報 文

パッシブサンプラーを用いる山間部における大気中二酸化窒素及び二酸化硫黄の簡易測定法

山田 悦^{*}, 吉田 大作^{*}, 胡 連春^{**}, 山田 武^{***}

A simple measurement method of atmospheric nitrogen dioxide and sulfur dioxide in mountains using passive samplers

Etsu YAMADA, Daisaku YOSHIDA^{*}, Lian-Chun HU^{**} and Takeshi YAMADA^{***}

^{*}Department of Chemistry and Materials Technology, ^{**}Center for Environmental Science, ^{***}Department of Polymer Science, Kyoto Institute of Technology, Sakyo-ku, Kyoto 606

(Received 26 July 1996, Accepted 23 August 1996)

Passive samplers for the determination of NO₂ and SO₂ in the ambient air of mountains were investigated and applied to a spatial analysis of air pollutants along the slope of Mt. Hiei. Yanagisawa-type samplers were used for determining the atmospheric NO₂. After they were exposed for 24 h, the absorbed NO₂ was measured colorimetrically by the Saltzman method. However, SO₂ samplers comprising an absorbent filter containing sodium carbonate solution were made and exposed for 20 days. The absorbed SO₂ was oxidized to SO₄²⁻ with a H₂O₂ solution and determined by ion chromatography. Samplers were set up in 13 locations at Mt. Hiei and also at an air-pollution monitoring station of Kyoto city. The relative standard deviation for NO₂ and SO₂ determinations by these gas samplers were 1.5~4.0% and 3~10%, respectively. The average concentration of atmospheric NO₂ at Mt. Hiei was about 7 ppb. The NO₂ concentration and its distribution along the slope of Mt. Hiei changed considerably both daily and seasonally. However, the concentration of atmospheric SO₂ at Mt. Hiei, with a mean value of about 3 ppb, was lower than that of NO₂, and scarcely changed.

Keywords : passive sampler; NO₂; SO₂; ambient air of mountains; Mt. Hiei.

1 緒 言

世界的に酸性雨など酸性降下物による森林衰退が報告されており、京都においても比叡山及びその周辺の山で、近年、マツやスギの立ち枯れが顕著である。そこで著者らは京都里山での土壌酸性化に関する研究を行い、京都盆地を囲む比叡山など主な 15 の山々で土壌の酸性

度と化学組成を調べ、土壌 pH の平均値が 4.26 とかなり酸性であり、特に京都盆地を三方から囲んでいる山の土壌緩衝能の低下が推測された¹⁾。更にこれらの山の土壌特性は標高により異なることも明らかとなった²⁾。

本研究では、京都盆地の山の土壌酸性化の原因を解明する研究の一環として、山間部における酸性大気汚染物質 {二酸化窒素 (NO₂), 二酸化硫黄 (SO₂)} の簡易測定法について検討した。山間部における酸性大気汚染物質の測定は、苗村ら³⁾⁴⁾の研究を除いてはほとんど行われていない。通常の自動測定器では設置のための費用や場所、電源の問題などから任意の場所での広域的な測定

^{*} 京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科,

^{**} 京都工芸繊維大学環境科学センター,

^{***} 京都工芸繊維大学繊維学部高分子学科: 606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町

は困難である。そこで多地点における同時測定が可能で小型、軽量で電源などが必要ないため任意の場所に設置でき、又安価で取り扱いが容易なパッシブサンプラーを用い、山間部における NO_2 及び SO_2 の分析法を検討し、比叡山におけるこれら微量大気汚染物質濃度の測定に適用した。

2 実験方法

2・1 大気環境中の NO_2 の測定法

NO_2 測定用パッシブサンプラーは、生活環境中の NO_2 が人間の健康へ与える影響を調べるため、個人被ばく量測定用に考案された柳沢式のフィルターパッチを用いた³⁾。このパッシブサンプラーは、吸収濾紙としてセルロース繊維製濾紙にトリエタノールアミンを含浸させ、その上には水性のポリフロンフィルター（四フッ化エチレン樹脂製）を5枚重ねパッジケースに入れたものである。大きさが $5\text{ cm} \times 4\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 、重量 1.6 g と小型、軽量で電源等もないため任意の場所に取り付けることができる。

柳沢式フィルターパッチを設置し、24時間暴露後回収し、パッジケースから吸収濾紙を取り出しふた付き試験管に入れ、ザルツマン試薬 10 ml を加え、ふたをして時々静かに振り混ぜながら 25°C で1時間放置した。発色は30分以上でほぼ一定となるため、本法では発色時間を1時間とした。発色が完了した液を 10 mm の石英セルを用い、波長 545 nm で吸光度を測定した。ザルツマン試薬は、スルファニル酸 5 g を約 700 ml の蒸留水に溶解した後、 50 ml のリン酸（85%）を加えてよく混合した後、 $0.1\text{ wt}\%$ の N -(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩溶液 50 ml を添加し、蒸留水を加えて 1 l とした混合溶液である。亜硝酸イオンの標準液は、 1000 ppm の和光純薬製イオンクロマトグラフ用標準液を用いた。分光光度計は、日本分光製 Ubest-30 を使用した。大気中の NO_2 濃度は、ザルツマン法による試料吸光度から算出式に従って日平均濃度を求めた。

物質拡散の式などから、 NO_2 の吸収量 $M[\text{mol}]$ は、式(1)で表すことができる⁵⁾。

$$M = K_{OG} A \tau (1/RT) f_{\text{NO}_2} \times 10^{-9} \quad (1)$$

K_{OG} : 総括物質移動係数, A : 界面面積 [cm^2],

τ : 暴露時間 [s], f : NO_2 濃度 [ppb]

20°C での NO_2 の吸収量は、最も平均的な風速 2.0 m/s 、湿度 60% での $K_{OG} = 0.14\text{ cm/s}$ を用いて式(2)となる。

Fig. 1 Exploded diagram of the passive sampler for SO_2

$$M = 4.97 \times 10^{-9} f_{\text{NO}_2} \quad (2)$$

ザルツマン法による亜硝酸イオンの検量線と試料の吸光度から日平均濃度 f_{NO_2} を求める。

2・2 大気環境中の SO_2 の測定法

SO_2 測定用パッシブサンプラーは、北海道大学で検討されている分子拡散サンプラー⁶⁾⁷⁾を参考にして自作した (Fig. 1)。高さ 46 mm 、直径 36 mm のポリカーボネート製の容器の底をくり抜き、直射日光を遮へいするために市販のアルミはくを、吸収濾紙への染み込み防止のためにポリエステルフィルムを敷き、試薬含浸濾紙を挟み、その下にポリフロンフィルターを2枚重ね、それらを2個のOリングで上下から挟み、しっかり固定した。アルミはく、ポリエステルフィルム及びポリフロンフィルターは直径 36 mm に切り抜いた。試薬含浸濾紙は、東洋濾紙 (No. 51A) を $20\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ の大きさに切り、約 60°C の蒸留水に30分間、2回ずつ浸して洗浄を行い、 2.5% 炭酸ナトリウム水溶液に約1時間浸し、それをデシケーター中で自然乾燥させたものを用いた。ポリエステルフィルムは、OHP用フィルム（厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ ）を、ポリフロンフィルターは、東洋濾紙製 Polyflon Filter (PF040) ($\phi 4.0\text{ }\mu\text{m}$, 空げき率 70%) を使

用した。このポリフロンフィルターは、エアロゾルを除去する目的のほかに、風速の大小によるガス吸収量の相違を打ち消し、ガス成分の吸収を、ポリフロンフィルター内の細孔を通じ分子拡散のみにより進行させるためのものである。又、はっ水性であり、雨水の侵入を防ぐことができる。パッシブサンプラーは作製後、使用直前まで二重にしたビニール袋に収納し、作製後できるだけ早く使用するようにした。

自作した SO_2 測定用パッシブサンプラーを目的場所に設置し、一定時間 (15~30 日間) 暴露後回収した。吸収用紙を 30 ml の広口のポリ容器に入れ、蒸留水 15 ml を加え亜硫酸イオンにし、その直後に 30% 過酸化水素水 0.3 ml を添加して酸化して硫酸イオンにした。この試料は冷蔵庫に保存すると少なくとも 2 週間は安定である。陽イオン交換カートリッジ (東ソー製 Toyopak IC-SP S) を装着した 2 ml 注射器でイオンクロマトグラフ装置に試料 500 μl を注入した。イオンクロマトグラフ装置は、島津製 LC-10A 型を使用した。カラムは、ガードカラム Shim Pack IC-GA3 を前に接続した Shim Pack IC-A3 を用い、カラムオーブンは 40°C 一定とした。溶離液は 3.2 mM ピストリス-8 mM *p*-ヒドロキシ安息香酸を使用した。

2.3 比叡山における NO_2 及び SO_2 の測定法

ケーブル比叡駅付近の標高 700 m の地点から、きら坂の麓付近 (標高 170 m) まで高度約 30~80 m の間隔で 13 か所のサンプリング地点を設定した (Fig. 2)。標高は、いすゞ製作所製の高度計を用いて決定した。比較的風通しがよい場所にある木の高さ 1.5~2.0 m の所を選び、アルミパック (窒素雰囲気にて密封) よりフィルターバッグを取り出し、直ちに測定場所に設置した。このバッグは裏側から雨が入ることが分かったので、雨の降る可能性のある場合はビニールで裏側を覆った。24 時間の暴露後、チャック付きビニール袋に入れ、更にアルミパックに入れて密封して研究室に持ち帰った。直ちに NO_2 を吸収した用紙を取り出してザルツマン法により分析を行い、 NO_2 濃度の算出式に従って日平均濃度を求めた。 SO_2 測定用パッシブサンプラーも密封したビニール袋から取り出し、直ちに測定場所に設置した。サンプラーは、たこ糸をつけて風などで揺れ動かないようガムテープ等でしっかりと下向きに設置した。20 日間 (あるいは 15 日間) の暴露後、チャック付きビニール袋に入れ密封して研究室に持ち帰り、吸収用紙から SO_2 を抽出した溶液は冷蔵庫に保存し、1 週間以内に分析を行った。このパッシブサンプラーを京都市の大気汚

Fig. 2 Sampling location in Mt. Hiei

○: sampling points for NO_2 and SO_2 ; ●: sampling points for NO_2 only

染測定局にも設置し、溶液導電率法により測定された測定局の値とパッシブサンプラーの値を比較し、検量線を作成した。これを用い、比叡山で得られた吸収量を環境濃度に換算し、日平均濃度を求めた。

3 結果と考察

3.1 NO_2 測定用パッシブサンプラーの性能評価

ガスの拡散を利用した短期暴露用の NO_2 のパーソナルサンプラーとしては、本法で用いた柳沢ら⁵⁾の方法のほかに、福井⁶⁾、天谷⁹⁾、Ferm¹⁰⁾ 及び平野¹¹⁾の方法が報告されている。ここでは環境中の低濃度の NO_2 を精度よく簡便に測定できるサンプラーとして、柳沢と天谷のサンプラーの両方について用紙の空試験値、測定の感度及び同地点に設置したときの個々のサンプラーの吸収量のばらつき等について調べた。

柳沢式サンプラーの空試験の平均値 (ザルツマン法の吸光度) は 0.016 であり、環境大気濃度に換算して 0.90 ppb であった。平地において穏和な気候条件下でこのサンプラーごとのばらつきを調べると、0.2% ($n=5$) と非常に小さかった。次に比叡山において、1 か所に 5 個ずつサンプラーを設置してばらつきを調べたところ、日なたと日陰で相対標準偏差が 4.0% とやや高かったほかは、風向きの影響もほとんどなく 1.5% とばらつきは小さかった。柳沢式の標準偏差は、環境大気濃度に換算して 0.44 ppb であった。雨及び雪の影響は、かなりの豪雨のとき以外はほとんどなかった。又、トリエタノールアミン水溶液を用紙に含浸させ、乾燥させた NO_2 測定用分子拡散サンプラーは、気温低下に伴い

Fig. 3 Comparison of passive samplers to a standard continuous monitor

○: February; ●: March; △: April

NO₂ 捕集効率が急激に低下することが指摘されている⁶⁾。山間部では冬季と夏季ではかなりの温度差があり、例えば比叡山では1995年に-10°C(2月)~32°C(8月)と約40°Cの温度差があった。そこで比叡山から約10 km 南西方向にある京都市左京区の大気汚染測定局(高野)に1996年2月から4月にかけて柳沢式サンプラーを設置し自動測定値との比較を行い、その結果をFig. 3に示す。2月の気温は-2.0~1.0°C, 3月及び4月の平均気温はそれぞれ5°C, 15°Cであった。3月, 4月では、柳沢式サンプラーによる値は自動測定値と比較するとやや低値であったが、良い相関関係を示した $\{y=0.860x+0.247(r=0.996)\}$ 。一方、2月の値はこれらの値と比較すると低く、気温が0°C付近より低くなるとNO₂捕集効率の低下が認められたが、相関関係は良かった $\{y=0.723x-0.404(r=0.998)\}$ 。-5.0°C以下の冬季の比叡山に設置してもサンプラーの吸収効率は大きくは低下せず、気温0°C前後でNO₂捕集効率の低下がやや見られるがその温度付近では一定であり、十分補正できることが分かった。

一方、天谷式を比叡山、大文字山など山間部に設置した場合は相対標準偏差が10%以上と大きく、吸収速度が風速によって変化することが指摘されているように⁵⁾、風などの影響をかなり受けることが分かった。これは山間地のような低濃度地域(7 ppb以下)については天谷式は適当ではないという苗村ら⁴⁾の結果とも一致

Fig. 4 Relationship between the accumulated values of SO₂ concentration and the exposure time

した。そこで本研究では、雨や風の影響をほとんど受けて、個々のサンプラーの吸収量のばらつきも少ない柳沢式のサンプラーを、比叡山など環境中のNO₂測定に用いることとした。

3・2 SO₂ 測定法の検討

自作したSO₂測定用パッシブサンプラーの吸収用紙の空試験値、暴露時間を変化させたときの吸収感度、吸収量のばらつき等について調べた。吸収用紙の空試験値は、硫酸イオン濃度で10回の平均値が0.16 ppmであった。又、濃度が時間的に変化する大気環境中で測定を行い正しい日平均濃度を得るためには、吸収感度が時間とともに変わらないことが必要である。そこで京都市左京区の大気測定局にこのSO₂測定用パッシブサンプラーを設置し、10, 15, 20, 25, 30日暴露後のSO₂吸収量を測定した。この結果をFig. 4に示す。測定期間中SO₂の日平均値はほとんど変化なく3.6 ppb付近であり、SO₂吸収量は暴露時間とともに直線的に増加し、相関係数は0.99以上であった。よって30日間の暴露期間中、吸収感度は変化せず、総括物質移動係数は一定であり、大気環境中のSO₂測定として問題ないことが明らかとなった。平地において30日間暴露したときのこのサンプラーの捕集誤差は5.2%(n=5)であった。次に比叡山の異なる標高にそれぞれ5個ずつ設置して同様に吸収量のばらつきを調べたところ、相対標準偏差3~10%と場所によってばらつきにやや違いがあったも

Table 1 Analytical results of NO₂ at Mt. Hiei and at continuous monitoring station of Sakyo-ku in Kyoto city

Time	Mt. Hiei, ppb NO ₂			Sakyo-ku, ppb NO ₂		
	Altitude 700 m	Altitude 210 m	Average	Maximum	a.m. 5:00	Average
1995						
5/9-10	9.5	16.1 [†]	13.5	66	14	34.0
7/27-28	9.0	11.7	9.9	46	12	19.4
8/28-29	2.1	3.3	2.5	18	7	9.7
9/13-14	7.1	8.1	7.3	41	12	20.5
10/12-13	4.1	11.1	7.8	57	12	23.0
10/13-14	1.9	3.5	2.8	30	7	16.3
10/18-19	4.3	6.4	5.6	36	6	17.0
10/19-20	1.1	1.4	1.1	27	11	9.3
10/26-27	1.5	2.8	2.2	50	8	16.5
10/30-31	20.8	20.2 [†]	20.6	53	23	30.8
11/15-16	3.0	8.2	5.4	45	5	20.0
12/22-23	18.0	21.8	19.7	58	29	32.9
1996						
1/ 9-10	3.4	6.7	4.9	43	4	15.0
1/24-25	4.3	8.0	5.9	49	14	19.5
1/29-30	2.2	4.7	3.1	32	20	17.8
2/26-27	1.2	2.7	1.7	61	6	26.3

† altitude 170 m

のの満足のいく結果を得た。

沕紙に捕集した SO₂ は、過酸化水素水を含む水溶液で酸化し硫酸イオンにした後イオンクロマトグラフ法で測定したが、直接注入すると硫酸イオンのピークの前に負のピークが生じるため正確な測定ができなかった。これは吸収剤として用いた炭酸ナトリウムの影響であり、陽イオン交換カートリッジを装着してナトリウムイオンを除去後イオンクロマトグラフ装置に注入したところ、負のピークは生じず、精確に硫酸イオン濃度が測定できることが分かった。又、山間部の大気中の SO₂ はかなり低濃度であるが、注入量を 500 μ l に増やすと、硫酸イオン濃度で 0.1 ppm まで定量可能であり、暴露時間 15 日以上で比叡山などの山間部における大気中の SO₂ を測定するのに十分な感度が得られた。

3.3 比叡山における NO₂ 及び SO₂ の濃度及び京都市大気測定局の値との比較

柳沢式サンプラーを用いて、1995 年 5 月より比叡山のサンプリング地点 13 か所において 24 時間暴露で測定を開始した。1995 年 5 月から 1996 年 2 月までの比叡山における NO₂ 濃度の結果を Table 1 に示す。比叡山の NO₂ 濃度の平均値は 7.1 と 10 ppb 以下で、左京区大気汚染測定局の平均値 20.5 ppb と比較すると約 3 分の 1 の値であった。又、比叡山の NO₂ 濃度範囲は

1.1~20.6 ppb と、高濃度のときは低濃度の約 20 倍で、左京区大気汚染測定局の 9.3~34.0 ppb と比較すると濃度範囲が広く、時間変化が大きかったことが分かった。又、NO₂ 濃度が 20 ppb 前後と非常に高かった日は、1995 年 5 月から 1996 年 2 月にかけて 16 回測定した中で 10 月 30~31 日と 12 月 22~23 日の 2 回観察された。これらの日は京都市左京区の大気汚染局の値も平均 30.8, 32.9 ppb と他の日と比較するとかなり高く、午前 5 時になってもそれぞれ 23, 29 ppb と濃度が下がらず気温の逆転層の形成が考えられた。これらの日、天気は曇りで日照時間は少なく、比叡山測定局での風向が西南西~南南西の範囲であった。又、自作した SO₂ 測定用パッシブサンプラーを用いて、1995 年 11 月より比叡山の NO₂ のサンプリング地点 13 か所のうち、5 か所 (1996 年 2 月 27~3 月 13 日は 7 か所) において 20 日あるいは 15 日暴露で計 4 回測定を行った結果を Table 2 に示す。比叡山の SO₂ の日平均濃度は 3.1~3.6 ppb の範囲でその間の平均値は 3.3 ppb であり、約 10 km 南西の左京区大気汚染測定局における SO₂ 濃度の平均値 3.7 ppb と比較するとやや低い値であった。藤田は、日本の SO₂ の幾何平均濃度は寒候期で 5.6 ppb だが、測定局の多くは市街地に置かれているため過大に見積もっている可能性があり、土地利用の状況も考慮して日本全域での SO₂ の平均濃度は 3.2 ppb と推定している¹²⁾。

Table 2 Analytical results of SO₂ by passive sampler in Mt. Hiei

St. No.	Altitude/m	Diurnal average of SO ₂ , ppb			
		11/25~12/15	1/9~1/29	1/30~2/14	2/27~3/13
1	700	—	3.1	3.8	3.3
4	560	3.7	3.3	3.8	3.3
6	470	—	—	—	3.0
7	440	3.8	3.1	3.6	3.2
10	320	3.7	3.1	3.7	3.1
11	270	—	—	—	3.2
13	170	3.0	2.9	3.0	2.9
Mean value		3.5	3.1	3.6	3.1
Continuous monitoring data at Sakyo-ku station		3.4	3.4	4.2	3.7

比叡山の寒候期の値は、この推定値とほぼ一致する結果となった。

本研究で検討した NO₂ 及び SO₂ 測定用パッシブサンプラーを用いると、山間部における低濃度 NO₂ 及び SO₂ 測定が可能であることが分かった。しかし、比叡山のような山間部での NO₂ 濃度は日変化が大きく、短期暴露測定（24 時間暴露）のほかに長時間暴露測定を併用して行う必要があり、長時間暴露測定についても検討を行っている。又、大気中の SO₂ 濃度はかなり希薄であり、サンプラーの空試験値の低減化や測定の高感度化を更に検討する必要がある。

最後に、大気測定局のデータを提供くださった京都市役所衛生局環境保全室公害規制課、又左京大気測定局での測定にご協力いただいた京都市衛生公害研究所並びに京都市聴覚言語障害者センターに感謝の意を表する。

文 献

- 1) 山田 武, 大野原 基, 佐藤昌憲, 山田 悦: 環境科学会誌, **9**, 211 (1996).
- 2) 山田 武, 大野原 基, 山田 悦: 環境科学会 1995 年会講演要旨集, p. 59 (1995).
- 3) 苗村晶彦, 川口優子, 中根周歩, 福岡義隆, 佐久川 弘, 土谷彰男: 環境科学会 1995 年会講演要旨集, p. 63 (1995).
- 4) 苗村晶彦, 中根周歩: 環境科学会誌, **9**, 65 (1996).
- 5) 柳沢幸雄, 西村 肇: 大気汚染学会誌, **15**, 316 (1980).
- 6) 森川多津子, 太田幸雄, 村尾直人, 溝口 勲: 環境科学会誌, **3**, 223 (1990).
- 7) 前田高尚, 太田幸雄, 村尾直人, 溝口 勲, 小林弘幸: 環境科学会誌, **7**, 129 (1994).
- 8) 福井昭三: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **12**, 1005 (1963).
- 9) 天谷和夫: 大気汚染研究, **9**, 192 (1974).
- 10) M. Ferm: A sensitive diffusional sampler, Swedish Environmental Research Institute L91-172, p. 1 (1991).
- 11) 平野耕一郎: 文部省科学研究費補助金・国際学術研究 (伊永班) 研究成果報告書, Vol. 1, p. 37 (1996).
- 12) 藤田慎一: 環境科学会誌, **9**, 185 (1996).

要 旨

京都盆地の山の土壌酸性化の原因を解明する研究の一環として、電源などがないため任意の場所に設置でき多地点における同時測定が可能なパッシブサンプラーを用い、山間部における二酸化窒素 (NO₂) 及び二酸化硫黄 (SO₂) の分析法を検討し、比叡山におけるこれら微量大気汚染物質濃度の測定に適用した。NO₂ 測定には柳沢式パッシブサンプラーを用い、24 時間暴露後ザルツマン法で測定した。SO₂ 測定には炭酸ナトリウム含浸フィルターを保持したサンプラーを自作し、20 日間暴露後過酸化水素水で酸化して硫酸イオンとし、イオンクロマトグラフ法で測定した。サンプラーは比叡山の 13 か所と京都市大気測定局に設置した。山間部での NO₂ 及び SO₂ 測定の相対標準偏差はそれぞれ 1.5~4.0% 及び 3~10% であった。比叡山の NO₂ 濃度の平均値は約 7 ppb で、NO₂ 濃度及びその標高分布は日変化並びに季節変化が大であった。SO₂ 濃度の平均値は約 3 ppb で NO₂ 濃度より低く、濃度変化も小さかった。