

# パッシブ簡易測定法の実用化検討\*

—全環研東海・近畿・北陸支部共同調査研究—

全環研東海・近畿・北陸支部

キーワード ①パッシブ法 ②ポリアミド濾紙 ③含浸濾紙 ④4段濾紙法

## Summary

This paper reported collaborative investigation for practical use of simple passive sampling methods participating 13 laboratories by Tokai-Kinki-Hokuriku Branch of Environmental Laboratories Association.

Although N-type sampler's blank value was a little large at  $\text{NH}_3$ , HCl and  $\text{O}_3$ , field samples had more than 1 order large compare with corresponding blank value in many cases.

The relation between gas collected amount ( $\mu\text{mol}$ ) by N-type polyamide passive sampler and the time weighted average concentration ( $\mu\text{mol m}^{-3}\text{day}$ ) by the four-stage filter pack method was linear or cumulative at  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  and  $\text{NH}_3$ . However, the collection of HCl was not cumulative particularly to a summer survey. As for N-type  $\text{NaNO}_2$  passive sampler, the collection of  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  and HCl was cumulative and for N-type and O-type  $\text{H}_3\text{PO}_4$  impregnated passive sampler,  $\text{NH}_3$  was also cumulatively collected until 6 weeks. The measurement precision of N-type passive samplers showed mostly less than 10% relative standard deviation, but O-type sampler had large variation except for  $\text{O}_3$ .

Sampling rate (k value) was calculated using all the data of passive methods on the basis of the corresponding air concentration by the four-stage filter pack method or the automatic measurement methods and exposure period. Sampling rate of  $\text{NH}_3$  by N-type  $\text{H}_3\text{PO}_4$  impregnated sampler was about 5 times larger than that by O-type.

As a result of the comparison study of the exposure shelter prepared to this joint investigation, and the type being used from the former, the difference in two kinds of the shelter was small

## 1. はじめに

全環研の東海・近畿・北陸支部では全国に先がけて4段濾紙法による支部調査<sup>1-2)</sup>を実施しており、その検討結果の報告の中でポリアミド濾紙が $\text{HNO}_3$ ガス以外に、 $\text{SO}_2$ やHClガス、さらにアルカリ性ガスの $\text{NH}_3$ も捕集することが指摘されてい

る<sup>3-4)</sup>。また、 $\text{O}_3$ 測定用の $\text{NaNO}_2$ 含浸濾紙<sup>5)</sup>についても捕集媒体が同時に含浸されている $\text{K}_2\text{CO}_3$ によりアルカリ性となっているため、目的とする $\text{O}_3$ のほかに $\text{SO}_2$ , HClも捕集していると考えられる。そこで、両濾紙をテフロン (PTFE) シートで包みホッチキスで固定した同時多成分ガス測定用サ

\*Examination for Practical Use of Simple Passive Sampling Methods—Collaborative Investigation by Tokai-Kinki-Hokuriku Branch of Environmental Laboratories Association in Japan—

表 1 全環研東海・近畿・北陸支部のパッシブ検討調査参加状況

| 自治体名 | 検討(1) | 検討(2) | 4-FP 法 | AUTO 法               | 調査概要   | 調査日程              |
|------|-------|-------|--------|----------------------|--|-------------------|
| 富山県  | ○     |       | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox | 検討(1): ポリアミド濾紙, NaNO <sub>2</sub> 含浸濾紙を PTFE シートで包んだパッシブサンプラー (N 式) の性能試験を実施する<br>検討(2): O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> 用の小川式 (O 式) サンプラーと N 式サンプラーと比較試験を実施する<br>なお, アクティブ法とパッシブ法を比較するため, 4-FP 法 (4 段濾紙) および AUTO 法 (大気自動測定) のデータを利用する | <b>【夏期調査】</b>     |
| 石川県  | ○     |       | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox |  | 7/22~8/5 (2 週間)   |
| 福井県  | ○     |       | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox |  | 8/5~8/19 (2 週間)   |
| 岐阜県  | 冬期のみ  |       | 冬期のみ   | SO <sub>2</sub> , Ox |  | 8/19~9/2 (2 週間)   |
| 愛知県  | ○     |       | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox |  | 7/22~8/19 (4 週間)  |
| 名古屋市 | ○     | △     | ○      | Ox                   |  | 7/22~9/2 (6 週間)   |
| 滋賀県  | ○     |       | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox |  |                   |
| 京都府  | ○     | ○     | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox |  | <b>【冬期調査】</b>     |
| 京都市  | ○     |       | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox |  | 12/9-12/24 (2 週間) |
| 奈良県  | ○     | △     | ○      | なし                   |  | 12/24-1/6 (2 週間)  |
| 大阪府  | ○     | ○     | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox | 1/6-1/20 (2 週間)  |                   |
| 和歌山県 | 冬期のみ  |       | 冬期のみ   | SO <sub>2</sub>      | 12/9-1/6 (4 週間)  |                   |
| 兵庫県  | ○     | ○     | ○      | SO <sub>2</sub> , Ox | 12/9-1/20 (6 週間)   |                   |

ンプラー (N 式)<sup>6)</sup>を作製してフィールドテストを実施し, その実用化に向けた N 式サンプラーの有効性を検討した。

さらに, 市販されている小川商会の SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>ガス等のパッシブサンプラー (O 式) についても同時調査を行って比較検討した。

## 2. 参加機関および調査概要

本共同調査の参加自治体, 検討参加状況, 調査概要等について表 1 に示した。

## 3. 方 法

### 3.1 N 式サンプラーの作製

#### 3.1.1 捕集濾紙

ポリアミド濾紙は Pall 社製の ULTIPOR N<sub>66</sub>(φ47mm) をそのまま使用した。

NaNO<sub>2</sub>含浸濾紙は以下のようにして作成した。まず, 2g の NaNO<sub>2</sub>, 2g の K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>および10ml のグリセリンを200ml の超純水 (>18.2MΩcm, Milli-Q Millipore) に溶かして含浸溶液を調製した。次に, この溶液を洗浄用と含浸用に2つに分け, セルロース濾紙 (φ26mm, ADVANTEC514A) をあらかじめ洗浄用溶液に浸した後含浸用溶液に浸した。含浸した濾紙はクロマト用濾紙 (400×400mm, ADVANTEC590) 上に並べ, その上にもう1枚のクロマト濾紙をのせて挟みながら上下のクロマト濾紙に十分に水分を吸い取らせた。その状

態で1~2時間放置してから含浸濾紙を密封容器で保存した。

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸濾紙はあらかじめ10ml の H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>および4ml のグリセリンを200ml の超純水 (>18.2MΩcm, Milli-Q Millipore) に混合した溶液を調製し, φ14.5mm のセルロース濾紙 (ADVANTEC 514A) を用いて上記 NaNO<sub>2</sub>含浸濾紙と同様に作製した。

#### 3.1.2 パッシブサンプラーの作製

机の上で, PTFE シート (1,000×400mm, 厚さ1mm, ADVANTEC ポリフロンフィルター-PF100) を台紙とともに広げ, PTFE シートの縦 (400mm) に100mm, 横 (1000mm) に110mm の間隔で印をつけてからカッターナイフを用いて100×110mm のシートにカットした。このシートの長い方の辺 (110mm) を外側に目の粗い面が出るようにして2つ折りにして, あらかじめ折り目が戻らないように底辺の1カ所をホッチキスで留め, その部分に1枚目の捕集濾紙を包み込み, 濾紙の外側に沿って浮きができないようにホッチキスで固定した。この方法で1枚のテフロンシートに複数枚の濾紙をセットした。識別用のラベルはばく露サンプリングの妨げにならないシートの上部に取付けた。このように調製したサンプラーはシールつきポリエチレンの袋に入れ, 使用するまで冷蔵庫内に保存した。なお, 上記の作業はディスボ手袋や清浄な定規, カッターナイフなどを用い,

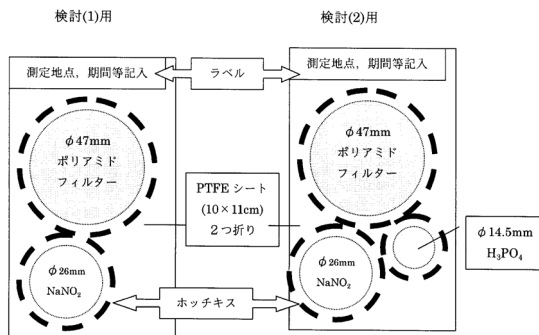


図1 N式パッシブサンプラー

材料：ポリアミド濾紙（φ47mm, Pall ULTIPOR N66）, NaNO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, グリセリン含浸セルロース濾紙（φ26mm, ADVANTEC 514A）, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, グリセリン含浸セルロース濾紙（φ14.5mm, ADVANTEC 514A）, PTFEシート（1,000×400×1mm, ADVANTEC PF100）, ホッチキス, シールつき保管袋

ピンセットは捕集濾紙ごとに決まったものを使用するなど汚染が生じないように細心の注意を払った。

### 3.1.3 パッシブサンプラーの構成と配布

本調査研究で作製したサンプラーは図1に示したように、検討(1)用としてポリアミド濾紙とNaNO<sub>2</sub>含浸濾紙の2種類および検討(2)用としてH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸濾紙を加えた3種類を同一PTFEシートにマウントしたものを使用した。

精度評価のためサンプラーは夏期、冬期とも1カ所で作製し、各期調査用に5期間×4個とブランク用に4個、予備を含めて25個を各参加機関に配布した。

### 3.2 ばく露シェルターの作製

シェルターは図2に示した全環研東海・近畿・北陸支部仕様のを支部の共同作業で作製して使用した。シェルターの材料はホームセンターなどで市販されていて1シェルター当たり1,000円程度で購入できるものを使用した。材料の規格は図2の下部に示してあるが、8Lポリバケツの底をカッターナイフ等でくりぬき図に示したようにポリ植木鉢皿をかぶせてボルトナットで固定し、植木鉢はその中心に穴をあけ水道工用品を利用して組み立てた。

### 3.3 サンプリング

パッシブサンプリングはサンプラーをばく露

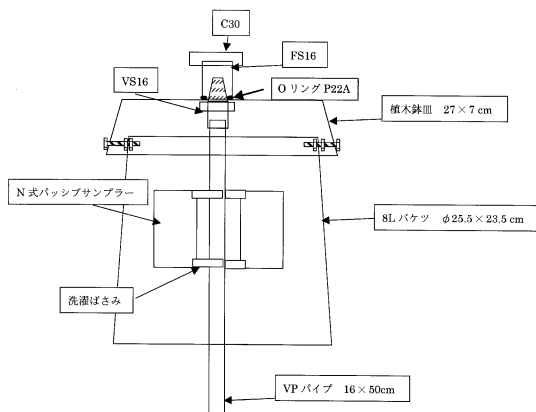


図2 全環研東海・近畿・北陸支部仕様のばく露シェルター

材料：植木鉢皿（φ27×7cm）1個、8Lバケツ（φ25.5×23.5cm）1個、洗濯ばさみ8個、VPパイプ（φ16mm×50cm）1個、TS継手（水道工用品）C30 1個、VS16 1個、FS16 1個、5×50mmステンレスボルトナットセット8本、OリングP22A 1個

シェルター内にクリップ等で固定して、夏期（平成14年7月22日～9月2日）と冬期（14年12月9日～15年1月20日）に2～6週間のばく露サンプリングを実施した。なお、精度検定のため期間別のばく露シェルターに4個のサンプラーを設置した。捕集後のサンプラーは分析に供するまでシールつきポリエチレンの袋に入れて冷蔵庫内に保存した。

パッシブ法と比較するために、同じ場所で4段濾紙法によるサンプリングを実施した。また、パッシブ調査期間に合わせてSO<sub>2</sub>やオキシダント等の大気自動測定データおよび気象データを収集した。

### 3.4 抽出および分析

捕集後の紙をピンセットで取り出して50mlの栓つきポリ容器に入れ、ポリアミド濾紙およびH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸濾紙は20ml、NaNO<sub>2</sub>含浸濾紙は50mlの超純水を加え、栓を強く締めて超音波抽出または振とう抽出を行った。抽出試料はミリポア濾紙で濾過してから表2に示した各濾紙の成分をイオンクロマトグラフなどにより分析した。

濾紙に捕獲した大気汚染成分の抽出には超音波洗浄と振とうによる方法があり、両方法の抽出率の違いについて検討した。4段濾紙法の濾紙試料

表2 捕集濾紙の測定イオン成分

| 捕集濾紙                                | 測定イオン成分  |
|-------------------------------------|--|
| ポリアミド濾紙                             | Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> の4成分 |
| NaNO <sub>2</sub> 含浸濾紙              | Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> の3成分                                |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 含浸濾紙 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> の1成分  |

(φ47mm)を半分カットして、片方を超音波抽出、もう一方を振とう抽出した。超音波抽出はBransonic92 (Shelton, CT, USA)を用いて10分間抽出し、振とうは手で50回以上激しく上下に振り抽出した。

#### 4. 結果および考察

##### 4.1 濾紙抽出法の検討

PTFE(F0), Polyamide(F1), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>含浸(F2)およびH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸(F3)の4種類の濾紙試料を7枚ずつ用いて抽出試験を行った。その結果は表3にまとめたように、F0では平均の抽出濃度比(振とう/超音波)が1.06~1.11, F1で1.03~1.14, F2で0.97~1.02, F3で1.01であり、F0とF1では超音波抽出よりも振とうの方がやや高い抽出率が得られ、F2とF3はほぼ同じ抽出率であった。濾紙を半分カットしたので試料捕集分布の偏りおよびカット誤差を考慮すると、両法にはほとんど差がなく、また対象にしている抽出イオン種はきわめて水溶性が高いこともあり、より簡便な手動振とう法で十分であると考えられた。

##### 4.2 パッシブサンプラーのブランク値

夏期および冬期調査に用いたパッシブサンプラーの未採取濾紙4枚を分析したブランク平均値を機関別に表4に示した。表にはブランク値の評価のために実際の試料捕集量も示した。

N式について、ポリアミドサンプラー(N-PA)は夏期調査で1, 2の機関の値がやや大きかったものの、全機関平均値としてはHNO<sub>3</sub>とSO<sub>2</sub>が1枚当たり10nmol以下であり、NH<sub>3</sub>とHClはそれぞれ28, 27nmolであった。冬期調査ではHNO<sub>3</sub>がやや大きい機関が増えたが、ロットの異なる濾紙を混在して用いたことも一因として考えられた。NaNO<sub>2</sub>含浸サンプラー(N-NaNO<sub>2</sub>)は夏期調査、冬期調査ともにSO<sub>2</sub>が小さく、O<sub>3</sub>とHClがやや大きかった。N式H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸サンプラー(N-

表3 振とう抽出および超音波抽出による濾紙抽出法の比較

| 濾紙 | 種類                            | 抽出比 (振とう/超音波) |     |     |     |     |     |     | AVE |
|----|-------------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|    |                               | 1             | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |     |
| F0 | Cl <sup>-</sup>               | 1.3           | 1.2 | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 0.9 | 1.1 |
|    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 1.4           | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 0.9 | 1.1 |
|    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1.4           | 1.1 | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 1.0 | 1.1 |
|    | Na <sup>+</sup>               | 1.3           | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 0.9 | 1.1 |
|    | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 1.3           | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 0.9 | 1.1 |
|    | K <sup>+</sup>                | 1.6           | 1.4 | 0.6 | 1.2 | 1.2 | 0.9 | 0.8 | 1.1 |
|    | Mg <sup>2+</sup>              | 1.0           | 1.1 | 1.0 | 0.8 | 1.3 | 1.0 | 1.2 | 1.1 |
|    | Ca <sup>2+</sup>              | 1.3           | 1.2 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.1 |
| F1 | Cl <sup>-</sup>               | 1.0           | 1.2 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.3 | 1.1 |
|    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.9           | 1.3 | 1.0 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.2 | 1.1 |
|    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.9           | 1.4 | 0.9 | 1.2 | 1.1 | 1.1 | 1.3 | 1.1 |
|    | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.9           | 1.4 | 1.0 | 0.5 | 1.0 | 1.3 | 1.1 | 1.0 |
| F2 | Cl <sup>-</sup>               | 0.9           | 1.1 | 1.2 | 1.1 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 1.0 |
|    | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.9           | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 0.8 | 0.8 | 1.0 |
|    | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0.9           | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| F3 | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 1.0           | 1.0 | 1.0 | 0.8 | 1.1 | 0.9 | 1.3 | 1.0 |

NH<sub>3</sub>)は全機関平均値で約40nmolとやや大きかった。これらのN式ブランク値はいずれの項目でもフィールド試料測定値と比べて十分小さいため、そのバラツキが大きな問題になることはないと考えられた。

O式については、各サンプラーともに濾紙面積が小さいことからブランク値は比較的小さかった。しかし実試料でも捕集量が少なかったため、項目や試料によってはブランク値による誤差が無視できないと考えられた。

##### 4.3 パッシブサンプラーの累積捕集性

パッシブサンプラーで測定する場合には、対象汚染ガスをどの程度の期間、累積的に捕集するか確認しておかなければならない。そこで、ばく露期間の大気平均濃度とばく露時間をかけた時間加重平均濃度(Time-Weighted Average Concentration, 以下「TWA濃度」という)<sup>7-8)</sup>を用いてパッシブサンプラーの捕集量との関係について検討した。

機関別にパッシブサンプラーによる各ガス成分の捕集量(Y: μmol)と4段濾紙法から得たTWA濃度(X: μmol・m<sup>-3</sup>・day)の関係を散布図にして回帰式と決定係数を計算したところ、実効捕集速度に相当する回帰式の傾きは機関ごとに多少異なっていた。またいくつかの例外があるものの、

表4 パッシブサンプラーのブランク値

(nmol/sheet)

| 調査         | 機 関          | N-Polyamide      |                 |                 |                | N-NaNO <sub>2</sub> |                 |               | N-NH <sub>3</sub> | O-NH <sub>3</sub> | O-O <sub>3</sub> |                 |          | O-SO <sub>2</sub> |     |  |
|------------|--------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|---------------------|-----------------|---------------|-------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------|-------------------|-----|--|
|            |              | HNO <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> | HCl            | O <sub>3</sub>      | SO <sub>2</sub> | HCl           |                   |                   | O <sub>3</sub>   | SO <sub>2</sub> | HCl      | SO <sub>2</sub>   | HCl |  |
| 夏期<br>調査   | 1            | 3                | 1               | 5               | 17             | 39                  | 7               | 42            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 2            | 7                | 0               | 36              | 19             | 59                  | 0               | 20            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 3            | 55               | 30              | 154             | 102            | 170                 | 15              | 260           |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 4            | 0                | 0               | 10              | 30             | 0                   | 0               | 0             |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 5            | 1                | 3               | 1               | 47             | 25                  | 12              | 0             | 23                | 1                 | 0                | 2               | 22       |                   |     |  |
|            | 6            | 0                | 0               | 21              | 19             | 3                   | 0               | 19            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 7            | 33               | 22              | 24              | 27             | 52                  | 8               | 30            | 58                | 47                | 12               | 5               | 0        | 11                | 5   |  |
|            | 8            | 0                | 0               | 0               | 1              | 30                  | 0               | 37            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 9            | 0                | 0               | 17              | 15             | 29                  | 0               | 16            | 27                |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 10           | 4                | 2               | 27              | 19             | 18                  | 4               | 20            | 25                | 30                | 0                | 1               | 8        | 2                 | 2   |  |
|            | 11           | 2                | 2               | 18              | 1              | 10                  | 1               | 0             | 100               | 33                | 0                | 0               | 0        | 0                 | 0   |  |
|            | AVE          | 10               | 5               | 28              | 27             | 40                  | 4               | 40            | 46                | 28                | 3                | 2               | 7        | 4                 | 2   |  |
|            | SD           | 18               | 10              | 43              | 28             | 47                  | 6               | 74            | 33                | 19                | 6                | 2               | 11       | 6                 | 3   |  |
| 実試料<br>捕集量 | 16~<br>1,726 | 153~<br>1,912    | 37~<br>4,040    | 80~<br>570      | 621~<br>12,470 | 78~<br>1,604        | 0~<br>782       | 289~<br>2,438 | 1~<br>213         | 57~<br>509        | 9~<br>59         | 0~<br>27        | 0~<br>10 | 2~<br>13          |     |  |
| 冬期<br>調査   | 1            | 10               | 0               | 2               | 52             | 47                  | 2               | 51            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 2            | 11               | 0               | 89              | 57             | 750                 | 0               | 41            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 3            | 7                | 2               | 9               | 47             | 20                  | 1               | 39            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 4            | 22               | 7               | 72              | 69             | 69                  | 21              | 91            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 5            | 0                | 0               | 17              | 68             | 0                   | 0               | 75            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 6            | 12               | 3               | 0               | 102            | 36                  | 10              | 118           | 44                | 11                | 11               | 8               | 0        |                   |     |  |
|            | 7            | 0                | 0               | 0               | 14             | 17                  | 0               | 69            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 8            | 0                | 7               | 29              | 23             | 21                  | 0               | 50            | 56                | 19                | 4                | 1               | 0        | 2                 | 3   |  |
|            | 9            | 0                | 0               | 0               | 1              | 24                  | 0               | 23            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 10           | 33               | 0               | 18              | 73             | 49                  | 0               | 55            | 21                | 7                 |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 11           | 34               | 1               | 4               | 123            | 26                  | 6               | 30            | 15                | 14                | 2                | 2               | 8        | 6                 | 7   |  |
|            | 12           | 31               | 2               | 24              | 51             | 38                  | 3               | 43            |                   |                   |                  |                 |          |                   |     |  |
|            | 13           | 40               | 3               | 11              | 110            | 40                  | 4               | 58            | 52                | 40                | 82               | 0               | 5        | 0                 | 6   |  |
| AVE        | 15           | 2                | 21              | 61              | 88             | 4                   | 57              | 38            | 18                | 25                | 3                | 3               | 3        | 6                 |     |  |
| SD         | 15           | 3                | 28              | 36              | 200            | 6                   | 26              | 19            | 13                | 38                | 3                | 4               | 3        | 2                 |     |  |
| 実試料<br>捕集量 | 7~<br>491    | 24~<br>892       | 0~<br>2,635     | 0~<br>1,126     | 932~<br>14,780 | 5~<br>3,329         | 0~<br>563       | 318~<br>2,937 | 8~<br>356         | 34~<br>470        | 0~<br>57         | 0~<br>51        | 0~<br>10 | 0~<br>13          |     |  |

N-Polyamide=N式ポリアミドサンプラー, N-NaNO<sub>2</sub>=N式NaNO<sub>2</sub>含浸サンプラー, N-NH<sub>3</sub>=N式H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸サンプラー  
O-NH<sub>3</sub>=O式NH<sub>3</sub>用サンプラー, O-O<sub>3</sub>=O式オゾン用サンプラー, O-SO<sub>2</sub>=O式SO<sub>2</sub>用サンプラー

夏期の傾きは冬期よりも大きかった。

N-PA, N-NaNO<sub>2</sub>, N-NH<sub>3</sub>およびO-NH<sub>3</sub>サンプラーについて、大阪府のデータを用いた散布図を図3に示した。4段濾紙法のSO<sub>2</sub>は自動測定機(SO<sub>2</sub>-A)と4段濾紙法(SO<sub>2</sub>-F)の2つの測定値を利用したが、それぞれから導き出される傾きを比較するとSO<sub>2</sub>-FはSO<sub>2</sub>-Aのおおよそ4割程度であった。NH<sub>3</sub>捕集用のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸濾紙はN式とO式で同じものを使用しており、いずれも良好な累積捕集を示したが、傾きはN式の方が1オー

ダー大きかった。

アクティブ法である4段濾紙法ではSO<sub>2</sub>とHClが2段目のポリアミド濾紙ですべてが捕集されるわけではないため3段目の炭酸カリウム濾紙でも捕集されており、NH<sub>3</sub>もポリアミド濾紙で一部が捕集されるものの大部分が4段目のリン酸濾紙に捕集されている。2段目のポリアミド濾紙は酸性ガスと塩基性ガスの両方を捕集しており、パッシブ法にポリアミド濾紙を用いることにより、HNO<sub>3</sub>を含めて4種のガス成分が捕集されると考えられ

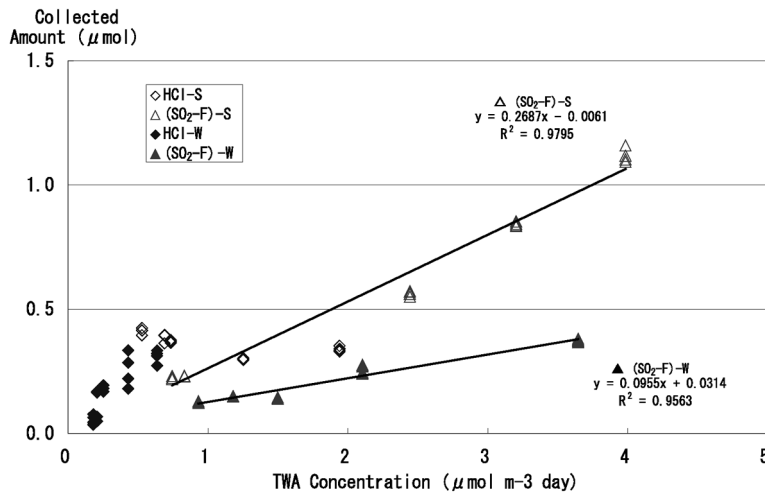
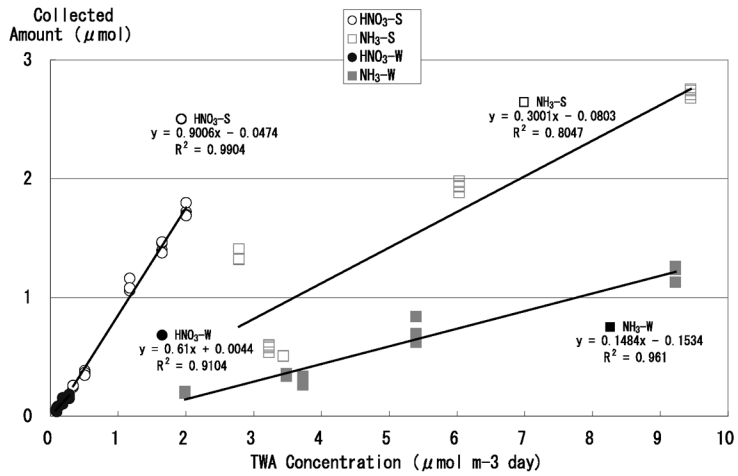


図 3(1) パッシブ捕集量とアクティブ時間加重平均濃度との関係 (N-PA サンプラー)

る。N-PA による測定結果では HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> は夏期, 冬期ともに累積的に捕集された。HCl は冬期に多くの機関で累積的であったものの, 夏期には累積的に捕集されなかった。HCl が夏期に累積的に捕集しない理由として, いったん捕集されても気温が高いために揮散していた可能性が考えられる。N-NaNO<sub>2</sub>は O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl を, N-NH<sub>3</sub>と O-NH<sub>3</sub>は NH<sub>3</sub>を, それぞれ累積的に捕集していた。

#### 4.4 パッシブサンプラーの分析精度

同時測定した 4 個のサンプラー測定値の相対標準偏差について, 全機関の平均値と機関別の最大値と最小値の範囲を夏期と冬期に分けて図 4 に示した。N 式による相対標準偏差は夏期, 冬期と

もにすべてのサンプラーでおおむね 10% 以下と良好な結果を示したが, O 式では検討した機関が少なかったこともあり, O<sub>3</sub>を除いた成分はバラツキが大きかった。N 式は O 式に比べて成分捕集量が大きかったことが N 式のバラツキが小さかった要因の 1 つと考えられた。

#### 4.5 パッシブサンプラーのサンプリング速度

パッシブ法によるガス捕集量(F)は, 捕集濾紙の有効断面積(A), ガス成分の大気濃度(C)およびばく露期間(t)に比例するので次式で与えられる。

$$F = k \cdot A \cdot C \cdot t \quad (1)$$

比例定数(k)の次元として, Fの単位を nmol,

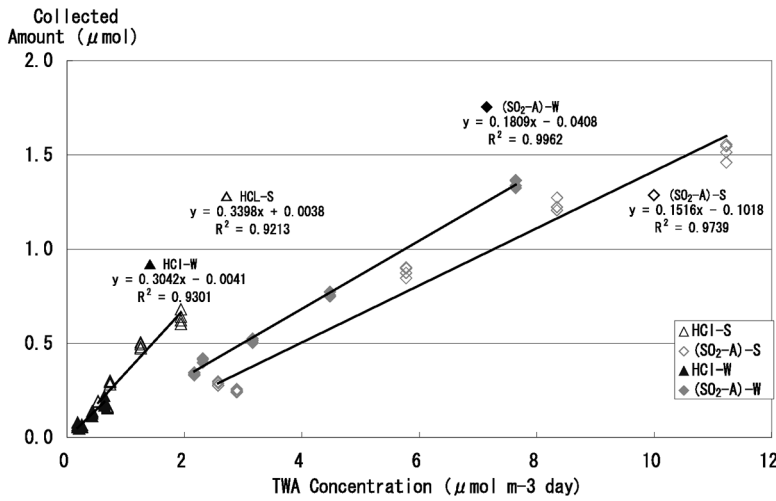
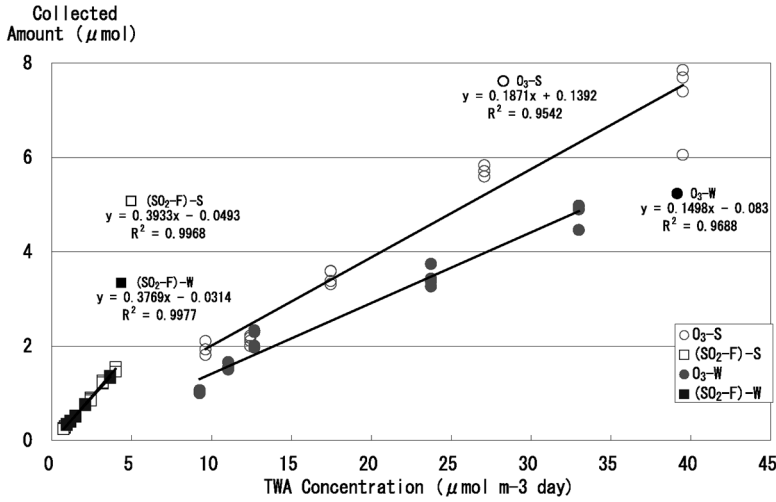


図 3(2) パッシブ捕集量とアクティブ時間加重平均濃度との関係(N-NaNO<sub>2</sub> サンプラー)

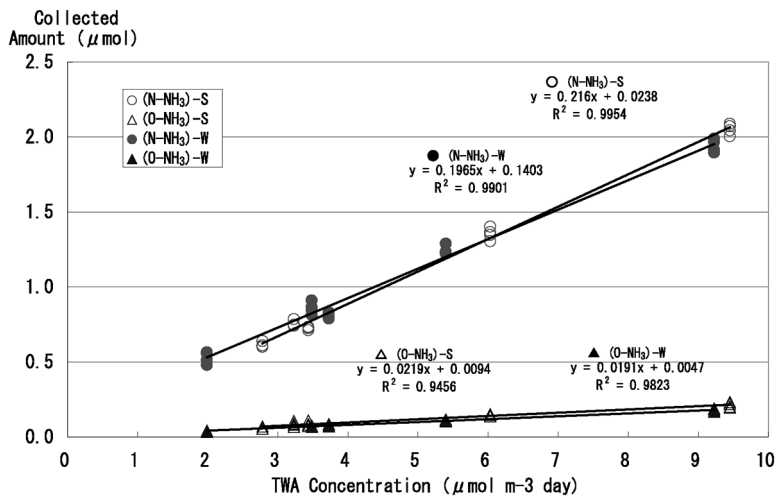


図 3(3) パッシブ捕集量とアクティブ時間加重平均濃度との関係(N-NH<sub>3</sub>とO-NH<sub>3</sub> サンプラー)

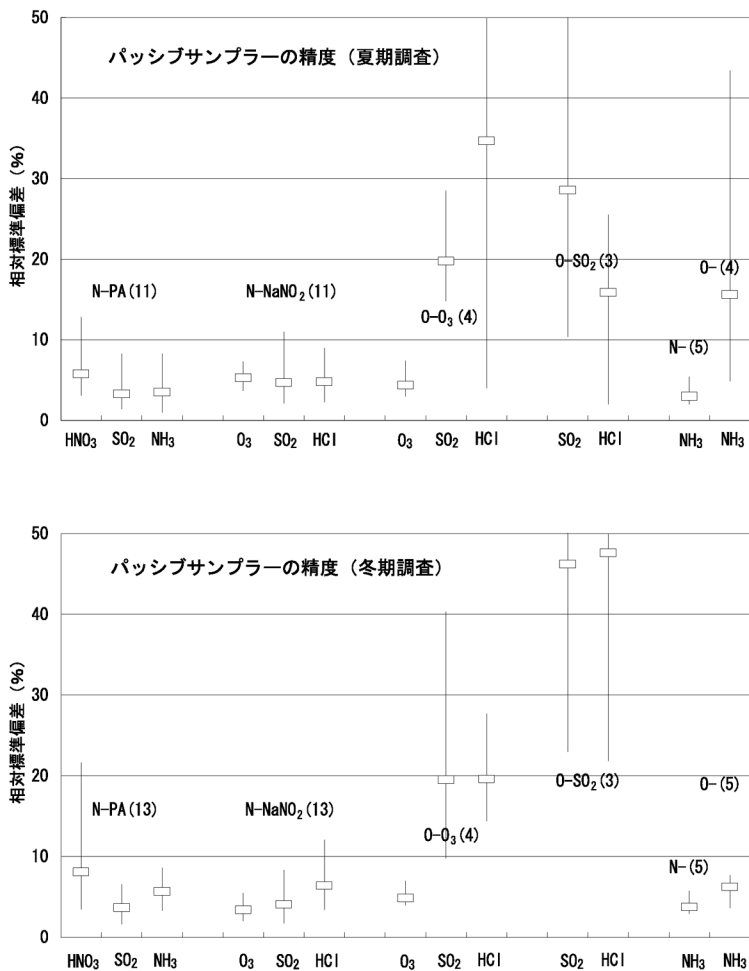


図4 パッシブサンプラーの分析精度

A を  $m^2$ , C を  $nmol/m^3$ , t を day とすると,

$$k = F/(A \cdot C \cdot t) = [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day})] = [\text{m}/\text{day}]$$

として表され、パッシブサンプラー固有の実効サンプリング速度 (k 値) を示していることになる。

そこでまず、パッシブ法と同期間に同地点で測定した4段濾紙法または自動測定機による大気濃度を基準にして、(2)式により機関ごとに各成分ガスの k 値を計算した。

$$k = (M - M_0) V / (A \cdot C_A \cdot t) \quad [\text{m}/\text{day}] \quad (2)$$

ここで、M はパッシブ試料濾紙の抽出溶液中濃度 ( $\mu\text{mol}/\text{l}$ )、 $M_0$  はブランク濾紙の抽出溶液中濃度 ( $\mu\text{mol}/\text{l}$ )、V は抽出溶液量 (ml)、 $C_A$  は4段濾紙法による期間平均濃度 ( $nmol/m^3$ )、t はば

く露期間 (day) である。

このようにして求めた k 値と(3)式により、他のパッシブ調査地点の大気濃度 ( $C_P$ ) を算出する。

$$C_P = (M - M_0) V / (A \cdot k \cdot t) \quad [\text{nmol}/\text{m}^3] \quad (3)$$

各サンプラーの成分ごとに(2)式により機関別のサンプリング速度 (k) を計算して、全機関の k 値平均値から  $1\sigma$  (標準偏差) 以上ずれる機関の k 値を異常値として棄却したときの k 値平均値とその相対標準偏差を夏期と冬期別に表5にまとめた。

N-PA サンプラーでは、HNO<sub>3</sub> の k 値の相対標準偏差が24~29%、SO<sub>2</sub>-A が23~59%、SO<sub>2</sub>-F が26~54%、NH<sub>3</sub> が49~52% であり、同様に N-NaNO<sub>2</sub> では、O<sub>3</sub> が15~18%、SO<sub>2</sub>-A が29~40%、



表5 アクティブ法との比較によるパッシブ法平均サンプリング速度

| 1. 夏期調査            |                       | (m/day)                       |                            |                            |                           |                            |
|--------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
|                    | N-Polyamide<br>(11機関) | N-NaNO <sub>2</sub><br>(11機関) | N-NH <sub>3</sub><br>(4機関) | O-NH <sub>3</sub><br>(4機関) | O-O <sub>3</sub><br>(4機関) | O-SO <sub>2</sub><br>(3機関) |
| HNO <sub>3</sub>   | 241±59                |                               |                            |                            |                           |                            |
| SO <sub>2</sub> -A | 33±8                  | 111±33                        |                            |                            | 38±9                      | 7±5                        |
| SO <sub>2</sub> -F | 94±24                 | 333±78                        |                            |                            | 108±29                    | 22±14                      |
| NH <sub>3</sub>    | 57±30                 |                               | 672±78                     | 143±39                     |                           |                            |
| O <sub>3</sub>     |                       | 195±34                        |                            |                            | 71±11                     |                            |
| HCl                | 113±51                | 314±115                       |                            |                            | 36±58                     | 268±733                    |

| 2. 冬期調査            |                       | (m/day)                       |                            |                            |                           |                            |
|--------------------|-----------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
|                    | N-Polyamide<br>(13機関) | N-NaNO <sub>2</sub><br>(13機関) | N-NH <sub>3</sub><br>(5機関) | O-NH <sub>3</sub><br>(5機関) | O-O <sub>3</sub><br>(4機関) | O-SO <sub>2</sub><br>(3機関) |
| HNO <sub>3</sub>   | 185±55                |                               |                            |                            |                           |                            |
| SO <sub>2</sub> -A | 19±11                 | 104±41                        |                            |                            | 26±9                      | 4±3                        |
| SO <sub>2</sub> -F | 63±34                 | 362±200                       |                            |                            | 77±23                     | 10±8                       |
| NH <sub>3</sub>    | 40±20                 |                               | 861±173                    | 153±86                     |                           |                            |
| O <sub>3</sub>     |                       | 167±30                        |                            |                            | 61±10                     |                            |
| HCl                | 150±88                | 228±200                       |                            |                            | 245±355                   | 30±42                      |

SO<sub>2</sub>-Fが26～55%，HClが32～88%であった。またN-NH<sub>3</sub>サンプラーのNH<sub>3</sub>は12～20%であった。

O-O<sub>3</sub>サンプラーでは、O<sub>3</sub>のk値の相対標準偏差は15～16%，SO<sub>2</sub>-Aが24～36%，SO<sub>2</sub>-Fが27～30%，HClが145～161%であり、同様にO-SO<sub>2</sub>では、SO<sub>2</sub>-Aが65～74%，SO<sub>2</sub>-Fが63～74%，HClが142～273%であった。またO-NH<sub>3</sub>サンプラーのNH<sub>3</sub>は27～56%であった。

NH<sub>3</sub>以外の項目のk値機関平均値は冬期よりも夏期の方が大きかったが、NH<sub>3</sub>は夏期よりも冬期がやや大きかった。しかしバラツキの大きさを考慮すると、必ずしもこの差が季節による違いを示しているとはいえないと考えられた。また、N式はガス捕集面が両側にあることやサンプラーの浸透抵抗または拡散抵抗の違いによりO式よりも5倍程度大きいk値であった。

測定項目ごとにみると、HNO<sub>3</sub>は現在のところN-PAでしか測定できない項目であるが、このサンプラーにより測定することができると考えられた。O<sub>3</sub>はN-NaNO<sub>2</sub>とO-O<sub>3</sub>のいずれもk値の変動幅が小さく、どちらも測定可能なサンプラーと考えられた。NH<sub>3</sub>はN-NH<sub>3</sub>がO-NH<sub>3</sub>よりk値が大きく、測定値のバラツキも小さかった。N-PAのNH<sub>3</sub>とSO<sub>2</sub>、N-NaNO<sub>2</sub>のSO<sub>2</sub>とHClについてはk値の変動幅がやや大きいので、それらを濃度換算

に利用することについては更なる検討を要すると考えられた。N-PAのHClは夏期に累積捕集されないと考えられた。またO式のSO<sub>2</sub>は捕集量が少ないために測定値のバラツキが大きかった。

調査期間の気象状況として、機関ごとに気温、湿度、風速について表6にまとめた。夏期と冬期の平均気温の差は22.4～24.7℃あったが、湿度と風速では夏期と冬期で際だった違いはなかった。これらの気象要素とk値との関係を調べたが、いずれも有意の相関が得られなかった。

#### 4.6 シェルターの形状の比較試験

本調査では全環研支部仕様として共同で作製したものを使用しており、従来から使用していた側面に穴の開いた旧タイプ<sup>5)</sup>のものと比較するための同時ばく露試験をした。その結果は表7にまとめたように、N-PAのHNO<sub>3</sub>とN-NaNO<sub>2</sub>のSO<sub>2</sub>は新タイプがやや大きく、その他の成分はその逆の関係であった。しかし、両シェルターのこれらの違いは小さく、シェルターによる違いはほとんどないものと判断された。

#### 5. まとめ

全環研東海・近畿・北陸支部の13機関が参加してパッシブ測定法により夏期と冬期に共同調査を行い、以下のような結果を得た。

表6 調査期間中の平均気温、平均湿度および平均風速

| 機関  | 気 温 (°C) |     |     |     |     |     | 湿 度 (%) |     |     |     |     |     | 風 速 (m/s) |     |     |     |     |     |
|-----|----------|-----|-----|-----|-----|-----|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
|     | 夏 期      |     |     | 冬 期 |     |     | 夏 期     |     |     | 冬 期 |     |     | 夏 期       |     |     | 冬 期 |     |     |
|     | MIN      | MAX | AVE | MIN | MAX | AVE | MIN     | MAX | AVE | MIN | MAX | AVE | MIN       | MAX | AVE | MIN | MAX | AVE |
| 1   | 26       | 29  | 28  | 2   | 4   | 3   | 72      | 80  | 75  | 85  | 90  | 88  | 1.8       | 2.2 | 2.0 | 1.4 | 2.0 | 1.8 |
| 2   | 26       | 29  | 28  | 3   | 5   | 4   | 65      | 71  | 67  | 71  | 78  | 75  | 1.7       | 2.1 | 1.8 | 2.0 | 2.4 | 2.2 |
| 3   | 26       | 28  | 27  | 2   | 4   | 2   | 63      | 64  | 63  | 76  | 79  | 78  | 2.5       | 4.1 | 3.2 | 2.2 | 3.6 | 3.0 |
| 4   | 27       | 30  | 29  | 5   | 7   | 6   | 69      | 75  | 73  | 59  | 68  | 63  | 2.6       | 3.6 | 2.9 | 3.3 | 4.4 | 3.8 |
| 5   | 27       | 30  | 29  | 4   | 6   | 5   | 64      | 71  | 68  | 61  | 63  | 62  | 2.5       | 3.4 | 2.8 | 2.0 | 2.5 | 2.2 |
| 6   | 26       | 29  | 27  | 4   | 6   | 5   | 69      | 74  | 70  | 69  | 74  | 70  | 1.7       | 2.4 | 2.2 | 1.9 | 2.5 | 2.2 |
| 7   | 26       | 30  | 29  | 4   | 6   | 5   | 81      | 83  | 82  | 79  | 83  | 81  | 1.4       | 2.2 | 1.8 | 1.3 | 2.3 | 1.9 |
| 8   | 26       | 30  | 29  | 4   | 7   | 5   | 64      | 66  | 64  | 69  | 70  | 69  | 3.6       | 8.4 | 5.0 | 2.2 | 3.7 | 3.0 |
| 9   | ***      | *** | *** | *** | *** | *** | ***     | *** | *** | *** | *** | *** | ***       | *** | *** | *** | *** | *** |
| 10  | 28       | 31  | 30  | 5   | 8   | 6   | 60      | 66  | 63  | 63  | 65  | 64  | 2.7       | 2.8 | 2.7 | 1.7 | 2.9 | 2.4 |
| 11  | 27       | 30  | 29  | 5   | 8   | 6   | ***     | *** | *** | *** | *** | *** | 2.1       | 2.7 | 2.4 | 1.9 | 2.4 | 2.1 |
| 12  | —        | —   | —   | 2   | 3   | 2   | —       | —   | —   | 93  | 96  | 94  | —         | —   | —   | 0.5 | 0.6 | 0.5 |
| 13  | —        | —   | —   | 5   | 8   | 6   | —       | —   | —   | 64  | 73  | 69  | —         | —   | —   | 2.7 | 3.7 | 3.4 |
| AVE | 26       | 30  | 28  | 4   | 6   | 5   | 67      | 72  | 70  | 72  | 76  | 74  | 2.2       | 3.4 | 2.7 | 1.9 | 2.7 | 2.4 |

表7 シェルター形状の違いによるガス捕集量

(μmol)

| Period   | φ47mm Polyamide |                  |                 |                 | φ26mm NaNO <sub>2</sub> |                |                 |      |
|----------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|----------------|-----------------|------|
|          | HCl             | HNO <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> | HCl                     | O <sub>3</sub> | SO <sub>2</sub> |      |
| 9/30~    | A               | 0.16             | 0.17            | 0.18            | 0.51                    | 0.06           | 1.41            | 0.18 |
| 10/7     | B               | 0.13             | 0.19            | 0.18            | 0.46                    | 0.06           | 1.36            | 0.20 |
| 9/30~    | A               | 0.37             | 0.39            | 0.36            | 1.27                    | 0.14           | 2.91            | 0.32 |
| 10/15    | B               | 0.34             | 0.38            | 0.35            | 1.18                    | 0.11           | 2.85            | 0.37 |
| 9/30~    | A               | 0.46             | 0.52            | 0.53            | 2.00                    | 0.18           | 4.19            | 0.45 |
| 10/21    | B               | 0.45             | 0.57            | 0.53            | 1.92                    | 0.16           | 4.11            | 0.52 |
| 9/30~    | A               | 0.70             | 0.62            | 0.67            | 2.43                    | 0.24           | 5.35            | 0.54 |
| 10/28    | B               | 0.81             | 0.70            | 0.63            | 2.43                    | 0.22           | 5.06            | 0.64 |
| A/B(AVE) |                 | 1.05             | 0.93            | 1.04            | 1.06                    | 1.12           | 1.03            | 0.86 |

A: Old type shelter, B: New type shelter

N式サンプラーのブランク値はNH<sub>3</sub>, HCl, O<sub>3</sub>でやや大きかったが、実試料の多くは捕集量がブランクの1オーダー以上大きかった。O式サンプラーは、N式に比べ濾紙面積が小さいこともありブランクは小さかったが、実試料の捕集量も少なかった。

パッシブサンプラーによるガス成分捕集量と4段濾紙法による時間加重平均濃度との関係を見たところ、N-PAにより累積的に捕集されたのはHNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>であった。しかしHClは冬期に多くの機関で累積的に捕集されたものの、夏期には累積的に捕集されなかった。N-NaNO<sub>2</sub>はO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, HClを、N-NH<sub>3</sub>とO-NH<sub>3</sub>はNH<sub>3</sub>をそれぞれ

累積的に捕集した。

パッシブサンプラーの繰返し測定精度は、N式ではすべてのサンプラーでおおむね相対標準偏差が10%以下と良好な結果を示したが、O式はO<sub>3</sub>を除きバラツキが大きかった。

4段濾紙法または自動測定機による大気濃度とばく露期間を基準にして、パッシブ法の全データを用いてサンプリング速度(k値)を算出したところ、N式のk値はO式よりも大きく、同じH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>含浸濾紙を使用したサンプラーのNH<sub>3</sub>のk値はN式がO式より5倍程度大きかった。k値は機関や季節により違いがあったが、気温、湿度、風速などとの間には有意の関係が認められなかった。k値がどのような要因により影響を受けているのか、気象要素を含めてさらに検討していくことは今後の重要な課題と考えられる。

共同調査用に作成したシェルターと従来から使用していたタイプのを比較試験した結果、この2種類のばく露シェルターによる捕集量の違いは小さかった。

共同調査研究者の氏名と所属は以下のとおり。

西川 嘉範\*<sup>1</sup>、田口 圭介\*<sup>1</sup>、平木 隆年\*<sup>2</sup>、藍川 昌秀\*<sup>2</sup>、  
玉置 元則\*<sup>2</sup>、山川 和彦\*<sup>3</sup>、都築 英明\*<sup>3</sup>、水本 美佳\*<sup>3</sup>、  
酒井 哲男\*<sup>4</sup>・北瀬 勝\*<sup>4</sup>、下村 恵勇\*<sup>5</sup>、松本 光弘\*<sup>5</sup>、  
橋本 俊一\*<sup>6</sup>、藤澤 明子\*<sup>7</sup>、横江 斉\*<sup>7</sup>、落井 勲\*<sup>8</sup>、  
原 浩子\*<sup>9</sup>、熊谷 禎晃\*<sup>9</sup>、木下 庸子\*<sup>10</sup>、佐野 政文\*<sup>10</sup>、

山本 暁人\*<sup>11</sup>, 角田 寛\*<sup>12</sup>, 岡 正人\*<sup>12</sup>, 上平 修司\*<sup>13</sup>, 有本 光良\*<sup>13</sup>

\*1 Yoshinori NISHIKAWA, Keisuke TAGUCHI (大阪府環境情報センター) Environmental Pollution Control Center, Osaka Prefecture, \*2 Takatoshi HIRAKI, Masahide AIKAWA, Motonori Tamaki (兵庫県立健康環境科学研究センター) Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, \*3 Kazuhiko YAMAKAWA, Hideaki TSUZUKI, Mika MIZUMOTO (京都府保健環境研究所) Kyoto Prefectural Institute of Hygienic and Environmental Sciences, \*4 Tetsuo SAKAI, Masaru KITASE (名古屋市環境科学研究センター) Nagoya City Institute for Environmental Sciences, \*5 Sigeo SHIMOMURA, Mitsuhiro MATSUMOTO (奈良県保健環境研究センター) Nara Prefectural Institute for Hygiene and Environment, \*6 Toshikazu HASHIMOTO (富山県環境科学センター) Toyama Prefectural Environmental Science Research Center, \*7 Akiko FUJISAWA, Hitoshi YOKOE (石川県保健環境センター) Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, \*8 Tadasu OCHI (福井県衛生環境研究センター) Fukui Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, \*9 Hiroko HARA, Sadaaki KUMAGAI (愛知県環境調査センター) Aichi Environmental Research Center, \*10 Tsuneko KINOSHITA, Masafumi SANO (滋賀県立衛生環境センター) Shiga Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, \*11 Akito YAMAMOTO (京都市衛生公害研究所) Kyoto City Institute of Health and Environmental Sciences, \*12 Hiroshi SUMITA, Masato OKA (岐阜県保健環境研究所) Gifu Prefectural Institute of Health and Environmental Sciences, \*13 Syuji UEHIRA, Mitsuyoshi ARIMOTO (和歌山県衛生公害研究センター) Wakayama Prefectural Research Center of Environmental Public Health

— 参 考 文 献 —

- 1) 玉置元則, 平木隆年, 田口圭介, 西川嘉範, 松本光弘: 全公研, 東海・近畿・北陸支部での酸性雨共同調査10年の歩み, 全国環境研会誌, 26(1), pp.45-55, 2001
- 2) 松本光弘, 植田直隆, 青山善幸, 都築英明, 西川嘉範, 田口圭介, 玉置元則, 平木隆年, 正賀充, 酒井哲男, 北瀬勝: インフアレシヤル法による東海・近畿・北陸地域における乾性沈着量の評価—平成9年度全公研東海・近畿・北陸支部共同調査(乾性沈着量)—, 全公研会誌, 24, pp.190-198, 1999
- 3) 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀, 西川嘉範, 田口圭介, 松本光弘: 乾性沈着モニタリングにおける4段濾紙法の技術的評価, 大気環境学会誌, 36(5), pp.308-317, 2001
- 4) 松本光弘, 玉置元則, 平木隆年, 藍川昌秀, 田口圭介, 西川嘉範: 4段濾紙法による乾性沈着の問題点—ポリアミド濾紙によるNH<sub>3</sub>ガス捕集のメカニズム—, 環境と測定技術, 28(3), pp.55-60, 2001
- 5) 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, Anal. Chem. 65, pp. 209-214, 1993
- 6) 西川嘉範, 田口圭介, 井上香織, 吉村健一郎: 大気中ガス成分のパッシブ簡易測定法の検討, 環境化学, 10(2), pp.281-289, 2000
- 7) Y. Nishikawa, K. Taguchi, Y. Tsujino and K. Kuwata: Ion Chromatographic Determination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere by Using a Triethanolamine-Coated Cartridge, J. Chromatogr., 370, pp. 121-129, 1986
- 8) Y. Nishikawa and K.Taguchi: Ion Chromatographic Determination of Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide in the Atmosphere Using Triethanolamine-Potassium Hydroxide-Coated Cartridges, J. Chromatogr., 396, pp. 251-259, 1987