Japan Society for Atmospheric Environment

1m³でエアロゾルの何が分かるか一道路沿道における微小粒子の高時間分解能成分分析一

日置 正 （京都府中小企業総合センター）

1 はじめに

現在、大気中微小粒子状物質（PM2.5等）の化学的性状の解明のためには粒径別多成分同時分析が必須となってきている。それと同時に、時間分解能を高めた成分分析の必要性が大きくなってきた。たとえば、ハイボリュームエアサンプラー等による採取方法では数時間から24時間の平均値を観測しているにすぎないため、粒子状物質の動態把握手法としては不十分であると認識されるようになってきている。

表1にこれまで行われてきた高時間分解能測定の主な実施例をまとめたが、解決すべき課題として、(1)粒径別の濃度情報が得られない。(2)ガラス繊維製テープろ紙のブランクレベルが高く、分析目的物質によっては必ずしも成分分析に適さない等があげられる。

表1 実施例

サンプリング法	分析法	分析項目	
ベータ線SPM計	IC	$SO4^{2-}$, $NO3^-$	(角田)
ベータ線SPM計	HPLC	PAHs	(松本)
ベータ線SPM計	燃焼法	炭素	(兼保)
ベータ線SPM計	PIXE	元素	(斎藤)

今回、我々はPM2.5質量濃度測定を目的として新規に開発されたベータ線吸収方式PM2.5モニターのPTFE製テープろ紙を利用して、粗大・微小粒子別に、1時間ごとに粒子状物質中のICP－MS法による微量金属成分分析IC法による水可溶性成分分析及びガラス繊維製テープろ紙を利用して多環芳香族炭化水素類（PAH）の高時間分解能成分分析を検討した。

2 方法

2.1 調査地点 国道171号自動車排ガス局

2.2 調査期間 2000年11月～12月、2001年7月～9月

2.3 分析項目及び方法

項目	採取装置	テープろ紙	分析方法
元素(As、Ba、Cd、Co、Cu、Mn、Mo、Pb、Sb、Sn、Sr、Ti、Zn)	SPM-612D	PTFE	ICP-MS
イオン(Cl^-、NO_3^-、$SO4^{2-}$、Na^+、Mg^{2+}、K^+、Ca^{2+}、$NH4^+$)	SPM-612D	PTFE	IC
PAH (B(a)P、B(k)F、B(ghi)P)	FPM-223C	ガラス繊維	HPLC

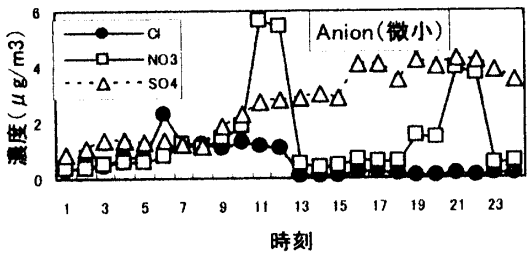
3 結果及び考察

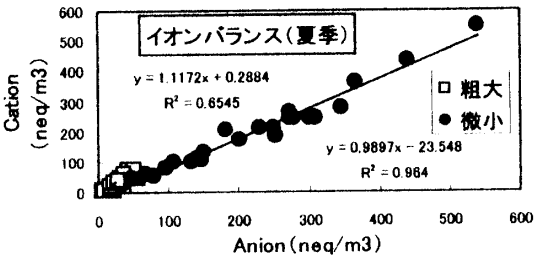
3.1 水可溶性成分

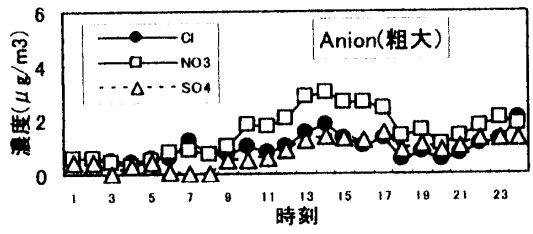
3.1.1 水可溶性成分の経時変化

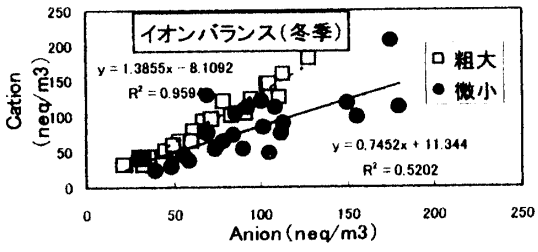
200年12月5日の1時から24時までの水可溶性成分（陰イオン）の濃度変化を次図に示した。微小粒子中NO_3^-は、窒素酸化物と同様、11時と21時に濃度のピークを持つ2山型の濃度パターンを示した。Cl^-は6時に極大となり、13時に風向の変化に伴って激減した。SO_4^{2-}は1日を通じ濃度が漸増するパターンを示した。対応する陽イオンはNH_4^+がそのほとんどを占め、その経時変化は概ね陰イオン3種の濃度変化に対応していた。 粗大粒子中のCl^-とNa^+とはほぼ同一の濃度変化で推移しており、海塩粒子の影響と考えられる。

次図に夏季及び冬季のイオン8成分のイオンバランスを示した。夏季の微小粒子と、冬季の粗大粒子ではイオンバランスは良好であった。なお、夏季は光化学反応によるオキシダント高濃度が観測された日であった。





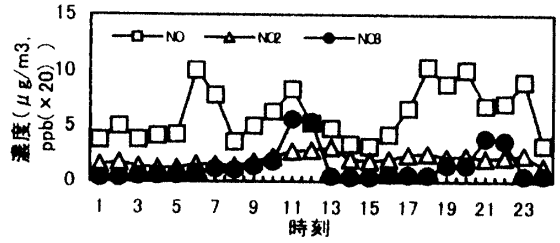




NII-Electronic Library Service

3.1.2 NOxとNO_3^-の関係

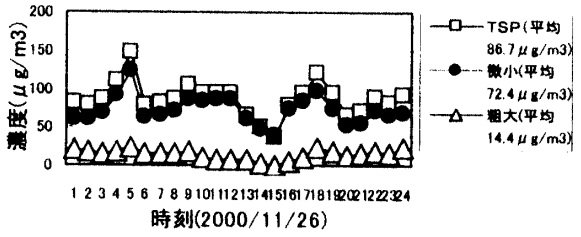
微小粒子中NO_3^-濃度と同時測定したNO、NO_2濃度の経時変化を次図に示した。NO濃度の変化にやや遅れてNO_3^-濃度が変化していることが分る。調査地点は、自動車走行の影響以外に周辺からの汚染物質の移流の影響があると考えられるため、NO→NO_3^-の変換過程を明らかにすることは難しいが、ガス状物質と粒子状物質がそれぞれ1時間値で比較できることはガスから粒子への変換メカニズムを考える上で有用なデータを提供するものと考えられる。



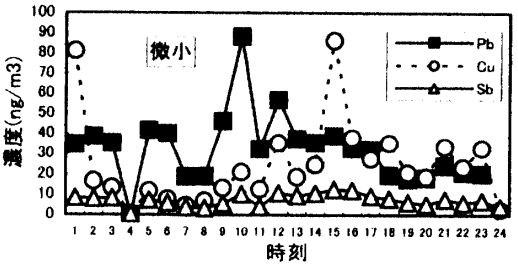
3.2 金属成分

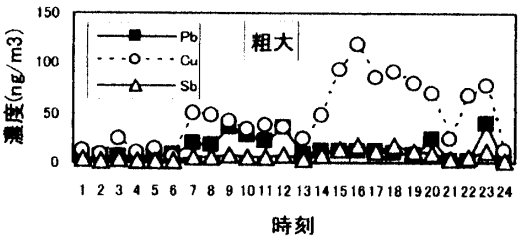
3.2.1 金属成分濃度の経時変化

2000年11月26日の微小、粗大粒子及びTSP質量濃度の経時変化を次図に示す。TSPの約80%が微小粒子(PM2.5)であり、測定地点がDEPの影響の大きいことが推定される。



11月26日の1時から24時までの粗大及び微小粒子中のPb、Sb及びCuの1時間ごとの濃度変化を次図に示す。いずれの金属も、1日を通じ大きな濃度変動を示し、周辺の固定発生源や自動車走行の影響がうかがえる結果であった。

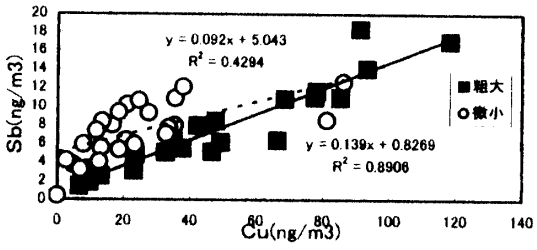




主に粗大粒子に存在する元素はBa、Sr、Tiであり、主に微小粒子に存在する元素はAs、Cd、Pbであった。Co、Cu、Mn、Mo、Sb、Sn、Znは粗大及び微小粒子中の濃度が同程度であった。

3.2.2 金属成分濃度相互の関係

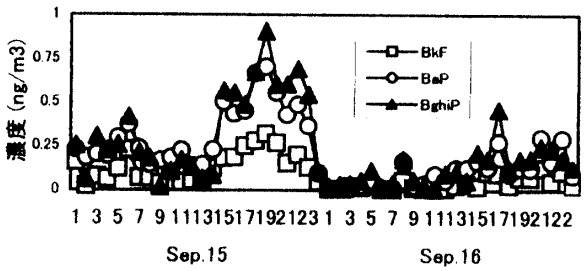
相関が高かった金属は微小粒子ではAs-Ba 、Ba-Sr 等であり、粗大粒子ではCu-Sb 、Ba-Cu 、Mn-Cu 、Pb-Zn 等であった。測定地点は幹線道路、工場、都市ごみ焼却炉等が複合的な影響を及ぼしていると考えられるため、成分相互の関係はあまり明確ではなかった。道路沿線における粗大粒子中のPb、Sb、Cu、Mo等微量金属の起源についてはブレーキ材が寄与していると言われてるが、次図に示すように、Sb-Cu の相関が明確に現れていることは、この考え方を支持するものである。



3.3 多環芳香族炭化水素類

多環芳香族炭化水素類の経時変化を次図に示した。

B(a)P、B(k)F、B(ghi)Pの3成分はほぼ同様の濃度変化を示し、2001年9月15日の16時から23時という大型車走行量が多いと考えられる時間帯に高濃度となっていた。翌16日の同一時間帯で高濃度とならなかったのは、風速が大きく汚染物質の拡散が顕著であったためと考えられる。



4 まとめ

PM2.5質量濃度測定を目的として新規に開発されたベータ線吸収方式PM2.5モニターのテープろ紙を利用して、粗大・微小粒子別、1時間ごとに粒子状物質中のICP－MS法による微量金属成分分析、IC法による水可溶性成分分析及びPAHの分析を検討したところ、1時間、約1m^3の大気吸引量で採取した粒子状物質の粒径別成分分析が可能であることが分かり、本法は高い時間分解能を有する粒子状物質の動態把握手法として有用であると考えられる。

今後、本法は自動車排ガスのエミッション・ファクターの推定等、沿道大気汚染調査やトンネル調査などへの適用が期待される。

NII-Electronic Library Service