別添２

中央環境審議会大気環境部会

微小粒子状物質測定法専門委員会報告

平成 21 年 9 月

目　　次

はじめに..... 1

１．微小粒子状物質の測定法の基本的考え方..... 2

２．標準測定法..... 3
2-1　標準測定法の満たすべき基本的条件..... 3
2-2　標準測定法のサンプリング及び秤量の条件と手順..... 5
2-3　標準測定法における誤差について..... 8
2-4　一般的事項..... 9

３．標準測定法の等価法として用いる自動測定機が満たすべき基本的条件.....10

４．標準測定法の等価法として用いる自動測定機の等価性評価.....13
4-1　等価性評価の基本的考え方.....13
4-2　並行試験及び等価性評価の実施主体等.....13
4-3　試験方法及び評価方法.....13

５．まとめと今後の課題.....19

委員名簿
審議経過

参考資料

はじめに

本専門委員会では、国内外の文献調査や各種測定機による並行測定試験の結果を含む「大気中の微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）の測定方法について」（微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）測定法評価検討会報告：平成 20 年 12 月）に加え、これまでのモニタリング結果、並行測定試験の追加調査結果等を踏まえ、環境大気中の微小粒子状物質の標準測定法、標準測定法の等価法として用いる自動測定機が満たすべき基本的条件、自動測定機の等価性の評価方法等について審議を行ってきたが、このほど、その成果を取りまとめたので、ここに報告する。

１．微小粒子状物質の測定法の基本的考え方

従来、諸外国や我が国で環境基準が設定されてきた粒子状物質（TSP（総浮遊粒子状物質）、PM_{10}（粒径 10 μm , 50 %カット）、SPM（粒径 10 μm 以上 100 %カット）等）の環境大気中質量濃度の測定法としては、測定原理が最も基本的であるとともに機械的な測定誤差が少ない、ろ過捕集による質量濃度測定法（以下「フィルタ法」という。）が各国で標準測定法とされてきた。

$PM_{2.5}$についても、フィルタ法は基本的な測定法であり、欧州を含む諸外国においては、$PM_{2.5}$（粒径 2.5 μm , 50 %カット）を測定する標準測定法として、米国 EPA の連邦標準測定法（Federal Reference Method, FRM）に準じたフィルタ法が用いられている。また、我が国においても、「大気中微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）測定方法暫定マニュアル」（平成 12 年策定、平成 19 年改定。以下「$PM_{2.5}$ 暫定マニュアル」という。）で FRM に準じたフィルタ法が示され、国及び地方公共団体の調査研究において広く用いられている。

微小粒子は粗大粒子に比べ湿度や気温等の影響を大きく受けるが、FRM は、水分や半揮発性物質の影響によるデータの差異を極力取り除けるよう細部まで規格化されている測定法である。

以上のことから、我が国の微小粒子状物質の標準測定法として、FRM に準じたフィルタ法を採用することが適当である。測定の対象は、環境基準の設定に当たっての指針値設定の考え方を踏まえ、$PM_{2.5}$とする。

一方、フィルタ法は労力がかかることに加え、得られる測定値が日平均値のみであり、かつ、秤量のため測定結果を得るまでに最短でも数日を要する。したがって、日常的な監視や効果的な対策の検討のために必要となる濃度の時間変動等を迅速に把握するためには、自動測定機による測定が有用である。

常時監視において自動測定機を用いるに当たっては、標準測定法であるフィルタ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ものを導入すべきある。

$PM_{2.5}$ の自動測定機は、現在、開発や改良が活発に進められているところであることから、測定原理だけではなく、機種の違いによって標準測定法との等価性は大きく異なる可能性がある。このため、等価性の評価は、自動測定機の機種ごとに標準測定法との並行測定試験によって行われることが適当であり、そのための適切な試験方法及び評価方法を定めるとともに、その運用体制を整備することが必要である。

標準測定法及び自動測定法において測定可能とすべき日平均値の範囲については、測定機器の精度や、曝露の状況を踏まえ、2～200 μg/m^3 が妥当と考えられる。

なお、標準測定法及び自動測定法はそれぞれ一定の誤差が許容されるが、環境基準値付近の濃度範囲を高い精度で測定できることが要求される。

また、自動測定機によって得られる 1 時間値については、現段階ではフィルタ法との等価性の確認が困難であるため、参考値として取り扱うことが適当であるが、発生源や長距離輸送による移流の影響を検討するためには、今後とも 1 時間値の精度の確保について検討が進められることが望ましい。

２．標準測定法

標準測定法であるフィルタ法は、サンプラにより一定流量でフィルタ上に試料を捕集し、その後、一定の秤量条件の下で、試料採取前後のフィルタの質量差を求めることで、質量濃度を算定する方法である。

標準測定法は 2-1 に示す基本的条件を満たすべきとし、そのサンプリング及び秤量の手順は 2-2 に示すとおりとすることが適当である。

2-1　標準測定法の満たすべき基本的条件

（１）分粒装置の特性

分粒装置の特性は 50%カットオフ径が 2.5 μm であることとする。分粒装置の性能としては、JIS Z 8851 で規定されているように、50 %分粒径が 2.5±0.2 μm、80 %分粒径に対する 20 %分粒径の比で規定する傾きが 1.5 以下を満たすこととする。

この条件を満たす分粒装置として代表的なものは、FRM で承認されているインパクタ方式やサイクロン方式がある。

分粒装置は、慣性衝突や遠心力といったその原理から、安定した吸引流量の確保が重要となるが、これらの分粒装置は 16.7 L／分に設定すればその分粒特性が確保される構造となっている。なお、$PM_{2.5}$ の分粒性能を確保するため、$PM_{2.5}$ 分粒装置の前段に PM_{10} の分粒装置が設置されるのが一般的である。

（２）外気との温度差

フィルタ保持部と外気との許容温度差は±5 ℃以内とする。

フィルタ保持部の温度が外気温より高い場合は、半揮発性物質の揮散が進行するため質量濃度を過小評価する可能性があり、外気温より低い場合には、半揮発性物質の吸着が進行するため質量濃度を過大評価する可能性がある。このため、フィルタ保持部と外気との温度差を一定の範囲内に抑える必要があり、FRM で規定されているように±5 ℃以内とする。

この条件は、試料採取後も半揮発性物質の揮散や吸着の影響を抑えるため、捕集した試料を回収するまで常に維持されなければならない。

（３）フィルタの材質

フィルタは、撥水性が高く、ガス吸着や吸湿が少なく、十分な強度を有する必要があるため、フィルタの材質は十分な強度を持つ PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）とし、詳細は 2-2（１）アに示すとおりとする。

（４）吸引流量

吸引流量は、原則として分粒装置の設定流量とし、実流量制御及び実流量表示を行うこととする。

流量の制御及び表示については、米国において、$PM_{2.5}$ が人体に曝露される状況に近い条件で濃度を把握するという考え方に基づき、実流量による流量制御及び表示が行われており、我が国もこれを採用する。

（５）恒量条件及び天秤の感度

フィルタの恒量化（以下「コンディショニング」という。）及び秤量条件については、FRM の規定を踏まえ、温度 21.5±1.5 ℃、相対湿度 35±5 %とし、コンディショニング時間は 24 時間以上とする。

測定結果の再現性を高めるためには、秤量の精度が重要である。秤量時の相対湿度については、我が国の $PM_{2.5}$ 暫定マニュアルにおいては、SPM の秤量条件である 50±5 %とされていたが、特に水分の影響を受けやすい $PM_{2.5}$ の測定においては、影響の小さい 35±5 %の条件の方が 50±5 %よりも秤量値の再現性が高い。このため、測定データの信頼性を確保するためには 35±5 %とすることが望ましいと考えられる。FRM も 30～40 %とされているところである。

また、秤量に用いる天秤の感度は 1 μg 感量のものを用いることとする。

FRM に準拠したサンプラの吸引流量は 1 m^3/時間であり、フィルタ法の測定濃度範囲の下限値 2 μg/m^3 の測定において捕集される粒子状物質の質量は 50 μg 程度である。一般に、測定値の精度を保つためには測定値の 1/10 の値が測定可能であることが求められることから、1 μg 感量の天秤を用いることが望ましい。

（６）測定濃度範囲

測定濃度範囲については、2 μg/m^3 を下限値とし、高濃度域としては少なくとも 200 μg/m^3 程度まで精度を確保できることとする。

測定濃度範囲の下限値については、FRM において、24 時間採取を実施した場合 2 μg/m^3 とされている。下限値は我が国の人為起源由来粒子の影響が少ないと考えられる地域の濃度を測定できるよう設定することが必要であるが、当該地域に相当する地域においてこれまでに実施してきた測定結果では、それぞれの地点の日平均値の最小値は 2～3 μg/m^3 であることから、下限値を 2 μg/m^3 とすれば十分に測定可能と判断される。

測定精度を確保すべき高濃度域に関しては、フィルタの圧力損失等を考慮すると、200 μg/m^3 程度が適当であると考えられる。また、環境省が平成 13 年度から 18 年度にかけて実施した自動車排出ガス測定局 5 地点を含む全国 19 地点の自動測定機による $PM_{2.5}$ 濃度測定結果では、日平均値で 200 μg/m^3 を超えた日はなかったことから、高濃度域の条件を 200 μg/m^3 とすれば、ほぼ国内すべての地点に適応できるものと考えられる。

2-2　標準測定法のサンプリング及び秤量の条件と手順

（１）標準測定法のサンプリング手順

ア　サンプラ

標準測定法に用いるサンプラ（以下「サンプラ」という。）は、図１に掲げる構成のものであって、次の条件を具備しているものとする。

- 試料大気導入口：大気中に浮遊する粒子状物質を分粒装置へ導くときの粒子損失が少ない構造のものであること。また、侵入した雨滴などが分粒装置まで到達しないように、雨滴捕集器を付けることが望ましい。
- 試料大気導入管：測定値に影響を及ぼす物質を発生させない材質でなければならない。
- 分粒装置：分粒装置の性能としては、50 %分粒径が 2.5±0.2 μm、80 %分粒径に対する 20 %分粒径の比で規定する傾きが 1.5 以下を満たすこと。
- フィルタ保持部：フィルタ保持部はフィルタを容易に交換でき、かつフィルタの破損及び空気漏れを生じないものであること。
- フィルタの材質：
  - ①　捕集効率は、0.3 μm の粒子を用いて標準流量で吸引した時の捕集効率が 99.7%以上であること。
  - ②　フィルタのポアサイズは 2 μm、厚みは 30～50 μm であること。
  - ③　サポートリング付きの場合は、その材質はポリメチルペンテン（PMP）又はこれと同程度に化学的に安定で吸湿性の低い材質とし、厚みは 0.38±0.04 mm、外径 46.2±0.25 mm、幅は 3.68 mm（＋0.00 mm, －0.51 mm）であること。
  - ④　有効吸引面積がフィルタ全面積の 7 割以上確保されること。
- 吸引ポンプ：吸引流量は分級に必要な吸引流量の 1.5 倍以上、吸引圧力－30kPa 以上であること。
- 温度計：実環境において分解能が 0.1 ℃を確保すること。
- 大気圧計：実環境において分解能が 0.1 kPa を確保すること。
- 表示部：表示部は、採気取開始日時、採気取終了日時、瞬間吸引実流量、大気温度、ろ過後の空気温度及び大気圧を表示できるものであること。
- 記録部：記録部は、表示部に表示されるデータを採気取終了後 1 日以上記録できるものであること。

以上の条件については、概ね JIS Z 8851 に規定されており、これに従うことが適当と考えられる。

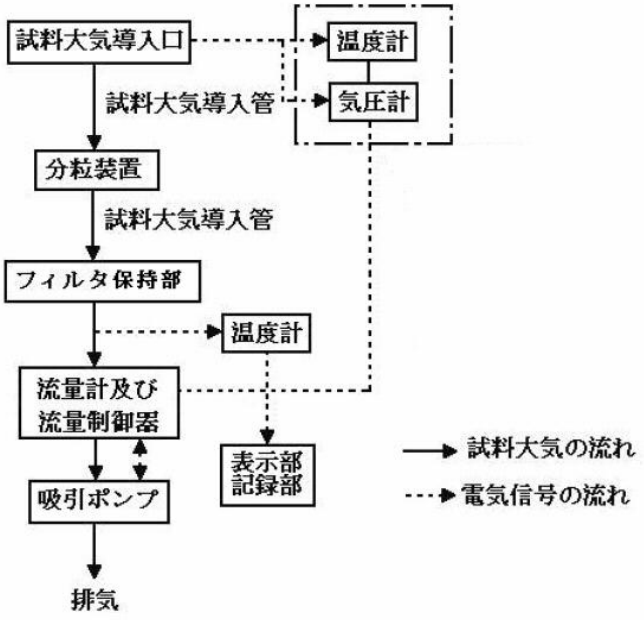


図１　サンプラの基本構成

イ　サンプリング手順

(a) サンプラの設置と漏れ試験

後述の 3-1 に示すようにサンプラを設置したのち、試料採取口（又は分粒装置）から吸引ポンプまでの流量制御回路（バイパス回路）を含む試料採取系について漏れ試験を実施する。漏れ試験の実施方法については使用する採取装置により異なることから、使用する装置のマニュアルに従って実施する。

(b) フィルタの設置とサンプリング条件設定

前秤量済みのフィルタを装着したフィルタホルダを、空気漏れが生じないように固定し*1、装着したフィルタの番号を記録する。次に大気吸引流量を分粒装置の設計流量に設定し、その他必要な測定条件パラメータの設定、確認及び記録を行う。また、試料採取地点の気象要素、周辺の状況等の必要事項を記録する。

(c) サンプリングの開始と終了

試料大気の採取を開始し、採取開始時刻を記録する。採取時間は 24±1 時間を原則とする。稼働が安定した段階で採取装置の作動状況を確認し、それらの各種パラメータ（吸引実流量、フィルタ部温度など）について記録を行う。

採取終了後、終了時刻を記録し、積算実流量及び各種パラメータを記録する。

(d) サンプルの回収と運搬

フィルタホルダから採取済みのフィルタを取り外し、フィルタ用収納容器に入れる。

収納容器は、フィルタを汚染させることがなく、また、ふた等がフィルタの捕集面に接触しない構造でなくてはならない。

試料採取後のフィルタは遮光したフィルタ用収納容器に入れ、さらにチャック付きポリ袋等に入れ、冷暗状態が保てる方法でできるだけ速やかに運搬する。運搬後は、採取後のフィルタのコンディショニングの開始まで、4 ℃以下で冷暗保管する。試料

採取後のフィルタの秤量は、可能な限り速やかに行う*2。

（＊1）前秤量から 30 日以内のフィルタを用いる。
（＊2）採取後 7 日以内に運搬を行った上で、運搬までの期間を含め、10 日以内に秤量を行う。何らかの理由により 10 日以内に秤量ができない場合は、採取後 30 日以内には秤量を行い、測定結果及び保存期間を明記する。

（２）秤量条件及びその手順

ア　秤量条件

フィルタの秤量条件(コンディショニング時も含む。)については、温度 21.5±1.5 ℃、相対湿度 35±5 %とし、コンディショニング時間は 24 時間以上とする。また、秤量に用いる天秤の感度は 1 μg 感量のものを用いることとする。フィルタの材質として規定されている PTFE は帯電性が高いため、秤量に当たっては有効な静電気除去を行う。

イ　秤量の手順

(a) ラボブランクの用意

同一ロットの参照用フィルタとして、ラボブランク用フィルタを 3 枚以上保管しておく。

(b) フィルタの秤量操作

フィルタは、上記の秤量条件に保たれたコンディショニングルームに 24 時間以上放置した後、トレーサビリティの取れた標準分銅によって校正されている感度 1 μg の精密天秤を用いて、以下のとおり秤量操作を行う。なお、毎日の感度確認は天秤の内部分銅により実施する。

① 秤量に際しては、天秤の窓を閉め、フィルタを置かない状態で指示値がゼロで安定していることを確認後、フィルタを置いて窓を閉め、指示値が安定するまで待って 1 μg の単位まで秤量する。このとき安定化後から秤量までの時間は一定とする。

② 秤量値を記録後、フィルタを取り除いて窓を閉めたときの天秤の戻り値を確認する。戻り値が一定の範囲にない場合はその秤量値は破棄し、再度同じ操作をくり返し、戻り値が一定の範囲内に収まったときの値を 1 回目の秤量値として記録する。

③ 上記操作を再度行い、2 回の秤量値の差が±3 μg 以内になるまで秤量を繰り返す。秤量値は 2 回の秤量の算術平均値とする。

フィルタを取り除いた後の戻り値については、$PM_{2.5}$ の濃度が 2 μg/m^3 から環境基準値付近の濃度において 10 %の誤差で測定するには±3 μg 以内であることが望ましく、さらに精度よく測定するために戻り値の 2 分の 1 の値を直前の秤量値から差し引いて補正する。ただし、試料捕集量が 300 μg 以上である場合には戻り値が±1 %以内であればゼロとみなしてもよいこととする。

なお、天秤に付随するオートゼロ機能の中には±3 μg を超えていてもゼロとするものがあるため注意する必要がある。

秤量に影響を及ぼす要素としては温度、湿度、気圧によるものが最も大きく、それ以外に振動、静電気等があげられる。これらの要素の影響が小さければ天秤は安定するはずであり、頻繁にゼロ点が一定の範囲から外れる場合は、秤量操作を中止し原因の排除に努めなければならない。

秤量は、ラボブランク用フィルタ、サンプル用フィルタの順番で実施し、秤量開始時間、終了時間、室温、秤量湿度の記録を行う。前秤量の終了したサンプル用フィルタはフィルタ収納用容器に入れ、さらにチャック付きのポリ袋等に入れた状態で、使用するまでコンディショニングルームに保管する。

試料採取後のフィルタは速やかに 4 ℃以下で冷暗所に保管する。ラボブランク用フィルタもサンプル用フィルタと同様に扱うが、コンディショニングの開始まで冷凍保管することなくそのままコンディショニングルームに保管する。

（３）質量濃度の算定

次式により質量濃度を算定する。

$$C = \frac{(We - Wb - WL)}{V}$$

C: $PM_{2.5}$ の質量濃度（μg/m³）
We：採取後のフィルタの質量（μg）
Wb：採取前のフィルタの質量（μg）
WL: ラボブランク用フィルタの（採取後秤量値－採取前秤量値）の算術平均値（μg）
V: 積算実流量（m³）

（４）校正方法等

ア　流量校正

流量計は定期的に指示値の点検､調整を行う｡流量指示値は基準流量計に対して±2 %以内でなければならない。これを超えている場合には、校正済み流量計と交換するか、清掃、調整(校正)、修理等を実施する。なお、点検及び調整はフィルタを装着した状態で行う。

イ　天秤の校正

トレーサビリティの取れている標準分銅を用いて校正を行う。

2-3　標準測定法における誤差について

標準測定法における誤差要因の主な要素と考えられるのは以下のとおりである。

ア　サンプラにおける誤差
- ･分粒装置
- ･吸引流量

イ　秤量における誤差
- ･恒量時の温度・湿度条件
- ･天秤の安定性

ウ　その他

・フィルタの運搬　　等

FRM においては、モニタリングの精度について、全体として、標準偏差と平均値の比で表わされる変動係数で 0.10 以下とされており、測定法に求められている各条件や手順は、この精度を満たすように規定されている。

一方、我が国において行われた精度保証及び精度管理の向上を目的とした「環境大気モニタリング適正化事業」の報告においては、環境影響評価や環境管理のための DQO（Data Quality Objectives）は、一般的に環境基準値付近での誤差が±10 %以内とされている。

このため、特に環境基準値付近の濃度範囲を精度よく測定できるようにする必要があり、$PM_{2.5}$ の測定に係る誤差については、環境基準値付近で±10 %以内を確保するよう努めることが適当であると考えられる。

なお、誤差要因のうち、測定値に与える影響が大きいと考えられる秤量誤差と流量誤差について、環境濃度の変化に対する誤差を計算すると、秤量誤差が±3 μg 以内であれば、測定対象範囲のすべてにおいて 10 %以内に収まっていた。

また、環境省が実際に 2 回実施した 10 台の並行測定試験の結果、1 回目は変動係数 0.031（平均濃度 7.2 μg/m^3、標準偏差 0.224 μg/m^3）、２回目は変動係数 0.032（平均濃度 12.4 μg/m^3、標準偏差 0.400 μg/m^3）であったことから、この精度の確保は可能であると考えられる。

2-4　一般的事項

（１）サンプラの設置条件

サンプラは、水平な状態に設置し、設置面等から舞い上がる粉じんの影響を受けないように、試料大気導入口の高さは地上 3 m 以上 10 m 以下とする。ただし、地上より 10 m 以下では地域代表性が得られないと判断される場合は、30 m を超えない範囲で実態に応じた適切な高さに設置する。

また、サンプラの設置場所は、上空や周囲が十分に開けている必要があり、周辺に他の試料空気導入口や採取装置その他設置物等がある場合は、それらの影響を避けるために、それら設置物等より 1 m 以上離して設置することが望ましい。

（２）試料大気導入管の取付条件

吸着等による $PM_{2.5}$ 粒子の損失を防ぐため、試料大気導入口と粒子捕集部は鉛直管で連結させ、試料大気導入口から粒子捕集部までの最大長さは 5 m 以下、分粒装置出口から粒子捕集部までの長さは最大 1.5 m 未満とする。

測定局舎屋内にサンプラを設置する場合には、試料大気導入管は局舎の天井を貫通させて取り付けることが通常必要となる。

３．標準測定法の等価法として用いる自動測定機が満たすべき基本的条件

標準測定法の等価法として用いる自動測定機が満たすべき基本的条件としては、標準測定法を踏まえ、次に掲げるものとすることが適当である。

（１）物理量と質量の関係及び標準測定法との関係

測定される物理量が質量と一定の関係にあること、又は測定される物理量と質量との補正関係が明確であることが必要である。

また、標準測定法との並行測定試験において良好な直線的関係を有すること、及び両者の測定値の差が一定の範囲にあることが必要となる。

なお、現在、粒子状物質の質量濃度自動測定に用いられている測定原理は、フィルタ振動法（TEOM（Tapered Element Oscillating Microbalance）法)、β 線吸収法、光散乱法の他、複数の測定原理を組み合わせたものがあるが、これら以外の原理を妨げるものではない。

（２）分粒装置の特性

分粒装置を有する機種は、標準測定法と同様に、分粒装置の特性は 50 %カットオフ径が 2.5 μm であることとする。また、分粒装置の性能としては、JIS Z 8851 で規定されているように、50 %分粒径が 2.5±0.2 μm、80 %分粒径に対する 20 %分粒径の比で規定する傾きが 1.5 以下を満たすこととする。

また、分粒装置を有しないものについては、上述の分粒装置の性能と同等の性能を有することが必要となる。

なお、標準測定法と同様に、自動測定機の分粒装置は、吸引流量が 16.7 L／分に設定されているものが多く用いられているが、各機種の特性をいかすために、分粒後、試料の一部のみを捕集するものや、試料の一部を補正に用いるタイプのものなども開発されている。

（３）平均化時間（時間分解能）

自動測定機の平均化時間は 24 時間とする。

標準測定法であるフィルタ法においては、日平均値（24±1 時間連続捕集）を得ることとされているため、等価法としても日平均値が得られればよい。一方、発生源対策のためには、現行の SPM 自動測定機と同様に 1 時間値の出力（記録）が可能であることが望ましい。現在のところ、フィルタ法で 1 時間採取による質量濃度を得ることは困難であり、自動測定機によって得られる 1 時間値については等価性の確認ができないため、参考値として取り扱うこととする。

（４）測定濃度範囲

測定濃度範囲は日平均値として 2～200 μg/m^3 が測定可能であることとする。

標準測定法においては日平均値が得られることから、その等価法として用いる自動

測定機においても日平均値を算出することになる。このため、測定濃度範囲も標準測定法と同等のものであることが望ましい。

このうち、下限値については、各メーカーで行われている空試験のばらつきを見ると、各機種における1時間値の下限値は3 μg/m^{3}程度である。一方、自動測定法の測定原理から考えると、$PM_{2.5}$濃度が非常に低い場合、TEOM法は半揮発物質の損失等により、β線吸収法は核種崩壊の確率誤差により、光散乱法は電気信号の乱れにより、それぞれ1時間単位の測定結果が負の値となることがある。

1時間値が負の値となった場合、上述のように負の値となることに妥当な根拠が見いだせる場合には、これを強制的にゼロとして処理した上で24時間値を算出すると、24時間値にプラス側の偏りを持たせることになり、正確でなくなる。このため、負の値をそのままの値として24時間分のデータを平均すれば、ばらつきを1時間値より大幅に小さくすることができ、偏りもなくなり、結果として、24時間値（日平均値）としては下限値2 μg/m^{3}までの測定が可能と考えられる。

なお、1時間値の出力（記録）を行う場合、過去に1時間値として700～800 μg/m^{3}以上の高濃度が出現した例もあるため、1時間値としては1000 μg/m^{3}程度の濃度が測定可能であることが望ましいと考えられる。しかしながら、測定濃度範囲を広くすることは測定精度の低下につながるため、その場合は日平均値の測定濃度範囲の下限値である2 μg/m^{3}の精度が確保されるよう留意する必要がある。また、精度を確保するために独立した複数の測定範囲を備えるなどの設定も必要である。

（５）点検及び校正方法

各測定原理に基づく点検及び校正に係る技術的方法が確立されており、定期的な点検により測定値の恒常性が維持されることとする。

（６）機差

同機種の自動測定機を複数台同時に測定（並行測定）したときの日平均値の差が一定の範囲にあることとする。

（７）吸引流量

標準測定法と同様に、吸引流量は原則として分粒装置の設定流量とし、実流量制御及び実流量表示を行うこととする。

（８）相対湿度の変化への対応

除湿装置の装着等、相対湿度の変化による質量濃度の変化を抑制するための機能を有することが望ましい。

$PM_{2.5}$の主要成分は、燃焼による一次発生粒子や、反応性の高いガス状物質が大気中で光化学反応すること等により生成する二次粒子であるとされており、水可溶性が高く吸湿性、潮解性を有する粒子が多く存在する。潮解点以上の相対湿度では、フィルタ上に捕集された$PM_{2.5}$粒子中に存在する硝酸塩や硫酸塩などにおいて潮解による

吸湿が生じていることが考えられる。また、カルボン酸等に代表される二次有機エアロゾルの多くは吸湿性を持ち、成分によっては無機塩と比べて低い相対湿度でも水分を取り込むと考えられる。

このため、従来の SPM の質量濃度測定と比較して、$PM_{2.5}$ の測定は相対湿度の影響をより顕著に受けることになる。また、このことは自動測定機とフィルタ法の両方において起きると考えられるが、フィルタ法ではフィルタを調湿してから秤量するのに対し、自動測定機は調湿せずに試料の測定を行うため、相対湿度の影響をより大きく受けると考えられ、特に高温多湿となる我が国の夏季において、相対湿度は測定値に大きな影響を与える。

標準測定法であるフィルタ法との等価性を確保するためには、相対湿度の変化への対応が必要となる。相対湿度を一定値以下に保つ手法としては何種類かあるが、$PM_{2.5}$ 捕集部（検出部）を加熱する方法では、水分だけではなく半揮発性物質の揮散による質量損失を招くおそれがある。また、清浄乾燥空気を試料大気に混合し、見かけの相対湿度を低下させる又は一定値以下に保つ手法については、試料大気中の $PM_{2.5}$ 粒子及び捕集した試料に含まれる半揮発性物質が清浄乾燥空気を混合させることによって揮散するおそれがある。拡散除湿管を用いた除湿法は半揮発性物質の損失は少ないが、除湿能力が低く、相対湿度が高い時に対応しきれない可能性がある。

除湿及び調湿方法にはそれぞれ一長一短があるが、従来型の機器に除湿装置を付加したものについて追加並行試験を行った結果、標準測定法との等価性の向上が認められた機種が多く、技術的な改良により対応可能と考えられる。

４．標準測定法の等価法として用いる自動測定機の等価性評価

4-1　等価性評価の基本的考え方

標準測定法であるフィルタ法の等価法として自動測定機を用いて測定する場合には、上述の基本的条件を満たすことが必要であることに加え、等価性を確認するための適切な評価方法を確立する必要がある。

等価性評価の基本的な考え方は、あらかじめ定められた条件下において、基準となる標準測定法に基づく測定結果と評価対象となる自動測定機との並行測定試験結果が、評価方法に規定される許容範囲にあるか否かを判断することである。なお、評価は機種ごとに行うこととする。

自動測定機の等価性を評価するためには、変化しうるすべての条件において標準測定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、そのような条件を人工的に作り出すことは現時点では困難であるため、フィールドでの実環境大気による並行測定試験を行うことが最も有効な方法と考えられる。なお、並行測定試験の実施条件については、試験実施主体の負担も考慮し、許容可能な範囲で簡略化することが必要である。

4-2　並行測定試験及び等価性評価の実施主体等

並行測定試験及び等価性の評価については、相当の費用負担が必要である一方で、中立性を確保しつつ効率よく実施する必要があることから、当初は、環境省が中心となって行う試験・評価に自動測定機の各製造メーカーが参画する体制で行うことが適当と考えられる。

4-3　試験方法及び評価方法

標準測定法であるフィルタ法と自動測定機の等価性の評価は、以下の考え方に従って行うことが適当である。

なお、以下は、標準測定法と等価性を持つ自動測定機の機種を当初選定するための評価方法を示すものであり、個々の測定地点に測定機を設置した後に行う精度管理方法については、別途定める必要がある。

（１）試験方法

ア　並行測定試験の実施時期及び場所

等価性の評価を行うための並行試験は、低濃度域から高濃度域まで可能な限り広い範囲において行うことが望ましい。また、$PM_{2.5}$ の測定には湿度や温度が影響を及ぼし、特に、$PM_{2.5}$ の主要成分である硫酸塩の多湿条件下での水分の吸着、硝酸塩の高温でのガス化といった影響を与える。$PM_{2.5}$ の成分調査の結果によると、硫酸塩は夏に多く、硝酸塩は冬に多い傾向がみられる。

以上のことを踏まえ、並行測定試験の実施条件として、これら $PM_{2.5}$ の測定に影響を及ぼす要因が特徴的な時期及び場所を選定する。

具体的には、実施時期については、異なる成分及び気象条件における測定への対応を評価する観点から、夏季と冬季の 2 回とし、実施場所については、低濃度域から高濃度域までの幅広い濃度条件における測定への対応を評価する観点から、自動車排出ガス測定局又は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、及び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の 2 か所で実施すれば、この要件を満たすと考えられる。

なお、測定地点の選定に当たっては、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必要がある。

イ　機器の設置条件等

(a) 試験に用いる機器の台数

試験を効率よく実施する観点から、標準測定法で用いるサンプラ及び自動測定機ともに 2 台とする。

(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、相互に影響が生じないように各々1～2 m 離して設置することとする。

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 以下とする。

(c) 試料採取（測定）時間

サンプラ：24±1 時間とする。

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とする。

ウ　評価に用いるデータの精査と必要データ数

評価に用いる測定結果は、試験に用いる機器の機差が一定の範囲内にあるものを有効とし、有効データの割合が、標準測定法及び評価対象の自動測定機による測定結果ともに測定期間中に 80 %以上を確保するものとする。なお、有効データの濃度範囲は可能な限り均等にばらついていることが望ましい。

評価に用いる有効データの判定方法及び必要な有効データ数については、等価性評価の方法にもよるが、一例を以下に示す。

(a) 評価に用いるデータ（有効データ）

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 台のサンプラによる標準測定法に基づく測定結果の平均値（Ri）と 2 台の自動測定機による測定結果の平均値（Ci）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 による測定値（R_1i）を 2 倍した（$2R_1i$）と、測定日 i の 2 つの測定値の和（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 による測定値（R_2i）を 2 倍した値（$2R_2i$）

と、測定日 i の 2 つの測定値の和（R_1i+R_2i）との比が 0.95～1.05 の範囲にある日を有効とし、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、かつその日の測定値が 2～200 μg/m^3 の範囲内にある場合、2 台のサンプラによる測定値（R_1i, R_2i）の算術平均値を測定日 i の標準測定法による値（Ri）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 による測定値（C_1i）を 2 倍した値（$2C_1i$）と、測定日 i の 2 つの測定値の和（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 による測定値（C_2i）を 2 倍した値（$2C_2i$）と、測定日 i の 2 つの測定値の和（C_1i+C_2i）との比が 0.92～1.08 の範囲にある日を有効とし、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 台の自動測定機による測定値（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（Ci）とする。

(b) 評価に必要なデータ数

上記ウ(a)に示した有効データを、それぞれの試験の実施時期及び場所において 20 組以上ずつ確保する。

（２）評価方法

等価性の評価においては、標準測定法と自動測定法それぞれの測定値の回帰式が、一定の範囲内で原点を通る直線性を確保する観点から、米国では、連邦等価測定法（Federal Equivalent Method, FEM）と呼ばれる方法で評価を行っている（p17 参照）。この方法は、評価に用いるために精査したデータについて、回帰計算を行い、その結果得られた回帰式の傾き、切片及び相関係数が、いずれも一定の基準内にあった自動測定機の機種を標準測定法の等価法として用いることができるものと判断する方法であり、比較的少数のデータで判断できる利点がある。

しかしながら、現在の方法では、標準測定法の誤差が考慮されていないため、自動測定機の誤差の許容範囲が小さくなっていること、また、一次回帰の特性から回帰式の切片の値が高濃度の測定値の影響を受けて大きくなり、結果として、等価性の判定が必要以上に厳しくなるおそれがある。

標準測定法の誤差を考慮した手法に改善するためには、共分散構造モデルあるいは構造関係モデルと呼ばれる統計モデルを適用する必要がある。しかし正規線形モデルを用いている限り、精密なモデルを適用しても測定誤差の濃度依存性を考慮することはできない。EPA ではこれを考慮して切片の許容範囲を測定範囲下限と同等まで大きくしているが、これによって低濃度データが多いと判定が甘くなり、高濃度データが増えると判定が厳しくなるという特性を持っている。

これらの問題を改善するため、例えば、切片の評価は高濃度の測定値を除いて行い、傾きの評価は全データで行うなどの工夫をすることによって、簡便な等価性判定法として用いることが考えられる。

一方、$PM_{2.5}$ の測定値のばらつきは一般にランダムであり、濃度域によって大きさが

変わるほか、測定手法によってもその挙動が異なる。そのため、これらの測定法の特性を考慮した等価性の評価手法を用いることも考えられる。

具体的な手法としては、品質管理の考え方をもとにした評価方法が挙げられる。この方法は、測定値に偏りがなく、データのばらつきがランダムであれば、測定法の特性なども考慮して任意に管理限界を設定し、判定を行うことができる。ただし、一般的には判定に多数のデータが必要であり、並行試験の負担が増大する可能性がある。

品質管理の考え方をもとにした評価方法の一例を p18 に示す。

いずれの方法も利用可能と考えられるが、実際にどちらの方式を用いるのか、また、その具体的な評価式、評価基準などについては、さらに詳細な検討の上で決定することが適当である。その際には、環境基準値（特に 98 パーセンタイル値）付近の精度が確保されていることを的確に判定できる手法とすることが重要である。

連邦等価測定法（Federal Equivalent Method, FEM）**による評価方法**

米国では Federal Register 40 CFR Parts 53 and 58 において連邦等価測定方法（FEM）が規定されている。標準測定法との並行比較試験の結果から求められる一次回帰式（x：標準測定法、y：自動測定機）の切片、傾き及び相関係数について評価基準が示されている。$PM_{2.5}$ 自動測定機の評価基準は以下のとおりである。

【評価基準】

- 傾き（slope）：1±0.1
- 切片：15.05－(17.32×slope)から 15.05－(13.20×slope)の範囲にあること。
  ただし、－2.0～2.0 の範囲にあること。
- 相関係数：標準測定法による測定値の変動係数（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 CCV ≤ 0.4 の場合は、相関係数 ≥ 0.93
  ② 0.4 ≤ CCV ≤ 0.5 の場合は、相関係数 ≥ 0.85+ 0.2 × CCV
  ③ CCV ≥ 0.5 の場合は、相関係数 ≥ 0.95

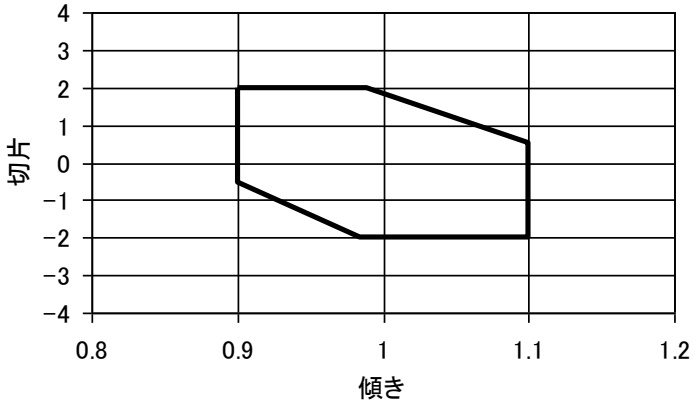


図２　傾きと切片の許容範囲

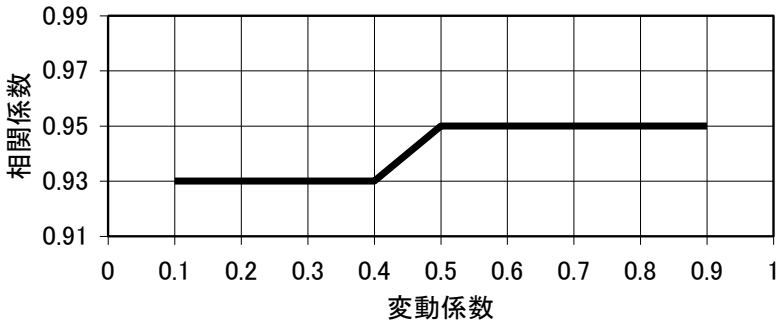


図３　相関係数の最小限度

参考資料：U.S.Environmental Protection Agency, 2006. Federal Resister 40 CFR Parts 50 and 58 Revision to Ambient Air Monitoring Regulations.

品質管理の手法をもとにした評価方法の例

2 台の自動測定機による測定値の平均 m_{yi} と 2 台の標準測定法の測定値 m_{xi} のすべてあるいは一部が管理限界線の中にあるときに両者を等価とみなす方法。

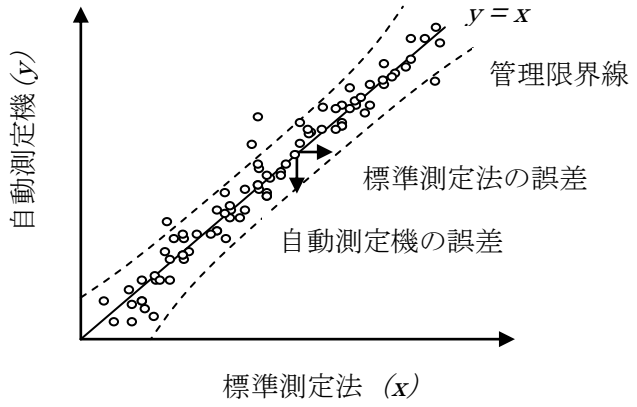


図４　品質管理の手法をもとにした評価方法の概観図

この評価方法では標準測定法及び自動測定機の両方の測定誤差を考慮している。この基準を満たせば標準測定法と等価な自動測定機の測定値は一定の誤差の範囲内にあると考えられる。

ただし、$PM_{2.5}$ 測定における誤差 E は次のような構造であると仮定する。

$$E = \sqrt{a^2 + b^2 m^2} \qquad \text{式(1)}$$

a：低濃度域での誤差

b：濃度に依存する誤差

m：濃度

このとき、自動測定機の測定値が標準測定法の測定値に対して偏りがなく（$E[m_{xi}]=E[m_{yi}]$）、仮に分散も等しい（$\mathrm{Var}[m_{xi}]=\mathrm{Var}[m_{yi}]$）とすれば、自動測定機と標準測定法は差がないとの仮説のもとでは、近似的に平均 0, 分散 $\sigma^2(m_{xi})$ の正規分布にしたがう。したがって、

$$z_i = \frac{(m_{yi} - m_{xi})^2 + \dfrac{(y_{1i} - y_{2i})^2}{2}}{\sigma^2(m_{xi})} \qquad \text{式(2)}$$

は、自由度 2 のカイ二乗分布に従う。

この仮説は $z_i > \chi^2(2, 1-\alpha)$ ならば棄却される（自動測定機と標準測定法は差がある）。ここで $\chi^2(2, 1-\alpha)$ は、自由度 2 のカイ二乗分布の上側 α 点である。

したがって、すべての測定値が限界内に入ることを要請する場合には、自動測定の第 i 測定結果 m_{yi} の管理限界値は次のように設定される。

$$m_{xi} \pm \sqrt{\chi^2(2,1-\alpha) \times \sigma^2(m_{xi}) - \frac{(y_{1i} - y_{2i})^2}{2}} \qquad \text{式(3)}$$

なお、評価に用いる測定値の個数や管理限界値の設定の考え方によって、具体的な評価方法は変わりうる。

５．まとめと今後の課題

以上、微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）の標準測定法、その等価法として用いる自動測定機が満たすべき基本的条件及び等価性評価方法等について取りまとめた。我が国は欧米より湿度が高いなど気象条件が異なり、水分や揮発性物質の影響を受けやすい $PM_{2.5}$ の測定には困難が伴うが、並行試験の結果などを見ると、今般取りまとめた方法により正確な濃度測定が可能と考えられる。今後、$PM_{2.5}$ による大気汚染の状況を的確に把握するため、速やかに自動測定機の等価性評価を行うとともに、地方公共団体において監視測定体制の整備を進める必要がある。

なお、従来の $PM_{2.5}$ 暫定マニュアルに示されている測定法は、フィルタ法については本報告に示す標準測定法と測定条件が異なっており、また自動測定機については標準測定法との等価性の評価が行われていないものであることから、測定結果を比較する際には留意する必要がある。

$PM_{2.5}$ の測定法に関する今後の検討課題としては、以下の点があげられる。

○　大気中の $PM_{2.5}$ 濃度を正確に測定するためには、測定機の信頼性の確保が極めて重要であり、自動測定機については、等価性の評価とともに、設置後の精度管理についても適切に行われる必要がある。

精度管理の方法については、従来の SPM の測定方法と異なる点に留意しつつ、「環境大気常時監視マニュアル」で定める必要がある。

また、測定値の信頼性を確保し、全国的に統一した精度管理が実施されるためには、標準測定法と自動測定機との等価性の評価、測定機の動的校正、専門的技術の実務研修などを行うリファレンスセンター（仮称）の整備を検討すべきである。

○　$PM_{2.5}$ の空間濃度分布を把握することは、発生源周辺の住民の健康影響の観点からも重要である。しかしながら、フィルタ法や自動測定機による測定を同時に多地点で実施することは、機材の確保や費用の面で困難である。このため、安価に $PM_{2.5}$ の濃度を把握できる簡易測定法の開発を進めることが望ましい。

なお、開発に当たっては、季節によって半揮発成分の揮散の影響により簡易測定法と標準測定法との間で $PM_{2.5}$ の質量濃度や成分組成が異なる可能性があることに留意して検討を行う必要がある。

○　$PM_{2.5}$ の自動測定機については、一層の技術開発により精度及び感度の向上が期待される。また、$PM_{2.5}$ の測定については、我が国では実績が少ないことから、測定結果の蓄積や新たな測定機の開発といった進展を踏まえ、測定法や等価性の評価方法を検証し、必要に応じて見直しを行うことが望ましい。

○　本報告は、環境大気中の $PM_{2.5}$ の質量濃度を日常的に測定するための方法について審議した結果を取りまとめたものであるが、今後、効果的な $PM_{2.5}$ 削減対策の検討に資するよう、大気中の $PM_{2.5}$ の成分分析についても継続的に実施し、$PM_{2.5}$ の発生源の推定、大気中挙動や二次粒子の生成機構の解明等に活用していくことが重要である。

なお、現在行われている成分分析は 24 時間単位のものが一般的であるが、削減対策の検討等のためのシミュレーションを精度良く行うため、その結果と比較しうる 1 時間単位での成分分析結果が得られる機器の開発及び普及が望まれる。

中央環境審議会大気環境部会
微小粒子状物質測定法専門委員会委員名簿

委　　員	○	坂本　和彦	埼玉大学大学院理工学研究科教授
臨時委員		岩崎　好陽	(社)におい・かおり環境協会会長
		浦野　紘平	横浜国立大学大学院環境情報研究院特任教授
		小林　悦夫	(財)ひょうご環境創造協会顧問
		若松　伸司	愛媛大学農学部教授
専門委員		指宿　堯嗣	(社)産業環境管理協会常務理事
		田邊　　潔	独立行政法人国立環境研究所化学環境研究領域上級主席研究員
		内藤　季和	千葉県環境研究センター主席研究員
		西川　雅高	独立行政法人国立環境研究所環境研究基盤技術ラボラトリー環境分析化学研究室長
		三笠　　元	(社)日本環境技術協会常務委員
		溝畑　　朗	大阪府立大学産学官連携機構特認教授
		森　　淳子	長崎県環境保健研究センター企画情報課専門研究員

○：委員長

中央環境審議会大気環境部会
微小粒子状物質測定法専門委員会審議経過

第１回　平成２１年２月２７日
（１）微小粒子状物質測定法専門委員会の設置について
（２）微小粒子状物質測定法に関する取組について
（３）今後の検討課題について
（４）その他

第２回　平成２１年４月３日
（１）微小粒子状物質の測定法の基本的考え方及び標準測定法について
（２）自動測定機による測定法について
（３）その他

第３回　平成２１年５月２９日
（１）微小粒子状物質の測定法の基本的考え方及び標準測定法について
（２）自動測定機による測定法について
（３）その他

第４回　平成２１年６月１６日
（１）微小粒子状物質測定法専門委員会報告（案）について
（２）その他

第５回　平成２１年８月２７日
（１）「微小粒子状物質に係る環境基準の設定について（答申案)」の別添２（微小粒子状物質測定法専門委員会報告(案)）に対するパブリックコメントの結果について
（２）その他

参考資料

Ⅰ　微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）測定法について.....参１

Ⅱ　微小粒子状物質に係るモニタリングの状況.....参５

Ⅲ　米国連邦標準測定法（FRM）における誤差要因の主なもの.....参８

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.....参 10

Ⅴ　川崎市における並行試験時の FRM の機差.....参 12

Ⅵ　標準測定法における機差の確認試験の結果.....参 13

Ⅶ　川崎市における並行測定試験の結果.....参 17

Ⅷ　川崎市における成分分析（四季調査）の結果.....参 20

Ⅸ　自動測定機並行測定試験の追加調査結果.....参 21

Ⅹ　自動測定機の等価性評価に関する参考資料.....参 27

Ⅰ　微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）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量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サ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 法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 β 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（$PM_{2.5}$）測定方法暫定マニュアル」に基づき、TEOM 法、β 線及法及び光散乱法による測定が実施されている。

（１）TEOM 法について

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。

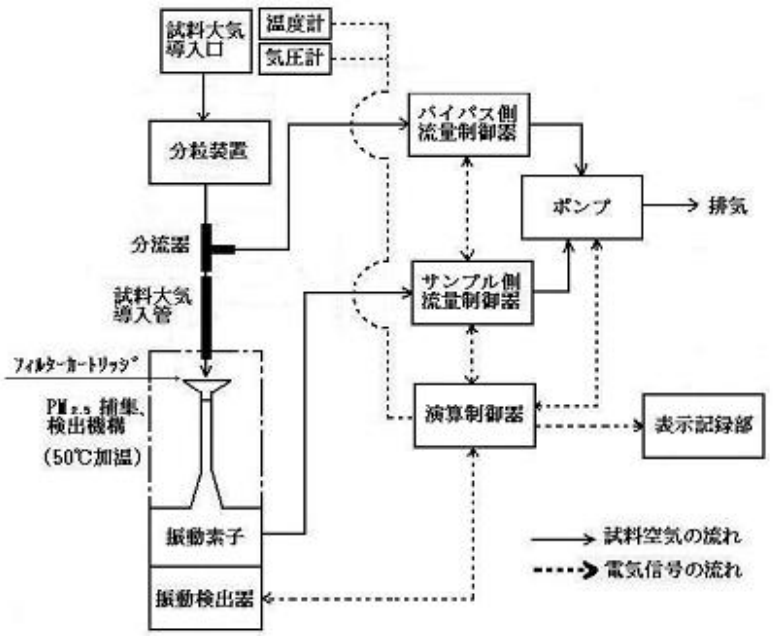


図１　TEOM 法による自動測定機の概略図

（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時間ごと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。

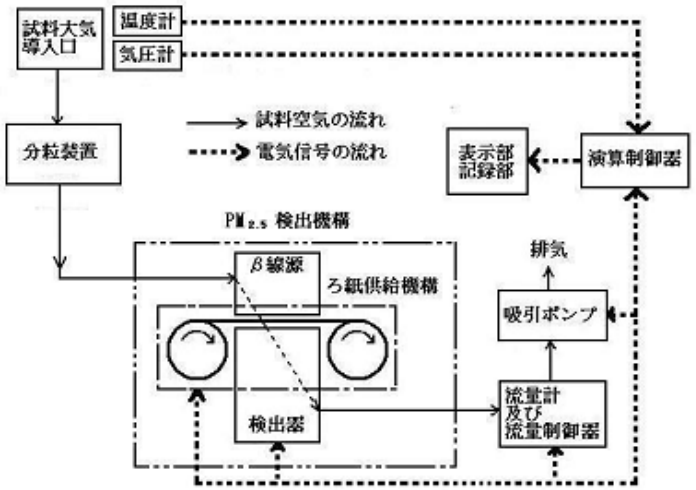


図２　β線吸収法による自動測定機の概略図

（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。

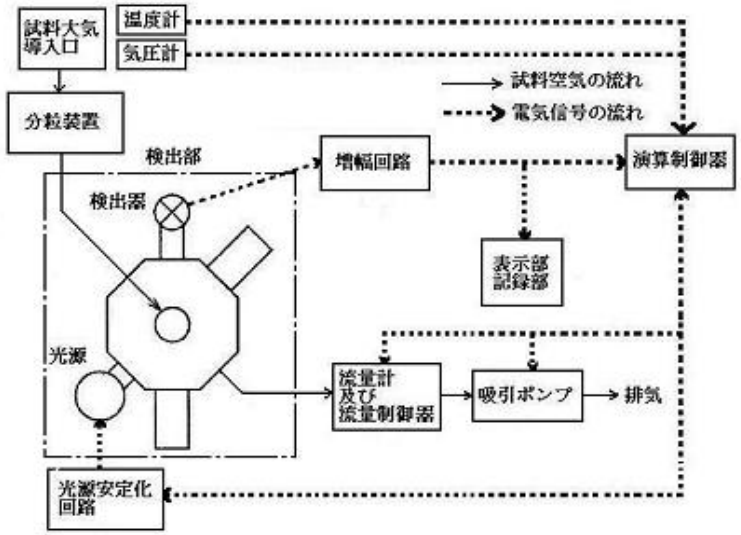


図３　光散乱法による自動測定機の概略図

３．除湿装置

$PM_{2.5}$ の測定においては、粒子中の成分が吸湿することによる質量の増加が指摘されている。例えば硫酸アンモニウムのように潮解性を有する物質は、水分を取り込むことにより質量が過大評価されやすい。同様のことは無機の塩類だけではなく二次有機エアロゾルでも生じることがある。したがって、自動測定機において標準測定法と等価な測定値を得るために、$PM_{2.5}$ 質量濃度測定における相対湿度の影響の低減を目的として、試料大気導入管への除湿装置の取り付け等により、相対湿度の変化による質量濃度の変化を抑制する機能を備えることが有効であると考えられる。現在、$PM_{2.5}$ 測定装置に用いられている除湿装置は次の 3 つの方式があり、それぞれ一長一短がある。

（１）加熱法

検出部までの試料大気導入管をヒーターにより加熱して相対湿度を下げる方法で、川崎市で行った追加試験でもこの方法を採用した機器が最も多かった。機種によっては試料大気導入管内の相対湿度をセンサにより測定し、相対湿度をあらかじめ定めた値（35 %, 40 %, 50 %など）以下となるように加熱制御するものと、常時一定の温度（35 ℃あるいは 45 ℃）で加熱する方法の二つがある。加熱温度によっては、水分だけではなく半揮発性物質の揮散による質量損失を招くおそれがあるため、温度制御には十分な注意が必要である。

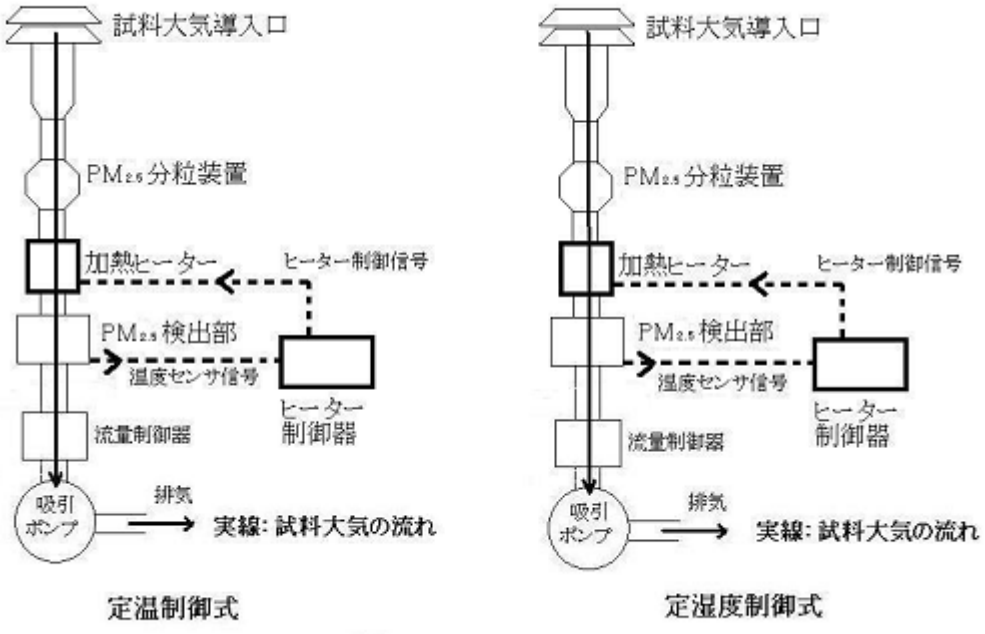


図４　加熱法による除湿装置の概略図

（２）拡散管法

吸湿性の高分子膜（フッ素化ポリオレフィンのスルホン化合物）で製作したチューブを利用した除湿装置で、チューブの内側に試料大気、外側に乾燥空気をそれぞれ流通させ、試料ガス中の水分を選択的に吸収して排出する。原理上拡散管の通過時間を長くとる必要があるため低流量（3.0 L/min あるいは 1.2 L/min）で、高感度な検出原理を採用している機器に用いられている。自動測定機によっては拡散除湿管を常時作動させている機種と、相対湿度 60 %で乾燥空気を流通させるように制御している機種とがある。電源の必要がなく、半揮発性物質の損失は少ないが、除湿能力が低く、相対湿度が高い時に対応しきれない可能性があることに留意する必要がある。

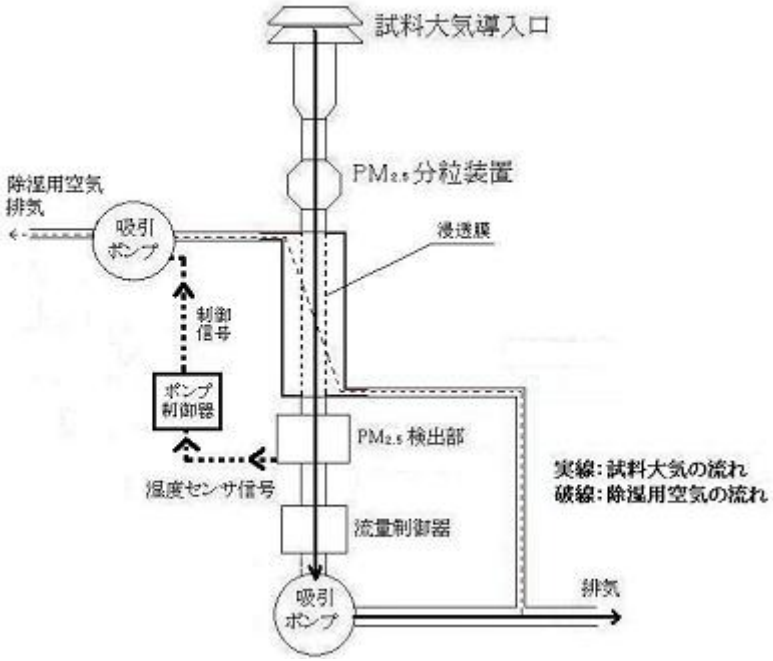


図５　拡散管法による除湿装置の概略図

（３）希釈法

試料大気導入管に粒子を含まない清浄乾燥空気を混入させることにより、相対湿度を下げる方法で、現行でこの方式を採用している機種は希釈倍率を 2 倍にしている。構造的には、$PM_{2.5}$ 捕集フィルタ通過後の試料大気の一部を除湿して清浄乾燥空気とし、試料大気に混合させて検出部へ導入するものであり、清浄乾燥空気の混合分だけフィルタを通過する空気の体積が増大する。結果として試料大気中の $PM_{2.5}$ 粒子及び捕集した試料に含まれる半揮発性物質が揮散するおそれがあることに留意する必要がある。

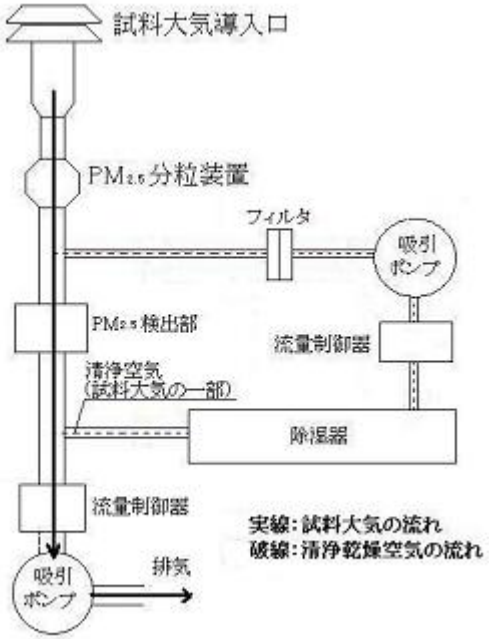


図６　希釈法による除湿装置の概略図

Ⅱ　微小粒子状物質に係るモニタリングの状況

１　大気中 $PM_{2.5}$ 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、$PM_{2.5}$ 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（β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、$PM_{2.5}$ 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β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 [※1] を導入、現在は 22 箇所で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、$PM_{2.5}$ 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、β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[※2]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β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 $PM_{2.5}$ 質量濃度及びβ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。$PM_{2.5}$ 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。

$PM_{2.5}$／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。

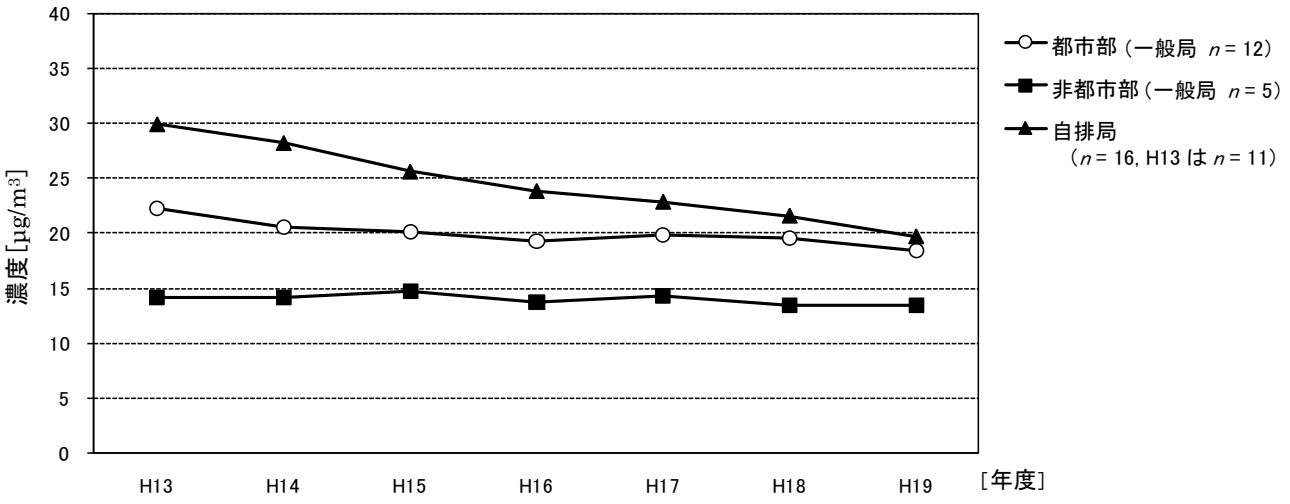


図１　$PM_{2.5}$ 質量濃度（TEOM 法）の年平均値の推移

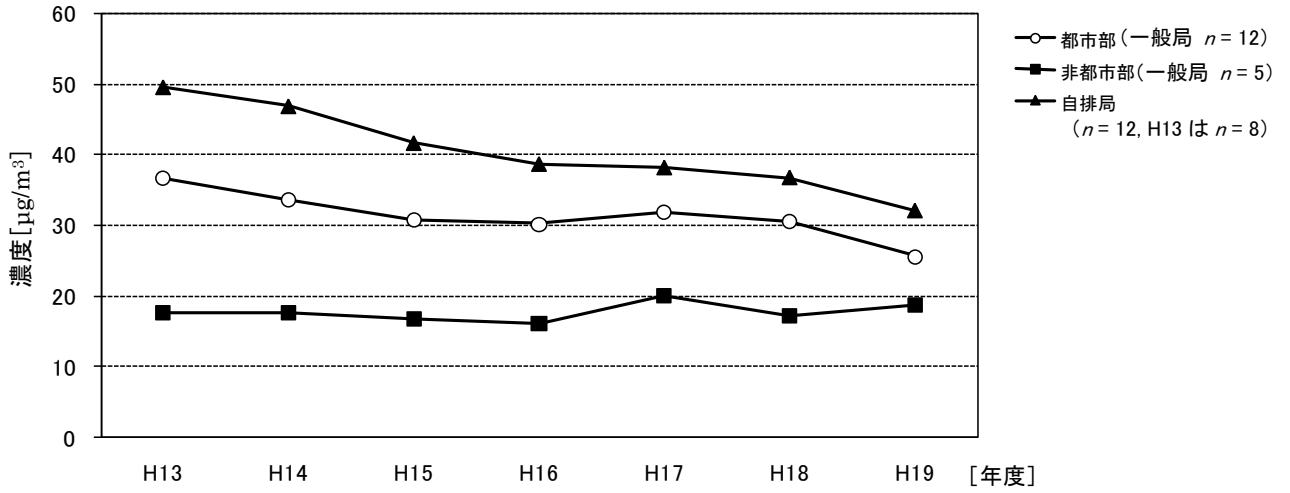


図２　SPM 質量濃度（β 線吸収法）の年平均値の推移

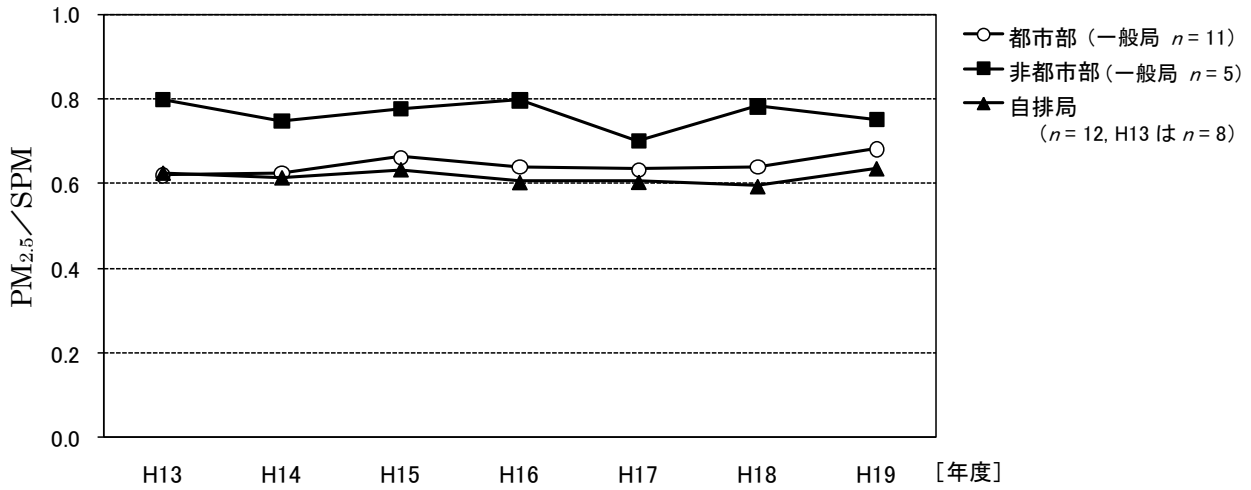


図３　$PM_{2.5}$／SPM 比の年変動

○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 ℃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	宮城県涌谷町国設箟岳	H12 年度	TEOM（50 ℃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	
	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	TEOM（50 ℃加温）
	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 $PM_{2.5}$ 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）	$PM_{2.5}$モニタリングの稼働における精度は変動係数で 0.10 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 25 cm 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 20 μg 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 20 μg 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、16.67 L/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 0.02 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± 1 μg 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）	捕集期間の環境大気の平均相対湿度が 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。 ・湿度コントロール：24 時間で、± 5 %以内 ・調整時間：24 時間以上 ○秤量方法 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。 サンプリング後のフィルタ調整及び秤量は、サンプ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。 ○フィルタブランク 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。 ○ラボラトリブランク 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。

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± 3 μg（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 L/min±2%とした。

1.3. 環境濃度

誤差を推定する $PM_{2.5}$ 環境濃度を次の 7 条件とした。

2, 5, 10, 15, 20,25 および 35 μg/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 : $PM_{2.5}$ 環境濃度（μg/m^3）

a : 天秤の秤量誤差（μg）

b : 流量の誤差（± 2 %）

ただし、16.7 L/min で 24 時間の捕集をしたと仮定（総吸引量 24 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 μg/m^3 の場合（試料量約 48 μg）

	-2 %	設定流量	+2 %
-3 μg	95.7	93.8	91.9
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 μg	108.4	106.3	104.2

表 2　環境濃度 5 μg/m^3 の場合（試料量約 120 μg）

	-2 %	設定流量	+2 %
-3 μg	99.5	97.5	95.6
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 μg	104.6	102.5	100.5

表 3　環境濃度 10 μg/m³ の場合（試料量約 240 μg）

	-2 %	設定流量	+2 %
-3 μg	100.8	98.8	96.8
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 μg	103.3	101.3	99.3

表 4　環境濃度 15 μg/m³ の場合（試料量約 360 μg）

	-2 %	設定流量	+2 %
-3 μg	101.2	99.2	97.2
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 μg	102.9	100.8	98.9

表 5　環境濃度 20 μg/m³ の場合（試料量約 480 μg）

	-2 %	設定流量	+2 %
-3 μg	101.4	99.4	97.4
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 μg	102.7	100.6	98.7

表 6　環境濃度 25 μg/m³ の場合（試料量約 600 μg）

	-2 %	設定流量	+2 %
-3 μg	101.5	99.5	97.5
理論捕集試料量	102.0	100.0	98.0
+3 μg	102.6	100.5	98.5

表7　環境濃度35 μg/m³の場合（試料量約840 μg）

	-2 %	設定流量	+2 %
-3μg	101. 7	99. 6	97. 7
理論捕集試料量	102. 0	100. 0	98. 0
+3μg	102. 4	100. 4	98. 4

(3)　まとめ

秤量誤差が±3 μg であれば、最も誤差の大きい環境濃度が 2 μg/m³ の条件も含め、全体の誤差は±10 %以内に収まると推定される。

Ⅴ　川崎市における並行試験時の FRM の機差

表１　川崎市における並行試験時の濃度範囲別の FRM 機差

日平均値の濃度範囲（μg／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 μg／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×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。

Ⅵ　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

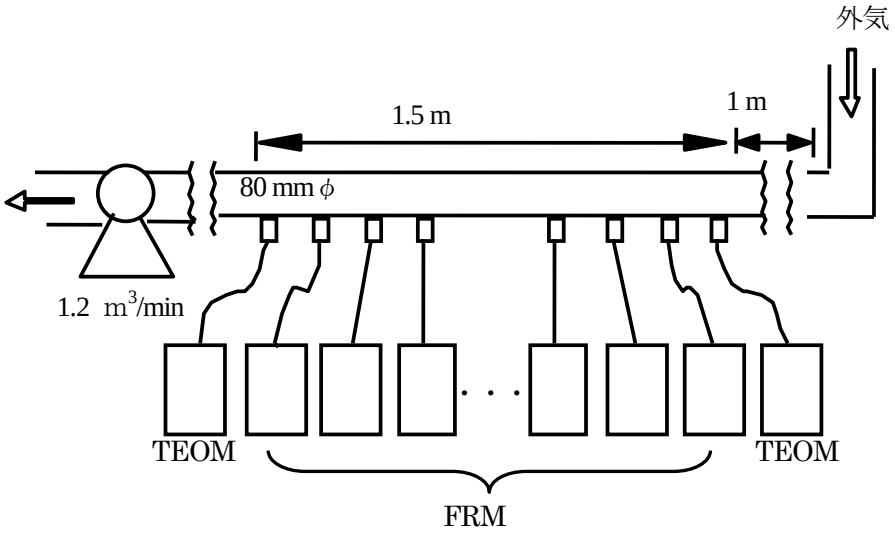
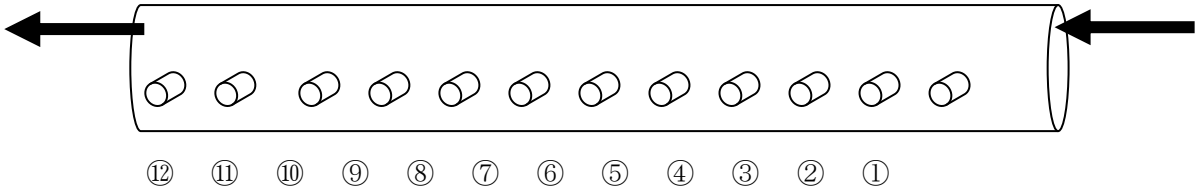


図１　FRM サンプラの並行試験の概要

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、分粒装置の配管はすべて 2.6 m 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 PM2.5（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ー)

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：1 μg 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 $PM_{2.5}$ 濃度は最大値が 20 μg/m³、最小値が 5 μg/m³ 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

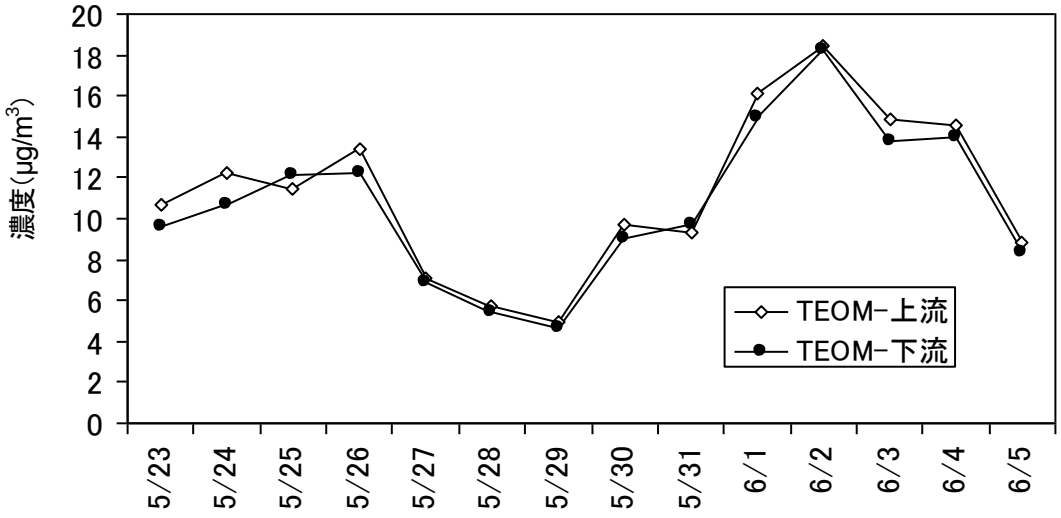


図５　TEOM で測定した集合配管上流と下流の $PM_{2.5}$ 濃度

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± 1 μg 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（1）　ゼロ試験結果（フィルタ A）

サンプラ機番	A	C	D	E	H	平均	最大	最小	標準偏差
1 回目	-13.9	-0.9	-7.9	-5.9	14.6	-2.8	14.6	-13.9	10.8
2 回目	-7.9	10.1	-5.9	-3.4	-4.9	-2.4	10.1	-7.9	7.2

単位：μg/m^3

表１（2）　ゼロ試験結果（フィルタ B）

サンプラ機番	B	F	G	I	J	平均	最大	最小	標準偏差
1 回目	7.4	2.4	4.4	2.9	2.9	4.0	7.4	2.4	2.0
2 回目	1.4	-0.1	3.4	1.4	-1.6	0.9	3.4	-1.6	1.9

単位：μg/m^3

③実験 2：10 台のサンプラの機差試験

10 台のサンプラにフィルタ A を装着した並行稼働を 2 回繰り返し行った。その結果、2 回の試験ともに変動係数は約 0.03 であった。

表２　10 台の機差試験結果（採気量：23 m^3）

	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（μg）	5.2	9.2
変動係数	0.031	0.032
濃度平均（μg/m^3）	7.2	12.4
濃度標準偏差（μg/m^3）	0.2	0.4
変動係数	0.031	0.032
参考：TEOM データ（μg/m^3）	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 が秤量したフィルタ A を装着し、もう一方には秤量者 B が秤量したフィルタ B 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：23 m^3）

	フィルタ A	フィルタ B
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	202.3	201.5
捕集重量標準偏差(μg)	9.6	3.8
変動係数	0.048	0.019
p 値	0.861	－
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：23 m^3）

	フィルタ A	フィルタ B
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	243.9	247.0
捕集重量標準偏差(μg)	13.6	1.8
変動係数	0.056	0.007
p 値	0.646	－
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：46 m^3）

	フィルタ A	フィルタ B
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	672.6	684.2
捕集重量標準偏差(μg)	13.6	4.2
変動係数	0.020	0.006
p 値	0.129	－
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：47 m^3）

	フィルタ A	フィルタ B
試料数	5	5
捕集重量平均(μg)	458.6	464.1
捕集重量標準偏差(μg)	9.9	5.4
変動係数	0.022	0.012
p 値	0.316	－
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 0.06 であり、FRM の条件である 0.10 以下を満たしていた。

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。

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、$PM_{2.5}$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

p25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β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。

β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$PM_{2.5}$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	PM_{10} 分粒装置	$PM_{2.5}$ 分粒装置	採取口の設置高さ	備考
A	TEOM	FRM インパクタ	FRM-WINS インパクタ (16.7 L/min)	約 11.5 m (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	β 線吸収法				
D					
E			FEM-VSCC サイクロン (16.7 L/min)		
F	β 線吸収法 (バーチャルインパクタ)		バーチャル インパクタ (16.7 L/min)		バーチャルインパクタ： $PM_{2.5}$（15.31 L/min），PM_c（1.36 L/min）
G	ハイブリッド (β 線吸収＋光散乱法)		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。

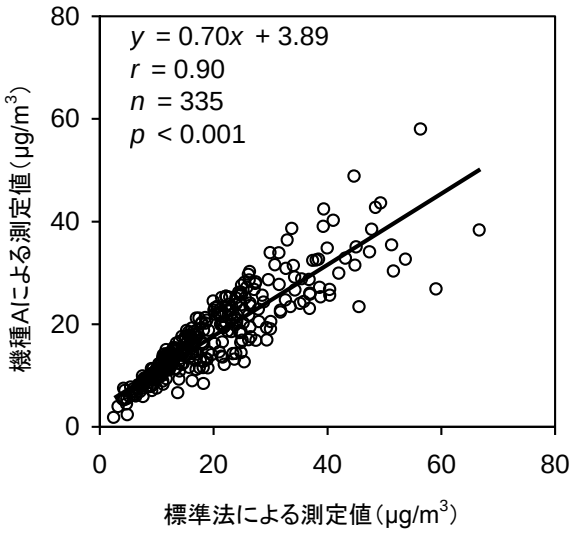


図１　機種 A と標準法の関係

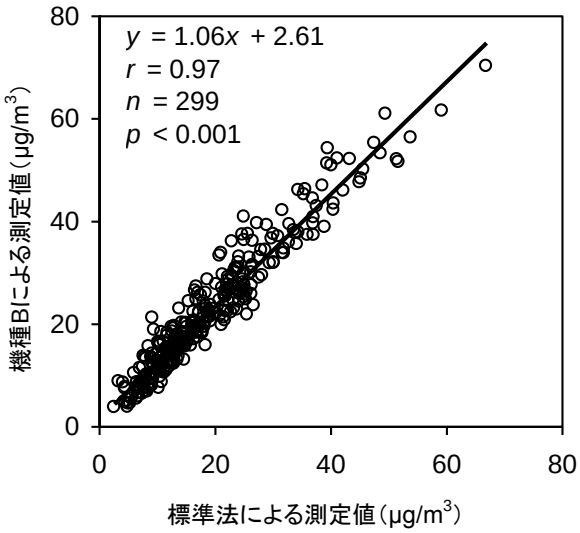


図２　機種 B と標準法の関係

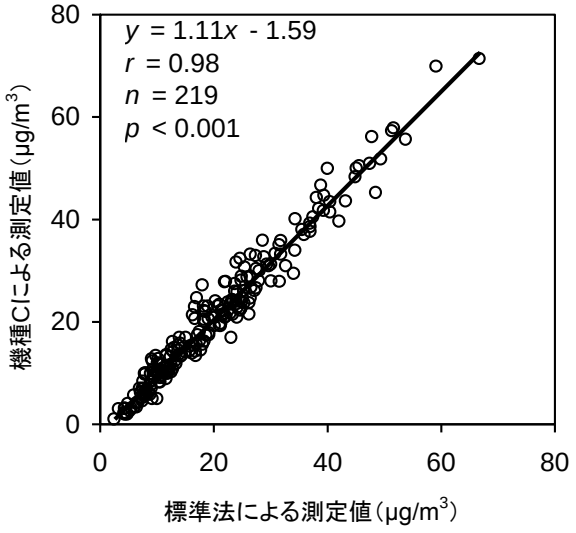


図３　機種 C と標準法の関係

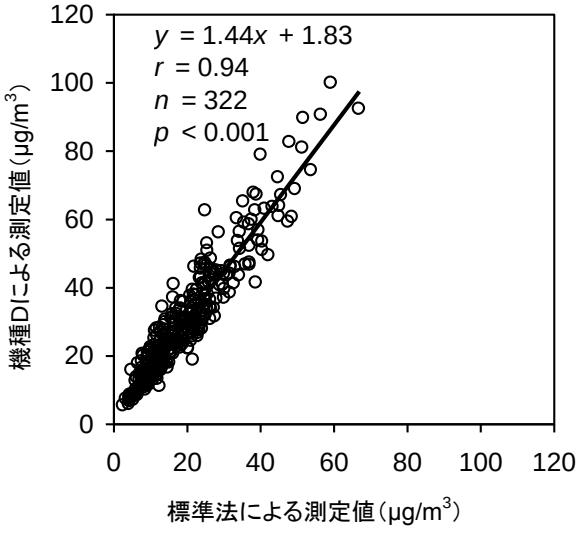


図４　機種 D と標準法の関係

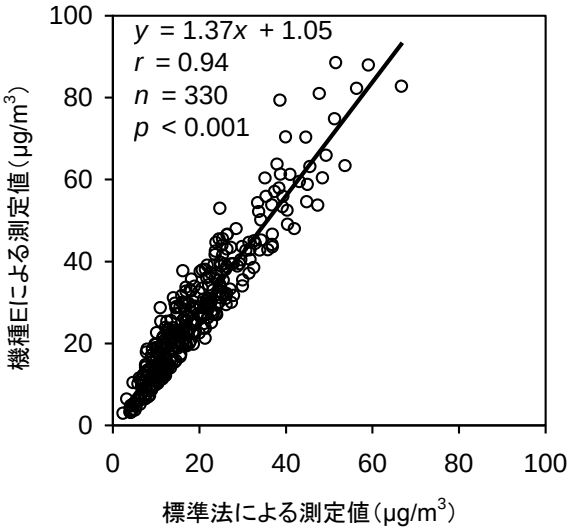


図５　機種Ｅと標準法の関係

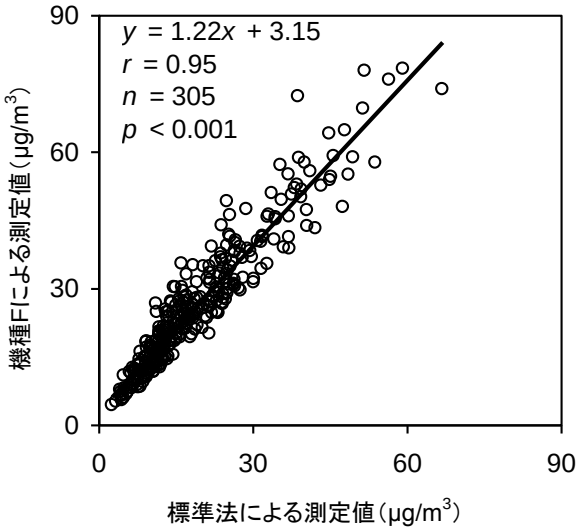


図６　機種Ｆと標準法の関係

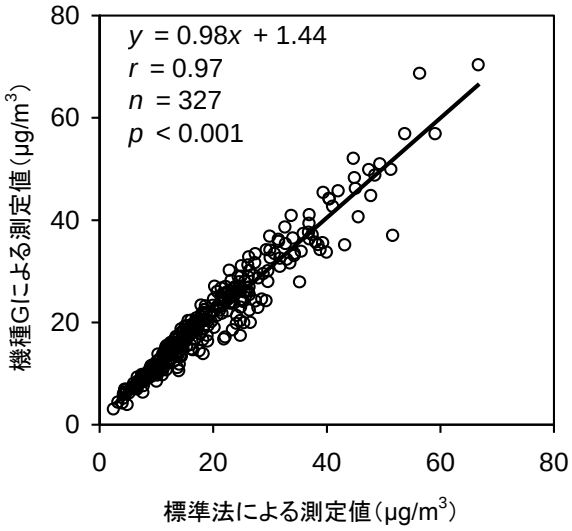
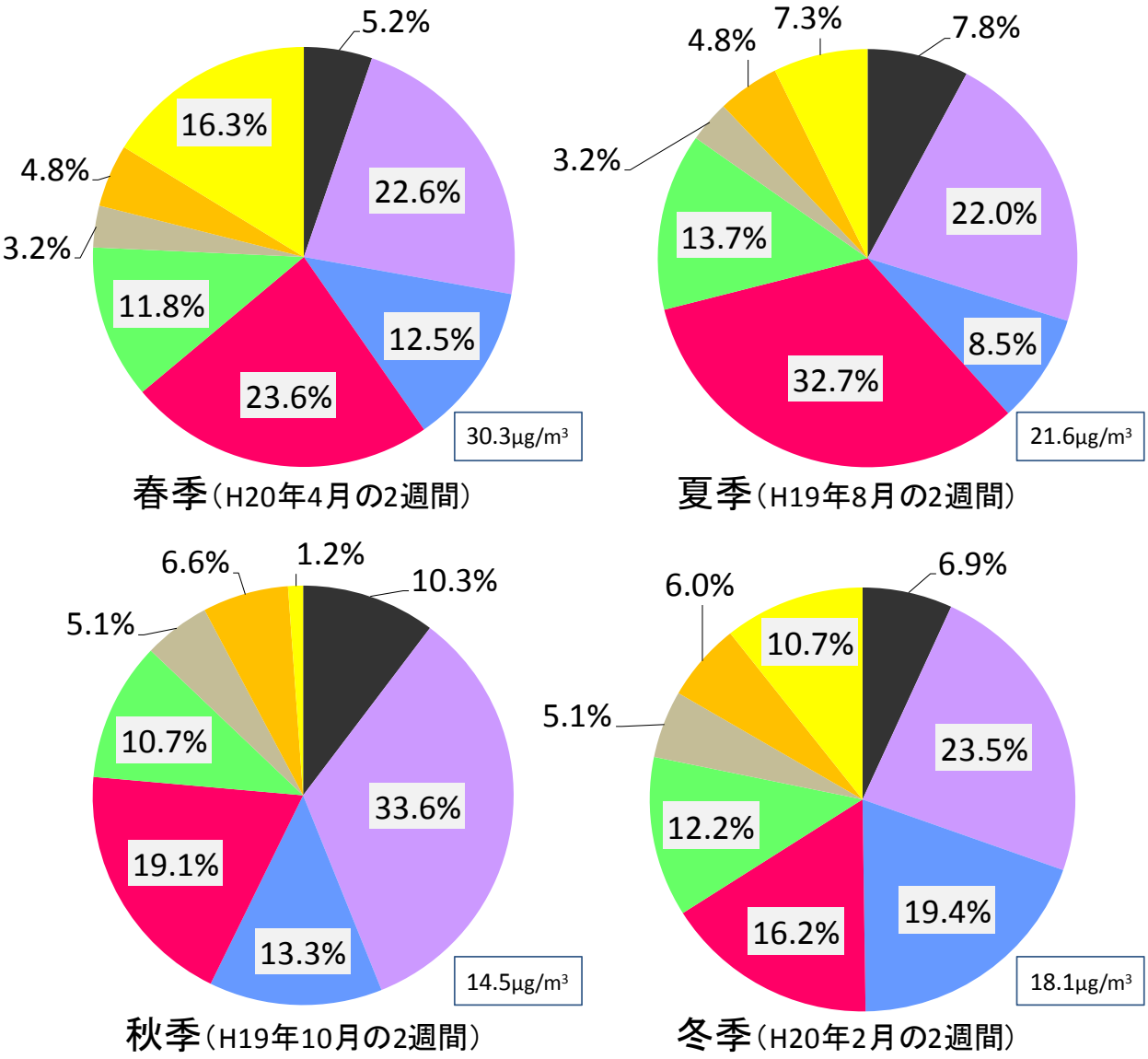


図７　機種Ｇと標準法の関係

Ⅷ　川崎市における成分分析（四季調査）の結果



Ⅸ　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、$PM_{2.5}$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、p25 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_{10} 分粒装置	$PM_{2.5}$ 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 インパクタ	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 インパクタ	バーチャルインパクタ (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℃	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	FRM インパクタ	FEM-VSCC サイクロン (16.7 L/min)	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			温度 45 ℃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			相対湿度 35 %以下を維持するように作動	2 台
	β 線吸収法	V			温度 35 ℃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 インパクタ (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。

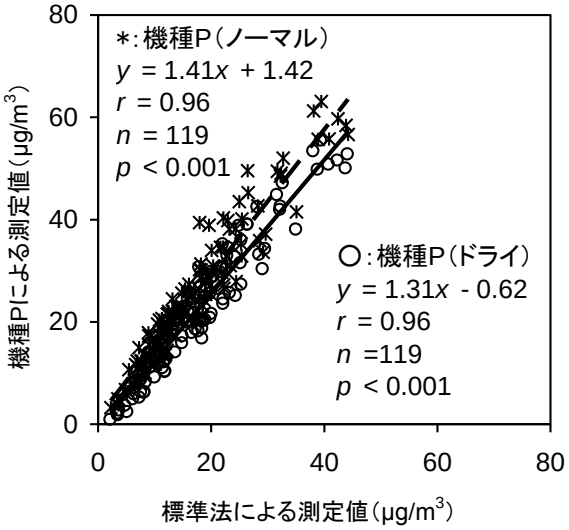


図１　標準測定法と自動測定機（P）との相関

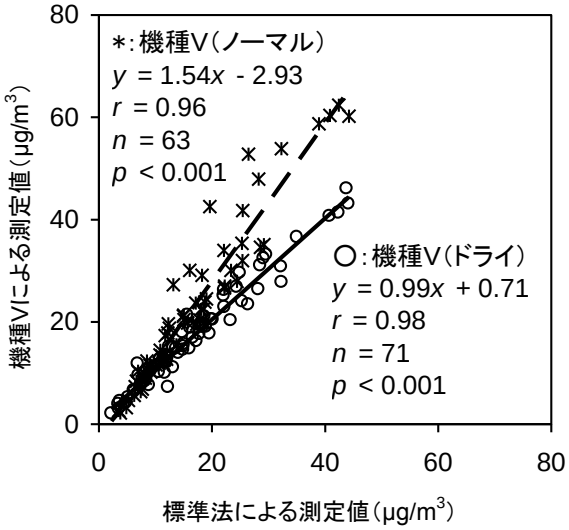


図２　標準測定法と自動測定機（V）との相関

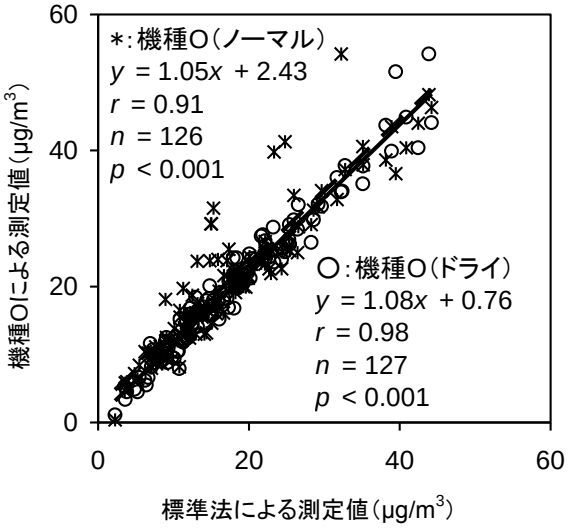


図３　標準測定法と自動測定機（O）との相関

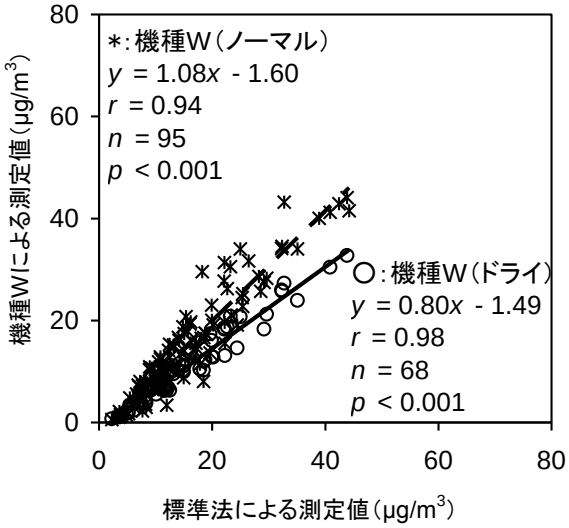


図４　標準測定法と自動測定機（W）との相関

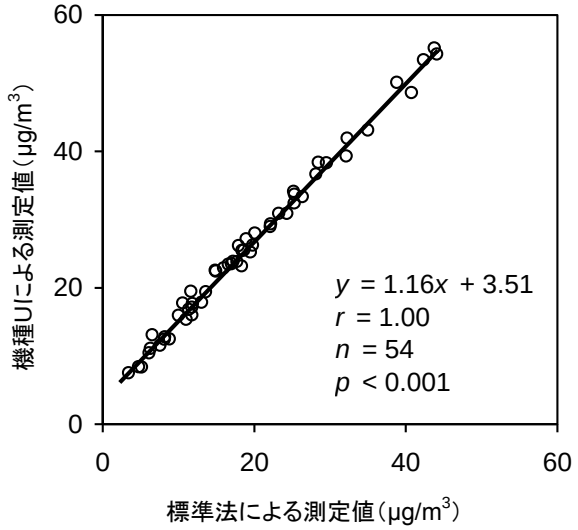


図 5　標準測定法と自動測定機（U）との相関

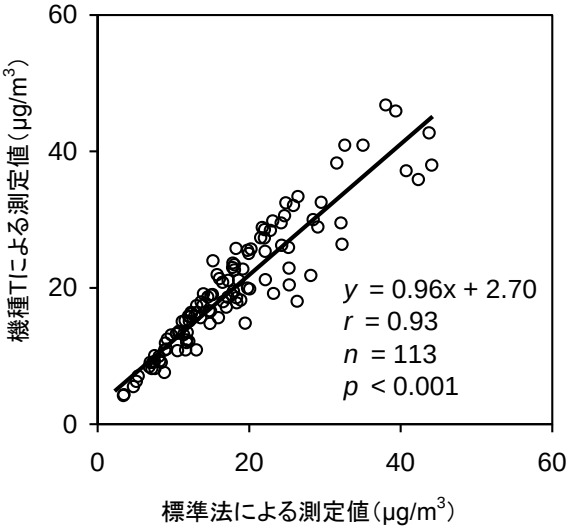


図 6　標準測定法と自動測定機（T）との相関

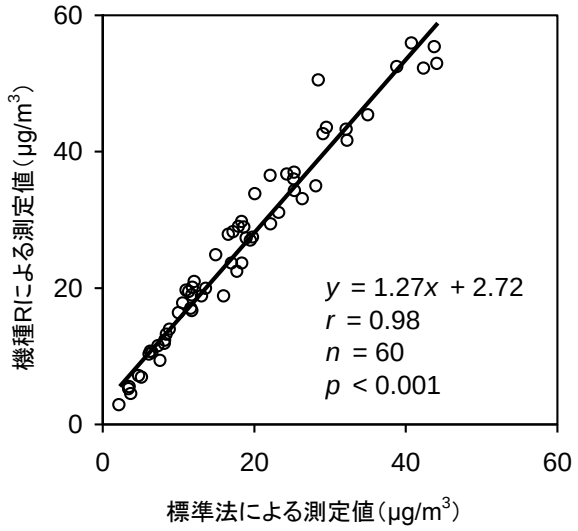


図 7　標準測定法と自動測定機（R）との相関

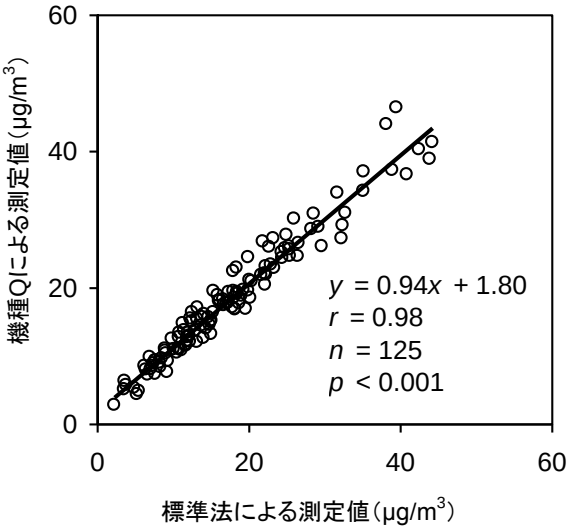


図 8　標準測定法と自動測定機（Q）との相関

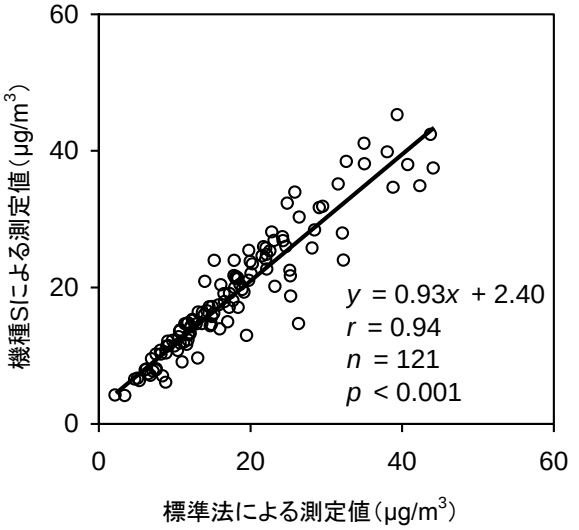


図 9　標準測定法と自動測定機（S）との相関

【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（$PM_{2.5}$）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（Ri）と 2 台の自動測定機の平均値（Ci）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 μg/m³～200 μg/m³ 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（Ri）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（Ci）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 日以上の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 μg/m³ 以下の濃度を 25 %以上、40 μg/m³ 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 ± 0.1

・切片：15.05－（17.32 × slope）から 15.05－（13.20 × slope）の範囲にあること。ただし-2.0～2.0 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 CCV ≤ 0.4 の場合は、相関係数 ≥ 0.93

② 0.4 ≤ CCV ≤ 0.5 の場合は、相関係数 ≥ 0.85+ 0.2 × CCV

③ CCV ≥ 0.5 の場合は、相関係数 ≥ 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精査方法

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 %の間にあったが、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