

簡易測定法による硫黄酸化物及び窒素酸化物の測定について（第一報）

大 気 科

広範囲に大気汚染の相対的濃度分布を調べる時などに、広く使用されている簡易測定法（二酸化鉛法、アルカリ沝紙法）について若干の検討を行い、実際に県南を中心にした県内22箇所に測定点をもうけ、測定を実施した。

その結果、湿度が低い時には、簡易測定法は良好な捕集能力があることがわかり、二酸化鉛法とアルカリ沝紙法の間には冬季に高い相関性が認められた。また、導電率法によるSO₂測定値と簡易測定法の相関性については、秋季においては高い相関性は認められなかったが、F検定（95%信頼）にて有意差が認められた。また、ザルツマン法による窒素酸化物測定値との相関は、高い相関性がえられ、特にNO値とアルカリ沝紙法測定値の間には相関係数0.816と高い相関係数がもたらされ、これはF検定（95%信頼度）にて有意差が認められた。

Table I 測定場所及び測定項目

| No | 市町村名 | 測定場所 | 硫黄酸化物 | | 窒素酸化物 | 自動測定機 | |
|----|-------|---------|--------------------|-----|-------|-----------------|---------------------|
| | | | PbO ₂ 法 | 沝紙法 | 沝紙法 | SO ₂ | NO, NO _x |
| 1 | 草加市 | 草加市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 2 | 越谷市 | 越谷市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 3 | 春日部市 | 春日部市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 4 | 三郷市 | 三郷市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 5 | 八潮市 | 八潮市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 6 | 鳩ヶ谷市 | 鳩ヶ谷市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 7 | 和光市 | 和光市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 8 | 浦和市 | 浦和市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 9 | 大宮市 | 大宮市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 10 | 上尾市 | 上尾市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 11 | 入間市 | 入間市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 12 | 川越市 | 川越市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 13 | 熊谷市 | 熊谷市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 14 | 富士見市 | 富士見市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 15 | 鴻巣市 | 鴻巣市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 16 | 東松山市 | 市立松山中学校 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 17 | 幸手町 | 幸手町役場 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 18 | 川口市 | 川口保健所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 19 | 戸田・蔵市 | 戸田・蔵保健所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 20 | 所沢市 | 所沢保健所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 21 | 川口市 | 川口市役所 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 22 | 川口市 | 南平柳公民館 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

○草加市は52年5月から草加保健所に測定場所を移動させた。

1 まえがき

現在、大気中の硫黄酸化物及び窒素酸化物を調査する時、比較的労力を要せず、また高価な器材を使用することなく簡単にできるという点で簡易測定法（二酸化鉛法、アルカリ沝紙法）が広く使用されている。しかしながら、この測定法にも種々の問題点があり、たとえば二酸化鉛法とアルカリ沝紙法による硫黄酸化物測定値の相違や、容量濃度（ppm）との関係等の多くの問題がある。

我々はこのような問題を考えながら、県内の測定地点22箇所に二酸化鉛及びアルカリ沝紙を1個ずつ設置し、県内の汚染分布を調べ、また同時に二酸化鉛法とアルカリ沝紙法との比較及び自動測定機による容量濃度測定値との相関を調査した。この簡易測定法と自動測定機値とを比較することは根本的に無理があり問題点もあるが、簡易測定法によりえられた測定値の評価として、このように両者を比較することは意義があることと考えられる。なお、この簡易測定法にて硫黄酸化物等を調査する時、数箇月間だけでは結論を述べるに不充分であり、一年間またはそれ以上の長期間調査する必要があるため、現在調査は継続して実施している。

2 調査期間及び調査地点

昭和51年5月から8月まで簡易測定法の捕集能力等の検討を行い9月から本調査として、自動測定機値との比較を行った。なお、この両者の比較は一年間を通しての相関をみるため昭和52年8月まで調査研究を実施する。

調査地点は、Fig1及びTableIに示すように、自動測定機が設置されている市町村又は保健所を選び、各調査地点に二酸化鉛及びアルカリ沝紙を1個ずつ設置した。



Fig 1 測定地点

3 調査方法

3.1 暴露期間の検討

調査地点としてA地点（戸田蕨保健所）、B地点（幸手町役場）の高濃度汚染地点及び低濃度汚染地点の2地点を選び、暴露日数を10日間、20日間、30日間とわけ、それぞれの暴露日数による測定値を比較した。

3.2 パラツキの検討

A地点及びB地点に二酸化鉛、アルカリ汚紙をそれぞれ15検体ずつ設置し、一定期間暴露後そのパラツキをみた。

3.3 県内の汚染分布

県内の各測定地点22箇所に二酸化鉛、アルカリ汚紙を各1箇所ずつ設置し一定期間暴露後、月々及び季節別の汚染分布図を作成した。

3.4 硫酸化物及び窒素酸化物の月別変化

二酸化鉛法及びアルカリ汚紙法によりえられた硫酸化物、窒素酸化物値の月別変化を各測定地点別に作成した。

3.5 二酸化鉛法とアルカリ汚紙法の比較

この両者による硫酸化物測定値の相関を求め、比較検討を行い、簡易測定法としてはどちらが適するか検討した。

3.6 簡易測定法と自動測定機による測定値の比較

簡易測定法（二酸化鉛法とアルカリ汚紙法）による硫酸化物値と導電率法によるSO₂測定値の相関係数及びアルカリ汚紙法による窒素酸化物測定値とザルツマン法による窒素酸化物（NO、NO₂、NO_x）測定値との相関をみた。

4 調査器具及び試験溶液の調整

二酸化鉛法は素焼円筒に綿布を貼付し、その上に4gの二酸化鉛を面積が100cm²になるように塗布し風乾させる。アルカリ汚紙法は東洋汚紙No.526の汚紙を10%の炭酸カリウム溶液中に浸漬させ、これを風乾させた後デシケータ中に保存させる。これらの二酸化鉛円筒及びアルカリ汚紙をシェルターの中にて30日間大気中に暴露させた後実験室に持ち帰り、二酸化鉛法は炭酸ナトリウム溶液にてまたアルカリ汚紙法は、蒸留水にて抽出を行い試験溶液とした。その溶液から硫酸化物及び窒素酸化物の分析を下記の方法にて行った。

5 分析方法

硫酸化物……比濁法

窒素酸化物……ジアゾ化法

二酸化鉛法及びアルカリ汚紙法による硫酸化物の分

析方法は、従来からクロラニル酸バリウム法による比色法（以下、CLB法と略す）にて行っていたが、CLB法は硫酸化物が低濃度の時は感度が悪く、また分析に時間がかかりすぎることから、感度がよく短時間で分析できる比濁法を試みCLB法と比濁法を比較検討したので報告する。

Table IIは、調査地点22箇所に30日間暴露した検体を抽出して試験溶液にした後、比濁法にてSO₃値を分析した結果とその試験溶液から一部をとりCLB法にて分析したSO₃値を比較した一例である。この表から、ほぼ値が一致している地点もあるが全体的に比濁法よりCLB法の方が平均して約0.1mgぐらい低い。このことはアルカリ汚紙を用いて回収実験（標準溶液を3段階にわけ、それぞれの回収率を求めた。）を行った結果、比濁法とCLB法では回収率が異なり、CLB法よりも比濁法の方が高い回収率がえられている。CLB法は標準溶液の濃度が高くなるにつれて回収率も良くなっている。

Table II

| 比濁法とCLB法の定量結果 | | |
|---------------|------|------|
| 測定点 | CLB法 | 比濁法 |
| 1 | 0.68 | 0.79 |
| 2 | 0.52 | 0.67 |
| 3 | 0.54 | 0.59 |
| 4 | 0.46 | 0.53 |
| 5 | 0.47 | 0.58 |
| 6 | 0.55 | 0.63 |
| 7 | 0.60 | 0.74 |
| 8 | 0.47 | 0.49 |
| 9 | 0.60 | 0.75 |
| 10 | 0.76 | 0.86 |
| 11 | 0.38 | 0.46 |
| 12 | 0.32 | 0.45 |
| 13 | 0.28 | 0.42 |
| 14 | 0.32 | 0.37 |
| 15 | 0.21 | 0.23 |
| 16 | 0.24 | 0.23 |
| 17 | 0.36 | 0.36 |
| 18 | 0.60 | 0.72 |
| 19 | 0.57 | 0.68 |
| 20 | 0.30 | 0.35 |
| 21 | 0.52 | 0.67 |
| 22 | 0.44 | 0.50 |

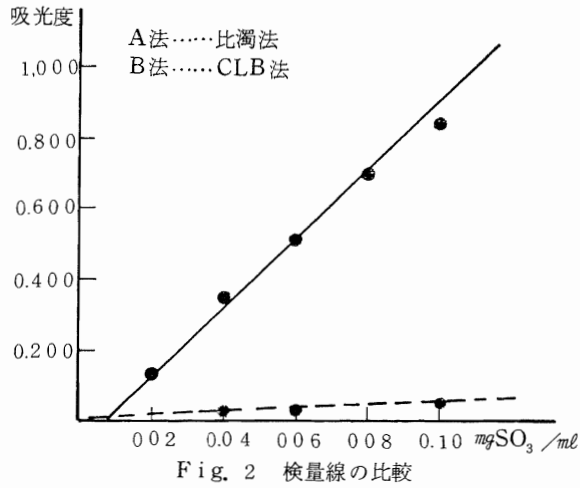
PbO₂法・昭和51年12月分

SO₃ mg/day/100 cm²

Table III SO₃の回収率

| SO ₃ 量 | 比濁法 | CLB法 |
|-------------------|-------|------|
| 5 mg | 96 % | 83 % |
| 10 mg | 105 % | 92 % |
| 20 mg | 96 % | 94 % |
| 平均 | 99 % | 90 % |

また、Fig-2は0.01~0.10mg SO₃/mlの範囲の標準液を段階的に系列した時の吸光度の変化である。このことからわかるように低濃度の硫酸化物値の分析方法はCLB法よりも比濁法の方が適していると考えられる。



6 結果及び考察

6.1 暴露日数の検討結果

二酸化鉛法の暴露日数の検討は3回実施したが3回とも同様な傾向が見られその代表値をFig3に示した。この結果からわかるように、10日間、20日間、30日間と暴露日数を長くするに従い硫黄酸化物量が増加し30日間暴露しても充分捕集できることがわかる。また、アルカリ汙紙法の暴露日数の検討も同様に3回行いその代表結果値をFig4及びFig5に示した。これらの表からアルカリ汙紙法も30日間大気中に暴露しても捕集能力は充分であることがわかる。しかしながら、アルカリ汙紙法は降雨又は高湿度に影響されやすく、降雨の強い時にシェルターの横から雨が吹きつけ、一度は捕集されたものが流れ落ちてしまったこともあり、また湿度が高い時期は炭酸カリウムを使用しているため湿潤しやすく下へ流れ落ちる可能性が大きいと考えられる。

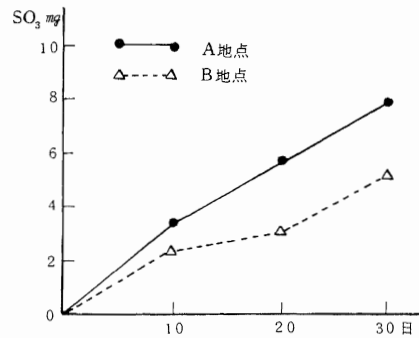
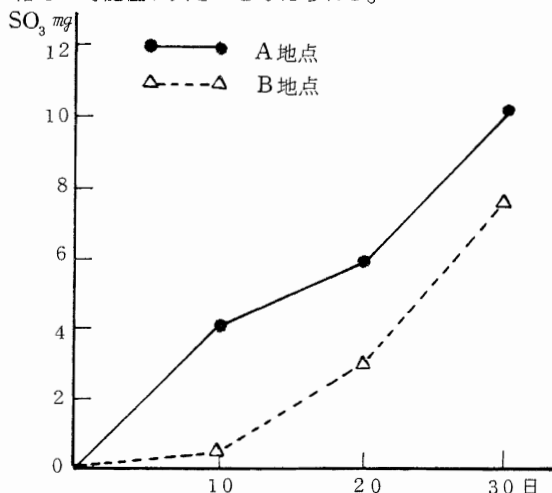


Fig. 4 暴露日数と硫黄酸化物値 (アルカリ汙紙法) の関係

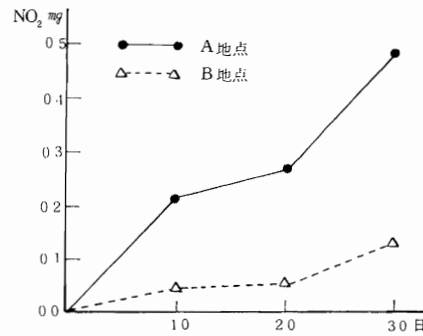


Fig. 5 暴露日数と窒素酸化物値 (アルカリ汙紙法) の関係

6.2 二酸化鉛法及びアルカリ汙紙法のバラツキ

二酸化鉛法及びアルカリ汙紙法による硫黄酸化物測定値、窒素酸化物測定値の変動係数の結果はTable IVに示した。この結果、A地点及びB地点での二酸化鉛法のバラツキはこの捕集方法から考えると決して高くはなく、むしろさほどバラツキは無かったと考えられる。また、Table V PbO₂法及びアルカリ汙紙法のバラツキ

| 測定項目 | A 地点 | | | B 地点 | | |
|------|--------------------|---------|---------|--------------------|---------|---------|
| | 硫黄酸化物 | | | 窒素酸化物 | | |
| | PbO ₂ 法 | アルカリ汙紙法 | アルカリ汙紙法 | PbO ₂ 法 | アルカリ汙紙法 | アルカリ汙紙法 |
| 1 | 0.45 | 0.25 | 9.81 | 0.28 | 0.20 | 1.19 |
| 2 | 0.28 | 0.18 | 8.87 | 0.28 | 0.18 | 4.52 |
| 3 | 0.34 | 0.21 | 8.39 | 0.29 | 0.18 | 4.52 |
| 4 | 0.28 | 0.21 | 8.71 | 0.25 | 0.18 | 4.52 |
| 5 | 0.34 | 0.22 | 9.19 | 0.31 | 0.16 | 5.32 |
| 6 | 0.32 | 0.27 | 9.19 | 0.29 | 0.18 | 4.03 |
| 7 | 0.28 | 0.25 | 9.19 | 0.19 | 0.16 | 1.19 |
| 8 | 0.28 | 0.25 | 9.81 | 0.26 | 0.17 | 1.19 |
| 9 | 0.37 | 0.20 | 9.52 | 0.19 | 0.17 | 1.03 |
| 10 | 0.28 | 0.19 | 8.23 | 0.23 | 0.16 | 4.03 |
| 11 | 0.27 | 0.23 | 10.00 | 0.32 | 0.15 | 3.71 |
| 12 | 0.37 | 0.23 | 9.81 | 0.26 | 0.15 | 3.87 |
| 13 | 0.26 | 0.21 | 8.87 | 0.21 | 0.16 | 3.87 |
| 14 | 0.39 | 0.19 | 8.06 | 0.19 | 0.17 | 4.35 |
| 15 | 0.39 | - | - | - | 0.12 | 3.55 |
| 平均値 | 0.32 | 0.22 | 9.12 | 0.25 | 0.17 | 4.19 |
| 標準偏差 | 0.047 | 0.027 | 0.635 | 0.042 | 0.019 | 0.427 |
| 変動係数 | 14.6% | 12.3% | 7.0% | 16.8% | 11.2% | 10.2% |

単位 硫黄酸化物 SO₂ mg/day/100 cm²
窒素酸化物 NO₂ ug/day/100 cm²

アルカリ沝紙法による硫黄酸化物、窒素酸化物の測定値も変動係数が10%前後であり、ほぼバラツキはないと考えられる。なお、今回のバラツキの検討は二酸化鉛法よりもアルカリ沝紙法の方が良い結果がえられたが、これは捕集方法、すなわち二酸化鉛法は酸化捕集法であり、アルカリ沝紙法は炭酸カルシウムを使用した単純な中和反応のためと考えられ、また湿度が低い時期であったためと考えられる。

6.3 硫黄酸化物及び窒素酸化物の汚染分布

昭和51年9月から昭和52年2月までの汚染分布図をFig6とFig7に示した。まず、硫黄酸化物の汚染分布を各月ごとに比較すると、ほぼ同じような汚染分布を示している。すなわち、川口・戸田地域と草加地域及び大宮・上尾地域の3地域に高濃度の汚染地帯がみられ、その周辺を汚染が拡散していくという汚染分布を示している。とくに季節別にみた時の秋季の分布は、このことをよく表している。これは、硫黄酸化物の汚染源が固定

発生源であり、常に、そこを中心に汚染が広がっているためだと考えられる。また、アルカリ沝紙法による硫黄酸化物も同様な汚染分布を示した。

次に窒素酸化物の汚染分布をみると、硫黄酸化物の分布と異なる地域がある。すなわち硫黄酸化物の場合は、工場地帯を中心とした地域的汚染分布がみられるが、窒素酸化物の場合は、県南中央部を中心にして高汚染地帯があり、その周辺に広い範囲の低汚染地帯が分布している型を示している。これは窒素酸化物の発生源が自動車の排気ガスによると考えられ、交通量が多い地域に高濃度の汚染地帯がみられる。

このように硫黄酸化物及び窒素酸化物の汚染分布を考えてみると両者の分布型には異なるところもあるが、県南中央部に高濃度の汚染地帯が示され、県南西部及び県北は県南中央部と比較すると低濃度の汚染地帯が示されている。



Fig. 6 二酸化鉛法による硫黄酸化物の汚染分布

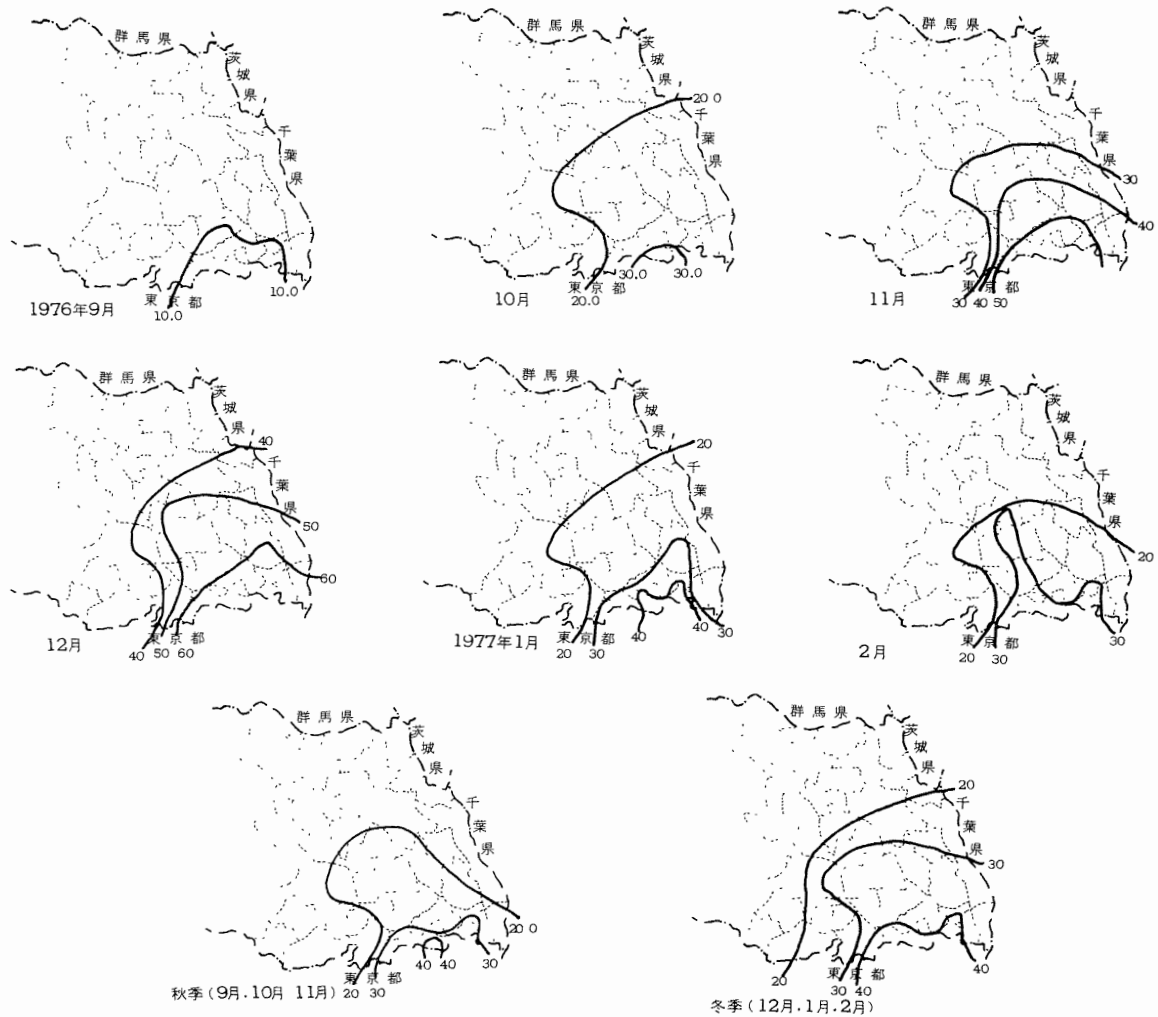


Fig. 7 アルカリ沝紙法による窒素酸化物の汚染分布

6. 4 硫黄酸化物及び窒素酸化物の月別変化

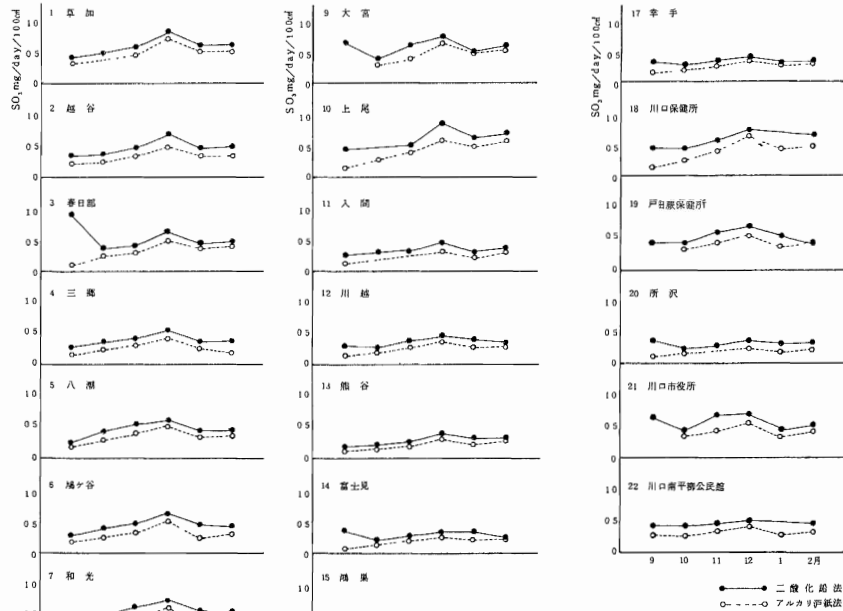
昭和51年9月から昭和52年2月までの秋季から冬季にかけての硫黄酸化物の月別変化をFig8に、また窒素酸化物の月別変化をFig9に示した。まず、硫黄酸化物の変化をみると、冬季に硫黄酸化物量が増している地点が多くみられ、これは秋季よりも冬季の方が燃料消費

量が多いことに基因していると考えられ、また、窒素酸化物の月別変化をみても、各測定地点一様の変化がみられ、12月に高濃度の測定値を示している。なお、硫黄酸化物及び窒素酸化物の測定結果値をTable Vに示した。

Table. V 硫黄酸化物及び窒素酸化物測定結果値

| 月 項目 測定地点 | 単位 (SOx SO ₂ mg/day/100cm ² , NOx NO ₂ ug/day/100cm ²) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------------|---|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|-------|---------|-------|-------|------|------|-------|-----|--|
| | 1976年9月 | | | | 10月 | | | | 11月 | | | | 12月 | | | | 1977年1月 | | | | 2月 | | | |
| | SOx | | NOx | | SOx | | NOx | | SOx | | NOx | | SOx | | NOx | | SOx | | NOx | | SOx | | NOx | |
| 測定方法 | A法 | B法 | B法 | B法 | A法 | B法 | B法 | A法 | B法 | B法 | A法 | B法 | B法 | A法 | B法 | B法 | A法 | B法 | B法 | A法 | B法 | B法 | | |
| 1 草加市役所 | 0.38 | 0.29 | 14.30 | 0.46 | 欠 | 欠 | 欠 | 0.56 | 0.44 | 50.00 | 0.79 | 0.69 | 68.10 | 0.59 | 0.50 | 38.75 | 0.59 | 0.50 | 38.75 | 0.59 | 0.50 | 33.23 | | |
| 2 越谷 | 0.33 | 0.20 | 8.50 | 0.35 | 0.23 | 25.97 | 0.46 | 0.33 | 11.13 | 0.67 | 0.49 | 61.20 | 0.43 | 0.34 | 30.63 | 0.47 | 0.33 | 25.81 | | | | | | |
| 3 春日部 | 0.89 | 0.08 | 1.20 | 0.31 | 0.23 | 21.94 | 0.38 | 0.29 | 33.93 | 0.59 | 0.18 | 56.00 | 0.40 | 0.38 | 26.25 | 0.14 | 0.42 | 20.32 | | | | | | |
| 4 三郷 | 0.27 | 0.14 | 8.00 | 0.34 | 0.23 | 23.39 | 0.10 | 0.30 | 10.71 | 0.53 | 0.11 | 62.10 | 0.36 | 0.25 | 27.50 | 0.38 | 0.18 | 23.23 | | | | | | |
| 5 八潮 | 0.22 | 0.18 | 7.20 | 0.11 | 0.29 | 24.03 | 0.53 | 0.38 | 37.86 | 0.58 | 0.51 | 55.20 | 0.43 | 0.35 | 28.13 | 0.45 | 0.38 | 25.48 | | | | | | |
| 6 鳩ヶ谷 | 0.28 | 0.16 | 10.00 | 0.38 | 0.24 | 25.48 | 0.46 | 0.31 | 12.50 | 0.63 | 0.50 | 59.60 | 0.45 | 0.25 | 30.00 | 0.11 | 0.32 | 24.52 | | | | | | |
| 7 和光 | 0.33 | 0.17 | 13.30 | 0.48 | 0.30 | 27.26 | 0.63 | 0.43 | 19.29 | 0.71 | 0.61 | 61.60 | 0.57 | 0.39 | 34.38 | 0.55 | 0.46 | 32.90 | | | | | | |
| 8 浦和 | 0.62 | 0.11 | 10.70 | 0.31 | 0.23 | 24.03 | 0.13 | 0.31 | 12.14 | 0.19 | 0.38 | 51.20 | 0.16 | 0.31 | 27.50 | 0.15 | 0.35 | 28.06 | | | | | | |
| 9 大宮 | 0.65 | 欠 | 欠 | 0.39 | 0.30 | 26.77 | 0.61 | 0.39 | 12.86 | 0.75 | 0.64 | 56.10 | 0.52 | 0.19 | 29.70 | 0.38 | 0.51 | 32.33 | | | | | | |
| 10 上尾 | 0.45 | 0.15 | 7.70 | 欠 | 0.27 | 22.90 | 0.52 | 0.38 | 37.86 | 0.86 | 0.60 | 50.80 | 0.65 | 0.50 | 27.88 | 0.70 | 0.38 | 29.00 | | | | | | |
| 11 人間 | 0.25 | 0.11 | 6.50 | 0.29 | 欠 | 欠 | 0.31 | 欠 | 欠 | 0.16 | 0.33 | 30.00 | 0.11 | 0.23 | 14.19 | 0.35 | 0.32 | 14.06 | | | | | | |
| 12 川越 | 0.30 | 0.15 | 9.20 | 0.29 | 0.23 | 19.52 | 0.38 | 0.29 | 33.93 | 0.15 | 0.39 | 45.20 | 0.31 | 0.30 | 23.87 | 0.34 | 0.32 | 23.13 | | | | | | |
| 13 熊谷 | 0.21 | 0.11 | 9.20 | 0.23 | 0.19 | 15.97 | 0.26 | 0.24 | 21.61 | 0.12 | 0.11 | 31.80 | 0.31 | 0.26 | 18.18 | 0.33 | 0.30 | 16.67 | | | | | | |
| 14 富士見 | 0.38 | 0.09 | 5.30 | 0.23 | 0.16 | 11.94 | 0.30 | 0.23 | 27.50 | 0.37 | 0.29 | 37.60 | 0.37 | 0.25 | 19.35 | 0.29 | 0.28 | 17.50 | | | | | | |
| 15 鴻巣 | 0.21 | 0.09 | 4.70 | 0.10 | 0.10 | 9.81 | 0.19 | 0.15 | 20.00 | 0.23 | 0.18 | 25.20 | 0.22 | 0.15 | 12.12 | 0.24 | 0.20 | 11.67 | | | | | | |
| 16 東松山中学校 | 0.23 | 0.07 | 4.80 | 0.11 | 0.10 | 8.23 | 0.27 | 0.15 | 15.36 | 0.23 | 0.18 | 22.00 | 0.23 | 0.15 | 11.61 | 0.23 | 0.21 | 10.00 | | | | | | |
| 17 幸手町役場 | 0.28 | 0.12 | 5.30 | 0.23 | 0.17 | 19.84 | 0.31 | 0.23 | 28.21 | 0.36 | 0.31 | 45.60 | 0.30 | 0.25 | 21.88 | 0.31 | 0.26 | 17.42 | | | | | | |
| 18 川口保健所 | 0.43 | 0.10 | 0.80 | 0.12 | 0.23 | 25.48 | 0.56 | 0.39 | 53.57 | 0.72 | 0.61 | 70.10 | 欠 | 0.11 | 39.38 | 0.63 | 0.49 | 35.81 | | | | | | |
| 19 戸田蔵 | 0.11 | 欠 | 欠 | 0.12 | 0.31 | 26.15 | 0.59 | 0.42 | 18.21 | 0.68 | 0.51 | 60.40 | 0.53 | 0.47 | 30.00 | 0.10 | 0.12 | 30.97 | | | | | | |
| 20 所沢 | 0.36 | 0.09 | 6.50 | 0.23 | 0.15 | 12.12 | 0.27 | 欠 | 欠 | 0.35 | 0.23 | 27.20 | 0.30 | 0.19 | 18.06 | 0.31 | 0.22 | 15.94 | | | | | | |
| 21 川口市役所 | 0.61 | 欠 | 欠 | 0.12 | 0.33 | 30.81 | 0.66 | 0.42 | 51.07 | 0.67 | 0.55 | 57.60 | 0.43 | 0.35 | 33.13 | 0.50 | 0.40 | 36.13 | | | | | | |
| 22 川口南平柳公民館 | 0.13 | 0.05 | 18.50 | 0.12 | 0.25 | 31.13 | 0.15 | 0.33 | 17.11 | 0.50 | 0.11 | 63.60 | 欠 | 0.28 | 38.13 | 0.16 | 0.33 | 35.18 | | | | | | |

Fig. 8 硫黄酸化物の月別変化



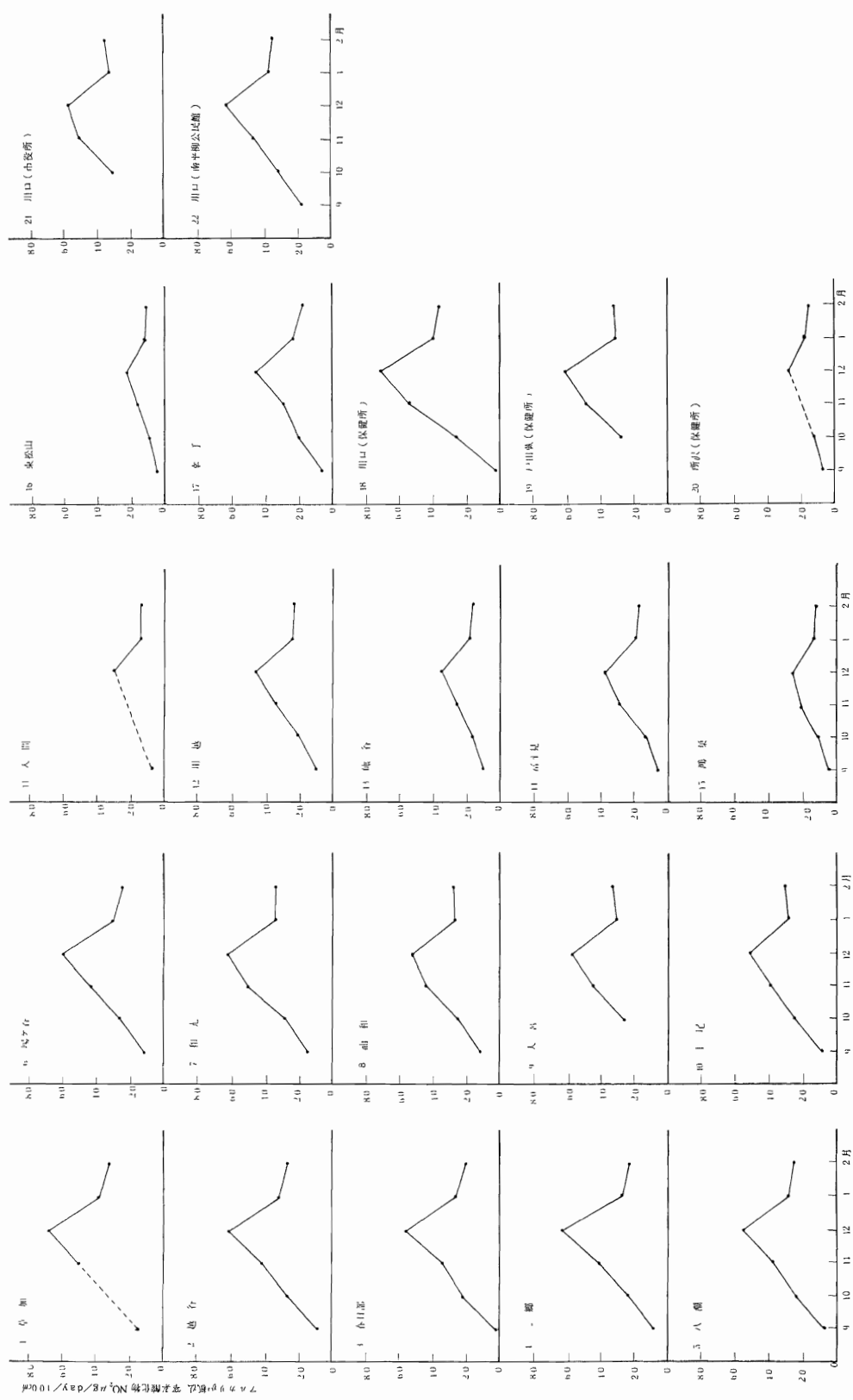


Fig. 9 窒素酸化物の月別変化

6. 5 二酸化鉛法とアルカリ滷紙法の比較

二酸化鉛法とアルカリ滷紙法の相関係数と回帰直線式を月別にわけFig 10に示した。この結果、9月は両者の間には相関性は認められなかったが、10月、11月、12月と経過するにつれて相関性は良くなり、12月では相関係数が0.974 (n=21)と高い相関性がみられた。有意性の検定 (F検定、9%信頼)を行った結果、9月をのぞいて10月から翌年2月までのすべての月に有意差がある。また、季節別に分けて相関性をみた時は、秋季(9月、10月、11月)での相関は9月のデータが大きく影響して相関係数が0.532と低いが、一応有意性が認められた。冬季(12月、1月、2月)での相関性は秋季よりも良く、相関係数0.947 (n=64)と高く、この時の回帰直線式は $y = 1.10x +$

0.058がもとめられ、F検定の結果有意性があることがわかった。

このように月別では11月、12月、1月、2月が高い相関性を示し、また季節別では冬季の方が高い相関性を示したのは、硫酸化物の濃度が高く、また湿度が低かったためと考えられる。なお9月だけの相関性が認められなかった原因としては、9月は他の月よりも降雨量が多かったことなど気象状況によりかなり影響を受けていると考えられる。また、自動測定機(導電率法)によるSO₂値との相関をみたとき9月は二酸化鉛法との相関は認められたがアルカリ滷紙法との相関は認められなかったことから、特にアルカリ滷紙法側が気象の影響を大きく受け、このように相関がみられなかったのではないかと考えられる。

以上のことから、春季と夏季のデータの検討が終了して

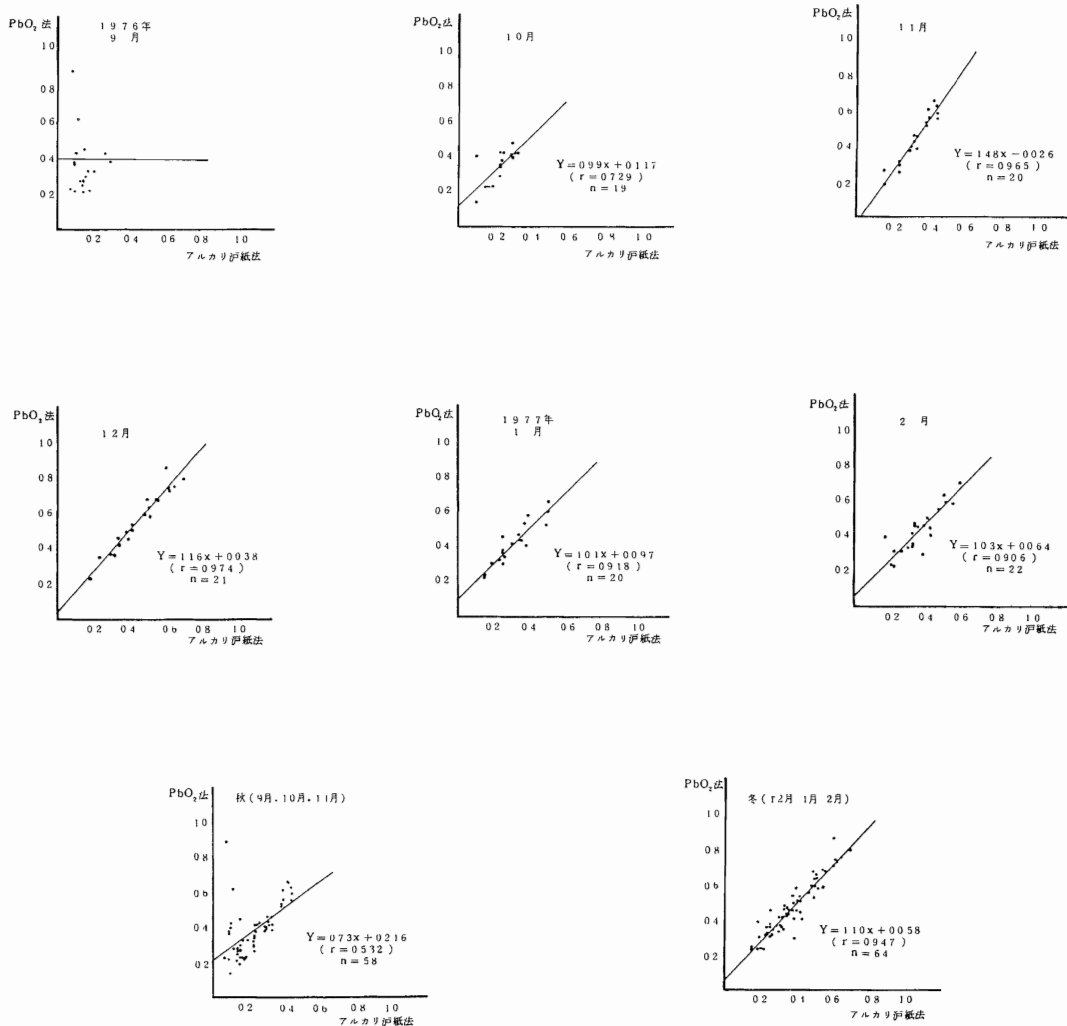


Fig 10 PbO₂法とアルカリ滷紙法による硫酸化物値の月別回帰直線

いないので、結論は述べられないが、気候の変化（特に湿度）に影響を受けやすいアルカリ沓紙法よりも、二酸化鉛法の方が一年間などの長期間測定には、適しているのではないかと考えられる。また、捕集方法の性質の相違と考えられるがアルカリ沓紙法の方が二酸化鉛法による硫酸化物測定値よりも10%弱低くでている。

6. 6 二酸化鉛法及びアルカリ沓紙法と自動測定機（導電率法）によるSO₂濃度測定値の比較

今回、この両者の比較検討は9月、10月、11月の3箇月のみだけであるが、一応結果がまとまったので報告する。なお、導電率法によるSO₂濃度値は、1時間値の1箇月平均値にて表示し、単位はPPHMである。

二酸化鉛法と自動測定機SO₂値の相関係数及び回帰直線式はTable.Vに示し、アルカリ沓紙法との関係はTable.VIに示した。また、秋季における相関をみたときの相関々係図はFig.11及びFig.12に表示した。これらの表からわかるように、二酸化鉛法と自動測定機SO₂値の相関は9月、10月、11月及び秋季総合とも相関性が認められ、F検定（95%信頼度）にて有意性が認められた。また、アルカリ沓紙法と自動測定機SO₂値との間には、9月は認められなかったが10月、11月そして秋季に有意性が認められ相関があることがわかった。しかしながらこのように有意性が認められたが、決して高い相関があるとは認められず、むしろ次に説明するザルツマン法（自動測定機）による窒素酸化物とアルカリ沓紙法との相関の方が良い結果がみられた。

Table. V 二酸化鉛法と導電率法SO₂値の相関々係（F検定、95%信頼度）

| 年 | 月 | 回帰直線式 | 相関係数 | 試料数 | 有意性の有無 |
|-------|--------------|-----------------|-------|-----|--------|
| 1976年 | 9月 | $Y=1.58x+0.668$ | 0.677 | 22 | 有 |
| | 10月 | $Y=2.39x+0.747$ | 0.540 | 20 | 〃 |
| | 11月 | $Y=2.00x+0.771$ | 0.667 | 22 | 〃 |
| 秋季 | (9, 10, 11月) | $Y=1.78x+0.799$ | 0.586 | 64 | 〃 |

Table. VI アルカリ沓紙法と導電率法SO₂値の相関々係（F検定、95%信頼度）

| 年 | 月 | 回帰直線式 | 相関係数 | 試料数 | 有意性の有無 |
|-------|--------------|-----------------|-------|-----|--------|
| 1976年 | 9月 | $Y=2.38x+0.874$ | 0.364 | 19 | 無 |
| | 10月 | $Y=3.92x+0.650$ | 0.651 | 19 | 有 |
| | 11月 | $Y=3.06x+0.690$ | 0.661 | 20 | 〃 |
| 秋季 | (9, 10, 11月) | $Y=2.85x+0.819$ | 0.665 | 58 | 〃 |

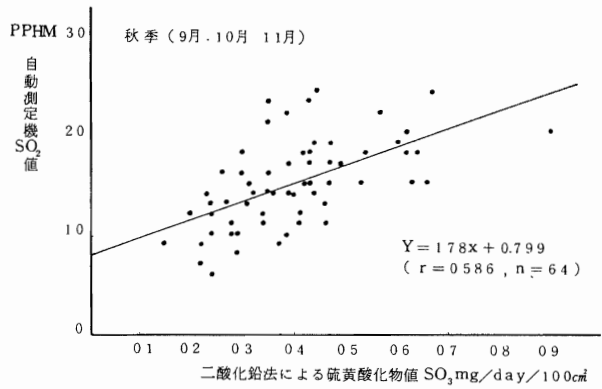


Fig. 11 二酸化鉛法と自動測定機（導電率法）SO₂値の秋季における相関々係

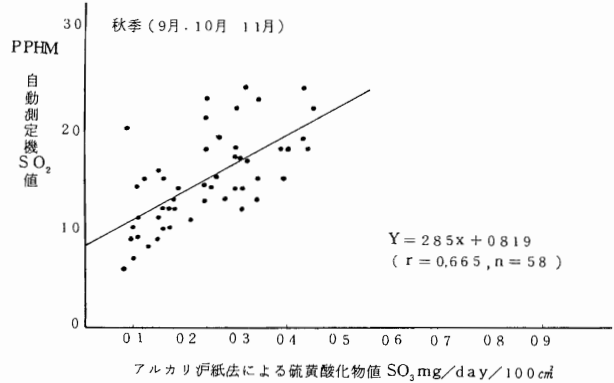


Fig. 12 アルカリ沓紙法と自動測定機（導電率法）SO₂値の秋季における相関々係

6. 7 アルカリ沓紙法と自動測定機（ザルツマン法）による窒素酸化物測定値との比較

Table.VIII~Xはアルカリ沓紙法と自動測定機値の相関々係である。この表からアルカリ沓紙法と自動測定機のNO_x値との比較で9月のみ相関がみられなかったが、ほかはF検定（95%信頼）にて有意性があり相関が認められた。秋季（9月、10月、11月）としてみたときの関係をFig.13~14に示したが、このときの相関の方が各月の相関よりも良い相関性がみられ、自動測定機NO、NO₂、NO_x値のそれぞれとアルカリ沓紙法の測定値の間には相関があった。その中でも特にNO値との間には相関係数0.816（n=48）と高い相関がみられた。

Table. VIII アルカリ沓紙法とザルツマン法NO₂値の相関々係（F検定、95%信頼度）

| 年 | 月 | 回帰直線式 | 相関係数 | 試料数 | 有意性の有無 |
|-------|--------------|-----------------|-------|-----|--------|
| 1976年 | 9月 | $Y=0.05x+1.673$ | 0.541 | 15 | 有 |
| | 10月 | $Y=0.07x+1.580$ | 0.725 | 16 | 〃 |
| | 11月 | $Y=0.03x+2.210$ | 0.515 | 16 | 〃 |
| 秋季 | (9, 10, 11月) | $Y=0.04x+1.887$ | 0.774 | 47 | 〃 |

Table K アルカリ沝紙法とザルツマン法NO値の相関々係 (F検定、95%信頼度)

| | 回帰直線式 | 相関係数 | 試料数 | 有意性の有無 |
|-----------------|-----------------|-------|-----|--------|
| 1976年 | | | | |
| 9月 | $Y=0.05x+0.989$ | 0.582 | 16 | 有 |
| 10月 | $Y=0.09x+0.318$ | 0.789 | 16 | 〃 |
| 11月 | $Y=0.07x+0.430$ | 0.702 | 16 | 〃 |
| 秋季 (9, 10, 11月) | $Y=0.06x+0.923$ | 0.816 | 48 | 〃 |

Table X アルカリ沝紙法とザルツマン法NOx値の相関々係 (F検定、95%信頼度)

| | 回帰直線式 | 相関係数 | 試料数 | 有意性の有無 |
|-----------------|-----------------|-------|-----|--------|
| 1976年 | | | | |
| 9月 | $Y=0.08x+2.822$ | 0.467 | 15 | 無 |
| 10月 | $Y=0.15x+1.898$ | 0.790 | 16 | 有 |
| 11月 | $Y=0.08x+3.074$ | 0.549 | 16 | 〃 |
| 秋季 (9, 10, 11月) | $Y=0.09x+2.923$ | 0.780 | 47 | 〃 |

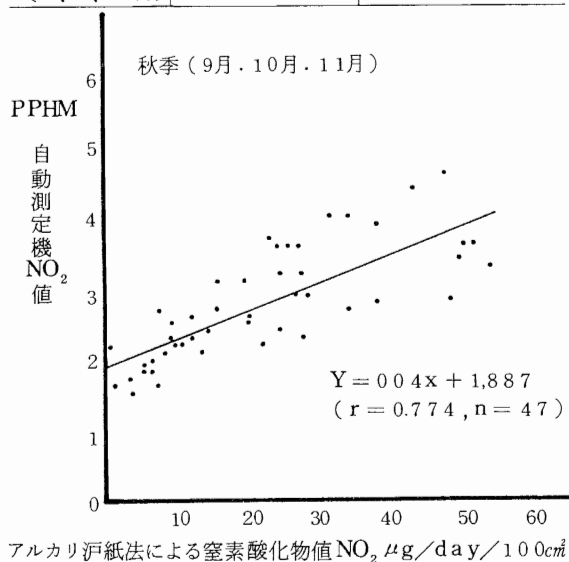


Fig. 13 アルカリ沝紙法と自動測定機 (ザルツマン法) NO₂ 値の秋季における相関々係

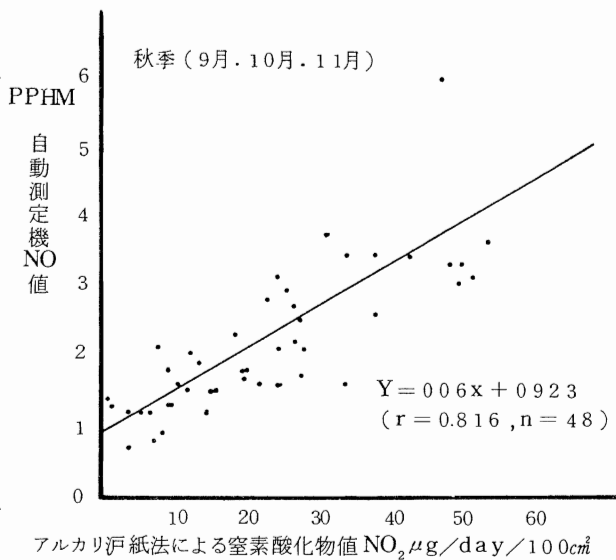


Fig. 14 アルカリ沝紙法と自動測定機 (ザルツマン法) NO 値の秋季における相関々係

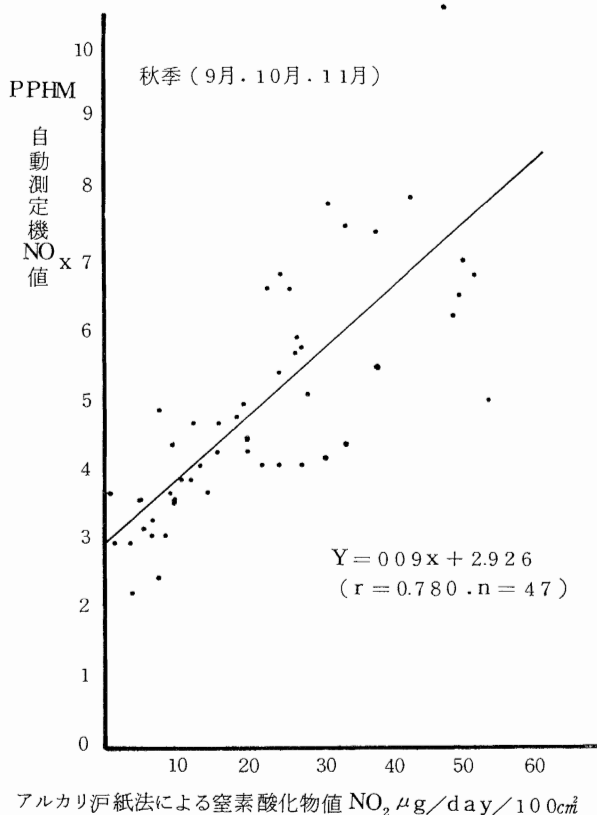


Fig. 15 アルカリ沝紙法と自動測定機 (ザルツマン法) NO_x 値の秋季における相関々係

このアルカリ沝紙法による窒素酸化物の測定は、大気中の二酸化窒素（窒素酸化物）がアルカリ沝紙上にて反応し、これを水にて抽出した時生じた亜硝酸量を比色法にて分析してNO₂量に換算して表示しているわけだが、このようにNO及びNO_xとの間に相関が高くみられたことは、大気中のNOとの反応が大きく影響していることが考えられる。なお、自動測定機の測定値はSO₂値と同様に1時間値の1箇月平均値を採用した。

7 まとめ

以上、二酸化鉛法及びアルカリ沝紙法にて硫黄酸化物及び窒素酸化物を測定した結果をまとめてみると、

- 1) 二酸化鉛法及びアルカリ沝紙法は大気中に30日間暴露させても捕集能力は低下しなかった。
- 2) 二酸化鉛法及びアルカリ沝紙法のバラツキは、これらの捕集方法から考えるとさほどバラツキはみられなかった。
- 3) 県内の硫黄酸化物の汚染分布は、地域的な細かい分布を表し、また窒素酸化物の汚染分布は大きなゾーンの広がる分布図を示した。これは、硫黄酸化物は工場などの固定発生源が主要発生源であり窒素酸化物は自動車の排気ガス等の原因に基因していると考えられる。
- 4) 硫黄酸化物及び窒素酸化物の月別変化は継続実施中であり一年間の経過をみることはできないが、9月か

ら12月にかけて硫黄酸化物濃度が次第に増加し、12月にピーク値がみられる地点が多い。これは冬季は燃料消費量が増すためと考えられる。また、窒素酸化物も同様にはっきりと各測定点に9月から12月にかけて濃度増加がみられた。

- 5) 二酸化鉛法とアルカリ沝紙法の比較検討は、降雨量が少い時期には両者の間には高い相関性がみられたが、降雨量の多い時期には、あまり良好な結果は得られなかった。
- 6) 二酸化鉛法と自動測定機（導電率法）によるSO₂値の比較及びアルカリ沝紙法と自動測定機SO₂値との比較は、あまり高い相関はみられなかったが、一応有意性は認められた。また、アルカリ沝紙法と自動測定機（ザルツマン法）によるNO、NO₂、NO_x値との比較は高い相関がみられ、特にNO値との間には相関係数0.816（n=48）と高い相関係が認められた。

なお、この自動測定機値との比較は9月、10月、11月のみだけで12月以降は現在検討中であるが、一年間調査した結果これらの間に高い相関性が求めることができたとすれば、簡易測定法による測定値も高く評価することができ、容量濃度測定法による測定値の基礎資料として大いに役立つと思われる。