

6. 二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度調査

小玉博英 坪内 彰 安井 新

I 緒 言

福井坂井地区におけるいおう酸化物濃度を把握するため、当センターでは昭和45年から二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度調査を行っている。昭和47年には34地点、昭和50年には37地点、昭和51年には41点と測定地点も増加し、ほぼ福井坂井地区の2Kmメッシュに1測定地点が設けられるにいたった。

本報告は、二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度の経年変化、濃度レベル、自動測定機との関係、二酸化鉛の暴露試験について若干の検討を行ったので報告する。

II 調査方法

1. 調査地点

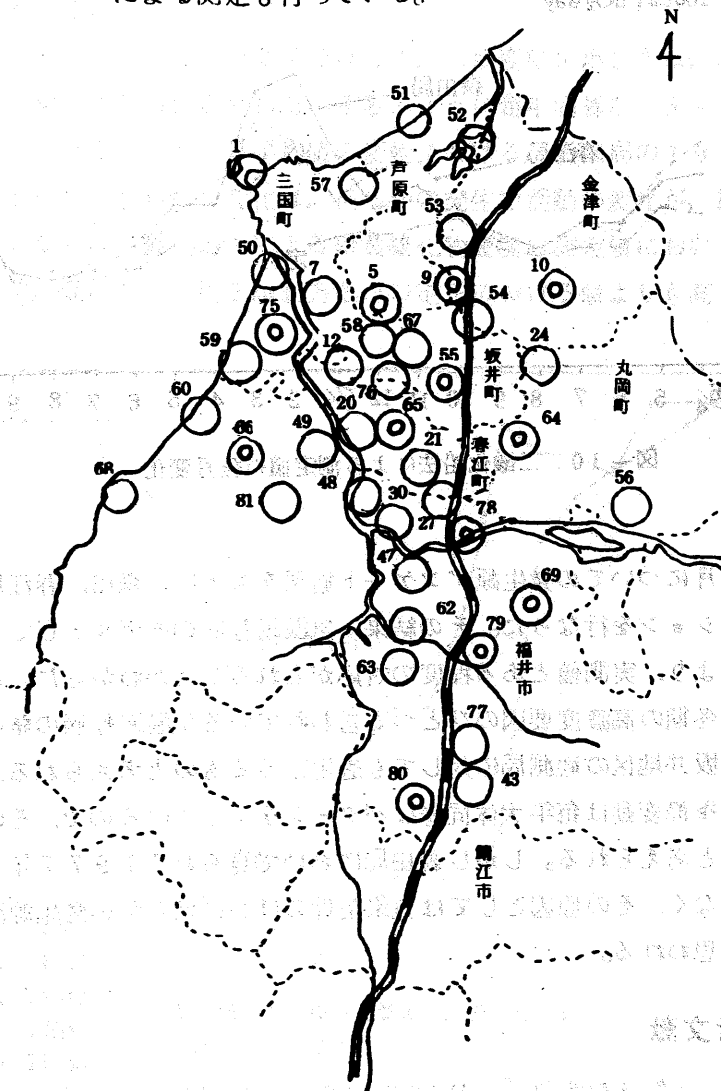
図-1の福井坂井地区一帯で、昭和52年現在福井市17ヶ所、三国町6ヶ所、芦原町4ヶ所、金津町4ヶ所、坂井町4ヶ所、春江町3ヶ所、丸岡町3ヶ所の計41ヶ所である。

2. 測定項目と分析方法

二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度 — 0.5%炭酸ナトリウムで硫酸根を抽出し、昭和50年11月分測定までは、クロラニル酸バリウム法 12月からはクロム酸バリウム法¹⁾による比色定量法によった。

単位は、 $mg\ SO_2/100\ cm^3\ PbO_2/day$ (以下mddと略) で表わす。

◎は常時監視局局舎屋上にあり、自動測定機による測定も行っている。



No.	測定地点
1	安 島
5	芦 原 小
7	西 今 市
9	消 防 署
10	金津東小
12	高 柳
20	正 善
21	江 留 中
24	堀 水
27	定 正
30	勝 見
43	上 叻 生 田
47	灯 明 寺
48	二 日 市
49	布 施 田
50	新 保
51	波 松
52	北 潟 東
53	千 東
54	伊 井
55	坂 井 中
56	板 倉 高 小
57	平 山
58	本 莊 小
59	黒 目
60	石 橋
62	裁 判 所
63	保 健 所
64	丸 岡 中
65	大 石 中
66	串 野
67	大 味 下
68	和 布
69	原 目
75	三国西小
76	兵 庫 小
77	羽 水 高
78	古 市
79	豊 島
80	今 市
81	大 年

図-1 二酸化鉛法による、いおう酸化物測定地点

Ⅲ 結果と考察

1. 経年変化

昭和47年度からの二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度経年変化を図-2に、自動測定機による1時間値の年間平均値を表-1に示す。なお、各測定地点の詳細な測定値については、各年の福井県公害センター年報事業実施概要—二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度調査の項に記載してある。

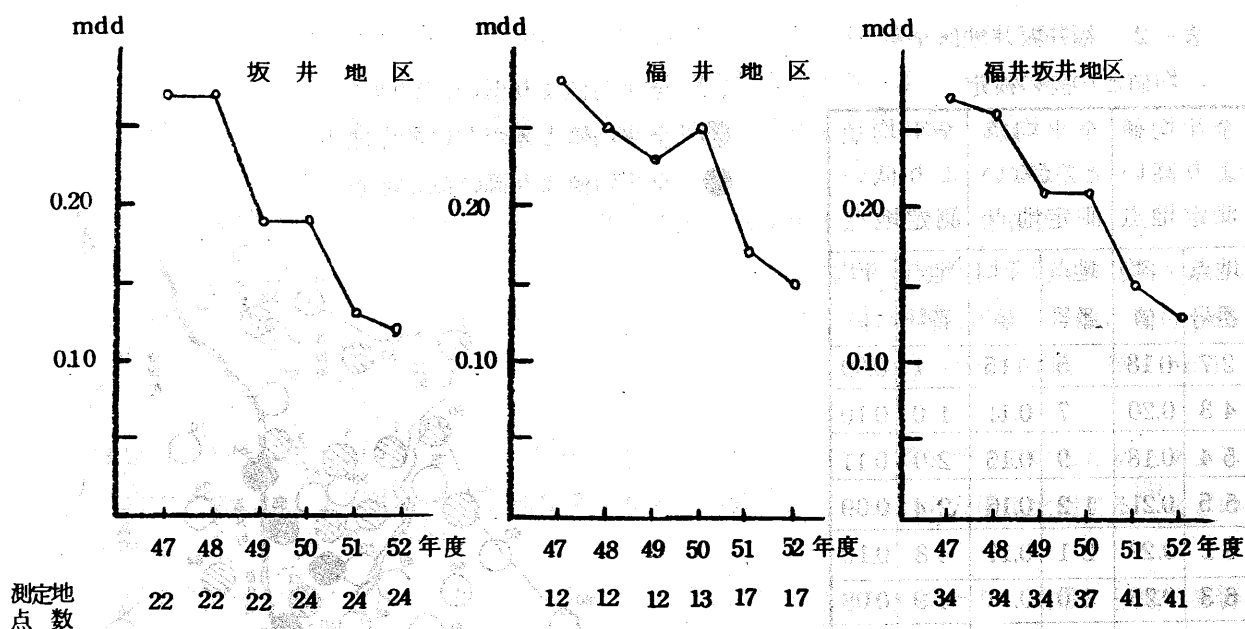


図-2 PbO₂法によるいおう酸化物濃度経年変化

表-1 自動測定機による二酸化いおうの年平均値の経年変化 単位: ppb

局名 年度	坂井地区						福井地区				
	三国	芦原	金津	丸岡	春江	坂井	鶯	森田	麻生	福井	センタ
47	16	15	16	14	19	16					
48	14	17	16	14	21	17	12				
49	15	17	15	15	19	14	11				
50	15	15	14	13	17	14	11				
51	14	14	12	13	15	12	10	15	15	16	10
52	15	14	12	13	15	12	8	14	13	18	11

図-2よりPbO₂によるいおう酸化物濃度は、坂井地区、福井地区ともに年々減少の傾向がうかがえる。一方、自動測定機による二酸化いおう濃度は、減少もしくは横ばいの傾向にある。またPbO₂法の評価方法である寺部式評価による汚染第1度(軽微な汚染で0.5 mdd以上1.0 mdd未満)は、昭和50年度に福井市内の福井地方裁判所、福井保健所、羽水高校、上筋生田で測定されて以来、

昭和51, 52年度は測定されておらず, 福井坂井地区の全測定点は汚染第1度未満である。以上のことから, 福井坂井地区のいおう酸化物濃度は, 年々減少しているといえよう。

2. 各測定地点濃度の差の検定

昭和51, 52年度の PbO_2 法によるいおう酸化物濃度を用いて, 全測定地点の平均値と各測定地点の測定値との差の検定を行った。その結果を, 有意水準1%で平均値より高い測定地点, 差が認められない測定地点, 低い測定地点の3グループに分け, 表-2, 図-3に示す。

表-2 福井坂井地区全平均値との差の検定

全平均値より高い測定地点		全平均値と差がない測定地点		全平均値より低い測定地点	
地点番号	平均値	地点番号	平均値	地点番号	平均値
27	0.18	5	0.15	1	0.09
43	0.20	7	0.11	10	0.10
54	0.18	9	0.15	20	0.11
55	0.21	12	0.16	24	0.09
62	0.29	21	0.17	48	0.10
63	0.29	30	0.13	49	0.08
65	0.20	47	0.15	51	0.09
77	0.22	50	0.12	52	0.09
78	0.21	57	0.13	53	0.06
79	0.29	59	0.13	56	0.09
80	0.23	64	0.14	58	0.09
		69	0.15	60	0.07
		76	0.11	66	0.05
				67	0.09
				68	0.05
				75	0.11
				81	0.04

注: 有意水準 1%
全平均値 0.14
単位 mdd

- 全平均値より低い測定地点
- 全平均値と差がない測定地点
- 全平均値より高い測定地点

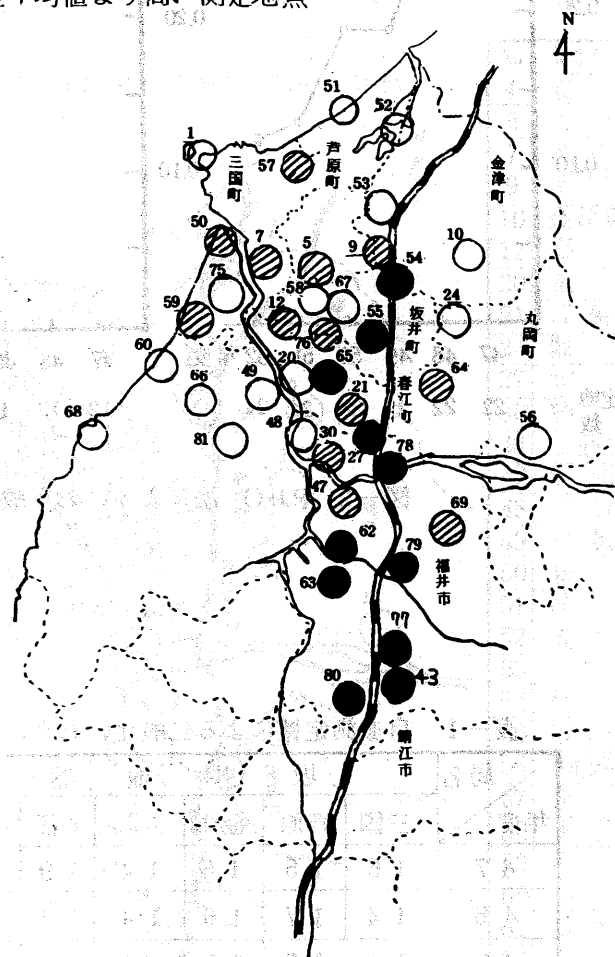


図-3 各測定地点の濃度別グループ分け

表-2, 図-3から認められるように福井市街地は, 全般に高く, 福井市郊外では全平均値より高いか同じ濃度レベルである。坂井平野では, 全般的に全平均値より高いか同じ濃度レベルで, 山沿いもしくは海岸線では全平均値より低い濃度レベルである。

3. 二酸化鉛法によるいおう酸化物と自動測定機による二酸化いおう濃度の比較

二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度は相対濃度であり、総量規制の効果などを知るうえでも、自動測定機による絶対濃度と比較することは、意義のあることだと考える。

そこで、昭和51. 52年度の自動測定機を併設している測定地点（図-1参照）12ヶ所（坂井地区8ヶ所、福井地区4ヶ所、ただし、福井市鶉は坂井地区とした。）の測定値を用いて比較検討した。

まず PbO_2 法の測定値と自動測定機による測定値の一次回帰式を求めると次式のようなになる。

自動測定機の値は、日平均値の月間平均値を使用した。

坂井地区 $y = 1.06x + 1.12$ - (1) 相関係数（以下Rと略）= 0.255 **

試料数（以下Nと略）= 168

福井地区 $y = 3.18x + 7.2$ - (2) $R = 0.701$ ** $N = 94$

福井、坂井地区 $y = 1.92x + 1.00$ - (3) $R = 0.494$ ** $N = 262$

**：有意水準1%で有意な事を示す。

y：自動測定機による値、単位ppb

x： PbO_2 法による値、単位mdd

(1)(2)式で傾き、切片が異なるのは、 PbO_2 法の場合気象因子の影響を受けているためと考えられる。たとえば気温が 1°C 上昇すると捕集率が0.4%上昇⁽²⁾し、風速の平方根に比例する⁽³⁾などの報告がある。

本県の測定値の経月変化でも図-4の様に夏に低く、冬に高い傾向があり、気温、風速の影響を受けていると考えられる。（自動測定機の吸収液の蒸発損失による指示値への影響については、昭和51. 52年福井県公害センター年報の石田らの報告がある。）

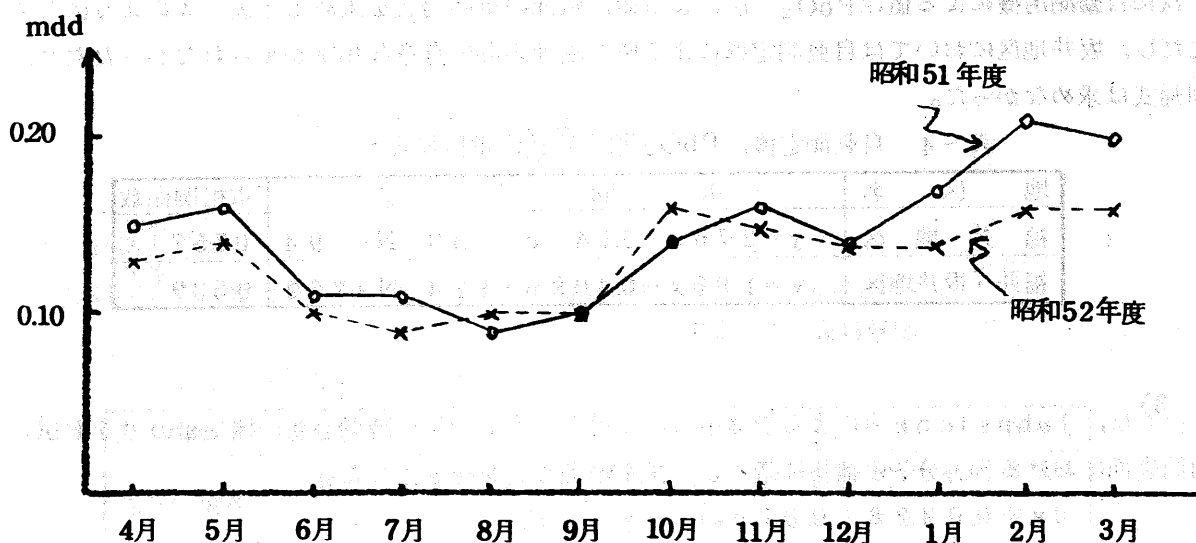


図-4 PbO_2 法によるいおう酸化物濃度の福井坂井地区平均値の経月変化

3) 呉らによると、二酸化鉛法における測定値には温度、湿度の影響は実用上ほとんど無視でき計算結果によるとその影響は最大4%に満たないという報告がある。そこで本報告では風速の影響についての考察を行う。

まず、風速とPbO₂法による値、自動測定機による値の相関関係を、表-3に示す。

表-3 いおう酸化物濃度と風速の相関

地 区 名	PbO ₂ 法と風速の相関	自動測定機と風速の相関
坂 井 地 区	$x = 0.0564u - 0.0388$ $R = 0.625^{**}$ N=168	$y = -0.062u + 1.29$ $R = -0.017$ N=175
福 井 地 区	$x = -0.0484u + 0.328$ $R = -0.309^{**}$ N=94	$y = -3.42u + 2.19$ $R = -0.487^{**}$ N=96

x : PbO₂法による値。単位md d y : 自動測定機による値。単位ppb

u : 各測定地点の観測局舎における測定月間平均風速。単位m/s

** : 有意水準1%で有意なもの

表-3より坂井地区においてはPbO₂法と風速の間に、風速が強ければPbO₂法の値が大きくなる関係が得られ、福井地区においては逆に風速が強ければPbO₂法による値と自動測定機による値の両方とも小さくなる関係が得られた。

この事は、福井地区のように発生源からの距離が近い場合には風速が強いといおう酸化物濃度は小さくなり、自動測定機による値もPbO₂法による値も小さくなる。一方、坂井地区のように発生源からの距離が比較的遠い場合にはいおう酸化物濃度は風速にあまり関係なく、そのため自動測定機による値と風速との間の相関はみられないが、PbO₂法の場合には風速が強いと大気との接触体積が大きくなるためPbO₂法による値が大きくなると考えられる。すなわち、PbO₂法による値は福井地区のような場合、比較的大気中のいおう酸化物濃度を適確に示し、坂井地区のような場合には風速の影響が強いことを示している。

次に自動測定機による値、PbO₂法による値、風速の重回帰式を求めると表-4のようになる。ただし、坂井地区においては自動測定機による値と風速の間に有意な相関がえられなかったため、重回帰式は求めなかった。

表-4 自動測定機、PbO₂法、風速の重回帰式

地 区 名	重 回 帰 式	重相関係数
福 井 地 区	$y = 2.76x - 2.14u + 1.30$ N=94	0.757 ^{**}
福井・坂井地区	$y = 1.88x - 0.809u + 1.24$ N=262	0.539 ^{**}

記号は表-2と同じ。

3) 呉らは、Johnstoneらによる液体中にある円筒表面での単位時間当りの捕集量の式をPbO₂円筒表面におけるSO₂分子の捕集に適用し、式(4)の理論式を導き出した。

$$x = 0.0328 (0.07 + \sqrt{u}) y - (4)$$

福井坂井地区の測定値について、式(4)の形にするため重相関分析を行った。その結果、坂井地区については、式(5)が求まったが、福井地区及び福井坂井地区では回帰因子として有意でないものがあったため、求めなかった。

$$\text{坂井地区 } x = 0.0160 (-1.42 + \sqrt{u}) y + 0.070 - (5) \quad \text{重相関係数} = 0.685^{**}$$

試料数 = 168

式(4)と式(5)を比較すると、傾き、切片ともに異なっているが、これは大気暴露期間中には、雨や雪がシェルター内に入り、 PbO_2 表面が濡れるため分子拡散速度が理論値とは異なってくることなどが原因と考えられる。

4. 二酸化鉛法の暴露試験

二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度測定は、通常大気中に1ヶ月暴露して捕集されたいおう酸化物を測定するものである。しかし、暴露期間を変えて測定した報告例は、あまりみられない。そこで、どの程度の期間まで二酸化鉛の捕集率が低下しないかを調査するため長期間暴露試験を行った。あわせて短期間暴露についても行ったので報告する。

(1) 調査方法

- 1) 調査地点 福井市街地……福井保健所屋上
福井市郊外……福井県公害センター屋上

2) 調査期間

百葉箱の天井から針金で1列につき5本ずつ2列つり下げ、図-5のように番号をつけ各種暴露期間の試験を行った。

調査期間は、昭和52年4月～昭和53年4月である。

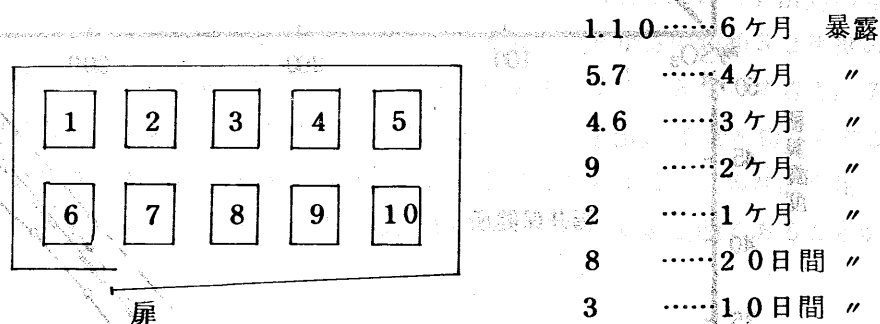


図-5 二酸化鉛暴露方法

(2) 結果と考察

長期間暴露の結果を、図-6に、短期間暴露の結果を、表-5に示す。

表-5. 短期間暴露試験結果

測定地点	暴露期間	5月	9月	11月	2月	平均
福井保健所	f ₂₀	92.4	98.0	117.5	90.6	99.6
	f ₃₀	欠測	89.7	101.5	99.6	96.9
公害センター	f ₂₀	97.8	90.8	115.9	100.5	101.3
	f ₃₀	90.1	81.1	96.1	90.9	89.6

$$f_{20} = (10 \text{ 日間暴露の積算値}) \div (20 \text{ 日間暴露の値}) \times 100 \quad (\%)$$

$$f_{30} = (10 \text{ 日間暴露の積算値}) \div (1 \text{ ヶ月暴露の値}) \times 100 \quad (\%)$$

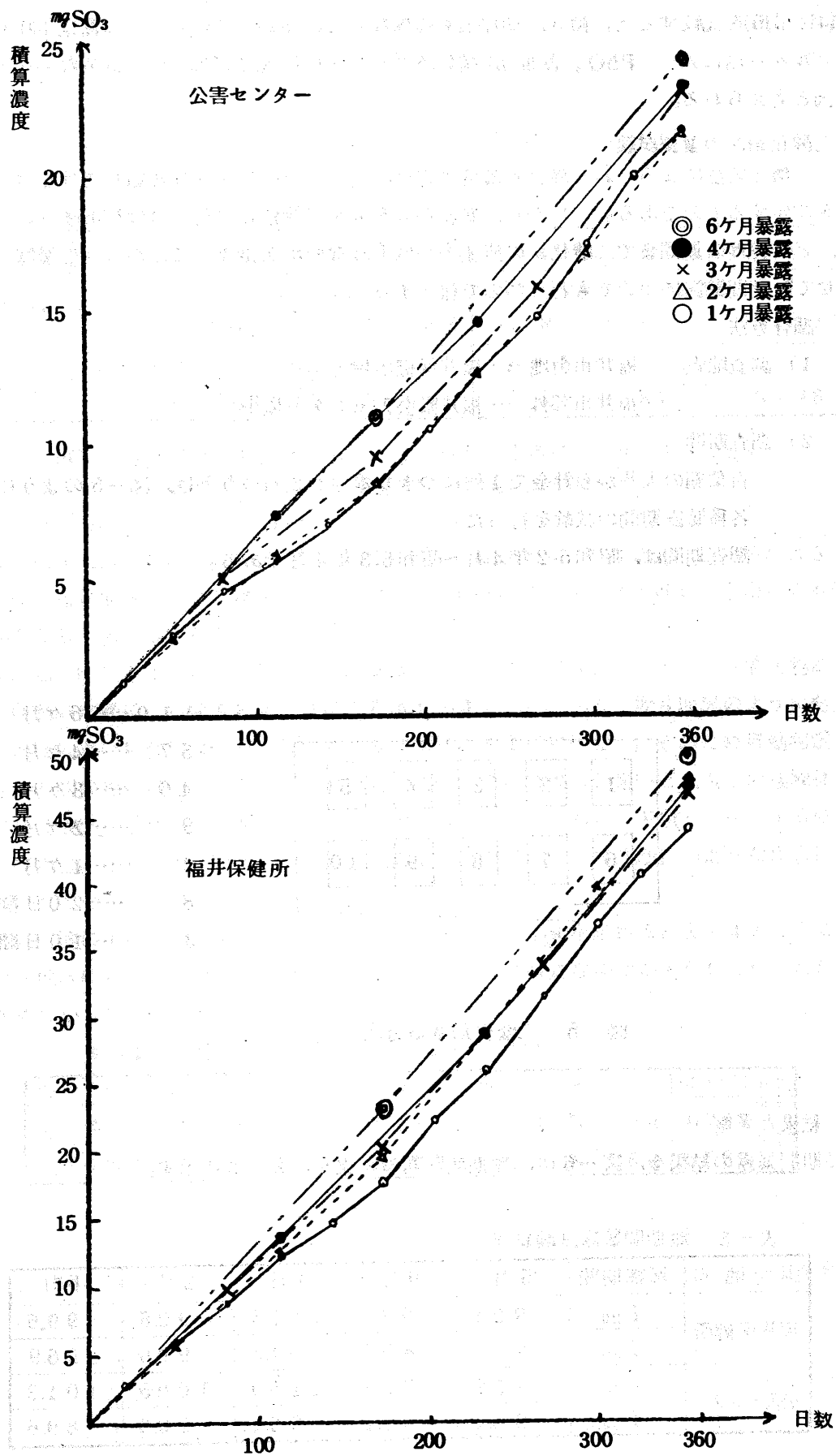


図-6 PbO_2 法によるいおう酸化物濃度の長期間暴露試験

表-5より、ばらつきは認められるが平均値でみると、福井保健所では $f_{20} = 99.6$, $f_{30} = 96.9$ と、ほぼ100に近く、10日間、20日間、1ヶ月暴露の間に差はみられなかった。公害センターにおいては、福井市郊外なので濃度が低く（百葉箱中の測定なので、毎月定期に行っている紀本製シールドター中の値の約^{2/5}である。）特に10, 20日間暴露の測定値に問題があるため $f_{20} = 101.3$, $f_{30} = 89.6$ と見掛け上10日間と1ヶ月暴露で差があるような測定値がでたものと思われる。

次に、図-6の長期間暴露についてみると、1ヶ月暴露の積算値に対して10%以上の差が認められたのは、いずれも6ヶ月暴露のみで福井保健所では+13%、公害センターでは+12%であった。英国理工学研究局編の PbO_2 法によるいおう酸化物濃度測定法によれば、 PbO_2 の反応性における偶然の誤差は約10%の標準偏差⁴⁾に相当すると報告されており、また分析誤差を加えて、測定値の誤差を10%と考えれば、6ヶ月暴露した方が、1ヶ月暴露したものより若干高い測定値を与えられ。

これは、江阪⁵⁾らの報告によれば $PbO_2 - SO_2$ 反応において PbO_2 に捕捉される SO_2 には、吸着のみで PbO_2 と化学的結合にあずからない部分と、化学的結合をする部分の2形態が存在する事が推察されており、前者の形態のものが徐々に酸化され、そのものが硫酸根として測定された結果、6ヶ月暴露が若干高くなったものと思われる。

英国理工学研究局編の文献⁴⁾によると、硫酸化($PbO_2 \rightarrow PbSO_4$)の変化率が15%をこえない限り SO_2 は PbO_2 と反応すると報告されており（通常 PbO_2 は4g塗布するから、 SO_3 として0.20gまで反応する。）、本調査の6ヶ月暴露の測定値の最大値は26.31mg SO_3 なので PbO_2 の活性度は、6ヶ月暴露でも落ちていないと考えられる。毎月測定している福井坂井地区の昭和52年度の最大値は、福井保健所の0.28 mddで、 PbO_2 が SO_3 として0.20gまで測定できるとすると、714日間活性度は落ちない事になる。しかし、あまり長期間暴露すると、 PbO_2 表面を粉じん等が付着し活性度が落ちてくる事が考えられる。この事と本調査の結果を併せて考えると、現在広く用いられている1ヶ月暴露の測定値と同等の測定値を求めるには、4ヶ月より短い暴露期間であることが必要だと考えられる。

IV 結 語

二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度について、経年変化、各測定地点濃度の差、自動測定機との比較、暴露試験について検討したところ次の知見が得られた。

- (1) 福井坂井地区のいおう酸化物濃度は、年々低くなってきている。
- (2) 福井市街地は、福井坂井地区において全般に高く、福井市郊外、坂井平野では全平均値より高いか同じ濃度レベルで、山沿いもしくは海岸線では全平均値より低い濃度レベルである。
- (3) 自動測定機との比較では、1次回帰式として

$$\begin{array}{ll} \text{坂井地区} & y = 1.06x + 1.12 \\ \text{福井地区} & y = 3.18x + 7.2 \end{array}$$

風速を加味した重回帰式として

$$\text{坂井地区} \quad x = 0.0160(-1.42 + \sqrt{u})y + 0.070$$

$$\text{福井地区} \quad y = 27.6x - 2.14u + 13.0$$

が求められ、福井地区、坂井地区では、別々の相関式を用いるべきである。

- (4) 暴露試験の結果では、6ヶ月程度では二酸化鉛の活性度の劣化は、みられなかったが、 SO_2 の酸化、粉じんの付着等を考えると、1ヶ月暴露の測定値と同等の測定値を求めるには、4ヶ月より短い暴露期間であることが必要である。

以上、二酸化鉛法によるいおう酸化物濃度について記したが、今後自動測定機の蒸発損失を加味し

た検討を課題としていきたい。

参考文献

- 1) 小玉博英他：本報，5，120（1975）
- 2) 寺部本次：“大氣汚染測定法の實際”，P74（1972），（技報堂）
- 3) 吳富士彦他：大氣汚染研究，4，（1），21（1969）
- 4) 寺部本次：“大氣汚染測定法”，英國理工學研究局編，P28（1958），（技報堂）
- 5) 江阪忍 他：大氣汚染研究，5，（1），43（1970）