

## 第2章

# 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(改定版) 解説



第2章  
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(改定版)  
解説

目 次

1. PM <sub>2.5</sub> 自動測定機マニュアル作成の趣旨及び経緯	1
2. 用語の定義	1
3. 測定機の設置	2
3.1 試料大気導入口	2
3.2 分粒装置	2
3.3 測定機の設置位置と試料大気導入管	4
3.4 大気流量の表示	4
4. β線吸収法について	4
4.1 PM <sub>2.5</sub> 測定機としての現状	5
4.2 PM <sub>2.5</sub> 測定機としての課題	5
5. TEOM(Tapered Element Oscillating Microbalance)	5
5.1 PM <sub>2.5</sub> 測定機としての現状	5
5.2 PM <sub>2.5</sub> 測定機としての課題	6
6. 光散乱法	6
6.1 PM <sub>2.5</sub> 測定機としての現状	6
6.2 PM <sub>2.5</sub> 測定機としての課題	7
7. その他自動測定機の動向	7
8. まとめ	7
9. 参考資料	14
9.1 Differential TEOM System の概要	14
9.2 Filter Dynamics Measurement System (FDMS) の概要	17
9.3 参考資料	19



## 第2章 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(改定版) 解説

### 1. PM<sub>2.5</sub>自動測定機マニュアル作成の趣旨及び経緯

現在、わが国においてはSPM濃度の環境基準が1時間値及び1時間値の1日平均値で定められており、1時間毎の測定が可能なβ線吸収法、光散乱法、圧電天びん法が環境基準を評価する方法として定められている。一方、米国において定められているPM<sub>2.5</sub>基準値は日平均値及び年平均値であり、1時間値の基準値は設定されておらず、また、現時点（平成19年3月現在）でPM<sub>2.5</sub>の日平均値を求める標準測定法と等価の測定法として認定された自動測定機はない[1]。しかしながら、現行のSPMと同様、時間変動をリアルタイムに確認できる自動測定機は有用であると考えられる。実際、わが国を含む諸外国において、PM<sub>2.5</sub>自動測定機、特にTEOM(Tapered Element Oscillating Microbalance)、β線吸収法及び光散乱法による各種自動測定機の開発・改良が活発に行われている。近年、米国等においてTEOMによるPM<sub>2.5</sub>測定が行われており、わが国においても一部地方自治体等でTEOMによるPM<sub>2.5</sub>の測定がすでに実施されている。

このような背景のもと、環境大気中のPM<sub>2.5</sub>質量濃度に関して自動測定機による調査を行うにあたって測定手法を検討する場合の参考資料として、平成12年に「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（以降「暫定マニュアル」と表記。）」を作成した[2]。

今回策定した「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（改定版）（以降「本マニュアル」と表記。）」は、わが国において現段階で市販され入手可能であり、また使用可能と考えられる自動測定機を用いた測定手法を追加し、暫定マニュアルを改定したものである。

今回の改定では、暫定マニュアルが作成された平成12年以後に諸外国にて採用された新たな分粒装置、各測定法の改良点等についての評価を加えた。また本マニュアルに示したPM<sub>2.5</sub>質量濃度の自動測定機に求められる下記条件、

- (1) フィルタ捕集法による標準測定法と同等な測定値もしくは良好な相関を持つこと。
- (2) 低濃度(2μg/m<sup>3</sup>程度)から高濃度(200μg/m<sup>3</sup>程度)まで安定した測定値が得られること。
- (3) 1時間平均値の測定が可能であること。

の中で、(2)についてはフィルタ捕集法による標準測定法と同等の範囲を求めるものとして示している。環境省が平成13年度から18年度の6年間に実施した自排局5地点を含む全国19地点の測定結果では、1時間値で200μg/m<sup>3</sup>を超えたのは全体の0.01%以下程度であり、またPM<sub>2.5</sub>濃度は減少傾向にあることから、測定範囲2μg/m<sup>3</sup>～200μg/m<sup>3</sup>は、ほぼ国内すべてに適用できるものと推察される。また自動測定機は測定範囲と分解能が密接に関係し、測定範囲幅の広がりや測定分解能の低下につながることも考慮し、測定上限を200μg/m<sup>3</sup>としている。

なお、PM<sub>2.5</sub>自動測定機についてはいまだ評価が十分定まっていない部分も多く、また開発途上にある機器も多いため、本マニュアルは今後の科学的知見の集積等によって、順次改定があるものとする。

### 2. 用語の定義

本マニュアルに記載した用語の他、粒子状物質関係の用語として、以下のようなものがある。

#### (1) 浮遊粒子状物質(SPM)

浮遊粒子状物質とは、大気中に浮遊する粉じんのうち粒径が10μm以下の微細な粒子の総称をいう。但しわが国においてSPMの質量濃度を求める場合は10μm以上の粒子を100%除去する分粒装置を使用して捕集される粒子状物質をいう。

#### (2) PMc (PMcoarse)

(PM<sub>10-2.5</sub>)で表す粗大側粒子状物質。現在、米国において一部 PMc の測定が実施されている。

### 3. 測定機の設置

#### 3.1 試料大気導入口

試料大気導入口の高さ、試料大気導入口より粒子捕集部(検出部)までの長さ等の規定については、常時監視マニュアル及び諸外国の規定を考慮した。現在常監局での SPM 測定においては、集合採気分配管からの分取が行われているが、本マニュアルでは単独の試料大気導入口とし、例として試料大気導入口が PM<sub>10</sub> インパクトと一体構造となっているものを掲載している。

#### 3.2 分粒装置

PM<sub>2.5</sub>に関する国家レベルでの測定法は、米国において 1997 年に連邦標準法(Federal Reference Method(FRM)40CFR Part50)として初めて告示された。この FRM と同等の性能をもつものは、連邦等価法(Federal Equivalent Method(FEM))として認定されるため、メーカーの開発は FRM に記載されている WINS(Well Impactor Ninety-Six)インパクト(慣性衝突型の分粒装置)を分粒装置として採用する機器が主流となった。このため現在市販されている PM<sub>2.5</sub>採取装置のほとんどが、大気導入管径や流量制御能力について WINS インパクトの仕様に合致するものとなっており、この傾向は自動測定機においても同様である。

暫定マニュアルでは FRM に規定されている WINS インパクトのみについて記載したが、改定にあたり、EPA にて新たに FEM に認定されたサイクロン方式(遠心分離型)の VSCC(Very Sharp Cut Cyclone)分粒装置についても併せて記載した。

VSCC は、その前段に装着する PM<sub>10</sub> インパクトとの接続管径、粒子捕集部または検出部への導入管径及び設定流量(16.7L/min)について、完全に WINS インパクトと互換性を有しているため容易に交換可能である。

マニュアル記載以外の PM<sub>2.5</sub>分粒装置の仕様として、欧州連合 The European Standard(BS EN 14907:2005)にて規定されているロウポリウムサンプラ(LVS)用標準インレットを以下に示す(EN 14907 では LVS の他、ハイポリウムサンプラ(HVS)についての規定もある) [3]。



WINS インパクト(湿式サンプリングとも呼ばれる)は、インパクト用フィルタ及びオイルを用いるため、保守点検時の清掃作業が複雑で、消耗品の交換が必要となる。一方 VSCC(乾式サンプリングとも呼ばれる)は、WINS インパクトと比較すると清掃のみのため、今後広く普及するものと推察される。

当初 FRM に規定されていたインパクト用オイル(テトラメチルテトラフェニルトリシロキサ(市販品の一例：Dow Corning 704))は、低温高湿度の条件下で、オイルの凝結、結晶化が生じる場合がみられたとして、新たにセバシン酸ジオクチル(DOS、市販品の一例：Octoil®-S Diffusion Pump Fluid)が承認されている。

現在米国では PMc(PMcoarse)の調査研究に併せて、PM<sub>2.5</sub> バーチャルインパクトの開発が活発に行われている。PM<sub>10</sub> インパクトの後段に PM<sub>2.5</sub> バーチャルインパクトを装備することにより、1 台の分粒装置で PMc, PM<sub>2.5</sub> を同時採取できる点、インパクトオイルを使用しないため成分分析用試料を採取しやすい点などの利点がある。

\*参考:「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改定版」解説(P4)

### 3.3 測定機の設置位置と試料大気導入管

試料大気導入口の高さ、試料大気導入口より粒子捕集部(検出部)までの長さ等については、常時監視マニュアル及び諸外国規定を考慮し規定した。

導入管の温度は採取空気温度にできるかぎり近いことが望ましい。分粒装置より粒子捕集部または検出部までが屋外に設置されている場合は特に問題ないが、粒子捕集部または検出部が局舎内に設置されている場合、導入管や分粒装置の局舎内外の温度差に留意することが必要となる。特に高温多湿となる夏季は、局舎内の冷房風により導入管や分粒装置が冷却され、内壁に結露を生じる可能性があるので注意する必要がある。

局舎内の導入管等の部分を断熱材等で被覆し、導入試料大気の急冷を防止するなどの対策が有効である。

### 3.4 大気流量の表示

従来よりわが国では大気流量の表示については、20℃、1 気圧に換算したものをを用いている。

一方米国では PM<sub>10</sub> に関しては気温:25℃、1 気圧換算であるが、PM<sub>2.5</sub> については採取時の温度・気圧条件における流量で表示しており、PM<sub>10</sub> についても改定が検討されている。

EU は PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> とも採取時の温度・気圧条件にて吸引した流量を用いている。

本マニュアルでは諸外国の動向等を考慮し、実流量による濃度表示を規定した。過去の国内 SPM データ、あるいは測定地点間の質量濃度の比較を精度よく行いたい場合には、標準状態(20℃・1 気圧)を用いたほうが良い。他方、諸外国との比較を行う場合は実流量を用いる方が適当であり、調査の目的によって選択すべき性質のものである。測定結果を示す場合に、流量表示法としてどちらを採用しているかを明記するとともに、測定期間の毎正時の気温、気圧等の気象観測結果を入手し、換算可能としておくことが望ましい。

## 4. β線吸収法について

β線吸収法は SPM 質量濃度測定器としてわが国において広く使われており、メンテナンスについても十分熟知されている。

β線吸収法はリールに巻かれたテープ状のフィルタを用いるが、1～3ヶ月連続使用でき交換も簡単である。また、動作も長期に渡り安定して優れており、これは既存の測定局において実証されている。

PM<sub>2.5</sub> 自動測定機は開発途上のものであり、保守管理基準等については諸外国にも規定はないが、β線吸収法は SPM 質量濃度測定機としてわが国において広く使われていることから、原則として従来の自動測定機に準じた保守点検とデータの扱いをすることとし、本マニュアルでは、常時監視マニュアル規定を参考にして示した。

#### 4.1 PM<sub>2.5</sub>測定機としての現状

暫定マニュアル以後、PM<sub>2.5</sub>測定専用機が国内外で新たに開発され、市販されるようになった。主な改良点は各社ほぼ共通であり、以下に示すとおりである。

- (1)計数時間の延長、β線の照射位置の改良、適切な線源量の設定等により感度上昇が図られている。
- (2)石英繊維製フィルタの厚みを従来品より薄いものへ変更したり、フィルタ材質をポリテトラフルオロエチレン(以降「PTFE」と表記)製に変更するなどの改良により、バックグラウンドの低減を図ることが可能となり感度が上昇した。
- (3)(1)と(2)を組み合わせることにより、従来機に比べて数倍(約3~5倍)感度が上昇した。これに伴い、低濃度域での繰り返し再現性について改良が図られている。
- (4)本マニュアルに記載しているカット特性をもつ分粒装置が取り付けられ、従来のようにメーカーによるカット特性の違いが無くなった。また、測定粒子をダイレクトに直管を通してフィルタに導入する構造に統一され、サンプリング時のロスが最小限となるよう改善されている。

#### 4.2 PM<sub>2.5</sub>測定機としての課題

- (1)PM<sub>2.5</sub>測定機として必ずしも十分な感度を得るには至っていない。また原理的に計数誤差を必ず含むことから、特に低濃度域において相対的に誤差が大きくなる。
- (2)現在低濃度測定用としてPTFE製フィルタが市販されているが、PTFE製フィルタの機械強度は従来のガラス繊維製フィルタと比較して低く、多量の粉じんが捕集されると「たわみ」を生じるため、高濃度が予想される場所での測定には注意が必要となる。現在、新たなフィルタ材料の開発も行われており、バックグラウンド吸収線量の低減と機械強度増加の両立を目指して、「和紙」を用いたロールフィルタの開発なども行われている。
- (3)機種によっては、捕集前計数と捕集後計数で測定位置が異なるものもあり、フィルタの均一性の問題も生じる。
- (4)静的校正に用いる等価膜の吸収線量は、実際の測定値レベルよりかなり高い質量濃度の値が想定されており低濃度領域の信頼性が低い。低濃度領域での確認のために一般環境大気濃度レベルに近い吸収線量を持つ等価膜が必要である。
- (5)PTFE製フィルタの吸湿性は低いが、高温多湿であるわが国の夏季において、測定値は正の誤差を生じやすい。また気温やPM<sub>2.5</sub>の組成等により程度の差はあるが、試料採取時の半揮発性物質の揮散による負の誤差を生じる。

### 5. TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance)

本計測法による質量測定の分解能は0.01μgと非常に高感度であり、粒子状物質の粒径、形、比重などに影響されず連続測定が行えるという特徴を持つ。現在TEOM自動連続秤量機能については米国サーモエレクトロン社が特許権を有しており、市販されている機器は同社製のみである。

PM<sub>2.5</sub>自動測定機は開発途上のものであり、保守管理基準等については諸外国にも規定はないが、原則として従来の自動測定機に準じた保守点検とデータの扱いをすることとし、本マニュアルでは、常時監視マニュアルの規定を参考にして示した。

#### 5.1 PM<sub>2.5</sub>測定機としての現状

現在環境用として市販されている機種はSeries 1400a Ambient Particulate Monitorで、フィルタ設定温度は50℃である。また1400aに除湿ユニットとして拡散式除湿管(パーマピュアドライヤ)を取り付け、フィルタ温度を30℃に設定したSample Equilibration System (SES TEOM)が市販されている。

SES TEOMでは拡散式除湿管による除湿を行うことにより水分影響を取り除き、かつフィルタ部の温度を30℃とすることにより半揮発性物質の揮散を抑制しているが、設定温度30℃でも揮散の影響は無視できない。暫定マニュアル以後、半揮発性物質の揮散による負の誤差要因について改善するためのシステムが開発されてきている。主なものとしてDifferential TEOM System

[4] と Filter Dynamics Measurement System (FDMS) があり、概要については 9. 参考資料に示す。

システムとしては FDMS が最も新しいものであり市販品は存在するが、わが国においてこれらのシステムを使用するには SES TEOM 同様、パーマピュアドライヤの除湿能力と使用条件についての検討が必要である。わが国においてこれらのシステムに関する詳細なデータがまだ取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

## 5.2 PM<sub>2.5</sub> 測定機としての課題

(1) フィルタカートリッジの交換頻度は測定環境によって大きく異なるが一般的に半月から一ヶ月程度である。フィルタカートリッジを取り付ける円錐状の秤量素子は肉薄の石英ガラス管で破損し易く、カートリッジの交換作業にはある程度の経験・技術が必要である。

(2) TEOM は温度依存性があることから、フィルタ捕集部を含む振動子等を四季を通して一定の温度条件に設定することにより気温の変化による影響を抑制している。1400a ではフィルタ捕集部及び試料大気導入管部を 50℃ に加温し、粒子状物質中に含まれる水分やフィルタカートリッジに付着した水分を蒸発させることにより、水分による質量増加も抑制している。しかし、加温することにより浮遊粒子状物質中に含まれている水分以外の半揮発性物質も同時に揮散することから、一般に TEOM 1400a による質量濃度の測定値は標準測定法に比べてやや低めの値を示す傾向がある。

また 50℃ に加温するだけでは完全に水分の影響を取り除くことはできず、湿度が急速に低下するような気象条件では、フィルタカートリッジ等の測定時間内での湿度変化の影響を受け、時にはマイナスの値が出現する場合もある。

(3) SES TEOM ではパーマピュアドライヤによる除湿を行うことにより水分影響を取り除き、かつフィルタ部の温度を 30℃ に設定することにより半揮発性物質の揮散を抑制しているが、30℃ でも揮散の影響を完全に除くことはできない。またパーマピュアドライヤは除湿能力が低いため、高温多湿であるわが国の夏季においては十分な性能を得られない可能性があるため、使用条件について検討が必要である。また近年の日本の夏季は外気温が 30℃ を超えることは珍しくなく、この場合フィルタ部を 30℃ に保つことが困難になること等も問題となるので注意する。

(4) TEOM は電源電圧の変動の影響を受けやすい機器である。電源電圧の衝撃ノイズ(エアコン、モーター等の ON-OFF による電圧の急激な変化)によって周波数出力にノイズが発生し長く残留するため、実際とは異なる測定値を出力する場合がある。このため設置条件には留意する必要がある、場合によっては TEOM のみ別系統の電源を確保する必要も生じる。

## 6. 光散乱法

機器構成が単純であり高感度であるが、原理的に霧や雪などの影響を強く受ける測定法である。他の方式の測定機と比べて低コストであり、一般的に小型軽量で内蔵バッテリーを用いた測定が可能な機種が多く、容易に可搬できる特徴がある。

視程と光散乱法の測定値は比較的良好に一致するとされており、このような目的に特化して測定するのも一方法と考えられる。

PM<sub>2.5</sub> 自動測定機は開発途上のものであり、保守管理基準等については諸外国にも規定はないが、光散乱法はわが国において広く使われていることから、原則として従来の自動測定機に準じた保守点検とデータの扱いをすることとし、本マニュアルでは、常時監視マニュアルの規定を参考に示した。

### 6.1 PM<sub>2.5</sub> 測定機としての現状

暫定マニュアル以後、試料採取部に PM<sub>2.5</sub> 分粒装置を装着し、PM<sub>2.5</sub> のみが検出部に導入されるように改良した装置が実用化され市販されている。

また近年、粒径別に区分してそれぞれの粒子数を計測し、あらかじめ粒径区別に設定した F 値を掛けることにより、測定精度の向上を図った装置などが実用化され市販されている。粒径別測定方法は今後期待できる方法と考えられるが、光散乱法としては比較的高価であり、β線吸収

法や TEOM などと比べて価格のメリットは減少する。一部の実測例では FRM と一致性も比較的良好であるが、詳細なデータがまだ取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

## 6.2 PM<sub>2.5</sub> 測定機としての課題

光散乱法は試料大気を光散乱式測定機の検出部に導入したときに例えば雪や霧のような PM<sub>2.5</sub> 以外の粒子も散乱光を発生し、粒子状物質として測定されることから注意が必要である。

また F 値は測定する地域、季節によって異なることから、校正頻度も重要である。

## 7. その他自動測定機の動向

現在米国では、PMc(PMcoarse)の自動測定機の開発が行われている。これは、分粒装置として PM<sub>10</sub> インパクタの後段に PM<sub>2.5</sub> バーチャルインパクタを装備し、PM<sub>2.5</sub> 及び PMc (PM<sub>10-2.5</sub>)を同時に測定するものであり、現在は β 線吸収法及び TEOM において開発が進行している。

β 線吸収法、TEOM 及び光散乱法以外の質量測定法として、CAMM(Continuous Ambient Mass Monitor) がある。CAMM 法は、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する方法で、標準に対するキャリブレーションが必要となる。ただし、現状では詳細なデータが取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

## 8. まとめ

現在、諸外国において PM<sub>2.5</sub> 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る。

一般環境大気中の PM<sub>2.5</sub> の質量濃度は、水分や半揮発性物質等による影響を受ける。24 時間連続捕集により日平均濃度を求める標準測定法による測定値と、β 線吸収法による自動測定機に代表される 1 時間ごとのフィルタ捕集による 1 時間値の 24 時間平均値では、これらの物質の揮散量が異なるため、測定値に差異を生じ、β 線吸収法は夏季の調査においては、高めの測定値を示すとの米国での報告がある [5]。

一方 TEOM 法では単一のフィルタに数週間連続して粉じんを捕集するため、やはり標準測定法とは半揮発性物質等の揮散の積算量が異なる。また TEOM 法は原則として常温採取する β 線吸収法と異なり、フィルタ捕集部を加熱しているため標準測定法に対して低めの測定値を示す傾向があることが知られている。FDMS は半揮発性物質等の揮散による質量減少量の補正を行うシステムであるが、標準測定法においても半揮発性物質等の揮散があるため、単位計測時間(FDMS では 6 分間)で得られた質量減少量による単純補正では FDMS の日平均値が標準測定法による測定値より高い値を示す。このため FDMS では実測した質量減少量に、経験的に得られた補正を加えた値を用いて質量濃度を算出している。

光散乱法は標準測定法との並行測定により求めた F 値を用いるが、地域や季節により F 値が異なることから、頻度の高い校正が必要となる。また雪や霧のような粒子も計数するため、標準測定法と大きく異なる値を示す場合もある。

現在諸外国において PM<sub>2.5</sub> 自動測定機の積極的な開発、改良が行われているが、いずれの測定法にも一長一短があり、検出原理が異なれば値が異なるのが現状である。

現在諸外国においては、自動測定機による結果を標準測定法と一致させるために、線形または非線形の補正式による補正を行う手法も調査研究されており、この補正式は機種、測定地域、季節によって異なることが知られている。適切な補正式を用いることにより測定方法の相違による差を補正し、標準測定法と等価と見なすこともありうる [5]。

各測定機の特徴について表 8-1 にまとめた。

本調査研究において、平成 12 年度に首都圏で実施した測定方式の異なる測定機による PM<sub>2.5</sub> 濃度測定結果の比較を図 8-1～図 8-2 に示す。β 線は低濃度用ではなく、現行の SPM 計の試料導入口部、分粒装置及び検出部までを FRM 仕様に変更して PM<sub>2.5</sub> 用に改造(吸引流量:16.7L/min)した

もので、使用ロールフィルタはガラス繊維製である。TEOM は標準の Series 1400a でパーマピュアドライヤは装着していない。またフィルタ設定温度は 50°C である。調査は夏季及び冬季に実施しているが、米国標準法 (FRM) と各種自動測定機を比較すると、TEOM は低め、β線は高めの傾向があり、光散乱は高くなる場合と低くなる場合が混在する結果となっている。

また本調査研究において、平成 14 年度～平成 18 年度に全国 19 箇所において調査された季節別の TEOM と SASS(FEM としては認証されてはいないが、FRM とほぼ同性能と評価されている PM<sub>2.5</sub>多チャンネルローボリウムエアサンプラ)の質量濃度の関係を図 8-3～図 8-6 に示した。

TEOM の測定値は、SASS の測定値と比較すると、夏季についてはほぼ一致している。春季、秋季においては、10 μg/m<sup>3</sup>以上の濃度範囲において、TEOM 濃度がやや低めの値を示す傾向がみられ、冬季においては明瞭に傾向がみられる。

参考資料 9.2 に掲載した Filter Dynamics Measurement System (FDMS)及び PM<sub>2.5</sub>専用高感度 β線吸収法自動測定機について、その性能の概要を把握するために平成 18 年 12 月より平成 19 年 3 月にかけてパイロット調査を実施した。また実施にあたり現在 PM<sub>2.5</sub>自動測定機として最も広く使用されている TEOM Series 1400a による測定も行った。自動測定機の比較対象としては、S 社より市販されている FRM に準拠した仕様であるローボリウムエアサンプラを用いている。パイロット調査の概要を以下に示す。

=====  
パイロット調査

(1)実施場所：神奈川県横浜市内

(2)実施期間：2006 年 12 月より 2007 年 3 月

(3)使用機器：

①TEOM Series 1400a 1 台

(センサー部温度 50°C)

②TEOM Series 8500(FDMS/TEOM) 1 台

(センサー部温度 30°C, 除去フィルタコンディショニングユニット温度 4°C)

③S 社製 β線吸収法自動測定機 1 台

(PM<sub>2.5</sub>専用機、テフロンフィルタ使用)

④S 社製 PM<sub>2.5</sub>ローボリウムエアサンプラ(FRM 仕様に準拠) 1 台

\*フィルタにはφ47mmサポートリング付きテフロンフィルタを使用。

\*調査期間中に FRM 認証サンプラとの並行運転を実施し、測定結果がほぼ一致することを確認している。

\*フィルタの秤量条件は温度 21.5±1.5°C、湿度 35±5%

調査に使用した機器の PM<sub>2.5</sub>分粒装置は、すべて WINS インパクトである。図 8-7 にフィルタ法と自動測定機の比較及び自動測定機の比較を示した。

フィルタ法と各自動測定機の一次回帰式を以下に示す。

・TEOM 1400a:  $y = 0.43x + 6.97$  R2 = 0.77 n=48

・TEOM 8500 (FDMS/TEOM):  $y = 0.90x + 3.64$  R2 = 0.98 n=48

・S 社製 β線:  $y = 1.00x + 3.16$  R2 = 0.96 n=48

TEOM 1400a が示す傾向は先に記載した記述とまったく同様の傾向を示している。

半揮発性物質の影響を補正するシステムを持つ TEOM 8500 (FDMS/TEOM)の結果は、フィルタ法と良好な関係にあり、値のばらつきも 3 種の自動測定機の中で最も少ない。

PM<sub>2.5</sub>専用機である S 社製 β線は、従来の SPM 用 β線機と比較すると低濃度領域での安定性が格段に向上していることが伺えた。パイロット調査結果ではフィルタ法と良好な関係を示したが、1 時間毎にフィルタが交換される β線吸収法と 24 時間連続捕集されるフィルタ法では半揮発性物質の揮散量の積算には差があり、一般的に

β線吸収法による 24 時間平均値 > フィルタ法による 24 時間平均値

の傾向があるとされている。パイロット調査の実施時期が低温低湿度であり、夏季と比較すると水分以外の半揮発性物質による影響の割合が相対的に高いと考えられるものの低温であることから半揮発性物質の揮散量そのものが少ないものと推察され、明瞭な傾向が現れなかったものと考

えられる。今後、高温多湿となる季節でのデータの取得が望まれる。

TEOM 8500 (FDMS/TEOM)に関しても、高温多湿の環境におけるデータについては不明でありβ線同様高温多湿季でのデータの取得が望まれる。

自動測定機によるPM<sub>2.5</sub>質量濃度に関する調査を行う場合には、周辺環境条件(気候、予想される発生源など)、設置場所の制約、メンテナンスに関する制約など検討し、最適な機種を選定する必要がある。

表 8-1 測定法の特徴

測定方式	β線吸収法(一例)	TEOM	光散乱法(一例)
分解能	1 μg/m <sup>3</sup>	0.01 μg	1 μg/m <sup>3</sup>
ゼロドリフト	±3 μg/m <sup>3</sup> 以内(PTFE 20°C 1気圧)	不明	不明
測定精度	校正粒子に対して±3%F.S.以内	指示値の±2%以内(≥100 μg/m <sup>3</sup> )	不明
ろ紙	PTFE製ロールろ紙	テフロンコーティングガラス繊維製フィルタカートリッジ (Pallflex TX40HI20-WW)	-
分粒器	米国EPA WINS インパクタ またはVSCC(ベリヤーファットサイクロン)	米国EPA WINS インパクタ またはVSCC(ベリヤーファットサイクロン)	PM2.5 独自分粒フォーム
フィルター交換頻度	1時間測定にて2ヶ月	半月から一ヶ月程度	-
特徴	<p>① 原理的にβ線崩壊と減衰の確率誤差を伴う。</p> <p>② 分解能、測定精度に更なる改良が必要。</p> <p>③ PTFE製ろ紙の機械強度はガラス繊維製ろ紙と比較して低く、多量の粉じんが捕集されると「たわみ」を生じ、測定感度が変化してしまうため、高濃度が予想される場所での測定には注意が必要。</p> <p>④ 機種により、捕集前計数と捕集後計数の位置が異なる機種もあり、ロールろ紙の均一性の問題あり。</p> <p>⑤ 静校正に用いる等価膜の吸収線量は、実際の測定値レベルよりかなり高濃度の値が使用されており低濃度領域の信頼性が低い。低濃度領域での確認のため、一般環境大気濃度レベルに近い吸収線量を持つ等価膜必要。</p>	<p>① 高感度。</p> <p>② TEOMはフィルタ捕集部および試料大気導入管部を50°Cで加温しているため、水分以外の半揮発性物質も同時に揮発する恐れがあることから、一般にTEOMによる測定値はロウポリウムエアサンブラによる標準測定法に比べてやや低めの測定値を示す傾向がある。</p> <p>③ 50°Cに加温しているだけでは完全に水分の影響を取り除くことは出来ず、湿度が急速に低下するような気象条件ではフィルタカートリッジ等の測定時間内の湿度変化の影響を受け、時にはマイナスの値が出現する場合もある。</p> <p>④ 拡散式除湿管をサンプリングラインに装着してセンサー部分への水分影響を取り除くとともに、設定温度を30°Cとして半揮発性成分の揮散を防ぐなどの機能を持つユニット(SES)が市販されているが、半揮発性成分の揮散の抑制は30°Cでは不十分であり、拡散式除湿管の水分除去性能も低く高温多湿である日本の夏季においては十分な性能を得られない可能性がある。また日本の夏季を想定した場合、30°Cの設定温度は外気温度以下になる場合が多くフィルタ部を30°Cに保てなくなる可能性がある。</p> <p>⑤ 電源電圧の変動影響を受けやすい。電源電圧の衝撃ノイズ(エアコン、モーター等のON-OFFによる衝撃)によって周波数出力にノイズが発生し、長く残留するため実際とは異なる測定値を出力してしまう。このため設置条件には留意する必要がある。場合によりTEOMのみ別系統の電源を確保する必要有り。</p>	<p>① 機器構成が単純であり、高感度。</p> <p>② 定期的にロウポリウムエアサンブラと並行運転することによりF値を算出して質量濃度を換算する必要がある。F値は測定場所、日によって異なることから、校正頻度が問題となる。</p> <p>③ 光散乱法は霧や雪などの影響を強く受ける機種である。ただし視程と光散乱計の測定値は比較的よく一致すると言われており、このような目的に特化して測定するには良い方法と考えられる。</p> <p>④ 一般的に小型軽量であり、内蔵バッテリーを用いた測定が可能な機種が多く、可搬使用できる。</p>
操作性	我が国において広く使用されており、メンテナンスについて十分熟知されている。またろ紙交換も容易に行える。	フィルタカートリッジの交換作業には有る程度の実験、技術が必要である。	ろ紙交換の必要無し。
開発動向	ろ紙の機械強度の確保とバックグラウンドの低減を目的に、ろ材に和紙を使用したものなども開発されている。	半揮発性成分の補正を実施する機種として、Differential TEOM Filter Dynamics Measurement System(FDMS)等が開発され市販されはじめている。	PM2.5分粒装置の装着、または粒径別に区分し、それぞれの粒子数を計測し、それらについて各々のF値をかけあわせることにより測定精度の向上を図った装置などが実用化され市販されはじめている。

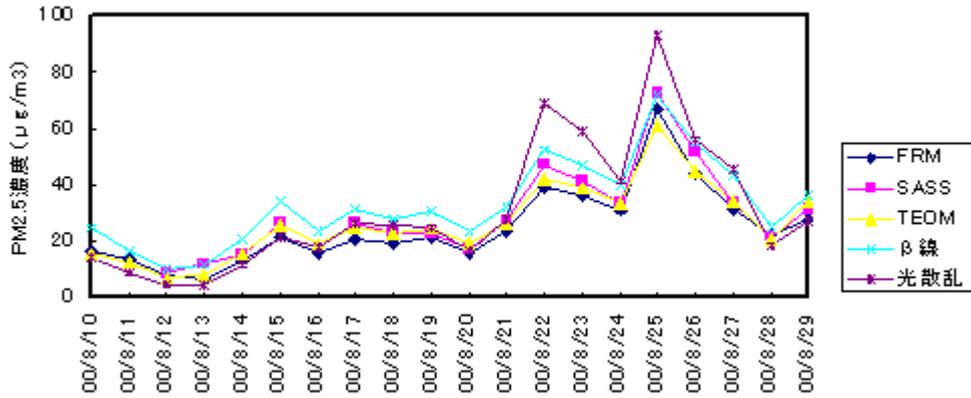


図 8-1 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度測定結果比較(夏季)

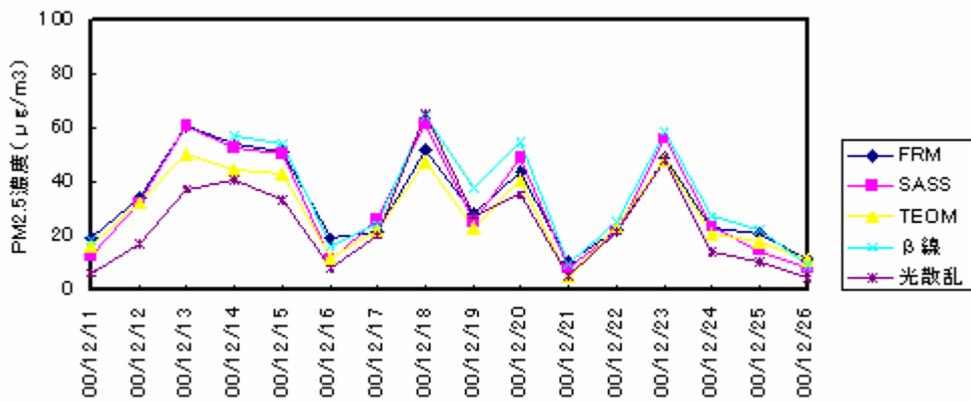


図 8-2 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度測定結果比較(冬季)

注)

β線：SPM 計改造機（試料導入口部、分粒装置及び検出部までを FRM 仕様に変更して PM<sub>2.5</sub> 用に改造。吸引流量:16.7L/min。ガラス繊維フィルタ使用。）

TEOM：Series 1400a(フィルター設定温度 50℃。拡散式除湿管は装着していない)。

SASS (Speciation Air Sampling System)：FEM として認証されていないが、FRM とほぼ同性能と評価されている PM<sub>2.5</sub> 多チャンネルロウムエアサンプラ。

季節別SASS濃度(S14)とTEOM濃度(T14)の関係  
(春季／一般局(14)／h14～18)

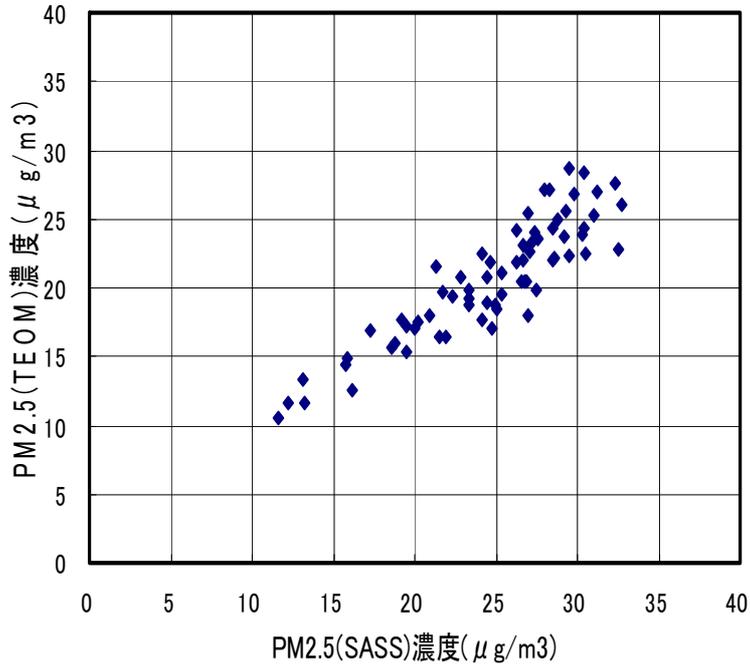


図 8-3 TEOM、SASS 比較(春季)

季節別SASS濃度(S14)とTEOM濃度(T14)の関係  
(夏季／一般局(14)／h14～18)

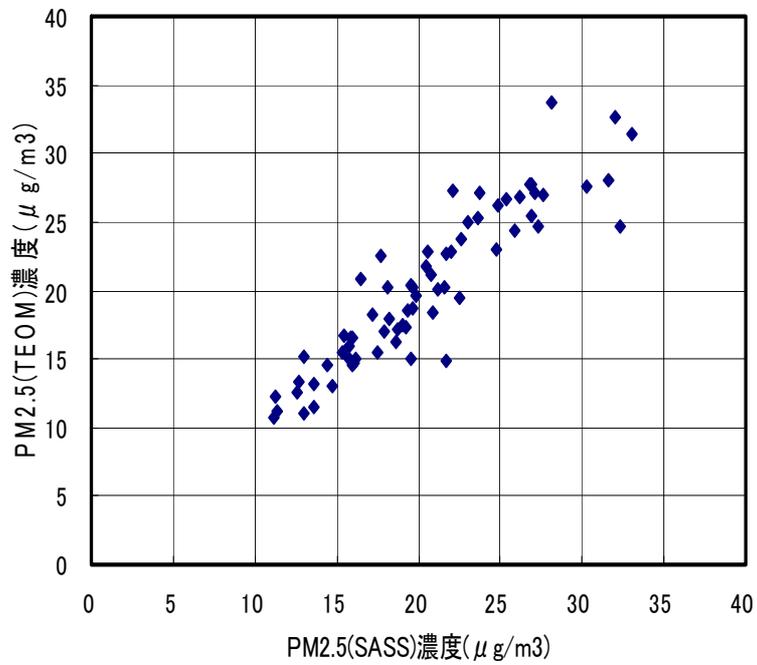


図 8-4 TEOM、SASS 比較(夏季)

季節別SASS濃度(S14)とTEOM濃度(T14)の関係  
(秋季／一般局(14)／h14~18)

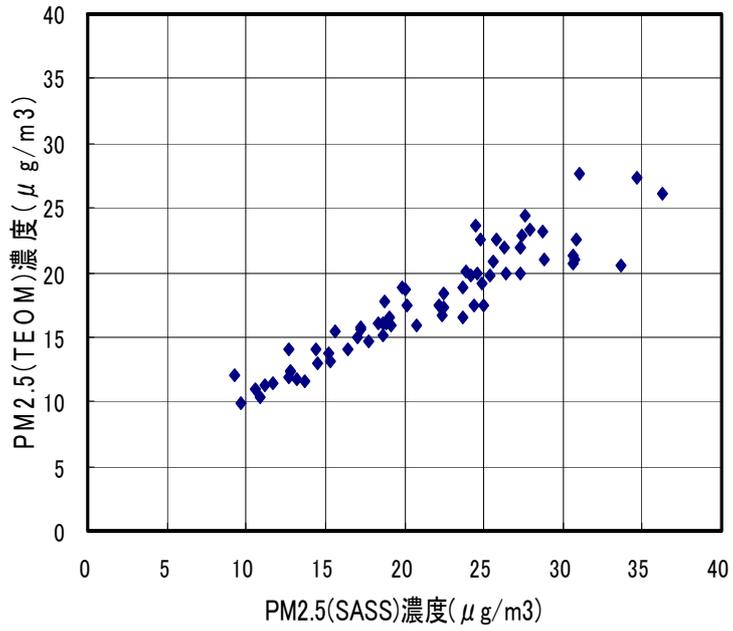


図 8-5 TEOM、SASS 比較 (秋季)

季節別SASS濃度(S14)とTEOM濃度(T14)の関係  
(冬季／一般局(14)／h14~18)

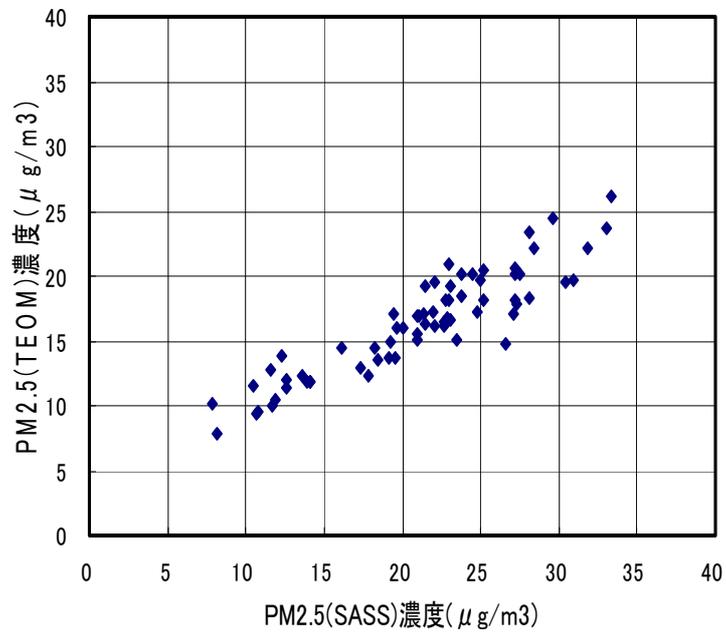


図 8-6 TEOM、SASS 比較 (冬季)

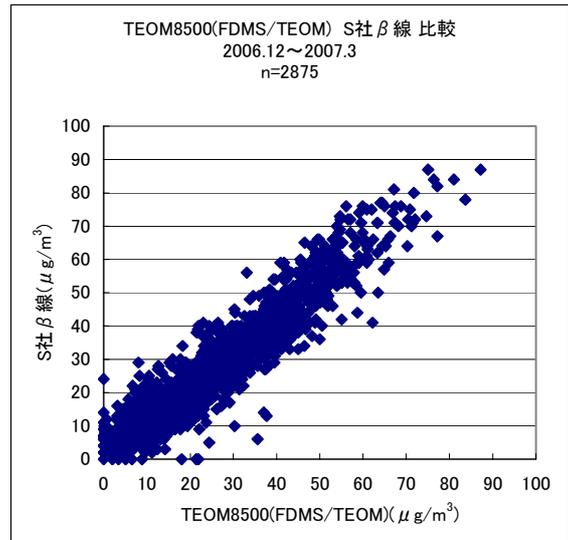
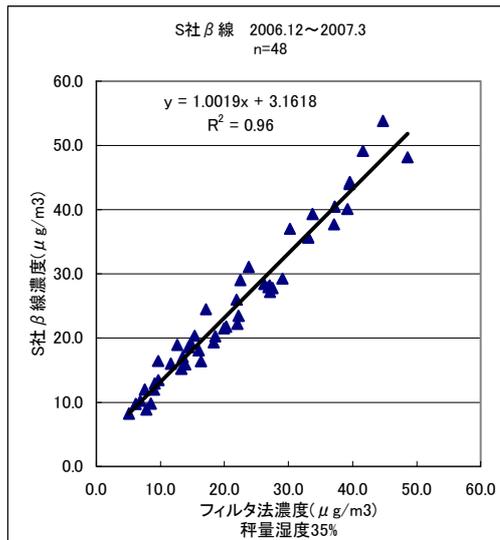
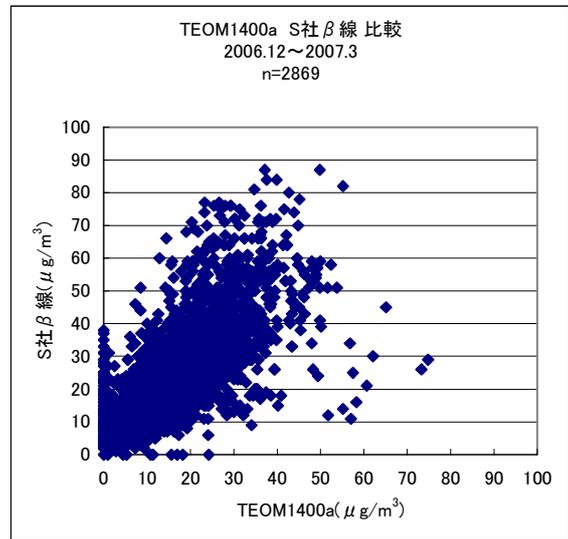
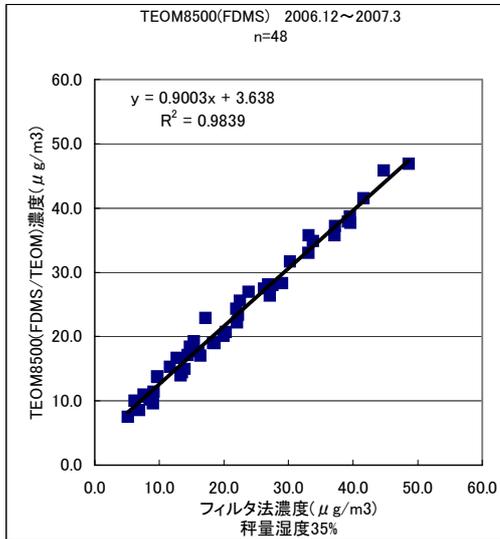
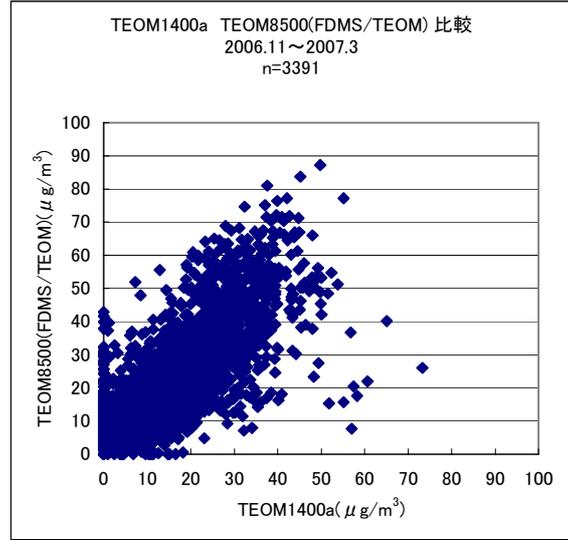
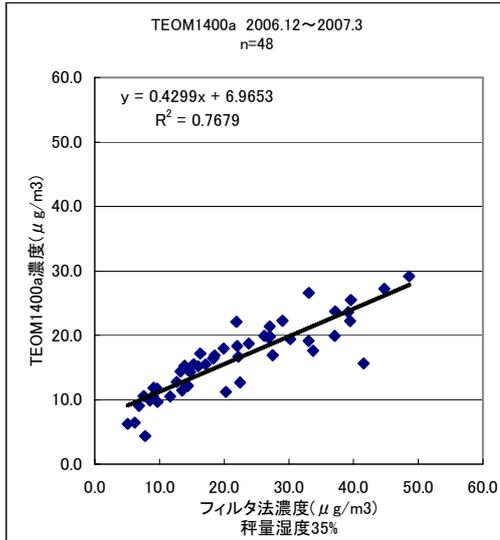


図 8-7 フィルタ法と自動測定機の比較及び自動測定機の比較

## 9. 参考資料

### 9.1 Differential TEOM System の概要

Differential TEOM System は、試料大気をパーマピュアドライヤを通すことによって除湿した後、静電集じん器(以降「ESP」と表記。)により試料大気中の粉じんを除去してから TEOM センサーに導き測定した値と、ESP による除じんを行わずに TEOM センサーに導き測定した値との差量から、実際の粉じん濃度を算出するシステムである。ESP 及び TEOM センサー各 1 台の組み合わせによって測定を行う Self-Referencing Differential TEOM System と ESP 及び TEOM センサー各 2 台の組み合わせによる Dual Differential TEOM System がある。以下に概要図を示す。

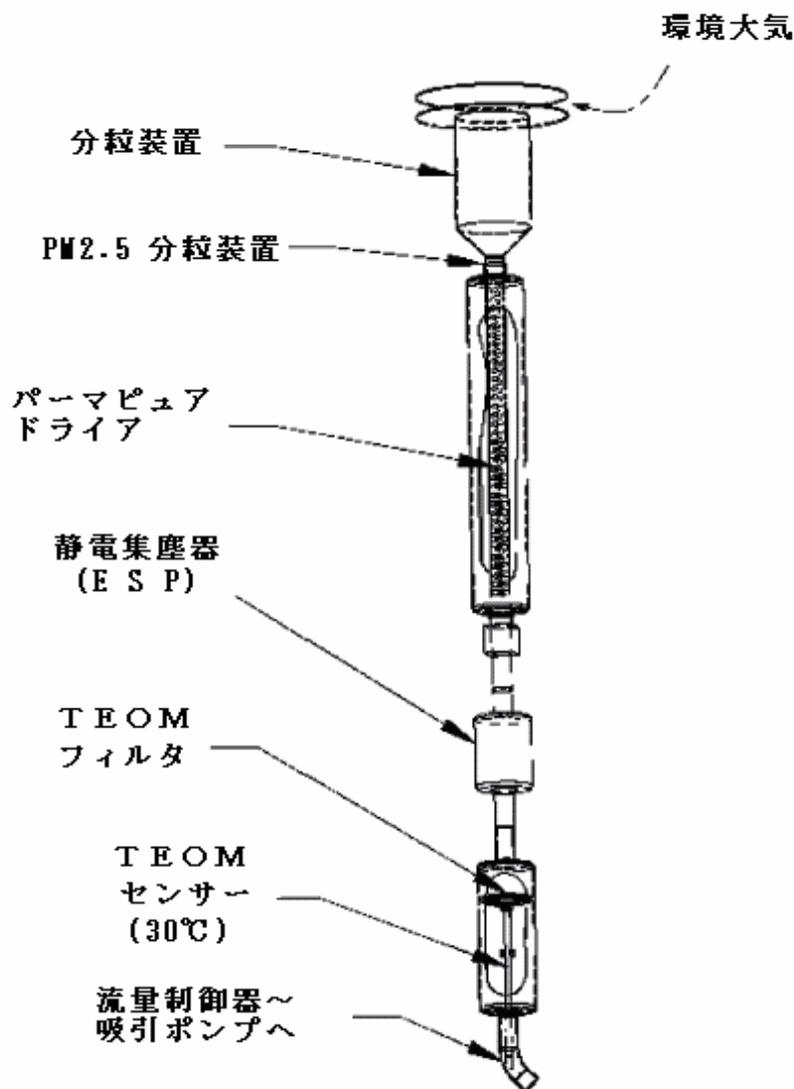


図 9-1 Self-Referencing Differential TEOM System

Peter A. Jaques et al., Field Evaluation of the Differential TEOM Monitor for Continuous PM<sub>2.5</sub> Mass Concentrations, *Aerosol Science and Technology*, 38(S1):49-59(2004). より転載

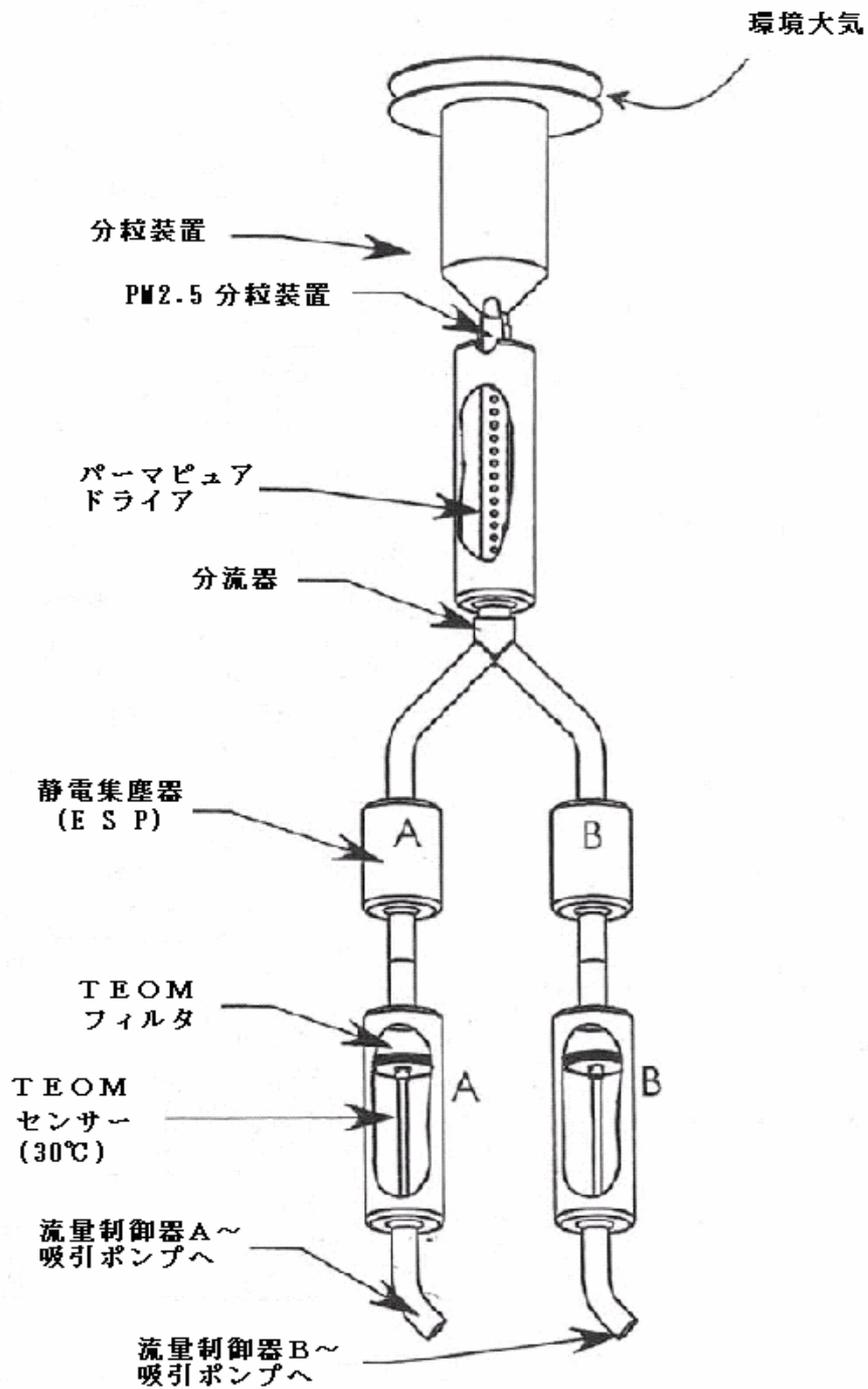


図 9-2 Dual Differential TEOM System

Michael B. Meyer, Seminar: Sampling, Real-time Monitoring and Conditioning of Air Samples for Determination of Particle Mass R&P Technology Roadmap PM Measurement Issues FDMS® System 2 April 2004 Copenhagen, Denmark.  
 発表資料(PPT)より転載

### 9.1.1 Differential TEOM System の測定原理

Differential TEOM System では、以下に示す前提条件がある。

- (1)水分影響については、パーマピュアドライヤにより ESP の性能を一定に保つだけの除湿効果が十分に得られ、また質量濃度測定にも影響を与えないほど除湿できているものとする。
- (2)パーマピュアドライヤを通った試料大気が、高電圧を印加した ESP へ導入されると、粒子状物質は不揮発性物質及び半揮発性物質ともほぼ完全に除去される。
- (3)Differential TEOM System では、ESP への高電圧の印加を 5 分サイクルで行うため、実際の試料採取は 10 分間隔で 5 分間のみとなる。このため、大気中の PM<sub>2.5</sub> 濃度は、この 5 分間隔の測定で 1 時間値等の代表性が確保できるものとする。
- (4)(3)と同様に、実試料採取時の 5 分間に TEOM フィルタ(30℃)から揮散する半揮発性成分等の量は、直後の除じん大気の吸引時の 5 分間に揮散する量と同一と見なせるものとする。

Self-Referencing 型を例として Differential TEOM System の測定原理を以下に記す。

- ①開始時点を ESP への高電圧の印加が終了(ON→OFF)した時点とする。
- ②ラインには単にパーマピュアドライヤによる除湿を行っただけの試料大気が流れ、TEOM センサーに導入される。TEOM フィルタに一旦捕集された半揮発性成分の蒸発も同時に進行している。またガス状成分の吸着も進行している。TEOM センサーではすべての影響を受けた状態(但し水分影響は無視できるものとする。)で質量測定が行われ、5 分後、ESP の高電圧の印加終了時から 5 分間分の質量増加率(増加分)が計算される。
- ③5 分後、ESP に高電圧が印加(OFF→ON)される。試料大気は ESP を通ることにより、粒子状物質(不揮発性、半揮発性に関係なく)がほぼ完全に除去され、TEOM センサーに導入される。この過程でのセンサー上のフィルタの質量変化は、すでにフィルタに捕集されている粒子状物質中の半揮発性物質等の揮散による減量、及び試料大気中の一部のガス状物質のフィルタへの吸着による増量のみである(水分の影響は無視できるものとする。)
- ④③の ESP への高電圧印加中の除じん大気吸引中の 5 分間に TEOM センサーで計測される質量の増減量は、直前の通常の大気試料吸引時の 5 分間における半揮発性物質等の揮散や、大気中の一部のガス状成分のフィルタへの吸着等によるフィルタ質量の増減量と等しいものとして、5 分前の測定値を補正する。
- ⑤以下このサイクルを繰り返す。

Differential TEOM System はガス状成分のフィルタまたはフィルタ上に捕集されている粒子状物質への吸着による影響についても相殺することになる。

Self-Referencing Differential TEOM System は、10 分間隔に 5 分間の質量濃度を測定するバッチ処理システムであり、測定値は完全な連続測定とはいえない。この点を改良し完全な連続測定を可能としたシステムが Dual Differential TEOM System であり、A,B の 2 系統のラインがそれぞれ交互に ESP の ON-OFF を行うシステムとし、半揮発性物質等の揮散や大気中の一部のガス状物質のフィルタへの吸着等の影響を補正した切れ目無い 5 分間データの連続出力が可能である。また、Dual Differential TEOM System では上記の前提条件③及び④は不要となる。

### 9.1.2 Differential TEOM System の課題

#### (1)パーマピュアドライヤの効果について

一般的に湿度の低い米国と異なり、高温多湿であるわが国においてはパーマピュアドライヤの除湿効果が十分とはいえない場合が想定される。除湿が不十分であると、湿度変化によって ESP の捕集効率が変動するおそれがある。試料大気の湿度の影響についても、基本的にはガス状物質と同様に補正される。

#### (2)静電集じん器(ESP)について

一般に ESP は、捕集粉じんの増加に伴って除じん効率が低下するので、設置場所によっては ESP ユニットの交換または洗浄をかなりの頻度で実施する必要が生じる。

#### (3)Dual Differential TEOM System について

Dual Differential TEOM System では2つの TEOM センサーを用いるため、高額になると共に機差がそのまま測定精度に影響を与えることになる。

## 9.2 Filter Dynamics Measurement System (FDMS)の概要

Filter Dynamics Measurement System (FDMS)とは、対象粒径を含む試料大気をパーマピュアドライヤを通すことによって除湿した後、除去フィルターコンディショニングユニット(4℃設定)により試料大気中の粒子状物質(不揮発性、半揮発性)をフィルタに捕集してから TEOM センサーに導き測定した値と、除去フィルターコンディショニングユニットによる粒子状物質の捕集(除じん)を行わずに TEOM センサーに導き測定した値との差量から、実際の粉じん濃度を算出するシステムである。以下に概要図を示す。

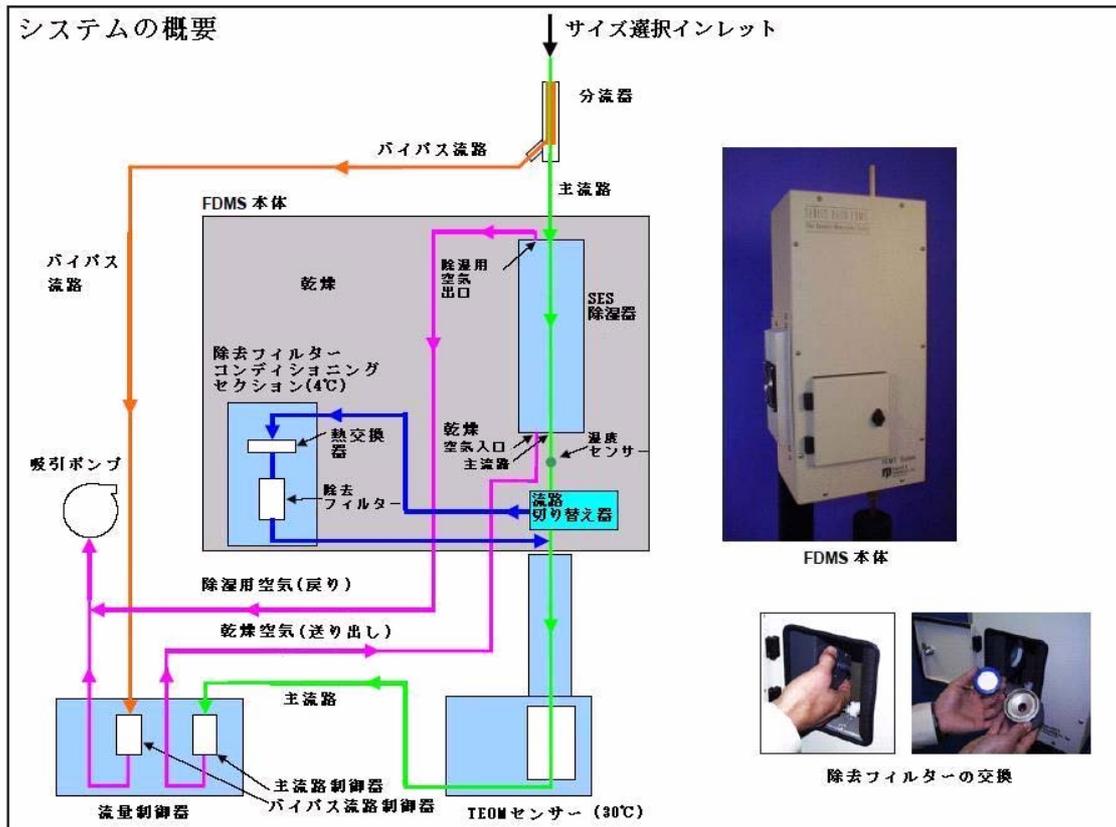


図 9-3 Filter Dynamics Measurement System (FDMS)

Series 8500 Filter Dynamics Measurement System  
Thermo Electron Corporation.カタログより転載

### 9.2.1 FDMS の測定原理

FDMS では、以下に示す前提条件がある。

(1)水分影響については、パーマピュアドライヤにより除去フィルタコンディショニングユニット(4℃設定)において、フィルタ上に結露等が生じないだけの除湿効果が得られ、また質量測定にも影響を与えないほど除湿できているものとする。

(2)除去フィルタコンディショニングユニットは、粒子状物質を不揮発性物質及び半揮発性物質ともほぼ完全に除去できる。

\*直径 47mm φ の Pall Flex Model TX40HI20-WW(TEOM フィルタと同じ)を使用する。

(3)FDMS では、流路切り替えを 6 分サイクルで行うので、実際の試料採取は各 12 分間隔に 6 分間のみとなる。このため、大気中の PM<sub>2.5</sub>濃度は、この 6 分間隔の測定で 1 時間値等の代表性が確保できるものとする。

(4)(3)と同様に、実試料採取時の 6 分間に TEOM フィルタ(30℃)から揮散する半揮発性成分等の量は、直後の除じん大気の吸引時の 6 分間に揮散する量と同一と見なせるものとする。

FDMS の測定原理を以下に記す。

①開始時点を流路切り替え時点とし、除去フィルターコンディショニングユニットを通らず、パーマピュアドライヤを通過した試料大気がそのまま TEOM センサーへ導入される流路に切り替わった時点とする。

②ラインには単にパーマピュアドライヤによる除湿を行っただけの試料大気が TEOM センサーに導入される。TEOM フィルタに一旦捕集された半揮発性成分の揮散及びガス状物質の吸着も同時に進行する。TEOM センサーではすべての影響を受けた状態(但し水分影響は無視できるものとする。)で質量測定が行われ、6 分後、流路切り替え時より 6 分間分の質量増加率(増加分)が計算される。

③6 分後、流路が切り替えられる。試料大気は除去フィルタコンディショニングユニット(4℃設定)を通ることにより、粒子状物質(不揮発性、半揮発性とも)及び除去フィルタに吸着するガス状成分がほぼ完全に除去フィルタで除去される。この過程でのセンサー上のフィルタの質量変化は、すでにフィルタに捕集されている粒子状物質中の半揮発性物質等の揮散による減量のみである(水分の影響は無視できるものとする)。

④流路が再び切り替わるまでの 6 分間に TEOM センサーで計測される質量の減少量は、直前の大気試料吸引時の 6 分間における半揮発性物質等の揮散によるフィルタ質量の減少量と等しいものとして、6 分前の測定値を補正する。

⑤以下このサイクルを繰り返す。

FDMS は 12 分間隔に 6 分間の質量濃度が測定されるバッチ処理システムであり、測定値は完全な連続測定ではない。

### 9.2.2 FDMS の特徴

FDMS は Differential TEOM System と比較して、以下に示す特徴をもつ。

(1)FDMS では Differential TEOM System と異なり、補正質量測定時に TEOM センサーに導入される除じん試料大気は、除去フィルタに吸着するガス状成分も除去される。このため、PM<sub>2.5</sub>濃度測定時に TEOM センサー上のフィルタに吸着するガス状成分による質量増加分については補正できない。

(2)除去フィルタの交換は Differential TEOM System における ESP ユニットの交換または洗浄と比較して低コストであり、操作も容易である。また回収した除去フィルタを用いて化学成分分析も可能である。

(3)除去フィルタコンディショニングユニットは、Differential TEOM System における ESP と異なり、連続運転による粒子状物質の除去効率の低下が生じない。

### 9.2.3 FDMS の課題

(1)パーマピュアドライヤの効果

一般的に湿度の低い米国と異なり、高温多湿であるわが国においてはパーマピュアドライヤの除湿効果が十分ではない場合も想定される。除湿が不十分な場合、4℃に設定されている除去フィルタ上で結露が生じ、除去フィルタコンディショニングユニット側流路の圧力損失が高くなり、流量制御器や吸引ポンプに不具合を生じる可能性がある。

### 9.3 参考資料

- 1 U.S.Government(U.S. Government Printing Office). VI Reference Methods for the Determination of Particulate Matter as PM10 and PM2.5 in the Atmosphere. Federal Register B 40 CER Part 50, Appendix L- (New Reference Method for PM2.5)1997
- 2 環境省. 平成 12 年大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)質量濃度測定方法暫定マニュアル.平成 12 年
- 3 BRITISH STANDARD(British Standards Institution). Ambient air quality-Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM<sub>2.5</sub> mass fraction of suspended Particulate matter. BS EN 14907 2005
- 4 Peter A. Jaques, Jeffrey L. Ambs, William L. Grant, and Constantinos Sioutas. Field Evaluation of the Differential TEOM Monitor for Continuous PM<sub>2.5</sub> Mass Concentrations. Aerosol Science and Technology.2004; Vol 38(S1): 49-59
- 5 Environmental Protection Agency (EPA) . Review of the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter. Policy Assessment of Scientific and Technical Information OAQPS Staff Paper. 2005; EPA-452/R-05-005a December: 2.3.1 Particle Mass Measurement Methods(2-15)