姫路市における大気中粒子状物質の粒径別成分特徴と発生源推定

齊藤勝美 1,2、島 正之 2、余田佳子 2、

中坪良平3、常友大資3、平木隆年3、世良耕一郎4

1環境計測株式会社612-8429 京都府京都市伏見区竹田北三ツ杭町 84

²兵庫医科大学 663-8501 兵庫県西宮市武庫川町 1-1

³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

4 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_{2.5})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¹⁻³⁾、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_{1.0}, PM_{1.0}, PM_{2.5}-PM₁₀、>PM₁₀)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析データから粒子状物質の粒径別にみた成分特徴と発生源を検討したので、その結果を報告する。

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 1.0μm、2.5μm、10μm)を用 い、流速は 3L/min、捕集フィルタにはポリカーボネィートフィルタ(孔径 0.2μm、25mmΦ)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、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 又は 6 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 4^{0} 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" 4^{0} 、ピーク面積から定量値を求める には Nuclepore-Br 法 5^{0} 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 $6^{6,7}$ 。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 TiO₂が 0.15%含まれている。



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

PIXE 分析では Ti の k β ピークに V の k α ピークが重なり、Cr の k α 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 ^{s. 9)}。

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-、Cl-、NO₂-、Br-、NO₃-、PO₄³⁻および SO₄²⁻、陽イオンは Na⁺、NH₄⁺、 K⁺、Mg²⁺および Ca²⁺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^- 、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻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

図 2 に PM₁₀、図 3 には PM_{2.5}の質量、元素およびイオン成分と OBC(光学的に測定されたブラックカーボン)の経時変化を示した。なお、PM₁₀、PM_{2.5}及び OBC の値は、PM 捕集地点に設置されている自動測定機(SPM-613D、KIMOTO)の PM 捕集期間での連続 1 時間値の平均値である。PM₁₀の元素とイオン成分は PM_{<1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}の合計値, PM_{2.5}は PM_{<1.0}、PM_{2.5-1.0}の合計値である。PM₁₀に占める元素とイオン成分の割合は平均値で 17.6%と 30.5%、OBC は 1.6%となっている。PM_{2.5}では元素は 14.1%、イオン 成分は 32.3%, OBC は 2.6%である。PM₁₀の主体イオンは NO₃'と SO₄²⁺、PM_{2.5}の主体イオンは SO₄²⁺であ る。PM₁₀ と PM_{2.5}の質量経時変化をみると、PM₁₀では黄砂観測日を含んでいるときにはスパイクピークの ような急激な濃度上昇がみられた。しかし、PM_{2.5}では PM₁₀のようなスパイクピークはみられず、黄砂の影響は受けていないと考えられる。



図 2 PM₁₀の質量、元素及びイオン成分と OBC の経時変化



図3 PM2.5の質量、元素及びイオン成分とOBCの経時変化

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 4~図 7 に、粒径サイズ別に主要元素の経時変化を示した。PM₁₀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_{2.5}-PM₁₀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 の値が際立っている。PM_{2.5}-IOの粒子は PM_{2.5}以上の粒子とは異なり主体は S で、黄砂の影響を受けている試料では S はスパイクピークとなっている。PM_{1.0} 以下の粒子ではこの傾向が明瞭であった。主要元素の Na、Mg、Al、Si、Cl、K および Ca の値は粒径サイズが小さくなるにしたがって低下し、これに対して S と Zn の値は高くなっていた。Fe は PM_{10-2.5} のサイズの粒子で高かった。



図4 PM₁₀以上粒子の主要元素の経時変化



図5 PM2.5-PM10粒子の主要元素の経時変化



図 6 PM_{1.0}-PM_{2.5}粒子の主要元素の経時変化



図7 PM1.0以下粒子の主要元素の経時変化

図 8~図 11 に粒径サイズ別にイオン成分の経時変化を示した。イオン成分を粒径サイズ別にみると、Cl⁻、 NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺及び NH₄⁺が主体であり、SO₄²⁻と NH₄⁺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。NO₃⁻と SO₄²⁻に注目してみてみると、PM_{10-2.5}の粒子では NO₃⁻、PM_{2.5}以下の粒子サイズで は SO₄²⁻であった。このように粒径サイズによって粒子成分が異なることは、粒径サイズにより形成してい る粒子の発生源或いは生成過程が異なることを示唆していると考えられた。NO₃⁻が PM_{2.5}以上の粗大粒子側 に多い要因としては、海塩中の NaCl と HNO₃が反応して、NaNO₃が生成した可能性も考えられる。



Ion Ion total 5.0 15.0 PM2.5 – PM10 - CI 4.5 13.0 NO2 Br 4.0 NO3 PO4 11.0 Concentration (µg/m³) Concentration (µg/m³) 3.5 9.0 NH4 3.0 Ca 2.5 7.0 Total 2.0 5.0 1.5 3.0 1.0 1.0 0.5 0.0 -1.0 2010/09/27 2010/12/01 2009/11/16 2009/12/21 2010/01/25 2010/03/01 2010/04/05 2010/05/10 2010/01/20 2910/08/23 2010/12/06 2010/06/14

図 9 PM_{2.5}-PM₁₀粒子のイオン成分の経時変化

174



図 10 PM_{1.0}-PM_{2.5}粒子のイオン成分の経時変化



図 11 PM1.0以下粒子のイオン成分の経時変化

表1に粒径サイズ別の粒子成分組成と発生源由来を示した。粒径サイズ別の粒子の成分組成からみて、PM₁₀ 以上粒子は土壌由来が大半と、PM_{2.5}-PM₁₀粒子は土壌由来に海塩粒子が加わっていると考えられた。PM_{1.0} -PM_{2.5}粒子とPM_{1.0}以下粒子は、燃焼由来にSO_xやNO_xなどのガス状物質が大気中で凝集や凝縮により粒 子化する二次生成粒子が加わっていると考えられた。特に、PM_{1.0}以下粒子では二次生成由来が顕著であると 推定される。

	>PM ₁₀	$PM_{2.5} - PM_{10}$	$PM_{1.0} - PM_{2.5}$	<pm<sub>1.0</pm<sub>
主要元素	Na, Mg, Al, Si, S, Cl,	Na, Mg, Al, Si, S, Cl,	Na, Mg, Al, Si, S, K,	Na, Mg, Al, Si, S, Cl,
	K, Ca, Mn, Fe, Zn	K, Ca, Mn, Fe, Zn	Ca, Fe, Zn	K, Ca, Fe, Zn
イオン成分	$Cl^{-}, NO_{3}^{-}, SO_{4}^{2-}$	$Cl^{-}, NO_{3}^{-}, SO_{4}^{2-}$	NO_{3}^{-} , SO_{4}^{2-}	NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺	NH_{4}^{+} , K^{+} , Ca^{2+}	NH ₄ ⁺
PMの 発生由来	土壌由来が大半と考えら れる	土壌由来に海塩粒子が 加わっていると考えられ る	燃焼由来に二次生成粒 子が加わっていると考え られる	燃焼由来に二次生成粒 子が加わっていると考え られる

表1 粒径サイズ別の粒子成分組成と発生源由来

4 まとめ

- 1) 黄砂の影響を明らかに受けているとみられる粒子は PM2.5以上であった。また、海塩粒子の影響を受け ているのも PM2.5以上であった。したがって、黄砂影響と自然的要因の影響は PM2.5以上の粗大粒子に 限定されると考えられた。
- 2) 元素組成に関しては、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。粒子サイズが小さくなるにしたがって、 Na、Mg、Al、Si、Cl、K、Ca の値は低下し、これに対して S と Zn の値は高くなる傾向がみられた。
- 3) イオン種成分に関しては、PM_{2.5}-PM₁₀では NO₃、PM_{2.5}以下では SO₄²が主体であった。NH₄+の挙 動は SO₄²と同じであるが、NO₃・は異なっていた。このように粒径サイズによって粒子成分が異なるこ とは、粒径サイズにより形成している粒子の発生源或いは生成過程が異なることを示唆していると考 えられた。NO₃⁻が PM_{2.5}以上の粗大粒子側に多い要因としては、海塩中の NaCl と HNO₃ が反応して、 NaNO₃ が生成した可能性も考えられる。

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.
- Babin SM, Burkom HS, Holtry RS, Tabernero 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.
- 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 and sources of size-resolved

airborne particles in Himeji city

K. Saitoh^{1,2}, M. Shima², Y. Yoda², R. Nakatsubo³, D. Tsunetomo³, T. Hiraki³ and K. Sera⁴

¹Eco Analysis Corporation 84 Takeda-kitamitsugui-cho, Fushimi-ku, Kyoto 612-8429, Japan

²Hyogo College of Medicine 1-1 Mukogawa-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8501, Japan

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

⁴Cyclotron Research Center, Iwate Medical University 348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 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 μ m for a flow rate of 3 L/min) with a 1 week sampling interval, and the PM sample 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 PM_{2.5}).
- Sulfate and ammonium ions, which showed high values in the fine particles (PM smaller than PM2.5), 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.