

環境大気測定に係る湿式オキシダント自動測定機と 乾式オゾン自動測定機の測定値の比較

森 英倫・飯田 雅子

Comparative Study of the Values Measured by Wet Type Oxidant Analyser
and Dry Type Ozone Analyser

Hidemichi MORI, Masako IIDA

平成8年10月25日に大気汚染防止法施行規則および関係告示が改正され、二酸化硫黄、二酸化窒素および光化学オキシダントの測定法として、従来からの湿式測定法に加え、乾式測定法が追加された。これを受け、実際の環境大気において湿式測定法であるオキシダント自動測定機と乾式測定法であるオゾン自動測定機の並行試験を行い、両測定結果の一致性について他の大気汚染物質や気象条件と比較して評価を行った。

この結果、二酸化硫黄、一酸化窒素、二酸化窒素、窒素酸化物、浮遊粒子状物質、メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素の各項目ならびに温度および湿度の気象条件について、湿式オキシダント自動測定機と乾式オゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

1 はじめに

平成8年10月25日に大気汚染防止法施行規則（昭和46年厚生省・通商産業省令第1号）ならびに「大気の汚染に係る環境基準について」（昭和48年環境庁告示第25号）および「二酸化窒素に係る環境基準について」（昭和53年環境庁告示第38号）が改正された。これにより、二酸化硫黄、二酸化窒素および光化学オキシダントについて、大気汚染防止法第22条に基づく大気の汚染の状況の常時監視および同法第23条に基づく緊急時の措置の測定方法にいわゆる乾式測定法が追加された。これを受け、福井県環境科学センターにおいては、乾式測定法といわれる湿式測定法の並行試験を行ってきた¹⁾。

今回、延べ6000時間弱にわたり、実際の環境大気において湿式測定法であるオキシダント自動測定機と乾式測定法であるオゾン自動測定機の並行試験を行い、他の大気汚染物質や気象条件との比較を行ったので、その概要を報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

福井県大気汚染常時監視観測局 センター局
（福井市原目町39-4）

福井市郊外に位置し、周辺は田園地帯である。福井県環境科学センターの敷地内である。

2.2 調査期間

平成10年5月27日～11年3月9日
（オキシダントもしくはオゾンのいずれか、または比較

対象項目の欠測時間を除く。なお、オキシダントについては、毎日午前1時のデータは、自動校正により欠測となっている。）

2.3 測定方法

- ・オキシダント自動測定機
中性ヨウ化カリウムを用いる吸光光度法（湿式）
- ・オゾン自動測定機
紫外線吸収法（乾式）
- ・二酸化硫黄
溶液導電率法
- ・一酸化窒素、二酸化窒素、窒素酸化物
ザルツマン試薬を用いる吸光光度法
- ・浮遊粒子状物質
ベータ線吸収法
- ・メタン、非メタン炭化水素、全炭化水素
水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ法
- ・温度
白金抵抗温度計による方法
- ・湿度
毛髪式湿度計による方法

3 評価方法

まず、相関散布図により、比較対象項目の測定結果と、同時間におけるオキシダント（以下「 O_x 」という。）の測定値とオゾン（以下「 O_3 」という。）の測定値の差（以下「 $O_3 - O_x$ 」という。）の関係を把握した。次に、調査期間における比較対象項目の測定結果のデータ数がおおむ

ね5等分となるよう比較対象項目の測定結果の範囲を小さいものから順に5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を平成10年3月に社団法人日本環境技術協会がまとめた「環境大気常時監視自動測定機による測定値の評価」²⁾(以下「報告書」という。)に基づいて1時間値で評価した。

この評価に先立ち、 O_3-O_x と $O_3 \cdot O_x$ 平均の関係を求め、報告書に基づき評価した。次に、比較対象項目の測定結果と $O_3 \cdot O_x$ 平均の相関関係を求めた。これは、 O_3-O_x が O_x 濃度または O_3 濃度(O_3 濃度と O_x 濃度の平均、以下「 $O_3 \cdot O_x$ 平均」という。)に依存し、かつ比較対象項目と $O_3 \cdot O_x$ 平均に相関関係が認められる場合、

- ①比較対象項目の測定結果と O_3-O_x の関係が、比較対象項目の測定結果に直接依存したもの
- ② $O_3 \cdot O_x$ 平均に依存した間接的なものの両方が考えられるためである。

4 結果および考察

4.1 O_x と O_3 の測定結果

O_x と O_3 の測定結果を大気汚染の常時監視において通常用いられている方法等により集計し、表1に示した。これによると、昼間の1時間値の年平均値、昼間の1時間値の最高値および昼間の日最高1時間値の年平均値にはほとんど差がないものの、昼間の1時間値が環境基準の0.06ppmを超えた時間数において O_x の43時間に比べ、 O_3 が66時間と5割程度多くなっている。今回の調査対象期間においては、1時間値の最高値が O_x 、 O_3 のいずれも「福井県光化学スモッグ緊急時対策実施要綱」に基づく注意報の発令の準備体制に入る0.09ppm以上にはならなかった。そこで、表1のとおり昼間の1時間値が0.07ppm以上の日数と時間数で比較したところ、 O_x の3日11時間に対し、 O_3 の8日19時間と O_3 の方がそれぞれ多くなっている。

4.2 O_3-O_x と $O_3 \cdot O_x$ 平均の関係

4.2.1 O_3-O_x と $O_3 \cdot O_x$ 平均の相関

図1に O_x と O_3 の相関散布図を、図2に $O_3 \cdot O_x$ 平均と O_3-O_x の相関散布図を示す。図1のとおり O_3 と O_x の相関は非常にいい。前報¹⁾と比較して、データ数が1336から5689と増加し、相関係数は0.9967から0.9867とやや下がったものの、傾きは1.1から1.006と1に近づき、y切片も-2.4から-0.91と0に近づいた。図2から O_3-O_x の分布は、測定濃度($O_3 \cdot O_x$ 平均)に依存していない。前報では、測定値の差の分布は、測定濃度に依存し、測定濃度が高いほど測定値の差が大きく O_3 が高くなっており、これと異なる結果となった。

4.2.2 評価

測定値の差の分布は測定濃度に依存していないことから、報告書に基づけば評価濃度帯を細分せずに測定値の差と標準偏差を求めることとなる。しかし、今回は比較対象項目の測定結果が O_x 濃度または O_3 濃度に依存していることも想定する必要があることから、評価濃度帯を区分しない全領域と、前報と同様に評価濃度帯を0ppb以上20ppb未満、20ppb以上40ppb未満、40ppb以上60ppb未満、60ppb以上の4つに区分したものの両方で評価を行った。

この結果を表2および図3に示す。

これを報告書に示されている評価の例³⁾(表3)と比較すると、全領域では「〔差の平均値±1.96×差の標準偏差〕がすべて納まる」のレベル5に該当し、「一致性良好」となる。

評価濃度帯を区分したものについては、0ppb以上20ppb未満および20ppb以上40ppb未満の評価濃度帯では、「〔差の平均値±1.96×差の標準偏差〕がすべて納まる」のレベル5に該当し「一致性良好」となるが、40ppb以

表1 O_x と O_3 の測定結果

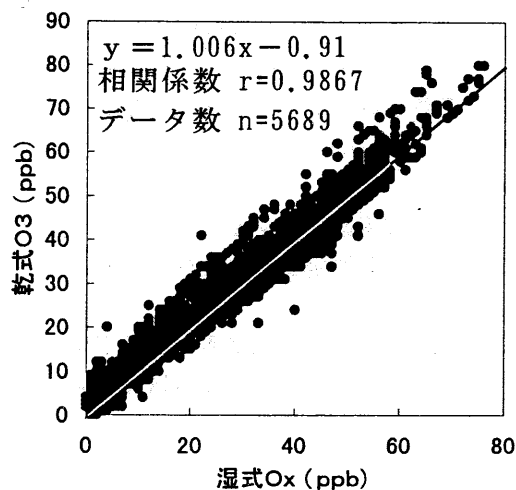
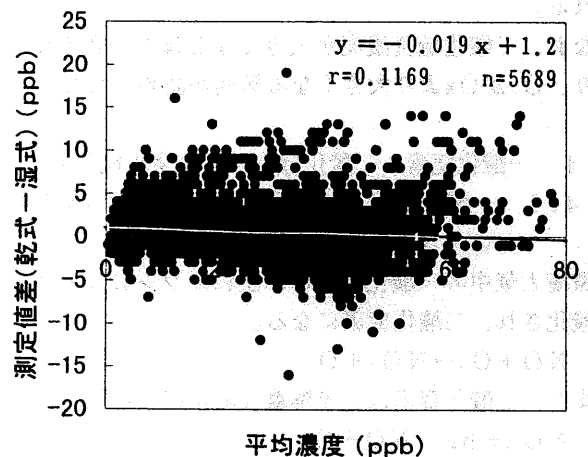
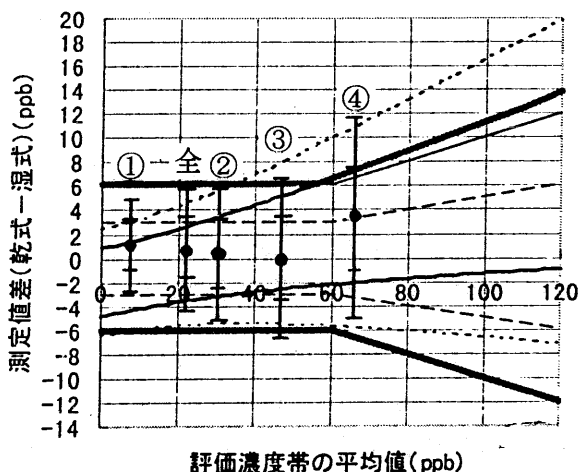
	昼間 測定 日数	昼 間 測 定 時 間	昼間の 1 時間 値の年 平均値	昼間の 1 時間 値が0.06ppm を超えた日数 と時間数		昼間の 1 時間 値が0.12ppm 以上の日数と 時間数		昼間の 1 時間 値の最 高値	昼間の日 最高 1 時 間値の年 平均値
	(日)	(時間)	(ppm)	(日)	(時間)	(日)	(時間)	(ppm)	(ppm)
O_x	255	3,693	0.025	15	43	0	0	0.076	0.039
O_3	255	3,693	0.026	18	66	0	0	0.080	0.041
参考	全対 象日 数	全対象 時間	全対象時間 の 1 時間値 の平均値	昼間の 1 時間値が 0.07ppm 以上の日 数と時間数					
	(日)	(時間)	(ppm)	(日)	(時間)				
O_x	255	5,689	0.021	3	11				
O_3	255	5,689	0.022	8	19				

表2 O_xとO₃の測定値の差と標準偏差

評価濃度帯		データ 数	評価濃度 帯の 平均値 (ppb)	差の 平均値 (ppb)	差の 標準 偏差σ (ppb)	平均±σ (ppb)	平均±1.96σ (ppb)
全	全領域	5689	21.75	0.79	2.67	-1.89~3.46	-4.45~6.02
①	0以上20未満	2835	7.69	1.20	2.03	-0.83~3.24	-2.78~5.19
②	20以上40未満	1913	29.96	0.39	2.89	-2.50~3.28	-5.28~6.05
③	40以上60未満	881	46.15	0.13	3.41	-3.28~3.53	-6.55~6.81
④	60以上	60	65.91	3.42	4.34	-0.92~7.76	-5.09~11.9

表3 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

一致性の評価	レベル	解析結果（一致性の目安の許容濃度に対して）
一致性良好	5	〔差の平均値±1.96×差の標準偏差〕がすべて納まる
一致性あり	4	〔差の平均値±差の標準偏差〕がすべて納まる
一致性ボーダーライン	3	差の平均値は納まるが、〔差の平均値+差の標準偏差〕または〔差の平均値-差の標準偏差〕が外れる
一致性に問題あり	2	〔差の平均値±1.96×差の標準偏差〕が一部納まる
一致性なし	1	〔差の平均値±1.96×差の標準偏差〕がすべて外れる


 図1 O_xとO₃の相関散布図

 図2 O₃・O_x平均とO₃-O_xの相関散布図


評価濃度帯の平均値(ppb)

- (注) 1 全・○内の数字は、表2の記号に同じ。
2 太線が一致性の目安。その他の線は報告書を参照。

図3 一致性の評価結果

上60ppb未満の評価濃度帯では、「〔差の平均値±差の標準偏差〕がすべて納まる」のレベル4に該当し「一致性あり」となる。60ppb以上の評価濃度帯では、「差の平均値+差の標準偏差」が7.8ppbとなり、一致性の目安となる7.3ppbをわずかに外れるため、「差の平均値は納まるが〔差の平均値±差の標準偏差〕が外れる」のレベル3に該当し「一致性ボーダーライン」となる。なお、60ppb以上の評価濃度帯におけるデータ数は60であり、全体の1割程度である。

以上から、報告書に基づく全領域の評価では一致性良好であるが、評価濃度が高くなるほど一致性が悪くなる。

4.3 二酸化硫黄

4.3.1 二酸化硫黄と $O_3 \cdot O_x$ 平均の関係

別図1の(1)に二酸化硫黄と $O_3 \cdot O_x$ 平均の相関散布図を、表4に相関係数等を示す。これによると、二酸化硫黄濃度と $O_x \cdot O_3$ 平均の相関は小さい。

4.3.2 二酸化硫黄と O_3-O_x の関係

別図2の(1)に二酸化硫黄と O_3-O_x の相関散布図を、表5に相関係数等を示す。これによると、二酸化硫黄濃度と O_3-O_x の相関は小さい。

4.3.3 二酸化硫黄濃度による O_3-O_x の評価

二酸化硫黄の測定結果の範囲を小さいものから順に5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を報告書に基づいて評価した。この結果を別表および別図3の(1)に示す。

これによると、二酸化硫黄濃度が0ppb以上1ppb以下、2ppbおよび3ppbの範囲では一致性良好となり、4ppbおよび5ppb以上（今回の調査期間においては最大17ppb）の範囲では一致性ありとなった。

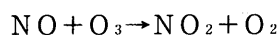
したがって、二酸化硫黄濃度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

なお、二酸化硫黄濃度が大きくなるほど一致性が悪くなり、 O_3 が O_x より大きくなる傾向が認められた。

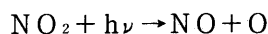
4.4 一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物

4.4.1 一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物と $O_3 \cdot O_x$ 平均の関係

環境大気中の一酸化窒素は、主にオゾンにより大気中で酸化され、二酸化窒素になる。



また、二酸化窒素は、光解離反応が起こる⁴⁾。



したがって、環境大気中における一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物（一酸化窒素+二酸化窒素）の濃度とオゾン濃度は、それぞれ相関関係がある。

別図1の(2)、(3)および(4)に一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物と $O_3 \cdot O_x$ 平均の相関散布図を、表4に相関係数等をそれぞれ示す。これによると、一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物の濃度と $O_3 \cdot O_x$ 平均は、一次関数としては相関係数が小さいものの、それぞれ負の相関が認められる。

4.4.2 一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物と O_3-O_x の関係

別図2の(2)、(3)および(4)に一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物と O_3-O_x の相関散布図を、表5に相関係数等をそれぞれ示す。これによると、一酸化窒素濃度、二酸化窒素および窒素酸化物の濃度と O_3-O_x の相関は、いずれも小さい。

4.4.3 一酸化窒素濃度、二酸化窒素および窒素酸化物の濃度による O_3-O_x の評価

一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物ごとに、測定結果の範囲を小さいものから順に5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を報告書に基づいて評価した。この結果を別表および別図3の(2)、(3)および(4)に示す。

これによると、一酸化窒素濃度が0ppb、4ppb以上13ppb以下および14ppb以上（今回の調査期間においては最大120ppb）の範囲では一致性良好となり、1ppbおよび2ppb以上3ppb以下の範囲では一致性ありとなった。

したがって、一酸化窒素濃度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

また、二酸化窒素濃度が13ppb以上19ppb以下および20ppb以上（今回の調査期間においては最大56ppb）の範囲では一致性良好となり、0ppb以上3ppb以下、4ppb以上7ppb以下および8ppb以上12ppb以下の範囲では一致性ありとなった。

したがって、二酸化窒素濃度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

さらに、窒素酸化物濃度が18ppb以上34ppb以下および35ppb以上（今回の調査期間においては最大169ppb）の範囲では一致性良好となり、0ppb以上4ppb以下、5ppb以上9ppb以下および10ppb以上17ppb以下の範囲では一致性ありとなった。

したがって、窒素酸化物濃度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

なお、一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物のいずれについても、濃度が大きくなるほど、明確ではないものの一致性がよくなる傾向が認められた。

これは、一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物の濃度と $O_3 \cdot O_x$ 平均は、負の相関が認められるため、一酸化窒素、二酸化窒素および窒素酸化物の濃度が大きいほど $O_x \cdot O_3$ 平均濃度が小さいことにより、 O_3 と O_x の一致性がよくなったと考えられる。

4.5 浮遊粒子状物質

4.5.1 浮遊粒子状物質と $O_3 \cdot O_x$ 平均の関係

別図1の(5)に浮遊粒子状物質と $O_3 \cdot O_x$ 平均の相関散布図を、表4に相関係数等を示す。これによると、浮遊粒子状物質濃度と $O_x \cdot O_3$ 平均の相関は小さい。

4.5.2 浮遊粒子状物質と O_3-O_x の関係

別図2の(5)に浮遊粒子状物質と O_3-O_x の相関散布図を、表5に相関係数等を示す。これによると、浮遊粒子状物質濃度と O_3-O_x の相関は小さい。

4.5.3 浮遊粒子状物質濃度による O_3-O_x の評価

浮遊粒子状物質の測定結果の範囲を小さいものから5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を報告書に基づいて評価した。この結果を別表および別図3の(5)に示す。

これによると、浮遊粒子状物質濃度が $0\mu g/m^3$ 以上 $8\mu g/m^3$ 以下、 $9\mu g/m^3$ 以上 $17\mu g/m^3$ 以下および $18\mu g/m^3$ 以上 $28\mu g/m^3$ 以下の範囲では一貫性良好となり、浮遊粒子状物質濃度が $29\mu g/m^3$ 以上 $42\mu g/m^3$ 以下および $43\mu g/m^3$ 以上(今回の調査期間においては最大 $202\mu g/m^3$)の範囲では一貫性ありとなった。

したがって、浮遊粒子状物質濃度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一貫性に影響はないと考えられる。

なお、浮遊粒子状物質濃度が大きくなるほど、明確ではないものの一貫性が悪くなり、 O_3 が O_x より大きくなる傾向が認められた。

4.6 メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素

4.6.1 メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素と $O_3 \cdot O_x$ 平均の関係

別図1の(6)、(7)および(8)にメタン、非メタン炭化水素および全炭化水素(メタン+非メタン炭化水素)と $O_3 \cdot O_x$ 平均の相関散布図を、表4に相関係数等をそれぞれ示す。これによると、非メタン炭化水素および全炭化水素の濃度と $O_3 \cdot O_x$ 平均は、それぞれわずかに負の相関が認められる。

4.6.2 メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素と O_3-O_x の関係

別図2の(6)、(7)および(8)にメタン、非メタン炭化水素および全炭化水素と O_3-O_x の相関散布図を、表5に相関係数等をそれぞれ示す。これによると、メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素の濃度と O_3-O_x の相関はいずれも小さい。

4.6.3 メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素の濃度による O_3-O_x の評価

メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素ごとに、測定結果の範囲を小さいものから順に5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を報告書に基づいて評価した。この結果を別表および別図3の(6)、(7)および(8)に示す。

これによると、メタン濃度が $1830ppbC$ 以上 $1850ppbC$ 以下、 $1860ppbC$ 以上 $1870ppbC$ 以下および $1880ppbC$ 以上(今回の調査期間においては最大 $2470ppbC$)の範囲では一貫性良好となり、 $1620ppbC$ 以上 $1790ppbC$ 以下および $1800ppbC$ 以上 $1820ppbC$ 以下の範囲では一貫性ありとなった。

したがって、メタン濃度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一貫性に影響はないと考えられる。

また、非メタン炭化水素濃度が $0ppbC$ 以上 $40ppbC$ 以下、 $50ppbC$ 以上 $60ppbC$ 以下および $100ppbC$ 以上 $140ppbC$ 以下

の範囲では一貫性良好となり、 $70ppbC$ 以上 $90ppbC$ 以下および $150ppbC$ 以上(今回の調査期間においては最大 $1230ppbC$)の範囲では一貫性ありとなった。

したがって、非メタン炭化水素濃度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一貫性に影響はないと考えられる。

さらに、全炭化水素濃度が $1650ppbC$ 以上 $1850ppbC$ 以下、 $1860ppbC$ 以上 $1900ppbC$ 以下、 $1950ppbC$ 以上 $2010ppbC$ 以下および $2020ppbC$ 以上(今回の調査期間においては最大 $3050ppbC$)の範囲では一貫性良好となり、 $1910ppbC$ 以上 $1940ppbC$ 以下の範囲では一貫性ありとなった。

したがって、全炭化水素濃度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一貫性に影響はないと考えられる。

なお、メタンについては、濃度が大きくなるほど明確ではないものの一貫性がよくなる傾向が認められたが、非メタン炭化水素については、濃度が大きくなるほど明確ではないものの一貫性が悪くなり、 O_3 が O_x より大きくなる傾向が認められた。

4.7 温度

4.7.1 温度と $O_3 \cdot O_x$ 平均の関係

別図1の(9)に温度と $O_3 \cdot O_x$ 平均の相関散布図を、表4に相関係数等を示す。これによると、温度と $O_x \cdot O_3$ 平均の相関は小さい。

4.7.2 温度と O_3-O_x の関係

別図2の(9)に温度と O_3-O_x の相関散布図を、表5に相関係数等を示す。これによると、温度と O_3-O_x はわずかに相関が認められ、温度が高くなると O_3-O_x が大きくなる傾向がある。

4.7.3 温度による O_3-O_x の評価

温度の測定結果の範囲を低いものから順に5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を報告書に基づいて評価した。この結果を別表および別図3の(9)に示す。

これによると、温度が $3.3^\circ C$ 以下(今回の調査期間においては最低 $-7.5^\circ C$)、 $3.4^\circ C$ 以上 $12.6^\circ C$ 以下および $12.7^\circ C$ 以上 $19.7^\circ C$ 以下の範囲では一貫性良好となり、 $19.8^\circ C$ 以上 $23.7^\circ C$ 以下および $23.8^\circ C$ 以上(今回の調査期間においては最高 $34.2^\circ C$)の範囲では一貫性ありとなった。

したがって、温度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一貫性に影響はないと考えられる。

なお、温度が高くなるほど、明確ではないものの一貫性が悪くなり、 O_3 が O_x より大きくなる傾向が認められた。

4.8 湿度

4.8.1 湿度と $O_3 \cdot O_x$ 平均の関係

別図1の(10)に湿度と $O_3 \cdot O_x$ 平均の相関散布図を、表

4に相関係数等を示す。これによると、湿度と $O_x \cdot O_3$ 平均は、負の相関が認められる。

4.8.2 湿度と O_3-O_x の関係

別図2の(10)に湿度と O_3-O_x の相関散布図を、表5に相関係数等を示す。これによると、湿度と O_3-O_x の相関は小さい。

4.8.3 湿度による O_3-O_x の評価

湿度の測定結果の範囲を低いものから順に5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を報告書に基づいて評価した。この結果を別表および別図3の(10)に示す。

これによると、湿度が79%以上88%以下、89%以上95%以下および96%以上の範囲では一致性良好となり、62%以下（今回の調査期間においては最低12%）および63%以上78%以下の範囲では一致性ありとなった。

したがって、湿度によるオキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

なお、湿度が高くなるほど、明確ではないものの一致性がよくなる傾向が認められた。

紫外線吸収法に基づくオゾン測定機の代表的な干渉成分の一つは水分であるが、今回使用した乾式オゾン自動

測定機は、大気試料流路と比較ガス流路により構成され、これらの紫外線吸収の差をとることにより水分等の干渉ガスの影響を低減している。今回の結果によれば、実際の環境大気の測定においても湿度による干渉は認められない。

湿度が高くなるほど明確ではないものの一致性がよくなる傾向が認められたことは、湿度と $O_x \cdot O_3$ 平均に負の相関が認められるため、湿度が高いほど $O_x \cdot O_3$ 平均が小さいことにより、 O_3 と O_x の一致性がよくなったと考えられる。

4.9 総合評価

二酸化硫黄、一酸化窒素、二酸化窒素、窒素酸化物、浮遊粒子状物質、メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素の各項目ならびに温度および湿度の気象条件の程度により、おおむね5等分となるよう測定結果の範囲を小さいものから順に5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を報告書に基づいて評価した。

いずれの項目および気象条件においても、湿式オキシダント自動測定機と乾式オゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

特に、最も影響が懸念される湿度についても、実際の

表4 比較対象項目と $O_3 \cdot O_x$ の関係

比較対象項目	相 関 式	相関係数 r	データ数
二 酸 化 硫 黄	$y = 0.016x + 2.5$	0.1605	5653
一 酸 化 窒 素	$y = -0.47x + 19$	0.5137	5653
二 酸 化 窒 素	$y = -0.37x + 20$	0.6420	5653
窒 素 酸 化 物	$y = -0.84x + 39$	0.6181	5653
浮遊粒子状物質	$y = -0.31x + 33$	0.2469	5634
メ タ ン	$y = -1.2x + 1870$	0.2636	5500
非メタン炭化水素	$y = -1.9x + 138$	0.4228	5500
全 炭 化 水 素	$y = -3.1x + 2008$	0.4467	5500
温 度	$y = 0.086x + 13$	0.1436	5688
湿 度	$y = -0.68x + 95$	0.6352	5174

表5 比較対象項目と O_3-O_x の関係

比較対象項目	相 関 式	相関係数 r	データ数
二 酸 化 硫 黄	$y = 0.39x - 0.31$	0.2396	5653
一 酸 化 窒 素	$y = 0.016x + 0.64$	0.08768	5653
二 酸 化 窒 素	$y = 0.020x + 0.54$	0.07037	5653
窒 素 酸 化 物	$y = 0.011x + 0.56$	0.08889	5653
浮遊粒子状物質	$y = 0.035x - 0.14$	0.2679	5634
メ タ ン	$y = -0.0027x + 5.8$	0.0726	5500
非メタン炭化水素	$y = 0.010x - 0.16$	0.2776	5500
全 炭 化 水 素	$y = 0.0032x - 5.5$	0.1353	5500
温 度	$y = 0.11x - 0.76$	0.3912	5688
湿 度	$y = -0.011x + 1.5$	0.07936	5174

環境大気において湿式オキシダント自動測定機と乾式オゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

5 まとめ

延べ6000時間弱にわたり、実際の環境大気において湿式測定法であるオキシダント自動測定機と乾式測定法であるオゾン自動測定機の並行試験を行い、他の大気汚染物質や気象条件との比較を行った。

- (1) O_x と O_3 の測定結果を比較すると、昼間の1時間値の年平均値、昼間の1時間値の最高値および昼間の日最高1時間値の年平均値にはほとんど差がないものの、昼間の1時間値が 0.06ppm を超えた時間数において O_3 が O_x よりも5割程度多くなっている。
- (2) オキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一致性について、報告書に基づく全領域の評価では「〔差の平均値 $\pm 1.96 \times$ 差の標準偏差〕がすべて納まる」のレベル5に該当し一致性良好であるが、評価濃度帯を区分したものについては、評価濃度が高くなるほど一致性が悪くなる。
- (3) 二酸化硫黄、一酸化窒素、二酸化窒素、窒素酸化物、浮遊粒子状物質、メタン、非メタン炭化水素および全炭化水素の各項目ならびに温度および湿度の気象条件の程度によりおおむね5等分となるよう測定結果の範

囲を小さいものから順に5分割し、各分割範囲毎に、 O_3-O_x を報告書に基づいて評価した。いずれの項目および気象条件においても、測定結果の範囲ごとに一致性良好または一致性ありとなり、オキシダント自動測定機とオゾン自動測定機の一致性に影響はないと考えられる。

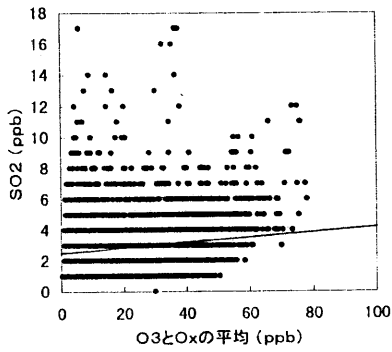
- (4) 二酸化硫黄、粒子状物質、非メタン炭化水素および温度については、必ずしも明確ではないものの、値が大きくなるほど一致性が悪くなり、 O_3 が O_x より大きくなる傾向が認められた。

参考文献

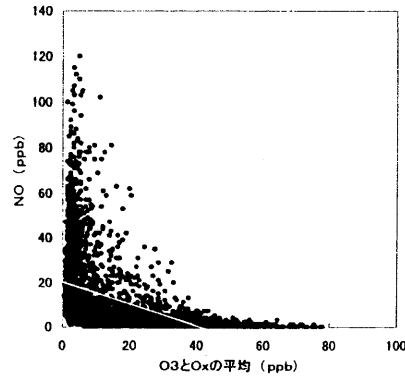
- 1) 吉川昌範ほか：福井県環境科学センター年報，27，pp.75-80，1997.
- 2) 社団法人日本環境技術協会：平成9年度環境庁委託業務結果報告書「環境大気モニタリング適正化事業」「環境大気常時監視自動測定機による測定値の評価」，pp.15-24，平成10年3月.
- 3) 同上，p.22.
- 4) 公害研究対策センター：窒素酸化物総量規制マニュアル〔増補改訂版〕環境庁大気保全局大気規制課編，p.215，1995

別表 比較対象項目の濃度または程度ごとのO₃とO_xの測定値の差と標準偏差

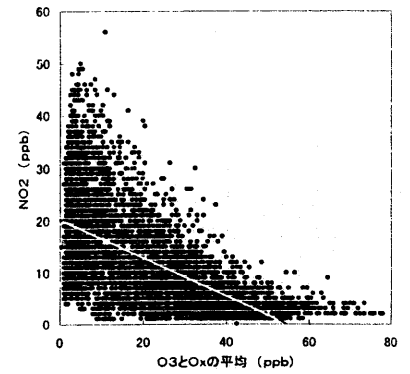
比較対象項目	番号	対象項目濃度	対象項目平均濃度	データ数	O ₃ ・O _x 平均値	O ₃ -O _x (差)の平均値	差の標準偏差σ	平均±σ	平均±1.96σ
		(ppb)	(ppb)		(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)
二酸化硫黄	①	0 ~ 1	1.00	799	19.76	-0.14	2.09	-2.23~1.95	-4.24~3.96
	②	2	2.00	2183	19.10	0.38	2.23	-1.85~2.61	-3.99~4.75
	③	3	3.00	1227	21.88	0.96	2.66	-1.69~3.62	-4.24~6.17
	④	4	4.00	701	26.56	1.48	3.04	-1.57~4.52	-4.49~7.44
	⑤	5 ~	6.11	743	26.70	2.08	3.25	-1.16~3.33	-4.28~8.45
一酸化窒素	①	0	0.00	699	37.59	0.44	2.82	-2.38~3.26	-5.09~5.96
	②	1	1.00	1450	32.53	0.62	3.19	-2.57~3.81	-5.63~6.87
	③	2 ~ 3	2.39	1198	24.05	0.59	2.82	-2.24~3.41	-4.93~6.12
	④	4 ~ 13	7.23	1181	12.59	0.99	2.30	-1.31~3.29	-3.52~5.50
	⑤	14 ~	33.40	1125	5.05	1.18	1.90	-0.72~3.08	-2.54~4.90
二酸化窒素	①	0 ~ 3	2.27	1095	38.89	0.35	3.08	-2.73~3.44	-5.69~6.40
	②	4 ~ 7	5.40	1216	31.04	0.62	3.08	-2.46~3.70	-5.41~6.66
	③	8 ~ 12	9.94	1140	18.69	0.90	2.63	-1.72~3.53	-4.25~6.05
	④	13 ~ 19	15.77	1036	11.45	1.07	2.16	-1.09~3.24	-3.17~5.31
	⑤	20 ~	27.14	1166	7.98	0.97	2.16	-1.20~3.14	-3.28~5.22
窒素酸化物	①	0 ~ 4	2.84	1128	38.65	0.40	3.08	-2.68~3.47	-5.63~6.42
	②	5 ~ 9	6.84	1155	31.76	0.59	3.08	-2.49~3.67	-5.44~6.63
	③	10 ~ 17	13.14	1096	21.13	0.81	2.79	-1.98~3.59	-4.65~6.27
	④	18 ~ 34	24.64	1159	11.25	1.04	2.19	-1.15~3.23	-3.25~5.34
	⑤	35 ~	58.07	1115	5.66	1.08	2.00	-0.92~3.07	-2.84~4.99
		(μg/m ³)	(μg/m ³)		(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)
浮遊粒子状物質	①	0 ~ 8	3.88	1112	29.12	-0.08	2.76	-2.84~2.67	-5.48~5.32
	②	9 ~ 17	12.95	1141	24.38	0.30	2.49	-2.19~2.79	-4.58~5.17
	③	18 ~ 28	23.02	1169	20.43	0.66	2.44	-1.77~3.10	-4.11~5.43
	④	29 ~ 42	35.16	1116	18.66	1.31	2.53	-1.22~3.84	-3.65~6.27
	⑤	43 ~	58.73	1096	16.37	1.83	2.72	-0.89~4.56	-3.50~7.17
		(ppbC)	(ppbC)		(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)
メタン	①	1620~1790	1752	943	24.58	1.55	2.63	-1.08~4.18	-3.60~6.70
	②	1800~1820	1812	1066	29.01	1.06	3.24	-2.18~4.31	-5.29~7.42
	③	1830~1850	1845	1435	24.46	0.20	2.70	-2.50~2.90	-5.09~5.49
	④	1860~1870	1864	1099	16.91	0.58	2.47	-1.89~3.05	-4.26~5.43
	⑤	1880~	1946	957	11.93	1.00	1.96	-0.96~2.95	-2.84~4.83
非炭化水素	①	0 ~ 40	19.66	1121	32.75	-0.59	2.51	-3.10~1.93	-5.51~4.34
	②	50 ~ 60	55.11	929	27.41	0.32	2.61	-2.29~2.94	-4.80~5.45
	③	70 ~ 90	80.28	1215	22.07	1.03	2.59	-1.55~3.62	-4.04~6.11
	④	100 ~ 140	115.39	1127	16.39	1.33	2.33	-1.00~3.65	-3.23~5.88
	⑤	150 ~	207.85	1108	10.59	1.88	2.69	-0.81~4.57	-3.40~7.16
全炭化水素	①	1650~1850	1808	1022	29.53	0.66	2.70	-2.04~3.36	-4.63~5.95
	②	1860~1900	1880	1277	30.99	0.09	2.93	-2.85~3.02	-5.66~5.83
	③	1910~1940	1924	930	24.35	0.59	2.81	-2.22~3.40	-4.92~6.10
	④	1950~2010	1977	1122	14.86	1.21	2.41	-1.20~3.63	-3.52~5.95
	⑤	2020~	2105	1149	8.82	1.55	2.26	-0.71~3.81	-2.87~5.98
		(°C)	(°C)		(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)
温度	①	~ 3.3	0.61	1145	18.27	-0.68	2.37	-3.05~1.68	-5.33~3.96
	②	3.4~12.6	6.58	1130	22.99	0.37	2.04	-1.67~2.41	-3.63~4.36
	③	12.7~19.7	16.73	1138	19.48	0.07	1.97	-1.90~2.04	-3.79~3.94
	④	19.8~23.7	21.89	1135	19.91	1.81	2.64	-0.83~4.45	-3.37~6.99
	⑤	23.8~	26.41	1140	28.10	2.37	2.94	-0.58~5.31	-3.40~8.13
		(%)	(%)		(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)	(ppb)
湿度	①	~ 62	50.75	1025	38.62	0.96	3.02	-2.07~3.98	-4.97~6.88
	②	63 ~ 78	70.71	1049	28.45	0.54	2.80	-2.26~3.33	-4.95~6.02
	③	79 ~ 88	84.10	973	19.93	0.45	2.41	-1.97~2.86	-4.28~5.18
	④	89 ~ 95	91.63	1074	14.03	0.47	2.06	-1.59~2.53	-3.56~4.51
	⑤	96 ~	98.09	1053	11.68	0.37	2.23	-1.86~2.60	-4.01~4.74



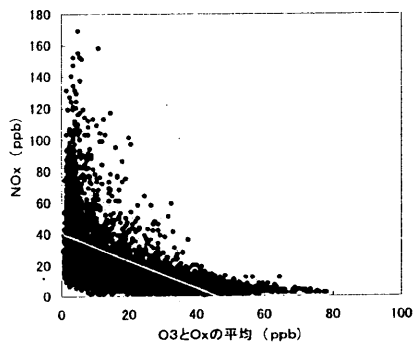
(1) 二酸化硫黄



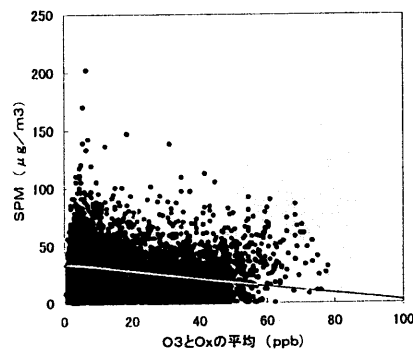
(2) 一酸化窒素



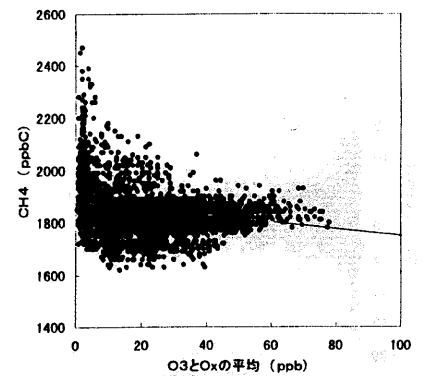
(3) 二酸化窒素



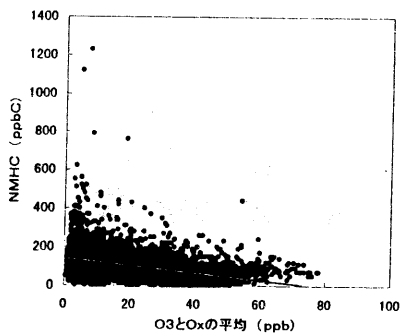
(4) 窒素酸化物



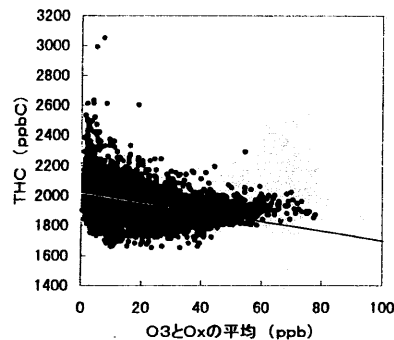
(5) 浮遊粒子状物質



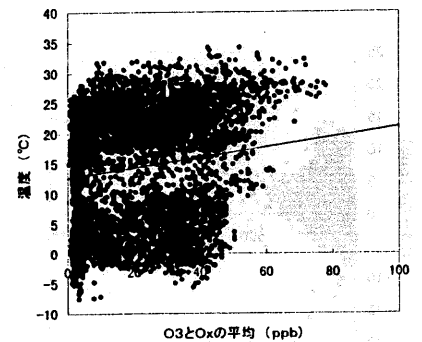
(6) メタン



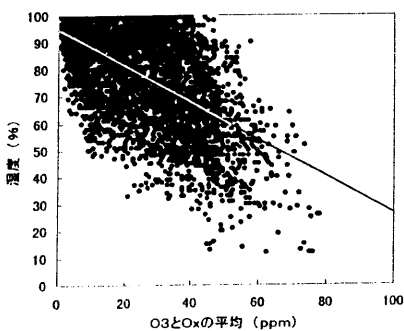
(7) 非メタン炭化水素



(8) 全炭化水素

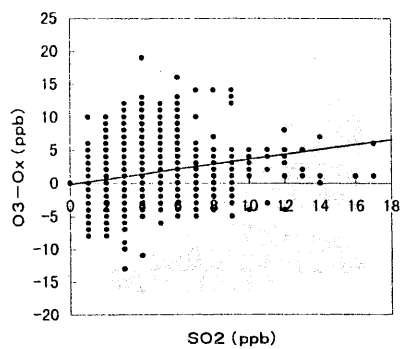


(9) 温度

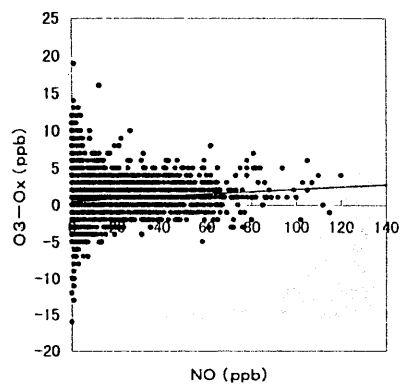


(10) 湿度

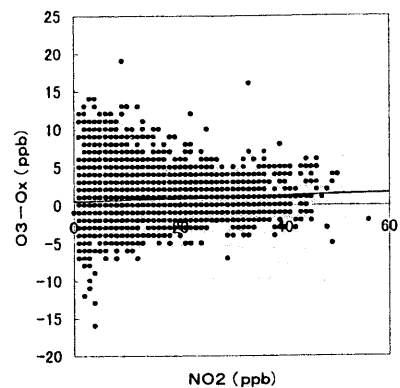
別図1 比較対象項目とO₃・OX平均の相関散布図



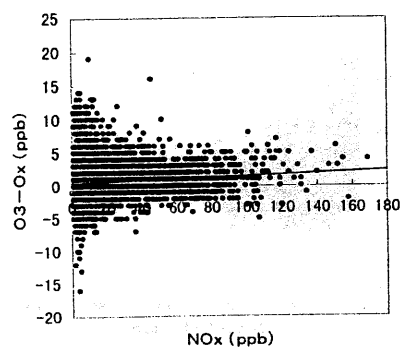
(1) 二酸化硫黄



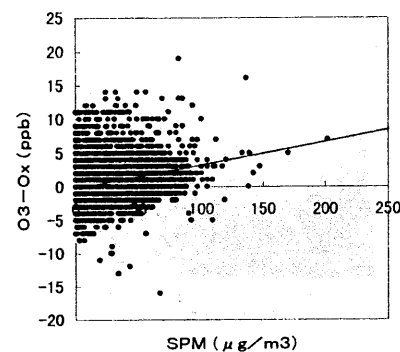
(2) 一酸化窒素



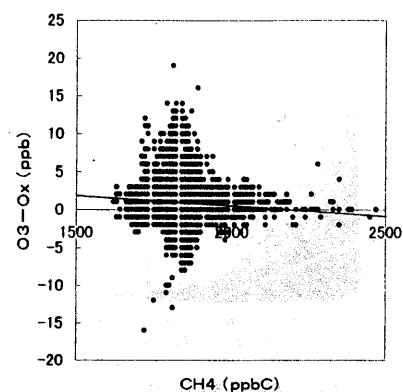
(3) 二酸化窒素



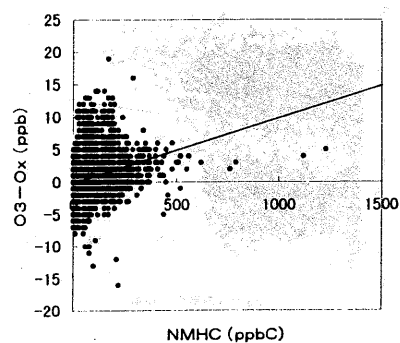
(4) 窒素酸化物



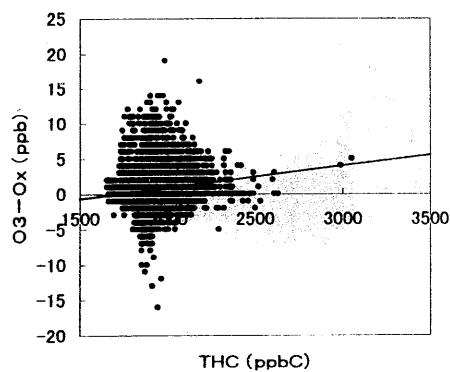
(5) 浮遊粒子状物質



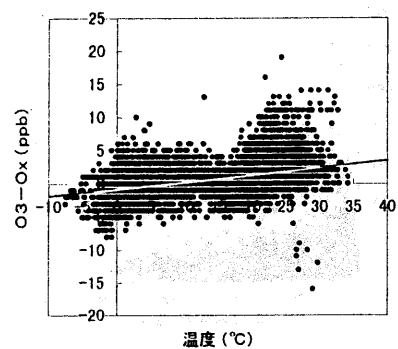
(6) メタン



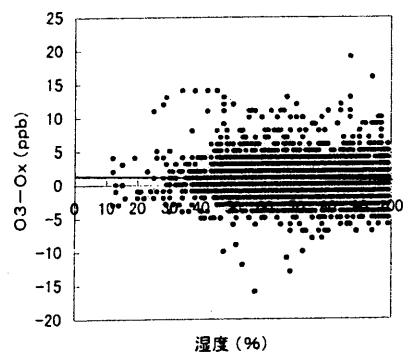
(7) 非メタン炭化水素



(8) 全炭化水素

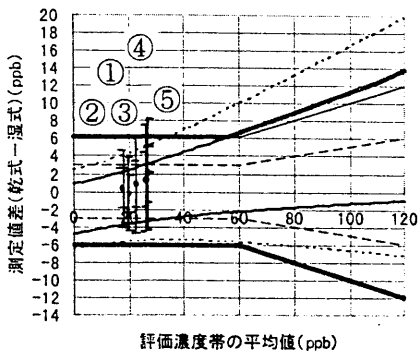


(9) 温度

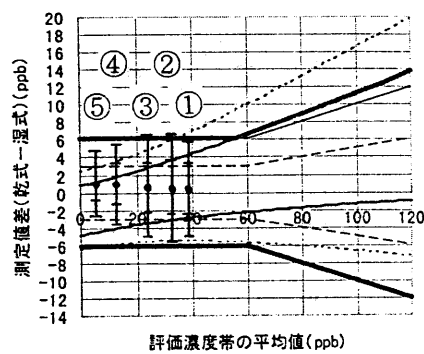


(10) 湿度

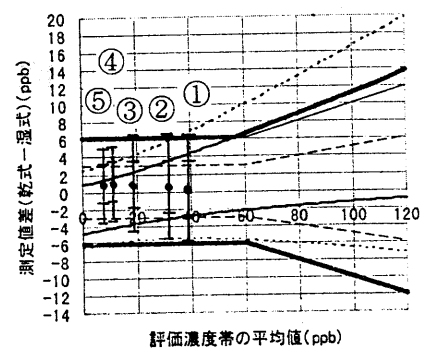
別図2 比較対象項目とO₃-Oxの相関散布図



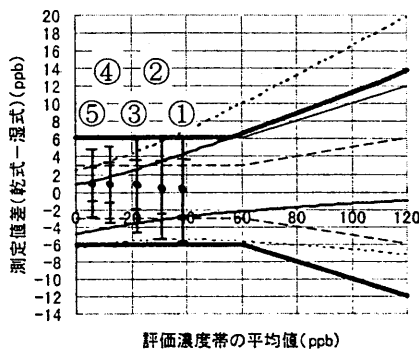
(1) 二酸化硫黄



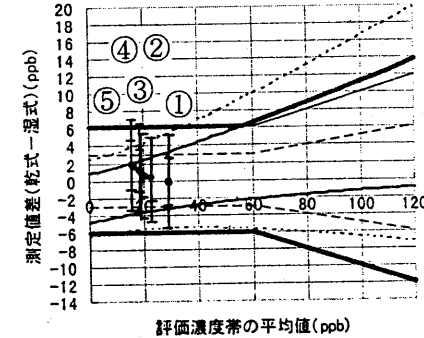
(2) 一酸化窒素



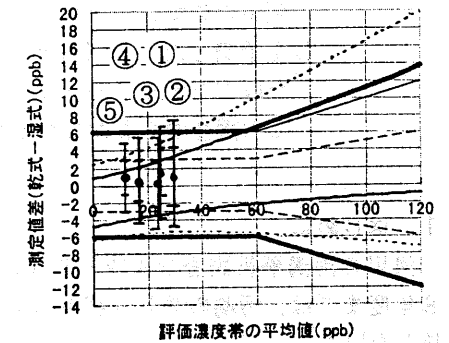
(3) 二酸化窒素



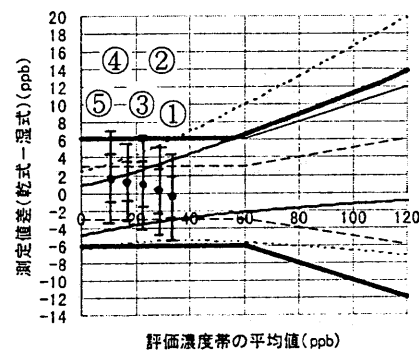
(4) 窒素酸化物



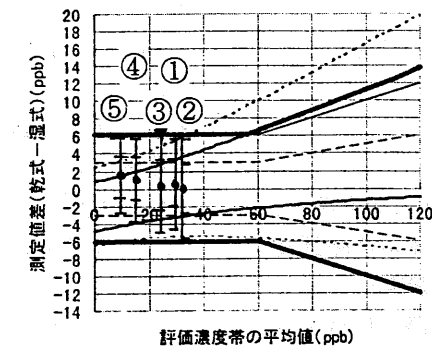
(5) 浮遊粒子状物質



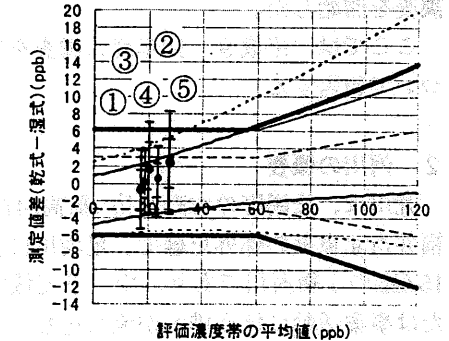
(6) メタン



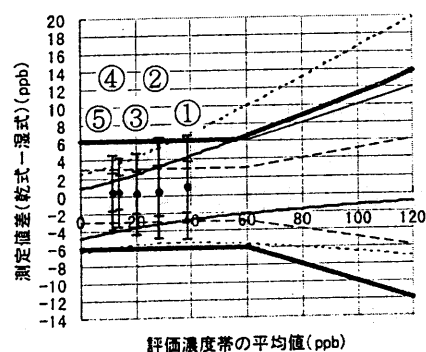
(7) 非メタン炭化水素



(8) 全炭化水素



(9) 温度



(10) 湿度

(注)

- 1 ○内の番号は、別表の対象項目濃度の区分の番号に同じ。
- 2 太線が一致性の目安。その他の線は報告書を参照。

別図3 比較対象項目の濃度または程度ごとの一致性の評価結果