

[ノート]

PM_{2.5} 長期モニタリングのためのサンプラーの試作

吉 村 陽* 小 坂 浩

Performance of Prototype Sampler for Monitoring of PM_{2.5} Long Term Average Concentration

Akira YOSHIMURA* and Hiroshi KOSAKA

Atmospheric Environment Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 3-1-27 Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, 654-0037, Japan

A low volume sampler for monitoring of the long-term average of the PM_{2.5} concentration was produced experimentally and evaluated the performance. This Long-term Average sampler (LTA sampler) consists of two impaction stages to remove particles larger than 10 μm and 2.5 μm in aerodynamic diameter. PM_{2.5} is collected on a quartz filter of a diameter of 110 mm. The LTA sampler was evaluated in a field study by comparison with the NILU sampler. Measurements of PM_{2.5} and PM_(10-2.5) mass concentrations showed good agreement between the two methods.

はじめに

PM_{2.5} (空気動力学径が 2.5 μm 以下の大気中微小粒子状物質) の測定方法は、2000 年 9 月に「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 質量濃度測定方法暫定マニュアル」¹⁾ (以下暫定マニュアルという) として環境庁 (現環境省) から示された。暫定マニュアルにはフィルターによる測定方法と自動測定機による測定方法の 2 種類の方法が規定されている。フィルターによる測定方法は 1997 年 6 月に米国で公示された標準測定法 (Federal Reference Method, 以下 FRM)²⁾ を基本としたものであり、24 時間ごとにフィルターを交換する必要があり、フィルターの秤量も 1 μg 単位の読み取りが可能な化学天秤を使用するなど、PM_{2.5} 濃度を継続的にモニタリングするには経費や労力の負担が大きい。他方の自動測定機については測定誤差の問題

があることが指摘されており^{1,3,4)}、モニタリングのための導入は進んでいない。

空気動力学径が 10 μm 以下の浮遊粒子状物質 (SPM) は 1 時間値をもとに環境基準への適合を評価するため、公定法としてベータ線吸収法などの自動測定機によるモニタリングが行われているが、同時にロウポリウムサンプラーを利用したフィルターによる 1 ヶ月連続サンプリングも一般環境大気測定局などで長期間にわたって行われてきた。このサンプリングによるデータからは SPM の月平均濃度のトレンドに加え、SPM の化学組成の特徴が明らかにされる⁵⁾ など、重要なデータの収集に用いられてきた。

そこで筆者らは PM_{2.5} のモニタリングにおいても SPM と同様のフィルターを用いた長期間の平均濃度測定によって汚染実態を把握することを目的としたサンプラーを試作し、測定精度について調べた。

材料と方法

2.1 LTA サンプラーの製作

新たに試作した PM_{2.5} サンプラー (Long Term Average

大気環境部

* 別刷請求先：〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27
兵庫県立健康環境科学研究所センター
大気環境部 吉 村 陽

Sampler, 以下「LTA サンプラー」という)は、質量濃度測定の基本であるフィルター法を用いた。PM_{2.5}をろ過捕集するフィルターは、一般的なロウボリウムサンプラーによるSPMの1ヶ月サンプリングに用いられるものと同じ110mmの石英フィルター(PALLFLEX, TISSUQUARTZ 2500QAT-UP)とし、2週間程度の長期連続サンプリングが出来るようにした。粒子の分級はこれまで様々な種類のものが開発、利用されているインパクト方式を用いた⁶⁻¹⁰⁾。インパクトの主な仕様をTable 1に示す。インパクトはアルミニウム製で2段のステージからなり、それぞれ30個の円形オリフィスを有する。1段目で粒径10 μ m以上、2段目で2.5 μ m以上の粒子をそれぞれ50%カットし、1,2段目を通じたものをPM_{2.5}としてバックアップフィルターでろ過捕集することにより、PM_{2.5}とPM₁₀を同時に測定できるようにした。1,2段目のインパクトプレートは外径90mm、内径25mmのドーナツ型で石英フィルターを載せて粒子をインパクトさせた。インパクトで正確に分級を行うためには流量を一定に保つことが必須であるため、インパクトの後ろにマスフローコントローラ(コフロック, 3655)、真空ポンプ(日東工器, VP0625)の順に接続し、流速16.7L/minで運転した。サンプラーの筐体はロウボリウムサンプラー(新宅機械, S2)を改造して使用した。

2.2 LTA サンプラーの精度評価

2.2.1 LTA サンプラーの2重測定

2台のLTAサンプラーで同時にサンプリングを行い、PM_{2.5}とPM_(10-2.5)(空気動力学径が2.5~10 μ mの粒子)濃度を2重測定してLTAサンプラーによる測定の再現性を評価した。サンプリングの時間は1~2週間程度とし、場所は県立健康環境科学研究センター須磨庁舎の3階ベランダで2001年6月から2003年5月にかけて行った。フィルターの秤量は、セミマイクロ天秤(Mettler, AE240, 秤量下限10 μ g)を使用し、フィルターは使用前後にそれぞれ相対湿度50%に調整されたデシケータに24時間以上保存後秤量した。天秤の使用時は天秤を設置している秤量室内も概ね相対湿度が50%となるように加湿器と除湿機で調節した¹¹⁾。

Table 1 Characteristics of the LTA impactor

	1st stage	2nd stage
Flow Rate (L/min)	16.7	16.7
Orifice		
Number	30	30
Diameter (mm)	2.65	1.05
Average velocity through jet (m/sec)	1.68	10.7
Particle diameter ^{a)} (μ m)	10	2.5

a) Theoretical diameter of particle having 50% efficiency of impacting

2.2.2 NILU サンプラーとの並行測定

次に、LTAサンプラーによるPM_{2.5}、PM_(10-2.5)濃度の精度について調べるため、LTAサンプラーと市販のNILUサンプラーを並行運転して両者のPM_{2.5}、PM_(10-2.5)濃度を比較した。NILUサンプラーは、LTAサンプラーと同様に空気動力学径が10 μ m以上及び2.5 μ m以上の粒子を50%カットする2段のインパクト(東京ダイレック)方式で分級しており、インパクトを装着したフィルターホルダ(NILU)をマスフローコントローラと真空ポンプに接続して流速20.0L/minで運転した。インパクトプレートは外径48mm、内径18mmのドーナツ型で捕集面には石英フィルターを使用した。バックアップフィルターには米国FRMで規定されている47mmのテフロンフィルター(PALLFLEX, TK15-G3M)を使用した。NILUサンプラーはインパクトプレートやバックアップフィルターの直径がLTAサンプラーの半分以下のため長期間連続運転には適さず、24時間程度の短期間サンプリングに適している。ここではLTAサンプラーは長期(2週間連続)サンプリングしたのに対し、NILUサンプラーは短期(3または4日間連続)サンプリングして3または4日ごとにフィルターを取り替え、得られた測定値から2週間平均値を算出した。並行運転は2000年9月から2001年3月まで行った。分級特性を調べる方法としては、粒径が既知の単分散エアロゾルを用いる方法¹²⁾もあるが、本報では行わなかった。

2.2.3 NILU サンプラーの精度評価

また、LTAサンプラーとNILUサンプラーの比較測定を行う前に、FRMで規定されているインパクトを備えたPM_{2.5}サンプラー(紀本電子, 以下「KMTサンプラー」とNILUサンプラーとの並行運転を行い、NILUサンプラーによるPM_{2.5}測定値の精度を確かめた。KMTサンプラーはオイルを含浸させたガラスフィルター上に2.5 μ m以上の粒子をインパクトさせて粒子の跳ね返りや再飛散を防ぎ²⁾、PM_{2.5}粒子を47mmのテフロンフィルター(PALLFLEX, TK15-G3M)にろ過捕集した。サンプリングは1999年6月に幹線道路近傍で行い、サンプリング時間は24時間とした。

2.2.4 その他のサンプラーとの並行測定

さらに、サイクロン方式の分級装置を備えた2種類のサンプラー(SCCサンプラー、FKSサンプラー)をLTAサンプラーと並行運転させて測定値を比較した。

SCCサンプラーは、空気動力学径が2.5 μ m以上の粒子を50%カットするサイクロン方式の分級装置として市販されているシャープカットサイクロン(R&P, SCC)¹³⁾をロウボリウムサンプラー(新宅機械, FKS)の筐体に取り付けたもので、流量をニードルバルブで16.7L/minに調節して運転した。LTAサンプラーとの並行運転は2000年

12月から2001年6月まで実施し、運転時間はLTAサンプラーと同じ2週間で、PM_{2.5}を110mmの石英ろ紙（PALLFLEX, TISSUQUARTZ 2500QAT-UP）上にろ過捕集した。

FKSサンプラーはSPMのサンプリング用として国内で普及しているロウポリウムサンプラー（新宅機械、FKS）で、SPMを110mm石英ろ紙上にろ過捕集した。流量をニードルバルブで20L/minに調節してLTAサンプラーと同じ2週間の連続運転を行った。分級は空気動力学径が10μm以上の粒子を100%カットするサイクロン方式を用いたLTAサンプラーとの並行運転は2003年4月から2005年4月まで実施した。

結果および考察

3.1 LTAの2重測定

各サンプラーの並行運転による測定値を線形回帰分析した結果をTable2にまとめて示した。また、LTAサンプラーの2重測定結果をPM_{2.5}についてはFig.1、PM_(10-2.5)についてはFig.2に示した。LTA1に対するLTA2の回帰直線は、PM_{2.5}では切片が-0.01、傾斜が1.01であり、10~30μg/m³の濃度範囲において精度は良好であった。95%信頼区間は切片が-0.87~0.86、傾斜が0.97~1.06であり、両者の測定値に有意な差は認められなかった。PM_(10-2.5)の回帰直線も切片が0.16、傾斜が1.00で精度は良好であったが、殆どの測定値が5~15μg/m³の間に集中しており、20~50μg/m³の間で精度の確認は出来なかった。95%信頼区間は切片が-0.11~0.42、傾斜が0.99~1.02であり、両者の測定値に有意な差は認められなかった。

3.2 LTAとNILUの相関

LTAサンプラーとNILUサンプラーで測定したPM_{2.5}およびPM_(10-2.5)濃度の相関をそれぞれFig.3、Fig.4に示した。PM_{2.5}の回帰直線の切片は0.26、傾斜は1.04で95%信頼区間は切片が-4.38~4.89、傾斜が0.81~1.28であり、有意差は認められなかった。PM_(10-2.5)についても回帰直線の95%信頼区間は切片が-0.69~1.82、傾斜が0.97~1.18であり、有意差は認められなかった。LTAサンプラーで測定したPM_{2.5}濃度とPM_(10-2.5)濃度は、一定の精度を保っていることが示された。

3.3 NILUとKMTの相関

NILUサンプラーとKMTサンプラーで測定したPM_{2.5}濃度の相関をFig.5に示した。回帰直線の切片は-5.52、傾斜は1.34で95%信頼区間は切片が-9.13~-1.92、傾斜が

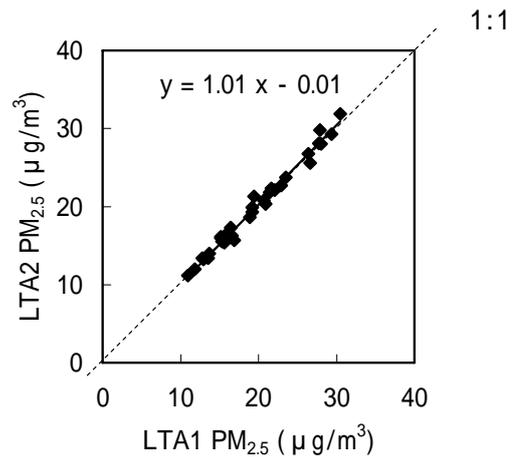


Fig.1 Comparison of PM_{2.5} mass concentration for the LTA2 with LTA1.

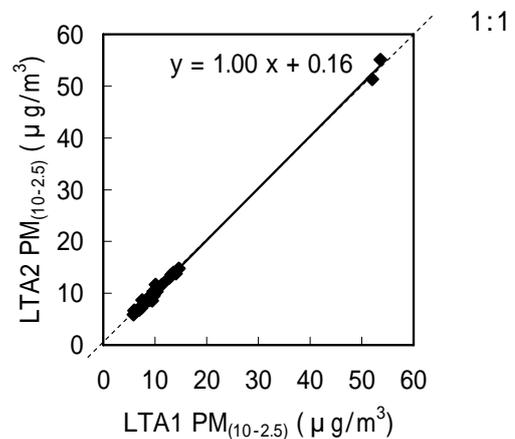


Fig.2 Comparison of PM_(10-2.5) mass concentration for the LTA2 with LTA1.

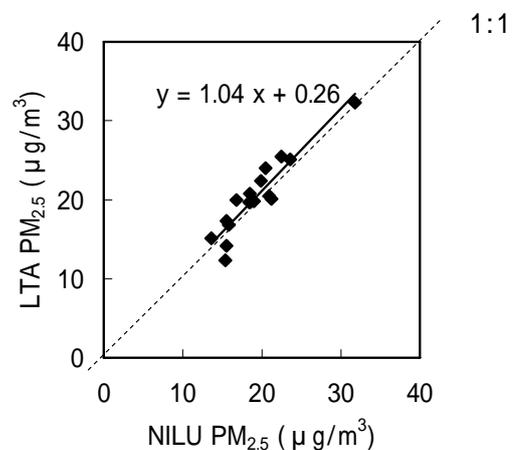


Fig.3 Comparison of PM_{2.5} mass concentration for the LTA with NILU.

1.15 ~ 1.52 であり、両者の測定値には系統的な差が観測された。NILU 測定値は KMT 測定値に比べて高濃度域で高くなる傾向があった。これは粒子濃度が高濃度のときに、NILU サンプラーにおいて 2.5 μm 以上の粒子がサンプリング中に再飛散し PM_{2.5} として捕集された可能性が考えられる。しかし本報では短期間の調査でサンプル数が 10 と少なく、濃度の分布に偏りがあった。両者の比較を厳密に行うためには、サンプル数を増やして詳細な比較調査を実施する必要があると思われる。

3.4 LTA と SCC の相関

LTA サンプラーと SCC サンプラーで測定した PM_{2.5} 濃度の相関を Fig.6 に示した。SCC に対する LTA の回帰直線の切片は 0.67、傾斜は 0.85 で 95%信頼区間は切片が -3.39 ~ 4.73、傾斜が 0.70 ~ 1.01 であり、両者の測定値に有意な差は認められなかった。LTA サンプラーによる PM_{2.5} の測定値は一定の精度を有していることが示された。

3.5 LTA と FKS の相関

LTA サンプラーによる PM₁₀ 濃度と FKS サンプラーによる SPM 濃度の相関を Fig.7 に示した。LTA サンプラーによる PM₁₀ は分級特性が 50%カットであるのに対し、FKS サンプラーによる SPM は 100%カットであることから、理論上は PM₁₀ 濃度が SPM 濃度より低い値をとることはない。FKS による SPM 濃度に対する LTA による PM₁₀ 濃度の回帰直線の切片は 3.92、傾斜は 0.99 であった。特に切片の 95%信頼区間が 1.28 ~ 6.56 と正の値となり、LTA による PM₁₀ 濃度は FKS による SPM 濃度に比べ、非常に近い値を示しながらも有意に高く、理論と矛盾しない結果が得られた。

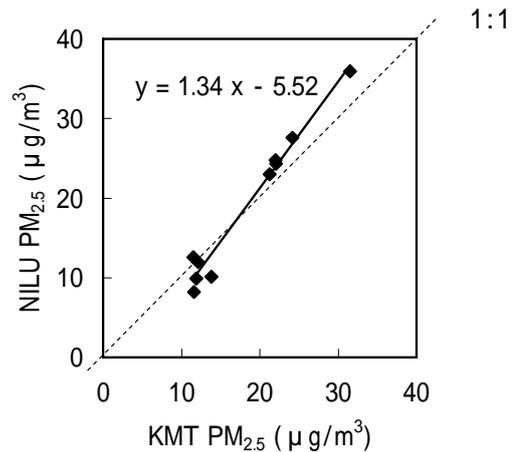


Fig.5 Comparison of PM_{2.5} mass concentration for the NILU with KMT.

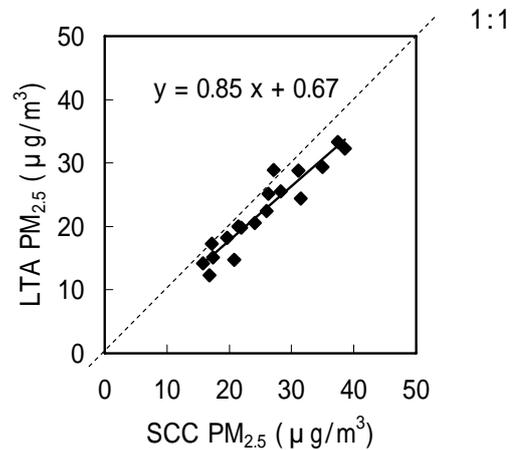


Fig.6 Comparison of PM_{2.5} mass concentration for the LTA with SCC.

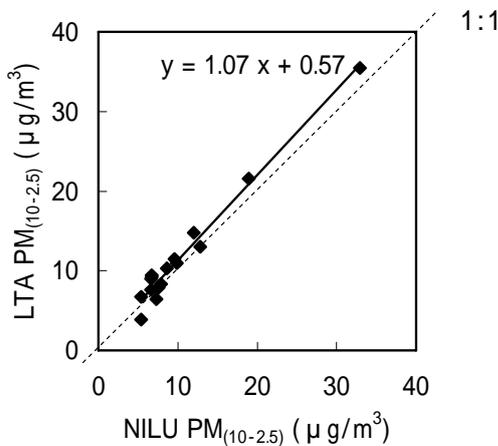


Fig.4 Comparison of PM_(10-2.5) mass concentration for the LTA with NILU.

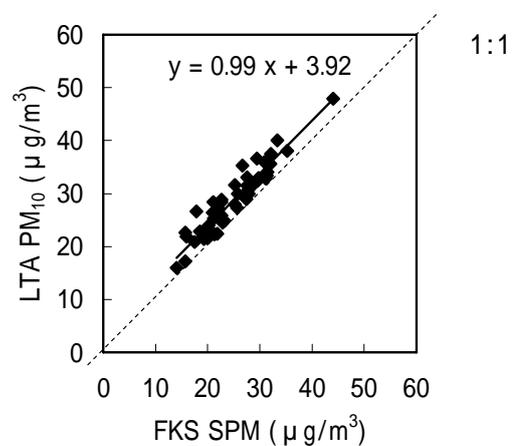


Fig.7 Comparison of mass concentration for the PM₁₀ (LTA) with SPM. (FKS)

Table 2 Results of Regression

Regression of y on x			n	95% confidence interval		correlation coef.
y	x			intercept	slope	
LTA2	LTA1	PM _{2.5}	35	-0.87 ~ 0.86	0.97 ~ 1.06	0.993
		PM _(10-2.5)	35	-0.11 ~ 0.42	0.99 ~ 1.02	0.999
LTA	NILU	PM _{2.5}	16	-4.38 ~ 4.89	0.81 ~ 1.28	0.931
		PM _(10-2.5)	16	-0.69 ~ 1.82	0.97 ~ 1.18	0.986
LTA	SCC	PM _{2.5}	18	-3.39 ~ 4.73	0.70 ~ 1.01	0.947
LTA	FKS	PM ₁₀ , SPM	48	1.28 ~ 6.56	0.89 ~ 1.10	0.944
NILU	KMT	PM _{2.5}	10	-9.13 ~ -1.92	1.15 ~ 1.52	0.986

これらのことからLTA サンプラーによるPM₁₀の測定が正確に行われていることが示唆された。

3.6 秤量誤差の影響

フィルター法による質量濃度測定では、フィルターの秤量誤差が測定精度に大きく影響する。石英フィルターの秤量はFRMで規定されたテフロンフィルターの秤量に比べ、相対湿度の影響を受けて秤量誤差を生じやすく、当センターの測定環境下では110mmの石英フィルターに捕集した粒子の秤量精度は平均で36 µg/filterであった¹¹⁾。この値を用いてLTA サンプラーによるPM_{2.5}濃度の誤差を見積もると、フィルターに捕集した粒子重量の95%信頼区間の幅は90 µgとなる。LTA サンプラーによる2週間サンプリングでは336m³の大気をサンプリングするため、流量測定の誤差を無視すれば粒子濃度の95%信頼区間の幅は0.27 µg/m³となる。このようにLTA サンプラーを用いたPM_{2.5}濃度の測定において、フィルターの秤量誤差に起因する粒子濃度の誤差は、大気中の粒子濃度に比べて十分小さいと考えられる。

まとめ

PM_{2.5}による大気汚染の実態を長期間の平均濃度測定によって把握することを目的として、新たにPM_{2.5}用サンプラーを試作し、測定精度について調べた。このサンプラーは質量濃度測定の基本であるフィルター法を用いており、PM_{2.5}の2週間程度の平均濃度を測定することを目的として製作した。2台のLTA サンプラーでPM_{2.5}とPM_(10-2.5)濃度を2重測定した結果、両者の測定値に有意な差は認められずLTA サンプラーによる測定の再現性は良好であった。LTA サンプラーと市販のNILU サンプラーでPM_{2.5}とPM_(10-2.5)濃度を並行測定した結果についても両者の測定値に有意な差は認められなかった。フィルターの秤量誤差に起因する粒子濃度の誤差も、大気中

の粒子濃度に比べて十分小さいと考えられた。この結果、LTA サンプラーは2週間平均のPM_{2.5}濃度をモニタリングするためのサンプラーとして十分利用できることが確認された。

LTA サンプラーを用いた2週間連続サンプリングについては、1)質量濃度測定の基本法であるフィルター法であること、2)PM_{2.5}とPM₁₀の濃度を同時に測定できること、3)フィルター交換のための経費や労力の負担を軽減できること、4)サンプラーが安価であること、5)フィルターを化学分析に利用できるなどの利点がある。今後はLTA サンプラーを用いたPM_{2.5}の長期平均濃度のモニタリングを県下で実施していく予定である。

文 献

- 1) 環境庁大気保全局企画課：大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})質量濃度測定方法暫定マニュアル(2000)
- 2) USEPA: National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter; Final Rule, Federal Register, Vol.62, No.138 (1997)
- 3) Allen, G., Sioutas, C., Koutrakis, P., Reiss, R., Lurmann, W.F., and Roberts, T.P.: Evaluation of the TEOM Method for Measurement of Ambient Particulate Mass in Urban Areas, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **47**, 682-689 (1997)
- 4) Ayers, G.P., Keywood, M.D., and Gras, J.L.: TEOM vs. manual gravimetric methods for determination of PM_{2.5} aerosol mass concentrations, *Atmos. Environ.*, **33**, 3717-3721 (1999)
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課：平成8年度一般環境大気測定局測定結果報告(1997)
- 6) de la Mora, F., Hering, S.U., Rao, N., and McMurry, P.H.: Hypersonic Impaction of Ultrafine Particles, *J. Aerosol Sci.* **21**, 169-187 (1990)

- 7) Marple, V.A., Rubow, K.L., Turner, W., and Spengler, J.D.: A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration and Use, *Aerosol Sci. Technol.* **14**, 434-446 (1991)
- 8) California Environmental Protection Agency, Air Resources Board Research Division: Further Evaluation of a Two-Week Sampler for Acidic Gases and Fine Particles, Final Report (1996)
- 9) Philip Demokritou, Seung Joo Lee, and Petros Koutrakis: Development and Evaluation of a High Loading PM_{2.5} Speciation Sampler, *Aerosol Sci. Technol.* **38**, 111-119 (2004)
- 10) Sheldon K. Friedlander: Smoke, Dust, and Haze, 2nd Edition, p.171-174, Oxford University Press, New York (2000)
- 11) 吉村陽, 小坂浩, 小山太八郎, 玉置元則: 浮遊粒子状物質測定用フィルター秤量時の相対湿度変化が精度に及ぼす影響, *環境技術*, **32**, 811-817 (2003)
- 12) ACGIH: Air Sampling Instruments for evaluation of atmospheric contaminants, 9th Edition, p.318-328 (2001)
- 13) Kenny, L.C., Gussman, R., Meyer, M., Development of a Sharp-Cut Cyclone for Ambient Aerosol Monitoring Applications, **32**, 338-358, (2000)