

自動測定機テープろ紙を用いた PM_{2.5} 高濃度時の成分分析調査

石井克巳

1 調査目的

2009 年 9 月の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の環境基準制定に伴い、地方公共団体の常時監視測定局で自動測定機を用いた測定が開始され、さらに効果的な PM_{2.5} 発生源対策を進める目的で四季ごと、各季 2 週間の成分調査も実施されている。しかしながら、この成分調査の期間は年間の約 15% しかカバーしておらず、PM_{2.5} 高濃度時の成分を把握するには十分でない面がある。また、1 検体の捕集時間が 24 時間に規定されているため、高濃度汚染メカニズムの解明に必要な短時間の成分変動の情報までは得ることが難しい。

一方、自動測定機では 1 時間毎にテープろ紙に PM_{2.5} を採取し、年間を通じて質量濃度の測定を行っている。質量濃度のみを測定し、試料採取したテープろ紙は通常その後使用されず廃棄されているが、テープろ紙に採取された試料を利用して、時間分解能を高めた高濃度汚染の詳細解析も行われている¹⁾。そこで PM_{2.5} 高濃度時の詳細な成分変動を把握するため、千葉県内 2 か所の常時監視測定局のテープろ紙を収集し、高濃度時の成分分析を行った。

2 調査方法

2・1 調査地点

図 1 に示した八千代高津 (以下、「八千代」という)、館山亀ヶ原 (以下、「館山」という) の 2 地点とした。八千代と館山は、それぞれ千葉県内における都市部と非都市部の調査地点として選定した。

2・2 調査対象期間

2018 年 4 月～2019 年 3 月とした。

2・3 調査方法

2・3・1 試料採取

- ・自動測定機：KIMOTO PM-712
- ・テープろ紙：KIMOTO KFT-730

テープろ紙は、巻き取りによる試料採取面 (以下、「スポット」という) からの裏移りや揮発成分の損失等を防止するため、試料採取用と同じテープろ紙をカバーテープとして装着した。PM_{2.5} 高濃度が観測された際には、できるだけ速やかにテープろ紙の回収を行い、分析までの間は -30℃ で冷凍保存した。

2・3・2 成分分析

- ・分析対象成分：水溶性イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})
- ・分析方法：イオンクロマトグラフ法
- ・抽出方法：1 時間分の試料として、セラミックはさみでテープろ紙上のスポットを中心に 11mm 幅でカバーテープごと切り取り、さらにスポットを中心にして半分に切り取ってスポットの 1/2 を水溶性イオンの分析試料とした。切り取った試料はカバーテープも合わせて PTFE フィルター付きバイアル (Mini-UniPrep, Whatman) に入れ、0.5mL の超純水を加えて 30min の超音波処理を行った後抽出し、分析溶液とした。



図 1 調査地点

・分析に使用したスポット数：八千代の PM2.5 の 1 時間値が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で維持されている期間は 1 時間分のスポット、それ以外の期間は 4 時間のスポットをまとめて抽出して 1 試料とした。

3 調査結果

3・1 分析対象期間

対象期間中の八千代及び館山の PM2.5 日平均値の推移を図 2 に示す。まず、八千代における日平均値（1 時～24 時）が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した日に着目し、12 月 21 日～22 日の 2 日間を分析対象とした。次に、連続する任意の 24 時間平均で $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した 4 月 4 日及び 1 月 31 日も対象とした。このため分析対象期間として、高濃度前後の期間（12 時間～1 日程度）を含む以下の 3 期間を設定した。

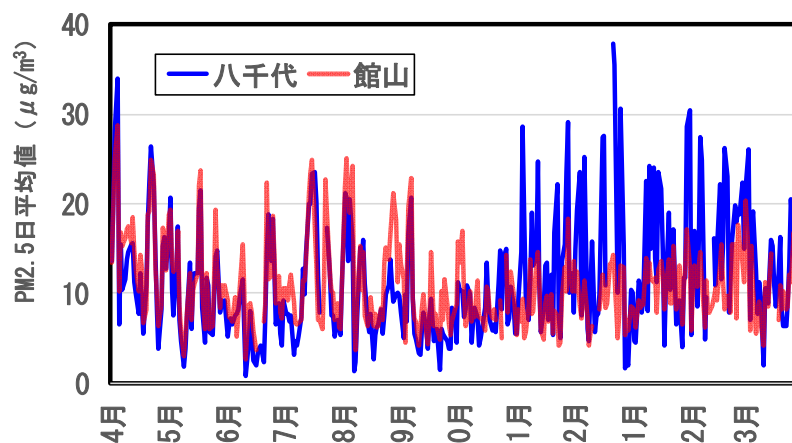


図 2 PM2.5 日平均値の推移（2018 年度）

期間①：2018 年 4 月 2 日 1 時～4 月 5 日 12 時

期間②：2018 年 12 月 21 日 13 時～12 月 24 日 24 時

期間③：2019 年 1 月 29 日 1 時～2 月 1 日 24 時

3・2 成分分析結果

3・2・1 期間①

図 3 に期間①の PM2.5 及び成分濃度の推移を示す。

PM2.5 は八千代では 4 月 3 日の午前中から濃度上昇が顕著になり、4 月 4 日の夜までほぼ $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度を維持していた。最大濃度は 4 月 4 日 11 時の $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。館山でも八千代とほぼ同時刻に濃度上昇が見られるようになったが、八千代に比べると濃度上昇幅は小さく、最高濃度は 4 月 4 日 9 時及び 10 時の $39 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

成分は八千代と館山の両地点とも SO_4^{2-} が最も多く、八千代では 4 月 3 日 11 時から 4 月 4 日 21 時までほぼ $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上を維持していた。館山では八千代よりはやや低めではあるが $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度を示す時間帯もあった。また SO_4^{2-} 濃度の変動は PM2.5 の濃度と連動する傾向が見られた。2 番目に濃度の高い NH_4^+ は、アニオンに対する主たるカウンターイオンであり、濃度の最も高い SO_4^{2-} と似た変動を示した。 NO_3^- は八千代と館山で明確に傾向が異なり、八千代では 4 月 3 日の夜から 4 月 4 日にかけて濃度が上昇し $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 超えるピークが出現したが、館山ではほとんど濃度の上昇は見られなかった。その他の成分については、館山の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 濃度が 4 月 3 日の午後から 4 月 4 日にかけて上昇した以外、特に際立った傾向は見られなかった。

3・2・2 期間②

図 4 に期間②の PM2.5 及び成分濃度の推移を示す。なお、期間②の八千代については、分析時の抽出処理の際に試料採取用テープとカバーテープがはく離し、両テープのスポット位置のずれが生じて両テープを合わせた正確な切り取りが出来なかったため、試料採取用テープのみを分析した。このため試料採取用テープからカバーテープ側に付着した試料が分析されていない分、成分濃度は低めの分析値となっている。

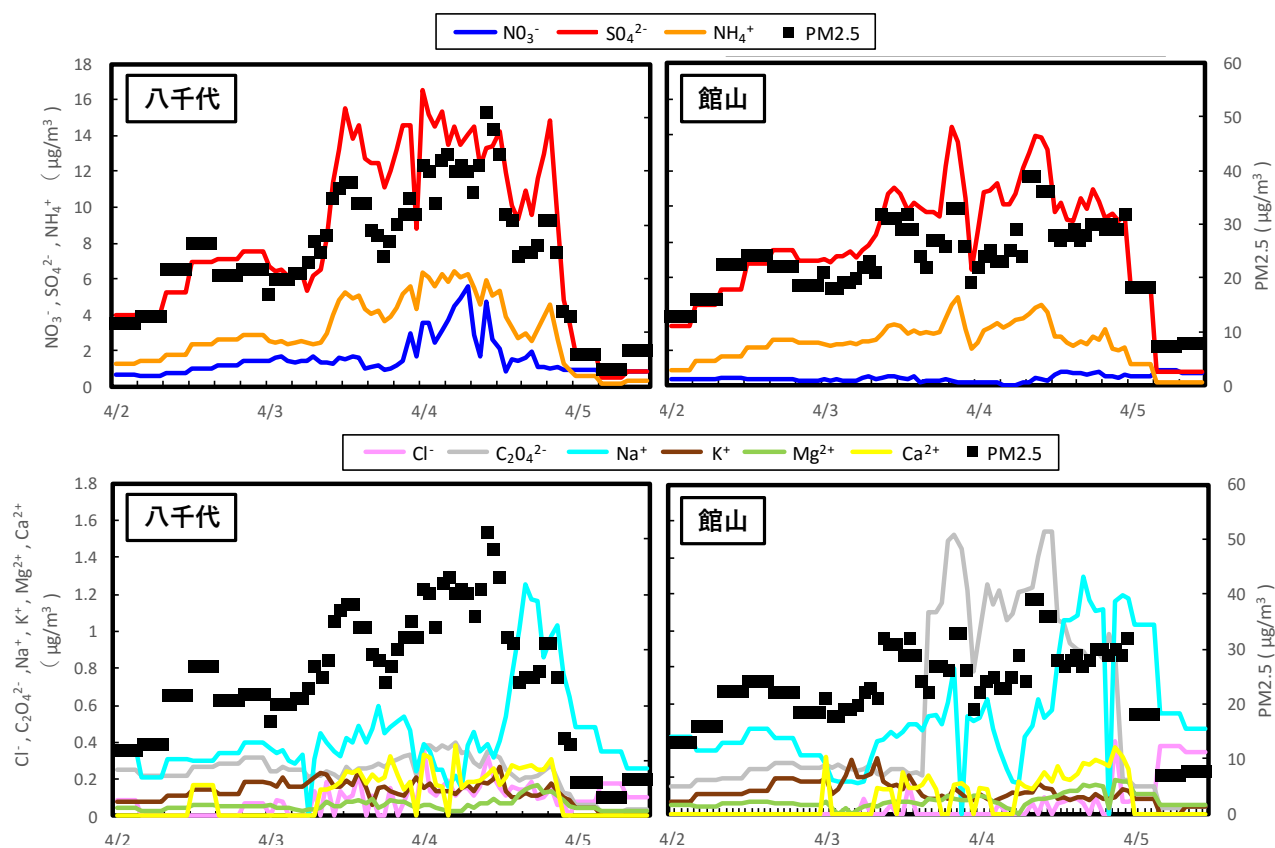


図3 PM2.5 及び成分濃度の推移（期間①）

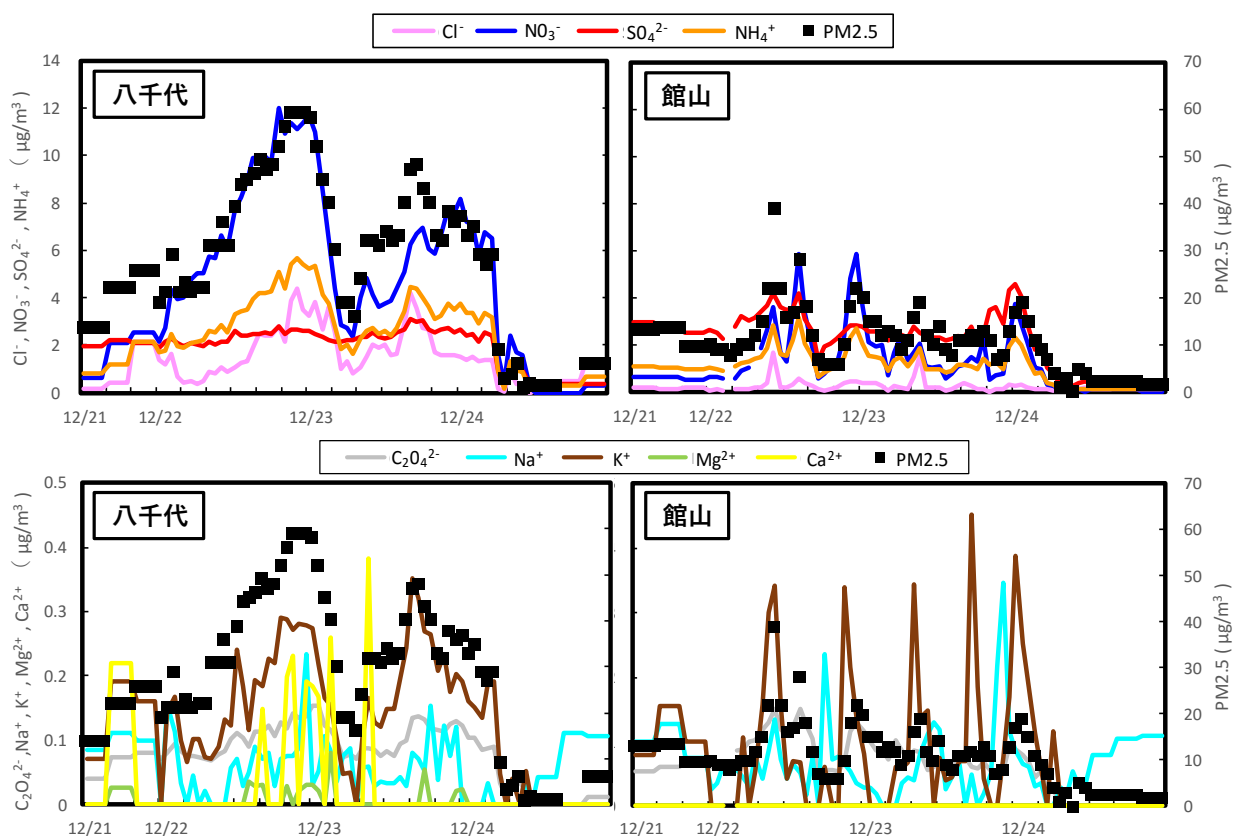


図4 PM2.5 及び成分濃度の推移（期間②）

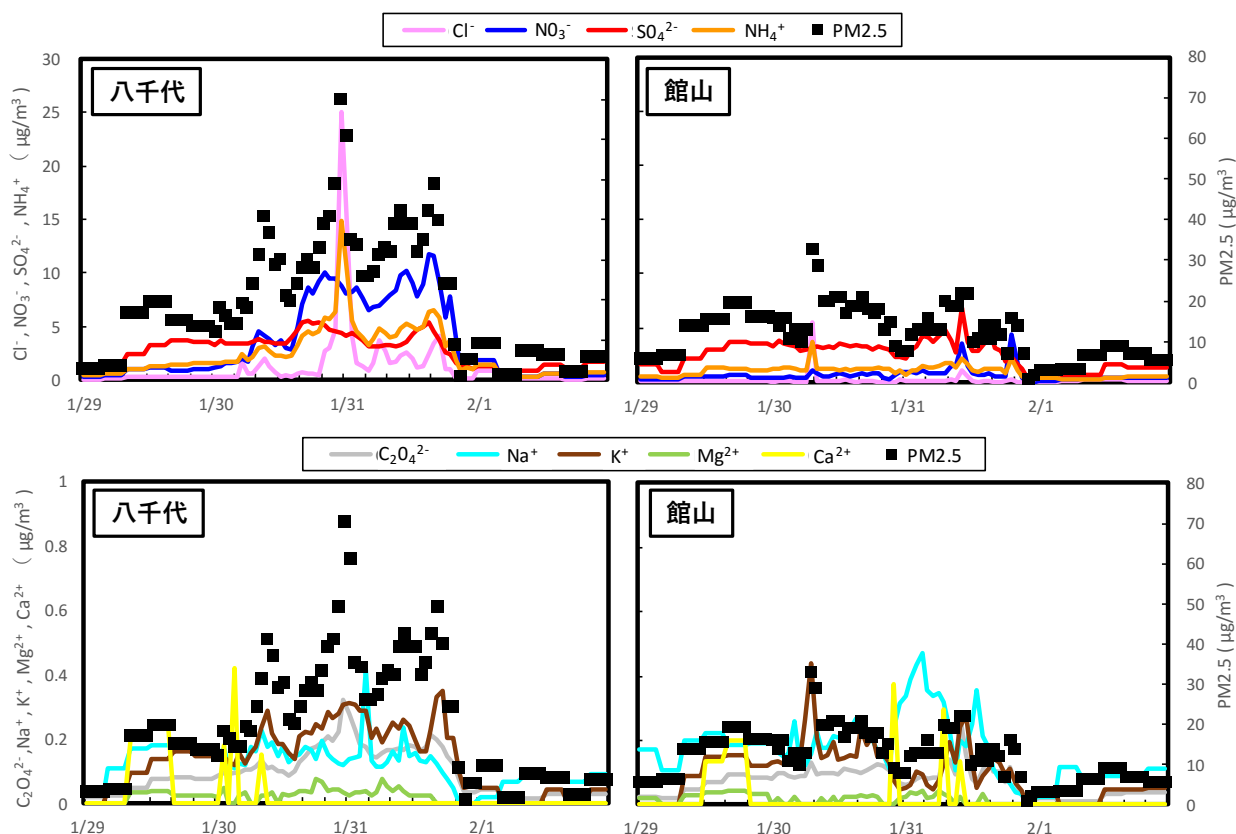


図5 PM2.5及び成分濃度の推移（期間③）

PM2.5は八千代では12月22日の午後から濃度上昇が顕著になっており、12月22日22時から24時にかけて最大濃度59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。12月23日の早朝に一時的な濃度低下があったが、午前中には再び濃度が上昇し18時に48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のピークを示した。その後12月24日の午前中に急激に濃度が低下した。一方、館山では八千代のような大きな濃度上昇は見られなかった。

成分は八千代では NO_3^- が最も多く、高濃度時には10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上を示した。また NO_3^- 濃度の変動はPM2.5濃度と連動する傾向が見られた。2番目に濃度の高い NH_4^+ は、濃度の最も高い NO_3^- と似た変動を示した。また、 Cl^- も NO_3^- と似た変動を示し、12月23日23時に最大濃度4.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。一方、 SO_4^{2-} はPM2.5高濃度時に大きな濃度変動はなく約2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で保たれていた。館山では八千代と比較して主成分の濃度は低く、PM2.5高濃度時においても NO_3^- 及び SO_4^{2-} が約2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。その他の成分については、濃度は低い K^+ がPM2.5濃度と連動する傾向が両地点で見られた。

3・2・3 期間③

図5に期間③のPM2.5及び成分濃度の推移を示す。

PM2.5は八千代では1月30日の早朝から濃度上昇が顕著になっており、濃度の上昇と低下を繰り返しながら1月31日の夜まで高濃度が継続し、その後急激に濃度が低下した。最大濃度は1月30日24時に70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。一方、館山では1月30日の早朝までは八千代のPM2.5濃度と類似した挙動を示し、1月30日8時に最大濃度33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、その後は濃度が低下し八千代のような大きな濃度上昇は見られなかった。

成分は八千代では NO_3^- が比較的多く、高濃度時には5~10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で推移した。また Cl^- は1月30日の深夜に濃度が急上昇し、1月30日24時に25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1月31日1時に16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。この時間帯以外は5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。 SO_4^{2-} はPM2.5高濃度時に大きな濃度変動はなく、ほぼ3~5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に保たれて

いた。 NO_3 濃度と $\text{PM}_{2.5}$ 濃度は比較的連動しているが、 Cl^- の短時間での大幅な濃度上昇の影響も見られた。館山では八千代と比較すると NO_3 及び Cl^- の濃度は大幅に低く、 SO_4^{2-} はやや低い濃度で推移していた。その他の成分については、濃度は低いながら K^+ が $\text{PM}_{2.5}$ 濃度と連動する傾向が両地点で見られた。

引用文献

1) 辻昭博, 日置正: 大気エアロゾル中のイオン成分および無機元素成分の粒径別高時間分解能観測による黄砂と人為起源物質の越境輸送の詳細解析. 大気環境学会誌, 48, 82-91 (2013).