

## 姫路市における大気中粒子状物質の通年で粒径別成分特徴

齊藤勝美<sup>1,2</sup>、島 正之<sup>2</sup>、余田佳子<sup>2</sup>、  
中坪良平<sup>3</sup>、常友大資<sup>3</sup>、平木隆年<sup>3</sup>、世良耕一郎<sup>4</sup>

<sup>1</sup> エヌエス環境(株)中央技術研究所  
020-0122 岩手県盛岡市みたけ 4-3-33  
(現在：環境計測(株) 612-8429 京都市伏見区竹田北三ツ杭町 84 番)

<sup>2</sup> 兵庫医科大学  
663-8501 兵庫県西宮市武庫川町 1-1

<sup>3</sup> 兵庫県環境研究センター  
654-0037 兵庫県神戸市須磨区行平町 3-1-27

<sup>4</sup> 岩手医科大学サイクロトロンセンター  
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

### 1 はじめに

大気環境中の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) は、呼吸器系、循環器系をはじめとする様々な健康影響を生じることが報告されており<sup>1-3)</sup>、わが国でも 2009 年 9 月に環境基準が設定された。しかし、わが国では微小粒子状物質の健康影響に関する知見が欧米諸国に比して少なく、微小粒子状物質の成分濃度と健康影響との関連を評価した研究はほとんど行われていない。兵庫県姫路市では長期にわたって 1 週間毎の気管支喘息発作数調査が行われており、このデータを活用して粒子状物質やガス状物質との関連性が検討されている。こうしたことから、大気中粒子状物質をはじめとする大気汚染物質が気管支喘息発作に与える影響について、従来検討されてきた粒子状物質の質量濃度との関係だけでなく、元素成分、イオン成分との関連についても明らかにすることを目的として、姫路市において 1 週間インターバルで粒子状物質を粒径別 (<PM<sub>1.0</sub>、PM<sub>1.0-2.5</sub>、PM<sub>2.5-10</sub>、>PM<sub>10</sub>) 捕集し、元素成分、イオン成分の分析をしている。ここでは、これまでに得られた成分分析データから粒子状物質の粒径別にみた成分特徴を報告する。

### 2 方法

大気中粒子状物質の捕集地点は姫路市飾磨で、試料捕集は 2009 年 11 月 16 日 (月) に開始した。試料捕集には図 1 に示す 3 段 NLAS インパクター (東京ダイレック社、カット粒径 1.0 $\mu$ m、2.5 $\mu$ m、10 $\mu$ m) を用い、流速は 3L/min、捕集フィルタにはポリカーボネイトフィルタ (孔径 0.2 $\mu$ m、25mm $\phi$ ) を使用した。なお、バックアップフィルタは、PTFE フィルタ (TFH-47、堀場製作所) である。

捕集試料の元素組成分析は、(社)日本アイソトープ協会仁科サイクロトロンセンター (NMCC) の PIXE 装置で行った。PIXE 分析の照射試料は、捕集試料の一部をマイラー製のターゲットフレームに貼り付けて作成した。PIXE 分析では、スモールサイズのサイクロトロンからの 2.9MeV のプロトンビーム (3 mmφ) を真空チャンバー内で照射試料に照射し、これにより発生した特性 X 線を低エネルギー用と高エネルギー用の 2 台の Si (Li) 検出器で同時に測定<sup>4)</sup>してスペクトルを得た。スペクトルから検出元素のピーク面積を解析するには解析プログラム“SAPIX”<sup>4)</sup>、ピーク面積から定量値を求めるには Nuclepore-Br 法<sup>5)</sup>を用いた。PIXE 分析の分析精度は、NIST の標準物質 (Urban particulate matter SRM 1648; Air particulate on filter media SRM 2783) を用いて確認されている<sup>6, 7)</sup>。SRM 1648 では NIST の認証値に対して 70~110%、SRM 2783 では Na、Al、Si を除いて 80~110%、Na、Al、Si は 140~170% であるがエラーバーの範囲内となっている。なお、PTFE フィルタの HORIBA TFH-47 には TiO<sub>2</sub> が 0.15% 含まれている。PIXE 分析では Ti の kβ ピークに V の kα ピークが重なり、Cr の kα ピークが近接していることから、Ti が高濃度で含有している場合には V および Cr を定量することはできない<sup>8, 9)</sup>。

イオン成分については、捕集試料の半分を 15 mL のポリプロピレン製チューブに入れ、超音波装置を用いて 10 mL の超純水に抽出した。イオンクロマトグラフィー分析の際には、抽出液をニトロセルロース製メンブレンフィルタ (DISMIC-25CS 0.45μm、ADVANTEC) でろ過した。イオンクロマトグラフィー分析では、分析対象のイオン種を陰イオンは F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、陽イオンは Na<sup>+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup> および Ca<sup>2+</sup> とした。分析に用いたイオンクロマトグラフィーは陰イオンでは Compact IC 761 (カラム: Shodex、IC SI-90 4E)、陽イオンでは Personal IC 790 (カラム: Shodex、IC YK-421) で、抽出液の注入量はそれぞれ 200μL とした。検出したイオンの定量は、超純水と 0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、2mg/L の混合標準液の分析値に基づいて作成した相対感度係数 (RF) によった。検出下限値は陰・陽イオンとも 0.001mg/L、定量下限値は F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> では 0.005mg/L、その他のイオン種では 0.01mg/L である。なお、混合標準液の作成には、和光純薬製の 1000 mg/L 標準液を用いた。

### 3 結果と考察

2009 年 11 月から 2011 年 3 月までに捕集した大気中粒子状物質試料からは、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Hg および Pb の 30 元素が検出され、定量することができた。主要元素は、Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Fe および Zn の 10 元素であった。

図 2~図 5 に、粒径サイズ別に主要元素の経時変化を示した。PM<sub>10</sub> 以上の粒子では Na、Mg、Al、Si、Cl、K、Ca、Fe が主体で、黄砂の影響を受けている試料 (試料 ID が H5、H6、H17、H18、H24、H25、H27、H28、H52 および H55) では他の試料に比べて主体元素は高くなる傾向がみられ、特に Na、Si および Cl は顕著である。PM<sub>2.5</sub>-PM<sub>10</sub> の粒子では、黄砂の影響を受けている試料では Na、Si および Cl の



図 1 ローボリュームエアサンプラー内に設置した 3 段 NLAS インパクター

値が際立っている。PM<sub>1.0</sub>–PM<sub>2.5</sub>の粒子はPM<sub>2.5</sub>以上の粒子とは異なりSが主体で、この他の主要元素としてはAl、Si、Fe、Znである。PM<sub>1.0</sub>以下の粒子では、Sが元素合計値の約60%を占めている。

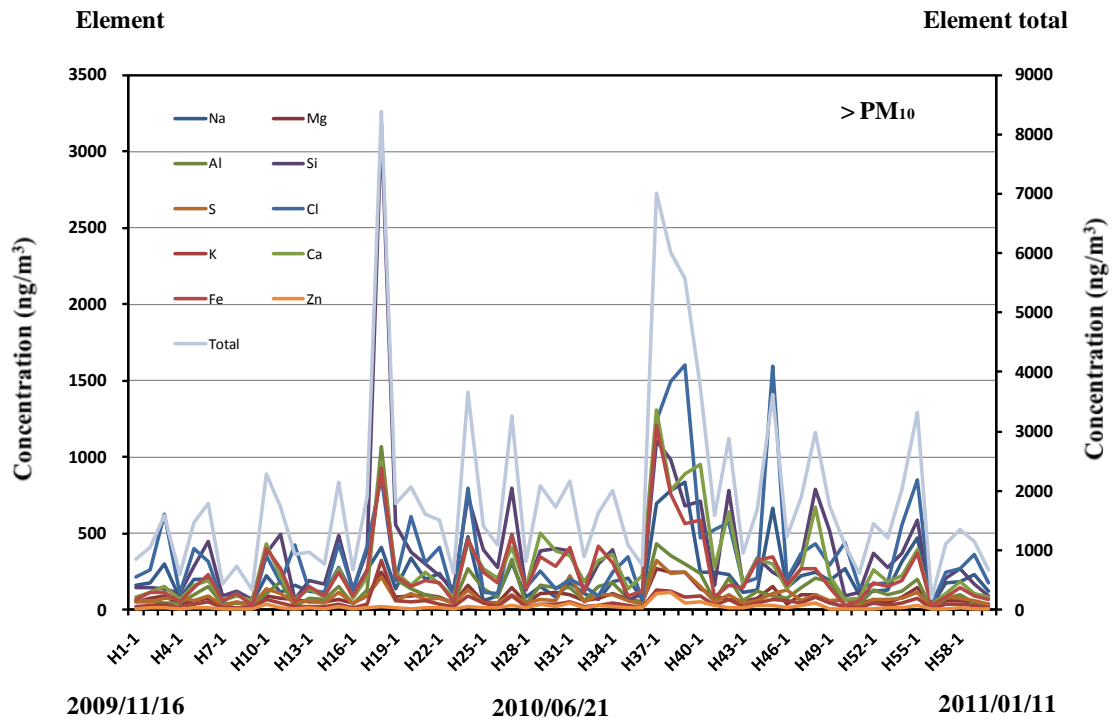


図2 PM<sub>10</sub>以上粒子の主要元素の経時変化

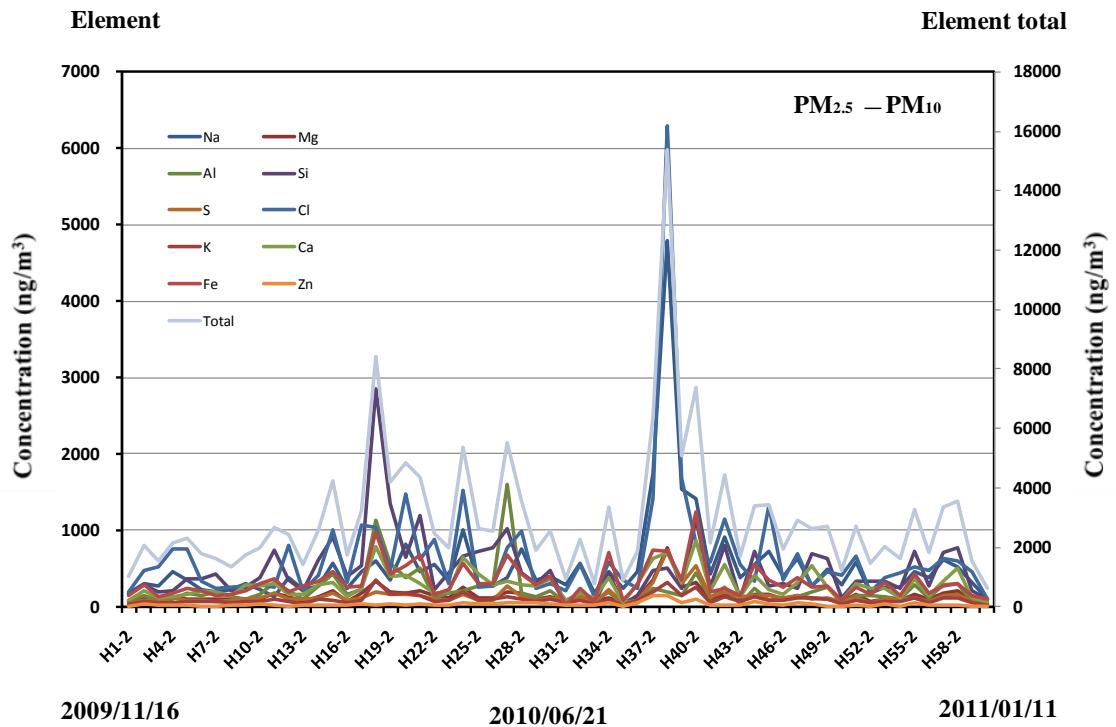


図3 PM<sub>2.5</sub>–PM<sub>10</sub>粒子の主要元素の経時変化

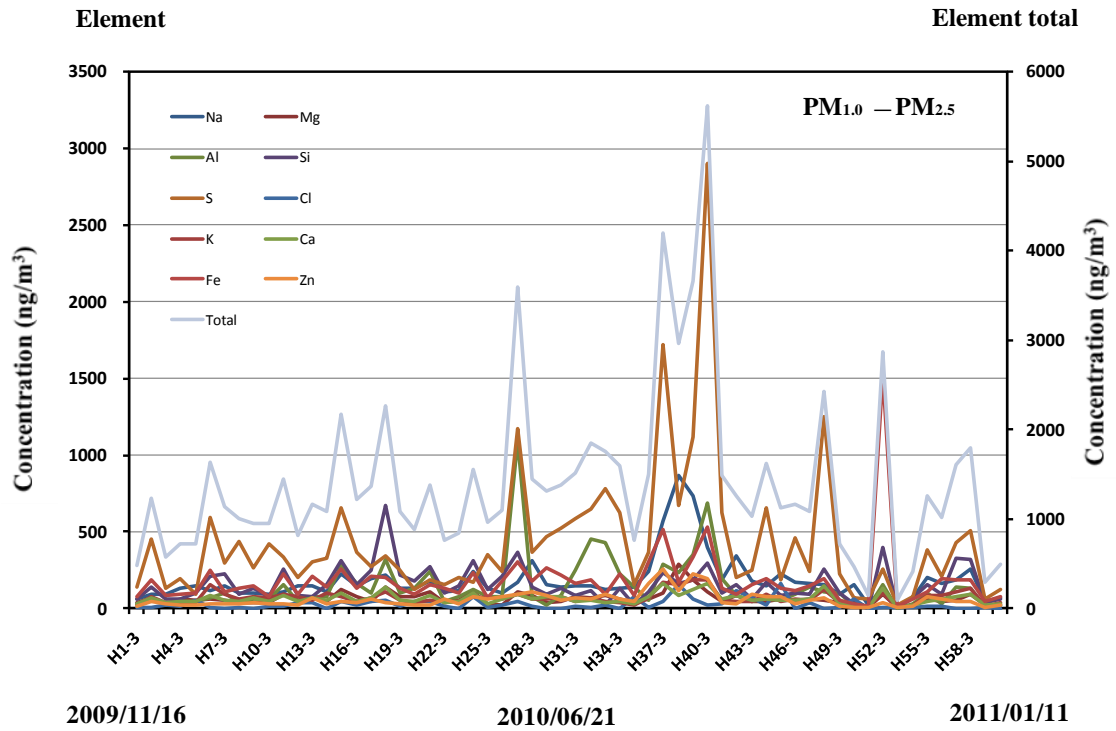


図4 PM<sub>1.0</sub>-PM<sub>2.5</sub> 粒子の主要元素の経時変化

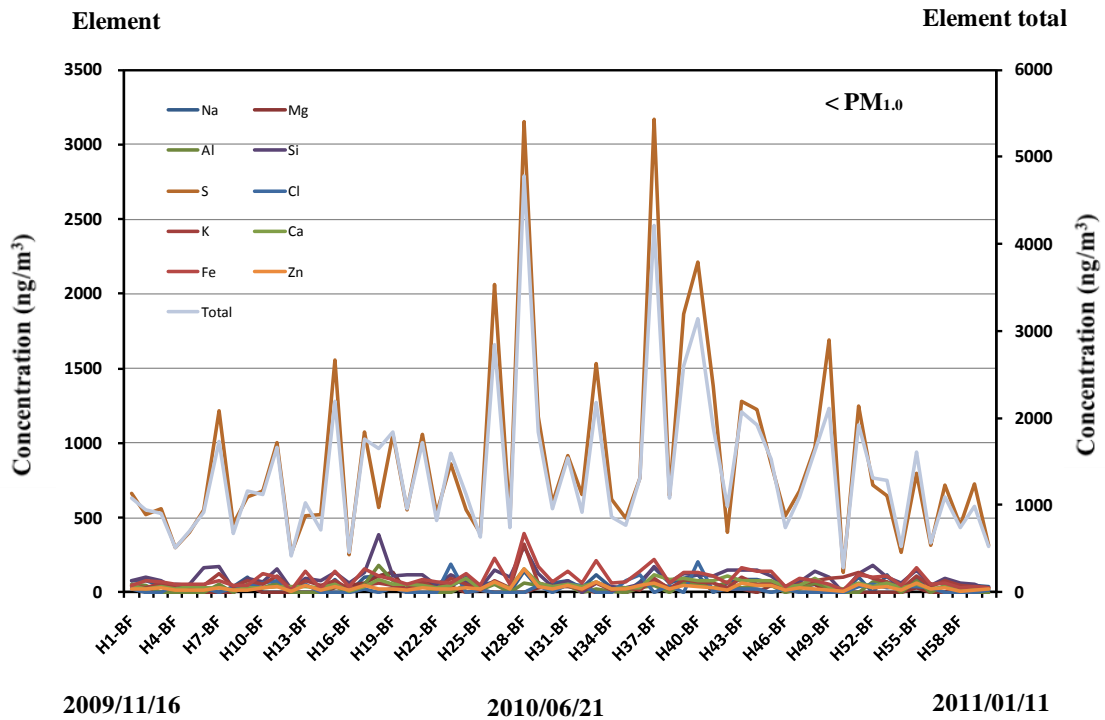


図5 PM<sub>1.0</sub> 以下粒子の主要元素の経時変化

図6～図9に、粒径サイズ別にイオン成分の経時変化を示した。イオン成分ではCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Na<sup>+</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が主体で、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は粒径サイズが小さくなるにしたがって高い値を示している。

$\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ に注目してみると、 $\text{NO}_3^-$ は $\text{PM}_{2.5}$ 以上の粒子に、 $\text{SO}_4^{2-}$ は $\text{PM}_{2.5}$ 以下の粒子で際立って高い。このことは、 $\text{NO}_3^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ との発生源が異なることを意味していると考えられる。 $\text{NO}_3^-$ が $\text{PM}_{2.5}$ 以上の粗大粒子側に多い要因として、海塩中の $\text{NaCl}$ と $\text{HNO}_3$ が反応して、 $\text{NaNO}_3$ が生成した可能性が考えられる。

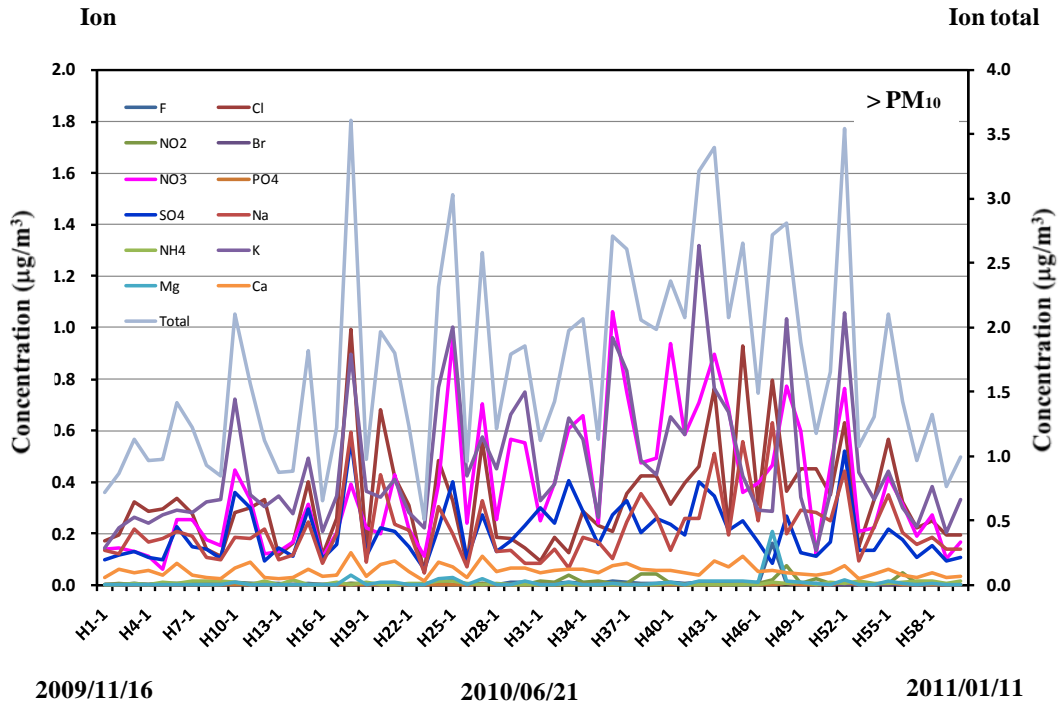


図 6  $\text{PM}_{10}$  以上粒子のイオン成分の経時変化

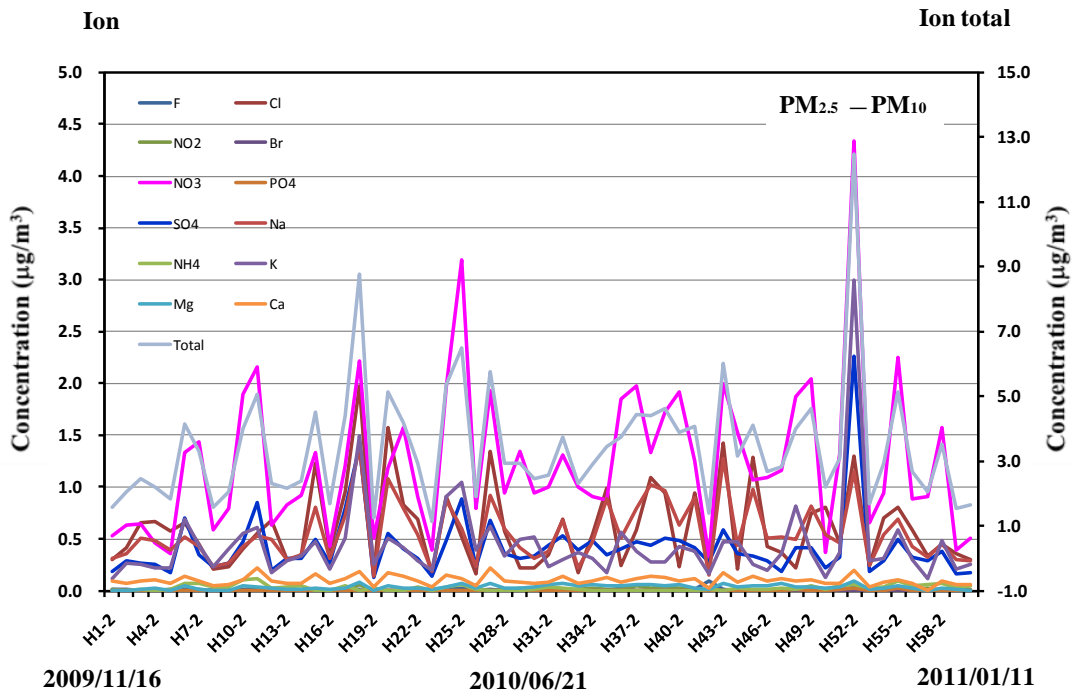


図 7  $\text{PM}_{2.5}-\text{PM}_{10}$  粒子のイオン成分の経時変化

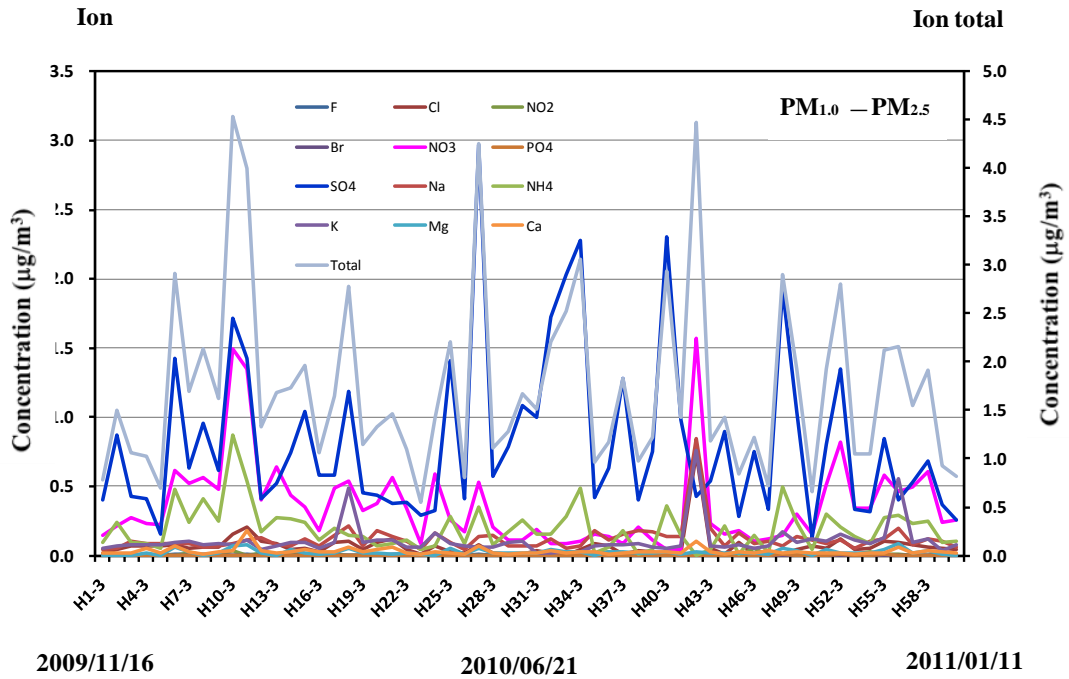


図 8 PM<sub>1.0</sub>-PM<sub>2.5</sub> 粒子のイオン成分の経時変化

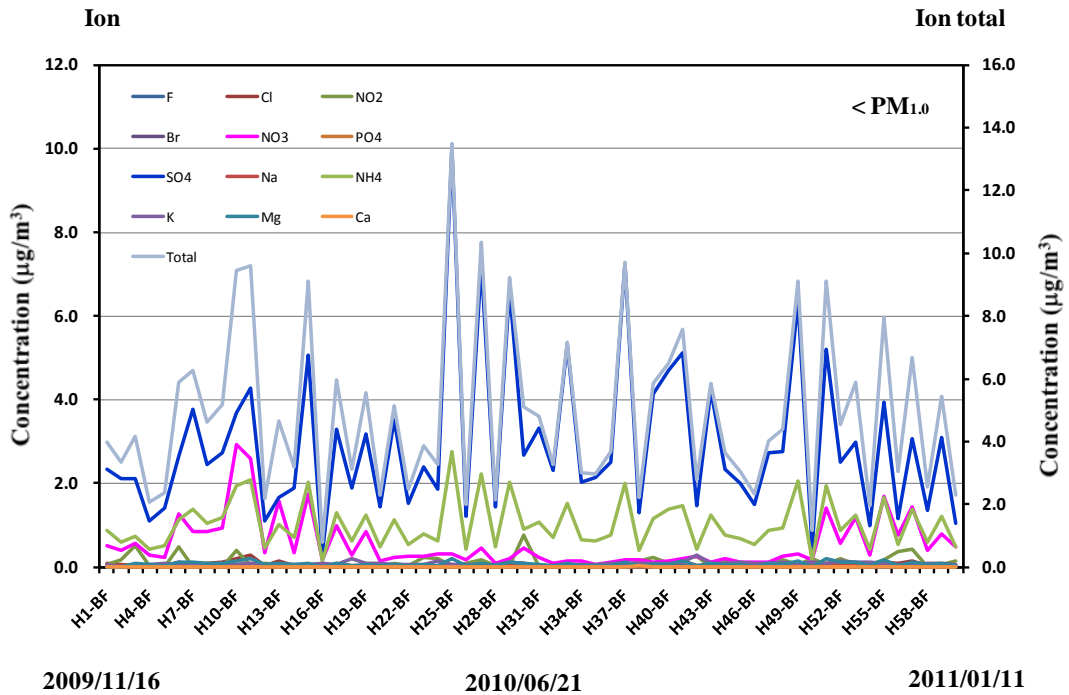


図 9 PM<sub>1.0</sub> 以下粒子のイオン成分の経時変化

謝辞

本研究は環境省・環境研究総合推進費（課題番号：C-1005）の支援を受けて実施した。

## 参考文献

- 1) U.S. EPA.(2009) Integrated Science Assessment for Particulate Matter (Final Report). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-08/139F.
- 2) Babin SM, Burkow HS, Holtry RS, Taberero NR, Stokes LD, Davies-Cole JO, DeHaan K, Lee DH. (2007) Pediatric patient asthma-related emergency department visits and admissions in Washington, DC, from 2001-2004, and associations with air quality, socio-economic status and age group. *Environ Health*, **6**, 9.
- 3) Halonen JI, Lanki T, Yli-Tuomi T, Kulmala M, Tiittanen P, Pekkanen J. (2008) Urban air pollution, and asthma and COPD hospital emergency room visits. *Thorax*, **63**, 635-641.
- 4) Sera K, Yanagisawa T, Tsunoda H, Hutatukawa S, Saitoh Y, Suzuki S, Orihara H. (1992) Bio-PIXE at the Takizawa facility (Bio-PIXE with a baby cyclotron), *Int J PIXE*, **2**, 325-330.
- 5) Sera K, Futatsugawa S, Saitoh K. (1997) Method of quantitative analysis making use of bromine in a Nuclepore filter, *Int J PIXE*, **7**, 71-85.
- 6) Saitoh K, Sera K, Shimomura K.(2003) PIXE analysis of NIST urban particulate collected on a polycarbonate membrane filter, *Int J PIXE*, **13**, 141-147.
- 7) Saitoh K, Sera K. (2005) Examination of quantitative accuracy of PIXE analysis for atmospheric aerosol particle samples: PIXE analysis of NIST air particulate on filter media, *Int J PIXE*, **15**, 59-63.
- 8) Saitoh K, Imaseki H, Yukawa M.(2004) Attempt at in-air PIXE analysis of spot sample on a filter-tape mounted in an automated beta-ray absorption mass monitor, *Int J PIXE*, **14**, 43-48.
- 9) Saitoh K, Sera K, Imaseki H, Shinohara M, Fujiwara M. (2006) PIXE analysis of spot samples on new type of PTFE ultra-membrane filter-tape mounted in an automated beta-ray absorption mass monitor, *Int J PIXE*, **16**, 95-101.

## Composition characteristics of size-resolved airborne particles in Himeji city

Katsumi Saitoh<sup>1,2</sup>, Masayuki Shima<sup>2</sup>, Yoshiko Yoda<sup>2</sup>, Ryouhei Nakatsubo<sup>3</sup>,  
Daisuke Tsunetomo<sup>3</sup>, Takatoshi Hiraki<sup>3</sup> and Koichiro Sera<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Center Laboratory of Technology, NS Environmental Science Consultant Corporation,  
4-3-33 Mitake, Morioka 020-0122, Japan  
Present affiliation: Eco Analysis Corporation,  
84 Takeda-kitamitsugui-cho, Fushimi-ku, Kyoto 612-8429, Japan

<sup>2</sup>Hyogo College of Medicine  
1-1 Mukogawa-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8501, Japan

<sup>3</sup>Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,  
3-1-27 Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

<sup>4</sup>Cyclotron Research Center, Iwate Medical University,  
348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

### Abstract

As a part that, an epidemiological study on the effects of chemical composition of airborne particulate matter (PM) and ozone on asthma attacks, we carried out size-resolved sampling of PM in Himeji City, and elemental and ionic composition analyses of the PM sample. Size-resolved PM was collected using a 3-stage NLAS impactor (Tokyo Dylec Co., Ltd.; particle cut size at sampling stages was 10, 2.5 and 1.0  $\mu\text{m}$  for a flow rate of 3 L/min) with a 1 week sampling interval, and the PM sampling was began in November, 2009. Concentrations of several elemental and ionic species in the PM sample were determined by PIXE and ion chromatography analysis. Our results suggest that:

- Affect the PM size range of soil and sea salt particles and Aeolian dust (Kosa aerosol) were coarse particles (PM larger than  $\text{PM}_{2.5}$ ).
- Sulfate and ammonium ions, which showed high values in the fine particles (PM smaller than  $\text{PM}_{2.5}$ ), nitrate ion showed a higher value in the coarse particles.
- Sulfate and nitrate ions are considered to occur in different forms.

The present research has been supported by the Environmental Research and Technology Development Fund (Grant No. C-1005) from the Ministry of the Environment, Japan.