

大気中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）の
測定方法について

平成20年12月

微小粒子状物質（PM_{2.5}）測定法評価検討会

はじめに

我が国では、人の健康を保護する観点から大気汚染に係る環境基準が定められている。粒子状物質については、空気動力学径が10 μm より大きい粒子状物質を100 %カットしたものを浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matter, SPM) と定義し、昭和48年 (1973年) に環境基準を定め、常時監視を行ってきた。

一方、諸外国においては、粒子状物質の中でも粒径のより小さい微小粒子状物質 (いわゆる $\text{PM}_{2.5}$) による健康影響が懸念されており、世界保健機関 (World Health Organization, WHO) では $\text{PM}_{2.5}$ に係る大気質ガイドライン (Air Quality Guidelines) が設定され、欧米では $\text{PM}_{2.5}$ に係る環境基準の設定やモニタリング体制の整備、対策の検討等の動きがある。このような背景の下、環境省においては、健康影響に関する各種調査研究が実施され、健康影響評価の検討が行われてきた。

$\text{PM}_{2.5}$ の測定法については、これまでに「大気中微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 測定方法暫定マニュアル」を作成・改訂してきた。しかしながら、 $\text{PM}_{2.5}$ の測定法は開発途上にあり、特に自動測定機の開発は活発に進められている状況であるため、評価が十分に定まっていない部分が多い。

そこで、当検討会においては、各種測定機による並行測定試験及び国内外の調査研究に関する文献調査を実施し、 $\text{PM}_{2.5}$ の測定法の検討・評価を行うことにより、測定法の確立に資することを目的とした。本報告書はこれらの調査結果及び検討内容を取りまとめるとともに、今後の課題を明らかにしたものである。

本調査・検討の実施にあたって御協力いただいた委員各位、関係団体に深謝するとともに、今後、本報告書を踏まえ、 $\text{PM}_{2.5}$ の測定法が確立され、我が国における $\text{PM}_{2.5}$ の大気環境モニタリングが適切に進められることを期待する。

平成20年12月

微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 測定法評価検討会
座長 坂本和彦

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定法評価検討会 委員名簿

(50音順・敬称略)

氏 名	所 属
鎌滝 裕輝	東京都環境局環境改善部
○ 坂本 和彦	埼玉大学大学院理工学研究科 教授
竹川 暢之	東京大学先端科学技術研究センター 准教授
西川 雅高	国立環境研究所環境研究基礎技術ラボトリー 環境分析化学研究室 室長
三笠 元	社団法人 日本環境技術協会 常務委員
溝畑 朗	大阪府立大学産学官連携機構先端科学イノベーションセンター 教授 (センター長)
米持 真一	埼玉県環境科学国際センター大気環境担当

○ : 座長

検討会の開催状況

- 平成 19 年度第 1 回 平成 19 年 8 月 7 日
 - ・微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定法評価検討会について
 - ・各種自動測定機等による PM_{2.5} 等質量濃度並行測定について
 - ・PM_{2.5} 測定方法等に係る文献等調査について
 - ・今後検討すべき事項に関する論点整理について

- 平成 19 年度第 2 回 平成 19 年 11 月 26 日
 - ・平成 19 年 7 月～9 月における並行測定結果について
 - ・PM_{2.5} 測定方法等に関する課題整理について
 - ・文献等調査の中間報告について

- 平成 19 年度第 3 回 平成 20 年 3 月 26 日
 - ・平成 19 年 10 月～平成 20 年 1 月における並行測定結果について
 - ・PM_{2.5} 測定方法等に関する課題整理について
 - ・文献等調査の中間報告について

- 平成 20 年度第 1 回 平成 20 年 6 月 10 日
 - ・平成 20 年 2 月～平成 20 年 4 月における並行測定結果について
 - ・各種測定法の満たすべき基本的条件について
 - ・報告書の目次案について

- 平成 20 年度第 2 回 平成 20 年 9 月 4 日
 - ・平成 20 年 5 月～平成 20 年 6 月及び年間における並行測定結果について
 - ・各種測定法の満たすべき基本的条件について
 - ・報告書 (素案) 等について

- 平成 20 年度第 3 回 平成 20 年 11 月 4 日
 - ・追加調査経過報告 (平成 20 年 7 月～平成 20 年 8 月) について
 - ・報告書 (案) について

- 平成 20 年度第 4 回 平成 20 年 12 月 2 日
 - ・報告書 (案) について

目 次

1. 緒言 -----	1
1-1 目的 -----	1
1-2 関連調査の内容 -----	1
2. SPM 及び PM _{2.5} の測定法の現状 -----	3
2-1 各種測定法の概要 -----	4
2-1-1 SPM 測定法の概要 -----	4
2-1-2 PM _{2.5} の測定法の概要 -----	5
2-2 欧米及び日本における大気中 PM _{2.5} 測定に係る状況 -----	15
3. PM _{2.5} の測定法の評価 -----	23
3-1 標準とすべき測定法（標準測定法） -----	23
3-2 標準測定法としてのフィルタ法の満たすべき基本的条件 -----	23
3-3 FRM 及びその他のサンプラの並行測定試験の実施 -----	26
3-4 等価法としての自動測定機の満たすべき基本的条件 -----	34
3-5 各種自動測定機の並行測定試験及びその評価 -----	37
3-6 まとめ -----	56
4. PM _{2.5} 成分分析の実施 -----	58
4-1 調査概要 -----	58
4-2 S/SASS サンプラの各チャンネルの分析項目及び使用フィルタ -----	58
4-3 分析方法 -----	59
4-4 評価方法 -----	59
4-5 分析結果及び評価 -----	60
5. PM _{2.5} の測定法に関する今後の課題 -----	64
5-1 フィルタ法及び自動測定機の満たすべき基本的条件の更なる検討 -----	64
5-2 自動測定機に係る改良及び研究開発の促進 -----	64
5-3 自動測定機の信頼性の確保 -----	64
5-4 成分分析の実施 -----	65
5-5 簡易測定法についての検討 -----	65
6. 結言 -----	67

1. 緒言

1-1 目的

我が国では、人の健康の保護の観点から大気汚染に係る環境基準が定められ、全国の測定局で法に基づく常時監視が行われている。また、常時監視の適正な実施を目的として、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準」及び「環境大気常時監視マニュアル」（平成19年（2007年）に第5版発行）が策定され、測定局の配置や自動測定機による測定方法、保守管理等について規定されている。

粒子状物質については、昭和48年（1973年）に、空気動力学径が10 μmより大きい粒子状物質を100 %カットしたものを浮遊粒子状物質（SPM）と定義して環境基準を設定し、常時監視を行ってきた。

近年、粒子状物質の中でも粒径の小さい微小な粒子状物質による健康への影響が懸念されており、欧米においては、空気動力学径2.5 μmで捕集効率が50 %の微小粒子状物質（いわゆるPM_{2.5}）について、環境目標値の設定やモニタリング体制の整備等の動きがある。米国では1997年にPM_{2.5}に係る環境基準が設定された後、2006年9月に基準の改定が行われ、世界保健機関（WHO）では2006年10月にPM_{2.5}の環境目標値に関するガイドラインが設定される等、国際的にPM_{2.5}に対する注目が高まっている。

こうした動きを受けて、平成11年度（1999年度）から環境省（当時の環境庁）において、曝露と健康影響との関連性を明らかにするため「微小粒子状物質曝露影響調査（以下、「曝露影響調査」という）」が開始され、平成18年度（2006年度）までの計8年間にわたり、曝露、疫学、毒性学の3つの分野について継続的に各種調査研究が実施され、同調査報告書が平成19年（2007年）7月にとりまとめられた。

PM_{2.5}の測定法については、米国ではろ過捕集一重量測定法（以下、「フィルタ法」という）が標準測定法として採用されている。我が国では上記調査研究の一環として、平成12年度（2000年度）に「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）測定方法暫定マニュアル（以下、「PM_{2.5}測定方法暫定マニュアル」という）」を作成し、その後、採取装置や自動測定機、測定分析手法などの技術の進展を踏まえ、平成19年度（2007年度）に当該マニュアルを改定した。しかしながら、PM_{2.5}の測定法は未だ開発途上の部分も多いことから、曝露影響調査の報告書においては、最新の測定機等について国内のフィールド試験等を実施することにより、我が国における各種測定機等の有効性や国内での利用可能性等の評価を行い、精度管理等の検討も含めた測定法の更なる確立を図ることが必要であるとされたところである。

このような背景の下、平成19年8月に設置された本検討会において、フィルタ法及び自動測定機の満たすべき基本的条件について検討するとともに、フィルタ法と各種自動測定機の比較評価に係る検討を行い、加えて、PM_{2.5}測定法に関する国内外の知見の収集を図ってきた。本報告書は、これまでに検討してきた成果をとりまとめるとともに、今後の課題などを明らかにしたものである。

1-2 関連調査の内容

本検討会におけるPM_{2.5}測定法の検討・評価に資するため、以下の調査が行われた。

（1）フィルタ法と各種自動測定機の並行測定等の実施

現在国内で市販されている様々なPM_{2.5}自動測定機の性能や特性等を把握するとともに、フィルタ法との比較評価に係る検討を行うため、同一場所にフィルタ法のサンブラと各種自

動測定機を設置し、1年間の並行測定を行った。また、PM_{2.5}の質量濃度と成分組成の関係を把握するため、PM_{2.5}の成分分析を四季において実施した。

(2) 微小粒子状物質に係る文献等調査

米国、欧州及び日本におけるPM_{2.5}の測定データや測定法に関する調査研究、自動測定機及び簡易測定器の開発状況等について、国内外の文献やホームページ等によって情報を収集、整理した。

2. SPM 及び PM_{2.5} の測定法の現状

粒子状物質の測定法は、大気を吸引してフィルタ上に粒子状物質をろ過捕集するフィルタ法と自動測定機による方法に大別される。

大気中の粒子状物質濃度の表し方は、一般に、単位容積あたりの空気中に含まれる粒子状物質の個数を基準とする個数濃度か粒子状物質の質量を基準とする質量濃度であることが多い。粒子状物質の粒径分布については、図 2-1 に示すとおり、0.1 μm 以下の粒径では個数濃度が大きく、体積（質量）濃度は非常に小さい。また、体積（質量）濃度は 1 μm 付近に谷を持つ二峰型の粒径分布を有している¹⁾。

個数濃度の大気中での実態については、未だ不明な点が多く研究途上である。一方、従来から大気汚染と健康影響との関係は質量濃度との相関として捉えられていることが多く、我が国や諸外国でも粒子状物質の濃度の表現には質量濃度を用いてきた。このため、ここでは質量濃度の測定法について述べる。

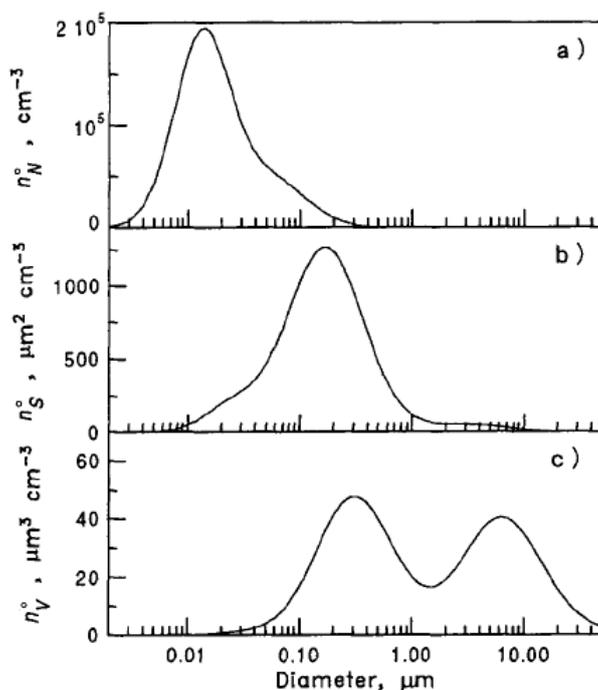


図 2-1 都市大気エアロゾルの典型的な粒径分布²⁾

a)個数基準、b)表面積基準、c)体積（質量）基準

2-1 各種測定法の概要

2-1-1 SPM 測定法の概要

我が国においては、SPMに係る環境基準が昭和48年（1973年）に設定され、常時監視が行われている。SPMの標準測定法としては、ロウボリウムエアサンプラ（以下、「LV」という）による過捕集を行い、質量濃度を測定するフィルタ法が採用されてきた（図2-2）。この方法では、大気中の質量濃度 C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を、フィルタ上に捕集した粒子状物質の質量 M (μg) を測定することで、式2-1により求める。ここで、 V は流速 (m^3/hr)、 t はサンプリング時間 (hr) である。

$$C = \frac{M}{V \times t} \quad (\text{式 2-1})$$

SPMの標準測定法としてLVによるフィルタ法が規定されたのは、フィルタ法が質量濃度測定のもっとも基本的な方法であることに加え、その当時、LVに装着される多段型分粒装置又はサイクロン式分粒装置が適切に $10\ \mu\text{m}$ より大きい粒子状物質を除去できる装置であったことから、この方法が最適であると考えられたためである³⁾。

図2-3にSPM分粒装置の通過率特性の一例を示す。

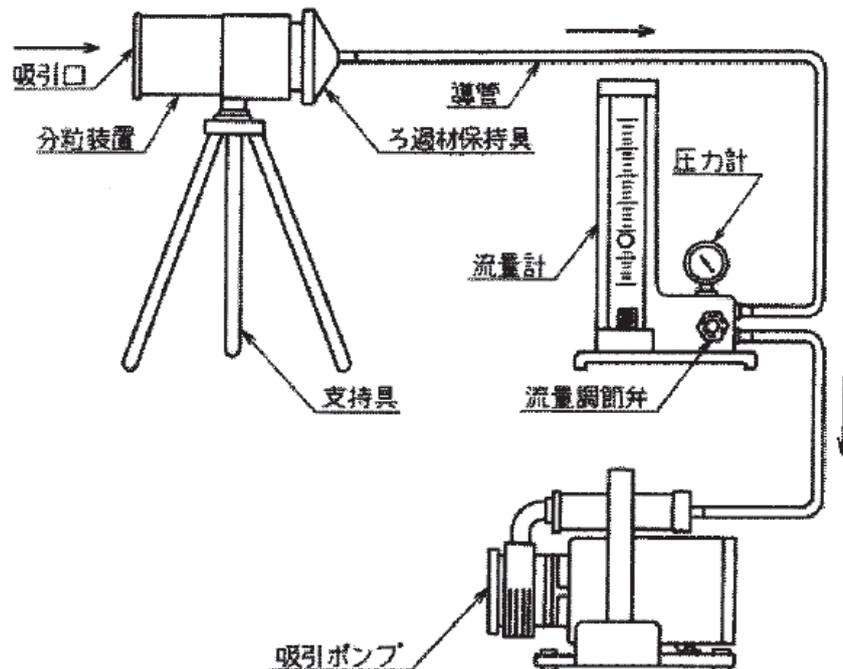


図2-2 LVの構成例⁴⁾

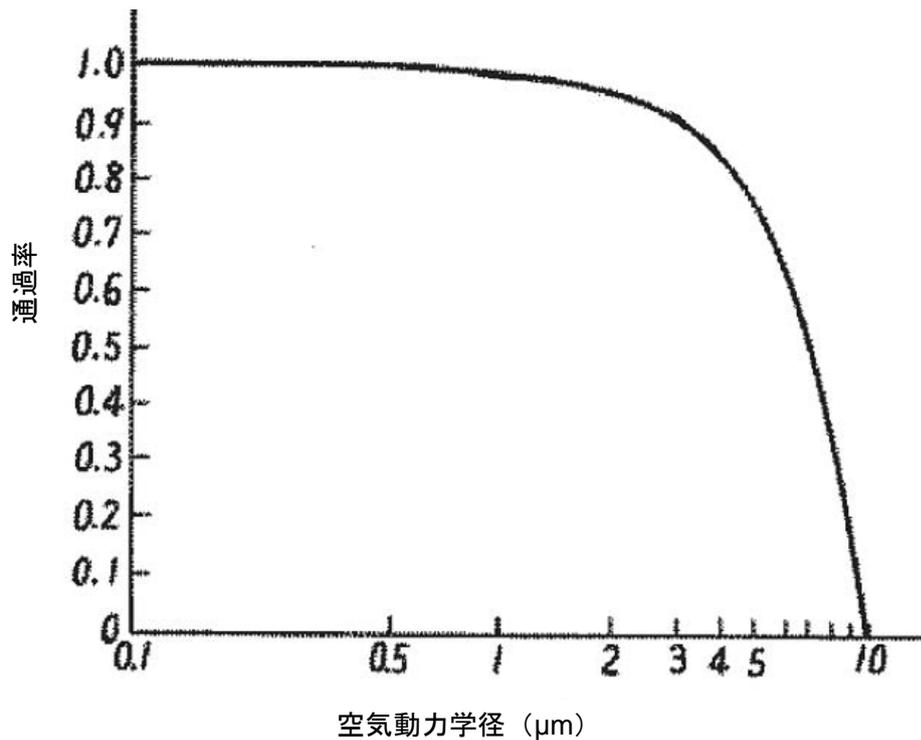


図 2-3 SPM 分粒装置の通過率特性の例 (JIS Z 8814 の図を一部修正) ⁴⁾

一方、大気中での SPM 濃度は常に変動しているが、フィルタ法では濃度の時間変動を連続的に測定することが困難であるため、光散乱法による自動測定機が相対濃度測定法として標準測定法とともに定められた⁵⁾。なお、光散乱法は LV との並行測定によって質量濃度への換算係数 (F 値) を求めて補正を行う必要がある。

その後、自動測定機の開発が進展したことを受けて、昭和 56 年 (1981 年) に F 値換算を必要としない測定法として、ベータ (β) 線吸収法、圧電天秤法による方法が追加された。これらの方法は JIS B 7954 に規定されている。現在では、常時監視の測定機として主に β 線吸収法の自動測定機が用いられている。

2-1-2 PM_{2.5} の測定法の概要

現在、諸外国において PM_{2.5} の標準測定法として定められ、最も信頼性の高いとされている方法は、米国 EPA の連邦標準測定法 (Federal Reference Method, 以下、「FRM」という) に代表されるフィルタ法による質量濃度測定である。一方、濃度の時間変動をリアルタイムに把握できる自動測定機も有用であることから、PM_{2.5} の各種自動測定機の開発や改良が活発に行われている。以下に、フィルタ法及び自動測定機における代表的な測定法を示す。

(1) フィルタ法

(ア) 米国 EPA 連邦標準測定法 (FRM)

FRM の機器の構成、主要部の構造を以下に示す。

(i) 測定原理

FRM は、電動のサンプラによって試料大気を導入口から一定流量で吸引し、PM_{2.5} 粒子を分粒してフィルタ上に一定期間捕集し、その後、フィルタの採取前後の重量差を求め、その値を試料大気吸引量で除することによって質量濃度を算定する方法である。

フィルタは、ポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene, PTFE) 製を使用し、試料捕集の前後に一定の温度・相対湿度で恒量した後秤量する。恒量条件は温度 20~23℃、相対湿度 30~40 %、秤量時の天秤の精度は±1 µg と規定されている。また、試料大気吸引量は、捕集期間中の各気温、気圧における実際の吸引流量 (実流量) 及び吸引時間から求める。吸引流量は 16.7 L/min である。

(ii) 測定機の構成

FRM のサンプラは、気温や大気圧等各種パラメータをモニタする機能を有しており、外気温の変化や気圧の変化に応じて、流量が自動制御される。また、フィルタ部の温度と外気温の差が±5℃以内になるように、排気ファンなどにより筐体内外の空気を循環させる構造となっている。これは、試料が高温になることで、PM_{2.5} に多く含まれる半揮発性物質が揮散することによって生じる質量濃度の誤差を軽減するためである。FRM の詳細な条件は Federal Register 40 CFR Part 50 / Appendix L において規定されている。

サンプラの構成は、試料大気導入口、分粒装置、フィルタ保持部、流量計及び流量制御器等からなる (図 2-4)。分粒装置については、インパクタタイプとサイクロンタイプの 2 種類がある。FRM に指定されている分粒装置の一例として、図 2-5 及び図 2-6 に WINS (Well Impactor Ninety-Six) インパクタの構造及び通過率特性をそれぞれ示す。

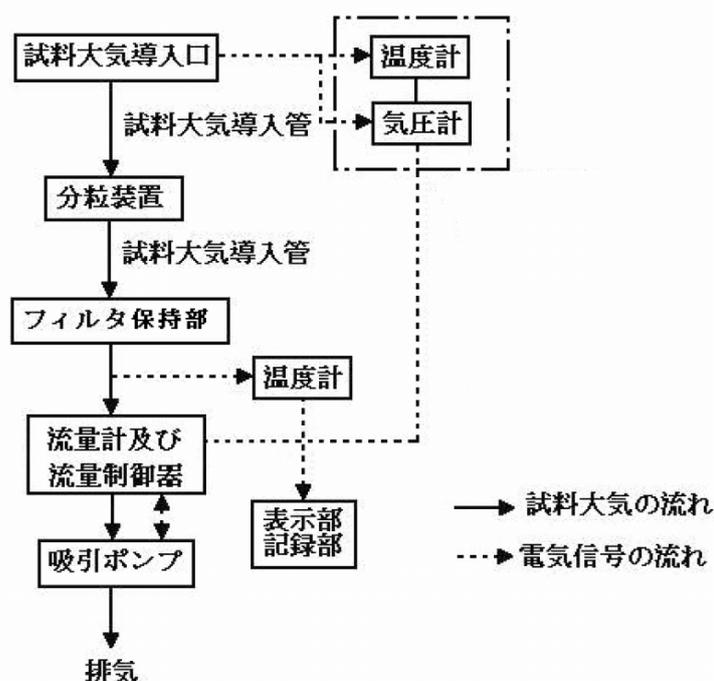


図 2-4 FRM サンプラの構成例⁶⁾

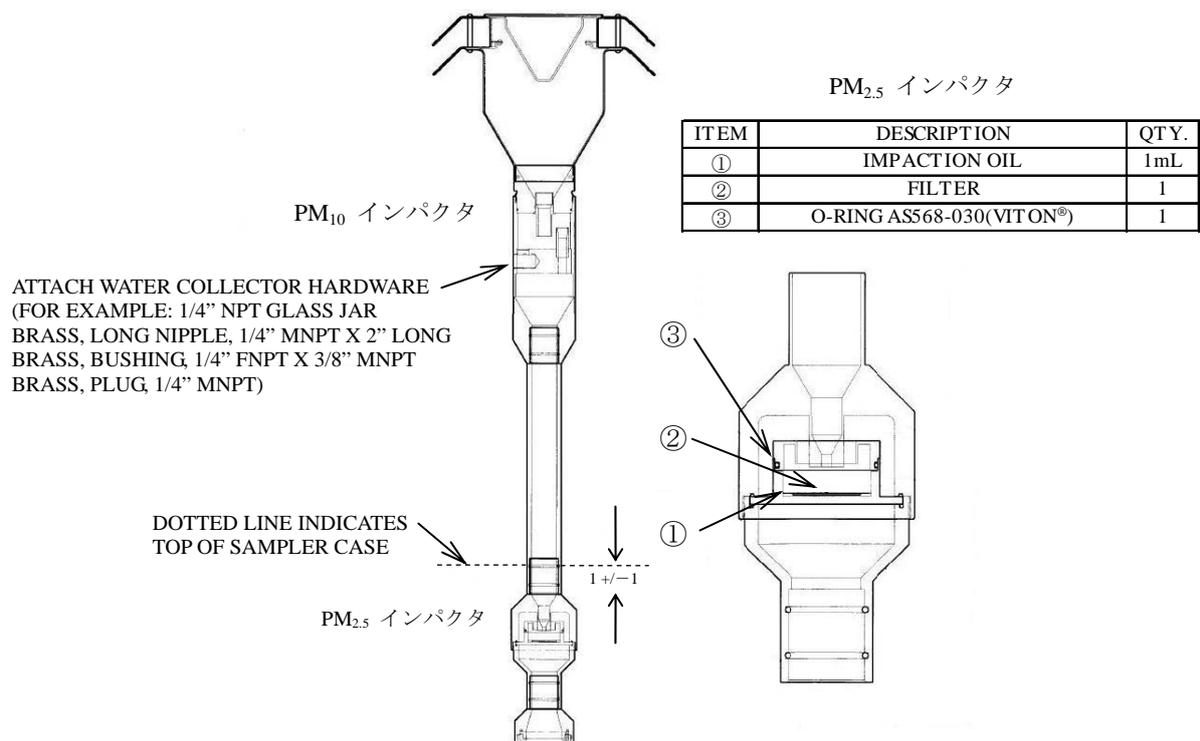


図 2-5 WINS インパクトタの構造⁶⁾

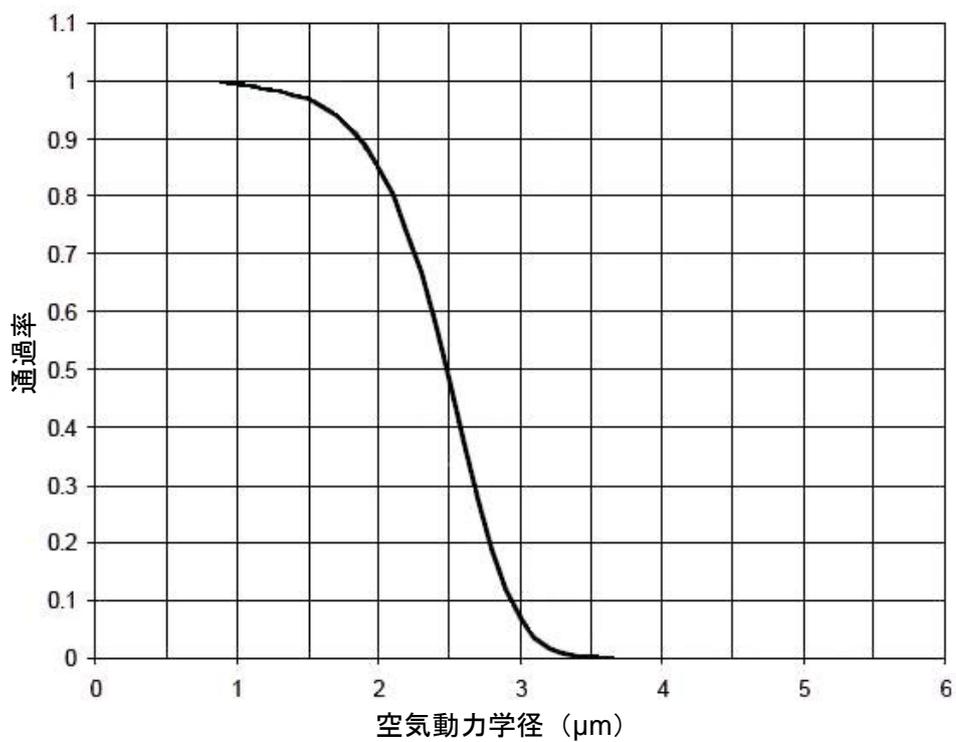


図 2-6 WINS インパクトタの通過率特性⁷⁾

(イ) その他

フィルタ法のサンプラとしては FRM 規定サンプラの他に、SASS (Speciation Air Sampling System) やダイコトマスサンプラなどがある。

SASS は 8 チャンネルのサンプリング部を持ち、同時に最大 4 チャンネルの採取を行うことができるため、成分分析用試料の捕集に用いられることが多いサンプラである。各チャンネルは、質量濃度、イオン成分、炭素成分など分析項目に応じてフィルタ材質を変え、さらに、硝酸イオン捕集用の MgO デニューダ、有機炭素捕集用のカーボンデニューダなどを取り付けることにより、サンプリング時の誤差要因の影響を取り除くことが可能である。また、吸引流量が 6.7 L/min に設定されたサイクロンが装着されており、曝露影響調査では FRM サンプラと同等の粒子採取性能を持つことが示された⁶⁾。

ダイコトマスサンプラは、1 台の装置で 2 つの異なる粒径範囲の粒子状物質を捕集できるように設計されている。一般に、ダイコトマスサンプラの分粒装置は、図 2-7 に示すようなバーチャルインパクトによって 2.5 μm 以下の微小粒子と 2.5~10 μm の粗大粒子を捕集できる。ただし、分粒装置の特性上、粗大粒子にも 10 % 程度の微小粒子が含まれていることに注意する必要がある。

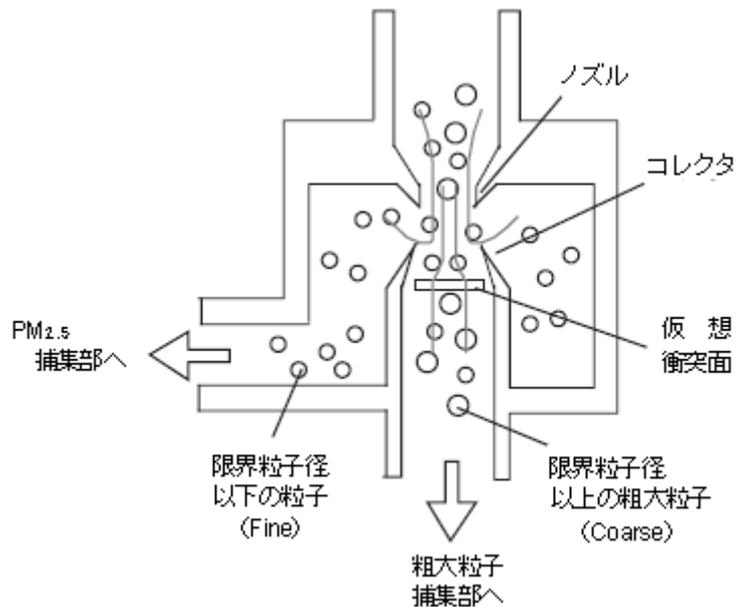


図 2-7 バーチャルインパクトの模式図⁸⁾

(2) 自動測定機による測定法

PM_{2.5}の自動測定機については、前述のとおり、現在開発途上にある。

現在、欧米等で一定の実績を有し、我が国でも使用されている PM_{2.5} 自動測定機の測定法としては、フィルタ振動法 (Tapered Element Oscillating Microbalance、以下、「TEOM 法」という) やβ線吸収法等が挙げられる。また、PM_{2.5}測定方法暫定マニュアルにおいても、これらの測定法が記載されている。

以下、主な測定法の概要について記載する。

(ア) TEOM 法

(i) 測定原理

TEOM 法による自動測定機は円錐状の秤量素子を持ち、先端にはフィルタカートリッジを装備している。この秤量素子には外部から振動が与えられており、フィルタカートリッジと共に固有の振動数で振動している。試料大気はこの秤量素子のある PM_{2.5} 捕集及び検出部 (センサ部) に導入され、試料大気中の PM_{2.5} はフィルタカートリッジに捕集される。これら粒子状物質による質量増加に伴い、振動素子の振動数が減少する。この振動数の変化量と捕集粒子の質量には以下の関係があることから、振動数の変化を計測することで捕集質量を算出し、その値を試料大気吸引量で除することによって PM_{2.5} の質量濃度を算出する。

$$\Delta m = K_0 \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (\text{式 2-2})$$

$$m = \frac{\Delta m}{V} \quad (\text{式 2-3})$$

Δm	: PM _{2.5} 質量増加分 (μg)
K_0	: 振動係数(Hz)
f_0	: 質量増加前の振動数(Hz)
f_1	: 質量増加後の振動数(Hz)
m	: PM _{2.5} 質量濃度 (μg/m ³)
V	: 試料大気吸引量 (m ³)

TEOM 法は、質量測定の分解能が 0.01 μg 程度と非常に高感度であるとともに、測定原理上、フィルタカートリッジにろ過捕集された粒子状物質の粒径、形、比重などに影響されない測定が連続的に行えるという特徴を持つ。

現在、TEOM 法の秤量原理については米国サーモエレクトロン社 (Thermo Electron Corporation) 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。環境用として市販されている機種は、センサ部及び大気導入管を 50℃に加温している Series 1400a Ambient Particulate Monitor (以下、「TEOM1400a」という)、TEOM1400a に拡散式除湿管による除湿ユニット (Sample Equilibration System, SES) を装備しセンサ部を 30℃に設定した SES-TEOM 及び 4℃に設定したフィルタラインの測定により、半揮発性成分についての補正を行う Series 8500

FDMS (Filter Dynamics Measurement System, 以下、「FDMS-TEOM」という) 等がある。

(ii) 測定機の構成

TEOM 法による自動測定機では、図 2-8 に示すように試料大気吸引部 (試料大気導入口、導入管、分粒装置、分流器)、PM_{2.5} 捕集・検出部 (PM_{2.5} 捕集及び検出部 (センサ部)、フィルタ及びエアラインの温度コントロール機能) 及び演算・制御部 (演算・制御部: データ表示器、流量制御器、吸引ポンプ、大気温度計、大気圧計、表示及び記録) から構成されている。

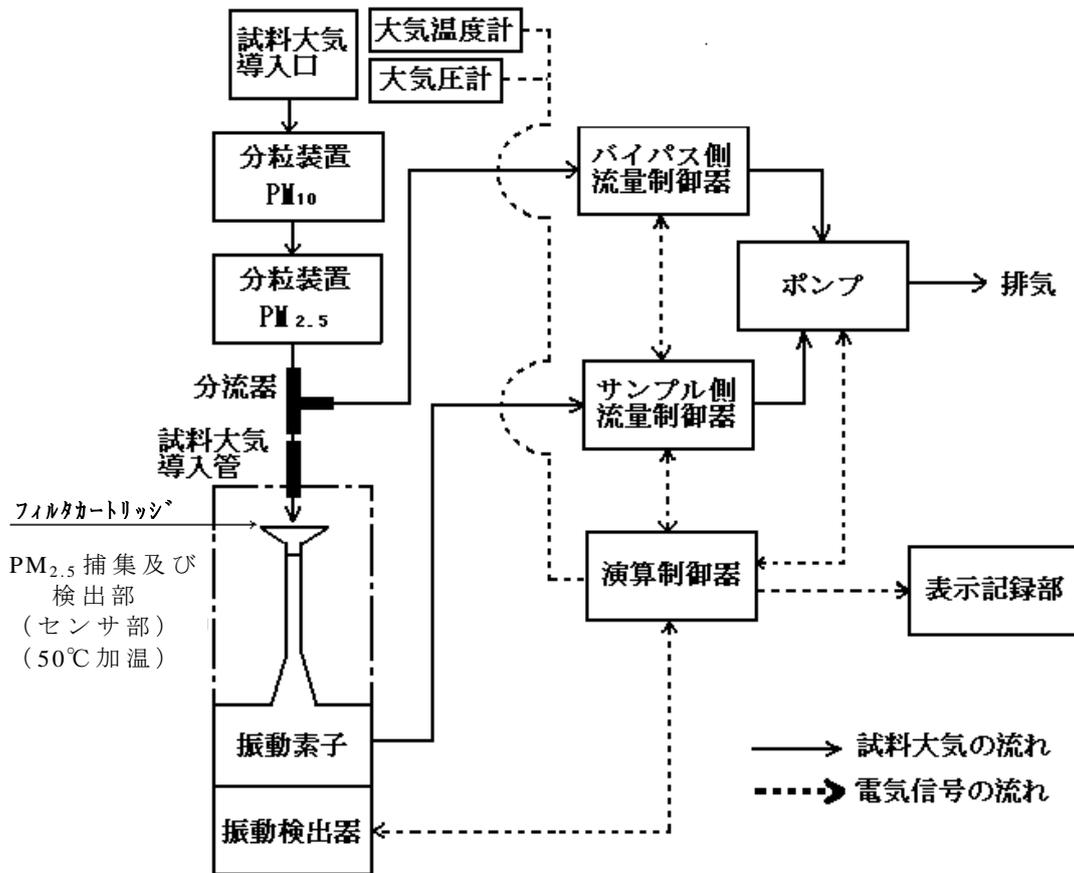


図 2-8 TEOM 自動測定機の構成例 (1400a) ⁶⁾

(iii) 各部の主要な構造

(a) 分流器

試料大気の一部を PM_{2.5} 捕集・検出機構部に導入し、残りをバイパス側に排気するための機構で、分粒装置と試料大気導入管との間に挿入されており、等速分流できる構造である。試料大気の吸引流量は分粒装置の設計流量 (16.7 L/min) となるようコントロールされているが、センサ部へ導入する吸引流量は 2.0 又は 3.0 L/min の一定量である。

(b) 試料大気導入管

分粒装置からフィルタまでの間をつなぐ管は、粒子状物質の物理的、化学的性状を変化させることなくフィルタまで導入できる必要がある。TEOM 法による自動測定機は、試料大気導入管の一部がセンサ部と一体で、センサ部と同一温度（1400a では 50℃、SES-TEOM 及び FDMS-TEOM では 30℃）となるように加温されている。なお、SES-TEOM 及び FDMS-TEOM では、拡散式除湿管が分流器出口とセンサ部との間に装着される。

(c) PM_{2.5} 捕集及び検出部（センサ部）

PM_{2.5} 捕集機構は、振動素子の先端に取り付けたフィルタカートリッジ上に、分粒装置によって分粒した PM_{2.5} 粒子をろ過捕集する機構である。使用されるフィルタは吸湿性の少ない材質（PALLFLEX Model TX40HI20-WW）が用いられ、大気中の水分の影響の低減を図っている。また、TEOM 法は振動素子が温度変化による影響を受けることから、四季を通してフィルタ部及び試料大気導入管を一定の温度条件に設定することによって、試料大気温度変化による影響を低減している。設定温度は、粒子状物質に含まれている水分やフィルタカートリッジに付着した水分の影響と外気温の変動による影響の両方を避けるため、通常気温より高めに設定される。

(d) 流量制御器及び吸引ポンプ

検出部への試料大気流量を一定に保つために、質量流量計及び流量制御器による制御を行う。センサ部への吸引流量は 2.0 又は 3.0 L/min のいずれかの選択が可能である。また、分粒装置での吸引流量が設計流量となるようバイパス側の吸引流量（分粒装置の設計流量とセンサ部への試料流量との差）を質量流量計及び流量制御器により制御する。

吸引ポンプは、規定の流量が維持できるように分粒装置の設計流量の 1.5 倍程度の吸引能力のものを用いる。

(e) 表示及び記録

PM_{2.5} 質量濃度及び測定機器の作動状態を表示する機能を持つ。PM_{2.5} 質量濃度は実流量値による瞬時値、積算実流量値による 30 分平均値、1 時間平均値、24 時間平均値等がディスプレイ上に表示される。また、装置の作動状況として、フィルタカートリッジへの粒子状物質の付着量、温度コントロールを行っている検出部や試料大気温度、センサ部への試料大気流量（実流量）、バイパス側への試料大気流量等を表示する機能を持つ。測定されたデータや各種のパラメータは本体内部に収録される。

(イ) β線吸収法

(i) 測定原理

β線吸収法は、低エネルギーのβ線を物質に照射した際に、β線の吸収量はその物質の単位面積当たりの質量に比例して増加することを利用した測定方法である。

ろ紙上に捕集した PM_{2.5} にβ線を照射し、透過β線強度を計測することにより、PM_{2.5} の質量濃度を測定する。透過β線強度と捕集された PM_{2.5} の質量との関係は式 2-4 のとおりである。

$$I = I_0 \exp(-\mu_m \cdot X_m) \quad (\text{式 2-4})$$

I : フィルタと捕集 $\text{PM}_{2.5}$ をともに透過した β 線強度

I_0 : フィルタのみを透過した β 線強度

μ_m : 質量吸収係数 (cm^2/g)

X_m : $\text{PM}_{2.5}$ の単位面積あたりの質量 (g/cm^2)

(ii) 測定機の構成

β 線吸収法の自動測定機の基本構成は、図 2-9 に示すように試料大気導入口、分粒装置、 $\text{PM}_{2.5}$ 検出機構（フィルタ供給機構、 β 線源、検出器等）、流量計及び流量制御器、吸引ポンプ、演算制御器、表示部及び記録部等からなる。また、実流量（瞬時値、積算値）に換算するための大気温度計、大気圧計、その他機械的、電気的な制御系を含む。

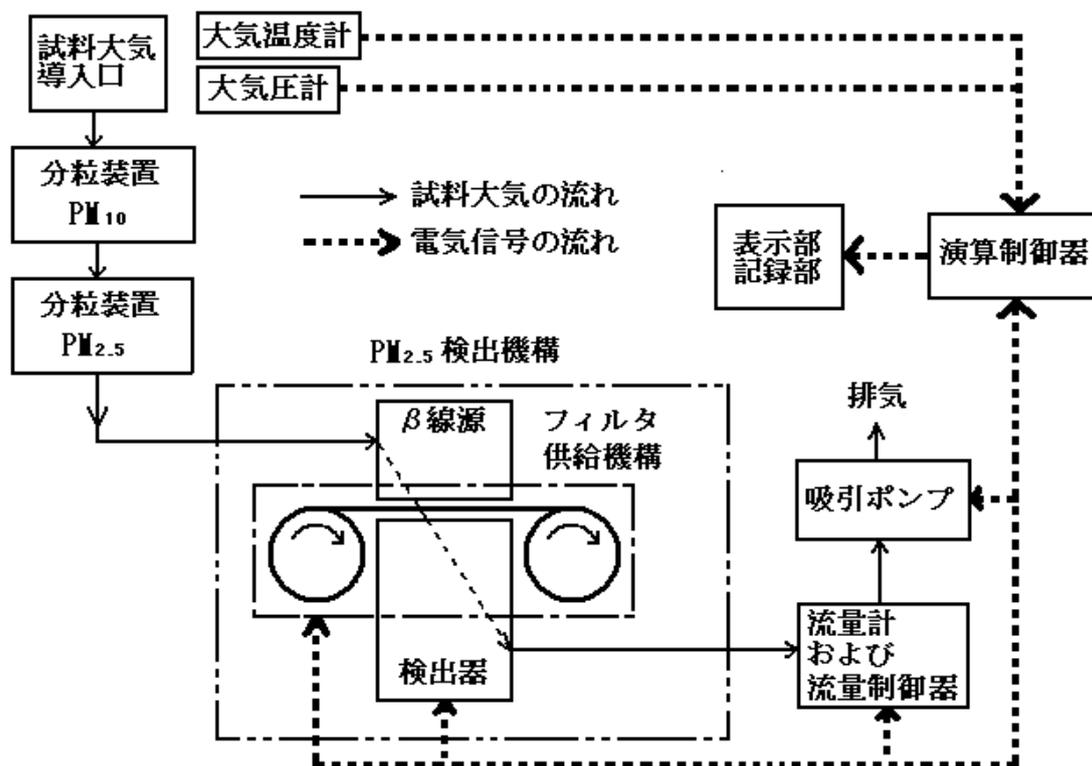


図 2-9 β 線吸収法自動測定機の構成例⁶⁾

(iii) 各部の主要な構造

(a) フィルタ供給機構

リールに巻かれたテープ状の $\text{PM}_{2.5}$ 捕集用フィルタを一定時間毎に左右又は一定方向に一定の長さだけ移動させ、測定が終了すると巻き取りリールにフィルタを巻き取る機構である。通常の使用で1ヶ月から3ヶ月間連続して使用できる長さのフィルタが用いられている。使用するフィルタの粒子状物質捕集効率は、 $0.3\ \mu\text{m}$ の粒子状物質において99.7%以上であることが必要である。フィルタの選択にあたっては、撥水性が高くガス吸着や吸湿が少なく、十分な強度を有する材質を選ぶ必要がある。現在、低濃度測定用として市販されているPTFE製は、フィルタの機械強度が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、測定値に誤差を生じる可能性があるため、道路沿道など高濃度の出現が予想される場所での測定では注意が必要である。

(b) β 線源

β 線源は ^{14}C (半減期5730年、最大エネルギー0.156 MeV) 又は ^{147}Pm (半減期2.623年、最大エネルギー0.224 MeV) の3.7 MBq以下の密封線源が用いられる。

(c) 検出器

検出器は試料捕集前後のフィルタによって吸収される β 線強度を測定するもので、実用的には応答速度の速いシンチレーション検出器が使用されることが多い。

(ウ) 光散乱法

(i) 測定原理

光散乱法は、粒子状物質に一方から光を照射した際に生ずる散乱光量を測定することにより、大気中の粒子状物質の質量濃度を間接的に測定する方式である。粒子状物質による散乱光の強度は粒子状物質の形状、大きさ、屈折率等によって異なるが、これらの条件が同一であると仮定して、散乱光の強度が粒子状物質の質量と比例関係にあることを利用したものである。

$\text{PM}_{2.5}$ の測定においては、試料大気採取口に分粒装置を取りつけ、 $\text{PM}_{2.5}$ 粒子を分粒した後に測定を行う。光散乱法は質量濃度を直接測定する方法ではないため、別途同時に測定した標準測定法による測定値から質量濃度への換算係数を求め補正する必要がある。

また、光散乱法と β 線吸収法を組み合わせ、 β 線吸収法の測定結果で換算係数を算出し、光散乱法の測定値を随時繰り返し補正して測定するタイプの機種も市販されている。

(ii) 測定機の構成

光散乱法の基本構成は、図2-10に示すように試料大気導入口、分粒装置、検出部、演算制御部、試料大気吸引部、表示部、記録部等からなる。また、実流量(瞬時値、積算値)に換算するための大気温度計、大気圧計、その他機械的、電気的な制御系を含む。

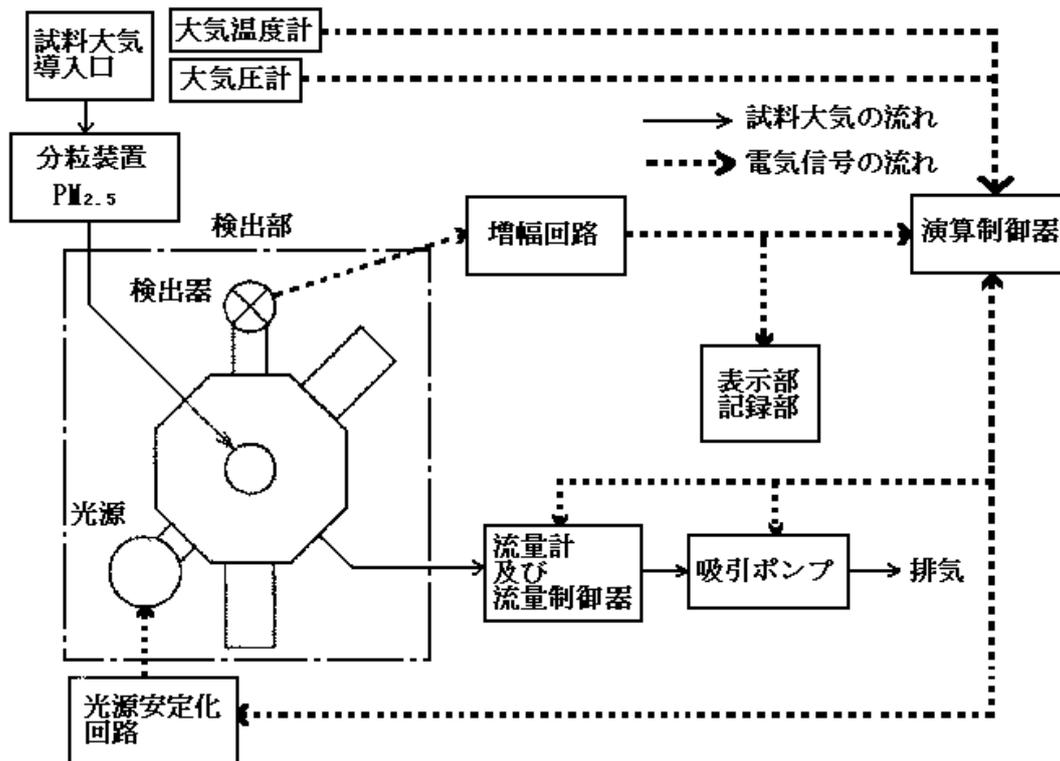


図 2-10 光散乱法自動測定機の構成例⁶⁾

(iii) 各部の主要な構造

(a) 分粒装置

光散乱法による機器は、一般的に試料大気吸引量が少ないことから、FRM 及び連邦等価測定方法 (Federal Equivalent Method, 以下、「FEM」という) に規定される分粒装置とは仕様が異なるため、メーカー独自の分粒装置を用いている場合が多い。このため、FRM に示されている空気力学的分粒特性と同等の性能を持つことを確認する必要がある。

(b) 検出部

吸引ポンプによって試料大気を検出部に導き、光源及び検出器によって PM_{2.5} による散乱光を検出し、電気信号に変換する機構である。光源にはタングステンランプ又は近赤外線半導体レーザを使用する。散乱光の検出には、光電子増倍管や半導体センサ (PN フォトダイオード) などを用い、検出器によって検出した光電流を増幅、積分しパルスとして出力する。

2-2 欧米及び日本における大気中 PM_{2.5} 測定に係る状況

(1) 米国

米国では、1997年にPM_{2.5}に係る大気環境基準（National Ambient Air Quality Standard, NAAQS）が制定され、2006年に改定された⁹⁾。改訂後の基準値は、年平均値で15 µg/m³（旧環境基準は15 µg/m³）、24時間平均値で35 µg/m³（旧環境基準値は65 µg/m³）である。表2-1に環境基準の新旧対比を示す。なお、米国では健康保護のための一次基準と視程障害、植物や生態などの保護のための二次基準があるが、表2-1には一次基準のみを示す。

表2-1 米国のPM_{2.5}に係る環境基準の新旧対比

	旧（1997 制定）	新（2006 年改定）
24 時間平均*	65 µg/m ³	35 µg/m ³
年平均（算術）**	15 µg/m ³	15 µg/m ³

*24時間平均値の98パーセンタイル値の3年間の平均値

**年平均値の3年間の平均値

米国 EPA においては、前述のとおり、LV を用いたフィルタ法が PM_{2.5} の連邦標準測定法（FRM）として定められており、フィルタの材質や秤量条件などが詳細に規定されている。

また、Federal Register 40 CFR Parts 53 and 58 において連邦等価測定方法（FEM）が規定されている。FEM はクラス I からクラス III のカテゴリに分かれており、FRM との並行比較試験の結果から求められる一次回帰式の切片、傾き及び相関係数について、クラスごとに許容範囲が示されている（図 2-11）。クラス I は、FRM 規定サンプラにフィルタ自動交換装置を組み込んだものである。クラス II は、クラス I 以外の新技术を導入したフィルタサンプラであり、FRM との並行測定から求めた一次回帰式の切片が $13.55 - (15.05 \times \text{傾き})$ から $16.56 - (15.05 \times \text{傾き})$ の間（但し ± 1.5 の範囲内）であり、傾きが 1 ± 0.10 、相関係数は変動係数（CCV）により異なり、CCV が 0.4 以下では 0.93 以上、CCV が 0.4 から 0.5 では $0.85 + 0.2 \times \text{CCV}$ 以上、CCV が 0.5 以上では 0.95 以上であることが条件である。クラス II の例としては、PM_{2.5} 分粒装置として FRM 規定の WINS インパクト（P.7 図 2-5）の代わりに VSCC（Very Sharp Cut Cyclone, 図 2-12）を用いているサンプラなどがある。また、クラス I 及び II は、サンプラの構造が異なる以外は FRM 規定に従うものである。一方、クラス III にはサンプラの仕様に関する制限がなく、測定原理も自由であるため自動測定機はこのカテゴリに入る。自動測定機の場合は、測定された 1 時間値又はそれ以下の測定値の 24 時間平均値が FRM による測定値と等価であるかを評価するものであり、一次回帰式の切片が $15.05 - (17.32 \times \text{傾き})$ から $15.05 - (13.20 \times \text{傾き})$ の間（但し ± 2.0 の範囲内）であり、傾きが 1 ± 0.10 であることが条件である（相関係数の条件はクラス II と同じ）。

FEM として承認された機種は EPA 作成の FRM / FEM リスト（List of Designated Reference and Equivalent Method）に登録され、随時 EPA のウェブサイトで更新されている。表 2-2 に 2008 年 7 月までに FEM クラス II 及び III として承認された機器のリストを示す。自動測定機については、2008 年 3 月に初めて β 線吸収法である BAM-1020（米国 Met One 社製）が FEM クラス III の認証登録を受けた。この測定機は、PM_{2.5} に含まれる吸湿性の成分が水分を取り込むことによる影響を

取り除くため、試料導入管にヒータユニットを装着している。このヒータユニットは試料大気の相対湿度をモニタして、設定相対湿度（35 %）以上になった時にヒータのスイッチが入り、相対湿度を下げる仕組みになっている。

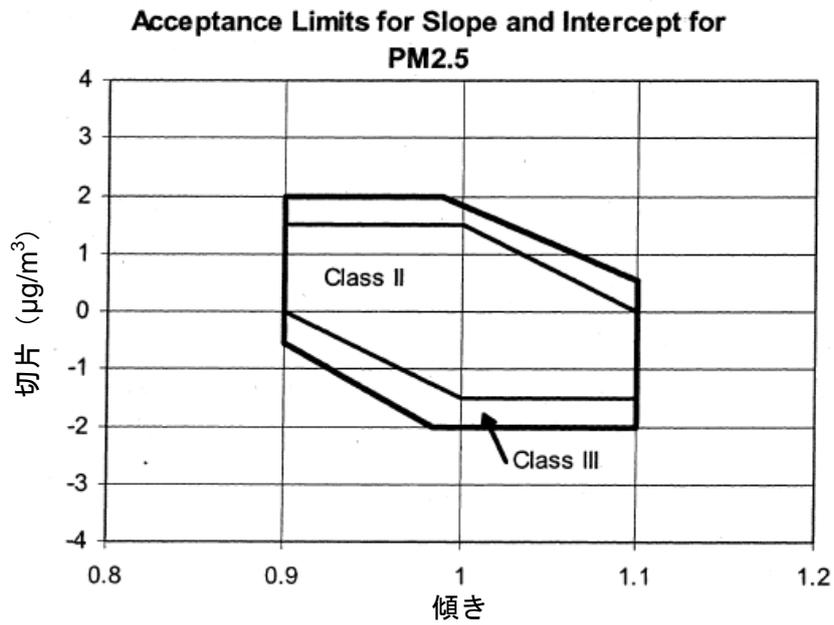


図 2-11 FEM の傾きと切片の許容範囲¹⁰⁾

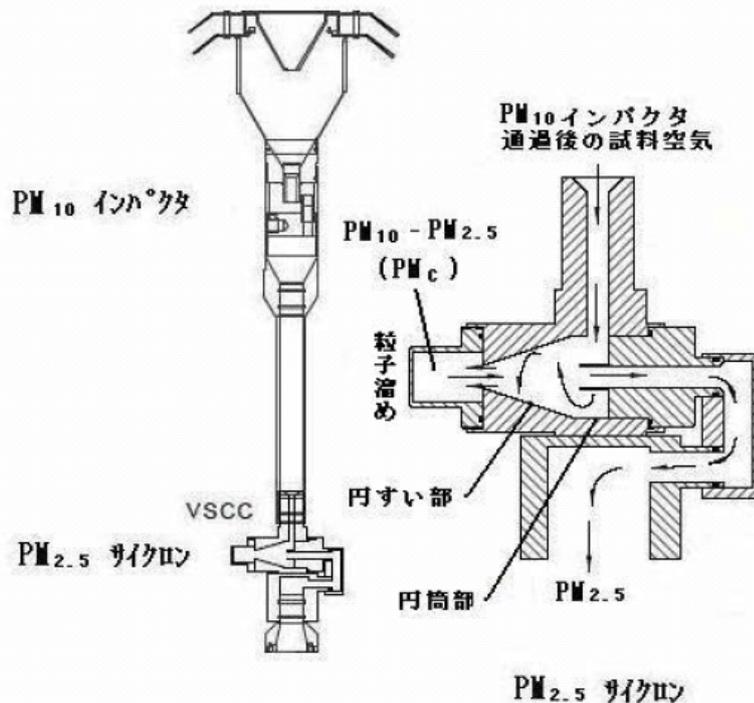


図 2-12 VSCC の構造⁶⁾

表 2-2 FRM / FEM リストに記載された機種 (2008 年 7 月現在)

FRM	type	FEM	type
Andersen Model RAAS2.5-200 PM2.5 Ambient Audit Air Sampler	Manual	--	
BGI Inc. Models PQ200 or PQ200A PM _{2.5} Ambient Fine Particle Sampler	Manual	--	
BGI Inc. Models PQ200-VSCC or PQ200A-VSCC PM _{2.5} Sampler	Manual	BGI Inc. Models PQ200-VSCC or PQ200A-VSCC PM _{2.5} Sampler	Manual
BGI Inc. Models PQ200-VSCC or PQ200A-VSCC PM _{2.5} Sampler	Manual	--	
Graseby Andersen Model RAAS2.5-100 PM2.5 Ambient Air Sampler	Manual	--	
Graseby Andersen Model RAAS2.5-300 PM2.5 Sequential Ambient Air Sampler	Manual	--	
--		Met One BAM-1020 Monitor - PM _{2.5} FEM Configuration	Auto
Rupprecht & Patashnick Partisol®-FRM Model 2000 PM -2.5 Air Sampler	Manual	--	
Rupprecht & Patashnick Partisol® Model 2000 PM -2.5 Audit Sampler	Manual	--	
Rupprecht & Patashnick Partisol® Model 2000 PM -2.5 FEM Audit Sampler	Manual	Rupprecht & Patashnick Partisol® Model 2000 PM -2.5 FEM Audit Sampler	Manual
Rupprecht & Patashnick Partisol®-Plus Model 2025 Sequential Air Sampler	Manual	--	
Thermo Electron Model RAAS2.5-100 FEM PM _{2.5} Ambient Air Sampler	Manual	Thermo Electron Model RAAS2.5-100 FEM PM _{2.5} Ambient Air Sampler	Manual
Thermo Electron Model RAAS2.5-200 FEM PM _{2.5} Audit Air Sampler	Manual	Thermo Electron Model RAAS2.5-200 FEM PM _{2.5} Audit Air Sampler	Manual
Thermo Electron Model RAAS2.5-300 FEM PM _{2.5} Sequential Ambient Air Sampler	Manual	Thermo Electron Model RAAS2.5-300 FEM PM _{2.5} Sequential Ambient Air Sampler	Manual
Thermo Environmental Instruments, Incorporated Model 605 “CAPS” Sampler	Manual	--	
Thermo Scientific Partisol 2000-FRM PM _{2.5} Air Sampler or Rupprecht & Patashnick Partisol®-FRM 2000 PM -2.5 Air Sampler	Manual	Thermo Scientific Partisol 2000-FRM PM _{2.5} Air Sampler or Manual Reference Method or Rupprecht & Patashnick Partisol®-FRM 2000 PM -2.5 Air Sampler	Manual
Thermo Scientific Partisol-Plus 2025 Sequential PM _{2.5} Air Sampler or Rupprecht & Patashnick Partisol®-Plus 2025 PM-2.5 Sequential Sampler	Manual	Thermo Scientific Partisol-Plus 2025 Sequential PM _{2.5} Air Sampler or Rupprecht & Patashnick Partisol®-Plus 2025 PM-2.5 Sequential Sampler	Manual
URG-MASS100 Single PM 2.5 FRM Sampler	Manual	--	
URG-MASS300 Sequential PM 2.5 FRM Sampler	Manual	--	

図 2-13 に、米国の AQS (Air Quality System) における PM_{2.5} 測定地点と用いられている測定法の分布を示す¹¹⁾。AQS では EPA だけではなく、州や地方政府機関が実施している大気汚染物質や気象データの観測結果が集約されており、2008 年度の PM_{2.5} の測定地点は約 1000 地点である。FRM による測定地点は約 600 であり、環境基準の評価には FRM 及び FEM による測定結果を用いることとなっている。自動測定機としては β 線吸収法 (BAM)、TEOM、FDMS-TEOM、NEPHROMETER (大気中の微小粒子の光散乱係数を測定する装置) など利用されている。

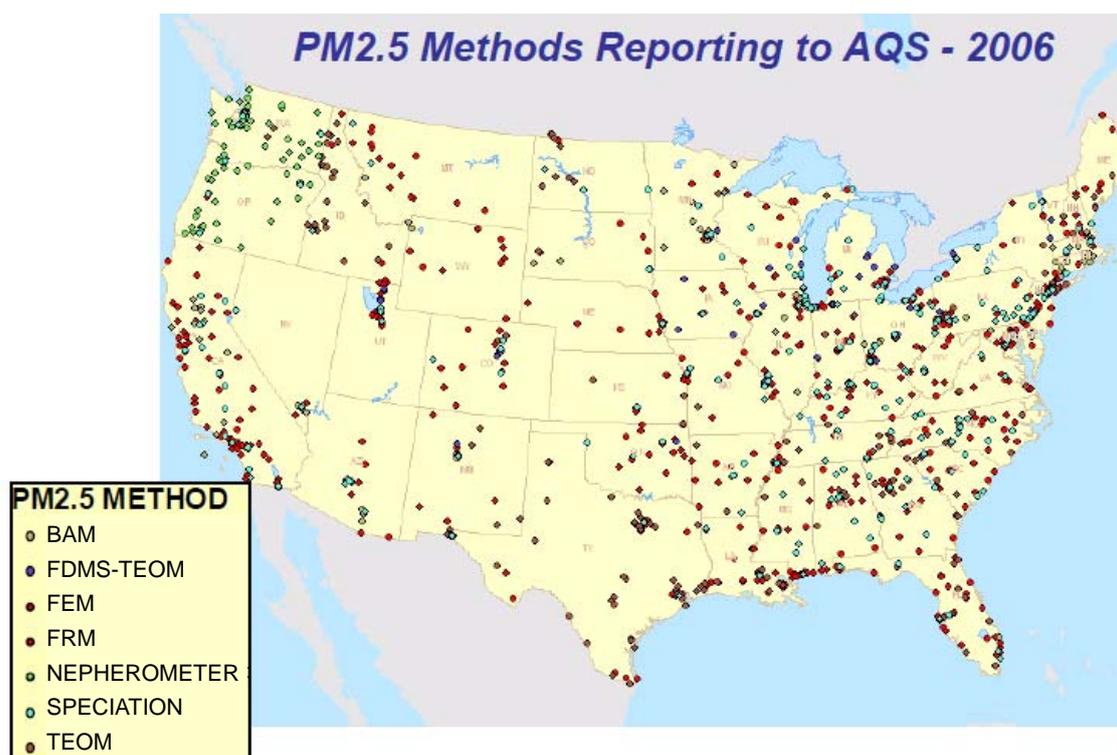


図 2-13 米国 AQS (Air Quality System) における PM_{2.5} 測定地点と測定法の分布¹¹⁾

(2) 欧州

欧州では、2008 年 6 月に施行された「欧州に環境大気質と清浄な大気を広める指令 (DIRECTIVE 2008/50/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT OF THE COUNCIL of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe)」により、PM_{2.5} に係る環境基準が定められた。これによれば環境基準は国単位に適用されるものと、測定局単位に適用されるものに分かれている。

国単位での環境基準については、EU の加盟国は都市バックグラウンド地域の PM_{2.5} 曝露濃度を 2010 年の平均曝露指標に基づいて最大 20 % 削減する目標値を設定し、2020 年までに達成しなければならず、2015 年までには 20 µg/m³ 以下とすることが義務付けられた。また、測定局単位での環境基準については限界値が 2 段階で設定されており、2015 年までに 25 µg/m³、2020 年までに 20 µg/m³ を達成することとなっている。加えて、2010 年までの目標値として、25 µg/m³ が定められている。

PM_{2.5} の標準測定法は 2005 年に発行された欧州標準化委員会 (European Committee for Standardization, CEN) の規格 CEN 14907 で規定されている。米国 FRM と同様に LV が採用されて

いるとともに、ハイボリュームエアサンプラ（High Volume Air Sampler, HV）が採用されている。図 2-14 に LV 及び HV の分粒装置を示す。測定値は 1 日（ 24 ± 1 時間）平均値である。

自動測定機については、CEN 14907 において等価試験方法の手順が規定されている。現在のところ、具体的な推奨機種は示されていないが、実際にモニタリングネットワークでは TEOM や β 線吸収法の自動測定機が使用されている（表 2-3）。

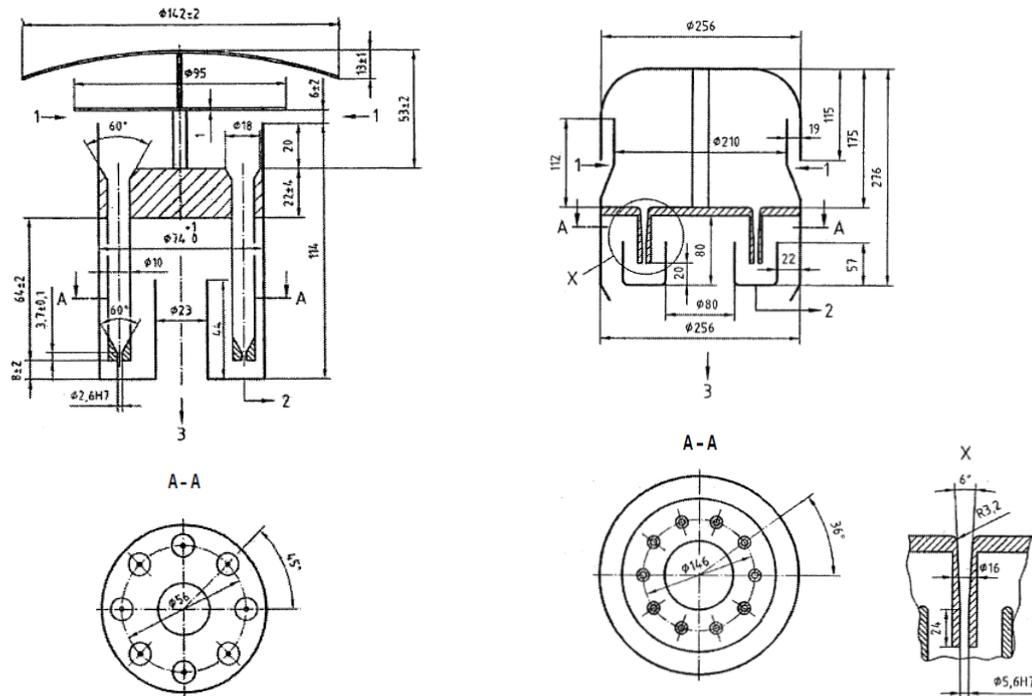


図 2-14 欧州の標準的な分粒装置（左：LV、右：HV）¹²⁾

表 2-3 欧州各国で使用されている測定方法と測定機の設置数¹³⁾

Country	PM ₁₀ (24h)		PM _{2.5} (24h)	
	Method	No.of meas. Points	Method	No.of meas. Points
Austria	Beta-absorption	31	Gravimetry	1
	TEOM	12		
	Gravimetry	12		
Belgium	Beta-absorption	17	TEOM	10
	TEOM	21		
Bulgaria	Beta-absorption	8		
Czech Republic	Beta-absorption	55		
	TEOM	2		
	Gravimetry	10		
Denmark	Beta-absorption	10	TEOM	2
	TEOM	2		
	Gravimetry	10		
Estonia	Beta-absorption	3		
Finland	Beta-absorption	13	Beta-absorption	4
	TEOM	28		
	Gravimetry	13		
France	Beta-absorption	72	TEOM	43
	TEOM	253		
Germany	Beta-absorption	254	Beta-absorption	2
	TEOM	16		
	Gravimetry	169		
Greece	Beta-absorption	14	Gravimetry	1
	TEOM	3		
	Gravimetry	1		
Hungary	Beta-absorption	22	Gravimetry	2
	Gravimetry	2		
Iceland	Beta-absorption	1		
Italy	Beta-absorption	22		
	Gravimetry	4		
Latvia	Beta-absorption	1		
Norway	Beta-absorption	10	TEOM	3
	TEOM	10		
	Gravimetry	2		
Poland	Beta-absorption	9		
	Gravimetry	18		
Portugal	Beta-absorption	11		
Slovakia	TEOM	23	TEOM	6
Slovenia	Gravimetry	3		
Spain	Beta-absorption	194	TEOM	2
	TEOM	61		
	Gravimetry	75		
	Optical	11		
Sweden	TEOM	18	TEOM	10
	Gravimetry	8		
Switzerland	Beta-absorption	10	Gravimetry	6
	TEOM	10		
	Gravimetry	35		
Netherland	Beta-absorption	19	TEOM	5
United Kingdom	Beta-absorption	1	TEOM	4
	TEOM	69		
	Gravimetry	6		

(3) 日本

我が国においては、平成9年度(1997年度)からPM_{2.5}質量濃度測定方法の確立に向けた検討が行われ、平成12年度(2000年度)に「自動測定機による微小粒子状物質(PM_{2.5})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_{2.5})質量濃度測定方法暫定マニュアル」が作成された。これらのマニュアルは、PM_{2.5}に関して調査を行う場合に参考として活用されることを目的としており、自動測定機による測定法としてはβ線吸収法、TEOM法及び光散乱法が示され、フィルタ法としては米国のFRMに準拠した方法が示されている。その後、採取装置や自動測定機、測定分析手法などの計測技術が進展したことを踏まえ、平成19年(2007年)7月に改定された。改定後のPM_{2.5}測定方法暫定マニュアルには、欧米等で用いられるようになった分粒装置や自動測定機の改良点等が盛り込まれている。また、平成20年(2008年)5月には大気中のPM_{2.5}測定用サンプラのJIS規格(JIS Z 8851)が定められた。

PM_{2.5}モニタリングについては、現在国設大気環境測定局や一部の自治体で行われており、多くの研究者による調査研究も報告されている¹⁴⁾。また、環境省実施の微小粒子状物質曝露影響調査の一環として、平成13年度から平成18年度にかけて大気中PM_{2.5}の測定が行われており、その調査結果報告書が2007年7月に取りまとめられている。この調査においては、全国36地点におけるPM_{2.5}質量濃度の連続測定に加えSASSサンプラを用いた成分分析が行われている。報告書では今後の課題として、継続的な質量濃度測定とともに、調査地点の追加や発生源別の影響を検討するための成分分析の実施、PM_{2.5}測定法の確立のための最新情報の収集の必要性等が示されている。

参考資料

- 1) 環境省, 2007. 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書.
- 2) Whitby K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmospheric Environment*, **12**, 135-159.
- 3) 浮遊粒子状物質測定法等検討会, 1981. 浮遊粒子状物質の測定方法について.
- 4) 日本規格協会, 1994. JIS Z 8814:1994:ロウポリウムエアサンプラ.
- 5) 生活環境審議会公害部会, 浮遊粉じん環境基準専門委員会, 1971. 浮遊粒子状物質による大気汚染の測定と人への影響.
- 6) 環境省, 2007. 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})測定方法暫定マニュアル改定版.
- 7) Evaluation of PM_{2.5} Chemical Speciation Samplers for Use in the EPA National PM_{2.5} Chemical Speciation Network Volume I – Introduction, Results, and Conclusions Final Report 15 July 2000.
- 8) 社団法人日本電気計測器工業会, 計測と制御のポータルサイト, <http://www.mandc.org/MandC/include/html/tech/40208.htm>
- 9) Environmental Protection Agency, 2006. Federal Register 40 CFR Part 50 National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter.
- 10) Environmental Protection Agency, 2006. Federal Register 40 CFR Parts 50 and 58 Revision to Ambient Air Monitoring Regulations.
- 11) Weinstock, L., 2006. Update on proposed revisions to ambient air monitoring regulations changes to PM_{2.5} and precursor gas reporting procedures, EPA Air Quality System Conference 2006.

- 12) British Standard, 2005. Ambient air quality – Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM_{2.5} mass fraction of suspended particulate matter.
- 13) CAFÉ Working Group on Particulate Matter, 2004. Second position paper on particulate matter.
- 14) 例えば、米持真一，梅沢夏実，松本利恵，2007. 埼玉県北部の PM2.5 濃度と化学組成の 5 年間の観測結果，大気環境学会誌，42, pp129-142.