

3. PM_{2.5}の測定法の評価

3-1 標準とすべき測定法（標準測定法）

本検討会では、現在国内で市販されている PM_{2.5} フィルタサンプラや質量濃度自動測定機の並行測定試験を行ったが、標準とすべき測定法（標準測定法）を設定する必要がある。

TSP（総浮遊粒子状物質）、PM₁₀（粒径 10 μm 50 %カット）、SPM（粒径 10 μm 以上 100 %カット）等諸外国や我が国で環境基準が設定されてきた粒子状物質の測定において、フィルタ法はフィルタ上に捕集した粒子状物質を秤量することによる最も基本的な方法であり、機械的な測定誤差がないため、各国で標準測定法とされている。

PM_{2.5}においてもフィルタ法は質量濃度測定のための基本的な方法と考えられており、諸外国においては、標準測定法として米国 FRM に準じたフィルタ法が採用されている。FRM は米国において 1997 年から運用されているが、水分や半揮発性物質の影響によるデータの差異を極力取り除くために順次、検討・評価が行われ、改定されてきた測定法であり、細部まで規格化されている¹⁾。加えて、欧州においても FRM と同様な測定法が標準測定法として規定されており、我が国においても、PM_{2.5}測定方法暫定マニュアルで FRM に準じた測定法が示され、国及び地方公共団体の調査研究において広く用いられている。

以上のことから、我が国においても FRM に準じたフィルタ法を PM_{2.5}標準測定法とすることが適切であると考えられる。

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

標準測定法としてのフィルタ法が満たすべき基本的条件について、以下（ア）から（カ）に示す。なお、サンプラに係る基本的条件については、原則として JIS 規格「大気中の PM_{2.5} 測定用サンプラ（JIS Z 8851）」に従うこととした。この JIS 規格は米国の FRM を参考にしており、サンプラの性能条件として、FRM 規定サンプラを基準サンプラとしたサンプリング性能試験に適合する必要があることが規定されている。サンプラ以外の基本的条件については、これまで我が国で FRM を踏まえて検討した結果により策定された PM_{2.5}測定方法暫定マニュアルと、FRM の詳細条件を規定した Federal register 40 CFR Part 50 / Appendix L によることとした。

（ア） 分粒装置の特性

分粒装置の特性は 50 %カットオフ径が 2.5 μm であることとする。

環境省の微小粒子状物質健康影響評価検討会では、粒子の物理的・化学的性質、曝露データ、吸入粒子の生体内挙動及びこれまでに蓄積された科学的知見の面から、粒子状物質を微小粒子と粗大粒子に分ける適切なカットポイントについて検討している。その結果、我が国においても微小粒子と粗大粒子の間のカットポイントは欧米と同様に 2.5 μm が妥当であると評価された。

また、分粒装置の性能としては、JIS Z 8851 で規定されている規格（50 %分粒径が 2.5 μm±0.2 μm、80 %分粒径に対する 20 %分粒径の比で規定する傾きが 1.5 以下）を満たすことが望ましい。

この条件を満たす分粒装置としては、米国の WINS や VSCC 等がある（WINS インパクトの構造及び通過率曲線については、P.7 図 2-5 及び図 2-6）。

(イ) 外気との温度差

フィルタ保持部と外気との許容温度差は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ とする。

フィルタ保持部の温度が外気温より高い場合は、半揮発性物質の揮散が進行するため質量濃度を過小評価する可能性があり、外気温より低い場合には、半揮発性物質の吸着が進行するため質量濃度を過大評価する可能性がある。このため、FRMではフィルタ保持部と外気との許容温度差を $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内としており、原則これに従うものとする。また、この条件は、試料採取後も半揮発性物質の揮散や吸着の影響を抑えるため、捕集した試料を回収するまで常に維持されなければならない。

(ウ) フィルタの材質

フィルタは、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必要があるため、以下に示す材質及び性能と同等のものとする。

- 材質：ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)
- ポアサイズ： $2\ \mu\text{m}$
- フィルタ厚み： $30\sim 50\ \mu\text{m}$
- その他：
 - ・ サポートリング付きの場合は、サポートリングの材質ができるだけ吸湿性の低い材質であること。
 - ・ 有効吸引面積がフィルタ全面積の7割以上確保されること。
 - ・ PTFEは帯電性が高いため、秤量にあたっては有効な静電気除去が行えること。

(エ) 吸引流量

サンプラの吸引流量は、採用された分粒装置の設定流量とする。しかし、秤量に用いる天秤の感度を勘案すると、原則として 24 ± 1 時間の採取において十分な捕集量が得られる流量であることが必要である。また、フィルタを通過する面速度が遅くなるほどガス状成分の吸着量が増加するので留意する必要がある。

流量の制御及び表示については、実流量によるものと標準流量によるものの2つの方法があるが、流量制御については、分粒装置の性能を維持するために実流量制御が望ましい。

米国では、 $\text{PM}_{2.5}$ が人体に曝露される状況に近い条件で濃度を把握するという考え方に基づき²⁾、実流量による流量制御及び表示が行われている。一方、我が国では、SPM測定において標準流量による方法が用いられており、実流量による制御及び表示を採用した場合には、過去に蓄積したSPMの測定値や $\text{PM}_{2.5}$ 測定結果との正確な比較ができないという課題がある。

双方に一長一短があることから、今後、例えば流量制御は実流量、濃度の算出及び表示は標準流量で行うことの妥当性も含めて検討する必要がある。

(オ) 恒量条件及び天秤の感度

フィルタの恒量化（以下、「コンディショニング」という）及び秤量における温度や相対湿度の条件については、温度 $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、秤量時の相対湿度（以下、「秤量湿度」という） $35 \pm 5\%$ とし、コンディショニング時間は 24 時間以上とする。

$\text{PM}_{2.5}$ の再現性を高めるためには、秤量の精度が重要である。秤量湿度の条件については、我が国の $\text{PM}_{2.5}$ 暫定マニュアルにおいて、マニュアルの普及等を考慮して SPM の秤量条件等を踏まえ、過渡的に $50 \pm 5\%$ としているが、特に水分影響を受けやすい $\text{PM}_{2.5}$ の測定においては、水分影響の小さい $35 \pm 5\%$ の条件の方が $50 \pm 5\%$ よりも秤量値の再現性は高い。このため、測定データの信頼性を確保するためには $35 \pm 5\%$ とすることが望ましく、米国 FRM も $30 \sim 40\%$ としている。

これまで我が国の SPM 標準測定法では 50% を秤量条件としてきたことから、現状では多くの研究機関が SPM 等粒子状物質の秤量湿度条件を 50% としており、 $35 \pm 5\%$ とした場合には、研究機関等における条件整備に係る費用が大きくなることに留意が必要である。しかし、一度に処理を必要とするフィルタの枚数が多くなければ、卓上型のクリーンベンチを用いたコンディショニングと秤量を行うことにより、費用の低減を図ることも可能であると考えられる。

また、秤量に用いる天秤の感度は $1\ \mu\text{g}$ 感量のものを用いることとする。

FRM に準拠したサンプラの吸引流量は $1\ \text{m}^3/\text{hr}$ であり、フィルタ法の測定濃度範囲の下限値 $2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ で捕集される粉じん重量は $50\ \mu\text{g}$ 程度である。一般に、測定値の精度を保つためには測定値の $1/10$ の値が測定可能であることが求められる。したがって、 $1\ \mu\text{g}$ 感量の天秤を用いることが望ましい。

(カ) 測定濃度範囲

測定濃度範囲は $2 \sim 200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ が測定可能であることとする。

測定濃度範囲の下限値については、FRM においては、24 時間採取を実施した場合 $2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ とされている。また、下限値は我が国の $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度のバックグラウンド値（自然起因で存在する粒子状物質濃度）を十分に測定可能な値とする必要があるが、バックグラウンド値に近い濃度を測定していると考えられる国設筥岳に設置されている、TEOM1400a (50°C 設定) の平成 13 年～17 年の夏季（6 月～8 月^{*}）の日平均値の平均値は約 $13\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ であることから、十分に測定可能と判断される。

上限値については、(ウ) に記載したフィルタの圧力損失等から、 $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度が適当であると考えられる。また、 $\text{PM}_{2.5}$ 測定方法暫定マニュアルにも示すように、環境省が平成 13 年度から 18 年度にかけて実施した自排局 5 地点を含む全国 19 地点の自動測定機による $\text{PM}_{2.5}$ 濃度測定結果では、1 時間値で $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えたのは全体の 0.01% 以下程度であることから、上限値 $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ はほぼ国内すべての地点に適応できるものと考えられる。

^{*}TEOM1400a (50°C 設定) の測定値は夏季にフィルタ法とほぼ一致するため、この期間の測定値を採用した。

3-3 FRM 及びその他のサンプラの並行測定試験の実施

(1) 目的

本調査においては、FRM 規定サンプラ（FRM 2000）を用いたフィルタ法と自動測定機との並行測定試験の実施に加え、一部の自動測定機に採用されているバーチャルインパクトの特性を把握するため、ダイコトマスサンプラ（FRM 2000D）による質量濃度測定を実施するとともに、並行測定試験実施地点における $PM_{2.5}$ 成分組成の構成割合の変化や実施地域の代表性等を把握するために、SASS サンプラ（S/SASS）による成分測定を実施した。

これらのサンプラの並行測定試験を実施することによって、自動測定機の評価の基準となる FRM 2000 の性能試験を行うとともに、それぞれ使用目的が異なる FRM 2000D 及び S/SASS のサンプラについて FRM 2000 との比較評価を行った。

(2) 実施条件

(ア) 実施地点

$PM_{2.5}$ 質量濃度の変動が大きいと考えられる都市部の一般環境として、神奈川県川崎市を選定した。図 3-1 に調査地点図を示す。



図 3-1 調査地点図

(イ) 実施期間

FRM 2000 による測定は、自動測定機の並行測定実施期間と同じく、平成 19 年（2007 年）7 月 1 日から平成 20 年（2008 年）6 月 30 日までの 1 年間実施した。

FRM 2000D 及び S/SASS による測定については、PM_{2.5} の成分組成の構成割合が季節や温度や相対湿度の変化に大きく影響されることから、各季 2 週間程度実施し、それぞれ 14 試料を得た。

夏季：平成 19 年 8 月 17 日～8 月 31 日

秋季：平成 19 年 10 月 6 日～10 月 20 日

冬季：平成 20 年 2 月 16 日～2 月 29 日

春季：平成 20 年 4 月 19 日～5 月 2 日

(ウ) 設置機器と採取時間、時刻

PM_{2.5} 質量濃度を測定する標準測定法のサンプラとして、FRM 2000 を 2 台設置した。FRM 2000 の採取時間は 23 時間とし、採取開始を 12 時とした。FRM 2000D 及び S/SASS サンプラにおいてもこれに合わせて採取を実施した。

以下に、設置したサンプラの基本性能を示す。

■ FRM 2000（Thermo Electron 社製）

PM_{2.5} 分粒装置：FRM-WINS インパクト 流量:16.7 L/min

■ FRM 2000D（Thermo Electron 社製 Dichotomous Model 2000D）

PM_{2.5} 分粒装置：バーチャルインパクト

粗大側流量:1.67 L/min、微小側流量:15.0 L/min、総流量:16.7 L/min

（ダイコトマスサンプラと呼ばれるもの）

■ S/SASS（Met One 社製）

PM_{2.5} 分粒装置：シャープカットサイクロン 流量:6.7 L/min

（成分分析用試料の捕集に利用されることが多い）

(エ) フィルタ法による測定方法と秤量条件

各種サンプラを用いたフィルタ法による PM_{2.5} 質量濃度測定については、PM_{2.5} 測定方法暫定マニュアルに従い実施した。

秤量時の湿度条件については、サンプラについての規定である JIS Z8851 におけるサンプリング性能試験を行う場合には 50±5 % と規定されているが、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（P.25 3-2（オ）参照）においては 35±5 % としたことから、秤量条件については、温度は 21.5±1.5℃、秤量湿度は 50±5 % 及び 35±5 % に収まる範囲内の 2 条件とした。フィルタの秤量手順は以下のとおり。

(i) ラボブランクの用意

同一ロットの参照用フィルタとして、ラボブランク用フィルタを 46 枚ごとに 4 枚確保し、試料フィルタと同時にラボブランク用フィルタの秤量を行い、秤量値の補正を行った。

(ii) フィルタの秤量操作

フィルタは、上記の秤量条件に保たれたコンディショニングルームに 24 時間以上放置した後、

トレーサビリティの取れた標準分銅によって校正されている感度 1 µg の精密天秤を用いて、以下のとおり秤量操作を行った。なお、毎日の感度確認は天秤の内部分銅により実施した。

- ① 秤量に際しては、天秤の窓を閉め、フィルタを置かない状態で指示値が 0 で安定していることを確認後、フィルタを置いて窓を閉め、指示値が安定するまで待つて 1 µg の単位まで秤量する。
- ② 秤量値を記録後、フィルタを取り除いて窓を閉め、指示値が 0 になることを確認する。指示値が 0 に戻らない場合その秤量値は破棄し、再度同じ操作をくり返し、秤量後の指示値が 0 に戻ったときの値を 1 回目の秤量値として記録する。
- ③ 上記操作を再度行い、2 回の秤量値の差が ±3 µg 以内になるまで秤量を繰り返す。秤量値は 2 回の秤量の算術平均値とする。

秤量の順番は、ラボブランク用フィルタ、サンプル用フィルタの順番で実施し、秤量開始時間、終了時間、室温、秤量湿度の記録を行った。

前秤量の終了したサンプル用フィルタはフィルタ収納用容器に入れ、さらにチャック付きのポリ袋等に入れた状態で使用するまでコンディショニングルームにて保管した。試料採取後のフィルタは汚染や半揮発性物質の損失を防ぐために速やかに -10°C で冷凍保管した。ラボブランク用フィルタもサンプル用フィルタと同様に扱うが、冷凍保管することなくコンディショニングの開始まで、そのままコンディショニングルームに保管した。

本調査においては年間を通じ、ラボブランク用フィルタについて 41 回（1 回 4 枚）の秤量を実施した。その前秤量と後秤量の質量差の平均値及び標準偏差は表 3-1 に示すとおりである。なお、本調査に用いたフィルタは Whatman 社製 PPRing Supported For PM_{2.5} (2 µm PTFE 46.7 mm Filter) で、1 枚あたりの平均重量は約 144 mg である。

表 3-1 ラボブランク用フィルタの前秤量と後秤量の差

秤量条件	質量差の平均値 (mg) (大気濃度換算 (µg/m ³))	質量差の標準偏差 1σ (mg) (大気濃度換算 (µg/m ³))
温度 21.5±1.5°C 秤量湿度 50±5%	0.0111 (0.48)	0.0029 (0.13)
温度 21.5±1.5°C 秤量湿度 35±5%	0.0125 (0.54)	0.0028 (0.12)

(3) JIS によるサン普拉性能試験の実施

本調査において得られた測定結果を用いて、JIS Z 8851 に規定されている性能試験方法に従い、分粒及びサンプリング性能を評価した。ただし、前述のとおり、FRM 2000D 及び S/SASS は、それぞれ分粒装置の特性及び試験場における PM_{2.5} 成分組成の把握を目的として使用されたものであり、各 1 台のみで試料の捕集を行っている。本来、JIS Z 8851 による評価を行うには各 2 台のサン普拉が必要であるが、1 台のみの結果で評価を行った。

(4) 各種サンプラの測定結果及び評価

(ア) 標準測定法サンプラ (FRM 2000) の機差試験結果

2 台の FRM 2000 の相関と一次回帰直線の式を図 3-2 に示す。

2 台の FRM 2000 の一致性は秤量湿度 50±5 % 及び 35±5 % のいずれにおいても良好であり、自動測定機及びサンプラ評価のための基準として支障ないものと判断された。

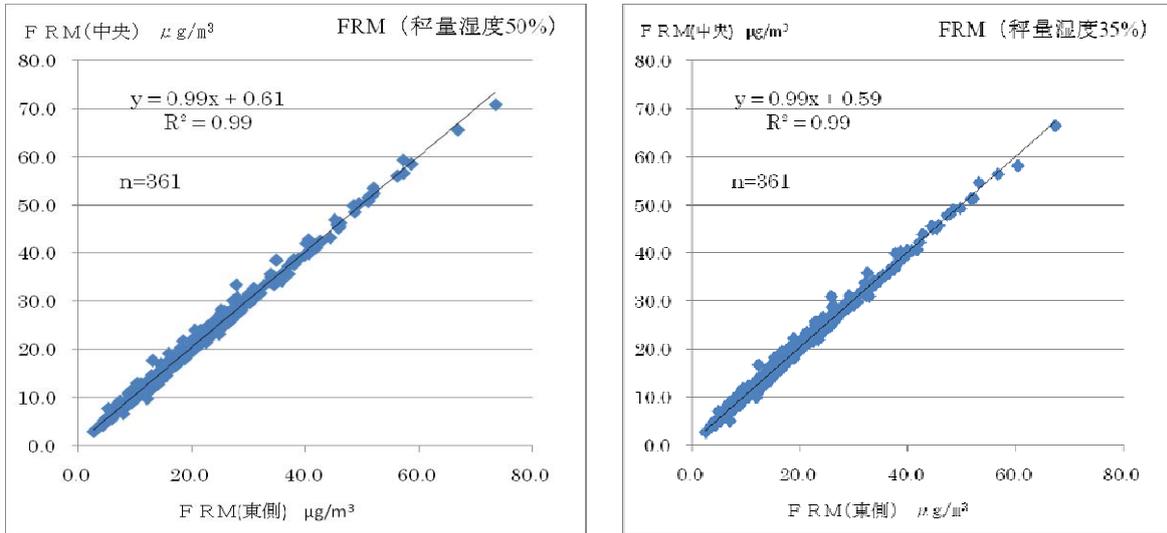


図 3-2 2 台の FRM 2000 の相関

(イ) FRM 2000 とその他のサンプラ (FRM 2000D 及び S/SASS) との並行測定試験結果

FRM 2000 とその他のサンプラ (FRM 2000D 及び S/SASS) との相関と一次回帰直線の式を図 3-3 及び図 3-4 に示す。

両機器とも FRM 2000 と良好な関係がみられた。

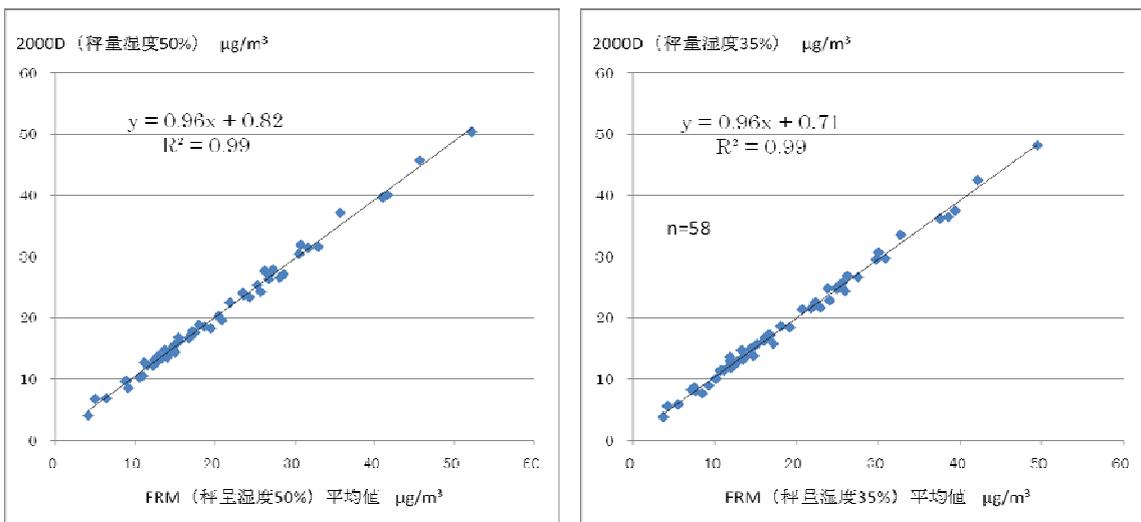


図 3-3 FRM 2000 と FRM 2000D との相関