

神奈川県における大気中微小粒子の経年的動向

小山恒人
(大気環境部)

Annual trend of ambient fine particles in Kanagawa Prefecture

Tsuneto KOYAMA
(Air Quality Division)

キ - ワ - ド : 微小粒子 , トレンド , 環境基準適合率 , 硫酸イオン

1 . はじめに

大気中の粒子状物質の中でも特にディーゼル排気粒子や二次生成粒子が主体となる微小粒子については、従来から、呼吸器系への影響（粒径が小さいほど深部に沈着する）¹⁾²⁾が大きいこと、また、主として人為起源^{3) - 5)}であることからその削減対策が重要な課題となっている。

米国では、最近における微小粒子の環境濃度と健康影響にかかわる疫学的な調査等の結果をもとに、粒子状物質の環境大気質基準が1997年に改正され、これまでの粗大粒子を含む粒径10 μ m以下の粒子(以下PM10)に加え、生成機構や組成の異なる微小粒子に焦点をあてた粒径2.5 μ m以下の粒子(以下PM2.5)を指標とする基準が新たに設定された⁶⁾。

神奈川県内における大気中微小粒子濃度はここ数年、ゆるやかな減少傾向を示していたが、1999年度以降、今までにない変化が現れた。1999年度の夏期は近年にない低い濃度が観測され、冬期にも例年のような

濃度上昇が見られなかった。その後、2000年7月以降には三宅島の噴火⁷⁾が続いたため、火山性ガスの移流に伴う二次粒子の生成により微小粒子濃度の増加が懸念された。

こうした微小粒子の濃度変化について、県内の浮遊粒子状物質(以下SPM)常時監視測定データやSPM環境基準の長期的評価(以下環境基準)の適合率との関連性などを調べ、1999年度の減少要因及び経年的なトレンドについて検討したので報告する。

2 . 方法

平塚市(環境科学センタ - 屋上)を観測地点として1994年度から2001年度まで、アンダ - センサンプラ - (慣性衝突を利用して粒子状物質を分級捕集する)により微小粒子を採取した。サンプリングは月 - 金、金 - 月の期間毎に連続して実施した。使用したアンダ - センサンプラ - は段構成を三段として3粒径範囲別(粒径11 μ m以上の粒子、粒径2.1 ~ 11 μ mの粒子(以下粗大粒子)、粒径2.1 μ m以下の粒子(以下微小

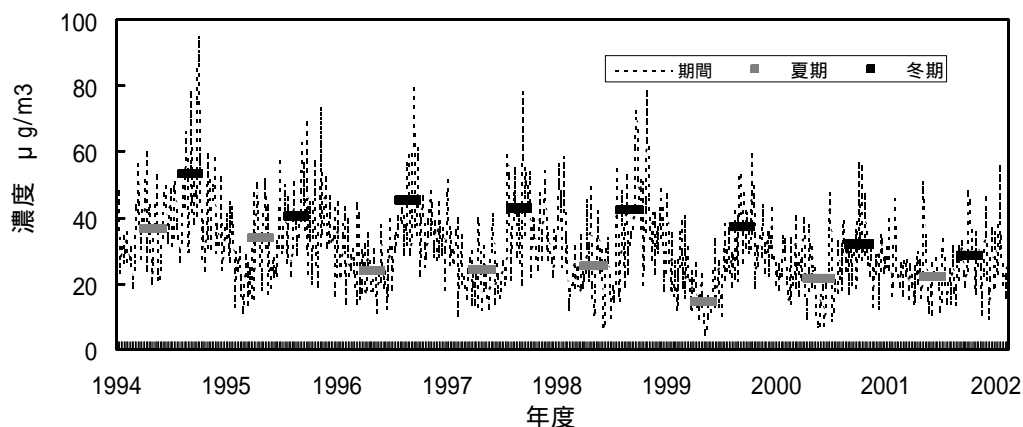


図1 微小粒子濃度の経年変化(1994 ~ 2001年度)

表 1 微小粒子及び粗大粒子濃度の推移 (期間平均値 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

年度	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
微小粒子(年間)	39.1	33.3	31.5	30.7	31.5	25.5	25.3	24.7
(夏期)	36.6	33.6	23.7	24.2	25.1	14.3	21.5	21.6
(冬期)	53.3	40.5	45.1	42.7	42.4	37.1	31.9	28.3
粗大粒子(年間)	19.9	18.9	17.9	16.5	18.4	15.0	16.9	15.7
微小/全粒子(年間%)	66.3	63.8	63.8	65.0	63.1	63.0	60.0	61.1

粒子)に粒子状物質を分級捕集した。また、1999年の夏期1ヶ月間については、PM2.5連続測定器TEOM(フィルタ-振動法)⁸⁾による同時観測を行った。

微小粒子を捕集したろ紙(石英繊維)は秤量後、扇型に分割して分析試料とした。各年度の試料について硫酸イオン(SO_4^{2-})をイオンクロマトグラフィ-により分析した。1999年度の試料については、イオン成分(Cl^- , NO_3^- , NH_4^+)分析と共に、CHNコダ- (熱分離法, He気流中600℃で有機炭素と元素状炭素を分離)による炭素成分分析を加え行った。

常時監視データは、一般環境大気測定局(この8年間で測定局は52局から57局へ増設されている、以下一般局)及び自動車排出ガス測定局(同様に20局から30局へ増設、以下自排局)のデータをまとめた各年度の「神奈川の大気汚染」⁹⁾から引用した。

観測地点は、神奈川県南部の相模川下流域の相模湾から北に4km程入った平塚市の東部に位置する。大気環境は、800m程離れた測定局のデータを参考とすると8年間の調査期間中は、SPMの年平均値は31~43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、県内の測定局順位では40位程で推移していた。

3. 結果

3.1 微小粒子濃度の経年変化

図1に微小粒子期間濃度の経年変化を示した(図中には夏期(7~8月)と冬期(11~12月)の平均値も示した)。表1には、微小粒子と粗大粒子の年度別平均(加重平均)濃度を示した。各年度とも夏期に低い濃度が、冬期に高い濃度が観測される変化パターンとなっていた。1994年度は冬期に濃度が大きく上昇し、1995年度の冬期には濃度はわずかに上昇しただけであった。1996~1998年度は毎年よく似た変化パターンであり、平均濃度は夏期、冬期それぞれ同程度であった。1999年度は夏期の濃度上昇がほとんどみられず、冬期の濃度上昇の幅は他年度

と比べ小さかった。2000, 2001年度夏期には濃度は上昇しているが、冬期の濃度上昇幅は更に小さくなった。

微小粒子と粗大粒子を合わせた粒子状物質(以下全粒子)に対する微小粒子の割合は年間で60~66%の範囲にあった。

図2に、1999年夏期1ヶ月間の微小粒子の期間濃度とTEOMによるPM2.5濃度の1時間値による濃度変化を示した。図1とあわせてみると、1999年度は例年になく低い濃度で推移しており、特に7月後半から8月前半にかけては経時的にも濃度上昇のなかったことが明らかであった。

3.2 SPMの環境基準適合状況

1991~2001年度の県内における環境基準の適合状況を図3に示した。1991年度以前の1970年度から図3中の1994年度までの一般局の適合率は20%を下回っており、全国平均(60~70%程度)と比べ、著しく低い水準で推移していた。その後1998年度まで、一般局の適合率は緩やかな増加傾向であり、自排局では横ばいの傾向であったが、1999年度には一般局、自排局とも著しく上昇した。2000,2001年度は1998年度までと

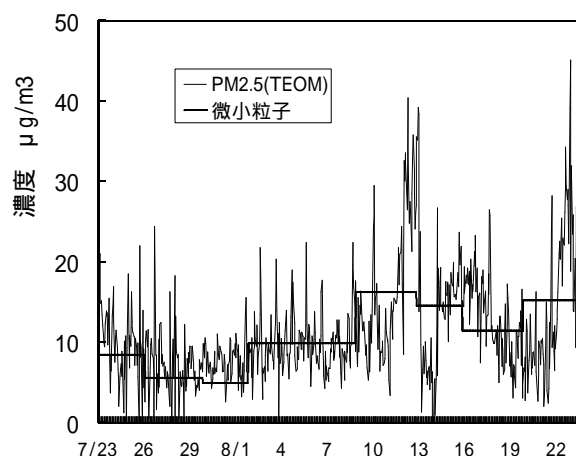


図2 微小粒子の濃度変化
(1999年7月23日~8月24日)

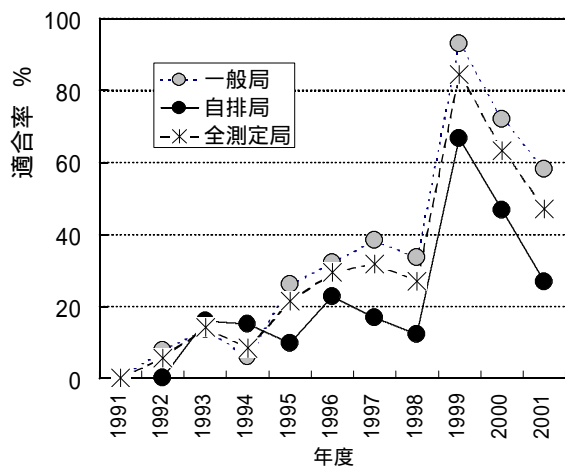


図3 神奈川県におけるSPMの環境基準適合状況

比べると高い適合率ではあるが、一般局、自排局とも1999年度に比べ、急激に下降した。

3.3 SPM環境基準の適合率と年平均値の関係

微小粒子測定データと県内の一般局全局におけるSPM常監データの平均値を図4に示した。両者は1998年度から1999年度にかけて濃度減少が大きいなど、対応した経年変化を示しており、相関($r=0.940, n=8$)が良く、SPMに対する微小粒子の濃度比は0.72 ~ 0.89であった。

次に微小粒子及びSPMの濃度について環境基準適合率との関係を調べた。図5は県内の各年度の一般局の環境基準適合率とSPMの年平均値(1991 ~ 2001年度)、微小粒子の年平均濃度(1994 ~ 2001年度)の関係を示したものであり、いづれも対応がよい。得られた回帰直線から環境基準の適合率100%に対応する年平均値(目標値)を求めるとSPMでは $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、微小粒子では $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。今回の平塚における微小粒子の年平均濃度は、県内の一般局全局における環境基準の適合状況を判断するための目安になるものと考えられた。

環境基準の適合評価は、SPMの年平均値ではなく、日平均値の年間2%除外値によると定められているが、県内全局の1989 ~ 1993年度のSPM年平均値と日平均2%除外値との関係から求めた環境基準の日平均値の2%除外値($0.10\text{mg}/\text{m}^3$)に対応する年平均値は $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ ($30 \mu\text{g}/\text{m}^3$)程度に相当していた(神奈川県公害防止推進協議会)¹⁰⁾。

この環境基準の評価値を満足するためのSPM年平均値は図5の環境基準適合率100%に対応するSPM年平均値とよく一致しており、SPMの低減に向けた予測モデル等を展開する上で、年平均値による目標値を設定し実施することの妥当性が確認された。

3.4 光化学スモッグ注意報発令日数と微小粒子濃度の経年変化

1999年度の微小粒子の年平均濃度は以前に比べ明らかに低下し、環境基準適合率も上昇・改善がみられたが、表1に示したように夏期における濃度減少が大きく影響している。通常、夏期では大気活性(光化学反応など)によりガス状汚染物質が前駆物質となり二次生成粒子が生成される。図6では、県内における光化学スモッグ注意

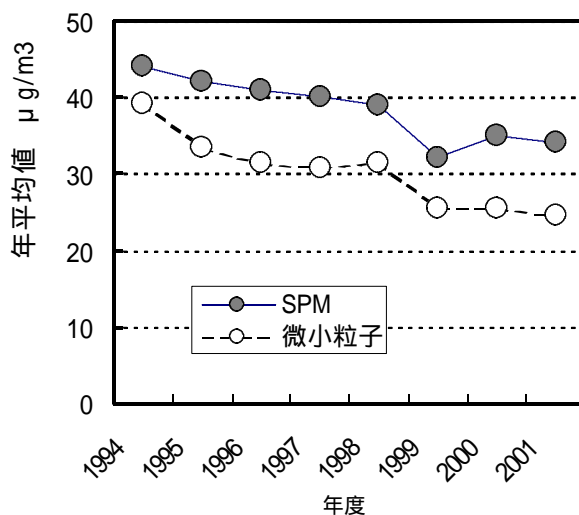


図4 SPM常監データと微小粒子の年平均値の対比

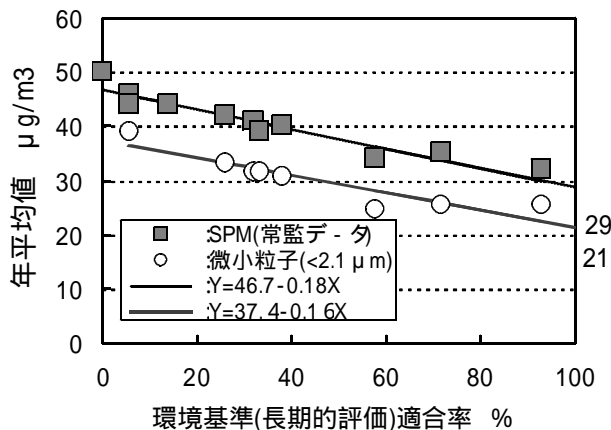


図5 SPM環境基準適合率とSPM及び微小粒子の年平均値の関係

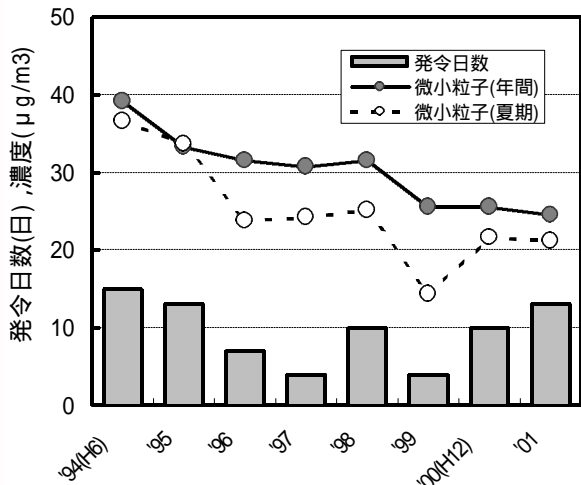


図6 光化学スモッグ注意報発令日数と微小粒子濃度の経年変化

報発令日数と微小粒子の夏期及び年間の平均濃度を経年的に比較した。微小粒子は発令日数が10日を超えた1994, 1995年度には夏期濃度が高く、年平均濃度と同程度の値となっていた。1996～1999年度の発令日数は10日以下で推移しており、年間濃度に比べ、夏期濃度が低めとなるパターンであり、発令日数の減少した1999年度では年間及び夏期とも濃度減少が大きい。2000, 2001年度は1999年度と比べ、年間濃度は同程度であるのに対して、夏期濃度及び発令日数は増加していた。

3.5 微小粒子中のSO₄²⁻濃度の経年変化

二次生成粒子は窒素酸化物、硫酸酸化物、塩化水素などのガス状汚染物質の一部が酸の過程を経て生成される。夏期の粒子化過

程として、高温条件のもとでは、硝酸や塩化水素から形成されるアンモニウム塩は気相への解離圧が大きいいため、粒子化せずガス状で存在する割合が高くなるのに対して、硫酸は蒸気圧が低く凝縮して硫酸ミスト、アンモニウム塩粒子として存在することが知られている⁵⁾。

図7には各年度における微小粒子中のSO₄²⁻について年間、夏期の平均濃度及び平均含有率を示した。SO₄²⁻濃度は1999年度を除くと各年度とも年間よりも夏期が高く、上述の夏期の粒子化傾向を反映しているものと考えられた。夏期にはSO₄²⁻が二次生成粒子の主体となるが、1999年度は二次生成粒子の生成が抑えられたものと考えられた。

夏期の微小粒子の高濃度はSO₄²⁻の濃度増加を伴っており、SO₄²⁻濃度は2000年の8月25日～28日の期間に28.1 μg/m³と今回の測定期間中最も高い濃度が測定されたが、この期間には関東の広範な地域で二酸化硫黄(以下SO₂)の高い濃度が観測されている⁷⁾。従来から、関東地域では東京湾沿岸部から排出されたSO₂の汚染気塊が海陸風による吹き戻しなどにより輸送され、光化学反応などの進行とともにSO₂からSO₄²⁻への転換、二次粒子の生成促進が行われ、高濃度が出現する事例が報告¹¹⁾されている。今回の場合は三宅島噴火により放出されたSO₂が移流、北上し、酸化反応により一部が二次生成粒子となり広域的に地上に下降したものと考えられた。

2000年7月に噴火した三宅島雄山は大量の火山性ガスを放出し続けており、これに

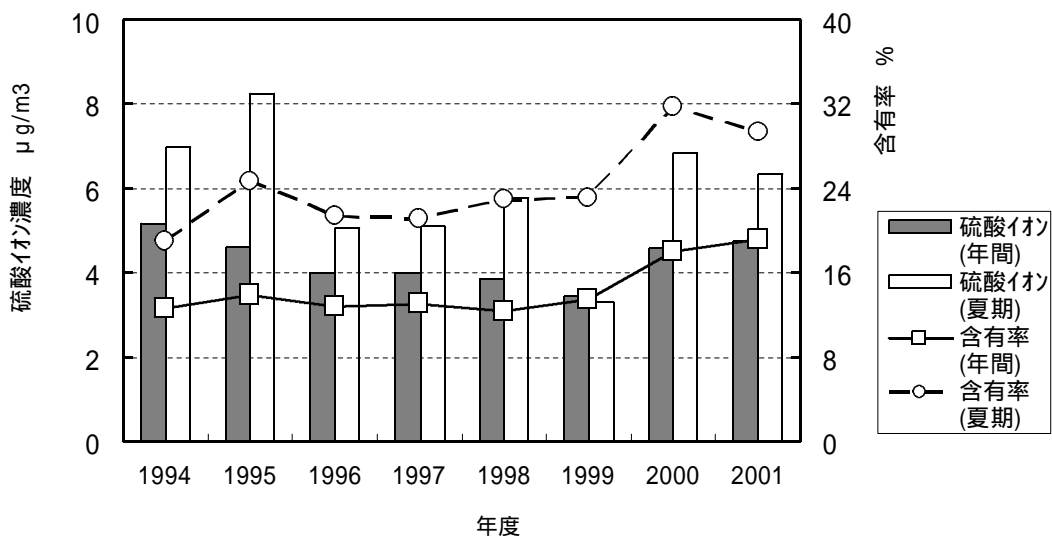


図7 微小粒子中のSO₄²⁻濃度の経年変化

起因して SO_2 の前駆物質と考えられる SO_2 が大量に放出されていることが報告されている⁷⁾。微小粒子中の SO_4^{2-} の含有率は三宅島噴火のあった 2000 年度は 1999 年度と比べ夏期，年間とも明らかに高くなっていった。さらに 2001 年でもこの含有率は高く，今なお三宅島から放出される SO_2 の影響を受けているものと考えられる。

微小粒子中の SO_4^{2-} の年間含有率は，1999 年度までは 12 ~ 14 % と一定した変化であるのに対して，それ以降の年度では 5 % 程度高くなっていった。この変化は今回の観測では，前駆物質である SO_2 の発生状況の変化が反映されていると推測された。年間含有率は 1999 年度までは工場等の人為的な発生源からの影響に変化が少なく，地域に固有的な値となっていると考えられるのに対して，2000 年度では新たに三宅島噴火による自然界からの影響が加わったため高くなったと考えられた。

3.6 1999年度の微小粒子組成

微小粒子は，イオン成分と炭素成分が主要な構成成分となっていた。3種の陰イオンの大部分はアンモニウム塩を形成（年間を通じ，よく一致したイオンバランスが得られ）しており，これらのアンモニウム塩が二次生成粒子と考えられる。炭素成分は炭化水素などから生成される有機炭素とディーゼル車黒煙の指標成分として注目される元素状炭素である。

図 8 に，二次生成粒子（微小粒子中の SO_4^{2-} ， NO_3^- ， Cl^- 及び NH_4^+ 実測値）と炭素成分（有機炭素，元素状炭素）の濃度変化を月平均値により示した。二次生成粒子濃度は

6 ~ 10 月に年間値よりも低く，炭素成分濃度は 10 月から上昇する濃度変化を示した。微小粒子中への含有率の変動幅は小さく，年間を平均すると二次生成粒子が 37 %，有機炭素が 9 %，元素状炭素が 24 % を占めていた。

1999 年度夏期の微小粒子濃度は，前年度と比べほぼ半減したが，図 7, 8 から明らかのように，二次生成粒子の濃度が低下したためである。図 9 に各年度の夏期における風速とオキシダント濃度を 7, 8 月の月間値の平均値により示した。なお，主風向は 1996 年 8 月が ENE，2001 年 8 月が NNE であった他は何れも SW あるいは SSW であった。1999 年夏期は例年と比べ，南から風を強く受けるなどの気象状況であり，オキシダント濃度も低く，光化学大気汚染物質でもある二次粒子の生成が抑えられたものと考えられた¹²⁾。

図 10 は，各年度の夏期における風速と SPM 及び微小粒子濃度の関係を示したものである。1999 年の風速の増加に伴う SPM，微小粒子の濃度低下の状況をはじめとして風速と SPM 及び微小粒子濃度の負の関連性が認められた。

4.まとめ

神奈川県内の定点において 1994 年度から 2001 年度まで，アンダ - センサンプラにより微小粒子濃度の測定を行い，濃度変化の傾向，県内の環境基準適合率との関連性などを検討し，微小粒子の 1999 年度における濃度減少など経年的な濃度変化の特徴を明らかにした。その結果は以下のとおりである。

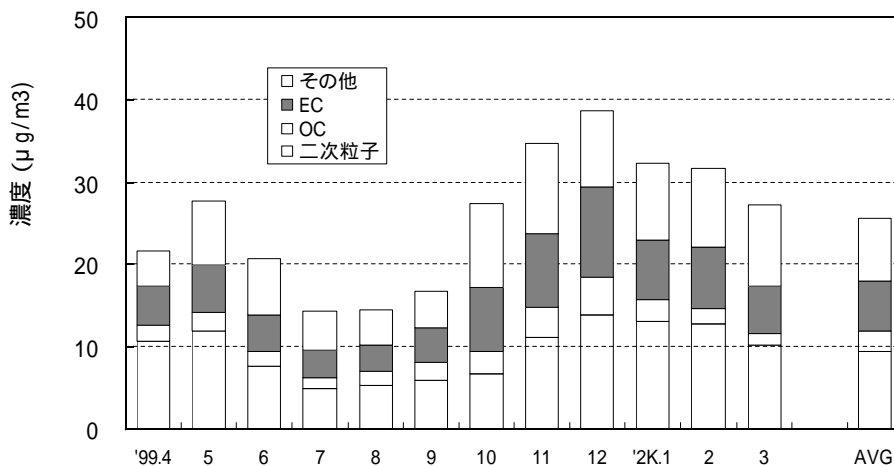


図 8 二次生成粒子及び炭素成分の濃度変化(1999 年 4 月 ~ 2000 年 3 月)

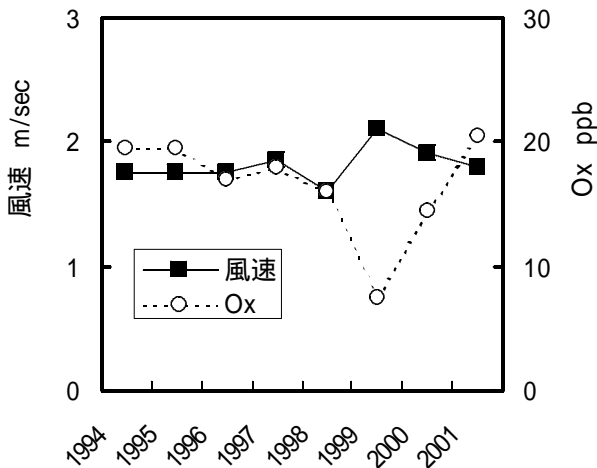


図9 各年度の夏期における風速とオキシダント濃度

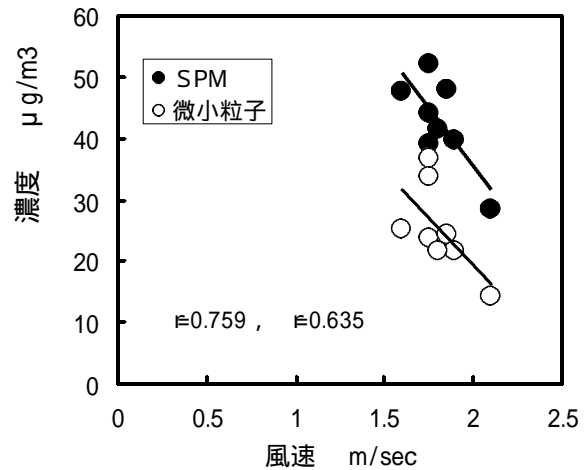


図10 各年度の夏期における風速とSPM及び微小粒子濃度の関係

(1) 微小粒子濃度は各年度とも夏期に低く、冬期に高くなるパターンを示していた。経年的なトレンドは年間及び冬期では、ゆるやかな減少傾向であった。一方、夏期ではここ数年、濃度変化が大きく、1998年度から1999年度にかけては濃度がほぼ半減し、2000,2001年度では1998年度の濃度レベルに戻った。

(2) 微小粒子の年間平均濃度は、1998年度迄と比べ1999年度で大きく減少したが、夏期に、例年、光化学反応などにより促進される二次生成粒子の生成が南からの強い風などの影響により著しく抑えられ、低い濃度で推移したためと考えられた。

(3) 2000,2001年度の微小粒子中のSO₄²⁻の含有率は、三宅島噴火(2000年7月)以降、夏期、年間とも以前と比べ明らかに高くなっており、今なお三宅島から放出されるSO₂の影響を受けているものと考えられた。

(4) 県内における環境基準の適合率100%に対応する年平均値は、SPMでは29 μg/m³、微小粒子では21 μg/m³と求められた。

(5) 継続した定点観測による微小粒子の濃度及び成分組成は、県内の大気汚染の状況を評価するためにも重要である。

今回の結果からも明らかなように、大気中微小粒子の濃度は経年的には減少傾向ではあるが、ディーゼル排気粒子や二次生成粒子が主体となるため、今後の確かな低減のためには、粒子組成データや発生源データなどの情報により環境汚染の適切な評価が必要である。

参考文献

- 1) 大気環境学会など：大気中微小粒子と健康に関する国際シンポジウム(1999)
- 2) 高橋幹二：基礎エアロゾル工学，養賢堂(1972)
- 3) S.K.Friedlander： Environ Sci. Technol,7(1973)
- 4) K.T.Whitby： Atmos.Environ.,12(1978)
- 5) 浮遊粒子状物質対策検討会(環境庁大気保全局大気規制課監修)：浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル，東洋館出版社(1997)
- 6) W.E.Wilson： The U.S Environmental Protection Agency Promulgates New Standards For Fine Particles, 大気環境学会誌,33(1998)
- 7) 大気環境学会：特別講演会「三宅島噴火と広域大気汚染」(2001)
- 8) JIS B 7954：大気中の浮遊粒子状物質自動計測器(2001)
- 9) 神奈川県：神奈川の大気汚染(1994～2000)
- 10) 神奈川県公害防止推進協議会：浮遊粒子状物質パンフレット(1994)
- 11) 小山恒人：全国公害研会誌,20(4)(1995)
- 12) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会：平成11,12年度浮遊粒子状物質合同調査報告書(2001,2002)