

微小粒子状物質に関する研究（その1）

—PM2.5とPM10とについて—

白井清嗣 三好康彦 鎌滝裕輝
中村 優*（*東京都産業技術研究所）

要 旨

米国においてPM10及びPM2.5の環境基準が制定されたことに伴い、我が国においても「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」が定められた。このマニュアルに基づいて、PM2.5及びPM10の質量濃度を同時測定するとともに、金属成分の分析及び粒子形態の観察を行った。

(1) 質量濃度

PM10濃度及びPM2.5濃度を米国環境基準値（年平均値）と比較すると、PM10濃度はそれを満たすと考えられるが、PM2.5濃度については満たすことが難しいことが予測された。

(2) 金属成分

PM2.5濃度は石油燃焼由来とされるバナジウム濃度との相関が見られ、石油燃焼によるPM2.5濃度への寄与が確認された。

(3) 粒子形態

PM10からPM2.5を取り除いた粗大粒子は、摩耗や結晶化によると見られる角張った形状のもの及びスス粒子がぶどう房状に凝集したものが多いが、PM2.5（微小粒子）は、凝縮により生成したと考えられる球形粒子及びそれらが数個凝集したものがほとんどであり、粗大粒子と微小粒子とは形態的にも相違していた。

キーワード：浮遊粒子状物質、微小粒子状物質、PM2.5、PM10、走査型電子顕微鏡

1 はじめに

大気環境中に浮遊する微小粒子状物質は、有害成分を多く含有するとともに、呼吸器系の深部にまで吸入され健康影響度が高いとされることからその削減対策が急がれている¹⁾。

微小粒子状物質（PM2.5）は、空気動力学的特性が粒径 $2.5\mu\text{m}$ で50%カット特性をもつ粒子状物質と定義されている²⁾。PM10は、空気動力学的特性が粒径 $10\mu\text{m}$ で50%カット特性をもつ粒子状物質である²⁾。本報告ではPM2.5を微小粒子と呼ぶとともに、PM10からPM2.5を除いたものを粗大粒子と呼ぶこととする。PM10は微小粒子と粗大粒子とを合わせたものとなる。

PM2.5及びPM10の環境基準及び測定方法が米国環境

保護省で定められた²⁾。これに伴い、我が国においても関心が高まり、米国の測定方法をベースにして、「大気中微小粒子状物質（PM2.5）のフィルターによる質量濃度測定方法暫定マニュアル」（以下、単に「マニュアル」と言う。）がまとめられた³⁾。本報告では、マニュアルに基づきPM2.5及びPM10の質量濃度の測定を行った。また、マニュアルで規定されている質量濃度測定に用いるPTFE製フィルターによる金属成分の分析方法について検討した。さらに、PM2.5とPM10のそれぞれの粒子形態について、走査型電子顕微鏡による観察を行った。

2 方法

(1) 質量濃度測定方法

サンプラーは、米国R&P社製のPM2.5ローボリュームサンプラー（型式FRM-2000）2台を用いた。フィルターは、米国パールフレックス社製リングサポート付きポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製フィルターを用いた。捕集場所は、東京都江東区の当研究所屋上で行い、捕集時期は、2000年11月から2001年2月の冬期間中である。捕集時間は、24時間の整数倍である72時間、96時間又は120時間とした。捕集前後の秤量は、ともに温度20°C、相対湿度50%に24時間以上保持した後に行った。

PM2.5及びPM10の質量濃度C（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）は、次式により算出した。

$$C = \frac{(W_e - W_b) \times 1000}{V_{20}}$$

C：PM2.5又はPM10の質量濃度（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

W_e：捕集後のフィルターの質量（mg）

W_b：捕集前のフィルターの質量（mg）

V₂₀：20°Cにおける捕集大気量（ m^3 ）

(2) 金属成分分析方法

PTFE製フィルターにより採取した粉じんの金属成分分析は、一般の分析方法では難しいので、放射化分析

法により金属成分分析を行うこととした。立教大学原子力研究所の原子炉を用い、捕集フィルターの1/2を使用し、気送管により3分間の熱中性子線照射を行った。その試料の γ 線スペクトルを計測し、外部標準法でV, Al, Mn, Cu, Br, Cl, Na, Ca, Ti, Mgの10元素成分について定量分析を試みた。

(3) 粒子形態観察方法

ポアサイズ0.8 μm のポリカーボネート製フィルターにあらかじめ金コーティングを施したプレコートドフィルターを用いて捕集した。PM2.5及びPM10の捕集方法は、質量濃度測定と同様のフィルターホルダーを用いたが、粗大粒子の捕集は、粗大粒子除去インパクター内にフィルターを貼付して行った。この方法により採取した試料を走査型電子顕微鏡により観察した。

3 結果及び考察

(1) 質量濃度

PM2.5及びPM10の質量濃度及び金属成分分析結果は、表1のとおりである。

PM2.5及びPM10の質量濃度の推移は、図1の棒グラフのとおりである。1月1日から1月9日の期間は、PM2.5及びPM10ともに質量濃度が低かった。PM2.5/PM10の濃度比の推移は、図1の折れ線グラフのとおりである。PM2.5/PM10の濃度比は、最小値0.54、最大

表1 PM2.5及びPM10の質量濃度及び金属成分濃度

採取期間	11/27 ~ 12/01		12/04 ~ 12/08		12/25 ~ 12/28		1/01 ~ 1/04		1/04 ~ 1/09	
	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10
PM2.5/PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10
捕集時間 (H)	96	96	96	96	72	72	72	72	120	120
捕集空気量 (m^3)	95.8	95.8	95.8	95.8	72	72	72	72	119.5	119.5
粉じん量 (mg)	2.00	3.01	2.56	3.64	1.08	1.74	0.61	1.13	1.51	2.04
粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	21.9	31.4	26.7	38.8	15.0	24.2	8.5	15.7	12.6	17.1
Al濃度 (ng/m ³)	27.4	424	41.0	487	31.5	489	49.3	431	69.4	248
V濃度 (ng/m ³)	1.7	3.0	2.0	3.3	0.8	2.1	0.9	1.6	0.8	1.3
Cl濃度 (ng/m ³)	939	1769	1622	2714	1093	1447	220	445	1408	1535

採取期間	1/09 ~ 1/12		1/15 ~ 1/19		2/02 ~ 2/05		2/19 ~ 2/22		2/22 ~ 2/27	
	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10
PM2.5/PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10
捕集時間 (H)	72	72	96	96	72	72	72	72	120	120
捕集空気量 (m^3)	72	72	95.8	95.8	72	72	72	72	119.6	119.5
粉じん量 (mg)	2.26	3.01	1.81	2.50	1.59	2.51	2.84	3.88	2.83	4.04
粉じん濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	31.4	41.8	18.9	26.1	22.1	34.9	39.4	53.9	23.7	33.8
Al濃度 (ng/m ³)	41.2	283	21.4	326	110	700	88.2	670	56.8	465
V濃度 (ng/m ³)	3.1	3.6	1.6	2.6	1.7	2.8	6.1	6.6	4.9	5.8
Cl濃度 (ng/m ³)	2459	2972	1388	1688	1230	1318	1371	2059	544	882

値0.75、平均値0.68であった。

米国におけるPM2.5及びPM10の環境基準は、年間の算術平均値でそれぞれ $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と定めている²⁾。米国環境基準は年平均値であることから、今回の測定値と単純に比較することはできないが、PM2.5濃度は1月1日から1月9日までの期間だけが基準を満たし、他の期間では超えていた。一方、PM10濃度は、2月19日から2月22日までの期間だけが基準を超え、他の期間では満たしていた。一般的にPM2.5濃度は夏期よりも冬期が高い傾向にある⁴⁾。微小粒子状物質の削減対策が重要であることが改めて確認された。

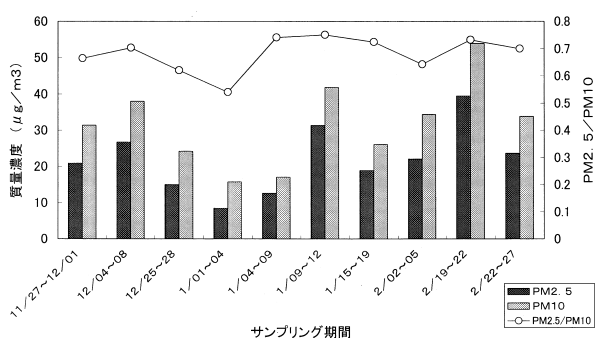


図1 PM2.5とPM10の質量濃度の推移

PM2.5濃度とPM10濃度との相関図は、図2のとおりである。PM2.5濃度とPM10濃度との関係は、高い相関係数(0.98)のもとで直線($Y=1.26X+4.1$)に回帰された。PM10濃度が高濃度になるほど、PM2.5濃度の寄与が増していることが分かる。一般に、粗大粒子(PM10-PM2.5)は自然起源粒子とされ、微小粒子PM2.5は人為起源粒子とされている⁴⁾。自然起源粒子の濃度はあまり変動しないが、人為起源粒子の濃度は大きく変動し、それによりPM10濃度が高まると考えられる。

微小粒子濃度と粗大粒子濃度との相関図は、図3のとおりである。微小粒子濃度と粗大粒子濃度との関係は、相関係数0.67であった。

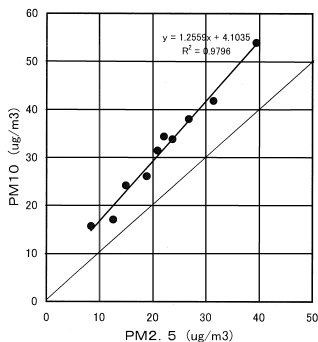


図2 PM2.5濃度とPM10濃度との相関図

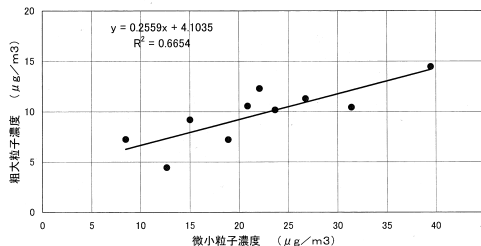


図3 微小粒子濃度と粗大粒子濃度との相関図

(2) 金属成分濃度

捕集した径47mm φのPTFE製フィルターの1/2を用いて10元素成分(V, Al, Mn, Cu, Br, Cl, Na, Ca, Ti, Mg)について放射化分析を行った。定量できた元素はアルミニウム、バナジウム及び塩素の3元素成分であり、他の元素成分は定量限界未満であった。放射化分析にフィルターの全部分を用いること及びフィルターのリングサポート部を除去することなどを今後検討することにより、定量限界を下げる事が可能であると考えられる。

アルミニウム、バナジウム及び塩素の3元素成分濃度

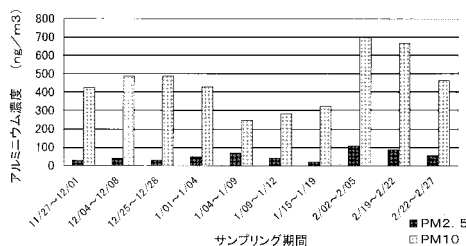


図4 アルミニウム成分濃度の推移

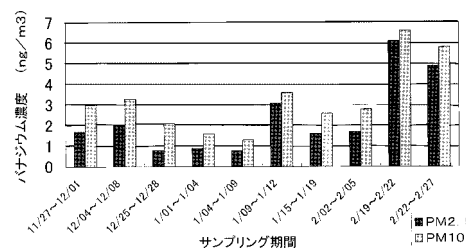


図5 バナジウム成分濃度の推移

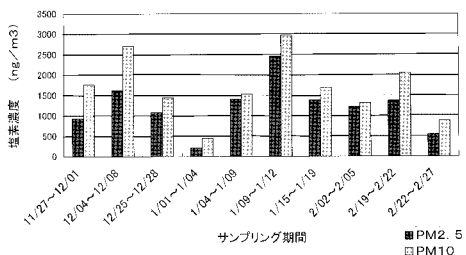


図6 塩素成分濃度の推移

の推移は、図4、図5及び図6のとおりである。

図4のアルミニウム成分濃度の推移から、微小粒子(PM2.5)よりも粗大粒子(PM10-PM2.5)側に多く含まれていることが分かる。アルミニウムは土壌成分の指標元素とされること⁵⁾から、粗大粒子側に自然起源の土壌粒子が多いことが分かる。粗大粒子濃度とアルミニウム濃度との相関図は、図7のとおりであり、相関係数0.67の2次回帰式が得られた。

図5のバナジウム成分濃度の推移から、粗大粒子(PM10-PM2.5)よりも微小粒子(PM2.5)側に多いことが分かる。バナジウムは石油燃焼由来の指標元素とされ、人為起源の石油燃焼粒子は微小粒子側に多いことが伺える。微小粒子濃度とバナジウム濃度との相関図は、図8のとおりであり、相関係数0.71の2次回帰式が得られた。

図6の塩素成分濃度は、粗大粒子(PM10-PM2.5)側と比較して微小粒子(PM2.5)側に多い傾向が見られる。別の調査でも、塩素成分は、夏期には粗大粒子側に、冬期には微小粒子側に多い傾向が見られている⁶⁾。しかし、微小粒子濃度と塩素濃度との2次回帰式の相関係数は0.35と低く、相関図を割愛することにした。

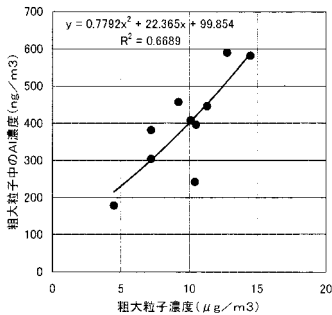


図7 粗大粒子濃度とアルミニウム濃度との相関図

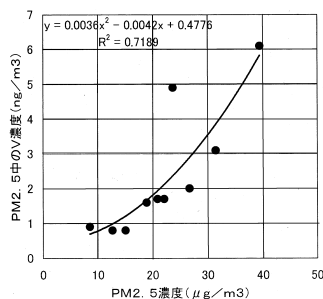


図8 微小粒子濃度とバナジウム濃度との相関図

(3) 粒子形態

走査型電子顕微鏡によるPM2.5の粒子形態観察写真を、図9及び図10(図9の5倍の倍率)に示す。図9

において、粒径が2.5 μmを超える粒子はほとんど見られない。すなわち、米国規格に従ったPM2.5サンプラーは、粒径によるカット特性が正確であることが確認できた。これは、サンプラーの吸引流量は常に一定になるよう正確にコントロールされていることによると考えられる。

PM2.5(微小粒子)の粒子形状は、図10に見られるように、凝縮により生成したと見られる粒径0.4 μm前後の単一の球形粒子又はそれら数個が凝集した1 μm前後の粒子であることが分かる。微小粒子は、発生源においては高温ガスが冷却、凝縮することにより生成され、また大気中ではガス状物質の粒子化による生成物とされること⁶⁾が、形態面から伺い知ることができた。

PM10以下でPM2.5を超えるサイズの粒子(粗大粒子)は、サンプラー内のインパクターで除去されるが、このインパクター容器内で採取した粗大粒子は、図11(図9と同一の倍率)のとおりである。粗大粒子の粒子形状は、角張ったものが多く、これらは物理的摩耗又は結晶構造化などにより形成されたと推定される。また、ススの球形粒子がブドウの房状に凝集した粒子も見ら

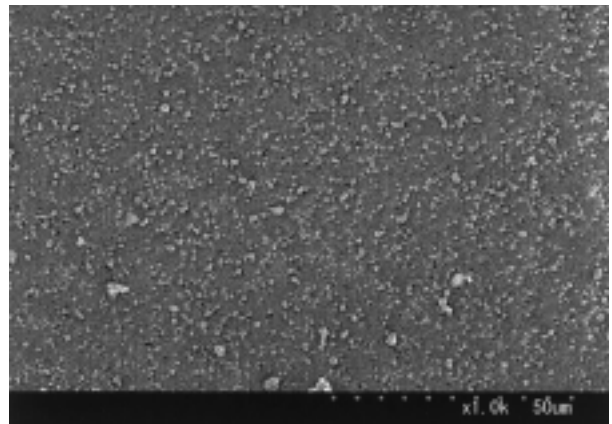


図9 PM2.5(微小粒子)の粒子形態

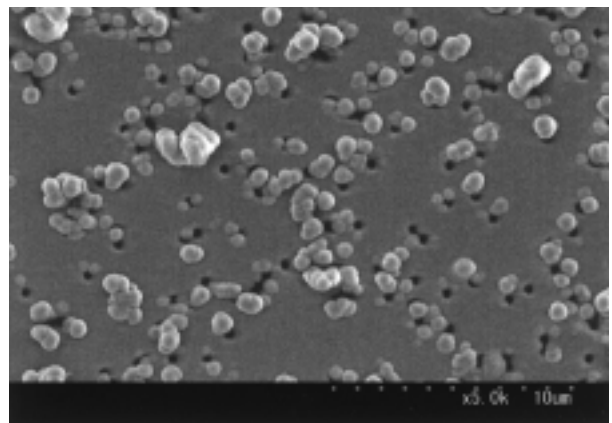


図10 PM2.5(微小粒子)の粒子形態(拡大)

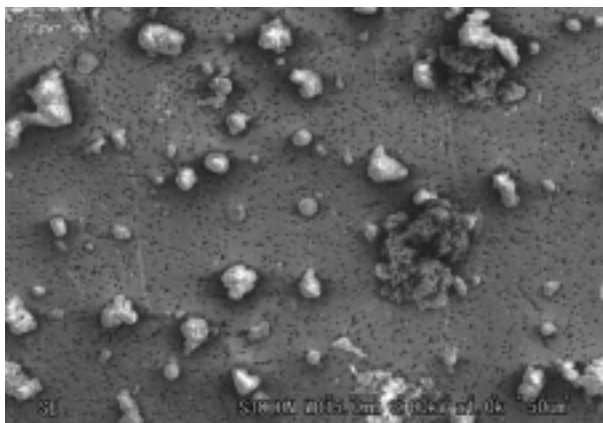


図11 PM10-2.5 (粗大粒子) の粒子形態



図12 PM10 (微小粒子+粗大粒子) の粒子形態

れる。粗大粒子は、自然界起源を中心とした機械的分散によるものであること⁶⁾が、形態面から見る事ができた。微小粒子と粗大粒子とは、形態的にも典型的な相違があることが確認できた。

PM10の粒子形態は、図12(図9・図10と同一の倍率)のとおりである。PM10は、粗大粒子と微小粒子とを合わせて捕集していることが分かる。

4 まとめ

環境省の定めたマニュアルに基づいてPM2.5及びPM10の質量濃度を同時測定するとともに、金属成分の分析及び粒子形態の観察を行い、次のことが明らかになった。

(1) 質量濃度

①本調査は冬期間(11月27日から2月27日まで)中の調査であり、年平均値として定められている米国環境基準と単純に比較することはできないが、PM2.5濃度は年始期間(1月1日から1月9日まで)を除く期間で米国環境基準を超えていた。PM10濃度は、一部の

期間(2月19日から2月22日まで)だけが米国環境基準を超えていた。このことから、PM2.5濃度は米国環境基準値を満たすことが難しいが、PM10濃度は米国環境基準値を満たすことと予測された。

②PM2.5濃度とPM10濃度との相関は、相関係数0.98と高く、PM10濃度の高濃度時ほどPM2.5濃度の寄与が増すことが分かった。

(2) 金属成分

PM10からPM2.5を取り除いた粗大粒子濃度は、土壌起源のアルミニウム濃度との相関が見られ、PM2.5(微小粒子)濃度は、石油燃焼起源のバナジウム濃度との相関が見られた。相関係数は、どちらも約0.7であった。PM2.5濃度対策には、石油燃焼等の発生源対策が重要であることが確認された。

(3) 粒子形態

①粗大粒子は、物理的摩耗や結晶構造化によると見られる角張った形状をしたもの及びスス粒子がぶどう房状に凝集したものが多かった。微小粒子は、凝縮により生成されたと考えられる単一の球形粒子及びそれらが凝集した粒子がほとんどであった。粗大粒子と微小粒子とは、形態的に大きく異なることが確認された。

②米国規格のPM2.5サンプラーの粒径によるカット特性は正確であることが確認できた。

参考文献

- 1) 横山栄二他：大気中微小粒子の環境・健康影響、(財)日本環境衛生センター、平成12年12月
- 2) Environmental Protection Agency：National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter；Final Rule, Federal Register Vol. 62, No. 138, July 1997
- 3) 環境庁大気保全局：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、平成12年9月
- 4) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会：平成11年度関東浮遊粒子状物質合同調査報告書、平成13年3月
- 5) 鎌滝裕輝ら：浮遊粒子状物質の地域別リセプタ-モデル(CMB法)による発生源の環境への負荷率推定、東京都環境科学研究所年報1995、p. 18~p. 26
- 6) 環境庁大気保全局：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル、1997年12月