

「環境大気常時監視実務推進マニュアル（第3版）」

1. はじめに

環境省の「環境大気常時監視マニュアル」は、常時監視の適正な実施を目的として、昭和55年に初版が作成され、順次改訂が行われている。

平成22年3月、環境省は微小粒子状物質（PM_{2.5}）の環境基準の設定やオキシダント自動測定機の校正方法の変更を中心に「環境大気常時監視マニュアル（第6版）」として改訂した。

「環境大気常時監視実務推進マニュアル（初版）」（平成19年11月）は、「環境大気常時監視マニュアル」を引続き製本、販売の要望や、地方自治体及び保守管理業の実務を担当する方々から、実践的な技術情報（自治体の事例、技術データや知見、常時監視における留意事項、信頼性評価手法、改訂のポイントなど）を書き加え、より実務に役立つ「マニュアル」を、作成して欲しいという要望から作成した。

今回の第3版の改定では、最新の情報に基づき、詳細な技術情報の充実に努め、様々な立場での環境大気常時監視従事者の実務に対応している。また、当協会が行う「環境大気常時監視技術講習会（環境省後援）」や「環境大気常時監視技術者試験」の基本テキストとしても活用している。

2. 環境大気常時監視実務推進マニュアル（第3版）改訂のポイント

① 「環境大気常時監視実務推進マニュアル編集委員会」の増員、充実により、編集者の経験、知見からなる技術情報を追記すると共に、全章にわたり全面的な見直しを実施。

表1 環境大気常時監視実務推進マニュアル（第3版）編集委員会名簿（五十音順敬称略）

	氏名	所属
	加賀 健一郎	当協会 技術委員
	賢持 省吾	当協会 技術委員
	角 心吾	当協会 技術委員
	高見 勝重	(財)大阪府みどり公社
	内藤 季和	千葉県環境研究センター
	根来 好孝	大阪府環境農林水産総合研究所
	根津 豊彦	神戸市立工業高等専門学校
	日置 正	京都府保健環境研究所
	平木 隆年	(財)ひょうご環境創造協会
		兵庫県環境研究センター
	平野 耕一郎	横浜市環境科学研究所, 当協会 理事
◎	三笠 元	当協会 常務委員
	水野 裕介	当協会 技術委員
	宮本 敏則	当協会 技術委員
	吉成 晴彦	(財)千葉県環境財団, 当協会 理事
	大矢 砂知	当協会 事務局

◎：編集者代表

② 「第1章 概要」に、環境基本法や大気汚染防止法の要点を抜粋記載。

③ 「第3章 大気汚染自動測定機」の微小粒子状物質測定機、オキシダント自動測定機の項に、維持管理、精度管理の要点や取り決めに追記。気象観測用測器の項を全面改訂。

④ 第8章を「精度管理の基本的考え方と測定値の一致性の評価」として改訂。PM_{2.5}自動測定機の一致性評価についても追記。

⑤ 資料編に、PM_{2.5}自動測定機の等価性評価試験の結果（第1回）や仕様の一覧表を追記。

3. 環境大気常時監視実務推進マニュアル（第3版）追加技術情報

表2に「環境大気常時監視マニュアル（第6版）」をベースに、「環境大気常時監視実務推進マニュアル（第3版）」で追記した技術情報をページ数で示した。

表2 追記技術情報（ページ数）

目次	実務推進 マニュアル (第3版)	環境省 マニュアル (第6版)	追記 技術情報 (差)
序文	7	2	5
目次	4	3	1
第1章 概要	11	3	8
第2章 測定局	28	16	12
第3章 大気汚染自動測定機	266	214	52
3.1 共通事項	12	11	1
3.2 校正	19	15	4
3.3 二酸化硫黄自動測定機	22	17	5
3.4 窒素酸化物自動測定機	31	19	12
3.5 浮遊粒子状物質自動測定機	27	22	5
3.6 微小粒子状物質測定機	42	37	5
3.7 オキシダント自動測定機	40	30	10
3.8 一酸化炭素自動測定機	10	7	3
3.9 炭化水素自動測定機	11	9	2
3.10 気象観測用測器	23	18	5
3.11 点検要領	3	3	0
3.12 各測定機の保守点検要領例	26	26	0
第4章 測定機の維持管理	26	24	2
第5章 大気汚染常時監視システム	55	55	0
第6章 測定値の確定及び管理	20	16	4
第7章 並行試験実施手法	14	0	14
第8章 精度管理の基本的考え方と測定値の一致性の評価	28	0	28
索引	11	0	11
本文計	459	328	131
資料編	75	35	40
全計	545	368	177

序 言

環境大気の状態を的確に把握することは、大気環境保全対策実施における基本的な第一歩である。

環境大気モニタリングは、深刻な大気汚染にみまわれた昭和 40 年代から大気汚染防止法第 22 条の規定により、地方公共団体において常時・継続的に実施され、これまでに世界に冠たる環境大気モニタリング体制が構築されてきた。しかし、近年の大気汚染の形態は大きく変化し、効率的で効果的な環境大気モニタリングについては、新たに変革していく時代になり、的確な環境大気モニタリングを実施するためには、モニタリング体制の継続的な見直しが必要とされている。

環境大気常時監視の目的は、かつては緊急時対策や環境基準の適否判断に重点が置かれていたが、現在では、環境影響評価、広域的汚染のメカニズム解明などのための基礎資料とするなど、活用範囲が広がっており、より高い精度の測定値を確保することが求められている。

環境省では、自動測定機による環境大気常時監視において、適正な測定を行うために、昭和 55 年に「環境大気常時監視マニュアル」(初版)を策定し、平成 22 年 3 月に微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定機の追記やオキシダント自動測定機の校正方法の変更などを中心に「環境大気常時監視マニュアル (第 6 版)」として改定した。

地方公共団体では、環境大気常時監視に係る業務が複雑であることから、専門職員の確保が困難となっており、保守点検等の維持管理業務を外委託する場合もあり、地方公共団体職員の自動測定機に関する実務経験の機会が十分でなく、維持管理業務の能力が低下するおそれもある。

また、地方公共団体の研究者等が有する維持管理等のノウハウを共有し伝達する場を確保し、精度管理能力の保持に努めることも重要であり、測定分析に必要な機器類整備に係る技術及び測定方法の向上も重要である。

さらに、測定値の信頼性確保のためには、自動測定機の精度管理・維持管理体制の構築が課題である。

本書は、そのような時期に出版された非常にタイムリーな書物である。

「環境大気常時監視マニュアル (第 6 版)」をベースに、改定の要点、編集者達の経験、実務に関する知見、試験データ、事例などからなる、豊富な技術情報等が掲載されており、環境大気常時監視の実務を推進するに当たっての座右の書とも言える内容となっている。

本書が的確な環境大気モニタリングの実施に対して、大きな役割を果たしてくれることを大いに期待し願っている。

平成 22 年 11 月

埼玉大学大学院理工学研究科 教授

坂本 和彦

<技術情報>

試料大気採取管や自動測定機内部における、二酸化窒素 (NO₂) の増加、オゾン (O₃) の損失について

日本の環境大気常時監視マニュアル等では、NO₂ 測定や O₃ 測定において、試料大気採取管や自動測定機内部における、NO+O₃→NO₂ の反応による NO₂ の増加や O₃ 損失に係る取決めや基準はないが、環境基準設定項目でもあり、今後、検討していく必要があると考えられる。

(1) NO+O₃→NO₂ の反応と時間に関する知見

環境大気中の NO₂ や O₃ 濃度測定における国際標準 (ISO : International Organization for Standardization や CEN : European Committee for Standardization) では、「Increase of NO₂-concentration due to residence time in the analyzer や Calculation of residence times for a maximum allowable NO₂ increase in the sampling line」という性能項目があり、以下の内容が記載されている (なお、規格値は 2%以下とか、4ppb 以下となっている)。

サンプリングラインにおける試料大気中のオゾンとNOの反応により、NO₂を増加させる。サンプリングラインの滞留時間の影響は式 (A) で表される。

$$[O_3]_0 = \frac{b \times [O_3]_t}{[O_3]_t - [NO]_t \times e^{(b \times k \times t)}} \quad \dots\dots \text{式 (A)}$$

ここに、[O₃]₀ : サンプル入り口におけるオゾン濃度 (nmol/mol)

[O₃]_t : サンプリングラインの滞留時間 t 秒後のオゾン濃度 (nmol/mol)

[NO]_t : サンプリングラインの滞留時間 t 秒後のNO濃度 (nmol/mol)

b = [O₃]_t - [NO]_t、b ≠ 0

k : オゾンとNOの反応定数 k = 4.43×10⁻⁴ nmol・mol⁻¹ s⁻¹ at 25 °C

t : 滞留時間 (sec)

オゾンとNOの反応によるNO₂の増加はオゾンの損失量から計算する。

$$\text{増加NO}_2 = [O_3]_0 - [O_3]_t$$

式(A)を用いた、計算結果の例を表、図に示した。

この結果は(2)に示す(社)日本環境技術協会が行なった実際の試験結果と比較可能な形とするため、スタート時に NO 50ppb、O₃ 50ppb を混合した場合に、t 秒後の NO、O₃ 濃度を推定仮定し、式(A)を用いて[O₃]₀、増加 NO₂ を計算し、トータル滞留時間 (初期+滞留時間 t) とトータル増加 NO₂ 濃度 (初期+増加 NO₂) を表の比較用計算値の一つ左の計算値に順次プラスしたものである。

$$\text{nmol/mol} = \text{ppb}$$

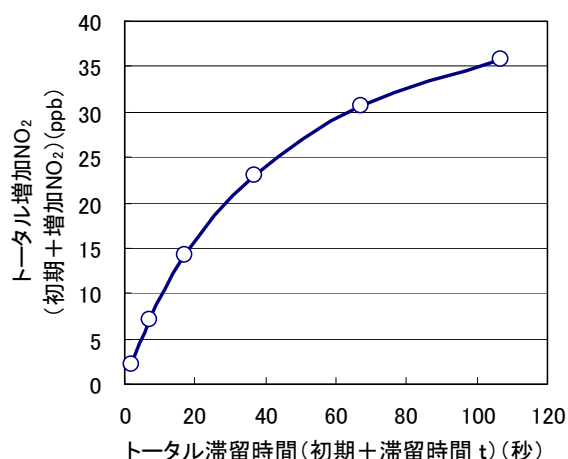


図 NO+O₃→NO₂ の反応と滞留時間 (計算結果例)

＜技術情報＞

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）では、下限値について以下の記載がある。

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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 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、フィルター振動法（TEOM）は半揮発物質の損失等により、ベータ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、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、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、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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ までの測定が可能と考えられる。

＜解説＞

自動測定機のゼロ点が正確に ZERO に校正されているならば、例えば粒子状物質を含まない空気に対する指示値（空試験）において、1 時間平均値の±の値を平均することによって、日平均値の偏りの値は ZERO となることを期待している。空試験を複数日実施し、その日平均値の平均を計算することによって、より偏りは ZERO に近づくはずである。

ばらつきは標準偏差で定義されるが、例えば、24 時間×7 日間のデータの全ての 1 時間平均値の標準偏差と、日平均値×7 日間のデータの標準偏差を比較すると、日平均値×7 日間のデータの標準偏差は $1/\sqrt{24}$ 程度になるという考え方によっている。

（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。

（6）機差

同機種自動測定機を複数台同時に測定（並行測定）したときの 1 日平均値の差が一定の範囲にあること。

（7）吸引流量

フィルター捕集-質量法と同様に、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。

（8）相対湿度の変化への対応

相対湿度が測定値に与える変化を抑制するための機能（以下「除湿装置」という。）を有すること。

8. 1. 2 測定誤差と精度管理（測定精度管理）の目安

（1）測定機の誤差の性質

一般に測定値には様々な誤差が含まれており、誤差をいかに小さく抑えて真値に近い値を得るかは、あらゆる測定における永遠の課題である。

誤差の中には、大きく分けて偏りとばらつきがある。偏りには、測定機の原理から考えられる干渉成分の影響などがあり、ばらつきには測定値の繰返し性（再現性）などがある。

ばらつきの大きさ（標準偏差： σ ）は、低濃度域では主に測定機のベースラインノイズによって決まる小さな値で、濃度が高くなるにつれて測定値に比例する応答のゆらぎが合成されて、除々に大きな値となってくる。

どのような測定機でも、一定濃度以下では検出できない限界濃度や、一定濃度以下では検出はできても、著しく誤差が増大し信頼性が損なわれる限界濃度がある。前者を検出下限値、後者を定量下限値とし、これらの値は、信号（S）とノイズ（N）の比（S/N比）で定義する。

一般に検出下限値や定量下限値を S/N=3 や S/N=10 で評価するが、これはゼロ付近での $\sigma=N$ に対して、3 倍以上の大きさの応答は 99.7 %以上の確率で信号であるという統計的判定や、10 倍以上の信号は 10%程度のばらつき、すなわち有効数字 2 桁で値が得られることから定量といえるといった考え方に基づいている。

測定機のノイズの定義は議論が分かれるところであるが、ゼロガスを自動測定機に導入した時の指示値の変動から求める方法が一般的である（いわゆる S/N=2、S/N=3 の 2 つの検出下限の定義は、いずれも IUPAC で認められたものであり、検出の考え方に多少の違いはあるものの同等とみなすことができる）。

例えば、有害大気モニタリングでは、ノイズを検量線の最低濃度点（定量下限濃度付近）での 5 検体の信号の標準偏差で定義し、その 3 倍を検出下限値、その 10 倍を定量下限値としている。

一方、「環境大気常時監視マニュアル」では自動測定機の基本仕様に最小検出感度の規定があり、ノイズの標準偏差の 2 倍（ 2σ ）としている。これは検出下限値に相当する。

したがって、ゼロ点付近の低濃度における測定値のばらつき（ σ ）を環境基準値の 1/20 以下とすることが検出の条件となる。このノイズの定義は米国（Federal Regulation）の性能基準の評価法を基本としており、ゼロガスとスパンガスをそれぞれ導入し指示値が安定した後、2 分間隔で 25 回指示値を読みとり、その標準偏差をノイズとしている。

また、検出下限値はその 2 倍と定義して規定されているので、ゼロガスでも、スパンガスでもその基準（標準偏差）を満たしていることを要求している。すなわち、スパンガスでは濃度に依存する誤差が含まれるため、検出下限値を定義するための標準偏差としては厳しい結果が得られる。

偏りの大きさは、干渉のように干渉成分の濃度に依存するもの、ゼロガスに不純物として含まれる測定対象成分のように一定なものなど、まちまちであるが、一般に測定対象成分濃度が低いほど相対的に大きな値となる。このため低濃度域では、S/N 比からは検出や定量と評価された測定値でも、大きな偏りの誤差があつて測定値とはいえない場合もあるので注意を要する。

ベータ線吸収法 微小粒子物質自動測定機の仕様

メーカー名	東亜ディーケーケー(株)	(株)堀場製作所	紀本電子工業(株)	
形式	FPM-377	APDA-375A	PM-712	
性能 関 係	<p>1. 測定範囲及びリソフ切換の有無 a. 1時間値 0~500,1000,5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 手動切換・自動切換</p> <p>2. 日平均値 1時間値より演算</p> <p>3. 最小表示単位 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ±2%F.S.以内(等価膜)</p> <p>3. 繰返し性 ±2%F.S./日 (標準レンジにて) ±3%/日 (等価膜値に対して) ±5% (等価膜値に対して)</p> <p>4. ドリフト a. ±2%/日 以内 (最大目盛り値に対して) b. ±3%/日 以内 (等価膜値に対して)</p> <p>5. 指示誤差(直線性) 3%以内 (スパン等価膜値に対して)</p> <p>6. 校正用粒子に対する指示値 ±10%以内</p> <p>7. 空試験 (24時間) 平均値 ±2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下 ±7%以内/10日</p> <p>8. 試料大気流量に対する安定性 スパン: ±3%以内 流量: ±5%以内</p> <p>8. 電源変動に対する安定性 流量: ±16.7±0.2l/min スパン: ±3.0%(等価膜に対して)</p> <p>9. リミット出力 0~1V 無電圧接点出力</p>	<p>標準レンジ: 0~1000, 5000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ オフレンジ: 0~200, 500, 1000, 5000, 10000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 手動切換・自動切換 1時間値より演算 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ±2% (等価膜値に対して)</p> <p>±2%F.S./日 (標準レンジにて) ±3%/日 (等価膜値に対して) ±5% (等価膜値に対して)</p> <p>±10%以内 ±2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 16.7±0.2l/min スパン値: ±3.0%(等価膜に対して) 流量: ±16.7±0.2l/min 0~1.10V, 又は4~20mA テーパー異常、流量異常、総合異常、電源断、保守中測定レンジ</p>	<p>a. 測定範囲 0~1 mg/m^3 7桁出力レンジ、0~0.5/1 mg/m^3 手動切換・自動切換 測定範囲 0~0.2 mg/m^3 1時間値から演算 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 等価膜値の±2%以内</p> <p>a. ±5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$以内/日 b. 等価膜値の±3%以内/日</p> <p>中間点等価膜値の±5%以内 質量濃度の±10%以内 ±2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$以内(平均値) 設定試料大気採取流量の±5%以内/10日 スパン 等価膜値の±3%以内/100±10V 流量 設定流量の±5%以内/100±10V 0~1VDC 接点出力: 7桁出力レンジ信号、調整中信号 電源断信号、動作不良信号 接点入力: 親局停止信号、リセット信号</p>	
検 出 部 品	<p>1. 試料大気導入管外部配管 a. 材質 b. 内径</p> <p>3. 試料大気吸引ポンプの容量</p> <p>4. 採気流量 (設定流量)</p> <p>5. 流量計</p> <p>6. 流量安定化装置 有無、方式</p> <p>7. 高濃度時対応</p> <p>8. 測定可能差圧範囲 (初期差圧、限界差圧)</p> <p>9. 採気時間 (繰返し測定時総採気時間)</p> <p>10. 分粒装置</p> <p>11. 捕集方式</p> <p>12. 捕集用紙</p> <p>13. 捕集効率</p> <p>14. 捕集面形状</p> <p>15. 湿分影響への対策手法</p>	<p>a. アルミ b. 30mm</p> <p>60 L/min 16.7 L/min 熱式質量流量計 有リ 質量流量制御 ろ紙移動後繰り返し測定 70kPa, 50kPa 59分 WINSインパルス サイロ方式</p> <p>ろ過式 ふっ素系ろ紙 99.9%(スチレン酸0.3 μm粒子) φ10 φ11</p> <p>除湿装置(加熱法)を装備 a. ^{14}C 3.7×10⁶Bq以下 b. 2.62年</p> <p>a. 半導体検出器</p>	<p>a. アルミ合金管 b. φ19mm</p> <p>90L/分 16.7L/分 マストローター 有リ マストローター 限界差圧設定による7桁ろ紙更新機能 80kPa, 60kPa(絶対圧) 57分 バーチャルインパクタ</p> <p>ろ過式 ふっ素系ろ紙 99.9%(スチレン酸0.3 μm粒子) φ11</p> <p>採取部相対湿度計測による等価換算 (SmartCalc) 14C 10×10⁶Bq以下 b. 5730年</p> <p>フラスコファンクションプロローブ</p>	<p>1. 線源・光源 a. 種類 b. 半減期</p> <p>2. 検出器 a. 種類</p>
そ の 他	<p>2. 自動調整方式 等価膜方式 の二階状</p> <p>1時間 時刻(月、日、時、分) トータル表示 重量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) トータル表示 故障内容</p> <p>AC100V 50/60Hz 最大250VA 平均150W</p> <p>約180 kg 540(D)×399(W)×982(H) -20~50℃</p>	<p>自動調整方式 等価膜方式 の二階状</p> <p>1時間 時刻(日付時刻)、重量濃度、流量、 アラーム</p> <p>AC100V ±10V 定常時: 約200VA以内 除塵ヒータ装着時: 約370VA以内 本体: 約19kg, ホン: 約5kg 483.5(D)×430(W)×266(H)(600×432×1225) 0~40℃</p>	<p>自動七口調整方式 等価膜方式 a. 縦横状又は移動平均値 b. 1時間 時刻・重量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 流量・圧力・濾紙質量ほか 時刻・重量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1時間値 1日値 メッセージ及び運転情報</p> <p>AC100V ±10V 測定部 約150VA ポンプ部 約250VA 測定部 約15kg ポンプ部 約10kg 測定部 W485×H230×D490 0~40℃</p>	