PM2.5 大気自動測定器捕集フィルターによる水溶性成分の把握

環境衛生科学研究所 大気水質部

○本間信行、井口大輔、美澤克俊、前田友幸、 結城茜、金子智英、宮原鐘一、川嶋久実

【要旨】

県では大気汚染防止法に基づく微小粒子状物質 (PM2.5) の常時監視として、大気汚染監視 測定局に設置した自動測定器では質量濃度を測定している。併せて、効果的な対策を模索す るため、PM2.5 の詳しい組成 (イオン成分、無機元素成分、炭素成分等) や変動を調べる成 分分析調査を実施している。成分分析調査は、機器台数や調査期間等の制約から、地点数や 頻度、高濃度日の補足といった点において課題があり、県内の状況を十分には反映出来てい ない。

本発表では、大気汚染監視測定局で年間を通じて PM2.5 を常時監視している自動測定器のフィルター(以下、捕集フィルター)に着目し、これを利用する方法を検討した。その結果、課題はあるものの、成分分析調査のイオン成分結果と良好な一致が見られたので報告する。

【目的】

成分分析調査は政令市実施分を除き、県内2地点で実施している。一方、PM2.5自動測定器は平成27年度末で県内11地点(図1)に整備されており、PM2.5を24時間毎に捕集したフィルターが保持されている。この捕集フィルターをPM2.5の主要成分であるイオン成分の分析に利用し、成分分析調査を実施していない地点の成分情報を得ることを目指した。

【方法】

自動測定器は質量濃度のみを 24 時間 365 日、連続で測定している。一方、成分分析調査は 専用の試料捕集装置を用いて、環境省が指定した期間 (4 季、各 14 日間) に富士と湖西で実 施している (表 1)。自動測定器は日常的な監視を担い、成分分析調査は汚染の科学的な知見 の集積を目的としている。捕集フィルターは富士と湖西の自動測定器で使用したものを分析 に使用した。

1 分析方法の検討

自動測定器は PM2.5 粒子を連続して捕集しており、24 時間毎に直径 16mm のスポットとしてテープ状フィルターに補集する。1 つのスポットが 1 日分の PM2.5 となっている。このスポットを一定面積で切り出して超純水に超音波抽出し、抽出液をメンブランフィルターでろ過した後、イオンクロマトグラフでイオン成分を分析した。分析は富士と湖西で補集されたフィルターに加え、以下の3項目についての確認試験も含めて実施した。

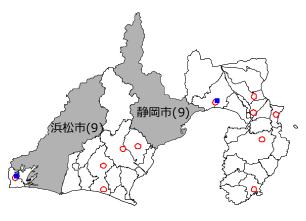
- (1) 捕集フィルター由来の水溶性イオンとロットばらつき (材料の変動) 未使用の補集フィルター5ロットを分析し、イオン成分の変動を確認した。
- (2)回収した捕集フィルターの夾雑成分(回収操作、スポット転写)

自動測定器で使用された捕集フィルターは定期的に人により回収されるため、部分的に手が触れる可能性がある。また、巻き取られて回収されるため、スポット状の補集物がフィルターの裏に転写される可能性がある。そこで、回収した捕集フィルター毎に未

捕集部位を切り出し、2 地点分延べ36 検体についてイオンの分析を実施し、回収操作や 補集物の転写による影響を確認した。

- (3) 自動測定器での使用前後による変化(局舎内での変質や吸着、放散) 捕集フィルターの未使用部分について、自動測定器での使用前後((1)と(2)の比較)で 増減するイオン成分が有るか確認を行った。
- 2 捕集フィルターの分析結果と成分分析調査との比較

自動測定器の捕集間隔(0時~24時)と成分分析の捕集間隔(10時~翌10時)は異なるため、補集フィルターの結果を按分して再計算し、捕集時間を一致させた結果として比較した。補集フィルターの結果と成分分析調査の比較は、富士、湖西の各地点で実施した同日、同捕集時間の結果を比較した。



○ 自動測定器(11)

成分分析調査(2)

図1 PM2.5 監視体制の配置(平成27年度末)

自動測定器 成分分析調查 地点数 11 2 調査項目 質量濃度 質量濃度、炭素成分 無機元素、イオン成分 測定頻度 24時間、365日 年間4季 /地点 (1時間値あり) 各14日間 (56日/年) 長所 年間を通じて連続測定 詳細な成分結果 短所 質量濃度のみ 則定経費·労力大=地点少 高濃度日の補足確率が低い 装置写真

表 1 PM2.5 監視体制の概要(平成 27 年度末)

【結果・考察】

- 1 分析方法の検討
- (1) 捕集フィルター由来の水溶性イオンとロットばらつき 検出されたイオンは変動係数が小さく、ロットばらつきは考慮する必要が無かった。
- (2)回収した捕集フィルターの夾雑成分

部位による特徴的な差は無く、回収操作による影響は無視できたが、 NO_3 でやや大きなばらつきが認められたため、測定器内での吸着や転写による影響が推測された。

(3) 自動測定器での使用前後による変化

NO $_3$ -は未使用の補集フィルターでは不検出だったが、回収したフィルターでは検出され、ばらつきが大きかった。検出された NO $_3$ -は試料(実際に大気中から捕集される PM2.5)の濃度に比べ小さかったが、今後、原因の確認が必要である。また、回収したフィルターでは Na $^+$ と Cl $^-$ が試料の平均濃度よりも高い濃度となり、特に Cl $^-$ はフィルターのイオン濃度をブランクとして差し引くと負の値となる試料が多いことから、揮散して失われることが分かった。また、NH $_4$ -も使用後に濃度が低下するため、試料についても揮散していると考えられた。Na $^+$ は、未使用のフィルターにおいても濃度が高く、イオンバランスがカチオン過多になっていることから、フィルター材料由来の溶出イオンと考えられた。

2 捕集フィルターの分析結果と成分分析調査との比較

自動測定器による質量濃度と捕集フィルターによるイオン濃度との比較(期間:平成26年10月~11月)を、富士と湖西の2地点で行ったところ、質量濃度の変動傾向とほぼ同様に推移しており、矛盾する結果は無かった(図2、富士のみ)。

捕集フィルターの結果が試料の状況を反映している検証として、成分分析調査におけるイオン濃度と質量濃度との相関を目標値として比較すると、捕集フィルターの分析におけるイオン濃度と質量濃度(自動測定器で測定)との相関は、ほぼ同程度であり、成分分析調査と同様に試料の状況を反映出来ていることが分かった。また、捕集フィルターの結果と成分分析調査におけるイオン濃度の相関も強い相関が認められ、成分分析調査の結果と相対的な比較ができることが分かった。

富士と湖西では個別イオンにおいて成分分析調査との関係性に違いが見られ、地点ごと に利用出来るイオンが異なる可能性が示唆された(表2)。

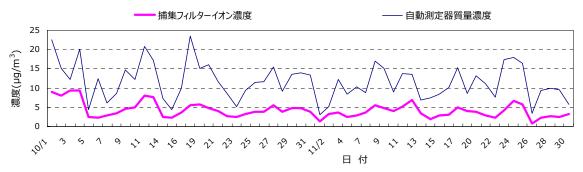


図2 PM2.5 自動測定器質量濃度と捕集フィルターイオン濃度の推移(富士)

	Ī								
	項目と相関	< Na ⁺ >	$< NH_4^+ >$	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	<cl⁻></cl⁻>	SO ₄ ²⁻	NO_3^-
捕集フィルター分析	イオン濃度と質量濃度								
富士	0.80 (0.88)								
湖西	0.70 (0.65)								
成分分析調査	イオン濃度と質量濃度								
富士	0.91								
湖西	0.64								
捕集フィルター分析 – 成分分析調査	イオン濃度	各イオン濃度ごと							
富士	0.82	0.84	0.83	0.77	0.37	0.41	0.05	0.86	0.62
湖西	0.80	0.61	0.62	0.92	0.78	0.39	0.20	0.80	0.68

表 2 分析対象期間における各調査結果の相関 一覧

<>: 溶出や揮散等により、注意を要するイオン。

():成分分析調査期間における数値。

【まとめ】

分析方法の基礎的な確認や成分分析調査との比較を行った結果、捕集フィルターによるイオン成分の分析は、揮発性の高い成分や材料由来の溶出成分等に注意を要するが、成分分析調査との強い相関が確認された。今後は、他の季節における試料の分析や、成分分析調査を実施していない地点への応用と解析を実施していく。

注) 成分分析調査との相関データは、捕集時間を一致させるため、質量濃度は時間値を再計算し、イオン濃度は按分して合算した。