

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—

Mass Concentrations of PM2.5 and the Ratio of PM2.5 to SPM

杉山広和, 信森達也, 野村 茂, 前田 泉 (大気科)

Hirokazu Sugiyama, Tatsuya Nobumori, Shigeru Nomura, Izumi Maeda

【調査研究】

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—

Mass Concentrations of PM2.5 and the Ratio of PM2.5 to SPM

杉山広和, 信森達也, 野村 茂, 前田 泉 (大気科)

Hirokazu Sugiyama, Tatsuya Nobumori, Shigeru Nomura, Izumi Maeda

要 旨

岡山県南部干拓地で、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子 (PM2.5)、浮遊粒子状物質 (SPM) について、5月下旬から12月初旬及び3月初旬の57日間にわたり調査を行い、PM2.5/SPMについて検討した。オキシダント高濃度時にはPM2.5/SPMが0.92と1に近づいたことからSPMの大部分は微小粒子であったと考えられた。わら焼き時にはPM2.5/SPMが0.79と事象なし時の0.77に比べて大きな違いは見られなかったものの、PM2.5とSPM双方の質量濃度はともに大きく増加した。黄砂飛来時にはPM2.5濃度はほとんど上昇せずSPM濃度のみが上昇した。PM2.5/SPMは0.44で、事象なし時の0.77に比較すると小さく、黄砂の多くを粗大粒子が占めたと推定された。なお、上記PM2.5/SPMの値は、SPMの採取時におけるろ紙からの再揮散による損失を考慮し、再計算により求めた。

[キーワード：浮遊粒子状物質, PM2.5, PM2.5/SPM]

[Key words : SPM, PM2.5, Ratio of PM2.5 to SPM]

1. はじめに

浮遊粒子状物質 (SPM) のうち、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子 (PM2.5) は、人への健康影響が特に懸念されており^{1,2)}、米国では環境基準値が追加設定されている^{3,4)}。わが国では平成12年9月に環境省より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⁵⁾が示され、環境基準の新設を目指して専門家による検討会が開設された。平成20年3月現在、環境基準値が示されるには到っていないものの、基準値設定に先立ち基礎的検討が行われてきた^{6-10,14)}。

平成19年度、岡山県環境保健センター屋上で、PM2.5、浮遊粒子状物質 (SPM) を57日間にわたり23時間捕集し、PM2.5/SPMについて検討した。この間、オキシダント (以下、Oxという) 高濃度、わら焼き及び黄砂飛来時の事象を捉えた。

2. 調査方法

2.1 調査地点

岡山市南西部に位置する県環境保健センター (岡山市内尾) 屋上 (地上12m) で調査をおこなった。同所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 (図1)。

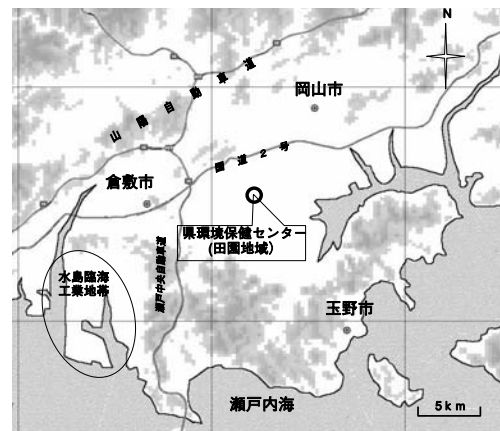


図1 調査地点

2.2 調査期間

平成19年5月, 7月, 8月, 10月, 11月, 平成20年3月の57日間にわたり23時間捕集を行った(表1)。

特にOx濃度が高かった7月25-28日を「Ox高濃度時」, 採取地点周辺でわら焼きが行われた10月21-25日を「わら焼き時」, 黄砂が飛来した3月3-4日を「黄砂飛来時」とし, それ以外を「事象なし時」として, それぞれの事象期間内での測定結果を平均し, 各事象間の比較を行った。

表1 試料採取期間

期間	日数	事象
2007年5月21-26日	5	
2007年7月9-13日	4	
2007年7月17-22日	5	
2007年7月23-28日	5	7月25-28日、オキシダント高濃度
2007年7月30日-8月2日	3	
2007年8月6-11日	5	
2007年10月15-26日	11	10月21-25日、わらやき
2007年11月26日-12月10日	14	
2008年3月3-8日	5	3月3-4日、黄砂
延べ	57日	

2.3 装置及び使用条件

試料採取はPM2.5及びSPMについて, 同じ直径47mmφ(材質はそれぞれテフロンメンブラン及び石英繊維)のろ紙を用い, 1日毎(午前11時~翌日午前10時)23時間同時捕集を行った。なお, 吸引流量はそれぞれ16.7L/分及び20L/分とした。採取した試料は, 24-72時間20℃湿度50%で乾燥後, ウルトラマイクロ天秤で秤量した¹¹⁾。さらに「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」(以下,

表2 試料の捕集条件および測定条件

	PM2.5	SPM
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 10μmφ分級装置付
ろ紙	47mmφテフロン メンブランフィルタ PALLFLEX製TK15-63M	47mmφ石英繊維ろ紙 PALLFLEX製TISSUQUARTZ 2500QAT 8" x10" から打ち抜き
流量	16.7L/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
秤量	ウルトラマイクロ天秤 Sartorius製 SE-2F 読み取り精度0.1μg 静電気対策241A m装備 フィルタ専用風防付 定量下限値 10μg/m ³ *	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

*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。

「マニュアル」という)¹²⁾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(表2)。

3. 結果

各事象のPM2.5/SPMを表3に示した。PM2.5/SPMは事象なし時(n=49)では0.82であったが, 黄砂飛来時(n=1)は0.45で特に低く, わら焼き時(n=4)は0.81で事象なし時と同等であった。しかしながらOx高濃度時(n=3)では1.0と高い値となった。

表3 各事象におけるPM2.5/SPM

PM2.5/SPM	事象なし時 (n=49)	Ox高濃度時 (n=3)	わら焼き時 (n=4)	黄砂飛来時 (n=1)
平均値	0.82	1.0	0.81	0.45
最小値	0.55	0.91	0.60	-
最大値	1.3	1.1	0.95	-

4. 考察

PM2.5とSPM濃度の関係を図2に示した。特に夏季高温, Ox高濃度時にPM2.5/SPMが1.0を超過した事例が数例(7月12, 25, 26, 31日)あった。これはSPMの大部分が2.5μm以下の微小粒子で占められた時, 成分の一部がSPM捕集用ろ紙から再揮散し損失した⁸⁾ためと考えられた。

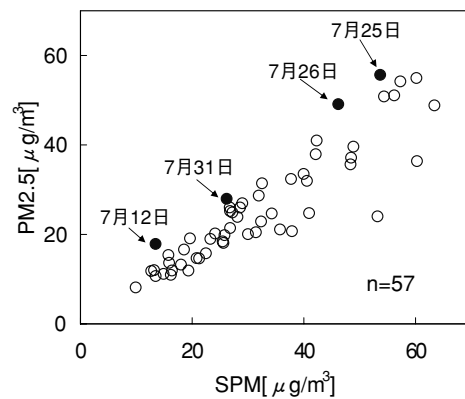


図2 PM2.5/SPMが1.0を超えた例

本来, PM2.5の質量はSPMの質量を上回ることがない。SPMの約3割を占める⁹⁾イオン成分についても同様の関係(PM2.5 ≤ SPM)が成り立つと考えられる。しかしながら, 試料全体の95%でNH₄⁺濃度が, 63%でSO₄²⁻濃度が, 11%でNO₃⁻濃度が, 9%でCl⁻濃度が逆転した結果(PM2.5 > SPM)となっていた。

4.1 イオン損失の補正

逆転頻度が最も著しかった NH_4^+ イオンに着目し、損失した成分は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 または NH_4Cl であったと仮定し^{13,14}、3種類のカウンターイオン(SO_4^{2-} 、 NO_3^- および Cl^-)で補正を試みた。その結果、カウンターイオンの種類にかかわらず、PM2.5/SPMの補正結果は平均値±2%以内で相異がほとんど無かった(表4)。

表4 PM2.5/SPMにおけるSPM捕集損失補正結果の比較

SPM捕集損失の補正方法	事象なし時 (n=49)	Ox高濃度時 (n=3)	わら焼き時 (n=4)	黄砂飛来時 (n=1)
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として補正	0.77	0.92	0.79	0.44
NH_4NO_3 として補正	0.76	0.91	0.78	0.44
NH_4Cl として補正	0.78	0.94	0.79	0.44
補正値の平均	0.77	0.92	0.79	0.44

補正したPM2.5/SPMの平均値は事象なし時が0.77、Ox高濃度時が0.92、わら焼き時が0.79、黄砂時が0.44となった。この補正によるPM2.5/SPMの減少幅は、Ox高濃度時が約8%と最も大きく、ついで事象なし時が5%、わら焼き時が2%、黄砂飛来時は1%であった。事象なし時が5%と比較的大きかったが、12月中旬から2月下旬の冬季低温のデータが無く、夏季の試料数が全体の1/3を占めたため、Ox高濃度時に次いで損失の影響を受けたものと推測された。

4.2 補正後のPM2.5/SPM

いずれのカウンターイオンで補正しても結果は同程度であったことから、カウンターイオンを SO_4^{2-} とした場合のPM2.5濃度とSPM濃度との関係を図3に示した。

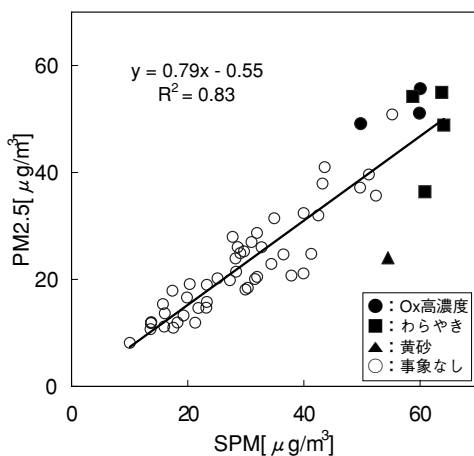


図3 PM2.5とSPMの質量濃度の関係
(SPMの損失を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として補正)

Ox高濃度時にはPM2.5、SPMとも濃度が高くPM2.5/SPMが1に近づいた。これは微小粒子が二次生成により増加し^{15,16}、SPMの大部分を占めたためと考えられた。

わら焼き時にはPM2.5/SPMは事象なし時と同等であった。しかしながら、PM2.5、SPMとも濃度がかなり高く、近隣における稲わらの燃焼が微小粒子、粗大粒子ともに増加させたことがわかった。

黄砂飛来時には、PM2.5濃度はほとんど上昇せずSPM濃度のみが上昇した。PM2.5/SPMは0.44で、事象なし時の0.77に比較すると小さく、黄砂の多くは粗大粒子であったと考えられた。今般の事例はわずかにn=1であったが、前報¹⁰での黄砂飛来時の0.49と同様の結果であった。

4.3 今後の課題

PM2.5/SPMの算出にあたって、PM2.5とSPM各々の測定は、本来同一機種を使用し、分級特性のみを変えて行うべき⁹であるが、やむなく異なる機種を用いることとなった(表2)。PM2.5捕集装置はマニュアル⁵に規定されているとおり、フィルタ部の温度が外気温と比べ±5℃以内となるよう管理されていた。しかしながら、SPM捕集装置は温度管理がないためアンモニウム塩等の蒸気圧の高い物質はいったん捕集されても再揮散⁸した可能性が考えられた。

また、今般、ろ紙の取扱上、PM2.5はテフロンメンブラン、SPMは石英繊維と異なる材質とせざるを得なかった。本来は両者を統一すべきであり、今後、同一材質で実施可能としていくことが課題となった。

5. まとめ

Ox高濃度時にはPM2.5/SPMが0.92と1に近づいたことからSPMの大部分は微小粒子であったと考えられた。わら焼き時にはPM2.5/SPMが0.79と事象なし時の0.77に比べて大きな違いは見られなかったものの、PM2.5とSPM双方の濃度はともに大きく増加した。黄砂飛来時にはPM2.5濃度はほとんど上昇せずSPM濃度のみが上昇した。PM2.5/SPMは0.44で、事象なし時の0.77に比較すると小さく、黄砂の多くを粗大粒子が占めたと推定された。なお、上記PM2.5/SPMの値は、SPMの採取時におけるろ紙からの再揮散による損失を考慮し、再計算により求めた。

文 献

- 1) 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
- 2) 香川 順：WHOの粒子状物質に係る新しいガイドライン，大気環境学会誌，42，A1-A13，2007
- 3) 香川 順：米国の粒子状物質に係る環境基準の改定提案の概要—PM2.5のより厳しい基準値と新しくPM10-2.5の基準値の設定提案—，大気環境学会誌，41，A55-A68，2006
- 4) 若松伸司：米国の粒子状物質に係る環境基準の改訂，大気環境学会誌，41，A69-A71，2006
- 5) 環境庁大気保全局企画課：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
- 6) 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
- 7) 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
- 8) 米持真一 他：騎西・鴻巣地域における秋から初冬期のPM2.5汚染実態，埼玉県環境科学国際センター報，1，100-105，2001
- 9) 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
- 10) 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
- 11) 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
- 12) 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
- 13) 竹内 淨，井上俊明：テープろ紙を用いた川崎市におけるSPM高濃度時の無機粒子の二次生成に関する研究，大気環境学会誌，42，209-218，2007
- 14) 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
- 15) 笠原三紀夫：粒子状大気汚染物質，大気汚染学会誌，25，111-122，1990
- 16) 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，24-26，1997