

大気有害物質の簡易測定法について

○平野耕一郎、白砂裕一郎（横浜市環境科学研究所）
光崎 純、佐藤茂弥、中井里史（横浜国立大学）

1. はじめに

大気汚染物質は、地方自治体を中心となって各種の自動測定器を用いて常時監視測定している。自動測定器による測定では、大気汚染物質の1時間ごとの連続的な濃度が得られるが、電源確保や費用などの問題から任意の場所で広域的、面的な測定および山間部での測定は困難である。一方、パッシブサンプラー(PSD)を用いた測定では、時間分解能の高い測定値は難しいが、取り扱いが比較的簡便で安価なため、任意の場所に数多く設置でき、面的な測定が十分に可能になるばかりか、電源の供給が難しい山間部の測定にも有用である。また、PSDによる測定値は、その装置特性を十分に理解した上で測定に用いれば、自動測定器による測定値に比べても、測定精度は遜色のないものである。

1.1 安価で簡単にできる測定機器

我々が身の周りの環境大気を把握するためには色々な測定機器が用いられるが、一般市民も含め安価で簡単に使用できる測定機器はかなり限定されたものにならざるを得ない。例えば、燃料などを燃す時に発生する窒素酸化物は主要な大気汚染物質の一つであって、特に二酸化窒素(NO_2)は大気を汚し酸性雨の原因物質にもなる。また、 NO_2 は呼吸器などに影響を与え、人々の健康を損なう原因にもなる。この NO_2 について、安価で簡単に測定する方法として、分子拡散型捕集器(DSD)のような簡易型サンプラーはパッシブサンプラー(PSD)と呼ばれ、多くの分野で広く使われている。

分子拡散とは何かというと、大気中にある汚染物質が濃度の高い方から低い方に移動するという現象である。この原理に基づいて作られた捕集器がDSDまたはPSDである。このサンプラーは吸引ポンプなどを使わないため、“ラフな”測定であるとのイメージが懐かれている。“簡易”と“ラフ”では測定精度において大きな違いがあり、両者は本来無関係なものである。DSDは、その捕集原理を十分に理解した上で測定に用いれば、吸引ポンプを使った捕集方法に劣らない。こうしたことから簡易型サンプラーであるDSDが多くの分野で使われている。

1.2 パッシブ方式による有害化学物質の採取法

基本的には NO_2 の測定法に近いものであり、いわゆるパッシブ方式の

空気採取法であって、簡易採取法というべき方法である。測定目的に応じた種類・形の吸着剤が入っているサンプラーを測定場所に静置し、これに有害化学物質を反応・吸着させ、適切な溶媒で溶出してHPLCやGCのような分析機器を用いて分離・定量する。吸着剤には活性炭、Tenax TA、TenaxGC、TenaxGR、Carbotrap、Chromosorb106、DNPH、シリカゲル含有トリエタノールアミンなどが用いられたものが市販されており、形状としてバジ型のもの、チューブ型のものがある。

試料採取時にポンプを使用しないため、手軽に測定が行える。また、測定現場に必要な機材はサンプラーのみなので、単に試料採取するだけであれば、サンプラーを搬送するだけで試料採取ができる。その反面、「その場で結果を得る」ことは難しい。採取してから結果を得るまでに通常数日は必要である。また、サンプルへの吸着は分子拡散によるため、高感度で高精度な測定結果を得るためには、比較的長時間の採取時間が必要である。24時間平均値などの測定には有用であるが、数時間以下の短時間の測定には不向きである。

2. 有害化学物質測定におけるパッシブ方式に関する性能評価

有害化学物質の測定法として、一般的にはポンプを用いた測定があるが、電源の確保、場所の選択、騒音対策といった問題がある。これに対し、DSDは、このような問題が比較的少ない。しかし、DSDは、物質の分子拡散現象による移動を捕集速度として測定するため、サンプラーの形状によってサンプリングレート（SR）が異なり、SRのない物質にはポンプを用いた測定結果からSRを算出しており、測定結果に「ばらつき」が認められる。本報告では有害化学物質を対象として、現在国内において市販されているサンプラーを数種用意し、標準ガスを用いてチャンバーによる曝露実験を行うことによって、市販のサンプラーに対する捕集の特徴と性能を評価し、各サンプラーのSRに対するメーカー推奨値、実測および理論的な算出法による値を比較し、SRの理論的な算出法の有用性について検討したので報告する。

2.1 実験方法

サンプラー：全方位型チューブサンプラー（溶媒抽出法）（SG）、バジ型サンプラー（溶媒抽出法）（T0）、全方位型チューブサンプラー（加熱脱着法）（ST）、加熱脱着用ステンレスチューブに拡散キャップをつけたサンプラーの吸着剤を変えたもの2種（TenaxTA、TenaxGR）（TA、GR）の4形態5種のサンプラーを用いた。標準ガス：蒸気拡散法を用いて、VOCsの標準ガスを発生させ目的濃度に希釈して用い、濃度は非メタン炭化水素計で常時モニターした。チャンバー：約400Lの体積を持つチャンバーに流速30L/minで混合ガスを導入し、ガス濃度が目的濃度で十分に安定した段階でサンプラーを導入した。曝露時間：メーカー

推奨時間とした。さらには SR の時間変動を見るために適宜変更した。
 分析：加熱脱着には自動加熱脱着装置を使用し、溶媒抽出には二硫化炭素を使用した。加熱脱着、溶媒抽出共に GC/FID を使用した。

2.2 結果および考察

2.2.1 清浄空気曝露実験

室温を 23 度に一定に保ち、清浄空気のみをチャンバー内に導入して全てのサンプラーについてブランクを確認したところ、全サンプラーから実験対象とした物質は検出されなかった。

2.2.2 有害化学物質(トルエン)曝露実験

室内濃度指針値である 0.07ppm となるようにチャンバー内にトルエン標準ガスを導入し、十分に安定した段階でサンプラーを導入したところ、非メタン炭化水素計の測定値および蒸気拡散法によるガス発生濃度の結果から 0.067ppm で一定かつ安定して曝露させることができた。理論的 SR：理論的 SR は、Fick の拡散第一法則に基づいて算出するためにサンプラーごとに拡散距離と断面積を正確に求め、また、空気中の被測定気体の拡散係数は、物性推算式より算出した。全方位型チューブサンプラーに関しては、均質孔内での拡散である Knudsen 拡散を利用したモデルの Parallel-Pore-Model 式を用いた場合の SR も算出した。表 1 にトルエンのメーカー参考の SR、既知濃度(0.067ppm)の曝露実験によって導き出された SR、理論的に算出された SR1 (分子拡散則) および SR2 (Parallel-Pore-Model 式) さらに曝露時間を示した。分子拡散則のみを考慮した場合、全てのサンプラーが実験値と一致した。Knudsen 拡散を考慮した場合は、実験値と全く一致しなかった。以上より、物質の拡散係数を物性推算式より算出し、サンプラーの拡散距離

表 1 各サンプラーのサンプリングレート(SR)の比較

	参考 SR	実験による SR	理論的 SR1	理論的 SR2	曝露時間 (hour)
チューブ型 溶媒抽出(SG)	0.180	0.144	0.143	0.019	24
バッジ型 溶媒抽出(TO)	0.118	0.086	0.085	-	8
チューブ型 加熱脱着(ST)	0.152	0.171	0.171	0.022	2
加熱脱着 チューブ (TA)	1.67×10^{-3}	1.62×10^{-3}	1.59×10^{-3}	-	24
加熱脱着 チューブ(GR)	2.12×10^{-3}	1.59×10^{-3}	1.59×10^{-3}	-	24

(単位 $\mu\text{g/ppm/min}$)

および断面積を正確に求めることで、サンプラーごとに SR を分子拡散則の理論計算のみで求めることが可能となった。また、ベンゼン、トルエンなど他の有害化学物質についても同様に分子拡散則の理論計算によって SR が得られた。

3. 簡易測定法の今後と課題

3.1 DSD による有害化学物質測定

現在、簡易測定法である分子拡散法サンプラー (DSD) は数多く市販され、形状なども様々である。市販の DSD を使用する場合、メーカーが推奨する方法によって測定濃度が求められているが、DSD のメーカーが異なると測定対象となる物質が同じであっても測定結果に差が認められる。また、メーカーが推奨する方法では、各種の有害化学物質に対して測定濃度が限られた数しか算出できない。そこで、本実験結果で示したように、物質の拡散係数を物性推算式より算出し、DSD の拡散距離および断面積を求め、種々の DSD ごとに測定対象となる有害化学物質について分子拡散則の理論に基づいて求められた SR と実測値による SR がほぼ一致していた。したがって、メーカーが異なる各種の DSD を測定に使用しても、それぞれの測定値間でばらつきを小さくすること推測された。その結果、DSD の SR の求め方として実測による方法でなくても分子拡散則の理論計算法が実用面で有用性が確かめられた。

3.2 簡易測定法において要求されるもの

測定結果が直ちに得られる直読型と後に実験室で得られるラボ型がある。直読型としては検知管が代表的なものであるが、現在の検知管は ppm レベルの比較的濃度の高い測定を目的にして使われている。分子拡散型の検知管では、現在、10 時間の測定で二酸化窒素 (NO_2) およびホルムアルデヒド (HCHO) についてそれぞれ 0.1 ppm 程度の測定感度を持っている。環境大気や室内環境のような低濃度の場所においては検知管による測定には限界がある。そこで、直読型およびラボ型の測定機器には、次のようなことが必要である。

- ① 測定目的と設置環境を考慮した上で、アクティブ法またはパッシブ法 (分子拡散法) のどちらかを適正に選択する。
- ② アクティブ法では、ポンプの大きさ、音、電源、電池の継続時間などを事前に調べておく。
- ③ 構造が簡単で堅牢であり、使用時の安全性に配慮されたものを選定する。
- ④ パッシブ法では、分析感度、物質選択性、安定性、妨害物質などを事前に調べておく。
- ⑤ 色の変化などによる濃度表示は、識別の容易なものを選択する。
- ⑥ 測定箇所を増やすためには、安価で取扱いが容易なものを選択する。