

## ポリエチレンで紫外線を測る\*

神山 恵三\*\* 根本 修\*\* 木藤 照子\*\*

### はしがき

紫外線は紅斑作用、色素沈着作用、ビタミンD形成作用、殺菌作用をもっている。それゆえ、紫外線は生気象学的見地からみて重要な気象因子である。

最近、都市の高層化にともない、日照障害が大きな問題になってきたが、住民の一人一人が、どの程度、紫外線不足に悩まされているか、療養地における太陽療法の際に、患者がそれぞれ、どのくらい紫外線を受けているか、あるいは、工場環境において電気溶接作業などで、溶接の際、スパークによって勤労者がそれぞれの作業状態でどのように紫外線に照射されるか——といったことが問題になり、その解明がせまられている。

そして、それには、一人一人の被検者が、受ける紫外線量の測定が必要になってきた。

従来、紫外線を測定するには、アンチモンセシウム、銀セシウム等の光電管を用いるか、けい酸亜鉛、タングステン酸マグネシウム等が紫外線に照射された場合に発する蛍光を測定するか、各種有機色素のシヤン化合物などの紫外線による変色を測定する方法、あるいは、分光学的に紫外線のエネルギー測定などがとられてきた。

その何れの方法も、かなり、測定器はかさばり、手数がかかり、被検者の行動範囲が広いときには、一人一人の被検者について個別的に測定するには不適當である。

さて、光老化という現象がある。繊維や高分子化合物などが長時間太陽にさらされると、それらの品質が劣化し、製品としての価値を減少していくという現象である。

これは、主として、太陽中の紫外線の作用により、材質が変質することによるものである。だとすれば、この

光老化を定量的に測定できれば、紫外線を逆に算定できるわけである。

本測定法は、この考えに基いて、高分子化合物として、ポリエチレンの薄片を用いて、光老化の際その老化をはかり、ポリエチレンに照射した紫外線を推定しようとするものである。

そこで、では、老化の程度を何を以て、定量化するかということである。

紫外線をポリエチレンに照射すると、その中にカルボニル基  $>C=O$  が生成されることが知られている。ところが、この物質は赤外部  $1,700\text{cm}^{-1}$ \*\* 付近に強い赤外吸収を持っている。よって、その吸収の強さをはかれば、定量化できようということになったわけである。

### 2. 紫外線による変化

ポリエチレンを大気暴露の状態で使用しているのは農村でのいわゆる農ポリである。

そこでいくつかの農業協同組合に頼んで、農家が使っている、いわゆる農ポリをその使用期間使用条件を付して送ってもらい、それを赤外分光器(日立型)にかけその赤外吸収をとってみた。

きつと、 $1,700\text{cm}^{-1}$ に深い吸収が表われるだろうと思ったのである。

第1図は、名取市、奈良市における、それぞれ、1か月、4か月間、大気中に暴露された農ポリの赤外線吸収曲線である。

ところが、当然矢印のところに吸収が表われるのを期待したところに、何らの変化が見られなかった。

しかし、よく、考えてみると、農ポリを初め、市販のポリエチレンには、みな安定剤が入っていて、老化が進

\* Measurements of Ultraviolet by Polyethylene

\*\* K. Kamiyama, O. Nemoto, H. Kito: 気象研究所 応用気象研究部

\*\*\* 本報では赤外線には波数(カイザー)をもって表わす

1) Hans Neuberger, Lee Berrg: Eine einfache Methode zur Messung der Tagessummen Ultravioletter Globalstrahlung, Archiv für Meteorologie, Geophysik und Bioklimatologie Serie B, 15, 4, 1964.

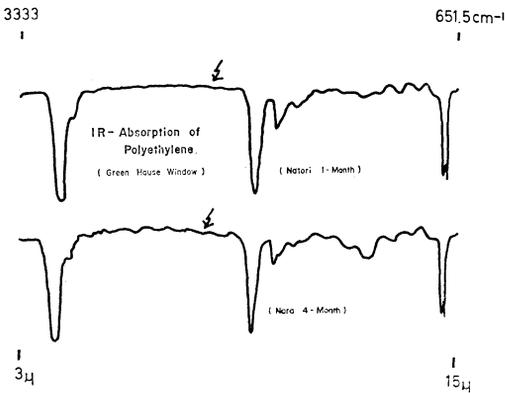
2) 本報では紫外線には波長  $\text{nm}=10^{-9}\text{m}$  (nanometer) をもって表わす

3) 神山恵三: 地下鉄における紫外線, 労働の科学 25 5, 1970.

4) 神山恵三, 根本修: 登山中における紫外線観測と皮膚反射スペクトルの変化. 日本気象学会 (1970, 10)

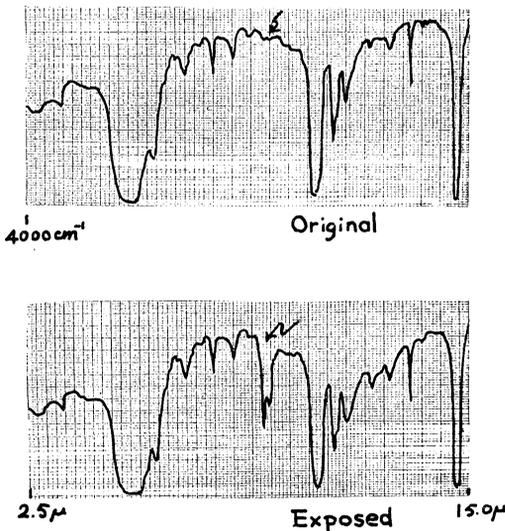
5) 鈴木仁一, 山内祐一, 神山恵三, 他: 須川高原における紫外線浴量と成長ホルモンとの関連, 日本温泉気候物理医学会 (1970. 5)

—1971年11月7日受理—



第1図 農ポリの赤外線吸収スペクトル

### IR Absorption of Polyethylene



第2図 ポリエチレンの紫外線照射前後の赤外線吸収スペクトル

行しないようになっているわけである。

たとえば、ベンゾフェノン誘導体、サルチル酸エステル、ベンゾトリアゾール誘導体、スズの有機化合物、チアゾリドンなどがそれである。

そこで、安定剤を含まないポリエチレン薄片を調製し、それを紫外線に暴露してみることにした。

第2図の上図は、安定剤を入れない場合のポリエチレン薄片の紫外線照射前、下図は照射後の赤外線スペクトルを示すものである。

矢印で示されている波長領域 $1,700\text{cm}^{-1}$ に、紫外線照

射の影響によるカルボニル基生成の赤外線吸収の変化があらわれている。

同じロットから作られた薄片6枚を同時に同じ強さの紫外線にあてた場合、赤外線スペクトルのパターンも同じであり、 $1,700\text{cm}^{-1}$ における吸収率も統計的に差異はみとめられなかった。

以上により、紫外線に一定期間暴露した後、カルボニル基による赤外線吸収から、この薄片が受けた紫外線を逆算できようというわけである。

実は、後で知ったことだが、同じような考え方にもとづいて Neuberger<sup>1)</sup>らは Plexiglass に紫外線をあてると、紫外線 $340\sim 410\text{nm}^2$ のスペクトル範囲に吸収( $355\text{nm}$ に最大の)が表われるという事実を利用した紫外線測定方法を提示していた。

ところが、この方法では、紫外線ばかりでなく熱による材質の変化(熱老化)も大きいので、温度による補正が必要であるという欠点があるし、その上、吸収スペクトルの変化の実体も明らかにされていない。

われわれの方法では、後述するように、そのような欠点はほとんどなく、その上、材質の入手も比較的簡単であるという利点がある。

### 3. ポリエチレン薄片の調製

ポリエチレンの試験用の薄片は次の方法で調製された。

ポリエチレンのフレークであるスタフレンを約5分間 $160\sim 170^\circ\text{C}$ においてロールし、これを $70\sim 180^\circ\text{C}$ で予熱5分、 $200\text{kg}$ 、5分加圧したあと $30^\circ\text{C}$ で冷却する。

厚さは $0.19\sim 0.22\text{mm}$ にした。これを幅 $2\text{cm}$ 、長さ $5\text{cm}$ の大きさに切断して、これをそれぞれの目的に応じて使用するようにした。

例えば、各個人に照射される紫外線量を求めるには、薄片をバッチに貼りつけ、それを一定期間そのままの状態に衣服に装着しておき、期間終了後、その薄片を赤外分光にかけるといった方法をとった。

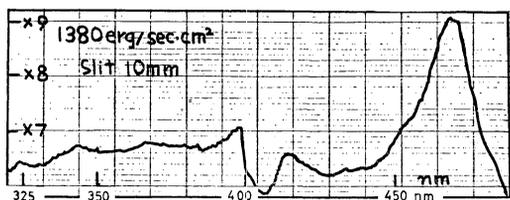
### 4. ポリエチレンの薄片の波長別感度

ポリエチレンへ紫外線照射することによって、その中にカルボニル基が形成され、それによる赤外線吸収が表われることが明らかになった。では、照射紫外線のどの範囲の波長領域がポリエチレンを強く老化されるのだろうか。

すなわち、赤外線吸収があらわれる波長感度はどのようになっているか、それを明らかにする必要がある。

そこで、第3図のようなエネルギー分布をしている光

Spectrum of Light Source



第3図 照射光源のエネルギー分布

源を分光して、294.5~518.4nm の範囲を7つの領域に分け、その各領域にポリエチレン薄片をおき、15, 50, 100 時間という3つの系列についてそれぞれ7枚ずつ照射した。

分光器におけるポリエチレン受光部での各波長領域におけるエネルギー分布は、

波長領域 (nm)	エネルギー
294.5	$5.1 \times 10^3$ erg/sec.cm <sup>2</sup>
331.7	8.6 "
368.8	9.4 "

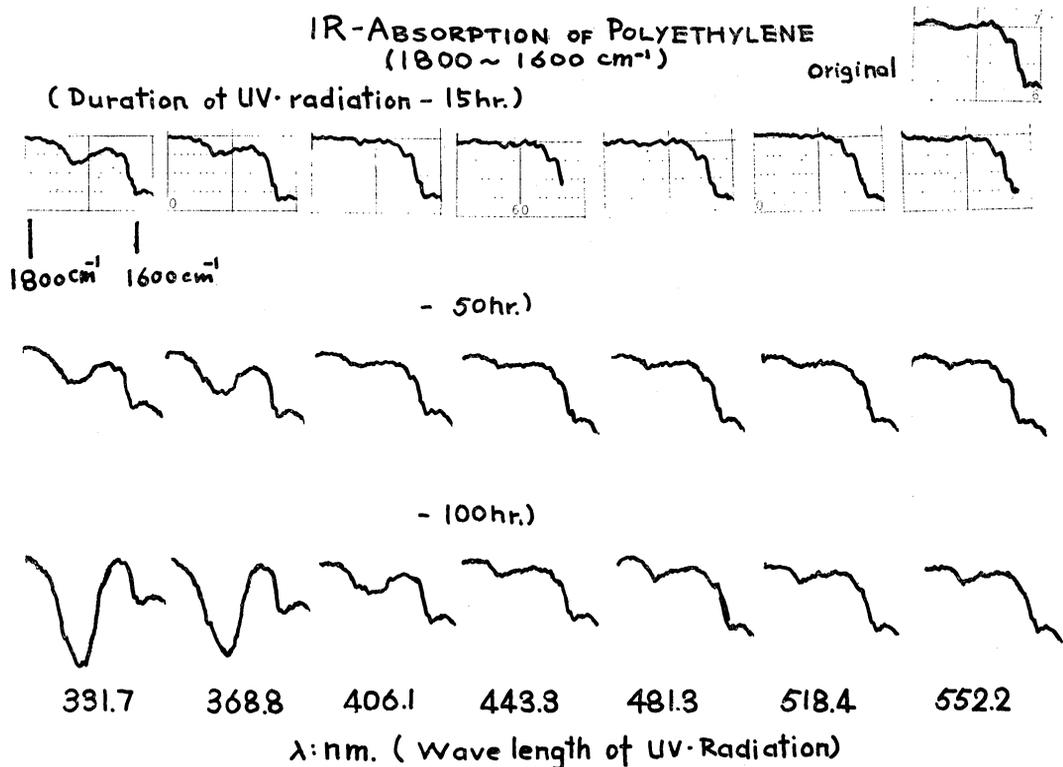
406.1	8.2 "
443.3	8.9 "
481.3	8.7 "
518.4	6.6 "

であった。

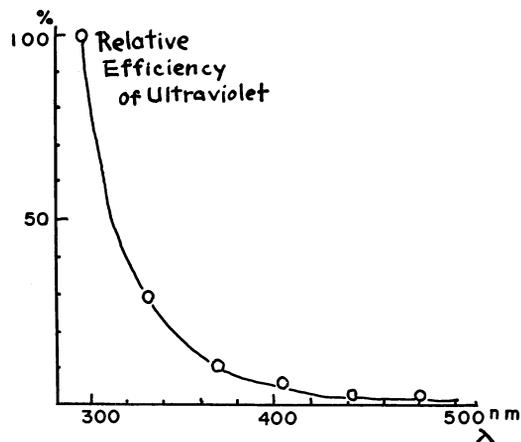
第4図は上の7つの波長を中心とする紫外線領域の光を照射した後の、ポリエチレンの薄片の $1,700\text{cm}^{-1}$ を中心にして $1,800\text{cm}^{-1} \sim 1,600\text{cm}^{-1}$ にわたる赤外線吸収曲線である。

照射50時間程度では406nm以上の長い波長領域の光に対してポリエチレンにはほとんどみるべき赤外吸収がみとめられていなかった。

第4図の三つの行は、それぞれ15, 50, 100時間露出したときのものであり、7つの列は、図の下段にある波長を中心とする領域の紫外線にそれぞれ照射したことを示すもので、最上行の右肩にあるものは、照射前の吸収曲線を示すものである。すべて $1,700\text{cm}^{-1}$ 近傍の赤外線を中心とした $1,800\text{cm}^{-1} \sim 1,600\text{cm}^{-1}$ の範囲の赤外吸収スペクトルである。

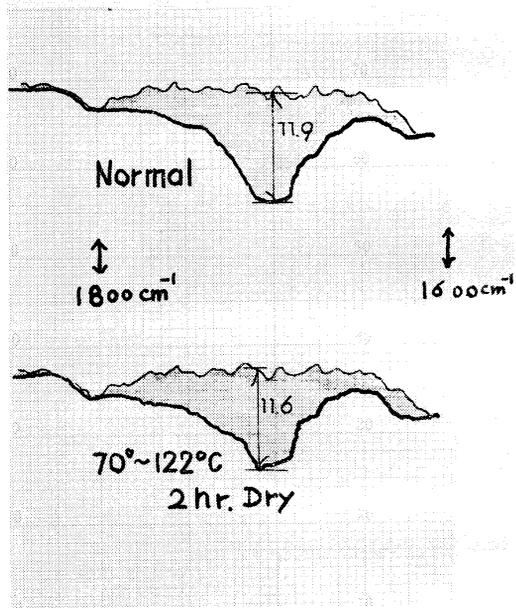


第4図 紫外線領域近傍における光照射線によるポリエチレンの赤外吸収曲線



第5図 波長別作用相対値

### Temperature Effect



第6図 ポリエチレンの熱老化について

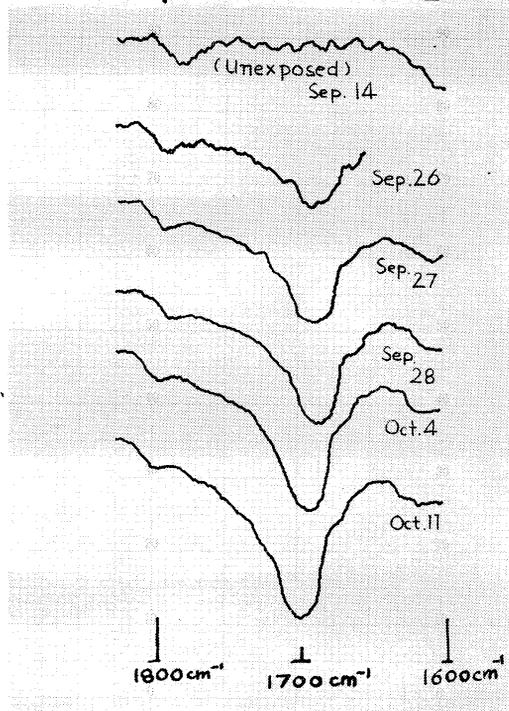
短い紫外線ほど、また、照射時間の長いほど、 $1,700\text{ cm}^{-1}$  近傍の吸収が深まっていることを示している。

これらの吸収曲線より、各波長別作用相対値を求めたものが第5図である。

この図から、 $360\text{ nm}$  以上の長波、光に対してほとんど、吸収曲線は影響を受けないことが明らかである。

このことと、地上における終末波長のことを考慮すればポリエチレンの  $1,700\text{ cm}^{-1}$  の吸収の深さは  $330\sim 370$

### Absorption of $1700\text{ cm}^{-1}$ Line



第7図 太陽光に暴露したポリエチレンの赤外吸収の経日変化

$\text{nm}$  の範囲の紫外線量を表わしているものとみなされよう。

### 5. 熱老化, オゾン老化について

カルボニル基の生成は、紫外線によるばかりでなく、もちろん熱や、オゾンなどによる老化によっても起るということを当然考慮に入れなければならない。

そこで、試験を  $120^\circ\text{C}$  の加熱炉の中で、湿度  $100\%$  の状態で3時間加熱してみた。しかしこの程度の加熱ではカルボニル基の生成はみとめられなかった。

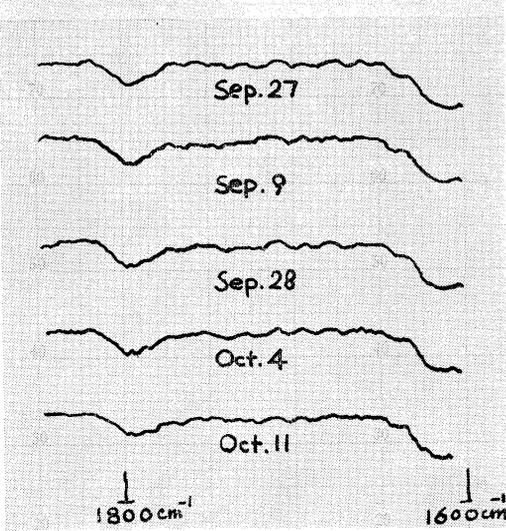
ポリエチレンの薄片を夏の炎天下に大気暴露した場合でも試料は  $75^\circ\text{C}$  以上には昇温しなかったのも、われわれの使用範囲では熱老化は考える必要はないということである。

更に第6図に示すように、一度暴露したものを加熱してみても、ほとんど変化はみとめられなかった。

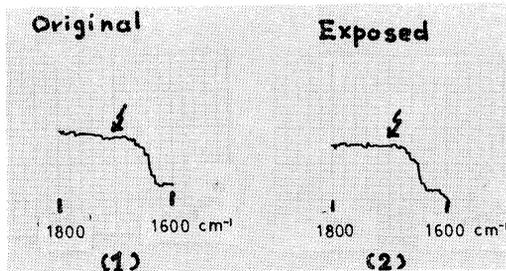
それ故、われわれが、紫外線測定に使用する範囲では、熱老化について考慮を払う必要がないといえよう。

次に、オゾンあるいはオキシダントなどの酸化物質による変化も当然カルボニル基の生成に影響がある。もし、大気中に存在するこれらのガスが影響するならば、

### Weathering Effect (no uv)



第8図 百葉箱内に暴露したポリエチレンの赤外吸収の経日変化



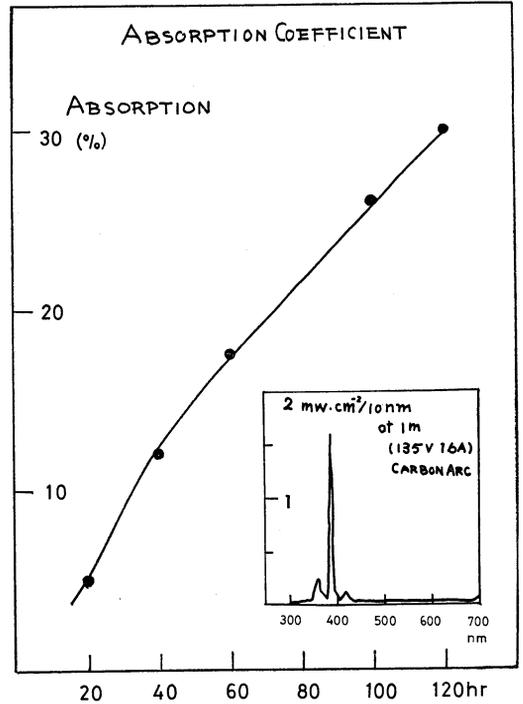
第9図 オゾンチャンパーに暴露前(1)後の(2)ポリエチレンの赤外スペクトルの変化

通風のよい日陰においた場合にも、老化が生じるはずである。そこで、百葉箱内、二週間直射日光にあてないで放置したものの赤外線吸収をとって見た。

日光に暴露したものは第7図に示されるように、 $1,700\text{ cm}^{-1}$ の吸収が日のたつに従って急速に深まっていくが百葉箱暴露したものは、第7図に示されるように、ほとんど変化がないことが明らかになった。また、 $0.05\text{ ppm}$ 濃度のオゾンチャンパーに3日間入れておいたものについての第9図に示されるように(1)は暴露前(2)は暴露後でスペクトルの変化は両者の間にほとんどみられなかった(ゴムの薄膜では透過率に変化が表われたが)これらのことから、われわれが、測定しようとする範囲内ではオゾン老化なども考慮に入れる必要のないことがわかった。

### 6. 紫外線の積算量

1972年3月



第10図 炭素弧光を照射したときの吸収係数の変化

われわれの方法による紫外線の測定は、暴露期間内の紫外線の積算量に応じて、ポリエチレン薄片の老化を測定しているわけであるから、 $>C=0$ による赤外線吸収が積算量と直線関係になければならない。

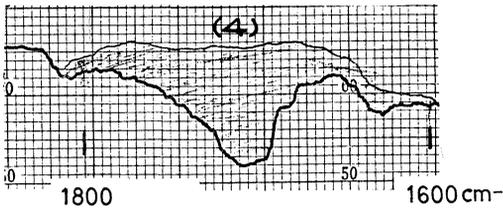
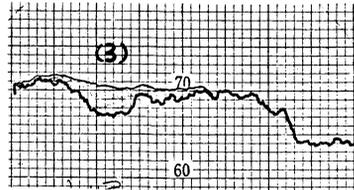
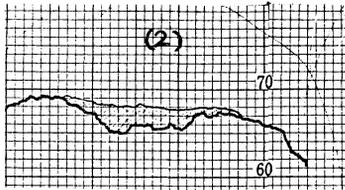
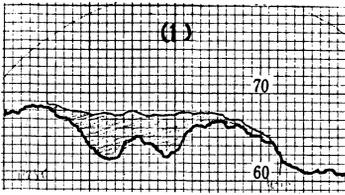
第10図は、図中にあるような波長分布をする炭素弧光線で、照射したときの、吸収係数と、照射時間との関係である。100時間程度の照射では、照射時間と吸収係数との間には直線関係がある。また第6図に示されている、9月14日から10月11日の間の暴露における吸収からみても、やく20日間の暴露では、暴露日数と吸収係数との間には直線関係があることが明らかになった。

以上より大気暴露にして20日間ぐらい、炭素弧光暴露にして100時間ぐらいの範囲では、ポリエチレン薄片で紫外線量が求められることがわかった。

### 7. ポリエチレンによる紫外線測定2, 3の実例

(実例1) 第11図は、日照障害問題に関連して、社会生活をいとむ中で、各人がどの程度の紫外線を受けているかを、薄片を直接体につけて、7日間生活した後に、受けた紫外線量を測定した例である<sup>3)</sup>。

図の(1)は地下鉄職員の、(2)は郵便配達夫の、(3)は主婦の、それぞれ受けた積算紫外線量により、 $1700\text{ cm}^{-1}$ に

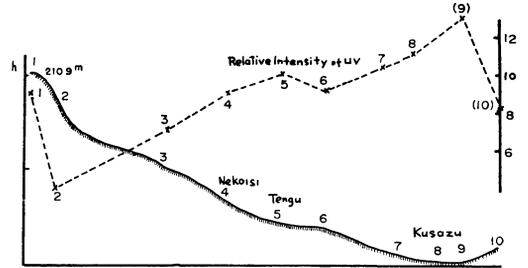


第11図 各個人の紫外線の受光量

における吸収を示し、(4)は同じ期間、高円寺における戸外紫外線による吸収を示したものである。

戸外の日射量にくらべて、地下鉄職員はその37.0%を、郵便配達夫は22.3%を、主婦は25.9%を、受光していたことになる。

地下鉄従業員は、おそらく紫外線照射量は極めて少ないのであろうという見込みを立てていたが、3交替制を実施している地下鉄従業員は、当直あけなどには積極的に太陽に当たることを心掛けているためかかえって外の被検者より紫外線の受光量は大きかったということがわかった。



第12図 草津温泉近傍にける紫外線相対値

(実例2) 第12図は草津温泉地域における紫外線量を一定期間測定したもので、高度が増すに従って紫外線量が増すことが常識であったが、暴露期間中は曇天の日が多く、盆地では、晴天になることも多かったが、山ではとくに霧がかかっていたので常識とは逆の結果が出たという状況がよく表われていた。

図中の番号は地点番号を示すものである。

実線は地形のおおよその相対高度を示し、点線は草津町(7, 8, 9)から蓬の峯山頂(1)までの各地点での紫外線の相対値を示したものである。

(実例3) 第13図は、昭和43年9月3日、日没より9月10日まで、日本各地において、ポリエチレンを暴露したものである。

これらの、吸収より、各地では、紫外線(9660erg/sec·cm<sup>2</sup>の光源で Slit 10mm, 30cm はなれたところより波長 368.8nm の紫外線)を、それぞれ下記の時間相当だけ照射されたことに相当していたことがわかった。

帯広	高円寺	江東	川崎	御前崎	輪島	枕崎
115	146	144	138	184	189	197

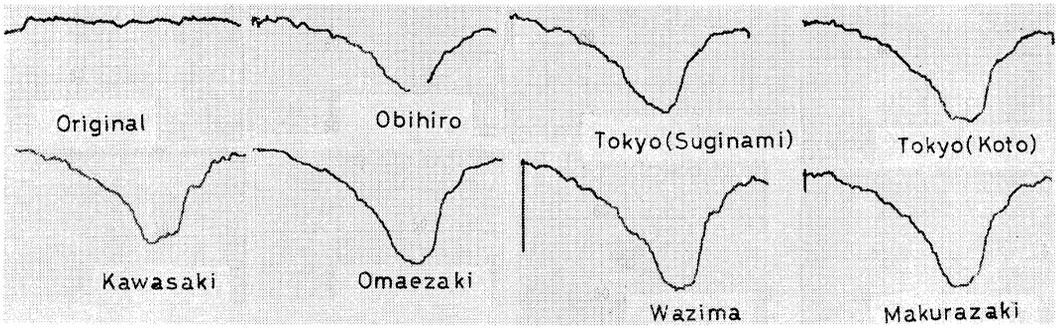
緯度の高いところ、汚染地域では紫外線相当値が少ないことがよく表われていた。

(実例4) 第14図は、高山への登山前後における、皮膚の反射スペクトルの1例を示すものである<sup>4)</sup>。

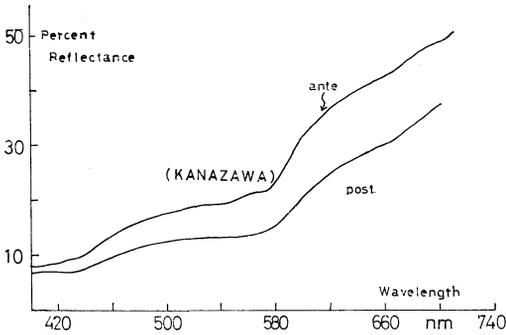
数人の学生に白馬、穂高等に登山する際に、ポリエチレン薄片を上衣につけてもらい、登山前後に皮膚の反射スペクトルを測定し、登山期間中に照射した紫外線との関係を求めた。

第1表は、それぞれの登山者の登山日程ならびにポリエチレン薄片の赤外吸収より求められた登山期間に各自照射された紫外線エネルギー量を示すものである。\*印は被検者の登山コースを示す。

また、第2表は登山前後における被検者の皮膚の各波長範囲の反射率、ならびに、皮膚の色の3刺激値の変化(かっこは登山後)を示すものである。



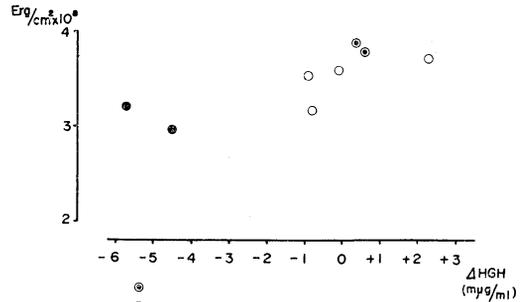
第13図 各地におけるポリエチレンの大気暴露とその赤外線吸収



第14図 登山前後の皮膚の反射スペクトル

\*印は、皮膚が日焼けのため、脱落したもので、これらを除けば皮膚反射の減少と照射量とは、だいたい比例関係があることが見出された。

(実例5) 第15図は、東北の須川温泉において、同温泉に療養中の患者について、紫外線照射量による人成長ホルモンとの関係を求めたものである<sup>5)</sup>。横軸は人成長ホルモンの変動、縦軸は各個人が受けた紫外線量を示すものである。図中黒丸は無効例、白丸はやや有効例、中黒丸は著効例である。療養地における療養効果がよく表われたものについては、紫外線量が多くなるに従い人成長ホルモンの量が多くなる傾向がみとめられた。



第15図 須川温泉療養者の成長ホルモンの変動と紫外線量

以上は、これらポリエチレン薄片を用いての紫外線測定の一例である。

むすび

紫外線の積算量をポリエチレン薄片の紫外線による老化を測定の見安として求める簡便な方法を考えた。

簡便であり廉価であり、再現性もあり、かつ、各個人個人の照射量も測定できるので、生気象学的には非常に応用の範囲の広いものであり、また、各气象台、測候所、通報所まで一斉測定ができれば紫外線に関する情報はさらに高まるであろう。

第 1 表

被 検 者	登 山 日 数	登 山 コ ー ス			照 射 量 (Erg/cm <sup>2</sup> )
		白馬一穂高	鳥帽子一槍一穂立	剣定着	
KANAZAWA	7. 16 — 8. 16	*	*	*	18.6 × 10 <sup>4</sup>
SUZUKI	7. 26 — 8. 16		*	*	6.4
SHIRAI	7. 26 — 8. 5		*		3.4
EZAKI	7. 26 — 8. 5		*		5.8
OKUBO	7. 31 — 8. 16		*	*	8.7
MIURA	7. 31 — 8. 5		*		4.5
YAZAWA	7. 31 — 8. 5		*		3.2

第 2 表

被 検 者	皮 膚 の 反 射 率						三 刺 激 値		
	登 山 前			登 山 後			x	y	z
	500	600	700nm	500	600	700nm			
KAN.	17.5	31.5	45.9	14.0	21.0	37.5	26.28 (18.45)	24.01 (16.78)	15.79 (12.10)
SUZ. *	17.0	30.5	47.5	18.0	33.0	51.0	25.78 (27.42)	23.38 (24.83)	15.66 (16.40)
SHI. *	15.0	26.5	42.5	11.0	29.0	46.0	22.59 (24.61)	20.85 (22.65)	13.30 (14.83)
EZA.	12.5	26.0	43.5	14.0	27.5	43.5	21.77 (22.95)	19.92 (21.05)	11.80 (13.15)
Oku. *	14.0	16.0	42.2	12.5	23.0	41.5	22.34 (19.68)	20.49 (17.60)	12.65 (11.50)
Miu.	16.5	31.0	49.0	15.0	27.5	44.0	25.54 (21.70)	22.85 (19.57)	14.00 (12.02)
YAZ.	19.5	32.5	50.5	22.5	37.0	52.5	27.41 (30.57)	25.23 (28.65)	18.11 (20.69)

ただ、これの測定には赤外分光器がいるということが一つの難点である。

しかし、気象研究所のみならず、各大学の理学部にはほとんど設備されているので、その機関と連繋を得れば、赤外分光器を使用することができよう。ただ、現在

薄片を多量に作るというわけにはいかないもので、この方面が十分に開けられれば、大方の需要に答えることができるであろう。

ポリエチレン薄片の調製を初め多大のご援助をいただいた神谷武氏、森田実氏らに謝したい。

(以下 120 ページのつづき)

#### 4. 大気放射国際シンポジウムについて

1972年大気放射国際会議寄付金特別会計運用規定、同細則を承認する。

寄附金入金63万円、寄附内諾 125 万円の報告を承認する。

この特別会計の経理は事務局総務部長が取扱う。

#### 5. 会費増額と総会提出議題について

会費増額：会費増額については了承する。

総会提出議題

- 1) 会費値上げに伴う定款の一部改正について
- 2) 奨励金を 3 件にする。

以上 2 件とする。提案理由等細部は手なおして地方の理事および各支部長あてに照会し意見を次の常任理事会までに出してもらい、次回の常任理事会で更に検討する。

#### 6. そ の 他

- 1) 春季大会シンポジウムについて

#### 題 目 「AMTEX 観測計画」

司 会 窪田・曲田・浅井

経過報告 山本

話題提供

イ AMTEX の目的 片山

ロ Core experiment (レーウインゾンデ観測、飛行機観測)について 光田

以上各氏を担当とする。

#### 2) 秋季大会シンポジウムの題目について

「日本海沿岸地域の降雪の問題点」という案もだが、さらに東京管区气象台と協議する。

3) 気研ノートの PR に関連して次の諸点を進める。  
大気公害を担当する官公署に団体会員として入会をすすめる。

夏期大学のテーマとして環境汚染特集号を利用する講座を設ける。

研究ノートの既刊号を列記して PR する。

承認事項 田辺正三外 8 名の入会を承認する。