

重金属降下量計測における基礎的検討(第2報)

— 捕集口の口径誤差及び縁の形状について —

小野塚 春吉

1 はじめに

都市土壌の汚染原因のひとつとして、大気降下物によるものがあり、筆者らは、これらに関する基礎データを得るため、ガラス製簡易降下ばいじん計を用い捕集物の金属元素を分析している。^{1)~4)}

調査の方法は、降下ばいじんの測定と基本的に同一の方法でおこなっており、概ね確立されているが、まだ若干検討を要する事項も残されている。⁵⁾

測定上検討が必要と思われる事項を列記すると

<捕集容器に関して>

- ① 捕集容器の口径精度(規格値からの誤差)
- ② 捕集口の形状の測定に及ぼす影響(誤差を少なくするためにはどんな形状が良いか)

<捕集時における問題>

- ③ 異物(昆虫類、木の葉、鳥の糞など)の混入による捕集量の計測誤差
- ④ 藻の発生による計測誤差
- ⑤ 冬期の凍結における捕集器の破損
- ⑥ 大量降雨による試料の溢れ損失
- ⑦ 土砂の直接的舞上がりによる計測誤差
- ⑧ 水銀、ヒ素など揮散により損失が懸念される元素の捕集法

などで、このほかにも分析上の問題がいくつか残されている。

本報では、上記①、②について検討した結果を報告する。

2 検討項目

(1) 捕集容器の口径誤差

日本薬学会の衛生試験法では、降下ばいじんの測定法として、デポジットゲージ法と簡易ばいじん計法を定めている。⁶⁾

簡易ばいじん計法における簡易ばいじん計の口径は、

15~16 cmとされ、15.4 cmが基準的なものとなっている。⁷⁾ (図1参照)

捕集口径は、本測定法の精度を左右する基本的なものであることから、筆者らが、日常測定に用いている簡易ばいじん計39個の口径を実測し、そのバラツキを見た。

(2) 捕集口の形状の測定に及ぼす影響

簡易ばいじん計は、通常ガラス製の広口びんであることから、捕集口の縁をある程度とらざるを得ない。

縁の形状を大別すれば、① 縁の大きなもの又は小さなもの、② 縁の上部が平らなもの又は外側が下の方に曲っているもの、などである。

縁が大きく、かつ、上部が平らなものは、縁上に降下したものの一部が雨などにより、びんに落下し捕集されるため誤差の要因となりうるものである。

誤差を小さくするうえで、どのような形状が好ましいか定性的な検討をおこなった。

3 実験

(1) 捕集容器の口径誤差

市販のガラス製簡易ばいじん計39個の口径を次の方法により実測した。

<口径の実測方法>

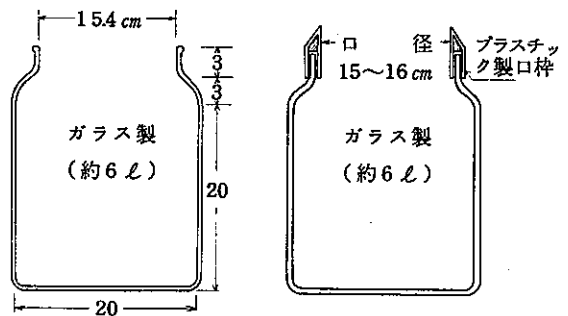


図1 簡易ばいじん計 図2 口枠付降下ばいじん計

ばいじん計の縁に墨汁を塗り、平らな面(机)の上に白い紙を置き、びんを逆さにし、びんの縁と紙を接触させる。紙に得られた墨汁の跡(縁拓)の内径を計り口径とする。

(2) 捕集口の形状の測定に及ぼす影響

捕集口に鋭角なプラスチック製口枠を取り付けたばいじん計と、従来の簡易ばいじん計を並行捕集することによって、その差異を測定した。

ア 試験に用いた捕集器

簡易ばいじん計(ガラス製) 図1

口枠付ばいじん計(口枠 プラスチック製) 図2

イ 捕集方法

簡易ばいじん計を無作為に5個、口枠付ばいじん計5個を、高さ約50cmのスタンド上に、交互に2列設置し捕集した。(東京都公害研究所屋上で1984年4月20日から6月5日まで捕集)

ウ 分析方法

捕集物を蒸発乾固させた後秤量し、降下物総量を求めた後、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 分解をおこない原子吸光法で定量

した。(分析方法の詳細は前報参照)

エ 降下量の計算

次式により降下量を算出した。

なお、口径(D)は、個々のばいじん計の実測値を用いた。

$$\text{降下量} = W \times \frac{1}{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2} \times \frac{30}{n} \times \frac{10^{10}}{10^9}$$

但し 降下量: 降下物総量 $\text{t/km}^2/30\text{日}$

金属降下量 $\text{kg/km}^2/30\text{日}$

W : 降下物総量 mg (捕集量)

金属降下量 μg (捕集量)

D : 降下ばいじん計の直径 cm

n : 試料採取日数 日

4 結果及び考察

(1) 捕集容器の口径誤差

市販簡易ばいじん計39個の口径を実測したものを、規格値15.4cmを基準として、捕集面積の誤差率(パーセント)を次式により求めた。

表1 口枠付降下ばいじん計と従来法の比較

$\text{kg/km}^2/30\text{日}$

項目 検体番号	捕集口面積 cm^2	降下ばいじん 総量 $\text{t/km}^2/30\text{日}$	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
A 口枠付 降下ばいじん計	493	172.0	8.3	236	0.035	2.01	6.22	3.29	6.79	(1.30)	3.03	1.44
	494	176.7	8.7	225	0.038	2.13	5.61	3.33	6.42	0.88	3.23	1.40
	495	175.5	7.2	227	0.031	1.97	5.83	3.32	6.65	0.89	2.88	1.37
	496	169.7	8.0	210	0.030	1.95	5.30	3.09	6.11	0.79	2.88	1.30
	497	181.5	9.2	242	0.037	1.99	6.00	3.53	7.19	0.86	3.23	1.54
平均(\bar{x}_A)	—	8.3	228	0.034	2.01	5.79	3.31	6.63	0.86	3.05	1.41	
標準偏差(S_A)	—	0.8	12	0.004	0.07	0.35	1.6	0.40	0.05	0.18	0.9	
変動係数(C·V%)	—	9.6	5.3	11.8	3.5	6.0	4.8	6.0	5.8	5.9	6.4	
B 簡易ばいじん計 (従来法)	498	213.8	9.5	258	0.035	2.18	6.56	3.60	7.76	0.91	3.35	1.58
	499	181.5	10.1	290	0.040	2.50	6.97	4.15	8.74	1.00	4.04	1.81
	500	181.5	8.0	251	0.031	1.92	5.93	3.58	7.04	0.89	3.08	1.47
	501	206.1	8.7	237	0.038	2.01	5.98	3.39	7.30	0.87	3.08	1.50
	502	181.5	8.2	235	0.033	1.87	6.22	3.37	7.04	0.83	3.29	1.40
平均(\bar{x}_B)	—	8.9	254	0.035	2.10	6.33	3.62	7.58	0.90	3.37	1.55	
標準偏差(S_B)	—	0.9	22	0.004	0.25	0.44	3.2	0.71	0.06	0.39	1.6	
変動係数(C·V%)	—	10.1	8.7	11.4	11.9	7.0	8.8	9.4	6.7	11.6	10.3	
B(\bar{x}_B)/A(\bar{x}_A)	—	1.07	1.11	1.03	0.4	1.09	1.09	1.14	1.05	1.10	1.10	

(備考) 捕集: 東京都公害研究所屋上(千代田区有楽町)1984年4月20日~6月5日

分析方法: $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ 分解 原子吸光法(直接噴霧法, バックグラウンド補正なし)

降下量計算: 捕集口の面積は口径を実測し, その値により計算

№493のNi(1.30)はDixonの棄却検定により棄却($\alpha=0.05$)

$$\text{誤差率 (\%)} = \left[\frac{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2}{\pi \times \left(\frac{1.54}{2}\right)^2} \times 100 \right] - 100$$

誤差率の度数分布図を 図3 に示した。

誤差率の範囲は、-3.5%~+14.8%であった。

衛生試験法では、簡易ばいじん計の口径範囲を15~16cmと定めている。許容差は捕集面積で-5%~+8%となる。

今回の実測結果は39個のうち3個が許容範囲を越えていた。(全体の8%)

個々のばいじん計の口径を実測し、補正することによって、口径誤差の問題は解決することができ、正確な測定を必要とする場合は、補正をおこなうべきであろうと考える。

② 捕集口の形状の測定に及ぼす影響

簡易ばいじん計と口枠付ばいじん計について並行測定した結果を表1に示した。

口枠付ばいじん計は、図2に示したとおり縁が鋭角になっていることから、口径を正確に測定でき、縁の部分ほとんどないことから、縁に付着した降下物による誤差も無視できるなど、捕集口としては理想的なものである。

口枠付ばいじん計と従来の簡易ばいじん計の測定値の平均の比(従来法/口枠付)をとってみると、3~14%従来法の方が大きい。これは、ばいじん計の縁に付着したものの一部が雨などにより、びんに捕集された結果と推定される。

図4は、簡易ばいじん計の“縁拓”の例で、表1の検体番号[No.499]と[No.502]のものである。口径はいず

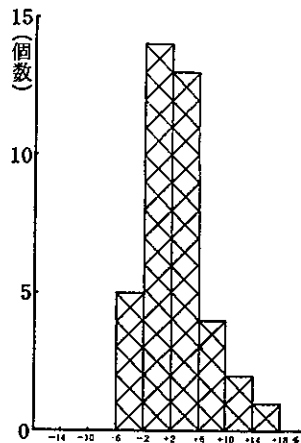


図3 簡易ばいじん計の口径誤差パーセントの度数分布図

れも15.2cmであるが、各項目とも[No.499]の方が高い値となっている。[No.499]の方は、図5の左のような形をしており、平らな部分が5~9mmで縁の大きなものの例である。[No.502]は、図5の右のような形をしており、平らな部分が1.5~3mmと少なく、外側の方が下の方へ曲っているものの例である。縁の形状が測定値に影響を及ぼすことは明らかといえる。

誤差を小さく、再現性を高めるためには、ばいじん計の縁の平らな部分を可能な限り小さくすべきであり、一定の規格化が望まれるものと考えられる。

縁の平らな部分が10mmとし、縁に付着したものの1/2が、びんに捕集されると仮定した場合約5%プラスの誤差を与えることになる。2mmの場合約1%となりかなり誤差を小さくすることができる。

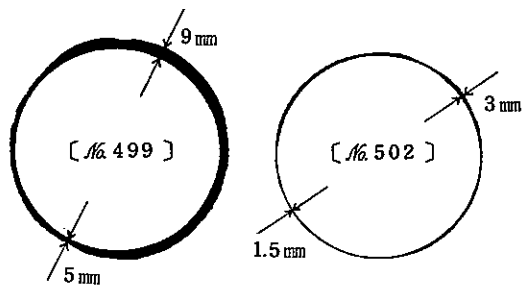


図4 簡易ばいじん計の“縁拓”の例

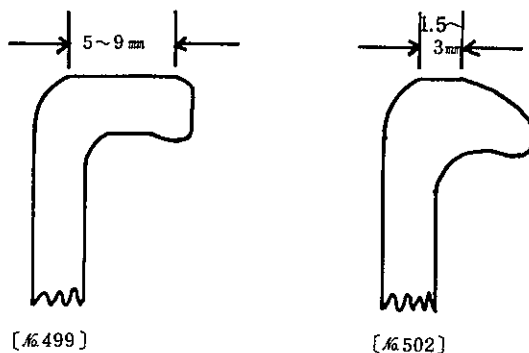


図5 簡易ばいじん計捕集口の縁の模式図(例)

5 まとめ

捕集容器（簡易ばいじん計）の口径誤差と、捕集口の形状の測定に及ぼす影響について検討した結果を要約すると次のとおりである。

- ① 簡易ばいじん形39個の口径を実測した結果、誤差率は-3.5%～+14.8%であった。（口径の基準=15.4cm）
- ② 許容差を越えるものは39個中3個で全体の8%であった。（口径規格=15～16cm）
- ③ 捕集口の縁が、測定にプラスの誤差を与えることが明らかとなった。縁の平らな部分が大きいもの程誤差が顕著となる。
- ④ ガラス製の場合、ある程度縁をとらなければならないが、形状に留意し、平らな部分を極力小さくすることによって測定誤差を小さくすることができる。

現在、捕集口の形状に関する規格は定められていないが、一定の規格化が望まれるものと考えられる。

参考文献

- 1) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等調査報告書，公害研究所資料1-2-5，（1979）。
- 2) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等測定データ集，公害研究所資料1-2-6，（1980）。
- 3) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等測定データ集，公害研究所資料1-2-7，（1982）。
- 4) 東京都公害研究所：浮遊粒子状物質等測定データ集，公害研究所資料1-2-8，（1984）。
- 5) 小野塚春吉ほか：重金属降下量計測における基礎的検討（第1報），東京都公害研究所年報，1984年版，（1984）。
- 6) 日本薬学会編：衛生試験法注解，金原出版，1126-1129，（1973）。
- 7) 6)と同じ，1128，（1973）。