

国立公害研究所研究報告 第58号

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 58, 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

Studies on the Method for Long Term Environmental Monitoring

昭和55～57年度 特別研究総合報告

Outlines of Special Research Project in 1980-1982

安部喜也

Yoshinari AMBE

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

国立公害研究所研究報告 第58号 (R-58-'84)

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

— 昭和55~57年度 特別研究総合報告 —

正 誤 表

頁	行	誤	正
31	↓ 3	<u>体</u> 謝	<u>代</u> 謝
37	↓ 9	腐 <u>食</u> 土	腐 <u>植</u> 土
42	表 2.2.3-1	注 5)	削除
85	図 2.5.1-4	抽出 <u>液</u>	抽出 <u>液</u>



(昭和57年3月撮影)

結氷した摩周湖

序

昭和 55, 56, 57 年度にわたって行われた特別研究「環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究」の総合報告をここにまとめる。

本研究の基本的意義は、環境研究の中で不可欠の部分占める「モニタリング」手法の研究を取り上げたことであり、かつ、その広範囲な分野の中、本研究所に最も適合した問題を強調したという点にある。

すなわち、本研究の特色は、数多いモニタリング手法の研究の中で、“環境試料による”ということと“長期的”という2点が課題名中に入っていることである。前者に関しては、当然具体的試料を入手して行うことが考慮されるべきであるから、試料の代表性、サンプリング手法という最も中心的かつ重要な方法に対する研究、討議が行われた。それは後者の長期的ということを含め、環境モニタリングの意義を問うものであるから、最初にあり、かつ、最終的な、本研究の目標であった。これに対する討議は、2.1の環境試料の代表性に関する検討の中にまとめてある。それは当然、今後の関連研究の中において、考慮発展されるべきまとめである。研究開始当初の段階において、極めて活発な議論が行われた中で、具体的試料の数多い探索が先行すべきであるという意見があった。その一つの例が2.1.2にまとめられた重金属汚染検出を目的とする指標植物の選定である。

2.2のバックグラウンドに関する一連の研究は我が国における大気、降水の非汚染試料はどこで得られるかという検索とその具体化であり、北海道摩周湖の観測が、本特研を機会に本格的に開始されることとなった。

2.3の環境試料保存に関する一連の研究は、本研究所に設置された、大型低温保存庫を有効に使用することと密接に関連する研究の端を開く結果となったものである。世界的に意義を持つ「いがい (mussel)」によるモニタリング手法の研究もスタートした。

2.4, 2.5は、それぞれ、未確認物質検出法、高感度分析法に関する研究であり、質量分析関係 (GC/MS, FDMS), 分光分析関係 (HPLC/ICP, HPLC/Laser Flu, Laser Raman) の分析法に顕著な発展がなされて、例えば極微量の農薬類, PAH, ヒ素の状態分析等に見るべき成果が達成された。

本特別研究に関与した計測技術部、総合解析部、生物環境部の所員並びに所外の客員研究員の諸兄姉に、敬意と感謝の意を表する。

昭和 59 年 3 月

国立公害研究所 計測技術部

部長 不破 敬一郎

目 次

1. 研究の目的と研究経過の概要	1
1.1 研究の意義と目的	1
1.2 研究組織	3
1.3 研究成果の発表	4
2. 研究成果の概要	9
2.1 長期モニタリングのための試料の選定及びサンプリングに関する基礎的研究	9
2.1.1 環境試料の代表性に関する検討	9
2.1.2 重金属汚染検出を目的とする指標植物の選定	11
2.2 汚染物質のバックグラウンド調査手法に関する研究	21
2.2.1 大気汚染成分のバックグラウンドレベルの測定と評価	22
2.2.2 大気中の植物起源有機物質	30
2.2.3 陸水域バックグラウンドモニタリングステーション候補地の選定	39
2.2.4 陸水域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	45
2.3 環境試料の長期保存方法に関する研究	52
2.3.1 大気粉じん中のベンゾ(a)ピレンの保存性に関する実験	54
2.3.2 水試料の保存	57
2.3.3 底質試料の保存に関する研究	59
2.3.4 生物試料の長期保存性に関する研究	60
2.3.5 試験的試料バンク	64
2.4 環境試料中の未確認汚染物質の検索	66
2.4.1 汚濁河川水中の未確認有機化合物の検索	66
2.4.2 大気粉じん、すす中の未確認有機化合物の検索	70
2.4.3 生物試料中の未知汚染物質の検索	73
2.5 微量汚染物質の高感度分析法に関する研究	78
2.5.1 HPLC-ICPの開発と海産生物中のヒ素モニタリングへの応用	78
2.5.2 HPLC-時間分解けい光分析法による天然水中の芳香族炭化水素(PAH)の高感度分析	86
2.5.3 レーザーラマン分光法による底質土壌中の汚染化合物の直接分析法の研究	91
3. 今後の課題	95
おわりに	96

1. 研究の目的と研究経過の概要

1.1 研究の意義と目的

人為的汚染に基づく環境の変化には空間的・時間的にさまざまな規模のものがある。これまで環境汚染の状況に関する追跡は、どちらかといえば局地的・短期的な変動に注目して行われており、数多くの調査・観測が行われ、報告が出されているが、同時に日本全域、さらに地球全域にわたる、より長期的規模の環境汚染が進行していることが当然予想される。

いわゆる地球的規模の環境汚染を問題とすべき時期となっており、国際的にみても、各方面での対応が始まっている。中でも環境汚染のモニタリングに関しては国連関係での WMO, WHO, FAO その他の活動とも関連した広範囲に及ぶ UNEP (国連環境計画) の Earth Watch (地球監視計画) や、ICSU (国際学術連合) に属する SCOPE (環境科学特別委員会) の国際モニタリング研究センターの設置などが注目される。

我が国においても、環境庁に「地球的規模の環境問題に関する懇談会」が設けられ、そこにおける議論に基づいて、1982年5月の UNEP 管理理事会特別会合、いわゆるナイロビ会議において、我が国から 21 世紀の環境政策策定のための特別委員会の設置を提案したことも示されるように、より長期的・広域的な環境汚染の重要性に対する認識が高まりつつある。

環境変化に対してはその規模が大きくなるほど対応が困難になる。これまでは、環境のいろいろな問題に関しては、現象が起こってから後追的に調査、測定を行ってきた例がほとんどであり、そのために対策が十分でなかったことが多い。環境問題については、事前の監視、対策が重要であることは、つとに指摘されていることである。

しかしながら、全国的規模さらに地球的規模で長期にわたる環境変化に関する情報は極めて不十分であるのみならず、それを検出するモニタリングのシステムは現在のところ全く不完全であり、モニタリングのための方法論も確立していないと言ってよいであろう。

本研究は以上のような状況を踏まえて、局地的な汚染現象と地球的規模の汚染との中間のスケールに相当する全国規模の汚染状況の変化を長期的にモニターしてゆく手法を確立することを全体的な目標とし、特にこれまで研究の欠けている次の二つの課題を取り上げた。

日本列島における全国的な環境汚染の長期的変化を検出するためには、変化のベースラインとして、汚染物質に関するバックグラウンド値を明らかにしておくことが基本的に必要である。しかし、これまで行われている環境汚染モニタリングは、主として汚染の高い地域を中心として実施されており、全国的な意味でのバックグラウンド値に関する情報は乏しい。したがって、第一

にバックグラウンド値を求めるための方法論を確立することを目指した。

次に、長期的環境汚染モニタリングの一つの手法として考えられる、組織的に収集した各種環境試料を長期間にわたって保存し、数十年後に取り出して分析することにより環境変化を検出する、いわゆる環境試料バンクシステムを取り上げた。すなわち、その有効性について検討するとともに、試料バンク実施のための基礎として試料の長期保存の方法を確立することを本研究のもう一つの目的とした。

この問題と関連して、測定すべき環境指標項目及び保存すべき試料をいかに選定するかという問題が生じる。このこと自体大きな研究テーマの一つとなるが、これについても長期モニタリングという観点から若干の検討を行った。

さらに、上記の目的をより高度に達成するべく、環境中に存在する各種の未確認物質をモニターするための分析方法を確立する研究、並びに、測定の高感度化、高精度化のための機器分析手法の開発が必要とされた。

以上のようなねらいをもって、以下の章に挙げたサブテーマを設定して、計測技術部を中心とし、その他2、3の研究部のメンバー及び客員研究員の参加を得て、昭和55年度より57年度まで3年間にわたって研究を実施した。

こうした研究はその問題自体の性質上、長期にわたって研究を積み重ねてゆくことが必要であって、必ずしも目標に対して完結した結論を得るに至っていない研究課題もあり、それらについては引き続き研究を行っているが、第一期の研究期間が終了し、一定の成果を得ることができたので、ここに総合報告書として研究経過と成果の概要をまとめた次第である。

なお、空間的・時間的なスケールに注目して環境汚染現象とそれに対応すべきモニタリングのシステムの整理を試みると表1.1-1のようなことになり、本研究において対象とするモニタリングの位置付けとしては、表のうち中間の規模のものが相当すると考えられる。

表 1.1-1 環境汚染の空間的、時間的スケールと対応すべきモニタリングの主体

	汚染現象のスケール			対応すべき モニタリングの主体
	水 平	垂 直	時 間	
地球規模(Global)の汚染	1000 km	4~(20)km	年	国際的組織
地域的(Regional)あるいは 国規模(National)の汚染	100 km	1~5 km	月~年	国家機関
局地的規模(Local)の汚染	10 km	~2 km	日~月	地方機関

また、図 1.1-1 には汚染の空間的拡大及びバックグラウンドの変化、モニタリングのベースラインの位置付けを模式的に示し、それぞれのサブテーマとの関連を示した。

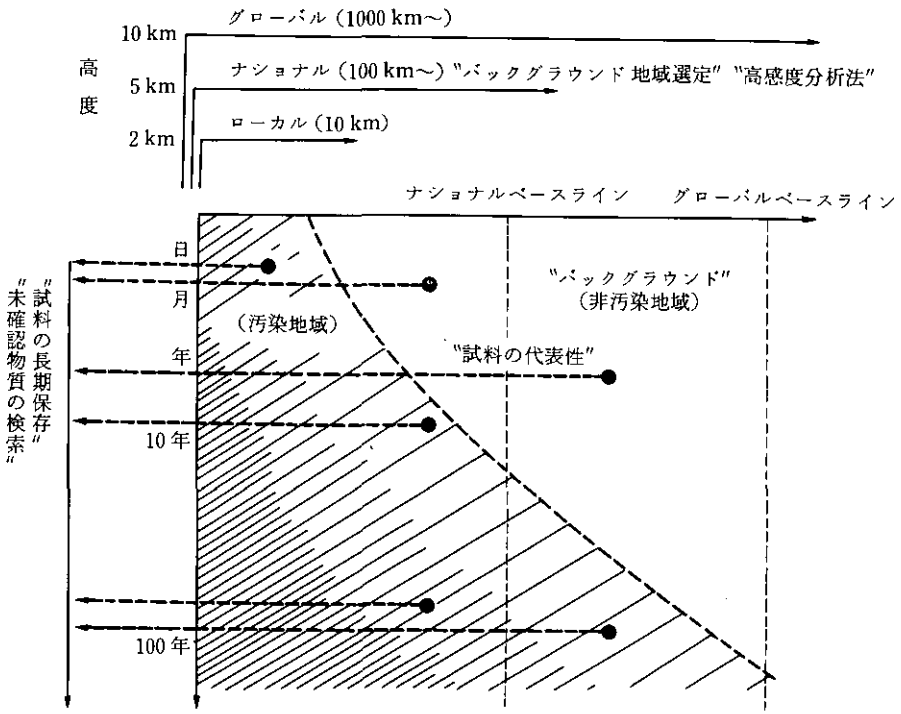


図 1.1-1 環境汚染の時間的, 空間的拡大と長期モニタリング研究のテーマ

1.2 研究組織

プロジェクトリーダー	不破敬一郎	計測技術部
幹事	安部 喜也	計測技術部
副幹事	大槻 晃	計測技術部
サブテーマリーダー	安部 喜也・大槻	晃・森田 昌敏・相馬 光之・溝口 次夫
		以上 計測技術部

研究担当者	藤井 敏博・安原 昭夫・横内 陽子・向井 人史・河合 崇欣・ 古田 直紀・野尻 幸宏・白石 寛明・岡本 研作・佐竹 研一・ 植弘 崇嗣・柴田 康行・相馬 悠子・瀬山 春彦・功刀 正行・
-------	--

伊藤 裕康・西川 雅高・植弘 澄子・宮坂 恵子

以上計測技術部

内藤 正明 総合解析部
菅原 淳 生物環境部
廣瀬 妙子 技 術 部

客員研究員	55 年度	今村 清	大阪府公害監視センター
	55, 56 年度	国森 公夫	筑波大学化学系
	55, 56 年度	小林 速男	東邦大学理学部
	55, 56 年度	山崎 素直	東京大学農学部
	55, 56 年度	玉置 元則	兵庫県公害研究所
	55~57 年度	喜多 悦子	奈良県立医科大学
	55~57 年度	杉前 昭好	高石市公害センター
	55~57 年度	土屋 正彦	東京大学工学部
	55~57 年度	原口 紘丞	東京大学理学部
	55~57 年度	原田 一誠	東北大学薬学部
	55~57 年度	山岸 達典	東京都衛生研究所
	56 年度	松本 嘉夫	北里大学衛生学部
	56 年度	米川 年三	北海道立水産孵化場
	56, 57 年度	堀内 清司	日本大学文理学部
	56, 57 年度	栗田 秀美	長野県衛生公害研究所
	56, 57 年度	溝畑 朗	大阪府放射線中央研究所
	57 年度	柿 正司	広島県環境センター

1.3 研究成果の発表

昭和 55, 56 年度までに得られた研究結果についてはその一部を中間報告書(国立公害研究所研究報告第 36 号)として発表した。同報告書の内容及び、関連諸学会等において口頭あるいは印刷発表した研究成果の題目を以下に示す。

昭和 55, 56 年度研究報告書目次

研究の意義と概要

不破敬一郎・安部 喜也

I. 汚染物質のバックグラウンド調査手法の研究

1. 陸水域バックグラウンドモニタリングステーションの選定法の検討

—特に湖沼の選定基準について

大槻 晃・安部 喜也・河合 崇欣・白石 寛明・野尻 幸宏・植弘 崇嗣

2. 陸水域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

大槻 晃

2.1 水取支を中心とした摩周湖の湖沼学的特色

堀内 清司・安部 喜也

2.2 摩周湖湖水中の無機成分について

野尻 幸宏・河合 崇欣・大槻 晃

2.3 摩周湖湖水中の栄養塩濃度

大槻 晃

2.4 摩周湖湖水中の有機塩素化合物の分析

白石 寛明・河合 崇欣・大槻 晃

2.5 摩周湖底質の採取と分析

瀬山 春彦・相馬 光之・森田 昌敏・相馬 悠子・河合 崇欣

3. 大気成分のバックグラウンド調査

溝口 次夫・功刀 正行・伊藤 裕康・西川 雅高・植弘 澄子・宮坂 恵子

広瀬 妙子

4. 大気中の植物起源有機物質

横内 陽子・安部 喜也

5. 環境モニタリングにおける試料の代表性に関する検討

—霞ヶ浦湖水中の溶存元素の濃度変動

河合 崇欣・西川 雅高・大槻 晃

6. 重金属汚染検出を目的とする指標植物の選定

佐竹 研一・植弘 崇嗣

II. 環境試料の長期保存方法に関する研究

1. 環境試料の長期保存システム（環境試料バンク）とその問題点

安部 喜也

2. 大気粉じん中の多環芳香族炭化水素（PAH）の保存性に関する研究

安部 喜也・安原 昭夫・横内 陽子・森田 昌敏

3. 底質試料の保存に関する研究

瀬山 春彦・相馬 光之・森田 昌敏

4. 生体試料の保存法に関する研究

森田 昌敏

5. パイロットスペシメンバンキング

森田 昌敏・植弘 崇嗣・安部 喜也

III. 環境試料中の未確認汚染物質の検索

1. 大気粉じん中の高級脂肪酸の検出

安原 昭夫

2. 汚濁河川水中の未確認有機化合物の検索

白石 寛明・安原 昭夫・大槻 晃

IV. 微量汚染物質の高感度分析法の研究

1. HPLC-ICP の開発と海産生物中のヒ素モニタリングへの応用

森田 昌敏・植弘 崇嗣

2. レーザーラマン分光法の応用—粘土に吸着したピピリジウム化合物

相馬 悠子・相馬 光之

3. Field Desorption Mass Spectrometry における Electro-Optical Ion Detector によるイオンの同時検出法の検討

白石 寛明・大槻 晃

口頭発表

- 1) 安原昭夫・不破敬一郎：GC/MS による大気粉じん及び煤煙中の高級脂肪酸の分析. 第 16 回有機化合物のマスペクトロメトリー討論会, 東京(56.6)
- 2) 西川雅高・河合崇欣・大槻 晃：霞ヶ浦における湖水中溶存元素の濃度変動—I. 日本陸水学会第 46 回大会, 東京(56.9)
- 3) 河合崇欣・西川雅高・大槻 晃：霞ヶ浦における湖水中溶存元素の濃度変動—II. 日本陸水学会第 46 回大会, 東京(56.9)
- 4) 白石寛明・大槻 晃：Electro-Optical Ion Detector の試作と評価. 分析化学 30 周年記念大会, 京都(56.10)
- 5) 相馬悠子・相馬光之・原田一誠 (東北大)：モンモリロナイトに吸着したピピリジウム化合物のラマンスペクトル. 日本化学会第 45 回春季年会, 東京(57.4)
- 6) Y. Ambe : The state of the art of the studies on environmental sample banking in Japan. International Workshop on Environmental Specimen Banking and Related Monitoring. Saarbrücken (57.5)

- 7) 安部喜也：環境汚染の長期モニタリング手法の研究—環境試料バンク及びバックグラウンドモニタリングについて。国立公害研究所研究発表会，(57.6)
- 8) 溝口次夫・功刀正行・伊藤裕康・西川雅高・植松澄子・宮坂恵子・広瀬妙子：大気成分バックグラウンド地点選定方法の検討。京都大学環境衛生工学研究会第4回シンポジウム，京都(57.8)
- 9) 相馬光之・相馬悠子・瀬山春彦：石炭フライアッシュの表面分析。日本化学会第46秋季年会，化学関係学協会連合協議会研究発表会合同大会，新潟(57.10)
- 10) 相馬悠子・相馬光之・原田一誠(東北大)：遷移金属置換モンモリロナイトに吸着したベンゼンの共鳴ラマンスペクトル。分子構造総合討論会，東京(57.10)
- 11) 河合崇欣・西川雅高・大槻 晃：霞ヶ浦における湖水中溶存元素の濃度変動—III。日本陸水学会第47回大会，高松(57.10)
- 12) 安部喜也：環境試料の保存とそれを用いた環境変化の解析法に関する研究。環境科学特別研究全体シンポジウム，大阪(58.2)
- 13) 相馬悠子・相馬光之：粘土鉱物層間におけるアニソールの二量化—共鳴ラマンスペクトルによる研究。日本化学会第47春季年会，京都(58.4)
- 14) 安原昭夫・森田昌敏・不破敬一郎：煙突のすす中からのナフト(2,3-a)ピレンの検出。日本化学会第47春季年会，京都(58.4)
- 15) 古田直紀：時間分解スペクトロスコーピー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年度春季講演会，東京(58.5)
- 16) N.Furuta, A.Otsuki and K.Fuwa: Time-resolved Fluorometry for Trace Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). 23rd Colloquium Spectroscopicum International, Amsterdam.(58.6)
- 17) 安部喜也：環境汚染の長期モニタリング手法について—試料の長期保存及び汚染のバックグラウンド—。国立公害研究所研究発表会，(58.6)
- 18) 古田直紀・大槻 晃：HPLC—時間分解蛍光法による摩周湖の水の中に存在するベンゾ(a)ピレンの分析。日本分析化学会第32年会，新潟(58.10)
- 19) 古田直紀・大槻 晃：HPLC—時間分解蛍光法によるベンゾ(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)
- 20) 溝口次夫・功刀正行・伊藤裕康・西川雅高・植弘澄子・宮坂恵子・広瀬妙子：大気汚染のバックグラウンドレベルに関する研究。第24回大気汚染学会，四日市(58.11)
- 21) 野尻幸宏・河合崇欣・大槻 晃：摩周湖付近の積雪の化学成分と摩周湖水質。日本陸水学会第48回大会，松本(58.10)
- 22) 河合崇欣・野尻幸宏・大槻 晃：溶存元素の濃度変動からみた摩周湖湖水混合について。日本陸水学会第48回大会，松本(58.10)

印刷発表

- 1) Yasuhara, A., H. Shiraishi, M. Tsuji, and T. Okuno, (1981) : Analysis of Organic Substances in Highly Polluted River Water by Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 570-573
- 2) 溝口次夫(1981) : 環境のバックグラウンド指標の検索. 土木学会環境問題シンポジウム講演論文集, **9**, 115-119
- 3) 溝口次夫(1981) : 環境のバックグラウンド調査. 環境技術, **10**, 209-210
- 4) Yasuhara, A., M. Morita and K. Fuwa (1982) : Determination of Naphtho-[2,1,8-*qra*] naphthacene in Soots, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 805-808.
- 5) Yasuhara, A. and K. Fuwa, (1982) : Determination of Fatty Acids in Airborne Particulate Matter, Dust and Soot by Mass Chromatography, *J. Chromatogr.*, **240**, 369-376.
- 6) Shiraishi, H., A. Otsuki and K. Fuwa (1982) : Identification and Quantification of Poly (oxyethylene) alkyl ether Nonionic Surfactants in River Water at Trace Levels by Field Desorption Mass Spectrometry. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1410-1415.
- 7) Furuta, N., and A. Otsuki (1983) : Time-resolved Fluorometry in Detection of Ultra-trace Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lake Waters by Liquid Chromatography. *Anal. Chem.*, **55**, 2407-2413.
- 8) Soma, Y., M. Soma and I. Harada (1983) : Raman spectroscopic evidence of formation of p-dimethoxybenzene cation on Cu- and Ru-montmorillonite. *Chem. Phys. Lett.*, **94**, 475-478.
- 9) Ambe, Y (1983) : The state of the art of the studies on environmental sample banking in Japan. *Proceeding of Internatinal Workshop on Environmental Specimen Banking and Related Monitoring.*
- 10) Yasuhara, A. and K. Fuwa (1983) : Formation of 1-Nitro-2-hydroxypyrene from 1-Nitropyrene by photolysis, *Chem. Lett.*, **1983**, 347-348.

2. 研究成果の概要

2.1 長期モニタリングのための試料の選定及び サンプリングに関する基礎的研究

モニタリングの基礎として、長期的な環境汚染状況の変化を検知するための試料として何を選び、それをいかなる地点でどれだけの量サンプリングを行えばよいか。またその試料によって環境変化についてどれだけのことが明らかになるかということが基本的な問題となる。既存の情報と生態学、地球科学その他関連分野の知識を総合し、解析するアプローチが重要である。

このこと自体、いわゆる環境指標の選定にかかわるテーマとして大きな問題であるが、ここでは代表性の問題を検討するための一つの事例研究として、霞ヶ浦における水中金属濃度の変動の解析を行った。

また、生物試料についてモニターすべき試料と汚染物質を選定するために多種類の生物について重金属に注目してスクリーニングを行って、特に高濃度に金属を濃縮する生物種を明らかにした。

2.1.1 環境試料の代表性に関する検討

(研究担当：河合崇欣・西川雅高・大槻 晃)

〔1〕試料の代表性の問題は、(イ)モニタリングの目的に照らして、(ロ)どのような項目群を、(ハ)どの位の空間的、時間的密度で測定すれば、目的としている情報をどの位の確度及び精度で得られるかという調査技術上の基本的問題である。したがって、環境モニタリングに限らず、どのような調査でも多かれ少なかれ必ず検討されている。

〔2〕モニタリングの目的は、(ニ)測定対象の中に現れた異常をいち早く検知することであり、(ホ)もたらされるであろう結果を予測し、好ましくない場合には警告を発するとともに、(ヘ)異常の原因に遡及して、被害の拡大を最少限に止めることと合わせて、環境と健康を守ることにあ

〔3〕 モニタリングの感度及び精度は、(ト)分析や計測の技術だけでなく、(チ)選択された測定項目が日常的にはどのような原因(変動因子)によってどのような変動をしているか(変動パターン)が知られているか、(リ)また、それは別の測定項目群から類推可能か、(常態予測モデル)どうかによって大きく異なってくる。

〔4〕 今回の研究テーマでは、理想的な作業の結果として環境モニタリングの基本点を(イ)～(リ)のように整理した。技術的改善の出発点である(ニ)から、(ホ)(ヘ)を含むより高度なものへ発展させる場合には、(チ)の問題、更に(リ)の水準(精度)が非常に重要である。このような考え方から、観察される各種測定項目の変動パターンを物理化学的、生物学的な機構解析に裏付けられない統計的な処理でモデル化するやり方では、モニタリングの感度すなわち異常値の検出感度が諸々の原因による測定値のバラツキの範囲を越すことができないと思われる。また、異常の検知に続く結果の予測を除去すべき原因への遡及という、モニタリング計測の根本ともいべき環境保全への寄与も弱いものとならざるを得ない。

〔5〕 霞ヶ浦の主要溶存元素の濃度変動

以上のような考察に基づいて、霞ヶ浦を例として水質モニタリングの設計をする場合に、主要溶存元素が常態モデルのパラメーターとしてどの程度使えるかを検討し、また特定の湖内循環機構を強く反映する指標として使えるような項目を見いだすことを試みた。

測定は、1980年2月からICP(誘導結合プラズマ発光分光分析法)により Na^+ 、 K^+ 、 Mg^+ 、 Sr^{2+} イオンと溶存ホウ素、ケイ素その他を、また1982年2月からイオンクロマトグラフィにより Cl^- 、 SO_4^{2-} イオンその他を毎月2回程度行った。これらの中で、溶存ケイ素濃度は河川からの流入が比較的安定しているにもかかわらず、顕著な周年変動を示すことが観察された。この変動の原因として、底泥の酸化還元状態の変化に伴う鉄とケイ酸の反応があり得ることが考察された。湖内の常態モデルを検討する場合に第一に重要と思われる水塊の移動混合を評価するパラメーターとして、安定に溶存する Cl^- 、 Na^+ イオンなどについて検討しているが、生活に関係して負荷される食塩や、湖底からの海水の浸出があるのか、思ったより複雑である。他の元素については底泥との交換や生物学的因子もより強くからんでくると思われる。

現段階では、水塊の混合を含め、常態モデルを溶存元素の濃度測定値から推定するに至っていない。しかし、環境試料の代表性の検討に当たっては生物学的変動と物理化学的変動が分離できることが望ましいので、今後も検討を続けていきたい。

2.1.2. 重金属汚染検出を目的とする指標植物の選定

(研究担当：佐竹研一・植弘崇嗣)

(1) まえがき

生物を用いて環境汚染のモニタリングを行う場合、通常二通りのやり方がある。一つは、生物による特定汚染物質の濃縮作用に注目して、生物中に存在する汚染物質からその生物が分布する環境の汚染、あるいは汚染の相対的な分布を知る方法である²⁻¹⁴⁾。他の一つの方法は、特定地域に分布する特定生物種の分布の消長、あるいは特定生物種の成長の状態から環境の汚染を知る方法である¹⁵⁾。このうち前者の方法には環境モニタリングに際し次のような長所があると考えられている。

その第一は、分析値がある一定期間の間に生じた汚染を反映していることである。すなわち通常の化学的分析手段による大気や水質の測定では、その測定値がサンプリングを行った時点での汚染を示すのに対し、生物中の濃度は生物が活動していた期間の汚染を反映すると考えられる。すなわちその分析値は一種の積分値を示していることになる。長所の第二は、しばしば汚染物質が高い濃度に濃縮されていることである。つまり、化学的分析手段による水や土壌や大気等の直接測定では検出限界以下となるような微量の汚染物質の存在も、汚染物質を濃縮する適当な生物種の分析を行うことで容易に知ることができる点である。また第三の長所は、環境中で汚染物質が示す様々な存在状態のうち、生物にとって意味のある存在状態のものが生物中に濃縮していると考えられる点である。

生物による汚染物質の濃縮作用に注目したモニタリングには上記のような特色があるため、貝類、藻類、蘚苔類、地衣類、魚類等を用いた水、土壌、大気等のモニタリングが近年盛んである。しかし、用いられている生物種は現在の段階ではまだ極めて限られたもので、指標生物として現在用いられている生物種よりもさらに有効な生物種が未発見である可能性は十分にあると考えられる。

本研究の目的は、生物を利用した微量汚染物質検出法をさらに発展させることにあり、本稿は、植物を対象として微量重金属汚染検出に役立つものを調査した昭和 55 年度、56 年度、及び 57 年度の調査の結果の一部をまとめたものである。

(2) 植物試料の採取地域及び採取試料

各地に分布する植物の中から重金属を高濃度に濃縮する植物種を見いだすため、図に示す地域から陸生植物及び水生植物を採取した(図 2.1.2-1)。

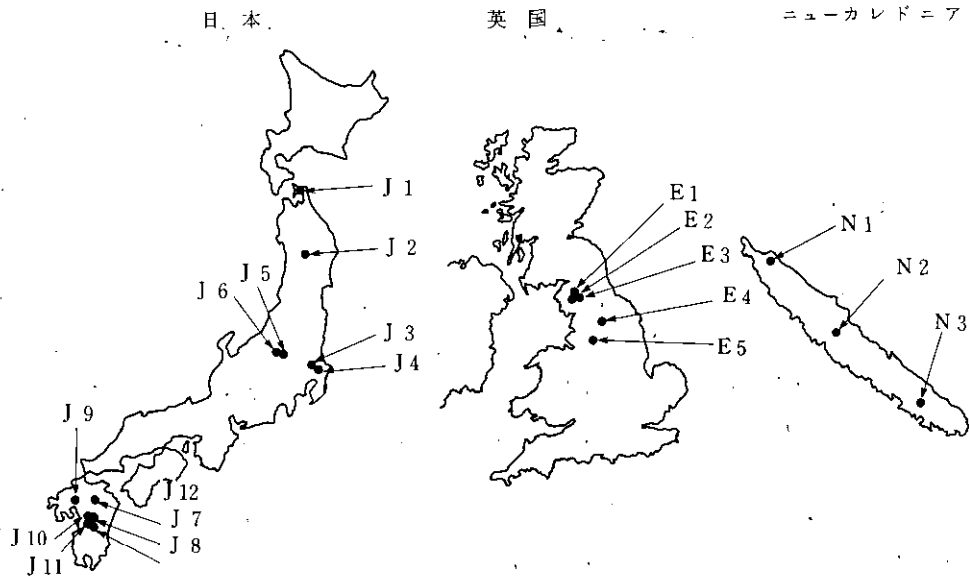


図 2.1.2-1 日本、英国及びニューカレドニアでの植物の採取場所

(J 1 : 頭無川, 青森県. J 2 : 小坂銅山, 秋田県. J 3 : 筑波山, 茨城県.
 J 4 : 霞ヶ浦, 茨城県. J 5 : 西の河原, 群馬県. J 6 : 万座, 群馬県. J 7 :
 赤川, 大分県. J 8 : 垂王, 熊本県. J 9 : 柳川, 福岡県. J 10 : 川地後, 熊
 本県. J 11 : 赤池, 熊本県. J 12 : 白川水源, 熊本県. E 1 : ネザロー鉱山,
 カンプリア州. E 2 : グリンサイド鉱山, カンプリア州. E 3 : ゲイドギル
 鉱山, カンプリア州. E 4 : ホーン川, ランカシャー州. E 5 : エセロー州,
 ランカシャー州. N 1 : 北部ニューカレドニアの溪流. N 2 : 中部ニューカ
 レドニアの溪流. N 3 : 南部ニューカレドニアの溪流)

採取した試料の種類を表に示す (表 2.1.2-1)。

(3) 試料の採取及び採取試料の分析

1) 水生植物の場合

採取した水生植物はまず現場の水を用いて洗浄し、付着している底泥等を取り除き、ポリエチレン袋あるいはポリエチレン製容器に入れ実験室に持ち帰った。試料によっては実験室内で更に脱イオン水で洗浄したのち、エネルギー分散型けい光 X 線分析装置によって含有無機元素 (Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb, Hg, Br, Rb, Sr) の半定量非破壊分析を行った。

表 2.1.2-1 採取生物試料

採取地点	採 取 試 料
日 本	
J1	<i>Jungermannia vulcanicola</i> , <i>Scapania undulata</i> , <i>Scapania stephanii</i> , <i>Sphagnum girghensohnii</i> , <i>Drepanocladus fluitans</i>
J2	陸上植物 24 種
J3	陸上植物 45 種
J4	<i>Spirodela polyrriza</i>
J5	<i>Jungermannia vulcanicola</i>
J6	<i>Jungermannia vulcanicola</i>
J7	<i>Jungermannia vulcanicola</i> , <i>Scapania undulata</i>
J8	<i>Jungermannia vulcanicola</i>
J9	<i>Spirodela polyrriza</i> , <i>Eichornia classipes</i>
J10	<i>Amblystegium riparium</i> , <i>Potamogeton crispus</i> , <i>Riccia fluitans</i> , <i>Potamogeton pusillus</i> , <i>Callitriche verna</i> , <i>Azolla japonica</i>
J11	<i>Hydrocotyle maritima</i> , <i>Heteroscyphus argutus</i> , <i>Rhynchostegium</i> <i>riparioides</i>
J12	<i>Hydrocotyle maritima</i> , <i>Potamogeton compressus</i> .
英 国	
E1	<i>Rhynchostegium riparioides</i>
E2	<i>Scapania undulata</i>
E3	<i>Jungermannia cordifolia</i>
E4, E5	<i>Fontinalis antipyretica</i> , <i>Fontinalis squamosa</i>
ニューカレドニア	
N1	<i>Lopholejeunea</i> sp.
N2	<i>Vesicularia inflectans</i>
N3	<i>Ectropothecium obscurum</i>

2) 陸生植物の場合

陸生植物の葉はポリエチレン袋に採取し実験室に持ち帰り、未洗浄のまま 85℃で 4 時間乾燥した。

この乾燥植物試料の約 1 g を取り、テフロンピーカーに移し、濃硝酸 10 ml を用いて分解を行った。分解の完了した試料については硝酸を蒸発させ、硝酸の量が 0.5 ml 以下となったとき新たに 0.15 N の硝酸を加え全量を 50 ml とした。なお濃硝酸 10 ml で分解の完了しなかった試料については、更に濃硝酸を加えるかあるいは過酸化水素水、過塩素酸等を加え分解を行った。過塩素酸を加え

た試料はこれを蒸発させた後蒸留水を加えて全量を 50 ml とした。分解した試料は、プラズマ発光分光分析装置により B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Cr, As, Se, Mo, Cd, Pb について分析を行った。

(4) 結果

1) 水生植物の場合

図 2.1.2-2, に青森県下北半島頭無川上流の水源付近から採取した苔類チャツボミゴケ *J. vulcanicola*, ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata*, チャボヒシヤクゴケ *Scapania stephanii* についてのけい光 X 線スペクトルを示す。このスペクトルには K, Ca, Zn 等の生物にとって必須の元素のピークが確認されるほかに、著しい特色として、生物にとって非常に強い毒性を持つとされている Hg の強いピークが確認された。頭無川では他に中流でホソバミズゴケ *Sphagnum girghensohnii*, ウカミカマゴケ *Drepanocladus fluitans*, チャツボミゴケ *J. vulcanicola*, ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata*, 下流でチャツボミゴケ *J. vulcanicola*, ムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata* を採取し、いずれもけい光 X 線分析を行ったが、中流で採取した *J. vulcanicola* 中に Hg の弱いピークが確認されたほかはいずれの試料中にも Hg のピークは確認されなかった。草津の西の河原から採取した試料には Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As+Pb 等の元素のピークが確認された。このうち Cu は量が多くなると生物にとって毒性を示す元素であり、As や Pb も同様に毒性を持つ元素である。これらの元素は比較的高い濃度でチャツボミゴケ *J. vulcanicola* 中に含まれているらしい。万座から採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola* 中には、Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, As+Pb, Br, Rb 等のピークとともに Hg のピークが確認された。

大分県の赤川から採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola* のけい光 X 線スペクトルには Cl, K, Ca, Cu, Zn, Rb 等のほかに Cr や As 等の元素からのピークが見られた。ムラサキヒシヤクゴケについても同様に Cr や As が存在した。

福岡県柳川市付近のクリーク (T9) から採取したウキクサ *S. polyrriza* 及びホテイアオイ *E. crassipes* について確認できた元素は K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 等の必須元素で特に Mn の濃度が高いのが特色であった。

熊本県の川地後 (T10), 赤川 (T11), 白川水源 (J 1 2) から採取した各種の水生植物のけい光 X 線分析の結果はこれらの水生植物中に必須元素である K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 等の元素や Br, Rb, Sr, 及び Y 等の元素が存在することを示した。しかし Cr, Ni, Hg, Pb 等のはっきりしたピークは確認されなかった。

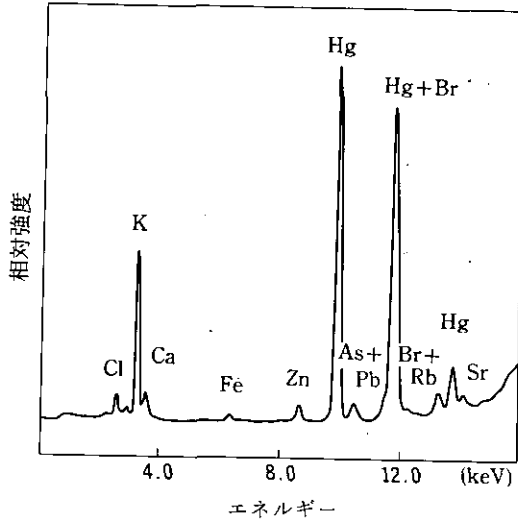


図 2.1.2-2 頭無川源流で採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola* のけい光 X 線スペクトル

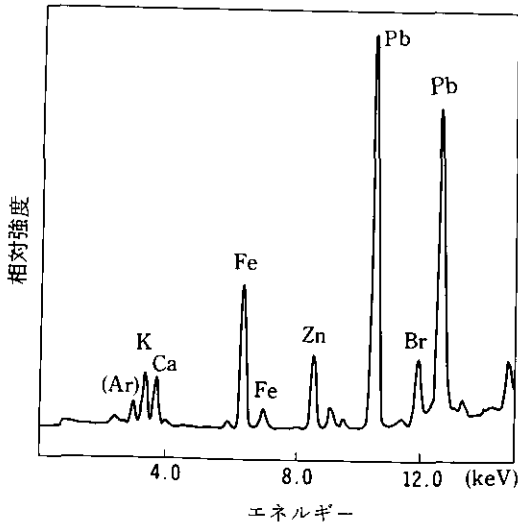


図 2.1.2-3 グリンサイド鉱山で採取したムラサキヒシヤクゴケ, *S. undulata* のけい光 X 線スペクトル

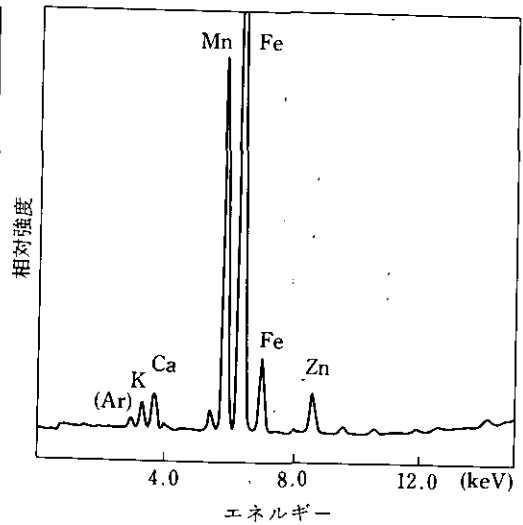


図 2.1.2-4 ホルメ川で採取したクロカワゴケ, *F. antipyretica* のけい光 X 線スペクトル

図 2.1.2-3 は英国 Lake District 地方, Greenside mine 付近を流れる川から採取したムラサキヒシヤクゴケ *Scapania undulata* のけい光 X 線スペクトルを示す。K, Ca, Mn, Fe, Zn, Ga, Br, Rb 等のピークの他に著しく強い Pb のピークが存在した。Nether Row mine 付近の川から採取したアオハイゴケ *Rynchosstegium riparioides* のけい光 X 線スペクトルには K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn 等の必須元素に混じり, Ba, As, Pb 等の元素のピークが存在した。

Gategill mine で採取した *Jungermannia cordifolia* のけい光 X 線スペクトルによると, この苔類には高濃度の Zn 及び Pb が存在しているようである。図 2.1.2-4 は Holme 川から採取したクロカワゴケ *Fontinalis antipyretica* のけい光 X 線スペクトルを示す。この苔類の特色は著しい高濃度の Mn をその表面に沈着させていることであるが Mn のピークの他にも Cr や Ni 等の有害金属元素のピークが確認された。

図 2.1.2-5 は北部ニューカレドニア (N 1) の溪流で採取したクロウロコゴケ属の苔類 *Lopholejeunea* sp. のけい光 X 線スペクトルを示す。この苔類には K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr 等のほかに Ni, Br, I 等の元素が含まれていた。

中部ニューカレドニア (N 2) の溪流で採取したフクロハイゴケ属の蘚類 *Vesicularia inflectons* のけい光 X 線スペクトルによると, この蘚類には K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Sr 等の元素のほかに高濃度の Ni 及び Cr が含まれていた。

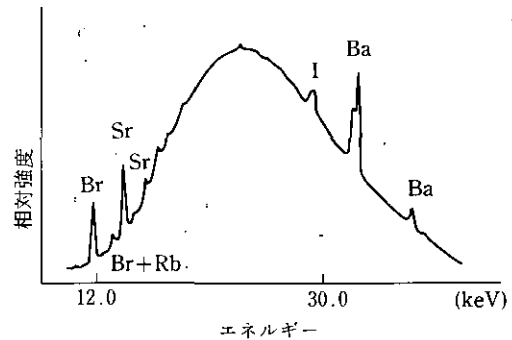
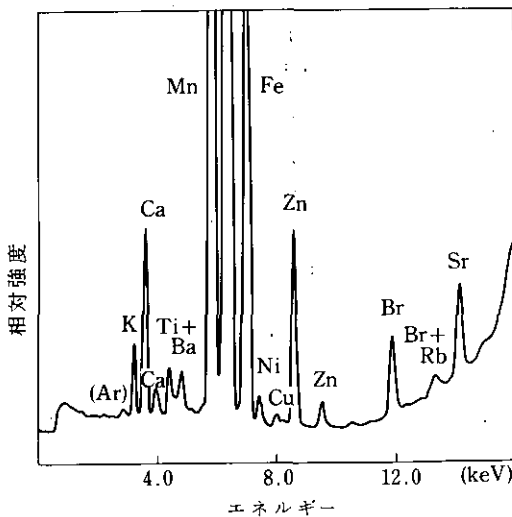


図 2.1.2-5 (a) 北部ニューカレドニアの溪流で採取した *Lopholejeunea* SP. のけい光 X 線スペクトル

図 2.1.2-5 (b) 左図と同じ試料の高エネルギー域におけるスペクトル

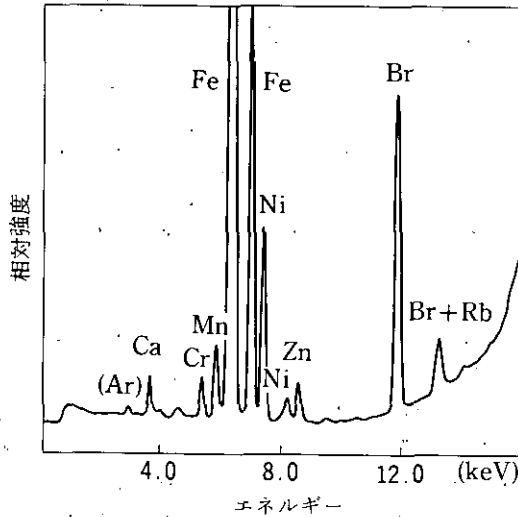


図 2.1.2-6 *Ectropothecium obscurum* (ニューカレドニア) のけい光 X 線スペクトル

図 2.1.2-6 は南部ニューカレドニア (N 3) の溪流で採取したウシオゴケ属の蘚類 *Ectropothecium obscurum* には必須元素のほか、高濃度の Cr, Ni, 及び Br が含まれているのが特色であった。

2) 陸生植物の場合

表 2.1.2-2 は秋田県小坂付近 (T 2) で採取した植物の分析結果を示す。Pb を含む植物の存在が特徴的であった。筑波山山頂付近 (J 3) で採取した植物試料の場合には必須元素の存在を除き特に汚染元素を多く含む植物は見当たらなかった。

(5) 考 察

特定の汚染物質に対し高い濃縮性を持つ生物であることは言うまでもなく指標生物の第 1 条件である。しかし、実際に環境モニタリングに適した指標生物を選定する場合には以下の条件も合わせて満足する生物種であることが望ましい。すなわち、

a. モニタリングは長期にわたることが多く、用いる生物種の存在状態や分布があまり季節変化しないものであること(ただしこの点はモニタリングの目的によって若干内容は異なってくる)。

b. 特定地域だけに分布するものでなく、できるだけ広い範囲に分布するものであること(ただし分布地域があまり広くない生物種でも人為的に分布場所を変えることができる場合にはその有用性は損なわれまいと考えられる)。

表 2.1.2-2 秋田県小坂銅山で採取した陸性植物に含まれる無機元素 (B, Na, Mg, Al, P, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, K, Pb, Cd)

Sample No.	Element ($\mu\text{g/g}$)															
	B	Na	Mg	Al	P	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	K	Cd	Pb
1	21.5	1180	4540	1920	2800	9800	40.5	5.32	178	2640	253	802	82.1	25600	20	560
2	16.8	1120	2020	128	2250	12600	5.23	1.89	602	650	49.4	1670	116	13700	60	150
3	17.8	60.6	2070	85.6	1620	4750	3.53	1.28	167	364	41.7	148	36.4	18500		130
4	5.14	19.0	845	74.6	2000	1260	3.71		84.0	309	33.4	93.9	8.73	20200		80
5	15.3	37.4	1870	161	1570	8210	6.22	1.68	155	664	48.2	966	38.1	11500	70	170
6	31.5	75.4	4050	114	2730	18400	6.16	3.06	33.5	562	73.7	323	118	13700		430
7	19.7	54.6	2350	110	4710	2610	5.29	1.40	44.6	559	37.8	120	5.74	20000		90
8	19.9	100	1660	221	1420	8570	5.92	1.20	46.8	365	72.7	302	47.3	17400		130
9	7.12	60.9	1500	87.5	5280	2670	4.20		58.9	400	35.2	184	17.7	21200		120
10	5.42	14.9	873	110	1450	1270	3.71	1.13	53.9	320	19.3	135	6.79	9540		50
11	4.87	48.4	1110	33.5	2490	1580	1.35		88.7	213	18.6	589	24.5	16000		40
12	12.9	94.6	996	141	2160	9080	5.06	1.08	58.3	547	74.3	841	81.2	8560	10	240
13	28.1	109	3150	165	2570	13600	6.22	2.44	22.8	734	81.1	380	92.1	13800		430
14	31.7	78.3	3750	206	1700	13700	8.29	2.70	28.1	808	86.5	582	100	1810		220
15	16.8	83.2	1620	282	419	24400	6.62	2.33	120	639	74.7	582	43.5	50.8		210
16	28.4	47.8	2230	523	1120	7790	11.5	2.85	86.6	1490	99.2	356	38.9	17900	140	960
17	20.7	117	823	224	788	12400	7.17	1.29	29.6	428	58.7	105	25.6	6210		340
18	64.4	791	6420	505	1470	17000	15.7	4.57	33.2	1040	144	414	47.8	17200	10	390
19	39.4	74.8	2740	414	2750	9180	11.8	2.76	61.2	1250	60.4	200	46.8	16300		170
20	24.3	128	4120	99.1	2230	7590	2.65	2.17	38.7	186	27.8	118	13.3	12000		120
21	34.3	244	2100	2250	1950	10400	61.8	8.48	117	5570	301	528	54.7	15400	20	1140
22	43.9	290	3140	72.5	2140	8540	2.36	2.57	16.1	177	29.2	67.9	34.4	6890	20	90
23	63.4	96.9	4530	84.7	2690	5240	3.16	2.12	9.81	197	48.1	268	31.2	10100		70
24	27.9	69.7	2220	197	3090	23800	5.99	2.25	29.7	362	76.2	562	41.7	17900	10	120

c. 環境変化に適応性あるいは耐性を持ち、様々な環境条件で生存し、汚染物質を濃縮する機能を持つこと。

d. 生体内に濃縮された汚染物質の分布が時間に対応し、適当な部位を分析することによって汚染の時間変化を知ることができること。

e. 生物種の分類、同定が容易であること。

f. 採取が容易であること。

g. 保存、標本の作成が容易であること。

h. 生体内に含まれる汚染物質の分析が容易であること。

これらの項目をふまえ、結果に示された各種植物の無機元素組成を考えてみると、まず注目されることは、苔類に見られる汚染元素の濃縮である。すなわち、下北半島頭無川で採取したチャツボミゴケ *J. vulcanicola*, ムラサキヒジャクゴケ *Scapania undulata*, チャボヒジャクゴケ *Scapania stephanii* には高い濃度の水銀が含まれ、しかもこれらの水生苔類はその状態で生長を続けている。水銀濃度を試算すると最大 1.3% (D. W.) に達し、この値は従来報告されている植物中の水銀濃度に比べて 3~4 けた高い値である。水銀を濃縮している上記 3 種の水生苔類のうちチャツボミゴケ *J. vulcanicola* については万座で採取したのものにも若干の水銀の濃縮がみられる。チャツボミゴケ *J. vulcanicola* は日本列島固有の種で、北海道から九州に至る火山地帯、鉱山地帯に分布することが知られている¹³⁾。ムラサキヒジャクゴケ *Scapania undulata* は世界的に広く分布することが知られている種で¹⁴⁾、英国で採取したものについては高い Pb の濃縮が確認され、他に Cr や Ni の濃縮を示したクロカワゴケ *Fontinalis antipyretica*, Ba や Zn の濃縮を示したアオハイゴケ *Rynchosstegium riparioides* 等とともに指標植物として検討に値すると思われる。

さらに、ニューカレドニアの溪流で採取した Ni や Cr を高濃度に蓄積している *Vesicularia* sp. や *Ectropothecium* sp. 等も検討に値すると思われる。

蘚苔類は一般に四季を通じてあまり形態を変えることなく分布し、この点は冬季に落葉したり、また種子や休眠芽、休眠体を形成して春あるいは夏になって再び成長と増殖を開始する他の高等植物と大きく異なる点であり、四季を通じて環境のモニタリングに用いるには都合がよい。また一般に蘚類及びチャツボミゴケ *J. vulcanicola*, ムラサキヒジャクゴケ *S. undulata* のような苔類は一方向に直線的に、しかもその先端部分が成長し、その茎葉体の先端は新しい環境条件を反映し、根本の部分は古い環境条件を反映していると考えられる。したがって、茎葉体の各部分は環境中に存在する物質の濃度の時間変化にある程度対応すると考えられ、この点もモニタリング用指標生物として都合のよい性質であると考えられる。さらに蘚苔類は採取が非常に容易で、しかも一般にはその保存には風乾するだけでよく、かつ体内に硬組織や脂質などを多量に含まないため、極めて容易に粉碎あるいは湿式酸化でき、分析の前処理が容易である。またけい光 X 線分析法等の非破壊分析法によって分析する場合にも一層の細胞層あるいはせいぜい二層の細胞層しかない葉は自己吸収が少なく、定量分析するのに都合がよい。

水生蘚苔類を指標植物として用いる試み、及び関連した研究はまだ始まったばかりであるが、水生蘚苔類は今後指標植物として検討を行うに値する植物であると考えられる。

引用文献

- 1) Amakawa, T. (1960) : Family Jungermanniaceae of Japan II. Jour. Hattori. Bot. Lab., **22**, 1-90.
- 2) Bryan, G. W. and L. G. Hummerstone (1977) : Indicators of heavy metal contamination in the Loose estuary (Cornwall) with particular regard to silver and lead. J. Mar Biol. Ass U. K., **57**, 75-92.
- 3) Chow, T. J., H. G. Snyder and C. B. Snyder (1976) : Mussels (*Mytilus* sp.) as an indicator of lead pollution. Sci. Total Environ., **6**, 55-63.
- 4) Koppe, D. E. (1977) : The uptake, distribution, and effect of cadmium and lead in plants. Sci. Total Environ., **7**, 197-206.
- 5) Mojori, L. and F. Petronio (1973) : Marine pollution by metals and their accumulation by biological indicators (accumulation factor). Rev. Intern. Oceanogr. Med. Tomes, **XXXI-XXXII**, 55-90.
- 6) Phillips, D. J. H. (1976) : The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper. I. Effects of environmental variables on uptake of metals. Mar. Biol., **38**, 59-69.
- 7) Porter, E. K. and P. J. Peterson. (1975) : Arsenic accumulation by plants on mine waste (United Kingdom). Sci. Total Environ., **4**, 365-371.
- 8) Preston, A., D. F. Jefferies, J. W. R. Dutton, B. R. Harvey and A. K. Steele (1972) : British isles coastal waters : The concentrations of selected heavy metals in sea water, suspended matter and biological indicators—a pilot survey. Environ. Pollut., **3**, 69-82.
- 9) Roth, L. and H. Homung (1977) : Heavy metal concentrations in water, sediments, and fish from Mediterranean coastal area, Israel. Sci. Technol., **11**, 256-269.
- 10) Sauter, L., D. Van der Ben R. Van Grieken (1979) : Trace analysis of estuarine brown algae by energy dispersive X-ray fluorescence. X-ray Spectrom., **8**, 159-163.
- 11) Schulz-Baldes, M. (1974) : Lead uptake from sea water and food, and lead loss in the common mussel *Mytilus edulis*. Mar. Biol., **25**, 177-193.
- 12) Tjell, J. C., M. F. Hovmand and H. Mosbek (1979) : Atmospheric lead pollution of grass grown in a background area in Denmark., Nature, **280**, 425-426.
- 13) Walker, G., P. S. Rainbow, P. Foster and D. J. Crisp. (1975) Barnacles : Possible indicators of zinc pollution ? Mar. Biol., **30**, 57-65.
- 14) Whitton, B. A. P. J. Say and B. P. Jupp (1982) : Accumulation of zinc, cadmium and lead by the aquatic liverwort *Scapania*. Environ. Pollut. (in press)
- 15) Winner, W. E. and J. D. Bewley (1978) : Contrasts between bryophyte and vascular plant synecological response in an SO₂-stressed white spruce association in central Alberta. Oecologia., **33**, 311-325.

2.2 汚染物質のバックグラウンド調査手法に関する研究

高濃度汚染地域のモニタリングについては既にある程度実施されている。しかしながら、全国あるいは地球規模の長期的環境汚染の変化を検出するためには十分でなく、いわゆるバックグラウンドと考えられる地域の汚染の状況をモニターすることが必要である。

環境汚染は、地球上のいずれかのところにある発生源から汚染物質が空気や水その他を媒体として輸送、拡散されることによって生ずる。この拡散の状態は発生量、媒質の移動速度、物質の性質その他各種の条件で異なるわけであるが、物質によっては既に地球全体にわたって汚染している場合も考えられる。この拡散の状況は、地点を固定してみれば汚染のない状態から時間軸について汚染濃度の増大ということを示される。この場合、増加の基準となる汚染がない状態がベースラインに相当する。

汚染源より遠いところでは汚染物質濃度が増加する速度は極めて小さく、その検出は困難であって、ベースラインを明確にすることが特に重要である。このさい、対象とする物質が人工的に合成したもので、もともとそこに存在しない物質の場合(タイプ1)と汚染に由来するが天然にもともと存在するような物質の場合(タイプ2)とがある。前者ではベースラインは0で汚染の検出は比較的容易であるが、後者では人為と天然との区別は困難である(図2.2-1)。

このような意味で基準となる汚染のない状態を想定して、それを汚染のバックグラウンドと考え、その値をバックグラウンド値、そうした状態の地域をバックグラウンド地域と言う。汚染物質の広がり方は物質によって違うので、バックグラウンド地域については、物質ごとに考える必要がある。また、既に地球全体にわたって汚染している物質があることが考えられる。その場合にはバックグラウンドは概念的なものとしてしか存在しなくなり、モニタリングの立場からは汚染濃度最低のところをもって準バックグラウンドとして注目してゆくことになる。

本研究では日本列島規模の汚染のバックグラウンドが果たして存在するものなのか、また、それが地球規模の汚染からみてどのような意味をもつものであるか、さしあたり我が国において汚染の最も少ないところを仮にバックグラウンドと呼び、大気と陸水の汚染に関するバックグラウンド値を求め汚染モニタリングの基準とするために、我が国におけるバックグラウンド地域の選定を試みた。

広範囲にわたって、高密度で汚染物質の測定が多数行われていれば、その測定値が0あるいは、最も低い値を示す地点の集合をもってバックグラウンド地域と考えることができよう。しかしそれが可能なほど密度の高い観測は、現在日本全域にわたって行われていない。新たに多くの測点のネットワークを作る必要があるが実際的には困難である。本研究のアプローチとしては、汚染

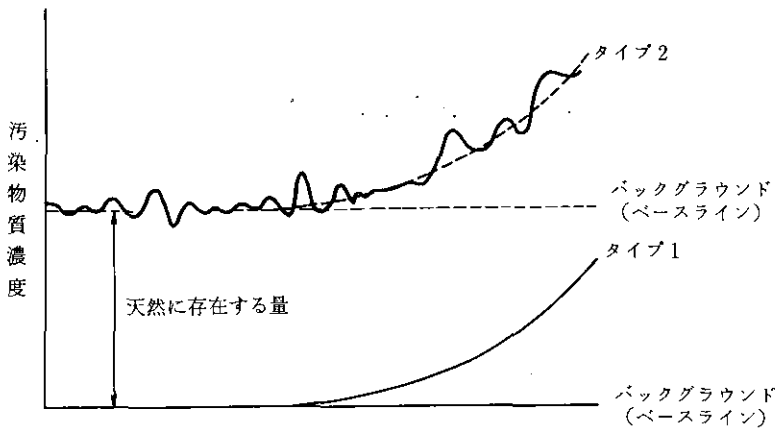


図 2.2-1 汚染物質濃度の増大とバックグラウンド (ベースライン)

源、汚染物質の移動、拡散、変質にかかわる諸因子を検討し、その因子にかかわる既存の情報を用いて地点を選びつつ測定を行いデータを蓄積し解析をすることにより適否を判定してゆく方法をとった。

大気成分に関してのバックグラウンド地域の選定方法としては、汚染源より離れた数地点で、いくつかの成分の測定を行い、適地を選定してゆく方法をとっており、測定データを集めた結果を解析し、若干の候補地を選ぶことができた。

また、この問題と関連して大気中非メタン炭化水素のバックグラウンドとして重要な意味を持つ植物起源有機物に注目して、その挙動を明らかにした。

陸水域を中心としたバックグラウンド地域としては湖水を対象とした。最適な地点を選ぶ方法論として汚染に関連する因子に基づいてスクリーニングを行う方法を検討した。その結果、北海道摩周湖を選定し、湖水中の各種成分の測定を行った。我が国の他の湖沼と比較して、かなり低い値が得られ、この湖がバックグラウンドとして選定の対象となり得ることが認められた。

2.2.1 大気汚染成分のバックグラウンドレベルの測定と評価

(研究担当：溝口次夫・功刀正行・伊藤裕康・西川雅高・植弘澄子・
宮坂恵子・廣瀬妙子・溝畑 朗・榊 正司)

(1) はじめに

地球的規模の大気汚染の変動を検知するためには、大気域のバックグラウンド地点での長期的なモニタリングが必要である。

ヨーロッパでは OECD, WMO などの国際機関が中心となって 1960 年代の終わり頃からバックグラウンド地域におけるモニタリング計画が進行している^{1,2)}。また、ハワイ島マウナロアにおいては過去 20 年間に及ぶ炭酸ガス濃度等のモニタリングが行われており³⁾、グローバルな汚染の広がりを検知している。

一方、我が国においては汚染地域における大気汚染成分のモニタリングは約 20 年間の歴史があり、局所的な汚染の変動、その原因等についての詳細なデータ解析も行われているが、非汚染地域における大気成分の連続したモニタリングはまだほとんど行われていない^{4,5)}。しかし、亜硫酸ガス、窒素酸化物、一酸化炭素などの大気汚染成分についてグローバルな変動をモニタリングする必要のあることは言うまでもない。

本研究の目的は我が国における大気域のバックグラウンドレベル地域での汚染成分の濃度の把握、長期的なグローバル汚染をモニタリングするための地点の選定及びその選定手法を研究することである。

(2) 非汚染地域での大気汚染成分の測定

国内の非汚染地域、すなわち、人為的汚染の影響ができるだけ少ないと思われる地域において大気汚染成分の濃度レベルを把握するため、過去 3 年間に本州の山岳地帯を中心に 7 地点をバックグラウンド地点と選定して調査した。

初年度は岩手県三陸町吉浜の山中(標高約 450 m)及び茨城県緒川村の林の中、第 2 年度は福島県八溝山山頂付近(標高約 1000 m)、富山県黒部湖ダムサイト(標高約 1400 m)及び秋田県萩形ダムサイト⁶⁾、第 3 年度は群馬県矢木沢ダムサイト(標高約 870 m)、及び広島県高野町の丘陵地において測定を行った。

図 2.2.1-1 に測定地点を、また表 2.2.1-1 に各地点での測定結果等を示した。

用いた測定方法はほとんど通常のモニタリング装置によるものであり選定した程度のバックグラウンドレベルであっても、SO₂、NO、NO₂、CO、NMHC などの汚染物質については検出限界付近であって、ここで測定値の精度は必ずしも高いと言えない。

(3) バックグラウンド地点の選定手法とその指標の検索

WMO では大気域のベースラインステーションの選定基準を次のように示している⁶⁾。

- i. 少なくとも今後 50 年間は半径 100 km 以内の所には土地利用に大きな変化が予想されない所
 - ii. 人口密集地域、高速道路、航空路から離れていて、できれば孤島あるいは山岳の樹林限界線の上が望ましい
 - iii. 火山活動、山火事、及び砂じんなどの自然現象による大気汚染のない所
- 以上の基準に適合する地点は我が国では太平洋上の孤島以外には見いだせないであろう。しか



図 2.2.1-1 大気汚染成分測定地点

し、実際に連続してモニタリングを実施する場合には、交通手段の困難なところは適当ではない。したがって、長期のモニタリング地点として選定する非汚染地域は、上記のベースライン地点のレベルからはかなりバックグラウンドとしてのレベルは劣ることになる。しかし、前述したように本研究で測定したバックグラウンド地域であっても、現在のモニタリング装置では、直接それらの測定値によって非汚染地域レベルの評価を行うことは困難である。

一つの地域のバックグラウンドとしてのレベルを評価するための物理的、化学的及び物理化学的手法のうち⁷⁾、次の指標を用いた評価手法を検討した。

- i. オゾン濃度の変動係数による評価
- ii. 主な大気汚染成分濃度による評価モデルの作成
- iii. 浮遊粉じん濃度による評価
- iv. 浮遊粉じん中の特定成分濃度等による評価
- v. 降雨水成分の変動による評価

1) オゾン濃度の変動係数による評価⁸⁾

環境大気中のオゾンは対流圏において光化学反応によって生成するものと、成層圏から降下してくるものとの和と推定されている⁹⁾。バックグラウンド地域において対流圏からのオゾンの比率が少ないものと考え、成層圏からのオゾンの降下量が一定の範囲において等しいものと仮定すれ

表 2.2.1-1 測定結果のまとめ

測定地点	成分	(ppb) 濃度範囲	(ppb) 平均濃度	測定期間
岩手県 三陸町	SO ₂	0 ~ 9.9	1.4	'80.10/ 8 10/11
	NO	0 ~ 27.5	2.5	'80.10/ 8 10/11
	NO ₂	0 ~ 30.0	2.0	'80.10/ 8 10/11
	O ₃	12.5 ~ 52	36	'80.10/ 8 10/11
	CH ₄	1.62 ~ 1.71	1.67 *	'80.10/ 8 10/11
	NMHC		(0.03) *	'80.10/ 8 10/11
	SPM		13.08 **	'80.10/ 8 10/11
茨城県 緒川村	SO ₂	0 ~ 26	4.2	'80.11/17 11/21
	NO	0.9 ~ 7.0	1.83	'80.11/17 11/21
	NO ₂	0.5 ~ 12.9	4.2	'80.11/17 11/21
	O ₃	2 ~ 33	12.9	'80.11/17 11/21
	CH ₄	1.66 ~ 1.88	1.70	'80.11/18 11/21
	NMHC	0.18 ~ 0.55	0.30 *	'80.11/18 11/21
	SPM		38.42 **	'80.11/17 11/21
黒部ダム	SO ₂	0 ~ 15	3	'81. 8/18 8/20
	NO	0 ~ 3	1.0	'81. 8/18 8/20
	NO ₂	0 ~ 1	(0)	'81. 8/18 8/20
	O ₃	13 ~ 48	29.4	'81. 8/17 8/21
	CH ₄	1.6 ~ 1.75	1.64 *	'81. 8/17 8/20
	NMHC	0.07 ~ 0.18	0.11 *	'81. 8/17 8/20
	SPM		14.0 **	'81. 8/17 8/21
秋田県 萩形ダム	SO ₂	3.6 ~ 28.8	12.2	'81.10/ 6 10/ 9
	NO	0 ~ 7.6	3.6	'81.10/ 6 10/ 9
	NO ₂	0 ~ 6	1.6	'81.10/ 6 10/ 9
	O ₃	10 ~ 48	28	'81.10/ 6 10/ 9
	CH ₄	1.63 ~ 1.69	1.67 *	'81.10/ 6 10/ 9
	NMHC	0.06 ~ 0.15	0.10 *	'81.10/ 6 10/ 9
	SPM		9.55 **	'81.10/ 6 10/ 9
群馬県 矢木沢 ダム	SO ₂	0.6 ~ 9.5	3.6	'82. 7/26 7/30
	NO	3.4 ~ 10.6	6.5	'82. 7/26 7/30
	NO ₂	2.0 ~ 8.6	5.0	'82. 7/26 7/30
	O ₃	7.0 ~ 44.0	26.3	'82. 7/26 7/30
	*CH ₄	1.6 ~ 1.8	1.7 *	'82. 7/26 7/30
	*NMHC	0.1 ~ 0.4	0.18 *	'82. 7/26 7/30
	**SPM		11.7 **	'82. 7/26 7/30
広島県 高野町	SO ₂	0 ~ 11	2.1	'82. 7/ 1 8/12
	NO	0 ~ 3	0.5	'82. 7/ 1 7/16
	NO ₂	1 ~ 8	2.2	'82. 7/ 1 7/16
	O ₃	2 ~ 74	26.9	'82. 7/ 1 8/12
	CH ₄	1.60 ~ 2.20	1.741 *	'82. 7/ 1 8/12
	NMHC	0.07 ~ 24	0.122 *	'82. 7/ 1 8/12
	CO	0 ~ 6	2.3 *	'82. 7/ 1 8/12
八溝山	O ₃	15 ~ 60	31.4	'81. 6/29 7/ 6
	SPM		15.3	'81. 5/14 5/21

注) * ppm ** $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ば、オゾン濃度の日変化の差が小さく、かつ、夜間の濃度レベルが高いほどバックグラウンド地点としてのレベルが高いものと評価できよう。そのための指標としてオゾン濃度の変動係数から次式による検討を行った

$$OI = \frac{1}{N} \sum_j^N \left(\frac{S}{\bar{x}} \right)_j \quad (1)$$

OI：オゾン指標（この値が小さいほどバックグラウンド地点としてのレベルが高い。）

N：測定日数

S：1時間値 24 個の標準偏差

\bar{x} ：1時間値の1日平均値

2) 主な大気汚染成分濃度による評価モデル⁸⁾

二氧化硫、窒素酸化物などの測定値をそれぞれの値だけでバックグラウンドレベルを評価することは困難なので、それらの平均値から次式による評価を試みた。

$$BI = \sin^2 \frac{\pi}{n} \sum_i^n P_i \cdot P_{i+1} \quad (2)$$

BI：バックグラウンド指標（この値が小さいほどバックグラウンド地点としてのレベルが高い。）

P_i ：i 成分の濃度 / i 成分の環境基準値。

n：汚染成分の数

3) 浮遊粉じん濃度による評価

浮遊粉じんの自動測定機は他のモニタリング装置と同様、バックグラウンド地点では有効ではないが、ろ過捕集式サンプラーは、例えばローボリュームサンプラーであれば約1週間吸引すれば十分信頼しうる量が捕集できる。したがって、ろ過捕集式サンプラーで適当な吸引を行った粉じんの場合には直接その値で評価が行える。

4) 浮遊粉じん中の特定成分濃度等による評価

浮遊粉じん中の元素成分のうち、Al, Zn, Cu など人為的起源によるものと思われる成分の濃度あるいは成分比による評価及び浮遊粉じん中の炭素の比率による評価を検討した。表 2.2.1-2 に放射化分析法によって求めた成分濃度を、表 2.2.1-3 に元素分析計で求めた全炭素量の浮遊粉じん中の比率を示す。

5) 降雨水成分の変動による評価

降雨水の成分分析がバックグラウンド地点評価のための分析に用いられているが¹⁰⁾、降雨水の成

表 2.2.1-2 大気粉じん中の元素分析値

(ng/m³)

地 名	三 陸	糺 谷	公害研	秋 田	黒 部	矢木沢	八溝山
試 料 名	S-3	K-3	N-3-16	1-96	1-91	1-97	Y-3
捕 集 期 間	1980.10.8 ~10.11	1981. 2.20 ~ 2.23	1981. 4. 9 ~ 4.17	1981.10. 6 ~10. 8	1981. 8.17 ~ 8.21	1982. 7.26 ~ 7.30	1981. 6. 4 ~ 6.29
流 量 (m ³)	85.4	82.0	228.8	69.36	101.2	106.6	748.8
粉じん量 (mg)	0.69	7.24	7.49	0.80	1.42	1.29	9.58
粉じん濃度 (μg/m ³)	8.08	88.29	32.74	11.53	14.03	12.1	12.8
Na	980.0	1400.0	420.0	130	91	95	48
Al	110	2300	550	100	140	89	88
Cl	1100	4600	220	100	<20	140	120
K	200	870	200	100	80	40	140
Ca	300	1900	380	70	100	200	20
Sc	0.022	0.55	0.090	0.019	0.018	0.010	0.020
Ti	<10	200	50	<10	< 9	10	8
V	1.0	15	6.3	0.66	1.0	0.98	0.69
Cr	< 1	27	1.6	3.3	3.0	4.1	1.2
Mm	3.5	95	17	2.6	3.8	3.4	2.8
Fe	98	3300	430	83	110	51	61
Co	0.17	2.4	0.22	0.093	0.086	0.10	0.72
Ni	4	52	< 2	5.8	10	3.7	24
Cu	9	130	20	< 6	< 4	19	260
Zn	< 7	600	84	< 9	< 6	20	910
As	0.92	5.8	4.8	0.69	0.68	< 0.04	0.46
Se	< 0.4	9.8	0.95	0.26	0.25	0.06	0.1
Br	1.8	15	1.8	2.3	1.5	1.7	0.77
Rb	< 0.3	3.1	1.2	0.4	0.4	< 0.2	0.3
Mo	< 0.2	4.2	0.74	< 0.1	< 0.1	< 0.06	< 0.02
Ag	0.36	1.4	0.53	0.04	0.06	0.08	< 0.04
Cd	< 0.7	11	1.3	< 0.4	< 0.3	0.4	1.3
Sn	< 8	<20	< 7	< 3	< 3	< 9	10
Sb	0.24	5.6	1.4	0.18	0.28	0.46	0.48
I	0.8	4.1	3.5	2	1	0.7	0.42
Cs	0.02	0.18	0.068	0.02	< 0.02	< 0.01	< 0.3
Ba	< 3	30	< 2	< 3	5	< 2	< 2

表 2.2.1-3 大気粉じん中の炭素の比率

測定地点	大気中の粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	炭素の比率 (%)
国道17号線	82.4	50.1
桃 谷	110	16.9
筑 波	58.5	18.1
八 溝 山	23.9	18.6
三 陸 町	23.4	9.8

注) サンプルングはハイボリュームエアサンプラーで行った。

分の由来について論議する必要があり、その値だけから直接バックグラウンドレベルを評価するのは危険である。ここでは、同一降雨中の初期降雨水と相当時間経過した後の降雨水の2度サンプルングを行い、その成分比による評価を検討した。表 2.2.1-4 に黒部湖ダムサイト及び同時期にサンプルングした筑波（国立公害研究所敷地）での降雨水中の成分分析結果を示す。

表 2.2.1-4 降雨水の分析結果

測定地	雨量	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	PH	電導度
	mm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	-	$\mu\text{S}/\text{cm}$
黒 部	(01)	0.3	0.05	1.20	30	50	10	22	5.1	5.7
	(13)	1.0 _s	N.D.	1.0 _s	30	50	10	35	4.7	7.7
公害研	01	4.9	1.39	2.7	860	150	179	700	4.1	28
	13	2.5	0.20	0.8	61	50	30	100	4.3	19

() 内は簡易測定による。

(4) 考 察

本州内の非汚染地域と想定される山岳、林野など7地点において前述したように大気汚染成分の測定を行った。しかし、ほとんどの地点で、極めて短期間の測定であったこと、測定時期が異なること及び主な成分について測定機の検出限界付近の濃度であったことなどによって、そのまま、測定地点間のレベルの比較を行うことは危険である。したがって、地理的・地形的条件などの情報も含めて、前述したバックグラウンドレベル評価手法の結果から次のように考察した。

長期的にバックグラウンドレベルをモニタリングするための地点を選定するという目的のため、筑波（国立公害研究所）にできるだけ近い所、という条件から、茨城県内では最も汚染の少ないと想定された緒川村及び福島県との県境にある八溝山を選んだ。緒川村は周辺 20 km 以上の範囲

にはほとんど発生源は認められないが、他の測定地点と比較して、ほとんどの評価において最も悪い値を示している。八溝山々頂付近は電源等の都合からオゾン及び浮遊粉じんの2項目しか測定できていないので評価は困難である。しかし、オゾン濃度の変動から判断するとレベルは高いと評価できるかも知れない。ただ、表2.2.1-2によると、汚染地域で高濃度を示すAl, Zn, Cuなどの元素成分が他の非汚染地域の値に比べてかなり高い値を示している。これは測定地点付近の局所的な汚染の影響によるものと推定される(測定地点は電々公社の無線中継所を借用したため、ケーブル等からの汚染と考えられる)。いずれにしても、八溝山では測定地点を再検討して詳しいサンプリングが望まれる。

矢木沢ダムサイトは東京から百数十キロメートル離れた地点にあり、また、周辺数十キロメートルの範囲も森林で囲まれた地点であるが、夏季に測定したためか、広域汚染の影響を受けている可能性がある。また、ダムサイト周辺の駐車場など局所汚染の影響も地形的に避けられないものと思われる。

秋田県萩形ダムサイトは地理的な位置は適当と考えられるが、亜硫酸ガス濃度が高くその原因が自然現象なのかどうか不明である。広島県高野町は瀬戸内海工業地域から60 km近く離れており、測定値もかなり低い値を示している。

今回の測定結果では、黒部湖ダムサイト及び三陸町吉浜の2地点が人為的汚染の影響が最も少ないバックグラウンド地域として評価される。ただし、三陸町の場合は、北及び南それぞれ十数キロメートルの所にいくつかの山を隔ててはいるが汚染の発生源があり、風向によってはその影響を受けることが考えられる。

以上の考察結果から、バックグラウンド測定ステーションを本州内において選ぶとすれば、東北地方の山岳、林野地帯又は中部山岳地帯の高所に求められるであろうが、交通路、電源等の確保を含めて検討しなければならない。

次に、バックグラウンドレベル指標の検索結果については、いずれもデータ数が乏しいため、今回の結果だけから結論を急ぐことは危険ではあるが、オゾン濃度の変動率、BI-値についてはほぼ評価できるものと考えられる。実際には、これらの指標を総合的に評価するのがより高精度の結果を得る方法であろう。浮遊粉じん中の成分、降雨水成分だけでなく他の指標についても、更に測定データを重ねて検討する必要があることは言うまでもない。

(5) おわりに

非汚染地域での大気汚染成分濃度レベルの確認、バックグラウンドモニタリングステーション候補地域の選定及びバックグラウンドレベルの評価のための指標の検索について、7地点のフィールド調査も含めて過去3年間にわたって検討した結果、一応その成果を得ることができた。今後この分野の研究を進める上で、有用な情報を提供することができたものと確信している。

大気中のガス状成分を測定する場合には水、土壌などの媒体と異なり、サンプリングと同時に

分析を行う必要があることがほとんどであり、そのために、モニタリング装置を動かすための電源、収納する建屋などが必要であり、適地と評価した地点をステーションにできるとは限らない。また、地図上では適地と考えられても、現地調査によって思わぬ自然現象の影響があったり、また、海岸では漁船等の影響を受ける所が多く、大気域のバックグラウンドステーションの設置には予想以上の困難が伴うことを覚悟しなければならない。

引用文献

- 1) Konning, H., W. A. Köhler (1978) : Monitoring global air pollution. Environ. Sci. Technol., 12, 384-389.
- 2) Wallen, C. C. (1975) : Global Atmospheric Monitoring. Environ. Sci. Technol., 9, 31-34.
- 3) C. D. Keeling (1978) : The Influence of Mauna Loa Observatory on the Development of Atmospheric CO₂ Research. 36-54. J. Miller, Ed., : Mauna Loa Observatory a 20th Anniversary Report. 158p., NOAA.
- 4) 全国公害研究所協議会(1978) : 環境における大気汚染物質の分布量に関する研究. バックグラウンド調査総合解析書.
- 5) 気象研究所 (1978) : バックグラウンド大気汚染の測定法の開発. 気象研究所技術報告, 第1号, 19-34, 117-123.
- 6) 串崎利兵衛・原田朗 (1971) : 大気バックグラウンド汚染と大気化学観測. 測候時報, 38, 2-9.
- 7) 溝口次夫ら(1982) : 大気成分のバックグラウンド調査. 国立公害研究所研究報告, 第36号, 61-88.
- 8) 溝口次夫ら (1982) : 大気成分バックグラウンド地点選定法の検討. 京都大学環境衛生工学研究会第4回シンポジウム講演論文集, 66-71.
- 9) Reiter, E. R. (1978) : Impact of stratospheric ozone on tropospheric concentration. A. S. T. M., 506-519.
- 10) Petrenchuk, O. P. (1977) : Atmospheric precipitation sampling procedures and application of cloud water chemical composition data to estimation of background aerosol chemical composition. WMO Air Pollut. Meas. Tech. Conf., Part 2, 50-57.

2.2.2 大気中の植物起源有機物質

(研究担当：横内陽子・安部喜也・藤井敏博・向井人史)

(1) まえがき

大気汚染の主要な問題点である光化学スモッグは、主に自動車などによって排出される非メタン炭化水素 (NMHC) と窒素酸化物 (NO_x) が光化学反応を受けて、酸化性物質に変わり、エアロゾルを生成するものである。この光化学スモッグ生成において重要な役割を果たす NMHC は、

バックグラウンド、すなわち、人間活動に全く影響されない大気中にも存在する。その主なものは、天然ガスや火山ガスに含まれる炭化水素と、植物から大気中に放出されるテルペン類であり、量的にはテルペンが最も多い。テルペンは、植物の二次代謝産物で、大気中に放出されるものは、炭素数5のイソプレンと炭素数10のモノテルペンである。両者ともオレフィンであり、気相における反応性は高い。これら天然起源の大気中 NMHC の挙動を知ることは、人間活動のない場合の大気化学に関する知見を与えるとともに、人間活動によって近年環境中濃度が増加している NO_x やオゾンとそれらとの相互作用による影響を推測するためにも必要である。また、NMHC 濃度の環境基準等について議論する場合にも天然起源 NMHC の寄与を正しく評価する必要がある。

バックグラウンド大気について、エアロゾルを考えた場合、海塩粒子といった天然起源のものが挙げられる。テルペンも気相反応によって凝集性の物質に変わり、エアロゾルを生成すると言われているが⁴⁾、環境大気中での測定例はほとんどない。このテルペン起源のエアロゾルが存在するなら、それらは、粒径などの諸性質において、人為起源の NMHC から生成する光化学スモッグに類似すると考えられるため、その存在量や気象、視界などへの影響が注目される。

本研究では、植物起源揮発性有機物質が、ガス及びエアロゾルとして、バックグラウンド大気中どのように寄与しているかを明らかにすることを目的として、日本の比較的汚染の少ない数か所において、モノテルペンその他の測定を行った。

(2) バックグラウンド地域における大気中モノテルペン濃度の測定

バックグラウンド大気に対する植物起源揮発性有機物質の寄与を明らかにすることと、それらの日本の森林地域の大気中における上限濃度を推定するための調査を行った。56年度の調査地は、日本の北部、中部、南部を代表させて、摩周湖、黒部、屋久島の3か所を選んで、大気中モノテルペンの測定を行った。57年度は、千葉県清澄と摩周湖において、モノテルペンを含む大気中有機物質の分析を行った。

1) 測定法

大気中のモノテルペン濃度は森林内でも ppb あるいはそれ以下と低濃度であるため、何らかの濃縮操作が必要となる。56年度の調査は、遠隔地が多いため、運搬に好都合な常温吸着法を採用したが、57年度調査ではより低沸点の物質も捕集できるよう、低温濃縮法を用いた。

2) 摩周湖畔(56年度)

昭和56年6月27日から28日にかけて、表2.2.2-1に示す5か所の大気中モノテルペンの分析を行った。いずれのサンプル中でも α -ピネンが最多成分であり、 α -ピネンしか検出できない例もあったため、表2.2.2-1には、 α -ピネンの定量結果のみを示した。摩周湖畔で、 α -ピネンが 0.01~0.02 ppb。最高濃度はクッジャロ湖畔の林の中の 0.09 ppb であった。

表 2.2.2-1 摩周湖周辺の大气中 α -ピネン濃度

No	サンプリング地点	日時	天候	気温 ($^{\circ}$ C)	風速 (m/s)	α -ピネン濃度 (ppb)
1	摩周湖畔	6月27日 12:50	晴	19.0	1	0.02
2	清里峠南 (カラマツ林)	6月27日 15:55	晴	17.9	0.5	0.06
3	ケネカ用付近	6月27日 16:40	晴	16.0	—	0.04
4	摩周湖畔	6月28日 8:10	小雨	13.0	1	0.01
5	野上峠上 (トド松林)	6月28日 14:26	曇	14.4	0.6	0.06
6	クッシャロ湖畔 (トド松、シダノ木)	6月28日 16:50	小雨	14.6	0.4	0.09

3) 屋久島(56年度)

表 2.2.2-2 に屋久島の 6 か所における昭和 56 年 7 月 29 日, 30 日の大气中 α -ピネン濃度を示す。天候はくもり又は小雨と, モノテルペンを消費するオゾン濃度の低くなる条件であったが, α -ピネン濃度は 0.12 ppb 以下と低濃度であった。

表 2.2.2-2 屋久島の大气中 α -ピネン濃度

No	サンプリング地点	日時	天候	気温 ($^{\circ}$ C)	風速 (m/s)	α -ピネン濃度 (ppb)
1	雪岳 — A	7月29日 10:35	曇	19.4	0.1	0.12
2	雪岳 — B	7月29日 10:54	霧	19.2	0	0.05
3	雪岳 — C (ヤクスギランド)	7月29日 14:05	曇	20.4	0.6	0.09
4	雪岳 — D (杉植林)	7月29日 15:40	薄曇	26.0	0.3	0.08
5	白谷雲水峡 — A	7月30日 13:22	小雨	21.5	0	0.05
6	白谷雲水峡 — B	7月30日 14:07	曇	20.7	—	0.02

4) 黒部及び筑波 (56年度)

黒部湖周辺において、4か所でモノテルペン濃度の測定を行った(昭和56年8月18日～19日)。結果は表2.2.2-3に示すとおりである。筑波の松林大気中のテルペンに関する測定では、夜間のモノテルペン濃度は日中の10倍以上であったが、今回の結果では昼と夜の差は特に見られなかった。これはオゾン濃度が1日中ほぼ30 ppb前後であって、テルペンの消費速度があまり変わらなかったことが主な理由と考えられる。

表 2.2.2-3 黒部湖周辺の大気中 α -ピネン濃度

No	サンプリング地点	日時	天候	気温 ($^{\circ}$ C)	α -ピネン濃度 (ppb)
1	ロジックロヨン庭	8月18日 21:00	曇	18.5	0.06
2	船着場ステーション	8月19日 11:30	曇→雨	17.1	0.08
3	船着場上流	8月19日 14:00	曇	20.5	0.07
4	ロジックロヨン付近	8月19日 15:04	晴	17.3	0.04
5	ロジックロヨン庭	8月19日 19:40	曇	15.6	0.09

5) 清澄、摩周湖畔 (57年度)

表2.2.2-4には、千葉県清澄の杉林内(昭和57年8月4日)及び摩周湖畔(昭和57年9月12日)において採取した大気サンプル中で同定された化合物名を示す。清澄では植物起源と考えられるものとして、 α -ピネン、 β -ピネンなどのモノテルペン炭化水素の他に、カンファー及びセスキテルペン($C_{15}H_{24}$, $C_{15}H_{24}O$)が検出されている。カンファーはこの林を形成している杉の葉油中には検出されず、摩周湖畔と同様、その起源は不明である。セスキテルペンはまた、多くの針葉樹の精油中に含まれるものであるが、葉から直接大気中に放出されたものであるか、落葉などに含まれていて、土壌粒子に付着して大気中に舞い上がったものであるのか興味もたれる。排ガス成分として注目される低分子のベンゼン置換体について見ると、清澄より更に清浄地域であると考えられる摩周湖畔で、キシレンなどが検出されているのに、清澄では全く検出されなかった。1回限りの調査であるため断言はできないが、清澄のサンプリング地点が森林内であることから、植物群落による汚染ガスの吸収の結果と考えることもできる。炭素数14以上の一連の飽和炭化水素の定量結果を、筑波の大気分析結果と合わせて図2.2.2-1に示した。ここでは、筑波→清澄→摩周とほぼ一けたずつ濃度が下がっている様子が見られる。

表 2.2.2-4 清澄及び摩周湖畔の大気中の中沸点有機物質

	清 澄	摩 周
4-methyl-2-pentanone		+
4,4-dimethyl-2-pentanone		+
<i>m</i> -xylene		+
<i>o</i> -xylene		+
acetic acid	+	
α -pinene	0.11 ppb	
β -pinene	0.10 ppb	
trimethyl benzene		+
C ₁₀ H ₁₆	+	
limonene	0.03 ppb	
2-ethyl-1-hexanol	+	
nonanal		+
C ₁₁ H ₂₄	+	+
camphor	+	+
decanal		+
C ₁₄ H ₃₀	+	+
C ₁₅ H ₂₄	+	
C ₁₅ H ₂₄ O	+	+
C ₁₅ H ₃₂	+	+
C ₁₆ H ₃₄	+	+
C ₁₇ H ₃₆	+	+
C ₁₈ H ₃₈	+	+
C ₁₉ H ₄₀	+	+
butyl phthalate	+	+
C ₂₀ H ₄₂	+	+
C ₂₁ H ₄₄	+	+

6) 結 論

以上、4か所のバックグラウンド地域でかつ樹木の多い地域での α -ピネン濃度はいずれの場合も0.12 ppb以下と低濃度であった。

屋久島は日本の南部に位置し、平地の気温は高いが、実際に樹木が多く生えているのは山間部で気温も低くなっている。植生も屋久杉の他は、テルペン放出量が針葉樹より少ない広葉樹であり、屋久島における測定値が必ずしもテルペン濃度の最大値の目安となり得ないようであった。研究所内松林で1年間調べた大気中 α -ピネン濃度変動の結果と今回の調査結果を比べてみると、林の中で測っているデータに関しては、気温で対応する季節の筑波での α -ピネン濃度の範囲内にある。

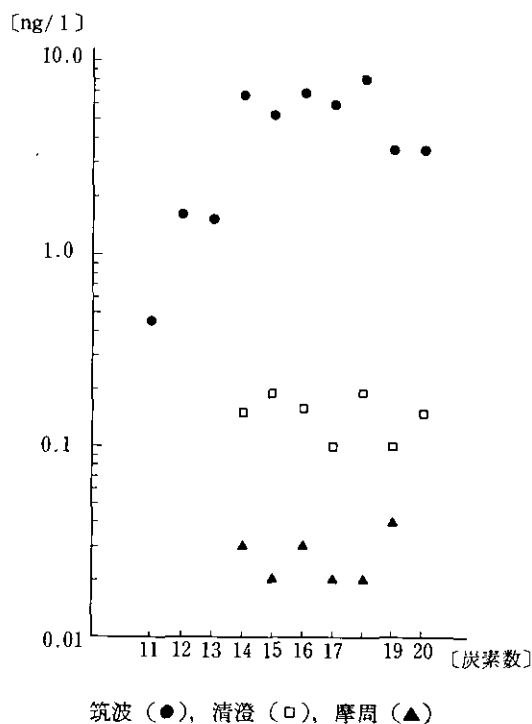


図 2.2.2-1 大気中のアリファチック炭化水素 (C₁₁-C₂₀) 濃度

すなわち、日本国内のいずれの地点の森林でも、その大気中 α -ピネン濃度は、所内の松林内で測っている濃度とそれ程変わらず、むしろ気象条件等の違いによる日々間のバラツキの方が大きいと言える。 α -ピネンが大気中植物起源揮発性有機物に占める割合は、清澄の場合で、30~45%筑波の松林の場合で約 70%前後であった。イソブレンを主として放出するかし以外の樹木は、多くの場合、その放出有機ガスの 10%以上を α -ピネンが占めている⁵⁾。このことと、今回の調査での最も高濃度であった α -ピネン 0.12 ppb という値から、植物起源大気中有機物質濃度の最大値を見積もってみると、 α -ピネン相当で 1.2 ppb、これをメタン換算すると 12 ppb = 0.012 ppm ということになる。一方、筑波の松林における植物起源有機物濃度の最大値はモノテルペン 1 ppb すなわちメタン換算で 10 ppb = 0.01 ppm となる。これらの値を、日本のバックグラウンド地域における NMHC の値 (~0.1 ppm 前後) と比較してみると、NMHC の 10%程度を説明するだけで、他は人為汚染物質の影響と考えられる。また、大気中のテルペンは反応性が高く、林から遠ざかるにつれて急激に減少する⁶⁾ので、林に近接した場所以外での NMHC 測定にはほとんど影響を与えないと言える。

ただ、人為汚染物質についても言えることであるが、逆転層が低い所にあり、オゾン等の反応

種がないような状況では、当然、テルペンも高濃度となる。実際、筑波の松林においてもこのような条件となる夜間は、昼間の10倍近くになることもある。したがって、上記のテルペン濃度の最大値、メタン換算で10 ppb という値は、特殊な状況を除き、日本国内で大気中に通常存在しうる最大濃度という意味である。

(3) バックグラウンド地域の森林大気中における粒子状有機物質の分析

テルペンの気相反応生成物の環境大気中における存在を確認することと、そのバックグラウンド大気への寄与を知ることが目的として、森林大気中のエアロゾルの分析を行った。測定対象地域としては、汚染の少ないと考えられる清澄の杉林内と、筑波の松林内を選んだ。

1) 測定

エアロゾルは、ハイボリュームサンプラーを用いて、石英ガラスフィルター上に集めた。清澄では、昼夜のエアロゾル成分の比較を行うため、昼と夜に分けてサンプリングを行った。フィルターは、実験室に持ち帰り、ジクロロメタン、引き続いてメタノールによるソックスレー抽出を行った。これらの抽出液は、濃縮後、GC及びGC-MS分析に供した。化合物の同定は、マススペクトルに基づいて行い、特に、テルペン起源のものに関しては、前もって実験室で行ったテルペンとオゾンの気相反応により生じた生成物のGC-MS分析の結果と対応させた。

2) 結果と考察

a) 清澄のエアロゾル

清澄の昼・夜のサンプルのジクロロメタン、メタノール抽出物について、その*n*-アルカン換算の有機物量をガスクロマトグラム上のピーク面積から求めた結果を表2.2.2-5に示す。エアロゾル重量濃度は夜間の方が高いにもかかわらず、大気中のGC分析可能なエアロゾル有機物濃度は、昼間の方が夜間より高くなっている。

表 2.2.2-5 エアロゾルの溶媒抽出物の濃度

試料	溶媒	重量(μg)	濃度	
			(mg/g エアロゾル)	(μg/m ³ 空気)
清澄(D)	CH ₂ Cl ₂	201	6.5	0.20
(日中サンプリング)	CH ₃ OH	250	8.1	0.25
清澄(N)	CH ₂ Cl ₂	129	2.6	0.09
(夜間サンプリング)	CH ₃ OH	113	2.3	0.08

図 2.2.2-2 は、昼間のエアロゾルサンプルの GC-MS による total ion monitoring (TIM) クロマトグラムを示す。No.5 のピークの保持時間及びマススペクトルは、 α ピネンとオゾンとの気相反応による主要な生成物であるピノニックアルデヒド (2',2'-dimethyl-3'-acetyl-ethanal) と一致した。その濃度は、GC 上の相当するピークの面積から、大気中で $2 \text{ ng}/\text{m}^3$ (w/v)、エアロゾル中で 65 ppm (w/w)、GC 分析可能な有機物中で約 1% と求められた。また、No.3 のピークは、 β -ピネンとオゾンの主要な反応生成物 (6,6-dimethyl-bicyclo [3.1.1] hept-2-one) に似たマススペクトル及び保持時間をもつことから、 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_9$ 化学式をもつモノテルペン起源の物質と考えられた。No.8 のピークは $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$ の化学式をもつセスキテルペンの一種と推定された。この物質も植物に由来するが、大気エアロゾルへの導入は、セステルペンを含む腐食土などの巻き上がりによると考えられる。

メタノール抽出物は、生物由来と考えられるパルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸が大部分で、都市域のエアロゾルがもっと多種類のカルボン酸を多く含んでいる⁷⁾ことと対照的であった。

b) 筑波のエアロゾル

筑波の松林で集めたエアロゾルを清澄の場合と同様に分析した。その結果、都市エアロゾルで見られるような、より多種類のカルボン酸、炭化水素、フタル酸エステル、アルコール類が検出された。テルペン起源の化合物に関しては、ピノニックアルデヒドが大気中で $2.6 \text{ ng}/\text{m}^3$ (w/v)、エアロゾル中で 51 ppm (w/w) の濃度で測定された。

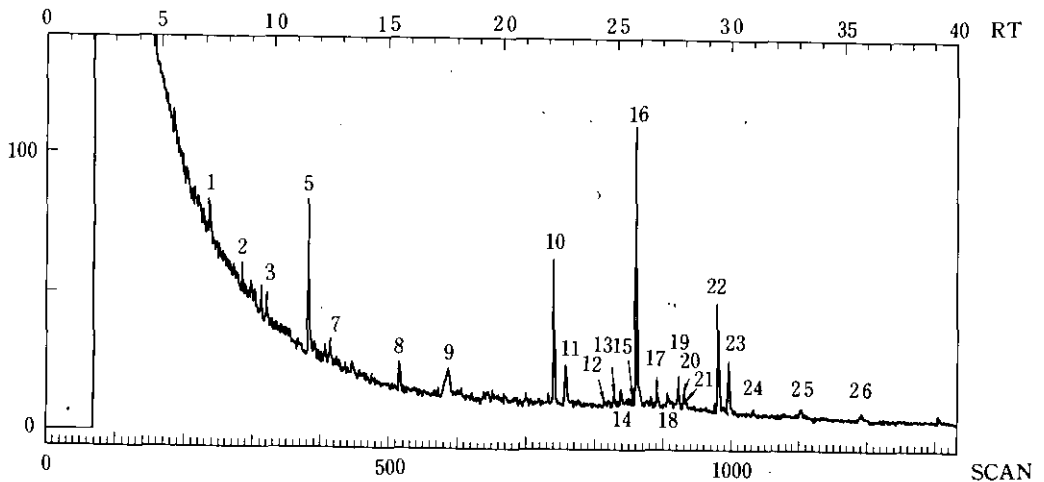


図 2.2.2-2 清澄山で日中サンプリングしたエアロゾル試料の CH_2Cl_2 抽出物の TIM クロマトグラム

c) テルペン起源エアロゾル

主要な α -ピネン-オゾン反応生成物であるピノニックアルデヒドが、筑波の松林及び清澄の杉林の両方において検出された。このことは、実際にテルペンの気相反応生成物が森林地帯のエアロゾルとして存在することを強く支持するものである。量的には、エアロゾル中 50-60 ppm と少なかったがテルペン起源エアロゾルは大気中に何ら影響をもたないとは言いきれない。その理由は、一つには、ピノニックアルデヒドが比較的高い蒸気圧をもつことから、ハイボリュームサンプラーによるサンプリング中の損失が大きいと考えられること、もう一つは、ハイボリュームサンプラーの場合、全粒径のエアロゾルを集めていて、気象や視界に影響を及ぼすサブミクロン粒子中のテルペン起源物質の濃度が不明なことである。

今後、特にテルペン起源のエアロゾルを対象とした捕集装置を工夫することなどにより、そのバックグラウンド大気における役割を正しく評価することが必要であるが、本研究においてピノニックアルデヒドが森林内大気中にありふれて存在することが確認されたのは、テルペンの挙動、役割の研究における一つの重要な進歩であるといえる。

引用文献

- 1) Went, F.W. (1960) : Blue Haze in the Atmosphere. *Nature*, **187**, 641-643
- 2) Research Triangle Institute (1974) : Natural Emission of Gaseous Organic Compounds and Oxides of Nitrogen in Ohio and Surrounding States. EPA Contract 68-02-1096.
- 3) Grimsrud, E. P. (1975) : Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO_x photooxidation and ozonolysis. *Int. J. Chem. Kinet.*, **7**, Symp. 1, 183.
- 4) Wilson, W. E., *et al* (1972) : Haze formation - Its nature and origin. EPA, CPA, 70-Neg. 172, Coordinating Research Council CAPA-6-68.
- 5) Zimmerman, P. R. (1979) : Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a methodology for compiling biogenic emission inventories. Final Report, EPA-450/4-79-004.
- 6) Graedel, T. E. (1979) : Terpenoids in the atmosphere. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **17**, 937.
- 7) 安原昭夫 (1982) : 大気粒じん中の高級脂肪酸の検出. 国立公害研究所研究報告, 第 36 号, 167-175.

2.2.3 陸水域バックグラウンドモニタリングステーション候補地の選定

(研究担当：大槻 晃・安部喜也・河合崇欣・白石寛明・野尻幸宏・植弘崇嗣)

(1) まえがき

全国的な環境汚染の傾向をできるだけ早期に検知するためには、汚染物質が全く存在しないか、あるいはその濃度に低い地域、いわゆるバックグラウンド地域を定めてそこにおいて汚染物質のモニタリングを行うことが必要である。本研究では陸水に関するバックグラウンドモニタリングステーションの候補地をどのような基準で選定するか検討した。

(2) 淡水域バックグラウンドモニタリングステーションとしての条件

淡水域のバックグラウンドモニタリングの場として、湖沼、河川、地下水が考えられるが、汚染物質の濃度が日変動及び季節変動の影響を大きく受けるべきでないこと、しかし、その濃度変動が敏感に現われることが望ましい。例えば、地下水の場合、浸透する間に汚染物質が土壌に吸着され、また分解されてしまいその濃度の変動が現われるのは数年又はそれ以上遅れることも考えられる。また河川の場合、その水質は湖沼の場合に比べて降水量の多少により大きく変動する。これらの点を考慮すると、ある大きさを持った湖沼が最も適していることになる。さらに、流入河川を持たず、集水域からの影響が少ないほど良いはずであり、人工湖(ダム)はその目的から除外される。すなわち淡水域バックグラウンドステーションとしての順位をつけるとすれば、湖沼、河川、地下水となろう、

(3) 湖沼のバックグラウンドモニタリングステーションとしての選定基準

全国的な規模の環境汚染を早期に検知するためには、汚染物質が全く存在しないか、又はその濃度が低ければ低い所ほど適したモニタリングステーションとなるはずである。

一般的原則としては、陸上のバックグラウンドステーションは大きな集落や大規模な農耕地から 100 km 以上離れた自然地域に設けねばならないこととされている(SCOPE レポート⁹⁾)。しかしながら国土が狭く、人口の多い我が国ではそのような原則を適応することはほとんど不可能に近い。特に、淡水域のバックグラウンドモニタリングステーションとして湖沼を選定する場合には限界がある。

ここで湖沼として取り上げた基準は、仮にその表面積が 4 km²以上、平均水深が 20 m 以上とした。その理由は、表面積が小さく平均水深が浅い場合、年々わずかな気候の変動に伴い湖沼周辺及び湖底質の影響を強く受けることが予想されるからである。以下、選定基準となる条件を大別

してみる。

1) 湖沼学的条件

陸水学的には、湖沼はその集水域を含めた一つの系として見なされる。すなわち、湖沼の水質は集水域から流入する河川水の水質に大きく依存している。また、全国的な規模の汚染を考える場合、汚染物質の主要な供給源は大気圏である。これらの基本的な事柄を考慮すると次のような条件が考えられる。

- a. 湖水中の汚染物質濃度が低い程よい。
- b. 湖沼表面積／集水域面積の比が大きい程よい。
- c. 湖水容積／集水域面積の比が大きい程よい。
- d. 湖水の平均滞留時間が長い程よい。
- e. 湖沼の海拔高度が高い程よい（人為的な活動の影響を受けることが少ない）。

2) 自然的要因

我が国における代表的な湖沼の成因を考えた場合、火山活動の影響は重要な因子となろう。

- a. 温泉水（含鉱山排水）の流入の有無
- b. 火山活動の影響の有無
- c. 森林火災の有無
- d. 地形的、地質学的条件

3) 人文地理学的条件

人為的な活動がその集水域内及びその一帯にどの程度あるか、簡易な調査項目で推定することが必要である。

また、その湖沼がレクリエーション、水産業、農業、発電にどのようなかたちで利用されているか、人為的活動の影響を推定する上で重要である。

- a. 集水域内の人口密度
- b. 湖沼周辺 50 km 以内に存在する人口 5 万人以上の都市の数
- c. 集水域内に存在する従業員 100 人以上の工場数
- d. 集水域内に高速道路がなく、幹線道路（国道）が 10 km 以内でないこと。
- e. 飛行場及び航空路が 10 km 以内または上空にないこと。
- f. 遊覧船の有無
- g. 遊覧用のモーターボートの有無
- h. 養殖業の有無
- i. 稚魚の放流の有無

- j. 農業用水としての利用の有無
- k. 人為的な水量管理（数 m 以上の水位変動）の有無
- l. 長期間ほとんど開発されないことの保証の有無

(4) 湖沼の選定

1) 湖沼学的条件からの選定

表 2.2.3-1 に選定の対象となった湖沼名及び水文学的条件を示す²⁾。湖沼の最低の基準として表面積 4 km²以上、平均水深 20 m 以上と定めることにより 12 個の湖沼に限定された。これらの湖沼は 20 年前はすべて貧栄養湖として挙げられていたものであるが³⁾、今日では琵琶湖、芦ノ湖は中栄養に属すると考えられている。

ここに選定の対象になった湖沼は、湖水の平均的滞留時間はすべて数年以上であり、条件を最低満たすことが分かる。また、図 2.2.3-1 に示すように、集水域面積と湖表面積の比から見ると、摩周湖、倶多楽湖、池田湖、（及び、導水集水域面積を考慮しない場合の田沢湖、十和田湖）が適していることになる。さらに集水域面積と湖水容積の比から見ると、支笏湖、摩周湖、倶多楽湖が浮かび上がってくる。十和田湖、田沢湖は導水事業によってその条件が大きく変わってしまっている。

以上湖沼学的な条件からみると、摩周湖、倶多楽湖が最も適していることになる。

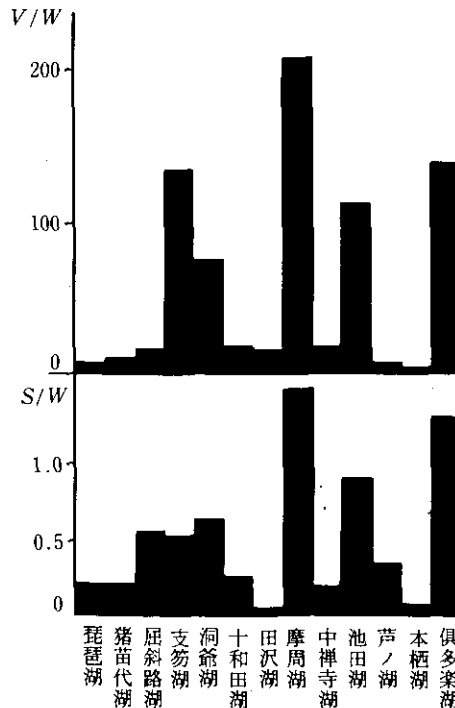


図 2.2.3-1 湖沼の S/W と V/W

表 2.2.3-1 選定の対象となる湖沼と選定に関連する因子

パラメーター 湖沼名	所 在 (府県支庁)	表面積 S(km ²)	集水域面積 ³⁾ W(km ²)	最大深度 (m)	湖水容積 V(km ³)	平均水深 (m)	滞留時間 (年)	集水域人口 (×10 ³)	水面海拔 高度(m)	S/W	V/W (m)	主成因
琵琶湖	滋 賀	674	3126	103	27.5	41.2	4.8	850	8.5	0.216	8.79	周囲の隆起
猪苗代湖	福 島	104	482	93.5	5.40	51.9	3.7	27.7	514	0.216	11.2	カルデラ
屈斜路湖	釧 路	77.5	136	120	2.20	28.4	12	2.96	121	0.570	16.1	カルデラ
支笏湖	石 狩	77.3	142	363	19.5	256	(3.3) ¹⁾	0.37	248	0.544	137	カルデラ
洞爺湖	胆 振	69.4	107	179	8.19	117	9.3	7.08	84	0.648	76.5	カルデラ
十和田湖	青森, 秋田	59.0	60 (導水 160)	334	4.19	71.0	8.5	1.10	401	0.268	19.0	カルデラ
田沢湖	秋 田	25.5	22.3	423	7.20	280	7.9	0	249	0.060	17.0	カルデラ
摩周湖	釧 路	19.6	12.9 ⁵⁾	212	2.70	137	(-) ²⁾	0	351	1.52	209	カルデラ
中禅寺湖	栃 木	11.5	58.5	172	1.10	94.6	7.2	1.90	1269	0.196	18.8	カルデラ
池田湖	鹿 児 島	11.1	12	233	1.38	125	53	1.64	66	0.925	115	カルデラ
芦ノ湖	神 奈 川	6.9	19	40.6	0.175	25.0	(4.5) ¹⁾	3.10	722	0.363	9.2	カルデラ
本栖湖	山 梨	5.1	61	133	0.360	65.3	6.5	0.80	900	0.084	5.9	カルデラ
倶多楽湖	胆 振	4.3	3.2	147	0.456	105	(-) ²⁾	0.002	260	1.34	142	カルデラ

- 注 1) 流出量からの概算
 2) 流出流入河川なし
 3) 湖表面積は含まれていない
 4) 導水集水域面積を除いた場合
 5) 堀内 本報告書

2) 自然的要因からの選定

選定の対象になった湖沼の成因が、琵琶湖を除きすべてが火山作用によるカルデラ湖であることから、温泉水、鉱山排水の流入及び火山活動の影響の有無が、微量重金属元素を考える場合極めて重要である。猪苗代湖、屈斜路湖は貧栄養であるとともに、酸性湖に属するとされている。温泉水の流入がないと考えられるのは摩周湖、池田湖、本栖湖、倶多楽湖であるが、火山活動の影響を受ける可能性は持っていると考えべきであろう。地形的に見るとほとんどがカルデラ湖で山地にあるため、一般的に集水域面積が小さく、人為的な活動は少なく、バックグラウンドステーションとして適している。特に摩周湖の場合は優れているといえる。

3) 人文地理学的条件からの選定

表 2.2.3-2 は各条件からの評価を示す(環境庁自然保護局, 1972~1977)¹⁾。まず集水域の人口密度から見ると、支笏湖、摩周湖、倶多楽湖及び導水集水域内の人口を考慮しない場合の十和田湖、田沢湖が適していることになる。また、人為的な活動の影響を考えると、琵琶湖、猪苗代湖は不適であることが分かる。

これらの湖沼は観光地として利用されてきたため、ほとんどの湖面には遊覧船があり、さらにモーターボートが準備されている。摩周湖と倶多楽湖は例外である。東北、北海道では観光シーズンは3~6か月と短い、多環式芳香族化合物を考える場合エンジン付船舶の存在は問題がある。

また、水産業として稚魚の放流はほとんどの湖沼で行われており、摩周湖においても試験的な放流がなされて来たが、1976年より中止されている。池田湖の場合、湖内で鯉、うなぎの生けす養殖を行いつつあるため、その影響で富栄養化現象が急速に進行しつつあるという。農業用水としての利用で問題なのは、水稲に利用された水が再び湖沼に帰ることである。発電に利用された水を、再びポンプアップする場合も好ましくない。これらの点を考慮すると、摩周湖と倶多楽湖が適地となる。

また最も重要な点は、長期間モニタリングを続けるため、その間その集水域内の開発が許可されないことが前提となっている。ここで国立公園内にあることは、将来とも開発が許可されないことの条件として評価した。

(5) まとめ

以上三つの角度から検討してみると、摩周湖と倶多楽湖が重要な候補ステーションとして選定できる。ただし、倶多楽湖の場合、室蘭及び苫小牧工業地帯に近いのが難点となっている。

今後これからの候補湖沼の汚染物質濃度の測定を行うことにより、本方法による選定の妥当性を検証することが必要である。

表 2.2.3-2 検討項目の評価¹⁾

検討項目 湖沼名	3-2 自然的要因				3-3 人文地理学的条件												
	(a)	(b)	(c)	(d)	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	
琵琶湖	-	-	-	不適	272	11 (大阪, 京都) ²⁾	多	+	-	+	+	+	+	+	+	+	無
猪苗代湖	+	±	-	不適	57	8 (福島, 郡山)	多	+	-	+	+	-	+	+	+	無	
屈斜路湖	+	±	-	適	22	2 (網走, 北見)	0	±	-	+	+	-	+	-	-	有	
支笏湖	±	±	-	適	2.6	8 (札幌, 室蘭)	0	±	±	+	+	-	+	-	-	有	
洞爺湖	+	+	±	適	66	3 (室蘭, 倶知安)	0	±	-	+	+	-	+	-	±	有	
十和田湖	±	-	-	適	5.0	8 (青森, 弘前)	1	±	-	+	+	-	+	+	±	有	
田沢湖	+	-	-	適	0	5 (秋田, 盛岡)	0	±	-	-	+	-	-	-	+	無	
摩周湖	-	±	-	適	0	0	0	-	-	-	-	-	±	-	-	有	
中禅寺湖	+	-	-	適	32	9 (宇都宮, 栃木)	0	±	-	+	+	-	+	-	±	有	
池田湖	-	±	-	適	137	6 (鹿児島, 指宿)	0	±	-	+	+	+	+	+	-	無	
芦ノ湖	+	±	-	適	163	13 (三島, 小田原)	0	+	-	+	+	-	+	-	-	有	
本栖湖	-	±	-	適	13	9 (沼津, 大月)	0	±	-	+	+	-	+	-	±	有	
俱多楽湖	-	±	-	適	0.6	3 (室蘭, 苫小牧)	0	±	-	-	-	-	+	-	-	有	

1) 評価
 + 有
 ± 疑い又は僅少有
 - 無

2) 主な都市名

引用文献

- 1) 環境庁自然保護局 (1972-1977) : 国立公園湖沼水質調査報告書, 第1集~第6集.
- 2) 環境庁水質保全局 (1980) : 窒素, 磷等水質目標検討会報告. 水質汚濁研究, 3, 143-158.
- 3) SCOPE (1972, 1973) : Global environmental monitoring. SCOPE, No. 1; Global environmental monitoring system. SCOPE, No. 3.
- 4) 東京天文台 (1979) : 理科年表. 丸善, 地 35-地 36.

2.2.4 陸水域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

(研究担当：大槻 晃・河合崇欣・古田直紀・白石寛明・野尻幸宏・安部喜也・向井人史・横内陽子
森田昌敏・植弘崇嗣・相馬光之・相馬悠子・瀬山春彦・堀内清司・厚谷郁夫)

既存の資料を基に陸水域のバックグラウンドモニタリングを行う地点の候補地を選び出す方法を検討し、我が国における最適地として摩周湖を選定したが、次の段階としてのその妥当性を検証するため、1981年6月、1982年9月の2回にわたり、湖水の水質及び、関連する諸項目について予備的調査を実施し、バックグラウンドステーションの適地としての見通しを得た。

(1) 摩周湖の概要

a) 摩周湖の生成

摩周湖は屈斜路カルデラ中に形成された摩周カルデラ中の凹地に水がたまって成立したものである。屈斜路カルデラはほぼ円形を呈し、東西径約26 km、南北径約20 kmで、カルデラ底に屈斜路湖をたたえている。

カルデラは陥没によって生じたもので、西部はカルデラ壁を形成し、東部は摩周火山に被覆された火口壁となる。総体積は50～80 km³である。この東端部が約20,000年前に形成されたと考えられている摩周火山である。その後約7,000年前多量の軽石流の噴出に伴って摩周カルデラが形成された。

このカルデラ内の西北西-東南東方向に弱線が存在し、これにそってカムイシュ火山及びカムイヌブリ火山が噴出した。前者は現在湖水中にカムイシュ島として、後者は摩周湖東南部のカムイヌブリ火山として認められる。

この時代はおよそ4,000年～5,000年前である。

こうして形成された摩周カルデラ内に徐々に湖水を蓄えて、現在の摩周湖が形成されたと考えられ、ほぼ現在の形となったのは約1,000年～1,500年前とされている。

b) 摩周湖周辺の環境

摩周湖周辺の植生に関しては文化庁の編集した植生図、主要動植物地図によれば、主たる植生は二つに区分され、湖の西半分は亜高山落葉樹林、東半分はミズナラ、イタヤ、カエデ林となる。植生の非常に少ないのは裏摩周付近の急斜面で、ここでは裸地が多い。全域にダケカンバが多く、カムイシュ島はトドマツが生育している。西北の火口壁ではガリーが発達し、その部分に

は植生はない。

湖を取り巻く斜面の地形は急峻でこう配は25~40%に及ぶ。湖岸は東北部の一部を除いて急崖をなしている。

カルデラ壁には熔結凝灰岩、軽石流を基盤として溶岩流がみられる。溶岩流は摩周火山の山体を形成した輝石安山岩が主体である。

c) 湖沼学的な特色

日本に多い火山性の湖は、深度が大きい割に集水面積が小さく、流出口のないものが多い。この中でも摩周湖はその代表的なもので、集水面積の約60%を湖面が占め、流入河川、流出河川もない。このような特色と周辺環境保護によって、日本の数多い湖中最も人為的汚染の影響が少ない湖と考えられる。

湖面標高は351 m、周囲の火口壁との比高は150~300 mである。湖盆の形はほぼ円径で湖岸線の長さは20 km、最大深度212 m、平均深度137 m、湖水容量2.75 km³である。湖の表面積19.6 km²に対し、集水面積32.4 km²と非常に小さいことである。表面流出水のない本湖の水位変化に関する研究はほとんどないが、ほぼ一定の水位を保っていると言われている。

湖盆形態は超音波測深法を用いて測定し詳細な湖盆図を作製した(巻末の付図参照)。湖面の水位変動については連続水位記録計を設置し、1981年9月以来水位観測を行ってきた。現在まで、数回の中断期間があったが、得られた水位記録より次のような事実が認められた。

i. 水位の長期変動は非常に少なく、観測期間中ではほぼ40 cm前後の水位変動量であった。ただし裏摩周付近の湖岸線の変動はかなり大きい。これは水位変動によるものではなく、波浪による浸食の結果である。

ii. 降水に対応する水位変動は非常に早く図2.2.4-1に示すように、降雨開始後、約3時間後に上昇が認められ、降雨終了後、約8時間で安定した水位となる。1982.7.17~19日の水位記録の例は、これをよく示している。

湖水の蒸発量を算定し、湖の水位変動及び降雨量から湖水の滞留時間を推定すると、約120年となった。この長い滞留時間は、水質の変動が少ないことを示唆している。

(2) 摩周湖の一般水質項目

図2.2.4-2に、サンプリング地点を示す。表2.2.4-1は湖水中の主成分元素濃度を示す。火山性の湖であるにもかかわらず、SO₄²⁻濃度は高くなく、また水深200 mでも同程度の濃度を示している。このことから湖底における火山活動の可能性はほとんどないと考えられる。栄養塩濃度も極めて低く、全リン濃度で2~3 µg/lであった。(表2.2.4-2)。また、クロロフィル-a濃度は、全水深で0.25~0.54 µg/lと一様な濃度分布を示した。

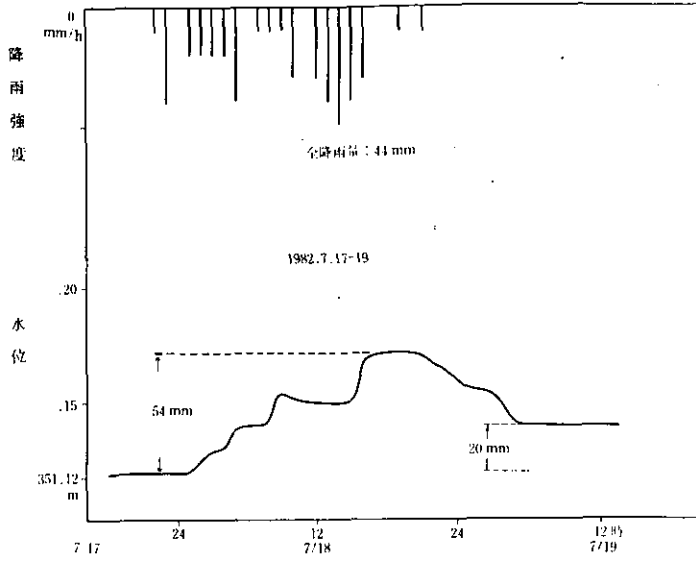


図 2.2.4-1 降水量と水位変動の例

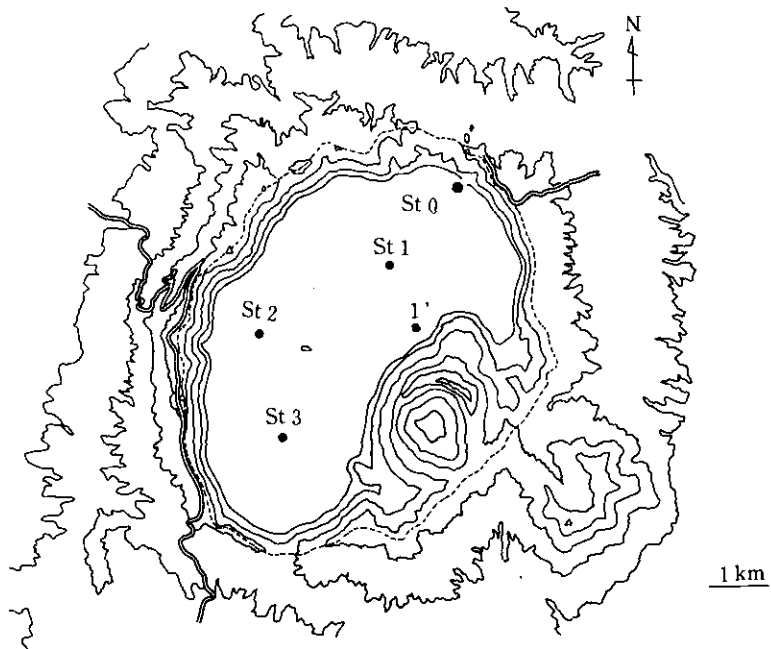


図 2.2.4-2 摩周湖におけるサンプリング地点

(3) 湖水中の特定汚染物質濃度

a) 重金属濃度 (表 2.2.4-3)

Fe, Mn は湖底に近い 200 m で濃度の上昇がみられ, Cu についても若干似た傾向である。他の元素は, 分析の精度を考慮すると 50 m 以深で一定の濃度を示している。Ni, Cu, Zn, Pb は表層でやや高い濃度となっていることが注目される。

表 2.2.4-1 摩周湖水中の主成分元素および微量成分元素濃度

元 素	深 度				
	2 m	50 m	100 m	150 m	200 m
Na*	16.9	16.9	16.7	16.8	16.6
Ca*	8.47	8.46	8.47	8.48	8.59
Si*	4.72	4.72	4.71	4.70	4.59
Mg*	3.37	3.36	3.36	3.36	3.42
K*	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6
B*	0.115	0.114	0.114	0.115	0.117
Sr*	0.019	0.019	0.020	0.020	0.020
SO ₄ ²⁺ †	13.6	13.5	12.2	12.6	13.0
Cl ⁺	9.8	10.3	6.7	7.4	7.8

* : ICP発光分光法

† : イオンクロマトグラフィー

表 2.2.4-2 栄養塩濃度

Stn. & depth (m)	NO ₂	NO ₃	NH ₄	DTN	TP	DTP	PO ₄
	(mg-N/l)				(mg-P/l)		
1-000	<0.001	0.009	0.020	0.066 (25)	0.003	0.001	<0.001
1-005	<0.001	<0.001	0.004	0.053 (07)	0.003	0.001	<0.001
1-010	<0.001	<0.001	0.004	0.050	0.003	0.001	<0.001
1-015	<0.001	<0.001	0.004	0.061	0.003	0.002	<0.001
1-020	<0.001	<0.001	0.003	0.040 (19)	0.003	0.002	<0.001
1-030	<0.001	<0.001	0.002	0.046	0.003	0.002	<0.001
1-050	<0.001	0.003	0.002	0.043	0.003	0.002	<0.001
1-075	<0.001	0.002	0.004	0.066	0.002	0.002	<0.001
1-100	<0.001	<0.001	0.004	0.52 (14)	0.002	0.002	<0.001
1-150	<0.001	0.002	0.004	0.055	0.002	0.002	<0.001
1-200	<0.001	0.002	0.008	0.074	0.003	0.002	<0.001

表2.2.4-3 摩周湖の極微量成分元素の鉛直方向分布 ($\mu\text{g}/\text{l}$)

元素	深 度					
	2 m	5-10m	50m	100m	150m	200m
Al	1.3 ₉	1.24 \pm 0.16	1.0 ₄	1.1 ₁	0.9 ₇	1.0 ₄
Ti	0.05	0.06 \pm 0.04	0.06	0.09	0.06	0.05
V	0.16	0.15 \pm 0.02	0.16	0.16	0.15	0.15
Mn	0.79	0.76 \pm 0.01	0.78	0.82	0.80	1.38
Fe	2.6 ₈	2.64 \pm 0.24	2.6 ₇	2.9 ₄	2.8 ₁	8.8 ₉
Co	<0.004	<0.004	<0.005	<0.004	<0.004	<0.004
Ni	0.036	0.027 \pm 0.006	0.024	0.015	0.019	0.018
Cu	0.09 ₁	0.069 \pm 0.028	0.05 ₀	0.05 ₂	0.04 ₅	0.06 ₈
Zn	0.93	0.63 \pm 0.08	0.53	0.48	0.45	0.42
Mo	0.18	0.24 \pm 0.06	0.22	0.23	0.18	0.19
Cd	0.006	<0.006	0.008	<0.006	<0.006	0.006
Pb	0.18	0.05 \pm 0.03	0.06	<0.04	<0.04	0.06

Mn, Fe, Znについては、炭素炉原子吸光法による直接測定が可能であった。それぞれの定量値と、分離濃縮後 ICP 発光分析法による定量値を比較し、分析法の信頼性をチェックした。Mn については $\pm 0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ 、Fe については $\pm 0.6 \mu\text{g}/\text{l}$ 、Zn については $\pm 0.2 \mu\text{g}/\text{l}$ の範囲内で 2 法の定量値は一致した。

Cd は、特に環境汚染物質として重要であるが、摩周湖湖水の場合、その濃度が非常に低く、ICP 発光分析法では 500 倍の濃縮によっても、十分な定量が行えなかった。そこで 500 倍分離濃縮試料、及び 20 倍蒸発濃縮試料について、炭素炉原子吸光分析法による定量を行った。分離濃縮試料によると 5-10 m の深度の試料の平均値として $0.007 \pm 0.003 \mu\text{g}/\text{l}$ であり、蒸発濃縮試料によると同様の試料に対して $0.004 \pm 0.004 \mu\text{g}/\text{l}$ であった。ただし、蒸発濃縮試料では、炭素炉原子吸光法の検出限界程度の値である。これらの結果から、Cd 濃度は 500 倍濃縮 ICP 発光分析法の検出限界である $0.006 \mu\text{g}/\text{l}$ 程度と考えられる。したがって、正確な定量にはさらに高い濃縮倍率が必要である。

本研究で得られた摩周湖湖水中の微量金属元素濃度は極めて低いものでありこれに類する報告例は非常に少ない。Henriksen らは、ノルウェーの比較的汚染の少ない地域の 110 か所に及ぶ小湖沼で Cu, Zn, Cd, Pb の定量を行って、バックグラウンドレベルとしてそれぞれ $< 0.5-2.0$, $0.5-12$, $0.1-0.5$, $< 0.5-2.0 \mu\text{g}/\text{l}$ を考えている。ただし、Cu, Pb については、分析法の感度の問題から検出されない湖沼が多数あった。Bradford らは、カリフォルニア州シエラネバタ山脈中の高山小湖沼群 170 か所について 200 倍ないし 3000 倍濃縮後回転電極スパーク発光分析法で 21 元素の定量を試みている。本研究の対象とした微量金属元素から Ti を除いた 11 元素について比較できる。Fe, Cu, Zn はそれぞれ 0.5 , 0.3 , $0.4 \mu\text{g}/\text{l}$ 以上の濃度ですべての湖について検出された。

Mn, Mo, Pbは $0.3 \mu\text{g}/\text{l}$ が検出限界で過半数の湖で検出されている。V, Ni, も $0.3 \mu\text{g}/\text{l}$ が検出限界で半数以下の湖でのみ検出された。Co, Cd, Alの検出限界はそれぞれ $0.3, 3.15 \mu\text{g}/\text{l}$ であるが、ほとんどすべての湖で検出されなかった。

両湖沼群は、古生層の地層上の氷食湖がほとんどであり、アルカリ、アルカリ土類元素が極めて低濃度の軟水であるのが特徴である。比較的新しい火山体の陥没によって形成された摩周湖と、これらの湖沼群をそのまま比較するのは難しい。また、分析感度の違いも比較を困難にしている。しかし、通常人為汚染と関連があるといわれるNi, Cu, Cd, Pb等の元素についてみると、摩周湖湖水の濃度は極めて低い方に属し、従来法ではほぼ検出限界以下であった。この点からも、バックグラウンドレベルモニタリング地点としての可能性が十分にあるといってよいと考えられる。

ただし、微量金属元素の地球化学的挙動は非常に複雑である。降水が湖に流入する際の土壌との間での溶出や吸着現象、あるいは、湖の中での物理化学的又は生物化学的除去機構、さらに底質との交換など種々の要因で微量金属濃度が変化する。したがって、微生物、懸濁物質、底質などを含めた元素の挙動の総合的な解明が、バックグラウンドレベルモニタリングのために必要であると考えられる。

b) 有機塩素化合物濃度

PCB分析法としてXAD-2樹脂濃縮を試みたが、濃度が低く検出できなかった。更に濃縮法の検討が必要であった。

表2.2.4-4にはBHC濃度を示す。予想に反して、 α -BHCとして $25\sim 30 \text{ ng}/\text{kg}$ 、 γ -BHCとして $5\sim 7 \text{ ng}/\text{kg}$ が測定された。

c) 多環芳香族炭化水素濃度

表2.2.4-5はst-1における水深5 mでの多環芳香族炭化水素(PAH)の濃度を示す。レーザーけい光法によりベンゾ(*k*)フルオランテン、ベンゾ(*a*)ピレン、ベンゾ(*ghi*)ピレンが定量された。これらの濃度は世界で報告された最も低いものに属する。

表 2.2.4-4 α -BHC 及び γ -BHC の鉛直分布

	α -BHC (ng/kg)		γ -BHC (ng/kg)	
	st-1	st-3	st-1	st-3
0 m	30	—	6.9	—
5 m	29	29	6.7	6.9
10 m	29	—	6.3	—
20 m	28	—	6.2	—
50 m	26	25	5.9	5.6
100 m	25	25	6.3	5.5
150 m	25	—	6.1	—
180 m	na	26	na	5.9
200 m	25	—	5.9	—

表 2.2.4-5 摩周湖湖水中に含まれているPAHの分析結果

	B (k) F (ng/l)	B (a) P (ng/l)	B (ghi) P (ng/l)
No. 1	0.0078	0.0064	0.020
No. 2	0.0088	0.0049	0.013
No. 3	0.012	0.0074	0.015
No. 4	0.0055	0.0056	0.009
平均	0.0085	0.0061	0.014
C.V.(%)	32	18	32

(4) マス類中の有機塩素化合物

摩周湖に放流されたマス類を捕獲し、脂肪分中に BHC を検出した。現在定量分析を実施中である。

(5) むすび

予備調査の結果、摩周湖がバックグラウンドモニタリングステーションとして適していることがほぼ明らかになったが、さらに詳細な研究が必要である。

2.3 環境試料の長期保存方法に関する研究

環境汚染現象の解析、原因の解明、対策、予測に当たっては、時間的な汚染状態の変化に関する情報が不可欠であり、ここ数十年多数の調査、測定が行われている。しかしながらそのほとんどは問題が起こってから行われたものであり、それ以前の状態を知ることは不可能であって、何かしら過去の汚染の状態に関する情報を保存した試料がたまたまある場合を除いて、時間的変化を正確に知ることができず、問題の解析に困難をきたしていることが少なくない。こうした経験からいわゆる試料バンクの考え方が生れる。環境試料バンクの定義としては、“環境汚染の時間的変化を将来において知るために、環境科学的試料を組織的に採取し、それが持っている情報ができるだけ保存されるような方法で保存し、その試料を将来取り出して分析することができるようにするシステム”といったものを考える。保存期間としては10年～100年程度を考慮することが实际的であろう。

保存試料を用いることにより次のことが可能になる。

1) 現在我々の環境中に存在していない物質が将来環境中に出現した場合に、保存試料を分析することにより、それがいつから現れたものか、また本当に新しい物質かどうかを確認することができる。こうした物質として重要なものは、年々数万種という数で開発されている合成人工有機物である。これには、直接排出されたままの形のものだけでなく、環境中で変化したものも考えられる。

2) 現在あるいは、過去において問題となっていないため測定されていない物質や項目について、それが将来問題となった時点で過去にさかのぼって測定することができる。測定を行わない理由としては、その他に費用、労力、設備といった面から行われないこともある。

3) 汚染物質の分析に当たって、分析者、分析方法、測定機器を統一していろいろな時点の試料を一時に分析することにより、分析者などの違いによる誤差を最小にしてより正確な時系列変化を求めることができる。

4) 分析法が確立していないため分析できない物質について、それが分析できるようになった時点において保存試料を用いて分析することが可能になる。また、分析法が既に存在する場合でもより新しい優れた方法ができたとき、保存試料を用いてより高精度の測定ができる。

5) 潜伏期間が長い物質による障害が起こった場合に、その原因について保存試料を用いて過去におけるその物質の作用量を推定する。特に影響が現れるのに時間がかかり蓄積性の物質の場合さらに、複数の物質が関与して相乗作用を現す場合などに保存試料の分析が価値をもつ。

6) 既に測定したデータの信頼性に問題が生じたり、不一致が起こった場合に保存試料を用い

て再分析をすることができる。

7) 文字や数字、写真の形で保存し得ない情報を現物の形で保存して後の時点で利用する。上記のようなねらいをもつ環境試料バンクが有効であるための条件としては、

i. 対象とする成分や性質が、サンプリング時点から保存されていること。またそれがどれだけの信頼性で保存されているかわかっていること。

ii. 保存した試料がいかなる環境条件の指標としての意味をもつものであるか明確であること。

iii. 数十年の長期変化を検出することを目的とするものであるから、その程度の長期にわたって保存が行われること。

iv. 分析測定に十分なだけの量の試料があること。

v. 試料を広く収集し、また保存した試料を広く一般に利用できるシステムがあること。

などがあげられる。こうした試料バンクを実際に設立するためには、前提として多くの関連する問題について検討する必要がある。例えば次の項目が挙げられる。

i. 試料バンクの目的……目的に従って取り上げるべき試料の内容、保存方法、規模が決まってくる。環境汚染一般について役に立つバンクがあれば最も望ましい。

ii. 保存すべき試料の選定……モニタリングのための長期保存の対象としていかなる試料を選んだらよいかということは最も基本的な問題である。この問題はいわゆる環境指標の問題とつながる。

iii. サンプリングに関する問題……上記で選定した試料を、いかなる地点で、いつどれだけどのようにサンプリングし、どのように保存場所まで運ぶかというこういったサンプリングに関する問題はすべて一般の環境指標のサンプリングの問題と共通であるが、特に試料が過去の環境の記録として利用できる形でのサンプリングが必要である。

iv. 試料保存方法の選定と保存性の確認……試料をどのような方法で保存するかということは、試料バンクにおける最大の課題である。保存方法の選択はバンクの目的と、保存すべき試料の種類、性質、保存性などに応じて行うことが基本となる。しかし、広い目的にかなう方法を一般的に決めるのは困難であり、また実際上は設備、費用などの制約をうけて決めることになる。いかなる方法で保存した場合にどれだけ保存性があるか確認できることが必要である。

v. どれだけの期間保存するか、経年変化を追うためには、どれだけの間隔で試料を採取するか。

vi. 試料の管理をどうするか、また長期にわたって保存が中断しないようにするにはどうするか……試料の管理体制を物的、人的両方の面につき、長期にわたって安定して継続することは最も困難な問題の一つである。特に事故、災害への対策が問題となる。

一般的にいて保存に関する性質としては、化学的反応性、光化学反応性、微生物学的反応性、揮発性、吸着性などが挙げられ、関連因子としては温度、湿度、光、容器、共存物質、前処理法、その他が考えられる。これまで用いられている試料の保存方法としては、室温保存、定温(20℃、

5℃) 低温(-5℃, -20℃, -80℃, -110℃, -196℃) 保存, 乾燥保存の他, 微生物活性をおさえるため, ホルマリン, 塩化水銀などの添加物を加え, あるいは放射線処理をする方法などが挙げられる。しかし, 保存性に関してはいずれも短期的な研究データしかなく, 長期にわたるものはまれである。

本研究では以上の観点に基づき, 試料バンクのための基礎として環境試料の保存性を検討する実験を開始した。

保存に関連するその他の諸問題を検討するため, 本研究所試料庫を用いて, 小規模なパイロット試料バンクをスタートさせ, 収集した試料の保存を行っている。

2.3.1 大気粉じん中のベンゾ(a)ピレンの保存性に関する実験

(研究担当: 安部喜也・向井人史・安原昭夫・横内陽子)

(1) まえがき

大気中に浮遊する粒子には各種の有害物質が含まれ, あるいは吸着していることが考えられ, 経口的な健康影響にかかわる要素の一つとして重要であることは言うまでもない。大気粉じんとともに存在する化学物質をモニターすることは, 環境モニタリングの重要なテーマであって, 現在広く行われている粉じん重量のモニターのみならず成分組成についても組織的なモニタリングが当然行われるべきものと考えられる。すなわち大気浮遊粉じんも長期的モニタリングの手法としての環境試料バンクに保存すべきものの一つである。この場合特に, 環境大気中に新しい化学物質が現れたときに過去の試料との比較をするのに役立つであろう。

さらに微量の粉じん試料の測定技術は現在必ずしも十分でないので, 将来さらに高感度の分析法が開発された場合に備えておく意味でも試料バンクの対象となる。

本研究では大気粉じん試料の試料バンクへの適用の可能性を明らかにする試みの一つとして, 大気粉じんに含まれる物質の保存性について検討を行う。そのためにフィルター上に採取した大気粉じん試料をいくつかの異なった温度及び雰囲気での保存条件で保存し, 一定期間ごとに取り出して分析し, 成分物質の含量の変化を追跡する実験を開始した。

大気粉じんと関連してモニターすべき物質には各種のものが考えられるが, ここでは発ガン性物質として注目されているベンゾ(a)ピレンを対象として取り上げた。予備的な実験を一度行って, 中間報告書に報告したが, 実験に不備な点があったこともあって, 改めて同様な実験を計画し実施したので, 今回はそれについて報告する。

(2) 保存実験

保存実験に用いた試料は、1981年6月10～日～21日の間に新宿御苑大手門近くに、ハイボリュームサンプラー5台を1か所に隣接して設置し、約70時間大気を通して石英ガラスファイバーフィルター上に採取した。

採取地点近くの道路での自動車交通量は多く、自動車排気ガスに由来する粒子の量が多いものと考えられる。

フィルターはサンプラーのカセットにカバーを付け、実験室に運んで、均一性の試験その他各種の予備実験の一部を使用するとともに保存試料とした。

1) 保存実験

それぞれ異なる時間に採取した（異なる粉じん量をもつ）フィルター2枚ずつを1組とし、それぞれの組を次の条件で保存し、保存開始時、半年後、1年後、2年後、3年後の5回にわたって、粉じん中に含まれるベンゾ(*a*)ピレンを測定し、その変化を追跡する実験を開始した。

第1組 -20℃ アルゴン雰囲気中

第2組 -20℃ 空気雰囲気中

第3組 20℃, アルゴン雰囲気中

第4組 20℃ 空気雰囲気中

試料フィルターはベルトポンチで直径5 cmの円形に打ち抜き、ステンレススチール製の皿上に並べその1組ずつを空気又はアルゴンガスを入れたスチール製の密閉保存容器に入れ、20℃及び-20℃の恒温室中に保存した。

保存実験の前段階として、5台のサンプラーによって採取したフィルター試料が同一のものであるか、また、1枚のフィルター上での分布が一樣であるか、均一性について検討した。

2) 分析操作

試料粉じんの付着したガラスファイバーフィルターを直径5 cmのポンチで打ち抜き1回分の分析試料とした。

円形にした1枚の試料フィルターを半分に折り重ね、ハサミで幅5 mm程度に細断し10 mlの遠心管に入れアセトニトリル10 mlを加え、超音波抽出を15分間行った。7分間遠心沈殿(約3000 rpm)した後、上澄液をとり、HPLCによりベンゾ(*a*)ピレンの測定を行った。

(3) 結果と考察

1) 回収率

本抽出法による回収率は、試料フィルター上に一定量のベンゾ(*a*)ピレン溶液を添加して行った添加実験の結果はいずれも90%以上であった。

2) 試料フィルターの同一性の検討

併置した4台の別々のサンプラーで採取したフィルター相互の差について検討した。2回の異なった時間でのサンプリングの場合、いずれも4枚のフィルターの変動係数は3%以下であったので、ほぼ同一の試料と考えて並行した保存実験に使用した(表 2.3.1-1)。なお、測定結果は、湿度 50% 温度 20℃ の恒温恒湿室に入れて恒量になった粒じん重量当たりのベンゾ(a)ピレン量(ppm)で表した。

表 2.3.1-1 同時サンプリングしたフィルター中のベンゾ(a)ピレン濃度の比較

Filter No.	Sampling	
	1 st	2 nd
1	5.2 ppm	8.4 ppm
2	5.2	8.6
3	5.4	8.2
4	5.2	8.7
c. v. (%)	2.9	2.2

表 2.3.1-2 ベンゾ(a)ピレン保存実験結果(12か月間保存)

温 度	ガ ス	フ ィ ル タ ー	A (June 25, 82)	B (Dec.17. 82)	C (June.2), 83)	D (A-C)/A×100
20℃	Air	I	5.2 ppm	4.4 ppm	3.9 ppm	-25%
		II	8.7	7.4	6.2	-29
	Ar	I	5.3	4.6	4.0	-25
		II	8.2	6.9	6.1	-26
-20℃	Air	I	5.2	4.8	4.5	-13
		II	8.6	7.7	7.0	-19
	Ar	I	5.2	4.7	4.3	-17
		II	8.4	7.7	7.0	-17

20 cm×25 cm のハイボリュームサンプラー用のフィルターから、直径 5 cm の円形試料を縦 4 列、横 3 列計 12 個、ステンレススチール製ポンチで打ち抜いた。12 個の円形試料での粉じん量の分布の変動係数は 2 枚のフィルターについてそれぞれ 1.4%、1.8% とほぼ均一であった。またベンゾ(a)ピレン含量の分布は表 2.3.1-2 に示すごとくであり、その変動係数は 4.5% であった。したがって、これを越す変化があれば保存中の変化の存在が示されることになる。

3) 保存実験の結果

保存実験開始時及び6か月後のフィルター中のベンゾ(*a*)ピレン含量の測定値を表2.3.1-2に示す。4通りの保存条件のそれぞれについて異なった時間に採取した2枚のフィルターを保存し、1枚のフィルターから2枚ずつの分析用試料を切り出して測定した。HPLCによる測定は一つの分析試料に対して2回繰り返したが、2回の測定はいずれも5%以内の差で一致した。

初期濃度に対する12か月間の濃度の変化率は、20℃で空气中、Ar中でそれぞれ平均-27%、-25%、-20℃でそれぞれ-16%、-17%と常温における保存の方が減少が大きいことを示した。しかし、-20℃でも変化がみられたということは、この保存法では十分でないことを示している。空气中とAr雰囲気中での保存については本実験では顕著な差は認められなかった。

(4) まとめ

12か月間の保存実験の結果、-20℃、Ar雰囲気中でもフィルター上のベンゾ(*a*)ピレンに変化が生じることが認められた。温度については低温の方が保存条件としては優れていることがわかったが、-20℃では必ずしも十分でないようである。空気の遮断については、さきに行った予備的実験においてAr雰囲気中と空气中では差がみられたことを考えると今回の実験において、あるいは不完全なところがあったかとも考えられ、目下容器の構造について再検討を行っている。

本実験はさらに、少なくとも2年後までは継続して行う予定である。

また、特に個々の物質の同定を行わないが、粉じん中に含まれる炭化水素類のガスクロマトグラムのパターンに試料保存の影響が現れるかどうかということを検討する目的で、同じ試料について、保存開始時に、炭化水素フラクションのキャピラリーガスクロマトグラムパターンを測定し、保存後の測定と比較するプログラムを並行して進めていることを付記する。

2.3.2 水試料の保存——ポリオキシエチレンアルキルエーテルを例として——

(研究担当：白石寛明)

有機化合物を分析する目的で水試料を保存するに当たって、特に問題となる点は、微生物の作用であろう。保存目的に、存在状態の保存を含まないならば、多くの無機成分や、難分解性有機化合物の長期保存は原理的に可能である。このような系で問題とすべきことは保存中における、試料の揮散、吸着、汚染であり、これは、保存容器の選択、管理に多く依存している。

試料保存の目的の一つに、未知の人工汚染物質の環境中での歴史を知ることが挙げられている。そのモデルケースとして、現在、社会的に広く使用されているものの、環境中での経歴

が知られていないポリオキシエチレンアルキルエーテル(中性洗剤の一種)の保存性を検討した。

試料の保存法には 1) 保存剤の添加 2) 温度を下げる(凍結を含む)の2法が実際的であるが、未知の物質の保存を目的として、しかも、長期保存するとなると、1)法には限界があると考えられる。そこで保存法は、2)とし、保存温度を5℃及び-20℃に設定した。

プラスチック製の容器を用いると、成分と吸着が起こることは、自明であるので、保存容器はバイレックスガラス製の三角フラスコを用いた。三角フラスコを用いた理由は、試料の凍結時にフラスコを逆さに立ててガラスの破損を防ぐ目的からである。長期保存性の実験で、分析法として最も求められることは分析精度である。そのために今回は、重水素標式化合物を内部標準として用いる電界脱離質量分析法による定量法を確立し、±2%の精度でポリオキシエチレンアルキルエーテルを定量することを可能にした。図2.3.2-1にデカオキシエチレンヘキサデシルエーテルを100ppbとなる様に添加した水道水の1年間にわたる保存実験の結果を示した。図から明らかなことは、(1)5℃での保存では、1か月後から急激に濃度が減少していくこと、(2)凍結法では、多少濃度が減少するものの、ほぼ完全に保存されることがわかる。濃度が減少する原因は(1)では、微生物による分解、(2)では、凍結により生じた沈殿物との共沈が考えられる。

この実験により、生分解性が高いといわれているポリオキシエチレンアルキルエーテルでも凍結すれば長期保存が可能であることが示された。しかし、今回、対象とした水は、水道水であり、元来、微生物の少ない系である。汚水、工場廃水、河川水、湖水、海水などに含まれる有機化合物の保存が、凍結によってどの程度可能であるかは、今後の課題である。

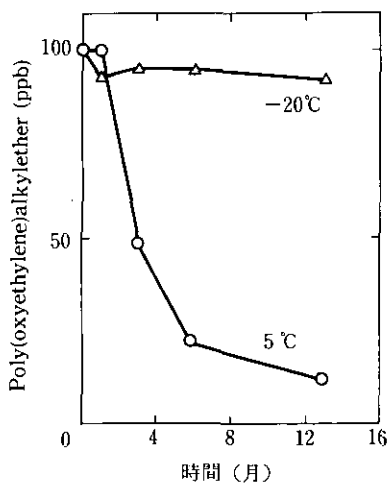


図 2.3.2-1 水溶液中の合成洗剤の保存実験

2.3.3 底質試料の保存に関する研究

(研究担当：瀬山春彦・相馬光之・森田昌敏)

保存中の底質試料の化学組成にどのような変化が起こるかを知らるために、霞ヶ浦底質を異なる条件で保存し、化学組成の経時変化を調べた。試料の採取、処理手順、保存条件、分析項目、分析方法については、前報(国公研研究報告、第36号)に述べた。保存方法は処理条件(含水、遠心・凍結乾燥、凍結乾燥)と保存温度(室温、 -20°C 、 -80°C)の組み合わせにより、8通り(凍結乾燥試料は室温では保存していない)に分けられ、いずれの場合も試料は密封ガラスビン中に保存した。分析項目と分析方法の選択理由は以下のとおりである。

(1) X線光電子分光(XPS)分析

この方法ではH、Heを除くすべての元素が検出でき(ただし、検出感度のために実際に測定できるのは、いわゆる“主成分元素”にはほぼ限定される)、しかも元素の化学結合状態に関する知見も同時に与えるので化学組成の変化を調べるのに適していると考えられる。

更に底質の個々の粒子別に考えてみると化学変化は粒子表面において特に起こりやすいであろうから、粒子の表面層($\leq 100 \text{ \AA}$)を選択的に分析するXPSは、その点からも有用な知見を与えるものと期待した。

(2) ベンゾ(a)ピレン

保存中に変化の起こる可能性のある有機化合物のうち多環芳香族炭化水素(PAH)を代表する物質としてベンゾ(a)ピレン(B(a)P)を取り上げた。B(a)Pはよく知られた発ガン性物質であり、けい光検出液体クロマトグラフィーによって感度よく定量できる。

分析は保存開始時と約2年後に行い、分析値を比較した。B(a)P濃度の初期値は乾重量当たり約40 ng/gであり、B(a)P汚染度としては中程度の底質と考えられる。2年後の測定値はいずれの保存法をとった試料についても、分析実験誤差($\pm 10\%$)を超えた有意な変化を示さなかった。B(a)Pは底質中でかなり“頑固な”化合物であることが明らかになった。XPSの分析結果もほぼ同様であって、元素組成(O、N、Al、Si、Fe)は実験誤差($\pm 10\%$)内で一定であり、状態の変化も認められなかった。Nの大部分はアミノ基などの還元状態にある有機窒素であるが、酸化反応などにより量、状態とも顕著に変化する様子をXPSで調べることができるので、有機成分の変化を知るのに都合がよい。含水保存試料のうち、室温保存試料に低温保存試料に比べN量が少ない傾向が認められたが、全体のバラツキの中では、確かとはいえない。B(a)P、及び主

成分とも長期の保存性を知るためにはさらに長期間にわたる実験を続ける必要がある。

2.3.4 生物試料の長期保存性に関する研究

(研究担当：森田昌敏)

試料バンクにおける試料の保存法は、汚染物質について長期間の安定性を保証するものでなければならない。過去に行われてきた保存性に関する研究は、せいぜい数か月間という比較的短期間のデータの蓄積でしかない。年のオーダーでの長期保存性に関する研究はほとんどなく、未知の領域といえる。

保存方法として、過去に用いられた方法としてホルマリン漬などの化学処理による保存、乾燥、抽出あるいは灰化等により保存性のよい形に変えての保存あるいは放射線殺菌による保存などがあった。また最近の冷凍技術の発達により、冷凍保存法も広く用いられるようになっている。

冷凍保存法は、化学物質の保存にとって良い方法であるに違いない。それは、保存のための処理を行わなくてすむからであり、汚染や損失を伴うことがないからである。したがって、本研究では冷凍保存を研究の中心にすえ、それに伴う諸条件について調べることにした。保存温度、保存容器の材質、保存の期間をパラメーターとして、各種環境汚染物質について保存性の検討を行った。

長期保存性の研究には、文字通り長期間を要する。本研究では2年間までの保存経過しか測定することができなかった。保存した試料を用いて、数年後あるいは数十年後に保存経過を観察する機会をもちたいと考える。

(1) マトリックスの選定

ムラサキガイ (*Mussel*) は黒紫色の貝殻を有する世界的に広く分布する二枚貝である。この二枚貝を生物指標として用いて、塩素化炭化水素、人工放射能、石油成分あるいは重金属をモニターしようという試みが Goldberg らにより提唱された。いわゆる "Mussel Watch" Program である。この Mussel Watch はその後 UNEP でも取り上げられ世界の海域の汚染指標生物として用いられるようになりつつある。また環境汚染物質が *Mussel* の体内でどのように代謝されていくかを知らうとする研究も進行しつつあり生理学的、生化学的な研究の蓄積も増加している。

一方、Real time monitoring だけでなく、現在分析できない物質であっても、将来分析法の発達により、検出可能になったり、あるいは現在汚染のほとんどない物質も時間の経過とともにどのように増加していくかを知るためにいわゆる Specimen Banking が提唱されている。

西独がこの仕事に関して最も積極的であるが、Specimen としてムラサキガイは重要なもの

と考えられている。

以上のことを考慮し、マトリックスとしてムラサキイガイを選び、これに各種汚染物質を添加し、保存性研究用試料とすることとした。

(2) 保存性研究用試料の作製

ムラサキイガイは志摩湾で養殖され、市販されているものを生きたまま 50 kg 購入し、実験室内で“むき身”とし軟組織だけを得た。“むき身”は水を切り、冷凍庫にて -20°C で一夜放置した。この“むき身”を解凍したのち、液体窒素中に一個ずつ投入して凍結したものをホモジナイザーで粉碎した。粉碎物をナイロンネットのふるい(40メッシュ)にかけ、ふるいを通過した粒子を集め -115°C で粉末状でいったん保存する。

この粉末 2.2 kg をステンレス製モーターグラインダーに入れ2時間すりつぶし、液状とした。ここに、化学物質混合物のアセトン溶液 10 ml を加え、さらに1時間すりつぶし続ける。混合が完了した後、かくはんを続けながら駒込ピペットを用いて各容器に一定量ずつを移した。添加した化学物質の種類と量を表 2.3.4-1 に示す。

(3) 保存容器

容器としては、多種・多様・多量の試料を保存することを想定し、容量、耐低温性、汚染あるいは吸着の可能性、更に入手の容易さ等も考慮して、(1) 共栓付ガラス瓶(2) プラスチック瓶(3) ガラスアンプルの3種を選び比較に供した。容器はいずれもアセトン洗浄後、乾燥して使用した。

(4) 保存温度

温度をパラメーターとしてとるために、以下の四つの温度を設定した。

a) -196°C : 液体窒素ジャー(Dalic 35) 内容積 20 l で試料は容器ごと液体窒素の中に漬けられる。容器の耐低温性が問題になる。ガラスではバイレックスなどの硼硅酸ガラスは耐えられるが、ソーダーガラスあるいは普通の硬質ガラスなどはこの低温に耐えることができず破損した。

b) -115°C : 六つのコンプレッサーにより三段階の冷却を行い -115°C で保冷を行うディープフリーザー。(内容積 300 l) この温度でプラスチックフィルムなどは破損するが多くのガラス瓶は耐えられるようである。停電等の事故に対しては液体炭酸ガス噴霧による冷却を行うことができる。

c) -85°C : 二段冷却により -85°C 保冷するディープフリーザー。(内容積 300 l)。事故に対しては液化炭酸ガスによる冷却を行うことができる。

d) -20°C : 冷凍室

(5) 保存期間

もう一つのパラメーターである時間としては、長期保存可能性を検討する上からも最小限2年間は必要と考えられる。したがって、1年、2年を目安として分析を行うものとした。

表 2.3.4-1 ムラサキイガイに添加した環境汚染物質の種類と量

<i>p</i> -hydroxycinnamic acid	14.20 mg	Sumithion	11.85 mg	
diphenylamine	10.79	Marathion	5.68	
e-caprolactum	11.20	Arochlor 5460	9.08	
Hexachloroethane	8.40	Aldrin	7.81	
N-dimethylnitrosoamine	14.40	α -BHC	9.30	
tributyltin acetate	10.67	β -BHC	13.23	
ferrocene	9.30	γ -BHC	8.61	
PCP	21.65	δ -BHC	10.40	
3-methylcholanthrene	8.16	<i>p, p'</i> DDT	9.92	
methylmercury chloride	6.92	<i>p, p'</i> DDD	8.56	
benzo (<i>a</i>) pyrene	4.20	<i>p, p'</i> DDE	6.04	
polychlorodibenzofuran	1.05	<i>o, p'</i> DDT	13.15	
Hydrocarbon Mixture (C 10-18)	80.92*	<i>o, p'</i> DDD	8.69	
di-isobutylphthalate	20.48	<i>o, p'</i> DDE	11.11	
di-isopropyl phtalate	10.77	Dimethyltephthalate	9.22	
diethyl phtalate	20.00	Diethyltephthalate	11.21	
dibutyl phtalate	14.45	EPN	12.58	
di- <i>n</i> -propyl phtalate	13.35	methylparathion	5.30	
dioctyl phtalate	14.29	Diptex	9.27	
di- <i>n</i> -heptyl phtalate	12.93	Dimethate	11.72	
<i>n</i> -butyl benzyl phtalate	12.32	Endrin	12.45	
di-2-ethylhexyl phtalate	10.14	Dieldrin	8.77	
di-butoxyethyl phtalate	14.83	Kelthane	8.99	
dimethyl phtalate	8.98	Metoxychlor	9.51	
PCB {	KC 300	21.23	Hexachlorobenzene	9.35
	KC 400	13.15	Heptachlor	9.75
	KC 500	7.09		
	KC 600	16.11		
diazinone	9.00			
DDVP	14.55			

* 上記化合物を 50 ml のアセトンに溶解し、そのうち 10 ml を 2.2 kg mussel homogenate とよく混合した。

(6) 汚染物質の保存中の経時変化

長期保存による試料の外観上の変化としては水分の分離がある。これは -20°C で2年間保存した試料で著しく、容器内での分布が大きく変わり水が容器内面に析出し試料として分離した。室内に放置したとき水は試料の上部にたまり、かき混ぜない限りもとのホモジネートに戻らなかった。このことは試料の均一度を悪くしている。 -85°C ではこの水分分離はあまり著しくはないが若干認められた。 -196°C の保存では水分の分離は一切なく、室温融解によりもとのホモジネートに戻った。

また極めて弱くではあるが試料の褐変現象が認められた。このような酸化過程はECD感受性物質を生成させることがあり分析を困難にすると同時に、汚染物質の酸化分解に補助的役割を担うかも知れない。

本研究の中で添加した汚染物質の全部について分析を行うことはできなかったが、以下において重要と考えられる若干の成分について、分析を通じてその保存性を検討した。

(7) 有機塩素系化合物の保存性

保存開始1年後のエンドリン、アルドリン及びop'DDEの濃度を調べたが、温度や容器による違いは見いだされなかった。(表2.3.4-2)

表 2.3.4-2 保存1年後のエンドリン、アルドリン、op'DDEの濃度

	Endrin	Aldrin	op'DDE
添 加 量	1.132 ppm	0.710 ppm	1.01 ppm
-20° ガラスビン	0.83	0.53	0.65
ガラスアンプル	0.65	0.64	0.83
ポリエチレンビン	1.08	0.53	0.94
-85° ガラスビン	0.49	0.67	0.83
ガラスアンプル	1.01	0.79	1.26
ポリエチレンビン		0.75	1.17
-196° ガラスアンプル		0.68	1.05

(8) ジメチルN-ニトロソアミン

ジメチルN-ニトロソアミンを Mussel Homogenate 保存試料からジクロロメタンにより抽出

し、ニトロソアミン分析計にかけて定量した。結果を表2.3.4-3に示す。-20℃での保存では、-196℃での保存に比べて約半分にまで低下しており、分析誤差を考慮しても有意の変化と考えられる。したがって-20℃の保存温度では、生物中のジメチルN-ニトロソアミンは長期間保存することができないと言える。-80℃の保存温度で長期間保存できるか否かは、更に数年後この試料を分析して明らかにすることができるであろう。

表 2.3.4-3 保存1年後のジメチルN-ニトロソアミンの濃度 (ppm)

	添加量	-20℃	-80℃	-196℃
ガラスアンプル	}	0.77	1.26	1.01
ガラスビン		1.31	0.36	1.01
ポリエチレンビン		0.77	0.93	1.32
平均		0.63	1.07	1.18

2.3.5 試験的試料バンク

(研究担当：森田昌敏・植弘崇嗣・安部喜也)

環境試料の長期保存研究を目的として国立公害研究所に設置された試料庫を用いて、試験的に小規模の環境試料バンクを運営することにより、管理運営に関連して起こる問題について検討するとともに実際試料の収集保存を行った。

試料庫の構成は保存のために6室があり、これに付属して記録室、試料準備室が設けられている。

恒温室(+20℃)は、常温で保存するに適した試料のためのものであり、毛髪、植物の種子、臓器ホルマリン漬などが置かれている。

低温室(+5℃)では、水試料のように、凍らない条件でなるべく低温が求められる試料に適する。

冷凍室(-20℃)がメインバンクとなっている。3室あり、容量が大きいので、大部分の試料はここに保存される。試料は各種の容器に詰められた後、コンテナにつめて保存される。

ディープフリーザー室は更に低温で保存するためのものである。現在-80℃、-115℃の二つの

電気冷凍機（容量 300 l）と、 -196°C の液体窒素冷凍容器（35 l）2基を設置している。容量が極めて小さいため、保存条件の検討といった研究用であり、バンキングには現在用いていない

記録室は、各室の温度表示を得るほか、試料の保存記録をとっている。記録は図 2.3.5-1 の型式による。

標本番号	試料名	
試料保存番地	採取地	
	採取日	
採取者 所属 氏名	保存開始 保存終了予定日	
試料の量、状態、容器等		
採取から保存までの経過		
分析値		
備考		

図 2.3.5-1 保存試料用ファイルカード

試料準備室には、各種の粉碎装置が置かれ、均一な試料として保存するために用いられる。また保存用容器等が置かれている。

試料バンクを試験的に運営して明らかになった問題点としては地震、停電その他の事故による保存の中断をいかに防ぐか、長期的な管理体制特に人員の確保をいかにするか、液体窒素の補給をどの様に行うか。多数試料の整理方法をどうするかといったことが挙げられる。

現在保存されている試料の数は以下のとおりである。

大気浮遊粒子（石英ガラスファイバー上に採取）約 50 点 雨水 約 50 点

湖沼水（琵琶湖，摩周湖，霞ヶ浦，他）約 100 点，底質試料（霞ヶ浦，摩周湖，他）約 50 点

生物試料（植物，魚，鳥，その他）約 500 点

2.4 環境試料中の未確認汚染物質の検索

人類が作り出し、現在実際に使用されている人工物質は数万種に及ぶが、さらに年々新しく開発されている。しかしその有益性の反面、使用中に、または使用後の廃棄を通じてそれらが環境を汚染し、自然における生態系に深刻な影響を与えつつある。

本研究では環境残留性が高く、さらにその汚染により直接あるいは生物濃縮等を通して、人体への影響が懸念される物質を中心に、主として GC-MS を用いて、大気粉じん及び汚濁河川水中の未確認汚染物質の分析を試み、それぞれ若干の未報告の物質の存在を確認した。

2.4.1 汚濁河川水中の未確認有機化合物の検索

(研究担当：白石寛明・安原昭夫・大槻 晃)

人間は多くの汚染物質を河川中に排出している。肥料や農薬などの化学物質は、地表流出、浸食、溶脱により河川中に流入してくる。このようにして河川中には多くの汚染物質が存在することになり、このため生物相を乱し、下流では汚染問題を起こしている。汚濁河川水中の汚染物質を同定し、水質の新しい指標とすべき物質を見だし、その分析法を確立することは、水質を評価・モニターする上で非常に重要である。

河川水中に存在する有機化合物を抽出・同定する手法は目的とする化合物によりさまざまでありヘッドスペース法、XAD-2 等による樹脂吸着法、逆浸透法などがあるが、その対象とする化合物が揮発性成分に限られていることが多い。本研究では、揮発性成分を Nickerson-Likens の装置、あるいは真空蒸留装置を用いて分離抽出をし、ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) により同定を行うとともに、難揮発性成分を電界脱離型質量分析計 (FDMS) により分析し、河川水中の有機化合物を、揮発性物質から難揮発性物質にかけて検索した。

(1) 実験

1) 1980年4月2日、兵庫県、林田川で5 l採水をした。この内、1.7 lを Nickerson-Likens の装置で3日間、エチルエーテル(100 ml)を抽出溶媒として連続水蒸気蒸留を行った。エーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥させた後、常圧下で Kuderna-Danish 濃縮器で濃縮し、GC/MS の分析試料とした。別の2 lを凍結後、真空蒸留し、流出蒸気を -80°C に冷却した受器にト

ラップした。受器中の留出物を連続液々抽出器を用いてエチルエーテル (300 ml) で 24 時間抽出し。エーテル溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、Kuderna-Danish 濃縮器で常圧下濃縮し、GC/MS の試料とした。真空蒸留残査は酢酸エチル (400 ml) で抽出し、酢酸エチルをロータリーエバポレータで留去し FDMS の分析試料とした。

2) 1980 年 8 月 18 日、多摩川 (丸子橋)、目黒川 (日ノ出橋) で採水した。試料水は直ちに実験室に持ち帰り、グラスファイバーフィルター (Whatman GF/C) で濾過した。この内 1 l を、あらかじめ Jones らの方法により不純物を取り除いた XAD-4 (5 g) を充てんしたガラスカラム (55 cm×1.1 cm i. d.) に通じた。吸着物はアセトン (70 ml) で溶出し、ロータリーエバポレータで濃縮後 FDMS の分析に供した。

(2) 結果と考察

林田川には、主に皮革業からの排水が流入しており、今回採水した試料は COD で 365 ppm と非常に汚濁が激しかった。

分析結果は表 2.4.1-1 に示した。真空蒸留法で抽出した方が、多くの化合物で濃度が高く計算されることから、真空蒸留法の方が、水蒸気蒸留法よりも回収率が高いものと考えられる。2-エトキシエタノール (8: ピーク番号以下同様)、2-ブトキシエタノール (9)、2-(2'-ブトキシエトキシ) エタノール (18) などのアルコキシエタノール類が検出されているが、これらの化合物が日本の河川水から検出されたのは今回が初めてである。これは、Nickerson-Likens の装置や真空蒸留装置を用いた抽出法が効果的であったためと、使用したカラムの分離能が優れていたためと思われる。2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール (20) は酸化防止剤として広く使用されているが、今回も比較的多量に検出された。フェノール (21) やクレゾール (22) も他の河川と比べると多い。1,5-ジ-*t*-ブチル-3,5-ジメチルピクロ [3.1.0] ヘキサン-2-オン (23) は、以前、神崎川でも検出された。酢酸エチル、4-メチル-2-ペンタノン、トルエン、ブタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノールは、皮革の染色に使用するシンナーの成分であり、これらはシンナーに由来するものと考えられる。

難揮発性成分中には、FD マススペクトル、GC/MS 及び IR スペクトルからテトラデカン酸、9-オクタデセン酸、及びステアリン酸が含まれることがわかった。さらに抽出物の FD マススペクトルで特徴的なことは、44 マスユニットごとにピークが現れていることで、これはエチレンオキサイドの重合物の存在を示している。

m/z 507, 551, 595, 639, 683, 727, 771, 815, 859, 903 のピークは、当初 POE-ヘキサデシルエーテルの (M+H) イオンに相当すると考えられたが、抽出中には (M+Na)⁺イオンを生成するのに十分な量のナトリウムイオンが存在することが明らかになり、これらのイオンは、POE-ノニルフェニルエーテルの重合度が 6 から 15 に相当する化合物の (M+Na)⁺イオンであると帰属した。また、 m/z 567, 611, 655, 699, 743, 787, 831, 875 のピークは、POE-ノニルフェ

表 2.4.1-1 林田川中に見いだされた化合物とその濃度 (ppb)

ピーク No.	化合物名	保持時間 (min)	濃 度 ^a	
			方法 I ^b	方法 II ^c
1	Ethylacetate	3.00	60	585
2	Ethanol	3.49	1970	4020
3	4-Methyl-2-pentanone	5.20	232	535
4	Toluene	6.00	99	ND ^d
5	2-Methylpropanol	8.00	142	685
6	Butanol	9.80	87	318
7	2-Ethoxyethanol	12.44	250	1200
8	Tridecane	15.32	9	34
9	2-Butoxyethanol	16.04	1310	5680
10	Bis (2-dimethylaminoethyl) ether ^e	18.56	ND ^d	143
11	Tetradecane	18.64	298	ND ^d
12	1,3-Hexanediol ^e	19.60	251	ND ^d
13	2-Ethyl 1-1-hexanol	21.48	68	111
14	pentadecane	22.44	104	208
15	Hexadecane	25.48	56	114
16	Heptadecane	28.48	27	32
17	α,α -Dimethylbenzyl alcohol	30.92	ND ^d	119
18	2-(2'-Butoxyethoxy) ethanol	31.52	35	240
19	Hexyglycol monoisobutyrate ^e	32.28	12	ND ^d
20	2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol	34.00	201	2095
21	Phenol	35.72	306	895
22	<i>p</i> -Cresol	37.76	52	204
23	1,5-di-t-butyl-3,3-dimethylbicyclo (3.1.0) hexan-2-one	40.40	ND ^d	35

a: 回収率の補正はしていない

b: 方法 I は Nickerson-Likens の装置を用いる水蒸気蒸留法を示す。

c: 方法 II は真空蒸留法を示す。

d: ND は不検出を示す。

e: これらの化合物の同定は確定していない。

ニルエーテルの(M+K)⁺イオンであると考えられる。m/z 493, 537, 581, 625, 669, 713, 757, 801, 845, 889 のピークは、POE-オクチルフェニルエーテルの重合度が6から15の(M+Na)⁺イオンに相当する。これに対応する(M+K)⁺イオンはm/z 509, 553, 597, 641, 685, 729, 777, 817, 861, 905 と計算されるが、これらはPOE-ノニルフェニルエーテルの(M+Na)⁺イオンの同位体ピークと重なっているものと考えられる。m/z 327, 371, 415, 459, 503, 547に見られるピークは、ポリエチレングリコールの重合度が7から12の(M+Na)⁺イオンに相当する。POE類の存在は、NMR スペクトルで-CH₂-O-に帰属できるシグナルが δ 3.7 ppmにあることか

らも確認することができる。POE-アルキルフェニルエーテルは、中性洗剤として広く使用されている。

多摩川の河川水 1 l を XAD-4 樹脂により濃縮した試料の FD マススペクトル中には m/z 331, 389, 447, 505, 563, 621, 679, 737, 795 に 58 マスユニットごとにピークが現れている。これはポリプロピレングリコールの $(M+Na)^+$ イオンに由来するものと考えられる。NMR から δ 3.6 ppm に $-CH_2-O-$ に帰属できるシグナルが観察された。ポリプロピレングリコールは、食品添加物等に使用されているが、河川水中からの検出は今回が初めてである。

目黒川の河川水中には、XAD-4 樹脂により濃縮した試料の FDMS による分析から、

- 1) POE-ノニルエーテル
- 2) POE-ウンデシルエーテル
- 3) POE-ドデシルエーテル
- 4) POE-トリデシルエーテル
- 5) POE-テトラデシルエーテル
- 6) POE-ヘキサデシルエーテル
- 7) POE-ノニルフェニルエーテル

の 7 種の POE 類が存在することが示された。重水素ラベルした内部標準を用いてこれらの化合物を定量した結果を表 2.4.1-2 に示した。

表 2.4.1-2 汚濁河川水中に見いだされた POE-アルキル及びアルキルフェニルエーテルの濃度 ($\mu\text{g/l}$)

n^* \ m^*	5	6	7	8	9	10	11	12	13	total
8				1.3						1.3
9		1.7	2.7	3.1	3.6	2.9	2.1			16.1
10						4.0				4.0
11		2.1	3.1	2.9	2.6	2.4	4.5	1.5		19.2
12	3.4	5.5	7.8	6.2	4.6	4.6	2.9	3.9		39.9
13	4.2	7.2	9.2	7.3	6.6	6.4	4.0	1.8	2.8	49.5
14	2.0	2.9	3.9	3.7	2.7	3.1	2.0			20.4
16	2.7	4.0	5.8	5.7	4.6	3.1	1.7			27.5
nonyl*	2.5	3.1	4.3	4.3	3.3	3.6	2.7	1.9		25.5
total	14.8	26.5	36.8	34.4	28.0	30.1	19.9	9.1	2.8	202.4

n^* : アルキル基の炭素数

m^* : エチレンオキサイドの数

nonyl*: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

(3) まとめ

汚濁河川水中の汚染有機化合物の検索を、揮発性化合物から難揮発性化合物にかけて質量分析法(GC/MS, FDMS)により行った。Nickerson-Likensの装置、真空蒸留装置を用いて揮発性化合物を分離抽出した結果、アルコキシエタノール類が河川水中より初めて検出された。難揮発性成分では、FDMSによりポリプロピレングリコール、POEアルキルフェニルエーテル、POE-アルキルエーテルが検出された。POE-アルキルエーテルは、家庭用中性洗剤としての使用量も多く環境中に存在することは考えられていたが、FDMSを用いることにより分析が可能となった。

2.4.2 大気粉じん、すす中の未確認有機化合物の検索

(研究担当：安原昭夫)

大気粉じんやすすなどは呼吸器や肺などに入り込み、腫瘍やがんを引き起こす原因となることが疑われている。具体的な化合物としてはベンゾ(a)ピレンやベンゾ(a)アントラセンなどいくつかの化合物が原因物質にリストされている。これ以外にも原因となる物質が存在する可能性があるため、まず未確認の物質をスクリーニングによって拾い出すことが必要であり、大気粉じん及びすすを対象として研究を行った。

ベンゾ(a)ピレンの高級同族体であるナフト[1.2-a]ピレンは動物実験などから、ベンゾ(a)ピレンに近い発がん性を有することが知られている物質であるが、環境分野ではほとんど注目されていない。ここでは煙突のすすをサンプルとしてナフトピレンの検出を試みた。標品はピレンより、3段階の反応で合成し、精製後、各種の物性値を測定して構造を確認した。分析はガスクロマトグラフィー質量分析法と蛍光検出器を接続した高速液体クロマトグラフィーで行った。サンプルはゴミ焼却場のすすと、毎日まきを燃やしているかまどのすすを用いた。定性分析の結果の例を図2.4.2-1に示す。回収率は100%であった。なお分析法の詳細な検討が今後必要である。半定量値としては、ゴミ焼却場のすす中からは14.9 µg/g、まきを燃やしているかまどのすす中から0.15 µg/gのナフトピレンが検出された。大気粉じん中からもナフトピレン分析を試みたが、検出するには至らなかった。

大気粉じんがやすす中には多種類の高級脂肪酸が含まれている。これらの脂肪酸が呼吸器にどのような影響を与えるかということはまだ十分にわかっていないが、大気粉じん中の脂肪酸の濃度は汚染地域と非汚染地域でかなり差のあることが報告されている。そこで大気粉じんやすす中の高級脂肪酸の分布を調べる目的で、分析を行った。サンプルとして、大宮バイパス道路のそばで採取した大気粉じん、エアコンのフィルターにたまったほこり、それに各種のすすを用いた。サンプルをベンゼンでソックスレー抽出して得られた抽出物をアルミナのカラムクロマトグラフィー

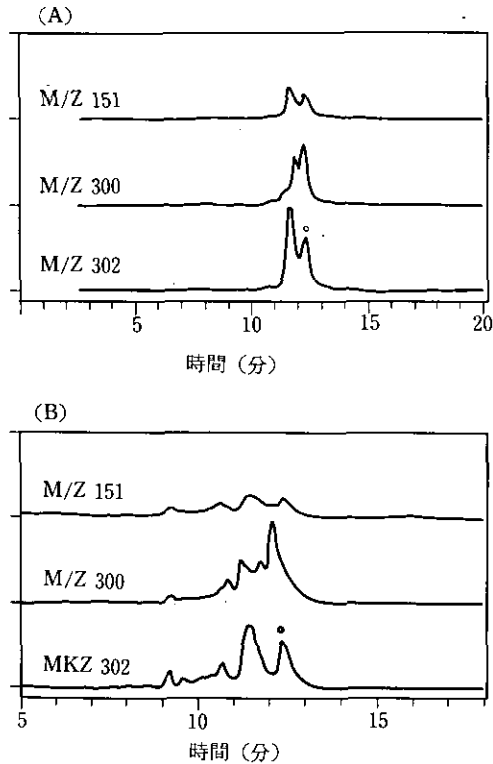


図 2.4.2-1 すすからの抽出物のマスクロマトグラム
 (A) はゴミ焼却場のすす, (B) はまきを燃やしているかまどのすす。
 ○印をつけたピークがナフトビレン。

で分画した。高級脂肪酸はエタノール/酢酸 (9:1) の溶出画分中に含まれていた。溶出液に少量の濃硫酸を加えて加熱還流し、脂肪酸をエチルエステルに変えた。オクタデカン酸の回収率は 59.4%であった。分析はマスクロマトグラフィーで行った。内部標準にビレンを用い、 m/z 88 と 202, それに分子イオンに質量数を設定した。検出限界は数 ng であった。大気粉じんに含まれる脂肪酸 (エチルエステルとして) のマスクロマトグラムを図 2.4.2-2 に示す。ピーク強度は見やすくするために適当に拡大してある。直鎖脂肪酸が一様にきれいなピークとして現れている。高級脂肪酸のエチルエステルは分子イオンでマスクロマトグラフィーを行うのがよい。 C_8 から C_{34} までの脂肪酸を検出することに成功したが、この中でジトリアコンタン酸, トリトリアコンタン酸, テトラトリアコンタン酸が新たに見つかった脂肪酸である。半定量値の測定結果を図 2.4.2-3 に示した。濃度的に見ると、大気粉じん中に多く含まれ、ほこり、煙突のすすの順で減少している。

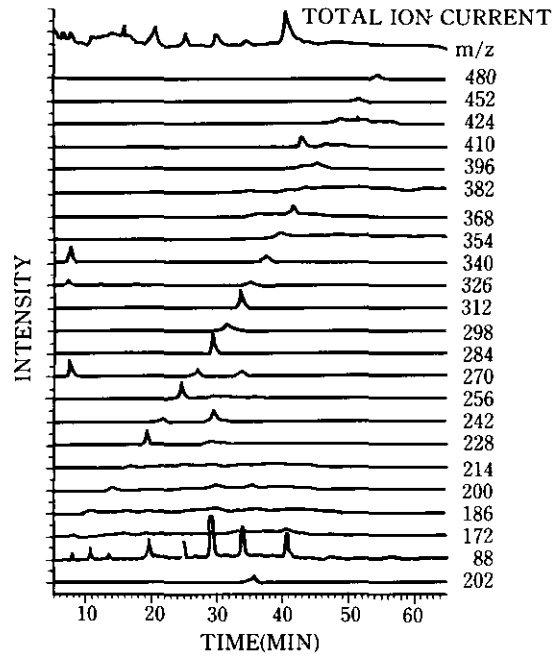


図 2.4.2-2 大気粉じん中の脂肪酸（エチルエステルとして）のマスクロトグラム

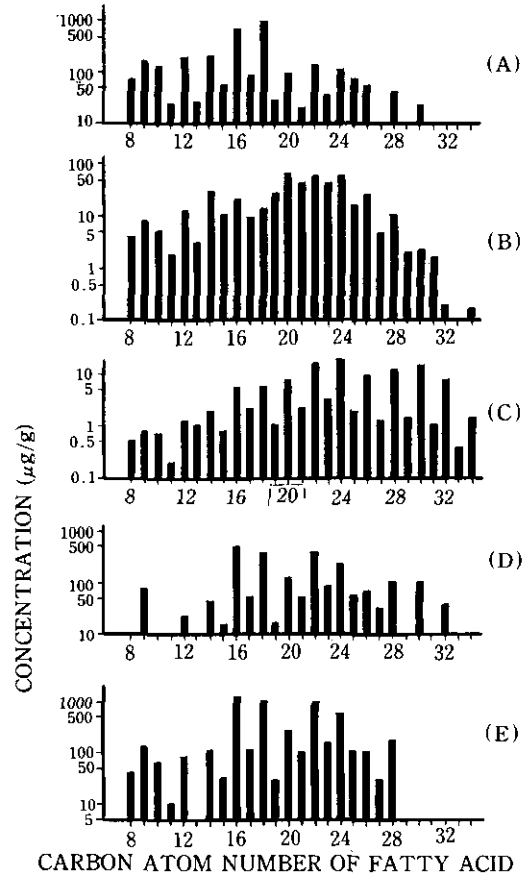


図 2.4.2-3 脂肪酸の濃度分布

(A)：大気粉じん, (B)：エアコンのフィルターから採取したほこり, (C)：煙突から採取したすす, (D)：石油の燃焼で生じたすす。(E)：大豆油の燃焼で生じたすす。

将来、大気粉じんの長期モニタリングを行う際、脂肪酸をモニターすることによって汚染との相関が求められるのではないかと考えられる。

最近、大気粉じん中のニトロアレンについていくつかの研究が報告されている。その中で1-ニトロビレンは強い発がん性を有する点で特に注目を浴びている。この1-ニトロビレンは熱や光に対して不安定な物質であるため、その生成物が人体にどのような影響を与えるかという点も重大である。ここでは光反応でどのような生成物が生じるかを明らかにした。1-ニトロビレンのアセトニトリル溶液に紫外線を照射し、生じた反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーで分離後、再結晶で精製し、赤色針状晶を得た。元素分析とマススペクトルより分子式は $C_{16}H_9NO_3$ と決定され、構造はマススペクトルの解析と核磁気共鳴スペクトルの解析、それに電子スペクトルと薄層クロマトグラフィーにおける挙動より、1-ニトロ-2-ヒドロキシビレンと判明した。マスキングクロマトグラフィーで煙突のすす中から、この生成物の検出を試みたが成功しなかった。煙突のすすは高温にさらされることが多いため、1-ニトロビレンや1-ニトロ-2-ヒドロキシビレンは分解してしまった可能性が高く、検出されなかったとしても不思議ではない。今後、ニトロビレンを含む粉じん中から1-ニトロ-2-ヒドロキシビレンの検出を試みる必要がある。

2.4.3 生物試料中の未知汚染物質の検索

(研究担当：森田昌敏)

(1) 分析法に関する一般的考察と分析手順

生物試料中の未知汚染物質を検索していく方法は、大まかに分けて、二通りある。一つは、生物試料から全分析的な方法で抽出分画し、分光学的な手法でその化合物の構造の同定を行うものである。分光学的な手法としては、当該物質が極微量であることを考えると高感度、高選択性が要求され、このような手法としては、質量分析法、FT-IR、けい光光度法等が用いられるであろう。また、これらの分光学的分析にかける前に、多成分の高感率分画分離法が必要である。別の方法とは、あらかじめ目標とする化合物を定め、それに適した clean-up を行い、選択的な高感度検出法により、定性定量を行うものである。後者の方法は、高感度の分析が可能であり、汚染物質を定性定量する上で、有効であるが、ミクロ的なアプローチであるため、汚染の全体像をみることができないうらみがある。ここでは前者の手法について展開していくことにする。

分析は、主マトリックス（生物試料）からの分離で始まる。分離手段としての第一の選択は抽出法である。続いて抽出物は、溶媒分配法あるいはクロマトグラフィーにより分離される。クロマトグラフィーの分離能は高い程よい。この点では通常のカラムクロマトグラフィーよりも高速液体クロマトグラフィーの方が優れている。異なった原理のクロマトグラフィーを組み合わせる

ことにより細かく分画することができる。分画後の各フラクションは分光学的キャラクター化により、その構造が推定される。分光学的手法としては、感度の面から質量分析法と FT-IR が、非常に多量の成分として含まれている場合は、感度が足りなくても、FT-NMR が使用可能であろう。情報量が少ないが、蛍光光度法や UV も役立つ。

試料本体から分離された段階で、抽出された成分の主マトリックスは脂肪である。脂肪から化学物質を分離する方法は、溶媒分配法、液体クロマト分離、揮発分離法が考えられる。溶媒分配法としては、アセトニトリル分配法が代表的である。液体クロマト分離としては、ゲル濾過法やフロリジルドライカラム法がある。また、多量分取法の高速液クロを用いれば、効率よく分離することができる。揮発分離法は、トリグリセライドの沸点が高いことを利用して、高温 F で N₂ パージし、冷却トラップすることにより、化学物質を集めるものであり、GC/MS 分析に用いるのに適している。脂肪を除いた後、シリカゲル、フロリジル、アルミナなどを用いた液体クロマトグラフィーによる分画が一般的に用いられる。

水溶性物質の分析は、脂溶性物質より難しい。それはこれらの物質は沸点が高いことが多い、熱安定性が少ない。極性が高い等のため GC-MS 分析が難しいからである。検出系としては、LC で分離後、FD-MS あるいは FAB-MS あるいは、FT-IR による分析がある。もう一つの手としては、誘導体化することにより、熱安定性のよい低沸点の化合物とし GC/MS に導入することである。

水溶性物質の主マトリックスはタンパクである。除タンパク法としては、酢酸鉛による沈殿法が便利である。続いて液クロによる分離を行い、更に高速液クロを用いて分離した後、検出システムへ持って行く。GC/MS を用いるときは誘導体化が必要である。

以上抽出を主マトリックスから分離するための最初の分離法としたが、特に揮発性の物質については、パージアンドトラップ法や真空トラップ法が有利である。ここで特に揮発性と呼んでいるのは、大まかに表現して沸点 200℃ 以下の物質である。パージトラップ法の具体的な例は、後述する。検出システムとして GC/MS が最有力である。GC に直接かけられる化合物の割合は全化学物質のうち 1/4 程度と推定される。

GC/MS においてどのような GC を選ぶかは、もう一つの重要なポイントである。分離能の観点からは、スプリットレス型のキャピラリーカラムガスクロマトグラフィーが好ましい。速いピークの溶出に追従できる高速スキャンの質量分析計が必要である。

通常のバック型ガスクロマトグラフでもかなりの分離は期待できるし、多量の試料を注入することができる点では、感度的に有利である。

図 2.4.3-1 に示したのは、以上のことを考慮して組み立てた分析手順である。分析ルート I は代表的な手法と考えられる。生物試料をホモジナイザーに取り、無水硫酸ナトリウムとジクロルメタンを加えて、粉碎抽出を行いジクロルメタン相を集める。エバポレーターを用いてヘキサン相に展溶し、ヘキサン飽和アセトニトリルを加えて抽出を行う。アセトニトリル相を集めこれを

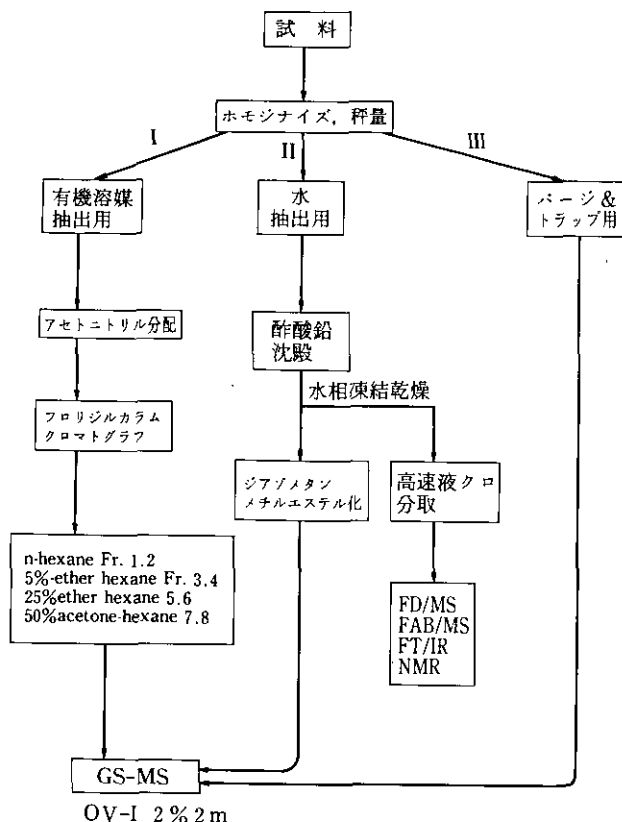


図 2.4.3-1 生物試料中の未知汚染物質系統分析図

エバポレーターを用いてヘキサンへ展溶する。

ヘキサン溶液を、フロリジルカラムクロマトグラフィーにかける。ヘキサン、続いて5%エーテルヘキサン、25%エーテルヘキサン、50%アセトンヘキサンを流し、集めた各フラクションをGC/MSにかける。測定データはCDUを通過した後、ディスクに蓄えられる。各ピーク成分についてはEPA Data-Baseを用いて、物質の検索を行う。

分析ルートIIの水溶性物質については一応の提案である。ホモジナイズされた試料に水と酢酸鉛水溶液を加え、ケイ藻土を混ぜてブレンダーでかき混ぜる。これをろ過又は遠沈し、水相を取り出す。水相は凍結乾燥にかけ水分を除く。乾燥物にジアゾメタンを反応させ、メチルエステル化させた後GC/MSにかける。もう一つの枝分かれとして、凍結乾燥物を水-アセトニトリルに溶解し、ODSを用いた高速液クロにより分画する。検出系としては示差屈折計を用いる。ピークが出現するたびに、その部分を集め、濃縮して、FD/MS、FAB/MS、FT/IR、FT-NMR用

試料とする。

分折ルートⅢのバージ&トラップによる濃縮法では、試料を数倍量の水の中に分散し、精製 N₂ ガスを用いてバブリングさせ、揮発成分を常温の Tenax GC の管あるいは液体窒素で冷却したトラップ管に捕導する。トラップ管を加熱試料導入系を用いて GC/MS に導入する。GC としては高濃度の液相を用いる。

真空トラップ法としては、凍結乾燥器や昇華精製装置を用いることにより、容易に行うことができる。凍結乾燥器を用いた場合試料中の揮発成分は、減圧下で気化し、低温トラップ上でトラップされ水とともに回収される。これを分液ロートに取り有機溶媒を用いて抽出を行い、GC/MS により成分の固定を行う。本法は、バージトラップ法では、不得意な成分や揮発しにくい成分、例えば異臭成分等の分析には、より適していると考えられる。

(2) 分析例

ここでは、人血清を分析した例を示す。試料は臨床検査センターにおいて、使用後の患者血清をプールし、冷凍保存したものである。凍結血清を再溶解し、1 l を 2 l の分液ロートにとる。ここに 300 ml のジクロロメタンを加えて振とうし、ジクロロメタン相を集める。血清相に更にジクロロメタン 200 ml を加えて再度抽出し、ジクロロメタン相を集め母液と合わせる。この操作を更に 2 回行い、合計 3 l の血清からの抽出液を得る。抽出液をエバポレーターを用いて溶媒を留去し、ヘキサン 100 ml を加えてヘキサンに融溶する、ヘキサン相を分液ロートに移し、ヘキサン飽和アセトニトリル 200 ml を加えて分配を行う。アセトニトリル相を集め、エバポレーターで溶媒を留去し、抽出物を得る。

抽出物をヘキサン 5ml に溶解し、フロリジルカラムクロマトグラフィーにかける。溶媒や分画条件は前記のとおりである。各フラクションを集め、エバポレーターで濃縮して 1 ml とし、GC/MS にかける。GC 条件は、カラム ov-1 (2%, 80/100 mcsA), 2m×2mmφ, キャリヤーガス He, 15ml/min, 昇温 130°-150°C 毎分 8°である。また質量分析計としては、日本電子 JMS-DX300 を用い、EI により測定した。図 2.4.3-2 に TIC のクロマトグラムの例を示す。Fraction 1, 2 はヘキサン溶出分, 3, 4 は 5% エーテル・ヘキサン溶出分, 5, 6 は 25% エーテル-ヘキサン溶出分, 7, 8 は 50% アセトン-ヘキサン溶出分である。GC への試料注の量は 1 μl である。

Fr.1 には 16 本, Fr.2 には 21 本, Fr.3 には 20 本, Fr.4 には 31 本, Fr.5 には 31 本, Fr.6 には 10 本, Fr.7 には 15 本 Fr.8 には 27 本のピークがそれぞれ認められ、合計 171 のピークが認められた。これらのピークのうち、容易に同定可能であったものについてクロマトグラム上にその化合物名を示している。

クロマトグラフとして、通常のカラムクロマトグラフ (フロリジル) を用いたが、この限界は明らかである。すなわち同一化合物が二つ以上のフラクションに出現してくることが多い。高速液体クロマトグラフを用いることのメリットは大きいと思われる。常成分であるコレステロール

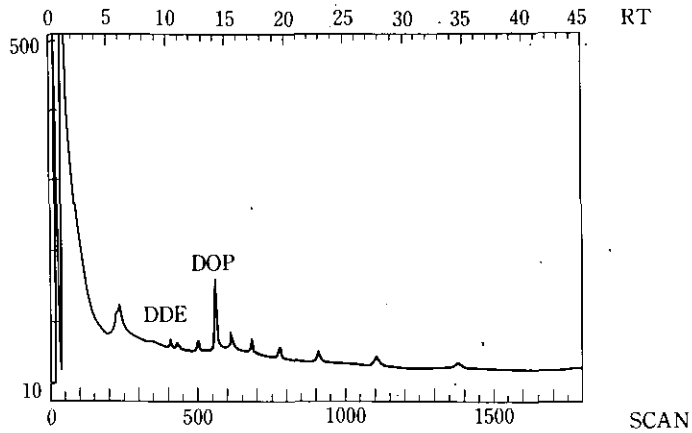


図 2.4.3-2 人血清抽出物のフラクション 1 のガスクロマトグラム

等の成分を分離良く除くためにも、分離能のよい分離手段を用いた方がよい。

GC/MS では、通常電子衝撃イオン化法を用いている。他のイオン化法、CI、NI 等について試みることは、化合物の同定を容易にするかもしれない。

マススペクトラムの解釈はかなり困難であることが多い。特に混合物となっている場合は難しい。国立公害研究所で実施しているデータ検索システムは、完全に化合物名を特定することが可能ではないような場合にも、類縁の化合物名が表示される場合もあり、構造推定に役立つと思われる。

2.5 微量汚染物質の高感度分析法に関する研究

汚染物質のモニタリングを行う意義は、それから得られる情報の質の向上によってより大きなものになる。それゆえ、その基礎になる分析法の向上が不可欠である。モニタリングには、どんな物質がどれだけの量、どんな状態で存在し、これがどのような時間変化をするかを明らかにすることが求められる。したがって、分析法の向上には、i) 検出できる汚染物質の種類を増やすこと。ii) 定量性の向上、iii) 存在状態の識別、iv) 分析の時間的分解能力—連続測定能力—向上などが含まれる。汚染物質は多くの場合、環境中に極微量しか含まれないから、これらの改良は分析感度の向上と合わせて行わなければならない。

本研究では、生体中の微量汚染元素の存在状態を高感度で測定する手法として、最近急速な発達をとげている、高速液体クロマトグラフ (HPLC) とプラズマ発光法 (ICP) とを組み合わせた装置を開発し、その有用性が確認されたので海産生物中のヒ素の存在状態の測定に応用を試みた。

また水圏における汚染物質の sink と考えられる堆積物粒子表面でのこれら物質の存在量及び存在状態を分析する手法の一つとしてレーザーラマン分光法の応用の可能性を検討した。

さらに、極微量の PAH を測定する手法として、高速液体クロマトグラフとけい光分光法を組み合わせた方法を検討し、ppt レベルの PAH の測定法を完成し、バックグラウンド地域での測定に応用した。

2.5.1 HPLC-ICP の開発と海産生物中のヒ素モニタリングへの応用

(研究担当：森田昌敏・植弘崇嗣)

(1) まえがき

日本人は海産の食物をよく摂取するが、海産物にはヒ素の濃度の高いものが少なくない。特に海藻中には、数十 ppm 以上のヒ素を含むものが知られている。

ヒ素は古来より毒物として知られているが化合物によりその毒性も異なる。したがって、これら海藻中のヒ素がどのような化合物・化学形態で存在しているかを明らかにすることは、人体に対するヒ素の影響を評価する際重要なことである。

本研究では、ヒ素の化学形態別の存在量を測定する手法を開発し、さらに、環境中のヒ素、特に海藻中のヒ素の存在状態の分析を行うことを目的とした。

化学形態別の分析は、高性能・迅速な分離手法として高速液体クロマトグラフィ-HPLCを用い、これに元素特異性検出法として誘導結合プラズマ原子発光分光法 ICP-AES を on-line で結合して行った。

(2) エッセル分光器を用いた ICP 分光法と HPLC への結合

1) 装置

本研究で使用した装置のシステムの概念図を図 2.5.1-1 に示す。

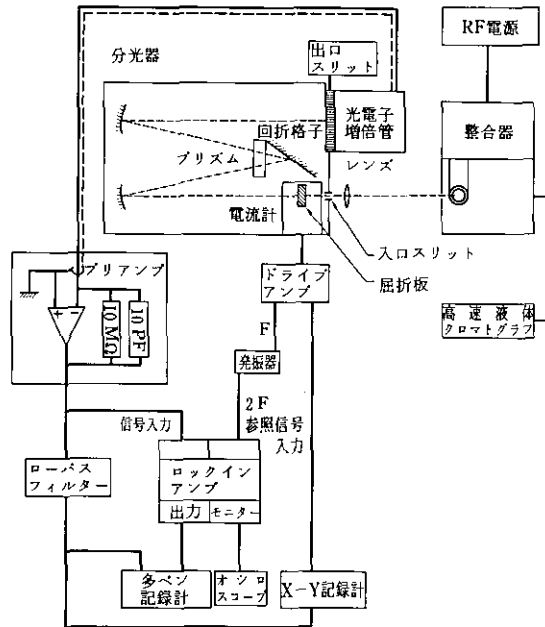


図 2.5.1-1 HPLC/ICP-AES-WM システム概念図

2) シグナル対バックグラウンド強度比と検出限界

シグナル強度とバックグラウンド強度の比について表 2.5.1-1 に示す。表には、暗電流を含めた場合と除いた場合の二通りについて示した。また、文献値も参考のために示した。

3) 波長変調法

波長変調法を行う場合に検討すべき測定条件としては、変調周波数、変調幅がある。変調周波数は、實際上、下限はロックインアンプのローパスフィルターの時定数、上限はガルバノメーターの固有共振振動数により限定される。また変調幅の上限はガルバノメーターの最大回転角に

表 2.5.1-1 元素の発光線強度と検出限界

元素	波長 (nm)	$(G-B)/B$		$(G-B)/(B-D)$	DL (ppb)
		本研究	Wingら		
As	193.7	22.4 (10.0)	56.0 (100)	44.0 (10.0)	28
Se	196.0	17.8 (10.0)	40.0 (100)	33.0 (10.0)	23
P	213.6	20.9 (10.0)	39.0 (100)	26.7 (10.0)	40
Mg	279.6	48.5 (0.1)	195.0 (1)	50.7 (0.1)	0.2
Al	309.3	4.5 (1.3)	13.0 (10)	4.6 (1.3)	4.2
Be	313.0	24.4 (0.1)	110.0 (1)	24.6 (0.1)	0.4
Y	371.0	29.0 (1.0)	86.0 (10)	29.1 (1.0)	1.2
Ca	393.4	35.8 (0.1)	89.0 (0.5)	35.9 (0.1)	0.8
Sr	407.8	20.3 (0.1)	72.0 (0.1)	20.4 (0.1)	0.2
Ba	455.4	6.7 (0.1)	230.0 (10)	6.7 (0.1)	0.2

かっこ内の数字は検液の濃度 (ppm)

G:全強度

B:バックグラウンド強度 (水)

D:暗電流強度

DL:検出限界

より決定される。ロックインアンプのローパスフィルターの時定数は、本システムが HPLC の検出系として、クロマトグラムの分離、ピークのシャープさを損わずに有効に機能するには、最長で 3 秒、できれば 1 秒以下であって欲しい。したがって、ロックインアンプの参照周波数つまり変調周波数は 100 Hz 以上が要求される。周波数の上限は、石英製屈折板を装着した状態でのガルバノメーターの固有共振振動数は約 800 Hz であるが、ドライバーアンプにより電氣的ダンピングを掛けて 950 Hz まで上げることは可能である。したがって、波長変調周波数の上限は 1900 Hz である。変調幅は屈折板の回転角で表して、低振動数 (400 Hz 以下) で $\pm 9^\circ$ 、それ以上では徐々に低下して、800 Hz 以上では $\pm 6^\circ$ 以下である。

これらの条件内で、数種の元素 (ヒ素、リン、セレン、銅、亜鉛等) につき、実際に溶液を ICP により発光させて測定条件の検討を行った。その結果、シグナル強度は変調幅に大きく依存し、ほぼどの元素でも $\pm 5^\circ$ 弱で極大になった。一方、変調振動数に対しては、上記振幅で、100~500 Hz の範囲ではほぼ一定の値を示した。蒸留水を吸引させた時のノイズ成分については、変調幅に対して依存性はほとんどなく、振動数についても電源周波数の低次の高調波を除いてはほぼ一定であった。

したがって、変調幅は屈折板の回転角で表して $\pm 4 \sim 5^\circ$ 、変調周波数はプラズマのフリッカー

ノイズも考慮して高めの周波数 630 Hz (屈折板の振動数としては $1/2$ の 315 Hz) とした。

ヒ素に対する炭素の干渉は通常のダイレクトリーダー型分光器では、炭素 1000 ppm がヒ素 0.2 ppm に対応するほどである。また、生体試料の場合はマグネシウムが多量に存在するが、マグネシウムのヒ素に対する干渉は 1000 ppm で 0.04 ppm 程度である。アルミニウムは生体試料中には比較的少ないが、干渉は大きくアルミニウム 1000 ppm がヒ素 14 ppm に対応するほどのバックグラウンド発光をする。

図 2.5.1-2 (a) に本システムで測定したヒ素の発光線 (193.7 nm) と、それに対する数種の元素の妨害の様子を示す。検討した元素による干渉は、すべて一様なバックグラウンド発光の増加によるもので、近接線の重なり等の構造は観測されなかった。各元素による干渉の大きさは、波長変調法を使わない場合、炭素 1000 ppm 当たり 0.08 ppm, マグネシウム 1000 ppm で 0.2 ppm, アルミニウム 1000 ppm で 2.5 ppm, カルシウム 1000 ppm で 0.7 ppm 等であった。

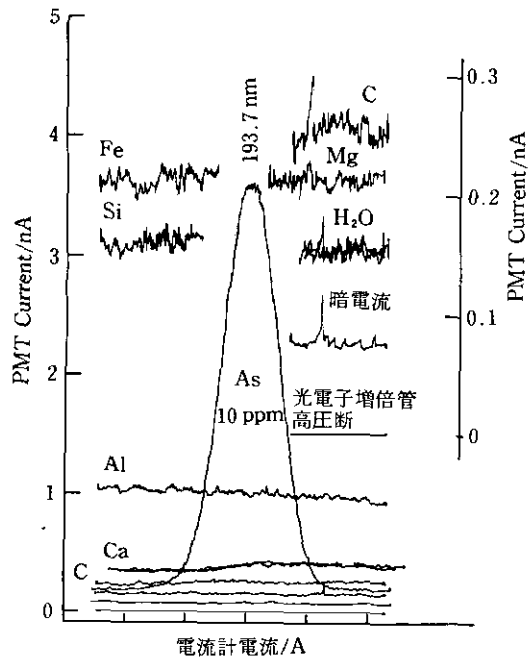
図 2.5.1-2 (b) には、これらの干渉が波長変調法によりどのように補正されたかを示す。図 2.5.1-2 (b) は、HPLC から蒸留水を ICP に送り、その経路途中でテフロン製六方コックを用い、フローインジェクション型で標準溶液を測定したものである。実線のロックインアンプの出力は、アルミニウム 1000 ppm あるいは炭素 3.6% 溶液のときもノイズは増加するがその平均値は蒸留水のときと変わらない。一方、破線のプリアンプ出力は、アルミニウム 1000 ppm ではヒ素 5 ppm に対応する強度を示した。これは、一見、矛盾しているようだが、図 2.5.1-2 (b) においては波長変調が行われているため、ヒ素 10 ppm の強度が変調をしない時に比較して約 $1/2$ になったためである。炭素についても同様のことが成立する。

4) 結論

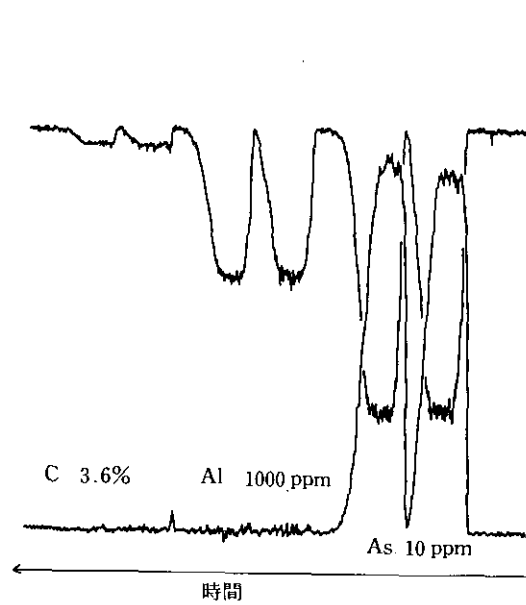
高分解能エッジレス回折格子型分光器と屈折板の回転振動による波長変調法を結合したシステムの採用により、元素選択性は向上し、通常のダイレクトリーダー型分光器と比較すると 2 けた程度の改善が図られた。

HPLC 用元素特異性検出系としての HPLC-ICP システムの元素選択性の改善という問題は、高分解能のエッジレス回折格子型分光器の採用により、通常のダイレクトリーダー型分光器と比較して、数倍のシグナル対バックグラウンド強度比が得られ、基本的性能においてある程度の解決がなされた。さらに、波長変調法によるバックグラウンド補正の導入は、高分解能分光器採用による近接発光線からの干渉の減少に助けられて、元素選択性を高めるために有効であった。

波長変調法は、現在のところ、シングルチャンネルでしか作動していないが、システムとしてはマルチチャンネル化が可能であるので、今後の検討課題としたい。



(a) 波長走査によるプロフィール



(b) 波長変調法による結果

図 2.5.1-2 分光干渉の実例

(2) HPLC-ICP によるヒ素の化学形態分離と定量法

1) 装置及びその最適化

高速液体クロマトグラフィとしてウォーターズ製クロマトグラフ(6000 A 型ポンプ)を用いた。カラムとしては μ -Bondapak-NH₂, Nucleosil N(CH₃)₃-10, Nucleosil-SO₃H-10 を試みた。溶離液としては、リン酸緩衝液, ホウ酸緩衝液, トリソー塩酸緩衝液, トリブチルアンモニウムリン酸塩緩衝液, NaCl 水溶液を試した。

以上のカラムと溶離液のうち最もよい分離能を与えたものは, Nucleosil N(CH₃)₃ と Nucleosil SO₃H を用い, リン酸緩衝液 (0.05 M) で溶離したものであった。

HPLC-ICP としてのインターフェイスは特別なものでなく, HPLC の出口をテフロンチューブ (1/16 インチ内径) で結び ICP のネブライザーに接続した。ICP はノイズの多いシグナルを与えるので, ノイズを除くためにレコーダーの前に 50 k Ω +20 μ F のノイズフィルターを付けた。これにより時定数は約 1 sec であるが, HPLC の分離能を損うことはない。

ICP は Atom Comp 750 及び新たに設置した Echellegrating-ICP の両方を用いた。Atom Comp 750 を用いた場合, ヒ素分析のための最適の条件は出力 11 kW, クーラントガス 18 l/min プラズマガス 0, サンプルガス 0.5 l/min でプラズマを点火し, 17 mm の観察高さで, 193.7 nm の As 発光線を観察するものであった。

2) ヒ素化合物の分離と定量

五つのヒ素化合物, ヒ酸, 亜ヒ酸, メチルヒ酸, ジメチルヒ酸, アルセノベタインについて分離と定量を試みた。

図 2.5.1-3 には各成分 350 ng (7ppm 溶液を 50 μ l) 注入した結果のクロマトグラムを示している。各成分の相対感度はピーク面積で比較することができる。その比は 1.00 (As(III))/1.02(MAA)/0.99(DMA)/1.00(As(V))/1.00(AB) であり, ICP による分析は化学形の影響を受けにくいことが分かる。ヒ素としての検出限界は S/N 比を 2 ととって 2.6 ng/s であった。

3) 海草中のヒ素化合物のキャラクタライゼーション

試料は下田沖において 55 年 6 月及び 56 年 3 月に採取した。次の海草を分析に用いた

ア ラ メ	(<i>Eisenia bicyclis</i>)	アナアオサ(<i>Ulva pertusa</i>)
ヘラヤハズ	(<i>Dictyopteria prolifera</i>)	フサカニノテ(<i>Amphiroa aberrans</i>)
ヒジキ	(<i>Hizikia fusiforme</i>)	ハリガネ(<i>Ahnfeltia paradoxa</i>)
アカモク	(<i>Sargassum horneri</i>)	ウダラク(<i>Aeode lanceolata</i>)
ウミウチワ	(<i>Padina arborescens</i>)	

試料を約 6 g (湿重量) 取り, 10 倍量の蒸留水とともに Ultratrux を用いて粉碎抽出した。No 5 A のろ紙を用いてろ過し, ろ液を凍結乾燥した。乾燥物に, もとの湿重量の 4 倍の蒸留水を加

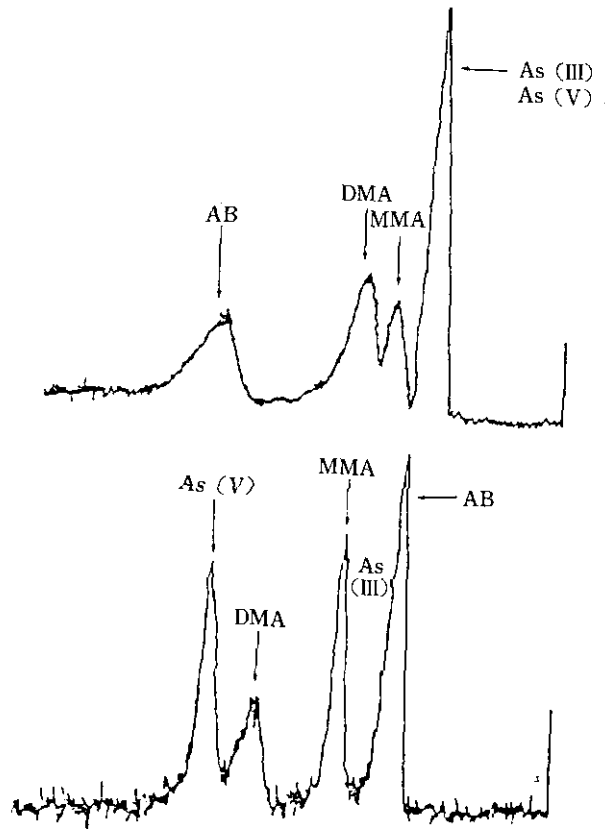


図 2.5.1-3 ヒ素化合物のクロマトグラム

えて抽出し、 0.45μ のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を HPLC-ICP の試料とした。

分析は HPLC-ICP により、前述の最適化された条件により行った。2 本のカラムを用いた分析結果を図 2.5.1-4 に示す。上段は Nucleosil SA によるカチオン交換クロマトグラフィー、下段は Nucleosil SB によるアニオン交換クロマトグラフィーによるものである。

ヒジキはカチオン交換では III 価と V 価の無機ヒ素の位置にピークが現れているが、極めてブロードであり、他の化合物の混入が認められる。アニオン交換では 5 価に主ピークが現われている。したがって、本抽出法で得られるヒ素は、主として 5 価の無機ヒ素であり、これに未知のヒ素化合物がマイナー成分として含まれているものと考えられる。

アカモクもヒジキと類似している。ウミウチワもほぼ同様な結果となった。

アラメはかなり異なったクロマトグラムを与えた。主成分は未知化合物である。ヘラヤハズもまた不明なピークを与えた。

以上の分析結果から、海藻中のヒ素化合物はかなり複雑な化合物群から成り立っており、HPLC

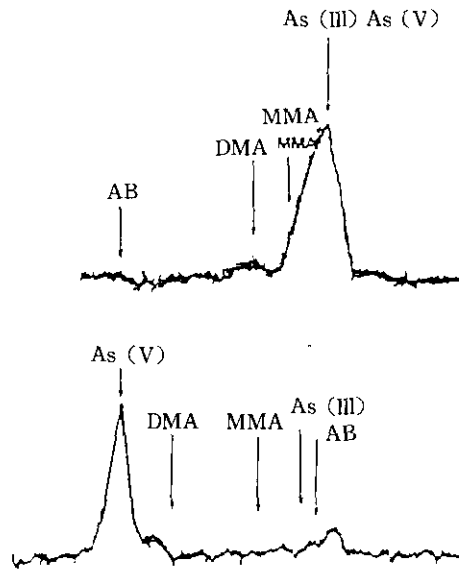


図 2.5.1-4 ヒジキ抽出波のクロマトグラム

-ICP はこれらのキャラクタライゼーションに役立つことが明らかとなった。しかし、個々の化合物の定量については、個々の物質の同定がまず必要であり、次の研究課題とすることとした。

2.5.2 HPLC-時間分解けい光分析法による天然水中の 芳香族炭化水素 (PAH) の高感度分析

(研究担当：古田直紀・大槻 晃)

(1) 概 説

芳香族炭化水素 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) 略して PAH の一部は、発ガン性物質として広く一般に知られている。PAH は、自然界のもとで、植物や土壌中の微生物により合成され、また、自然に引き起こされる山火事や火山活動に伴う高温反応によって生成される。一方、人間活動に伴う燃焼過程により、自然界で生成される PAH よりもはるかに多量が大気中に放出されている。自然的に生成された PAH も、人為的に放出された PAH も、そのほとんどが光化学反応で消滅する。大気中に放出された PAH のうち、一部分解しなかった PAH は、雨といっしょに地表に降り注ぎ、さらに、地表で吸収されなかった PAH は、雨水によって、川、湖、そして海に運ばれる。PAH の生成及び分解は、自然界の中ではバランスがとれていて、自然のバックグラウンドを低い一定値に保っている。しかし、人間活動に伴い放出された PAH によって、環境中の PAH の濃度は増加している。そこで、PAH の濃度によって、その地域の汚染の程度を推定することができる。その際汚染されていない自然の状態での PAH の濃度、すなわち、バックグラウンドレベルが基準となる。本研究では、人間活動によって汚染されていない湖として摩周湖を選び、摩周湖の水の中に存在する 1 ppt 以下の濃度の PAH を測定するために、高出力パルスレーザーを用いた HPLC-時間分解けい光分析システムを開発し、摩周湖の水の中に存在する PAH を測定した。

(2) HPLC-時間分解けい光分析システム

開発システムのブロック図を図 2.5.2-1 に示した。窒素レーザーは、Molelectron 社製 UV-14 を用いた。先頭出力とパルス幅は、それぞれ 425 kW と 10 ns であり、繰り返し周期は、16 Hz で操作した。色素レーザーには、Molelectron 社製 DL 14 を用いた。使用した色素は BBQ で、ジュールメーターで測定した色素レーザーエネルギーは、0.96 mJ (386 nm) であった。窒素レーザーの一部をフォットダイオードで検出し、デジタルボックスカーのトリガー信号とした。デジタルボックスカーは、NF 回路設計ブロック社製 BX-531 を用いた。試料にパルスレーザーを照射し、そのとき発せられた 403 nm のけい光をローランド円の直径 15 cm の分光器により分光した後、

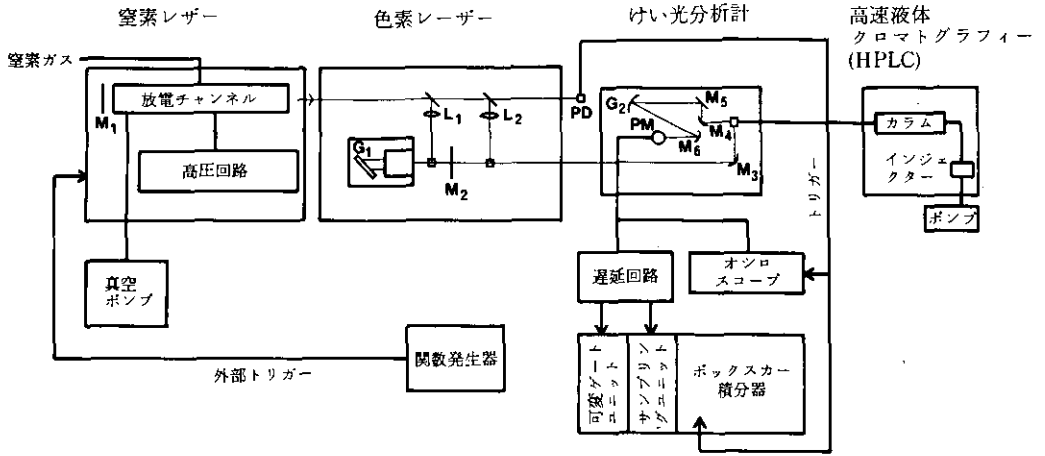


図 2.5.2-1 HPLC-時間分解けい光分析システムのブロック図

- M₁: 窒素レーザー用鏡
- M₂: 色素レーザー用鏡
- M₃と M₄: トロイダル鏡
- M₅: 平面鏡
- M₆: 球面鏡
- L₁と L₂: シリンドリカルレンズ
- G₁: ルールド回折格子
- G₂: 凹面回折格子
- PM: 光電子増倍管
- PD: フォトダイオード

浜松ホトニクス社製分光電子増倍管 R 446 で検出した。光電子増倍管には、日本測器社製電源 PH-7A により 1KV の負高圧をかけた。けい光信号は、テクトロニクス社製遅延回路 7 M 11 を通して 150 ns 遅らせてデジタルボックスカー積分器に入力した。デジタルボックスカーには、二つのゲートユニットがあり、一つは、ゲート幅 1 ns 固定で、もう一つは、ゲート幅 10 ns から 5 ns まで可変できる。PAH を定量分析する時には、10 ns のゲート幅を用いた。

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)には、ウォーターズ社製ポンプ M-6000 とインジェクター U 6 k を用いた。逆相カラムとしては、同じウォーターズ社製 μ -ボンドバック C₁₈ を用いた。フローセルには、日本分光社製角形フローセル FP-1030 を用いた。このフローセルの容積は 15 μ l である。

(3) 時間分解けい光分析法による液体クロマトグラフィーの検出

ベンゾ (*a*) ピレンに対して最適分析条件に設定し、開発した HPLC-時間分解けい光分析システムの直線性をチェックした。けい光強度とベンゾ (*a*) ピレン濃度の直線性は、 10^{-2} から 10^0 ppb の 2 けたであった。低濃度領域で測定したクロマトグラムを図 2.5.2-2 に示した。検出限界を、バックグラウンドの変動係数 (a) の 3 倍の信号を与える濃度と定義すると、180 fg 検出限界が得られた。ベンゾ (*a*) ピレン 2.65 μg を HPLC で 7 回繰り返し測定したクロマト保持時間とけい光強度の再現性は、それぞれ、0.37% と、3.9% であった。天然水中に含まれる低濃度の PAH を、抽出する操作の再現性と比較して、測定装置の精度 3.9% は、満足のいくものである。

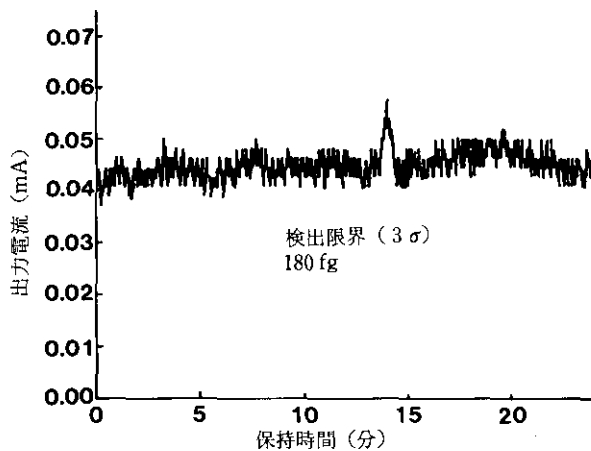


図 2.5.2-2 0.0088 ppb B (*a*) P 溶液 50 μl (440 fg) をカラムに注入して測定した時間分解けい光クロマトグラム

(4) 摩周湖の水の中に含まれている PAH の分析

摩周湖の水を溶媒抽出して、4000 倍に濃縮したアセトニトリル溶液 50 μl を測定した 4 回の抽出分析と 1 回の抽出操作ブランク実験の結果を図 2.5.2-3 に示した。同図には、溶媒抽出に用いたシクロヘキサンのブランク実験の結果も加えておいた。クロマト保持時間 5.42 分に観測されているピークは、抽出操作ブランクにも観測されており、抽出操作中に混入した不純物によるピークである。その他のクロマトピークの同定には、天然水中によく見いだされている 20 種類の PAH 標準溶液を用意して、それらの励起スペクトルとけい光スペクトルの情報、及び、クロマト保持時間の情報を用いた。ベンゾ (*k*) フルオランテン、ベンゾ (*a*) ピレン及びベンゾ (*ghi*) ペリレンが同定できた。分析結果をクロマト保持時間と一緒に表 2.5.2-1 に示した。

摩周湖の水のように、極低濃度レベルでの PAH の分析値の信頼性は、PAH の抽出効率に大きく左右される。しかし、水の中にブランクとして含まれている有機物を完全に取り除くことが難

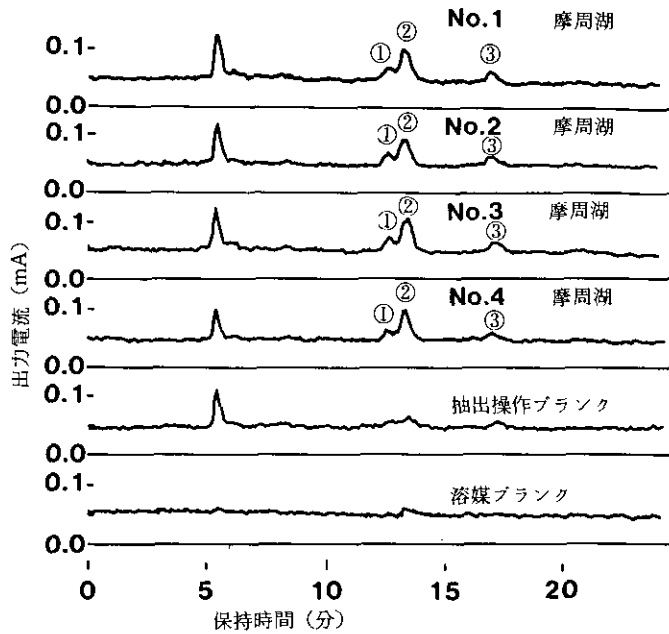


図 2.5.2-3 摩周湖の水から抽出したサンプルの時間分解けい光クロマトグラム

- 1 : ベンゾ (k) フルオランテン
- 2 : ベンゾ (a) ピレン
- 3 : ベンゾ (ghi) ペリレン

表 2.5.2-1 摩周湖の水の中に含まれている PAH の分析結果 (抽出効率の補正をしていない値)

	保持時間 (分)	ベンゾ (k)フルオ ランテン (ng/l)	保持時間 (分)	ベンゾ (a)ピレン (ng/l)	保持時間 (分)	ベンゾ (ghi)ペリレン (ng/l)
標準溶液	12.61±0.07		13.36±0.20		17.05±0.06	
No. 1	12.64	0.0078	13.35	0.0064	17.02	0.020
No. 2	12.66	0.0088	13.36	0.0049	17.08	0.013
No. 3	12.70	0.012	13.48	0.0074	17.17	0.015
No. 4	12.56	0.0055	13.34	0.0056	17.10	0.009
平均値		0.0085		0.0061		0.014
相対標準偏差		32%		18%		32%

しいため、従来は、求めようとする分析値の100倍程度の高濃度レベルで抽出効率を求めている。我々の実験室で可能な限りの純水を使って、PAHを加えた水と加えなかった水に対して、摩周湖の水に対して行ったと同じ抽出操作を施して、低濃度レベルでの抽出効率を求めた。抽出効率を求めるために、純水中に加えたPAHの濃度は、摩周湖の水の中に存在するPAHの濃度の10倍程度を目安とした。2 lの純水に、ベンゾ(*k*)フルオランテン、ベンゾ(*a*)ピレン、ベンゾ(*ghi*)ペリレンを、それぞれ、0.20 ng, 0.21 ng, 0.16 ng 加え、その抽出効率として、96%、89%、及び、100%を得た。4回行って求めた抽出効率の相対標準偏差は、それぞれ、9.2%、9.7%、33%であった。ベンゾ(*ghi*)ペリレンについては、2 lの純水の中に、ブランクとして、0.13 ng も含まれているため、抽出効率が大きく変動している。

(5) 結論

HPLCでPAHを分離した後、高出力パルスレーザーを用いた時間分解けい光分析法により、高感度に、しかも、選択的にPAHを分析できることを明らかにした。今回開発したHPLC-時間分解けい光分析システムにより、ベンゾ(*a*)ピレンに対し、180 fgの検出限界を得た。本システムのパルスレーザーの出力を増し、フローセルの改善を行えば、更に検出感度を向上させることができる。感度を向上させ、天然水中に含まれるPAHを、濃縮操作をせずに直接分析できるのが理想的である。しかし、現在の段階では感度が足りないため、なんらかの濃縮操作が不可欠となる。高出力パルスレーザーを用いて、従来のキセノンランプを用いたけい光分析法よりも、感度が1けたから2けた改善されたために、分析に必要なサンプル量が減り、それだけ、濃縮操作によるブランクを下げることができた。人間活動によって汚染されていない湖として摩周湖を選び、摩周湖の水2 lをサンプリングして、溶媒抽出法により、その中に含まれているPAHを分析した。抽出効率を考慮に入れた後、ベンゾ(*k*)フルオランテン、ベンゾ(*a*)ピレン及びベンゾ(*ghi*)ペリレンに対して、それぞれ、0.009 ng/l, 0.007 ng/l, 0.014 ng/lの分析結果を得た。

ベンゾ(*ghi*)ペリレンの抽出効率実験で明らかなように、測定しようとする濃度が、ブランク値と同程度になると、分析値の精度は33%と悪くなる。今回行った抽出操作によって測定される、天然水中に含まれるベンゾ(*k*)フルオランテン、ベンゾ(*a*)ピレン、及びベンゾ(*ghi*)ペリレンの分析可能な最低濃度は、それぞれ、0.004 ng/l, 0.003 ng/l, 0.010 ng/lであった。今後システムを改良し、更に一層検出感度を向上させるとともに、ブランクの少ない濃縮操作を開発する必要がある。

2.5.3 レーザーラマン分光法による底質土壌中の汚染化合物の直接分析法の研究

(研究担当：相馬悠子・相馬光之・原田一誠)

固体環境試料の分析では、各成分を試料から抽出、分離し、定量分析することとともに、それらの化学物質が、実際の試料中でどのような形で相互作用を行い、媒質にどのように吸着しているかを調べる状態分析も重要である。

状態分析手段のうち、振動分光法はその化学物質の置かれている状態を示す最も鋭敏な方法の一つである。

ラマン分光法は振動分光法の一つであり、赤外吸収スペクトルとは相補的情報を与える方法であるが、実用的分光分析法としての使われ方は、赤外スペクトル法に比較してずっと少ない。しかし、光源としてレーザーが使用できるようになってから、測定に要する時間も短縮され、赤外スペクトル法に対応する使い方が可能になってきていると考えられる。

この研究では、土壌及び底質中の化学物質の分析を目的に、主として固体媒質中の化合物（分子、イオン）の状態分析の手段としてのラマン分光法の可能性を検討した。このような場合の赤外吸収スペクトル法とラマンスペクトル法の特徴を比較してみると以下の点が挙げられる。

① 固体試料に限らないことであるが、ラマン法の場合は目的とする波長領域を、一つの分光器で測定できるが、赤外スペクトル法は窓板や検知器の都合上、通常、遠赤外領域と普通赤外領域と分けて測定せねばならない。また、遠赤外領域は特に空気中の水の妨害を除く工夫が必要である。

② 赤外法に比べ、ラマン測定では試料形態を問わず、試料の調製が容易であり、試料量も少なくて済む。これは特に固体試料の場合に好都合のことが多い。

③ 感度を固体試料で赤外法と比較するのは難しいが、溶液で比べると普通ラマンについては、確かに赤外スペクトルの方が良い。

しかし、後述のように共鳴ラマンスペクトルを使用すると普通ラマンに比べて $10^3 \sim 10^6$ 倍の感度の増大が得られる。また、土壌とか金属酸化物上への吸着種のスペクトル測定の時間問題になるけい光も、共鳴ラマンスペクトルの時は、余り問題にならない程度になることがわかった。

以上の点を踏まえて種々のラマン分光法（普通ラマン、共鳴ラマン、顕微ラマン法）の固体環境試料、あるいはそのモデル系への適用を試みた。

(1) 使用したラマン分光光度計の特徴

分光器はJEOL 400 T ラマン分光光度計であり、実験が主として固体表面の吸着種の観測を目的

としているため、散乱光等による迷光をなるべく少なくするために、ツェルニ、ターナ型に配置した三つの回析格子を持つトリプルモノクロメーターのものを選んだのであるが、ダブルモノクロメーターの分光器に比較して、以下の特徴をもつことが判明した。

① 迷光はずっと少ない。数量的には出していないが、カタログ上ダブルモノクロメーターに対し $1/10^3$ となっている。

② 分光器の明るさとしては落ちる。表面吸着種のような微弱な信号のものには測定時間が長くなる。

③ 回析格子の効率の波長依存性がかなり大きい。これは共鳴ラマンスペクトル測定において広い範囲の励起波長を使用し、互いのスペクトルの相対強度を比較する場合、注意しなければならないのだが、トリプルモノクロメーターではこの効率が3重に効くため、波長依存性が拡大される。我々は高分子の Polycarbonate を使用して 457.9, 488.0, 514.5 nm 励起の場合の相対強度補正を行った。

(2) 粘土に吸着した除草剤のラマンスペクトル

イオン性除草剤であるパラコート (Paraquat, $\text{Me N}^+ \text{C}_5\text{H}_4 \text{C}_5\text{H}_4 \text{N}^+ \text{Me} \cdot \text{Cl}_2$) やジクワット (Diquat, Br_2) は土壤に吸着されることで除草剤として効力を失うことが知られている。土壤への吸着としては、腐植酸への吸着も多少あるが、表面積が大きくかつ吸着力の強い粘土への吸着が大部分と考えられる。そして粘土への吸着実験では交換性陽イオン量の多いモンモリロナイトやパーミキュライトに多く吸着し、交換性陽イオンの少ないカオリナイトには、ほとんど吸着しない。

そこでモンモリロナイトへのパラコート、ジクワットの吸着状態をラマン分光法に X 線光電子分光法を併用して研究した。また、同じような構造を持った分子でのイオン、中性分子による吸着形態の違いを見るためにモンモリロナイトに吸着した 4,4'-bipyridyl 分子及びそのイオン ($\text{BPY} \cdot \text{H}^+$: $\text{H}^+ \text{N}^+ \text{C}_5\text{H}_4 \text{C}_5\text{H}_4 \text{N}^+$, $\text{BPY} \cdot 2\text{H}^+$: $\text{H}^+ \text{N}^+ \text{C}_5\text{H}_4 \text{C}_5\text{H}_4 \text{NH}^+$) の測定も同様に試みた。

分子イオンであるパラコート、ジクワット、 $\text{BPY} \cdot 2\text{H}^+$ の吸着状態のラマンスペクトルは水溶液のスペクトルとよく以ており、XPS によるとモンモリロナイトの交換性陽イオンである Na^+ はこれらのジビリジリウムイオンの吸着により失われており、吸着量も交換性陽イオン量に相当することが XPS の NIS スペクトル強度から確かめられた。したがって、これらのイオンは交換性陽イオンとしてモンモリロナイト層間に水溶液中と同じような構造を保って吸着していることがわかった。それに対して、BPY の吸着では、交換性陽イオン Na^+ はかなりの量残っており、かつラマンスペクトルは水溶液中のスペクトルから、かなりシフトして、モンモリロナイトの (001) 層間距離もイオン吸着の場合に比べ、これらの分子の吸着によりかなり広がっているのが観測された。したがって、中性分子吸着の場合は、粘土格子の OH との水素結合及び層間にある Na^+ への配位等により、層間でジビリジル分子平面のねじれ、ゆがみが起こっていると考えられる。

ラマン分光法ではこのように吸着状態の分子構造の知見が得られ、かつ試料が含水状態でも同様な測定ができる点が、底質、土壌中の化学物質を調べる場合、利点となる。

(3) 粘土への吸着種に対する共鳴ラマンスペクトルの応用

2,2'-ジビリジルは金属イオンと錯化合物を作りやすいため、モンモリロナイトに吸着させると一部がモンモリロナイト中の不純物として含まれる Fe^{3+} イオンと反応し、 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ を生成し淡紅色となる。この吸着ジビリジルの赤外吸収スペクトルは、単体のジビリジルとよく対応し、大部分のジビリジルは中性分子の形で吸着していることがわかる。ところが 514.5 nm の Ar レーザー線で励起したラマンスペクトルを測定すると共鳴ラマン効果により、490 nm と 523 nm に吸収帯を持つ $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ のラマンスペクトルのみが得られた。このことは共鳴ラマンスペクトルを使用すれば、かなり少量の固体の吸着種でも（例えば上の例では吸着ジビリジルの 1% 以下）励起波長を選べば選択的に測定できることを示している。また、492 nm に吸収を持つ蛍光性染料であるアクリジンオレンジはけい光のため水溶液中でのラマンスペクトル測定はできなかったが、モンモリロナイトに吸着したアクリジンオレンジは測定可能であった。このようにけい光のある分子でも粘土への吸着により消光されやすくなり、共鳴ラマンを使用すれば溶液の場合よりもかなり広範囲に測定可能になることを示した。

(4) 環境試料への顕微ラマンの応用——コールフライアッシュ

実際の固体環境試料は 1 種類の化合物ではなく、いろいろな物質の混合物である場合が大部分である。そこでレーザー光の集光性を生かして顕微鏡で試料中の粒子を見ながら、1 個 1 個の粒子のラマンスペクトルをとり、その粒子の物質同定を行うことを試みた。ここでは普通ラマン分光装置を使用しているので、レーザー光の光束は 20 μ m、試料像を直接観察する顕微鏡は 50 倍なので、測定できた粒子の大きさは 20~100 μ m 程度のものであった。試料に対するレーザー光の照射角 45°、ラマン光の集光は 90°、レーザー光の強度は試料直前で 40~80 mW 程度で行った。試料支持台にはバックグラウンドをなるべく下げる為には、材料として LiF 単結晶やサファイア (Al_2O_3) が良好であった。

石炭火力発電所の集塵器から採取されたフライアッシュは電子顕微鏡写真を撮ると丸い粒子が多く、また、殻をかぶった粒子で中に丸い粒子が詰まっているものが見られる。この顕微ラマンを試みると、大きい粒子からは、 α -石英のスペクトルが得られ、丸い粒子は珪酸塩ガラス(オパールガラス)であることが確認された。ガラスのスペクトルは非常に broad なため、混合物のまま普通ラマン法で測定すると結晶物質のスペクトルのバックグラウンドの中に埋もれてしまうが、1 個の粒子をとる顕微ラマン法により、はっきり測定できる。また、殻をかぶった粒子の殻の部分からは、不定形炭素のスペクトルが得られ、1355 cm^{-1} と 1575 cm^{-1} のバンドの強度比からグラファイト構造を持つ部分の大きさとしては 50 Å 程度であることが認められた。

(5) 固体環境試料のラマン分光法による定量分析及びその問題点

摩周湖底質は大部分その周囲にある火山カムイヌプリ及びアトサヌプリ等から放出された火山灰から成り立っているが、その火山灰の起源を決めるために、火山灰の鉱物組成の分析を粉末 X 線回折及びラマン分光法により行った。摩周湖底質の火山灰中には火山ガラスのほか、石英クリストバライト、輝石、長石、が認められたが、輝石と長石は粉末 X 線回折では、強い回折線ピークが重なるため、区別が難しいが、ラマンスペクトルではその差は明瞭である。両法を合わせて摩周湖周辺土壌の火山灰と底質火山灰の同定を行った。また、粉末 X 線回折では回折面による回折パターンの違いから、定量が困難なことがあるが、ラマンスペクトルでは異なる結晶面の分布に基づく定量分析上の困難は、ほとんど見られなかった。また、上述のフライアッシュ及びフライアッシュに酸処理を行った試料中の石英の定量を試みた。

定量法として内部標準物質 (Na_2SO_4 , CaCO_3) を添加する方法を検討したが、標準物質が試料中の特定の物質 (例えば炭素) と結合する場合があります、その物質がレーザー光を強く吸収するものであると、スペクトルの強度分布が異常になったり、試料温度の不均一な上昇が起こったりすることがあるので、注意を要することが判明した。

以上のようにラマン分光法は、底質土壌試料媒体の組成の決定、その中の化学物質の存在状態の決定に他の方法から得られない知見を与えることを明らかにした。また、化学物質検出の感度を上昇させるには、共鳴ラマン効果を利用することが有効であるので、多くの化学物質が吸収帯を持つ紫外域での共鳴ラマンスペクトルの応用に関する検討を続行している。

3. 今後の課題

以上概略を述べたごとく、本特別研究の研究テーマは、いずれも長期的モニタリング手法の確立という観点から始められたものでこれまで組織的に行われたことのないテーマが多く、この3年間の研究で数多くの新しい知見が得られた。同時に、研究を進める過程で新しい問題の存在も明らかになった。例えば、(1)環境汚染の指標とすべき試料の選定に当たって、実際にモニタリングを行う場合の評価の基準をどのようにするか (2)試料保存の実験において、統計学的に意味がありかつ実行可能な実験計画をどのように組み立てるか、また結果の解釈をどのようにするか。(3)バックグラウンド地域の選定に当たって3次元的な環境の構造をどのように理解するか。(4)測定精度と環境変動の検出の問題、特に試料のサンプリングの代表性と関連、など挙げられるが、いずれも、理想的なモニタリング計画の手法の確立という立場と並行して、より具体的な実行計画を考慮するとき取り上げるべき課題となろう。

上記のような課題を含めて、試料の長期保存性及び環境の長期的モニタリングにおけるバックグラウンド地域の選定と評価にかかわる課題はいずれも息の長い研究を必要とする。

試料の長期保存の実験は、最終的な結論を得るまでには長時間を要するが従来長期間にわたる保存実験が行われた例はほとんどないので、データの価値は今後さらに増加してゆくものと期待される。計画した実験を続けるとともに、さらに保存条件、試料の種類等を増してゆくことが必要である。また試料の収集、分析については、所外の専門家の協力を得て、より組織的に行うことも、将来予想される試料バンク運営の基礎として考えねばなるまい。

バックグラウンド地域の汚染のモニタリングに関しては、さらに多くの地点についての検討が必要である。特に離島及び高山におけるモニタリングは、グローバルなモニタリングとの関連で重要な位置を占めると考えられる。

本研究は一応一期の3か年を終了したが、上記のような問題点をふまえて、そのサブテーマの一部は引き続き新期の特別研究の一部として継続発展した形で研究が進められている。

おわりに

本研究を進めるに当たり、下記の方々及び諸機関に現地調査、試料の採取、情報の提供等に関して多大の御協力を頂いたことを感謝いたします。

茨城県公害技術センター

岩手県公害課

東京大学宇宙航空研究所大気球観測所

秋田県環境技術センター

秋田県萩形・森吉ダム管理事務所

広島県環境センター

水資源公団矢木沢管理事務所

関西電力株式会社環境部

同黒部川第四発電所

日本電信電話公社宇都宮統制無線中継所

東京大学千葉演習林

屋久島下屋久営林署

新宿御苑管理事務所

阿寒国立公園管理事務所

北海道立水産孵化場

サンコーコンサルタント K・K 伊部、栢木、井上各氏

北見工業大学厚谷研究室赤塚助教授、伊藤氏及び学生卒業生諸氏

日本大学文理学部田場助教授及び学生諸氏

服部植物研究所岩月善之助氏

国立科学博物館井上浩氏

田名部高校大八木昭氏

また本報告書は各研究担当者による成果報告に基づいて幹事がとりまとめたものであることを付記し、協力頂いた研究担当者各位に感謝する次第である。

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究——霞ヶ浦を対象域として——昭和51年度。(1977)
第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51, 52年度 研究報告。(1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- 第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属 9 種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和52年度 中間報告。(1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素—窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究——昭和51, 52年度 研究報告。(1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅱ)——霞ヶ浦を中心として。——昭和53年度。(1979)
- 第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- 第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和52, 53年度 研究報告。(1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和53年度 中間報告。(1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51~53年度 特別研究報告。(1979)
- 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
(多摩川に発生するユスリカの研究
—第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係—
—第2報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について—)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)
- 第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和54年度 特別研究報告。(1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測。(1980)
- 第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果——臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)

- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- 第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅲ) — 霞ヶ浦 (西浦) の湖流 — 昭和53, 54年度.
(1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅳ) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅴ) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅵ) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅶ) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅷ) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅸ) — [Microcystis] (藍藻類) の増殖特性 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅹ) — 藻類培養試験法による A G P の測定 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 27 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅺ) — 研究総括 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 28 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告. (1981)
- 第 29 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
— 第 3 報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthoclaadiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について —
— 第 4 報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- 第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和54年度 特別研究報告. (1982)
- 第 33 号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- 第 36 号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和55, 56年度 特別研究報告. (1982)
- 第 37 号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究. (1982)
- 第 38 号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
(環境標準試料「池底質」の調製, 分析及び保証値)
- 第 39 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1982)

- 第 40 号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和56年度 特別研究報告。(1983)
- 第 41 号 土壌環境の遠隔計測と評価に関する統計学的研究。(1983)
- 第 42 号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究。(1983)
- 第 43 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)
 Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.
 Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.
 Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
 (多摩川に発生するユスリカ類の研究
 — 第 5 報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する 6 月の調査成績とユスリカ亜科に属する 15 新種等の記録 —
 — 第 6 報 多摩本流より 6 月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について —
 — 第 7 報 多摩本流より 3 月に採集されたユスリカ科の各種について —)
- 第 44 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究。 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和54年度 特別研究中報告。(1983)
- 第 45 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和53年~55年度 特別研究報告。(1983)
- 第 46 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告 第1分冊。(1983)
- 第 47 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告 第2分冊。(1983)
- 第 48 号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析。(1983)
- 第 49 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 50 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) — 霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 51 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (II) — 霞ヶ浦の湖内物質循環とそれを支配する因子 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 52 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 53 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦の魚類及び甲殻類現存量の季節変化と富栄養化 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 54 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 55 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VI) — 富栄養化防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 56 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII) — 湯の湖における富栄養化とその防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 57 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VIII) — 総括報告 — 昭和55~57年度 特別研究報告。(1984)
- 第 58 号 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 — 昭和55~57年度 特別研究総合報告。(1984)

- 第 59 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究 — 大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告 (第1分冊). (1984)
- 第 60 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学エアロゾル生成機構の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告 (第2分冊). (1984)
- 第 61 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究) — 昭和55~57年度 特別研究報告 (第3分冊). (1984)
- 第 62 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和56~58年度 特別研究中間報告. (1984)
- 第 63 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1984)
- 第 64 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54~56年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 65 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 1. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第1分冊)
- 第 66 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 2. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第2分冊)
- 第 67 号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究 — 昭和54~56年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 68 号 汚泥の土壌還元とその環境に関する研究 — 昭和56~57年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 69 号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究. (1984)
- 第 70 号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park (1984)
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究
— 第1部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究 —
— 第2部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 形態学的研究 —)
- 第 71 号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析. (1984)

Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1976. (1977)
- No. 2* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1977. (1978)

[Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to:]

Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1977. (1978)
- No. 5* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells – Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1977-1978. (1979)
- No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- No. 8* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1978. (1979)
- No.10* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1978. (1979)
- No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
- Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
- Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.15* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1980)
- No.16* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- No.17* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes – Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- No.19* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Lake current of Kasumigaura (Nishiura) – 1978-1979. (1981)
- No.20* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978-1979. (1981)

- No.21* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.22* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.23* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978-1979. (1981)
- No.24* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978-1979. (1981)
- No.25* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Mycrocystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of algal growth potential by algal assay procedure – 1978-1979. (1981)
- No.27* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of researches – 1978-1979. (1981)
- No.28* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979-1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
 Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- No.30* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979-1980. (1982)
- No.31* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1980. (1981)
- No.32* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). (1982)
- No.33* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- No.34* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980. (1982)
- No.35* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- No.36* Studies on the method for long term environmental monitoring – Progress report in 1980-1981. (1982)
- No.37* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy – The evaluation laboratory of Man-environment Systems. (1982)
- No.38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- No.39* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1981. (1983)
- No.40* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1981. (1983)
- No.41* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil. (1983)
- No.42* Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
- No.43 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)

- Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.
- Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.
- Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
- No.44* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
- No.45* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Outlines of special research project – 1978-1980. (1983)
- No.46* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 1. (1983)
- No.47* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
- No.48* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
- No.49* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution – Research report in 1982. (1984)
- No.50* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Estimation of input loading in Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.51* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – The function of the ecosystem and the importance of sediment in national cycle in Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.52* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.53* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Seasonal changes of the biomass of fish and crustacea in Lake Kasumigaura and its relation to the eutrophication. – 1980-1982. (1984)
- No.54* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.55* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Measures for eutrophication control. – 1980-1982. (1984)
- No.56* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Eutrophication in Lake Yunoko. – 1980-1982. (1984)
- No.57* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Summary of researches. – 1980-1982. (1984)
- No.58* Studies on the method for long term environmental monitoring – Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)
- No.59* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber – Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds – Research report in 1980, 1982. (1984)
- No.60* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Formation mechanisms of photochemical aerosol – Research report in 1980, 1982. (1984)
- No.61* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere. – Research report in 1980, 1982. (1984)

- No.62* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems – Progress report in 1980-1983. (1984)
- No.63* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1981. (1984)
- No.64* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Final report in 1979-1981. (1984)
- No.65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part I. (1984)
- No.66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 2. (1984)
- No.67* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques – Project research report in 1979-1981. (1984)
- No.68* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil – Research report in 1981-1983. (1984)
- No.69* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji – Basic research report. (1984)
- No.70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park – Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park. – Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- No.71* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)

* in japanese

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

No. 58

国立公害研究所研究報告 第58号

(R-58-'84)

昭和59年3月31日発行

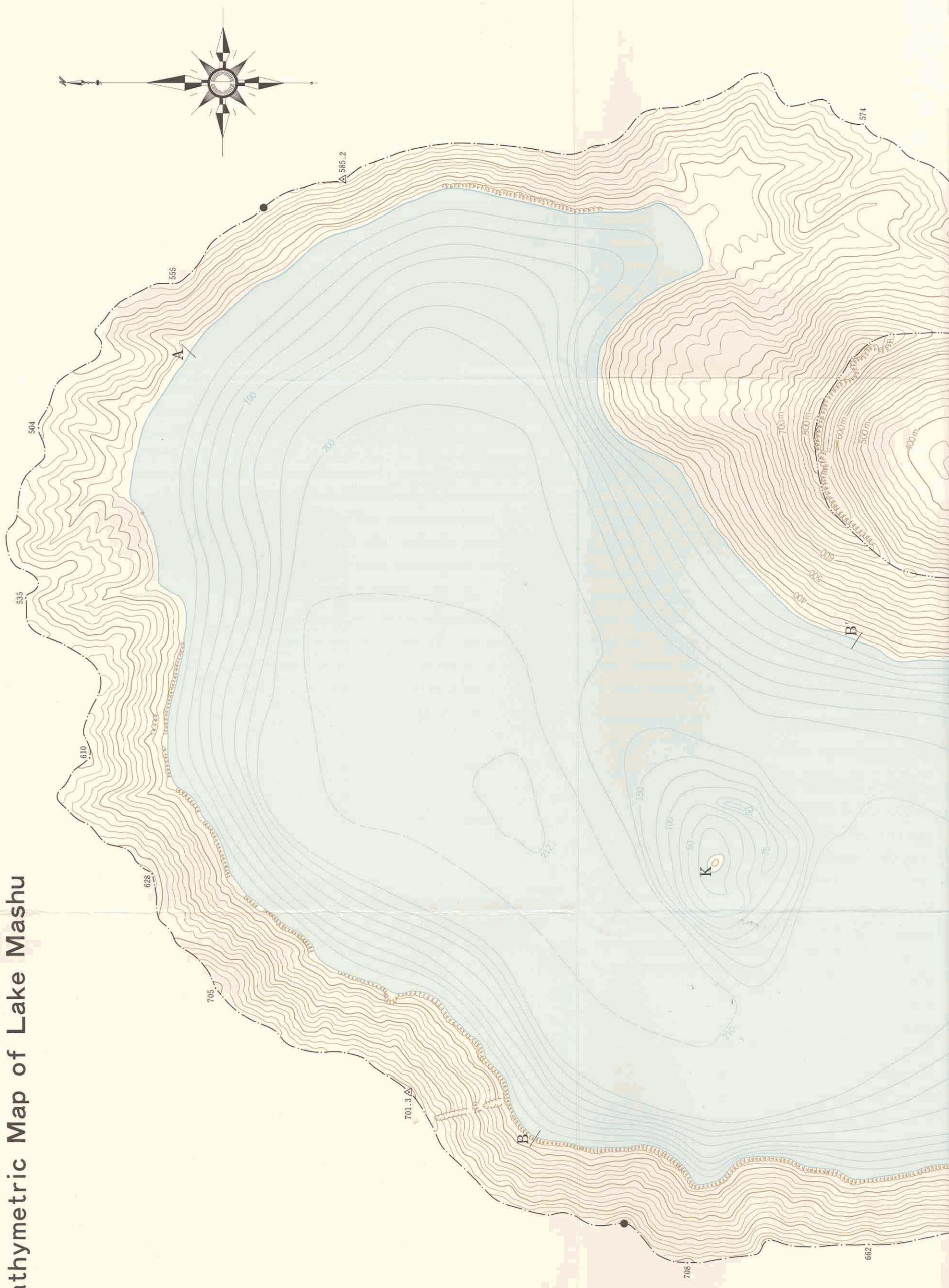
編 集 国立公害研究所編集委員会
発 行 環境庁国立公害研究所
茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

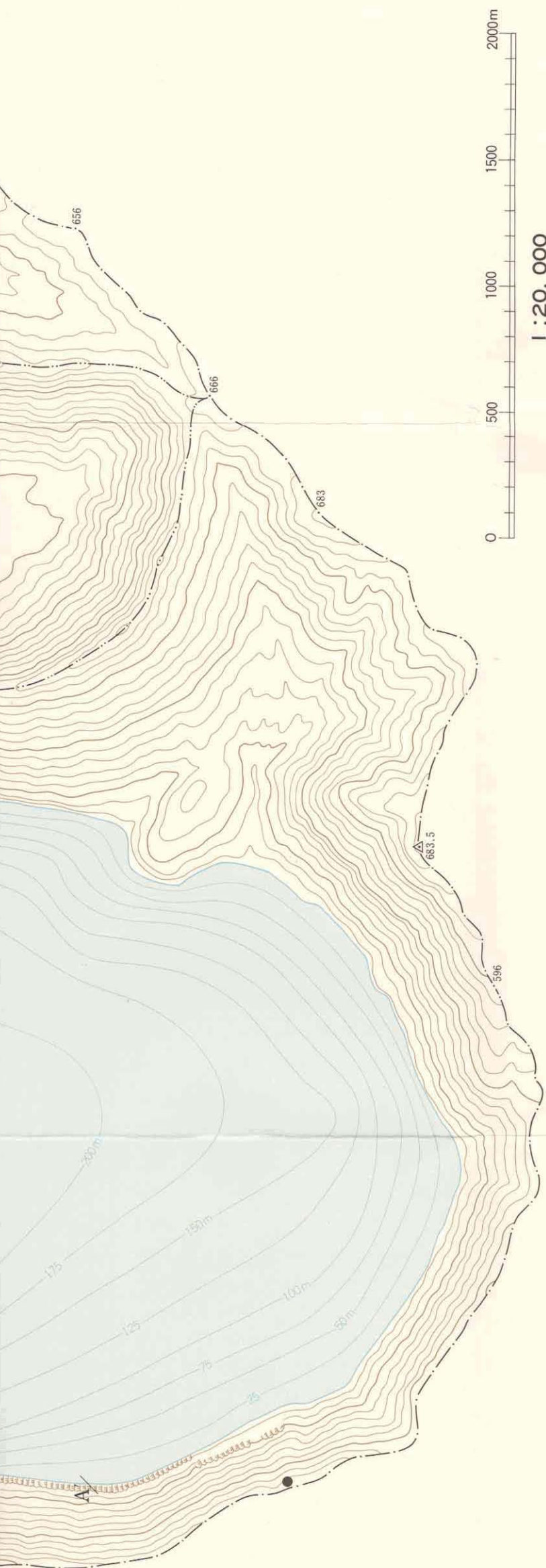
印 刷 株式会社 明 文 社
東京都中央区日本橋蠣殻町1丁目24-8

Published by the National Institute for Environmental Studies
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki, 305, Japan
March, 1984

摩周湖盆図

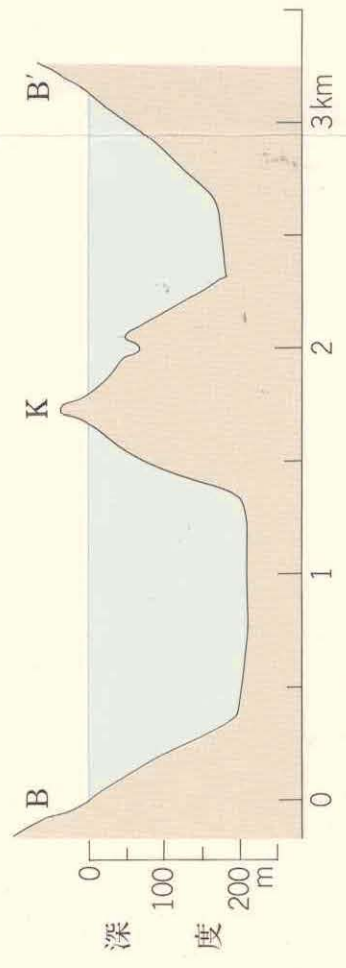
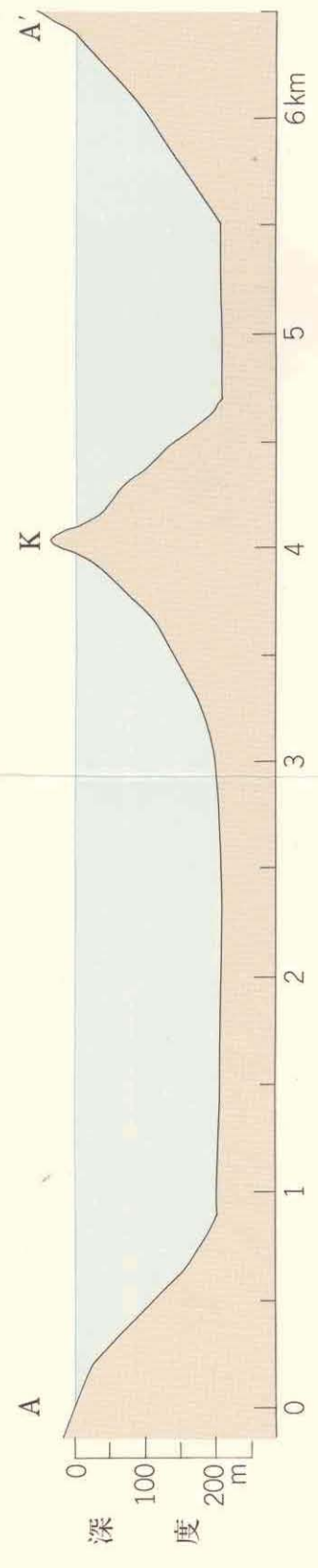
Bathymetric Map of Lake Mashu





湖盆断面図

- △ : 三角点
- : 展望台
- K : カムイシユ島
- : 分水界



水面高度：海拔351.24 m
 測深年月日：1982年9月11日，12日
 測深：国立公害研究所（担当：計測技術部 河合崇欣，客員研究員 堀内清司）
 作図：同上

本図の地表部分の等高線については国土地理院発行
 2万5千分の1地形図 摩周湖北部及び摩周湖南部
 の一部を使用した。