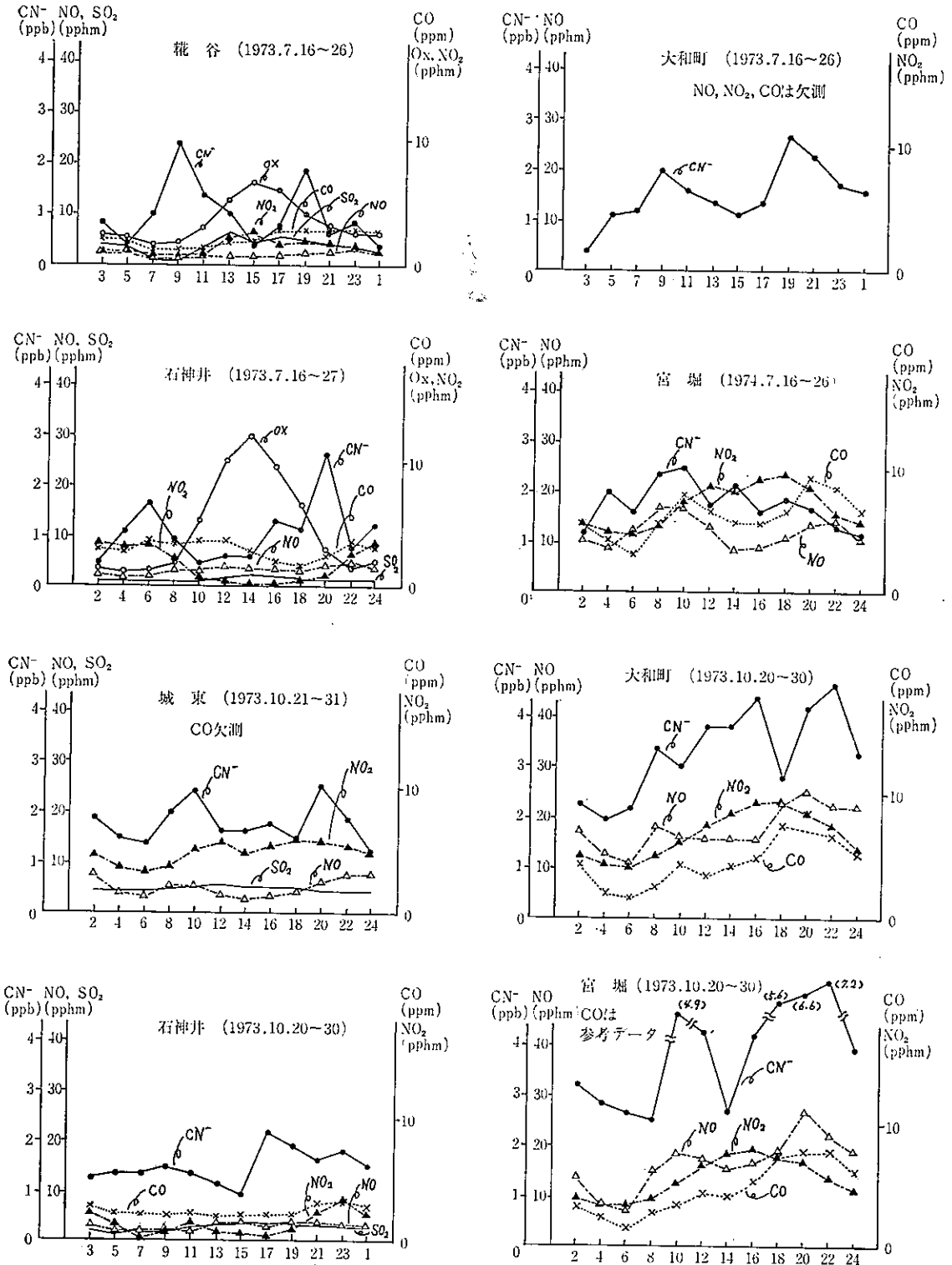


表 3 CN⁻と他の汚染物質との相関

汚染質	糀 谷					城 東					石 神 井	
	NO	CO	NO ₂	SO ₂	O _x	NO	CO	NO ₂	SO ₂	O _x	NO	CO
1973. 7	-0.263	0.086	-0.012	-0.130	-0.199	0.206	0.171	-0.257	-0.085	0.136	-0.178	-0.029
10	-0.104	欠	-0.190	0.083		0.172	欠	0.190	-0.089		0.288	0.067
12	0.084	0.359	-0.081	0		0.079	0.107	0.238	0.116		0.423	0.526
1974. 2	0.078	0.161	0.093	0.205		-0.110	0.130	0.147	0.201		0.500	0.370
Total	-0.020	0.142	-0.076	-0.010		0.039	0.099	0.152	0.027		0.285	0.212

汚染質	石 神 井			上 馬			大 和 町			宮 堀		
	NO ₂	SO ₂	O _x	NO	CO	NO ₂	NO	CO	NO ₂	NO	CO	NO ₂
1973. 7	-0.023	-0.060	-0.127	欠	欠	欠				0.310	0.125	-0.093
10	-0.092	0.238		0.113	欠	0.066	-0.025	-0.020	0.083	0.096	0.454	-0.220
12	0.552	0.223		0.115	0.204	0.083	0.494	0.545	0.390	0.213	0.247	0.387
1974. 2	0.673	0.542		0.265	0.442	0.410	0.376	0.466	0.196	0.498	0.656	0.662
Total	0.259	0.201		0.141	0.323	0.093	-0.374	-0.118	0.055	0.127	0.159	-0.037

均値ならびに夏季における O_x の平均値についても併せて、同表に記した。

CN⁻ の各期間別の濃度変動をみると、平均値・最高値ともに秋季(10月)が高く、最高値は宮堀測定室の 35.1ppb であった。各濃度ランクの出現頻度は10月の10ppb 以上の CN⁻ の出現頻度が高く、宮堀では16回、大和町10回、糀谷 5回などとなっている。しかし、CN⁻濃度の大部分は各季節ともに 5ppb 以下という、低濃度領域が多く、一般的に CN⁻濃度は他の汚染物質に比べ低いといえよう。

CN⁻濃度と他の汚染物質(CO・NO・NO₂・O_x・SO₂)の時刻別平均値日変化パターンを図1に示した。

各測定期間とも、工業地域の測定室(糀谷・城東)より、自動車排出ガス測定室(上馬・大和町・宮堀)のほうが濃度が高く、CO・NOの日変化パターンと類似しているため、大気中 CN⁻の発生源として自動車排ガスの影響がかなりあるものと思われる。

(2) CN⁻濃度と他の汚染物質濃度との関係

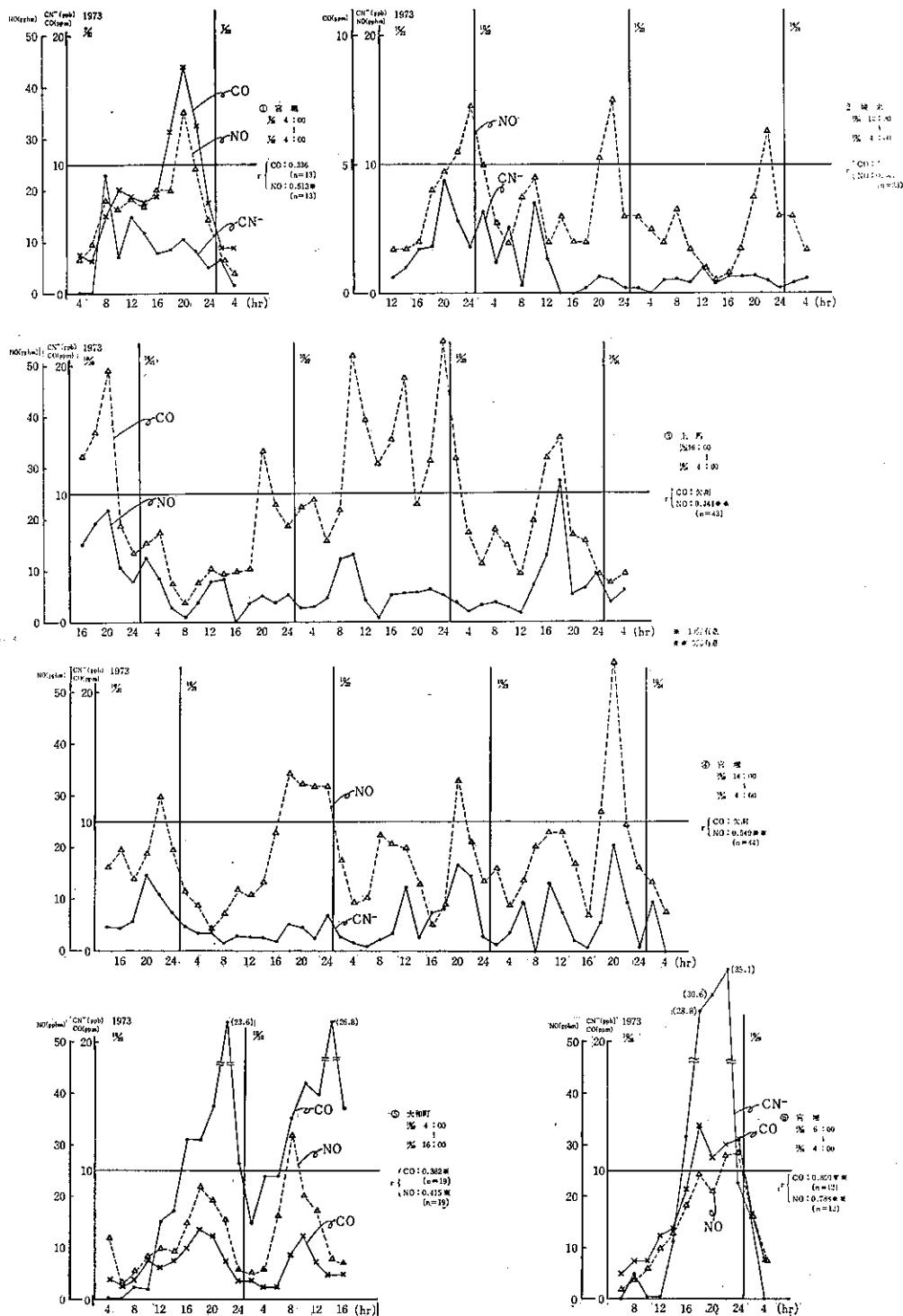
CN⁻濃度と他の汚染物質濃度との相関係数は、表2のような結果であったが、CN⁻濃度の大部分が低濃度領域であり、相関も良いとはいいがたい。

CN⁻濃度の期間平均値が自動車排出ガス測定室で、他より高いので、次に CN⁻と代表的な自動車排気ガス汚染物質である CO・NOとの相関について検討した。図2の①~⑭は、各調査期間中の CN⁻あるいは CO・NOの高濃度日を選び、3汚染物質の時刻別濃度変化グラフと、同一時間帯における CN⁻濃度と CO・NO濃度との相関係数を示してある (n=サンプル数)。

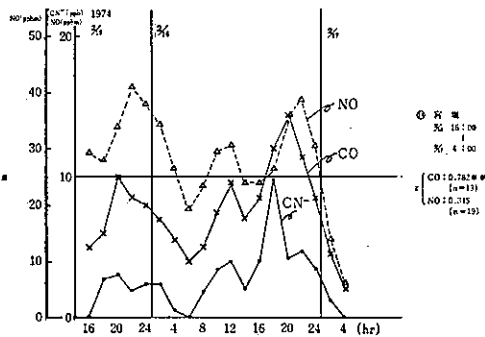
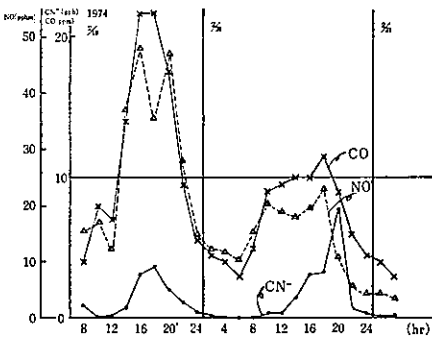
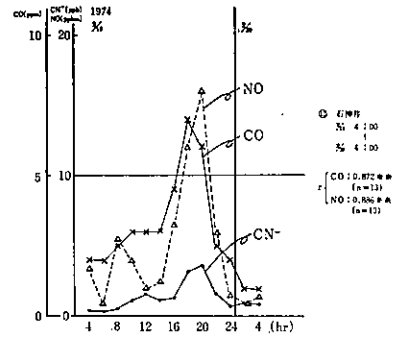
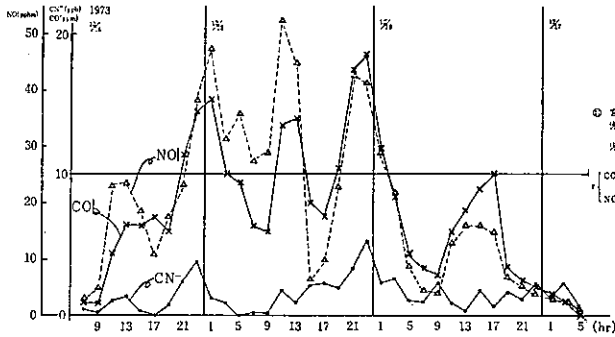
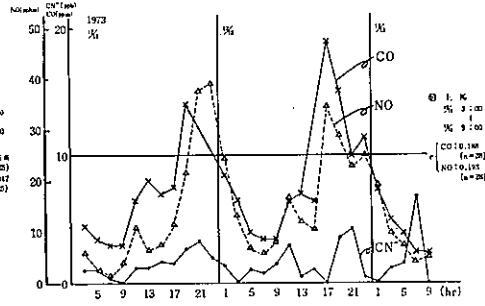
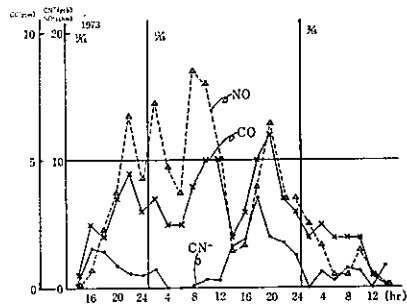
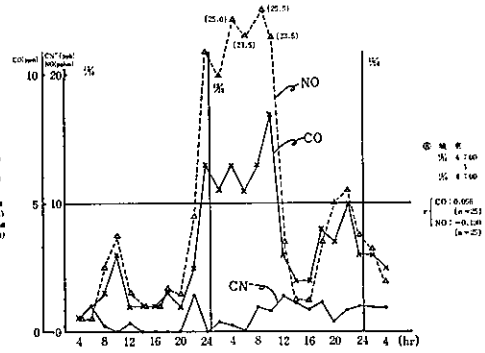
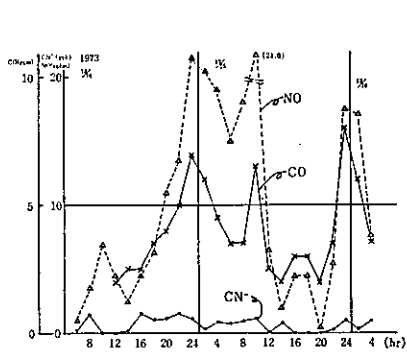
図2に示されるように、一般に CN⁻濃度と CO・NO濃度の変化が対応していることが多い。図2⑤⑭などでは、CO・NO濃度とも相関係数が0.8をこえている。相関係数のやや低いケースで、微細な濃度変化に多少の違いはあっても、マクロ的にはほぼ一致している場合が割に多いが、まったく異なっていることもある。

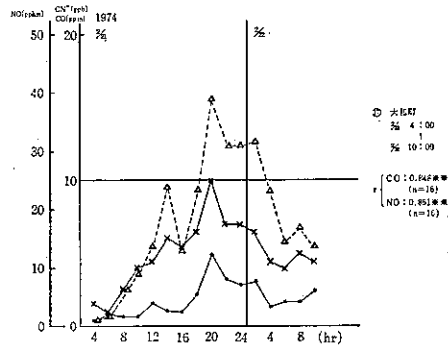
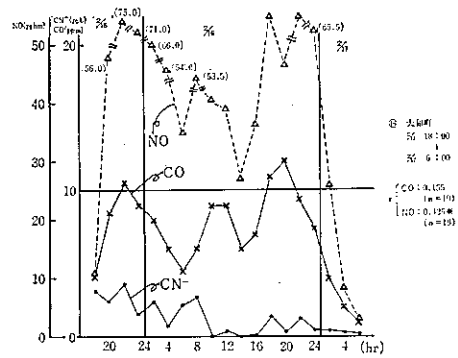
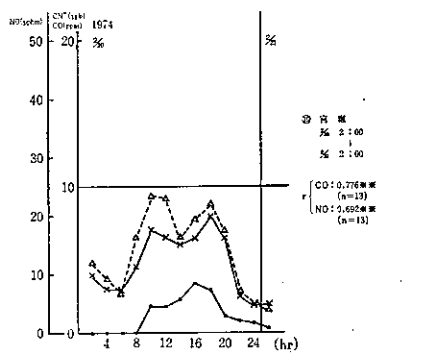
CO・NOなどの自動車排気ガス汚染物質は、夕刻から夜間にかけて大気が安定な場合、濃度が高まることが

図2 時刻別濃度変化および相関係数



* 10%有意, ** 5%有意





従来から知られているが、CN⁻濃度もこの傾向がある。

図2においても、夕刻から夜間にかけて汚染ピークがしばしばみられている。このようなCN⁻の汚染ピークは、NO・CO濃度のピークとも対応がみられるので、自動車排気ガスに注目する必要があるのではないかとと思われる。

ただ、図2⑦⑧⑩のように、CN⁻濃度がCO・NO濃度の変化と全く対応していない場合もみられ、また、図2③のように前日は対応しているのに翌日は全く対応のみられないケースもあり、時と場所によって、CN⁻とCO・NOとの濃度変化の対応は良くなったり悪くなったりしている。特に、自動車排気ガス測定室より、工業地域・住宅地域の測定室でこのような傾向が強みられるようである。

4. まとめ

1973年7月～1974年2月まで4期間に分けて、延40日間のCN⁻濃度の測定をした結果、東京周辺におけるCN⁻の大気汚染状況として、次のような傾向が把握できた。

① CN⁻濃度は、各測定室とも5ppb以下の低濃度が圧倒的に多く、最高値でも35.1ppbとなっており、こ

の値は労働環境での許容濃度10ppm/8hrに比し、約1/300であるので、シアン単独では安全な濃度といえる。

② 測定地点別のCN⁻濃度は、工業地域の測定室より自動車排気ガス測定室のほうが高く、また、自動車排気ガスに起因する汚染物質であるCO・NOの高濃度汚染日において、CN⁻濃度の汚染挙動が、CO・NO濃度に類似していることなどから考えて、今回測定されたCN⁻の大部分は自動車排気ガスとの関連が大であると思われる。

③ ただし、測定場所・測定時間によっては、CN⁻とCO・NOの濃度変化の対応が良い場合も悪い場合もみられるので、今後多くのデータを積み重ねるとともに、CN⁻濃度の他の分析方法をあわせ検討する必要があると思われる。

参考文献

- * 中野欣嗣, 早福正孝, 横田久司, 塚田登紀子, 泉川碩雄, 福岡三郎: 被害校特別調査における分析結果, 大気中シアン調査結果の中間報告, 東京スモッグに関する調査研究(第三報) p. 383~389, 昭和49年3月, 東京都公害研究所