



大気汚染とその測定

紀本電子工業KK* 紀本俊夫

(カット写真は大阪の高濃度スモッグ，中野道雄氏提供)

1. 緒言

わが国の経済成長が6, 7年前より飛躍的に進んで来た反面、それらの工業生産の排出物の処理技術がこれにともなわず、また国土の狭い悪条件のために大気汚染の問題がクローズアップされ一昨年通産、厚生両省より期せずしてばい煙の排出規制に関する法律が出された。これに引き続いて主要都市よりそれに関する条例が出され各工場はばい煙の排出に神経質にならざるを得なくなってきた。

しかしこれらの法律の有無にかかわらずわが国に大気汚染度がぎりぎりのところまできている都市の多いことは最近の報道によって周知のことになってきた。わが国のばい煙防止の歴史は大阪が最も古いが大気汚染測定に関する研究が急に進み出してきたのはここ二三年前からと云っても良いだろう。わが国で現在行なわれている測定法と諸外国で行なわれている方法とを次に述べて見たいと思う。

2. 各種の集じん器およびじんあい計

(1) 降下ばいじん計 (デポジットゲージ)

わが国で用いられているのは大体英国の規格に準じたもの(図1)でこれは最も古くから使用されているものである。図(1)の容器を地上の砂ぼこりなどの影響の少ない建物の屋上などに設置してこの中に溜ったものを1ヶ月に1回集めてきてその中に入っているばいじん量の不溶解物質を濾紙でこして重量を測定し、また水の中にとけている溶解性物質を蒸発乾固してその重量を測定し、その重

量の和を上部皿の面積を1平方キロメートルに拡大した場合に、じんあい量は何トンになるかを換算し1ヶ月あたりトン/平方キロメートルとして報告されている。この方法は雨量とか風向とか、じんあいの粒度とか、また地上からまい上る砂ぼこりの影響が多いため、これによって直接空気中の汚染度を表わすにはあまりにも誤差が多いが各都市間の比較とか、年間の傾向とかを示す有力な測定値として目下わが国では多数用いられている。またある特定の工場の影響などの調査には比較的有効な手段となり得る場合があるが、次第にこの方法が用いられなくなってきたのは上記のような理由からである。これによって得られた測定結果は表1, 表2のとおりである。

(2) 濾紙式サンプラー (テープエヤーサンプラー)
一定流量で被検空気を吸引ポンプで吸引してその回路

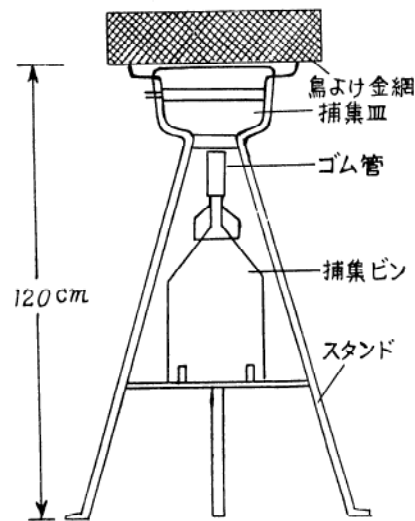


図1 デポジットゲージ

* 旭区新森小路中4

に濾紙をはさむと浮遊ばいじんは濾紙表面に附着する。この附着したばいじん量を重量で測定したり、表面の反射率または濾紙の吸光度を測定して間接的にばいじん量の重量を測定する方法である。この方法は最も信頼できる方法として英国では BIS として 1000ヶ所毎日測定されている。図(2)。わが国では目下大気中のじんあい量の法律的规定がないためか、あまりこれが汚染度の指標と

表1 わが国の都市の降下ばいじん量

		トン/km ² /月			
		全地域	ビジネス 地帯	工業地帯	住宅地帯
札	幌	25.5	26.9	26.8	24.2
東	京	21.2	24.8	20.9	14.7
東	川	21.9	16.2	30.1	11.3
横	浜	16.8	16.7	22.3	16.8
大	阪	23.2	15.0	33.7	16.4
尼	崎	14.0	16.4	16.2	11.0
神	戸	10.0	10.2	10.2	8.9
宇	部	33.3	29.4	74.6	30.3

表2 大阪市内各地区降下じん量

		(トン/km ² /月) 昭和36年1月~12月				
大正保健所	81.28	昭和29年度	平均	20.6		
此花	30.1					
西淀川	21.41				30	21.7
東成	16.9				31	19.7
生野	17.5				32	26.3
北	17.4				33	23.2
南	13.4				34	16.2
東	13.2				35	20.7
東淀川	15.2				36	23.1
住吉	12.5					
東住吉	14.2					
全平均	23.1					

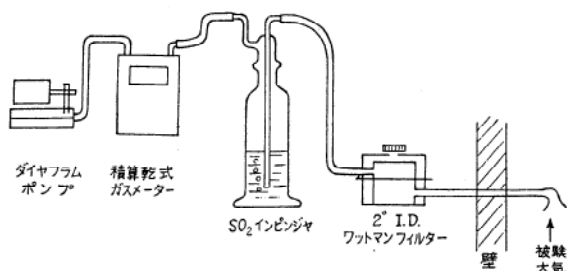
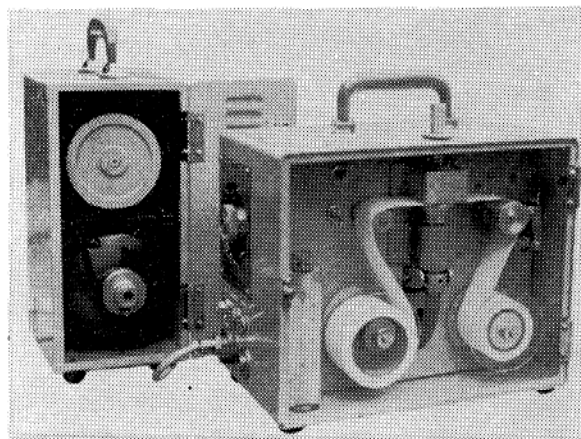


図2 英国の大気汚染測定機(じんあいと亜硫酸ガス)、24時間に1回取換える、じんあいは2^φ丸のワットマンフィルターに附着しその反射率を測定

ならないためかないがしろにされている。しかし最近燃料が石油に移行したためにじんあいの粒度が細くなったのでじんあいの絶対量は減少してきているが、呼吸器の深部にまで到達しやすくなり衛生の方面からもこの影響が重視されている。しかし0.5ミクロン以下になると濾紙の効率が非常に悪くなるためこれらに使用する濾紙がさらに細かい目のものが要求されてきている。

英国では1日1回のサンプリングで用を済ませていたが最近になってタイマーで切換えをして1時間ないし3時間ごとに濾紙の切換えを行う機械を作って使用し初めている。

米国では約10年程以前から一定時間毎にテープ濾紙を送りじんあいの時間変化を測定している。わが国でも米国より少しおくれて同様の機械が各所において使用されているが、じんあいの重量と反射率または透過率とを校正する完全な測定結果が不足している。



写1 テープエヤーサンプラー

(3)電気集塵器

じんあいの量を電気集塵器によって集めたものの重量を測定してきめる方法であるが流量の測定の精度が悪いのと少し取扱が不便なのでルーチンには使用されていないが濾紙法などのチェックに用いられている。集塵効率があらゆる粒度に対して100%である良質なサンプリングができれば非常に有効に絶対量の測定ができると思う。

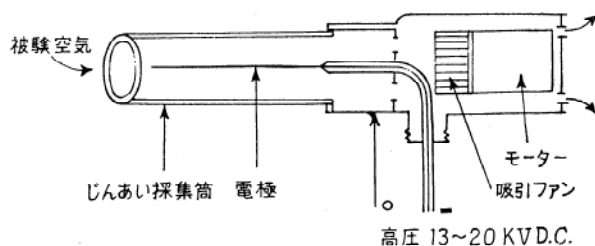


図3 小型電気集じんサンプラー

西独では特殊な電気集塵法でステンレスの円板にじんあいを附着させてその重量を天秤で測定して他の方法で行われている連続記録計の較正に絶えず役立てていたが、非常に確実な測定の仕方であると思う。

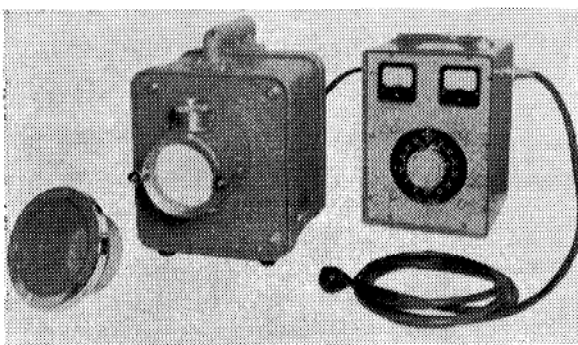
(4)ハイポリウムサンプラー

大気を1分間 300~1200l ターボファンで吸引してこの吸引口に濾紙をくっつけてじんあいを採集する方法で一時米国で国家がこれを行って試料をタフトのセンターに集め、空気中のじんあいの量とその成分の分析を行っていた。わが国でも次第にこの方法が普及されてくるものと思う。

表3 ロスアンゼルス市の浮遊じんあい中の無機物の量(最高値)

物質名	μg/m ³
鉄	22.0
鉛	16.4
マグネシウム	16.4
ソジウム	10.1
ポタシウム	7.2
銅	1.40
スズ	0.96
チタニウム	0.94
マンガン	0.40
ストロンチウム	0.28
バナデウム	0.169
ヒ素	0.013
銀	0.003
ベリリウム	0.0016
硫酸根(SO ₄ ²⁻)	154.5
硝酸(NO ₃ ⁻)	116.0
弗化物	6.3
塩化物	5.13
リン酸塩	4.47

★ ロスアンゼルス市の最高濃度の浮遊じんあいは 1.2 mg/m³



写2 ハイポリウムサンプラー

(5)カスケードインパクト

じんあいの粒子の数や粒度分布の測定に用いられるもので汚染源の調査にまた公衆衛生の面で粒度の分布が非常に問題となるためじんあいの量だけではその人体に及ぼす影響を調査することができない。そのためどうしても粒度の分布を知らねばならない。この目的で広く利用されているものに被検空気をジェット状にプレートにぶつけ、粒子の慣性を利用してじんあいを捕そくし、気体の流速を何段かに分け、ある段のみは1~2ミクロン

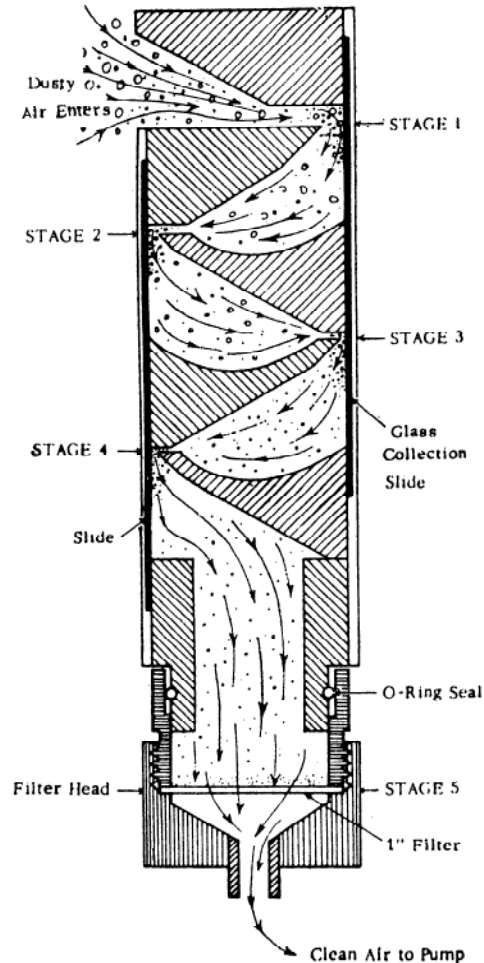


図4 カスケードインパクト

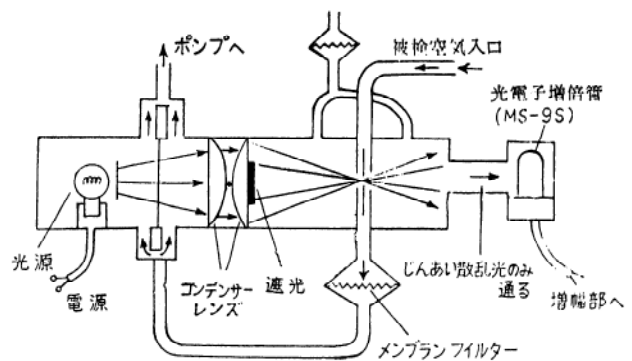


図5 散乱光式じんあい計

という風な分布を示すことを利用して粒度分布を簡単に知ることが出来るものがある。最近はこれを利用してダスト中の硫酸度等をしらべSO₃の濃度を測定している。

(6)散乱光式じんあい計

以上述べてきたじんあい計はいずれも粒子の採集に関したものであるが、光の散乱による測定は粒子の採集を必要とせず浮遊したままの粒子が測定できるので、採集時におこる粒子の変形や変質の心配がなく、瞬間的に粒子の濃度変化を知る事が出来て大変便利である。しかし粒子の質が異ると散乱光の強度も異り、特に雨降りの日の測定時に水滴の FUME が大きな散乱光を示すので測定の信頼度を絶えずチェックする必要があるため、ルーチン測定には余程の工夫が必要である。短時間の使用の場合、濾紙の効率などの研究には米国などで多く用いられている。わが国では散乱光より受けた光を光電子増倍管にうけその電流をパルスに変えて数字で読みとる便利なものが最近多く使用されている。

図(5)は前方散乱光強度によって浮遊じんあい濃度を測定する測定部を示したものである。

3. ガス汚染物質の測定

大気汚染物質として最近じんあい以上に大きい役割を示しているのは色々な燃料から生ずる有害ガス、自動車の排気ガス、化学工場や石油精製工場、石油化学工場より排出する種々のガス体である。正常空気は表(4)(5)の通りであるが、健康におよぼす大気汚染が一体どの程度であるか明確な実験データがない。日本では四日市市の急増している呼吸器患者の状態、諸外国の有名なスモッグによる災害等また医者立場からみた気管支炎死亡率などによって大体の状況が明らかになった。

わが国のガス汚染物質は目下の所二酸化イオウと三酸

表4 ロスアンゼルスにおける汚染源

汚 染 源	有機ガス スハイ ドロカ ーボン	その他	エヤ ン ー ル	無機ガス		CO
				NO ₂	SO ₂ + SO ₃	
自動車(ガソリン)に依る	1625	30	40	485	25	8115
ディーゼル車	8		2	8	2	2
石油(油田、精製、販売)	265	2	5	1	35	170
塗装、ドライ クリーニング 等工場より	265	130	7			
化学工場	15	25	8		60	
ごみ焼却		2	2	2		2
重工業			6	3		180
鋳 業	2		4	6		
飛行機	15		1	6		110
船及汽車 燃料		1	1	1		1
Rule 62 に より燃料制 限時	5	4	15	200	10	1
上記制限外 その他	6	9	50	340	425	1
合計						
Rule 62 に より制限中	2235	190	95	710	130	8580
制限外	2235	195	125	850	545	8580

Rule 62 により制限中とはその期間は 4月15日より11月15日迄の期間で発電所等は天然ガスが使用されている。

参考	ロスアンゼルスの人口	6,491,871人
	ガソリン自動車登録数	3,250,000台
	ディーゼル車	9,300台
	ガソリン消費量	6,600,000 GAL/DAY

表5 ロスアンゼルス州に於ける最大汚染度(ガス)

汚 染 ガ ス 種 類	代 表 的 な 濃 度		最 高 濃 度		
	スモグ日	NON スモグ日	最大記録値	場 所	年 月 日
CO	9 —32	6 —17	72	ロス市中心街	11—24—59
NO+NO ₂	0.19— 0.90	0.02—0.80	3.93	”	1—13—60
NO	0.12— 0.60	0.01—0.68	3.50	”	1—13—61
NO ₂	0.04— 0.55	0.01—0.14	1.73	”	9—17—53
TOTAL OXIDANT (KI)	0.13— 0.59	0.04—0.32	0.75	”	7—29—55
OZONE	0.01— 0.18	0.02—0.40	0.96	”	9—13—55
SO ₂ +SO ₃	0.01— 0.18	0.02—0.33	2.49	Pasada VERNON E. L. SEGUNDO	6—27—57
TOTAL Hydrocarbon	0.11— 0.85	0.09—0.24	4.66	”	8—11—57
TOTAL ALDEHYDES	0.09— 0.50	0.02—1.30	1.87	PASADA	5—30—57

化イオウが最も大きい比重をしめているが(局部汚染は別として)これらは主として石油燃料中の含有硫黄分によるものであることは明かである。今までの測定結果では全般的に見て都市での SO_2 SO_3 濃度は上昇の一途をたどり厚生省の基準よりはるかに超えている都市がある。目下各都市において測定網をひき、これらの汚染源工場に対して警告を発する準備に最大の努力を払いつつある状態である。参考のためにロスアンゼルス汚染源に対する表(4)を参照に如何なる種類のガスがロスアンゼルスで問題になっているかを表(5)により知って頂きたい。

ロスアンゼルスの汚染とわが国の都市の汚染とは大変違っており、表(4)に示されている汚染源の燃料には含有硫黄分が少く、またロスアンゼルスの地形および気象条件がかなり違うためわが国の大気汚染の測定の参考にするには一考を要するものであるが、最も大気汚染に苦しみまた強力な行政力でこれをコントロールしている点は参考にするべきと思う。ロスアンゼルスは1955年汚染警報基準として表(6)(右)のようなものを発表し、その警報の発令回数は表(7)(左)の如くである。

表6 ロスアンゼルスの警報基準

PPM

汚染物質	第一次	第二次	第三次	警報発令回数	
				第一警報のみ	
CO	100	200	300	1955年	15
					56
NO+NO ₂	3	5	10		10
					57
SO ₂ +SO ₃	3	5	10		1
					58
OZONE	0.5	1.0	1.5		8
					59
					4
					2
					60
					61
					2
					62
					1

ロスアンゼルスは主として自動車の排気ガスによって目がいたくなるため市民の大気汚染に対する関心が非常に高い。これは主として NO_2 に強力な紫外線(4000 Å)があたり、 NO と O_3 に分解し $OZONE$ が目をいためるものといわれている。警報基準に4種のガスを制定したがオゾン以外には実際において問題となっていない。

わが国ではオゾンの量が比較的少ない測定結果が出ているようであるが、まだオゾンの測定機の設置されている所も少なく結果は未発表である。 NO 及び NO_2 の測定機においてもまだ国産品に信頼のおけるものがなくこの方面の研究も充分でない。 SO_2 、 SO_3 の測定機は全国主要都市に設置され遠からずして全国的な測定結果が発表されることと思うがあくまで先入観にとらわれずまた世論に左右される事なく正しい測定結果を公表して頂き

たいと思っている。しかしまだサンプリングの方法とか誤差の問題とか技術上解決しなければならない問題が多い。

既ち汚染大気中には全く多種類のガスが共存しており、これらを全てについて測定をすることは不可能に近い。これらの汚染物質の測定の困難性は次の様な理由のもとづくものである。

- (1)濃度は百万分の1以下というように比較的濃度が低いこと。
- (2)多種類のガスがお互いに測定値を妨害し合う。
- (3)濃度の変動が大きくまたガス自体の安定度の悪いものが多いこと。
- (4)大気汚染の測定は長期間連続的な記録が要求されるので外気温の変化、湿度の変化に対しても正確でなければならない。

4. 各種のガスの測定法および測定機器

(1)亜硫酸ガス測定

(a)過酸化鉛法による方法

1932年英国において初めて用いられたものでわが国においても硫酸イオンの量を大气中の亜硫酸ガスの指標として広く用いられている。

この方法は SO_2 が PbO_2 と反応して定量的に $PbSO_4$ を生成することを利用したもので操作が簡単で広範囲に長期間観察できるのであるが、外気温や風湿気等の影響を受けやすいのと後述の機器を測定した測定結果との偏差が多いためこの方法による信頼度に疑問があるようである。図(6)

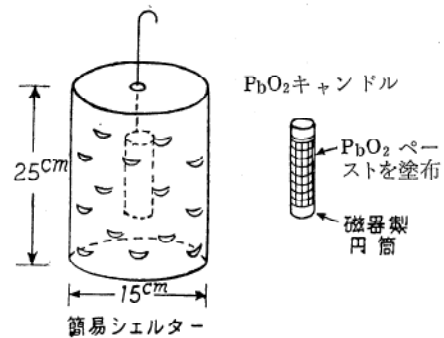


図6 PbO_2 亜硫酸計

(b)定量法による亜硫酸ガス測定

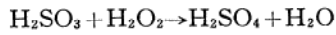
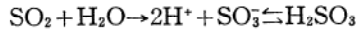
一定流量で被検空気を吸収液中を通し SO_2 を吸着または化合させてその脱色反応とか電気伝導度をしらべて測定する方法である。下記の諸法がある。

- (1)トーマス法
- (2)フクシン・フォルマリン法
- (3)モリブデン酸バリウム法

(4)パラロザリニン法

(5)ヨウ素デンプン法

トーマス法とは過酸化水素 0.003% 溶液を吸収液として SO₂ を酸化さしこの吸収液をホウ酸ナトリウム液で滴定するものである。反応は次のようになる。

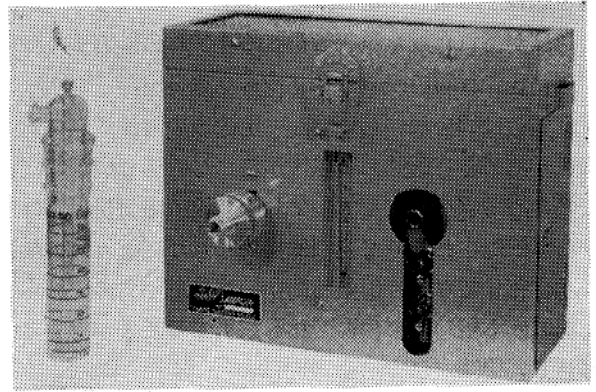


この方法は大気中に亜硫酸ガス以外に酸性物質やアルカリなどのものがあつた時に誤差を生じてくるが、この方法は非常に安定で測定も簡単のために広く用いる。マイナス側にアンモニアがあつた場合は特に注意しなければならない。写真(3)

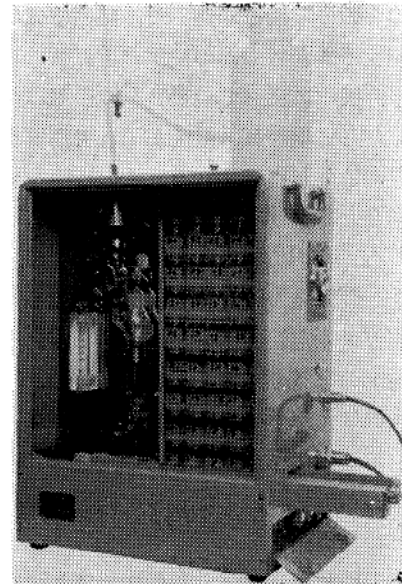
フクシンホルマリン法は関西では特に広く用いられている方法でトーマス法に比べて SO₃ やアンモニアの影響が避けられる利点があるが発色に時間を要するので操作は多少面倒である。亜硫酸ガスやアルデヒド、三酸化イオンが妨害物質になる。フクシンホルマリン法の改良としてロザリニン法がある。写真(4)

(c)亜硫酸ガス自動連続記録計

汚染濃度の常時監視と云う目的から SO₂+SO₃ 長時間連続測定が必要である。西ドイツ、英国、米国、日本では大多数がトーマス法にもとづいたものが使用されている。過酸化水素水中に捕集された亜硫酸ガスの量は何れも電気伝導度を測定する方法をとっているが、これらのオートメーターには積算型と瞬間型との二種類がある。瞬間型は西ドイツおよび米国に多く見られる方式で一定の流量で吸収液を吸収管におくりこみ連続して電気伝導



写3 ハンディーサンプラー



写4 自動ガスサンプラー

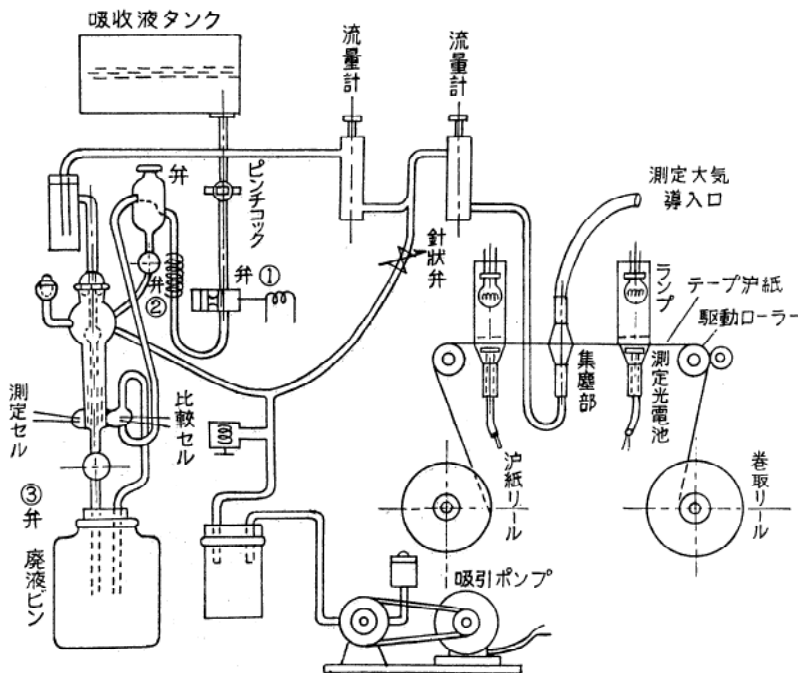
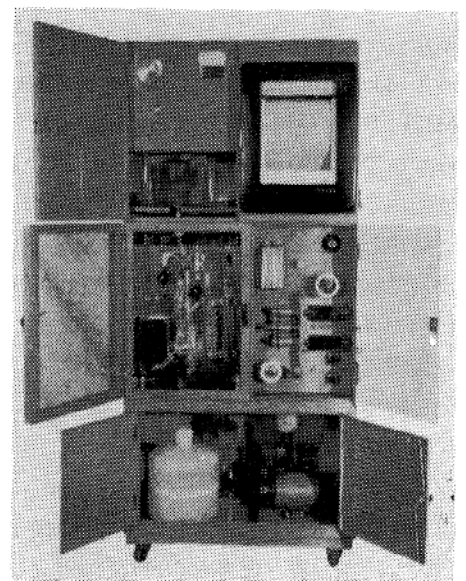


図7 Air Pollution Recorder 系統図



写5 亜硫酸ガスオートメーター (Air Pollution Recorder)

生産と技術

度を記録するものである。応答速度は、かなり早いが回復速度が汚れた液が吸接管をしめらすためにおそくなり、データの解明に一考を要するようである。

積算型は30分ないし1時間一定流速の被検空気を通じ通気が終ると自動的に吸収液が流出して新しい吸収液と交換されるようになっていて、吸収液の電気伝導度は連続して記録されるので記録は捕集した亜硫酸ガスの総量を示すだけでなく、捕集時間中の変化を示すので得られた記録から短時間の濃度変化も解析することができる。写真(5)、図(7)

米国で用いられているものにこの他タイトリログ(TITRILOG)がある。この装置は、2重の室からなっていておのおの室に電極があり、被検空気は臭素溶液中を通り、亜硫酸ガスや他の被酸化性ガスは臭素により酸化される。酸化によって消費された臭素は感受電極の電位変化になって現われ、電流が流れて消費された臭素の量に相当する分が再成される。この電流を亜硫酸ガス濃度に対応させるわけであるが、この方法による機械は目下のところ 10 PPM FULL SCALE の感度しかもっていない、一般大気汚染の測定には不向である。

(2)亜硝酸ガス測定法

近来自動車の排気ガスの増大、燃焼炉の高温化のため亜硝酸ガスの増大が予想される。亜硝酸ガス(NO_2)の呼吸器に対する悪影響も衛生学者の注目している問題でもあり今後わが国においてももっと測定をする必要があろうかと思われる。

試薬としてはザルツマンのものが感度もよく発色に関しても温度による変化がなく、オゾンによる妨害も少く亜硝酸ガスの吸収率も極めて良いために近来よく使用されている。

亜硫酸ガス自動記録計と塗置は大差ないが検出法として波長 560 Millimicrons の単光色の RATIO PHOTOMETER を使用し吸収液の連続流量は 1.0 cc/min 被検空気量は 290 cc/min で FULL SCALE 0.6 ppm 程度である(Beckman)。NO の測定は微量のオゾンによって酸化して NO_2 に変化さし NO_2 をザルツマン試薬によって測定する。汚染物質としては $\text{NO}_2 + \text{NO}$ 窒素酸化物で表示されることが多いが NO ガスの人体に対する影響についてはくわしくは知られていないが今後の研究に待つことが多いと思う。

(3)オゾンの測定

ロスアンゼルスではオゾンだけを測定して汚染警報を出しているのであるが、わが国では目下のところ、さ程重大な汚染物質とは考へられない。しかし電気集塵機などを使用する場合、オゾンを生じることがあるのでこの場合有害なオゾンの量の測定を行わなければならない。

わが国においてもまだ各都市のオゾンの測定が軌道に乗っていないため目下のところどの程度必要になるか今後の研究に待たねばならないと思う。

測定法は一般には沃度カリがオゾンによって沃度を遊離するのでこの沃度を 4 才硫酸ソーダで反応させて沃度液の電気伝導度よりオゾンを求める。しかし、米国で広く用いられている、マスト社のオゾンメーターは遊離された沃度と電気分解で生じた水素と結合させてその際のイオン電流を直接測定することによりオゾンの量を連続測定する便利な機械である。

(4)一酸化炭素の測定

表(5)が示しているように自動車の排気ガスより多量の二酸化炭素が生成されこれらが人体に悪い影響を与えている。各燃料の燃焼不完全によってもかなりの量が生成

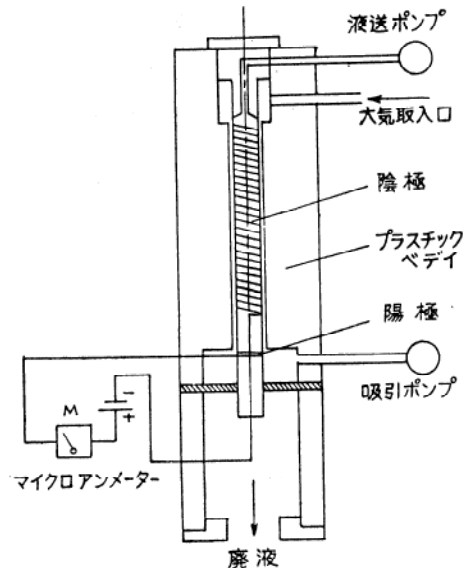
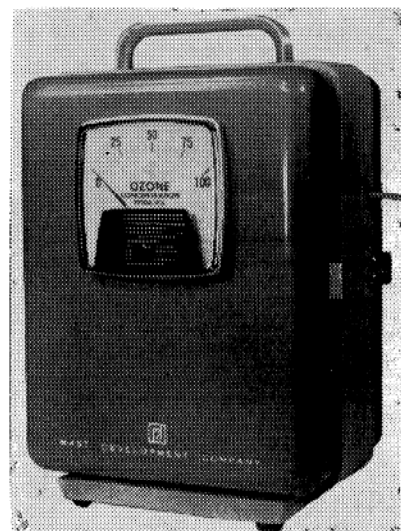


図8 オゾンメーター系統図



写6 マスト社製のオゾンメーター

されるものである。これらの人体に対する影響は図(9)に示すようなものである。

高濃度の測定には光の干渉を利用したもの、検知管などでよいのであるが、大気汚染の目的には FULL SCALE 10 PPM 前後の感度を持った測定機が望ましいのである。赤外線部に特有の吸収スペクトル帯をもっていることを利用した赤外分析計が主として使用されている。零点の移動や感度の安定性などで高感度のものを製作することは困難で、また測定に湿度の影響も受けやすいためにもっと手軽で確実な測定機の出現が望まれている。

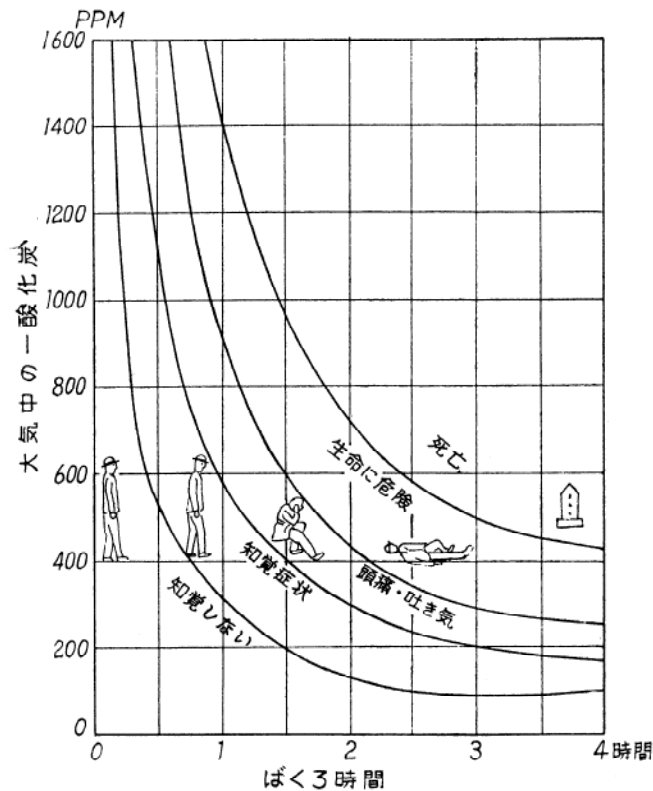
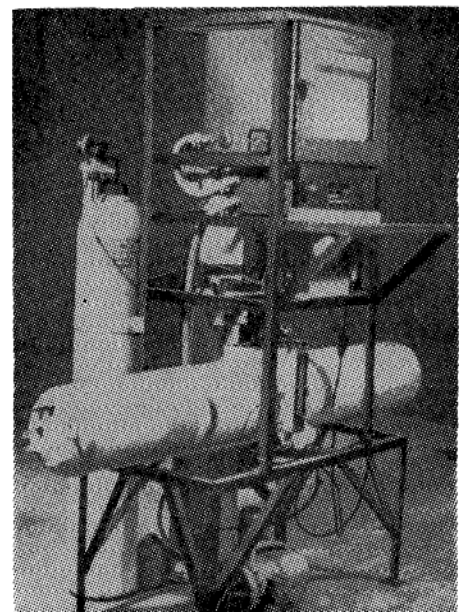


図9 一酸化炭素の人体影響カーブ

5. 結 言

以上の諸測定の外にお大気汚染の測定には気象条件も測定しなければならないことは論をまたない。これらの測定と相まって上記の諸測定値にもとずき大気汚染の制御と将来への計画がなされるべきである。わが国の大気汚染が今まで直接に大きな被害を与えなかったのをよいこととして大気汚染の問題をないがしろにするようなことがあつては、わが国の正しい発展に逆行するものといつても過言ではないだろう。



写7 ロスアンゼルスにて使用中の CO 計