

## 微小粒子状物質の測定法の基本的考え方及び標準測定法（案）

平成 21 年 5 月 29 日

### 1. 微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）の測定法の基本的考え方

従来、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（TSP（総浮遊粒子状物質）、PM<sub>10</sub>（粒径 10 μm, 50 %カット）、SPM（粒径 10 μm 以上 100 %カット）等）の大気中質量濃度の測定法としては、測定原理が最も基本的であるとともに機械的な測定誤差が少ない、ろ過捕集・重量測定法（フィルタ法）が各国で標準測定法とされてきた。

PM<sub>2.5</sub>においても、フィルタ法は基本的な測定法であり、欧州を含む諸外国においては、標準測定法として米国 EPA の連邦標準測定法（Federal Reference Method, FRM）に準じたフィルタ法が用いられている。また、我が国においても、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（H12 年策定、H19 年改定）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。

PM<sub>2.5</sub>粒子は粗大粒子に比べ湿度や気温等の影響を大きく受けるが、FRM は、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けるよう細部まで規格化されている測定法である。

以上のことから、我が国の PM<sub>2.5</sub>標準測定法として、FRM に準じたフィルタ法を採用することが適当である。

しかしながら、フィルタ法は労力がかかることに加え、得られる測定値が日平均値のみであり、かつ、秤量のため測定結果を得るまでに最短でも数日を要する。したがって、日常的な監視や効果的な対策の検討のために必要となる濃度の時間変動等のリアルタイムでの把握には、自動測定機による測定が有用である。

なお、常時監視において、標準測定法の等価法として自動測定機を用いるにあたっては、標準測定法であるフィルタ法と等価な性能を有すると確認されたものを導入すべきである。

PM<sub>2.5</sub>の自動測定機は、現在、開発や改良が活発に進められているところであることから、測定原理だけではなく、機種の違いによって標準測定法との等価性は大きく異なる。このため、等価性の評価は、自動測定機の機種ごとに標準測定法との並行測定試験によって行われることが適当である。このため、適切な試験方法及び運用体制を整備することが必要である。

標準測定法及び自動測定法において測定可能とすべき日平均値の範囲については、測定機器の精度や、曝露の状況を踏まえ、2～200 μg/m<sup>3</sup>が妥当と考えられる。

なお、標準測定法及び自動測定法それぞれ一定の誤差が許容されるが、環境基準値前後の濃度範囲を精度よく測定できることが要求される。

また、自動測定機によって得られる 1 時間値については、現段階ではフィルタ法との等価性の確認が困難であるため、参考値として取り扱うことが適当であるが、発生源や長距離輸送による移流の影響を検討するためには、今後とも 1 時間値の精度確保について検討が進められることが望ましい。

## 2. 標準測定法

標準測定法であるフィルタ法は、サンプラにより一定流量でフィルタ上に試料を捕集し、その後、一定の秤量条件の下で、試料採取前後のフィルタの重量差を求めることで、質量濃度を算定する方法である。

標準測定法は 2-1 に示す基本的条件を満たすべきとし、そのサンプリング及び秤量の手順は 2-2 に示すとおりとする。

### 2-1 標準測定法を満たすべき基本的条件

#### (1) 分粒装置の特性

環境基準設定の考え方を踏まえ、分粒装置の特性は 50%カットオフ径は  $2.5 \mu\text{m}$  とする。分粒装置の性能としては、JIS Z 8851 で規定されているように、50%分粒径が  $2.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 、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。

この条件を満たす分粒装置としては、米国の WINS (Well Impactor Ninety-Six) インパクトタや VSCC (Very Sharp Cut Cyclone) 等がある。

#### (2) 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、フィルタ保持部と外気との温度差を一定の範囲内に抑える必要があり、FRM で規定されているように  $\pm 5^\circ\text{C}$  以内とする。

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。

#### (3) 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、フィルタの材質は十分な強度を持つ PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) とすること。詳細は 2-2 (1) アに示すとおりとする。

#### (4) 吸引流量

吸引流量は原則として、分粒装置の設定流量とし、実流量制御及び実流量表示を行うこととする。

流量の制御及び表示については、米国において、 $\text{PM}_{2.5}$  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に基づき、実流量による流量制御及び表示が行われており、我が国もこれを採用するものとする。

吸引流量の設定に当たっては、秤量に用いる天秤の感度を勘案し、原則として  $24 \pm 1$  時間の採取において十分な捕集量を得られる流量であることが必要であるこ

と、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ことに留意する必要がある。

#### (5) 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)及び秤量条件については、温度  $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 5\%$  とし、コンディショニング時間は 24 時間以上とする。(FRM で規定)

PM<sub>2.5</sub> の再現性を高めるためには、秤量の精度が重要である。秤量時の相対湿度については、我が国の PM<sub>2.5</sub> 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、これまで SPM の秤量条件である  $50 \pm 5\%$  とされていたが、特に水分影響を受けやすい PM<sub>2.5</sub> 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が高い。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いと考えられる。米国の FRM も  $30 \sim 40\%$  とされているところである。

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ことから、 $1\ \mu\text{g}$  感量の天秤を用いることが望ましい。

#### (6) 測定濃度範囲

測定濃度範囲については、 $2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  を下限値とし、高濃度域としては少なくとも  $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  程度まで精度を確保できることとする。

測定濃度範囲の下限値については、FRM において、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。下限値は我が国の人為起源由来粒子の影響が少ないと考えられる地域の濃度を測定できるよう設定することが必要であるが、当該地域に相当する地域においてこれまでに実施してきた測定結果では、それぞれの地点の日平均値の最小値は  $2 \sim 3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  であることから、下限値を  $2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  とすれば十分に測定可能と判断される。

測定精度を確保すべき高濃度域に関しては、(3) 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、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 PM<sub>2.5</sub> 濃度測定結果では、日平均値で  $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超えた日はなかったことから、高濃度域の条件を  $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  とすれば、ほぼ国内すべての地点に適応できるものと考えられる。

### 2-2 標準測定法のサンプリング及び秤量の条件と手順

#### (1) サンプラ及びサンプリング手順

##### ア サンプラ

図 1 に掲げる構成のものであって、次の条件を具備しているものとする。

- ・ 試料大気導入口：大気中に浮遊する粒子状物質を分粒装置へ導くときの粒子損失が少ない構造のものとする。また、侵入した雨滴などが分粒装置まで到達しないように、雨滴捕集器を付けることが望ましい。
- ・ 試料大気導入管：測定値に影響を及ぼす物質を発生させない材質でなければならない。
- ・ 分粒装置：分粒装置の性能としては、50 %分粒径が  $2.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 、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。
- ・ フィルタ保持部：フィルタ保持部はフィルタを容易に交換でき、かつフィルタの破損及び空気漏れを生じないものとする。
- ・ フィルタの材質：
  - ① 捕集効率は、 $0.3 \mu\text{m}$  の粒子を用いて標準流量で吸引した時の捕集効率が 99.7%以上であること。
  - ② フィルタのポアサイズは  $2 \mu\text{m}$ 、厚みは  $30 \sim 50 \mu\text{m}$  とすること。
  - ③ サポートリング付きの場合は、その材質はポリメチルペンテン (PMP) またはこれと同程度に化学的に安定で吸湿性の低い材質とし、厚みは  $0.38 \pm 0.04\text{mm}$ 、外径  $46.2 \pm 0.25\text{mm}$ 、幅は  $3.68\text{mm}$  ( $+0.00\text{mm}$ ,  $-0.51\text{mm}$ ) とすること。
  - ④ 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。
- ・ 吸引ポンプ：吸引流量は分級に必要な吸引流量の 1.5 倍以上、吸引圧力  $30\text{kPa}$  であること。
- ・ 温度計：実環境において分解能が  $0.1^\circ\text{C}$  を確保すること。
- ・ 大気圧計：実環境において分解能が  $0.1\text{kPa}$  を確保すること。
- ・ 表示部：表示部は、採気取開始日時、採気取終了日時、瞬間吸引実流量、大気温度、ろ過後の空気温度及び大気圧を表示できるものとする。
- ・ 記録部：記録部は、表示部に表示されるデータを採気取終了後 1 日以上記録できるものとする。

以上の条件については、概ね JIS Z 8851 に規定されており、これに従うことが適当と考えられる。

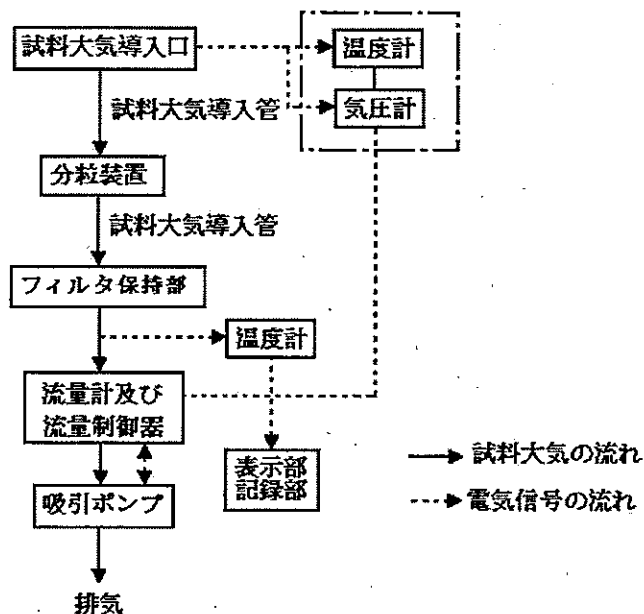


図 1 PM<sub>2.5</sub> サンプラの基本構成

## イ サンプリング手順

### (i) サンプラの設置と漏れ試験

後述の 3-1 に示すようにサンプラを設置したのち、試料採取口（又は分粒装置）から吸引ポンプまでの流量制御回路（バイパス回路）を含む試料採取系について漏れ試験を実施する。漏れ試験の実施方法については使用する採取装置により異なることから、使用する装置のマニュアルに従って実施する。

### (ii) フィルタの設置とサンプリング条件設定

前秤量済みのフィルタを装着したフィルタホルダを、空気漏れが生じないように固定し\*1、装着したフィルタの番号を記録する。次に大気吸引流量を分粒装置の設計流量に設定し、その他必要な測定条件パラメータの設定、確認及び記録を行う。また、試料採取地点の気象要素、周辺の状況等の必要事項を記録する。

### (iii) サンプリングの開始と終了

試料大気の採取を開始し、採取開始時刻を記録する。採取時間は  $24 \pm 1$  時間を原則とする。稼働が安定した段階で採取装置の作動状況を確認し、それらの各種パラメータ（吸引実流量、フィルタ部温度など）について記録を行う。

採取終了後、終了時刻を記録し、積算実流量及び各種パラメータを記録する。

### (iv) サンプルの回収と運搬

フィルタホルダから採取済みのフィルタを取り外し、フィルタ用収納容器に入れる。

収納容器は、フィルタを汚染させることがなく、また、ふた等がフィルタの捕集面に接触しない構造でなくてはならない。

試料採取後のフィルタは遮光したフィルタ用収納容器に入れ、さらにチャック付きポリ袋等に入れ、冷暗状態が保てる方法でできるだけ速やかに運搬する。運搬後は、採取後のフィルタのコンディショニングの開始まで、 $4^{\circ}\text{C}$ 以下で冷暗保管する。試料採取後の

フィルタの秤量は、可能な限り速やかに行う\*2。

(\*1) 前秤量から 30 日以内のフィルタを用いることとする。

(\*2) 採取後 7 日以内に運搬を行った上で、運搬までの期間を含め、10 日以内に秤量を行うこととする。何らかの理由により 10 日以内に秤量ができない場合は、採取後 30 日以内には秤量を行い、測定結果及び保存期間を明記すること。

## (2) 秤量条件及びその手順

### ア 秤量条件

フィルタの秤量条件（コンディショニング時も含む）については、温度  $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 5\%$  とし、コンディショニング時間は 24 時間以上とする。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。フィルタの材質として規定されている 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を行う。

### イ 秤量の手順

#### (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 3 枚以上保管しておき、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、秤量値の補正を行う。

#### (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  $1\mu\text{g}$  の精密天秤を用いて、以下のとおり秤量操作を行う。なお、毎日の感度確認は天秤の内部分銅により実施する。

- 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ゼロ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  $1\mu\text{g}$  の単位まで秤量する。このとき安定化後から秤量までの時間は一定とすること。
- ② 秤量値を記録後、フィルタを取り除いて窓を閉めたときの天秤の戻り値を確認する。戻り値が一定の範囲にない場合はその秤量値は破棄し、再度同じ操作をくり返し、戻り値が一定の範囲内に収まったときの値を 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  $\pm 3\mu\text{g}$  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。

フィルタを取り除いた後の戻り値については  $\text{PM}_{2.5}$  の大気濃度が  $2\mu\text{g}/\text{m}^3$  から環境基準付近の濃度において 10% の誤差で測定するには  $\pm 3\mu\text{g}$  以内であることが望ましく、さらに精度よく測定するために戻り値の 2 分の 1 の値を直前の秤量値から差し引いて補正する。ただし、試料捕集量が  $300\mu\text{g}$  以上である場合には戻り値が  $\pm 3\mu\text{g}$  以内であればゼロとみなしても良いこととする。

なお、天秤に付随するオートゼロ機能の中には  $\pm 3\mu\text{g}$  以上であってもゼロとするものがあるので注意すること。

秤量に影響を及ぼす要素としては温度、湿度、気圧によるものが最も大きく、それ以外に振動、静電気等があげられる。これらの要素の影響が小さければ天秤は安定するは

ずであり、頻繁にゼロ点が一定の範囲から外れる場合は、秤量操作を中止し原因の排除に努めなければならない。

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う。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する。

試料採取後のフィルタは速やかに 4℃以下で冷暗保管する。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する。

### (3) 質量濃度の算定

次式により質量濃度を算定する。

$$C = \frac{(W_e - W_b - WL)}{V}$$

C: PM<sub>2.5</sub>の質量濃度 (µg/m<sup>3</sup>)

W<sub>e</sub>: 採取後のフィルタの質量 (µg)

W<sub>b</sub>: 採取前のフィルタの質量 (µg)

WL: ラボブランク用フィルタの (採取後秤量値 - 採取前秤量値) の算術平均値 (µg)

V: 積算実流量 (m<sup>3</sup>)

### (4) 校正方法等

#### ア 流量校正

流量計は定期的に指示値の点検、調整を行う。流量指示値は基準流量計に対して±2%以内でなければならない。これを超えている場合には、校正済み流量計との交換、もしくは清掃、調整(校正)、修理等を実施する。なお、点検及び調整はフィルタを装着した状態で行う。

#### イ 天秤の校正

トレーサビリティの取れている標準分銅を用いて校正を行う。

### 3. 標準測定法における誤差について

標準測定法における誤差要因の主な要素と考えられるのは以下のとおりである。

#### ア サンプラにおける誤差

- ・分粒装置
- ・吸引流量

#### イ 秤量における誤差

- ・恒量時の温度・湿度条件
- ・天秤の感度

#### ウ その他

- ・フィルタの運搬 等

FRM においては、モニタリングの精度について、全体として変動率で 10%以下とされており、測定法に求められている各条件や手順は、この精度を満たすように規定されている。(FRM における誤差要因の主なものについて参考資料 1 の 1 参照)

一方、我が国において行われた、精度保証及び精度管理の向上を目的とした「環境大気モニタリング適正化事業」の報告においては、環境影響評価や環境管理のための DQO (Data Quality Objectives) は、一般的に環境基準値付近での誤差が±10%とされている。

これらのことから、PM<sub>2.5</sub> の測定に係る誤差について±10%以内を確保するよう努めることが適当であると考えられる。

なお、環境省が実施した川崎市における並行測定試験に用いた FRM サンプラの機差は、濃度が小さくなると相対的に大きくなる傾向が見られたものの、10%以内に収まっていた。(参考資料 1 の 2 参照)

また、誤差要因のうち、測定値に与える影響が大きいと考えられる秤量誤差と流量誤差について、環境濃度の変化に対する誤差を計算すると、秤量誤差が±3 µg 以内であれば、測定対象範囲の全てにおいて 10%以内に収まっている。(参考資料 1 の 3 参照)

〔環境省では現在、FRM の精度に係る追加の確認試験として、10 台の標準測定法サンプラを用いた並行測定試験を実施している。この試験においては、秤量の誤差に加え、サンプラの違いによる誤差、フィルターメーカーの違いによる誤差に加え、秤量を行う担当者の違いも含めた誤差の確認を行っている。(試験概要については参考資料 1 の 4 参照)〕

#### 4. 一般的事項

##### 4-1 サンプラの設置

サンプラ装置は、水平な状態に設置し、設置面等から舞い上がる粉じんの影響を受けないように、試料大気導入口の高さは、地上 3m 以上 10m 以下とする。ただし、地上より 10m 以下では地域代表性が得られないと判断される場合は、30m を超えない範囲で実態に応じた適切な高さを設定する。周辺に他の試料空気導入口や採取装置その他設置物等がある場合は、それらの影響を避けるために、それら設置物等より 1m 以上離して設置することが望ましい。

##### 3-2 試料大気導入管の設置条件

吸着等による PM<sub>2.5</sub> 粒子の損失を防ぐため、試料大気導入口と粒子捕集部は鉛直管で連結させ、試料大気導入口から粒子捕集部までの最大長さは 5m 以下、分粒装置出口から粒子捕集部までの長さは最大 1.5m 未満とする。