

微小粒子状物質（PM2.5）質量自動測定機の1時間値の測定精度について （追加検証結果）

1. はじめに

地方公共団体においては「大気汚染防止法第22条の規則に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」に基づき、微小粒子状物質（以下「PM2.5」という。）等に関して大気汚染状況を把握するために測定を実施している。PM2.5の環境基準に係る測定法としては、ろ過捕集による質量濃度測定法（以下「標準測定法」という。）又はこの方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られると認められる自動測定機を用いることとされている。一方で、自動測定機によって得られる1時間値については、現行では参考値として取り扱うこととされているが、濃度の時間変動等を迅速に把握するためには自動測定機の1時間値が有用である。さらに、PM2.5濃度の上昇に関する注意喚起の判断には1時間値が用いられるため、自動測定機の1時間値の測定精度に関する重要性が高まっている。

PM2.5質量自動測定機の1時間値の測定精度に関しては、平成30年3月27日付事務連絡により地方公共団体あてに周知したところであるが、この事務連絡における知見については冬季の試験結果に基づくものであり、温度や湿度等の気象条件やPM2.5の成分組成が異なる夏季にも試験を実施すべきであることとしていた。

今般、夏季の試験を行い、標準測定法との等価性が確認された各自動測定機における1時間値の測定精度の特徴に関して得られた知見を情報提供する。なお、その考察にあたっては、各自動測定機のテープフィルタに捕集されたPM2.5のイオン成分の分析結果も参考にした。

2. 検証方法

自動測定機の1時間値の測定精度を検証するため、以下2つの評価を行った。評価対象の自動測定機（以下「評価対象機」という。）は、いずれも日平均値が標準測定法と等価であると確認された4機種（紀本電子工業製；PM-712、東亜ディーケーケー製；FPM-377C、Thermo Fisher Scientific製；FH62C14及びSHARP 5030）である。なお、標準測定法との等価性が確認された自動測定機は、これらの他に4機種ある（紀本電子工業；PM-717、東亜ディーケーケー製；FPM-377、堀場製作所製；APDA-375A、Environnement S.A製；MP101M）が、今回の評価対象としていない。

（1）国立環境研究所で開発している自動測定機（NIES-PM25）との並行試験

平成30年8月から9月までの期間において、国立環境研究所で開発している自動測定機（以下「NIES-PM25」という。）との並行試験を実施した。NIES-PM25は、非加熱の拡散ドライヤによる除湿方式を用いた機器であり、これまでの研究によって当該測定機で測定した1時間値について安定性と信頼性が確認されている。このため、今回の試験ではNIES-PM25を基準として評価を行った。

なお、NIES-PM25は、標準測定法の日平均値と比較すると1～3割程度高い。これは、標準測定法において、同一のフィルタに24時間連続して捕集しているため、その間におけるPM2.5の揮発が大きく影響していると考えられている。一方で、評価対象機は標準測定法と等価であることから、評価対象機も標準測定法と同様にNIES-PM25より低い値を示す傾向にある。この

ため、NIES-PM25 を用いて評価するにあたっては、NIES-PM25 と評価対象機の一次回帰式の傾きをもとに、評価対象機のデータを補正した。後述の検証結果では、補正した評価対象機の測定値を「濃度_m」と記述する。

(2) イオン成分の分析

PM2.5 の主要成分であるイオン成分は、形態により揮発や湿度の影響を受け、この影響が測定誤差の要因になりうる。そこで、評価対象機のテープフィルタに捕集されたイオン成分を分析し、成分組成と測定誤差の関係を評価した。評価した期間は冬季（平成 29 年 12 月から平成 30 年 1 月まで）及び夏季（平成 30 年 8 月から 9 月まで）であり、イオン成分の分析は 1 日分をまとめて実施した（1 時間毎にフィルタ移動する機種（紀本電子工業製；PM-712、東亜ディーケーケー製；FPM-377C）は、12 時から翌日 11 時までの 23 スポットを分析した。1 日毎にフィルタ移動する機種（Thermo Fisher Scientific 製；FH62C14 及び SHARP 5030）は、フィルタ移動の時刻を 12 時に設定し、12 時から翌日 11 時までの 1 スポットを分析した。）。なお、分析条件等は「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」に基づき設定した。

3. 検証結果

上記の検証方法により、評価対象機毎に得られた知見を以下に示し、その概要を表 1 に整理した。

(1) PM-712（紀本電子工業製）

NIES-PM25 との並行試験結果においては、冬季は外気湿度が高い時間帯に NIES-PM25 よりも濃度_m が 3～7% 低めとなる傾向があり、15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近のばらつきは最大で 23% であった。また、70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のばらつきは最大で 8% であった。夏季においても外気湿度が高い時間帯に 15～25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度域では NIES-PM25 よりも濃度_m が 2% 低めとなる傾向があり、濃度が低いほどその差が顕著であった。15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近のばらつきは最大で 13% であり、冬季とほぼ同様の結果であった。

テープフィルタに捕集されたイオン成分の分析結果については、NIES-PM25 と同じく加熱によらない除湿方式のため、NIES-PM25 のイオン成分濃度と比較して、冬季は同程度の濃度であり、夏季は若干低い濃度であった。一方で、台風等の強風によって生成した海塩粒子成分 (Na^+ や Cl^-) の占める割合が高い場合に、質量濃度が NIES-PM25 よりも高く、NaCl に含まれる水分の影響をスマートカルク¹で補正しきれていないことが考えられる。

以上のことから、PM-712 においては NIES-PM25 との並行試験結果が比較的良好であった。ただし、外気湿度が高い時間帯に低めの濃度を示す傾向があることと、海塩粒子の影響を受けることに注意が必要である。

(2) FPM-377C（東亜ディーケーケー製）

NIES-PM25 との並行試験結果においては、冬季は外気湿度が高い時間帯に NIES-PM25 よりも濃度_m が 10% 程度低めとなる傾向があり、15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近のばらつきは最大で 28% であっ

¹ 温度湿度監視により測定値を補正する機能

た。また、70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のばらつきは最大で18%であった。夏季は外気湿度に関係なく15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度域ではNIES-PM25よりも濃度 m が最大で17%高めとなる傾向があり、15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近のばらつきは最大で13%であった。

テープフィルタに捕集されたイオン成分の分析結果においては、冬季はNIES-PM25のイオン成分濃度より低かった。また、 NO_3^- や NH_4^+ は期間全体を通して濃度が低く、加熱による損失の影響がみられた。夏季はNIES-PM25のイオン成分濃度と同程度であったが、質量濃度はNIES-PM25より低く、イオン成分以外の損失が示唆される。

以上のことから、FPM-377CにおいてはNIES-PM25との並行試験結果が比較的良好であった。ただし、冬季は加熱による成分の揮発、夏季は除湿不足があることに注意が必要である。

(3) FH62C14 (Thermo Fisher Scientific 製)

NIES-PM25との並行試験結果においては、冬季は外気湿度が高い時間帯にNIES-PM25よりも濃度 m が30%程度低めとなる傾向があり、15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近のばらつきは最大で66%であった。また、70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のばらつきは最大で13%であった。夏季は外気湿度に関係なく15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度域ではNIES-PM25よりも濃度 m が最大で46%高めとなる傾向があり、15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近のばらつきは最大で42%であった。

テープフィルタに捕集されたイオン成分の分析結果においては、冬季はNIES-PM25のイオン成分濃度より低かった。また、 Cl^- 、 NO_3^- 及び NH_4^+ は外気湿度が高いほど濃度が低く、除湿するための加熱による損失の影響がみられた。夏季はNIES-PM25のイオン成分濃度より高く、ガラス繊維のテープフィルタへの HNO_3 の吸着や粗大粒子の混入がみられた。

以上のことから、FH62C14においてはNIES-PM25との並行試験結果から、偏り及びばらつきともに大きいことがわかった。

(4) SHARP 5030 (Thermo Fisher Scientific 製)

NIES-PM25との並行試験結果においては、冬季は外気湿度が高い時間帯にNIES-PM25よりも濃度 m が30～40%程度低めとなる傾向があり、15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近のばらつきは最大で56%であった。また、70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上のばらつきは最大で24%であった。夏季は外気湿度が高い時間帯に15～25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の濃度域ではNIES-PM25よりも濃度 m が40%程度低めとなる傾向があり、15～35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近のばらつきは最大で31%であった。

テープフィルタに捕集されたイオン成分の分析結果においては、冬季はNIES-PM25のイオン成分濃度より低かった。また、 Cl^- 、 NO_3^- 及び NH_4^+ は外気湿度が高いほど濃度が低く、除湿するための加熱による損失の影響がみられた。夏季はNIES-PM25のイオン成分濃度より高く、ガラス繊維のテープフィルタへの HNO_3 の吸着や粗大粒子の混入がみられた。

以上のことから、SHARP 5030においてはNIES-PM25との並行試験結果から、偏り及びばらつきともに大きいことがわかった。

4. まとめ

PM2.5 質量自動測定機の 1 時間値の測定精度を NIES-PM25 との並行試験結果から検証したところ、外気の気象条件や季節に応じた PM2.5 成分組成により、各自動測定機の 1 時間値の測定精度に特徴があることが明らかになった。評価対象機は、いずれも日平均値が標準測定法と等価であることを確認しているが、1 時間値のばらつき大きさは機種により異なっていた。特にテープフィルタの材質がガラス繊維であり、かつ 1 日の試料を連続して同一のフィルタに捕集する機種は 1 時間値のばらつきが大きい傾向にあった。

このため、このような特徴を有する機器を用いて注意喚起の判断に使用する際には、近隣の測定局における PM2.5 の測定値を考慮するなどの注意が必要である。

また、現在、国内の PM2.5 濃度は低下傾向にあるものの、高濃度の出現が懸念される地域においては注意喚起の判断に用いる自動測定機を 1 時間値の測定精度が高い機種にすることが望ましいことから、地方公共団体においては、地域の PM2.5 の濃度レベルや PM2.5 成分組成を把握した上で、常時監視測定局に配備する自動測定機の更新時における機種の選定に当たって、本資料の知見を活用していただきたい。

(別添)

非加熱の除湿方式の自動測定機について

表1 各自動測定機の特徴について

(国立環境研究所で開発している自動測定機 (NIES-PM25) との比較及びイオン成分の分析結果からの知見)

機種名		PM-712 (紀本電子工業製)	FPM-377C (東亜ディーケーケー製)	FH62C14 (Thermo Fisher Scientific 製)	SHARP 5030 (Thermo Fisher Scientific 製)
測定原理		β 線吸収法 (線源; ^{14}C , 強度;10 MBq 以下)	β 線吸収法 (線源; ^{14}C , 強度;3.7 MBq 以下)	β 線吸収法 (線源; ^{14}C , 強度;3.7 MBq 以下)	β 線吸収法 (線源; ^{14}C , 強度;3.7 MBq 以下) と光散乱の ハイブリッド
除湿機構		非加熱方式、温度湿度監視により 測定値を補正する (スマート カルク)	加熱方式、周囲湿度に応じて捕 集部の温度を制御する (上限 45°C)	加熱方式、ヒータの温度を 45°C に設定して試料大気ガスを常 に加熱する	加熱方式、捕集部の相対湿度を 一定 (40%) に維持するように 加熱する
テープフィルタ材質 と送り時間		PTFE、1 時間毎	PTFE、1 時間毎	ガラス繊維、1 日毎	ガラス繊維、1 日毎
冬季	15~35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付 近のばらつき	最大で 23%	最大で 28%	<u>最大で 66%</u>	<u>最大で 56%</u>
	(参考) 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の ばらつき	最大で 8%	最大で 18%	最大で 13%	最大で 24%
	NIES-PM25 に対 する偏り	外気湿度が高く、濃度が高いほ ど NIES-PM25 より濃度が低くなる が、その影響は小さい	外気湿度が高く、濃度が高いほ ど NIES-PM25 より濃度が低くなる が、その影響は小さい	<u>外気湿度が高く、濃度が高いほ ど NIES-PM25 より濃度が低くなる</u>	<u>外気湿度が高く、濃度が高いほ ど NIES-PM25 より濃度が低くなる</u>
	イオン成分の分 析結果からの知 見	イオン成分濃度は、NIES-PM25 と同程度であった	NO_3^- や NH_4^+ は期間全体を通して NIES-PM25 より濃度が低く、加 熱による損失がみられた	Cl^- 、 NO_3^- 及び NH_4^+ は外気湿度が 高いほど NIES-PM25 より濃度が 低く、加熱による損失がみられ た	Cl^- 、 NO_3^- 及び NH_4^+ は外気湿度が 高いほど NIES-PM25 より濃度が 低く、加熱による損失がみられ た
夏季	15~35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付 近のばらつき	最大で 13%	最大で 13%	<u>最大で 42%</u>	<u>最大で 31%</u>
	NIES-PM25 に対 する偏り	外気湿度が高く、低濃度のとき NIES-PM25 より濃度が低くなる が、その影響は小さい	外気湿度によらず、NIES-PM25 より濃度が高くなるがその影 響は小さい	<u>外気湿度によらず、NIES-PM25 より濃度が高くなる</u>	<u>外気湿度が高いほど、NIES- PM25 より濃度が低くなる</u>
	イオン成分の分 析結果からの知 見	イオン成分濃度は、NIES-PM25 より若干低かった	イオン成分濃度は、NIES-PM25 と同程度であった	テープフィルタへの HNO_3 の吸 着や、粗大粒子の混入がみら れ、イオン成分濃度は NIES- PM25 より高かった	テープフィルタへの HNO_3 の吸 着や、粗大粒子の混入がみら れ、イオン成分濃度は NIES- PM25 より高かった

(別添)

非加熱の除湿方式の自動測定機について

1. 非加熱の除湿方式の自動測定機の開発

PM2.5 自動測定機の測定誤差の検証は、国立環境研究所で開発している自動測定機と並行試験することにより実施した。国立環境研究所では非加熱の除湿方式の自動測定機の開発を行っており、市販の自動測定機に3種類の除湿方法を装着して試験、研究を行っている²。非加熱の除湿方式とすることにより試料空気が常に30%以下となり、ヒータによる加熱や計算による補正に比べ外気湿度の影響を受けない。開発のベース機とする市販自動測定機の選定にあたっては、次の3点が考慮された。

- ① 測定感度に影響するβ線の強度が強いこと (10MBq)。
- ② 捕集フィルタの材質は水分影響が少ない四フッ化エチレン樹脂 (PTFE) であること。
- ③ フィルタ送りの頻度が捕集時にガス成分の吸着や揮発が少ない1時間に1回であること。

これらの条件からベース機にはPM-712 (紀本電子工業製) が選定された。

2. 除湿方法の特徴

除湿方法は拡散ドライヤ、3倍希釈方式、事後乾燥方式が検討され、比較試験が行われた。

拡散ドライヤ方式は大型化、高価格化の問題はあるものの、市販自動測定機と同様に1時間値を測定することができ、操作性も優れている。他方、3倍希釈方式は希釈により濃度が低下するため単位時間当たりの感度も低下すること、事後乾燥方式では測定時間中に捕集と乾燥空気の通気を行う必要があるため、測定時間が短くなる (たとえば40分採取した後に20分乾燥空気を通気)。したがって1時間値の誤差の検証には市販自動測定機と稼働条件に近い拡散ドライヤ方式 (以下、NIES-PM25) との並行試験を行った。

3. 拡散ドライヤ方式の予備試験

拡散ドライヤとその運用に必要な除粒子乾燥空気の仕様は次の通りである。

- ・拡散ドライヤ: ナフィオンドライヤ MD-700 (Perma pure 製、長さ60cm)
- ・除粒子乾燥空気: オイルフリースクロールコンプレッサー SLP-75EFD5 (アネスト岩田製、最大0.8m³/分、8気圧) に中空糸膜式エアドライヤー FMDR100-C12-W10-AD (ピスコ製、最大100L/分、露点-28℃以下) を接続して発生させた。

検証試験に先立って、改良自動測定機には比較対象自動測定機との機差がないこと、拡散ドライヤの配管内の粒子の損失がないこと、さらに特定成分の損失がないことを確認した。また試料空気流量が小さく、パーズ乾燥空気流量が大きいほど除湿性能が高くなり、拡散ドライヤを4本並列に使用すれば、試料部の湿度を約30%以下に維持できることがわかった。

² 伏見ら, 第58回大気環境学会年会講演要旨集, pp 190-191, 2017.

4. NIES-PM25 と標準測定法との比較試験

これまでに NIES-PM25 の評価試験は四季にわたって実施されている。開発当初は屋内に設置していたが、2017 年夏季からは屋外で試験が行われた。表 1 にドライヤ方式の NIES-PM25 を x 軸、標準測定法を y 軸にした散布図の原点を通る 1 次回帰式の傾きを示す。NIES-PM25 は標準測定法の測定値に比べ概ね 1～3 割程度高かった。捕集した一部試料の組成の比較などから、両者の差には、標準測定法における 24 時間連続捕集中の揮発が大きく影響していることが示唆された。なお、他の 2 つの除湿方式についても同様の結果が得られており、除湿による自動測定法の安定性と信頼性が示されている。

表 1 NIES-PM25 と標準測定法との比較試験結果*

冬季屋内実験	春季屋内実験	夏季屋外実験	秋季屋外実験	冬季屋外実験
0.65	—	0.85	0.73	0.93

* 各季節試料数 7

5. NIES-PM25 と市販自動測定機との比較試験

表 2 に NIES-PM25 (ドライヤ方式) を x 軸、市販自動測定機 (紀本電子工業製, PM-712) を y 軸にした散布図の原点を通る 1 次回帰式の傾きを示す。NIES-PM25 は市販の自動測定機の測定値に比べ概ね 1～3 割程度高かった。すなわち、市販の自動測定機は標準測定法と概ね一致するが、表 1 に示したように揮発の影響分も補正していることを示唆する結果であった。

表 2 NIES-PM25 と市販自動測定機 (PM-712) の比較試験結果*

冬季屋内実験**	春季屋内実験	夏季屋外実験	秋季屋外実験	冬季屋外実験
0.91, 0.93	0.87	0.82	0.77	0.75

* 各季節試料数 7

** 屋内冬季試験は 1 回目 (2016/12/12 20:00～2016/12/23 10:00) と 2 回目 (2017/01/12 16:00～2017/01/27 9:00) の結果