

自動測定機テープろ紙を用いた PM_{2.5} 高濃度時の成分分析調査（2）

石井克巳

1 調査目的

2009年9月の微小粒子状物質（PM_{2.5}）の環境基準制定に伴い、地方公共団体の常時監視測定局で自動測定機を用いた測定が開始され、さらに効果的なPM_{2.5}発生源対策を進める目的で四季ごと、各季2週間の成分調査も実施されている。しかしながら、この成分調査の期間は年間の約15%しかカバーしておらず、PM_{2.5}高濃度時の成分を把握するには十分でない面がある。また、1検体の捕集時間が24時間に規定されているため、高濃度汚染メカニズムの解明に必要な短時間の成分変動の情報までは得ることが難しい。

一方、自動測定機では1時間毎にテープろ紙にPM_{2.5}を採取し、年間を通じて質量濃度の測定を行っている。質量濃度のみを測定し、試料採取したテープろ紙は通常その後使用されず廃棄されているが、テープろ紙に採取された試料を利用して、時間分解能を高めた高濃度汚染の詳細解析も行われている¹⁾。そこでPM_{2.5}高濃度時の詳細な成分変動を把握するため、2017年度より千葉県内2か所の常時監視測定局のテープろ紙を収集し、高濃度時の成分分析を実施した。

2 調査方法

2・1 調査地点

図1に示した八千代高津局（以下、「八千代」という）、館山亀ヶ原局（以下、「館山」という）の2地点とした。八千代と館山は、それぞれ千葉県内における都市部と非都市部の調査地点として選定した。

2・2 調査対象期間

2017年4月～2020年3月の間に、八千代において連続する任意の24時間のPM_{2.5}平均濃度が35 μ g/m³を超過した事例を対象とし、上記高濃度条件の前後の期間を含めて設定した。なお、既報²⁾で取り扱った事例については本報告の対象からは除外した。

2・3 調査方法

2・3・1 試料採取

- ・自動測定機：KIMOTO PM-712
- ・テープろ紙：KIMOTO KFT-730

テープろ紙は、巻き取りによる試料採取面（以下、「スポット」という）からの裏移りや揮発成分の損失等を防止するため、試料採取用と同じテープろ紙をカバーテープとして装着した。PM_{2.5}高濃度が観測された際には、できるだけ速やかにテープろ紙の回収を行い、分析までの間は-30℃で冷凍保存した。

2・3・2 成分分析

- ・分析対象成分：水溶性イオン（Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺）
- ・分析方法：イオンクロマトグラフ法
- ・抽出方法：1時間分の試料として、セラミックはさみでテープろ紙上のスポットを中心に11mm幅でカバーテープごと切り取り、さらにスポットを中心にして半分に取り取ってスポットの1/2を水溶性イオンの分



図1 調査地点

析試料とした。切り取った試料はカバーテープも合わせて PTFE フィルター付きバイアル (Mini-UniPrep, Whatman) に入れ、0.5mL の超純水を加えて 30min の超音波処理を行った後抽出し、分析溶液とした。

・分析に使用したスポット数：1 時間毎にスポットを抽出して分析することを基本とした。ただし、対象とした高濃度条件よりも明らかに PM_{2.5} 濃度が低い時間帯については、3~4 時間のスポットをまとめて抽出して 1 試料とした。

3 調査結果

3・1 高濃度事例の対象期間

高濃度事例の対象期間と高濃度の状況を表 1 に示す。7 つの事例が対象となった。このうち期間⑤において八千代の 24h 平均の最大値、35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の時間数が最大となった。時季としては冬季が 5 事例(期間①,②,③,④,⑦)と多く、残り(期間⑤,⑥)は春季に観測された。八千代と館山を比較すると、春季の 2 事例は両地点の高濃度時の差が比較的少ないが、冬季は両地点の濃度差が大きくなる傾向が見られた。なお、本報告の全て高濃度事例は、四季ごとに 2 週間ずつ実施されている常時監視成分分析と期間が重なっていない。

3・2 成分分析結果

3・2・1 期間①(2017. 12. 7~8)

図 2 に期間①の PM_{2.5} 及び成分の濃度推移を示す。

PM_{2.5} は八千代では 12 月 7 日の夜から始まった濃度上昇が 12 月 8 日の午前中から顕著になり、12 月 8 日の 20 時まで 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上を維持した後に急低下した。最大濃度は 12 月 8 日 18 時の 68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。館山では八千代のような濃度上昇は見られず、12 月 8 日 1 時の 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が最大濃度であった。

成分は八千代では NO₃⁻ が突出して多く、高濃度時には 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となり、12 月 8 日 18 時及び 19 時に最大濃度 15.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。また NO₃⁻ は PM_{2.5} と変動傾向が非常に良く一致していた。2 番目に濃度の高い NH₄⁺ は、アニオンに対する主たるカウンターイオンであり、濃度の最も高い NO₃⁻ と似た変動を示した。また、Cl⁻ も NO₃⁻ とある程度似た変動を示し、12 月 8 日 10 時に最大濃度 6.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。一方、SO₄²⁻ は PM_{2.5} 高濃度時にも大きな濃度変動はなく、2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後に保たれていた。館山では八千代と比較して、SO₄²⁻ は同程度であったが、NO₃⁻ と Cl⁻ は低く、最大値でそれぞれ 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。その他の成分については、K⁺ が PM_{2.5} とある程度連動する傾向が両地点で見られた。

3・2・2 期間②(2017. 12. 21~25)

図 3 に期間②の PM_{2.5} 及び成分の濃度推移を示す。

PM_{2.5} は八千代では 12 月 21 日から 23 日夕方までは濃度の上昇と低下を繰り返す、上昇時には 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった時間帯もあった。12 月 23 日夜から濃度上昇が顕著になり、12 月 24 日 19 時に最大濃度 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。その後一旦濃度は低下し、12 月 25 日早朝の一時的な再上昇があった後、急激に低下した。一方、館山では全体的に八千代よりも低い濃度で推移しているが、12 月 23 日及び 24 日の午前中に短時間の上昇ピークが見られ、12 月 24 日 11 時に最大濃度 67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。八千代で見られた 12 月 25 日早朝の一時的な濃度再上昇は館山でも見られた。

成分は八千代では期間を通じて NO₃⁻ が多く、5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となる時間帯が多かった。最大濃度は 12 月 24

表 1 高濃度事例の対象期間と高濃度の状況

No.	年	対象期間	地点	24h 平均の最大値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の時間数
①	2017	12/7~8	A	41.1	13
			B	10.0	0
②		12/21~25	A	45.3	34
			B	23.9	4
③	2018	1/15~17	A	39.9	25
			B	14.0	0
④		2/9~11	A	39.8	30
			B	21.3	0
⑤	3/26~30	A	51.0	55	
		B	39.0	34	
⑥	2019	5/25~28	A	37.0	15
			B	32.4	13
⑦		12/1~2	A	36.7	16
			B	10.8	0

地点 A: 八千代、B: 館山

日 19 時の $13.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、12 月 25 日 6 時にもほぼ同程度の濃度を示した。また NO_3^- の変動は $\text{PM}_{2.5}$ と連動する傾向が見られた。2 番目に濃度の高い NH_4^+ 及び 3 番目に濃度の高い Cl^- は、部分的に NO_3^- の上昇ピークと連動した動きが見られた。 SO_4^{2-} は NO_3^- の半分以下の濃度であるが、期間中徐々に上昇する傾向が見られ、12 月 24 日 21 時に最大濃度 $4.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。館山では八千代に比べると濃度は低いが NO_3^- の変動は $\text{PM}_{2.5}$ と連動する傾向が見られた。また、 Cl^- も八千代と同様に、部分的に濃度上昇ピークと連動した動きが見られた。 SO_4^{2-} は八千代よりも若干濃度が低めであるが、期間中徐々に上昇する傾向が見られた。その他の成分については、両地点で K^+ が、館山で Na^+ が $\text{PM}_{2.5}$ と連動する傾向が見られた。

3・2・3 期間③(2018.1.15~17)

図 4 に期間③の $\text{PM}_{2.5}$ 及び成分の濃度推移を示す。

$\text{PM}_{2.5}$ は八千代では 1 月 15 日の 19 時頃から急激に濃度上昇した。期間中に 3 回の濃度上昇と低下を繰り返し、ピーク時にはそれぞれ $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上を示し、最大濃度は 1 月 17 日 12 時の $59\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。館山では八千代のような濃度上昇は見られず、1 月 16 日 19 時の $21\mu\text{g}/\text{m}^3$ が最大であった。

成分は八千代では NO_3^- が最も多く、高濃度時には $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となり、1 月 17 日 12 時に最大濃度 $14.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。また NO_3^- の変動は $\text{PM}_{2.5}$ とほぼ連動しているが、1 月 17 日 1 時をピークとする濃度上昇の際には Cl^- の挙動が連動しており、最大濃度で $11.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。一方、 SO_4^{2-} は期間を通して濃度は低く、最大濃度で $2.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。館山では八千代と比較して、 NO_3^- と Cl^- は極めて低かった。一方、 SO_4^{2-} は期間平均値で 2 倍以上濃度が高かった。その他の成分については、 K^+ が $\text{PM}_{2.5}$ とある程度連動する傾向が両地点で見られ、館山の期間後半で Na^+ が上昇する挙動が見られた。

3・2・4 期間④(2018.2.9~11)

図 5 に期間④の $\text{PM}_{2.5}$ 及び成分の濃度推移を示す。

$\text{PM}_{2.5}$ は八千代では期間中に濃度上昇と低下を繰り返し、2 月 9 日~11 日の各日の午前中にピークが見られた。最大濃度は 2 月 10 日 11 時の $64\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。館山では全体的に八千代の濃度変動と似た挙動を示していたが、八千代に比べると低く最大濃度が 2 月 9 日 11 時の $34\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

成分は八千代では期間の前半よりも後半に NO_3^- が多くなる傾向が見られ、2 月 11 日の $\text{PM}_{2.5}$ のピーク時に最大濃度 $22.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。 NO_3^- の変動は期間後半に $\text{PM}_{2.5}$ との連動性が強くなっているが、2 月 9 日の $\text{PM}_{2.5}$ のピークとの連動は見られなかった。 NH_4^+ も NO_3^- と似た変動を示した。 SO_4^{2-} は $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度時に大きな濃度変動はなく、ほぼ $4\sim 7\mu\text{g}/\text{m}^3$ に保たれていた。 Cl^- は期間前半の方が濃度が高かったが、 $\text{PM}_{2.5}$ のピークとの連動はあまり見られなかった。館山では八千代と比較すると NO_3^- は低い、期間後半の $\text{PM}_{2.5}$ との連動性は八千代と同様に見られた。 SO_4^{2-} は期間を通して八千代とほぼ同程度となっていた。その他の成分については、館山の K^+ の変動が大きく、時刻のずれはあるが $\text{PM}_{2.5}$ と連動する傾向が見られた。

3・2・5 期間⑤(2018.3.26~30)

図 6 に期間⑤の $\text{PM}_{2.5}$ 及び成分の濃度推移を示す。

$\text{PM}_{2.5}$ は八千代では期間中に濃度上昇と低下を繰り返したが、極端な濃度低下はなく期間の大部分が $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった。高濃度は午前中もしくは夜が多く、3 月 28 日 8 時に最大濃度 $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ となった。館山では八千代に比べると低い濃度で推移し、高濃度ピークも小さいが、期間の大部分が $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となり期間の 3 割程度が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった。

成分は両地点とも SO_4^{2-} が最も多く、期間中全体の平均値で $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった。最大値は八千代及び館山で 3 月 27 日にそれぞれ $18.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ (18 時)、 $16.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ (15 時)を示した。 NO_3^- は八千代と館山で明確に傾向が異なった。八千代では $\text{PM}_{2.5}$ との連動した変動を示し、 $\text{PM}_{2.5}$ が最大となった 3 月 28 日 8 時には成分濃度の時間値としては最大の $37.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示したが、館山で NO_3^- はほとんど上昇しなかった。両地点の高

濃度 $\text{PM}_{2.5}$ は SO_4^{2-} がベースにあり、八千代については NO_3^- の上乘せが館山よりも高濃度となる $\text{PM}_{2.5}$ のピークとなって現れていた。その他の成分については、八千代の K^+ が $\text{PM}_{2.5}$ とある程度連動する傾向が見られる以外に、両地点局の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が冬季に比べて高濃度であったことが特徴的であった。

3・2・6 期間⑥(2019.5.25~28)

図7に期間⑥の $\text{PM}_{2.5}$ 及び成分の濃度の推移を示す。

$\text{PM}_{2.5}$ は八千代では期間当初から $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の濃度を維持しており、緩やかに上昇した。最大濃度は5月27日11時の $46\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、目立って突出したピークはなかった。館山でも時刻のずれはあるが八千代と同様な濃度上昇傾向が見られ、期間全体を通した八千代との濃度差は本報告の7事例のうちでもっとも小さかった。最大濃度は5月27日9時の $41\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

成分は八千代と館山の両地点とも SO_4^{2-} が最も多く、期間中全体の平均値で $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった。最大濃度は八千代及び館山でそれぞれ $20.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5月27日1時)、 $19.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ (5月26日17時)であった。また SO_4^{2-} 及び NH_4^+ は $\text{PM}_{2.5}$ の変動とある程度の連動する傾向が見られた。 NO_3^- 及び Cl^- はほとんど観測されなかった。その他の成分については、両地点局の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 濃度が冬季に比べて高濃度であったことが特徴的であった。

3・2・7 期間⑦(2019.12.1~2)

図8に期間⑦の $\text{PM}_{2.5}$ 及び成分の濃度の推移を示す。

$\text{PM}_{2.5}$ は八千代では期間当初から $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上を維持しており、緩やかに濃度上昇した。最大濃度は12月2日4時の $46\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、目立って突出した濃度ピークはなかった。高濃度期間は7事例のうちでもっとも短かった。館山では期間初めに若干濃度上昇したが、その後は低下したままで大部分が $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。

成分は八千代では NO_3^- が突出して多く、高濃度時には $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となり、12月2日5時に最大濃度 $15.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ を示した。 NO_3^- と2番目に濃度の高い NH_4^+ の変動は $\text{PM}_{2.5}$ とほぼ連動していた。また、 Cl^- は NO_3^- とある程度似た変動を示したが濃度は低く、12月2日6時の $4.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ が最大濃度であった。一方、 SO_4^{2-} は NO_3^- と比較して $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度時にも大きな変動はなく、 $2\sim 3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で推移していた。館山では八千代と比較して、主たる成分の濃度が低かった。12月2日5時以降はコンタミネーションが見られたため成分分析は欠測扱いとした。その他の成分については、 K^+ が $\text{PM}_{2.5}$ とある程度連動する傾向は見られた。

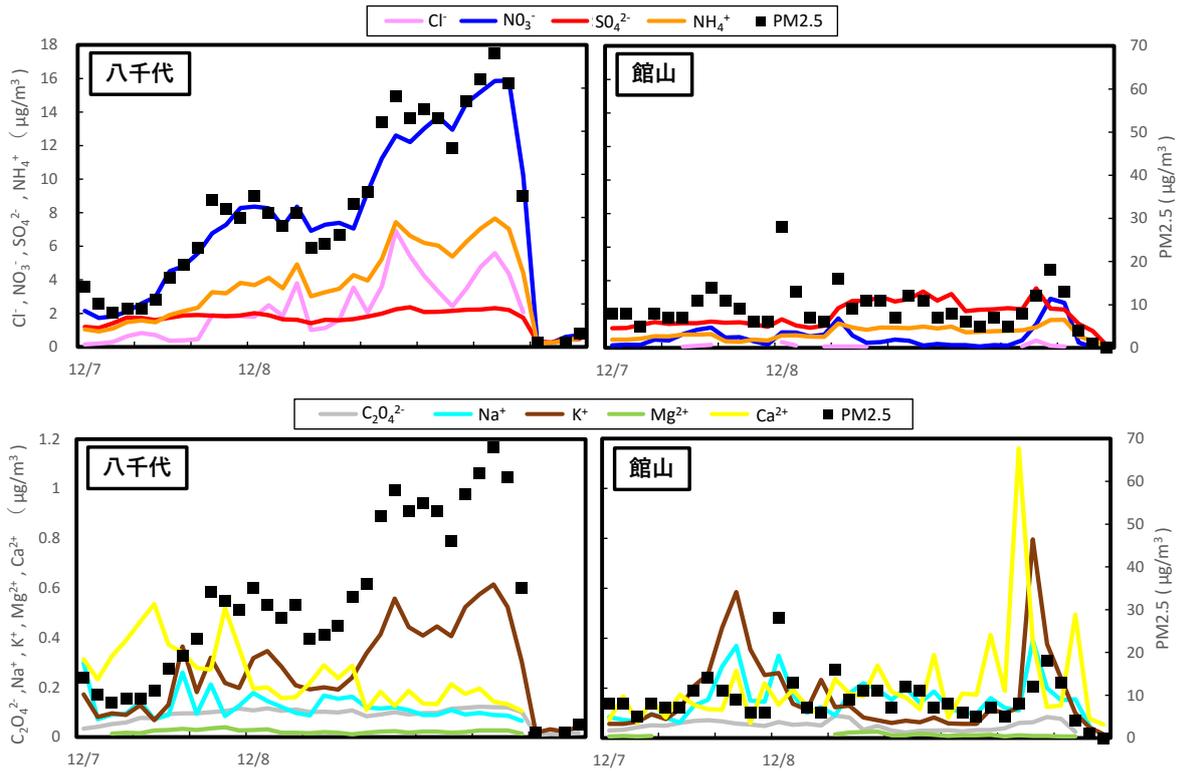


図2 PM_{2.5}及び成分濃度の推移（期間①）

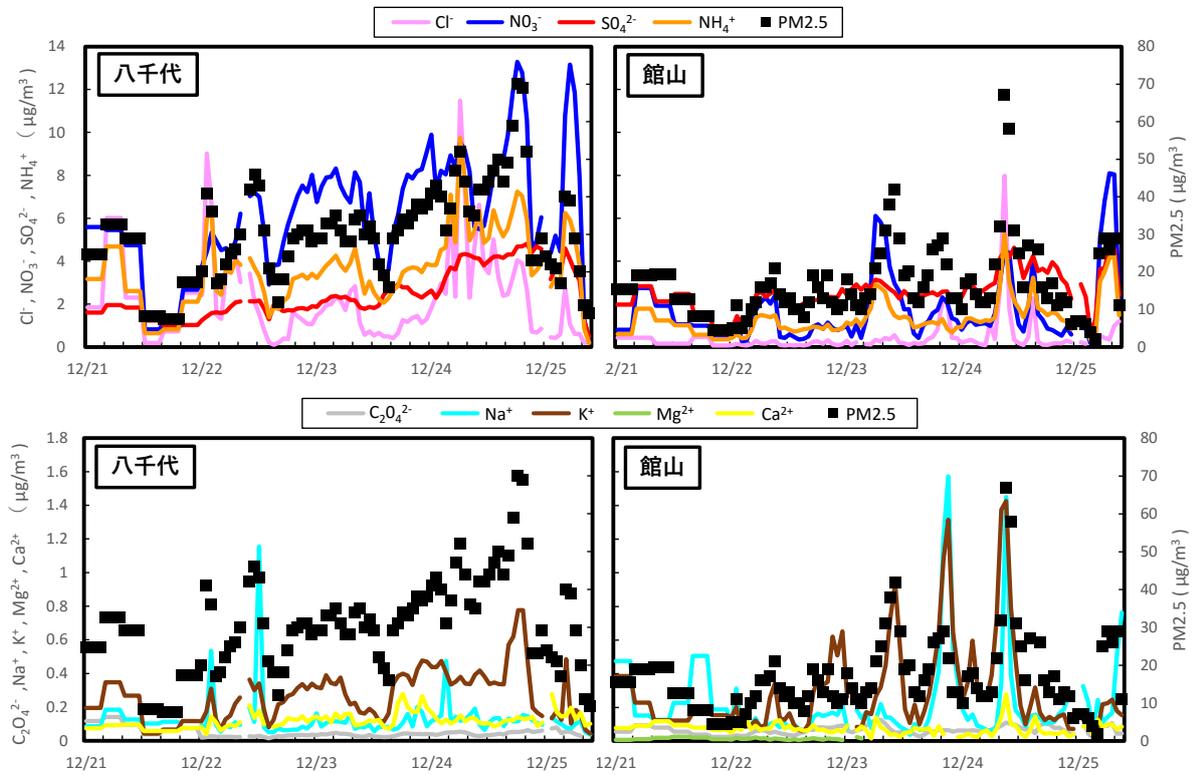


図3 PM_{2.5}及び成分濃度の推移（期間②）

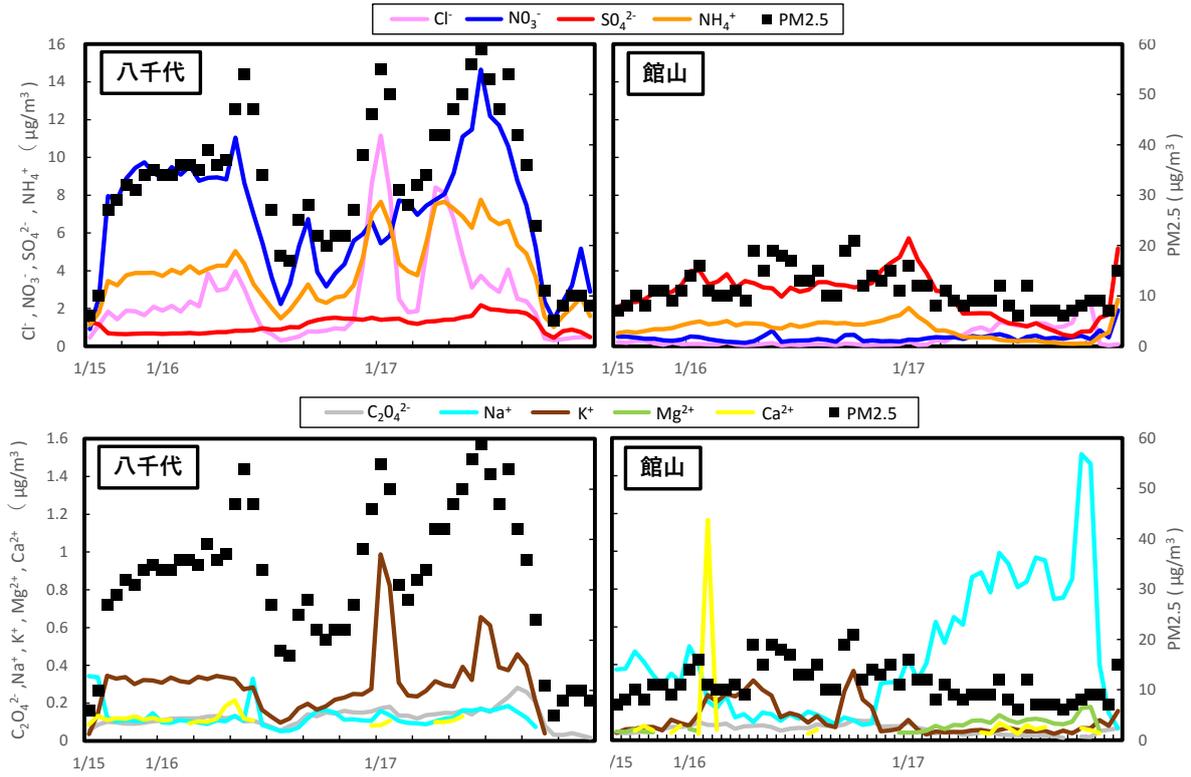


図4 PM_{2.5}及び成分濃度の推移（期間③）

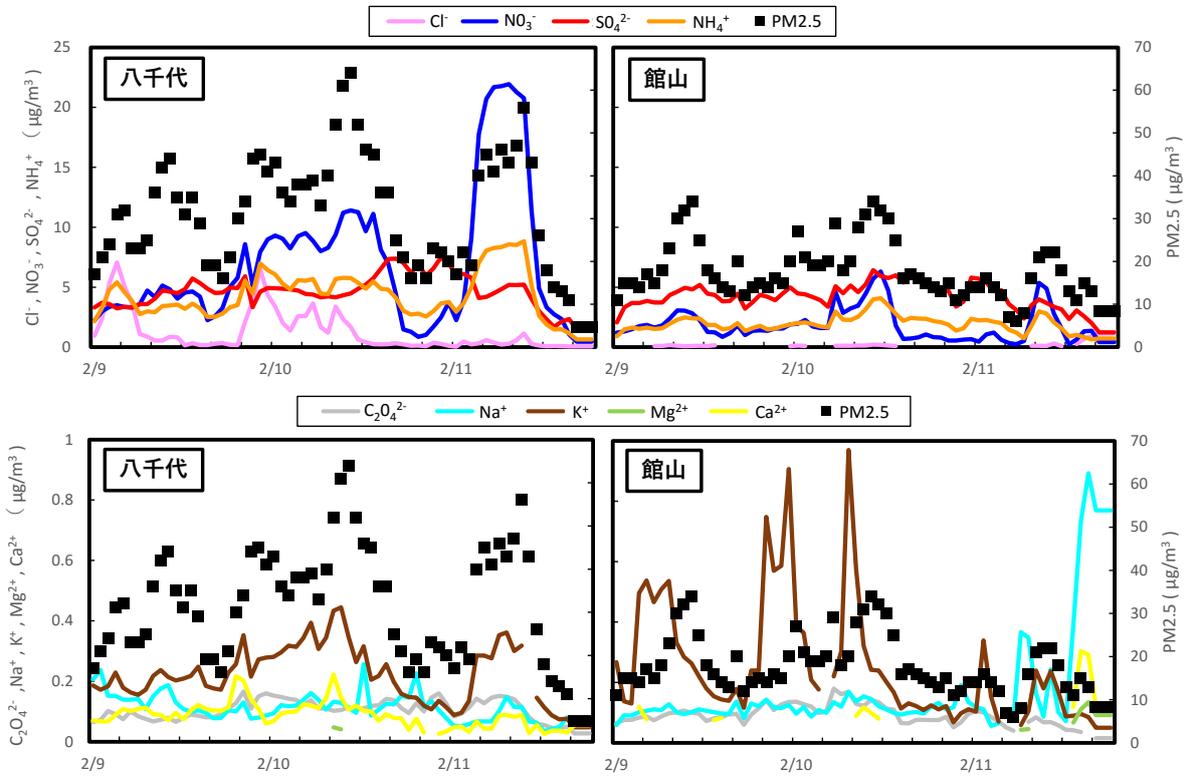


図5 PM_{2.5}及び成分濃度の推移（期間④）

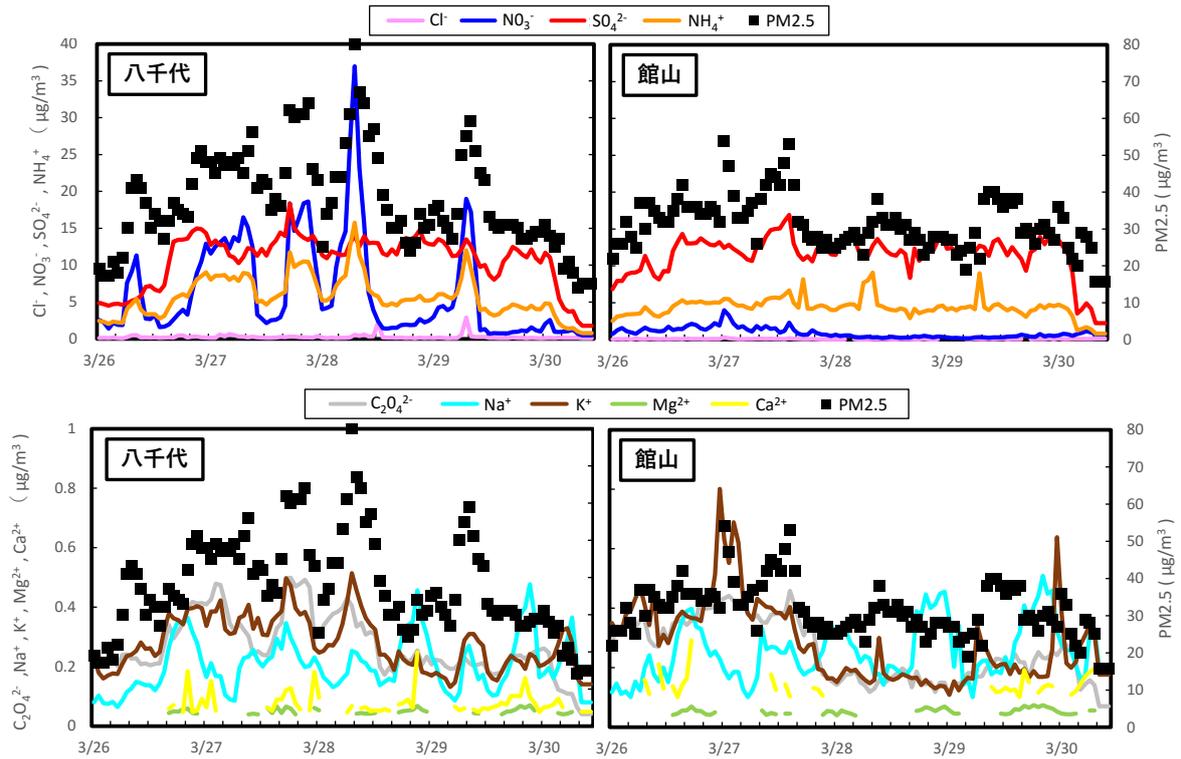


図6 PM_{2.5}及び成分濃度の推移（期間⑤）

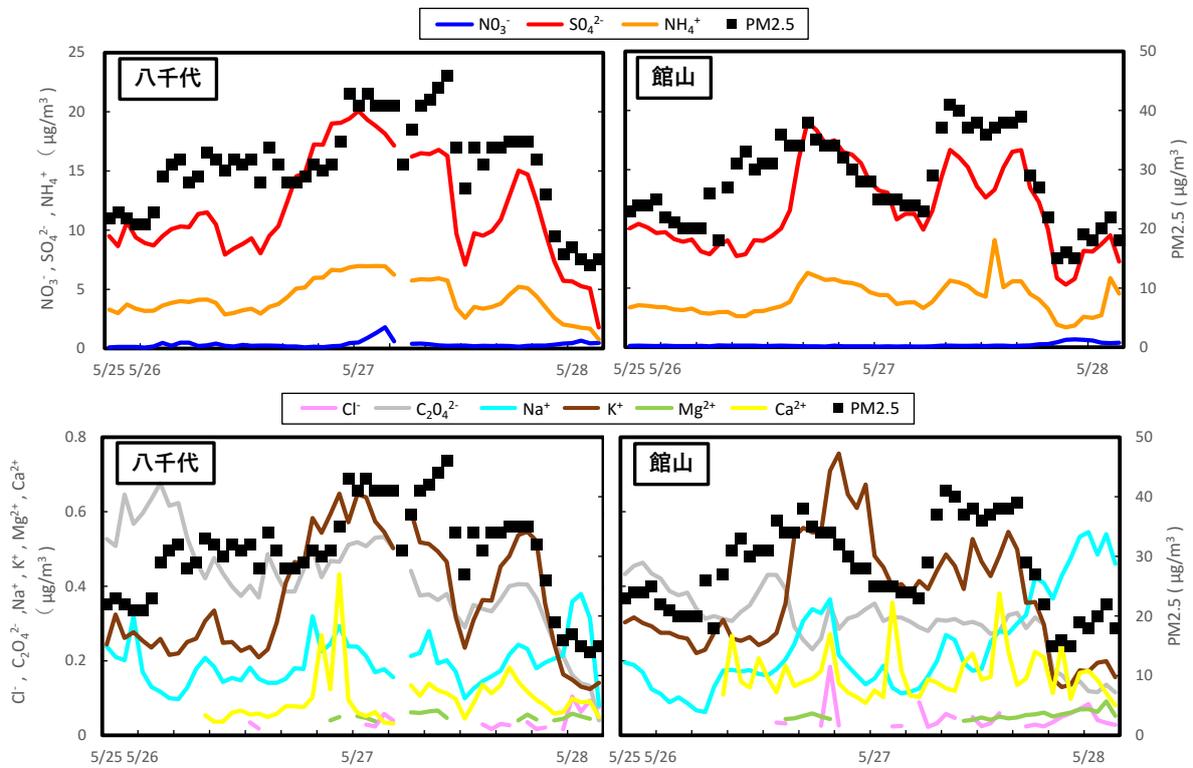


図7 PM_{2.5}及び成分濃度の推移（期間⑥）

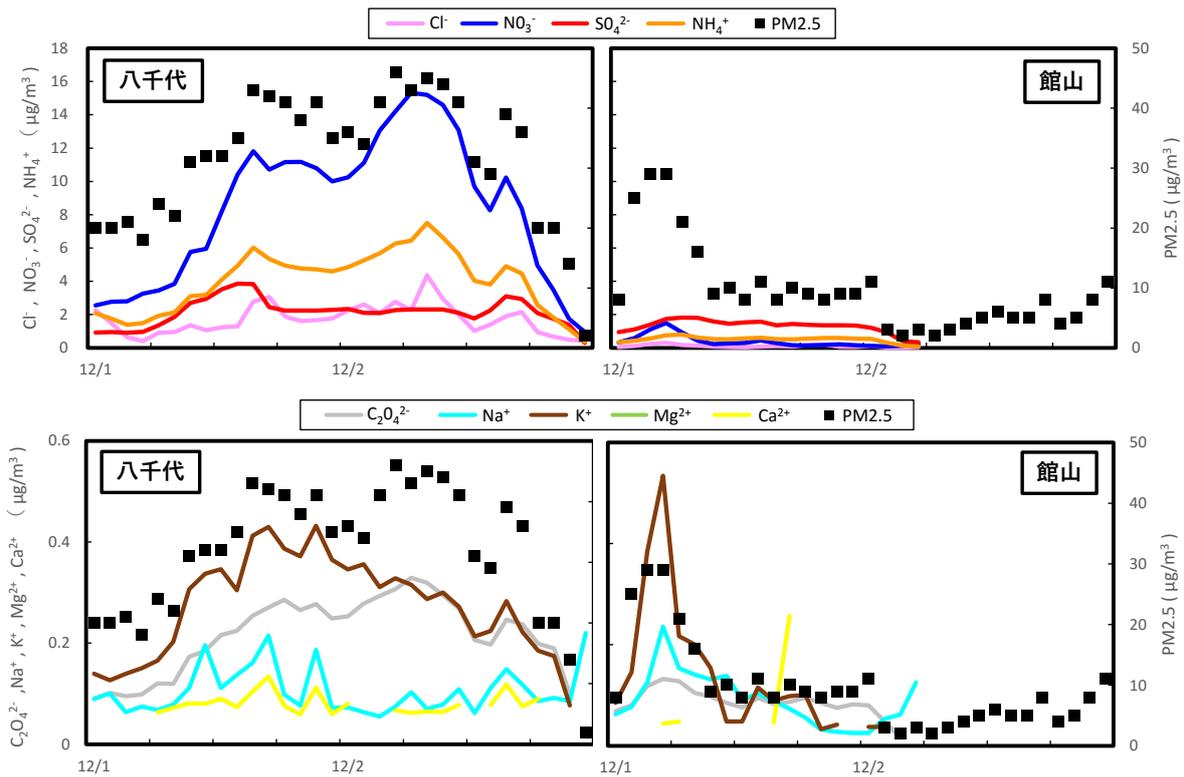


図8 PM_{2.5}及び成分濃度の推移（期間⑦）

引用文献

- 1) 辻昭博, 日置正: 大気エアロゾル中のイオン成分および無機元素成分の粒径別高時間分解能観測による黄砂と人為起源物質の越境輸送の詳細解析. 大気環境学会誌, 48, 82-91 (2013).
- 2) 石井克巳: 自動測定機テープろ紙を用いたPM_{2.5}高濃度時の成分分析調査. 千葉県環境研究センター年報 (平成30年版)