

京都市における光化学オキシダント濃度の経年的な濃度変動傾向及び
光化学オキシダント自動測定機の測定法変更に伴う測定データへの影響の検討

吉井克英*, 小枝雅之*, 安井朗*

Yearly change of the concentration in photochemical oxidant in Kyoto city and effects of change in
methods of automatic photochemical oxidant-measuring devices.

Katsuhide YOSHII*, Masayuki KOEDA*, Akira YASUI*

Abstract

The level of photochemical oxidant tends to increase in these years. Validation is important with the change of the measurement method and calibration method. The method of measurement changed from absorption photometric method using the parts where sample air contacts absorption liquid without automatic washing device (OX method) to that with one (OXW method). This methodological change was accompanied by rise of values. Then OXW method changed to ultraviolet absorption method (O_3UV method). OXW method showed higher values than O_3UV method. We should study the effects by the changes of calibration methods in future.

Key Words

photochemical oxidant, measurement method, calibration method,
absorption photometric method, ultraviolet absorption method (O_3UV method)

1 はじめに

光化学オキシダント (O_x) 自動測定機の校正は、中性りん酸塩 1% よう化カリウム溶液による手分析法 (1%NBKI 法) が全国的に主流であったが、トレーサビリティを考慮した統一的な基準での測定を行うために、2010 年度から紫外線吸光度法 (UV 法) に変更された。1%NBKI 法から UV 法に変更されたことで、測定値への影響が指摘されており、長期的な濃度変動やトレンドを見る上で注意が必要となる。

さらに、 O_x 自動測定機 (O_x 計) に関しては、測定が開始されてから 30 年以上が経過し、その間に測定法が変更されたことによる測定値への影響、とりわけ測定データの継続性・連続性に対する影響も指摘されている。

今回、校正方法変更に伴う長期的なトレンドや濃度変動に対する影響の検討を行う前段階として、測定法変更に伴う測定データへの影響について検証を行った。

2 概論

日本の大気環境については、高度経済成長期の産業の大規模化や高度化に伴い、硫黄酸化物 (SO_x) やばいじん、窒素酸化物 (NO_x) 等による汚染問題が深刻であった。しかし、公害対策基本法や大気汚染防止法に基づき、発生源対策等が推し進められたことで大気汚染物質の濃度が全国的に減少傾向にあり、大気環境は格段に改善された。しかし、近

年、光化学スモッグの原因物質である O_x に関しては、再び上昇傾向にある。近年の O_x 濃度上昇の原因としては、アジア大陸からの移流、都市部のヒートアイランド化、成層圏オゾンの降下や気象の変化等が指摘されている。

原因究明のための汚染メカニズムの解明には信頼性の高いデータの確保が必要になるが、従来、各自治体の O_x 計の校正 (値付け) の方法は統一されていなかったため、自治体間の基準器の感度差は大きく、さらに、諸外国とも校正法が統一されていなかったため、諸外国と日本のスケール差も大きいことも指摘されていた。また、全国の約 7 割以上の都道府県が基準器の校正を 1%NBKI 法で実施していたが、1%NBKI 法による校正は手分析による校正であるため、隣接する自治体間でも整合性が確認されておらず、国立環境研究所が保有する標準参照光度計 (SRP) との比較調査では、自治体間のばらつきが大きく、高めの値となる傾向にあった。⁽¹⁾ 一般的に、日本の平均的な O_x 濃度は諸外国に比べて、少なくとも 10% 程度高く見積もられており、さらに、 O_x 計の校正方法の変更に伴い、 O_x の測定濃度は 7~10% 程度低下すると示唆されている。

そのため、常時監視局の測定値や光化学スモッグ注意報発令への影響及び越境汚染対策等の要因分析に必要な国際的なデータ比較に対応するために、 O_x の国家標準を整備し、トレーサビリティを確保した精度管理体制として、平成 21 年度に SRP を一次標準とした O_x 計の校正体制が構

* 京都市衛生環境研究所 環境部門

築された。それに基づき、京都市においても、従来の1%NBKI法からUV法での校正に移行し、平成23年2月から、UV法で校正されたOx計で測定を行っている。

しかし、近年のOx濃度上昇の原因解明を初めOx濃度の長期的な濃度変動等の解析には、大気環境濃度以外に、校正方法や測定法の変更に伴う影響も考慮する必要がある。前章でも述べたように、Ox計に関しては、校正方法の変更に伴うデータの連続性への影響も指摘されていると同時に、過去30年以上に渡る測定の中で、測定法が変更されたことに伴う測定データへの連続性や経年変動に対する影響も指摘されている。

そこで、Ox計校正方法の変更に伴う測定データへの影響を検討する必要があるが、平成22年度に校正方法が変更されたばかりで測定データもほとんど揃っていないために、同影響については今後の検討課題とし、今回は、測定法の変更に伴う影響についての検証を行った。

なお、測定法の詳細については、次章で紹介する。

3 Ox計測定法の概要^{(2) (3)}

Ox計の測定法としては、「環境大気常時監視マニュアル」(環境省水・大気環境局大気環境課)で、下記の3方法が規定されている。

(1) 紫外線吸収法(O₃UV法)

オゾン(O₃)は波長254nm付近の紫外線領域に極大吸収帯を持っており、この領域には、試料大気中に共存する一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO₂)、二酸化窒素(NO₂)及び一酸化窒素(NO)による吸収がなく、他の妨害物質による影響も受けにくい。従って、この領域における吸光度を測定することでO₃濃度を測定する。Oxの殆どはO₃であることから、このO₃濃度をOx濃度とする。この方法は国際的に使用されており、我が国でも最近は主流となっている。

通称「乾式」と呼ばれる。

(2) 吸光光度法(OX法, OXW法)

Oxを含む試料大気を中性ヨウ化カリウム(KI)溶液に通じると、KIが酸化されてヨウ素(I)を遊離し、KI溶液中で黄褐色に発色する。この発色液の波長365nm付近における吸光度を測定することにより、大気中のOx濃度を測定する。

初期の機種(OX法)は向流吸収管の汚れによる感度低下が見られたが、その後、感度低下を防ぐために向流吸収管自動洗浄装置付きの機種(OXW法)が開発された。しかし、維持管理が複雑な上、廃液の問題もあり、また現在では我が国だけの方法であることなどから、今後はOX法及びOXW法による測定機は殆ど使用されなくなると

思われる。

通称「湿式」と呼ばれる。

(3) 化学発光法(O₃CL法)

試料大気中のO₃とエチレン(C₂H₄)を反応させると励起状態のカルボニル化合物が生成される。この励起状態のカルボニル化合物が基底状態に戻る際に発光が起きる。この化学発光の強度を測定することにより、試料大気中のO₃濃度を測定する。

O₃CL法については、殆ど使用されていない。

4 調査方法・解析手法

統計処理データ及び並行試験結果を元に、測定法変更に伴う影響の検証と評価を行った。併せて、京都市におけるOx計の変遷の調査及びOx濃度の経年的な傾向についての解析・検討も実施した。

(1) 京都市におけるOx濃度の経年的な濃度変動傾向

環境大気常時監視解析系(Express5800)上の大気常時監視データベースに格納されている統計処理データを元に、エクセル等で図表を作成し、解析及び検討を行った。

なお、Ox濃度年平均値の経年変化、Ox濃度年平均値の変化率の経年変化及びOx濃度ランク別(20ppb)出現率の経年変化については、測定時間が6000時間未満の年度については除外した。

(2) 並行試験

ア 調査方法

測定機の更新時に実施する並行試験は、測定値の連続性を担保するために重要な試験である。

本報においては、過去に実施した並行試験の結果を解析し、測定機更新時の測定値の連続性について検証を行った。今回、検証を行ったのは、OXW計(湿式)からO₃UV計(乾式)に更新した伏見、醍醐、市役所の3局と、O₃UV計(乾式)からO₃UV計(乾式)に更新した山科の計4局である。

測定機情報、並行測定期間及び評価時間数等については表1に示す。

なお、被験試料には、環境大気を利用し、試料採取については、採取条件を同一にするため、採取口を一つにし、採取管を途中でT字管により分岐し、それぞれの測定機に接続した。

イ 解析手法

既設機(旧機)と併設機(新機)の一致性を視覚的に理解するために相関散布図及び濃度による偏りを把握するために相関散布図の $y \geq x$ (x :併設機, y :既設機)となる領域に色付けした図($y \geq x$ 領域明示散布図)を、また、測定機の応答性と連続性を評価す

るために時系列グラフを、並行試験結果から、各々作成し、解析・検討を行った。

また、両機の測定値差は通常、一般的に小さいので、相関散布図や時系列グラフでは測定値の比較がしにくい場合があるため、平均濃度に対する測定値差の散布図（測定値差の散布図）により、指示差の濃度依存性についても検証した。

なお、相関散布図から求めた相関係数は、2つのデータ間の類似性の度合いを示す統計的指標であるが、データの濃度範囲が広いケースと狭いケースのように濃度分布が異なると相関係数は大きく変化する。そこで、並行試験の一致性の度合いを客観的に数値化する手法の一つである一致性の評価による検証も行った。⁴⁾

一致性の評価を行うにあたっては、並行試験結果を元に「環境大気常時監視測定値の一致性評価ソフトウェア 平成18年度版（社）日本環境技術協会」(ソフトウェア)を使用し、解析を行った。このうち、統計処理には、「統計処理マクロ2006.xis」(統計処理マクロ)、一致性の評価には、「一致性の評価 for lecture.xis」を使用した。なお、Oxについては1時間値で評価すべきとされているので、1時間値を用いた。

まず、統計処理マクロにおいて測定値差〔併設測定機の測定値－既設測定機の測定値〕を求めた。測定値差が両測定機の平均濃度に依存するか否か、すなわち、差の分布の濃度依存有り／なしの判定について、有為水準5%でF検定を行った。測定値差の分布が平均濃度に依存する場合（依存性あり）は、平均濃度により任意の濃度区分に分けて一致性の評価を行い、平均濃度に依存しない場合（依存性なし）は、測定値を一括して一致性の評価を行う。今回、本報で行った4つの並行試験結果に関しては、全て依存性ありとの判定であったので、任意の濃度区分に分けて一致性の評価を行った。ソフトウェアでは、濃度区分を最大4区分に分けることができるために、区分内の測定データ数が概ね均一になるように濃度区分の設定を行った。環境基準値である60ppbを目安に、20ppb未満、20ppb以上40ppb未満、40ppb以上60ppb未満、60ppb以上の4区分で濃度区分を設定した。

なお、一致性の評価を行うにあたっての、一致性の目安と評価濃度帯の〔差の平均値、差の標準偏差〕の値の評価の例については、表2に示す。

5 結果及び考察

まずは、京都市におけるOx濃度の経年的な傾向について解析・検討を行い、その後、Ox計の測定法の変更に伴う測

定データへの影響を検証した。

(1) 京都市におけるOx濃度の経年的な濃度変動傾向

ア Ox濃度年平均値の経年変化（図1）

全体的な傾向として、1970年代前半から1977年度頃にかけて減少傾向にあり、1978年度に大幅な濃度減少が認められた。1970年代後半を底にその後は濃度上昇傾向にあった。1980年代後半以降においては、測定局間の濃度差も経年的に小さくなってきている。

測定期間において、1972年度から1976年度頃が最も高濃度であり、Ox濃度年平均値も30ppbを超えていたが、1970年代後半以降は濃度上昇傾向にあるものの年平均値が30ppbを超過することは無かった。しかし、2004年度に左京（30.6ppb）で30ppbを超え、2010年度には全10局中8局で30ppbを超えるなど、近年のOx濃度の上昇傾向が顕著に見受けられた。

なお、発生源対策や燃焼技術の改善等でOxの原因物質であるNOx等が減少傾向にある中、Oxが明確な増加傾向にあるのは、他地域からの汚染物質の輸送、とりわけ国外、特に大陸からの広域移流が大きく寄与していると推察できる。

イ Ox濃度年平均値の変化率の経年変化（図2-1、2）

Ox濃度年平均値の変化率に関しては、概ね隔年毎に増加と減少の繰り返し傾向にあり、濃度変動幅も大きかったが、2000年度以降は、隔年の繰り返し傾向もそれまでと比較するとほとんど見られなくなり、濃度変動幅も小さくなった。2000年度以降においては、減少傾向になることも少なく、概ね全局的に横ばいないしは増加傾向にあった。

Ox濃度年平均値の5年毎の期間変化率をみると、1980年代前半は全局的に顕著な増加傾向にあったが、1980年代後半から1990年代前半にかけては増加傾向にある局と減少傾向にある局に二分され、局毎に傾向が別れた。1990年代後半以降は概ね全局的に増加傾向にあり、2000年代後半には、変化率が1ppb/年前後となる局も多く、近年のOx濃度の明確な上昇傾向が伺える。

ウ Ox濃度年最大値の経年変化（図3）

測定開始当初の1970年代前半は、Ox濃度年最大値が200ppbを超える局もあり、測定期間においてOx濃度年最大値が最も大きい時期であって、その中でも、久我においては1973年度に256ppbと光化学スモッグ警報レベルの濃度を測定した。1970年代半ばから1980年代当初にかけては明確な減少傾向にあり、1980年代前半を底に1990年度頃にかけては微増傾向になった

が、その後は、減少傾向に転じた。1990年代後半を底に、2000年代半ばにかけては隔年毎に増減の繰り返しが見られたが、緩やかな増加傾向であった。しかし、2006年度以降は緩やかな減少傾向となり、150ppbを超過する局は出現しなかった。

測定開始当初～1990年度にかけては、各局間のOx濃度年最大値の濃度差も大きく、経年変化の傾向にも差が見られたが、1990年度以降になると、各局間の濃度差は経年的に小さくなり、また、局毎の傾向については、2000年度以降はほぼ全局で同じような傾向にあった。

エ O_x濃度ランク別(20ppb)出現率の経年変化(図4-1～10)

全局のO_x濃度を20ppb毎に(0-19ppb, 20-39ppb, …, 100-119ppb, 120ppb以上)にランク分けし、各濃度ランクの出現時間の割合を出現率とし、解析・検討を行った。

ほぼ全局において、測定開始から1977年度まではO_x濃度20-39ppb濃度域の出現率が最も大きかったが、1978年に20-39ppb濃度域の出現率が大きく低下、代わりに0-19ppb濃度域の出現率が顕著に増大した。その後は、0-19ppb濃度域の出現率は経年的に減少傾向となり、反対に、増加傾向となったのは20-79ppb濃度域であった。その中でも特に、40-59ppb濃度域の出現率の増加傾向が顕著であった。また、2000年度以降では、60-79ppb濃度域の出現率の増加も目立ってきている。

なお、100ppb以上の濃度域の出現率については、全時間数に対する割合が少なく、経年的な傾向については述べることができない。

以上の結果から、近年のO_x濃度の上昇傾向には、40-79ppb濃度域の時間数の増加が寄与していると推察できる。

(2) O_x計における測定法の変更に伴う測定データへの影響

ア 本市におけるO_x計の変遷(表3-1, 2)

本市においては、測定開始当初から1980年代半ばにかけては、吸光光度法の向流吸収管自動洗浄装置無し(O_x計(OX計))しか導入されていなかったが、1987年度に伏見、左京、山科、醍醐の4局で向流吸収管自動洗浄装置付きのO_x計(OXW計)を導入したのを皮切りにそれ以降は、機器更新の際にOXW計の採用を行い、1990年度以降はO_x計設置全局でOXW計が導入済みとなった。その後、1996年度にO_xの測定法として、O₃UV法が新たに追加され、本市においても、2002年度に伏

見、左京、山科、醍醐の4局で初めてO₃UV法によるO_x計(O₃UV計)を採用した。そして、2006年度の市役所、南、西京でのO₃UV計の導入により、市内全局のO_x計が乾式(O₃UV計)となった。

なお、全国的に見ても、近年は多くの自治体において、O₃UV計を採用する傾向にあるが、OXW計を継続して採用している自治体もある。

イ O_x計測定法の変更に伴う測定データへの影響(表3)

(ア) OX計からOXW計への変更に伴う測定データへの影響(表4)

O_x計の測定法の変更による測定データへの影響としては、次の点が一般的に指摘されている。

まず、OX計からOXW計への変更に伴う影響として、同一大気環境下においては、O_x濃度測定値は、OXW計>OX計となるとされている。両機種とも測定原理は同じであるが、OX計は向流吸収管の汚れによる測定感度の低下があるためにOX計による測定値が実際の濃度より大きく低下する。実際、向流吸収管を水洗いしないまま4週間測定を続けた場合は、測定機の測定感度は約50%低下し、水洗いすると測定開始時の感度に復帰することが認められた。一方、向流吸収管に自動洗浄装置を装着した場合は、4週間の測定期間中、オゾン自動測定機と比較して、測定感度が3~29%高く、[OX] / [O₃]の比が常に1より大きく、感度低下は殆ど認められていない。⁽²⁾

そこで、OX計からOXW計に切り替わったことに伴う、測定データへの影響を検証した。先述のことを踏まえると、同一大気環境下においては、O_x測定値は、OXW計>OX計となると仮定できる。しかし、大気環境中のO_x濃度は経年的に一定でなく、図2からも分かるように、O_x濃度は隔年毎に増減の繰り返し傾向にあり、OX計からOXW計に切り替わった前後年の濃度を局毎に独立して単純比較するだけでは傾向を見出すことはできない。しかし、増減の繰り返し傾向は、概ね全局的に同様の傾向にあるために、切り替わった局と切り替わっていない局とのO_x濃度の前後年の変化を比較することで測定値への影響や傾向をある程度見出せると考え、検証を行った。以上のことを踏まえて、切り替わった前後の年度及び他局との濃度変化を比較するため、表(表4)にまとめ検討を行った。

1987年に切り替わった左京、伏見、醍醐、山科は、前年度と比較し、醍醐を除く3局で相対的に大きな濃度上昇にあった。切り替わっていない残り6局は

濃度低下、もしくは濃度上昇にあったが増加率が相対的に小さかった。

1988年に切り替わった壬生、久我においては、前年度から濃度上昇にあったが、その他の局は殆どが濃度低下となった。

1989年に切り替わった北は、その他の局の殆どが濃度低下にある中で濃度上昇にあった。

最後に切り替わった市役所、南、西京においても、相対的に大きな濃度上昇にあった。残りの局は、濃度低下、もしくは濃度上昇にあったが増加率が相対的に小さかった。

全局的に減少傾向にあった年度においても、OX計からOXW計に切り替わった局は増加傾向にあったり、全局的に増加傾向にあった年度においては、切り替わった局の増加率は相対的に大きくなったりする傾向に概ねあった。このことから、OX計からOXW計に切り替わったことによる感度上昇の結果、見かけ上は濃度上昇傾向となる、すなわち、測定値がより実際の大气環境に近づくと示唆できるが、切り替わったことで測定値に連続性があるのかという点に関しては課題が残る。

しかし、醍醐のように本傾向に無い局もあり、また、測定局は市域に分散しており全くの同一大气環境下にあると言えないことから、空間連続性や時間連続性を考慮し、更なる検証が必要となる。そこで、測定値の継続性の確認と担保のための有効な手法として、並行試験があるが、OX計からOXW計に切り替わったのが20年以上前であるために、当時のデータが残っておらず、更なる検証を行うことは出来なかった。

(イ) OXW計からO₃UV計への変更に伴う測定データへの影響(表5)

OXW計からO₃UV計に切り替わることで、測定データの連続性に種々の影響が考えられる。

まず、根本的な問題として、測定対象物質がOXW計とO₃UV計では同じではないことが挙げられる。すなわち、OX計及びOXW計ではOxを測定しているが、O₃UV計ではO₃のみを測定している。オキシダント(全オキシダント)は、O₃を主成分とし、アルデヒド[R-CHO]やパーオキシ・アセチル・ナイトレート[PAN=R-CO₂NO₂]等の酸化性物質の総称であり、その中からNO₂を除いたものが光化学オキシダント(Ox)となるために、同一大气環境下においては、Ox濃度測定値は、OXW計>O₃UV計となる。先述(3-1)で

も述べたように、「Oxの殆どはO₃であることから、このO₃濃度をOx濃度とする。」と規定されていることから、測定法的には何ら問題はないが、測定法が変わることで、測定データの連続性には影響があると考ええる。

その他にも、干渉成分、とりわけNOxによる影響も挙げられる。OXW計においては、測定原理上、酸化性及び還元性物質の影響を受けやすいことが知られている。還元性物質は、試料大气の流路に設けられたスクラバにより干渉を防いでいる。しかし、大气中の一酸化炭素(NO)はNO₂に酸化されるため、NO₂とともにOx測定に影響を与える。ただし、一般環境大气中の測定実態を考慮した場合、補正を要しない濃度範囲であるとされている。⁽²⁾しかし、全オキシダント濃度からNO₂の影響を除いた濃度がOx濃度と定義されており、さらに、O₃UV計に関しては測定原理上、NO₂の影響を受けないことから、OXW計とO₃UV計の測定データを比較する場合、少なからずともOXW計の測定値にNOx影響分が正の干渉として働き、同一大气環境下においては、Ox濃度測定値が、OXW計>O₃UV計となることが考えられる。

しかし、反対に、Ox濃度測定値が、OXW計<O₃UV計となる場合も考えられる。向流吸引管に自動洗浄装置が装着されたことで、OXW計はOX計に比べて測定感度が向上した。しかし、周辺状況等によっては、汚れの度合いが著しかったり、水溶性では無い汚れが付着したりする場合があります。自動洗浄装置による水洗いでは落ちきらないことがあるので、測定感度が低下することもある。OXW計の感度低下により、同一大气環境下において、Ox濃度測定値が、OXW計<O₃UV計となることもある。

以上のことから、OXW計からO₃UV計に切り替わることに伴う、測定データの連続性に対する影響を検証する必要がある。要因によって、Ox濃度測定値は、OXW計<O₃UV計となる場合とOXW計>O₃UV計となる場合が考えられるが、一般的に、大气環境中のOx濃度が低い場合には、測定値は、OXW計>O₃UV計となり、反対に高い場合には、OXW計<O₃UV計となるとされている。明確な理由については定かではないが、推定理由として次のことが考えられる。通常、Ox濃度の日内変動は、日中に濃度が高くなる単峰型、また、OXW計の干渉成分となるNOxの日内変動は朝・夕に濃度が高くなる双峰型である。そのため、Ox低濃度時にはNOxが高濃度であることが多く、より一

層干渉成分としての影響が大きくなるために、Ox 濃度測定値は、OXW 計>O₃UV 計となると推察できる。また、日中の Ox 高濃度時には NOx は低濃度であることが多いことから、干渉成分である NOx の影響を受けにくく、更に、OXW 計は少なからずとも向流吸収管の汚れがあることで、測定感度の低下もみられることから、Ox 高濃度時の測定値は、OXW 計<O₃UV 計となると示唆されていると推察できる。

これらのことを踏まえて、OXW 計から O₃UV 計への変更に伴う測定データに対する影響を検証するために、OX 計から OXW 計への変更に伴う測定データへの影響の検証（5-(2)-イ-ア）と同様に、切り替わった前後の年度及び他局との濃度変化を比較するために表（表5）を作成し、検討を行った。

2002年に乾式に切り替わった左京、伏見、醍醐、山科とその他の局を比較すると、明確な傾向の違いは見出せなかった。

2005年に乾式に切り替わった壬生、久我、北においては、その他の局が横ばいないしは上昇傾向にあるにもかかわらず、久我、北は減少傾向にあったが、壬生は増加傾向にあり、さらに全局の中で最も増加率が大きかった。

2006年に乾式に切り替わった市役所、南、西京とその他の局を比較すると、明確な傾向の違いは見出せなかった。

これらの結果からは、OXW 計から O₃UV 計に切り替わったことで測定データに何らかの影響があったとは言えず、データの連続性に対しても問題ないと判断できる。しかし、これだけでは検証としては不十分であるため、空間連続性や時間連続性を考慮し、後章（5-(2)-ウ）において、更なる検証を重ねた。

ウ 並行試験結果からの検証

相関散布図、時系列グラフ、 $y \geq x$ 領域明示散布図、測定値差の散布図及び一致性の評価結果から、各々の測定局における既設機（旧機）と併設機（新機）のデータ連続性等について検証した。

相関散布図においては、併設機（新機）を x 軸に、既設機（旧機）を y 軸にとった。

ア) 湿式と乾式の並行試験結果

a 伏見（図5-1~5, 表6）

OX-48（湿式）と APOA-3600（乾式）の間には非常に強い相関 ($R^2=0.957$) がみられ、相関散布図における近似式は、 $y=0.764x+6.195$ であった。 $y \geq x$ 領域明示散布図をみると、乾式測定値（乾

式値）が 20ppb 以下の低濃度域では湿式の方が高い指示となるのに対し、乾式値 30ppb 以上の濃度域においては乾式の方が高い指示となることが多かった。同様に測定値差の散布図を見ても、湿式と乾式の平均濃度が 20ppb 以下の低濃度域においては、[乾式-湿式]の測定値差がマイナス、すなわち湿式の方が高い指示となることが多く、とりわけ 10ppb 以下の濃度域において、その傾向が顕著にあった。反対に、平均濃度が 20ppb 以上となる場合には乾式の方が高くなる傾向が顕著に見られた。

時系列グラフにおいても、低濃度域では湿式が高く、高濃度域では乾式が高くなる傾向が明確であった。

一致性の評価結果は、20ppb 未満の濃度区分はレベル 3、20ppb 以上 40ppb 未満ではレベル 4、40ppb 以上 60ppb 未満ではレベル 3、60ppb 以上ではレベル 5 となった。全ての濃度区分において、レベル 3 以上であったので、測定値の長期的な評価を行う上では、支障はないと考える。ただし、60ppb 以上の濃度区分においてはレベル 5 と非常に優良な結果ではあったが、データ数が少なく、また、光化学スモッグ注意報等の発令濃度域（Ox 濃度 120ppb 以上）でのデータが全く無かったために高濃度域での評価については課題である。

b 醍醐（図6-1~5, 表7）

OX-48（湿式）と APOA-3600（乾式）の間には非常に強い相関 ($R^2=0.983$) がみられ、相関散布図における近似式は、 $y=0.854x+6.603$ であった。 $y \geq x$ 領域明示散布図をみると、乾式値が 50ppb 以下の濃度域において、湿式が乾式より濃度が高くなる傾向にあり、とりわけ、乾式値が 30ppb 以下の領域においては、その傾向が特に明確であり、湿式の方が顕著に高かった。同様に測定値差の散布図を見ても、湿式と乾式の平均濃度が 50ppb 以下の濃度域においては、[乾式-湿式]の測定値差がマイナス、すなわち湿式の方が高い指示となることが多く、とりわけ 10ppb 以下の濃度域において、その傾向が顕著であった。しかし、平均濃度の上昇と共に測定値差は小さくなった。

時系列グラフを見ると、並行試験期間において、概ね湿式が乾式より高い傾向にあり、10ppb 以下の濃度域においては、特にその傾向が顕著であった。

一致性の評価結果は、20ppb 未満の濃度区分はレベル 3、20ppb 以上 40ppb 未満ではレベル 5、40ppb 以上 60ppb 未満ではレベル 5、60ppb 以上ではレベル 5 となり、全ての濃度区分において、レベル 3 以上であったので、測定値の長期的な評価を行う上では、支障はないと考える。ただし、伏見と同様、高濃度域での評価については課題である。

c 市役所 (図 7-1~5, 表 8)

GXH-73 (湿式) と OA-683 (乾式) の間には非常に強い相関 ($R^2=0.990$) がみられ、相関散布図における近似式は、 $y=1.021x+3.363$ であった。 $y \geq x$ 領域明示散布図をみると、恒常的に、湿式が乾式より高い指示となった。同様に測定値差の散布図においても、恒常的に、[乾式-湿式] の測定値差がマイナス、すなわち湿式の方が高い指示にあり、さらに、平均濃度の上昇と共に測定値差が負の方に大きくなる傾向が見られた。

時系列グラフからも、乾式が湿式より恒常的に低い指示であることが分かる。

一致性の評価結果は、20ppb 未満の濃度区分はレベル 4、20ppb 以上 40ppb 未満ではレベル 4、40ppb 以上 60ppb 未満ではレベル 3、60ppb 以上ではレベル 3 であった。全ての濃度区分において、レベル 3 以上であったので、測定値の長期的な評価を行う上では、支障はないと考えるが、濃度の上昇と共に評価レベルが低くなっているため、高濃度域、特に注意報等の発令濃度域では、一致性に問題が生じる可能性が懸念される。

(i) 乾式と乾式の並行試験結果 (図 8-1~5, 表 9)

APOA-3600 (旧機) と OA-781 (新機) の間には非常に強い相関 ($R^2=0.996$) があり、近似式は、 $y=1.066x+1.226$ となった。 $y \geq x$ 領域明示散布図をみると、両機とも乾式同士であるため、どちらか一方への偏り等はほとんど見られず、非常に良好な結果となったが、30ppb 以上の濃度域にあつては、旧機の方が少し高くなった。測定値差の散布図を見ると、旧機と新機の平均濃度が 20ppb 以下の低濃度域においては、[新機-旧機] の測定値差が若干プラスとなり、新機が高くなる傾向にあつたが、30ppb 以上の濃度域にあつては、測定値差が若干マイナスと旧機が高くなる傾向にあつた。

時系列グラフにあつても、新機と旧機でほとんど差は見られなかったが、40ppb 以上の濃度域にあつ

ては、旧機が高くなる傾向も見られた。

一致性の評価結果は、20ppb 未満、20ppb 以上 40ppb 未満、40ppb 以上 60ppb 未満と評価した全ての濃度区分においてレベル 5 と一致性良好との結果になった。

以上のことから、乾式同士の測定機においては、良好なデータ連続性が担保できると言える。なお、濃度域によって旧機と新機で、若干違いが生じたのは、機器整備状態の違いと推察できる。すなわち、新機は納入直前に動的校正を実施しているが、旧機は同校正から半年以上経過している点、また、同校正に用いる基準器の校正は、新機はメーカー実施のために気相滴定 (GPT) 法であるが、旧機は本市実施のために KI 法での校正である点が挙げられる。

なお、機器整備状態及び GPT 法の特性、すなわち、KI 法の精度は低く、確度は不明であるが、GPT 法の精度は 1ppb 程度で確度も高いと言われていることから、真値すなわち大気環境中の $0x$ 濃度により近いのは新機であると推察できる。

(ii) 日平均値での評価 (図 9)

$0x$ については 1 時間値で評価することとされているが、測定法変更に伴う、日平均値や年平均値といった長期的な測定値に対する影響を検証するために、日平均値での比較検討を行った。

なお、日平均値で比較を行うため、既設機及び併設機のどちらか一方が欠測の時間については、もう一方も欠測とし、両機共に 1 時間値が 20 時間以上確保できている日 (日平均値) のみで検討した。

a 湿式と乾式の並行試験結果 (図 9-1~3)

伏見における結果は評価期間 (25 日間) における期間平均値で湿式が 23.2ppb、乾式が 22.2ppb と湿式が高く、期間を通していても、乾式が湿式より高くなる日も見られたが、湿式が高くなる日の方が多かった。

醍醐において、期間平均値 (26 日間) は、湿式が 25.8ppb、乾式が 22.4ppb と湿式が 3ppb 以上高く、期間を通してみると、1 日だけ乾式が湿式を上回った日があつたが、ほぼ、湿式の方が高かつた。

市役所においては、期間平均値 (28 日間) は、湿式が 36.8ppb、乾式が 32.8ppb と湿式が 4ppb 高く、期間を通していても、湿式が全ての日で乾式より高くなつた。

b 乾式と乾式の並行試験結果 (図 9-4)

山科においては、期間平均値（12日間）は既設機（旧機）が31.4ppb、併設機（新機）が30.6ppbと両機の差は1ppb未満であった。

期間を通していても、両機の間には明確な差は殆ど見られなかった。

6 結論

本市におけるOx濃度年平均値は、1970年代後半以降、増加傾向にあり、2000年代後半には変化率が1ppb/年を超えるなど、近年での上昇傾向が特に顕著であった。

Ox濃度年最大値については、1990年代後半から2000年代半ばにかけては微増傾向にあったが、近年では減少傾向に転じ、Ox濃度が150ppbを超える年度も見られなくなった。このことから、Ox濃度年最大値の経年変化は、Ox濃度年平均値の経年変化とは異なる傾向にあり、近年のOx濃度年平均値の上昇傾向は反映されない結果となった。

Ox濃度ランク別（20ppb）出現率については、1978年度以降、0-19ppb濃度域の出現率は明確な減少傾向にあり、20-79ppb濃度域の出現率が増加傾向となった。特に、40-59ppb濃度域の出現率の増加が顕著であった。また、2000年度以降では、60-79ppb濃度域の出現率の増加も目立ってきた。

Ox濃度ランク別出現率の結果から、近年のOx濃度の上昇傾向には、40-79ppb濃度域の時間数の増加が寄与していると推察できる。

測定法変更に伴う測定データへの影響については、OX法からOXW法に切り替わったことで、測定感度が上昇し、相対的な評価としては見かけ上の濃度上昇が見られたが、並行試験データが残っていなかったために、測定データへの継続性について確たる検証は行えなかった。

OXW法からO₃UV法に切り替わったことで、相対的な評価としては、明確な違いや傾向は見出せなかった。局毎の並行試験結果から、1時間値においては、概ね乾式より湿式の濃度が高くなる傾向にあり、特に低濃度域において、その傾向が顕著であった。一致性の評価においては、全ての濃度区分でレベル3以上と測定値の長期的な評価をする上では問題無いレベルであった。日平均値をみても、湿式の方が乾式より概ね高くなる傾向にあった。

O₃UV法同士の並行試験結果は旧機と新機で明確な差はほとんどなく、一致性の評価も全ての濃度区分でレベル5以上と良好なデータ連続性が明らかであった。

以上のことから、OX法からOXW法に切り替わったことで見かけ上は濃度上昇し、データ連続性の担保には課題が残

るが、測定感度が上昇したのは明確であるため、OXW法の値の方が大気環境中の濃度、すなわち真値に近いと言える。

OXW法からO₃UV法に切り替わったことで、見かけ上は濃度低下があったように見えるが、大気環境中の濃度、すなわち真値に対しては、どうであったかを明確に述べることはできない。

なお、湿式（OXW法）から乾式（O₃UV法）に切り替わったことで、Ox濃度年平均値に対して影響はあったと言えるが、長期的な濃度変動やトレンドを解析・検討するにあたっての影響は少ないと考える。

7 課題

今回は、過去のデータを幾つか利用した解析・検討であったため、必要なデータが不足していたのが残念であった。具体的には、測定法の違いによって、既設機と併設機で差が生じた際に、真値に対してどうであったについては、オゾン発生器と校正済みオゾンモニターを使用し、標準ガスを用いた試料による試験の実施で評価することが望ましかったと考える。また、光化学スモッグ注意報発令レベルのOx高濃度時の大気環境を並行試験に含むことで、高濃度区分における比較検討や一致性の評価を行うことが望ましかったとも考える。しかし、保守点検費用や既設機の耐久性を考えると困難であったのではと推察できる。

8 おわりに

今後もOx濃度の長期的な濃度変動やトレンドを解析・検討していくにあたって、次は、校正方法の変更に伴う測定データへの影響の検証が課題である。さらに、その結果を踏まえた上で、本市のOx濃度の濃度変動傾向、特に、Ox濃度が近年、増加傾向にある原因についての解明を行いたい。

9 参考文書・引用文書

- (1) 光化学オキシダント測定の精度管理に関する環境省の取り組みについて（環境省水・大気環境局 大気環境課）
- (2) 環境大気常時監視マニュアル 第6版（環境省 水・大気環境局）
- (3) 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究 国立環境研究所と地方環境研究所とのC型共同研究 平成19～21年度 最終報告（独立行政法人国立環境研究所 国立環境研究所研究報告 第203号）
- (4) 環境大気常時監視実務推進マニュアル 第三版（社団法人 日本環境技術協会）

表1 並行試験における測定機情報, 並行測定期間及び評価時間数等

測定局	既設測定機		併設測定機		並行測定期間		評価時間数	(評価日数)
	機種名	測定方法	機種名	測定方法	開始日	終了日		
伏見	OX-48	吸光光度法	APOA-3600	紫外線吸収法	2002/3/1	2002/3/26	577	(25)
醍醐	OX-48	吸光光度法	APOA-3600	紫外線吸収法	2002/3/1	2002/3/28	623	(27)
市役所	GXH-73	吸光光度法	OA-683	紫外線吸収法	2006/3/17	2006/4/17	675	(28)
山科	APOA-3600	紫外線吸収法	OA-781	紫外線吸収法	2009/3/1	2009/3/12	287	(12)

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⁴⁾

一致性の評価	レベル	解析結果(一致性の目安の許容範囲に対して)
一致性良好	5	[差の平均値±1.96×差の標準偏差]が全て納まる
一致性有り	4	[差の平均値±差の標準偏差]が全て納まる
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]又は, [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]が全て外れる

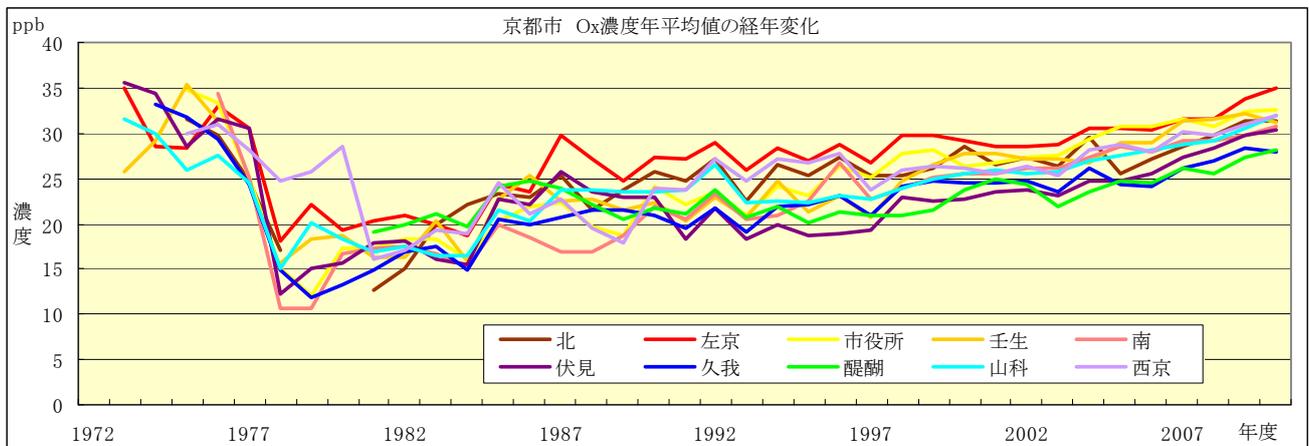


図1 京都市におけるOx濃度年平均値の経年変化

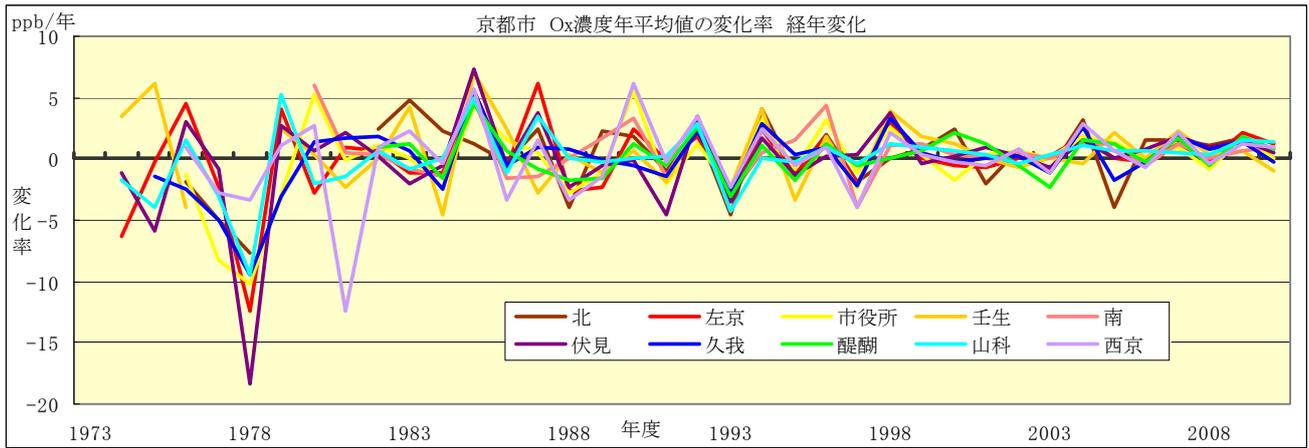


図2-1 O_x濃度年平均値の変化率の経年変化

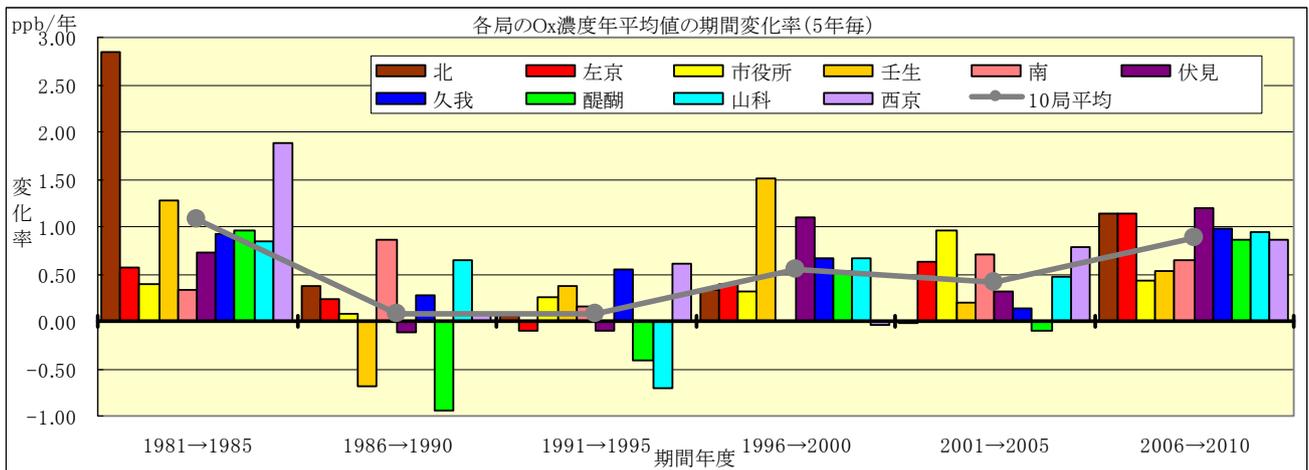


図2-2 各局のO_x濃度年平均値の期間変化率

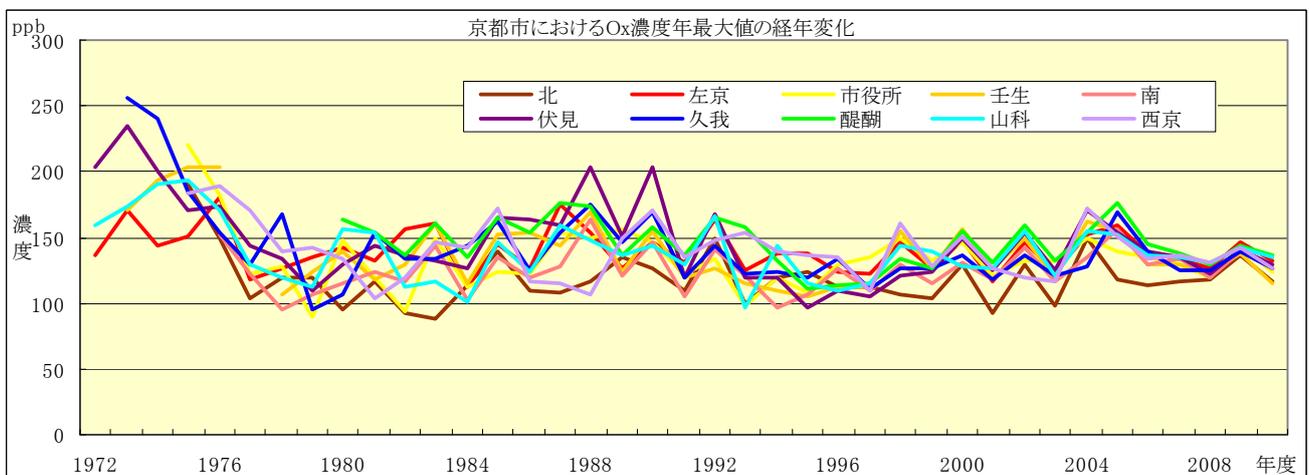


図3 京都市におけるO_x濃度年最大値の経年変化

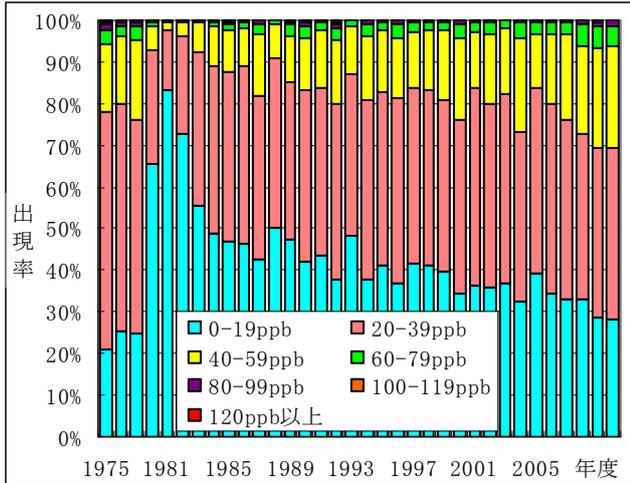


図4-1 北 (O₃濃度ランク別出現率の経年変化)

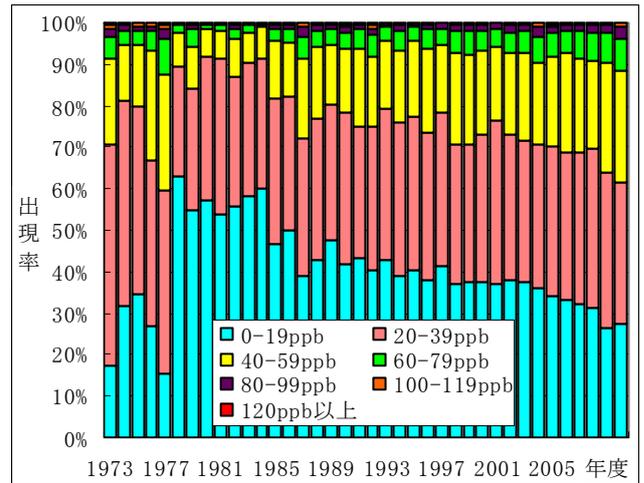


図4-2 左京 (O₃濃度ランク別出現率の経年変化)

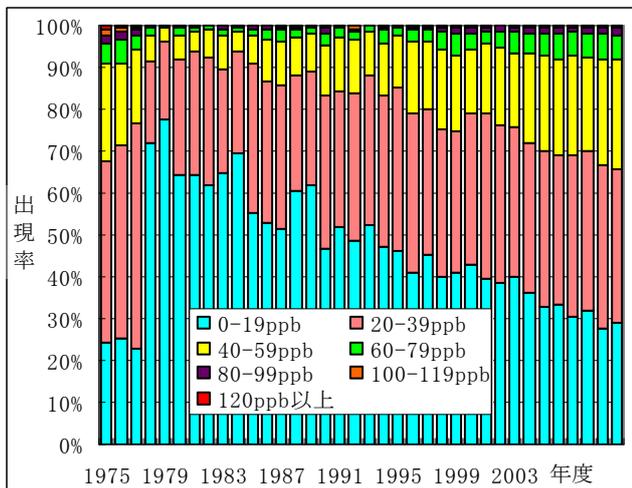


図4-3 市役所 (O₃濃度ランク別出現率の経年変化)

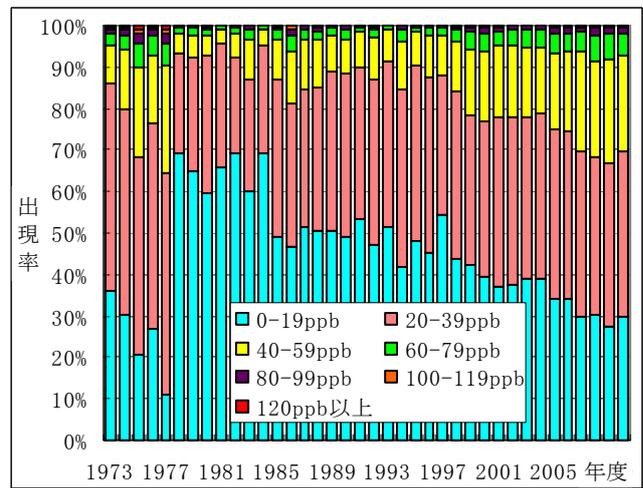


図4-4 壬生 (O₃濃度ランク別出現率の経年変化)

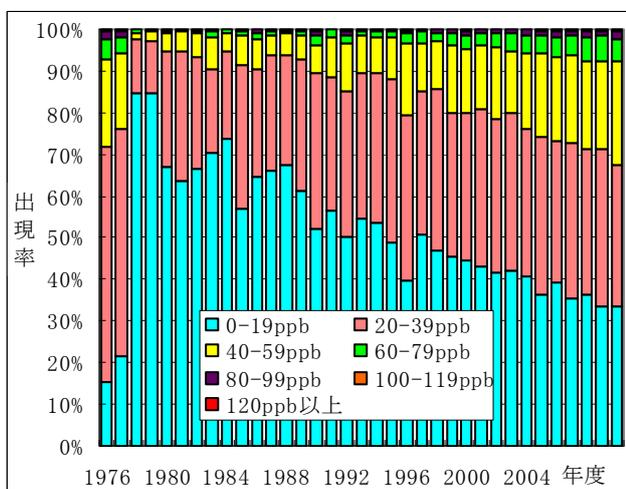


図4-5 南 (O₃濃度ランク別出現率の経年変化)

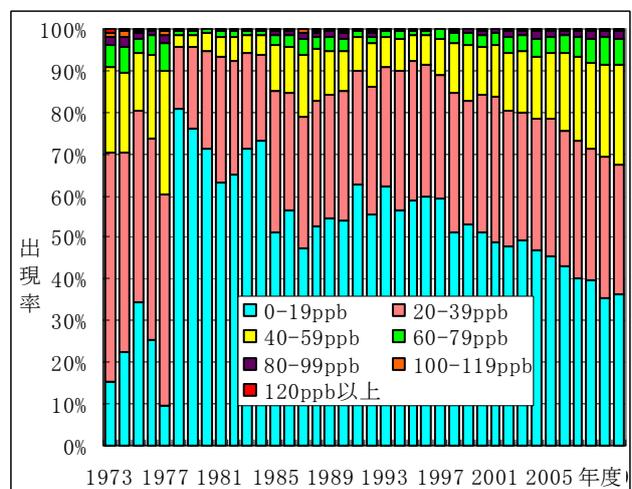


図4-6 伏見 (O₃濃度ランク別出現率の経年変化)

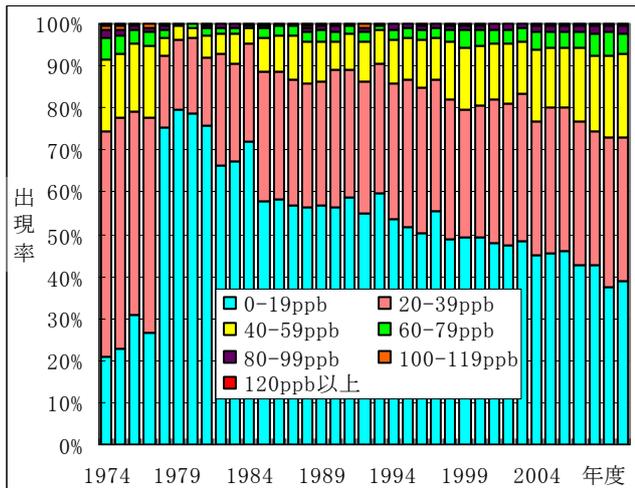


図4-7 久我 (O_x 濃度ランク別出現率の経年変化)

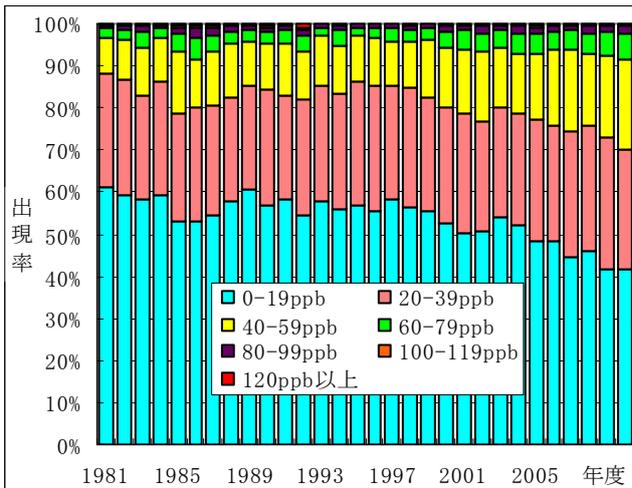


図4-8 醍醐 (O_x 濃度ランク別出現率の経年変化)

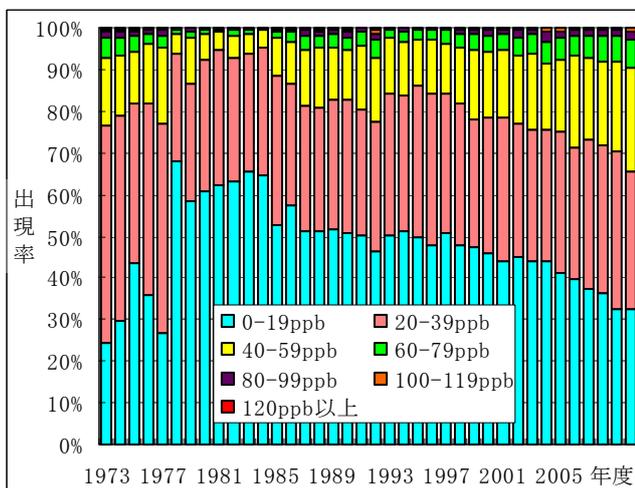


図4-9 山科 (O_x 濃度ランク別出現率の経年変化)

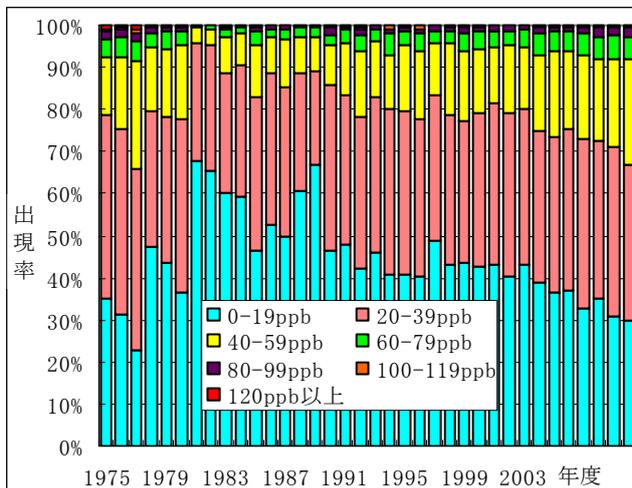


図4-10 西京 (O_x 濃度ランク別出現率の経年変化)

表3-1 京都市におけるO_x計の変遷

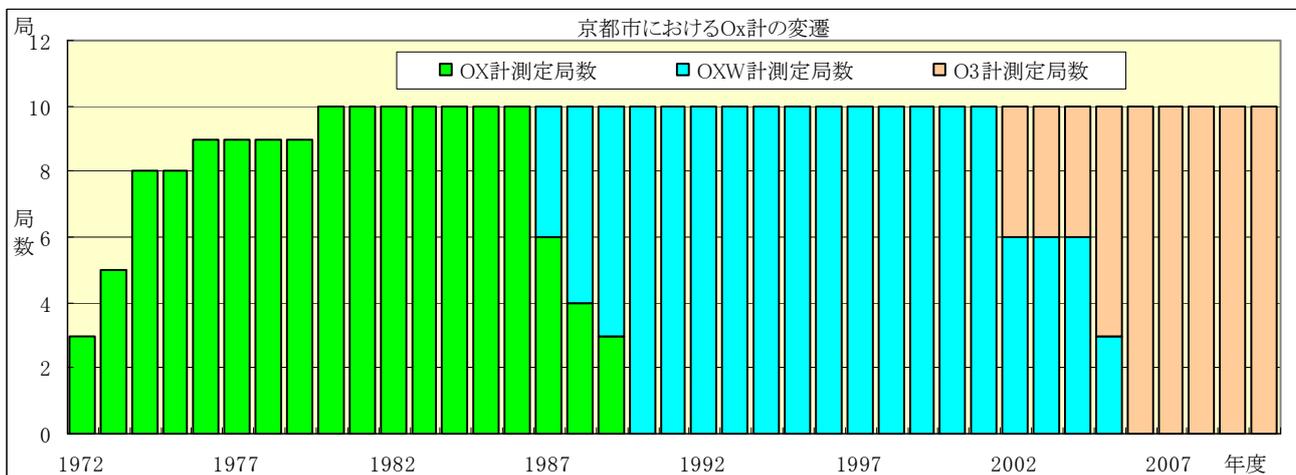


表3-2 京都市におけるOx計の変遷(詳細)

	1970年代									1980年代									1990年代									2000年代																										
	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11												
市役所	OX-05									GXH-71M									OX-08									GXH-73									OA-683																	
壬生	OX-05									GXH-71M									GXH-72M									GXH-73									APOA-3700																	
南	OX-05									GXH-71M									OX-08									GXH-73									OA-683																	
伏見	OX-05									OX-07									GXH-72M									OX-48									APOA-3600									OA-781								
山科	OX-05									OX-07									GXH-72M									OX-48									APOA-3600									OA-781								
左京	OX-05									OX-07									GXH-72M									OX-48									APOA-3600									OA-781								
西京	OX-05									GXH-71M									OX-08									GXH-73									OA-683																	
久我	OX-05									GXH-71M									GXH-72M									GXH-73									APOA-3700																	
北	OX-05									GXH-71M									GXH-72M									OX-48									APOA-3700																	
醍醐	OX-07									GXH-72M									OX-48									APOA-3600									OA-781																	

: 吸光度法(Ox計)
 : 吸光度法(自動洗浄装置付)(OXW計)
 : 紫外線吸収法(O3UV計)
 : Ox計未設置

表4 OX計からOXW計への変更に伴う測定データへの影響

	【OX→OXWへの更新に伴う影響検討】 Ox濃度変化(前年度との比較)										濃度変化:ppb/年(濃度変化率:%/年)									
	左京	伏見	醍醐	山科	壬生	久我	北	市役所	南	西京	左京	伏見	醍醐	山科	壬生	久我	北	市役所	南	西京
1984→1985	5.6(29.9)	7.3(47.4)	4.5(23.0)	5.0(30.3)	7.0(44.3)	5.6(37.6)	1.2(5.4)	4.3(26.9)	4.8(31.6)	5.7(30.2)	5.6(29.9)	7.3(47.4)	4.5(23.0)	5.0(30.3)	7.0(44.3)	5.6(37.6)	1.2(5.4)	4.3(26.9)	4.8(31.6)	5.7(30.2)
1985→1986	-0.7(-1.3)	-0.6(-2.6)	0.7(2.9)	-1.3(-5.6)	2.5(11.0)	-0.6(-2.9)	-0.3(-1.3)	1.6(7.9)	-1.6(-8.0)	-3.4(-13.8)	-0.7(-1.3)	-0.6(-2.6)	0.7(2.9)	-1.3(-5.6)	2.5(11.0)	-0.6(-2.9)	-0.3(-1.3)	1.6(7.9)	-1.6(-8.0)	-3.4(-13.8)
1986→1987	6.2(26.3)	3.7(16.7)	-0.9(-3.6)	3.4(16.7)	-2.8(-11.1)	0.9(4.5)	2.4(10.4)	0.5(2.3)	-1.5(-8.2)	1.6(2.3)	6.2(26.3)	3.7(16.7)	-0.9(-3.6)	3.4(16.7)	-2.8(-11.1)	0.9(4.5)	2.4(10.4)	0.5(2.3)	-1.5(-8.2)	1.6(2.3)
1987→1988	-2.6(-8.7)	-2.3(-8.9)	-1.8(-7.5)	0.1(0.4)	0.3(1.3)	0.8(3.8)	-3.9(-15.3)	-2.7(-12.1)	0.0(0.0)	-3.4(-14.9)	-2.6(-8.7)	-2.3(-8.9)	-1.8(-7.5)	0.1(0.4)	0.3(1.3)	0.8(3.8)	-3.9(-15.3)	-2.7(-12.1)	0.0(0.0)	-3.4(-14.9)
1988→1989	-2.4(-8.8)	-0.5(-2.1)	-1.6(-7.2)	-0.3(-1.3)	-1.2(-5.3)	-0.1(-0.5)	2.3(10.7)	-1.1(-5.6)	1.7(10.1)	-1.5(-7.7)	-2.4(-8.8)	-0.5(-2.1)	-1.6(-7.2)	-0.3(-1.3)	-1.2(-5.3)	-0.1(-0.5)	2.3(10.7)	-1.1(-5.6)	1.7(10.1)	-1.5(-7.7)
1989→1990	2.5(10.1)	-0.1(-0.4)	1.3(6.3)	0.1(0.4)	0.7(3.2)	-0.6(-2.8)	1.9(8.0)	5.6(30.1)	3.3(17.7)	6.1(34.1)	2.5(10.1)	-0.1(-0.4)	1.3(6.3)	0.1(0.4)	0.7(3.2)	-0.6(-2.8)	1.9(8.0)	5.6(30.1)	3.3(17.7)	6.1(34.1)
1990→1991	-0.1(-0.4)	-4.6(-20.1)	-0.6(-2.8)	0.2(0.8)	-1.9(-8.5)	-1.4(-6.7)	-1.0(-3.9)	-2.0(-8.3)	-1.4(-6.4)	-0.3(-1.3)	-0.1(-0.4)	-4.6(-20.1)	-0.6(-2.8)	0.2(0.8)	-1.9(-8.5)	-1.4(-6.7)	-1.0(-3.9)	-2.0(-8.3)	-1.4(-6.4)	-0.3(-1.3)
1991→1992	1.8(6.6)	3.5(19.1)	2.6(12.3)	2.8(11.8)	2.6(12.7)	2.3(11.8)	2.5(10.1)	1.3(5.9)	2.9(14.1)	3.4(14.3)	1.8(6.6)	3.5(19.1)	2.6(12.3)	2.8(11.8)	2.6(12.7)	2.3(11.8)	2.5(10.1)	1.3(5.9)	2.9(14.1)	3.4(14.3)

: 更新初年度(OXW法)
 : OX法
 : OXW法

表5 OXW計からO3UV計への変更に伴う測定データへの影響

	【OXW→O3UVへの更新に伴う影響検討】 Ox濃度変化(前年度との比較)										濃度変化:ppb/年(濃度変化率:%/年)									
	左京	伏見	醍醐	山科	壬生	久我	北	市役所	南	西京	左京	伏見	醍醐	山科	壬生	久我	北	市役所	南	西京
1999→2000	-0.6(-2.0)	0.2(0.9)	2.1(9.7)	0.6(2.4)	1.2(4.5)	-0.2(-0.8)	2.4(9.2)	-1.7(-6.0)	0.4(1.6)	-0.2(-0.8)	-0.6(-2.0)	0.2(0.9)	2.1(9.7)	0.6(2.4)	1.2(4.5)	-0.2(-0.8)	2.4(9.2)	-1.7(-6.0)	0.4(1.6)	-0.2(-0.8)
2000→2001	-0.7(-2.4)	0.9(4.0)	1.2(5.1)	0.4(1.6)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	-2.0(-7.0)	0.4(1.5)	0.0(0.0)	-0.6(-2.3)	-0.7(-2.4)	0.9(4.0)	1.2(5.1)	0.4(1.6)	0.0(0.0)	0.0(0.0)	-2.0(-7.0)	0.4(1.5)	0.0(0.0)	-0.6(-2.3)
2001→2002	0.1(0.4)	0.2(0.8)	-0.6(-2.4)	-0.4(-1.5)	-0.7(-2.5)	0.2(0.8)	0.8(3.0)	0.6(2.2)	0.5(2.0)	0.8(3.1)	0.1(0.4)	0.2(0.8)	-0.6(-2.4)	-0.4(-1.5)	-0.7(-2.5)	0.2(0.8)	0.8(3.0)	0.6(2.2)	0.5(2.0)	0.8(3.1)
2002→2003	0.2(0.7)	-0.7(-2.9)	-2.4(-9.9)	0.3(1.2)	0.1(0.4)	-1.1(-4.5)	-1.0(-3.6)	0.1(0.4)	0(0.0)	-1.1(-4.2)	0.2(0.7)	-0.7(-2.9)	-2.4(-9.9)	0.3(1.2)	0.1(0.4)	-1.1(-4.5)	-1.0(-3.6)	0.1(0.4)	0(0.0)	-1.1(-4.2)
2003→2004	1.8(6.3)	1.6(6.9)	1.6(7.3)	1.1(4.3)	-0.4(-1.5)	2.6(11.0)	3.1(11.7)	1.8(6.5)	1.2(4.6)	2.8(11.1)	1.8(6.3)	1.6(6.9)	1.6(7.3)	1.1(4.3)	-0.4(-1.5)	2.6(11.0)	3.1(11.7)	1.8(6.5)	1.2(4.6)	2.8(11.1)
2004→2005	0(0.0)	0(0.0)	1.3(5.5)	0.7(2.6)	2.1(7.8)	-1.8(-6.9)	-4(-13.6)	1.4(4.8)	1.2(4.4)	0.6(2.1)	0(0.0)	0(0.0)	1.3(5.5)	0.7(2.6)	2.1(7.8)	-1.8(-6.9)	-4(-13.6)	1.4(4.8)	1.2(4.4)	0.6(2.1)
2005→2006	-0.3(-1.0)	0.8(3.2)	-0.3(-1.2)	0.6(2.2)	0.1(0.3)	-0.2(-0.8)	1.6(6.3)	0.0(0.0)	-0.6(-2.1)	-0.7(-2.4)	-0.3(-1.0)	0.8(3.2)	-0.3(-1.2)	0.6(2.2)	0.1(0.3)	-0.2(-0.8)	1.6(6.3)	0.0(0.0)	-0.6(-2.1)	-0.7(-2.4)
2006→2007	1.3(4.3)	1.9(7.5)	1.7(6.9)	0.5(1.8)	2.3(7.9)	1.9(7.9)	1.5(5.5)	0.9(2.9)	1.3(4.7)	2.1(7.5)	1.3(4.3)	1.9(7.5)	1.7(6.9)	0.5(1.8)	2.3(7.9)	1.9(7.9)	1.5(5.5)	0.9(2.9)	1.3(4.7)	2.1(7.5)
2007→2008	-0.1(-0.3)	0.9(3.3)	-0.6(-2.3)	0.4(1.4)	0.3(1.0)	0.8(3.1)	1.1(3.8)	-0.9(-2.8)	0.0(0.0)	-0.4(-1.3)	-0.1(-0.3)	0.9(3.3)	-0.6(-2.3)	0.4(1.4)	0.3(1.0)	0.8(3.1)	1.1(3.8)	-0.9(-2.8)	0.0(0.0)	-0.4(-1.3)

: 更新初年度(O3UV法)
 : OXW法
 : O3UV法

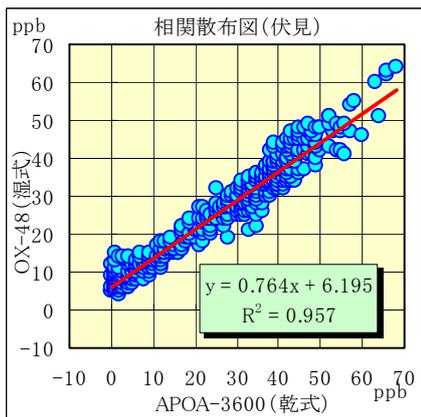


図5-1 相関散布図 (伏見)

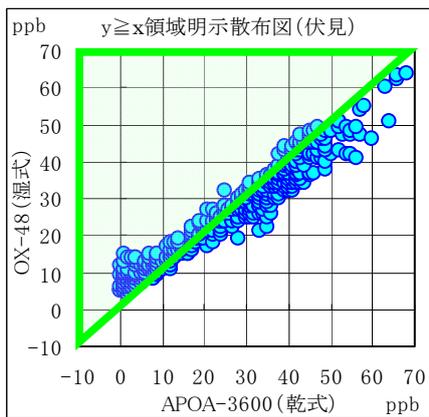


図5-2 y ≥ x 領域明示散布図 (伏見)

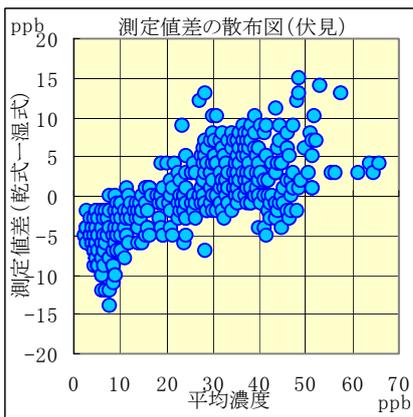


図5-3 測定値差の散布図 (伏見)

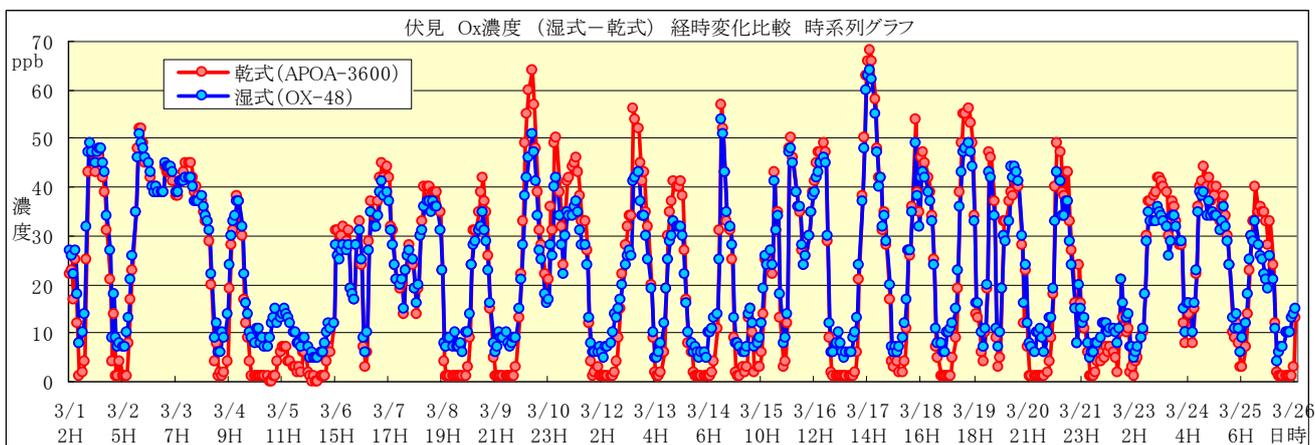


図5-4 時系列グラフ (伏見)

表6 一致性の評価結果 (伏見)

評価濃度帯の 平均値 (ppb)	統計処理結果(1)	統計処理結果(2)	統計処理結果(3)	統計処理結果(4)	一致性評価結果
7.88	-10.59 差の平均値-1.96σ			6.00 -6.00
	-7.84 差の平均値-σ			レベル3
	-4.97 差の平均値			
	-2.11 差の平均値+σ			
	0.64 差の平均値+1.96σ			
31.54	-4.29				6.00 -6.00
	-0.97				レベル4
	2.48				
	5.94				
45.16					6.00 -6.00
	-5.59				レベル3
	-1.38				
	3.00				
64.00					7.07 -6.40
	2.37				レベル5
	2.92				
	3.50				
	4.08				
4.63					

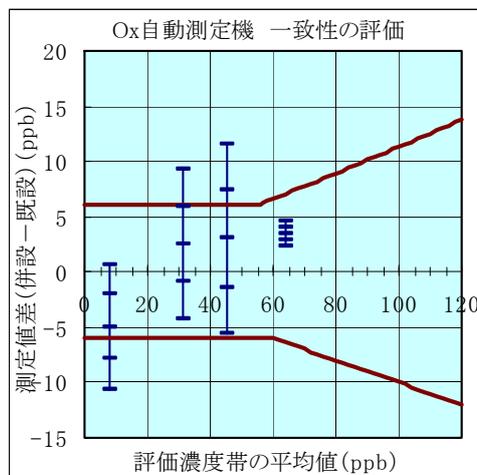


図5-5 一致性の評価 (伏見)

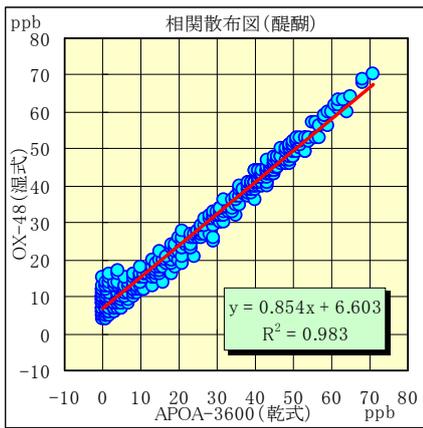


図6-1 相関散布図 (醜霧)

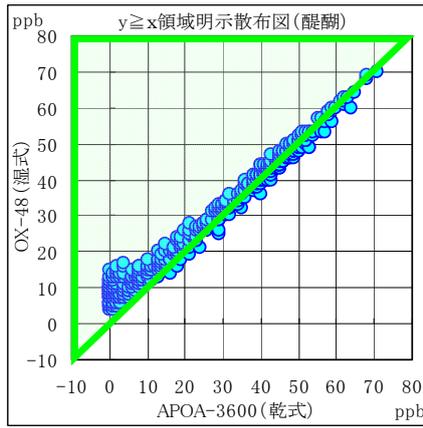


図6-2 y ≥ x領域明示散布図 (醜霧)

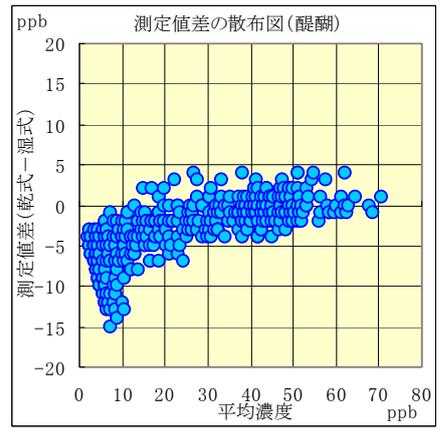


図6-3 測定値差の散布図 (醜霧)

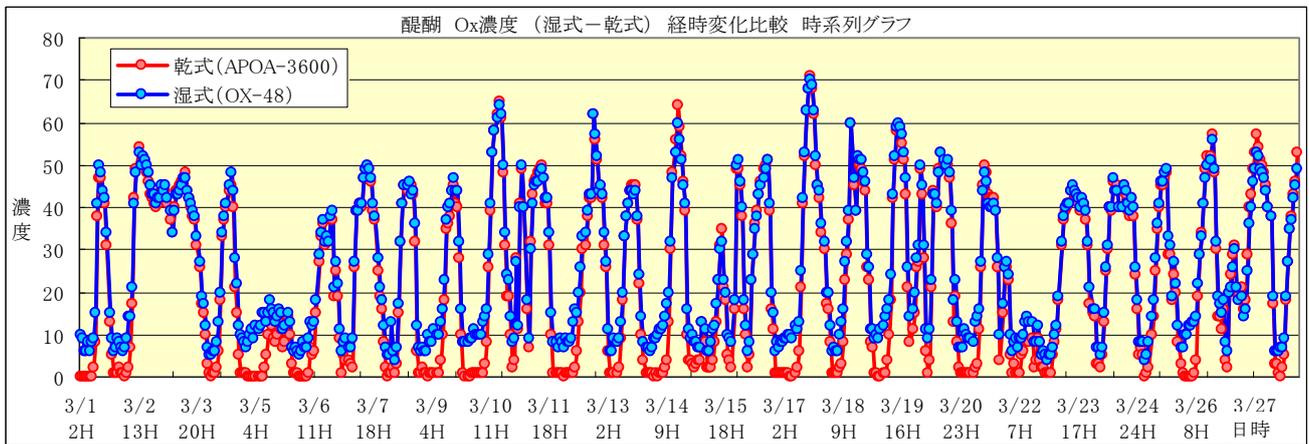


図6-4 時系列グラフ (醜霧)

表7 一致性の評価結果 (醜霧)

評価濃度帯の 平均値(ppb)	統計処理結果(1)	統計処理結果(2)	統計処理結果(3)	統計処理結果(4)	一致性評価結果
7.74	-11.74	差の平均値-1.96σ			6.00 -6.00
7.74	-8.91	差の平均値-σ			レベル3
7.74	-5.95	差の平均値			
7.74	-3.00	差の平均値+σ			
7.74	-0.17	差の平均値+1.96σ			
30.65		-5.29			6.00 -6.00
30.65		-3.41			レベル5
30.65		-1.45			
30.65		0.51			
30.65		2.39			
45.96			-3.18		6.00 -6.00
45.96			-1.74		レベル5
45.96			-0.24		
45.96			1.26		
45.96			2.70		
64.00				-2.45	7.07 -6.40
64.00				-1.07	レベル5
64.00				0.36	
64.00				1.80	
64.00				3.17	

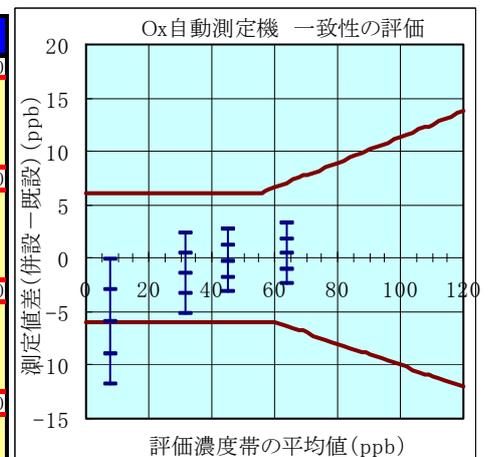


図6-5 一致性の評価 (醜霧)

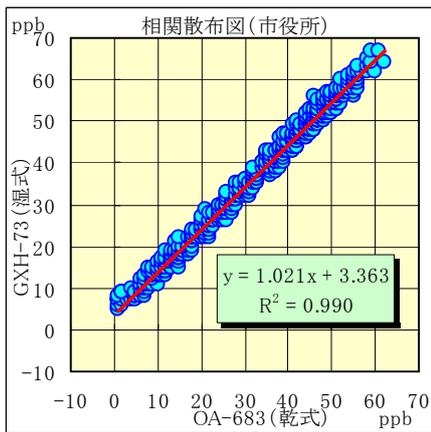


図7-1 相関散布図(市役所)

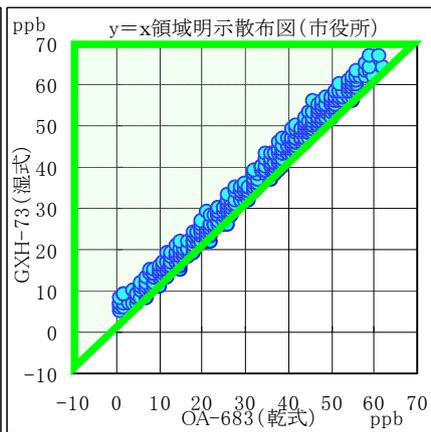


図7-2 $y \geq x$ 領域明示散布図(市役所)

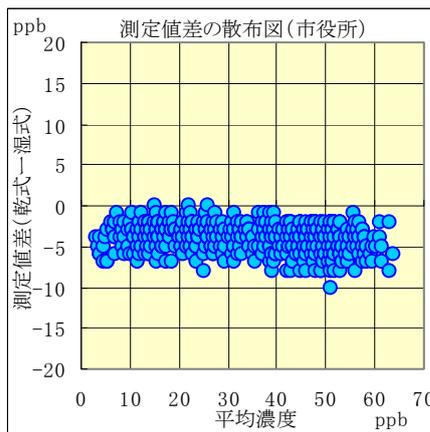


図7-3 測定値差の散布図(市役所)

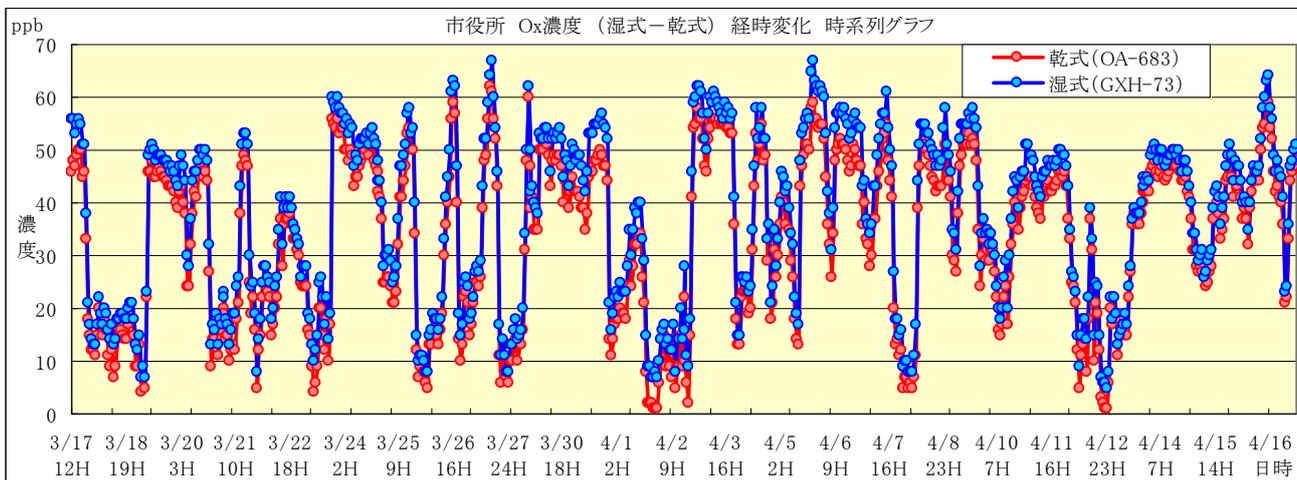


図7-4 時系列グラフ(市役所)

表8 一致性の評価結果(市役所)

評価濃度帯の 平均値(ppb)	統計処理結果(1)	統計処理結果(2)	統計処理結果(3)	統計処理結果(4)	一致性評価結果
13.00	-6.49	……差の平均値-1.96σ			6.00 -6.00
13.00	-5.05	……差の平均値-σ			レベル4
13.08	-3.55	……差の平均値			
13.00	-2.05	……差の平均値+σ			レベル4
13.00	-0.61	……差の平均値+1.96σ			
29.80		-6.82			6.00 -6.00
29.80		-5.32			レベル4
29.80		-3.76			
29.80		-2.20			レベル4
29.80		-0.71			
48.85			-7.50		6.00 -6.00
48.85			-6.01		レベル3
48.85			-4.45		
48.85			-2.89		レベル3
48.85			-1.40		
61.72				-8.79	6.81 -6.17
61.72				-6.83	レベル3
61.72				-4.78	
61.72				-2.73	レベル3
61.72				-0.76	

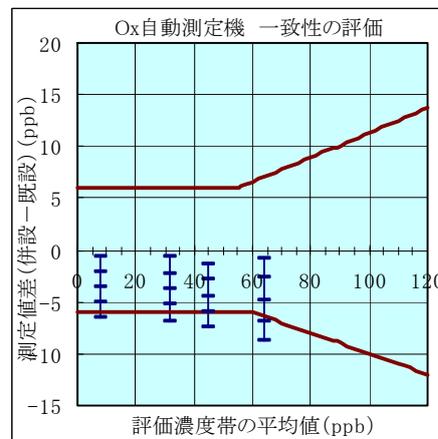


図7-5 一致性の評価(市役所)

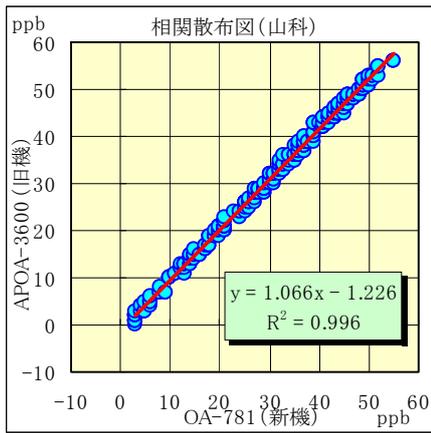


図8-1 相関散布図 (山科)

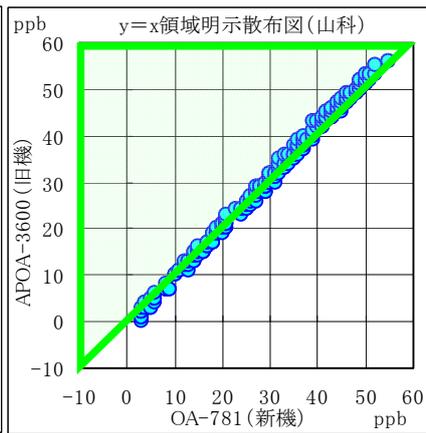


図8-2 y ≥ x 領域明示散布図 (山科)

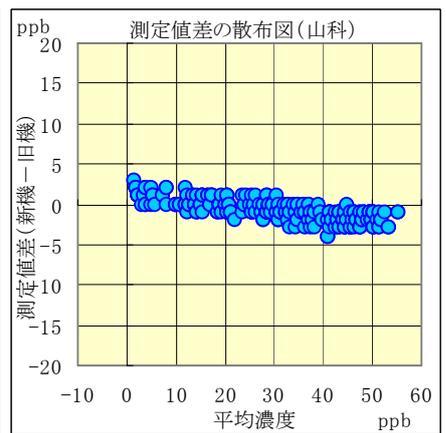


図8-3 測定値差の散布図 (山科)

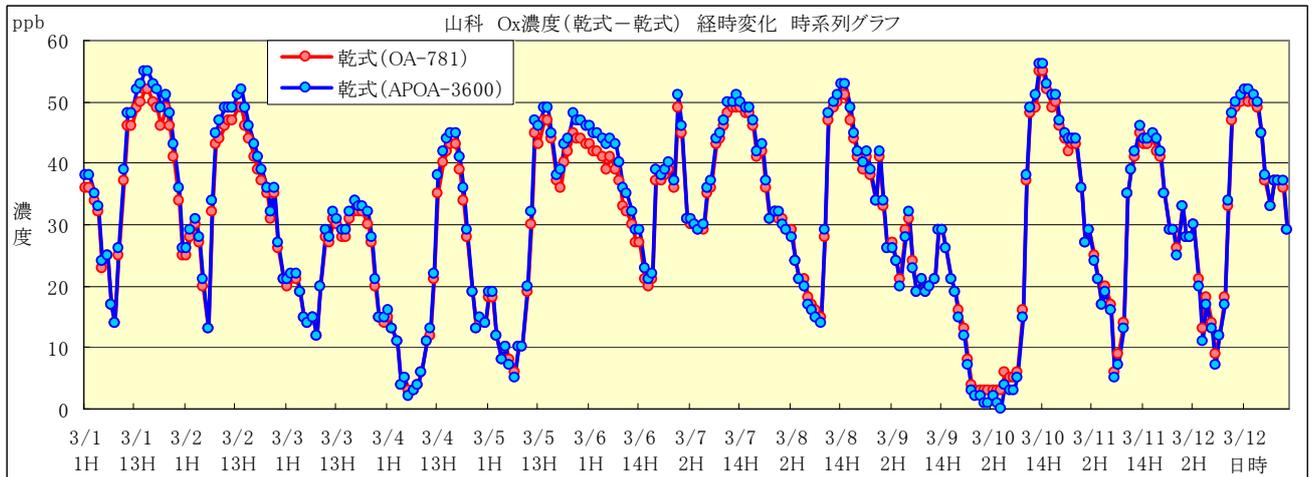


図8-4 時系列グラフ (山科)

表9 一致性の評価結果 (山科)

評価濃度帯の 平均値(ppb)	統計処理結果(1)	統計処理結果(2)	統計処理結果(3)	統計処理結果(4)	一致性評価結果
11.22	-1.23差の平均値-1.96σ			6.00 -6.00
11.22	-0.37差の平均値-σ			レベル5
11.22	0.53差の平均値			
11.22	1.42差の平均値+σ			
11.22	2.29差の平均値+1.96σ			
29.90		-2.56			6.00 -6.00
29.90		-1.66			レベル5
29.90		-0.73			
29.90		0.21			
29.90		1.11			
46.53			-3.52		6.00 -6.00
46.53			-2.70		レベル5
46.53			-1.84		
46.53			-0.97		
46.53			-0.15		

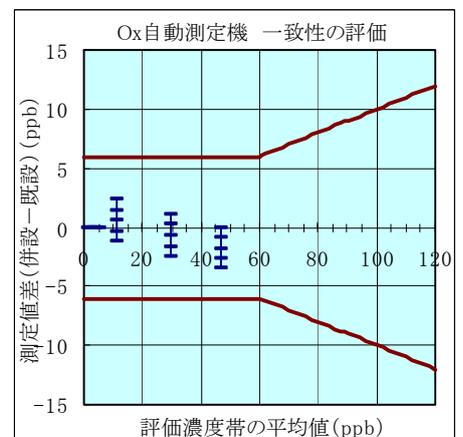


図8-5 一致性の評価 (山科)

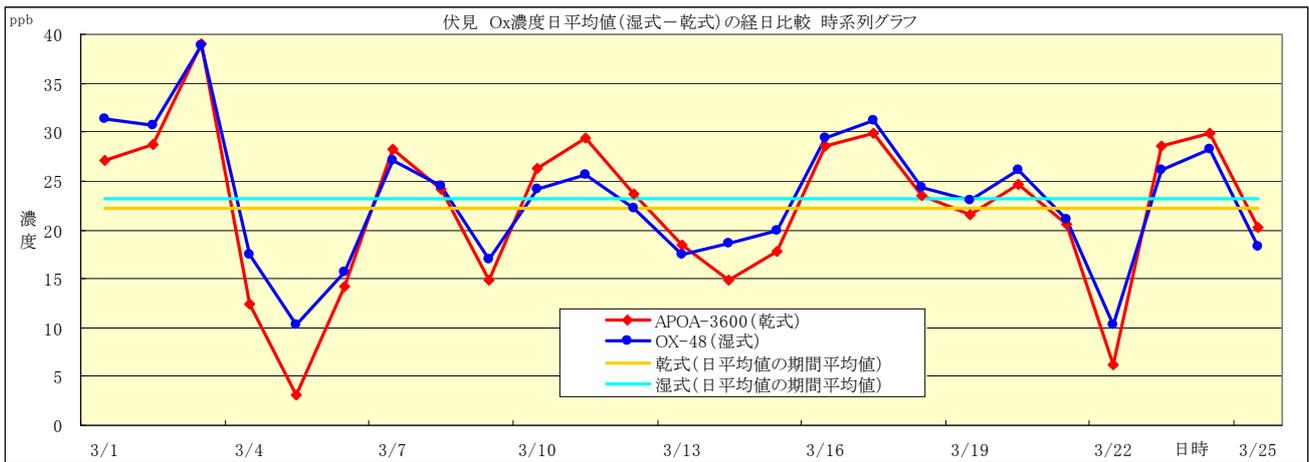


図9-1 時系列グラフ [日平均値での比較] (伏見)

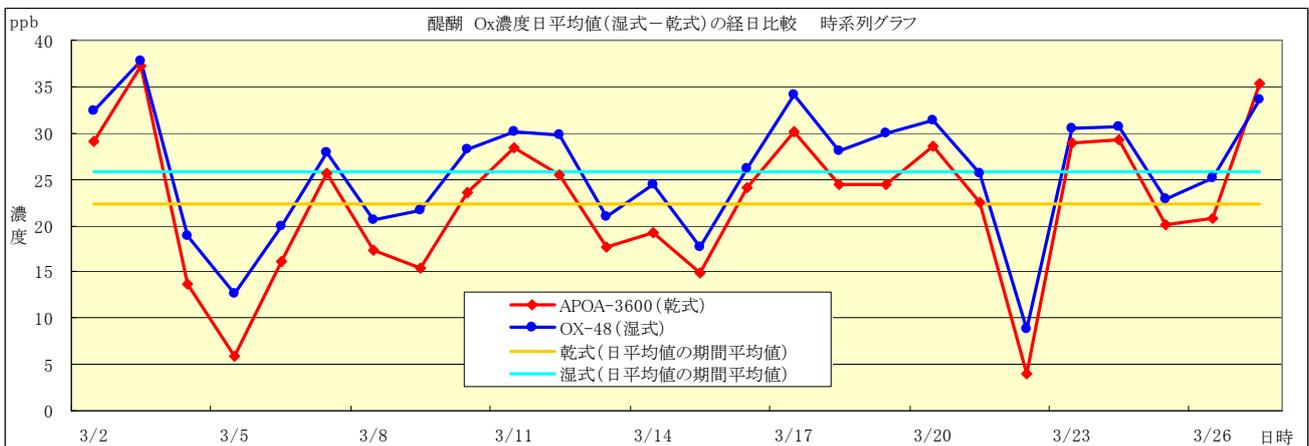


図9-2 時系列グラフ [日平均値での比較] (醍醐)

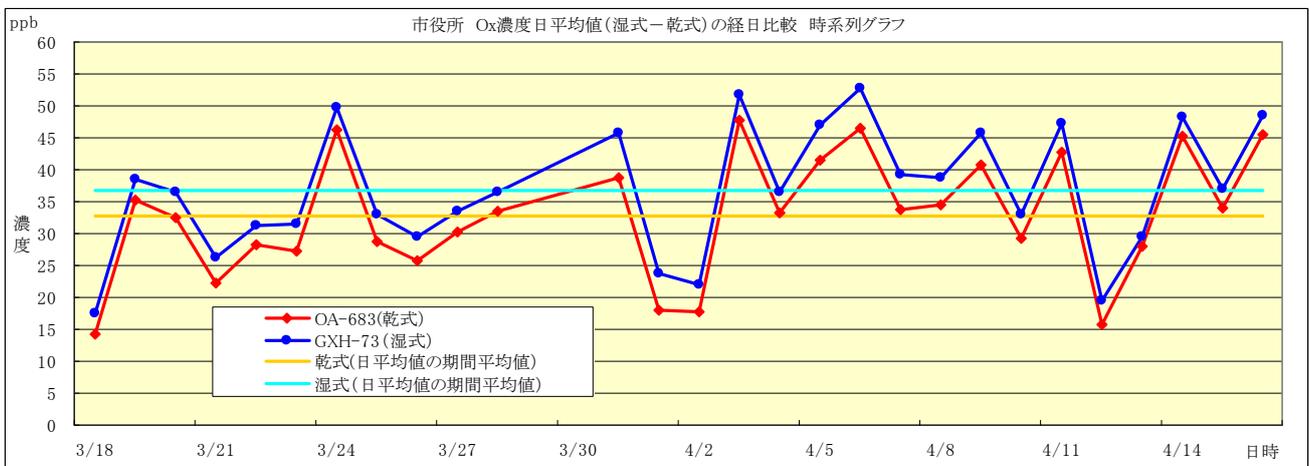


図9-3 時系列グラフ [日平均値での比較] (市役所)

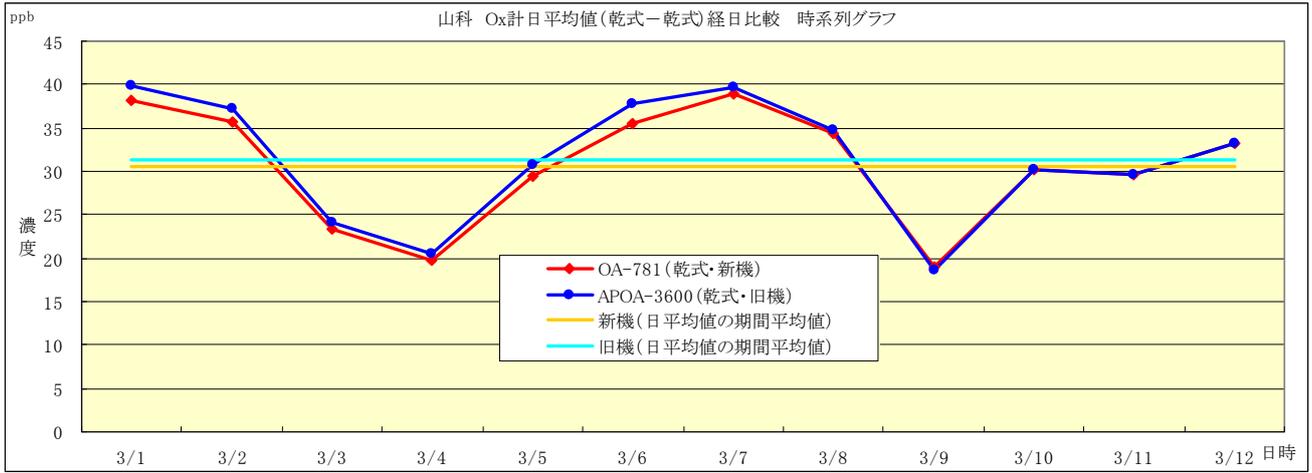


図9-4 時系列グラフ [日平均値での比較] (山科)