

自動測定法に関する補足資料

1 等価性評価における並行測定の実施条件について

(1) 試験実施場所及び実施時期の選定の考え方

自動測定機の等価性を評価するためには、変化する全ての条件においてフィルタ法との並行測定試験を実施することが最良の方法であるが、あらゆる環境条件における長期間のフィールド試験の実施は、多大な費用と時間がかかり現実的ではない。並行測定試験の実施条件については、PM_{2.5}の測定に影響を及ぼす気象条件や成分組成等が特徴的である場所及び時期を選定することが望ましい。

PM_{2.5}の測定に影響を及ぼす主な気象条件は、湿度及び温度条件である。湿度はPM_{2.5}粒子の吸湿に影響を及ぼし、温度はPM_{2.5}粒子中の揮発性成分の揮散に影響を及ぼす。また、特に、PM_{2.5}の測定に影響を及ぼすPM_{2.5}粒子の組成は、硫酸塩と硝酸塩であり、硫酸塩は水分の吸着を起こしやすく、硝酸塩は高温でガス化が起きる。

以上のことを踏まえると、並行測定試験実施にあたっては、湿度・温度条件及びPM_{2.5}粒子中の硫酸塩・硝酸塩の濃度が特徴的な場所及び時期を選定することが望ましい。

(2) 我が国のPM_{2.5}濃度の特性

我が国でこれまでに測定したPM_{2.5}の質量濃度の年変動を図1に示す。我が国の測定局の分類としては、自動車排出ガス測定局（自排局）と一般大気環境測定局（一般局）とがあるが、図1より、近年、自排局と都市部一般局の濃度差が小さくなってきていることが分かる。

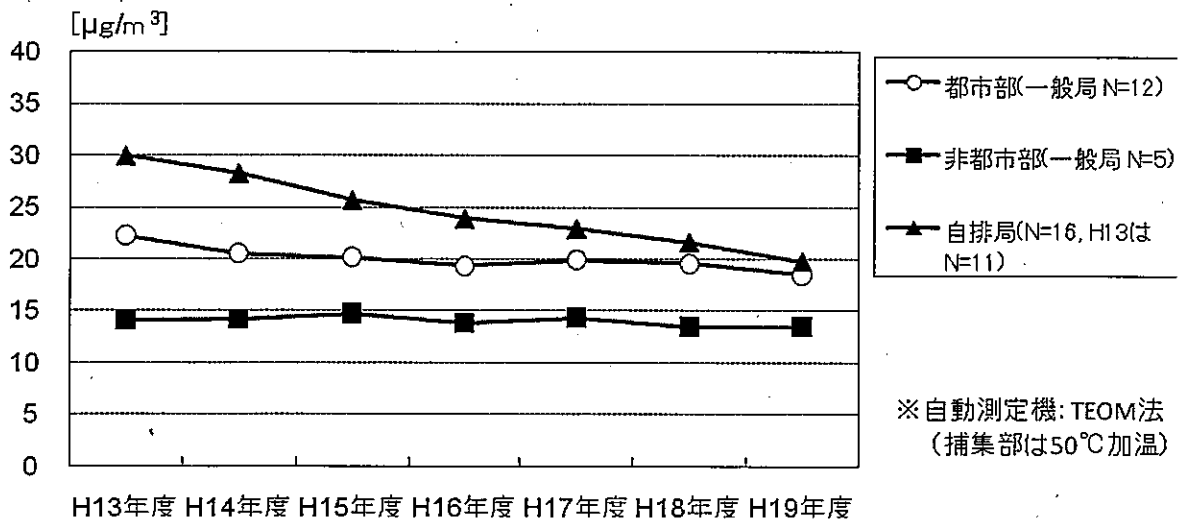


図1 PM_{2.5}の質量濃度の年変動

また、PM_{2.5}成分組成割合の年平均値を図2に、季節変動を図3にそれぞれ示す。図2より、PM_{2.5}の主要な成分は元素状炭素 (EC)、有機炭素 (OC)、硝酸イオン (NO₃)、硫

酸イオン (SO_4^{2-})、アンモニウムイオン (NH_4^+) 等であることが分かるが、我が国の特徴としては、一般局では SO_4^{2-} の割合が最も多く、自排局では EC の割合が最も多いこと等が挙げられ、この特徴は非都市部一般局と自排局においてより顕著である。また、 $\text{PM}_{2.5}$ の測定に影響を及ぼしやすい成分である SO_4^{2-} 及び NO_3^- については、図 3 より、 SO_4^{2-} は一般局及び自排局ともに夏に多く、 NO_3^- は一般局及び自排局ともに冬が多いことが分かる。

一方、我が国の特徴的な気象条件として、春季（及び秋季）の黄砂の飛来があるが、表 2 及び表 3 より、黄砂時期においては、質量濃度は増加傾向にあるものの、 SO_4^{2-} 及び NO_3^- の濃度及び成分割合は黄砂の観測と明瞭な関係は見られていないことが分かる。

(3) 適切な実施場所及び実施時期

以上のことから、適切な実施場所としては、 $\text{PM}_{2.5}$ 測定に影響を及ぼす要因の特徴が最も顕著な下記の 2 地点とし、実施時期としては、夏季（6～8 月）及び冬季（12～2 月）であると考えられる。

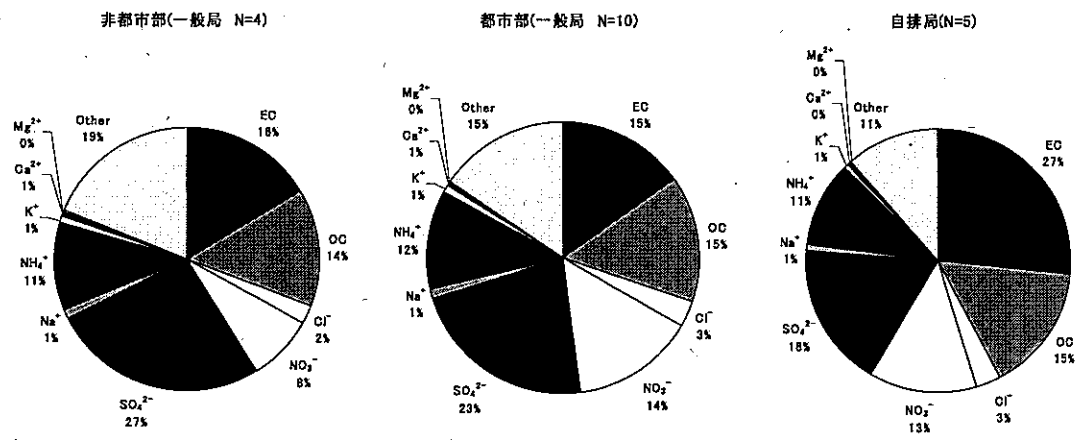
- 自動車排出ガス測定局比較的高濃度が観測される一般大気環境測定局と同等な地点
- 比較的低濃度が観測される一般大気環境測定局と同等な地点

なお、川崎市での一年間の並行測定試験において、フィルタ法と自動測定機の回帰式の傾きは夏季に大きく、冬季に小さくなる傾向がみられることから、一般的に標準測定法との差が大きく、一致性の確認が必要なのは夏季及び冬季であると考えられる。(表 1 参照)。

表 1 FRM と自動測定機との並行測定結果の回帰式の傾きの最大値と最小値の出現月

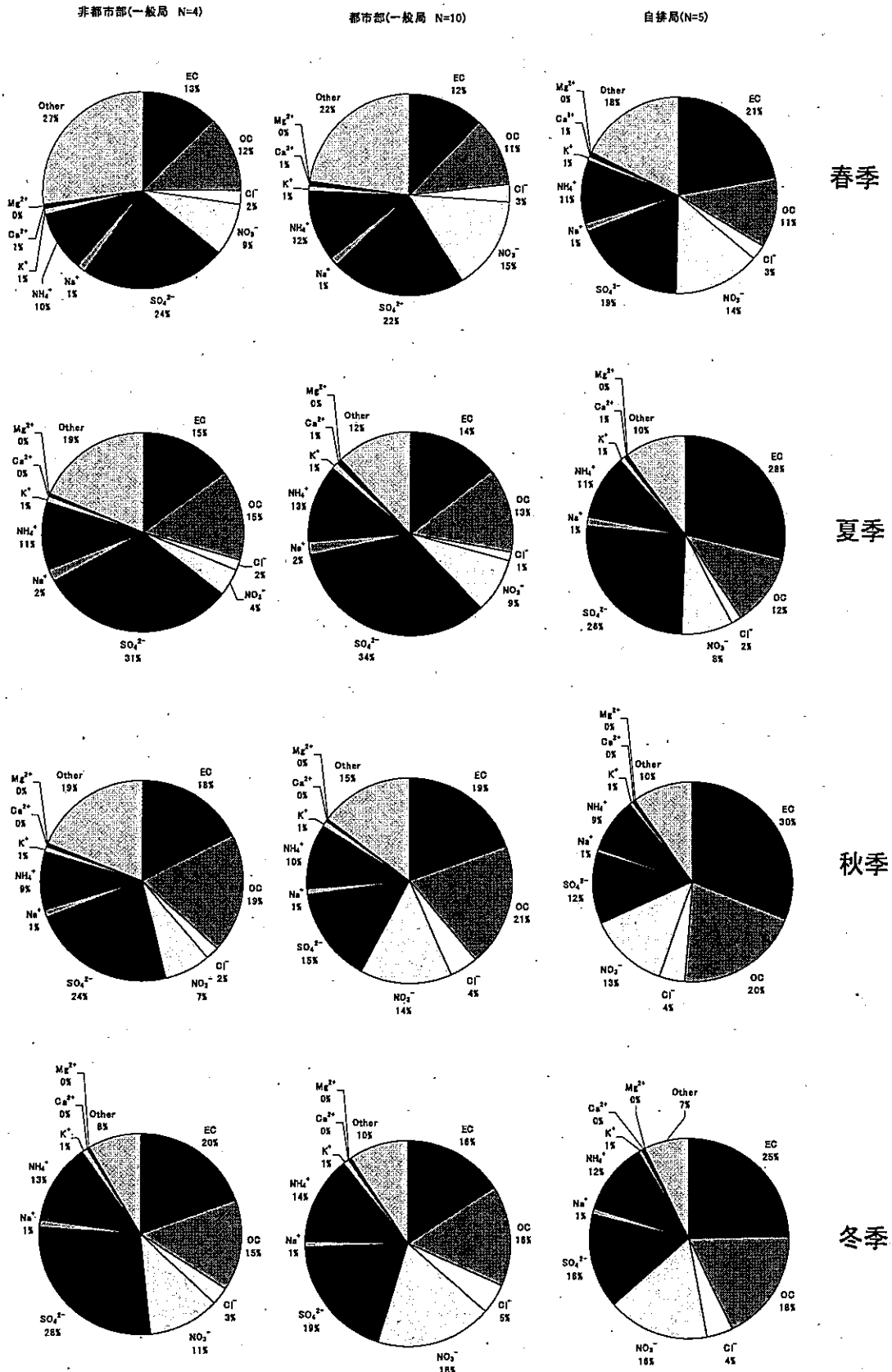
機種名	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月	9 月	10 月	11 月	12 月	1 月	2 月	3 月
機種 A					●				○			
機種 B			●							○	○	
機種 C					●							○
機種 D			●									○
機種 E			●								○	
機種 F						●				○		
機種 G					●							○

凡例：●最大値、○最小値



※Other：質量濃度から炭素及びイオン成分濃度を引いたもの

図2 PM_{2.5} (SASS) 成分組成割合 (平成13~18年度の年平均値)
(出典：曝露影響調査報告書)



※Other: 質量濃度から炭素及びイオン成分濃度を引いたもの

図3 PM_{2.5} (SASS) 成分組成割合 (平成13~18年度の季節別平均値)

(出典: 曝露影響調査報告書)

表 2 黄砂観測時のSPM及びPM_{2.5}(SASS)の調査結果(平成14年4月)

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

調査日	宮城県仙台市						大阪府守口市						福岡県福岡市					
	SPM		PM _{2.5} (SASS)			黄砂観測(仙台)	SPM	PM _{2.5} (SASS)			黄砂観測(大阪)	SPM	PM _{2.5} (SASS)			黄砂観測(福岡)		
	質量濃度	質量濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	○	質量濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	○	質量濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	○		
平成14年4月10~11日	148.8	60.0	3.3 (6.6%)	3.3 (6.5%)	0.59 (1.2%)	○	98.4	54.2	3.8 (9.1%)	2.9 (7.0%)	0.23 (0.6%)	○	156.4	61.8	3.3 (6.6%)	2.7 (5.5%)	0.32 (0.6%)	○
平成14年4月11~12日	87.0	41.0		4.7 (20.7%)	0.11 (0.5%)	○	39.3	29.8	4.4 (10.7%)	9.6 (23.3%)	0.18 (0.4%)	○	68.8	37.9	2.8 (6.7%)	11.6 (28.1%)	0.36 (0.9%)	○
平成14年4月12~13日	24.4	20.8	2.5 (11.0%)	6.6 (16.3%)	0.23 (0.6%)		33.8	31.0	2.8 (6.7%)	6.4 (15.6%)	0.26 (0.6%)	○	79.6	48.7	1.4 (5.5%)	7.9 (31.4%)	0.33 (1.3%)	○
平成14年4月13~14日	32.3	24.2	6.6 (16.3%)	7.1 (25.4%)	0.33 (1.2%)		61.8	51.7	3.4 (11.7%)	4.4 (15.1%)	0.13 (0.4%)	○	58.5	33.6	1.3 (6.0%)	4.2 (18.6%)	0.37 (1.6%)	○
平成14年4月14~15日	35.3	30.9	2.9 (10.5%)	2.8 (13.2%)	0.22 (1.1%)		48.7	38.7	2.6 (11.0%)	3.6 (15.4%)	0.13 (0.5%)		42.8	25.2	2.3 (11.0%)	3.8 (17.9%)	0.17 (0.8%)	
平成14年4月15~16日	62.5	49.8	1.8 (8.7%)	2.0 (11.6%)	0.06 (0.6%)		72.0	43.3	2.0 (16.7%)	2.7 (22.5%)	0.07 (0.4%)		46.2	25.2	3.4 (22.5%)	2.2 (14.6%)	0.05 (0.5%)	
平成14年4月16~17日	53.9	37.8	1.4 (8.0%)	2.4 (11.6%)	0.06 (0.6%)		39.8	29.3	2.1 (12.0%)	4.7 (27.0%)	0.07 (0.4%)		62.8	22.5	2.7 (22.5%)	3.2 (22.4%)	0.05 (0.4%)	
平成14年4月17~18日	30.3	17.9	1.0 (10.0%)	2.4 (22.8%)	0.05 (0.5%)		39.0	28.6	2.1 (12.0%)	2.1 (12.0%)	0.07 (0.4%)		47.3	22.1	2.6 (11.0%)	2.7 (12.0%)	0.07 (0.4%)	
平成14年4月18~19日	25.3	17.4	1.8 (8.7%)	2.8 (13.2%)	0.22 (1.1%)		26.8	22.2	2.6 (11.0%)	3.6 (15.4%)	0.13 (0.5%)		33.6	17.7	3.4 (22.5%)	2.2 (14.6%)	0.07 (0.5%)	
平成14年4月19~20日	30.3	24.5	1.4 (8.0%)	2.0 (11.6%)	0.06 (0.6%)		31.1	24.8	2.0 (16.7%)	2.7 (22.5%)	0.07 (0.4%)		29.5	24.9	2.7 (22.5%)	3.2 (22.4%)	0.05 (0.5%)	
平成14年4月20~21日	29.8	15.5	1.0 (10.0%)	2.4 (22.8%)	0.05 (0.5%)		17.9	15.5	2.1 (12.0%)	4.7 (27.0%)	0.07 (0.4%)		25.6	13.4	2.7 (22.5%)	3.2 (22.4%)	0.05 (0.5%)	
平成14年4月21~22日	37.4	18.6	1.0 (10.0%)	2.4 (22.8%)	0.05 (0.5%)		11.0	8.8	2.1 (12.0%)	2.1 (12.0%)	0.07 (0.4%)		31.0	16.5	2.7 (22.5%)	3.2 (22.4%)	0.05 (0.5%)	
平成14年4月22~23日	20.0	10.2	1.0 (10.0%)	2.4 (22.8%)	0.05 (0.5%)		18.0	12.5	2.1 (12.0%)	2.1 (12.0%)	0.07 (0.4%)		24.9	17.7	2.7 (22.5%)	3.2 (22.4%)	0.05 (0.5%)	
平成14年4月23~24日	16.0	10.6	1.0 (10.0%)	2.4 (22.8%)	0.05 (0.5%)		27.8	22.1	2.1 (12.0%)	2.1 (12.0%)	0.07 (0.4%)		22.6	10.8	2.7 (22.5%)	3.2 (22.4%)	0.05 (0.5%)	

※黄砂観測に○がついている日は、気象庁の各観測地点で黄砂が観測された日

※SPMの日平均値はPM_{2.5}(SASS)の測定期間とあわせた「12時~翌12時」の値

※イオン成分のカッコ内の数値はPM_{2.5}(SASS)質量濃度の2日間平均に対するイオン成分の濃度の割合

(出典: 曝露影響調査報告書)

表3 黄砂観測時のSPM及びPM_{2.5}(SASS)の調査結果(平成14年11月)

単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$

調査日	宮城県仙台市					大阪府守口市					福岡県福岡市						
	SPM 質量 濃度	PM _{2.5} (SASS)			黄砂 観測 (仙台)	SPM 質量 濃度	PM _{2.5} (SASS)			黄砂 観測 (大阪)	SPM 質量 濃度	PM _{2.5} (SASS)			黄砂 観測 (福岡)		
		質量 濃度	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻			Ca ²⁺	質量 濃度	NO ₃ ⁻			SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	質量 濃度		NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
平成14年11月6~7日	6.7	6.1	2.0	1.5	<0.05		18.1	20.1	3.9	2.7	0.12		52.3	40.9	2.8	8.5	0.15
平成14年11月7~8日	17.5	18.8	(16.0%)	(12.4%)	(0.4%)		47.2	44.8	(11.9%)	(8.4%)	(0.4%)		35.1	26.9	(8.3%)	(25.2%)	(0.4%)
平成14年11月8~9日	26.0	23.2	2.3	1.7	0.07		16.4	18.2	1.0	1.5	<0.05		12.3	11.2	1.1	2.6	0.07
平成14年11月9~10日	4.2	3.3	(17.4%)	(13.2%)	(0.5%)		9.5	9.5	(7.1%)	(10.9%)	(0.4%)		15.3	10.2	(10.1%)	(24.6%)	(0.6%)
平成14年11月10~11日	8.7	8.8	3.1	1.8	<0.05		27.9	29.4	3.2	3.9	0.11		14.4	13.9	1.7	5.1	0.24
平成14年11月11~12日	24.6	20.4	(21.3%)	(12.1%)	(0.3%)		49.6	42.0	(8.9%)	(10.9%)	(0.3%)		66.9	39.7	(6.3%)	(19.2%)	(0.9%)
平成14年11月12~13日	20.0	14.6	0.9	1.7	0.08		81.7	50.8	1.6	3.1	0.35	○	73.4	34.8	1.5	2.8	0.30
平成14年11月13~14日	4.6	3.9	(9.8%)	(18.1%)	(0.9%)		17.4	18.5	(4.6%)	(8.9%)	(1.0%)	○	30.5	17.9	(5.8%)	(10.7%)	(1.1%)
平成14年11月14~15日	7.7	8.1	0.9	1.5	<0.05		32.2	31.5	2.0	3.0	0.15		68.1	43.8	3.4	4.6	0.17
平成14年11月15~16日	8.7	6.7	(12.0%)	(19.7%)	(0.7%)		14.7	15.6	(8.7%)	(12.9%)	(0.6%)		16.8	13.9	(11.8%)	(15.8%)	(0.6%)
平成14年11月16~17日	19.2	14.3	1.0	1.9	0.11		14.7	14.8	4.0	2.9	0.12		28.3	19.6	1.9	3.2	0.08
平成14年11月17~18日	28.9	18.0	(6.2%)	(11.5%)	(0.7%)		36.2	36.8	(15.5%)	(11.2%)	(0.5%)		25.4	18.3	(10.2%)	(17.1%)	(0.4%)
平成14年11月18~19日	7.1	8.0	0.7	1.4	<0.05		16.4	18.3	2.6	3.7	0.18		27.5	19.9	2.5	2.7	0.10
平成14年11月19~20日	13.8	10.3	(8.0%)	(15.3%)	(0.5%)		31.9	33.0	(10.2%)	(14.2%)	(0.7%)		43.7	32.4	(9.6%)	(10.5%)	(0.4%)

※黄砂観測に○がついている日は、気象庁の各観測地点で黄砂が観測された日

※SPMの日平均値はPM_{2.5}(SASS)の測定期間とあわせた「12時~翌12時」の値

※イオン成分のカッコ内の数値はPM_{2.5}(SASS)質量濃度の2日間平均に対するイオン成分の濃度の割合

(出典: 曝露影響調査報告書)

2 評価方法等の根拠について

(1) 評価方法案等の根拠

項 目		根 拠	
有効データ数（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。	
有効データ数（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。	
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。	
評価 基準	傾き	FEM	JIS Z 8851にも類似規定があるが、同JISは標準測定法のサンプリングについて規定したものであり、FEMは標準測定法と自動測定法の等価性の判断に用いるものであるため、FEMを引用。
	切片		
	相関係数		

(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における実績について、資料2の2-3(1)イの試験方法の評価に用いるデータの精査と必要データ数に記載した方法で、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。

FRM (秤量湿度 35%)		機種 A			機種 B			機種 C				
濃度	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
機種 D		機種 E			機種 F			機種 G				
濃度	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

3 自動測定機の精度管理方法について

設置した後の自動測定機の精度管理方法については、以下のとおりとする。なお、この内容は、実際の運用面に関する事項であることから、今後、「常時監視マニュアル」の改訂を行い、その中に詳細について記載していくこととする。

(1) 校正方法等

自動測定機の校正方法については、原則として校正用粒子を使用した標準測定法との同時測定（動的校正）を行うこととする。

しかし、設置管理者が日常的に動的校正を行うのは困難であり、測定原理上、等価入力による校正が可能なことから、感度を維持するための日常的な校正については、等価入力をを用いた静的校正によってもよい。

ただし、静的校正はあくまでも検出器の感度及び演算制御部の作動状況の確認を行うものであるため、捕集系まで含めた測定機全体の性能を調べるためには、試料大気を用いて標準測定法との同時測定による確認（動的試験）を行うことが望ましく、機器の使用開始時、修理時など必要に応じて動的試験を行うこととする。なお、動的試験において同時測定を行う場合、標準測定法は等価と確認された自動測定機を用いることができることとする。

(2) 自動測定機の精度を確保するための点検項目

測定精度を確保するための自動測定機の点検については、基本的に浮遊粒子状物質（SPM）における点検項目に準拠することで足りると考えられる。

ただし、PM_{2.5}に特化した項目として、気温、気圧及び相対湿度の指示値の確認及び調整が必要である。