

# 宮城県におけるPM<sub>2.5</sub>成分分析結果

## Component analysis of PM<sub>2.5</sub> in Miyagi Prefecture

佐藤 郁子 佐久間 隆 北村 洋子  
小泉 俊一 菊池 恵介\*1 樞野 光永\*2

Ikuko SATOU, Takashi SAKUMA, Yoko KITAMURA  
Syun-ichi KOIZUMI, Keisuke KIKUCHI, Mitsunaga KAYANO

宮城県におけるPM<sub>2.5</sub>の季節変動、汚染状況等を把握するため、宮城県内の測定局2地点においてPM<sub>2.5</sub>の成分分析を実施した。名取自排局では平成24年夏季に環境基準の日平均値を2日超過したが、他の時期には超過は見られなかった。測定局2地点ともに春季に濃度が高く、夏季に低くなるという同様の傾向を示した。成分濃度の主成分はイオン成分であり、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が主要な構成成分であったが、平成24年夏季のPM<sub>2.5</sub>濃度が上昇した日には、Cl<sup>-</sup>イオン、Na<sup>+</sup>イオンの濃度が高くなっており、海塩粒子の影響が見られた。炭素成分濃度は、名取自排局で24年度に元素状炭素の濃度が高く、有機炭素の濃度は低かったが、25年度には元素状炭素濃度は減少し、一方で有機炭素濃度が上昇していた。無機成分は土壌主成分であるNa、Al、K、Feの濃度が高かったが、他の微量成分である元素の方が質量濃度と高い相関を示していた。

キーワード：PM<sub>2.5</sub>；成分分析

**Key words** : PM<sub>2.5</sub> ; Component analysis

### 1 はじめに

微小粒子状物質（以下「PM<sub>2.5</sub>」）は呼吸器の奥深くまで達するため、喘息、気管支炎等の呼吸系への影響に加え、循環器系への影響が心配されている。

このため、平成21年9月9日に微小粒子状物質の環境基準が設定され、「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（事務処理基準）」が平成22年3月に改正され、PM<sub>2.5</sub>の測定が地方公共団体に義務付けられた。

宮城県においてもPM<sub>2.5</sub>の自動測定を平成23年度から開始し、順次機器の整備を計画している。

これに併せて、成分分析についても平成24年度から測定を開始したので、24・25年度の結果について報告する。

### 2 調査地点及び調査期間

平成24年度は名取自動車排出ガス測定局（以下、「名取自排局」）、平成25年度は名取自排局と大和一般環境測定局（以下、「大和局」）の2地点で年4回、約2週間調査を実施した。表1に調査期間を示す。

25年度は2地点で測定しているが、PM<sub>2.5</sub>採取装置が2台しかないため、採取装置を移動してサンプリングを実施している。

### 3 試料採取及び分析方法

#### 3.1 試料採取方法

PM<sub>2.5</sub>採取装置はThermo Scientific社製FRM-2025iを使用し、16.7L/minで24時間採取した。2台のうち一方にはPFTE製フィルタをセットし、質

表1 調査期間

平成24年度		
	名取自排局	
春季	6月6日～6月19日	
夏季	7月26日～8月9日	
秋季	10月31日～11月14日	
冬季	1月22日～2月5日	
平成25年度		
	名取自排局	大和局
春季	4月23日～5月7日	5月8日～5月23日
夏季	8月8日～9月6日	7月24日～8月7日
秋季	10月8日～10月22日	10月23日～11月7日
冬季	2月7日～2月24日	1月21日～2月4日

\*1 現 宮城県東部保健福祉事務所

\*2 現 宮城県原子力センター

量濃度、イオン成分及び無機元素成分分析用とした。他方は石英繊維フィルタをセットし、炭素成分分析用とした。

### 3.2 分析方法

#### 3.2.1 質量濃度

PFTE フィルターのコンディショニング及び秤量は温度  $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $35 \pm 1.5\%$  の条件で行った。

#### 3.2.2 イオン成分

イオン成分は、PFTE 製フィルタ 1/2 枚を超音波抽出し、イオンクロマトグラフィー（日本ダイオネクス社製 ICS-2000/1000）により表 2 の成分を測定した。

表 2 測定項目

成分名	測定項目
イオン成分 (8 項目)	$\text{Cl}^-$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{Ca}^{2+}$
無機元素成分 (19 項目)	Na, Al, K, Ca, Ti*, V, Cr, Mn*, Fe, Co*, Ni, Cu*, Zn, As, Se*, Mo*, Sb, Ba*, Pb (*: 推奨項目)
炭素成分	有機炭素(OC), 元素炭素(EC)

#### 3.2.3 無機元素成分

無機元素成分は、PFTE 製フィルタ 1/2 枚をマイクロウェーブ試料分解装置（アナリティクイエナ社製 TOP wave CX100）で酸分解し、ICP-MS（Agilent 7700x）で測定した。測定項目を表 2 に示す。

#### 3.2.4 炭素成分

炭素成分は石英繊維フィルタを用い、炭素成分分析装置（Sunset Laboratory 社製 CAA-202M-D）による熱分離・光学補正法で測定した。測定項目を表 2 に示す。

## 4 結果および考察

### 4.1 各地点における質量濃度

各測定地点の季節別の質量濃度を表 3 に示す。

平成 24 年度の名取自排局は年間 66 日間の測定で質量

表 3 PM<sub>2.5</sub> 質量濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

平成 24 年度		名取自排局			
	平均	最小-最大			
春季	9.5	1.9-20			
夏季	21.3	5.5-65.9			
秋季	7.6	3.4-17.1			
冬季	9.3	3.5-18.0			
全体	10.4	1.9-65.9			
平成 25 年度		名取自排局		大和局	
	平均	最小-最大	平均	最小-最大	
春季	13.6	1.8-31.2	13.7	6.9-22.3	
夏季	9.4	4.3-16.6	9.8	4.2-26.6	
秋季	9.0	2.8-16.4	11.9	4.0-20.8	
冬季	8.6	1.1-15.2	11.2	5.6-23.9	
全体	10.5	1.1-31.2	12.2	4.0-26.6	

濃度の範囲は  $1.9 \sim 65.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は  $10.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。24 年度は夏季の平均値が  $21.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と測定実施期間の中では一番高く、うち 7 月 26 日は  $41.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、7 月 31 日は  $65.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と日平均値の環境基準  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過した。

平成 25 年度は、名取自排局で年間 62 日間の測定で質量濃度の範囲は  $1.1 \sim 31.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は  $10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、大和局は年間 57 日間の測定で質量濃度の範囲は  $4.0 \sim 26.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、平均値は  $12.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  で環境基準の超過はなかった。

2 地点ともに春季に濃度が高く、夏季に低くなるという同様の傾向を示している。

なお、平成 25 年冬季に名取自排局の質量濃度が低くなったのは、最小濃度の  $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  となったのが 26 年 2 月 15 日であったことから、その前日から降り続いた降雪の影響と考えられた。

### 4.2 各地点における化学組成変動

各測定地点の成分濃度の季節変動を図 1 に示す。

#### 4.2.1 イオン成分

成分濃度の主成分はイオン成分であり、全体の 37~74% を占めていた。主要な構成成分は  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  であった。 $\text{SO}_4^{2-}$  は年間を通して 20~38% と PM<sub>2.5</sub> の主要な構成成分となっていた。 $\text{NO}_3^-$  は 5~10% 程度で夏季に濃度が低く、冬季に高くなった。 $\text{NH}_4^+$  も  $\text{NO}_3^-$  と同程度であったが、25 年度秋季・冬季の大和局では 1~2% と濃度が極端に低くなっていた。

平成 24 年度夏季は、名取自排局の  $\text{Cl}^-$  が  $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、全体に対する濃度の割合は 6.6% と、他の時季が 1~2% であるのに比較すると濃度が極端に高くなった。図 2 に 24 年度夏季、25 年度夏季、対照として 25 年度夏季の大和局の濃度割合を示す。

この期間は名取自排局で 7 月 26 日に  $41.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、7 月 31 日に  $65.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と日平均値の環境基準  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過して

いた。この 2 日間は昼間から夕方にかけて東南東から南南東の風が吹いており、海及び国道 4 号線方向からの影響を大きく受けていた。

また、表 4 のとおり、質量濃度が高かった 7 月 26 日は、 $\text{Cl}^-$  イオンが全体の 14.3%、 $\text{Na}^+$  イオンが 9.4%、7 月 31 日は  $\text{Cl}^-$  イオンが全体の 14.1%、 $\text{Na}^+$  イオンが 10.8% であり、主要な構成成分である  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  の割合が逆に低くなっていたことから、この 2 日間の PM<sub>2.5</sub> 濃度の上昇は海塩粒子によるものと推察された。

平成 25 年度夏季の名取自排局は、測定機器の不調により PFTE 製フィルタでの測定時期が 8 月下旬になったため、質量濃度及び Cl<sup>-</sup>イオン、Na<sup>+</sup>イオンとも 24 年度ほど顕著な高濃度は見られなかったが、期間中の Cl<sup>-</sup>イオンは全体の 3%と、比較的高い割合を示した。

#### 4.2.2 炭素成分

PM<sub>2.5</sub> 中の炭素成分の割合は有機炭素が全体の 5～24%、元素状炭素は 5～18%で、特にディーゼル排ガス由来とされる元素状炭素は、名取自排局では大和局よりも高い濃度となっている。

名取自排局の季節別の炭素成分濃度の季節変動を図 3 に示す。

平成 24 年度の名取自排局の炭素成分濃度季節平均値は、有機炭素が 0.4～1.4µg/m<sup>3</sup>、元素状炭素が 2.5～7.4µg/m<sup>3</sup>と、元素状炭素が有機炭素の 1.5 倍から 3 倍近く高い濃度であり、成分中の割合も 11～19%であった。

しかし、平成 25 年度になると有機炭素が 1.0～2.3µg/m<sup>3</sup>、元素状炭素が 0.6～1.1µg/m<sup>3</sup>、成分中の割合も有機炭素が 13～24%、元素状炭素が 4～7%と、有機炭素との割合が逆転しており、元素状炭素が減少しただけではなく、有機炭素の濃度が増加して SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に次ぐ主要な構成成分となった。

元素状炭素濃度が減少したのは、沿道の主要な発生源であるディーゼル車の減少も原因の一つと考えられる。

特に、25 年秋季までは元素状炭素の平均濃度が 1.1µg/m<sup>3</sup> 程度であったのが、冬季には 0.6µg/m<sup>3</sup> と大幅に減少している。これは 24 年度の平均値が 2.5～7.4µg/m<sup>3</sup> であったのと比較すると最大値で 1 割程度まで減少したことになる。冬季の PM<sub>2.5</sub> 濃度が降雪等のため、全体的に濃度が低かったのも大きな要因であるが、時期的には、25 年度 9 月末で震災廃棄物処理施設の名取処理区での処理が終了し、国道での大型車等の走行量が減少しているであろうことも一因として推察され、他の要素とも比較検討が必要と考えられる。

一方、有機炭素濃度が増加しているのは、沿道由来なのか、他の新たな発生源が生じているのかどうかについても、今後の継続した測定や、他物質等の分析結果を含めた解析が必要と思われる。今後、宮城県では調査研究で多環芳香族炭化水素、WSOC（水溶性有機炭素）等の成分測定項目の分析を実施していく予定である。

#### 4.2.3 無機元素成分

無機元素成分は名取自排局、大和局ともに殆どの測定期間で質量濃度全体の 2～7%程度であったが、25 年度秋季には名取自排局で 1.3µg/m<sup>3</sup>、大和局で 1.4µg/m<sup>3</sup>と質量濃度の 1 割程度まで増加した。この時期は測定期間中に台風による降雨や強風等があり、日平均値でも質量濃度の低い時に土壤の主成分元素 (Na, Al, K, Ca) の濃度のみ高いという傾向も見られていたが、詳細は不明である。

無機元素成分中の割合は土壤主成分の Na, Al, K, Ca が高く、全体の 63～91%と殆どを占めていたが、時期によっては主成分以外の微量成分が増加していた。

図 4 に質量濃度と無機元素の微量成分濃度の季節毎の濃度推移を示す。

平成 24 年度の名取自排局では、質量濃度と微量成分とはほぼ同じ挙動を示していた。24・25 年度ともに微量成分の中で濃度が高かったのは、鉄、ニッケル、亜鉛、チタン等であったが、自動車や人為的汚染の指標とされる鉛、バリウム等も一定の割合で検出されていた。

大和局は、春～秋季までは名取自排局と同様の濃度の変動傾向を示していたが、冬季には亜鉛濃度が高くなっていた。

また、質量濃度と高い相関を示した (r>0.7) 無機元素を表 5 に示す。質量濃度との相関については、土壤主成分以外の無機元素の方が高い傾向となり、また、石油燃焼に由来すると報告があるバナジウムが秋季、冬季に相関が高い傾向を示した。また、バナジウムと相関の高いヒ素、アンチモン、鉛、バリウムも質量濃度と相関の高い時季が多かった。

これらの微量成分濃度の変動は土壤主成分とは別の要因であることが推察され、今後の分析データの蓄積により、発生源の解析等に重要であると考えられる。

## 5 まとめ

宮城県における PM<sub>2.5</sub> の季節変動及び汚染状況等を把握するため、平成 24 年度から 1 地点、25 年度は 2 地点において PM<sub>2.5</sub> の成分分析を実施した。

表 4 平成 24 年度夏季名取自排局の質量濃度 (µg/m<sup>3</sup>) とイオン成分の組成比率 (%)

	質量濃度	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
全年	45	3.6	3.7	24.6	5.3	9.1
夏季	51	6.6	6.2	24.5	4.3	9.0
7/26	69	14.3	9.4	19.4	5.8	9.2
7/31	43	14.1	10.8	10.9	7.6	1.7

(1) 名取自排局では平成 24 年夏季に海塩粒子の影響と見られる急激な濃度の上昇が見られ、環境基準の日平均値を超過する日があった。

(2) 炭素成分濃度は、名取自排局では 24 年度は元素状炭素の濃度が高かったが、25 年度には減少した。有機炭素濃度は逆に上昇しており、元素状炭素より高くなった。

(3) 無機元素成分は、土壤主成分であるナトリウム、アルミニウム、カリウム、カルシウムの濃度が高かったが、一時季は微量成分の元素が増加していた。また、バナジウムや他の微量成分元素の方が、質量濃度と高い相関を示していた。

今後、成分測定項目については多環芳香族炭化水素、WSOC（水溶性有機炭素）等の分析を実施していく予定である。また、無機元素成分中の微量成分の解析等を行

うことにより、汚染実態及び発生源解明の検討等を引き続き行って行くこととしたい。

表5 質量濃度と高い相関を示した ( $r > 0.7$ ) 無機元素

	無機元素
H24名取春季	V, Mn, Ni, Mo
H24名取夏季	Na, Al, K, Mn, Fe, Mo
H24名取秋季	V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Sb, Pb
H24名取冬季	V, Zn, Sb, Pb
H25名取夏季	(分析機器の不調により欠測)
H25名取夏季	V, Pb
H25名取秋季	
H25名取冬季	K, Fe, Zn, As, Pb
H25大和春季	Ni, As
H25大和夏季	Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Mo, Sb, Ba
H25大和秋季	K, V, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Ba, Pb
H24大和冬季	Al, K, V, Cu, Zn, As, Sb, Pb

### 6 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課：大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル
- 2) 北本洋紀, 多田有佑, 本田真章, 横田一馬, 金久保美喜, 高畑寿太郎：仙台市衛生研究所報, 42, 99 (2012)
- 3) 木下誠, 肥後隼人, 宮地夏海：福岡市保健環境研究所報, 37, 53 (2011)
- 4) 星野隆昌, 熊谷貴美代, 山口直哉, 齊藤由倫：群馬県衛生環境研究所年報, 4347, (2011)
- 5) 緒方美治, 武原弘和, 近藤芳樹, 藤井浩三：全国環境研会誌, 39 No.2, 27 (2014)

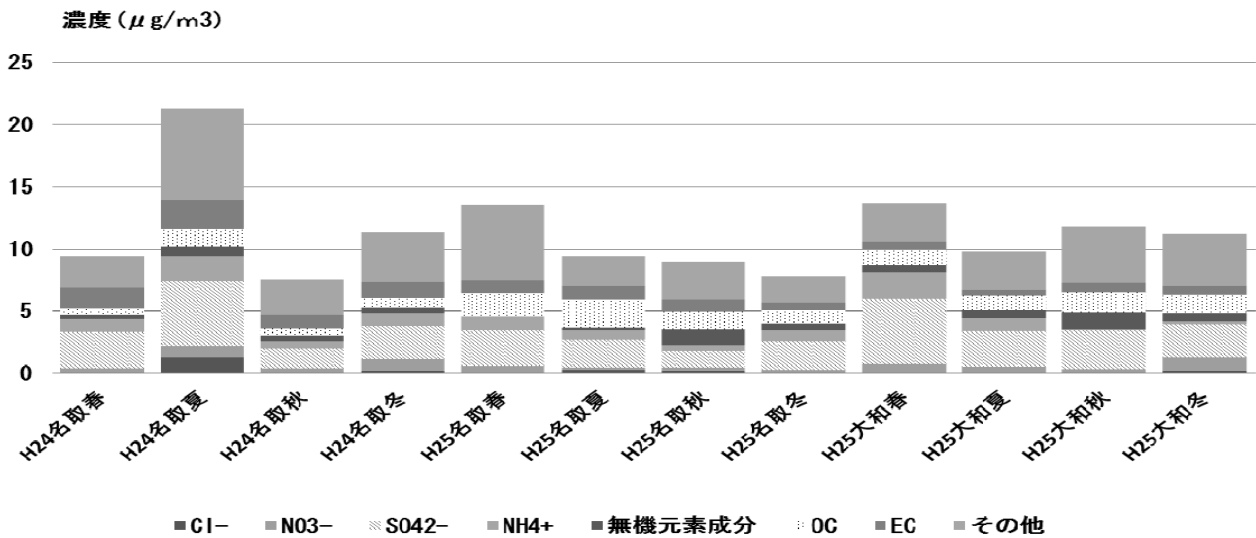


図1 各測定地点の主要な成分濃度の季節変化

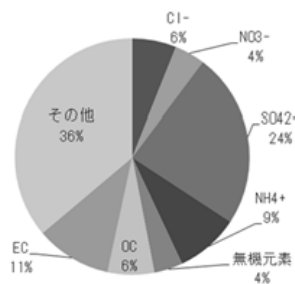


図2-1 H24名取自排局夏季の組成比率

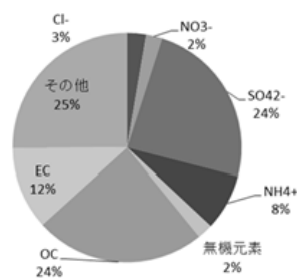


図2-2 H25名取自排局夏季の組成比率

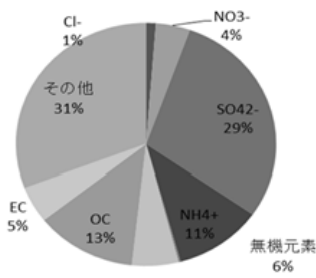


図2-3 H25大和局夏季の組成比率

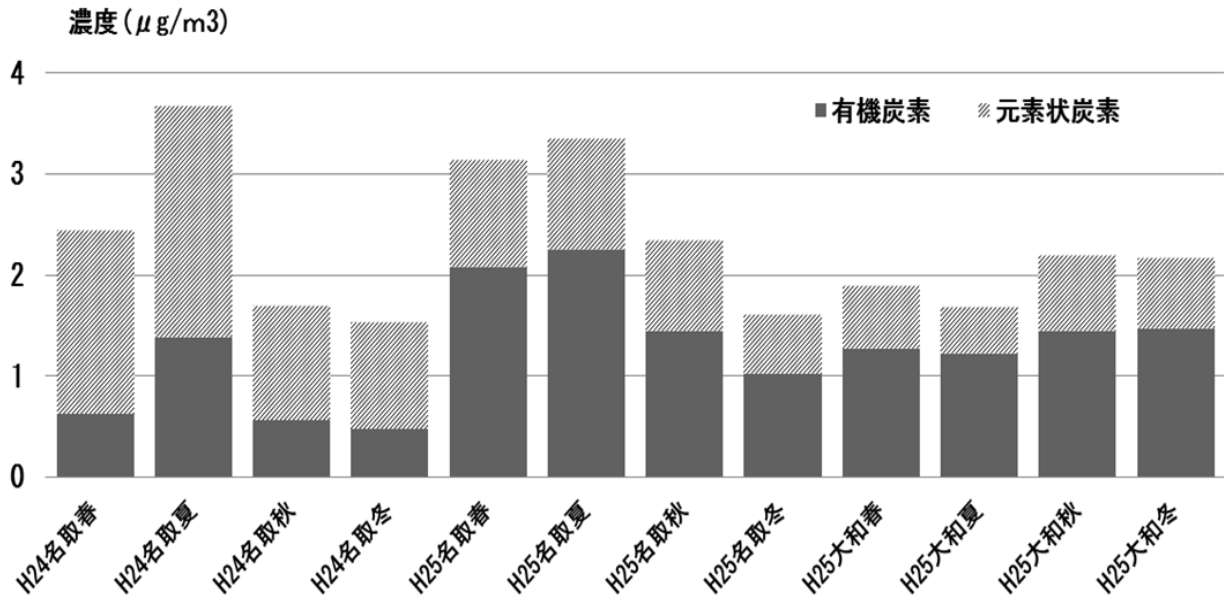


図3 炭素成分濃度の季節変化

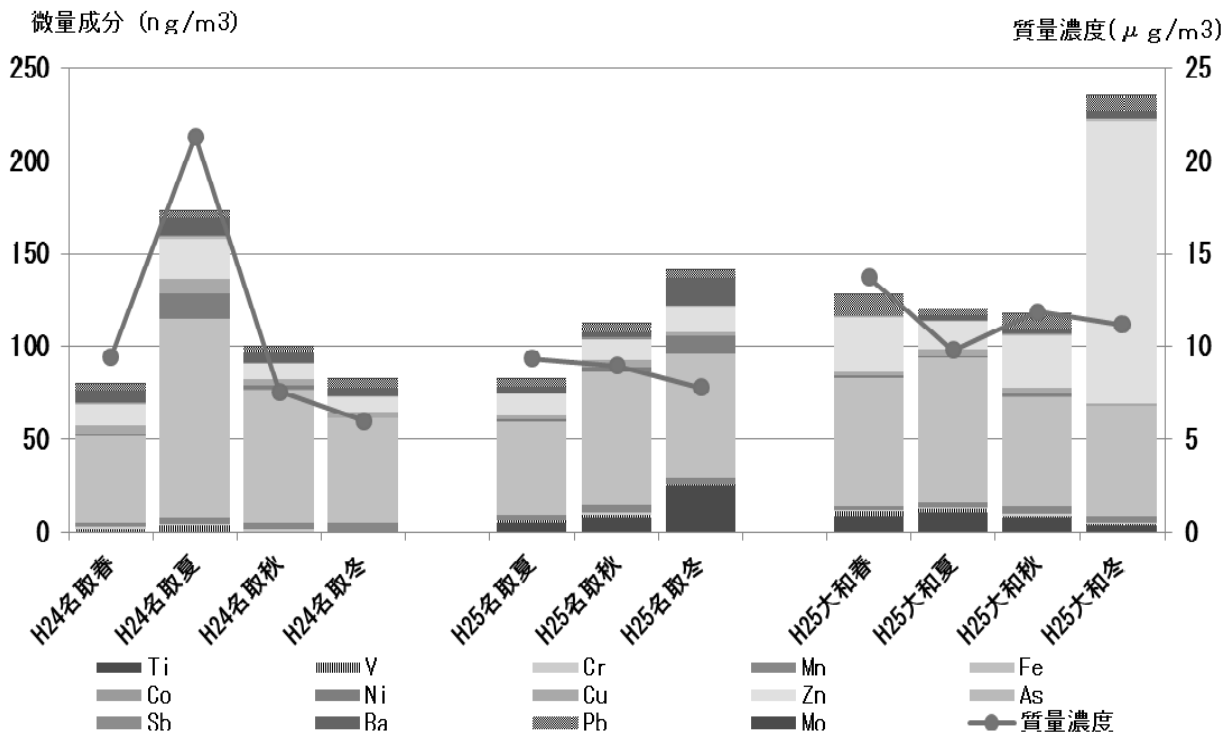


図4 質量濃度と無機元素微量成分濃度の季節変化