

微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分組成による発生源解析

石川県保健環境センター 大気環境グループ

1 はじめに

微小粒子状物質(PM_{2.5})は粒径が2.5μm以下と非常に小さな粒子のため肺の奥まで到達しやすく、呼吸器系や循環器系への健康影響が懸念され、平成21年に環境基準が定められています。大気中PM_{2.5}濃度を低減するには発生源対策が必要であり、発生機構の解明や発生源を明らかにすることが求められています。

そこで、微粒子に偏在するとされる多環芳香族炭化水素類(以下、PAHs)の環境大気中での濃度測定を行い、PM_{2.5}の発生源を調べる調査研究を平成27~29年度に行い、県内におけるPAHsの動態について知見を得ることができましたが、発生源の解析には至りませんでした。

このことを踏まえ、石川県におけるPM_{2.5}に含まれるPAHsの濃度に加え、その他のPM_{2.5}中の成分濃度を同時に分析し、これらの結果からいろいろな解析方法によるPM_{2.5}の発生源考察を試みました。

2 調査方法

2.1 試料採取地点

輪島局 松任局

2.2 PM_{2.5}成分分析期間

2018年~2021年度の4年間

年4回(1回2週間程度,24時間サンプリング)。なお、2018年度は年3回実施

PM_{2.5}試料採取期間(開始日及び終了日)

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
2018年度						11~25			3~16			28~14
2019年度			28~12			12~26			29~13			1~15
2020年度		13~29			23~9		22~7			21~9		
2021年度		13~27			22~5		21~4			20~3		



試料採取地点



試料採取装置(輪島局)

2.3 分析対象物質(PM_{2.5}成分)

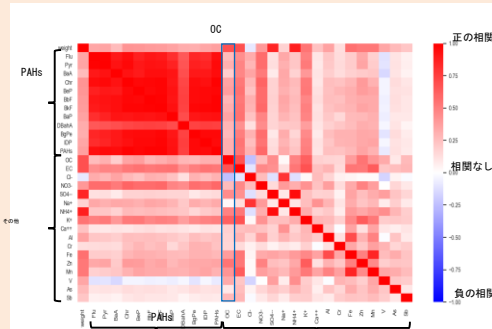
- PAHs(石英ろ紙フィルタ): 4環~6環Flu, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BeP, BaP, DBaH, IDP, BghiP (HPLC)
- 質量濃度(PTFEフィルタ): (精密天秤による質量測定)
- イオン成分(PTFEフィルタ): Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺(イオンクロマトグラフ法)
- 無機元素(PTFEフィルタ): Na, Al, K, Ca, Sc, V, Cr, Fe, Ni, Zn, As, Sb, Pb (ICP-MS法)
- 炭素成分(石英ろ紙フィルタ): EC, OC(サーマルオプティカル・リフレクタンス法)

3 解析結果

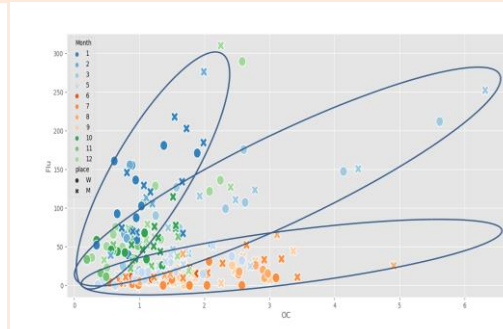
3.1 PM_{2.5}成分間の相関

PM_{2.5}で分析した成分濃度等の間で全期間をとおした相関係数を算出し、相関関係を調べたところ、PAHsの各成分間では強い相関が見られましたが、その他の成分間(PAHsと他の成分等を含めて)では一部(Cl⁻とNa⁺など、従来から相関が強いとわかっているもの)を除いて弱い相関以下でした。なかでも有機系炭素(OC)はPAHsが含まれるが、PAHsとOCの相関も全期間をとおしての相関は弱かった。

そこで、PAHsとOCの濃度散布図をPM_{2.5}を採取した月ごとに色分けして作成したところ年度を問わず季節ごとにまとまっていたため、季節ごとに相関係数を算出したところ強い相関が見られました。



PM_{2.5}成分間相関係数ヒートマップ



OC-Flu (PAHs) 散布図

相関係数(OC-Flu)

全体	季節別(平均)
0.31	0.70

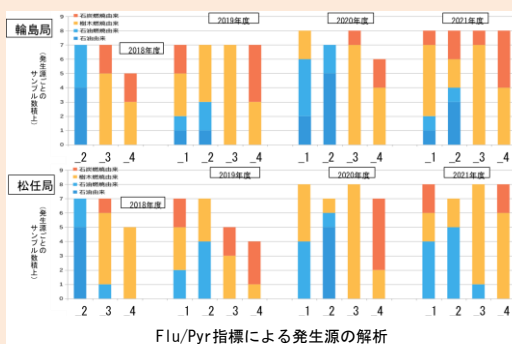
3.2 PAHs濃度比からの発生源推定

Ana Lúcia C. LimaらはPAHsの一種であるFluとPyrのPM_{2.5}における濃度比が発生源によって異なることを示しています。

この濃度比を各サンプルごとに算出し、各試料採取期間ごとにどの発生源からの発生が多いのかをまとめたところ、いずれの年度でも10月から3月までの下半期のほとんどが樹木や石炭の燃焼由来であり、5月から9月までの上半期では石油からの生成や石油燃焼によるものが見られました。

Flu/Pyr	推定発生源
< 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

発生源指標(Flu-Pyr)



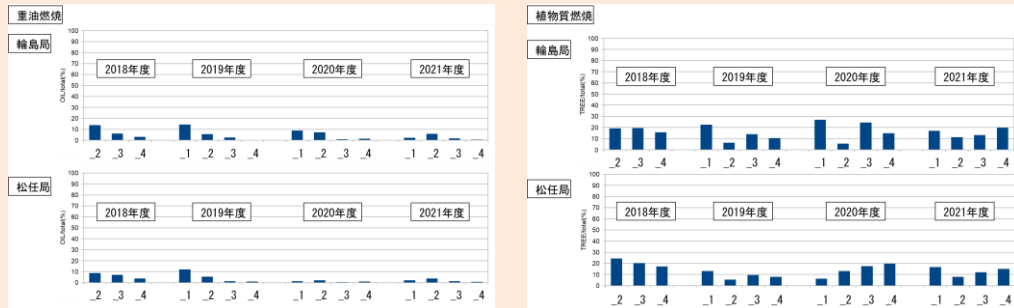
Flu/Pyr指標による発生源の解析

2018年度	.2 9/11-25	.3 12/3-16	.4 2/28-3/15	
2019年度	.1 6/28-7/12	.2 9/12-26	.3 11/29-12/13	.4 3/1-15
2020年度	.1 5/13-29	.2 7/23-8/9	.3 10/22-11/7	.4 1/21-2/9
2021年度	.1 5/13-27	.2 7/22-8/5	.3 10/21-11/4	.4 1/20-2/3

(以下の表も同じ)

3.3 CMB法を用いた発生源寄与率解析

発生源プロフィールと測定データから発生源を推定するCMB (Chemical Mass Balance) 法をPM_{2.5}の成分分析結果に対して用いて解析を行ったところ、5月から9月の重油燃焼による発生源寄与率が10月から3月のデータより高くなる傾向がみられました。

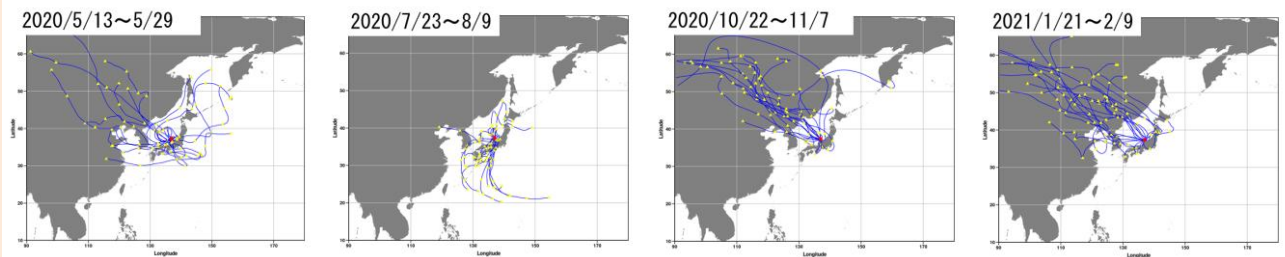


CMB法によるPM_{2.5}に対する発生源寄与率の解析

3.4 後方流跡線解析からの発生源推定

国立環境研究所のMETEX (Meteorological Data Explorer) を用いて2020年のPM_{2.5}試料採取を行った日の午前0時輪島上空500mを起点として72時間の後方流跡線解析を行いました。

5月分の解析では、流跡線は半数ほどが日本近辺から、残りが大陸から始まっており、7月から8月は日本近辺、11月から12月、1月から2月のデータは大陸からの移流を示しています。

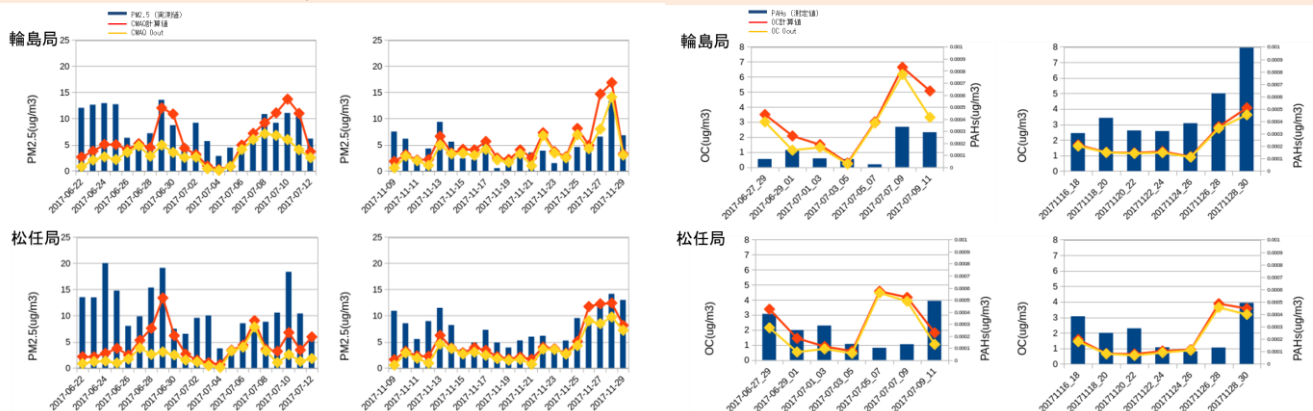


試料採取日毎の後方流跡線解析

3.5 CMAQによる発生源推定

アメリカ環境保護庁 (EPA) が中心となり作成された大気質モデリングシステムCMAQ (Community Multi-scale Air Quality) を用いてPM_{2.5}試料採取期間のシミュレーションを行いシミュレーション結果とPAHsとの比較を行いました。

また、シミュレーションに供する発生源データのうち本州の汚染物質の発生を0とするゼロアウト法を用いて国内起因の大気汚染物質によるPAHsへの影響を考察しました。



PM_{2.5}におけるCMAQによるシミュレーション結果と成分分析の比較

CMAQを用いたゼロアウト法からPM_{2.5}の国内発生源 (本州) の寄与は6-7月で松任42%、輪島49%、11月でそれぞれ21%、22%と見積もられます。

PM_{2.5}におけるCMAQによるOCシミュレーション結果とPAHsの成分分析の比較

PM_{2.5}と同様にOCの国内発生源 (本州) の寄与は6-7月で松任21%、輪島18%、11月でそれぞれ8%、6%と見積もられたことから関連のあるPAHsにおいても同様と推測されます。

4 まとめ

- PM_{2.5}中のPAHs濃度とその他の成分の相関からPAHs発生源の季節的な変化が見られました。
- PAHs濃度の指標による発生源解析においても10月から3月に樹木石炭燃焼、5月から9月に石油および石油燃焼による発生源が主となり、PAHs発生源の季節的な変化が見られました。
- CMB法による発生源解析では5月から9月にPM_{2.5}における重油燃焼の影響が表れており、PAHs濃度の指標による発生源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ます。
- CMAQによるゼロアウト法による解析ではPM_{2.5}の国内発生源からの影響は2017年6月~7月で4割から5割、同11月では2割程度と推察され、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}の発生源は大陸からの影響が強くなることが示唆されました。
- CMAQのゼロアウト法によるOCの解析において2017年11月ではほとんどが、6月~7月も7割以上が国外影響であり、関連のみられるPAHsもOCと同様に国外からの影響が強いのではないかと考えられました。

引用文献

- Ana Lucia C. Lima, John W. Farrington & Christopher M. Reddy; Combustion-Derived Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment-A Review, June 2005 Environmental Forensics 6(2):109-131
- 東京都微小粒子状物質検討会報告書 (令和元年7月)
- 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, 石川県保健環境センター研究報告書, 55, 1-6 (2018)