

国立公害研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR-3-'89

# バックグラウンド地域における環境汚染物質の 長期モニタリング手法の研究

Studies on the Methods for Long-Term Monitoring of Environmental  
Pollutants in the Background Regions

昭和58~62年度

FY 1983~1987

---

**NIES**

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立公害研究所

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan  
国立公害研究所特別研究報告

SR-3-'89

# バックグラウンド地域における環境汚染物質の 長期モニタリング手法の研究

Studies on the Methods for Long-Term Monitoring of Environmental  
Pollutants in the Background Regions

昭和58～62年度  
FY 1983~1987

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

特別研究「バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究」  
(期間 昭和58～62年度)

特別研究責任者：不破敬一郎 計測技術部長 (昭和58～60年度)

松下秀鶴 同 上 (昭和61～62年度)

特別研究幹事：大槻 晃・相馬光之

報告書編集担当：大槻 晃・相馬光之

## 序

本特別研究は、特別研究「環境試料による汚染の長期的モニタリング手法の研究」（昭和55～57年度）の成果の一部を基に、国際学術連合の環境問題科学委員会と国連環境計画が協同で作成した地球環境監視のための勧告、いわゆるスコープレポート「地球環境モニタリングシステム」に沿って計画された。国内において未解決の環境問題が山積みしているなか、このような研究を開始するのは時期的にまだ早すぎるのではないかとの考え方もあったが、研究の緊急性、さらに国際的な我が国の立場等を考慮し実施することになった。今日、大気中の二酸化炭素の濃度増加による地球温暖化問題等の地球規模の環境問題がクローズアップされているが、この特別研究では、これに先駆けて、我が国のバックグラウンド地域における環境汚染物質のバックグラウンドレベルを把握することを通して、全国的、地球的規模の環境汚染をどこで、どのようにモニタリングしてゆけば良いかその手法を開発するのが目的であった。

地球的規模の環境汚染による環境破壊は、回復には膨大な費用と時間を要し、また回復不可能な場合も起こりうる。それ故、このような危険に対し、体系的なモニタリング手法を確立し、可能な限り早期に警告を発することが我々の重要な任務の一つであると考えている。

この特別研究の対象が、極低レベル汚染であるが故にまず各種媒質中の汚染物質の超高感度の分析技術の開発が重要な研究テーマの一つであった。地球的規模の環境汚染の監視に摩周湖をどのように利用できるか、隠岐島において大気粉じん中のどのような成分をモニタリングすれば地球的規模の環境汚染が監視できるか、山岳地域におけるオゾンの挙動を明らかにすることにより地球的規模の環境汚染が監視できるか、また全国的に広く分布する二枚貝をもちいて沿岸海洋汚染の監視が可能か、環境試料の長期保存方法等をテーマとして、5年間にわたり研究が行われた。これらの研究成果は、今後高まると予想される地球環境モニタリングのための国際協力の要請に十分対応できるものと信ずる。

本研究を推進する上で、多くの大学や自治体の試験研究機関の方々のご協力のご助言を頂いた。ここに深く感謝の意を表する次第である。

平成元年3月

国立公害研究所

所長 不破 敬一郎

# 目 次

1	研究の目的と経緯	1
2	研究の成果と概要	
2.1	バックグラウンド地域における各種媒質中の特定汚染物質及び生物相遷移の長期モニタリング手法に関する研究	5
2.1.1	摩周湖における各種媒質中の特定汚染物質のバックグラウンドモニタリング手法の研究	5
2.1.2	離島等における大気特定汚染物質のバックグラウンドレベルのパイロットモニタリング手法の研究	14
A	隠岐島における大気粉じん成分の長期的モニタリング	14
B	バックグラウンドオゾンの挙動	22
2.2	特定汚染物質の選択的検出法及び高感度分析技術の開発	30
2.2.1	マイクロ波プラズマによる有機塩素化合物等の高感度高選択性検出法の研究	31
2.2.2	大気圧作動型質量分析計による環境汚染物質の超高感度測定法の研究	32
2.2.3	液体クロマトグラフィー共鳴ラマン分光法による汚染物質の高選択性分析	34
2.2.4	レーザー飽和励起共鳴原子蛍光法による鉛の高感度分析	37
2.2.5	半導体レーザー赤外分光法による大気微量汚染成分の連続モニタリング法の検討	38
2.3	二枚貝類による長期沿岸海洋汚染モニタリング手法の研究	39
2.4	環境試料の長期保存によるモニタリング手法の研究	53
2.5	まとめ	56

[資料]

I 研究の組織と研究課題の構成	59
1 研究の組織	59
2 研究課題と担当者	60
II 研究成果発表一覧	61
1 誌上発表	61
2 口頭発表	63
3 本特別研究にかかわる刊行物	66

# 1 研究の目的と経緯

国際学術連合(International Council of Scientific Unions, ICSU)に属する環境問題科学委員会(Scientific Committee on Problems of the Environment, SCOPE)は、1973年、国連環境計画(United Nations Environment Programme, UNEP)の協力のもとに「地球環境モニタリングシステム」(Global Environmental Monitoring System, GEMS)と題する報告書を作成し、各国政府に地球環境モニタリング実施のための行動計画の作成及びその研究の開始を勧告した。この特別研究は、先進工業国としての我が国の立場を考慮し、この勧告の一部を基に計画された。

従来の環境問題としての考え方では、ある濃度以下の汚染物質が環境中に放出された場合、大気圏、水圏、地圏に拡散、さらに分解し、低濃度になることによって大きな問題にならないとしてきた。しかしながら、地球的規模でみると、残留性の高い汚染物質は量的にはほとんど変化なく、長く環境中に留まり蓄積されていくことになる。汚染物質の地球的規模での拡散と蓄積は、我々人間生活の種々の側面に、それぞれ重要な影響を及ぼし、全体として、人間環境の質を低下させるばかりでなく、地球上の生命維持能力そのものを低下させるのではないかと懸念されている。また、汚染物質の地球的規模での蓄積は徐々に進行し、その影響が顕在化するにはかなり長い時間がかかるが、それが顕在化した時には取り返しのつかない深刻な事態が起こる可能性がある。さらに、地球環境の悪化がある限度を越えると回復に膨大な時間と費用がかかるばかりでなく、種の絶滅等非可逆的な性質のものが多いとされている。それ故に、全国的な、地球的規模の環境汚染、及びその変化傾向をできるだけ早期に検知し警告を発することが必要である。そのためには、環境汚染が全くないか、又は極めて少ない、いわゆるバックグラウンド地域における汚染物質のベースライン値を知っておくことが基本となる。すでに外洋、南極等で汚染物質のバックグラウンドレベルを決定しようとする試みはなされているが、外国との交渉、経費等種々の困難が伴うのが現状である。我が国内で地球的規模の環境汚染が監視できるならば、より高精度で正確な情報を短時間に提供できるとともに、また経済的でもあるはずである。本特別研究の目的はバックグラウンド地域においてどのように特定汚染物質を長期的にモニタリングして行けば良いか、測定技術の開発・改良を含め、その方法論を開発することであった。

表は、研究課題とその年次計画及び図は、本特別研究の研究計画概念図と第1期特別研究における研究課題との関係を示す。本特別研究の全体計画は以下のものであった。

## 全体計画

(1) バックグラウンド地域における各種媒質中の特定汚染物質及び生物相遷移の長期モニタリング手法に関する研究

日本列島における全国的な、及び地球的な規模の環境汚染変化を追跡するためには、ベースラ

表 年次計画フローシート

研究期間 (58年度～62年度)

研究項目	研究内容	研究期間 (58年度～62年度)				
		58年度	59年度	60年度	61年度	62年度
1. バックグラウンド地域における各種媒質中の特定汚染物質及び生物相遷移の長期モニタリング手法に関する研究	a. 摩周湖における各種媒質中の特定汚染物質のバックグラウンドのパイロットモニタリング手法の研究	←	←	←	←	←
	b. 離島等における大気特定汚染物質のバックグラウンドレベルのパイロットモニタリング手法の研究	←	←	←	←	←
2. 特定汚染物質の選択的検出法及び高感度分析技術の開発	a. マイクロ波プラズマによる有機塩素化合物等の高感度高選択性検出法の研究	←	←	←	←	←
	b. 大気圧作動型質量分析計による環境汚染物質の超高感度測定法の研究		←	←	←	←
	c. 液体クロマトグラフィー共鳴ラマン分光法による汚染物質の高選択性分析			←	←	←
	d. レーザー飽和励起非共鳴原子ケイ光法による鉛の高感度分析			←	←	←
3. 二枚貝類による長期的沿岸海洋汚染モニタリング手法の研究	a. 二枚貝中の特定微量汚染元素の自動前処理技術の開発	←	←	←	←	←
	b. 二枚貝中の化石燃料化合物及び有機塩素化合物の自動前処理技術の開発	←	←	←	←	←
	c. バックグラウンド沿岸海域における二枚貝中の特定汚染物質の濃度調査とその時系列変化の解析	←	←	←	←	←
4. 環境試料の長期保存によるモニタリング手法の研究	a. 大気粉じん及び生物試料等の長期保存性の研究	←	←	←	←	←
	b. 大気粉じん及び二枚貝等のモデルバンキングシステムの研究	←	←	←	←	←



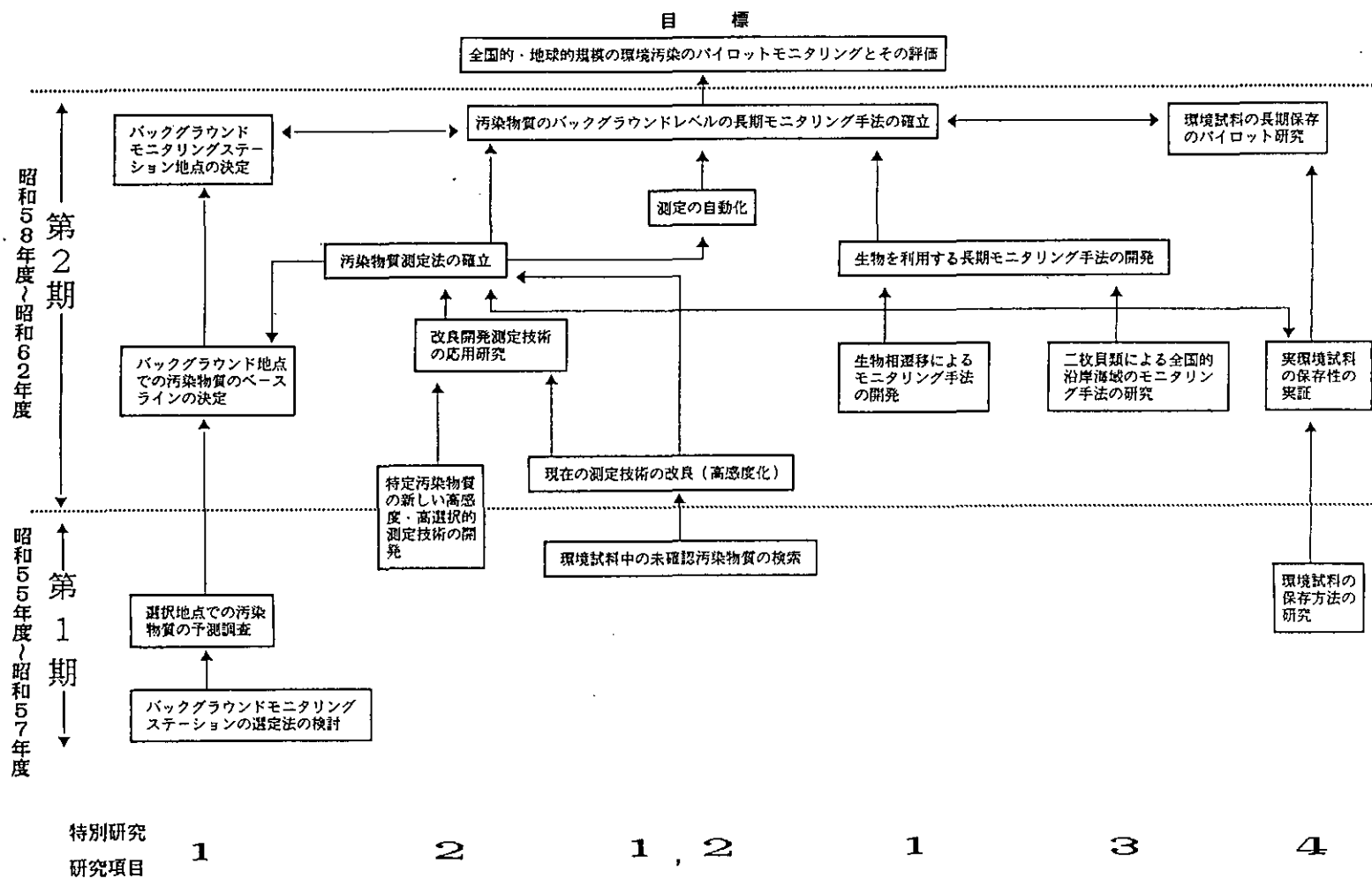


図 研究計画の概念

インとして、バックグラウンド値の変動を知ることが不可欠である。本研究ではモニタリング特研第1期の研究の成果、すなわちバックグラウンドモニタリング候補地として選定され、その基本的な適性(汚染物質濃度、地理的条件、開発からの長期的法的保護等)が調査、確認された摩周湖地域において特定汚染物質(水銀、鉛、カドミウム、HCH等)の年間変動幅、変動パターンを明らかにする。また、全国的な大気特定汚染物質のバックグラウンド値の決定のため離島(隠岐島)及び山岳地域においてオゾン、大気粉じん及び粉じん中の重金属、化石燃料燃焼生成物等の年変動パターン、及び年間変動幅を明らかにすることであった。

#### (2) 特定汚染物質の選択的検出法及び高感度分析技術の開発

バックグラウンド地域における汚染物質の濃度は極めて低く、多くの場合、最新分析機器を用いても濃縮分離操作なしに直接分析することは不可能である。

本研究では、特にマイクロ波プラズマによる水銀の発光分析法、大気圧作動型質量分析計及び液体クロマトグラフィー共鳴ラマン分光法による有機汚染物質の選択的、高感度分析システムの開発、さらにレーザー励起非共鳴原子蛍光法による鉛の高感度分析法の開発を目指した。

#### (3) 二枚貝類による長期的沿岸海洋汚染モニタリング手法の研究

海の生物の中でも二枚貝、特にムラサキイガイ(Mussel)は世界中に広く分布し、汚染物質を濃縮することが知られている。それ故、これを用いた海洋汚染監視(Mussel Watch Programme)の重要性が指摘され検討されている。二枚貝中の汚染物質の含有量を精度良く測定する分析技術の確立は長期的モニタリングを実施する上で不可欠の要素である。本研究ではムラサキイガイ等の二枚貝中の特定汚染物質の分析法を可能な限り自動化、省力化した精度の高い分析システムを開発し、これを用いて長期的なモニタリング手法を確立することであった。

#### (4) 環境試料の長期保存によるモニタリング手法の研究

試料バンクの前提となる試料の保存性について取り上げ、第1期特別研究で検討した保存方法について、さらに試料種及び検体数を増やしてその有効性を検証する。対象として特に大気粉じん、生物試料等固体試料を取り上げる。また、モニタリング法としての有効性を検討する事例研究及び試料バンク運営に付随する諸問題の検討を兼ねて、試料の系統的保存を行うモデルバンクを運転することであった。

## 2 研究の成果と概要

### 2.1 バックグラウンド地域における各種媒質中の特定汚染物質及び生物相遷移の長期モニタリング手法に関する研究

#### 2.1.1 摩周湖における各種媒質中の特定汚染物質のバックグラウンドモニタリング手法の研究 (1) まえがき

地球環境モニタリングシステム(GEMS)では、優先的に監視を続けて行くべき有害物質を特定汚染物質として指定した。しかしながら、どのような測定方法で、どのように長期的にモニタリングしていくべきか等、今後の研究課題とされた。特に、遠隔地における湖を対象とするモニタリング手法の開発については全く新しい課題であった。本研究では、局所的な人為的影響の無い遠隔地で汚染物質の濃度を測り続け、国内の汚染の進行状況を判定する基準とするとともに、地球環境の平均的汚染の進行状況を監視測定する手法(バックグラウンドレベルモニタリング)の開発を目的として、湖沼に注目した。ここで行われた研究の特徴は、天然の湖を汚染物質の受け皿(サンプラー)及び記録計に見立てて、① サンプラー及び試料としての湖の機能と特徴、② 湖沼の選択、③ 現在の汚染レベルの把握と分析法、④ 測定試料の代表性(高精度・効率のモニタリング)、⑤ 汚染の歴史の記録媒体(底質)の安定性と記録の読み取り法などについて総合的に調査・検討したところにある。

湖沼は、大気圏からの汚染物質の負荷に対して貯りゅう容器として蓄積と平均化の機能を持っているので、比較的低い頻度で測定をしても汚染の進行状況が把握できるばかりでなく、試料採取も比較的容易である。また、水が滞留していることと水面が開放されていることのために、指標試料として用いる場合の基本的な問題点、例えば代表性などに関する調査・検討が比較的容易である。また、生物的な影響も同時にモニタリングできるので質的により高度なものになる。さらに、底質が過去の記録をとどめており、より長期の変動傾向を知ることが期待できる。しかし、適性の優れた湖沼が、便利な場所に存在するとは限らず、モニタリング地点として選択できる湖沼は限定される。

摩周湖は、北海道の北東部に位置する屈斜路カルデラ中に形成された摩周カルデラに水がたまってできた典型的なカルデラ湖である(図1)。屈斜路カルデラ内を西北西―東南東にかけて火山活動の線が走り、カムイヌプリ(摩周岳)―カムイシュ島―アトサヌプリへと連なっていると言われる。約7000年前、多量の軽石流の噴出を伴って形成された摩周カルデラ内で、4000～5000年前にカムイシュ、カムイヌプリの噴火が始まり、現在の形がほぼでき上がったのは1000～1500年前とされている。西北の火口壁にはガリーが発達し、湖を取り巻く斜面は急峻でこう配は25～40%に及ぶ。湖岸は東北部の一部を除いて急がいをなしている。カルデラ壁には溶結凝灰岩、軽石流を基盤とした溶岩流がみられ、その溶岩流は摩周火山の山体を形成し、その岩石は輝石安山岩が

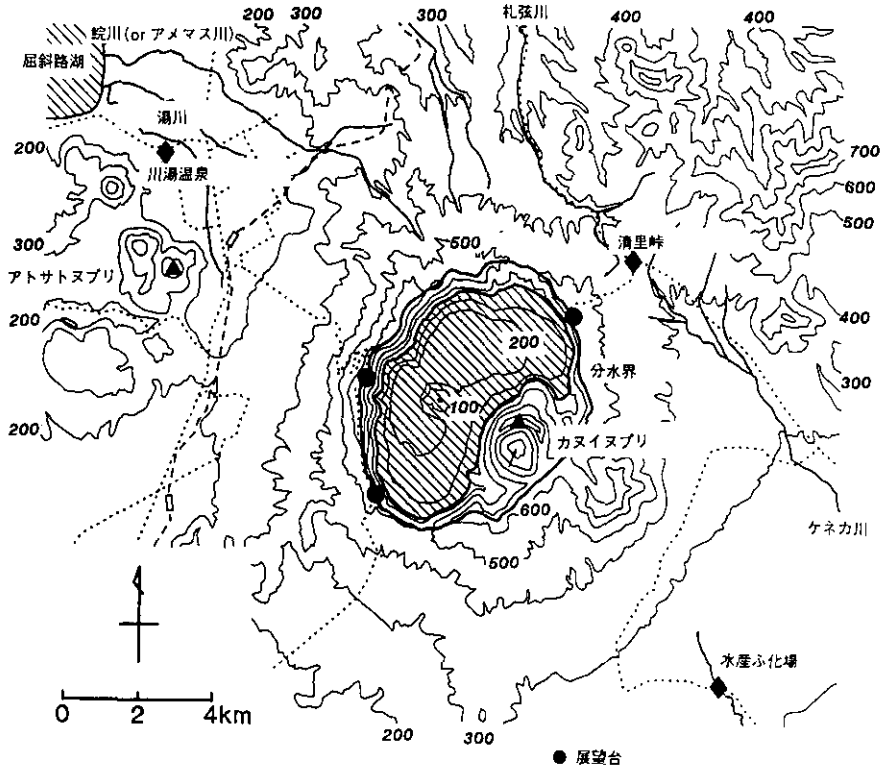


図1 摩周湖周辺の地図

主体である。摩周湖は透明度41.6m(近藤賢蔵, 1931)の世界一の記録を持ち、現在でも20~35mと世界的にも最も清澄な湖の一つに属している。

この特別研究1期では、陸水試料として湖水が優れていること、適性湖沼の選択法、特定汚染物質のバックグラウンドレベルの分析法の検討を行った。これらの成果を踏まえて特別研究2期では、汚染レベルの確認と変動傾向の把握、試料及び測定値の代表性の問題、底泥堆積層の記録性及びその解読法を中心に研究した。

## (2) 摩周湖の水質調査と現在の汚染レベル(1期からの継続)

GEMS計画を基にして特定汚染物質として、重金属(カドミウム、銅、マンガン、鉛、亜鉛、水銀)、化石燃料燃焼生成物(多環芳香族化合物=PAH)、有機塩素化合物を指標に選んだ。調査地点を図2に示す。採水は主として最も深い点(sta. 5)を含め2~3点で行った。標準採水層は、0、5、10、15、20、30、50、100、150、200mの10層であり、目的に応じて採水層を増減した(最大16層)。水温躍層の上と下でそれぞれその年の負荷量と長期的な平均値を同時に知ることを期待して成層期の終わり、すなわち夏の終わりから秋の初めに主たる調査時期を設定した。また、

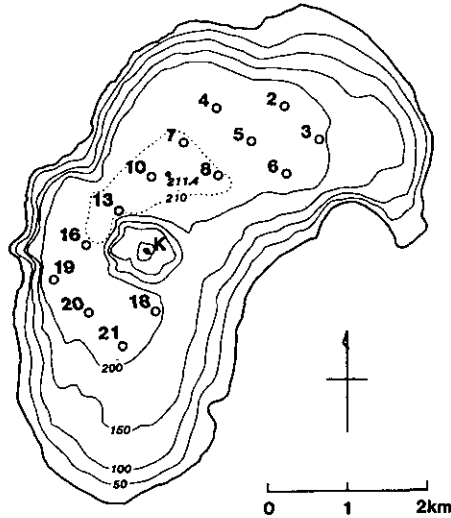


図2 調査地点

成層期の表層及び底層の水質変化を知るために春の循環期直後にも調査を行った。

指標として選んだ特定汚染物質の測定はほとんどが分析法の改良なしには不可能であった。また、試料採取及びその後の前処理過程での汚染を排除するために多くの工夫が必要であった。このレベルの汚染物質最低値の多くは分析技術の限界値を示していることが多く、分析技術が進歩する度に最低値が書き換えられてきた。しかし、ここで報告する値はいずれも新たに確立した分析法の定量限界値より大きく、真値としての確度は十分高いと言える。

### 1) 重金属

代表的な測定結果を支笏湖、琵琶湖の値と共に表1に示す。摩周湖における重金属の濃度は世界的に最も低く、清澄な湖であること、したがって汚染に対して非常に敏感に応答するであろうことが明らかになった。深度変化では鉄、マンガンは湖底に近い200 mで濃度の増加が見られた。他の元素は分析の精度を考慮すると50m以深ではほぼ一定の濃度であった。ニッケル、銅、亜鉛、鉛は成層期の表層でやや高い濃度となっており、大気からの負荷があることを示唆した。重金属濃度が低くなればなるほど周辺土壌、岩石からの供給の影響が大きくなるので、それ以下のレベルのモニタリングは、分析技術とは無関係に困難になる。

### 2) 化石燃料燃焼生成物(多環芳香族化合物)

水深5 mでの多環芳香族炭化水素(PAH)の濃度を表2に示す。測定は新しく開発されたレーザー蛍光法を用いて行われ、ベンゾ[k]フルオランテン、ベンゾ[a]ピレン、ベンゾ[ghi]ペリレンが定量された。これらの値は、湖水中の濃度としては世界で報告された最も低い方に属

表1 摩周湖, 支笏湖, 琵琶湖の湖水中の微量金属元素の濃度 (単位  $\mu\text{g/l}$ )

元素	摩周湖	支笏湖	琵琶湖
Al	3.0	4.0	21
Ti	0.06	0.04	0.74
V	0.165	0.530	0.170
Cr	<0.008	0.021	0.030
Mn	0.76	0.98	13
Fe	2.5	7.0	29
Co	<0.006	<0.006	0.027
Ni	<0.010	0.05	0.18
Cu	0.053	0.10	0.61
Zn	0.26	0.75	0.20
Cd	0.0004	0.0013	0.0017
Hg	0.0009	—	—
Pb	0.036	0.053	0.068

表層から湖底にいたる水柱の平均濃度である。

摩周湖：1983年2回の調査(7月, 9月)の平均

支笏湖：1984年の調査(6月)

琵琶湖：1985年の調査(2月)

表2 摩周湖湖水中の PAH 濃度 (ng/l)

Date	B[k]F	B[a]P	B[ghi]P
820909	0.009	0.007	0.014
830917	0.006	0.026	0.051
870831	0.007	0.013	0.032

する。試料は1982年9月(1期), 1983年9月, 1987年8月の3回にわたっていずれも成層期の終わりに, sta. 5の水深5mで採取した。4回測定 of 繰り返し精度はそれぞれ約32%, 18%, 32%(1982)であった。5年に渡る3回の調査結果には明確な増減傾向は現れなかったが, ベンゾ[a]ピレンとベンゾ[ghi]ペリレンの変動パターンは良く似ていることが示された。また, 各々の濃度は非常に低く, 今後の汚染の増大に対しては十分敏感に変動することが期待される。

### 3) 有機塩素化合物

濃度レベルが低いので PCB, DDT 及び HCH の液々抽出及び XAD-2 樹脂濃縮を現場で試みたが, HCH だけが定量された。しかしながら, 水中の1万から10万倍濃縮されると言われる魚(マスの可食部)では PCB も検出された。DDT 分解物は検出されるが定量限界以下であった。 $\alpha$ -HCH,  $\gamma$ -HCH はかなり高い濃度で測定された(表3)。 $\alpha$ -HCH は, 1982~1983年の停滞期における表層水(0~15 m)では 29~30 ng/kg, 深層水(30~200 m)では 25~26 ng/kg と, 明らかに表層水で高い。しかし, 1985~1986年では 21~19 ng/kg と低くなった。他方, 深層水(30~200 m)にお

表3 摩周湖湖水中の $\alpha$ -HCH濃度(平均値 ng/kg)

年	6月下旬		9月上旬	
	表層水	深層水	表層水	深層水
	0~15 m	30~200 m	0~15 m	30~200 m
1982			29.3±0.56	25.3±0.50
1983			29.9±0.65	25.8±0.61
1984	25.6±0.44	25.3±0.11		
1985			21.6±0.45	20.1±2.38
1986	21.3±0.82	22.2±0.69	17.6±0.34	21.8±0.61

る濃度は1984年まで循環期における全層の濃度とほぼ同じであり、明らかに夏期における大気からの供給を示唆した。しかしながら、1985年以後停滞期における表層水中の濃度は増加せず、1986年はむしろ低くなる傾向がみられた。これらの結果は、1984年又は1985年以後大気からの供給が停止したことを意味した。1986年7、8月の間で摩周湖の東部で1週間間隔で降雨を集めHCHを測定したが、 $\alpha$ -HCH濃度は降雨量には関係なく6~16 ng/kgと湖水表層水の濃度より低いことが確認された。この事実は大気中のHCHの起源は摩周湖周辺の土壌ではないことを示している。これらの結果を総合して考えると、かなり遠方から飛来していたHCHが急に飛来しなくなったと解釈される。

1971年以降日本ではHCHなどの有機塩素系農薬は製造・使用共に中止され、また北海道北東部におけるHCHの使用量は極めて少ないこと、現在世界中でHCHが使われている地域は比較的限られていること、純人工合成物質であることなどを考慮すると、摩周湖におけるその増減傾向は、少なくとも北半球中緯度地域における地球的規模の環境汚染の反映であると考えられ、HCHに関しては、摩周湖は地球的規模の汚染のモニタリングステーションとして十分に機能していると言えよう。

### (3) 測定値の代表性に関する検討

モニタリングにおいては、指標として選択された項目の測定値が示す経時的変化の傾向(トレンド)と実際の負荷量の変化との相関を最大限に高めること、及び経費・労力の点から測定頻度(時間的、空間的)を最小限にとどめることが重要である。そのために試料又は測定値の代表性について十分な検討が必要であり、1)水収支、2)湖水の混合、3)汚染物質の湖内での分配について検討した結果を要約する。

#### 1) 摩周湖の水位変動からみた水収支の特徴

水収支は、湖水の混合との関係で、負荷された汚染物質の滞留時間に重要な影響を与えるため、水位の連続観測を行い、弟子屈測候所の降雨量データと併せて解析した。摩周湖に特有の水位変

動の機構は、降雨直後の急激な水位上昇(降雨量の1.25~1.52倍, 壁面からの短期流達率0.4~0.8)と、さらにそれが一定の水位(351.15 m)を越えた場合には上昇直後に速い水位低下(60~240 mm/d, av. 110 mm/d)が起り、一定レベル到達後は緩慢な低下(1~2 mm/d)になることで説明できる。この速い水位低下は、毎秒12~50トンという流出速度に相当し、カルデラ壁の透水層を通しての浸み出しと考えられ、その後の遅い水位低下は主として蒸発によるものと考えられた。高度351.15 m より下部には重要な流出経路は無いようで、溶存汚染物質の排出はカルデラ壁の透水層を通して起こると考えられる。夏期は浸出口が水温躍層よりも上部にあることが推定されたので、負荷された溶存成分の滞留時間の計算はこの点を考慮する必要がある。1982年以後の各値の変動を月平均水位と共に図3に示す。水位は極めて一定であるとされてきたが、1983年から継続的な水位の低下が見られ、1987年までに1 m以上の低下が確認された。主要な水の供給源は年間約1100 mmと言われる降水であり、湖水の平均滞留時間は約87年(湖底湧水を考慮すると約84年:後述)と算定された。

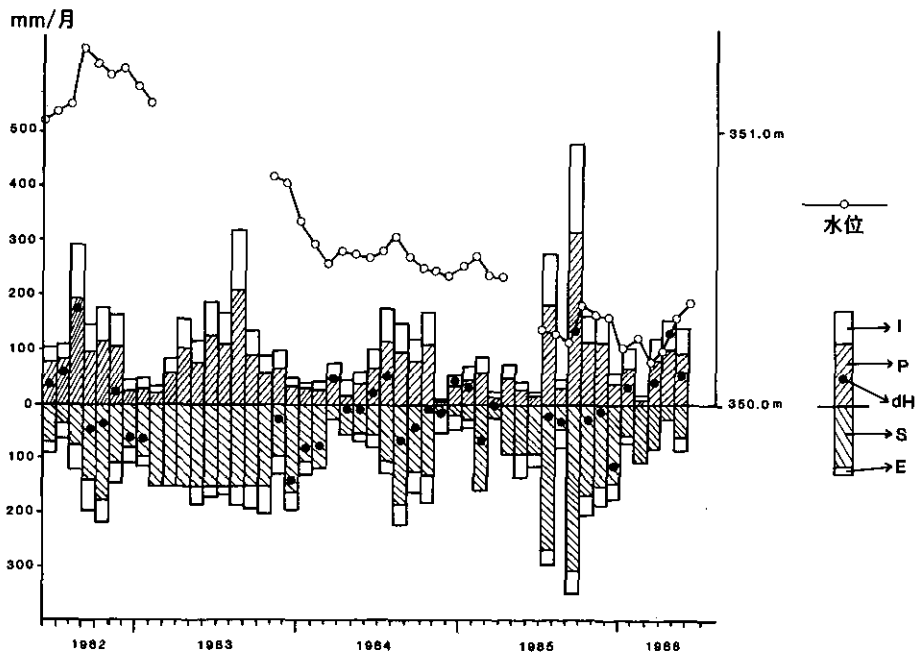


図3 月平均水位と各月水収支

- I : 各月の集水域にふる降水による水位上昇
- P : 各月の湖面上にふる降水による水位上昇
- dH : 各月の水位変動
- S : カルデラ壁からの浸透による水位低下
- E : 蒸発による水位低下



## 2) 湖水の混合

淡水湖では、湖水温度の差に伴う密度の違いによって上層水と底層水が混合しない状態が形成される(温度成層)。水の密度は1気圧の下では3.98℃で最大になるので冬の表面水温がこれ以下になる湖では夏と冬とで上下層の温度は逆になる。この交代期(春と秋)に表層水の密度が最大になる時期があり、上層の水が沈んで下層の水と大幅に入れ替わることによって湖水が混合される(循環期)。摩周湖のように下層の水温がほぼ4℃のまま夏を過ぎてしまう場合には、湖水がどの程度混合されるのか容易に推定できない。しかし、初期の調査で「各種溶存成分の濃度は深さ方向の変化が非常に小さい」ことが明らかになっており、湖水が十分混合されていると判断されていた。しかしながら、1984年6月に行われたNHK(日本放送協会)の湖底撮影でsta.13付近で湖底からの気泡と湧水の存在が観察されたため、それが湖水の混合にどのように影響するか明らかにする必要が生じた。その結果、湖底の湧水の溶存成分の濃度は湖水のそれよりも高いが、温度が高いので密度は小さいことが推定できた。2610 mg/kgの塩分濃度で43.4℃の湖底湧水と、111 mg/kgで3.7℃の湖水が混合するとして、混合比約8%で温度6.8℃で最大密度になる。実際には湧水の底層水による希釈率ももっと大きく、混合水の密度は深層水よりも大きいため、成層期の間に塩分濃度と温度の高い層が厚くなっていく。他方、循環期には表層から混合層が厚くなり、湖全体の成層の安定性が小さくなる。春の循環期の最終段階(5月)がこれに当たり、風による全層の混合が可能になる。したがって、毎年5月の風の強さが湖水の混合にとって重要な因子であることが推定された。表層水温の変化による密度変化だけでは摩周湖の湖水の完全混合は起こらないことが明らかになった。

ここ数年の間では、ほぼ完全な全層混合が起こっていることが推定され、循環期におけるHCH濃度の鉛直的变化が非常に小さいという結果と一致する。また、湖水試料は年2回程度、1、2地点で、温度躍層の上下で採れば十分な精度の高いモニタリングが可能であることが明らかになった。

## 3) 汚染物質の湖内での分配と内部負荷

特定汚染物質が湖内で溶存以外の存在形態をとる場合として、放流したマス類やザリガニ、動植物プランクトン、降下粉じんや砂泥粒、底泥(付着藻類、底生動物を含む)などへの吸着・蓄積がある。これらについては、試料採取は行ったがデータとして示すに至っていない。また、湖底からの気泡が視認されたことから、ガス成分の分析を行ったが、微量(5万分の1)のメタン等を含む炭酸ガスであることが確認された。湖底は十分好氣的(酸化的)であり、これらのガスの起源は無機的反応の結果であると考えられる。もし火山活動に伴い水質に大きな影響がある場合には、ある種の特定物質(特に重金属)についてはモニタリングステーションとしての適性が大幅に低下することもあり得る。湖自体の長期安定性に不安がある場合には、複数の湖で並行してモニタリングを行う必要が生じよう。

#### (4) 汚染の歴史の解説

##### 1) 長期にわたる環境変化の歴史の記録, 湖底堆積層

湖は一般に湖底堆積層という優れた記録媒体を持つが、長期の汚染の歴史を特定物質の負荷量の変化傾向として知ることは条件がそろった時にのみ可能である。特に、堆積層がかく乱を受けていないことと、堆積層の年代決定ができることが重要な基本条件である。摩周湖は、流入出河川がなく、集水域が狭い。そのため、周辺部からの影響が少なく、大気経由の汚染物質のモニタリングに適した湖である。

##### 2) 堆積層の年代決定と摩周湖底質の堆積速度

1000年前後の若い地質試料に適用される年代測定法には、放射性年代測定( $^{14}\text{C}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  など)、火山灰編年法がある。しかし、摩周湖の場合、堆積速度が非常に遅いため放射性年代測定では十分な分解能で試料が分析できなかった。そこで、参照湖沼とした屈斜路湖で見つかった摩周湖と共通な火山灰を鍵に両湖沼を結び付け、屈斜路湖の底質に $^{210}\text{Pb}$ 年代測定法を適用して(図4)、摩周湖の堆積速度を推定した。摩周湖の堆積速度は、大きくて $0.2\sim 0.3\text{ mm/y}$ となり、屈斜路湖の5分の1と推定された。

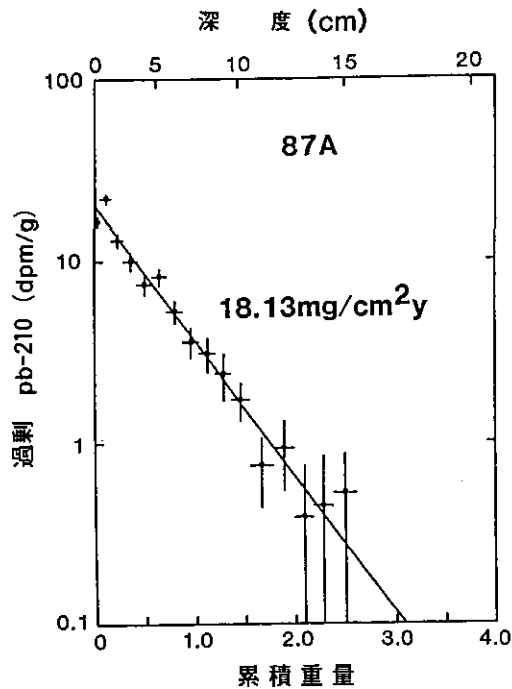


図4 屈斜路湖湖底堆積物の鉛-210の鉛直変化

### 3) PAHの濃度変化

多環芳香族化合物(PAH)は化石燃料の使用など一般に燃焼によって生成し、人為起源の指標物質になると考えられる。PAHの中でも特に発ガン性の高いベンゾ[*a*]ピレンを取り上げた。図5にその鉛直変化を示した。ベンゾ[*a*]ピレンの表層濃度は摩周湖が3~6 ng/gであったが、中禅寺湖の16 ng/gと比べて非常に低い値を示した。摩周湖の場合、7 cm位の深さでベースライン(0.2 ng/g)に達しており、それより深いところでの増減は少なかった。知られている最低値が典型的な火山灰層で0.01 ng/g、最高値が0.52 ng/gである。この変動は堆積物中の有機炭素含量と相関している。100年以上前の負荷速度は分解速度を考慮しても現在よりも低く、近年の負荷の増大をよく記録していると考えられる。

#### (5) まとめ：今後の課題とバックグラウンドモニタリングの新たな重要性

以上、陸水域のバックグラウンドモニタリングシステムを構成するに当たって必要とされる要件を設定し、調査・研究を行ってきた結果の概略を述べた。条件を備えた湖沼は、長期の環境モニタリングステーションとして優れている。指標物質の選定はGEMS計画に基づいて行ったその理由は、このような研究が諸外国で開始され国際間のデータ比較が不可欠であるからである。選定された特定汚染物質の多くについて摩周湖の現在の汚染レベルが確定され、今後の汚染の進行を高い感度で反映し得るような低濃度であることが確認された。湖水の混合や水収支について

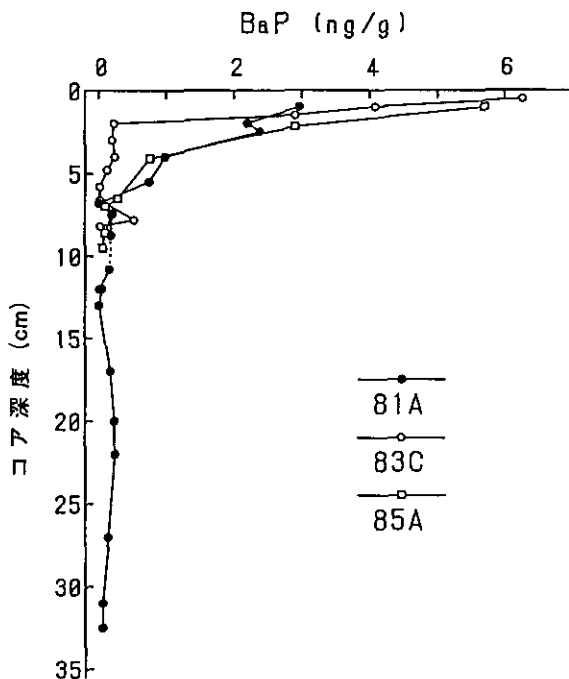


図5 摩周湖湖底堆積物のベンゾ[*a*]ピレン濃度変化

も、重要な新しい知見が多く得られ、調査・測定・解析法などの改善と整理も行って、試料の代表性にかかわる基本的な情報がほぼそろった。湖内での分配については、新しいセディメントトラップの設置や各媒体の試料採取を行ったが、測定と整理が間に合わない部分が残った。底泥の保存性は非常に良く、堆積層の年代が推定され、PAH 汚染に関する記録がよく残っていることが確認された。以上の結果から、バックグラウンドモニタリングステーションとしての摩周湖の適性、有効性がほぼ確認され、長期モニタリングの実行上の技術的基礎が確立されたと言える。

近年、ここで取り上げた汚染物質の拡散のみならず、大気中炭酸ガス濃度の増大と気候温暖化の問題、酸性降下物の問題、フロンガスとオゾンホールの問題など環境問題は国際的、地球規模的なスケールで注目されている。日本の汚染の進行状況を評価するバックグラウンドとして、また、地球の汚染の進行状況の監視として遠隔地での長期的モニタリングの重要性はますます高まるであろう。ここで、得られた成果をベースとして、地球上の幾つかの適性湖沼を結ぶグローバルなモニタリングネットワークを構成すればより正確なシステムへ発展、定着させることは可能であろう。

## 2.1.2 離島等における大気特定汚染物質のバックグラウンドレベルのパイロットモニタリング手法の研究

### A 隠岐島における大気粉じん成分の長期的モニタリング

#### (1) まえがき

日本における大気粉じんの特性を知るためには、それが汚染地域のものであるにせよ、非汚染地域のものであるにせよ、自然にもともと存在するバックグラウンドを把握することが、不可欠である。例えば日本の場合、粉じん中の土壌成分が中国大陸から飛来する黄砂に強く影響されていることなどが従来から指摘されてきている。一般的に中緯度地域では風系が西風なので、日本はアジア大陸の影響下にあると言える。したがって、日本への粉じんの入り口である日本海地域で粉じんのモニタリングを行うことによって、大陸からの影響を含めた地球的規模の粉じんのバックグラウンドの挙動を調べることが可能である。一方、近年酸性雨の問題のように、長距離輸送によって、バックグラウンド地域への汚染物質の移流の問題がクローズアップされてきた。

本研究では、上記のような観点から、島根県の隠岐島をモニタリング地点に定め、大気バックグラウンド粉じん成分の長期的な変動を求めることを主目的に、1983年12月より、粉じんのサンプリングと分析を行ってきた。また、年に一度、詳細な大気成分の測定も併わせて行った。

#### (2) 方法

サンプリング地点として、電源及び機器のメンテナンスの点から、隠岐島後の加茂地区にある NTT(日本電信電話(株))の無線中継所(海拔約 200 m)を借用し、ローボリュームエアサンプラー 2 台を設置した(図 6 Site 1)。島からの人為汚染の影響を調べるために、隠岐の出入口である西

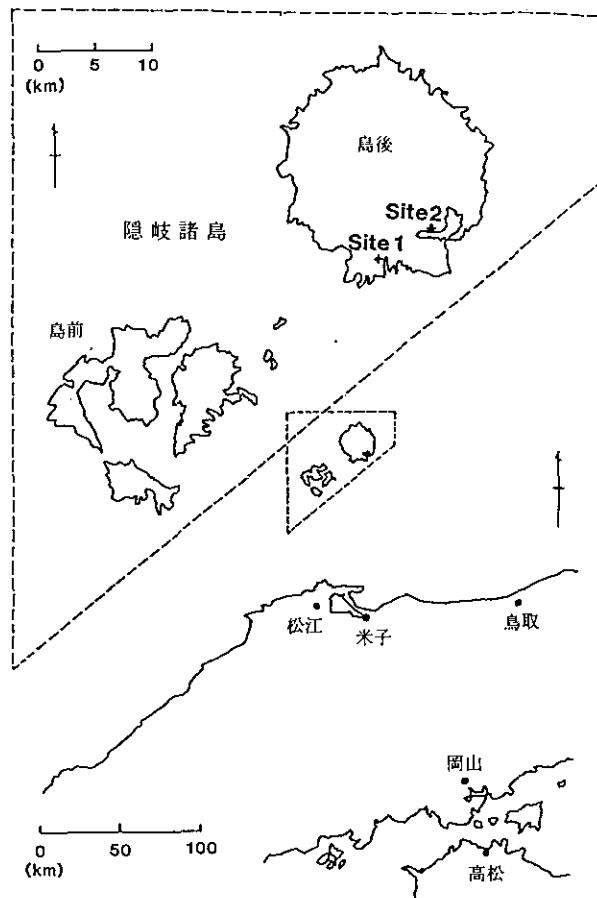


図6 サンプルング地点

郷港にある合同庁舎屋上(Site 2)にローボリュウムエアサンプラー1台を設置した。無線中継所に設置したサンプラーにそれぞれ、金属元素測定用のためにメンブレンフィルター(アドバンテック、A-300)、有機物及びイオン類の測定用として石英フィルター(PALLFLEX, 2500 QAST)を装着した。サンプリングは、1か月ごととし、各月の20日をろ紙を交換する目安とした。サンプリングの行われたろ紙は、その4分の1を金属分析に、8分の1をイオン類の分析用に、さらに16分の1を炭素及び窒素分の分析用に切り分けた。金属分析用の部分は、テフロンビーカー中で、濃硝酸、過酸化水素水、過塩素酸、フッ化水素によって分解し、ICP 発光分光法によってアルミニウム、鉄、チタン、亜鉛、鉛、等各種元素を測定した。イオン類(硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン、アンモニウムイオン等)は、サンプルから水抽出してイオンクロマトグラフィーで測定した。炭素はCHN コーダーによって測定した。

年に1度1週間程度の現地調査時には、カスケードインパクターによる粒径分布の測定や、電子顕微鏡による粒子の観察なども行った。また二酸化硫黄、オゾン、ガス状有機物の測定及び雪

などのサンプリングも同時に行い分析を行った。

(3) 結果

1) 粉じん成分の長期的変化

図7に、SPM及びアルミニウム、ナトリウムの大気中の変動と各年の年平均(点線)を示した。

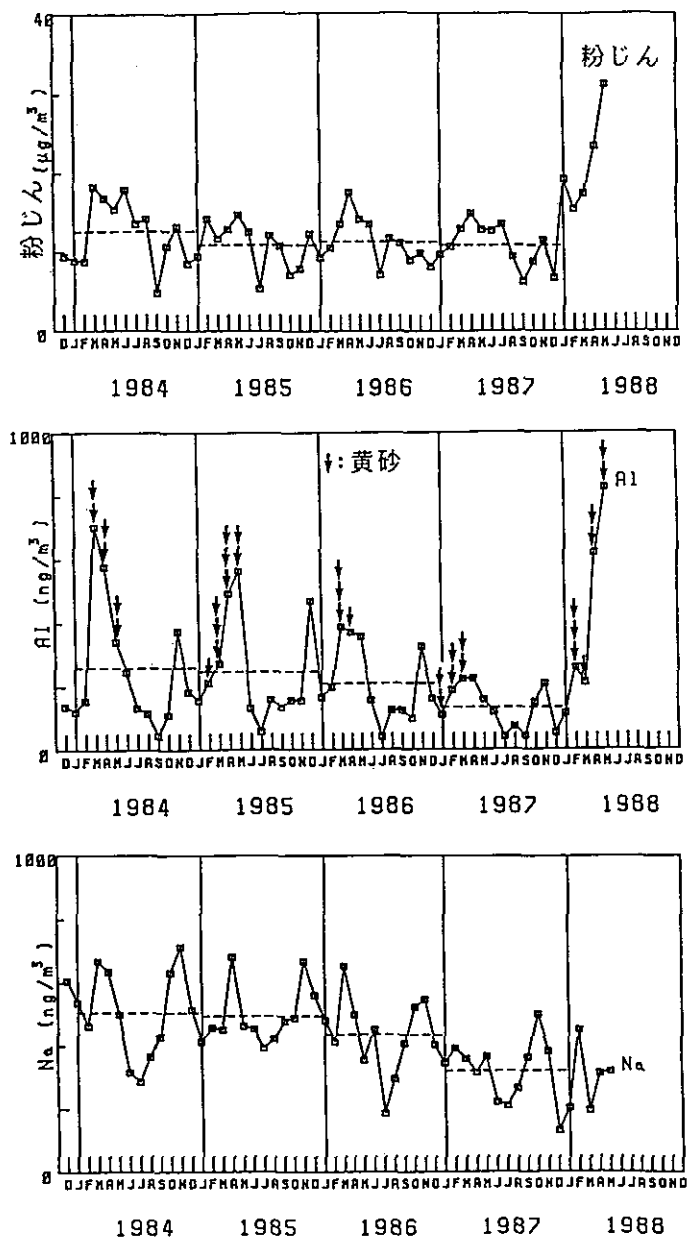


図7 SPM, アルミニウム, ナトリウムの大気中の変動と各年の年平均

粉じん量は3～5月に高く、7月又は9月に極小を持つ季節変化をしているが、ここ4年の間はほぼ一定で変化していない。アルミニウムは土壤成分を代表する元素であるが、春先及び11月に高濃度となった。これは、黄砂による影響が大きいことを示すもので、高いときには通常時の5倍程度にもその濃度レベルが増加している。年平均値は年々減少しているが、これは、黄砂の出現回数やその規模が年ごとに異なるため、大きな黄砂が飛来した1983年及び1984年(さらに1988年)には、年平均濃度も高くなっている。これらの結果は、土壤成分の長期的な傾向を把握するためにはかなり長期的なモニタリングを必要とすることを示している。

ナトリウムの起源は海塩粒子が主であるが、アルミニウムと同じように減少している。汚染成分と考えられる硫酸イオンや炭素、鉛の変化を図8に示した。鉛は若干減少傾向にあるが、硫酸イオンはほとんど変化なく、炭素はわずかながら増加傾向もうかがえる。土壤成分が減少傾向にあるので、相対的に硫酸イオンや炭素は増加しているということもできる。両者とも燃焼過程を通して放出される汚染成分であるから、人間活動の度合に対応しているものと考えられ、今後の成り行きに興味もたれる。図9、10に幾つかの成分に関する月別平均値を示した。硫酸塩、炭素、ニッケル、バナジウムは夏に高く、鉛、ヒ素等は冬に高いという対照的な変化を示した。季節的な風の方向から考えて、日本本土からの硫酸塩の寄与が考えられる。また鉛に関しては、冬場の北西季節風が卓越している時には、アジア大陸からの寄与が考えられる。現在の所、日本を除いたアジアの多くの国で鉛ガソリンがまだ使用されており、今後注目すべき元素と考えられた。

## 2) 各成分間の関連性

図11に各成分間の相関係数を示した。硫酸塩はバナジウムやニッケルと相関があり、重油燃焼による寄与であることが推定される。これは、日本における二酸化硫黄の発生パターンと同じであり、夏期の高濃度と合致する結果である。土壤成分は互いに強い相関をもっていたが、マグネシウムは海塩粒子からの寄与もあり、ナトリウムとも高い相関を示した。

鉛はヒ素、垂鉛等とよい相関を示している。アルミニウムとも相関があるが、これは黄砂飛来時期に鉛の大気中濃度が増加することと関連し、今後黄砂との関係が注目される。

## 3) 国設大気測定網(NASN)との比較

現在、国内16か所で大気浮遊粉じんのモニタリングが環境庁<sup>注1)</sup>によって行われているが、松江局が隠岐島に近く比較の対象となる。また、国設局の中でも最も値の低い、言い換えれば最も清浄なサンプリング地点の一つと考えられる筧岳のデータも合わせて表4に示した。参考のため西ドイツの北アルプスにおいて、10年以上モニタリングを行っている Reiter ら<sup>注2)</sup>の結果も合わ

注1) 環境庁大気保全局(1985): 昭和59年度一般環境大気測定局測定結果報告, 2298-2315.

注2) Reiter, R., R. Sladkovic and K. Potzl (1987): Marked change in the aerosol chemical matrix recently observed at 1780m a.s.l. (BAPMoN Mountain station) and results of first comparisons with samples obtained simultaneously at 740m a.s.l. Meteorol. Atmos. Phys., **36**, 83-88.

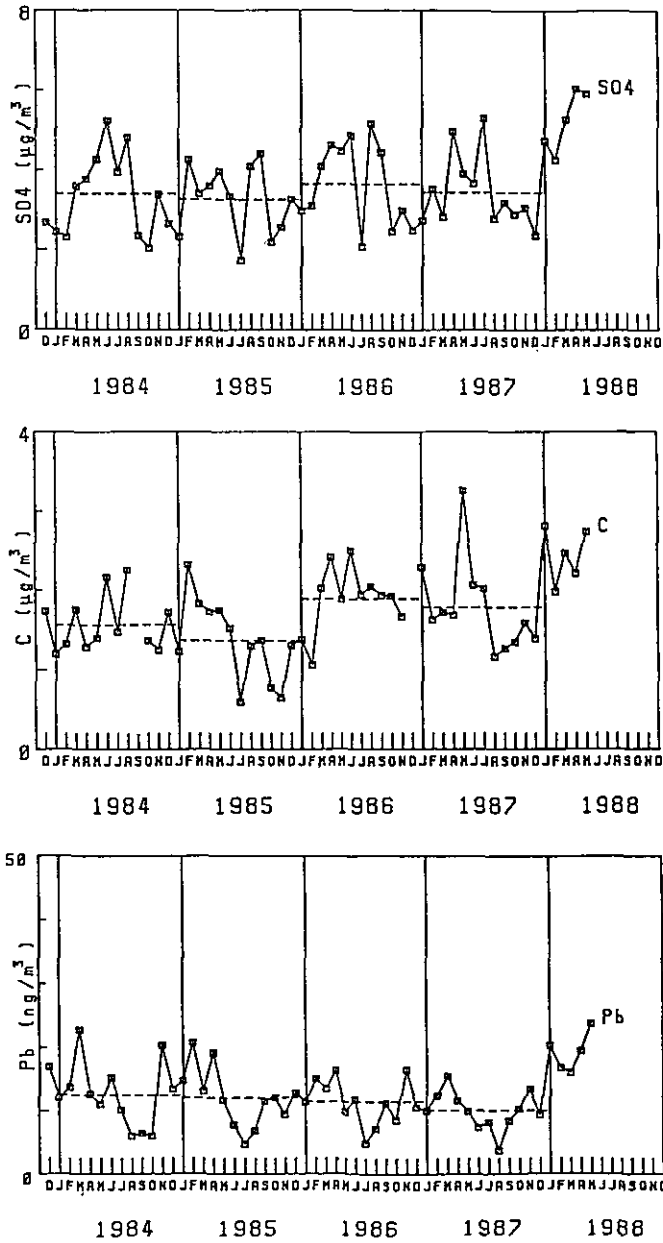


図8 硫酸イオン、炭素、鉛の大気中の変動と各年の年平均



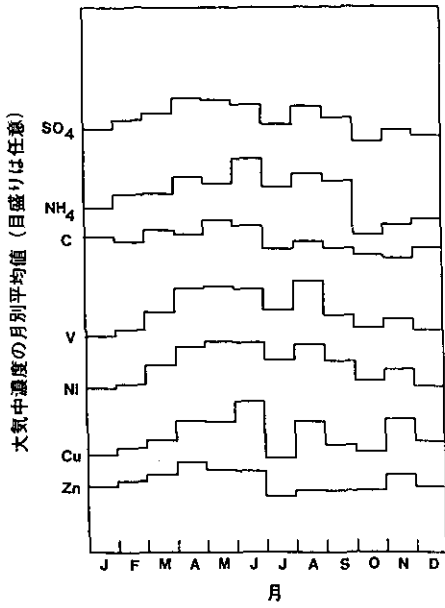


図9 各成分に関する月平均値  
(1983年12月～1988年5月)

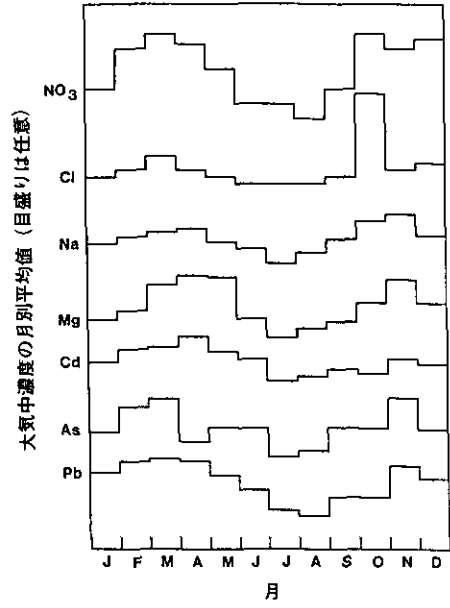


図10 各成分に関する月平均値  
(1983年12月～1987年5月)

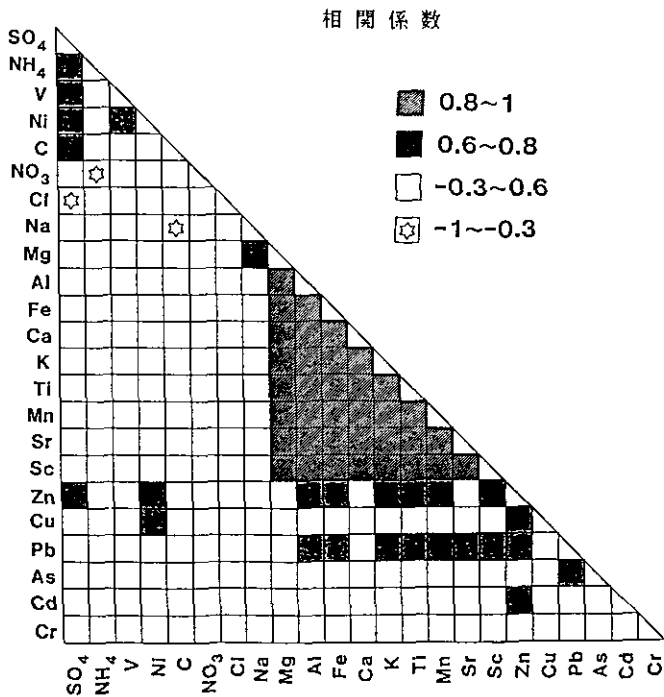


図11 各成分間の相関係数

表4 隠岐島における1983年5月から1988年5月までの観測値(平均値)

成分	平均	北アルプス*	筧岳**	松江***
粉じん ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	12.2	—	15.0	21
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	3.59	2.21	—	—
C	1.73	—	—	—
$\text{NH}_4^+$	0.510	0.891	—	—
Na	0.430	0.043	0.610	0.700
$\text{NO}_3^-$	0.114	0.801	—	—
$\text{Cl}^-$	0.045	0.081	0.090	0.071
Al	0.228	0.099	0.270	0.380
Fe	0.150	0.066	0.180	0.240
Ca	0.151	0.129	0.290	0.250
K	0.130	0.041	0.230	0.350
Mg	0.107	0.044	—	—
Zn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	14.9	14.4	40	44
Pb	12.4	16.4	31	33
Ti	12.4	—	26	37
Mn	5.61	—	8.3	13
As	3.28	—	3.1	6.2
Cu	1.65	1.47	<10	9
V	1.58	—	3.1	3.3
Sr	1.34	—	—	—
Ni	0.903	—	2.7	2.7
Cd	0.276	0.087	2.6	1.5
Co	0.196	—	0.1	0.16
Sc	0.0446	—	0.053	0.074
Cr	<2.02	—	1.0	2.0

\* 平均値:(1972~1985) Wank (海拔 1780 m) 西ドイツ

\*\* 1984年度平均値:国設大気測定網, 宮城県

\*\*\* 1984年度平均値:国設大気測定網, 鳥根県

せて、各場所での粉じん量及びその成分の平均値を示した。これによると、隠岐島のデータは汚染元素に関して、筧岳よりも全般的に低い値を示しており、日本のバックグラウンドとして一応の評価が得られるものと考えられる。逆に言うならば、筧岳や松江には人為発生源が存在しているということになるが、特に顕著な元素は、カルシウムやカリウムであり、カルシウムは建築物や道路ダストによるものが考えられ、カリウムはゴミ処理場による影響などが考えられる。

北アルプス(西独)との比較を行うと、土壌成分は、かなりの差が隠岐島との間にみられるが硫酸塩、硝酸塩にはあまり差がない。土壌成分に関しては黄砂による寄与が全体の濃度を引き上げていることが原因であろう。一方、亜鉛、鉛、銅に関しては、隠岐島と北アルプスではほとんど差がないことから、これらの値は十分低いものであると位置付けられよう。

隠岐島における大気粉じんモニタリングは日本におけるバックグラウンド大気粉じんの挙動を

理解する上で貴重な情報を提供することができることを示している。

(4) まとめ：バックグラウンド大気粉じんのモニタリング地点としての隠岐島

以上のように、4年あまりにわたる調査の結果、地球的規模の汚染に関連し、今後注目される粉じん成分として、炭素、硫酸塩、鉛が挙げられる。炭素成分と硫酸塩は互いに関連性があったが、特に硫酸塩に関しては、近年の酸性雨との関係から興味を持たれる。隠岐島での現地調査により採取された雪のpHは4.5～5.0と日本の平均的な値を持っていたが、その雪中の酸性成分の主要な部分を硫酸塩が受け持っていた。現在までのところ、粉じん中の硫酸塩が冬期に特に高いということは見いだされなかったが、今後の動きを長期に調べていく必要がある。一方、鉛は冬季に増加する元素であり、周辺の国々の有鉛ガソリンの使用状況から考えて、日本において地球的規模の環境汚染を監視するための良い指標になり得る。図12には、冬季における鉛/亜鉛の比を示した。日本の各地ではその比が0.5～0.7であるのに対し、隠岐島(松江も高い)では1.13と亜鉛に対して鉛が相対的に濃縮されていることが分かる。鉛と亜鉛は粉じんとして存在する粒径が似かよっており、大気中では類似した挙動をするものと思われる。したがって、この比の差は、大気粉じんの発生源の差に基づいている可能性が高い。今後、気象データを基礎にさらに総合的な調査を進めることにより、隠岐島における大気粉じんのモニタリングから汚染物質の移流に関しても重要な情報が得られることが期待される。

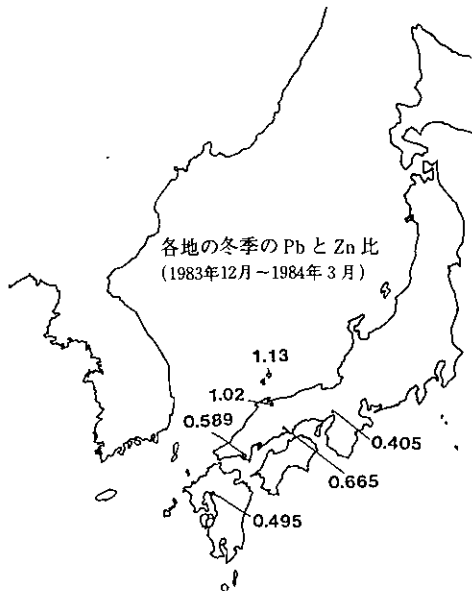


図12 冬季における鉛と亜鉛の比

## B バックグラウンドオゾンの挙動

### (1) はじめに

都市域とその周辺に発生する光化学スモッグ現象は、依然として夏季の大気汚染の重要な課題の一つである。一方、成層圏のオゾンは太陽光の紫外線を吸収して、その対流圏下層への到達量を制御し、地球上の人類、動植物の安全を保つ役割を果たしている。このように、オゾンはその存在する空間によって功罪両面を持つ複雑な成分である。地上付近のオゾンは人為起源汚染物質( $\text{NO}_x$ ,  $\text{HC}_n$  など)の光化学反応による二次生成物として存在するものと自然起源のものとが混在している。その比率は季節によって、地理的条件によって、また周辺の汚染の状況によって異なる。これらのオゾンの濃度レベルとそれぞれの寄与を正確に知るためには、人為起源汚染の影響のないバックグラウンド地域でのオゾンの動態を明らかにする必要がある。そのために、日本列島の大気の清浄な地域、主として山岳地域において、数年間連続してバックグラウンドオゾンのモニタリングを実施した。

### (2) 測定地点の選定と測定法

#### 1) 測定地点

オゾンは硫黄酸化物、窒素酸化物などの汚染物質と異なり、自然起源による比率、すなわち成層圏あるいは対流圏上部から降下する量が多いとされる。

しかし、大気汚染地域では工場、自動車などから排出される窒素酸化物、エアロゾルなどによって対流圏下層で消滅し、地上付近までは到達しないと考えられる。したがって、汚染地域での対流圏下層では人為起源による窒素酸化物、炭化水素類等の光化学反応によって生成するオキシダント(オゾン)が支配的となる。対流圏下層で光化学反応によってオキシダントが生成される気象条件と成層圏からのオゾンが対流圏下層へ侵入する気象条件は、一致する場合が多い。すなわち、高気圧圏内で高温、低湿度がその条件となる。対流圏下層の光化学反応によって生成するオキシダントの存在する地域では、それぞれの影響の大きさを見積ることは現在のところ困難である。したがって、それぞれの寄与を正確に把握するためには、人為起源汚染の影響がない地点を選定してモニタリングする必要がある。しかし、日本列島内で人為汚染の影響の全くない地点を選定することは困難であり、大部分は山岳地域が選定されることになった。

日本列島全域の大気の清浄な地域のオゾン濃度レベルとその変動を解明するために、北海道、東北、北関東、中部、近畿、中国及び九州地方の主として山岳地域にモニタリング地点を選定した。

大気のバックグラウンド地点選定の問題点は、人為起源汚染の影響の少ない地点ほどモニタリングには困難が伴うことである。本研究では長期間連続したモニタリングが必要であるため、測定器の設置場所(建屋内)、電源が必要であることから局所的な汚染を完全に免れることはできない。したがって、WMO(World Meteorological Organization)が提唱しているベースラインステー

ションからはかなりレベルが低くならざるを得なかった。表5に選定したオゾンモニタリングステーションの位置、図13に日本列島内でのステーションの配置を示した。

表5 オゾンモニタリング地点

地 点	緯 度 (N)	経 度 (E)	高 度
母 子 里	44° 15'	142° 15'	280 m
六ヶ所村	40° 57' 00"	141° 22' 00"	2 m
八甲田山	40° 41' 42"	140° 51' 44"	1,324 m
八溝山	36° 55' 37"	140° 16' 35"	900 m
筑波山	36° 13' 22"	140° 06' 06"	869 m
八方尾根	36° 41' 63"	137° 48' 13"	1,840 m
乗鞍岳	36° 07'	137° 33' 19"	2,876 m
大台ヶ原	34° 13' 48"	136° 11' 00"	1,006 m
十種ヶ峰	34° 27' 00"	131° 41' 42"	530 m
三郡山	33° 33' 09"	130° 35' 09"	920 m
奄美大島	28° 23' 24"	129° 33' 08"	298 m

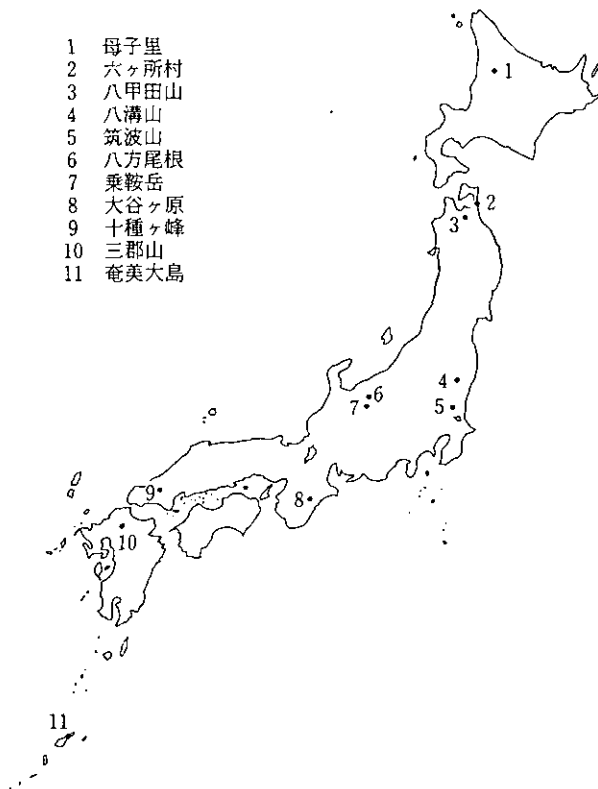


図13 オゾンモニタリング地点の配置図

## 2) 使用したオゾン計

地上オゾンのモニタリングにはヨウ化カリウム法、化学発光法、紫外線吸収法に基づく自動測定器が実用化されている。このうち、ヨウ化カリウム法による自動測定器は大気汚染防止法に規定されているオキシダントの常時監視の測定法となっているため、全国の約1000局の測定ステーションで使用されている。また WHO(World Health Organization)の選定測定法にもなっている。しかし、ヨウ化カリウム法は湿式法であり、試薬溶液の調整等十分な維持管理が必要である。したがって、長期無人運転となるバックグラウンドステーションでは使用に問題がある。本プロジェクトでは維持管理の最も容易で精度、感度も安定している紫外線吸収式オゾン自動測定器を用いた。本方式は GMCC プロジェクトのマウナロア、バーロー、サモア及びサウスポールでも用いられており10年以上の実績がある。1982年に昭和基地でも、1年間運転し、使用前後のキャリブレーションの結果はほとんど変化がなかったことを確認している。測定値は高度補正を行い、全ての測定値を1気圧の状態に換算している。八甲田山における紫外線吸収方式のオゾン自動測定器とヨウ化カリウム法によるオキシダント自動測定器の1か月間の並行運転の結果はよく一致していることを確認している。

## (3) 結果と考察

### 1) 年変化について

本研究ではオゾンのモニタリングを実施した時期がそれぞれ異なるため、全ての地点を同様には扱えない。最も長期間の測定は八甲田山で1983年4月からすでに5年間実施している。

このうち八甲田山、八方尾根及び十種ヶ峰のモニタリングの結果の月平均値、1時間値の月最高値及び月最小値の経年変化を図14に示す。

これらの結果によると全ての地点において、濃度レベルは異なるが毎年月平均値の最高値は4月又は5月に現れ、最小値は7～11月に現れる。最小値は7、8月が多いが年により、地域により異なり、最高値ほど明確に現れていない。

Singh らのモニタリングによる北米各地域、マウナロアなどは、月平均値の最高値は3～5月、最小値が7～12月であり、本プロジェクトの結果ほどピークは明らかではないが、パターンは類似している。したがって、この結果は、北半球中緯度地域(30°N～50°N)のバックグラウンドオゾンの平均的な季節変動の特徴と考えられる。これまでのモニタリング結果に基づく日本列島全域でのバックグラウンドオゾンの年変化パターンとその濃度レベルは図15に示される範囲となる。各モニタリングステーションの春季の高濃度の出現は八甲田山、十種ヶ峰、三郡山などの高層の気象データとの照合によってほとんどの場合、高気圧圏内の中心及び後面での下降気流によるオゾンの対流圏下層への侵入によるものと判断される。

気象庁が札幌、つくば、鹿児島及び那覇の4地点で観測しているドブソン分光光度計による測定値の約20年間の平均年変化によると月平均値の最高値は3～5月に現れ、以後減少し8～11月

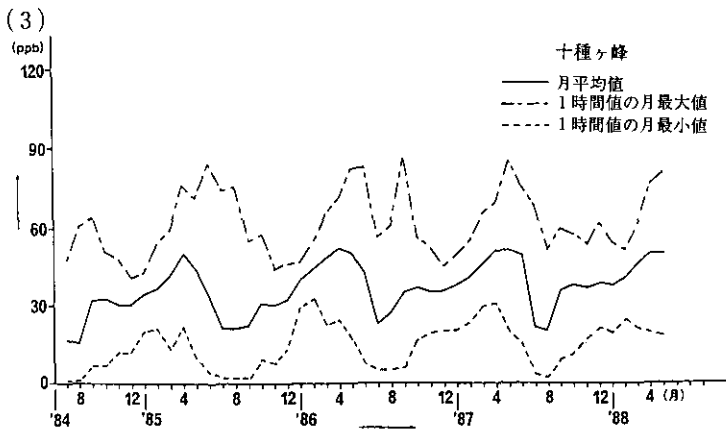
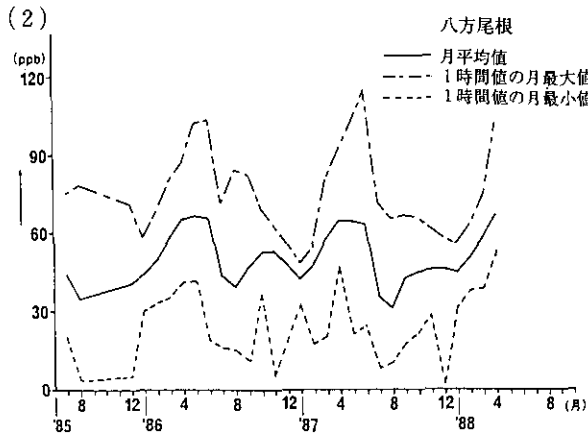
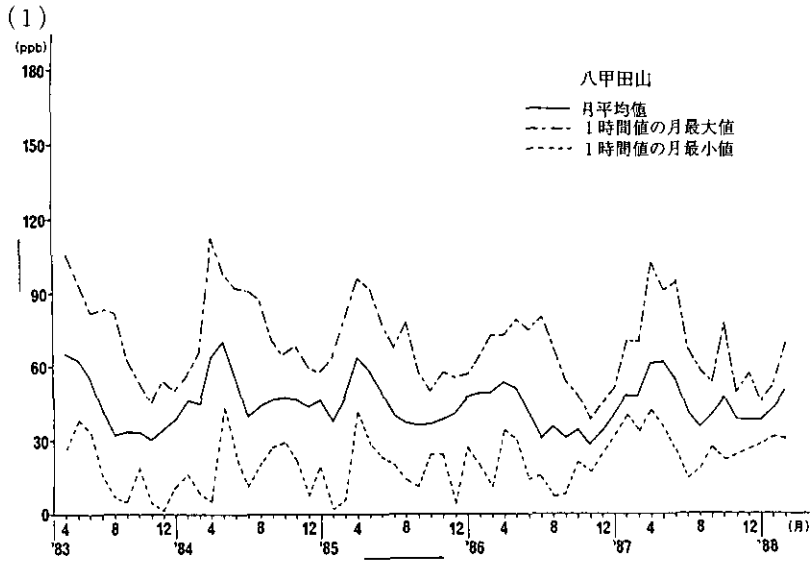


図14 オゾン濃度の年変化

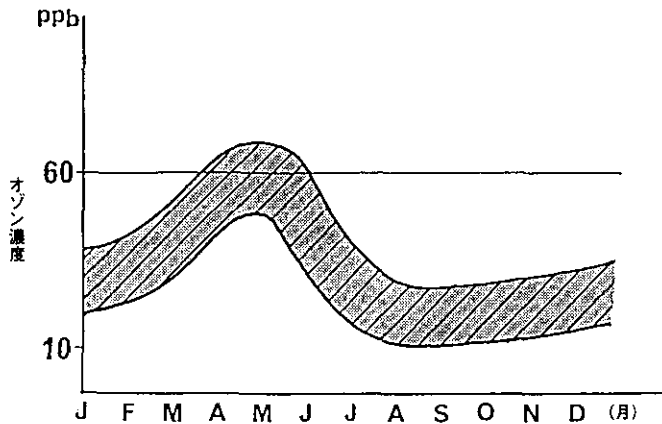


図15 日本列島におけるバックグラウンドオゾンの年変化パターンと濃度レベル

に最小値を示している。ピークの位置のずれなどはあるが、巨視的にみれば日本列島付近での各地点の地上のバックグラウンドオゾン濃度の年変化は、オゾン全量の年変化パターンと類似している。

気象条件からみれば各モニタリング地点とともに北又は西風が支配的である冬季、春季はオゾン濃度が高く、雨期前線が北上して南風が卓越する頃からオゾン濃度が低くなる。これはNIMBUS-7の観測による全地球規模のオゾン全量の変動からも理解できる。経年変化は長期間で5年間、短いところでは1年間程度のモニタリング値しかないので明言できないが、八甲田山(5年間の測定値)、八方尾根(3年間の測定値)におけるそれぞれの各月ごとの平均値の偏差を見ると、変動幅は大きい(図16)、増加あるいは減少傾向は明確ではない。成層圏オゾンの減少は対流圏オゾンの増加を導くといわれているが、現在までの地上のバックグラウンドオゾンの測定結果からは明らかではない。

## 2) 月変動について

月変動の代表例として、図17に八甲田山の1986年1～12月までのオゾン濃度の時系列変化を示す。これによると秋から冬(11～2月)にかけてはほとんど濃度レベルに変動なく安定している。3～5月にかけて平均濃度も高くなるが変動も大きくなる。6～8月には平均濃度は低くなるが地点によって変動の大きいところがある。夏季の変動の大きい地点、十種ヶ峰、大台ヶ原、八溝山、筑波山、三郡山はいずれも大気汚染地域からの汚染成分を含んだ気団の移流による現象と考えられる。これらの地点では、汚染地域周辺で現れた光化学オキシダントが数時間遅れて現れることになり、通常夕方から夜間にかけて高濃度になる特徴を示している。



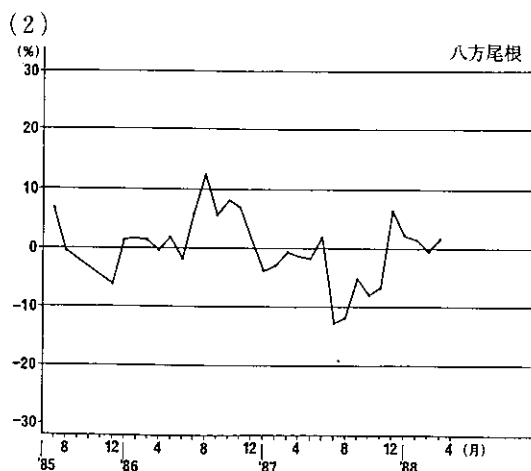
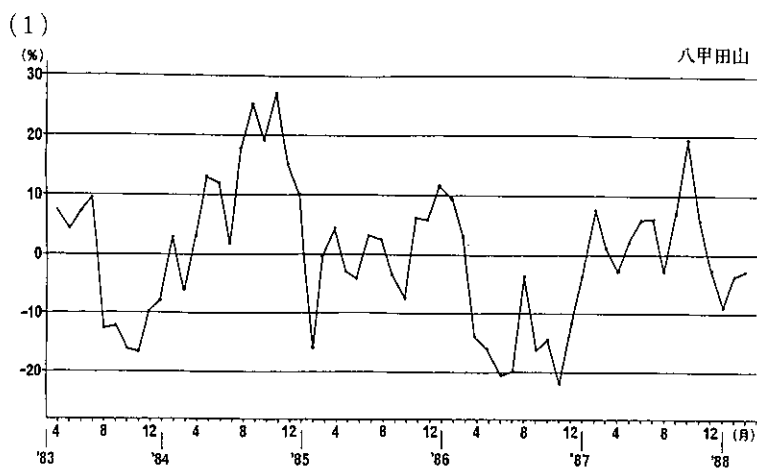


図16 オゾン濃度の平均値の偏差

### 3) 日変化について

日変化の代表例として、図18に八甲田山及び八溝山の季節ごとの日変化を示す。これによると日変化パターンは八甲田山、乗鞍岳、八方尾根とその他の地点とは大きく異なる。混合層上部にあるこれらの地点では、昼間濃度が低く、夜間高くなる日変化を示す。これは、昼間混合層内からのオゾン濃度の低い気団が上昇気流によってモニタリング地点に到達し、夜間は下降気流となって上空からのオゾン濃度の高い気団が覆うためと推測される。

一方、混合層内の各モニタリング地点では、大気的清浄の程度又は地形条件によって異なるが、通常、昼間高く夜間低くなる。これは昼間は、鉛直方向の混合によって混合層上部からのオゾン下降があるが、夜間は上下方向の混合がなくなるため、オゾンは消滅要因だけとなる。また、昼間は対流圏下層内でのオゾンの生成の寄与が見込まれる地点もある。

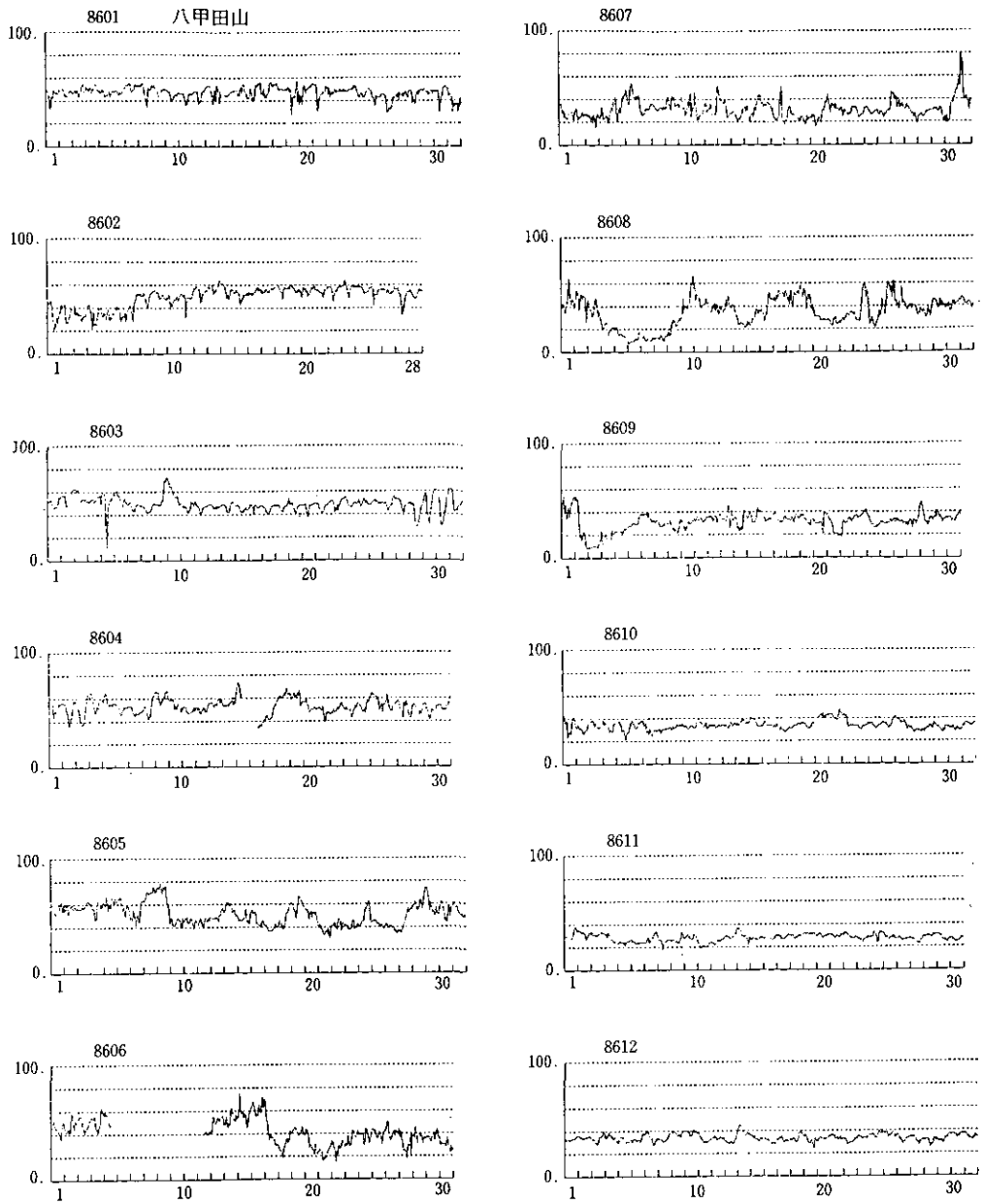


図17 オゾン濃度の月別変動

本研究で実施した日本列島各地域のバックグラウンドオゾンのこれまでのモニタリング結果の考察に基づいて、オゾンの日変化パターンとその起源などについての図式を図19に示す。

対流圏下層のバックグラウンド地域でのオゾンの日変化は、次の3つの型に分類できる。

I型は昼間、夜間のオゾンの濃度に変動がほとんどない型で混合層上部の自由大気中、また、混

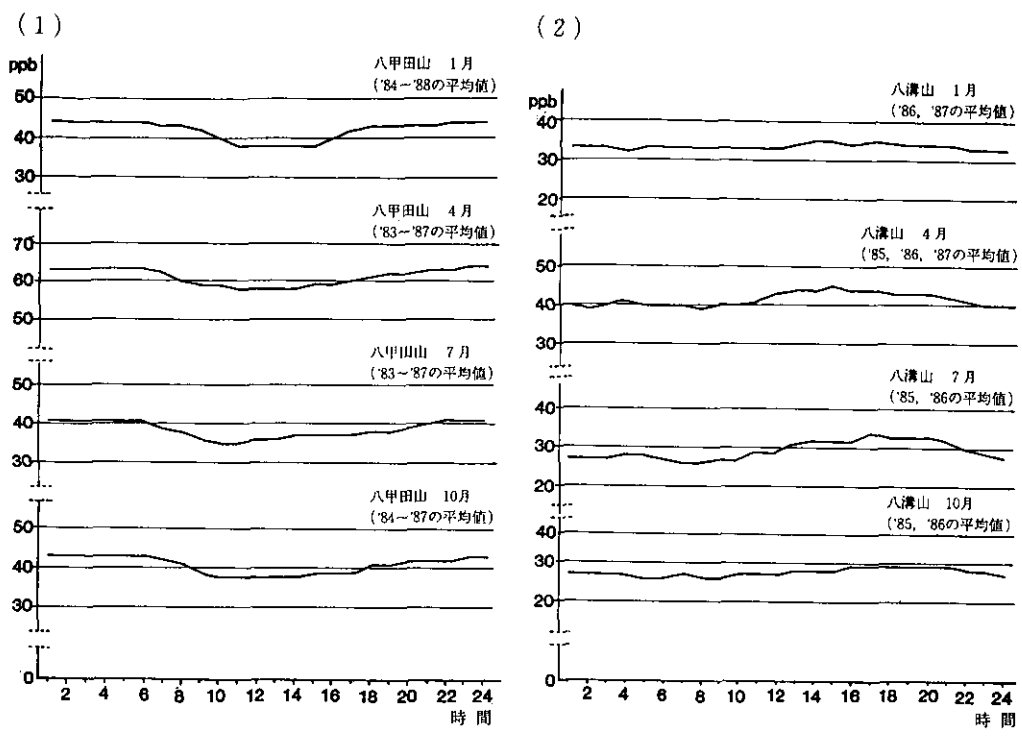


図18 八甲田山, 八溝山オゾン濃度の日変化

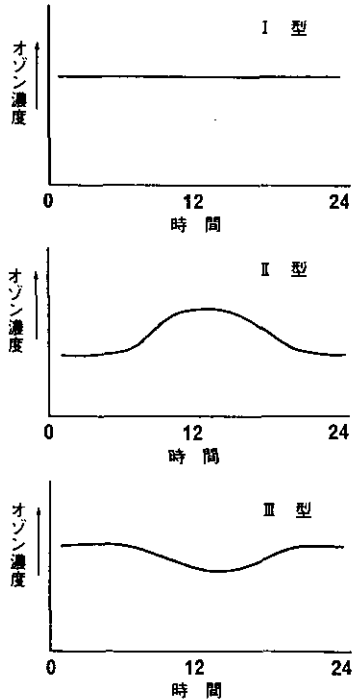


図19 バックグラウンドオゾンの日変化模式図

合層内で人為起源汚染の影響がほとんどなく、夜間は逆転層で閉ざされない地域、すなわちオゾンの供給と消滅のバランスがとれている地点で現れる。南極昭和基地が典型的であるが、本研究のモニタリング地点では奄美大島がそれに近い。Ⅱ型は大気汚染地域のパターンと同様であるが、汚染地域に比べ昼間は低く、夜間は高く、したがって、昼間と夜間の濃度差がかなり小さい同類の型である。この型は混合層内の大気の清浄な地点の典型的なパターンであり、昼間は鉛直方向の混合によって上層のオゾン濃度の高い気団が入り込むため高くなるが、夜間は混合層上部からの気流の侵入はなく、地上付近の消滅だけとなりオゾン濃度は低くなる。この型には、母子里、六ヶ所村、十種ヶ峰などが該当する。Ⅲ型は混合層上部の大気の清浄な地点、山岳地域の典型的なパターンである。昼間は上昇気流によってオゾン濃度の低い大気が流入しオゾン濃度が低く、夜間は下降気流のために上空のオゾン濃度の高い気団に覆われて濃度レベルが高くなる。八甲田山、乗鞍岳、八方尾根の日変化がこの型になる。

#### (4) まとめ

日本列島の大気の清浄な主として山岳地域において過去数年間にわたってオゾン濃度の連続モニタリングを行い、その測定データを解析することによって、日本列島付近のバックグラウンドオゾンの挙動を明らかにした。

①日本列島ではバックグラウンドオゾン濃度の月平均値は4月又は5月に最高値を示し、7～11月に最小値を持つ年変化パターンを示している。

②八甲田山、乗鞍岳、大台ヶ原では我が国の光化学オキシダントの標準基準値(1時間値で60 ppb)を4、5月には月平均値が越すことがある。

③1時間最高値は八甲田山、乗鞍岳などで4、5月にしばしば100 ppbを越しているが、西ドイツのツグスピッツ、カリフォルニア州のサンタローゼに出現した成層圏からの直接の下降と考えられるような高濃度はこれまでのモニタリングでは現れていない。

④各モニタリング地点の4、5月の高濃度の原因は、高気圧圏内での下降気流による対流圏上部からの侵入によるものと推測される。

⑤八甲田山、乗鞍岳、八方尾根以外のモニタリング地点ではいずれも対流圏下層の人為起源汚染の影響が夏季にしばしば現れている。

⑥バックグラウンドオゾンのモニタリング地点は、その地理的条件、高度などによって特徴的な日変化パターンを示している。

## 2.2 特定汚染物質の選択的検出法及び高感度分析技術の開発

バックグラウンド地域における汚染物質の濃度は、当然極めて低く、今日の最新分析機器を用いても目的物質の濃縮操作なしに直接分析することは、多くの場合不可能である。本課題では4つのテーマを取り上げ、年次計画フローシートに示すように、逐次実施した。2.2.5のテーマは、

2.1.2の一部として研究を行ったが、内容がここに適しているのでここにまとめた。

### 2.2.1 マイクロ波プラズマによる有機塩素化合物等の高感度高選択性検出法の研究

環境中において極めて有毒な元素である水銀の分析には、これまでも重大な関心が払われてきた。いわゆる環境水質の基準として、0.0005 ppm(=mg/l)という値が設定されたが、特別な汚染源のない天然水(陸水、海水)中の水銀濃度は数 ng/l(=ppt)程度かそれ以下で、環境基準を2桁も下回ることが分かっている。したがって、水銀の環境水質中のバックグラウンド濃度の決定には、試料採取と処理の際に細心の注意を払った上に、極めて高感度な分析法を用いなくてはならない。

水中の微量水銀の分析のためには、冷原子吸光法(Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, 以下CVAASと略する)が用いられる。この方法では、水中の水銀を適当な還元試薬によって水銀蒸気にしてからガスで追い出し、吸収セルに導いて、253.7 nmの原子吸収線の吸光度の測定を、水銀ランプを光源として行う。さらに高感度を得るには、気化した水銀蒸気を、金、銀、冷却したガラスビーズなどの吸着剤に捕集してから加熱脱離し、吸収セルに導く。こうすることで、より大量の試料が使え、より短時間に水銀蒸気を検出部に導くことができるようになり、検出できる濃度は非常に低くなる。こうしたCVAAS法で得られる検出限界を水銀の絶対量で表わすと、およそ1~0.05 ngの範囲である。

天然水試料の分析に望ましい試料量は、容器の洗浄、試料の取り扱い、繰り返し分析の必要性等を考慮すると、1回の分析当たり100 ml程度であろう。これなら、500 mlサンプリングすれば数回の繰り返し分析ができる。500 mlの容器なら洗浄も取り扱いも容易である。さて、環境水質のおよそのバックグラウンド値である1 ng/lの水銀を余裕をもって分析しようとする、0.1 ng/lの感度が欲しい。この濃度を100 mlの試料量で達成するには0.01 ngの検出感度が必要である。このためには、従来のCVAAS法は不十分である。

そこで、本研究では、比較的最近用いられるようになった、大気圧下で動作するマイクロ波誘導ヘリウムプラズマ(He-MIP)を励起源とする発光分析法で、水銀の高感度分析を試みた。試料の導入に、この光源に適した金アマルガム化水銀捕集装置を組み合わせ、高感度化を図った。製作した超高感度水銀分析装置によって、国内の陸水域のバックグラウンドレベルモニタリングを行っている摩周湖の湖水中の水銀を定量した。

2.45 GHzのマイクロ波発生装置、ビーネッカー(Beenakker)型マイクロ波キャビティ、内径1 mmの石英製トーチを使用して、大気圧ヘリウムプラズマを点灯させ、レンズ光学系でモノクロメーター型分光器の入射スリットに結像させる。光電子増倍管の信号は直流増幅し253.7 nmの水銀の発光線をモニターする。

50 mlの試料溶液を80 mlのパイレックス製反応容器にとり、あらかじめ水銀のブランクを除去した塩化第二スズ溶液を加えてヘリウムガスを通気させながら反応させ、発生した水銀蒸気は、

金コートした軽石粒子を充てんした石英管で捕集する。バルブを切り換えて、プラズマトーチとつなぎ、およそ900℃までトラップを加熱して水銀蒸気を発生させて、ピーク状の水銀の発光シグナルの高さで定量する。試薬や反応容器に由来するブランクは0.003 ng程度であり、その変動から水銀の検出限界を求めると、0.0005~0.003 ngであった。50 mlの試料水中の濃度に換算すると0.01~0.06 ng/lであり、天然水のバックグラウンドレベルを求めるのに十分な感度があることが分かった。この値を他の最新の装置、方法と比較すると、その感度(濃度及び絶対量)はほぼ最高のものであった。検量線の直線範囲は20 ng以上に及び、 $10^4$ 以上のダイナミックレンジがある。

装置と操作の検討の後、摩周湖水中の水銀の定量を行った。図20に摩周湖で得られた水銀濃度の鉛直分布を示す。表面濃度は1 ng/lと日本のバックグラウンド値として知られている値と差がなかった。30 m水深で最小値0.3 ng/lとなり、表層に大気降下物による水銀の供給があることが推測された。また、湖底近くでは火山性と推測される濃度の増大が認められた。

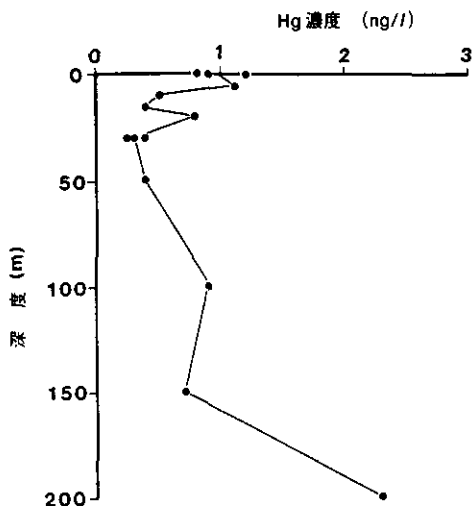


図20 摩周湖における水銀の鉛直分布 (1984年6月20日)

### 2. 2. 2 大気圧作動型質量分析計による環境汚染物質の超高感度測定法の研究

本研究は、大気中の特定汚染物質としてGEMS計画に取り上げられていない人為起源の汚染物質を先駆的に見いだすために、化合物の同定の正確度が高く、かつ高感度であり、大気試料を直接導入可能な大気圧イオン化(API)質量分析法を検討した。従来の測定法は、大気試料を直接導入せずに、まず濃縮カラムに吸着濃縮させた後、脱着させてGC/MSで分析するものであった。しかしながら、濃縮カラム上での化学変化の可能性が常に残されていた。

人為起源の合成化合物は、多くの場合極性を持つことを考慮し、イオン化されたガス状のアル

カリ金属元素(本研究では、リチウム)が、ガス状の有機化合物と付加反応することによりイオン化される現象(カチオニゼーション)を利用したイオン源を詳細に検討して採用した。装置の構成は、GC、試料導入部、イオン源、サンプリングインターフェース、差動排気系、イオンレンズ系、四重極質量分析部、及び検出部よりなる。

試料導入部よりアセトンを $2.6 \times 10^{-10}$  g/sec 導入した時のマススペクトルを図21に示す。 $m/z$  7, 23, 65 はリチウム、ナトリウム、及びリチウム付加イオンである。直流増幅器を用いた場合のリチウム付加イオンの量として $1.5 \times 10^{-13}$  A が得られた。したがって、感度として $5.8 \times 10^{-4}$  A/g/sec が得られ、ノイズレベルを考慮すると最小検出量は、 $3.4 \times 10^{-12}$  A/g/sec となる。検出部として、イオンカウンティングシステムを用いれば、最小検出量は $10^{-15}$  g/sec レベルになるはずで、これは、大気成分としてピコグラム( $10^{-12}$  g)/l レベルの測定が可能であることを示している。

図22は、窒素ガス中に6種の化合物を混合した試料のマススペクトルを示す。最も単純なリチウム付加イオンのみが観測されている。これらの結果は、本分析システムにより分子量決定と多成分分析に有効であることを示唆している。今後、このシステムの野外での応用研究が必要とされる。

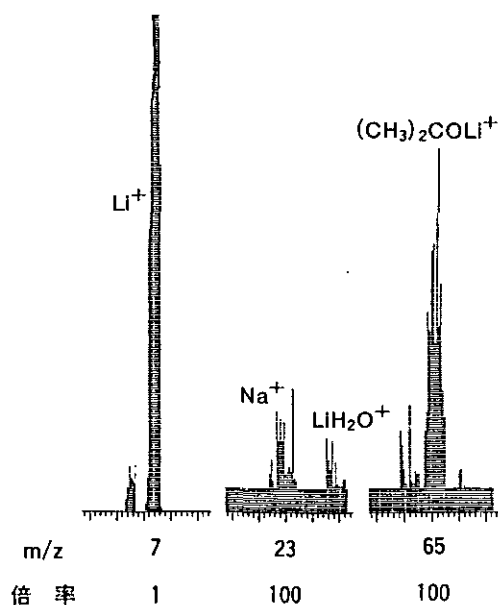


図21 アセトンのリチウム付加マススペクトル

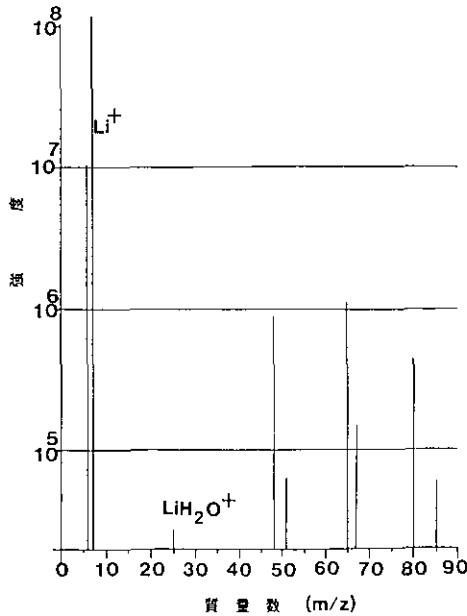


図22 リチウム付加マススペクトル

試料ガス成分と導入量； $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $M=41$ ,  $7.4 \times 10^{-9}$  g/sec),  
 $\text{CH}_3\text{CHO}$  ( $M=44$ ,  $4.6 \times 10^{-9}$  g/sec),  
 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  ( $M=58$ ,  $4.6 \times 10^{-9}$  g/sec),  
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  ( $M=60$ ,  $5.8 \times 10^{-9}$  g/sec),  
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$  ( $M=73$ ,  $3.5 \times 10^{-9}$  g/sec),  
 $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $M=78$ ,  $3.8 \times 10^{-9}$  g/sec)

### 2. 2. 3 液体クロマトグラフィー共鳴ラマン分光法による汚染物質の高選択性分析

近年、液体クロマトグラフ(HPLC)装置の発展はめざましく、広く利用され種々の物質の分析に応用されるようになってきている。しかしガスクロマトグラフィーと比較すると、カラムの分離能や検出器に、もう一步の開発が望まれる。検出器の有用性を考えるには、感度、選択性、検出器の体積、ダイナミックレンジや値段等を考慮しなければならないが、ここで報告する共鳴ラマン分光法による液体クロマトグラフィーの検出法は特に“選択性”にすぐれた検出法といえる。液体クロマトグラフ検出器の開発の難しさは、主として溶離液が多量にあるなかで微量の溶質を検出することにある。そこでこの選択性を利用すると、溶離液の干渉を最小限にとどめ溶質の検出が容易にできると考えられる。

共鳴ラマン散乱とは、ラマン分光法を測定する場合の励起レーザー波長を試料の電子遷移による吸収波長、又はその近くの波長を使った場合得られる散乱であり、その強度は試料の吸収のない波長のレーザー励起による普通ラマン散乱の強度に比較して $10^2 \sim 10^6$ 倍強い。したがって溶離液は吸収せず溶質のみ吸収するような励起波長のレーザーを使用すれば、溶離液の干渉を最



小限にして濃度の低い溶質のラマンスペクトルが感度良く測定できる。この“選択的励起”を利用すれば、検知する前に溶離液を除く必要もなく、測定装置も簡易化するし、使用できる溶離液の制限も非常に狭げられる。振動スペクトル(赤外スペクトル、ラマンスペクトル)による検出は、感度は余り良くないが、分子の結合状態、構造について多くの情報を与えるので、流出成分の同定が容易にできる特徴がある。その中で共鳴ラマンスペクトルは散乱強度が大きく、紫外可視吸収による検出に匹敵する感度を持つと考えられる。また、フォトダイオードアレイ検出器の利用は、ラマンスペクトルの測定を従来に比べ格段に速いものにし、液体クロマトグラムの流出速度に合わせてオンラインの測定を可能にした。

使用した装置の配置を図23に示している。HPLCからの流出液はラマンフローセルに入り、フォトダイオードアレイ検出器を備えたラマン分光光度計で検出する。励起用レーザーはアルゴンイオンレーザーで、457.9、488.0、514.5 nmのレーザー光が使用できる。ラマンフローセルの高さは分光器のスリット長に合せ10mmで体積は10  $\mu$ lである。上方から入射したレーザー光はセルに入り下の鏡で反射する。ラマン光は集光レンズを通して分光器に入る。

図24に示したのはフェノール、クレゾールのアゾ化合物の混合溶液のHPLCをラマンスペクトルで測定した時の三次元スペクトルである。一つのスペクトルの測定時間は5 secで0.1 sec間隔で測定している。この系では、溶離液として80%メタノールを使用しているが、メタノールの1454 $\text{cm}^{-1}$ のピークがこの波数領域の検出限界を決めている。図25に図24のフェノールと*m*-クレゾールのアゾ化合物のピーク時のスペクトルと溶離液のスペクトル強度が比較してある。セルの中でフェノールやクレゾールのアゾ化合物は10 ppm以下であるが、共鳴ラマンスペクトルの散乱強度の大きさが溶質の検出を容易にしていることが分かる。また1500~1100  $\text{cm}^{-1}$ の波数領域には構造に特異的なN=N、C-N伸縮振動が現れ、これらアゾ化合物の区別は容易である。この分析システムの有効性を検討するために、動物飼育棟と高速道路のトンネルの換気装置に集まっ

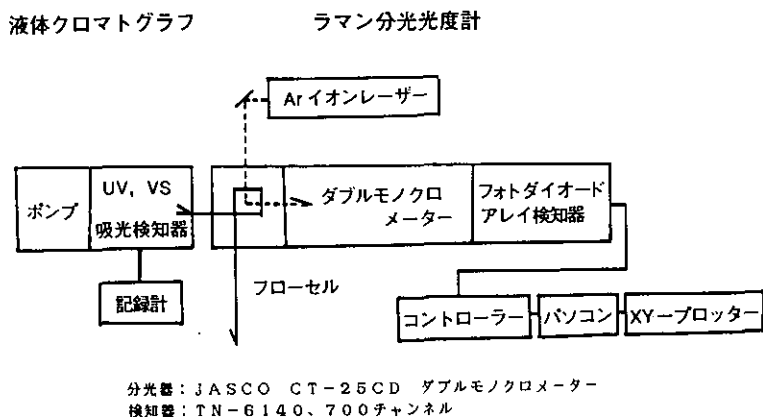


図23 液体クロマトグラフとラマン分光光度計の結合

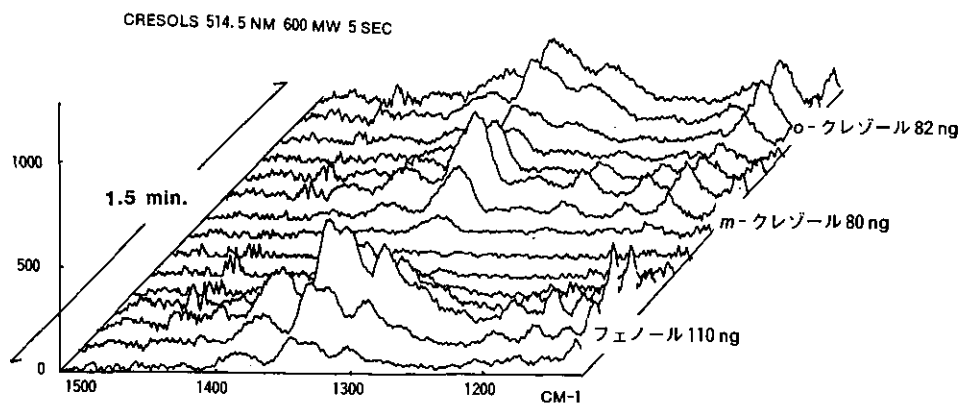


図24 フェノール、*m*-クレゾール、*o*-クレゾールのアゾ化合物のHPLC-オンライン共鳴ラマンスペクトルの三次元表示  
 レーザー：514.5nm 600mW，測定時間：5 sec 0.1 sec間隔  
 HPLC：C18-5  $\mu$ カラム，80%メタノール溶離液

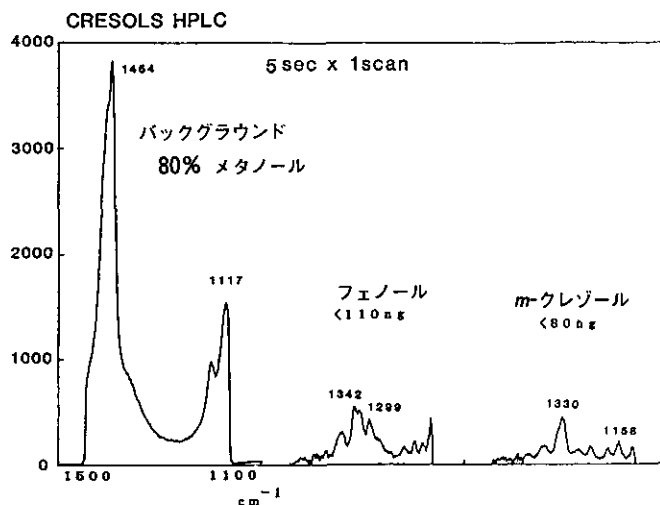


図25 溶離液（80%メタノール），フェノール（<110 ng），*m*-クレゾール（<80 ng）のラマンスペクトル  
 測定時間：5 sec，レーザー：514.5 nm，600 mW

た粉じん中のフェノールとクレゾールの分析を行った。苛性ソーダ溶液に浸した粉じん試料からメタノールによりフェノールとクレゾールを抽出し、この溶液中のフェノール類を

-

ニトロアニリンのジアゾニウム塩とのカップリング反応によりアゾ化合物にかえて分析した。動物飼育棟の粉じんは粒径により2つに分けたが、細かい方にフェノール類が多く含まれることが分かる。またどちらにも*m*-クレゾールが多いのが特徴で、飼育棟で使用したクレゾール消毒液に由来す

ると思われた。別々の機会に集められた高速道路トンネルの二種類の粉じん中のフェノール量は動物飼育棟粉じん中のその約10分の1であり、*o*-クレゾールが多かった。これは自動車排出ガスに含まれるためと考えられた。

最後に、マルチチャンネル-ラマン分光法による液体クロマトグラフィーの検出法の特徴を挙げてみると①共鳴効果が適当な時は、現在の装置ではスペクトル検出限界は30 ng程度である。②ラマンスペクトルの検出感度に対する溶離液の影響は共鳴効果により非常に小さくなり、また使用できる溶離液の制限が少ない。③分析しようとする成分の吸収波長によりレーザー励起波長をいろいろ変えれば、種々の分子を選択的に分析できる。

#### 2. 2. 4 レーザー飽和励起共鳴原子蛍光法による鉛の高感度分析

鉛は、ガソリンへの添加等人為的起源の汚染の尺度となるので、環境モニタリングを行う際、最も重要な元素の一つに挙げられている<sup>注3)</sup>。現在、鉛の分析としては、ジチゾン四塩化炭素溶液で抽出濃縮操作を行った後に、カーボンロッドアトマイザーを用いた原子吸光法で測定するのが一般的である。しかし、環境中に存在する鉛の量はわずかなために、抽出濃縮操作の段階でのコンタミネーションが常に問題となり、正確な分析値を出すのは難しい。今回開発した、カーボンカップアトマイザーを用いたレーザー原子蛍光法を用いると、従来の方法に比べて、検出感度を1桁以上向上させることができるので、より少ない試料量で鉛の分析が可能となり、その結果として、抽出濃縮操作の段階でのコンタミネーションを少なくすることができる。

レーザー原子蛍光法の検出限界を決めているのは、レーザーによる散乱である。多くの場合、励起するレーザーの波長と蛍光の波長が同じか、又は、異なっていたとしても、かなり接近しているため、レーザーの散乱を除くのに苦労する。しかし、鉛の場合、励起するレーザー波長(283.3 nm)と大きく離れた波長(405.8 nm)で、原子蛍光を測定できるので、他の元素に比べて特異的に感度よく測定することができる。

本システムのもう一つの大きな特徴は、試料の原子化部に、図26に示したようなカーボンカップアトマイザーを用いているところである。原子蛍光法で通常用いられているフレームに比べ、必要となる試料量はわずかですむ。カップの内容積は30  $\mu$ lである。その中に10  $\mu$ lの試料を取り、乾燥(150℃)、灰化(200℃)、原子化(1000℃)の三段階で試料中の鉛を気化させる。そのようにして作り出されたフリーな鉛原子に、窒素レーザー励起の色素レーザーを照射し、そのとき、発せられる蛍光を、光電子増倍管で測定した。

バックグラウンドノイズの標準偏差の3倍のシグナルを与える濃度を検出限界と定義すると、約50 fgの検出限界が得られた。繰り返し精度は、1 ng/mlの濃度で8%であった。表6に、カーボン炉アトマイザーを用いたレーザー原子蛍光法で今までに報告されている文献値と比較して

注3) 不破敬一郎・安部喜也・大槻 晃 (1981): 環境モニタリング. 環境情報科学センター, 東京, 47-81.

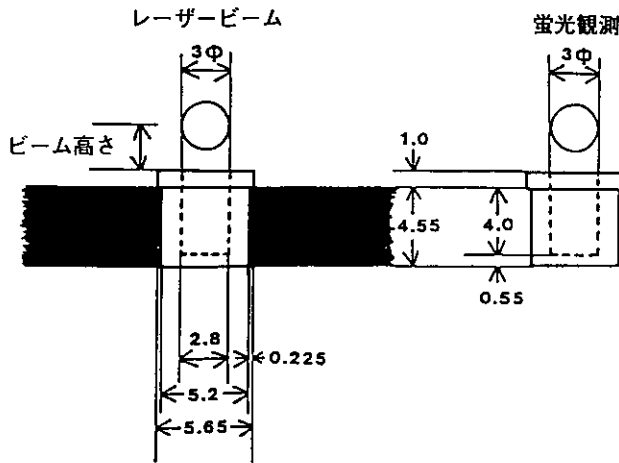


図26 カーボンカップアトマイザー部

表6 カーボン炉アトマイザーを用いたレーザー原子蛍光法と原子吸光法によって得られる鉛の検出限界

炉の種類 Pbの絶対量	レーザー原子蛍光法			原子吸光法
	本研究 カーボンカップ 50 fg	Bolshov カーボンカップ 1.5 fg	Human カーボンロッド 6 fg	L'vov カーボンロッド 2 pg

Bolshov, M.A. et al (1981), Spectrochim. Acta, 36B, 345-350.

Human, H.G.C., et al (1984), Spectrochim. Acta, 39B, 1345-1363.

L'vov, B.V. (1969), Spectrochim. Acta, 24B, 53-70.

た。表中には、カーボンロッドを用いた原子吸光法による1%吸収より求めた検出限界も一緒に載せておいた。本研究で得られた検出限界は、他のレーザー原子蛍光法で得られている検出限界と比較してみると、まだ改善の余地はありそうである。それでも、現在一般に使われているカーボンロッドアトマイザーを用いた原子吸光法と比較してみると、2桁は感度が良くなっていることになる。

### 2. 2. 5 半導体レーザー赤外分光法による大気微量汚染成分の連続モニタリング手法の検討

バックグラウンド地域における汚染成分の測定には、既存の測定方法では感度が十分でない場合が多い。また、成分ごとに測定方法が異なり、妨害要因を考慮すると解析が複雑になり、現実的ではない。赤外分光光度法は、対象成分の特性吸収線を利用することにより、同一手法により、多成分の測定が可能であるが、従来の分解能では、大気中の水蒸気や二酸化炭素などの妨害により、その選択性、感度共に十分ではなかった。近年研究が進められている、光源にきわめて輝度の高い半導体レーザーを用いた赤外分光法では、高分解能で、かつ極めて輝度の高い光源を利用

して高感度測定の可能性がある。そこで、我々は同一方法で複数の汚染成分を高感度に測定する方法として、半導体レーザー赤外分光法を検討した。

基本的な性能の把握のために、高感度分析として二酸化窒素を、高精度分析として二酸化炭素を対象ガスとして選択した。測定波長の選択には、AFGL Trace Gas Compilation Data を基に、吸収波形をシミュレーションするプログラムを作成し、様々な分解能のスペクトルを計算した。その結果をもとに最も妨害が少なくかつ吸収強度の十分な波長を選択した。使用した波数は、二酸化窒素が  $1604\text{cm}^{-1}$  領域、二酸化炭素が  $2307\text{cm}^{-1}$  領域である。今回使用した半導体レーザーは、 $1600\text{cm}^{-1}$  領域のレーザーが使用可能範囲で、ほぼマルチモードであり、スペクトルの解析には注意が必要であった。また、 $2300\text{cm}^{-1}$  領域用のレーザーは、ほぼシングルモードであった。半導体レーザーの特徴を生かすためには、プレッシャー・ブロードニングを防ぎかつ十分な強度が得られる圧力として  $20\sim 30$  Torr が最適であった。この条件において、二酸化窒素の検出限界の測定を行った結果(測定条件：純窒素で希釈した  $20$  ppb の二酸化窒素の二次微分のスペクトル、マルチパス・セル長：40 m, セル内圧力：25 Torr, 測定波長： $1604.162\pm 0.01\text{cm}^{-1}$ , 時定数：300 ms), 検出限界は、 $S/N=1$  として  $1$  ppb が得られた。感度を制限しているのは、主としてフリンジ・ノイズである。特にこの圧力では吸収スペクトルの線幅とフリンジ・ノイズの間隔とがほぼ同一となってしまい、フリンジ・ノイズをデータ処理手法や変調操作などで低減することは不可能である。そこで、鋭いフリンジ・ノイズの主原因と思われる長距離の干渉を抑制するために、光源及び検出器のコードヘッドのウィンドウを  $1^\circ$  のウェッジ付きフッ化バリウムに変更した。この改良によりフリンジ・ノイズは約  $1$  桁減少し、感度向上がはかれた。

二酸化炭素の測定には、波数ロックの手法を用いて、測定波長に半導体レーザーの発振波長を固定し、 $(d^2I/d\lambda^2)(1/I)$  を求める方法を用いた。この結果、大気中の二酸化炭素濃度を約  $1\%$  の精度で測定することができた。二酸化炭素の年変動などの高精度測定には、システム全体のノイズの抑制などの対策が必要であるが、実現可能な範囲である。

本半導体レーザー赤外線分光装置を用いて、奥日光環境観測所管理棟において、1988年3月に二酸化窒素の測定を行った。測定時はまだ雪が大量に残っており、またしばしば降雪があったこともあり、二酸化窒素は検出限界以下であった。

半導体レーザー赤外線分光法は、多成分を同一手法で高感度で測定できる優れた方法である。現在は、装置が大型で複雑であり、そのままバックグラウンド地域での測定には最適とはいえないが、小型化の可能性が十分あり、今後の基準的な測定器となり得るものである。

## 2.3 二枚貝類による長期沿岸海洋汚染モニタリング手法の研究

### (1) はじめに

世界の沿岸海水は、人類の営み—産業や生活からの排出物などを通じて—により汚染されている。人類により持ち込まれた多くの物質は、海の生物に有害であり、魚貝類の養殖に悪い影響を

与え、また人の海辺でのレクリエーションにも影響する場合もあろう。沿岸海水の保全是、多様なそして独特の海の資源を守るために必要なことである。沿岸海水の“健康”を理解し、保全することは容易ではない。汚染物質の種類は、非常に数多く、また海水中の濃度はきわめて低くかつ変動しやすい。空間的・時間的に十分カバーした地域の海水の分析には膨大な費用を要する。これらの点から、指標生物—海水から種々汚染物質を濃縮している生物—を用いると有利な点が多いことになる。このようにして、“Mussel Watch”とよばれる環境監視手法が生まれた。これはムラサキガイ (Mussel) やカキなどの二枚貝を汚染の記録者として利用しようとするものである。

1978年スペイン、バルセロナで開催された“International Mussel Watch”の作業部会において、2つの主題が提起されている。①現状の汚染問題—例えば沿岸生態系や食品資源の汚染の程度—に関する実際的な情報を得ること、及び②人為起源物質による汚染レベルの全地球的データの比較と、それを通じての世界の沿岸系の基礎科学的理解である。そして特に、測定データの精度管理の重要性、データファイルの長期連続性の重要性が強調されている。

一方では、最近の10年間における分析法の発展は極めて著しい。従来分析が困難であった数多くの成分についても測定が可能となってきており、新しい汚染物質の検出、同定、定量へと応用できる状況にある。また、過去に保存した試料を用いての“retrospective analysis”も可能となりつつある。

以上のような研究の背景を踏まえつつ、本特別研究の一環として、以下の点を明らかとするため、非汚染沿岸海域における二枚貝を用いたモニタリング手法に関する研究を行った。

- ①長い海岸線をもつ日本の沿岸をカバーするために適当な種類の二枚貝
- ②分析精度管理の手法
- ③各種汚染物質についての汚染レベルに関するデータの収集と整理
- ④新しい分析法の確立とそれを用いた新しい汚染物質の汚染レベルについてのデータの収集
- ⑤“retrospective analysis”のための試料の保存法

このような研究の成果は、単に我が国の汚染のモニタリングにとどまらず、国際的な汚染の監視と沿岸の管理にも役立つと考えられる。

## (2) 二枚貝の地理的分布と元素濃縮特性

試料の採集は、本研究所の研究者及び客員研究員により行った。旅費の制約のため、必ずしも十分ではないが、日本の海岸を代表するかなりの地点において採集が行われた。図27に採集地点を示す。貝の種の同定は、千葉大学堀越教授のご協力により行うことができた。採取した貝は、ドライアイス詰め、研究所に宅配便により送り、保存庫(−20℃)で保存した。“Mussel Watch”においては、ムラサキガイ、カキなどの岩礁付着性の二枚貝が良く用いられる。その理由は①砂にもぐる二枚貝に比較して砂の含有量が少なく、したがって微量元素の分析に際して砂の

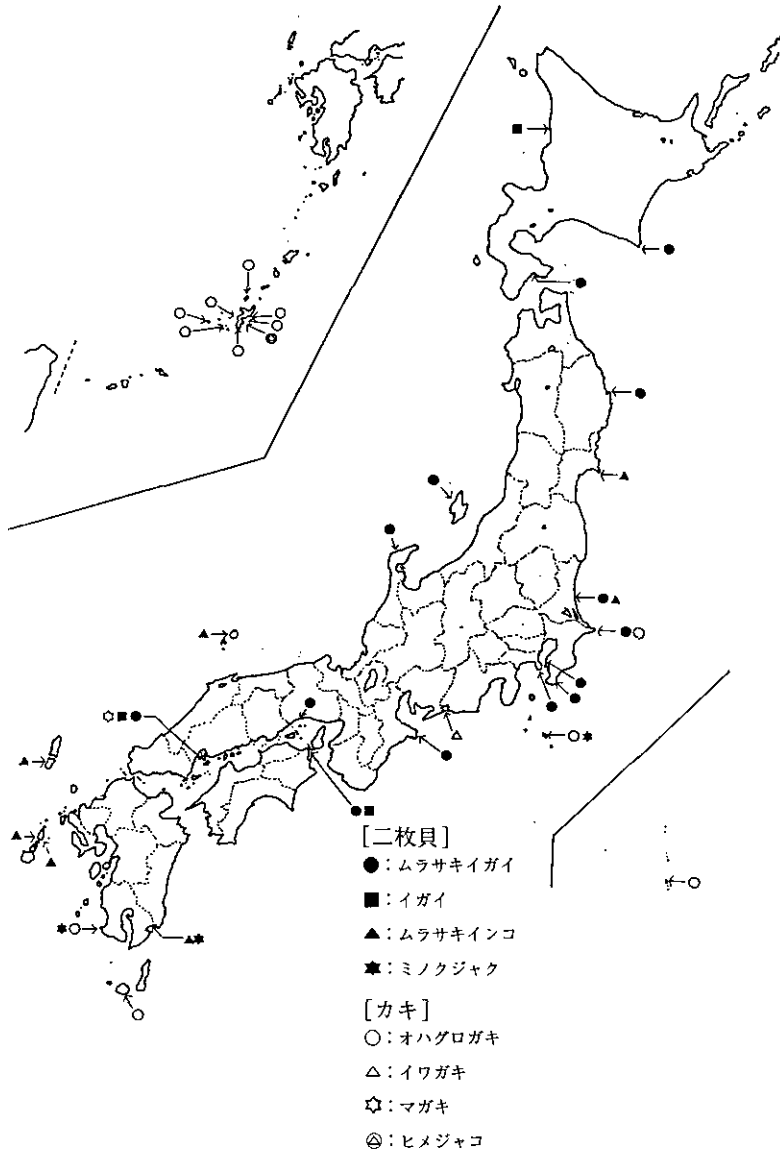


図27 二枚貝の採集地点

影響が少ない。② 比較的広い範囲に分布していることである。今回の採集においても、岩礁着性の二枚貝について行った。

日本列島は、北緯25°~46°までの長い海岸線を持ち、全域をカバーする単一種の貝は存在しなかった。サンプリング地点は、湾内を避け外洋に面した地点で行ったが、関東、山陰、瀬戸内以北では、ムラサキイガイが多く分布していること、東海、三重半島以南では、オハグログガキが岩礁を優先して占めていること、また、一部の海岸では、ムラサキインコが優先していることが明

らかとなった。日本の広い範囲をカバーするためには、これらの3種を用いることが必要であると考えられる。ムラサキイガイ、ムラサキインコ、オハグログガキの3種の貝は、それぞれの生体側の要求から、汚染物質の濃縮特性がそれぞれ異なっているのは当然であろう。上記3種及び同時に採集された、あるいは購入された、いろいろな二枚貝について元素分析を行った結果を表7に示す。

汚染海域の汚染のレコーダーとして生物を用いるとき、生物に求められる性質としては①分布が広い範囲にわたること、②採取が容易であること、③濃縮係数が高く、蓄積性が高いこと、④長寿命であること、等である。また、汚染の程度を反映させるためには、非汚染地域にも、汚染地域にも分布していることも必要である。上記の3種は、これらの点で、ほぼ利用可能な貝と考えられる。

表7 いろいろな貝の中の微量元素 (平均値)

種類	Ca(%)	Mg(%)	P(%)	S(%)	Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Se	Sr	Zn
ムラサキイガイ	0.29	0.37	0.94	1.58	201	1.9	6.0	170	8.1	2.2	35	112
イガイ	0.28	0.33	0.72	1.79	50	3.0	7.4	79	9.6	1.9	31	94
オハグログガキ	0.8	0.3	0.32	0.72	180	5	800	160	4	—	50	1200
マガキ	0.08	0.2	0.60	1.30	33	4.5	45	130	5.5	2.2	7.5	800
アサリ	0.10	0.15	0.60	1.50	218	0.7	5.7	260	10	3.0	14.6	70
ハマグリ	0.25	0.25	0.55	1.25	290	4.0	12.0	278	14.6	—	34.2	71
ヒメシャコガイ	0.40	0.38	1.03	2.1	32	3.8	5.8	32	88	1.4	57	89
サザエ	0.1	0.2	0.45	2.6	114	1.0	8.1	219	2.4	1.1	165	109
トリガイ	0.1	0.2	0.85	1.3	116	1.7	2.6	113	7.8	1.4	183	63
アカガイ	1.85	0.2	0.3	1.35	49	1.7	3.0	89	12	1.1	56	55
ホタテガイ	0.1	0.2	0.65	1.3	33	3.4	1.5	57	1.9	0.9	12.2	71
ミルガイ	0.1	0.15	0.95	1.55	13	0.5	7.8	38	0.7	8.4	5.6	48

### (3) ムラサキイガイ標準試料の調製

Mussel Watch 計画において、分析の精度管理はもっとも重要なものであり、国際的なプログラムにおいて、繰り返し強調されている。精度管理のためには、標準試料が必要であり、このためにムラサキイガイの均一的な粉末を作製し、標準試料とすることとした。標準試料のように大量の試料を必要とする場合、採取が困難であり、養殖されたムラサキイガイを用いた。

プラズマ発光分析法、原子吸光法、炎光光度法、電量分析法、同位体希釈質量分析法、中性子放射化分析法、吸光光度法、蛍光光度法による分析値により少なくとも3つの原理が異なる分析方法を用いて、ムラサキイガイ標準試料の保証値を決定した。表8にムラサキイガイ標準試料の保証値と参考値を示す。元素組成を比較するため、NBS (Oyster Tissue) 標準試料の保証値も同時に示す。Mussel watch 作業部会で重要性を指摘された元素のほとんどがこの中に含まれている。



表8 ムラサキガイ標準試料の保証と参考値及びNBS Oyster Tissueとの元素組成の比較

保 証 値		
元 素	NIES ムラサキガイ	NBS Oyster Tissue
	含有量*	含有量*
Major and Minor Constituents	重 量 パーセント	重 量 パーセント
Na	1.00±0.03	0.51±0.03
K	0.54±0.02	0.969±0.005
Mg	0.21±0.01	0.128±0.009
Ca	0.13±0.01	0.15±0.02
Trace Constituents	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Fe	158±8	195±34
Zn	106±6	852±14
Mn	16.3±1.2	17.5±1.2
As	9.2±0.5	13.4±1.9
Cu	4.9±0.3	63.0±3.5
Ni	0.93±0.06	1.03±0.19
Pb	0.91±0.04	0.48±0.04
Cd	0.82±0.03	3.5±0.4
Cr	0.63±0.07	0.69±0.27
Ag	0.027±0.003	0.89±0.09
参 考 値		
	重量パーセント	重量パーセント
P	0.77	0.81
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
Al	220	—
Sr	17	10.36±0.56**
Se	1.5	2.1±0.5**
Co	0.37	0.4
Hg	0.05	0.057±0.015**

\* 乾燥重量当たり(ムラサキガイでは85℃, 4時間乾燥, 平均水分減量3.5%)

\*\* 保証値

#### (4) 微量元素分析のための超高感度分析法の開発

Mussel Watchにおいて、従来用いられてきた方法は、主として原子吸光法であった。しかし、この方法では多数の元素の量の決定が困難であった。従来分析の困難であった元素を測定するために、二つの方法を確立した。

一つの方法はセレンの超微量分析に関するものであり、ジアミノナフタレンと亜セレン酸の反応物を、高速液体クロマトグラフ蛍光光度検出法により定量する方法である。本法の検出限界は0.13 pg セレンに相当し、従来のセレン分析法の感度を大幅に向上させることが可能であった。

またセレンの化学形態別分析（セレン酸及び亜セレン酸の分別）や、オートサンプラーと組み合わせた自動分析法の確立が可能であった。もう一つの方法は、誘導結合プラズマ質量分析法の応用である。誘導結合プラズマ発光分析法により分析可能であった約20種の元素に加えて、さらにより微量の約40種の元素の分析が可能となった。また図28に示すように、その定性分析能力はすばらしいものがあり、どのような元素が、どの程度含まれているかが明らかとなっている。

微量元素のもつ生物学的意義を理解するためには、単に元素のトータルの濃度だけでは不十分で、元素の化学形態別にその濃度を決定することが必要であるとされている。このような例として、有機水銀、有機ヒ素、有機スズ、あるいはタンパク結合性カドミウムなどがある。このような分析に対応する手法として、高速液体クロマトグラフィーと誘導結合プラズマ発光分析法を結合した分析手法を提案した。いくつかの二枚貝中のヒ素の分析に応用した例を図29に示す。

有機スズ化合物として、トリブチルスズ化合物は後述する。

#### (5) 二枚貝中に反映される無機汚染物質(微量元素)

日本各地から採取した試料について、湿式分解後、元素の分析を行った。用いた分析法は、ICP 発光分析法、ゼーマン原子吸光法、蛍光光度法、ICP 質量分析法であり、これまで世界のいくつかのグループで行われた分析と比べると、はるかに多くの元素をカバーしている。試料は解凍後、身を取り出し、湿重量、乾重量を測定後、テフロンビーカー中で硝酸/過塩素酸分解し、メスアップしてICP 発光分析用の試料とした。また、鉛(原子吸光)、セレン(蛍光)、ICP 質量分析用の試料は、テフロンポンプを用いて硝酸分解した後、それぞれの分析法にあわせて調製した。ICP 質量分析法によるスペクトルを、図28に示す。約60種の元素が観測された。このうち、アルミニウム、鉄、チタン、バリウム、希土類は試料中にとりこまれた岩石起源の寄与が大きく、これらの汚染の判断は難しい。銅、亜鉛及び銀(図30)は生物種差を強く反映する元素で、カキの

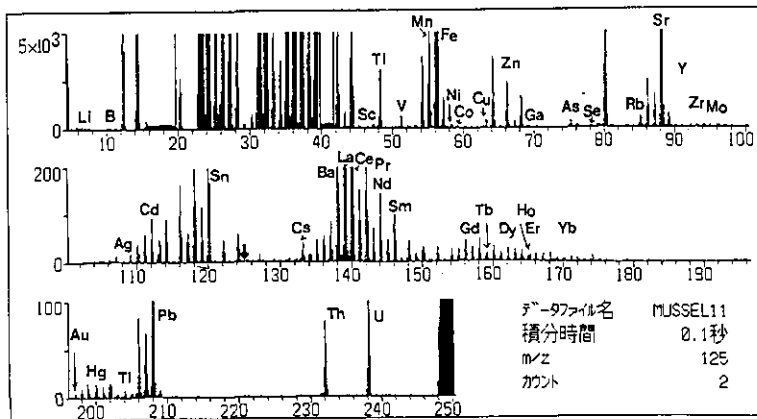
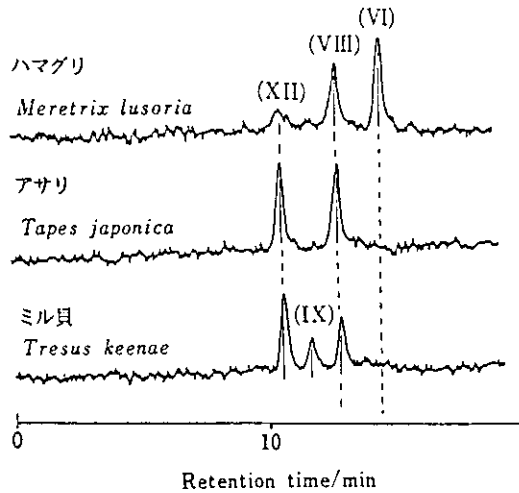


図28 ムラサキガイの ICP-MS スペクトル



a. Compounds are as follows: (I)  $\text{AsO}_4^{3-}$ , (II)  $\text{AsO}_3^{3-}$ , (III)  $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ , (IV)  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$ , (V)  $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ , (VI)  $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ , (VII)  $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , (VIII)  $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ . Arseno-sugars,

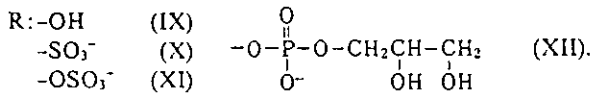
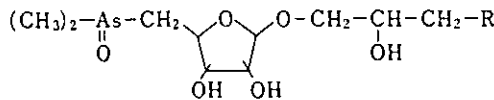


図29 HPCL-ICP法を用いた二枚貝中のヒ素の分離定量

仲間に多い。一方、イガイの一種ミノクジャクはどの場所からとったものも毒性の強いタリウムをサブ ppm 以上蓄積していた(図30)。同じ場所にあったカキにほとんど検出されないことから、この種に特有の性質ではないかと思われる。また、同じくイガイの一種、ムラサキインコにコバルト、ニッケルが多く蓄積される傾向が認められた(図30)。特にニッケルの蓄積が西日本の日本海側で顕著だが、他の場所でとれたムラサキインコにも多い。以上の元素の種特異性は、主成分分析結果からも明らかである(図31)。一方、汚染元素として注目されるカドミウムに、北海道東側及び西日本日本海側を中心とする地域特異的な蓄積傾向が認められた(図32)。このうち五島列島から隠岐にかけての日本海側はムラサキインコしか採集できず、種差を反映した傾向である可能性も考えられるが、①鹿児島や茨城のムラサキインコには有意の蓄積が認められないこと、②石川県能登半島のムラサキイガイ中のカドミウムも、平均 3 ppm 前後(乾重量当たり)と、全国のムラサキイガイ中、最も高い値を示していること、などから、むしろ地域的な傾向を反映しているのではないかと思われる。母岩の組成、表層海流、湧昇流の流れやその起源などを含め

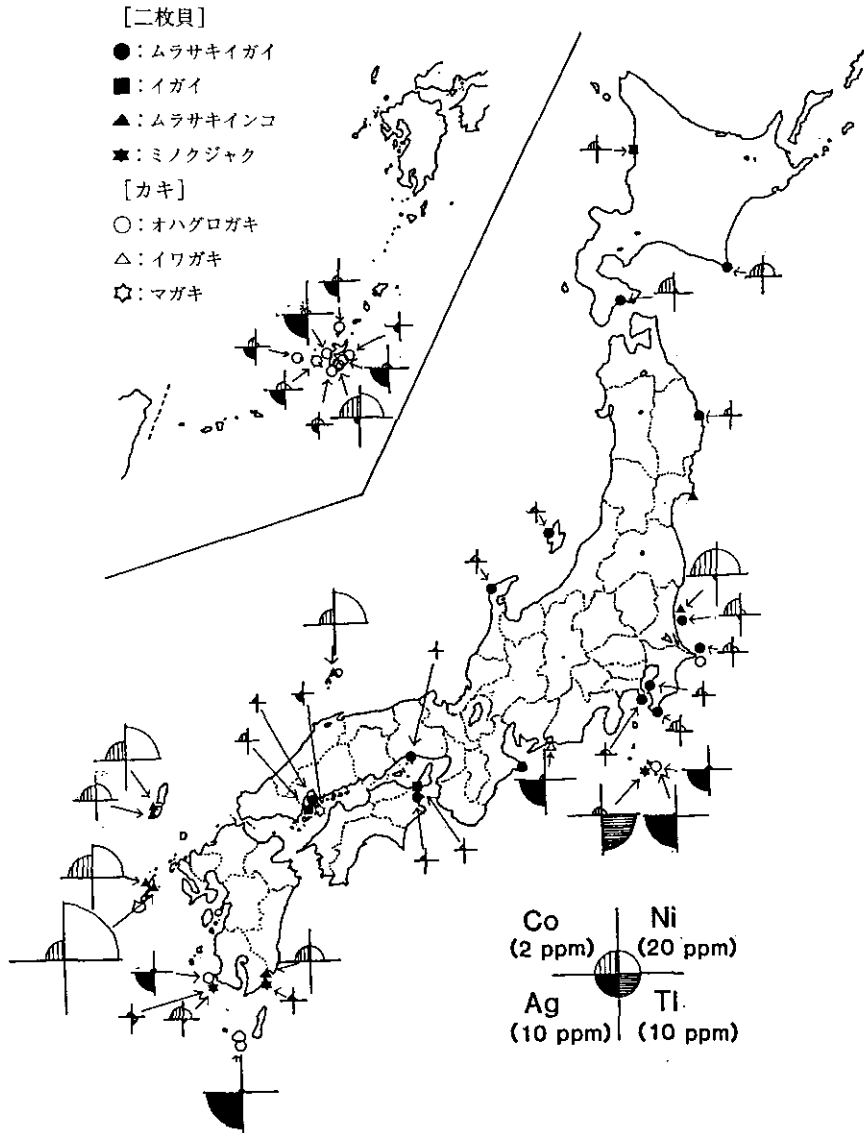


図30 試料中の重金属含有量（乾重量当たり）  
 その1：コバルト，ニッケル，タリウム，銀

たより詳細な解析が必要であろう。なお、カドミウムの蓄積の顕著な試料は、いずれも亜鉛量が低かった(100 ppm/乾重量以下)。

人為起源の有機汚染物質とは違い、無機元素はもともと自然界に広く存在しているもので、当然分析結果にも周囲の自然環境が強く反映されてくる。生物種差の問題もあり、横並びの比較から汚染の有無を判断することは必ずしも容易ではないが、今回のデータは今後の人為汚染の早期発見のためのベースライン値として重要な意義をもつものと考えられる。

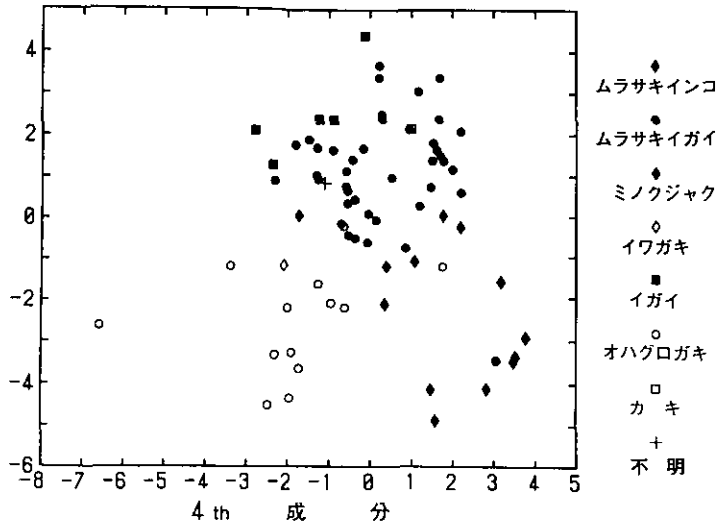


図31 主成分分析の結果

(6) 二枚貝中に反映される有機汚染物質

International Mussel Watch において優先度の高い有機汚染物質として考えられている物質は、炭化水素類(脂肪族、芳香族)と有機塩素化合物(PCB, DDT など)である。これらの汚染物質と共に、本研究では揮発性有機化合物及びトリブチルスズ化合物を加えて分析を行った。

1) 二枚貝中の *n*-アルカン類

*n*-アルカン類は、試料をホモジナイズした後、精秤して乳鉢に入れ、内標準として C16D34, C20D42, C24D50, C32D66 を添加し、これからヘキサン抽出を行う。これをシリカゲルカラムを用いてクリーンアップした後、濃縮定容とした後、キャピラリカラム GC/MS を用いて定量した。図33に結果を示す。二枚貝中の *n*-アルカン類の起源は、生物由来の部分と、石油由来の部分とがあるとされている。一般的に生物由来の *n*-アルカンは炭素数の奇数のものが偶数のものより大きく、奇と偶の比が大きければ生物由来、奇と偶の比が1に近ければ石油由来が多いとされている。しかしながら今回の一連の調査においては、そのような比から起源を推定することは困難であった。

2) 二枚貝中の多環芳香族炭化水素

多環芳香族炭化水素化合物として、ベンゾ[*a*]ピレン、ベンゾ[*k*]フルオランテン、ベンゾ[*ghi*]ペリレンを測定した。分析法は、試料をアルカリ分解した後、ヘキサンで抽出し、シリカゲルカラム(セップパック)を通してクリーンアップした後、蛍光検出器付高速液体クロマトグラフィーにより測定した。ベンゾ[*a*]ピレンの分析値は図33に *n*-アルカンと共に表示している。ベンゾ[*a*]

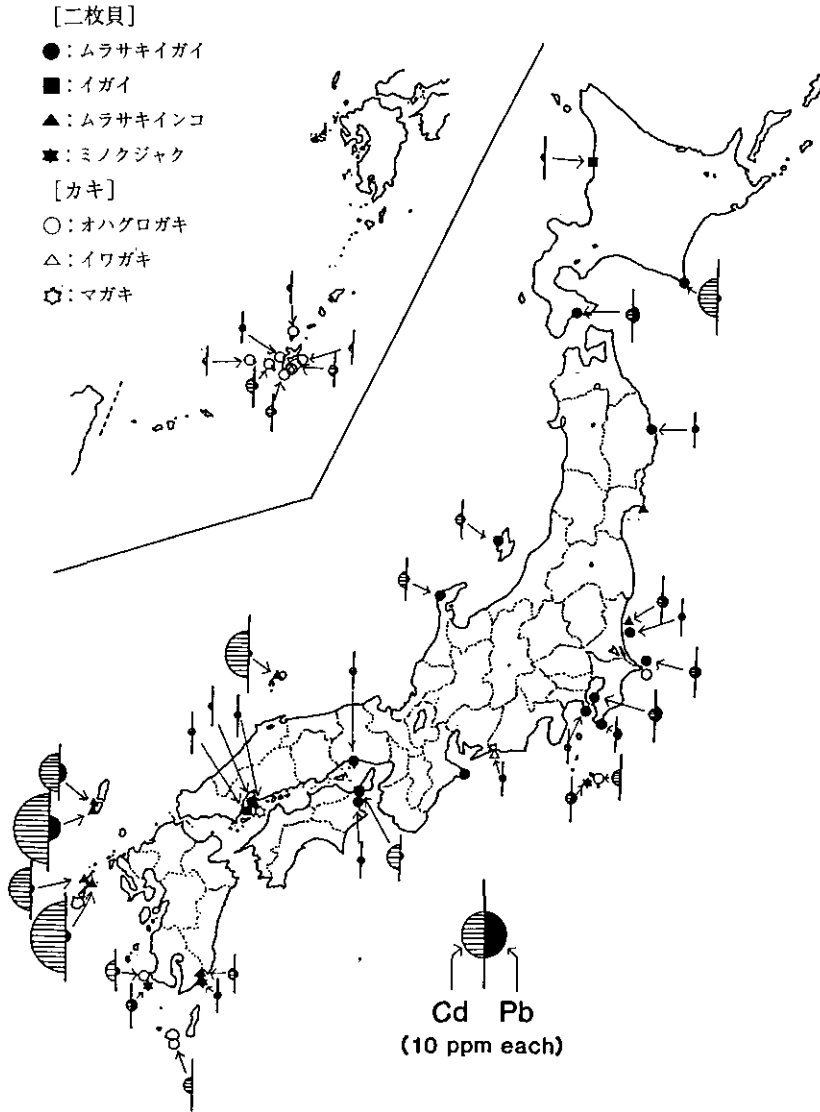


図32 試料中の重金属含有量（乾重量当たり）  
 その2：カドミウム，鉛

ビレンは、生物由来の寄与はほとんど無いと考えられており、人為起源—主として燃焼過程由来と考えられている。外洋に面した地点での貝中の濃度は低く、高い値が見いだされたのは、湾内の地点であった。このことも人間の活動と密接な関係があることを示していよう。なお、直鎖  $n$ -アルカンと多環芳香族化合物の濃度は、お互いに相関はなく、その起源が異なることを暗示している。

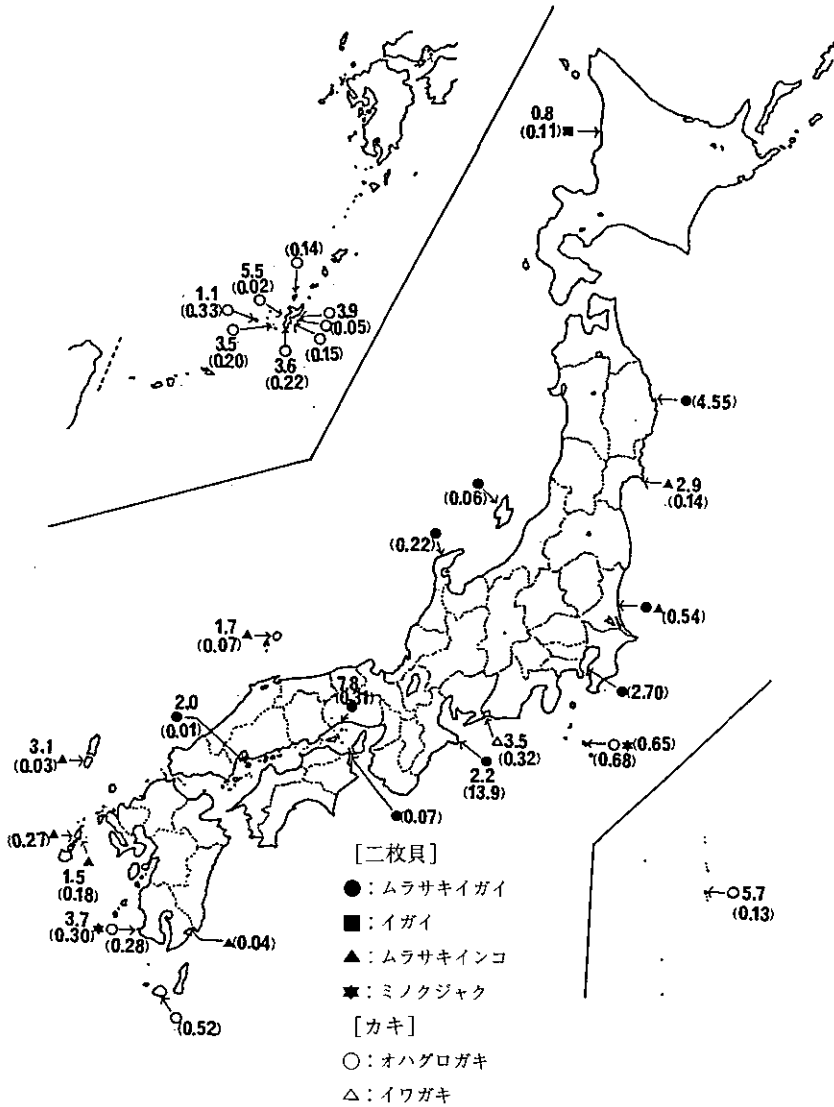


図33 二枚貝中に反映される直鎖アルカン類及びベンゾ[a]ピレンの量  
数字は、全-n-アルカン（単位は、ppm）、ベンゾ[a]ピレン（単位は、ppb）

### 3) 二枚貝中の有機塩素化合物

有機塩素化合物として、PCB, HCB,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -HCH, PP'-DDT, OP'-DDT, PP'-DDE, OP'-DDE, PCT, CNP, NIP, XE52, アルドリノ, デイルドリノ, エンドリン, トランス-クロロデン, シス-クロロデン, シス-ノナクロル, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシドの全22項目について分析を行った。分析法は AOAC の多成分分析法に準拠した。

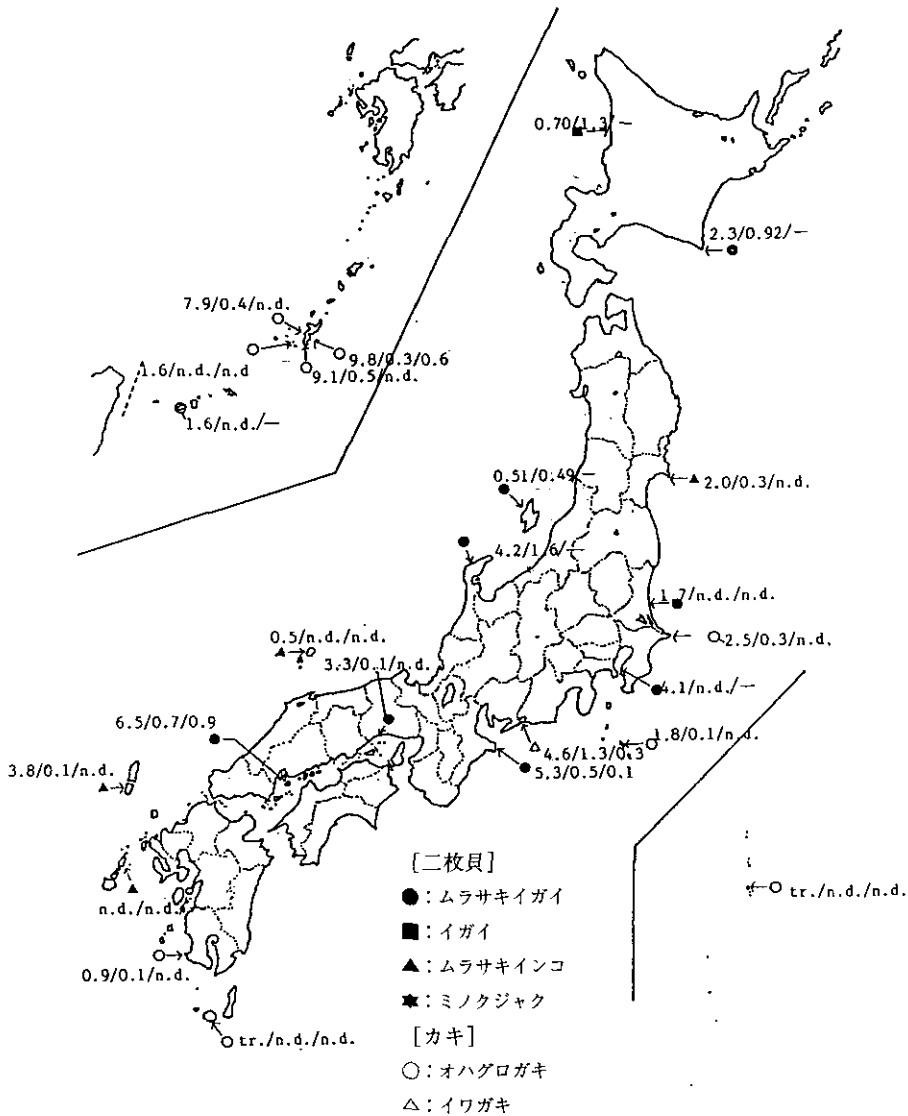


図34 二枚貝の有機塩素化合物  
PCB (ng/g)/p, p'-DDE (ng/g)/シス-クロルデン (ng/g)

22種の化合物のうち、広くその存在が見いだされた物質はPCBとDDEであった。それらの分布を図34に示す。この2つの物質は難分解性であり、蓄積性が高く、また広く地球的規模で汚染が広がっていることをうかがわせる。このほかに、一部の地域の貝からクロルデン、ディルドリン、HCHが検出された。クロルデンは白アリ防除剤として用いられていたが、南方で多く検出されている。ディルドリンはその使用が禁止されてから10数年が経過するが、いまなお検出される場合があり、その強い残留性が示されている。BHCはかつては多量に使用された残りが検出



されているが、使用量を考慮すると残留濃度や検出率が低く、生物濃縮度が他の有機塩素剤に比較して低いのもかもしれない。その他の有機塩素化合物は検出されず、その汚染レベルは低い、あるいは限定されたものであることをうかがわせる。

#### 4) ムラサキガイ中の揮発性成分

二枚貝のモニタリング計画で、揮発性成分について調べられた例はない。揮発性成分は、石油臭のついた貝など悪臭と関連して重要なばかりではなく、貝の生理上の成分としてその知見が必要なものである。ここではムラサキガイ中の揮発性成分がどのような物質であるかをキャピラリーカラム GC/MS を用いて定性することを行った。ムキ身より、凍結真空蒸留により分離し、有機溶媒により抽出した試料について分析した。約60種の化合物が同定された。有機酸のメチルエステル、フェニルアルカン類、1,3-ジクロロ-1-プロペン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、2-グロモヘプタン、2-グロモデカンなどが検出された。ガスクロマトグラムには多数のピークが現れており、そのうちのかなりの部分はまだ同定されていない。それらのピークの質量スペクトルには珍しいものも多く、既存のデータとは一致しなかった。おそらく新しい化合物ではないかと推測される。

#### 5) 二枚貝中のトリブチルスズ化合物

トリブチルスズ化合物は、漁網防汚剤や船底塗料として用いられてきた。海の生物一特にその幼生一に対する毒性が強い物質であり、最も敏感な生物では0.015 ppb の低い濃度においても半数致死を示すとされる。

トリブチルスズ化合物を、二枚貝から抽出し、GC/MS によりその濃度を決定した。結果を図35に示す。今回分析した試料の多くが離島等のバックグラウンド地点から採取したものであるにもかかわらず、多くの地点で検出されている。トリブチルスズ化合物による汚染が低いながらもかなり広い範囲にわたっていることを暗示していよう。

#### (7) 二枚貝試料の保存法に関する検討

Mussel Watch において、試料を採取してから分析にかかるまで時間を要することが多い。また、試料を長期に保存しておいて、後になってふり返って分析する (retrospective analysis) 必要性もあり、このためにスペシメンバンキングが提案されている。このような分析に際して、試料中の汚染物質の濃度を保持する保存法が確立されていなければならない。

保存法を検討するために、ムラサキガイの身のホモジネートに、各種汚染物質を添加した試料を作製し、それをいくつかの種類容器及び温度で保存し、その経時変化を観察した。パラメータとしては温度 (-20℃, -85℃, -196℃)、容器 (ガラス瓶, ポリ容器, ガラスアンプル) 及び保存期間である。

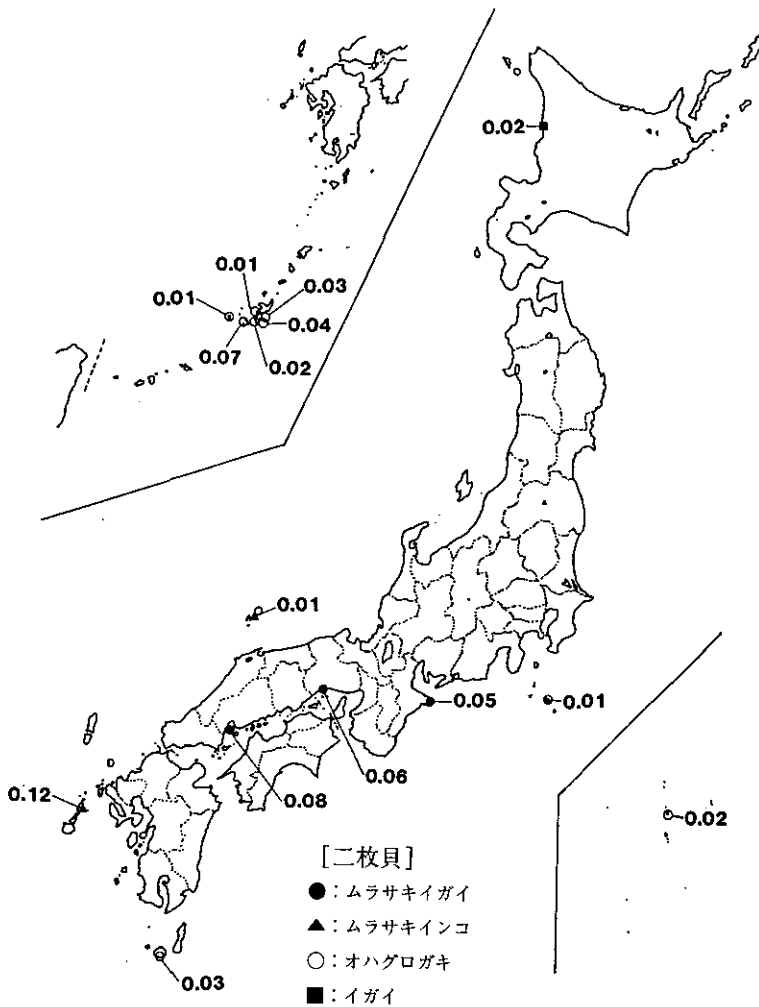


図35 二枚貝のトリブチルスズ濃度 (単位 ng/wet·g)

長期保存による試料の外観上の変化として、水分の分離が観察された。-20℃で2年間保存した場合、容器内で結氷が発生し、解凍時に試料と分離した。-85℃では、この水分分離はほんのわずかであり、-196℃では全くなかった。有機塩素化合物は極めて安定であり、-20℃の保存においても十分良く保存されることが明らかとなった。またn-アルカン、トリブチルスズについても分析の精度の範囲内において保存温度によって差は認められなかった。一方N,N-ジメチルニトロソアミンは不安定であり、保存温度によっては消失することが認められた。

以上の観察から、ムラサキイガイ等の試料は、長期保存する場合、-80℃の超低温槽に保存するのが適当であると結論づけられた。なお、-196℃の液体窒素を用いた保存は、試料の安定性の観点からはより好ましいが、液体窒素の補充等維持に労力を要し、不便である。

## 2. 4 環境試料の長期保存によるモニタリング手法の研究

各種の環境試料を変化のないような形で保存し、将来になってそれを取り出し分析することによって、過去の汚染の状態をさかのぼって知るという、いわゆる環境試料バンクが長期的な環境汚染モニタリングの手法の一つとして有効であることは広く認められている。環境試料バンクを実施する前提として研究すべきいくつかの技術的問題がある。すなわち保存すべき試料の選択法と、試料の長期的保存方法である。

本特別研究では特に試料の保存方法と保存性に注目して、前回の特別研究第1期の一部から引き続いて以下の2つのテーマを取り上げた。

### (1) 大気粉じん及び生物試料などの長期保存性の研究

試料の保存性を対象とすべき、試料と物質の全てについて明らかにすることは不可能に近い。ここでは、特別研究第1期から引き続き大気粉じん試料中のベンゾ[a]ピレンの長期保存性について検討する実験を行った。

#### 1) 試料と保存実験

1982年7月に新宿御苑内で外部道路に近いところに、ハイボリュームエアサンプラーを設置して、石英ガラスファイバーフィルター上に大気浮遊粉じんを採取して保存実験用試料とした。保存実験は、同一の試料について4種類の条件下で保存し、一定期間ごとに取り出して分析を行い変化を見るので、48枚の実験用試料フィルターを得るために、4台のサンプラーを同時に72時間運転し、4枚のフィルターを得て、それぞれから12枚ずつの直径5cmの実験用試料フィルターを切り出して実験試料とした。

保存実験はベンゾ[a]ピレン濃度の異なる2つの場合について行った。同時に採取した4枚のフィルター中のベンゾ[a]ピレン濃度はほぼ同一であった(表9)。また1枚のフィルターから切り出した実験用試料フィルターについても同一濃度であることが確かめられたので、この試料を用いて保存実験を開始した。

表9 同時に4台のサンプラーで採取した4枚のフィルターの大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン濃度の比較

サンプラー	1回目	2回目
1	5.2 ppm	8.4 ppm
2	5.2	8.6
3	5.4	8.2
4	5.2	8.7
Mean	5.3 ppm	8.5 ppm
c.v.	2.9%	2.2%

(サンプリングは2回行った。)

試料フィルターは縦、横 30 cm 高さ 50 cm のステンレススチール製の箱にいれ、次の 4 つの条件で保存した。① +20℃, 空气中, ② +20℃, アルゴンガス雰囲気, ③ -20℃, 空气中, ④ -20℃, アルゴンガス雰囲気。それぞれの箱には、1, 2 枚の実験試料フィルターをいれ、実験開始前、6 か月後、1 年、2 年、3 年、4 年後にそれぞれ 2 枚ずつを取り出して、含有するベンゾ [a] ピレン濃度を測定した。分析は次のように行った。試料フィルターを細かく切り、アセトニトリルを溶媒として、15 分間超音波抽出をし、溶媒を遠心分離した。抽出した試料溶媒中のベンゾ [a] ピレンは高速液体クロマトグラフを用いて測定した。検出には蛍光検出器を用いた。測定はそれぞれの試料について 2 回繰り返した。

## (2) 保存実験の結果

表10に4年間の保存実験におけるベンゾ [a] ピレン濃度の変化の状態を示す。2枚の実験試料フィルターの測定値は、+2%以内の差で一致した。

実験開始時の濃度を100%として、それ以降の変化の割合を見ると図36のようになり、濃度の異なる二連の実験において、ほぼ同様な変化の状態を示したことは興味深い。+20℃における保存では最初の6か月間に急速に減少し、それ以降も減少の割合は小さくなっているものの減少の傾向を示し、4年目には初期値のほぼ35%になった。これに対して、-20℃の保存では、同様に最初の6か月では、10%近い濃度の減少をみたが、それ以降はほとんど変化なく、ほぼ一定濃度を保っていた。アルゴンガスと空気とでは酸化性に差があることが予想されたが、箱の中の雰囲気による顕著な差はみられなかった。ただし、箱内空気がアルゴンと完全に置き換えられたかどうかについては若干の疑問も残るのでさらに検討すべき問題である。

本実験においてベンゾ [a] ピレン濃度が低下した理由は必ずしも明確ではない。保存容器は密閉されているので、光による分解は考えられない。温度差による影響が現れていることから、

表10 4年間の保存中の大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン濃度の変化

温度	試料 フィルター	0年 (A)	1.5年 (B)	1年 (C)	2年 (D)	4年 (E)	(A-E)/A×100	
20℃	Air	I	5.2 ppm	4.4 ppm	4.1 ppm	3.9 ppm	3.7 ppm	29%
		II	8.7	7.4	6.9	5.9	5.6	36
	Ar	I	5.4	4.6	4.1	3.8	3.7	31
		II	8.2	6.9	6.3	5.9	5.5	33
-20℃	Air	I	5.2	4.8	4.7	4.7	4.7	10
		II	8.6	7.7	7.4	7.6	7.7	10
	Ar	I	5.2	4.7	4.4	4.6	4.6	12
		II	8.4	7.7	7.2	7.2	7.0	16

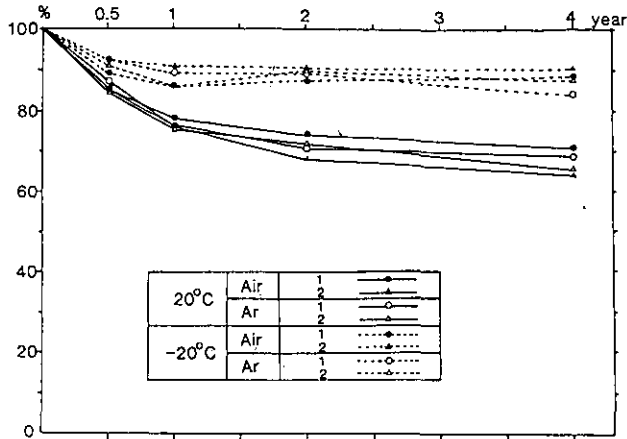


図36 大気粉じん中のベンゾ[a]ピレン濃度の保存中の変化

蒸発によるベンゾ[a]ピレンの散逸がないとすれば、化学的酸化反応による減少よりも、なにか、微生物学的分解反応によって減少したものと思われる。

減少速度が、いずれの温度でも初期の6か月に大きかったことから大気粉じん中のベンゾ[a]ピレンは、比較的变化を受けやすい存在状態と、比較的变化を受けにくい状態となっている部分があるようにみえる。

この容器実験は継続しており、最終の試料については、数年後に分析する予定である。これまで得られた結果から、-20°Cで保存した場合、6か月以降におけるベンゾ[a]ピレンの減少量は極めて小さく、仮に20年後であっても少なくとも初期値の80%は保存されるといって良い。したがって、この方法による保存であっても実際的には試料バンクの役に立つと言える。

大気粉じん試料と並行して特別研究第1期の際に調整して各種条件で保存したムラサキガイ試料についても一部を継続して保存しており、保存性についての情報が将来得られるものと期待される。

### (3) 大気粉じん及び二枚貝などのモデルバンキングシステムの研究

既存の試料保存設備を用いて、本特別研究の他のテーマにおける研究の際に採取した試料、すなわち、隠岐島で毎月フィルター上に採取した大気粉じん試料、日本各地沿岸で Mussel Watch のためとして採取した二枚貝試料について保存を行い、試料バンク運転にかかわる諸問題の検討を行った。指摘された主な問題点としては次のようなものが挙げられる。

- ① 停電あるいは事故による冷凍保存設備の不調の際の緊急措置法、特に地震発生時の対策
- ② 試料の記録と試料の特性として記録すべき項目の選定
- ③ 試料の選択をどうしたら良いか、試料数が増加した場合、保存すべき優先順位の付け方
- ④ 試料の管理を行う体制の確立、特に人員の確保

以上のほか、環境試料バンクに関連した問題点、諸外国における実施あるいは研究の状況、実用的な環境試料バンクの計画案などについて整理して、部内試料として取りまとめたものを作成した。

## 2.5 まとめ

本特別研究の主たる目的は、GEMS 計画の一環及び二枚貝を用いる沿岸海洋汚染監視計画 (International Mussel Watch) の基礎として、全国的、地球的規模の環境汚染を日本列島においてどのような地点で、どのようにモニタリングして行けば良いか、さらに GEMS 計画において世界的比較のために優先的に取り上げていくべき汚染物質として指定した特定汚染物質の測定技術の開発・改良を含めたそれら方法論の開発であった。特定汚染物質として指定された主なものを挙げると大気中の浮遊粒子物質、オゾン、二酸化硫黄、窒素酸化物及び各種媒質中の水銀、鉛、カドミウム等有害金属元素、有機塩素化合物、及び化石燃料燃焼生成物である。バックグラウンド地域における汚染物質の濃度は、当然であるが、極めて低く、今日の最新分析機器を用いても目的物質の濃縮操作なしに直接分析することはほとんど不可能である。それ故、本特別研究の実施に当たり最優先的な研究課題としてバックグラウンドレベルの特定汚染物質の測定技術の改良・開発を取り上げた。その成果の一部は既に国公研研究報告(R-100-86)に中間報告した。

GEMS 計画におけるバックグラウンド地域 (ベースライン) とは、近くに汚染源のない極めて遠隔な地域とされており、備えるべき機能としてバックグラウンドの状況に関する情報が得られ、地球的規模の変化傾向を明確に把握できなければならないとしている。しかしながら、日本列島は大気圏を通して、黄砂やチェルノブイリ原子炉事故の際に見られたように、ユーラシア大陸の影響を強く受けており、我が国におけるバックグラウンドモニタリング手法の開発は、ある意味において大陸から長距離移送される汚染物質の監視方法の開発ともなり得る。以下各テーマの結果をまとめる。

(1) 湖沼を、大気圏からの汚染物質の貯蔵容器とみなし、湖水中及び湖底表層堆積物中の汚染物質をモニタリングして行くことにより、地球的規模の環境汚染の傾向をできるだけ早期に把握することが可能かどうか、その手法の開発がこの研究の目的であった。

特別研究第1期において、バックグラウンドモニタリング候補地点として選定され、その基本特性が調査確認された摩周湖において特定汚染物質のバックグラウンドレベルを決定すると共に、それがどのような要因に支配されているか明らかにすることを試みた。その結果、特定汚染物質の多くについて摩周湖湖水中の現在の濃度レベルは世界の湖沼の中でも最も低いところがあり、摩周湖の水質が今後の汚染の進行を敏感に反映することが期待できることが分かった。さらに湖水の収支、混合についても新しい知見をもとに考察を加え、平年の気象条件では年に一度完全混合すること、それ故、夏期の停滞期の間で大気より供給される汚染物質については表層水中

の濃度を循環期前に測定することにより供給速度も推定可能であることを明らかにした。また、湖底堆積物はよく保存されており、PAH等の汚染の記録が良く残っていることが確認された。摩周湖を利用した長期的モニタリングの実行上の技術的問題はほぼ解決されたと言える。

(2) アジア大陸からの影響等地理的条件を考慮して、隠岐島において大気粉じん成分の長期的変動を調査し、それらのベースラインとどのような成分が敏感に汚染を反映しそうかを明らかにすることを試みた。4年間にわたる調査の結果、人為的汚染を反映していると考えられる成分として粉じん中の炭素、硫酸塩、鉛が挙げられた。炭素と硫酸塩には強い相関がみられ、鉛は冬季にのみ増加する元素であった。特に、雪中の酸性成分の主要な部分は、硫酸塩が占めており我が国の多くの地域における硝酸塩とは異なっていた。この結果は酸性雨との関連で興味もたれる。鉛は、近隣諸国の有鉛ガソリンの使用状況からみて、長距離移送されたものと考えられた。今後無鉛ガソリンの使用国の増加に伴い、鉛に関するこの現象が消失して行く過程を観測することによって、バックグラウンドと人為汚染の寄与がより明確に検証されるはずである。

(3) 地上付近の大気中のオゾンは、自然的な対流圏上部からの供給と人為起源汚染物質の光化学反応二次生成物とからなるため、オゾンによる大気汚染を考える場合でも、常に自然起源のオゾンのベースラインを知っておくことが基本となるはずである。この研究では、汚染の影響の極めて少ない山岳地域において、全国的なバックグラウンド大気中のオゾンの挙動を明らかにしようとした。山岳地域における対流圏下層のオゾンの日変化は、地理的条件及び高度により特徴的なパターンを示すこと、さらにオゾン濃度の月平均値の年変動パターンは、4、5月に最高値を示し、7～11月に最小値をもつことが明らかになった。また八甲田山、乗鞍岳では1時間最高値は4、5月に100 ppbを越すことがあるが、成層圏からの直接の下降と考えられるような高濃度は観測されないことが分かった。この研究で調査したバックグラウンド地点でのオゾン濃度の変動はかなり大きく、地球規模の汚染傾向を把握するには更に研究が必要とされる。

(4) GEMS計画で選定された特定汚染物質の高感度・高選択性分析技術の改良・開発研究においては、特別研究第1期で開発されたレーザー蛍光法によるPAHの分析法がモニタリングに有効に使われたほか、マイクロ波プラズマ発光法による水中の水銀の高感度・高選択性検出法の研究成果は直ちに摩周湖湖水の分析に応用された。他の課題でも基本的問題はほぼ解決され、実用化の見通しがついた。

(5) ムラサキイガイ等二枚貝類は広く世界の沿岸海域に生息し、汚染物質を濃縮することが知られているため、これを利用して全地球的沿岸汚染を監視する計画(International Mussel Watch)が検討されている。将来この国際的共同研究計画に参加することを考慮し、全国的に選んだ極め

て汚染が少ない地点で二枚貝類を集め、人為起源汚染物質を中心にバックグラウンドレベルを測定すると共に、この研究に付随する問題を総合的に研究した。日本列島は北緯25°~46°までの長い海岸線を持つため、全海域を単一種で代表させることはできず、関東、山陰、瀬戸内海以北ではムラサキイガイ、東海、三重以南ではオハグログガキが優占しており、また一部の海岸にはムラサキイガイが優占していることが判明した。したがって、日本の全沿岸海域を監視するためには3種を用いる必要があることが結論された。代表例としてn-アルカン、PAH類、有機塩素化合物、有害金属元素等を分析した。例えば、有機塩素化合物として22種(PCB, HCB,  $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -、 $\delta$ -HCH, pp'-DDT, op'-DDT, pp'-DDE, op'-DDE, PCT, CNP, NIP, XE52, アルドリノ、デイルドリノ、エンドリン、トランス-クロルデン、シス-クロルデン、シス-ノナクロル、ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド)を分析したが、広くその存在が確認されたのはPCBとDDEであった。本研究の結果、国際共同研究に参加する基盤はほぼでき上がったと言える。

(6) 環境試料の代表的例として、大気粉じんを取り上げ、その中に存在する発ガン性化合物ベンゾ[a]ピレンの長期保存性を検討した。石英フィルター上に集めた粉じん試料を-20℃条件下で暗所保存すれば、4年間で約90%が残存していることが明らかになり、減少の傾向は最初の1年間が大きく、それ以後はほとんどないことから、長期の保存に耐えることが推察された。

以上、本特別研究の成果を要約したが、GEMS計画の一環として十分成果が上ったと言えると共に、これらの成果を基に今後モニタリングの規模を拡大したパイロット研究を実施することが必要となろう。

#### 参 考 文 献

- 1) Munn, R.E. レポート (1973) : 環境モニタリング. スコープレポート 2, 不破敬一郎・安部喜也・大槻 晃訳, 環境情報科学センター, 298p.
- 2) 国立公害研究所 (1982) : 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第36号, 250p.
- 3) 国立公害研究所 (1984) : 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第58号, 96p.
- 4) Ambe, Y. and K. Fuwa (1985) : Studies on the method for long term environmental monitoring. Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud., 79, 143p.



## [資 料]

## I 研究の組織と研究課題の構成

### 1 研究の組織

#### [A 研究担当者]

計測技術部	部長	不破敬一郎（昭和58～60年度 特別研究責任者） 松下秀鶴（昭和61～62年度 同上）
大気計測研究室		安部喜也・藤井敏博・横内陽子・向井人史
水質計測研究室		大槻 晃・河合崇欣・白石寛明・古田直紀・野尻幸宏
生体化学計測研究室		森田昌敏・安原昭夫・岡本研作・植弘崇嗣・柴田康行
底質土壌計測研究室		相馬光之・相馬悠子・瀬山春彦・田中 敦
分析室		溝口次夫・功刀正行・伊藤裕康・西川雅高・植弘澄子・柴田恵子
水質土壌環境部		
水質環境計画研究室		相崎守弘
生物環境部		
水生生物生態研究室		安野正之

#### [B 客員研究員]

厚谷郁夫	（北見工業大学工学部）	（58～62年度）
内田英夫	（長野県衛生公害研究所）	（59～62年度）
宇都宮彬	（福岡県衛生公害センター）	（62年度）
梅沢喜夫	（北海道大学理学部）	（58～62年度）
梅原 茂	（青森県公害センター）	（59～61年度）
尾崎邦雄	（新潟県公害研究所）	（59～60年度）
蒲生俊敬	（東京大学海洋研究所）	（62年度）
喜多悦子	（奈良県立医科大学）	（58～60年度）
栗田秀賢	（長野県衛生公害研究所）	（58～62年度）
酒井 均	（東京大学海洋研究所）	（61～62年度）
酒井 洋	（新潟県上越保健所）	（61～62年度）
篠原亮太	（北九州市環境衛生研究所）	（59～62年度）
下地邦輝	（沖縄県公害衛生研究所）	（60～62年度）
白根義治	（広島県環境センター）	（61年度）
高橋順一	（島根県西郷保健所）	（62年度）
竹下和男	（島根県西郷保健所）	（59～60年度）
土屋正彦	（横浜国立大学工学部）	（59～62年度）
西 功	（東京理科大学理工学部）	（59～62年度）
早狩 進	（青森県公害センター）	（58, 61～62年度）
原口紘丞	（東京大学理学部）	（58～62年度）
福岡常夫	（島根県西郷保健所）	（61年度）

古谷長蔵	(山口県公害センター)	(60年度)
堀内清司	(日本大学文理学部)	(58～62年度)
松本嘉夫	(北里大学衛生学部)	(58年度)
三塚義弘	(明星大学理工学部)	(60～62年度)
椋 達則	(鳥根県西郷保健所)	(58年度)
村尾直人	(北海道大学工学部)	(61～62年度)
吉次 清	(山口県公害センター)	(61～62年度)
吉田 毅	(青森県公害センター)	(58～60, 62年度)

## 2 研究課題と担当者 (\*客員研究員)

### (1) バックグラウンド地域における各種媒質中の特定汚染物質及び生物相遷移の長期モニタリング手法に関する研究

#### a) 摩周湖における特定汚染物質のバックグラウンドモニタリング手法の研究

河合崇欣・大槻 晃・古田直紀・白石寛明・野尻幸宏・相馬悠子・瀬山春彦・田中 敦・相馬光之・向井人史・横内陽子・安部喜也・安野正之・相崎守弘・厚谷郁夫\*・梅沢喜夫\*・蒲生俊敬\*・酒井 均\*・原口紘亮\*・堀内清司\*

#### b) 離島等における大気特定汚染物質のパイロットモニタリング手法の研究

安部喜也・藤井敏博・横内陽子・向井人史・溝口次夫・功刀正行・西川雅高・植弘澄子・柴田恵子・内田英夫\*・宇都宮彬\*・梅原 茂\*・栗田秀實\*・高橋順一\*・竹下和男\*・早狩 進\*・福間常夫\*・古谷長蔵\*・椋 達則\*・村尾直人\*・吉次 清\*・吉田 毅\*

### (2) 特定汚染物質の選択的検出法及び高感度分析技術の開発

#### a) 大気圧作動型マイクロ波誘導ヘリウムプラズマ発光分析法による天然水中の水銀の超微量分析

野尻幸宏・大槻 晃

#### b) GC/API/MS による環境汚染物質の超高感度測定法の研究

藤井敏博・野尻幸宏・土屋正彦\*・西 功\*・三塚義弘\*

#### c) 液体クロマトグラフィー共鳴ラマン分光法による汚染物質の高選択性分析

相馬悠子・相馬光之・田中 敦

#### d) レーザー飽和励起非共鳴原子蛍光法による鉛の高感度分析

古田直紀・大槻 晃

#### e) 半導体レーザー赤外分光法による大気微量汚染成分の連続モニタリング手法の検討

功刀正行・向井人史・安部喜也

### (3) 二枚貝による長期的沿岸海洋汚染モニタリング手法の研究

森田昌敏・安原昭夫・岡本研作・植弘崇嗣・柴田康行・尾崎邦雄\*

喜多悦子\*・酒井 洋\*・篠原亮太\*・下地邦輝\*・白根義治\*・松本嘉夫\*

### (4) 環境試料の長期保存によるモニタリング手法の研究

安部喜也・向井人史・横内陽子・森田昌敏・植弘崇嗣

## Ⅱ 研究成果発表一覧

### 1 誌上发表

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻 (号)	ページ	刊 年
[昭和58年度] 安部喜也	モニタリングの確立と国際協力— 技術側面から—環境試料バンク について	環境汚染へのとりくみ(山県 登他編, 恒星社厚生閣, 301p.)		42-46	1983
Y. Ambe, M. Nishikawa	Measurement of fluctuations of the concentrations of trace elements in rain water	Proc. 6th World Congr. Air Qual., 1983, Paris		97-99	1983
安部喜也	試料保存方法の設定にあたって一 般的問題	文部省「環境科学」研究報告 集B192-R12-18		1-4	1983
安部喜也	大気試料(有機成分)の保存法	文部省「環境科学」研究報告 集B192-R12-18		8-10	1983
安部喜也, 向井人史	大気粉じん中の Benzo [a] pyrene の保存性に関する実験	文部省「環境科学」研究報告 集B191-R12-18		123-127	1983
Y. Ambe	Studies on banking of the samples and monitoring of the environment	文部省「環境科学」研究報告 集B184-S713		103-105	1983
N. Furuta, A. Otsuki	Time-resolved fluorometry in detection of ultratrace polycyclic aromatic hydrocarbons in lake waters by liquid chromatography	Anal. Chem.	<b>55</b>	2407-2413	1983
[昭和59年度] Y. Shibata, M. Morita, K. Fuwa	Determination of selenium by liquid chromatography with spectrofluorimetric detection	Anal. Chem.	<b>56</b>	1527-1530	1984
[昭和60年度] Y. Ambe	An overview of the research activities relating to environmental specimen banking in Japan	Int. Rev. Environ. Spec. Banking (S.A. Wise & R. Zeisler, Natl. Bur. Stand., 54p)		22-25	1985
大槻 晃	環境汚染モニタリングステーショ ンとしての湖沼	環境情報科学	<b>14(4)</b>	25-32	1985
Y. Nojiri, T. Kawai, A. Otsuki, K. Fuwa	Simultaneous multielement determination of trace metals in lake waters by ICP emission spectrometry with preconcentration and their background levels in Japan	Water Res.	<b>19</b>	503-509	1985
[昭和61年度] Y. Nojiri, A. Otsuki, K. Fuwa	Determination of subnanogram-per- liter levels of mercury in lake water with atmospheric pressure helium microwave induced plasma emission spectrometry	Anal. Chem.	<b>58</b>	544-547	1986
H. Mukai, Y. Ambe, T. Mukui, K. Takeshita, T. Fukuma	Seasonal variation of methylarsenic compounds in airborne particulate matter	Nature	<b>324</b>	239-241	1986

発 表 者	題 目	掲 載 誌	卷 (号)	ページ	刊 年
[昭和62年度] T. Shibata, M. Maeda, A. Utsunomiya, T. Mizoguchi	Simultaneous measurements of ozone by UV lidar and chemical ozonesonde	J. Meteorol. Soc. Jpn.	65(6)	999-1003	1987
野尻幸宏	摩周湖底層水の成層構造と湖水の 鉛直混合について	Tech. Rep. ISEI. Ser. C	(4)	152-158	1987
松本光弘, 西川雅高, 溝口次夫	田園都市地域及び清浄地域におけ る金属元素の降下量	大気汚染学会誌	22(5)	364-375	1987
溝口次夫, 西川雅高, 光本茂記, 三宅千秋	バックグラウンドオゾンの挙動に ついて	京都大学環境衛生工学研究会 第9回講演論文集		176-181	1987
[昭和63年度] 溝口次夫	オゾンのモニタリング	WCIP and WCAP Newsletter	5	4-6	1988
溝口次夫	地球規模の大気汚染モニタリング に向けて	環境衛生工学研究	2	62-63	1988
Y. Souma, M. Souma	Resonance Raman spectroscopy for detection in liquid chromatography	Int. J. Environ. Anal. Chem. (in press)			

## 2 口頭発表

発表者	題 目	学会等名称	開催都市名	年 月
[昭和58年度] 古田直紀	時間分解スペクトロスコープによる芳香族炭化水素の高感度分析	日本分光学会昭和58年度春季光源研究部会シンポジウム	東京	58. 5
N. Furuta, A. Otsuki, K. Fuwa	Time-resolved fluorometry for trace analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)	23rd Colloq. Spectrosc. Int.	Amsterdam	58. 7
古田直紀, 大槻 晃	HPLC-時間分解ケイ光法によるベンゾ[a]ピレンの高感度分析	日本分析化学会第32年会	新潟	58.10
古田直紀, 大槻 晃	HPLC-時間分解ケイ光法による摩周湖の水の中の中存在するベンゾ[a]ピレンの分析	日本分析化学会第32年会	新潟	58.10
[昭和59年度] 刃刀正行, 向井人史, 安部喜也, 不破敬一郎	高分解能半導体レーザー赤外分光計による大気汚染物質の測定	第25回大気汚染学会	宇部	59.11
柴田康行, 森田昌敏, 不破敬一郎	HPLCを利用したセレンの超高感度分析法	第45回分析化学討論会	室蘭	59. 7
野尻幸宏, 河合崇欣, 大槻 晃	微量金属元素を中心として見た摩周湖水質	日本陸水学会第49回大会	筑波	59. 9
野尻幸宏, 大槻 晃, 不破敬一郎	マイクロ波ヘリウムプラズマを用いる天然水試料中の水銀の極微量分析	日本分析化学会第33年会	名古屋	59.10
向井人史, 安部喜也	大気粉じん試料中のベンゾ[a]ピレンの保存性について	第25回大気汚染学会	宇部	59.11
[昭和60年度] 梅原 茂, 早狩 進, 吉田 毅, 原子 昭, 溝口次夫	北国におけるオキシダント濃度の特性—八甲田, 田茂矢落岳山頂でのO <sub>3</sub> 測定結果—	第26回大気汚染学会	東京	60.11
大槻 晃	全国的・地球的規模の環境汚染モニタリングステーションとしての摩周湖の評価	国立公害研究所発表会	筑波	60. 6
尾崎邦雄, 酒井 洋, 森田昌敏	日本のバックグラウンド海岸沿岸の Mussel Watch II. 有機塩素系農薬及びPCB	1985年度日本地球化学会年会	筑波	60.10
刃刀正行, 向井人史, 安部喜也	高分解能半導体レーザー赤外分光計による大気汚染物質の測定(2)	第26回大気汚染学会	東京	60.11
白石寛明, 大槻 晃	摩周湖湖水中のHCHの濃度について	1985年度日本地球化学会年会	筑波	60.10
田中 敦, 相馬悠子, 相馬光之, 森田昌敏, 河合崇欣, 瀬山春彦	摩周湖底質中のベンゾ[a]ピレンの鉛直分布	1985年度日本地球化学会年会	筑波	60.10
野尻幸宏, 河合崇欣, 大槻 晃	摩周湖湖水中の微量金属元素について	1985年度日本地球化学会年会	筑波	60.10
向井人史, 安部喜也	大気粉じん中のアルキルヒ素化合物について	1985年度日本地球化学会年会	筑波	60.10
向井人史, 安部喜也, 椋 達則, 竹下和男	隠岐島における大気粉じん構成成分の年変動	1985年度日本地球化学会年会	筑波	60.10
向井人史, 安部喜也	年間を通じての隠岐島における大気粉じん成分の変動	第26回大気汚染学会	東京	60.11
溝口次夫, 光本茂記, 栗田秀賢, 吉田 毅, 梅原 茂, 早狩 進	バックグラウンドオゾンの挙動	日本気象学会1985年春季大会	東京	60. 5
溝口次夫, 光本茂記, 古谷長蔵, 吉次 清, 鈴木英治, 早田寿文, 寿恵村隆太郎	バックグラウンドオゾンの挙動(第2報)	日本気象学会1985年秋季大会	大阪	60.10

発 表 者	題 目	学 会 等 名 称	開 催 都 市 名	年 月
[昭和61年度] Y. Ambe, H. Mukai	Banking of atmospheric particulate matter samples for long term monitoring of air pollution	7th World Clean Air Congr.	Sydney (Aust.)	61. 8
Y. Ambe, H. Mukai, K. Okamoto	Banking of atmospheric particulate matter samples for long term monitoring of atmospheric pollution and related reference material at NIES	10th U.S. Gem. Semin. State and Planning Environ. Specimen Banking	Gloucester Point(USA)	61.10
梅原 茂, 早狩 進, 吉田 毅, 原子 昭, 溝口次夫	北国におけるオキシダントの濃度の特性(Ⅱ)ー八甲田でのO <sub>3</sub> と気圧配置ー	第27回大気汚染学会	京 都	61.11
溝口次夫, 光本茂記, 西川雅高, 池田 修, 吉田 毅, 梅原 茂, 栗田秀實, 古谷長蔵	日本列島のバックグラウンドオゾン濃度の分布	第27回大気汚染学会	京 都	61.11
[昭和62年度] Y. Ambe, M. Nishikawa, H. Mukai	Scavenging of trace elements in atmospheric particulate matter by snowfall during winter monsoon season in Japan	6th Int. Symp. CACGP Global Atmos. Chem.	Peterborough (Canada)	62. 8
安部喜也, 向井人史	環境試料バンクのための大気浮遊粒子試料の長期保存性の検討	第28回大気汚染学会	東 京	62.10
五十嵐文二, 小嶋 稔, 石橋純一郎, 蒲生俊敬, 酒井 均, 野尻幸宏, 河合崇欣	摩周湖湖底における熱水微候(2)溶存ガス成分の濃度・同位体比異常	1987年度日本地球化学会年会	東 京	62.11
柴田 隆, 前田三男, 宇都宮彬, 溝口次夫	オゾンライダーとオゾンゾンデによる同時観測	1987年日本気象学会秋季大会	札 幌	62.10
新谷光三, 鶴田治雄, 溝口次夫, 小川利紘	低汚染地域におけるオゾン濃度と気象条件	1987年日本気象学会秋季大会	札 幌	62.10
田中 敦, 相馬光之	摩周湖湖底における熱水微候(3)湖底堆積物中の活動記録	1987年度日本地球化学会年会	東 京	62.11
鶴田治雄, 溝口次夫, 新谷光三, 小川利紘	日本における対流圏オゾンの挙動(第1報)ー季節及び緯度変化ー	日本気象学会1987年春季大会	筑 波	62. 5
西川雅高, 溝口次夫, 金森 悟, 金森暢子, 青木周司	南極観測船“しらせ”による洋上エアロゾルサンプリングの検討	第10回極域気水圏シンポジウム	東 京	62.12
野尻幸宏, 河合崇欣, 大槻 晃	摩周湖湖底湧水の化学成分と湖水混合について	日本陸水学会第52回大会	札 幌	62.10
野尻幸宏, 河合崇欣, 大槻 晃	摩周湖湖底における熱水微候(1)熱と溶存塩類の供給	1987年度日本地球化学会年会	東 京	62.11
藤井敏博	塩素あるいはフッ素ガス雰囲気でのアルミケイ酸塩(A <sub>2</sub> O Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> )からのアルカリ金属イオンAの Stimulated Surface Ionization	日本化学会第54回春季年会	東 京	62. 4
藤井敏博, 神馬仁志	有機化合物の表面電離スペクトル(Ⅱ)窒素を含む環状有機化合物	日本質量分析学会	京 都	62. 5
T. Fujii, H. Jimba	Surface ionization organic mass spectrometry II. Nitrogen-containing cycle organics	The 35th ASMS Conf.	Denver (USA)	62. 5
T. Fujii	Stimulated surface ionization of alkali aluminum silicates in the presence of F <sub>2</sub> or Cl <sub>2</sub>	The 35th ASMS Conf.	Denver (USA)	62. 5
溝口次夫, 西川雅高	光化学オゾンの長距離輸送	1987年日本気象学会秋季大会	札 幌	62.10

発 表 者	題 目	学 会 等 名 称	開催都市名	年 月
[昭和63年度] S. Kanamori, N. Kanamori, M. Nishikawa, T. Mizoguchi	The nature and sources of heavy metal elements in marine atmospheric aerosol	The 2nd Int. Conf. on Atmospheric Sciences Applications to Air Qualities	Tokyo	63.10
栗田秀賢, 内田英夫, 光本茂記, 植田 洋, 溝口次夫	黄砂現象時におけるバックグラウンドオゾン濃度の増加	第29回大気汚染学会	仙 台	63.11
相馬悠子, 相馬光之	共鳴ラマンスペクトルによる液体クロマトグラフの検出	第23回応用スペクトロメトリー東京討論会	東 京	63. '3
Y. Soma, M. Soma	Resonance Raman spectroscopy for detection in liquid chromatography	The 18th Int. symp. on environmental analytical chemistry The 4th Int. Congr. on analytical techniques in environmental chemistry	Barcelona (Spain)	63. 9
鶴田治雄, 溝口次夫, 新谷光三, 小川利紘	日本における対流圏オゾンの季節及び緯度変化の気象学的解析(3)	第29回大気汚染学会	仙 台	63.11
西川雅高, 溝口次夫	洋上エアロゾルの化学組成	第29回大気汚染学会	仙 台	63.11
藤井敏博, 小倉美儀	アルカリ金属イオンの付加反応を利用した質量分析法のための新しいイオン化法	第56回日本化学会春季年会	東 京	63. 4
藤井敏博, 小倉美儀, 神馬仁志	アルカリ金属イオンの有機化合物への付加反応過程とその応用: リチウムイオンによるカチオンゼーション	昭和63年度質量分析連合討論会	名古屋	63. 5
T. Fujii, M. Ogura, H. Jinba	Chemical ionization mass spectrometry with use of lithium ion Attachment to molecule	The 36 th ASMS Conf. on Mass Spectrometry and Allied topics	Denver (USA)	63. 5
H. Mukai, Y. Ambe	Variations of chemical components of aerosol on Oki Island in Japan Sea	The 2nd Int. Conf. on Atmospheric Science and Applications to Air Quality	Tokyo	63.10



### 3 本特別研究にかかわる刊行物

国立公害研究所研究報告 第100号, (1986) バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究-特定汚染物質の選択的検出法及び高感度分析技術の開発-昭和58-60年度 特別研究報告 不破敬一郎(編)

発 表 者	題 目	ペ ー ジ
不破敬一郎・大槻 晃	本研究の意義と目的	1-2
野尻幸宏・大槻 晃	大気圧動作型マイクロ波誘導ヘリウムプラズマ発光分析法による天然水中の水銀の超微量分析	3-19
古田直紀・大槻 晃	カーボンカップアトマイザーを用いたレーザー原子けい光法による鉛の高感度分析	21-29
柴田康行・森田昌敏	セレン分析法の開発	31-54
藤井敏博	表面電離型検出器のガスクロマトグラフィー; トリメチルアミン等の高感度・高選択な測定法として	55-67
功刀正行・向井人史・安部喜也	半導体レーザー赤外分光法による微量大気汚染物質の測定	69-94

国立公害研究所研究報告 第123号, (1989) バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究(Ⅱ)-隠岐島及び山岳地における大気汚染成分濃度とその変動-昭和58年~62年度 特別研究報告

発 表 者	題 目	ペ ー ジ
	Abstract	1
安部喜也・溝口次夫・松下秀鶴	研究の意義と概要	3-5
向井人史・安部喜也・棕 達則・竹下和男・福岡常夫・高橋順一・溝田真司	隠岐島における大気粉じん成分の長期的変動	7-50
向井人史・安部喜也・横内陽子・伊藤裕康・功刀正行・柴田恵子・棕 達則・竹下和男・福岡常夫・高橋順一・溝田真司	隠岐島における夏期及び冬期の大気汚染成分キャラクタリゼーション	51-83
安部喜也・向井人史・西川雅高	隠岐島島後における降雪中の微量成分	85-89
横内陽子・向井人史・安部喜也	隠岐島大気中のガス状有機物質の分析	91-97
溝口次夫・光本茂記・西川雅高・功刀正行	日本列島のバックグラウンドオゾン濃度とその変動	99-120
早狩 進・梅原 茂・吉田 毅・溝口次夫	八甲田山におけるバックグラウンドオゾンの挙動	121-143
栗田秀實・内田英夫・光本茂記・植田洋匡・溝口次夫	中部山岳地帯におけるバックグラウンドオゾン濃度	145-163
吉次 清・古谷長蔵・溝口次夫・光本茂記	十種ヶ峰におけるバックグラウンドオゾンの挙動	165-190
宇都宮彬・岩本真二・溝口次夫	三郡山におけるバックグラウンドオゾンの挙動	191-205
村尾直人・早狩 進・溝口次夫	対流圏下層のオゾンの挙動: 札幌市での測定	207-220
溝口次夫・光本茂記・西川雅高・大前利隆	対流圏下層オゾンの長距離輸送	221-236

編集委員会委員

委員長	後藤典弘	委員	笹野泰弘
副委員長	相馬光之	〃	相崎守弘
〃	三浦卓	〃	小林隆弘
委員	海野英明	〃	太田庸起子
〃	宇都宮陽二郎	〃	古川昭雄
〃	田村正行	〃	大政謙次
〃	藤井敏博	事務局	古田早苗

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立公害研究所特別研究報告  
SR- 3 -'89

平成元年 3 月 30 日発行

編集 国立公害研究所 編集委員会  
発行 環境庁 国立公害研究所

〒 305 茨城県つくば市小野川16番 2

印刷 株式会社 イセブ  
つくば市天久保 2 -11-20

Published by the National Institute for Environmental Studies  
Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan  
March 1989