

## PM<sub>2.5</sub>の測定方法及びフィルタ法サンプリングについて

小山慎一（ムラタ計測器サービス㈱）

キーワード：PM<sub>2.5</sub>，標準測定法，等価測定法，成分分析

### 1. はじめに

大気中の浮遊粒子状物質について、国内ではSPM（粒径10 $\mu$ m未満の粒子）の環境基準が定められている。近年、微小粒子の健康影響が報告されるようになり、米国、EUなどで粒径が2.5 $\mu$ m以下の微小粒子（PM<sub>2.5</sub>）の環境基準設定がなされてきた。国内においても、平成21年9月にPM<sub>2.5</sub>の環境基準が新たに設定されたところである。

PM<sub>2.5</sub>はSPMよりも微小な粒子であり、主に人為起源の粒子と二次生成粒子からなっている。SO<sub>2</sub>やNO<sub>2</sub>など他の大気汚染物質とは異なり、単一物質ではなく複数の物質の混合物であるため、粒子の性状は複雑であり、特に温度や湿度による影響を受けやすい。そのため、PM<sub>2.5</sub>の測定においては厳しい精度管理が求められている。

ここでは、PM<sub>2.5</sub>の測定方法の概要と、より精度よく測定することを目的として開発したフィルタ法のサンプリングについて紹介する。

### 2. PM<sub>2.5</sub>の測定

大気環境中のPM<sub>2.5</sub>の測定については、標準測定法と等価測定法が示されている。PM<sub>2.5</sub>の測定では、その調査目的によって、標準測定法あるいは等価測定法のどちらかを選択することになる。

#### 2.1 測定方法

##### a) 標準測定法

標準測定法には、測定原理が最も基本的であり、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（フィルタ法）が採用されている。測定の精度を確保するために、分粒装置の特性、外気との温度差、フィルタ

の材質、フィルタの秤量条件など、詳細に規定されており、成分分析も可能である。しかし、この手法は労力がかかることに加え、ある程度の捕集時間が必要であり、分析までに時間を要することから、日常的な監視などには適さない。

PM<sub>2.5</sub>の高濃度要因や寄与する発生源の情報を得るには、成分組成の把握が重要であり、フィルタ法による測定が必要となる。測定における年間の代表性を確保するため、PM<sub>2.5</sub>については4季2週間の測定が一般的である。さらに、成分分析結果を用いた発生源解析の精度や年代表性を高めるためには、3日に1回の測定など、年間を通じた測定が理想的である。

##### b) 等価測定法

ここでは、等価測定法とは、標準測定法の等価法として用いる自動測定機による測定法のことを示す。等価測定法で測定する場合には、標準測定法との並行測定試験によって等価性が評価された自動測定機を用いなくてはならない。自動測定機の標準測定法との等価性の評価については、現在、環境省により進められているところである。

等価測定法でも、標準測定法と同じく平均化時間は24時間とされるが、SPM自動測定機と同様に1時間値の出力が可能である。ただし、標準測定法との等価性が確認できないため、1時間値については参考値扱いとなる。

環境基準の評価では、常時監視における年間有効測定日数を250日（有効測定時間6000時間に相当）とすることから、自動測定機による測定が前提となる。

表1 PM<sub>2.5</sub>の測定法の比較

	標準測定法	等価測定法
測定法	フィルタ法	自動測定機による連続測定法
測定原理	ろ過捕集	β線吸収法、 光散乱法、 フィルタ振動法
測定濃度	質量濃度、 成分濃度	質量濃度
測定時間	24±1 時間	1 時間値の出力可能 平均化時間は24時間
条件	秤量条件、フィル タ材質など規定	標準測定法との等 価性の評価が必要
代表機種	FRM Model 2000	TEOM、Model 5030 SHARP Monitor など

## 2.2 測定機の例

自動測定機の例としては、測定原理にフィルタ振動法が用いられた TEOM、β線吸収法と光散乱法のハイブリッド型を用いた Model 5030 SHARP Monitor などがある。その他、国内メーカーによるβ線吸収法を用いた自動測定機を含め、標準測定法との等価性の評価がおこなわれている。

標準測定法の測定機は、その分粒装置により大きく区別される。最も代表的なものは、米国 EPA で標準採取装置となっている FRM Model 2000 である。

## 3. フィルタ法サンプラ

標準測定法の測定機の多くは、質量濃度を測定することを目的として開発されたものであり、得られた試料を成分分析に用いることを想定していない。そのため、吸引流量の不足や粒子捕集面の不均一などにより、成分分析における精度面での不都合が生じている。

また、国内には SPM の環境基準が設定されており、PM<sub>2.5</sub> とあわせて粒径により 2 つの環境基準が設定されている。これまでの測定法では、SPM と PM<sub>2.5</sub> の分粒装置の違いなどによる測定誤差によって、両者の測定結果を単純

に比較評価することは難しいのが実状である。

そこで、弊社では、SPM を分粒捕集し、成分分析に適した試料が得られるカスケードインパクト型の新しいサンプラの開発を行った。以下では、新しく開発したサンプラについて紹介する。

### 3.1 サンプラの特徴

開発のサンプラは、SPM (粒径  $D_p < 10 \mu\text{m}$ ) を、その粗大粒子部分 ( $2.5 \mu\text{m} < D_p < 10 \mu\text{m}$ ) と微小粒子部分 ( $D_p \leq 2.5 \mu\text{m}$ ; PM<sub>2.5</sub>) に分けて採取する構造となっている。これにより、SPM と PM<sub>2.5</sub> を同一試料として捕集することができ、分粒装置の違いによる測定誤差を考慮することなく、比較評価することが可能である。さらに、PM<sub>2.5</sub> を液滴モード粒子 ( $0.4 \mu\text{m} < D_p \leq 2.5 \mu\text{m}$ ) と主として凝縮モード粒子 ( $D_p \leq 0.4 \mu\text{m}$ ; PM<sub>0.4</sub>) に分けて採取することもできる。PM<sub>0.4</sub> は、より人為発生源の寄与を受けていると考えられ、成分組成による発生源寄与の解析に有効であると考えられる。

PM<sub>2.5</sub> と PM<sub>0.4</sub> の分粒装置には、曲線状のスリット型ジェットノズルを採用した。加えて、粒子が衝突する捕集板を回転させることで単位時間あたりの大気試料透過量を捕集材上で一定とし、面的に均一な試料が捕集できるよう設計した (図 1)。従来の分粒装置には、複数の円形ノズルによるものが多く、その場合、得られる試料の捕集面は斑点状など不均一なものとなる。この捕集面の不均一は、非破壊分析などにおける分析精度に大きく影響する。本装置により得られる均一な捕集面の試料を用いた場合には、分析精度の向上が期待できる。

また、開発のサンプラでは 1 台に独立した 2 経路を備えている。分析法に応じた異なる捕集材をそれぞれの経路にセットして捕集することができ、測定局に複数の測定機を設置する必要がなくなる。タイマーセットによる交互捕集を行えば、フィルタ交換などのメンテナンス作業を軽減することも可能である。

これにより、測定時の省スペースおよび低コストを実現することができる。



図1 スリット型ジェットノズル(左)とフィルタ捕集面(右)

### 3.2 並行測定試験

PM<sub>2.5</sub>の標準採取装置とされるFRM Model 2000及びSPM サンプラ(新宅S2型)との並行測定試験を行い、開発サンプラの性能確認をおこなった。

#### a) 並行測定試験方法

並行測定試験は、PM<sub>2.5</sub>の標準採取装置としてFRM Model 2000(R&P製)を2台とSPM サンプラ(新宅S2型)2台、被試験機として弊社開発の新型サンプラ(MCAS-SJ)2台を用いて、社屋屋上(横浜市戸塚区)にて実施した。捕集時間は24±1時間とし、テフロンフィルタ及び石英フィルタに採取した。テフロンフィルタは、気温21.5±1.5℃、相対湿度35±5%のクリーンルームで24時間以上コンディショニングした後に秤量し、質量濃度を導出した。成分分析は、PM<sub>2.5</sub>測定方法暫定マニュアルに従い、石英フィルタを用いてイオンクロマトグラフ法による水溶性イオンの分析、及びIMPROVE法(DRI Model 2001)による炭素成分分析を行った。

#### b) 結果

##### ①PM<sub>2.5</sub>標準採取装置との等価性評価

2009年3月～5月に実施した並行試験の結果を用いて、PM<sub>2.5</sub>標準採取装置との等価性評価をおこなった。PM<sub>2.5</sub>の質量濃度について、標準採取装置と被試験機の回帰分析を行い、回帰式の切片と傾き、及び相関係数について、米国EPAで規定されている連邦等価測定法(FEM)に従って評価した。PM<sub>2.5</sub>質量濃度の

相関は図2のとおりである。FEMでは、被試験機の分粒機構などの構造によって、評価基準が3つのクラスに区分されているが、開発のサンプラはClass IIのカテゴリに入る。評価基準は図3のとおりであり、並行測定試験の結果はClass IIの条件を満たしていた。

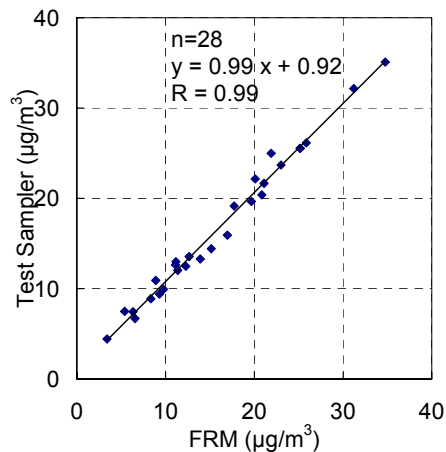
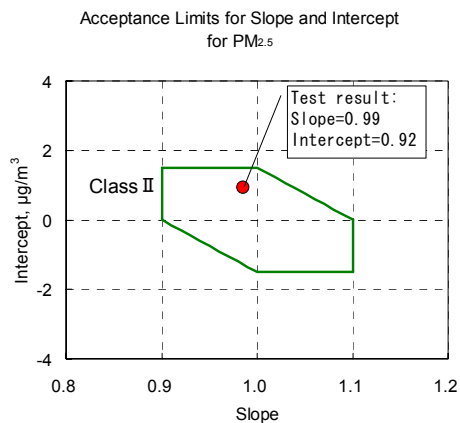
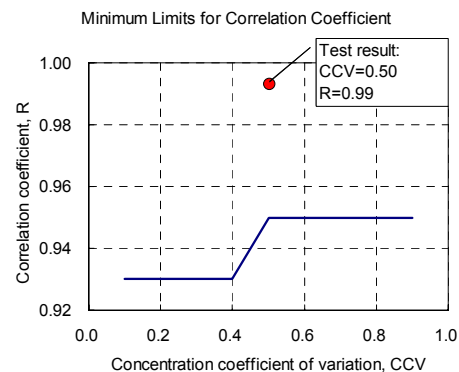


図2 PM<sub>2.5</sub>質量濃度の相関



(a) 傾きと切片の許容範囲



(b) 相関係数の最小限度

図3 回帰分析による評価

## ②PM<sub>2.5</sub>と粗大粒子の質量濃度

被試験機で得られた微小粒子 (PM<sub>2.5</sub>) と粗大粒子の質量濃度を用いて、SPM 濃度について、従来の SPM ロウボリュームエアサンプラによる測定結果との比較を行った。質量濃度の比較は図 4 のとおりである。被試験機で得られた PM<sub>2.5</sub> と粗大粒子の和は SPM 濃度であり、SPM サンプラによる測定結果と良い関係が得られた。なお、質量濃度は PM<sub>2.5</sub> 標準測定法に基づく秤量条件でのものであり、SPM の標準測定における秤量条件 (気温 20℃、相対湿度 50%、16~48 時間以上恒量) とは異なる。

## ③PM<sub>2.5</sub>と粗大粒子の成分組成

被試験機で捕集された PM<sub>2.5</sub> と粗大粒子の成分分析を行った。分析は、夏季に 24 時間捕集で 10 日間サンプリングを行った試料を用いた。測定期間の平均質量濃度は、PM<sub>2.5</sub> が 15.5 μg/m<sup>3</sup>、粗大粒子が 3.8 μg/m<sup>3</sup>であった。水溶性イオン及び炭素成分の分析を行い、各成分の質量濃度に占める割合について、測定期間で平均した結果を図 5 に示す。PM<sub>2.5</sub> と粗大粒子で成分組成の構成割合が大きく異なることがわかる。

## 4. まとめ

PM<sub>2.5</sub> の測定方法には、標準測定法 (フィルタ法) とそれに等価であることが確認された等価測定法 (自動測定機による測定法) の 2 つがある。環境基準評価のためには等価測定法、成分組成の把握のためには標準測定法が有用である。

弊社では、成分分析に適する試料が得られる新しいフィルタ法サンプラを開発したので、その性能と有用性について紹介した。開発のサンプラを用いた測定によって、PM<sub>2.5</sub> と SPM の同一試料による比較評価が可能であり、成分分析の精度向上も期待できる。また、測定における省スペースや低コスト化を実現できる。これにより、高濃度要因の究明や削減対策検討のための調査に有効であると考えられる。特に、SPM と PM<sub>2.5</sub> の間にある粗大粒子について

評価できることは、他のサンプラにない特徴である。

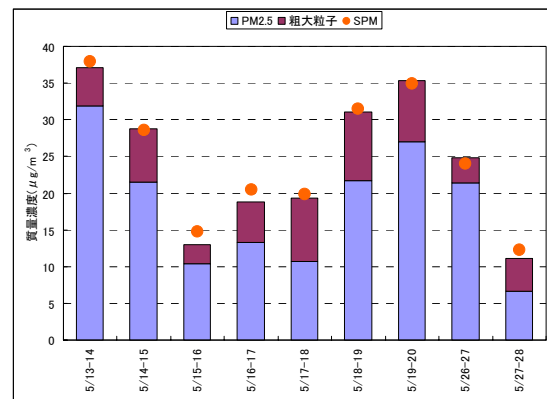


図 4 SPM 質量濃度

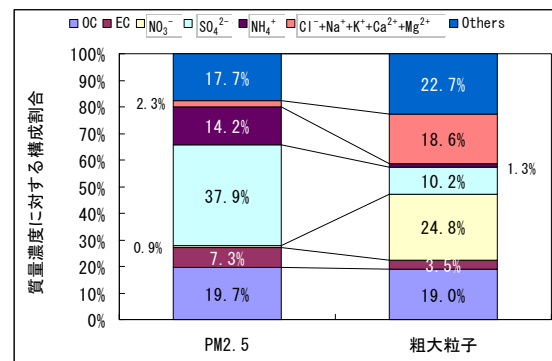


図 5 PM<sub>2.5</sub> と粗大粒子の成分組成

## 5. 参考文献

中央環境審議会大気環境部会、微小粒子状物質環境基準専門委員会報告、平成 21 年 9 月

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

大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 測定方法暫定マニュアル、改定版、平成 19 年 7 月、環境省

U. S. EPA, 2006, Federal Register 40 CFR Parts 50 and 58, Revisions to Ambient Air Monitoring Regulations; Final Rule.