

ノート

三重県における微小粒子状物質(PM_{2.5})中のジカルボン酸類の調査 について

西山 亨, 岩崎誠二*, 寺本佳宏, 佐藤邦彦, 阪本晶子, 川合行洋

Measurement of Dicarboxylic Acids in the PM_{2.5} in Mie Prefecture.

Toru NISHIYAMA, Seiji IWASAKI¹⁾, Yoshihiro TERAMOTO,
Kunihiko SATO, Akiko SAKAMOTO and Yukihiko KAWAI

近年, PM_{2.5} の二次生成の指標として注目されている大気中有機化合物であるジカルボン酸類をイオン成分と同時分析する方法を開発した. その方法を用いて, 三重県内の PM_{2.5} 中のジカルボン酸類を測定したところ, 定量できることがわかった. また, 2015-2016 年度に採取した PM_{2.5} 常時監視のサンプル中のシュウ酸を測定したところ, 一時的には 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 付近の高濃度になることがあるものの, 概ね 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下で推移していることが分かった. シュウ酸と水溶性有機炭素は夏季と秋冬季に強い相関があり, 季節ごとの傾向は, 春季, 夏季, 秋冬季の順にシュウ酸の割合が高い傾向があった. シュウ酸とオキシダントは夏季に強い相関があり, このことは両物質が二次生成起源であることを裏付けた. また, 後方流跡線解析を実施したところ, シュウ酸またはその原因物質 (VOC 等) が移流の影響を受けている可能性があった.

キーワード: 有機マーカー, ジカルボン酸類, シュウ酸, 後方流跡線解析, 微小粒子状物質 (PM_{2.5}), 二次生成

はじめに

2009 年 9 月に大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の環境基準 (1 年平均値が 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下かつ 1 日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下) が設定された. PM_{2.5} は人の健康に及ぼす影響が懸念されており, その低減対策のためには, 各種発生源の寄与割合を解析することが重要である. PM_{2.5} の発生源で特に不明な点が多い二次生成物質の指標として, 有機マーカーであるジカルボン酸類が注目されている. 当研究所では, 三重県内各地における環境大気中の PM_{2.5} 等の粒子状物質測定について報告¹⁻¹²⁾してきたが, 2016 年度からは PM_{2.5} 中でも大きな割合を占める OC (有機炭素) 中のジカルボン酸類に着目して, 前報¹³⁾でイオンクロマトグラフを用いて簡易かつ陰イオン成分と同時測定できる迅速な測定法を開発したことを報告した. 今回はその方法を用いて, 県内でサンプリングした PM_{2.5} 中の

ジカルボン酸類の測定を行ったので報告する.

方 法

1. 試薬等

- ・陰イオン混合標準液IV: 関東化学株式会社製イオンクロマトグラフィー用
- ・シュウ酸標準液: 関東科学株式会社製シュウ酸ナトリウム (試薬特級) より調製
- ・マロン酸標準液: 和光純薬工業株式会社製マロン酸 (和光特級) より調製
- ・超純水: 日本ミリポア株式会社製 Milli-Q Advantage A10 により調製
- ・ろ紙: PALL Corporation, PTFE Teflo ϕ 47mm
- ・フィルター: DISMIC[®] ディスポーザブルメンブレンフィルターユニット 13HP045CN

* (公財) 三重県下水道公社

2. 測定装置および分析条件

- ・イオンクロマトグラフ：ダイオネクス株式会社製 ICS-2000 (図 1)
- ・ガードカラム：ダイオネクス株式会社製 IonPac AG20
- ・分離カラム：ダイオネクス株式会社製 IonPac AS20 (4×250mm, 基材直径 7.5μm)
- ・流量：1mL/min
- ・カラム温度：35°C
- ・サプレッサ：ダイオネクス株式会社製 ASRS300 (リサイクルモード)
- ・溶離液：水酸化カリウム溶液(ダイオネクス株式会社製溶離液ジェネレーター (ICS-3000) 使用)
- ・溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM) , 20→29min (KOH:10→35mM) , 29→30min (KOH:10mM) (図 2)

3. 試料採取方法および分析方法

1) サンプルング方法

ろ紙をシーケンシャルエアサンプラー(サーモ社 FRM2025)に装着し, 2 地点で四季毎に毎回午前 10 時から 24 時間, 16.7L/min で大気試料を吸引捕集した。

2) ろ紙

捕集する為のろ紙は, サンプルング前後で温度 21.5°C, 湿度を 35%に設定したデシケーター内等に 24 時間以上保存し, 秤量後サンプルングおよ

び分析に使用した。速やかに分析できない場合は, 秤量後冷凍保存 (-35°C) した。また, ろ紙に捕集された粒子を積算流量で除算したものを PM_{2.5} 質量濃度とした。

3) サンプルング地点および期間

サンプルングは表 1, 図 3 に示す地点の大気環境測定局(一般環境測定局)で行った。尾鷲はバックグラウンド地点として選定しており, 2015 年度は尾鷲と川越, 2016 年度は尾鷲と伊賀で同時期に 2 地点での観測を行った。四季毎に 24 時間サンプルングを約 2 週間継続して, 環境省の推奨する PM_{2.5} 成分測定の実験期間に従って実施した(表 2)。

4) 前処理(抽出)方法

サンプルングを行ったろ紙の 1/2(ただし, 2015 年度春・夏サンプルについては 1/4) をスクリー蓋付きのプラスチック容器に入れ, 超純水 13.5mL を加えて 30 分間超音波処理して対象物質を抽出した。この抽出液をフィルターでろ過して, イオンクロマトグラフの試料とした。

5) 分析条件

前処理を行った分析溶液は, 前報¹³⁾の溶離液濃度条件(図 2)を用いて分析をした。

6) その他の成分分析

その他の成分分析に関しては, 環境省のマニュアル¹⁴⁾に従って実施した。



図 1 イオンクロマトグラフ (ICS-2000)

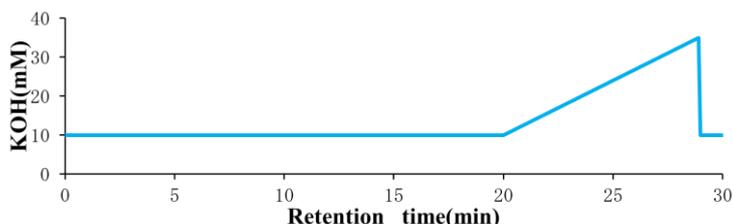


図 2 ジカルボン酸類測定時の溶離液濃度条件

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM) , 20→29min (KOH:10→35mM) , 29→30min (KOH:10mM))

表 1 試料採取地点の概要

地点番号	地点名称	区分(測定局名)
①	尾鷲	一般環境測定局(尾鷲県職員公舎)
②	川越	一般環境測定局(川越南小学校)
③	伊賀	一般環境測定局(伊賀緑が丘中学校)

表 2 試料捕集期間

採取時期	開始日	終了日	検体数
2015年度春	2015年5月7日	～ 5月21日	14
2015年度夏	2015年7月22日	～ 8月5日	14
2015年度秋	2015年10月21日	～ 11月4日	14
2015年度冬	2016年1月20日	～ 2月3日	14
2016年度春	2016年5月6日	～ 5月20日	14
2016年度夏	2016年7月21日	～ 8月8日	15,18
2016年度秋	2016年10月20日	～ 11月3日	14
2016年度冬	2017年1月20日	～ 2月3日	14

注) 検体数は各地点毎, 2016 年度夏季は機器不具合の為, 途中サンプルングできず期間を延長した(伊賀 15 検体, 尾鷲 18 検体)。

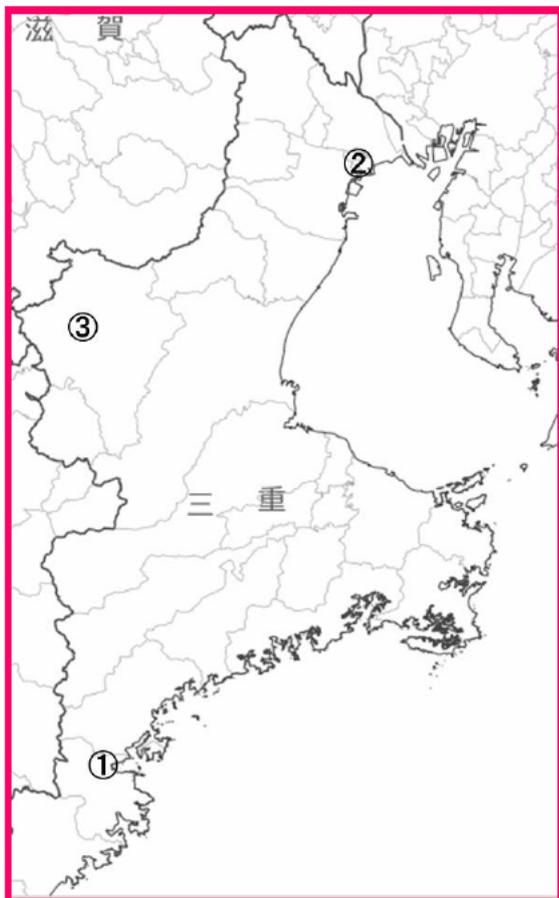


図3 ジカルボン酸類調査のためのPM_{2.5}試料採取地点図
(①尾鷲, ②川越, ③伊賀)

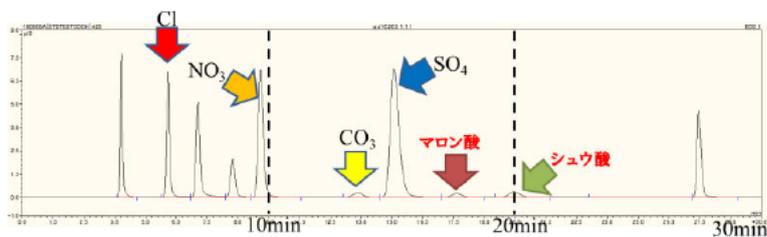


図4 陰イオン類およびジカルボン酸類標品のイオンクロマトグラム

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM) ,
20→29min (KOH:10→35mM) , 29→30min (KOH:10mM))

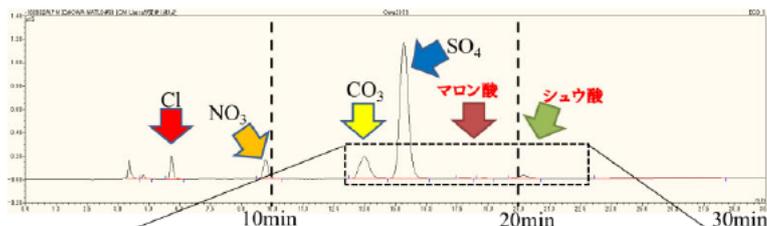


図5 実試料の陰イオン類とジカルボン酸類のイオンクロマトグラム

(溶離液濃度条件：0→20min (KOH:10mM) ,
20→29min (KOH:10→35mM) , 29→30min (KOH:10mM))

調査結果および考察

1. 実態調査結果

図4に陰イオン類とジカルボン酸類標品のクロマトグラムを示す。この測定法ではジカルボン酸類はSO₄²⁻の後にピークが現れる。実試料のジカルボン酸類のピーク付近のクロマトグラムの拡大図を図5に示す。シュウ酸のピークとマロン酸ピークを比較するとシュウ酸の方が多量にPM_{2.5}中に存在していることがわかる。このことは、PM_{2.5}中のジカルボン酸類の大部分はシュウ酸であることを示す既報¹⁵⁻²⁰⁾の結果と一致する。

2015年度のシュウ酸測定結果を図6~9に、2016年度のシュウ酸測定結果を図10~13に示す。2015年度秋季の測定期間中に川越でシュウ酸が高濃度となることがあった。この時は水溶性有機炭素(WSOC)中のシュウ酸の割合が約10%を占めた²¹⁾。また、2015年度冬季の測定期間中の2月1日に、川越・尾鷲で高濃度となった。2016年度は、春季の測定期間中の5月19-20

日頃に高濃度が観測されて、特に伊賀が高濃度であった。それ以外の期間は、概ね0.2μg/m³以下を推移し、尾鷲と比較して川越も伊賀も似た挙動をした。

次に、シュウ酸、WSOC、有機炭素(OC)、PM_{2.5}質量濃度について測定期間毎の平均値の推移を図14-17に示す。シュウ酸に関しては、2015年度秋季と2016年度春季が比較的高濃度であり、尾鷲・川越、尾鷲・伊賀ともに連動した推移を示した。WSOCに関しては、2015年度夏季と2016年度秋季に高濃度を示し、シュウ酸とは異なった動きを示した。WSOCもシュウ酸と同様に、尾鷲・川越、尾鷲・伊賀ともに連動した推移を示した。OCに関しては、夏季に高濃度を示したが、両地点間の推移にあまり類似性はなかった。測定期間中のPM_{2.5}質量濃度は、尾鷲・川越、尾鷲・伊賀ともに連動した推移を示し、バックグラウンド地点である尾鷲が常に一番低い値を示した。

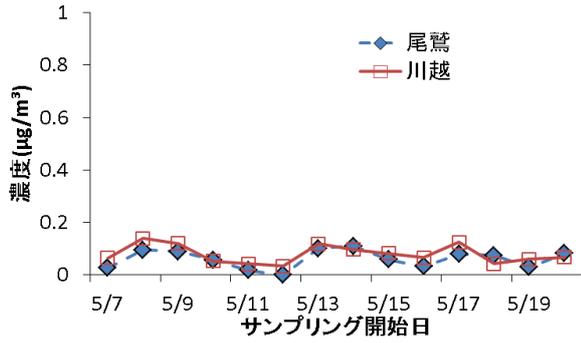


図 6 PM_{2.5} 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2015 年度春)

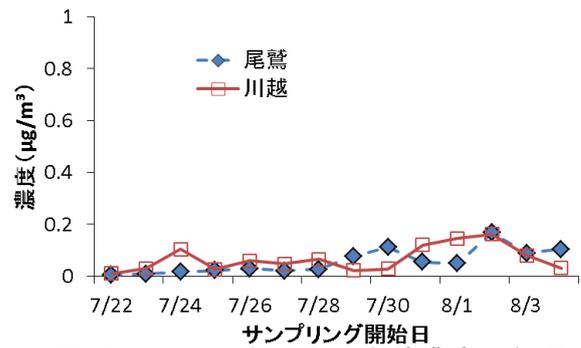


図 7 PM_{2.5} 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2015 年度夏)

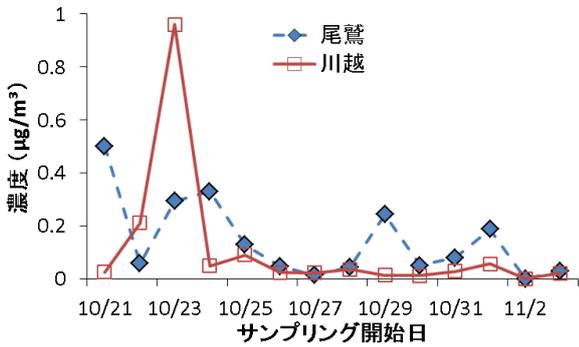


図 8 PM_{2.5} 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2015 年度秋)

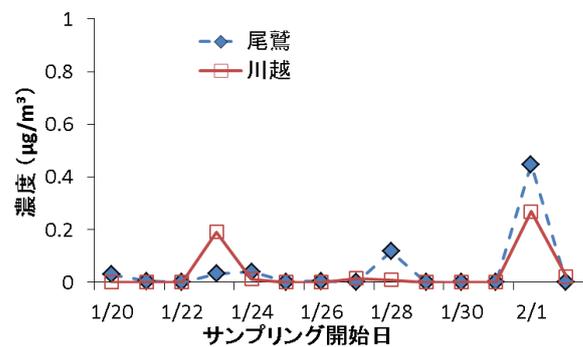


図 9 PM_{2.5} 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2015 年度冬)

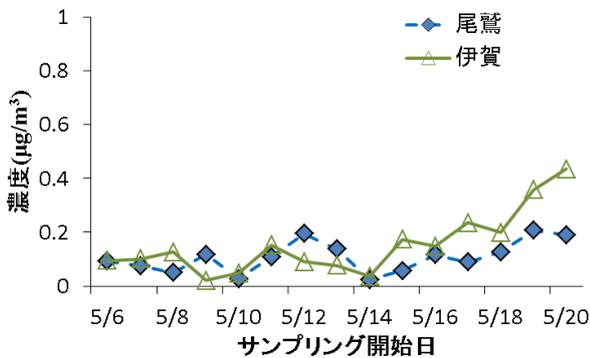


図 10 PM_{2.5} 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2016 年度春)

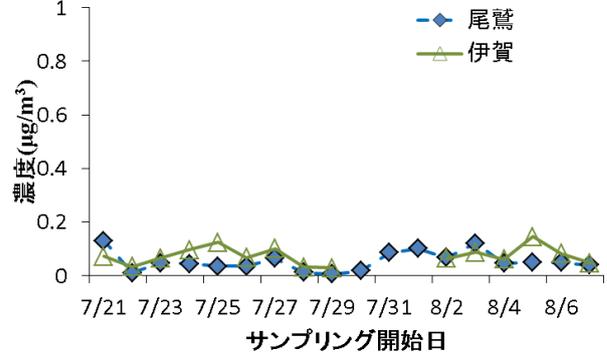


図 11 PM_{2.5} 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2016 年度夏)

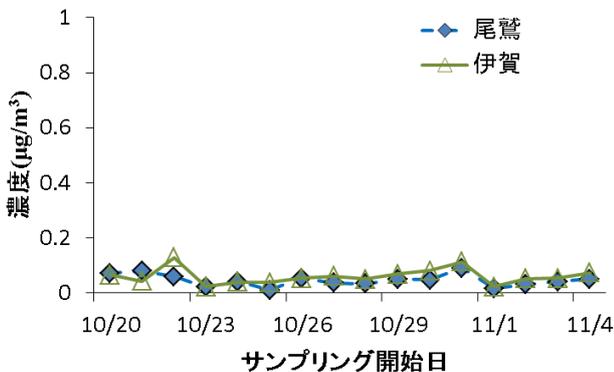


図 12 PM_{2.5} 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2016 年度秋)

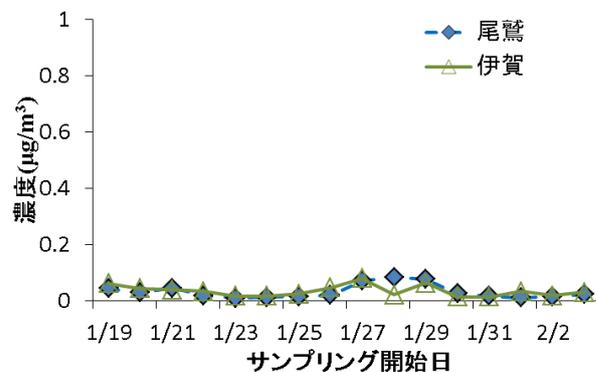


図 13 PM_{2.5} 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2016 年度冬)

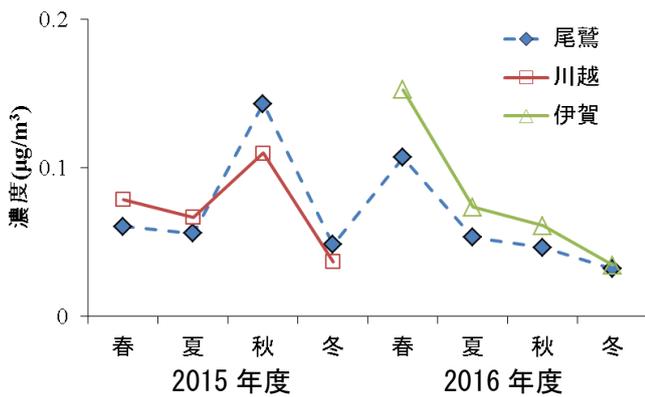


図 14 PM_{2.5}中のシュウ酸濃度の季節毎推移 (2015-2016 年度)

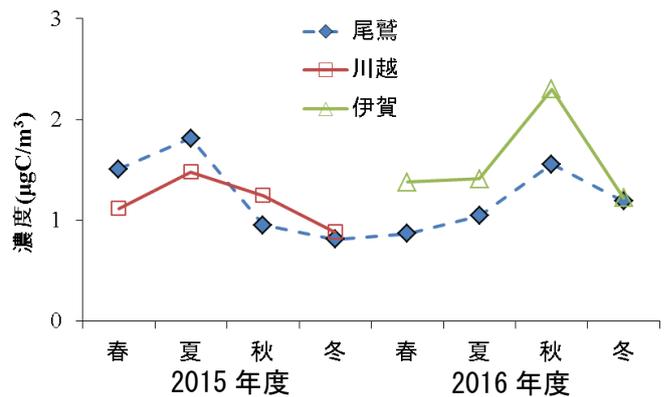


図 15 PM_{2.5}中のWSOC濃度の季節毎推移 (2015-2016 年度)

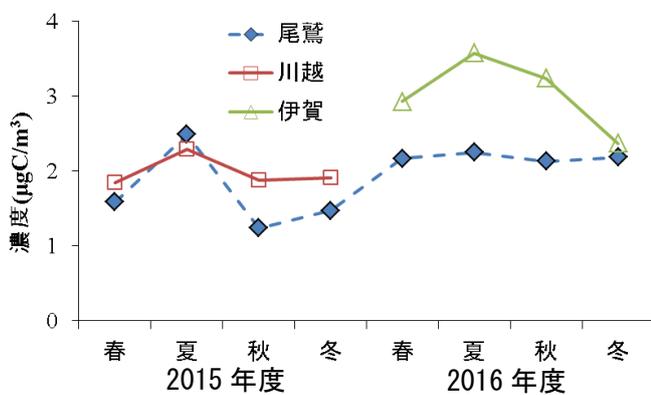


図 16 PM_{2.5}中のOC濃度の季節毎推移 (2015-2016 年度)

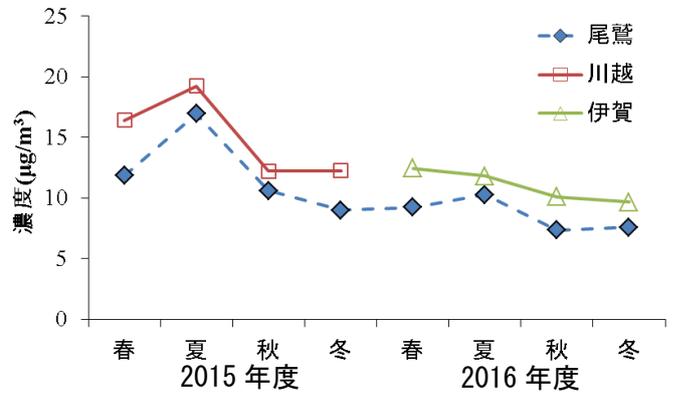


図 17 PM_{2.5}質量濃度の季節毎推移 (2015-2016 年度)

2. 他物質との関連性や気象状況

2016年度のサンプルにおけるWSOCとシュウ酸との関係を図18に示す。春季の測定期間中は弱い相関関係が、夏季と秋冬季に関しては、WSOCとシュウ酸は季節毎に強い相関関係が認められた。WSOC中のシュウ酸の割合は、春季>夏季>秋冬季順になり、回帰直線の傾きも大きい順に春季、夏季、秋冬季となった。このことは、熊谷らの報告とも一致する¹⁶⁾。

2016年度夏のサンプルに関して、大気環境測定局のオキシダント(Ox)データの24時間平均値とシュウ酸との関係を図19に示す。夏季は光化学反応により有機物の酸化が促進され、低級ジカルボン酸が生成するとの河村らの報告²²⁾があり、本研究においてもOxとシュウ酸の関係を見ると正の相関となっており、夏季にはOx濃度が高いほどジカルボン酸が増加することが分かった。一方、夏季以外の季節では相関は殆どみられなかつ

た。このことは、熊谷らの報告とも一致する¹⁶⁾。

2015年度秋のシュウ酸について、図8から分かるように、10月23日は川越が非常に高濃度であり、尾鷲も川越程ではないが高濃度であった。一方、10月21日は尾鷲が高濃度で川越が非常に低濃度であった。

この両日について後方流跡線解析²³⁾を行った。23日は川越への気塊は中国北京付近を通過して来るもの(図20, 21)が殆どであったが、尾鷲への気塊は中国北京付近を通過するもの(図20)と日本付近を旋回するもの(図21)と両方が混在した。一方、21日は川越への気塊は日本付近を旋回するものが殆どであったが、尾鷲への気塊は中国北京付近を通過して来るものが殆どであった(図22)。これらのことから、シュウ酸またはその原因物質が移流の影響を受けている可能性があることが示唆された。

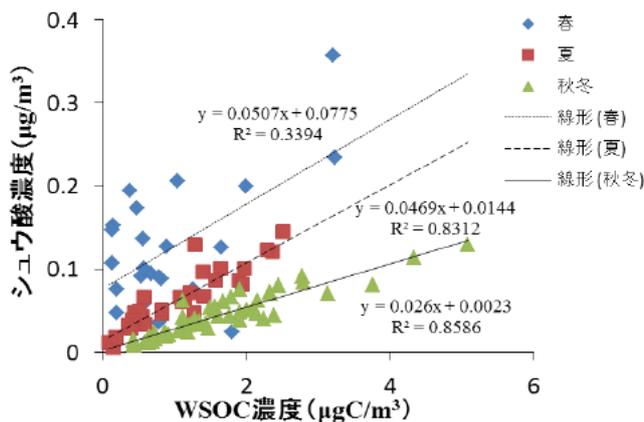


図 18 WSOC 濃度とシュウ酸濃度との関係 (2016 年度)

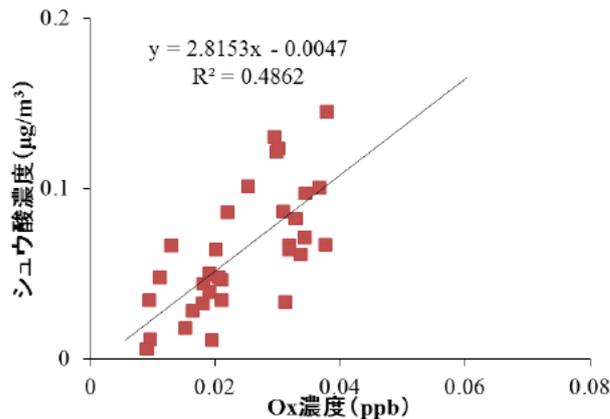


図 19 Ox 濃度とシュウ酸濃度との関係 (2016 年度夏)

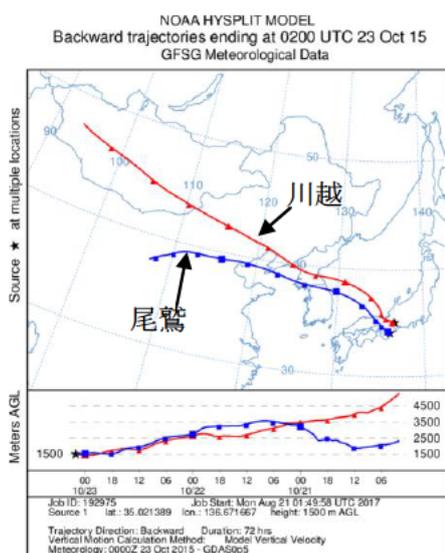


図 20 2015 年 10 月 23 日の後方流跡線解析結果 (気塊は尾鷲・川越ともに北京付近上空を通過)

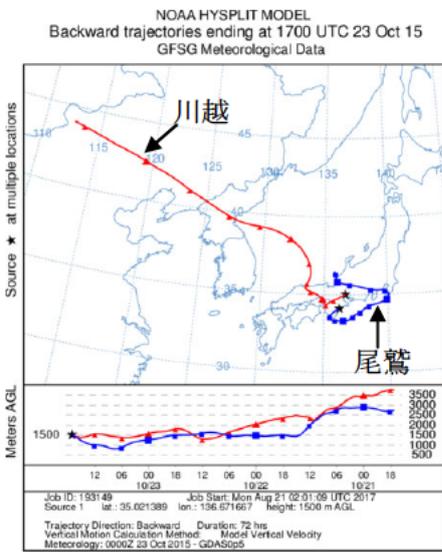


図 21 2015 年 10 月 23 日の後方流跡線解析結果 (気塊は、日本付近を旋回 (尾鷲) と北京付近上空を通過 (川越))

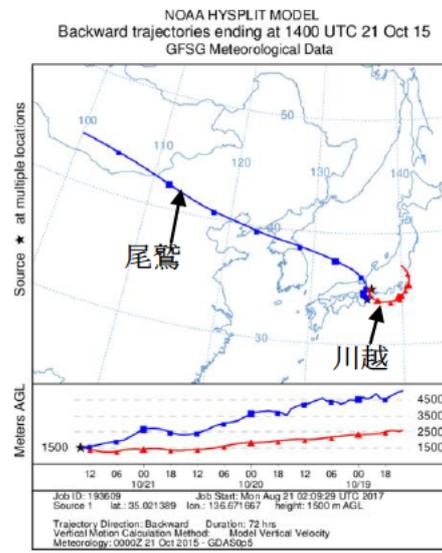


図 22 2015 年 10 月 21 日の後方流跡線解析結果 (気塊は、北京付近上空を通過 (尾鷲) と日本付近を旋回 (川越))

まとめ

2015 年度に開発した PM_{2.5} 中のジカルボン酸類の測定方法を用いて、2015-2016 年度にサンプリングした PM_{2.5} 常時監視の試料中のジカルボン酸類の測定を行った。その結果、以下のことがわかった。

開発した方法を用いて、PM_{2.5} サンプル中のシュウ酸を測定することができた。また、2 年間の調査の結果、シュウ酸は一時的に 1µg/m³ 近くの高濃度となることはあるが、概ね、どの季節も 0.2µg/m³ 以下の濃度で推移していた。

WSOC とシュウ酸は夏季と秋冬季に強い相関があり、季節ごとの傾向は、他報告と同様の結果であった。シュウ酸と Ox は、夏季には強い相関があり、このことは他報告と同様の結果であった¹⁶⁾。

測定地点でのシュウ酸の平均濃度が高い時に後方流跡線解析を実施すると、気塊が北京付近を通過してきており、シュウ酸またはその原因物質が移流の影響を受けている可能性があった。

今後は、PM_{2.5} の動態把握を行うとともに、PM_{2.5} 中のジカルボン酸類についてさらにデータの蓄積を行い、リセプターモデルの一つである正値行列因子分解 (PMF) モデル等の解析により、発生源寄与について調べる。

文 献

- 1) 西山 亨, 佐来栄治: 黄砂飛来時の多環芳香族炭化水素類について (大気中粒子状物質の総合的研究—黄砂の広域的分布について—), 三重県保健環境研究所年報, No.10, 48-54(2008).

- 2) 佐来栄治, 塚田 進, 西山 亨, 小山善丸 : 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について (1) - フィルタからの抽出について -, 三重県保健環境研究所年報, No.10, 62-68(2008).
- 3) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 塚田 進 : 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について (2) - 微小粒子からの多環芳香族炭化水素類の抽出について -, 三重県保健環境研究所年報, No.11, 74-82(2009).
- 4) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 吉岡 理 : 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について (3), 三重県保健環境研究所年報, No.12, 63-71(2010).
- 5) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 吉岡 理 : 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について (4), 三重県保健環境研究所年報, No.13, 60-68(2011).
- 6) 佐来栄治, 吉岡 理 : 浮遊粒状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について (5) - 黄砂飛来時の状況について -, 三重県保健環境研究所年報, No.14, 67-74(2012).
- 7) 西山 亨, 佐来栄治 : 黄砂飛来時の PAHs 成分について, 全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部「支部研究会」要旨集, 22, ⑩(2008) .
- 8) 佐来栄治, 西山 亨, 塚田 進 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類(PAHs) について, 第 50 回大気環境学会年会要旨集, p.502(2009) .
- 9) 佐来栄治, 小山善丸, 西山 亨, 塚田 進, 大熊和行 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について, 第 19 回環境科学討論会講演要旨集, p.94-95(2010).
- 10) 佐来栄治, 西山 亨, 寺本佳宏 : 浮遊粒子状物質に含まれる多環芳香族炭化水素類について (II), 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, p.454(2011).
- 11) 佐来栄治, 寺本佳宏, 高士昇吾, 西木美紗子, 西山 亨, 吉岡 理, 西中隆道 : 三重県における PM_{2.5} 中の内容成分について - レボグルコサンおよび多環芳香族炭化水素の調査結果 -, 第 54 回大気環境学会年会講演要旨集, p.380 (2013).
- 12) 佐来栄治, 寺本佳宏, 高士昇吾, 西木美紗子, 岩崎誠二, 秋永克三, 西中隆道 : PM_{2.5} 中の多環芳香族炭化水素の測定について, 第 55 回大気環境学会年会講演要旨集, p.263 (2014).
- 13) 西山 亨, 岩崎誠二, 寺本佳宏, 佐来栄治, 佐藤邦彦, 阪本晶子, 川合行洋 : イオンクロマトグラフによるジカルボン酸類測定方法の検討および三重県北部地域における大気中浮遊粉じんの実態調査, 三重県保健環境研究所年報, No.18, 82-88(2016).
- 14) 環境省 : <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>
- 15) Kimitaka Kawamura and Isaac R. Kaplan : Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environmental Science and Technology* **21**, 105-110 (1987).
- 16) 熊谷貴美代 : 関東内陸における大気エアロゾル中の有機指標成分の挙動, 第 39 回酸性雨問題研究会シンポジウム(2013).
- 17) Kimiyo Kumagai, Akihiro Iijima, Misato Shimoda, Yoshinori Saitoh, Kunihisa Kozawa, Hiroyuki Hagino, Kazuhiko Sakamoto : Determination of Dicarboxylic Acids and Levoglucosan in Fine Particles in the Kanto Plain, Japan, for Source Apportionment of Organic Aerosols, *Aerosol and Air Quality Research*, **10**, 282-291(2010).
- 18) 河村公隆 : 大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質, *地球化学*, **40**, 65-82(2006).
- 19) Richard Sempéré and Kimitaka Kawamura : Trans-hemispheric contribution of C₂-C₁₀ α,ω -dicarboxylic acids, and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions, *Global Biogeochemical Cycles*, **17**, No.2, 1069, doi:10.1029/2002GB001980(2003).
- 20) K.F.Ho, R.-J.Huang, K.Kawamura, E.Tachibana, S.C.Lee, S.S.H.Ho, T.Zhu, and L.Tian : Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α -dicarbonyls, fatty acids and benzoic in PM_{2.5} aerosol collected during CAREBeijin-2007: an effect of traffic restriction on air quality, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**, 3111-3123(2015).
- 21) 西山 亨, 岩崎誠二, 寺本佳宏, 佐来栄治, 阪本晶子, 佐藤邦彦, 川合行洋 : ジカルボン酸類を利用した微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の調査, 第 57 回大気環境学会年会講演要旨集, p.349 (2016).
- 22) Kimitaka Kawamura, Hideki Kasukabe and Leonard A Barrie, Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmospheric Environment*, **30**, 1709-1722 (1996).
- 23) NOAA: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>