

香川県におけるPM2.5 大気環境調査について(Ⅱ)

Investigation of PM2.5 Measurements in the Environmental Atmosphere
of Kagawa Prefecture (Ⅱ)

橋本 貴世

Takayo HASHIMOTO

要 旨

香川県におけるPM2.5の季節変動などの特徴を明らかにするため、平成24年度にPM2.5常時監視測定局である観音寺市役所とそのブランク地点として香川県農業試験場満濃試験地で、PM2.5質量濃度に加え、炭素・イオン・金属成分濃度の調査を行った。

成分分析の結果、季節や地点を通じて一番多い成分は硫酸イオンであった。硝酸イオンは夏に低く冬に高い傾向があり、観音寺市役所は常に満濃試験地よりも高かった。炭素成分では、季節や地点を通じて元素状炭素よりも有機炭素が多かった。また、春の試料について金属成分を比較したところ、PM2.5質量濃度高濃度日にPb/Zn濃度比がわずかに高くなり、V/Mn濃度比は変わりなかった。

検体をサンプル内に設置している間の安定性を調べた結果、週に2回以上の交換作業が必要と考えられた。ブランク地点としての妥当性を比較したところ、満濃試験地が最も適当であった。

キーワード：大気環境 PM2.5 質量濃度 成分分析

I はじめに

微小粒子状物質(以下、PM2.5と記す。)は粒径が2.5 μm 以下と小さいため、呼吸器系の奥深くまで入り込みやすいことから健康への影響が大きい¹⁾とされている。PM2.5の組成や由来・大気中の挙動についてはまだ不明な点が多いが、調査結果の蓄積により、将来的に本県の環境大気中のPM2.5の特性や発生源の推定のための基礎資料となると期待できる。

本県では、平成21年9月に環境省によってPM2.5の環境基準が定められたことを受け、PM2.5の大気常時監

視及び成分分析の実施体制を整備してきた。

この体制整備の一環として、昨年度は浮遊粒子状物質の質量濃度が高い観音寺市役所(以下、観音寺と記す。)とブランク地点として香川県農業試験場満濃試験地(以下、満濃と記す。)においてPM2.5成分分析の調査を実施してきた²⁾。この結果、観音寺のイオン成分は、硫酸イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオンの順に多く、特に硝酸イオンがブランク地点である満濃より顕著に多かった。

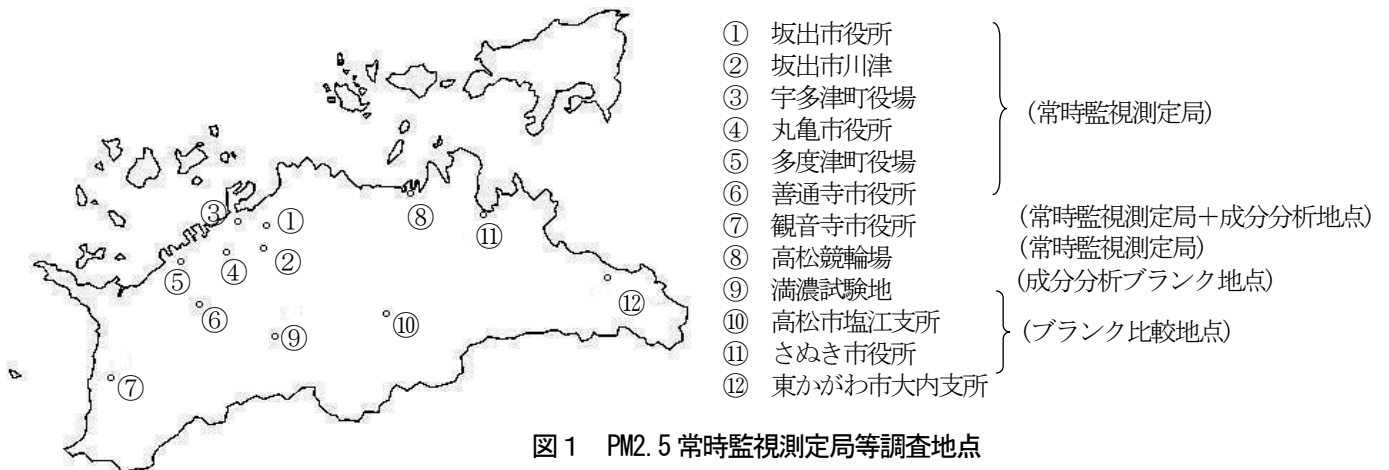


図1 PM2.5常時監視測定局等調査地点

今回、PM2.5の成分組成に関する地域ごとの特徴や季節変動について調査を実施した。また、試料回収の労力を軽減するため、サンプリング装置内で検体がどの程度保存できるかを調査した。さらに、周辺に発生源が少なく、汚染の程度が低いと思われる地点を選定し、現在のブランク地点である満濃が妥当かどうか検討した。

II 方法

1 成分組成の季節変動に関する調査

(1) 調査地点及び調査期間

PM2.5 常時監視測定局と PM2.5 成分分析等の調査を実施した地点を図1に示す。

昨年と同様に、図1の⑦観音寺市役所と⑨満濃試験地で、PM2.5 成分分析試料を採取した。採取期間は表1に示すとおり各季節ごとに約2週間とし、質量・金属濃度測定用には、47mmφ の PTFE 製フィルタを用い、炭素・イオン濃度測定用には 47mmφ の石英繊維フィルタを用いて、それぞれ吸引流量 16.7L/min で毎日0時から24時間採取し、翌日回収して分析まで冷凍庫で保存した。

サンプリング装置は、PM2.5 サンプラー(Thermo Scientific 2025 型(WINS インパクター方式))を用いた。

(2) 分析方法

成分分析の調査項目は、昨年の調査項目である PM2.5 質量濃度、炭素成分2項目、イオン成分8項目に加えて、春の試料については金属成分29項目を測定した。分析は、環境省で定める方法³⁾⁴⁾⁵⁾で実施し、PM2.5 質量濃度はフィルタ捕集-質量法(標準測定法)、炭素成分はサーマルオプティカル・リフレクタンス法(DRI 製2001A)、イオン成分はイオンクロマトグラフ法(DIONEX 製 ICS-1000)、金属成分は酸分解/ICP-MS 法(Agilent 製 7500cx)によりそれぞれ実施した。

2 サンプリング装置内に設置した検体の保存安定性に関する調査

(1) 調査地点及び調査期間

成分分析の試料採取は、2週間連続して行うことになっている。この期間、サンプリング装置内でフィルタを保存すると、環境からの吸着や、試料採取後の成分の揮発が想定される。フィルタの設置及び回収を毎日行うのが理想であるが、試料採取地点が遠方のため、労力と時間がかかるのが問題である。そこで、分析値に影響の少ないフィルタの設置及び回収間隔を検討するため、4台のサンプリング装置を用いて、表2に示す間隔で試料を回収し成分分析を実施して保存安定性を検討した。なお、回収したフィルタは分析まで冷凍庫で保存した。

また、環境からのフィルタへの吸着及び成分の揮発は、冬よりも夏が多いことが予想されるため、夏に実施した。

検体保存安定性は、図1に示す⑧高松競輪場において実施し、石英繊維フィルタを用いて、それぞれ吸引流量 16.7L/min で毎日0時から24時間採取した。

(2) 分析方法

季節変動に関する調査と同様に炭素成分とイオン成分について分析した。分析は、1-(2)で示す方法で実施した。

3 ブランク地点妥当性に関する調査

(1) 調査地点及び調査期間

ブランク地点として調査している満濃の妥当性を検討するため、満濃と県内の周辺に発生源が少ないと考えられる⑩高松市塩江支所、⑪さぬき市役所、⑫東かがわ市大内支所の3地点にサンプリング装置を設置し、平成24年10月5日から10月11日までの1週間試料を採取した。フィルタは 47mmφ の PTFE 製フィルタを用い、吸引流量 16.7L/min で毎日0時から24時間採取し、回収は期間中に2回に分けて行い、回収後は分析まで冷凍庫で保存した。

表1 試料採取期間及び地点

内容	時期	期間	サンプリング地点
成分分析	5月	H24/ 5/ 9 - 5/22	観音寺市役所(⑦)、満濃試験地(⑨)
	7月	H24/ 7/26 - 8/11	観音寺市役所(⑦)、満濃試験地(⑨)
	10月	H24/10/23 - 11/ 7	観音寺市役所(⑦)、満濃試験地(⑨)
	1月	H25/ 1/22 - 2/ 6	観音寺市役所(⑦)、満濃試験地(⑨)
検体保存	8月	H24/ 8/28 - 9/10	高松競輪場(⑧)
ブランク地点	10月	H24/10/ 5 - 10/11	満濃試験地(⑨)、塩江支所(⑩)、さぬき市役所(⑪)、東かがわ市役所(⑫)

表2 フィルタ設置・回収の方法

回収状況 月日	①2週間ま とめて回収	②1週間毎に回収	③週2回収	④毎日回収
8/27	設置	設置 設置	設置 設置	設置
28	×	○	○	○ 設置
29	×	○	○	回収 ○ 設置
30	○	○	○	回収 ○ 設置
31	○	○	回収 ○ 設置 設置	回収 ○ 設置
9/1	○	○	○	回収 ○ 設置
2	○	○	○	回収 ○ 設置
3	○	回収 ○ 設置	回収 回収 ○ 設置 設置	回収 ○ 設置
4	○	○	○	回収 ○ 設置
5	○	○	○	回収 ○ 設置
6	○	○	○	回収 × 設置
7	○	○	回収 回収 ○ 設置	回収 ○ 設置
8	○	○	○	回収 ○ 設置
9	○	○	○	回収 ○ 設置
10	×	○	○	回収 ○
11	回収	回収 回収	回収 回収	回収

表注釈
 ○…サンプリング成功
 ×…サンプリング失敗
 設置…フィルタをサンプラに設置
 回収…サンプリング終了したフィルタを回収

(2)分析方法

自動測定局の値と比較するため、PM2.5 質量濃度を1-(2)に示す方法で測定した。

III 結果及び考察

1 PM2.5 質量濃度の季節変化

図2に季節ごとのPM2.5 質量濃度及び炭素・イオン成分濃度の平均値を示す。

なお、採取期間は2週間が基本であるが、春に満濃で行った調査は、サンプラーの不具合により石英繊維フィルタでの検体数が少ないことから参考値とする。

PM2.5 質量濃度は、観音寺では夏が一番低く、春・冬が高い傾向であった。ブランク地点である満濃のPM2.5 質量濃度は秋が一番低く、春・冬が高い傾向であった。両地点の差は、特に秋と冬で大きい傾向があった。

春にPM2.5 質量濃度が高いのは、黄砂や煙霧などの影響が考えられ、冬にPM2.5 質量濃度が高いのは、強い西風の影響が考えられる。

2 炭素成分・イオン成分濃度の季節変化

(1) 季節・地点間の特徴

図2に示すイオン成分については、季節・地点を通じて硫酸イオン(SO₄²⁻)が一番多く、次いでアンモニウムイオン(NH₄⁺)が多かった。硝酸イオン(NO₃⁻)は地点間で違いがあり、夏では両方の地点で少なかったが、他の季節では観音寺が満濃よりも多かった。

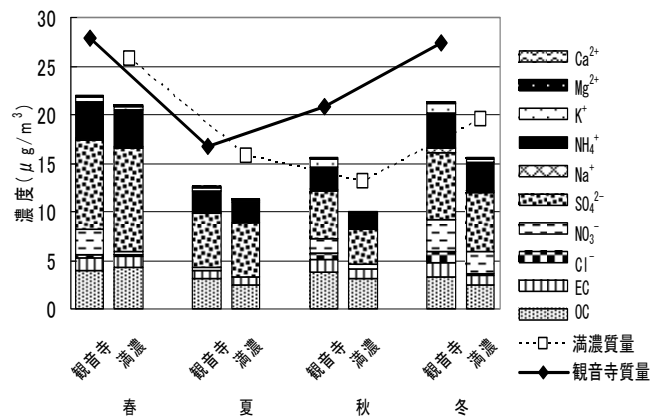


図2 季節・地点ごとの質量濃度及び炭素・イオン成分濃度

炭素成分については、地点・季節を通じて元素状炭素(以下、ECと示す。)よりも有機炭素(以下、OCと示す。)が多かった。

(2) PM2.5 質量濃度高濃度日の炭素・イオン成分の特徴

図3に季節ごとのPM2.5 質量濃度高濃度・低濃度における炭素成分・イオン成分濃度の比較を示す。なお、PM2.5 質量濃度が環境基準である35 μg/m³を超えた日を高濃度日、それ以下の日を低濃度日とした。

炭素成分については、OC・ECともに観音寺・満濃の両

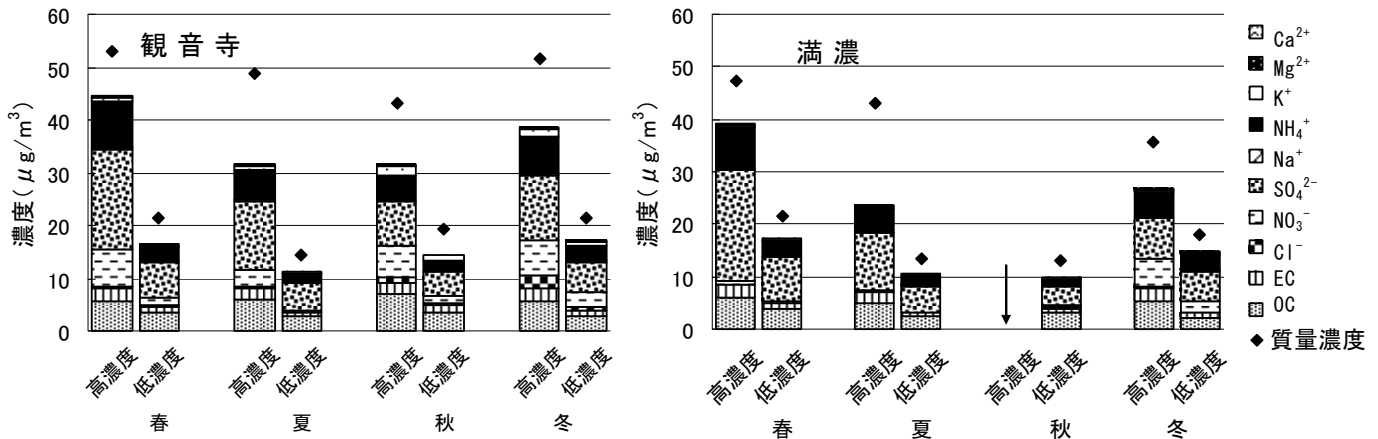


図3 季節ごとのPM2.5質量濃度高濃度・低濃度日における炭素成分・イオン成分組成

* ↓矢印は事例なし

地点で、高濃度日では低濃度日の約2倍に増加していた。

イオン成分については、観音寺では、硝酸イオン・硫酸イオン・アンモニウムイオンが、高濃度日では低濃度日の約2倍以上増加していた。特に、硝酸イオンの増加が春で約5倍、夏で約20倍、秋で約5倍と大きく増加していた。また、冬の塩化物イオン (Cl⁻) が、高濃度日では低濃度日の約3倍と、大きく増加していた。

満濃では、硫酸イオン・アンモニウムイオンが高濃度日では低濃度日の約2倍以上増加していた。また、満濃の硝酸イオンは、春・夏の高濃度日で低濃度日の約4倍増加しているが、観音寺の高濃度日と比べるとはるかに低い。冬では低濃度の場合でも硝酸イオンが観音寺と同程度存在し、高濃度日では低濃度日の約3倍増加していた。

季節や地点を通じて一番多い成分は硫酸イオンであった。硝酸イオンは、満濃よりも観音寺で多い傾向が見られたことから、観音寺の地域的特性が影響していると考えられる。陽イオンは、アンモニウムイオンが主であることから、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムとして存在していると考えられる。また、観音寺では冬の高濃度日に塩化物イオンが増加していたが、夏の増加は認められなかった。これは、揮発しやすい塩化物イオンが気温の高い夏には気体として存在し、気温の低い冬には粒子として存在している⁶⁾ためと考えられる。

3 金属成分濃度の特徴

平成24年度春の金属成分濃度の結果を表3に示す。両地点ともにカリウム(K)、ナトリウム(Na)、鉄(Fe)の順に

高かった。

Naは、両地点で差がなかったが、KとFeは、満濃よりも観音寺が高く、観音寺の地域的特性が影響していると考えられる。

(1) Pb濃度、Zn濃度及びPb/Zn濃度比

図4に春の鉛(Pb)・亜鉛(Zn)濃度、Pb/Zn濃度比を示す。

有鉛ガソリンを用いている地域では、一般的な無機元素であるZnに対して相対的にPb濃度が高くなるため、有鉛ガソリンの指標としてPb/Zn濃度比が用いられている。

日本では、1970年代から有鉛ガソリンは使用禁止となっており、年々Pb/Zn濃度比は下がり、日本の都市域でPb/Zn濃度比は約0.2程度と推定⁷⁾されている。

満濃ではZn濃度のほとんどが検出下限値未満であったが、5/9はPM2.5質量濃度が観音寺で65.4μg/m³、満濃で47.2μg/m³と、環境基準の日平均値(35μg/m³)を大幅に超えており、満濃でもPbやZnの濃度の上昇が見られた。5/10はPM2.5質量濃度が観音寺で47.2μg/m³と環境基準の日平均値(35μg/m³)を大幅に超えていた。

PM2.5質量濃度高濃度の5/9及び5/10の観音寺ではPb/Zn濃度比がわずかに上昇した。また、観音寺のPb/Zn濃度比は約0.3で推移しているが、5/19及び5/20でのPb/Zn濃度比は0.6~0.8と比較的高かった。

満濃ではZn濃度のほとんどが検出下限値未満であり、Pb/Zn濃度比が求められなかった。

(2) V濃度、Mn濃度及びV/Mn濃度比

図5に、春のバナジウム(V)・マンガン(Mn)濃度及

びV/Mn 濃度比を示す。

重油の燃焼によって発生するVと、土壌や鉄鋼業が主な発生源で普遍的に存在するMnの濃度比(V/Mn比)は、重油の燃焼量を表す指標と考えられている。観音寺と満濃の両地点ではほぼ0.4で推移した。PM2.5質量濃度高濃度の5/9及び5/10の観音寺や5/9の満濃ではMn濃度の上昇が見られたがV/Mn濃度比の上昇は見られなかった。一方、満濃の5/15や観音寺の5/16及び5/22で、V/Mn濃度比が1を超えた。

今回の結果だけからは、Pb/Zn濃度比やV/Mn濃度比と発生源との関連性を見出すことができないが、引き続き金属分析を進めデータを蓄積することで地域ごとの特性や発生源の推定に役立てたい。

表3 春のPM2.5金属成分濃度(平均値)

金属	観音寺	満濃	金属	観音寺	満濃	金属	観音寺	満濃
Na	180	180	Co	0.038	0.071	Ba	2.6	1.4
Al	91	82	Ni	4.4	2.2	La	0.094	0.077
K	680	390	Cu	7.3	2.2	Ce	0.14	0.12
Ca	68	43	Zn	84	16	Sm	0.014	0.015
Sc	0.0075	0.01	As	4.5	2.4	Hf	0.0069	0.036
Ti	52	6.7	Se	4.5	1.2	W	0.3	0.13
V	6.3	3.1	Rb	1.2	0.69	Ta	0.3	0.085
Cr	1.1	2	Mo	0.58	0.4	Th	0.0011	0.0039
Mn	14	7.8	Sb	2.3	0.79	Pb	27	12
Fe	170	120	Cs	0.17	0.13			

単位 (ng/m³)

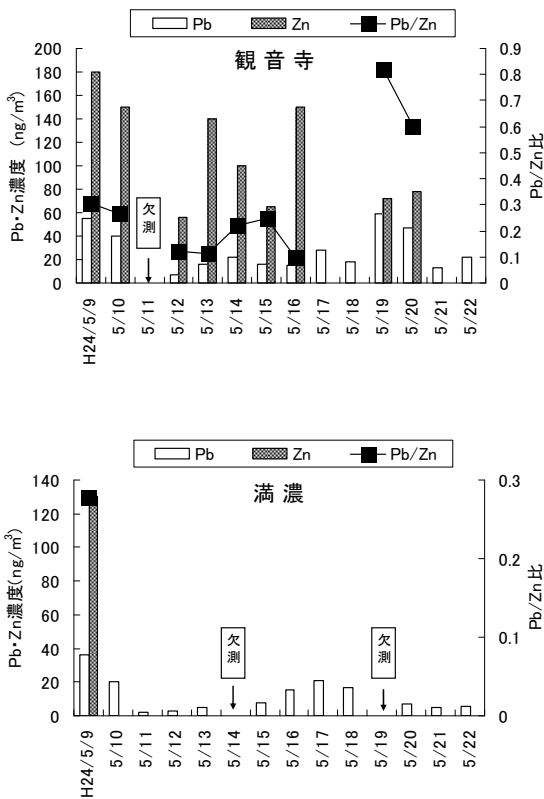


図4 春のPb・Zn濃度及びPb/Zn濃度比

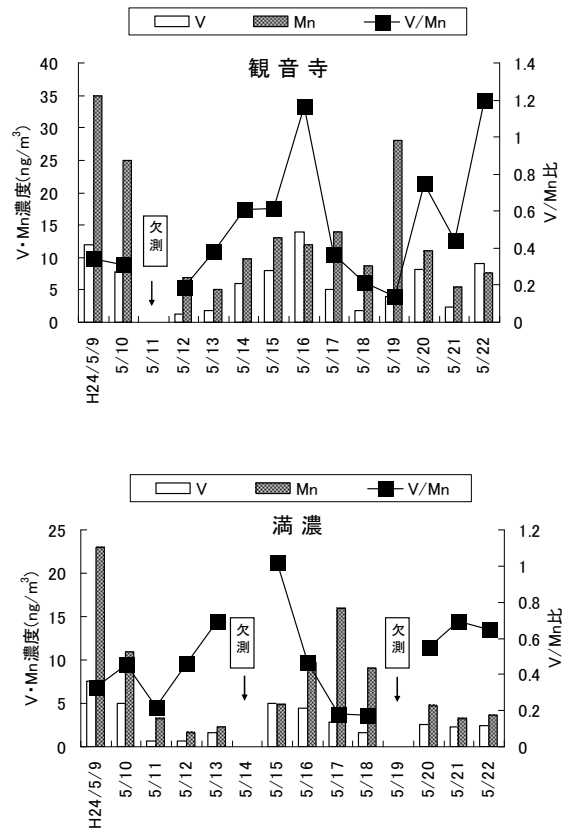


図5 春のV・Mn濃度及びV/Mn濃度比

4 サンプル内に放置した検体の保存安定性

試料採取からフィルタ回収までの成分の揮発及び吸着性による影響を調査するため、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン及びOCについて比較した結果を図6に示す。なお、塩化物イオンはほとんどが検出下限値以下であり、影響が明らかにならなかった。硝酸イオンでは、「①2週間まとめて回収」で濃度の減少が見られた

が、硫酸イオンやアンモニウムイオンではほとんど影響が見られなかった。OCでは、「①2週間まとめて回収」及び「②1週間毎に回収」で、濃度が上昇し吸着の影響が見られた。

今回の調査では、2週間のサンプリング期間中の設置回収頻度が1回及び2回では揮発や吸着の影響が認められることから、1週間に2回以上設置・回収を行う必要

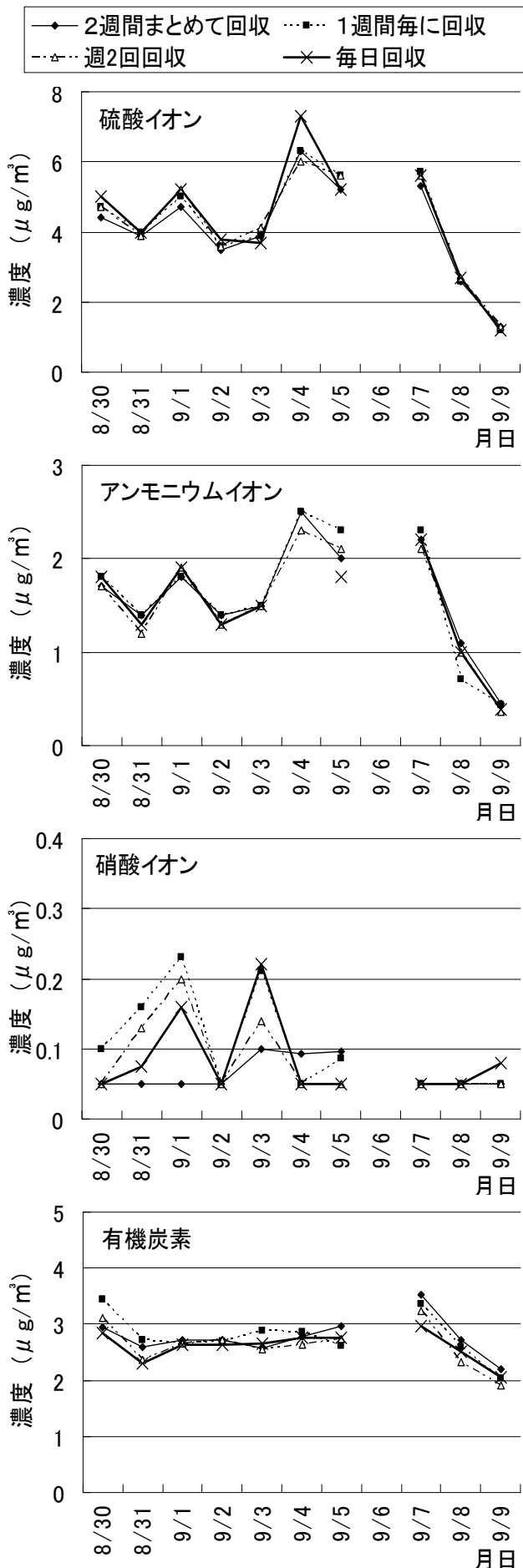


図6 試料回収間隔ごとの各成分濃度

があることが明らかになった。

5 ブランク地点妥当性の検討

各ブランク候補地点における PM2.5 質量濃度の調査結果を図7に示す。満濃と他の調査地点を比較すると、ほぼ同様の濃度で推移しており、満濃は特定の発生源の影響が少ないと考えられた。

さらに、満濃は、今回調査した4地点の中で、成分分析の調査対象としている観音寺に最も近いことから、観音寺のブランク地点として適当であると考えられる。

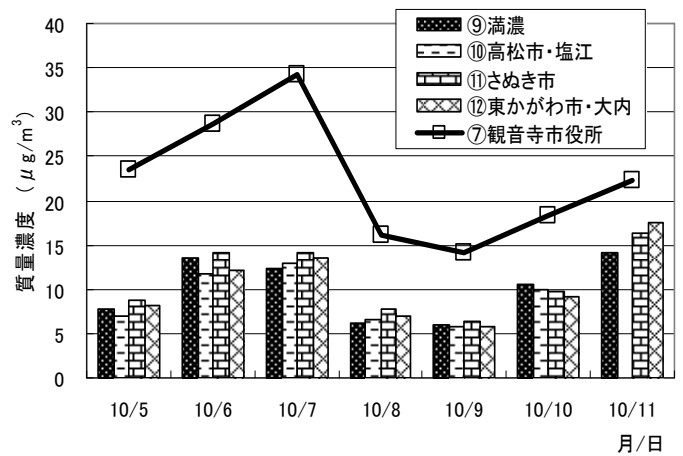


図7 ブランク比較地点等のPM2.5質量濃度

IV まとめ

県内2地点でPM2.5大気環境調査を実施した結果、次のことがわかった。

季節・地点間のイオン濃度の特徴として、季節・地点を通じて硫酸イオン濃度が一番高く、次いでアンモニウムイオン濃度が高かった。硝酸イオンの特徴は季節・地点で違いがあり、夏では観音寺・満濃の両地点で濃度が低かったが、他の季節では観音寺が満濃よりも濃度が高かった。

季節・地点間の炭素濃度は、地点・季節を通じてECよりもOCが高かった。

PM2.5質量濃度の高濃度日には、硫酸イオン・アンモニウムイオン・硝酸イオン・OC・ECが増加しているが、特に硝酸イオンの増加する割合が高いことがわかった。また、冬の観音寺の高濃度日には塩化物イオンが増加することがわかった。

春の金属成分濃度の結果より、PM2.5質量濃度高

濃度日である 5/9 及び 5/10 の観音寺では、Pb・Zn 濃度が高く、Pb/Zn 濃度比はわずかに上昇した。

PM2.5 質量濃度高濃度日の 5/9 及び 5/10 の観音寺や 5/9 の満濃では Mn 濃度の上昇が見られたが V/Mn 濃度比の上昇は見られなかった。

検体保存安定性の検討の結果、フィルタからの成分の揮発や吸着が分析値へ与える影響の観点から、フィルタの設置及び回収は、1週間に2回以上実施する必要があることが明らかになった。

ブランク地点妥当性の検討の結果、満濃は観音寺の成分分析のブランク地点として適当であると考えられる。

今後は、環境濃度データの蓄積によって地域的な特性や季節ごとの傾向について細かく把握し、発生源寄与率の解明に役立てていきたい。

文献

1) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書(平成 20 年 4 月), (2008)

2) 橋本貴世ほか:香川県における PM2.5 大気環境調査について(第 1 報),香川県環境保健研究センター所報, 11, 40-44, (2012)

3) 環境省：大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})測定方法暫定マニュアル改定版(平成 19 年 7 月), (2007)

4) 環境省水・大気環境局：環境大気常時監視マニュアル第 6 版(平成 22 年 3 月), (2010)

5) 「大気中微小粒子状物質(PM2.5)成分測定マニュアルの策定について」(平成 24 年 4 月 19 日環水大発第 120419002 号環水大自発第 120419001 号環境省水・大気環境局大気環境課長自動車環境対策課長通知)

6) 環境省：微小粒子状物質曝露影響調査報告書(平成 19 年 7 月), (2007)

7) 日置正：京都府における微小粒子状物質(PM2.5)モニタリングの実際と起源解析の試み, 日中環産業, 48, 10, 27~37, (2012)

Abstract

In order to identify and understand the characteristics of PM2.5 in Kagawa Prefecture, while taking in elements such as seasonal fluctuations into consideration, we investigated the concentrations of PM2.5 in addition to metal, carbon, and ion during the fiscal year 2012 in two locations: Kanonji City Hall and Kagawa Prefecture Agricultural Experimentation Center-Manno Station as a blank point.

Upon analyzing the results, we found that the most common component was sulfate ion regardless of location or season. Furthermore, we found that levels of nitrate ion were low in the summer and higher in winter. And levels of nitrate ion in Kanonji City Hall was greater in Kagawa Prefecture Agricultural Experimentation Center-Manno Station. Analyzing the carbon components, levels of organic carbon were higher than levels of elemental carbon regardless of location or season. Findings also show that for comparing the metal component in the spring when the concentration of PM2.5 is high, the Pb/Zn concentration ratio is slightly increased while the V/Mn concentration ratio remains the same.

In checking the storage stability while installed sample in the sampler, it was concluded that specimen collection should occur at least twice a week. Moreover, it was also confirmed that Kagawa Prefecture Agricultural Experimentation Center-Manno Station is in fact a suitable blank point for component analysis.