

ノート

環境大気測定に係る湿式自動測定機と乾式自動測定機の測定値の比較

吉川 昌 範・宇都宮 高 栄

Comparative Study of the Values Measured by Wet Type Air Analyser and Dry Type One

Masanori YOSHIKAWA, Takae UTSUNOMIYA

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、二酸化硫黄、二酸化窒素および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、乾式測定法といわれる湿式測定法の並行試験を行い、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」¹⁾（以下「報告書」という。）に基づき測定値の評価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

- ・二酸化硫黄 平成9年7月8日～8月23日
- ・窒素酸化物（一酸化窒素、二酸化窒素）
平成9年9月9日～11月9日
- ・オキシダント 平成9年5月1日～6月30日

2.3 測定方法

- ・二酸化硫黄
 - 湿式 溶液導電率法
 - 乾式 紫外線蛍光法
- ・窒素酸化物
 - 湿式 ザルツマン試薬を用いる吸光光度法
 - 乾式 化学発光法
- ・オキシダント
 - 湿式 中性ヨウ化カリウムを用いる吸光光度法
 - 乾式 紫外線吸収法

3 評価方法

報告書²⁾に基づき、二酸化硫黄は日平均値および1時間値、二酸化窒素は日平均値、オキシダントは1時間値で評価した。一酸化窒素は、二酸化窒素と同様に日平均値で評価した。

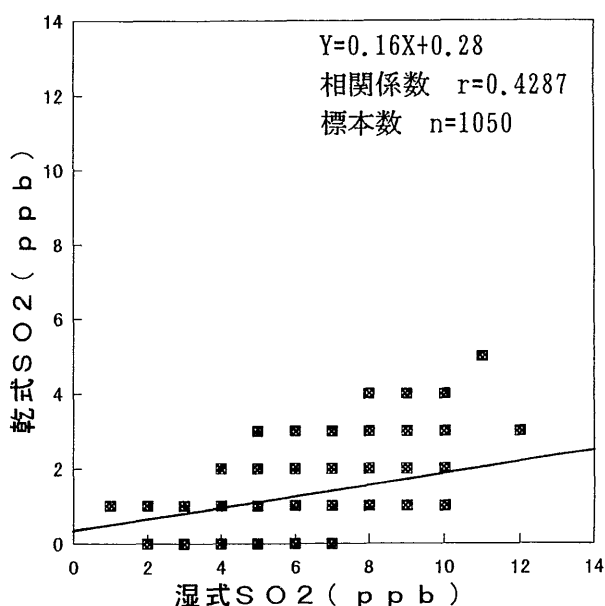
4 結果および考察

4.1 二酸化硫黄

4.1.1 1時間値による評価

図1に湿式測定法による測定値（1時間値）と乾式測定法による測定値（1時間値）の相関散布図を、図2に両測定法による1時間値の平均と差の相関散布図を示す。

図1のとおり1時間値の相関はあまりよくなく、また、乾式測定法による測定値が湿式測定法によるものに比べて低い。図2から測定値の差の分布は測定濃度（1時間値の平均）に依存し、測定濃度が高いほど測定値の差が大きくなり、乾式測定法による測定値が低くなっていることがわかる。

図1 相関散布図 (SO₂, 1時間値)

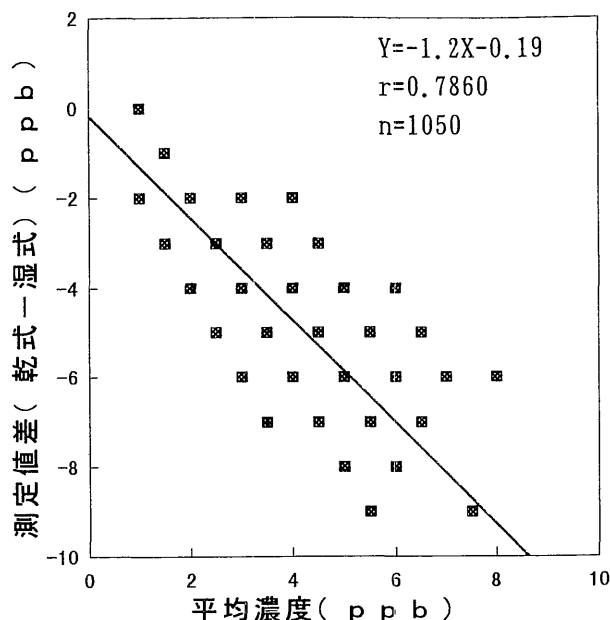
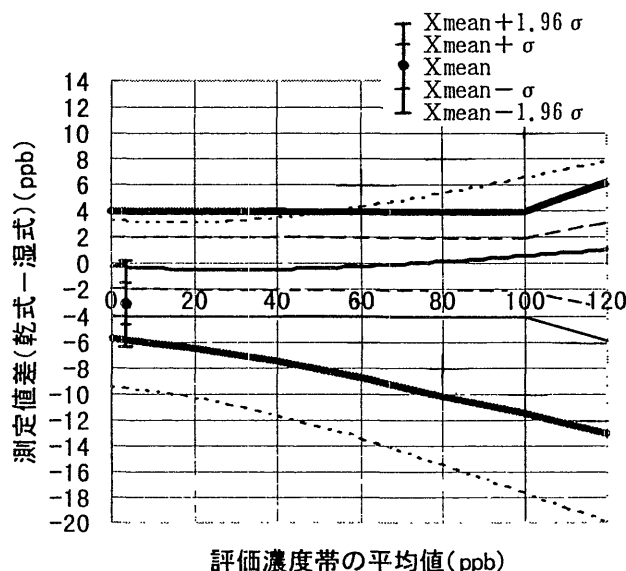


図2 1時間値の平均と差の相関散布図

両測定値の差の分布は濃度に依存するが、全体的に濃度が低いため、評価濃度帯を細分せずに測定値の差と標準偏差を求めた。表1および図3にその結果を示す。

これを報告書に示されている評価の例³⁾(表2)と比較すると、「[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。ただし、ばらつきよりも偏りに問題があると考えられる。したがって、湿式測定機において測定値が高くなる原因または乾式測定機において測定値が低くなる原因を究明する必要がある。特に、センター局が環境科学センターの敷地内であることや湿式測定法の測定原理を考慮すると、酸性物質等の影響について検討する必要があると考えられる。



太実線が一致性の目安。その他の線は報告書を参照(以下、同じ。)
(1時間値の目安は報告書に記載がないため、同様な考え方で設定。)

図3 一致性の評価結果(SO₂, 1時間値)

4.1.2 日平均値による評価

図4に湿式測定法による日平均値と乾式測定法による日平均値の相関散布図を、図5に両測定法による日平均値の平均と差の相関散布図を示す。

図4のとおり日平均値の相関は1時間値の場合と同様にあまりよくなく、また、乾式測定法による値が湿式測定法によるものに比べて低い。図5から測定値の差の分布は測定濃度(日平均値の平均)に依存し、1時間値よりも相関がいい。

日平均値の差の分布は濃度に依存するが、全体的に濃度が低いため、1時間値の場合と同様に評価濃度帯を細分せずに日平均値の差と標準偏差を求めた。表1および図6にその結果を示す。これを表2と比較すると、「[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。

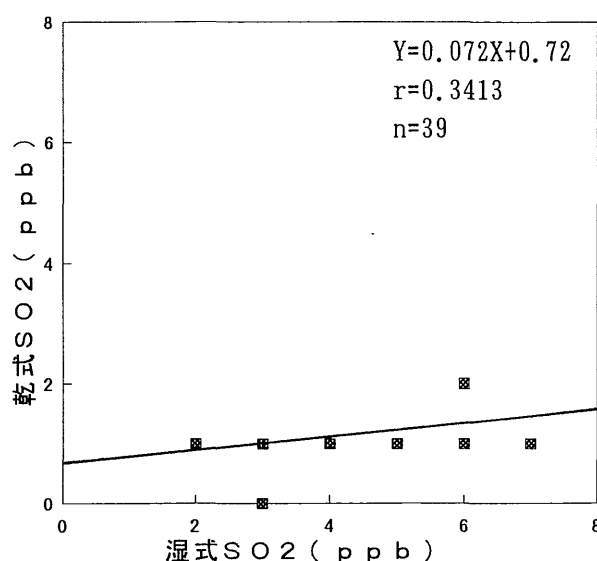


図4 相関散布図(SO₂, 日平均値)

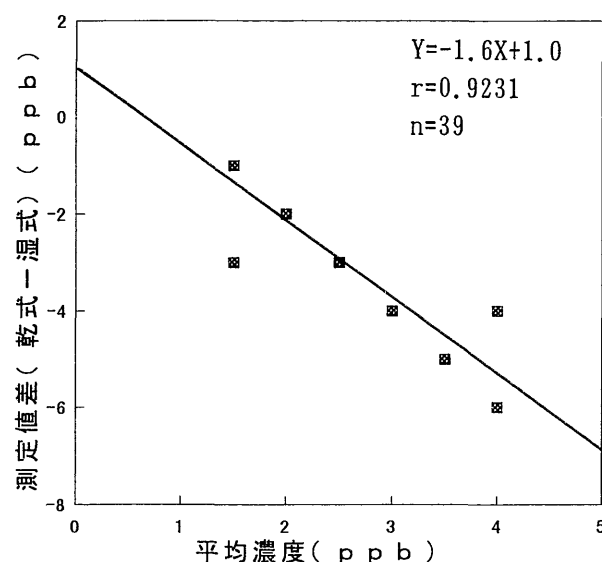


図5 日平均値の平均と差の相関散布図

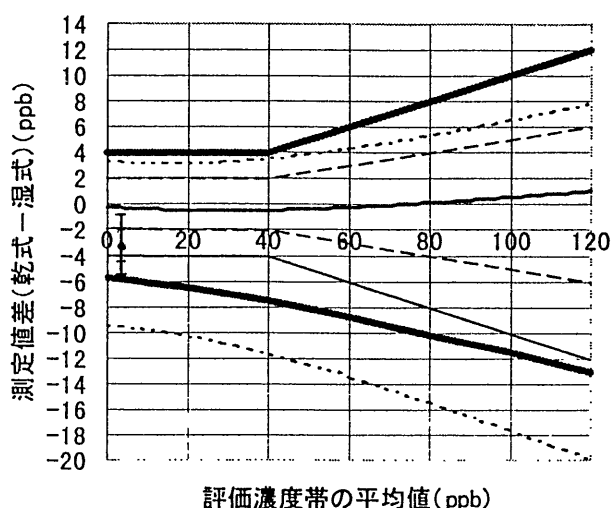


図6 一致性の評価結果 (SO₂, 日平均値)

4.2 窒素酸化物

4.2.1 二酸化窒素

図7に湿式測定法による日平均値と乾式測定法による日平均値の相関散布図を、図8に両測定法による日平均値の平均と差の相関散布図を示す。

図7のとおり日平均値の相関は二酸化硫黄に比べ非常にいい。図8から測定値の差の分布は測定濃度（日平均値の平均）に依存していないと考えられる。

そこで、評価濃度帯を細分せずに測定値の差と標準偏差を求めた。表1および図9にその結果を示す。

これを表2と比較すると、「[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。

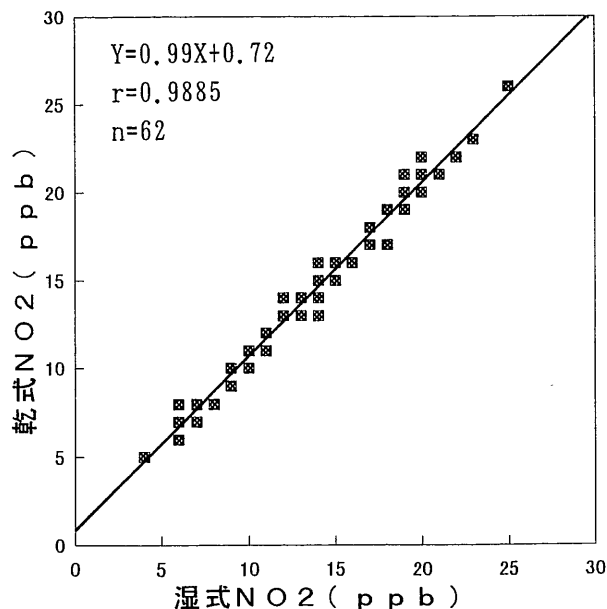


図7 相関散布図 (NO₂, 日平均値)

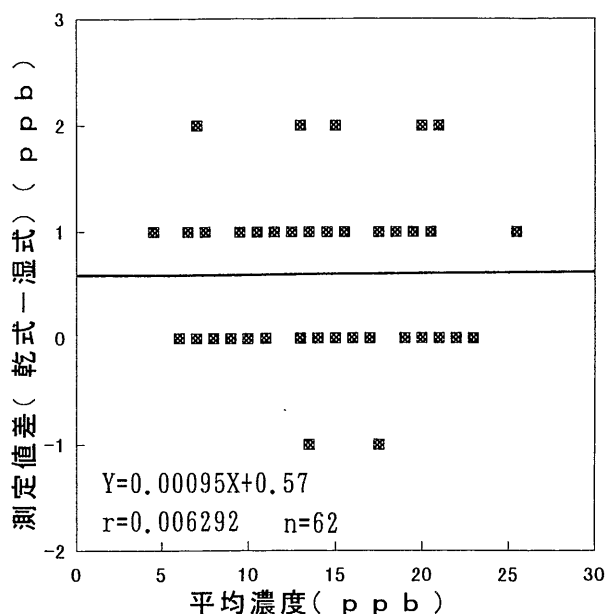


図8 日平均値の平均と差の相関散布図

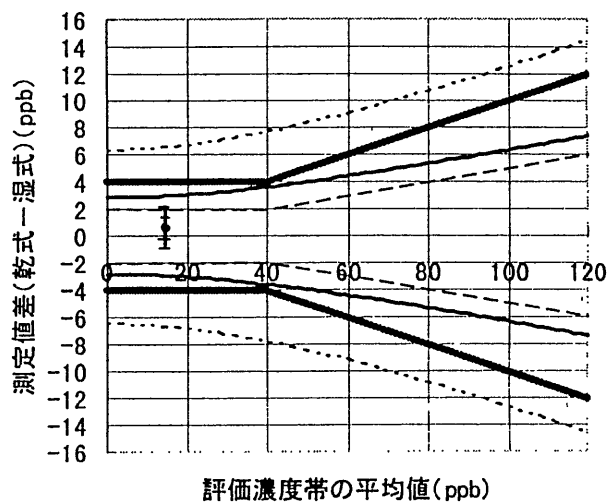


図9 一致性の評価結果 (NO₂, 日平均値)

4.2.2 一酸化窒素

図10に湿式測定法による日平均値と乾式測定法による日平均値の相関散布図を、図11に両測定法による日平均値の平均と差の相関散布図を示す。

図10のとおり日平均値の相関は二酸化窒素に比べやや劣るものの非常にいい。図11から測定値の差の分布は二酸化窒素の場合と異なり、測定濃度（日平均値の平均）に依存し、測定濃度が高いほど測定値の差が大きく、乾式測定法による測定値が低くなっていることがわかる。

そこで、評価濃度帯を20ppb未満と20ppb以上の2つに区分し、それぞれの評価濃度帯ごとに測定値の差と標準偏差を求めた。表1および図12にその結果を示す。

これを表2と比較すると、20ppb未満の評価濃度帯では「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

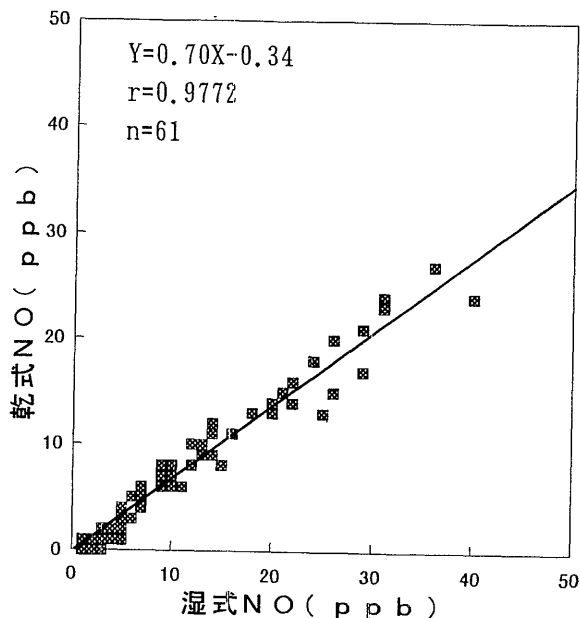


図10 相関散布図 (NO, 日平均値)

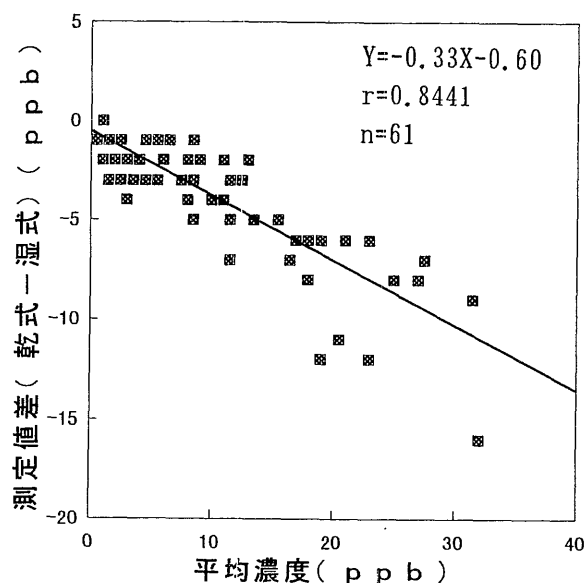


図11 日平均値の平均と差の相関散布図

ライン」となる。20ppb以上の評価濃度帯では「〔差の平均値 $\pm 1.96 \times$ 差の標準偏差〕が一部納まる」のレベル2に該当し、「一致性に問題あり」となる。この事例においても報告書の国設B局の例⁹⁾と同様に乾式自動測定機のゼロ点校正や両自動測定機のスパンチェック、湿式自動測定機の酸化率のチェック等が必要である。

4.3 オキシダント

図13に湿式測定法による1時間値と乾式測定法による1時間値の相関散布図を、図14に両測定法による1時間値の平均と差の相関散布図を示す。

図13のとおり1時間値の相関は二酸化硫黄、窒素酸化物に比べて最もいい。図14から測定値の差の分布は測定

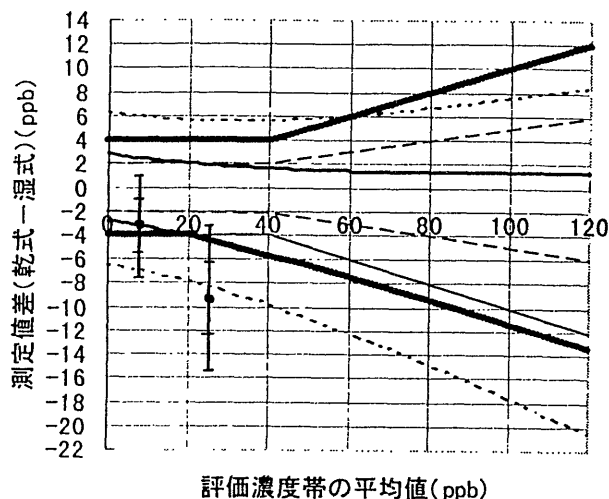


図12 一致性の評価結果 (NO, 日平均値)

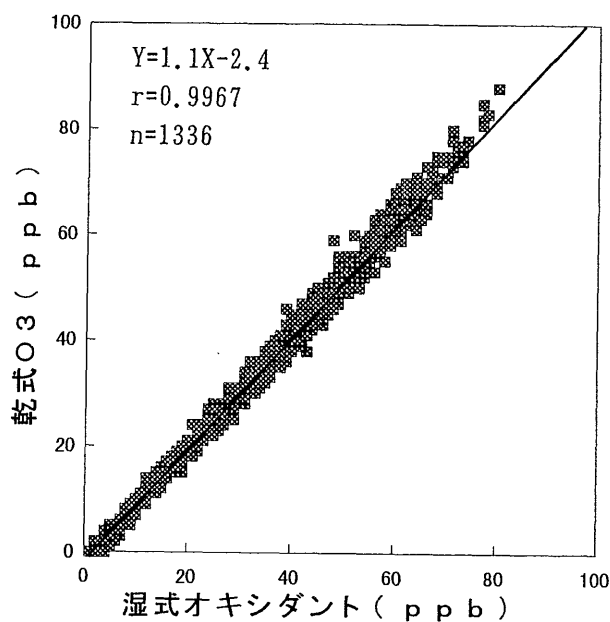


図13 相関散布図 (オキシダント, 1時間値)

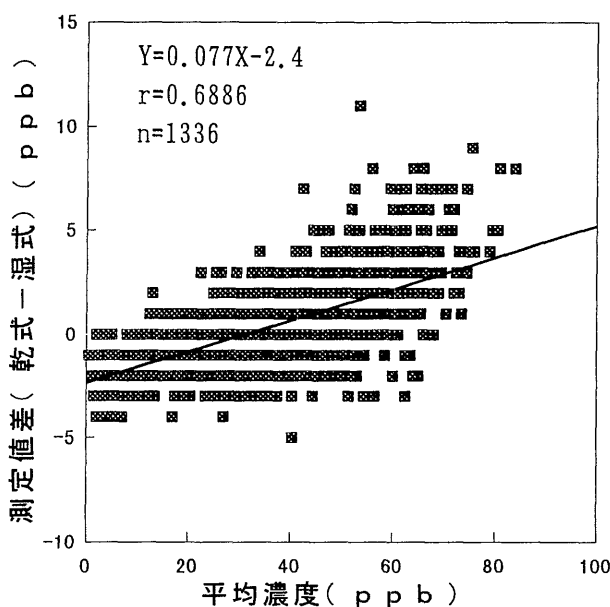


図14 1時間値の平均と差の相関散布図

濃度（1時間値の平均）に依存し、測定濃度が高いほど測定値の差が大きく、乾式測定法による測定値が高くなっていることがわかる。

そこで、評価濃度帯を0 ppb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、それぞれの評価濃度帯ごとに測定値の差と標準偏差を求めた。表1および図15にその結果を示す。

これを表2と比較すると、60ppb以上の評価濃度帯でわずかに「差の平均値+1.96×差の標準偏差」が外れるものの、その他の評価濃度帯すべてについて「〔差の平均値±1.96×差の標準偏差〕がすべて納まる」のレベル

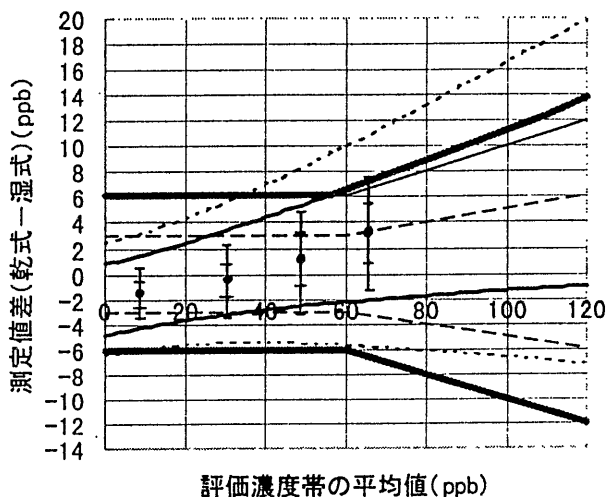


図15 一致性の評価結果（オキシダント，1時間値）

表1 測定値の差と標準偏差

項 目		評価濃度帯 (ppb)	評価濃度帯 の 平均 値 (ppb)	差 の 平均 値 Xmean (ppb)	差 の 標準偏差 σ (ppb)	Xmean±1.96σ (ppb)
二酸化硫黄	1時間値	全 領 域	2.51	-3.14	1.63	- 6.35～ 0.056
	日平均値	全 領 域	2.62	-3.18	1.24	- 5.61～-0.75
二酸化窒素	日平均値	全 領 域	13.74	0.58	0.71	- 0.81～ 1.97
一酸化窒素	日平均値	0 以上20未満	7.96	-3.19	2.23	- 7.56～ 1.17
		20 以上	25.6	-9.22	3.08	-15.27～-3.18
オキシダント	1時間値	0 以上20未満	9.02	-1.46	1.01	- 3.44～ 0.53
		20 " 40 "	30.5	-0.37	1.43	- 3.17～ 2.44
		40 " 60 "	48.9	1.19	1.98	- 2.69～ 5.08
		60 "	65.9	3.28	2.34	- 1.31～ 7.87

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

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

5に該当し、「一致性良好」となる。

4.4 総合評価

二酸化硫黄の評価結果と一酸化窒素の評価結果を比較すると、ともに日平均値の場合であっても、二酸化硫黄の場合は湿式測定法と乾式測定法の測定値の相関はよくないが、測定値の差と標準偏差を用いた評価では一致性ありとなり、一酸化窒素の場合は相関がいいにも関わらず一致性に問題ありとなった。これは、二酸化硫黄の評価濃度の範囲が0～10ppbであるのに対し、一酸化窒素は0～40ppbであり、評価濃度の違いによると考えられる。特に評価濃度の範囲が広い領域においては、単に相関と回帰による評価において相関がいい場合でも、差の平均と標準偏差による評価では一致性がよくないと判断される場合があるため、双方の評価方法の特性を十分に考慮し、評価する必要がある。逆に数ppbの濃度の狭い範囲においては、相関がよくない場合でも差の平均と標準偏差による評価では一致性ありと判断される場合がある。

今回の評価においては、少なくとも環境基準の定まっている二酸化硫黄、二酸化窒素およびオキシダントについて乾式測定法と湿式測定法の一致性について実用上の重大な問題はなく、それぞれの測定法による特性を踏まえた上で、評価結果をもとに必要な維持管理や精度向上のための対策を講じることで十分な測定値の継続性が得られると考えられる。

5 まとめ

二酸化硫黄、窒素酸化物（二酸化窒素、一酸化窒素）およびオキシダントについて、乾式測定法と湿式測定法の並行試験を行い、測定値の一致性の評価を実施した。

- (1) 二酸化硫黄については、1時間値、日平均値ともに測定値の相関はあまりよくなく、乾式測定法による測定値が湿式測定法によるものに比べて低い。しかし、報告書に示されている測定値の差の平均値と差の標準偏差を用いた評価では、「一致性あり」となった。
- (2) 窒素酸化物については、二酸化窒素、一酸化窒素ともに測定値の相関はいいが、測定値の差を用いた評価では二酸化窒素は「一致性良好」となり、一酸化窒素は「一致性に問題あり」となった。
- (3) オキシダントについては、測定値の相関は最もよく、測定値の差の標準偏差を用いた評価でも「一致性良好」となった。
- (4) 二酸化硫黄の評価結果と一酸化窒素の評価結果を比較すると、ともに日平均値の場合であっても、二酸化硫黄の場合は湿式測定法と乾式測定法の測定値の相関はよくないが、測定値の差と標準偏差を用いた評価では「一致性あり」となり、一酸化窒素の場合は相関が

いいにも関わらず「一致性に問題あり」となった。これは、評価濃度の違いによって考えられ、特に評価濃度の範囲が広い領域においては、単に相関と回帰による評価において相関がいい場合でも、差の平均と標準偏差による評価では一致性がよくないと判断される場合があるため、双方の評価方法の特性を十分に考慮し、評価する必要がある。

- (5) 今回の評価においては、二酸化硫黄、二酸化窒素およびオキシダントについて乾式測定法と湿式測定法の一致性について実用上の重大な問題はないと考えられる。

参考文献

- 1) 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。
- 2) 同上, p.21.
- 3) 同上, p.22.
- 4) 同上, p.24.