

【報文】群馬県における PM_{2.5} 成分の地域特性と経年変化

熊谷貴美代 齊藤由倫 田子博

Regional Characteristics and Trends of Chemical Components in PM_{2.5} collected in Gunma

Kimiyo KUMAGAI, Yoshinori SAITOH, Hiroshi TAGO

群馬県においてこれまでに実施した PM_{2.5} 成分測定の結果から、地点間の比較と経年変化をとりまとめた。PM_{2.5} の組成はどの地点も OC、SO₄²⁻ の濃度および割合が高いことは共通していた。SO₄²⁻ は地点間の濃度差は小さく県内一様に分布していたが、NO₃⁻ は地域差が見られ、山間地の地点よりも平野部の地点の方が高い濃度を示した。前橋の PM_{2.5} 成分測定結果の経年変化を季節毎にみると、秋冬は PM_{2.5} 濃度が減少し、成分としては NO₃⁻ や OC が減少傾向であった。春夏も PM_{2.5} 濃度は概ね減少傾向とみられるが、ばらつきが大きく、主たる成分の SO₄²⁻ と OC はわずかな減少に留まっていた。

Key words : 微小粒子状物質 Fine particulate matter, 有機エアロゾル organic aerosol, 二次生成 Secondary formation, 硫酸塩 Sulfate, 硝酸塩 Nitrate

1. はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、健康に悪影響をもたらすことから 2009 年に環境基準が定められた大気汚染物質である。PM_{2.5} には、自動車排ガスや化石燃料・バイオマスの燃焼などの発生源から直接排出される一次粒子と大気中で反応生成する二次生成粒子があり、多種多様な化合物で構成された粒子が含まれている。従って、PM_{2.5} 汚染を理解するためには、粒子濃度だけでなく化学成分の把握が重要である。

群馬県では 2013 年度から大気汚染常時監視として PM_{2.5} 成分調査を開始した。調査地点は 2 地点で、1 地点は前橋の固定地点、もう 1 地点は一年毎に変更している。これに先行して、2012 年度に当研究所の PM_{2.5} 研究として成分調査を実施しており (熊谷ら, 2014)、2012~2018 年度に調査した地点は、前橋、太田、沼田、富岡、館林、嬭恋、桐生、吾妻である。本報告では、これまでに実施した PM_{2.5} 成分調査結果をとりまとめ、各地点の特徴と経年変化について報告する。

2. 調査方法

2.1. 観測概要

調査地点を図 1 に、調査期間を表 1 に示す。調査地点は、いずれも大気汚染常時監視局の一般局である。前橋は、県央の市街地郊外にあり周辺は住宅地と農地である。太田、館林、桐生は県東部に位置し、いずれも市街地にある。県東部は工業が盛んで人口密度も高い地域である。上記 4 地点はいずれも関東平野内に位置している。富岡は県西部に位置する小都市で、測定局はその市街地にある。沼田、吾妻、嬭恋は県北部の山間地に位置し、沼田は小都市の市街地、吾妻は農村地域である。嬭恋は浅間山麓で農地と森林が広がっており、県内のバックグラウンド地点である。

調査は各季節 14 日間 (年間 56 日) 実施した。2012 年度は夏季に開始し、翌年春までで四季の調査を行ったため、便宜上これを 2012 年度のデータとした。2013 年度以降は、常時監視調査として基本的には環境省が定める試料捕集期間に実施した。採取時間は 10 時を起点とす

る 24 時間である。各地点に PM_{2.5} サンプラー（FRM2025 または FRM2025i）を 2 台設置し、PTFE フィルタ、石英繊維フィルタ上にそれぞれ PM_{2.5} を採取した。

2.2. 分析方法

PM_{2.5} 質量濃度（以下、PM_{2.5} 濃度）の測定および各種成分分析は、環境省マニュアルに準じた。詳細は既報のとおりである（熊谷ら、2016）。ここで示す PM_{2.5} 濃度は、基本的にフィルタ秤量法により求めた値である。イオン成分は、PTFE 試料フィルタを超純水で抽出し、抽出液をろ過後、イオンクロマトグラフ（DX500 または ICS-1100）により測定した。炭素成分（有機炭素（OC）、元素状炭素（EC））は、石英繊維試料フィルタ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、石英繊維試料フィルタを用いて、溶媒抽出-誘導体化 GC/MS 法により測定した（熊谷ら、2017）。なお、この他に無機元素 64 成分と水溶性有機炭素を測定しているが、本報ではそれらのデータを使用しない。



図 1 PM_{2.5} 成分調査地点(2012~2018 年度)

表 1 PM_{2.5} 成分調査期間（2012~2018 年度）

調査地点(測定局名)		年度	調査期間			
固定地点	変更地点		春	夏	秋	冬
前橋 (衛生環境研究所)	太田(太田市立中央小学校)	2012(H24) ¹⁾	(2012 年未実施) 2013/5/23~6/5	8/17~8/31	11/16~11/30	1/22~2/5
	沼田(沼田市立沼田小学校)	2013(H25)	5/8~5/22	7/24~8/6	10/23~11/5	1/22~2/4
	富岡(富岡市立富岡小学校)	2014(H26)	5/7~5/22	7/23~8/6	10/22~11/5	1/20~2/4
	館林(館林市民センター)	2015(H27)	5/7~5/21	7/22~8/5	10/21~11/4	1/20~2/3
	嬬恋*(嬬恋村運動公園)	2016(H28)	5/6~5/20	7/21~8/4	10/20~11/4	前橋 1/19~2/2 嬬恋 1/23~2/6
	桐生(桐生市立東小学校)	2017(H29)	5/10~5/24	7/20~8/3	10/19~11/2	1/18~2/1
	吾妻(東吾妻中学校)	2018(H30)	5/9~5/23	7/19~8/2	10/18~11/1	1/17~1/31

1) 2012 年夏季~2013 年春季に実施

3. 結果と考察

3.1. 2017、2018 年度の PM_{2.5} 成分測定結果

2016 年度までの測定結果は、既報（熊谷ら、2014, 2016, 2017）においてとりまとめているので、ここでは 2017 年度（前橋・桐生）、2018 年度（前橋・吾妻）の結果について示す。図 2 に各地点の季節別平均組成を示す。図 2 では OC に係数 1.634 を乗じて有機エアロゾル量（OA）として示した（環境省、2019）。この係数はケミカルマスキロージャモデルに使用するパラメータであり、日本の PM_{2.5} 測定結果を基に算出された値である（平成 30 年 3 月改定）。

2017 年度の前橋と桐生では、両地点ともほぼ同様の季節変動および組成を示していた。PM_{2.5} 濃度は春が最も高く、次いで夏、冬、秋の順となっていた。春においては、成分は OA（前橋 4.3 (OC 2.6) μg/m³、桐生 5.3 (OC 3.2) μg/m³）に次いで SO₄²⁻（前橋 3.5 μg/m³、桐生 3.8 μg/m³）の濃度が高かった。夏も同様に OA と SO₄²⁻の濃度が高かった。暖候期には光化学反応により二次生成の OA や SO₄²⁻が増加する傾向があり、夏は気温が高いため半揮発性成分である NO₃⁻は低濃度となる（熊谷ら、2016）。秋は OA が PM_{2.5} の大部分を占めていた。一方で、冬は OA（前橋 2.8 μg/m³）が若干高く、次いで NO₃⁻（前橋 1.9 μg/m³）と SO₄²⁻（前橋 1.4 μg/m³）が高かった。冬の NO₃⁻と SO₄²⁻は平均値で大差は無いが、日毎の変動をみると冬の最大値は SO₄²⁻（2.3 μg/m³）よりも NO₃⁻（7.6 μg/m³）の方が大きかった。すなわち、冬においては PM_{2.5} 濃度の短期的な上昇に対して、NO₃⁻粒子の二次生成が重要である。この傾向は桐生でも同様であった。また、暖候期の OA は

先述したとおり二次生成であるのに対し、寒候期の OA はバイオマス燃焼などの一次粒子が主たる発生源と考えられる。その理由はバイオマス燃焼の指標であるレボグルコサンの季節変動で裏付けられる。すなわち、暖候期は、レボグルコサン濃度は低濃度で推移し、OC の変動とは関連しないのに対し、寒候期は高い濃度が頻繁に検出され（最大値：前橋 240 ng/m³、桐生 270 ng/m³、いずれも 2017/10/28）、かつ OC の濃度変動と一致している（熊谷ら, 2018）ことから、野焼きなどの発生源の影響があると考えられた。

2018 年度については、前橋では概ね前年度同様の季節変動および組成であった。吾妻では、夏において最も PM_{2.5} 濃度が高く、前橋と同レベルの濃度で、かつ組成も前橋と同様であった。それ以外の季節では、吾妻では前橋よりも PM_{2.5} 濃度は低く、組成で違いが見られたのは春秋の NO₃⁻と秋の OC であった。秋の OC の違いは、レボグルコサンと EC の濃度が前橋の方が吾妻よりも高濃度であったことから、燃焼系発生源の地域差によるものと考えられる。また、NO₃⁻に関しては、吾妻では冬であっても濃度が上がることはなく、その分 PM_{2.5} 濃度が低くなると考えられた。吾妻で NO₃⁻が増加しないのは、前駆物質である HNO₃ ガスの濃度が前橋よりも低いことが要因であると考えられた（田子ら, 2019）。

3.2. PM_{2.5} 年平均組成の地点比較

図 3 に各地点の年間平均組成（濃度および PM_{2.5} 濃度に対する割合）を示す。ここで

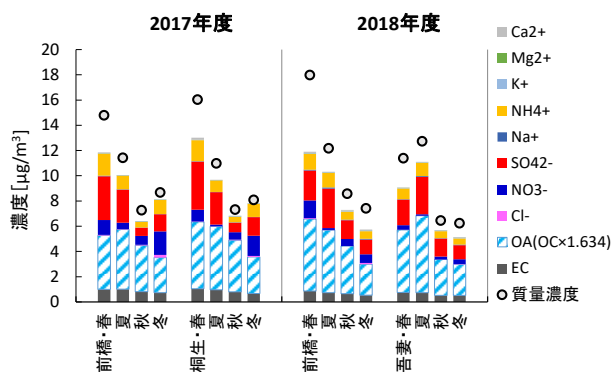


図 2 2017 年度前橋・桐生、2018 年度前橋・吾妻における季節別 PM_{2.5} 平均組成（有機粒子量（OA）=OC×1.634 として算出）

Others とは、PM_{2.5} 濃度からイオン成分と炭素成分の合計値を差し引いたものである。大気汚染物質の濃度は、一般的に発生源の状況だけでなく気象条件にも影響され、年度によって変化する。この調査は年間 2 地点で実施しており、全地点横並びでは比較できないため、ここでは前橋との比較で考察する。

PM_{2.5} 組成は、いずれの地点も OC と SO₄²⁻の濃度が高い点は共通しており、バックグラウンド地点の孀恋を除き地点差は小さかった。しかし、NO₃⁻濃度に関しては地域差が見られ、平野部の地点（館林、太田、桐生）では前橋と同程度であったが、北西部の地点（富岡、沼田、吾妻、孀恋）は前橋よりも低かった。都市規模が大きく人間活動が盛んな地域ほど、相対的に高い濃度となっていることがわかった。都市部では、NO₃⁻粒子の前駆物質 HNO₃ の存在量や、その元となる NO_x 排出量の違いが影響していると推察された。NH₄⁺は、SO₄²⁻や NO₃⁻と粒子を形成している（(NH₄)₂SO₄、NH₄NO₃）ため、こ

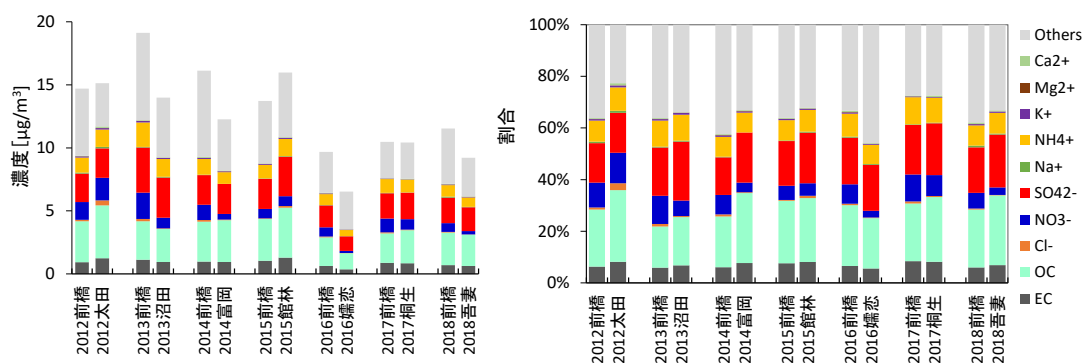


図 3 PM_{2.5} 年平均組成の地点比較（左：濃度、右：割合）

の2成分の存在量によって濃度が決まると考えられる。 SO_4^{2-} と NO_3^- の合計値に地点差があった場合、 NH_4^+ にも地点差が生じていた。ECは、自動車排ガスなどから排出される一次粒子成分で、他の主要成分に比べると濃度は低く、 $\text{PM}_{2.5}$ に対する割合は1割にも満たない(図3右)。2地点間で比較すると館林 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ は前橋(2015) $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高く、前橋(2016) $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ は嬭恋 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ より高かった。各々の差はわずかであったが、 NO_3^- と同様に地域差が見られた。

$\text{PM}_{2.5}$ に対する成分の割合をみると、いずれの地点も SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、OC、ECの5成分で $\text{PM}_{2.5}$ の6~7割を占めていた(図3右)。Othersには、有機物の炭素以外の元素分が含まれているので、OCをOA量に換算すると主要5成分は7~8割に相当した。 SO_4^{2-} と NO_3^- は、 NH_4^+ との二次生成粒子であること、OCの一部も揮発性有機化合物(VOC)からの二次生成粒子である(Kumagai et al., 2009; 熊谷ら, 2011)ことを考えると、いずれの地点も二次生成粒子が大部分を占めていることがわかった。

主要5成分の日毎の成分濃度について、前橋と各地点の相関プロットを図4、相関係数を表2に示す。年平均値で地域差が見られた NO_3^- を除き、 SO_4^{2-} 、OCなどは、概ね1:1の直線付近にプロットされた。表2に示すように、東部と北部で若干違いはあるものの、全体的に高い相関係数であった。特に SO_4^{2-} に関しては他の成分と比較しても相関係数が高く、広範囲で一様に分布していたと解釈される。これに対し、 NO_3^- のプロットはばらつきが大きく、特に北部地点での相関係数は低かった。これは、 NO_3^- の二次生成が局地的な汚染であることを示唆している。日平均値の環境基準を超過するような $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事象の事例解析によると、 NO_3^- が冬季の高濃度化の要因になり得る(例えば長谷川ら, 2014; 山神ら, 2016)。越境汚染に地域汚染(NO_3^-)が上乘せされて高濃度となった事例(熊谷, 2013)や前橋を含む関東平野内陸部で発生した光化学反応による高濃度事例(遠藤ら, 2015; 山神ら, 2016)も報告されている。これらのことも考慮すると、山間地よりも地域的な汚染が多い平野部地点の成分モニタリングを

優先的に行っていくことが重要であろう。

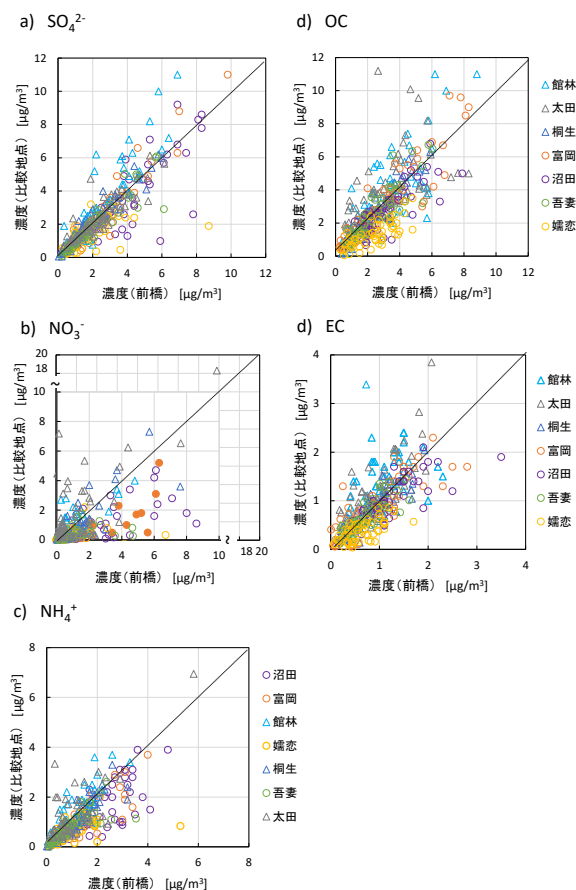


図4 各成分の地点間の相関プロット (図中の破線は1:1を表す)

表2 各成分の前橋との相関係数 R ($p < 0.01$)

		SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	OC	EC
東部	館林	0.917	0.762	0.851	0.754	0.615
	太田	0.879	0.839	0.733	0.503	0.651
	桐生	0.967	0.814	0.913	0.951	0.878
西部	富岡	0.953	0.813	0.868	0.916	0.827
	沼田	0.838	0.691	0.763	0.833	0.820
北部	吾妻	0.917	0.509	0.792	0.874	0.853
	嬭恋	0.632	0.381	0.530	0.757	0.647

3.3. 経年変化

継続調査地点の前橋について、2013年度~2018年度の季節別 $\text{PM}_{2.5}$ 成分濃度の経年変化を図5に示す。成分調査は各季節14日間と期間が限定されており、そのときの気象条件や高濃度事象の多寡により左右されるためデータ解釈には注意を要する。

図5より全体的にどの季節も減少しているが、秋と冬はその傾向が顕著であった。これらの季節は、 NO_3^- の減少が比較的大きく、OCと

SO₄²⁻もわずかに減少傾向が見られた。OC の寒候期における発生源としてバイオマス燃焼が考えられることを前節において述べたが、レボグルコサンの経年変化をみると（図 6）、わずかに減少傾向が見られていた。寒候期は、接地逆転層の形成により地域的な汚染が反映されやすい気象条件になることを考えると、地域的な発生源の寄与が低下している可能性がある。

春や夏は、冬とは異なり、PM_{2.5} 濃度の推移にばらつきがみられ、その要因は OC や SO₄²⁻ 成分が増減していることによるものであった。これらは、主に二次生成と考えられ、調査期間中の気象条件や光化学反応の状況が年によって異なっていたため、ばらつきが生じたと考えられた。なお、SO₄²⁻ は越境汚染由来も存在する。近年、越境汚染の影響が軽減しているとの報告（鶴野ら、2017）がされており、前橋においても偏西風が強まる冬に関しては、SO₄²⁻ の減少と関連があるかもしれない。SO₄²⁻ の濃度レベルが高いのは暖候期なので、国内汚染の影響を重視すべきであろう。

自動測定機による通年測定では、PM_{2.5} 年平均値は減少傾向となっている（群馬県環境白書、2018；田子ら、2019）。前橋の成分測定結果から、PM_{2.5} 濃度の減少は、各成分がそれぞれ減少したことが要因と考えられるが、暖候期の減少幅は相対的に小さいことを考えると、今後の PM_{2.5} 対策の方向性としては、光化学反応による二次生成粒子の重要度が増しているといえる。

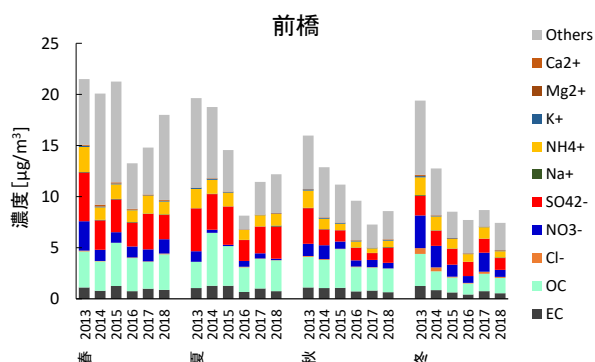


図 5 前橋における PM_{2.5} 成分濃度の経年変化（2013～2018 年度）

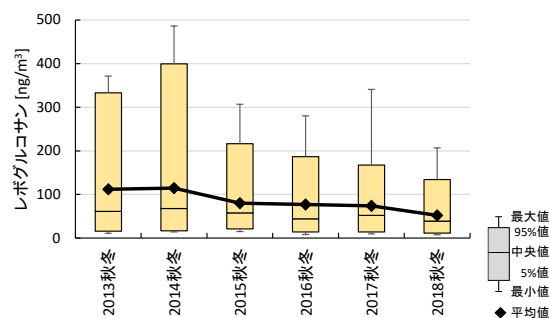


図 6 前橋の秋冬季における PM_{2.5} 中のレボグルコサン濃度の経年変化（2013～2018 年度）

4. まとめ

群馬県において、これまでに実施した PM_{2.5} 成分測定の結果から、地点間の比較と経年変化をとりまとめた。2017 年度および 2018 年度の調査から、PM_{2.5} 組成は前橋と桐生では同様の季節変動を示し、前橋と吾妻では吾妻の方が全般的に低い濃度であった。PM_{2.5} の地点比較から、いずれの地点も大きな割合を占める成分は SO₄²⁻ と OC であった。また、これらの成分は県内で概ね一様に分布していた。これに対し、NO₃⁻ は明確な地域差があり、都市規模の大きい平野部の地点では冬や春に濃度が増加するが、山間地では年間を通じて低濃度であった。

継続調査地点の前橋の成分データについて、経年変化を調べたところ、秋および冬において PM_{2.5}、NO₃⁻、OC 濃度が減少傾向であった。春、夏も PM_{2.5} 濃度は概ね減少傾向とみられるが、ばらつきが大きく、SO₄²⁻ と OC はわずかな減少にとどまり、二次生成の寄与が相対的に大きくなっていると考えられた。

PM_{2.5} のモニタリングが開始されてから、PM_{2.5} 濃度は低下してきており、環境基準達成率は向上した。今後も、安定的に基準を達成できるようにするためには、発生源構成の変遷を把握することが重要である。そのためには、同一地点（前橋）での長期的なモニタリングが今後も必要であろう。広域汚染と地域汚染の両方から影響を受ける PM_{2.5} については、健康リスクの観点からはきめ細かいモニタリング体制が望まれるが、PM_{2.5} 自動測定機の通年データの解析により詳細な地域分布の把握を行った上で、最新の測定技術や研究動向、費用対効果も考慮し測定体制を検討していくことも必要であろう。

文献

- 遠藤昌樹, 浅川大地, 熊谷貴美代, 山神真紀子, 橋本貴世, 武田麻由子, 花岡良信, 牧野雅英, 小泉英誉, 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要旨集, p.426.
- 長谷川就一, 米持真一, 山田大介, 鈴木義浩, 石井克巳, 齊藤伸治, 鴨志田元喜, 熊谷貴美代, 城裕樹. 2014. 2011年11月に関東で観測されたPM_{2.5}高濃度の解析, 大気環境学会誌, **49**: 242-251.
- 環境省. 2019. 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, p.35-37.
- 熊谷貴美代. 2011. 関東内陸部における大気中炭素性エアロゾルの特性および粒子状物質汚染に関する研究. エアロゾル研究, **26**:315-320.
- 熊谷貴美代. 2013. 群馬県におけるPM_{2.5}汚染の特徴, 安全工学会誌, **52**:401-407.
- 熊谷貴美代, 一条美和子, 齊藤由倫, 田子博. 2014. 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, 齊藤由倫, 木村真也, 梅田真希, 田子博. 2016. 群馬県におけるPM_{2.5}成分測定結果 (2014~2015年度). 群馬県衛生環境研究所年報, **48**:28-34.
- 熊谷貴美代, 梅田真希, 齊藤由倫, 田子博. 2017. 群馬県における大気中PM_{2.5}成分調査結果 (2016年度). 群馬県衛生環境研究所年報, **49**:55-58.
- 熊谷貴美代, 田子博, 齊藤由倫, 工藤慎治, 飯島明宏. 2017. PM_{2.5}発生源寄与解析の高度化を目指した誘導體化-GC/MS法による有機マーカ-多成分測定法の確立. 全国環境研会誌, **42**(2):10-15.
- 熊谷貴美代, 齊藤由倫, 梅田真希, 田子博. 2018. PM_{2.5}に含まれるレボグルコサンの群馬県内分布と経年変化. 第45回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, p.74-75.
- Kimiyo Kumagai, Akihiro Iijima. 2018. Characterization and Source Apportionment Studies of PM_{2.5} using Organic Marker-based Positive Matrix Factorization, Global Environmental Research, **22**:13-20.
- 群馬県. 2018. 平成29年度版環境白書, pp.86-87
- 田子博, 梅田真希, 熊谷貴美代. 2017. 群馬県における粒子状物質質量濃度測定結果と測定値の品質管理 (2), 群馬県衛生環境研究所年報, **49**:34-39.
- 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.
- 田子博, 梅田真希, 齊藤由倫, 熊谷貴美代. 2019. 群馬県における無機ガス調査 2018. 群馬県衛生環境研究所年報, **51**:42-45.
- 鵜野伊津志, 王哲, 弓本桂也, 板橋秀一, 長田和雄, 入江仁士, 山本重一, 早崎将光, 菅田誠治. 2017. PM_{2.5}越境問題は終焉に向かっているのか? 大気環境学会誌, **52**:177-184.
- 山神真紀子, 橋本貴世, 熊谷貴美代, 寺本佳宏, 遠藤昌樹, 木下誠, 中坪良平, 長谷川就一, 菅田誠治. 2016. 2013-2015年度における全国のPM_{2.5}高濃度分布. 第57回大気環境学会年会要旨集. p.355.