

GC/MS で測定する場合には、抽出時にサロゲートを添加し、それを内標準物質とする内標準法で定量する。適応できる抽出法は、いずれの機器分析法においても同じである。

a) HPLC 分析法

環境大気中の浮遊粒子試料では、原則としてジクロロメタンを抽出溶媒として、ソックスレー抽出または超音波抽出法で捕集フィルタから PAH 類を抽出する。一般に環境大気中の浮遊粒子試料では、どの抽出法を用いても抽出できるが、特に、ディーゼル粒子のような炭素含量の多い浮遊粒子試料の場合は、ソックスレー抽出を用いる必要がある。また、抽出中の紫外線による PAH 類の分解等を避けるため、各操作はできるだけ遮光下で行う。

大気浮遊粒子には PAH 以外にも多くの夾雑物が含まれており、PAH 類の精度の高い分析を行うためには、夾雑成分を除くための前処理が必要となる場合がある。例えば、沿道で採取した試料のように夾雑物が多い場合には、シリカゲルカラム処理が行われている。

b) GC/MS

環境大気中の浮遊粒子試料では、原則としてジクロロメタンを抽出溶媒としてソックスレー抽出又は超音波抽出法で捕集フィルタから PAH 類を抽出する。一般に環境大気中の浮遊粒子試料では、どの抽出法を用いても抽出できるが、特にディーゼル粒子のような炭素含有量の多い浮遊粒子試料の場合は、ソックスレー抽出を用いる必要がある。また、抽出中の紫外線による PAH 類の分解等を避けるため、抽出操作はできるだけ遮光下で行う。また、GC/MS による測定精度を向上させるために、内標準物質としてサロゲートを添加し測定結果を補正するとともに、回収率の測定等を行い分析の精度管理を行う。

これらの方法による分析結果の精度管理として、10 試料に 1 回以上、検量線の間程度程度の濃度の標準溶液を測定して、その感度の変動が、検量線作成時の相対感度に比べて $\pm 20\%$ 以内にあることを確認する。なお、できるだけ $\pm 10\%$ 以内であることが望ましい。 $\pm 20\%$ を超えて変動する場合には、その原因を取り除き、それ以前の試料の再測定を行うこととなる。

操作ブランク試験は、操作ブランクフィルタについて各測定対象成分の測定等の操作を行い、フィルタ又は試験液の調製、分析機器への試料の導入操作等に起因する汚染を確認し、試料の分析に支障のない測定環境を設定するために行うものである。

7.4.5. 炭素成分測定法

環境大気中の粒子状物質の主要成分である炭素成分は、粒子を石英繊維フィルタ上に捕集して、OC、EC、及び炭 CC の 3 種類に区別して分析を行う。

炭素成分を OC と EC に区別して分析するには、熱二酸化マンガン酸化 (TMO、Thermal Manganese dioxide Oxidation) 法、あるいは熱分離熱分解補正法 (Thermal volatilization pyrolysis correction method) が一般に適用される。しかし、EC には標準となる物質が存在し

ないので、OCとECとの区別は分析法によって定義されているのが現状である。

TMO法ではグラファイト微小粒子の酸化特性に因んで、 MnO_2 によって525℃までは酸化されない炭素成分がECと定義されている。一方、熱分離熱分解補正法ではECが光を吸収する性質に着目して、吸光に関わる炭素成分がECとされ、ヘリウム(He)雰囲気中で分析試料を加熱してOCを揮発分離する過程で、熱分解して炭化する量を試料の吸光率変化をモニターして補正する。この補正法には、試料のレーザー光反射率あるいは透過率によるものがあり、それぞれTOR (Thermal Optical Reflectance) 及びTOT (Thermal Optical Transmittance) と呼ばれる。

米国では、IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) やSTN (Speciation Trend Network) などにおいて、熱分離熱分解補正法による炭素成分分析が広く適用されている。

熱分解(炭化)の寄与を補正するために、分析器の光学部分(He-Neレーザーと光検出器)では、レーザー光を試料に照射し、試料からの反射及び試料を透過するレーザー光強度を連続モニターし、EC量の変化を計測する。その変化量を利用して熱分解炭素量を補正する。大気粉じん試料の分離分析条件は、表7.4.3の通りである。

表 7.4.3 炭素フラクションと測定条件(環境省(2007))

炭素フラクション	測定条件	
	設定温度	分析雰囲気
OC1	120℃	He
OC2	240℃	He
OC3	450℃	He
OC4	550℃	He
EC1	550℃	98%He+2%O ₂
EC2	700℃	98%He+2%O ₂
EC3	800℃	98%He+2%O ₂

炭素燃焼法の定量限界値は、分析方法によるのと同様に石英繊維フィルタに含まれる炭素濃度値の変動に依存する。定量限界値をより低くするためには、使用前のフィルタを高温炉中で数時間加熱処理して、炭素汚染物を除く必要がある。通常、900℃で4時間以上の加熱処理が必要である。このように加熱処理されたフィルタのブランク濃度は、平均的にOC $0.41 \pm 0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 、EC $0.03 \pm 0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 、全炭素(TC、Total Carbon) $0.44 \pm 0.2 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ 程度である。加熱処理された石英繊維フィルタから酸で揮散させた炭酸濃度は、時間が経過するとともに $0.0 \sim 1.0 \mu\text{gC}/\text{cm}^2$ と極めて大きくブランク値が変動する。石英繊維上の塩基性部位と

環境大気中 CO₂との反応による生成物が、ブランクレベルでこのように変動する原因のようである。全炭素量 10 μ g 以上が均一にフィルタに沈着している場合、一般に精度は 5%以下であるが、沈着が不均一な場合、繰り返し測定の結果は 30%程度変動することになる。

試料採取及び分析における総合的な信頼性を確保するために、同一条件で採取した 2 以上の試料について同様に分析し、定量下限値以上の濃度の測定対象物質について、両者の差が 30%以下であることを確認する（個々の測定値がその平均値の $\pm 15\%$ 以内であることを確認する）。差が大きい時には測定値の信頼性に問題があるため、原則として欠測扱いとする。このような場合には、捕集流量、系の漏れの有無、分析機器の安定性等、種々の必要事項についてチェック、改善した後、再度試料採取を行う。二重測定はその必要性に応じて、一連の試料採取において試料数の 10%程度の頻度で行うとよい。

未定稿

8. まとめ

8.1. 物理的な特性

粒径分布

環境大気中に存在する粒子は、燃焼で生成するもの、機械的な破碎で生成するもの、気体から物理的・化学的変化を受けて二次的に粒子化したもの等、様々な生成過程を経たものの混合体である。環境中に存在する粒子は広い粒径範囲に分布するが、質量(体積)濃度分布は、粒子径(直径)が空気動力学径で約 $1\mu\text{m}$ に谷をもつ二峰型を示し、粒径の大きい方を粗大粒子、小さい方を微小粒子と呼ぶ。また、微小粒子はさらに分類され、約 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子を超微小粒子と呼ぶことがある。質量(体積)濃度では、約 $6\mu\text{m}$ 付近と約 $0.3\mu\text{m}$ 付近にピークを持つ二峰型分布を示すが、表面積濃度分布では、約 $0.2\mu\text{m}$ の所にピークを持つ単峰分布を示し、個数濃度分布では約 $0.01\mu\text{m}$ の所にピークを持つ単峰分布を示す。主として粗大粒子は機械的な破碎や磨耗等により微細化して発生し、非球形の様々な形態で存在するが、微小粒子は燃焼に伴う高温蒸気からの形成や気体からの二次生成によるもので球形粒子として存在している。

大気中での滞留時間は、それぞれの粒子がもつ粒径に由来する拡散係数と重力沈降に支配される。粗大粒子は主として、重力沈降、超微小粒子は拡散による沈着や凝集による微小粒子への成長により除かれていくが、拡散や重力沈降の影響を受けにくい微小粒子は大気中での滞留時間が最も長く、降水に伴う除去が主要機構となるため数週間の寿命を持っている。そのため、微小粒子による環境や人への健康に大きく影響することになる。

日本の浮遊粒子状物質(SPM)は空気動力学径で $10\mu\text{m}$ 以上の粒子が100%カットされる粒径(以下、カット特性という)の粒子を評価の対象としているが、米国の PM_{10} や $\text{PM}_{2.5}$ では、それぞれ空気動力学径が $10\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ におけるカット特性が50%である。なお、SPMを PM_{10} と同じ基準で表した場合、 PM_{10} 程度である。

$\text{PM}_{2.5}$ が米国の環境基準として採用された理由としては、カットポイントを $2.5\mu\text{m}$ にすることにより、微小粒子(蓄積モード粒子)をより完全に捕集することが可能であること、微小粒子状物質に係る疫学的知見の多くが $\text{PM}_{2.5}$ を対象とした調査であったことがあげられる。

形態・構造、密度・重さ

一般に液体粒子は球形であるのに対し、固体粒子ではその成分の物性や生成過程の相違で複雑な性状を示しており、燃焼等により高温で気化した後に凝縮等により生成した球形や破碎等により発生した固体粒子は複雑な非球形の形状をしている。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 等から構成されている粒子は、水溶性、潮解性や吸湿性を示し、高湿度の場合は水分を吸収して粒子成長をする。このように化学的性質が粒子の凝集過程や構造にも影響を及ぼし、質量基準で大気粒子を測定する場合には水分の影響について考慮する必要がある。

また、物理的な構造として、一つ一つの粒子に複数の成分が混合している内部混合と成分の異なる粒子が混合した外部混合が考えられる。粒子の密度はおよそ $0.1\sim 10\text{g}/\text{cm}^3$ 程度とその範囲が広く、個々の粒子間において差がある。しかし、分散媒体である空気の密度に比較すれば、いずれの粒子の密度も極端に大きいと言える。

8.2. 化学組成(無機成分、炭素成分、金属成分・土壌成分)

環境大気中に存在する粒子の化学組成は、無機成分 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl 等)、炭素成分 (有機炭素(OC)、元素炭素(EC)、炭酸塩炭素(CC)等)、金属成分、土壌成分などに分類される。

SO_x と NO_x からの光化学反応等による生成物である H_2SO_4 や HNO_3 が NH_3 により中和されて $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と NH_4NO_3 が、燃焼等により発生した HCl が NH_3 により中和されて NH_4Cl が形成され、それらはほとんど微小粒子として存在する。これらはいずれも吸湿性の高い潮解性を示す物質であり、高温の場合には水分を吸収して粒子成長をする。 NH_4NO_3 と NH_4Cl は昇華性をもっているため、高温低温の場合には、それぞれ HNO_3 、 HCl 、 NH_3 ガスに解離するという、粒子と気体との間での平衡があるため、夏季には主として気体として存在するが、冬季には粒子として存在している。なお、海に近い都市部では光化学反応等により生成した HNO_3 ガスが海塩粒子と不均一反応をして NaNO_3 が形成され、粗大粒子に分布している。また、硫酸塩も CaSO_4 としても存在している。そのため、 NH_4Cl は微小粒子として単峰分布をしているが、硝酸塩、硫酸塩は微小粒子と粗大粒子にまたがる二峰分布をしており、前者は温湿度に依存した粒子と気体との平衡が存在するため、夏季と冬季で大きく異なる粒径分布を示す。

炭素成分には、化石燃料等の燃焼に伴って発生するほとんど炭素のみから構成されている炭素粒子と、未燃の燃料や潤滑油およびその不完全燃焼物質から構成される一次生成有機粒子、ならびに人為起源(トルエンなど)ならびに自然起源(テルペン類など)の揮発性有機化合物(VOC)から光化学反応等に伴って形成される二次生成有機粒子、土壌やアスファルトの破碎、磨耗成分に含まれている炭酸塩に分類される。ECは主として微小粒子に、燃焼起源の一次生成有機粒子ならびに光化学反応等による二次生成有機粒子は微小粒子に、OCを含むタイヤ磨耗成分や花粉などは粗大粒子として存在している。また、ディーゼル排気粒子等に含まれている多環芳香族炭化水素やそのニトロ体などは炭素粒子等に付着して微小粒子や超微小粒子として存在している。

粒子状物質に含まれる金属成分には Al、Na、Fe、K、Cu、Pb、Zn、V、Mn 等がある。このうち、Al は土壌粒子、Na は海塩粒子、Mn は鉄鋼工場、K は廃棄物焼却及び植物燃焼、V は石油燃焼の指標元素として知られており、Zn は潤滑油の添加物に由来するとされている。土壌粒子や海塩粒子に含まれている成分は、その成因から粗大粒子に分布しているが、K や V 等の燃料燃焼起源の金属成分は、高温で揮発した後に凝縮粒子化したものであり、球形の微小粒子として存在している。

微小粒子は、EC、OC、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と NH_4NO_3 、 NH_4Cl 、水溶性や吸湿性の高い成分との結合水などから構成されており、その濃度や存在割合は都市部、後背地、交通量、季節などにより大きく変化する。しかし、粒子と気体との平衡が存在しない EC、硫酸塩などは、大気中の滞留時間が長いいため微小粒子成分として普遍的に存在している。

8.2. 生成機構

粒子形成の機構、一次粒子生成、二次粒子生成

排ガス中や発生源近傍では高濃度に存在するガス状物質(分子)は、熱運動による衝突付着により、数個の分子が合体した集合体をつくる。この集合体はその濃度に応じて、さらに他の分子や集合体と衝突を繰り返す、次第にその大きさを増し、微小粒子へと変換する。反応の初期段階にあっては、粒子数は増加していくが、やがて見かけ上新たな粒子生成はなくなり、粒子数のピークを迎え、粒子表面への分子の拡散付着や吸収による粒子成長へと変化していく。この粒子生成機構には、気体からの新たな粒子生成である核形成(均一核形成)、超微小粒子同

士の凝集による粒子成長、既存粒子上の低揮発性物質の凝縮による粒子成長(不均一核形成)などあり、粒子数の増加、粒子数の減少、表面積の増加、粒子体積(質量)の増加という粒子の発生から成長過程への変化と考えられる。

一次発生粒子は、堆積物などの破碎や研磨などの細粒化や物の燃焼に伴って排出される。堆積物の破碎や研磨などによる発生は粒径約 $6\mu\text{m}$ を中心とした粗大粒子領域に分布している。一方、物の燃焼に伴って排出される場合は、粒径が約 $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子領域に分布している。

二次生成粒子は、固定発生源、移動発生源等における燃焼に伴って発生する SO_x 、 NO_x 、 HCl などのガス状物質が、主として大気中での化学反応により蒸気圧の低い物質に変化して粒子化したものである。

二次生成粒子の前駆物質としては、 SO_x 、 NO_x 、 Cl 化合物、 NH_3 、 VOC が挙げられる。 VOC は、 OH ラジカル、 O_3 等と化学反応を起こし、揮発性の低い含酸素有機化合物を生成し、それらが自らまたは大気中にある既存粒子上に凝縮して新しい粒子が生成されたり、既存粒子が成長していく。また、 VOC そのもの、または上記の反応生成物質が既存の微小粒子に吸着または吸収され、粒子の表面上や粒子内部で化学反応を起こし、さらに揮発性の低い有機化合物を生成することにより粒子を形成したり、既存粒子を変質させたりする。

8.3. 大気中挙動

拡散・移流、沈着、滞留

大気粒子は、発生後、風速、風向、気温、相対湿度、日射量、気温垂直分布、大気安定度、混合層高度、局地気象(海陸風、不連続線・前線、ヒートアイランド)等の気象条件の影響を受けて、拡散・輸送および混合され、反応・変質過程を繰り返しながら、土壌、草木、水面、建造物表面等へ沈着して除去される。

混合層の発達過程と混合層高度は大気汚染濃度に最も影響する。

垂直方向の大気拡散の程度は、大気の熱的成層の大きさに依存する。地上付近より、その上層で気温が高くなり、逆転層が発生すると大気汚染物質の拡散が抑制され、高濃度大気汚染の発生と持続をもたらす。代表的なものとして、沈降性逆転と放射性(接地)逆転がある。沈降性逆転は、空気が乾燥断熱的に下降し昇温することで、上空に気温の逆転が発生することにより生成する。一般に、地上付近には、乱流や日射による対流があるので、この空気塊は対流の盛んな低層までは達せず、最も低下しても地上から数百メートルの高度に止まる。一方、放射性(接地)逆転は、地表面からの放射冷却により発生する。

局地風の代表的なものに海陸風、山谷風があげられるが、都市風、ヒートアイランドへ吹き込む風、市街地風、沿道風なども局地風である。海陸風などの局地風が存在する場合には、風の進行に伴い弱風域や渦状の循環流が発生し、大気汚染の滞留をもたらす。純粋な海陸風のスケールは 20km 程度であるが、これに、他の要因が重畳し大規模海風が発生し、大気汚染物質が広域的に運ばれる。ヒートアイランド現象もまた、大気汚染に重要な影響を及ぼす局地気象である。

沈着

粒子状物質の除去過程には、①降雨や降雪等による除去、②拡散や泳動、慣性衝突等による除去、③重力沈降による除去等が挙げられる。①の降水による除去を湿性沈着、②、③の過程を乾性沈着と呼ぶ。発生源近傍では、沈着・除去過程の中でも乾性沈着の比率が大きく、発生源から離れるに従って、一般に湿性沈着の比率が高くなっていく。

滞留

粒子状物質の対流圏大気中での滞留時間には、気象条件と粒径が大きく影響する。降雨がある場合は、乾性や湿性沈着により大気中から除去される比率が高まる。超微小粒子や粗大粒子の大気中での半減期は数分から数時間であるのに対し、微小粒子(蓄積モード粒子)は数日から数週間に亘り大気中に存在し、自然や人間に様々な影響を及ぼすと考えられる。

8.4. 発生源

発生源としては、人為起源と自然起源に大別され、人為起源には、固定発生源(工場・事業場等)と移動発生源(自動車、船舶、航空機等)がある。

固定発生源としては、ボイラー、焼却炉等のばい煙を発生する施設や、コークス炉、鉬物の堆積場等の粉じんを発生する施設等があげられる。発生源の把握のためには、発生源の種類(ばい煙発生施設、一般粉じん発生施設等)、煙突の高さおよび位置、排出量、使用燃料、処理装置の有無等の必要な情報を整理する必要がある。

移動発生源としては、自動車、船舶、航空機等があげられる。発生源情報を把握するためには、発生源の種類(例 自動車:約8種類、船舶:約7種類、航空機:4種類)毎に、発生源毎の排出係数、使用燃料、道路座標と交通量、港湾位置と入港隻数、空港位置と航空機発着回数等、必要な情報を整理する必要がある。

自然発生源としては、土壌粒子、海塩粒子、火山噴煙等がある。特に、四方を海に囲まれ、海岸線に沿って都市が発達しているわが国では、季節特有の風系により飛散する海塩粒子の影響に留意する必要がある。

国外より越境移流する代表的な粒子状物質として、黄砂が挙げられる。中国内陸部のタクラマカン砂漠、ゴビ砂漠や高度高原などの乾燥、半乾燥地域で風によって巻き上げられた鉬物・土壌粒子は偏西風によって運ばれ、しばしば日本にまで飛来する。日本においては、黄砂は一般的に3月~4月に多く観測され、11月にも観測される場合がある。なお、長距離輸送過程において汚染気塊と混合され、黄砂粒子上に大気汚染物質を付着して運ばれる場合もある。

8.5. 環境動態

大気微小粒子濃度の日内変化、週内変化、季節間変化、経年変化、統計的特性

大気微小粒子の時間・空間変化には発生源条件、気象条件、化学反応条件が影響を及ぼす。多くの都市では、ラッシュアワー時間帯に粒子状物質の発生量が多くなるので、特に、沿道の自動車排ガス測定局では朝夕に大気微小粒子濃度のピークが発生する。この時間帯においては一次大気汚染物質の寄与が大きい。早朝や夕方には、接地逆転層などの大気が拡散しにくい安定な気象条件が発生する事も濃度を上昇させる要因となる。一方、日中には、混合層が発達し、日射量が強くなり、気温も上昇するので、光化学反応が起こり、二次生成微小粒子が発生するが、この影響は特に夏季に大きい。

大気微小粒子濃度は、一般に生産活動や大型車の走行が多い平日の方が高く、それらからの発生が減少する祝祭日には濃度が低い。

冬季と夏季とでは、大気微小粒子生成に及ぼす気象条件に違いがあるので微小粒子の構成物質が大きく異なる。冬季において高濃度が発生する主要因は接地逆転層の発生と弱風であるの

に対し、夏季においては沈降性逆転層内における活発な空気の混合と光化学反応が主要要因である。このため、冬季には接地層付近に存在する炭素状成分を主体とした一次生成微小粒子が主構成要素であるのに対し、夏季には二次生成微小粒子が主構成要素となる。冬季に微小粒子濃度が高濃度になる時には炭素粒子や気温に依存してガスと粒子間の平衡が関わる NH_4NO_3 や NH_4Cl が多いのに対し、夏季には有機粒子が多く存在する。春季には黄砂飛来による SPM の上昇があり、この事が特に日本の西部地域での SPM 環境基準未達成の大きな要因となっている。

経年変化には、気象条件と発生源条件が影響を及ぼす。例えば、1999年に一年間だけ SPM 濃度が全国的に多く低減したが、その主要因は夏季における気圧配置パターンが通常の年とは大きく異なり、北太平洋高気圧の中心が仙台沖まで北上して強風が卓越したためであった。一方、1999年以降、SPM 濃度は明瞭に低減の傾向にあり、この背景としては、自動車の単体規制、ダイオキシシン対策特別措置法、首都圏を中心としたディーゼル車規制や、自動車 NO_x ・PM 法規制等の効果が考えられる。

気象は周期的に変化するので野外調査での環境動態把握には、この周期よりも長い期間の観測が必要となる。例えば、春季には低気圧と移動性高気圧の1サイクルが1週間程度の事が多いので、平均的な状況を知るためには少なくとも2週間程度の期間に亘る統計値取得が望ましい。

8.6. 大気中濃度測定法

粒子状物質の測定方法

我が国においては 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時間値を測定可能な自動測定法としてβ線吸収法、光散乱法と圧電天秤法が定められているが、これら自動測定機の校正や試験はフィルタ法による測定との並行試験によって行われている。また、米国における $\text{PM}_{2.5}$ 環境基準は、フィルタ法による測定を標準測定法 (FRM) として日平均値及び年平均値が定められており、フィルタ捕集による質量測定法は質量濃度測定方法の基本となる測定方法である。

$\text{PM}_{2.5}$ の測定においても現行の 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が有用であるが、米国では、FRM 及び FRM と同等の性能を有するとされる連邦等価法 (FEM) に認定された自動測定機はないことから、諸外国において、 $\text{PM}_{2.5}$ の各種自動測定機の開発や改良が活発に行われている。

なお、わが国では大気中微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 質量濃度に関して調査を行う場合の参考として、平成12年に測定マニュアルが作成され、さらに平成19年には同マニュアル作成以降に収集された $\text{PM}_{2.5}$ 計測技術に関する情報等をもとに、同マニュアルの改訂版が作成され、併せて成分測定マニュアルも作成されている。

粒径別測定方法

大気粒子は、さまざまな発生源から生じ、広範な形態学的、化学的、物理的、熱学的な性質

を持っているが、それらは、空気動力学径に従いサイクロンやインパクタによって分離測定・捕集される。

米国のPM₁₀とPM_{2.5}では、それぞれ空気動力学径が10 μ m、2.5 μ mにおけるカット特性を50%としたモニタリングが実施されている。PM₁₀を測定するためのFRMは、粒子を透過効率50%、空気力学的直径(Da)10 \pm 0.5 μ mで慣性作用を利用して分離することがサンプラの規格として定義されている。

PM_{2.5}が米国の環境基準として採用された理由としては、カットポイントを2.5 μ mにすることにより、微小粒子(蓄積モード粒子)をより完全に捕集することが可能であること、微小粒子状物質に係る疫学的知見の多くがPM_{2.5}を対象とした調査であったことがあげられる。

米国のFRMでは、47mmPTFE(poly-tetrafluoroethylene)フィルタで24時間採取、採取後の試料は温度20 \sim 23 $^{\circ}$ C(\pm 2 $^{\circ}$ C)、相対湿度30 \sim 40%(\pm 5%)の範囲で24時間のエージングが行われ、フィルタの質量測定は、同じ温度と相対湿度の条件下で行うこととされている。

我が国では、大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定暫定マニュアルの中で、特に分粒器は、サイクロン式、パーチャルインパクタ式またはオイル無しタイプのインパクタ式で、米国EPA連邦標準法(WINSインパクター式による)で定めた分級特性と同等の性能をもつものと規定されている。大気流量は実流量とされており、秤量条件は21.5 $^{\circ}$ C \pm 1.5 $^{\circ}$ C、相対湿度50 \pm 5%と規定されている。湿度に関する検証実験では、35%から50%へ湿度を上げた場合、最大で5 μ g/m³程度の質量変化が生じるとの結果が得られている。近年は、吸湿性、潮解性を有する二次粒子の占める割合が相対的に高くなっており、湿度変化がPM_{2.5}の質量濃度に及ぼす影響が大きくなっている。米国における標準法では、それらの湿度影響を排除するために、温度21.5 \pm 1.5 $^{\circ}$ C、相対湿度35 \pm 5%と規定されている。EUでは、温度20 $^{\circ}$ C \pm 1 $^{\circ}$ C、相対湿度50 \pm 5%であるが、相対湿度を米国基準に移行する動きも見られる。

また、PM_{2.5}ローボリュームサンプラ以外にもさまざまなサンプラがある。その一つにスーパーサス(Super Speciation Air Sampling System: S/SASS)があるが、サイクロン式分級器を装着した8チャンネル成分分析試料採取用サンプラであり、チャンネルごとに捕集条件を個別に出来るため、PM_{2.5}サンプリングにおける様々な影響を個別に解消することができるものである。なお、発生源の推定を行う場合、成分の粒径別濃度分布情報が非常に重要となるため、PM₁₀、PM_{2.5}の分離では不足で、ローボリュームアンダーセンエアサンプラ等を用いた採取が行われる。

PM_{2.5}測定方法に関する動向

現在、諸外国においてPM_{2.5}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。

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B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_{2.5}の環境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いない。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ており、わが国を含む諸外国において、PM_{2.5} 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が活発に行われている。PM_{2.5} では SPM 以上に高性能が要求されるため、それぞれの装置のいずれも改良が実施されている。

また、PMc(PMcoarse)の自動測定機の開発も行われている。これは、分粒装置として PM₁₀ インパクタの後段に PM_{2.5} バーチャルインパクタを装備し、PM_{2.5} 及び PMc(PM_{10-2.5})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。

TEOM、β線吸収法では水分や半揮発性成分の影響を受けやすく、特に日本では米国に比べ湿度が高い傾向にあることから湿度影響の程度を把握するとともに影響の低減を図るための改良を行う必要がある。一方で、PM_{2.5} を測定する場合にはフィルタ法による質量濃度測定が最も信頼性が高い測定法であるが、1時間値の測定ができないこと、フィルタの測定にあたっては温度、湿度のコントロールが可能な計測環境が必要である。このように、PM_{2.5} 測定機は機械的な構造改良の途上であり、低濃度域における測定精度の確認が必要であること、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、測定値に正の誤差を生じやすいこと、また、気温や PM_{2.5} 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ことから、これらの測定値に与える影響の把握、ならびに正確な濃度を測定するため、誤差の解消に向け、さらなるデータの蓄積や測定機器の改良等が今後の課題と言える。

PM_{2.5} の成分濃度測定方法

環境大気中に浮遊する PM_{2.5} は、一般には PTFE フィルタや石英フィルタにより、PM_{2.5} 分粒器付きのローボリュームエアサンプラを用いて捕集される。捕集にあつては、各目的成分の分析に適したフィルタを用い、必要によりデニューダ等で妨害ガス成分を除去して、PM_{2.5} が捕集される。特に、成分分析を目的として試料採取を行う場合、分析方法、前処理方法、フィルタの目的成分含有量等を考慮して選択する必要がある。

わが国では大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 質量濃度に関して調査を行う場合の参考として、平成 19 年に大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 質量濃度測定マニュアルが作成されており、併せて成分測定マニュアルも作成されている。この成分測定マニュアルには、イオン成分測定法(イオンクロマトグラフ)、無機元素の測定方法(ICP(Inductively Coupled Plasma)発光分析法、ICP/MS(Inductively Coupled Plasma/Mass spectrometry)法、蛍光 X 線法(波長分散型、エネルギー分散型)、中性子放射化分析法、PIXE (Particle Induced X-ray Emission)法等)、有機化学成分測定方法(HPLC(High Performance Liquid Chromatography)蛍光検出法、GC/MS(Gas Chromatography /Mass Spectrometry)法、炭素成分測定法(熱二酸化マンガン酸化 (TMO、Thermal Manganese dioxide Oxidation) 法、熱分離熱分解補正法 (Thermal volatilization pyrolysis correction method))について記述するとともに、精度管理についてまとめている。

ここでは、これまで測定中の炭化による問題が大きかった炭素分析についてのみ、要約しておく。環境大気中の粒子状物質の主要成分である炭素成分は、粒子を石英繊維フィルタ上に捕集して、OC、EC、及びCCの3種類に区別して分析を行う。炭素成分をOCとECに区別して分析するには、TMO法、あるいは熱分離熱分解補正法が一般に適用される。

TMO法ではグラファイト微小粒子の酸化特性に因んで、 MnO_2 によって525℃までは酸化されない炭素成分がECと定義されている。一方、熱分離熱分解補正法ではECが光を吸収する性質に着目して、吸光に関わる炭素成分がECとされ、He雰囲気中で分析試料を加熱してOCを揮発分離する過程で、熱分解して炭化する量を、試料の吸光率変化をモニターして補正する。この補正法には、試料のレーザー光反射率あるいは透過率によるものがあり、それぞれTOR (Thermal Optical Reflectance) 及びTOT (Thermal Optical Transmittance) と呼ばれるものである。米国では、IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) やSTN (Speciation Trend Network) などにおいて、熱分離熱分解補正法による炭素成分分析が広く適用されており、わが国でも最近多く適用されるようになってきている。

Code of Federal Regulations. (2001a). Ambient air monitoring reference and equivalent methods. CFR. 40: Part 53. .

Code of Federal Regulations. (2001b). Appendix J to Part 50-reference method for the determination of particulate matter as PM10 in the atmosphere. C. F. R. 40: pt. 50, app. J. .

U.S.EPA. (2000). Evaluation of PM_{2.5} Chemical Speciation Samplers for Use in the EPA National PM_{2.5} Chemical Speciation Network, Vol. Volume 1-Introduction, Results, and Conclusions.

U.S.EPA. (2004). Air quality criteria for particulate matter. EPA report no. EPA/600/P-99/002aF.

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.

環境庁. (2000). 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.

未定稿