

千葉県における PM_{2.5} 主要成分の 2013～2014 年のトレンド

—2013 年度分—

市川有二郎 内藤季和 石井克巳 大橋英明*

(*千葉県環境生活部大気保全課)

1 はじめに

2013 年 1 月に北京など中国の広範囲の都市域で、健康被害をもたらす PM_{2.5} の高濃度スモッグが発生し、北京市環境保護観測センターの観測では、12 日に時間値の最大は 993 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達し、「深刻な汚染」が報じられた。この報道により、国民の PM_{2.5} に対する関心が高まったが、あたかも中国をはじめとした大陸で発生した大気汚染質がそのままの状態では日本国内まで飛来するかのような過剰、不適切な情報も目についた。しかし、国立環境研究所の調査によると中国での大気汚染物質の放出量は、2001 年以降大きくは変わっていないことが分かっている。日本の広い範囲で大陸から長距離輸送された PM_{2.5} の影響を受けていることは事実であるが、都市域では、このような広域スケールの PM_{2.5} に併せて都市で生成された PM_{2.5} が上乗せされ、環境基準を超過するような濃度レベルになっていると考えられている。しかし、国外からの汚染と都市汚染のどちらの割合が PM_{2.5} に大きく寄与しているかは、地域と期間によって大きく異なる可能性が高い。

PM_{2.5} の挙動の解明や発生源対策を検討するにあたっては、PM_{2.5} の構成成分についてのデータを蓄積・解析することが、これからの課題を克服する手がかりとなり得る。千葉県においては PM_{2.5} の構成成分を分析するための環境が 2012 年度に整備されたものの、まだ PM_{2.5} の構成成分に関する知見は少ない。本報では、2013 年 2 月から 2014 年 3 月の期間に連続採取した PM_{2.5} について成分分析を行い、年間を通じた主要成分のトレンドについて報告する。

2 実験方法

2・1 サンプリング

千葉県環境研究センター本館屋上（地上から高さ 9

m）に、米国連邦規格(FRM)準拠の装置(サーモフィッシャー・サイエンティフィック、2025iFRM サンプラー)を設置した。PM_{2.5} 採取には、乾燥炉によって 350°C、2 時間コンディショニングした直径 47 mm の石英ろ紙(ポール社、2500QAT-UP)を使用した。吸引流量は 16.7 L/min で行い、調査期間中(2013 年 2 月 8 日から 2014 年 3 月 31 日)の午前 10 時から 24 時間で試料を採取した(サンプル数: 373)。

なお、本報では 3 月から 5 月までを春、6 月から 8 月までを夏、9 月から 11 月までを秋、12 月から 2 月までを冬とする。

2・2 化学分析

石英ろ紙で採取した試料については、前処理を行いイオン成分(Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)、炭素成分(OC, EC)、水溶性有機炭素(WSOC)について定量分析を行った。イオン成分はイオンクロマトグラフィー(東ソー、2010IC)を使用し、炭素成分については IMPROVE プロトコルで熱分離光学式炭素分析計(サンセットラボラトリー)により OC と EC を測定し、水溶性有機炭素成分(WSOC)は TOC 計(島津製作所、TOC-5000)を用いた。

3 結果と考察

3・1 PM_{2.5} 主要成分について

Fig.1 に調査期間中に得られた各成分の PM_{2.5} 質量濃度(調査期間中の平均値: 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)に占める割合を示した。なお、PM_{2.5} 質量濃度は、千葉県環境研究センターの敷地内に設置されている一般環境大気測定局(市原岩崎西局)でベータ線吸収方式を採用した自動測定器(堀場製作所、APDA-375A)の計測値を使用した。イオン成分、OC、EC がそれぞれ 45.3%、19.7%、8.0%の割合で存在しており、これらの成分で

PM_{2.5} 質量濃度の約 70%を占めていた。東京都による調査結果⁴⁾によると PM_{2.5} 質量濃度の約 65%～70%が、山神ら⁵⁾が名古屋市で実施した調査では約 75%が無機イオン成分、OC、EC で構成されていたと報告されており、本調査結果と大きな違いは無かった。無機イオン成分の中でも SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻の割合が高く、この 3 成分で全無機イオン成分の 94.5%であった。これらの結果から、SO₄²⁻、NH₄⁺、NO₃⁻、OC、EC が PM_{2.5} 主要成分であることが分かった。

3・2 PM_{2.5} 主要成分の月変動

Fig.2 に 2013 年 2 月から 2014 年 3 月まで PM_{2.5} 主要成分の推移を各月の PM_{2.5} 質量濃度に占める割合で示した。OC、SO₄²⁻、NO₃⁻は月変動が確認されたが、EC、NH₄⁺は、年間を通して PM_{2.5} 質量濃度に対して占める割合が 5～10%の幅で推移しており大きな変化は無かった。OC と NO₃⁻は春と夏に比べて秋から冬にかけて増加傾向を示した。逆に、SO₄²⁻は秋と冬に比べて春と夏に高い傾向を示した。

特に、NO₃⁻の PM_{2.5} 質量濃度に対する割合の月変動が顕著であり、4 月から 9 月まで 5%未満で推移していたが、1 月頃には 15%近くまで上昇した。NO₃⁻は環境要因（温度、湿度、pH など）によって、気固平衡「NH₄NO₃ (粒子) ⇌ NH₃ (気体) + HNO₃ (気体)」に達することが知られている⁶⁾。中でも、温度が低くなる秋季や冬季は、NO₃⁻は固体側へ偏向し、主に NH₄NO₃ の形態で存在すると考えられている。秋や冬の時期は、NH₄NO₃ がより生成しやすい気象環境であることから、同時期の PM_{2.5} 質量濃度の上昇に大きく寄与していることが示唆された。

3・3 WSOC の月変動

Fig.3 に WSOC の調査期間中における質量濃度（月平均値）の月変動（比較のため OC の月変動も併せて記載した）と、WSOC の OC に占める割合を示した。WSOC と OC の変動傾向は類似していることが確認された。調査期間中における WSOC/OC の平均値は 66.2%であり、上野らが東京都内で実施した調査結果⁷⁾や熊谷らが群馬県内で実施した調査結果⁸⁾に近い値であった。

8月の WSOC/OC が 83%と調査期間中で最高値を示した。WSOC は、光化学反応によって 2 次的に生成さ

れる有機炭素(SOC)と相関があることが報告されている^{9,10)}。よって、8月における WSOC の増加は光化学反応によって生成された SOC の影響と考えられる。

また 11 月から 2 月にかけても WSOC/OC の値が年平均値を超える 70-85%の範囲で推移していた（例外的に 1 月は 63%であった）。バイオマス燃焼に由来する化合物は水溶性のもの（例えばバイオマス燃焼の指標物質であるレボグルコサンは水酸基を 3 つ持つ水溶性有機化合物である）が多いことから WSOC の増加を示唆する報告が多数ある^{11,12)}。

秋から冬の時期は PM_{2.5} の高濃度を観測する日が比較的多いため、PMF 等のレセプターモデルを駆使してどの程度バイオマス燃焼が寄与しているかを定量的に評価する必要がある。

4 今後の課題

本報では、1 年以上の期間をかけて PM_{2.5} の連続採取を行い、PM_{2.5} の成分に関する年間トレンドの概要を示した。季節によって PM_{2.5} の構成成分の割合が異なることか、PM_{2.5} の挙動や発生源が異なる可能性が示唆された。今後は、季節別にどのような因子が PM_{2.5} に寄与しているのかを検証するために、PMF 等のレセプターモデルを用いて定量的な評価を行っていく予定である。

5 参考文献

- 1) 鶴野伊津志, 弓本桂也, 原由香里, 板橋秀一, 金谷有剛, 杉本伸夫, 大原利眞: 何故 2013 年冬季の中国で PM_{2.5} が高濃度になったか? . 大気環境学会誌, 48 (6), 274～280 (2013) .
- 2) 島山史郎: 越境する大気汚染 中国の PM_{2.5} ショック. 第 1 版, PHP 新書 (2014).
- 3) 大原利眞: 越境大気汚染による PM_{2.5} の日本への影響. 環境技術, 41 (5), 19～22 (2012).
- 4) 東京都微小粒子状物質検討会: 東京都微小粒子状物質検討会報告書, 平成 23 年 7 月.
- 5) 山神真紀子, 大原利眞, 中島寛則, 池盛文数, 久恒邦裕, 大場和生: 名古屋市における PM_{2.5} の化学組成と高濃度発生パターンの経年変化. 大気環境学会誌, 46 (3), 139～147 (2011) .

6) Zhao, Y. and Gao, Y.: Mass size distributions of water-soluble inorganic and organic ions in size-segregated aerosols over metropolitan Newark in the US east coast. *Atmospheric Environment* 42, 4063~4078 (2008).

7) 上野広行, 秋山薫, 石井康一郎, 三好猛雄, 横田久司, 名古屋俊士: 東京都における夏季のPM_{2.5}及び水溶性有機炭素とオキシダント濃度との関係. 大気環境学会誌, 46 (2), 124~130 (2011) .

8) Kumagai, K., Iijima, A., Tago, H., Tomioka, A., Kozawa, K., Sakamoto, K.: Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan. *Atmospheric Environment* 43, 3345~3351 (2009).

9) Kondo, Y., Miyazaki, Y., Takegawa, N., Miyakawa, T., Weber, R., J., Jimenez, J., L., Zhang, Q., Worsnop, D., R.: Oxygenated and water-soluble organic aerosols in Tokyo. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112, D01203,

doi:10.1029/2006JD007056 (2007).

10) Miyazaki, Y., Kondo, Y., Takegawa, N., Komazaki, Y., Fukuda, M., Kawamura, K., Mochida, M., Okuzawa, K., Weber, R. J.: Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 111, D23206, doi:10.1029/2006JD007125 (2006).

11) Feng, J., Li, M., Zhang, P., Gong, S., Zhong, M., Wu, M., Zheng, M., Chen, C., Wang, H., Lou, S.: Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM_{2.5} in Shanghai with organic tracers. *Atmospheric Environment* 79, 614~622 (2013).

12) Fu, P. and Kawamura, K.: Diurnal variations of polar organic tracers in summer forest aerosols: A case study of a *Quercus* and *Picea* mixed forest in Hokkaido, Japan. *Geochemical Journal* 45, 297~308 (2011).

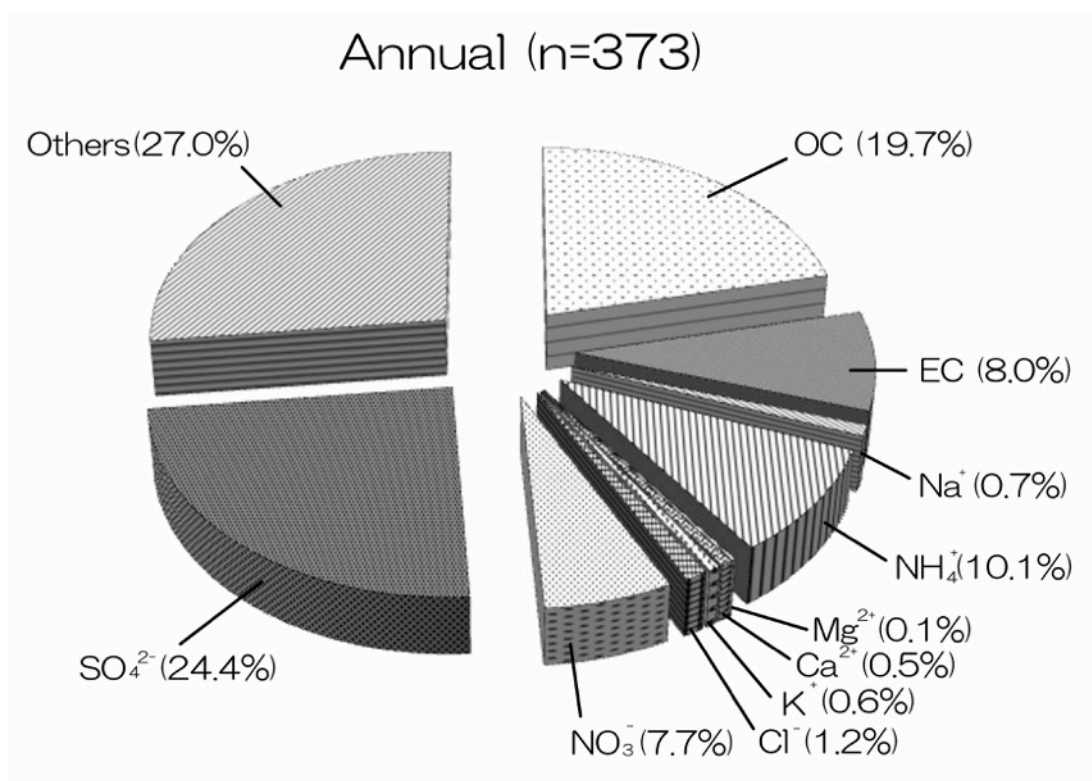


Fig.1 Relative abundances of individual chemical components accounting for PM_{2.5} mass concentration (n=373).

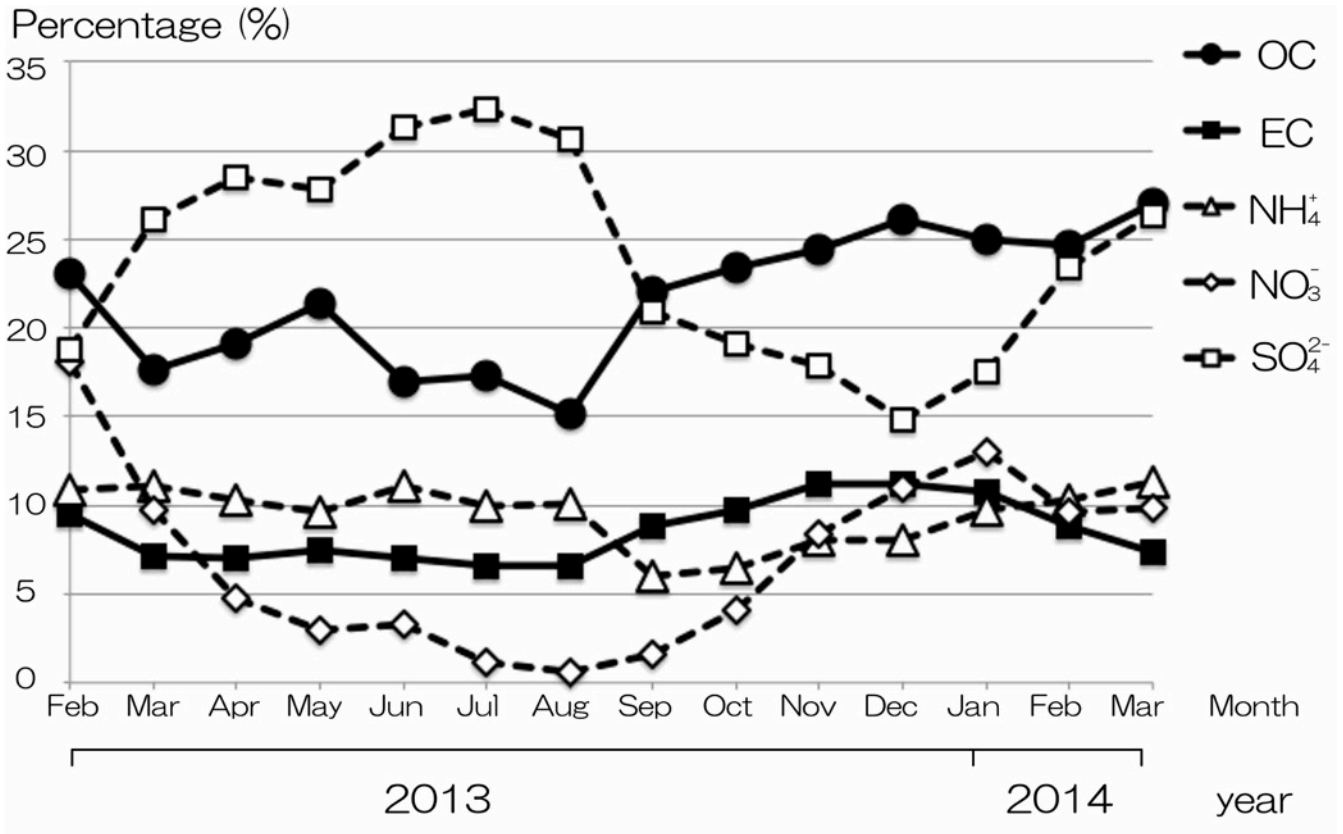


Fig.2 Monthly variation of dominating chemical components of PM_{2.5}.

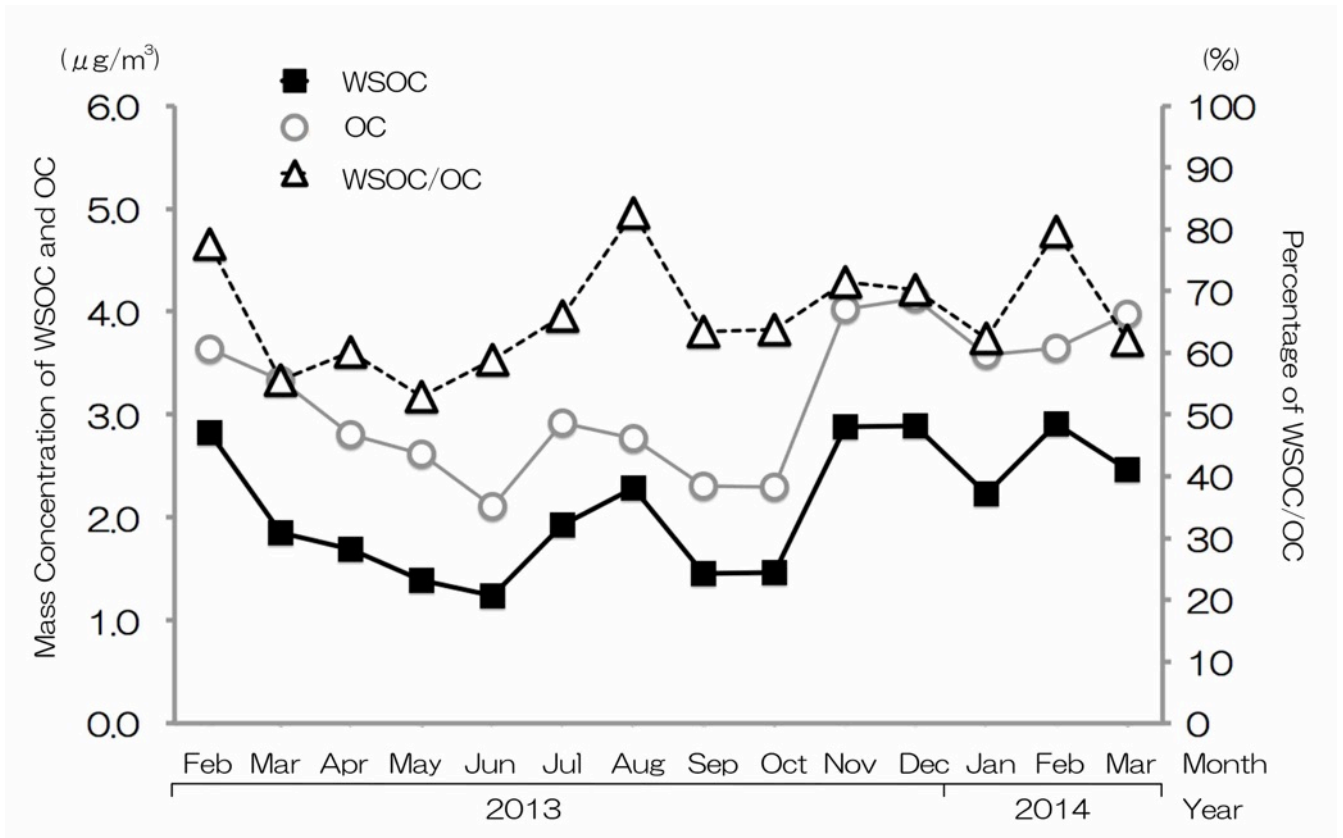


Fig.3 Temporal variations of OC and WSOC mass concentration and percentage of WSOC/OC.