

PM2.5 中化学イオン成分濃度の自動連続測定装置の開発

慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

本研究の背景

微小粒子状物質(PM2.5)

ぜんそくや肺炎などの呼吸器疾患を引き起こす原因
(その多くが人為起源によるもの)

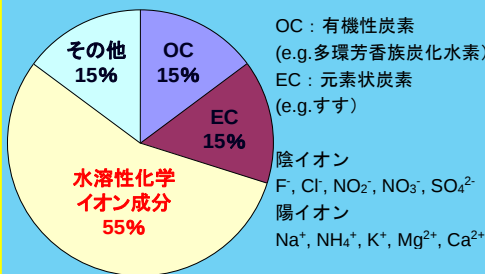
環境省による PM2.5 環境基準(2009 年)

1 年平均値が 15mg/m³ 以下
1 日平均値が 35mg/m³ 以下

PM2.5 中化学イオン成分濃度と酸性度の 1 時間毎の測定

→PM2.5 の化学組成から発生源の特定とその対策
→PM2.5 の酸性度を健康有害性の指標として扱い
リアルタイムでの注意喚起

PM2.5 中化学成分組成

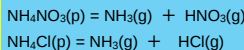


水溶性化学イオン成分は PM2.5 中の 55% を占める
大気中 PM2.5 の成・挙動のメカニズムの解明に重要

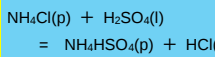
環境省、微小粒子状物質暴露影響報告書

フィルター法(従来法)による PM2.5 捕集の問題点

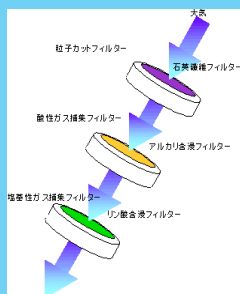
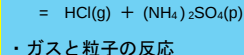
・粒子の昇華



・粒子状物質間の反応

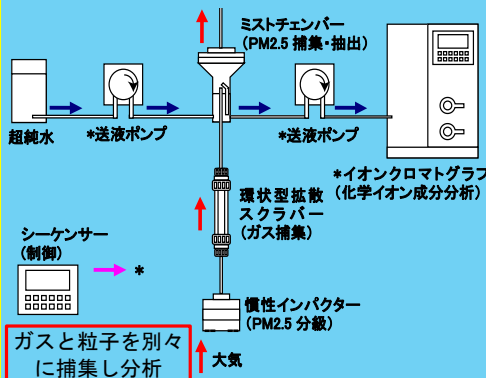


・ガスと粒子の反応

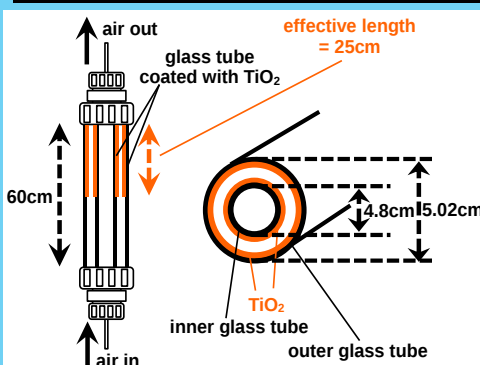


フィルター上でのガスと粒子の反応で、
ガスと粒子とを正確に分離して捕集できない

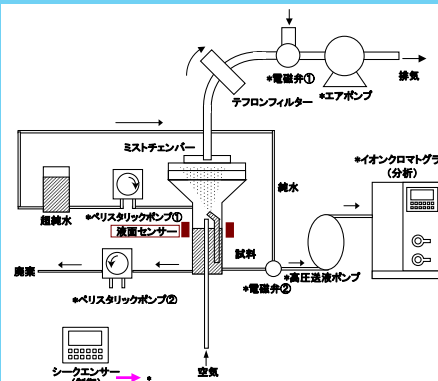
PM2.5 中化学イオン成分と酸性度 自動連続測定装置の概略図



環状型拡散スクラバーの仕様



自動連続測定装置の構成



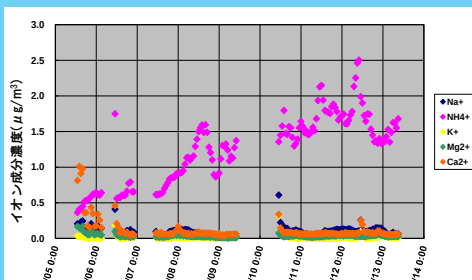
濃縮カラム/イオンクロマト分析による PM2.5 中化学イオン成分の超高感度分析

●通常のサンプルループを用いたイオンクロマト分析試料液注入量:0.1mL(100μL)と少なく、試料液中化学イオン成分(陽イオン・陰イオン)の検出限界は 0.1ppm(μg/mL)

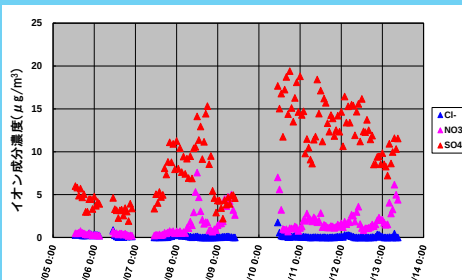
●本研究での濃縮カラム/イオンクロマト分析試料液注入量:10mL と 100 倍拡大でき、試料液中化学イオン成分(陽イオン・陰イオン)の検出限界は 1ppb(ng/mL)

PM2.5 試料液中の ppb レベルの微量な化学イオン成分(陰イオン:F⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻、陽イオン:Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)の 11 種類を同時に測定できる

陽イオン濃度の経時変化



陰イオン濃度の経時変化

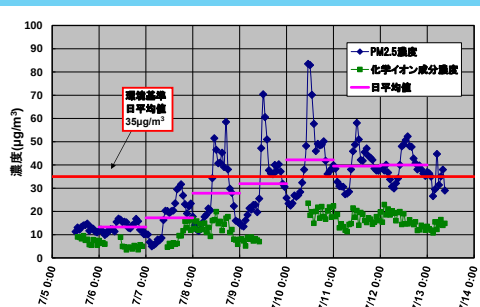


PM2.5 濃度と各イオン成分濃度の相関係数

	PM2.5	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
PM2.5	1.00	0.02	0.75	0.26	-0.25	-0.29	-0.11	0.40	0.79
Na ⁺		1.00	-0.07	0.69	0.74	0.61	0.68	-0.29	0.03
NH ₄ ⁺			1.00	0.18	-0.35	-0.39	0.04	0.46	0.75
K ⁺				1.00	0.22	0.24	0.82	0.00	0.01
Mg ²⁺					1.00	0.92	0.37	-0.28	-0.11
Ca ²⁺						1.00	0.33	-0.23	-0.24
Cl ⁻							1.00	-0.07	-0.17
NO ₃ ⁻								1.00	0.28
SO ₄ ²⁻									1.00

2013 年 7 月の大気観測では、PM2.5- NH₄⁺、PM2.5- SO₄²⁻、NH₄⁺-SO₄²⁻間に高い相関関係がみられた。
また、NH₄⁺と SO₄²⁻濃度が陽イオンと陰イオンの中でそれぞれ最も高濃度であることから、PM2.5 主成分は硫酸アンモニウム ((NH₄)₂SO₄) であると言える。

PM2.5、総イオン濃度の経時変化



まとめ

●本研究において開発した自動連続測定装置 (SW-1) により、8 種類の PM2.5 中化学イオン成分濃度 (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) と酸性度 (pH) を一時間毎に自動連続測定する事が可能となった。

●2013 年 7 月 5 日から 14 日の 8 日間の期間中での横浜市日吉における PM2.5 濃度は 29.4μg/m³ (n=190) と高く、化学イオン成分は、それぞれ、Na⁺: 0.1, NH₄⁺: 1.27, K⁺: 0.01, Mg²⁺: 0.036, Ca²⁺: 0.12, Cl⁻: 0.12, NO₃⁻: 1.62, SO₄²⁻: 9.58 μg/m³ (n=143) となった。

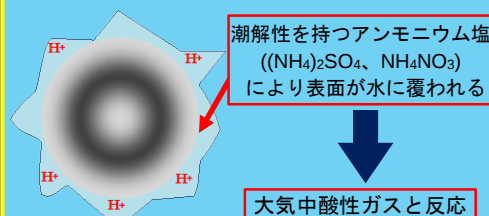
●NH₄⁺と SO₄²⁻濃度と PM2.5 濃度に強い相関関係が認められ、PM2.5 の主成分は(NH₄)₂SO₄と言える



マイクロ pH 電極を用いた大気中 PM2.5 の酸性度(pH)の自動連続測定装置の開発

慶應義塾大学理工学部環境化学研究室

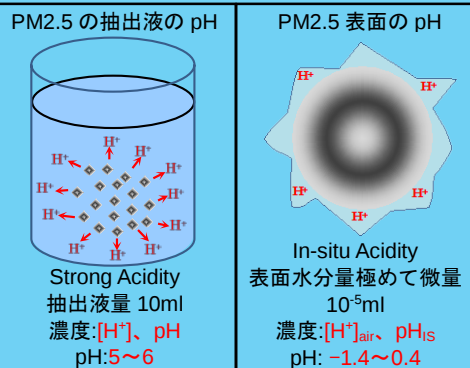
PM2.5 表面の酸性度の問題



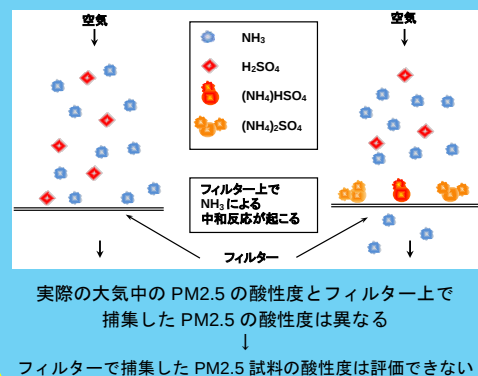
PM2.5 表面の水分量は小さく、pH が -1.4~0.4 と強酸性である為、**人体に大きな影響**を及ぼす

*Spengler JD. et al. Health Effects of Acid Aerosols on North American Children: Air Pollution Exposure, Environ Health Perspect, 104, 492-499, 1996
*Raizenne M. et al. Health Effects of Acid Aerosols on North American Children: Pulmonary Function, Environ Health Perspect, 104, 506-514, 1996

PM2.5 の 2 種類の酸性度 (pH)



フィルター法による PM2.5 捕集の問題



フィルター法による PM2.5 中水素イオン濃度測定の問題

・イオンバランスによる水素イオン濃度の算出

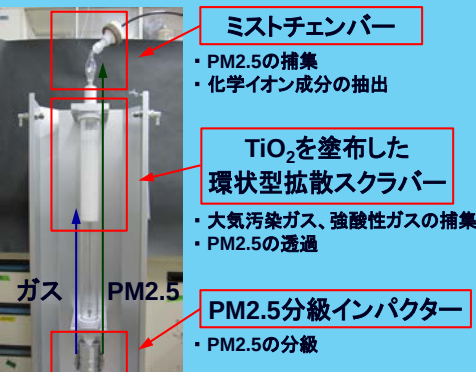
	アニオン当量濃度 (neq/m^3)	カチオン当量濃度 (neq/m^3)	$[\text{H}^+]$ (neq/m^3)
2007年	133.3	142.1	-8.8
2008年	136.6	139.0	-2.5
2009年	125.5	146.6	-21.1
2010年	116.5	127.4	-10.9
2011年	110.2	115.2	-5.0

全ての年において $[\text{H}^+]$ がマイナス値となり、PM2.5 の酸性度が測定できていない

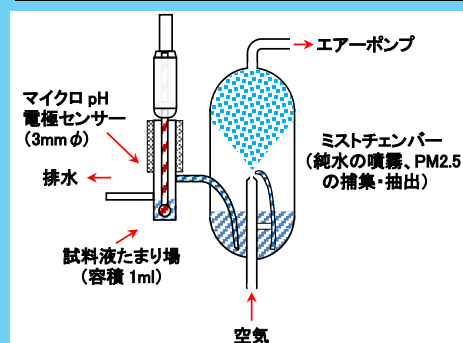
$[\text{H}^+] = \text{アニオン当量濃度} - \text{カチオン当量濃度}$
アニオン当量濃度 = $[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$
カチオン当量濃度 = $[\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Mg}^{2+}] + 2[\text{Ca}^{2+}]$

*川崎市における微小粒子状物質の濃度推移及び実態調査 (2007~2011 年度)

PM2.5 中酸性度 (pH) の自動連続測定装置の概要

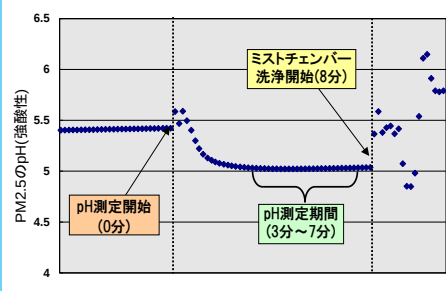


マイクロ pH 電極付ミストチェンバー



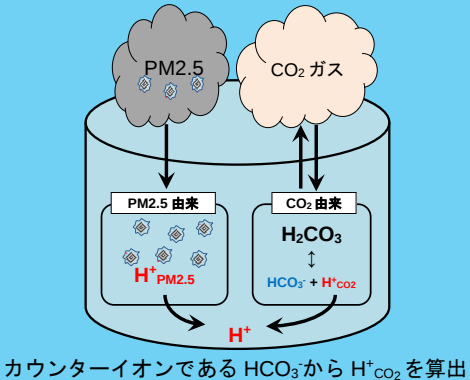
PM2.5 の酸性度 (pH) を自動連続的に測定

PM2.5 試料液中 pH の経時変化

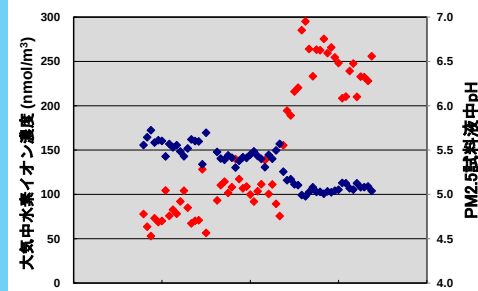


試料液がたまり場に移動し pH 測定開始 (0 分)、ミストチェンバーの洗浄開始 (8 分) までに pH が安定する 3 分~7 分を pH 測定値とした

PM2.5 試料液中 pH の測定における大気中 CO₂ の寄与

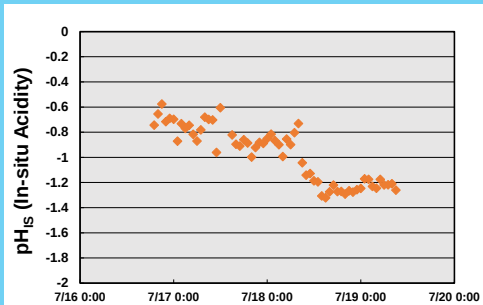


PM2.5 試料液中 pH と大気中水素イオン濃度の測定結果



2014 年 7 月における PM2.5 試料液中 pH は 5.32 ± 0.22 ($n=61$) であり、大気中水素イオン濃度は $152 \pm 76 \text{ nmol}/\text{m}^3$ ($n=61$) であった

マイクロ pH 電極を用いた PM2.5 表面の pH の算出結果



2014 年 7 月における PM2.5 表面の pH は -0.64~-1.38、平均で -1.05 ± 0.23 ($n=61$) と強酸性であった

PM2.5 中酸性度の季節変動

	試料数	PM2.5 濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	pH	水素イオン濃度 (nmol/m^3)	In-situ Acidity
2013年					
7月22~23日	144	30.3 ± 15.2	-	$147 \pm 86^*$	-
10月22~23日	18	5.0 ± 2.0	5.72 ± 0.07	54 ± 9	-1.08 ± 0.07
11月26~27日	28	5.4 ± 3.9	5.96 ± 0.05	31 ± 3	-0.81 ± 0.05
2014年					
2月20~23日	70	10.0 ± 7.0	5.83 ± 0.15	43 ± 15	-0.66 ± 0.15
4月16~19日	72	27.1 ± 13.3	5.87 ± 0.10	35 ± 8	-0.15 ± 0.1
7月16~19日	61	16.1 ± 6.0	5.32 ± 0.23	152 ± 77	-0.98 ± 0.23
Huang et al.	145	-	-	33	-
Xue et al.	213	-	-	$27 \pm 13^*$	-
Behera et al.	18	-	-	18*	-

X. Huang et al. (2011), Jian Xue et al. (2011), Sailesh N. Behera et al. (2013)

*イオンバランスにより算出

大気中 PM2.5 中酸性度は、夏季に高く冬季に低い傾向が見られた

まとめ

- TiO₂ を塗布した環状型拡散スクラバーで大気汚染ガスを除去し、ミストチェンバーで PM2.5 を捕集・抽出した試料液の pH をマイクロ pH 電極で測定を行った。
- 2013 年 7 月から 2014 年 7 月の期間中での横浜市日吉における PM2.5 試料液中 pH 及び、大気中水素イオン濃度の測定を行った。大気中水素イオン濃度は $20 \sim 152 \text{ nmol}/\text{m}^3$ で、夏季に高く冬季に低い傾向が見られた。
- マイクロ pH 電極を用い測定した PM2.5 表面の pH は $-0.15 \sim -1.08$ となり、いずれの期間においても強酸性を示した。