

## トリエタノールアミンろ紙を用いた二酸化窒素測定（第4報）

— 年間を通してのNO<sub>2</sub>自動測定機との相関 —

Studies on the Measurement of Nitrogen Dioxide  
by using TEA filter paper (4)

— Correlation to the NO<sub>2</sub> Monitor —

小山 健 三木 正信 久保 正弘  
Tsuyoshi KOYAMA Masanobu MIKI Masahiro KUBO

瀬戸 義久 増井 武彦 細川 仁  
Yoshihisa SETO Takehiko MASUI Shinobu HOSOKAWA

プレフィルターとしてポリフロンフィルターを用いる分子拡散原理を応用したトリエタノールアミン（以下「TEA」と略す）ろ紙法による大気中二酸化窒素の簡易測定法について、年間を通して13地点で二酸化窒素自動測定機（以下「自動測定機」と略す）との並行測定を実施した。その結果、測定実施時期ごとに両者の測定値間に高い相関が得られ、一次回帰式を用いてザルツマン法による自動測定機の測定値への変換が可能であった。

### はじめに

環境大気中の二酸化窒素の広域分布調査あるいは道路沿道調査は、多地点を同時に測定する必要がある。このために、多額の経費を要する自動測定機の代わりに、全国的にTEAを用いる種々様々の簡易測定法が開発され、広く利用されている。

すでに筆者らも前報で、分子拡散原理を利用した取扱の容易な簡易サンプラーを考案し、短期間及び秋期における野外実験では精度よく測定できることを報告<sup>1), 2)</sup>した。さらに、通年調査でも、季節を変えて測定期間を1週間から1か月間に延長しての長期間曝露によるTEAろ紙の吸着能力の安定性を確認し、使用目的に応じて任意の期間を選定できることを報告<sup>3)</sup>した。

本来、トリエタノールアミンを用いた各種簡易測定法は大気中二酸化窒素の相対濃度測定法としてスタートしたものである。しかし、得られた測定値を評価するためには、自動測定機との関係を把握することが重要である。大気中の二酸化窒素濃度としてppm単位に変換できれば測定法としての利用範囲が広くなり、より有用性が高まる。

現在、分子拡散の原理を利用した各種サンプラーによる測定と自動測定機との相関については数例あるにすぎない。短期間測定では、近藤ら<sup>4)</sup>は珪藻土を利用した捕集器を用いて春夏冬で2日間サンプリングして測定し、シーズンごとの相関は0.879, 0.927, 0.889で全体で0.789

であり、温度影響を少なくするための補正が必要であるとしている。長期間測定では、船井ら<sup>5)</sup>は分子拡散膜とプラスチック膜を組み合わせたサンプラーで10日間、20日間及び30日間累積値がよく一致することと相関係数0.9798であると報告している。筆者らも、すでに先に考察した簡易サンプラーを用いて、8月下旬～11月の短期間では、県下で自動測定機を設置する19局の内10局で並行測定を実施して良好な相関が得られたことを報告<sup>2)</sup>している。

今回は、さらに並行測定を年間を通して実施し、本法と自動測定機による測定値との相関関係などを検討し、実用に供しうる結果を得たので報告する。

### 実験方法

#### 1. 実験期間

昭和61年10月3日～昭和62年10月1日

#### 2. 実験場所

簡易サンプラーを紀本式シェルターに入れての並行測定は、窒素酸化物自動測定機を設置している香川県大気汚染常時監視局19局のうち13局で所定の期間実施した。この13局は、県下で二酸化窒素濃度が最も低い局と高い局を含んでいる。このうち3局（栗林公園前、高松市役所、花園）は自動車排出ガス局である。

また、簡易サンプラーのみでの並行測定はこの13局の内10局で行った。

### 3. 実験方法

実験に用いた簡易サンプラー、TEAろ紙及び試薬の調製並びに分析操作などは、前報<sup>1), 2)</sup>のとおりである。

の地点別測定値の最大・最小・平均値を、図2には月別測定値のそれを示した。

まず、図1をみると、TEAろ紙法による地点別の二酸化窒素測定値の最大値、最小値及び平均値は、今までの報告と同様にシェルターの有無に左右されず、同じ結果であった。

## 実験結果と考察

### 1. TEAろ紙法と自動測定機による二酸化窒素測定値

簡易サンプラーをシェルターに入れて1か月間曝露し、13局で並行測定したTEAろ紙法と自動測定機による二酸化窒素測定値を表1に示した。同様に、簡易サンプラーのみで測定した結果について、1か月間曝露の場合を表2に、2週間曝露の場合を表3に、1週間曝露の場合を表4に示した。なお、10~11月の測定値は年間を通しての比率の変動などを検討するために、前報<sup>2)</sup>の再掲である。そして、図1には表1と2に示した1か月間曝露で

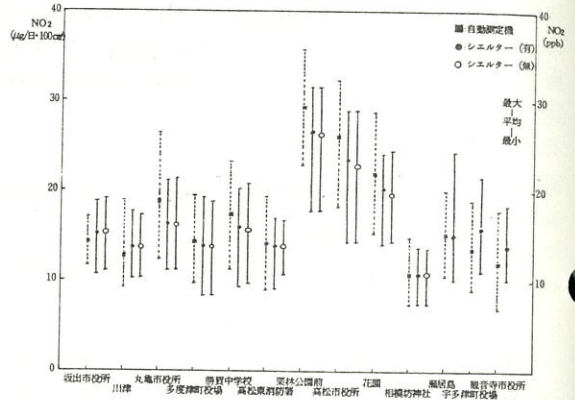


図1 地点別測定値の最大・最小・平均値(1か月間曝露)

表1 TEAろ紙法と自動測定機による二酸化窒素測定値及びその比率(シェルター有, 1か月間曝露)

	上段: NO <sub>2</sub> (ppb), 中段: TEAろ紙法 (μg/日・100cm <sup>2</sup> ), 下段: 比率(AP/TEAろ紙法)												最大	最小	平均
	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月			
坂出市役所	12.7 15.2 0.82	17.3 17.8 0.97	16.1 15.1 0.97	12.0 11.0 0.99	12.4 12.5 0.99	17.2 15.9 0.88	16.4 18.6 0.88	13.9 19.1 0.73	17.1 15.6 0.96	15.2 13.9 0.89	12.4 14.7 0.88	13.0 11.0 0.88	17.3 19.1 1.10	12.0 11.0 0.75	14.6 13.0 0.95
川津	10.1 13.5 0.75	13.0 15.7 1.19	13.0 14.9 1.14	10.5 10.9 1.03	12.0 12.0 1.00	16.3 16.3 1.00	17.9 17.9 1.00	16.8 16.8 1.00	14.2 14.8 1.04	13.5 13.5 1.00	11.2 12.6 1.12	12.8 12.8 1.00	17.9 17.9 1.00	10.3 10.3 1.00	13.0 13.0 1.00
丸亀市役所	14.1 14.3 1.01	20.8 20.3 0.97	20.3 20.9 1.03	16.3 14.3 0.88	18.4 13.7 0.74	22.2 21.6 0.97	26.6 25.4 0.95	25.5 21.9 0.86	19.3 19.3 1.00	16.7 18.6 1.11	14.5 14.5 1.00	13.9 13.9 1.00	26.6 21.4 0.80	12.6 11.3 0.90	19.1 16.5 0.86
多度津町役場	12.5 12.5 1.00	18.5 18.5 1.52	13.8 13.8 1.00	11.4 11.4 1.00	10.7 10.6 0.99	14.2 14.2 1.00	17.3 17.3 1.00	18.7 18.7 1.00	16.0 16.0 1.00	13.4 13.4 1.00	10.0 10.0 1.00	10.3 10.3 1.00	14.3 14.3 1.00	8.8 8.8 1.00	14.6 14.6 1.00
勝賀中学校	13.6 13.5 1.01	19.4 16.9 0.87	20.0 15.2 0.76	13.3 9.5 0.71	12.2 12.2 1.00	18.3 16.7 0.91	23.5 20.5 0.87	23.4 21.0 0.90	22.2 21.4 0.96	14.4 18.4 1.28	12.8 14.3 1.12	12.8 12.8 1.00	35.3 23.5 0.66	8.0 8.0 1.00	17.0 16.2 0.95
高松東消防署	13.8 13.8 1.00	19.3 19.3 1.39	16.1 16.1 1.16	14.9 14.9 1.00	14.9 14.9 1.00	16.1 16.1 1.00	16.6 16.6 1.00	13.2 13.2 1.00	13.2 13.2 1.00	9.2 9.2 1.00	9.2 9.2 1.00	13.4 13.4 1.00	19.6 19.6 1.00	8.9 8.9 1.00	14.0 14.0 1.00
栗林公園前	29.0 29.0 1.00	27.5 27.5 0.95	30.9 24.8 0.80	22.0 17.9 0.81	27.1 26.8 0.99	33.1 26.8 0.81	33.7 26.8 0.80	33.7 31.0 0.92	32.7 31.0 0.95	24.7 28.8 1.16	22.0 25.7 1.17	27.2 27.2 1.00	35.9 31.7 0.88	23.0 17.9 0.78	29.4 26.7 0.91
高松市役所	23.3 21.2 0.91	28.5 23.3 0.82	26.2 21.5 0.82	14.4 14.4 1.00	—	—	—	25.0 29.0 1.16	25.0 28.8 1.15	30.4 31.0 1.02	28.8 28.8 1.00	25.9 25.9 1.00	32.4 31.7 0.98	18.3 14.4 0.78	26.2 23.5 0.89
花園	18.7 19.5 0.96	24.8 21.4 0.87	24.8 19.7 0.80	19.3 14.3 0.74	—	—	—	27.2 23.2 0.85	23.2 23.2 1.00	20.0 20.0 1.00	20.0 20.0 1.00	20.0 20.0 1.00	29.3 28.3 0.96	15.3 15.3 1.00	20.3 20.3 1.00
相模坊神社	8.4 8.9 1.04	12.2 10.7 0.87	10.9 10.8 1.00	8.3 6.3 0.76	10.4 8.9 0.85	13.0 11.0 0.85	14.8 13.0 0.88	12.7 13.0 1.02	12.7 12.7 1.00	10.2 11.5 1.12	10.2 10.2 1.00	10.2 10.2 1.00	14.8 13.7 0.92	7.4 6.3 0.85	10.8 10.8 1.00
瀬居島	11.4 11.4 1.00	16.7 14.0 0.84	15.6 14.2 0.91	10.3 10.3 1.00	12.9 11.4 0.88	15.3 15.3 1.00	21.3 21.3 1.00	23.8 21.7 0.91	18.8 18.8 1.00	13.8 14.0 1.01	14.0 14.0 1.00	11.0 11.0 1.00	20.1 24.4 1.21	10.5 10.5 1.00	15.3 15.3 1.00
宇多津町役場	11.1 13.6 0.82	15.4 15.4 1.00	15.3 16.3 1.06	11.1 11.1 1.00	14.3 14.3 1.00	17.5 19.6 1.14	21.9 21.6 0.99	16.7 19.5 1.17	16.7 16.7 1.00	12.8 12.8 1.00	12.8 12.8 1.00	12.8 12.8 1.00	18.9 18.9 1.00	9.0 9.0 1.00	13.6 13.6 1.00
観音寺市役所	10.0 10.3 1.03	14.9 14.6 1.04	17.7 14.8 0.83	13.0 10.5 0.81	14.2 10.3 0.72	14.2 14.4 1.01	17.7 14.4 0.81	10.0 15.0 1.50	12.7 12.7 1.00	12.7 12.7 1.00	10.3 10.3 1.00	10.3 10.3 1.00	18.4 18.4 1.00	11.1 10.5 0.95	13.8 13.8 1.00
最大	29.0 28.0 1.13	37.6 37.6 1.26	34.0 32.3 0.95	24.0 24.3 1.01	27.0 26.8 0.99	31.4 28.8 0.92	33.8 33.8 1.00	33.7 31.5 0.93	33.7 31.0 0.92	24.4 28.8 1.18	25.7 25.7 1.00	27.2 27.2 1.00	35.9 31.7 0.88	23.0 18.3 0.80	33.8 33.8 1.00
最小	7.4 8.3 0.75	11.4 11.4 1.00	10.1 10.1 1.00	8.9 8.9 1.00	10.4 8.9 0.85	13.0 11.8 0.91	13.7 13.7 1.00	13.0 13.0 1.00	12.7 12.7 1.00	10.2 10.2 1.00	10.2 10.2 1.00	10.2 10.2 1.00	14.8 14.8 1.00	6.9 6.9 1.00	10.8 10.8 1.00
平均	14.5 15.3 0.94	16.5 17.6 1.03	16.3 16.3 1.00	11.4 11.4 1.00	14.2 12.5 0.88	18.8 16.4 0.87	22.1 20.2 0.91	19.9 20.9 1.05	18.8 18.8 1.00	15.4 14.6 0.95	13.2 12.0 0.91	12.0 12.0 1.00	27.9 23.5 0.84	10.5 10.5 1.00	14.4 14.4 1.00
坂出市役所	温度(°C) 湿度(%)	16.2 65.3	16.3 67.2	16.7 66.7	16.4 62.4	16.4 62.5	16.4 65.4	16.9 64.7	18.9 64.5	23.2 64.2	27.4 69.7	23.5 68.2	27.9 69.7	23.5 61.8	16.2 63.6

\*: 3局は自動測定機のサンプリング口と簡易サンプラーの距離が10~15mある。他は2m以内である。



次に、図2から、TEAろ紙法による月別の二酸化窒素測定値の平均値を見ると、11月～12月に小さなピークと4月～6月に大きなピークがあり、1月～2月が最も低くなっている。この傾向は自動測定機でも同様であった。ここで、注目すべき点は、図2でTEAろ紙法と自動測定機による二酸化窒素測定値の平均値を比べてみると、11月から4月までの秋から冬にかけてはTEAろ紙法による二酸化窒素測定値が自動測定機によるものよりも低くなり、6月～9月の夏は高く、見かけ上逆転している。このことは、環境中の二酸化窒素が同じ濃度であれば、夏場より冬場の方がTEAろ紙への二酸化窒素の吸着が小さくなることを意味する。

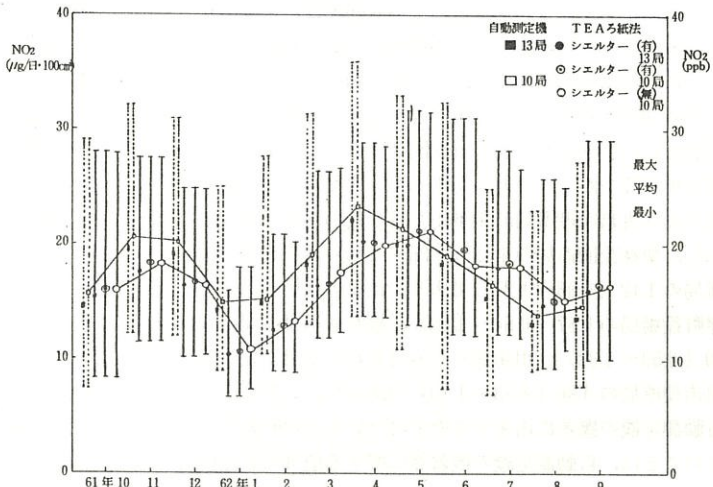


図2 月別測定値の最大・最小・平均値（1か月間曝露）

表2 TEAろ紙法と自動測定機による二酸化窒素測定値及びその比率（シェルター無、1か月間曝露）

	上段：NO <sub>2</sub> (ppb)，中段：TEAろ紙法 ( $\mu\text{g}/\text{日} \cdot 100 \text{ cm}^2$ )，下段：比率(AP/TEAろ紙法)												最大	最小	平均
	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月			
坂出市役所	12.8	17.3	16.1	12.0	12.4	17.2	16.4	13.9	17.1	15.2	12.4	13.0	17.3	12.0	14.7
	15.0	18.0	16.0	11.4	12.8	16.5	18.9	19.4	15.5	15.7	13.8	15.1	19.4	11.4	15.7
	0.85	0.96	1.01	1.05	0.97	1.04	0.87	0.72	1.10	0.97	0.90	0.86	1.10	0.72	0.94
川津	10.1	13.0	13.3	9.5	11.6	18.9	19.2	16.0	14.2	10.9	9.7	10.0	19.2	9.5	13.0
	13.6	15.5	12.9	10.6	12.2	16.5	17.5	17.0	14.6	13.1	11.3	12.6	17.5	10.6	14.0
	0.74	0.84	1.03	0.90	0.95	1.15	1.10	0.94	0.97	0.83	0.86	0.79	1.15	0.74	0.92
丸亀市役所	15.9	20.8	20.5	16.2	18.4	22.2	26.6	25.2	19.5	16.7	14.5	12.6	26.6	12.6	19.1
	14.5	16.7	16.0	11.4	13.2	17.1	20.0	21.6	18.8	18.9	14.8	13.9	21.6	11.4	16.4
	1.10	1.25	1.28	1.42	1.39	1.30	1.33	1.17	1.04	0.88	0.98	0.91	1.42	0.88	1.17
多度津町役場	12.5	18.5	17.9	11.4	10.7	15.7	19.7	18.2	16.5	13.4	9.9	10.3	19.7	9.9	14.6
	12.7	15.9	13.8	8.6	10.5	14.4	16.7	19.0	15.8	16.0	11.8	12.4	19.0	8.6	14.0
	0.98	1.16	1.30	1.33	1.02	1.09	1.18	0.96	1.04	0.84	0.84	0.83	1.33	0.83	1.05
勝賀中学校	13.6	19.4	20.0	13.3	15.3	18.3	23.5	23.4	21.2	18.2	11.5	13.0	23.5	11.5	17.6
	14.1	17.2	15.5	9.8	12.1	16.1	18.5	21.0	19.4	18.8	14.0	14.4	21.0	9.8	15.9
	0.96	1.13	1.29	1.36	1.26	1.14	1.27	1.11	1.09	0.97	0.82	0.90	1.36	0.82	1.11
高松東消防署	12.8	19.2	19.6	15.3	14.8	16.2	16.5	13.6	12.2	12.3	9.2	9.7	19.6	9.2	14.3
	13.6	16.6	16.0	12.1	12.2	15.2	16.8	15.4	13.9	13.8	10.8	12.0	16.8	10.8	14.0
	0.94	1.16	1.23	1.26	1.21	1.07	0.98	0.88	0.88	0.89	0.85	0.81	1.26	0.81	1.01
栗林公園前	29.1	32.2	30.9	25.0	27.4	31.4	35.9	33.1	32.3	24.7	23.0	27.2	35.9	23.0	29.4
	27.8	27.4	24.7	17.9	20.2	26.6	28.5	31.6	31.0	26.5	24.9	29.0	31.6	17.9	26.3
	1.05	1.18	1.25	1.40	1.36	1.18	1.26	1.05	1.04	0.93	0.92	0.94	1.40	0.92	1.13
高松市役所	23.3	28.5	26.2	18.3	23.1	28.6	32.0	30.4	32.4	23.9	21.9	25.2	32.4	18.3	26.2
	21.6	23.6	21.8	14.3	16.6	22.0	25.4	29.0	29.0	24.4	21.6	25.4	29.0	14.3	22.9
	1.08	1.21	1.20	1.28	1.39	1.30	1.26	1.05	1.12	0.98	1.01	0.99	1.39	0.98	1.16
花園	18.7	24.8	24.8	19.5	21.7	24.6	28.8	27.2	23.0	20.9	15.3	17.4	28.8	15.3	22.2
	19.1	20.7	19.9	14.4	15.6	19.9	22.7	24.6	21.9	21.3	17.3	18.8	24.6	14.4	19.7
	0.98	1.20	1.25	1.35	1.39	1.24	1.27	1.11	1.05	0.98	0.88	0.93	1.39	0.88	1.14
相模坊神社	7.4	12.2	11.9	8.9	10.4	13.0	14.8	12.6	11.2	8.7	10.2	7.6	14.8	7.4	10.7
	8.3	11.5	10.4	7.4	8.8	12.4	13.6	12.9	12.1	11.8	11.7	10.0	13.6	7.4	10.9
	0.89	1.06	1.14	1.20	1.18	1.05	1.09	0.98	0.93	0.74	0.87	0.76	1.20	0.74	0.99
最大	29.1	32.2	30.9	25.0	27.4	31.4	35.9	33.1	32.4	24.7	23.0	27.2	35.9		
	27.8	27.4	24.7	17.9	20.2	26.6	28.5	31.6	31.0	26.5	24.9	29.0	31.6		
	1.10	1.25	1.30	1.42	1.39	1.30	1.33	1.17	1.12	0.98	1.01	0.99	1.42		
最小	7.4	12.2	11.9	8.9	10.4	13.0	14.8	12.6	11.2	8.7	9.2	7.6		7.4	
	8.3	11.5	10.4	7.4	8.8	12.4	13.6	12.9	12.1	11.8	10.8	10.0		7.4	
	0.74	0.84	1.01	0.90	0.95	1.04	0.87	0.72	0.88	0.74	0.82	0.76		0.72	
平均	15.6	20.6	20.1	14.9	16.6	20.6	23.3	21.4	20.0	16.5	13.8	14.6			18.2
	16.0	18.3	16.7	11.8	13.4	17.7	19.9	21.2	19.2	18.0	15.2	16.4			17.0
	0.96	1.11	1.20	1.16	1.21	1.15	1.16	1.00	1.03	0.90	0.89	0.87			1.06

## 2. TEAろ紙法と自動測定機による測定値の比率

表1に示したシェルター有の1か月間曝露における比率（AP/TEAろ紙法）の月別変動について高松市内を図3に、坂出市内を図4に、その他を図5に示した。同一の時期であれば、この比率は本来は同一の値であると予想したのであるが、表1及び図3～5でみるように、測定地点間でかなりの差異があった。すなわち、比率の高い局は丸亀市役所局の年平均1.17（最小0.88～最大1.43）、栗林公園前局の1.12（0.88～1.40）及び高松市役所局の1.12（0.98～1.27）であり、比率の低い局は宇多津町役場局の0.87（0.54～1.19）、観音寺市役所局の0.89（0.53～1.33）、川津局の0.91（0.75～1.16）及び坂出市役所局の0.96（0.73～1.10）であった。この原因は自動測定機の機差に由来するのではないと思われる。このことは、自動測定機の機器等に関する研究で40ppb前後の二酸化窒素濃度において10パーセント以内の機差があるとの報告<sup>8)</sup>や、窒素酸化物自動計測器の測定精度の研究で二酸化窒素の標準ガスに対して指示率が85～110%の範囲であるとの報告<sup>9)</sup>などから、自動測定機の機種によって測定値に差があることは十分に考えられる。このように、機差によりある程度比率の差異を説明することができる。しかし、実際には、これよりも比率の差が大きいので、もう少し別の要因もあると思われる。

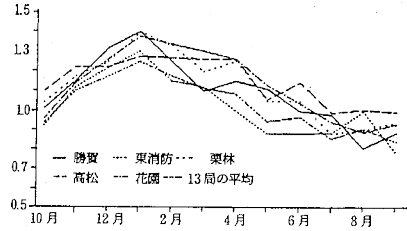


図3 比率の月別変動（高松市内）

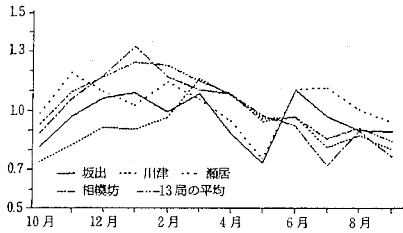


図4 比率の月別変動（坂出市内）

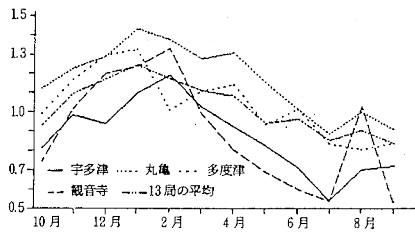


図5 比率の月別変動（その他）

表3 TEAろ紙法と自動測定機による二酸化窒素測定値及びその比率（シェルター無，2週間曝露）

上段：NO<sub>2</sub> (ppb)，中段：TEAろ紙法 (μg/日・100cm<sup>3</sup>)，下段：比率 (AP/TEAろ紙法)

	10月		11月		2月		3月		6月		7月		最大	最小	平均
	前半	後半	前半	後半	前半	後半	前半	後半	前半	後半	前半	後半			
坂出市役所	13.8	14.7	18.7	15.8	14.9	9.88	16.3	18.2	16.1	17.8	16.8	13.5	18.7	9.88	15.3
	0.79	0.87	0.99	0.92	0.95	1.00	1.09	0.99	0.89	0.96	0.96	0.93	1.11	0.79	0.96
川津	9.3	11.5	13.3	12.7	12.5	12.5	15.1	21.6	12.7	13.2	11.5	9.9	21.6	9.3	13.2
	0.74	0.78	0.79	0.82	0.79	1.17	1.06	1.17	0.94	0.86	0.73	0.74	1.17	0.73	0.86
丸亀市役所	13.7	15.3	14.4	20.5	21.4	18.4	15.1	29.3	21.7	18.7	16.2	16.2	24.4	15.3	19.0
	1.12	1.08	1.21	1.28	1.63	1.51	1.30	1.93	2.04	0.95	0.81	0.93	1.51	1.01	1.17
多度津町役場	11.1	13.9	8.2	11.7	13.2	11.7	11.5	18.9	17.6	17.4	18.3	14.5	18.9	8.2	14.4
	0.93	1.01	1.12	1.16	1.17	0.688	1.03	1.08	0.96	0.93	0.81	0.79	1.17	0.688	0.97
勝賀中学校	11.8	15.3	18.9	19.9	8.9	11.7	16.5	20.0	22.2	20.5	20.1	16.3	22.2	11.8	17.7
	0.87	1.04	1.06	1.16	1.28	1.31	1.15	1.12	1.07	1.02	0.92	0.93	1.31	0.87	1.08
高松東消防署	11.2	14.4	19.0	19.3	14.2	17.2	16.7	15.3	12.3	12.1	13.4	13.4	19.3	11.2	14.6
	0.88	0.98	1.12	1.13	1.20	1.20	1.49	1.09	0.81	0.85	0.86	0.81	1.21	0.81	1.00
栗林公園前	28.4	29.8	37.2	32	23.9	28.5	30.9	37.0	33.0	31.8	31.3	32.9	33.0	28.4	37.2
	0.93	1.07	1.17	1.19	1.36	1.27	1.18	1.27	1.19	1.11	1.01	0.97	1.36	0.93	1.10
高松市役所	21.0	23.6	28.2	28.9	25.2	20.6	20.9	30.7	31.4	33.8	26.5	22.8	30.6	21.0	31.2
	1.08	1.04	1.17	1.22	1.33	1.39	1.30	1.27	1.02	1.11	0.94	0.92	1.39	1.08	1.15
花園	17.0	20.4	23.3	24.4	25.1	18.3	19.3	23.8	25.4	25.8	24.8	19.7	25.8	17.0	24.4
	0.89	1.01	1.14	1.16	1.32	1.41	1.23	1.20	1.04	0.93	0.95	0.86	1.41	0.86	1.10
相模坊神社	8.0	8.7	12.0	12.3	12.3	6.888	10.8	14.3	11.4	12.1	9.1	8.2	14.3	8.0	10.3
	0.81	0.90	1.04	1.04	1.14	1.6	1.27	1.13	1.06	0.88	0.78	0.88	1.14	0.81	0.97
最大	28.4	29.8	37.2	32	23.9	28.5	30.9	37.0	33.0	31.8	31.3	32.9	33.0	28.4	37.2
	1.12	1.08	1.21	1.28	1.63	1.51	1.30	1.93	2.04	0.95	0.81	0.93	1.51	1.01	1.17
最小	6.0	8.7	12.0	12.3	12.3	6.888	10.8	14.3	11.4	12.1	9.1	8.2	14.3	6.0	10.3
	0.72	0.78	1.17	1.20	1.17	0.688	0.99	0.81	0.85	0.78	0.78	0.688	1.17	0.688	0.688
平均	14.4	16.9	20.7	20.4	19.0	13.0	14.9	22.2	20.7	19.4	18.8	14.7	20.7	14.4	18.3
	0.91	0.98	1.08	1.08	1.12	1.10	1.13	1.14	0.97	0.97	0.86	0.86	1.12	0.91	0.98
坂出市役所	18.5	14.0	13.0	12.0	7.9	4.9	7.5	10.2	23.4	23.1	26.8	28.1	28.1	4.9	15.8
	64.5	68.2	68.0	68.3	62.6	62.4	64.8	66.0	62.7	65.6	69.9	69.5	69.9	62.4	65.7

表4 TEAろ紙法と自動測定機による二酸化窒素測定値及びその比率(シェルター無, 1週間曝露)

上段: NO<sub>2</sub> (ppb), 中段: TEAろ紙法 (μg/日・100cm<sup>2</sup>), 下段: 比率 (AP/TEAろ紙法)

	10月				11月				2月			
	第1週	第2週	第3週	第4週	第1週	第2週	第3週	第4週	第1週	第2週	第3週	第4週
坂出市役所	11.4 13.9 0.82	10.5 13.3 0.79	11.1 13.5 0.82	18.2 19.7 0.92	18.6 18.4 1.01	18.8 19.3 0.97	16.2 16.9 0.96	15.3 16.7 0.92	11.3 11.1 1.02	18.8 20.5 0.92	13.3 13.3 1.00	6.5 5.6 1.16
川津	8.8 12.0 0.73	9.5 12.8 0.74	8.4 11.4 0.74	12.6 16.9 0.75	12.8 16.1 0.80	13.7 17.0 0.81	12.9 14.9 0.87	12.5 15.0 0.83	9.3 11.5 0.81	15.3 18.6 0.82	14.1 12.4 1.14	7.8 5.6 1.39
丸亀市役所	14.9 13.8 1.08	15.5 12.9 1.20	13.4 11.4 1.18	19.9 18.3 1.09	21.3 16.2 1.31	21.5 17.9 1.20	20.8 16.2 1.28	19.1 15.4 1.24	17.7 15.4 1.43	25.5 20.6 1.26	17.5 13.4 1.31	13.1 7.0 1.87
多度津町役場	12.0 13.8 0.94	10.9 11.7 0.93	11.2 11.0 1.02	16.6 16.2 1.02	17.4 16.6 1.05	18.9 16.3 1.16	18.7 15.4 1.21	18.7 16.2 1.15	10.0 17.8 1.28	20.8 18.0 1.16	10.0 12.5 0.80	2.1 4.1 0.51
勝賀中学校	10.2 10.3 0.99	13.9 13.9 0.94	11.7 11.0 1.01	18.9 17.2 1.10	19.1 16.7 1.14	18.8 18.0 1.04	19.7 16.2 1.18	20.8 17.0 1.22	12.7 19.8 1.30	25.5 20.1 1.25	17.2 14.0 1.23	6.8 4.4 1.55
高松東消防署	19.6 26.9 0.88	13.3 28.2 0.89	10.8 25.5 0.96	17.4 29.9 0.92	17.5 31.6 1.02	18.0 31.6 1.14	17.1 26.8 1.18	20.2 26.0 1.15	18.7 10.5 1.30	13.7 18.1 1.15	21.0 12.6 1.55	9.9 7.1 1.39
栗林公園前	26.9 26.1 1.03	28.2 28.2 1.03	25.5 25.5 1.09	31.6 31.6 1.09	33.3 28.5 1.17	31.6 26.8 1.18	32.6 26.7 1.22	31.4 26.0 1.21	27.3 18.2 1.50	35.8 28.0 1.28	28.8 23.0 1.25	18.0 12.5 1.44
高松市役所	20.7 18.6 1.07	24.9 22.7 1.10	20.0 19.0 1.05	27.2 24.0 1.12	27.5 23.0 1.19	28.8 24.0 1.20	28.1 26.8 1.08	29.7 24.3 1.22	18.8 13.4 1.40	31.4 24.4 1.28	27.9 20.7 1.35	14.3 9.9 1.55
花園	17.4 0.96	18.5 0.94	16.1 1.03	23.7 1.05	24.0 1.14	26.3 1.17	24.0 1.18	24.0 1.18	19.7 1.49	30.0 1.32	21.8 1.26	15.0 1.58
相模坊神社	6.1 7.3 0.84	7.5 7.5 0.79	8.1 8.4 0.84	12.3 12.6 0.98	11.7 11.8 1.05	12.2 11.3 1.03	12.5 11.1 1.11	12.9 11.7 1.07	9.8 8.0 1.23	15.9 13.8 1.15	10.4 8.9 1.17	5.4 4.4 1.23
最大	27.1 26.7 1.1	29.1 28.2 1.20	25.5 25.5 1.18	31.6 31.6 1.10	33.3 28.5 1.17	31.6 26.8 1.20	32.6 26.7 1.28	31.4 26.0 1.21	27.3 18.2 1.50	35.8 28.0 1.32	28.8 23.0 1.35	18.0 12.5 1.87
最小	6.1 7.3 0.73	7.5 7.5 0.74	8.1 8.4 0.74	12.3 12.6 0.75	11.7 11.8 0.80	12.2 11.3 0.81	12.5 11.1 0.87	12.9 11.7 0.83	9.8 8.0 0.81	15.9 13.8 0.82	10.4 8.9 0.80	5.4 4.4 0.51
平均	13.8 14.4 0.94	14.9 15.5 0.94	13.8 13.8 0.98	19.4 19.4 1.01	20.8 18.3 1.10	21.1 19.2 1.09	20.6 18.9 1.13	20.6 17.6 1.12	15.0 17.6 1.28	23.9 20.5 1.16	17.6 14.8 1.17	9.9 6.9 1.37
坂出市役所	温度(C) 湿度(%)	19.0 65.6	18.1 63.6	13.9 61.4	14.1 71.1	12.1 65.3	12.0 67.5	12.9 69.3	6.4 61.5	9.3 63.7	5.4 69.7	4.5 55.3

	3月				6月					7月				最大	最小	平均
	第1週	第2週	第3週	第4週	第1週	第2週	第3週	第4週	第5週	第1週	第2週	第3週	第4週			
坂出市役所	14.1 12.2 1.16	18.6 16.7 1.11	20.0 20.9 0.96	16.2 15.3 1.06	16.5 19.3 0.85	15.6 15.8 0.92	16.0 15.8 1.01	12.4 13.2 0.94	25.1 24.8 1.01	18.1 17.7 1.02	15.5 16.5 0.94	16.1 16.3 0.99	10.8 12.5 0.86	25.1 24.8 1.16	6.5 5.6 0.79	15.4 16.0 0.98
川津	14.8 13.0 1.14	17.3 16.2 1.07	24.3 21.8 1.11	18.8 14.6 1.29	17.0 17.9 0.95	14.5 15.8 0.92	12.7 14.7 0.82	8.4 10.9 0.77	18.4 21.3 0.86	13.3 15.6 0.85	10.5 13.1 0.80	11.5 14.4 0.80	8.4 11.3 0.74	24.3 21.8 1.39	7.8 5.6 0.74	13.1 14.6 0.92
丸亀市役所	18.8 13.3 1.41	21.0 16.3 1.29	27.4 23.4 1.17	21.4 15.0 1.43	25.1 22.7 1.11	17.7 18.8 0.94	16.3 18.9 0.86	13.3 14.5 0.92	25.1 29.8 0.84	19.4 23.1 0.84	14.9 17.8 0.84	19.2 20.0 0.96	13.5 14.4 0.94	27.4 29.8 1.87	13.1 7.0 0.84	18.9 16.9 1.17
多度津町役場	8.7 9.2 0.95	15.2 13.2 1.15	24.5 22.3 1.10	14.6 12.7 1.15	16.7 17.9 0.93	17.5 17.8 0.98	10.4 12.0 0.87	10.4 24.8 0.87	20.9 17.3 0.89	15.4 18.2 0.85	14.4 17.0 0.85	8.6 10.5 0.82	8.6 10.5 0.82	24.5 24.8 1.28	2.1 4.1 0.51	14.6 14.7 0.99
勝賀中学校	13.8 11.2 1.23	19.2 17.2 1.12	23.0 21.7 1.06	16.9 13.7 1.23	20.5 20.0 1.03	22.8 23.3 1.07	18.8 15.6 1.00	14.4 15.6 0.92	28.4 30.0 0.95	20.9 21.4 0.98	19.2 20.1 0.96	17.0 18.0 0.94	15.6 16.4 0.95	28.4 30.0 1.55	6.8 4.4 0.92	17.8 16.6 1.11
高松東消防署	13.5 11.6 1.16	18.3 16.4 1.12	18.7 18.1 1.03	14.3 12.5 1.14	12.4 15.5 0.81	12.2 12.0 1.01	8.7 10.8 0.73	7.3 10.8 0.68	20.7 22.6 0.92	14.9 15.9 0.88	12.2 13.9 0.79	10.9 13.8 0.79	11.3 10.8 1.05	21.0 22.6 1.05	7.3 7.1 0.68	14.5 14.3 1.02
栗林公園前	28.5 21.9 1.30	33.1 27.6 1.20	33.2 28.9 1.15	30.7 22.5 1.36	32.8 33.1 0.99	33.1 33.8 0.98	30.3 31.8 0.95	25.6 27.6 0.93	39.6 45.1 0.88	31.7 34.7 0.91	22.9 26.6 0.86	22.1 25.7 0.86	21.9 24.8 0.88	39.6 45.1 1.50	18.0 12.5 0.86	29.6 27.3 1.12
高松市役所	24.5 18.0 1.36	29.6 22.9 1.29	34.2 28.8 1.19	25.6 18.8 1.36	30.7 31.5 0.97	32.1 31.8 1.01	28.7 29.7 1.03	28.7 26.8 1.07	40.2 39.7 1.01	29.7 29.3 1.01	23.7 24.7 0.84	20.0 23.7 0.84	20.0 21.1 0.95	40.2 39.7 1.55	14.3 9.2 0.84	26.8 23.9 1.16
花園	21.1 16.0 1.32	26.4 21.5 1.25	27.8 17.0 1.61	22.9 17.0 1.35	25.8 24.7 1.04	27.8 20.7 1.03	18.7 20.7 0.90	11.5 18.2 0.63	31.1 34.3 0.91	28.3 22.0 1.26	21.3 22.0 0.97	18.3 20.5 0.89	15.6 17.9 0.87	31.1 34.3 1.58	11.5 9.5 0.63	22.3 20.5 1.12
相模坊神社	11.2 9.7 1.15	12.7 11.3 1.12	15.2 14.3 1.06	13.1 11.6 1.13	10.6 11.3 0.94	12.3 12.5 0.98	9.7 11.2 0.87	8.8 11.0 0.80	14.6 19.1 0.76	11.9 15.2 0.78	6.2 8.5 0.73	7.6 10.6 0.72	8.8 11.7 0.75	15.9 19.1 1.23	5.1 4.4 0.72	10.5 10.9 0.99
最大	28.5 21.9 1.30	33.1 27.6 1.20	33.2 28.9 1.15	30.7 22.5 1.36	32.8 33.1 0.99	33.1 33.8 0.98	30.3 31.8 0.95	25.6 27.6 0.93	39.6 45.1 0.88	31.7 34.7 0.91	22.9 26.6 0.86	22.1 25.7 0.86	21.9 24.8 0.88	39.6 45.1 1.50	18.0 12.5 0.86	29.6 27.3 1.12
最小	8.7 9.2 0.95	15.2 13.2 1.15	24.5 22.3 1.10	14.6 12.7 1.15	16.7 17.9 0.93	17.5 17.8 0.98	10.4 12.0 0.87	10.4 24.8 0.87	20.9 17.3 0.89	15.4 18.2 0.85	14.4 17.0 0.85	8.6 10.5 0.82	8.6 10.5 0.82	24.5 24.8 1.28	2.1 4.1 0.51	14.6 14.7 0.99
平均	16.9 13.6 1.22	21.1 17.7 1.17	24.8 22.4 1.10	19.5 15.4 1.25	20.8 21.4 0.96	20.7 21.2 0.96	17.9 21.2 0.85	14.1 16.1 0.90	26.4 29.2 0.93	20.4 21.7 0.88	16.2 18.1 0.86	15.7 18.1 0.86	13.5 15.1 0.88	27.9 27.9 1.06	4.5 4.5 1.06	16.1 17.6 0.99
坂出市役所	7.9 63.9	11.7 65.7	8.7 67.7	22.9 64.3	24.0 64.3	22.1 61.1	22.6 66.2	24.6 60.5	25.8 70.2	27.9 71.1	26.8 68.7	26.8 74.9	29.4 64.0	27.9 74.9	4.5 55.3	16.1 65.7



さて、ここで、比率を月別の平均値をみると、比率の高いのは冬場で、12月の1.17、1月の1.25及び2月の1.20であり、比率の低い時期は、夏場で7月の0.85、8月の0.90及び9月の0.84であった。つまり、冬場が夏場の3～4割高くなっている。分子拡散の原理によるサンプリングは、風向風速の影響をあまり受けないので、この原因は気温に求められる。ちなみに、表1に示した坂出市役所に設置している気象観測装置による月平均気温をみると、1月では6.6℃、2月では6.4℃であり、7月では27.4℃、8月では27.9℃であり、冬場と夏場で約20℃の差があった。自動測定機による測定値は気温などの影響を受けにくく、大気中の二酸化窒素濃度に比例している。従って、冬場の比率が夏場に比べて高いことは、気温が低くなると本法でのTEAろ紙への吸着量が少なくなるものと考えられる。

そこで、TEAろ紙への吸着に対する気温あるいは湿度の影響を検討するため、平均気温及び平均湿度と各地点の比率との相関係数を表5に示した。表5のシュルター有をみると、平均気温との相関については坂出市役所局、川津局及び瀬居島局を除いて、各地点ともに危険率1%で有意で、負の相関があった。つまり、本法は気温が高くなれば二酸化窒素の吸着量が多くなり、気温が低くなれば少なくなる。ここで、仮に比率が全体の年間変動と大きくずれている坂出市役所局、瀬居島局の6月以降及び観音寺市役所局の8月をそれぞれ欠測とし、相関係数を求める。すると、坂出市役所局は-0.393が-0.916に、瀬居島局は-0.255が-0.702に、観音寺市役所は-0.752が-0.944になり、これらの3局も気温との相関が高くなった。このことから、本法による測定値は気温と

相関が高いので、比率が年間で変動することがあきらかとなった。ただ、川津局については全体に比率の変動が小さいため、気温との相関は余りみられなかった。

湿度との相関については、危険率1%で有意である局もあるが、全体としては相関係数は小さく、気温と比べると湿度との相関は低かった。

すでに、分子拡散原理を利用する簡易測定法で、平野ら<sup>6)</sup>はNOx個人サンプラーでの湿度の影響について12～85%で湿度が増加すると二酸化窒素の捕集速度が増加することと温度については捕集速度が拡散係数に比例してこの拡散係数が絶対温度の1.5乗に比例するとし、気温5～35℃及び湿度35～75%の範囲であれば測定誤差を20%以内でNOxの濃度を算出できるとしている。一方、柳沢ら<sup>7)</sup>は、フィルターバッグについては風洞実験で40～80%の相対湿度では60%の時に吸収速度が最大になり、この範囲内での吸収速度の変化は20%以内であったと報告している。これらの結果からも筆者らの考え方は妥当であると思われる。ただ、坂出市役所局と瀬居島局の6月～9月の比率が小さくならず逆に高くなっているのは、この傾向を反映していないし、観音寺市役所局の8月1.03などは年間の変動からはずれている。これらについては、何か別の原因があると考えられる。

なお、シュルター無での1か月間曝露の比率を表2に示したが、シュルター有と全く同じ結果であった。また1週間曝露と2週間曝露での比率については、測定期間が半年分ではあるが、全体としては、1週間曝露も2週間曝露ともに比率の変動の傾向は1か月間曝露と同じである。

表5 各地点の比率(A P / T E A ろ紙法)と気温、湿度との相関係数

区分 地点	シュルター有		シュルター無					
	1か月間(n=12)		1か月間(n=12)		2週間(n=12)		1週間(n=25)	
	温度	湿度	温度	湿度	温度	湿度	温度	湿度
坂出市役所	-.393	-.131	-.288	-.090	-.206	.031	-.457	-.050
川津	-.443	-.537	-.466	-.476	-.551	-.442	-.556	-.282
丸亀市役所	-.953**	-.761**	-.948**	-.786**	-.944**	-.662*	-.874**	-.503
多度津町役場	-.833**	-.552	-.805**	-.588*	-.385	-.112	-.339	.136
勝賀中学校	-.889**	-.648*	-.853**	-.760**	-.809**	-.636*	-.813**	-.435
高松東消防署	-.819**	-.392	-.895**	-.448	-.932**	-.383	-.799**	-.230
栗林公園前	-.951**	-.785**	-.941**	-.775**	-.919**	-.590*	-.943**	-.421
高松市役所	-.898**	-.727**	-.910**	-.740**	-.934**	-.627*	-.919**	-.494
花園	-.900**	-.730**	-.921**	-.745**	-.892**	-.568	-.834**	-.302
相模坊神社	-.902*	-.693*	-.910**	-.739**	-.903**	-.653*	-.910**	-.340
瀬居島	-.255*	.130						
宇多津町役場	-.951**	-.697*						
観音寺市役所	-.752**	-.365						

\*危険率5%で有意, \*\*危険率1%で有意



3. TEAろ紙法と自動測定機による測定値の相関  
測定時期別の相関について、その相関係数及び一次回帰式の傾き a と y 切片 b の値を表6に示した。まず、シェルター有の区分の相関係数は、13局では年平均0.939（最小0.890～最大0.972）で、その内のシェルター無と同じ測定地点の10局に限れば0.967（0.937～0.996）であった。また、シェルター無の区分では、1か月間曝露で0.967（0.937～0.996）、2週間曝露で0.965（0.905～

0.988）、そして、1週間曝露で0.962（0.902～0.989）であった。いずれの場合にも危険率1%で有意で、TEAろ紙法と自動測定機による測定値は相関が高いことがあきらかになった。

一方、測定地点別の相関について、その相関係数及び一次回帰式の傾き a と y 切片 b の値を表7に示した。これによれば、どの測定地点でも、その区分にかかわらず、表6に示した時期別相関係数よりもかなり低くなって

表6 測定時期別の相関係数と回帰式

区分	月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	最大	最小	平均	
相 関 係 数	シェルター (有)	1か月間(13局)	0.967**	0.952**	0.932**	0.925**	0.945**	0.972**	0.911**	0.913**	0.967**	0.897**	0.967**	0.942**	0.972	0.890	0.939
		// (10局)	0.967**	0.954**	0.954**	0.937**	0.956**	0.985**	0.961**	0.953**	0.997**	0.976**	0.977**	0.996**	0.996	0.937	0.967
	2週間	前半	0.972**	0.953**			0.905**	0.979**			0.983**	0.979**			0.988	0.905	0.965
		後半	0.977**	0.954**			0.929**	0.973**			0.983**	0.982**					
	シェルター (無)	1週間	0.975**	0.944**			0.913**	0.982**			0.976**	0.968**			0.989	0.902	0.962
		2 //	0.972**	0.944**			0.902**	0.981**			0.980**	0.983**					
		3 //	0.975**	0.943**			0.959**	0.978**			0.987**	0.965**					
		4 //	0.955**	0.952**			0.946**	0.968**			0.958**	0.973**					
		5 //									0.977**						
	回 帰 式	シェルター (有)	1か月間(13局)	1.15 -3.0	1.31 -3.6	1.34 -2.7	1.49 -2.7	1.51 -4.1	1.32 -3.4	1.56 -9.3	1.22 -5.5	1.24 -4.8	1.07 -3.7	0.95 -0.6	1.02 -2.7	Y = aX + b Y: 自動測定機の測定値 X: TEAろ紙法の測定値 a: 傾き (上段) b: y切片 (下段)	
// (10局)			1.13 -2.5	1.32 -3.8	1.32 -2.0	1.45 -1.9	1.56 -5.0	1.30 -2.5	1.55 -8.0	1.22 -4.5	1.22 -3.1	1.18 -2.4	1.03 -0.8	0.96 -2.9			
2週間		前半	1.16 -3.4	1.34 -4.5			1.70 -7.3	1.40 -2.9	1.52 -4.2	1.21 -4.3	1.17 -2.4	1.10 -3.3	1.05 -2.1	1.07 -2.9			
		後半	1.17 -3.0	1.41 -5.3			1.54 -3.3	1.44 -5.6			1.18 -3.9	1.17 -5.1					
シェルター (無)		1週間	1.15 -2.7	1.28 -3.2			1.75 -5.2	1.54 -4.1			1.08 -2.2	1.04 -2.1					
		2 //	1.16 -3.1	1.36 -5.0			1.58 -8.5	1.34 -2.8			1.08 -2.3	1.01 -2.1					
		3 //	1.18 -2.5	1.22 -1.6			1.50 -4.6	1.36 -5.5			1.08 -2.7	0.96 -1.5					
		4 //	1.22 -3.8	1.40 -4.8			1.74 -2.2	1.66 -6.0			1.10 -3.6	0.96 -1.1					
		5 //									0.99 -2.4						

\*\*危険率1%で有意

表7 測定地点別の相関係数と回帰式

区分	測定地点	坂出	川津	丸亀	多度津	勝賀	東消防	栗林	高松	花園	相模坊	瀬居島	宇多津	観音寺	最大	最小	平均	
相 関 係 数	シェルター (有)	0.611*	0.894**	0.748**	0.780**	0.790**	0.758**	0.501	0.845**	0.714**	0.686*	0.842**	0.600*	0.109	0.894	0.109	0.683	
	シェルター (無)	1か月間	0.646*	0.891**	0.728**	0.788**	0.784**	0.759**	0.573	0.812**	0.670**	0.724**				(0.894)	(0.501)	(0.733)
		2週間	0.871**	0.711**	0.519	0.836**	0.852**	0.701*	0.610*	0.747**	0.603*	0.736**				0.891	0.573	0.738
		1週間	0.942**	0.818**	0.725**	0.908**	0.936**	0.820**	0.706*	0.872**	0.751**	0.817**				0.871	0.519	0.719
回 帰 式	シェルター (有)	1か月間	0.55 6.2	1.34 -5.8	0.99 2.8	0.92 1.6	0.95 1.9	1.13 -1.5	0.49 16.3	0.93 4.4	1.04 0.9	0.80 2.2	0.66 5.4	0.62 3.9	0.14 10.1	Y = aX + b Y: 自動測定機の測定値 X: TEAろ紙法の測定値 a: 傾き (上段) b: y切片 (下段)		
		2週間	0.58 5.6	1.36 -5.9	1.02 2.4	0.97 1.0	1.08 0.1	1.27 -3.5	0.56 14.6	0.81 7.7	0.93 3.9	0.86 1.4						
	シェルター (無)	1週間	0.96 -0.1	1.03 -2.2	0.48 10.9	1.04 -1.0	0.81 4.2	1.09 -1.4	0.54 15.1	0.66 11.1	0.64 9.2	0.91 0.6						
		2週間	0.95 0.2	0.94 -0.6	0.62 8.3	0.99 0.1	0.89 2.9	0.99 0.3	0.56 14.2	0.79 8.0	0.79 6.1	0.83 1.5						
		1週間																

\*危険率5%で有意, \*\*危険率1%で有意 ( ) 内は相模坊までの10局である。

る。本法による測定値が本質的に気温に依存するので、当然である。すなわち、環境大気中の二酸化窒素濃度が同じでも、時期によって本法の測定値が異なってくるので、何らかの温度補正をしない限り、測定地点別の相関係数が限りなく1.00に近づくことはありえない。ここで、代表的な測定値として表1に示したTEAろ紙法と自動測定機の月別の平均値(13局)を用いて、両者の相関を計算してみると、相関係数は0.758となる。従って、地点別の相関係数は0.7~0.8程度が、正常なものと考えられる。

#### 4. 各地点の比率の相互の関係

表8に各地点の比率の相互の相関係数を示した。この各地点の比率の相関をみることは、各地点の自動測定機相互の測定値を比較していることとなり、本来は高い相関があるはずである。つまり、本法が、自動測定機の正常

な稼働状態にあるかどうかをチェックしているといえる。この立場から比率の年間変動を見ると、この比率の年間の変動が夏場に低く冬場に高くなるはずであるので、もし、比率変動が逆になるようなことがあれば、正常な稼働からはずれていることと判断できる。ちなみに、各地点相互の比率の相関について、表8のシェルター有の区分をみると、坂出市役所局、川津局、瀬居島局及び観音寺市役所局を除いては0.8を超えるところが多い。例えば、丸亀市役所局での相関係数は0.829~0.965であり、相模坊神社局では0.871~0.964などである。このように各地点の比率が相互に相関の高いということは、自動測定機について正常な管理が常に行われていることである。坂出市役所局、川津局のように、比率がどの地点とも相関の低い自動測定機については早期にチェックをすることで、適正な稼働ができるものと思われる。

表8 各地点の比率(A P / T E Aろ紙法)の相関係数

			比 率 ( A P / T E Aろ紙法 )																
			坂 出 市役所 (1)	川 津 (2)	丸 亀 市役所 (3)	多 度 津 町役場 (4)	勝 賀 中学校 (5)	高松東 消防署 (6)	栗 林 公園前 (7)	高 松 市役所 (8)	花 園 (9)	相模坊 神 社 (10)	瀬居島 (11)	宇多津 町役場 (12)	観音寺 市役所 (13)				
シェルター (有)	1か月間	(1)	1.000																
		(2)	.331	1.000										n = 12					
		(3)	.324	.504	1.000														
		(4)	.553	.333	.829**	1.000													
		(5)	.435	.318	.884**	.884**	1.000												
		(6)	.601*	.319	.852**	.819**	.821**	1.000											
		(7)	.467	.476	.965**	.869**	.928**	.839**	1.000										
		(8)	.497	.499	.908**	.953**	.846**	.774**	.954**	1.000									
		(9)	.392	.581*	.924**	.917**	.953**	.775**	.965**	.891**	1.000								
		(10)	.475	.487	.964**	.871**	.892**	.912**	.955**	.896**	.923**	1.000							
		(11)	.732**	-.068	-.152	.311	.239	.461	.261	.316	.050	.211	1.000						
		(12)	.328	.448	.944**	.708**	.796**	.800**	.923**	.873**	.861**	.903**	.226	1.000					
		(13)	.432	.271	.806**	.613*	.680**	.924**	.756**	.648*	.629*	.847**	.398	.903**	1.000				
シェルター (無)	1か月間	(1)	1.000																
		(2)	.289	1.000										n = 12					
		(3)	.228	.565	1.000														
		(4)	.443	.495	.827**	1.000													
		(5)	.350	.593*	.894**	.885**	1.000												
		(6)	.483	.319	.846**	.825**	.820**	1.000											
		(7)	.357	.483	.962**	.847**	.937**	.900**	1.000										
		(8)	.437	.607*	.927**	.714**	.827**	.822**	.928**	1.000									
		(9)	.337	.594*	.948**	.794**	.951**	.867**	.969**	.937**	1.000								
		(10)	.307	.561	.976**	.858**	.906**	.878**	.957**	.904**	.935**	1.000							
		シェルター (無)	2週間	(1)	1.000														
				(2)	.489	1.000										n = 12			
				(3)	.151	.582*	1.000												
(4)	-.015			-.148	.221	1.000													
(5)	.385			.607*	.842**	.236	1.000												
(6)	.238			.386	.884**	.390	.837**	1.000											
(7)	.202			.420	.922**	.469	.877**	.920**	1.000										
(8)	.398			.642*	.932**	.309	.880**	.885**	.922**	1.000									
(9)	.340			.657*	.897**	.230	.952**	.906**	.882**	.917**	1.000								
(10)	.362			.657*	.880**	.425	.916**	.859**	.882**	.929**	.946**	1.000							
シェルター (無)	1週間			(1)	1.000														
				(2)	.704*	1.000										n = 25			
				(3)	.459	.647*	1.000												
		(4)	-.102	-.228	.064	1.000													
		(5)	.575	.668*	.887**	.048	1.000												
		(6)	.487	.476	.829**	.220	.841**	1.000											
		(7)	.472	.558	.910**	.362	.897**	.861**	1.000										
		(8)	.573	.668*	.884**	.129	.875**	.813**	.931**	1.000									
		(9)	.570	.657*	.855**	.225	.915**	.886**	.913**	.860**	1.000								
		(10)	.528	.622*	.828**	.370	.894**	.801**	.938**	.874**	.889**	1.000							

\*\*危険率5%で有意, \*危険率1%で有意



## 5. 自動測定機による測定値への変換について

TEAろ紙法による測定は本来、相対濃度測定法としてスタートしたもので、サンプリングの条件が同じならば濃度に比例して測定することができる。ここで、測定地点別及び時期別の相関が高いことから、本法による測定値から変換式を用いて自動測定機による測定値（二酸化窒素濃度としてppb単位）を推定することができる。たとえば、多地点測定を実施するときこの変換式を求めするためには、いくつかの自動測定機との並行測定をすることが必要である。このときの並行測定する数は、環境大気中の二酸化窒素濃度が高い局と低い局を含んで、7から10局くらいの方が適当であると考えられる。この理由は、選んだ局のなかに、先にみた比率の月別変動が夏場に低く冬場に高い傾向を示さない局を含むことも考えられるからである。逆にいえば、並行測定する自動測定機がすべて安定して、比率の月別変動が一致しているならば3～4局の並行測定で十分であると思われる。

さて、本法による測定値を自動測定機による測定値に変換するには、地点別と時期別の一次回帰式いづれも使用することができる。しかし、気温について同一条件である後者を用いるのが適当であると思われる。そこで、表1のTEAろ紙法の測定値から表6の時期別の一次回帰式を利用して二酸化窒素の大気中濃度（変換値）を求め、実際の自動測定機によるものとどの程度の差があるかを比較する。その結果を表9に示した。表9で、測定地点の年平均値をそれぞれ実測値と比較すると0.1～2.6 ppbの差であった。つまり、本法により、環境中の二酸化窒素を自動測定機による測定値として年平均

値で0.1～2.6 ppbの差で推定することができた。なお、シェルター無の1か月間、2週間及び1週間曝露についても、ほぼ同様の結果であった。

## 6. 分析精度

簡易サンプラーのみで測定した場合の曝露期間別の変動係数を表10～12に示した。ここで、1か月間曝露の12月、1月、4月、5月、8月及び9月は5検体で、他は2検体である。1か月間曝露では年平均1.9%（最小0.1～最大9.8%）で、2週間曝露では1.6%（0.1～7.6%）及び1週間曝露では1.2%（0～8.7%）であった。いずれの場合も年平均値で2%以内で精度よく測定できることがわかった。

## ま と め

前報に引き続き、プレフィルターとしてポリフロンフィルターを用いる分子拡散原理を応用したTEAろ紙法による大気中二酸化窒素の簡易測定法を年間を通して検討し、次のような良好な結果を得た。

1. TEAろ紙法と自動測定機の並行測定で、1か月間曝露におけるシェルター有の測定実施時期ごと両者の測定値間の相関係数は、10局で0.967（0.937～0.996）であり、13局で0.939（0.890～0.972）であり、高い相関を示した。
2. TEAろ紙法では、二酸化窒素のろ紙への吸着性が気温の影響を受けることが、気温との相関からわかった。従って、比率（AP/TEAろ紙法）は冬場が高く、夏

表9 TEAろ紙法からの二酸化窒素の変換値

(単位: ppb)

	変 換 値														(実 測 値)			
	10月	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	最大	最小	平均	最大	最小	平均
坂出市役所	14.8	19.7	17.6	13.7	14.8	17.6	19.6	17.7	14.6	13.2	12.6	12.3	19.7	12.3	15.7	17.3	12.0	14.6
川津	12.5	17.0	16.8	13.0	14.0	18.2	18.6	14.9	13.6	10.8	10.0	10.1	18.6	10.0	14.1	19.2	9.5	13.0
丸亀市役所	13.2	18.6	18.7	14.1	16.2	19.6	22.4	21.2	19.1	16.5	13.1	11.5	22.4	11.5	17.0	26.6	12.6	19.1
多度津町役場	11.3	17.1	15.9	10.1	11.9	15.4	17.6	18.2	15.4	13.5	11.0	9.8	18.2	9.8	14.0	19.7	9.9	14.6
勝賀中学校	12.5	18.6	17.7	11.5	14.3	18.7	22.6	20.3	21.7	16.3	12.9	12.4	22.6	11.5	16.6	23.5	11.5	17.6
高松東消防署	12.9	19.0	18.9	14.9	15.6	15.8	16.5	13.4	12.4	11.3	8.2	9.9	19.0	8.2	14.1	19.6	9.2	14.3
栗林公園前	29.1	32.5	30.6	24.0	27.3	31.4	35.5	33.1	33.7	26.5	23.7	27.0	35.5	23.7	29.5	35.9	23.0	29.4
高松市役所	21.3	27.0	26.2	18.8	—	—	30.4	29.8	30.6	22.3	20.1	23.3	30.6	18.8	25.0	32.4	18.3	26.2
花園	19.4	25.0	23.8	18.5	—	—	26.3	24.0	22.9	20.2	15.8	16.5	26.3	15.8	21.2	28.8	15.3	22.0
相模坊神社	6.5	11.3	10.9	7.3	9.4	12.2	12.0	10.3	10.3	9.4	10.3	7.5	12.2	6.5	9.8	14.8	7.4	10.7
瀬居島	10.2	14.8	16.4	12.5	13.0	16.9	23.8	24.2	15.7	14.5	12.9	9.3	24.2	9.3	15.3	20.1	10.5	15.3
宇多津町役場	12.6	16.9	19.2	13.8	14.0	19.2	24.3	18.2	17.7	16.2	11.5	10.7	24.3	10.7	16.2	19.9	9.0	13.6
観音寺市役所	12.3	15.5	17.2	13.0	12.4	15.7	17.3	13.5	10.6	10.0	9.0	16.0	17.3	9.0	13.5	17.8	6.9	12.0
最大	29.1	32.5	30.6	24.0	27.3	31.4	35.5	33.1	33.7	26.5	23.7	27.0	35.5					
最小	6.5	11.3	10.9	7.3	9.4	12.2	12.0	10.3	10.3	9.4	8.2	7.5		6.5				
平均	14.5	19.5	19.2	14.2	14.8	18.2	22.1	19.9	18.3	15.4	13.2	13.6			15.2			
(実測値) 最大	29.1	32.2	30.9	25.0	27.6	31.4	35.9	33.1	32.4	24.7	23.0	27.2				35.9		
(実測値) 最小	7.4	12.2	11.9	8.9	10.4	13.0	13.7	10.8	7.5	6.9	9.0	7.6					6.9	
(実測値) 平均	14.5	19.5	19.2	14.2	14.8	18.2	22.1	19.9	18.3	15.4	13.2	13.6						14.4

表10 変動係数% (1か月間曝露)

(単位: %)

	10月												最大	最小	平均
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12			
坂出市役所	5.1	1.1	1.6	1.8	1.2	0.6	4.0	2.3	—	1.1	5.8	0.9	5.8	0.6	2.3
川津	2.6	0.4	1.2	4.3	0.8	1.2	2.0	1.8	—	0.2	2.2	0.4	4.3	0.2	1.6
丸亀市役所	0.2	0.6	1.1	1.0	0.4	1.3	1.8	0.8	0.2	2.6	2.8	2.9	2.9	0.2	1.3
多度津町役場	2.0	0.6	1.8	3.4	0.9	0.2	3.7	2.6	3.2	0.5	2.9	2.7	3.7	0.2	2.0
勝賀中学校	1.0	1.7	1.5	1.2	1.3	0.1	4.5	3.4	0.7	0.1	3.6	2.5	4.5	0.1	1.8
高松東消防署	0.4	0.2	3.2	2.1	0.8	2.2	2.6	0.9	0.1	1.1	9.8	2.9	9.8	0.1	2.2
栗林公園前	0.8	1.2	1.5	3.5	3.8	3.4	2.2	1.0	4.9	0.5	2.3	2.9	4.9	0.5	2.3
高松市役所	1.3	0.8	1.9	4.8	1.0	3.1	3.3	1.0	1.7	0.1	3.2	1.1	4.8	0.1	1.9
花園	0.3	3.6	2.7	2.4	0.8	0.6	1.1	2.5	—	—	1.8	1.8	3.6	0.3	1.8
相模坊神社	0.4	0.5	1.2	1.4	0.5	0.3	1.6	2.5	2.1	3.7	6.9	1.6	6.9	0.3	1.9
最大	5.1	3.6	3.2	4.8	3.8	3.4	4.5	3.4	4.9	3.7	9.8	2.9	9.8		
最小	0.2	0.2	1.1	1.0	0.4	0.1	1.1	0.8	0.1	0.1	1.8	0.4		0.1	
平均	1.4	1.1	1.8	2.6	1.2	1.3	2.7	1.9	1.8	1.1	4.1	2.0			1.9

12月、1月、4月、5月、8月及び9月は5検体で、他は2検体の変動係数である。

表11 変動係数% (2週間曝露)

(単位: %)

	10月		11月		2月		3月		6月		7月		最大	最小	平均
	前半	後半	前半	後半	前半	後半	前半	後半	前半	後半	前半	後半			
坂出市役所	1.3	0.8	2.6	1.7	3.4	1.5	1.1	0.2	4.5	0.6	0.5	1.0	4.5	0.2	1.6
川津	1.8	0.6	1.2	0.5	2.3	1.5	0.2	—	0.4	4.5	1.6	0.4	4.5	0.2	1.4
丸亀市役所	2.9	2.1	2.1	1.1	3.1	0.2	1.8	1.7	1.4	0.6	0.7	4.2	4.2	0.2	1.8
多度津町役場	1.8	2.0	1.7	0.2	2.3	0.1	0.6	1.0	6.4	6.3	2.3	3.9	6.4	0.1	2.4
勝賀中学校	—	1.2	3.2	2.1	4.2	4.6	0.8	1.4	7.6	2.1	0.6	0.7	7.6	0.6	2.6
高松東消防署	0.1	0.8	1.4	1.0	1.5	1.3	0.5	0.5	0.7	2.7	1.1	1.2	2.7	0.1	1.1
栗林公園前	1.1	0.6	1.7	0.5	0.5	0.2	1.3	0.2	1.0	0.7	2.2	7.5	7.5	0.2	1.5
高松市役所	0.3	0.8	0.9	1.8	2.6	0.1	0.3	1.5	3.2	2.0	1.7	1.3	3.2	0.1	1.4
花園	1.0	0.2	1.0	2.0	0.8	0.4	0.3	1.2	0.6	—	—	0.7	2.2	0.2	0.8
相模坊神社	1.8	0.1	1.1	0.4	0.2	2.1	0.7	1.2	1.2	3.3	4.8	0.7	4.8	0.1	1.5
最大	2.9	2.1	3.2	2.2	4.2	4.6	1.8	1.7	7.6	6.3	4.8	7.5	7.6		
最小	0.1	0.1	0.9	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.6	0.5	0.4		0.1	
平均	1.3	0.9	1.7	1.2	2.1	1.2	0.8	1.0	2.7	2.5	1.7	2.2			1.6

2検体の変動係数である。

表12 変動係数% (1週間曝露)

(単位: %)

	10月				11月				2月				3月				6月				7月				最大	最小	平均	
	1週	2週	3週	4週	1週	2週	3週	4週	1週	2週	3週	4週	1週	2週	3週	4週	1週	2週	3週	4週	1週	2週	3週	4週				
坂出市役所	2.1	1.0	1.8	0.5	0.3	0.6	0.5	0.5	1.6	0.5	1.8	2.6	0.6	1.0	0.8	0.8	2.4	0.9	1.7	0.2	1.0	2.0	—	2.8	0.7	2.8	0.2	1.2
川津	1.9	0.7	1.5	0.9	0.8	0.3	0.3	0.5	1.9	0.9	1.9	7.2	0.5	0.7	1.8	—	1.4	1.4	0.5	0.7	1.0	0.3	0.3	0.1	4.7	7.2	0.1	1.3
丸亀市役所	2.1	3.5	3.7	2.2	1.3	1.6	0.3	0.3	5.0	1.6	1.5	0.5	0.1	0.6	0.8	0.2	0.4	0.6	1.0	1.6	0.2	1.1	—	7.0	9.9	9.9	0.1	2.0
多度津町役場	0.7	2.5	3.0	2.8	2.3	1.6	0.7	1.6	0.2	0.7	0.1	0.1	8.7	0.9	0.2	0.4	1.3	0.3	2.5	0.2	0.3	0.3	2.2	0.2	1.7	8.7	0.1	1.4
勝賀中学校	0.9	1.2	4.1	2.1	1.8	2.0	0.5	0.4	0.2	1.2	1.1	1.0	—	0.2	0.4	0.1	0.3	0.2	0.8	1.8	0.1	1.3	1.8	1.2	0.3	4.1	0.1	1.0
高松東消防署	1.3	0.0	0.0	2.5	1.1	0.3	0.0	1.5	0.6	0.7	1.3	2.4	1.4	1.8	0.3	0.6	0.4	0.9	0.3	0.8	0.9	0.5	2.5	0.5	7.3	2.5	0.0	1.2
栗林公園前	1.4	0.8	0.5	1.1	0.4	1.3	1.1	1.2	1.5	0.6	0.4	0.1	0.9	0.5	0.4	0.3	1.2	2.1	0.4	1.6	1.5	1.6	2.4	1.1	3.4	2.4	0.1	1.1
高松市役所	0.8	0.3	0.4	1.5	0.9	0.3	0.3	2.2	1.4	0.5	1.4	0.6	0.1	1.4	2.0	0.9	0.3	0.1	0.1	1.3	0.4	1.6	0.2	0.2	—	2.2	0.1	0.8
花園	1.3	0.2	2.6	2.0	1.7	0.2	0.1	0.1	0.5	2.3	0.6	0.2	0.4	1.2	0.6	1.7	3.4	2.1	0.9	0.6	0.2	0.6	0.1	1.8	0.9	3.4	0.1	1.1
相模坊神社	0.6	1.2	1.2	1.7	0.3	1.2	1.2	1.2	2.7	0.3	0.0	1.6	0.5	0.5	1.0	0.0	0.5	0.4	0.0	0.4	—	0.5	0.2	1.4	0.3	2.7	0.0	0.8
最大	2.1	3.5	4.1	2.8	2.3	2.0	1.2	2.2	5.0	2.3	1.9	7.2	8.7	1.8	2.0	1.7	3.4	2.1	2.5	1.8	1.5	2.0	2.5	7.0	9.9	9.9		
最小	0.6	0.0	0.0	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	0.2	0.3	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.0	0.3	0.1	0.0	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1	0.3		0.0	
平均	1.3	1.1	1.9	1.7	1.1	0.9	0.6	1.0	1.6	0.9	1.0	1.6	1.5	0.9	0.8	0.6	1.2	0.9	0.8	0.9	0.6	1.0	1.2	1.6	3.2			1.2

2検体の変動係数である。

場は低かった。

3. ザルツマン法による自動測定機の測定値への変換については、多地点の同時測定などをする際に数局の自動測定機と並行測定をして、変換式(一次回帰式)により自動測定機の測定値を推定することができる。

4. 本法は、変動係数が年平均1.9%で測定できることがわかった。

5. 本法と自動測定機の並行測定を実施して両者の測定値の比率の年間変動を確認することにより、異常値を早く発見し、自動測定機の管理チェックに利用できることがわかった。

今後は、この手法を用いて、多地点における環境大気中二酸化窒素の濃度分布調査、自動測定機サンプリング地点の配置、あるいはその測定地点の代表性の確認などに利用したい。

- 1) 小山 健, 大津和久, 串田光祥他: 香川県公害研究センター所報, 10, 41 (1985)
- 2) 小山 健, 三木正信, 久保正弘: 香川県公害研究センター所報, 10, 47 (1985)
- 3) 小山 健, 三木正信, 久保正弘他: 香川県公害研究センター所報, 11, 43 (1986)
- 4) 近藤絃之, 柳川正男: 大気汚染学会講演要旨集, 435 (1984)
- 5) 船井正敏, 近藤 潔, 中土井隆他: 大気汚染学会講演要旨集, 562 (1986)
- 6) 平野耕一郎, 前田裕行: 横浜市公害研究所報, 8, 13 (1983)
- 7) 柳沢幸雄, 西村 肇: 大気汚染学会誌, 15, 8 316 (1980)
- 8) 自動測定機器等の精度に関する研究(窒素酸化物自動測定機): 昭和56年度環境庁委託業務結果報告書, 昭和57年3月
- 9) 平野耕一郎: 横浜市公害研究所報, 7, 33 (1982)

文 献