

SPM 高濃度要因の解明における成分濃度の時間推移

Analysis of High SPM Concentration Condition by Transitional Ion Concentration

笠松 志保	Shiho	KASAMATSU
米屋 由理	Yuri	YONEYA
高橋 篤	Atsushi	TAKAHASHI
井上 俊明	Toshiaki	INOUE

キーワード：浮遊粒子状物質（SPM）、水溶性イオン成分、イオンクロマトグラフ、二次生成物質
Key words : suspended particulate matter, water-soluble ion component, ion chromatography, secondary aerosol

1 はじめに

浮遊粒子状物質（SPM）は大気中に浮遊する粒子状物質であり、その粒径が $10\mu\text{m}$ 以下のものである。SPM は人の気管支や肺の深部まで侵入し、発がん性や気管支喘息などの健康被害を及ぼす懸念があることから環境基準が定められている。SPM の発生源としては、工場・事業場の排出ガスやディーゼル自動車の排気ガス中のディーゼル排気粒子（DEP）などが挙げられており、SPM は大気汚染実態把握の重要な要素となっている。

川崎市では大気汚染改善のためにディーゼル車運行規制をはじめ、様々な対策がとられており、SPM の環境濃度は徐々に改善されているものの顕著な改善効果は得られず、依然として高濃度日の出現がみられており、環境基準の達成を困難にしている。

本研究は、SPM 高濃度日と非高濃度日において SPM の主要成分である水溶性イオン成分濃度の時間推移を比較調査することにより、SPM が高濃度となる要因を解明し、今後の SPM 削減対策の基礎資料とするものである。

2 調査方法

2.1 調査期間

調査期間は SPM 高濃度日として、川崎市全域で SPM 濃度が連続的に高濃度となっていた平成 15 年 11 月 1 日から 4 日の間、SPM 非高濃度日として、川崎市全域で低濃度を保っていた平成 15 年 11 月 14 日とした。

2.2 調査地点

調査地点として、川崎市内の一般環境大気測定局である川崎測定局（公害監視センター）、高津測定局（生活文化会館）、多摩測定局（登戸小学校）の 3 地点とした。ただし、非高濃度日の調査については、図 1 に示したとおり、SPM の濃度は 3 地点でほぼ同程度であったことから、3 地点のうち高津測定局を選び分析を行った。

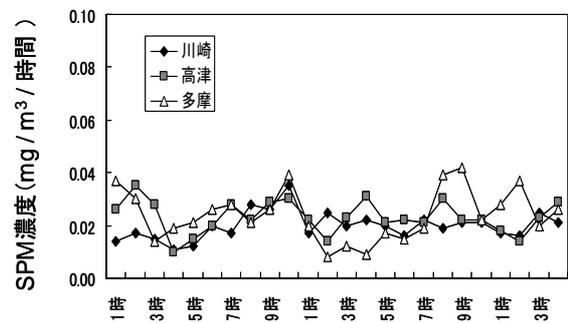


図 1 各測定地点における SPM 濃度の時間推移（SPM 非高濃度日）

2.3 試料採取

公害監視センターの SPM 濃度の一時間毎の常時測定を行っているベータ線式 SPM 自動計測器（東亜ディーケーケー社製 DUB-12）でガラス繊維ろ紙に捕集したものを回収した。SPM 濃度および風速データについては 1 時間毎に測定している公害監視センターの常時監視データから測定値を引用した。

2.4 分析方法

回収したろ紙から SPM 高濃度日 11 月 1 日 2 時から 11 月 4 日 11 時まで 3 時間毎にろ紙を切り出した。SPM 非高濃度日 11 月 14 日については 2 時から 20 時まで 6 時間毎に切り出した。切り出したろ紙を栓付き三角フラスコに入れ、超純水 5 mL を加えた後、途中攪拌しながら超音波抽出を 15 分間行った。この抽出液を 5 mL ディスポーザブルシリンジに取り、メンブランフィルター（アドバンテック東洋社製 PTFE $0.20\mu\text{m}$ ）で不溶性成分を除去し、イオンクロマトグラフ装置（ダイオネクス社製 DX-500 システム）を用いて分析を行った。分析条件の詳細は表 1 に示した。

2.5 分析項目

分析項目として、水溶性イオン成分 8 成分（塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン）とした。

表1 イオンクロマトグラフ分析条件

陰イオン	
カラム	IonPac AS14
溶離液	3.0mM Na ₂ CO ₃ / 1.0mM NaHCO ₃
流量	1.2mL/min
サプレッサー電流	50mA
サンプル注入量	50 μL

陽イオン	
カラム	IonPac CS12A
溶離液	20mM メタンスルホン酸
流量	1.0mL/min
サプレッサー電流	100mA
サンプル注入量	50 μL

3 結果および考察

3.1 SPM濃度とイオン成分濃度の比較

平成15年10月29日から11月6日の期間のSPM濃度の一時間毎の時間推移について図2に示した。調査したいずれの地点においても、SPM濃度は10月31日から徐々に上昇し始め川崎で11月3日の12時、高津で14時、多摩で16時に高濃度のピークを示した。その後、川崎、高津においては11月3日の17時に急激にSPM濃度は減少し、再び11月4日の2時から再び上昇するという2つの高濃度ピークを示した。多摩においては11月3日の17時で濃度が下がったものの、川崎、高津のように急激に減少しておらず、再び上昇するのも早かった。3地点ともに2度目のピークを超えたあと、徐々に減少し始め11月4日8時にSPM濃度はSPM非高濃度日とほぼ同等の値となった。

イオンクロマトグラフの結果から、各イオン成分濃度とSPM濃度の時間推移での比較を行った結果を図3に示した。SPM濃度の増減に合わせてどのイオン成分も同様に増減しており、全ての測定地点で2つの高濃度ピークがイオン成分濃度においても観察

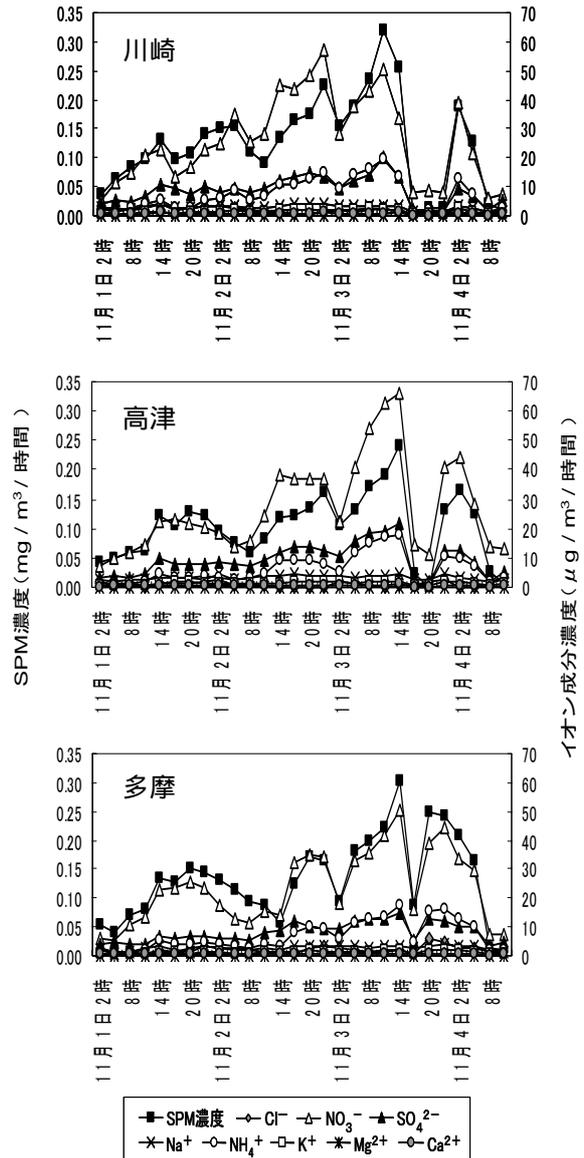


図3 SPM濃度とイオン成分濃度の比較 (SPM高濃度日)

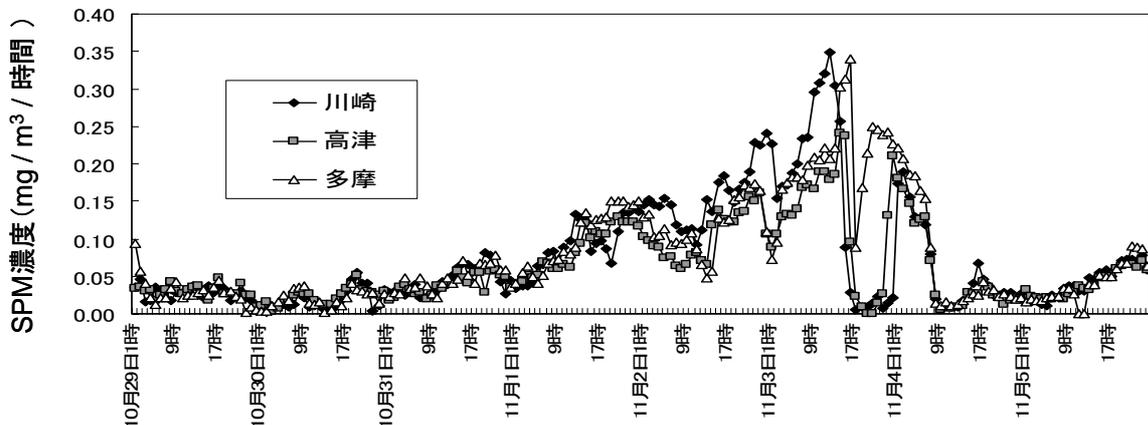


図2 各測定地点におけるSPM濃度の変化

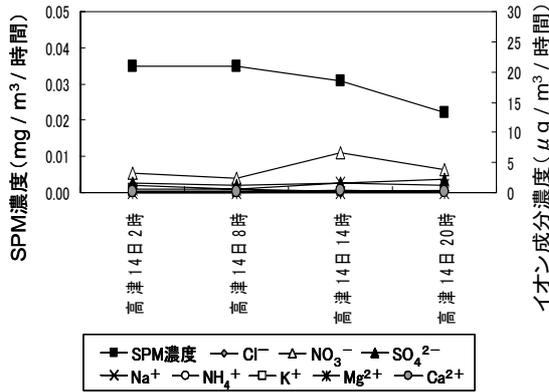


図 4 SPM 濃度とイオン成分濃度の比較 (SPM 非高濃度日)

された。なかでも特に、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンの濃度の増減は他のイオン成分に比べて顕著であった。硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンは SPM 中でもいわゆる二次生成物質といわれているものである。

また、図 4 に SPM 非高濃度日の SPM 濃度と各イオン成分濃度の時間推移での比較を示したが、SPM 濃度、イオン成分濃度の変化はほとんどなかった。SPM 高濃度日において 2 つの高濃度ピークの後、減少した時の SPM 濃度およびイオン成分濃度は SPM 非高濃度日の濃度とほぼ同等の値となっていた。

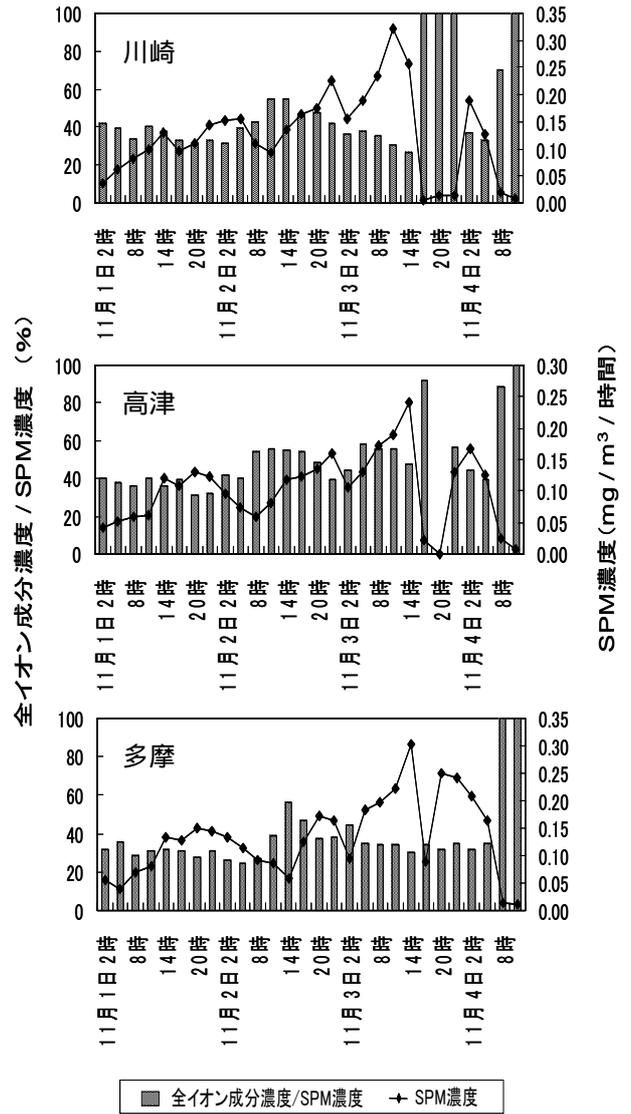
3.2 SPM 濃度とイオン割合

SPM 中のイオン成分濃度の割合について調べた結果を図 5 に示した。また、比較として SPM 非高濃度日の SPM 中のイオン成分濃度の割合についても図 6 に示した。

3.1 で SPM 濃度とイオン成分濃度を比較した結果、SPM 濃度の増減とともにイオン成分濃度も増減していたが、SPM 中のイオン成分濃度の割合は 30% から 40% 程度という SPM 非高濃度日と同程度の割合を示し、SPM 高濃度時においてイオン成分の割合が増加しているわけではなかった。

しかし、11 月 3 日 20 時付近の SPM 濃度が急激に減少した際には、イオン成分濃度の割合が 100% を超えてしまっているものがあった。(100% を超えたものについては 印をつけた。)これは、SPM 濃度が計測器の定量限界付近まで低下してしまったために正確な濃度が測定できず、イオン成分濃度の割合が 100% を超える値となってしまったのではないかと考えられる。

今回の SPM 高濃度の要因にイオン成分濃度の上昇は関与していると考えられるが、SPM 高濃度時においてもイオン成分濃度の割合は非高濃度日とほぼ同等の割合を保っており、イオン成分だけでは要因の解明は不十分であり、その他の成分の関与が示唆される。



印はイオン割合が 100% を超えたもの

図 5 イオン割合と SPM 濃度の比較 (SPM 高濃度日)

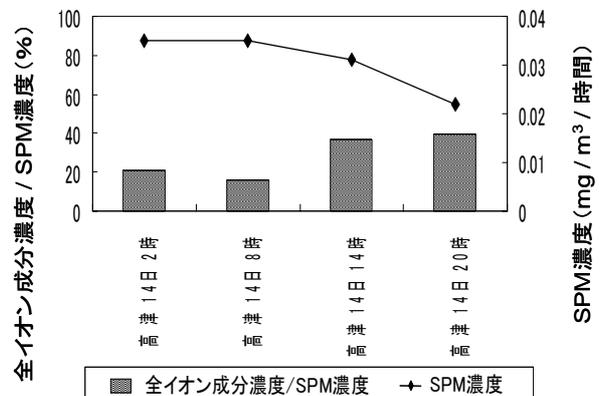


図 6 イオン割合と SPM 濃度の比較 (SPM 非高濃度日)

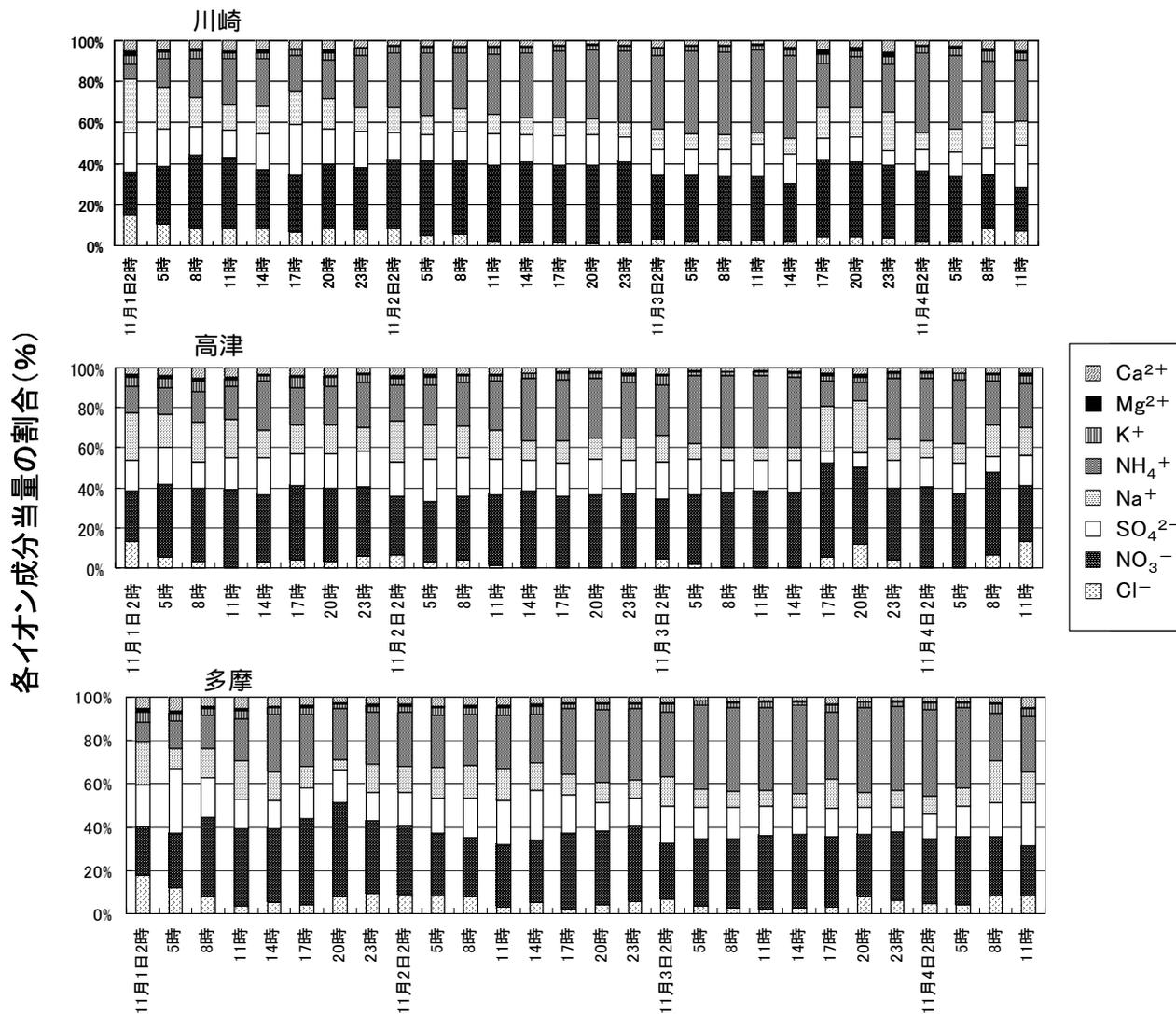


図7 イオン成分中の各イオン当量の割合 (SPM 高濃度日)

3.3 イオン成分中の各イオン当量の割合

イオン成分中の各イオン当量の割合について調べた結果を図7に示した。また、比較としてSPM非高濃度日における各イオン当量の割合についても図8に示した。

調査した3地点全てにおいて、アンモニウムイオンの増加が著しく、11月1日2時では10%程度だったものがSPM濃度の増加とともに徐々に増加し、高濃度ピークとなった11月3日の11時から14時付近では約40%まで増加していた。川崎、高津においてはSPM濃度が急激に減少した11月3日20時付近で川崎では約20%、高津では約10%程度まで減少し、再び上昇したSPM濃度に合わせてアンモニウムイオンの割合も上昇した。多摩については川崎、高津でみられた11月3日20時付近でのSPM濃度の急激な減少はみられなかったが、アンモニウムイオンでも減少はみられなかった。SPM非高濃度日ではアンモニウムイオンの割合は約10%に保たれていたため、SPM高濃度時におけるアンモニウムイオンの割合はSPM濃度の増加と関連していたと考えられる。

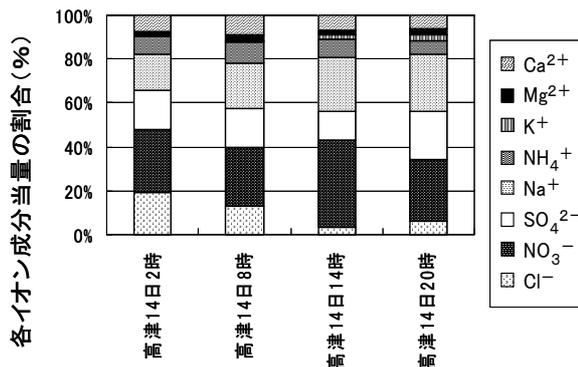


図8 イオン成分中の各イオン当量の割合 (SPM 非高濃度日)

硝酸イオンの割合についてもアンモニウムイオンほど顕著ではなかったが、SPM濃度が上昇し始めた11月3日2時では川崎、多摩で約20%、高津で約30%であったものが、SPM濃度上昇と共に上昇し、その後40%程度の割合が持続していた。SPM非高濃度日では硝酸イオンは約30%程度でほぼ一定であったことから、硝酸イオンの割合の変化もSPM濃度

の増減に関連していると考えられる。

その他のイオン成分の割合については硫酸イオンでSPM濃度の増減に伴いわずかに増減していたが、それ以外のイオン成分の割合はほぼ一定の値もしくは減少していた。

3.4 SPM濃度とイオン成分との相関性

SPM濃度と各イオン成分濃度との相関性について調べた。図は陰イオン成分、陽イオン成分に分けてそれぞれ図9および図10に示した。

調査した3地点全てにおいて、陰イオン成分では硝酸イオンとSPM濃度との相関係数が川崎で0.76、高津で0.86、多摩では0.91であり、非常に高い相関性を示した。硫酸イオンについてもSPM濃度との

間の相関係数は川崎で0.86、高津で0.84、多摩で0.71と相関性が高いことが分かった。塩化物イオンについてはどの地点においても相関性は低かった。

陽イオン成分では、アンモニウムイオンとSPM濃度との相関係数が川崎で0.86、高津で0.76、多摩で0.87となっており、相関性が高いことが分かった。カリウムイオンでも川崎で0.86、高津で0.76、多摩で0.71と相関性が高かったが、回帰直線の傾きが小さいため、SPM高濃度への寄与は少ないと考えられる。その他の陽イオン成分については相関性が高い

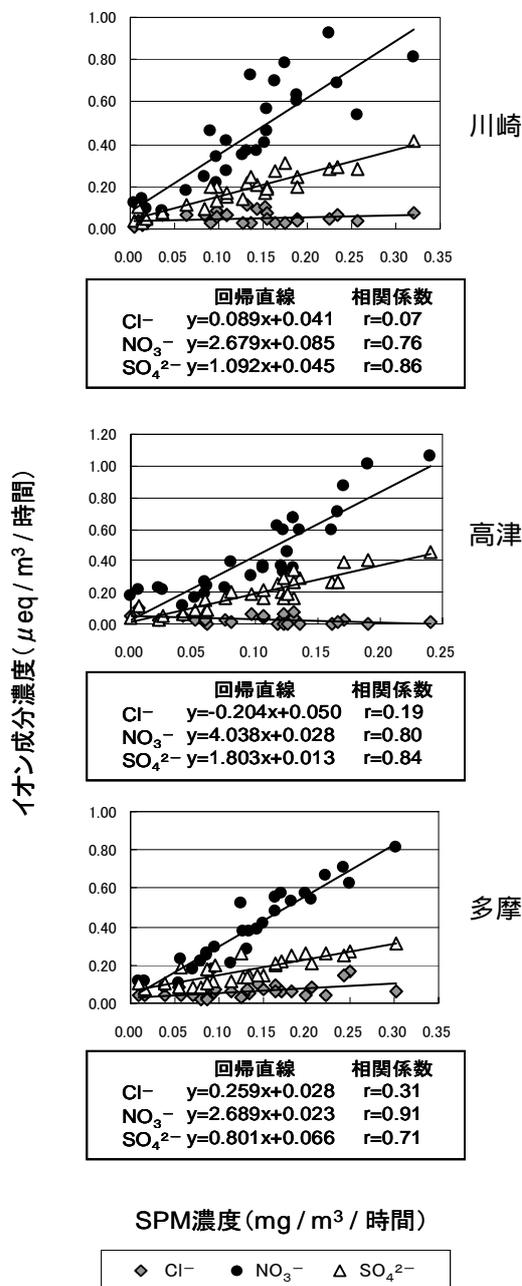


図9 SPM濃度と陰イオン成分濃度との相関性

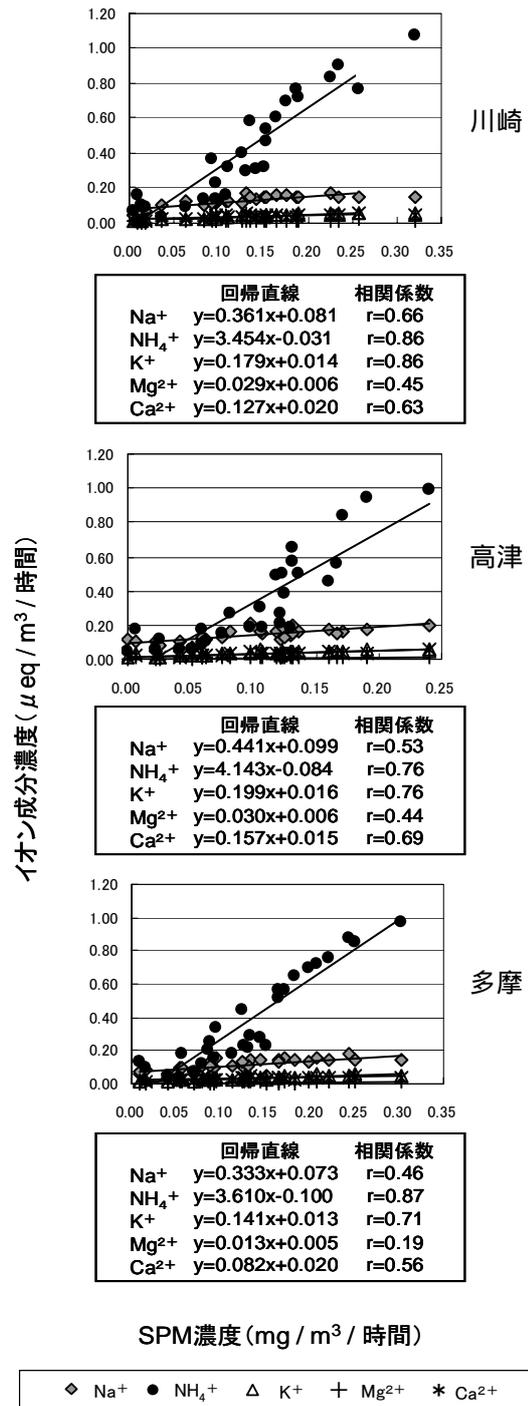


図10 SPM濃度と陽イオン成分濃度との相関性

表 2 各イオン成分間の相関性

川崎

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1.00							
NO ₃ ⁻	0.00	1.00						
SO ₄ ²⁻	0.05	0.80	1.00					
Na ⁺	0.19	0.63	0.67	1.00				
NH ₄ ⁺	0.00	0.87	0.81	0.49	1.00			
K ⁺	0.01	0.82	0.74	0.63	0.90	1.00		
Mg ²⁺	0.07	0.28	0.40	0.44	0.49	0.63	1.00	
Ca ²⁺	0.14	0.50	0.59	0.68	0.33	0.42	0.80	1.00

高津

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1.00							
NO ₃ ⁻	0.16	1.00						
SO ₄ ²⁻	0.12	0.90	1.00					
Na ⁺	0.02	0.50	0.61	1.00				
NH ₄ ⁺	0.13	0.98	0.92	0.47	1.00			
K ⁺	0.04	0.63	0.73	0.58	0.60	1.00		
Mg ²⁺	0.01	0.29	0.41	0.60	0.27	0.63	1.00	
Ca ²⁺	0.07	0.51	0.60	0.70	0.46	0.70	0.73	1.00

多摩

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Cl ⁻	1.00							
NO ₃ ⁻	0.21	1.00						
SO ₄ ²⁻	0.15	0.83	1.00					
Na ⁺	0.18	0.53	0.51	1.00				
NH ₄ ⁺	0.26	0.91	0.85	0.57	1.00			
K ⁺	0.32	0.75	0.72	0.74	0.82	1.00		
Mg ²⁺	0.07	0.20	0.22	0.35	0.13	0.34	1.00	
Ca ²⁺	0.18	0.57	0.43	0.54	0.46	0.60	0.64	1.00

とはいえなかった。

調査したイオン成分のうち、特に硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンとSPM濃度との間に高い相関性を示した。これら3成分はSPMの中でも特に二次生成物質といわれている成分であり、今回のSPM高濃度の原因には二次生成物質が大きく関与していることが示唆された。

次に、各イオン成分間の相関を調べた結果を表2に示した。表中の数値は各イオン成分間の相関係数の値である。

全測定地点において硝酸イオン - 硫酸イオン間（川崎で0.80、高津で0.90、多摩で0.83）、硝酸イオン - アンモニウムイオン間（川崎で0.87、高津で0.98、多摩で0.91）、硫酸イオン - アンモニウムイオン間（川崎で0.81、高津で0.92、多摩で0.85）で強い相関が認められた。

硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンの相互間に相関係数が0.8以上という強い相関性がみられたことから、SPM高濃度時においてこれらに二次生成物質が硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムを形成し、大気中に多く存在していたのではないかと推測される。

3.5 SPM濃度と気象条件

各測定地点におけるSPM濃度と風速の比較について図11に示した。また、比較としてSPM非高濃度日のSPM濃度と風速の比較についても図12に示した。SPM濃度と風速データについては、公害監視センターの常時監視データを11月1日1時から11月4日

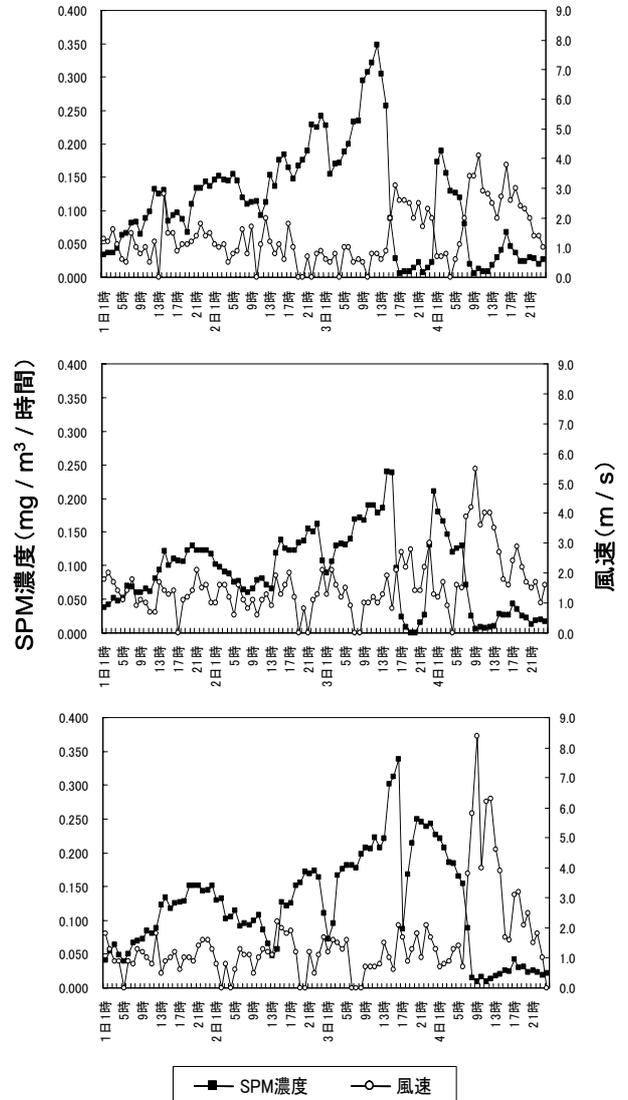


図 11 SPM濃度と風速（SPM高濃度日）

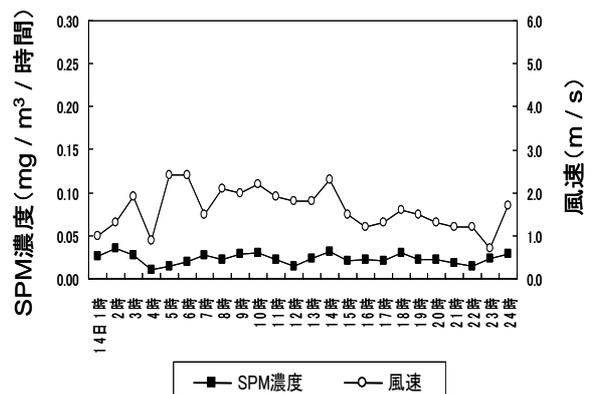


図 12 SPM濃度と風速（SPM非高濃度日）

24 時まで 1 時間毎のデータを用いてプロットした。SPM 非高濃度日については、11 月 14 日の 1 時から 24 時までを 1 時間毎にプロットした。

11 月 1 日 1 時から SPM 高濃度のピークを迎えた 11 月 3 日 11 時から 14 時付近まで徐々に SPM 濃度が上昇している時、風速は持続的にかなり弱い状態となっていた。その後、風速が強くなったことに比例して SPM 濃度は減少していき、非高濃度日とほぼ同等の値になった。

風速の強弱にあわせて SPM 濃度が増減していることから、風速が弱く、大気が非常に安定した状態となり、一次汚染物質が拡散されずに滞留してしまったため、二次生成物質が生成され、SPM 濃度が高濃度を示したものと考えられる。SPM 非高濃度日では、持続的に一定の風速を保っていたために大気汚染物質は拡散され、SPM 濃度の上昇がみられず、ほぼ一定の濃度で推移したと考えられる。

4 まとめ

SPM 高濃度要因の解明のために水溶性イオン成分と SPM 濃度の時間推移での比較を行ったところ次のことが分かった。

- (1) SPM 濃度とイオン成分濃度の時間推移を調べた結果、SPM 濃度の増減に合わせてどのイオン成分も同様に増減していたが、SPM 高濃度時において特に硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンの増加が顕著であった。
- (2) イオン成分中の各イオンの当量割合を調べた結果、SPM 濃度の増加とともにアンモニウムイオンの割合増加が顕著であった。硝酸イオンについてもアンモニウムイオン程ではなかったが、割合は増加していた。
- (3) 各イオン成分と SPM の間の相関について調べたところ、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンで高い相関性を示した。各イオン成分間の相関では、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオンの相互間に強い相関性がみられた。
- (4) 今回の SPM 高濃度の原因には SPM の中でも特に二次生成物質といわれている硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン等が大きく関与していることが示唆された。これらの二次生成物質間の相関性が非常に高いことから、SPM 高濃度時には硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムを形成し、大気中に多く存在していたのではないかと推測される。
- (5) 今回の SPM 高濃度時においては徐々に SPM 濃度が上昇していた間、風速が弱い状態が続いていたが、風速が強くなったところで、急激に SPM 濃度は低下していた。今回調査した期間は関東地方全域で大気が非常に安定した状態となっており、風速の強弱にあわせて SPM 濃度が増減していること

から、一次汚染物質が拡散されずに滞留してしまったため、二次生成物質が生成され、SPM 濃度が高濃度を示したものと考えられる。

- (6) 今回の SPM 高濃度の要因にイオン成分濃度が関与していると考えられるが、しかし、SPM 高濃度時においても SPM 中のイオン成分濃度の割合は非高濃度日とほぼ同程度の割合を保っていたことから、イオン成分だけでは要因の解明は不十分であり、その他の成分の関与が示唆される。今後も引き続き、高濃度日の出現時には原因の解明調査を行っていく必要があるが、イオン成分のみならず、その他の関与している成分の特定、調査が必要である。

文献

- 1) 川崎市：大気汚染の現状と対策、平成 15 年度環境局事業概要 - 公害編 -、10～13 (2003)
- 2) 中西貞博、日置正、筒井剛毅：ベータ線吸方式 PM2.5 モニターのテープろ紙を利用した粒子状物質中可溶性成分分析、第 42 回大気環境学会年会講演要旨集、531 (2001)
- 3) 日置正：1 m³でエアロゾルの何が分かるか - 道路沿道における微小粒子の高時間分解能成分分析 -、第 44 回大気環境学会年会講演要旨集、240 (2003)
- 4) 関昌之、武川満：川崎市における SPM 高濃度要因の解析 - 平成 11 年～13 年度常時監視結果を中心に -、第 44 回大気環境学会年会講演要旨集、295 (2003)