

二酸化鉛法と導電率法による亜硫酸ガス濃度測定値の比較について

古明地哲人 福島 悠 久津摩淳二*

(* 都公害局監察部)

1 緒言

東京都では二酸化鉛(PbO₂)法による亜硫酸ガス(SO₂)濃度の測定を1962年よりはじめ、導電率法によるSO₂濃度の測定を1962年よりはじめた。既にPbO₂法と導電率法によるSO₂濃度測定値の比較^{1),2)}が行なわれてきたが、本報では1969年8月～1970年7月の期間導電率法によるSO₂濃度の測定地点と同じ場所でPbO₂法によるSO₂濃度の測定を実施し、その測定結果をもとにPbO₂法によるSO₂濃度測定値を導電率法のSO₂濃度測定値へ換算する方法の検討を行なった。

2 測定方法

(1) 測定場所

大気汚染常時測定点のうち9カ所。(表1)

(2) 試料調整及び暴露

サンホライズブロード60番綿布を10×11cmに裁断し、1%トラガントゴム溶液6mlで磁製円筒(外周10cm、長さ15cm)に貼付し風乾する。風乾後SO₂濃度測定用二酸化鉛

化鉛(DSIR*標準品)4gを1%トラガントゴム溶液4.0～4.5mlで混練し絵筆で均一に塗布し、風乾後デシケータ中に保存する。大気中暴露は出来るだけ風通しの良い場所に3試料ずつ並置して1カ月行なう。

用いたシェルターの型式を図1に示す。

*) Department of Science and Industrial Research (England)

(3) 分析法及び測定値の算出法

東京都で過去行なった方法^{1),2)}による。

3 結果および考察

(1) PbO₂法による試料調整のちがいとその結果について

測定結果を表1に示す。ここでははじめから磁製円筒に貼付した綿布100cm²に正確にPbO₂を塗布する方法をK法とし、はじめ貼付した綿布上全面にPbO₂を塗布し、後に面積補正をする方法をL法とした。東京都が過去行なった方法は前者であり本報で行なった方法は後者である。

両者の間に違いがあるか否かを検定するために分散分析を行なった。結果を次に示す。

両法の不偏分散の比 $F_0 = 2.28$

F表による $F(11, 12, 0.025) = 3.33$

$F > F_0$

よって両者にはバラツキの差があるとは言えない。つぎに両者の標準偏差を σ_K (K法), σ_L (L法)とおくと、
 $\sigma_K = 0.037$ (K法平均値 1.54に対し2.1%)
 $\sigma_L = 0.048$ (L法平均値 1.52に対し3.1%)
 となり、これらは、山崎氏³⁾らの結果と近い。

(2) PbO₂法*と導電率法**によるSO₂濃度測定値の比較

本報では、PbO₂法測定値を補正しpphm単位の月平

図1 二酸化鉛法装置(円筒カバー型)

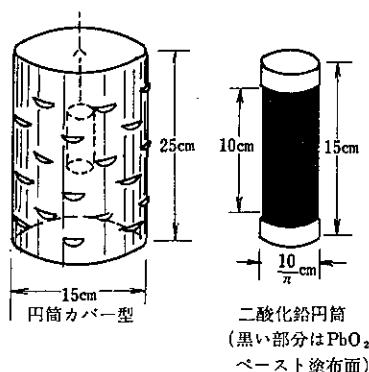


表1 測定値のバラツキ
(都公害研屋上)

No.	K 法	L 法
1	1.57	1.60
2	1.54	1.54
3	1.57	1.48
4	1.55	1.57
5	1.57	—
6	1.57	1.55
7	1.59	1.53
8	1.50	1.54
9	1.52	1.51
10	1.48	1.52
11	1.50	1.48
12	1.56	1.41
13	1.56	1.56
平均	1.54	1.52

(注) K法：PbO₂塗布面積を正確に100cm²にした場合
L法：PbO₂を塗布する時、磁製円筒に
10×11cmの布を11cmの長さの方向に巻いて貼
布し、その上に一面に、PbO₂を塗布する方
法で表面積は
10×外周cmで算出する。

均SO₂濃度に変換する場合、pphm値として導電率法測定
値を基準値とした。*** それは、本法の目的がPbO₂法測
定値を補正して最も良く導電率法に近似し得る方法を見
出すことにあるからである。両者の測定結果を表2に示
す。

* 単位 SO₂mg/day/100cm²PbO₂

** 単位 pphm

*** 導電率法によるSO₂濃度測定上の問題点はここでは論じない

ア PbO₂法と導電率法測定値の相関係数(r)と回帰直
線式について。

(ア) 測定点別に考えた場合：表3に相関係数、回帰直
線式、試料数を示す。r(φ; 0.01)の水準で相関関係
があると言えるのは9測定点のうち板橋と立川の2カ所
のみである。

(イ) 月別に考えた場合：表5に(ア)と同様に結果を示す。
また、図2に回帰直線式を示す。この場合には11例のう
ち3, 4, 5月の3例が r(φ; 0.01)の水準では相関が
有意ではない。しかし3例のうち、3, 5月は殆んど有意

水準に近いので、それらをも相関関係があると言うなら
ば11例中10例は相関関係があると言えるだろう。

(ウ) 季節別に考えた場合：表4に(ア)と同様に結果を示
す。この場合は、春秋(9, 10, 11, 3, 4月), 冬(12, 1,
2月)は有意の相関を示すが夏(5, 6~7, 8月)は示
さない。(ア)の場合よりもよいが(イ)より悪い。

(ア)~(ウ)に示すようにPbO₂法と導電率法測定値の相関
関係は同一のデータを用いていながら結果は必ずしも一
致しない。その原因を考えてみると、PbO₂法をpphm
単位のSO₂濃度に換算するのには一般にWilsdon⁴⁾の補
正式が使われてきた。つぎにウィルドン(Wilsdon)の補
正式を示す。

$$V = bS \quad (1)$$

但しV：SO₂濃度 (pphm)

S：SO₂mg/day/100cm²PbO₂

b：0.531 × $\bar{v}^{-0.25} \times (1 - 0.00392t)$

v：風速 (ft/Hr)

t：気温 (°C)

(1)式は補正項として、気温、風速を考慮している。現
在までの研究でもPbO₂法測定値をpphm単位に補正換算
する時には常に気温、風速の両因子を代表的因子として
考えてきた例が多い。前述の事に注意して(ア)~(ウ)につい
て考察してみる。(ア)について考えてみると(ア)の解析法は、
年間通じて測定点ごとに1969年4月~1970年6~7月ま
でのPbO₂法と導電率法の対になる測定値を基礎データと
して相関係数と回帰直線式を求める方法であるが、しか
しこの方法では表3に示すように年間を通じての補正式
を回帰直線式であらわすことになり、(1)式における気温、
風速の影響を併せて考慮することはできない。又気温、
風速を考慮して(1)式を用いて導電率法測定値への近似を
行なった例²⁾もあるが必ずしもよい結果は得られていな
い。それは(1)式をも含めて現在まで行なわれてきた補正
式に関する多くの研究が実験室の方法であったからであ
らう。

(イ)についてはフィールドにおける測定値を用いて、ある
範囲の地域でできるだけ良い近似を得るために試みた方
法の一つである。表5、図2から本測定結果の範囲では
4月を除けばほぼよい相関関係が得られる。そこで(イ)に
ついてのみ回帰係数の範囲を併記した。ここで考えられ
る理由は、(イ)のように相関回帰をとれば(1)式が次のよう

表2 大気中亜硫酸ガス濃度測定値

測定場所	測定法	1969	9月	10月	11月	12月	1970	2月	3月	4月	5月	6~7月
		8月					1月					
梶谷保健所	A	2.26	2.06	1.54	1.88	1.82	1.82	1.71	1.91	2.98	1.28	2.08
	B	11.2	7.8	5.9	7.9	8.1	9.7	7.6	5.9	4.7	6.7	9.4
世田谷 "	A	0.38	0.42	0.27	0.40	0.38	0.39	0.36	0.40	—	—	—
	B	3.6	2.7	1.9	3.2	3.5	4.0	2.8	3.0	—	—	—
板橋東 "	A	0.54	0.44	0.49	0.59	0.63	0.63	0.48	0.52	0.89	—	0.91
	B	4.2	3.3	2.7	3.7	(4.0)	(6.9)	3.9	4.0	5.0	—	4.8
城東 "	A	0.98	0.79	0.89	0.97	1.27	1.11	1.02	0.97	1.11	0.76	1.07
	B	6.3	5.3	5.5	7.1	7.7	7.0	3.7	4.7	6.7	5.1	5.1
江戸川 "	A	0.73	0.66	0.66	0.76	0.95	0.79	0.74	0.66	0.83	0.37	0.77
	B	4.8	(3.2)	3.6	5.7	5.4	4.7	5.0	2.9*	2.7	2.0	1.8
荒川 "	A	0.55	0.67	0.87	0.85	1.09	1.07	0.95	0.89	1.34	—	1.49
	B	5.7	4.5	4.4	5.3	5.3	6.0	5.2	4.9	3.0	—	4.5
田無 "	A	0.37	0.40	0.27	0.41	0.51	0.34	0.41	0.40	0.48	0.33	0.38
	B	1.5	1.2	1.1	1.4	(1.7)	1.7	1.7	1.5	(1.3)	1.4	1.8
立川 "	A	0.15	0.23	0.17	0.23	0.34	0.32	0.29	0.30	0.21	0.22	0.20
	B	2.5	(1.7)	(1.9)	2.8	(2.7)	3.1	3.1	(2.0)	(2.2)	(1.9)	—
八王子 "	A	0.12	—	0.13	0.22	0.29	0.26	0.23	0.27	0.19	0.19	0.16
	B	(2.0)	(1.7)	1.7	(1.7)	2.7	2.7	(2.7)	(3.8)	(1.8)	(1.4)	1.4

(注) (1) A : 二酸化鉛法によるSO₂濃度測定値 (mg SO₂ / day / 100cm² PbO₂)

(2) B : 導電率法によるSO₂濃度測定値 (pphm) (東京都大気汚染常時測定室データによる)

(3) () は測定回数が75%未満, 40%以上のもの

(4) * は測定回数40%未満のもの

(5) 暴露用テストピースを調整するのと同様に3試料を調整し, 乾燥後デシケータ中に1カ月間保存し, 暴露試料を分析する際に同様の分析を行なって出したブランクテストの値は0.01~0.06SO₂mg / day / 100cm² PbO₂であった。

表3 測定点別に相関関係をとった場合

測定点	回帰直線式	相関係数 (γ)	試料数	有意水準の限界値γ (φ : 0.01)
梶谷	Y=0.074X-7.57	0.018	11	0.688
世田谷	Y=8.82X+0.22	0.626	8	0.776
板橋	Y=3.30X+1.94	0.818	8	"
城東	Y=4.33X+1.53	0.527	11	0.688
江戸川	Y=4.73X+0.49	0.502	9	0.744
荒川	Y=-1.05X+5.49	0.358	10	0.714
田無	Y=2.53X+0.54	0.445	9	0.744
立川	Y=3.78X+1.94	0.986	4	0.972
八王子	Y=8.14X+0.41	0.929	4	"

(注) Y : 導電率法測定値 (pphm)
X : PbO₂法測定値 (SO₂mg / day / 100cm² PbO₂)

表4 季節別に相関関係をとった場合

季節	回帰直線式	相関係数 (γ)	試料数	有意水準の限界値γ (φ : 0.01)
夏 (5,6,7,8月)	Y=1.78X+2.42	0.472	19	0.549
春秋 (9,10,11,3,4月)	Y=0.21X+2.08	0.676	35	0.418
冬 (12,1,2月)	Y=3.97X+1.52	0.930	22	0.512

表5 月別に相関関係をとった場合

月(1ヵ月)	回帰直線式	相関係数 (γ)	試料数	有意水準の限界 値 γ ($\phi:0.01$)	β の95%信頼区間 P($\alpha:0.05$)	y切片の標準偏 差 σ
1969年 8月	$Y=4.26X+1.80$	0.949	8	0.776	$2.58 < \beta < 5.94$	1.11
9月	$Y=3.23X+1.56$	0.899	6	0.857	$1.44 < \beta < 5.02$	1.01
10月	$Y=3.66X+1.00$	0.928	8	0.776	$2.37 < \beta < 4.95$	0.62
11月	$Y=3.75X+1.78$	0.866	8	"	$1.57 < \beta < 5.93$	1.11
2月	$Y=4.07X+1.24$	0.921	7	0.815	$2.29 < \beta < 5.85$	0.73
1970年 1月	$Y=4.63X+1.33$	0.971	8	0.776	$3.47 < \beta < 5.79$	0.63
2月	$Y=3.37X+1.61$	0.880	8	"	$1.95 < \beta < 4.71$	0.69
3月	$Y=2.24X+2.10$	0.827	6	0.857	$0.15 < \beta < 4.33$	0.87
4月	$Y=0.17X+4.17$	0.095	5	0.911	$-3.08 < \beta < 3.42$	1.58
5月	$Y=5.54X+0.003$	0.970	4	0.972	$-0.66 < \beta < 11.74$	0.61
6~7月	$Y=3.97X+0.23$	0.920	7	0.815	$2.03 < \beta < 5.91$	1.09

(注) X, Yは表3に同じ。 β は $Y' = \alpha + \beta(X - \bar{X})$ について求めたものである。

に一次式で表わせることと併せて考えれば明らかになるであろう。

$$V = \text{const} \times S \quad (2)$$

とすると、それは(1)式におけるbの項のうち ψ とtに月平均値を代入した形で得られる一次式である。回帰直線式を $Y = a x + b$ の型であるとすれば、(2)式の右辺に定数(例えばC)を加えて $V = \text{const} \times S + C$ とした場合と同等になる。(i)における回帰直線式が0から出発する直線にならないのは SO_2 濃度が低くなると PbO 法、導電率法とも精度が低くなるためであろう。(i)で得られる関係が PbO_2 法の過去の測定データを導電率法に補正する場合にも適用できるか否か、10数個のデータについて試みたがあまり良い結果ではなかった。しかし、(i)の方法で更に範囲を広く、数多く測定点を設けたら更によい相関及び回帰直線式が求められるであろう。

(ii)についてはほぼ(i)についての考察と同様に考えられるだろうが、(i)よりも多少相関が悪いのは(2)式のconstの変動が(i)の場合より幅があるからであろう。

i PbO_2 法測定値をウィルドン(Wildson)式で補正した値と導電率法測定値との比較: 気象データを表6に、結果を表7に示す。

表6から東京管区気象台の風速データは椏谷、城東よりもすべて大きな値を示している。表7をみると、風速の違いから、 A_3 , B_3 の値のは A_4 , B_4 よりも大きい。

また $A_1/A_3 < A_1/A_4$, $B_1/B_3 < B_1/B_4$ であるから(1)式により補正して SO_2 pphm値にするには各測定点での気象データを用いる方がよい。

4 結 語

(1) PbO_2 法の試料調整法については、はじめ PbO_2 を綿布 100cm^2 に正確に塗布して暴露する方法も、はじめ綿布全体に塗布し、後に面積を補正する方法も測定結果に影響はない。(表1)

(2) 月別に全測定点について PbO_2 法測定値から導電率法測定値(pphm)への換算式を回帰直線式より求めると、良い結果を示す。(表5, 図2)

ただし、測定場所ごとに年間を通じての回帰直線式及び季節別に全測定点についての回帰直線式及び相関係数を求めると、あまり良い結果は得られない。(表3, 表4)

(3) PbO_2 法に依る SO_2 濃度測定値と導電率法に依る SO_2 濃度測定値との関係について測定、考察したが、更に多くの気象要素(たとえば湿度⁵⁾、風向等)、測定法について研究する必要がある。そうであれば両測定値の基本的な違いを考慮した上で PbO_2 法の簡便な方法としての長所が生かされ、多数の測定点にわたって月平均値としての SO_2 濃度を知るのにより精度の高い測定値が得られるであろう。

図2 PbO₂法と導電率法によるSO₂濃度測定値の月別回帰直線

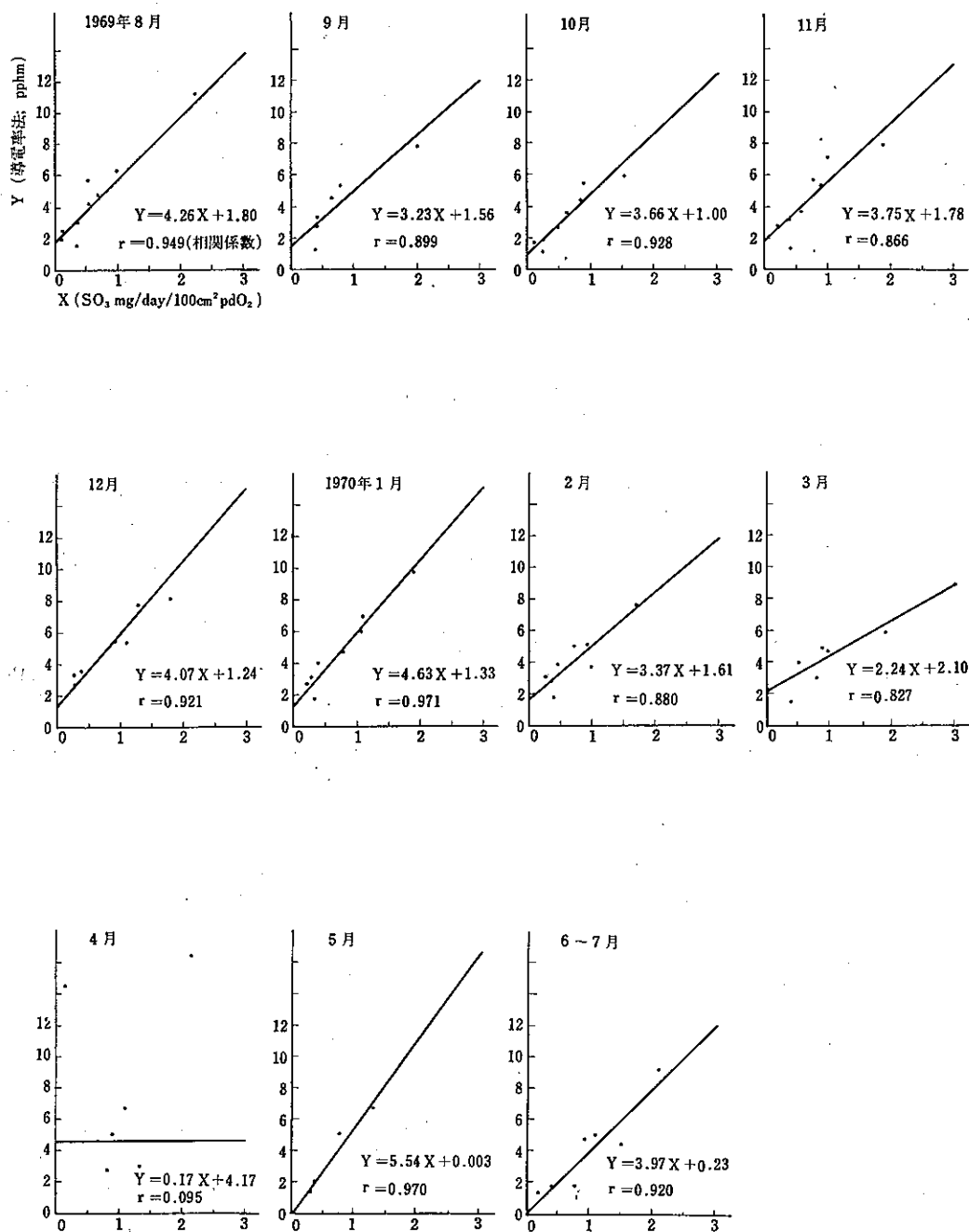


表6 月別平均風速, 気温, 湿度

場所	要素	1969 8月	9月	10月	11月	12月	1970 1月	2月	3月	4月	5月
東京管区 気象台	平均気温℃	27.2	22.8	17.3	12.8	7.1	4.5	6.0	5.5	13.0	19.6
	相対湿度%	74	71	64	63	51	47	51	52	68	68
	平均風速M/S	3.6	3.4	3.7	3.1	3.4	3.5	3.8	4.0	4.0	4.0
桃谷保健所											
	平均風速M/S	2.16	2.92	2.74	2.42	2.40	2.60	2.34			
城東保健所											
	平均風速M/S	1.70	1.82	1.96	1.58	1.60	3.29	2.35	3.84		

表7 導電率法によるSO₂濃度測定値とPbO₂法によるSO₂濃度測定値のWildson式による補正值との比較

SO ₂ 測定法		1969 8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月	平均	
電気伝導度法	A ₁	11.2	7.8	5.9	7.9	8.1	9.7	7.6	5.9		
	B ₁	6.3	5.3	5.5	7.1	7.7	7.0	3.7	4.7		
PbO ₂ 法	A ₂	2.26	2.06	1.54	1.88	1.82	1.82	1.71	1.91		
	B ₂	0.98	0.79	0.89	0.97	1.27	1.11	1.02	0.97		
Wildson式による補正值 (気象庁データ)	A ₃	15.05	13.79	10.78	12.84	13.00	13.21	12.62	14.30		
	B ₃	6.53	5.29	6.23	6.61	9.07	8.05	7.53	7.26		
" (風速のみ公害 研データ使用)	A ₄	13.25	13.13	10.00	12.05	11.92	12.94	11.18	—		
	B ₄	5.41	4.52	5.31	5.59	7.52	7.54	6.67	7.19		
測定値の比較	A ₁ /A ₂	4.95	3.79	3.83	4.20	4.45	5.33	4.44	3.09		4.24
	B ₁ /B ₂	6.43	6.71	6.18	7.32	6.06	6.31	3.63	4.85		5.94
	A ₁ /A ₃	0.744	0.566	0.547	0.615	0.623	0.734	0.602	0.413		0.605
	B ₁ /B ₃	0.965	1.00	0.883	1.07	0.849	0.870	0.491	0.647		0.830
	A ₁ /A ₄	0.845	0.594	0.59	0.656	0.680	0.750	0.680	—	0.685	
	B ₁ /B ₄	1.16	1.17	1.04	1.27	1.02	0.928	0.555	0.654	0.974	

(注) A : 桃谷保健所の測定値

B : 城東保健所の測定値

参 考 資 料

- 1) 東京都首都整備局都市公害部 過酸化鉛法による 亜硫酸ガスの測定結果報告 昭和41年3月
- 2) 中野欣嗣, 山崎爽治, 泉川碩雄, 東京都立衛生研究所年報18別冊 128, (1966)

- 3) B. H. Wildson, et al., Journal of the Society of Chemical Industry 21, 385(1934)
- 4) 山崎爽治, 泉川碩雄, 中野欣嗣 東京都立衛生研究所年報 (1968)
- 5) 寺部本次 大気汚染, 2(5), 265(1966)