

特集：画像保存におけるガス耐性 解説

分子拡散型パッシブサンプラーによる大気汚染物質濃度の測定事例紹介

Investigation on Concentration of Air Pollutants by Diffusion Air Sample

皆川直人*

Naoto MINAKAWA*

要旨 我々は日常生活の80%以上を室内で過ごしているが、一般住宅は密閉度の高い住環境を形成しているため、様々な化学物質により化学物質過敏症を始めとする多くの健康被害が懸念される。そこで、これら化学物質濃度を精度高く測定することがリスク評価や環境改善に役立つため、利便性の高いパッシブサンプラーが有効な手段となる。ところが、パッシブサンプラーは二酸化窒素 (NO₂)、二酸化硫黄 (SO₂)、オゾン (O₃)、アルデヒド類 (RCHO) 等の限られた化学物質に利用されているため、測定項目を多くする研究も待たれるところである。

Abstract The time spend indoors for office workers and housewives were both longer than 22 hours a day. Home staying time was about 60% of total indoor staying time for office workers and 90% or more for housewives. Personal exposure levels NO₂ etc. were measured with passive sampler. For exposure times of 24 hours or greater. Typically, a week, fortnight or month-long exposure time is used — in urban or industrial areas, 24 hr exposure may be useful.

キーワード：大気汚染物質、室内汚染、分子拡散、パッシブサンプラー

Key words: air pollutants, indoor pollution, diffusion, passive sampler

1. はじめに

空気環境の規制状況は、一般環境大気や工場及び作業所等の敷地境界では環境省が「環境基本法」、「大気汚染防止法」、「悪臭防止法」等により測定対象物質、測定方法及び基準値が規制されている。一方、建物内は事業所等の労働環境には「労働安全衛生法」、一般ビル内の公衆衛生には、通称「ビル管理法」と言われる「建築物における衛生的環境の確保に関する法律」には延べ床面積 3,000 m² 以上に不特定多数の出入りする建物に一酸化炭素濃度 (10 ppm 以下) 等の 5 項目に基準が定められている。また、文部科学省は小・中学校を対象に「学校環境衛生の基準 (平成 16 年 2 月 10 日)」に汚染物質の基準を設けているが、一般的な商業ビル等の建物内の空気環境には規制が設けられていないのが現状である。室内空気汚染では、公衆衛生では国際保健機関 (WHO) がホルムアルデヒド (0.08 ppm 以下) 等に指針値を設けているものの、世界各国では足並みが揃っていない状態である。我が国では厚生労働省が 13 物質について「室内空気汚染に係るガイドライン (平成 14 年 1 月 22 日)」を定めたところである。しかし、一般住宅や建物内の測定では防火、防犯を含めて測定機材の制約や動力源の使用が困難な場合が多い。そこで、動力源を使用しない、小型で軽量のサンプラーによる測定が必要となる。近年、二酸化窒素 (NO₂) や二酸化硫黄 (SO₂) 等の大気汚染物質の測定にパッシブサンプリング法が使用されている。パッシブサンプリング法はアクティブサンプリング法 (動的法) と比較して静的法とも言われ、対象物質を物理的、化学

的に吸着させる試薬を含浸したろ紙を一定期間空气中に暴露させ、化学物質を吸着させる方法である。暴露後のろ紙に吸着した化学物質は抽出操作後に、分析し、対照とするアクティブサンプリングによって得られた既知濃度の化学物質濃度との換算係数を用いて、対象物質濃度を算出する方法である。そこで、現在までに確立されているパッシブサンプラーの紹介と測定事例を報告する。

2. パッシブサンプラーの紹介

パッシブサンプラーは動力源を必要とせず、小型、軽量であるため微量化学物質を長時間積分測定し、リスク評価等を可能にする簡便なツールである。ガス拡散理論に基づく分子拡散制御により、風速、気温、湿度の影響を受けにくいパーソナルサンプラーが開発 (1980 年東大・柳沢氏ら) されて以来¹⁾、多様なサンプラーが商品化²⁻⁵⁾ されている。パッシブサンプラー開発グループ (8 研究者、6 企業 14 名) は財団法人環境調査センターと日刊工業新聞社が主催し、環境省が後援している第 26 回「環境賞」の優良賞を受賞したことは周知の通りである。当社の製品 (HandySONOx) も受賞対象商品であり、現在は商品が増加し年間約 10 万個が製造され、国内外で使用されており、ASTM STP 1052 には参考資料として掲載されている。一日の内 80% 以上を室内で生活している我々にとって、シックハウス症候群や化学物質過敏症対策としての室内化学物質の測定や生活環境を維持するための基礎データの入手は極めて大切であり、パッシブサンプラーの広

平成 18 年 3 月 16 日受付・受理 Received and accepted 16th, March 2006

*グリーンブルー株式会社 〒221-0822 神奈川県横浜市神奈川区西神奈川 1-14-12

Greenblue Corporation, 1-14-12 Nishikanagawa, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-0822, Japan

範な利用が期待される。そこで、より低価格で汎用性の高い一般向けのパッシブサンプラーが普及すれば、一般環境は元より一般住宅や学校における環境教育の啓蒙教材として、さらに発展途上国で SO_x , NO_x , O_3 等の測定に利用されることで環境リスクの低減にも寄与することになる。

3. 測定原理

3.1 分子拡散

分子拡散則によれば、化学物質は単位時間 t (sec) 当たりの物質移動量 w ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{sec}^{-2}$) は有効拡散面積 A (cm^2) 及び濃度勾配 C/L (但し, C : 濃度 $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$, L : 拡散長 cm) に比例し、以下の Fick の拡散第一則が成り立つ。

$$w/t = D_T \cdot A \cdot C/L \quad (1)$$

但し, D_T は温度 T ($^{\circ}\text{C}$) における分子拡散係数 ($\text{cm}^2\cdot\text{sec}^{-1}$) である。

また、捕集速度 w/t ($\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$) は濃度 C (ppb) に比例することから、

$$w/t = \alpha_T \cdot C \quad (\alpha_T: T^{\circ}\text{C} \text{ における比例定数}) \quad (2)$$

とおくことができる。

ここで理想的な最良条件として、サンプラーの捕集部での拡散抵抗が十分に小さく無視できる (捕集部での反応速度が拡散速度より速い) と仮定し, $T^{\circ}\text{C}$ における比例定数 α_T を有効拡散断面積 A , 拡散長 L を用いて示すと次式になる。

$$\alpha_T = D_T \cdot A/L \cdot M/\{22.4 \cdot (273+T)/273\} \cdot f \cdot 60 \times 10^{-6} \quad (3)$$

($\mu\text{g}\cdot\text{ppb}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $T^{\circ}\text{C}$)

また, D_T は $T^{\circ}\text{C}$ における空気中の汚染ガスの分子拡散係数であり, 下記の藤田の式⁶⁾ より算出した。

$$D_T = 0.00067 \times (273+T)^{1.83} / \{P[(T_c/P_c)_1^{1/3} + (T_c/P_c)_2^{1/3}]^3 \times (1/M_1 + 1/M_2)^{1/2}\} \quad (4)$$

但し, P は大気圧 (1 atm), T_c は臨界温度 ($^{\circ}\text{K}$) 大気圧, P_c は臨界圧力 (atm), M は分子量であり, 添字の $_1$ は空気, 添字の $_2$ は汚染ガス (NO_2) である。

また, f は NO_2 ガスから NO_2^- への転換係数 ($f \leq 1$), A は HandySONOx を使用した場合の有効捕集部の断面積 1.41 (cm^2), L は拡散長 0.8 (cm), M は対象ガス (NO_2) の分子量 (46) である。

式 (3) から T ($^{\circ}\text{C}$) における α_T の値を算出すると、

$$\alpha_T(\text{NO}_2) = 0.3010 \times (273+T)^{1.83} \times f \times 10^{-6} / (273+T) \quad (5)$$

($\mu\text{g}\cdot\text{ppb}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, $T^{\circ}\text{C}$)

となり, これを温度 T ($^{\circ}\text{C}$) における NO_2 の理論捕集係数とする。なお, SO_2 , HCl , NH_3 の汚染ガスも同様に算出することが可能である。

3.2 濃度算出

当社製品 (HandySONOx) の構成図は Fig. 1 に示す。

本サンプラーはポリプロピレン製固定ケース (84 mm ×

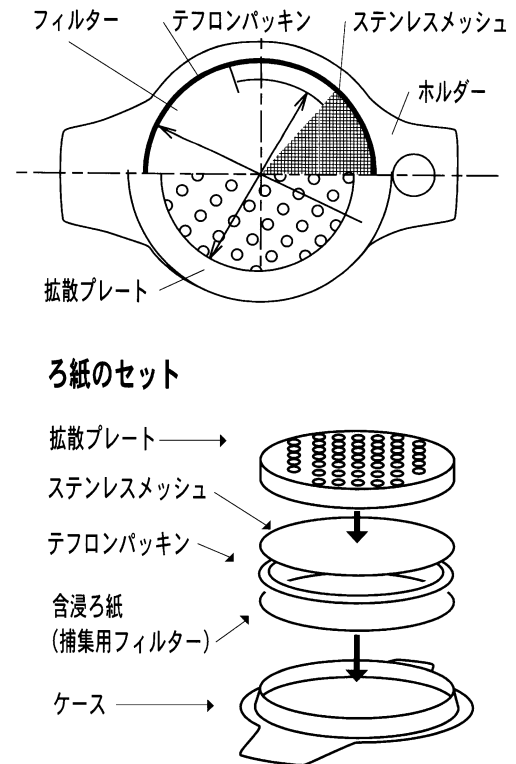


Fig. 1 パッシブサンプラー (HandySONOx) の構成図

56 mm) の上に同一素材の拡散プレート (56 mm × 11 mm), ステンレスメッシュ, テフロン製パッキン, 含浸ろ紙 (47 mmφ) が固定される構造であり, サンプラーの重量が約 35 g であり付属のクリップを取付けることで長期暴露や個人暴露濃度測定が可能である。なお, 本サンプラーは試薬含浸量から 6 ヶ月間程度の測定が可能である。

濃度の算出は, NO_2 捕集量から NO_2 濃度を算出する方法として, 気象条件が同じである調査対象地点近くの常時監視測定局の自動測定器周辺に本サンプラーを 3 個設置し, 調査対象地点と同時間暴露して, 校正することが望ましい。

これまでのフィールド調査から, 本サンプラーを大気中に t 時間 (hr) 暴露した時, 本サンプラーの NO_2 捕集量 w (D-S: μgNO_2) と自動測定器の t 時間平均 NO_2 濃度 C (A-N: ppbNO_2/hr) との関係式は, 以下に示した通りである。

$$C(\text{A-N: ppbNO}_2/\text{hr}) = 496.9 \times w(\text{D-S: } \mu\text{gNO}_2)/t \quad (6)$$

しかし, 調査対象地点の近くに常時監視測定局の自動測定器がない時は理論捕集係数により算出が可能である。つまり, 本サンプラーは温度が $T^{\circ}\text{C}$ の時, その捕集係数が α_T であるから, 暴露時間 t (min) とガス濃度 C (ppb) 及び捕集量 w (μg) には, 次の関係式が得られる。

$$w/t = \alpha_T \cdot C \quad (7)$$

したがって, 大気中のガス濃度 C (NO_2) (ppb) は, サンプラーを t 時間 (min) 暴露した時, サンプラーのガス捕集量 w (μg) から, ガス濃度 C の算出が可能となる。

$$C(\text{NO}_2) = w(\mu\text{gNO}_2)/\{t \times \alpha_T(\text{NO}_2)\} \quad (8)$$

Table 1 中国重慶市（1999年）における室内外の汚染物質濃度

	NO ₂ (ppb)	SO ₂ (ppb)	HCHO (ppb)	CH ₃ CHO (ppb)
1. 12/21 10:00 ~ 12/22 10:00 A 室内 1	113	2,420		
2. 12/21 10:00 ~ 12/22 10:00 A 室内 2	12	948	18.7	20.5
3. 12/21 10:00 ~ 12/22 10:00 A 室内 3	8	774		
4. 12/21 10:00 ~ 12/22 10:00 A 屋外	9	12	11.2	2.0
5. 12/21 18:01 ~ 12/22 18:30 B 室内 1	7	9		
6. 12/21 18:04 ~ 12/22 18:30 B 室内 2	8	12	5.3	1.8
7. 12/21 18:08 ~ 12/22 18:30 B 室内 3	13	8		
8. 12/21 18:05 ~ 12/22 18:30 B 屋外	10	27	7.2	1.6
9. 12/22 15:00 ~ 12/23 15:00 C 室内 1	136	1,540		
10. 12/22 15:00 ~ 12/23 15:00 C 室内 2	108	2,460	8.0	5.0
11. 12/22 15:00 ~ 12/23 15:00 C 室内 3	8	77		

Table 2 二酸化窒素 (NO₂) 濃度の距離減衰

単位: ppb

測定期間	測定時間	No. 1			No. 2			No. 3		
05'2/3 (平日)	12	84.4	80.2	82.3	59.0	60.1	59.4	28.4	28.5	28.3
平均		82.3±2.1			59.5±0.6			28.4±0.1		
2/3-4 (平日)	24	76.1	77.9	74.6	56.0	56.6	56.2	31.3	30.6	30.2
平均		76.2±1.7			56.3±0.3			30.7±0.6		
2/6 (休日)	12	18.9	21.3	19.6	26.1	25.8	25.1	11.2	10.2	9.5
平均		19.9±1.2			19.3±0.5			7.7±0.9		
2/6-7 (休日)	24	38.5	37.2	37.8	35.9	35.7	35.4	15.7	15.0	14.9
平均		37.8±0.7			35.7±0.3			15.2±0.4		

4. 測定事例紹介

Table 1, 2 は測定事例を示したものであり、Table 1 は呼吸器疾患等の疫学調査の一環として 1999 年 12 月、大気汚染の著しい中国・重慶市の 3 住宅に協力を頂き、室内汚染状況を測定した結果である。同結果は第 44 回大気環境学会（2003 年、京都）で発表している。

重慶市内の一般住宅では調理や暖房に化石燃料を使用しており、2 住宅の台所と居間では SO₂ 濃度が 2 ppm を超過し、NO₂ 濃度も 100 ppb を超過していた。また、同時に室内汚染物質の代表的なホルムアルデヒド等も測定したが、いずれも WHO のガイドラインを下回っていた。

Table 2 は 2005 年 2 月、交通量が 10 万台/日を超過する幹線道路沿道で距離減衰調査を行った時の一例である。また、調査期間は平日と休日の濃度差を把握するために、各々 12, 24 時間の測定を行った。調査地点は 3 箇所であり、No. 1 は沿道直近で順次 25 m ずつ測定地点を後方にずらし、沿道からの NO₂ 濃度の影響を調査したものである。なお、各地点にはサンプラーの精度確認を行う目的で各々 3 個設置した。

調査結果は道路沿道から遠ざかるほど NO₂ 濃度に距離減衰が見られた。また、サンプラーは 1 地点で 3 個設置したが、休日の 12 時間測定で多少のバラツキが見られたものの、その他の変動係数は 5% 以下であり、良好な結果が得られた。

5. まとめ

パッシブサンプラーは低価格で軽量なため手軽に使用可能である。利用方法はそれぞれのニーズに合わせ、例えば汚染

物質の鉛直分布や一定地域内の平面分布⁷⁾を把握する手段として、またクリーンルーム等の維持管理や大気常時監視測定局の適正配置等、多方面での使用が期待される。

当社では各方面のニーズに併せて、現在は浮遊粒子状物質 (SPM)⁸⁾ や文化財の保護対策に有効と考えられる有機酸の検討を行っており、測定対象項目⁹⁾が増えることで一般環境や室内汚染問題のデータ収集以外にも多くの有益なデータの提供が期待される。

最後に、本稿の執筆に際し、数々のご助言や貴重な紙面のご紹介を頂きました。富士写真フイルム株式会社の金沢幸彦様、本誌編集を携わっている方々に対して、心よりお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 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**, No. 8, 316 (1980).
- 2) 青木一幸, 分子拡散を利用したサンプリング法 (I), 大気汚染学会誌, **20**, No. 5, 394 (1985).
- 3) 平野耕一郎, 前田裕行ら, NO, NO₂ の簡易測定法, 環境と測定技術, **12**, No. 12, 32 (1985).
- 4) 皆川直人, 北村久美子, 松本光弘, 多成分同時測定用簡易サンプラーについて, 環境と測定技術, **24**, 38 (1997).
- 5) 松本光弘, 村野健太郎, 溝口次夫, エアロゾル研究, **12**, 197 (1997).
- 6) 化学工業協会編, 化学工学便覧, 改訂 5 版, 66-71 (1988).
- 7) N. Minakawa et al., Environmental NO₂ Concentration and Exposure in Daily Life along Main Roads in Tokyo, Environmental Research Section A, **89**, 236 (2002).
- 8) 溝口次夫, 松本光弘, 皆川直人, 大気エアロゾル用簡易サンプラーの開発, 第 15 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 82 (1998).
- 9) 皆川直人, 松本光弘, パッシブサンプラーによる室内汚染物質 (アルデヒド類等) の測定, 第 39 回大気環境学会年会, 443 (1998).