

短期暴露用拡散型サンプラーの長期間暴露に対する適応性と測定値の信頼性

齊藤 勝美

1. はじめに

環境大気中での汚染物質の測定は、地方自治体を中心となって国内に広く設置している常時監視測定局で、自動測定機により行われている。自動測定機による測定では、1時間ごとの連続的な大気汚染物質の濃度は得られるが、電源確保や費用などの問題から任意の場所で広域的に、しかも面的な測定および山間部での測定は困難である。一方、パッシブサンプラーによる大気汚染物質の測定では、時間分解能の高い測定値は得られないが、パッシブサンプラーは測定のために電源を必要とせず、取り扱いが比較的簡便で安価なため、数多くの任意の場所に設置でき、面的な測定を可能にするばかりか、山間部での測定も容易である。また、パッシブサンプラーによる大気汚染物質の測定値は、その装置特性を十分に理解した上で測定に用いれば、自動測定機による測定値と比較して、測定精度は遜色のないものである。パッシブサンプラーとして数種のサンプラー¹⁾⁵⁾はあるが、ここでは世界中で使用され、高い測定精度を持つ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⁴⁾について、その長期間暴露に対する適応性と測定値の信頼性を述べる。

2. 検討方法

短期暴露用拡散型サンプラー (The OGAWA Passive Sampler) の構造は図1に示すとおりで、測定対象とするガス状物質を2物質同時に測定できる利点があり、また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が明らかにされている (表1)。

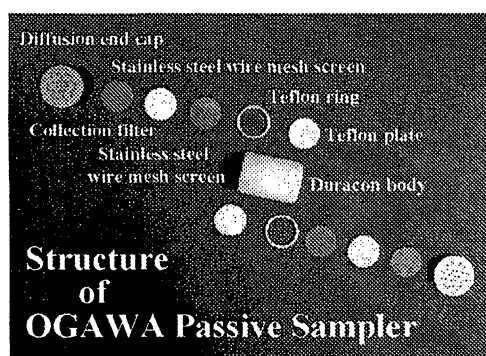


図1 短期暴露用拡散型サンプラー

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 (ppbv) = $\alpha SO_2 \times WSO_2 / t$
NO (ppbv) = $\alpha NO \times (WNO_x - WNO_2) / t$
NO_2 (ppbv) = $\alpha NO_2 \times WNO_2 / t$
O_3 (ppbv) = $\alpha O_3 \times WO_3 / t$
WSO_2, WNO, WNO_2, WO_3 ; Collection volume (ng)
$\alpha SO_2, \alpha NO, \alpha NO_2, \alpha O_3$; Conversion factor (ppbv · min/ng)
$\alpha SO_2 = 39.4, \alpha NO = 56, \alpha NO_2 = 57$
$\alpha O_3 = 46.2 \times 10^2 / (9.94 \times \ln(t) - 6.53)$
t ; Exposed time (min)

山間部でパッシブサンプラーを用いてガス状物質の測定を行なう場合、山間部でのガス状物質濃度が低濃度であること、また入山するには困難が予想されることから、捕集エレメントの暴露時間を1週間以上の長期にする必要があると考えられる。短期暴露用拡散型サンプラーは暴露期間が長くても1週間以内とされていることから、このサンプラーの長期間暴露に対する適応性と測定値の信頼性を評価するには、1ヶ月程度の長期間、捕集エレメントが確実にガス状物質を捕集可能かという点と、サンプラーによる測定値が自動測定機による値と比較して遜色ない測定精度であるかを確認することが重要である。

表1に示す SO_2 , NO_2 , NO_x および 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) への換算係数は、 SO_2 については Ogawa & Company, USA, Inc.⁶⁾, NO (NO_x マイナス NO_2 で求められる) と NO_2 については 平野⁴⁾, O_3 については Koutrakis ら⁷⁾ による換算係数を長期間暴露と気温・湿度の補正に対応できるように見直したものである。

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、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、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。試験では捕集エレメントを装着したサンプラーを、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)。捕集エレメントは、 SO_2 、 NO_2 および O_3 については市販(小川商会製)のものを用了が、 NO_x については長期暴露を考慮して有機酸化剤(PTIO: 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-3-oxide-1-oxyl)を市販の1.3倍(0.4g/TEA10%-10mL, 50 μL 担持)にした他、界面活性剤(Triton 10%添加)も加えた。市販の SO_2 と NO_2 にはトリエタノールアミン(TEA)10%溶液が50 μL 担持、 O_3 には亜硝酸ナトリウム100 μg が担持されている他、炭酸カリウムとグリセリンが添加されている。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、 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をした。捕集エレメントから SO_2 などを蒸留水に抽出する操作および抽出操作後の手順は筆者ら⁸⁾が行なった方法と同じであるが、イオンクロマトグラフへの試料注入量は50 μL である。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。

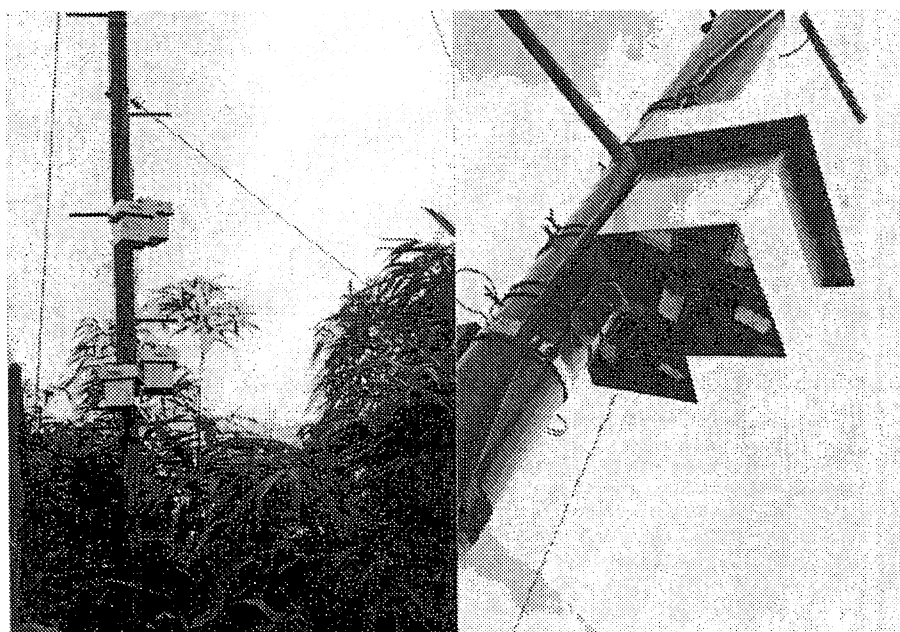


図2 短期暴露用拡散型サンプラーの試験様子

3. 検討結果

3.1 長期暴露に対する適応性

夏季、冬季の試験とも図3のとおり、 SO_2 、 NO_2 、 NO_x 、 O_3 の捕集量は自動測定機の積算値とは直線関係にあり、相関係数も0.95以上で、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は確認された。ただ、夏季試験では、 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 の捕集量を下回っていた。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は紫色で、波長345nm付近での吸光度に大きく影響し、PTIOが暴露中に分解さ

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てみかけじょう捕集量が低下することとなる。PTIOが暴露中に分解される現象は、夏季試験にしかみられないことから、PTIOの分解には気温と太陽光線が影響していると考えられる。

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の夏季試験において、 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 の捕集量を下回っていた。このため、PTIOの紫色が吸光度に対して影響を及ぼさない処理法の検討とPTIOの紫色に影響されないフローインジェクション分析法⁹⁾による分析を行った。検討した処理法は、L-アスコルビン酸、チオ硫酸ナトリウムによるPTIOの還元とエー

テルによる PTIO の抽出で、これらの試験条件を表 2 に示す。各試験に用いた NO_2 と NO_x の捕集エレメントは、2000 年 4 月 24 日から 5 月 29 日までの 5 週間、一

般大気常時測定局の船越局において暴露させたものである。

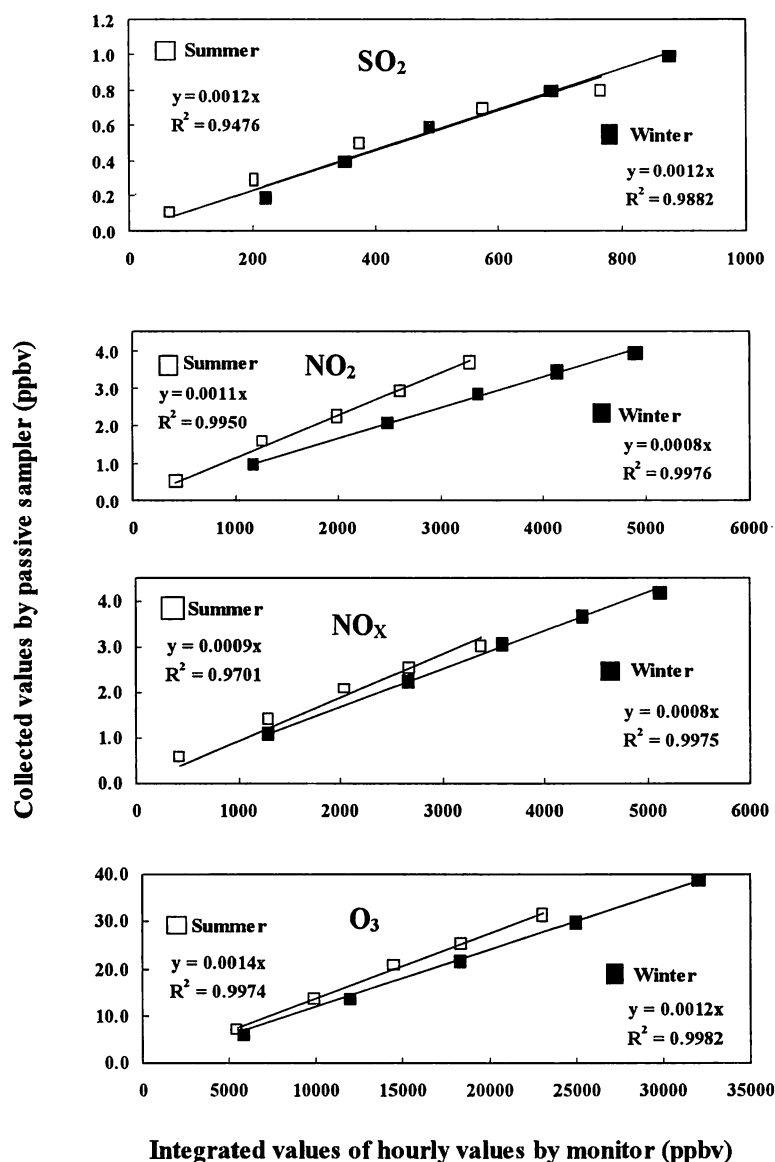


図3 SO_2 、 NO_2 、 NO_x 、 O_3 の暴露時間ごとの捕集量と自動測定機の積算値

5 週間暴露させた NO_x 捕集エレメントについて、表 2 に示した処理法およびその試験条件で行った結果とフローインジェクション分析法による分析結果を表 3 に示す。5 週間暴露させた NO_x 捕集エレメントは、暴露中に PTIO が分解される現象はみられず、 NO_x の捕集エレメントについて処理を行わずに吸光光度法により定量分析し、表 1 に示した換算係数を用いて求めた NO 濃度 (ppbv) は、捕集エレメント暴露期間中の自動測定機の平均濃度 (ppbv) とほぼ同じであった。したがって、 NO_x 捕集エレメントの処理法とフローインジェクション分析法による分析結果の評価は、処理を行

わない吸光光度法による分析結果（以下、吸光度法による値）に基づいて行った。

L-アスコルビン酸による PTIO の還元処理では、 NO_x 捕集エレメントの PTIO 担持量 (0.4 g/TEA10%-10mL を 50 μL) と等量を添加した場合には含有量 (μg) が吸光光度法による値に対して 65.3%と低く、添加する濃度が低くなるにしたがって吸光光度法による値に近づいた。一方、チオ硫酸ナトリウムによる PTIO の還元処理では、L-アスコルビン酸とは逆に添加する濃度が高くなるにしたがって吸光光度法による値に近づいた。このように、L-アスコルビン酸およびチオ硫酸ナトリ

ウムによる PTIO の還元処理は、添加する濃度によって分析値が異なることから、PTIO が暴露中に分解する量を想定して、これらの添加する濃度を定めることは難しく、処理法としては適切でないと考えられる。エーテルによる PTIO の抽出では、1 mL のエーテルで抽出した場合には吸光光度法による値に対して 112.1%、2

mL のエーテルで抽出した場合には 101.7%と PTIO を 2 mL のエーテルで抽出した方が良かった。これは、PTIO が 1 mL のエーテルでは十分に抽出されないことを意味している。また、フローインジェクション分析法による分析値は、吸光光度法による値とほぼ同じであった。

表 2 NO_x捕集エレメントの処理方法とその試験条件

Reducing treatment by L(+)-ascorbic acid	Addition amount: 50 μ L, Concentration: 0.1, 0.2, 0.4 g/10mL
Reducing treatment by sodium thiosulfate	Addition amount: 50 μ L, Concentration: 0.1, 0.2, 0.4 g/10mL
Extraction treatment by ethyl ether	Extraction amount: 1, 2 mL

表 3 NO_x捕集エレメントの試験結果とフローインジェクション分析法による分析結果

Treatment	Condition	Analytical method	Content (μ g) *	Ratio (%) **
Non-treatment		Absorptimetry	4.06 (A)	-
		Flow injection analysis	4.03	99.3
Reducing treatment by L(+)-ascorbic acid	0.1 mg/10 mL	Absorptimetry	3.72	91.6
	0.2 mg/10 mL	Absorptimetry	3.55	87.4
	0.4 mg/10 mL	Absorptimetry	2.65	65.3
Reducing treatment by sodium thiosulfate	0.1 mg/10 mL	Absorptimetry	3.39	83.5
	0.2 mg/10 mL	Absorptimetry	3.40	83.7
	0.4 mg/10 mL	Absorptimetry	3.68	90.6
Extraction treatment by ethyl ether	1 mL	Absorptimetry	4.55	112.1
	2 mL	Absorptimetry	4.13	101.7

*: Content is mean of three measurements.

**: Calculation of ratio was based on A.

3.2 測定値の信頼性

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 4～表 7 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、SO₂ は夏季試験では 67～100%、冬季試験では 69～90%であった。NO (NO_x マイナス NO₂ で求められる) は、夏季試験では 2 週間暴露で NO_x の捕集量が NO₂ 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が、冬季試験では 100～125%であった。NO₂ は夏季試験では 95～116%、冬季試験では 98～103%、O₃ は夏季試験では 100～112%、冬季試験では 105～107%であった。こうした結果から、短期暴露用拡散型サンプラーは長期間暴露にも適応でき、測定値は自動測定機と同等の測定精度を持つことが明らかとなった。

参考文献

- 1) 天谷和夫：小型捕集管を用いた種々の大気汚染物質の簡易測定法，大気汚染研究，9，192，1974.
- 2) 柳沢幸雄，西村 肇：生活環境中濃度測定用 NO₂ パーソナル・サンプラー，大気汚染学会誌，15，316-323，1980.
- 3) 森川多津子，太田幸雄，村尾直人，溝口 勲：SO₂ 及び寒冷地 NO₂ 測定用分子拡散サンプラーの開発，環境科学会誌，3，223-229，1990.
- 4) 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.
- 5) 松本光弘，溝口次夫：多孔性テフロンチューブを用いた分子拡散型サンプラー，日本化学会誌，5，404-409，1991.
- 6) Ogawa & Company, USA, Inc.: Simultaneous sampling protocol using Ogawa sampler, Ogawa & Company, USA, Inc, 1989.
- 7) 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.

る大気環境中ガス状物質濃度とその特徴, 大気環境学会誌, 32, 315-322, 1997.

8) 斉藤勝美, 平野耕一郎, 児玉 仁: 白神山地におけ

表4 SO₂の試験結果

Field testing period ^a		Concentration (ppbv) ^b		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 weeks	0.6	0.6	100.0
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 weeks	0.6	0.8	75.0
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 weeks	0.7	0.9	77.8
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 weeks	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 weeks	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 weeks	0.9	1.0	90.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 weeks	0.9	1.0	90.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 weeks	0.9	1.0	90.0

a. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

b. Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表5 NOの試験結果

Field testing period ^a		Concentration (ppbv) ^b		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 weeks	0.5	0.5	100.0
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 weeks	0.5	0.4	125.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 weeks	0.3	0.3	100.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 weeks	0.3	0.3	100.0

a. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

b. Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表6 NO₂の試験結果

Field testing period ^a		Concentration (ppbv) ^b		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 weeks	4.0	3.8	105.3
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 weeks	3.9	4.0	97.5
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 weeks	3.8	4.0	95.0
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 weeks	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 weeks	7.4	7.5	98.7
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 weeks	6.9	6.8	101.5
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 weeks	6.4	6.2	103.2
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 weeks	5.8	5.9	98.3

a. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

b. Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.

表 7 O₃ の試験結果

Field testing period ^a		Concentration (ppbv) ^b		a/b (%)
		Passive sampler (a)	Continuous monitor (b)	
[Summer]				
19/Jul.-26/Jul., 1999	1 week	36.1	32.3	111.7
19/Jul.-2/Aug., 1999	2 weeks	32.6	29.5	110.5
19/Jul.-9/Aug., 1999	3 weeks	31.3	28.7	109.1
19/Jul.-16/Aug., 1999	4 weeks	28.1	27.4	102.7
19/Jul.-23/Aug., 1999	5 weeks	27.5	27.5	99.9
[Winter]				
24/Jan.-31/Jan., 2000	1 week	37.9	35.5	106.8
24/Jan.-07/Feb., 2000	2 weeks	38.7	36.7	105.4
24/Jan.-14/Feb., 2000	3 weeks	40.0	37.4	107.0
21/Jan.-21/Feb., 2000	4 weeks	40.0	37.7	106.0
24/Jan.-28/Feb., 2000	5 weeks	40.6	38.6	105.1

a. Testing was performed at the Funakoshi (Akita) general environmental air monitoring station.

b. Passive sampler is average of three samples. Continuous monitor is average of hourly values.