

PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明

(国立環境研究所Ⅱ型共同研究)

石井克巳 市川有二郎 大橋英明

1 はじめに

広域的な影響が考えられる大気汚染物質については、共通の評価指標で全国的な比較検討を行うことが重要であることから、国立環境研究所と地方環境研究所によるⅡ型共同研究(研究開始当初はC型研究)が継続的に実施されてきた。千葉県環境研究センターにおいても、光化学オキシダントを対象とした第3期研究(2007～2009年度)、PM2.5と光化学オキシダントを対象とした第4期研究(2010～2012年度)に参加し、一定の成果を得てきた。2013年度からはPM2.5にターゲットを絞った第5期研究(2013～2015年度)が開始されることとなり、千葉県環境研究センターからも引き続き参加することを表明した。

本共同研究は以下の5つのサブグループが設定されて、参加者はいずれかのグループに属して活動を行うこととしている。

- ①高濃度汚染時のPM2.5観測とデータベース化
- ②レセプターモデルによる発生源種別寄与評価
- ③化学輸送モデルによる地域別寄与評価
- ④季別測定データと長期平均値の関係解析
- ⑤PM2.5に関する他の測定項目や手法による汚染機構解明

本稿では当センターで参加したサブグループ①に関して2013年度の検討事項を報告する。

2 検討事項

2・1 サブグループにおける検討

- (1)グループ活動の方針決定
- (2)高濃度時の定義、予測、判断方法と高濃度予測時の一斉採取情報の伝達法
- (3)試料採取方法の方針

2・2 千葉県環境研究センターにおける検討

(1)測定地点、測定方法の検討

(2)測定に用いるフィルターの検討

(a)無機成分のブランク

PM2.5質量濃度測定及び無機成分分析用のフィルターとしては、天秤での秤量操作に適したサポートリング付きPTFEを通常使用するが、今回は自動測定機で質量濃度を代用して秤量作業を省略し、サポートリング付きに比べて廉価なサポートリング無しPTFEフィルターを使用することを想定する。また、時間分解能を高めた分析値を得るために常時監視自動測定機のテープ試料(最高時間分解能で1時間単位の試料)の使用も合わせて検討するため、エネルギー分散型蛍光X線分析装置(PANalytical Epsilon5)を用い、表1に示した条件で主な無機成分のブランクを確認した。

表1 蛍光X線分析装置測定条件

元素	二次ターゲット	測定時間(秒)
Si,K	CaF ₂	600
Ca,Ti,V,Cr	Fe	600
Mn,Fe,Ni,Cu,Zn	Ge	600
Pb	Zr	1200

(b)テープ試料の裏移り

常時監視自動測定機のテープを成分分析に使用する場合、試料捕集後にロール状に巻き取られる際に捕捉された試料が重なったテープ面に裏移りすることが問題となる。この裏移りする程度について千葉県環境研究センター敷地内の市原岩崎西局に設置された自動測定機(HORIBA APDA-375A:環境省設置)について、テープ上に捕集された試料及び巻き取り時に重なったテープ面のイオン成分を測定することで確認した。フィルター試料は3h分のスポ

ットを切り取り、100 μ lのエタノールで親水処理後、10ml 純水で 30 分超音波抽出して IC（東ソー IC-2010）分析を行った。

(c)大気汚染予測システムと測定地点実測値との比較：

表 2 の条件で 2013 年 12 月から 2014 年 2 月の PM2.5 データについて比較検討した。なお、SPRINTARS については予測濃度が値ではなく「多い」「少ない」等の表記法となっているため、相当濃度を仮定して比較を行った。

表 2 大気汚染予測システムと測定地点実測値との比較

大気汚染予測システム	SPRINTARS		VENUS
予測期間	翌日	週間	翌日
予測頻度	6h毎	1日	1h毎
対象予測エリア	首都圏		関東の中から実測地点を拾い読む
測定地点実測値	市原岩崎西		
実測値との比較法	実測値6h平均と比較	実測値24h平均と比較	6,12,18,24時に前後の1hを加えた各3h平均値

3 結果

3・1 サブグループにおける検討

2014 年 2 月に開催されたグループ会議で以下の内容で方針が示された。

(1) グループ活動の方針

大気汚染予測システム、全国の常時監視データ等に基づき、高濃度汚染の発生が予想される期間に、グループメンバーは PM2.5 の試料採取を実施し、得られた試料の成分分析を行って全国規模レベルでデータベース化する。

(2) 高濃度時の定義、予測、判断方法と高濃度予測時の一斉採取情報の伝達法

図 1 に示したフローで実施することとした。終了時も同様の

フローで連絡が行われる。なお、試料採取についてはメンバーの可能な範囲での対応で可としている。また、グループ全体の採取とは別に、地域ごとで独自判断して採取してもよい。グループでの試料採取開始の判断基準については、越境汚染が重視されているため、首都圏の地域的な高濃度現象については図 1 のフローだけでは対応しきれないケースも想定されるので、独自の採取準備も必要と思われる。

(3) 試料採取方法の方針

試料採取においては、常時監視による四季ごと 2 週間の 24 時間採取成分分析よりも時間分解能を上げて、より詳細な高濃度イベントを把握することを目標とする。具体的には、フィルター法は 6 時間採取、常時監視自動測定機のテープ試料の利用(最高時間分解能で 1 時間単位の試料)を検討する。

3・2 千葉県環境研究センターにおける検討

(1) 測定地点、測定方法の検討

サブグループにおける調査内容決定を受けて検討した結果、以下の内容で対応することとした。

- ・測定地点：千葉県環境研究センター屋上
- ・試料採取：FRM2025i 2 台（フィルター：サポートリング無し PTFE と石英）、6～12 時間採取
- 四季ごとの常時監視成分分析試料採取時に FRM2025i を使用する場合は、代わりに FRM2000 を 2 台使用
- ・質量濃度：市原岩崎西局自動測定機（HORIBA APDA-375A）で代用

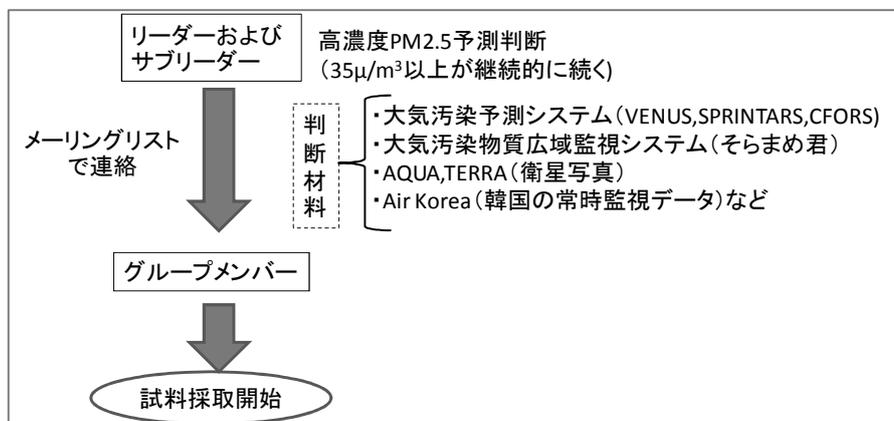


図 1 PM2.5 高濃度時におけるグループ一斉試料採取

表3 PTFE フィルター類の無機元素ブランク確認

フィルター	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
Pall社 TEFLO (サポートリング付き)	5.2	nd	2.0	1.6	nd	1.4	2.5	11.9	0.7	4.1	2.8	4.3
Pall社 Zefluor (サポートリング無し)	9.4	nd	9.5	35.1	nd	2.5	2.3	22.7	0.5	27.3	34.2	10.3
住友電工ファインポリ マー社 POREFLON (サポートリング無し)	4.7	nd	2.4	14.8	nd	2.0	2.9	13.4	0.9	6.9	5.5	6.0
HORIBA社 TFH-01 (自動測定機テープ)	1.8	nd	28.4	937.1	nd	1.9	2.6	12.9	0.8	5.2	3.4	4.1

(濃度: [ng/m³] 24m³採取換算)

表4 テープ試料裏移りの確認
(抽出液濃度, 6検体)

抽出液	①	②	③
SO ₄ ²⁻ 濃度	1.1~3.6	0.011~0.018	0.014~0.027
NH ₄ ⁺ 濃度	0.52~1.6	0.005~0.008	0.004~0.010

(単位: mg/L) ①: 試料スポット(3h分)

②: 試料スポットと重なり合う部分(3h相当分)

③: 試料スポットと全く重なり合わない部分(3h相当分)

・成分分析

①無機 PTFE フィルター:

蛍光 X 線, ICP/MS

自動測定機のテープ試料の利用も検討

②イオン 石英フィルター: IC

③炭素 石英フィルター: 熱分離・光学補正式炭素分析計

(2)測定に用いるフィルターの検討

(a) 無機成分のブランク

蛍光 X 線分析装置による主な無機成分について分析した結果を表 3 に示す。分析値は 2~4 検体の平均値となっている。Ti 等ブランクの高い元素もあるが、サポートリング付き PTFE と概ね同等レベルの元素も多いことから、成分分析に利用できると考えられた。ただし、微量元素については蛍光 X 線では測定できなかった。

(b) テープ試料の裏移り

アニオン、カチオンで最大濃度を示す SO₄²⁻ と NH₄⁺の結果を表 4 に示す。なお、捕集されている PM2.5 濃度は 20~40 μg/m³程度であった。

①に比べて②③は 2桁レベルが低く、②③間でほとんど差もないことから、このテープ試料について裏移りの影響はほとんどないことが確認された。

(c) 大気汚染予測システムと測定地点実測値との比較:

予測については相当濃度を仮定しており、比較法も独自に設定しているため厳密な評価はできないが、予測が合わない場合は過小評価のケース(測定見逃しにつながる)が多いことが、両予測システムにおいて共通していた。また、局所的(県、関東地域レベル)な高濃度事例や、比較適短時間の高濃度現象と予測が合わないケースも散見された。このことから試料採取見逃しを回避するための対策を考える必要があると思われた。

4 今後の課題

2013 年 3 月以降既に一斉試料採取が実施されており、2014 年度は本格的に試料採取が行われる予定となっている。今後高濃度事例を出来るだけ捕捉して有効なデータベースを構築していくためには、地域的な高濃度現象における試料採取の判断(特に関東地域で見られる夏季の光化学反応、初冬季の大気安定化による高濃度現象)、予測されず高濃度になった場合の二次的対応、無機元素の微量物質の分析(ICP-MS 分析スキル向上、コンタミ防止、労力の削減)等検討して備えておく必要がある。