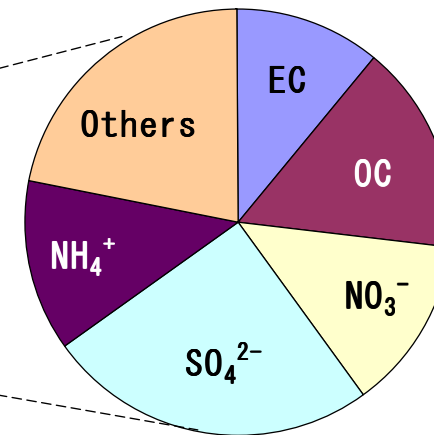
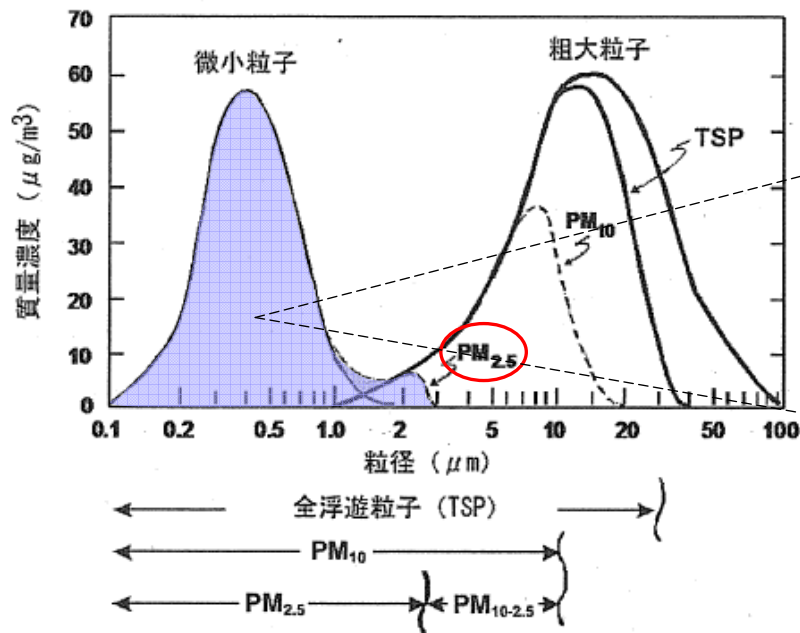


微小粒子状物質 (PM2.5) の 成分分析について

ムラタ計測器サービス株式会社
吉村 卓弥

PM2.5とは

- 大気中の粒子状物質 (Particulate Matter)のうち、粒径 2.5 μm 以下の小さなものを微小粒子状物質 (PM2.5) という。
- さまざまな成分で構成される混合物
- 主に人為起源の微小粒子



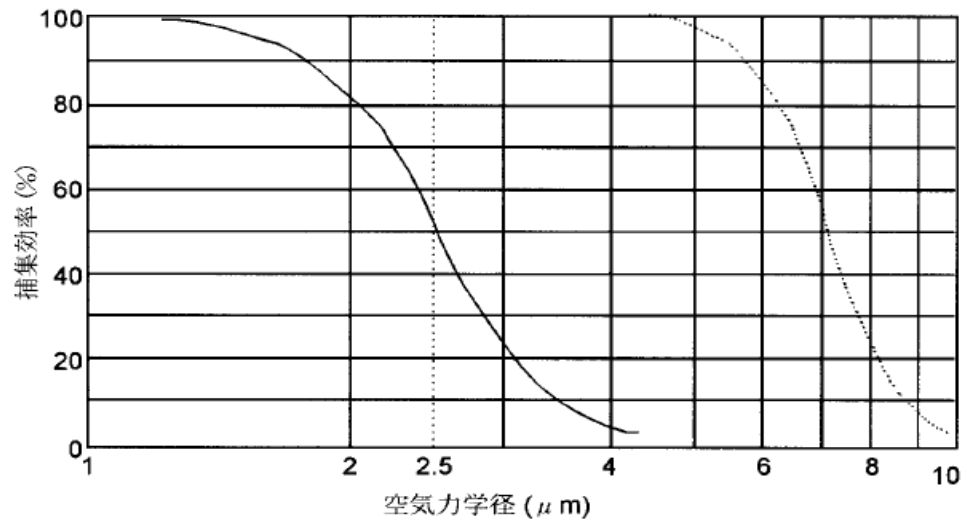
PM2.5の成分組成 (例)

環境大気中粒子状物質の粒径分布 (PM2.5, PM10)

出典：環境省資料

PM_{2.5}とは

- 粗大粒子も一部含まれる(2.5 μm 50%カット)
 - 粒径2.5 μm の粒子を捕集効率50%で捕集するものなので、粗大粒子も一部含まれる。
 - SPM(10 μm 100%カット)は10 μm より大きい粒子を100%カットしたもの。

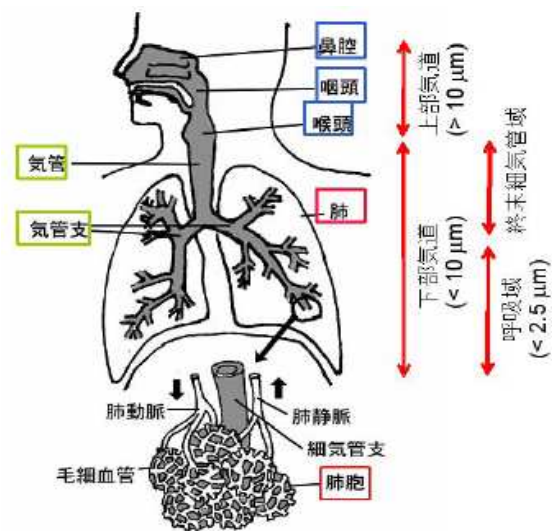


PM_{2.5}とSPMの捕集効率曲線

PM2.5とは

●PM2.5の特徴

- ・SPMより粒径が小さいため
呼吸器系の奥深くまで入りやすい。
- ・粒子表面に様々な**有害な成分**が
吸収・吸着。
- ・**健康への影響**が懸念される。



人の呼吸器と粒子の沈着領域（概念図）

出典：国立環境研究所資料

PM2.5とは

●環境基準の設定（平成21年9月）

PM2.5の環境基準

	指標	環境基準値
長期基準	年平均値	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下
短期基準	日平均値の 年間98パーセンタイル値	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下

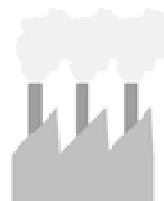
PM2.5の主な発生源と組成

● 主な発生源

◎ 人為起源

固定発生源

工場・事業所、家庭等



移動発生源

自動車、船舶、航空機、建設機械等



◎ 自然起源

土壌粒子、海塩粒子、火山噴煙等

◎ 分類しにくいもの

野焼き、タイヤ粉じん、道路粉じん等

参考資料：環境省資料

PM2.5の主な発生源と組成

●一次粒子と二次生成粒子

◎一次粒子（直接排出）

- ・主に人為的な燃焼過程で生成
⇒**元素状炭素及び有機炭素**
- ・燃料・原料中の不純物、
機械的作用でできる人為起源の粉じん、
自然起源の粉じん等
⇒**重金属類及び金属イオン**

◎二次生成粒子（大気中で生成）

- ・固定発生源、火山等からのSO₂より生成 ⇒**硫酸塩**
- ・NO_x等より生成 ⇒**硝酸塩**
- ・自然起源のNH₃等より生成 ⇒**アンモニウム塩**
- ・人為起源・自然起源のVOC等より生成 ⇒**有機炭素**

●国外からの移流

- ・土壌粒子(黄砂)、**硫酸塩**等



参考資料：環境省資料

PM2.5の主な発生源と組成

- PM2.5の発生源や生成過程は様々。
- PM2.5を構成する化学成分の組成は粒径（微小粒子、粗大粒子）ごとに著しく異なる。



汚染実態や健康影響を明らかにしていくためには、PM2.5に加えて粒径別の質量濃度の測定と成分分析を実施していくことが重要。



PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

- ・「大防法に基づく大気汚染状況の常時監視に関する事務処理基準」（平成22年3月）にガイドラインに基づく成分分析の実施が盛り込まれた。
- ・地方公共団体によるPM_{2.5}の測定・分析が求められている。

●成分分析ガイドライン（平成23年7月）の目的

○質量濃度の測定

環境基準の達成状況の把握（事務処理基準）

○成分分析の実施

PM_{2.5}対策の推進

- ・ PM_{2.5}及びその前駆物質の大気中の挙動等の科学的知見の集積
- ・ PM_{2.5}の発生源寄与割合の推計に資する
- ・ 健康影響調査に資する知見の充実
- ・ シミュレーションモデルの構築及び検証への寄与
- ・ 発生源の経年的な推移や対策の効果の検証に関する知見の集積

PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●調査項目

調査を実施することが重要な調査項目

調査項目	物質
イオン成分	硫酸イオンSO ₄ ²⁻ 、硝酸イオンNO ₃ ⁻ 、塩化物イオンCl ⁻ 、ナトリウムイオンNa ⁺ 、カリウムイオンK ⁺ 、カルシウムイオンCa ²⁺ 、マグネシウムイオンMg ²⁺ 、アンモニウムイオンNH ₄ ⁺ 等
無機元素成分	ナトリウムNa、アルミニウムAl、ケイ素Si*、カリウムK、カルシウムCa、スカンジウムSc、チタンTi*、バナジウムV、クロムCr、マンガンMn*、鉄Fe、コバルトCo*、ニッケルNi、銅Cu*、亜鉛Zn、ヒ素As、セレンSe*、ルビジウムRb*、モリブデンMo*、アンチモンSb、セシウムCs*、バリウムBa*、ランタンLa*、セリウムCe*、サマリウムSm*、ハフニウムHf*、タングステンW*、タンタルTa*、トリウムTh*、鉛Pb等（*：実施が望まれる実施推奨項目）
炭素成分	有機炭素（OC1、OC2、OC3、OC4）、元素状炭素（EC1、EC2、EC3）及び炭素補正值（OCpyro）
質量濃度	—

成分の分析結果から、それぞれの成分の主な発生源に関する情報を基に、発生源の寄与割合を推察。

(主な発生源)	(物質名)
土壌	… アルミニウム、カルシウム 等
石油燃焼	… バナジウム、ニッケル 等
石炭燃焼	… 鉄、アルミニウム、ヒ素 等
セメント工業	… カルシウム 等
ディーゼル車	… EC、OC 等



PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●調査項目

可能な限り調査を実施することが望ましい調査項目

- 多環芳香族炭化水素 (PAH)
- レボグルコサン
- 水溶性有機炭素 (WSOC)
- ガス成分

PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●調査項目の選定

可能な限り調査を実施することが望ましい調査項目の主な発生源

(主な発生源等)	(物質名)
石油燃焼	… PAH 等
バイオマス燃焼	… PAH、レボグルコサン 等
二次生成	… WSOC 等

例えば、レボグルコサンはバイオマス燃焼の指標となる成分

※野焼きが多い地域では、レボグルコサンの成分分析を実施することが、その地域の発生源対策の検討にあたっては重要。

※地域の実情に合った調査項目を選定する。

PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●分析手法

調査を実施することが重要な調査項目

調査項目	分析方法	フィルタ	出典
イオン成分	イオンクロマトグラフ法	PTFE 石英繊維	PM _{2.5} 測定方法暫定マニュアル改定版 (平成19年7月)
無機元素成分	ICP-MS法 又は 蛍光X線法	PTFE	PM _{2.5} 測定方法暫定マニュアル改定版 (平成19年7月)
炭素成分	サーマルオプティカル・リフレクタンス法 (IMPROVEプロトコル)	石英繊維	PM _{2.5} 測定方法暫定マニュアル改定版 (平成19年7月)
質量濃度	標準測定法(フィルタ法)が望ましい。	PTFE	環境大気常時監視マニュアル 第6版 (平成22年3月)



エネルギー分散型
蛍光X線分析装置



炭素分析計 (DRI)



クリーンルーム
(秤量室)



秤量用電子天秤
(感量0.1 μg)

PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●無機元素成分の分析方法の選定

○ICP-MS法

前処理が煩雑、コンタミの懸念

Siは分析不可

○蛍光X線法

前処理不要、非破壊分析

Siが分析可能



エネルギー分散型
蛍光X線分析装置

PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●質量濃度の測定について

○標準測定法

温度 $21.5 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $35 \pm 5\%$ で
24時間以上コンディショニングした後、
 $1 \mu\text{g}$ 感量の電子天秤で秤量を実施。



クリーンルーム
(秤量室)



秤量用電子天秤
(感量 $0.1 \mu\text{g}$)

PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●分析方法

可能な限り調査を実施することが望ましい調査項目

調査項目	分析方法	出典
多環芳香族炭化水素 (PAH)	HPLC法 又は GC-MS法	PM _{2.5} 測定方法暫定マニュアル改定版 (平成19年7月)
レボグルコサン	未規定 (GC-MS法?)	(今後環境省が定める成分分析に係るマニュアル)
水溶性有機炭素 (WSOC)	未規定	(今後環境省が定める成分分析に係るマニュアル)
ガス成分	未規定	(今後環境省が定める成分分析に係るマニュアル)

PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●フィルタについて

調査項目	フィルタ
イオン成分	PTFE 又は 石英繊維
無機元素成分	PTFE
炭素成分	石英繊維
質量濃度	PTFE

※フィルタは新品のブランクが高い場合がある。

濃度の低い日や、濃度の低い地域の分析を行う場合は影響が大きいため、事前にチェックしてブランクをできるだけ低減しておくことが重要。

※調査項目が多い場合は、フィルタを分割してそれぞれの分析を行うため、使用できるフィルタの量が少なくなるので、場合によってはサンプルの追加が必要。

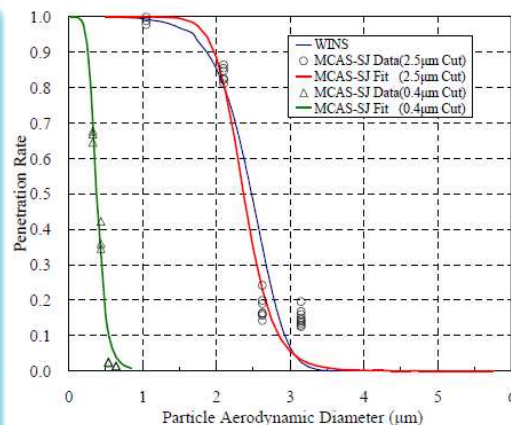
PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●試料採取

分粒装置が暫定マニュアルの規定に基づくサンプラとする。

○サンプラの例

MCAS-SJ(弊社製) :
カスケードインパクト方式



分粒装置の分粒特性

※分粒装置は暫定マニュアルに準拠

※質量濃度測定用及び成分分析用サンプラ

FRM Model 2000 :
WINSインパクト方式



※分粒装置は米国の連邦標準法 (Federal Reference Method : FRM) 認定

※米国では質量濃度測定用サンプラ

成分分析に適した試料を得る事を目的とした 新型サンプラ（MCAS-SJ）の開発

●MCAS-SJの特徴

- 多くの捕集量を確保することで、
分析精度の向上に寄与（流量：30L/min）
- SPMとPM_{2.5}を同時に採取
- 均一な捕集面により分析精度の向上に寄与
- インパクトオイルを使用しない
質量濃度及び成分分析用サンプラ
- 2経路捕集により省スペース化、
コスト低減に寄与

●MCAS-SJAを新開発

オートチェンジャーにより
フィルタを自動交換



MCAS-SJ

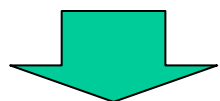


MCAS-SJA
(オートチェンジャー)

蛍光X線分析法による多元素分析の例

●FRM Model 2000試料とMCAS-SJ試料の分析結果の比較

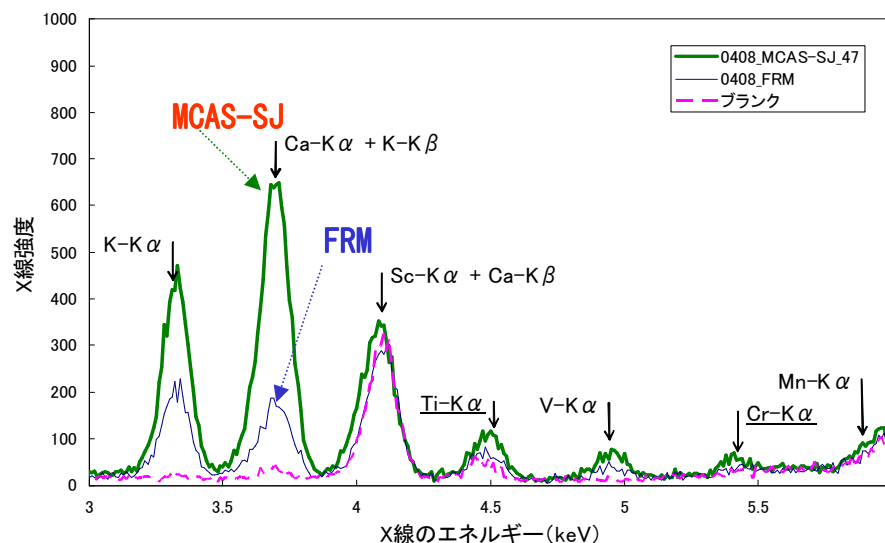
十分な捕集量を確保することで、分析精度の向上に寄与



MCAS-SJを使用することで、定量下限値が低下し、定量可能な元素が増加。

◎Ti, Cr, Ni, Cu, As, Pb

- FRM Model 2000試料 : 定量不可
- MCAS-SJ試料 : 定量可能



蛍光X線スペクトルの比較
(二次ターゲット : Fe)



PM_{2.5}の成分分析ガイドライン

●分析方法及びサンプラの選定に当たって

分析方法、サンプラ等の選定は成分分析の目的や必要とされる試料量、分析精度等を念頭に、計画段階で十分に検討することが重要。



まとめ

- PM2.5の実態把握には、成分組成の把握が重要となる。
- 「成分分析ガイドライン」に基づき、地方公共団体が、成分分析と質量濃度の測定を行う。
- 成分分析に適する試料が得られる新型サンプラを開発し、その性能を確認した。
- 分析方法、サンプラ等の選定は成分分析の目的や必要とされる試料量、分析精度等を念頭に、測定計画を検討することが重要。