

環境大気測定機の信頼性の評価について

平成 18 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ラボラトリー
環境分析化学研究室長
- 根津 豊彦 (財)日本環境衛生センター東日本支局環境科学部
調査分析課長
- 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センター主任研究員
- 平野耕一郎 横浜市環境科学研究所主任研究員
- 堀江 裕一 神奈川県環境農政部環境科学センター情報交流部
副部長
- 牧野 和夫 環境省環境調査研修所主任教官
- 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大気部長

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

第1回 平成18年 1月23日

(株)島津製作所からの説明聴取
地方公共団体へのアンケート結果
過去のデータの検証方法 等

第2回 平成18年 2月10日

過去のデータの検証結果
環境大気常時監視自動計測器に係る確認
再発防止のための方策

第3回 平成17年 3月 1日

過去のデータに与えた影響
過去のデータの取り扱い

第4回 平成18年3月29日

報告書の取りまとめ

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	2
(1)	環境大気常時監視における規定	2
(2)	島津製 NOx 計の開発の経緯と機器の構成	3
(3)	光学フィルター未装着による問題点	4
(4)	その他の問題点	6
第3章	過去の測定値の検証結果	7
(1)	他社製 NOx 計との並行測定	7
(2)	干渉成分の添加試験	9
(3)	並行測定期間中の硫化水素の添加試験	12
(4)	火山性ガスによる測定値への影響の確認	13
(5)	検証結果のとりまとめ	14
第4章	島津製 NOx 計による測定データの取り扱い	15
(1)	測定値に与えた影響の程度	15
(2)	測定データの扱い	16
(3)	参考値扱いの周知	17
(4)	更なる並行測定の実施	17
第5章	再発防止のための方策	17
(1)	大気環境常時監視体制の課題	18
(2)	具体的な方策	19
第6章	今後の課題	21
(1)	過去の測定値の検証結果等の確認	21
(2)	再発防止のための方策の具体化	21
(3)	適正な大気環境常時監視システムの維持に関する検討	22

参考資料 1	島津製作所環境大気測定用窒素酸化物自動測定機 CLAD-1000/1000A の仕様	23
参考資料 2	地方公共団体へのアンケート調査結果の概要	24
参考資料 3	当該測定装置を使用している環境大気測定局及び測定値 一覧表	28
参考資料 4	他社製 NOx 計との並行測定	30
参考資料 5	干渉成分の添加試験（基本性能試験）	39
参考資料 6	並行測定期間中の硫化水素の添加試験	43
参考資料 7	火山性ガスによる測定値への影響の確認	52

第1章 はじめに

大気環境のモニタリングは、激甚な大気汚染に見舞われた昭和40年代から、大気汚染防止法の規定により、地方公共団体等によって常時・継続的に実施されてきた。これらの長年築き上げてきた大気常時監視の測定結果は、「自動車から排出される窒素酸化物の特定地域における総量の削減等に関する特別措置法」（以下、「自動車NO_x・PM法」とする。）の進行管理等、国及び地方公共団体が環境保全行政を展開する上での重要な基礎資料として、また環境アセスメント案件の影響予測等の資料として、公共機関及び民間機関において広く利用されてきている。また、国民の健康を保護し、及び生活環境を保全する上で維持されることが望ましい「環境基準」の達成状況を確認する上でも、極めて重要な基礎データとして使われてきており、行政機関のみならず、国民にとっても重要な財産となっている。

平成17年12月6日、神奈川県より（株）島津製作所（以下、「島津」とする。）製の環境大気測定用窒素酸化物自動測定機CLAD-1000/1000A（以下、「島津製NO_x計」とし、本報告においては、光学フィルター未装着のものとする。）に欠陥の疑いがあるとの情報が環境省に寄せられた。環境省では神奈川県等より報告を受けるとともに、島津に対して詳しい説明を求めた。

説明によると、島津製NO_x計は、環境省が環境大気常時監視マニュアル等に記載している二酸化窒素（以下、「NO₂」とする。）の測定原理の項目で「光学フィルターを使用」するよう規定しているにも拘わらず、これを装着していない構造となっていた。このために他の物質による発光の影響を除去できず、これが一酸化窒素（以下、「NO」とする。）と誤測定されることによって、結果としてNO₂の測定値が低値を示す可能性があることが明らかにされた。

この時点で、神奈川県等のデータに基づき環境省が概略評価したところ、最大で0.01～0.015ppm程度の誤差が生じる可能性があるが、「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」とした。しかし、島津製NO_x計による測定データは、冒頭にも述べたとおり社会の広範囲において種々の取組に活用されている。今回の問題は、これらの取組の実績評価等にも影響を与えるものであり、大きな社会的影響を与えと言わざるを得ない。このため、島津製NO_x計で測定された過去のデータについて安全の見地に立って早急に精査することが必要となったことから、環境省では「平成17年度（株）島津製作所製NO_x計の測定異常に関する調査等業務」を（株）環境管理センターに依頼し、同センターでは調査の一環として「環境大気測定機の信頼性評価検討会」を設置した。本検討会は、島津製NO_x計により測定された測定値が受けた影響を明らかにするとともに、このような事態の再発を防止するための方策等について検討を行ったものである。

第2章 島津製 NOx 計の問題点

島津製NOx計においては、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の測定値が影響を受ける可能性があると考えられる。本章では、環境大気常時監視における測定方法（公定法）を概観した後、島津製NOx計における問題点を整理する。

(1) 環境大気常時監視における規定

NO₂濃度測定方法の変遷

環境省では、大気汚染の常時監視を行うための測定方法について、環境省告示のほか局長通知などにより、適宜、地方公共団体に通知を行ってきている。その主な内容は以下のとおりである。

(ア) 大気汚染に係る環境基準について(昭和48年6月12日付環大企第143号)

NO₂の測定方法は、ザルツマン試薬を用いる吸光光度法(いわゆる「湿式測定法」)により行うものとする。

(イ) 大気中の二酸化硫黄等の測定方法の改正について(通知)(平成8年10月25日付環大企第346号及び環大規第211号)

二酸化硫黄(以下、「SO₂」とする。) NO₂及び光化学オキシダント(以下、「OX」とする。)に係る環境基準並びに大気汚染防止法第23条の緊急時の措置に係る測定方法として、従来の湿式測定法に加え、化学発光法等の乾式測定法が追加された。追加された方法を用いて大気汚染の常時監視を行う場合に必要となる測定マニュアル等については、別途「乾式自動測定機を用いる二酸化硫黄、二酸化窒素及び光化学オキシダントの測定マニュアル」(平成8年10月)において提示しており、この中で、化学発光方式NO₂自動測定機の測定原理項目で、「他の化学発光の影響を除くために、光電測光部に光学フィルターを使用する。」と明記されている。

(ウ) 「環境大気常時監視マニュアルの改訂について(通知)(平成10年9月30日付環大規第242号及び環大二第94号)

平成8年10月に乾式測定法が追加され、その普及が進んでいること等を踏まえ、平成10年には「環境大気常時監視マニュアル」にNO₂の測定方法として乾式測定法を追加した上で、地方公共団体に対して、環境大気常時監視を行うに当たっては、「環境大気常時監視マニュアル」によ

ること、とする通知を行っている。なお、同マニュアルの関連部分でも「光学フィルター」の装着が明記されている。

化学発光法の測定原理

環境大気常時監視マニュアルに記載されている化学発光法の測定系統図は、図1のとおりである。光学フィルターは、図中「光電測光部」に装着されることとされている。

化学発光法では、試料大気を2つの系統に分離して測定を行う。系統の一つはNOを測定するNO測定ライン、もう一つはNO、NO₂を含む大気を変換器（コンバータ）を介してすべてNOとしたNOx測定ラインである。この2系統は交互に反応槽に導入され、演算処理によりNOx測定ライン(NO + NO₂)からNO測定ラインを差し引いた値がNO₂として表示される。

NO測定ラインでは、試料大気にオゾン（以下、「O₃」とする。）を反応させると、NOから励起状態のNO₂が生じ、これが基底状態に戻る際に光を発し、その強度により、NO濃度を測定する。

一方、NOx測定ラインでは、NO₂は化学発光現象を起こさないのでコンバータでNOに還元してから、NOの化学発光を利用して測定する。

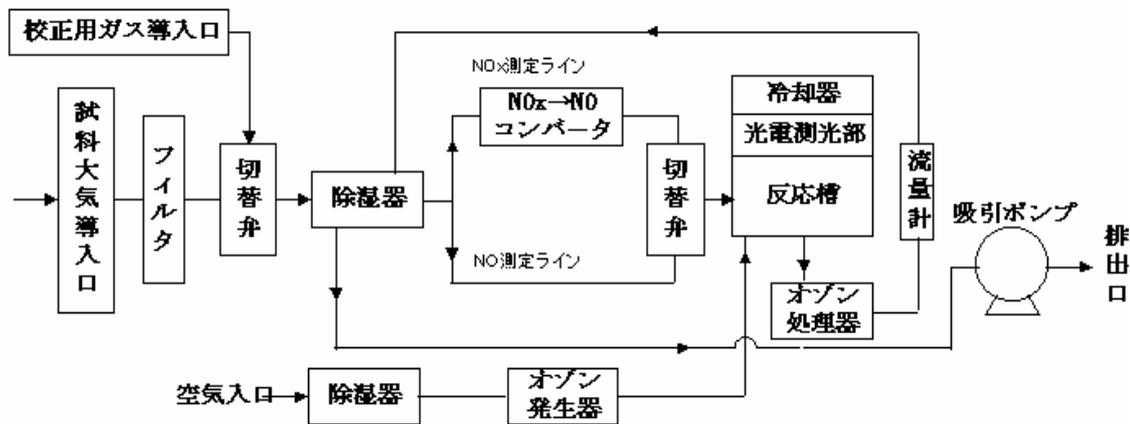


図1 環境大気常時監視マニュアルにおける化学発光方式自動測定機の測定系統図（例）

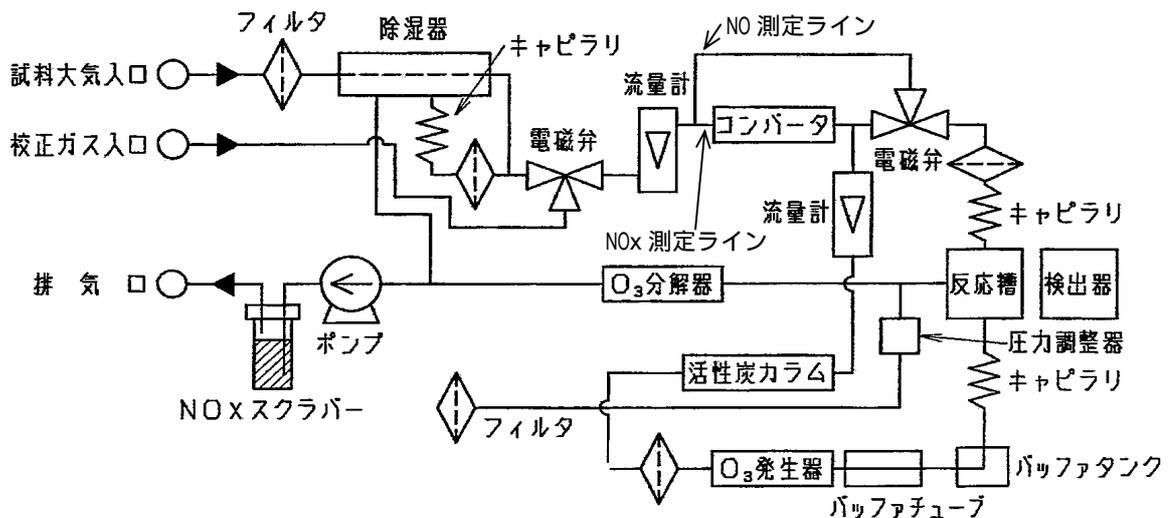
(2) 島津製 NOx 計の開発の経緯と機器の構成

島津製 NOx 計は、平成6年12月に“JIS B7953-1981”(昭和56年3月1日改定)を基本に開発に着手し、平成8年5月に販売を開始している。

島津製 NOx 計の構成図は以下の図2のとおりである（島津製 NOx 計の仕様については参考資料1に記す。）

測定原理は、(1)と同様であるが、光電測光部（図2では「検出器」に当たる）中に光学フィルターを装着していない。

島津は、NO 濃度の測定に影響を与える、試料大気に共存する干渉成分については、文献等で種々調査した結果、エチレン以外は想定しなかったとしている。その上で、大気中のエチレンの存在量が低いことから考えて、その化学発光量が NO 測定値に与える影響は、NO の濃度値に換算して 1 ppb 以下であると判断し、自社製 NOx 計が干渉成分（エチレン）の影響を受けないとして、光学フィルターの取り付けを行わなかったと説明している。



資料提供：(株)島津製作所

図2 島津製 NOx 計の構成図（流路図）

(3) 光学フィルター未装着による問題点

問題の発生

神奈川県等の報告を受けて、島津製NOx計を使用している各地方公共団体に対して環境省がアンケートを実施したところ、NO₂の測定値が低値になる現象が度々発生する等の問題が平成11年からあったことが確認された。当時、島津は、校正用ガス調製装置、コンバータ、除湿器等の不良がその原因であるとし、修理対応を行ったが、根本的な解決にはつながらなかった。その後、平成15年に問題提起した地方公共団体に対して島津が「光学フィルターを装着していないことが原因」と報告したのが平成17年11月であり、その結論に至るまで平成11年からは6年以上も経過している。過去の故障発生事例が会社内でフィードバックされ、根本的、技術的検証等を踏まえた適切な対応がなされていれば、このような状況に至らなかったのだ

はないかと考えられる（詳細は参考資料2に示す。）

光学フィルター未装着による影響

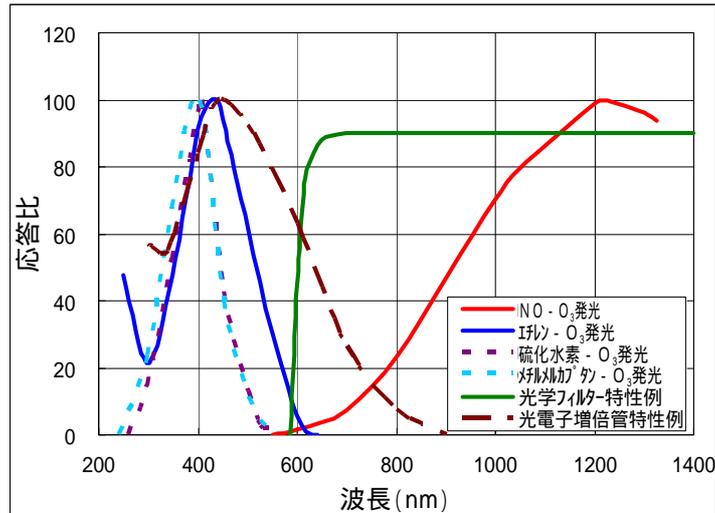
化学発光法は、試料大気を反応槽内で O_3 と反応させ、発光するスペクトルを光電子増倍管により検出し、測定している。ただし、 O_3 との反応により、同時に発光する干渉成分もあると考えられている。そのため、NOとの反応による発光スペクトルである600nm以上を選択的に検出する必要がある。NOとの反応による発光スペクトル以外（600nm以下）を除去するためには、光学フィルターの取り付けが必須となる。例えば、後述第3章で明らかになった干渉成分である、硫化水素、メチルメルカプタンとの反応による発光スペクトルは600nm以下である（図3）。これらの発光は、以下の反応槽内の写真からも確認できる。

（写真提供：（社）日本環境技術協会）

NO 1000ppm	硫化水素 100ppm	メチルメルカプタン 100ppm
		

- ・ NO では、中心部分のみ輝度が高く、それ以外の場所での発光はわずかである。
- ・ 硫化水素では、中心部分の輝度が低く、反応槽外周部分の輝度が高くなっている。
- ・ メチルメルカプタンでは、中心部分の輝度が高いが周辺部分でも発光が見られる。

なお、NOの場合は、サンプルとオゾンガスが混合したポイントで発光しているのに対し、硫化水素、メチルメルカプタンでは、反応槽全体が発光している。このように発光状態に差がある原因は、NOと O_3 は混合後速やかに発光するのに対し、硫化水素、メチルメルカプタンでは混合してから発光するまでの時間がNOに比べて長いと推察される。



* それぞれの化学発光の強度を比較するものではない。
 * * 硫化水素、ホルムルカドアル - O₃の発光特性は(社)日本環境技術協会が取得したデータを用いた(異なる光学フィルターを交換して取得したもの)。

図3 化学発光スペクトル(例示)

光学フィルターが未装着の島津製 NO_x 計の場合、NO 測定ラインでは干渉成分による発光が除去されず、NO と見なしてしまうため、NO 値が高く指示される。

また、NO_x測定ラインではコンバータ通過の過程で干渉成分の分解や吸着が起こるため、NO測定ラインに入る干渉成分より、その影響が減少することが確認されている。このため、NO値は高く、NO_x値は少し高くなるか、あるいは影響がない程度であり、結果としてNO₂(= NO_x-NO)が実濃度に比べ低く表示され、場合によってはNO₂値がマイナス表示されることもある。

光学フィルターを取り付けていれば、干渉成分によるこのような問題は起こらないと考えられる。

(4) その他の問題点

今回の検討過程において、島津製 NO_x 計では、光学フィルター未装着によるトラブル以外にも、機器によってはいくつか問題点があることがわかった。

問題発覚後、島津製 NO_x 計を導入した地方公共団体に対してアンケート調査を行ったところ、光学フィルターによる測定値異常と考えられるトラブル以外にも、コンバータや除湿器などに多くの不具合が生じており、これらの障害の回復にかなりの時間を要していることが明らかにされた。

本検討会で、過去の測定値の検証を行う過程で、光学フィルター以外の

原因でNO₂値が低く出る可能性があることが指摘された。

上記の指摘を受けて、島津が調査を行ったところ、光学フィルターの問題以外にも、コンバータ効率の低下、流路切替弁（電磁弁）の摩耗粉による影響、除湿器の抵抗のばらつき等の問題があり、測定値に影響を与えることがある旨環境省宛てに報告された。

なお、上記の問題点については、本検討会の指摘を踏まえ、平成18年度以降の大気環境常時監視に使用されるNO_x計について早急に改良するよう環境省から島津に求めたところであり、光学フィルターの追加のほか、コンバータの点検・交換頻度の増加、流路切替弁の材質の変更及び交換、流路の変更等が実施されることとなっている。このため、その効果については、本検討会において、今後確認することとしている。

第3章 過去の測定値の検証結果

島津製NO_x計は、平成8年の販売以降全国の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（詳細は参考資料3を参照）。そこで、島津製NO_x計により測定された過去の測定値を検証するため、以下の4つの方法で調査を行った。

他社製NO_x計との並行測定

干渉成分の添加試験

並行測定期間中の硫化水素の添加試験

火山性ガスによる測定値への影響の確認

なお、～は（社）日本環境技術協会が実施した。

（1）他社製NO_x計との並行測定

NO₂測定値が比較的高濃度を示す常時監視測定局において、化学発光法窒素酸化物自動測定機の光学フィルターの有無による影響を確認するため、島津製NO_x計（既設）と他社製NO_x計（光学フィルター有）で並行測定を実施した（詳細は参考資料4を参照）。

対象測定局は、平成16年度に年間を通して島津製NO_x計で測定され、NO₂の日平均値の年間98%値が0.046ppmを超える測定局のうち、島津製NO_x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下記9測定局とした。いずれも自動車排出ガス測定局（以下、「自排局」とする。）である。測定は平成18年1月～3月にかけて実施した。

- ・千葉県市川市 市川行徳測定局
- ・神奈川県川崎市 市役所前測定局

- ・神奈川県相模原市 淵野辺十字路測定局
- ・愛知県岡崎市 岡崎市第二大気測定所
- ・愛知県岡崎市 岡崎市第三大気測定所
- ・大阪府四条畷市 国設四条畷測定局
- ・兵庫県明石市 林崎測定局
- ・兵庫県加古川市 平岡測定局
- ・福岡県北九州市 門司測定所

試験方法

各測定局で最低 2 週間並行測定し、取り扱うデータは、NO₂、NO及びNO_xの 1 時間平均値とした（既設の島津製NO_x計による測定値は速報値であることに留意する必要がある）。なお、並行設置する他社製NO_x計は、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 NO_x 計と他社製 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 年度に環境庁委託事業で作成した「乾式 - 湿式測定機の一致性の評価プログラム」に準じた。(各測定局の並行測定結果、一致性の評価結果を参考資料 4 表 4 - 1 及び図 4 - 1 に示す。)

- (ア) 各測定局共にNO_xの一致性は概ね良好であったが、NO平均値は島津製NO_x計 ≥ 他社製NO_x計、NO₂平均値は島津製NO_x計 < 他社製NO_x計であった。また、他社製NO_x計に対する島津製NO_x計の相関係数は概ね良好であり、回帰式の傾きはNO > NO_x > NO₂であり、島津製NO_x計の特性に有意な傾向が見られた。島津製NO_x計の特徴は次のとおりであった。
- (イ) 表 1 に示すとおり、NO₂濃度では、他社製NO_x計に比べ平均値として 1.5 ~ 4.3 ppb (平均 2.7 ppb)、濃度比として 4.0 ~ 10.6% (平均 8.0%) 低く測定され、一致性の評価結果は概ね 3 の「一致性ボーダーライン」であった。要因としては、硫黄化合物等の干渉成分の影響がNO測定ラインに見られ、コンバータによる分解、燃焼、吸着のためNO_x測定ラインでの影響が少なくなり、結果としてNO₂濃度が低めに測定されたこと、干渉成分がなくてもNO + NO₂混合ガス測定時にNO₂濃度が 5 % 低めに測定される傾向 (後述 (2) (ウ)参照) があること等が考えられる。

表 1 並行測定の結果 (NO₂時間値)

測定局名	測定期間	平均値(ppb)			(島津製 - 他社製) /他社製 (%)
		島津製	他社製	差	
市川市行徳(車)	1/20 ~ 2/9	31.9	35.7	-3.8	-10.6
川崎市役所前	2/12 ~ 2/27	36.4	40.7	-4.3	-10.6
岡崎市第三大気測定所	1/21 ~ 2/6	34.9	37.6	-2.7	-7.2
岡崎市第二大気測定所	2/8 ~ 2/23	31.6	33.5	-1.9	-5.7
国設四條囃	1/20 ~ 2/27	32.1	35.1	-3	-8.5
明石市林崎	1/20 ~ 2/6	22.7	25.1	-2.4	-9.6
加古川市平岡	2/8 ~ 2/27	23.8	26.4	-2.6	-9.8
北九州市門司測定所	1/21 ~ 2/9	28.7	30.4	-1.7	-5.6
相模原市淵野辺十字路	3/4 ~ 3/19	36.0	37.5	-1.5	-4.0

(ウ) NO_x 濃度では、他社製との一致性の評価結果は概ね4の「一致性有り」であり、平均値の差も小さかった。要因としては、硫黄化合物等の干渉成分がコンバータにより分解、燃焼、吸着等されNO_x 測定ラインでの影響が少なかったこと、並行測定期間中は硫黄化合物等の干渉成分の濃度が低かった可能性があること等が考えられる。

(I) NO 濃度では、他社製に比べ平均値として-4.9~7.1 ppb (平均 2.6ppb) 高めに測定され、一致性の評価結果は2.3~4.7 とばらつきがみられた。要因としては、各測定局で硫黄化合物等の干渉成分の濃度にばらつきがあったこと、機器の機体差により干渉成分の影響を受ける度合いにばらつきがあったことが考えられる。

(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、各種干渉成分の添加試験(基本性能試験)を行った。

試験機(各1式)は、以下のメーカーのものを用いて、横浜市環境科学研究所の施設を借用し、平成18年1月10日(火)~25日(水)に干渉成分の添加試験を実施した(詳細は参考資料5に示す)。

- ・島津製作所製 光学フィルター未装着
- ・島津製作所製 光学フィルター装着
- ・東亜ディーケーケー製

- ・堀場製作所製
- ・紀本電子工業製
- ・日本サーモ製

試験方法

基本的性能（繰返し性、直線性、コンバータ効率）を確認後、火山性ガスの影響が懸念されていることから硫黄化合物や、化学発光に影響があると思われるオレフィン系炭化水素等、12 物質を対象に干渉成分影響試験を行った（試験装置概要は参考資料 5 図 5 - 1、試験機の光学フィルター・コンバータの詳細は表 5 - 1 参照）。

試験結果

(ア) 干渉成分の影響（ゼロガスに添加）

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の 0.1ppm、0.05ppm、0.01ppm ガスを添加調製し試験を行った。（試験結果の詳細は、参考資料 5 表 5 - 2 に示す。）

SO₂を除く硫黄化合物（硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチル）の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光学フィルター未装着の島津製NOx計では非常に大きく、NO相対感度として1.1～10.7であり（表2）概ね濃度に比例していた。NOx測定ラインのNO相対感度は小さく、結果としてNO₂濃度に大きなマイナス影響が見られた。

一方、光学フィルターが装着されている試験機では硫化水素の影響はほとんど見られず、メチルメルカプタン、硫化メチルではNO相対感度が0.1前後を示す試験機があったが、光学フィルター未装着の島津製NOx計の1/100～1/10程度であった。

表2 干渉成分の影響（ゼロガスに添加：NO相対感度1以上）

	硫化水素	メチルメルカプタン	硫化メチル
NO相対感度	1.1	10.7	1.3

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

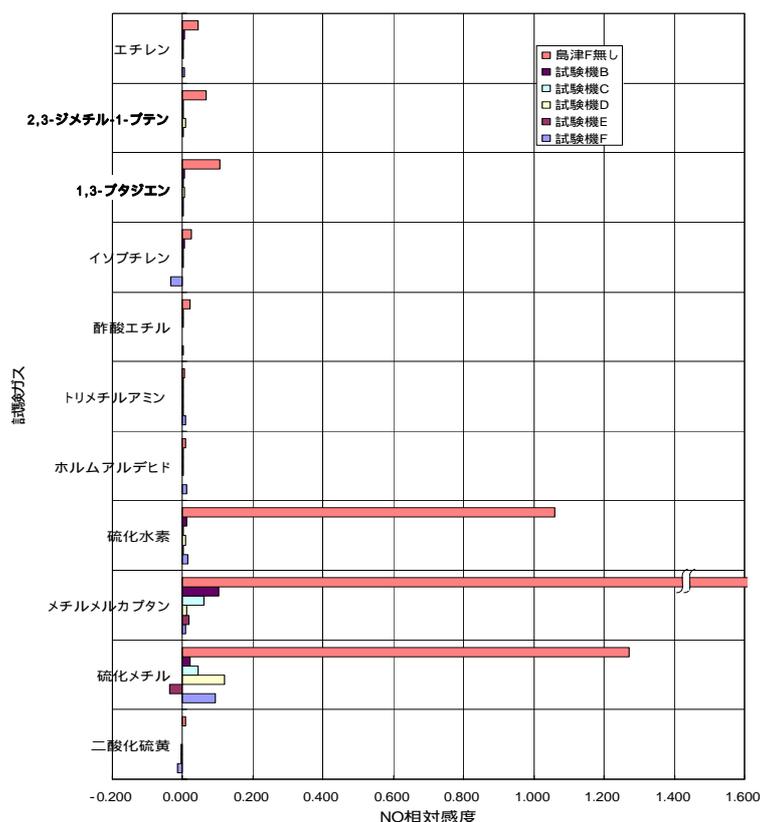


図4 干渉成分の影響

NO 相対感度は各干渉成分影響試験用ガス濃度が 0.1ppm、0.05ppm の時の NO 測定ラインの指示値 (NO 相対濃度) を干渉成分の実濃度で割った値 (NO 相対感度) の平均値で示した。

光学フィルター未装着の島津製NOx計では、オレフィン系炭化水素、揮発性有機化合物等のNO相対感度は概ね低かった。また、2,3-ジメチル-1-ブテン、1,3-ブタジエンは、他の物質と比較すると少し干渉が大きかった。エチレンはNOx測定ラインでも分解、吸着等の影響はみられないようでありNO₂濃度へ影響は小さいが、2,3-ジメチル-1-ブテン、1,3-ブタジエンではNOx測定ラインで分解、吸着等があり、干渉影響が低減されるため、結果としてNO₂濃度にマイナス影響が見られた。

(1) 干渉成分の影響 (環境大気を想定したNO₂、NO、水分混合ガスに添加)

エチレン、硫化水素、メチルメルカプタン、硫化メチルについて、約 45ppbNO₂/Air、約 45ppbNO/Air、25 相対湿度約 60%の水分のガスを調製し、指示値を読んだ後に各試験用ガスを添加し試験した。(試験結果の詳細は、参考資料5表5-3に示す。)

光学フィルター未装着の島津製 NOx 計においては、エチレンではゼロ

ガスに添加した結果と概ね同じであったが、硫化水素ではゼロガスに添加した結果の 0.5 倍程度、メチルメルカプタンでは 1.2 倍程度、硫化メチルでは 1.8 倍程度と大きな変化が見られた。

表 3 干渉成分の影響（環境大気を想定したガスに添加）

	硫化水素	メチルメルカプタン	硫化メチル
NO 相対感度	0.6	13.3	2.3

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

ただし、メチルメルカプタンについては試験用ガス濃度が 0.05ppm 時のみの影響結果

(ウ) NO + NO₂混合ガス測定

NOとNO₂の混合ガス(約 45ppbNO₂/Air、約 45ppbNO/Air(ドライ、RH60%))を入れて計測したところ、NO_x濃度を 100 とすると、島津製光学フィルター未装着ではNO₂ : NO = 47.5 : 52.5 と、干渉成分が存在しない状態でもNO₂濃度が 5 %程度低めに測定される傾向が見られた。また、光学フィルター装着の島津製NO_x計では、NO₂ : NO = 49 : 51 (NO₂濃度が - 2 %)と少し差がみられた。一方、他社製試験機 4 機では、概ねNO₂ : NO = 50 : 50 であった。

混合ガスを導入した時の指示値の平均値(n = 6)を、参考資料 5 表 5 - 4 に示す。

(3) 並行測定期間中の硫化水素の添加試験

(1)の並行測定期間中に、各測定局でゼロガスに約 40ppb の硫化水素の添加試験を行ったところ、各島津製 NO_x 計は NO 測定ライン及び NO_x 測定ラインで干渉成分の影響値にばらつきがみられた。この要因として、光電測光部の光電子増倍管の応答のばらつき(注) コンバータの状態(活性度)による分解、燃焼、吸着等のばらつきが考えられる。(コンバータ交換時には、活性度が高いが使用時間の経過により分解、燃焼、吸着等に変化が生じたことが類推される。なお、島津製の指示値に対する所見を参考資料 6 表 6 - 1 に示す。)

注：光学フィルターが装着されている場合は、干渉成分の影響が排除されるため、光電測光部の光電子増倍管の応答のばらつきを考慮する必要はない。

一方、他社製NO_x計では各測定局共に干渉成分の影響はほとんど見られなかった。添加試験は 1 時間平均値を 24 データ(連続 24 時間分)取得し、添加濃度は原則として 40ppb程度とした。ただし、この濃度で島津製のNO₂濃度がマイナスとなると予測される場合は、添加濃度を(20ppb程度)下げ

て行った（試験結果を参考資料6表6-2及び試験データを図6-2に示す。）。

（4）火山性ガスによる測定値への影響の確認

島津製NO_x計を設置している関東の地方公共団体から、以下の報告があった。

- ・NO濃度の指示値が急上昇し、差引計算で算出されるNO₂濃度が低くなるが、硫化水素等の干渉成分の影響が原因ではないか。
- ・上記の状況が発生する時間帯には、SO₂濃度が高めに推移する傾向にある。

SO₂の主要発生源として考えられる三宅島の火山性ガスには、成分の中に硫化水素が含まれており、硫化水素は、干渉成分としてNO₂測定値に影響を与えうる（（2）参照）。このため、火山性ガスに含まれるSO₂濃度に焦点をあてて、NO₂値に与えた影響について調査を行った。調査対象局は、三宅島噴火時にSO₂が高濃度となったことがある千葉県、東京都及び神奈川県島津製NO_x計設置局28局を対象とした（参考資料7表7-1参照）。

なお、比較のため、SO₂が高濃度で、かつNO濃度の指示値が急上昇し、NO₂濃度が低くなるという測定異常が確認された測定局の近傍で、島津製以外のNO_x計で測定している測定局についても比較調査を行った。

調査方法

三宅島の噴火が確認された平成12年度から平成16年度までの間で、SO₂の1時間値の環境基準（0.1ppm）を超過した時間を含む2週間のNO、NO₂濃度変動を評価した。また、光化学反応との関係も確認するためOX濃度も検討項目とした。なお、当初は非メタン炭化水素（以下、「NMHC」とする。）濃度も加えていたが、炭化水素系の物質については（2）よりNO₂濃度との明瞭な関係は見られず、測定値に与えた影響も少ないことが確認されたため、検討項目から除外した。

調査結果

船橋前原測定局、船橋若松測定局及び船橋豊富測定局で、SO₂が高濃度になったときに、NO濃度が上昇し、NO₂濃度が減少する傾向が見られ、三宅島の噴火に伴う硫化水素の影響があったと考えられる測定結果が顕著に認められた。例えば、船橋市若松測定局（一般環境大気測定局）では、平成13年8月14日17時にSO₂濃度が329ppbまで上昇した時、NO濃度が43ppbまで上昇し、NO₂濃度は0ppbまで減少した。近傍の船橋南本町局（島津製以外：一般局）では、NO及びNO₂濃度に大きな変化は見られず、各地方公

共団体から報告のあった島津製NOx計の測定異常と同じ症状を確認した。

千葉県船橋市 船橋若松測定局（島津製NOx計：一般局） 平成13年8月14日(火)

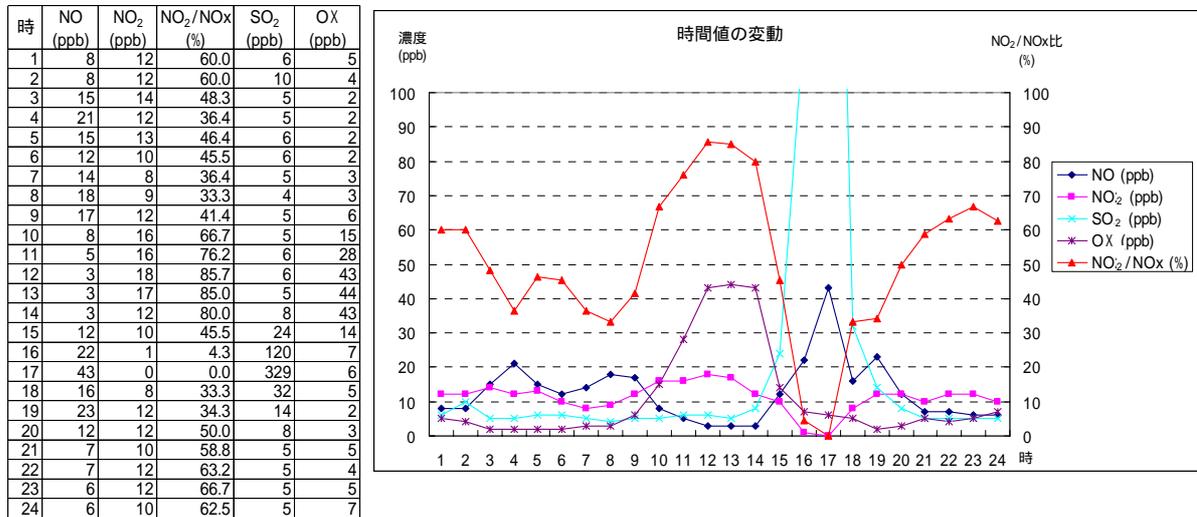


図5 火山性ガスによる測定値への影響例

また、OX濃度の変動においては、NO₂濃度との明瞭な関係は確認されなかった。他にも、測定結果から硫化水素の影響の可能性と考えられる場合がみられたが、濃度変動が大きいため、その原因を特定することは困難であった。（結果の詳細は参考資料7表7-2及び図7-1に示す。）

なお、東京都環境科学研究所年報2001に報告されている三宅島島内におけるSO₂濃度及び硫化水素濃度の測定結果(参考資料7表7-3)によれば、SO₂濃度に対する硫化水素濃度の比は約16~27%程度であった。

今回各測定局で確認されたNO濃度上昇分とSO₂濃度上昇分の比は約8~17%であり(参考資料7表7-2)硫化水素のNO相対感度を考慮すると(環境大気想定ガスの添加試験(2)(1)を参照)今回の事例における測定異常の原因として、三宅島火山性ガス中の硫化水素が干渉成分として影響を与えた可能性が高いと思われる。

(5) 検証結果のとりまとめ

上記(1)~(4)の結果を取りまとめると以下ようになる。

並行測定(9局で各2週間実施)の結果から、NO₂濃度は、島津製NOx計は他社製に比べNO₂値が平均値として1.5~4.3 ppb(平均2.7 ppb)濃度比として4.0~10.6%(平均8.0%)低く測定され、低めのNO₂濃度を与える傾向が確認された。

干渉成分の添加試験の結果から、島津製NOx計は、硫化水素、メチルメルカプタン等のSO₂を除く硫黄化合物等の干渉成分が存在する場合、NO₂値が

実際よりも低く測定されることが確認された。

過去の測定結果から、火山性ガス中の硫化水素が干渉成分として測定値へ影響を与えた可能性が確認された。

以上により、島津製NOx計により測定された過去のNO₂測定値が、干渉成分の影響を受けた場合、低く表示されることが確認された。しかしながら、干渉成分が与えた影響の正確な度合いについては、

ゼロガスへの添加試験と実際の大气組成ではNO 相対感度が異なる。

各測定局周辺における干渉成分濃度が不明である。

他の干渉成分が存在する可能性がある。

干渉成分が測定値に与える影響に機差がある。

こと等から、定量的に明示することができなかった。

第4章 島津製NOx計による測定データの取り扱い

(1) 測定値に与えた影響の程度

今回の問題が環境基準達成の判断に影響を及ぼした可能性と程度について、第3章(1)の並行測定結果を基に試算を行った。島津製NOx計と他社製NOx計の並行測定を行った結果では、島津製NOx計は他社製NOx計に比べNO₂値が4.0～10.6%低く測定されていた。平成16年度に島津製NOx計で測定された123測定局の全てにおいて、NO₂の測定値が10.6%過小(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、NO₂の年間98%値を計算したところ、この結果と平成16年度の常時監視において島津製NOx計によって実際に測定された結果には、0.001～0.01ppm程度の差があった。これは、平成17年12月時点で環境省が概略評価した誤差の0.01～0.015ppmよりもさらに小さく、「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」という12月時点での環境省の判断を支持する結果が得られたと考えられる。

このように、全国の環境基準達成の判断に影響を及ぼした可能性と程度が必ずしも大きいとは考えられないものの、光学フィルター未装着の島津製NOx計による測定値は、環境大気常時監視マニュアルに準拠していない機器で測定されたものであり、干渉成分等の影響を受けている。このため、NO₂値が低く測定されている可能性がある。

しかしながら、光学フィルターの有無がNO₂値に与えた影響の度合いについては、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ができない。このため、測定値に与えた影響の程度を補正值等で明確に示すことは不可能である。

(2) 測定データの扱い

(1) から、島津製 NOx 計が導入された測定局における測定データについては、以下の扱いとする。

個々の測定局の過去の測定値については、島津製 NOx 計を導入した地方公共団体において、表4の(ア)の前提条件をすべて満たした局について、(イ)に従い測定値の有効性の判断を検討できるものとする。この検討の結果から当該測定値には問題がなく有効であると判断された場合を除き、参考値扱いとする。当該地方公共団体が、島津製 NOx 計による測定値には問題がなく有効であると判断した場合は、環境省が公表する資料について、その旨の表示をする。

表4 測定値の有効性についての判断基準

(ア)前提条件	
	島津製 NOx 計の維持管理が適切に行われており、特段の機器の故障等が発生していなかった。
	機器の変更前後で測定値が特に低値を示すような傾向はみられなかった。
	島津以外の他社製 NOx 計との並行運転が実施されている。
(イ)測定値の有効性の判断基準	
(ア)の前提条件を満たす局について、以下の事項が満たされること。	
	並行運転の結果から下記 i) 及び ii) の事項について確認ができること i) 測定期間中の平均値に大きな差がない。 ii) 並行測定の数値の分布状況に特異的なものがみられない。
	過去データにおいて NO 値と NO ₂ 値に特異的なものがあつたかどうか下記 i) 及び ii) の事項について確認ができること。 i) NO 値と NO ₂ 値の時系列値の変動状況が、周辺の他の局と差異がない。 ii) NO 値が急激に高濃度となったとき、NO ₂ 値が低値を示すことがない。

全国及び地域単位の年平均値については、(1)と同様に、10.6%過小に測定されたと仮定した計算を行い、この計算結果と、平成16年度の常時監視結果における年平均値との差を求めた。その結果、全国では、一般局では0.0001ppm、自排局では0.0002ppm程度の差、自動車 NOx・PM 法対策地域においては、一般局では0.0002ppm、自排局では0.0003ppm程度の差であった。このため、大きな影響はないと考えられるので、見直しを行う必要はないと考える(年平均値の集計においては、小数点以

下第4位を四捨五入し、第3位までを表示している。)

環境基準達成率については、(1)に述べたように、必ずしも大きな影響を受けたとは考えられないことから、見直しを行う必要はないと考える。しかしながら、環境基準の達成率を国の施策の検討や評価等に用いる際には、安全性を見込むよう留意する必要がある。

(3) 参考値扱いの周知

環境省が毎年、全国の大気汚染の状況を取りまとめている「大気汚染状況報告書」は、公共機関のみならず、民間機関でも多方面に活用されている。環境省は、これらのデータのうち島津製 NOx 計により測定された値の取り扱いに注意するよう広報を徹底し、(2)から参考値扱いとされるデータについては、該当する測定局名及び測定期間を明確にする必要がある。また、これらの参考値データの利用者に対して、該当部分が参考値扱いであることを明確に表示させるなどの指導を周知徹底する必要がある。

(4) 更なる並行測定の実施

第3章(1)において、全国9カ所の測定局で、島津製 NOx 計と他社製の NOx 計との並行測定を各2週間ずつ実施した。しかし、今回の並行測定は短期間であり、干渉成分の濃度の季節変化等による変動を十分に把握していないと考えられることから、平成18年度においても干渉成分の影響が高くなると予想される期間を含め、長期にわたる並行測定を実施した上で、測定結果の検証を行い、光学フィルター未装着の島津製 NOx 計により測定値に与えた影響の度合いについて、再度確認することが望ましい。

第5章 再発防止のための方策

今回の島津製 NOx 計に係る問題は、島津の取組における下記2点にあったと推測される。

島津製 NOx 計には環境大気常時監視マニュアル及び JIS B7953 に記載されている光学フィルターが未装着であり、結果として性能に欠陥が見られた。測定機のトラブル発生時に、その原因の根本的・技術的解決策が講じられず、対応が遅れた。

この問題は、基本的には島津側の対応により解決されるものであるが、国を始めとするユーザー側における対応も必要なことから、同様の問題の再発防止を考えるに当たり、課題を整理した上で、具体的な方策を示す必要がある。

(1) 大気環境常時監視体制の課題

大気環境の常時監視における、測定値異常の処理体制や機器の仕様についての課題を整理する。

測定値異常を把握・処理する体制における課題

大気環境常時監視に関わっている主な主体としては、測定機製造会社、ユーザー（地方公共団体・外部委託先等）及び国（環境省）が挙げられる。それぞれの立場で測定値異常が発生した際の対応方法を明確にするなど、処理体制を確立しておく必要がある。

(ア) 測定機製造会社

測定値異常が発生した場合の対応や、故障等のトラブルへの対応方法は会社によって異なると考えられるが、社内で機器トラブルへの適切な対応システムが構築され、関連情報の関係者間における共有化が必要である。これによって、問題解決の迅速化が図られるとともに、根本的な技術的問題の発見や解決策につながるものと考えられる。

(イ) 測定機のユーザー

地方公共団体においては、予算・定員の削減により、測定値を管理する行政職員、試験研究機関等の専門職員の減少及び外部委託化が進み、職員の現場離れが進んでいる。これは、環境省が行った島津製 NOx 計を導入していた地方公共団体へのアンケート調査でも、明らかである（調査対象測定局 115 局のうち、直営の保守管理は 5 局のみ：参考資料 2 表 2 - 3）。なお、試験研究機関等の設立直後に大量に採用された職員の定年退職が進行中である現実を考えると、問題は深刻である。

上記の問題は、測定値異常や測定機器にトラブルが発生した場合に、的確な対応をするための判断能力を有する職員の不在を招き、問題の解決を遅らせてしまう事態を生じさせることになる。

外部委託化の進展が避けられない状況であることを考慮すると、適切な外部委託先の選定や外部委託先に対する的確な指示が必要である。

(ウ) 国（環境省）

大気環境常時監視マニュアルは現在の大気環境の常時監視の拠り所となっており、適時適切に記載内容を再検討することが必要である。また、測定機のユーザーにおいて発生している測定値異常やトラブルに関する情報を的確に把握するシステムが構築されていないことが、今日の問題解決を遅らせる原因の一つになっていると考えられる。

上記について、適切な対策を講じる必要がある。また、市場に投入される機器について、大気環境常時監視マニュアル等に適合している

旨を確認するためのシステムについても検討すべきである。

機器の仕様に関する課題

製造会社及びユーザーにおいては、以下のとおり機器の仕様についての取り扱いや認識が必ずしも十分なものとはなっていない。

(ア) 測定機製造会社

ユーザー向け機器仕様マニュアルの記載内容が不十分であり、ユーザー側に必要な基本的情報が盛り込まれていないという指摘があり、測定値異常の際に原因説明の遅れにつながる可能性もある。

また、機器の仕様の表記について考え方が明確化されていない可能性がある。メーカーの仕様書には、大気環境常時監視マニュアルや JIS に対応（準拠）した機器と表記されているものであっても、マニュアルの記載を例示とみなす等、それらの表記についての認識が不相当であったり、不明確である可能性がある。

(イ) ユーザー（地方公共団体等）

環境省では、常時監視による大気環境基準項目毎の測定方法は「大気環境常時監視マニュアルによる」とし、その旨を地方公共団体に通知しているが、必ずしも大気環境常時監視マニュアルの活用が十分とは言えない。

また、ユーザー側で、機器の購入時に大気汚染常時監視マニュアルに準拠した製品であること等を確認するシステムが整っていないことも問題の一つとなっている。

(ウ) 国（環境省）

測定値異常を早期に発見するためには、測定機器の性能確認や維持管理、測定データの確認等に係るマニュアルを整備し、ユーザーが活用できるようにすることが重要である。

(2) 具体的な方策

測定値異常に的確に対応し、再発を防止するための方策として、以下の対応を講じる必要がある。

測定値異常への対応の適正化

(ア) 測定機製造会社

機器のトラブルに関する通報があった際に、一元化された対応窓口を含む適切な社内処理体制を構築すること等により、同様の問題への対応の迅速化を図ることが必要である。これによりの確な状況把握ができ、測定値異常などから根本的な技術的問題の察知を可能とすることができる。また、

トラブル対応のみならず、測定技術や機器の維持管理に関する相談窓口をも一本化して、製造会社、研修機関等及びユーザーの交流を促進することにより、的確かつ迅速に処理するシステムを構築することが望ましい。

(イ) ユーザー（地方公共団体・国など）

日常的な精度管理システムに加えて、機器にトラブルが発生した場合に、的確かつ迅速に処理するシステムを構築する必要がある。このシステムにおいては、測定値異常と判断された場合、これらの問題を処理する際に、記録・報告が的確に行われ、再発防止につなげていくことが肝要である。

また、測定業務に携わる者が、測定値異常が発生した場合、機器の状況や測定値からその要因を推定・識別する能力を有するよう、研修・講習の充実を図る必要がある。この場合、地方公共団体の定員や財政事情などから、外部委託化が進んでいることを考慮し、地方公共団体職員とは別に、これらの外部委託先の担当者を対象とした研修・講習の充実も求められている。

今回のような測定値異常を早期発見、早期解決するためには、関係者間での情報を共有するシステムの構築が重要である。島津の問題でも、複数の地方公共団体において、早くから機器のトラブルに遭遇していた。このため、大気環境測定に携わる国、地方公共団体、外部委託先等で、情報を共有する場があれば、共通のトラブルとして、製造会社への対応の求め方にも工夫をすることができ、迅速な解決に繋がるものと考えられる。また、常時監視担当者間や研修機関等との相談機能を持たせることによって、豊富な経験や知識を有する職員の常時監視に関する知識の共有化が可能となり、測定値異常の際の識別・判断能力の向上に繋がるものと考えられる。

機器の仕様の表記の適正化

(ア) 機器製造会社

製造会社が作成する機器使用マニュアルについては、ユーザー側に立った的確な記述を行うことが必要である。また、必要に応じユーザーに対し詳細な情報を提供するとともに、測定機導入時には製造会社においてユーザー向け研修を拡充する等の工夫を行うことが望ましい。

(イ) ユーザー（地方公共団体・国など）

国においては、大気環境常時監視マニュアルが、大気汚染防止法第 22 条に基づく常時監視の拠り所となっており、国はその内容について適宜見直しを行うことが必要である。特に、今回の問題を受け、機器購入時に参考となるよう、必要な機器仕様を整理する必要がある。また、欠測の処理基準の充実等も重要である。

地方公共団体(行政部局、試験研究機関)及び外部委託先等においても、

上記のマニュアル等を踏まえて欠測処理基準を作成する等、それぞれの立場に応じた体制を整備し、可能な限り文書化することが望ましい。

第6章 今後の課題

今回の検討会報告を受けて、今後取り組むべき課題を本章に整理する。

(1) 過去の測定値の検証結果等の確認

過去の測定値の検証結果については、第3章に記述したとおりであり、これを踏まえて第4章の島津 NOx 計による測定データの取り扱いを定めている。その判断においては、並行測定の結果が基本となっているが、今回の試験では干渉成分の濃度の季節変化等による変動を把握していないことから、更に並行測定を行うことが望ましいとしているところである。このため、その結果をまっけて今回の検証結果等の確認を行う必要がある。

(2) 再発防止のための方策の具体化

再発防止のための方策については、第5章に記述したとおりであり、その内容を整理すると、以下のようになる。なお、国における方策の具体化に当たって、大気環境常時監視マニュアルの改訂等については、専門家の協力が不可欠であり、その旨対応する必要がある。

国

- ・ 機器製造会社に対する下記 の対応についての指導
 - ・ 地方公共団体に対する下記 の対応についての要請
 - ・ 大気環境常時監視マニュアルの改訂
 - ・ 地方公共団体職員等を対象とした研修の充実
 - ・ 測定値異常に関する情報等を共有化するシステムの整備
 - ・ 市場投入される機器の性能を確認するためのシステムの検討
- 地方公共団体
- ・ 機器購入時における仕様等の適正化
 - ・ 担当職員の能力を向上させるための取組
 - ・ 測定異常等を的確に処理するシステムの整備
 - ・ 外部委託先に対する指導
- 外部委託先
- ・ 担当職員の能力を向上させるための取組
 - ・ 測定異常等を的確に処理するシステムの整備
- 機器製造会社
- ・ ユーザー向け機器仕様マニュアル等の充実

- ・測定異常等を的確に処理するための社内システムの整備
- ・大気環境常時監視マニュアルの要求事項等の的確な履行

(3) 適正な大気環境常時監視システムの維持に関する検討

測定局の整備・維持管理は、三位一体改革で税源移譲されたことから、すべて地方公共団体の負担で行われることとなったが、大気環境常時監視は法定受託事務であり、全国的な観点から適正な水準を確保する必要がある。一方、地方公共団体の財政事情は厳しく、多くの地方公共団体において、財政当局より測定局の削減等が求められている。

また、大気環境常時監視の現場で、2007年問題（団塊世代の大量退職）は、憂慮すべき状況にあり、試験研究機関や行政部局から、大気環境モニタリングに関する豊富な経験や技術をもち中核的な役割を担ってきた職員が失われている。その一方、定員削減等により十分な補充がなされていない。このような状況に鑑み、上記（2）に加え、監視測定に関し、地方公共団体において蓄積された知見が適切に継承できるような仕組みの構築等を含め、幅広い観点から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がある。