

# 大気常時監視測定機更新時の並行試験における一致性評価

谷口 延子 高倉 尚枝 平澤 幸代 日置 正 藤波 直人

## Consistent Tests on Observed Data between Two Ambient Air Monitors

Nobuko TANIGUCHI Naoe TAKAKURA Yukiyo HIRASAWA Tadashi HIOKI Naoto FUJIMAMI

### 要 旨

大気常時監視測定機の更新時に、既設測定機と新設測定機の並行試験を行い、(社)日本環境技術協会が提供している「一致性の評価ソフトウェア」を用いて機差のレベル評価を5段階で行った。評価対象とした測定項目は浮遊粒子状物質 (SPM)、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>)、光化学オキシダント (Ox) である。環境大気中の汚染物質の濃度が環境基準値に比べ低濃度であったため、既設測定機と新設測定機の測定値の差は小さく、一致性レベルの高い評価結果が得られた。日平均値を用いて評価するとされている項目 (SPM、NO、NO<sub>2</sub>) について1時間値を用いて評価を行ったところ、国設八幡局のSPMでは、日平均値ではデータが平均化され評価結果に表れなかったばらつきによる機差が明らかになり、1時間値を用いた評価の併用が有効であることがわかった。精華局のNOでは並行試験期間中に行った既設測定機の調整が調整当日及び翌日の測定値に影響を及ぼしていたことが判明したので、このデータを除いて再評価したところ一致性レベルがより高くなった。宮津局のOxでは既設測定機 (吸光光度法) の向流吸引管温度の低下が発生したが、温度による感度補正を行ったところ一致性レベルが高くなった。

キーワード：大気常時監視、大気自動測定機

key words : Air quality monitoring, Ambient air monitor

### はじめに

大気汚染物質の濃度は、発生源規制の効果や燃焼技術・排ガス処理技術の進歩により、全国的に低下傾向にあるが、光化学オキシダントは再び上昇傾向が見られる。大気常時監視自動測定機の耐用年数は5～7年であり<sup>1)</sup>、測定機の更新により測定方法が変わることもあるため、環境濃度の長期的な変動を解析するためには測定値の一致性について評価しておく必要がある。京都府では平成20年度の更新により、光化学オキシダント (Ox) 測定機について全局で紫外線吸収法 (乾式) への移行を完了した。また、窒素酸化物 (NOx) 測定機は初めて化学発光法 (乾式) を導入した。その際に、環境大気常時監視実務推進マニュアル第二版<sup>1)</sup> 第8章「測定値の一致性の評価」で示されている方法を用いて既設測定機と新設測定機 (以下、併設測定機とする) の測定値について一致性を評価したので、その評価結果を報告する。

### 調査方法

並行試験は8局延べ13項目について行った。各測定機の測定方法及び試験期間を表1に示す。被験試料には環境大気を用いた。並行運転は併設測定機の測定開始時から実施し、評価期間を翌日1時から既設測定機を停止す (平成22年9月1日受理)

る前日の24時までとした。試料採取方法は、NO<sub>x</sub> 測定機及びOx 測定機については集合採取管の分岐口に大気導入管を接続した。ただし、集合採取管を設置していない綾部局については既設測定機と併設測定機の大気導入管が近くなるように取り付けられた。浮遊粒子状物質 (SPM) 測定機については集合採取管に設けられたSPM用分配管をY字管で分岐し、それぞれの測定機に接続した。なお、今回更新したSPM測定機はすべて、捕集ろ紙の材質をガラス繊維からポリテトラフルオロエチレン (PTFE) へ変更し、既設測定機で設定していたゼロ以下の測定値を処理してゼロにする機能 (マイナスカット) を併設測定機では設定しなかったため、測定方法は同じβ線吸収法に分類したが測定条件は同一でない。

一致性の評価には (社) 日本環境技術協会が提供している「一致性の評価ソフトウェア」 (以下、ソフトウェアとする) を用いた。このうち、統計処理には「統計処理マクロ Ver06 for lecture.xls」、一致性の評価には「一致性の評価 for lecture.XLS」を使用した。ソフトウェアでは、SPM、一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) については日平均値、Oxについては1時間値で評価することとされているが、SPM及びNO<sub>x</sub>は濃度が日内で著しく変動することもあるため、1時間値についても評価を行うことにした。1時間値の統計処理はOxと同じ条件で、一致性の評価は各測定項目の日平均値と同じ条件で行った。ただし、SPMの精華局については試験期間が長く1時間値の数が多すぎたため、試験開始日から約1ヶ月の測定値を用いて評価した。

ソフトウェアでは測定値差（併設測定機の測定値－既設測定機の測定値）が、両測定機の測定値の平均値（以下、平均濃度とする）に依存するか否かをまず判定する。測定値差の分布が平均濃度に依存しない（以下、濃度依存性なしとする）場合、測定値を一括して一致性の評価を行う。平均濃度に依存する（以下、濃度依存性ありとする）場合は平均濃度によりいくつかの区分に分けて一致性の評価を行う。本報では、評価結果を測定局間で比較するために濃度依存性の有無に関わらず一括評価及び区分に分けた評価の両方を実施した。環境基準値を超過する測定値がなかったSPM、NO及びNO<sub>2</sub>は、測定値差の平均濃度に対する散布図（以下、測定値差の散布図とする）が概ね一様に分布している場合は、測定値の数として概ね中間になる濃度を区分濃度に設定し、区分濃度未満及び区分濃度以上の2段階に分けた（区分方法aとする）。また、平均濃度の低濃度域に濃度依存がない測定値が集まり高濃度域に濃度依存がある場合は、低濃度域と高濃度域に分かれるよう区分濃度を設定した（区分方法bとする）。ソフトウェアでは最大4区分に分けることが可能であったが、区分内の測定値の数が少なくなると測定値差の標準偏差が大きくなり一致性の評価が低くなるおそれがあるため、今回は2段階に区分することとした。但し、Oxの場合は環境基準値である60ppb(v/v)以上と60ppb未満に分けると60ppb未満のデータ数が多かったため、60ppb未満をさらに20ppb未満、20ppb以上40ppb未満、40ppb以上60ppb未満の3区分に分けることとした。

## 結果及び考察

評価の基準となる一致性の目安を表2に示す。評価にあたって統計的な観点からは、レベル5が一致性の目標とするところであるが、レベル4でも常時監視の測定値として実用的に支障はない、レベル3は長期的な測定値の評価など使用可能な場合もあるが、短期的な評価（例

えば光化学オキシダント警報の発令）などには問題があると思われるので原因究明を行うのが望ましい、レベル2、1は原因究明を行う必要があると考えられる<sup>1)</sup>とされている。

測定局ごと、項目ごとの一致性評価結果を表3に示す。SPMはすべての評価結果が一致性レベル3（一致性ボーダライン）以上であった。評価結果から問題があるとされたのは、NOでは東宇治局で日平均値及び1時間値を用いた場合いずれも10ppb以上の区分でレベル2、精華局で1時間値を用いた場合4ppb以上の区分でレベル2であった。NO<sub>2</sub>は東宇治局で日平均値を用いた場合20ppb以上の区分でレベル2であった。Oxは宮津局で20ppb以上、東宇治局で60ppb以上、綾部局で40ppb以上の区分でレベルが3以下であった。これらの既設測定機はいずれも測定開始から10年以上経過しここ数年は経年劣化による故障が頻発しており、中古部品を用いた交換等による応急措置を施していた。評価結果が低かったすべての測定機について原因究明を行うのは困難であったが、推測可能な事項についてデータを見直し再評価を行い、一致性の評価レベルが改善された事例について次節で示す。並行試験の理想的な条件は、SPM、NO、NO<sub>2</sub>については環境基準値、Oxは光化学スモッグ注意報発令基準値を超えるような高濃度事象時を並行試験期間に含むとされており、標準ガスを用いて高濃度域から低濃度域まで濃度分布に偏りのない試料を用いての試験を実施し、評価することであるが、今回は既設測定機の耐久性やメンテナンス費用の面から困難であった。

区分濃度別の一致性評価ではすべての項目について区分濃度が低いほど一致性レベルが高くなる傾向がみられた。これは環境基準値未満の測定値での評価の目安が環境基準値の±1/10（SPMの場合10μg/m<sup>3</sup>、NO及びNO<sub>2</sub>の場合4ppb、Oxの場合6ppb）と定義されており、試験期間中の測定値は環境基準値に比べて非常に低かったため、測定値差とその標準偏差が相対的に小さくなり評価が高くなったものと考えられた。

表1 並行試験を行った測定機に関する型番、測定方法及び並行試験期間

項目	測定局	既設測定機		併設測定機		並行試験期間		評価日数	評価時間数
		機種名	測定方法	機種名	測定方法	開始日	終了日		
SPM	精華	MODEL185	β線吸収法	DUB-357	β線吸収法	2008/12/12	2009/1/15	35	740
SPM	国設八幡	MODEL185	β線吸収法	PM-711	β線吸収法	2009/2/20	2009/3/16	25	600
SPM	田辺	DUB-32	β線吸収法	PM-711	β線吸収法	2009/3/11	2009/3/29	18	446
NOx	国設八幡	GPH-74M	吸光光度法	NA-721	化学発光法	2009/2/20	2009/3/16	22	558
NOx	東宇治	MODEL232	吸光光度法	NA-721	化学発光法	2009/2/19	2009/3/18	28	663
NOx	精華	MODEL232	吸光光度法	NA-721	化学発光法	2009/2/21	2009/3/18	26	620
NOx	八幡	GPH-74M	吸光光度法	GLN-354	化学発光法	2009/3/20	2009/4/14	26	619
NOx	宮津	GPH-74M	吸光光度法	GLN-354	化学発光法	2009/3/19	2009/4/13	26	616
Ox	東舞鶴	GXH-73M	吸光光度法	APOA-3700	紫外線吸収法	2009/3/5	2009/3/22		387
Ox	宮津	GXH-73M	吸光光度法	APOA-3700	紫外線吸収法	2009/3/5	2009/3/23		433
Ox	東宇治	Ox-48	吸光光度法	GUX-353	紫外線吸収法	2009/3/24	2009/4/16		541
Ox	精華	Ox-48	吸光光度法	GUX-353	紫外線吸収法	2009/3/25	2009/4/16		507
Ox	綾部	GXH-73M	吸光光度法	GUX-353	紫外線吸収法	2009/3/26	2009/4/13		427

SPM: 浮遊粒子状物質, NOx: 窒素酸化物, Ox: 光化学オキシダント

表2 一致性の目安と評価濃度帯の [差の平均値、差の標準偏差] の値の評価の例<sup>1)</sup>

レベル	一致性の評価	解析結果 (一致性の目安の許容範囲に対して)
5	一致性良好	[差の平均値± 1.96 × 差の標準偏差] が全て納まる
4	一致性有り	[差の平均値± 差の標準偏差] が全て納まる
3	一致性ボーダーライン	差の平均値は納まるが [差の平均値+差の標準偏差] 又は [差の平均値-差の標準偏差] が外れる
2	一致性に問題有り	[差の平均値± 1.96 × 差の標準偏差] が一部納まる
1	一致性なし	[差の平均値± 1.96 × 差の標準偏差] が全て外れる

表3 一致性評価ソフトウェアを用いた評価結果

濃度区分の単位：SPM [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]、その他 [ppb(v/v)]

項目	測定局	データの 種類	期間中 平均値	相関散布図の確認			濃度 依存性	全データを用 いた評価結果 一致性レベル	区分濃度を設定した 場合の評価結果		濃度別の 一致性レベル 低濃度→ 高濃度
				傾き	切片	R <sup>2</sup>			区分方法	区分濃度	
SPM	精華	日平均値	13	1.565	-3.493	0.958	あり	5	a	16	5, 5
SPM	国設八幡	日平均値	15	1.434	-8.169	0.869	あり	5	a	20	5, 4
SPM	田辺	日平均値	22	1.255	0.081	0.967	あり	4	b	20	5, 3
SPM	精華	1時間値	13	1.063	2.012	0.681	あり	4	b	20	4, 3
SPM	国設八幡	1時間値	15	0.569	6.100	0.326	なし	4	a	20	4, 3
SPM	田辺	1時間値	22	1.007	4.348	0.763	あり	3	b	20	4, 3
NO	国設八幡	日平均値	3	0.794	-0.623	0.964	あり	5	b	5	5, 5
NO	東宇治	日平均値	4	0.789	-1.306	0.975	あり	4	b	10	4, 2
NO	精華	日平均値	2	0.664	-1.41	0.635	なし	3	a	4	3, 4
		再評価		0.791	-1.803	0.871	あり	4	a	4	5, 4
NO	八幡	日平均値	6	0.847	-0.326	0.995	あり	5	a	10	5, 5
NO	宮津	日平均値	1	0.708	-0.308	0.412	なし	5	a	1.5	5, 5
NO	国設八幡	1時間値	3	0.900	-1.123	0.951	あり	4	b	5	5, 4
NO	東宇治	1時間値	4	0.863	-1.184	0.973	あり	3	b	10	4, 2
NO	精華	1時間値	2	0.748	-1.818	0.827	あり	3	a	4	4, 2
NO	八幡	1時間値	6	0.891	-0.665	0.984	あり	4	a	10	5, 3
NO	宮津	1時間値	1	0.881	-0.585	0.825	なし	5	a	1.5	5, 5
NO <sub>2</sub>	国設八幡	日平均値	15	1.046	0.939	0.991	あり	5	b	20	5, 4
NO <sub>2</sub>	東宇治	日平均値	16	1.064	2.101	0.985	あり	4	b	20	5, 2
NO <sub>2</sub>	精華	日平均値	11	0.927	1.273	0.993	あり	5	b	12	5, 5
NO <sub>2</sub>	八幡	日平均値	20	1.005	0.403	0.986	なし	5	a	20	5, 5
NO <sub>2</sub>	宮津	日平均値	5	1.296	-0.248	0.884	あり	5	a	5	5, 5
NO <sub>2</sub>	国設八幡	1時間値	15	1.032	1.128	0.986	あり	5	b	20	5, 4
NO <sub>2</sub>	東宇治	1時間値	16	1.037	2.458	0.977	あり	3	b	20	3, 3
NO <sub>2</sub>	精華	1時間値	11	0.891	1.657	0.985	あり	5	b	12	5, 5
NO <sub>2</sub>	八幡	1時間値	20	0.959	1.284	0.984	あり	5	a	20	4, 5
NO <sub>2</sub>	宮津	1時間値	5	1.031	0.787	0.909	あり	5	a	5	5, 4
Ox	東舞鶴	1時間値	33	0.993	0.885	0.972	なし	4			5, 4, 4, 5
Ox	宮津	1時間値	41	0.858	0.796	0.993	あり	2			5, 3, 1, 1
		再評価		0.892	1.001	0.988	あり	3			5, 5, 3, 2
Ox	東宇治	1時間値	39	1.108	-3.699	0.97	あり	4			5, 4, 4, 3
Ox	精華	1時間値	40	0.998	-0.186	0.991	なし	5			5, 5, 4, 5
Ox	綾部	1時間値	40	1.145	-2.106	0.978	あり	3			5, 4, 3, 2



1. 浮遊粒子状物質

国設八幡局の日平均値及び1時間値を用いた相関散布図、測定値差の散布図、区分濃度を  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  としたときの一致性の評価結果を図1に示す。日平均値を用いた評価結果は他の2局と類似した結果であったが、1時間値を用いた評価では、他の局よりも相関散布図の傾きが低く切片が高かった。これは、併設測定機の測定値が  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下の時に既設測定機の測定値が0から  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度の範囲で変動したため、傾きが低めに計算されたものである。マイナスカットによる影響はなく、線源強度や空試験の結果には異常がなかったため、変動の原因は検出部からデータ処理部の経年劣化と考えられた。既設測定機の測定値変動が併設測定機より高値・低値側いずれにも出現したことから、日平均値では相殺され、必ずしも適切な一致性の評価結果につながらなかった。今回実施を試みた1時間値を用いた評価は、測定機の特性をみるためにも有用な方法であった。

2. 一酸化窒素

精華局の日平均値を用いた相関散布図、測定値差の散布図、区分濃度を  $4 \text{ppb}$  としたときの一致性の評価結果を図2に示す。相関散布図で図中円で囲った2点の外れ値がみられた。併設測定機の測定値が  $0.3 \text{ppb}$ 、 $0.9 \text{ppb}$  に対し既設測定機の測定値は  $6.4 \text{ppb}$ 、 $6.7 \text{ppb}$  と非常に高い値を示した。既設測定機は従前からNO側光電管の異常による指示不良が頻発していたため並行試験期間中に光

電管の調整を行っていた。外れ値が発生したのは調整日とその翌日であったことから異常値として除外し再評価を行ったところ、一致性レベルが高くなった。よって、既設測定機の除外した2測定値には、光電管調整による影響があったと考えられる。通常の測定でも調整後に影響が残ることがあり欠測処理するが、その期間について正しく判断することの重要性が改めて示唆された。

3. 光化学オキシダント

宮津局の相関散布図、測定値差の散布図、一致性の評価結果を図3に示す。どの区分濃度においても併設測定機の測定値より既設測定機の測定値の方が高く、平均濃度の上昇と共に測定値の差が開く傾向がみられた。そのため既設測定機の感度に問題があると予想されたので測定条件を検討してみた。宮津局では並行試験直前に局舎のエアコンが故障したため、やむを得ず室温が低下した条件で今回の並行試験を実施することとなった。吸光度法測定機によるOx測定値は通常  $1^\circ\text{C}$  上がると感度が  $1\%$  下がるといわれている<sup>2,3)</sup> ため、試験実施を行った時期の低温条件では測定値が真値よりも高く表示された可能性がある。そこで、各時間における向流吸収管温度から通常の測定条件温度  $25^\circ\text{C}$  に測定値を補正したところ、 $40 \text{ppb}$  以上の区分で一致性レベルが高くなった。室温が測定機の感度に影響を及ぼし、温度による補正が有効であることを確認した。

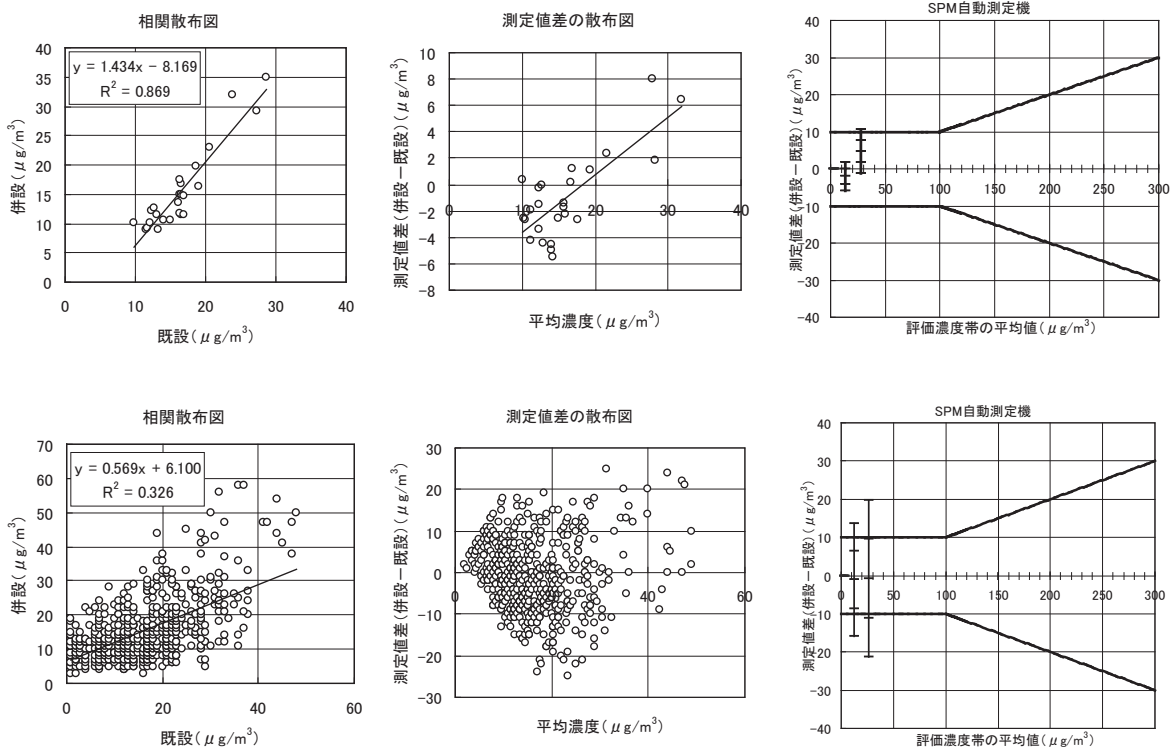


図1. 国設八幡局におけるSPM日平均値の相関散布図(左上)、測定値差の散布図(中上)及び区分濃度を  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  としたときの一致性の評価結果(右上)、同1時間値の相関散布図(左下)、測定値差の散布図(中下)及び区分濃度を  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  としたときの一致性の評価結果(右下)

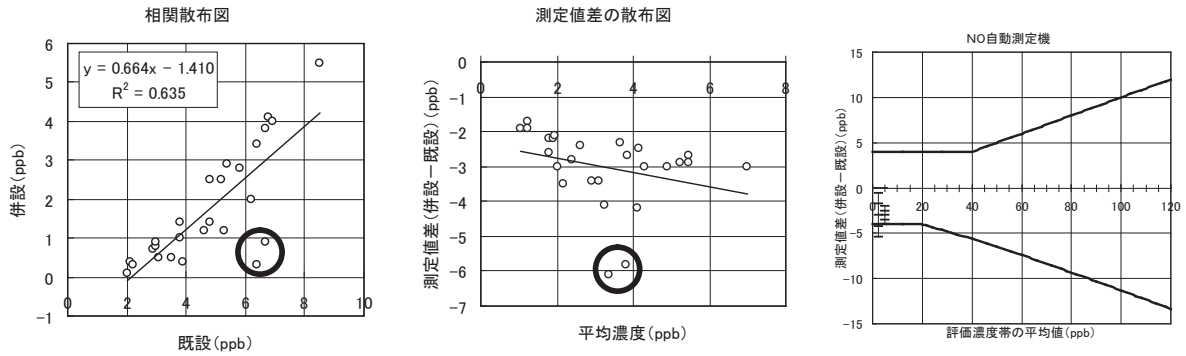


図2. 精華局におけるNO日平均値の相関散布図(左)、測定値差の散布図(中)及び区分濃度を4ppbとしたときの一致性の評価結果(右)  
太丸で囲った2点は既設測定機の光電管を調整した当日及び翌日のデータである。

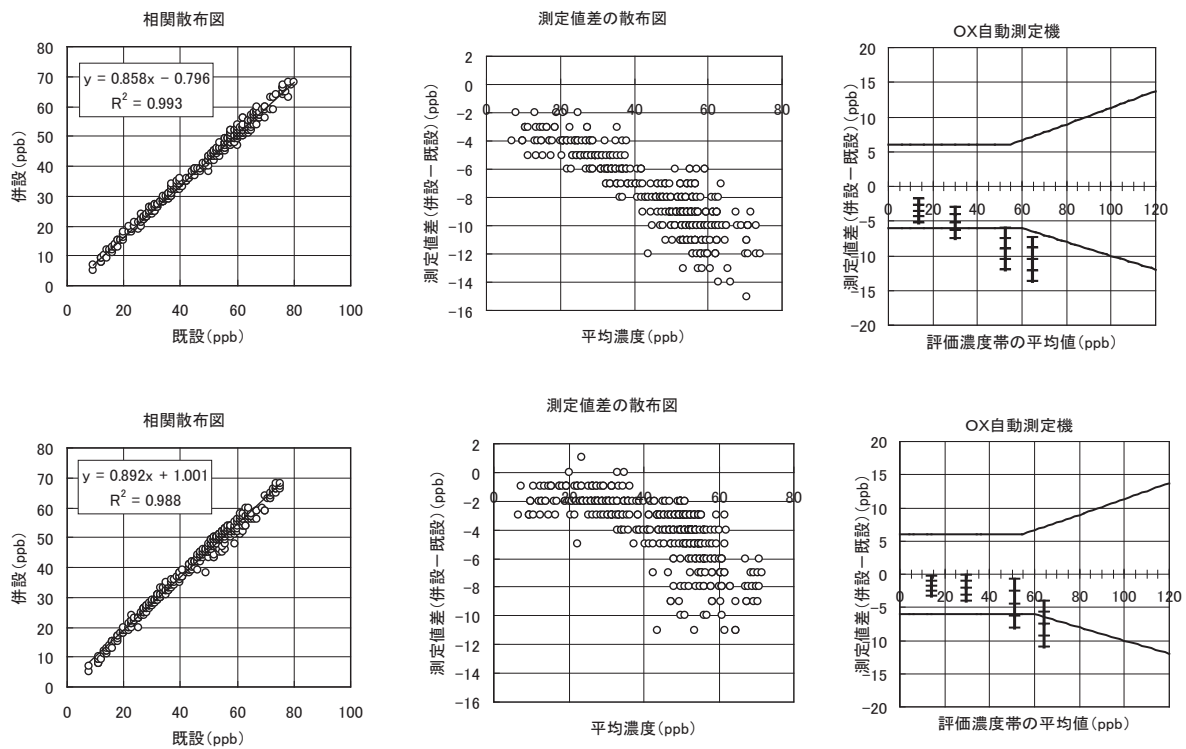


図3. 宮津局におけるOxの相関散布図(左上)、測定値差の散布図(中上)及び一致性の評価結果(右上)、既設測定機について温度補正後の測定値を用いた場合の相関散布図(左下)、測定値差の散布図(中下)及び一致性の評価結果(右下)  
区分濃度は20ppb(v/v)未満、20ppb以上40ppb未満、40ppb以上60ppb未満、60ppb以上である。

### 謝辞

一致性の評価にあたり(社)日本環境技術協会常務委員 三笠元先生には、「一致性の評価ソフトウェア」をご提供いただくとともに解析方法等についてご助言をいただきました。山城北保健所 河村秀一主査には、平成20年度の大気課常時監視グループ主任研究員として並行試験の円滑な実施にご尽力いただきました。橋美智子氏には、記録紙データの入力作業についてご協力いただきました。以上の皆様に深謝します。

### 引用文献

- 1) 環境大気常時監視実務推進マニュアル編集委員会. 2008. 環境大気常時監視実務推進マニュアル第二版. (社)日本環境技術協会, 東京.
- 2) (社)日本環境技術協会. 2003. 平成15年度環境大気常時監視測定機維持管理講習会追加テキスト. (社)日本環境技術協会, 東京.
- 3) 京都府. 1986. 昭和61年度環境庁委託業務結果報告書 自動測定機器等の精度に関する研究(オキシダント自動測定機). 京都府, 京都.