

# トリエタノールアミン(T E A)ろ紙法による窒素酸化物濃度測定について

杉本俊比古 吉田 昇  
井島 辰也<sup>1)</sup> 片岡 実<sup>2)</sup>

## 1 はじめに

本調査については、過去2カ年にわたり地域の濃度分布の把握に主眼を置いて調査を実施し、その結果を年報第8号及び9号に示した。そこで57年度はこの結果を今一度見直すと共に、同法の自動測定機の補完法としての精度を検討するためいくつかのテーマについて若干の検討を加えてみた。

## 2 調査項目及び内容

### (1) T E Aろ紙のNO<sub>2</sub>捕集限界について

T E Aろ紙法は環境大気中のNO<sub>2</sub>簡便測定法として検討され、広く用いられているが、暴露期間が長期になると捕集能力が低下するといわれることから一般的には1日や1週間といった短期暴露による応用例が多い。そこで、最もNO<sub>2</sub>捕集効率が高いとされ、かつ過去2カ年の調査で用いた20% T E A溶液で製作したろ紙について、暴露期間と捕集量の両面からその捕集限界を検討してみた。

調査は、同一条件下で製作したT E Aろ紙について実験室内暴露を行い、ろ紙の一部は概ね1週間ごとに交換し、それぞれ各週のNO<sub>2</sub>捕集量の累積値を求め、また、残りのろ紙については前者と同じ条件下で一斉に暴露し1週間後、2週間後……に一枚ずつ回収してNO<sub>2</sub>捕集量を求め、それぞれ対応する両者のデータを比較するという方法によった。なお、以後便宜上前者を週間累積捕集量、後者を期間捕集量という。

---

1) 現在鷹巣保健所 2) 現在環境保全課

(2) 短期暴露調査について

過去2カ年間実施した1カ月暴露に対し、暴露期間を概ね1日（以下1日値という）、概ね7日（以下1週間値という）とした場合について調査を行い、自動測定機によるデータと比較検討してみた。なお調査は1日値については図-1に示すA及びBの2地点、1週間値についてはCを加えた3地点について実施した。

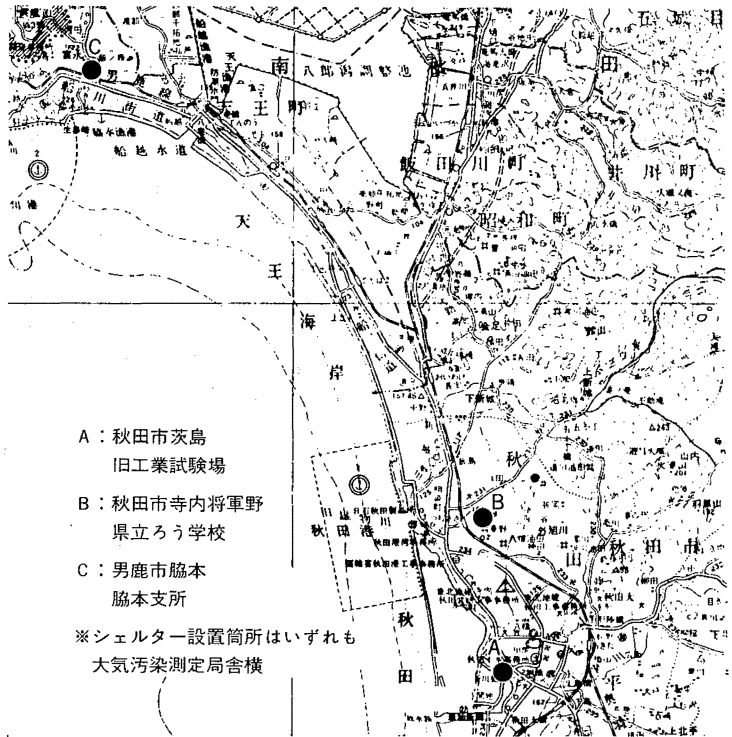
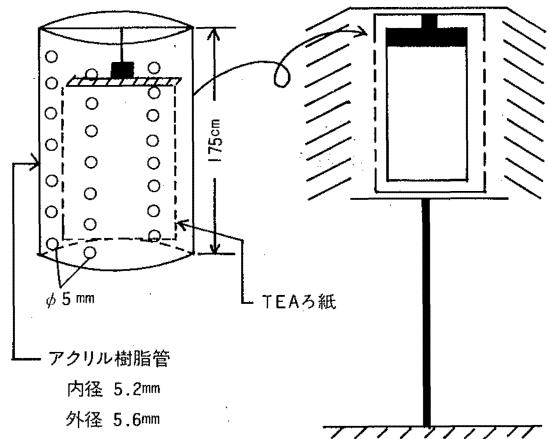


図-1 調査地点図

(3) 二重構造型シェルターについて

過去の調査結果からTEAろ紙法は気象の影響が無視できないと考えられる。そこで右図のようにシェルターを二重構造とした場合の捕集精度はどうかを検討してみた。本調査は(2)と並行し、1日値、1週間値それぞれについて実施した。



### 3 結果及び考察

#### (1) 1 カ月暴露調査結果について

57年度の結果を述べる前に、過去2カ年の調査結果に基づくNO<sub>2</sub>捕集量と自動測定機によるデータとの関係(図-2)についてふれてみたい。

この図によれば、両者は相関係数0.877と高い相関関係にあり、また、NO<sub>2</sub>捕集量は概ね3,000 μg NO<sub>2</sub>/100 cm<sup>3</sup>以内にとどまっている。ちなみに、自動測定機が欠測のため図に示されていないデータも含めるとTEAろ紙のNO<sub>2</sub>最大捕集量は、56年12月の茨島地区での3,333 μgであった。過去にも述べたように、周囲の状況、自動測定機による過去の測定データ等から人為的影響によるNO<sub>2</sub>濃度が県内で最も高いレベルに属すると考えられる同地区が調査地点に含まれていること。また、図-2において特に明確な捕集限界が認められないことなどから、県内全域において1カ月暴露によるTEAろ紙調査が可能であるといえよう。

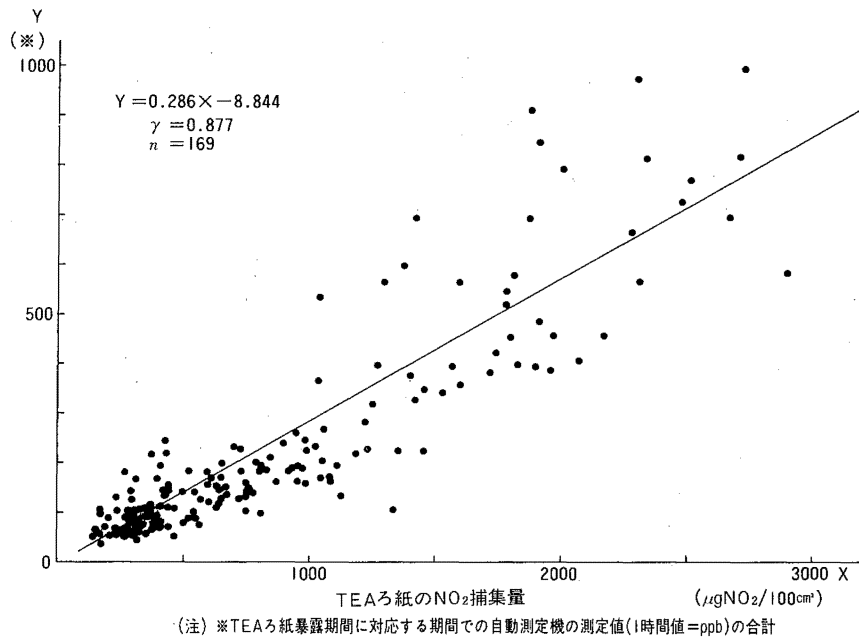


図-2 TEAろ紙による1カ月値と自動測定機との関係

#### (2) TEAろ紙のNO<sub>2</sub>捕集限界について

調査結果を表-1、図-3に示した。ここでは便宜上調査開始1週間目(6/14~6/21)暴露値を捕集率100%とした。これによると、57年6月14日から開始した第1回目の調査では57日経過後の8月10日まで80%以上の捕集率を有し、9月11日から開始した2回目の調査では1回目と比べ全般的に捕集率は低いものの65日経過後の11月15日まで70%以上の捕集率を有した。又捕集量の面からみると、期間捕集量で1回目1427.0 μg、2回目2143.8 μgまでそれぞれ80%、70%以上の

捕集率であった。さらに2回目の調査における11月24日までの74日経過後は週間累積捕集量 3390.4  $\mu\text{g}$  に対し期間捕集量は 1478.2  $\mu\text{g}$  と捕集率が激減しているがその後のデータはなく、全体として暴露期間の長期化による捕集率の漸減傾向は認められるものの明確な捕集限界を求めるには至らなかった。

表-1 捕集限界調査結果

区分	暴露期間	捕集量 ( $\mu\text{gNO}_2/100\text{cm}^3$ )	調査開始日 からの累積①	暴露期間	捕集量② ( $\mu\text{gNO}_2/100\text{cm}^3$ )	捕集率 (②/① $\times 100\%$ )
第一回	57 6/14~6/21	206.1	206.1	57 6/14~6/21	206.1	100.0
	6/21~6/28	274.8	480.9	6/14~6/28	437.6	91.0
	6/28~7/6	306.5	787.4	6/14~7/6	697.7	88.6
	7/6~7/12	163.8	951.2	6/14~7/12	937.6	98.6
	7/12~7/19	200.8	1,152.0	6/14~7/19	1,041.2	90.4
	7/19~7/29	322.4	1,474.4	6/14~7/29	1,279.1	86.8
	7/29~8/2	89.8	1,564.2	6/14~8/2	1,411.2	90.2
	8/2~8/10	174.4	1,738.6	6/14~8/10	1,427.0	82.1
第二回	9/11~9/20	330.3	330.3	9/11~9/20	330.3	100.0
	9/20~9/27	163.8	494.1	9/11~9/27	436.0	88.2
	9/27~10/4	253.7	747.8	9/11~10/4	567.0	75.8
	10/4~10/19	602.5	1,350.3	9/11~10/19	1,179.4	87.3
	10/19~11/2	623.7	1,974.0	9/11~11/2	1,422.9	72.1
	11/2~11/15	832.4	2,806.4	9/11~11/15	2,143.8	76.4
	11/15~11/24	584.0	3,390.4	9/11~11/24	1,478.2	43.6

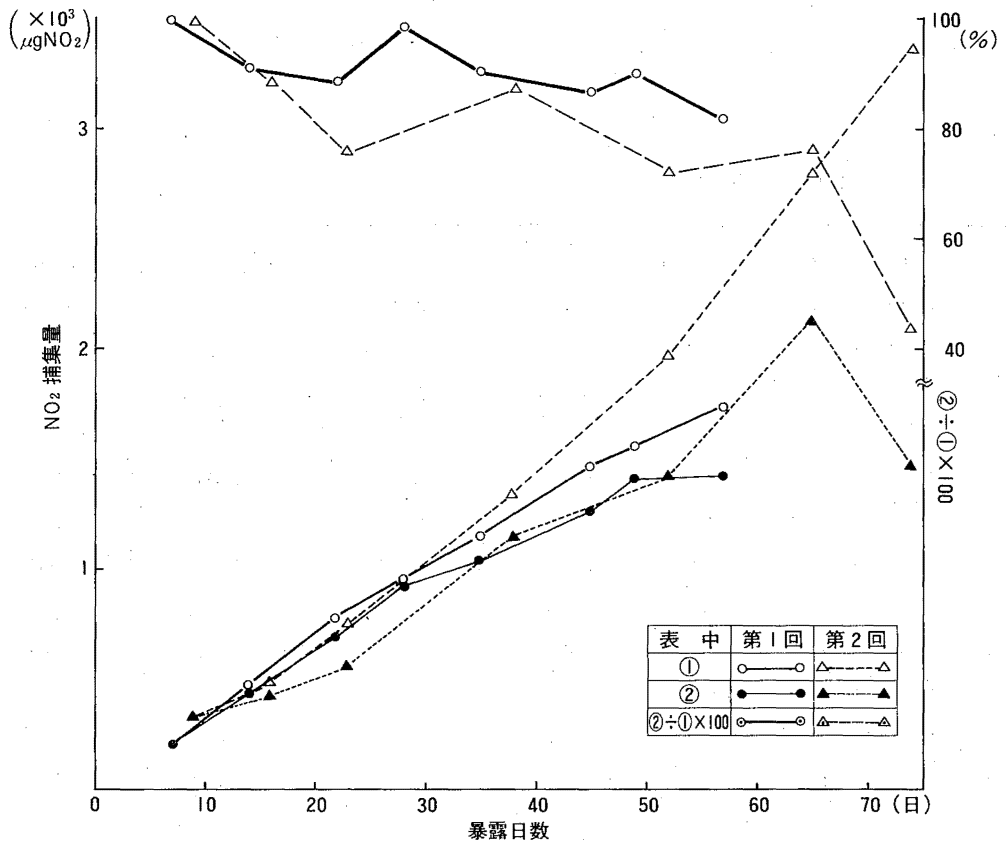


図-3 暴露期間とNO<sub>2</sub>捕集率との関係

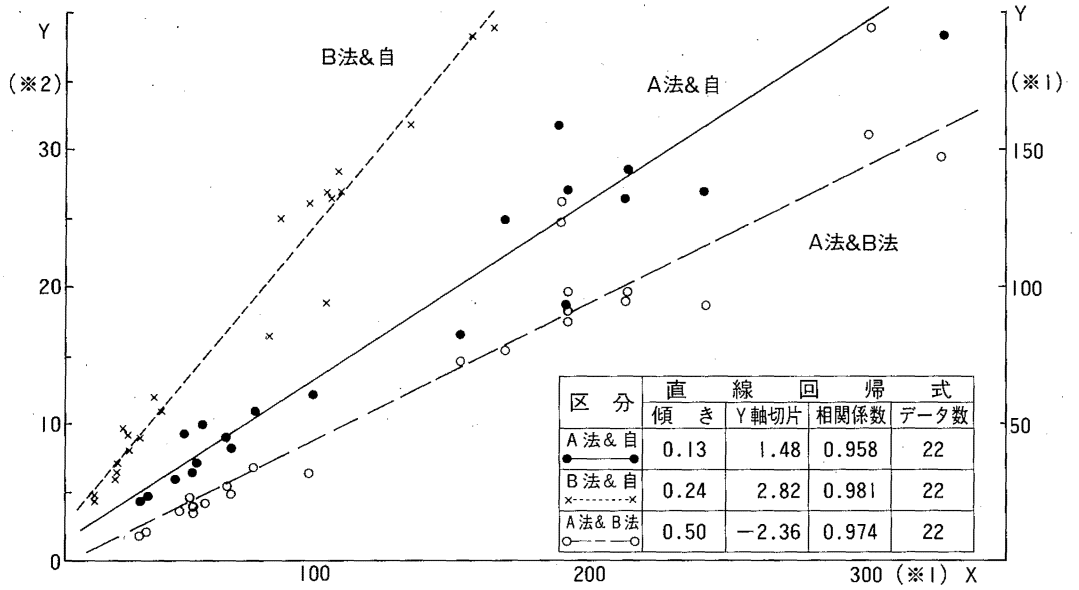
(3) 短期暴露調査及び二重構造型シェルターによる調査結果について

調査結果を表-2及び表-3に、またこの結果をグラフにしたものを図-4、図-5にそれぞれ示した。ここでA法とは従来のような紀本式シェルター、B法とは先に述べた二重構造型シェルターによる暴露調査をいう。

この結果と、1カ月暴露調査結果の図-2からA法と自動測定機の関係をみると、まず相関係数は1日値0.958、1週間値0.913と、1カ月値0.877を大きく上回り、また直線回帰式をみるとその傾きは1カ月値の0.29に対し1日値、1週間値とも0.13となっている。ここでの直線回帰式の傾きが小さいことはNO<sub>2</sub>捕集率が高いことを意味することから、この結果は気象等捕集率低下の原因と考えられる要素の影響が1週間程度の暴露期間では非常に少ないことを物語っているといえよう。

表一 2 短期間暴露による調査結果 (1日値)

調査地点	暴露期間			A法による調査結果		B法による調査結果		自動測定機による測定結果 (ppb/H)
	設置日時	回収日時	暴露時間 (H)	NO <sub>2</sub> 捕集量	NO <sub>2</sub> 捕集量 ÷ 暴露時間	NO <sub>2</sub> 捕集量	NO <sub>2</sub> 捕集量 ÷ 暴露時間	
将軍野	57 6/2 13:30	6/3 13:25	23 $\frac{55}{60}$	42.8	1.79	23.5	0.98	9.3
	6/3 13:25	6/4 13:20	23 $\frac{55}{60}$	50.3	2.10	21.3	0.89	9.9
	6/4 13:20	6/5 15:30	26 $\frac{10}{60}$	44.8	1.71	20.1	0.77	6.0
	6/5 15:30	6/7 11:40	44 $\frac{10}{60}$	63.4	1.44	31.7	0.72	5.5
	6/7 11:40	6/8 9:00	21 $\frac{20}{60}$	79.9	3.74	28.9	1.35	12.1
	6/8 9:00	6/9 8:55	23 $\frac{55}{60}$	45.6	1.91	18.1	0.76	6.4
	6/9 8:55	6/10 9:32	24 $\frac{37}{60}$	30.8	1.25	11.6	0.47	4.8
	6/10 9:32	6/11 15:53	30 $\frac{21}{60}$	59.7	1.97	25.1	0.83	7.1
	6/11 15:53	6/12 10:49	18 $\frac{56}{60}$	46.5	2.46	21.4	1.13	9.0
	6/12 10:49	6/14 10:55	48 $\frac{6}{60}$	60.8	1.26	24.3	0.51	4.1
茨島	57 6/2 14:10	6/3 13:50	23 $\frac{40}{60}$	177.1	7.48	122.6	5.18	31.8
	6/3 13:50	6/4 13:55	24 $\frac{5}{60}$	183.4	7.62	99.4	4.13	27.2
	6/4 13:55	6/5 11:45	21 $\frac{50}{60}$	131.1	6.00	66.6	3.05	16.6
	6/5 11:45	6/7 9:30	45 $\frac{45}{60}$	305.5	6.68	141.4	3.09	19.1
	6/7 9:30	6/8 9:31	24 $\frac{1}{60}$	233.6	9.73	94.1	3.92	27.0
	6/8 9:31	6/9 9:20	23 $\frac{49}{60}$	159.6	6.70	76.6	3.22	25.0
	6/9 9:20	6/10 10:03	24 $\frac{43}{60}$	188.7	7.63	90.4	3.66	26.3
	6/10 10:03	6/11 13:40	27 $\frac{37}{60}$	235.7	8.54	113.9	4.12	28.6
	6/11 13:40	6/12 11:25	21 $\frac{45}{60}$	185.0	8.51	86.7	3.99	26.6
	6/12 11:25	6/14 11:20	47 $\frac{55}{60}$	292.8	6.11	156.2	3.26	19.5
6/14 11:20	6/15 10:15	22 $\frac{55}{60}$	173.9	7.59	89.9	3.92	18.8	



(注) ※1: (TEAろ紙法による測定値  $\mu\text{g NO}_2/\text{H}/100\text{cm}^3$ )  $\times$  (暴露日数)  $\times$  (24時間)

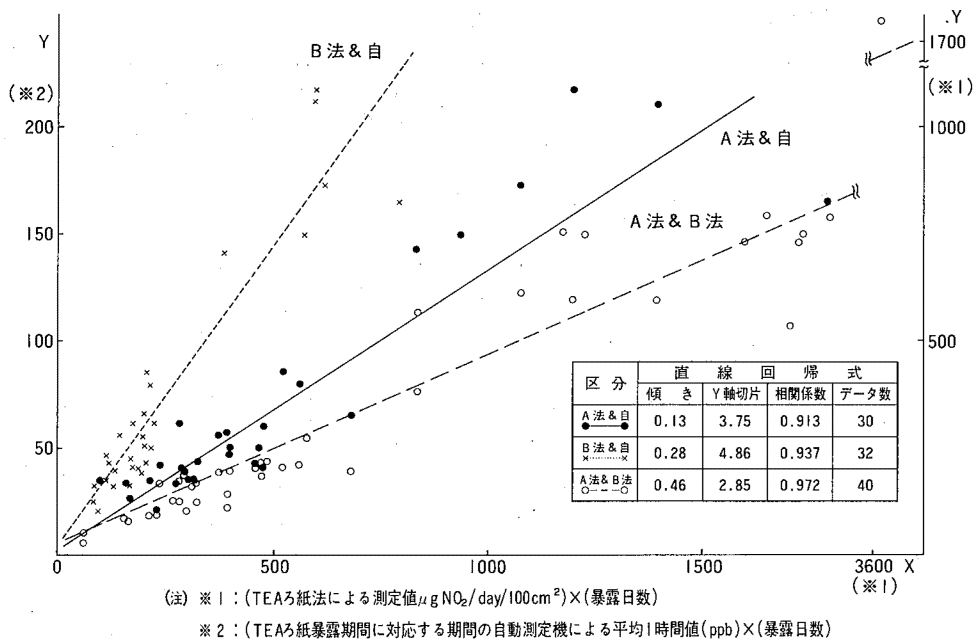
※2: (TEAろ紙暴露期間に対応する期間の自動測定機による平均1時間値(ppb))  $\times$  (暴露日数)

図-4 A法、B法、自動測定機各データ間の相関関係(1日値)

表一 3 短期間暴露による調査結果（1週間値）

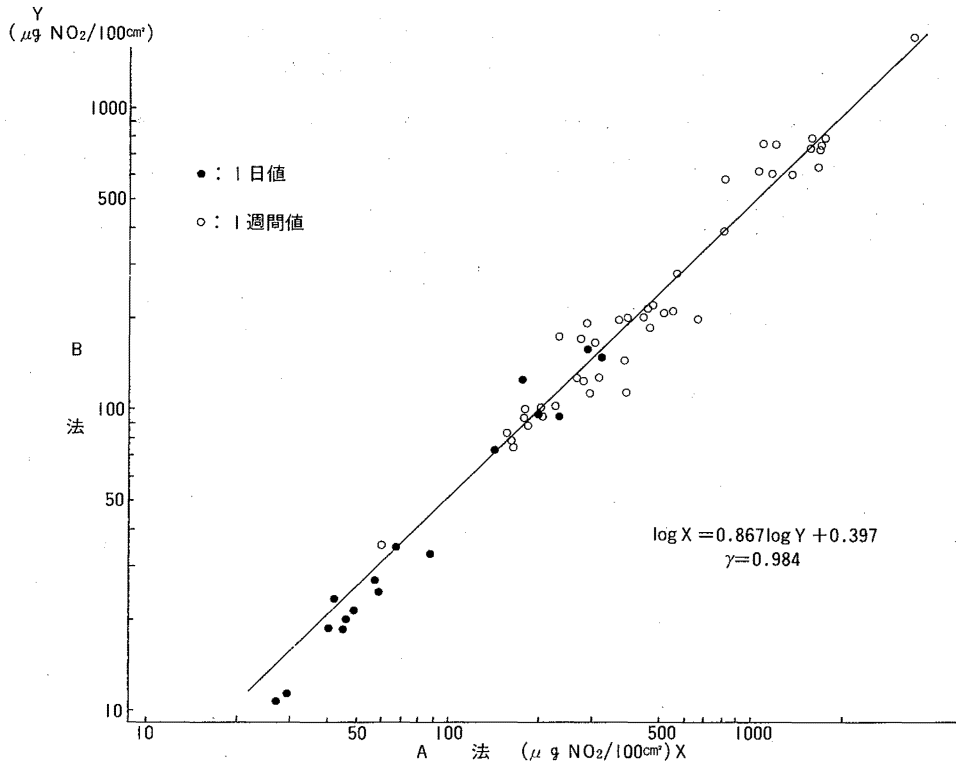
調査地点	暴露期間		A法による調査結果		B法による調査結果		自動測定機による測定結果 (ppb/H)
	設置日～回収日	暴露日数 (Day)	NO <sub>2</sub> 捕集量	NO <sub>2</sub> 捕集量 ÷ 暴露日数	NO <sub>2</sub> 捕集量	NO <sub>2</sub> 捕集量 ÷ 暴露日数	
脇	57 9 / 20～9 / 27	7	230.4	32.9	98.8	14.1	3.0
	9 / 27～10 / 4	7	326.6	46.7	126.8	18.1	6.2
	10 / 4～10 / 12	8	467.8	58.5	214.6	26.8	6.3
	10 / 12～10 / 18	6	270.1	45.0	124.7	20.8	5.6
	10 / 18～10 / 25	7	311.8	44.5	162.8	23.2	5.0
	10 / 25～11 / 1	7	394.2	56.3	143.1	20.4	8.1
	11 / 1～11 / 22	21	831.6	39.6	384.5	18.3	6.8
	11 / 22～11 / 29	7	167.4	23.9	78.3	11.2	3.7
	11 / 29～12 / 6	7	286.2	40.9	124.2	17.7	5.8
	12 / 6～12 / 13	7	302.4	43.2	106.9	15.3	5.0
本	12 / 13～12 / 20	7	396.9	56.7	111.8	16.0	6.7
	58 1 / 10～1 / 17	7	61.6	8.8	35.6	5.1	1.6
	1 / 17～1 / 24	7	159.8	22.8	82.1	11.7	4.8
将	1 / 24～1 / 31	7	212.8	30.4	94.5	13.5	4.9
	57 9 / 20～9 / 27	7	317.6	45.4	163.3	23.3	欠測
	9 / 27～10 / 4	7	523.2	74.8	204.5	29.2	12.3
	10 / 4～10 / 12	8	562.8	70.4	210.4	26.3	10.0
	10 / 12～10 / 18	6	475.7	79.3	185.0	30.8	6.7
	10 / 18～10 / 25	7	459.8	65.7	201.4	28.8	6.2
	10 / 25～11 / 1	7	680.4	97.2	197.6	28.2	9.4
	11 / 1～11 / 22	21	1,393.2	66.3	596.7	28.4	10.1
	11 / 22～11 / 29	7	欠測	—	167.4	23.9	6.5
	11 / 29～12 / 6	7	372.6	53.2	194.4	27.8	8.0
軍	12 / 6～12 / 13	7	399.6	57.1	199.8	28.5	7.3
	12 / 13～12 / 20	7	483.3	69.0	219.2	31.3	8.8
	58 1 / 10～1 / 17	7	235.4	33.6	171.7	24.5	5.9
野	1 / 17～1 / 24	7	280.8	40.1	170.6	24.4	8.8
	1 / 24～1 / 31	7	291.6	41.6	191.2	27.3	5.5
	57 9 / 20～9 / 27	7	欠測	—	337.7	48.2	16.0
茨	9 / 27～10 / 4	7	1,791.8	256.0	787.5	112.5	23.5
	10 / 4～10 / 12	8	1,736.2	217.0	747.9	93.5	欠測
	10 / 12～10 / 18	6	578.8	96.5	280.1	46.7	欠測
	10 / 18～10 / 25	7	1,598.8	228.4	732.0	104.6	欠測
	10 / 25～11 / 1	7	1,703.7	243.4	537.3	76.8	欠測
	11 / 1～11 / 22	21	3,618.0	172.3	1,749.6	83.3	欠測
	11 / 22～11 / 29	7	1,228.5	175.5	750.6	107.2	欠測
	11 / 29～12 / 6	7	1,725.3	246.5	726.3	103.8	欠測
	12 / 6～12 / 13	7	1,647.0	235.3	793.8	113.4	欠測
	12 / 13～12 / 20	7	1,177.2	168.2	758.7	108.4	欠測
島	58 1 / 10～1 / 17	7	837.0	119.6	572.4	81.8	21.4
	1 / 17～1 / 24	7	1,198.8	171.2	600.5	85.8	31.1
	1 / 24～1 / 31	7	1,077.3	153.9	614.5	87.8	24.7





図一五 A法、B法、自動測定機各データ間の相関関係（1週間値）

図一六はA法とB法の $\text{NO}_2$ 捕集性及び相関性を比較するため1日値及び1週間値について両者の関係を図化したものである。これによるとB法の捕集量は環境大気中の $\text{NO}_2$ 濃度に関係なくA法のほぼ2分の1でかつ高い相関関係を示している。また図一四、図一五に示した自動測定機との関係をみても相関係数は1日値0.981、1週間値0.937とA法と自動測定機のそれをも上回る相関関係となっている。短期間でしかも測定期間中比較的気象に恵まれた1日値調査はともかく、長期にわたった1週間値調査におけるこの結果からTEAろ紙法の精度低下の一因と考えられる気象の影響を防ぐ方法として、また捕集率がA法のほぼ2分の1であることから高濃度地域での応用の可能性をもつ測定法としてB法は非常に有効であるように思われる。



図一6 A法とB法のNO<sub>2</sub>捕集の関係

#### 4 まとめ

NO<sub>2</sub>の簡便測定法の一つであるTEAろ紙法について、三カ年にわたって地域の濃度分布や経月変化の把握とあわせて、精度面等についても検討を加えてきた。その結果得られた知見をまとめると次のとおりである。

(1) 1カ月暴露による秋田市及びその周辺地域のNO<sub>2</sub>濃度分布調査によれば、秋田市の茨島、中通地区が最も高く、次いでその周辺市街地、さらに郊外及び周辺の市町部となっている。また経月変化では春先及び晩秋から初冬にかけてNO<sub>2</sub>濃度が高く、夏期及び冬期に低くなるといった濃度パターンが概ね全地点に共通している。

(2) TEAろ紙及びそれと対応した自動測定機それぞれのデータを比較検討すると捕集率は

$$1\text{日暴露} \approx 1\text{週間暴露} > 1\text{カ月暴露}$$

又相関関係は

$$1\text{日暴露} > 1\text{週間暴露} > 1\text{カ月暴露}$$

という結果であった。ここで1カ月暴露調査の捕集率が最も低いのが、捕集率低下の原因となる要素の影響が比較的均一であるためか、自動測定機とは相関係数0.877と高い相関関係にある。短期暴露では相関係数で1日暴露で0.958、1週間暴露で0.913と、さらに高い相関関係にあり、環境測

定への応用が十分期待できる。

(3) シェルターを二重構造にすると捕集率は低くなるが、自動測定機とは相関係数で1日暴露0.981、1週間暴露0.937と非常に高い相関関係となっている。また、二重構造にすることにより捕集率は従来の暴露法と比べ半減する。これは、今回確認できなかったTEAろ紙のNO<sub>2</sub>捕集限界を考慮した場合さらに高濃度地区での測定に応用できうる可能性も考えられ、このことは暴露方法を工夫検討することによりTEAろ紙法の精度をさらに向上させうる可能性を示唆しているものと思われる。