地球規模大気汚染に関連する簡易測定法

Simple Method for Monitoring of Global Air Pollution

玉置元則*

1. はじめに

国境を越えた汚染質の移流に伴う気候変化は対流圏でも成層圏でも起きている。このような地球規模の環境変化をもたらす、人為的な汚染質は数多く指摘されており、それらが複雑に関与して、私たちの環境を破壊し生態系に影響を与え始めている。本来、地球規模の環境破壊をもたらす物質の濃度変動は小さく、高精度の測定法でモニタリングされるべきであり、多くの場合、そのような技術レベルに到達し、すでに長期間のデータが蓄積されているものが多い。

しかしながら、このような目的とは異なり、地域の環境の概要や発生源の概要を把握するとか、地域間の相対的な比較が必要であるとかの場合、簡便な測定法の確立が望まれるし、これらに使用目的を限定すれば、簡易測定法はきわめて有用でありかつ有効である。簡易測定法は試料採取と分析に分割して考えれば、前者に関連するものが多い。ここでは、採取法を中心にして、いくつかの例について記述する。

なお、簡易測定法は、基準となるべき標準測定法と比較して規定されるものであり、その位置付けは相対的なものとなる。標準測定法との比較は、主にその精度と要する費用からなされている。したがって、省力化が図られるとか、操作が簡便であるとかとは、相対的独自の判断となる。

2. 地球規模の大気汚染に関与する物質

主に大気汚染に起因する、地球規模の環境破壊には、次の現象があげられている^{1,2)}。

「酸性雨」は自動車や工場から排出された、 NO_x （窒素酸化物）や SO_x （いおう酸化物）などの酸性物質が大気中や雲中に捕捉され、長距離輸送されて、そ

の間に酸性の強い硫酸や硝酸などに変質し、それに伴い雨や雪が酸性化し、生態系破壊をもたらすものである。他の酸性物質としては HCl （塩化水素）や有機酸が考えられ、酸性を中和する物質として、 NH_3 （アンモニア）や Ca （カルシウム）があげられている。

「オゾン層破壊」は、塩素化ならびにフッ素化された炭化水素類（ここではフロンとする）が、対流圏内で分解されず成層圏に持ち込まれ、そこで光分解し Cl （塩素ラジカル）を生成し、 O_3 （オゾン）層を破壊するものである。成層圏の O_3 の平均濃度が減少すると、紫外線（ UV-B ）が O_3 に吸収されなくなり地上への到達量が増加し、紫外線によるヒトの皮膚がんが増加するとされている。 O_3 を破壊するフロンの主なものとして、 CFCl_3 （フロン11）、 CF_2Cl_2 （フロン12）、 $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$ （フロン113）があげられている。

「地球の温暖化」は、大気中の CO_2 （二酸化炭素）などの濃度が増加し、地球表面の温度が上昇するとされるものである。これは、大気中の CO_2 は太陽光をほとんど透過するが、地表からのエネルギーを熱の形でトラップする、いわゆる温室効果を持っているためである。同様に N_2O （亜酸化窒素）、 CH_4 （メタン）さらには H_2O （水蒸気）、 O_3 、フロンなども温室効果を持っている。これらは温暖化ガスと総称されているが、地球の温暖化に対する、 CO_2 以外の CH_4 や N_2O などの気体の役割は、 CO_2 と同等か、むしろそれ以上に重要になっていると指摘されている（図-1）¹⁾。

表1に、これらの現象をもたらす要因物質をまとめて示す。

3. 酸性雨測定における簡易測定法

3.1 酸性雨採取法の概要

降水の採取には、降雨（降雪）以外の降下物を除去する方法、時間別あるいは容量別の分割採取などが種々考案され、調査や研究の目的により使い分けられている

* 兵庫県立公害研究所、主任研究員、工博
Motonori TAMAKI

図-1 CO₂などによる温室効果に伴う地球の温度上昇予測¹⁾

注) Ramanathan らの見積りを基本とした。1980年代までは過去の温度上昇、1990年代以降は予測の一例。

表1 地球規模の大気汚染の要因物質

現象	要因物質	備考
酸性雨	NO _x	(HNO ₃ に変化)
	SO ₂	(H ₂ SO ₄ に変化)
	HCl	
		NH ₃ , Ca: 中和要因
オゾン層破壊	フロン類	
	N ₂ O	
	NO _x , H ₂ O	SST (超高速航空機)
	NO	核実験
	HCl	スペースシャトル
地球の温暖化	CO ₂	
	CH ₄	
	N ₂ O	
	フロン類	
	O ₃	

る。表2に示されるように、現在では、降下量としての評価を行うため、降雨や降雪による湿性降下物（ウェット）のみならず、乾性降下物（ドライ）の採取も行われることが多い。その際、湿性降下物と乾性降下物の両者（総降下物、バルク）を同時に採取する方法も用いられている。

降水の測定は、可能なかぎり、長期にわたって地域代表性を持った測定地点で継続して行う必要がある。このことを効率よく行うためには、何らかの省力化が必要であり、一方では自動測定へ、他方では簡易測定

表2 酸性降下物の採取法²⁾

降下形態	採取法	採取法	
		湿性降下物 (Wet)	乾性降下物 (Dry)
大気降下物	Bulk	雨	雪 (霧)
		乾性降下物 (Dry)	
採取法	Bulk	Wet	Dry
		一雨全量採取	分割採取 {容量別, 時間別}

へと進んで行く。前者は蓋の自動開閉による採取の自動化、pHや導電率のような指標的項目の自動測定化、さらには、硫酸イオンや硝酸イオンのような降水の酸性化をもたらす成分のリアルタイムでの自動分析化へと向かっている。

3. 2 標準採取法と簡易採取法

それに対し、降水の簡易測定は主要には採取の簡便化であり、採取単位の長期化の方向へと進んで行く。降水は自然現象であり、長期間採取すれば、必ずその間に降水のない期間が含まれることになり、非降水時の乾性降下物の影響を必然的に受ける。このことについては後に述べるとして、長期間採取法で起きる問題は、採取初期にすでに装置内に採取された試料水の継続採取期間における変質である。極端に言えば、変質しないなら、バケツのようなものを受けておけばよいのだが、そうはいかない。そのため、種々の工夫がこらされた装置が開発されてきた。

長期採取の問題点は降水の蒸発損失以外に、溶解成分の化学反応や微生物による変質、試料中に存在する粒子状物質の溶解と吸着、ならびに気体状物質の試料への吸収である。この防御策としては、試料の冷却、遮光、ろ過および密閉が有効である。

降水採取の基本単位は1降水（イベント）である。目的によっては、さらに細分化し、容量別・時間別などに採取されるが、データの相互比較が可能な基本単位は1降水とってさしつかえないだろう。したがって、これを標準採取法とすれば、それより採取単位が長くなる採取法は簡易測定法と位置付けられる。

簡易採取法の典型的な例はバルク採取法であり、円筒形のダスト・ジャーやロートを用いるデポジット・ゲージがこれに相当し、古くから降下ばいじんの測定に利用されてきた。現在の酸性雨調査でもこの方法は用いられるが、試料は乾性降下物の影響を受ける以外に、長期間採取で多くの成分は変質する。そこで、わが国では1983年に開始された環境庁の第1次酸性雨対

策調査にあたって、バルク採取法の改良が図られた。

3. 3 酸性雨ろ過式採取装置

その過程で制作されたのが、図-2に示される酸性雨ろ過式採取装置（ろ過式とする）である。本装置は基本的にはろ過機構により、降水試料の安定性を確保しているが、それ以外にも遮光と密閉による試料の安定化の方策がとられている。本装置はその機能上、バルクの降下量測定を目的としていることになるが、試料水は、かなり降水に近い性状を示している。表3に、本装置の主な長所と短所などを示す。

本装置の最大の特色は、この種の装置としては画期的とも言える安価で省力化が図られていることである。たしかに、その簡便さゆえに種々の問題点も指摘されているが、総合的には利点が目立つ装置と言えよう。本装置を利用して、多地点で同時に共同調査を行った。電源のないバックグラウンド地域などで効率よく成果があげられている。その際の主な採取単位は1週間である。なお、この装置で得られた値を自動式の湿性／乾性降下物・分別採取装置による値と比較すれば、ろ過式でpHが0.1～0.2程度高め（表4）、総降下量で20%程度低めとなることが多い³⁾。

図-2 酸性雨ろ過式採取装置³⁾

表3 酸性雨ろ過式採取装置の長所と短所³⁾

長	所
[バルク採取法として]	
*ろ過、遮光により微生物による変質が軽減される。	
*ろ過により粒子状物質の溶解、吸着が、遮光により、溶解成分の化学反応が抑制される。	
*密閉により、気体状物質の吸収が軽減される。	
*蒸発損失が抑制されるため、降水量を見積れる。	
[分析操作上]	
*分析室でのろ過操作を免除し、時間の節約となる。	
[その他]	
*降下する物質をすべて採取する。	
短	所
[1雨採取法：自動式と比べて]	
*乾性降下物を排除できず、降下形態を特定できない。	
*捕集効率が悪い（特に乾性降下物に対して悪い）。	
[構造、機能上]	
*ろ材が変質（溶解）する場合がある。	
*目づまりがあり、降水直後にろ過器に降水が残存する場合がある。	
*虫の侵入を排除できない。	
使用上の注意	
*ポリロートの洗浄時に傷がつかないように注意する。（ガラス製の使用も可）	
*ろ材については、必要に応じ、石英の使用などを考慮する必要がある。	
*ロートなど、装置の洗浄水およびその不溶解分（残留物）の成分分析を行うこと。	

表4 ろ過式のpHと自動式の湿性降下物のpH³⁾

地名	pH（4年間平均値）		
	自動式	ろ過式	差*
鶴川町	4.8	5.1	0.3
大河原町	4.6	5.1	0.5
江東区	4.9	5.0	0.1
南区	4.7	4.8	0.1
池田市	4.5	4.6	0.1
庄原市	5.0	5.1	0.1
長崎市	4.7	4.8	0.1
全国	4.7	4.9	0.2

*（ろ過式のpH）－（自動式のpH）

3. 4 採取法統一の必要性

表5に、欧米とわが国で用いられている酸性雨の採取法を示す。北米ではNAPAPにより、約300局で蓋の自動開閉による自動採取で常時監視されている。

表5 欧米とわが国で主に用いられている酸性雨採取法

主な測定網、(調査)		採 取 法
北米	NAPAP (国家酸性降水物評価計画)	自動採取
欧州	EMEP (欧州測定評価計画)	バルク採取→自動採取
WMO	BAPMON (バックグラウンド 大気汚染測定網)	自動採取
日本	国設大気測定所 第1次酸性雨対策調査	連続測定 自動採取とバルク採取 (ろ過式)
	自治体での共同調査	自動採取(分割採取を含む) とバルク採取(ろ過式)など

一方、ヨーロッパではEMEPにより、23か国68地点で調査が継続されている。20か国を越える多数の参加国のため、採取法は必ずしも統一されていない。その中で、当初は1か月単位のバルク採取法であったが、現在では降水のみの湿性降水物の採取が増えてきている。わが国では、自治体で自動採取法による1降水単位の採取とろ過式が併用されている。国設局では自動測定機が採用され、自治体にも普及しつつある。

このように見えてくると、酸性雨調査では、緻密な標準採取法と簡易採取法との敷居が案外低いことに気がつく。このことは、簡易測定法でも相対的にはかなりの知見が得られることも示しているが、同時に酸性雨採取法の国際的な統一の必要性をも示している。なお、分析法に関しては、従来の化学分析からイオンクロマトグラフ法などのより高精度の方法に移行しつつあり、簡易測定法の入り込む余地は少ない。

4. 乾性降水物の採取

4. 1 乾性沈着

大気中の汚染質は、降水以外の過程によっても大気から除去される。現在、「酸性雨」は非降水の除去過程：乾性沈着を含めた降下量で評価されることが多い。乾性沈着の精密な測定は困難であるため、現実には重力沈降の寄与の大きい代理表面法により、湿性降水物と分別し、乾性降水物として採取されている。

そもそも、乾性沈着は、大気中の気体や粒子が、降水以外の方法で、大気から水面や地表面などへ輸送され、それらの表面に捕捉される過程であり、乾性沈着

速度は通常次に示されるモデル式で示される⁴⁾。

$$F = v_d c (z'_r) \quad \dots\dots\dots(1)$$

F : 沈着表面への乾性沈着の flux

v_d : 沈着速度; $r = 1 / v_d$ (沈着抵抗)

$c (z'_r)$: 基準高さ z_r における沈着物質の濃度

乾性沈着という輸送過程は沈着速度 v_d で量的に記述され、この乾性沈着速度または flux は質量バランス法、勾配法あるいは乱流関連法で測定される。

4. 2 代理表面法による沈着量の測定

しかしながら、前記の方法による実測は容易には行えない。これらとは異なり、ジャーやバケットなどの採取装置(代理表面)を用いてある時間内の物質沈着量そのものの測定する方法がある。

この方法では、 v_d 測定の研究レベルの特殊な装置と操作が不必要であり、簡便な装置と操作でルーチンの観測できる。また、 v_d に対する気象的・地形的因子の依存性が明確にされておらず、かつ実際のフィールドでの沈着量を評価する基準もない現状では、測定装置で現実の沈着量が得られるという利点がある。

この方法による測定は、1) 代理表面への沈着は地表面や水面への沈着とは異なる速度を持つが、その量的な関係が明らかにされていない、2) 標準採取装置が確立されていない、3) 採取に長時間かかるため、その間の降水など気象的条件の差異を考慮する必要がある、4) 大きい粒子以外は採取できない、などの制約が指摘されている⁴⁾。

したがって、採取装置による乾性沈着測定は、長期的に多地点での乾性沈着の概要を把握するのに適している。少なくとも、同一の採取装置を使用することにより、乾性沈着量の地点間差あるいは同一地点での経時変化を相対的に比較できる。

4. 3 乾性降水物採取の現状

米国における乾性沈着の測定は、(1)式で $c (z_r)$ を実測し、 v_d を別の方法で推測して沈着 flux F を求める方法で行われている。そのために気体、粒子ならびに気象因子が測定されている。しかし、一方では、測定網での酸性雨採取法は、湿性/乾性降水物の分別採取である。わが国でも、環境庁第1次酸性雨対策調査では、湿性/乾性降水物の分別採取が行われた。多くの自治体での長期的な酸性雨調査は湿性/乾性降水物の分別採取で行われている。

そして、次の点が明らかにされている。1) 太平洋側の大都市周辺では、本採取法による湿性降下量/(湿性+乾性)降下量は40%程度あり(表6)⁵⁾、酸性雨

表6 湿性降下物と乾性降下物の関係
(神戸, 1986~87)⁵⁾

成分	(g/m ² ・年)			
	湿性降下物		乾性降下物	
	可溶性	不溶性	可溶性	不溶性
SO ₄ ²⁻	2.83		1.35	
NO ₃ ⁻	1.20		1.22	
Cl ⁻	1.67		0.92	
H ⁺	0.049		0.0004	
NH ₄ ⁺	0.37		0.098	
Ca	0.27	0.014	0.56	0.17
Mg	0.13	0.032	0.094	0.12
K	0.060	0.014	0.088	0.043
Na	0.75	0.004	0.74	0.016
Mn	0.005	0.005	0.006	0.017
合計	7.29	0.069	5.08	0.366

の評価で、乾性降下物の影響を無視できない。とりわけ、ろ過式などバルク採取法での降下量評価のためには、乾性降下物のデータが必要である。2) 本採取法での乾性降下量は地域の汚染状態をある程度反映している。したがって、本採取法は、ある物質の乾性沈着量の地理的あるいは経時的な変化を相対的に知りうる、唯一の実行可能な方法といえる⁴⁾。

4. 4 乾性降下物の採取法の統一

採取装置を用いる測定では、上記の限界があるが、少なくとも相対的な値を正確に得るためには、仕様の統一が必要である。代理表面では、その材質と形状が問題になる。材質として、ガラス、テフロン、ステンレス、プラスチックなどが考えられるが、湿性降下物の採取装置と同一の材質にすることが望ましい。形状は主に円筒型のダスト・ジャーとロートをを用いたデポジット・ゲージが使用されてきた。捕集された粒子の再飛散の問題はあるが、捕集効率や試料化のしやすさからは、前者の方が有利である。

円筒型の採取装置を用いる際には、容器内に事前に水を入れ、捕集効率を上げる方法がある。この場合、水を入れない方法と比較すれば、硫酸イオンなどの捕集量は多くなり、採取された降下物の再飛散を防ぐ効果が認められるが、同時に気体の過剰採取も起きている。乾燥した代理表面への沈着ということで、水を入れない方法で統一する方がよいように思われる。

現実には、このような採取装置を用い、蓋の自動開閉で湿性降下物と分別採取し(図-3)、採取した試料を水で抽出し、湿性降下物と同じ項目について分析することになる。

図-3 湿性降下物／乾性降下物・分別採取装置の一例²⁾

このように見てくると、野外調査において、単一の採取方法で、乾性降下物を採取する厳密な方法がないことにもなる。したがって、現在用いられている代理表面による採取は簡易採取法の一つであるが、標準採取法と位置付けられる側面をもっている。今後、採取装置での測定が持っている限界への対策のためには、さらに室内実験のデータとフィールドでのデータを蓄積することが必要である。

5. 大気中のCO₂測定法

5. 1 高感度NDIR法による測定

大気中のCO₂濃度は約340ppmであり、NO_xなどの大気汚染質よりはるかに高濃度であり、濃度変動は比較的小さい。したがって、CO₂測定には高感度よりは、高精度の測定技術が要求される。例えばCO₂濃度の長期変動では1ppmの精度、季節変動や、緯度、経度ならびに高度別の空間的変動ならびに年増加率などを知るためには0.1ppmの精度が必要である⁶⁾。

現在、大気中のCO₂測定には、NDIR法、GC-FID法(GC:ガスクロマトグラフ)、GC-TCD法、半導体レーザー赤外分光法、および凝縮気化法が用いられているが、連続測定はNDIR法(非分散型赤外線分析計を用いる方法)で行われている。これはCO₂の振動一回転帯全体による赤外線の吸収を利用する本法は連続測定が可能で、大気中のCO₂濃度の諸現象を測定する際に国際的に申し合わされている0.1ppmの高精度を達成しうる唯一の方法であるからである。

NDIR法の分析計によるCO₂測定は次のようにして行われる。試料セルと比較セルに同一の濃度のガスが存在する場合の検出器の出力をゼロとした時、試料セルに試料が導入されると光源から出た赤外線はセル中のCO₂濃度に比例して選択的に吸収され、試料光束と比較光束との間に強度の差が生じる。強度に差

を生じた2つの光束は、チョッパーで断続的に検出器の受光室に入射し、中に封入されたCO₂により再び選択的に吸収を受ける。その結果生じる圧力差を膜の振動を介して電氣的な容量変化とし、出力信号として取り出すものである⁶⁾。

5. 2 簡易的なCO₂測定法

地球規模における大気中のCO₂モニタリングにはNDIR法が一番適しているが、高精度を保つには高い技術レベルが要求されるし、装置の価格も高く、汎用的な方法とは言えない。一方、このような使用目的とは別に地域でのCO₂濃度の概要を把握したり、固有の発生源の影響を調べる際には、他の簡便な測定法が必要である。

現在のところ、このような大気中濃度の簡便測定にはGC法が適当である。装置の普及程度や簡便性などから考えれば、検出器として、FIDかTCDを用いるのが妥当である。CO₂はFID（水素炎イオン化検出器）には直接感度がないため、CO₂をCH₄に還元して測定されるが、そのためには、触媒を用いるメタンコンバーターが必要であり、触媒の還元効率の問題もあるため、簡便な方法とはいえない。

それに対し、TCD（熱伝導度検出器）はFIDより感度的に劣るものの、CO₂は直接感度があり、測定がきわめて簡便である。GC-TCD法によるCO₂分析条件の一例は次の通りである⁷⁾。カラム：シリカゲル、60～80mesh、1.5m、温度：95℃恒温、キャリアガス：N₂、1.4kg/cm²、試料：空気2ml、本測定条件で、都市大気中のCO₂濃度の時間変化が十分把握されている（図-4）。

GC法は実験室レベルでは簡便な方法であるものの、装置は安価といえず、測定においても一定の熟練した分析者を必要とするため、いわゆる「簡易法」の概念からはみだしているかもしれないが、高精度のNDIR法と比較すれば、問題なく簡易法である。その意味

図-4 GC-TCD法で測定された都市大気のCO₂濃度の時間変化⁷⁾

平均濃度：376ppm

では、「簡易法」はあくまでも相対的なものであり、そこには必要度に応じた価値判断も含まれる。

6. 連続測定とグラブサンプリング

6. 1 グラブサンプリング

大気中の気体状物質の採取には、リアルタイムで連続測定する以外に、後に実験室で分析するために、吸収液を用いる方法、低温濃縮法、常温吸着法、真空びんやバッグを用いる方法、含浸ろ紙法がある。そのうち、本稿に関連する方法としては、真空びんやバッグを用いる採取法（グラブサンプリング）が使用されている。グラブサンプリングが連続測定の採取法に比べて簡易法とはいえない。要は高精度が保たれているかどうかである。しかし、測定法全体から考えると、グラブサンプリングはより簡易的である。また、真空びんに比べてバッグはより簡便な採取装置である。

6. 2 真空びんによる採取

現在、大気中のCO₂モニタリングはほとんどNDIR法によって行われている。その測定は基本的には自動連続測定システムで行われるが、それ以外にフラスコを用いて採取し、輸送後、分析室内で分析するグラブサンプリングも行われている。前者は、ほぼリアルタイムで、連続的なデータを提供することができるが、後者は簡便な方法であるとともに、分析を同一機関で行うことにより、多地点でのデータ比較において誤差を少なくしうる利点を有している。

グラブサンプリングに使用されているフラスコはほとんどバイレックスガラス製である。たとえば、SIO（スクリップス海洋研究所）で使用されているフラスコは5lの容積を持つ球形をしており、グリース真空コックが1個取り付けられている。このフラスコを用い、使用前に真空引きを行い、試料採取現場でコックを一瞬に解放して、試料空気を常圧で採取する。なお、図-5には、ガラスフラスコ中に長期保存された標準ガスの濃度変化を示す⁸⁾。

一方、フロンやN₂Oは、GC-ECD（電子捕獲検出器）法で分析されるが、通常ECDは放射性物質を線源として使用しているため、装置の移動が困難であり、真空びんを用いるグラブサンプリングで行われる。巻出らは、バルブも含め高真空に加熱排気した全ステンレス鋼製の容器にフロンを採取している（図-6）⁸⁾。この容器では大気試料を1年以上にわたって組成の変化なしに保存しうる。なおフロンの簡易的な分析法はない。

図-5 ガラスフラスコ中に長期保存された標準ガスの濃度変化の一例⁶⁾

図-6 ステンレススチール製真空びんの一例⁸⁾

真空びんによる採取は高精度が保たれるため、標準採取法と言える。ただ、ガラス製容器はステンレススチール製容器に比べて、価格の点などから簡易的と言えようか。

6. 3 バッグによる採取

それに対し、バッグによる採取はより簡便に用いられる。図-7にバッグ採取の一例を示す⁹⁾。

図-8に、高田らによる大気中 CH_4 の測定での採取法を示す¹⁰⁾。試料の採取はポンプで吸引し、容器に封入するか直接GCに導入している。保存容器はテドラーバッグ（フッ化ビニール樹脂製、1ℓ）またはステンレス製の真空びんを用いている。

テドラーバッグの場合、バッグ内の空気が口に取り付けたシリコンチューブを通して室内の空気と交換してしまうため、口の際で閉じて保存しなければならない。その状態で3日以内ならば98.6%の濃度を保つことが確認されている。なお、使用した同種の真空びんでは1年半の保存で99.9%の濃度を保ったことが確かめられている。

大気中 N_2O もテドラーバッグで採取し、GC-ECD法で分析されるが、連続測定に比べ精度が落ちる。 N_2O のバッグへの吸着は少ないが、フィルムからの N_2O の透過速度が問題になっている¹¹⁾。図-9にテド

ラーバッグ中の N_2O の濃度変化の例を示す¹¹⁾。これ以外にも、バッグは気体状物質の採取に簡便に用いられており、採取後速やかに分析すれば一定の分析精度

図-7 グラブサンプリングに用いられるバッグ採取法の例⁹⁾

図-8 メタンのサンプリングシステム¹⁰⁾

図-9 テドラーバッグ中の N_2O 濃度の変化¹¹⁾

清浄空気 ($\text{N}_2\text{O} < 2 \text{ ppb}$) をつめたテドラーバッグを室内 ($\text{N}_2\text{O} \approx 310 \text{ ppb}$) に放置した。

バッグの表面積: $1,900 \text{ cm}^2$

バッグの体積(ℓ): ○: 3.2 ○: 3.7 ○: 4.8 ○: 5.0

は保たれる。

6. 4 グラブサンプリングでの問題点

発生源でも真空びんなどを使用するグラブサンプリングは広く用いられている。しかし、排ガスは高温高湿で、反応性の物質を高濃度で含んでいることが多い。そのため、採取・保存容器中で新たな化学反応が起きる可能性がある。ここでは、その一例として、 N_2O の場合を見てみる。

1988年、Muzio らは保存容器中で化学反応により人為的に N_2O が生成されることを明らかにしたため¹²⁾、従来のデータバンクはまったく使えなくなった。すなわち、 SO_2 、 NO_x ならびに H_2O を含む燃焼排ガスを保存しておくで 2 時間程度で、数百 ppm の N_2O が新たに生成されるというものである。

この反応では、 H_2O が存在することにより、液相での反応条件が作り出され、低 pH 下で SO_2 と NO_2 が酸化還元反応を引き起こす。したがって、 H_2O も SO_2 も NO_2 (NO_x) も反応が起きる必要要素となっている。このことから考えれば、この人為的な N_2O 生成を防ぐためには、このうちのどれかの要素を除いてやればよい。そして、 H_2O や SO_2 を事前に除く前処理をした採取法では N_2O の人為的生成は防がれている。

7. 発生源での簡易測定法

7. 1 固定発生源での CO_2 測定法

煙道のような高濃度の場合には、古くからオルザットガス分析計が用いられてきた。これは、アリカリ性の吸収液に CO_2 を吸収させ、その前後の体積減少から CO_2 濃度を算出するものであり、必ずしも CO_2 に選択的な方法ではないが、実用的な方法であるため、広く使用されてきた。現在では、NDIR法で連続的に測定されることが多い。

7. 2 固定発生源での CH_4 測定法

現在、発生源での GC-FID法では、現場で直接測定されることは少ない。現場での測定も可能であるが、限定された条件下における、現場での測定の煩わしさから、ほとんど真空びんやバッグなどによるグラブサンプリングで行われている。通常用いられている真空びんは、内容量 1 l 程度のガラス（パイレックス）製のものである。しかし、使用目的により、種々の形状、材質のものが使い分けられている。真空びんは内容量が制限されるが、試料の保存性がよい。

一方、バッグはテドラーバッグやマイラーバッグが

用いられており、試料ガスの導入が常圧で簡便に行える利点がある。また、採取流量を一定にして、比較的長時間試料採取ができるし、運搬も簡単である。コークス炉排ガスのように 20 分程度の、ある時間間隔を持って排ガス濃度が非常に大きく変化する場合には、バッグ採取の方が真空びんより長時間の平均濃度を正しく測定できる。しかし、バッグの材質の選択がむづかしい場合が多い。

7. 3 病院などでの N_2O パーソナルサンプラー

従来、 N_2O は動植物に対して無害と考えられていたが、近年、病院や歯科医院などにおいて麻酔作業に従事する職員の人体に起きる異常に、 N_2O が直接的あるいは間接的な原因になっていると考えられるようになり、 N_2O による汚染は病院などで労働環境の重要な課題になりつつある。

そのために、図-10に示されるような、高濃度の N_2O の個人被曝量をモニターするパーソナルサンプラーの試作が試みられている¹³⁾。これは、分子拡散を利用して、固体の吸着材に N_2O を吸着させ、後に熱的に脱着させて赤外線吸収法で分析しようとするものである。現在のところ、まだ十分な精度は確保されていないようであるが、今後の成果が期待される。

図-10 N_2O パーソナルサンプラー¹³⁾

8. お わ り に

地球規模の環境破壊に関連する物質の測定においては、きわめて小さい変動を正確に捕らえる必要があり、高精度の測定技術が要求されるため、基本的には簡易測定法は存在しない。しかし、ここで用いられる高精度の測定法は高価であり、その高精度を維持するためには、熟練した分析担当者や、システム化された管理体制が必要である。しかし、一方では、地域の状況を簡便に把握したいという要求も強い。それに答えるた

表7 地球規模大気汚染モニタリングの標準測定法と簡易測定法

	採 取 法		分 析 法	
	標 準 法	簡 易 法	標 準 法	簡 易 法
酸性雨	1 降水採取 (自動式) [自動測定, 分取]	バルク採取 (ろ過式)	pH 計, イオンクロマト, 原子吸光など	[化学分析]
乾性降下物 (乾性沈着)	[採取装置を用いる方法: 代理表面法]			
CO ₂	連続測定	[バッグによる	高精度NDIR	[GC-TCD]
フロン	(自動測定)	グラフサンプ	GC-ECD	
N ₂ O	真空びんによる	リング]	GC-ECD	
CH ₄	グラフサンプリング		GC-FID	

め, ある程度, 精度を犠牲にし, 費用が安く簡便な操作性の簡易測定法の確立も重要である。

そのためにも, すべての項目にわたる標準測定法の確立が望まれる。ある意味においては, 標準測定法と簡易測定法の確立(表7)は, 測定法をより発展させる車の両輪となるべき性格のものではなかろうか。

本稿記載にあたり, 適切な助言をいただいた, 当研究所主任研究員, 平木隆年氏に感謝します。

引 用 文 献

- 1) 玉置元則, 平木隆年, 溝口次夫: 公害と対策, 25, 775 (1989).
- 2) 玉置元則, 平木隆年, 松本光弘: 環境技術, 18, 570, 625 (1989).
- 3) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨対策調査中間報告書, 7月 (1987).
- 4) 酸性雨対策検討会大気分科会: 酸性雨測定法に関する資料集 (1990).
- 5) 玉置元則, 平木隆年, 鳥橋義和: 兵庫県立公害研究所研究報告, 19, 41 (1987).
- 6) 田中正之, 中澤高清, 青木周司: 気象研究ノート, 160, 1~16 (1987).
- 7) 加藤龍夫: 大気汚染のガスクロマトグラフ技術, 三共出版 (1975).
- 8) 巻出義紘, 金井 豊, 富永 健: 日化誌, 1981, 133 (1981).
- 9) 平木隆年, 玉置元則, 渡辺 弘: 兵庫県公害研究所研究報告, 15, 6 (1983).
- 10) 高田久美子, 村松久史: 京都大学防災研究所年報, 31, B-2, 201 (1988).
- 11) A. C. Stern, ed., Air pollution, third edition, vol. III, p.151, Academic Press (1976).
- 12) L. J. Muzio, J. C. Kramlich: Geophys. Res. Lett., 15, 1369 (1988).
- 13) M. E. Cassinelli, R. D. Hull: Passive monitoring for nitrous oxide, PB85-221323 (1983).

新 刊 図 書

自然環境アセスメント指針

編: (社)環境情報科学センター

変型B5判 311頁 定価8,034円

発行: (株)朝倉書店 (03-260-0141)

環境アセスメントの自然環境項目の多くは, 調査, 予測, 評価ともに定量化がむづかしい(無理な)事象が多い。本書では, 各アセスメントの事例から専門家の知見を抽出し, 各環境項目別に調査, 予測, 評価(保全対策を含む)方法を, 共通の手順により具体的事例に基づいた実務者向けの「手引き」として企画されている。