

環境中の大気汚染物質に関する研究
(微小粒子状物質PM2.5による大気汚染)
—第4報 冬期におけるイオン成分濃度の特徴—

杉山広和, 石井尚志, 野村 茂, 門田 実, 前田 泉 (大気科)

【調査研究】

環境中の大気汚染物質に関する研究 (微小粒子状物質PM2.5による大気汚染)

—第4報 冬期におけるイオン成分濃度の特徴—

Ionic Components in PM2.5

杉山広和, 石井尚志, 野村 茂, 門田 実, 前田 泉 (大気科)

Hirokazu Sugiyama, Hisashi Ishii, Shigeru Nomura, Minoru Kadota, Izumi Maeda

要 旨

岡山県南部の田園地域及び主要道路沿道で、延べ82日間微小粒子状物質(PM2.5)、浮遊粒子状物質(SPM)等を捕集し、重量濃度及びイオン組成を調べた。その結果、微小粒子では4～8月のイオン成分は硫酸イオン、アンモニウムイオンがほとんどを占め、10～1月の低温期には硝酸イオンも2割程度含まれていた。一方、粗大粒子ではイオンの構成がより複雑で、アンモニウムイオン(10eq%程度)、硝酸イオン(30eq%程度)、硫酸イオン(30eq%程度)の他、海塩や土壌由来と考えられるナトリウムイオン(20eq%程度)、カルシウムイオン(15eq%程度)、マグネシウムイオン(数eq%程度)、塩化物イオン(数eq%程度)が、微小粒子の場合よりも高い比率で含まれていた。このように微小粒子と粗大粒子に分けて成分組成の差を比較する場合にはバーチャルインパクトによる粒子の分別採取が有効であった。

[キーワード：浮遊粒子状物質, PM2.5, バーチャルインパクト, イオン成分]

[Key words : SPM, PM2.5, virtual impactor, Ionic Components]

1. はじめに

著者らはこれまでに、岡山県南部の田園地域に位置する県環境保健センター屋上で、微小粒子状物質(PM2.5)、浮遊粒子状物質(SPM)を捕集し、オキシダント高濃度、わら焼き及び黄砂飛来時の事象を捉え、PM2.5, SPM, PM2.5/SPMについて粒子重量に関する検討結果^{1,2)} およびイオン成分に関する検討結果³⁾ を報告した。しかし、①厳冬の採取ができなかったため低温期のデータが欠如し、イオン成分の特徴を検討できなかったこと、及び②微小粒子中と粗大粒子中のイオン成分を比較検討するにあたり、SPMの分析結果からPM2.5の分析結果を差し引いて粗大粒子中のイオン成分を求める方法では、良好な結果が得られなかったこと、等の課題が残った。

2. 調査方法

2-1 調査地点

調査地点である県環境保健センター(岡山市内尾, 田園地域)及び長津大気測定局(岡山県都窪郡早島町, 自動車排出ガス測定局)の位置を図1に示した。県環境保健セン

ターは岡山県南部の干拓地中央に位置し、周囲を水田に囲まれている。同地点の南西約15kmには水島工業地域が立地し、北東11kmに岡山市街地がある。長津大気測定局は岡山県南部の干拓地北辺に位置し、国道2号(交通量約10万台/日⁴⁾)に沿い、瀬戸中央自動車道早島インターチェンジに隣接している。また、付近には小高い丘陵が散在している(図1)。

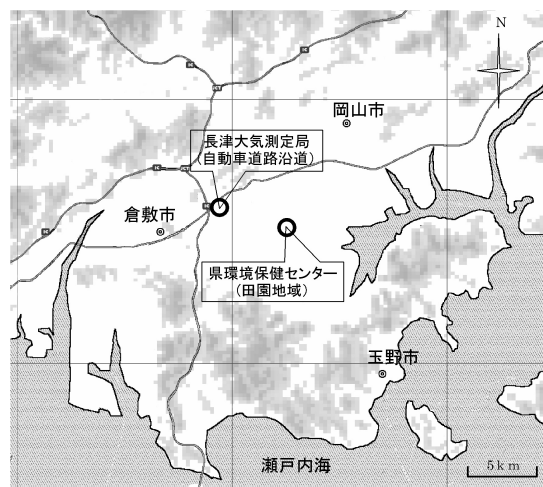


図1 調査地点

2-2 調査期間

平成20年4月から平成21年1月にわたり調査を行った。試料採取を行った期間を表1に示した。採取日数は県環境保健センターが延べ68日間、長津大気測定局が延べ14日間であった。

表1 試料採取期間

採取場所:環境保健センター屋上		
期間	日数	事象
2008年4月27日-5月4日	8	
2008年5月21日-5月30日	10	
2008年7月8-14日	7	
2008年7月22-29日	8	
2008年8月2日-8月8日	7	
2008年10月17-23日	7	わら焼き
2008年10月31日-11月6日	7	わら焼き
2008年12月8-14日	7	
2009年1月13-19日	7	
延べ	68日	
採取場所:長津大気測定局		
期間	日数	事象
2008年12月1-7日	7	
2009年1月6-12日	7	
延べ	14日	

2-3 装置及び使用条件

試料採取にはPM2.5サンプラー、SPMサンプラー及びバーチャルインパクターを用い、PM2.5、SPM、PM2.0(粒径0~2 μm φ、以下、V2という)及び粗大粒子(粒径2~10 μm φ、以下、V10という)の捕集を1日あたり23時間(午前11時~翌日午前10時)同時に行った。ろ紙はすべて同じもの(47mmφ石英繊維)を用いた。これらの条件を表2に示した。採取した試料は、20℃相対湿度50%で

表2 試料の捕集条件および測定条件

捕集対象粒子	PM2.5	SPM	0-2 μm φ、2-10 μm φ
捕集装置	PM2.5捕集用 ローボリウム エアサンプラー Rupprecht&Patashnic製 PARTISOL-FRM Model 2000-H	SPM捕集用 ローボリウム エアサンプラー 新宅機械製、サイクロン式 10 μm φ分級装置付	バーチャルインパクター 2 μm φ分級ローボリウム エアサンプラー 東京ダイレック(株)製、VS-20型
ろ紙	47mmφ石英繊維ろ紙 PALLFLEX製TISSUQUARTZ 2500QAT 8"×10"から打ち抜き	同左	同左
流量	16.7L/分	20L/分	20L/分
捕集時間	1日(23時間) 午前11時から翌日午前10時 までの23時間	同左	同左
秤量	ウルトラマイクロ天秤 Sartorius製 SE-2F 読み取り精度0.1 μg 静電気対策241Am装備 フィルタ専用風防付 定量下限値 1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ *)	同左	同左
イオン成分測定	イオンクロマトグラフ装置 ダイオネクス社製 LC25、IC25 陽イオン分離カラム IonPac CS12A 陰イオン分離カラム IonPac AS12A	同左	同左

*) 本装置は周囲の温度変化に鋭敏であるため、フィルタ秤量の前後に空秤量を行い、これを繰り返して秤量精度を確保した。この方法により得られた代表的な標準偏差の10倍を質量濃度に換算し、定量下限値とした。

24~48時間乾燥後、ウルトラマイクロ天秤で秤量⁵⁾し、直ちに凍結(-20℃)保存した。保存した試料は4ヶ月以内に「大気中微小粒子状物質(PM2.5)測定方法暫定マニュアル改訂版」⁶⁾に従い、ろ紙から水溶性イオンを水で超音波抽出(20分間)し、イオンクロマトグラフィーによりイオン成分(Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)を測定した。

3. 結果と考察

3-1 PM2.5とSPMとの重量濃度の関係

PM2.5とSPMとの重量濃度の関係は図2のとおりであった。4月から8月にかけては、散布図上で左下に偏っており、PM2.5とSPMの濃度が共に低い傾向にあった。H19年度の調査でみられたような夏季のオキシダント上昇時の粒子の顕著な濃度上昇³⁾はみられなかった。また、10月中旬から11月上旬にかけては、H19年度の調査と同様に県環境保健センターの直近でわら焼きが行われており、この時期にPM2.5とSPM共に濃度が高かった日が見られたことから、わら焼きを捉えたものと考えられた。

3-2 粒子中の全イオンに対する各イオンの重量比率

粒子中の全イオンに対する各イオンの重量比率を図3及び図4に示した。

PM2.5、SPM、V2ではほとんどが、硫酸イオン>アンモニウムイオン>硝酸イオンの順に減少した。硝酸イオンの重量比率は4~8月の平均値が3%であったが、10~1月の平均値は22%であった。H19年度の調査³⁾では、冬季のデータが欠如していたため硝酸イオンの濃度は低めの値であったが、今回の調査により硝酸イオンが冬季に多く捕集される様子が観察された。この時期の粒子中硝酸イオン濃度は1~3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり文献値^{7,8,9)}と同等であった。

V10ではほとんどが、硝酸イオン>硫酸イオン>ナトリウムイオン>アンモニウムイオンの順に減少した。

重量比率の様子は、PM2.5はV2とよく類似しており、SPMがこれに次いだ。しかしV10では他と大きく異なっていた。これは通常、SPMのうちの7~8割が微小粒子によって構成されて

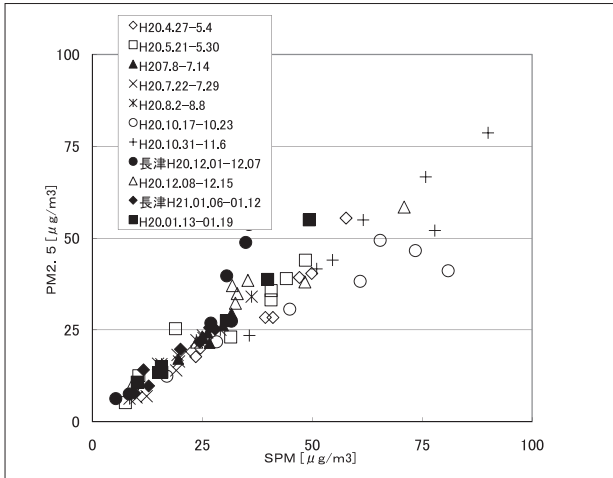


図2 PM2.5とSPMの重量濃度の関係（採取日毎）

いた^{1,2,10,11,12)} ために微小粒子中の構成の影響を強く受けたためと考えられた。H19年度の調査³⁾ において、PM2.5とSPMのデータから粗大粒子中のイオン成分組成を調べべくデータ処理を行ったが、微小粒子に比べて粗大粒子の量が小さいため、すなわちPM2.5とSPMの値にあまり差がないため誤差が拡大されてしまう結果となり、良好な結果が得られなかった。しかしながら、今回はバ

ーチャルインパクターによる採取を行ったため、粗大粒子のみを選択的に捕集することができた。このように微小粒子と粗大粒子に分けて組成の差を比較する場合はバーチャルインパクターによる粒子の分別採取が有効な方法であった。

3-3 粒子中のイオン組成

粒子中のイオン組成の当量比率を図5及び図6に示した。

粒子中のイオン組成の当量比率の様子についても、当然ながら重量比率と同じ理由によりPM2.5はV2とよく類似しており、SPMがこれに次いだ。

PM2.5とV2では陽イオンであるアンモニウムイオンが調査期間を通じほぼ50eq%であった。陰イオンは4～8月には硫酸イオンがほぼ50eq%，10～1月には硫酸イオンが約30%と硝酸イオンが約20%で構成されていた。このことから、4～8月のイオン成分は、ほとんどが硫酸アンモニウムとして存在しており、10～1月の低温期には硝酸アンモニウムとして存在するものも3～4割程度含まれていたと推察された。硝酸イオンは主として硝酸アンモニウムとして粒子化し、高温ではガス化に平衡が

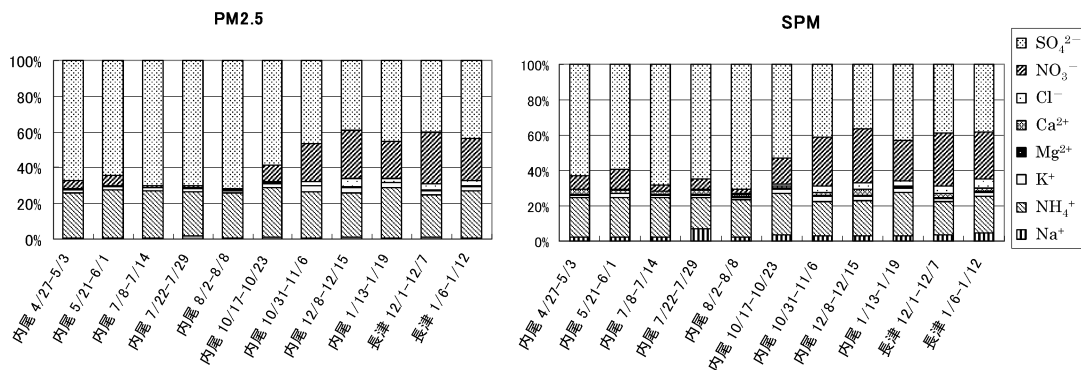


図3 PM2.5及びSPM中の全イオンに対する各イオンの重量比

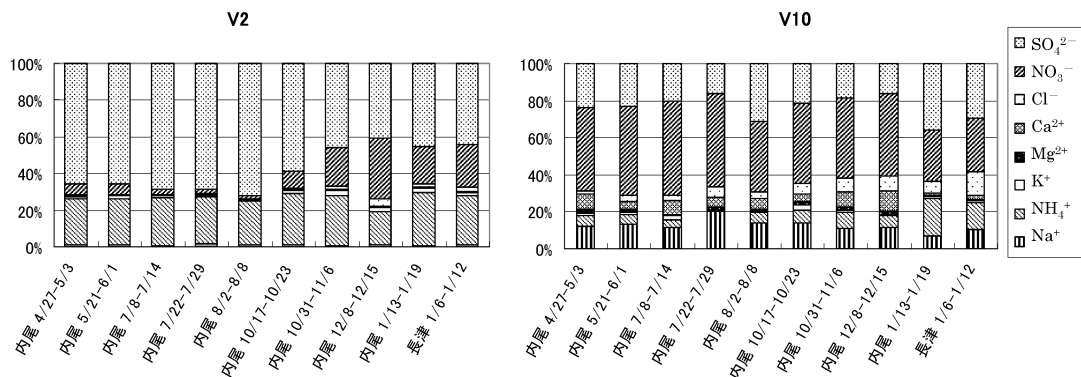


図4 バーチャルインパクターで捕集したV2及びV10の全イオンに対する各イオンの重量比

傾くことが知られており^{9,13,14,15,16}、低温期である10～1月の期間に硝酸イオンが顕著に観察されたのはこのためと考えられた。

SPMでは主要な成分どうしの比率は上述のPM2.5及びV2と類似していたが、ナトリウムイオンやカルシウムイオンなどが全体の5～15%程度含まれていた。これは次に述べるV10の特徴を反映したものと考えられた。

一方、V10ではイオンの構成がより複雑であった。4～12月には主要な陽イオンはナトリウムイオン(20eq%程度)、カルシウムイオン(15eq%程度)、アンモニウムイオン(10eq%程度)及びマグネシウムイオン(数eq%程度)で、主要な陰イオンは硝酸イオン(30eq%程度)、硫酸イオン(30eq%程度)及び塩化物イオン(数eq%程度)であった。1月にはナトリウムイオンと硝酸イオン及びマグネシウムイオンがやや少なく、アンモニウムイオンと硫酸イオンがやや多い傾向がうかがわれた。また、1月はナトリウムイオン当量に対する塩化物イオン当量の比率が、他の時期に比べてやや高い傾向がみられ、塩素ロスがやや少なかったと考えられた。

一般的に大気中の硝酸ガスは海塩粒子と反応し、不揮

発性の硝酸ナトリウムとなり塩素ロスが起こることが知られている^{13,14,17}。今回の結果においてもナトリウムイオン当量と硝酸イオン当量がほぼ等しかったことならびにナトリウムイオン当量に比べ塩化物イオン当量が極端に少なかったことから、同様の反応が推察された。

カルシウムイオンは土壌由来の代表的な成分とされている¹³。また、海塩や土壌など自然由来の粒子は、そのほとんどが粗大粒子であるとされており¹³、パーチャルインパクターによる今回の結果は粗大粒子の成分が海塩や土壌の影響を強く受けたものであることを反映していたと考えられた。

3-4 採取地点間の差

調査は2地点で行った。調査地点の一つである県環境保健センターは、田園地域に位置し、もう一つの調査地点である長津大気測定局は国道2号(交通量約10万台/日⁴)沿線に位置している。両者では、自動車排ガスの影響が大きく異なると考えられ、粒子の特徴も異なると予想された。しかしながら、今回の結果では重量濃度、イオン成分組成のいずれにおいても両者間の差はあきらかではなかった。両地点でのサンプル数が対等ではなく、

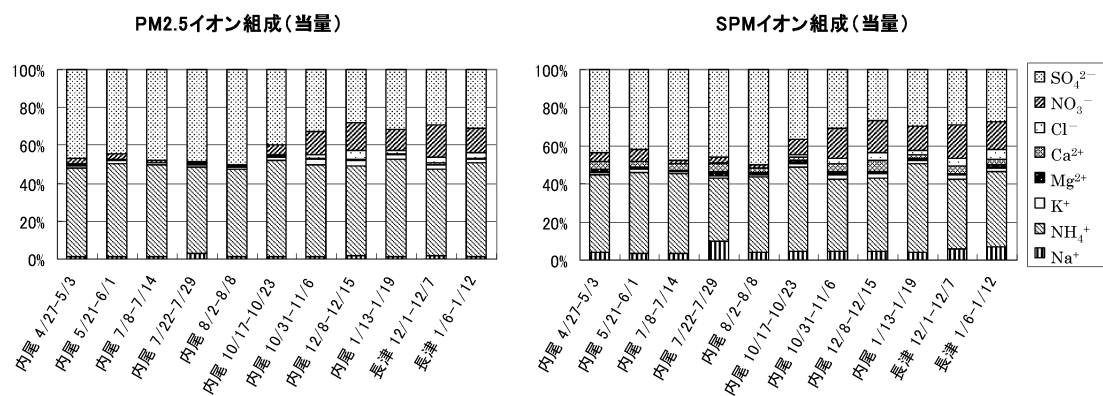


図5 PM2.5及びSPM中のイオン組成(当量)

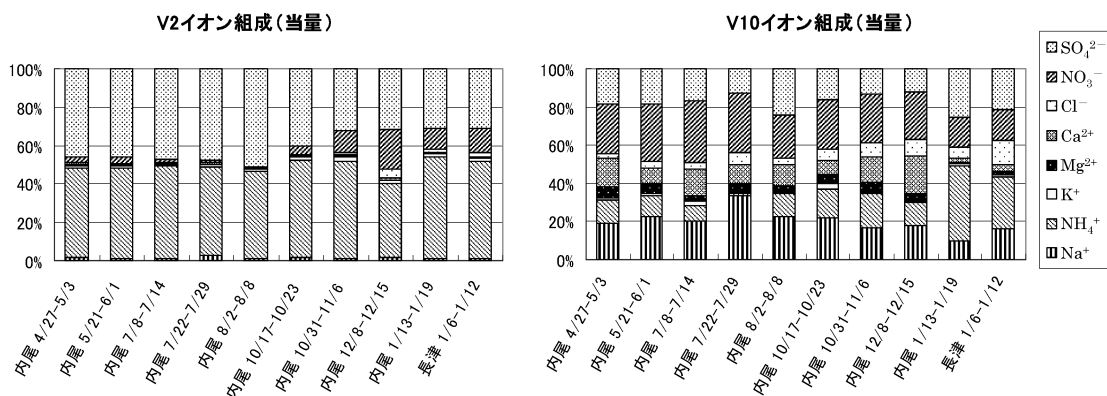


図6 パーチャルインパクターで捕集したV2及びV10中のイオン組成(当量)

長津大気測定局でのサンプル数が少なかったことが一因と考えられ、今後のデータ蓄積ならびに炭素成分、金属成分等の分析項目の追加により両者の特徴に差が出てくることも否定できなかった。

4. まとめ

岡山県南部の田園地域及び主要道路沿道で、延べ82日間微小粒子状物質 (PM2.5)、浮遊粒子状物質 (SPM) 等を捕集し、重量濃度及びイオン組成を調べた。その結果、微小粒子では4～8月には硫酸アンモニウムがイオン成分のほとんどを占め、10～1月の低温期には硝酸アンモニウムも3～4割程度含まれていたと結論された。一方、粗大粒子ではイオンの構成がより複雑で、アンモニウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオンの他、海塩や土壌由来と考えられるナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、塩化物イオンが、微小粒子の場合よりも高い比率で含まれていた。微小粒子と粗大粒子との組成の違いを比較する場合、PM2.5とSPMのデータから粗大粒子中のイオン成分組成を求める方法では、微小粒子に比べて粗大粒子の重量が小さいため誤差が拡大されてしまうが、バーチャルインパクターを使用し粒子を分別採取する方法は誤差を生じにくく、有効であった。

文 献

- 1) 杉山広和, 野村 茂, 石井 学, 門田 実, 前田 泉: 環境中の大気汚染物質に関する研究 (PM2.5による大気汚染)—自動車道路沿道ならびに田園地域におけるPM2.5質量濃度及びPM2.5/SPM比—, 岡山県環境保健センター年報, 31, 9～12, 2007
- 2) 杉山広和, 信森達也, 野村 茂, 前田 泉: 環境中の大気汚染物質に関する研究 (微小粒子PM2.5による大気汚染)—第2報 オキシダント高濃度, わら焼き, 黄砂飛来時におけるPM2.5/SPM—, 岡山県環境保健センター年報, 32, 7～10, 2008
- 3) 杉山広和, 信森達也, 野村 茂, 前田 泉: 環境中の大気汚染物質に関する研究 (微小粒子PM2.5による大気汚染)—第3報 オキシダント高濃度, わら焼き, 黄砂飛来時におけるイオン成分濃度—, 岡山県環境保健センター年報, 32, 11～16, 2008
- 4) 国土交通省中国地方道路部: 基礎データ交通量24時間交通量, <http://www.cgr.mlit.go.jp/chiki/doyroj/ir/koutsu/koutsu24h.html>
- 5) 野村 茂, 杉山広和, 前田 泉: ウルトラミクロ天秤における秤量方法の検討—PM2.5調査精度向上のため—, 岡山県環境保健センター年報, 31, 5～7, 2007
- 6) 西川雅高: イオン成分測定方法 (イオンクロマトグラフ法), 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 測定方法暫定マニュアル改訂版第5章, 環境庁大気保全局企画課, 平成19年7月
- 7) 環境省: 微小粒子状物質曝露影響調査報告書, 平成19年7月
- 8) 大阪府: 微小粒子状物質 (PM2.5) 実態調査結果報告書, 平成19年3月
- 9) 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵: 埼玉県北部のPM2.5濃度と化学組成の5年間の観測結果, 大気環境学会誌, 42, 129～142, 2007
- 10) 根津豊彦, 坂本和彦: 大気中微小粒子 (PM2.5) 質量濃度の測定, 大気環境学会誌, 37, A1～A12, 2002
- 11) 名古屋俊士: 2.5 μ m以下の粒子状物質 (PM2.5) が及ぼす生体への影響, 化学と工業, 51, 1877～1880, 1998
- 12) 大塚治子, 佐藤公喜・高梨俊治: 都市およびその近郊域における浮遊粒子状物質とPM2.5の質量濃度の測定, 愛知県環境調査センター所報, 28, 1～15, 2000
- 13) 太田幸雄: 大気の化学 (季刊 化学総説) 大気エアロゾル, 日本化学会編, 10, 123～145, 1990
- 14) 環境庁大気保全局大気規制課監修: 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル 初版1刷, 東洋館出版社, 19～27, 1997
- 15) 溝畑 朗, 松田八東, 坂本和彦, 角脇 怜: 粒子状大気汚染物質の化学組成, 大気汚染学会誌, 21, 83～103, 1986
- 16) 兼保直樹, 吉門 洋, 近藤裕昭: 広域・高時間分解能観測による初冬季高濃度SPMの主要化学組成および水分影響の解析, 大気環境学会誌, 37, 108～121, 2002
- 17) 京谷智裕, 岩附正明: 大気中微小粒子と粗大粒子の質量および各種元素濃度の特徴と季節変化, 大気環境学会誌, 35, 287～300, 2000