

微小粒子状物質（PM2.5）の 測定精度に関する説明会

2. 微小粒子状物質（PM2.5）質量自動測定機について

PM2.5質量自動測定機について

目次

1. 背景と目的
2. 環境省事務連絡
 - ・ マイナス値の取り扱い
 - ・ 空試験の運用方法
3. 1時間値のばらつき
4. 測定値の特性の検証
 - ・ 除湿装置の特性
 - ・ イオン成分による考察
5. 機種別の特徴のまとめ

PM2.5質量自動測定機について

背景と目的

- 全国の常時監視局の現状
 - ・ 標準測定法との等価性が認められた機種が稼働している。
 - ・ 精度管理（マイナス値の取り扱いや空試験の運用）は自治体毎に異なる。
➡ 標準的な運用方法を示す必要があった。
- 1時間値の測定精度について
 - ・ 1時間値のマイナス値の出現率や測定値の特性は機種ごとに異なる。
 - ・ 「注意喚起」の判断のため1時間値の測定精度の重要度が高まった。
➡ 機種別の測定値の特性を明らかにした。

PM2.5質量自動測定機について

全国の常時監視局で稼働している自動測定機

	測定原理	相対湿度への対応	フィルタ送り時間	フィルタ材質
①PM-712	BAM(¹⁴ C)	ソフトウェア	1時間ごと	PTFE
②FPM-377	BAM(¹⁴⁷ Pm)	RH35%になるよう加熱	1時間ごと	PTFE
③FH62C14	BAM(¹⁴ C)	45℃に加熱	24時間ごと	ガラス繊維
④SHARP5030	BAM(¹⁴ C)とLSM	RH40%になるよう加熱	24時間ごと	ガラス繊維
⑤APDA-375A	BAM(¹⁴ C)	45℃に加熱	1時間ごと	PTFE不織布

いずれも日平均値は標準測定法と等価である

環境省発出事務連絡 平成30年3月27日

マイナス値の取り扱い

- 平成30年3月27日環境省発出事務連絡
 - 背景
 - 常監マニュアルではマイナス値はそのまま扱うこととされている。
↓
 - 原理的にマイナス値が出現する。マイナス値をゼロとして扱うと平均値が過大評価される。
 - 実際には一定値以上のマイナス値を欠測として取り扱う自治体もあり、さらにその値は様々である。
 - 測定値の比較、評価には不都合を与える。
 - 運用方法
 - 原則としてマイナス値はそのまま取り扱う
 - 突発的に出現するマイナス値は、これまでの測定値の分布をみて欠測とする。
 - 欠測の目安は1時間値の空試験の標準偏差の3倍とする。
(ゼロ付近の濃度を測定した場合、標準偏差の3倍を超えるマイナスが出現することは統計的に0.15%程度である)

マイナス値は基本そのまま。欠測判断の目安も示した

5

環境省発出事務連絡 平成30年3月27日

空試験の運用方法

- 平成30年3月27日環境省発出事務連絡
 - 背景
 - 常監マニュアルには15時間以上の空試験を行い、その評価は機器に付属の取扱説明書に従うこととされている。
 - 実際には装置ごとに評価基準が異なる。
 - 評価基準は平均値のみが対象とされており、ばらつき（標準偏差）の基準はない（紀本電子PM-712にはあり）
 - 運用方法
 - 1時間値の空試験と日平均値の空試験を行う
 - 空試験の方法：試料導入口にヘパフィルタ等を取り付け除粒子空気を導入し、空試験を行う。空試験を行う条件は設置環境（屋外設置であれば屋外で実施する）とする。

1時間値と日平均値の空試験を行う

6

環境省発出事務連絡 平成30年3月27日

1時間値と日平均値の空試験

- 1時間値の空試験
 - 24個の測定データを取得し、その平均値が $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、標準偏差が $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることを確認する。
 - 環境基準達成の評価に関わるモニタリングには、日平均の空試験の条件を満たすことが望まれる。
 - 1時間値の空試験の条件を満たさない装置については、1時間値の誤差が大きいと考えられるため、その利用に注意が必要である。
- 日平均値の空試験
 - 1時間値を連続24個取得する空試験を5～7回程度行い、各24時間平均値の平均値が $\pm 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、標準偏差が $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることを確認する。
 - なお、同時期に日平均値の空試験を連続して行うことで欠測期間が集中することを避けるために、数か月の間隔を置いて実施してもよい。

空試験の評価基準を示した

7

空試験について

空試験の例

Run No.	PM-712	FPM-377C	FH62C14	SHARP 5030
#1	0.25 (1.7)	-2.2* (2.2)	4.5* (13*)	1.0 (0.33)
#2	0.15 (1.3)	-1.8 (1.5)	0.58 (3.6*)	0.71 (0.39)
#3	0.48 (1.3)	-1.9 (1.9)	1.3 (5.8*)	0.62 (0.39)
#4	-0.033 (1.3)	-1.6 (1.9)	0.55 (4.7*)	0.23 (0.27)
#5	0.52 (0.99)	-2.0 (1.8)	0.76 (6.2*)	0.67 (0.52)
#6	0.21 (1.3)	-1.7 (1.4)	0.43 (5.9*)	0.40 (0.48)
#7	0.49 (1.8)	-1.6 (1.6)	-0.70 (4.8*)	—
#8	0.87 (1.1)	—	—	—
規定値	± 2 (3.5)	± 5 (—)	± 5 (—)	± 5 (—)

24時間単位の空試験による平均値（括弧内は標準偏差）。「規定値」は機器付属の取扱説明書に記載された空試験の誤差の範囲。

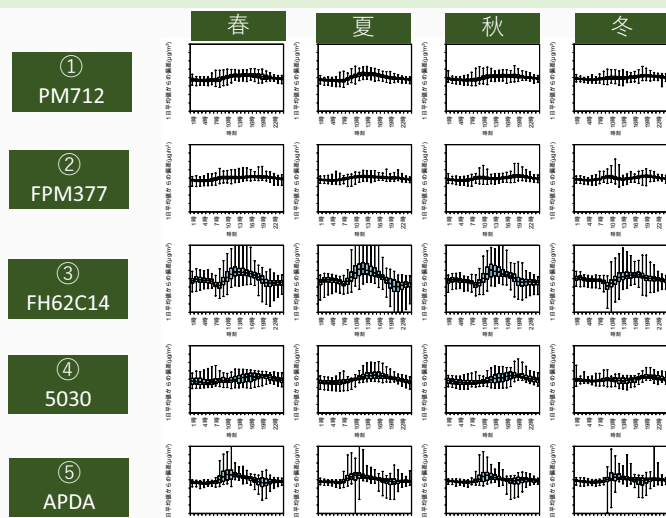
*は環境省事務連絡に記載された1時間値の空試験の評価基準を超過した試験値。

空試験の例 FH62C14に評価基準を超えた測定値が多かった

8

常時監視データの解析

常時監視局における機種別の日内変動(日平均との偏差)



常監データでは年間通してFH62C14の日内変動が大きかった

9

常時監視データの解析

常時監視局における機種別の負の値の出現率

機種	導入年度	稼働数	年間	春季	夏季	秋季	冬季
①PM-712	全データ	287	0.4%	0.4%	0.2%	0.3%	0.6%
	2011以前	83	0.2%	0.3%	0.1%	0.2%	0.4%
	2012	63	0.4%	0.4%	0.1%	0.4%	0.6%
	2013 & 2014	141	0.5%	0.4%	0.4%	0.4%	0.7%
②FPM-377	全データ	445	1.5%	0.8%	0.7%	0.9%	2.9%
	2011以前	164	1.9%	0.8%	1.0%	0.9%	4.2%
	2012	57	1.2%	0.8%	0.7%	0.9%	2.2%
	2013 & 2014	224	1.2%	0.8%	1.0%	0.9%	2.0%
③FH62C14	全データ	155	5.2%	3.3%	6.8%	5.3%	5.5%
	2011以前	57	5.6%	3.3%	9.3%	7.4%	6.5%
	2012	2	0.0%	0.0%	5.7%	4.2%	4.7%
	2013 & 2014	34	3.9%	2.7%	4.2%	3.5%	5.2%
④SHARP5030	全データ	39	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%	0.2%
	2011以前	26	0.2%	0.1%	0.2%	0.1%	0.4%
	2012	2	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
	2013 & 2014	11	0.0%	0.0%	0.1%	0.0%	0.0%
⑤APDA-3750	全データ	44	2.3%	1.4%	3.8%	2.1%	2.1%
	2011以前	25	2.7%	1.8%	4.2%	2.5%	2.4%
	2012	5	0.6%	0.4%	0.4%	0.6%	1.0%
	2013 & 2014	14	2.3%	1.1%	4.5%	1.8%	2.1%

機種により負の値の出現率が増加する季節は異なる

10

同一地点での並行試験

試験概要

- 常監データでは把握できない特徴を明らかにするため同一地点での並行試験を実施
- 実施期間：
 - 冬季：2015年11月～2016年2月
 - 夏季：2016年7月～10月
- 実施場所：
 - 都市部：川崎市川崎区大師公園
 - 郊外：新潟市西区曽和
- 機種は4機種
 - ①紀本電子工業製；PM-712,
 - ②東亜ディーケーケー製；FPM-377,
 - ③Thermo Fischer製；FH62C14,
 - ④SHARP5030
- レンタル会社より借り受け、維持管理は常監マニュアルに従う

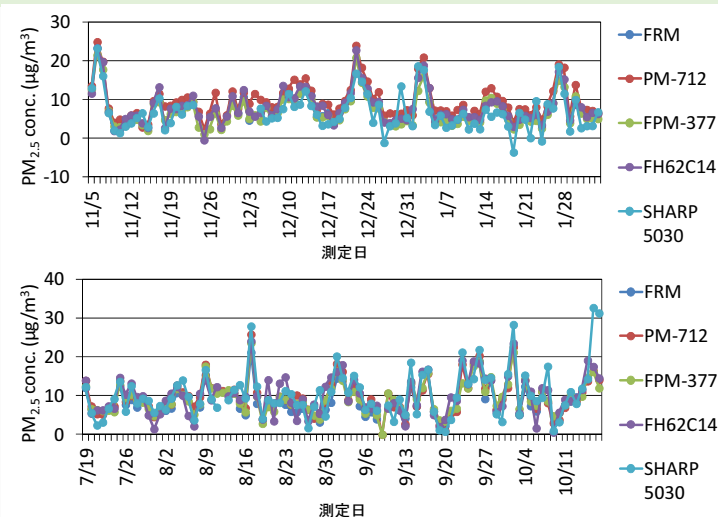


同一地点でも常監局と同じ傾向になるかを確認した

11

同一地点での並行試験

試験結果 標準法との比較（都市部の観測例）



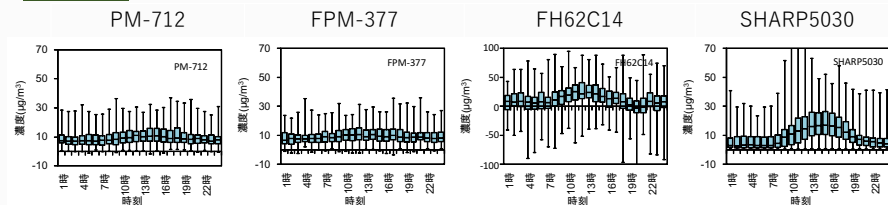
標準法とはおおむね一致している

12

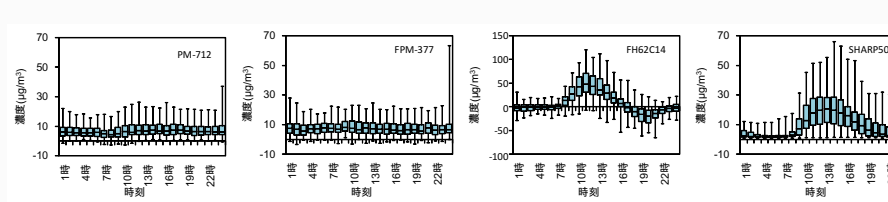
同一地点での並行試験

冬季と夏季の日内変動

冬



夏



FH62C14とSHARP5030は日中高くなる傾向が確認された

13

ヒーターの特性

ヒーター温度とセル温度の記録

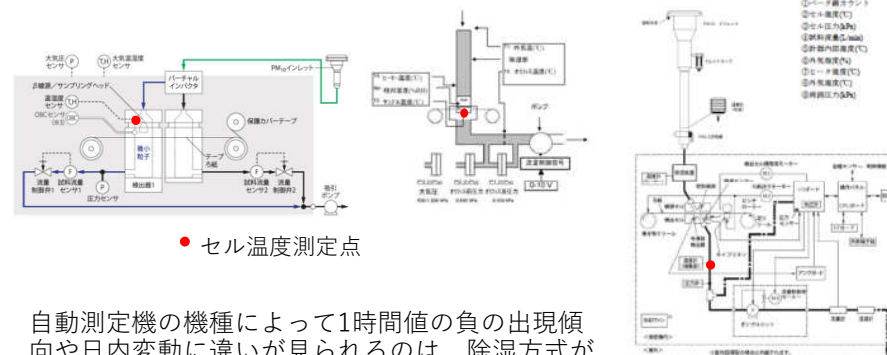
非加熱（スマートカルク）

加熱方式

PM-712

FH62C14、SHARP5030

FPM-377



セル温度測定点

自動測定機の機種によって1時間値の負の出現傾向や日内変動に違いが見られるのは、除湿方式が異なるため？

機種によって負の出現傾向や日内変動が異なるのは除湿方式が異なるから？ 14

測定値の特性の検証試験

各種検証試験

- 非加熱の除湿方式の自動測定機の開発（NIES-PM25）
 - 国環研で拡散ドライヤ方式の装置を開発。
 - 非加熱の除湿方式とすることにより、試料湿度が常に30%以下となる。
 - ヒーター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。
- ヒーターの特性の検証
 - 機種毎に除湿方式が異なるため、外気と試料温度・湿度を計測
- イオン成分の分析
 - 自動測定機のテープフィルタに捕集されたPM2.5のイオン成分を分析
 - 測定値の特性との関連を考察



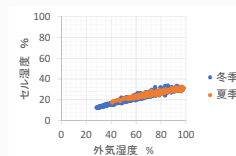
試験対象機種はPM-712、FPM-377、FH62C14、SHARP5030

15

ヒーターの特性

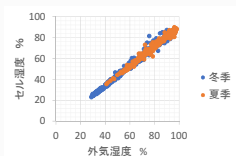
PM-712：紀本、NIES-PM25 加熱によらない除湿方式

NIES-PM25（ドライヤ方式）



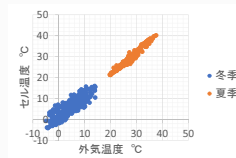
・ドライヤにより35%以下に維持される
外気湿度とセル湿度の関係

PM-712（スマートカルク）



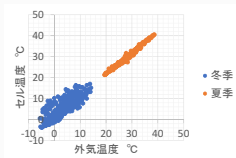
・外気よりセル湿度はわずかに低い
外気湿度とセル湿度の関係

NIES-PM25（ドライヤ方式）



・外気よりセル温度はわずかに高い
外気温度とセル温度の関係

PM-712（スマートカルク）



・外気よりセル温度はわずかに高い
外気温度とセル温度の関係

- NIES-PM25の除湿機能は拡散ドライヤにより相対湿度を30%以下にするもの。
- 季節に関係なく、外気湿度が80%以上であっても、試料湿度（セル湿度）は30%以下となっていた。

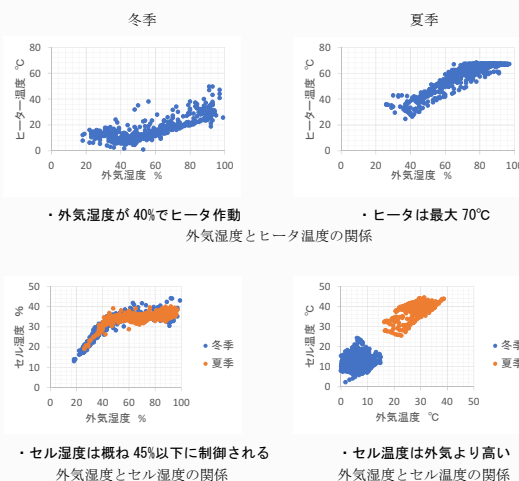
- PM-712は除湿のための試料加熱は行わないで、「スマートカルク」機能によりPM_{2.5}の吸湿・発散による重量変動を、測定時の試料湿度から計算し補償するもの。
- セル湿度は外気湿度に比べてわずかに低い。これは機内温度が外気温に比べてわずかに高いことが要因である。

外気よりセル温度がわずかに高い

16

ヒーターの特性

FPM-377C：東亜DKK セル湿度35%に制御



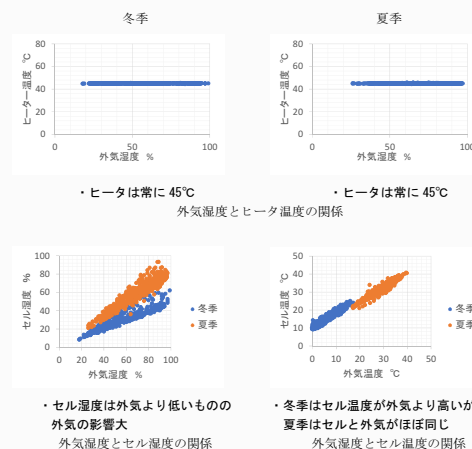
- ・ FPM-377Cの除湿機能は周囲の湿度に応じ、捕集部湿度（セル湿度）を35%となるように捕集部温度（セル温度）を上限45℃に制御するもの。
- ・ 冬季、夏季ともに外気湿度が40%程度になるとヒータによる加熱が始まり、捕集部の相対湿度を35%に維持する。そのため冬季、夏季ともにセル温度は外気に比べて高温となっている。ただしヒータ温度は70℃以上にはならない。
- ・ 夏季は捕集部の湿度が35%まで下がらないうちに捕集部の上限温度である45℃に達し、それ以上に加熱されないため、やや除湿不足となる。

FPM-377C:セル湿度が35%になるように制御する

17

ヒーターの特性

FH62C14：Thermo Fisher ヒータ温度45℃に常時加熱



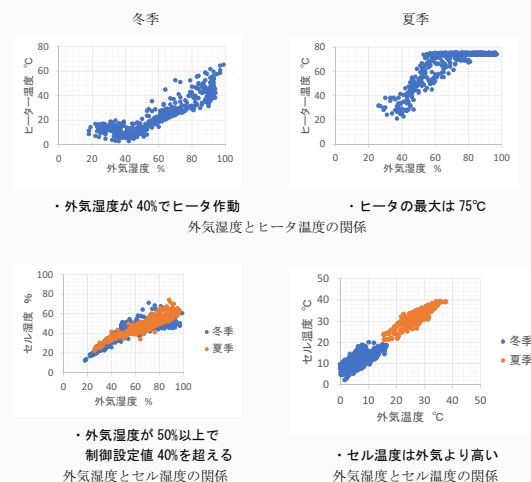
- ・ FH62C14は、ヒータの設定温度である45℃に常時加熱し続けるものである。
- ・ 冬季夏季ともに外気湿度に関係なく45℃で加熱している。そのため冬季にはセル温度が外気より約10℃高くなりセル湿度も外気よりは低いものの、高湿度時には十分下がらない。
- ・ 夏季は外気とセルの温度は大きく変わらないため試験期間中のセル湿度は大半が40%以上であった。
- ・ ヒータ加温式の他の機種に比べて加熱温度が45℃と低いため、かなり除湿不足であるといえる。

FH62C14：常時45℃に加熱し続ける

18

ヒーターの特性

SHARP 5030：Thermo Fisher セル湿度40%に制御



- ・ SHARP 5030の除湿機能は、捕集部の相対湿度を40%に維持するように加熱するものである。
- ・ 外気湿度が40%辺りから加熱が始まり、ヒータ温度の最大値は75℃付近である。
- ・ セル温度はヒータ加温により外気よりも高いが、外気湿度が50%以上になるとセル湿度が制御設定値である40%を超え、60%以上になることもあった。

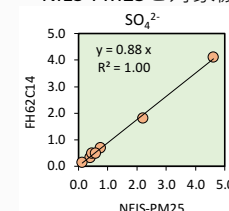
SHARP5030はFPM-377ほどセル湿度は制御されない

19

NIES-PM25との並行試験

イオン分析について

- ・ イオン成分の分析試料
 - ・ イオン成分の分析は12時から翌日の11時までの23時間を対象
 - ・ イオン分析試料は、テープ送りが
 - 1時間ごとと機種：スポットを1日分にまとめて抽出し分析
 - 24時間ごとの機種：1スポットで抽出し分析
- ・ イオン成分の分析項目
 - ・ Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+}
- ・ NIES-PM25と対象機種の散布図の例



NIES-PM25と対象機のイオン成分の濃度の散布図
その結果一次回帰式の傾きが
 $a < 0.9$ 測定中に揮発や損失あり
 $a > 1.1$ 測定中に吸着や混入あり

除湿方式の違いが成分組成に与える影響を調査

20

NIES-PM25との並行試験

機種別、成分別の傾き（冬季）

	PM-712	FPM-377C	FH62C14	SHARP 5030	参考FRM屋外	参考FRM屋内
PM _{2.5}	0.847	0.714	0.731	0.835	0.926	0.649
Cl ⁻	1.091	0.818	0.075	0.092	0.869	0.031
NO ₃ ⁻	1.009	0.740	0.394	0.391	0.897	0.205
SO ₄ ²⁻	0.953	1.093	0.878	0.894	0.828	0.870
C ₂ O ₄ ²⁻	1.061	1.006	0.681	0.674	0.772	0.541
Na ⁺	1.044	1.098	1.840	1.492	0.480	0.869
NH ₄ ⁺	1.028	0.859	0.352	0.357	0.872	0.293
K ⁺	0.959	1.080	0.966	0.997	0.847	0.888
Mg ²⁺	1.101	1.258	1.480	1.281	0.469	0.591
Ca ²⁺	0.000	0.407	0.444	0.000	0.115	0.094
イオン合計	1.016	0.849	0.451	0.456	0.873	0.333

- 黄色：＜0.9
- PM2.5濃度はNIES-PM25に対する対象機の一回帰式の傾きが0.8前後で、対象機が過小評価となっていることを示す。
- 水色：＞1.1
- 過小評価の原因は主にイオン成分等の損失で説明できるが、PM-712は別の要因（スマートカルクの過大補正）が考えられる。

冬季はFH62C14、SHARP5030のイオン合計は低かった

21

NIES-PM25との並行試験

機種別、成分別の傾き（夏季）

	PM-712	FPM-377C	FH62C14	SHARP 5030	参考FRM外
PM _{2.5}	0.849	0.799	0.852	0.685	0.753
Cl ⁻	0.809	1.090	1.187	1.138	0.401
NO ₃ ⁻	0.871	0.804	1.919	1.893	0.439
SO ₄ ²⁻	0.963	1.004	0.957	0.953	0.927
C ₂ O ₄ ²⁻	1.066	0.831	0.921	0.808	0.982
Na ⁺	0.871	1.066	1.322	1.231	0.519
NH ₄ ⁺	0.919	0.961	0.745	0.918	0.867
K ⁺	0.998	1.285	2.042	2.004	0.880
Mg ²⁺	0.894	1.006	1.241	1.119	0.532
Ca ²⁺	0.809	0.914	1.614	1.229	0.543
イオン合計	0.927	1.010	1.050	1.069	0.823

- 黄色：＜0.9
- PM2.5濃度が過小評価になっているが、その濃度差はイオン成分の損失では説明できず、別の要因（有機物の損失等）が考えられる。
- 水色：＞1.1
- FH62C14、SHARP 5030は粗大粒子の混入（Na⁺の傾きが1.2～1.8）、や硝酸ガス等の吸着（夏季には傾きが約1.9）が見られる。

夏季もPM2.5濃度が過小評価だが、イオンとは別の成分の影響が考えられる

22

環境省発出事務連絡 令和元年5月21日

自動測定機の測定値の特徴

- 微小粒子状物質（PM2.5）質量自動測定機の運用に係る追加検証結果について（令和元年5月21日発出事務連絡）
 - PM2.5 質量自動測定機の1時間値の測定精度をNIES-PM25（拡散除湿管による乾燥方式）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時間値のばらつきの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。
 - 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。

機種によって1時間値の測定精度に特徴がある

23

PM2.5質量自動測定機について

まとめ 自動測定機の測定値の特徴-1

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)	APDA-375A (堀場製作所)
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	β線吸収法（ ¹⁴ C）
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、周囲温度に応じて捕集部の温度を制御する（上限45℃）	加熱方式、ヒータの温度を45℃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	45℃になるように加熱
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	PTFE + 不織布、1時間毎
負の1時間値の出現傾向	季節変化は小さい	冬季に高い	夏季に高い	冬季に高い	夏季に高い
日内変動の特徴	ない	ない	日中に正の偏り、夜間に負の偏りを示す傾向にある	多少の偏りを示す傾向にある	日中に正の偏りを示す傾向にあるが夕方以降は小さくなる
空試験結果	標準偏差が小さく、屋内外の結果も同様	標準偏差が小さく、屋内外の結果も同様	屋外では標準偏差が上昇	屋外では標準偏差が上昇	—

機種により負の1時間値の出現傾向、日内変動や空試験の特徴が異なる

24

PM2.5質量自動測定機について

まとめ 自動測定機の測定値の特徴- 2

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)	APDA- 375A (堀場製 作所)
冬季	15 ～ 35 μg/m ³ 付 近 のばらつき (参考)	最大で23%	最大で28%	最大で66%	最大で56%	—
	70 μg/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	外気温度が高く、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	外気温度が高く、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	外気温度が高く、濃 度が高いほど NIES- PM25より濃度が低く なる	外気温度が高く、濃 度が高いほど NIES- PM25より濃度が低く なる	—
	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 外気温度が高いほど 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 気温度が高いほど 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 μg/m ³ 付 近 のばらつき	最大で13%	最大で13%	最大で42%	最大で31%	—
	NIES-PM25 に対する偏 り	外気温度が高く、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	外気温度によらず、 NIES-PM25より濃度が 高くなるがその影響 は小さい	外気温度によらず、 NIES-PM25より濃度が 高くなる	外気温度が高いほど NIES-PM25より濃度が 低くなる	—
	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	—

機種ごとに1時間値のばらつきや偏りが異なる