

浮遊粒子状物質の各成分の経時変化について

Hourly Changes in the Level of Major Components in Suspended Particulate Matters in Kawasaki City

| | |
|-------|--------------------|
| 小池 順一 | Jun-ichi KOIKE |
| 早坂 孝夫 | Takao HAYASAKA |
| 井上 康明 | Yasuaki INOUE |
| 黒沢 芳則 | Yoshinori KUROSAWA |
| 佐藤 静雄 | Shizuo SATOH |

1 はじめに

S PMの自動計測器による常時連続測定法には相対濃度測定法として光散乱法、等価濃度測定法として圧電天秤法、 β 線吸収法がある。

本市においても常時連続測定で、大気中のS PMをろ紙上に捕集し、ろ紙及びその上に捕集されたS PMに対する β 線の吸収量から大気中のS PM濃度を求めている。

そこで、 β 線吸収法で使用したろ紙を用いてS PMの組成成分について時間分解能を上げた調査をした。その際、変動を把握するために行った分析方法と結果について検討したのでここに報告する。なお、組成成分としてはS PM中の水溶性成分の塩素イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンを測定する一方、元素状炭素、多環芳香族炭化水素(PAH)、重金属(Hg, Fe)の成分について分析を行った。

2 調査方法

2.1 試料

試料採取地点は川崎市川崎区田島町の田島保健所屋上で採取口高さは地上から17m、周辺は住宅地が密集しており緑の少ない地域で測定所より南東400m先を県道東京大師横浜線、首都高速道路横羽線か走りその先は臨海工業地域である。

β 線吸収法による自動計測器で使用したガラス

繊維ろ紙(DKK136A303)を対象試料とした。試料は1時間(18ℓ/min)大気を吸引捕集したもので、試料の捕集径は11mmである。各成分測定には全量(11mm ϕ)を一試料として供した。

2.2 試料分析法

表1に測定項目及び分析方法を示した。

(1) 水溶性成分：水溶性成分(Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-)は試料をイオン交換水を用いて超音波抽出した後イオンクロマトグラフ法(電気伝導度)により定量した。その他に硝酸イオンについてはオートアナライザーによるCu-Cd還元カラムを用いたナフチルエチレンジアミン法により定量し、アンモニウムイオンについてはオートアナライザーによるインドフェノール法により定量した。

(2) 元素状炭素：元素状炭素はCHN計(柳本MT-3型)を用い、熱伝導度法により定量した。白金ボート上に試料を乗せ燃焼炉550 $^{\circ}C$ 、He気流中で加熱処理した後900 $^{\circ}C$ 、He+O₂気流中で燃焼し生成したCO₂から求めた炭素量を元素状炭素とした。

(3) 多環芳香族炭化水素(PAH)：多環芳香族炭化水素はB(k)F, B(a)P, B(ghi)Pの3種類について分析した。試料にエチルアルコール：ベンゼン(1:3)を加えて20分間超音波抽出した後、遠心分離器で挟雑物を沈殿させ溶

媒層から一定量を分取し乾固させる。その後、一定量のアセトニトリルに溶かし蛍光検出器を用いて高速液体クロマトグラフ法により定量した。

(4) 重金属：Feは、エネルギー分散型蛍光X

線分析法（理学ウルトラトレース）により定量した。Hgは、還元気化水銀測定法（杉山元 250 R）を用いて加熱炉で試料を分解し金アマルガムに捕集しUV吸収を測定し定量した。

表1 測定項目及び分析方法

| 測定項目 | 分析方法 |
|--|--|
| 水溶性成分 硫酸イオン SO_4^{2-} 硝酸イオン NO_3^- 塩素イオン Cl^- アンモニウムイオン NH_4^+ | イオンクロマトグラフ法（電気伝導度） イオンクロマトグラフ法（電気伝導度） オートアナライザー（ナフチルエチレンジアミン法） イオンクロマトグラフ法（電気伝導度） オートアナライザー（インドフェノール法） |
| 炭素成分 元素状炭素（Cel） | 熱伝導度法（CHN計） |
| 多環芳香族炭化水素成分 ベンゾ（k）フルオランテン B（k）F ベンゾ（a）ピレン B（a）P ベンゾ（ghi）ペリレン B（ghi）P | 高速液体クロマトグラフ法（蛍光分光光度法） 同上 同上 |
| 重金属 鉄 Fe 水銀 Hg | 蛍光X線分析法（エネルギー分散型） 還元気化法（金アマルガム法） |

3 結果及び考察

SPM濃度（β線吸収法）とSPMの組成成分の間では、元素状炭素を除いて相関がなかった。

SPMとCelで $r: 0.77$ ($n = 47$)

SPMのβ線吸収測定後のガラス繊維ろ紙上（昭和62年4月から昭和63年1月の一部）のSPMの各成分を分析し、表2に各成分濃度をその成分割合を表3に示した。また比較のためにSPMの重量法で行っているサイクロンローボリュームエアースンプラー（石英クオーツ）の結果を示した。これは一年間の平均値（1週間/月で10~12回/年）で同一試料ではないのであくまで参考値である。また、成分割合の極端に少ないものは除いた。

3.1 水溶性成分

サイクロンローボリュームエアースンプラーの試料（石英クオーツ）について行った水溶性成分（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）の結果では、これらのSPMに占める割合は約30%であった。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ で水溶性成分全体の約7割を占めていた。これは、SPM濃度の約21%であった。

今回のβ線吸収測定後のガラス繊維ろ紙試料では、これらの水溶性成分（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ ）割合は、SPM濃度の約14%であった。

表2 クオーツろ紙とガラス繊維ろ紙に捕集されたSPM中の各成分濃度（ $\mu g/m^3$ ）

| | ガラス繊維ろ紙*1 | | SPM | クオーツろ紙*2 | | |
|-------------|------------|---------|-----|-----------|----------|-----------|
| | 凹底 | min-max | | 凹底(n:11) | 中底(n:10) | 頂上(n:12) |
| SO_4^{2-} | 7.2(n:24) | 2.6-13 | 105 | 4.1 | 3.8 | 4.1 |
| NO_3^- | 3.6(n:176) | 0.4-11 | 67 | 3.3 | 3.1 | 3.9 |
| Cl^- | 1.2(n:24) | 0.7-2.1 | 105 | 1.7 | 1.6 | 1.9 |
| NH_4^+ | 0.3(n:152) | 0-3.1 | 73 | 1.7 | 1.9 | 1.6 |
| Fe** | 1.4(n:24) | 0.6-3.2 | 202 | 1.4(n:12) | 0.9(n:9) | 0.6(n:11) |
| T-C | --- | --- | 11 | 13 | 9.4 | --- |
| C org | --- | --- | 4.6 | 5 | 4.4 | --- |
| Cel | 22 (n:47) | 11-65 | 135 | 6.4 | 8 | 5 |

- *1 昭和62年度SPMのβ線吸収測定試料
- *2 昭和63年度のSPMの分析結果
- *3 昭和63年度のSPMの分析結果（インプランテーション）

表3 クオーツろ紙とガラス繊維ろ紙に捕集されたSPM中の各成分割合（%）

| | ガラス繊維ろ紙*1 | | クオーツろ紙*2 | | |
|-------------|------------|---------|-----------|----------|-----------|
| | 凹底 | min-max | 凹底(n:11) | 中底(n:10) | 頂上(n:12) |
| SO_4^{2-} | 6.0(n:24) | --- | 9.8 | 9.7 | 14 |
| NO_3^- | 5.4(n:176) | --- | 6.5 | 5.6 | 10 |
| Cl^- | 1.4(n:24) | --- | 3.1 | 2.3 | 4.3 |
| NH_4^+ | 0.4(n:152) | --- | 3.2 | 3.3 | 3.9 |
| Fe** | 0.7(n:24) | --- | 3.8(n:12) | 2.3(n:9) | 2.0(n:11) |
| T-C | --- | --- | 23 | 27 | 24 |
| C org | --- | --- | 10 | 11 | 12 |
| Cel | 16 (n:47) | --- | 13 | 16 | 12 |

- *1 昭和62年度SPMのβ線吸収測定試料
- *2 昭和63年度のSPMの分析結果
- *3 昭和63年度のSPMの分析結果（インプランテーション）

Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ についてはガラス繊維ろ紙中に主成分及び不純物として含有されているため分析は行わなかった。

イオンクロマトグラフ法で行ったCl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ の12月の一日の経時変化を図1に示す。

オートアナライザーによるNO₃⁻とNH₄⁺ の6月の3日間の連続濃度を図2及び図3に示す。

SO₄²⁻の経時変化では、日中の午後到低い値を示していた。

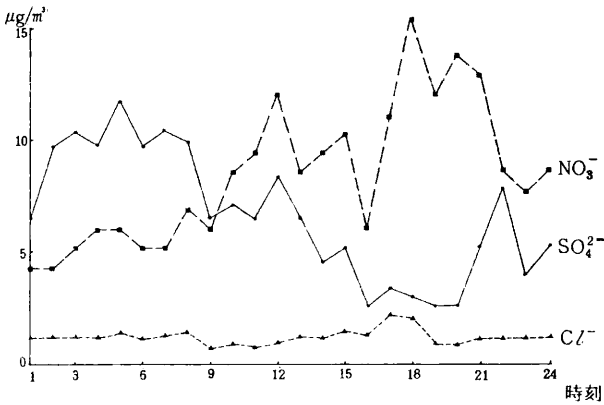


図1 β線吸収ろ紙によるSPM中の水溶性成分経時変化

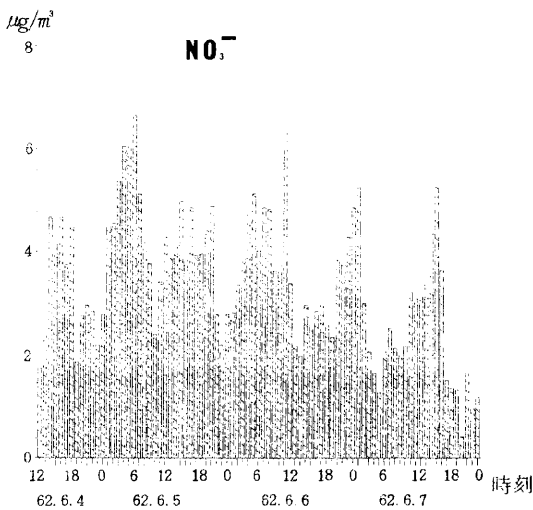


図2 SPM中のNO₃⁻の濃度経時変化

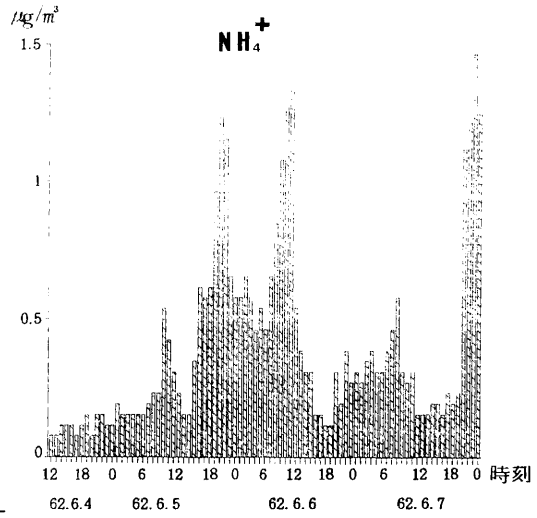


図3 SPM中のNH₄⁺の濃度経時変化

Cl⁻はあまり変化がみられず、NO₃⁻においては午前と午後にはピークがみられる2山型を示しておりNH₄⁺の場合夜間にピークがみられた。

3.2 元素状炭素 (Cel)

炭素成分は、有機炭素 (Corg) 炭酸塩炭素 (Cco₃)と元素状炭素 (Cel)によって構成されている。

Celは、Corgとともに視程減少の主要原因物質であり、黒色であるため光吸収も同時に行い下層大気の熱的バランスをくずし気候変化を引き起こす可能性もあると言われており、工場の煙突や自動車の排気ガスから多く排出されている。

試料ろ紙は、β線吸収測定装置用のものであり特にCorgの測定用に調整されたものではないためCorgの測定条件下(550℃のHe気流中での加熱分解)においてブランク値が高くCorgの分析には不適であった。従って、550℃のHe気流中での加熱処理をした試料について900℃のHe+O₂気流中での加熱分解しCelの分析を行ったところ次のような結果が得られた。

β線吸収測定後のガラス繊維ろ紙試料(昭和62年8月と昭和63年1月)のCelは平均22 µg/m³(n=47)でSPM濃度の16%を占めていた。

(図4)サイクロンローボリュームエアースンプ

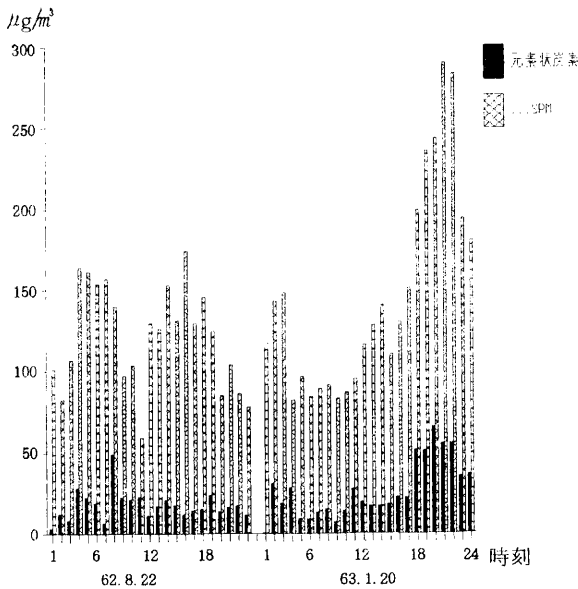


図4 SPM中に占める元素状炭素

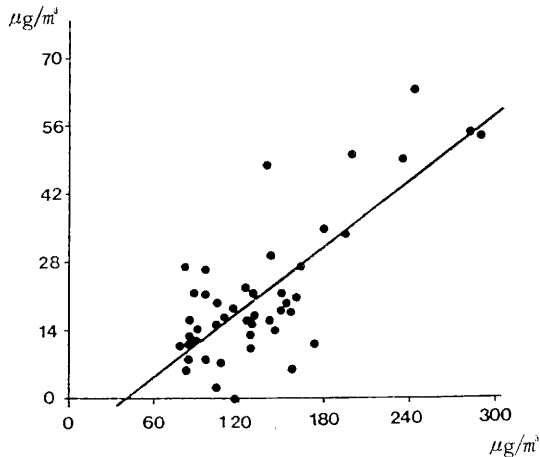


図5 SPM濃度と元素状炭素濃度の散布図

ラーの試料(石英クォーツ)について行った炭素成分の分析結果を表3でみると総炭素はSPM濃度の23~27%を占めており、CeIは12~16%を占めており同じぐらいであった。

CeIはSPM濃度と相関がよく図5のとおりで、

$$Y = 0.22X - 7.34 \quad r : 0.77 (n : 47)$$

X : SPM濃度 Y : 元素状炭素濃度

の関係を示していた。

3.3 多環芳香族炭化水素 (PAH)

都市大気中には、微量ながら多種類の多環芳香族炭化水素 (PAH) が含まれており、その中にはベンゾ(a)ピレン (BaP) のように強い発ガン性を示すものもある。

SPM濃度の高濃度と低濃度が得られる年末年始の4日間のB(k)F, B(a)P, B(ghi)P (n:96) の変化について図6に示した。日平均は表4に示すとおり、B(k)F 1.2~6.2 ng/m³ B(a)P 1.4~9.2 ng/m³ B(ghi)P 0.6~12 ng/m³であった。

SPM濃度とPAHの相関は低い、PAH同志の相関は、

$$B(k)F \text{ と } B(a)P \quad r : 0.85$$

$$B(k)F \text{ と } B(ghi)P \quad r : 0.91$$

$$B(a)P \text{ と } B(ghi)P \quad r : 0.92$$

と高い値を示していた。

経時変化をみるとB(a)Pは、年末のピークは高く、また年始時期はピークが低くこれらは、人間の生活活動に起因すると思われる。

SPM濃度の高いとき

$$B(k)F = B(a)P < B(ghi)P$$

SPM濃度の低いとき

$$B(k)F = B(a)P > B(ghi)P$$

の傾向がみられた。

3.4 重金属成分

Fe

β 線吸収測定後のガラス繊維ろ紙試料(昭和63年12月)のSPMについて蛍光X線分析法による重金属分析を行ったところガラス繊維ろ紙は、その主成分であるSi, B, Al, Mg, Caなどの他に不純物としてSr, Zn, Ti, As, Na, K, Ba等を含むしているためと、1試料当たり

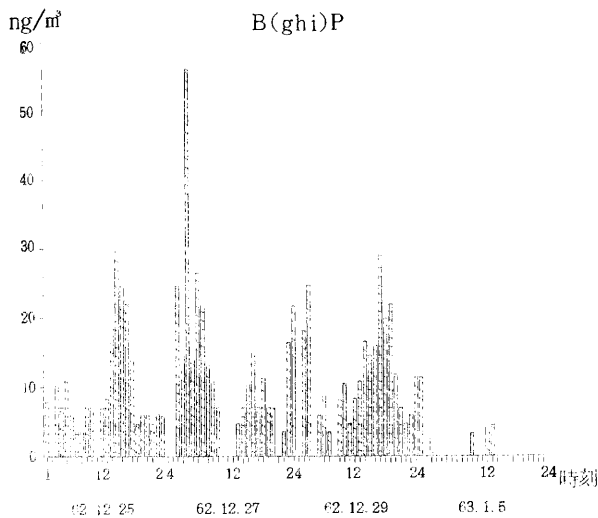
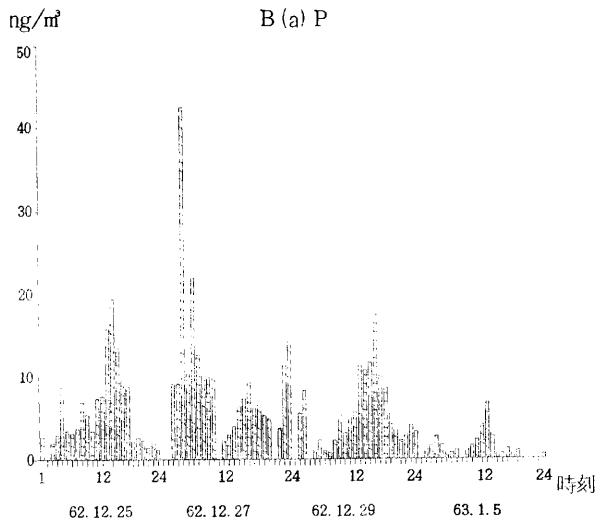
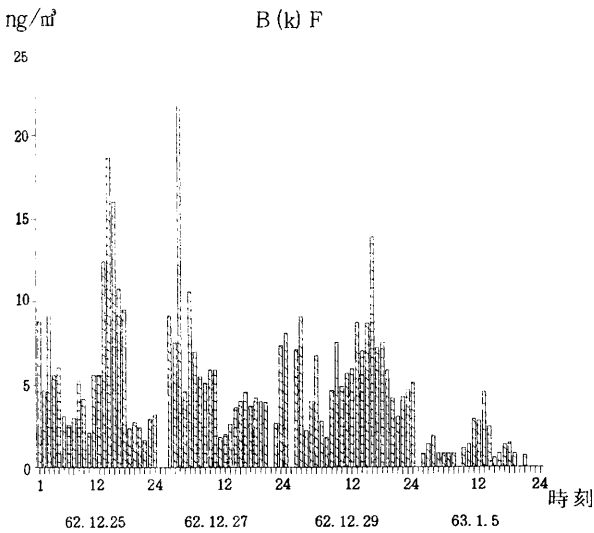


図6 PAH濃度の経時変化

表4 PAH濃度 (日平均 n=24)

| | 12/25 | 12/27 | 12/29 | 1/5 |
|---------|-------|-------|-------|-----|
| SPM | 132 | 202 | 203 | 33 |
| B(K)F | 6.2 | 5.6 | 5.9 | 1.2 |
| B(a)P | 5.6 | 9.2 | 5.4 | 1.4 |
| B(ghi)P | 9.3 | 12 | 11 | 0.6 |

SPM: $\mu\text{g}/\text{m}^3$, PAH: ng/m^3

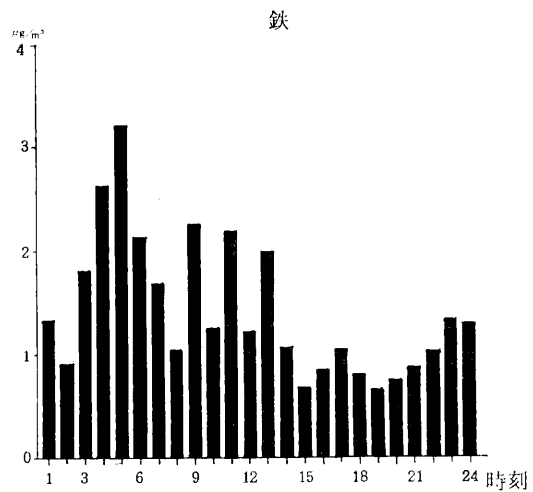


図7 Feの経時変化

約 1 m^3 と吸引量が少ないこともあり、ろ紙ブランクを差し引いて測定できたのはFe成分だけであった。

Feの濃度は $0.6 \sim 3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均 $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ でSPM濃度の0.7%を示していた。SPMとFeの相関は低かった。SPM濃度とFeの経時変化を図7に示す。

Fe成分は午前中にピークのある1山パターンがみられた。

Hg

地表付近の大気中の総水銀のバックグラウンドは、 $2 \sim 3 \text{ ng}/\text{m}^3$ でそのほとんどがガス状水銀で都市大気中ではこれよりも高い値であると言われている。

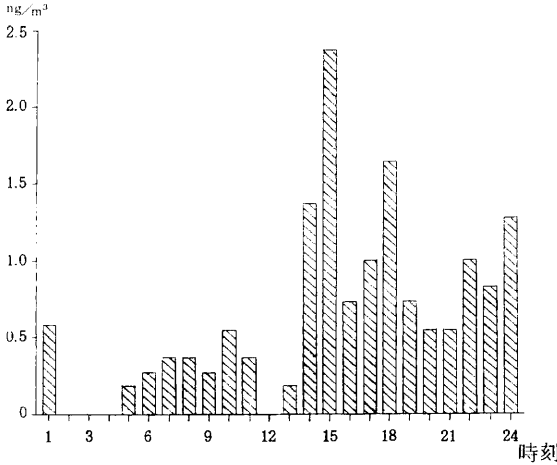


図8 T-Hgの経時変化

ハイボリュームエアサンプラーでHg濃度が高濃度を示した日のβ線吸収測定後のろ紙(昭和62年9月, 昭和63年1月の2日間 n=48)について測定したところ高濃度値として 5.8 ng/m³, 2.7 ng/m³がみられた。

年始の1日についての経時変化を図8に示す。相対的に午前中は低く, 午後から夜にかけて高濃度がみられた。

4. まとめ

S P Mの汚染特性解明の一助とするためにS P M自動計測器のβ線吸収測定使用済みろ紙を利用し各成分の時間変動等について検討したところ次のことが明らかになった。

各成分濃度の日変化としてそれぞれつぎのような特徴がみられた。

SO₄²⁻の経時変化では, 午前中高く午後到低い値を示していた。

Cl⁻はあまり変化がみられず, NO₃⁻においては午前と午後にはピークがみられる2山型を示しておりNH₄⁺の場合夜間にピークがみられた。

B(a)Pの経時変化をみると, 年末のピークは高く, また年始時期はピークが低い。

Fe成分は午前中にピークのある1山パターンがみられた。

Hg成分は午前中に比べ, 午後から夜にかけて高濃度がみられた。

S P M濃度とS P M中の各成分濃度で相関が高かったものは元素炭素で r = 0.77であった。

水溶性成分総量(Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)は, S P M濃度の約14%であった。

CelはS P M濃度の16%を占めていた。

FeはS P M濃度の0.7%を示していた。

S P M濃度測定のためのβ線吸収測定用ろ紙には, 以下のような問題点があった。

炭素成分に関しては前処理を施していないのでCelしか測定できなかった。

重金属成分に関してはフィルター中の主成分と不純物の影響を受ける為, 含有量の多い成分しか測定できなかった。

また, β線照射による成分への影響が不明である。

S P M濃度測定後のβ線吸収ろ紙では, アーティファクト(フィルター上で引き起こされる酸性ガスの酸化やガス状の酸性物質の保持吸着や捕捉された物質の逸散のこと), 使用ろ紙の選択, 使用ろ紙の調整などまだ検討の余地があるが, 今後, S P Mの汚染特性を解明していく為には, 時間分解能を上げて複雑に変化している重量濃度, 粒径, 密度, 含有成分を把握する必要がある。そのためには, 本法をふまえて数多くの試料の分析をしていく事は有益であると考ええる。

終に本検討において試料及びデータを提供下さった川崎市公害監視センターの担当者に感謝するものである。

参考文献

- 1) 川崎市公害局ばいじん問題検討委員会: 粒子状物質に関する中間報告書 1986年3月
- 2) 環境庁環境保健部(委託先特殊法人 日本科学技術情報センター): 粒子状物質の健康影響に関する文献調査 第1分冊 測定法 昭和58年11月
- 3) 井上康明 林久緒 黒沢芳則 永田正信 市橋正之 寺部本次: 浮遊粉じん中の水溶性成分について, ガラス繊維ろ紙と石英繊維ろ紙との比較 川崎市公害研究所年報 10, 15~23 (1983)
- 4) 溝畑朗 松田八束 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(2) 83～103 (1986)
- 5) 林久緒 井上康明 早坂孝夫 黒沢芳則 佐藤静雄：元素分析計を用いた浮遊粉じん中の炭素等の分析法 大気汚染学会誌 20(5) 349～361 (1985)
- 6) 塩崎卓哉 田辺潔 松下秀鶴：高速液体クロマトグラフィーによる多環芳香族炭化水素多成分分析法 大気汚染学会誌 19(4) 300～307 (1984)
- 7) 福崎紀夫：大気環境中の水銀 大気汚染学会誌 21(1) 1～12 (1986)