

# 関東浮遊粒子状物質共同調査

内藤季和 横山新紀 石井克巳

## 1 はじめに

広域的な課題である浮遊粒子状物質（SPM）に対する取り組みの一環として、その汚染実態や発生源等を把握し対策に資するため、1981年度に一都三県公害防止協議会を母体とした、1都3県2市（東京都、神奈川県、千葉県、埼玉県、横浜市、川崎市）による「南関東浮遊粒子状物質合同調査」が開始された。その後、周辺県や政令指定都市を加えて拡大しつつ、2000年度からは母体を関東地方大気環境対策推進本部大気環境部会に移して調査を継続してきた。

その後、2003年のディーゼル車運行規制等により年々SPM濃度の減少が見られていることから、2008年度からはPM<sub>2.5</sub>と広範囲で濃度が高い二次粒子成分に注目して、それまでの夏季・冬季調査の体制をやめて、夏季調査のみを行うこととした。2010年度以降は関東地方大気環境対策推進連絡会を親組織とする浮遊粒子状物質調査会議として共同調査を行ってきている。ここでは2011年度の調査結果の概要を報告する。

## 2 調査方法

### 2.1 調査機関

1都9県7市（東京都、神奈川県、千葉県、埼玉県、群馬県、栃木県、茨城県、山梨県、長野県、静岡県、川崎市、横浜市、相模原市、千葉市、さいたま市、静岡市、浜松市）

### 2.2 調査期間

調査は次の5回に分けて行った。試料採取の開始時刻は午前10時を原則とし、2日間もしくは3日間の採取期間とした。

- ① 7月25日（月）～7月27日（水）
- ② 7月27日（水）～7月29日（金）
- ③ 7月29日（金）～8月1日（月）
- ④ 8月1日（月）～8月3日（水）
- ⑤ 8月3日（水）～8月5日（金）

### 2.3 調査地点

図1の一般環境の16地点で行った。

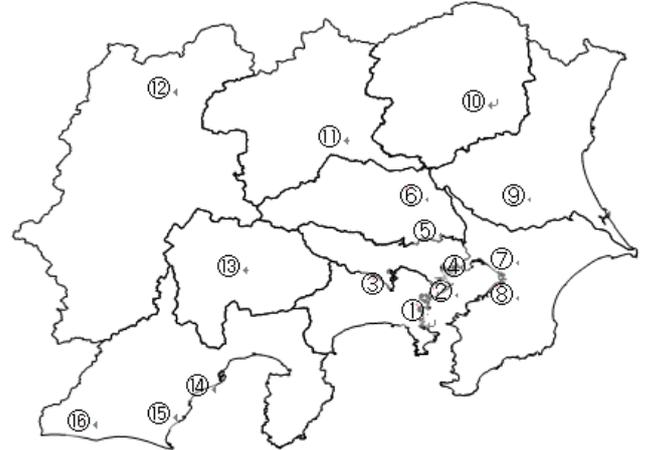


図1 調査地点（16地点）

- ①：横浜 ②：川崎 ③：相模原 ④：江東 ⑤：さいたま ⑥：加須 ⑦：千葉 ⑧：市原 ⑨：土浦 ⑩：宇都宮 ⑪：前橋 ⑫：長野 ⑬：甲府 ⑭：静岡 ⑮：島田 ⑯：浜松（下線は4段ろ紙法実施）

### 2.4 採取方法

東京ダイレック社製MCI サンプラーまたは、これと同等な採取装置により、PM<sub>2.5</sub>と2.5～10μmのPM（10-2.5）を採取した。試料捕集用は石英繊維ろ紙（PALL 2500QAT-UP）を使用した。11地点では同時にフィルターパック法（4段ろ紙法）によりエアロゾル成分とガス状成分の採取も行った。

### 2.5 分析方法

ろ紙試料は炭素成分（IMPROVE法により有機炭素：OCと元素炭素：EC）、水溶性成分（イオンクロマトグラフ法により8種のイオン及びTOC計により水溶性有機炭素成分：WSOC）と金属分析（ICP-MS法により31元素）を分析した。金属分析試料は、感度不足解消と省力化のため、採取した5期間をまとめて1試料とした。フィルターパック法についてはエアロゾル成分中のイオンとアンモニア、硝酸、塩化水素等のガス状成分を分析した。

### 3 調査結果

#### 3・1 PM2.5 濃度

PM2.5 濃度の平均値は9.7～23.7 (平均16.0)  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の範囲にあり、最も高濃度だったのは千葉で、次いで江東、相模原であった。最も低濃度だったのは長野であった。南関東と北関東甲信静を比較するとPM(10-2.5)濃度、PM2.5濃度のいずれも、全期間において南関東の方が高い濃度を示し、PM2.5濃度の差は $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。また、全ての地点でPM10に対するPM2.5の割合に大きな差はなく61～80%の範囲であった。2011年度が48～86%の範囲で沿岸部と内陸部で差が見られた点と異なる結果であった。

秤量値と分析成分との関係をマスクロージャーモデルによる検証を行ったところ、推定質量濃度が上回る試料が多く、高湿度下での採取の影響が考えられた。

#### 3・2 水溶性成分濃度

$\text{Na}^+$ と $\text{Mg}^{2+}$ は、沿岸部の千葉、市原、江東などが高く、期間①と期間⑤でやや高かった。 $\text{NH}_4^+$ は、期間②と期間④で比較的高くなる地点が多く、 $\text{NO}_3^-$ 濃度や $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度に対応したものと推測された。 $\text{K}^+$ も $\text{NH}_4^+$ と同じように期間②、期間④で比較的高くなっていた。 $\text{Ca}^{2+}$ は、東京湾岸地域で高く、降水量が多かった期間③と期間⑤でやや低くなる傾向がみられたが、浜松では期間②と期間③で高くなっていた。 $\text{Cl}^-$ は、気温が高いので全体的に濃度は上昇しなかった。 $\text{NO}_3^-$ は、期間②の川崎、横浜や相模原、市原など東京湾岸周辺と期間④の相模原で高く、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の存在が推測された。 $\text{SO}_4^{2-}$ は、期間⑤、期間①は全地点でやや低く、その他の期間では高くなり、地域的な特徴が見られた。期間②では、東京湾岸地域で高くなり、期間④は長野を除き全域で高くなったが、 $7\mu\text{g}/\text{m}^3$ が最高で例年のように $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることはなかった。

無機二次粒子 =  $[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NH}_4^+]$  と定義すると、ほとんどが $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NH}_4^+$ で占められていた。無機二次粒子と常時監視のオキシダント濃度(日中)との関係を調べたところ、ほとんど相関がなかった。

後方流跡線(CGER-METEX)での解析を行ったところ、比較的濃度が高い期間②は西日本を縦断する気塊が移流してきており、次いで高い期間④はほとんど移流がなく、近傍からの移流と考えられた。

#### 3・3 炭素成分濃度

PM2.5中の炭素成分の平均濃度は、OCが $1.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ECが $1.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、2010年度と比較すると、OCが低くなり、ECが高くなった。PM2.5に占めるOC含有率をみると、2010年度は南関東と北関東甲信静がそれぞれ18%及び25%であったが、2011年度は10%及び15%と明らかに下がっている。一方、EC含有率は地域差が少ないが、2010年度よりも2011年度が低くなる傾向は同じであった。

WSOCの結果から地点間の相関を計算したところ、同様な挙動をするグループ(横浜、川崎、相模原、江東、さいたま、加須、市原、土浦)と独自の挙動をするグループ(宇都宮、前橋、甲府、長野、静岡、島田、浜松)の二つに大別された。前年度は沿岸部と内陸部で分類されたが、今回は南関東と北関東甲信静に近い分類となった。

#### 3・4 金属成分濃度

5期間を1検体にしたため、期間別変動は不明である。Na、Mg、Ca、V、Mn、Fe、Niについては沿岸部が高い傾向にあり、内陸部で低い傾向であった。また、K、Ti、Cr、Co、Cu、As、Seについては南関東で高く、北関東甲信静で低い傾向があった。

#### 3・5 発生源寄与の推定

従来と同様に線形計画法で寄与率を推定した。発生源データとしては東京都微小粒子状物質検討会(2011年7月)のデータを引用した。寄与率の推定結果で不明分が30%を大きく超えることが多いことから、従来の無機成分だけでの二次粒子計算方法を見直して、WSOCの1.5倍を二次有機粒子として二次粒子に加算することとした。その結果、9%～21%ほど不明分の割合が低下することとなった。なお、金属成分の分析を5期間で1検体としたため、寄与率の計算結果は全期間平均の1つになる。結果を図2に示す。

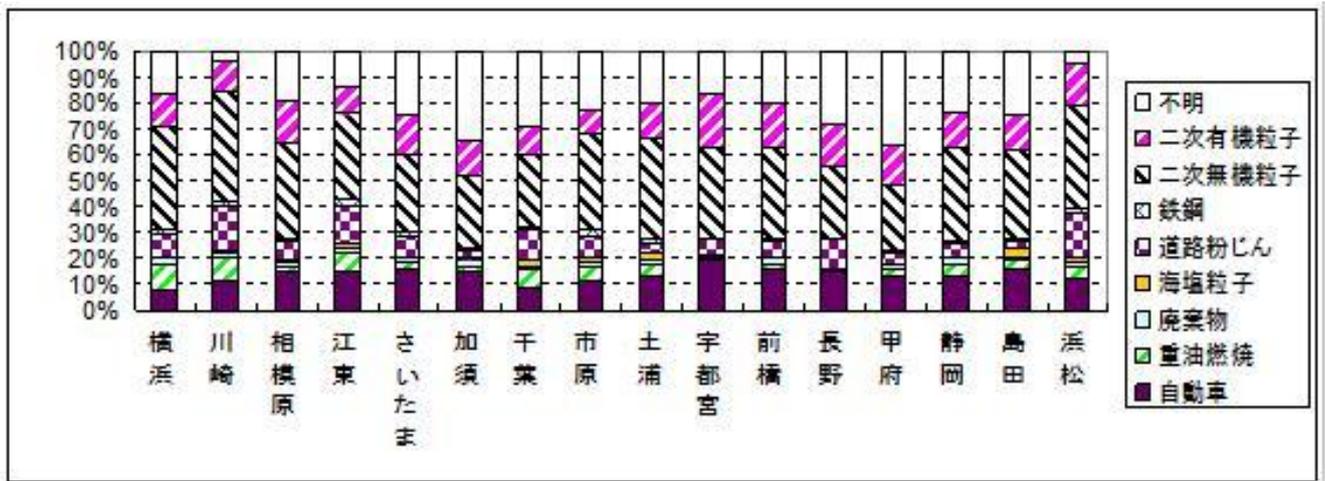


図2 発生源寄与率

### 3.6 フィルターパック法による結果

11自治体が参加した。図3に示すようにSO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は沿岸部で濃度が高かった。内陸部では粒子化率が大きく、SO<sub>2</sub>が内陸部へ移送される過程で粒子化が進行するものと考えられる。

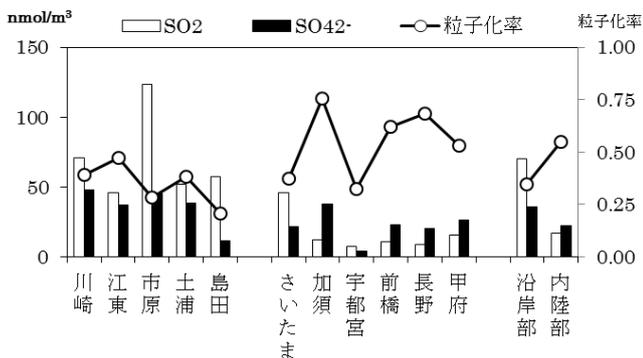


図3 SO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度および粒子化率の平均値

NO<sub>2</sub>濃度の高い地域で全硝酸(HNO<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の合計値)の濃度も高くなる傾向にあったが、NO<sub>2</sub>濃度の低い土浦や前橋でも全硝酸濃度が高くなる傾向にあった。また全硝酸濃度は光化学反応の影響を大きく受けるものと考えられるが、オキシダント濃度が低く、光化学反応が不活性と考えられる期間においてもNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度が高くなるケースが見られた。

HCl, Cl<sup>-</sup>は沿岸部で海塩の影響を受けて高くなっていたと考えられる。2011年度の調査期間においてはクロロリンロスの割合が小さく、光化学反応が活性化しなかったことが要因として考えられる。

### 4 今後の課題

#### 4.1 無機元素の成分分析について

低濃度の試料についてはブランクの影響から分析感度が不足するおそれがあり、今回のように複数の試料をまとめて分析することは有効であり、方法論として検討する必要がある。

#### 4.2 夏季の硝酸イオンの生成メカニズムについて

夏季は気温が高いため粒子状硝酸はほとんど無いが、今回いくつかの試料で冬季なみの濃度が観測されている。降雨との関係が考えられ、他の報告でも見られることからメカニズムの解明が望まれる。

#### 4.3 夏季以外の成分分析結果の検討等について

常時監視の成分測定については年4回実施されることとなったことから、これまでの夏季調査だけでなく、今後は大陸からの越境汚染の影響がある春季や、地域によりバイオマス燃焼の影響を受ける秋季についての解析が可能となる。また、自動濃度測定機により、調査域内において発生した高濃度日についても広域的な解析が可能となる。高濃度日の発生状況や夏季以外のPM<sub>2.5</sub>の実態把握に向けて、解析項目やその手法について、整理を図る必要があると思われる。

#### 4.4 精度管理について

従来は分析項目ごとに1機関で分析していたが、常時監視に位置付けられたことにより、各自治体ごとに異なる分析機関によって測定されるようになった。このため、精度管理について検討する必要がある。