

# 自動測定機テープろ紙を用いた PM<sub>2.5</sub> 高濃度時の成分分析調査（3）

石井克巳

## 1 調査目的

2009年9月の微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sub>2.5</sub>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<sup>1)</sup>。そこでPM<sub>2.5</sub>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て高濃度時の成分分析を実施している<sup>2,3)</sup>。本報では2020年度の高濃度事例の分析結果を報告する。

## 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

2020年4月～2021年3月の間に、上記調査地点のいずれかあるいは両方において連続する任意の24時間のPM<sub>2.5</sub>平均濃度が35 $\mu$ g/m<sup>3</sup>を超過した事例を対象とし、前後の期間を含めて設定した。

### 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<sub>2.5</sub>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<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<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>）
- ・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切り取ってスポットの1/2を水溶性イオンの分析試料とした。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,



図1 調査地点

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、対象とした高濃度時よりも明らかに PM<sub>2.5</sub> 濃度が低い時間帯については、2～4 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。4 つの事例（期間①～④）が対象となった。時季としては春季が 1 事例、夏季が 1 事例、冬季が 2 事例観測された。このうち期間④の八千代の 24h 平均の最大値、35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  以上の時間数が 2020 年度においては最大となった。期間①、②は館山のみで 24 時間の PM<sub>2.5</sub> 平均濃度が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過していた。都市部の八千代ではなく非都市部の館山だけ超過する事例は、2017 年度の調査開始以降初めてのケースであった。なお、今回の高濃度事例

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	2020	5/1～3	A	34.1	9
			B	40.9	13
②		8/7～8	A	18.1	0
			B	40.3	18
③		12/28～30	A	36.3	14
			B	12.6	0
④	2021	1/20～23	A	42.8	22
			B	19.2	1

地点 A: 八千代、B: 館山

のうち期間④については、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の期間と重なっていた。

#### 3・2 成分分析結果

##### 3・2・1 期間①(2020/5/1 13 時～5/3 16 時)

図 2 に期間①の PM<sub>2.5</sub> 及び成分の濃度推移を示した。なお、図は PM<sub>2.5</sub> に占める割合が高い Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及び NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の 4 種類のイオンとそれ以外 5 種類のイオンとを分けてそれぞれ示した。

PM<sub>2.5</sub> は両地点で 5 月 1 日午後から徐々に濃度上昇が始まり、5 月 2 日夜にピークを示した。館山の濃度上昇の方が顕著に現れており、5 月 2 日 18 時に 67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を示した。八千代の最大濃度はやや遅れて 5 月 2 日 21 時に 47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を示した。最大濃度となった以降は、両地点共に徐々に濃度低下する傾向が継続し、5 月 3 日午後には 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度まで低下した。

成分は両地点で組成と変動がほぼ同じ傾向を示し、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が最も多く、PM<sub>2.5</sub> と変動傾向が非常に良く一致していた。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の最大濃度は館山と八千代でそれぞれ 33.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (5 月 2 日 17 時)、28.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (5 月 2 日 20 時) で、期間中全体の平均値はそれぞれ 14.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、13.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。2 番目に濃度の高い NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 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 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と似た変動を示した。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 及び Cl<sup>-</sup> は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と比較すると非常に低い濃度となっていた。その他の成分については、館山で K<sup>+</sup> が、八千代で C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> が PM<sub>2.5</sub> とやや連動している傾向が見られた。また、館山では Na<sup>+</sup> としてはやや高め濃度を保って継続的に観測された。

##### 3・2・2 期間②(2020/8/7 13 時～8/8 24 時)

図 3 に期間②の PM<sub>2.5</sub> 及び成分の濃度推移を示した。

PM<sub>2.5</sub> は館山の濃度上昇が大きく、8 月 7 日の夕方から急激に濃度が上昇し、8 月 8 日 9 時に最大濃度 59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を示した。その後一旦濃度が減少したが再度濃度上昇し、8 月 8 日 15 時に 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  とピークが生じた後に濃度は低下し、8 月 8 日の夜に 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度となった。八千代では 8 月 7 日の深夜、8 月 8 日正午頃にかけて若干濃度上昇が見られたが、館山のようには上昇せず最大濃度は 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  に達しなかった。

成分は館山では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が最も多く、PM<sub>2.5</sub> と変動傾向が非常に良く一致していた。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の最大濃度は 29.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (8 月 8 日 8 時)、期間中全体の平均値は 16.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  であった。2 番目に濃度の高い NH<sub>4</sub><sup>+</sup> は、

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と似た変動を示したがややばらつきが見られた。この期間の館山の特征としてイオンバランスがアニオン過剰となっていたことがあげられる。特にPM<sub>2.5</sub>が30μg/m<sup>3</sup>を超過している時間帯は、アニオン/カチオンが1.5~2.3と大幅にアニオンが過剰な状況となっていた。八千代では館山と同様にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が最も多かったが、PM<sub>2.5</sub>と変動傾向は若干ばらつきが見られた。イオンバランスは館山のような大幅なアニオン過剰は見られず、ほぼ1.0~1.1の間に収まっていた。また、両地点ともNO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びCl<sup>-</sup>は、期間①と同様にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と比較すると非常に低い濃度となっていた。その他の成分については、館山でCa<sup>2+</sup>がPM<sub>2.5</sub>とやや連動している傾向があり、Na<sup>+</sup>がやや高めの濃度を保って継続的に観測された。八千代ではK<sup>+</sup>が期間中盤以降にPM<sub>2.5</sub>とやや連動している傾向があった。

### 3・2・3 期間③(2020/12/28 13時~12/30 16時)

図4に期間③のPM<sub>2.5</sub>及び成分の濃度推移を示した。

PM<sub>2.5</sub>は八千代では12月28日の正午時頃から20μg/m<sup>3</sup>以上の状態が継続しつつ、やや濃度上昇する傾向が見られていた。12月29日の夕方から濃度上昇幅が大きくなり、12月29日24時に最大濃度68μg/m<sup>3</sup>を示した。その後、2回の濃度低下と上昇を繰り返し、期間の最後に11μg/m<sup>3</sup>まで濃度が低下した。期間中全体の平均値は30.8μg/m<sup>3</sup>であった。館山では八千代のような濃度上昇は見られず、最大濃度及び平均濃度がそれぞれ18μg/m<sup>3</sup>、10.8μg/m<sup>3</sup>であった。

成分は八千代ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が最も多く、高濃度時には10μg/m<sup>3</sup>以上となり最大濃度13.3μg/m<sup>3</sup>(12月29日23時)を示した。期間中全体の平均値は8.2μg/m<sup>3</sup>であった。またNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の変動はPM<sub>2.5</sub>とほぼ連動しており、2番目と4番目に平均濃度の高いNH<sub>4</sub><sup>+</sup>とCl<sup>-</sup>もNO<sub>3</sub><sup>-</sup>と同様の変動を示した。一方、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はPM<sub>2.5</sub>の濃度傾向には関係なく、期間当初は約2μg/m<sup>3</sup>で期間終了時は約3μg/m<sup>3</sup>とわずかな増加傾向を継続していた。館山は八千代の主たる成分であったNO<sub>3</sub><sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>の濃度が低かった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が最も多く期間中全体の平均値は2.0μg/m<sup>3</sup>で、PM<sub>2.5</sub>と連動する傾向が見られた。その他の成分については、八千代でK<sup>+</sup>とC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>がPM<sub>2.5</sub>とやや連動している傾向が見られた。

### 3・2・4 期間④(2021/1/20 20時~1/23 8時)

図5に期間④のPM<sub>2.5</sub>及び成分の濃度推移を示した。

PM<sub>2.5</sub>は八千代では1月20日の夜から徐々に濃度が上昇し、1月21日10時に40μg/m<sup>3</sup>のピークを示した。一旦濃度が低下したが、1月21日夕方以降再び濃度が上昇し、1月22日10時に47μg/m<sup>3</sup>のピークを示した。さらに再度濃度低下したが、1月22日18時以降急激に濃度上昇し、1月22日23時に80μg/m<sup>3</sup>の突出したピークを示し、その後急激に濃度が低下した。期間中全体の平均値は30.9μg/m<sup>3</sup>であった。館山では八千代のような濃度上昇は見られなかったが、1月21日18時に47μg/m<sup>3</sup>、1月22日10時に30μg/m<sup>3</sup>のピークがあり、平均濃度が15.3μg/m<sup>3</sup>であった。

成分は八千代ではNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が最も多く、高濃度時には10μg/m<sup>3</sup>以上となり最大濃度23.2μg/m<sup>3</sup>(1月22日23時)を示した。またNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の変動はPM<sub>2.5</sub>とほぼ連動しており、2番目に平均濃度の高いNH<sub>4</sub><sup>+</sup>もNO<sub>3</sub><sup>-</sup>と同様の変動を示した。Cl<sup>-</sup>は期間全体的にはPM<sub>2.5</sub>の濃度傾向とあまり連動していないが、1月22日23時にPM<sub>2.5</sub>濃度が急上昇した際には、31.9μg/m<sup>3</sup>の突出したピークを示した。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はPM<sub>2.5</sub>の濃度傾向には関係なく、1~3μg/m<sup>3</sup>程度の濃度が多かった。館山は八千代の主たる成分であったNO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度は低かったが、PM<sub>2.5</sub>とやや連動している傾向があった。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は八千代と同様にPM<sub>2.5</sub>の濃度傾向には関係なく、1~4μg/m<sup>3</sup>程度の濃度が多かった。その他の成分については、八千代でK<sup>+</sup>とC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>がPM<sub>2.5</sub>とやや連動している傾向が見られた。

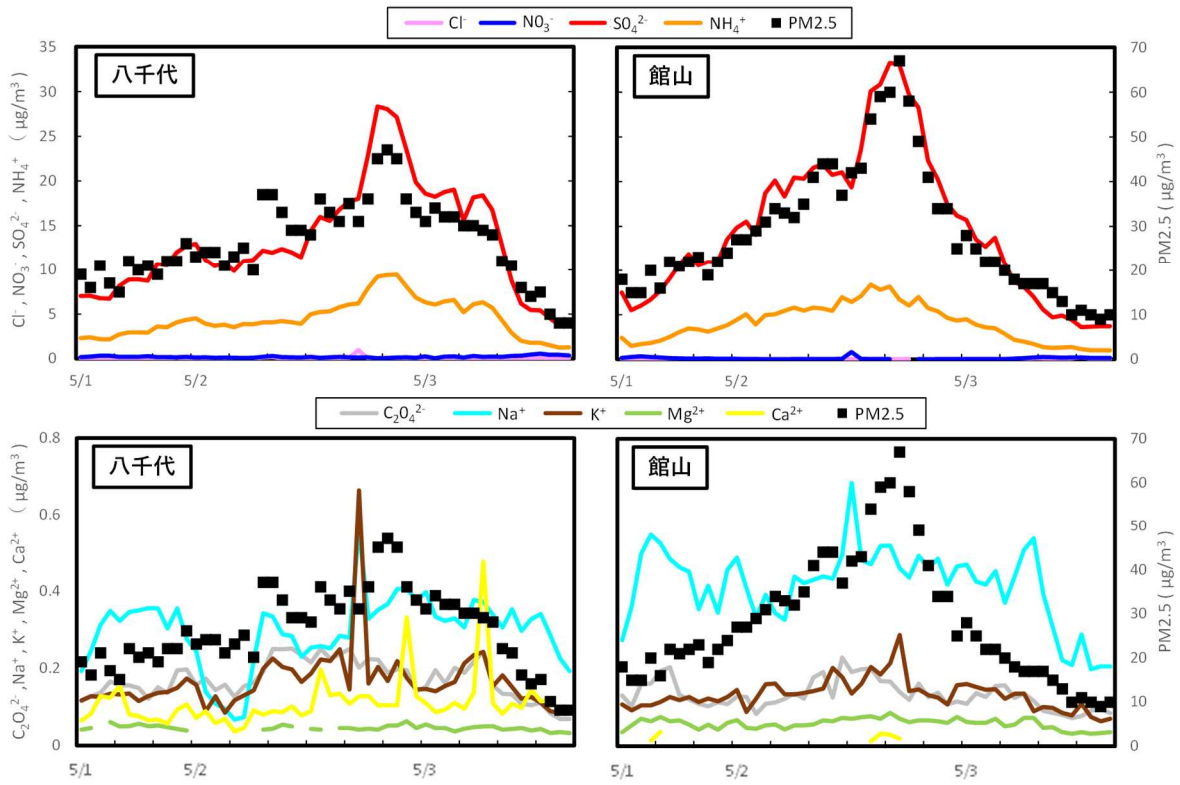


図2 PM<sub>2.5</sub>及び成分濃度の推移（期間①）

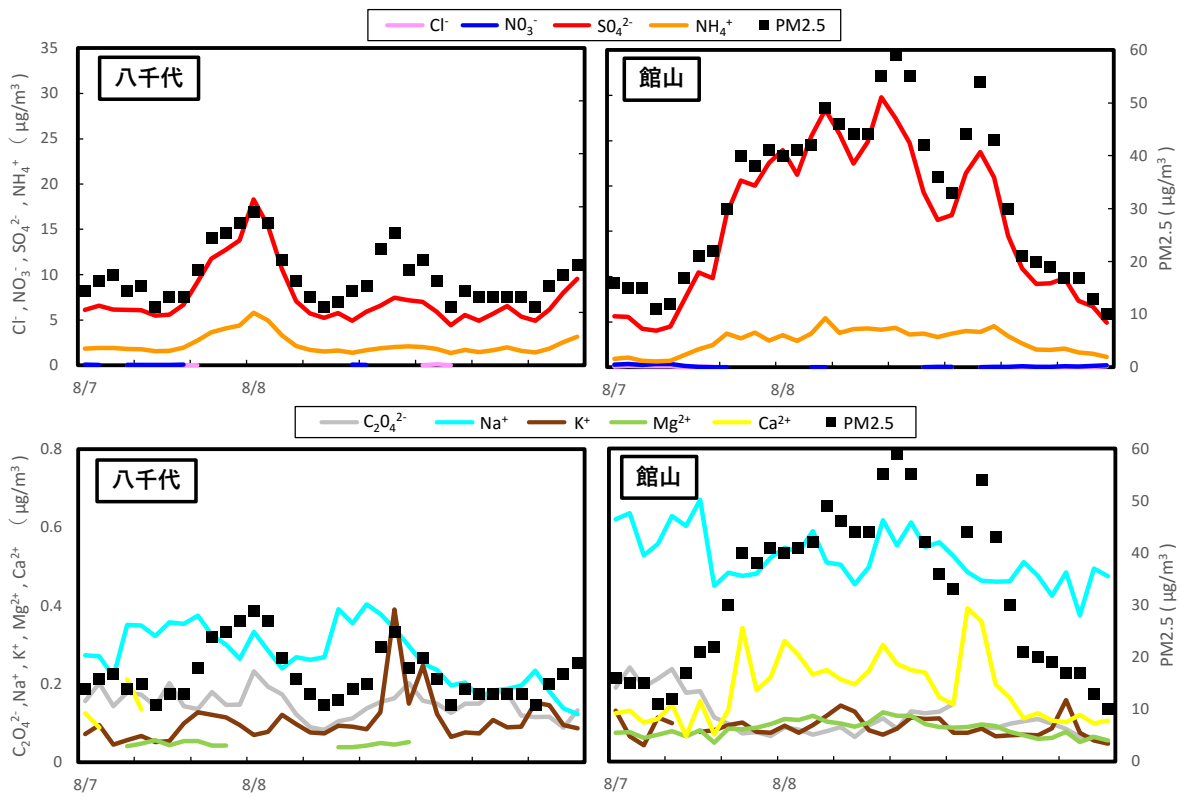


図3 PM<sub>2.5</sub>及び成分濃度の推移（期間②）

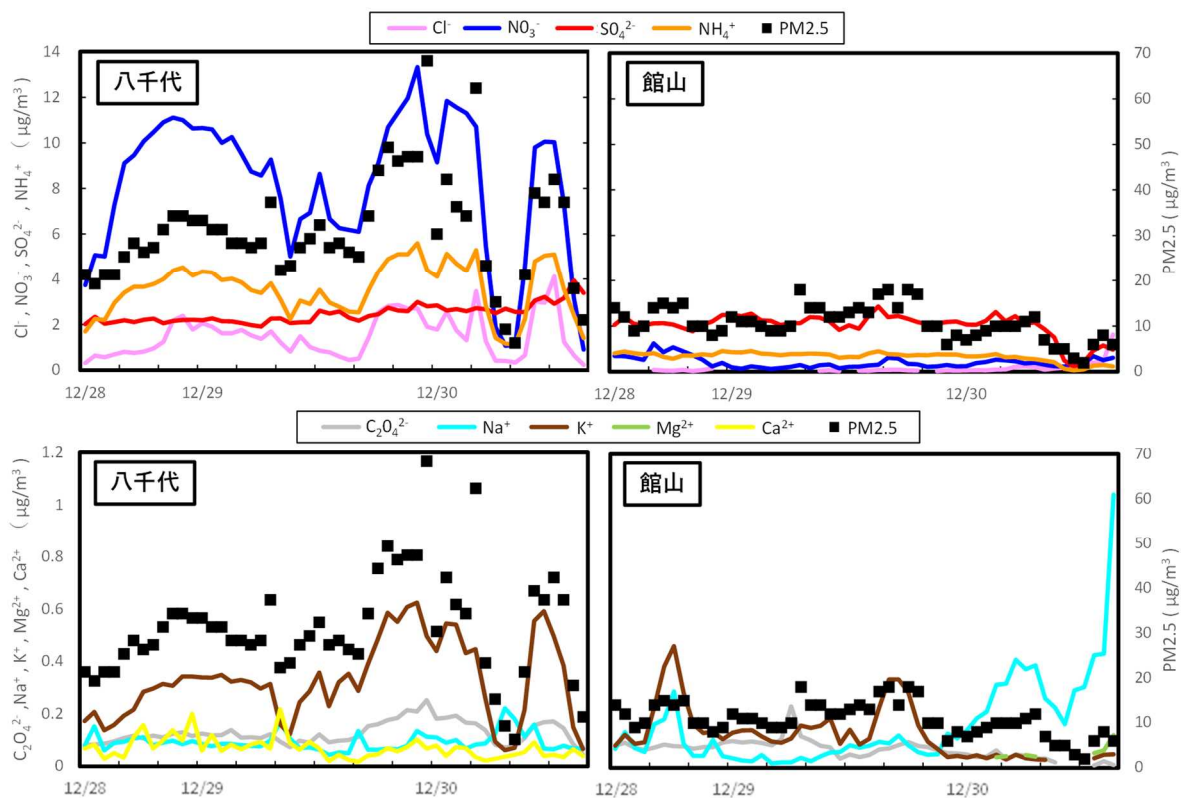


図4 PM<sub>2.5</sub>及び成分濃度の推移（期間③）

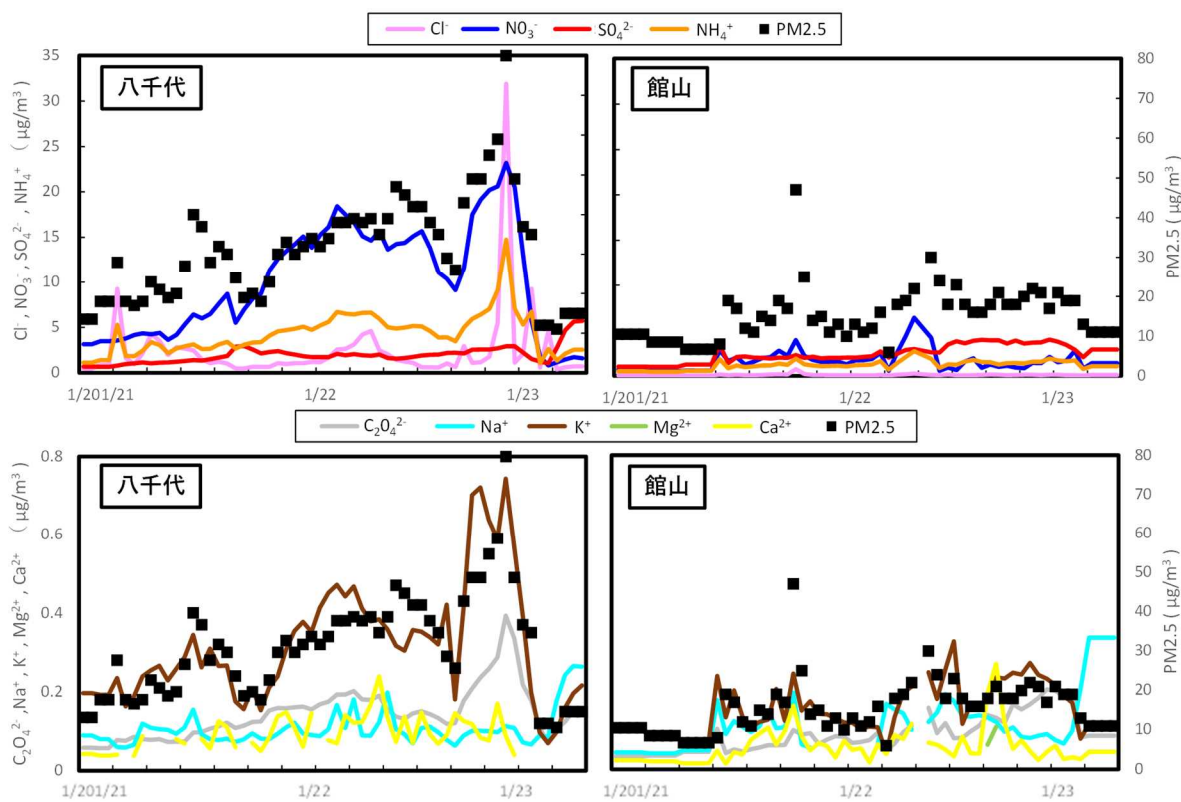


図5 PM<sub>2.5</sub>及び成分濃度の推移（期間④）

## 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)
- 3) 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 (2). 千葉県環境研究センター年報 (令和元年版)