

報告 (Note)

神奈川県における PM2.5 の季節変動と高濃度時の特徴について(1)  
 —成分分析結果—

小松宏昭 武田麻由子 石割隼人  
 (調査研究部)

Seasonal variations and characteristics of high concentration events of PM2.5  
 in Kanagawa prefecture(1) -results of chemical analysis-

Hiroaki KOMATSU, Mayuko TAKEDA and Hayato ISHIWARI  
 (Research Division)

キーワード : PM2.5, 成分分析, イオン成分, 有機炭素, 元素状炭素

1 はじめに

微小粒子状物質(以下「PM2.5」という。)は粒径が小さく人の健康に影響を及ぼす恐れがあることから、平成21年9月に環境基準が設定され、本県では平成23年度から自動濃度測定機によるPM2.5の質量濃度の測定と四季の成分分析を開始した。

当センターでは平成24年度から県内におけるPM2.5の汚染実態の把握や発生源寄与の解明を目的とした研究を実施している。

前報<sup>1)</sup>では主に平成24年度実績値を用いた解析結果を報告した。本稿では平成23年度から25年度まで3年間の成分分析結果を活用してPM2.5の季節変動や高濃度発生時の構成成分の特徴などについて解析した結果を報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

神奈川県では成分分析を一般環境大気測定局(以下「一般局」という。)の大和市役所(以下「大和」という。),自動車排出ガス測定局(以下「自排局」という。)の茅ヶ崎駅前交差点(以下「茅ヶ崎」という。),山間地の犬越路(研究局:質量濃度の通年モニタリングは未実施)の3か所で実施しており、今回の解析にはこれらの分析結果を用いた。高濃度時(日平均値 $>35\mu\text{g}/\text{m}^3$ )の解析では、成分分析に加え、常時監視データとして横浜市鶴見区潮田交流プラザ測定局(一般局、以下「横浜」という。)の測定値<sup>2)</sup>を、気象データとして横浜気象台の観測値<sup>3)</sup>を使用した。調査地点を図1に示す。



図1 調査地点等

2.2 成分分析の実施期間と分析方法

大気試料は表1に示す各期間について、24時間単位の採取を14日間連続して行った。

成分分析は「成分測定マニュアル<sup>4)</sup>」に基づき、表2に示す項目について実施した。分析方法等の詳細は前報<sup>1)</sup>のとおりである。

表1 成分分析の実施期間

年度	時期	実施月日
平成23年度	春季	平成23年5月16日～30日
	夏季	平成23年7月25日～8月8日
	秋季	平成23年11月7日～11月21日
	冬季	平成24年1月30日～2月13日
平成24年度	春季	平成24年5月9日～23日
	夏季	平成24年7月25日～8月8日
	秋季	平成24年10月23日～11月6日
	冬季	平成25年1月22日～2月5日
平成25年度	春季	平成25年5月8日～22日
	夏季	平成25年7月24日～8月7日
	秋季	平成25年10月23日～11月6日
	冬季	平成26年1月22日～2月5日

注)犬越路は、平成23年度は夏季、冬季のみ実施

表2 測定項目と測定方法の概要

項目	成分	測定方法
イオン成分	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	イオンクロマトグラフ法 超純水にて超音波抽出し, 試料液を調製
炭素成分	OC(有機炭素), EC(元素状炭素)	熱分離・光学補正法 カーボンエアロゾル分析装置で分析
無機元素	Na, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, Ce, Hf, W, Pb	誘導結合プラズマ質量分析法 試料をマイクロ波分解装置を用いて分解し, 試料液を調製

注) 質量濃度は重量法による(温度 21.5°C, 相対湿度 35%)

### 3 解析結果

#### 3.1 季節変動について

##### 3.1.1 質量濃度の推移

平成23年度から25年度までの質量濃度(日平均値)の推移を, 県内で臨海工業地帯に近く比較的人為発生源の影響を受けやすいと考えられる横浜と概ね県央部に位置する大和とを用いて示す(図2)。

大和の質量濃度は横浜と比較して年平均値では5~15%程度低いものの, 両地点の日平均値の変動は概ね一致した。高濃度が発生する時期は年度によって異なり平成23年度は11月, 平成24年度は5月, 平成25年度は8月にそれぞれ発生しており一定の傾向はみられなかった。

##### 3.1.2 年平均値と季節別の構成成分

PM2.5の構成成分について, 平成23年度から25年度までそれぞれ4季節(各季14日間, 年間56日間×3年 合計168日間)の分析結果を, 地点別に全期間平均値と季節別平均値として図3-①, ②に示す(次頁)。

ここではナトリウムイオン, カリウムイオン,

マグネシウムイオン及びカルシウムイオンの合計を無機陽イオンとした。

全地点とも主要な構成成分は硫酸イオン, 炭素成分(有機炭素, 元素状炭素), 硝酸イオン(犬越路を除く)及びアンモニウムイオンであり, これらの成分で質量濃度全体の75%を占めていた(犬越路は64%)。硝酸イオンは, 大和と茅ヶ崎では11%を占めていたが, 犬越路では2%に過ぎなかった。また, 成分分析の合計濃度と質量濃度全体との差として「その他」の割合は大和, 茅ヶ崎が20%程度であるのに対し, 犬越路では34%を占めていた(図3-①)。

大和と茅ヶ崎の3年間の平均値は平成24年度として報告した前報<sup>1)</sup>と同様に質量濃度, 構成比ともほとんど差がみられなかった。PM2.5濃度について一般局と自排局との差が少ない傾向は全国的にも確認されており<sup>5)</sup>, 自動車排出ガスの規制効果などによるものと考えられる<sup>6)</sup>。

このように大和, 茅ヶ崎は概ね同様の傾向を示したが, 犬越路は季節によって他地点とは異なる傾向を示した。

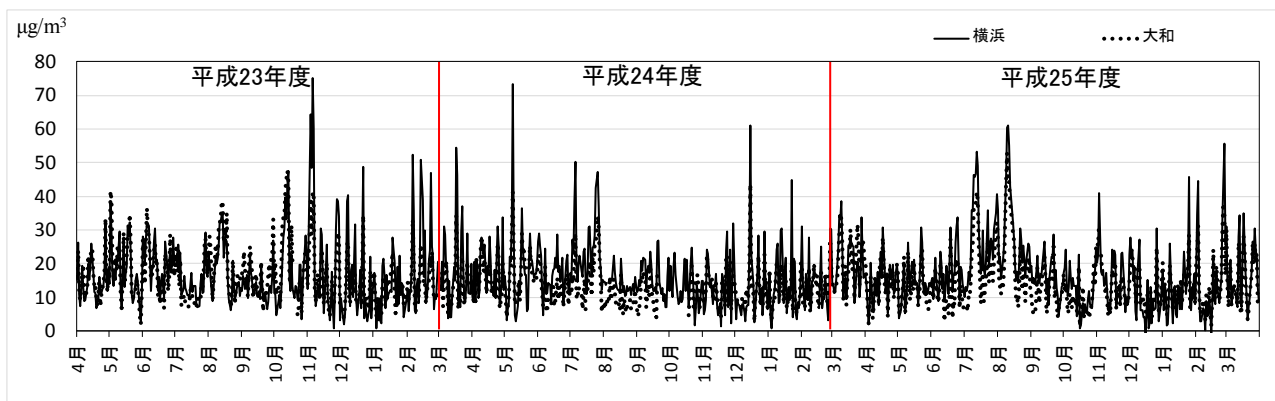


図2 PM2.5日平均値の推移

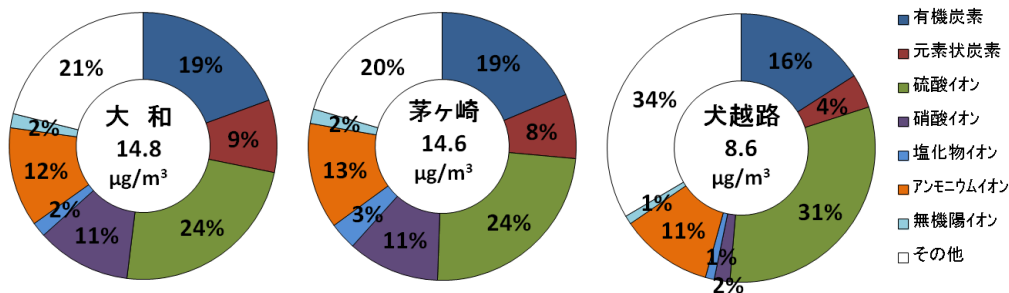


図3-① 地点別の成分構成比(平成23~25年度の平均値)

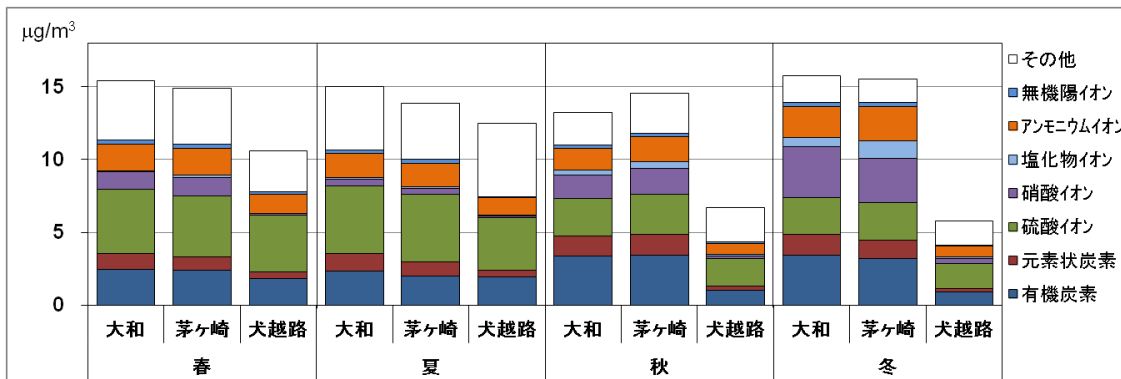


図3-② 地点別、季節別の構成成分(平成23~25年度の平均値)

すなわち、犬越路の質量濃度は大和、茅ヶ崎に対して春季、夏季は7割以上となるが、秋季、冬季は5割以下となった(図3-②)。

大和、茅ヶ崎が概ね同様の挙動を示したことから両地点の平均値を市街地とし、犬越路を山間地として質量濃度と主要成分の変化を3年間にわたって比較した結果を図4に示す。

質量濃度は各年度とも夏季は山間地と市街地の差が少なくなるが、秋季、冬季には山間地の質量濃度が市街地の5割以下となった。

硫酸イオンは市街地、山間地とも同様の挙動を示し、春季と夏季の濃度が高く、秋季、冬季

は減少した。硝酸イオンは市街地では冬季濃度が最も高く、夏季は濃度が低くなったが、山間地では硝酸イオン濃度は四季を通じて低いままであった。山間地の質量濃度は市街地と比べて秋季、冬季に低くなっていたが、これは両地点の硝酸イオンの濃度差が影響していると考えられた。有機炭素は市街地では秋季、冬季の濃度が高いが、山間地では秋季や冬季に濃度が減少した。山間地では植物起源の揮発性成分が粒子化し、PM2.5の有機炭素となっている可能性も考えられ<sup>7)</sup>、原因究明には詳細な成分分析を行う必要がある。

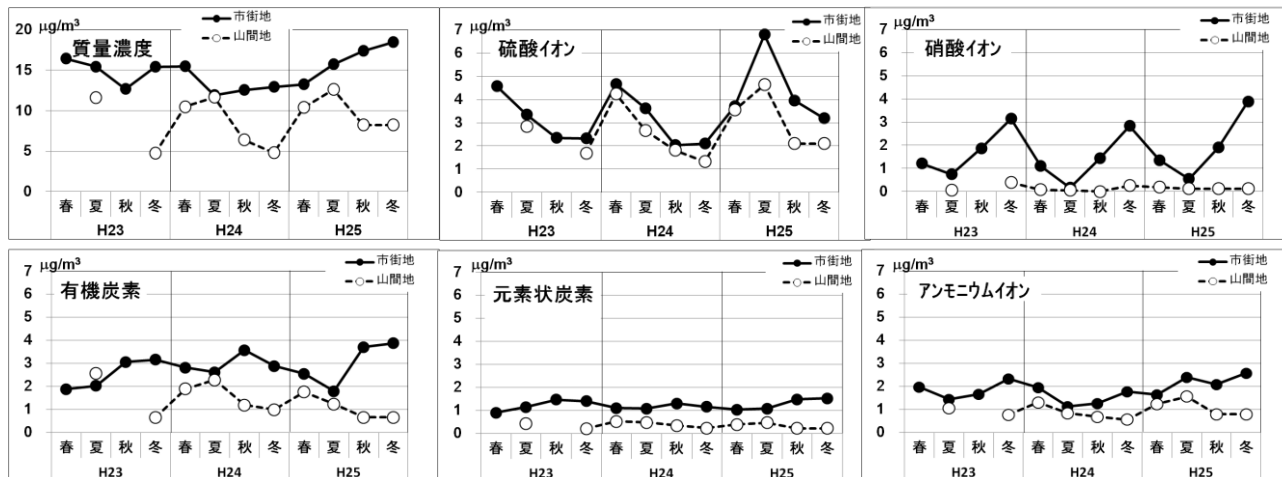


図4 市街地と山間地の比較(主要成分)

### 3. 2 高濃度時の特徴について

#### 3. 2. 1 常時監視データ等を用いた解析

PM2.5 高濃度の生成に影響を及ぼす要因を把握するために、平成 23 年度から 25 年度の 3 年間について、短期環境基準に相当する日平均値  $35\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える日を抽出し、PM2.5 質量濃度と関連物質濃度及び気象データとの関係を検討した。対象地点は県内の一般局のうち、平成 25 年度の質量濃度が最も高い「横浜」を選定した。また、気象データは横浜気象台の観測値を使用した。PM2.5 濃度と各種要因との関係を図 5 及び表 4 に示す。

季節別にみると、春季は PM2.5 の質量濃度と湿度との相関が高くなっており（相関係数

0.591）湿度が高く、風が弱い条件（同-0.543）下で、また二酸化窒素濃度が高い場合（同 0.566）に高濃度の PM2.5 が生成すると考えられた。春季は硝酸イオン濃度が比較的高く（図 4 参照）、高濃度時の生成要因として抽出された項目（二酸化窒素濃度）と一致した。

夏季は気温が高く（同 0.539）、オキシダント濃度が高い（同 0.627）条件下で、秋季は湿度が高く（同 0.592）、非メタン炭化水素濃度が高い条件下（同 0.717）で、それぞれ高濃度の PM2.5 が生成すると考えられた。これも夏季に硫酸イオン濃度が高いこと、秋季に有機炭素濃度が高いことと一致した（図 4 参照）。一方、冬季は各要因との単純な相関はみられなかった。

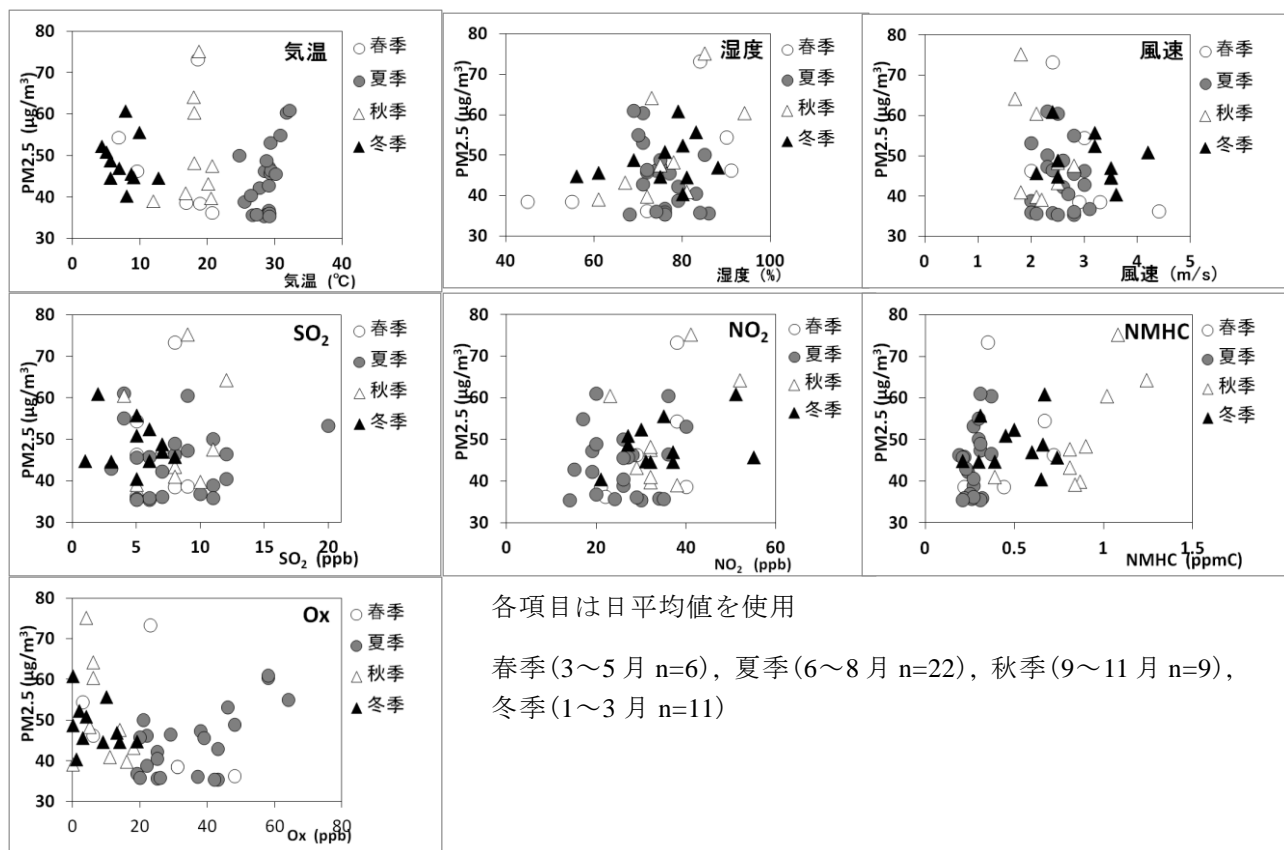


図 5 PM2.5 と気象及び関連物質との関係（平成 23~25 年度 日平均値  $35 > \mu\text{g}/\text{m}^3$  n=48）

表 4 PM2.5 と気象及び関連物質との関係（相関係数） \*: $p < 0.05$ , \*\*:  $p < 0.01$

相関係数	気象			関連物質				
	気温	湿度	風速	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NMHC	Ox	
季節別	春	-0.188	0.591	-0.543	0.082	0.566	0.195	-0.452
	夏	0.539**	-0.438*	-0.077	0.106	0.051	0.419	0.627**
	秋	0.176	0.592	-0.453	0.167	0.413	0.717**	-0.411
	冬	-0.161	0.270	-0.207	-0.193	0.386	0.085	-0.318
全体	-0.176	0.273	-0.230	0.025	0.362*	0.419**	-0.122	

SO<sub>2</sub>(二酸化硫黄), NO<sub>2</sub>(二酸化窒素), NMHC(非メタン炭化水素), Ox(オキシダント)

### 3. 2. 2 成分分析データを用いた解析

平成23～25年度に実施した3年分の成分分析結果に平成25年8月8～13日に発生した夏季高濃度時の分析結果を加え、質量濃度の水準別に季節別の構成比を算出した。質量濃度は3水準（Ⅰ： $\leq 15$ ，Ⅱ： $15 < A \leq 25$ ，Ⅲ： $25 <$   $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）に区分した（表5）。また構成成分のうち硫酸イオン及び硝酸イオンはアンモニウムイオンとの間でイオンバランスが保たれ、粒子中でアンモニウム塩として存在していると考えられることから<sup>1)</sup>、アンモニウム塩として整理した。今回の解析では大和、茅ヶ崎の平均値を用いた解析を行い、犬越路は高濃度事例が少ないため省略した。解析結果を図6、7に示す。

春季、夏季は質量濃度が高いほど硫酸塩の割合も高くなる傾向がみられ、夏季は質量濃度が高い（ $>25\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）場合に硫酸塩の割合は全体の5割に達した。一方、この時期、硝酸アンモニウムと有機炭素は質量濃度の増加に伴う割合の増加がみられなかった。

秋季、冬季は質量濃度が高いほど硝酸塩の割合が高くなる傾向を示し、冬季には質量濃度が高い（ $>25\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）場合に硝酸塩の割合が全体の3割を超えていた。この時期、硫酸塩と有機炭素は質量濃度の増加に伴う割合の増加がみられな

かった。

有機炭素は各季節とも質量濃度の水準が高くなるほど濃度は高くなるものの、含有割合は減少する傾向を示した（図7）。

今回の解析によって春季、夏季は硫酸塩が、冬季は硝酸塩がそれぞれPM2.5全体の質量濃度を押し上げていることが確認された。

前項の常時監視データ等を用いた解析では、夏季はPM2.5の質量濃度と気温、オキシダント濃度との相関が高く、光化学反応が高濃度PM2.5の生成に関与していることが示唆されており、本項で夏季高濃度時に硫酸イオン（硫酸塩）の割合が増加していることと一致した。

一方、常時監視データ等を用いた解析では、春季は二酸化窒素（硝酸イオンの前駆物質）、秋季は非メタン炭化水素（有機炭素の前駆物質）が高濃度のPM2.5の生成に関与していることが示唆されたが、成分分析結果の解析とは一致しなかった。これは成分分析の実施期間が年4回と限られており、常時監視データで抽出された高濃度日と必ずしも一致していないこと、解析に使用した地点が異なること（成分分析データの解析は大和、茅ヶ崎、常時監視データの解析は横浜を使用）などが原因と考えられ、高濃度事例ごとに詳細な検討が必要と思われる。

表5 質量濃度の水準と試料数

濃度水準 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	試料数				
	春	夏	秋	冬	計
Ⅰ $\leq 15$	52	48	52	45	197
Ⅱ $15 < A \leq 25$	23	30	22	28	103
Ⅲ $25 <$	9	18	8	11	46
計	84	96	82	84	346

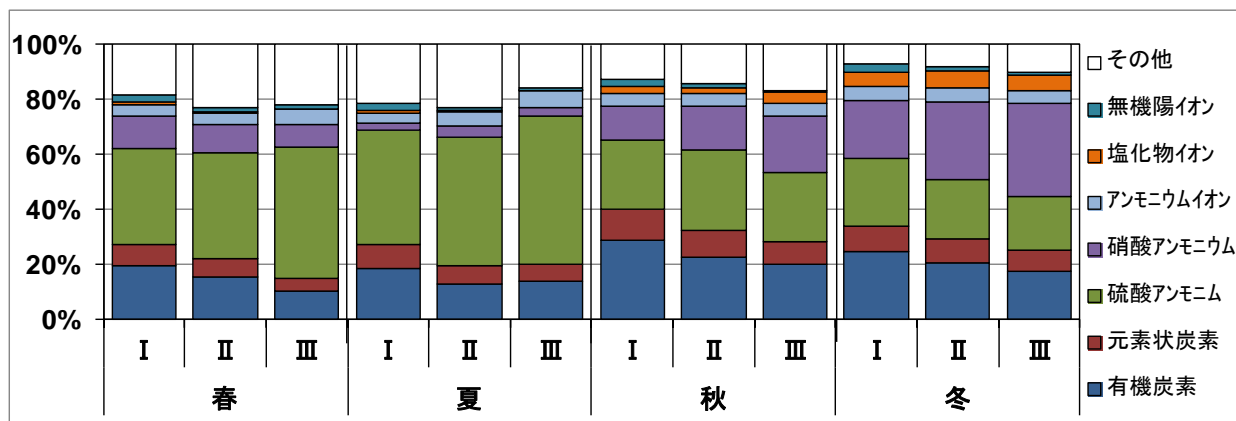


図6 質量濃度水準別の構成比（平成23～25年度 大和、茅ヶ崎の平均）

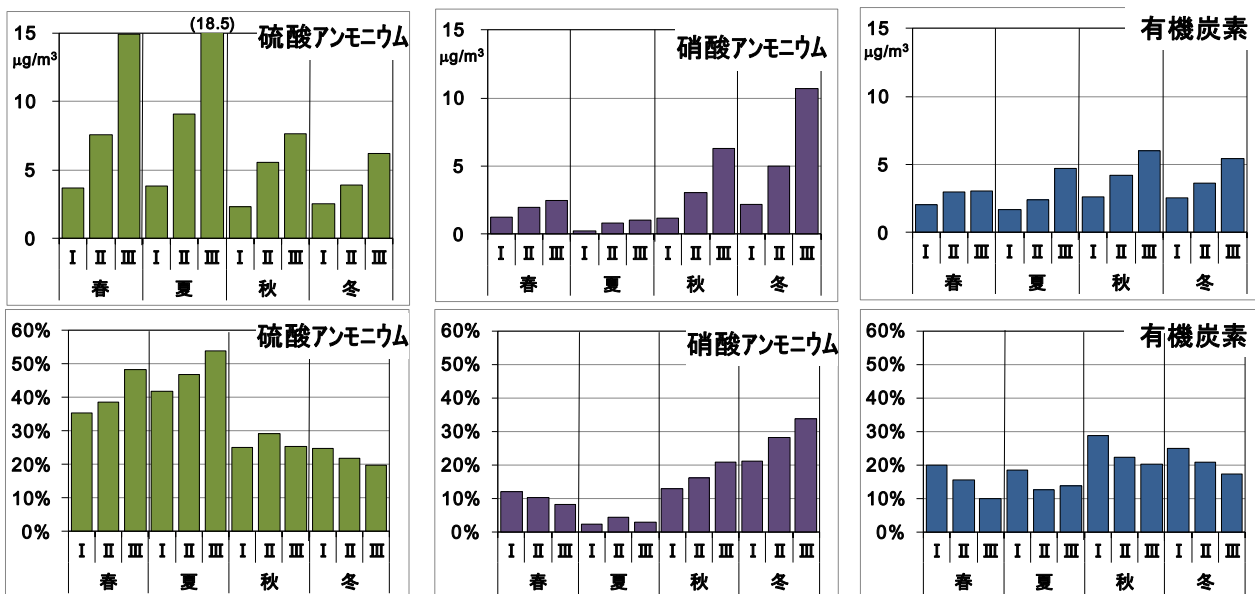


図7 質量濃度水準別の主要成分の濃度(上段)と含有割合(下段)

#### 4 まとめ

平成23年度から25年度にかけて実施したPM2.5の成分分析結果と常時監視データ等を解析し、PM2.5の構成成分の季節変動や高濃度時の特徴について検討した。

市街地である大和、茅ヶ崎と犬越路とを比較したところ、春季や夏季の主要成分である硫酸イオンは犬越路まで到達しており広域的な移動をしていることが示唆された。一方、秋季及び冬季の主要成分である硝酸イオンは犬越路まで輸送されておらず、市街地に限定的な汚染であることが示唆された。

質量濃度別に主要成分の構成比と濃度を検討したところ、春季、夏季の高濃度PM2.5発生時の主要成分は硫酸イオンであり、冬季は硝酸イオンであることを確認した。

常時監視データ等を用いた解析により、春季は高濃度の生成要因として湿度や二酸化窒素濃度が挙げられ、夏季は気温とオキシダント濃度、秋季は湿度と非メタン炭化水素濃度であることが明らかとなった。しかし、これらの高濃度の生成要因は各成分の季節変動と一致するものの、同じ季節内での高濃度時の成分割合の変化とは必ずしも一致しなかった。この原因として成分分析の実施期間が限られており、常時監視データで抽出された高濃度日と必ずしも一致していないことなどが考えられ、高濃度事例ごとに詳細な検討が必要であると考えられた。

#### 参考文献

- 1) 小松宏昭, 武田麻由子, 岡 敬一, 辻 祥代, 石割隼人: 神奈川県における微小粒子状物質(PM2.5)の特徴について, 神奈川県環境科学センター研究報告,(36), 11-17, (2013)
- 2) 大気環境月報, 横浜市環境創造局環境監視センター <http://www.city.yokohama.lg.jp/kankyo/mamoru/kanshi/geppo> (参照: 2015.8)
- 3) 気象庁, 過去の気象データ <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (参照: 2015.8)
- 4) 大気中微小粒子状物質成分測定マニュアル (平成24年4月 環境省)
- 5) 大気汚染状況(平成24年度), 環境省 <http://www.env.go.jp/air/osen/index.html> (参照: 2015.8.)
- 6) 小松宏昭, 阿相敏明, 浦垣充朗, 永井敬祐, 白砂裕一郎, 馬場隆之, 鈴木義浩, 山田大介, 山梨和徳: 神奈川県内における微小粒子状物質の経年変化について, 第53回大気環境学会講演要旨集, 503, (2012)
- 7) 坂本和彦: 微小粒子状物質(PM2.5)の測定, 大気環境学会誌, 46, 61-68, (2011)