

大気汚染自動測定機の測定精度について*

石井 邦彦**

1. はじめに

大気汚染については、これまで発生源に対する排出規制強化など諸施策の実施により、相当の改善がみられている。そして、今後は、さらに将来にわたる長期的、広域的視野での環境政策が推進されようとしており、大気環境監視用自動測定機による測定データは、環境評価や政策決定の基礎となる資料の一つとして利用されることから、発生源の影響を検出し得る精度が必要となる。したがって、データの信頼性の確保は重要な課題であり、自動測定機の精度についても一層の向上が求められるところである。

「大気汚染自動計測器の誤差」については、昭和50年、第16回大気汚染研究全国協議会大会において、矢田部氏によりAPメーターを中心に紹介されているが、その後、各種の自動測定機の精度について明らかにし、問題点を指摘するなど数多くの報告がみられ、また、測定機の改良も行われてきた。すなわち、炭化水素自動測定機は、全炭化水素を測定する方式から直接法により非メタン炭化水素を測定する方式に切換えられ、オキシダント自動測定機では、吸収液中のヨウ化カリウム濃度が10%から2%に変更され、また、窒素酸化物自動測定機や一酸化炭素自動測定機は高感度のもが開発され、かなりの測定局においてこれらに切換えられている。また、浮遊粒子状物質自動測定機については、昭和56年6月、環境庁告示および総理府令によりピエゾ天秤法ならびにβ線吸収法による測定機が追加され、従来の光散乱方式のものから漸時置き換えられ始めたところである。

ここでは、最近実施された自動測定機の精度(正確さ、精密さ、機差)に関する検討結果の概要を紹介し、さらに、今後検討し改良を加えなければならないと思われる測定機や、測定機の精度に関連して見直しを要する点について、具体的な事例をあげ私見を述べて、論議の材料とし

てみたい。

2. 測定方法や測定条件変更の場合のデータの整合性について

大気汚染による人体や環境への影響の解明や、大気環境を管理して行くためには、大気中の汚染質について相当長期にわたる評価が必要であり、しかも、その尺度が統一されたものでなければ良い評価は行い難い。

測定の方法や条件が変えられたために測定値に差異が生じたが、変更前後の測定値群間の関係(機種間差)を明らかにし、データの整合性の検討を行って評価尺度の統一を図った好例として、二酸化硫黄自動測定機の場合があげられよう。

すなわち、昭和48年以前の測定機では、 5×10^{-5} N硫酸と0.006%過酸化水素を含む導電率が20 μ S/cmの吸収液を使用していたが、これには、吸収液温度と気温、湿度により算出される次の関係式(1)および図1で示されるように、0~2 mlの蒸発損失があり、そのため図2に示すように、指示値に0~20 ppb程度のプラス影響があることが報告²⁾された。

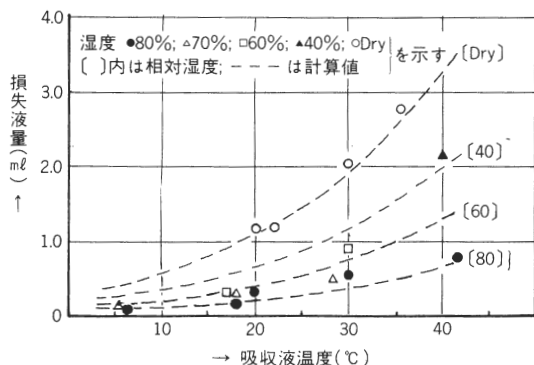


図1 蒸発損失液量の計算値と実測値の比較

* Accuracy and Precision of Automatic Air Monitors

** Kunihiro ISHII(岡山県環境保健センター)Okayama Prefectural Research Center of Environment and Public Health

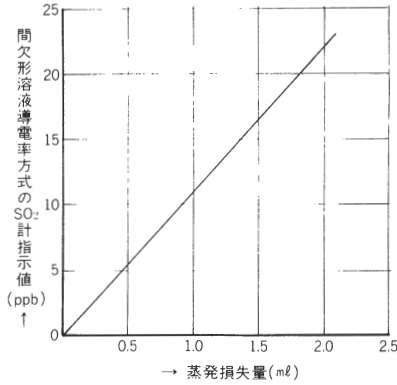


図2 SO₂濃度ゼロの場合の蒸発損失量と間欠形溶液導電率方式のSO₂計指示値の関係 (従来型で吸収液量20mlの場合)

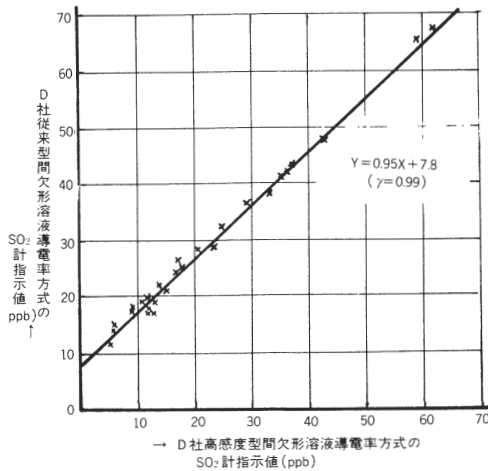


図3 D社従来型及びD社高感度型間欠形溶液導電率方式のSO₂計指示値の比較

表1 溶液導電率法による新旧測定値間の換算式 (札幌, 東京, 福岡3都市の平均) (温湿度を基準とする場合)

春	GRH = 1.00 <GR> -4.8 314 = 0.91 <KSAP> -4.1
夏	GRH = 0.95 <GR> -5.8 314 = 0.87 <KSAP> -4.7
秋	GRH = 1.00 <GR> -4.8 314 = 0.91 <KSAP> -4.1
冬	GRH = 0.94 <GR> -4.4 314 = 0.93 <KSAP> -4.3
年間	GRH = 0.97 <GR> -5.0 314 = 0.90 <KSAP> -4.3

表2 フィールド測定におけるSO₂計の高感度型と従来型の相関と回帰

月	相関係数	回帰直線式
11	0.874	GRH = 0.852 GR - 7.150
12	0.934	GRH = 0.891 GR - 7.732
1	0.963	GRH = 0.933 GR - 6.935
2	0.960	GRH = 0.906 GR - 6.675
3	0.924	GRH = 0.878 GR - 7.175
期間	0.935	GRH = 0.888 GR - 7.055

$$L = V \times \frac{273}{273 + t_s} \times \sqrt{\frac{273 + t_s}{273 + t_A}} \times \frac{18}{22.4} \times \frac{1}{760} \times (P_{t_2} - P_{t_1} \times \frac{RH}{100})$$

ここに、

L: 蒸発損失量 (ml)

V: 間欠形溶液導電率方式のSO₂計設定採取ガス量 (l)

t_s: フローメータの基準温度 (°C)

t_A: SO₂計のBox内温度 (°C)

P_{t₂}: 吸収液温度における水の飽和蒸気圧 (mmHg)

P_{t₁}: 大気温度における水の飽和蒸気圧 (mmHg)

RH: 採取ガスの相対湿度 (%)

これが契機となり、吸収液中の硫酸濃度を1×10⁻⁵Nとし導電率を1/5の4μV/cmに下げ、吸収液の温度も従来型より3~4°C下げられるよう改良した高感度型に切換えられた。これによって吸収液の蒸発損失によるプラス影響が4ppb以下に抑えられるようになった。すなわち、高感度型による測定値は、従来型のそれより低い値となる。そして、従来型と高感度型とで測定値にどの程度差があるか、どのような関係式で両測定値間に整合性を持たすことができるかなど多数の検討が行われた。

表3 10%KI吸収液と2%KI吸収液の指示値

測定局	オゾン計 (ppm)	オキシダント計		比率 (%)
		10%KI (ppm)	2%KI (ppm)	
川越 (GX-2型)	0.1	0.123	0.111	89
	0.2	0.245	0.219	89
	0.4	0.455	0.403	89
本庄 (GX-7型)	0.1	0.110	0.094	85
	0.2	0.215	0.186	87
	0.4	0.420	0.363	86

表4 新旧測定法による O_x 濃度測定結果 (昭和53・3～4月)

測定局	24ppb 以下			25～44 ppb			45ppb 以上			全体の濃度範囲		
	データ数 n	新/旧の比 a	相関係数 γ	データ数 n	新/旧の比 a	相関係数 γ	データ数 n	新/旧の比 a	相関係数 γ	データ数 n	新/旧の比 a	相関係数 γ
八王子	121	0.44	0.77	151	0.67	0.71	20	0.69	0.64	292	0.63	0.93
青梅	39	0.76	0.96	83	0.61	0.24	24	0.63	0.57	146	0.60	0.80
小平	28	0.39	0.58	49	0.59	0.87	32	0.64	0.90	109	0.60	0.96
福生	101	0.49	0.82	107	0.66	0.75	74	0.70	0.90	282	0.67	0.96
清瀬	42	0.28	0.74	63	0.63	0.92	29	0.68	0.89	134	0.62	0.97
東大和	22	0.48	0.90	53	0.72	0.85	58	0.71	0.85	133	0.71	0.97

その中の2～3例をあげると図3³⁾、表1⁴⁾、表2⁵⁾に示すとおりであり、これらの関係式により二酸化硫黄測定値については、従来型と高感度型との整合性を持たすことが可能となった。

二酸化硫黄自動測定機以外の測定機については、測定方法や条件など変更前後の測定値の差異や相関分析の検討はほとんどなく、僅かにオキシダント自動測定機について、表3⁶⁾、表4⁷⁾に示す2報がみられるに過ぎない。今後、この種の検討を行わなければならないことを痛感する。

浮遊粒子状物質自動測定機は、そのほとんどがこれから新しい方式に切換えられると思われるが、その時こそ、代表地点で従来法との整合性を求める検討を行う良い機会ではなからうか。

3. 現在使用中の測定機の精度について

最近の環境政策は、特に広域的視野からの推進が求められているようであるが、その観点からは、各自治体の範囲内の測定機はもち論のこと、場合によっては隣接自治体のそれらの精度を知ったうえで、データを利用することが必要であろう。しかし、現在使用中の測定機の精度については、明確には把握されていない状況である。

すなわち、昭和49～50年度に全国公害研協議会が環境庁の委託を受けて、当時使用中であった各製造年の測定機の精度検討を行ったが、その後、各種の測定機が測定条件を変えたり、高感度型に切換えられたりしており、現在使用中の測定機の精度についてはほとんど報告されていない。

測定機は数年間使用していると、定期検査やオーバー

表5 二酸化硫黄自動測定機の精度

精 密 さ			正 確 さ				機 差	引用文献	
繰返し性	周囲温度に対する安定性	通気量安定性	ゼロドリフト	スパンドリフト	指示誤差(直線性)	レベル計誤差			干渉成分の影響
0～0.2%	ゼロ -1.0～0.4% スパン 0～2.0%	±5% 以内	0～1.0%	0.0～4.0%	0.0～2.0%	0.08～0.29%		同機種 Y=1.08X-1.0 異機種 X=1.08Y-0.5 Y=0.93X+0.5	9)
							NH ₃ 大		10)11) 12)13)
							CO ₂ H ₂ S NO NO ₂ O ₃ 影響なし		13)
							Cl ₂ HF HCl 大		13)
							NaCl 大		14)

表 6 窒素酸化物自動測定機の精度

精密さ	正 確 度						機 差	引用文献	
	ゼロドリフト	スパンドリフト	指示誤差	ザルツマン係数	NO ₂ 還元率	NO酸化率			吸収液量誤差
流量変動 (大気採取量)	NO 0.2~0.3% NO ₂ -0.1~ 0.4%	NO -1.5~1.7% NO ₂ -2.0~2.0%	NO -2.0 ~1.0% NO ₂ 0.1~ 1.2%				O ₃ 300ppb以上 NO : 10ppb NO : 15ppb NO ₂ : 16ppb NO ₂ : 30ppb の試料ガス につきかた より NO -0.5 ~1.4ppb NO ₂ -1.2 ~2.6ppb ばらつき NO 0.7 ~2.0ppb NO ₂ 1.3 ~2.9ppb かたより NO 16% NO ₂ 11%	(同機種) NO : 10ppb NO : 15ppb NO ₂ : 16ppb NO ₂ : 30ppb の試料ガス につきかた より NO -0.5 ~1.4ppb NO ₂ -1.2 ~2.6ppb ばらつき NO 0.7 ~2.0ppb NO ₂ 1.3 ~2.9ppb かたより NO 16% NO ₂ 11%	15)
±3.3%以下				0.855±0.069	7.7±3.3%	73±8%	±4%以下		16)
浮子式 ±2%/H マスフロー式 ±0.5%/H 浮子式は 4~5%/ 10℃ 低下				0.86±0.03	9~16%	61~76%			17)

表7 オキシダント自動測定機の精度

ゼロドリフト	スパンドリフト	指示誤差	温度の影響	湿度の影響	干渉成分の影響	引用文献
0~2.3 ppb	偏差率 -0.8~ 1.2%	偏差率 -1.2~ 2.4%	高温程低い 値を示す	測定機によ り差あり	NO ₂ RH10%以下では 0~6.2%と影響は 小さい NO ₂ 4.1~10.1% SO ₂ RH10%以上では スクラバーで除去 されほとんど影響 なし SO ₂ -110.7~-97.8%	18)
			-4ppb/1℃			19)

ホールでは解決しない劣化現象により、その精度が低下してくる。そして、5~6年で新しい測定機に更新している場合が多いように思われる⁸⁾。また、機種も新しい型式のものへ逐次切換えられている。したがって環境データの精度は、使用開始直後のものから6年目までの劣化度の異なる測定機や機種異なる測定機の精度を総合したものとなる。

このような精度を調査するためには、現在使用中の複数の測定機を同一場所で同一条件で試験する方法が理想的であるが、代替用測定機がほとんどない現況下では実施困難と思われる。

したがって、できれば環境庁が中心となり、精度検討の方法を定め、測定機の点検調整や、新しい測定機に更新する場合など併行運転する機会に精度検討を行い、その結果を測定機の型式、製造年、修理等の履歴と合わせて報告するなど、精度に関する知見を断えず集積し合うことが必要ではなかろうか。

現在使用中の測定機の精度は分らないが、新しい測定機の精度はよく検討されており、一つの目安になると思われる。これらの概要を測定機の種類別に紹介すると、表5⁹⁻¹⁴⁾、表6¹⁵⁻¹⁷⁾、表7¹⁸⁻²⁰⁾、表8²¹⁾に示すとおりである。

4. 測定データや機種の母集団に関する精度の論及について

これまでの自動測定機の精度に関する検討報告書を見ると、実験して得た生データのみを掲載したものもある。これでは、たまたまその時の実験条件下でその結果となったと言うことであって、一般論としては述べ難い。したがって、できる限り統計的手法を取り入れ、測定機の実験台数を増したり、実験データ量を多くして母集団について述べられるよう努める必要があり、また、精度検討に際して、実験計画法、分散分析法その他統計処理の

どのような手法が適用できるかを工夫しなければならない。統計処理を取り入れた2~3の具体例を上げると、次のとおりである。

図4は、ある型式の浮遊粒子状物質自動測定機について、配管の長さの影響を試験した結果²¹⁾であり、配管のない測定機と長い配管を接続したものの2台の対応する測定値について、回帰直線式とその信頼区間およびデータが入るであろう推定範囲を統計処理により求めて示したものである。この結果から、試料吸引用配管が長いほど、粒子の沈降によって大きなロスのあることが明らかとなった。

図5は、準器であるローボリューム・エア・サンプラーと各種の浮遊粒子状物質自動測定機との比較を行い、有意な差の有無を統計的に検定した結果を示したものの²¹⁾であり、これにより差異を一般論として触れることができた。

また、図6、表9は、窒素酸化物自動測定機の温度、湿度の影響を2元配置の実験計画法と分散分析法により実験し解析した結果を示したものである¹⁵⁾。これにより、マスフローコントローラーのない測定機では、NO、NO₂、NO_xともに温度上昇により有意なマイナス影響、湿度上昇により僅かなマイナス影響および温度と湿度の交互作用による影響があると99%の信頼度で言えることなど、温度、湿度複合条件下での精度が論及できた。

5. 測定機の高精度化について

一般に、環境大気中における汚染質濃度の出現頻度は、対数正規または正規分布をしていると言われている。しかし、一酸化窒素は図7に示すようにポアソン分布あるいは指数分布の場合が多い¹⁵⁾。

自動測定機の精度を論じる手法として使用される相関、回帰、ばらつきなど統計的解析法は、使用する測定データが正規分布ないし対数正規分布に従うことを前提

表8 各種の浮遊粒子状物質自動測定機とローボリューム・エア・サンプラーとの測定値の関係

圧電天秤法(Y)とローボリューム・エア・サンプラー(X)との
測定結果の相関係数及び回帰式

札幌	八戸	川崎	横浜	大阪
N=20	N=22	N=24	N=27	N=7
R=0.925	R=0.805	R=0.988	R=0.994	R=0.868
Y=0.510X-0.39	Y=0.719X+0.23	Y=0.795X-14.1	Y=0.870X-3.40	Y=0.834X+5.27

各β線吸収法(Y)とローボリューム・エア・サンプラー
(X)との測定結果の相関係数及び回帰式

(A)

札幌	川崎	岡山
N=19	N=24	N=17
R=0.838	R=0.987	R=0.907
Y=0.223X+2.06	Y=0.637X-0.17	Y=0.894X+0.77

(B)

八戸	横浜	岡山
N=24	N=26	N=17
R=0.913	R=0.992	R=0.935
Y=0.774X+4.70	Y=0.889X-7.40	Y=0.881X-4.36

(C)

八戸	横浜	東京
N=14	N=11	N=14
R=0.950	R=0.994	R=0.994
Y=0.752X+24.0	Y=0.847X+9.97	Y=0.757X+16.7

(D)

札幌	川崎	東京
N=20	N=24	N=14
R=0.948	R=0.994	R=0.979
Y=1.01X+6.32	Y=1.00X-7.92	Y=0.962X+8.13

ε散乱式 (AP-635)

札幌	八戸	川崎	横浜	東京	岡山
r=16	N=24	N=24	N=27	N=14	N=17
=0.894	R=0.875	R=0.989	R=0.992	R=0.992	R=0.939
=0.324X+4.88	Y=0.706X+0.63	Y=1.03X-16.3	Y=1.15X-10.4	Y=0.982X-10.2	Y=1.32X-5.34

表9 手分析値と自動測定機の指示値との差を利用した分散分析表 (温度・湿度影響試験)

NO/D-2				
	s. s	d. f	m. s	F ₀
T	4264.7755	431		
AB	4100.8380	8		
A	3193.2824	2	1596.64120	4119.7363** > F(2, 120, 0.01)
B	405.14351	2	202.571760	522.68614** > F()
A × B	502.41207	4	125.603020	324.08741** > F(4, 120, 0.01)
E	163.93749	423	0.38755907	

NO ₂ /D-2				
	s. s	d. f	m. s	F ₀
T	5152.8866	431		
AB	4983.0741	8		
A	2509.7269	2	1254.8634	3125.8430**
B	1394.2963	2	697.14815	1736.5839**
A × B	1079.0509	4	269.76273	671.97428**
E	169.81250	423	0.401448	

NO _x /D-2				
	s. s	d. f	m. s	F ₀
T	12156.657	431		
AB	11760.116	8		
A	9917.6296	2	4958.81480	5289.6802**
B	713.08797	2	356.543990	380.33355**
A × B	1129.3982	4	282.349540	301.18866**
E	396.54168	423	0.93745078	

表中記号は次のことを示す。

T : 全変動

AB : くり返しをなくした全変動

A : 温度

B : 湿度

A × B : 温度, 湿度の交互作用

E : 誤差項

s. s : 平方和 (変動)

d. f : 自由度

m. s : 平均平方 = $\frac{\text{平方和}}{\text{自由度}}$

F₀ : 検定値

(-) : 有意差ありとは言えない

* : 5%の危険率で有意差あり

** : 1%の危険率で有意差あり

F₀ > F(2, 120, 0.05) 3.0718

F₀ > F(4, 120, 0.05) 2.4472

F₀ > F(2, 120, 0.01) 4.7865

F₀ > F(4, 120, 0.01) 3.4795

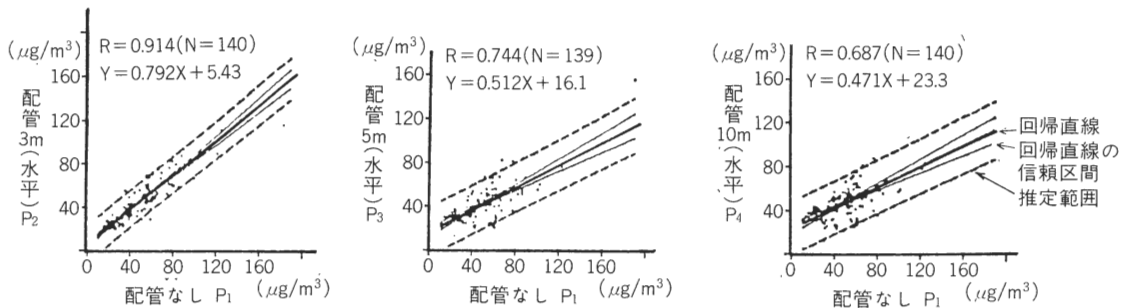
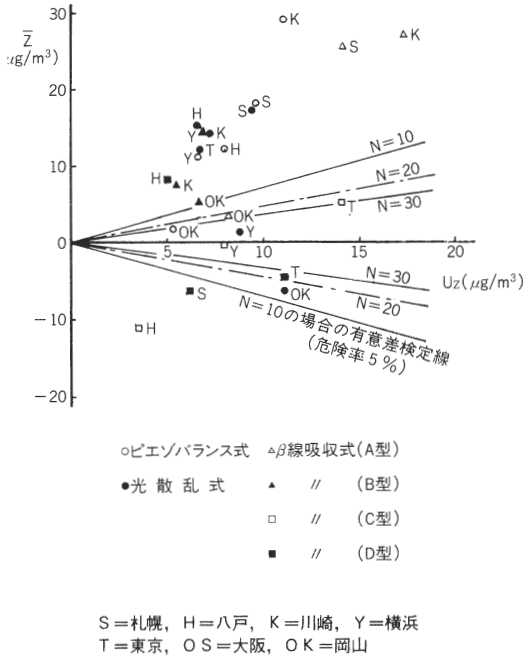


図4 水平方向の配管を備えた場合と配管なしの場合の測定値間の関係



$$\bar{z} = \frac{\sum (x_i - y_i)}{N}; \text{ばらつき } u_z = \sqrt{\frac{\sum (x_i - y_i)^2 - \frac{(\sum (x_i - y_i))^2}{N}}{N-1}}$$

図5 Lo-Vol値との差の不偏分散の平方根(u_z)と差の平均値(\bar{z})との関係

として行われる方法であるため、まずデータの正規性の検定から行わなければならない。そして、ポアソン分布や指数分布の場合は統計的な手法になじみ難い。

ポアソン分布の場合には、測定をさらに小さい桁まで行うようにすれば、正規分布のデータを与えるようになる。したがって、データの分布がポアソン分布のように大きく片寄る場合、統計解析の面からは、さらに小さい桁まで測定できる高精度の測定機の使用またはその開発が必要であると思われる。

6. まとめ

現在まで蓄積され、さらに今後も蓄積されるであろう莫大な大気汚染物質データの活用を考えると、次の事項について今一度見直してみる必要がある。

- 1) 測定条件や方法が変更された測定機については、それらの測定値について整合性を求めておくこと。
- 2) 現在使用中の測定機の精度が明らかとなるよう対策を樹立し、知見を集積すること。
- 3) 統計的手法を活用し、一般論として言及できる精度を求めること。
- 4) 通常濃度が誤差範囲に入るような感度の悪い測定

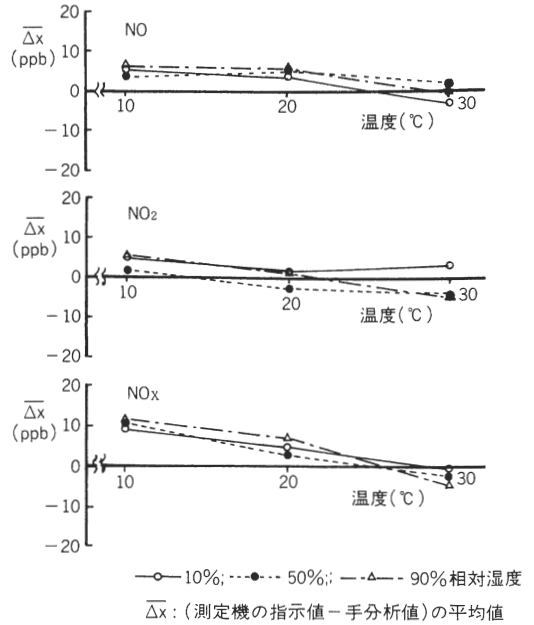


図6 温度・湿度の指示値に対する影響、手分析値との差(D-2)

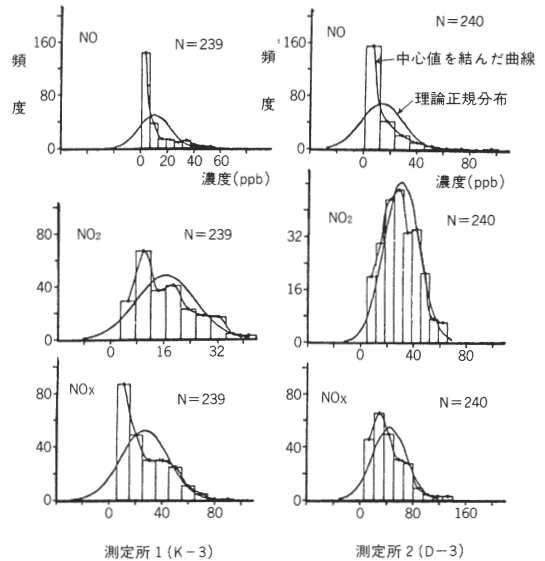


図7 窒素酸化物測定値の分布例

機、あるいは、濃度出現頻度がポアソン分布となるような測定機は、さらに改良し精度を高めること。

7. おわりに

日頃、大気汚染自動測定機により環境調査を行い、多

少汚染状況の解析に携わる者としては、自動測定機の精度に関心を拂わざるを得ない。また、浮遊粒子状物質自動測定機や窒素酸化物自動測定機の精度について、環境庁委託事業を通して僅かながら検討させていただいたが、そのような経験の中で、精度についていろいろと感じるところがあり、思いつくままにその一部を述べてみた。

測定機の整備調整を充分行い、自動車排ガスや特定発生源の影響を直接受けていないかとか、風向、風速がビルその他構築物の影響を受けていないかなど、測定機の周辺環境に充分配慮することは、精度以前の問題であり議論の対象としなかったが、きわめて重要な事項であることを追記したい。

いずれにしても、種々の解析評価や予測等に役立つ良質のデータを得ようとするときは、精度に係する要因についていっそう科学的に取り組み、僅かづつでも知見を蓄積し、これを精度向上に生かして行く努力が必要と思われる。

なお、本稿の要旨は、昭和57年11月9日、第23回大気汚染学会自由集会において講演した。

—引用文献—

- 1) 矢田部照夫：大気汚染研究，Vol. 10, No. 4, p. 106～112, 1975.
- 2) 矢田部，福沢：電力中央研究所技術研究報告，No. 69112, 1970.
- 3) 矢田部照夫：電力中央研究所報告，No. 74095, 1975.
- 4) 伊藤道生ほか：第18回大気汚染研究全国協議会大会，講演要旨集，p. 338, 1977.
- 5) 岩本文哉，塩飽康正：第20回大気汚染学会講演要旨集，p. 491, 1979.
- 6) 埼玉県公害センターテレメーター室：埼玉県公害センター年報，No. 5, p. 29～32, 1978.
- 7) 渡辺琢美，山崎 博，菱田一雄：第20回大気汚染学会講演要旨集，p. 486, 1979.
- 8) 大気汚染監視網管理研究会：「大気汚染常時測定網の管理方法に関する研究」，p. 128, 昭和50年度環境庁委託研究報告，1976.
- 9) 大阪府：昭和56年度環境庁委託業務結果報告書，1982.
- 10) 阿相敏明ほか：第20回大気汚染学会講演要旨集，p. 492, 1979.
- 11) 大場健七郎ほか：第21回大気汚染学会講演要旨集，p. 296, 1980.
- 12) 早川安彦ほか：第18回大気汚染学会講演要旨集，p. 343, 1977.
- 13) 全国公害研協議会：昭和50年度環境庁委託研究結果報告書，1976.
- 14) 中山稔夫ほか：第21回大気汚染学会講演要旨集，p. 429, 1980.
- 15) 岡山県・名古屋市：昭和56年度環境庁委託業務結果報告書，1982.
- 16) 日本環境衛生センター：昭和52年度環境庁委託業務結果報告書，1978.
- 17) 産業公害防止協会：NO₂環境濃度測定局等に関する調査研究，1980.
- 18) 京都府：昭和54年度環境庁委託業務結果報告書，1980.
- 19) 平野耕一郎ほか：第20回，大気汚染学会講演要旨集，p. 487, 1979.
- 20) 平野耕一郎ほか：第21回大気汚染学会講演要旨集，p. 300, 1980.
- 21) 岡山県ほか：昭和54年度環境庁委託業務結果報告書，1980.