

2013 年度の PM_{2.5} 高濃度日における成分分析結果

山神 真紀子, 久恒 邦裕, 池盛 文数, 中島 寛則

Analysis of PM_{2.5} Episodes of Fiscal Year 2013

Makiko Yamagami, Kunihiro Hisatsune, Fumikazu Ikemori, Hironori Nakashima

名古屋市の常時監視測定局の一般環境局で 2 局以上 PM_{2.5} の日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日を高濃度日とし、高濃度日における PM_{2.5} の成分分析調査を行った。その結果、高濃度日における PM_{2.5} の成分組成は、5 月から 9 月までの前半と、11 月から 3 月までの後半で傾向が異なることが分かった。PMF 法による発生源寄与率の推定でも、同様の傾向を示し、前半の時期は石炭燃焼と重油燃焼、自動車排出粒子が主な発生源となっていた。一方、後半は石炭燃焼、二次生成硝酸塩、自動車排出粒子、廃棄物燃焼が主な発生源となっていた。

はじめに

名古屋市では、2013 年度において常時監視測定局で微小粒子状物質 (PM_{2.5}) を測定した 13 局 (一般環境大気測定局 7 局、自動車排出ガス測定局 6 局) すべてで PM_{2.5} の環境基準を超過した。そのうち、年平均値の環境基準 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた測定局は 11 局、日平均値の環境基準 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ はすべての測定局で超過した¹⁾。

PM_{2.5} の発生源は多種多様で、生成機構も複雑であるため、自動測定機による PM_{2.5} の質量濃度測定だけでは高濃度要因はわからない。PM_{2.5} の成分分析調査は、環境省の「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン²⁾」に基づき、1 季節 14 日間、四季にわたって行われているが、この期間以外に高濃度となった場合には PM_{2.5} の成分濃度データは得られない。

そこで、国立環境研究所と地方環境研究所との II 型共同研究「PM_{2.5} 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」において、高濃度予測情報を共有し、環境科学調査センター 1 地点において PM_{2.5} の成分分析のためのフィルター採取を行った。実際に常時監視測定局で複数の一般局で日平均値が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた場合を高濃度日とし、高濃度日における PM_{2.5} の成分分析を行ったのでその結果を報告する。

方法

1 調査期間

本調査は 2013 年度の 1 年間を対象とした。PM_{2.5} 採取後ただちに検体を保存するため、月曜から金曜に採取が終了する週 5 検体採取を基本とした。ただし、II 型共同研究の高濃度予測情報が出た場合は、それ以外の日も採取を行った。

2 調査地点

名古屋市環境科学調査センター (名古屋市南区豊田) 4 階建て屋上で PM_{2.5} の採取を行った。

3 測定項目および分析条件

測定項目および分析条件は、環境省のガイドライン²⁾に基づいて行った。PM_{2.5} 採取装置はサーモ・エレクトロン製 FRM-2000 を 2 台用いた。1 台は PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) ろ紙をセットし、質量濃度測定・イオン・金属分析用に、もう 1 台は石英繊維ろ紙をセットし、炭素分析用とした。流速は 16.7L/min で、10 時に測定を開始し、翌 10 時までの 24 時間採取を行った。

3.1 質量濃度

質量濃度測定には PTFE フィルターを用いた。コンディショニングおよび秤量操作は、温度 21.5 $\pm$ 1.5 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 35 $\pm$ 5%で行った。秤量は感度 1 μg の天秤 (Sartorius ME5-F) を用いた。

3.2 イオン成分

イオン分析には PTFE フィルターを用いた。イオンクロマトグラフィー (DIONEX ICS-1000) により以下の成分を分析した。

陰イオン : SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

陽イオン : Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}

3.3 炭素成分

炭素分析には石英フィルターを用いた。ろ紙の加熱前処理は 350 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間行った。熱分離光学補正法による炭素分析計 (Sunset Lab model4L) により、有機炭素 (OC) および元素状炭素 (EC) の測定を行った。

3.4 無機元素成分

無機元素分析には PTFE フィルターを用いた、圧力容器分解装置により酸分解し、ICP-MS (Agilent7700) により、以下の 29 元素を分析した。なお、*印は成分分析ガイドラインの実施推奨項目を表す。

Na, Al, K, Ca, Sc, Ti*, V, Cr, Mn*, Fe, Co*, Ni, Cu*, Zn, As, Se*, Rb*, Mo*, Sb, Cs*, Ba*, La*, Ce*, Sm*, Hf*, W*, Ta*, Th*, Pb

4 PM_{2.5} 高濃度日の定義

2013 年度の常時監視測定局の一般局 7 局のうち、2 局以上で日平均値が 35 µg/m³ を超えた日を高濃度日とした。

5 Positive Matrix Factorization (PMF) 法

PMF 法による発生源寄与率の推定には、EPA-PMF 3.0 を使用した。PMF 法に採用した成分は、SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, OC, EC, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, As, Se, Sb, Pb の 22 成分とした。イオン分析と無機元素分析で両方に測定値があるものはイオン分析の値を採用した。S/N 比が 2 より小さい成分は“weak”とした。PMF 法には高濃度日およびその前後のセンターで採取したデータ (n=38) と 2012 年度、2013 年度の成分分析調査各 6 地点のデータ (n=655) を合わせた計 693 のデータを用いた。検出下限値以下の値は、検出下限値の 2 分の 1 の値を用いた。不確実性 (U) は並行試験結果および Ito et al.³⁾ を参考に次式より求めた。

$$U = 0.2 \times C_{ij} + DL$$

ここで、C_{ij} は各サンプルの各成分の濃度、DL は検出下限値を示す。

結果及び考察

1 PM_{2.5} 高濃度日の質量濃度

2013 年度の常時監視測定局の一般局 7 局のうち、2 局以上で PM_{2.5} の日平均値が 35 µg/m³ を超えた日と超えた局数、一般局 7 局平均 PM_{2.5} 濃度、センターで採取した PM_{2.5} 濃度を表 1 に示す。

2013 年度の高濃度日は計 21 日あった。その内、センターでフィルター採取ができた日は 16 日で、採取率は 76%であった。

表 1 に示すように、一般局で高濃度日となった日でも、センターで採取した PM_{2.5} が 35µg/m³ を超えると

表 1 一般局 7 局における高濃度日と PM_{2.5} 濃度

	35µg/m ³ を 超えた局数	一般局平均 PM _{2.5} 濃度 (µg/m ³)	センター PM _{2.5} 濃度 (µg/m ³)
2013/5/22	5	37.4	33.2
2013/7/11	4	34.1	29.3
2013/7/12	2	33.5	-
2013/7/28	5	37.4	30.0
2013/8/9	7	40.2	-
2013/8/10	7	44.6	-
2013/8/11	7	37.9	31.5
2013/8/14	6	37.8	31.6
2013/8/15	4	35.7	30.2
2013/9/13	7	39.1	30.0
2013/11/2	7	39.7	43.8
2013/11/3	6	40.2	26.4
2013/11/17	2	33.3	40.1
2014/1/1	2	34.9	-
2014/1/25	3	34.5	-
2014/2/25	6	43.9	57.8
2014/2/26	7	48.4	36.3
2014/3/16	3	34.1	41.5
2014/3/17	7	47.4	55.2
2014/3/18	7	60.8	49.0
2014/3/24	3	35.9	36.4

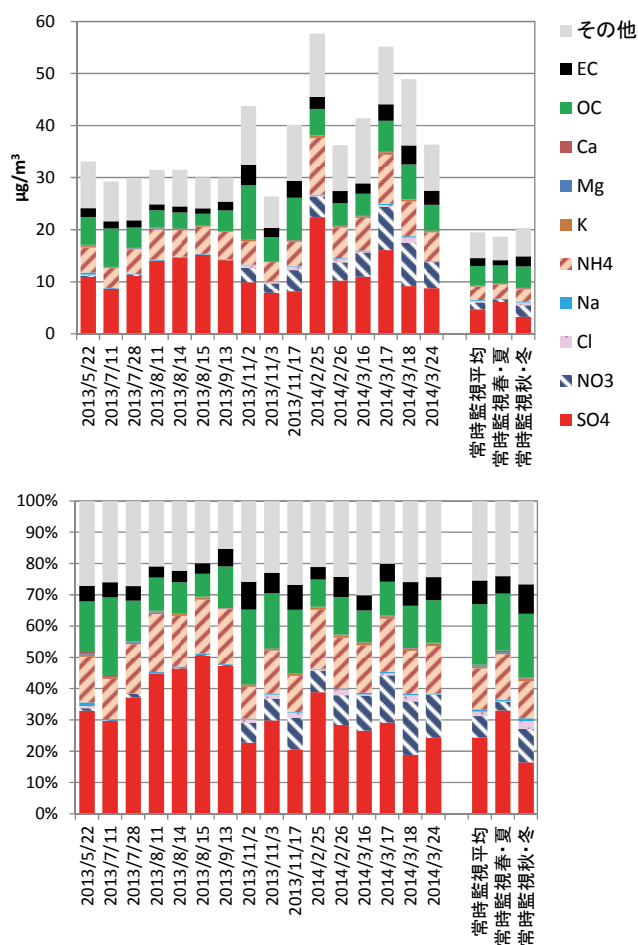


図 1 PM_{2.5} 高濃度日における成分濃度、組成割合および常時監視の一般局 3 局平均値

は限らない。これは常時監視測定局における日平均濃度が0時からの24時間平均であるのに対し、センターでは10時からの24時間平均となっており、採取時間のずれが大きな要因と推定される。

2 PM_{2.5} 高濃度日の成分組成

PM_{2.5} 高濃度日における成分濃度とその組成割合を図1に示す。また、2013年度に行った一季節14日間、年間56日間調査した常時監視測定局の一般局(八幡中学校、滝川小学校、富田支所)3局の成分調査結果平均値も併せて示す。

PM_{2.5} 高濃度日の成分は、時期によって傾向が2つに分かれた。年度前半の5月から9月の高濃度日はSO₄²⁻の濃度および比率が高く、後半の11月から3月の高濃度日はSO₄²⁻とともにNO₃が高濃度となっている。全体を通して、SO₄²⁻濃度は高く、10 µg/m³以上となっている日が多く見られた。また、NH₄⁺も通年で高濃度となっていた。

3 PMF 法による発生源寄与率の推定

因子数の決定方法は既報⁴⁾と同様の方法で求めた。その結果、因子数は8となり、土壌粒子、自動車排気粒子、重油燃焼、石炭燃焼、廃棄物焼却、鉄鋼業、二次生成硝酸塩、局所的発生源と推定された。この結果は前報⁵⁾と同じであった。高濃度日の発生源寄与率の推定結果を図2に示す。

発生源寄与率の推定結果も図1の成分分析結果と同じく、傾向が2つに分かれた。前半の時期は石炭燃焼と重油燃焼、自動車排出粒子が主な発生源となっていた。一方、後半は石炭燃焼、二次生成硝酸塩、自動車排出粒子、廃棄物燃焼が主な発生源となっていた。

4 特異的な高濃度日

高濃度日のうち、発生源寄与率の推定結果で特異的な日について以下に示す。

4.1 2013年5月22日

PM_{2.5}は西日本で高濃度となり、特に九州南部で日平均値が70 µg/m³を超えた地点が見られた。名古屋では黄砂は観測されていないが、土壌粒子の寄与率が2013年度の高濃度日の中で最も高く、7%を占めた。

4.2 2013年7月11日

PM_{2.5}は太平洋側で高濃度となった。数日前から、桜島の大規模な噴火が観測されており、化学輸送モデルにより硫酸塩濃度が太平洋側で高くなったことが指摘

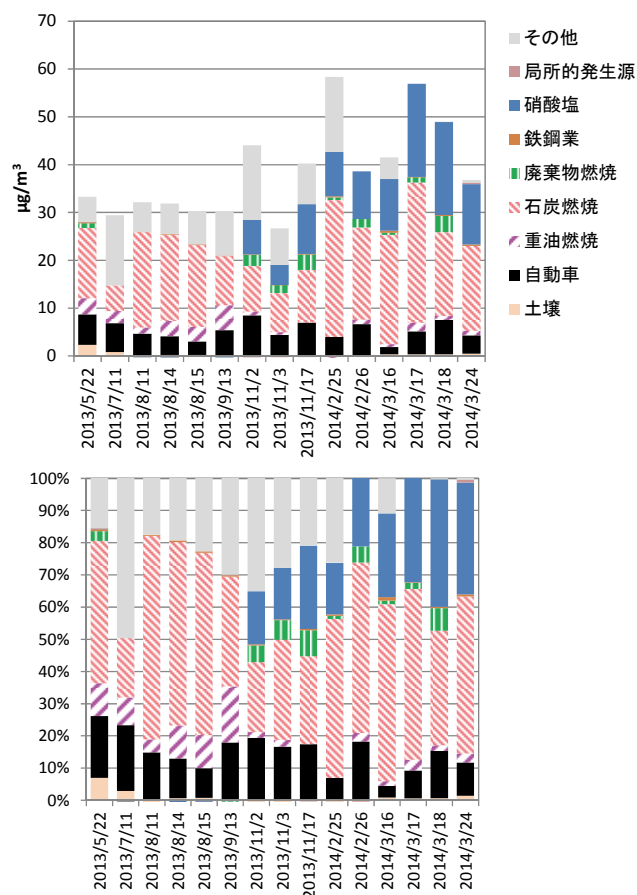


図2 PMF 法による2013年度の高濃度日の発生源寄与率

されている⁶⁾。後方流跡線解析では、九州から気塊が流入しており、桜島の影響の可能性もあるが、PMF法では火山の噴煙のような因子は抽出されなかった。しかし、不明分が50%となり、他の高濃度日よりかなり不明分が多いことから、通常の8種の発生源以外の影響が大きかったことが示唆される。

4.3 2013年8月11日

PM_{2.5}は本州の広範囲で高濃度となった。石炭燃焼の寄与率が高濃度日の中で最も高く、63%を占めた。

4.4 2013年9月13日

PM_{2.5}は近畿・東海地方で高濃度となった。重油燃焼の寄与率が高濃度日の中で最も高く、17%を占めた。

4.5 2014年2月25日、26日

2014年2月25～27日にかけて全国的に高濃度となり、北陸や西日本を中心にのべ12府県で注意喚起情報が発表された。名古屋では注意喚起情報は発表されていないが、25、26日で高濃度となった。石炭燃焼の寄与率が両日とも約50%を占め、硝酸塩の寄与率は25日に16%、26日に27%となった。

4.6 2014 年 3 月 16 日, 17 日, 18 日

2014 年 3 月 16, 17 日は西日本一帯で高濃度となり, 3 月 18 日には名古屋では初の注意喚起情報が発表され, 香川県と三重県でも 2 回目の注意喚起情報が発表された. 実際に名古屋市内では自排局 2 局で $\text{PM}_{2.5}$ の日平均値が $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度となった. 16, 17 日は石炭燃焼の寄与率が両日とも 50% を超えていたが, 18 日は 36% に低下した. 硝酸塩の寄与率は 16, 17, 18 日に 26, 35, 40% と徐々に増加し, 自動車排出粒子の寄与率も 4, 9, 15% と徐々に増加した. 地域汚染の影響が大きくなっていったと推定される.

ま と め

国立環境研究所と地方環境研究所との II 型共同研究「 $\text{PM}_{2.5}$ 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」において, 高濃度予測情報を共有し, 環境科学調査センター 1 地点において $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析のためのフィルター採取を行った. 実際に常時監視測定局で 2 局以上の一般局で日平均値が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた場合を高濃度日とし, 高濃度日における $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析を行った. その結果, 高濃度日における $\text{PM}_{2.5}$ の成分組成は, 5 月から 9 月までの前半と, 11 月から 3 月までの後半で傾向が異なることが分かった. PMF 法による発生源寄与率の推定でも, 同様の傾向を示し, 前半の時期は石炭燃焼と重油燃焼, 自動車排出粒子が, 後半は石炭燃焼, 二次生成硝酸塩, 自動車排出粒子, 廃棄物燃焼が主な発生源となっていた. 2013 年 7 月 11 日は, 太平洋側で桜島噴火の影響が示唆された日であるが, PMF 法による発生源寄与率の推定では, 不明分が 50% と高くなった. また, 名古屋市で初の注意喚起情報が出された 3 月 18 日は前日までとは傾向が異なり, 地域汚染の影響が大きくなっていったと推定された.

文 献

- 1) 名古屋市環境局: 平成 25 年度大気汚染常時監視結果 (2014)
- 2) 環境省: 微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) の成分分析ガイドライン http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/110729/no_110729001b.pdf (2011)
- 3) Ito K, Xue N, Thurston G : Spatial variation of $\text{PM}_{2.5}$ chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City. Atmospheric Environment, **38**, 5269-5282 (2004)

- 4) 山神真紀子, 久恒邦裕, 池盛文数: 微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) の発生源寄与率の推定, 名古屋市環境科学調査センター年報, **1**, 20-25 (2012)
- 5) 山神真紀子, 久恒邦裕, 池盛文数: CPF 法を用いた $\text{PM}_{2.5}$ の発生源位置の推定, 名古屋市環境科学調査センター年報, **2**, 13-17 (2013)
- 6) 田中泰宙: 日本気象学会 2013 年度秋季大会要旨 p.93(2013)