

環境中の大気汚染物質に関する研究  
(微小粒子PM2.5による大気汚染)

—第3報 オキシダント高濃度，わら焼き，黄砂飛来時におけるイオン成分濃度—

Ionic Components in PM2.5

杉山広和，信森達也，前田 泉（大気科）  
Hirokazu Sugiyama, Tatsuya Nobumori, Izumi Maeda

【調査研究】

## 環境中の大気汚染物質に関する研究 (微小粒子PM2.5による大気汚染)

—第3報 オキシダント高濃度，わら焼き，黄砂飛来時におけるイオン成分濃度—

Ionic Components in PM2.5

杉山広和，信森達也，前田 泉（大気科）

Hirokazu Sugiyama, Tatsuya Nobumori, Izumi Maeda

### 要 旨

岡山県南部の田園地域で，57日間微小粒子状物質(PM2.5)，浮遊粒子状物質(SPM)を捕集した。この間を，オキシダント高濃度，わら焼き，黄砂飛来及び事象なしとし，各事象のイオン成分を検討した。すべての事象で，全イオン成分中硫酸イオンが最も多く次いでアンモニウムイオンが多かった。両者の量は等量単位でほぼ等しく，粒子中では硫酸アンモニウムであったと考えられた。オキシダント高濃度時は，事象なし時に比べてPM2.5，SPMとも重量濃度が高く，両者の濃度はほぼ一致した。また，粒子中に占める全イオンの重量比率は52%と，他の事象に比べて10ポイント以上高く，硫酸イオンとアンモニウムイオンの組成比率の合計はPM2.5で97%，SPMで93%と，圧倒的な比率を占め，硝酸イオンは0%であった。わら焼き時は，PM2.5，SPMとも重量濃度が高かった。しかし，粒子中に占める全イオンの重量比率は，PM2.5で27%，SPMで23%と両者とも全事象中最も低く，イオン以外の成分が占める比率が高かった。黄砂飛来時は，PM2.5の重量濃度が事象なしと同様の低いレベルに留まり，PM2.5中に占める全イオンの重量比率は39%で，事象なし時(41%)とほぼ同様であった。これに対し，黄砂飛来時のSPM重量はPM2.5の約2倍で，Ox高濃度時と同様高かった。しかし，SPM中に占める全イオンの重量比率は26%で，わら焼き時と同等であった。

[キーワード：浮遊粒子状物質，PM2.5，イオン成分，二次生成，硫酸イオン]

[Key words：SPM，PM2.5，Ionic Components，Secondary Particle Formation，Sulfate Ion]

### 1. はじめに

平成19年度，岡山県南部の田園地域に位置する県環境保健センター屋上で，微小粒子状物質(PM2.5)，浮遊粒子状物質(SPM)を57日間に亘り23時間捕集した。この間，オキシダント(以下，Oxという)高濃度，わら焼き及び黄砂飛来時の事象を捉えた。前報<sup>1)</sup>では，PM2.5，SPM，PM2.5/SPMについて粒子重量に関する検討結果を報告した。

太田<sup>2)</sup>は，大気中粒子状物質がほぼ元素状炭素，有機物，硫酸イオン，硝酸イオン，アンモニウムイオン，海塩，土壌粒子及び水分の8成分で構成されていると報告している。

本報では，粒子中のイオン成分について検討した結果を報告する。

### 2. 調査方法

地点及び期間ならびに装置及び使用条件は，すべて前報<sup>1)</sup>と同様である。

#### 2.1 調査地点及び期間

県環境保健センター(岡山市内尾)屋上(地上約12m)で平成19年5月，7月，8月，10月，11月，平成20年3月の57日間に亘り23時間捕集を行った。同所は岡山県南部の干拓地中央田園地域に位置し，南西約15kmには水島工業地域が立地している。

試料採取を行った全期間のうち，特にOx濃度が高かった7月25-28日を「Ox高濃度時」，採取地点周辺でわら焼きが行われた10月21-25日を「わら焼き時」，黄砂が飛来した3月3-4日を「黄砂飛来時」とし，それ以外を「事象なし時」として，それぞれの事象期

間内での測定結果を平均し、各事象間の比較を行った。

## 2.2 装置及び使用条件

試料採取はPM2.5及びSPMについて、同じ直径47mmφ(テフロンメンブラン及び石英繊維)のろ紙を用いた。採取した試料は、24-72時間20℃湿度50%で乾燥後、「大気中微小粒子状物質(PM2.5)測定方法暫定マニュアル改訂版」(以下、「マニュアル」という)<sup>3)</sup>に従い、ろ紙から水溶性イオンを水で超音波抽出(20分間)し、イオン成分(Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)を測定した。

## 3. 結果

PM2.5において、イオン成分が占める比率は、事象なし時で41%であり、最大はOx高濃度時の52%、最小はわら焼き時の27%であった。すべての事象において硫酸イオンが最も多く、次いでアンモニウムイオンが多かった(表1, 図1)。

### 3.1 事象なし時

PM2.5の全重量は22μg/m<sup>3</sup>で、このうちイオン成分が9.2μg/m<sup>3</sup>(41%)を占めた。

SPMの全重量は28μg/m<sup>3</sup>で、このうちイオン成分が10μg/m<sup>3</sup>(36%)を占めた。

### 3.2 Ox高濃度時

PM2.5の全重量は52μg/m<sup>3</sup>で事象なし時の2.4倍となり、各事象のPM2.5では最も高い値を示した。さら

表1 各事象における粒子の全重量とイオン成分

事象	PM2.5			SPM		
	全重量 [μg/m <sup>3</sup> ]	イオン成分 [μg/m <sup>3</sup> ] 比率[%]		全重量 [μg/m <sup>3</sup> ]	イオン成分 [μg/m <sup>3</sup> ] 比率[%]	
事象なし時 (n=49)	22	9.2	41	28	10	36
Ox高濃度時 (n=3)	52	27	52	52	25	48
わら焼き時 (n=4)	49	13	27	60	14	23
黄砂飛来時 (n=1)	24	9.3	39	53	14	26

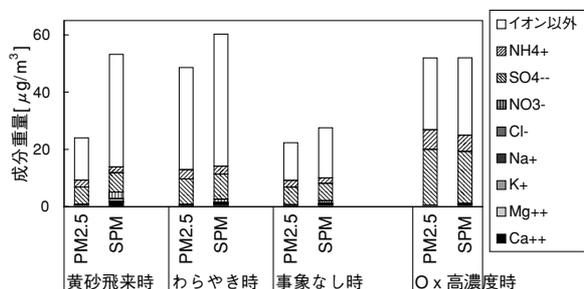


図1 事象別のPM2.5、SPM中イオン組成

にイオン成分は27μg/m<sup>3</sup>(52%)で事象なし時のイオン成分重量の3倍に達し、各事象で最も高い値となった。

SPMの全重量は52μg/m<sup>3</sup>で、イオン成分が25μg/m<sup>3</sup>(48%)であり、PM2.5同様、イオン成分が粒子重量の約半分を占めた。

### 3.3 わら焼き時

PM2.5の全重量は49μg/m<sup>3</sup>でOx高濃度時の94%となり、Ox高濃度時に次いで高い値となった。また、事象なし時の2.2倍であった。

PM2.5のイオン成分濃度は13μg/m<sup>3</sup>で、Ox高濃度時に次いで高く、Ox高濃度時の48%であり、事象なし時の1.4倍であった。

SPMの全重量は60μg/m<sup>3</sup>で、Ox高濃度時の1.2倍、事象なし時の2.1倍を示し、全事象中最も高い値であった。

SPMのイオン成分濃度は14μg/m<sup>3</sup>で、Ox高濃度時の56%、事象なし時の1.4倍であった。

粒子に占める全イオンの比率はPM2.5, SPM各々27%, 23%であり、全事象で最も低い比率となった。

### 3.4 黄砂飛来時

PM2.5の全重量は24μg/m<sup>3</sup>で、事象なし時の22μg/m<sup>3</sup>と同様、低いレベルに留まった。イオン成分は9.3μg/m<sup>3</sup>(39%)であり、事象なし時と同様の低いレベルであった。

これに対し、SPMの全重量は53μg/m<sup>3</sup>で、Ox高濃度時と同様であったが、イオン成分は14μg/m<sup>3</sup>(26%)で、わら焼き時と同等であった。

他の事象ではPM2.5に含まれるイオンの重量は、SPMに含まれるイオン重量の92%以上であったが、黄砂飛来時は66%と低かった。

## 4. 考察

### 4.1 PM2.5に占めるイオン成分の比率

PM2.5に占めるイオン成分重量の比率は、環境省が実施した調査<sup>4)</sup>によると平成13-18年度の平均が全国非都市部で51%、大阪府が平成18年度に実施した調査<sup>5)</sup>によると約40%と報告されており、事象なし時の41%と同様であった。最も高い値はOx高濃度時の52%で、二次生成粒子が多い時イオンの占める比率が高くなる傾向<sup>2,6)</sup>が伺われた。また、事象なし時のSPM中イオ

ン成分重量比率は36%で、PM2.5のそれより低く、イオン成分の比率は粗大粒子中よりも微小粒子中で高くなる<sup>2,5,6)</sup>ことが伺われた。

## 4.2 イオン成分の当量比率

### 4.2.1 黄砂飛来，わら焼き及び事象なし時

黄砂飛来，わら焼き，事象なし時における粒子中のイオン成分比率を，イオン当量を単位として図2に示した。

事象なし時のPM2.5において，イオン成分比率の順位は，硫酸イオン(47%) ≥ アンモニウムイオン(46%) > ナトリウムイオン(2.1%) > カリウムイオン(2.0%) > 硝酸イオン(1.6%) > カルシウムイオン(0.7%) > マグネシウムイオン(0.6%) > 塩化物イオン(0.1%)であった。

硝酸イオンの比率は3事象においてSPMがPM2.5の約4倍であった。すなわち，SPM中の硝酸イオンは，黄砂飛来時が8%，わら焼き時及び事象なし時が5%であった。

3つの事象において，PM2.5では，硫酸イオンとアンモニウムイオンの比率が圧倒的に高く，あわせて約90%を占めた。これに対し，SPMでは硫酸イオンとアンモニウムイオンの合計の比率は，PM2.5に比べて低く，わら焼き及び事象なし時で約80%，黄砂飛来時には約60%に留まった。

黄砂飛来時のSPMでは，土壌性と考えられる<sup>2,7,8)</sup>カルシウムイオンは19%となり，わら焼き，事象なし時の3-4%に比べ4倍以上であった。一方PM2.5では，カルシウムイオンが黄砂に占める比率は5%で，SPMに対し1/4と低かった。

このことから，硝酸イオンや，土壌性由来のカルシ

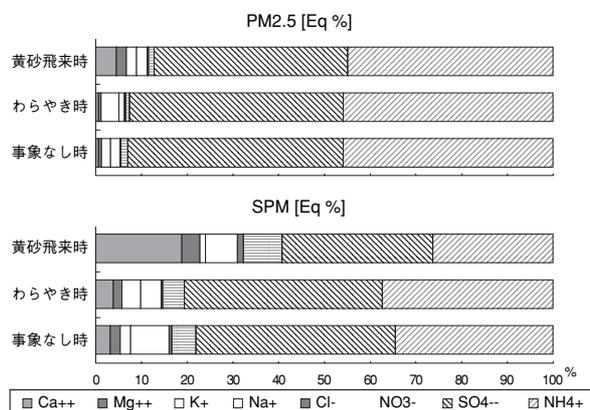


図2 各事象時のイオン成分構成比率

ウムイオン等は粗大粒子側に多く存在した<sup>2,6,8)</sup>と考えられた。

### 4.3 わら焼き時

わら焼きは田園地域に特有の事象であり，短期間に集中して行われるため顕著なSPM高濃度を引き起こすことがある<sup>9)</sup>。今回の結果において，わら焼き時は他の事象と比べてPM2.5，SPMともに粒子重量は高い値を示した。しかし，イオン以外のすす等の成分が顕著に高くなったと考えられ，粒子に占めるイオン成分比率は全事象中では最も低くなった。

岩本ら<sup>9)</sup>は，SPMについて福岡県における稲わら焼きを調査し，SPMの環境基準濃度を上回る事例があったこと，SPM中のカリウムイオン濃度が上昇したこと，カリウムイオンは燃烧煙ではなく焼却灰に高濃度で含まれていたこと及びSPMへの稲わら焼きの寄与が最大50%であったことを報告している。一方，米持ら<sup>8)</sup>は，PM2.5について埼玉県北部の田園地域における2001-2005年の調査結果を季節別に集計し，秋から初冬の収穫期には稲わらの野外焼却が連日行われたが，PM2.5中にカリウムイオンの増加はみられなかったと報告している。

カリウムイオンの比率はSPM，PM2.5ともに他の事象より2倍程高く，調査地点を囲む水田で発生した稲わらの燃烧の煙灰が粗大粒子側，微小粒子側ともに影響したものと考えられた。

### 4.4 黄砂飛来時

黄砂飛来時にはカルシウムイオン等の土壌の影響<sup>2,7,8)</sup>が強く表われた。しかし，アンモニウムイオン，硫酸イオンの濃度はPM2.5，SPM中とも事象なし時と同レベルにあった。

### 4.5 Ox高濃度時

Ox高濃度時における粒子中のイオン成分比率を，イオン当量を単位として図3に示した。

Ox高濃度時は他の事象に比べて硫酸イオンとアンモニウムイオンの合計比率がさらに高く，SPMで93%，PM2.5で97%と他のイオンを圧倒した。両イオンは等量単位ではほぼ等しかったことから，アンモニウムイオンの結合相手はそのほとんどが硫酸イオンであり，硫酸アンモニウムを形成していた<sup>2,6)</sup>と考えられた。

米持ら<sup>8)</sup>は，埼玉県北部の田園地域における2001-2005年の調査結果で，夏季，硫酸イオンが高い比率を

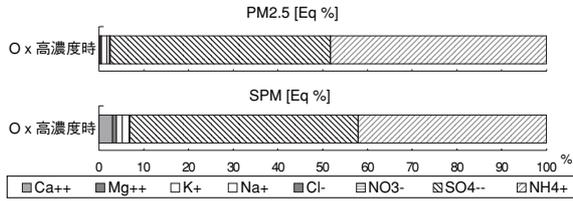


図3 Ox高濃度時のイオン成分構成比率

占めた期間ではPM2.5に占める硫酸イオンの比率が35-45%であり、さらに硫酸イオンが全て硫酸アンモニウムであると仮定するとPM2.5中の比率は、2002-2004年が50%前後、2005年が62%となり、PM2.5中に占める硫酸アンモニウムの寄与が年々高まっていると報告している。

今回の結果では、Ox高濃度時（7月25-28日）のPM2.5全体に占める硫酸イオンの比率（図1）は37%、硫酸アンモニウムとしての比率は51%であり、上述の文献値<sup>8)</sup>と一致していた。

#### 4.6 硝酸イオン

アンモニウムイオンが粒子を形成する際の相手イオンとして硫酸イオンの他に硝酸イオン、塩化物イオンが挙げられる<sup>2,7,8,10,11)</sup>。

硝酸イオン比率は、SPMにおいては事象なし時で5.3%、黄砂飛来時で8.4%、わら焼き時で4.7%であった。PM2.5では各々の比率はSPMの1/5~1/4程度であった。また、Ox高濃度時の硝酸イオン比率はPM2.5ではもちろん、SPMにおいてもほぼ0%であった。

硝酸イオンは主として硝酸アンモニウムとして粒子化し、高温ではガス化に平衡が傾くことが知られている<sup>2,6,7,8,12)</sup>。著者らがOx高濃度時と定義した期間（7月25-28日）は、一年でも最も高温期（平均29℃）に当たった。

SPM全データ57日分の、硝酸イオンが全イオン中に占める比率と、日平均気温との関係を図4に示した。

日平均気温は5~30℃で、気温が上昇するほど硝酸イオンの比率は低くなった。すなわち、5~10℃で5~25%（黄砂飛来時を含む）、13~18℃で5~12%（わら焼き時を含む）、25℃を越すと0~3%（Ox高濃度時を含む）であった。

ただし、気温29~30℃で、硝酸イオン比率が10%前後と急激に大きくなる特異日（8月8-10日）がみら

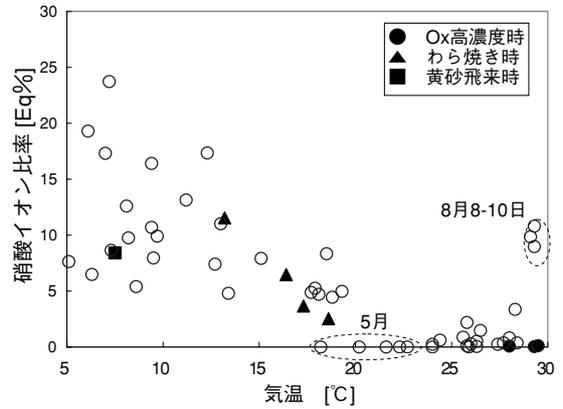


図4 SPM中の硝酸イオンの比率と気温との関係

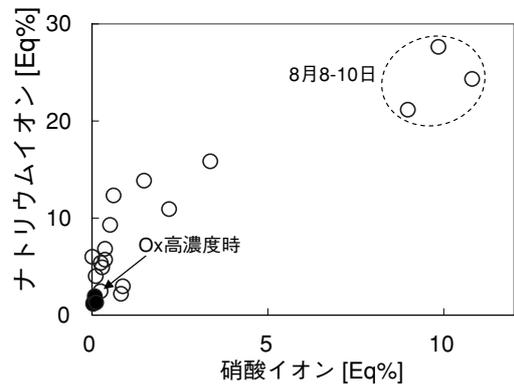


図5 7-8月における、硝酸イオンとナトリウムイオンの関係

れた。高温期（7-8月）の硝酸イオンとナトリウムイオンとの関係をみると、硝酸イオンとナトリウムイオン比率は正の相関がみられた（図5）。

大気中の硝酸ガスは海塩粒子と反応し、不揮発性の硝酸ナトリウムとなることが知られている<sup>2,6,13)</sup>。特異日のデータは、台風通過（8月1日）後、大気が浄化され（表2）、海塩の影響が大きくなったものと考えられた。

Ox高濃度時7月25-28日の3日間はナトリウムイオン等の相手イオンがほとんどみられず（図5）、硝酸イオンが粒子となり得なかった<sup>2,6)</sup>ものと考えられた。

表2 SPM中のアンモニウムイオン及び硫酸イオン濃度

	単位: [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	
	$\text{NH}_4^+$	$\text{SO}_4^{2-}$
台風通過後 (8月8-10日)	0.35-0.60	2.5-3.5
事象なし時	1.8	6.1
Ox高濃度時	5.6	18.1

PM2.5中の硝酸イオン濃度について、米持ら<sup>8)</sup>は埼玉県北部で2001-2005年の年間平均値が $2.22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と報告している。環境省が平成13-18年度に実施した全国調査<sup>4)</sup>によれば、非都市部一般局では年平均値がPM2.5で $1-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、都市部及び自排局での濃度は、その約3倍高くなると報告している。

今回、硝酸イオンの全期間平均濃度はPM2.5で $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、SPMで $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で上記文献値<sup>4,8)</sup>に比べて低かった。これは、調査地点が田園地域であり、都会や道路沿道などに比べて、さらに硝酸イオン濃度が低かった<sup>4)</sup>ことが考えられた。また、今回は低温期の調査日が少ないため、上述の年平均値<sup>4,8)</sup>に比べ硝酸イオン濃度が低くなったことも一因であったと考えられた。

また、図4で気温 $18-24^\circ\text{C}$ において硝酸イオン比率がほぼ0%と極端に小さい5月のデータがみられたが、この原因は不明である。なお、5月のデータを除いて再計算した結果では、全期間平均濃度はPM2.5で $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、SPMで $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と約1割弱高くなった。

硝酸イオンは採取中の再揮散<sup>14)</sup>や採取した後の試料からの揮発<sup>9)</sup>が指摘されており、試料秤量後の凍結保存<sup>8,14,15)</sup>等の検討が課題となった。

## 5. まとめ

岡山県南部の田園地域で、5月下旬から12月初旬及び3月初旬の延べ57日間にわたりPM2.5、SPMを捕集し、Ox高濃度、わら焼き、黄砂飛来、事象なし時のイオン成分について特徴を検討した。

全イオン成分がPM2.5に占める比率は27-52%であり、事象なし時は41%であった。

すべての事象において、全イオン成分中硫酸イオンが最も多く次いでアンモニウムイオンが多かった。両者は等量単位でほぼ等しかったことから、粒子中で硫酸アンモニウムであったと考えられた。

Ox高濃度時は、事象なし時に比べてPM2.5、SPMとも重量濃度が高く、両者の濃度はほぼ一致した。また、粒子中に占める全イオンの重量比率が、他の事象に比べて10ポイント以上高く、約50%であった。全イオン成分中では、硫酸イオンとアンモニウムイオンが圧倒的な比率を占め、両者の組成比率の合計はPM2.5で97%、SPMで93%であった。これに対し、硝酸イオン

は0%であった。

わら焼き時は、PM2.5、SPMとも重量濃度が高かった。しかし、PM2.5、SPMとも粒子中に占める全イオンの重量比率はPM2.5で27%、SPMで23%と全事象中最も低く、イオン以外の成分が占める比率が高かった。

黄砂飛来時は、PM2.5の重量濃度が事象なしと同様の低いレベルに留まった。PM2.5中に占める全イオンの重量比率は39%で、事象なし時とほぼ同様であった。これに対し、SPMの重量濃度はPM2.5の約2倍で、Ox高濃度時と同様の高いレベルであった。しかし、SPM中に占める全イオンの重量比率は26%で、わら焼き時と同等であった。

調査期間中、気温が上昇するほど全イオンに占める硝酸イオンの比率は低くなった。しかしながら、高温期においても硝酸イオンはナトリウムイオンの存在で増加することがあり、特に台風通過後の硫酸イオン、アンモニウムイオン濃度が低い状況では、影響が大きくなることが認められた。

## 文 献

- 1) 杉山広和, 信森達也, 野村 茂, 前田 泉: 環境中の大気汚染物質に関する研究(微小粒子PM2.5による大気汚染) - 第2報 オキシダント高濃度, わら焼き, 黄砂飛来時におけるPM2.5/SPM -, 岡山県環境保健センター年報, 32, 7-10, 2008
- 2) 太田幸雄: 大気の化学〈季刊 化学総説〉大気エアロゾル, 日本化学会編, 10, 123-145, 1990
- 3) 西川雅高: イオン成分測定方法(イオンクロマトグラフ法), 大気中微小粒子状物質(PM2.5)測定方法暫定マニュアル改訂版第5章, 環境庁大気保全局企画課, 平成19年7月
- 4) 環境省: 微小粒子状物質曝露影響調査報告書, 平成19年7月
- 5) 大阪府: 微小粒子状物質(PM2.5)実態調査結果報告書, 平成19年3月
- 6) 環境庁大気保全局大気規制課監修: 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル 初版1刷, 東洋館出版社, 19-27, 1997
- 7) 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,

- 83-103, 1986
- 8) 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵: 埼玉県北部のPM2.5濃度と化学組成の5年間の観測結果, 大気環境学会誌, 42, 129-142, 2007
- 9) 岩本真二, 宇都宮 彬, 大石興弘, 下原孝章, 石橋龍吾: 清浄地域における浮粉じん濃度に及ぼす稲わら焼きと火山の影響－福岡県における事例解析－, 大気汚染学会誌, 27, 142-152, 1992
- 10) 溝畑 朗, 伊藤憲男, 楠谷義和: 道路沿道における大気浮遊粒子状物質の物理的・化学的特性, 大気環境学会誌, 35, 77-102, 2000
- 11) 兼保直樹: 初冬季の光化学大気汚染－NO<sub>2</sub>からSPMへ－, 大気環境学会誌, 37, 231-244, 2002
- 12) 兼保直樹, 吉門 洋, 近藤裕昭: 広域・高時間分解能観測による初冬季高濃度SPMの主要化学組成および水分影響の解析, 大気環境学会誌, 37, 108-121, 2002
- 13) 京谷智裕, 岩附正明: 大気中微小粒子と粗大粒子の質量および各種元素濃度の特徴と季節変化, 大気環境学会誌, 35, 287-300, 2000
- 14) 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵, 武藤洋介: 騎西・鴻巣地域における秋から初冬季のPM2.5汚染実態, 埼玉県環境科学国際センター報, 1, 100-105, 2001
- 15) 根津豊彦, 坂本和彦: 大気中微小粒子 (PM2.5) 質量濃度の測定, 大気環境学会誌, 37, A1-A12, 2002