

## 微小粒子状物質の測定法に関する参考資料（案）

I	微小粒子状物質（PM <sub>2.5</sub> ）測定法について.....	1
II	微小粒子状物質に係るモニタリングの状況.....	3
III	米国連邦標準測定法（FRM）における誤差要因の主なもの.....	6
IV	標準測定法における秤量誤差と流量誤差が与える影響の計算.....	8
V	川崎市における並行試験時の FRM の機差.....	10
VI	標準測定法における機差の確認試験の結果.....	11
VII	川崎市における並行測定試験の結果.....	16
VIII	自動測定機並行測定試験の追加調査結果.....	19
IX	自動測定機の等価性評価に関する参考資料.....	25

# I 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 測定法について

## 1. フィルタ捕集による測定法

フィルタ上に捕集した粒子状物質の重量を天秤にて測定し、その重量を導入する大気の流れで除すことにより重量濃度を測定する方法である。この測定法は、質量濃度を測定するための基本となる測定法として捉えられている。米国においては、連邦標準測定法 (Federal Reference Method。以下「FRM」という。) として、ローボリウムエアースンプラーによる測定法が示されている。

## 2. 自動測定機

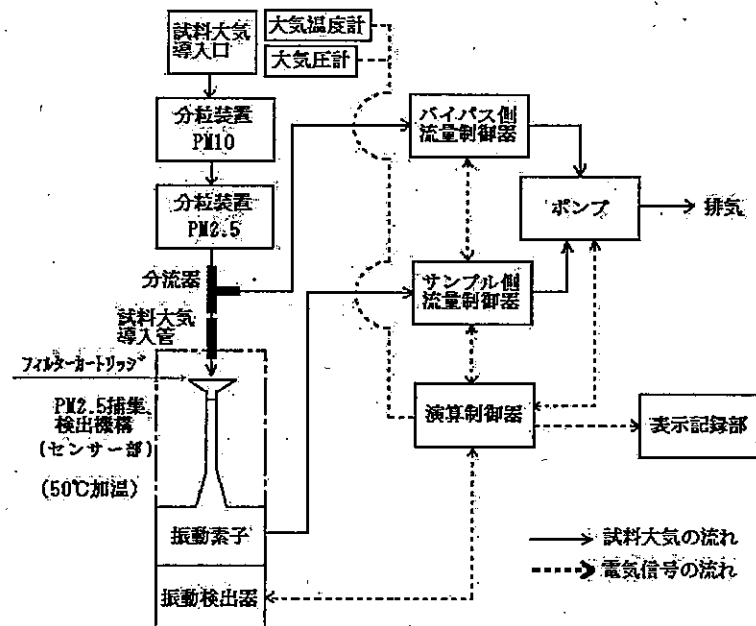
上述のフィルタ捕集による測定法は、手作業による1日単位の測定であり、秤量条件のコンディショニング等に手間がかかるため、1時間値の測定も可能な自動測定機の開発が行われている。

米国においては、TEOM等による測定が行われており、2008年3月には初めてFRMと等価な測定法 (Federal Equivalent Method。以下「FEM」という。) としてB線吸収法のBAM-1020が承認された。

我が国においては、「大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 測定方法暫定マニュアル」に基づき、TEOM、B線及び光散乱による測定が実施されている。

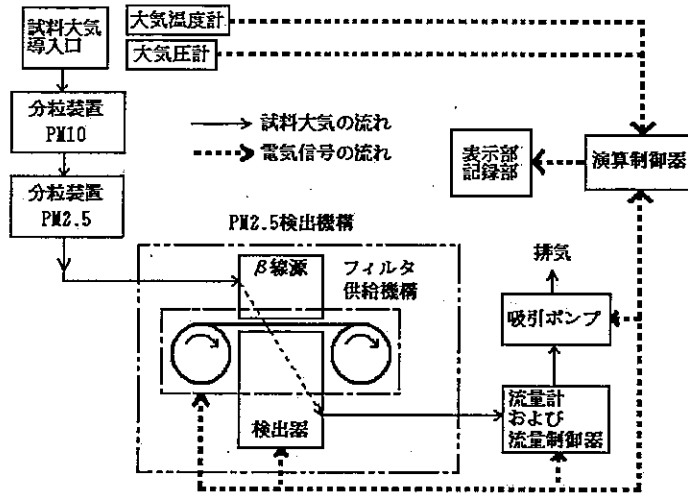
### (1) TEOMについて

固有の振動数で振動している円錐状の秤量素子の先端にフィルタが取り付けられ、フィルタ上に捕集された粒子状物質の質量の増加に伴い、素子の振動周波数が減少する原理を用いた測定法。素子が温度影響を受けることから、フィルタ捕集部を含む素子等を通常50℃に加温している。フィルタは、1週間程度連続して粒子状物質を捕集している。



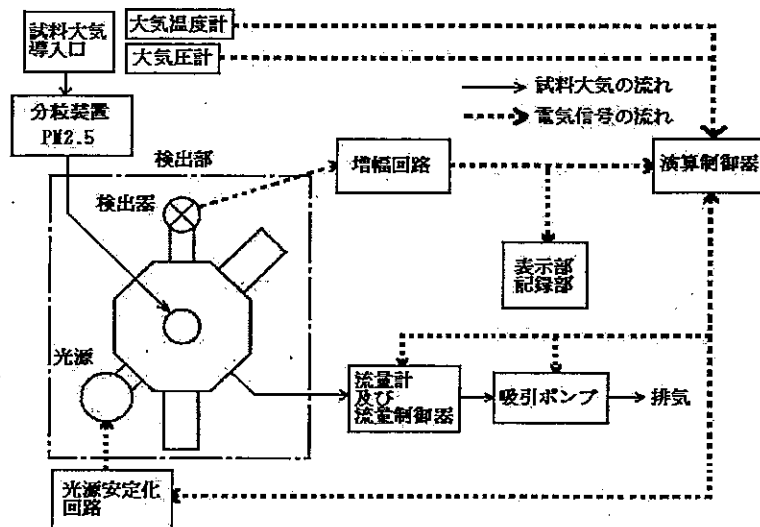
### (2) β線吸収法について

低いエネルギーのβ線を物質に照射した場合、その物質の質量に比例してβ線の吸収量が増加する原理を用いた測定法。1時間毎にろ紙上に捕集した粒子状物質にβ線を照射し、透過するβ線の強度を測定することで、質量濃度を測定する。



### (3) 光散乱法について

粒子状物質に、一方から光を照射したときに生ずる散乱光量を測定することにより、大気中の粒子状物質の質量濃度を間接的に測定する方式。粒子状物質による散乱光の強度は粒子状物質の形状、大きさ、屈折率等によって異なるが、これらの条件が同一であれば散乱光の強度は粒子状物質の質量と比例関係があることを利用したものである。



## II 微小粒子状物質に係るモニタリングの状況

### 1 大気中PM<sub>2.5</sub>モニタリングに係る取組

#### 1-1 微小粒子状物質曝露影響調査研究

環境省実施の「微小粒子状物質曝露調査研究」の一環として、一般環境大気測定局（一般局）14局、自動車排出ガス測定局（自排局）5局の計19箇所にて、PM<sub>2.5</sub>の質量濃度測定（TEOM及びフィルタ法（SASS）による測定）及び成分分析並びにSPM質量濃度（B線吸収法）の連続測定を実施。

#### 1-2 国設局等におけるモニタリング

国設局等におけるモニタリングについては、従来からのSPMに加え、PM<sub>2.5</sub>についても平成10年度以降、順次拡充してきており、平成20年度は17箇所（一般局4局、自排局13局）でTEOM（50℃加温）又はB線吸収法による自動測定機を用いたモニタリングを実施した。さらに、平成20年度末に国設局5局（一般局4局、自排局1局）に改良型TEOM<sup>※1</sup>を導入、現在は22箇所でのモニタリングを実施している。

※1：検出部の温度を30℃に設定し、拡散除湿管による除湿と4℃に設定したフィルタラインにより半揮発性成分の補正を行う方法。

#### 1-3 バックグラウンド濃度モニタリング

平成20年度から、PM<sub>2.5</sub>濃度に人為発生源由来粒子の影響が少ないと考えられる地域について、内陸、離島、岬等の地理的特徴を有する計8地点を選定し、SASS法による測定を実施。また、環境省実施の酸性雨調査の一環として、平成15年度から利尻、隠岐の2地点、平成18年度から落石（北海道）の1地点を加え、計3地点でTEOM（50℃加温）による測定を実施。

#### 1-4 自治体におけるモニタリング試行事業

自治体におけるモニタリング試行事業として、平成20年10月、応募のあった自治体の測定局の中から20局（一般局15局、自排局5局）を選定し、B線吸収法と光散乱法を複合したハイブリッド式の自動測定機<sup>※2</sup>を導入し、平成21年度よりモニタリングを実施している。なお、平成21年度も同様の事業を実施することとしている。

※2：光散乱法による相対濃度を、同時に測定したB線吸収法のデータにより換算して、質量濃度を得る方法。相対湿度40%を超えないよう、加熱による除湿を行う。

## 2 モニタリング結果の概要

TEOMによるPM<sub>2.5</sub>質量濃度及びB線吸収法によるSPM質量濃度の年平均値（平成13年度～平成19年度）の推移をそれぞれ図1及び図2に示す。PM<sub>2.5</sub>の年平均値は自排局で年々減少しており、都市部の一般局では平成13年度～平成14年度に減少し、その後横ばい傾向となっている。また、非都市部の一般局は、観測した7年間にはほぼ横ばいとなっている。SPMの年平均値は、都市部の一般局及び自排局で減少傾向がみられ、非都市部の一般局では横ばい傾向である。

PM<sub>2.5</sub>/SPM比の年変動（図3）については、地域や年度によって違いはあるものの概ね0.6～0.8の間となっている。

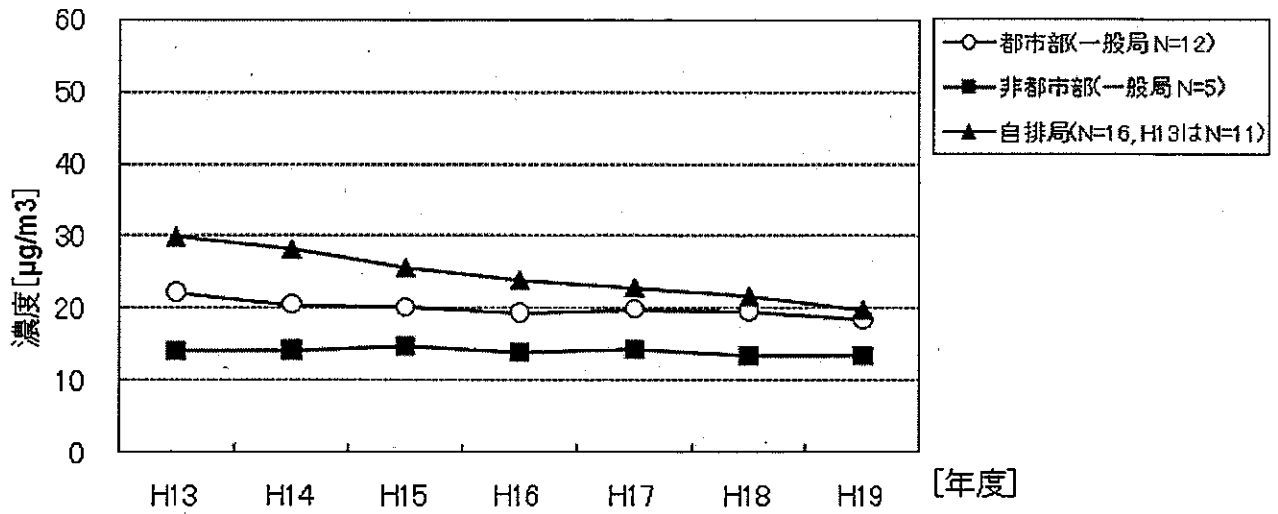


図1 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度 (TEOM 法) の年平均値の推移

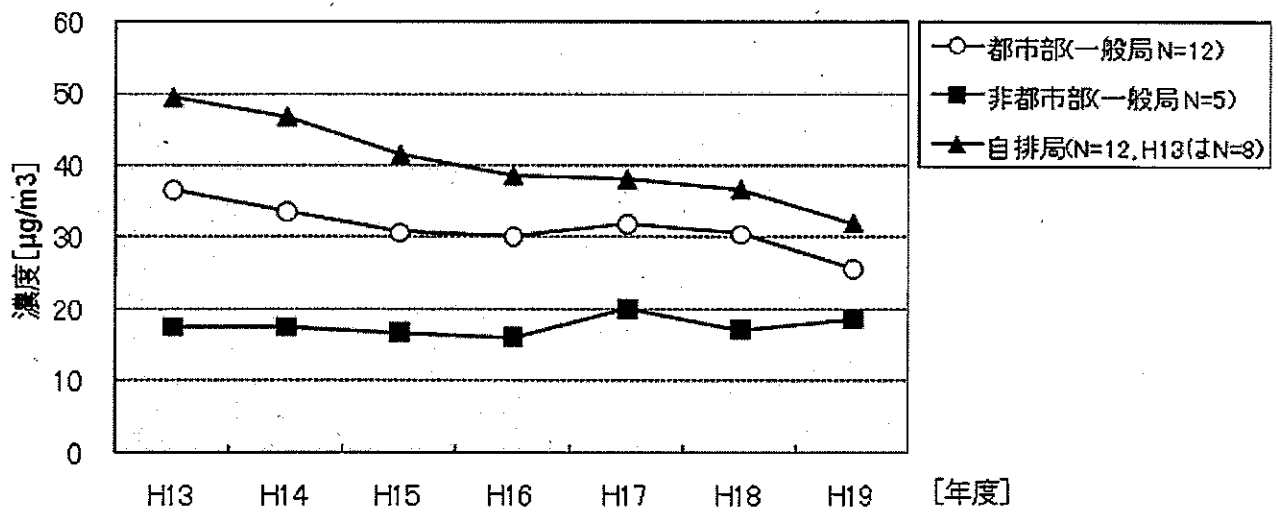


図2 SPM 質量濃度 (β線吸収法) の年平均値の推移

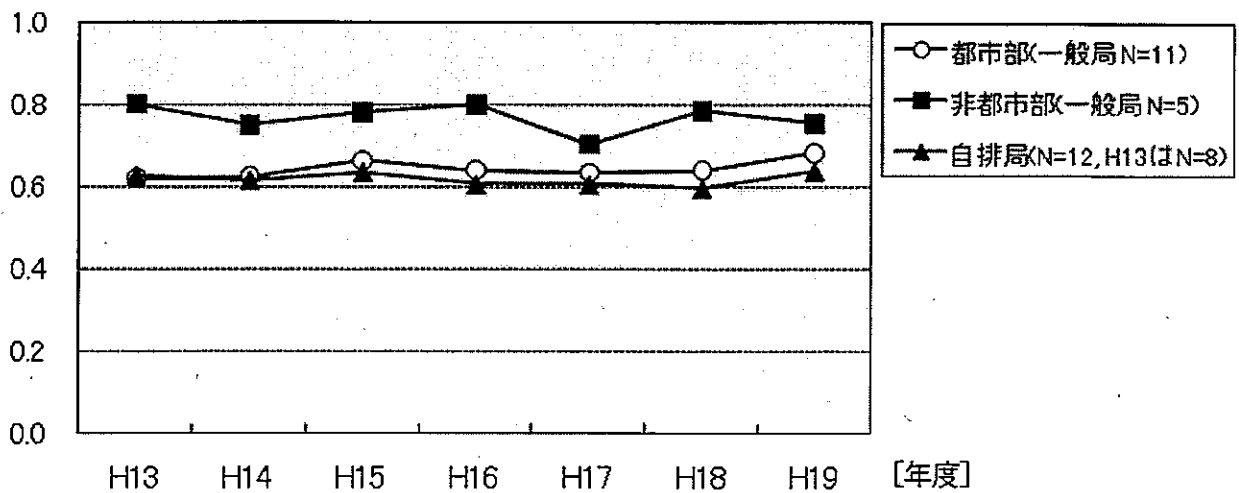


図3 PM<sub>2.5</sub>/SPM 比の年変動

○曝露影響調査

	測定局名	測定開始年	測定方法
非都市部	北海道札幌市西測定局	H13 年度	TEOM (50°C加温)
	宮城県仙台市長町測定局		
	新潟県上越市深谷測定局		
	宮崎県日向市旧日向保健所測定局		
都市部	茨城県取手市取手市役所測定局		
	埼玉県蓮田市蓮田測定局		
	千葉県市川市真間小学校		
	東京都板橋区氷川測定局		
	愛知県名古屋市鳴海配水場測定局		
	大阪府守口市大日測定局		
	大阪府堺市金岡測定局		
	兵庫県神戸市垂水測定局		
	岡山県倉敷市玉島測定局		
福岡県福岡市吉塚測定局			
自排局	茨城県取手市消防本部消防署		
	千葉県市川市塩浜体育館		
	神奈川県横浜市浅間下測定局		
	愛知県稲沢市稲沢測定局		
	大阪府守口市大庭浄水場		

○国設局等

	測定局名	測定開始年	測定方法
非都市部	宮城県涌谷町国設笹岳	H12 年度	TEOM (50°C加温)
都市部	神奈川県川崎市国設川崎	H12 年度	
	大阪府大阪市国設大阪	H13 年度	TEOM (50°C加温)
兵庫県尼崎市国設尼崎	H12 年度	β線吸収法	
自排局	埼玉県入間市国設入間自排	H14 年度	
	千葉県野田市国設野田	H14 年度	
	東京都千代田区国設霞ヶ関	H13 年度	
	神奈川県川崎市池上新田公園前	H12 年度	
	神奈川県厚木市国設厚木	H14 年度	
	愛知県名古屋市元塩公園	H12 年度	
	愛知県海部郡飛島村飛島	H14 年度	
	大阪府大阪市出来島小学校	H12 年度	
	大阪府四條畷市国設四條畷	H11 年度	
	兵庫県尼崎市国設尼崎自排局	H14 年度	
兵庫県尼崎市武庫川	H12 年度		

※ 都市部・非都市部による分類はPM<sub>2.5</sub>濃度の程度により便宜上分類した。比較的濃度の高い地点を都市部とし、濃度の低い地点を非都市部とした。

### Ⅲ 米国連邦標準測定法（FRM）における誤差要因の主なもの

項目	内容
精度（Precision）	PM <sub>2.5</sub> モニタリングの稼働における精度は変動率で 10%以下。
ろ紙の最大湿度影響	相対湿度 35%で 24 時間放置後から、相対湿度 40%で 24 時間放置した時の重量増加が 10 µg 下であること。
フィルタ重量の安定性	次の試験におけるフィルタ重量のロスが 20 µg より小さいこと。 ○ロス及び表面への粒子汚染に関するテスト： 初期の秤量後、各試験フィルタをフィルタカセットに入れ、カセットを高さ 25cm から平らな堅い平面上に落とす。この試験を各フィルタで 3 回行う。フィルタをカセットから取り出し秤量する。この試験による重量ロスが 20µg 未満であること。 ○温度安定性に関するテスト： 初期の秤量(20-23℃) 後、各試験フィルタを 40℃±2℃の乾燥機中に 48 時間以上放置する。再度調整秤量を行い、平均重量変化が 20µg 未満であること。
アルカリ度	25 µg 当量未満/g フィルタ
試料流量調整	○全測定期間（24 時間）にわたって 5 分以内の間隔で測定した各体積流量が、16.67L/min.から±5%以上変動してはならない。 ○24 時間における流量の変動係数は 2%を超えてはならない。
フィルタの秤量	○分析天秤： フィルタの秤量に用いる分析天秤は±1µg まで読めるものでなくてはならない。 ○フィルタの調整： 測定に用いるフィルタは、使用直前及び直後の秤量前に、以下の条件により調整しなければならない。 ・平均温度：20～23℃ ・温度コントロール：24 時間で±2℃以内 ・平均湿度：一般的には相対湿度 30～40%の範囲。しかし、試料

項 目	内 容
フィルタの秤量 (続き)	<p>捕集期間の環境大気のア平均相対湿度が 30%未満であることが分かっている場合には、20%を下回らない範囲で、その平均相対湿度の±5%の範囲とする。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・湿度コントロール：24 時間で、±5%以内</li> <li>・調整時間：24 時間以上</li> </ul> <p>○秤量方法</p> <p>    サンプリング前の秤量は、サンプリング期間の 30 日以内に実施すべきである。</p> <p>    サンプリング後のフィルタ調整及び秤量は、サンブラから回収後から調整までの期間、サンプリング期間の平均気温以下（又は 4℃以下）で保管していない限り、サンプリング終了後 240 時間（10 日間）以内に終了すべきである。ただし、前述の温度で保管する場合でも保管期間は 30 日を超えないようにする必要がある。</p> <p>○フィルタブランク</p> <p>    ロットごとに、サンプリング前の秤量時に新しいフィールドブランク（トラベルブランク）フィルタ（複数）を秤量しておく。</p> <p>○ラボラトリブランク</p> <p>    各サンプリングの前秤量時のセットごとに、新しいラボラトリブランクを秤量しておく。</p>



#### IV 標準測定法における秤量誤差と流量誤差が与える影響の計算

##### (1) 推定条件

###### 1.1. 秤量誤差

秤量誤差は秤量値 $\pm 3 \mu\text{g}$ （標準測定法案における秤量誤差）とした

###### 1.2. 流量誤差

流量の誤差は  $16.7 \text{ L/min} \pm 2\%$  とした

###### 1.3. 環境濃度

誤差を推定する  $\text{PM}_{2.5}$  環境濃度を次の 6 条件とした

2, 5, 10, 15, 20 および  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$

次の条件を満たしていれば、誤差は許容されると判断できる。

$$90 < \frac{C \times 24 \pm a}{24 \times \left(1 - \frac{b}{100}\right) \times C} \times 100 < 110$$

ここで

$C$ :  $\text{PM}_{2.5}$  環境濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$a$ : 天秤の秤量誤差 ( $\mu\text{g}$ )

$b$ : 流量の誤差 ( $\pm 2\%$ )

ただし、 $16.7 \text{ L/min}$  で 24 時間の捕集をしたと仮定 (総吸引量  $24 \text{ m}^3$ )

##### (2) 推定結果

秤量誤差及び流量誤差がともに無いとした場合の推定測定値を 100 とした場合における、誤差が生じた場合の推定測定値を以下に示す。

表 1 環境濃度  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の場合 (試料量約  $48 \mu\text{g}$ )

	-2%	設定流量	+2%
-3 $\mu\text{g}$	95.7	93.8	91.9
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 $\mu\text{g}$	108.4	106.3	104.2

表 2 環境濃度  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の場合 (試料量約  $120 \mu\text{g}$ )

	-2%	設定流量	+2%
-3 $\mu\text{g}$	99.5	97.5	95.6
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 $\mu\text{g}$	104.6	102.5	100.5

表3 環境濃度 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の場合 (試料量約 240 $\mu\text{g}$ )

	-2%	設定流量	+2%
-3 $\mu\text{g}$	100.8	98.8	96.8
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 $\mu\text{g}$	103.3	101.3	99.3

表4 環境濃度 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の場合 (試料量約 360 $\mu\text{g}$ )

	-2%	設定流量	+2%
-3 $\mu\text{g}$	101.2	99.2	97.2
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 $\mu\text{g}$	102.9	100.8	98.9

表5 環境濃度 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の場合 (試料量約 480 $\mu\text{g}$ )

	-2%	設定流量	+2%
-3 $\mu\text{g}$	101.4	99.4	97.4
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 $\mu\text{g}$	102.7	100.6	98.7

表6 環境濃度 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の場合 (試料量約 600 $\mu\text{g}$ )

	-2%	設定流量	+2%
-3 $\mu\text{g}$	101.5	99.5	97.5
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 $\mu\text{g}$	102.6	100.5	98.5

表7 環境濃度 35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の場合 (試料量約 840 $\mu\text{g}$ )

	-2%	設定流量	+2%
-3 $\mu\text{g}$	101.7	99.6	97.7
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 $\mu\text{g}$	102.4	100.4	98.4

### (3) まとめ

秤量誤差が $\pm 3 \mu\text{g}$ であれば、最も誤差の大きい環境濃度が  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の条件も含め、全体の誤差は $\pm 10\%$ 以内に収まると推定される。

#### IV 川崎市における並行試験時の FRM の機差

日平均値の濃度範囲 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	機 差	最小～最大	標準偏差	出現数
<15	6.4% (0.61)	0.0～37.9% (4.4)	6.8% (0.64)	164
15-25	4.2% (0.82)	0.0～18.2% (3.5)	4.2% (0.80)	115
25-50	2.6% (0.81)	0.0～18.5% (5.2)	3.1% (0.91)	76
50-100	1.7% (0.96)	0.4～ 3.7% (2.2)	1.3% (0.76)	6
全濃度範囲	4.8% (0.72)	0.0～37.9% (5.2)	5.6% (0.76)	361

( ) 内の数値は 2 台の測定機の濃度差  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

機差 = 2 台の測定機の差の絶対値 / 2 台の測定機の平均値  $\times 100$

この結果によると、並行試験における誤差は全体としては十分小さかったが、一部には大きな差がみられるものもあり、濃度レベル全体にわたり、秤量誤差と流量誤差から計算される誤差よりは大きな結果となった。

この理由としては、フィルターの着脱による重量変化や、温度及び湿度の影響等、秤量システム全体に係る様々な誤差要因があることが考えられる。

## V 標準測定法における機差の確認試験の結果

### (1) 目的

FRM サンプラの測定誤差を把握するため、機差試験を行った。同時に秤量の精度についての確認も行った。

### (2) 方法

期間：2009年5月23日～6月6日

場所：国立環境研究所（茨城県つくば市）大気モニター棟

試験対象機：FRM サンプラ（米国 Thermo Electron Model 2000）

試験台数：10台

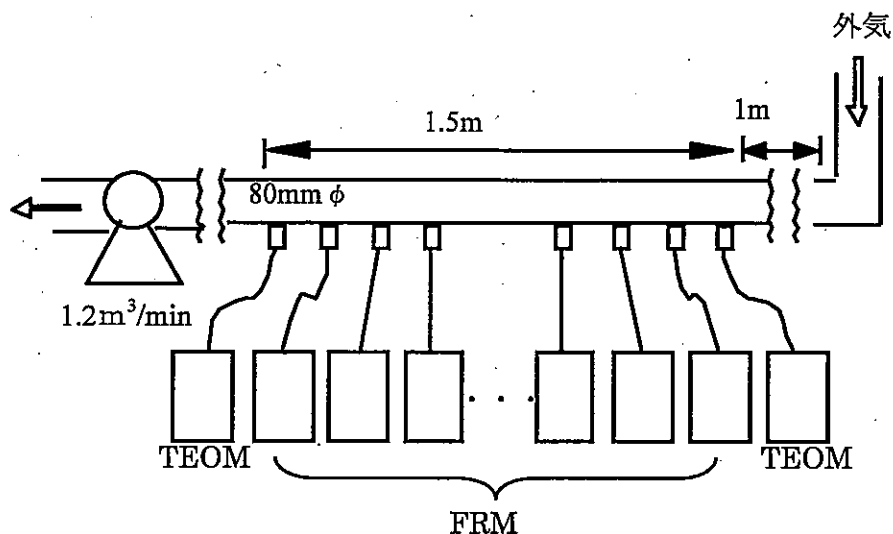


図1 FRM サンプラの並行試験の概要

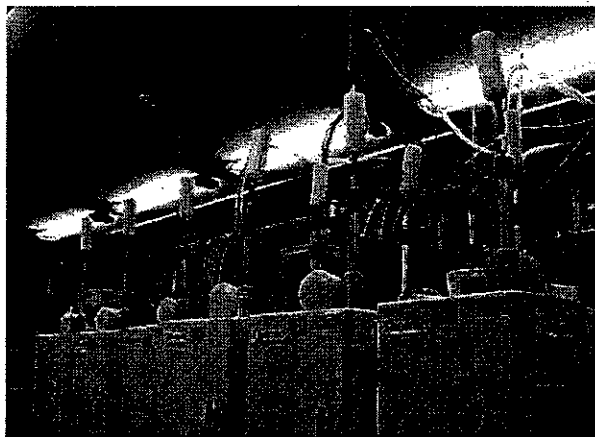
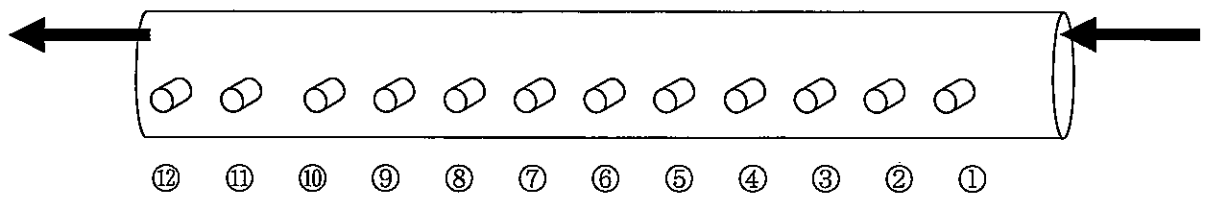


図2 ヘパフィルタによるゼロ試験



図3 集合配管から分粒装置への配管

- ・ 図1に示した集合配管により外気を室内に引き込み、試料大気は枝管から各サンプラに導入する。サンプラは室内に設置し、分粒装置の配管は全て2.6mに統一した。
- ・ 集合配管の上流と下流にTEOMを設置し、その間の濃度差がないことを確認した。
- ・ 使用するサンプラは事前に以下の項目のチェックを行った。
  - 流量チェック、リークチェック、アナログボードチェック、CPUボードチェック、インターフェイスボードチェック、温度センサ・気圧センサチェック、バックアップ電池チェック



No.	⑫	⑪	⑩	⑨	⑧	⑦	⑥	⑤	④	③	②	①
機番	TEOM 下流	F	E	J	D	I	H	B	C	G	A	TEOM 上流
ろ紙	—	P	W	P	W	P	W	P	W	P	W	—

ろ紙：W；Whatman、P；PALL

図4 集合配管から各サンプラへの流路取り込み位置

使用フィルタ：Whatman社製 PPRing Supported For PM<sub>2.5</sub> (2 μm PTFE 46.7 mm Filter)  
PALL社製 Teflo(テフロー、PTFE メンブレンディスクフィルタ)

恒量条件：試料捕集前後のフィルタは 21.5±1.5℃、35±5% でコンディショニングした。  
秤量：1μg 感量の天秤で秤量した。

### (3) 試験結果

#### ①試験中の大気成分濃度および気象成分測定値

試験期間中の TEOM による PM<sub>2.5</sub> 濃度は最大値が 20μg/m<sup>3</sup>、最小値が 5μg/m<sup>3</sup>であった。集合配管の上流と下流の濃度に有意差はなかった (n=14、P=0.788) 注)。

注) t 検定における P 値

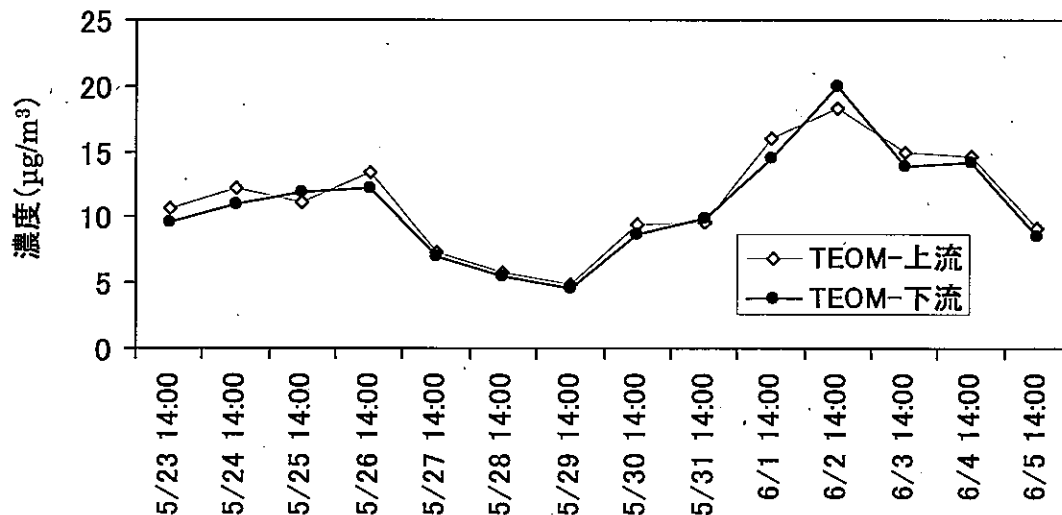


図5 TEOMで測定した集合配管上流と下流のPM<sub>2.5</sub>濃度

②実験1：ゼロ試験

10台のサンプラにヘパフィルタを取り付け、23時間吸引させたゼロ試験を2回繰り返して行った。ゼロ試験の結果から10台のサンプラの捕集重量は±0.001mg以下でサンプラの漏れなどの不具合は見られなかった。

表1 ゼロ試験結果

	1回目	2回目	参考：トラベルブランク
捕集粉じん量平均 (µg)	0.6	-0.8	-11.9
捕集粉じん量標準偏差	8.1	5.2	3.0

注) トラベルブランクは試料空気の吸引をせずにフィルタの脱着のみを行ったもの

③実験2：10台のサンプラの機差試験

10台のサンプラに Whatman のろ紙を装着した並行稼働を2回繰り返して行った。その結果、2回の試験ともに変動係数は約3%であった。

表2 10台の機差試験結果 (採気量：23m<sup>3</sup>)

	1回目 5月31日	2回目 6月1日
試料数	10	10
捕集粉じん量平均 (µg)	166.7	286.2
捕集粉じん量標準偏差	5.2	9.2
変動係数	3.1%	3.2%
濃度平均 (µg/m <sup>3</sup> )	7.2	12.4
濃度標準偏差	0.2	0.4
変動係数	3.1%	3.2%
参考：TEOM データ (µg/m <sup>3</sup> )	9.5	15.5

④実験3：フィルタメーカーと作業者による誤差を含んだ機差試験

10台のサンプラを5台ずつの2つのグループにわけ、片方には秤量者Aが秤量したWhatmanのフィルタを装着し、もう一方には秤量者Bが秤量したPALLのフィルタを装着した。この並行稼働を4回繰り返した。

表3 グループ間の捕集重量平均値と標準偏差 (1回目、採気量：23m<sup>3</sup>)

	Whatman	PALL
試料数	5	5
捕集重量平均(µg)	202.3	201.5
捕集重量標準偏差	9.6	3.8
変動係数	4.8%	1.9%
P値	0.859	—
有意差	なし	—

表4 グループ間の捕集重量平均値と標準偏差 (2回目、採気量：23m<sup>3</sup>)

	Whatman	PALL
試料数	5	5
捕集重量平均(µg)	243.9	247.0
捕集重量標準偏差	13.6	1.8
変動係数	5.6%	0.7%
P値	0.634	—
有意差	なし	—

表5 グループ間の捕集重量平均値と標準偏差 (3回目、採気量：46m<sup>3</sup>)

	Whatman	PALL
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	667.2	686.0
捕集重量標準偏差	13.6	4.2
変動係数	2.0%	0.6%
P 値	0.107	—
有意差	なし	—

表6 グループ間の捕集重量平均値と標準偏差 (4回目、採気量：47m<sup>3</sup>)

	Whatman	PALL
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	453.3	466.0
捕集重量標準偏差	9.9	5.4
変動係数	2.2%	1.2%
P 値	0.306	—
有意差	なし	—

〔結果〕

ここに示した捕集重量はいずれもラボブランクで補正したものである。いずれのグループの試験においても変動係数は最大で6%であり、FRMの条件である10%を満たしていた。

また、両方のグループの捕集重量平均値には有意な差がなかった。

⑤実験4：戻り値の確認

今回の試験のフィルタを秤量する際、天秤の戻り値（フィルタを秤量皿から取り除いたときに表示される値）を記録した。記録した戻り値をフィルタのメーカー別、捕集粉じん量別に整理した。測定データは捕集粉じん量0μg（ゼロ試験）、200μg、450~700μgの各条件で、5枚のフィルタを2回秤量したときのものである（基本的に各条件でn=20、ただし±3μgを超えたときなどにやり直すことがあるのでn>20の場合もある）。

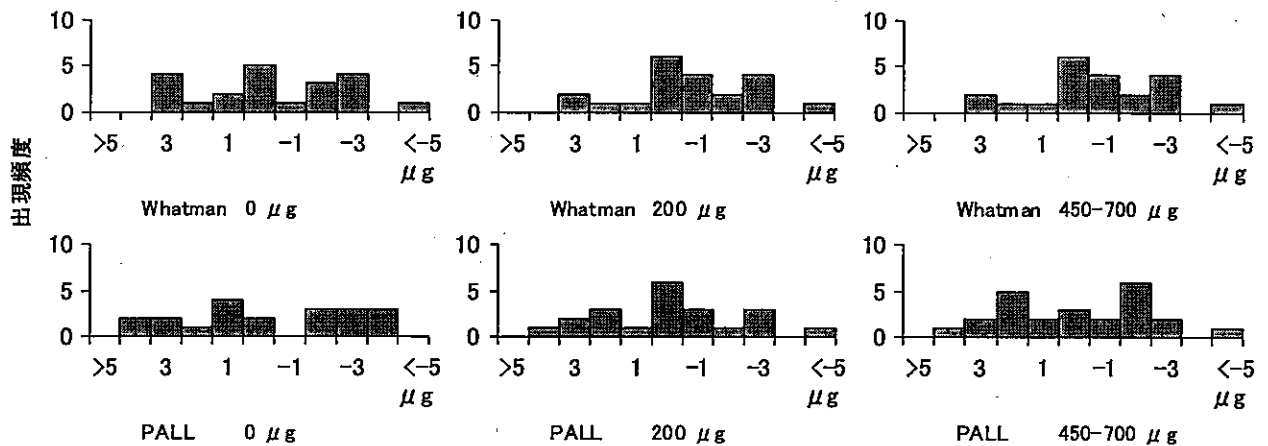


図6 フィルタ秤量後の天秤の戻り値の出現頻度

注) フィルタメーカーの横の数値は捕集粉じん重量

〔結果〕

Whatmanのフィルタはやり直しを含め63回の秤量のうち、戻り値が±3μgを超えたのは2回であった。同様にPALLのフィルタは全65回の秤量のうち±3μgを超えたのは9回であった。戻り値と捕集粉じん量の間には明確な関係はみられなかった。

⑥実験5：2回繰り返しの秤量差の確認

上記の戻り値の確認と同時に、同じフィルタを2回秤量したときの差を記録し、フィルタメーカー別、捕集粉じん量別に整理した。

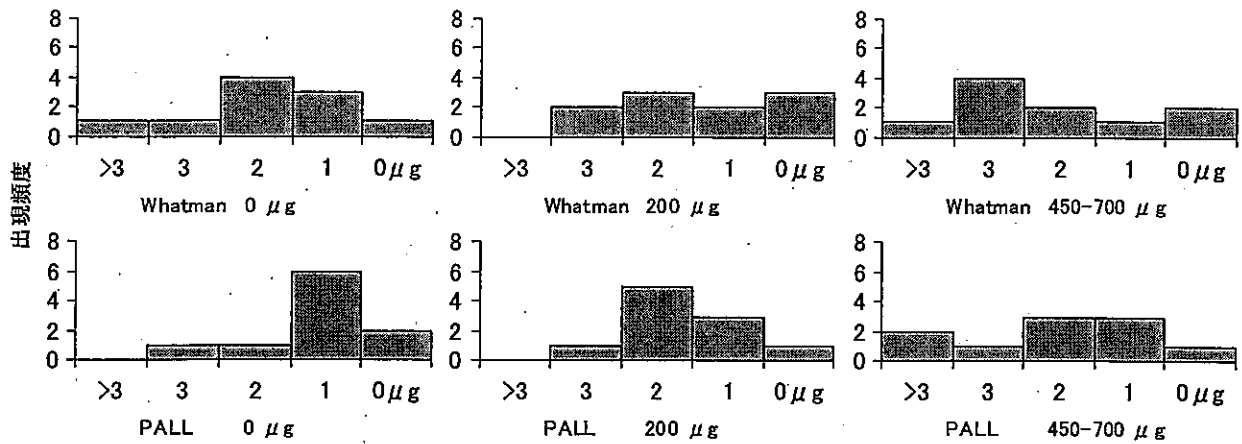


図7 2回のフィルタの秤量差の出現頻度

注) フィルタメーカーの横の数値は捕集粉じん重量

[結果]

Whatman、PALLのどちらのフィルタも各30枚を秤量したとき±3 μgを超えたのは2回であった。2回の秤量差と捕集粉じん量の間には明確な関係はみられなかった。



## Ⅶ 川崎市における並行測定試験の結果

### 1. 並行測定試験の概要

平成19年7月1日から1年間、微小粒子状物質の測定法に係る検討の一環として、自動測定機の性能や特性を把握するため、標準測定法であるフィルタ法との並行測定試験を川崎市において実施した。

試験を行った自動測定機の一覧を表1に示す。

### 2. 並行測定試験結果及び評価結果の概要

p23に示す評価方法試案による評価によって、自動測定機の等価性の評価を行った結果を表2に示す。この評価方法では標準測定法との相関において、傾き、切片及び相関係数がいずれも基準内に入ることが条件である。本並行測定試験の結果この条件を満たしたものは、光散乱法とB線吸収法を複合したハイブリッド式の測定機（機種G）のみであった。

B線吸収法の自動測定機については、評価基準の相関係数、傾き及び切片のいずれも基準内とはならない機種が多かった。これは、夏季の自動測定機による測定値が標準測定法に比べて高い傾向を示したことが影響している。この理由として、標準測定法と自動測定機では半揮発性物質の揮散量の差異により自動測定機が高めの値を示す傾向にあることがあげられる。また、本調査の結果では標準測定法と自動測定機の測定値の差が外気の相対湿度と正の相関を示したことから、相対湿度の影響が考えられる。なお、機種Cについては、測定値が得られたのが11月以降であったため参考値としている。

また、TEOMによる自動測定機のうち、機種Aはいずれの条件にも適合しなかった。これは、センサ部を50℃に加温することに伴うPM<sub>2.5</sub>中の半揮発性物質の損失が原因であると考えられる。一方、TEOMに除湿機能を付すとともに、温度を下げた機種Bは、切片が基準から外れたものの、相関係数と傾きは基準内であった。

表1 並行測定試験設置機器一覧

機種名	測定原理	測定対象	PM <sub>10</sub> 分粒装置	PM <sub>2.5</sub> 分粒装置	採取口の設置高さ	備考
A	TEOM	PM <sub>2.5</sub>	FRM インパクト	FRM-WINS インパクト (16.7 L/min)	約 11.5m (地上高)	検出部温度 50℃
B	TEOM (FDMS)					拡散除湿管により除湿を行う 検出部温度は 30℃
C						
D						
E	B線吸収法					
F	B線吸収法 (バーチャルインパクト)	PM <sub>10</sub> PM <sub>2.5</sub>		バーチャルインパクト (16.7 L/min)	バーチャルインパクト： PM <sub>2.5</sub> (15.31 L/min) , PM <sub>c</sub> (1.36 L/min)	
G	ハイブリッド (B線吸収＋光散乱法)	PM <sub>2.5</sub>		FEM-VSCC サイクロン (16.7 L/min)	相対湿度 40%以上になると 試料導入管の一部を 70℃に 加熱し、除湿を行う	

表2 回帰式による評価案による計算結果

	機種 A	機種 B	機種 D	機種 E	機種 F	機種 G	機種 C (参考)
相関係数	0.90 ×	0.97 ○	0.94 ×	0.94 ×	0.95 ×	0.97 ○	0.98 ◎
傾き	0.70 ×	1.06 ○	1.44 ×	1.37 ×	1.22 ×	0.98 ○	1.11 ×
切片	3.89 ×	2.61 ×	1.83 ×	1.05 ×	3.15 ×	1.44 ○	1.59 ×

注) ○：適、×：不適

☐：機種 C は 2 台の測定値が得られたのが 11 月以降であったため参考値とした。

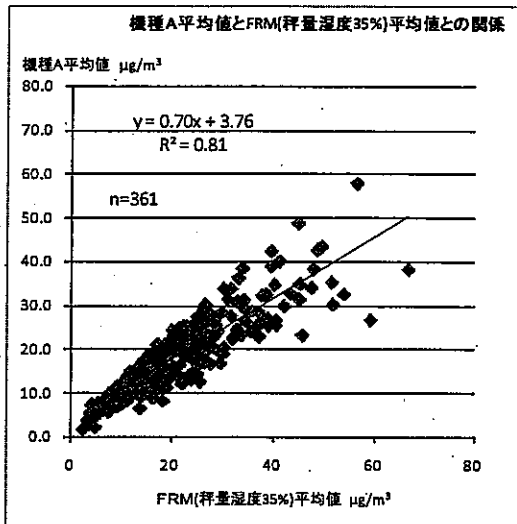


図1 機種 A と標準法の関係

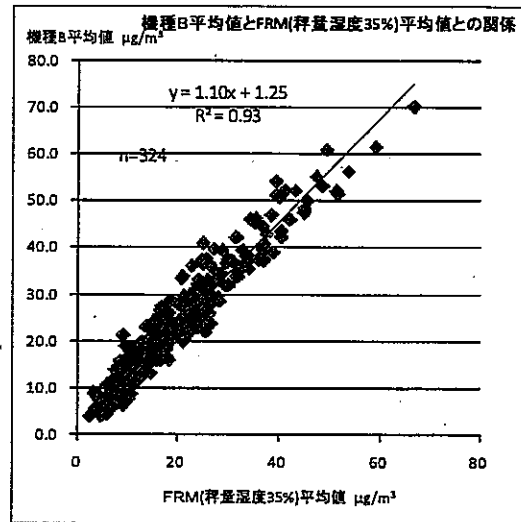


図2 機種 B と標準法の関係

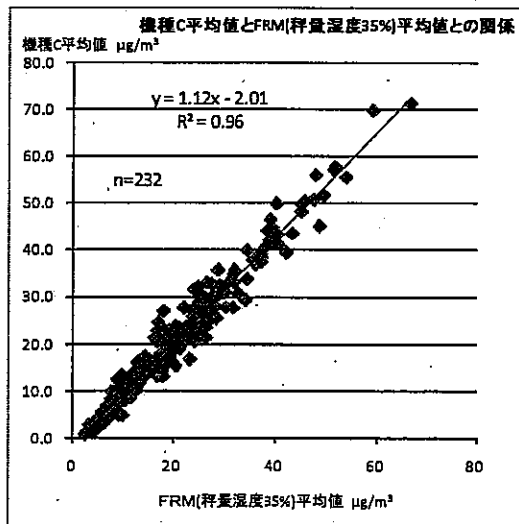


図3 機種 C と標準法の関係

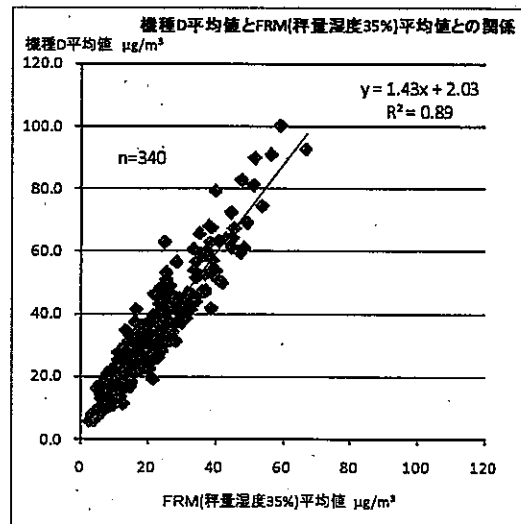


図4 機種 D と標準法の関係

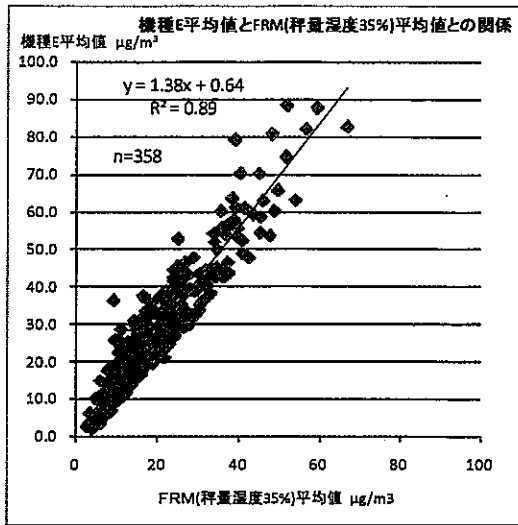


図5 機種Eと標準法の関係

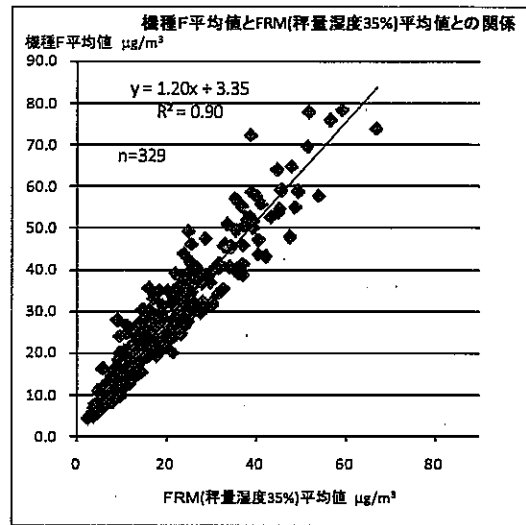


図6 機種Fと標準法の関係

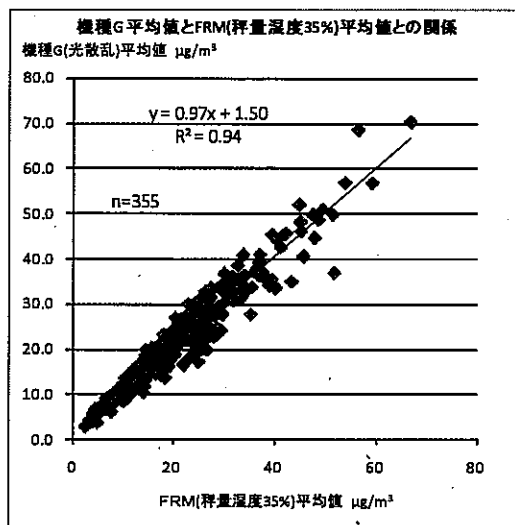


図7 機種Gと標準法の関係

## VII 自動測定機並行測定試験の追加調査結果

### 1. 並行測定試験の追加調査の概要

これまで環境省では、平成19年7月から1年間に、微小粒子状物質の測定法に係る検討の一環として、自動測定機の性能や特性を把握するため、標準測定法であるフィルタ法との並行測定試験を実施してきた。

その結果、標準測定法との等価性が比較的良好であった自動測定機は、試料導入管に除湿装置を装着することで試料採取系の相対湿度をコントロールしていたものであり、除湿機能を備えていない機種は等価性が低くなる傾向を示した。以上のことから、標準測定法との等価性を向上させるためには除湿装置の装着が効果的であることが示唆された。

このため、標準測定法との等価性を高めることにおける除湿の有効性を確認する目的で、本調査で並行測定試験を行った自動測定機の一部に、試験的に除湿装置を装備するとともに、標準仕様として除湿機能を装備している自動測定機も設置し、平成20年度の夏季（平成20年7月1日～9月4日）及び冬季（平成20年12月1日～平成21年2月8日）において、VIIと同じ川崎市で並行測定試験を実施した。使用した自動測定機の一覧は表3に示すとおりである。

### 2. 追加調査結果及び評価結果の概要

表1に今回の追加調査にあたり除湿機能を付加した自動測定機（ドライ）と除湿機能を付加していないもの（ノーマル）の比較評価結果を、表2に標準仕様として除湿機能を装備している自動測定機の評価結果をそれぞれ示す。評価にあたっては、p23に示す評価方法試案を用いた。

表2より、1機種を除いては、除湿機能を付加したもの（ドライ）の方が付加していないもの（ノーマル）よりも標準測定法との等価性が高くなり、評価基準に適合したものもあることが分かる。また、表2より、標準仕様として除湿機能を装備している自動測定機については、評価基準に適合しているか、又は評価基準に近い相関が確認された。

これらのことから、自動測定機の標準測定法との等価性を高めるためには、除湿が有効な方法の一つであることが明らかとなった。

なお、図1～図9に各自動測定機による測定結果と標準測定法との相関図を示す。

表1 除湿機能を付加した自動測定機（ドライ）と付加していないもの（ノーマル）の比較評価結果

	P ノーマル	P ドライ	V ノーマル	V ドライ	O ノーマル	O ドライ	W ノーマル	W ドライ
相関係数	0.96 ○	0.96 ○	0.96 ○	0.98 ○	0.91 ×	0.98 ○	0.94 ×	0.98 ○
傾き	1.41 ×	1.31 ×	1.54 ×	0.99 ○	1.05 ○	1.08 ○	1.08 ○	0.80 ×
切片	1.42 ×	-0.62 ×	-2.93 ×	0.71 ○	2.43 ×	0.76 ○	-1.60 ○	-1.49 ×

注) ○：適、×：不適

\*FRM, 各自動機とも1台

表2 標準仕様として除湿機能を装備している自動測定機の評価結果

	U	T	R	Q	S
相関係数	1.00 ○	0.93 ×	0.98 ○	0.98 ○	0.94 ×
傾き	1.16 ×	0.96 ○	1.27 ×	0.94 ○	0.93 ○
切片	3.51 ×	2.70 ×	2.72 ×	1.80 ○	2.40 ×

注) ○：適、×：不適

\*FRM, 機種R, 機種Qは1台

\*機種R, 機種Uは冬季結果のみ使用

表3 追加調査における自動測定機一覧

除湿の種類	測定原理	機種名	PM <sub>10</sub> 分粒装置	PM <sub>2.5</sub> 分粒装置	除湿方法、他	設置台数
希釈法	β線吸収法 (24時間連続採取機器)	O	FRMインパクト	FEM-VSCCサイクロン (16.7 L/min) *ただし、ろ紙を通過する試料量は4L/min	乾燥清浄空気による常時希釈、 希釈倍率:2.0 (24時間連続採取)	除湿有:1 除湿無:1
	β線吸収法	P		FEM-VSCCサイクロン (16.7 L/min)	乾燥清浄空気による常時希釈、 希釈倍率:2.0	除湿有:1 除湿無:1
拡散管	TEOM	Q	FRMインパクト	パーティクルインパクト (16.7 L/min) *ただし、ろ紙を通過する試料量は3 L/min	拡散除湿管、常時作動 検出部温度 30°C	1台
	光散乱法	R*	TSP	光学分級(1.2 L/min)	拡散除湿管 相対湿度 60%以上にて作動	夏季:1 冬季:2
加熱法	ハイブリッド (β線吸収法+光散乱法)	S			相対湿度 40%以下を維持するように加熱	2台
	β線吸収法	T		FEM-VSCCサイクロン (16.7 L/min)	温度 45°Cを維持するように加熱	2台
	β線吸収法 (FEMクラスⅢ認証機)	U	FRMインパクト		相対湿度 35%以下を維持するようにな作動	2台
	β線吸収法	V			温度 35°Cを維持するように加熱	除湿有:1 除湿無:1
	β線吸収法	W		FRM-WINSインパクト (16.7L/min)	相対湿度 50%以下を維持するように加熱	除湿有:1 除湿無:1

\* Rは冬季にF値を変更。

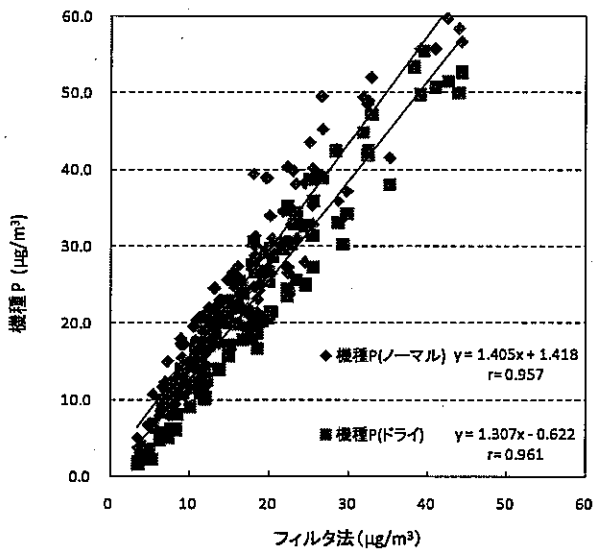


図1 標準測定法と自動測定機 (P) との相関

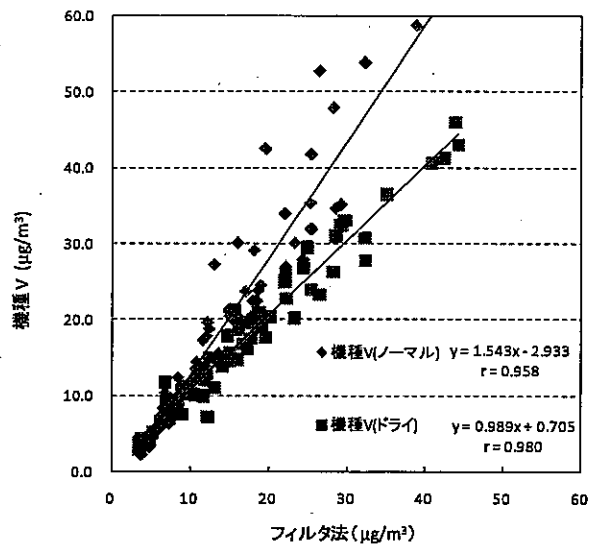


図2 標準測定法と自動測定機 (V) との相関

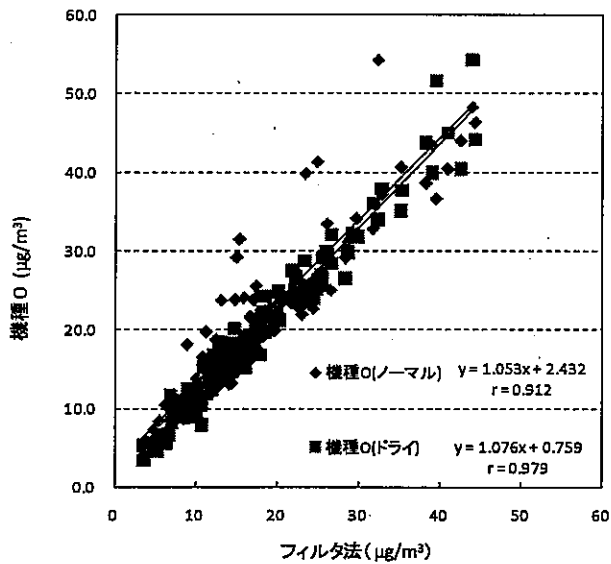


図3 標準測定法と自動測定機 (O) との相関

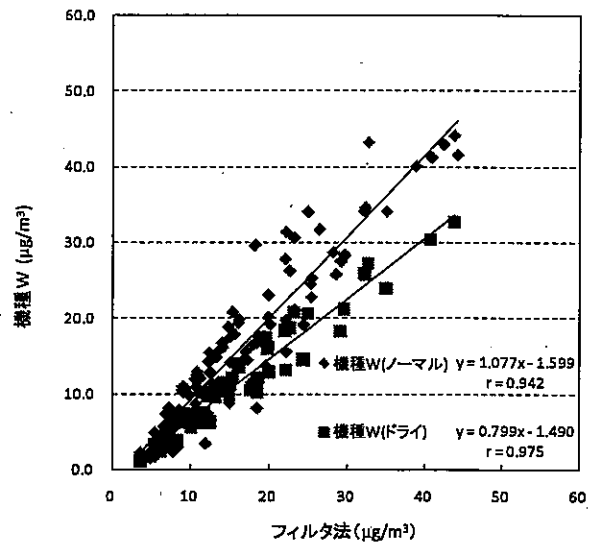


図4 標準測定法と自動測定機 (W) との相関

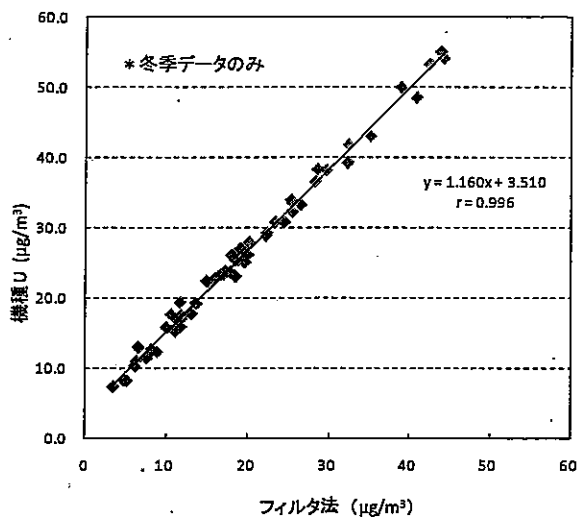


図5 標準測定法と自動測定機 (U) との相関

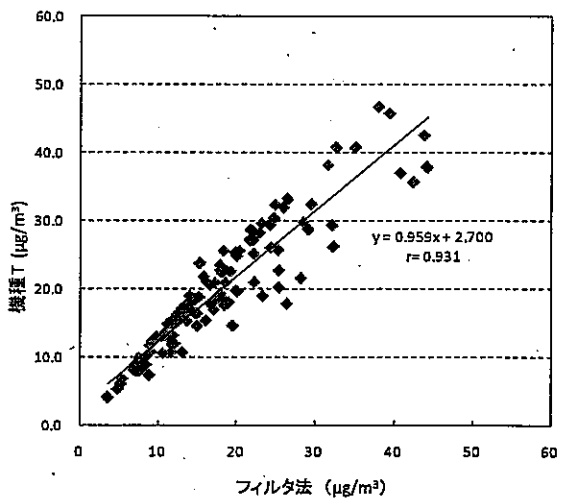


図6 標準測定法と自動測定機 (T) との相関

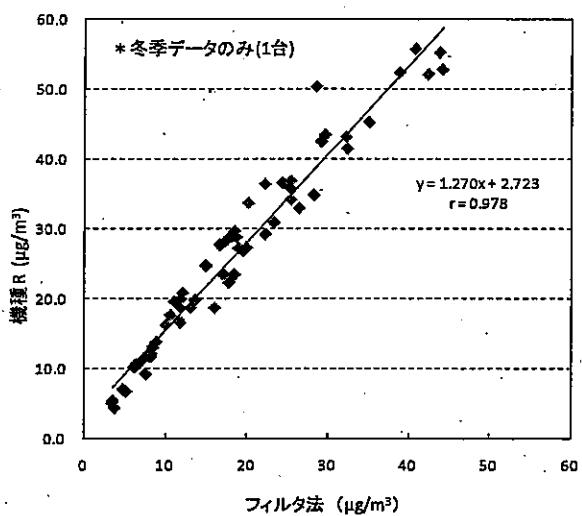


図7 標準測定法と自動測定機 (R) との相関

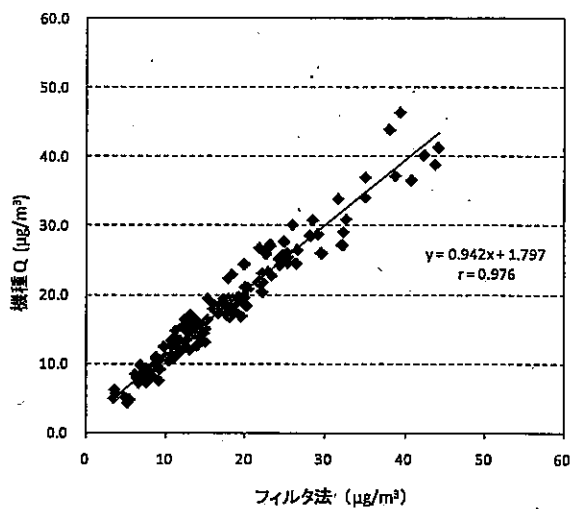


図8 標準測定法と自動測定機 (Q) との相関

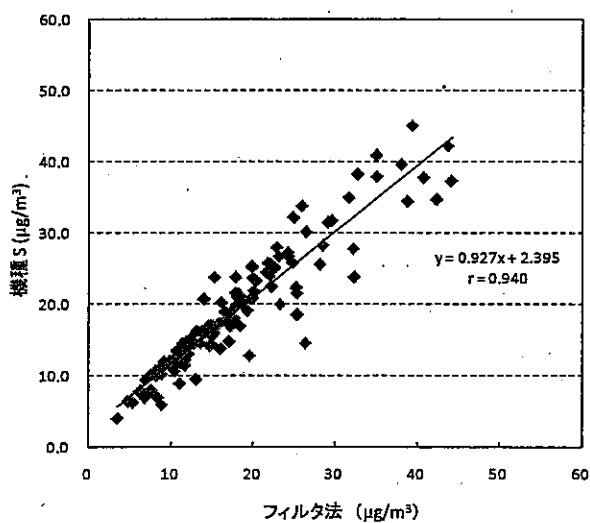


図9 標準測定法と自動測定機 (S) との相関



【参考：並行測定試験結果及び追加調査の結果の評価に用いた自動測定機の等価性評価方法試案】

Ⅶ及びⅧの並行測定の際に用いた等価性評価方法試案を以下に示す。この試案は「微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 測定法評価検討会」において議論され、一時的に用いることとした試案であり、実際の等価性評価方法はあらためて定められる。

なお、今回は、川崎市大師公園のみで並行測定を行ったため、(i)(a)の評価試験の実施場所は①のみとして評価を行った。

(i) 評価試験の実施条件

(a) 評価試験の実施場所

評価試験 (同時並行運転試験) は以下に示す 2 地域で実施すること。

① 自動車排出ガス測定局又は比較的高濃度が観測される都市部一般局と同等な地点

② 比較的低濃度が観測される都市部一般局と同等な地点

また、選定にあたっては、事業所などの特定の発生源の影響を過度に受けないこと、建築物等による影響等がないこと、周辺に対して騒音等の問題を生じないこと、周辺及び試験従事者に対して保安上の問題がないこと等を考慮する。

(b) 機器の設置方法

サンプラ及び自動測定機の試料大気導入口は同一の高さとし、各々 1~2 m 離して設置すること。また、試料大気導入口より捕集部 (又は検出部) までの長さは 5 m 未満であること。

(c) 試験に用いる機器の台数

サンプラ及び自動測定機ともに 2 台以上とする。

(d) 試料採取 (測定) 時間

サンプラ：24±1 時間、自動測定機：サンプラと同時並行運転された結果の平均値

(e) 評価に用いる測定結果

評価に用いる測定結果は、以下に示す①及び②の操作を順に実施した際に有効と判定された測定日  $i$  の 2 台のサンプラの平均値 ( $R_i$ ) と 2 台の自動測定機の平均値 ( $C_i$ ) の組をもって 1 測定結果とする。

① サンプラ

2 台のサンプラをそれぞれ  $R_1$ 、 $R_2$  とする。測定日  $i$  の  $R_1$  の値 ( $R_{1i}$ ) を 2 倍した ( $2R_{1i}$ ) と、測定日  $i$  の 2 台の和 ( $R_{1i} + R_{2i}$ ) との比が 0.95~1.05 の範囲にあり、かつ測定日  $i$  の  $R_2$  の値 ( $R_{2i}$ ) の値を 2 倍した ( $2R_{2i}$ ) と、測定日  $i$  の 2 台の和 ( $R_{1i} + R_{2i}$ ) との比が 0.95~1.05 の範囲にあること。この範囲を外れている場合は測定日  $i$  を無効日とする。測定日  $i$  が有効と判定され、かつその値が  $3 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の範囲内にある場合、2 台のサンプラの値 ( $R_{1i}, R_{2i}$ ) の算術平均値を測定日  $i$  のフィルタ法による値 ( $R_i$ ) とする。

② 自動測定機

2 台の自動測定機をそれぞれ  $C_1$ 、 $C_2$  とする。①において有効と判断された測定日  $i$  の  $C_1$  の値 ( $C_{1i}$ ) を 2 倍した ( $2C_{1i}$ ) と、測定日  $i$  の 2 台の和 ( $C_{1i} + C_{2i}$ ) との比が 0.92~1.08 の範囲にあり、かつ測定日  $i$  の  $C_2$  の値 ( $C_{2i}$ ) の値を 2 倍した ( $2C_{2i}$ ) と、測定日  $i$  の 2 台の和 ( $C_{1i} + C_{2i}$ ) との比が 0.92~1.08 の範囲にあること。この範囲を外れている場合は測定日  $i$  を無効日とする。測定日  $i$  が有効と判定された場合、2 台の自動測定機の値 ( $C_{1i}, C_{2i}$ ) の算術平均値を測定日  $i$  の自動測定機による値 ( $C_i$ ) とする。

(f) 評価に必要なデータ数

四季それぞれを代表する期間に、(e)に示した有効な測定結果を 20 組以上確保すること。4 季 2 地域において試験を実施する場合には、それぞれ 20 日以上を並行運転試験を実施し、全体として有効な測定結果 160 組以上が確保される必要がある。また、全体の中で  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下の濃度を 25 % 以上、 $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  以上の濃度を 25 % 以上含んでいることが望ましい。

(ii) 評価方法

評価に用いることのできる測定結果について回帰計算を行って得られた、回帰式の傾き、切片及び相関係数がいずれも以下に示す基準内にあること。

・傾き (slope) :  $1 \pm 0.1$

・切片 :  $15.05 \cdot (17.32 \times \text{slope})$  から  $15.05 \cdot (13.20 \times \text{slope})$  の範囲にあること。ただし  $-2.0 \sim 2.0$  の範囲にあること。

・相関係数 : フィルタ法測定値の変動係数 (CCV) を求め、以下の条件により、対応する相関係数を適用する。

①  $\text{CCV} \leq 0.4$  の場合は、相関係数  $\geq 0.93$

②  $0.4 < \text{CCV} \leq 0.5$  の場合は、相関係数  $\geq 0.85 + 0.2 \times \text{CCV}$

③  $\text{CCV} > 0.5$  の場合は、相関係数  $\geq 0.95$

## Ⅹ 自動測定機の等価性評価に関する参考資料

### (1) 評価に用いるデータの積算方法

項目	根拠
機差	必要な試験機数を2台としたために独自に設定。 80%とした根拠については(2)参照。
有効データ(標準測定法)	FEMに準じる。FEMは3台、評価方法案は2台であることを考慮して設定。
有効データ(自動測定法)	標準測定法の有効データ数の考え方に、自動測定法の誤差を考慮して設定。

### (2) 並行測定における有効データ数

川崎市における並行試験の実績について、報告書に記載した方法で、最初にFRMの測定値について棄却を行い、FRMの有効データが得られた日の自動測定機それぞれの有効データ数及び有効率を以下に示す。

有効率が極端に低かった2機種を除き、有効率は概ね80%から90%の間であったが、有効率が低くなると考えられる比較的低濃度が観測される地点においても同様の並行試験が必要となることを踏まえ、必要な有効データの割合を80%と設定した。

濃度	FRM(秤量湿度35%)			機種A			機種B			機種C		
	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数(%)	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)
<15	164	129	78.7	127	96	75.6	125	110	88.0	122	108	88.5
<25	279	231	82.8	225	194	86.2	225	205	91.1	212	195	92.0
<50	355	303	85.4	295	264	89.5	294	273	92.9	278	259	93.2
<100	361	309	85.6	301	270	89.7	300	279	93.0	284	264	93.0
濃度	機種D			機種E			機種F			機種G		
	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)	測定数	有効データ数	有効率(%)
<15	116	50	43.1	124	117	94.4	128	122	95.3	84	50	59.5
<25	207	118	57.0	221	206	93.2	229	219	95.6	148	99	66.9
<50	268	171	63.8	292	268	91.8	300	289	96.3	202	141	69.8
<100	273	176	64.5	298	270	90.6	306	295	96.4	207	145	70.0