

酸性降下物の特性—金沢市の大気汚染を例にとって—*

Characterization of acid precipitation in Kanazawa, Japan*

Abstract

田崎和江** 周 国平**
 馬飼野光治** 宮田 統**
 吉津 研** 木暮 崇**
 北世晃一** 牧野 裕**
 松田大輔** 中川静佳**
 根塚みのり** 氏家由利香**
 保谷 勲**

*Kazue Tazaki***, *Gouping Zhou***,
*Koji Makaino***, *Hajime Miyata***,
*Ken Yoshizu***, *Takashi Kigure***,
*Kouichi Kitase***, *Yutaka Makino***,
*Daisuke Matsuda***, *Shizuka Nakagawa***,
*Minori Nezuka***, *Yurika Ujiie*** and
*Isao Yasutani***

1994年11月25日受付.

1995年3月29日受理.

** 金沢大学理学部地学教室.

Department of Earth Sciences, Kanazawa
 University, Kanazawa 920-11, Japan

Acid precipitation is caused mainly by the oxidation of SO₂ and NO₂ in the atmosphere. Aerosol particles containing these oxides are cycling on global scale. NO₂ concentration and air dust in the atmosphere were investigated by colorimetry and electron microscopy. The results show that although Kanazawa, with less industry, is believed to be less polluted than other industrialized area, it is now becoming polluted with increasing acid precipitation. NO₂ concentrations at 200-300 places in Kanazawa were measured during the period of two years. Snow, rain water, air dust and hail samples were collected. The samples were examined by XRD, SEM-EDX and HRTEM methods. Generally, NO₂ concentration was high in the city, especially in places with heavy traffic, and low in valleys, river basins, and places where air flowed. Topography and wind direction affected NO₂ concentration. Rain water showed low pH during the first phase of rain which contained large amount of acidic components. Minerals such as quartz, feldspars, clay minerals and gypsum were identified in both air dust and precipitation within tunnels and at townsites. Sulfur materials covered the surface of mineral grain and pollen. Sulfur occur as thin film, granular particulate and aggregates. These sulfur compounds cause acid precipitation. Many sulfur compounds were detected in the emission from diesel engines of vehicles. This suggests that most of sulfur components were anthropogenic. Air pollution occurred frequently not only in industrial areas but also in countryside such as Kanazawa. This local air pollution implies global air pollution.

Key words: NO₂ concentration, S-containing particles, Automobile emissions, Acid precipitation, TEM, SEM-EDX

はじめに

1972年にスウェーデン、ストックホルムで第一回環境サミットが、そして、その20年後である1992年、地球サミットがブラジル、リオデジャネイロで開催され、地球環境問題が国際的にクローズアップされ、<地球>や<環境>といった言葉を始めとし、<温室効果><酸性雨><オゾン層><地球温暖化><砂漠化><熱帯雨林>などの環境用語が頻繁にみられるようになった(日本科学者会議, 1992; 鈴木, 1994; 谷山, 1993)。また、近年人類の活動と経済成長により大気汚染は悪化の一途をたどっている。当初、局地的だった大気汚染や酸性雨が、徐々に地球規模の広がりをみせている(Husar et al., 1976; Eggleton et al., 1978; Ono, 1978; Saka et al., 1988; 池田, 1988; NHK取材班, 1989; Mukai et al., 1990; Ohta and Okita, 1990; Yamaguchi et al., 1991)。

日本全体の雨のpHは、環境庁のモニタリング(1983-

1987)によると日本の平均値は4.7、そして石川県は、4.6-4.7であった。また、環境庁は第二次酸性雨対策調査結果を1994年7月4日に発表した。それによると酸性雨の調査を、28の測定所で1989年から4年間行った結果、最も酸性であった所が4.5、全測定所の平均値は4.8であり、第一次調査(1983年度から実施)から大きな変化はなかったと発表した。しかし、硫酸イオン濃度を見ると日本海側の対馬、隠岐、佐渡、利尻の4つの離島において、毎年秋から冬にかけて硫酸イオン濃度が高かった。神奈川県工学部井川 学助教授や横浜国立大学遠山三樹夫教授らの調査により、酸性雨の森林への影響は、富山県立山町のブナや神奈川県伊勢原市の大山のモミなどの樹木の衰退が全国43地域のうち14地域で報告されている(環境庁大気保全局大気規制課, 1992)。林野庁が行った酸性雨の影響調査の中間報告(1994年6月27日)でも、全国的に酸性雨が降り続いており、強酸性の土壌が広域的に広がっていることが明らかになった。一方、446か所の樹木の状態について1990年度と1991年度に目視調査した結果(環

* 日本地質学会第100年学術大会(東京大学)にて一部講演。

境庁企画調整局計画調査室, 1994 a, b), 関東, 中部, 近畿地方を中心に, 樹木の衰退が見られた. さらに, 地方自治体の環境研究機関が共同で実施した酸性雨の全国調査が 1991 年 4 月から 1992 年 3 月までの一年間行われた. その結果, 年平均 pH 4.3-4.9 の酸性度の強い雨が年間を通じて全国的に降っていることが明らかになった. 都市の汚染の影響を受けない 35 か所を分析した結果, 酸性度を強くする硫酸イオンの冬の降水量は, 能登半島周辺の北陸地方で特に多く 30 日間に最高 1 平方メートル当り 15 ミリ当量以上と高く, 最も降水量の少ない北海道などの 3 倍以上であった. 冬の北陸地方に硫酸イオン降水量が集中していることを考慮して, 石川県保健環境センターは, 県内 5 か所で硫酸イオンの降水量を調べているが, 県内のほとんどの地域で 1, 2 月に 15 ミリ当量前後の高い数値が記録されている (北村, 1991; 北村ほか, 1991).

一方, 北陸地方建設局でも, 1990 年より 1995 年にかけて酸性雪調査を行っている. それによれば, 基本観測地点 11 か所の平均 pH は 4.9 であり, 新潟県上越市や石川県小松市周辺では pH 4.5 以下の強い酸性の雪を記録している (北陸地方建設局, 未発表). 金沢市の大気汚染常時監視結果でも, 大気汚染状況を示す光化学オキシダント濃度の環境基準超過日数が 1993 年度は 101 日もあった. このように, 国, 県, 市レベルの各々の調査, 監視結果が, すべて, 北陸地方の大気汚染の危険信号を示した. 工業地帯の比較的少ない北陸で, 酸性降水物の多い理由として, アジアからの大気汚染物質の飛来が考えられている (Satake and Yamane, 1992; 関根ほか, 1993). また, 酸性降水物の主な要因は窒素酸化物 NO_x , イオウ酸化物 SO_x , 二酸化炭素 CO_2 といわれているが, NO_2 の排出源の 7 割は自動車といわれている (Okada et al., 1983). 1992 年に自動車窒素酸化物削減法が成立して, 1993 年 12 月から 10 か年計画に入っている. しかし, 大気汚染は, いっこうによくなり, 子供の喘息が増えている. イオウの排出量の多いディーゼル車の台数と喘息患者の数が平行して増加しているといわれている (White et al., 1983; Ishinishi et al., 1986; 宮本, 1987; 嵯峨井ほか, 1993; 鈴木, 1994), これらのミクロンレベルの特性の研究は少ない. このように酸性降水物が問題になっている近年, “Think globally” する人は多いが, “Act locally” する人はすくないという批判がある. では, いつ, 誰が “Act” するのか. W.S. Fyfe (1994) は, “If it is not now, When? If it is not me, Who?” と名言している. 大学の中でも皆で地球環境を考え, 皆で研究し, 皆で行動しようと <金沢市の大気汚染を考える会> が発足した. そして, 身近な地域, 金沢市の大気調査や金沢大学で行った地球環境学実験と卒業論文等の大気汚染に関する研究の成果をここにまとめた.

今回, 金沢市の 177-276 か所の大気中の NO_2 量を 2 回測定したほか, 雨や雪の pH および含有物を調べ, また, トンネル, 市街地, ディーゼル車のマフラーの塵も電子顕微鏡で調べた. さらに, NO_2 値と交通量を比較し, 人間生活との関係を考察した. 金沢市の大気汚染の状況と酸性降水物の電子顕微鏡による特性の観察結果をもとにし, 地球レベルの大気汚

染の要因と対策を考察した.

採集試料と実験方法

1. 大気中の NO_2 の測定法

天谷式簡易測定法 (天谷, 1989) を用いて, 1993 年 11 月 8-9 日および 1994 年 5 月 15-16 日の 2 回, それぞれ 24 時間にわたって, 金沢市内および近郊の 177 から 276 か所に新型ゴムキャップつき捕集管を 1.5 m の高さに設置した. 捕集管は 24 時間後に回収し, 約 2 時間後に測定を開始した. 捕集管の中の濾紙を試験管に移し, その中にザルツマン試薬 5 ml を加え, 15 分程放置して液を発色させてから, スポイト式比色計で NO_2 を測定した. 他の試料の影響を受けないように比色計は各試料ごとに蒸留水で洗浄し, また 10 試料ごとにゼロ調整を行った. NO_2 量は検量線を用いて, メーター値 (μA) から換算した. 未使用の濾紙についても同様の方法で測定を行いブランク値として差し引いた. この方法の精度, 誤差についてはザルツマン係数, 人為的操作, 管理状態などにより多少異なるが, 天谷 (1989) に詳しく報告されている.

2. 大気中の塵の採集法

大気中の塵は, ハイボリウム・エアサンプラー HVC-500 (柴田科学器械工業株式会社) で, 吸気量 530 l/min. の割合で 24 時間吸引して採集した. 濾紙はダストサンプリング用のフィルター HE40T (ADVANTEC TOYO) を用いた. サンプリングは金沢大学理学部研究棟の 7 階で行った.

3. 雨, 雪, ひょうの採集法

雨, 雪, ひょうの採集は, 金沢大学角間キャンパスの理学部棟で行った. この周辺は山林が広がり, 工場などはない所である. 雨の採集は, 1994 年 6 月 13 日 14 時-21 時, 6 月 30 日 23 時-7 月 1 日 8 時, 7 月 18 日 17 時-21 時, 8 月 6 日 8 時-11 時, 16 時 30 分-23 時 30 分, 8 月 10 日 13 時 30 分-14 時, 8 月 12 日 21 時 15 分-23 時までの 7 回行った (後述の Table 3). 雨の採集は, 酸性雨分取器 (Twin pH B-112, HORIBA) で行い, 降雨開始時に最初のカップに入り, 順次計 8 つのカップに各々 3 cc が溜まり, それ以降は 100 cc の水受けカップに入るしくみになっている. 1 から 8 の各々のカップに溜まった雨の pH と電導率を測定した.

一方, 同時に, プラスチックの容器 (50×35×10 cm) も屋外の約 1 m の高さに設置し, 降雨終了後に回収し, 0.45 μm の孔径のメンブランフィルターで濾過した後, そのフィルター上の物質を走査型および透過型電子顕微鏡で観察および分析した. 同様に, 雪やひょうの採集もプラスチック容器 (38×31×10 cm) を屋外に設置して採集した. 降雪の採集日は, 1993 年 11 月 28 日から 1994 年 3 月 26 日までの 11 回である (後述の Table 2). 雪は室温で融解しながら pH を測定し, 一部は蒸発乾固し, 一部は 0.45 μm のメンブランフィルターで濾過して走査型電子顕微鏡観察試料とした. ひょうは, シャーレに採取し, そのまま室温乾燥させて微粒子の凝集状態を走査型電子顕微鏡で観察した.

4. トンネル内および市内の塵の採集

富山県小矢部市の国道 8 号線にある源平トンネル内の東西の入り口近くとトンネル中央部の壁の 3 か所に張ってあるプ

プラスチックの板に付着した塵を採取して X 線粉末回折分析を行った。また、道路から 0.5 m および 1.5 m の高さに設置した電子顕微鏡用のマイクログリッドに付着した塵を走査型電子顕微鏡と透過型電子顕微鏡で観察した。さらに金沢市内の交通量の多い 3 か所（香林坊、天神橋、藤江）で塵を採取した。香林坊では電灯のかさ、天神橋では橋の欄干、藤江では道路脇のプラスチックの容器の上からそれぞれ塵を採取し、X 線粉末回折分析および走査型電子顕微鏡観察に用いた。

5. ディーゼル車のマフラーの塵の採集

ディーゼル車の排気粒子はマフラーの排気口の内側に付着している物質を採集した。採集を行ったディーゼル車は三菱の P-K 450 型クレーン車であり、原動機の型式は 8DC9、車両重量は 37 トン、総排気量は 16.03 l であり、使用年数 3 年である。

6. X 線粉末回折分析

X 線粉末回折分析は、理学電機製 RINT 1200 型 X 線回折装置を使用し、Cu K α 線を用いて、電圧 40 kV、電流 30 mA で測定を行った。試料は珪素の無反射板に塗布して、不定方位試料を分析した。

7. 電子顕微鏡による観察とエネルギー分散分析による化学分析

試料は両面テープで試料台に接着し、炭素蒸着を施し観察を行った。走査型電子顕微鏡は日本電子製低真空走査型電子顕微鏡 JSM-5200 LV 型を用い、加速電圧 15-20 kV で観察した。エネルギー分散分析は、走査型電子顕微鏡に取り付けられたフィリップス製 EDAX PV 9800 STD 型エネルギー分散型 X 線分析装置を用いて、加速電圧 15-20 kV で分析した。なお、これで分析できる元素は、Na より重い元素であり、N や O は測定できない。また、極微細粒子はマイクログリッドに載せ、透過型電子顕微鏡（日本電子製、JEOL2000EX）を用いて、加速電圧 200 kV で観察した。

結 果

1. 大気中の NO₂ 量の測定

金沢市内の NO₂ 測定地点および大気中の NO₂ 量の 24 時間平均濃度を Table 1 に示した。測定日の天気は 1993 年 11 月 8 日（月）-9 日（火）は曇りのち晴れであり、1994 年 5 月 15 日（日）-16 日（月）は雨であった。調査地域全体における NO₂ 量の平均値をとると、1993 年（177 か所）、1994 年（276 か所）ともに 0.013 ppm である。この値は、環境基準値（現在は 1 日平均 0.04-0.06 ppm 以下）を下回っているが、局所的な環境条件によりはるかに平均値を上回る値を示している場所もある。例えば、測定地点のうち、環境基準値 0.06 ppm を越えた所は倶利伽羅トンネルと源平トンネルである。最も NO₂ 量が高く検出された地点は、No. 5 倶利伽羅トンネルの 0.130 ppm（1993 年度分）で、逆に最も低い値は、No. 46 天池橋および No. 47 熊走大橋の 0.000 ppm（1994 年度分）であった。これらの値を地図上にプロットし、NO₂ の濃度分布を Fig. 1（1993 年 11 月 8-9 日）と Fig. 2（1994 年 5 月 15-16 日）に示した。NO₂ 量は、一般的には都市部で高く、山間部

や河川流域で低い傾向が認められるが、必ずしも市の中心部を中心とした同心円状の分布にはならない。また、交通量の増加に伴って NO₂ 値も高くなる傾向が顕著であり、県道や高速道路などの大通りでは NO₂ 量が高く、路地裏では低い。しかし、繁華街であっても、ビル風の吹く所や橋の上など空気の流れがある所では NO₂ 値は低い。さらに、高さによっても NO₂ 値が異なり、例えば、No. 256 金沢駅前全日空ビルの 1 階と No. 272 全日空ビルの屋上（75 m）を比較してみると、前者は 0.035 ppm に対し、後者は 0.011 ppm と約 1/3 の値を示し、屋上の方が低いことを認めた。また公園などの木々が多い場所とその周辺道路とを比較すると、No. 267 中央公園（0.008-0.009 ppm）と No. 268 香林坊交差点（0.019-0.037 ppm）とでは、前者の木々に囲まれた公園の方が低い。一方、交差点とその下に広がる地下道を比較すると、No. 234 武蔵ヶ辻交差点（0.015-0.031 ppm）や No. 274 武蔵ヶ辻地下道（0.033 ppm）、No. 268 香林坊交差点（0.019-0.037 ppm）や No. 275 香林坊地下道（0.039 ppm）とでは、ほとんど値は変わらなかった。しかし、同じ地下でも空気のおよみ易い地下駐車場では No. 276 香林坊地下駐車場に見られるように 0.053 ppm と高い値を示す傾向がある。また、トンネルでは、トンネル内部へいくほど、かつ、低い位置ほど値が高い。一般に、海辺は NO₂ 量は低い値を示し、秋と春の測定日の天気による大きな違いは認められない。

2. 塵の鉱物組成

2-1. 雪の中の塵の X 線粉末回折分析

1993 年 11 月 28 日から 1994 年 3 月 26 日の間に採集した雪の 11 サンプルは、自然融解した後濾紙で濾し、全固体試料を無反射板に塗布し、X 線分析を行った。その結果を Table 2 に示した。石英（Q: 3.34 Å）、長石類（F: 3.17-3.24 Å）、イライト（III: 10 Å）はいずれの試料にも一般的かつ多量に認められる。イライトのみならず 14 Å 粘土鉱物（14-15 Å）やカオリナイト（Ka: 7.2 Å）の粘土鉱物も少量ながら一般的に認められる。クリストバライト（Cr: 4.04 Å）、レピドクロサイトや水酸化鉄鉱物（Fe: 2.4 Å）はいずれの試料にも少量含まれている。ジプサム（Gy: 7.6 Å）、カルサイト（Ca: 3.04 Å）、ハライト（Ha: 2.82 Å）は限られた試料のみに認められる。これらの固体微粒子のエネルギー分散分析から 1993 年 12 月 15 日および 18 日に降った雪の中の塵には、イオウ、バリウム、チタン、鉄、クロム、マンガンが多く検出された（Table 2 右側欄）。また、1994 年 3 月 26 日の雪の中の塵には、銅、亜鉛、ニッケルが、さらに、7 月 10 日に降った雨の中には塩素、鉄、クロム、マンガンが多く検出された。しかし、これらの元素を主要構成元素としてもつ物質は、X 線回折ピークとしては認められない。

2-2. 大気中の塵の X 線粉末回折分析

大気中の塵の顕著な例として、富山県小矢部市にある源平トンネルの内壁に付着していた塵を分析した。その結果、石英、ジプサム、ハライトのピークが顕著に認められ、長石も少量検出された。X 線回折パターンバックグランドが高いことから非晶質物質または有機物の存在が示唆される。

2-3. 町の中の塵の X 線粉末回折

Table 1. NO₂ values (ppm) in Kanazawa measured金沢市におけるNO₂量(ppm)

NO.	設置場所	採集日		NO.	設置場所	採集日		NO.	設置場所	採集日	
		'93.11 8~9	'94.5 15~16			'93.11 8~9	'94 15~16			'93.11 8~9	'94 15~16
1	東荒屋		0.014	51	つつじヶ丘団地	0.009	—	101	北陸キリン工場		0.014
2	刈安⑧		0.008	52	北陸学院	0.004	0.001	102	旭ヶ丘小学校		0.012
3	倶利伽羅駅	0.016	0.005	53	内川ダム	0.001	0.000	103	リエンガル工業		0.018
4	河内バス		0.006	54	前田利家墓前	0.006	0.001	104	松任駅	0.017	0.016
5	倶利伽羅トンネル	0.130	0.003	55	自衛隊前	0.011	0.010	105	西農運輸		—
6	倶利伽羅トンネル出		0.067	56	平和町功	0.023	0.005	106	鉄鋼団地		0.012
7	源平トンネル	0.092	0.021	57	寺町1丁目功	0.025	0.027	107	中新保 高速下	0.010	0.022
8	源平トンネル内	0.095	0.092	58	寺町5丁目功	0.019	0.014	108	金沢-松任境		0.003
9	倶利伽羅不動尊		0.001	59	泉野功	0.026	0.016	109	福増町功		0.019
10	金沢経済大学	0.004		60	市陸上競技場	0.003	0.009	110	安原川橋		0.003
11	山王団地口功		0.008	61	泉野出町南功	0.005	0.013	111	トラッカーミル		0.017
12	夕日寺 駐車場		0.003	62	窪町功	0.005	0.001	112	二口町功	0.015	0.020
13	牧町バス	0.007	0.001	63	高尾1丁目功	0.003	0.006	113	中央市場	0.024	0.034
14	釣部町	0.003	0.001	64	高尾南功	0.007	0.006	114	藤江バイパス⑧	0.018	0.058
15	上涌波	0.003	0.001	65	額谷町功	0.004	t r.	115	金沢西高校	0.014	0.012
16	下涌波	0.005	0.001	66	中四十万功		0.006	116	県立中央病院	0.016	0.016
17	医王病院		0.008	67	大額3丁目功		t r.	117	金沢港合同庁舎	0.010	0.004
18	深谷町		0.003	68	高尾功		0.003	118	湊4丁目功	0.014	0.027
19	加賀朝日小学校		0.001	69	金沢工業大学	0.009	0.009	119	桂町南功	0.015	0.028
20	金沢カンパニービル		0.001	70	久安2丁目功		0.012	120	大野町分団	0.023	0.014
21	古尾谷功		0.003	71	有松功	0.016	0.016	121	大野大橋	0.005	0.009
22	二俣大橋		0.002	72	気象台跡	0.005	0.002	122	金石街道	0.014	0.017
23	廃棄物埋立場		0.002	73	野町駅	0.008	0.015	123	金沢西警察署	0.009	0.016
24	市浸液処理場		0.001	74	竜淵寺駐車場		0.006	124	金石港	0.010	0.010
25	金沢大学理学部	0.004	0.001	75	弥生1丁目		0.011	125	犀川橋	0.004	0.015
26	金沢大学バス	0.003	0.001	76	桜木神社		0.006	126	健民海浜公園	0.006	0.005
27	角間新町		0.003	77	泉ヶ丘2丁目		0.007	127	健民海浜公園功	0.007	0.002
28	下田上橋	0.006	0.006	78	泉ヶ丘高校		0.005	128	西部緑地公園功	0.010	0.015
29	戸室新保		0.001	79	増泉功	0.038	0.016	129	犀川橋⑧	0.024	0.028
30	産廃処理場入口	0.004	0.001	80	西泉功		0.017	130	示野橋・雪吊橋	0.011	0.015
31	キゴ山	0.002	0.001	81	横川功	0.006	0.017	131	二ツ寺橋	0.014	0.011
32	夕霧峠	0.002	0.001	82	横川南功	0.010	0.013	132	石川テレビ	0.014	0.008
33	金沢大学工学部	0.006	0.010	83	野々市功	0.007	0.013	133	松寺橋	0.028	0.009
34	錦町功	0.003	0.015	84	矢作功		0.011	134	三ツ屋駅		0.012
35	土清水功	0.016	0.013	85	栗田功		0.006	135	問屋町	0.022	0.019
36	上田上橋	0.003	0.002	86	新庄功		0.008	136	近岡町功	0.015	0.041
37	銚子町功	—	0.005	87	農業短期大学		0.006	137	金沢港	0.012	0.006
38	太陽ヶ丘団地	0.002	0.005	88	乾町功	0.015	0.014	138	内灘海水浴場	0.006	0.008
39	北陸大学薬学部	0.004	0.001	89	三日市功	0.012	0.016	139	内灘海浜橋	0.005	0.006
40	湯涌温泉	0.005	0.006	90	野々市駅	0.009	0.011	140	金沢医科大学	0.008	0.005
41	永安町バス	0.014	0.018	91	御経塚町功	0.014	0.025	141	粟崎駅	0.007	0.012
42	浄水場	0.004	0.001	92	御経塚町北功	0.018	0.022	142	蚊爪駅	0.009	0.014
43	金沢女子大学	0.005	0.003	93	西IC道路交団	0.021	0.025	143	東蚊爪西功		0.007
44	東部車庫	0.009	0.003	94	T V金沢	0.013	0.020	144	東港橋	0.014	0.017
45	日吉神社	0.004	0.006	95	西ICレストハウス	0.018	0.029	145	野鳥観察センター	0.007	0.007
46	天池橋	0.004	0.000	96	若宮功		0.017	146	県警ハート	0.005	0.006
47	熊走大橋	0.002	0.000	97	宮丸功		0.018	147	運転免許センター	0.011	0.008
48	犀川ダム	0.001	0.001	98	金城短期大学		0.005	148	金沢競馬		0.015
49	花園ゴルフ入口		0.007	99	千代野ニュータウン	0.008	0.006	149	木越団地バス		0.013
50	大桑橋	0.009	0.010	100	徳光P A	0.005	0.016	150	木越西功	0.023	0.015

tr.: Trace, —: no detected.

during November 8-9, 1993 and May 15-16, 1994.

NO.	設置場所	採集日		NO.	設置場所	採集日		NO.	設置場所	採集日	
		'93.11 8~9	'94.5 15~16			'93.11 8~9	'94.5 15~16			'93.11 8~9	'94.5 15~16
151	田中橋功	0.007	0.008	201	二日市双		0.008	251	犀川大橋 南	0.011	0.026
152	八田功		0.010	202	奥卯辰山		0.003	252	広小路功	0.030	0.039
153	才田Y字路		0.005	203	卯辰山	0.003	0.007	253	忍者寺	0.016	0.014
154	才田功		0.007	204	山の上功	0.014	0.020	254	御影大橋 南	0.017	0.025
155	河北潟広域農道		0.003	205	大 町	0.019	0.029	255	中島大橋	0.007	0.025
156	湖南大橋 手前		0.006	206	東金沢駅	0.012	0.008	256	全日空ビル下	0.016	0.035
157	湖南大橋 中		0.003	207	乙丸町		0.017	257	金沢駅 西口	0.008	0.020
158	河北潟カワ		0.002	208	金沢東警察署		0.014	258	中橋功	0.005	0.031
159	川尻		0.002	209	高柳町		0.018	259	六枚町功	0.024	0.028
160	湖北大橋		0.000	210	磯部町	0.016	0.009	260	白銀功	0.024	0.027
161	湖北功		0.004	211	七ツ屋大橋	0.014	0.015	261	玉川公園		0.010
162	湖東功		0.004	212	西金沢駅	0.006	0.012	262	三十間長屋	0.006	0.006
163	湖西功		0.004	213	押野		0.011	263	石川門	0.013	0.013
164	湖南功		0.005	214	押越		0.016	264	兼見御亭	0.025	0.023
165	河北潟内功	0.001	0.002	215	文化会館	0.007	0.036	265	兼六亭		0.006
166	才田大橋	0.011	0.004	216	八日市(出町)		0.021	266	兼六園トイレ	0.010	0.010
167	中橋		0.006	217	西南部小学校		0.027	267	中央公園	0.008	0.009
168	中須加		0.004	218	北陸朝日	0.008	0.015	268	香林坊功	0.019	0.037
169	国道潟橋		0.007	219	伏見大橋	0.019	0.004	269	片町スクラブル 功	0.031	0.052
170	大田西		0.010	220	西部処理場		0.015	270	武家屋敷	0.014	0.020
171	大田南		—	221	入江三丁目功	0.009	0.005	271	北国ビル下	0.006	0.030
172	利屋町(津バ)		0.010	222	若宮大橋		0.017	272	全日空ビル屋上		0.011
173	岸川(津バ)		0.010	223	大豆田大橋	0.017	0.017	273	南町	0.027	0.035
174	今町北(津バ)		0.010	224	新神田	0.009	0.030	274	武蔵ヶ辻地下道		0.033
175	今町(津バ)	0.010	0.018	225	みす杜の森店	—	0.011	275	香林坊地下道		0.039
176	南森本	0.014	0.015	226	若松橋	0.004	0.011	276	地下駐車場		0.053
177	福久	0.014	0.026	227	鈴見橋	0.012	0.012				
178	東IC	0.016	0.021	228	常盤橋	0.001	0.007				
179	田中功	0.026	0.023	229	天神橋	0.004	0.009				
180	南新保	0.032	0.038	230	梅ノ橋	0.003	0.008				
181	西念	0.026	0.037	231	東山茶屋街	0.005	0.013				
182	示野中町	0.010	0.038	232	浅野川大橋	0.008	0.027				
183	神谷内	0.005	0.018	233	小橋	0.007	0.014				
184	法光寺	0.016	0.031	234	武蔵ヶ辻功	0.015	0.031				
185	森本駅	0.018	0.021	235	NHK会館	0.010	0.012				
186	観法寺	0.018	0.009	236	読売会館	0.008	0.013				
187	今町⑧	0.010	0.018	237	兼六園下功	0.041	0.033				
188	岸川⑧	0.021	0.025	238	曉町派出所		0.017				
189	利屋町⑧	0.021	0.019	239	白山坂上功	—	0.018				
190	新太田	0.014	0.021	240	小立野派出所	0.017	0.024				
191	津幡検問所		0.012	241	金沢大学医学部	0.013	0.010				
192	津幡駅	0.016	0.027	242	国立病院	0.031	0.015				
193	石川高専	0.010	0.014	243	金沢神社	0.008	0.011				
194	加賀爪		0.009	244	石浦神社	0.017	0.017				
195	横浜		0.008	245	MRO	0.022	0.023				
196	中条		0.008	246	笠舞三丁目功		0.020				
197	潟端		0.010	247	上菊橋 南	0.005	0.011				
198	大田南口双		0.008	248	下菊橋 北	0.012	0.015				
199	利屋町双		0.010	249	桜橋 南	0.013	0.019				
200	岸川双		0.006	250	犀星の道	0.007	0.009				

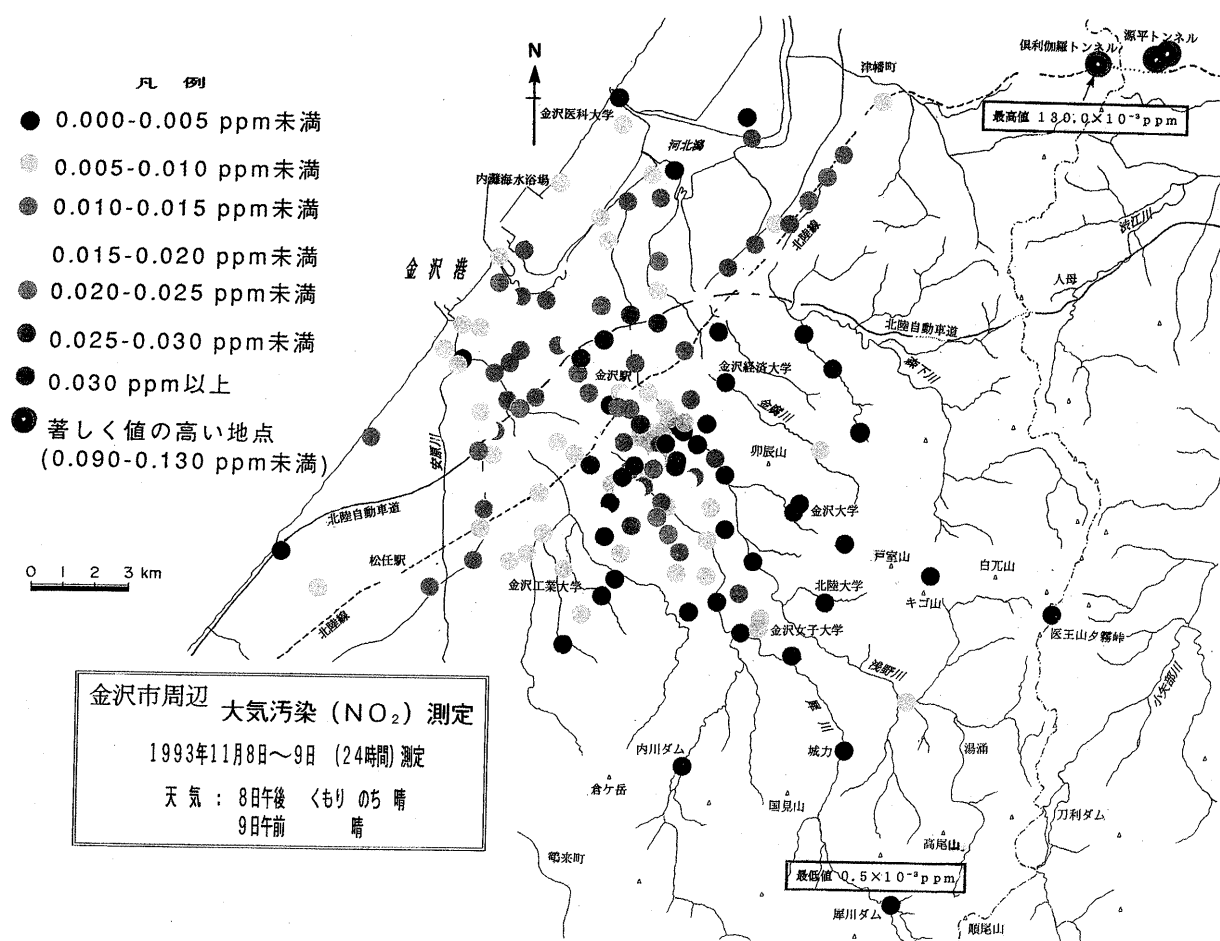


Fig. 1. Distribution of NO₂ value in November 8-9, 1993, in Kanazawa.

Table 2. Mineralogical and chemical composition of solid particles in snow, hail and rain.

Sample	pH	14A	Ill	Ka	Gy	Fe	Cr	Q	F	Ca	Hal	Others
1993,11.28	4.99		++	+	+	+	+	+++	++		+	
1993,12.15	4.98		++			+	+	+++	++		+	S,Ba,Ti-rich particles Fe-rich particles
1993,12.18	4.80	+	++	+	+	+	+	+++	++	+		Fe,Cr,Mn-rich particles
1993,12.22	5.02	+	++	+	+	+	+	+++	++	+		
1994,01.15	4.84	+	++	+		+	+	+++	++			
1994,01.19	5.08		++	+	+	+	+	+++	++			
1994,01.22	4.63	+	++		++	+	+	+++		+	+	
1994,01.30	5.46	+	++	+		+	+	+++	++			
1994,02.10	5.14		++	+	+	+	+	+++	++	+		
1994,03.24	4.91	+	++	+		+	+	+++	++			
1994,03.26	4.72	+	++	+	+	+	+	+++	++			Cu,Zn,Ni-rich particles
1994,07.10	4.89		Rain sample									Cl,Fe,Cr,Mn-rich particles

14Å: 14Å clay minerals, Ill: Illite, Ka: Kaolinite, Gy: Gypsum, Fe: Iron oxide minerals, Cr: Cristobalite, Q: Quartz, F: Feldspars, Ca: Calcite, Hal: Halite, Others: Metal-containing particles detected by EDX analysis.
+: rare; ++: common; +++: abundant

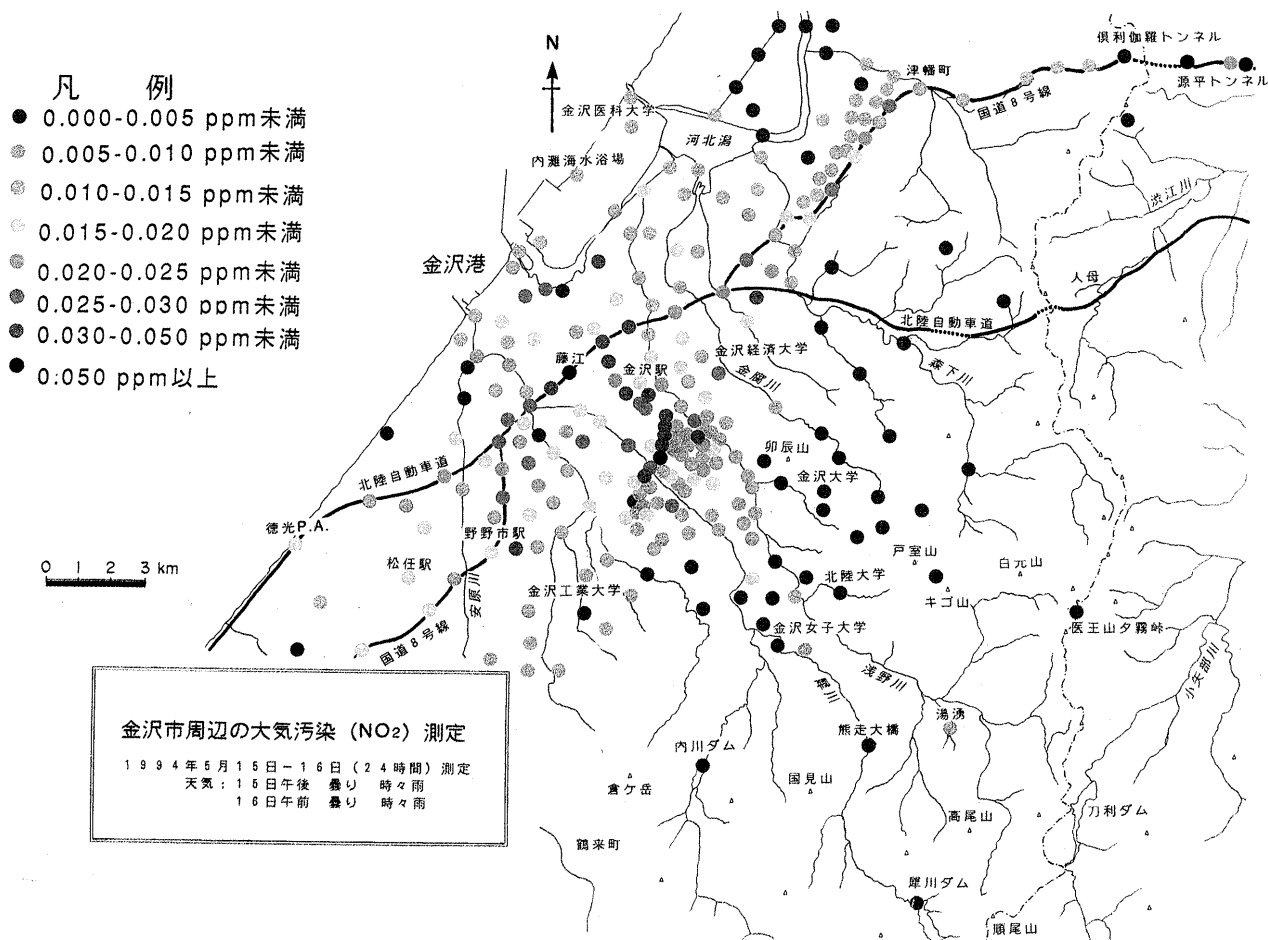


Fig. 2. Distribution of NO₂ value in May 15-16, 1994, in Kanazawa.

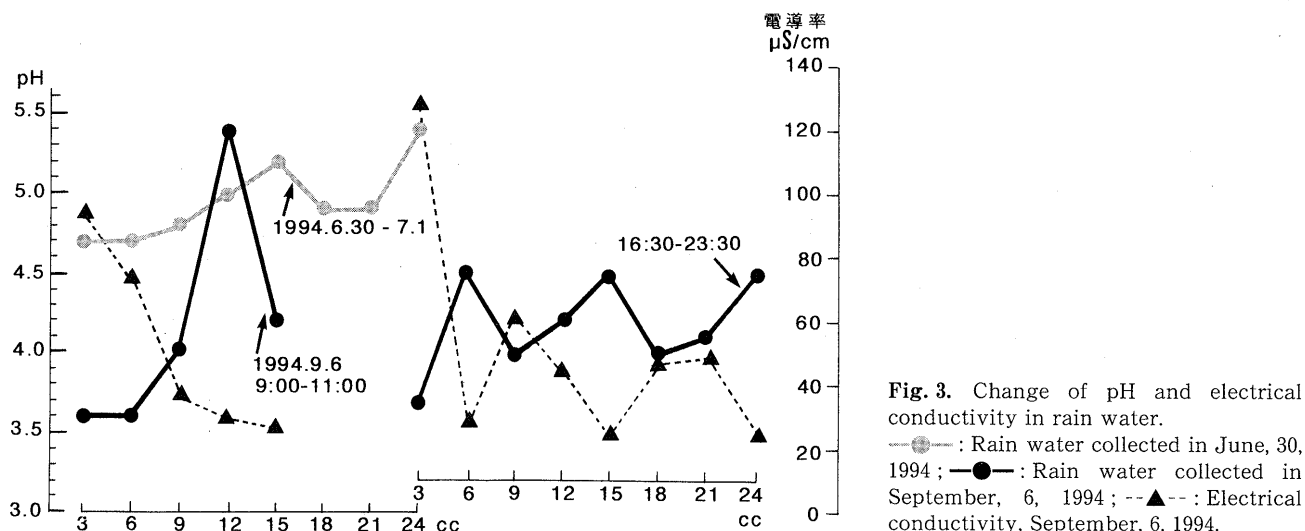


Fig. 3. Change of pH and electrical conductivity in rain water.
 —●—: Rain water collected in June, 30, 1994; —▲—: Rain water collected in September, 6, 1994; - - -▲- - -: Electrical conductivity, September, 6, 1994.

金沢市内の交通量の多い香林坊, 天神橋, 藤江で採集した浮遊塵を分析した. それらの塵の鉱物組成は, 14 Å 鉱物, イライト (10 Å), カオリナイト (7.2 Å) などの粘土鉱物と石英 (3.34 Å), 長石 (3.19-3.24 Å) を主成分とする. また, クリソトバライト (4.04 Å) および水酸化鉄鉱物 (2.4 Å) のピークも

認められる. さらに X線回折パターンのバックグラウンドが高いことから有機物および非晶質物質の存在が示唆される.

3. 雨の pH と電導率

1994年6月13日から行った10回の降雨のpHをTable 3に示した. そのうちの3回分をFig. 3にプロットした. いず

Table 3. Change of pH in periodical each 3 cc rain water.

降水量	3	6	9	12	15	18	21	24 cc
1994年								
6月13日14時-21時	pH 4.9							

6月30日23時-7月1日9時	pH 4.7	4.7	4.8	4.9	5.2	4.9	4.9	5.3

7月18日17時-21時	pH 4.8							

9月6日 9時-11時	約半月ぶりに金沢に29ミリの雨							
	pH 3.6	3.6	4.0	5.4	4.2			

9月6日16時30分-23時30分	pH 3.7	4.5	3.9	4.1	4.5	3.9	4.0	4.5

9月10日13時30分-	pH 3.6 4.4							

9月12日21時15分-	pH 4.5							

9月19日13時10分-	局地的な大雨, 金沢28ミリ							
	pH 6.4	6.6	6.7	6.7	6.7	6.8		
	13時50分-							
	pH 5.0	5.7	4.8	5.6	5.2	5.8	5.1	

9月22日14時50分-20時	県内全域で豪雨, 金沢46ミリ							
	pH 4.2	4.1	4.2	3.8	3.8	4.2	4.1	5.0

9月24日11時頃-25日6時頃-	大雨							
	pH 3.9	4.0	4.0	4.3	4.7	4.3	4.3	

れの降雨も、正常値のpH 5.6より強い強酸性を示した。特に晴天の日が続いた後の降雨初期においてpH 3.6と非常に強い酸性を示し、総降雨の平均pHと大きく異なることを明らかにした。

1994年6月13日、6月30日-7月1日、7月18日の総降雨量の平均pHはそれぞれ4.8、4.8、4.8であった。6月30日-7月1日および9月6日の降雨と比較すると、前者は、降雨初期がpH 4.7で、順次4.7、4.8、4.9、5.2と上昇し、その後一度4.9に下がり、再度5.3に上昇した。すなわち、総雨量の平均pHが4.8であっても降雨初期はpH 4.7とかなり酸性の雨であったことを示している。また、9月6日の雨も、降雨初期はpH 3.6と強度の酸性を示したが、その後順次3.6、4.0、5.4と上昇し、再度4.2と強酸性を示した。その後、雨は一時やみ、16:30から再度降り出し、pHは、3.7と4.5の間を上下した。この日の総雨量の平均pHは4.2であるが、降雨初期は2回ともpH 3.6-3.7と強い酸性を示した。Fig. 3からこの日の電導率はpHと逆の相関関係にあることがわかる(Fig. 3破線)。降雨初期の電導率が毎回100-130 μ S/cmと高く、雨の中の陰イオン含有量の多いことを示唆している。即ち、約半月ぶりに降った雨の中には浮遊塵が多量に含まれていること

を暗示している。なお、この日(1994年9月6日)は石川県内は日本海北部の低気圧から延びる前線の影響で県内の全観測地点で10ミリ以上の雨を観測した。金沢では、29ミリと8月21日以来、約半月ぶりに29ミリ以上の雨量を記録した(金沢地方気象台発表)。

4. 塵の走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散分析

4-1. 大気中の塵

大気中には風化した岩石や土壌起源である自形の造岩鉱物および粘土鉱物の凝集物が一般に認められ、それらはAlとSiを主成分とする。また、イオウ、ジプサム、海塩粒子なども多く認められる。1994年3月31日に金沢大学角間キャンパスで採集した塵の走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散分析結果の一部をFig. 4に示した。大気中の塵の中には、しばしば0.1 μ m-1 μ mの微粒子が凝集して数十 μ mの直径をもつボール状のものが認められた。これらはAl、Si、S、Ca、Mg、K、Feの成分をもつ微細粒子が凝集したものである。また、SとCaを持ちジプサムと考えられる板状の粒子が表面に付着している場合も認められる。さらに、数 μ m-数十 μ mの直径をもつ球状粒子や特有の表面構造をもつ花粉が観察され、しばしば、その表面をイオウの被膜が被っている場合

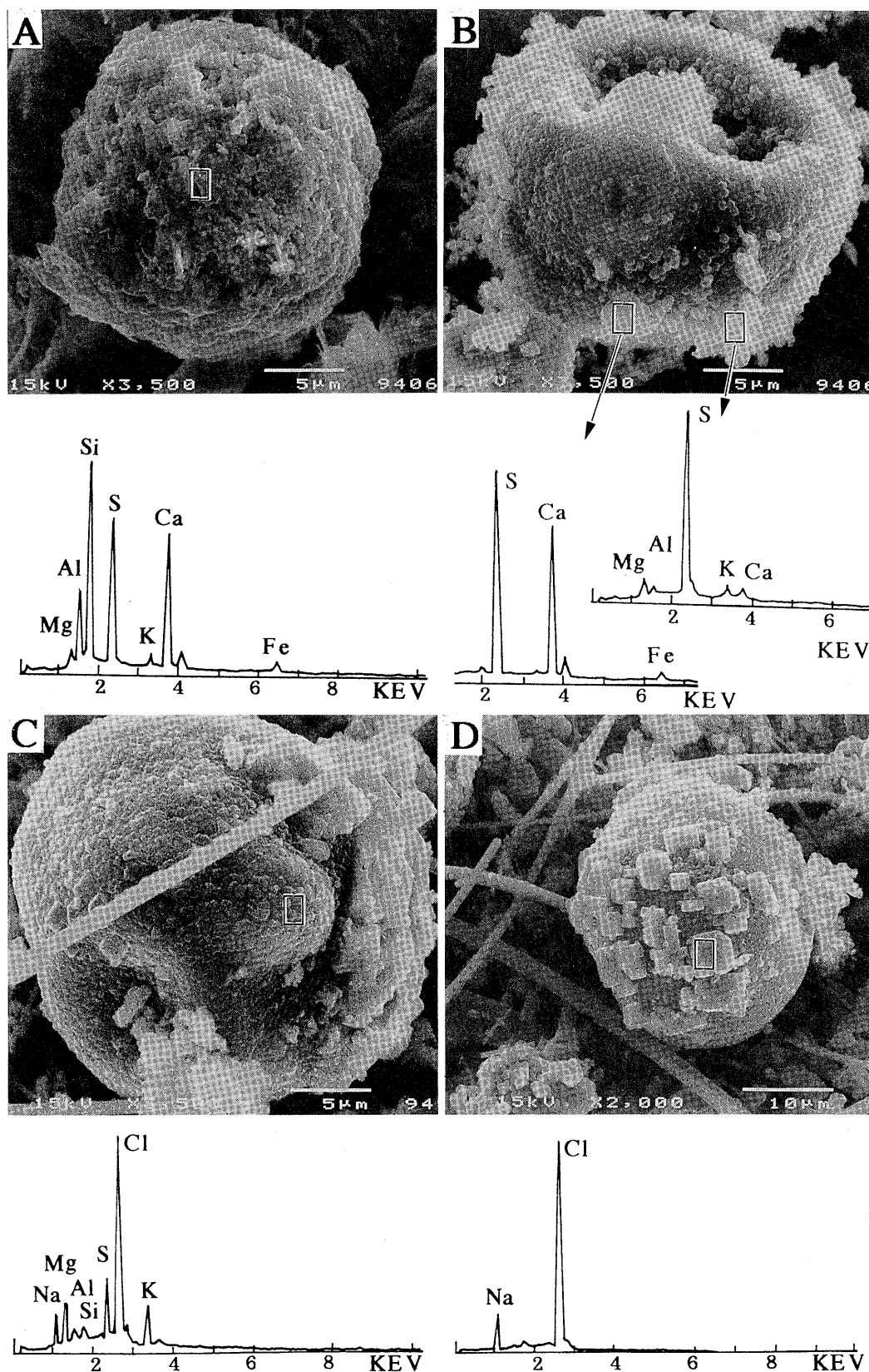


Fig. 4. Scanning electron micrographs and the energy dispersive X-ray analyses of air dust from Kanazawa collected in March 31, 1994, showing sulfur, gypsum and salt attaching on the surface of a clay particle (A) and pollens (B, C, D).

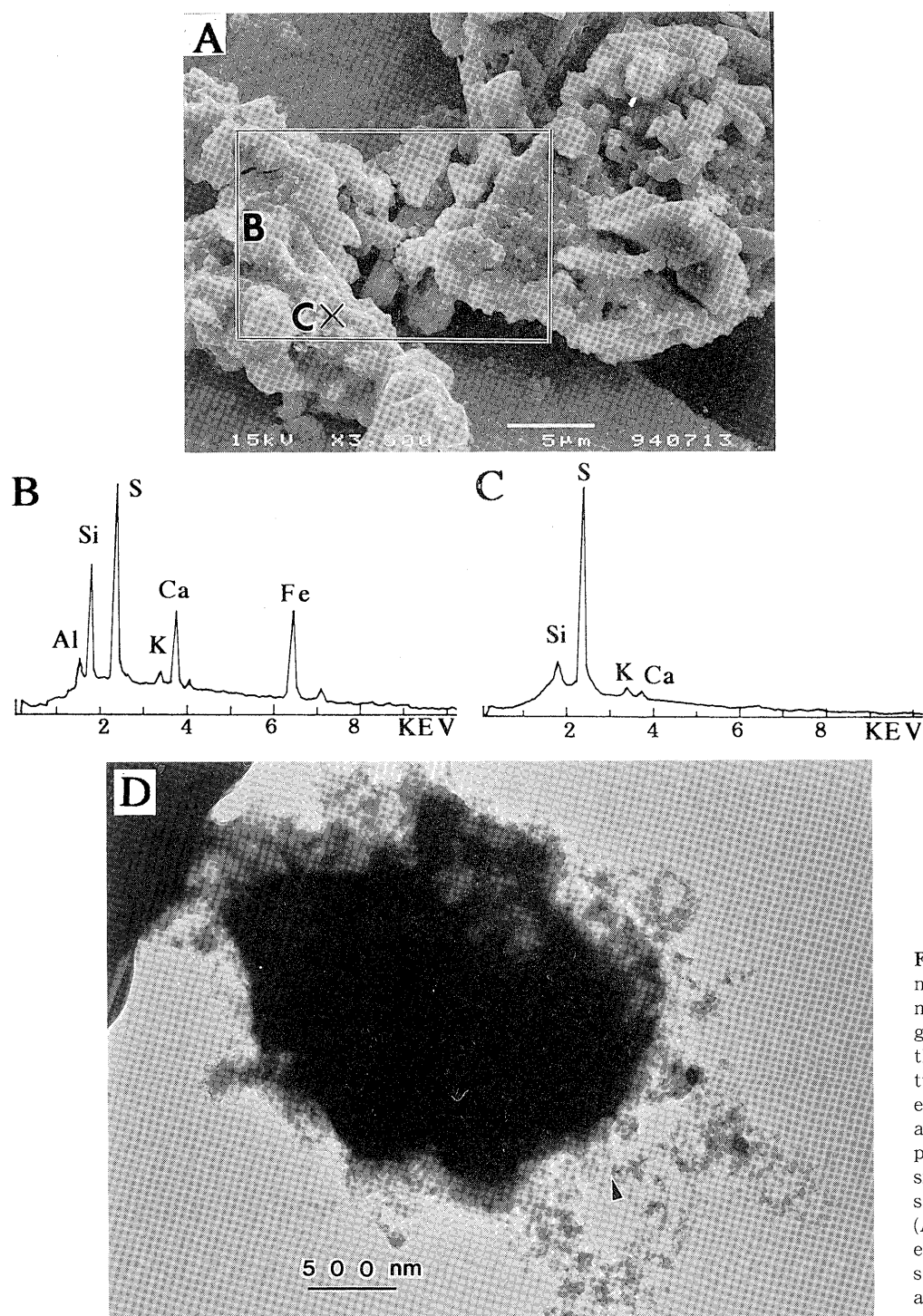


Fig. 5. Scanning electron micrograph (A) and transmission electron micrograph (D) of air dust from the center of Genpei tunnel. The result of energy dispersive X-ray analyses shows sulfur compounds with submicron size attaching on the surface of dust particles (A, B, C). Transmission electron micrograph (D) shows the oil-derived fly ash particles with sulfur attaching on the surface.

(Fig. 4 B) やその表面に塩素とナトリウムからなる海塩の結晶も認められる (Fig. 4 C, D).

4-2. トンネル内の塵

トンネル内の壁に付着している塵は、肉眼では、黒灰色を呈し、高さ 60 cm 付近が最も厚く付着しており、上下にいくに従い薄くなる。また、入り口から 60 m 付近からすでに中央と同じ程度の塵の厚さを示している。トンネル中央の 50 cm の高さの塵の形態を Fig. 5 に示した。この塵は 1-100 μm の非常に細かい粒子であり、その表面にはほぼ薄膜が

被っている。この微粒子の粒径は 20-30 μm のものが最も多い。粒径が 10 μm 以上の不定形の粒子は、Si, Al が多いことから、石英、長石類、粘土鉱物の粒子と考えられる。また、1-10 μm の粒子は、柱状の微細結晶が多く、S と Ca を含むことからジプサムと同定される (Fig. 5 B)。さらに、0.5-1 μm 以下の微粒子は、ほとんどイオウ成分のみからなる (Fig. 5 C)。なお、この微粒子は他の不定形粒子に付着して存在する場合が多い。さらに小さい 0.1-0.5 μm の極微細粒子も他の不定形粒子に付着して認められ、イオウを主成分とする。自動

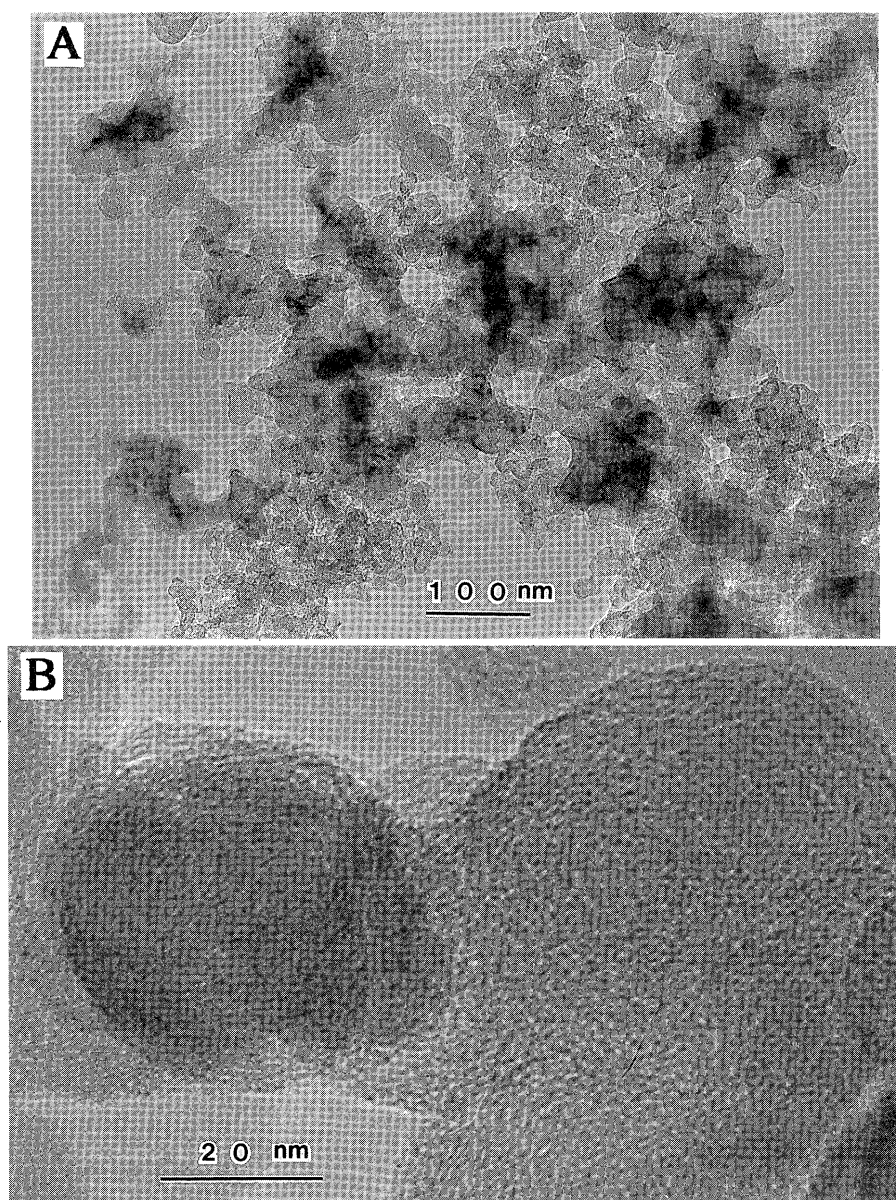


Fig. 6. High resolution transmission electron micrographs of air dust from Genpei tunnel collected with a microgrid, showing sub-micron oil-derived fly ash (A) and poorly crystallized carbon materials (B).

車の排気ガスから発生したと考えられるトンネル内のこれらの微細粒子の表面にはイオウを主成分とする薄膜が覆っている。またイオウの他に Al, Si, K, Ca, Fe も部分的に認められ、これらの化合物と考えられる。これらのバックグラウンドはいずれも高く有機物の存在を示唆している。

源平トンネル内の壁に取り付けたマイクログリッドを透過型電子顕微鏡で観察した結果を Fig. 5D に示した。約 20-30 nm 前後の極微細粒子が凝集して、3,000 nm のボールを作っている。その極微細粒子は、連結してじゅず状になり、カーボンやイオウを混合している (Fig. 6A)。高分解能透過型電子顕微鏡で観察した微細粒子の単位構造は、指紋状を呈し、低結晶性のカーボンの形態を明らかにした (Fig. 6B)。

4-3. 雨の中の塵

採集した降雨を 0.45 μm のフィルターで濾過し、濾紙に付着した試料を走査型電子顕微鏡で観察した。1994 年 7 月 1 日の雨の中の塵の電子顕微鏡写真とエネルギー分散分析の結果

の一部を Fig. 7 に示した。この雨のなかには Fig. 7c に示したような Si と Al を主成分とする直径約 5 μm の球形物質が多く認められるのが特徴である。また、造岩鉱物、粘土鉱物などの無機物のほか、楕円、棒状、不定形などの有機物も多く含まれる。これらの主成分はいずれも Al と Si であり、少量の S, Cl, K, Ca, Fe, Cu も含まれる。凝集物の中には、しばしば、Ti, Cr, Fe, などの重金属も含まれる。Fig. 7B は Cr の元素濃度分布写真であり、Cr は微細粒子として、ほぼ均一に含まれていることを示している。直径 0.1-1 μm の微細な Fe の粒子は、凝集して約 30 μm の塊状をなしている (Fig. 7D)。

4-4. 雪の中の塵

採集した雪を融解した後ただちに、0.45 μm のフィルターで濾過し、その濾紙に付着した試料を走査型電子顕微鏡で観察した。直径 20-50 μm の珪藻 (Fig. 8A 中央) や鉱物の粒子が多数観察される。1994 年 3 月 26 日に降った雪の電子顕微

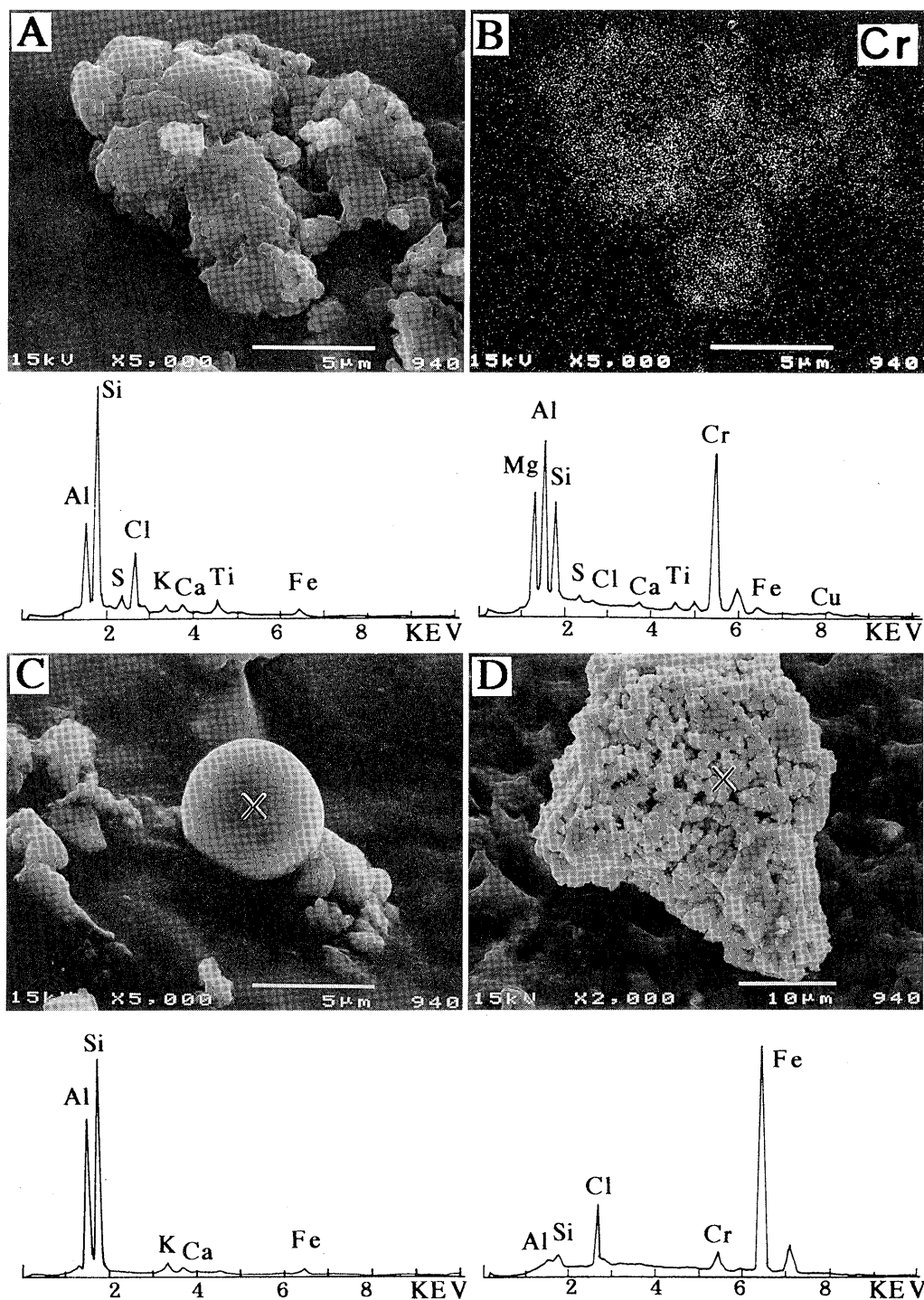


Fig. 7. Scanning electron micrographs and the results of energy dispersive X-ray analyses of dust from rain collected in July 1, 1994, showing Cr-rich particles (A, B), fly ash (C) and Fe-rich particles (D).

鏡写真と、そのイオウ濃度分布写真を Fig. 8 A, B に示した。イオウの被膜は Al と Si を主成分とする長石や粘土鉱物の粒子の表面を、一様におおって存在している。また珪藻の殻のセプタをイオウが埋めている。なお、この日の雪の中に含まれていた鉱物は、イライト、石英、長石を主として、 14Å 鉱物、カオリナイト、ジブサム、クリストバライト、水酸化鉄などである。また、エネルギー分散分析では Cu, Zn, Ni

が多く検出された。

4-5. 市内の塵

金沢市内 3 か所の道路ぎわの塵を走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散分析で観察した。3 試料とも石英、長石などの造岩鉱物や粘土鉱物を凝集した粒子が多く認められる。その一般的な粒子を Fig. 9 A に示したが、表面に凹凸が多く、Al と Si を主成分とする。微量の P, S, K, Ti, Fe も含有し

ている。また、有機物に富んだ細長い繊維状物質もよく認められる (Fig. 9B)。Fig. 9B は C の一部の拡大写真であるが、左端には、鉱物粒子の凝集物を付着させている。この細長いひも状物質は Al, Si, S, を主成分とし、少量の P, K, Ca, Cu を伴い、その表面は比較的平滑である。しばしば有機物のみの組成を示すひも状物質も認められた。なお、Fig. 9 には示していないが、Al と Si を主成分とする球状物質もしばしば認められ、いずれも表面にはイオウの単体または化合物の薄膜が被っている。この球状物質も Fig. 9A, B と同様、エネルギー分散分析のバックグラウンドが高いことから有機物の存在が示唆される。

4-6. ディーゼルのマフラーの塵

ディーゼルのマフラーの塵の走査型電子顕微鏡写真およびエネルギー分散分析結果を Fig. 10 に示した。いずれもバックグラウンドが高いことから、多量の有機物の存在を示す。塵の直径が数百 μm の塊状またはボール状を呈する場合 (Fig. 10 A, B) と直径が 0.001 μm 前後の極微細粒子の凝集物 (Fig. 10 C, D) とが認められた。Al, Si, Ca, Fe は両者に一般的に認められ、かつ、多量の S の存在が顕著である。イオウの単体または化合物が極微細粒子として凝集したり、または鉱物片の表面に付着し、広範囲に覆っている。Fig. 10 B は花粉の表面にイオウの極微細粒子が覆っている場合を示したが、Fig. 4 C に示した大気中の塵によく似た形態と成分を示している。また、ディーゼルの微粒子 (Fig. 10 C, D) は Fig. 5 D, Fig. 6 で示した極微細粒子に相当すると考えられる。なお、Fig. 10 B のボール状花粉の表面の左端に付着している結晶はジブサムである。花粉の走査型電子顕微鏡写真による同定は、Iwanami et al. (1988) に従って行った。

考 察

今回、著者等が行った金沢市の 200-300 か所の大気中の NO_2 量測定は、同時測定としては大規模なものである。また、トンネル、市街地、ディーゼル車のマフラー等の塵のミクロンレベルの観察により、酸性降下物の特徴について新しい知見を得た。著者等の独自の測定結果をもとに、金沢市による NO_2 の調査結果 (石川県, 1994) を加え、その時間的変化、交通量、そして気象条件との関係、微粒子の特徴について、下記に述べるような総合的考察を行った。窒素酸化物 (NO_x) は、NO, NO_2 その他の酸化物の総称である。その種類は、NO, N_2O , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 がある。大気中には平均して、 N_2O が 0.25 ppm, NO が 0.2 ppb, NO_2 が 0.5 ppb 存在し、水溶性のものも少量存在する。 NO_2 は自然界起源を主とし、 NO_2 (NO) は燃焼生成物を主とする。松本・小倉 (1992) によれば、エアロゾル中の NO_3^- は NO_x より生成され、これは主に自動車を起源としている。

1. 金沢市内の NO_2 , NO, NO_x の時間的変化

金沢市は 8 か所の自動測定局で二酸化窒素、一酸化窒素、窒素酸化物の大気汚染の常時観測を行っている。観測局の 8 か所は、いずれも国道やバス通りなどから 100 m 以上離れており、しかも泉野、金沢港を除いて、自動車からの排気ガスの影響を受けにくい学校の敷地内にある。一方、我々が行っ

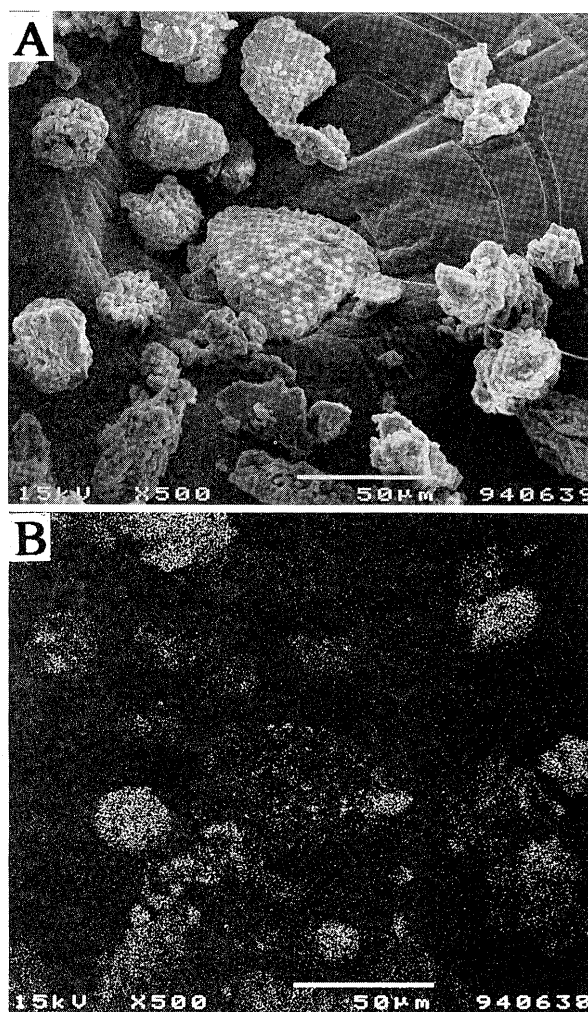


Fig. 8. Scanning electron micrographs and the sulfur elementally content map by energy dispersive X-ray analysis of dust in snow sample collected in March 26, 1994.

た 177-276 か所の NO_2 測定地点は、生活環境を考慮して設定したので、より人間の生活を反映したデータが得られた。今回の測定は、日曜日 (1994 年 5 月 15 日) から月曜日にかけて行ったが、住宅地や学校周辺における人間活動はそれほど活発ではない期間である。自動車から排出させる NO_x の 90% 以上は NO といわれているが、交通量と環境基準との対比から NO_2 による評価を試みた。なお Okada et al. (1983) によれば、 NO_2 の排出源の 7 割は自動車という。1994 年 5 月 15-16 日の金沢市内の交通量と 24 時間の平均二酸化窒素量 (Fig. 11) をみると、いずれの測定地点も環境基準値である 0.04-0.06 ppm の値より低い。しかし、一時間ごとの変化をみると、藤江と泉野では 5 月 15 日の 18 時から 21 時までは、基準値より高い (Fig. 13)。また、武蔵ヶ辻、野町広小路と片町では、5 月 16 日のいずれも 18 時から 21 時までは、基準値より高い (Fig. 12)。しかし、5 月 16 日の早朝はほとんどゼロと低い値を示している。また、グラフや表では示していないが、1992 年と 1994 年の 5 月の日平均値を比較すると、

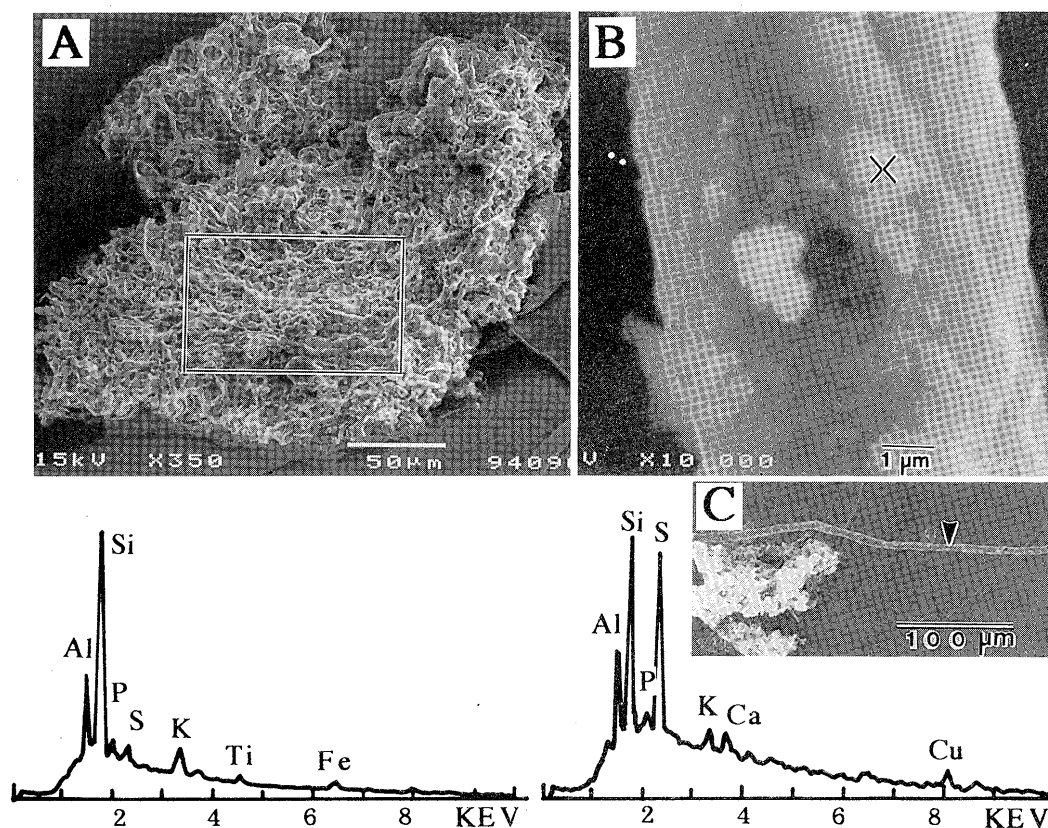


Fig. 9. Scanning electron micrographs and the results of energy dispersive X-ray analyses of dust from downtown of Kanazawa city, showing the particles with Al and Si as major component (A) and Al, Si, S-containing particles attaching on the organic long fibrous material (B, C).

8観測点ではいずれも同じ値を示す。一方、両年の5月の一時間最高値を比較すると、1994年は1992年の2倍になっている。

2. 金沢市内の交通量とNO₂値との相関関係

今回のNO₂測定結果に加え金沢警察から提供を受けた交通量との関係を計32か所について比較した(Fig. 11)。ほとんどの地域でNO₂の値は現在の環境基準値である一日平均0.04-0.06 ppmという値を下回っている。これは全国的に大気中のNO₂の値が横ばい状態である中、金沢は比較的清浄な大気を保っていることを示している。Fig. 11の一日の交通量と一日平均のNO₂との間には明瞭な関係が認められないが、金沢市役所から提供を受けたNO_xの資料と交通量を組み合わせると、一時間ごとの交通量と一時間ごとのNO₂に明らかな正の相関が認められた。即ち、交通量が多い時間帯はNO₂も多く、交通量が少ない時間帯はNO₂も少ない。7か所の金沢市役所資料のうち、5か所についてFig. 12と13に一時間ごとの交通量と一時間ごとのNO₂の関係を示した。

武蔵ヶ辻(Fig. 12, 上)は典型的なショッピング街であり、交通量とNO₂量の昼夜の違いをはっきりと現わしている。即ち、夜中から朝7時頃までは、両者とも非常に低い値を示し、逆に朝8時から夕方までは、常時高い値を示している。夕方から夜にかけての減少は漸進的である。昼の12時から13時頃は、昼食時のためか両者ともわずかに減少を示している。

野町広小路(Fig. 12, 中)も、大きな交差点であり武蔵ヶ

辻と似たようなパターンを示すが、昼食時(12時-13時)の交通量とNO₂値の減少がより顕著である上、夕方の両者の減少もはっきりしている。また、夜の22時から23時におけるNO₂増加は、交通量と比例しておらず、これについては後で述べるように、気象が大きく関与している。さらに、朝7時と夕方17-18時の交通量の増加は通勤などの影響が考えられる。

片町(Fig. 12下)は、金沢の繁華街であり、人間の生活のパターンと交通量とNO₂の三者に相互関係が認められる。NO₂値が15時から上昇し、20時に最高値を示すが、これは、人々が買物や飲食に出かけ、かつ車の渋滞およびタクシーがエンジンをかけながら客待ちしていることが原因と考えられる。夕方18時以降は、わずかながら交通量が減少しているにもかかわらず、NO₂が比較的高い値を示している。一方、午前中は、交通量が多いにもかかわらずNO₂が低いのは、渋滞が少なく、通過する車を主とすることによると考えられる。

藤江(Fig. 13, 上)は、上方に高速道路が通っている場所であり風の影響でNO₂の値が変化しやすい。泉野(Fig. 13, 下)も同様、測定場所が屋上であるため、交通量が多いわりには、NO₂量が低く、風の影響があると考えられる。藤江と泉野においては、Fig. 12と異なり、昼食時の交通量に伴うNO₂の減少はほとんど認められないが、夜19時-20時のNO₂の上昇は、野町広小路、藤江、泉野に共通した現象である。泉野における、5月15日と16日の風向および風力を

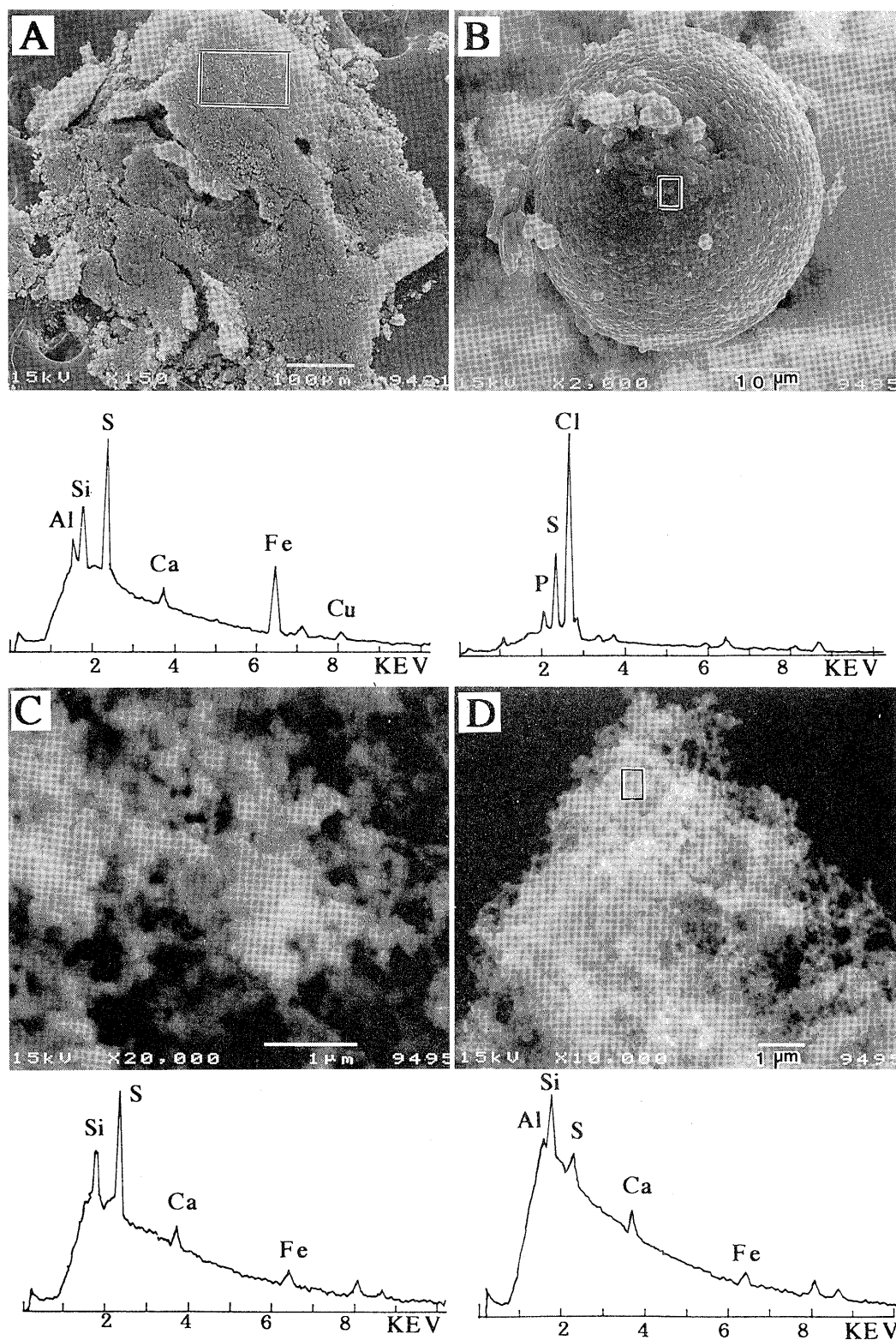


Fig. 10. Scanning electron micrographs and the results of energy dispersive X-ray analyses of dust from a diesel engines of vehicles, showing S, Cl and Fe-rich particles (A, B) and S-containing organic soots (C, D).

Fig. 13 の下段に示した。これによると、この時間帯に明らかな風向の変化が認められた。この日の気象については後で詳しく述べる。

Table 4 に三馬、金沢港、香林坊、橋場における 18-22 時ま

たは 20-24 時の窒素酸化物、オキシダント、その時間の気象条件を示した。5 月 15 日の NO と NO₂ は、朝から日中にかけて 0.001-0.002 ppm の範囲で横這いに推移し、18-21 時にかけては 0.015-0.030 ppm 以上のピークを描く。そして、月

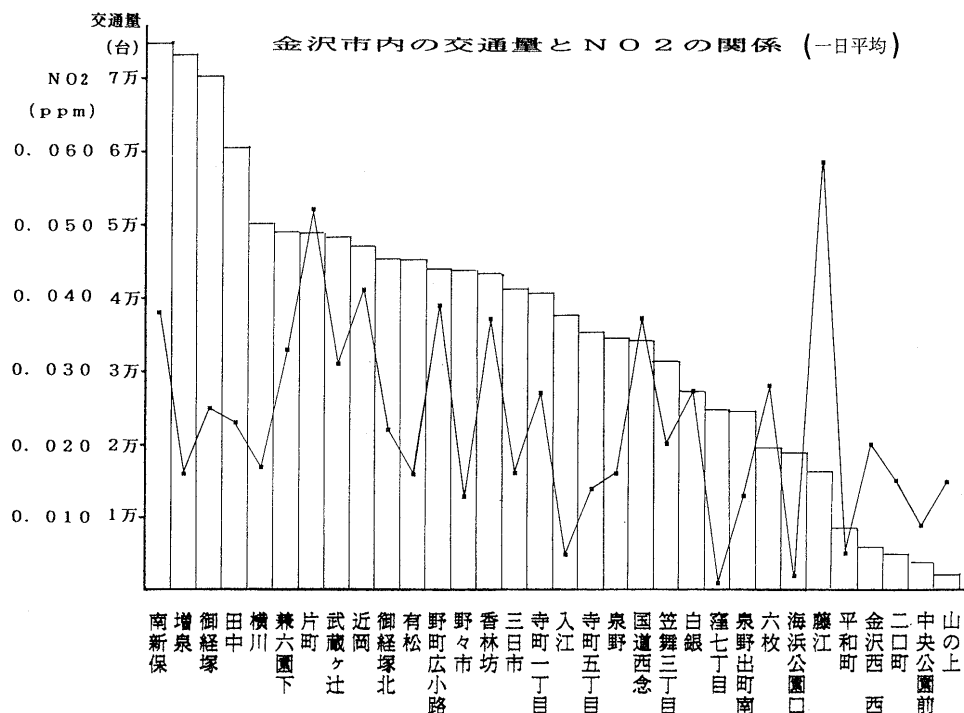


Fig. 11. Relationship between traffic condition and average of NO₂ value during 24 hours.
line graph : NO₂ content, bar graph : numbers of traffic

曜日(5月16日)の早朝は、NOとNO₂の両者とも著しく低く、朝7時から次第に上がり始め、8時-16時は0.001-0.002 ppmの範囲で横這いになる。18時からさらに上昇し22時をピークとして23時には激減する。これらの値の変動は、5月16日(月)の人々の活動をよく表わしている。即ち、早朝および就寝時の値はゼロに近く、7時頃起床、8時出勤、夜22時以降に就寝という生活パターンである。即ち、人間が使用する機械、自動車、ガス、石油などによるNO₂、NO値が高くなっていることが推定される。

3. 金沢市内のNO₂、NO、NO_xと気象条件

1時間ごとのNO₂量と交通量との関係をFig. 12に示したが、観測地点が建物の屋上など直接道路に面していない所は、人間活動の影響や交通量よりはむしろ気象条件など自然的要因の影響が現われやすい。そのような観測地点の一つである藤江、泉野をみると、いずれも5月15日20時のNO₂の値が高い(Fig. 13)。そして、石川県保健環境センターの三馬測定局のデータ(Table 4)をみると、20時から21にかけて気温が急激に低下し、湿度は上昇し、雨量が記録されている。また、その時間から風向がSWの方向に変化していくのが認められる。この時間帯の天気図を見ると、弱い寒冷前線または発生したばかりの閉塞前線が通過したことが明らかである。また、5月16日の22時にもNO₂の値の上昇が認められるが、この時は温度上昇、湿度低下の逆の傾向を示している。いずれにしても、急激な気象変化が観測される時は、NO₂量の変化もみられる。

4. 酸性降下物中のイオウの微粒子の特性

今回の実験から、雨、雪、ひょう、町の中の塵など致る所に多量のイオウ成分を検出した。雪の中の固体粒子の鉱物組成はTable 2より大きく三つに分けられる。(1)造岩鉱物と粘土鉱物を主とするもの、(2)ジプサムやカルサイトを含む

もの、(3)ハライトを含むものの三グループである。(1)は風化岩石や土壌起源であり、冬期北西の季節風によって降る雪の氷晶核を形成するのに重要な役割を果たしている(Ronsnki and Nagamoto, 1976; Yamaguchi et al., 1991)。(2)は全体として(1)のように自然発生的なものではなく、化石燃料の燃焼などによる人為的起因によるものと考えられる(王・坂本, 1994)。(3)は海塩起源と思われ、日本海上空の気団が雪の形成に大きく影響を及ぼす(北村ほか, 1991; Sequeira, 1993)。大気中の塵のイオウ成分は、酸性降下物との関わりから注目されている(平井・丁子, 1994; 北村, 1991)。大気中のイオウ酸化物は、直接発生源から放出されるものと、SO₂ガス相から硫酸塩粒子を経て生成するものの二つが考えられる。大気中のイオウ酸化物は、微生物や火山噴火から放出されたものも一部存在するが、今日、人為的な発生源から放出されるものの割合が急速に増えている。主に人為的な発生源は化石燃料を使っている発電所、自動車の排気ガス、加熱炉、ジプサムを使用する工場および熔煉工場などが考えられる。特に、Fig. 10に示したようにディーゼル車のマフラーの塵から多量のイオウ成分が認められたことは、岩坂(1994)が報告しているようなエアロゾル中の微生物や火山から放出されるイオウ化合物がもとになって形成されたものではなく、明らかに化石燃料の燃焼によって生じたイオウ成分であることを示している。化石燃料の燃焼によって生じたイオウ成分は、最初からSO₂ガスとして大気中へ放出されると考えられる(岩坂, 1994)。大気中のガスからエアロゾル粒子への変化過程は、(1)ガス相から新たに粒子を生成する均一粒子、(2)ガス分子が既存微粒子に凝集、あるいは吸収する粒子とに大別できる(植田, 1988; Okada et al., 1983)。化石燃料の燃焼によって生じたSO₂は、気相反応により均一粒子を生成するとともに、液相反応や粒子表面の反

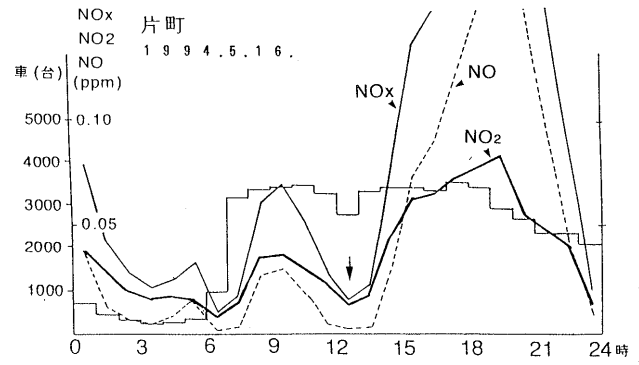
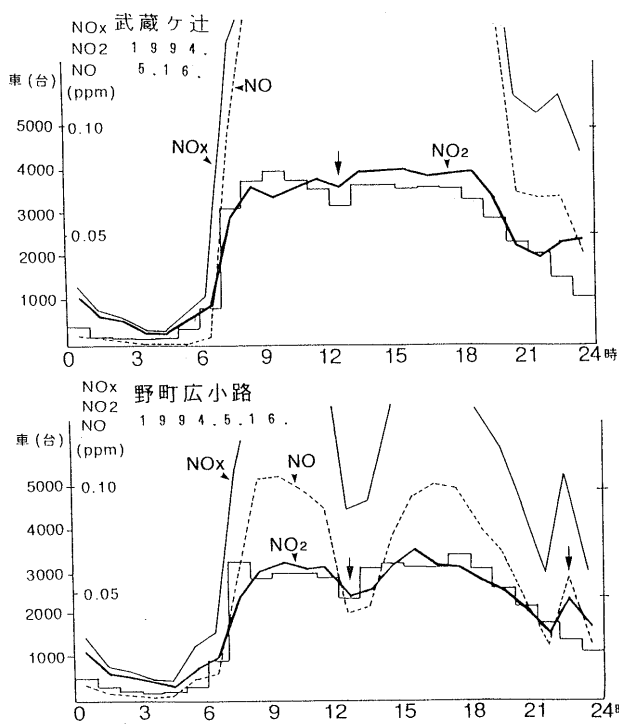


Fig. 12. Relationship between traffic condition and NOx, NO and NO₂ values per hour in downtown of Kanazawa city.
 — : NO₂, — : NOx, ---- : NO, □ : numbers of traffic.

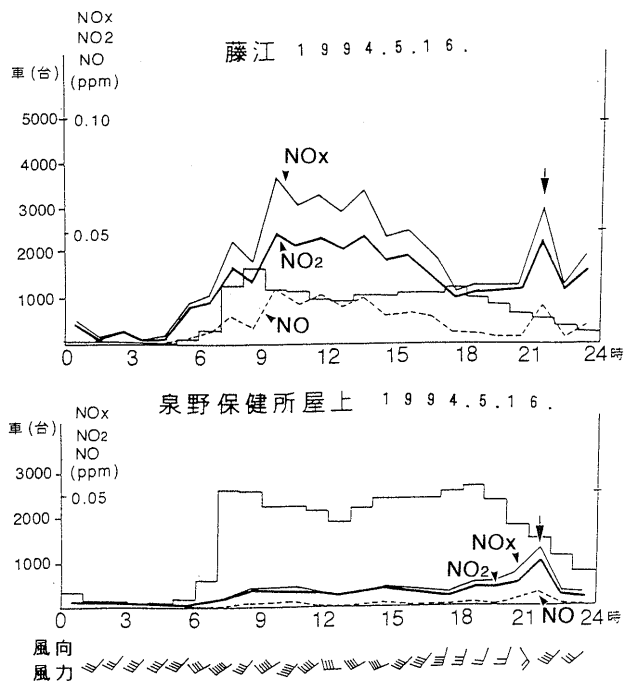
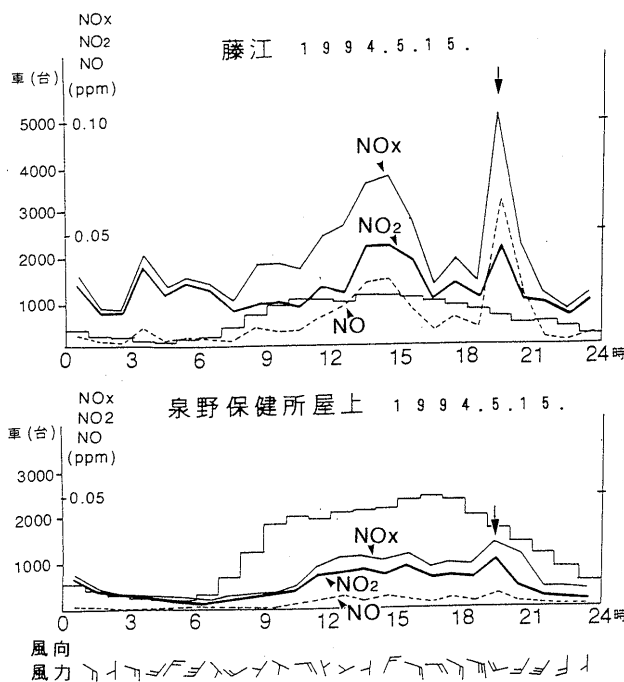


Fig. 13. Relationship between traffic condition and NOx, NO and NO₂ values per hour surround Kanazawa city.
 — : NO₂, — : NOx, ---- : NO, □ : numbers of traffic, / : wind direction and force.

応により不均一粒子を生成することも考えられる (Tsurumi et al., 1990). 特に, SO₂ ガスに伴う硫酸ミストや硫酸塩粒子の生成は, 大気中の OH や HO₂ などにより酸化され, 大気中で SO₂ から SO₄²⁻ へと変換する. その速度は, 都市の大気流や煙流中での実測やシミュレーションの計算などから, 汚染都市の大気中では 1-10%/h 程度と見積もられ, 化石燃料の燃焼によって放出された SO₂ は, 24 時間以内に約 50% 以上が SO₄²⁻ に変換されるという (笠原, 1988). 一方, 鉱物粒子

や花粉の表面に極微細粒子としてイオウや炭素が付着したり, 薄膜として被っている観察結果から, 大気中のイオウは硫酸などの液滴である場合も考えられる (Waldman et al., 1990). 今後, 室内実験によりこれらの相互作用を明らかにする必要がある.

5. 環境基準と現状

Wolff (1984) がすでに報告しているように, 筆者らの今回の実験結果からも, ディーゼル車が排気する微粒子が

Table 4. Relationship between NO₂, NO, CO and Oxidant values with the climate conditions in Kanazawa city in May 15–16, 1994 (After Ishikawa Prefecture, 1994).

時間 (時)	NO (ppm)	NO ₂ (ppm)	CO (ppm)	オキシダント (ppm)	風向風速 (m/s)	温度 (°C)	湿度 (%)	雨量 (mm)
平成6年5月15日 測定局：三馬								
18	0.001	0.008	0.4	0.044	ESE 2.7	21.3	72	0.0
19	0.002	0.009	0.4	0.035	E 2.1	20.1	82	0.0
20	0.004	0.017	0.7	0.020	SSE 0.7	20.4	84	0.0
21	0.002	0.007	0.3	0.055	S 1.6	16.8	99	2.5
22	0.001	0.004	0.3	0.061	SW 2.1	16.1	99	8.5
平成6年5月15日 測定局：金沢港								
18	0.003	0.010		0.043	ENE 3.0			
19	0.002	0.009		0.040	ENE 2.0			
20	0.006	0.023		0.016	WNW 6.0			
21	0.002	0.008		0.060	WSW 5.7			
22	0.001	0.003		0.063	SW 3.4			
平成6年5月15日 測定局：香林坊								
18	0.024	0.035	1.1					
19	0.042	0.038	1.8					
20	0.046	0.038	2.0					
21	0.011	0.020	0.7					
22	0.007	0.022	0.8					
平成6年5月15日 測定局：橋場								
18	0.030	0.032	1.0					
19	0.020	0.026	0.8					
20	0.044	0.036	1.5					
21	0.017	0.021	0.6					
22	0.011	0.019	0.7					
平成6年5月16日 測定局：三馬								
20	0.001	0.008	0.4	0.052	SW 1.1	18.9	58	0.0
21	0.002	0.016	0.6	0.041	SSW 0.8	18.7	58	0.0
22	0.005	0.019	0.7	0.040	SW 2.8	20.1	52	0.0
23	0.001	0.005	0.3	0.061	WSW 3.3	19.8	52	0.0
24	0.000	0.003	0.3	0.063	WSW 4.1	19.9	60	0.0
平成6年5月16日 測定局：金沢港								
20	0.002	0.014		0.043	SSW 4.4			
21	0.002	0.015		0.040	S 2.5			
22	0.006	0.031		0.022	SSW 3.8			
23	0.002	0.010		0.050	SSW 4.3			
24	0.001	0.008		0.045	SW 3.8			

Figs. 5, 6, 10 に示すように 0.001 μ m 以下の炭素とイオウの極微細粒子であることが明らかになった。公害対策基本法第8条第1項による大気汚染に係る環境上の条件について、人の健康を保護するうえで維持することが望ましい基準(1973年5月8日環境庁告示第25号, 1978年7月11日環境庁告示第38号)が設けられている。それによれば、二酸化イオウは1時間値の1日平均値が0.04 ppm 以下であること、

一酸化炭素は10 ppm 以下、浮遊粒子状物質は0.10 mg/m³ 以下、二酸化窒素は0.04 ppm から0.06 ppm までのゾーン内またはそれ以下であること、光化学オキシダントは1時間値が0.06 ppm 以下であることが決められている。この環境基準により、全国的にSO_xの排出量が削減されたが、NO_xの上昇原因は、近年の自動車の排気ガスの増大とその地表濃度に占める割合の増加が指摘されている。近年、スパイクタイ

ヤ粉塵の発生防止に関する法律や、自動車排出ガスの規制が、ガソリン・LPG車とディーゼル車ごとにされているが、大気汚染は軽減していない。今回の実験結果は、都市部のみならず地方の交通による汚染も深刻となっていることやNO₂と交通量が密接に関係していることを示している。さらに、NO₂値は交通量の他に局地的な風向き、風速、季節変動、地形、樹木等の環境に密接に対応していることも明らかになった (Table 1, Figs. 1, 2)。イオウの単体または化合物が大気中、雪、雨、ひょう、トンネルなど致る所に多く検出されたことは、Tang (1976) および平井・丁子 (1994) も報告しているように北陸の酸性降下物の要因は、イオウの単体または化合物に由来すると考えられる。この対策として窒素酸化物とイオウ酸化物の排出量の少ない車種に切り替え、低公害車を大量に導入する計画をたてるなどの対策が必要である。ちなみに、環境庁は、1973年に、排気量1600cc級のガソリンエンジンの乗用車が1キロ走るために排出する大気汚染物質の規制目標値を一酸化炭素を7g以下、炭化水素を0.3g以下、窒素酸化物を0.6g以下と設定している。

6. NO₂と人の健康

窒素酸化物は不完全燃焼によって作られる一酸化窒素と、酸化されて生じる有毒な二酸化窒素の二つの形態をとる。二酸化窒素は血液中のヘモグロビンと結合する力が一酸化窒素と比べて600倍も強く、かつ、水に溶けにくい。このため、二酸化窒素は粘膜刺激作用があり、目の刺激、喉の痛み、咳をもたらし、吸い込むと気管や気管支を通して湿気の多い肺胞の奥深くまで入っていき、肺をおかしやすい。したがって二酸化窒素濃度の高いところに長くいると、呼吸困難、喘息、慢性気管支炎、肺気腫となることが指摘されている (川名, 1993; 中島・加藤, 1994)。喘息患者の増加とディーゼル車の普及が相関しているといわれてきたが、最近、大気汚染物質のディーゼル排ガス微細粒子が気管支喘息の病状を引き起こすメカニズムを国立環境研究所の嵯峨井勝研究チームがつかとめた。彼等は、ディーゼル車から排出されたススを大気汚染レベルに相当する濃度でマウスの肺内にくりかえし投与したところ、マウスに、気管支喘息特有の症状が現われたことを確認した (嵯峨井ほか, 1993)。本研究で示したディーゼル車のマフラーの塵が、炭素とイオウを主成分とする直径0.001 μmの極微細粒子であり (Fig. 10 C, D)、かつ、ディーゼル排ガスには二酸化窒素も多く含まれていることから、二酸化窒素濃度の高いトンネルの中には、この極微細粒子の濃度も高いことをFig. 6は示している。さらに、Fig. 4やFig. 10 A, Bで示したように、この極微細粒子は凝集したり、花粉の表面に広く付着して存在することから、ディーゼル車の普及が喘息患者の増加と相関しているのみならず、スギ花粉症の患者が増えていることとも相関していると考えられる (White et al., 1983; Ishinishi et al., 1986; Wolff, 1986; 宮本, 1987; 嵯峨井ほか, 1993; 鈴木, 1994)。

ま と め

(1) NO₂量は、一般に市街地で高く、山間部や河川流域で低い。また、交通量の多いところで高く、交通量の多い時間

帯はそれに比例して高くなる。また、屋上や橋の上など、空気の流れのあるところでは低く、測定地の微地形や風向きの影響を受ける。

(2) 降雨のpHは、一般に降り始めの方が低い。また、降雨のない期間が長い程、次に降る雨に含まれる酸性降下物の量は多く、降雨のpHは低い。

(3) 大気中、トンネル内、および市街地で採集した塵と、雨や雪の中に含まれる塵には石英、長石、粘土鉱物、ジプサムなどの鉱物が認められる。また、イオウの単体または化合物は、薄膜状、微細粒子状、塊状として鉱物の表面に付着している。これらのイオウ成分は酸性雨の原因の一つと考えられる。

(4) ディーゼル車のマフラーの塵から多量のイオウ成分が検出されたことは、塵のイオウ成分の一部が人為起源であることを裏づけている。また、電子顕微鏡による観察から、その塵は0.001 μm以下の炭素とイオウの極微細粒子であることが明らかになった。

(5) 金沢における大気汚染の実体が本研究で明らかになった。工業等による汚染の少ない金沢においても多量の酸性降下物が認められ、特にイオウ成分は酸性雨、酸性雪の原因となっている。

謝 辞

金沢大学理学部地学教室の岡本 史, 山村 健, 小岩崎 浩一の各氏には、試料採集や図表の作成でお世話になった。また、金沢市役所、石川県保健環境センター、日本気象協会北陸センター、北陸地方建設局、金沢警察交通課からは、貴重なデータの提供を受けた。以上の方々に感謝申し上げる。なお、この研究の一部に、文部省科学研究費補助金 (代表者、田崎 和江) を使用した。

文 献

- 天谷和夫, 1989, みんなでためす大気の汚れ。合同出版, 東京, 84 p.
- Eggleton, A.E.J. and Cox, R.A., 1978, Homogeneous oxidation of sulphur compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, **12**, 227-230.
- Fyfe, W.S., 1994, Population and future development: The need for new structures for planning. In: The road from Rio — An Agenda for Responsible Geologists on global Change. *Proceedings of the Int. Symp. on GEO-ENVIRONMENTS*, 3-4
- 平井英二・丁子哲二, 1994, 環日本海域 (日本, 韓国および中国) における降雨, 降雪中の大気汚染物質の測定と解析. 学術研究の動向, **47**, 454-459.
- 北陸地方建設局, 未発表, 北陸地方建設局管内の酸性雪調査.
- Husar, R.B., White, W.H. and Blumenthal, D.L., 1976, Direct evidence of heterogeneous aerosol formation in Los Angeles smog. *Env. Sci. Tech.*, **10**, 490-491.
- 池田有光, 1988, 東部アメリカ, カナダにおける酸性物質沈着. エアロゾル研究, **3**, 197-193.
- 石川県保健環境センター, 1994, 環境大気調査報告書. 石川県, 257 p.
- Ishinishi, N., Koizumi, A., McClellan, R.O. and Stober, W., 1986 eds., *Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust*. Elsevier Sci. Publ. Amsterdam, 325 p.
- 岩坂泰信, 1994, 大気圏での硫黄のグローバル循環と地球表層の環境変化. 月刊地球, **10**, 67-74.
- Iwanami, Y., Sakakuma, T. and Ymada, T., 1988, *Pollen: Illustrations and scanning electronmicrographs*. Kodansha, Tokyo, 193 p.

- 環境庁企画調整局計画調査室, 1994 a, 平成6年度環境白書(総説). 大蔵省印刷局, 426 p.
- 環境庁企画調整局計画調査室, 1994 b, 平成6年度環境白書(各論). 大蔵省印刷局, 421 p.
- 環境庁大気保全局大気規制課, 1992, 日本の大気汚染状況—平成4年度全国常時監視測定局における測定値とその概要—. 株式会社ぎょうせい, 549 p.
- 北村守次, 1991, 北陸地区における酸性雨現象の実態. 公害と対策, <特集/酸性雨> (2), 現象の実態と推移, **27**, 150-153.
- 北村守次・加藤拓紀・関口恭一, 1991, わが国の酸性雨のpHとその頻度分布パターン. 日本化学会誌, no. 6, 913-919.
- 笠原三紀夫, 1988, 大気中におけるエアロゾル粒子生成. エアロゾル研究, **3**, 23-28.
- 川名英之, 1993, ドキュメント日本の公害. 緑風出版, 東京, 553 p.
- 松本 潔・小倉紀雄, 1992, 府中市における大気エアロゾルの化学組成およびその挙動. 地球化学, **26**, 95-104.
- Mukai, H., Ambe, Y. and Shibata, K., 1990, Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the sea of Japan. *Atmospheric Environment*, **24 A**, 1379-1390.
- 宮本昭正, 1987, アレルギー疾患は増えているか. 国際医学出版, 74-85.
- 村野健太郎, 1993, 酸性雨と酸性霧. 裳華房, 179 p.
- 中島 徹・加藤温中, 1994, ディーゼル粒子の性状と生体影響. エアロゾル研究, **9**, 187-196.
- 日本科学者会議, 1992, 地球サミットへの提言. 青木書店, 東京, 157 p.
- NHK取材班, 1989, NHK 地球汚染(1) 大気に異変が起きている. 日本放送出版協会, 東京, 234 p.
- 王 青躍・坂本和彦, 1994, 土壌と道路粉塵中の硫酸塩の地域的変動及びその大気エアロゾル酸性度との関連. エアロゾル研究, **9**, 345-353.
- Ohta, S. and Okita, T., 1990, A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo. *Atmospheric Environment*, **24 A**, 815-822.
- Okada, K., Kobayashi, A., Kuba, N., Iwasaka, Y. and Takeda, T., 1983, On the number size distribution of aiten particles in the urban atmosphere —with regard to sulfate particles—. *Jour. Meteorol. Soc. Japan*, **61**, 737-745.
- Ono, A., 1978, Sulfuric acid particles in subsiding air over Japan. *Atmospheric Environment*, **12**, 753-757.
- Ronsnski, J. and Nagamoto, C. T., 1976, Contact nucleation of ice by natural aerosol particles. *Jour. Aerosol Sci.*, **7**, 1-4.
- 嵯峨井勝・古山昭子・市瀬孝道, 1993, ディーゼル排気微粒子(DEP)のマクスへの気管内投与による喘息様病態の発見について. 大気汚染学誌, **28**, 220-230.
- Saka, K., Kurita, H., Carmichael, G. R., Chang, Y. S., Murano, K. and Ueda, H., 1988, Behavior of sulfate, nitrate and other pollutants in the long-range transport of air pollution. *Atmospheric Environment*, **22**, 1301-1308.
- Satake, H. and Yamane, T., 1992, Deposition of non-sea salt sulfate observed at Toyama facing the sea of Japan for the period of 1981-1991. *Geochem. Jour.*, **26**, 299-305.
- 関根嘉香・橋本芳一・光沢舜明, 1993, 環日本海域における大気中微小粒子の化学質量収支, 一冬期松江市における事例研究—. エアロゾル研究, **7**, 325-332.
- Sequeira, R., 1993, On the mass-transfer of major salt constituents from sea water to atmospheric precipitation. *Atmospheric Environment*, **27 A**, 1123-1129.
- 鈴木静夫, 1993, 大気環境科学. 内田老鶴圃, 273 p.
- 鈴木修二, 1994, 大気中に浮遊する微粒子と花粉アレルギー. セラミックス, **29**, 118-123.
- Tang, I. N., 1976, Phase transformation and growth of aerosol particles composed of mixed salts. *Jour. Aerosol Sci.*, **7**, 361-371.
- 谷山鉄郎, 1989, 恐るべき酸性雨. 合同出版, 東京, 143 p.
- Tsurumi, M., Takahashi, A. and Ichikuni, M., 1990, Origin of soluble chemical species in bulk precipitation collected in Tokyo, Japan: statistical evaluation of source materials. *Atmospheric Environment*, **24 A**, 1493-1500.
- 植田洋巨, 1988, 大気汚染長距離輸送時エアロゾルの挙動. エアロゾル研究, **3**, 178-196.
- Waldman, J. M., Liou, P., Thurston, G. D. and Lippmann, M., 1990, Spatial and temporal patterns in summer time sulfate aerosol acidity and neutralization within a metropolitan area. *Atmospheric Environment*, **24 B**, 115-126.
- White, H., Vostal, J. J. and Mackenzie, W. F., 1983, A long-term inhalation study evaluates the pulmonary effects of diesel emissions. *Jour. Appl. Toxicol.*, **3**, 332-340.
- Wolff, G. T., 1984, On the nature of nitrate in coarse continental aerosols. *Atmospheric Environment*, **18**, 977-981.
- Wolff, R. K., 1986, Carcinogenic and mutagenic effects of diesel engine exhaust. *Elsevier Sci. Publ.*, 199-211.
- Yamaguchi, K., Tatano, T., Tanaka, F., Nakao, M. and Hara, H., 1991, An analysis of precipitation of chemistry measurements in Shimane, Japan. *Atmospheric Environment*, **25 A**, 285-291.

(要旨)

田崎和江・周 国平・馬飼野光治・宮田 統・吉津 研・木暮 崇・北世晃一・牧野 裕・松田大輔・中川静佳・根塚みのり・氏家由利香・保谷 勲, 1995, 酸性降水物の特性—金沢市の大気汚染を例にとりて—. 地質雑, **101**, 367-386. (Tazaki, K., Zhou, G., Makaino, K., Miyata, H., Yoshizu, K., Kigure, T., Kitase, K., Makino, Y., Matsuda, D., Nakagawa, S., Nezuka, M., Ujiie, Y. and Yasutani, I., 1995, Characterization of acid precipitation in Kanazawa, Japan. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **101**, 367-386.)

金沢市内の200-300か所で大気中のNO₂濃度の測定, 雨, 雪, ひょう, 大気中の塵を採集し, XRD, SEM-EDX, HRTEMで観察および分析を行った. 一般に, NO₂濃度は市街地で高く, 山間部や河川流域で低く, 地形や風向きの影響を受ける. 降雨のpHは, 降り始めて低く, 多量の酸性降水物が認められる. トンネル内や市街地および大気中で採集した塵のXRD分析は, 石英, 長石, 粘土鉱物およびジプサムなどの存在を示した. 電子顕微鏡観察により, イオウ成分は鉱物の粒子や花粉の表面を覆っており, その微細形態は, 薄膜状, 粒子状を示し, しばしば凝集している. さらに, イオウは大気中において硫酸の霧としても存在している可能性がある. これらの観察結果から, 大気中のイオウ成分は酸性雨の原因の一つと考えられる. 多量のイオウ成分がディーゼル車の排気物中に認められたことは, これらのイオウ成分が人為起源であることを裏づけている.