パッシブサンプラー（短期暴露拡散型サンプラー）の長期間暴露への適応検討

斉藤　勝美

1. はじめに

平成5年12月に世界遺産条約に基づき世界遺産に登録された白神山地では，平成10年度から5ヶ年の計画で農林水産省と環境省の共同研究として，「白神山地世界遺産地域の森林生態系保全のためのモニタリング手法の確立と外縁部の森林利用との調和を図るための森林管理法に関する研究」が実施されており，環境省では委員会制のもと「森林生態系保全のためのモニタリング手法の確立」のための地学・気象（大気環境を含む），植物，動物に関する調査研究を行っている。筆者は，地学気象班の一員として白神山地における大気環境中ガス状汚染物質の把握とそれが森林生態系に及ぼす影響についての調査研究を実施しており，この調査研究の中で白神山地の大気環境を把握するために，パッシブサンプラーの長期暴露に対する適応性と測定値の信頼性に関する検討を行っている。ここでは，その検討結果の概要を述べるとともに，大気環境中ガス状汚染物質の測定に関してのパッシブサンプラーの有効性と測定値の信頼性を論ずる。

2. 検討方法

パッシブサンプラーは横浜環境科学研究所方式の短期暴露用拡散型サンプラー（The OGAWA Passive Sampler）で，その構造を図1に示した。また，表1には，捕集エレメントに捕集された量（分析値；ng）から大気中の濃度（ppbv）への換算方法と換算係数を示した。短期暴露用拡散型サンプラーは暴露期間が長くても一週間以内とされており，白神山地におけるガス状汚染物質の測定に，このサンプラーを使用する場合には，白神山地でのガス状物質濃度が低濃度であること，白神山地に入山するのが極めて困難で，またモニタリングを継続的に実施可能なのは暴露期間が一ヶ月程度と考えられることから，男鹿市船越に設置されている一般大気常時測定局（船越局）で短期暴露用拡散型サンプラーの長期暴露に対する適応性と測定値の信頼性を検討した。

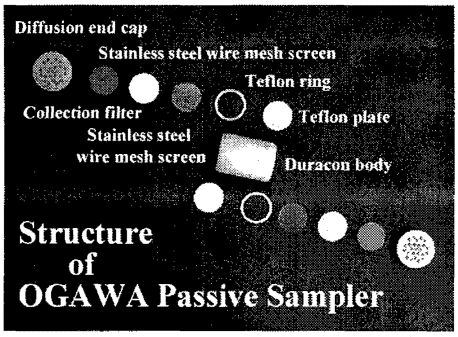

図1　短期曝露用拡散型サンプラー

短期暴露用拡散型サンプラーの長期暴露に対する適応性と測定値の信頼性の試験は，夏季として平成11年7月から8月，冬季として平成12年1月から2月に行った。市販（小川商会製）のSO_2，NO_2，NO_X，O_3捕集エレメント（NO_XについてはPTIOを市販の約1.3倍，界面活性剤を加える）を装着した短期暴露用拡散型サンプラーは，1，2，3，4および5週間ごとの暴露捕集量を検討するため，最初に1～5週間分を特性のステンレスシェルターにセットし，地上3～4mの範囲で船越局の風向・風速器設置ポールに取り付けた（図2）。なお，このサンプラーは，同一物質，同一暴露期間に対して3個とした。捕集エレメントに捕集されたSO_2とO_3の定量分析はイオンクロマトグラフィー法[1,2]，NO_2とNO_Xは波長545nm付近の最大吸収波長で，吸光度を分光光度計により測定して定量分析[3]をした。SO_2，NO_2，NO_X，O_3それぞれの捕集エレメントに捕集された量（分析値；ng）から大気中の濃度（ppbv）への換算では，暴露期間中の気温と湿度に基づいた換算係数（ppbv・min/ng）を用いた。短期暴露用拡散型サンプラーの長期暴露に対する適応性と測定値の信頼性の検討は，船越局に設置されている自動測定機の測定値と短期暴露用拡散型サンプラーの測定値との比較によって行った。

表1　捕集量から大気中濃度への換算方法と換算係数

$$SO_2\ (ppb) = \alpha SO_2 * WSO_2 / t$$

$$NO\ (ppb) = \alpha NO * (WNO_X - WNO_2) / t$$

$$NO_2\ (ppb) = \alpha NO_2 * WNO_2 / t$$

$$O_3\ (ppb) = \alpha O_3 * WO_3 / t$$

WSO_2, WNO, WNO_2, WO_3; Collection volume (ng)

αSO_2, αNO, αNO_2, αO_3; Conversion factor (ppb·min/ng)

$\alpha SO_2 = 39$, $\alpha NO = 60$, $\alpha NO_2 = 56$, $\alpha O_3 = 69$

t; Exposed time (min)

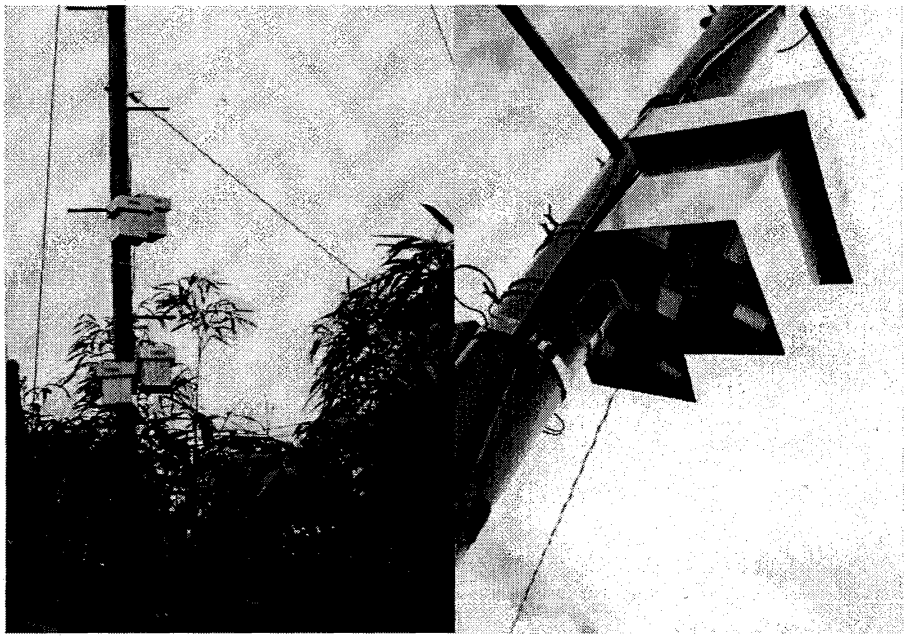

図2　短期曝露用拡散型サンプラーの試験様子

3. 検討結果

夏季，冬季の試験とも，SO_2，NO_2，NO_X，O_3 の捕集量は自動測定機の積算値とリニアな直線関係にあり，相関係数も0.95以上であった。その結果を図3に示した。ただ，夏季試験での NO_X は，暴露時間の増大とともに捕集量が低下する傾向があり，2週間暴露で NO_2 の捕集量を下回った。この原因は，NO_X の捕集エレメントの捕集力が暴露時間とともに減少したのではなく，NO を NO_2 に酸化する PTIO が太陽光線によって分解されたことによると考えられる。PTIO が暴露によって太陽光線に分解されると，ブランクエレメントよりも吸光度に対する影響力が低下し，みかけじょう捕集量は低下する。なお，NO_2 と NO_X の定量分析をフローインジェクション法[3]で行うと，PTIO の影響を受けずに分析できるため，上述したような問題は生じない。

1，2，3，4および5週間ごとの短期暴露用拡散型サンプラーと自動測定機による測定値の比較結果を，表2～表5に示した。短期暴露用拡散型サンプラーの測定値は自動測定機の測定値に対して，SO_2 は夏季試験では67～100%，冬季試験では69～90%であった。NO_2 は夏季試験では95～116%，冬季試験では98～103%，O_3 は夏季試験では142～156%，冬季試験では136～158%であった。NO (NO_X–NO_2)については，夏季試験では2週間暴露で NO_X の捕集量が NO_2 のそれを下回ったので，自動測定機の測定値との比較は行っていない。冬季試験では100～125%であった。O_3 では換算係数69を用いての測定値は，自動測定機による測定値の1.3～1.5倍の値で，自動測定機の測定値との対応性からすると換算係数は46となる。O_3 の換算係数を46として測定値を求めると，夏季試験では95～104%，冬季試験では90～105%となる。

以上の結果，5週間暴露でも捕集エレメントは十分に SO_2，NO_2 などを捕集しており，また自動測定機との対応性も良好なことから，短期暴露用拡散型サンプラーは長期間暴露に適応できることが明らかとなった。

参考文献

1) Ogawa & Company, USA, Inc.: Simultaneous sampling protocol using Ogawa sampler, Ogawa & Company, USA, Inc, 1989.

2) Koutrakis P., Wolfson J. M., Bunyaviroch A., Froehlich S. E., Hirano K. and Mulik J. D: Measurement of ambient ozone using a Nitrite-coated filter, Analytical Chemistry, 65, 209-214, 1993.

3) 平野耕一郎：拡散型曝露サンプラーについて，労働衛生工学，30，1-9，1991.

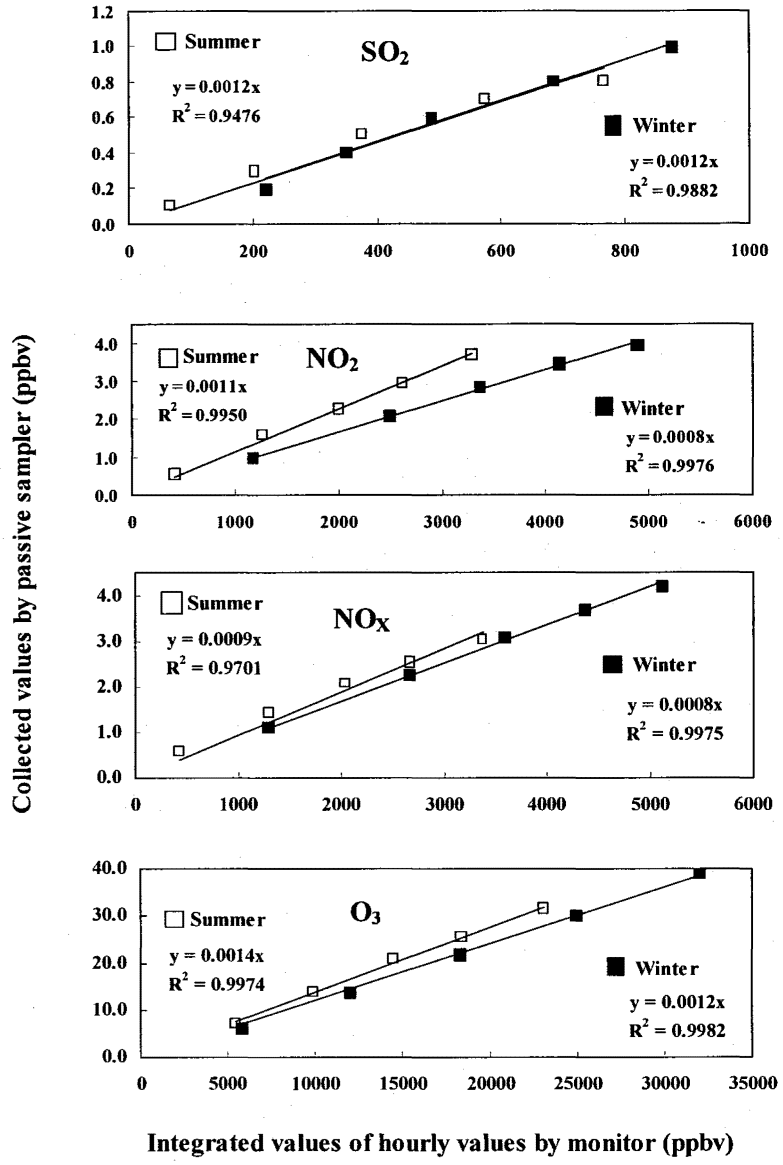

図3　SO_2, NO_2, NO_X, O_3の暴露時間ごとの捕集量と自動測定機の積算値

表2　SO_2の試験結果

Filed testing period*1		Concentration (ppbv)*2		a/b (%)
		Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)	
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	0.4	0.4	100.0
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 week	0.6	0.6	100.0
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 week	0.6	0.8	75.0
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 week	0.7	0.9	77.8
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 week	0.6	0.9	66.7
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	0.9	1.3	69.2
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 week	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 week	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-21/Feb., 2000	4 week	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 week	0.9	1.0	90.0

*1: Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

*2: Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表3　NO_2の試験結果

Filed testing period*1		Concentration (ppbv)*2		a/b (%)
		Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)	
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	2.9	2.5	116.0
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 week	4.0	3.8	105.3
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 week	3.9	4.0	97.5
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 week	3.8	4.0	95.0
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 week	3.8	4.0	95.0
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	7.2	7.0	102.9
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 week	7.4	7.5	98.7
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 week	6.9	6.8	101.5
24/Jan.-21/Feb., 2000	4 week	6.4	6.2	103.2
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 week	5.8	5.9	98.3

*1: Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.
*2: Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表4　O_3の試験結果

Filed testing period*1		Concentration (ppbv)*2		a/b (%)
		Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)	
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	45.9	32.3	142.1
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 week	44.8	29.5	151.8
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 week	44.9	28.7	156.5
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 week	41.5	27.4	151.5
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 week	41.2	27.5	149.8
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	48.2	35.5	135.8
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 week	53.1	36.7	144.7
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 week	57.4	37.4	153.5
24/Jan.-21/Feb., 2000	4 week	59.0	37.7	156.4
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 week	60.9	38.6	157.7

*1: Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.
*2: Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表5　NOの試験結果

Filed testing period*1		Concentration (ppbv)*2		a/b (%)
		Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)	
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	0.7	0.7	100.0
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 week	0.5	0.5	100.0
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 week	0.5	0.4	125.0
24/Jan.-21/Feb., 2000	4 week	0.3	0.3	100.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 week	0.3	0.3	100.0

*1: Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.
*2: Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.