

〔平成 18・19 年度〕

環境大気測定機の信頼性の評価について

平成 20 年 3 月

環境大気測定機の信頼性評価検討会

環境大気測定機の信頼性評価検討会委員等名簿

(五十音順、敬称略)

委員長	坂本 和彦	埼玉大学大学院理工学研究科教授
	西川 雅高	(独)国立環境研究所環境研究基盤技術ラボラトリー 環境分析化学研究室長
	根津 豊彦	神戸市立工業高等専門学校応用化学科教授
	坂東 博	大阪府立大学大学院工学研究科教授
	平木 隆年	兵庫県立健康環境科学研究所センター主任研究員 兼大気環境部研究主幹
	平野耕一郎	横浜市環境科学研究所研究員技術職員
	堀江 裕一	神奈川県環境科学センター情報交流部副部長
	三笠 元	(社)日本環境技術協会常務委員
	吉成 晴彦	千葉県環境研究センター上席研究員
事務局		
	朝来野国彦	(株)環境管理センター
	斉藤 文夫	(株)環境管理センター

検討会の開催状況

(平成 18 年度)

- 第 1 回 平成 18 年 12 月 1 日
平成 18 年度の調査について
基本性能試験結果について
並行測定結果について

(平成 19 年度)

- 第 1 回 平成 19 年 9 月 11 日
基本性能試験結果について
並行測定結果について
硫化水素による測定値への影響について
光学フィルター以外の影響について

- 第 2 回 平成 19 年 11 月 6 日
前回の指摘事項について
報告書案について

- 第 3 回 平成 19 年 12 月 17 日
前回の指摘事項について
報告書案について

環境大気測定機の信頼性評価検討会報告書

目次

第1章	はじめに	1
第2章	島津製 NOx 計の問題点及びその改修	3
	(1) 島津製 NOx 計の問題点	3
	(2) 島津製 NOx 計の改修	4
第3章	島津製 NOx 計の検証結果	5
	(1) 他社製 NOx 計との長期間並行測定	5
	(2) 干渉成分の添加試験	12
	(3) 検証結果のまとめ	13
	(4) 過去の測定値の取り扱い	14
第4章	島津製 NOx 計の改修効果の確認	15
	(1) 他社製 NOx 計との長期間並行測定	15
	(2) 干渉成分の添加試験	17
	(3) その他の不具合の改修の確認	17
	(4) 改修効果のまとめ	18
第5章	おわりに	18
参考資料 1	島津製既設機についての確認、整理	19
参考資料 2	他社製 NOx 計との並行測定	21
参考資料 3	干渉成分の添加試験	44
参考資料 4	硫化水素による測定値への影響について	46

第1章 はじめに

平成17年12月6日、神奈川県から環境省へ、(株)島津製作所製の環境大気測定用窒素酸化物測定機 CLAD-1000/1000A (以下「島津製 NOx 計」という。)に欠陥の疑いがあるとの情報が寄せられた。環境省が同社に照会したところ、技術的問題があることが確認されたことから、環境省は、神奈川県等のデータに基づき、島津製 NOx 計が設置されている環境大気測定局の測定結果について概略評価した。その結果、環境基準達成の判断に影響を及ぼした可能性と程度は必ずしも大きいものとは考えられないが、安全の見地に立って精査が必要であるとの判断がなされた。

このため、環境省では、「平成17年度(株)島津製作所製 NOx 計の測定異常に関する調査等業務」を実施した(委託先:(株)環境管理センター)。同センターでは、調査実施のため、「環境大気測定機の信頼性評価検討会」(以下「17年度検討会」という。)を設置し、島津製 NOx 計と(株)島津製作所製以外の窒素酸化物自動計測器(以下「他社製 NOx 計」という。)による2週間の並行測定や干渉成分の添加試験等の結果に基づき、島津製 NOx 計の技術的問題により測定値が受けた影響、同種の問題の再発防止のための方策等について検討が行われた。検討結果は、平成18年3月に「環境大気測定機の信頼性の評価について」(以下「17年度報告書」という。)として取りまとめられた。

17年度報告書の概要は、以下のとおりである。

- ・ 島津製 NOx 計は、環境省が示す「環境大気常時監視マニュアル」に記載されている光学フィルターが装着されていなかったため、干渉成分の影響を取り除くことができず、結果として、二酸化窒素(NO_2)の濃度が低く測定されていた可能性があること。
- ・ 島津製 NOx 計の技術的問題が測定値に与えた影響については、並行測定等の結果から、前述の平成17年12月時点での概略評価よりも影響の程度は小さく、「環境基準達成の判断に影響を及ぼした可能性と程度は必ずしも大きいものとは考えられない」との判断が確認できたこと。
- ・ 個々の測定局の過去の測定値については、測定局周辺の干渉成分濃度が不明であり影響の程度を定量的に示すことができないこと等の理由から、基本的に参考値扱いとすることが適当であること。
- ・ 実施した並行試験は2週間という限られた期間であり、干渉成分濃度の季節変化等を十分に把握できず、また、島津製 NOx 計については、光学フィルター未装着の問題の他にも、除湿器、電磁弁及びコンバータによる不具合が見られるため、更なる調査・検討が求められること。
- ・ 今後取り組むべき課題として、国、地方公共団体、外部委託先、機器製造会社それぞれの再発防止のための方策の具体化や、適正な大気環境常時監視システムの信頼性維持に関する検討が必要であること。

環境省においては、17年度検討会の検討結果を受け、長期間の並行測定等に基づく干渉成分の影響を確認するとともに、除湿器、電磁弁及びコンバータによる不具合の影響についても検討を行うため、平成18年度及び平成19年度においても、引き続き「(株)島津製作所製NOx計の測定異常に関する調査等業務」を実施した(委託先:(株)環境管理センター)。同センターでは、平成17年度と同様に「環境大気測定機の信頼性評価検討会」(以下「本検討会」という。)を設置し、調査を実施した。

平成18年度及び平成19年度における調査の概要は、以下のとおりである。

- ・ 島津製NOx計と他社製NOx計の長期間の並行測定
- ・ 除湿器、電磁弁及びコンバータによる不具合の影響に関する調査
- ・ 干渉成分の影響に関する調査
- ・ 光学フィルター装着済みで、除湿器、電磁弁及びコンバータによる不具合を改修した島津製NOx計と他社製NOx計の長期間の並行測定

本報告書は、平成18年度及び平成19年度の調査結果について、本検討会による検討結果を取りまとめたものである。

第2章 島津製 NOx 計の問題点及びその改修

島津製 NOx 計（改修前）については、光学フィルターの未装着により大気試料中の干渉成分の影響が除かれず、このために NO₂ 及び一酸化窒素（NO）の測定値が影響を受ける可能性がある。また、17年度検討会においては、光学フィルター未装着以外の不具合も指摘された。本章では、島津製 NOx 計における問題点とその改修内容を整理する。

（1）島津製 NOx 計の問題点

17年度検討会で指摘された島津製NOx計の問題点は、以下のとおりである。改修前の島津製NOx計の構成図（流路図）を図1に示す。

光学フィルター未装着

光学フィルターが未装着のため、NO測定ラインでは硫黄化合物（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル：以下「S化合物」という。）の干渉影響を大きく受け、NO測定値は高めになる（なお、二酸化硫黄の影響は小さい）。一方、窒素酸化物（NOx）測定ラインでは、コンバータによりS化合物の吸着や分解が生じるため干渉影響が小さくなり、NOx測定値は影響を受けないか、少し高くなる程度である。

結果として、NO₂測定値（NOx測定値からNO測定値を引いたもの）は低めになる場合がある。

除湿器、電磁弁、コンバータによる不具合

除湿器の抵抗のばらつきが見られるため、試料大気測定ラインと校正用ガス測定ラインで指示差が生じ、NO、NO₂、NOx測定値は低めになる場合がある（詳細は参考資料1、参考資料2；表2-6を参照）。

NOx測定ライン、NO測定ラインの電磁弁（流路切替弁）の磨耗により、測定値が影響を受ける場合がある。

コンバータの劣化により、コンバータ効率の低下が見られ、NO₂、NOx測定値は低めになる場合がある。

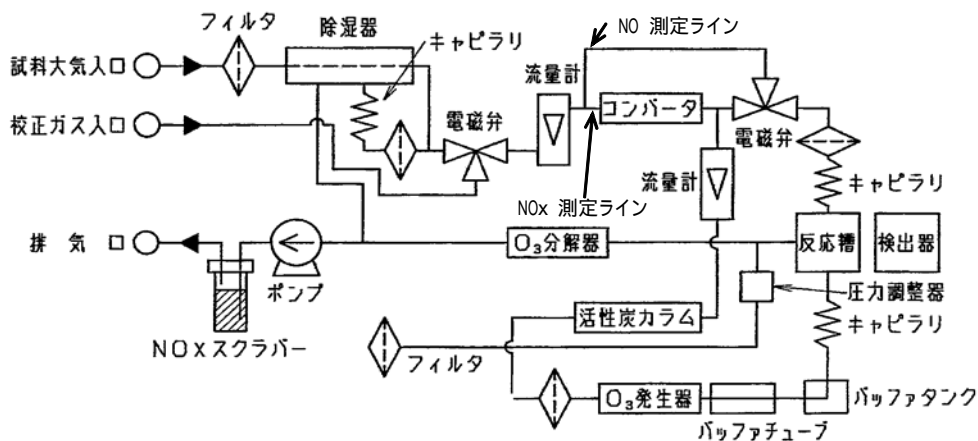


図1 島津製NOx計(改修前)の構成図(流路図)

(2) 島津製NOx計の改修

島津製NOx計の問題点の改修が以下のとおり実施された。改修後の島津製NOx計の構成図(流路図)を図2に示す。

光学フィルターの装着。

- 1 校正ガス流路と電磁弁の位置を変更。
- 2 電磁弁の材質をステンレスからテフロンに変更。
- 3 暫定的にコンバータ触媒の交換周期を1年から3ヶ月に変更。

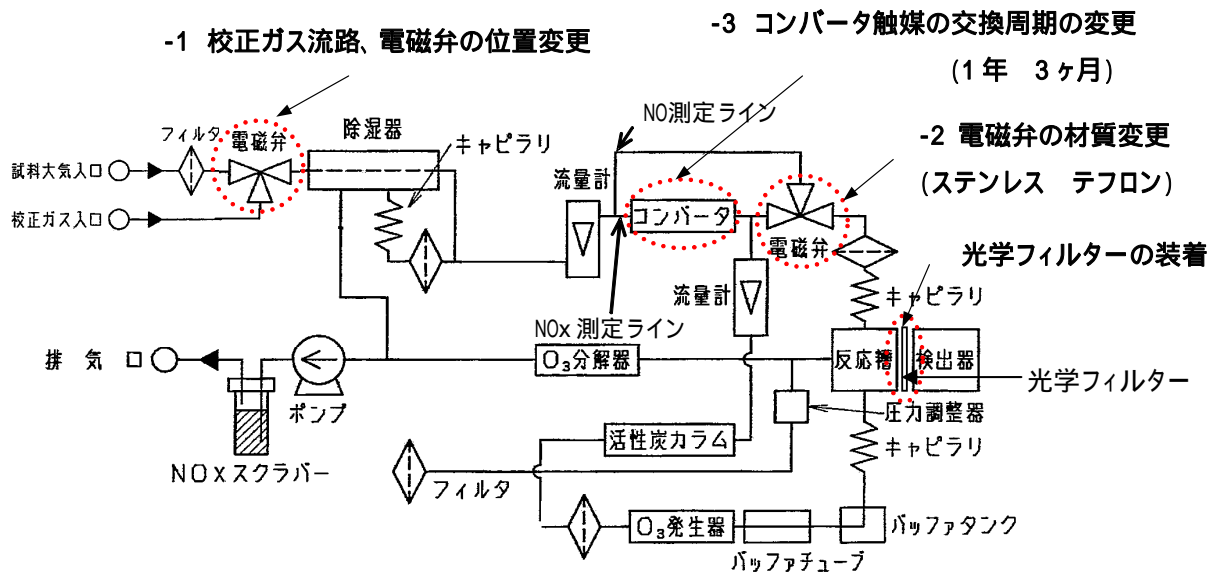


図2 島津製NOx計(改修後)の構成図(流路図)

なお、平成18年度に指摘された校正用ガス調製装置(希釈器)の不具合については、上記改修に併せて、ゼロガス専用ラインの追加などの措置が行われた。

第3章 島津製 NOx 計の検証結果

島津製 NOx 計は、平成 8 年の販売以降大気環境常時監視測定局に導入され、平成 16 年度には全国の 123 局で使用されていた。これらの島津製 NOx 計により測定された過去の測定値を検証するため、平成 17 年度に並行測定を含む各種の試験を行った。この時の並行測定は、2 週間という限られた期間であり、干渉成分濃度の季節変化等を十分に把握できなかつたことから、平成 18 年度から平成 19 年度にかけて、干渉成分の濃度が高くなると想定される時期を含む、最大 14 ヶ月に渡る長期間の並行測定を実施し、光学フィルターの有無とその他の不具合による影響を調べた。

(1) 他社製 NOx 計との長期間並行測定

光学フィルター未装着でその他の不具合も未改修の島津製 NOx 計(以下「島津製既設機」という。)の影響を確認するため、他社製 NOx 計との並行測定を実施した。

対象測定局は、平成 17 年度に並行測定を行った測定局(平成 16 年度に年間を通して島津製 NOx 計で測定され、NO₂の日平均値の年間 98% 値が 0.046ppm を超える自動車排出ガス測定局(以下「自排局」という。)のうち、島津製 NOx 計が平成 17 年末現在設置されており、地方公共団体の協力が得られた測定局)のうち 8 測定局に加え、一般環境大気測定局(以下「一般局」という。)である千葉県習志野市習志野谷津測定局とした。

並行測定を行った測定局は以下のとおりである。なお、国設四条畷においては 2 機の他社製 NOx 計(A社製、B社製)と比較した。

- | | |
|-----------|------------|
| ・千葉県習志野市 | 習志野谷津 |
| ・千葉縣市川市 | 市川行徳(車) |
| ・神奈川県相模原市 | 淵野辺十字路 |
| ・愛知県岡崎市 | 岡崎市第三大気測定所 |
| ・愛知県岡崎市 | 岡崎市第二大気測定所 |
| ・大阪府四条畷市 | 国設四条畷 |
| ・兵庫県明石市 | 林崎 |
| ・兵庫県加古川市 | 平岡 |
| ・福岡県北九州市 | 門司測定所 |

試験方法

各測定局において、最短4ヶ月、最長14ヶ月並行測定し、取り扱うデータは、NO、NO₂及びNO_xの1時間平均値とした。なお、並行設置する他社製NO_x計(国設四条畷測定局は除く。)は、事前に横浜市環境科学研究所の施設を借用し、基本性能の確認と環境大気測定による予備並行測定を行い、測定値の一致性を確認した後、使用した。

試験結果

島津製既設機と他社製NO_x計の測定値の比較に当たっては、(社)日本環境技術協会が平成9年度の環境庁委託事業検討結果を基に作成した「乾式-湿式測定機の一致性の評価プログラム」に準じて行った(詳細は参考資料2;表2-1、図2-1を参照)。

A) 島津製既設機と他社製NO_x計の比較

平成18~19年度に実施した並行測定で得られた全有効測定値を用いて、島津製既設機と他社製NO_x計の比較を実施した。その概要及び平成17年度に実施した並行測定との比較を表1に、各測定局における並行測定結果を表2に示す(詳細は参考資料2;表2-2、図2-2(1)~(10)、表2-4、図2-3(1)~(4)を参照)。

各測定局とも、NO_x平均値では特徴的な傾向は見られなかったが、NO平均値では島津製既設機が他社製NO_x計より高く、NO₂平均値では島津製既設機が他社製NO_x計より低くなった。また、相関係数はNO₂がNO、NO_xよりも小さく、いずれの結果も、平成17年度の並行測定の結果と同様であり、島津製既設機に共通した傾向が見られた。

また、一致性の評価については、各測定局における月別の評価で季節的な特徴は見出せなかったため、並行測定期間全体での評価を行った(月別の一致性の評価は参考資料2;表2-4を参照)。

(ア) NO₂測定値

平均値の差(島津製既設機-他社製NO_x計)は-4.5~-0.7ppbであり、濃度比(平均値の差/他社製NO_x計)は-11.6~-3.1%であった。一致性の評価結果はレベル3.0~5.0(「一致性ボーダーライン」~「一致性良好」)であった。

(イ) NO_x測定値

平均値の差は-3.6~2.6ppbであり、濃度比は-3.8~4.5%であった。一致性の評価結果はレベル4.5~5.0(「一致性有り」~「一致性良好」)であった。

(ウ) NO 測定値

平均値の差は-0.1~4.3ppb であり、濃度比は-0.1~19.4%であった。一致性の評価結果はレベル 2.5~5.0 (概ね「一致性ボーダーライン」~「一致性良好」) であり、測定局間にばらつきが見られた。

表 1 並行測定結果の概要及び平成 17 年度並行測定との比較

項目	平成 18~19 年度					平成 17 年度				
	平均値の差 (ppb)		濃度比 (%)		一致性の評価結果 (レベル)	平均値の差 (ppb)		濃度比 (%)		一致性の評価結果 (レベル)
	平均 (ppb)		平均 (%)			平均 (ppb)		平均 (%)		
NO	-0.1 ~ 4.3	2.0	-0.1 ~ 19.4	9.8	2.5 ~ 5.0	-4.9 ~ 7.1	2.6	-6.7 ~ 18.5	6.6	2.7 ~ 4.7
NO ₂	-4.5 ~ -0.7	-2.4	-11.6 ~ -3.1	-7.0	3.0 ~ 5.0	-4.3 ~ -1.5	-2.7	-10.6 ~ -4.0	-8.0	2.7 ~ 3.3
NO _x	-3.6 ~ 2.6	-0.4	-3.8 ~ 4.5	0.1	4.5 ~ 5.0	-6.5 ~ 4.4	-0.1	-5.9 ~ 4.7	-0.1	3.0 ~ 4.8

注) 一致性の評価については、平成 17 年度の並行測定では 1 時間値を用いて評価したが、18~19 年度は日平均値を用いて評価している。

表2 並行測定の結果（島津製既設機）

測定局名	測定期間	項目	平均値（ppb）			濃度比（%）	一致性の評価結果（レベル）
			島津製既設機	他社製NOx計	差		
習志野谷津	H18/8/1～H19/6/30	NO	12.9	10.8	2.1	19.4	3.3
		NO ₂	21.7	22.4	-0.7	-3.1	5.0
		NOx	34.6	33.2	1.4	4.2	5.0
市川行徳（車）	H18/7/6～H19/6/30	NO	23.8	22.1	1.7	7.7	4.3
		NO ₂	29.0	32.8	-3.8	-11.6	3.0
		NOx	52.8	54.9	-2.1	-3.8	4.5
淵野辺十字路口	H18/7/5～H18/10/31	NO	60.4	59.2	1.2	2.0	5.0
		NO ₂	35.1	39.6	-4.5	-11.4	3.0
		NOx	95.5	98.8	-3.3	-3.3	5.0
岡崎市第三大気測定所	H18/7/5～H19/6/30	NO	144.7	147.8	-0.1	-0.1	5.0
		NO ₂	43.6	47.2	-3.6	-7.6	3.8
		NOx	191.3	194.9	-3.6	-1.8	4.8
岡崎市第二大気測定所	H18/7/5～H19/6/30	NO	29.9	28.1	1.8	6.4	4.8
		NO ₂	31.5	33.9	-2.4	-7.1	4.0
		NOx	61.6	62.2	-0.6	-1.0	5.0
国設四条巖（A社）	H18/5/1～H19/6/30	NO	28.3	24.3	4.0	16.5	2.5
		NO ₂	32.8	36.3	-3.5	-9.6	3.3
		NOx	61.0	60.6	0.4	0.7	5.0
国設四条巖（B社）	H18/5/1～H19/6/30	NO	28.3	24.0	4.3	17.9	2.5
		NO ₂	32.8	34.5	-1.7	-4.9	4.7
		NOx	61.0	58.4	2.6	4.5	4.5
明石市林崎	H18/9/14～H19/6/30	NO	17.7	16.5	1.2	7.3	5.0
		NO ₂	24.7	26.3	-1.6	-6.1	4.3
		NOx	42.4	42.9	-0.5	-1.2	5.0
加古川市平岡	H18/7/6～H19/6/30	NO	20.7	18.7	2.0	10.7	3.5
		NO ₂	26.0	27.4	-1.4	-5.1	4.3
		NOx	46.7	46.1	0.6	1.3	5.0
北九州市門司	H18/7/7～H19/6/30	NO	23.0	20.8	2.2	10.6	4.3
		NO ₂	30.0	31.2	-1.2	-3.8	4.7
		NOx	53.3	52.3	1.0	1.9	5.0

(I) 光学フィルター未装着による影響

干渉物質の影響により NO 測定値は高くなり、NO₂ 測定値は低めになる場合がある。

習志野谷津測定局の近傍には谷津干潟があり、干潟に生息するアオサなどが気温の上昇に伴い腐敗し、悪臭の原因物質である硫化水素やメチルメルカプタン等の S 化合物が発生すると推定される。習志野谷津測定局において別途行った硫化水素測定データと合わせて見ると、硫化水素濃度が高濃度となった時間帯は、測定値の差が大きくなることが観測されており、1 時間値レベルでは環境大気における干渉物質の測定値への影響を確認することができた。硫化水素による測定値への影響例を図 3 に示す（詳細は参考資料 4 を参照）。

また、干渉物質の濃度が季節的に変動する可能性があるため、各測定局の月別の一致性の評価、NO、NO₂、NO_x 測定値の月平均値の差（島津製既設機 - 他社製 NO_x 計）及び差の比率（月平均値の差 / 他社製 NO_x 計）を比較した（詳細は参考資料 2；表 2-4、図 2-3(1)～(4)を参照）。

その結果、習志野谷津測定局については、差の比率が春季から夏季に上昇する傾向が見られたが、月別の一致性の評価では春季から夏季に一致性のレベルの低下は見られておらず、干渉物質濃度の季節的な変化による測定値への影響は明確には確認できなかった。

自排局である他の 8 測定局においては、NO、NO₂、NO_x が高濃度であり、測定値の変動も大きかったため、測定値への定量的な影響や、季節的な特徴は確認できなかった。

習志野谷津測定局
2007年5月24日16時～2007年5月25日15時
(単位:ppb)

時	NO差 島津製既設機	NO ₂ 差 島津製既設機	NO差 島津製新設機	NO ₂ 差 島津製新設機	H ₂ S
16	2.2	-1.0	0.2	2.1	1.2
17	2.2	-0.7	0.5	1.0	1.0
18	2.5	-1.3	0.0	1.6	1.2
19	2.1	-1.4	0.4	1.3	1.2
20	2.8	-2.3	-0.1	1.0	1.8
21	4.1	-3.3	0.2	0.2	6.0
22	4.5	-3.4	0.5	0.6	10.0
23	2.5	-1.5	0.1	2.1	1.6
24	1.8	-1.4	0.0	1.2	1.6
1	1.6	-1.5	-0.1	0.5	1.2
2	1.5	-1.5	0.0	0.8	1.2
3	1.2	-1.2	-0.1	0.6	1.0
4	1.3	-1.4	-0.3	-0.2	0.8
5	2.4	-2.1	-0.3	0.7	1.2
6	3.1	-2.2	0.0	0.3	1.8
7	6.4	-4.9	0.3	0.8	8.4
8	10.5	-8.7	1.1	1.1	10.0
9	11.1	-9.6	0.6	1.2	11.0
10	4.0	-3.0	0.4	1.0	3.0
11	1.6	-0.8	0.3	1.4	0.8
12	1.4	-0.7	0.4	1.2	0.4
13	1.2	-0.9	0.1	0.9	0.4
14	1.8	-1.8	-0.2	-0.7	0.6
15	3.5	-2.2	0.5	1.5	1.0

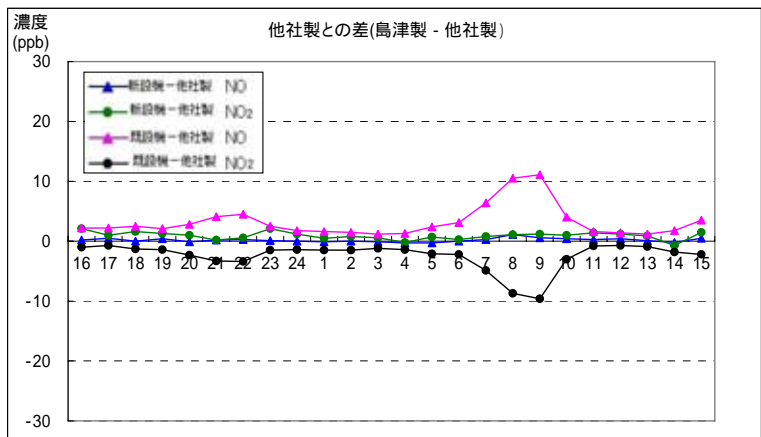
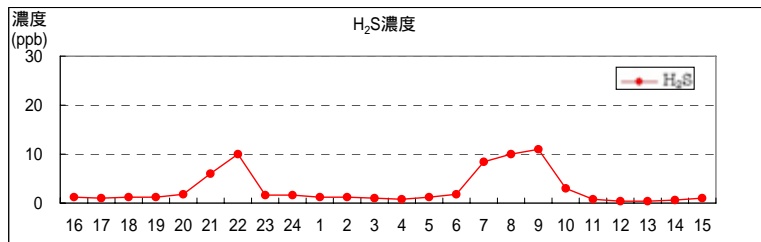


図 3 硫化水素による測定値への影響例

(オ) 除湿器、電磁弁、コンバータによる不具合の影響

除湿器の抵抗により試料大気測定ラインと校正用ガス測定ラインの指示差が生じ、NO、NO₂、NO_x 測定値が低めになる場合がある。市川行徳測定局、相模原市淵野辺測定局、岡崎市第三大気測定所、岡崎市第二大気測定所及び明石市林崎測定局では、NO_x 測定値の差が負となったが、これらの測定局では、別途(社)日本環境技術協会により行われた試験（淵野辺測定局を除く）において、試料大気測定ラインと校正用ガス測定ライン間で 4%を超える指示差が確認されており、この影響が原因の一つと考えられる（参考資料 2；表 2-6 を参照）。

電磁弁（流路切替弁）の磨耗による影響については、並行測定結果ではその不具合による定量的な影響を見ることはできなかった。

コンバータについては、劣化によりコンバータ効率が低下し NO₂、NO_x 測定値が低下する場合がある。明石市林崎測定局では、2006 年 10 月に NO₂、NO_x 測定値の低下がみられたが、2006 年 11 月 7 日に行われたコンバータ交換時に、コンバータ効率が 76.1%まで低下しており、この影響が原因の一つと考えられる（参考資料 2；表 2-7 を参照）。

B) 測定期間中における NO₂ の日平均値の 98% 値での比較

今回行った並行測定の結果から、環境基準の評価に用いられる日平均値の年間 98% 値に準じて、各測定局の並行測定期間中における NO₂ の日平均値の 98% 値を算出した。結果を表 3 に示す。島津製既設機は他社製 NOx 計に比べ、0.001 ~ 0.005ppm の範囲で低い値を示した。

表 3 測定期間中の日平均値の 98% 値の比較

測定局名	NO ₂ の日平均値の 98% 値 (ppm)		差 (既設機 - 他社製)
	島津製既設機	他社製 NOx 計	
習志野 谷津	0.041	0.042	-0.001
市川行徳 (車)	0.048	0.052	-0.004
岡崎市第三 大気測定所	0.070	0.074	-0.004
岡崎市第二 大気測定所	0.051	0.054	-0.003
国設四条畷 (A 社)	0.053	0.058	-0.005
国設四条畷 (B 社)	0.053	0.054	-0.001
明石市 林崎	0.044	0.047	-0.003
加古川市 平岡	0.049	0.051	-0.002
北九州市 門司	0.052	0.055	-0.003

- 注) 1. 淵野辺十字路測定局においては、年間有効測定時間に満たないため対象外とした。
2. 国設四条畷測定局においては、平成 18 年 7 月 ~ 平成 19 年 6 月の測定値を使用した。

(2) 干渉成分の添加試験

光学フィルターの未装着により干渉成分が測定値に与えた影響を検証するため、平成 17 年度に行った干渉成分の添加試験において影響の大きかった干渉物質（硫化水素、メチルメルカプタン及び硫化メチル）について、添加試験を行った。

試験方法

島津製既設機（3 台）及び他社製 NOx 計（8 台）において、ゼロ、スパン校正後、ゼロガス（不純物質を含まないガス）に、各干渉成分影響試験用ガス（硫化水素、メチルメルカプタン及び硫化メチル）を添加調製し試験した。

試験は、横浜市環境科学研究所の施設を借用し、平成 18 年 6 月 14 日（水）～29 日（木）に実施した。

試験結果

結果を表 4 に示す（詳細は参考資料 3 を参照）。

NO 測定ラインの NO 相対感度（試験用ガス濃度と同じ濃度の NO の感度を 1 として示したものは、島津製既設機では硫化水素で 0.2～1.0、メチルメルカプタンで 6.1～19.2、硫化メチルで 0.7～6.0 であった。この結果は、平成 17 年度に行った干渉成分の添加試験の結果（硫化水素で 1.1、メチルメルカプタンで 10.7、硫化メチルで 1.3）と同様であり、他社製 NOx 計と比較して、島津製既設機の測定値が干渉物質の影響を受けていることを再確認した。

また、島津既設機が示す NO 相対感度の幅が大きいことから、測定機ごとの干渉影響にばらつきがあることが確認された。

表 4 干渉成分の添加試験結果（島津製既設機）

試験用ガス	NO 相対感度					
	島津製既設機			他社製 NOx 計		
	平成 17 年度		平成 18 年度	平成 17 年度		平成 18 年度
	ゼロガスに添加	一般環境を想定したガスに添加	ゼロガスに添加	ゼロガスに添加	一般環境を想定したガスに添加	ゼロガスに添加
硫化水素	1.1	0.6	0.2～1.0	0.0	0.0	0.0
メチルメルカプタン	10.7	13.3	6.1～19.2	0.0	0.0	0.0～0.1
硫化メチル	1.3	2.3	0.7～6.0	0.1	0.0	0.0～0.2

注) 試験用ガス濃度が 0.1ppm、0.05ppm 時の NO 測定ライン影響結果の平均値。

(3) 検証結果のまとめ

今回実施した長期間の並行測定の結果は、以下のとおりである。

島津製既設機は他社製 NOx 計に比べ NO₂ 測定値が平均値の差（島津製既設機 - 他社製 NOx 計）として -4.5 ~ -0.7ppb（平均 -2.4 ppb）、濃度比（平均値の差 / 他社製 NOx 計）として -11.6 ~ -3.1%（平均 -7.0%）となり、低めの NO₂ 濃度を示す傾向が確認された。一致性の評価は、概ね「一致性ボーダーライン」以上を確保していた。

今回の並行測定の結果を、平成 17 年度に実施した並行測定の結果と比較すると、NO、NO₂、NOx の平均値の差及び濃度比について、いずれも同様の結果を示した。

光学フィルター未装着による影響で、NO 測定値は高めになり、NO₂ 測定値は低めになる場合があるが、干渉成分の変動による測定値への定量的な影響や季節的な特徴は確認できなかった。なお、一般局である習志野谷津測定局においては、近傍の谷津干潟から発生する硫化水素が、干渉成分として測定値に影響を与えていたことが確認された。

除湿器の抵抗にばらつきが見られるため、試料大気測定ラインと校正用ガス測定ラインで指示差が生じ、測定値が低めになる場合があることが確認された。コンバータについては、劣化によりコンバータ効率が低下し NO₂、NOx 測定値が低下する場合があることが確認された。

NO₂ の環境基準の評価に用いられる日平均値の年間 98% 値に準じて、測定期間中の日平均値の 98% 値を算出したところ、島津製既設機は他社製 NOx 計に比べ、0.001 ~ 0.005ppm 低い値を示した。

また、干渉成分の添加試験の結果については、以下のとおりである。

平成 17 年度における試験結果と同様、NO 測定値が干渉物質の影響を受けていることが確認された。

添加試験の結果は測定機ごとのばらつきが大きく、干渉影響には機差があることが確認された。

(4) 過去の測定値の取り扱い

今回行った長期間の並行測定の結果に基づき、NO₂測定値について、測定期間中における日平均値の98%値を算出したところ、島津製既設機は他社製NO_x計に比べ0.001~0.005ppmの範囲で低い値を示した。これは短期間の並行測定の結果から試算された17年度報告書(0.001~0.010ppm)よりも小さく、「環境基準達成の判断に影響を及ぼした可能性と程度は必ずしも大きいとは考えられない。」という17年度検討会の判断を、より明確に支持するものであった。

全国及び地域単位のNO₂の年平均値への影響については、平成16年度における全国のNO₂の有効測定局数1,878局(一般局1,444局、自排局434局)のうち、島津製NO_x計を使用していた測定局123局(一般局94局、自排局29局)の全てにおいて、11.6%過小(今回の並行測定で確認された最大のずれ幅分)に測定されていたと仮定し、17年度報告書と同様の手法で計算を行った。平成16年度の常時監視結果における年平均値と比較すると、全国では、一般局で0.0001ppm、自排局で0.0002ppm程度、自動車NO_x・PM法対策地域においては、一般局で0.0002ppm、自排局で0.0003ppm程度の差となった。この結果も、17年度報告書と同等であり、全国及び地域単位の年平均値についても大きな影響がないことを再確認した。

また、光学フィルターの未装着等の不具合による影響の程度については、各局周辺の干渉成分濃度が不明であること、機差があること等から、「定量的に明示することはできない。」という17年度検討会の判断を再確認した。

したがって、個々の測定局における測定値については、影響の程度を補正值等で明示することができないことから基本的に参考値扱いとするものの、環境基準達成率及び年平均値については大きな影響を受けておらず、見直す必要がないものと考えられる。

第4章 島津製 NOx 計の改修効果の確認

光学フィルター装着済みでその他の不具合も改修済みの島津製 NOx 計（以下「島津製新設機」という。）について、島津製既設機と同様に、平成 18 年度から平成 19 年度にかけて最大 14 ヶ月に渡る長期間の並行測定等を実施し、光学フィルターの装着及びその他の不具合の改修による効果を確認した。

(1) 他社製 NOx 計との長期間並行測定

改修の効果を確認するため、島津製新設機と他社製 NOx 計の並行測定を行った。並行測定は第3章(1)と同時期に、同様の方法で行った。

並行測定の結果、いずれの測定局においても、島津製新設機と他社製 NOx 計の平均値の差は小さく、一致性の評価結果は概ね「一致性有り」～「一致性良好」であった。月別に見ると、一致性の評価や月平均値の差及び差の比率において、季節的な特徴は見出せなかった。各測定局における並行測定の結果を表5に示す（詳細は参考資料2；表2-3、図2-2(1)～(10)、表2-5、図2-3(1)～(4)を参照）。

NO₂測定値

平均値の差（島津製新設機 - 他社製 NOx 計）は-1.4～1.2ppb、濃度比（平均値の差 / 他社製 NOx 計）は-3.9～5.4%であった。一致性の評価結果はレベル4.3～5.0（「一致性有り」～「一致性良好」）であった。

NOx測定値

平均値の差は-2.0～2.7ppb、濃度比は-2.4～6.3%であった。一致性の評価結果はレベル4.5～5.0（「一致性有り」～「一致性良好」）であった。

NO測定値

平均値の差は-1.9～2.3ppb、濃度比は-1.3～9.2%であった。一致性の評価結果はレベル3.8～5.0（概ね「一致性有り」～「一致性良好」）であった。

表5 並行測定の結果（島津製新設機）

測定局名	測定期間	項目	平均値 (ppb)			濃度比 (%)	一致性の評価結果 (レベル)
			島津製新設機	他社製NOx計	差		
習志野谷津	H18/8/1 ~ H19/6/30	NO	11.7	10.8	0.9	8.3	4.7
		NO ₂	23.6	22.4	1.2	5.4	5.0
		NOx	35.3	33.2	2.1	6.3	4.7
市川行徳(車)	H18/7/6 ~ H19/6/30	NO	22.0	22.1	-0.1	-0.5	5.0
		NO ₂	31.6	32.8	-1.2	-3.7	4.7
		NOx	53.6	54.9	-1.3	-2.4	5.0
湍野辺十字路	H18/7/5 ~ H18/10/31	NO	61.5	59.2	2.3	3.9	5.0
		NO ₂	39.1	39.6	-0.5	-1.3	4.8
		NOx	100.6	98.8	1.8	1.8	5.0
岡崎市第三大気測定所	H18/7/5 ~ H19/6/30	NO	145.9	147.8	-1.9	-1.3	5.0
		NO ₂	47.0	47.2	-0.2	-0.4	4.8
		NOx	192.9	194.9	-2.0	-1.0	5.0
岡崎市第二大気測定所	H18/7/5 ~ H19/6/30	NO	30.0	28.1	1.9	6.8	4.5
		NO ₂	33.0	33.9	-0.9	-2.7	4.3
		NOx	63.2	62.2	1.0	1.6	5.0
国設四条囃(A社)	H18/5/1 ~ H19/6/30	NO	26.2	24.3	1.9	7.8	5.0
		NO ₂	34.9	36.3	-1.4	-3.9	4.3
		NOx	61.1	60.6	0.5	0.8	5.0
国設四条囃(B社)	H18/5/1 ~ H19/6/30	NO	26.2	24.0	2.2	9.2	4.5
		NO ₂	34.9	34.5	0.4	1.2	5.0
		NOx	61.1	58.4	2.7	4.6	4.8
明石市林崎	H18/9/14 ~ H19/6/30	NO	17.0	16.5	0.5	3.0	5.0
		NO ₂	26.9	26.3	0.6	2.3	5.0
		NOx	44.0	42.9	1.1	2.6	5.0
加古川市平岡	H18/7/6 ~ H19/6/30	NO	20.3	18.7	1.6	8.6	3.8
		NO ₂	28.0	27.4	0.6	2.2	5.0
		NOx	48.3	46.1	2.2	4.8	4.5
北九州市門司	H18/7/7 ~ H19/6/30	NO	21.6	20.8	0.8	3.8	4.5
		NO ₂	31.4	31.2	0.2	0.6	5.0
		NOx	53.3	52.3	1.0	1.9	5.0

(2) 干渉成分の添加試験

干渉成分の影響を検証するため、島津製新設機に対する干渉成分の添加試験を行った。試験は第3章(2)と同時期に、同様の方法で行った。

干渉成分の添加試験の結果、島津製新設機(3台)のNO相対感度は他社製NOx計(8台)と同程度であり、干渉物質の影響は見られなかった。結果を表6に示す(詳細は参考資料3を参照)。

また、図3に示すとおり、習志野谷津測定局で島津製既設機に干渉成分(硫化水素)の影響が見られた時間帯において、島津製新設機では硫化水素濃度の測定値への影響は見られなかった(詳細は参考資料4を参照)。

表6 干渉成分の影響試験結果(島津製新設機)

試験用ガス	NO相対感度			
	島津製新設機	他社製NOx計		
	平成18年度	平成17年度		平成18年度
	ゼロガスに添加	ゼロガスに添加	一般環境を想定したガスに添加	ゼロガスに添加
硫化水素	0.0	0.0	0.0	0.0
メチルメルカプタン	0.0~0.2	0.0	0.0	0.0~0.1
硫化メチル	0.0~0.1	0.1	0.0	0.0~0.2

注) 試験用ガス濃度が0.1ppm、0.05ppm時のNO測定ライン影響結果の平均値。

(3) その他の不具合の改修の確認

除湿器の影響については、試料ガスラインと校正用ガスラインにおける指示差を確認した結果、島津製新設機は指示差が小さく、他社製NOx計と同等であることが確認された(詳細は参考資料2;表2-6を参照)。

電磁弁については、摩耗により測定値に影響を与えるおそれがあるため、電磁弁の材質をステンレスからテフロンに変更した。

コンバータについては、3ヶ月に1回の頻度でコンバータの交換を実施することにより、95%以上のコンバータ効率が維持できたことが確認された(詳細は参考資料2;表2-7を参照)。ただし、交換頻度の増大により、測定ラインの漏れなど測定機自体への影響が懸念されることから、適切な保守管理に留意するとともに、耐久性の向上やコンバータ触媒の改良など、さらに性能を高めることが必要である。

(4) 改修効果のまとめ

上記(1)～(3)の結果から、島津製新設機は他社製 NOx 計と比較して NO、NO₂ 及び NOx 測定値はいずれも同等であり、干渉成分による影響等も見られなかったことから、光学フィルターの装着及びその他の不具合の改修を行ったことによって、島津製 NOx 計の測定値の信頼性は改善されたことが確認できた。

第5章 おわりに

島津製 NOx 計において光学フィルターが未装着等であった問題について、今回実施した長期間の並行測定等の結果に基づき検証を行ったところ、過去の測定データに与えた影響及びそのデータの取り扱いについては、17 年度報告書の内容を確認することができた。また、これらの不具合を改修した結果、島津製 NOx 計の測定値の信頼性が改善されたことを確認した。

これらの問題を検討していく過程において、関連する様々な問題が指摘されたため、17 年度検討会では、今後取り組むべき課題として、国、地方公共団体、外部委託先、機器製造会社それぞれの再発防止のための方策の具体化や、適正な大気環境常時監視システムの維持に関する検討を行う必要性について提言した。

これを受けて、国(環境省)では、専門家の協力の下、平成 19 年 3 月に環境大気常時監視マニュアルを改訂し、また、測定値異常等について関係者間で情報共有を行うための「大気環境情報共有サイト」を構築するなど、提言の具体化が進められている。

一方、環境大気の常時監視全体に目を広げると、近年、光化学オキシダントの濃度上昇や注意報発令の広域化が注目を集め、より精度の高い信頼性のある測定体制のあり方が議論され、また、微小粒子状物質の健康影響や環境モニタリングについても検討が進められている。これらの状況を踏まえ、環境大気の常時監視を適切に実施していくために、国、地方公共団体、機器製造会社等の関係者が連携し、さらなる取組を進めていくことが必要である。