

長野県における微小粒子状物質の成分組成の特徴

—質量濃度・水溶性イオン成分・炭素成分—

中込和徳¹・花岡良信¹・宮地斗美¹・町田 哲¹
五十嵐歩¹・佐々木一敏¹・細井要一¹

2011年夏季から2012年春季の4季に、長野県内各ブロックの代表地点で同時採取したPM_{2.5}試料について、質量濃度に加えて、水溶性イオン成分及び炭素成分を分析し、年間を通じた成分組成の特徴とブロック間の差異について検討した。質量濃度及び成分組成の地域差は、全体としてみると比較的小さかった。一方、成分組成の季節変動は大きく、秋季は炭素成分、春季は(NH₄)₂SO₄が主要な成分であった。炭素成分の全体量とSO₄²⁻及び水溶性有機炭素と有機炭素全体の濃度比の両季節における差異から、秋季については地域的な汚染の影響を、春季については広域的な汚染の影響を、より強く受けている可能性が示唆された。

キーワード：微小粒子状物質，成分組成，水溶性イオン成分，炭素成分，地域差，季節変動

1. はじめに

大気中の微小粒子状物質(PM_{2.5})については、健康への影響が懸念されるため、2009年9月に環境基準値が制定されたが、2010年度の全国における、環境基準達成率の割合は、一般局で32.4%、自排局で8.3%と、低い状況であった¹⁾。本県においては、一般局及び自排局の全局で環境基準を達成したものの²⁾、今後、基準値を超過する恐れが高いことから、効果的な削減対策の検討が急務となっている。そのためには、質量濃度に加えて成分組成の分析が不可欠であり、大気汚染防止法に基づく事務処理基準³⁾においても、実施が義務づけられている。

このPM_{2.5}成分組成の常時監視体制の検討に当たっては、県内各地域におけるPM_{2.5}濃度及び成分組成の年間を通じた特徴を把握する必要があると考えられ、近年、多くの自治体において、このようなPM_{2.5}の実態把握への取り組みがなされている^{4)~6)}。また、PM_{2.5}成分組成の季節変動特性に関する報告^{7)~9)}も多く、SO₄²⁻は夏季に、NO₃⁻は冬季に、有機炭素(OC)は初冬季に高い濃度を示す傾向が共通して示されている。このうち、初冬季のOCについては、農作物の野焼き等のバイオマス燃焼も重要な発生源であることが示唆されている¹⁰⁾。

そこで本研究では、県内におけるPM_{2.5}成分常時監視体制及び削減対策の検討に資するため、2011年夏季から2012年春季の4季に、県内各ブロックの代表地点で同時採取したPM_{2.5}について、質量濃度に加えて、水溶性イオン成分及び炭素成分を分析し、年間を通じた成分組成の特徴とブロック間の差異について検討した。

2. 調査方法

2.1 調査ブロック及び地点

図1に示すように、県全体を、地形的なまとまりを考慮して、北部、西部、東部、南部の4ブロックに区分し、各ブロックの代表地点として、環境保全研究所局(環保研)、松本局、佐久局及び伊那局の大気常時監視測定局を選定した。

2.2 調査時期及び試料採取方法

調査は、年間を通じた状況を把握するため、2011年夏季(7/29~8/12)、秋季(10/31~11/14)、2012年冬季(1/30~2/13)、春季(4/13~4/27)の4回実施し、上記4地点でPM_{2.5}試料を同時採取した。ろ紙は、月曜日、水曜日、及び金曜日の原則午前10時に交換し、48時間または72時間の連続

1 長野県環境保全研究所 大気環境部 〒380-0944 長野市安茂里米村1978

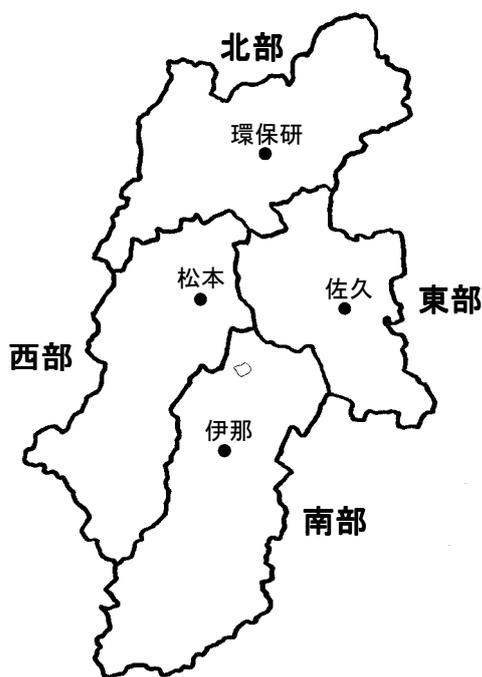


図1 調査ブロック及び地点

捕集を6期間(合計14日間)実施した。

試料採取装置は、分級捕集装置として、東京ダイレック社製MCIサンプラー¹¹⁾のインパクター部を用い、粒径2.5 μm以下、2.5～10 μm及び10 μm以上の3段階に分級捕集した。また吸引装置としては、ジーエルサイエンス社製ポンプSP208LV-30 Lを用いた。このポンプは、質量流量制御器により、20℃、1気圧における体積流量を設定値に保つように設計されているため、試料採取にあたっては、調査期間中の現地の平均的な気圧及び気温をもとに、実際の気圧及び気温における体積流量(実流量)が平均で20 L/分になるように吸引流量を設定した。これにより、実流量の実測値は、各季節の平均値で、概ね20 ± 0.2 L/分(誤差±1%)の範囲にあり、気温の時間変化から見積もった実流量の変動は、概ね20 ± 1 L/分(誤差±5%)の範囲にあった。ろ紙は、ポール社製石英繊維ろ紙PALLFLEX2500QAT-UP(直径47mm)を使用し、試料採取後は、質量秤量の後、成分分析までの間、-20℃以下で冷凍保存した。

2.3 分析方法

ろ紙の質量は、試料採取前後ともに、室温21.5 ± 1.5℃、相対湿度35 ± 5%に調整したグローブ

ボックス内で、48時間以上放置した後、同グローブボックス内で、ザルトリウス社製電子天秤ME5-Fを用いて、連続3回の秤量値の最大値と最小値の差が2 μg以内になるまで秤量し、平均値を秤量値とした。PM_{2.5}の大気中濃度は、試料採取前後のろ紙質量の差から、ブランクろ紙の質量変化分を補正して求めた捕集質量を、吸引した大気の実体積で除して求めた。

炭素成分濃度は、ろ紙の一部(1cm角の正方形で切り抜いたもの)を、SUNSET LABORATORY社製Lab Instrument Modelを用いて、IMPROVE法で分析し、レーザー反射光で補正して、有機炭素(OC)及び元素炭素(EC)成分を測定した。

水溶性イオン成分濃度は、ろ紙の一部(直径18mmの円形で切り抜いたもの)を純水25mLまたは30mLで20分間振とう抽出し、ジーエルサイエンス社製メンブレンフィルタType25AIでろ過後、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻をDionex社製イオンクロマトグラフDX-120(陰イオン、陽イオン)、またはICS1100(陰イオン)及びICS1000(陽イオン)で測定した。

水溶性有機炭素成分(WSOC)濃度は、上記の水溶性イオン成分用抽出液の一部について、島津社製全有機体炭素計TOC-V CSHを用いて、不揮発性有機体炭素(NPOC)または全炭素を測定した。

3. 結果および考察

3.1 期間変動の概要

図2に各季節におけるPM_{2.5}質量濃度及び成分組成の期間変動(4地点の平均)を示した。年間を通じて、主要な成分は、OC及びECの炭素成分と、SO₄²⁻、NO₃⁻及びNH₄⁺イオン成分であった。イオン成分については、これら3成分の合計でイオン成分全体の9割以上を占めるとともに、陽イオンと陰イオンの当量濃度が、ほぼ一致していたことから、(NH₄)₂SO₄及びNH₄NO₃の形で存在していたと考えられた。

夏季については、期間5、6でPM_{2.5}質量濃度がやや高い値を示した(図2a)。気象庁の天気図等¹²⁾によると、期間1～4は、雨が降りやすく、気温が低い状況であったが、期間5、6は、太平洋高気圧に覆われ、晴れて気温が高い状況であった。成分組成については、期間6で(NH₄)₂SO₄の割合がやや高かったのを除くと、大きな変化は見られなかった。

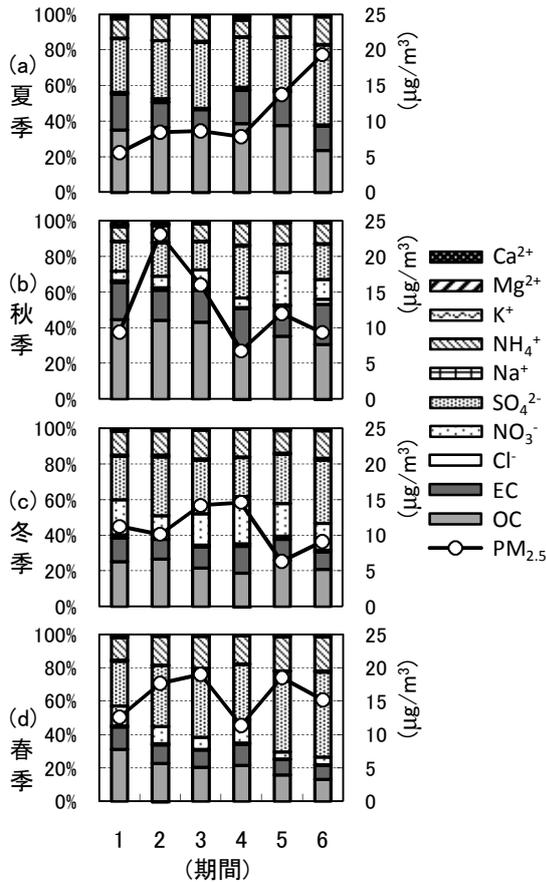


図2 PM_{2.5}質量濃度及び成分組成の期間変化

秋季については、期間2, 3でPM_{2.5}質量濃度が、やや高い値を示した(図2b)。気象庁の天気図等¹²⁾によると、期間1, 2は、移動性高気圧に概ねおおわれて気温が高い状況であった。期間3は、低気圧等の影響で曇りや雨の天気であったが、気温は依然として高い状況であった。期間4は、北からの冷たい空気におおわれて気温が平年並みに下がり、風が強い状況であった。期間5, 6は、低気圧等の影響で雨が降りやすく、気温は概ね平年並みであった。成分組成については、期間による大きな変化は見られなかった。

冬季については、全般にPM_{2.5}質量濃度は低めであったが、期間3, 4で、やや高い値を示した(図2c)。気象庁の天気図等¹²⁾によると、期間1, 2及び5, 6は、冬型の気圧配置で気温が低い状況であったが、期間3は移動性高気圧が通過し、期間4は低気圧の通過に伴い降水及び気温上昇がみられた。成分組成については、期間による大きな変化は見られなかった。

春季については、期間2, 3, 5でPM_{2.5}質量濃度がやや高い値を示した(図2d)。気象庁の天気

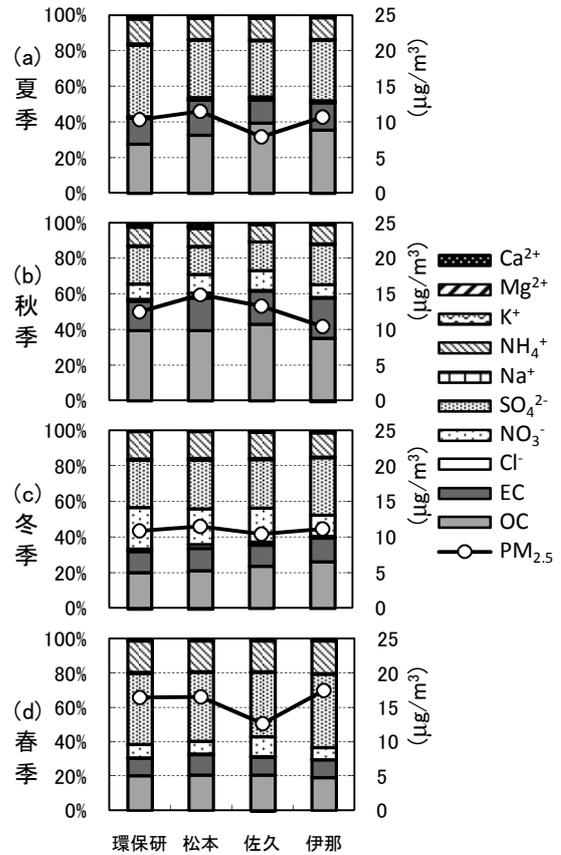


図3 PM_{2.5}質量濃度及び成分組成の地域差

図等¹²⁾によると、期間1は、本州南岸の低気圧通過に伴い、太平洋側から風が入りやすい状況であったが、期間2, 3は全般に等圧線の間隔はゆるく、移動性高気圧の影響下にあった。期間4は、本州北東に中心を持つ高気圧の南西辺の南風におおわれる状況であった。期間5は、弱い低圧部におおわれ、風の弱い状況であった。期間6は、期間4, 5の中間的な状況であった。成分組成については、南からの風に覆われた期間1, 4で炭素成分及びNH₄NO₃の割合がやや高かったが、その他の期間は(NH₄)₂SO₄の割合が高かった。

3.2 地域差

各季節におけるPM_{2.5}質量濃度及び成分組成の地点間の比較(14日間の平均)を図3に示した。またPM_{2.5}質量濃度及び主要成分(OC, EC, NH₄⁺, 夏季を除くNO₃⁻及びSO₄²⁻)の構成割合について、地点間の差異を検定した結果を表1に示した。ただし、検定は一对の標本による平均値の検定(t検定)により行い、1%以下の有意水準で差異が認められ

表1 PM_{2.5}質量濃度及び主要成分割合の地点間差異の検定結果
(検定方法：一対の標本による平均値の検定)

地点1	環保研			松本		佐久
	地点2	松本	佐久	伊那	佐久	伊那
夏	EC				+	
秋	SO ₄ ²⁻		+			
	OC			-		-
冬	NH ₄ ⁺			+		+
	NO ₃ ⁻			+		+
	SO ₄ ²⁻			-		
春	PM _{2.5}		+		+	

注) + (-) は1%で有意差があり、地点1が地点2より大きい(小さい)ことを示す。

た項目のみを表に示した。

夏季については、松本のECが佐久よりも有意に高かったが、その他の項目では地域差が見られなかった。秋季については、環保研のSO₄²⁻が佐久よりも有意に高かったが、その他の項目では地域差が見られなかった。冬季については、伊那において、OCは環保研及び松本よりも、SO₄²⁻は環保研よりも有意に高かった。またNH₄⁺及びNO₃⁻は環保研及び松本よりも有意に低かった。春季については、佐久のPM_{2.5}質量濃度が、環保研及び松本よりも有意に低かったが、その他の項目では地域差が見られなかった。

以上のことから、PM_{2.5}質量濃度については、春季の佐久(図3d)が他地点と比較して、やや低濃度であったのを除くと、地点による大きな差は認められなかった。また成分組成については、冬季の伊那(図3c)が、他地点と比較して、OC及びSO₄²⁻がやや高く、NH₄⁺及びNO₃⁻がやや低い特徴を示したが、全体としては、何れの季節も、地点による大きな差はみられなかった。このように、県内のPM_{2.5}質量濃度及び成分組成の地域差が比較的小さいことから、当面、県内を代表する1地点において、PM_{2.5}成分の常時監視を実施することで、十分な実態把握が可能であると考えられた。

3.3 季節変動

3.3.1 質量濃度及び成分組成

図4にPM_{2.5}質量濃度及び成分組成の季節変動(4地点、14日間の平均)を示した。PM_{2.5}質量濃度については、春季が他の季節と比較して、やや高濃度であった。成分組成については、季節による差

が大きく、季節ごとに異なる特徴を示した。すなわち、夏季は水溶性イオン成分と炭素成分が、成分合計の5割ずつを占め、水溶性イオン成分の大半は(NH₄)₂SO₄であった。秋季は炭素成分が成分合計の約6割を占めるとともに、水溶性イオン成分の約3割はNH₄NO₃であった。冬季は水溶性イオン成分が成分合計の6割以上を占め、その約4割はNH₄NO₃であった。春季は、冬季同様、水溶性イオン成分の割合が高く、成分合計の約7割を占めたが、その約8割は(NH₄)₂SO₄であった。

夏季及び春季の主成分であるSO₄²⁻、秋季の主成分である炭素成分及び冬季の主成分であるNO₃⁻については、これらの季節に高い濃度を示す傾向が他地域においても示されており^{7)~9)}、そのメカニズムに広域的な共通性が示唆された。

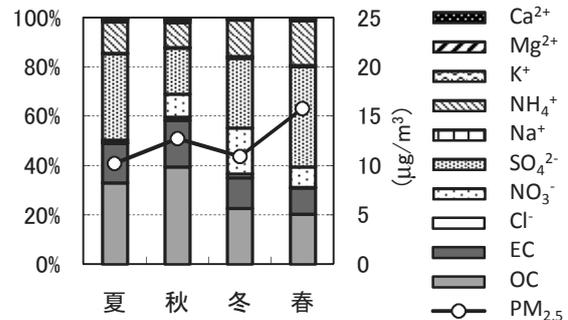


図4 PM_{2.5}質量濃度及び成分組成の季節変動

3.3.2 成分濃度比

図5aに秋季の主成分である炭素成分の全体量(TC:EC+OC)と、春季の主成分であるSO₄²⁻の濃度比を示した。両者の比は、秋季に顕著に高く、逆に、春季に低い値を示した。SO₄²⁻は、地域的な発生源が少なく、大気中での寿命が長いことなどから、一般に、広域的な汚染の影響を受けやすい¹³⁾と考えられる。一方、炭素成分は、自動車排ガスや、農作物の野焼きなど地域発生源の影響を比較的受けやすい^{10), 13)}と考えられる。このことから、秋季については、農作物の野焼きなど、地域発生源の影響が強いものに対して、春季は、より広域的な汚染の影響を強く受けている可能性が示唆された。

この秋季に顕著な成分である炭素成分について、有機炭素(OC)が炭素成分の全体量(TC)に占める割合を、図5bに示した。その割合は、年間を通じて6~7割であり、季節による大きな差はみられなかった。一方、図5cに示したように、水溶性有機炭素(WSOC)が有機炭素全体(OC)に占め

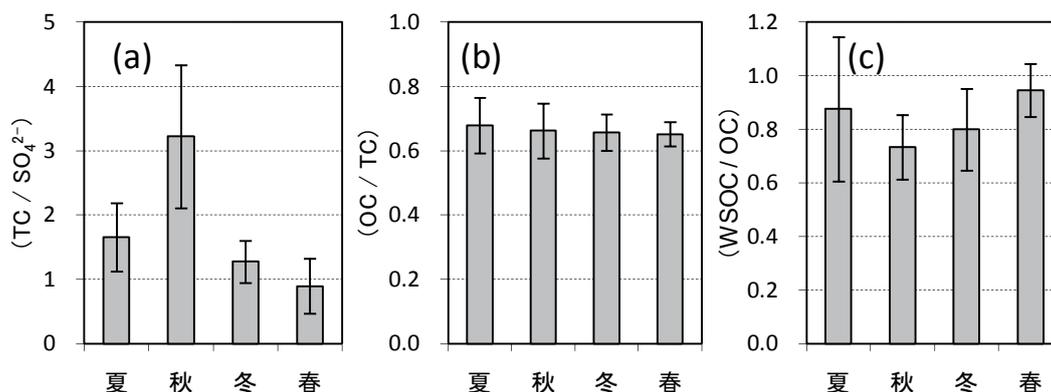


図5 PM_{2.5}の成分濃度比
 (a) : 炭素成分の全体量 / SO₄²⁻, (b) : 有機炭素 / 炭素成分の全体量,
 (c) : 水溶性有機炭素 / 有機炭素全体 (図中の誤差範囲は4地点, 6期間の標準偏差を表す)

る割合については、年間を通じて7割以上であったが、秋季にやや低く(約7割)、春季に高い(約9割)傾向がうかがわれた。水溶性有機炭素が有機炭素全体に占める割合は、自動車排気粒子や植物燃焼粒子等の一次粒子で低く(4割以下)、揮発性有機化合物が光化学反応を受けて生じた二次粒子で高い(約9割)と考えられている¹⁴⁾。このことから、炭素成分の全体量とSO₄²⁻の濃度比と同様に、秋季については、農作物の野焼き等、地域的な汚染の影響をより強く受けているのに対して、春季については、二次粒子による広域的な汚染の影響を比較的強く受けている可能性が示唆された。

4. まとめ

2011年夏季から2012年春季の4季に、長野県内を代表する4地点で同時採取したPM_{2.5}試料について、質量濃度、水溶性イオン成分及び炭素成分を分析し、成分組成の特徴に関して以下の結果を得た。

- (1) PM_{2.5}の主要な成分は、年間を通じて、炭素成分(OC及びEC)と、SO₄²⁻、NO³⁻及びNH₄⁺イオン成分であり、各季節における、成分組成の期間変動は比較的小さかった。
- (2) 県内のPM_{2.5}質量濃度及び成分組成の地域差は、何れの季節も小さく、当面、県内を代表する1地点において、PM_{2.5}成分の常時監視を実施することで、十分な実態把握が可能であると考えられた。
- (3) PM_{2.5}成分組成の季節変動は大きく、夏季は炭素成分と(NH₄)₂SO₄、秋季は炭素成分、冬季は

NH₄NO₃、春季は(NH₄)₂SO₄が特徴的な成分であった。

- (4) 炭素成分の全体量とSO₄²⁻、及び水溶性有機炭素と有機炭素全体の濃度比から、秋季については地域的な汚染の影響を、春季については広域的な汚染の影響を、より強く受けている可能性が示唆された。

以上のことから、今後は各季節の主要成分について、無機元素成分の測定結果等と合わせて解析することで、それらの発生源及び生成メカニズムを解明し、PM_{2.5}質量濃度の低減対策に結びつけて行く必要があると考えられた。

謝 辞

調査の実施に当たっては、松本保健福祉事務所検査課、佐久及び伊那地方事務所環境課の皆様、試料採取等、多大なる御協力をいただき、心より感謝申し上げます。

文 献

- 1) 環境省, 大気汚染状況について: <http://www.env.go.jp/air/osen/index.html>(2012年12月確認).
- 2) 長野県環境部水大気環境課, 平成22年度大気汚染等測定結果(平成24年2月)
- 3) 環境省水・大気環境局長通知(平成22年3月31日付環水大大発第100331001号・環水大自発第100331002号)「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に

- 関する事務の処理基準について」の一部改正について
- 4) 鴨志田元喜・森田陽一 (2010) 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の地域特性に関する研究, 茨城県霞ヶ浦環境科学センター年報, 6:94-98.
 - 5) 小山善丸・佐来栄治・塚田進・秋永克三・西山亨・寺本佳宏・棚瀬敦史・大熊和行 (2010) 三重県における微小粒子状物質の現状, 三重県保健環境研究所年報, 12:57-62.
 - 6) 星野隆昌・熊谷貴美代・山口直哉・齊藤由倫 (2011) 大気中微小粒子状物質汚染の実態調査, 群馬県衛生環境研究所年報, 43:47-51.
 - 7) 山神真紀子・大原利真・中島寛則・池盛文数・久恒邦裕・大場和生 (2011) 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.
 - 8) 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)
 - 9) 鈴木義浩・中松弘明・山田大介・小塚義昭 (2012) 川崎市における微小粒子状物質の濃度推移及び実態調査 (2007 ~ 2011 年度), 川崎市公害研究所年報, 39:10-16.
 - 10) 萩野浩之・小瀧美里・坂本和彦 (2006) さいたま市における初冬季の微小粒子中のレボグルコサンと炭素成分, エアロゾル研究, 21 (1) :38-44.
 - 11) 井上浩三・CAO R-Q・本間克典・白井忠 (2002) マルチノズルカスケードインパクター (MCI) によるPM_{2.5}の測定評価, 環境と測定技術, 29 (6) :42-47.
 - 12) 気象庁, <http://www.jma.go.jp/jma/index.html> (2012 年 12 月確認) .
 - 13) 上野広行 (2010) 都内のPM_{2.5}環境の現状と発生源調査の状況について, シンポジウム「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の現状と今後の課題」要旨集: 16-21.
 - 14) 萩野浩之・関口和彦・坂本和彦 (2011) 飛行時間型エアロゾル質量分析計を用いた道路沿道における有機エアロゾル構成成分の推定, エアロゾル研究, 27 (1) :62-70.

Characteristics of chemical composition of ambient fine
particulate matter in Nagano Prefecture
— Mass concentration, water soluble ion and carbon component —

Kazunori NAKAGOMI¹, Yoshinobu HANAOKA¹, Tomi MIYAJI¹, Satoshi MACHIDA¹,
Ayumu IGARASHI¹, Kazutoshi SASAKI¹ and Youichi HOSOI¹

¹ Nagano Environmental Conservation Research Institute, Atmospheric Environment Division,
1978 Komemura, Amori, Nagano 380-0944, Japan