

二酸化窒素の各種簡易測定器の特徴点について

Study on Cumulative Survey Techniques for Atmospheric Nitrogen Dioxide

広瀬 健二 Kenji HIROSE
井上 俊明 Toshiaki INOUE
佐藤 静雄 Shizuo SATOH

キーワード：二酸化窒素、簡易測定法、大気汚染

Key words : nitrogen dioxide, cumulative survey technique, air pollution

1 はじめに

環境問題への市民の関心の高まりとともに、住民が自分の生活している地域の大气汚染を測定する行動が増えてきている^{1) 2)}。神奈川県下においても県内の市民団体が集まって神奈川県大気汚染測定協議会を結成し、6月と12月に県下一斉に約20,000箇所にて二酸化窒素（以下、NO₂とする）を測定するなどの活動を行っている³⁾。この調査では生協法の新カプセル（以下生協法新とする）と旧カプセル（以下生協法旧とする）を使用している。

川崎市ではNO₂の簡易測定法として、かつてトリエタノールアミンろ紙法やトリエタノールアミンプレート法^{4) 5)}を用いていたが、近年PTIO法⁶⁾を用いて極地汚染の状況を調査している。

これらの他にも、柳沢方式（以下柳沢法とする）^{7) 8)}や青木らのガスパック⁹⁾などの簡易測定器が市販されている。

本報告は、神奈川県内で多く用いられている生協法新、生協法旧、PTIO法、柳沢法について、実測調査と資料収集を通して各種簡易測定器の特徴点に付いて若干の知見を得たので報告する。

なお、本調査は市民との共同調査（生協ゆい環境委員会）として実施した。

2 調査内容

調査対象とした簡易測定器の概要については表1に示した。資料収集は、各方法のサンプラーの原理や価格、操作の簡便性などを調べた。

実測調査した地点の概要については表2に示したが、地点1～6は川崎区内、地点7～10は東海道線より北部の地域である。地点2、3、9は車道端、地点1は車道端から8m、地点4、5は路地沿い、他は住宅地の中である。また、測定の高さは1.5mを基本にしたが、地点6は三階建て屋上、地点7は二階ベランダ、地点10は3階ベランダであった。

設置・回収については、地点1～6については公害研究所職員、地点7～10は生協ゆいの環境委員が行った。

ただし、柳沢法は簡易測定法の中では比較的成本が高いので、地点1と地点6でのみの調査とした。

また、この簡易測定の結果を考察するために、川崎市一般環境大気測定所の連続測定値との比較を行った。地点1では同一地点に常時監視測定所がある。地点6では約50m離れているが高さも同じ所に常時監視測定所が設置されており、このデータを地点6との比較対象とした。

表1 検討した簡易測定器の概要

| 名 称 | 価 格 | 特 徴 点 |
|------------------------------------|------------------------------------|---|
| PTIO法サンプラー ろ紙（20枚入） 試薬 | 3,000円 2,000円 市販品なし | 分子拡散を利用したサンプラー、NO _x も同時に測定可能 |
| 生協法新サンプラー ろ紙（50枚入） 試薬（50検体分） | 220円 500円 1,500円 | 分子拡散膜を利用したサンプラー |
| 生協法旧サンプラー ろ紙 試薬（50検体分） | 70円 サンプラーの 再利用なし 1,000円 | プラスチックの円筒を使用、再利用は出来ない 値段が安い |
| 柳沢法サンプラー ろ紙 試薬 | 1,200円 サンプラーの 再利用なし 市販品なし | 分子拡散膜を利用したサンプラー、パッケージタイプ、再利用は出来ない |

ただし、価格は1996年8月1日現在

表2 測定地点の状況

| 地点 | 主要な車道端からの距離 | 測定地点の特性 |
|----|------------------------|---|
| 1 | 産業道路の車道端から 8m | 自動車排出ガス池上測定所の測定口付近 |
| 2 | 産業道路の車道端 | 産業道路・鋼管通り交差点 |
| 3 | 産業道路から100m 市電通りの車道端 | 市電通りの車道端の交通標識の柱 市電通りは4車線、大型車の交通量が多い |
| 4 | 産業道路から200m | 住宅街の路地の電柱 |
| 5 | 市電通りから 35m | |
| 6 | 産業道路から300m | 児童公園の中の立ち木 |
| 7 | 市電通りから 80m | |
| 8 | 産業道路から450m | 公害研究所の屋上、地上15m 隣の田島健康ランチ屋上に一般環境大気田島測定所がある。 |
| 9 | 国道409号線から500m | 道路を挟んで冷凍倉庫があり大型トラックが出入りする。マンション2階のベランダ |
| 10 | 県道子母口綱島線から300m | バス通りから20m、地上1.5m |
| 9 | 国道409号線の車道端 | 小向西町4丁目交差点から小杉方面へ50mの下り線側の街路樹 |
| 10 | 尻手黒川道路から400m | 丘の頂上の5階建てマンションの3階ベランダ |

表3 測定期間と気象条件

| | 期 間 | 天 候 | 気温 ℃ | 湿度 % |
|-----|-----------------------|--------------|---------|---------|
| 1日目 | 6月12日(水)am9～13日(木)am9 | 曇り-時雨 | 22.4 | 80.4 |
| 2日目 | 6月13日(木)am9～14日(金)am9 | 曇り-時雨 | 21.3 | 86.0 |
| 3日目 | 6月14日(金)am9～15日(土)am9 | 雨 | 20.7 | 96.9 |
| 4日目 | 6月15日(土)am9～16日(日)am9 | 曇り | 24.2 | 80.8 |
| 5日目 | 6月16日(日)am9～17日(月)am9 | 晴れ | 24.8 | 79.0 |
| 6日目 | 6月17日(月)am9～18日(火)am9 | 曇り後晴れ | 24.3 | 87.5 |
| 7日目 | 6月18日(火)am9～19日(水)am9 | 曇り後雨 (強風) | 22.7 | 77.2 |
| 8日目 | 6月19日(水)am9～20日(木)am9 | 晴れ-時雨 | 24.4 | 53.8 |
| 9日目 | 6月20日(木)am9～21日(金)am9 | 晴れ-時雨 | 23.2 | 79.5 |

測定時間については午前9時を基本にしたが、測定地点によって多少の違いはある。

なお、回収時間が大幅にずれた場合は、測定結果については暴露時間で補正をした。

3 調査結果

3.1 各種簡易測定器の特徴について

測定原理はすべてトリエタノールアミンを含浸させたろ紙へのNO_x吸着捕集であり、ジアゾ化試薬とカップリング試薬による発色分析である。

PTIO法の特徴はNO₂とNOが同時に測れることである。サンプラーの価格は3,000円であり、ろ紙を交換することにより再利用できる。分析には、試験管などの器具のほか、冷蔵庫と比色計が必要である。

生協法新は、サンプラーの価格が220円であり、ろ紙を交換することにより再利用できる。また、サンプラーに発色液を入れることができる。なお、測定は市販のエコアナライザー(商品名)を用いて分析する。分析結果は濃度表示され、操作は比較的簡単である。

生協法旧は、サンプラーの価格が70円と今回検討したサンプラーの中では最も廉価であった。しかし、繰り返し利用は出来ない。前者と同様に、サンプラーに発色液を入れることができる。測定は市販のエコアナライザー(商品名)を用いて測定し、それに換算値を乗じる。操作は比較的簡単である。

柳沢法は、サンプラーの価格が1,200円であり、繰り返し利用はできない。分析には、試験管などの器具と比色計が必要である。

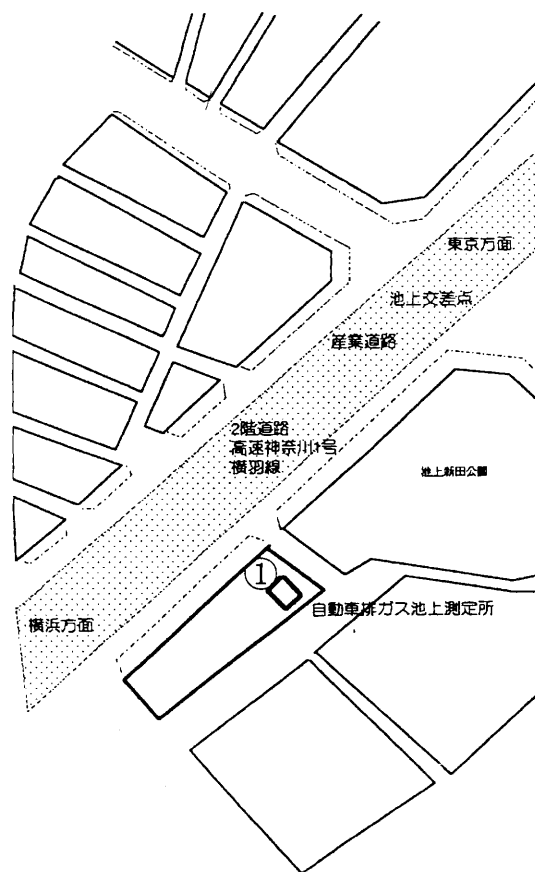


図1 調査地点(地点1周辺)

3.2 実測調査について

調査地点の内、地点1については図1、地点2～6については図2に各々示した。地点1は自動車排ガス池上測定所であり、産業道路に面した地点である。地点2～6も産業道路の鋼管通り交差点周辺である。地点7、8、10は住宅地、地点9は国道409号線の車道端である。

調査は1996年6月12日（水）から8日間（地点1と地点6は10日間）実施した。この期間の気象条件を表3に示したが、小雨の日が多く、また強風の日もあるなど、大気汚染測定には厳しい気象条件であった。PTIO法については、平均気温と湿度で測定値の補正を行った。

午前9時を基本に簡易サンプラーを設置し、翌日の同時刻に回収した。回収時刻に大幅なずれがあった場合は、測定時間で補正を行った。

分析操作は、各測定法のマニュアルどおりに行った。分析装置は生協法新ではエコアナライザーを使用した。生協法旧はエコアナライザーで測定した後に市民団体が用いている換算係数(0.496)を乗じて結果を算出した。

4 結果と考察

4.1 簡易測定器による実測について

調査期間中の測定器別濃度平均値(地点別及び全地点平均)を表4に示した。また、各地点の濃度平均値を図3に示した。図4には地点1と地点6の柳沢法と環境常時監視データ(以下自動測定器とする)を追加して示した。この図からも明らかなように全般的に生協法旧は高い濃度を示し、柳沢法は低めの濃度を示していた。

また、PTIO法と生協法新を比べるとPTIO法の方が低めの濃度を示した。

なお、生協法旧は相対的に非常に高い濃度を示す地点と低い濃度を示す地点に分かれた。このことについて考察するために「地点ごとの濃度平均値の生協法旧/PTIO法の比」を表5に示した。比が2以上を示している地点が主要幹線道路沿いの地点であり、比較的高い地点

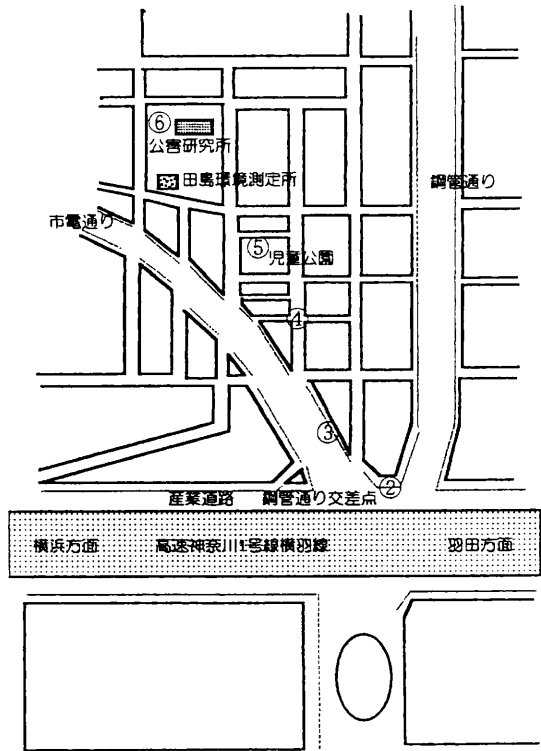


図2 調査地点(地点2～6)

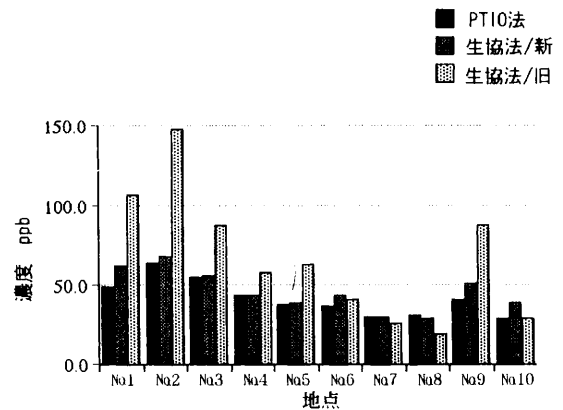


図3 各地点の濃度平均値

表4 測定期間中の各地点ごとの平均値(ppb)

| | PTIO法 | 生協法新 | 生協法旧 | 柳沢法 | 自動測定器 |
|-------|-------|------|------|-----|-------|
| No.1 | 49 | 62 | 107 | 38 | 45 |
| No.2 | 64 | 68 | 148 | | |
| No.3 | 55 | 56 | 88 | | |
| No.4 | 44 | 44 | 58 | | |
| No.5 | 38 | 39 | 63 | | |
| No.6 | 37 | 44 | 41 | 31 | 35 |
| No.7 | 30 | 30 | 26 | | |
| No.8 | 31 | 29 | 19 | | |
| No.9 | 41 | 51 | 88 | | |
| No.10 | 29 | 39 | 29 | | |
| 全地点 | 42 | 46 | 67 | | |

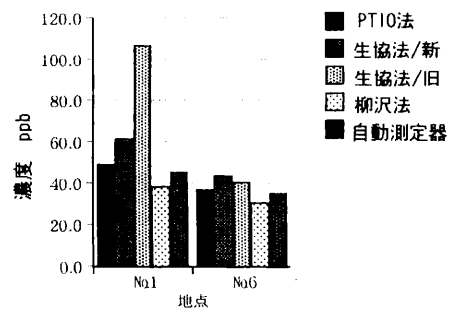


図4 地点1, 地点6の濃度平均値

も道路沿いの地点であった。また、比が1以下の地点は住宅地のなかの地点であった。

このことから、生協法旧は道路からの直接的な影響を受ける地点では、高い濃度を示す傾向にあることが分かる。このことについて、生協法旧はガス状のNO₂の他、粒子状物質に含まれているNO₂を合わせて測定しているとの見解もある。¹⁰⁾

4.2 簡易測定器の比較

各測定器の測定結果で比較できるデータについて差の検定を行い、そのマトリックス表を表6に示した。1%の危険率で有為の差について検定するとPT10法と自動測定器のデータだけ有為の差がなく、その他は有為の差があるとの結果になった。

このことから、環境常時監視データとの対比を行う場合は、PT10法が優れていると思われる。

また、寄与率 (r²) のマトリックス表を表7に示したが、相関関係が最も高いのは、「柳沢法と自動測定器」のデータであり、次に「PT10法と自動測定器」、「PT10法と柳沢法」のデータであった。寄与率の一番低かったのは「自動測定器と生協法旧」の0.36であった。

測定期間中の経日変化をグラフにして地点1は図5、地点6は図6に示した。地点1では生協法旧が高めの濃度を示していた。また、地点6では生協法新の濃度が他の方法と傾向の違う変化を示していた。

表5 地点ごとの生協法旧/PT10法の比

| No.1 | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 | No.6 | No.7 | No.8 | No.9 | No.10 |
|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| 2.2 | 2.3 | 1.6 | 1.3 | 1.6 | 1.1 | 0.9 | 0.6 | 2.1 | 1.0 |

表6 t検定(1%危険率)有為の差

| | PT10法 | 生協法新 | 生協法旧 | 柳沢法 | 自動測定器 |
|-------|-------|------|------|-----|-------|
| PT10法 | | | | | |
| 生協法新 | あり | | | | |
| 生協法旧 | あり | あり | | | |
| 柳沢法 | あり | あり | あり | | |
| 自動測定器 | なし | あり | あり | あり | |

表7 寄与率(r²)の各測定法の相関図

| | PT10法 | 生協法新 | 生協法旧 | 柳沢法 | 自動測定器 |
|-------|-------|------|------|------|-------|
| PT10法 | | | | | |
| 生協法新 | 0.57 | | | | |
| 生協法旧 | 0.40 | 0.44 | | | |
| 柳沢法 | 0.72 | 0.51 | 0.46 | | |
| 自動測定器 | 0.80 | 0.63 | 0.36 | 0.91 | |

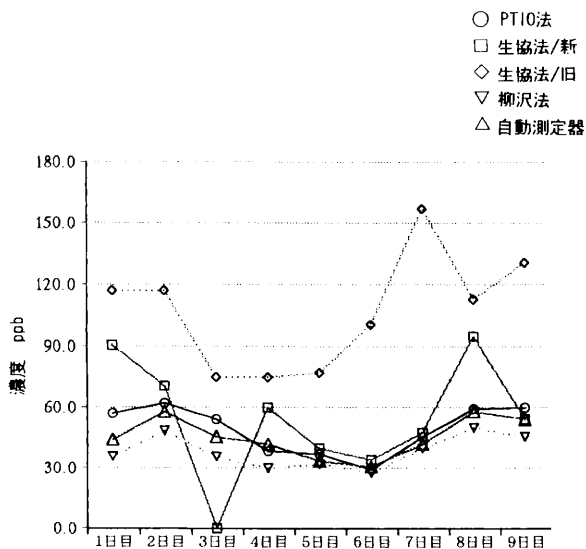


図5 地点1の経日変化

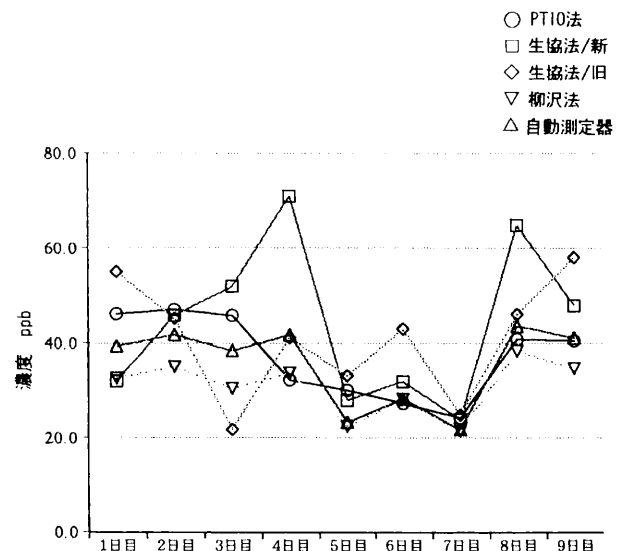


図6 地点6の経日変化

5 まとめ

- (1) 4種類の簡易測定器の概要を調査したが、簡便性では生協法新・旧が優れている。また、コストも生協法旧が最も安く、次に生協法新、P T I O法の順で、柳沢法は繰り返し利用が出来ない点も含めて、最もコストがかかると思われる。
- (2) 生協法旧は道路沿道のデータが他の測定器と違った傾向を示すことが分かった。
- (3) 測定結果の平均値は、高い方から生協法旧、生協法新、P T I O法、柳沢法の順であった。
- (4) 自動測定器を用いた環境常時監視データとの対比を行う場合は、P T I O法が優れていると思われる。

なお、本調査は「生活共同組合ゆい環境委員会」の協力で企画・実施することができましたことを感謝いたします。

文 献

- 1) 育友会公害研究所所報；二酸化窒素による大気汚染, 1 (1995)
- 2) 永山紀子；生協組員による環境測定運動, 合成洗剤研究会誌, 19(1) (1995)
- 3) 近藤博；神奈川等における住民による大気汚染 (N O₂) 測定活動の概況と今後の課題, 合成洗剤研究会誌, 19(1) (1995)
- 4) 窒素酸化物簡易測定法研究会；昭和51年度環境における大気汚染物質の分布量に関する研究, 昭和51年度環境庁委託事業報告書, 昭和52年3月(1977)
- 5) 二酸化窒素に係わる判定条件等についての専門委員会報告, 大気汚染学会, 13, 111-209, (1978)
- 6) 平野耕一郎, 前田裕行；分子拡散法によるN O, N O₂同時測定, 第26回大気汚染学会講演要旨集(1985)
- 7) 柳沢幸雄, 西村肇；生活環境中濃度測定用N O₂パーソナル・サンプラー, 大気汚染学会誌, 15, 第8号(1980)
- 8) 日本環境センター, バッチ型二酸化窒素簡易測定器の検討, 環境庁委託業務結果報告書, 昭和55年3月(1980)
- 9) 青木一幸；分子拡散を利用したサンプリング法について—N O₂測定への応用, 第19回大気汚染学会講演要旨集, 240(1978)
- 10) 育友会公害研究所所報；二酸化窒素による大気汚染, 2 (1995)