



|                  |   |
|------------------|---|
| Title            | 大気環境をはかる  |
| Author(s)        | 溝口, 勲; 太田, 幸雄; 村尾, 直人; 山形, 定  |
| Citation         | 衛生工学シンポジウム論文集, 1, 385-389   |
| Issue Date       | 1993-11-01  |
| Doc URL          | <a href="http://hdl.handle.net/2115/7486">http://hdl.handle.net/2115/7486</a> |
| Type             | bulletin (article)  |
| Note             | 第1回衛生工学シンポジウム(平成5年11月17日(水)-18日(木)北海道大学学术交流会館). パネルディスカッション. 環境をはかる           |
| File Information | 1-PD1_p385-389.pdf  |



[Instructions for use](#)

# 大気環境をはかる

北海道大学工学部衛生工学科 大気汚染制御工学講座

溝口 勲、太田幸雄、村尾直人、山形 定

## 1、はじめに

”大気環境をはかる”という題名を頂いたが私達の勝手に「大気汚染の濃度を測定する」と読みかえて、大気中の汚染物質の測定の基本的な方法、および現段階における動向と問題について最近の10年間の大気汚染学会の測定に関する特別報告、測定基本問題分科会のテーマの推移、一般発表演題のサーベイを行ない、傾向を簡潔に紹介することで責めを果たしたい。

大気汚染物質の測定されるべき濃度レベルはサンプリングおよび分析技術や測定機器の発達、極く微量でヒトの健康や生態系に悪影響を与える化学物質の登場、さらに地球環境問題の予測のためなどの諸条件によって図1に描いたような広範囲にわたってきている。より微量の汚染物質が測定され、検出限界がますます押し下げられる趨勢にある。

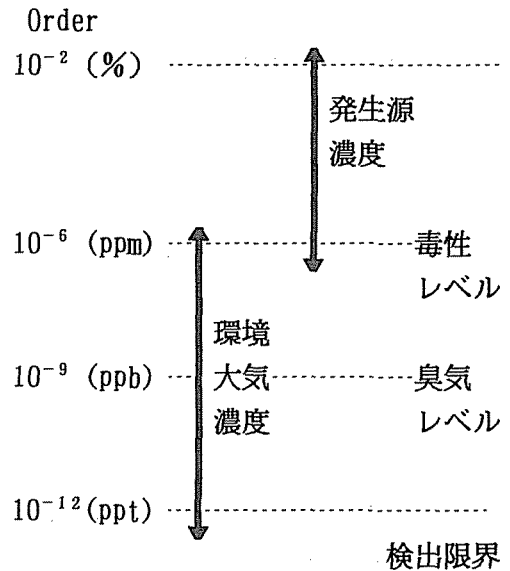


図1 大気汚染物質の濃度範囲

## 2、大気汚染物質測定法一覧

最も古くは、1898年にM. Ringelmann によって考案発表されたリングルマン・スモーク・チャートを用いて煙突から出る煙の濃度を測定することが国際的にも広く行なわれてきた。半定量的な方法であり、大気環境測定の始まりであったが1930年代までで、その後は英国で開発された降下煤塵を測定するデポジットゲージにとって換えられた。デポジットゲージは降下煤塵計ともいわれ今尚用いられてもいるが、1950年代以降最近に至るまで大気汚染物質の測定法は数多く開発されてきている。国立公衆衛生院の溝口

表1 大気汚染物質測定法一覧 (国立公衆衛生院 溝口次夫による)

| 測定法       | 対象成分   |  |                                   |  |
|-----------|--------|--|-----------------------------------|--|
| 自動測定法     | 湿式     | 溶液導電率法                                   | SO <sub>2</sub>                   |  |
|           |        | 吸光光度法                                    | NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>  |  |
|           |        | 電量法                                      | SO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>  |  |
|           |        | 定電位電解法                                   | SO <sub>2</sub> , CO, NO          |  |
|           |        | 沃素電極法                                    | SO <sub>2</sub>                   |  |
|           | 乾式     | 自動測定法                                    | 炎光光度法                             | SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S                                       |
|           |        |  | 紫外線蛍光法                            | SO <sub>2</sub>  |
|           |        |  | 化学発光法                             | NO, O <sub>3</sub>   |
|           |        |  | 紫外線吸収法                            | O <sub>3</sub>   |
|           |        |  | 2次微分分光法                           | SO <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , O <sub>3</sub> |
| (非自動測定方式) |        | 水素炎イオン化法                                 | HC, CO                            |  |
|           |        | 非分散赤外分光法                                 | CO, CO <sub>2</sub>               |  |
|           |        | 相関分析法                                    | SO <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> |  |
|           |        | 光散乱法                                     | エアロゾル                             |  |
|           |        | ベータ線吸収法                                  |                                   |  |
| ピエソバランス法  |        |  |                                   |  |
| 自動天秤法     | エアロゾル  |  |                                   |  |
| テーパー法     |        |  |                                   |  |
| レーザー法     |        |  |                                   |  |
| (非自動測定方式) | レーザー法  | 1700nm, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> |                                   |  |
|           | 長光路吸収法 | NO <sub>x</sub> , CO, O <sub>3</sub>     |                                   |  |
|           |        | ハンパネロゲン法                                 | O <sub>3</sub>                    |  |

次夫が一覧表にまとめているのでそれを表1として示す。

大気環境基準が告示されているCO、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、O<sub>x</sub>、浮遊粒子状物質の5つとC1<sub>2</sub>、炭化水素、弗素についてはJISに測定法が記載されている。

COは、非分散型赤外分光法でJISのB7951-1986であり、SO<sub>2</sub>は溶液導電率法B7952-1977である。NO<sub>2</sub>はザルツマン試薬を用いる吸光光度法、NOは化学発光法とともにB7954-1981に記載されている。O<sub>x</sub>は中性KI溶液を用いる吸光光度法または電量法、およびO<sub>3</sub>のみを

測定する化学発光法が決められており、B7957-1992である。浮遊粒子状物質は圧電天秤法、ベータ線吸収法、光散乱法または濾過捕集・吸光法がB7954-1988に記載されているが、現在多くの大気汚染測定局ではベータ線吸収法が光散乱法にとって換わっている。

大気環境基準は告示されていないC1<sub>2</sub>はオルトリジン塩酸溶液を用いる吸光光度法でB7955-1979に、炭化水素はメタン、非メタン分離ガスクローFID法としてB7956-1979、弗素はイオン電極法でB7958-1980に記載されている。

これらの自動測定法はたとえばSO<sub>2</sub>であれば全国で平成2年末で1,602の一般測定局と68の自動車排ガス測定局で採用されて、時間的変化や地域による変動など大気中の状態把握に役立っている。また一方での発生源モニタリングとタイアップして、発生源の規制やコントロールに使われている。

### 3、大気汚染学会での「測る」ことについて

大気汚染学会のこの10年間、特別講演で測定が主題として取り上げられたのは、1988年の第29回大会（仙台）における不破敬一郎国立公害研究所長の「大気汚染質の分析法の発展」のみである。この講演で不破は1940年代、50年代にかけて発生したロンドンスモッグ当時の過酸化水素水を吸収液として用いたSO<sub>2</sub>測定から説き起こし、最近の湿式・乾式（主として分光化学的）分析の発展、地球規模環境変化要因のモニタリング、標準ガスと環境標準試料、化学物質等のモニタリングまで分析の展開を辿った。そして最後に1962年のカーソン女史の「サイレント・スプリング」を再び起こさないために、環境汚染物質モニタリングのための分析法の開発を怠ってはならないと結んだ。

特別集会においては、1986年第27回大会（京都）で「環境大気汚染物質測定技術の問題点と最近の進歩」が開かれ、測定誤差要因、レーザーレーダー技術、有機ハロゲン化合物分析、大気環境指標作成のための測定局データの活用などのテーマが論じられた。次いで1987年の第28回大会（東京）ではメインテーマではなかったが、「室内汚染」のな

表1-2 大気汚染質測定法一覧（続）

| 測定法                    | 対象成分  |                                  |  |
|------------------------|---|----------------------------------|--|
| 半自動測定法<br>(自動サンプリング方式) | 濾過捕集法<br>静電気捕集法<br>分級捕集法                          | エアロゾル                            |  |
|                        | ガス吸収サフラー<br>二酸化鉛法                                 |                                  | SO <sub>2</sub> ,<br>SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , NH <sub>3</sub> |
| 簡易測定法                  | アルカリ濾紙法<br>トリエタールミン法<br>ナイトロソグロイト法<br>テトラメチルアンミン法 | NO <sub>2</sub> (NO)             |  |
|                        | TGS濾紙法  |                                  | O <sub>x</sub>   |
|                        | オゾン吸収濾紙法  |                                  | 降下煤塵   |
|                        | サフラーゲージ法  |                                  | SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> CO NH <sub>3</sub> etc.                  |
|                        | ガス検知管法  | O <sub>3</sub>                   |  |
|                        | ゴム老化試験法   | O <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> |  |
|                        | 銅・亜鉛板腐食 //  | SO <sub>2</sub>                  |  |
|                        | ナイロン老化 //   | エアロゾル                            |  |
|                        | 銀板変色 //   | H <sub>2</sub> S                 |  |
|                        | 植物退化 //   | O <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> |  |

かでラドンを例として室内汚染の測定問題、「先端産業と大気汚染」の中で先端産業における有害物質の測定技術が取りあげられた。また1990年第31回大会（金沢）においては「化学物質汚染への新たな対応」の統一テーマの一部として、環境大気中のダイオキシン類の測定技術における諸問題および化学物質の計測と評価がレポートされた。

表2は毎年開かれる測定基本問題分科会の10年間のテーマを年次を追って示したものである。下線を引いたのは精度管理に関連したもので、繰り返し、5回も取り扱われている。微量分析における誤差要因を最小にしてデータの信頼性を高めるための努力が偲ばれる。薄く網掛けをしたのは測定対象物質である。1980年代半ば頃から新しくシラン、アルシンなど半導体開発に携わる産業での使用量の増加が環境大気中への負荷の増加を伴ってきたことの反映であろう。同じく80年代後半には地球規模環境変動に関連する成層圏&対流圏オゾン、塩素化炭化水素、フロン等の測定技術がテーマとして登場してくる。昨年は人工的な産物として最強の毒性を持ち、種々の過程で生成してくることが明らかになりつつあるダイオキシンがテーマとなった。そのうちにコプラナPCBもテーマとなるかもしれない。

新しい測定方法としてのリモートセンシングに関連しては、人工衛星搭載センサーが特に地球環境問題の登場に伴って一度だけ出てきたが、これまで測定は主として分析化学者の分野だったところであるが、物理・電子工学などの参入が必須となってきている変化に急速に対応していかなければならないと思われる。

一般演題の傾向を対象物質および分野、方法について概観してみる。

測定対象物質は1970年代に大気環境基準が決められているCO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>x</sub>, 浮遊粒子状物質などに関しても精度管理の観点を中心に数多く報告されている。硫酸塩、硝酸塩など粒子状物質についても同様である。またアスベスト繊維、ニトロソアミン、ニトロピレン等癌原性物質が以前からのベンゾ-a-ピレンを主とする多環炭化水素の測定に加わってきている。ごく最近ではダイオキシン類の測定例も散見されるようになってきている。80年代中期から農業やいわゆる先端産業が排出するホスフィンやシラン、アルシン等の測定が多くなってきている。80年代の後期からは地球環境問題の深刻化に伴って、フロン、N<sub>2</sub>O、ハロゲン化炭化水素、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、対流圏オゾンなどの測定が増加してきている。

測定方法上の展開を概観してみると、10数年前からのキャピラリーカラムGC/MSや分析電子顕微鏡などの流れに加わって、分子量の大きい炭化水素への高速液体クロマトグラフィーの利用、浮遊粒子状物質の成分分析での荷電粒子誘導X線分析（PIXE＝

表2 '83~'92年の測定基本問題分科会テーマ

- '83 化学標準物質の現状と将来  
環境ダスト計の運用と問題点
- '84 環境用自動計測器の精度管理に関連して
- '85 分子拡散型サンプラーによるガス測定
- '86 半導体材料用ガスの分析と測定  
(アルシン AsH<sub>3</sub>、シラン SiH<sub>4</sub> etc)
- '87 最近の計測・分析技術 ('84, '86 相似)
- '88 測定の現状と問題点 (成層圏オゾン & 関連物質、NO<sub>x</sub> 計の動的校正 etc)
- '89 地球環境変動に関する物質の測定法 (塩素化炭化水素、フロン、人口衛星搭載センサ)
- '90 地球規模のモニタリング (ガス分析とネットワーク)
- '91 環境分析の精度管理
- '92 ダイオキシンの測定

Particle Induced X-ray Emission) 法の87年からの登場などがみられる。そのような高額で、高度な分析機器の登場の一方で、分子拡散サンプラーやバッジなど簡易測定法の開発、利用に関する研究も数多くなされている。安価で多数のサンプリングが容易にでき、なおかつ大気環境の時間的、地域的状况を精度よく把握できるメリットが社会によって求められているからであろう。

#### 4、大気環境をはかる — 当講座

当講座では、これまで大気中のガス・エアロゾル成分の測定を行ってきた。その測定手法・分析法および観測例を以下に挙げる。

##### ○測定・分析法

- a. 試薬含浸透ろ紙法を用いた $\text{SO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$ ガス成分の測定：各ガス成分に対する反応吸収試薬を含浸させたろ紙を用い、大気を吸引して各ガス成分を捕集する。捕集後蒸留水に抽出し、イオンクロマトグラフ法( $\text{SO}_2$ 、 $\text{HCl}$ 成分)、ヒドラジン還元GR試薬比色法( $\text{HNO}_3$ )、インドフェノール比色法( $\text{NH}_3$ )により分析する。
- b. 分子拡散サンプラーを用いた $\text{NO}_2$ および $\text{SO}_2$ ガス成分の大気暴露測定：試薬を含浸させたろ紙を内包した容器を大気中に暴露し、ガス成分を捕集した後、蒸留水に抽出し、 $\text{NO}_2$ はザルツマン試薬により比色分析、 $\text{SO}_2$ はイオンクロマトグラフ法により分析する。
- c. 凍結捕集法による大気中過酸化水素の捕集測定：二重円筒捕集管の周囲をドライアイス・メタノールで冷却することにより大気中の過酸化水素を凍結捕集し、その後融解して蛍光光度法により分析する。
- d. 大気中のPAN(パーオキシアセチルナイトレート)の測定：大気中のPANをテフロンビーズ入りのテフロン捕集管に液体酸素で冷却しながら濃縮捕集し、その後、加温してECDガスクロマトグラフに導入し分析する。
- e. 大気エアロゾルの組成分析：粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の微小大気エアロゾルを石英繊維フィルターおよびテフロンフィルター上に吸引捕集し、大気エアロゾルの総重量濃度を測定したのち、有機炭素、黒色純炭素(煤)、硫酸塩、硝酸塩、アンモニア、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ケイ素成分について分析する。有機炭素、黒色純炭素成分は燃焼して $\text{CO}_2$ にした後、ニッケル触媒下で水素を加えてメタンに変換し、FIDガスクロマトグラフで分析、硫酸、硝酸成分は蒸留水抽出後イオンクロマトグラフ法で分析、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム成分は原子吸光法で分析、アルミニウム、ケイ素成分はPIXE分析法により分析する。この結果を基に、ナトリウムを海塩粒子の指標元素、アルミニウムおよびケイ素を土壌粒子の指標元素と考え、大気エアロゾルを、黒色純炭素粒子、有機物粒子、硫酸塩粒子、硝酸塩粒子、アンモニウム粒子、海塩粒子、土壌粒子の混合粒子として、それぞれの混合比から組成を決定する。

##### ○観測例

上記の測定・分析手法を用いて、以下のような観測を行ってきている。

- (1) 札幌における大気中のオゾン、PAN、過酸化水素および硝酸ガス濃度の季節変動：北大工学部および手稲山頂において、最近数年間にわたり、大気中のオゾン、PAN、過酸化水素、および硝酸ガス濃度の測定を行っている。特に、春季にこれらの濃度が急

増しており、広域における対流圏光化学反応が都市域の大気環境に及ぼす影響について現在検討中である。

- (2) 札幌におけるNO<sub>2</sub> およびSO<sub>2</sub> 濃度分布の測定：上記bの分子拡散サンプラーを用いて、札幌市内の夏季および冬季のNO<sub>2</sub> およびSO<sub>2</sub> 濃度分布を測定し、児童の喘息有症率との相関を調査している。
- (3) 札幌、ニセコ山麓および東京における大気エアロゾルの組成分析：上記eの方法を用いて、札幌、ニセコ山麓および東京（新宿）において各々1年間にわたり大気エアロゾルの組成分析を行い、大気エアロゾルが、黒色純炭素粒子、有機物粒子、硫酸塩粒子、硝酸塩粒子、アンモニウム粒子、海塩粒子および土壌粒子でほぼ構成されていること、特に黒色純炭素粒子、有機物粒子と硫酸塩粒子がこれらの微小大気エアロゾル中の主要成分であることを明らかにした。さらに、この結果を基に、日射が大気エアロゾルを含む混濁大気中を伝播していく場合の太陽放射伝達特性（混濁大気層の反射率、透過率、吸収率）を決定する光学パラメーター（粒径分布、複素屈折率）を、個々の組成成分粒子の光学パラメーターから求める方法を開発し、この方法を用いて、大気エアロゾルが気候に及ぼす影響を評価する研究を進めている。
- (4) アラスカ、アリゾナおよびシベリアにおける大気エアロゾルの組成分析およびSO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> ガス濃度の測定：アラスカ州フェアバンクス郊外、アリゾナ州ツーソン郊外およびシベリア・ヤクーツク郊外において、上記aの試薬含浸ろ紙法およびeの組成分析法を用いて、SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> ガス成分の濃度測定および大気エアロゾルの組成分析を行っている。この結果を用いて、地球規模でのSO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> ガスの濃度分布、SO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub> ガスから硫酸粒子、硝酸塩粒子への変換速度を明らかにし、さらに煤粒子、硫酸粒子等の人為起源大気エアロゾルが気候に及ぼす影響を評価する研究を進めている。

## 5、おわりに

はかることは自己目的ではない。何の為に、何を対象として、どの程度の精度ではかるのかが大事なことである。

測定のネットワークやデータ処理に関する問題、評価の為の複合指標化についての諸課題、大気環境を動植物・ヒトをスケールとしてはかることなど、はかることについての他の一面に触れることは私達の今後の課題として今回は見送る。

## 参考文献

- 荒木 峻：大気中微量物質分析、技報堂、東京（1978）  
庄司 光：環境衛生学概説、光生館、東京（1987）  
溝口次夫：国立公害研究所研究報告R 3 5 - 8 2, 1 8, （1982）  
大気汚染学会講演要旨集第24回～33回、大気汚染研究協会（1983～92）  
J I S（機械）B7951～7958