

香川県における PM2.5 大気環境調査について(IV)

Investigation of PM2.5 Measurements in the Environmental Atmosphere of Kagawa Prefecture (IV)

橋本 貴世
Takayo HASHIMOTO

要 旨

香川県における PM2.5 の季節変動などの特徴を明らかにするため、平成 25 年度に観音寺市役所(以下、観音寺と記す。)と香川県農業試験場満濃試験地(以下、満濃と記す。)で、PM2.5 質量濃度に加え、金属成分分析調査を行った。

平成 24 年度及び 25 年度の金属成分の分析結果から、両地点ともに主要な成分はナトリウム、カリウム、カルシウム、アルミニウム、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、鉛であることがわかった。これらの金属成分濃度は夏に低くなる傾向が見られた。季節間の変動差は観音寺で大きく、満濃では小さかった。観音寺の高濃度の要因について、鉛/亜鉛濃度比とバナジウム/マンガン濃度比から、越境由来、地域的な石油燃焼由来として特徴を把握した。

キーワード：PM2.5 成分分析 金属

I はじめに

微小粒子状物質(以下、PM2.5 と記す。)は粒径が 2.5 μm 以下と小さいため、呼吸器系の奥深くまで入り込みやすいことから健康への影響が大きい¹⁾とされている。

香川県では、観音寺とそのブランク地点として満濃で PM2.5 成分分析の調査を実施してきた²⁾³⁾。平成 24 年度春の金属分析結果³⁾から、地点を通じてカリウム(K)、ナトリウム(Na)、鉄(Fe)の順に高かった。Na は、両地点で差がなかったが、K と Fe は、満濃よりも観音寺が高かった。PM2.5 質量濃度が高いときに、観音寺で他の日と比べ鉛(Pb)/亜鉛(Zn)濃度比がわずかに上昇したが、バナジウム(V)/マンガン(Mn)濃度比の上昇は見られなかった。

今回、昨年度に引き続き PM2.5 金属成分について調査を実施し、地域ごとや季節変動について経年変化として捉えることができた。さらに、PM2.5 質量濃度が環境基準である 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた個々の高濃度事例について、Pb/Zn 濃度比と V/Mn 濃度比から高濃度要因を検討した。

II 方法

1 調査地点及び調査期間

平成 25 年度も 24 年度に引き続き、観音寺と満濃で実施した。採取期間は表 1 に示すとおり各季節ごとで約 2 週間とし、質量・金属濃度測定用に 47 mm ϕ の PTFE 製フィルタを用いて、吸引流量 16.7 L/min で毎日 0 時

から 24 時間採取した。春から秋の検体は翌日回収し、冬の検体は週 2 回まとめて回収し、分析まで冷凍庫で保存した。

表 1 成分分析用試料の採取期間

季節	期間
春	H24/ 5/9 - 5/22
	H25/ 5/8 - 5/21
夏	H24/ 7/26 - 8/11
	H25/ 7/24 - 8/7
秋	H24/ 10/23 - 11/7
	H25/ 10/23 - 11/9
冬	H25/ 1/22 - 2/6
	H26/ 1/21 - 2/3

2 分析方法

成分分析の調査項目は、PM2.5 質量濃度、金属成分 28 項目とした。分析は、環境省で定める方法⁴⁾⁵⁾で実施し、PM2.5 質量濃度はフィルタ捕集-質量法(標準測定法)、金属成分は熱分解/ICP-MS 法(Agilent 製 7500cx)によりそれぞれ実施した。

III 結果及び考察

1 平成 24 年度及び 25 年度の地点・季節ごとの変化

表 2 に平成 24 年度及び 25 年度の地点・季節ごとの PM2.5 金属成分濃度を示す。

表2 平成24年度(左)及び25年度(右)の季節・地点ごとの金属成分濃度 (単位:ng/m³)

金属	H24 春		H24 夏		H24 秋		H24 冬		金属	H25 春		H25 夏		H25 秋		H25 冬	
	観音寺	満濃	観音寺	満濃	観音寺	満濃	観音寺	満濃		観音寺	満濃	観音寺	満濃	観音寺	満濃	観音寺	満濃
Na	184	178	130	43	209	73	222	117	Na	120	66	156	162	160	75	208	120
Al	91	82	9.2	2.9	30	12	56	44	Al	48	54	29	13	46	55	109	47
K	677	388	346	105	1165	136	707	182	K	614	165	227	145	925	211	910	261
Ca	68	43	1.8	8.2	50	2.2	90	57	Ca	56	84	31	8.7	123	97	214	49
Sc	0.0075	0.01	0	0	0.0015	0.0007	0.0032	0.0002	Sc	0.0027	0.0063	0.0055	0.073	0.0061	0.0052	0.014	0.0096
Ti	52	6.7	0.43	1.0	1.8	0.27	7.2	4.1	Ti	4.4	3.1	6.0	4.6	5.7	3.7	4.6	2.1
V	6.3	3.1	4.6	2.3	2	1.3	3.6	2.6	V	7.4	4.8	7.0	4.1	2.9	2.8	4.5	3.6
Cr	1.1	2	0.45	0.27	0.98	0.32	1.4	0.82	Cr	1	1.2	1.2	0.85	1	1.2	1.5	0.72
Mn	14	7.8	2.9	1.8	8.1	4.1	15	9.5	Mn	8.5	8.5	6.2	5.2	12	8.3	13	9.4
Fe	170	120	27	14	101	47	173	110	Fe	124	113	55	45	128	108	139	91
Co	0.038	0.071	0.037	0.036	0.046	0.029	0.085	0.049	Co	0.057	0.041	0.067	0.053	0.067	0.086	0.082	0.057
Ni	4.4	2.2	1.3	3.1	1	0.4	2.7	1.2	Ni	3.5	1.7	6	2	0.88	8.5	1.9	1.3
Cu	7.3	2.2	2.7	1.2	5.7	1.5	6.6	2.6	Cu	4.8	1.9	3.6	2.7	4.7	5.1	5.8	3
Zn	84	16	23	12	57	18	81	38	Zn	39	37	25	22	91	49	46	24
As	4.5	2.4	1.2	0.91	3.2	1.5	4.2	2.5	As	6.8	4.1	2.6	2.6	3.6	2.2	5.8	4.1
Se	4.5	1.2	0.36	0.37	2.3	1	3.5	1.8	Se	2.4	1.7	1.8	1.4	3.3	0.78	3.6	2.3
Rb	1.2	0.69	0.25	0.073	1.6	0.37	1.4	0.75	Rb	0.98	0.45	0.53	0.46	1.6	0.7	1.9	0.88
Mo	0.58	0.4	0.29	0.15	0.64	0.51	0.83	0.58	Mo	0.57	0.41	0.59	0.4	0.67	0.56	0.92	0.64
Cs	0.17	0.13	0.021	0.016	0.16	0.19	0.15	0.16	Cs	0.1	0.077	0.067	0.098	0.14	0.12	0.28	0.2
Ba	2.6	1.4	1.7	0.71	1.2	0.34	3.4	1.4	Ba	1.6	0.92	2.2	0.81	2.0	1.1	2.4	3.2
La	0.094	0.077	0.031	0.022	0.037	0.014	0.1	0.07	La	0.068	0.048	0.1	0.058	0.081	0.062	0.078	0.042
Ce	0.14	0.12	0.032	0.024	0.064	0.035	0.12	0.085	Ce	0.089	0.073	0.074	0.05	0.11	0.089	0.13	0.073
Sm	0.014	0.015	0.0009	0.0004	0.0042	0.002	0.0062	0.0053	Sm	0.0057	0.0046	0.0042	0.0027	0.004	0.0042	0.006	0.0031
Hf	0.0069	0.036	0	0	0.0044	0	0.0085	0.0053	Hf	0	0	0.0092	0.0061	0.0044	0.0013	0.0032	0.0011
W	0.3	0.13	0.084	0.11	0.13	0.21	0.19	0.16	W	0.11	0.093	0.19	0.17	0.038	0.012	0.051	0.016
Ta	0.3	0.085	0.0005	0.025	0	0	0.024	0.001	Ta	0.001	0	0.023	0.0065	0.033	0.012	0	0
Th	0.0011	0.0039	0.001	0.0003	0.0035	0.0011	0.011	0.0085	Th	0.0094	0.0068	0.0076	0.0085	0.013	0.013	0.0036	0.0014
Pb	27	12	6.8	2.3	26	7.3	27	17	Pb	20	12	15	12	21	15	21	16

(補足) 検出下限値以下の値も含め平均を求めた

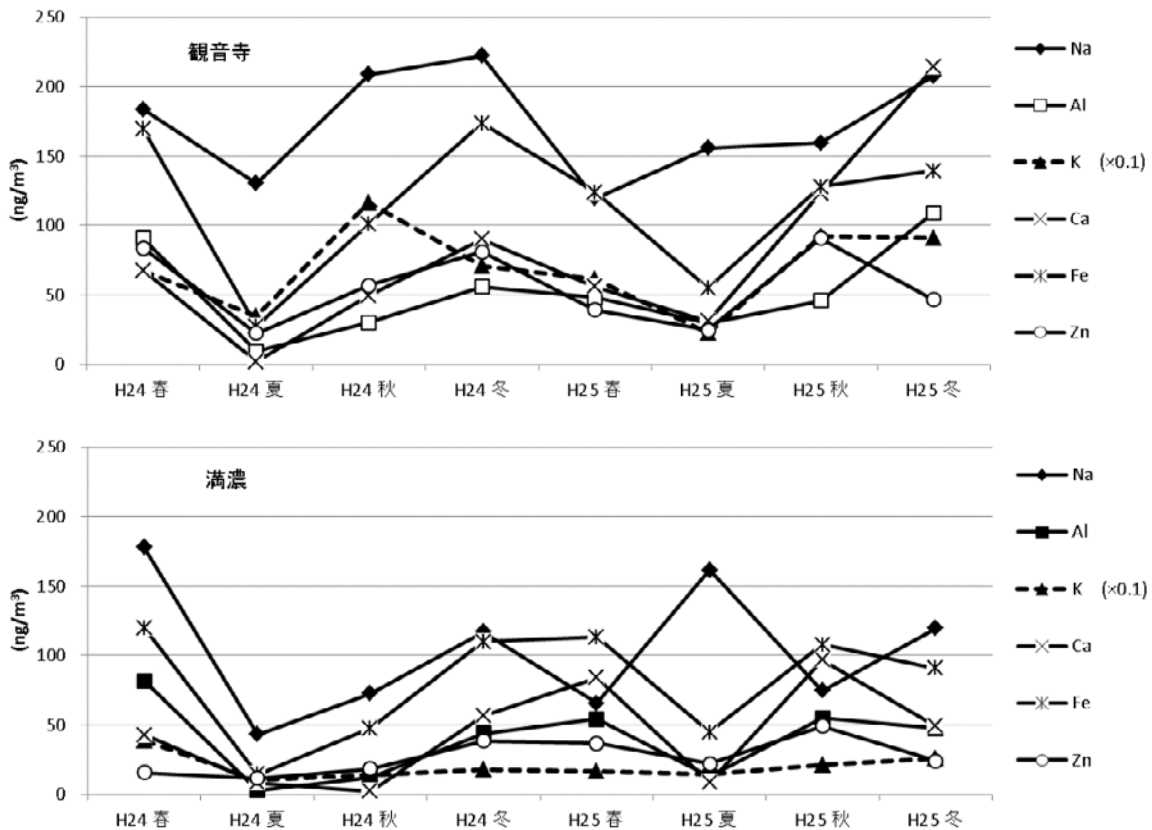


図1 平成24年度及び25年度の季節・地点ごとの主要金属成分濃度

図1に主要な金属成分のうち上位を占めるナトリウム(Na)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)、亜鉛(Zn)についての平成24年度及び25年度の地点・季節ごとのPM2.5金属成分濃度を示す。

表2に示すPM2.5金属濃度については、ほとんどの金属成分で季節を通じ観音寺が満濃よりも高いことがわかった。両地点ともに主要な成分は、季節を通じナトリウム(Na)、カリウム(K)、カルシウム(Ca)、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ヒ素(As)、鉛(Pb)であることがわかった。Naは海塩粒子由来、Alは土壌粒子由来、Kは廃棄物焼却やバイオマス燃焼由来、Vは石油燃焼由来の指標元素として知られている¹⁾。Caは土壌にも含まれている¹⁾。Znは潤滑油の添加物に由来する¹⁾。Feは鉄鋼工業や道路粉じん、Mnは鉄鋼工業に由来する⁵⁾。

Naを除いて、ほとんど全ての金属濃度は、夏に低下し、冬から春にかけて高くなる傾向を示した。Naについても、平成25年度の夏の濃度は高いが、冬にも濃度は上昇しており、今後さらにデータを蓄積することで傾向がより明らかになると考えられる。

また、観音寺に比べ満濃の濃度が総じて低いこともあるが、満濃における濃度変動の幅は比較的小さかった。特にKは、満濃ではほとんど変動が見られないのに対し、観音寺では大きく変動しており、バイオマス燃焼の影響などが考えられた。平成24、25年度に実施した成分分析期間におけるPM2.5質量濃度の報告⁷⁾からも、夏に低くなる傾向を示しており、その変動幅は満濃に比べ観音寺で大きく、金属濃度の推移もこれに一致していた。

2 観音寺の高濃度事例における鉛(Pb)/亜鉛(Zn)濃度比、バナジウム(V)/マンガン(Mn)濃度比の特徴

図2に平成24、25年度の高濃度日における観音寺のPM2.5質量濃度、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)の各濃度及びPb/Zn濃度比について示す。図3に平成24、25年度の高濃度日における地点ごとのPM2.5質量濃度、バナジウム(V)、マンガン(Mn)の各濃度及びV/Mn濃度比について示す。

なお、PM2.5質量濃度が環境基準である $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日を高濃度日とした。

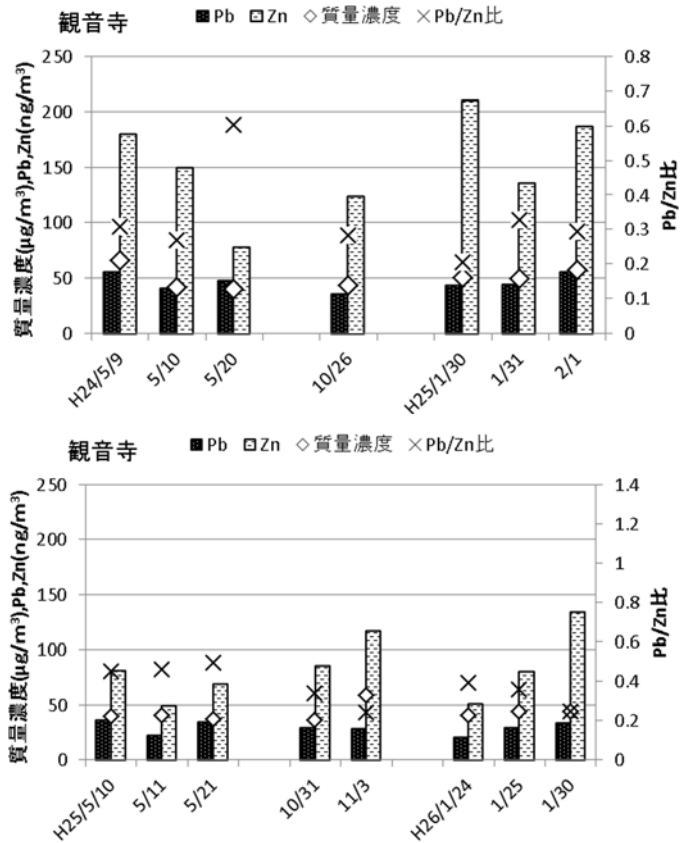


図2 平成24年度(上側)及び25年度(下側)の観音寺の高濃度日におけるPb及びZn濃度、Pb/Zn濃度比

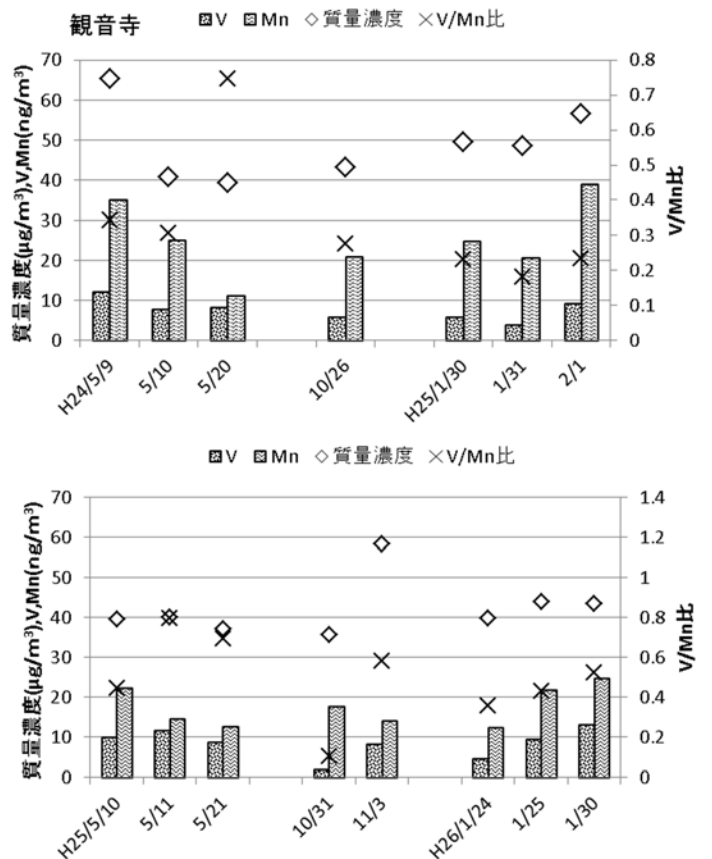


図3 平成24年度(上側)及び25年度(下側)の観音寺の高濃度日におけるV及びMn濃度、V/Mn濃度比

(1)PM2.5 質量濃度、Pb、Zn の各濃度及びPb/Zn 濃度比

有鉛ガソリンを用いている地域では、普遍的に存在するZnに対して、相対的にPb濃度が高くなるため、有鉛ガソリンの指標としてPb/Zn濃度比が用いられている。

この他に、中国大陸でエネルギー供給源が石炭が主であり石炭中にPbが含まれることに由来し、長距離輸送の指標としても用いられている。日本では、1970年代から有鉛ガソリンは使用禁止となっており、年々Pb/Zn濃度比は下がり、日本の都市域でPb/Zn濃度比は約0.2程度⁸⁾⁹⁾とされている。長距離輸送の指標としては、国内起源の場合0.2~0.3程度、大陸起源の場合0.5~0.6程度と推定⁹⁾されている。

図2で示す平成24年度の結果からは、観音寺のPb/Zn濃度比が一番高い値を示したのは、5/20の0.6であった。その他の高濃度日におけるPb/Zn濃度比は0.2~0.3であった。同じく平成25年度の結果からは、観音寺のPb/Zn濃度比は、5/10、11、21で0.45~0.49とやや高い値を示していた。1/24も0.39とやや高い値であった。

(2)PM2.5 質量濃度、V、Mn の各濃度、V/Mn 濃度比

重油の燃焼によって発生するVと、土壌や鉄鋼業が主な発生源で普遍的に存在するMnの濃度比(V/Mn濃度比)は重油の燃焼量を表す指標と考えられている。日本での大気エアロゾル中のV/Mn濃度比は微小粒子で0.21~0.28⁸⁾とされており、石油燃焼の寄与が高くなるとV/Mn濃度比は高くなる。なお、中国では石炭が燃料として用いられており中国のV/Mn濃度比は0.054⁸⁾と小さいことから、V/Mn濃度比の上昇は日本国内の地域的な発生源に由来するものと考えられる。木下らの報告¹⁰⁾では、季節ごとのV/Mn濃度比で春・夏に1を超えたと報告されている。

図3で示す平成24年度の結果からは、観音寺のV/Mn濃度比が一番高い値を示したのは、5/20で0.75であった。同じく平成25年度の結果からは、V/Mn濃度比が観音寺で一番高い値を示したのは5/11の0.79であった。観音寺の5/21や11/3でもそれぞれ0.69、0.58と高い値を示していた。観音寺のV/Mn濃度比で一番低い値を示したのは、10/31の0.11であった。

表3 Pb/Zn濃度比、V/Mn濃度比の特徴

	Pb/Zn濃度比	石炭燃焼由来の可能性		V/Mn濃度比	石油燃焼由来の可能性
日本の都市大気	0.2程度	—	日本の都市大気	0.21~0.28	—
大陸由来	0.5~0.6	高		0.28超	高

表4 平成24年度(上側)及び25年度(下側)の観音寺の高濃度日における高濃度要因のまとめ

高濃度日	Pb/Zn濃度比	石炭燃焼由来可能性	V/Mn濃度比	石油燃焼由来可能性	越境由来の影響	地域由来の影響	越境+地域由来の影響
H24/5/9	0.31		0.34	高		○	
5/10	0.27		0.31	高		○	
5/20	0.6	高	0.75	高			○
10/26	0.28		0.28				
H25/1/30	0.2		0.23				
1/31	0.32		0.18				
2/1	0.29		0.23				
高濃度日	Pb/Zn濃度比	石炭燃焼由来可能性	V/Mn濃度比	石油燃焼由来可能性	越境由来の影響	地域由来の影響	越境+地域由来の影響
H25/5/10	0.45		0.45	高		○	
5/11	0.46		0.79	高		○	
5/21	0.49		0.69	高		○	
10/31	0.33		0.11				
11/3	0.24		0.58	高		○	
H26/1/24	0.39		0.36	高		○	
1/25	0.36		0.43	高		○	
1/30	0.25		0.52	高		○	

(3) 石炭燃焼由来か石油燃焼由来の分類

石炭燃焼由来(越境由来)か石油燃焼由来(地域由来)かを判断するための数値を表3に示す。これに基づき、Pb/Zn濃度比及びV/Mn濃度比から、高濃度要因を推察し表4にまとめた。

平成24年度5/9, 10についてはV/Mn濃度比が高いことから、地域的な石油燃焼の影響が考えられる。5/20についてはPb/Zn濃度比とV/Mn濃度比の両方が高いことから、越境の可能性と地域的な石油燃焼の影響の両方が考えられる。他の高濃度日については、Pb/Zn濃度比とV/Mn濃度比で高い値が見られなかった。

平成25年度の高濃度日のうち、5/10, 11, 21, 11/3, 1/24, 25, 30については、V/Mn濃度比が0.36~0.69と高い一方でPb/Zn濃度比は低く、地域的な石油燃焼由来の影響が考えられた。10/31については、Pb/Zn濃度比が0.33、V/Mn濃度比が0.11と両方とも低く、石炭燃焼由来か石油燃焼由来以外の原因が考えられた。

今後、気象的要因や発生源解析などによって高濃度の要因を詳細に把握していきたい。

IV まとめ

PM_{2.5}金属濃度については、ほとんどの金属成分で季節を通じ観音寺が満濃よりも高いことがわかった。

両地点ともに主要な成分は、季節を通じNa, K, Caといったアルカリ金属・アルカリ土類金属と、Al, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pbであることがわかった。

Na, K, Ca, Al, Fe, Znの濃度を、季節ごとに比較したところ、Naを除き、夏に一番低い値を示した。これらの金属による季節間の変動差については、観音寺では季節間の変動差が大きかったが、満濃では小さかった。

Pb/Zn濃度比とV/Mn濃度比から、観音寺の高濃度要因を推察したところ、次のことがわかった。平成24年度5/9, 10については地域的な石油燃焼の影響が考えられた。5/20については越境の可能性と地域的な石油燃焼の影響の両方が考えられた。平成25年度の高濃度日のうち、5/10, 11, 21, 11/3, 1/24, 25, 30については、V/Mn濃度比が高い一方でPb/Zn濃度比は低く、地域的な石油

燃焼由来の影響が考えられた。10/31については、Pb/Zn濃度比、V/Mn濃度比が両方とも低く、石炭燃焼由来及び石油燃焼由来以外の原因が考えられた。

他のイオン・炭素成分や気象的要因や発生源解析も含めた解析によって高濃度の要因解明へとつなげ、今後さらにデータを蓄積し、発生源解析へと役立てていきたい。

文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書(平成20年4月), (2008)
- 2) 橋本貴世ほか：香川県におけるPM_{2.5}大気環境調査について(第1報), 香川県環境保健研究センター所報, 11, 40-44, (2012)
- 3) 橋本貴世：香川県におけるPM_{2.5}大気環境調査について(Ⅱ), 香川県環境保健研究センター所報, 12, 49-55, (2013)
- 4) 環境省水・大気環境局：環境大気常時監視マニュアル第6版(平成22年3月), (2010)
- 5) 「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアルの策定について」(平成24年4月19日環水大発第120419002号環水大自発第120419001号環境省水・大気環境局大気環境課長自動車環境対策課長通知)
- 6) 環境省：微小粒子状物質曝露影響調査報告書(平成19年7月), (2007)
- 7) 橋本貴世：香川県におけるPM_{2.5}大気環境調査について(Ⅲ), 香川県環境保健研究センター所報, 13, 48-51, (2014)
- 8) 日置正ほか：松山、大阪、つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 44, 2, 91-101, (2009)
- 9) 日置正：京都府における微小粒子状物質(PM_{2.5})モニタリングの実際と起源解析の試み, 日中環境産業, 48, 10, 27-37, (2012)
- 10) 木下誠ほか：福岡市におけるPM_{2.5}の季節変動および黄砂・煙霧時の実態調査, 福岡市保健環境研究所所報, 37, 53-57, (2011)

Abstract

In order to identify and understand the characteristics of the seasonal variation of PM_{2.5} in Kagawa Prefecture, in the fiscal year 2013 we investigated the component analysis of metal in addition to the mass concentration of PM_{2.5} in two locations: Kanonji City Hall and the Kagawa Prefectural Agricultural

Experiment Station in Manno.

From the results of the analysis of metal components in the fiscal year 2012 and 2013, we found that the major components in both locations are sodium, potassium, calcium, aluminum, vanadium, manganese, iron, nickel, copper, zinc, arsenic and lead. Furthermore we found that levels of these metal components tended to be lower in the summer.

We found that variation difference between the seasons is large in Kanonji, while it was small in Manno. For the high PM_{2.5} mass concentration in Kanonji, we were able to understand that it is characteristics of regional oil combustion and cross-border origin based on the Pb/Zn concentration ratio and V/Mn concentration ratio.