

第6章
大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})
成分測定暫定マニュアル
解説

第6章
大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定暫定マニュアル
解説

目 次

1. PM _{2.5} 成分測定マニュアル作成の趣旨	1
2. 成分測定用微小粒子状物質採取法について	2
2.1 採取装置について	2
2.2 試料の採取から分析までの期間について	5
2.3 その他(成分の自動測定)	5
3. イオン成分測定方法(イオンクロマトグラフ法)について	7
3.1 周辺機器の動向について	7
3.2 イオンバランスを用いた異常値判定について	7
4. 金属成分の酸分解法による多元素同時測定法(ICP-MS法)について	8
4.1 マニュアル本文記載外の分析法について	8
4.2 ICP-MS法の動向について	8
5. 金属成分の非破壊多元素同時測定法 (エネルギー分散型蛍光X線分析法)について	10
5.1 マニュアル本文記載外の非破壊分析法について	10
5.2 中性子放射化分析法(機器中性子放射化分析法)について	10
5.3 PIXE法について	11
5.4 蛍光X線分析法について	12
6. 炭素成分分析法(サーマルオプティカル・リフレクタンス法)について	13
6.1 サーマルオプティカル・リフレクタンス(Thermal Optical Reflectance)法の採用について	13
7. 多環芳香族炭化水素分析法(HPLC法及びGC-MS法)について	14
7.1 試料の抽出について	14
7.2 毒性評価について	15
8. 共通事項(データの管理及び評価)について	16
8.1 異常値、欠測値の取り扱いについて	16
8.2 測定操作の記録について	16
8.3 精度管理に関する報告について	16
9. 資料	18
9.1 デニューダ効果調査	18
9.2 炭素分析方法に関する比較	20
10. 参考資料	35

第6章 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定暫定マニュアル 解説

1. PM_{2.5}成分測定マニュアル作成の趣旨

今回、平成12年に作成された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及び自動測定器による微小粒子状物質(PM_{2.5})質量濃度測定方法暫定マニュアルの改定に合わせて、PM_{2.5}成分測定の重要性から、大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアルの作成が行われた。

PM_{2.5}に関して健康影響の観点からの成分調査や主要発生源を推定するための成分調査などが、今後積極的に行われていくものと考えられる。マニュアルは各自治体や調査機関が環境大気中の微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分測定を行う場合の参考として活用されることを目的としている。

本解説書では、マニュアル本文の各章に関して、課題や補足情報等について記載しているため、対応する各章ごとに記載内容に差違があることに御理解願いたい。

採取方法についてはマニュアル本文と併せて「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})質量濃度測定方法マニュアル」を参照されたい。

またマニュアル本文に記載した成分分析法の多くは、現在わが国において広く普及している分析法であり、各成分分析に用いる分析装置及び前処理法、分析法に関しては「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」及び関連JIS等を合わせて参照されたい。

2. 成分測定用微小粒子状物質採取法について

2.1 採取装置について

一般環境大気中の PM_{2.5} は水分及び半揮発性物質等の影響が大きい。例えばガス状硝酸やガス状有機化合物などの PM_{2.5} 採取フィルタへの吸着やフィルタ上に捕集された粒子への吸着、揮発性の高い成分の再揮散など、PM_{2.5} の測定には様々な妨害要因や不確定要因が含まれ、現状においては、これらすべての要因に対応できる採取装置は存在しない。そのため、ある採取装置を使用して得られた結果(組成)は、大気中にあるがままの状態と比べ、何かしらの誤差を内包している点に注意する必要がある [1]。

2.1.1 採取装置本体について

吸引量(吸引流量と採取時間)は、調査の目的と、必要な成分の定量が達成されるように設定されていなければならない。7日間平均値など長期平均値の場合は、比較的低流量の採取装置を使用しても成分の定量は達成されるが、日平均値またはそれ以下の場合は採取時間が短い分、大容量の吸引可能な採取機器を用いるなど、必要な成分の定量が達成できるように検討を行う必要がある。精度の高い定量を行うためには、採取に用いるフィルタの目的成分ブランク値に対して、10倍以上のサンプル値が期待できるように設定されることが望ましい。また採取流量が低い場合、ガス状物質の吸着量が増加する傾向があるため留意する。

現状ではマニュアル本文に記載した PM_{2.5} 分粒装置の空気力学的分粒特性を満足する市販の採取機器の種類は少なく選択幅は狭い。調査計画の策定においてはマニュアル本文に記載した分析法では定量下限値未達となる可能性がある場合は、より高感度な分析法への変更等も考慮する必要がある。

微小粒子状物質曝露影響評価調査(平成13年～18年、環境省)における大気中 PM_{2.5} 曝露調査においては、多成分(質量、イオン成分、炭素成分、金属成分)同時採取、1季(14日間)連続24時間毎採取、設置スペースや電気容量などの測定場所の制約等を勘案し、PM_{2.5} 採取装置にはスーパーサス(Super Speciation Air Sampling System, 以下 S/SASS という)を採用している。S/SASS の特徴は以下のようなものである。

- (1)米国製 8チャンネル成分分析試料採取用サンプルラ
- (2)比較的小型、軽量で採取現場にて組み立て分解が可能
- (3)FRM と同等とされる空気力学的分粒特性を持つサイクロンを各チャンネル個別に装備している
- (4)専用の多段フィルタホルダ、デニューダ(MgO,カーボン)等が使用できる
- (5)各チャンネルごとに採取日時、採取期間を設定することが可能
- (6)現地の気温、気圧データをモニタリングし、実流量の表示、記録が可能
- (7)吸引流量は 6.7L/min(専用サイクロン設計流量)

S/SASS による 24 時間採取では吸引量が FRM の半分以下であるため、当該調査研究における元素分析については中性子放射化分析法を用いている。



図 2.1-1 S/SASS 外観

(S社カタログより転載)

発生源の推定を行う場合は、成分の粒径別濃度分布情報が非常に重要となるため、ロウボリウムアンダーセンエアサンプラ等を用いた採取を実施すると良い。当該調査研究においても、解析における粒径別の成分情報の必要性から、ロウボリウムアンダーセンエアサンプラ(8段+バックアップフィルタ)による採取を行っており、粒径区分を $>11.0\mu\text{m}$, $11.0\sim 7.0\mu\text{m}$, $7.0\sim 4.7\mu\text{m}$, $4.7\sim 3.3\mu\text{m}$, $3.3\sim 2.1\mu\text{m}$, $2.1\sim 1.1\mu\text{m}$, $1.1\sim 0.65\mu\text{m}$, $0.65\sim 0.43\mu\text{m}$, $<0.43\mu\text{m}$ として実施している。吸引流量は $28.3\text{L}/\text{min}$ であるが、8段+バックアップフィルタに分粒されるため、各分粒段での捕集量は少なく、元素分析については中性子放射化分析法を用いている(採取期間は1季(14日間)連続)。



図 2.1-2 ロウボリウムアンダーセンエアサンプラ外観

(S社カタログより転載)

米国 EPA は、IMPROVE program(Interagency Monitoring of Protected Visual Environments (IMPROVE) program)の実施において、PM_{2.5}成分分析用の採取装置については分析精度確保の観点より、米国 EPA で連邦標準法 Federal Reference Method(FRM) または 連邦等価法 Federal Equivalent Method (FEM)に認定されている採取装置(吸引流量はいずれも 16.7L/min)を採用せず、独自の大容量採取装置(IMPROVE サンプラ。吸引流量：22.8L/min)を開発、使用している [2]。

IMPROVE Modular Aerosol Samplers

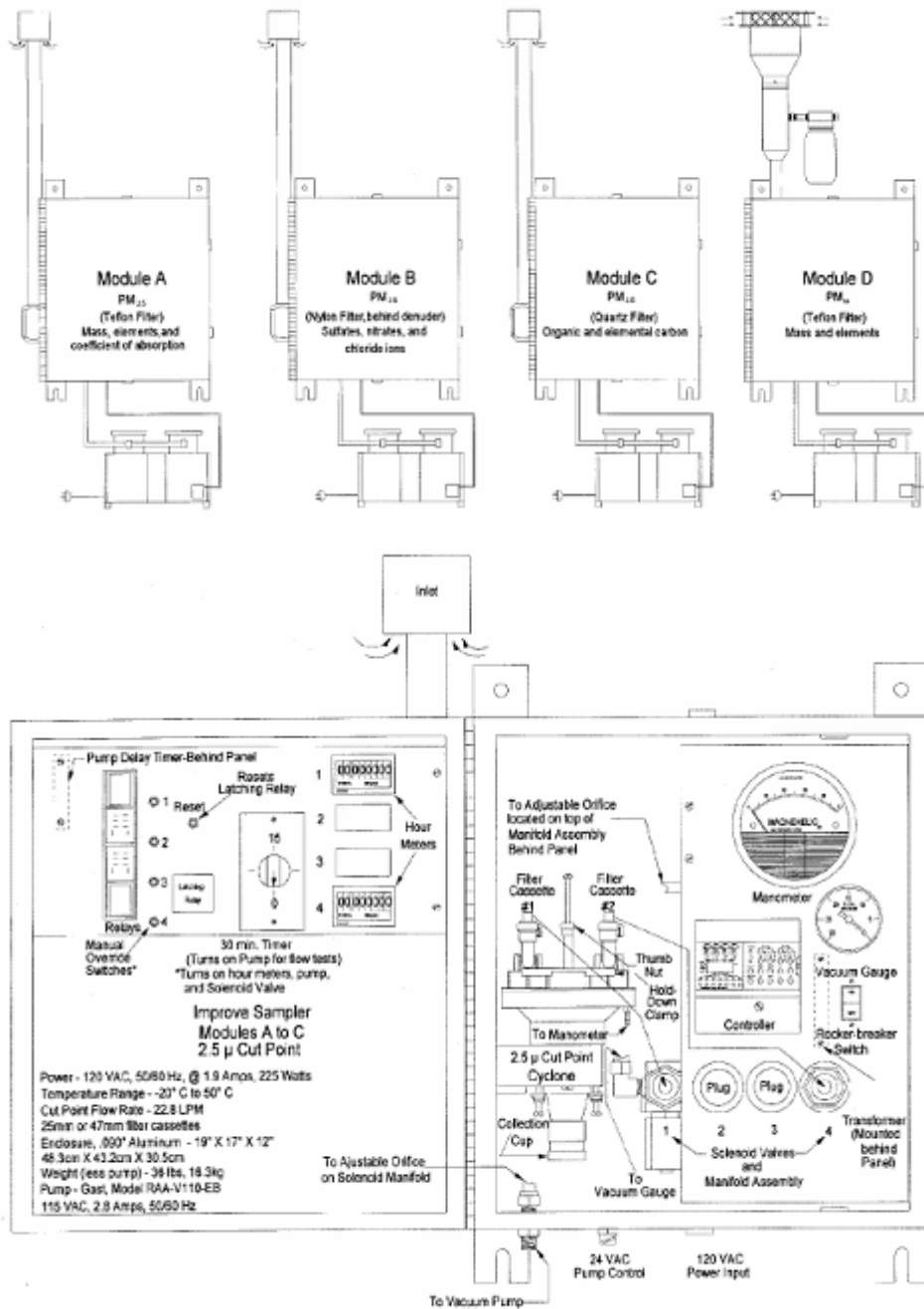


図 2.1-3 IMPROVE サンプラ 概要
(US EPA VISIBILITY MONITORING GUIDANCE DOCUMENT より転載)

2.1.2 分粒装置について

粒子状物質を PMc(PMcoarse : PM_{10-2.5} で表す粗大側粒子状物質)と PM_{2.5} に分離採取する PM_{2.5} バーチャルインパクトは、原理的に微小粒子側(PM_{2.5} 以下)の通過率が 100%に達しない(粗大側吸引流量分だけ微小粒子も粗大側に吸引されてしまうため、微小側に損失が生じる)。また微小粒子は、フィルタ上に捕集された粗大粒子をフィルタ表面に固定する接着効果があるとされており、微小粒子が排除されている粗大側は、フィルタ上に捕集された粉じんがはく離しやすく、取り扱いに注意が必要とされている。

現在のところ FEM に認定された PM_{2.5} バーチャルインパクトはないが、今後更に開発が進むものと考えられる。

PM_{2.5} 分粒装置にサイクロンを使用する場合、PMc の質量濃度を正確に求めることはできないが、サイクロン粒子溜めに捕集された PMc を回収し、その質量測定と成分分析を行うことで、PMc の成分割合についてある程度把握することは可能となる。

米国 EPA で FRM に指定されているインパクト方式分粒装置(Well Impactor Ninety-Six(WINS))に代表される湿式インパクトは、一旦分離された粗大粒子の再飛散を防止するためにインパクト部にオイルを浸み込ませたフィルタを装着するため、成分分析用の試料採取には不適當である。しかしながら濃度の正確さをあまり問題にせず、参考的に把握したい場合は、オイル含浸フィルタの代わりに表面疎度の荒いフィルタを装着することにより、ある程度のオイルの代用が可能である。またインパクト部に装着したフィルタを分析することにより、PMc についても、ある程度の情報が得られる利点がある。

2.1.3 デニューダについて

本調査研究において、MgO コートデニューダ(ガス状硝酸の除去。S/SASS 専用品)、炭素コートデニューダ(ガス状有機炭素の除去。S/SASS 専用品)の除去効果について、フィールド(非都市部(上越市、日向市)、都市部(名古屋市))での確認調査を実施しており、概要は以下のとおりであった。

詳細は 9. 資料 9.1 デニューダ効果調査を参照されたい。

(1) MgO コートデニューダについて

当該調査研究に用いた採取装置(S/SASS)の制約から、デニューダ有にはナイロンフィルタ(ガス状硝酸の吸着性良)、デニューダ無しには石英フィルタ(ガス状硝酸を吸着するが、解離も生じる)を用いておりフィルタの種類が異なるが、デニューダ有/無の比(傾き)の平均値は 1.03~0.92(デニューダ有、無の相関係数が 0.5 以上の値について集計。n=49)となっており、除去効果はある程度見られている。

(2) 炭素コートデニューダについて

有機炭素についてはデニューダ有/無の比(傾き)の平均値は 0.68~0.80(デニューダ有、無の相関係数が 0.5 以上の値について集計。n=42)となっており、個々の比の最大値も 1 以下(0.92)であり、ガス状有機炭素の除去効果が見られている。一方、無機炭素結果については炭素コートデニューダは影響を与えないとされており、デニューダ有/無の比(傾き)の平均値は 1.01~1.09(デニューダ有、無の相関係数が 0.5 以上の値について集計。n=39)であり、影響はみられなかった。

2.2 試料の採取から分析までの期間について

採取試料は時間の経過と共にガス状物質の吸着による汚染や揮発性の高い成分の再揮散による損失などの変化が起こる。米国 EPA の IMPROVE program では、試料採取から数値確定までの期間を 3 ヶ月以内としている。

冷蔵庫等に冷暗保存している試料でも変化が生じるので、試料の採取から分析までの期間は、遅くとも 1 ヶ月以内が望ましい(特に夏季は短期間での分析が必要である)。

2.3 その他(成分の自動測定)

PM_{2.5} 成分分析をリアルタイムで行う自動成分分析装置(PM_{2.5} の採取から分析までを自動で行う)に関する開発、改良も諸外国において活発に行われている。PM_{2.5} の主要構成成分である炭素成

分(OC,EC)を自動測定するカーボンモニター、硝酸塩(ナイトレイト)の質量濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) を計測するナイトレイトモニターなど、一部実用化され、市販され始めている。

フィルタ法による $\text{PM}_{2.5}$ 成分分析の採取は、捕集中のフィルタ上における化学反応の問題を内包しており、大気中における存在状態とは異なる場合がある。近年、粒子成分を時間単位で直接測定する自動成分分析装置として、エアロゾル質量分析計 (Aerosol Mass Spectrometer : AMS) を用いた測定が国内外で行われ始めており、大気中に存在する状態をリアルタイムに把握できる測定方法として注目されている。

3. イオン成分測定方法（イオンクロマトグラフ法）について

3.1 周辺機器の動向について

3.1.1 オートサプレッサ(化学的サプレッサ、電氣的サプレッサ)について

サプレッサを用いて分析対象イオンと逆極性のイオンを分離することにより、溶離液中のバックグラウンドを大幅に低下させることが可能となる。陰イオン分析には、特に有効であるとされており、高感度分析が可能となるため、現在様々なタイプのサプレッサが市販されている。

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)もある。また近年、サプレッサの使用により生じる炭酸を脱気法を用いて除去する、CO₂サプレッサも開発されており、溶媒のピークや炭酸ピークの影響を除外することが可能となっている。

3.1.2 溶離液ジェネレータについて

イオンクロマトにおいて無機の陰イオン及び有機酸は、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、乳酸などの有機酸の分離は困難とされている。

これらの分離法として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)が有効であるが、分析中に溶離液濃度を低濃度から高濃度へ変化させると、イオン濃度の増加によりバックグラウンドが上昇してしまう。このため、グラジエント溶離法を用いる場合、サプレッサを用いて水に変換可能な水酸化ナトリウムを溶離液として使用する手法などが従来より行われてきたが、水酸化ナトリウム溶液が大気中の炭酸を吸収するため、保持時間の変化やバックグラウンドの上昇が問題となっていた。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。

現在市販されている溶離液原液カートリッジには、水酸化カリウム、メタンスルホン酸、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等がある。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[3,25]。

3.2 イオンバランスを用いた異常値判定について

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⁻,NO₃⁻,SO₄²⁻),陽イオン(Na⁺,NH₄⁺,K⁺,Ca²⁺,Mg²⁺))についての分析結果より、陰イオン、陽イオンの等量濃度の合計比を求める。

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

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(炭酸イオンなど)が多量に存在する場合などは範囲から外れる可能性があるため留意すること。

4. 金属成分の酸分解法による多元素同時分析法(ICP-MS法)について

4.1 マニュアル本文記載外の分析法について

ICP-MS法は民間分析機関への普及率が高く、高感度(一部元素を除き、溶液中の濃度としてpptレベルの分析が可能)、多元素同時分析であることからマニュアル本文に記載した。

ICP-MS法は測定レンジが広く、分析可能な元素数も全元素の約7割に及ぶ。またマルチコレクタによる同位体比分析も可能であり、試料導入法も多岐にわたっている。一般に溶液噴霧法(非耐弗酸)が用いられているが、その他に耐弗酸導入法、加熱気化導入法、水素化物発生導入法、フローインジェクション導入法、レーザーアブレーション導入法などがある[4~6,25]。

ICP-AES法はICP-MS法と比較すると感度が劣る。ICP-AES法、ICP-MS法とも原子吸光法と比較して多元素分析に掛かる時間は圧倒的に短い。ICP-AES法における試料の前処理法は、本文に記載したICP-MS法と同様である。ICP-AES分析装置は従来は受光部に光電子増倍管が用いられてきたが、近年ではCCD検出器を採用する機種が増えている。またプラズマトーチが横型のものが多く、従来型と比較して10倍程度感度が向上している機種も出現しており、感度の点において電気加熱-原子吸光法と同程度にまでなっている。

電気加熱-原子吸光法は高感度であるが、多元素分析には不向きな機種である。

元素によっては原子吸光法(フーム)の方が感度及び精度とも良いものもあり、As、Seなどは水素化物発生-原子吸光法、ICP/AES法、Hgは還元気化-原子吸光法がすぐれている。

分析法の選択は、多くの場合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が、本質的には目的とする成分、推定される含有量とその他成分の構成(妨害の予想)等を勘案して最適な分析法を選択することが望ましい。ICP-AES法、原子吸光法等の詳細については、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」及び関連JIS等を参考されたい。

4.2 ICP-MS法の動向について

ICP-MS法は1980年にHouck、Grayらによって確立され、1980年代中頃に分析装置が市販され始めた。ICP-MS法は高感度な分析法ではあるが、プラズマの発生に用いるアルゴンガスに起する分子イオン、試料の液性に起因する分子イオン、試料の共存元素に起因する分子イオンが生成され、これらによる分析誤差が問題となっていた。最も影響を与える因子はプラズマガスであるアルゴンに起因する分子イオンで、いかなる試料においても影響を及ぼすためアルゴン分子イオンの干渉を受ける元素は、微量分析には不利であった。特にK、Ca、Fe等の元素に関しては、アルゴン分子イオンの濃度レベルはそれぞれの元素の濃度に換算して数十ppb~数百ppbのオーダーであり、pptオーダーの分析は不可能であった。そこで、アルゴン分子イオンの影響を受ける元素に関する微量濃度分析手法として、1990年代始めにクールプラズマ法(シールドトーチ法)が開発された。

温度の低いプラズマ状態はアルゴン分子イオンが生成しにくい状態であり、通常プラズマ状態(温度の高い状態:ホットプラズマ)と比較して、バックグラウンドが極端に低下し、結果として検出下限が向上しpptオーダーの分析が可能となった。反面、従来のホットプラズマと比較してクールプラズマはアルゴン起因の分子イオンは低減できるが、試料中に含まれる元素の分子イオンは逆に多くなり、共存元素によるスペクトル干渉が大きくなる欠点があった。

2000年以後、ホットプラズマにおける問題(共存元素による干渉は受けにくい、多量のアルゴンに起因する分子イオンが生成されてしまう)を解決する手法として、コリジョンセルやコリジョンインターフェイス、又はダイナミックリアクションセルを備えたICP-MSが開発、市販されている。コリジョンは質量分析器に導入する前段において真空中で多原子分子イオンとHeガスやH₂ガスを衝突(Collision)させ、分解することにより多原子分子イオンの妨害を除去する手法(コリジョンセルまたはリアクションセルと呼ばれる機能を用いる手法でコリジョンモードと呼ばれる)である。

コリジョンモードは感度の点でクールプラズマより劣るが、アルゴンガスに起因する分子イオンの干渉、共存元素による干渉の両方に対応でき、相当程度バックグラウンドを低減(検出下限の向上)できることから、環境試料の分析法として導入されつつある[6,7]。

コリジョンモードに用いられる反応ガス(コリジョンガス)には水素やヘリウムが用いられる。分析対象元素により、適切なコリジョンガスを選択する(コリジョンガス無しの選択(従来どおりの真空系)もありえる)ことにより、非常に高感度な分析が可能となる。ダイナミックリアクションセルについても、コリジョンと同様に干渉に対する効果が得られる。

ダイナミックリアクションではコリジョンとは異なり、アンモニアガスやメタンガスといった反応性の高いガスをバンドパスフィルタを備えたセル内に導入し、妨害分子イオンや目的対象元素のイオン化ポテンシャルの違いを利用して妨害分子イオンを除去している。

また他の手法として、試料溶液を分析対象元素の抽出に最適なイオン交換樹脂に通すことにより、共存元素による干渉の除外を行うイオン交換分離法があり

- (1)樹脂、液性を選択することで、多くの元素の分離が可能
- (2)分離と同時に分析対象元素の濃縮が可能

等の特徴をもち、注目されている [8~12,25]。

固体試料の直接導入法としてレーザーアブレーション法がある。専用のレーザーセル(非常に細く収束させたレーザー光を通す石英ガラス窓を持つ試料導入容器)中の固体試料にレーザー光を照射することにより試料の微小部分が高温に加熱、蒸発し微小粒子となる。この発生した微小粒子をアルゴンガスと共に導入する手法で、以下の特徴があり注目されている。

- (1)前処理が必要なく迅速に分析できる。
- (2)前処理を必要としないため酸や溶媒等による干渉妨害が無い。
- (3)試料の形状を問わない。
- (4)局所分析が可能

更には、大気中の微小粒子を直接 ICP-MS に導入する手法(微粒子直接導入 ICP-MS)に関する研究開発も行われており、成果が期待されている。

5. 金属成分の非破壊多元素同時分析法(エネルギー分散型蛍光X線分析法)について

5.1 マニュアル本文記載外の非破壊分析法について

非破壊分析法による多元素同時分析法にはマニュアル本文に記載したエネルギー分散型蛍光X線法の他、中性子放射化分析法、PIXE 法等がある。

中性子放射化分析法は非常に高感度な分析法であるが、研究炉の使用期間に係わる問題と、放射性物質(廃棄物も含む)の管理面、経費面等から、実施可能な研究(分析)機関は一部に限られている。

PIXE 法も高感度な分析法であるが、設備に係わる経費、管理等の面から、所有する研究(分析)機関は一部に限られているのが現状である。

エネルギー分散型蛍光X線法は設備面、管理面において中性子放射化分析法、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おり、マニュアル本文ではエネルギー分散型蛍光X線分析法について記載した。

蛍光X線分析装置には検出法としてエネルギー分散型の他、波長分散型があり、分析感度の点では波長分散型が優位にあるが、エネルギー分散型と比較すると装置が大型化し、高価でもあることからエネルギー分散型ほど普及していない。また波長分散型での多元素分析は機器制御プログラムを用いての自動順次分析であり、分析元素数が増えると分析時間も増加する。エネルギー分散型は完全な多元素同時分析法であるため、普及の点も考慮し、エネルギー分散型のみの記載とした。

ここではマニュアル本文に記載しなかったその他の分析法について、その概要を紹介する。

5.2 中性子放射化分析法(機器中性子放射化分析法)について

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 γ 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 γ 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 γ 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法(NAA:Neutron Activation Analysis)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(γ 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法(INAA:Instrumental Neutron Activation Analysis)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機器中性子放射化分析法を指し、目的元素の化学的分離を行う手法はRNAA(Radiochemical Neutron Activation Analysis)と呼ばれ区別されている。

機器中性子放射化分析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

近年、中性子放射化分析法の一つとして注目されている分析法に中性子誘起即発線分析法(PGA: Prompt Gamma-ray Analysis)がある。中性子誘起即発線分析法は、即発 γ 線分析法とも呼ばれている。即発 γ 線とは、原子核が中性子を捕獲したときに短時間(10-14秒以内)に放出する γ 線で($n-\gamma$ 反応)、壊変 γ 線と同様に核種に固有のエネルギースペクトルをもつ。従って即発 γ 線を測定することで試料の元素成分の定性、定量分析が行える。即発 γ 線の測定は中性子を照射しながら行う。即発 γ 線分析法の実施は、原子炉で発生した中性子を原子炉から離れた実験装置まで強度を低下させずに輸送できる中性子導管を設置している施設に限定されるが、以下に示す特徴がある。

- (1)大型の試料をそのまま分析できる
- (2)炉内の中性子照射場での放射化による分析と比較して感度が高い
- (3)中性子照射後に残留する誘導放射エネルギーが低く、適切な冷却期間を経れば環境中のバックグラウンドレベルまで減衰するため、一般の実験室での試料の再利用が可能

研究炉の使用期間に係わる問題、放射性物質(廃棄物も含む)の管理、経費等から、中性子放射化分析法の民間分析機関への普及は進んでいない。他方高感度であり微量分析が可能な中性子放射化分析法の需要は高く、あらゆる分野に広がりを見せている。しかしながら、現在国内で稼働中の研究炉は少なく、結果として国内研究炉の運転スケジュールは非常にタイトであり、研究炉の使用可能期間と業務の実施期間との整合をとりづらい状況も、民間への普及の妨げになっているものと思われる [13,14]。

5.3 PIXE 法について

PIXE法(Particle Induced X-ray Emission: 荷電粒子線励起 X線分析法)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、測定原理の概要は以下のようなものである。

- (1)陽子、 α 粒子などの重荷電粒子を静電加速器又はサイクロトロンなどの加速器で数 MeV(2.5~4.0MeV)のエネルギーに加速して試料に照射する。
- (2)加速された陽子や α 粒子などの重荷電粒子が試料中の原子に衝突すると内殻電子がはじき飛ばされ、空孔が生じる。
- (3)生じた空孔に外殻電子が遷移する際、その元素固有のエネルギーを持つ特性 X線を放出する。
- (4)放出された特性 X線を、高感度なエネルギー分解能をもつ半導体検出器により検出し、多チャンネル波高分析器によりエネルギーピーク別にカウントすることにより、エネルギー分散型スペクトルが得られる。
- (5)特性 X線エネルギーのピーク値より元素を、ピークカウント数から各元素の存在量を同定する。

PIXE 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(数 μ 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(ナトリウムからウラン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

*ポリカーボネイト製のフィルム(バックング材と呼ばれる)の上に試料を載せて分析を行うため、微小粒子状物質の採取において一般に用いられているフィルタ(石英繊維、テフロンなど)捕集試料については、酸分解抽出などの前処理が必要となる。

PIXE 法は一般に真空中で実施されるが、近年大気中 PIXE 分析法が注目されている。大気中 PIXE 分析法には以下のような特徴がある。

- (1)大気中のままで分析できるため、液体の分析も可能
- (2)真空中分析と比較して試料交換が容易で、大量の試料の分析も可能
- (3)分析試料が空冷できる
- (4)分析感度は真空中と比較するとやや劣る

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。

平成 5 年 4 月より全国初の PET・PIXE 共同利用施設として NMCC(仁科記念サイクロトロンセンター)が一般に開放されており、調査研究分野だけでなく産業界での PIXE 法の利用も広がりつつある。また従来高出力($E_p=10\text{MeV}$ 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 [15~22,25]。

5.4 蛍光 X 線分析法について

蛍光 X 線分析装置には検出法の違いにより以下に示す 2 型式がある。

- (1)検出器にエネルギー分解能を有する半導体検出器を使用するエネルギー分散型

(EDS:Energy Dispersive Spectroscopy)

- (2)分光結晶により蛍光 X 線を分光した後に検出する波長分散型

(WDS:Wavelength Dispersive Spectroscopy)

エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置は、検出器自体がエネルギー分解能を持っているため装置構成が極めて単純であり、卓上型や可搬型が実現されている。波長分散型と比べるとエネルギー分解能はやや劣るが、効率がよく、微小部分分析にも使用できる。

波長分散型は分光結晶とゴニオメータを組み合わせ、検出器にはシンチレーションカウンタ(重元素用)、プロポーショナルカウンタ(軽元素用)等を用いる。計測に用いる分光結晶は、測定対象元素の波長領域と、分光結晶の面間隔より最適な結晶を選択する。一般に波長の短い重元素には LiF ($2d=4.03\text{\AA}$)、波長の長い軽元素には EDDT ($2d=8.8\text{\AA}$) 又は ADP ($2d=10.65\text{\AA}$) などが利用される。これら複数の分光結晶や検出器、スリット、ゴニオメータ等により、波長分散型はエネルギー分散型と比較して光学系の装置が大型化する。また波長分散型は分光結晶により発生蛍光 X 線を分光するため、エネルギー分解能は高いが一次 X 線の照射によって試料より発生する蛍光 X 線を平行光として分光結晶に入射させなければならず、ソーラースリット(薄板を 0.1mm 程度の間隔で平行に並べた材料)を通す。このため発生蛍光 X 線の一部(ソーラースリット通過分)しか利用できず、効率が悪い(立体角が小さい)。そのため、一次 X 線発生系に KW オーダーの高出力を必要とし、光学系の装置と相まって装置全体が大型化し、価格も高い。また一次 X 線強度が高いため、一次 X 線を絞る微小部分分析には不向きとなる。

波長分散型は基本的に 1 元素ごとの計測を行う機器であり、多元素同時分析は実施できないが、機器制御プログラムを用いて自動順次分析を実施することにより、多数の元素を連続して自動分析することが可能である。

いずれの型式を分析に用いるかは、分析の目的、試料量等に応じて選択されるべきものである。

原子番号が隣接する元素を精度良く分離分析する必要がある場合や、試料の主成分元素の近くにある微量元素が分析対象である場合などには波長分散型を用いる方が良く、試料量が少量である場合には、効率の高いエネルギー分散型を用いる方が良い [13,14,25]。

6. 炭素成分分析法（サーマル・オプティカル・リフレクタンス法）について

6.1 サーマル・オプティカル・リフレクタンス(Thermal Optical Reflectance)法の採用について

わが国では従来より、粒子中の炭素成分分析には熱分離法と呼ばれる熱分離式炭素分析計を用いた分析法が広く普及している。有機元素分析装置（CHN）、微量窒素炭素分析装置（NC）などの装置を用いた分析法がこれにあたり、熱的に元素状炭素(EC)と有機炭素(OC)を分離分析する手法である。

CHNによる分析を例にとると、最初に550℃付近のHe雰囲気下でOCの揮発・熱分解を行いこれを測定する。ついで700℃付近のHe/O₂（10%）ガス雰囲気下でECの揮発・熱分解を行いこれを測定する。また同一試料を2個用意し、OCと全炭素(TC)を測定し差量からECを求める手法も取られる。一般に検出器には熱伝導度検出器が用いられている。マニュアル本文に記載し Thermal Optical Reflectance 法による分析器においては、一般に検出器にはFIDが用いられており、熱伝導度検出器と比較すると感度が100倍程度高く微量試料の分析が可能だが、熱伝導度検出器を用いる分析機器では、PM_{2.5}標準測定法に示す24時間採取を行う場合、特に低濃度地域(郊外、農村部など)においては定量不可能となる場合があるため注意する必要がある。

また熱分離法ではOCの熱分解過程において、その一部が炭化し、試料中に残留することにより、OCを過小にECを過大に評価してしまう恐れがあることが指摘されている。

微小粒子中のECは、ディーゼル排気に由来するものとされているため、ECの過大評価はディーゼル排気の寄与を過大評価してしまい、調査結果の評価において誤った結論を導く可能性があるため、解釈において留意する必要がある[23,24]。

熱分離法は広く普及している分析法ではあるが、上記の理由によりマニュアル本文では不採用とし、現在において市販されているOCの炭化補正が可能な分析装置(レーザー光を用いた光学補正を行う)を用いる方法を採用することとした。なおTCについては熱分離法と光学補正法間での差は小さく両者の相関も良いことが本調査研究により確認されており、TCについて熱分離法と光学補正法間での差はほとんどないといえる。

レーザー光を用いた光学補正法として反射率を用いるTOR法(Thermal Optical Reflectance)と透過光を用いるTOT法(Thermal Optical Transmittance)があり、それぞれに分析機器が開発、市販されている。両者の結果を比較すると、TOTの方が炭化による補正量が多いが、これは試料フィルタの内部で炭化する成分のためとされている。

なおEPAでは光学補正法として表面反射法に統一することを発表している(2006)。微小粒子状物質曝露影響評価調査(平成13年～18年、環境省)において分析装置の違いによる比較を行っているが、分析装置の違いによる差は小さく、また相関も良いことから分析装置による差はほとんどないといえる。

マニュアル本文に記載した Thermal Optical Reflectance 法は分析機器の市販により、広く世界中で採用されるようになった。しかし、大気中の炭素含有粒子は単純に有機性炭素と元素状炭素が混合したものではない。また、熱分離する過程で有機性炭素の熱分解によって複雑に変化するため、共存物質の存在によってもサーモグラムの元素状炭素部分のパターンに影響が観測される。炭素成分は大気中粒子状物質の主要成分であり、その健康影響はもとより、光を吸収する性質から地球温暖化にも関わりが深い。今後も、より正確にOCとECを区別する分析法の改良開発が必要と思われる。9. 資料 9.2 炭素分析方法に関する比較に炭素分析方法に関する比較検討資料を示した。

7. 多環芳香族炭化水素分析方法 (HPLC 法及び GC-MS 法) について

7.1 試料の抽出について

7.1.1 ベンゼン：エタノールの使用について

マニュアル本文では抽出溶媒として、原則としてジクロロメタンを使用することとしている。分析における精度上の観点からみれば抽出率の良いベンゼン：エタノールを用いるべきであるが、ベンゼンは有害物質であり、作業者の健康、環境負荷(大気中への拡散)、管理(廃棄物としての処理等)を考慮して、ジクロロメタンとしている。抽出溶媒としてベンゼン：エタノールを用いる場合は、これらの事項について留意する必要がある。

7.1.2 本文記載外の抽出法について

マニュアル本文に記述した抽出法の他に、超臨界抽出法と高速溶媒抽出法が自動化方法として挙げられるが、現在では実績が少ないため参考法として以下に示す。

これらの方法を使用する場合には、CRM の保証値の 90%以上、あるいは実際の大气粉じん試料(試験用に別途採取する)を用い、ベンゼン-エタノール-ソックスレ抽出法による抽出結果と比較して、90%以上の抽出率が得られることを前もって確認する。

7.1.3 超臨界流体抽出法 (SFE: Supercritical Fluid Extract)

本抽出法は、超臨界状態にある二酸化炭素を用いて、大気浮遊粒子から PAH 類を選択的に抽出する方法である。しかし、抽出効率は対象化合物や使用条件により異なるため、測定する試料に応じて適切な使用条件を設定する必要がある。

なお、この本装置の使用に際しては、現在高圧ガス保安法の第 2 種製造事業所に該当するため届け出が必要である。

(1) 器具及び装置

- ①超臨界流体抽出装置：二酸化炭素液化ガスを高圧で送液するポンプと抽出容器、抽出容器を収納し臨界温度以上にする恒温槽、超臨界状態から大気圧に戻すレストリクタまたは背圧弁、抽出した試料を回収するフラクションコレクタから構成される。
- ②超臨界流体抽出用抽出溶媒：測定対象物質を含まない容器詰め二酸化炭素。

(2) 操作

- ①浮遊粒子を採取した捕集フィルタの適量を切り取り抽出容器に入れる。
- ②GC-MS 測定を行う場合は試料にサロゲートを添加し、容器のふたをする。
- ③抽出容器の温度を 80~100℃にする。
- ④抽出容器にモディファイヤ（例えば、10%程度のメタノール）を添加しながら二酸化炭素を連続的に注入して試料中の PAH 類を超臨界流体(二酸化炭素)で抽出する。この時の抽出条件は、流量は 3mL/min 程度、圧力 30~40MPa、抽出時間 60 分程度とする。
- ⑤抽出物は抽出容器から背圧弁またはレストリクタ等を経由して大気圧に開放し、回収容器内に回収する。回収容器には市販の固相抽出用カートリッジ（トリメチルシリル化又はオクタデシルシリル化したシリカゲル）やアセトン溶液等を用いる。
- ⑥抽出終了後は、モディファイヤの添加を止め、5 分間程度超臨界流体(二酸化炭素)を流し、分析系内を洗浄する。
- ⑦回収容器中の PAH 類は、アセトニトリル溶液等で抽出する。

7.1.4 高速溶媒抽出法

本抽出法は、数種類の溶媒を用いて高温、高圧下で抽出する方法である。抽出時間の短縮や使用溶媒の減量ができるが、選択性は小さく、抽出後に前処理が必要であることが多く、現在まだ PAH 類の抽出についてのデータは揃っていない。

7.2 毒性評価について

ダイオキシン類と同様に多環芳香族炭化水素化合物においても毒性換算係数を用いて、PAH 類濃度(毒性換算濃度)としての算出が試みられている。以下に、現在提案されている TEF(毒性換算係数)を示す。

表 7.2-1 多環芳香族炭化水素化合物の毒性換算係数(案)

PAH	TEF				
	PAH類で提案されている毒性換算係数(TEF)				
	LaGoy ¹⁾ 1992	Clement ¹⁾ 1986	Chu, Chen ¹⁾ 1984	EPA ¹⁾ 1984	Poulsen ²⁾ 1996
Acenaphthene	0.001	ND	ND	0	
Acenaphthylene	0.001	ND	ND	0	
Anthracene	0.01	0.32	ND	0	0.0005
Anthanthrene					0.3
Benzo[a]anthracene	0.1	0.145	0.013	1	0.005
Benzo[a]fluorene					
Benzo[a]fluoranthene					0.1
Benzo[a]pyrene	1	1	1	1	1
Benzo[b]chrysene					
Benzo[b]fluoranthene	0.1	0.140	0.08	1	
Benzo[b+j+k]fluoranthene					0.05
Benzo[b]fluorene					
Benzo[b]naphto[2,1-d]thiophene					0.02
Benzo[c]chrysene					
Benzo[e]pyrene					0.002
Benzo[ghi]perylene	0.01	0.022	ND	0	0.02
Benzo[ghi]fluoranthene					0.001
+benzo[c]phenanthrene					
Benzo[k]fluoranthene	0.1	0.066	0.004	1	
Chrysene	0.01	0.0044	0.001	1	
Chrysene+triphenylene					0.03
Coronene					0.01
Cyclopenteno[cd]pyrene					0.02
Dibenz[a,c]anthracene					
Dibenz[a,h]anthracene	5	1.1	0.69	1	
Dibenzo[a,e]pyrene					
1,6-Dimethylnaphthalene					
2,3-Dimethylnaphthalene					
2,6-Dimethylnaphthalene					
Diphenyl					
Fluoranthene	0.001	ND	ND	0	0.05
Fluorene	0.001	ND	ND	0	
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.1	0.232	0.017	1	0.1
1-Methylantracene					
2-Methylantracene					
2-Methylfluorene					
1-Methylnaphthalene					
2-Methylnaphthalene	0.001	ND	ND	0	
2-Methylphenanthrene					
Methylphenanthrenes					0.005
Naphthalene	0.001	ND	ND	0	
p-Terphenyl					
Perylene					0.001
Phenanthrene	0.001	ND	ND	0	0.0005
Picene					0.001
Pyrene	0.001	0.081	ND	0	0.001
Triphenylene					

1) Ian C. T. Nisbet and Peter K. LaGoy; Regulatory Toxicology and Pharmacology, 16, 290-300, 1992

2) Torben Nielsen, Hans E. Jorgensen, John Chr. Larsen and Morten Poulsen; The Science of the Total Environment, 189/190, 41-49, 1996.

8. 共通事項(データの管理及び評価)について

8.1 異常値、欠測値の取り扱いについて

分析精度の管理は、マニュアルの考え方に従って行うが、この過程でトラベルブランク値が大きい、または2重測定の結果が大きく異なる等の結果がでると、測定値の信頼性の問題から、欠測扱いとなる。このような場合には、再度試料採取からやり直すことになるが、多大な労力、時間、コストがかかるだけでなく、現実的には欠測値となってしまうことも多い。このような理由などから欠測値が多くなると、調査結果全体の評価に影響するため、事前のチェックを十分に行う等、異常値や欠測値を出さないように注意する。

まれに環境分析では、異常に高い測定値が得られることがある。しかし異常値であるか否かの判断は容易ではなく、例えば、試料採取地点の近傍で当該物質が取り扱われていないか、地形や気象などに特別な要因はないかなどの検討も必要となる。欠測値が出た場合や異常値と判定された場合には、経緯を十分に検討し、記録に残して、以後の再発防止等に役立てることが重要である。

8.2 測定操作の記録について

試料採取、分析等測定に関する全ての操作、情報を記録し、整理・保管しておくことが重要である。記録、管理の対象とすべき主な操作、情報について以下に示した。また各測定機関で標準作業手順書(SOPs)を作成する必要もある。SOPs記載事項については対応した記録・管理があることが望ましい。例えば、

- (1)前処理操作中の操作メモ
- (2)分析装置の校正及び操作
- (3)測定値を得るまでの過程

などが上げられる。

8.3 精度管理に関する報告について

精度管理に関する以下の情報を記録し、データと共に報告する。

- (1)SOPs記載事項の記録
 - ①日常的点検、調整の記録(装置の校正等)
 - ②標準物質等のメーカ及びトレーサビリティ、分析機器の測定条件の設定と結果
- (2)測定の信頼性の評価に関すること
 - ①分析機器の感度の変動
 - ②検出下限値と定量下限値
 - ③操作ブランク値
 - ④トラベルブランク値
 - ⑤2重測定
- (3)試料採取、前処理、機器分析等の回収試験の検証結果
- (4)測定操作記録(試料捕集、前処理、機器測定に関する記録)
測定結果の報告書には具体的には以下の項目を記載する。
 - ①試料捕集場所
 - ②試料捕集日時
 - ③試料捕集時の気象条件(温度、湿度、天候等)
 - ④試料捕集室内の温度
 - ⑤試料捕集流量(最大、最小、平均)
 - ⑥試料採取装置の性能評価日
 - ⑦分析条件(試料量、分離条件、検出条件等)
 - ⑧検出下限値、定量下限値
 - ⑨検量線作成日

- ⑩標準溶液濃度
- ⑪内部標準物質の感度変化（検量線作成時との比較）
- ⑫定量結果
- ⑬品質保証（QA）、品質管理（QC）の記録

9. 資料

9.1 デニューダ効果調査

(1)MgO コート

平成 13～18 年度の SASS 調査結果(上越市、名古屋市、日向市)より MgO コートデニューダ有無の測定結果について表 9.1-1 に示す。相関係数 0.5 以下を除いた各調査地点のデニューダ有/無比(傾き)の平均値は 1.08～0.98(n=61)にある。デニューダ有に用いているナイロンフィルタはガス状硝酸の吸着性が良く、デニューダ無しに用いている石英フィルタ(吸着するが、解離も生じる)との直接の比較はできないが、ガス状硝酸の除去効果はある程度見られている。

表 9.1-1 MgO コートデニューダ有無の比較

調査年度	調査季節	上越市			名古屋市			日向市		
		傾き	相関係数	試料数	傾き	相関係数	試料数	傾き	相関係数	試料数
13年度	冬季	0.99	0.999	14	0.99	0.996	14	0.96	0.990	14
	春季	0.89	0.993	14	0.89	0.984	14	0.89	0.950	14
14年度	夏季	1.54	0.620	14	1.04	0.960	14	1.04	0.340	14
	秋季	0.80	0.983	14	0.90	0.991	14	1.06	0.969	14
	冬季	1.06	0.988	14	1.03	0.999	14	1.00	0.991	14
	春季	1.23	0.944	14	0.91	0.996	14	0.89	0.988	14
15年度	夏季	1.40	0.821	14	1.34	0.983	14	1.34	0.484	14
	秋季	0.65	0.966	14	0.76	0.998	14	0.88	0.852	14
	冬季	0.55	0.987	14	0.66	0.989	14	0.58	0.906	14
	春季	0.65	0.969	14	0.66	0.991	14	0.59	0.995	14
16年度	春季	0.65	0.964	14	0.69	0.993	14	0.65	0.982	11
	夏季	0.93	0.974	14	1.16	0.948	14	1.04	0.474	9
	秋季	0.51	0.236	14	0.94	0.992	14	1.01	0.947	14
	冬季	0.96	0.996	14	0.28	0.615	13	0.33	(-0.541)	14
17年度	春季	1.03	0.960	14	1.10	0.984	14	1.12	0.938	14
	夏季	2.20	0.556	14	1.62	0.981	14	1.33	0.844	14
	秋季	1.03	0.995	14	1.04	0.996	14	0.97	0.949	14
	冬季	0.87	0.989	14	0.94	0.997	14	0.92	0.988	14
18年度	春季	1.07	0.927	14	1.01	0.983	14	1.14	0.823	14
	夏季	2.18	0.620	14	3.97	0.845	14	1.70	0.801	14
	秋季	1.01	0.993	14	0.99	0.998	14	1.03	0.907	14
	冬季	0.97	0.928	14	0.92	0.997	14	0.98	0.982	14

*傾き: デニューダ有り測定値(MgOデニューダ+ナイロンフィルタ)/デニューダ無し測定値(石英フィルタ)

(2)炭素コート

平成 13～18 年度の SASS 調査結果(上越市、名古屋市、日向市)より炭素コートデニューダ有無の測定結果について表 9.1-2(有機炭素結果)、表 9.1-3(無機炭素結果)に示す。

有機炭素について、相関係数 0.5 以下を除いた各調査地点のデニューダ有/無比(傾き)の平均値は 0.79～0.69(n=53)、個々の比の最大値も 1 以下(0.92)であり、ガス状有機炭素の除去効果が見られた。一方、無機炭素結果については炭素コートデニューダは影響を与えないはずであり、相関係数 0.5 以下を除いた各調査地点のデニューダ有/無比の平均値は 1.08～1.01(n=45)にあり、影響無しといえる。

表 9.1-2 炭素コト`ニューダ`有無の比較(有機炭素結果)

調査年度	調査季節	上越市			名古屋市			日向市		
		傾き	相関係数	試料数	傾き	相関係数	試料数	傾き	相関係数	試料数
13年度	冬季	0.60	0.700	9	0.56	0.358	8	0.97	(-0.039)	6
	春季	0.74	0.831	13	0.63	0.876	14	0.96	0.352	14
14年度	夏季	0.59	0.750	14	0.62	0.710	14	0.57	0.130	14
	秋季	0.91	0.921	14	0.73	0.925	14	0.60	0.128	14
	冬季	0.66	0.817	13	0.61	0.828	14	0.87	0.771	13
	春季	0.87	0.886	14	0.54	0.672	14	0.99	(-0.136)	14
15年度	夏季	0.87	0.903	11	0.75	0.736	13	0.66	0.764	13
	秋季	0.80	0.984	14	0.71	0.474	12	0.92	0.950	11
	冬季	-	-	2	-	(-0.527)	5	-	-	0
	春季	0.51	0.562	10	0.58	0.452	13	0.86	0.892	12
16年度	夏季	0.85	0.916	11	0.78	0.942	14	0.79	0.544	14
	秋季	0.71	0.720	14	0.63	0.724	14	0.81	0.930	14
	冬季	0.69	0.867	12	0.91	0.923	12	0.79	0.986	14
	春季	0.62	0.959	12	3.27	(-0.296)	14	0.61	0.767	13
17年度	夏季	0.70	0.831	14	0.63	0.837	14	0.82	0.798	14
	秋季	0.73	0.756	14	0.54	0.869	14	0.74	0.786	14
	冬季	0.77	0.938	14	0.68	0.967	14	0.84	0.771	14
	春季	0.62	0.889	14	0.81	0.987	14	0.85	0.849	14
18年度	夏季	0.79	0.176	11	0.84	0.842	9	0.84	0.900	9
	秋季	0.75	0.826	14	0.63	0.946	14	0.55	0.716	14
	冬季	0.82	0.882	14	0.75	0.979	14	0.96	0.696	14
	春季	0.73	0.899	14	0.63	0.962	14	0.79	0.749	14

*傾き: デニューダ有り測定値(炭素デニューダ+石英フィルタ)/デニューダ無し測定値(石英フィルタ)

表 9.1-3 炭素コト`ニューダ`有無の比較(無機炭素結果)

調査年度	調査季節	上越市			名古屋市			日向市		
		傾き	相関係数	試料数	傾き	相関係数	試料数	傾き	相関係数	試料数
13年度	冬季	1.25	0.690	13	0.96	0.064	14	2.40	(-0.602)	14
	春季	0.89	0.993	14	0.89	0.984	14	0.89	0.950	14
14年度	夏季	1.03	0.890	14	0.99	0.770	14	1.87	0.100	14
	秋季	0.98	0.929	13	1.01	0.957	14	1.02	0.461	13
	冬季	1.04	0.930	14	1.26	0.486	14	1.94	0.179	12
	春季	1.04	0.773	14	1.07	0.443	14	2.36	0.049	12
15年度	夏季	1.07	0.898	14	1.10	0.893	11	0.91	0.779	14
	秋季	0.88	0.987	14	1.56	0.616	12	0.88	0.942	13
	冬季	1.42	0.260	14	-	(-0.305)	12	0.97	0.202	11
	春季	0.86	0.919	14	1.37	0.780	14	0.87	0.761	14
16年度	夏季	1.28	0.930	12	0.97	0.896	14	1.16	0.577	14
	秋季	0.99	0.706	13	1.26	0.427	12	1.00	0.761	13
	冬季	0.95	0.882	14	2.93	0.036	12	1.20	0.885	11
	春季	0.97	0.987	14	1.19	0.008	13	0.77	0.907	14
17年度	夏季	0.90	0.877	14	0.94	0.830	14	1.39	0.554	14
	秋季	1.04	0.761	14	0.96	0.969	14	1.53	0.688	14
	冬季	1.04	0.820	14	0.97	0.990	14	1.38	0.546	14
	春季	0.96	0.799	14	0.96	0.994	14	1.31	0.496	14
18年度	夏季	1.12	0.395	14	1.71	(-0.355)	12	0.95	0.892	14
	秋季	1.11	0.830	14	0.97	0.976	14	1.06	0.093	14
	冬季	1.00	0.595	14	0.99	0.986	14	2.29	0.432	14
	春季	1.04	0.313	14	0.95	0.955	14	1.21	0.483	14

*傾き: デニューダ有り測定値(炭素デニューダ+石英フィルタ)/デニューダ無し測定値(石英フィルタ)

9.2 炭素分析方法に関する比較

(1) 熱分離法

①原理

不活性ガス、空気または酸素存在下などで元素状炭素と有機炭素を分離する手法である。不活性ガス中（ヘリウム、窒素）での有機炭素の揮発・熱分解、空気もしくは酸素存在下での有機炭素の揮発・酸素分解を行って、揮発成分及び残存成分から各炭素濃度を分析する。

②分析装置

柳本工業社製 CHN コーダー

③精度

有機炭素の炭化によって有機炭素が過小評価、元素状炭素が過大評価される恐れがある。

④特徴

元素状炭素と有機炭素の分離条件として、不活性ガス条件下における「低温／短時間」の設定では有機炭素の残留、「高温／長時間」の設定では有機炭素の炭化が起こり、空気もしくは酸素存在下における「高温／長時間」の場合には元素状炭素の一部が燃焼する恐れがある。したがって、有機炭素の完全燃焼と元素状炭素の完全保存を両立させる温度／処理時間を選ぶことが重要である。

なお本調査研究に使用した分析装置の検出器は、熱伝導度検出器(TCD)を用いている。

(2) 熱分離光学補正法 (IMPROVE (Interagency Monitoring of Protected Visual Environments) 法)

①原理

120℃→250℃→450℃→550℃→700℃→800℃と順に昇温させる。

550℃まで He 雰囲気下で有機炭素を分析し、550℃の途中で 2%O₂ を含む He ガス雰囲気に代わり、元素状炭素の分析を行う。

燃焼炉内にセットしたフィルタに対して垂直に He-Ne レーザーを照射し、透過光、反射光の測定を行う。550℃で酸素添加開始時から分析開始時と同じ透過光または反射光に戻る時間までの間に検出される炭素成分を有機性炭素の炭化物とし、その量を補正量とする。

IMPROVE 法では反射光補正の結果を採用している。DRI の装置では、反射光補正を採用するが、Sunset Laboratory 社の装置では標準が NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health)法のため透過光しかモニターできないため透過光補正を採用している(米国 EPA は 2006 年に補正法を反射光補正に統一すると発表した。現在の Sunset Laboratory 社製の分析装置は反射光補正も可能となっている)。

なお検出器に水素炎イオン化検出器(FID)を用いて、炭素をメタンに変換して測定する方法が一般的に用いられている。

②分析装置

- ・ DRI 社製 Carbon Analyzer(反射光補正)
- ・ Sunset Laboratory 社製 Carbon Analyzer(透過光補正)

③精度

有機炭素の炭化を光学補正することで、より正確に定量することができる。CHN コーダーの検出器が TCD なのに対し FID なのでより高感度に分析が出来る。

④特徴

IMPROVE 法の分析はフィルタをポンチでくり抜き、試料台にのせて燃焼炉に入れ昇温させる、という簡易な方法で実施可能である。

また、試料を燃焼炉内に入れたまま昇温することが可能で、一回の分析で OC、EC が同時に測定できる。測定時間はそのサンプルの濃度によるが、おおよそ 25～40 分である。使用するサンプル量は、直径 8 mm のポンチ、10mm のポンチまたは 1 cm×1 cm、1 cm×1.5 cm の四角形のポンチでくり抜く量である。(0.506 cm²～1.5 cm²)

(3) 熱分離光学補正法 (NIOSH 法)

①原理

He 雰囲気下で 250℃→500℃→650℃→850℃まで昇温し、650℃までで有機性炭素の分析を、850℃で炭酸塩炭素の分析を行う。このあと一旦温度を 550℃に下げて 10%O₂ を含む He ガス雰囲気

気に代える。そして順次温度を上げ、940℃まで昇温させて元素状炭素を測定する。

燃焼炉内にセットしたフィルタに対して垂直に He-Ne レーザーを照射し、透過率の測定を行う。酸素添加開始時から分析開始時と同じ透過率に戻る時間までの間に検出される炭素成分を有機性炭素の炭化物とし、その量を補正量とする。NIOSH 法は透過光のみで補正する。検出器は FID を用いる。

②分析装置

Sunset Laboratory 社製 Carbon Analyzer

③精度

有機炭素の炭化を光学補正することで、より正確に定量することができる。CHN コーダーの検出器が TCD なのに対し FID なのでより高感度に分析が出来る。

④特徴

NIOSH 法の分析はフィルタをポンチでくり抜き、試料台にのせて燃焼炉に入れ昇温させる、という簡易な方法で実施可能である。昇温はプログラムで自動に行い、一回の分析で OC、EC が同時に測定できる。測定時間は一検体 15 分である。使用するサンプル量は、IMPROVE 法と同様に 1cm×1.5cm の四角形のポンチでくり抜いた分である。(1.5cm²)

(4)炭素分析法の違いによる炭素分析結果の比較事例

①熱分離法 (CHN コーダー) と IMPROVE 法 (Sunset Laboratory) の比較

(a)方法

同一サンプルを CHN コーダー (柳本工業社製) による熱分離法と Carbon Analyzer (Sunset Laboratory 社製) による IMPROVE 法を用いてそれぞれ分析を行い、その結果を比較した。分析条件は以下のとおり。

・ CHN コーダー (柳本工業社製)

最初に 550℃He 雰囲気下で有機炭素を分析した。その後 700℃He/O₂ (10%) ガス雰囲気下で元素状炭素の分析を行った。

・ Carbon Analyzer (Sunset Laboratory 社)

120℃→250℃→450℃→550℃→700℃→800℃と順に昇温させた。

550℃まで He 雰囲気下で有機炭素を分析し、550℃の途中で 10%O₂ を含む He ガス雰囲気に代えて、800℃までで元素状炭素の分析を行った。従来の IMPROVE 法での光学補正は反射で行うが、Sunset Laboratory 社の Carbon Analyzer は NIOSH 法が標準であるため透過光しかモニターできない。よって光学補正は透過光で行った。

(b)試料

本実験ではムラタ計測器サービス屋上にて MCAS サンプラで採取した試料を分析に用いた。

(c)比較結果

分析比較結果を表 9.2-1 に示す。

・ 総炭素(TC)濃度

TC はほぼ一致しており、どちらの分析法でも大きな違いはないといえる。

・ 元素状炭素/総炭素(EC/TC)比

IMPROVE 法 (Sunset Laboratory) の方が EC/TC 比がやや小さくなっている。これは、光学補正により、これまで CHN コーダーでは炭化して EC として分類されていた OC 量が本来の OC として検出された結果を反映しているといえる。

表9.2-1 CHN(熱分離法)とSunset Laboratory(IMPROVE法)の分析結果

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	CHN(熱分離法)				Sunset Laboratory(IMPROVE法)				EC比	TC比
	OC	EC	TC	EC/TC	OC	EC	TC	EC/TC	CHN/Sunset	CHN/Sunset
1	2.3	3.0	5.3	0.56	2.4	2.5	4.8	0.51	1.20	1.09
2	2.4	3.4	5.8	0.59	2.5	2.3	4.8	0.48	1.45	1.19
3	9.8	16.1	25.9	0.62	11.8	12.8	24.6	0.52	1.25	1.05
4	9.2	12.2	21.4	0.57	12.4	12.1	24.5	0.49	1.01	0.87
5	4.6	6.5	11.1	0.59	7.2	4.5	11.7	0.38	1.46	0.95
6	5.3	5.5	10.8	0.51	7.7	4.8	12.5	0.39	1.14	0.86
7	7.8	15.6	23.4	0.67	12.7	15.5	28.3	0.55	1.00	0.83
8	12.2	16.0	28.1	0.57	12.8	15.4	28.2	0.55	1.04	1.00
9	7.0	11.0	18.0	0.61	13.4	8.0	21.4	0.38	1.37	0.84
10	6.8	9.3	16.1	0.58	11.2	8.6	19.8	0.43	1.09	0.81
平均	6.7	9.9	16.6	0.59	9.4	8.7	18.1	0.48	1.14	0.92

*OC：有機炭素量、EC：元素状炭素量、TC：総炭素量

②アンダーセンエアサンプラ試料を用いた熱分離法（CHN コーダー）と IMPROVE 法（DRI）の比較

(a) 方法

同一サンプルを用いて、CHNコーダー（ムラタ計測器サービス）とDRI社のCarbon Analyzer（大阪府立大学）により分析を行い、その結果を比較した。

なお、CHNコーダーによる分析結果は環境省「ディーゼル排気粒子曝露評価検討調査」により得られた結果とし、DRIによる分析結果は同検討会委員である大阪府立大学産学官連携機構先端科学イノベーションセンター所長、溝畑 朗氏より提供頂いた。それぞれの分析条件は「平成18年度 微小粒子状物質曝露影響調査報告書2【2】(2)調査方法」に示すとおりである。

(b) 試料

環境省「ディーゼル排気粒子曝露評価検討調査」において平成13年度の春季に得られた試料を分析に用いた。試料採取はアンダーセンエアサンプラを用いて行った。

(c) 比較結果

分析比較結果を表 9.2-2 及び図 9.2-1 に示す。

・ TC 濃度（微小粒子）

CHN コーダーは、DRI の 1.00～1.72 倍であり、特に仙台市長町測定局で 1.72 倍、取手市役所測定局で 1.42 倍と高いが、2 地点を除く 14 地点では 1.0～1.27 倍であり、また、図 9.2-1 に示すとおり CHN コーダーと DRI の相関が良いことから、いずれの分析法でも概ね同様な値が得られているといえる。なお、2 地点で CHN コーダーが特に高くなっているのは、CHN コーダーの感度が DRI より低いため低濃度の場合に両者の結果に差が生じたこと及び分析に用いた試料のばらつきにより生じたことなどが原因と推察される。

・ EC/TC 比（微小粒子）

熱分離法（CHN コーダー）の方が DRI と比べて EC/TC 比が大きい。EC を比較すると、CHN コーダーが DRI の 1.11～4.87 倍となっている。

これは、レーザー光補正により、これまで CHN コーダーでは炭化して EC として分類されていた OC が本来の OC として検出された結果であり、CHN コーダーでは EC が過大評価されているといえる。

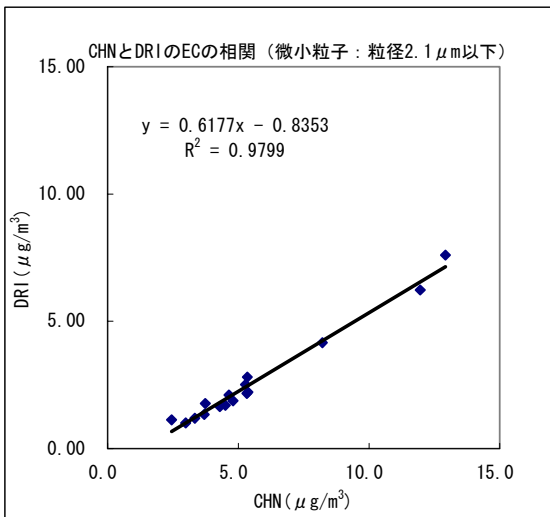
表 9.2-2 CHN(熱分解法)とDRI (IMPROVE 法)の分析結果
(平成 13 年度アンダーセンエアサンプラ試料)

(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

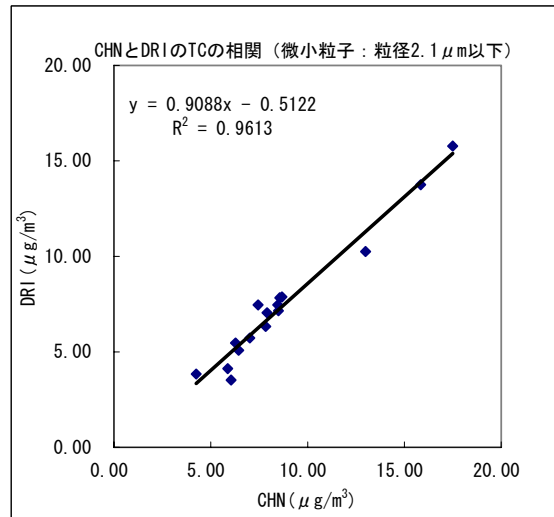
01北海道札幌市西測定局											
CHN				DRI				EC比		TC比	
OC	EC	TC	EC/TC	OC	EC	TC	EC/TC	CHN/DRI	CHN/DRI		
粗大粒子(2.1以上)	2.9	1.8	4.6	0.38	3.7	0.9	4.60	0.19	2.05	1.01	
微小粒子(2.1以下)	1.8	2.4	4.2	0.58	2.7	1.1	3.84	0.29	2.16	1.11	
合計	4.7	4.2	8.9	0.47	6.5	2.0	8.44	0.24	2.11	1.05	

11兵庫県神戸市垂水測定局											
CHN				DRI				EC比		TC比	
OC	EC	TC	EC/TC	OC	EC	TC	EC/TC	CHN/DRI	CHN/DRI		
粗大粒子(2.1以上)	2.0	0.6	2.7	0.24	2.2	0.6	2.82	0.21	1.11	0.94	
微小粒子(2.1以下)	2.5	3.7	6.3	0.60	3.7	1.8	5.47	0.32	2.11	1.15	
合計	4.6	4.4	8.9	0.49	5.9	2.4	8.29	0.28	1.86	1.08	

*OC: 有機炭素量、EC: 元素状炭素量、TC: 総炭素量



< EC >



< TC >

図9.2-1 CHN(熱分解法)とDRI (IMPROVE法)の相関
(平成 13 年度アンダーセンエアサンプラ試料)

③S/SASS サンプラ試料を用いた熱分離法 (CHN コーダー) と IMPROVE 法 (DRI) の比較

(a) 方法

(b)に示す試料についてCHNコーダーとDRI社製Carbon Analyzerにより分析を行い、その結果を比較した。いずれの分析も日本環境衛生センターにおいて実施した。なお分析条件については「平成18年度 微小粒子状物質曝露影響調査報告書2【2】(2)調査方法」に示すとおりである。

(b) 試料及び分析実施年度

○平成16年、17年度微小粒子状物質曝露影響調査 S/SASSサンプラ(PM_{2.5})保管試料(新潟県上越市、愛知県名古屋市、宮崎県日向市)

・平成16年保管試料 DRI分析:平成18年度実施、CHNコーダー分析:平成16年度実施

・平成17年保管試料 DRI分析:平成17年度実施、CHNコーダー分析:平成18年度実施

○平成18年度微小粒子状物質曝露影響調査 S/SASSサンプラ(PM_{2.5})試料(新潟県上越市、愛知県名古屋市、宮崎県日向市)

・DRI分析:平成18年度実施、CHNコーダー分析:平成18年度実施

*いずれの試料も炭素コートデニューダを用いて採取したものの。

(c) 比較結果

分析比較結果を表 9.2-3-1～9.2-3-9 及び図 9.2-2 に示す。

平成 16 年、17 年度保管試料の分析結果は、OC/EC 比が高い値を示し(平成 17 年、18 年度 DRI 分析結果、及び平成 13 年～16 年度 CHN 分析結果との比較)保管試料の汚染が推察さ DRI,CHN コーダーによる分析をほぼ同時期に実施している平成 18 年度結果が、比較検討に最も適しているものと判断された。

また②に示したアンダーセンエアサンプラ試料を用いた結果とは、以下に示す条件が異なる。

○粒径区分: アンダーセンは 2.1 μm 以下のステージの粒子の合計であり、S/SASS は 2.5 μm 以下の粒子。

○デニューダの有無: アンダーセンはデニューダ無し。S/SASS は有。

○捕集法: アンダーセンは衝突捕集(吸引流量 28.3L/min)。S/SASS はろ過捕集(吸引流量 6.7L/min)。

・ TC 濃度

平成 18 年度の結果について 3 地域の TC の CHN/DRI 比平均値は 1.40(0.62～4.68)となっている。また 3 地域の季節別 CHN/DRI 比平均値は 0.90～1.50 となっている。日別にみると上越市の結果では 6 日、日向市では 4 日、名古屋市では 1 日、DRI の値に対して CHN コーダーの値が 2 倍以上となっているケースが見られる。これは CHN コーダーの感度が DRI より低いため、低濃度の場合に両者の結果に差が生じやすく、低濃度地域である上越市、日向市にて顕著に現れたものと推察されるが、分析に用いた試料のばらつきにより生じたことなども原因として考えられる。図 9.2-2 に示すとおりデータのばらつきはあるものの、全体としては概ねアンダーセンエアサンプラによる結果と同様の傾向がみられた。

・ EC/TC 比

EC/TC 比についても、平成 18 年度の結果は、概ねアンダーセンエアサンプラによる結果と同様の傾向がみられており、CHN コーダーの方が DRI と比べて EC/TC 比が大きい。

○CHN EC/TC 比平均値:0.52(0.21～0.81)

○DRI EC/TC 比平均値:0.35(0.09～0.70)

平成 18 年度の結果について、3 地域の EC の CHN/DRI 比平均値は 1.96(0.54～7.84)となっている。また地域別の EC の CHN/DRI 比平均値は上越市 2.17(0.54～4.63)、名古屋市 1.34(0.77～3.06)、日向市 2.34(1.09～7.84)であり、EC については CHN コーダーの値が高い傾向がみられる。

表 9.2-3-9 CHN, DRI (18年度 日向市)

測定日		平成18年度 日向市旧日向保健所測定局											
		CHN($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				DRI($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				EC比		TC比	
		OC	EC	TC	EC/TC	OC	EC	TC	EC/TC	CHN/DRI	CHN/DRI		
春季	4月13日	2.1	4.3	6.4	0.67	1.8	3.1	4.9	0.63	1.40	1.32		
	4月14日	3.2	3.8	7.0	0.54	2.2	2.7	4.8	0.56	1.41	1.45		
	4月15日	2.1	2.4	4.5	0.53	0.5	1.0	1.5	0.67	2.41	3.04		
	4月16日	1.3	2.4	3.7	0.64	1.8	1.1	2.9	0.37	2.24	1.29		
	4月17日	1.1	2.9	4.0	0.72	2.1	1.4	3.6	0.40	1.99	1.12		
	4月18日	0.4	1.8	2.2	0.81	1.1	1.1	2.2	0.51	1.59	1.00		
	4月19日	0.8	1.9	2.7	0.72	1.6	1.0	2.7	0.38	1.89	1.01		
	4月20日	1.1	2.4	3.5	0.68	1.1	1.3	2.3	0.55	1.85	1.48		
	4月21日	1.6	2.6	4.2	0.62	2.4	1.3	3.7	0.35	2.00	1.13		
	4月22日	0.9	2.8	3.7	0.76	1.2	0.9	2.1	0.43	3.11	1.78		
	4月23日	0.5	1.0	1.5	0.65	0.7	0.9	1.5	0.57	1.11	0.98		
	4月24日	0.9	2.1	2.9	0.70	2.3	0.9	3.2	0.27	2.36	0.92		
	4月25日	1.5	4.2	5.7	0.74	3.9	1.9	5.8	0.32	2.23	0.97		
	4月26日	0.6	2.1	2.7	0.79	1.7	0.8	2.6	0.32	2.57	1.06		
	平均値	1.3	2.6	3.9	0.67	1.7	1.4	3.1	0.44	1.89	1.25		
	夏季	8月17日	3.2	8.2	11.4	0.72	2.3	5.3	7.7	0.70	1.54	1.49	
8月18日		1.5	1.3	2.7	0.46	0.9	0.6	1.5	0.42	2.01	1.84		
8月19日		1.5	2.8	4.3	0.65	1.6	1.0	2.5	0.38	2.86	1.69		
8月20日		1.6	1.7	3.3	0.52	0.9	0.2	1.1	0.22	7.10	3.00		
8月21日		1.4	1.4	2.9	0.50	0.8	0.4	1.2	0.33	3.67	2.45		
8月22日		2.4	1.8	4.2	0.43	2.3	0.5	2.8	0.19	3.34	1.48		
8月23日		2.0	1.6	3.7	0.45	1.8	0.9	2.8	0.33	1.79	1.33		
8月24日		2.0	3.1	5.1	0.61	3.0	1.1	4.1	0.28	2.69	1.23		
8月25日		2.7	4.1	6.8	0.60	3.9	1.5	5.3	0.28	2.80	1.28		
8月26日		1.4	1.7	3.1	0.56	1.0	0.2	1.2	0.19	7.84	2.63		
8月27日		3.0	1.2	4.1	0.28	2.0	0.2	2.2	0.09	5.85	1.85		
8月28日		1.8	1.6	3.4	0.48	1.7	0.5	2.2	0.24	3.21	1.57		
8月29日		2.1	1.8	3.9	0.46	2.3	0.9	3.2	0.28	2.00	1.21		
8月30日		1.5	2.3	3.8	0.61	2.4	1.5	3.9	0.39	1.55	0.99		
平均値		2.0	2.5	4.5	0.55	1.9	1.1	3.0	0.36	2.32	1.50		
秋季		11月6日	2.6	7.9	10.5	0.75	4.7	3.3	8.1	0.41	2.37	1.30	
	11月7日	4.5	13.5	18.0	0.75	11.2	8.9	20.0	0.44	1.52	0.90		
	11月8日	1.3	3.1	4.4	0.71	1.6	1.1	2.7	0.40	2.81	1.60		
	11月9日	2.0	4.5	6.6	0.69	2.9	1.7	4.6	0.36	2.73	1.43		
	11月10日	2.2	2.7	4.9	0.56	4.8	1.7	6.5	0.26	1.59	0.75		
	11月11日	2.0	7.6	9.6	0.79	3.1	4.3	7.4	0.59	1.75	1.30		
	11月12日	1.6	1.6	3.2	0.51	2.7	1.1	3.8	0.29	1.48	0.83		
	11月13日	3.5	4.6	8.0	0.57	4.0	2.4	6.4	0.37	1.90	1.25		
	11月14日	4.5	2.5	7.1	0.36	4.9	1.8	6.7	0.27	1.39	1.05		
	11月15日	1.4	0.6	1.9	0.30	1.1	0.4	1.5	0.24	1.62	1.33		
	11月16日	1.1	1.1	2.2	0.49	1.3	0.8	2.1	0.37	1.37	1.05		
	11月17日	1.7	1.4	3.0	0.46	1.2	0.4	1.6	0.27	3.16	1.86		
	11月18日	3.7	2.9	6.6	0.44	3.1	1.6	4.7	0.33	1.87	1.41		
	11月20日	2.6	2.8	5.5	0.52	4.1	1.5	5.6	0.28	1.82	0.97		
	平均値	2.5	4.1	6.5	0.62	3.6	2.2	5.8	0.38	1.83	1.12		
	冬季	1月15日	3.1	4.3	7.4	0.58	5.4	4.0	9.4	0.42	1.09	0.79	
1月16日		2.7	3.3	6.0	0.55	3.4	2.1	5.5	0.37	1.62	1.09		
1月17日		2.5	3.4	5.9	0.57	4.6	1.8	6.4	0.28	1.89	0.92		
1月18日		2.9	3.4	6.3	0.53	4.8	1.7	6.5	0.26	2.00	0.97		
1月19日		2.9	3.0	6.0	0.51	4.6	2.1	6.7	0.31	1.47	0.89		
1月20日		2.7	3.3	6.0	0.55	4.3	1.7	6.0	0.28	2.02	1.01		
1月21日		1.6	1.9	3.4	0.55	2.3	0.9	3.3	0.28	2.05	1.05		
1月22日		2.6	4.7	7.4	0.64	5.0	1.9	6.9	0.27	2.50	1.07		
1月23日		3.3	7.2	10.5	0.69	5.9	3.9	9.8	0.40	1.82	1.07		
1月24日		2.2	3.2	5.4	0.59	3.6	1.5	5.1	0.30	2.09	1.06		
1月25日		2.9	3.4	6.3	0.54	3.6	1.6	5.2	0.30	2.17	1.23		
1月26日		2.3	3.4	5.7	0.60	4.6	1.6	6.3	0.26	2.08	0.90		
1月27日		1.6	2.9	4.4	0.64	4.5	1.5	6.0	0.25	1.92	0.74		
1月28日		0.9	2.3	3.2	0.71	2.4	0.8	3.2	0.26	2.73	0.98		
平均値		2.4	3.6	6.0	0.59	4.2	1.9	6.2	0.31	1.84	0.97		

* CHNコーダー、DRIとも分析値が得られたもののみ掲載

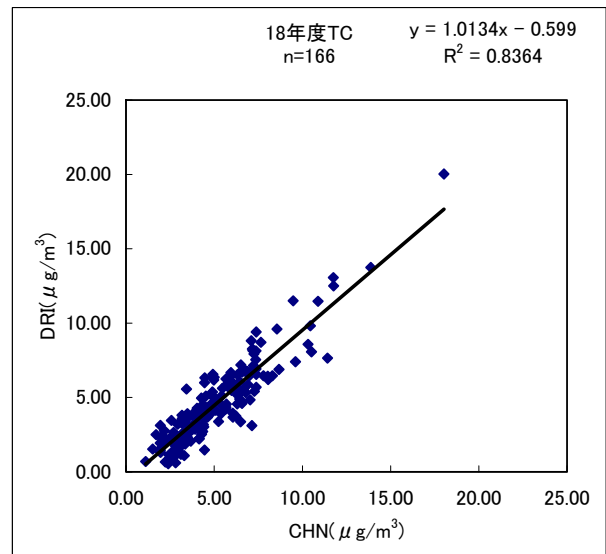
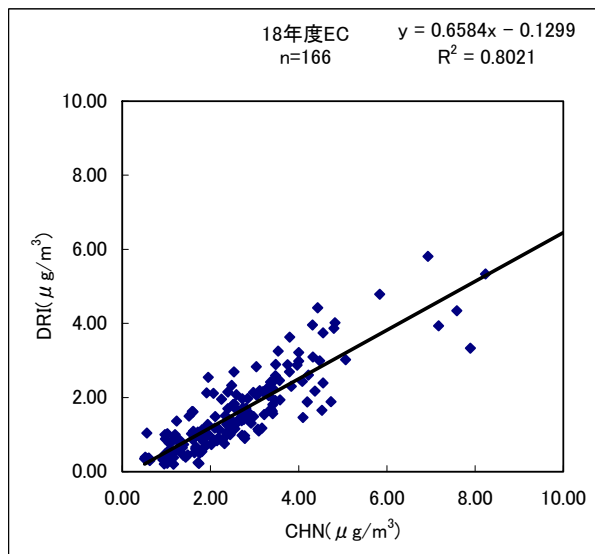
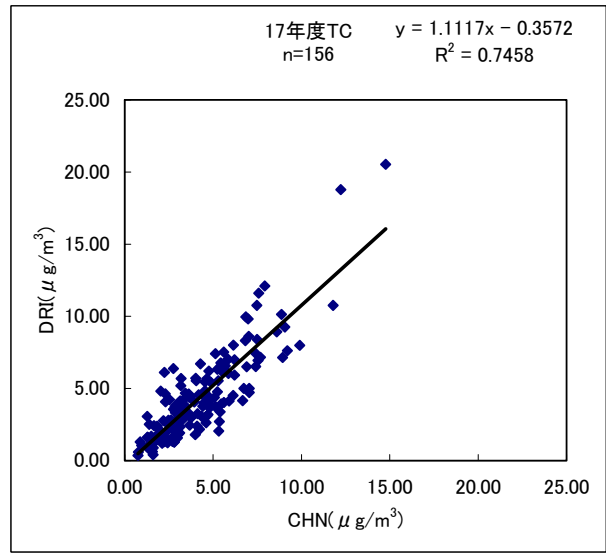
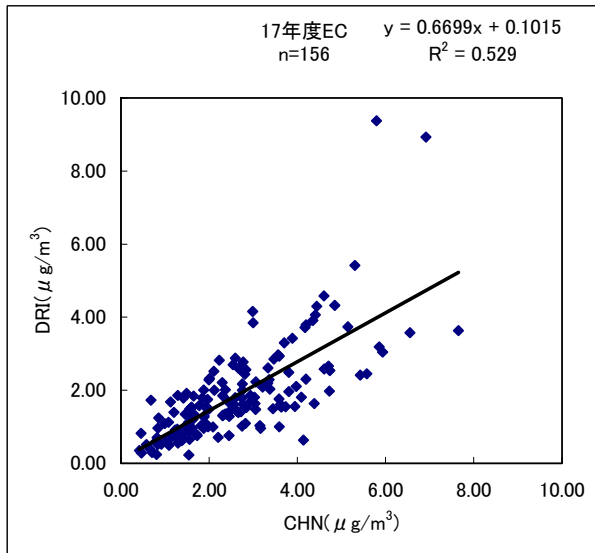
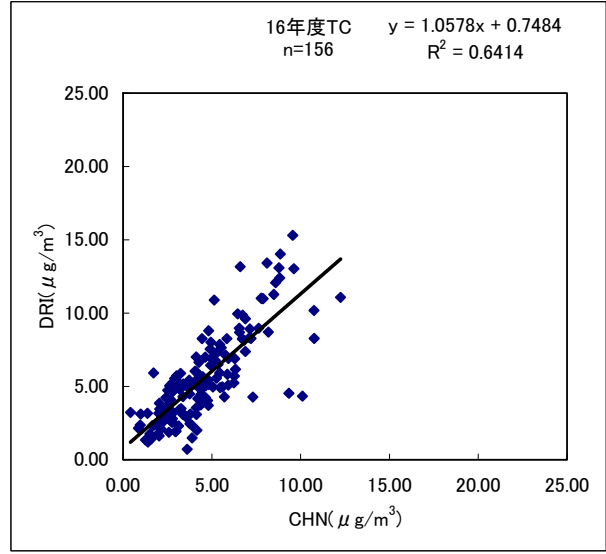
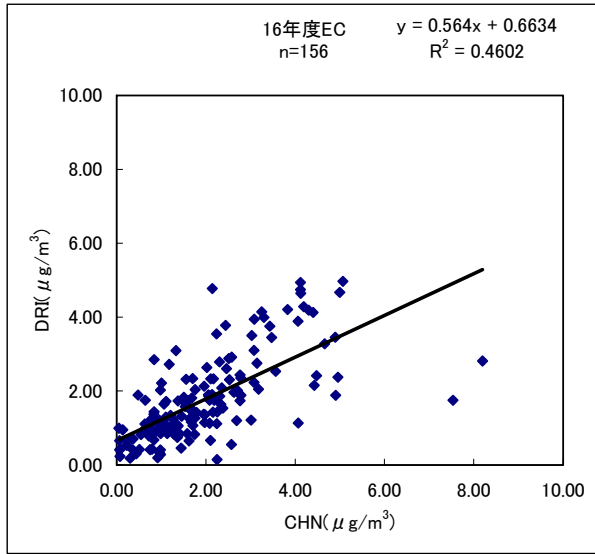


図9.2-2 CHN(熱分解法)とDRI(IMPROVE法)の相関
 (平成16年~18年度S/SASSサンプル試料)

④IMPROVE 法による Sunset Laboratory と DRI の分析装置の違いによる比較

(a)方法

同一サンプルを用いて、Sunset Laboratory（ムラタ計測器サービス所有）とDRI社（大阪府立大学所有）のCarbon AnalyzerでIMPROVE法による分析を行い、その結果を比較した。

なお、Sunset Laboratoryによる分析結果は環境省「ディーゼル排気粒子曝露評価検討調査」により得られた結果とし、DRIによる分析結果は同検討会委員である大阪府立大学産学官連携機構先端科学イノベーションセンター所長、溝畑 朗氏より提供頂いた。それぞれの分析条件は「平成18年度 微小粒子状物質等曝露影響調査報告書2【2】(2)調査方法」に示すとおりである。

(b)試料

環境省「ディーゼル排気粒子曝露評価検討調査」において平成14年度に得られた試料を分析に用いた。試料採取はアンダーセンエアサンプラを用いて行った。

(c)比較結果

分析比較結果を表 9.2-4-1, 表 9.2-4-2 及び図 9.2-3 に示す。

・ TC 濃度（微小粒子）

TC 濃度を比較すると、Sunset は DRI の 0.98～1.08 倍であり両者の差は小さく図 3 に示すとおり相関も良い。したがって分析機器による違いはほとんどないといえる。

・ EC/TC 比（微小粒子）

DRI の方が Sunset Laboratory と比べて EC/TC 比がやや大きい。EC 濃度を比較すると、Sunset は DRI の 0.71～1.04 倍で、やや DRI の方が高く、図 3 に示すとおり相関は良く傾きは 1 に近いが、切片があることから DRI の方が一定量高くなっている。透過光補正は反射光補正よりも有機炭素の炭化分の補正量を高くとる傾向があり、今回もその傾向が現れた結果であると考えられる。

表 9.2-4-1 Sunset Laboratory (IMPROVE 法) と DRI (IMPROVE 法) の分析結果 (1)

(単位: μg/m3)

01北海道札幌市西測定局										06千葉県市川市真間小学校測定局																																																								
Sunset Laboratory					DRI				EC比		TC比	Sunset Laboratory					DRI				EC比		TC比																																											
	OC	EC	TC	EC/TC	OC	EC	TC	EC/TC	Sunset/DRI	Sunset/DRI		OC	EC	TC	EC/TC	OC	EC	TC	EC/TC	Sunset/DRI	Sunset/DRI		OC	EC	TC	EC/TC	Sunset/DRI	Sunset/DRI																																						
粗大粒子 (2.1以上)	春	0.4	0.1	0.5	0.23	0.4	0.2	0.6	0.29	0.73	0.89	春	0.6	0.3	0.9	0.33	0.5	0.2	0.7	0.32	1.36	1.29	春	0.7	0.1	0.8	0.12	1.0	0.1	1.0	0.07	1.28	0.79	夏	0.4	0.0	0.5	0.07	0.5	0.1	0.5	0.12	0.48	0.85	秋	0.7	0.2	0.9	0.18	0.3	0.1	0.4	0.22	1.73	2.12	冬	0.4	0.1	0.6	0.25	0.4	0.2	0.6	0.31	0.83	1.02
	夏											夏											平均	0.5	0.1	0.6	0.19	0.4	0.1	0.5	0.24	0.92	1.16	平均	0.8	0.1	0.9	0.15	0.8	0.1	0.9	0.12	1.18	0.99																						
	秋											平均	0.8	0.1	0.9	0.15	0.8	0.1	0.9	0.12	1.18	0.99	粗大粒子 (2.1以下)	春	2.0	0.7	2.7	0.25	1.7	0.9	2.6	0.34	0.80	1.06	春	3.9	1.2	5.1	0.24	3.1	1.4	4.5	0.30	0.90	1.14																					
	冬											夏	1.9	1.2	3.1	0.40	2.2	1.6	3.8	0.42	0.76	0.81	夏	5.8	1.4	7.2	0.20	5.5	2.0	7.5	0.27	0.71	0.97	秋	3.0	1.0	3.9	0.24	2.9	1.0	4.0	0.25	0.95	1.00																						
	平均											平均	2.8	1.0	3.9	0.27	2.7	1.3	4.0	0.32	0.80	0.98	冬	4.5	1.3	5.8	0.22	3.8	1.8	5.5	0.32	0.74	1.04																																	
微小粒子 (2.1以下)	春	2.0	0.7	2.7	0.25	1.7	0.9	2.6	0.34	0.80	1.06	全粒径	春	2.4	0.8	3.3	0.25	2.1	1.0	3.2	0.33	0.79	1.03	春	6.0	1.5	7.4	0.20	5.6	1.9	7.4	0.25	0.80	1.00																																
	夏	1.9	1.2	3.1	0.40	2.2	1.6	3.8	0.42	0.76	0.81	夏	2.3	1.3	3.6	0.35	2.7	1.7	4.4	0.38	0.75	0.81	夏	6.5	1.5	8.0	0.19	6.4	2.1	8.5	0.24	0.73	0.95																																	
	秋	3.0	1.0	3.9	0.24	2.9	1.0	4.0	0.25	0.95	1.00	秋	3.7	1.1	4.8	0.23	3.3	1.1	4.4	0.25	1.02	1.10	秋	10.5	2.4	12.8	0.18	9.1	2.6	11.7	0.22	0.90	1.09																																	
	冬	4.5	1.3	5.8	0.22	3.8	1.8	5.5	0.32	0.74	1.04	冬	4.9	1.4	6.4	0.23	4.2	1.9	6.1	0.32	0.74	1.04	冬	6.0	1.5	7.4	0.20	5.6	1.9	7.4	0.25	0.80	1.00																																	
	平均	2.8	1.0	3.9	0.27	2.7	1.3	4.0	0.32	0.80	0.98	平均	3.3	1.2	4.5	0.26	3.1	1.4	4.5	0.32	0.81	1.00	平均	6.9	1.7	8.6	0.20	6.2	2.0	8.2	0.25	0.85	1.05																																	
02宮城県仙台市長町測定局										07東京都板橋区氷川測定局																																																								
04茨城県取手市取手市役所測定局										09大阪府守口市大日測定局																																																								
05埼玉県蓮田市蓮田測定局										10大阪府堺市金岡測定局																																																								
06千葉県市川市真間小学校測定局										09大阪府堺市大日測定局																																																								
07東京都板橋区氷川測定局										10大阪府堺市金岡測定局																																																								
08東京都台東区東上野測定局										10大阪府堺市金岡測定局																																																								
09大阪府堺市大日測定局										10大阪府堺市金岡測定局																																																								
10大阪府堺市金岡測定局										10大阪府堺市金岡測定局																																																								

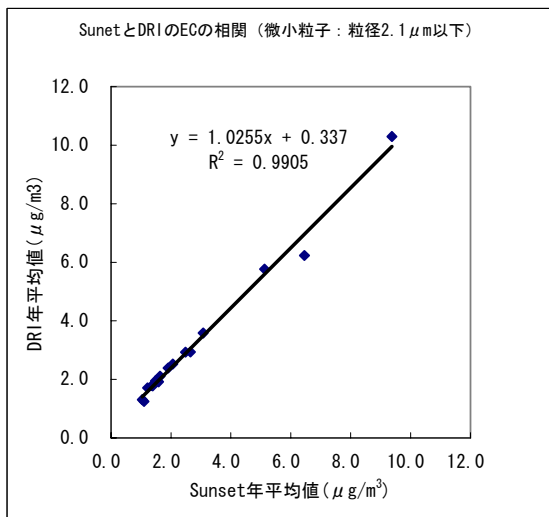
*OC : 有機炭素量、EC : 元素状炭素量、TC : 総炭素量

表 9.2-4-2 Sunset Laboratory (IMPROVE 法) と DRI (IMPROVE 法) の分析結果 (2)

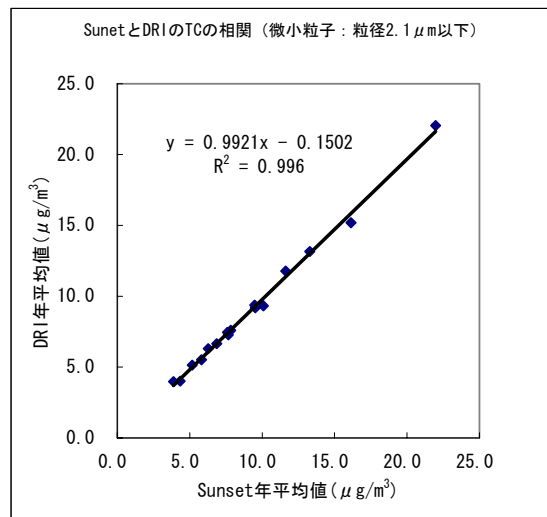
(単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

11兵庫県神戸市垂水測定局												16千葉県市川市塩浜体育館																									
Sunset Laboratory						DRI				EC比		TC比		Sunset Laboratory						DRI				EC比		TC比											
		OC	EC	TC	EC/TC	OC	EC	TC	EC/TC	Sunset/DRI	Sunset/DRI			OC	EC	TC	EC/TC	OC	EC	TC	EC/TC	Sunset/DRI	Sunset/DRI			OC	EC	TC	EC/TC	Sunset/DRI	Sunset/DRI						
粗大粒子 (2.1以上)	春	0.5	0.2	0.7	0.28	0.6	0.1	0.7	0.19	1.35	0.90			春	0.8	0.6	1.4	0.42	0.9	0.4	1.2	0.31	1.57	1.16			春	1.2	0.4	1.5	0.23	1.3	0.4	1.7	0.26	0.80	0.90
	夏	0.5	0.1	0.6	0.17	0.5	0.1	0.6	0.15	1.00	0.91			夏	1.3	0.2	1.5	0.16	1.2	0.4	1.5	0.24	0.67	1.00			夏	1.0	0.1	1.2	0.13	0.9	0.4	1.3	0.31	0.37	0.90
	秋	0.6	0.1	0.7	0.16	0.5	0.1	0.6	0.21	0.90	1.18			秋	1.0	0.1	1.2	0.13	0.9	0.4	1.3	0.31	0.37	0.90			秋	1.1	0.3	1.4	0.24	1.1	0.4	1.5	0.27	0.85	0.98
	冬	0.4	0.1	0.5	0.18	0.4	0.2	0.5	0.32	0.54	0.95			冬	5.7	4.2	9.9	0.42	4.5	4.8	9.3	0.52	0.88	1.07			冬	7.5	4.0	11.6	0.35	7.6	4.9	12.5	0.39	0.82	0.93
	平均	0.5	0.1	0.6	0.20	0.5	0.1	0.6	0.21	0.91	0.99			平均	8.2	5.1	13.3	0.39	7.4	5.8	13.2	0.44	0.89	1.01			平均	9.2	5.5	14.7	0.37	8.5	6.2	14.6	0.42	0.89	1.01
微小粒子 (2.1以下)	春	3.3	1.0	4.3	0.24	3.0	1.6	4.6	0.35	0.63	0.92			春	9.6	6.7	16.4	0.41	8.4	7.8	16.2	0.48	0.87	1.01			春	11.0	5.8	16.8	0.34	10.2	6.0	16.2	0.37	0.97	1.04
	夏	3.5	0.6	4.1	0.14	3.3	1.2	4.6	0.27	0.45	0.90			夏	11.0	7.4	18.4	0.40	10.2	6.1	16.3	0.37	1.21	1.13			夏	10.8	7.1	17.9	0.40	9.7	8.2	17.9	0.46	0.86	1.00
	秋	4.7	1.8	6.5	0.28	3.8	1.9	5.7	0.33	0.99	1.15			秋	11.0	7.4	18.4	0.40	10.2	6.1	16.3	0.37	1.21	1.13			秋	11.0	7.4	18.4	0.40	10.2	6.1	16.3	0.37	1.21	1.13
	冬	4.3	1.5	5.8	0.25	3.6	2.1	5.7	0.37	0.69	1.02			冬	9.8	5.7	15.5	0.37	8.6	6.6	15.3	0.43	0.86	1.01			冬	10.8	6.2	17.0	0.37	9.5	7.2	16.7	0.43	0.87	1.02
	平均	3.9	1.2	5.2	0.24	3.4	1.7	5.1	0.33	0.71	1.01			平均	9.7	6.5	16.1	0.40	9.0	6.2	15.2	0.41	1.04	1.06			平均	10.9	6.9	17.8	0.39	10.2	6.6	16.8	0.39	1.04	1.06
全粒径	春	3.7	1.2	4.9	0.24	3.6	1.7	5.3	0.32	0.68	0.92			春	6.5	4.8	11.3	0.42	5.3	5.2	10.5	0.49	0.93	1.08			春	10.8	7.1	17.9	0.40	9.7	8.2	17.9	0.46	0.86	1.00
	夏	4.0	0.7	4.7	0.14	3.9	1.3	5.2	0.26	0.49	0.90			夏	11.0	7.4	18.4	0.40	10.2	6.1	16.3	0.37	1.21	1.13			夏	11.0	7.4	18.4	0.40	10.2	6.1	16.3	0.37	1.21	1.13
	秋	5.3	2.0	7.2	0.27	4.3	2.0	6.3	0.32	0.98	1.15			秋	9.8	5.7	15.5	0.37	8.6	6.6	15.3	0.43	0.86	1.01			秋	11.0	7.4	18.4	0.40	10.2	6.1	16.3	0.37	1.21	1.13
	冬	4.8	1.6	6.3	0.25	3.9	2.3	6.3	0.37	0.68	1.01			冬	10.8	6.2	17.0	0.37	9.5	7.2	16.7	0.43	0.87	1.02			冬	10.8	6.2	17.0	0.37	9.5	7.2	16.7	0.43	0.87	1.02
	平均	4.5	1.3	5.8	0.23	3.9	1.8	5.8	0.32	0.73	1.00			平均	9.2	5.5	14.7	0.37	8.5	6.2	14.6	0.42	0.89	1.01			平均	10.9	6.9	17.8	0.39	10.2	6.6	16.8	0.39	1.04	1.06

*OC : 有機炭素量、EC : 元素状炭素量、TC : 総炭素量



< EC >



< TC >

図 9.2-3 Sunset Laboratory (IMPROVE 法) と DRI (IMPROVE 法) の相関

(5) まとめ

①CHN コーダーは EC が過大評価されている。

EC 濃度を比較すると、CHN コーダーは Sunset Laboratory (以下「Sunset」という) の 1.14 倍、DRI の 1.70~2.95 倍である (アンダーセンサンプルの結果。特異データを除く)。これは、レーザー光補正により、これまで CHN コーダーでは炭化して EC として分類されていた OC が本来の OC として検出された結果であり、CHN コーダーは EC が過大評価されているといえる (S/SASS の結果も同傾向を示している)。

②熱分解法と IMPROVE 法の TC 濃度の差はほとんどない。

TC 濃度は CHN コーダーが Sunset の 0.92 倍であり両者の差はほとんどないといえる。また、CHN コーダーは DRI のおよそ 1.0~1.27 倍 (アンダーセンサンプラによる試料の結果。特異データを除く) であり、両者の相関も良いことから差はほとんどない。したがって、熱分解法と IMPROVE 法の TC 濃度の差はほとんどないといえる (S/SASS の結果も同傾向を示している)。

③IMPROVE 法での Sunset と DRI の分析装置による差。

EC 濃度を比較すると、Sunset は DRI の 0.71~1.04 倍で、やや DRI の方が高くなっているものの両者の相関は良い。また、TC 濃度を比較すると、Sunset は DRI の 0.98~1.08 倍であり両者の差は小さく相関も良い。

透過光補正は反射光補正よりも有機炭素の炭化分の補正量を高くする傾向があり、若干だが補正法の違いによる差がみられる。

10. 参考資料

- 1 Environmental Protection Agency (EPA) . Review of the National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter. Policy Assessment of Scientific and Technical Information OAQPS Staff Paper. 2005; EPA-452/R-05-005a December: 2.3.1 Particle Mass Measurement Methods(2-15)
- 2 VISIBILITY MONITORING GUIDANCE EPA-454/R-99-003 June 1999
- 3 関口陽子,鈴木隆弘,渡辺一夫. 無機陰イオンと有機酸の一斉分析: 溶離液ジェネレータを用いたイオンクロマトグラフィーに関する研究. PDA Journal of GMP and Validation in Japan .2003; Vol.5,No.2: 96-101
http://www.jstage.jst.go.jp/article/pda/5/2/5_96/_article/-char/ja
- 4 高橋隆子. (招待講演) 新世代の元素分析テクノロジー—ICP-MS の最新技術—. 神奈川県産学公交流研究発表会要旨集平成 13 年 10 月 17 日 (水) 口頭発表の部、化学分析.2001
<http://kanagawa-iri.go.jp/kitri/kouhou/program/H13/H13prog/13-3.html>
- 5 敷野修,本多和人,大橋和夫. ICP-DRC-MS 法の原理・特徴及び WEEE, RoHS のアプリケーション. 神奈川県産学公交流研究発表会要旨集平成 16 年 10 月 22 日 (金) ポスターセッションの部、分析技術.2004
<http://kanagawa-iri.go.jp/kitri/kouhou/program/H16/p1022.html>
- 6 千賀暢子. ICP-MS による 29 元素同時定量. 和歌山市衛生研究所報. 2001.02; 第 13 号: 78-82
http://www.city.wakayama.wakayama.jp/menu_1/gyousei/eiken/r13.htm
- 7 安部隆司,佐々木和明,高橋悟,齋藤憲光. コリジョン型 ICP-MS による環境水中の金属分析への適応性. 岩手県環境研センター年報. 2001; 1: 125-127
<http://www.pref.iwate.jp/~hp1353/kenkyu/index.html>
- 8 永井享治. クリーンルームの新設と新型 ICP 質量分析計の導入. 東亜合成研究年報. 2004; 7 号: 50-53
http://www.toagosei.co.jp/company/develop/trend/No7/no7_10.pdf
- 9 宮本展行,木野善夫,宇治田正則. マイクロウェーブ分解装置を用いた ICP-MS による醤油中ヒ素の定量. 和歌山市衛生研究所報. 2001.02; 第 13 号: 51-55
http://www.city.wakayama.wakayama.jp/menu_1/gyousei/eiken/r13.htm
- 10 ICP-MS による超微量及び微量試料の分析. (株) ニッテクリサーチ HP.テクニカルレポート.P-9901
http://www.nittech.co.jp/icp_ms/P9901.html
- 11 超微量分析のための前処理技術～イオン交換分離 ICP/MS による超微量分析～. (株) ニッテクリサーチ HP. テクニカルレポート、P-0001.
http://www.nittech.co.jp/icp_ms2/P0001.html
- 12 LC/MS を用いた化学物質分析法開発マニュアル.保健・化学物質対策、化学物質の環境中での残留実態の状況、LC/MS を用いた化学物質分析法開発マニュアル. 2004.04. 環境省 HP
<http://www.env.go.jp/chemi/anzen/lcms>
- 13 原子力百科事典 ATOMICA. 原子力図書館げんしろう HP
<http://mext-atm.jst.go.jp/atomica/>
- 14 study、重金属の機器分析.pdf.重金属の機器分析. MARUMO LABO HP
<http://staff.aist.go.jp/k.marumo/siryu.html>
- 15 中村優,伊瀬洋昭,白井忠. PIXE を用いる浮遊粒子状物質モニタリングシステムの開発. 東京都立産業技術研究所研究報告. 2000; 第 3 号: 129-130
<http://www.iri-tokyo.jp/publish/report/12/PaperJ.htm>
- 16 化学性状分析法の開発 (PIXE 法、X 線吸収法、薄膜法) . 京都大学大学院エネルギー科学研究科笠原研究室 HP.
<http://web.archive.org/web/20040505071004/aerosol.energy.kyoto-u.ac.jp/~pub/chemi/theme/pixe/newpage1.htm>
- 17 石井慶造. PIXE 分析法の基礎. NMCC 共同利用研究成果報文集. 1995; 3. イオン加速器株式会社 HP

- http://www.pixe.co.jp/basic_frame.htm
- 18 石井慶造. 加速器を用いた元素分析技術 (PIXE 法) の利用と原子力工学の応用の普及. これまでの原子力長期計画、原子力研究、開発及び利用に関する長期計画 (平成 12 年)、長期計画策定会議・分科会、第四分科会 (未来を拓く先端的研究開発)、1999/11/29 第四分科会 (第 3 回) 議事次第、長期計画策定会議第四分科会(第 3 回)議事次第 配布資料 6. 内閣府原子力委員会 HP
<http://aec.jst.go.jp/jicst/NC/tyoki/bunka4/siryo3/siryo6.htm>
- 19 斉藤勝美,世良耕一郎,ニッ川章二,北川政行. 石英繊維フィルターに捕集された大気粉じんの PIXE 法による多元素分析. NMCC 共同利用研究成果報文集. 2003; 11: 334-339. (社)日本アイソトープ協会 HP
<http://www.accessone.co.jp/nmcc/japanese/1-4-1.pdf>
- 20 世良耕一郎. (教育講演) PIXE 報で定量分析可能な試料—PIXE 全国共同利用 10 年の歩み—.NMCC 共同利用研究成果報文集. 2002; 10: 304-323. (社)日本アイソトープ協会 HP
<http://www.jrias.or.jp/index.cfm/6,1595,107,156,html>
- 21 資料室、特許電子図書館 (IPDL). 特許庁 HP.
<http://www.jpo.go.jp/shiryuu/index.htm>
- 22 特許電子図書館(IPDL). (独)工業所有権情報・研修館 HP
<http://www.ipdl.ncipi.go.jp/homepg.ipdl>
- 23 熊谷貴美代,田子博,飯島明宏,坂本和彦. 大気中粒子状物質の炭素成分分析に関する検討. 調査研究、一般研究、平成 16 年度一般研究課題一覧群馬県衛生環境研究所 HP
<http://www.pref.gunma.jp/c/02/eikanken/ippan.htm>
- 24 熊谷哲. 環境分析論. 研究、教員組織と研究紹介、熊谷哲、環境分析研究室、電子ゼミの記録
オンライン教科書環境分析論. 環境分析研究室(熊谷研究室)HP
<http://www.shse.u-hyogo.ac.jp/kumagai/>
- 25 分析機器の手引き、ラボ用分析機器. (社)日本分析機器工業会 HP
<http://www.jaima.or.jp/tebiki/index.htm>