

# 千葉県浮遊粉じんの成分組成についての考察

内藤季和

## 1. はじめに

千葉県では1996年の大気汚染防止法の改正後、有害大気汚染物質の優先取組物質の調査を1997年から行ってきた。当初は22物質のうち17物質を県下6地点において調査していたが、1998年から水銀、1999年から酸化エチレンを加えた19物質の調査になり、2002年から1地点を増やした県下7地点で調査を実施している。<sup>1)</sup> 残りの3物質は、ダイオキシン(別調査)、タルク(測定方法未定)とクロロメチルメチルエーテル(測定方法未定)である。この調査では、金属成分(ニッケル、ヒ素、マンガン、クロム、ベリリウム)およびベンゾ(a)ピレンの測定用としてハイボリュームサンプラーを使用しているが、粒径を分級するような装置は使用していない。この場合、採取された粒子状物質は、浮遊粉じんと呼ばれ、環境基準の定められている浮遊粒子状物質(限界粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下)との関係は必ずしも一定ではなく、浮遊粒子状物質は、浮遊粉じんの2分の1から4分の3程度を占めることが知られている。(例えば渡辺らの報告<sup>2)</sup>)しかし、浮遊粉じんの組成については報告例も少なく<sup>3,4)</sup>、発生源についての情報も不足している。ここでは、2002年度から2004年度での有害大気汚染物質調査で採取し、冷凍保管してある石英ろ紙について炭素成分と水溶性成分を追加分析し、浮遊粉じんの組成についていくつかの知見を得たので報告する。

## 2. 方法

調査地点は図1に示す7地点で、概要を表1に示す。清澄と館山を除いて、全て大気環境常時監視測定局(一般環境)である。環境省への報告での分類では、市原と袖ヶ浦は固定発生源

周辺とし、その他は一般環境である。

試料採取は紀本電子工業(株)製の分級装置を付けていないハイボリュームサンプラー(MODEL 120F)で、毎分 $1\text{m}^3$ で、毎月24時間採取した。試料採取期間は2002年4月から2005年3月までの36ヶ月で、試料数は7地点分で合計252検体である。毎月2検体のトラベルブランクを作成しているが、トラベルブランクについては毎月1検体を分析した。分析項目と分析方法を表2に示す。



図1 調査地点

表1 調査地点の概要

名称	用途地域	所在地	調査場所	海拔 m	直近の国道の12時間交通量 <sup>1)</sup>
銚子	住宅	銚子市唐子町 371-2	銚子市立第四中学校	6	[356]15,378(普通貨物 1,151)
成田	住宅	成田市加良部 5-11	成田市立西中学校	25	[408]26,495(普通貨物 985)
市原	準工	市原市岩崎西 1-8-8	環境研究センター	2	[16]37,093(普通貨物 12,013)
袖ヶ浦	住宅	袖ヶ浦市長浦駅前 6-1-4	袖ヶ浦市立長浦小学校	10	[16]30,017(普通貨物 5,333)
君津	商業	君津市久保 2-13-2	市中央公民館	8	[127]21,023(普通貨物 3,208)
清澄	未指定	鴨川市清澄飛越 2	清澄防災無線局	355	[県]985(普通貨物 15)
館山	住宅	館山市北条 1093-1	安房健康福祉センター	7	[127]9,513(普通貨物 691)

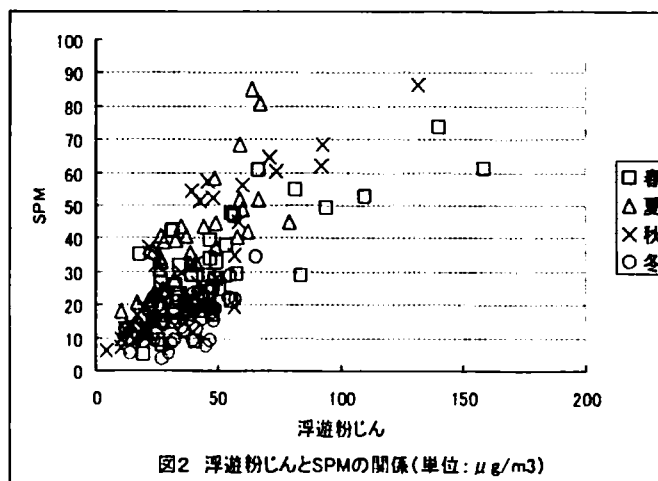
注) []内の数字は国道の番号。データは平成11年度新道路交通センサスの平日のもの。

表2 分析項目と分析方法

分析項目	分析方法
炭素成分	石英ろ紙を1cmφ×4枚切り取り、柳本製作所CINコーダーMT-6により、He+10%O <sub>2</sub> の雰囲気下950℃で全炭素、He雰囲気下550℃で有機炭素とした。燃焼時間は4分間で、全炭素と有機炭素の差を元素炭素とした。
水溶性成分	石英ろ紙を26φ×2枚切り取り、ダイオネクス社製イオンクロマトグラフDX-120により、AS12カラムで陰イオン3種(Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )、CS12カラムで陽イオン5種(Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> )を分析した。カラムおよび検出器は40℃の恒温槽内に設置した。
金属成分(Ni, As, Be, Mn, Cr)	石英ろ紙を26φ×12枚切り取り、マイクロウェーブ分解装置(MILESTONE社製MIS-1200)により、硝酸+過酸化水素による圧力容器法(最大600W)で酸分解し、日立製作所製原子吸光Z-5000で分析した。
ベンゾ(a)ピレン	石英ろ紙を26φ×4枚切り取り、アセトニトリルにより超音波抽出後、ディスポーザブルフィルターによりろ過して、島津製作所製高速液体クロマトグラフLC-10Aで分析した。 カラム: スペルコ社製LC-PAII(4.6mmφ×25cm) 40℃ 検出器: 蛍光検出器 励起305nm 蛍光410nm

### 3. 結果と考察

大気環境常時監視測定局でない館山と清澄を除いた5地点における浮遊粒子状物質(SPM)濃度とハイボリュームサンプラーによる浮遊粉じん濃度の関係を図2に示す。この図では、周辺からの砂塵の混入により、浮遊粉じんがSPMより3倍以上大きく且つ濃度が50μg/m<sup>3</sup>を超えるような乖離した12個のデータを棄却したため、データ数は168(棄却率6.7%)である。季節的な差は、明らかではなく、全期間を通じた浮遊粉じんとSPMの関係は、決定係数R<sup>2</sup>=0.472でSPM=0.5244×浮遊粉じん+6.0と比較的良好な関



係があり、浮遊粉じんのおよそ半分を浮遊粒子状物質が占めていることがわかった。

有害大気汚染物質調査の濃度計算では、毎月1回の測定で、年間12データから年平均を算出することになっているが<sup>5)</sup>、ここでも同様にして各地点の浮遊粉じんの年平均を計算した結果を図3に示す。

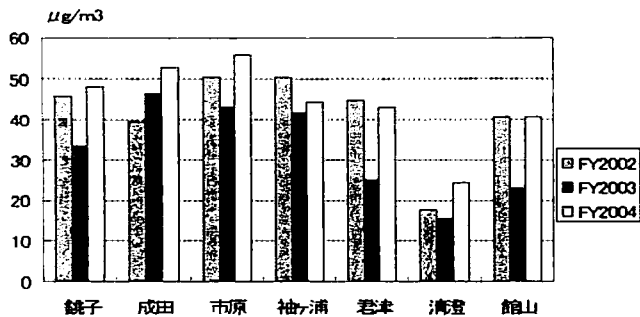


図3 浮遊粉じん濃度

この図から、人口密度が非常に低い清澄は明らかに低い濃度になっている。また、成田を除いて2003年度は2002年度よりも下がっているが、2004年度は全地点で上昇している。2003年10月から八都県市でディーゼル車運行規制を行っているが、このデータでは、そうした影響が明らかにはなっていない。このことは、図4Aに示すようにディーゼル車の指標と言われている元素状炭素についても、同様な傾向が認められており、有機炭素についても図4Bに示すように、ほぼ同様な傾向が認められる。関東SPM共同調査の報告書<sup>6)</sup>では、粒子状物質中の炭素成分の明白な減少が報告されているが、今回のデータでは、そうした影響が明らかにはなっていない。

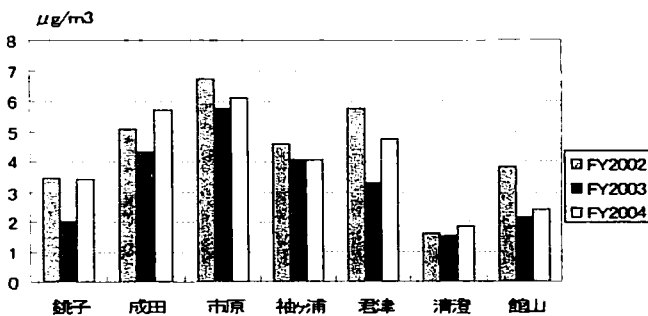


図4A 元素状炭素濃度

こうした原因として、月に1日だけの測定のため、偶然、2004年度の調査日が高い日に偏っていた可能性も考えられるが、図5に示すように調査日の平均

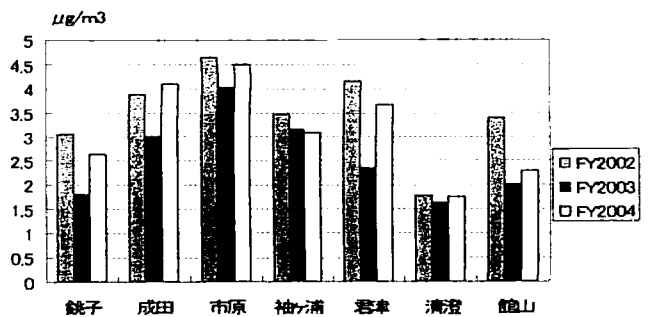


図4B 有機炭素濃度

と年平均を常時監視の浮遊粒子状物質濃度で確認すると、市原のように15%程度高い例もあったが、君津や袖ヶ浦のようにほとんど変わらない地点もあり、調査日の偏りだけでは、単純に説明できない。ただし、図5において、清澄と館山については大気環境測定局ではないため、近隣の測定局である勝浦小羽戸測定局と館山亀ヶ原測定局のデータで代用した。

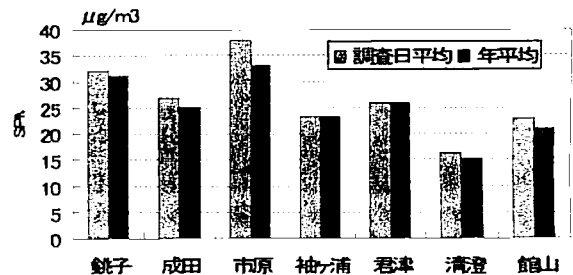


図5 調査日平均と年平均 (FY2004常時監視のSPM濃度)

水溶性成分について、陰イオンでは、硝酸イオン(図6)や硫酸イオン(図7)が年度とともに増加しており、陽イオンでは、カリウムイオン(図8)とアンモニウムイオン(図9)が同様な挙動を示した。このことから、こうした水溶性成分は、浮遊粉じん濃度と無関係の挙動をしており、発生源もしくは環境に変化が起こっていることが考えられる。

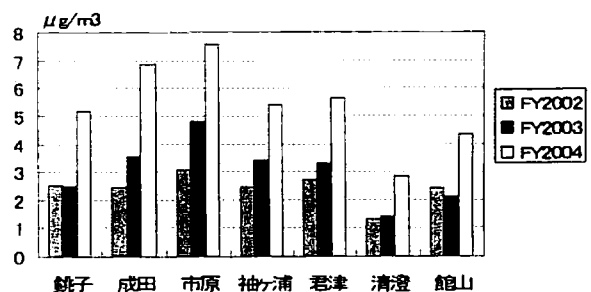


図6 硝酸イオン濃度

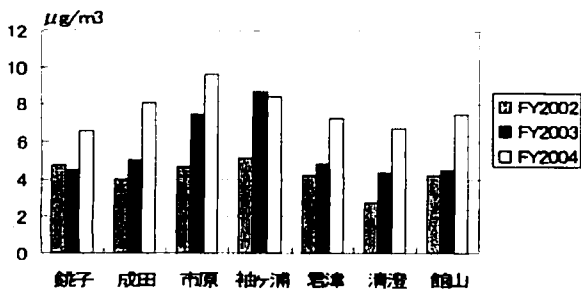


図7 硫酸イオン濃度

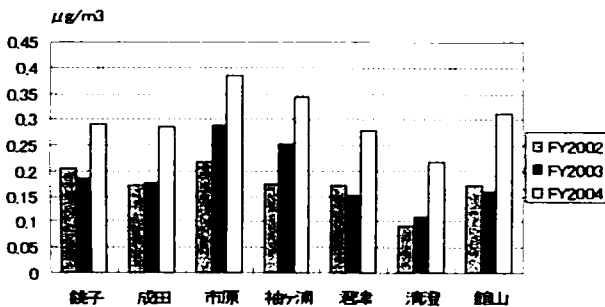


図8 カリウムイオン濃度

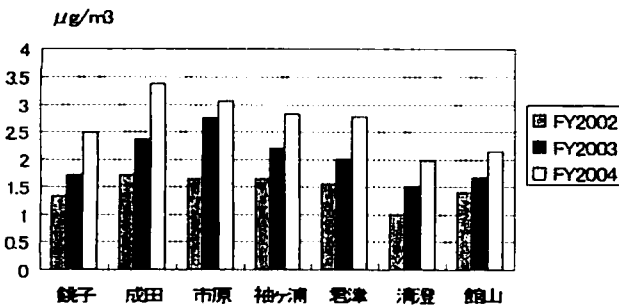


図9 アンモニウムイオン濃度

優先取り組み物質であるベンゾ (a) ピレンの結果を図 10 に示す。ベンゾ (a) ピレンは燃焼生成物であり、元素状炭素と同様な挙動が予想され、自動車との関係を報告する例<sup>7,8)</sup>が見られるが、今回のデータでは、地点により別々の挙動をしており、図 4 A の元素状炭素とも異なる傾向であった。周辺の固定発生源の影響が現れたものと考えられる。

表 3 に分析結果を 3 年間の季節平均としてまとめたものを示す。ここで春夏秋冬は図 2 と同様とした。全体的に春季に高く夏季に低い傾向があり、春季に砂塵が多くなることと関係しているものと考えられる。最下段の説明量は炭素成分と水溶性成分の合計が浮遊粉じん濃度に占める割合であり、全季節では 50% から 67% の範囲であった。岩本ら<sup>3)</sup>は大牟

田での例として、炭素成分と水溶性成分の合計が 53% であると報告しており、発生源寄与を推定した結果、土壌粒子が 34% で、自動車排ガスが 27% と報告している。今回のデータでは、炭素成分と水溶性成分の合計では同様な割合であったが、季節的には春季に低く、地点としては鏡子が低い説明量になっている。

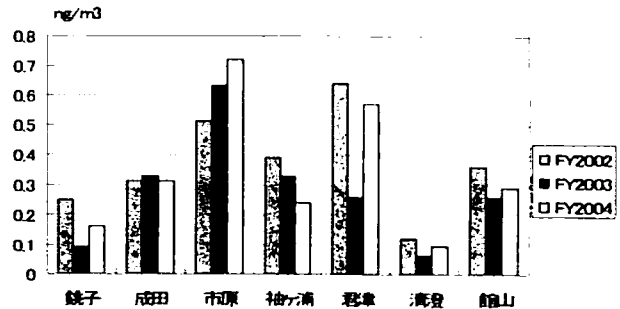


図10 ベンゾ(a)ピレン濃度

252 のデータについて炭素成分と水溶性成分の相関を計算した結果を表 4 に示す。この表から相関係数 0.7 以上の組み合わせは 17 通りあり、浮遊粉じん濃度 (PM) と相関が高いのは炭素成分とカリウムイオンである。元素状炭素と有機炭素は極めて相関が高く、その他の組み合わせとしては海塩粒子関連と考えられるナトリウムイオンと塩化物イオン、マグネシウムイオンとナトリウムイオン、二次粒子関連と考えられるアンモニウムイオンと硝酸イオン、アンモニウムイオンと硫酸イオン、道路粉じん関連と考えられるカルシウムイオンと硫酸イオンなどが見られた。カリウムイオンと硝酸イオン、カリウムイオンと硫酸イオンという組み合わせも相関が高いが、燃焼起源の一次粒子と考えられる。

#### 4. まとめ

浮遊粉じんと浮遊粒子状物質の関係は比較的良好で、浮遊粉じんのおよそ半分が浮遊粒子状物質であった。浮遊粉じんでは、ディーゼル車運行規制の影響は明らかでなく、水溶性成分濃度は、2004 年度が最も高く、独特の挙動を示していた。有害大気汚染物質の優先取り組み物質として測定されている金属やベンゾ (a) ピレンについても、地点毎に異なる挙動を示した。

## 5. 今後の課題

今回の結果から、ハイボリュームサンプラーによる浮遊粉じんの化学組成からは、ディーゼル車からの影響を確認できず、手法として適していない可能性がある。原因として、 $10\mu\text{m}$ 以上の大きな粒子の中に元素状炭素が含まれているものと考えられ、アンダーセンサンプラーで採取して $11\mu\text{m}$ 以上の粒子について化学分析などを行って確認する必要がある。また、水溶性成分についても、年度ごとに増加している可能性があり、追跡調査が必要である。

## 6. 引用文献

- 1) 平成 15 年度千葉県大気環境調査報告書, 平成 16 年 12 月, 千葉県
- 2) 渡辺征夫, 遠藤治, 後藤純雄, 田辺潔, 溝口次夫, 松下秀鶴:  $\beta$ 線吸収法とハイボリュームエアサンプラー法による都市大気中の浮遊粉塵の測定値の比較 東京の 2 監視局での 10 年間にわたる間欠測定調査より, 環境化学 10 巻, 3 号, p. 557-572 (2000)
- 3) 岩本真二, 宇都宮彬, 石橋龍吾, 武藤博明: 浮遊粉じん中多量成分による発生源寄与の推定と評価, 大気汚染学会誌, 第 20 巻 4 号 p.286~300 (1985)
- 4) 岩本真二, 宇都宮彬, 大石興明弘, 下原孝章, 石橋龍吾: 清浄地域における浮遊粉じん濃度に及ぼす稲わら焼きと火山の影響—福岡県における事例解析—, 大気汚染学会誌, 第 27 巻 3 号 p.142~152 (1992)
- 5) 有害大気汚染物質測定の実際編集委員会編: 有害大気汚染物質測定の実際, 平成 9 年, (財) 日本環境衛生センター発行
- 6) 関東地方環境対策推進本部大気環境部会粒子状物質調査会: 平成 16 年関東浮遊粒子状物質合同調査報告書, 平成 18 年 3 月
- 7) 川田邦明: 新潟県における大気浮遊粉じん中の多環芳香族炭化水素濃度, 第 35 回大気汚染学会講演要旨集 p.262 (1994)

- 8) 泉川碩雄, 星純也: 自動車から排出される多環芳香族炭化水素類の環境大気への影響, 東京都環境科学研究所年報 VOL.1997, p.57-64 (1997)

表3 分析結果 (季節別平均で単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

項目	季節	館山	君津	市原	成田	清澄	袖ヶ浦	銚子
浮遊粉じん	春	50.2	41.9	57.6	51.8	28.7	46.1	44.2
	夏	25.3	31.5	43.2	51.9	15.3	39.8	40.1
	秋	25.9	35.5	54.3	36.4	14.3	52.6	37.5
	冬	37.7	41.5	43.6	44.6	18.5	42.4	47.7
	全	34.8	37.6	49.7	46.2	19.2	45.2	42.4
元素状炭素	春	3.28	3.97	6.01	5.47	2.21	4.19	2.88
	夏	1.45	3.66	5.79	5.09	1.31	3.47	2.37
	秋	2.51	4.46	7.56	4.85	1.31	5.38	2.26
	冬	3.89	6.28	5.38	4.64	1.75	3.83	4.35
	全	2.78	4.59	6.18	5.01	1.64	4.22	2.97
有機炭素	春	2.95	2.91	4.34	3.93	2.10	3.09	2.61
	夏	1.74	2.63	3.70	3.59	1.61	2.89	1.99
	秋	2.66	3.77	4.98	3.69	1.46	4.02	2.01
	冬	2.88	4.26	4.52	3.45	1.69	2.90	3.37
	全	2.56	3.39	4.39	3.66	1.72	3.23	2.49
塩化物イオン	春	4.55	2.83	3.98	2.67	1.67	2.69	6.98
	夏	2.95	1.48	1.54	1.23	0.64	1.24	6.35
	秋	1.65	1.65	3.00	1.21	0.79	2.09	6.32
	冬	4.22	2.60	4.36	1.85	1.40	3.26	5.61
	全	3.34	2.14	3.22	1.74	1.13	2.32	6.32
硝酸イオン	春	5.44	5.93	8.23	7.31	2.87	5.82	4.94
	夏	2.00	2.95	3.25	3.13	1.04	2.67	3.53
	秋	1.56	3.10	5.63	3.87	0.95	4.45	1.89
	冬	2.67	3.47	3.38	2.84	2.44	2.15	3.20
	全	2.92	3.86	5.12	4.28	1.82	3.77	3.39
硫酸イオン	春	10.07	7.43	9.90	8.16	8.47	8.52	6.59
	夏	3.83	6.16	7.43	7.22	3.91	7.65	6.53
	秋	4.15	4.83	7.84	4.81	3.30	8.23	4.72
	冬	3.31	3.11	3.74	2.55	2.61	5.64	3.00
	全	5.34	5.38	7.23	5.68	4.57	7.51	5.21
ナトリウムイオン	春	3.48	2.10	2.28	1.70	1.69	1.78	4.69
	夏	2.60	1.99	1.62	1.24	1.08	1.33	4.22
	秋	1.20	1.15	1.34	0.84	0.79	1.26	3.92
	冬	1.80	0.86	1.52	0.43	0.75	1.04	1.88
	全	2.27	1.53	1.69	1.05	1.08	1.35	3.68
アンモニウムイオン	春	3.10	2.98	3.55	3.47	2.52	3.17	2.20
	夏	0.67	1.37	1.39	2.28	0.88	1.44	1.87
	秋	1.41	2.01	2.73	2.21	1.05	2.58	1.04
	冬	1.78	2.05	2.26	1.97	1.49	1.74	2.28
	全	1.74	2.10	2.48	2.48	1.49	2.23	1.85
カリウムイオン	春	0.33	0.25	0.37	0.28	0.24	0.28	0.26
	夏	0.17	0.20	0.25	0.24	0.12	0.20	0.23
	秋	0.15	0.19	0.35	0.18	0.09	0.28	0.22
	冬	0.20	0.17	0.21	0.14	0.10	0.28	0.20
	全	0.21	0.20	0.30	0.21	0.14	0.26	0.23

表3 (つづき) 分析結果 (季節別平均で単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

項目	季節	館山	君津	市原	成田	清澄	袖ヶ浦	銚子
マグネシウムイオン	春	0.49	0.32	0.42	0.31	0.26	0.29	0.55
	夏	0.35	0.31	0.32	0.24	0.19	0.24	0.54
	秋	0.17	0.19	0.33	0.16	0.11	0.23	0.50
	冬	0.26	0.16	0.27	0.09	0.12	0.18	0.23
	全	0.32	0.25	0.33	0.20	0.17	0.23	0.46
カルシウムイオン	春	1.49	1.36	3.38	1.89	0.74	2.16	0.97
	夏	0.46	1.15	2.90	1.40	0.22	2.92	0.84
	秋	0.52	1.03	3.08	1.06	0.18	2.66	0.75
	冬	1.35	1.86	2.15	1.22	0.59	3.35	1.11
	全	0.95	1.35	2.88	1.39	0.43	2.77	0.92
説明量	春	41%	43%	43%	49%	33%	45%	37%
	夏	73%	61%	66%	66%	70%	60%	44%
	秋	77%	65%	57%	71%	73%	52%	55%
	冬	69%	66%	69%	79%	67%	62%	60%
	全	66%	60%	60%	67%	62%	56%	50%

表3 項目間の相関係数

	PM	TC	OC	EC	Ni	As	Be	BaP	Mn	Cr	Cl	NO3	SO4	Na	NH4	K	Mg	Ca
PM	1.00	0.76	0.75	0.74	0.32	0.50	0.53	0.32	0.63	0.33	0.32	0.60	0.57	0.32	0.54	0.71	0.43	0.57
TC	0.76	1.00	0.98	0.99	0.48	0.54	0.33	0.50	0.70	0.60	-0.05	0.65	0.46	-0.13	0.62	0.51	0.07	0.56
OC	0.75	0.98	1.00	0.94	0.44	0.51	0.31	0.44	0.66	0.54	-0.02	0.62	0.40	-0.10	0.57	0.49	0.08	0.51
EC	0.74	0.99	0.94	1.00	0.49	0.54	0.33	0.53	0.70	0.62	-0.07	0.66	0.48	-0.15	0.64	0.52	0.06	0.58
Ni	0.32	0.48	0.44	0.49	1.00	0.47	0.47	0.25	0.66	0.60	0.13	0.48	0.50	0.12	0.40	0.60	0.32	0.58
As	0.50	0.54	0.51	0.54	0.47	1.00	0.34	0.12	0.38	0.31	0.00	0.65	0.65	0.09	0.67	0.59	0.28	0.43
Be	0.53	0.33	0.31	0.33	0.47	0.34	1.00	0.14	0.63	0.31	0.30	0.36	0.43	0.32	0.26	0.56	0.41	0.52
BaP	0.32	0.50	0.44	0.53	0.25	0.12	0.14	1.00	0.39	0.41	-0.02	0.20	0.09	-0.11	0.15	0.19	-0.01	0.31
Mn	0.63	0.70	0.66	0.70	0.66	0.38	0.63	0.39	1.00	0.65	0.14	0.54	0.48	0.04	0.47	0.62	0.27	0.72
Cr	0.33	0.60	0.54	0.62	0.60	0.31	0.31	0.41	0.65	1.00	0.00	0.44	0.36	-0.07	0.34	0.47	0.16	0.62
Cl-	0.32	-0.05	-0.02	-0.07	0.13	0.00	0.30	-0.02	0.14	0.00	1.00	0.11	0.04	0.87	-0.01	0.38	0.75	0.14
NO3-	0.60	0.65	0.62	0.66	0.48	0.65	0.36	0.20	0.54	0.44	0.11	1.00	0.70	0.12	0.87	0.73	0.38	0.63
SO4	0.57	0.46	0.40	0.48	0.50	0.65	0.43	0.09	0.48	0.36	0.05	0.70	1.00	0.26	0.76	0.78	0.53	0.70
Na	0.33	-0.12	-0.08	-0.14	0.13	0.11	0.31	-0.10	0.06	-0.07	0.86	0.14	0.26	1.00	-0.03	0.46	0.91	0.15
NH4	0.55	0.62	0.57	0.64	0.40	0.67	0.27	0.15	0.47	0.34	0.00	0.87	0.76	-0.03	1.00	0.65	0.21	0.53
K	0.71	0.52	0.50	0.52	0.60	0.59	0.56	0.20	0.62	0.47	0.39	0.73	0.78	0.46	0.65	1.00	0.67	0.75
Mg	0.43	0.08	0.09	0.07	0.33	0.29	0.40	0.00	0.28	0.16	0.75	0.39	0.53	0.91	0.21	0.67	1.00	0.44
Ca	0.57	0.56	0.51	0.58	0.58	0.43	0.52	0.31	0.72	0.62	0.15	0.63	0.70	0.15	0.53	0.75	0.44	1.00

注) PM は浮遊粉じん, TC は全炭素, EC は元素状炭素, OC は有機炭素で TC=EC+OC である。