

# 愛知県における PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸に関する考察

岩田 杉夫 梶田 奈穂子\* 黒木 誠\*\* 岡崎 広史\*\*\* 尾関 由衣

微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 中のシュウ酸の挙動を把握することを目的に、2014年度から2016年度まで、各季節の2週間ずつ1日単位で、愛知県内3地点でPM<sub>2.5</sub>を捕集し、シュウ酸と他の成分を同時に測定した。PM<sub>2.5</sub>中のシュウ酸は概ね0.2 μg/m<sup>3</sup>以下で推移していたが、一時的に0.4 μg/m<sup>3</sup>程度まで上昇することが分かった。また、PM<sub>2.5</sub>中のシュウ酸濃度は春季から秋季にかけて高く、冬季には低い季節変動を示した。

大気汚染常時監視測定局の測定値との関係を解析した結果、光化学オキシダント濃度とシュウ酸濃度との相関が夏季に高く、光化学反応による二次生成が示唆された。

キーワード 微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>), シュウ酸, 光化学オキシダント, イオン成分, 二次生成

## 1 はじめに

微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) とは、大気中に浮遊する粒子状物質のうち空気動力学径が 2.5 μm 以下の物質であり、人への健康影響が懸念されることから 2009 年 9 月に環境基準が定められた。愛知県では 2011 年度から PM<sub>2.5</sub> の常時監視及び成分分析を行っている。

PM<sub>2.5</sub> の発生源は多岐にわたり、粒子のまま大気中に排出される一次粒子と、ガス状で排出された物質が大気中での反応により粒子化する二次粒子が存在する。二次生成の前駆体としては、SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, 揮発性有機化合物 (VOC) 等がある。VOC には有機溶剤等の人為起源のもの、植物が放出するイソプレンや α-ピネン等の自然起源のものもある。VOC は OH ラジカル、O<sub>3</sub> 等と化学反応を起こし、揮発性の低い含酸素有機化合物を生成し、凝集して新しい粒子を生成させたり、既存粒子上に凝集したりして、既存粒子が成長していく。

有機成分の中でもジカルボン酸類は、シクロオレフィンや脂肪族ジオレフィンが光化学反応で二次生成物質として生成するとされ、二次生成の指標として知られている。中でもシュウ酸は、大気中に放出された有機化合物が酸化反応などを経て最終的に生成すると考えられている<sup>1)</sup>。

シュウ酸イオンは、イオンクロマトグラフ法で無機イオンと同時分析できることから、大気エアロゾル粒子中のシュウ酸およびシュウ酸塩について、多くの研究がなされている<sup>2-6)</sup>。

そこで、本研究では PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸の挙動を把握するため、気象条件、常時監視測定局の測定値、成

分分析結果を用いていくつかの解析により考察した。

## 2 方 法

### 2.1 調査対象地点及び期間

サンプリングは表 1 に示す地点の大気環境測定局で行った。2014 年度は一宮、安城及び稲沢、2015 年度は蒲郡、西尾及び大府、2016 年度は東郷、東海及び半田で行った。稲沢が自動車排出ガス測定局であるのを除くと、全て一般環境大気測定局である。調査期間は表 2 に示すとおり、四季ごとに 2 週間連続して実施した。

表 1 調査地点

調査地点	測定局名称	緯度	経度
一宮	一宮市松降通	35° 18' 55"	136° 48' 30"
安城	安城農林高校	34° 58' 13"	137° 04' 42"
稲沢	稲沢市役所	35° 14' 15"	136° 46' 46"
蒲郡	蒲郡市御幸町	34° 49' 43"	137° 13' 18"
西尾	愛厚ホーム西尾苑	34° 52' 46"	137° 04' 37"
大府	大府小学校	35° 00' 46"	136° 57' 52"
東郷	東郷町春木	35° 05' 36"	137° 03' 16"
東海	東海市名和町	35° 02' 38"	136° 54' 46"
半田	半田市東洋町	34° 53' 41"	136° 56' 16"

表 2 調査期間

採取時期	開始日	終了日
2014年度春	2014年5月8日	～ 5月22日
2014年度夏	2014年7月23日	～ 8月6日
2014年度秋	2014年10月22日	～ 11月5日
2014年度冬	2015年1月21日	～ 2月4日
2015年度春	2015年5月8日	～ 5月22日
2015年度夏	2015年7月22日	～ 8月5日
2015年度秋	2015年10月21日	～ 11月4日
2015年度冬	2016年1月20日	～ 2月3日
2016年度春	2016年5月6日	～ 5月20日
2016年度夏	2016年7月21日	～ 8月4日
2016年度秋	2016年10月20日	～ 11月3日
2016年度冬	2017年1月19日	～ 2月2日

\* 尾張県民事務所環境保全課

\*\* 環境部水大気環境課

\*\*\* 元環境調査センター

## 2.2 試料採取方法及び分析方法

採取開始は 10 時，採取時間は 24 時間である．採取サンプラーは Super SASS(Met One)，採取ろ紙は PTFE ろ紙 (GE Healthcare UK Ltd. 7592-104) を用いて，6.7L/min で大気試料を捕集した．サンプリングを行ったろ紙の 1/2 をスクリュウ蓋付のプラスチック容器に入れ，超純水で超音波抽出し，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 (島津，LC-20Asp(Prominence)) を用いて分析した．

## 2.3 その他の成分分析

その他の成分分析に関しては，採取サンプラーは Super SASS(Met One)，採取ろ紙は PTFE ろ紙 (GE Healthcare UK Ltd. 7592-104) 又は石英繊維ろ紙 (Pall,2500QAT-UP) を用いて，「大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル」に従って実施した．

## 2.4 気象データの収集

気象庁のウェブサイト<sup>7)</sup>から名古屋気象台のデータを用いた．

## 3 結果及び考察

### 3.1 PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸

2014 年度のシュウ酸測定結果を図 1(a)～(d)に，2015 年度の結果を図 2(a)～(d)に，2016 年度の結果を図 3(a)～(d)に，それぞれ季節ごとに示した．同時調査した 3 地点では，シュウ酸濃度は似た濃度推移を示していた．

2014 年度春季の調査期間である 5 月 14 日に，稲沢で  $0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  まで上昇した．夏季の調査期間中はあまり上昇せず，8 月 2～4 日にかけては低かった．この 3 日間は名古屋の日照時間が 0.6 時間以下であったことから，二次生成が活発でなかったことが考えられる．

2015 年度春季の 5 月 9 日には西尾で  $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  まで上昇した．夏季の 7 月 31 日に西尾で  $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，8 月 1 日に大府で  $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の値をそれぞれ示した．この 2 日間は名古屋の日照時間が 12 時間以上であったことから，二次生成が活発であったことが考えられる．秋季の 10 月 21 日に大府で  $0.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の値を示した．

2016 年度春季の 5 月 19 日に東郷で  $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$  の値を示した．夏季には  $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  まで上昇した日があった．

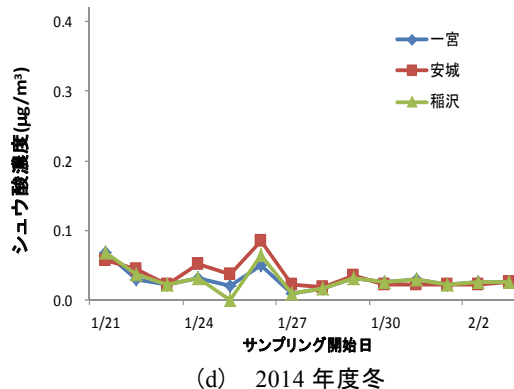
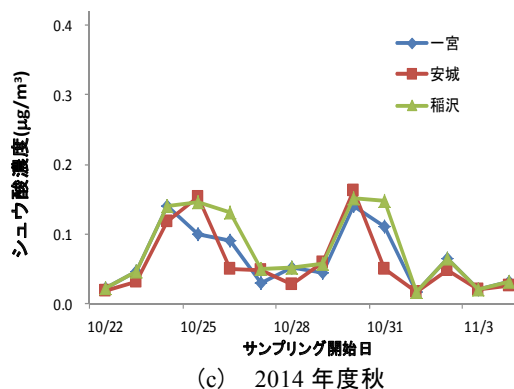
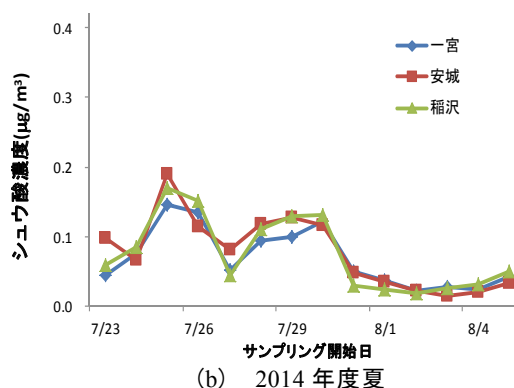
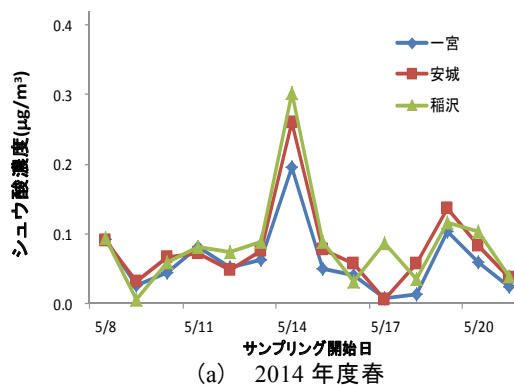


図 1 PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸濃度の経日変化 (2014 年度)

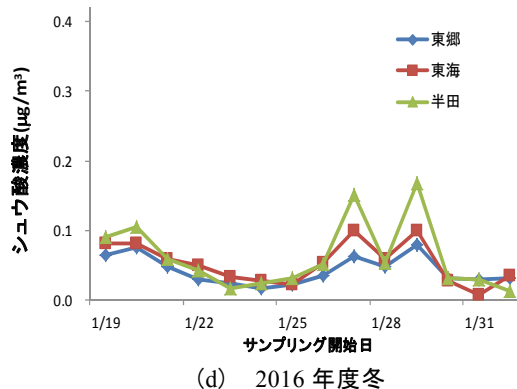
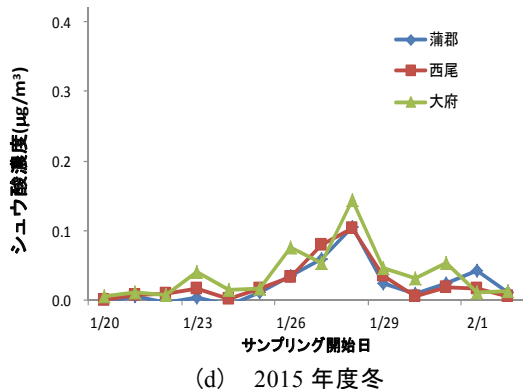
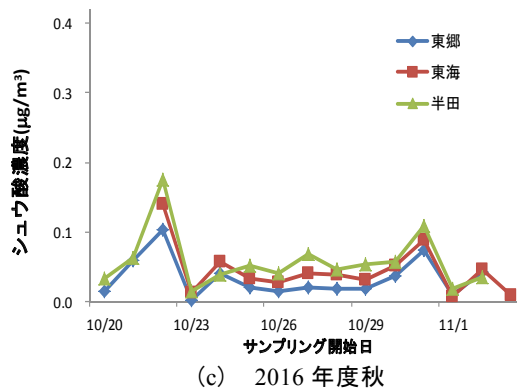
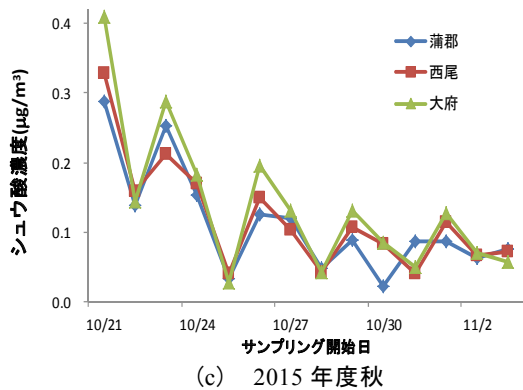
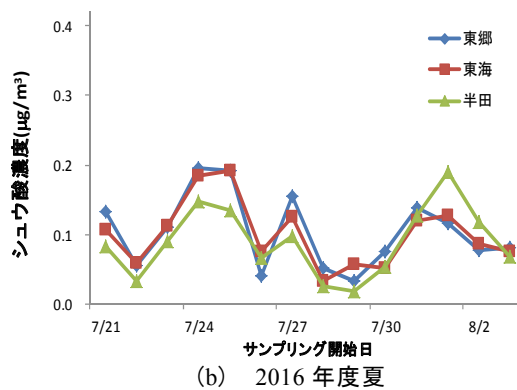
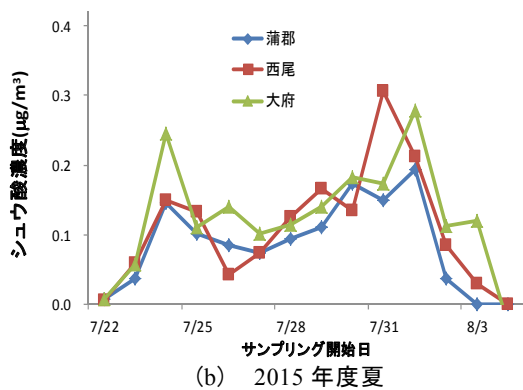
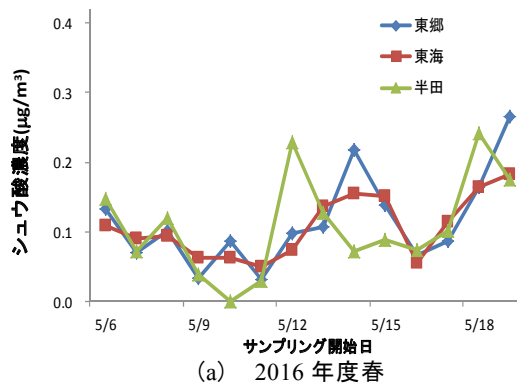
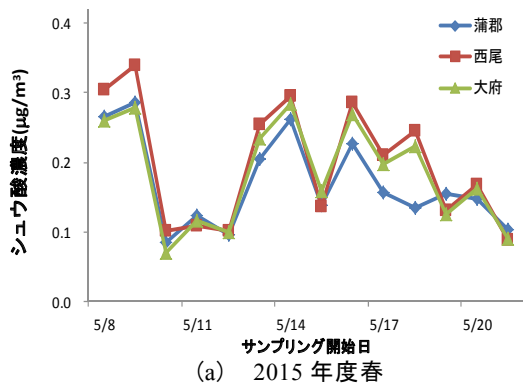


図2 PM<sub>2.5</sub>中のシュウ酸濃度の経日変化(2015年度)

図3 PM<sub>2.5</sub>中のシュウ酸濃度の経日変化(2016年度)

各測定期間における PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸の平均濃度を表 3 に示す。平均濃度で見ると、2015 年度春季が最も高く、次いで 2015 年度秋季が高かった。シュウ酸の季節傾向は、平均濃度で見ると一宮を除いて春季に最も高かった。このことは、Laongsri らの報告とも一致し<sup>6)</sup>、植物成長による前駆体の放出と、強い日差しでシュウ酸の二次粒子生成が増加したことに加え、夏季より気温が低いことでガス化せず粒子にとどまった結果、濃度が上昇した可能性がある。

表 3 測定期間における PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸平均濃度

調査年度	採取地点	シュウ酸濃度(μg/m <sup>3</sup> )			
		春	夏	秋	冬
2014年度	一宮	0.061	0.070	0.077	0.029
	安城	0.079	0.078	0.059	0.035
	稲沢	0.086	0.076	0.077	0.030
2015年度	蒲郡	0.171	0.081	0.113	0.023
	西尾	0.198	0.104	0.121	0.024
	大府	0.184	0.126	0.139	0.038
2016年度	東郷	0.114	0.104	0.034	0.043
	東海	0.108	0.100	0.045	0.053
	半田	0.108	0.090	0.058	0.066

### 3.2 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度との関係

測定期間における PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の平均濃度を表 4 に示した。2014 年度は稲沢が高く、2015 年度は西尾が高く、2016 年度は半田が高かった。

2016 年度半田の測定結果について、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度とシュウ酸濃度の推移を図 4 に示す。シュウ酸濃度と PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の推移は、概ね対応していた。PM<sub>2.5</sub> 質量濃度に対するシュウ酸濃度の割合は夏季に高く、冬季に低いことが分かった。

表 4 測定期間における PM<sub>2.5</sub> 平均濃度

調査年度	採取地点	PM <sub>2.5</sub> 質量濃度(μg/m <sup>3</sup> )			
		春	夏	秋	冬
2014年度	一宮	14.8	13.1	16.4	12.7
	安城	16.0	12.5	14.4	14.5
	稲沢	16.4	13.5	20.0	16.2
2015年度	蒲郡	16.9	22.0	14.7	13.4
	西尾	18.0	22.0	17.4	15.5
	大府	17.1	22.3	16.8	15.4
2016年度	東郷	14.9	12.7	12.6	12.6
	東海	16.4	12.7	14.1	14.4
	半田	17.3	12.1	15.6	15.9

### 3.3 PM<sub>2.5</sub> 中の有機炭素濃度との相関

2016 年度の半田における主要化学成分を比較するために、夏季と冬季における成分を図 5 に示した。PM<sub>2.5</sub> の化学成分は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、有機炭素(OC)

が多くを占めており、夏季においては、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>で約 40 パーセントを占めていた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は冬季に高かった。これは、硝酸アンモニウムが夏季には気化していて、冬季には粒子化しているためである。

PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸濃度と有機炭素(OC)濃度との相関を見るために、3 年間 9 地点の結果の散布図を図 6 に示した。OC 濃度に対するシュウ酸濃度の比率について、夏季は冬季の 2 倍であり、夏季にシュウ酸が生成されやすかったことが分かった。これは、光化学反応により有機物の酸化が促進され、シュウ酸を効率的に生成したと考えられる。

### 3.4 光化学オキシダント濃度と相関

常時監視測定結果との比較をするために、2016 年度の東郷、東海、半田における、夏季と冬季における光化学オキシダント濃度を図 7 に示した。シュウ酸濃度が高かった日(7月30日~8月3日)は、光化学オキシダント濃度も高く、80 ppb まで高くなっていた。

光化学オキシダント日最高濃度とシュウ酸濃度との相関を見るため、3 年間 9 地点の結果を散布図に示した(図 8)。夏季において相関が見られ、冬季にはほとんど相関が見られなかった。したがって、夏季におけるシュウ酸の生成は、オゾンの高濃度時に促進されたと考えられる。

### 3.5 PM<sub>2.5</sub> 中のカリウムイオン濃度との相関

2016 年度における四季ごとのシュウ酸イオン濃度と他のイオン濃度との相関を表 5 に示した。冬季においては K<sup>+</sup>濃度との相関が高いことがわかる。3 年間 9 地点の観測で得られた、PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸イオン濃度と K<sup>+</sup>濃度との相関をみると、図 9 のようになり、冬季には相関が高いことが分かる。K<sup>+</sup>はバイオマス燃焼の指標<sup>8)</sup>であることから、冬季におけるシュウ酸の生成にはバイオマス燃焼の影響があったと考えられる。

### 3.6 後方流跡線解析

気塊の輸送過程を検討するため、後方流跡線解析<sup>9)</sup>を行った結果を図 10 に示す。起点は蒲郡、西尾、大府とし、高度は 1500m とした。シュウ酸の高かった 2015 年 7 月 31 日 16 時(日本時間)を起点として 72 時間前まで遡った結果、3 地点とも中国大陸を通過していた。このことから、シュウ酸及びその前駆物質が越境汚染による影響が示唆された。

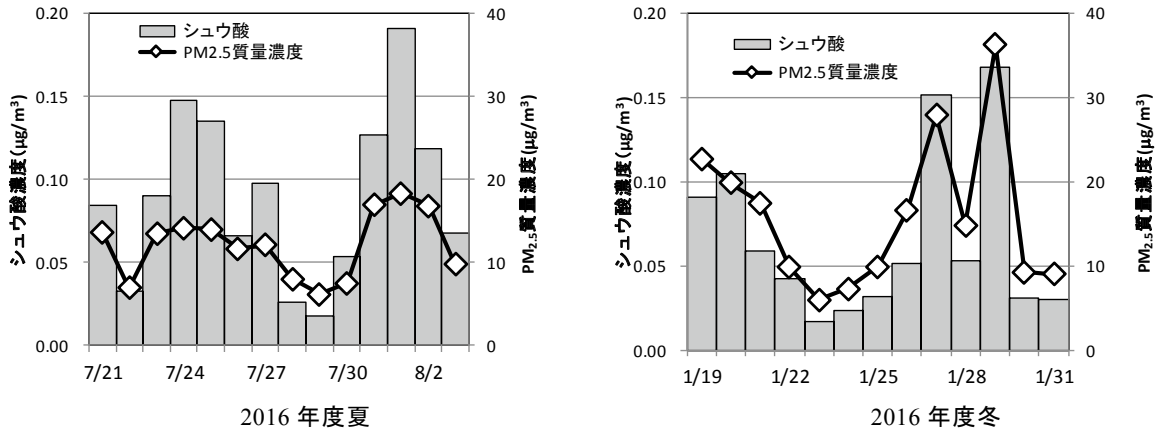


図4 PM<sub>2.5</sub>質量濃度の推移 (2016年度, 半田)

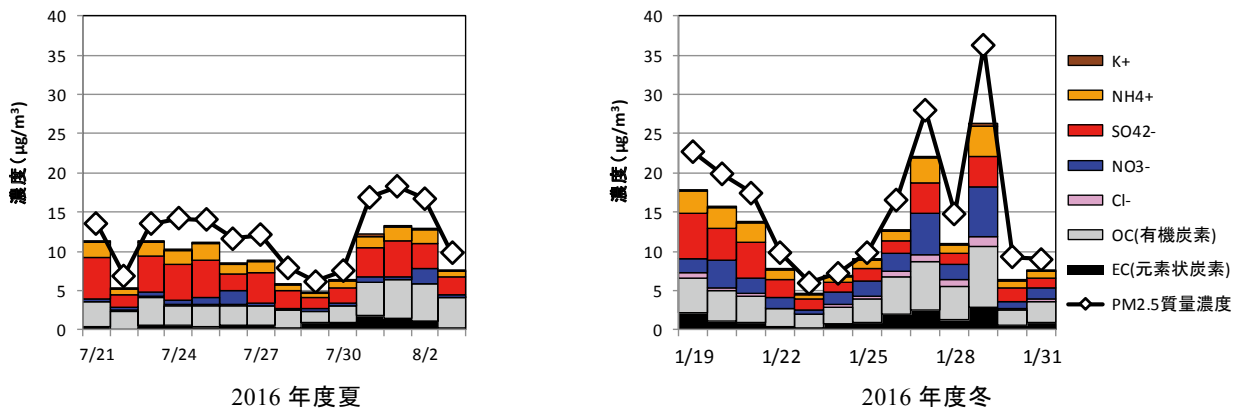


図5 PM<sub>2.5</sub>成分分析の推移 (2016年度, 半田)

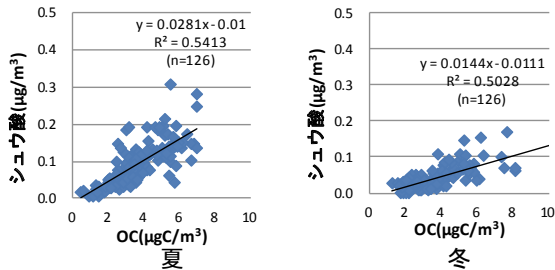


図6 PM<sub>2.5</sub>中の有機炭素(OC)濃度とシュウ酸イオン濃度の散布図

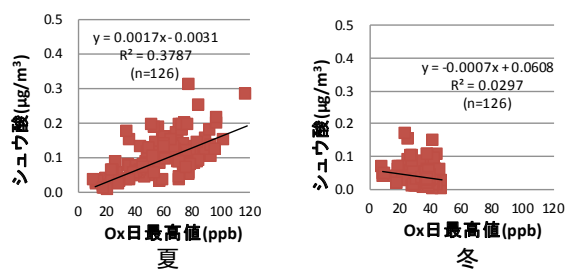


図8 光化学オキシダント日最高濃度とPM<sub>2.5</sub>中のシュウ酸濃度の散布図

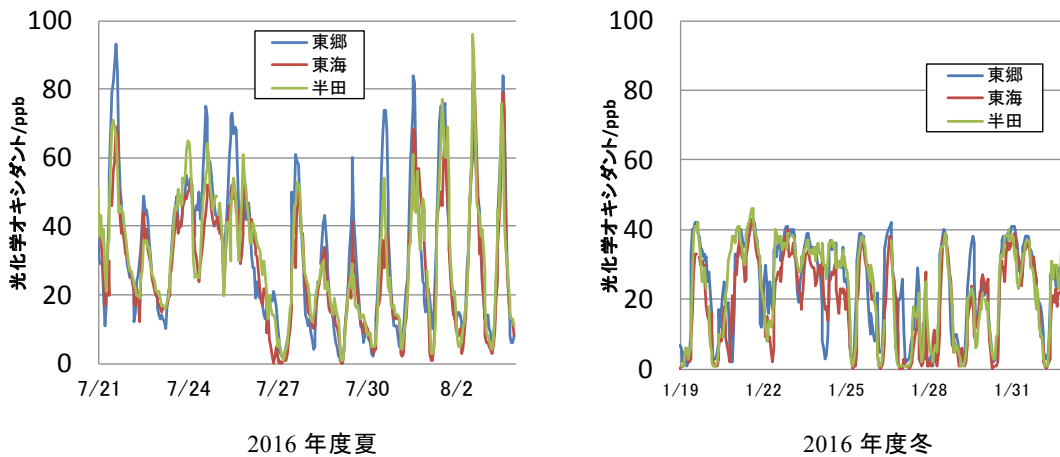


図7 光化学オキシダント濃度の推移 (2016年度)

表 5 PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸イオンと他のイオンとの相関係数 (2016 年度)

季節	地点	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
春	東郷	0.14	0.52	0.59	0.66
	東海	-0.08	0.60	0.47	0.50
	半田	0.06	0.41	0.41	0.56
夏	東郷	0.70	0.93	0.93	0.41
	東海	0.56	0.88	0.92	0.27
	半田	0.24	0.79	0.79	0.44
秋	東郷	0.58	0.51	0.58	0.85
	東海	0.43	0.70	0.69	0.74
	半田	0.79	0.65	0.79	0.72
冬	東郷	0.77	0.68	0.89	0.96
	東海	0.87	0.67	0.91	0.94
	半田	0.95	0.69	0.95	0.94

nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、非海塩の硫酸イオンを表す。

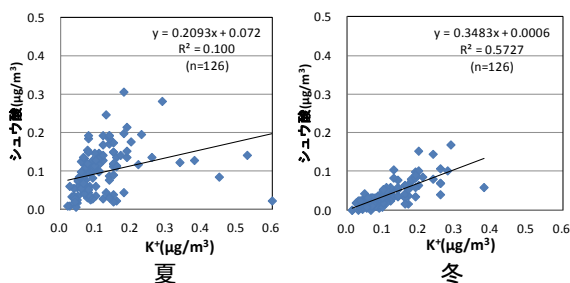
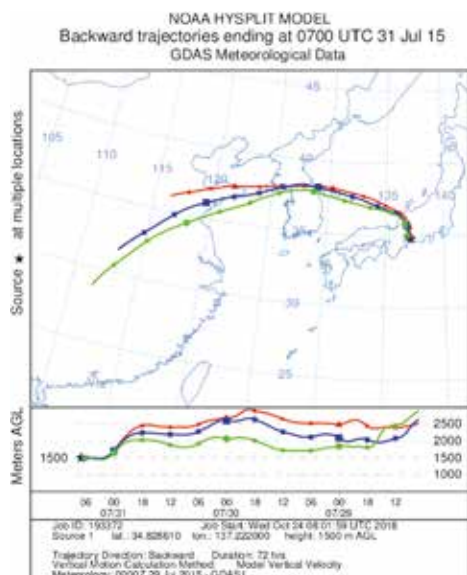


図 9 PM<sub>2.5</sub> 中の K<sup>+</sup> 濃度とシュウ酸濃度の散布図



起点日時 2015 年 7 月 31 日 16:00 (JST)

図 10 後方流跡線解析結果

#### 4 ま と め

本調査から得られた主な結論を以下に示す。

- 1) PM<sub>2.5</sub> 中のシュウ酸濃度は概ね 0.2 μg/m<sup>3</sup> 以下で

あり、一時的に 0.4 μg/m<sup>3</sup> 程度まで上昇することがあった。概ね春季から秋季が高く、冬季は低かった。

- 2) 夏季には、シュウ酸濃度は有機炭素 (OC) 濃度や光化学オキシダント日最高濃度と正の相関が見られ、二次生成の指標であることが裏付けられた。
- 3) 冬季には、バイオマス燃焼の指標とされる K<sup>+</sup> 濃度とシュウ酸濃度との相関が高く、シュウ酸の生成においてバイオマス燃焼の影響があったと考えられた。

#### 文 献

- 1) 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)
- 2) 内山茂久:大気エアロゾル粒子中におけるシュウ酸の挙動,大気環境学会誌,31, 141-148(1996)
- 3) 肥後隼人, 宮地夏海, 木下 誠:福岡市における春季の PM<sub>2.5</sub> および SPM の水溶性成分,福岡市保健環境研究所報,37, 58-61(2011)
- 4) 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,三重県保環研年報,18, 82-88(2016)
- 5) 西山 亨, 岩崎誠二, 寺本佳宏, 佐藤邦彦, 阪本晶子, 川合行洋:三重県における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 中のジカルボン酸類の調査について,三重県保環研年報,19, 55-61(2017)
- 6) Laongsri,B.,Harrison,R.M.:Atmospheric behaviour of particulate oxalate at UK urban background and rural sites, *Atmos. Environ.*,71,319-326(2013)
- 7) 気象庁:各種データ・資料,  
<http://www.jma.go.jp/jma/index.html> (2019.2.7)
- 8) Kundu,S.,Kawamura,K.,Andreas,T.W.,Hoffer,A.,Andreas,M.O.:Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α-dicarboxyls in biomass burning aerosols:implications for photochemical production and degradation in smoke layers, *Atmos. Chem. Phys.*,10, 2209-2225(2010)
- 9) Draxler,R.R., Rolph,G.D.:HYSPLIT(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory)Model,  
[http://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT\\_traj.php](http://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php) (2019.2.7)