

(資料)

フィルターバッジを用いた二酸化窒素の測定

Measurement of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere by using Filter Badge

湯沢修二 江角光典

要 旨

フィルターバッジ型 NO₂測定器を用いて地域汚染分布調査を行い、同時にザルツマン法自動測定機の測定値との比較も行った。また、ザルツマン法自動測定機による年平均値と4回の調査期間平均値の平均との関係についても検討した。その結果、フィルターバッジの測定値は、ザルツマン法自動測定機の測定値のほぼ±20%以内にはいった。また、常時監視局が調査地域内にある所では、フィルターバッジを用いた測定で、常時監視局の値と調査地域の平均値がほとんど同じ値を示した。また、調査時期を適当に選べば、1週間の調査を年に4回行うことにより、年平均値に近い値が得られる可能性が強いことがわかった。

1. はじめに

環境大気中の二酸化窒素濃度の測定には、通常、ザルツマン法自動測定機が用いられている。しかし、地域汚染分布の調査等を行う場合、多数の地点で測定する必要があるが、自動測定機では、電源、設置場所の確保が必要なこと、高価なうえ保守管理が必要なこと等のため、簡易測定法が有効と考えられている。

NO₂簡易測定法は、様々な方法が研究され、使用されてきているが^{1)~3)}一般に風の影響を受けやすく、したがって変動幅が大きくなってしまふ欠点があった。こうした中で、分子拡散を利用し、トリエタノールアミンロ紙を用いたフィルターバッジ型 NO₂測定器が柳沢らにより開発された⁴⁾。この測定器は、分子拡散を利用することにより、風の影響を少なくしてあり、精度も±20%以内と良好であることが報告されている。

そこで、このフィルターバッジ型 NO₂測定器を用いて、地域汚染分布の調査を行い、汚染実態を明らかにすることを試みた。この際、常時監視局のザルツマン法自動測定機の測定値との比較も合わせて行った。また、測定値は、年平均値で論ずる場合が多いので、ザルツマン法自動測定機の測定値の年平均値と調査した4回の期間平均値の平均との関係についても若干の検討を加えた。

なお、この報告は、埼玉県窒素酸化物対策委員会健康

影響調査部会で行った調査の一部をまとめたものである。

2. 調査方法

2・1 ザルツマン法自動測定機との比較

常時監視局の試料採取口にフィルターバッジ5個を取り付け、1週間暴露して得られた測定値の5個の平均値とザルツマン法自動測定機の測定値の1週間平均値との比較を行った。

また、フィルターバッジの測定値の5個の平均値とザルツマン法自動測定機の測定値の1週間平均値の差をザルツマン法自動測定機の測定値の1週間平均値で除した値（以下誤差率という）と、風速および温度の関係についても調べた。なお、調査地域内の常時監視局に温度計を設置していない場合は、温度計の設置してある最も近い常時監視局の値を用いた。

2・2 ザルツマン法自動測定機による年平均値と調査期間平均値の関係

フィルターバッジの暴露期間を1週間としたため、ザルツマン法自動測定機の1時間値から、1日を移動単位とした1週間移動平均値を求めた。この1週間移動平均値の1年間の平均、標準偏差および時系列図をもとに、年平均値と1週間平均値の4回の平均との関係について調べた。

2・3 地域汚染分布

表1に示した調査地域を500mメッシュに切り、その

表1 調査地域およびフィルターバッジの設置日

調査地域名	調査地点数	フィルターバッジの設置日			
		1回目	2回目	3回目	4回目
岩槻	26	S. 55. 6. 30	S. 55. 9. 2	S. 55. 12. 9	S. 56. 3. 3
川越	35	S. 55. 6. 23	S. 55. 9. 4	S. 55. 12. 11	S. 56. 3. 5
川口	14	S. 55. 6. 24	S. 55. 9. 3	S. 55. 12. 10	S. 56. 3. 4
上尾	31	S. 55. 6. 25	S. 55. 9. 2	S. 55. 12. 9	S. 56. 3. 3
鴻巣	38	S. 55. 6. 26	S. 55. 9. 1	S. 55. 12. 8	S. 56. 3. 2
神川	20	S. 55. 6. 27	S. 55. 9. 5	S. 55. 12. 12	S. 56. 3. 6
越谷	32	S. 55. 7. 11	S. 55. 9. 1	S. 55. 12. 8	S. 56. 3. 2
久喜	36	S. 56. 6. 22	S. 56. 8. 31	S. 56. 12. 7	S. 57. 3. 5
幸手	16	S. 56. 6. 22	S. 56. 8. 31	S. 56. 12. 7	S. 57. 3. 5
飯能	22	S. 56. 6. 23	S. 56. 9. 1	S. 56. 12. 8	S. 57. 3. 2
入間	17	S. 56. 6. 26	S. 56. 9. 1	S. 56. 12. 8	S. 57. 3. 2
熊谷	24	S. 56. 6. 24	S. 56. 9. 2	S. 56. 12. 9	S. 57. 3. 3
羽生	25	S. 56. 6. 25	S. 56. 9. 3	S. 56. 12. 10	S. 57. 3. 4

メッシュの交点付近にある電柱に、フィルターバッジを地上1.5m~2.0mの高さに3個並べて取り付けました。幸手、入間については、調査地域が狭かったため、メッシュの中央にも取り付けました。暴露期間は1週間とした。

川越、川口、上尾の常時監視局は調査地域外にあり、その他は調査地域内にある。ただし、川口は調査地域外であるが、隣接しており、鴻巣は調査地域内であるが、中心からかなり遠くにある。

3. 分析方法

サンプリング後、フィルターバッジ内のセルロースろ紙をふた付きの100ml試験管に移し、発色液(スルファニル酸5g, リン酸50ml, 0.1%N-1-ナフチル・エチレンジアミンニ塩酸塩溶液50mlに蒸留水を加えて1lにする)を70ml加え、時々静かに上下に攪拌し、40分後、10mmセルを用いて、波長545nmで吸光度を測定した。

4. 結果および考察

4.1 ギルツマン法自動測定機との比較

ギルツマン法自動測定機の測定値とフィルターバッジの測定値の関係を図1に示した。

フィルターバッジの測定値は、ややばらつきはあるものの、ギルツマン法自動測定機の測定値のほぼ±20%の範囲内であった。しかし、±20%を超えるものもいくらかあり、また、このフィルターバッジは風速が1m/s増すごとに約10%濃度が増すとされており⁴⁾、さらに、

大喜多ら⁵⁾によれば、トリエタノールアミン紙を用いた測定では、気温5℃以下でNO₂捕集効率が急落することも報告されているので、風速および温度と誤差率の関係について調べた。

調査期間の平均気温と誤差率の関係を図2に示した。気温5℃前後の場合の誤差率はほとんどが一側にある。一方、20℃以上の場合の誤差率は十側と一側にほぼ均等に大きくばらついているのがわかる。

気温5℃前後の場合の誤差率が一側に片寄っている原因としては、気温が5℃以下になったために捕集効率が低下したこと、あるいは、この時期(12月、3月)は、概して湿度が低いうえに、1週間の長期暴露をしたため、トリエタノールアミン紙中の水分が蒸発し捕集効率が低下したことなどが考えられる。

また、気温20℃以上の場合の大きなばらつきの原因としては、この時期(6~7月、9月)は、雨が多く、フ

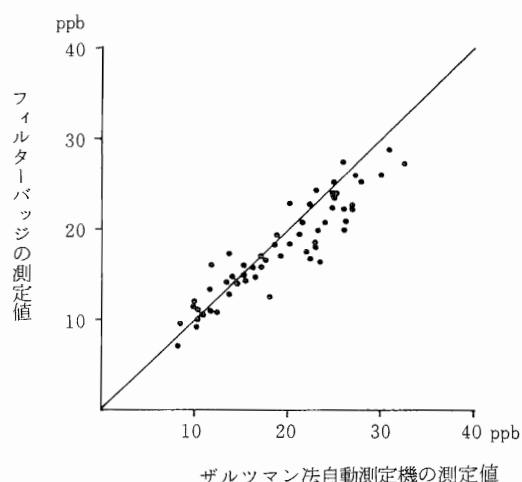


図1 ギルツマン法自動測定機とフィルターバッジの比較

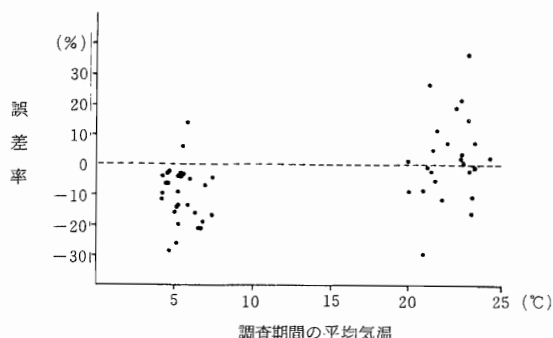


図2 気温と誤差率の関係

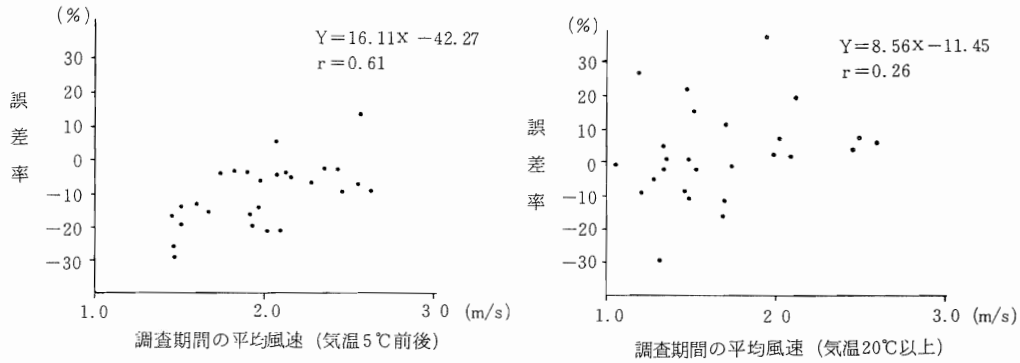


図3 風速と誤差率の関係

フィルターバッジ内に雨水の進入が認められたことから、一側の要素としては、雨水の進入による吸収液の流出が考えられ、十側の要素としては、雨水の進入により雨水中のNO₂⁻が加えられたことが考えられる。

これらのことから、風速と誤差率の関係を気温5℃前後の値と気温20℃以上の値に分けて調べた。結果を図3に示す。

気温5℃前後の値の場合は、相関係数0.61が得られ、風速の影響を受けていると考えられる。気温20℃以上の値の場合は、はっきりした傾向は見出せなかったが、これは、風速以外の変動要素が大きいためと考えられる。

4・2 ザルツマン法自動測定機による年平均値と調査期間平均値の関係

1週間移動平均値が平均μ、標準偏差σの正規分布に従うと仮定し、無作為抽出により4回の調査期間を選んだとすると、この4回の調査期間平均値の平均もまた平均μ、標準偏差σ/√4の正規分布に従うから、この4回の調査期間平均値の平均の95%信頼区間は、平均値μから±σの範囲である。

各常時監視局における1週間移動平均値の年平均、変動係数、1時間値の年平均値および調査期間平均の4回の平均を表2に示した。

表の変動係数から、各常時監視局の年平均値の95%信頼区間は、それぞれ±20%～±37%であることがわかる。ところが、年平均値と調査期間平均値の4回の平均を比べると、最大で8%のずれとなっている。この値は、95%の信頼区間幅よりかなり小さい。

各常時監視局の1週間移動平均値の時系列図を図4に示した。

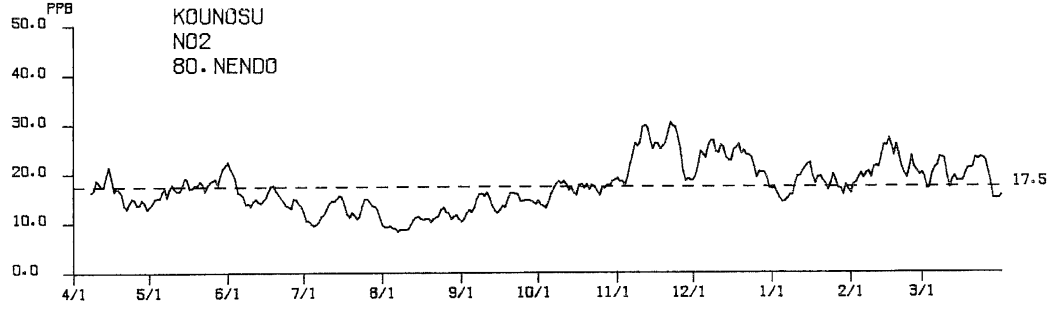
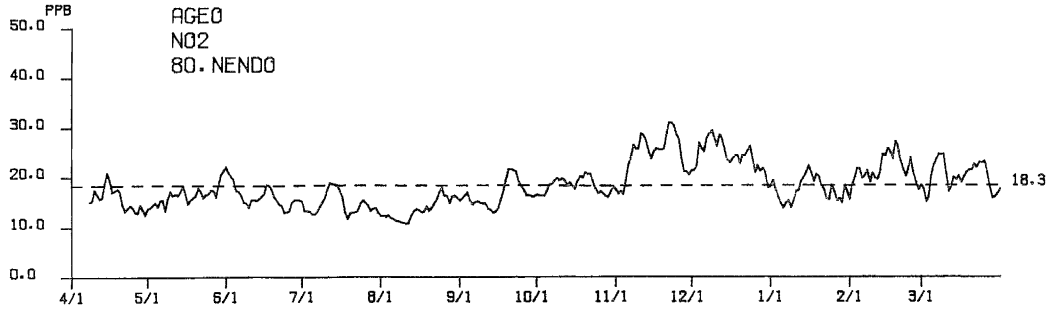
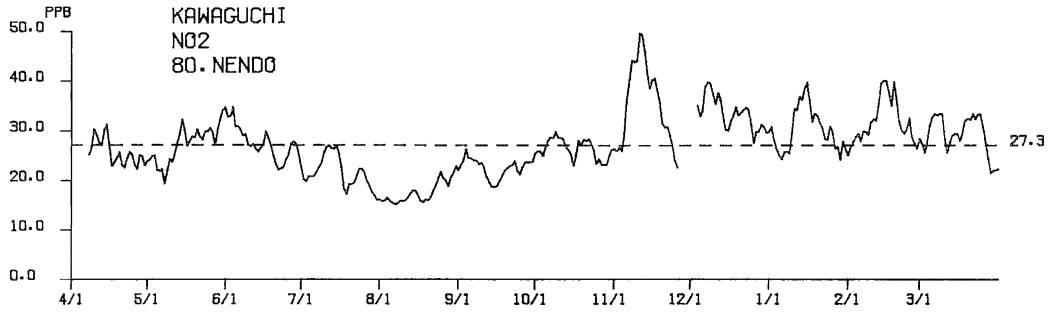
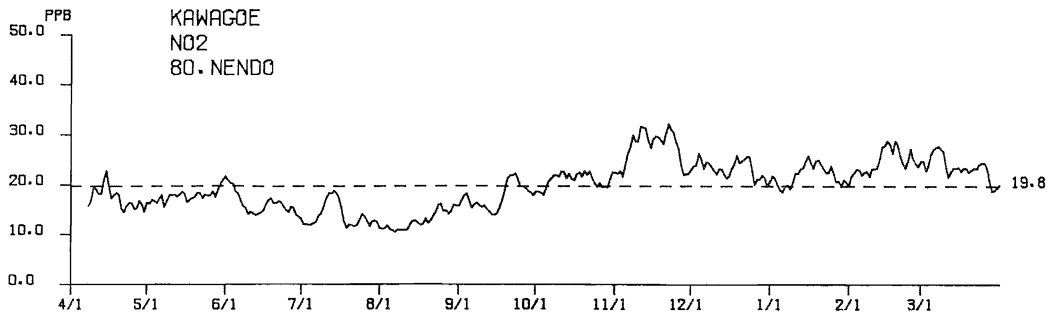
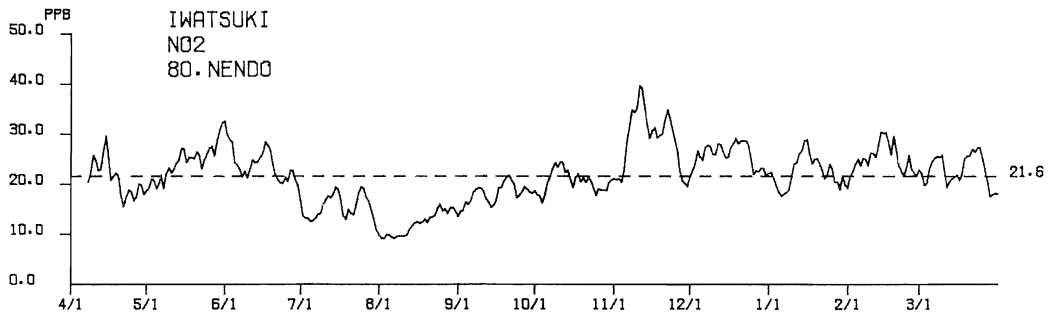
図から、どの常時監視局も7月～9月は、1週間移動平均値が年平均値よりも低い値を示し、11月～2月は、

逆に1週間移動平均値が年平均値よりも高い値を示す傾向にある。したがって、年間を適当な期間に分割すれば、それぞれの期間の標準偏差は小さくなることが予想される。それゆえ適当に分割した期間で層別サンプリングを行えば、95%信頼区間の幅は、無作為抽出の場合よりも小さくなると考えられる。

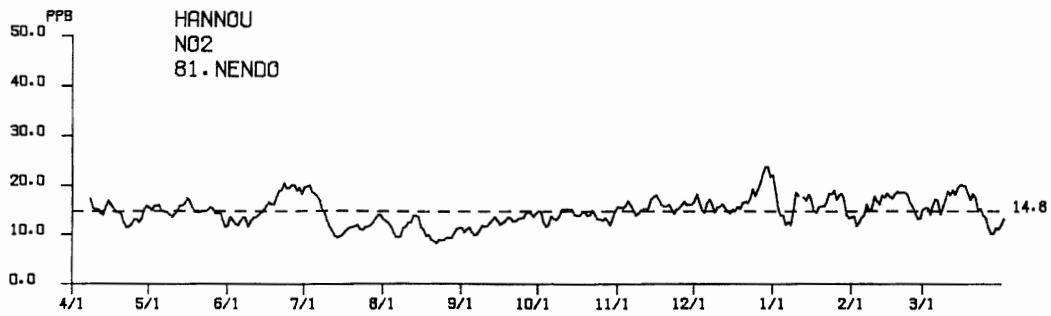
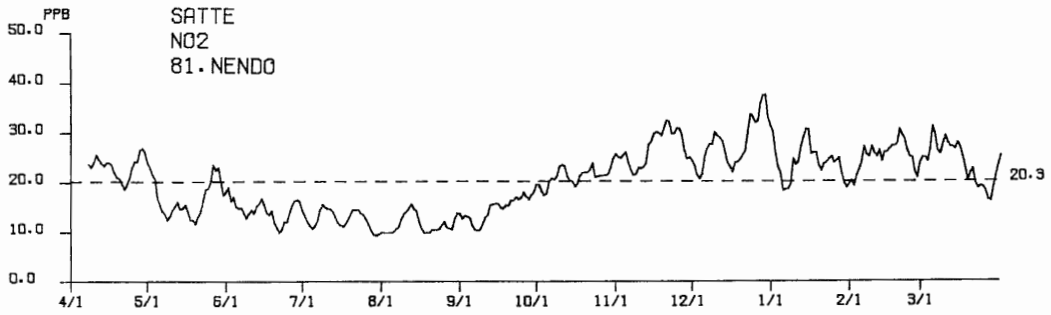
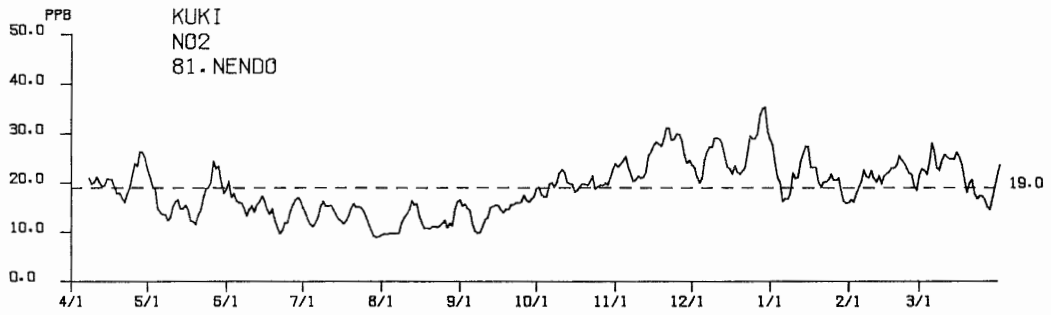
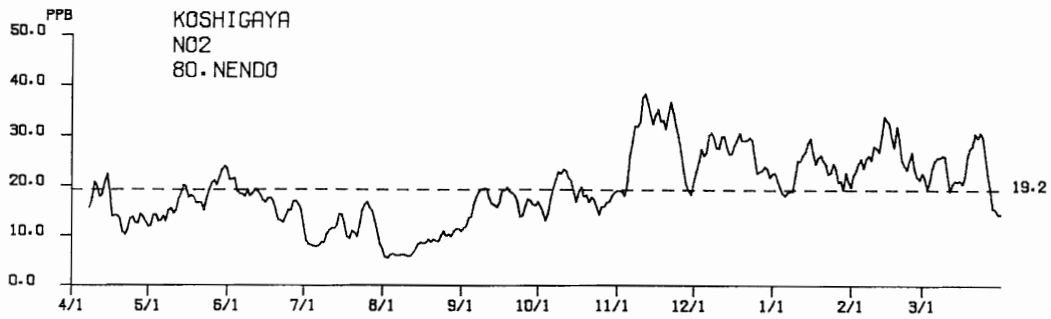
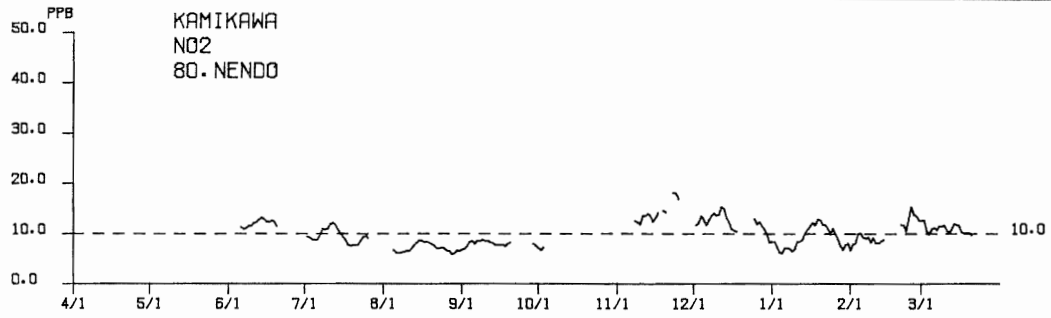
表2 ザルツマン法自動測定機によるNO₂の値

(単位：ppb)

常時監視局	1週間移動平均値の年平均値	1週間移動平均値の変動係数	1時間値の年平均値	調査期間平均値の4回の平均値
岩 槻	21.6	0.26	21.7	21.2
川 越	19.7	0.25	19.8	18.8
川 口	27.3	0.23	27.3	26.3
上 尾	18.3	0.24	18.3	19.0
鴻 巣	17.5	0.27	17.5	17.9
神 川	10.0	0.26	10.1	9.7
越 谷	19.3	0.37	19.3	20.2
久 喜	18.9	0.29	19.0	19.2
幸 手	20.1	0.32	20.3	19.8
飯 能	14.7	0.20	14.8	15.3
入 間	18.9	0.23	19.0	19.0
熊 谷	17.0	0.29	17.2	15.8
羽 生	17.0	0.26	17.2	17.1



湯沢・江角：フィルターバッグを用いた二酸化窒素の測定



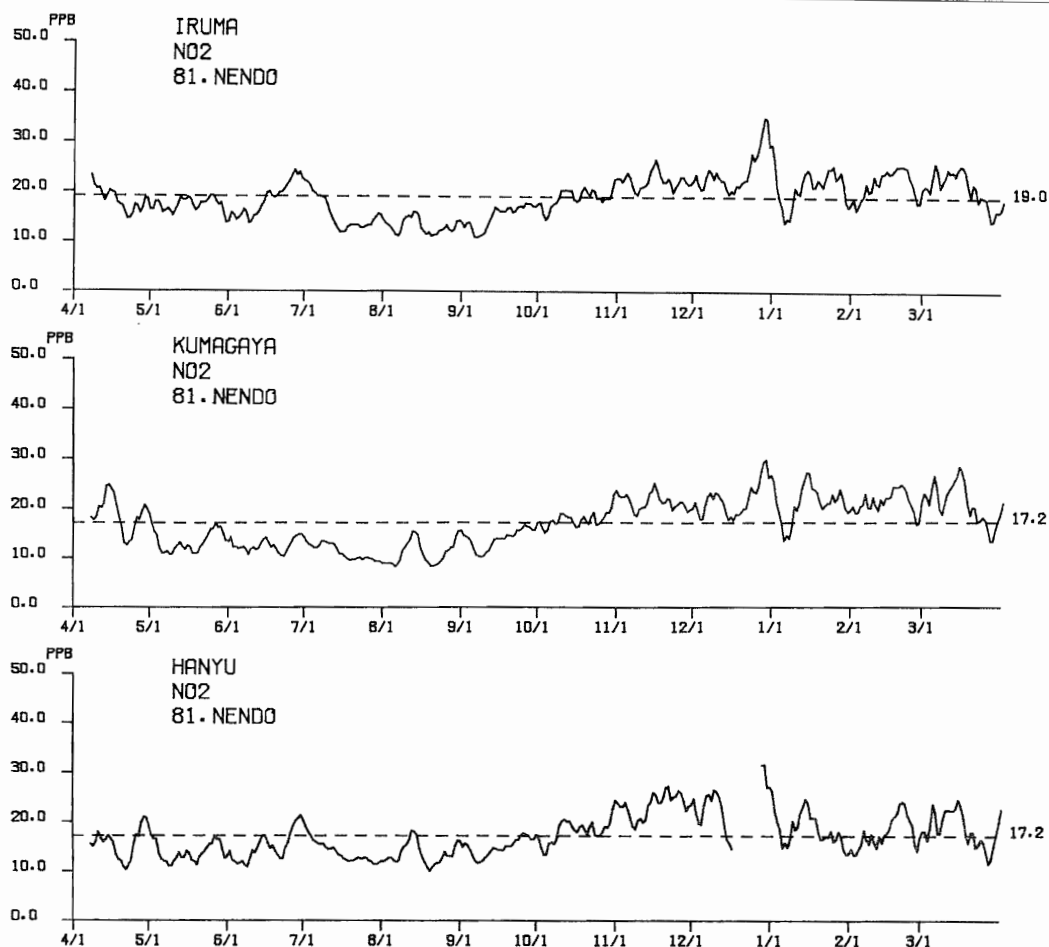


図4 1週間移動平均値の時系列図

調査時期を四季に分けたことにより、結果的に層別サンプリングを行ったことになり、そのため、調査期間平均値の4回の平均が年平均値に近い値になったものと思われる。

4・3 地域汚染分布

フィルターバッジの測定値は、風速、温度等の影響により、ザルツマン法自動測定機の測定値に対して±20%程度のばらつきがあることがわかった。しかし、同一調査地域内ではフィルターバッジはほぼ同じ条件下にあると考えられる。したがって、常時監視局と調査地域をフィルターバッジの測定値で比較すれば、このばらつきを考慮することなく、常時監視局と調査地域の関係を把握できると考えられる。また、調査期間平均値の4回の平均が年平均値に近い値であったことから、調査した4回のフィルターバッジの測定値の平均で常時監視局と調査地域を比較すれば、年間を通した関係をとらえることが

できると考えられる。

各調査地域の平均値、常時監視局の値、その比および調査地域の標準偏差を表3に示した。

岩槻、川越、越谷などは、各調査時期で地域の平均値と常時監視局の値の比が逆転している。これは、これらの地域がいずれも幹線道路が調査地域内または調査地域付近を通っているため、風系の違いにより、幹線道路に近い地点がその影響を受けるためと考えられる。

また、調査した4回の平均でみると川越、上尾を除いて、常時監視局の値は、調査地域の平均値の±7%の範囲にあり、これらの常時監視局は、これらの地域と同じ汚染状況下にあると考えられる。

川越、上尾については、常時監視局が調査地域外にあることと、川越は常時監視局が市街地にあり、調査地域が郊外にあること、また、上尾はこの逆で常時監視局が郊外にあり、調査地域が市街地にあることから、川越で

表3 フィルターバッジの測定結果

(単位：ppb)

調査地域	1 回 目				2 回 目				3 回 目				4 回 目				平 均		
	(1) 地域の 平均値	(2) 常時監視 局の値	(1) 地域の 標準偏差	(2) 常時監視 局の値	(1) 地域の 平均値	(2) 常時監視 局の値	(1) 地域の 標準偏差	(2) 常時監視 局の値	(1) 地域の 平均値	(2) 常時監視 局の値	(1) 地域の 標準偏差	(2) 常時監視 局の値	(1) 地域の 平均値	(2) 常時監視 局の値	(1) 地域の 標準偏差	(2) 常時監視 局の値	(1) 地域の 平均値	(2) 常時監視 局の値	
岩 槻	16.0	14.7	1.09	3.63	18.8	17.2	1.09	2.00	21.5	22.6	0.95	1.55	23.2	23.9	0.97	2.34	19.9	19.6	1.02
川 越	16.0	14.3	1.12	2.08	13.7	15.9	0.86	2.05	18.5	23.4	0.79	2.66	18.0	20.8	0.87	2.23	16.6	18.6	0.89
川 口	23.0	22.8	1.01	1.81	23.4	24.3	0.96	0.86	26.5	27.3	0.97	1.10	25.3	25.9	0.98	0.97	24.6	25.1	0.98
上 尾	14.9	12.9	1.16	2.51	18.2	15.0	1.21	1.88	20.0	16.5	1.25	1.67	24.5	20.7	1.18	1.93	19.4	16.3	1.19
鴻 巣	13.2	10.3	1.28	2.83	13.9	14.3	0.97	2.09	16.6	16.8	0.99	1.80	20.0	19.9	1.01	2.48	15.9	15.3	1.04
神 川	9.0	9.6	0.94	1.28	6.6	6.9	0.96	0.98	8.5	9.0	0.94	1.15	10.4	10.9	0.95	1.06	8.6	9.1	0.95
越 谷	13.3	11.6	1.15	1.84	19.0	19.2	0.99	1.76	20.5	20.8	0.99	1.29	23.3	22.4	1.04	1.69	19.0	18.5	1.03
久 喜	17.3	17.0	1.02	2.75	12.1	11.2	1.08	2.22	19.4	22.5	0.86	2.32	21.6	23.8	0.91	1.96	17.6	18.6	0.95
幸 手	16.8	14.9	1.13	2.18	12.5	10.6	1.18	1.47	19.4	24.2	0.80	1.79	22.0	22.4	0.98	0.98	17.7	18.0	0.98
飯 能	17.0	18.3	0.93	2.43	12.2	13.4	0.91	1.34	13.3	14.1	0.94	1.93	15.0	15.7	0.96	0.96	14.4	15.4	0.94
入 間	19.3	19.4	0.99	2.42	13.9	16.9	0.86	1.90	17.9	18.3	0.98	1.96	17.4	18.3	0.95	0.95	17.1	18.1	0.94
熊 谷	18.3	17.4	1.05	2.53	13.0	12.1	1.07	1.58	16.4	16.5	0.99	1.66	17.3	17.4	0.99	0.99	16.3	15.9	1.03
羽 生	12.7	12.7	1.00	1.14	10.3	10.9	0.94	1.05	14.6	14.8	0.99	0.99	18.6	18.5	1.01	1.01	14.1	14.2	0.99

は、常時監視局の値が調査地域の平均値よりも高い値を示し、上尾では、低い値を示す結果となったものと考えられる。

各地域の汚染分布状況については、標準偏差から、全体的にみて、3回目、4回目のばらつきが少ないことがわかった。また、地域では、川口、羽生などが年間を通してばらつきが少なく、濃度分布が同様であった。

5. ま と め

フィルターバッジを用いて地域汚染分布調査を行い、同時にザルツマン法自動測定機の測定値との比較も行った。また、ザルツマン法自動測定機の年平均値と4回の調査期間平均値の平均との関係を1週間移動平均値の平均、標準偏差および時系列図から調べた。その結果と問題点をまとめると、

- 1) フィルターバッジ法は、フィールドにおいて、1週間暴露で、ほぼ±20%の精度でNO₂を測定できた。
- 2) フィルターバッジ法は、風速および温度の影響を受けると考えられる。
- 3) 調査時期を適当に選べば、1週間の調査を年に4回行うことにより、年平均値に近い値を得ることが可能であると考えられる。

4) 常時監視局とその周辺地域の状況を把握するのにフィルターバッジ法は有効であると考えられる。

5) フィルターバッジ内に雨水の進入が認められ、測定値に影響すると思われるので、この対策を考える必要がある。

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(2)，192(1974)
- 2) 青木一幸：分子拡散を利用したサンプリング法について—NO₂測定への応用—，第19回大気汚染学会講演要旨集，240(1978)
- 3) 後藤隆雄：トリエタノールアミン吸着ろ紙を用いた二酸化窒素測定法の検定と測定の2，3の応用，大気汚染学会誌，15(8)，334(1980)
- 4) 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(8)，316(1980)
- 5) 太田幸雄，大喜多敏一：トリエタノールアミンろ紙による大気中のNO₂捕集効率について，第20回大気汚染学会講演要旨集，(No.829)479(S.54)