

目次

1. 調査概要	1
1-1 委託業務名	1
1-2 調査目的	1
1-3 調査項目	1
1-4 調査地点	2
1-5 調査期間	2
2. 調査方法	3
2-1 試料捕集方法	3
2-1-1 捕集装置及び捕集フィルタ	3
2-1-2 捕集装置の概要	3
2-1-3 捕集装置の設置	4
2-1-4 捕集フィルタの回収と捕集時間・積算流量等の記録	4
2-2 分析項目及び分析方法	5
3. 調査結果	6
3-1 試料捕集期間中の天候と気象要素の観測結果	6
3-2 質量濃度の結果	6
3-3 PM _{2.5} 成分の測定結果と考察	7
4. 測定値の妥当性の検証	9
4-1 イオンバランスによる検証	9
4-2 マスクロージャーモデルによる検証	9

<添付資料>

- 1 計量証明書
- 2 結果一覧表
- 3 気象観測データ
- 4 試料採取状況写真
- 5 精度管理状況
- 6 分析記録
- 7 調査期間の天気図

1. 調査概要

1-1 委託業務名

令和 6 年度微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分分析業務

1-2 調査目的

本調査は、大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気の汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準（令和 4 年 3 月環境省水・大気環境局 以下「事務処理基準」という。）に基づき、青森市内の微小粒子状物質（以下「PM_{2.5}」という。）の成分を把握することを目的とする。

1-3 調査項目

調査項目を表 1-1 に示す。

表 1-1 調査項目

調査項目	項目詳細			
質量濃度	—			
イオン成分 (8 項目)	塩化物イオン	Cl ⁻	アンモニウムイオン	NH ₄ ⁺
	硝酸イオン	NO ₃ ⁻	カリウムイオン	K ⁺
	硫酸イオン	SO ₄ ²⁻	マグネシウムイオン	Mg ²⁺
	ナトリウムイオン	Na ⁺	カルシウムイオン	Ca ²⁺
無機元素成分 (30 項目)	ナトリウム	Na	ヒ素	As
	アルミニウム	Al	セレン	Se
	ケイ素	Si	ルビジウム	Rb
	カリウム	K	モリブデン	Mo
	カルシウム	Ca	アンチモン	Sb
	スカンジウム	Sc	セシウム	Cs
	チタン	Ti	バリウム	Ba
	バナジウム	V	ランタン	La
	クロム	Cr	セリウム	Ce
	マンガン	Mn	サマリウム	Sm
	鉄	Fe	ハフニウム	Hf
	コバルト	Co	タングステン	W
	ニッケル	Ni	タンタル	Ta
	銅	Cu	トリウム	Th
	亜鉛	Zn	鉛	Pb
炭素成分 (3 項目)	有機炭素	OC1	元素状炭素	EC1
		OC2		EC2
		OC3		EC3
		OC4	炭化補正值	OCpyro

1-4 調査地点

調査地点を表 1-2、調査地点図を図 1-1 に示す。

表 1-2 調査地点

調 査 地 点		所 在 地
一般環境大気測定局	甲田小学校局	青森市金沢 1 丁目 6-1

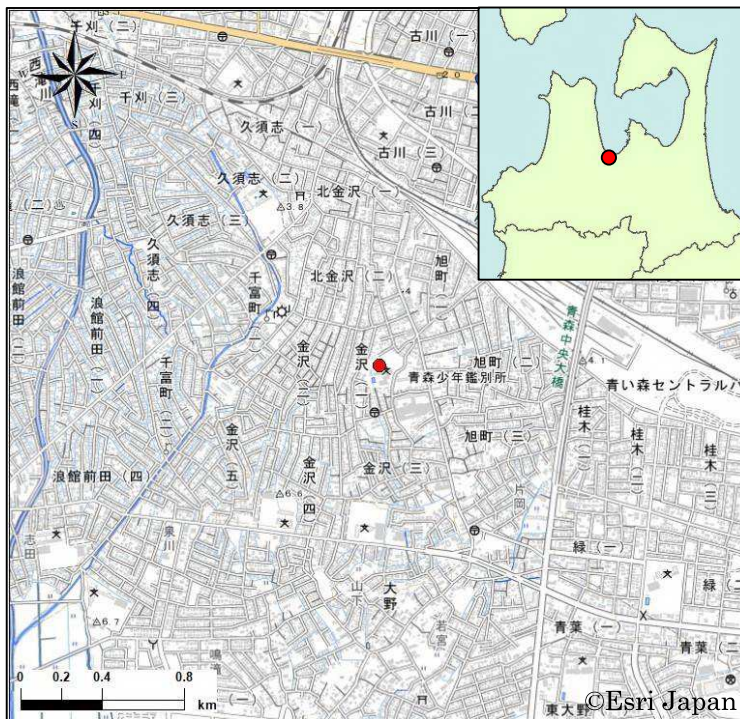


図 1-1 調査地点図

1-5 調査期間

調査期間を表 1-3 に示す。

表 1-3 調査期間

調査期間
令和 6 年 7 月 19 日(金)～令和 6 年 8 月 2 日(金)

2. 調査方法

試料捕集方法及び分析方法は、「環境大気常時監視マニュアル」第 6 版（平成 22 年 3 月 環境省 水・大気環境局、以下「常時監視マニュアル」という。）、「微小粒子状物質（PM_{2.5}）の成分分析ガイドライン」（平成 23 年 7 月 環境省 水・大気環境局、以下、「ガイドライン」という。）及び「大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアルに係る精度管理解説の作成及び一部改訂について」（令和元年 5 月 環境省 水・大気環境局、以下「マニュアル」という。）に基づいて実施した。

2-1 試料捕集方法

2-1-1 捕集装置及び捕集フィルタ

PM_{2.5} の捕集には、柴田科学製 LV-250R 型を用い、捕集フィルタの交換は手動で行った。使用した捕集装置及びフィルタを表 2-1 に示す。

表 2-1 捕集装置及び捕集フィルタ

捕集装置	捕集フィルタ	対象とする分析項目
LV-250R 型 (柴田科学)	サポートリング付き PTFE 製フィルタ (Cytiva, Teflo, Lot No : 72264575)	質量濃度、イオン成分、 無機元素成分
	石英繊維製フィルタ (Cytiva, 2500QAT-UP, Lot No : 22026)	炭素成分

2-1-2 捕集装置の概要

表 2-2 に捕集装置 LV-250R 型の概要を示す。捕集装置は屋外設置型で、1 台は PTFE 製フィルタ捕集用、もう 1 台は石英繊維製フィルタ捕集用とし、さらに二重測定用を含めた計 3 台の捕集装置を用いて PM_{2.5} の捕集を行った。

表 2-2 PM_{2.5} 捕集装置 LV-250R 型の概要

項目	LV-250R 型
外観	
サンプル流量	16.7 L/min
フィルタ径	47 mm φ
分粒特性	2.5 μm (50 % CUT)
使用温度・湿度範囲	0~40 °C、10~90 %th (結露なきこと)
出力	アナログ (0-5VDC) 及び RS-232
寸法/重量	W400×D320×H1414 mm/約 15 kg (インレット無し)
電源	100 VAC 2 A 50/60 Hz

2-1-3 捕集装置の設置

捕集装置の大気捕集口は、地上からの土砂の巻上げ等による影響を直接受けにくい地上 4.8 m の位置とし、設置面に対して水平に設置した。捕集装置の設置に当たっては、測定機材の固定を十分に行い転倒が生じないよう危険防止措置を講じた。試料の捕集開始に際して、配管等の漏れ試験や、流量の確認をすると共に、粗大粒子の再飛散防止のため PTFE 製フィルタ捕集用捕集装置のインパクトフィルタにオイルを塗布した。

2-1-4 捕集フィルタの回収と捕集時間・積算流量等の記録

大気捕集時間は、午前 10 時から翌日の午前 9 時までの 23 時間とし、捕集フィルタの回収の際には、PM_{2.5} の捕集時間、積算流量、温度及び相対湿度の記録と捕集装置の稼働状況及び周辺環境と天気の状況を確認した。

捕集フィルタはフィルタホルダに装着したまま清浄なシャーレに収納し、チャック袋で密封し、さらにフィルタの破損を防止するためにハードケースに入れて密閉した。回収した捕集フィルタは、保冷材を入れたクーラーボックスにて運搬した。また、捕集フィルタは、分析まで冷暗所（マイナス 30 ℃以下）に保管した。なお、冷凍保管する際には、結露に留意し、解凍時には乾燥状態を保つようにした。

2-2 分析項目及び分析方法

分析は、ガイドライン及び成分測定マニュアルに基づいて作成した標準作業手順書（SOPs : Standard Operating Procedures）に従って行った。分析項目及び分析方法を表 2-3 に示す。

表 2-3 分析項目及び分析方法

分析項目	分析方法	分析機器	分析方法の詳細
質量濃度	フィルタ捕集 -質量法 (標準測定法)	マイクロ天びん METTLER TOLEDO XPR26V	PTFE 製フィルタ上の PM _{2.5} の質量は湿度によって変化するため、温度 21.5±1.5 °C、相対湿度 35±5 %で 24 時間以上コンディショニングした後、マイクロ天びんにてひょう量する。
イオン成分	イオンクロマト グラフ法	イオンクロマトグラフ Metrohm 940 professional IC Vario	PTFE 製フィルタ上に捕集した PM _{2.5} 粒子中のイオン成分を、振とう及び超音波照射により、超純水で抽出し、ろ過により不溶性残渣を除去した後、イオンクロマトグラフにより測定する。
無機元素成分	酸分解/誘導結合 プラズマ質量分析 (ICP-MS) 法	ICP タンデム質量分析計 (ICP-MS/MS) ThermoFisherScientific iCAP TQ	PTFE 製フィルタ上に捕集した PM _{2.5} 粒子中の無機元素成分を、酸—圧力容器分解法で分解し、分解液を ICP-MS/MS により測定する。
炭素成分	サーマル オプティカル・ リフレクタンス法	カーボンエアロゾル 分析装置 Sunset Laboratory OCEC Carbon Analyzer Model 4L	石英繊維製フィルタ上に捕集した PM _{2.5} 粒子中の炭素成分を、有機炭素 (OC)、元素炭素 (EC) に区別して測定する。炭素成分を異なる温度と酸化雰囲気中で粒子状物質試料から遊離させることにより OC と EC を分別し、レーザー光の反射率あるいは透過率の変化をモニターすることによって熱分解量を補正する（熱分離法）。捕集前のフィルタは、550 °C で 1 時間加熱精製をする。

3. 調査結果

3-1 試料捕集期間中の天候と気象要素の観測結果

令和6年7月19日(金)から8月2日(金)までの試料捕集期間中における天候と風向、風速等の気象要素の観測結果を表3-1に示す。観測データは気象庁が公表している青森地方気象台の観測データを使用した。風速、気温、湿度、平均気圧は、1時間毎のデータを、午前10時から翌日午前9時までを平均して各調査日の観測データとした。降雨量及び全日射量については、合計値を各調査日の観測データとした。風向は、午前10時から翌日午前9時までの最多風向とした。

表 3-1 試料捕集期間中における天候と気象要素の観測結果

調査日	天気概況 青森	最多風向 青森 (16方向)	平均風速 青森 (m/s)	平均気温 青森 (℃)	平均湿度 青森 (%)	降水量の合計 青森 (mm)	平均気圧 青森 (hPa)	合計全日射量 青森 (MJ/m ²)
7月19日～7月20日	曇時々雨	SSW	3.6	26.6	84	59.0	1006.6	7.8
7月20日～7月21日	雨後曇時々晴	NW	3.3	26.0	82	1.0	1008.5	18.6
7月21日～7月22日	晴時々曇一時雨	SSW	5.4	29.2	67	—	1005.6	17.3
7月22日～7月23日	雨時々曇後晴	SSW	5.5	29.3	65	—	1005.0	22.2
7月23日～7月24日	曇一時雨	SSW	6.5	29.3	69	—	1001.0	13.0
7月24日～7月25日	雨時々曇	SW, WSW	4.9	24.6	78	—	1003.5	16.1
7月25日～7月26日	曇時々晴後大雨、雷を伴う	NNE	2.1	22.9	91	47.0	1008.9	5.9
7月26日～7月27日	曇時々雨	NNW	2.0	23.6	89	13.0	1016.6	8.8
7月27日～7月28日	大雨	NNW	1.9	22.8	99	46.0	1014.0	2.7
7月28日～7月29日	雨時々曇	SSW, WSW	3.3	25.8	92	16.0	1005.8	5.2
7月29日～7月30日	雨後時々曇	SW	4.7	26.2	86	3.0	997.3	7.2
7月30日～7月31日	曇時々雨	W	2.9	25.3	85	—	1000.9	10.9
7月31日～8月1日	雨後曇時々晴	SSW	2.9	24.4	81	—	1006.0	14.3
8月1日～8月2日	曇時々雨一時晴	NNE	2.0	24.1	85	—	1006.5	16.9

3-2 質量濃度の結果

本調査における質量濃度の結果を常時監視測定局のPM_{2.5}及び浮遊粒子状物質（以下、SPMと称する。）の測定値と共に図3-1及び表3-2に示す。本調査の質量濃度は、2.7～8.3 µg/m³の範囲で、調査期間平均値は5.4 µg/m³であった。質量濃度は7月22日、7月23日において期間最高値を示した。

環境基準（1日平均値が35 µg/m³以下、1年平均値が15 µg/m³以下であること）と比較した結果、環境基準を満たしていた。本調査の質量濃度と大気常時監視測定局で測定されているPM_{2.5}の値と比較すると、7月30日を除いて概ね類似した傾向で変動していた。

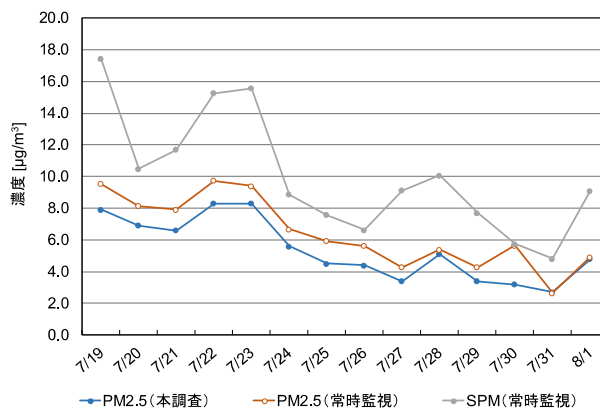


図 3-1 本調査における質量濃度の経日変化

表 3-2 質量濃度の測定結果（単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

調査日	PM _{2.5} （本調査）	PM _{2.5} （常時監視）	SPM（常時監視）
7月19日～20日	7.9	9.5	17.4
7月20日～21日	6.9	8.1	10.5
7月21日～22日	6.6	7.9	11.7
7月22日～23日	8.3	9.7	15.3
7月23日～24日	8.3	9.4	15.6
7月24日～25日	5.6	6.7	8.9
7月25日～26日	4.5	5.9	7.6
7月26日～27日	4.4	5.6	6.6
7月27日～28日	3.4	4.3	9.1
7月28日～29日	5.1	5.4	10.1
7月29日～30日	3.4	4.3	7.7
7月30日～31日	3.2	5.7	5.7
7月31日～8月1日	2.7	2.7	4.8
8月1日～2日	4.8	4.9	9.1
平均値	5.4	6.4	10.0

3-3 PM_{2.5}成分の測定結果と考察

各成分濃度の経日変化を図 3-2 に示す。また、図 3-3 に調査地点の成分濃度割合、図 3-4 に調査地点の期間平均濃度割合を示す。

イオン成分は、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ が高値を示し、その変動は概ね質量濃度の変動と同様に推移した。春季～夏季にかけて見られる光化学オキシダント濃度の増加に伴う光化学反応による二次生成の活性化により、硫酸アンモニウム粒子生成が促進され、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ が増加したと考えられる。また、7月24日及び7月29日には他調査日と比較して Cl^- 及び Na^+ が高い値で検出されており、調査地点は青森湾に近いことから、海塩粒子の影響が示唆された。

無機元素成分は、イオン成分と比較すると、多くの成分で質量濃度との相関はやや小さめであった。特筆すべき点としては、質量濃度が調査期間中最高値であった7月22日に多くの成分で最大値を示しており、中でも道路粉じん由来の指標とされている Al、Si、Ca、Ti 及び Fe が他調査日と比較して高い値で検出されていた。

炭素成分は、イオン成分と同様に質量濃度の変動と概ね類似していたが、日間の変動差については質量濃度及びイオン成分と比較すると小さかった。OC、EC 共に質量濃度が調査期間中3番目に高い値であった7月19日に最大値を示した。また、調査期間を通して、EC よりも OC の方が高い傾向を示していた。OC については、発生源から直接排出される一次生成粒子だけではなく、大気中での光化学反応により、揮発性有機化合物（VOC）が凝縮して粒子化し、元々浮遊している粒子に吸着してできる二次生成粒子も存在する。そのため、OC 濃度の上昇には春季～夏季にかけて見られる光化学オキシダント濃度の増加に伴う光化学反応による二次生成粒子が関与している可能性が考えられる。

期間平均濃度割合（図 3-4）は、OC、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ の合計で全体の 50 % 以上を占めていた。先述したように、春季～夏季にかけて見られる光化学オキシダント濃度の増加に伴う光化学反応による二次生成の活性化により、OC、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ の濃度が増加したと考えられる。

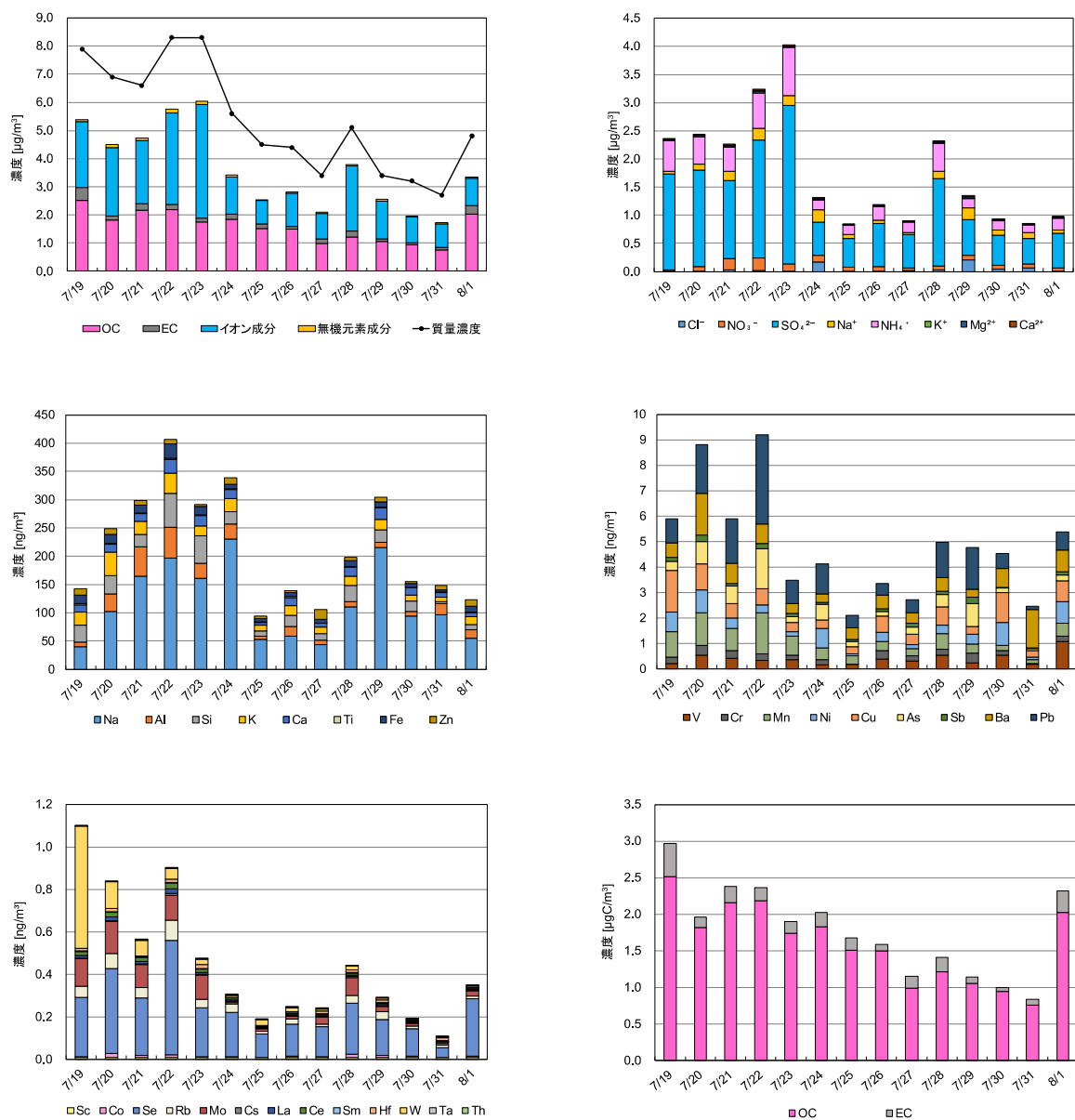


図 3-2 各成分濃度の経日変化

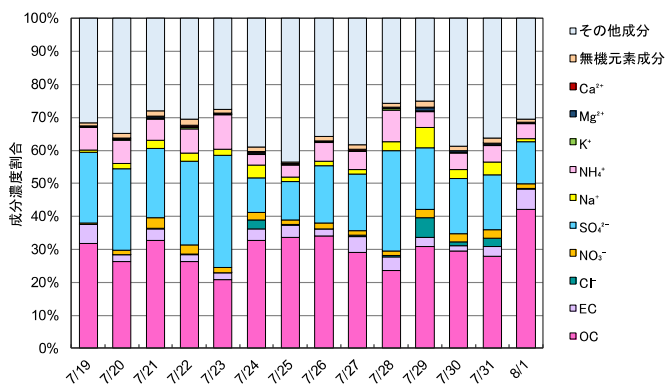


図 3-3 調査地点の成分濃度割合

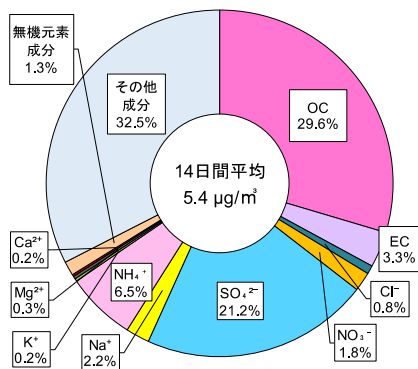


図 3-4 調査地点の期間平均濃度割合

4. 測定値の妥当性の検証

4-1 イオンバランスによる検証

陽イオン (Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 及び陰イオン (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-}) について、当量濃度で算出し、各合計値の相関（イオンバランス）を確認した（図 4-1）。なお、検出下限値未満のデータに関しては「検出下限値の 1/2」を用いた。

イオンバランスは、適用範囲（0.8～1.2）を満たした。

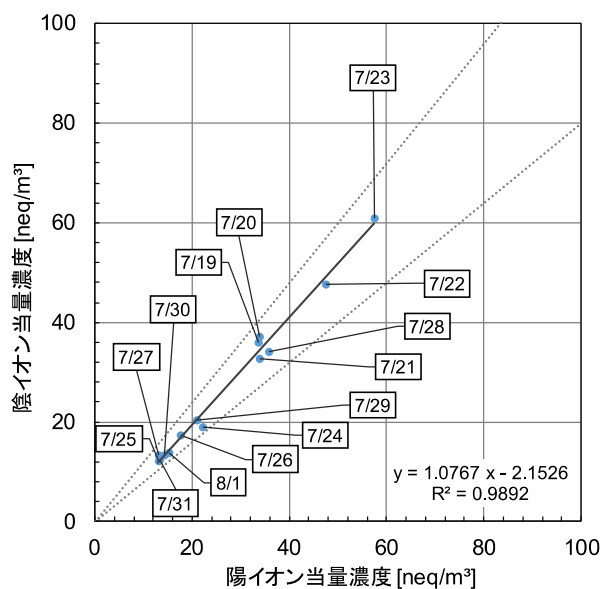


図 4-1 イオンバランス

4-2 マスクロージャーモデルによる検証

マスクロージャーモデル（Chemical mass closure model）により、各成分の計量結果から推定した質量濃度と、 $\text{PM}_{2.5}$ 実測質量濃度を比較し、その妥当性を検証した。

ここでは、以下に示した推定式を用いて質量濃度を推定した。なお、検出下限値未満の結果に関しては「検出下限値の 1/2」の値を用いた。

質量濃度推定式

$$M = 1.586[\text{SO}_4^{2-}] + 1.372[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.634[\text{OC}] + [\text{EC}] \\ + 1.89[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 2.14[\text{Si}] + 1.67[\text{Ti}]$$

※M : $\text{PM}_{2.5}$ 推定質量濃度

$\text{PM}_{2.5}$ の推定質量濃度と実測質量濃度の相関図を図 4-2 に示す。

本調査において推定質量濃度と実測質量濃度の比は、適用範囲（0.8～1.2）を満たした。

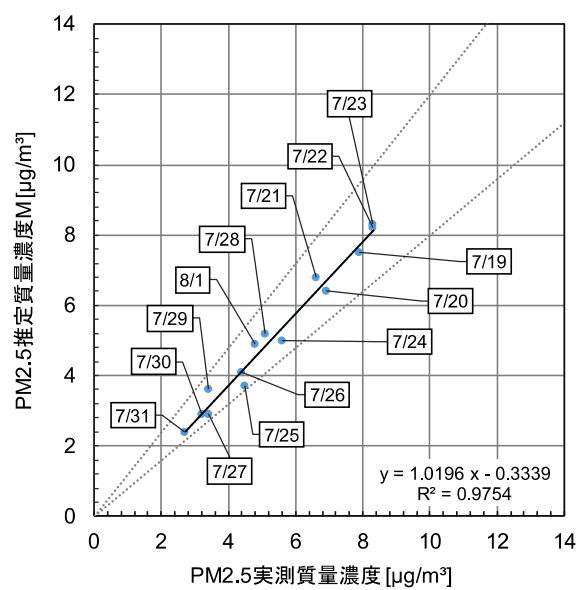


図 4-2 PM2.5 の推定質量濃度と実測質量濃度の相関図