特集・環境の簡易測定の実状と将来

文化財等の影響調査に用いられている簡易測定

藁 科 宗 博*

1. はじめに

文化財は過去の社会構造の遍歴を実証し現代および未来の文化社会の構築に貢献する貴重な文献資料であり一度失うと再び造出することのできない人類共有の遺産である¹⁾。保存科学の専門家である門倉は述べており、文化財の保存環境と汚染因子についてまとめている。文化財やそれを取り巻く環境について解説するとともに、大気汚染因子の影響として、二酸化イオウ、二酸化窒素、塩素化合物、酸性雨、酸性霧、浮遊微粒子およびその他(メルカプタン類、硫化水素などのイオウ化合物)と分類考察し、その測定例を挙げている。また、「文化財の保存環境は屋外と屋内、空気調節設備、展示、公開、保存収蔵、立地条件あるいは、これらが複合された条件が考えられる。汚染因子の挙動は、発生源や気象要因と関連があり、1地点で代表されるものではなく、同時に数地点の長期間の観測が要求される。文化財の保存環境に於ける調査は電源、振動、騒音、安全性など制限されることがあり、高価な自動測定機の採用は経費等、諸事情により極めて難しい。そこで、比較的取り扱いの容易な簡易測定法が有効である。」と述べ、種々の簡易測定法で応用測定している¹⁾。また、西山は²⁾北部奈良盆地における大気汚染の測定を実施しているが、狭い地域内に多くの測定点を設定すること、10年間継続すること、1ヶ月毎の大気汚染濃度の積算値を測定したいこと、取り扱いが簡便であること、等の条件を満たすものとして簡易測定法であるトリエタノールアミン円筒ろ紙法を採用し、文化財の素材である金属板や杉板に塗布した顔料のテストピースの色彩変化(劣化)と大気汚染について考察している。いずれも、文化財と大気汚染

を考える場合の簡易測定法の有効性が示されている。

どのような簡易測定法が利用し得るかは、溝口ら³⁾が簡易測定法の考え方、種類、特徴、原理、用途について整理しており、その中から有効な手段を見いだし得る。ただ、今後とも文化財等の影響調査に対し問題となる大気汚染物質の主たるものは、二酸化イオウと窒素酸化物と考えられ、これらは酸性雨、酸性霧の原因物質でもあり、それらの測定の重要性はますます大きくなると考えられる。現在、NO₂あるいはNO_xについてよく検討され市販されている分子拡散サンプラーがあり^{4),5),6),7)}、環境大気汚染の測定によく用いられている。しかし、あるものは風速の影響を全く受けない理想的なサンプラーであるが、測定項目がNO₂に限られ繰り返しの再使用も難しい。また、他のものはNO、NO₂、SO₂等に応用ができ、繰り返しの再使用も可能であるが、やや風速や雨の影響を受けやすい構造であるため必ずシェルターを必要とする等の短所と考えられる事柄が見受けられる。以下に筆者らが考案し利用している拡散サンプラーについての実験結果を紹介するが、これらの短所は解決できたものと考えている。構造は至ってシンプルであるが、風速の影響を受けにくく⁸⁾、分解および組立が容易で繰り返し再使用が可能であり、ドラフトシールドに発水性のフィルターを使用しているので雨の進入を心配することがないという特徴を持っている。このサンプラーで大気汚染物質を捕集し、分析法には操作の簡単なイオンクロマトグラフ法を採用するという簡易測定法である。

2. 考案したサンプラーの検討

2.1 サンプラーの構造

考案した拡散サンプラーの構造を図-1に示す。材質はポリプロピレン製で3部品からなる。平面図

* 大阪市立環境科学研究所
Munehiro WARASHINA

図一 考案検討した拡散サンプラー

に示したように一方の皿である円形の開口部には、ドラフトシールド機能を持つポリプロロン紙の保護及び固定のために十字形の保護部を設けてある。開口部の無い他方の皿は、ガス吸収ろ紙を設置する部分で、吸収ろ紙固定用の別のポリプロロン紙と接している。この両部品の間にあるスペーサー(円筒 内径20mm, 長さ9mm)はガス拡散部分を構成すると

ともに2枚のポリプロロン紙の固定機能を持っている。また、分子拡散サンプラーによるガス捕集量は、ドラフトシールド部からガス捕集部(吸収ろ紙)までの距離に反比例するので、吸収ろ紙の位置を変えることによって感度差を与えることが可能である。そこで、以前気流の影響を検討し報告した型である通常的位置にろ紙を設置したもの⁹⁾を高濃度用(拡散長あり, 図1a)とした。これは長期間暴露に使用できる。別の型として、開口部のすぐ後にポリプロロン紙を2枚重ねそのすぐ後に吸収ろ紙を設置したものを低濃度用(拡散長なし, 図1b)とした。これは短期間の暴露に使用できるものでもある。

2.2 サンプラーの制作, 暴露, 分析

サンプラーの制作, 暴露, 分析の一連のフローチャートを図-2に示した。ポリプロロン紙はダイキン製PA-5Lを直径26mmに裁断した。吸収ろ紙はアドバンテック東洋製No.514Aを直径18mmまたは直径25mmに裁断し, 100枚を1ℓの温水に入れ50°Cで10分間超音波洗浄後, 更に60~80°Cの温水で3回洗浄して水溶性のイオン類とろ紙破片を除去した後, 12時間50°Cで真空乾燥したものを使用した。これにより吸収ろ紙ブランクを大幅に下げることが可能である。

捕集試薬として, NO₂サンプラーにはトリエタノールアミン(以下, TEAと略す), SO₂サンプラーには炭酸ナトリウム, NO_xサンプラーにはPTIO(NOのNO₂への選択的酸化剤である2-フェニル-4, 4, 5, 5-テトラメチルイミダゾリン-3-オキシド-1-オキシル)とTEA, NH₃サンプラーにはほう酸を使用し, いずれも真空乾燥後図-1のように組み

【実験方法】① NO_x, NO₂, SO₂の場合
 拡散サンプラーの制作
 ろ紙 (18or25mm φ) に試薬を滴下 (70or100μℓ) し、
 真空乾燥 (50°C) 後サンプラー組み立てる。
 ↓
 環境大気常時監視測定局に静置 (1~6週間)
 ↓
 イオンクロマトグラフ分析によりガスの捕集量を求める。
 ↓
 捕集量の精度検討及び自動測定器のデータと比較
 ↓
 拡散サンプラーの大気濃度への換算係数を求める。

【実験方法】② NH₃の場合
 拡散サンプラー
 ろ紙 (18or25mm φ) に
 試薬滴下 (70or100μℓ)
 真空乾燥 (50°C)
 サンプラーの組立
 ↓
 洗面所環境に静置
 (1~15日間)
 ↓
 イオンクロマトグラフ分析
 ↓
 両試料の捕集量を比較し, 換算係数を求める
 アクティブサンプリング
 ろ紙 (47mm φ) を
 試薬に浸せき後
 ニールフィルターホルダー
 サンプラーにセット
 ↓
 ポンプを用いて1ml/minで
 大気ガスを吸引捕収
 (数分毎にろ紙交換)
 ↓
 イオンクロマトグラフ分析
 ↓
 両試料の捕集量を比較し, 換算係数を求める

図二 検討方法のフローチャート

表1 検討内容と調製した各サンプラー

分析対象ガス	検討項目	使用する紙径	捕集試薬
NOx (NO+NO ₂)	遮光性有り	18mmφ	3% PTIO in 10%-TEA
	遮光性有り	18mmφ	3% PTIO in 20%-TEA
	遮光性無し	18mmφ	3% PTIO in 10%-TEA
	遮光性無し	18mmφ	3% PTIO in 20%-TEA
NO ₂	試薬濃度差 と捕集量	18mmφ 18mmφ	10%-TEA 20%-TEA
SO ₂	拡散長さ差と 感度差	18mmφ 25mmφ	5%-Na ₂ CO ₃ 同上
NH ₃	拡散長さ差と 感度差	18mmφ 25mmφ	5%-H ₃ BO ₃ 同上

立てた。検討した内容と調整した各サンプラーを表1にまとめた。

2.3 環境中での暴露実験

NO₂、NOx および SO₂ については、大阪市内の環境大気常時監視測定局において、表1に示した各サンプラー3個を1組として、1週間単位の暴露を1994年9月26日～11月7日の期間に1～6週間実施した。これらサンプラーによる各期間の捕集量と同期間中にザルツマン式 NOx 自動測定機または導電率型 SO₂ 自動測定機の累積時間値との比較を行い各サンプラーの換算係数を求めた。

NH₃については、大気常時監視測定局に自動測定機がないので以下に示す方法を用いた。5%ーりん酸水溶液に直径47mmのろ紙を浸せきした後 No5C ろ紙で過剰な溶液を吸収除去したアクティブサンプリング用捕集ろ紙を作成した。2段式ニールフィルターホルダー（ダイレック製）の1段目に粉塵除去用のフィルターを、2段目にこのろ紙をセットした後ポンプを用いて1ℓ/minの流速で1～15日間洗面所においてガスサンプリングした。この捕集ろ紙を分析して得た測定値と同期間おなじ場所で暴露した NH₃ サンプラーの捕集量を比較して換算係数を求めた。

2.4 分析方法

暴露した各サンプラーから吸収ろ紙を取り出して5mlの共栓試験管に入れ、抽出試薬3mlを加えて50℃、20分間超音波抽出し分析用抽出液とした。抽出試薬は、NOx と NO₂ および NH₃ については蒸留水を、SO₂ については0.15%ー過酸化水素水を用い

た。この分析用抽出液の100μlをイオンクロマトグラフ分析した。NH₃用のアクティブサンプリングした捕集ろ紙は10mlの共栓試験管に入れ、蒸留水10mlを加えて50℃、20分間超音波抽出した後同様にイオンクロマトグラフ分析した。

2.5 検討結果

一般大気環境下での1～6週間暴露サンプリングによる拡散サンプラーでの捕集量と同期間のそれぞれに対応する自動測定機の積算値の関係について図3～12に示した。

NO₂ サンプラーについて図-3、4に示したが、10% TEA の場合も20% TEA の場合も6週間にわ

図-3 自動測定機と拡散サンプラーの捕集量の関係

図-4 自動測定機と拡散サンプラーの捕集量の関係

図一 5 自動測定機と拡散サンプラーの捕集量の関係

図一 7 自動測定機と拡散サンプラーの捕集量の関係

図一 6 自動測定機と拡散サンプラーの捕集量の関係

図一 8 自動測定機と拡散サンプラーの捕集量の関係

たり良好な直線性を示した。また、両図の比較からわかるように20% TEAの方が勾配が大きく捕集量が13%多かった。このことは、ろ紙に吸収させる試薬量の管理が大切なことを示している。

SO₂サンプラーは低濃度用(拡散長なし)も高濃度用(拡散長あり)も直線性が良く、NO₂の場合と同様6週間にわたるサンプリングが有効であった(図一5, 6)。また、低濃度用の方が高濃度用より捕集量は2.4倍大きく感度が高かった。

NO_xサンプラーは、遮光性の部品を使用した場合、3% PTIO-10% TEAの組み合わせは6週間目でも非常に良い直線性を示した。しかし、3% PTIO

-20% TEAの組み合わせは5~6週間目で捕集量に減少傾向が見られた(図一7, 8)。けれども4週間目まで両者間に捕集量の差はなく換算係数は510 ppb·Hr/μg前後であった。一方、半透明の非遮光性部品を使用した場合、3% PTIO-10% TEAの場合は4週間、3% PTIO-20% TEAの場合はもう少し短期間ではないかと考えられた(図一9, 10)。以上のことからPTIOに対しTEAの量が多くなるとPTIOの分解が早まりNO_xの捕集量が低下するのではないかと考えられた。また、光に対しても同様のことが言え、遮光型の方が捕集量が多かった。3% PTIO-10% TEAかつ遮光型がNO_xサンプラー

図-9 自動測定機と拡散サンプラーの捕集量の関係

図-11 ポンプ捕集量と拡散サンプラーの捕集量の関係

図-10 自動測定機と拡散サンプラーの捕集量の関係

図-12 ポンプ捕集量と拡散サンプラーの捕集量の関係

として最も良かった。

NH₃試作サンプラーは、低濃度用（拡散長なし）と高濃度用（拡散長あり）の結果を図-11、12に示したが、これからわかるように拡散長なしの場合、捕集量が25μgまではほぼ直線性があると考えられた。しかし、拡散長ありの場合はもっと少なかった。これはろ紙中の試薬保持量の差によるものと考えられた。このサンプラーに使用しているほう酸は博物館等の展示館でのモニタリングを想定し、文化財保護の観点から検討したものである。他の試薬、例えばリン酸を使えばガス保持量の増大が期待できるが、微量ながらもリン酸蒸気の飛散が考えられるの

で、貴重な文化財への負荷の回避のためにより安全と考えられる試薬を使用することとしたからである。しかし、あまりにガス保持量が少ないので、他の試薬への変更も含め再検討中である。

サンプラーの精度であるが、同時暴露した同種3個のサンプラーのガス捕集量のCV%値はほとんどが2%以下であった。これは各サンプラーが均質に制作されていることを表わしており、サンプラー組立てによる誤差がほとんどないこと、また、適用した分析法による誤差が非常に小さいことを示している。すなわち、この拡散サンプラーを用い、分析法として簡便なイオンクロマトグラフ法を採用する一

表2 各サンプラーの換算係数および精度

対象ガス	サンプラー型	換算係数 ppb・Hr/ μ g	C V %
NOx	遮光3% PTIO・10% TEA	509	4.7
NO ₂	10%-TEA	527	4.8
	20%-TEA	465	3.6
SO ₂	低濃度用(拡散長なし)	163	6.7
	高濃度用(拡散長あり)	396	5.6
NH ₃	低濃度用(拡散長なし)	600	11.0
	高濃度用(拡散長あり)	1207	6.4

連のガス測定法は優れた簡易測定方法であると言える。以上、環境中での4種のサンプラーの暴露実験による捕集量から求めた換算係数を表2にまとめた。

環境中での4種のサンプラーの検討結果からNH₃サンプラーを除きNO₂、NOx、SO₂の各サンプラーは1ヶ月の使用に十分使用し得るものと考えられた。実験した月が10月で台風の来訪があったがサンプラー内には水の侵入は無く、風雨に対しては堅固なサンプラーであることが明らかであった。

2.6 ま と め

今回検討した拡散サンプラーの結果は以下のよう
に要約出来る。

① NOx サンプラーは遮光型を用いれば、6週間サンプリングが可能である。ただし、NOの酸化剤であるPTIOとトリエタノールアミンの濃度比に注意が必要である。

② NO₂サンプラーは、いずれも6週間サンプリングが可能である。トリエタノールアミン量が多い場合、サンプラーでのガス捕集量が増加するのでろ紙に吸収させる試薬量の管理が大切である。

③ SO₂サンプラーは、拡散長の有無に関わらず6週間サンプリングが可能である。低濃度型(拡散長無し)の場合、高濃度型(拡散長あり)と比較して約2.4倍感度の上昇がみられた。

④ NH₃サンプラーは、他のサンプラーと比較して捕集量の直線域が短かった。捕集試薬の変更も必要である。

⑤ サンプラー組立てによる誤差がほとんどなく、分析法による誤差が非常に小さいので一連の大気汚染ガス簡易測定法は優れた方法であると言える。

2.7 博物館での環境測定の実用例⁹⁾

博物館の収蔵庫、廊下、展示室、展示ケース内及

表3 博物館での測定例 (単位: ppb)

	NO ₂	NOx	SO ₂	NH ₃
B F 収蔵庫 1	6	26	0.1	11
B F 収蔵庫 2	2	20	0.0	16
B F 収蔵庫 3	0	31	0.0	3
B F 廊下	16	26	0.1	13
1 F 館外	24	29	2.9	4
1 F 展示ケース内	5	17	0.1	18
1 F 展示室	10	20	0.1	20
1 F 廊下	24	53	4.3	32
2 F 展示ケース内	3	9	0.0	28
2 F 展示室	11	16	0.1	31
2 F 館外	17	25	4.6	6
3 F 展示ケース内	5	10	0.1	70
3 F 展示室	14	19	0.2	66
1 F 館外	26	33	4.4	7

び館外において検討したサンプラーを用いて測定を実施した。季節は8月、期間は2週間である。測定結果を表3に示した。その結果、NOxはいずれの場所も濃度が10~30ppbと高く、収蔵庫も例外ではなかった。NO₂は館外濃度が25ppbに対し展示室内では約1/2に減少し、展示ケース内では約1/5に減少した。しかし、出入りに近い1F廊下では館外と同程度の濃度が観察された。また、管理の行き届いた収蔵庫ではNO₂は検出されなかった。SO₂は館外4ppbに対し展示室および展示ケース内では1/40以下に減少した(0.1ppb以下)。NH₃は館外の数ppbよりも展示室および展示ケース内の方が5~10倍高く上階ほど濃度が高いことが分かった。

3. あ と が き

今回紹介させていただいた簡易測定法は、試料捕集に分子拡散を利用したパッシブサンプラーを使用している。これは電源のような動力源を必要としないので振動や騒音、発火の危険性が無く安全かつ精度よく文化財を取り巻く環境での大気汚染物質の測定が可能である。更に、サンプラーは安価なので多数地点の同時サンプリングができ、広域的な環境場のマップ作成が容易にできる。

また、博物館のような文化財施設については、各部屋、各展示ケースをユニットとしたキメの細かい測定が安全にでき、施設内の大気汚染物質分布を把握できるので文化財環境の管理に適した方法である

と考えられる。このような簡易測定法を利用した文化財環境モニタリングシステムが構築されれば、有益な多数のデータが集積でき文化財保護に役立つのではないだろうか。

文 献

- 1) 門倉武夫：文化財の保存環境と汚染因子，環境と測定技術，19(10)，34-46 (1992)
- 2) 西山要一：東大寺など文化財への大気汚染による影響，環境技術，23(12)，718-723 (1994)
- 3) 溝口次夫，松本光弘，池浦太莊：大気汚染物質の簡易測定法とその評価，大気汚染学会誌，26(4)，191-203 (1991)
- 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)，316-323 (1980)
- 5) 前田裕行，平野耕一郎：NO，NO₂同時測定用個人サンプラー，横浜市公害研究所報第6号，23-33 (1981)
- 6) 平野耕一郎，前田裕行，石井哲夫，米山悦夫：NO，NO₂の簡易測定法—分子拡散による NO，NO₂の同時測定，環境と測定技術12(12)，32-39 (1985)
- 7) 平野耕一郎，前田裕行，松田啓吾：拡散型長期暴露サンプラー—NO，NO₂，SO₂等同時測定用—，横浜市公害研究所報第15号，3-12 (1991)
- 8) 藁科宗博，山岡茂夫，中土井隆：NO₂簡易サンプラーの風速および気流方向の影響について，第32回大気汚染学会講演要旨集，458 (1991)
- 9) 藁科宗博，西山要一，辻野善夫：文化財に影響を及ぼす大気汚染ガスの簡易測定法について(2)，第35回大気汚染学会講演要旨集，453 (1994)

新刊図書

悠 久 の 京 の 川

理科教育と公害問題

著者 美 簀 照子

発行 合同出版

A 5 判 230頁

定価 1,800円(税込・送料別)

産業優先，人間無視の高度経済成長政策がもたらした，破壊の爪跡は凄まじかった。人々はあらゆる種類の汚染物質を含んだ空気を吸い，有害物を含む汚れた水を飲み，添加物や水銀，カドミウムの入った汚染食品を食べ，そのうえ騒音や振動に苦しめられ続いていた。

こういう状況が公害という姿をとって日本列島全地域に広がり始め，ついには人間の「生活環境の破壊」にとどまらず，動物や微生物さえも棲息することのできない瀕死の列島へと追い込まれていくようになった。

このような状況は，千古の歴史と文化の中を流れてきた京の鴨川，近畿一円の「命の水瓶」である琵琶湖にも広がっていた。

本書は，私立家政学園高校（京都市）の「理化クラブ」の昭和36年より始まった鴨川や琵琶湖などの水質汚濁の実態調査に取り組んだ活動と，その27年間にわたる水質調査データをもとに編纂したものである。「郷土の環境記録史」の一端であると共に，私個人のささやかな公害教育の実践の報告になればという思いでまとめたものである。

(まえがきより抜粋)

— 主 要 目 次 —

第1章 水質調査の動機

第2章 美しい川とは

第3章 名水の誕生

第4章 水質汚濁の判定法

第5章 水質測定とその分析結果

第6章 生徒たちが綴った測定日

第7章 円山川と琵琶湖の水質を調べて

第8章 水質環境基準への提言

申込先・環境技術研究協会 TEL06(357)7611・FAX06(357)7612