

【報文】群馬県における PM_{2.5} 成分測定結果(2014~2015 年度)

熊谷貴美代 齊藤由倫 木村真也 梅田真希 田子 博

Result of PM_{2.5} components survey in Gunma, FY 2014~2015

Kimiyo KUMAGAI, Yoshinori SAITOH, Shin-ya KIMURA, Maki UMEDA, Hiroshi TAGO

群馬県大気汚染常時監視 PM_{2.5} 成分測定調査について 2014、2015 年度に前橋、富岡、館林において実施した結果をとりまとめた。PM_{2.5} の主要な成分は有機粒子と SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺となっており、二次生成成分の割合が多かった。SO₄²⁻は 2015 年夏季を除き地点差がなく、広範囲で一様に分布していた。2015 年夏は、SO₄²⁻濃度は前橋より館林の方が高い傾向となっており、その要因として SO₂、光化学オキシダント濃度が高いことが考えられた。NO₃⁻については地点差が見られ、富岡<前橋≒館林となっていた。レボグルコサンは秋冬にいずれの地点でも顕著な増加が見られ、バイオマス燃焼発生源が OC 濃度の増加に寄与している可能性が示唆された。成分測定期間中の 2014 年 7 月に前橋と富岡で短期評価基準を超える濃度が観測された。これは関東地域内の光化学反応による二次生成により、SO₄²⁻と OC が増加し高濃度になったと推察された。

Key words : 微小粒子状物質 Fine Particle, 硝酸塩 Nitrate, 硫酸塩 Sulfate, 有機粒子 Organic Aerosol, レボグルコサン Levoglucosan

1. はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、2009 年に環境基準が定められた大気汚染物質である (環境基準 ; 年平均 15 μg/m³ 以下、日平均 35 μg/m³ 以下)。この PM_{2.5} は発生源から直接排出されるものだけではなく大気中で二次生成する粒子もあり、様々な成分で構成される。PM_{2.5} 対策を考える上で、粒子濃度だけでなく化学組成も含めた汚染状況の把握と各発生源の寄与を解明することが重要であることから、大気汚染常時監視業務の中に PM_{2.5} 成分測定が加えられた。

群馬県は研究ベースでは環境基準が設定される前から成分分析を含む PM_{2.5} 調査に取り組んできたところである (Kumagai *et al.*, 2009; 熊谷ら, 2010, 2013) が、2013 年度から常時監視としての PM_{2.5} 成分調査を開始した。調査は 2 地点同時に実施しており、1 地点は前橋で固定地点とし、もう一地点は年度ごとに別の地点に変えている。これまでに、研究として実施した

2012 年度 (前橋・太田) と常時監視業務として実施した 2013 年度 (前橋・沼田) の結果については熊谷ら (2014a) により報告した。本報では 2014 (H26) 年度 (前橋・富岡)、2015 (H27) 年度 (前橋・館林) に実施した PM_{2.5} 成分測定結果について報告する。

2. 調査方法

2.1. 調査地点および期間

調査地点と観測期間を図 1、表 1 に示す。各季節 14 日間 (年間 56 日) の調査日数で、毎日 10 時開始、24 時間毎にサンプリングした。各地点に PM_{2.5} サンプラーを 2 台設置し、サポートリング付き PTFE フィルター (Teflo R2PJ047、Pall 社製) および石英フィルター (2500QAT-UP、Pall 社製) 上にそれぞれ PM_{2.5} を採取した。なお、石英フィルターは、ブランク値を低減するための前処理として 350℃×1 時間加熱したものを使用した。

PM_{2.5} 質量濃度および各種成分分析は、環境

表 1 調査期間および PM_{2.5} 採取装置

調査期間	2014 年度				2015 年度				PM _{2.5} 採取装置
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬	
	2014/ 5/7 ~5/22	7/23 ~8/6	10/22 ~11/5	2015/ 1/20 ~2/4	5/7 ~21	7/22 ~8/5	10/21/ ~11/4	2016/ 1/20 ~2/3	
地点 (測定局名)									
前橋 (県衛生環境研究所)	○	○	○	○	○	○	○	○	FRM2025
富岡 (富岡市立富岡小学校)	○	○	○	○					FRM2025i
館林 (館林市民センター)					○	○	○	○	FRM2025i



図 1 PM_{2.5} 成分調査地点

省マニュアルに準じた。イオン成分は、PTFE フィルターを超純水で抽出し、抽出液をろ過後、イオンクロマトグラフにより陽イオン (Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)、陰イオン (Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻) を分析した。水溶性有機炭素成分 (WSOC) は、同じ抽出液を用いて TOC 計で測定した。炭素成分 (有機炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)) は、石英フィルターを用いて熱分離光学補正式カーボンアナライザー (DRI Model2001a) により IMPROVE プロトコルで測定した。バイオマス燃焼の指標成分であるレボグルコサンは、石英フィルターをジクロロメタン・メタノールで抽出後、シリル化剤 (BSTFA+10%TMCS) で誘導体化し、GC/MS で測定した。Al、Pb、Fe など元素成分 (全 29 成分) は、PTFE フィルターを酸分解処理した後、ICP-MS で測定した。

3. 結果および考察

3.1. PM_{2.5} 濃度と季節別平均組成

PM_{2.5} 濃度の全期間平均値は、2014 年度は前橋 16.1 μg/m³、富岡 12.3 μg/m³、2015 年度は前橋 13.7 μg/m³、館林 16.0 μg/m³ であった。常時監視の自動測定機による PM_{2.5} 年平均値 (環境

基準評価値) ; 2014 年度前橋 15.0 μg/m³、富岡 12.4 μg/m³、2015 年度前橋 11.9 μg/m³、館林 15.2 μg/m³ (群馬県, 2015, 2016) と比較すると、概ね同等レベルの値であった。

図 2 に各年度における季節毎の PM_{2.5} 濃度と平均組成を示す。ここで、OC については 1.6 倍をして有機粒子量 (OA) に相当する分を算出して示した。

2014 年度の前橋では、PM_{2.5} は春夏が高く秋冬に低くなっており、もっとも割合が高いのは OA で、次いで SO₄²⁻、NO₃⁻となっていた。冬季には NO₃⁻の割合が増加した。NO₃⁻は半揮発性であるため気温が低いと粒子化が進むからである。富岡では、PM_{2.5} は夏>春>秋>冬となっており、成分としては OA や SO₄²⁻の濃度が高かった。富岡の夏季の PM_{2.5} 組成および濃度は前橋とほぼ同じであった。すなわち同質の PM_{2.5} がある程度の広がりを持って分布していたと考えられる。一方で、富岡では NO₃⁻は前橋ほどの増加は見られておらず (春、秋、冬)、このように地点で差が見られることは、NO₃ 粒子は地域的な範囲の汚染であることを示唆している。NH₄⁺は SO₄²⁻や NO₃⁻と塩を形成し粒子として存在しているため、それらの量に応じた濃度レベルとなっていた。EC については、両地点とも濃度は低く季節的な差は他の成分に比べると小さかった。

2015 年度では、前橋では PM_{2.5} 濃度において春と冬の差が大きく前年度よりも季節差が見られたが、暖候季には OA と SO₄²⁻、寒候季には OA と NO₃⁻の割合が多いという主要成分の状況は同じであった。館林では、PM_{2.5} は夏に高く、次いで春、秋、冬となっており、春を除き全体的に館林>前橋となる傾向であった。成分の季節的な傾向は前橋とほぼ同様であったが、夏の SO₄²⁻、秋の OA は前橋よりも高いことが

特徴的であった。冬季には、前橋と同様に NO_3^- が増加しており、廃棄物焼却由来とされる Cl^- 濃度も若干増加していた。EC は 2014 年度と同様の傾向であったが、前橋 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し館林では $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ でわずかながらに館林の方が高かった。

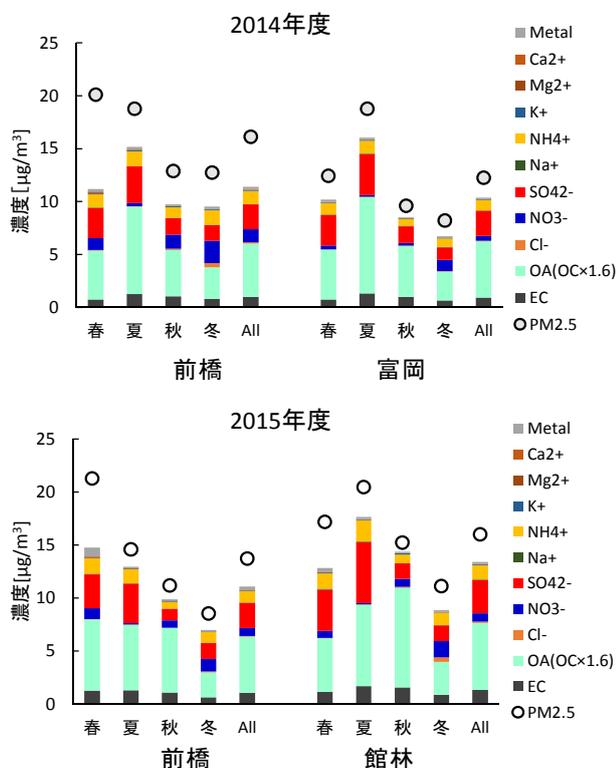


図 2 季節毎の $\text{PM}_{2.5}$ 平均組成 (有機粒子量 (OA) = $\text{OC} \times 1.6$ として算出)

前橋では、両年共に春の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が高く、どちらも不明分 ($\text{PM}_{2.5}$ 濃度と成分合計値の差) が多い傾向が見られた (図 2)。一般的に、不明分は粒子に含まれる水分量や OC から有機粒子量に換算する係数の違いなどで説明される。ただし、前橋の春に関しては土壌粒子の指標成分である Ca^{2+} や Al 濃度が他の季節よりも高く (例えば 2014 年度 Ca^{2+} 濃度; 春季平均 $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏～冬季平均 $0.031 \sim 0.037 \mu\text{g}/\text{m}^3$)、また他の地点と比較しても高いことから、不明分の一部は土壌粒子成分の可能性がある。土壌粒子の粒径分布は粗大粒子側 ($2.5 \sim 10 \mu\text{m}$) にピークを持つ (環境省, 2007)。前橋地点の近隣には農地が広がっており、定量的な評価は出来ないが少なからずその影響があったと推察される。これまでの調査と同様に $\text{PM}_{2.5}$ の主要な構成成分は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、OA、EC であっ

た。 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ はそれぞれ前駆物質の SO_2 、 NO_x 、 NH_3 ガスから二次生成する粒子成分である。また OA の中には、化石燃料やバイオマスの燃焼過程などで直接排出される一次粒子 (POA) のほか、揮発性有機化合物から光化学反応によって粒子化した二次有機粒子 (SOA) も存在する。以上のことから、群馬県の $\text{PM}_{2.5}$ に対しては二次生成が大きな割合を占めることが改めて示されたといえる。

3.2. 各成分の挙動

3.2.1. 無機二次生成成分

2014、2015 年度の $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度変動を図 3、4 に示す。 SO_4^{2-} は図 3 で示されるように地点間の差がほとんどない。 SO_4^{2-} 粒子は大気中で安定的に存在しうるために、広域で一様の濃度になっていると考えられ、これまでの調査でも同様の傾向が得られている (熊谷ら 2014a)。ただし、2015 年夏季だけは館林 > 前橋となる傾向 (図 4) が見られた。

この SO_4^{2-} について地点間の関係をプロットすると (図 5)、ほぼ 1:1 の直線上に集まるが、館林の夏季だけは 1:1 直線よりも上側にプロットされた。館林の夏に SO_4^{2-} 濃度が高かったのは、その前駆ガスである SO_2 の濃度が高かったことと (田子ら, 2016)、光化学オキシダント (Ox) 濃度が前橋よりも高く光化学反応が盛んであったことに起因すると考えられる。あるいは SO_4^{2-} 生成を伴いながら汚染気塊が南関東から到達した可能性もある。夏季における Ox 日最大値と SO_4^{2-} 濃度の関係を調べたところ図 6 に示すように強い相関関係にあることが確認された。

NO_3^- は、夏季は硝酸ガスとして存在するため、どの地点においても粒子濃度は低くなる。一方で濃度が増加しうる夏季以外の季節では、2 地点間の挙動は必ずしも同様ではなかった。このことから、 SO_4^{2-} より地域的な汚染の影響を受けていると考えられる。濃度レベルとしては、総じて富岡 < 前橋、前橋 ≒ 館林となっていた。 NO_3^- 粒子は、 NO_x 排出量の違い、 NO_x から HNO_3 への変換量、カウンターイオンとなる NH_3 ガスの存在、気象条件などによって生成量が左右される。富岡と前橋で差が見られた点に

ついて、NO_x 濃度、気温、風速データを見ると、2 地点の差はほとんどないか、あったとしても前橋の方が高くなるような要素はなかった。一方で、同時に実施したガス状物質の測定結果から、NH₃ ガス濃度が富岡では前橋の半分以下しかないことが分かった（田子ら, 2016）。このことから、前橋と富岡の NO₃⁻濃度の差は NH₃ 存在量に起因していると考えられる。前橋と館林に関しては、NO_x 濃度は館林（秋冬平均 15.3 ppb） > 前橋（同 7.5 ppb）となっているのに対し、NH₃ ガスは前橋 > 館林となっており（田子ら, 2016）、結果的に同じ濃度レベルになったと推察される。NO₃⁻粒子の増加は PM_{2.5} の高濃度化につながる事例が観測されているが（熊谷ら, 2014a, 2014b；関東地方大気環境対策推進連絡会, 2015）、NO₃⁻粒子生成メカニズムや挙動についてはまだ解明されていないことも多いため、時間分解能を高めるなど、さらなる調査が必要である。

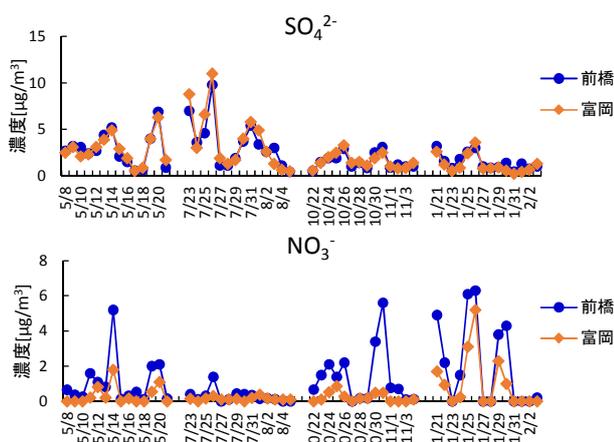


図 3 PM_{2.5} 中の SO₄²⁻、NO₃⁻濃度の変動（2014）

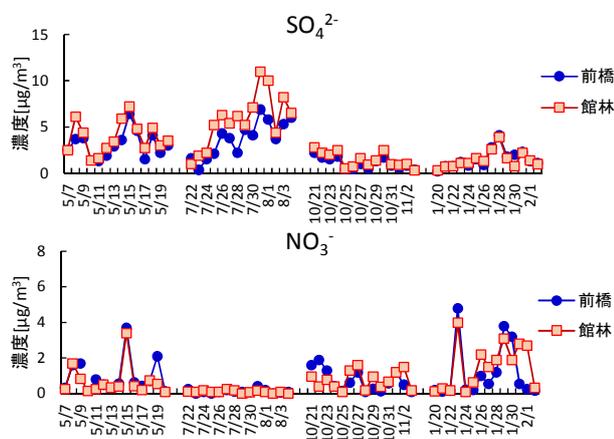


図 4 PM_{2.5} 中の SO₄²⁻、NO₃⁻濃度の変動（2015）

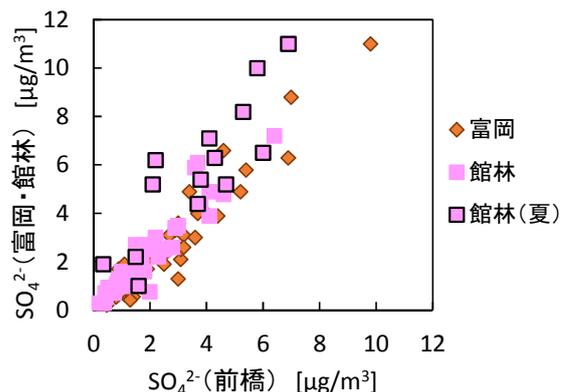


図 5 前橋と富岡、館林における SO₄²⁻濃度の関係（点線は 1 : 1）

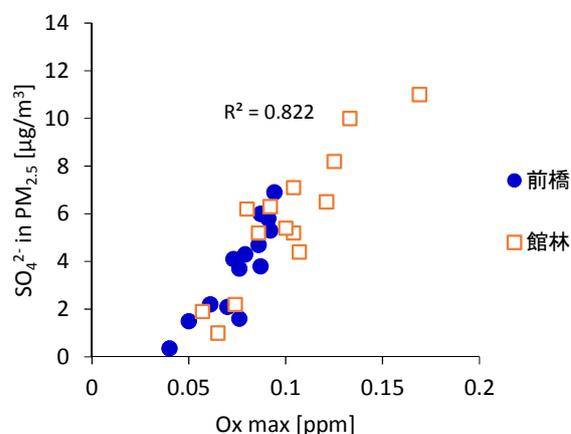


図 6 夏季におけるオキシダント (Ox) 濃度日最高値と PM_{2.5} 中 SO₄²⁻濃度の関係（前橋、館林）

3.2.2. 有機炭素成分

2014、2015 年度の PM_{2.5} 中炭素成分、レボグルコサン濃度変動を図 7、8 に示す。OC には一次粒子と二次粒子が混在していることを先に述べた。OC の一次排出源として、近年国内ではバイオマス燃焼（野焼きなど）が注目されており、当研究所ではそれ以前から指標成分であるレボグルコサンの測定に取り組んでいる。これまでの観測から前橋では秋から冬季にかけてレボグルコサン濃度が増加することは分かっていたが（熊谷, 2014c）、図 7、8 に示すように、その傾向は富岡や館林でも同様であることが確認された。ただし、レボグルコサンの濃度レベルは館林 > 前橋 > 富岡と地点差が見られていた。秋、冬季においてレボグルコサン濃度が高い時には OC 濃度も上昇しており、レボグルコサンと OC の関係を見ると両者は正の相関関係にあ

った (図9)。このことから秋冬季の OC 濃度の増加に対してバイオマス燃焼発生源が寄与していると考えられる。

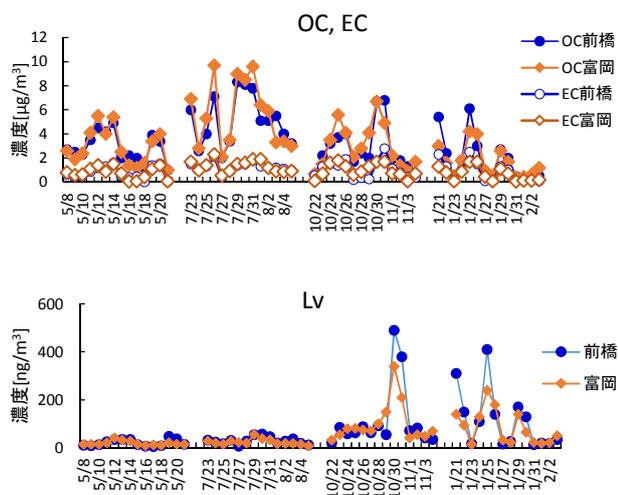


図7 炭素成分とレボグルコサンの濃度変動 (2014)

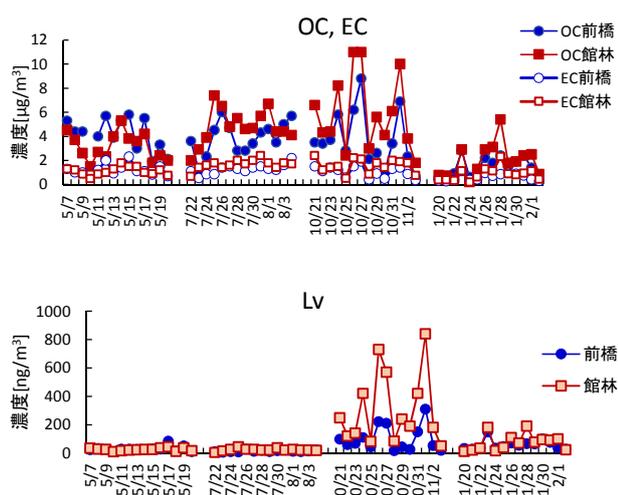


図8 炭素成分とレボグルコサンの濃度変動 (2015)

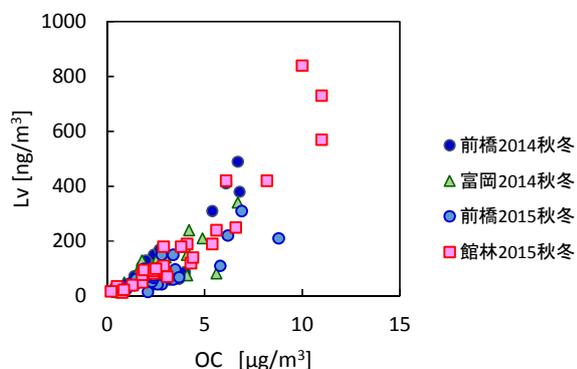


図9 秋冬季における OC とレボグルコサン (Lv) の関係

一方で、夏季など光化学反応が盛んな季節においては、二次生成による OC の増加が考えられる。図 10 に示したように、Ox 日最大値と OC 濃度には正の相関が見られている ($r = 0.634$)。このことから、特に夏季など Ox 濃度が高い時には OC の増加は SOA 生成による影響が大きいと解釈される。ただし、二次生成が OC に対してどの程度の割合を占めるのかといった定量的な評価は、現行の成分項目だけでは困難である。例えば指標性のある成分 (有機マーカー) に着目した観測研究などが有用である。有機粒子の解明は、国内外において重要な研究課題とされており、現在、当研究所では新たな知見を得るため有機マーカーに着目した研究に取り組んでいる。

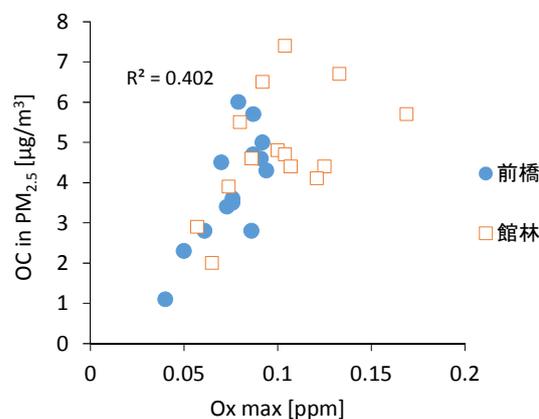


図10 夏季における Ox と OC 濃度の関係

3.3. 高濃度事象

2 年間の成分調査期間中に短期基準である $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた事例は、2014/7/23 (前橋)、7/26 (前橋・富岡)、2015/10/24 (館林) であった。2014/7/23~27 の $\text{PM}_{2.5}$ 成分濃度変動を図 11 に示す。2014/7/26 の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度 (秤量法による値) は前橋と富岡でそれぞれ 36.9 、 $39.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、成分としては SO_4^{2-} (それぞれ 9.8 、 $11\mu\text{g}/\text{m}^3$) と OC (それぞれ 7.1 、 $9.7\mu\text{g}/\text{m}^3$) の濃度が高かった (図 11)。この日は光化学 Ox も高く、両地域とも注意報が発令された。この日を含む 7/23~26 にかけて関東全域で $\text{PM}_{2.5}$ は高い濃度となっており、後方流跡線解析の結果では大陸から流れ込むルートであったが、Ox 濃度や地上風の状況から、主として関東地域内の汚染 (南関東からの移流) により高濃度になっ

たとえられた（遠藤ら, 2015；関東地方大気環境対策推進連絡会, 2016）。なお、同時期にはシベリア森林火災の汚染プルームが北日本に到達し、北海道では注意喚起が実施される程の高濃度が観測され（秋山ら, 2015）、28～29 日にかけて東北地方の広い範囲で高濃度が観測された（遠藤ら, 2015）。本県でも東北地方の濃度上昇と同じタイミング（29 日）でレボグルコサン濃度が若干増加していたが、PM_{2.5} 濃度の顕著な上昇をもたらすほどではなかった。

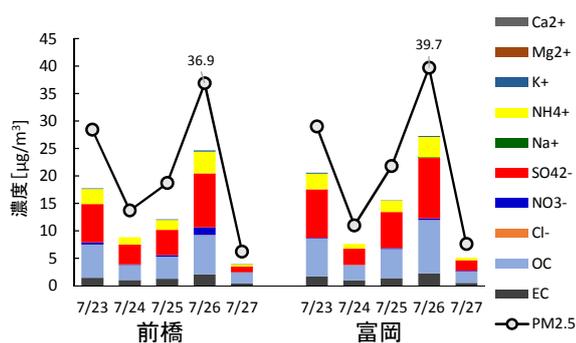


図 11 2014 年 7 月における PM_{2.5} 成分濃度推移

4.まとめ

2014、2015 年度に前橋、富岡、館林において実施した PM_{2.5} 成分分析調査から、各地点の PM_{2.5} 組成の特徴についてとりまとめた。PM_{2.5} の主要な成分は、OA と SO₄²⁻、冬季には NO₃⁻、SO₄²⁻、OA となっており、これまでと同様に二次生成成分の割合が多かった。SO₄²⁻ は一部を除き地点差がない一方で NO₃⁻ には地点差が見られた。館林の夏において、SO₄²⁻ 濃度が前橋よりも高い傾向が見られ、その要因として SO₂ ガス、Ox 濃度が高いことが考えられた。NO₃⁻ は富岡<前橋≒館林となっており、それぞれ前駆ガス状物質の濃度レベルとの関連が示唆された。秋冬にいずれの地点でもレボグルコサンの顕著な増加が見られたことから、バイオマス燃焼発生源が OC 濃度の増加に寄与している可能性が示唆された。観測期間中に発生した高濃度事例では、2014 年 7 月に短期評価基準を超える濃度が観測されており、その要因は SO₄²⁻ と OC の増加によるものであった。Ox の状況や気象状況から関東地域内の光化学反応による二次生成によってもたらされたものと推察された。

PM_{2.5} 対策には発生源や生成機構の解明とあわせて発生源寄与の解明も必要とされる。成分データが蓄積されつつあるので、今後は発生源寄与解析を行っていく予定である。

文献

秋山雅行, 大塚英幸, 芥川智子, 鈴木啓明, 2015: 北海道における PM_{2.5} 高濃度事例解析と観測上の問題点, 第 42 回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 48-49.

遠藤昌樹, 浅川大地, 熊谷貴美代, 山神真紀子, 橋本貴世, 小泉英誉, 武田麻由子, 牧野雅英, 花岡良信, 梶田奈穂子, 長谷川就一, 菅田誠治, 2015: 2014 年 7 月における PM_{2.5} 高濃度事例の解析, 第 56 回大気環境学会年会講演要旨集, 426.

群馬県, 2015, 平成 27 年度版環境白書, p.94.

群馬県, 2016, 平成 28 年度版環境白書, p.81.

環境省, 2007: 微小粒子状物質暴露影響評価報告書, pp.113-115.

関東地方大気環境対策推進連絡会 浮遊粒子状物質調査会議, 2015: 平成 25 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書, pp.61-68.

関東地方大気環境対策推進連絡会 浮遊粒子状物質調査会議, 2016: 平成 26 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書, pp.19-26.

Kumagai, K., Iijima, A., Shimoda, M., Saitoh, Y., Kozawa, K., Hagino, H. and Sakamoto, K., 2010: Determination of dicarboxylic acids and levoglucosan in fine particles in the Kanto plain, Japan, for source apportionment of organic aerosols, *Aerosol and Air Quality Research*, **10**, 282-291.

熊谷貴美代, 飯島明宏, 田子博, 小澤邦壽, 坂本和彦, 2010: 群馬県平野部および山岳部における微小粒子状物質の季節特性, *大気環境学会誌*, **45**, 10-20.

熊谷貴美代, 2013: 群馬県における PM_{2.5} 汚染の特徴, *安全工学*, **52**, 401-407.

熊谷貴美代, 一条美和子, 齊藤由倫, 田子博, 2014a: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分調査結果, *群馬県衛生環境研究所年報*, **46**, 27-32.

- 熊谷貴美代, 山神真紀子, 橋本貴世, 野口邦雅, 木下誠, 長谷川就一, 菅田誠治, 2014b: 2014年2月におけるPM_{2.5}高濃度事例の解析, 第55回大気環境学会年会講演要旨集, 401.
- 熊谷貴美代, 2014c: PM_{2.5}中極性有機マーカ成分の測定法と群馬県における観測結果, 第55回大気環境学会年会講演要旨集, 148-149.
- 田子博, 木村真也, 一条美和子, 齊藤由倫, 熊谷貴美代, 2016: 群馬県における無機ガス調査, 群馬県衛生環境研究所年報, **48**, 38-43.