

大気中の亜硫酸ガスの測定 測定時間と濃度の関係について

大阪大学工学部 新 良 宏 一 郎

現在わが国の重油消費量は年間約6000万トンであり、S含有量を3%とすると、180万トンのイオウがSO₂の形で大気中に排出されていることになる。

したがってSO₂による大気汚染は大きな公害問題であり、その対策としては水添脱硫によりえられる低イオウ重油の使用および煙突高度の規制などが実施されようとしている。

現在、各地とも大気汚染の尺度としてSO₂濃度の測定が行われているが、ここでは測定時間と濃度について述べることにする。

1. 測定時間とピーク濃度

一般に汚染物が大気中に放出されると、漸次拡散し、その濃度は大気の動きに左右され、時間とともに変動する。煙突から出た煙の流れを横からみると、空間の一定点における煙の濃度が時間とともにばげしく変ることが判る。これは大気の渦によるもので測定濃度として一秒あるいは秒以下持続のピークが現われる。また数分間の観測では風向、風速の変動により煙の流れが変り、これによって20~30秒程度の間隔のピークが現われる。

さらに観測時間が長くなると、ほとんど煙が測定点にこない時間もできてくる。そのため一定測定時間ではその間のピーク濃度は平均濃度と相違するわけである。

Goslineの測定では秒単位のピーク濃度は1~3分間平均濃度の3~4倍であり(図1)、また1~3分間濃度の最大値は0.5~1時間平均濃度の6~13倍であった。

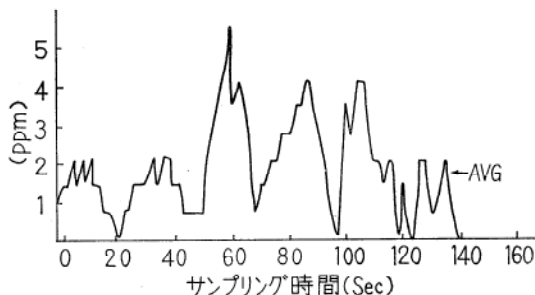


図1 時間による濃度の変化

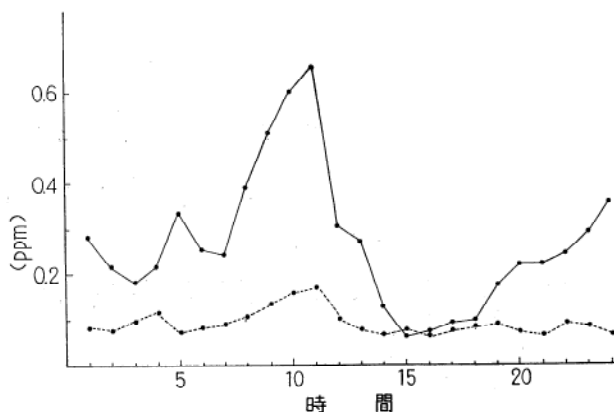


図2 記録計濃度の時間変化(42.1工業地区)

1時間の平均値もこれを連続して測定すると、大きく変動し、ある時刻でピーク濃度を示す。これは一日間の気象の変化に対応するものである。図2は大阪市内での一つの測定例を示した。

上述のようにピーク値と平均値との比 C_P/C_A は観測時間が長くなるほどしだいに増してくる。

つまりサンプリング時間が短いほど最大濃度は大きい。従来濃度はサンプリング時間の5乗根に逆比例すると云われている。

$$C_P/C_A \propto t^{-1/5} \quad \dots\dots\dots(1)$$

しかし C_P/C_A はサンプリング時間のみならず、サンプリングの位置によっても変る。煙軸上では濃度はたしかにサンプリング時間の1/5乗に逆比例して減少するが、煙軸の下方の地上では3/4乗に逆比例することが示された。また上記の1/5てい減則は大体3分濃度を基準とし数分から十数分間の間に成立するもので、数十分以上の長時間にまでは適用しえないと云われる。

一般に煙の軸上の濃度はサンプリング時間の1/2乗に逆比例して減少し、十分長いサンプリング時間では次第に一定値に近づくとうのが妥当なようである。この1/2てい減則は0.5~6時間の範囲でよく成立することが実測でも確かめられている。

$$C_P/C_A \propto t^{-1/2} \quad \dots\dots\dots(2)$$

2. 拡散計算式

煙源よりの風下短時間濃度の実用的計算式として、つぎのような英国気象方式がある。\$C_N\$ は ppm で示す。

$$C_N = \frac{2.8 \times 10^3 q F}{u x \theta h} \dots\dots\dots(3)$$

ここに \$u\$ は風速：\$m/sec\$, \$x\$ は風下距離：\$km\$, \$\theta\$ は横方向の拡がり：\$deg\$, \$h\$ は煙の高さ：\$m\$, \$q\$ は \$SO_2\$ の排出率：\$m^3/min\$ である。また \$F\$ は煙突係数といい、1より小さい数、煙突の高さと風下距離によって定まる係数である(図3)。\$\theta=40^\circ\$ とすると1時間値がえられる。

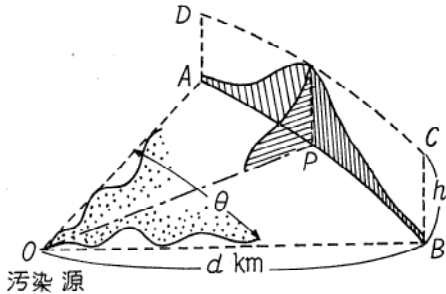


図3 地上表面点源から煙が風下方向に流れている様子

一方長期間平均濃度について次のような実用式がある。 \bar{C} は ppm で示す。

$$\bar{C} = \frac{f}{f_M} \frac{4.6 q F}{u x h} \dots\dots\dots(4)$$

ここに \$f\$ は風向頻度、\$f_M\$ は \$1/16\$ すなわち \$16\$ 方位について等風向頻度である。この式は \$f/f_M\$ があまり大きくない範囲で適用性がよい。大体1ヶ月とか1ヶ年とかの長期間平均値を求めるのに用いられる。

(3)式と(4)式の比を求めると

$$C_N / \bar{C} = 0.95 / f$$

風向頻度が各方位とも等しいとき、すなわち \$f=1/16\$ のとき

$$C_N / \bar{C} \approx 15$$

長期間の平均濃度は1時間最大値の \$1/15\$ である。

風向頻度が \$10\%\$ と高いときは \$f=0.1\$,

$$C_N / \bar{C} \approx 9.5$$

しかし実測結果では一ヶ月間の平均値にたいしてピーク1時間値は大体3~10倍である。多数の煙源を周囲にもつような測定点では(工業地域内)上の倍率は3~4倍であり、大きな煙源から遠く離れた測定点では6~8

倍程度と大きい。

上記の計算は煙源が1つの場合であるが、比較的に大きい煙源のほかに、違った方位に別の煙源があるときは一定点の長期間積算濃度はこれらの煙源からの合計となる。なおそのほかに群小の煙源の影響がバックグラウンドとして加算される。すなわち

$$\bar{C} = a + b \left[\frac{f_1 q_1}{u_1 x_1} + \frac{f_2 q_2}{u_2 x_2} + \dots \right] \dots\dots\dots(5)$$

ここに \$a\$ はバックグラウンド濃度、\$b\$ は係数である。このように複合煙源の中の測定点では \$\bar{C}\$ は大きくなり \$C_N / \bar{C}\$ は \$10\$ より小さくなって不思議でない。

3. 実測の平均値とピーク値との関係

図4, 5は日間平均値と同じるピーク値との関係を示

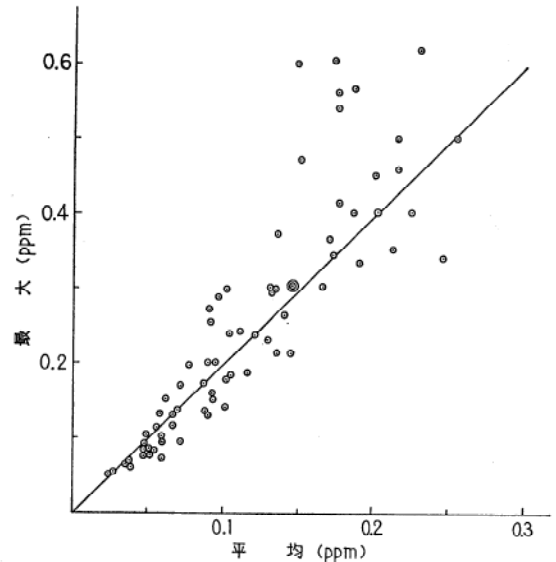


図4 自動測定記録計濃度(1時間)日平均値と最大値の関係(42.2工業地区)

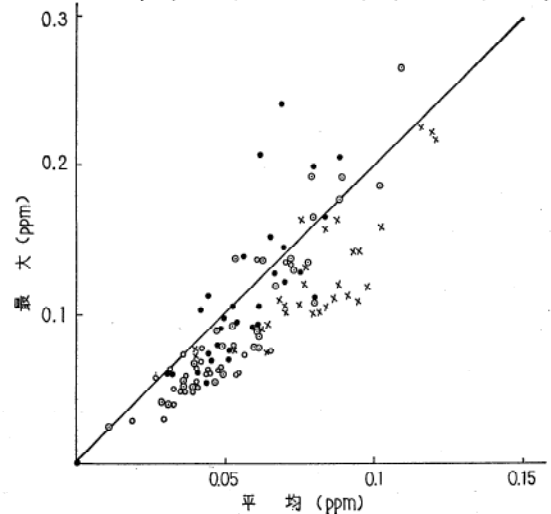


図5 自動測定記録計濃度(1時間),日平均値と最大値の関係(住居地区, 40.9~12)
○9月・10月, ○11月, ×12月

す。横軸に平均値を縦軸に最高値をとった。かなりのバラツキがあるが、 C_{max}/C_{ave} は大体2である。濃度が大きくなるほど平均値に対する最高値の倍率は大きくなり、濃度が低いほどこの倍率は小さくなる傾向がある。

このデータは工業都市内での測定であり、煙源は測定点から各方向に散在していると見るべきであり、風向が変動しても常にある程度の濃度が示されるから、平均値は高く、 C_{max}/C_{ave} はこの程度にあまり大きくならない。

図6は同じように月間平均値と月間の最高1時間値との関係を示したもので、 C_{max}/C_{ave} がほぼ3である。測定点が大きな煙源からかなりの距離にあり、その他の煙源が余り大きくない場合には前述したようにもっと大きくなる。海岸に大きな煙源をもつところで海岸より数kmの内陸の測定では C_{max}/C_{ave} は7~9を示している。

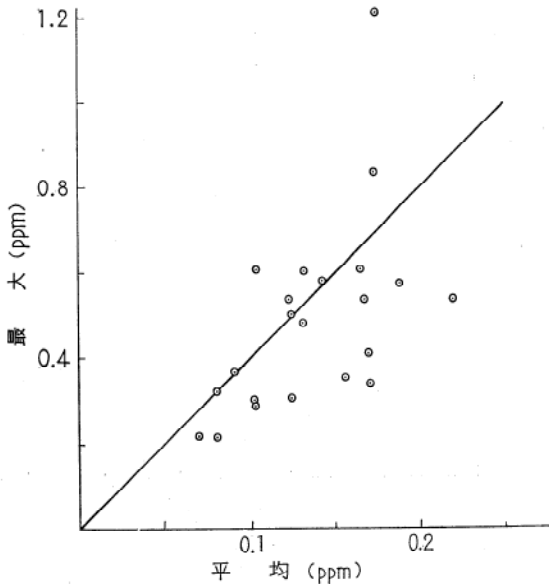


図6 自動測定記録計濃度(1時間)
月間平均値と最大値の関係(工業地区)

一般に大気中の汚染物濃度の頻度分布は、低濃度側に頻度の最大がある形をとる。SO₂濃度を対数目盛の横軸にとったものが図7、8である。いずれも測定点は図4、5と違ったところである。図7は日平均値と同最高1時間値について縦軸に頻度(%)をそのままとったもので二つとも正規分布に近い形をとる。したがって対数正規分布の形をとるものと思われる。図8は、縦軸に各濃度以下の累積頻度をとったもので、平均値、最高値ともほぼ直線関係がえられる。

図8の平均値と最高値の二つの直線について、中央値を比べると、平均値線では4.4(濃度区分)、最高値線では8.0であり、その比は1:2である。

しかし測定場所が変わると煙源との位置関係が全く違っ

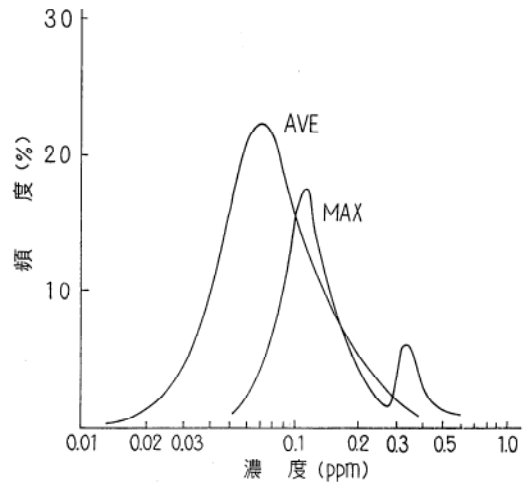


図7 日間平均値と最大値の頻度

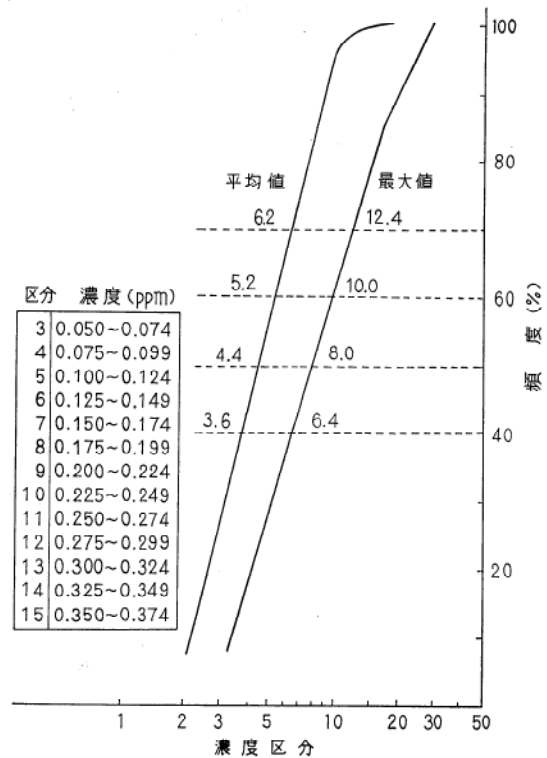


図8 日間平均値と最大値の標記濃度以下の累積頻度 41.11~42.2

てくる、また季節が変わると汚染の状況も変わる。したがって場合により平均値と最高値の関係は大きく違ってくる。しかし逆にその関係から汚染源の予想、汚染の形態について荒干の示唆がえられるものと考えられる。

4. 亜硫酸ガスの慣用測定法

一般に測定されているものには短時間値と積算値がある。短時間値とは30分~1時間の平均値である。方法は一定容量の試薬液を入れた通気ビンに一定時間大気を吸

収して通じ、SO₂ ガスを捕集し、光電比色法あるいは電気伝導度法により定量する。比色法は、塩酸々性フクシンホルマリン溶液を呈色液とし、SO₂ により生じた赤色を測るものであり、SO₂ に特有な反応を利用しているから SO₂ 量としてはもっとも信頼される値である。電気伝導度法は、うすい過酸化水素水を吸収液として通気し、大気中の SO₂ を酸化して硫酸として測るものであるから、SO₂ のみならず SO₃ その他の電解質が加算された値がえられる。したがって電伝導法は比色法より一般に高い値がえられる。

次に積算値とは、一定長期間内に捕集された SO₂ 量を示すものである。行政的に一般に各地で実施されている方法は二酸化鉛法である。二酸化鉛をトラガントゴムアルコール溶液と練りペーストをつくり、これを素焼円筒に巻いた綿布上に塗布し、乾燥後これを1ヶ月間大気中に曝して SO₂ を PbO₂ と結合させる。結合した酸化イオウは BaSO₄ として定量し、1日当りの SO₃ 量(mg)として表示する。SO₂ ガスのほか、SO₃、H₂S なども加算される。SO₂ と PbO₂ との反応は、温度の高いほど、また風がよく当るほど、進行するから、測定値は気温、風速の影響をうける。

Wilsdon の風洞実験によると、測定値 (SO₃mg/day) と空気中の SO₂ 濃度 (ppm) との間には次の関係がある。

$$C = bS$$

C : ppm, S : SO₃ mg/day, b は定数であって風速 u, 気温 t によってきまる。

$$b = 0.531 \times u^{-0.25} (1 - 0.00392t)$$

u : 風速 (ft/hr), t : 気温 (°C)

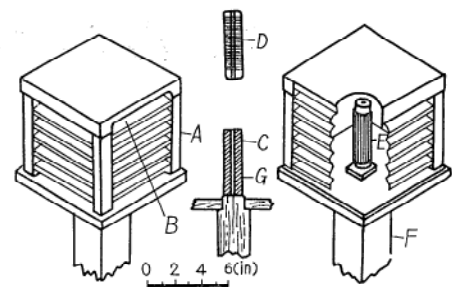
1m/sec = 11, 800ft/hr であるから、b は次の値となる。

\bar{u} (m/sec)	$b/(1-0.00392t)$	$b (t=15)$	$b (t=20)$
1	0.0509	0.048	0.047
3	0.0386	0.036	0.036
5	0.0340	0.032	0.031

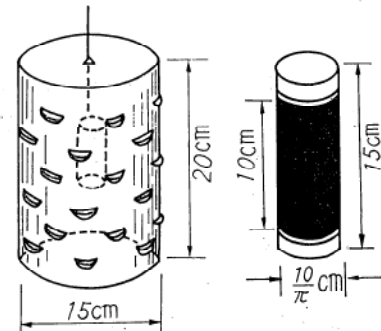
風速を通常 3m/sec とみると、二酸化鉛法測定値に 0.036を乗じた値が、測定期間平均の濃度 ppm となる。

しかしわが国で使用されている簡易セルター法は英国の標準法 (DSIR) に比して風の通りが悪く、やや低い値がえられがちである。したがって換算係数 b は 0.036 より少しく高い値となろう。(たとえば b=0.038)

図 9 は二酸化鉛法が円筒の覆を示した。標準の DSIR 法では木製の百葉箱型のもので通気がよい。下の方の円筒セルターはブリキ製で側面に穴をあけたもので筒型で



二酸化鉛法装置(DSIR型)



二酸化鉛法装置(円筒カバー型)

図 9

費用が安くつく。

積算値を求める方法は簡便で安価で同時に多数の個所の測定時ができるので広く行われている。

田舎では 1.0mg 以下、汚染の高い工業地では 2.0mg あるいはそれ以上を示す。

5. 健康へ影響する SO₂ 濃度

大気中の SO₂ 濃度がどの程度以上になると健康に対して悪影響を及ぼすかと云うことは、真剣に討議されて

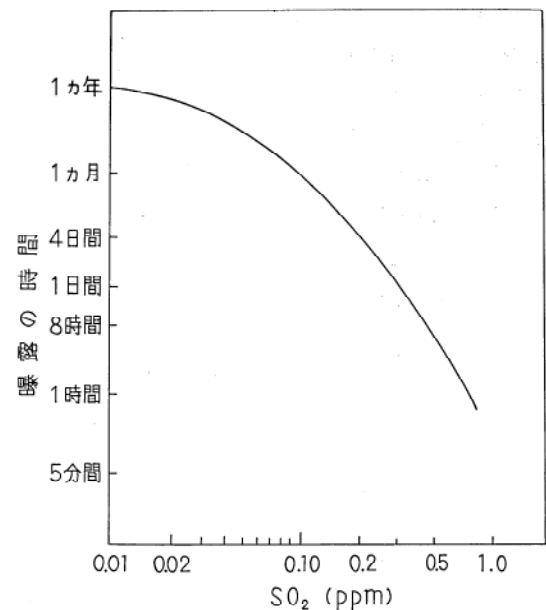


図10 草木への SO₂ の影響の出現

以下24頁に続く

5頁より続く

いる。もちろん影響は SO_2 濃度だけでなく曝露時間が問題であり、比較的低濃度でも長期間の曝露は悪影響がある。いままで云われているところでは、曝露時間1ヶ月では0.1ppm、1日では0.2ppmまた1時間では0.5ppmが明らかに健康への悪影響が考えられる下限である。これらの比率は1:2:5である。

また草木への SO_2 の影響の現われる濃度下限は、曝露時間1ヶ月では0.1ppm、1日では0.3ppm また1時間では0.7ppm である。その比率は1:3:7である。

(図10)

しかるに工業地域での SO_2 の実測値は前述のように月平均濃度、最大日平均濃度および最大時間濃度の比率は大体1:(2~3):(4~5)を示している、したがって人および植物に対する影響は短時間値よりも、長期間濃度が問題であると思われる。

しかしまた、長期間濃度がそれほど高くないのにある風向、風速のときかなりの高濃度が時々現れて問題を起しているところもある。疾風汚染などと云われているのがそれである。