

大阪市内大気エアロゾルの粒径分布 —最近の傾向について—

船坂邦弘

Recent trends on the size distribution
of atmospheric aerosols in Osaka City, Japan

FUNASAKA Kunihiro

Abstract

In this study, regarding the particle size distribution survey of atmospheric aerosols using Andersen air sampler, the measurement results were compared before and after 2020, when the start of ship emission regulations and the COVID-19 epidemic overlapped. Similar to the previous report, it was confirmed that the concentration of fine particles of vanadium derived from heavy oil decreased significantly due to ship regulations. It was also found that ammonium sulfate, as a secondary particle, also showed a relatively high reduction concentration.

In addition, a decreasing trend was observed for calcium ions, nitrate ions, and sulfate ions among coarse particles, suggesting the possibility that local impacts such as changes in industrial management conditions and transportation patterns, which cannot be explained only by ship regulations, are also related.

Key words: atmospheric aerosol, size distribution, vanadium, ammonium sulfate, recent trends

I はじめに

大阪市内においては1976年度にアンダーセンエアサンプラーを用いた大気エアロゾルの粒径分布調査が開始され、1995年度からは成分分析もおこなっている。また、2011年の秋季からは大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析が開始され現在に至っている。

既報において、大阪市内のみならず全国的にPM_{2.5}質量濃度がここ10年で減少してきたことを示す一方で、近畿地域の平均値よりも高い傾向にあり、都市汚染の存在が無視できないことを示唆してきた[1]。

PM_{2.5}成分分析結果からは、2020年1月の船舶燃料油の硫黄濃度規制の強化により重油由来の大気中バナジウム(V)濃度が減少していることがいくつか報告されている[1][2]。しかしながら、この時期は世界的にCOVID-19が流行した時期とも重なっており、産業活動全体の状況も考慮しなければならず統計的に船舶規制の効果のみでPM_{2.5}の減少傾向を説明するのは難しい。また、世界保健機関(WHO)の空気質ガイドライン(2021)[3]ではエアロゾルについてPM_{2.5}だけでなくPM₁₀の勧告値も引き下げられており、微小粒子だけでなく粗大粒子も含めたエアロゾル全体の濃度に注目する必要があると考えられる。

これらの点を踏まえ本稿では、最近6年間の大阪市内大気エアロゾルの粒径分布調査結果を基に、2020年以

前とそれ以降で大阪市内のエアロゾル全体の粒径分布がどのように変化したのかを示すとともに、成分ごとの挙動も俯瞰することで若干の考察をおこなった。

大気エアロゾルの粒径分布は過去に多くの調査が行われた[4][5][6]が、PM_{2.5}の環境基準が2009年に設定されて以降は経年的に調査した報告がほとんどないため、現在のエアロゾルの全体像を把握することは今後の対策を講じる上で有意義であると思われる。

II 調査方法

1) 調査地点及び調査期間

大阪市内の2地点を調査対象とした。一般環境大気測定局である聖賢小学校局(城東区、以下一般局)と自動車排出ガス測定局である出来島小学校局(西淀川区、以下自排局)において局舎屋上にアンダーセンエアサンプラー(AN-200, 東京ダイレック)を設置した。これらの測定局にはPM_{2.5}サンプラーも併設されており、四季のPM_{2.5}測定期間に合わせてアンダーセンエアサンプラーによる粒径分布測定(連続する14日間)を実施した。

調査期間は2017年冬季から2019年秋季までの3年を前期とし、2020年冬季から2022年秋季までの3年を後期とした。

2) 質量濃度と粒径分布

石英繊維フィルタ(80mmφ, ADVANTEC, QR-100)

は予め気温 20℃、相対湿度 50%の恒温恒湿室にて 48 時間以上静置し、マイクロ天秤 (Sartorius, MP-5) により前秤量を行った。その後、フィルタを 9 段型アンダーセンエアサンプラーに装着し、所定の流量 (28.3 L/min) で 14 日間のエアロゾル捕集を実施した。捕集後のフィルタは再度恒温恒湿室にて後秤量を行い、秤量差を空気量で除して各粒径分画 (<0.43, 0.43-0.65, 0.65-1.1, 1.1-2.1, 2.1-3.3, 3.3-4.7, 4.7-7, 7-11, >11 μm) の質量濃度 (dM , $\mu\text{g}/\text{m}^3$) を算出した。

粒径分布図の作成にあたっては Microsoft Excel を用いた。粒子径の下限カットオフ値を 0.08 μm 、上限を 30 μm と仮定し、各段のカットオフ値とともに対数化した。特定の段と次段との対数差から粒径差分 ($d\log D$) を求め、また特定の段のカットオフ値と次段のカットオフ値との幾何平均をとり、代表粒径 (D) とした。先の各粒径分画における質量濃度を対数粒径差分で除すことで、代表粒径ごとの粒子濃度 ($dM/d\log D$) を算出した。代表粒径に対して粒子濃度をプロットし、スムージング処理により粒径分布曲線を得た。

3) 水溶性イオンの分析

秤量後の各フィルタ試料は 1/4 相当量を細片し、適宜超純水を加えて超音波処理 (氷冷、20 min) を行った。その後シリンジフィルター (0.45 μm) でろ過を行い、イオンクロマトグラフ分析装置 (Thermoscientific, Integriion) によるアニオン類 (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) とカチオン類 (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) の分析を実施した[5]。

4) 無機元素の分析

秤量後の各フィルタ試料は 1/4 相当量を細片してガラスビーカーに移し入れ、硝酸及び過塩素酸を加えて時計皿を被せてホットプレート上で加熱した。液量が少なくなったら放冷後、超純水を加えてろ紙 5C でろ過を行った。ろ液を再びホットプレート上で加熱・減量し、0.2M 硝酸溶液 10 mL に定容したものを試料液とした。

試料溶液は、ICP 発光分光分析装置 (日立, SPECTROBLUE) を用いて、Mn, Fe, Zn, Ti, Ba を定量した。また、フレームレス原子吸光光度計 (PerkinElmer, AAnalyst 600) により、V, Pb, Cd を定量した[5]。

III 結果と考察

1) 大気エアロゾルの粒径分布 (質量濃度)

最近 6 年間の一般局と自排局における粒径分布の変化を図 1 に示す。一般局、自排局ともに粒径 2 μm 付近を境とする微小粒子と粗大粒子から成る二峰性の粒径分布が見られ、いずれも前期 3 年から後期 3 年にかけて減少したことが分かる。

測定値の詳細は表 1 にまとめた。微小粒子濃度の減少率は一般局で 18%、自排局では 19% であった。一方、粗大粒子濃度は一般局では 21% 減少したが、自排局では

12% の減少に留まった。微小粒子は $\text{PM}_{2.5}$ に代表されるように大気中での滞留時間も長く、広域的な影響を受けやすいのに対し、粗大粒子は測定局付近の巻き上げ粒子など局地的な影響が大きいことなど起源や成因が異なることからこのような減少傾向の差異が生じた可能性が考えられる。

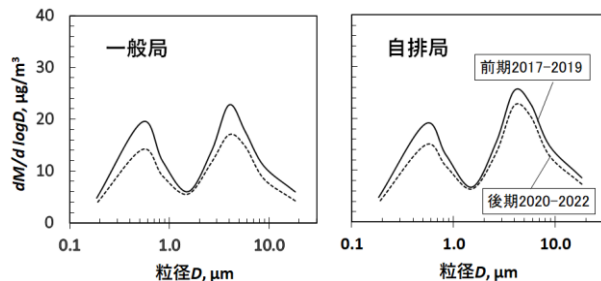


図 1 最近 6 年間の大気エアロゾルの粒径分布

表 1 最近 6 年間の大気エアロゾル質量濃度

fine: 微小粒子 ($\leq 2.1 \mu\text{m}$), coarse: 粗大粒子 ($> 2.1 \mu\text{m}$), 単位 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

	一般局		自排局	
	fine	coarse	fine	coarse
PM 前期 (2017-2019)	11	14	12	17
後期 (2020-2022)	9.0	11	9.7	15
減少率 %	18	21	19	12

2) 水溶性イオン及び無機元素の粒径分布

図 2 に水溶性イオンと無機元素の粒径分布の変化を示す。一般局・自排局ともに SO_4^{2-} と NH_4^+ は微小粒子に偏在しており、二次生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と考えられる粒子としての減少度合いが大きいことが想定される。また、V も大部分は微小粒子側に偏在しており顕著な減少が見られることは既報[1]と同様であり、2020 年 1 月の船舶重油規制の影響が大きいものと思われる。

その他の成分では、粗大粒子側の NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度の減少が一般局・自排局ともに明瞭であった。

NO_3^- の微小粒子は HNO_3 ガスと NH_3 ガスとの反応により生成した NH_4NO_3 であり、粗大粒子は HNO_3 ガスと海塩粒子中の NaCl との反応による NaNO_3 であることが知られている[6]。また、 Ca^{2+} や Mg^{2+} は土壌や道路堆積物に豊富な元素である。先の船舶重油規制は微小粒子を構成する V や $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子の減少と関連付けられるのに対し、上記の粗大粒子の成分濃度が減少した理由は後期 3 年間に於ける何らかの別な要素 (例えば産業活動や交通状況の変化など) が介在した可能性も考えられる。

3) 粒径別成分濃度の比較

表 2 に水溶性イオン及び無機元素の測定結果を示す。前期 3 年と後期 3 年について、微小粒子と粗大粒子のそれぞれの濃度から減少率を求めた。また、a) 100 ng/m^3

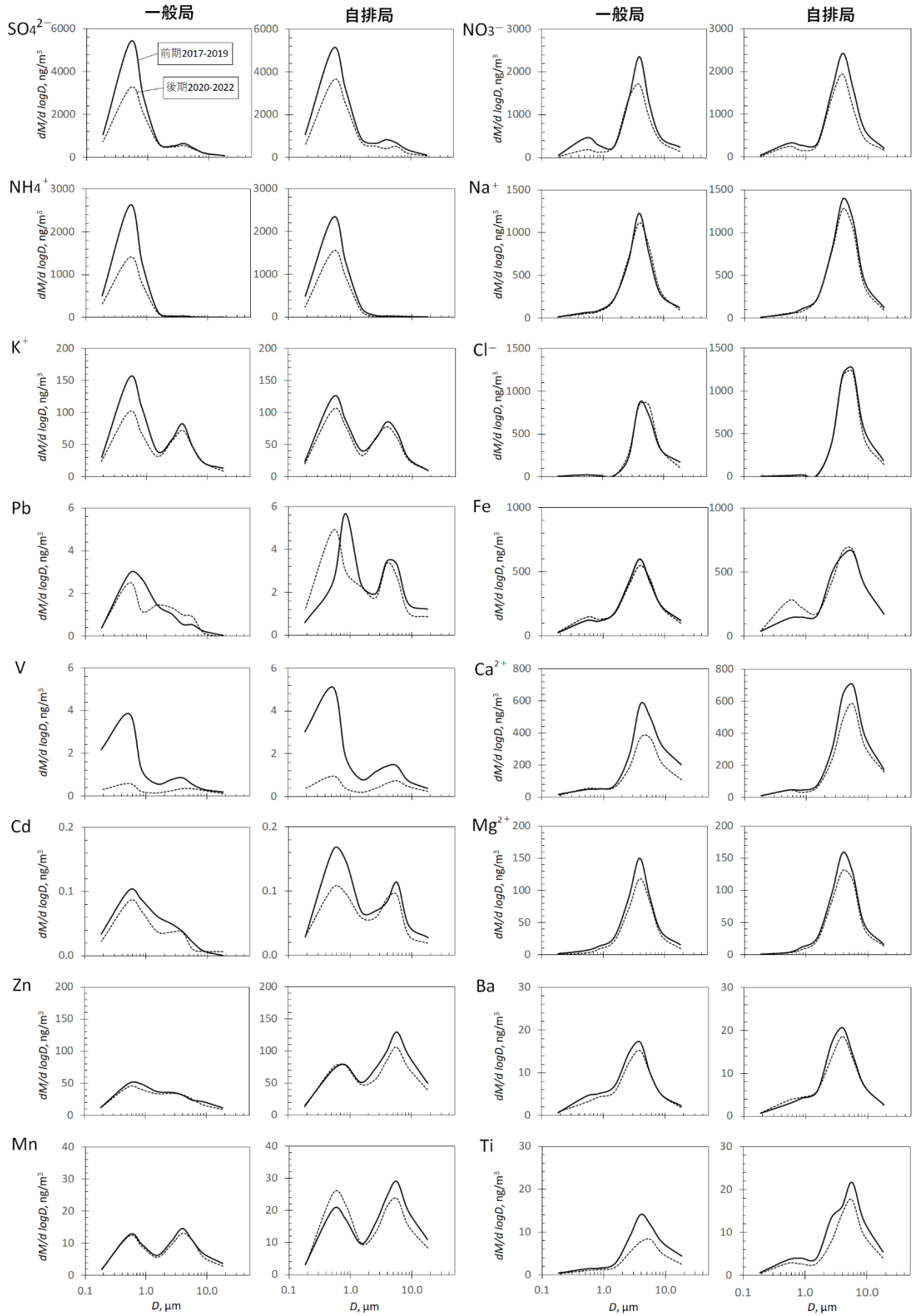


図2 最近6年間の水溶性イオン及び無機元素の粒径分布

以上減少した, b) 50%以上の減少率が見られた, c) 30%以上の減少率が見られたケースについてそれぞれ注釈を付けた。

前項で述べたように、一般局と自排局における SO_4^{2-} と NH_4^+ の微小粒子、 NO_3^- の粗大粒子、一般局における

表 2 大気エアロゾルに含まれる無機成分の濃度

fine: 微小粒子 ($\leq 2.1 \mu\text{m}$), coarse: 粗大粒子 ($> 2.1 \mu\text{m}$), 単位 $[\text{ng}/\text{m}^3]$

		一般局		自排局	
		fine	coarse	fine	coarse
SO_4^{2-}	前期	2600	370	2700	490
	後期	1800 ^{a)}	310	1900 ^{a)}	340 ^{a)}
	減少率%	31 ^{c)}	16	30 ^{c)}	31 ^{c)}
NH_4^+	前期	1200	21	1100	18
	後期	680 ^{a)}	4.7	710 ^{a)}	5.6
	減少率%	43 ^{c)}	78 ^{b)}	35 ^{c)}	69 ^{b)}
K^+	前期	86	42	71	47
	後期	59	38	61	44
	減少率%	31 ^{c)}	9.5	14	6.4
Pb	前期	1.8	0.45	2.8	2.3
	後期	1.4	0.61	3.1	1.9
	減少率%	26	-36	-11	17
V	前期	2.7	0.52	3.8	1.0
	後期	0.41	0.27	0.60	0.51
	減少率%	85 ^{b)}	48 ^{c)}	84 ^{b)}	49 ^{c)}
Cd	前期	0.081	0.021	0.10	0.068
	後期	0.058	0.019	0.079	0.056
	減少率%	28	9.5	21	18
Zn	前期	40	26	56	93
	後期	35	23	53	74
	減少率%	13	12	5.4	20
Mn	前期	7.7	9.2	13	21
	後期	7.3	8.2	14	17
	減少率%	5.2	11	-7.7	19
NO_3^-	前期	270	1100	240	1200
	後期	160 ^{a)}	830 ^{a)}	170	930 ^{a)}
	減少率%	41 ^{c)}	21	30 ^{c)}	21
Na^+	前期	100	560	110	710
	後期	93	560	100	650
	減少率%	11	-	9.1	8.5
Cl^-	前期	15	440	15	670
	後期	3.1	440	3.9	620
	減少率%	79 ^{b)}	-	74 ^{b)}	7.5
Fe	前期	120	350	130	460
	後期	130	330	180	460
	減少率%	-8.3	5.7	-38	-
Ca^{2+}	前期	54	380	50	430
	後期	48	250 ^{a)}	41	360
	減少率%	11	34 ^{c)}	18	16
Mg^{2+}	前期	13	70	11	82
	後期	8.9	57	8.8	70
	減少率%	32 ^{c)}	19	20	15
Ba	前期	4.4	9.2	3.6	12
	後期	3.8	8.3	3.8	10
	減少率%	14	9.8	-5.6	17
Ti	前期	1.7	9.4	3.1	14
	後期	1.1	5.7	2.1	10
	減少率%	35 ^{c)}	39 ^{c)}	32 ^{c)}	29

注釈: a) 100 ng/m^3 以上減少した, b) 50%以上の減少率が見られた, c) 30%以上の減少率が見られた。-は増減なしを示す。

NO_3^- の微小粒子と Ca^{2+} の粗大粒子、自排局における SO_4^{2-} はケース a) に該当した。ケース b) に該当するものは一般局と自排局における NH_4^+ の粗大粒子、V の微小粒子、 Cl^- の微小粒子であった。

それ以外にも 30%の減少率となったケース c) に該当する成分もいくつか見られた。

IV おわりに

本研究ではアンダーセンエアサンプラーを用いた大気エアロゾルの粒径分布調査について、船舶排ガス規制の開始と COVID-19 が流行した時期が重なった 2020 年を境に前後3年間の四季における測定結果を比較した。これまでの報告と同様、船舶規制に伴う重油由来 V の微小粒子濃度の減少度合いが大きいことが確認された。また、同じく微小粒子としては二次生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ も減少率が相対的に高いことが分かった。

さらに粗大粒子では Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} でも減少傾向が見られており、船舶規制だけでは説明できない何らかの産業活動や交通形態の変化などによる影響も介在している可能性が示唆された。

今回得られた測定データの日数が総体的に少ないことから市内の代表値としての評価には十分とは言えないが、今後 with コロナ時代から post コロナ時代へ移行していくにあたり、微小粒子だけでなく粗大粒子も含めたエアロゾル全体としての動向を今後も注視していくべき課題であると考ええる。

参考文献

- 1) 浅川大地. 大阪市における大気中微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) 濃度及び組成の 10 年間の変遷. 大阪市立環境科学研究センター報告 2022; 5: 29-34.
- 2) Xin Xiong, Zaihua Wang, Chunlei Cheng, Mei Li, Lijun Yun, Sulin Liu, Liyuan Mao and Zhen Zhou. Long-Term Observation of Mixing States and Sources of Vanadium-Containing Single Particles from 2020 to 2021 in Guangzhou, China. *Toxics* 2023, 11(4), 339.
- 3) World Health Organization. 2021. WHO global air quality guidelines: particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10}), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide.
- 4) 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 2000; 35: 77-102.
- 5) K Funasaka, M Sakai, M Shinya, T Miyazaki, T Kamiura, S Kaneco, K Ohta, T Fujita. Size distributions and characteristics of atmospheric inorganic particles by regional comparative study in Urban Osaka, Japan. *Atmospheric Environment* 2003; 37, 4597-4605.
- 6) 内山茂久. 大気中の粒子状物質におけるイオン成分の粒度別季節変動. 大気環境学会誌 1990; 25: 77-84.