VOC 測定周期と頻度による大気環境濃度の年平均値の推定精度

棚島智恵子^{1,2)}, 星 純也¹⁾, 加藤 みか¹⁾, 亀屋 隆志²⁾¹⁾ 公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所 (〒136-0075 東京都江東区新砂1-7-5)²⁾ 横浜国立大学 大学院環境情報学府/研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7)

[2020年11月9日受付, 2021年3月4日受理]

Estimation Accuracy of Annual Average Value of Atmospheric Concentration by Measurement Cycle and Frequency

Chieko NUDEJIMA^{1,2)}, Junya HOSHI¹⁾, Mika KATO¹⁾ and Takashi KAMEYA²⁾¹⁾ Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection
(1-7-5 Shinsuna, Koto, Tokyo 136-0075)²⁾ Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University
(79-7 Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, Kanagawa 240-8501)

[Received November 9, 2020; Accepted March 4, 2021]

Summary

In this study, we analyzed the estimation accuracy of the annual average value of 16 volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere according to the measurement frequency. As the analysis data, VOCs continuous monitoring data that has been observed hourly for 3 years at 6 points in Tokyo was used. In the case of 24-hours sampling, the coefficient of variation (CV) of the annual average value in the 30-days cycle to accurate annual average was 0.25 on average 16 substances. On the other hand, when the measuring day of the week is fixed, as in the case of the 7-days cycle, there were substances that had a significantly higher CV. Especially for trichloroethylene and dichloromethane, it was higher than that in the 30-days cycle. It was considered that this is influenced by the concentration fluctuation due to industrial and/or traffic activities, and it was speculated that if the measuring day of the week was fixed even once a month, the accuracy of the annual average value would decrease. In the monthly monitoring, the CV of the annual average value for one-week sampling was smaller than for the 24-hours sampling. It was estimated that the monitoring 4 times per year with one-week sampling was the same level or less than the CV of the monitoring 12 times per year with the 24-hours sampling. The annual average value by 1-week sampling of 4 times per year was as accurate as the value obtained by 24-hours sampling of 12 times per year that was commonly performed in Japan.

Key words: annual average value, volatile organic compounds (VOCs), atmospheric monitoring, 24-hours sampling, 1-week sampling

1. はじめに

1996年に改正された大気汚染防止法により、低濃度ではあるが長期曝露によって人の健康に対するリスクが懸念されるベンゼンやトリクロロエチレン等の有害大気汚染物質の対策が制度化された。これに基づき、1998年より、有害大気汚染物質の中でも健康リスクがある程度高いと考えられる優先取組物質について、地方公共団体による大気環境モニタリングが行われている¹⁾。

有害大気汚染物質は、ある曝露量以下では健康影響が起らない「閾値がある物質」と、ベンゼンなど微量であってもがんを発生させ

る可能性がある「閾値がない物質」の2つに大別することができる。環境基準の設定に当たっては、「閾値のある物質」については、有害性に関する各種の知見から人に対して影響を起こさない最大の曝露量である「最大無毒性量 (No Observed Adverse Effect Level)」を求め、大気環境基準を定めることが可能である²⁾。一方、発がん物質や発がんのおそれのある「閾値のない物質」では、リスクアセスメントの手法を用いて、大気環境基準が設定されている。リスクアセスメントには、複数の数学モデルが存在するが、1996年の中央環境審議会大気部会の「ベンゼンに係る環境基準専門委員会」は、WHO 欧州地域事務局が採用している平均的相対リスクモデル (Average Relative Risk Model) を採用した。

平均的相対リスクモデルには、「個人別の曝露濃度がはっきりしない場合、平均曝露を用いることが可能であるため、ヒトの疫学研究のデータを用いるのに適している」というメリットがある^{3,4)}。この

この記事はクリエイティブ・コモンズ [表示-非営利-改変禁止4.0国際] ライセンスの下に提供されています。

ような有害大気汚染物質による健康リスクを、過少に見積もることなく、かつ、過大な環境対策を求めないためには、生涯平均曝露をできるだけ正確に評価する必要がある。

1996年の中央環境審議会大気部会モニタリング専門委員会報告によると⁵⁾、生涯平均曝露を把握するための有害大気汚染物質のモニタリングは、長期間の平均的な濃度を把握することが主眼となること及びモニタリング結果を的確に対策へ反映させる必要があることを考慮し、1年間の平均濃度とすることが適当であると報告している。また、同報告において、年平均値の推定精度については、1996年以前から常時監視が行われてきた大気汚染物質の濃度の週内変動は、事業活動等の状況から土曜日及び日曜日に濃度が低下する傾向にあるため、実務上は測定困難な土曜日及び日曜日を除外すると、年平均推定濃度は3～10%程度増加するという計算例があるものの、様々な変動要因を考慮して、原則として月1回、各1日の頻度で測定することは適当であることを報告している。また、これらの測定により得られる年平均濃度の推定精度は、濃度レベルの低い地域を除けば、概ね±10～25%程度に収まると考えられることも報告している。

自動測定機による連続測定が行われている窒素酸化物 (NOx) や非メタン炭化水素 (NMHC) 等の大気汚染物質濃度は、気象条件による季節変動の他、社会・経済活動状況等による日内変動等、様々な時間スケールの変動があることが報告されている⁶⁾。神成らは、週内変動に着目し、休日 (日曜祝祭日) は、平日に比べ、一般環境大気測定局の NOx 濃度は33%、NMHC 濃度は21%減少することを報告した⁷⁾。このように、大気汚染物質は採取する季節や日による濃度変動があることから、有害大気汚染物質においても、正確な環境濃度を把握するためには、できるだけ多くの観測データを用いて年平均値を把握することが望ましい。しかし、有害大気汚染物質は種類が多岐にわたるとともに、大気中での濃度が微量であるため、より高度で複雑な測定機器と測定作業が必要である⁸⁾。そのため、有害大気汚染物質モニタリングは、多くの地方公共団体が、月1回、24時間捕集の間欠的測定により行われており、年間12日程度のモニタリングデータから年平均値を算出している⁹⁾。

このような間欠的測定による年平均値の精度について、大気の時常監視により、1時間値を通年で収集している NOx や一酸化炭素 (CO) のデータの解析から、測定回数を増やし、測定間隔を短くすることで年平均値の精度が高まることが報告されている¹⁰⁻¹³⁾。また、姫野らは、非メタン炭化水素 (NMHC) 及び浮遊粒子状物質 (SPM) の常時監視データから、24時間捕集よりも、1週間捕集による測定のほうが、推定誤差が小さくなることを示した¹⁴⁾ が、有害大気汚染物質であるベンゼンやトリクロロエチレン等の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, 以下「VOC」とする) の通年観測データを用いた解析事例は報告されていない。VOC の実測データを用いた測定間隔と年平均値の精度に関連するものとして、月1回の24時間捕集と年4回の1週間捕集の間欠的測定データによる年平均値を比較した事例があるが¹⁵⁾、年間の大気中 VOC を絶え間なく測定して得られた年平均値である「真の年平均値」との誤差の検証にまでは至っていない。

本研究では、大気中のベンゼンやトリクロロエチレン等 VOC16成分について、東京都環境局が以下の条件で観測したデータを^{16,17)}を用いた。

2. 方法

2.1 連続観測データ

本研究の解析には、東京都環境局が以下の条件で観測したデータ^{16,17)}を用いた。

2.1.1 対象物質

本研究で解析対象としたのは東京都環境局の観測データのある16成分とした。東京都環境局では VOC 連続測定の対象物質を1996年の中央環境審議会答申「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第二次答申)」における有害大気汚染物質の優先取組物質22物質のうち、VOC であり、試料採取時に反応捕集を必要としない①ベンゼン、②トリクロロエチレン、③テトラクロロエチレン、④ジクロロメタン、⑤塩化ビニルモノマー、⑥1,3-ブタジエン、⑦アクリロニトリル、⑧クロロホルム、⑨1,2-ジクロロエタンの9物質のほか、「東京都の有害大気汚染物質モニタリングのあり方について」の検討会報告において測定することが望ましいとされた⑩トルエン、⑪m,p-キシレン、⑫o-キシレン、⑬エチルベンゼン、⑭スチレン、⑮1,1-ジクロロエタン、⑯四塩化炭素を加えた計16物質としている^{16,17)}。なお、⑩トルエンは、2010年の中央環境審議会答申「今後の有害大気汚染物質対策のあり方について (第九次答申)」より、優先取組物質に設定されている。

2.1.2 観測地点

観測地点は、Fig. 1 に示した東京都の大気汚染常時監視測定局6地点である。各測定局の名称と属性を、以下に示す。

①大田区東糀谷一般環境大気測定局は、区南部の東京湾沿岸部にある準工業地域に位置し、周辺には工場が点在する。また、西方約80 m に国道131号線があり、自動車交通量も多い地域に設置されている。②板橋区本町一般環境大気測定局は、区西部内陸部の準工業地域に位置する。西方約180 m には国道17号である中山道があり、その上を首都高速中央高速道路が通るため、自動車交通量が多い地域に設置されている。③江東区大島一般環境大気測定局は、区東部の東京湾沿岸部の準工業地域に設置されている。西方約100 m に都道306号線である明治通りがあり、南方約70 m には新大橋通りがある。④町田市能ヶ谷一般環境大気測定局は、多摩南部にあり、内陸部の住居地域に設置されている。⑤東大和市奈良橋一般環境大気測定局は、多摩北部にあり、内陸部の住居地域に設置されている。東方約50 m に都道5号新宿青梅線が存在する。⑥環八通り八幡山自動車排出ガス測定局は、東側に都道311号環状八号線があり、道路沿道からの距離は3.5 m である。区南部内陸部の住居地域に設置されている。

2.1.3 試料採取及び分析条件

VOC 連続観測は、株式会社島津製作所製の気体試料濃縮装置/TD-2 及びガスクロマトグラフ質量分析計/GC-MS QP2010Plus から構成した VOC モニタリングシステム/VMS-2を用いた。大気試料は、測定局に NOx 等の常時監視測定用に設置されている分配管から分岐し、気体試料濃縮装置により、1時間毎に60 mL/分で10分間の計600 mL を採取した試料を、電子クーラーにより-15℃に冷却した凝縮管 (吸着剤 CarbotrapB+Carbosieve) に吸着させた。吸着した試料を、加熱・脱着し、GC-MS で分析した。GC カラムは、ジエールサイエンス株式会社製 AQUATIC (長さ60 m, 内径0.25

Fig. 1 Location of VOCs monitoring stations

mm, 膜厚 1.00 μm , 25% Phenyl-75% Methylpolysiloxane) であり, GC の昇温条件は, 40℃で 2 分間保持した後, 20℃/分で 200℃まで昇温し, 200℃で 14.5 分保持とした^{16,17)}。

2. 2 解析手法

2. 2. 1 24時間捕集を想定した年平均値

有害大気汚染物質モニタリングで実施されている 1 回の試料採取時間を 24 時間に想定した場合 (24 時間捕集) について, 年間を通じた測定頻度や周期の違いによる年平均値の推定精度を解析した。

まず, 上記 2. 1 のとおり, 都内 6 地点において, 2013~2015 年度の 3 年間に, 保守点検時を除いた毎日 1 時間ごとに VOC モニタリングシステムにより観測したデータについて, 物質ごとかつ地点ごとの日平均濃度に換算した。これにより 3 年間で, ①大田区東糀谷局 1,073 日, ②板橋区本町局 1,051 日, ③江東区大島局 1,066 日, ④町田市能ヶ谷局 910 日, ⑤東大和市奈良橋局 989 日, ⑥環八通り八幡山局 1,045 日の日平均濃度データが得られた。

次に, 吉門らの手法¹⁰⁾を参考に, 地点及び年度別に, a 日周期で間欠的にデータを抽出し, 算術平均した値を年平均値 $\bar{C}_i$ とし, 得られた a 個の年平均値 $\bar{C}_i$ について標準偏差 s を求めた。ここで a 日周期としては, 各年度の 4 月 1 日から 1 日おきにモニタリングした場合に当たる 2 日周期を始め, モニタリングする曜日を固定した場合に当たる 7 日周期, 現在の月 1 回の有害大気汚染物質モニタリング

と概ね同等となる 30 日周期, 季節ごとのモニタリングにあたる 90 日周期の想定を含めた, 15 パターン (a = 2, 3, 5, 7, 8, 10, 14, 15, 28, 30, 42, 60, 70, 90, 180) とした。

Fig. 2(a) に示すとおり, 2 日周期の場合は, 4 月 1 日から 1 日おきに抽出した場合と 4 月 2 日から 1 日おきに抽出した場合の 2 個の年平均値 $\bar{C}_i$, 3 日周期の場合は, 4 月 1 日から 2 日おきに抽出した場合, 4 月 2 日から 2 日おきに抽出した場合, 4 月 3 日から 2 日おきに抽出した場合の 3 個の年平均値 $\bar{C}_i$ のように, a 日周期で間欠的にデータを抽出し, a 個の年平均値 $\bar{C}_i$ (i = 1, $\dots$, n) を算出した。

ここで, 4 月 1 日から測定された各年度のすべての日平均濃度を算術平均した値を真の年平均値 $\bar{C}$ とした。真の年平均値 $\bar{C}$ と間欠的な周期で得られる年平均値 $\bar{C}_i$ との差は, 偏差 = $\bar{C}_i - \bar{C}$ であり, その度合いを示す標準偏差 s は, $s = \{(\sum(\bar{C}_i - \bar{C})^2/a)\}^{1/2}$ として計算した。標準偏差 s を真の年平均値 $\bar{C}$ で除した値を変動係数 $CV = s/\bar{C}$ とした。

2. 2. 2 1週間捕集を想定した年平均値

1 回の試料採取時間を 7 日間連続にした場合 (1 週間捕集) についても, モニタリング頻度による年平均値 $\bar{C}_i$ の精度を解析するため, 2. 1 の 1 時間ごと VOC 観測データを, 週ごとの平均濃度に換算した。これにより 2013~2015 年度の 3 年間に, ①大田区東糀谷局 156 週, ②板橋区本町局 154 週, ③江東区大島局 156 週, ④町田市能ヶ谷局 153 週, ⑤東大和市奈良橋局 145 週, ⑥環八通り八幡山局 153 週の週平均濃度データが得られた。

(a) 24-hours sampling

(b) 1-week sampling

Fig. 2 Data analysis flow chart

次に、地点別かつ年度別に、 b 週周期で間欠的にデータを抽出し、算術平均した値を年平均値 $\bar{C}_i$ とし、得られた b 個の年平均値 $\bar{C}_i$ について標準偏差 s を求めた。

b 週周期は、各年度を 1 週間おきにモニタリングした場合に当たる 2 週周期を始め、月に 1 回モニタリングを行うことを想定した 4 週周期、季節ごと（3 か月ごと）のモニタリングにあたる 12 週周期の想定を含めた 5 パターン（ $b = 2, 4, 8, 12, 24$ ）とした。

Fig. 2(b) に示すとおり、2 週周期の場合は、4 月 1 日から 1 週間おきに抽出した場合と、翌週の 4 月 8 日から 1 週間おきに抽出した場合の 2 個の年平均値 $\bar{C}_i$ のように、 b 週周期で間欠的にデータを抽出し、 b 個の年平均値 $\bar{C}_i$ ($i = 1, \dots, n$) を算出した。

ここで、4 月 1 日から毎週、観測した場合となる各年度のすべての日平均濃度を算術平均した値を真の年平均値 $\bar{C}$ とし、標準偏差 s を真の年平均値 $\bar{C}$ で除した値を変動係数 $CV = s / \bar{C}$ とした。

3. 結果と考察

3. 1 24時間捕集における年平均値の推定精度

3. 1. 1 30日周期で測定した場合の年平均値の推定精度

Fig. 3 に 24 時間捕集による a 日周期で抽出したデータの a 個の年平均値 $\bar{C}_i$ を $a = 2$ から 180 まで変化させた場合の真の年平均値 $\bar{C}$ に対する変動係数 CV を示した。

現在、多くの自治体で実施されている月 1 回、24 時間捕集による有害大気汚染物質モニタリングにおける年平均値 $\bar{C}_i$ の推定精度を求めるため、30 日周期（ $a = 30$ ）の値に着目すると、年平均値 $\bar{C}_i$ の変動係数 CV の大きい物質は、6 地点平均で、アクリロニトリル（0.44）や塩化ビニルモノマー（0.44）、変動係数 CV の小さい物質は、四塩化炭素（0.05）やベンゼン（0.13）となった（Fig. 3）。今回、解析対象とした 16 物質平均の CV は 0.25 であった。

スチレンは、6 地点平均の CV は 0.32 であるが、地点間で CV の差が大きく、最大値は 0.57（江東区大島）、最小値は 0.16（町田市

Fig. 3 Change in the coefficient of variation of the estimated annual average value relative to the accurate annual average value depending on the measurement cycle of the 24-hours sampling (2013-2015 average. The figure below is partially enlarged view of the figure above.)

能ヶ谷)であった。測定された1時間値から算出した日平均値と解析により得られた30日周期の年平均値について、地点別に濃度階級別出現頻度分布を Fig. 4(1) に示した。ここで、CV が最大となった江東区大島と他地点の CV との有差を確認するため、地点別に30日周期で得られる年平均値 $\bar{G}$ の分散を有意水準 5 % で F 検定により検定した。その結果、江東区大島と他地点の間には有意差があることを確認した。毎年、化学物質の環境への排出量等について、環境省及び経済産業省が集計した PRTR 集計データ¹⁸⁻²³⁾ や東京都が集計した適正管理化学物質使用量等の集計データ^{24,25)} によると、東京都内におけるスチレンの大気への主な排出源は、自動車や二輪車か

らの排出ガスやプラスチック製品製造業、輸送用機械器具製造業、電気機械器具製造業である。スチレンとその他の物質との相関係数を求め、母相関係数の無相関検定を行うと、CV の高かった江東区大島を除く 5 地点では、自動車の排出ガスに含まれる¹⁸⁻²³⁾ ベンゼン、1,3-ブタジエン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンや輸送用機械や電気機械器具製造業から排出される¹⁸⁻²⁵⁾ ジクロロメタン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンと有意水準 1 % で有意な正の相関が見られた (Table 1)。一方、江東区大島では、これらの物質との相関は見られず、PRTR 等では未把握な発生原因の影響を受けて他地点よりも大きく大気濃度が変動し、CV が高くなったことが示唆された。

(1) Styrene

(2) Ethylbenzene

(3) o-Xylene

Fig. 4 Occurrence frequency distribution by concentration class of (a) the daily average value for 3 years (2013-2015) analyzed and (b) the annual average value by 30-days measurement cycle with 24-hours sampling

Table 1 Correlation coefficient between styrene and each measured other VOCs at each monitoring station
(Using the daily average value for 2013)

	Koto (n=356)	Itabashi (n=335)	Ota (n=358)	Higashiyamato (n=353)	Machida (n=358)	Hachimanyama (n=330)
① Benzene	0.06	0.25*	0.60*	0.49*	0.52*	0.36*
② Trichloroethylene	0.11	0.04	0.26*	0.48*	0.38*	0.36*
③ Tetrachloroethylene	0.09	0.26*	0.62*	0.31*	0.41*	0.25*
④ Dichloromethane	0.04	0.25*	0.67*	0.50*	0.63*	0.46*
⑤ Vinyl chloride	-0.01	0.11	0.43*	0.21*	0.07	0.15*
⑥ 1,3-Butadiene	0.04	0.17*	0.59*	0.57*	0.63*	0.29*
⑦ Acrylonitrile	0.00	0.06	0.57*	0.17*	0.28*	0.18*
⑧ Chloroform	0.03	0.24*	0.30*	0.46*	0.35*	0.31*
⑨ 1,2-Dichloroethane	0.01	0.05	0.14*	0.13	0.14*	0.05
⑩ Toluene	0.10	0.24*	0.73*	0.63*	0.72*	0.56*
⑪ m,p-Xylene	0.09	0.37*	0.54*	0.65*	0.83*	0.55*
⑫ o-Xylene	0.09	0.37*	0.62*	0.65*	0.77*	0.53*
⑬ Ethylbenzene	0.08	0.37*	0.51*	0.61*	0.75*	0.56*
⑭ 1,1-Dichloroethane	0.06	0.05	0.10	0.10	0.04	0.07
⑮ Carbon tetrachloride	-0.03	0.12	0.14*	0.15*	-0.05	0.00

*Significance level <0.01 in uncorrelated test of population correlation coefficient

また、キシレンやエチルベンゼンも、地点による CV の差が大きく、地点別の最大は板橋区本町 (CV 値、o-キシレン：0.54, m,p-キシレン：0.46, エチルベンゼン：0.52) であった。測定された 1 時間値から算出した日平均値と解析により得られた 30 日周期の年平均値について、地点別に濃度階級別出現頻度分布を Fig. 4(2) 及び (3) に示した。板橋区本町の CV についても、統計学的な有意差を確認するため、地点別に 30 日周期で得られる年平均値 $\bar{C}_i$ の分散を F 検定により検証し、有意水準 5 % で他地点との有意差があることを確認した。板橋区本町では、2013 年 12 月に 3 週間程度、断続的に、エチルベンゼンやキシレンの日平均値が $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度の日が続いていた。これは、この時期に特異的に排出されたものの影響か、あるいは風向等の影響により、近隣の発生源の影響が大きく現れたものと思われ、CV が大きくなった一因と考えられる。

以上のように現行の有害大気汚染物質モニタリングで採用されている 30 日周期の測定頻度においても、真の年平均値 $\bar{C}$ に対して 50 % 前後の誤差を有する対象物質、測定地点があり、正確な年平均暴露濃度の算出のためには近隣の発生源や排出状況を考慮した測定計画が必要であることが示された。

3. 1. 2 測定周期による年平均値の推定精度

3. 1. 1 で示した 30 日周期 ($a=30$) における年平均値 $\bar{C}_i$ の推定精度を基準に、測定周期を変化させた場合の年平均値 $\bar{C}_i$ の変動係数 CV を比較した。

月 2 回のモニタリングに相当する 15 日周期 ($a=15$) にした場合、16 物質平均の変動係数 CV は 0.17 であった。上述で 30 日周期の変動係数 $CV_{30\text{days}}$ が大きかった塩化ビニルモノマーは、6 地点平均で $CV_{30\text{days}}$ が 0.44 であったが、15 日周期の変動係数 $CV_{15\text{days}}$ は 0.29 へ減少した。統計学的な有意差を確認するため、F 検定により検証し、有意水準 5 % で $CV_{30\text{days}}$ と $CV_{15\text{days}}$ に有意差があることを確認した。同様に、アクリロニトリルも、30 日周期の変動係数 $CV_{30\text{days}}$ は 0.44 であったが、15 日周期により変動係数 $CV_{15\text{days}}$ が 0.30 へ減少し、推定精度の向上が見られた (F 検定, $p<0.05$)。

一方、60 日周期 ($a=60$) にした場合、16 物質平均の変動係数 $CV_{60\text{days}}$ は 0.34 であった。16 物質すべてについて、30 日周期に比べ、

変動係数 $CV_{60\text{days}}$ が有意に増加しており (F 検定, $p<0.05$)、推定精度の悪化が見られた。特に、変動係数 CV が増加した物質は、塩化ビニルモノマー (+0.21) とアクリロニトリル (+0.15) であった。先に示したように塩化ビニルモノマーやアクリロニトリルは 15 日周期にすると有意に CV が小さくなることから、測定周期によって年平均値推定精度が大きく影響される物質といえる。

一方、四塩化炭素は 30 日周期 ($CV_{30\text{days}}=0.05$) から 60 日周期 ($CV_{60\text{days}}=0.07$)、180 日周期 ($CV_{180\text{days}}=0.12$) と測定周期を長くしても大きく CV が増加することはなかった。四塩化炭素はオゾン層破壊の原因物質であることから、1996 年に原則として製造が禁止され、現在では人為活動による排出の影響が少ない。また、大気中の寿命が長いことが知られており²⁶⁾、このために大気中の濃度も安定している²⁶⁾。このように、四塩化炭素のような大気中濃度の安定した物質については現状の月 1 回のモニタリングよりも測定頻度が少なくても年平均濃度の推計精度が維持できることが本解析から明らかになった。

これらのことから、物質によって測定周期の長短による CV の変化率は異なっており、多成分の一斉分析により年平均暴露濃度を推定することを想定する場合には、モニタリング計画立案の際に物質による変動幅の違いを考慮した測定頻度の設定が必要となることが示された。

3. 1. 3 測定の曜日による年平均値の推定精度

Fig. 3 に示したように、トリクロロエチレンやエチルベンゼン、ジクロロメタン等は、モニタリングの曜日が固定されることになる 7 の倍数の測定周期で、6 地点平均の変動係数 CV が突出して高くなる傾向が見られた。

同じ月 1 回程度のモニタリングに相当するが、モニタリングの曜日が固定されない 30 日周期の変動係数 $CV_{30\text{days}}$ と曜日が固定される 28 日周期の変動係数 $CV_{28\text{days}}$ を比較した。トリクロロエチレンでは、 $CV_{30\text{days}}$ は 0.28 であったが、 $CV_{28\text{days}}$ は 0.38 へ増加し、エチルベンゼンも、 $CV_{30\text{days}}$ の 0.25 から、 $CV_{28\text{days}}$ は 0.32 へ増加した。また、ジクロロメタンも $CV_{30\text{days}}$ の 0.17 から、 $CV_{28\text{days}}$ の 0.24 へ増加した。解析対象 16 物質のうち、トリクロロエチレン、エチルベンゼン、ジクロ

ロメタン、トルエン、m,p-キシレンの変動係数 CV_{30days} と CV_{28days} では、F検定により有意水準5%で有意差があることを確認され、これら5物質では、30日周期の変動係数 CV_{30days} よりも28日周期の変動係数 CV_{28days} が有意に大きくなることが分かった。特に、トリクロロエチレン、エチルベンゼン、ジクロロメタンは、28日周期でモニタリングをしても、2か月に1回程度のモニタリングに相当する60日周期でモニタリングをしても推定精度に差がないほど(F検定、 $p>0.05$)、 CV_{28days} は大きかった。これは、モニタリングの曜日が固定されることによる濃度変動が大きい物質であることを示しており、月1回のモニタリングであっても、毎月同じ曜日にするなど、測定曜日に偏りがある場合は、曜日が固定されない30日周期よりも年平

均值 $\bar{C}_i$ の推計精度が大幅に下がることが確かめられた。

また、曜日による影響をより定量的に議論するため、測定地点別に曜日が固定される7日周期の変動係数 CV_{7days} を、7日周期と比べ測定間隔が1日しか変わらないが曜日が固定されない8日周期での変動係数 CV_{8days} を除した比を指標として比較した。その結果、両者の比は、ジクロロメタンが2.5~3.7倍、エチルベンゼンが1.8~3.3倍、トルエンが1.8~3.0倍、トリクロロエチレンが1.6~3.1倍、m,p-キシレンが1.7~2.6倍であり、これらの物質は曜日による影響を特に大きく受けている物質であることが確認された。

Fig. 5 にジクロロメタン、トリクロロエチレン、エチルベンゼンを例に、測定地点毎の測定周期 $a=2$ 日から $a=14$ 日までの真の年平

(1) Dichloromethane

(2) Trichloroethylene

(3) Ethylbenzene

Fig. 5 Coefficient of variation of annual average value by measurement cycle in 24-hours sampling at each monitoring station and atmospheric concentration by day of week (2013-2015 average)

均値 $\bar{C}$ に対する変動係数 CV と曜日別の平均濃度を示した。Fig. 5 のとおり、曜日による大気環境濃度の変化は、地点によって大きく異なるが、水曜日や木曜日などの週の半ばに濃度が高い傾向が見られた。7日周期の変動係数 CV は、ジクロロメタンでは江東区大島で大きく、トリクロロエチレンやエチルベンゼンでは、板橋区本町で大きかった。

一方、ベンゼン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、塩化ビニルモノマー、アクリロニトリル、1,3-ブタジエンの計7物質は、8日周期から7日周期へ測定する曜日を固定する

ことによる変動係数 CV の増加について、有意な差が認められなかった (F 検定, $p>0.05$)。

曜日変動の大きい5物質と小さい5物質について、PRTR集計データ¹⁸⁻²³⁾の東京都での大気排出量を Fig. 6 に示した。曜日変動の大きいジクロロメタン等の5物質は一定程度の排出量があり、かつ、事業所等からの排出割合が高い傾向にある。一方、ベンゼン等の曜日変動の小さい5物質は非常に排出量が少ないか、あるいは家庭、移動体からの排出が全排出量に占める割合が大きい物質となっている。事業所等の産業活動による排出割合の多い物質は、測定地点によ

Fig. 6 Emissions to the atmosphere in Tokyo based on PRTR data (2013-2015 average)

(a) Compounds with large concentration fluctuations by day of the week
(b) Compounds with small concentration fluctuations by day of the week

Fig. 7 Change in the coefficient of variation of the estimated annual average value relative to the accurate annual average value depending on the measurement cycle of the 1-week sampling (2013-2015 average)

ては平日の操業による排出が測定値に大きく影響することが想定される。これらの物質の測定では、モニタリングの曜日が年平均濃度の推計精度に大きく影響を与えるため、特定の曜日に偏らないモニタリングの実施が重要であることが明らかになった。

3. 2 1週間捕集における年平均値の推定精度

前述のとおり、24時間捕集では、モニタリングの曜日による濃度変動が大きい物質が存在することが示された。そこで、曜日による濃度変動を解消するため、すべての曜日を同日数ずつ網羅する1週間連続捕集をした場合について、b週周期で抽出したデータのb個の年平均値 $\bar{c}_i$ をb=2から24まで変化させた場合の真の年平均値 $\bar{c}$ に対する変動係数CVをFig. 7に示した。24時間捕集の場合と同様、変動係数の大きい物質はアクリロニトリルや塩化ビニルモノマーであり、変動係数CVの小さい物質は、四塩化炭素やベンゼンとなった。

月1回のモニタリングに相当する1週間捕集の4週周期(b=4)における変動係数 CV_{4weeks} と24時間捕集の30日周期(a=30)の変動係数 CV_{30day} を比較すると、16物質すべてについて、F検定により有意水準5%で有意差があることを確認した。6地点平均の変動係数 CV_{4weeks} は0.10であり、変動係数 CV_{30days} よりも、16物質すべてで減少し、1週間捕集により推計精度の向上が見られた(Table 2)。特に、アクリロニトリルや1,1-ジクロロエタン、塩化ビニルモノマーで減少した。それぞれの1年間あたりの測定日数は、測定周期b=4週では1週間捕集で7日×年12回=84日、測定周期a=28及びa=30では24時間捕集で1日×年12回=12日となる。このため、b=4ではa=28及びa=30に比べて年間観測日数が概ね7倍異なることから、測定日数が多いb=4の方が変動係数CVが小さくなることは

当然の結果といえる。しかし、b=4の1週間捕集もa=28やa=30の24時間捕集も、どちらも月1回の調査であり、サンプリングや分析にかかる準備や労力がほぼ同じものである。したがって、適切なサンプリング計画を立てることにより、1週間捕集は作業効率が高く、真の年平均値 $\bar{c}$ に対して精度の高い年平均値 $\bar{c}_i$ を得ることが可能な優れた試料採取方法になると考えられる。

1週間捕集を月1回実施する場合(b=4)の1年間の観測日数は84日であるが、これと同程度の年間観測日数となる24時間捕集の測定周期は5日周期(a=5、年間観測日数73日)となる。両者の年平均値 $\bar{c}_i$ の推定精度として、1週間捕集の4週周期の変動係数 CV_{4weeks} と24時間捕集の5日周期の変動係数 CV_{5days} を比較すると、16物質平均の CV_{4weeks} は0.10であり、 CV_{5days} は0.09であった。物質別に見ると、1,1-ジクロロエタンを除く15物質では、 CV_{4weeks} と CV_{5days} に有意な差が認められなかった(F検定、 $p>0.05$)。これは、年間観測日数が同じであれば、24時間捕集であっても1週間捕集であっても同程度の推定精度が得られることを示しているが、a=5の24時間捕集ではb=4の1週間捕集よりも年間のモニタリング回数が約6倍になり、同程度の推定精度を得るために作業負担が増大することになる。

一方、年4回のモニタリングに相当する12週周期(b=12、年間観測日数は1週間捕集で7日×年4回=28日に相当)における変動係数 $CV_{12weeks}$ は16物質平均で0.20となり、24時間捕集の30日周期(a=30)の変動係数 CV_{30days} の16物質平均の0.25よりも減少した。 $CV_{12weeks}$ と CV_{30days} について、F検定により、有意水準5%で有意な差が認められた物質はアクリロニトリル、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、スチレンの6物質で、いずれも $CV_{12weeks}<CV_{30days}$ であり、その他の物質では有意な差が認められなかった。1週間捕集であれば、年4回のモニタリングであっても、24時間捕集の30日周期(a=30)の変動係数 CV_{30days} と同程度となり、年平均値 $\bar{c}_i$ の推定精度は良好となることが示唆された。この結果はNMHCやSPMの多数の地点のデータを用いて解析した姫野ら¹⁴⁾の研究結果とも整合している。本研究では個別のVOC成分について、真の年平均値 $\bar{c}$ に対する1週間捕集で推計される年平均値 $\bar{c}_i$ の変動を算出し、個別のVOC成分についての1週間捕集の精度や、物質による精度の違いも示すことができた。

以上のようなVOCの連続測定データに基づく解析結果から、1週間捕集でおよそ12週周期の年4回のモニタリングとすることで、年間の分析の試料数と作業を1/3に減らせるほか、現状の有害大気汚染物質モニタリングと同等以上の推定精度で年平均値 $\bar{c}_i$ が得られることを明らかにできた。

なお、1週間捕集により、採取時間が24時間から7日間へ長くなることによる試料の保存安定性が課題となるが、本研究の解析対象物質については、1週間捕集は24時間捕集と同等な精度で測定が可能であることが報告されている²⁷⁾。しかし、試料採取容器に用いられるキャニスターの個体差により、保存安定性がばらつくことも指摘されている²⁸⁾。1週間捕集を行う場合は、キャニスターの管理を含めた精度管理を徹底することに留意する必要がある。

4. 結論

VOC連続測定データを用いて、大気中VOCの年間の測定頻度による大気濃度の年平均値 $\bar{c}_i$ の推定精度の相違を評価した。現状の有害大気汚染物質モニタリングで行われている24時間捕集で月1回のモニタリングに相当する30日周期における年平均値 $\bar{c}_i$ の推定精度は、評価対象とした16物質平均で真の年平均値 $\bar{c}$ に対する変動係数

Table 2 Comparison of coefficient of variation between 24-hours sampling and 1-week sampling

sampling	24-hours				1-week	
	a=5	a=7	a=28	a=30	b=4	b=12
①Benzene	0.05	0.05	0.12	0.13	0.07	0.14
②Trichloroethylene	0.12	0.29	0.38	0.28	0.12	0.23
③Tetrachloroethylene	0.11	0.17	0.26	0.26	0.10	0.18
④Dichloromethane	0.06	0.20	0.24	0.17	0.09	0.18
⑤Vinyl chloride	0.19	0.22	0.46	0.44	0.24	0.42
⑥1,3-Butadiene	0.09	0.11	0.24	0.26	0.12	0.22
⑦Acrylonitrile	0.17	0.22	0.45	0.44	0.16	0.26
⑧Chloroform	0.05	0.12	0.17	0.16	0.08	0.17
⑨1,2-Dichloroethane	0.04	0.08	0.16	0.20	0.09	0.15
⑩Toluene	0.07	0.19	0.24	0.20	0.10	0.20
⑪m,p-Xylene	0.08	0.19	0.25	0.21	0.09	0.22
⑫o-Xylene	0.10	0.19	0.25	0.23	0.09	0.21
⑬Ethylbenzene	0.09	0.26	0.32	0.25	0.12	0.26
⑭Styrene	0.13	0.23	0.35	0.32	0.12	0.24
⑮1,1-Dichloroethane	0.11	0.18	0.35	0.36	0.08	0.13
⑯Carbon tetrachloride	0.02	0.02	0.05	0.05	0.01	0.05
Average	0.09	0.17	0.27	0.25	0.10	0.20

a=7 and a=28: Monthly surveys on a fixed day of the week, a=5 and a=30: Monthly surveys with no fixed day of the week, b=4: Monthly survey, b=12: Survey every 3 months

CV_{30days}で0.25となった。

しかし、トリクロロエチレンやエチルベンゼン、ジクロロメタン等は、7日周期などモニタリングの曜日を固定すると、変動係数CVが突出して高くなる傾向が見られた。これは、産業活動の影響を受けて、曜日による大気環境濃度の濃度変動が大きい物質であることを示しており、月1回の測定であっても毎月同じ曜日に試料を採取するなど、モニタリングの曜日に偏りがある場合は、年平均値 $\bar{C}_i$ の推定精度が下がることが示唆された。また、モニタリングの曜日による推定誤差を解消するため、1回の試料採取時間を1週間連続とする「1週間捕集」にした場合の、月1回のモニタリングに相当する4週間周期の変動係数CV_{4weeks}は、16物質平均で0.10であり、24時間捕集を月1回測定した場合と比べ、推定精度の向上が見られた。さらに、1週間捕集で年4回に相当する12週間周期では、16物質すべてについて、24時間捕集の30日周期における変動係数CV_{30days}と同程度又はそれ以下であることが示された。1週間捕集でおおよそ12週間周期の年4回のモニタリングとすることで、年間の分析の試料数と作業を1/3に減らせるほか、現状の有害大気汚染物質モニタリングと同等以上の推定精度で年平均値 $\bar{C}_i$ が得られることを明らかにできた。

謝 辞

本研究は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(JPMEERF19S20405)により実施した。VOC連続測定データを提供していただいた東京都環境局に感謝する。

要 約

本研究では、東京都内6地点において、大気中のベンゼン等16物質を3年間にわたり1時間値を毎年連続で収集してきたVOC連続観測データを用いて、測定頻度による年平均値 $\bar{C}_i$ の推定精度を解析した。

試料採取を24時間、月1回で測定した場合の年平均値 $\bar{C}_i$ と真の年平均値 $\bar{C}$ (通年、毎日、観測した場合)に対する変動係数CVは、16物質平均で0.25であった。一方、トリクロロエチレン等は、測定する曜日を固定した場合、変動係数CVが突出して高くなることから、産業活動による濃度変動の影響を受けていることが考えられ、測定する曜日を固定すると、年平均値 $\bar{C}_i$ の推定精度が下がることが示唆された。

試料採取を1週間連続とし、月1回で測定した場合の年平均値 $\bar{C}_i$ の変動係数CVは、16物質平均で0.10であり、24時間捕集を月1回測定した時よりも推定精度の向上が見られた。さらに、年4回の測定頻度でも、変動係数CVは、24時間捕集を月1回測定した時と同程度又はそれ以下であった。

現状の24時間捕集から1週間捕集とした年4回の測定により、年間の分析の試料数と作業を大幅に減らせるほか、現状の有害大気汚染物質モニタリングと同等以上の推定精度で年平均値 $\bar{C}_i$ が得られることを明らかにできた。

文 献

- 1) 環境省：平成30年度大気汚染状況について（有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告），https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h30/index.html，2020年8月31日現在
- 2) 中央環境審議会大気部会健康リスク総合専門委員会：閾値のない物質に係る環境基準の設定等に当たってのリスクレベルについて—健康リスク総合専門委員会報告—，大気環境学会誌，**32**(4-2)，3-7（1997）
- 3) World Health Organization Regional Office for Europe Copenhagen: “Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition”. 21-27（2000）
- 4) 内山巖雄：有害大気汚染物質に関するリスクアセスメント，安全工学，**35**，435-442（1996）
- 5) 環境省：有害大気汚染物質のモニタリングのあり方について（中央環境審議会大気部会モニタリング専門委員会），<https://www.env.go.jp/air/kijun/toshin/02-5.pdf>，2020年12月27日現在
- 6) 東京都環境局：2017（平成29）年度大気汚染常時測定結果のまとめ，https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/data/publications/air/300200a20180301163730638.files/2017_taikisokutei.pdf，2020年12月27日現在
- 7) 神成陽谷，山本宗一：東京における休日の大気環境の特性，大気環境学会誌，**33**，384-390（1998）
- 8) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル（平成31年3月），https://www.env.go.jp/air/osen/manual2/pdf_rev201903/01_chpt1-1.pdf，2020年12月27日現在
- 9) 環境省：平成30年度大気汚染状況について（有害大気汚染物質モニタリング調査結果）資料編，http://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_h30/data.html，2020年12月27日現在
- 10) 吉門 洋，水野建樹：一定周期の間欠的測定から算定される年平均濃度の特性（NO₂に関して），大気環境学会誌，**35**，368-376（2000）
- 11) 吉門 洋，米澤義堯，篠崎裕哉：間欠的調査によるNO₂年平均濃度の推定，大気環境学会誌，**38**，172-178（2003）
- 12) 西原幸一，日野康良，藤田淳二：測定回数の少ない年間平均値の信頼幅の推定，香川県環境保健研究センター所報，**1**，68-70（2002）
- 13) Karl, C. and Matthew, A.: Assessing the accuracy of long-term air pollution estimates produced with temporally adjusted short-term observations from unstructured sampling. *Journal of Environmental Management*, **240**, 249-258（2019）
- 14) 姫野修司，浦野紘平：長時間捕集測定による年間平均濃度の推定精度の向上，大気環境学会誌，**38**，67-77（2003）
- 15) 田子 博：有害大気汚染物質モニタリングにおける試料採取期間と年平均値の関係，大気環境学会誌，**44**，196-201（2009）
- 16) 東京都環境局：平成24～25年度VOC連続測定結果報告書（揮発性有機化合物），（2016）
- 17) 東京都環境局：平成26～27年度VOC連続測定結果報告書（揮発性有機化合物），（2017）
- 18) 経済産業省：平成25年度集計結果 届出外排出量の推計値の対象化学物質別集計結果，https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h25kohyo/02pdf/3-2-13.pdf，2020年12月27日現在
- 19) 経済産業省：平成26年度集計結果 届出外排出量の推計値の対象化学物質別集計結果，https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h26kohyo/02pdf/3-2-13.pdf，2020年12月27日現在
- 20) 経済産業省：平成27年度集計結果 届出外排出量の推計値の対象化学物質別集計結果，https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h27kohyo/02pdf/3-2-13.pdf，2020年12月27日現在
- 21) 環境省：PRTR インフォメーション広場 平成25年度PRTR届出外排出推計結果，<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH25/suikai.html>，2020年12月27日現在

- 22) 環境省：PRTR インフォメーション広場 平成26年度 PRTR 届出
外排出量推計結果, [https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/
todokedegaiH26/suikei.html](https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH26/suikei.html), 2020年12月27日現在
- 23) 環境省：PRTR インフォメーション広場 平成27年度 PRTR 届出
外排出量推計結果, [https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/
todokedegaiH27/suikei.html](https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH27/suikei.html), 2020年12月27日現在
- 24) 東京都環境局：平成25年度適正管理化学物質使用量等の集計結
果について, [https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/chemical/
chemical/control/total/total_2015/total_2013.html](https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/chemical/chemical/control/total/total_2015/total_2013.html), 2020年12月
27日現在
- 25) 東京都環境局：平成26年度適正管理化学物質使用量等の集計結
果について, [https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/chemical/
chemical/control/total/total_2015/total_2014.html](https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/chemical/chemical/control/total/total_2015/total_2014.html), 2020年12月
27日現在
- 26) World Meteorological Organization: Scientific Assessment of
Ozone Depletion: 2018, [https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/
2018/downloads/2018OzoneAssessment.pdf](https://csl.noaa.gov/assessments/ozone/2018/downloads/2018OzoneAssessment.pdf), 2020年12月27日現
在
- 27) 田子 博, 星 純也, 古舘 肇, 小野由紀子, 落合伸夫：キャ
ニスターを用いた大気中揮発性有機化合物の1週間平均化採取
法の検討, 環境化学, **16**, 99-105 (2006)
- 28) 長谷川敦子：キャニスターに採取された環境大気中化学物質の
保存安定性の検討, 環境化学, **11**, 163-172 (2001)