

報告 (Note)

神奈川県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の特徴について (1) (平成 24 年度)
 ～全体傾向について～

小松宏昭 武田麻由子 岡敬一 辻祥代 石割隼人
 (調査研究部)

Characteristics of PM_{2.5} in Kanagawa prefecture (2012)

Hiroaki KOMATSU, Mayuko TAKEDA, Keiich OKA, Sachiyo TSUJI, Hayato ISHIWARI
 (Research Division)

キーワード : PM_{2.5}, 成分分析, イオン成分, 有機炭素, 元素状炭素

1 はじめに

微小粒子状物質 (以下「PM_{2.5}」という。) は粒径が小さく人の健康に影響を及ぼす恐れがあることから、平成 21 年 9 月に環境基準が設定された。本県の環境基準の達成状況¹⁾をみると、平成 23 年度は一般局で 20% (測定 5 局のうち達成 1 局。全国平均は²⁾28%)、自排局で 0% (測定 4 局のうち達成 0 局。全国平均は 29%) と全国平均を下回った。平成 24 年度は一般局 67% (測定 9 局のうち達成 6 局)、自排局で 63% (測定 8 局のうち達成 5 局) となったが、平成 25 年度は夏季高濃度日の連続発生により達成率の低下が見込まれ、PM_{2.5} の削減に向けた検討が急務となっている。

一方、PM_{2.5} は複数の成分から構成され、関連する発生源の種類も多岐にわたることから、削減対策を検討するには質量濃度のモニタリングに加えて、成分分析を行い各地点の構成成分や高濃度発生時の成分の特徴を把握したうえで発生源の種類別の生成寄与割合を明らかにしなければならない。

神奈川県では大気汚染防止法の常時監視に係る事務処理基準³⁾に基づき、平成 23 年度から自動濃度測定機による PM_{2.5} の質量濃度の測定と四季の成分分析を開始し、県内における PM_{2.5} の発生時期や構成成分の特徴などの実態把握と生成要因の解析を行っている。

この稿では平成 24 年度の成分分析結果を中心に、県内の PM_{2.5} の発生状況や季節別の特徴等の解析結果を報告し、発生源寄与について別稿 (次報) で報告する。

2 調査方法

2. 1 調査地点

現在、全国的に自治体による PM_{2.5} の自動濃度測定機の整備が進められており、県内では 57 地点で質量濃度が測定されている (平成 26 年 1 月末現在)。質量濃度の測定地点数は対象期間によって異なるため、各章の図中に示した。測定地点を図 1 に示す。

環境科学センターでは成分分析を大和市役所 (一般局、以下「大和」という)、茅ヶ崎駅前交差点 (自排局、以下「茅ヶ崎」という)、山間地の犬越路 (研究局、質量濃度の通年モニタリングは未実施) の 3 箇所で実施しており、解析にはこれら 3 地点の分析結果を用いた。

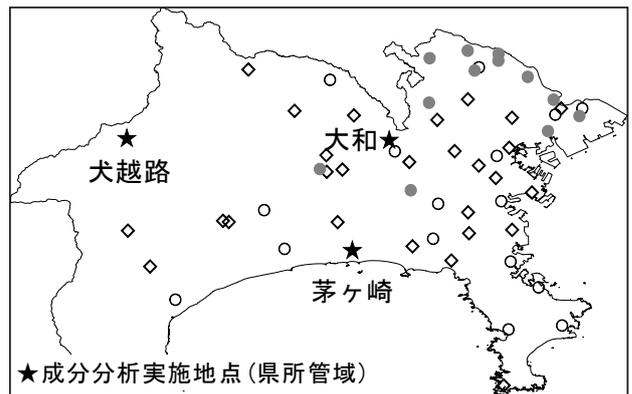


図 1 PM_{2.5} の質量濃度測定及び成分分析地点

●H23 年度に整備, ○H24 年度に整備,
 ◇H25 年度 (1 月末現在) 整備

2. 2 試料採取方法及び期間

成分分析用の試料採取は、ろ紙交換機能付きサンプラ (Thermo FRM2025) を用い、年 4 季節について 24 時間 (午前 10 時～翌日 10 時) の採取を 14 日間連続して行った。

表1 成分分析の実施期間

時期	実施月日
春季	平成24年5月9日～23日
夏季	平成24年7月25日～8月8日
秋季	平成24年10月23日～11月6日
冬季	平成25年1月22日～2月5日

2.3 分析方法

成分分析は「成分測定マニュアル⁴⁾」に基づき、表2に示す項目について実施した。

水溶性イオンは試料捕集後の石英ろ紙(Pall 2500QAT-UP 47mmφ)を1/4に切断し、超純水

8mlを加えたのち超音波で抽出した。抽出液は親水性 PTFE フィルタ(孔径 0.45μm, 13mmφ)でろ過後、イオンクロマトグラフィー(東ソー(株)IC-2010)により測定した。

炭素成分は石英ろ紙を一定面積に切り抜いた後(0.498cm²),炭素分析計(DRI Model2001A)によりIMPROVE法で測定した。無機元素成分はテフロンろ紙(Pall Teflo 47mmφ)を1/2に切断後、フッ酸 3mL, 硝酸 5mLを加えてマイクロ波分解装置(Milestone STARTD)にて分解した。分解液はホットプレート上で濃縮し、硝酸(1+9)で50mlに定容後にRhを内部標準としてICP-MS(Agilent 7500ce)で測定した。

表2 測定項目と測定方法の概要

項目	成分	測定方法
イオン成分	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	イオンクロマトグラフ法 超純水にて超音波抽出し、試料液を調製
炭素成分	OC(有機炭素), EC(元素状炭素)	熱分離・光学補正法 カーボンエアロゾル分析装置で分析
無機元素	Na, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, Ce, Hf, W, Pb	誘導結合プラズマ質量分析法 試料をマイクロ波分解装置を用いて分解し、試料液を調製

注)質量濃度は重量法による(温度 21.5°C, 相対湿度 35%)

3 解析結果

3.1 高濃度日の発生時期

短期環境基準(35μg/m³・日)を高濃度日の目安として、県内の測定地点が1局でもこの値を超えた日数を平成23年度から平成25年度(平成26年1月末まで)まで月別に集計し、図2に示す。

図2から高濃度日の発生日数と発生時期は年度により異なることが確認された。

平成23年度は高濃度日が年間50日発生し、このうち秋季(9～11月)が最も多く16日(32%)であった。平成24年度は高濃度の発生は年間29日と減少し、秋季の高濃度日も5日(19%)にとどまった。しかし平成25年度は年間33日(1月末現在)と増加しており、特に夏季(6～8月)は25日発生するなど、この3ヶ月間で前年度の発生日数を上回る状況となった。

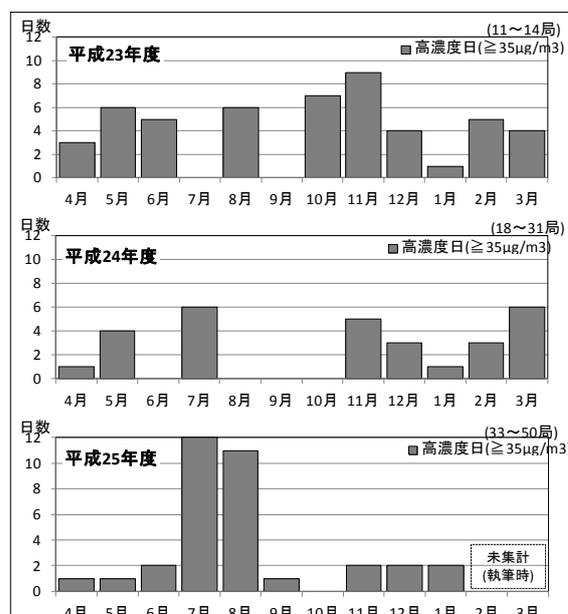


図2 高濃度の月別発生状況

3.2 日内変動(平成24年度)

平成24年度の自動濃度測定の結果から、

季節別に日内変動を解析した。なお、自動濃度測定機による質量濃度は、標準測定法(24時間試料採取したろ紙の秤量値)との間での等価性が保証されているが、1時間値の精度は保証されていないため、複数の測定局(平成24年度に通年測定していた17局)の平均値を用いて解析した。図3に季節別の結果を示す。

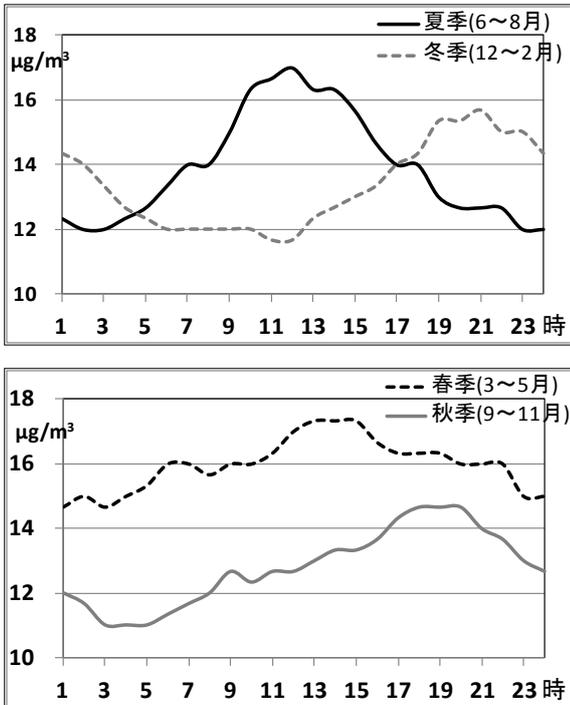


図3 PM2.5の季節別の日内変動(17局)

夏季(6~8月平均)は日中に濃度が上昇し、夜間は低下する傾向を示した。一方、冬季(12~2月平均)は日中の濃度上昇が起こりにくく、夜間に濃度が上昇しており、夏季とは異なる傾向を示した。春季(3~5月)と秋季(9~11月)は夏季と冬季の両方の特徴を示した。すなわち、春季は日中に濃度が上昇した後、夜間の濃度低下が起こりにくく、秋季は夜間の濃度上昇と弱いながらも昼間の濃度上昇が

みられた。夏季は主に日中の光化学反応によって硫酸イオン等の二次生成粒子が盛んに生成されることから、全体の質量濃度が増加していると考えられた。一方、冬季は光化学反応が活発でないこと、気温低下により硝酸(粒子中には硝酸アンモニウムとして存在)の粒子化⁵⁾が起こり夕方以降に質量濃度が増加することなどが考えられた。

3.3 成分分析結果の解析(平成24年度)

(1) 年平均値と季節別の構成成分

4季節(各14日間計56日間)の平均値から算出した各地点の年平均値を図4に示す。ここではナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの合計を無機陽イオンとした。

全地点とも主要構成成分は硫酸イオン、炭素成分(有機炭素、元素状炭素)、硝酸イオン(犬越路を除く)及びアンモニウムイオンであり、これら成分で質量濃度全体の約8割を占めていた(犬越路は約6割)。硝酸イオンは、茅ヶ崎と大和では10%程度を占めていたが、犬越路では1%に過ぎなかった。

年平均値でみると、大和(一般局)と茅ヶ崎(自排局)で質量濃度と構成比はほとんど差がみられなかった。近年、一部の測定局を除き、概ね一般環境と自動車排ガス測定局間で粒子状物質の濃度差がなくなってきたことと一致する結果となった⁶⁾。

次に、季節別の成分構成を図5(次頁)に示す。

大和、茅ヶ崎は四季を通じて質量濃度と構成成分が概ね同程度であったのに対し、犬越路は季節によって両地点と違いがみられた。

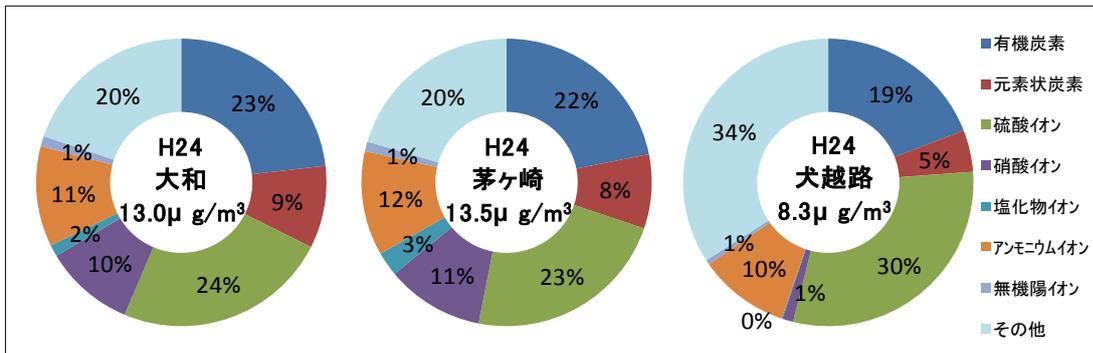


図4 地点別のPM2.5成分構成比

すなわち、犬越路の質量濃度をみると、春季は大和、茅ヶ崎の7割程度(66~68%)、夏季は概ね同等(92~103%)となるが、秋季は5割程度(48~55%)、冬季は4割以下(36~38%)となった。気温の低下により大気が安定することで、人為発生源に近い都市域で発生したPM2.5が滞留し、犬越路まで輸送されにくくなったことが原因の一つとして考えられた。

各成分をみると炭素成分は四季を通じて比較的濃度が高い傾向を示す一方で、硫酸イオン濃度は春季と夏季に高く、秋季と冬季は低下する傾向を示し、硝酸イオン濃度は夏季に低く秋季と冬季は高くなる傾向を示した。アンモニウムイオン濃度は四季を通じて概ね同程度となった。

犬越路の構成成分を大和、茅ヶ崎と比較すると、硫酸イオンは春季から秋季まで両地点の7~9割となっており(冬季は6割)、この成

分は広域移動していることを示唆していると考えられた。

一方、硝酸イオンは四季を通じて犬越路の濃度は低いままであった。この理由として窒素酸化物による汚染は道路沿道など局地的に発生しやすく、硫酸イオンほど広範な汚染になりにくいことに加えて、市街地では気温の低下に伴う硝酸の粒子化により秋季や冬季に硝酸イオン濃度が高まるものの、この時期に大気は安定して汚染物質が滞留しやすく、犬越路まで輸送されにくいことが考えられた。

また、犬越路の炭素成分は夏季に市街地と同程度となるものの、秋季や冬季は大きく減少している。上述の大気安定化による粒子の移動の違いのほかに、山間地である犬越路では炭素成分の発生源が市街地と異なる可能性もあり、原因究明には詳細な成分分析を行う必要がある。

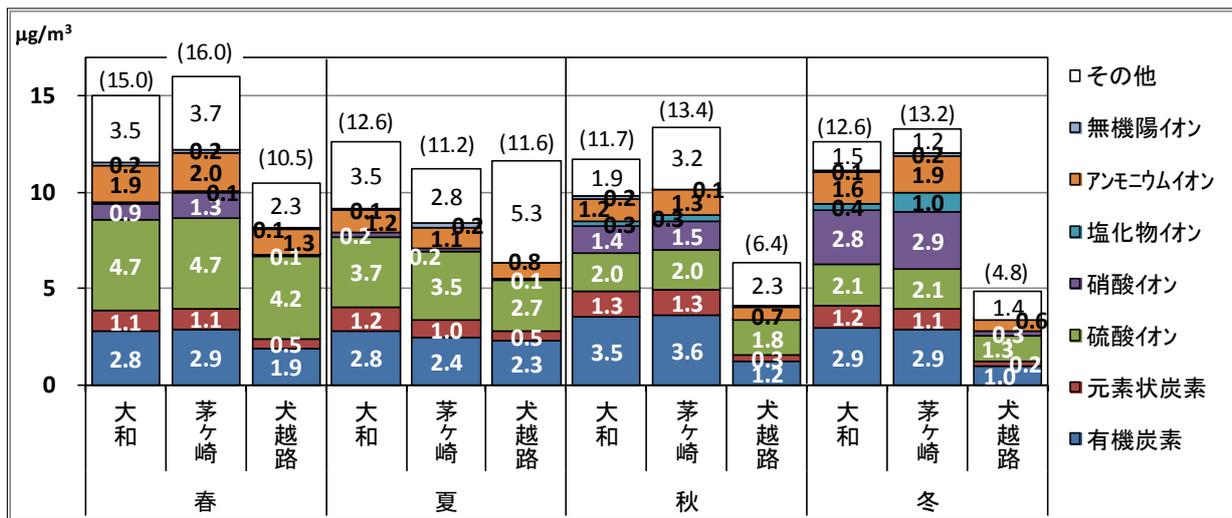


図5 PM2.5の地点別、季節別の構成成分について

(2) イオンバランスについて

PM2.5中の陽イオンと陰イオンのイオンバランス(当量濃度)を図6に示す。ここでは、陽イオン(アンモニウムイオン, ナトリウムイオン, カリウムイオン, マグネシウムイオン, カルシウムイオン), 陰イオン(硫酸イオン, 硝酸イオン, 塩化物イオン)それぞれの当量濃度の合計値で示した。

全体の傾きは1.05であり、全体的なイオンバランスは良好であった。なお、陽イオンをアンモニウムイオンのみとした場合も傾きは1.10(R²=0.98)となり、硫酸イオン等の陰イオンはアンモニウム塩として存在していると考

えられた。また、季節によるバランスの違いは見られなかった。

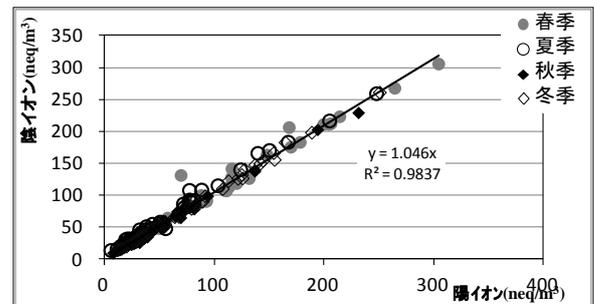


図6 PM2.5のイオン当量

(3) 成分分析期間中の日別構成成分

成分分析期間中の分析結果を図7に、期間中にPM2.5濃度が高くなった日の成分構成比を図8に示す。

春季の日別構成成分をみると、濃度が高い日は硫酸イオン濃度が高いことが確認された。また、期間中に質量濃度が高かった5月9日は大和、茅ヶ崎で硫酸イオンに加え、硝酸イオン、「その他」(質量濃度と成分分析の合計との差)の濃度が高くなったことにより、全体の質量濃度を押し上げていた。一方、この時犬越路は硝酸イオンと「その他成分」濃度が高くならず質量濃度も高くなかった。

夏季は7月26日に質量濃度が高くなっており、この日は硫酸イオン、有機炭素濃度が高かった。犬越路では有機炭素が大和、茅ヶ崎とほぼ同水準となったものの、硫酸イオン濃度は高くなっておらず、「その他」の濃度が高かった。「その他」の具体的な成分は、水分や有機炭素に含まれる官能基などが考えられるが、詳細は不明である。

秋季は大和、茅ヶ崎では11月5日に濃度が高くなったが、これは有機炭素と硝酸イオン濃度が高くなったことによる。犬越路では両成分とも高くなっておらず、質量濃度は低

かった。

冬季も大和、茅ヶ崎は秋季と同様に有機炭素、硝酸イオンの濃度が高い場合に全体の質量濃度が高くなった(1月31日)。犬越路は有機炭素や硝酸イオンの濃度が高くならず、質量濃度も高くならなかった。

今回の結果から、付近に人為的な発生源が少ない山間地の犬越路と市街地である大和、茅ヶ崎とを比較することにより、次のことが推察された。

春季及び夏季の主要成分である硫酸イオンは広域的に移動することがあり、犬越路まで到達した場合に犬越路の質量濃度が市街地と同程度となる。一方、秋季及び冬季の主要成分となる硝酸イオンや有機炭素は犬越路まで流入しておらず、市街地の近傍で発生したものと考えられた。

なお、植物由来のVOCからも粒子が生成されることが知られており⁵⁾、PM2.5の削減対策を検討するうえで、植物からの生成寄与割合を把握することが必要である。本県で観測されるPM2.5について、炭素成分の詳細は把握されておらず、山間地である犬越路も含めた試料の詳細分析を実施する必要があると思われる。

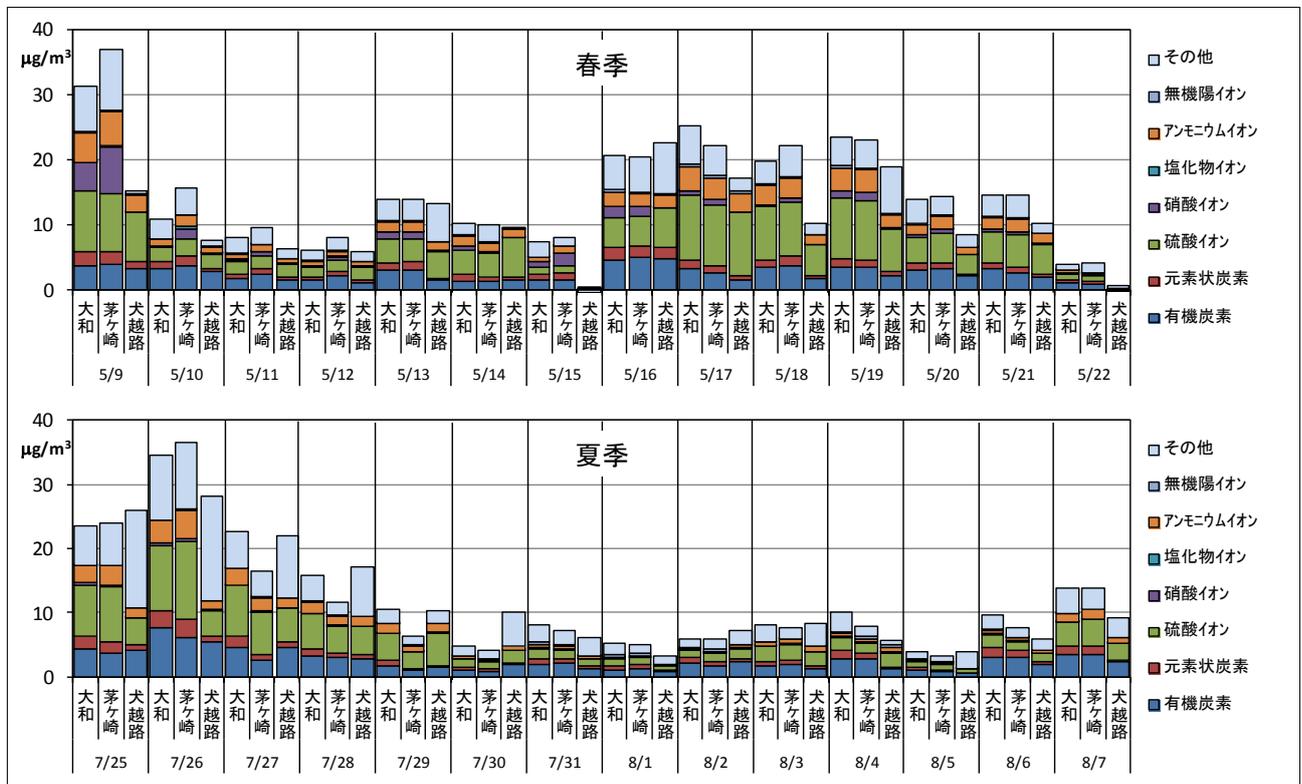


図7-① 各季節の日別構成成分(春季, 夏季)

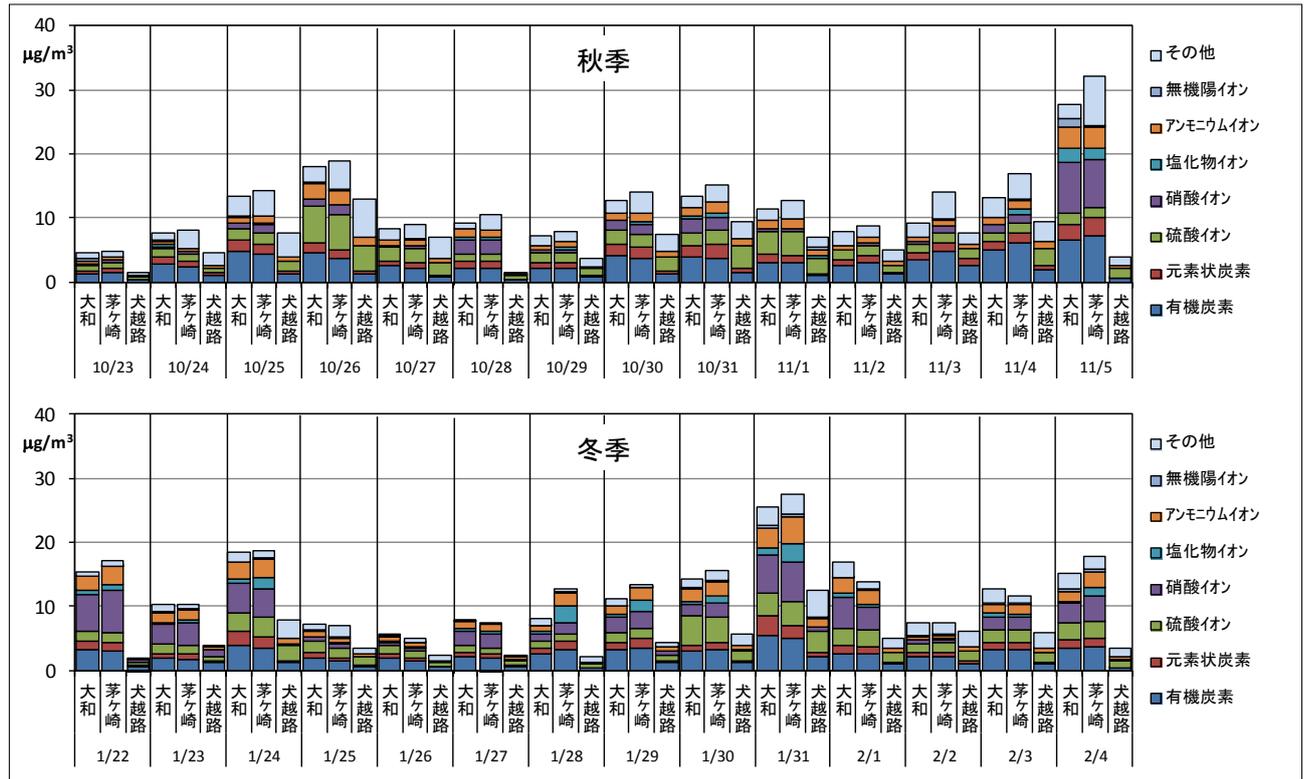


図 7-② 各季節の日別構成成分(秋季, 冬季)

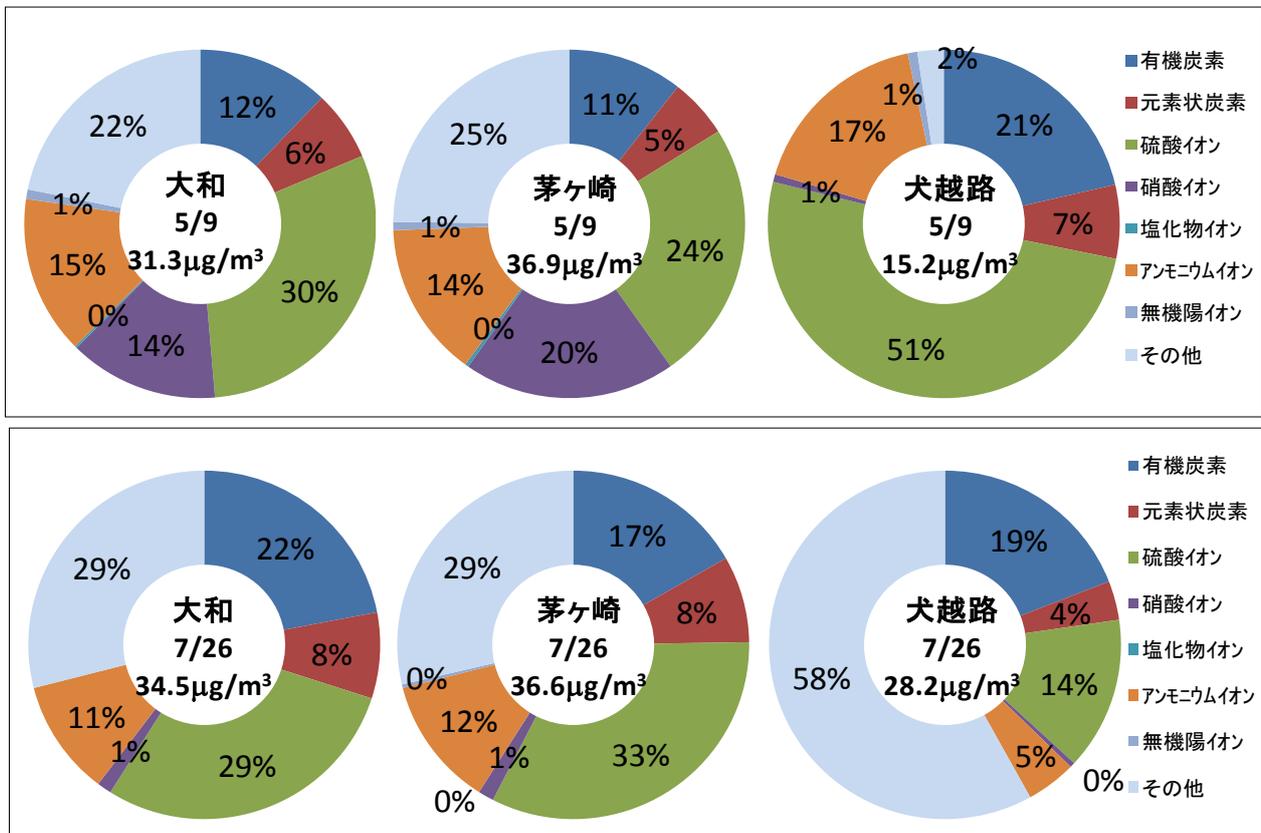


図 8-① 各季節における成分組成の比較(春季, 夏季: 調査期間中に最も濃度が高かった日*)
*大和, 茅ヶ崎で共通して濃度の高かった日を選定

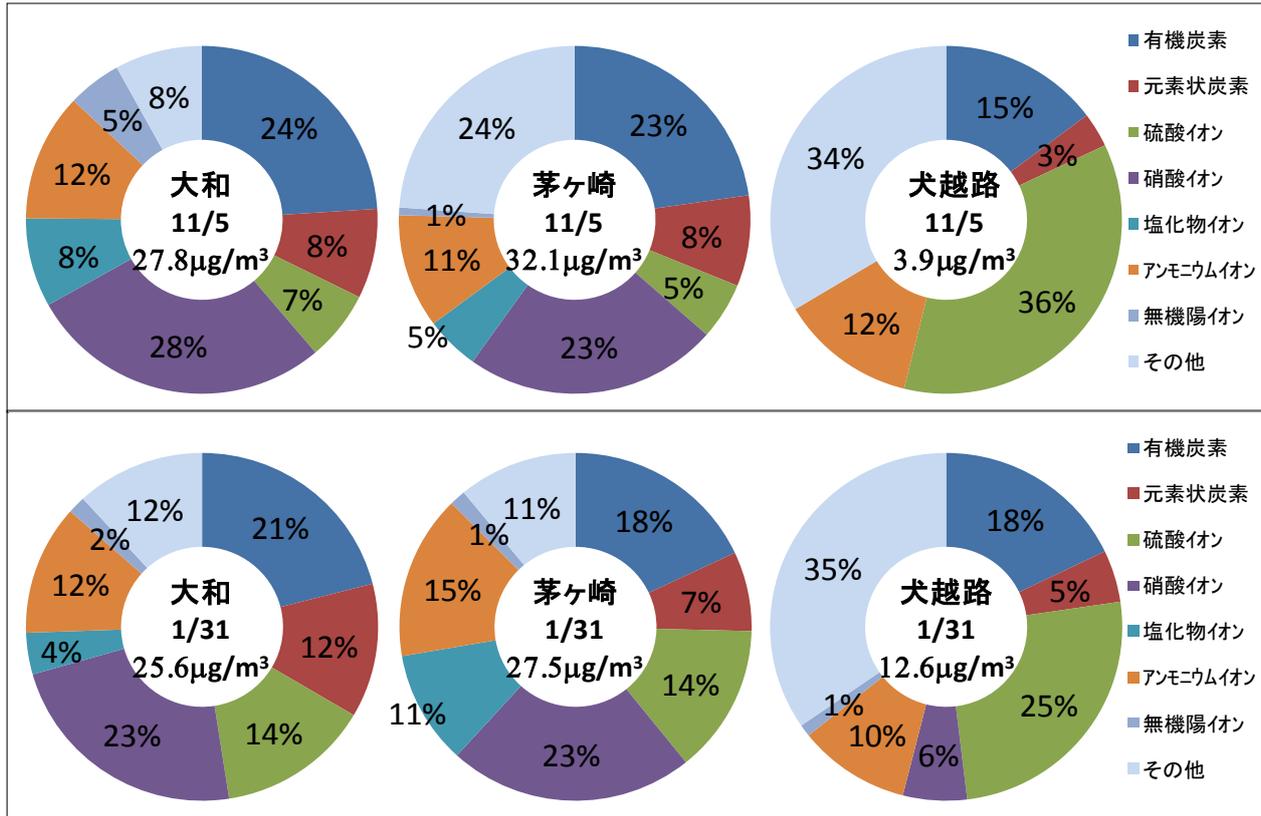


図 8-② 各季節における成分組成の比較 (秋季, 冬季: 調査期間中に最も濃度が高かった日*)
*大和, 茅ヶ崎で共通して濃度の高かった日を選定

4 まとめ

県内のPM2.5自動濃度測定機による質量濃度の推移を解析し、高濃度日の発生時期や日内変動の特徴について検討した。その結果、日内変動は季節によって異なる変動パターンを示し、夏季は日中の濃度が高く、冬季は夜間に濃度が高くなることが確認された。一方、短期環境基準を目安とした高濃度日の発生時期については年度によって状況が異なり、明確な特徴は見られなかった。

次に成分分析の結果を用いて各季節の構成成分の特徴や調査期間中の高濃度日の成分の特徴について、市街地である大和(一般局)、茅ヶ崎(自排局)と犬越路(山間地の研究局)とを比較検討した。その結果、夏季や春季の主要成分である硫酸イオンは犬越路まで到達しており広域的な移動を示唆するが、秋季及び冬季の主要成分である硝酸イオンは犬越路まで輸送されておらず、市街地の近傍で発生した局地的な汚染であることが示唆された。

参考文献

- 1) 神奈川の大气汚染(平成24年度), 神奈川県環境科学センター
<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/center/taikiosen/contents.htm>(2014.2.14アクセス)
- 2) 大气汚染状況について(平成23年度), 環境省 <http://www.env.go.jp/air/osen/index.html> (2014.2.14アクセス)
- 3) 大气汚染防止法第22条の規定に基づく大气の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準(平成13年5月 環境省)
- 4) 大气中微小粒子状物質成分測定マニュアル(平成24年4月 環境省)
- 5) 坂本和彦: 微小粒子状物質(PM_{2.5})の測定, 大气環境学会誌, 46, 61-68, (2011)
- 6) 小松宏昭ら: 神奈川県内における微小粒子状物質の経年変化について, 大气環境学会講演要旨集, 503, (2012)