

〔短 報〕

石川県におけるPM_{2.5}の発生源について

— PAHsを含む成分組成を用いた発生源解析 —

石川県保健環境センター 環境科学部 太田 聡・河本 公威・宮田 朋子
石田 恒巳・山口 麻美・牧野 雅英
加藤 真美
石川県保健環境センター 企画情報部 初瀬 裕

〔和文要旨〕

これまで石川県では人体に影響があるとされる大気中のPM_{2.5}及びこれに含まれるPAHsについて県内での動態の把握を行ってきたが、これらの発生源を明らかにするためPAHsを含めたPM_{2.5}の成分分析を行い、分析結果を用いて、PAHs指標を用いる方法、CMB法、後方流跡線解析及びCMAQによるシミュレーション等から発生源の解析を行った。

PM_{2.5}およびPM_{2.5}に含まれるPAHsの発生源は、排出過程及び発生場所ともに季節的な変化が見られ、特に年度下半期においては大陸からの影響が顕著に見られた。

キーワード：PM_{2.5}, PAHs, 発生源, CMAQ

1 はじめに

PM_{2.5}については呼吸器系や循環器系への影響が懸念されることから、平成21年9月に大気汚染物質として環境基準が設定された。本県では翌22年4月から自動測定器による質量濃度の測定を開始し、これまでのところ、すべての測定局で基準に適合している。一方、国では欧米レベルの基準に足並みを揃えるため、基準値を見直す検討が行われており、今後も継続的な監視が必要とされている。

PM_{2.5}中には多環芳香族炭化水素（以下、「PAHs」という。）が含まれている。PAHsは化石燃料に含まれ、また、化石燃料等の燃焼により発生し、人体への毒性（発がん性、変異原性）を有するものが存在することから、本県におけるPM_{2.5}中のPAHsの調査を平成27年度から

実施しており、県内でのPAHsの季節変動を捉えるなど成果を上げている¹⁾。

PM_{2.5}及びPM_{2.5}中のPAHsについて、大気中濃度を低減するためには発生源を明らかにすることが求められていることから、PM_{2.5}の質量濃度測定と同時に採取したPM_{2.5}中のPAHsやその他の成分組成分析結果を元にPM_{2.5}等の発生源としての「排出過程」及び「発生場所」の解析を行ったので報告する。

2 調査方法

2・1 調査地点及び調査期間

調査は大気常時監視測定局の松任局（白山市馬場）及び輪島局（輪島市三井）で行った。松任局は一般住宅等に囲まれた市街地にあり、輪島局は、のと里山空港に隣接し周辺に住宅等はない（図1）。

Sources of PM_{2.5} in Ishikawa Prefecture

—Source analysis of PM_{2.5} using its composition of PAHs-containing components—

by OHTA Satoru, KAWAMOTO Tomotake, MIYATA Tomoko, ISHIDA Tsunemi, YAMAGUCHI Asami, MAKINO Masahide, KATO Mami (Environmental Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science) and HATSUSE Yuh (Information Science Department, Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science)

Key words : PM_{2.5}, PAHs, Source Analysis, CMAQ

サンプリング期間は、2018～2021年度で各年度4回(2018年度のみ3回)、1回あたり2週間程度とした(表1)。

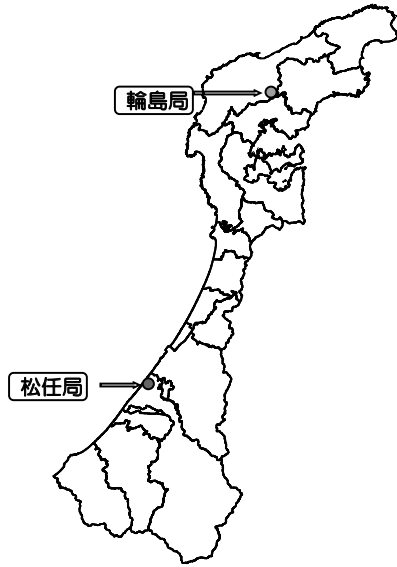


図 1 測定地点

2・2 サンプリング

サンプリング方法は、PM_{2.5}成分測定マニュアル²⁾に準じて行った。2020年度までは松任局、輪島局ともに試料採取装置には Thermo Fisher Scientific 社製 Partisol 2025iD、2025i を使用しており、2021年度の測定では松任局がムラタ計測器サービス(株)製 MCAS-SJ-A1、輪島局が Partisol 2025i を使用している。捕集流量は、2025i が 16.7L/min、2025iD が 15.0L/min、MCAS-SJ-A1 では 30.0L/min である。サンプリングフィルタは、Φ47mm 石英ろ紙及びテフロンろ紙を使用した。なお、一回の捕集時間は24時間とした。

2・3 調査対象

発生源解析に用いるPM_{2.5}成分等は表2に示すとおりで、分析はPM_{2.5}成分測定マニュアル²⁾、有害大気汚染物質測定方法マニュアル³⁾に基づいて実施した。なお、PAHsの分析に関しては河本らの報告¹⁾に基づいて、ろ紙を2枚(24h×2)コンボジットして分析していることから、解析に供されるPAHsの成分濃度は48時間平均のものである。このため、PAHsを含む解析ではPAHs以外の成分についても48時間平均を求めて実施した。

3 結果と考察

3・1 各成分間の相関

調査期間中に2局で採取したPM_{2.5}全試料の成分測定結果をもとに各成分間の相関関係を導出し、ヒートマップにまとめたものを図2に示す。イオン成分間、炭素成分間および無機成分間では海塩由来が想定されるイオン(Na⁺, Cl⁻)などで強い相関がみられたが、全体として相関は弱かった。また、PAHs間での相関係数は0.7以上と強い相関が見られた。一方、PAHsとその他成分の間では、相関係数0.6以下となり相関は強くなかった。この中で、PAHsが含まれていると考えられる有機炭素(OC)との間では、11種のPAH及びこれらの合計(PAHs)のいずれも相関係数が0.4以下の弱い相関であった。

PAHsとOCの散布図を図3に示す。PAHsとOCで全期間での相関係数は0.31であり散布図においても分布に特徴はなく分散しているが、サンプリングを開始した月ごとに色分けすると、概ね季節ごとに分散の傾向が見られるようになった。このことからOCとPAHsは季節

表 1 サンプリング期間

年/月	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
平成30年度(2018)					②	9/11 ~24		③	12/3 ~16		④	3/2 ~13
令和元年度(2019)			①	6/28 ~7/11		9/12 ~25			11/29 ~12/12			3/1 ~14
令和2年度(2020)		⑤	5/15 ~28		⑥	7/23 ~8/7		⑦	10/22 ~11/6		⑧	1/21 ~2/7
令和3年度(2021)			5/13 ~6/5			7/22 ~8/8			10/21 ~11/5			1/20 ~2/4

※○付き番号、太枠は季節ごとに相関係数を求めた際のデータ範囲を表す

表 2 PM_{2.5}成分分析

項目	成分	採取ろ紙	分析方法
PAHs	4環 フルオランテン(Flu)、ピレン(Pyr)、ベンツ[a]アントラセン(BaA)、クリセン(Chr)	石英	HPLC法
	5環 ベンゾ[b]フルオランテン(BbF)、ベンゾ[k]フルオランテン(BkF)、ベンゾ[e]ピレン(BeP)、ベンゾ[a]ピレン(BaP)、ジベンツ[a,h]アントラセン(DBahA)		
	6環 インデノ[1,2,3-cd]ピレン(IDP)、ベンゾ[ghi]ペリレン(BghiP)		
質量濃度		PTFE	精密天秤による質量測定
イオン成分	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	PTFE	IC法
無機元素	Na, Al, K, Ca, Sc, V, Cr, Fe, Ni, Zn, As, Sb, Pb	PTFE	ICP-MS法
炭素成分	EC, OC	石英	サーマルオプティカル・リフレクタンス法

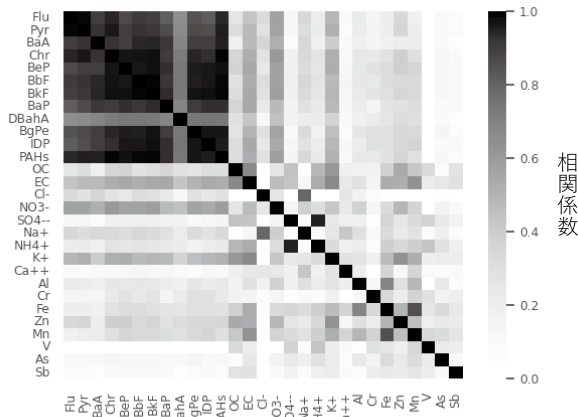


図2 PM_{2.5}成分間における相関係数ヒートマップ (全期間)

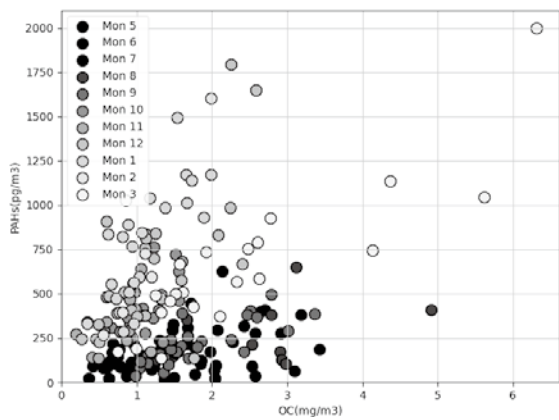


図3 PM_{2.5}中のPAHs-OC 散布図

表3 時期ごとに集計した PAHs-OC の相関係数

	全体	1	2	3	4	5	6	7	8
相関係数	0.31	0.65	0.79	0.65	0.89	0.75	0.46	0.63	0.78

※グループ分けの数字は表1の注記のとおり

ごとでは相関があると考えられ、サンプリングを実施した時期ごとにデータをまとめ、それぞれの期間で相関係数を計算したところ、強い相関が見られるようになった(表3)。なお、季節ごとに相関の傾きが変化するの、発生源に変化があるためではないかと考えられた。

3・2 発生源解析

(1) PAHs指標による発生源の解析

排出過程の違いによってPAHの濃度比に違いが生じることが知られており、西中須らはPAHの濃度比を発生源指標(表4)として用いている⁴⁾。今回の測定では

表4 PAHs濃度比からの発生源指標

Flu / P y r	推定排出過程
< 0.6	石油由来
0.6 ~ 1.0	石油燃焼由来
> 1.0	樹木燃焼由来
> 1.4	石炭燃焼由来

FluとPyrの濃度比の発生源指標を用いてPM_{2.5}の排出過程を推定した。調査期間ごとに、排出過程別の試料数を棒グラフで表したものを図4に示す。いずれの年度、輪島局及び松任局とも、10~3月までの年度下半期は樹木燃焼、石炭燃焼由来がほとんどを占めていた。一方、年度上半期は石油、石油燃焼由来が多くを占めており、特に7~9月に採取したPM_{2.5}に関してはこの傾向が強く見られ、季節によってPAHsの排出過程が変化していることが示唆された。

(2) CMB法を用いたPM_{2.5}発生源寄与率解析

PM_{2.5}成分分析結果から採取地点でのPM_{2.5}排出過程

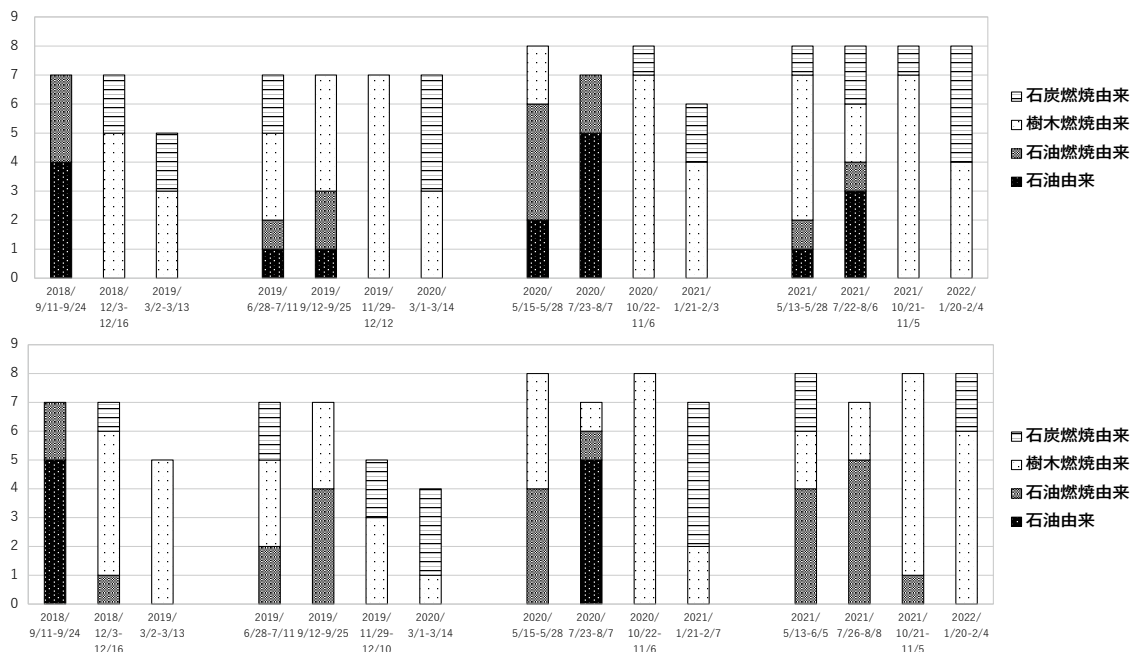


図4 PAHs指標により解析した排出過程別の試料数(上:輪島局 下:松任局)

表5 CMB法解析諸元

解析プログラム	EPA CMB8.2
発生源プロフィール参照	大気中微小粒子状物質検討会報告書資料編(令和元年7月) ⁵⁾
対象物質	炭素成分 EC,OC イオン成分 Cl ⁻ ,NO ₃ ⁻ ,SO ₄ ²⁻ ,Na ⁺ ,NH ₄ ⁺ ,K ⁺ ,Ca ²⁺ 無機成分 Al,V,Cr,Fe,Zn,As,Sb
想定発生源	道路粉じん, 海塩粒子, 鉄鋼工業, 重油燃焼, 廃棄物焼却, 自動車排ガス, プレーキ粉じん, 植物質燃焼, 二次生成物質

の寄与を調べる手法として、CMB法 (Chemical Mass Balance Method) が広く用いられていることから、この解析手法を用いてPM_{2.5}発生源寄与率を解析した。表5にCMB法の解析諸元を、表6に採取期間ごとの重油燃焼及び植物質燃焼の平均寄与率を示す。松任局、輪島局ともに、いずれの年度とも、重油燃焼の寄与率は年度上半期に年平均より高くなる傾向が見られる。また、植物質燃焼の寄与率は2018年度を除き、年度上半期に年最小値が現れる傾向が見られた。これらの傾向は先のPAHs指標解析による排出過程の季節変化の傾向と符合していると考えられる。

(3) 後方流跡線解析

これまでの排出過程の発生源解析の他に、発生場所としての発生源を調べるために調査期間における後方流跡線解析を行った。図5に2020年度の試料採取期間の後

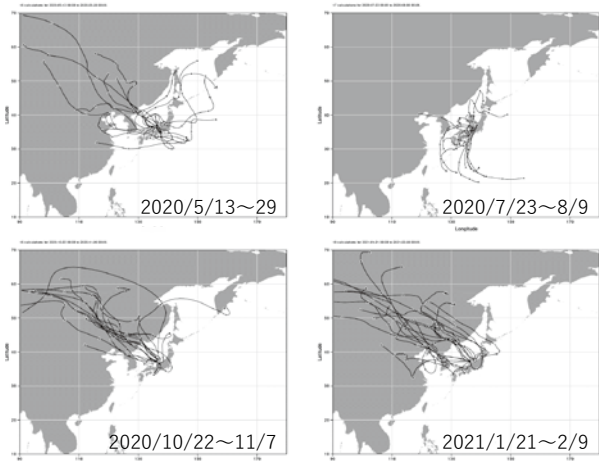


図5 輪島局周辺上空(500m)を起点とした後方流跡線の季節変化

方流跡線解析を示す。後方流跡線は国立研究開発法人国立環境研究所が開発したMETEXを使用した。解析の条件はPM_{2.5}試料を採取開始した日から終了日までの深夜0時の輪島局上空500m地点を起点に3日間を追跡した。5月の採取期間では約半数が大陸からの移流を示しているが残りは様々な地点からの移流を示している。7~8月の採取期間は太平洋側から西日本を回って移流している。また、10月以降の採取期間はほとんどが大陸起源であった。これらの傾向は他の年度でも同様であり、先のPM_{2.5}等の排出過程の変化と関連していると考えられる。

(4) CMAQを用いた解析

これまでの解析結果を受けて移流等の影響を考察するため、化学輸送モデルCMAQ (Community Multi-scale Air Quality Modeling System) を用いて大気汚染物質のシミュレーションを行い、分析データ等との比較を行った。図6にシミュレーションの諸元を示す。シミュレーションに使用したデータは国立研究開発法人国立環境研究所が2016~2018年度の3年間実施した領域大気質モデル間相互比較プロジェクト (J-STREAM) の成果として配布されているものである^{6) 7)}。このプロジェクトでは対象期間を2015~2017年度としており、輪島局及び松任局でPM_{2.5}中のPAHs分析を行った2017年の対象となる期間についてシミュレーションを行った。

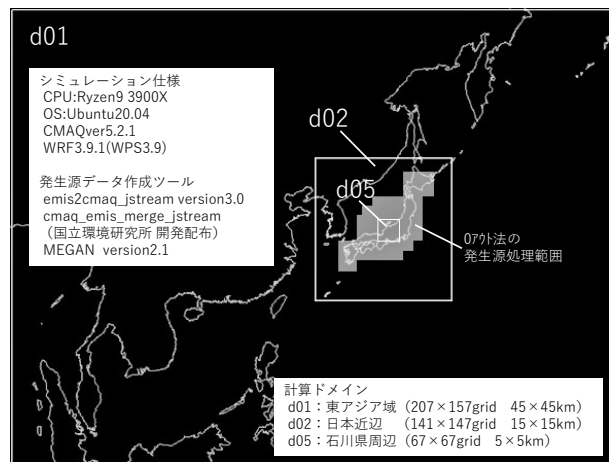


図6 シミュレーション諸元

表6 CMB法による発生源解析

FY	2018				2019				2020				2021			
	9/11 ~ 25	12/3 ~ 16	2/28 ~ 3/14	6/28 ~ 7/12	9/12 ~ 26	11/29 ~ 12/13	3/1 ~ 15	5/13 ~ 29	7/23 ~ 8/9	10/22 ~ 11/7	1/21 ~ 2/9	5/13 ~ 27	7/22 ~ 8/5	10/21 ~ 11/4	1/20 ~ 2/3	
重油燃焼	期間平均寄与率 (%)															
松任局	8.6	6.9	3.9	12.1	5.5	1.3	1	1.2	2.1	0.5	1.1	2	3.7	1.3	0.8	
輪島局	13.9	6	3.1	14.3	5.6	2.6	0.3	8.8	7.2	0.9	1.4	2.3	5.8	1.8	0.7	
植物質燃焼																
松任局	24.4	20.2	17.1	13.1	5.4	9.5	8	6.2	13.1	17.5	19.6	16.8	7.7	12.1	15	
輪島局	19.1	19.5	15.7	22.4	6.3	13.9	10.4	26.8	5.4	24.4	14.9	17	11.3	13.2	19.7	

※網掛け部
重油燃焼：期間内平均値以上
植物質燃焼：期間内最小値

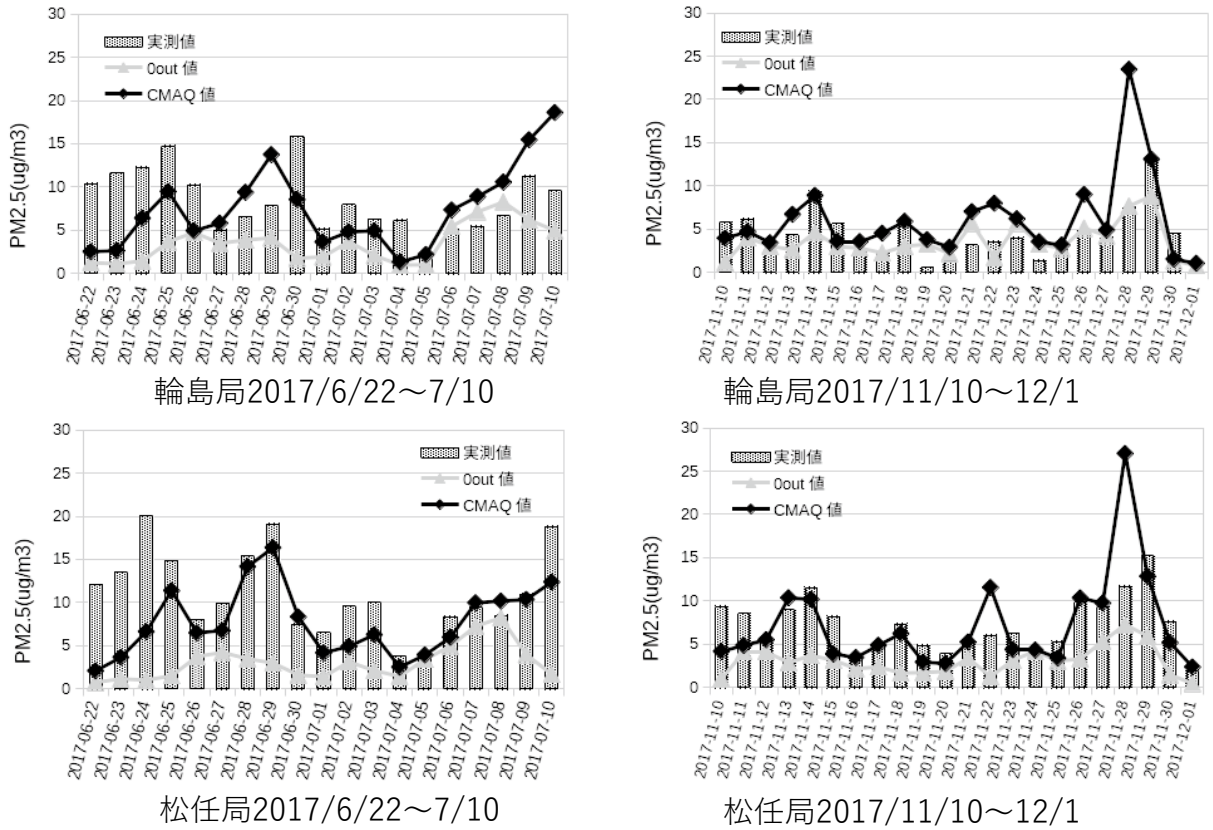


図7 シミュレーション結果と実測値との比較

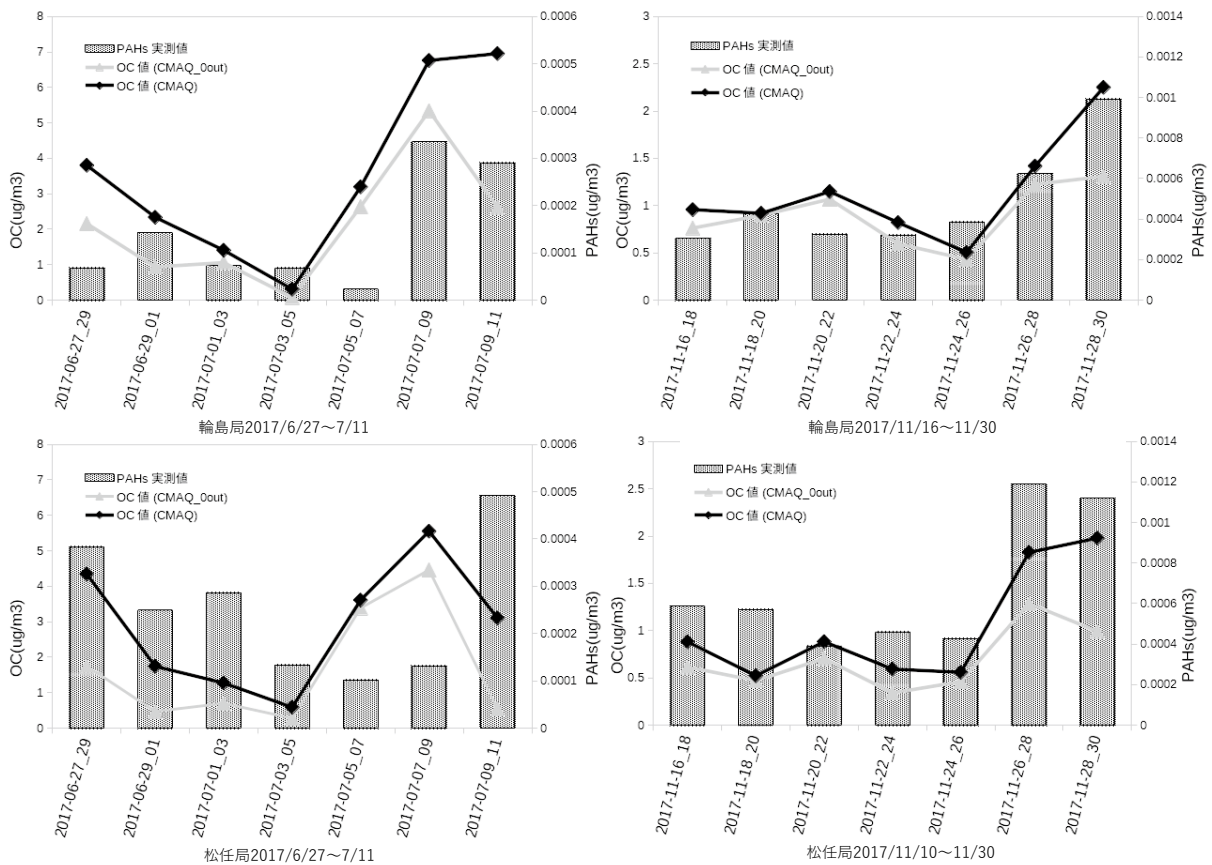


図8 PAHs測定値とOCシミュレーション値との比較

シミュレーション結果からPM_{2.5}濃度を算出(CMAQ値)して、日平均値を計算し、PM_{2.5}自動測定器データ(実測値)と比較したものを図7に示す。また、図6に示す日本列島を中心とする範囲の大気汚染の発生を0とした発生源データによるシミュレーション結果(ゼロアウト値)を比較している。実測値とCMAQ値の挙動は期間の大部分で一致している。CMAQ値とゼロアウト値を比較することで、発生源の値を0にした範囲内外における発生源の影響を推測することができる。ゼロアウト値を国外からのみの影響と考えた場合、輪島局では6~7月における国外発生源のPM_{2.5}への寄与が52%、11月では68%となっており、冬期にその影響が強くなっていると考えられる。また、松任局では6~7月の期間における国外発生源の寄与が44%、11月では52%と輪島局と同様の傾向が見られた。

先述のPM_{2.5}成分の相関関係からPAHsとOCの関係に着目し、PAHs実測値とシミュレーション結果によるPM_{2.5}中のOC濃度を比較したものを図8に示す。実測値とシミュレーション値の時間経過による挙動変化は概ね同様の傾向を示している。ここで先述のPM_{2.5}濃度のCMAQ値とゼロアウト値を比較したものと同様にOCについてもシミュレーションによるCMAQ値とゼロアウト値を比較し、国外発生源の影響について推測した。輪島局における国外発生源の寄与は6~7月が57%、11月が82%であり、松任局における国外発生源の寄与は6~7月が52%、11月が71%であり、輪島局、松任局とも冬期における国外発生源の影響が顕著に見られた。

4 まとめ

- (1) PM_{2.5}中のPAHs濃度とその他成分の相関からPAHs発生源の季節的な変化が考えられた。
- (2) PAHs濃度指標による発生源解析の結果、10~3月に樹木石炭燃焼、5~9月に石油および石油燃焼が主となり、PAHs排出過程の季節的な変化が見られた。
- (3) CMB法による発生源解析では5~9月にPM_{2.5}における重油燃焼の影響が表れており、PAHs濃度の排

出過程解析の石油由来や石油燃焼が主となる時期に対応していると考えられる。植物質燃焼の季節的な変化では7~9月の時期で植物質燃焼の寄与の低下が見られた。

- (4) CMAQを用いたゼロアウト法による発生源の考察と後方流跡線解析の結果と合わせて考えると年度下半期にPM_{2.5}の発生場所としての発生源は大陸からの影響が強くなることが示唆された。
- (5) CMAQのゼロアウト法によるOCの解析において、2017年11月で7~8割が、6~7月も5割以上が大陸からの影響と見ることができ、OCと相関のみられるPAHsも発生場所の変化は同様と考えられ、国外発生源の影響が強いと考えられた。

文 献

- 1) 河本公威, 牧野雅英, 宮田朋子, 加藤真美, 太田聡, 初瀬裕: 石川県における微小粒子状物質(PM_{2.5})中の多環芳香族炭化水素類の濃度について, 石川県環境保健環境センター研究報告書, 55, 1-6 (2018)
- 2) 環境省水・大気環境局: 大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル, 平成25年6月
- 3) 環境省水・大気環境局: 有害大気汚染物質測定方法マニュアル, 平成26年3月
- 4) 西中須暁子, 平瀬洋一, 赤崎昭一: 微小粒子状物質(PM_{2.5})における多環芳香族炭化水素の分析条件検討, 鹿児島県環境保健環境センター所報, 18, 68-74 (2017)
- 5) 東京都: 大気中微小粒子状物質検討会報告書資料編, 令和元年7月
- 6) 国立研究開発法人国立環境研究所: 領域大気質モデル間相互比較プロジェクトJ-STREAMの成果公開, <https://www.nies.go.jp/chiiki/jstream.html>
- 7) Sakurai Tatsuya, Ito Miu, Hanayama Sinichi.: Development of air pollutants emission inventories for ships around Japan on a high geographical resolution, Asian Journal of Atmospheric Environment, 15, 102-109 (2021)