

図 2.7.4 バーチャルインパクタの概要図(U.S.EPA (2004)より引用和訳)

また、PM<sub>2.5</sub>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。例えば、スーパーサス(Super Speciation Air Sampling System,以下S/SASS という)がある。S/SASSは、サイクロン式分粒器を装着した8チャンネル成分分析試料採取用サンプラで、比較的小型、軽量である。チャンネルごとに捕集条件を個別に設定出来る。その結果、PM<sub>2.5</sub>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装置であるが、流量が6.7L/分と少なく、長時間のサンプリングとならざるを得ない点が欠点である。

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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub>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。ローボリュームアンダーセンエアサンプラは、(8段+バックアップフィルタ)が基本タイプである。50%分離径は、11.0 $\mu$ m、7.0 $\mu$ m、4.7 $\mu$ m、3.3 $\mu$ m、2.1 $\mu$ m、1.1 $\mu$ m、0.65 $\mu$ m、<0.43 $\mu$ m (バックアップ)である。さらに4段追加すれば微小粒子域0.06 $\mu$ mまで分級が可能となるが、微小粒子領域の捕集段は著しい減圧状態での捕集となるため二次粒子の消失等の恐れがある。また、多段型カスケードインパクタのMOUDIがあり、0.056~18 $\mu$ mまで11段の粒径区分のサンプリングが可能であるが、ナノサイズの粒子捕集を対象とするステージが減圧状態になるのは同じである。

### 2.7.3. 測定方法の動向

現在、諸外国においてPM<sub>2.5</sub>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。なお、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。

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 時間ごとの測定が可能な  $\beta$  線吸収法、光散乱法、圧電天秤法が環境基準を評価する方法として定められている。 $PM_{2.5}$  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その他、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。また、我が国においてはフィルタ法による  $PM_{2.5}$  の測定実績も十分ではないため、フィルタ法の評価を行うためには、さらなるデータの蓄積が必要である。

また、 $PM_{2.5}$  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)、 $\beta$  線吸収法及び光散乱法による各種自動測定機の開発・改良が活発に行われている。 $TEOM$ 、 $\beta$  線吸収法では水分や半揮発性物質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。

以下に各手法別に  $PM_{2.5}$  自動測定機器の特徴と現在の動向を記述する。

### 2.7.3.1. $\beta$ 線吸収法

$\beta$  線吸収法は  $SPM$  質量濃度測定機としてわが国において広く使われており、メンテナンスについても十分熟知されている。この方法による  $PM_{2.5}$  自動測定機は開発途上のものであり、保守管理基準等については諸外国にも規定はないが、 $\beta$  線吸収法は  $SPM$  質量濃度測定機としてわが国において広く使われてきたことから、この手法による機器の潜在的需要は高く、近年、 $PM_{2.5}$  測定専用機が国内外で新たに開発され、市販されるようになってきている。 $\beta$  線吸収式自動測定機の基本構成は図 7.3.1 に示すように試料大気導入部、分粒装置、 $PM_{2.5}$  検出機構 (フィルタ供給機構、 $\beta$  線源、検出器等からなる)、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 (図 2.7.5)。

$SPM$  質量濃度測定機以上に高感度性能が要求されるため、各社とも以下に示す改良点が施されている。

- (1) 計数時間の延長、 $\beta$  線の照射位置の改良及び適切な線源量の設定等により感度上昇が図られている。
- (2) 石英繊維製フィルタの厚みの従来品より薄いものへの変更及び、フィルタ材質の PTFE 製への変更。これらの改良により、バックグラウンドの低減を図ることが可能となり感度が上昇した。
- (3) (1)と(2)を組み合わせることにより、従来機に比べて数倍(約 3~5 倍)感度が上昇した。これに伴い、低濃度域での再現性について改良が図られている。
- (4) 測定粒子を直接直管に通してフィルタに導入する構造に統一され、サンプリング時の

ロスが最小限となるよう改善されている。

しかし、PM<sub>2.5</sub>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、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<sub>2.5</sub>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、測定機器の改良等が今後の課題と言える。

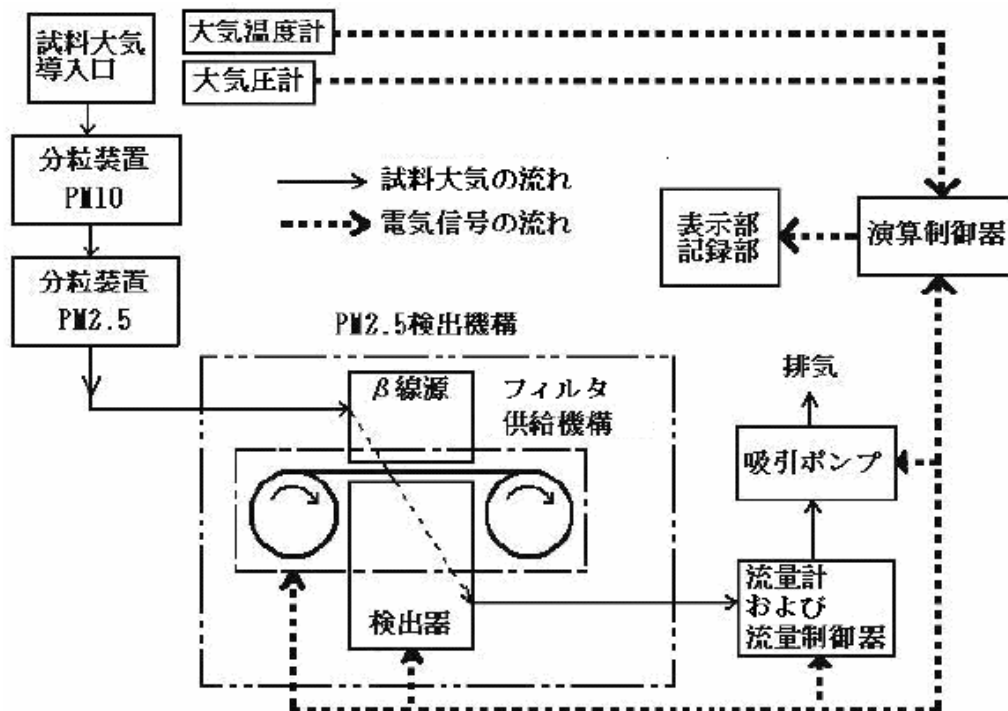


図2.7.5 β線吸収法自動測定機の構成例(環境省(2007))

### 2.7.3.2. TEOM

TEOMは図2.7.6に示すように試料大気吸引部、PM<sub>2.5</sub>捕集・検出機構(センサー部)、コントロールユニット等から構成されている。

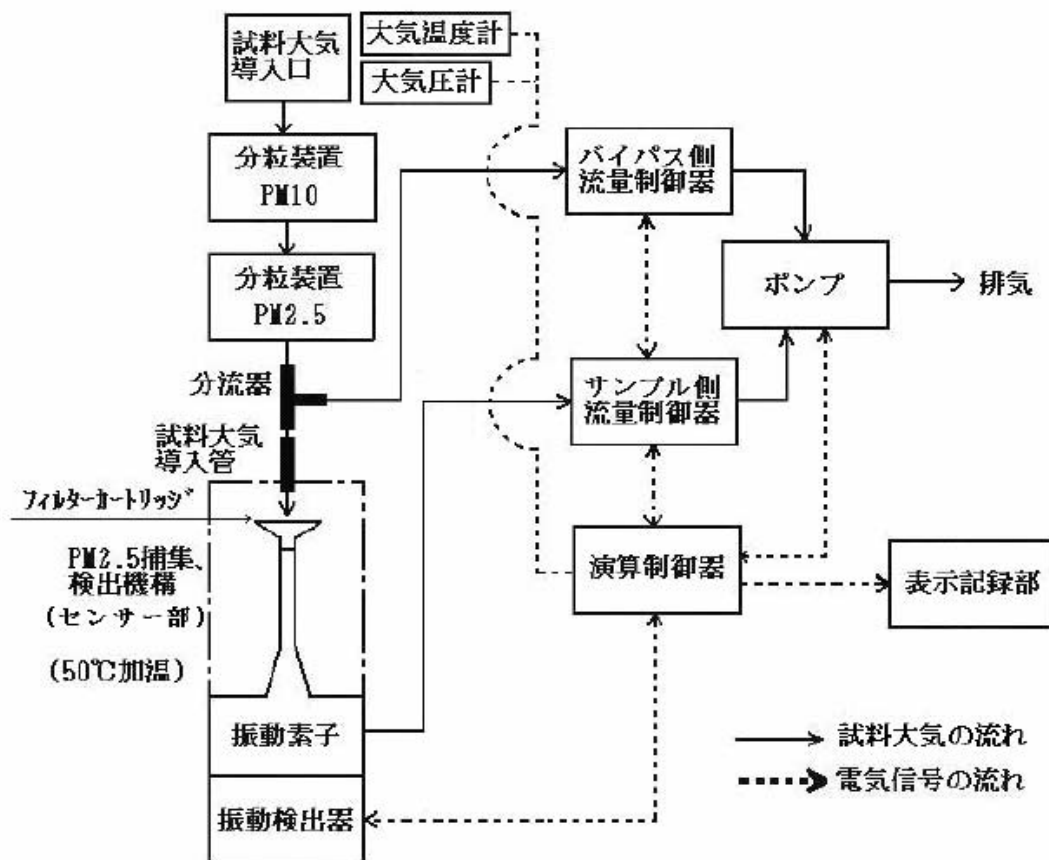


図 2.7.6 TEOM 自動測定機の構成例(環境省 (2007))

TEOM による質量測定 of 分解能は  $0.01\mu\text{g}$  と非常に高感度であり、粒子状物質の粒径、形状、比重等に影響されず連続測定が行えるという特徴を持つ。現在 TEOM 自動連続秤量機能については米国サーモエレクトロン社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。

現在、環境濃度測定用として市販されている機種は Series 1400a Ambient Particulate Monitor (以下、1400a という) で、フィルタ設定温度は  $50^{\circ}\text{C}$  である。

また 1400a に除湿ユニットとして拡散式除湿管(パーマピュアドライヤ)を取り付け、フィルタ温度を  $30^{\circ}\text{C}$  に設定した SES (Sample Equilibration System) TEOM も市販されている。SES TEOM では拡散式除湿管による除湿を行うことにより水分影響を取り除き、かつフィルタ部の温度を  $30^{\circ}\text{C}$  とすることにより半揮発性物質の揮散を抑制しているが、設定温度  $30^{\circ}\text{C}$  であっても、揮散の影響は無視できない。半揮発性物質の揮散による負の誤差要因について改善するためのシステムも近年開発されている。

TEOM 法は高感度であるがゆえに、周辺条件があまり変化しない場所に設置する必要がある。また、温度依存性があることから、フィルタ捕集部を含む振動子等を一定の温度条件に設定し、気温変化による影響の抑制が必要である。一方、湿度変化による影響も受けやすいため湿度変化についても留意が必要である。これらの課題の解消に向け、さらなる

機器の改良が必要である。

1400a ではフィルタ補集部及び試料大気導入管部を 50℃に加温し、粒子状物質中に含まれる水分やフィルタカートリッジに付着した水分を蒸発させるシステムを持つため、加温により SPM 中に含まれている水分以外の半揮発性物質も同時に揮散することから、一般に 1400a による質量濃度の測定値は FRM に比べてやや低めの値を示す傾向が見られる。

SES TEOM では半揮発性物質の揮散が抑制されているが、高温多湿であるわが国の夏季においては十分な性能を得られない可能性があるため、使用条件について検討が必要である。

また、TEOM は電源電圧の変動の影響を受けやすい機器である。電源電圧の衝撃ノイズ(エアコン、モーター等の ON-OFF による電圧の急激な変化)によって周波数出力にノイズが発生し長く残留するため、実際とは異なる測定値を出力する場合があることにも留意が必要である。

#### 2.7.3.3. 光散乱法

機器構成が単純であり高感度であるが、原理的に霧や雪等の影響を強く受ける測定法である。他の方式の測定機と比べて低コストであり、一般的に小型軽量で内蔵バッテリーを用いた測定が可能な機種が多く、容易に可搬できる特徴がある。視程と光散乱法の測定値は比較的良好に一致すると言われており、このような目的に特化して測定するのも一方法と考えられる。

最近、試料採取部に PM<sub>2.5</sub> 分粒装置を装着し、PM<sub>2.5</sub> のみが検出部に導入されるように改良した装置が実用化され市販されている。また、粒径別に区分してそれぞれの粒子数を計測し、あらかじめ粒径区分別に設定した F 値を掛けることにより、測定精度の向上を図った装置が実用化され市販されている。粒径別測定方法は今後期待できる方法と考えられるが、光散乱法としては比較的高価であり、β線吸収法や TEOM 等と比べて価格上のメリットは減少する。一部の実測例では FRM との一致性も比較的良好であるが、詳細なデータがまだ取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

光散乱法は試料大気を光散乱式測定機の検出部に導入したときに例えば雪や霧のような PM<sub>2.5</sub> 以外の粒子も散乱光を発生し、粒子状物質として測定されることから注意が必要である。また F 値は測定する地域、季節によって異なることから、校正頻度も重要である。

#### 2.7.3.4. その他自動測定機の動向

現在米国では、PM<sub>10-2.5</sub> の自動測定機の開発が行われている。これは、分粒装置として PM<sub>10</sub> インパクタの後段に PM<sub>2.5</sub> バーチャルインパクタを装備し、PM<sub>2.5</sub> 及び PM<sub>10-2.5</sub> 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。β線吸収法、TEOM 及び光散乱法以外の質量測定法として、CAMM(Continuous Ambient Mass Monitor) がある。CAMM 法は、メンブランフィルタに粒子状物質が付着捕集されることによる圧力損失を測定する方法で、標準に対する校正が必要となる。ただし、現状

では詳細なデータが取られておらず、わが国における有効性の検証が今後の課題である。

## 2.7.4. 成分別測定方法

### 2.7.4.1. 成分濃度測定のための捕集方法

環境大気中に浮遊する PM<sub>2.5</sub> は、PM<sub>2.5</sub> 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る。必要によりデニューダ等で妨害ガス成分を除去する場合もある。

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。また、下記についても考慮する。

- (1) 0.3 $\mu$ m の粒子に対して 99.7%以上の捕集効率を有すること。
- (2) 化学的な反応性が少ないこと。特に、SO<sub>x</sub> や NO<sub>x</sub> 等の酸性ガスの吸着が少ないこと。
- (3) 取扱上十分な強度を持つこと。

質量濃度も測定する場合は吸湿性、帯電性等についても考慮しなければならない。一般に用いられている PTFE フィルタ及び石英繊維製フィルタの特徴について表 2.7.1 に示す。

表 2.7.1 PTFE フィルタ及び石英繊維製フィルタの特徴

フィルタ種類	PTFE	石 英
分析可能成分	金属成分 イオン成分 PAH Si 質量濃度	金属成分 イオン成分 PAH 炭素成分 質量濃度
フィルタの扱い易さ	サポートリング付きは使い勝手がよい。サポートリング無しは、フィルタが薄いこと、静電気を帯びやすいことから扱いにくい。	フィルタがもろく、くずれやすい。
質量濃度測定	静電気の影響を受け、測定精度が上がりにくい。 静電気除去が必要。	比較的静電気の影響を受けにくい。
圧力損失	高い。 10~20mmHg 程度 (面速 1cm/sec)	低い。 5mmHg 程度(面速 1cm/sec)
不純物	比較的少ない。	多い。
吸湿性	小 石英フィルタの 1/3~1/4 程度	大
フィルタ強度	大	小
フィルタ厚み	薄い。 20~30 $\mu$ m	厚い。 0.5mm程度

#### a) 金属元素分析用フィルタ

金属元素分析用試料採取に用いられるフィルタには石英繊維製フィルタ、ニトロセルロース製フィルタ、PTFE 製フィルタ等があるが、採用する分析法に応じて、適切なフィルタを選択する必要がある。例えば、蛍光 X 線分析法においては非破壊分析であり、フィ

ルタの分解操作が無いことから、質量濃度測定に用いたフィルタ(PTFE 製フィルタ等)を分析に供することができる。

#### b) イオン成分分析用フィルタ

粒子状物質中のイオン成分の測定では試料採取中に受けるガス状成分の吸着や、一旦フィルタ上に捕集されたイオン成分の揮散によって正や負の誤差を生じる可能性がある。 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ の採取にあたっては、ガス状成分を除くためのデニューダを使用すると正のアーティファクトによる過大評価を防ぐことができる。

また、フィルタ上に捕集したイオン成分の揮散による損失は、後段に吸着用試薬を含浸させたバックアップフィルタを使用することにより補正することができる。フィルタとデニューダ、バックアップフィルタとの組み合わせの一例を表 2.7.2 に示す。

表 2.7.2 デニューダ、フィルタ材質及びバックアップフィルタの組み合わせ例  
(環境省 (2007))

粒子中の対象成分	デニューダ	フィルタ材質	バックアップ フィルタ
$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$	—	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	—
$\text{NO}_3^-$	MgO 製デニューダ	ナイロン	—
$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 塗布デニューダ	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 含浸フィルタ
$\text{NH}_4^+$	クエン酸 塗布デニューダ	石英繊維 ニトロセルロース PTFE	クエン酸 含浸フィルタ

#### c) 炭素成分分析用フィルタ

炭素成分 (有機炭素(OC)、元素状炭素(EC)、炭酸塩炭素(CC)) 分析用試料採取フィルタには前もって  $900^\circ\text{C}$ —3 時間の加熱処理した石英繊維製フィルタを用いる。

#### d) 多環芳香族炭化水素 (PAH) 分析用フィルタ

粒子状 PAH の分析用試料採取フィルタには、ガラス繊維製又は石英繊維製フィルタ等を用いる。

#### 2.7.4.2. イオン成分測定法

大気微小粒子中のイオン分析方法は、多成分同時分析法としてイオンクロマトグラフ法 (IC) が広く使用されている。IC は別々のカラムを使って、陰イオン ( $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>他)と陽イオン(K<sup>+</sup>、NH<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>他)への適用が可能である。すべてのイオン分析法は、試料採取したフィルタを脱イオン蒸留水で抽出する必要があり、その後、ろ過を行って不溶性残渣を除去してから分析を行う。アンダーセンエアサンプラののような捕集面がスポット的な捕集試料は、スポットごとに均一捕集が保証されることを確認できない場合が多く、捕集試料を丸ごと分析試料とすることが望ましい。

ICにおいては、無機の陰イオン及び有機酸の同時分析が求められているが、保持状態が類似している成分が多く分析が難しい。特に無機イオンと酢酸、乳酸等の有機酸の分離には、グラジエント溶離法(溶離液の濃度を分析中に変化させる手法)や有機酸分離用の分離カラムを用いて別に測定をするのがよい。

近年普及してきたオートサプレッサはサプレッサに連続自動再生機能を付加したもので、再生液を流す方式(化学的サプレッサ)のほか、電気透析形や電解形の再生液を用いない方式(電氣的サプレッサ)のものもある。溶離液ジェネレータは閉鎖系にて電氣的に溶離液を生成する装置で、カートリッジ化された溶離液原液を用い、超純水を供給するだけで任意の濃度(0~数百 mmol/L の範囲で任意に変更できる)の溶離液を自動生成する。また機器制御プログラムを用いて生成濃度を自動変化させることも可能で、容易にグラジエント分析を実施できるように改良されている。溶離液原液カートリッジには、KOH、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H(メタンスルホン酸)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub> 等がある。溶離液の作成に掛かる操作が省略され、濃度も任意に変更可能であり、且つ汚染も少ないことから、現在急速に普及している。

精度管理においては、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、同一条件で採取した2つ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±15%以内であることを確認する)必要がある。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。

イオン成分測定において分析結果を用いたイオンバランス値の確認は、異常値判定の1手法として有効である。一般環境では、ほぼイオンバランスが成り立つことから、代表的なイオン(陰イオン(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、陽イオン(Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)についての分析結果より、陰イオン、陽イオンの当量濃度の合計比は以下ようになる。

$$\text{陰イオン当量濃度合計} / \text{陽イオン当量濃度合計} = 0.8 \sim 1.2$$

合計比が上記範囲内にある場合、大凡代表性のある結果であると判断して良い。但しすべてのイオン成分を用いているわけではないため、未測定成分(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等)が多量に存在する場合等は範囲から外れる可能性があるため留意したほうがよい。



#### 2.7.4.3. 無機元素の測定方法

無機元素の分析に適用可能な方法は、大別すると次の2種類に分けられる。一つは、PM<sub>2.5</sub>等、大気粉じん試料を湿式分解処理し、ICP発光分析法（ICP/AES、Inductively Coupled Plasma/ Atomic Emission Spectrometry）及びICP質量分析法（ICP/MS、Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry）で測定する方法である。もう一つは、前処理操作をほとんど必要としない非破壊分析法であり、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、荷電粒子線励起X線分析法（PIXE法、Particle Induced X-ray Emission）等がある。まずこれらの方法について概要を述べ、後にこれらの手法における精度管理の留意事項を記す。

##### a) ICP/MS法

フィルタに捕集された微小粒子の分解法には、酸分解法、アルカリ分解法等があり、その分解溶液中の元素分析方法には、原子吸光法、ICP/AES法、ICP/MS法等がある。本来、元素ごとに最適な前処理法、分析法を選択すべきではあるが、通常は分析にかかる時間と経費、要求される精度等を勘案して選択される。

試料の前処理分解法としては、操作が手軽で多くの元素に適用できる圧力容器による酸分解法が普及している。しかし、試料量や使用する酸の種類、使用量に制限が多い欠点もある。特に微量試料の分析に向かない。分析対象試料量と目的成分、測定法の全体を考えて前処理法を選択すべきである。また分析法については、多元素を同時にかつ高感度で測定できることからICP/MS法が特に普及してきた。ただし、質量数80以下の元素の分析において様々な干渉があること、10ppm以上の主成分が多量に入っている複雑なマトリックス溶液では精度の良い結果を得ることが難しいことから、結果の解析に相当の熟練を要する。測定溶液や目的元素によっては、原子吸光法あるいはICP/AES法を用いるか、ICP/MS法とそれらの方法を併用した方が安心である。

最近、微量試料の直接分析法としてレーザーアブレーション-ICP/MS法が注目されている。直径1mm前後のスポットサンプリング試料で十分測定が可能であるが、ルーチン分析への応用にはまだかなりの時間がかかる。

##### b) 中性子放射化分析法(機器中性子放射化分析(INAA、Instrumental Neutron Activation Analysis)法)

原子炉において、安定な原子核(安定核種)に中性子を照射することによって不安定な原子核(不安定核種=放射性核種)に変換(放射化)する。この放射性核種は放射壊変を生じて再び安定核種に壊変するが、壊変により、始めに存在した放射性核種の個数が半分になるのに要する時間を半減期と呼び、核種により固有の値をとる。また放射壊変に伴って放出される放射線(壊変ガンマ( $\gamma$ )線)のエネルギースペクトルも核種により固有の値となる。従って半減期や壊変 $\gamma$ 線のエネルギースペクトルを測定することにより核種を同定することができ、壊変 $\gamma$ 線のエネルギー強度を測定することにより核種の存在量(個数)を求めることが可能となる。このような手法により、放射化前の安定核種からなる試料の元素成分を分

析する方法を中性子放射化分析（NAA、Neutron Activation Analysis）法という。1960年代までは試料の放射化後、化学的分離操作を行い、放射性核種を放射化学的に目的元素別に精製した後に測定する手法が主流であったが、1970年代以降、高感度な半導体検出器（ $\gamma$ 線測定用ゲルマニウム半導体検出器）が開発され、また多チャンネル波高分析器の性能が向上し、エネルギー分解能が飛躍的に向上した結果、計数機器のみを用いての高精度な分析が可能となった。機器中性子放射化分析（INAA）法は試料の放射化後、目的元素の化学的分離操作を必要とせず、分析化学の経験がなくとも測定が可能であり、また非破壊分析であることから急速に普及した。現在では中性子放射化分析法とは INAA 法を指し、目的元素の化学的分離を行う手法は RNAA(Radiochemical Neutron Activation Analysis)法と呼ばれ区別されている。

INAA 法の特徴は以下のようなものである。

- (1) 高感度(ppm より高い感度で分析できる)
- (2) 微量の試料でも分析できる(数 mg で分析可能)
- (3) 化学的狀態に影響されない
- (4) 照射時間、冷却時間を調整することにより、多数の元素について同時分析できる
- (5) 現在国内にある研究炉は少なく、炉の運転スケジュール(管理スケジュール及び施設利用の予約等)、地理的条件等の制約を受ける
- (6) 非破壊分析ではあるが、照射後の試料は放射線管理区域のみでしか取り扱えず、一般の実験室での試料の再利用は不可能
- (7) 照射を受ける試料、器具等の取り扱いには放射線管理規定に従う。分析後の廃棄物(試料、器具等)についても同様

#### c) PIXE 法

PIXE 法とは 1970 年に S.A.E.Johanson らにより提唱された超微量元素分析法であり、以下のような特徴がある。

- (1) 高感度(ppm より高い感度で分析できる)
- (2) 微量の試料(数  $\mu$ g の試料)でも分析できる(mg オーダーの試料に対して ng オーダーの微量分析も可能)
- (3) 化学的狀態に影響されない
- (4) 多元素同時分析(Na からウラン(U)までの元素を同時に定量分析できる)
- (5) 大型設備（加速器）が必要
- (6) 大気中の微小粒子状物質の分析には、専用の採取装置が必要

PIXE 法において現在最も多く用いられている加速器は静電加速器であり、非常に大型、また高価であることから、分析装置を所有している研究(分析)機関は一部に限られているのが現状である。従来高出力( $E_p=10\text{MeV}$  以上)であったサイクロトロンの改良が進んでおり、

静電加速器に比べて小型、低価格な PIXE 分析専用極超小型サイクロトロン( $E_p = 3.0 \text{ MeV}$ )も出現しており、今後の普及が期待される分析法である。PIXE 法は一般に真空中で実施されるが、近年大気中 PIXE 法が注目されている。しかし、蛍光 X 線と同じく、粒子内部深くまで組成測定できる方法でないため、定量性が確保できている保証がなく、他方法との分析比較を行う必要がある。

#### d) 蛍光 X 線分析法

非破壊分析法の中で、蛍光 X 線分析法(波長分散型、エネルギー分散型)、は設備面、管理面において NAA 法や PIXE 法より手軽であり経費も比較的安価であることから一般に普及している。

蛍光 X 線分析法の測定原理について述べる。元素の原子核の周りには電子軌道があり、そのエネルギー準位がとびとびでかつ元素によって特有の値を持つ。試料中の元素に X 線を照射すると、照射された X 線が元素の電子軌道 (K 殻、L 殻、M 殻等) の電子を飛ばし、この空いた軌道に外殻の電子が落ち、そのエネルギー差が X 線として放出される。L、M 殻の電子が K 殻へ落ちた場合に生じる X 線をそれぞれ  $K\alpha$ 、 $K\beta$  線、M 殻の電子が L 殻へ落ちた場合の X 線を  $L\alpha$  線と呼ぶ。これらの X 線 (蛍光 X 線) は、各元素に特有な波長を持ち特性 X 線と呼ばれ、この特性 X 線の波長により定性分析、その強度により定量分析が可能になる。蛍光 X 線分析計には蛍光 X 線を分光結晶により分光し、X 線の波長と強度を測定する波長分散方式と、分光せず半導体検出器で測定し、波高分析器(マルチチャンネルパルスハイトアナライザ)で波長とエネルギー強度を得るエネルギー分散方式がある。

蛍光 X 線分析法は数 ppm レベルの成分の分析に有効であり、一般的に主成分の分析に用いられる。最近では放射光の利用による蛍光 X 線分析により、微量分析も可能となってきた。PM<sub>2.5</sub> 等、微量の大気粉じん試料の分析には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析法が適用できる。エネルギー分散型蛍光 X 線分析法には以下のような長所がある。

- (1) 分析が迅速
- (2) 非破壊分析
- (3) スペクトルは化学的狀態に影響されない
- (4) 同族元素の分析が容易
- (5) ホウ素(B)からウラン(U)までの分析が可能
- (6) 定性定量分析が可能である

蛍光 X 線分析法の問題点は、測定する蛍光 X 線がマトリックスの組成により吸収される強度の低下や、別のマトリックスでは共存元素の蛍光 X 線に励起されて強度が増加するマトリックス効果をいかに除去し、補正するかという点である。しかし、このような影響は、試料の厚さがろ紙上のばいじんや粒子状物質のように、数十  $\mu\text{m}$  以下の厚さでは無視できる。そのため、ばいじんや粒子状物質中の成分測定は、蛍光 X 線法により精度よく分析ができる試料の 1 つである。

蛍光 X 線分析法はバルク分析法でないため、試料性状によって定量精度が大きく異なる。標準試料との比較分析や他方法による分析比較を行うことが精度管理において望ましい。

これらの方法による分析結果の精度管理にあたっては、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、同一条件で採取した 2 つ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）こととされている。差が大きい場合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。また、類似標準試料の並行分析による測定値の精度管理を行うことも測定結果の精度管理に有効である。

無機元素に限らず全ての化学成分の分析において必須なことであるが、トラベルブランク試料による全行程の精度管理も重要である。

また、ICP/MS 法においては、ICP/MS 法による分析値は、低質量、中質量、大質量範囲で感度の安定性が異なるため、内標準元素をそれぞれの範囲で 1 成分（試料中に検出限界値以上の濃度で含まれていない成分）を目安として測定結果の補正を行う必要がある。

#### 2.7.4.4. 有機化学成分測定方法

ローボリュームサンプラ等を用いて石英ろ紙等の上に捕集された大気粉じん中の PAH 類を測定する方法について解説する。大気粉じん中の PAH 類は、有機溶媒による抽出、精製等の前処理操作を経て、HPLC (High Performance Liquid Chromatography) 蛍光検出法あるいは GC/MS による機器分析を行う。HPLC 蛍光検出法で測定する場合は、測定対象 PAH の適切な励起波長と蛍光波長を設定し、得られたクロマトグラムから検量線法を用いて定量を行う。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 蛍光検出法

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、DEP 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 類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 DEP 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±20%以内であることを確認する。なお、できるだけ±10%以内であることが望ましい。±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。

#### 2.7.4.5. 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、粒子を石英繊維製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、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<sub>2</sub>によって525°C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法(Thermal Optical Reflectance method)及びTOT法(Thermal Optical Transmittance method)と呼ばれる。

米国では、IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) やSTN (Speciation Trend Network) 等において、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2.7.3のとおりである。

表 2.7.3 炭素フラクシオンと測定条件(環境省 (2007))

炭素フラクシオン	測定条件	
	設定温度	分析雰囲気
OC1	120°C	He
OC2	240°C	He
OC3	450°C	He
OC4	550°C	He
EC1	550°C	98%He+2%O <sub>2</sub>
EC2	700°C	98%He+2%O <sub>2</sub>
EC3	800°C	98%He+2%O <sub>2</sub>

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製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°C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±0.2µgC/cm<sup>2</sup>、EC 0.03±0.2µgC/cm<sup>2</sup>、全炭素 (TC) 0.44±0.2µgC/cm<sup>2</sup> 程度である。加熱処理された石英繊維製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 0.0~1.0µgC/cm<sup>2</sup> 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 CO<sub>2</sub> 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。TC 10µg 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 つ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±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。

## 2.8. まとめ

### 2.8.1. 物理的な特性

#### 2.8.1.1. 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ヒト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  $\text{PM}_{10}$  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  $\text{PM}_{10}$  と同じ基準で表した場合は  $\text{PM}_7$  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挙げられる。

#### 2.8.1.2. 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粒子は球形で、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。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  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。

### 2.8.2. 化学組成

環境大気中に存在する粒子の化学組成は、無機成分 ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  等)、炭素成分 (有機炭素(OC)、元素状炭素(EC)、炭酸塩炭素(CC)等)、金属成分、土壌成分等に分類される。

$\text{SO}_x$  と  $\text{NO}_x$  からの光化学反応等による生成物である  $\text{H}_2\text{SO}_4$  や  $\text{HNO}_3$  が  $\text{NH}_3$  により中和されて  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  と  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  が、燃焼等により発生した  $\text{HCl}$  が  $\text{NH}_3$  により中和されて  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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、高湿度の場合は水分を吸収して粒子成長をする。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  と  $\text{NH}_4\text{Cl}$  は昇華性をもっているため、高温低湿度の場合は、それぞれ  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$  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  $\text{HNO}_3$  ガスが海塩粒子と不均一反応をして  $\text{NaNO}_3$  が形成され、粗大粒子に分布している。また、硫酸塩も  $\text{CaSO}_4$  としても存在している。そのため、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  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及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(トルエン等)ならびに自然起源(テルペン類等)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砕、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等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等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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、水溶性や吸湿性の高い成分との結合水等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、季節等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、硫酸塩等は、大気中での滞留時間が長いため微小粒子成分として普遍的に存在している。



### 2.8.3. 生成機構

#### 2.8.3.1. 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し、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つては、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)等あり、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。

一次粒子は、堆積物等の破碎や研磨等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等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 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{HCl}$ 等のガス状物質が、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。

二次粒子の前駆物質としては、 $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{Cl}$ 化合物、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{VOC}$ が挙げられる。 $\text{VOC}$ は、 $\text{OH}$ ラジカル、 $\text{O}_3$ 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、 $\text{VOC}$ 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。

### 2.8.4. 大気中挙動

#### 2.8.4.1. 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・輸送及び混合され、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、大気の熱的成層に大きく依存する。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、山谷風が挙げられるが、都市風、ヒートアイランドへ吹き込む風、市街地風、沿道風等も局地風である。海陸風等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。

#### 2.8.4.2. 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。

#### 2.8.4.3. 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。

#### 2.8.5. 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、鋳物の堆積場等の粉じんを発生する施設等が挙げられる。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）、煙突の高さ及び位置、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、航空機等が挙げられる。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）ごとに、発生源ごとの排出係数、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等の乾燥、半乾燥地域で風によって巻き上げられた鋳物・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。

## 2.8.6. 環境動態

### 2.8.6.1. 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、接地逆転層等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に関わる  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  や  $\text{NH}_4\text{Cl}$  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  $\text{NO}_x$ ・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。

## 2.8.7. 大気中濃度測定方法

### 2.8.7.1. 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。

PM<sub>2.5</sub>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、PM<sub>2.5</sub>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（PM<sub>2.5</sub>）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PM<sub>2.5</sub>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。

#### 2.8.7.2. 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PM<sub>10</sub>とPM<sub>2.5</sub>では、それぞれ空気動力学径が10μm、2.5μm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。PM<sub>10</sub>を測定するためのFRMは、粒子を透過効率50%、空気動力学径(Da)10±0.5μm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<sub>2.5</sub>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2.5μm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<sub>2.5</sub>を対象とした調査であったことが挙げられる。

米国のFRMでは、47mmPTFEフィルタで24時間採取、採取後の試料は温度20～23℃（±2℃）、相対湿度30～40%（±5%）の範囲で24時間のエイジングが行われ、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<sub>2.5</sub>）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、バ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のFRM（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℃±1.5℃、相対湿度50±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5μg/m<sup>3</sup>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<sub>2.5</sub>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FRMでは、それらの湿度影響を排除するために、温度21.5±1.5℃、相対湿度35±5%と規定されている。EUでは、温度20℃±1℃、相対湿度50±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<sub>2.5</sub>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設定出来るため、PM<sub>2.5</sub> 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、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 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。

#### 2.8.7.3. PM<sub>2.5</sub> 測定方法に関する動向

現在、諸外国において PM<sub>2.5</sub> 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 時間ごとの測定が可能な β 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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、PM<sub>10-2.5</sub> 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 PM<sub>10</sub> インパクタの後段に PM<sub>2.5</sub> バーチャルインパクタを装備し、PM<sub>2.5</sub> 及び PM<sub>10-2.5</sub> 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物質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<sub>2.5</sub> 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その他、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<sub>2.5</sub> 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、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<sub>2.5</sub> 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。

#### 2.8.7.4. PM<sub>2.5</sub> の成分濃度測定方法

環境大気中に浮遊する PM<sub>2.5</sub> は、一般には PTFE フィルタや石英繊維製フィルタにより、PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 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 PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub>) 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法)、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 線分析法(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、粒子を石英繊維製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<sub>2</sub>によって 525°C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 法 (Thermal Optical Reflectance method) 及び TOT 法 (Thermal Optical Transmittance method) 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) 等において、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。

## 2.9. 参考文献

- 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. .
- National Council on Radiation Protection and Measurements. (1997) Deposition, Retention and Dosimetry of Inhaled Radioactive Substances. Report No.125.
- Natusch, D.F., Wallace, J.R. & Evans, C.A., Jr. (1974) Toxic trace elements: preferential concentration in respirable particles. Science, 183, 202-204.
- U.S.EPA. (2000) Evaluation of PM2.5 Chemical Speciation Samplers for Use in the EPA National PM2.5 Chemical Speciation Network. EPA report no. EPA-454/R-01-005.
- U.S.EPA. (2004) Air quality criteria for particulate matter. . EPA report no. EPA/600/P-99/002aF.
- Whitby, K.T. (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols Atmospheric Environment, 12, 135-159.
- Wilson, W.E. & Suh, H.H. (1997) Fine particles and coarse particles: concentration relationships relevant to epidemiologic studies. Journal of Air & Waste Management Association, 47, 1238-1249.
- Yeh, H.C., Phalen, R.F. & Raabe, O.G. (1976) Factors influencing the deposition of inhaled particles. Environmental Health Perspectives, 15, 147-156.
- 笠原三紀夫. (1992) 粒子状物質による大気汚染問題 大気汚染学会誌 27.
- 環境省. (2007) 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 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 (PM2.5) 質量濃度測定方法暫定マニュアル.
- 神成陽容, 若松伸司. (2004) SPM 年平均濃度と 2% 除外値の関係の近年の変遷. 大気環境学会誌, 39, 246-255.
- 石坂 隆. (1991) 黄砂の性状と発生源地の推定. In 大気水圏の科学 黄砂, 名古屋大学水圏科学研究所 (ed) pp. 109-123. 古今書院: 東京.
- 独立行政法人 国立環境研究所. (2003) 黄砂研究最前線 科学的観測手法で黄砂の流れを遡る. 環境儀, 8.