

令和 6 年度

都内大気中の実態調査 亜硝酸 (HONO) 濃度測定

健康安全研究センター
薬事環境科学部 環境衛生研究科

令和 7 年 2 月

令和6年度 目的と概要

【目的】

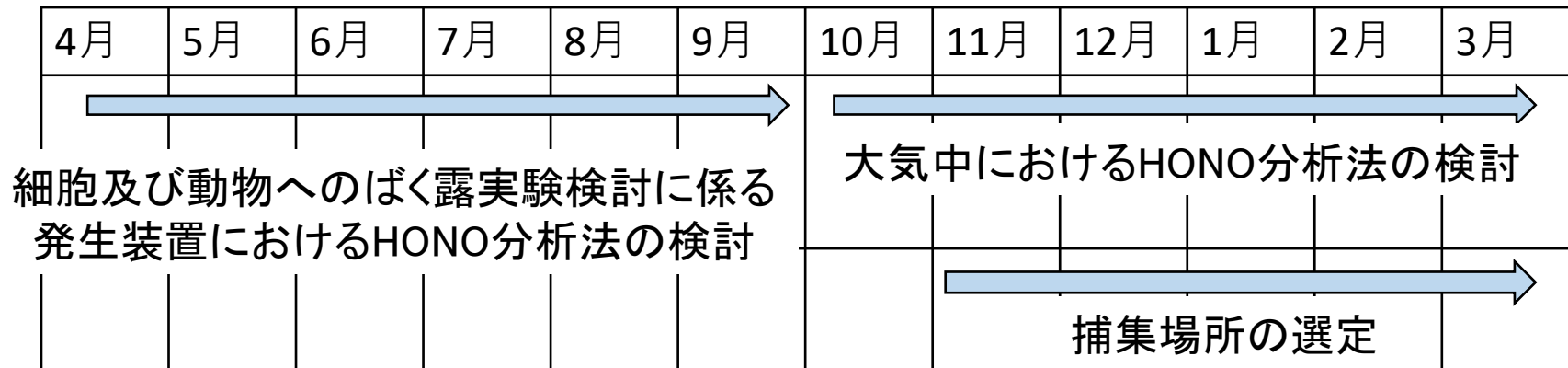
都内大気中HONO濃度の実態調査

- ・都内自排局のNO₂は全国の中でも高濃度である
- ・交通量が多い場所ほど、HONO濃度が高くなる可能性がある
- ・窒素酸化物自動測定機の原理*は、大気中HONOとNO₂を区別できない
 - *「ザルツマン試薬による吸光光度法」、「オゾンを用いる化学発光法」
- ・都内における調査結果が少ない

【実験計画】

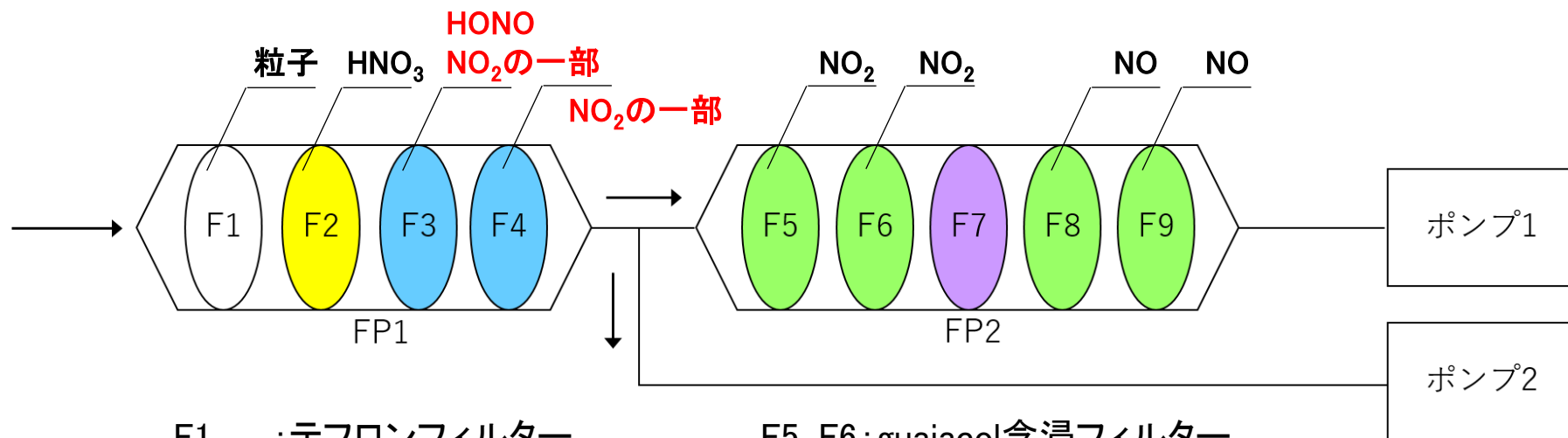
検討1：ばく露チャンバー及び大気中HONO分析法の検討

検討2：令和7年度実施予定の実態調査における捕集場所の選定



【検討1】HONO分析法の検討

大気中のフィルターパック法による同時測定法*を参考にする



F1 : テフロンフィルター
F2 : NaCl含浸フィルター
F3, F4 : Na₂CO₃含浸フィルター

F5, F6 : guaiacol含浸フィルター
F7 : KMnO₄含浸フィルター
F8, F9 : guaiacol含浸フィルター

$$\text{HNO}_3 = [\text{NO}_3^-]_{\text{F2}} + [\text{NO}_2^-]_{\text{F2}}$$

$$\text{HONO} = [\text{NO}_3^-]_{\text{F3}} + [\text{NO}_2^-]_{\text{F3}} - ([\text{NO}_3^-]_{\text{F4}} + [\text{NO}_2^-]_{\text{F4}})$$

$$\text{NO}_2 = 2 \times ([\text{NO}_3^-]_{\text{F4}} + [\text{NO}_2^-]_{\text{F4}}) + [\text{NO}_2^-]_{\text{F5}} + [\text{NO}_2^-]_{\text{F6}}$$

$$\text{NO} = [\text{NO}_2^-]_{\text{F8}} + [\text{NO}_2^-]_{\text{F9}}$$

採取時間: 4時間～1日、捕集速度: FP1は4.0 L/min FP2は0.3 L/min

【検討1】分析法の検討(1)

分析法

1. 対象空気を採取後、フィルターをポリプロピレン製チューブに入れ、精製水を10mL加える。
2. 超音波で10分間抽出後、抽出液をフィルターろ過し、イオンクロマトグラフで分析する。
3. 面積値(UV)より各濃度を算出する。

イオンクロマトグラフ条件

カラム	IonPac AS11-HC RFIC 2 × 250 mm AG11-HC RFIC 2 × 50 mm
溶離液 (KOH)	1 mM (0-5 min) - 14 mM (13 min) - 23 mM (17 min) - 40 mM (32 min)
流量	0.3 mL/min
波長	210 nm (UV)
サプレッサー	35 mA
カラム温度	40°C
セルヒーター温度	35°C

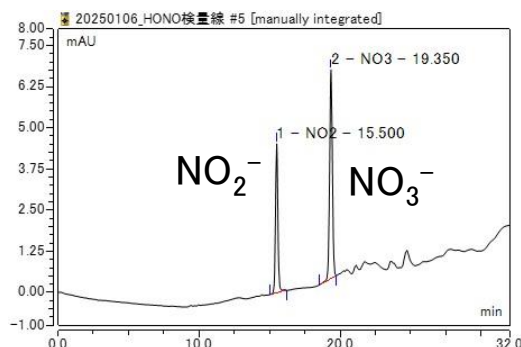
【検討1】分析法の検討(2)

検出器について

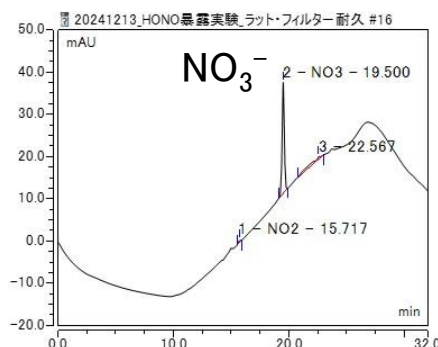
- 紫外吸収検出器のほうが、高感度で妨害ピークが少ない

Std 0.05ppm

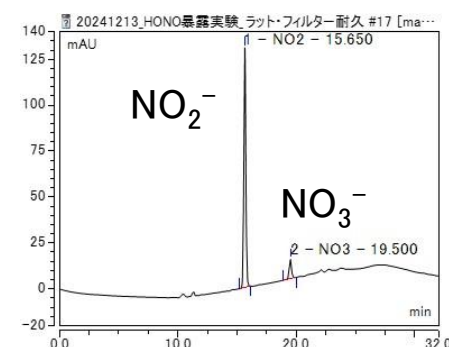
上段: 紫外吸収検出器 (UV)



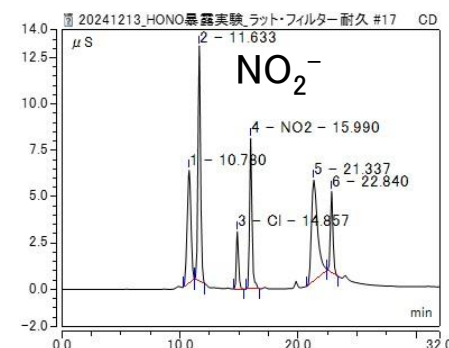
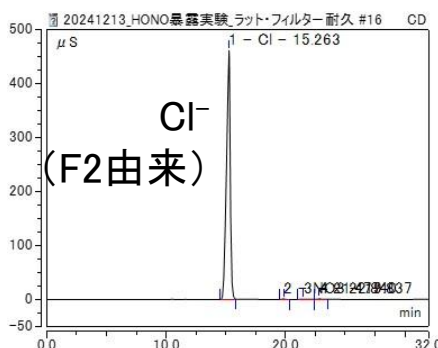
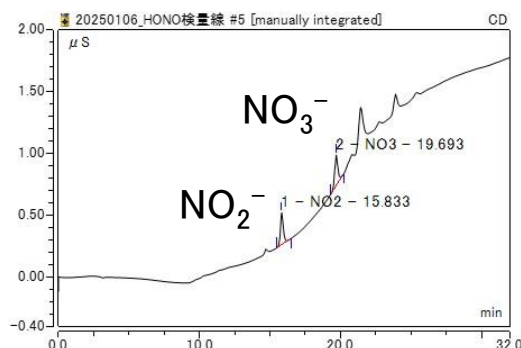
大気採取後の抽出液
(F2・主に NO_3^-)



大気採取後の抽出液
(F3・主に NO_2^-)



下段: 電気伝導度検出器 (CD)



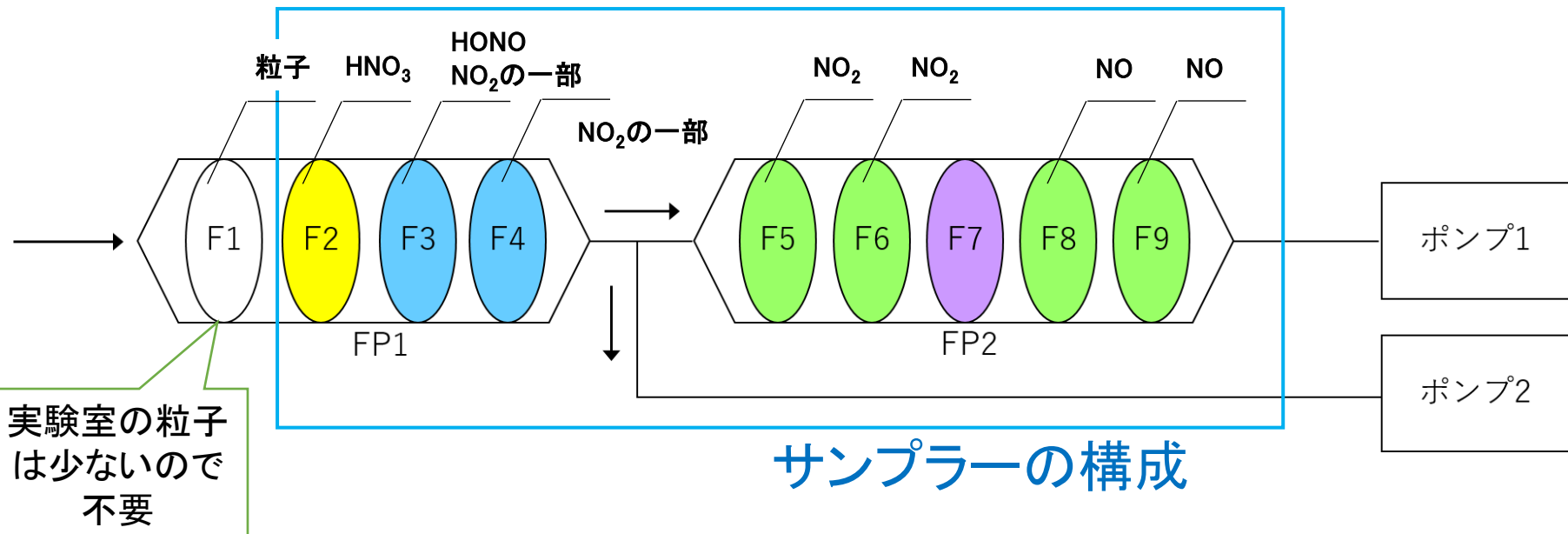
大気採取は、健康安全研究センター屋上で1週間(4L/min)

ばく露チャンバー中HONO分析法の検討(1)

ばく露実験

想定HONO濃度: 1~20 ppm程度

測定対象: HONO(及び副生成物の NO_2 、 NO 、 HNO_3)

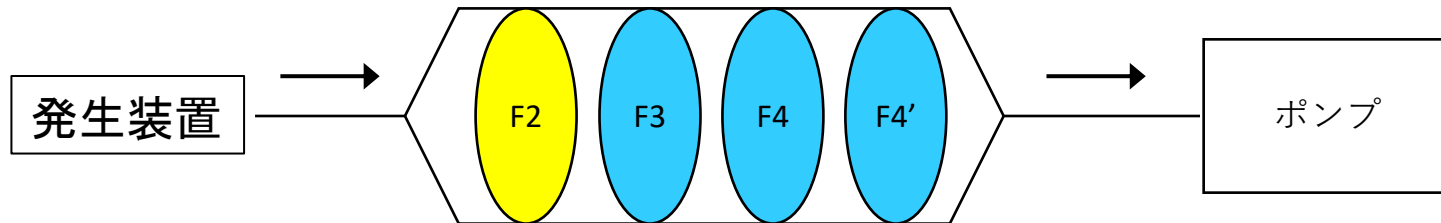


ばく露実験による濃度は、参考文献の1000倍以上の高濃度
⇒参考の方法が、高濃度実験に対応できるか検証した

ばく露チャンバー中HONO分析法の検討(2)

① 捕集効率について

- HONOがF3に捕集されているかを確認した(FP1のみ使用)
- HONOが発生しており、かつNO₂が少なければ、F3>>F4(F4')となる



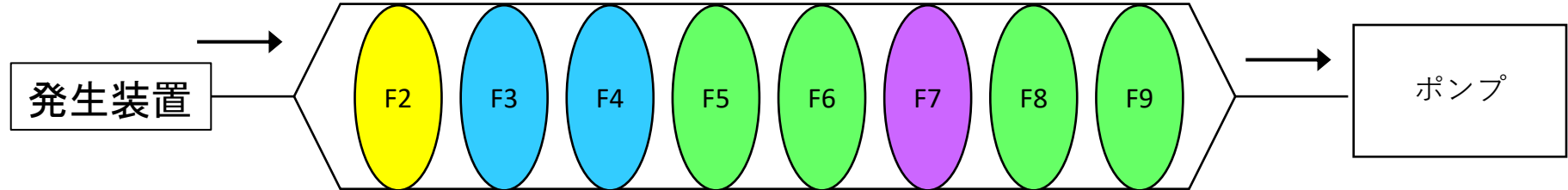
	捕集速度	4 L/min(文献)	0.2 L/min
	捕集対象	NO ₂ ⁻ の抽出液中濃度の割合 (F3を100%とする)	
F2	HNO ₃	0%	1.1%
F3	HONO+NO ₂ の一部	100%	100%
F4	NO ₂ の一部	76%	2.8%
F4'	NO ₂ の一部	66%	2.9%

捕集速度を落とすことで、F4(F4')の割合が減少した
⇒ばく露実験では、捕集速度を0.2 L/minとした

ばく露チャンバー中HONO分析法の検討(3)

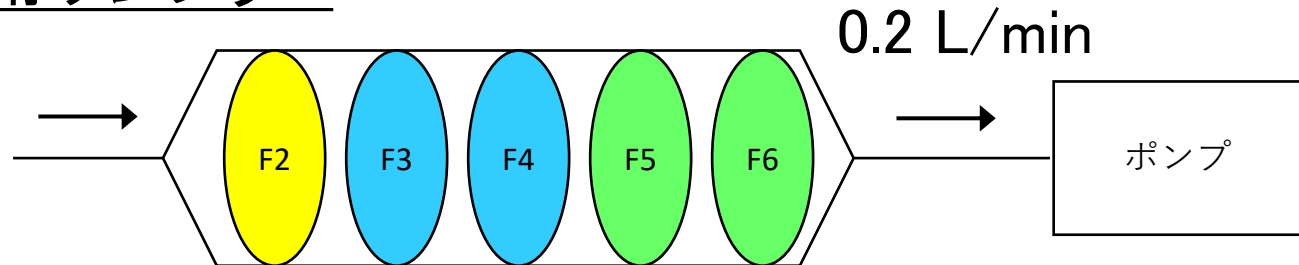
② サンプラーの構成について

- FP1及びFP2を連結し、各フィルターに捕集できるかを確認した(0.2 L/min)



発生装置からのNO濃度が高く、F7における酸化能力が低下する可能性が高かった。

ばく露実験用サンプラー



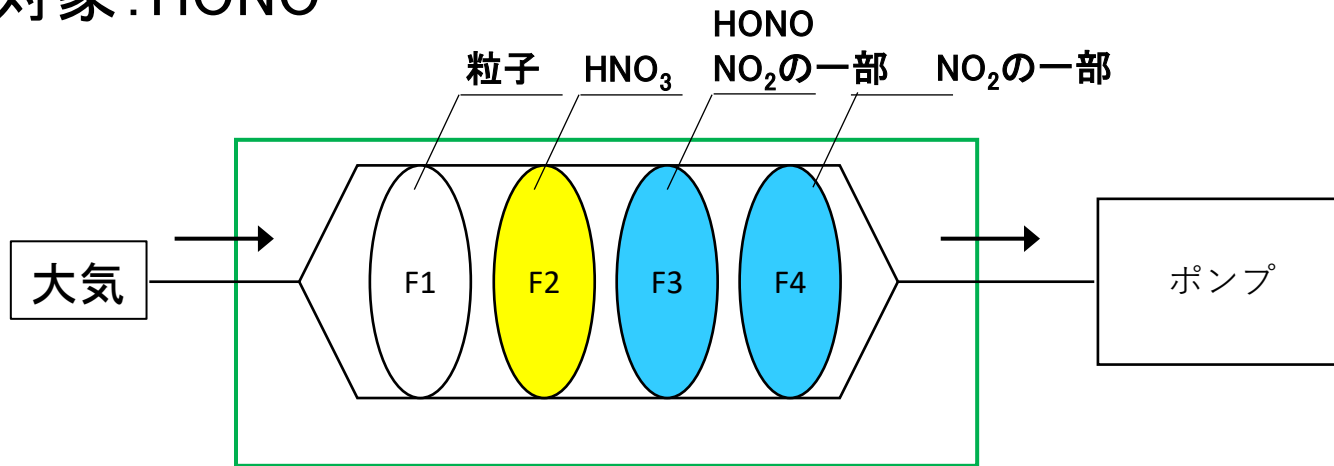
サンプラーはF2からF6とし、0.2 L/minで捕集する

大気中HONO分析法の検討(1)

大気

想定HONO濃度: 0.1~10 ppb程度

測定対象: HONO



サンプラーの構成

(NO₂、NOは測定局のデータを使用する)

採取時間: 4時間~1日、捕集速度: FP1は4.0 L/min
文献HONO最大実測濃度: 5.3 ppb

大気中HONO分析法の検討(2)

検討項目

① 捕集速度の確認(4L/minで採取)⇒4L/minで捕集可

	捕集速度(4 L/min)	大気1回目		大気2回目	
	捕集対象	NO ₂ ⁻ の抽出液中濃度の割合 (F3を100%とする)			
F2	HNO ₃	0.4%	1.2%	0.4%	0.8%
F3	HONO+NO ₂ の一部	100%	100%	100%	100%
F4	NO ₂ の一部	5.6%	7.6%	4.7%	4.4%

健康安全研究センター屋上で採取

② 定量下限値

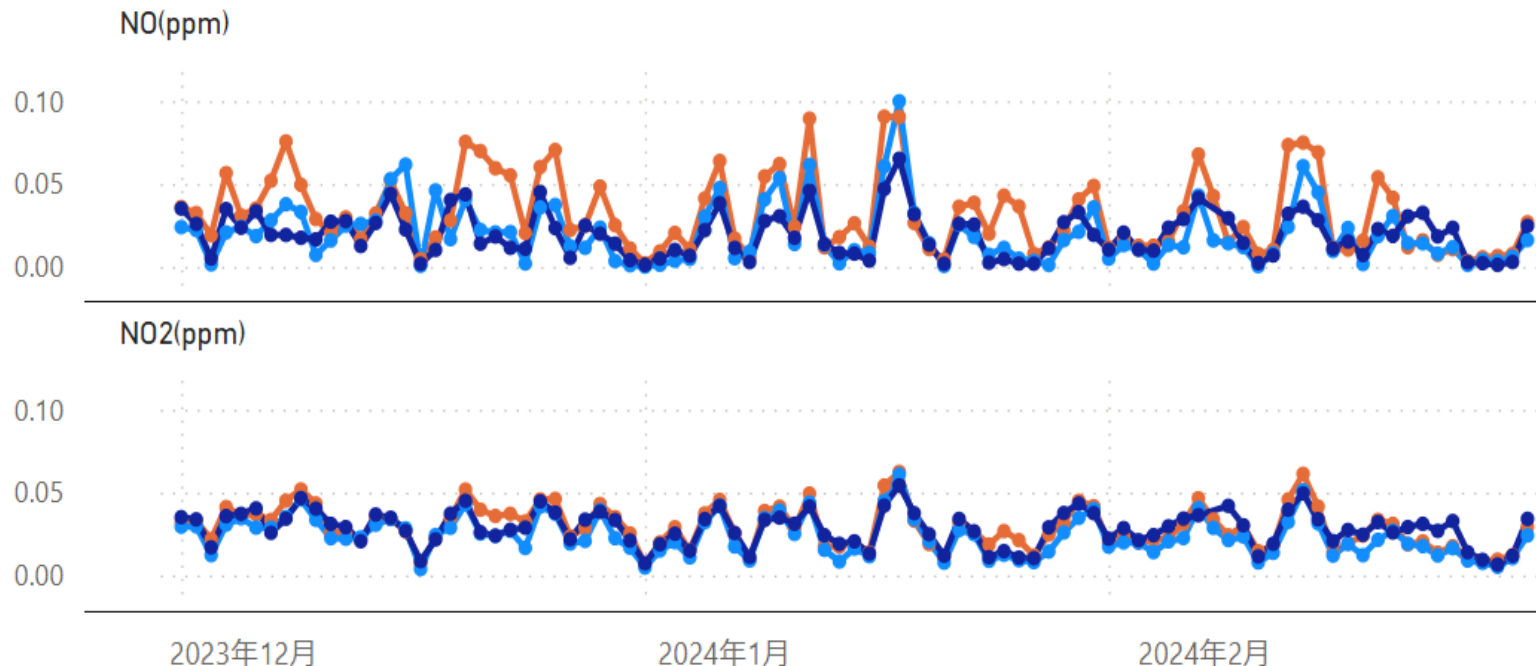
- 抽出液濃度の定量下限値を0.05 ppmとし、大気中濃度の定量下限値を以下のように設定した。

採取時間	4時間	24時間	7日間
HONO	0.9 ppb	0.2 ppb	0.03 ppb

【検討2】捕集場所の選定(1)

冬季における窒素酸化物の日平均値の推移(自排局)

測定局名称 ● 環七通り松原橋 ● 第一京浜高輪 ● 中山道大和町



3局の推移は類似、日間差が大きい

- 多くの場所を採取する必要はない？
- 採取日は同一にすべき
- その場所の最大値を得るのは難しい

毎月1回24時間採取



季節毎に7日間

【検討2】捕集場所の選定(2)

【目的】

- 都内自排局のうち、特に交通量の多い(NO_2 が高い)場所のHONO濃度を測定する

【採取場所】

- 自排局:環七通り松原橋、京葉道路亀戸
- 一般局:中央区晴海

【採取回数】

- 年4回:1月、4月、7月、10月
- 連続する7日間(24時間×4回、72時間×1回)
- 3か所の測定は同日同時に実施