

## (2) 大気中 PM<sub>2.5</sub> 濃度測定・分析方法に関する調査

### (2. 1) まとめ

平成 12 年度に作成された「自動測定機による微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 質量濃度測定方法暫定マニュアル」及び「フィルタによる微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 質量濃度測定方法暫定マニュアル」について、作成時以降に集積した知見をもとに改定の検討を行うとともに、「大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル」についても併せて検討を行った。

今回の改定および作成にあたっては、採取や測定に関わる実操作を記述したマニュアル本体と、記載内容に関する情報を取りまとめた解説の 2 部形式とした。

以下に各マニュアルの利用にあたっての留意点等を示す。

#### (2. 1. 1) 自動測定機

現在、米国及び欧州連合等において PM<sub>2.5</sub> の標準測定法として定められている方法は、米国 EPA の FRM の規定に代表されるフィルタ法による質量濃度測定のみであり、自動測定機等の標準法以外の方法に対しては、標準法と一定の基準内で一致すれば等価法 (FEM) として認定するものとしている。等価法の認定では、異なる地域(都市、郊外、道路沿道、工業地帯など)及び季節において標準測定法との並行試験が要求されている。

自動測定機については、現在米国のメーカーを中心に積極的な開発、改良が行われているが、いずれの測定法も一長一短があり、測定環境や粒子の性状等が異なると、測定方法の違いにより測定値に差異がでる場合があるのが現状であり、現在のところ等価法として認定された自動測定機はない。しかしながら、自動測定機は、大気中の常時測定を実施する場合に質量濃度がリアルタイムで得られる点や標準測定法と比較してコストがかからない点などの長所を有しており、現在国内外において標準測定法との等価性の確保を目指し活発な開発改良が行われている。

今回の暫定マニュアル改定にあたっては、現在国内で市販され一定の使用実績のある検出原理による自動測定機について、主に以下の点を中心に、国内外における技術動向及び測定データ等を勘案しつつ記述内容の検討を行った。なお、改定にあたっては、平成 12 年の暫定マニュアル策定以後新たに集積された知見や情報等についてできるだけ記載するように努めた。

<改定の主要ポイント>

- ① 質量濃度算出に用いる大気流量の表示条件
- ② 試料大気導入口の設置高さ
- ③ 測定範囲
- ④ 校正、点検の項目と頻度、判断基準と異常時のデータ取り扱い 等

#### (2. 1. 2) フィルタ法

一般環境大気中の PM<sub>2.5</sub> は水分、半揮発性物質等の影響を受け、採取中に生じるフィルタやフィルタ上に捕集された粒子へのガス状物質の吸着や、一旦捕集された粒子状成分のうち揮発性の高い成分の揮散など、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の測定には様々な影響要因や不確定要素を含んでおり、厳密な意味での PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の測定は困難であり未解明な部分も多い。

米国 EPA における PM<sub>2.5</sub> 標準測定法 (FRM) の規定の目的は、測定方法を規格化し影響要因によるデータの差異を極力取り除くことにあり、測定値の誤差は規定に示された方法による測定値を標準として相対的に定義される性質のものである。欧州連合も同様な性質の規定を提示している。

今回の暫定マニュアル改定にあたっては、フィルタ法について、主に以下の点を中心に、米国等における標準測定法の規定内容、国内外における技術動向及び規格規定動向等を勘案しつつ記述内容の検討を行った。なお、改定にあたっては、平成 12 年の暫定マニュアル策定以後新たに集積された知見や情報等についてできるだけ記載するように努めた。

#### <改定の主要ポイント>

- ① 質量濃度算出に用いる大気流量の表示条件
- ② 秤量条件(温度  $21.5 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度  $50 \pm 5\%$ )
- ③ 試料大気導入口の設置高さ
- ④ ラボブランク、トラベルブランクの取り扱い
- ⑤ マスクロージャーモデルを用いた質量濃度結果の地域代表性検証に関する検討
- ⑥ 測定範囲

### (2. 1. 3) 成分測定

微小粒子状物質の性状、生成由来等の検討において、その構成成分の把握は有用であることから、大気中微小粒子状物質の成分（イオン成分、炭素成分、金属成分及び多環芳香族炭化水素成分）に関する採取及び分析を行う場合の参考として活用されることを想定し、今回新たに  $\text{PM}_{2.5}$  の成分測定マニュアルを暫定的に作成した。

本マニュアルでは、イオン成分、金属成分及び多環芳香族炭化水素については一般に普及している分析法を記載しているが、炭素成分については、本文では熱分離熱分解補正法(サーマルオプテカル・リフレクタンス法)を記述している。

### (2. 2) 今後の課題

$\text{PM}_{2.5}$  の測定方法については未だ開発途上の部分も多く、本調査研究の実施期間中にも新たな自動測定機や  $\text{PM}_{2.5}$  採取装置等が随時開発・市販され、また、成分分析手法についても改良がなされてきた。これらの点については、本調査研究の中で追加的にフィールド試験を実施することは困難であったため、暫定マニュアル策定以降に収集した国内外の技術動向等に関する情報等について、今回作成した改定版マニュアルの解説の中で紹介したところである。

今後は、測定方法等に係る国内外の技術動向等の収集・把握を引き続き進める一方で、最新の測定機に関する国内のフィールド試験等も併せて実施することにより、最新の測定機等に関する情報やデータの充実に努め、これらの知見等を踏まえ、わが国における各種測定機等の有効性や利用可能性等についての評価を行い、測定手順や分析条件、精度管理の検討も含めた測定法の更なる確立を進める必要がある。

#### (2. 2. 1) 自動測定機

フィルタ法により大気中の常時測定を実施する場合は、多くの時間と経費を必要とし、且つ得られる結果は日平均値であり実際の採取日より数日を経なければならない。一方、自動測定機は、質量濃度が1時間値としてリアルタイムで得ることができ、標準測定法と比較してコストがかからない点などの長所を有しており、現在国内外において標準測定法との等価性の確保を目指し活発な開発改良が行われている。

現在、 $\text{PM}_{2.5}$  の自動測定機については多くの機種が開発、市販されている。それらの自動測定機を測定原理別に整理すると下記のように分けられる。また、最近異なる原理を組み合わせたハイブリッド測定機( $\beta$ 線吸収法と光散乱法を組み合わせ、 $\beta$ 線吸収法による測定結果を基に、光散乱法の F 値(質量濃度変換係数)を自動更新するものなど)や分粒装置にバーチャルインパクトを採用し、粗大粒子と  $\text{PM}_{2.5}$  を同時に測定する機種も市販されはじめている。特に、半揮発成分の揮散に対応して開発された機種については、フィルタ法による成分分析結果との比較も重要である。

#### 1. TEOM 原理に基づくもの

- ・ TEOM 1400a (TEOM 基本装置。 センサ温度  $50^{\circ}\text{C}$ にて測定する)
- ・ SES TEOM(TEOM 基本装置に拡散除湿管を装備し、センサ温度  $30^{\circ}\text{C}$ にて測定する)
  - \* 拡散除湿管による水分除去を第一目的とし、かつ TEOM 基本装置よりセンサ温度を下げ、一旦捕集された半揮発性成分の蒸発による損失の抑制を目的として改良されたもの。
- ・ FDMSTEOM(TEOM 基本装置に半揮発成分を捕集するユニットを装備し、センサ温度  $30^{\circ}\text{C}$ に

て測定、揮発損失分を補正する)

\*SES TEOM より更に改良が加えられ、水分及び半揮発性物質をほぼ完全に排除した状態と、水分のみを排除した状態とを交互に測定し、一旦捕集された半揮発性成分の蒸発による損失分を測定し補正を加えるもの。

## 2. $\beta$ 線吸収法に基づくもの

現在はろ材の変更(PTFE など)、線源位置の適正化、計数時間の延長等により高感度化が計られているが、今後強線量型測定機も検討されている。また一部の装置では、高湿度状態においては捕集部を加熱し、水分の影響を低減する機能を付加しているものがある。

## 3. 光散乱法に基づくもの

PM<sub>2.5</sub>測定その他、より細かい粒径別に区分してそれぞれの粒子数を計測し、粒径別に F 値(質量濃度変換係数)を掛けて質量濃度への変換精度の向上を図った装置も市販されている。

## 4. CAMM 法(Continuous Ambient Mass Monitor)

メンブランフィルタに PM が付着捕集されることによる圧力損失を測定し、質量濃度に換算する方法で、市販機種はまだ少ない。

### (2. 2. 2) 炭素成分分析

炭素成分分析として従来から一般に普及してきた熱分離法は、熱分解の過程で有機炭素の一部が炭化するため元素状炭素が過大評価される傾向があり、また熱分離熱分解補正法と比較して分析感度が低いため、PM<sub>2.5</sub>の一日採取試料では十分な精度が得られない場合が多いため、有機炭素の評価及び分析感度の面で有力な方法である熱分離熱分解補正法を本文に記載することとした。

現在市販されている熱分離熱分解補正法の分析装置は全て欧米企業によるものであるため、価格面やメンテナンス面等の課題により、国内の調査研究において現時点で十分活用されている状況にはないが、今後、熱分離熱分解補正法分析装置の国内での開発の進展等により、同方法の更なる普及(又は同方法と同程度の精度・感度を持つ分析法の普及)が望まれる。

### (2. 2. 3) 採取装置

成分測定マニュアル解説「2. 成分測定用微小粒子状物質採取法について」で触れたように、EPAでモニタリングサイトでの成分分析用採取装置として採用されている IMPROVE サンプラ(吸引流量:22.8L/min)やフィルタ法暫定マニュアル改定版の解説に示した EU の測定法仕様に定められている採取装置(吸引流量:38.3 L/min)など、吸引流量が多いサンプラは、相対的に多量の PM<sub>2.5</sub>試料の捕集が可能であり、質量や成分の測定上有利である。今回策定した暫定マニュアル改定本文では、吸引流量について特定の流量値を定めることはしなかったが、欧米の動向等も踏まえつつ、大容量採取装置についての技術進展の動向の継続的な把握や国内フィールド試験での評価等が進展することが望まれる。

また、現在一部市販されているバーチャルインパクトを使用する採取装置については、技術的な課題等があるものの、粗大粒子と PM<sub>2.5</sub>を1台の採取装置で採取可能なものであることから、今後も技術進展の動向を継続的に行うとともに、国内フィールド試験での評価等が進展することが望まれる。