

二酸化鉛法による亜硫酸ガス濃度の大气汚染評価

—金沢市三馬、米泉地区—

林 良 茂

緒 言

二酸化鉛による大気中亜硫酸ガス濃度測定法は、非常に広範囲にわたって利用されている。しかし、その測定値は気象条件、立地条件などの影響を受けるため、絶対量の比較が出来ないという欠点をもっており、測定点における季節的変動を知る一つのパラメータとなっているのが現状である。

著者はこの問題について検討するため、風速、湿度、気温、共存ガスの影響について実験室規模の装置を用いて調査した。その結果、本反応機構は不均一反応とみなして殻状モデルを採用した表面反応モデルで表現でき、またこの反応においてはガス側の拡散抵抗（ガス側の物質移動係数）が風速及び湿度の影響を受け、その相関関係が一つの実験式でまとめられることがわかった¹⁾。共存ガスについては、著者が行った実験範囲内において NO_2 が PbO_2 - SO_2 系反応に対して反応抑制因子となることが判明した²⁾。

本報では、これらの実験結果を用いて二酸化鉛法による各測定点での実測値の絶対量の比較を可能にした一つの半理論的な便法について述べる。実験は金沢市の米泉、三馬の2箇所で行った。そしてその地域での大気中亜硫酸ガス濃度を二酸化鉛法によって、試料設置後それぞれ10、20、30、40、50、60日経過したものを測定した。この場合、光エネルギー $h\nu$ の二酸化鉛-亜硫酸ガス系反応に及ぼす影響について調べるため、二種類の塩ビ製シェルターを使用した。1つは薄いアルミニウムをシェルター全面にはりつけ、内部を太陽光線から遮断したものであり、他方は何の処置をも施していないものである。なお、この地域における導電率法による測定値並びに気温、風速は石川県公害研究所で記録されたデータを採用した。

I 理 論

二酸化鉛-亜硫酸ガス系反応の反応機構は未反応殻モデルでよく表現されることが判明したので¹⁾、二酸化鉛法による大気中亜硫酸ガス濃度測定データの解析にはこの反応モデルを使用する。

理論的検討に入る前に実験室と大気中での実験条件の違いを要約すると次の通りである。

- (1) 実験室では二酸化鉛粉末を圧力成形器で直径 12 mm、高さ 10 mm の円柱状のペレットにしたものを試料とした。実際の二酸化鉛法ではトラガラントゴムを用いてペースト状にした二酸化鉛を綿布にぬり、それを素焼き円筒のまわりにまきつけ乾燥させたものを使用している。この場合、二酸化鉛の厚みは 1 mm 以下である。
- (2) 実験室での亜硫酸ガス濃度は 20~1,500 ppm (v/v) であり、大気中では通常 0.1 ppm 以下である。
- (3) 平均風速は大気中で通常 1~5 m/s であり、シェルター内での風の流れ形態は非常に複雑である。一方実験室でのガス流速は 1 m/s 以下であり、ガスは円柱ペレットの軸に平行

IV 二酸化鉛法で測定した亜硫酸ガスによる空気汚染の評価

4.1 測定法

二酸化鉛試料は二酸化鉛法において標準化されたものを使用した。試料は $0.29 \times 0.35 \times 0.52 \text{ m}^3$ の塩ビ製シェルターの中に入れた。図2はシェルターの外形を写真撮影したものである。本装置は金沢市三馬、米泉地区に60日間放置した。シェルター側面には数多くの穴があげられており、そこを通過して汚染空気がシェルター内に流入する。また、太陽光線の反応に及ぼす影響を検討するため、各々の測定点に2種類のシェルターを設置した。1つは薄いアルミニウムフィルムでシェルター全面を覆ったもの(図2、左図)であり、他のものは何の処置も施さないもの(図2、右図)である。各々のシェルター内には6個の試料を挿入した。そして設置後10、20、30、40、50、60日経過毎に試料を取り出して分析を行った。実験は1978年8月9日より1978年10月9日の60日間、試料の分析は石川県衛生公害研究所で行った。

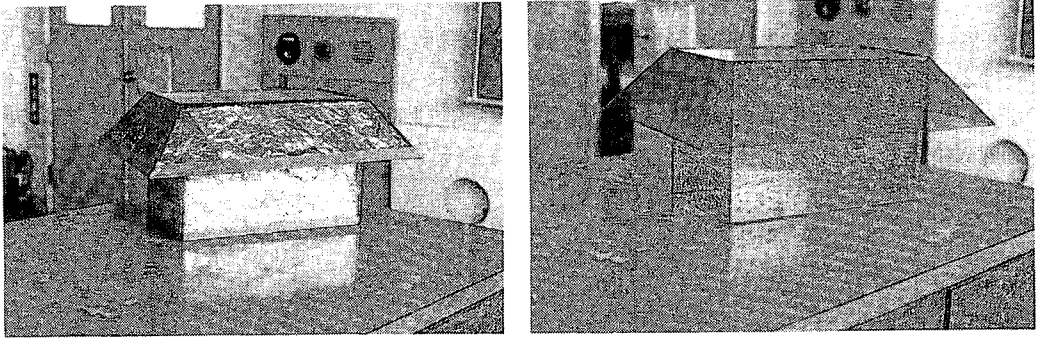


図2 実験に使用したシェルターの外観

4.2

結果と考察

図3、4は測定結果を示したものである。図中の曲線は後述の方法で算出した結果を示して

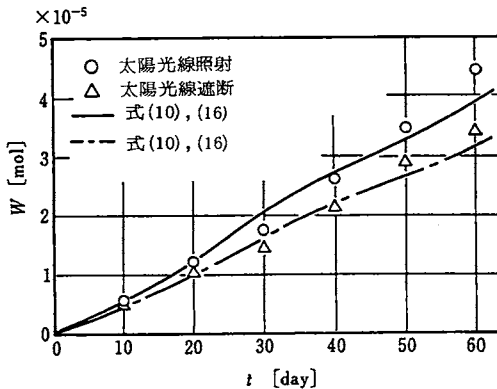


図3 三馬における暴露時間と W の関係

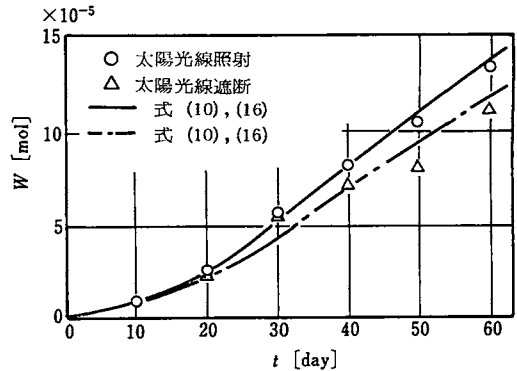


図4 米泉における暴露時間と W の関係

いる。図から明らかなように、生成物量は同一の大気条件下で試料に太陽光線を照射した時の方が光を遮断した時よりも大きいことが判る。この結果は大気中の酸素と亜硫酸ガス間の反応

が光エネルギー $h\nu$ の影響を受けることを表わしている。事実、 O_2 による SO_2 の直接酸化は光エネルギーが存在しない時には、大気温度においてきわめてゆるやかに進行することが報告⁴⁾されている。一方、Urone ら^{5),6)}は太陽光線照射下における SO_2 の酸化は照射しない時よりも速く進行すると報告しており、その反応機構は次のように示されている。



4.3 亜硫酸ガスによる空気汚染の解析

本報で示した半理論式を、三馬、米泉地区での二酸化鉛法による測定値に適用して検討する。式(11)を積分すると

$$W = 2\pi R_1 L \Psi \int_0^t k_f C_{A0} dt \quad (16)$$

計算を行う際、測定点での大気条件を考慮しなければならない。本研究では1日平均の風速、相対湿度、導電率法によって測定された亜硫酸ガス濃度 C_{A0} を使用した。そして W は時間間隔を1日として、Simpsonの公式を用いた数値積分によって式(10)、(16)より算出した。パラメータ Ψ は未知の値であり、次式によって評価した。

$$\Psi = \frac{\sum_{i=1}^N (W_{obs,i}/W_i)}{N} = \frac{\sum_{i=1}^N \{W_{obs,i}/(2\pi R_1 L \int_0^{t_i} k_f C_{A0} dt)\}}{N} \quad (17)$$

ここで t_i は個々の試料の暴露時間、 $W_{obs,i}$ 、 W_i はそれぞれ t_i 時間後の二酸化鉛法による実測値及び導電率法に基づく平均値である。

以上のようにして算出した Ψ の値は三馬地区で太陽光を遮断した場合 0.24、光照射の場合 0.28 であり、米泉地区ではそれぞれ 1.3 と 1.6 であった。これらの値に基づく結果は、図3、4において実線及び一点鎖線で示されている。太陽光線の反応に及ぼす影響度は個々の測定点における Ψ の値を比較すれば明らかとなる。いま、太陽光線を遮断した場合に対する光を照射した場合の Ψ の比をとると、三馬で 1.17、米泉で 1.23 となる。本実験結果からは、太陽光線を照射した時の方がしない場合よりも約 1.2 倍高い測定値が得られることがわかる。

V 二酸化鉛法による測定値に基づく亜硫酸ガス汚染度の評価

二酸化鉛法は我国における大気中の亜硫酸ガス濃度測定法として広く使用されてきた。しかし、この測定値は気象条件や環境条件の影響を受けるため、異った測定点での値の絶対量を比較することはできなかった。本報で提示した半理論的な方法を用いると、二酸化鉛法による測定値の信頼性を以下のようにして改善することができる。

暴露時間平均の亜硫酸ガス濃度 \bar{C}_{A0} は、二酸化鉛法によって測定された全生成物量 W_{obs} に基づくと次式で出される。

$$\bar{C}_{A0} = W_{obs} / \{2\pi R_1 L \Psi \int_0^t k_f(H, u) dt\} \quad (18)$$

この場合、 k_f の算出に使用する風速、相対湿度の値は便宜上1日平均の値である。また、種々の測定点での特性パラメータ ψ の値は導電率法による1日平均の亜硫酸ガス濃度を用いて、前述と同様な方法で算出する。

表1には式(18)による計算結果を二酸化鉛法による測定値と導電率法に基づく平均値とともに示した。本表から明らかなように、二酸化鉛法による測定値に基づく米泉地区の方が三馬地区よりも高い値を示しているが、信頼性の高い導電率法によると実際のSO₂汚染度は逆に三馬地区の方が高いことを示している。本報における計算結果は導電率法による値とかなりよい一致を示しており、ここで提示した方法を用いると、種々の測定点での二酸化鉛法による測定値の絶対量を評価することができるといえる。なお ψ の値に関しては、数ヶ月間隔で推定した方がよいであろう。例えば、春、夏、秋、冬の4つの季節に分けて推定する。また実用にあたっては数年間の季節による平均値を使用するもの1つの方法であると考えられる。

表1 三馬、米泉地区における平均亜硫酸ガス濃度の測定値と計算値の比較

暴露時間 [day]	二酸化鉛法 [mg-SO ₃ /day/100cm ² -PbO ₂]				導電率法 ×10 ⁷ [mol/m ³]		計算値 ×10 ⁷ [mol/m ³]			
	三馬		米泉		三馬	米泉	三馬		米泉	
	A	B	A	B			A	B	A	B
8/9-8/18	4.71×10 ⁻²	3.83×10 ⁻²	0.77×10 ⁻¹	0.61×10 ⁻¹	1.74	0.685	1.99	1.99	0.686	0.635
8/9-8/28	4.76	4.12	1.03	0.88	2.01	0.841	2.02	2.15	0.888	0.889
8/9-9/7	4.52	3.57	1.51	1.51	2.10	1.10	1.85	1.81	1.26	1.46
8/9-9/17	5.16	4.12	1.16	1.42	2.11	1.21	2.01	2.06	1.34	1.38
8/9-9/27	5.64	4.69	1.64	1.24	2.12	1.49	2.33	2.39	1.42	1.26
8/9-10/7	5.97	4.60	1.75	1.46	2.10	1.60	2.46	2.32	1.57	1.51

A：太陽光線照射 B：太陽光線遮断

結 言

二酸化鉛法による亜硫酸ガス濃度測定値に基づく大気汚染度を正確に評価するために、風速、湿度、亜硫酸ガスと共存するガス状物質を含めた大気条件や光エネルギー $h\nu$ のPbO₂-SO₂系反応に及ぼす影響を考慮して、半理論式を提示した。その結果、以下の事が明らかとなった。

- (1) 二酸化鉛法による測定値は光エネルギー $h\nu$ 影響を受け、太陽光線照射下での反応生成物量は照射しない場合よりも大きい。
- (2) 未反応殻モデルに基づく表面反応モデルが実際の二酸化鉛法における反応機構をよく表現する。
- (3) 本報で提示した半理論式は二酸化鉛法による測定値の評価に非常に有効である。

謝 辞

著者はデータの提供及びに分析に協力いただいた石川県庁 川島栄吉氏、並びに実験に協力された当時の院生 鈴木克則氏に感謝の意を表する。

Appendix

二酸化鉛法において $2\pi R_1 L = 100\text{cm}^2$ であるから、式(10)、(16)より次の関係式が得られる。

$$W = 100Y \int_0^t C_{A0} k_f dt = 1.58(2R_1)^{-0.5} \int_0^t Sc^{-2/3} \nu^{0.5} H^{0.74} u^{0.5} C_{A0} dt \quad (A-1)$$

時間間隔を1日とすると、式(A-1)の積分項は次のように書き改められる。

$$(60 \times 60 \times 24/3) \times \int_0^t Sc(i)^{-2/3} \nu(i)^{0.5} H(i)^{0.74} u(i)^{0.5} C_{A0}(i) dt \quad (A-2)$$

Simpsonの公式を用いると、式(A-2)の積分項は次のようになる。

$$\begin{aligned} & \int_0^t H(i)^{0.74} u(i)^{0.5} C_{A0}(i) Sc(i)^{-2/3} \nu(i)^{0.5} dt \\ & = F(0) + \sum_{i=1}^{N/2-1} \{4F(2i-1) + 2F(2i)\} + 4F(N-1) + F(N) \end{aligned} \quad (A-3)$$

ここで

$$F(i) = H(i)^{0.74} u(i)^{0.5} C_{A0}(i) Sc(i)^{-2/3} \nu(i)^{0.5} \quad (A-4)$$

また N は日で表わした暴露間隔である。

式(A-1)、(A-4)より W の値が計算される。

参 考 文 献

- 1) Hayashi Y. : The study on mass transfer mechanism for PbO_2 - SO_2 reaction system ; *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **16**(5), 285(1981)
- 2) Hayashi Y. : Effect of nitrogen dioxide on the measurement of sulfur dioxide gas concentration with lead peroxide method ; *ibid.*, **16**(5), 296(1981)
- 3) 呉富士男、大志野章 : 「二酸化鉛による大気中亜硫酸ガス測定法の検討」、大阪府立公衆衛生研究所報、6、69 (1978)
- 4) Koballa T. E. and M. P. Dudukovic : Sulfur dioxide adsorption on metal oxides supported on alumina ; *AIChE Symp. Ser.*, **73**, 199(1977)
- 5) Urone, P and J. P. Smith : Static Studies of sulfur dioxide Reactions, Effect of NO_2 , C_3H_6 , and H_2O ; *Envir. Sci. Technol.*, **8**, 742(1974)
- 6) 鈴木伸 : 「大気化学反応 (第3回)」、石油学会誌、**18**、408 (1975)

使用記号

a	=量論係数	[-]
C_{AO}	=大気中亜硫酸ガス濃度	[mol/m ³]
\bar{C}_{Ao}	=式(18)で定義した暴露時間平均亜硫酸ガス濃度	[mol/m ³]
C_{SO}	=二酸化鉛の初期濃度	[mol/m ³]
d	=円筒上の二酸化鉛ペーストの厚み	[m]
$F(i)$	=式(A-4)で定義した関数	
H	=相対湿度	[%]
J_D	=チルトン・コルバーンの J -因子	[-]
k_f	=ガス境膜物質移動係数	[m/s]
L	=円筒上の二酸化鉛ペーストの高さ	[m]
N	=暴露間隔	[day]
R_1	=円筒の外半径	[m]
Re	=レイノルズ数(= $2R_1u/v$)	[-]
r_c	=円筒軸から未反応殻面までの距離	[m]
Sc	=シュミット数	[-]
t	=暴露時間	[day]、[s]
u	=平均風速	[m/s]
W, W_i	=全生成物量	[mol]
ψ	=式(11)で定義した特性パラメータ	[-]
添字		
obs	=二酸化鉛法による測定値	

**The Evaluation of the Air Pollution by Sulfur Dioxide
Estimated by the Lead Peroxide Method**

—Minma and Yoneizumi regions in Kanazawa city—

Yoshishige HAYASHI

ABSTRACT

Concentrations of sulfur dioxide in the environmental air at Minma and Yoneizumi regions in Kanazawa city was measured with the lead peroxide method every ten days over sixty days. The two shelters made with polyvinyl chloride plate were set at each measuring point to investigate the effect of light energy $h\nu$ on the measured values. One was covered with thin aluminum film and the other was not treated. For the purpose of comparing the values obtained at different measuring points absolutely, the semi-theoretical equation is derived by using the characteristic parameter ψ due to the difference in the environmental conditions at measuring points and the effects of several gaseous substances coexisting with sulfur dioxide and sunrays on reaction.