

2014年東大阪上空大気中のイオン成分の日変動

中口 讓^{a,b,c)}、高山真太郎^{a)}、佐野 到^{a,b,c)}

Diurnal distributions of ionic constituent in the aerosol over the Higashi-osaka in 2014

Yuzuru Nakaguchi^{a,b,c)} and Shintaro Takayama^{a)}
and Itaru Sano^{a,b,c)}

a)School of Science and Engineering, Kindai University

b)Research Institute for Science and Technology, Kindai University

c)Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kindai University

(Received 10, January, 2018)

Abstract

Atmospheric samples were collected from March to June in 2014. Major ionic constituent (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), PM2.5 and PMc were observed. Asian Dust storm event were observed from May 28 to June 1 during this sampling period. The concentrations of F^- , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} in coarse fraction were increased during Asian Dust storm event. The concentrations of SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ were increased during Asian Dust storm event. The high correlation was recognized between Na^+ and Cl^- in the coarse fraction. The high correlations were recognized between SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} and PM2.5.

Keywords: ionic constituent, aerosol, Higashiosaka, PM2.5, PMc

1. 緒言

黄砂は毎年3月から5月にかけて、タクラマカン砂漠やゴビ砂漠、黄土高原などの中国内陸部やモンゴルの乾燥地帯で舞い上がり、季節風や編成分に乗り日本列島に飛来する。この黄砂については継続的に観測されてきたが、近年は粒子をサイズに分け、サイズごとの化学成分分析が行われている。特に粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子は PM2.5 と定義され、呼吸器系に容易に入り込むことから、これら微小粒子中の化学成分は環境化学的に注目されている。

エアロゾル粒子の粒子径は $0.003\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ にまで及ぶ¹⁾が、それらの起源は粒径サイズにより大きく異なっている。粒子径 $2.5\mu\text{m}$ を境に、 $2.5\mu\text{m}$ 以上の粒子を粗大粒子、それ以下の粒子を微小粒子と分類している。また発生源の違いから一次粒子と二次粒子に分類可能され、一次粒子とは、起源から直接排出されるもので、土壌由来の黄砂粒子や海水飛沫由来の海塩粒子、花粉などの自然起源のものが含まれる。一方、二次粒子とは、ガス状で排出されたものが大気中の化学反応で粒子化するもので、自動車や工場排ガス、化石燃料の燃焼など人為起源のものが含まれる。よって、一般的には粗大粒子を自然起源、微小粒子を人為起源として分類されている。

PM2.5 が近年注視されていると述べたが、その背景として、PM2.5 が、

粒径サイズが小さく長距離輸送されること、また粒子表面に汚染物質を吸着し越境汚染物質の供給源となる可能性が高いからである²⁾。一例として2013年1月12日から13日の北京でのピーク時の PM2.5 濃度は、日本の日平均の環境基準濃度の約23倍の $800\mu\text{m}/\text{cm}^3$ と記録的に高いものであった³⁾。

大気エアロゾル中には、化石燃料の燃焼などで生成される NO_x や SO_x が多く含まれている。これらの成分は、光化学反応で、硝酸イオンや硫酸イオンを形成し、酸性雨や喘息を生じさせ、地球環境及び人体に悪影響を及ぼすとされている。

そこで本研究では、2012年と2014年に近畿大学東大阪キャンパスにて、黄砂が多く飛来する春季に大気エアロゾルの連続捕集を行い、試料中の水溶性イオン成分を分析し、無黄砂時と黄砂時の成分変化の結果より越境汚染の有無の解明を行った。

2. 実験

2.1. 大気エアロゾル試料の採取

大気エアロゾル試料は、同キャンパス構内の22号館屋上にて、紀本電子工業社製 HIGH VOLUME AIR SAMPLER AS-9 にテフロン製フィルターをセットして粒子径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子 Fine と $2.5\mu\text{m}$ 以上の粒子 Coarse を分けて捕集した。

捕集期間は3月17日18時から6月5日18時の計80日間で、期間中

に連続捕集を行った。捕集期間中、4月23日から4月25日に気象庁にて黄砂が観測された。フィルター交換は毎日18時00分から24時間毎に手動で行った。捕集後のフィルターはシャーレに密閉保存した上で、冷蔵保存した。

2.2 水溶性イオン成分分析

捕集後のフィルターから水溶性イオンを溶出させ、の溶出を行った。溶液試料を日本ダイオネクス社製イオンクロマトグラフ ICS-1500 に注入して、陽イオン(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) および陰イオン (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})の分析を行った。

2.3 人為起源硫酸イオンの算出

硫酸イオンの起源として、自然起源と人為起源のものがある。自然起源のものは、海水飛沫由来の海塩粒子や黄砂など土壌粒子に含まれている。そこで、海塩起源のものを差し引いた非海塩性硫酸イオン(Nss- SO_4^{2-} 、土壌起源のものを差し引いた非土壌性硫酸イオン Nt- SO_4^{2-} を以下の式を用いて算出した。

$$[\text{Nss-SO}_4^{2-}] = [\text{Total-SO}_4^{2-}] - \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Na}^+]} \right) \text{seawater} \times [\text{Na}^+]$$

($\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Na}^+]} \text{seawater} = 0.251$: 海水中の SO_4^{2-} 濃度と Na^+ 濃度の比)

$$[\text{Nt-SO}_4^{2-}] = [\text{Total-SO}_4^{2-}] - \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]} \right) \text{terrigious} \times [\text{Ca}^{2+}]$$

($\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]} \text{terrigious} = 2.40$: 土壌中の SO_4^{2-} と Ca^{2+} の比)

次に自然起源のものと人為起源のものを区別するため、人為起源硫酸

イオン(Anthropogenic- SO_4^{2-})を以下の式を用いて算出した。

$$[\text{Anthropogenic-SO}_4^{2-}] = [\text{Total-SO}_4^{2-}] - \left\{ \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Na}^+]} \right) \text{sea water} \times [\text{Na}^+] + \left(\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]} \right) \text{terrigious} \times [\text{Ca}^{2+}] \right\}$$

2.4 粒子状物質 PM2.5, PM10 の濃度

東大阪市大気中の PM 濃度は、近畿大学東大阪キャンパス 38 号館屋上にて、紀本電子工業社 SPM-613D で測定した。

2.5 後方流跡線解析

後方流跡線解析にはアメリカ海洋大気管理局(NOAA)より公開されている、HYSPLIT4 model を用いた。なお、解析には乱流が発生していない東大阪市上空 1000m で行った。

3. 結果及び考察

3.1 2014 年の黄砂

気象庁によると 2014 年に黄砂が日本で観測されたのは 1 月 1 日、21 日、5 月 26、27、28、29、30、31 日、6 月 1、2 日であった。この期間中に大阪で黄砂が観測されたのは 5 月 28 日～6 月 1 日であった⁴⁾。また 2014 年 5 月 31 日(グリニッジ標準時間 0 時)の東大阪市上空 1000m の後方流跡線解析の結果を Fig.1 示したが、東大阪上空 1000m の大気はモンゴルから黄土高原を通過して東大阪市に到来しているのがわかる。

3.2 2014 年捕集試料の水溶性イオン成分濃度の定量結果

陰イオン(F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})の日

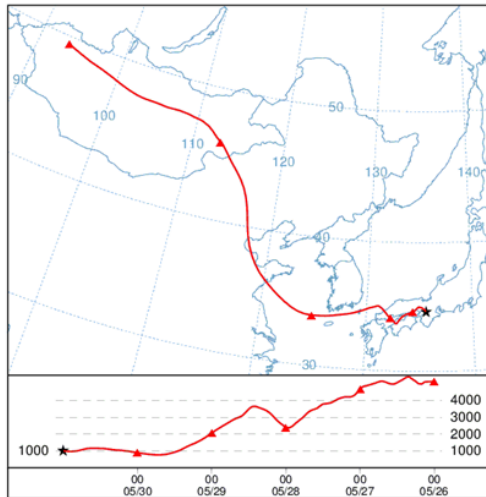


Fig.1 Backward trajectories from 1000m altitude above Higashiosaka started at 0:00(UTC),31, May, 2014.

変動を Fig.2 に、陽イオン(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})の日変化グラフを Fig. 3、4 にそれぞれ示した。

陰イオンの結果 (Fig.2) より、Fine と Coarse を比較すると、 SO_4^{2-} 以外の成分は、Fine よりも Coarse 濃度の方が高濃度な値を示した。粒子経路で見ると、Fine において、Fは黄砂時 (5月28日～6月1日) に最大値を示し、 NO_3^- は3月23日と4月16日に濃度増加が見られたが、黄砂時には大きな変動は見られなかった。 SO_4^{2-} は、黄砂時に大きな濃度増加が見られ、3月23日と4月16日に高濃度な値を示した。

Coarse において、 F^- 及び NO_3^- は黄砂時に最大値を示し、そして、3月23日と4月8日に高濃度な値を示した。 SO_4^{2-} も同様に黄砂時に最大値を示し、4月17日に高濃度な値を示した。一方、 Cl^- は Fine、Coarse 共に捕集期間中、黄砂飛来と濃度増加の関

連性は見られなかった。

陽イオンの結果より、Fine において、 NH_4^+ 及び K^+ (Fig.3) は、黄砂時に最大値を示し、3月23日と4月16日にも濃度増加が見られた。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} (Fig.4) は、黄砂時に濃度増加が見られたものの、全体的な濃度は低い値を示した。

Coarse において、 NH_4^+ と K^+ は黄砂時に濃度増加が見られたものの、他の日にも増加傾向が認められた。

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ は Cl^- と同様に、Fine、Coarse 共に黄砂飛来と濃度増加の関連性は見られなかった。

3.4 人為起源硫酸イオン濃度の日変動

人為起源硫酸イオン濃度及び PM($\text{PM}_{2.5}$, PM_{10})濃度の日変動を Fig.5 に示した。人為起源硫酸イオン濃度は Coarse は4月17日に高濃度を示した以外は特に高濃度を示す日は観測されなかった。Fine については4月16日、5月31日、6月1日が高濃度が認められた。5月下旬から6月初旬の高濃度の原因は黄砂によるものと考えられる。 $\text{PM}_{2.5}$ と PM_{10} の最大濃度は黄砂時に観測された。一般に黄砂などの土壌粒子の平均粒径は $4\mu\text{m}$ 程度であるが、黄砂時の $\text{PM}_{2.5}$ の増加は人間に悪影響を及ぼす $2.5\mu\text{m}$ 以下の粒子も多く輸送されてきていることを示唆している。

3.5 各成分間の相関関係

各イオン成分、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ の相関係数を Table 1 (Coarse)、Table 2(Fine)にそれぞれ示した。

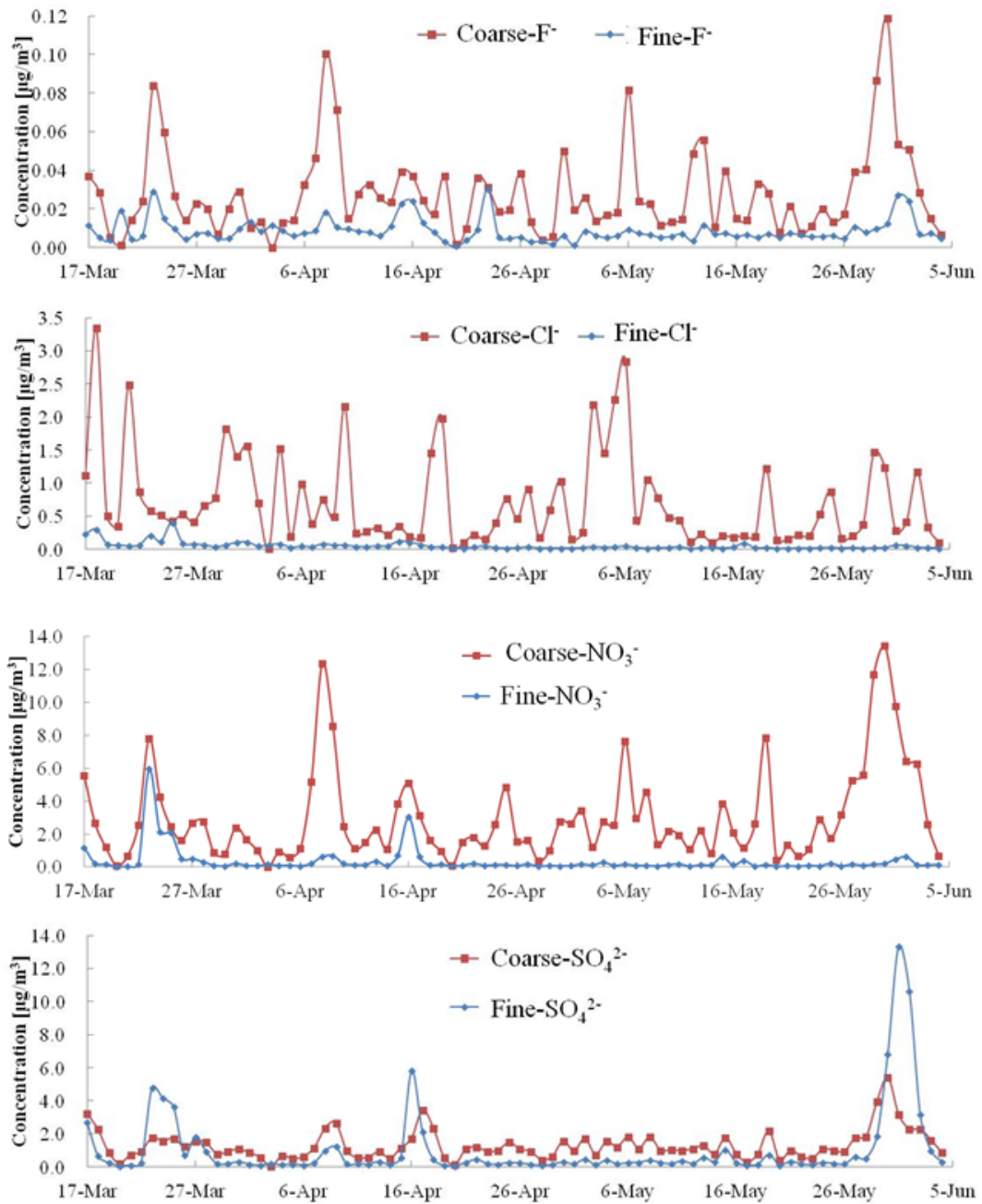


Fig.2 Diurnal changes of F^- , Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} in the aerosol over the Higashiosaka

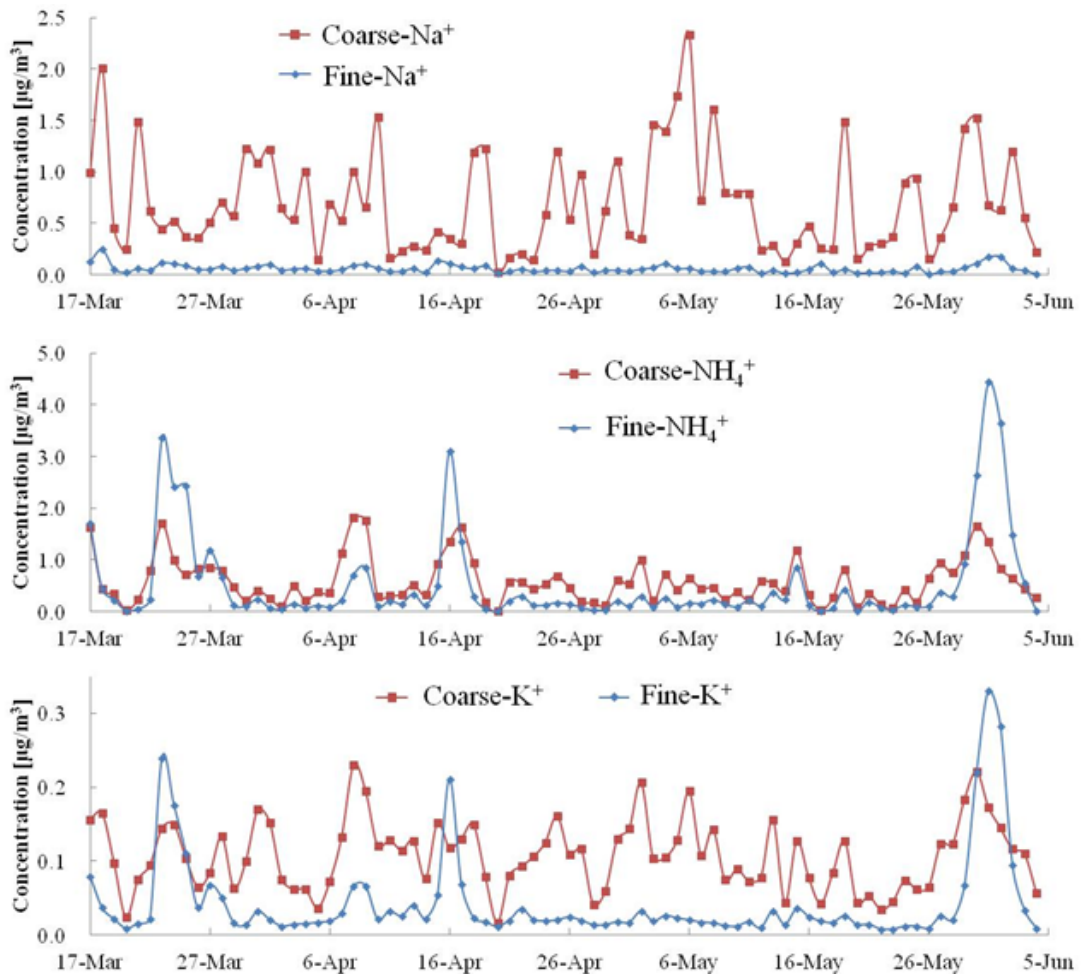


Fig.3 Diurnal changes of Na^+ , NH_4^+ and K^+ in the aerosol over the Higashiosaka

粒径の大きな Coarse 粒子では Cl^- と Na^+ が高い正の相関性 ($r=0.91$) を示した。これは東大阪上空に沿岸海域を起源とした海塩粒子が飛来した結果と考えられる。 NO_3^- については SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} と高い正の相関性を示した。 NO_3^- は自動車排ガスや発電所内空気の燃焼によりもたらされる可能性が高く、起源からはガス状で供給されたものが、大気中で粒子となり、大粒子に吸着した結果と考えら

れる。このことは Coarse 粒子中で同様にガス状で供給された SO_4^{2-} が NH_4^+ と高い正の相関性 ($r=0.79$) を示す結果や、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} との高い正の相関性の結果からも支持される。Coarse 粒子中では人為起源硫酸イオン (Ant.-SO_4^{2-}) は他のいかなる成分とも有意な相関は認められなかった。

粒径の比較的小さな Fine 粒子では SO_4^{2-} は NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} と高い正の相関性を示した。先にも述べたが SO_4^{2-} はガス状物質として供

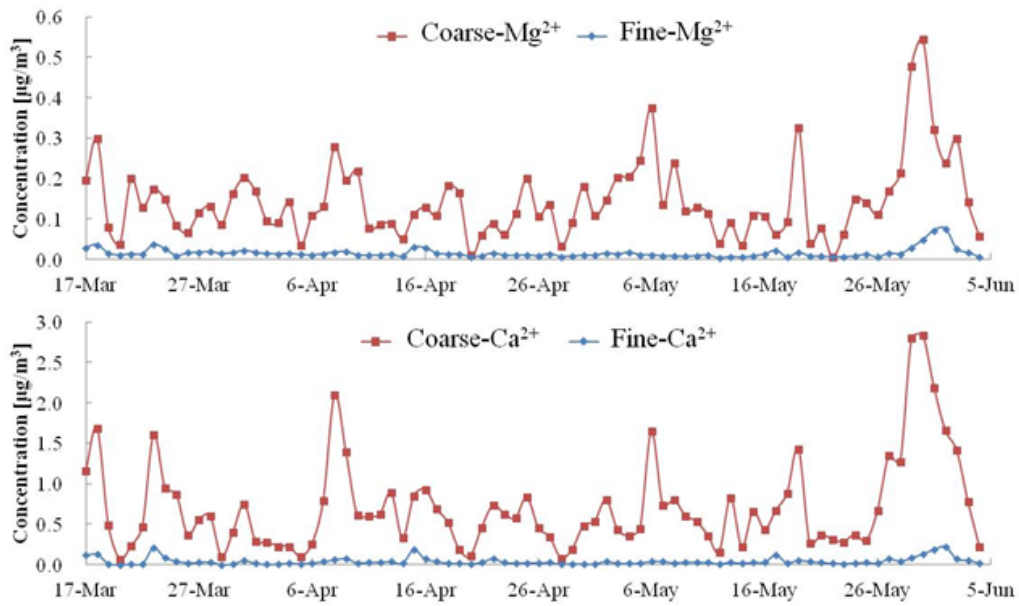


Fig.4 Diurnal changes of Mg^{2+} and Ca^{2+} in the aerosol over the Higashiosaka

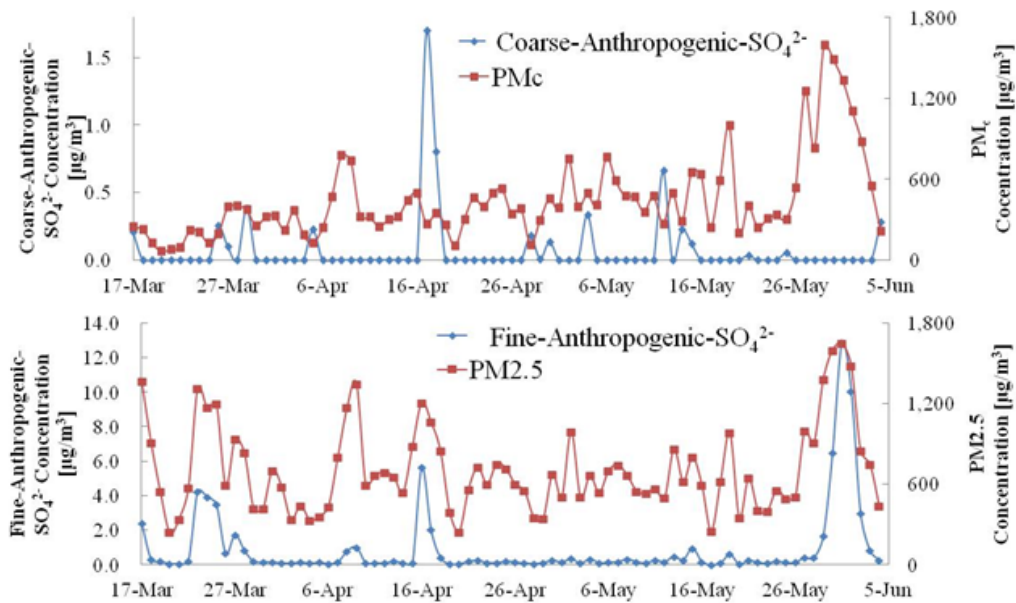


Fig.5 Diurnal changes of anthropogenic SO_4^{2-} , PMc and PM2.5 in the aerosol over the Higashiosaka

給されたものが、大気中で粒子となり、特に NH_4^+ と反応し $(NH_4)_2SO_4$ を生成することが知られており、高い正の相関関係はこのような化学反応の結果を示唆している。一方 Fine

粒子中の Mg^{2+} や Ca^{2+} は Na^+ との高い正の相関性から海塩起源と考えることができる。これらの結果を総合して考えると、周辺海域から海塩として供給された粒子が小粒子化して、

Table 1 Correlation matrix major ions, PM2.5 and PMc in coarse particles

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ant.-SO ₄ ²⁻	PM2.5	PMc
F ⁻	1											
Cl ⁻	0.14	1.00										
NO ₃ ⁻	0.84	0.15	1.00									
SO ₄ ²⁻	0.70	0.21	0.84	1.00								
Na ⁺	0.26	0.91	0.37	0.38	1.00							
NH ₄ ⁺	0.72	-0.06	0.78	0.79	0.07	1.00						
K ⁺	0.73	0.32	0.76	0.72	0.46	0.70	1.00					
Mg ²⁺	0.65	0.61	0.81	0.78	0.78	0.48	0.72	1.00				
Ca ²⁺	0.82	0.20	0.93	0.84	0.36	0.68	0.76	0.82	1.00			
Ant.-SO ₄ ²⁻	-0.07	-0.08	-0.10	0.25	-0.10	0.26	-0.03	-0.12	-0.14	1.00		
PM2.5	0.73	0.01	0.83	0.86	0.16	0.85	0.76	0.61	0.84	0.06	1.00	
PMc	0.61	0.03	0.80	0.70	0.27	0.49	0.57	0.73	0.80	-0.14	0.66	1.00

Table 2 Correlation matrix major ions, PM2.5 and PMc in fine particles

	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ant.-SO ₄ ²⁻	PM2.5	PMc
F ⁻	1											
Cl ⁻	0.32	1.00										
NO ₃ ⁻	0.55	0.56	1.00									
SO ₄ ²⁻	0.62	0.26	0.43	1.00								
Na ⁺	0.45	0.60	0.37	0.59	1.00							
NH ₄ ⁺	0.66	0.43	0.66	0.95	0.60	1.00						
K ⁺	0.69	0.34	0.61	0.97	0.63	0.98	1.00					
Mg ²⁺	0.60	0.30	0.34	0.88	0.80	0.82	0.87	1.00				
Ca ²⁺	0.65	0.41	0.52	0.74	0.74	0.75	0.79	0.86	1.00			
Ant.-SO ₄ ²⁻	0.61	0.25	0.42	1.00	0.58	0.95	0.96	0.87	0.72	1.00		
PM2.5	0.58	0.36	0.47	0.75	0.58	0.81	0.79	0.71	0.73	0.73	1.00	
PMc	0.28	-0.23	-0.07	0.50	0.23	0.41	0.45	0.52	0.46	0.50	0.66	1.00

この粒子に大気中で生成された (NH₄)₂SO₄ が吸着したと考えられる。Fine 粒子中の Ant.-SO₄²⁻ は NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、PM2.5 と高い正の相関性を示した。東大阪市大気エアロゾルの中でも特に 2.5μm 以下の SO₄²⁻ は (NH₄)₂SO₄ として存在しておりこれら微小粒子には K⁺ や Ca²⁺ が定量的に吸着していると考えられる。

4. 結語

2014年3月から6月初旬にかけて東大阪上空大気エアロゾルを捕集し、主要イオン成分、PM2.5、PM10の観測を行った。捕集期間中の5月28

日～6月1日にかけて黄砂が飛来した。黄砂期間中は粗大粒子画分 (Coarse) では F⁻、NO₃⁻、K⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺の増加が認められた。微小粒子画分 (Fine) では SO₄²⁻、NH₄⁺、K⁺の増加が認められた。各主要イオン成分、PM2.5、PMcとの相関性の結果からは Coarse 粒子中には海塩起源の NaCl が存在し、二次粒子の (NH₄)₂SO₄ が吸着している可能性が示唆された。また Fine 粒子中では (NH₄)₂SO₄ に K⁺ や Ca²⁺ が定量的に吸着していると考えられた。

5. 引用文献

1) 日本化学会編 (1990) 大気の大

学 季刊大気の化学 No.10 123
2)米持真一、梅沢夏実、松本利恵
(2007) 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 第 42 巻第 2 号 129
3)杉本伸夫 (2014) 近年の発生源
の特徴 大気環境学会誌 第 49 巻第
1 号 A13
4)気象庁ホームページ (2016,11,30)
2014 年黄砂観測日および観測地点
http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_table_2014.html