

〈特集〉

大気環境における PM2.5 計測技術

水野 裕介

(株)堀場製作所 エナジーシステム計測開発部

(〒601-8510 京都市南区吉祥院宮の東町2番地 E-mail: yusuke.mizuno@horiba.com)

概要

アジア諸国では、経済発展に伴う様々な環境汚染に直面しています。近年注目されている PM2.5 などの大気汚染問題は、国境を越えた広域的な問題であることから、アジア諸国の共通課題として認識されており、政府間で協力体制の強化が図られています。本稿ではこれら問題を解決するため、現在 PM2.5 の自動分析装置として広く使用されている β 線吸収法を中心とした計測技術について紹介を行います。

キーワード：PM2.5, 連続測定, 発生源対策

原稿受付 2014.12.10

EICA: 19(4) 63-66

1. はじめに

“公害”という言葉が使われなくなった昨今、大気中の一酸化炭素 (CO) 二酸化硫黄 (SO₂) などに代表される大気汚染物質の大気中濃度は確かに減少している一方で、光化学オキシダント濃度は、少しではあるが増加の傾向にある。また、2009年に環境基準が設定された微小粒子状物質 (以後は PM2.5 と表記) に関しては、環境監視網が整備されつつあるが、平成24年度において環境基準達成率¹⁾が、一般環境大気測定局では 43.3%、自動車排出ガス測定局では 33.3%と、その効果的な対策が求められている。持続的に成長可能な循環型社会を構築していく上で大気環境問題は、日本のみならず地球規模で解決しなければならない大きな課題の一つである。大気測定においてはごみ焼却、電力発電などの固定発生源からの排出ガスの測定とは異なり、測定対象物質の濃度は大気拡散され一般的に低い。そのため大気成分の測定には高感度で安定した測定が要求される。本稿では PM2.5 モニタリングの中でも、大気中の PM2.5 質量濃度自動分析装置に関する計測技術について紹介を行う。

2. 粒子の分類

大気中には様々な粒子が存在する。日本においては、大気汚染防止法や環境基準などによってその対象を定義しており、その一覧表を **Table 1** に示す。

1973年に環境基準として、大気中に浮遊する粒子のうちその粒径が 10 μm 以下の粒子を浮遊粒子状物質 (Suspended Particulate Matter: SPM (以後は SPM と表記))

Table 1 粒子の分類

| 発生源 | 説明 |
|---------|---|
| ばいじん | 燃料その他の物の燃焼又は熱源として電気の仕様に伴い発生する物質 (すす) 大気汚染防止法では、ばい煙の1つとして指定されている。 |
| 粉じん | 物の破碎や堆積等により発生し、または飛散する物質 |
| 粒子状物質 | 環境中に存在する固体や液体の粒子。大気汚染防止法では、自動車排出ガスの項目として指定されている。 |
| 2次生成粒子 | ガス状物質が太陽光などにより大気中で光化学反応により粒子化した粒子状物質 |
| 浮遊粒子状物質 | 大気中に浮遊する粒子状物質であって、粒径が 10 μm より大きい粒子を除去した後に採取される粒子 |
| 微小粒子状物質 | 大気中に浮遊する粒子状物質であって、粒径が 2.5 μm の粒子を 50% の割合で分離できる分粒装置を用いて、より粒径の大きい粒子を除去した後に採取される粒子 |

を設定した。その発生源は、自然由来であれば、海水などから発生する海塩粒子や風などによって舞い上がった黄砂に代表される土壌粒子である。人為由来であれば、工場や自動車などから排出される煤などがその代表例である。特に自動車においては、燃焼噴射方式の改善や開発、DPF (ディーゼル微粒子フィルター) の開発など、工場においては、燃焼温度の最適化や電気集じん装置の設置などの様々な対策により、平成24年度には環境基準達成率が一般環境大気測定局・自動車排出ガス測定局ともに 99.7% と改善されてきている。その一方で、特に粒径が 2.5 μm 以下の微小粒子状物質 (以後は PM2.5 と表記) は、より肺の奥まで入り込み循環器系や呼吸器系への影響があることから、2009年に環境基準として設定され、浮遊粒子状物質と同様に常時監視が行われている。以下に粒子状物質

の環境基準値を **Table 2** に示す。

Table 2 環境基準

| 環境基準 | 1 時間値 | 1 日平均値 | 年平均値 |
|-------|------------------------|------------------------|----------------------|
| SPM | 0.20 mg/m ³ | 0.10 mg/m ³ | — |
| PM2.5 | — | 35 μg/m ³ | 15 μg/m ³ |

3. PM2.5 質量濃度測定

3.1 PM2.5 連続測定の必要性

環境基準での PM2.5 の測定値は、年間の日平均値有効測定日[†]の測定値の低い方から 98% に相当する日平均値が、35 μg/m³ 以下であり、かつ年平均値が 15 μg/m³ 以下となっている。その測定方法として、1) ろ過捕集による質量濃度測定方法、2) ろ過捕集方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られると認められる自動測定機とされている。しかし、環境基準による長期的評価を行うためには、年間測定時間が 6000 時間以上であることが必要であり、日数にすると 250 日以上有効測定日となる。1) で挙げられているろ過捕集法（標準測定法）とは、JIS Z 8851 大気中の PM2.5 測定用サンプラーに記載されている条件を満たした装置を使用する。その原理は、一定流量で大気中の粒子状物質を吸引し、分粒装置を用いて 2.5 μm 以下の粒子のみをフィルターに捕集する。捕集したフィルターは、恒温恒湿 (21.5±1.5℃, 35±5%) の条件で調湿を行った後、天秤で捕集前と捕集後の質量を求めて、捕集期間中の試料吸引量から質量濃度を算出する。常時監視における捕集時刻は、0 時から 24 時とされているが、自動測定機との等価性を評価する試験や研究などで行う際はこの限りではない。このように、測定の手間を考えると、現実的には PM2.5 の測定には自動測定機による連続測定が不可欠となってくる。

3.2 自動測定機が満たすべき基本的条件

先に説明したように自動測定機は、ろ過捕集方法による測定結果と等価な値が得られなければならない。その自動測定機として必要とされる条件としては、以下が主に挙げられている。

- ・標準測定法（ろ過捕集法）と並行測定試験において良好な直線的関係を有すること、及び両者の測定値の差が一定の範囲にあること。
- ・分粒装置の特性は 50% カットオフ径が 2.5 μm であること。その性能としては、JIS Z 8851 で規定されているように 50% 分粒径が 2.5±0.2 μm,

80% 分粒径に対する 20% 分粒径の比で規定する傾きが 1.5 以下を満たすこと。分粒装置を有しないものは、同等の性能を有すること。

- ・測定濃度範囲は日平均値として 2~200 μg/m³ が測定可能であること。
- ・分粒装置から粒子捕集部までの距離が 1.5 m 以下、試料大気導入口の高さは地上から 3~10 m 以内。
- ・相対湿度の変化による質量濃度変化を抑制する機能を有することが望ましい。

特に相対湿度の変化による質量濃度変化は、SPM に比べて質量濃度が低く、またその主要成分が、ガス状物質が光化学反応によって粒子化した 2 次粒子と呼ばれる粒子状物質であるとされており、硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムなどの潮解性を有する粒子も多く含まれている。ろ過捕集法ではフィルターを調湿するために、その影響を受けにくいものに対して、自動測定機は、調湿を行っていないことにより、夏季などの多湿条件下においては、相対湿度変化の影響を顕著に受けることから、相対湿度の影響を低減させるために除湿装置が必要となってくる。

3.3 PM2.5 質量濃度測定装置

PM2.5 は、湿度影響を受けるなどその誤差要因が多いために、環境省では新潟（非都市部）と川崎（都市部）で夏季と冬季で等価性評価試験^{††}を実施している。等価性評価結果の詳細については、環境省のホームページ「微小粒子状物質（PM2.5）自動測定機の等価性評価について」を参照いただきたい。

大気モニタリングで広く使用されている測定原理のうち多くの測定装置 (**Fig. 1**) で使用されている β 線吸収法について紹介する。



Fig. 1 PM2.5 質量濃度自動測定装置

^{††} 等価性評価試験：ろ過捕集による質量濃度測定法と評価対象となる自動測定機が等価性を有するかを評価する屋外試験

[†] 有効測定日：1 日の測定時間が 20 時間以上であった日

(1) 測定原理

大気中の浮遊粒子状物質は大気試料導入口から導入され、分粒装置によって粒径が $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子のみをふるい分けをして捕集用フィルターに捕集される。そのフィルターに放射線の一種の β 線を照射すると、捕集された量に比例して β 線が吸収される。この吸収量と吸引した空気量によって質量濃度が求められ、1時間もしくは24時間ごとに自動測定する。

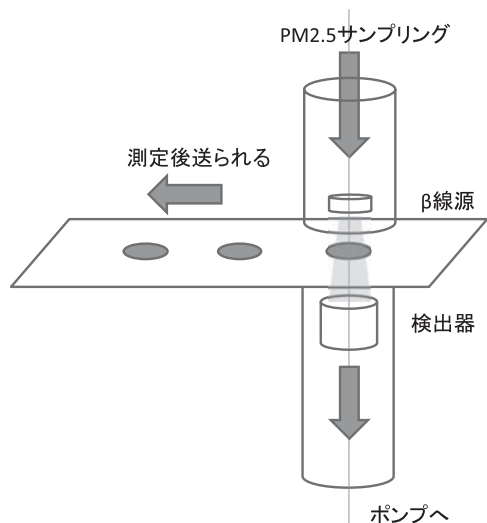


Fig. 2 測定原理

β 線吸収法において精度よく低濃度測定を行うためには、原理的な β 線の減衰崩壊による確立誤差、フィルター材質の厚みやばらつきによる β 線透過量のばらつき、相対湿度変化による水分影響などの問題を解決する必要があり、それらを解決する方法として、a) β 線の強度を上げる、b) 捕集するフィルターを薄くしてフィルター自身の吸収量を減らすことで β 線の透過量を増やす、c) 除湿装置などによる水分影響を最小限に抑えるなどがある。a) の場合、 10 MBq 以下であれば、「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法律」に規定された放射性同位元素には相当せず強度を上げることができる。

b) の場合、一般的に使用されているフィルターの材質としては、ガラス繊維や PTFE がある。ガラス

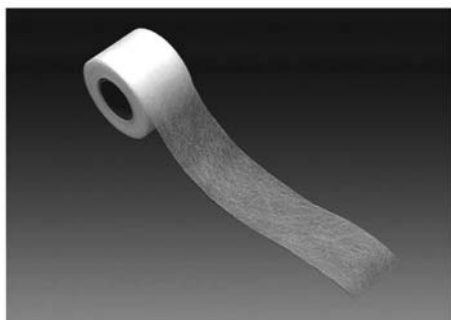
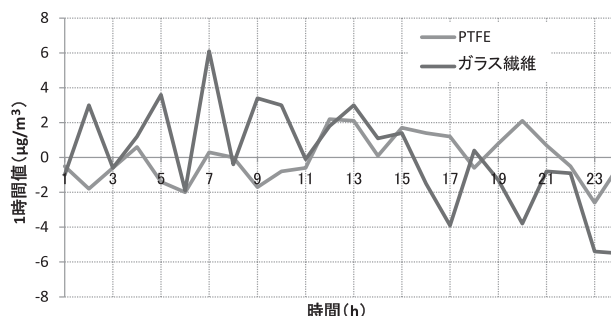


Fig. 3 PTFE フィルター

繊維の場合、物理的強度は強いが密度が大きく、材料に含まれる有機物が水分を吸収してしまうことで β 線が吸収されてしまうため、測定値に大きな誤差が生じる。一方、PTFE の場合は、ガラス繊維と比較すると水分影響は少ない上に密度が小さいため、 β 線の透過量が増加することで感度が上がる特徴がある。以上の点から低濃度の $\text{PM}_{2.5}$ 測定においては、PTFE の方が適していることがわかる。粒子を含まない空気による指示確認 (空試験) 結果を Table 3 に示す。

Table 3 粒子を含まない空気に対する指示値 (空試験)



| フィルター材質 | 標準偏差 (σ) |
|---------|------------------------------|
| PTFE | $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ |
| ガラス繊維 | $2.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ |

c) の場合、 $\text{PM}_{2.5}$ の多くは、有機 2 次生成粒子 (大気中の VOC (揮発性有機化合物: volatile organic carbon) が一部光化学反応によって蒸気圧の低い物質へと凝縮することで粒子化した粒子) や発生源より排出された二酸化硫黄 (SO_2) や一酸化窒素 (NO) が、光化学反応や大気中の水蒸気を吸収して、硫酸や硝酸のガス状として存在するが、大気中のアンモニア (NH_3) と反応して粒子化した無機 2 次生成粒子がある。その中でも硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウムは潮解性があることから水分を吸収するために測定値に影響を与える。そのため、試料大気から水分影響を低減するための手法が多く開発されている。以下に除湿装置の除湿方式と方法を Table 4²⁾ に示す。

Table 4 除湿方式と方法

| 除湿方式 | 方法 |
|------|---|
| 加熱方式 | 検出部までの試料大気導入管をヒーターにより加熱して相対湿度を下げる方法 |
| 拡散方式 | 吸湿性の高分子膜で、チューブの内側に試料大気、外側に乾燥空気をそれぞれ流通させ、水分を選択的に吸収して排出 |
| 希釈方式 | 試料大気導入管に粒子を含まない清浄乾燥空気を混入させることにより、相対湿度を下げる方法 |

4. $\text{PM}_{2.5}$ モニタリングの課題と対策

近年では、SPM や $\text{PM}_{2.5}$ の発生源である 1 次粒子

(ばいじん・粉じん・粒子状物質（自動車排出ガス）など）については、大幅な低減がされその効果が確認されているが、PM2.5 に多く含まれているガス状で放出されたものが粒子化してできる 2 次粒子に対する挙動などに関する知見が十分ではない。そのため、環境省では改正された事務処理基準において、質量濃度に加えて PM2.5 の成分分析を行うこととされており、発生源対策や発生メカニズムの解明、さらに継続的な実施による経年推移や対策効果の確認が可能になるとされている。しかし、微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析ガイドライン（平成 23 年 7 月）においては、試料捕集地点（数）、測定回数（春夏秋冬の 4 季節で各季節は 2 週間程度）も限定されており、捕集した粒子の分析作業には、専門知識や経験が必要となり、結

果として時間と費用が多くかかってしまう課題がある。また、トレンドの把握は可能であるが、発生源対策や発生メカニズムの解明などは非常に困難となっているのが現状である。そのため、PM2.5 質量濃度の自動測定の高濃度高精度測定への対応はもちろんであるが、今後の PM2.5 対策や健康影響の研究において重要となる成分分析に対応できる自動測定装置の開発が今後求められる。

参考文献

- 1) 平成 26 年度環境白書
- 2) 環境大気常時監視マニュアル 第 6 版