

トリエタノールアミンろ紙を用いた二酸化窒素測定（第3報）

— 季節ごとの野外実験 —

Studies on the Measurement of Nitrogen Dioxide
by using TEA filter paper (3)

— Cumulative Exposure Experiments to Ambient Air at each Season —

小山 健 三木 正信 久保 正弘
Tsuyoshi KOYAMA Masanobu MIKI Masahiro KUBO

瀬戸 義久 増井 武彦 細川 仁
Yoshihisa SETO Takehiko MASUI Shinobu HOSOKAWA

プレフィルターとしてポリフロンフィルターを用いる分子拡散原理を応用したトリエタノールアミン（以下「TEA」と略す）ろ紙法による大気中二酸化窒素の簡易測定法について、前報の秋期に引き続き冬期と夏期におけるTEAろ紙の吸着能力の安定性を調査した。その結果、本測定法は、季節に影響されず1週間から1か月間の任意の期間で利用できることが確認できた。

はじめに

環境大気中の二酸化窒素の広域分布調査あるいは道路沿道調査は、多地点を同時に測定する必要がある。このために、多額の経費を要する自動測定機の代わりに、全国的にTEAを用いる種々様々の簡易測定法が開発され、広く利用されている。すでに筆者らも前報¹⁾、²⁾で、分子拡散原理を利用した取扱の容易な簡易サンプラーを考案し、短期間及び秋期の1か月間測定における野外実験では精度よく測定できることを報告した。二酸化窒素による大気汚染度を調べるには、任意の期間で安定した1か月間程度の長期間測定できることが不可欠である。しかし、1か月間にわたる長期間測定についての報告は数例である。すなわち、青木ら³⁾はデフュージョンサンプラーで1か月間の平均が1週間平均に、船井ら⁴⁾は分子拡散膜とプラスチック膜を組み合わせたサンプラーで10日間累積値が、20日間及び30日間連続測定値に、平野ら⁵⁾はL型NO_xサンプラーで1週間曝露の累積値と2～6週間連続測定値が各々一致し、1か月間測定に使用できることを報告している。しかし、季節を変えての吸着量の検討については述べられていないが、季節によっては、TEAに吸着する二酸化窒素が飽和状態が増加しない場合や一度TEAと結合した二酸化窒素が何らかの化学変化を受けることも考えられる。

そこで、今回、筆者らは、先に考察した簡易サンプラ

ーを用いて、前報²⁾で行った秋期に引き続いて冬期及び夏期における曝露期間別吸着量の季節による安定性を調べたいので報告する。

実験方法

1. 実験結果

昭和62年2月2日～3月30日及び5月29日～7月31日

2. 実験場所

前報²⁾と同じく窒素酸化物自動測定機を設置している香川県大気汚染常時監視局19局のうち10局で測定を行った。このうち3局（栗林公園前、高松市役所、花園）は自動車排出ガス局である。なおこの10局には、県下で二酸化窒素濃度が最も低い局と最も高い局が含まれている。

3. 実験方法

実験に用いた簡易サンプラー、TEAろ紙及び試薬の調製並びに分析操作などは、前報¹⁾、²⁾のとおりである。

実験結果と考察

長期間測定では、季節により二酸化窒素の吸着量が減少する可能性がある。これは、TEAに吸着する二酸化窒素が飽和状態となってしまう場合やTEAと結合し

た二酸化窒素が何らかの化学変化を受けることに起因すると考えられる。そこで、簡易サンプラーをシュルターなしで用いる前報²⁾の10~11月の秋期と同様の方法で、年間で最も気温の低い2月、気候のおだやかな3月、梅雨時期の6月及び気温の高くなる7月と気温などの条件の異なる時期に1週間、2週間及び1か月間の3つの曝露期間グループに分けて各々2検体ずつ10か所で各々所定期間曝露後の二酸化窒素吸着量を測定した。また、別途、簡易サンプラーを紀本式シュルターの中に入れて1か月間曝露して、二酸化窒素吸着量を測定した。その結果を表1~4に示した。また、曝露期間別の1か月間の二酸化窒素吸着量については、月別に測定地点ごとに図1~4に示した。この結果について考察する。

1. 2週間曝露吸着量と1週間曝露累積値の比較

まず、2月については、2週間曝露吸着量を1週間曝露累積値を100%として比較すると、表1の坂出市役所局で前半17.6 μg で100.0%、後半11.0 μg で103.8%、前半後半の合計28.6 μg で、101.4%であり、川津局では前半17.3 μg で103.0%、後半10.5 μg で、102.9%、前半後半の合計27.5 μg で、103.0%であり、他の局もほぼ同様の結果であった。つまり、2月の前半では10局平均で100.9% (最小97.3~最大105.5%) 後半では101.5% (97.1~103.8%)、前半後半の合計では101.3% (97.8~

104.2%) であった。

次に、3月については、表2で同様に2週間曝露吸着量を1週間曝露累積値と比較すると、3月の前半では10局平均で103.3% (100.6~105.8%)、後半では102.3% (99.6~105.2%)、前半後半の合計では102.8% (100.6~105.5%) であった。6月については、表3で同様に2週間曝露吸着量を1週間曝露累積値と比較すると、6月の前半では98.9% (97.5~100.7%)、後半では101.8% (98.8~107.3%)、前半後半の合計では100.6% (99.0~103.8%) であった。7月については、表4で7月の前半では104.1% (101.6~108.0%)、後半では102.7% (91.1~110.1%) で、前半後半の合計では103.5% (97.8~106.8%) であった。全体として2週間曝露での吸着量は1週間曝露の累積値に対しては91.1~110.1%の範囲で一致した。以上の結果から、2週間曝露での吸着量は同一月での平均値で3%前後の差異にすぎず、前報²⁾の10月及び11月と同様の結果であった。

2. 1か月間曝露吸着量と1週間曝露累積値の比較

まず、2月については、1か月間曝露測定値を1週間曝露累積値と比較すると、表1の坂出市役所で28.8 μg で102.1%、川津局は27.5 μg で101.9%であり、丸亀市

表1 曝露期間別二酸化窒素吸着量(2月)

(単位: NO₂ μg /ろ紙1枚)

測定場所	1 週間 曝 露				計	2 週間 曝 露			1か月間曝露	1か月間曝露 (シュルター有)
	第1週	第2週	第3週	第4週		前 半	後 半	計		
坂出市役所	6.4	11.2	7.5	3.1	(100.0)	(100.0)	(103.8)	(101.4)	(102.1)	(99.3)
	17.6		10.6		28.2	17.6	11.0	28.6	28.8	28.0
川 津	6.4	10.4	7.0	3.2	(100.0)	(103.0)	(102.9)	(103.0)	(101.9)	(100.4)
	16.8		10.2		27.0	17.3	10.5	27.8	27.5	27.1
丸亀市役所	7.1	11.5	7.5	3.9	(100.0)	(97.3)	(100.0)	(98.3)	(99.0)	(100.3)
	18.6		11.4		30.0	18.1	11.4	29.5	29.7	30.1
多度津町役場	4.4	10.0	7.1	2.3	(100.0)	(102.8)	(106.4)	(104.2)	(99.2)	(99.6)
	14.4		9.4		23.8	14.8	10.0	24.8	23.6	23.7
勝賀中学校	5.6	11.2	7.9	2.6	(100.0)	(98.2)	(97.1)	(97.8)	(100.4)	(-)
	16.8		10.5		27.3	16.5	10.2	26.7	27.4	-
高松東消防署	5.6	10.2	7.1	4.1	(100.0)	(101.9)	(100.9)	(101.5)	(101.1)	(-)
	15.8		11.2		27.0	16.1	11.3	27.4	27.3	-
栗林公園前	9.9	15.9	12.8	7.2	(100.0)	(100.4)	(103.0)	(101.5)	(99.1)	(-)
	25.8		20.0		45.8	25.9	20.6	46.5	45.4	-
高松市役所	7.3	13.9	11.6	5.3	(100.0)	(99.5)	(100.6)	(100.0)	(97.6)	(-)
	21.2		16.9		38.1	21.1	17.0	38.1	37.2	-
花 園	7.1	13.0	9.6	5.4	(100.0)	(105.5)	(98.0)	(102.3)	(99.4)	(-)
	20.1		15.0		35.1	21.2	14.7	35.9	34.9	-
相模坊神社	4.5	7.7	5.0	2.5	(100.0)	(102.5)	(102.7)	(102.5)	(101.0)	(101.5)
	12.2		7.5		19.7	12.5	7.7	20.2	19.9	20.0
割合の平均値					(100.0)	(101.1)	(101.5)	(101.2)	(100.1)	(100.2)

第1週: 2/2~9 第2週: 2/9~16 第3週: 2/16~23 第4週: 2/23~3/2 ()内は1週間の累積値を100%としている。1か月間曝露のシュルター有は1検体で、他は2検体の平均値である。

役所局で29.7 μg で99.0%であり、他の局もほぼ同様の結果であった。1か月間曝露での吸着量は1週間曝露の累積値に10局平均で100.1% (97.6~102.1%)であった。次に、3月については、表2で同様に比較すると、101.8% (99.2~105.7%)で、6月については、表3で94.9% (91.0~98.4%)で、7月については、表4で99.1% (94.8~102.3%)であった。

全体として、1か月間曝露での吸着量は1週間曝露の累積値に対しては99.0~105.7%の範囲であり、6月を除けば月平均では1%前後の差異で、前報²⁾の10月及び11月と同様の結果であった。なお、6月のみは5週間の曝露実験であり、温度の影響よりも、むしろ期間が5週間になると、捕集率の低下がみられたのかもしれない。

3. シェルターに入れた1か月間曝露吸着量(シェルター有)と1週間累積値の比較

簡易サンプラーを紀本式シェルターに入れて、曝露実験を行った。この場合に、たとえば、表1で2月の坂出市役所局の1か月間測定値(シェルター有)を1週間累積値と比較すると、28.0 μg で99.3%、川津局は27.1 μg で100.4%であり、他の地点も二酸化窒素の吸着量はほとんどが $\pm 1\sim 3\%$ とよく一致した。他の月についてもほぼ同様の結果が得られた。すなわち、前報の結果を

含めて、シェルターの有無の影響は全然みられなかった。

4. 二酸化窒素濃度の吸着量に対する影響

環境大気中での二酸化窒素濃度のTEAろ紙の吸着量への影響について考察を加える。つまり、二酸化窒素濃度が高いときと低いときでは吸着するときに差がでて、1か月間吸着量が1週間累積値の割合が一致しないのではないかと考えられる。まず、2月では、比較的濃度の低い相模坊神社局において2週間曝露で比較すると、前半12.5 μg で102.5%、後半7.7 μg で102.7%、前半後半の合計20.2 μg で102.5%であり、1か月間曝露では19.9 μg で101.0%であった。一方、県下で比較的的環境中で二酸化窒素濃度が高濃度である自動車排出ガス局の栗林公園前では、前半25.9 μg で100.4%、後半20.6 μg で103.0%、前半後半の合計46.5 μg で101.5%であり、また、1か月間測定値については45.4 μg で99.1%であった。さらに、図3でみるように、本調査で最も高濃度であった6月では、1か月間曝露で、二酸化窒素吸着量がほぼ90 μg という高い濃度であったが、そのような中でも、同様な結果が得られた。こうして比較すると、いずれの測定値も1週間累積値に対して $\pm 1\sim 3\%$ とよく一致しており、他のシーズンについてもほぼ同様の結果が得られた。このことは、環境大気中での二酸化窒素濃度が高いときと低いときでは吸着するときに差がでて、1

表2 曝露期間別二酸化窒素吸着量(3月)

(単位: NO₂ μg /ろ紙1枚)

測定場所	1 週 間 曝 露				計	2 週 間 曝 露			1か月間曝露	1か月間曝露 (シェルター有)
	第1週	第2週	第3週	第4週		前半	後半	計		
坂出市役所	6.9	9.4	11.7	8.6	(100.0)	(103.7)	(101.5)	(102.5)	(101.9)	(97.8)
	16.3		20.3		36.6	16.9	20.6	37.5	37.3	35.8
川津	7.2	9.2	12.3	8.2	(100.0)	(104.3)	(101.0)	(102.4)	(100.3)	(99.2)
	16.4		20.5		36.9	17.1	20.7	37.8	37.0	36.6
丸亀市役所	7.5	9.3	13.2	8.3	(100.0)	(103.6)	(103.7)	(103.7)	(100.3)	(102.1)
	16.8		21.5		38.3	17.4	22.3	39.7	38.4	39.1
多度津町役場	5.2	7.5	12.6	7.1	(100.0)	(102.4)	(103.0)	(102.8)	(100.0)	(98.8)
	12.7		19.7		32.4	13.0	20.3	33.3	32.4	32.0
勝賀中学校	6.2	9.7	12.4	7.6	(100.0)	(100.6)	(100.5)	(100.6)	(100.3)	(-)
	15.9		20.0		35.9	16.0	20.1	36.1	36.0	-
高松東消防署	6.4	9.3	10.3	6.9	(100.0)	(103.2)	(102.9)	(103.0)	(103.3)	(-)
	15.7		17.2		32.9	16.2	17.7	33.9	34.0	-
栗林公園前	12.0	15.5	16.5	12.4	(100.0)	(105.8)	(105.2)	(105.5)	(105.7)	(-)
	27.5		28.9		56.4	29.1	30.4	59.5	59.6	-
高松市役所	9.8	12.9	16.4	10.3	(100.0)	(102.2)	(99.6)	(100.8)	(199.2)	(-)
	22.7		26.7		49.4	23.2	26.6	49.8	49.0	-
花園	8.8	11.9	13.6	9.4	(100.0)	(103.9)	(103.9)	(103.9)	(102.1)	(-)
	20.7		23.0		43.7	21.5	23.9	45.4	44.6	-
相模坊神社	5.5	6.4	8.1	6.5	(100.0)	(103.4)	(101.4)	(102.3)	(105.3)	(100.4)
	11.9		14.6		26.5	12.3	14.8	27.1	27.9	26.6
割合の平均値					(100.0)	(103.3)	(102.3)	(102.8)	(101.8)	(99.7)

第1週: 3/2~9 第2週: 3/9~16 第3週: 3/16~23 第4週: 3/23~30 ()内は1週間の累積値を100%としている。1か月間曝露のシェルター有は1検体で、他は2検体の平均値である。

表3 曝露期間別二酸化窒素吸着量(6月)

(単位: NO₂ μg/ろ紙1枚)

測定場所	1 週間曝露					計	2 ~ 3 週間曝露		曝露計	1か月間曝露	1か月間曝露 (シェルター有)
	第1週	第2週	第3週	第4週	第5週		前半	後半			
坂出市役所	11.0	9.6	8.9	7.4	11.1	(100.0)	(98.5)	(99.2)	(99.0)	(91.0)	(91.4)
	20.6		27.4			48.0	20.3	27.2	47.5	43.7	43.9
川 津	10.2	8.8	8.3	6.1	9.8	(100.0)	(99.5)	(107.3)	(103.8)	(95.5)	(96.7)
	19.0		24.2			43.2	18.9	26.0	44.9	41.3	41.8
丸亀市役所	12.9	10.6	10.6	8.2	13.4	(100.0)	(99.1)	(100.0)	(99.6)	(95.3)	(97.6)
	23.5		32.2			55.7	23.3	32.2	55.5	53.1	54.4
多度津町役場	10.2	10.0	10.0	6.8	11.2	(100.0)	(100.0)	(105.4)	(103.1)	(92.7)	(95.4)
	20.2		28.0			48.2	20.2	29.5	49.7	44.7	46.0
勝賀中学校	11.1	12.5	10.6	8.8	13.4	(100.0)	(97.9)	(103.2)	(101.0)	(96.2)	(106.5)
	23.6		32.8			56.4	23.1	33.9	57.0	54.3	60.1
高松東消防署	8.7	8.7	6.8	6.1	10.2	(100.0)	(98.3)	(103.6)	(101.3)	(96.6)	(96.9)
	17.4		23.1			40.5	17.1	23.9	41.0	39.1	39.2
栗林公園前	18.6	19.0	17.9	15.8	19.8	(100.0)	(98.9)	(98.8)	(98.9)	(95.3)	(95.7)
	37.6		53.5			91.1	37.2	52.9	90.1	86.9	87.2
高松市役所	17.7	17.9	16.7	15.1	17.8	(100.0)	(97.5)	(101.2)	(99.6)	(95.5)	(93.9)
	35.6		49.6			85.2	34.7	50.2	84.9	81.4	80.0
花 園	13.8	15.3	11.7	10.2	15.4	(100.0)	(100.7)	(98.8)	(99.8)	(92.9)	(94.1)
	29.1		37.3			66.4	29.3	37.0	66.3	61.7	62.5
相模坊神社	6.4	7.2	6.2	6.2	8.6	(100.0)	(99.3)	(100.0)	(99.8)	(98.4)	(99.5)
	13.6		21.0			34.6	13.5	21.0	34.5	34.0	34.4
割合の平均値						(100.0)	(98.9)	(101.8)	(100.6)	(94.7)	(96.8)

第1週: 5/29~6/5, 第2週: 6/5~12, 第3週: 6/12~19, 第4週: 6/19~26, 第5週: 6/29~7/3, ()内は1週間の累積値を100%としている。1か月間曝露のシェルター有は1検体で、他は2検体の平均値である。

表4 曝露期間別二酸化窒素吸着量(7月)

(単位: NO₂ μg/ろ紙1枚)

測定場所	1 週間曝露				計	2 週間曝露			1か月間曝露	1か月間曝露 (シェルター有)
	第1週	第2週	第3週	第4週		前半	後半	計		
坂出市役所	10.1	9.2	9.2	6.9	(100.0)	(101.6)	(100.6)	(101.1)	(99.4)	(100.0)
	19.3		16.1		35.4	19.6	16.2	35.8	35.2	35.4
川 津	8.7	7.3	8.1	6.4	(100.0)	(106.9)	(103.4)	(105.2)	(96.4)	(99.7)
	16.0		14.5		30.5	17.1	15.0	32.1	29.4	30.4
丸亀市役所	13.0	9.9	11.3	8.0	(100.0)	(103.9)	(102.1)	(103.1)	(100.2)	(100.5)
	22.9		19.3		42.2	23.8	19.7	43.5	42.3	42.4
多度津町役場	9.7	10.2	9.6	5.9	(100.0)	(108.0)	(105.2)	(106.8)	(101.7)	(102.0)
	19.9		15.5		35.4	21.5	16.3	37.8	36.0	36.1
勝賀中学校	12.2	11.2	10.2	9.2	(100.0)	(105.1)	(101.0)	(103.3)	(98.6)	(98.6)
	23.4		19.4		42.8	24.6	19.6	44.2	42.2	42.2
高松東消防署	9.0	7.8	7.8	6.1	(100.0)	(104.2)	(110.1)	(106.8)	(101.3)	(102.3)
	16.8		13.9		30.7	17.5	15.3	32.8	31.1	31.4
栗林公園前	19.7	15.3	14.1	13.9	(100.0)	(103.1)	(91.1)	(97.8)	(94.8)	(100.6)
	35.0		28.0		63.0	36.1	25.5	61.6	59.7	63.4
高松市役所	16.6	14.2	13.0	11.8	(100.0)	(104.9)	(103.2)	(104.1)	(98.7)	(98.4)
	30.8		24.8		55.6	32.3	25.6	57.9	54.9	54.7
花 園	15.0	12.7	11.2	10.1	(100.0)	(105.8)	(103.8)	(104.9)	(98.0)	(102.2)
	27.7		21.3		49.0	29.3	22.1	51.4	48.0	50.1
相模坊神社	8.6	4.8	6.0	6.6	(100.0)	(97.8)	(106.3)	(101.9)	(102.3)	(105.8)
	13.4		12.6		26.0	13.1	13.4	26.5	26.6	27.5
割合の平均					(100.0)	(104.1)	(102.7)	(103.5)	(99.1)	(101.0)

第1週: 7/3~10, 第2週: 7/10~17, 第3週: 7/17~24, 第4週: 7/24~31, ()内は1週間の累積値を100%としている。1か月間曝露のシェルター有は1検体で、他は2検体の平均値である。

か月間吸着量が1週間累積値に一致しないのではないかと考えられたが、実験の結果ではよく一致しているため、県下の環境大気中での二酸化窒素濃度の範囲であれば吸着量に差はなく、大気中での二酸化窒素濃度を1か月間測定できる。

全体としては、環境大気中の二酸化窒素濃度に影響されずに1か月間測定値は1週間累積値に一致するので、大気中二酸化窒素の測定に精度よく利用することが可能である。また、2週間及び1か月間測定値が1週間累積値にほぼ一致するので、1か月間以内であれば、任意の期間を選定しても、どの季節でも、環境大気中の二酸化窒素濃度に左右されずに環境大気中の二酸化窒素測定を実施することも可能である。このことは、長期間測定で青木ら³⁾は11月に測定して1か月間の平均が1週間平均で、また、船井ら⁴⁾は10日間累積値が、20日間及び30日

間連続測定値に、平野ら⁵⁾は1週間曝露の累積値と2～6週間連続測定値が一致し、1か月間測定に使用できることを各々報告しているものと同様であり、筆者らの開発した簡易測定は、年間を通して精度よく環境中の二酸化窒素を測定できることが確認できた。

さらに、本実験では、簡易サンプラーはそのままで大気中に曝露しているが、もう一つ別に、シェルターの有無の影響を検討するために簡易サンプラーを紀本式シェルターに入れて、曝露実験を行った。この場合に、たとえば、表1で2月の坂出市役所局の1か月間測定値(シェルター有)を1週間累積値と比較すると、28.0 μg で99.3%、川津局は27.1 μg で100.4%であり、他の地点も二酸化窒素の吸着量はほとんどが $\pm 1\sim 3\%$ とよく一致した。他の月についてもほぼ同様の結果が得られた。このことから、どの季節でも本簡易サンプラーはシェルター使用の有無、あるいは、使用するシェルターの形状に左右されずに、安定して測定できることが確認された。

ま と め

前報に引き続き、プレフィルターとしてポリフロンフィルターを用いる分子拡散原理を応用したTEAろ紙法による大気中二酸化窒素の簡易測定法の可能性を検討し、次のような良好な結果を得た。

1. 測定期間を1週間から1か月間に延長した場合に、季節が変わっても、TEAろ紙の長期間曝露による二酸化窒素の吸着能力の低下は認められず、使用目的に応じて任意の期間を選定して大気中の二酸化窒素を測定できることが明らかとなった。

今後は、この手法を用いて、多地点における環境大気中二酸化窒素の濃度分布測定、自動測定機サンプリング地点の配置、あるいはその測定地点の代表性の確認などの検討に利用して行きたい。また、自動測定機の測定値への換算などについての検討を進める。

文 献

- 1) 小山 健, 大津和久, 串田光祥他: 香川県公害研究センター所報, 10.41 (1985)
- 2) 小山 健, 三木正信, 久保正弘他: 香川県公害研究センター所報, 10.47 (1985)
- 3) 青木一幸: 東京都公害研究所年報, 38. (1980)
- 4) 船井正敏, 近藤 潔, 中土井隆他: 大気汚染学会講演要旨集, 562 (1986)
- 5) 平野耕一郎, 前田裕行, 松田啓吾: 大気汚染学会講演要旨集, 526 (1987)

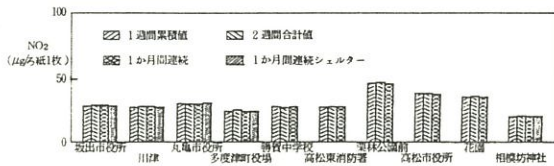


図1 2月の二酸化窒素吸着量

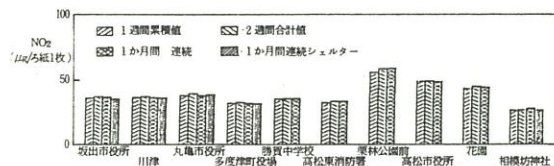


図2 3月の二酸化窒素吸着量



図3 6月の二酸化窒素吸着量

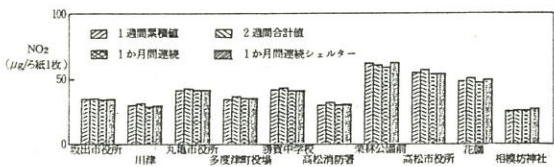


図4 7月の二酸化窒素吸着量