

[ノート]

兵庫県姫路市における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定 (1) - 成分濃度の季節変動 -

常友 大資¹ , 中坪 良平¹ , 平木 隆年¹ ,
島 正之² , 余田 佳子² , 齊藤勝美^{2,3}

¹ 兵庫県環境研究センター 大気環境科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

² 兵庫医科大学 公衆衛生学 (〒663-8501 西宮市武庫川町 1-1)

³ 環境計測株式会社 (〒612-8419 京都市伏見区竹田北三ツ杭町 84)

Parallel measurement of atmospheric particulate and gases in Himeji, Hyogo (1) - Season variation of components -

Daisuke TSUNETOMO¹, Ryouhei NAKATSUBO¹, Takatoshi HIRAKI¹,
Masayuki SHIMA², Yoshiko YODA² and Katsumi SAITOH^{2,3}

¹ Atmospheric Environmental Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,

3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

² Department of Public Health, Hyogo College of Medicine,

1-1, Mukogawa-cho, Nishinomiya, Hyogo 663-8501, Japan

³ Eco Analysis Corporation,

84, Takeda-kita Mitsugui-cho, Fushimi-ku, Kyoto, Kyoto 612-8419, Japan

兵庫県における PM_{2.5} 濃度の変動要因に関する情報を得ることを目的とし、2010年7月から2011年5月までの1年間4季節、兵庫県姫路市において粒子状物質 (PM_{10<}, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}) 及びガス状物質 (HCl, HNO₃, SO₂, NH₃, HONO) の測定を各季20日間実施した。また、粒子状物質については質量濃度及び主要成分 (炭素成分, イオン成分, 無機元素成分) の分析を行った。その結果、PM_{2.5} 中の主要成分の割合は、全期間において SO₄²⁻ が最も高く、次いで OC が高かった。SO₄²⁻ の濃度変動が大きいのに対し、OC の濃度変動は小さく、PM_{2.5} 質量濃度の高濃度時には SO₄²⁻ が大半を占めるが、低濃度時には OC が大半を占めていた。また、PM_{2.5} 成分濃度の OC, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺ 及び大気中総イオン濃度の T-SO₄²⁻, T-NO₃⁻, T-NH₄⁺ は全期間において PM_{2.5} 質量濃度と相関が高く、通年で PM_{2.5} 質量濃度の支配要因になっていると考えられた。

はじめに

平成21年9月9日、環境省は空気動力学径が2.5 μmより大きい粒径の粒子を50%の割合で除去した大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}, 以下同様に粒径の差

異によって粒子状物質をPM_{10<}, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}に分類する) の環境基準を告示し、1年平均値が15 μg/m³以下であり、かつ、1日平均値が35 μg/m³以下であることとしている¹⁾。また、測定方法を濾過捕集による質量濃度測定方法 (濾過捕集法) 又は

この方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られると認められる自動測定機による方法（自動測定法）としている。

現在、大気汚染防止法に基づき地方自治体による常時監視体制の整備が進められているところであるが、これまでに環境省等が実施したPM_{2.5}の測定結果²⁾より、我が国の都市部におけるPM_{2.5}の質量濃度は全国的に環境基準を上回ると予想されている。

PM_{2.5}の低減対策を検討する上では、質量濃度だけでなく成分濃度の把握が重要であり、そのためには濾過捕集法によるPM_{2.5}の測定が必要である。濾過捕集法によるPM_{2.5}質量濃度と成分濃度の測定に関する日本国内での報告例は、名古屋市での測定³⁾や、埼玉県での測定⁴⁾⁵⁾、環境省の調査報告²⁾等があるが、未だ少ないのが現状である。

当センターにおいても、中坪ら⁶⁾⁷⁾⁸⁾がPM_{2.5}と同時にPM_{10-2.5}の質量濃度及び主要成分濃度を2週間程度の平均濃度で把握することを目的とした兵庫県（神戸市須磨区、芦屋市、姫路市）におけるモニタリング調査について報告してきたが、PM_{2.5}の質量濃度及び主要成分濃度の日平均値を通年で季節別に測定した報告はなかった。

また、熊谷ら⁹⁾は、関東平野内陸部では光化学反応に起因すると推察される二次生成粒子の濃度増加によって微小粒子濃度が増加することを報告しており、PM_{2.5}の高濃度要因や発生源を把握する上では、質量濃度や主要成分濃度だけでなく、二次生成粒子の前駆ガス状物質の把握も重要となる。

本報告では、兵庫県姫路市においてPM_{2.5}をはじめとする粒子状物質と同時にガス状物質を測定し、PM_{2.5}質量濃度の高濃度及び低濃度時の主要成分を把握すると共に、PM_{2.5}の濃度変動要因を考察した。

方 法

2.1 測定地点及び期間

測定は、兵庫県の姫路市飾磨市民センター屋上（北緯34.80度、東経134.68度、地上高約30m）で、夏季（2010年7月30日～8月18日）、秋季（同年10月21日～11月9日）、冬季（2011年1月11日～30日）、春季（同年5月10日～29日）において、夏季のみ午前9時30分から翌午前9時30分まで、夏季以外は午前10時00分から翌午前10時00分までの24時間周期で実施した。

2.2 試料の採取方法

粒子状物質は、東京ダイレック社製マルチノズルカスケードインパクトを装着したNILUフォルダ及び10ライングローバルサンブラ（マスフローコントローラー付、フィルタ別に2台使用）を用いて、流速10.0L/minで、PM_{10<}、PM_{10-2.5}、PM_{2.5}に分級し、捕集した。

フィルタは、47mm 及び47×20mm のPTFEフィルタ（PALL社製サポートリング付Teflo）及び石英繊維フィルタ（PALL社製2500QAT-UP）を使用した。

ガス状物質は、フィルタパック法（5段ろ紙）により粒子状物質を捕集するPTFEフィルタの後段に連結することで、HCl、HNO₃、SO₂、NH₃、HONOを捕集した。

2.3 質量濃度及び成分濃度の測定方法

捕集前後のPTFEフィルタは、環境省が定める標準測定法¹⁰⁾であるフィルタ法に準じ、相対湿度約35%に調整したデシケーターに24時間以上静置した後、温度21.5±1.5℃、相対湿度35±5%に調整した秤量室内にて、Sartorius社製ウルトラマイクロ天秤SE2-F（秤量下限0.1µg）を用いて秤量した。

炭素成分（有機炭素OC、元素炭素EC）は、熱分離光学補正法（IMPROVE法）により、Sunset Laboratory社製カーボンアナライザーを用いて分析した。

イオン成分（Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺）は、イオンクロマトグラフ法により、DIONEX社製ICS-2100を用いて分析した。

無機元素成分（Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Sb、Pb）は、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法）によりThermo社製Xシリーズ2を用いて分析した。

結果および考察

3.1 質量濃度の測定結果

Fig.1に、粒子状物質質量濃度（日平均）の推移を粒径別に示し、Table 1に、粒子状物質質量濃度（日平均）の平均値、最大値及び最小値を粒径別、期間別に示した。全期間における平均値は、PM_{2.5}が最も高く17.0µg/m³、次いでPM_{10-2.5}が10.3µg/m³、PM_{10<}が7.6µg/m³となった。日平均値が最大を示したのは、全粒径において、春季の神戸において黄砂が観測された2011年5月13日であり¹¹⁾、PM_{10-2.5}が最も高く64.7µg/m³、次いでPM_{2.5}が49.8µg/m³、

PM_{10<}が28.0 μg/m³となった。

黄砂観測日を除くと、全期間においてPM_{2.5}の濃度変動が最も大きく、大気中の全粒子状物質の濃度変動に及ぼす影響が大きかった。また、PM_{2.5}が高濃度を示した場合でも他の粒径が高濃度を示すとは限らず、粒径毎に濃度変動の要因が異なる可能性が示唆された。

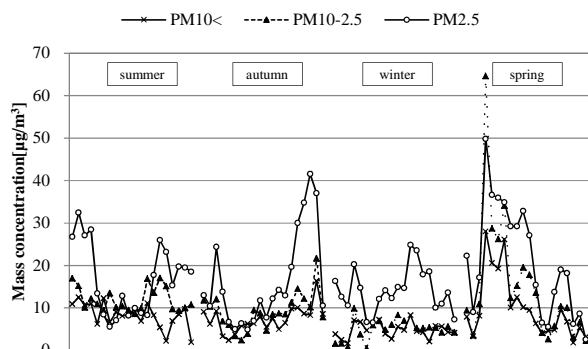


Fig.1 Variations of daily mean mass concentration of particulate

Table 1 Daily mean, maximum, minimum mass concentration of particulate

	Mean			Max.			Min.		
	PM _{10<}	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}	PM _{10<}	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}	PM _{10<}	PM _{10-2.5}	PM _{2.5}
summer	8.3	12.0	16.9	12.5	17.1	32.4	1.9	8.6	5.6
autumn	7.3	9.2	16.2	16.4	21.7	41.6	2.4	2.4	4.9
winter	4.7	4.9	14.1	8.3	9.9	24.8	1.7	0.4	6.6
spring	10.1	15.1	21.0	28.0	64.7	49.8	1.8	2.3	2.6
spring*	9.2	12.4	19.5	26.1	34.1	36.6	1.8	2.3	2.6
all seasons	7.6	10.3	17.0	28.0	64.7	49.8	1.7	0.4	2.6

spring excludes observational day of yellow sand.

3.2 PM_{2.5}成分濃度の測定結果

Fig.2に、PM_{2.5}成分濃度の日平均値の積み上げグラフを期間別に示し、各期間における各成分の平均割合を円グラフで示した。全期間において、炭素成分及びイオン成分がPM_{2.5}質量濃度の大半を占

めており、SO₄²⁻の割合が最も高く、次いでOCの割合が高かった。また、SO₄²⁻の濃度変動が大きいのに対し、OCの濃度変動は小さく、PM_{2.5}質量濃度の高濃度時にはSO₄²⁻が大半を占める一方で、低濃度時にはOCが大半を占めていた。

夏季においては、SO₄²⁻の割合が平均で28.8%を占め、全期間を通じて最も高かった。一方、冬季においては、半揮発性のNO₃⁻の割合が高くなり、平均で11.3%を占め、全期間を通じて最も高かった。日平均値が最大を示した黄砂観測日においては、炭素成分、イオン成分及び無機元素成分の割合の合計が32.8%と低く、黄砂に含まれるPM_{2.5}の主要成分はこれら以外の成分であることが示唆された。

3.3 PM_{2.5}質量濃度と他成分の相関

Table 2に、PM_{2.5}質量濃度と(1)PM_{2.5}成分濃度及び(2)ガス状物質濃度、(3)大気中総イオン濃度(全粒径の粒子状物質中のイオン成分とガス状物質濃度の合計)との相関係数を示した。

(1)PM_{2.5}成分濃度については、OC及びK⁺が全期間において0.8以上、SO₄²⁻及びNH₄⁺が春季以外において0.9以上、春季についても黄砂観測日を除くと0.8以上となることから、これらは通年でPM_{2.5}質量濃度の支配要因になっていると考えられた。

(2)ガス状物質濃度については、HNO₃が冬季及び春季で0.8未満、SO₂が夏季で、NH₃が全期間で0.7未満であることから、これらは季節によってはPM_{2.5}質量濃度の支配要因になっていないと考えられた。

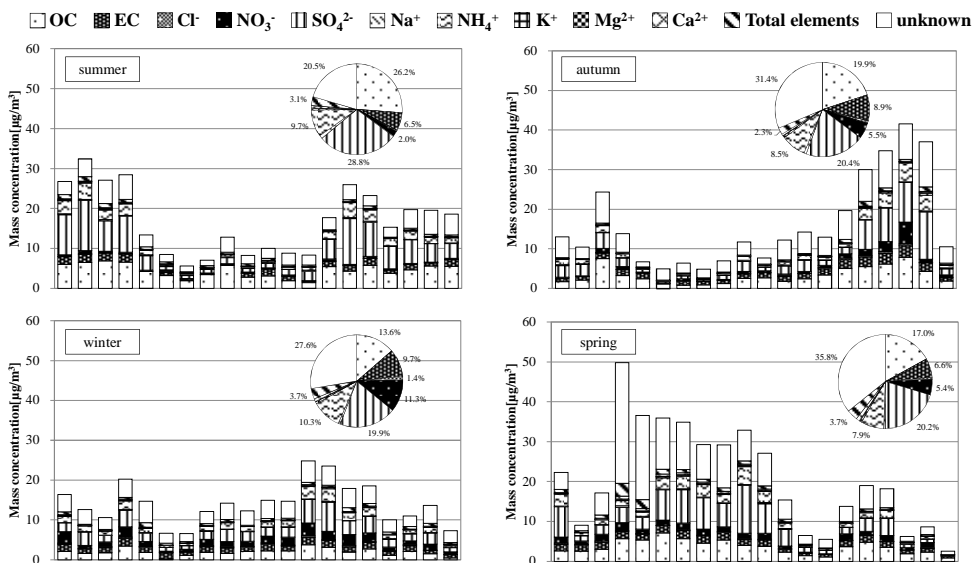


Fig.2 Variations of daily mean component concentration of PM_{2.5}

Table 2 Coefficient of correlation between mass concentration of PM_{2.5} and component concentration of PM_{2.5}, gas concentration, total concentration of atmospheric ion

	(1) Component concentration of PM _{2.5}										(2) Gas concentration					(3) Total concentration of atmospheric ion			
	OC	EC	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	HCl	HNO ₃	SO ₂	NH ₃	HONO	T-Cl ⁻	T-NO ₃ ⁻	T-SO ₄ ²⁻	T-NH ₄ ⁺
summer	0.85	0.77	<i>-0.50</i>	<i>0.51</i>	0.95	<i>0.23</i>	0.95	0.88	0.65	<i>0.23</i>	0.71	0.86	<i>0.54</i>	<i>0.48</i>	-	<i>-0.44</i>	0.95	0.84	0.93
autumn	0.87	0.87	0.65	0.80	0.95	<i>0.21</i>	0.97	0.89	<i>0.55</i>	0.77	0.66	0.86	0.88	<i>0.50</i>	0.84	<i>-0.16</i>	0.99	0.93	0.95
winter	0.92	0.68	0.63	0.88	0.92	<i>0.19</i>	0.96	0.87	0.88	0.65	0.61	<i>0.56</i>	0.71	<i>0.11</i>	<i>0.50</i>	<i>-0.03</i>	0.85	0.85	0.85
spring	0.88	0.74	<i>0.35</i>	0.72	0.69	0.85	0.66	0.93	0.94	0.96	<i>0.41</i>	<i>0.27</i>	0.72	0.65	<i>0.42</i>	0.76	0.89	0.78	0.85
spring*	0.89	0.78	<i>0.24</i>	0.66	0.82	0.79	0.81	0.95	0.92	0.95	<i>0.43</i>	<i>0.39</i>	0.70	<i>0.55</i>	<i>0.47</i>	0.64	0.86	0.81	0.88

1 "Italic" means "p > 0.01", others mean "p < 0.01". 2 "-" means "unmeasured".

3 "T" means "Total".

4 "spring*" excludes observational day of yellow sand.

(3)大気中総イオン濃度については、全硝酸成分T-NO₃⁻及び全アンモニア成分T-NH₄⁺が全期間で0.8以上、全硫酸成分T-SO₄²⁻が全期間で0.7以上であることから、これらは通年でPM_{2.5}質量濃度の支配要因になっていると考えられた。

PM_{2.5}の主要成分であるSO₄²⁻及びNH₄⁺は、捕集した大半がPM_{2.5}で構成されているが、粒子と同等以上にガスとして捕集されていることが示唆された。

結 論

3.4 粒子化率

Fig.3に、大気中総イオン濃度に占める粒子状物質の成分濃度の割合を粒子化率とし、捕集した全イオン成分における粒子が占める平均割合を粒径別、期間別に示した。

Cl⁻については、春季を除いて粒子化率が0.5以上であり、そのうちの大半がPM_{10<}及びPM_{10-2.5}の粗大粒子で占めていた。また、半揮発性のCl⁻は夏季及び春季よりも秋季及び冬季の方が粒子化率が高かった。PM_{2.5}については、冬季が最も高く、夏季が最も低かった。

NO₃⁻については、全期間を通じて粒子化率が0.6以上であり、冬季のみPM_{2.5}が大半を占める一方で、冬季以外については、粗大粒子の割合が大きかった。また、Cl⁻同様、半揮発性のNO₃⁻は夏季よりも冬季の方が粒子化率が高かった。PM_{2.5}については、冬季が最も高く、夏季が最も低かった。

SO₄²⁻については、秋季を除いて粒子化率が0.5未満であった。また、全期間で大半をPM_{2.5}が占めていた。

NH₄⁺については、冬季を除いて粒子化率が0.4未満であった。また、SO₄²⁻同様、全期間で大半をPM_{2.5}が占めていた。

2010年7月から2011年5月までの1年間4季節、姫路市において粒子状物質 (PM_{10<}, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}) 及びガス状物質 (HCl, HNO₃, SO₂, NH₃, HONO) の測定を行った。粒子状物質については、質量濃度及び主要成分 (炭素成分、イオン成分、無機元素成分) の分析を行い、以下の結果を得た。

全期間における粒子状物質質量濃度の平均値は、PM_{2.5}が17.0 µg/m³, PM_{10-2.5}が10.3 µg/m³, PM_{10<}が7.6 µg/m³であった。また、PM_{2.5}質量濃度が高濃度を示した場合でも他の粒径が高濃度を示すとは限らず、粒径毎に濃度変動の要因が異なる可能性が示唆された。

PM_{2.5}中の主要成分の割合は、炭素成分とイオン成分が大半を占め、全期間で60%以上であり、SO₄²⁻が最も高く、次いでOCが高かった。また、SO₄²⁻の濃度変動が大きいのに対し、OCの濃度変動は小さく、PM_{2.5}質量濃度の高濃度時にはSO₄²⁻が大半を占める一方で、低濃度時にはOCが大半を占めていた。

PM_{2.5}成分濃度のOC, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺及び大気中総イオン濃度のT-SO₄²⁻, T-NO₃⁻, T-NH₄⁺は全期間でPM_{2.5}質量濃度と相関が高く、通年でPM_{2.5}質量濃度の支配要因になっていると考えられた。

謝 辞

本研究は環境省・環境研究総合推進費 (課題番号: C-1005) の支援を受けて実施した。

文 献

1) 環境省: 微小粒子状物質に係る環境基準について (告示) (2009)

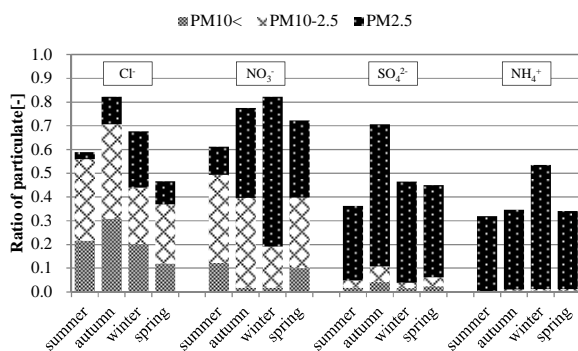


Fig.3 Ratio of particulate for each component

- 2) 環境省：微小粒子状物質曝露影響調査報告書 (2007)
- 3) 中島寛則, 酒井哲男, 北瀬勝, 山神真紀子：名古屋市におけるPM_{2.5}濃度の成分濃度と発生源寄与率について, 名古屋市環境科学研究所報, 32, 13-17 (2002)
- 4) 米持真一, 梅沢夏実, 磯部充久, 松本利恵, 深井順子, 城裕樹, 関根健司, 相沢和哉：マルチノズルカスケードインパクター(MCI)サンプラーを用いた近年の道路沿道と一般環境における粒子状物質(PM_{2.5}及びPM_{2.5-10})の比較, 大気環境学会誌, 44, 211-221 (2009)
- 5) 米持真一, 梅沢夏実, 松本利恵：埼玉県北部のPM_{2.5}濃度と化学組成の5年間の観測結果, 大気環境学会誌, 42, 129-142 (2007)
- 6) 中坪良平, 吉村陽, 池澤正, 平木隆年：兵庫県におけるPM_{2.5}汚染の実態把握調査(1), 兵庫県立健康環境科学研究所センター紀要, 5, 117-122 (2008)
- 7) 中坪良平, 平木隆年：兵庫県におけるPM_{2.5}汚染の実態把握調査(2), 財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要, 1, 37-44 (2009)
- 8) 中坪良平, 常友大資, 平木隆年：兵庫県におけるPM_{2.5}汚染の実態把握調査(3), 財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要, 2, 8-12 (2010)
- 9) 熊谷貴美代, 田子博, 飯島明宏, 小澤邦壽, 坂本和彦：群馬県平野部および山岳部における微小粒子状物質の季節特性, 大気環境学会誌, 45, 10-20 (2010)
- 10) 中央環境審議会大気環境部会：微小粒子状物質測定法専門委員会報告 (2009)
- 11) 気象庁：2011年黄砂観測日および観測地点の表(速報値),
<http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_table_2011.html (参照2011.12.16)>

of the particle matter. As a result, SO₄²⁻ showed the highest portion of PM_{2.5} components in the whole period, subsequently OC showed high portion. A possibility was suggested that PM_{2.5} component concentrations of OC, SO₄²⁻, NH₄⁺, K⁺ and the total concentrations of T-SO₄²⁻, T-NO₃⁻, T-NH₄⁺ were predominant factors of PM_{2.5} mass concentration through a whole year.

Abstract

We carried out the measurement of the particle matter (PM_{10<}, PM_{10-2.5}, PM_{2.5}) and the gaseous substance (HCl, HNO₃, SO₂, NH₃, HONO) for all seasons in Himeji city, Hyogo prefecture to determine the variation factor of PM_{2.5} concentration. And, we analyzed mass concentration and major components (carbon component, ion component, elemental component)