

【報文】 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分調査結果

熊谷貴美代 一条美和子 齊藤由倫 田子 博

Chemical Composition of PM_{2.5} in Gunma

Kimiyo KUMAGAI, Miwako ICHIJO, Yoshinori SAITOH, Hiroshi TAGO

群馬県における PM_{2.5} 汚染状況を把握するため、前橋、太田、沼田において PM_{2.5} 成分分析調査を季節毎に実施した。PM_{2.5} に含まれるイオン成分、炭素成分の分析を行った結果、夏季は硫酸塩および有機物、秋冬季では硝酸塩と有機物の濃度が高い傾向が見られた。3 地点の PM_{2.5} 濃度の変動は概ね同様であったが、太田では秋に前橋よりも濃度が高くなることもあり、成分の特徴から燃焼系発生源の影響が示唆された。本県で観測される PM_{2.5} は全体的に二次生成粒子の割合が高かった。2013 年 2 月の PM_{2.5} 高濃度事例では硝酸塩の増加が確認され、越境汚染よりも地域汚染の影響が大きいと考えられた。

Key words : 微小粒子状物質 Fine Particle, 硝酸塩 Nitrate, 有機粒子 Organic Aerosol, 二次生成 Secondary Formation

1. はじめに

粒径 2.5 μm 以下の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、呼吸により肺の深部にまで到達し、呼吸器および循環器系疾患や発がんなどの健康影響をもたらすことから、2009 年に環境基準が設定さ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)。2012 年度の PM_{2.5} 環境基準達成率は一般局で 43.3%、自排局で 33.3%と低く (環境省, 2014a)、大気保全行政の重要課題となっている。2013 年 1 月には中国での深刻な大気汚染やそれに伴う越境大気汚染が大きな話題となり、「PM_{2.5}」が広く一般に認知され社会的関心が高まった。環境省では緊急対応策の一つとして、注意喚起を行う指針値 (日平均 70 μg/m³) を定めており、群馬県でもこれを受けて注意喚起指針を定めた (群馬県環境保全課, 2013)。

PM_{2.5} は様々な化合物からなり、発生源も多岐にわたる複雑な大気汚染物質である。主要成分は、無機イオン成分、元素状炭素 (EC)、有機物 (一般に有機炭素 (OC) として測定される) である。PM_{2.5} には自動車や固定発生源等から直接排出される一次粒子と大気中の反応に

よってガス状物質から生成する二次粒子が存在するが、それらの寄与割合については未解明な部分がある。PM_{2.5} 対策のためには、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。

当研究所では、環境基準が制定される以前から PM_{2.5} に関する調査研究に取り組んでおり (Iijima *et al.*, 2008、熊谷ら, 2010 など)、2012 ~2013 年度には当研究所の特別研究として県内各地域における PM_{2.5} 汚染状況の把握と発生源寄与の解明を目的とした PM_{2.5} 調査を実施した。一方、群馬県では PM_{2.5} 質量濃度の常時監視測定 of 整備に続き、2013 年度からは特別研究の内容の一部 (PM_{2.5} 成分分析調査) を PM_{2.5} モニタリング業務の一環として実施することになった。本報告では、これらの 2 年間における PM_{2.5} 成分調査結果から PM_{2.5} 化学組成の特徴についてまとめた。

2. 調査方法

2.1 調査地点および期間

調査地点は大気汚染常時監視前橋一般局 (県衛生環境研究所) と同太田一般局 (太田市立中央小学校)、同沼田一般局 (沼田市立沼田小学

表1 調査期間およびPM_{2.5}採取装置

地点 (測定局名)	2012		2013						PM _{2.5} 採取装置
	8/17 ~30	11/16 ~29	1/22 ~2/4	2/5 ~19	5/8 ~22	5/23 ~6/5	7/24 ~8/6	10/23 ~11/5	
	夏	秋	冬1	冬2	春1	春2	夏	秋	
前橋 (衛生環境研究所)	○	○	○	◎	◎	○	◎	◎	MCI(~2013 春) FRM2025(2013 夏~)
太田 (太田市立中央小学校)	○	○	○	—	—	○	—	—	FRM2025
沼田 (沼田市立沼田小学校)	—	—	—	◎	◎	—	◎	◎	FRM2025(~2013 春) FRM2025i(2013 夏~)

※ ○印は前橋・太田の同期観測、◎印は前橋・沼田の同期観測を表す。

校)である。調査は2012年8月に開始し、各季節14日間のサンプリングを2地点同時に行った。採取時間は10時から24時間毎とした。調査日程と採取装置は表1に示すとおりである。PM_{2.5}の捕集には1地点につき採取装置を2台設置して、石英フィルターとPTFEフィルター上にそれぞれPM_{2.5}を採取した。

2.2 分析方法 (質量濃度および主要成分)

PM_{2.5}質量濃度はPTFEフィルターを用いて温度20℃・相対湿度50%の恒量条件で秤量法により測定した(現行の標準測定法では温度21.5℃・相対湿度35%の恒量条件となっている)。PM_{2.5}成分分析法はPM_{2.5}成分分析マニュアル(環境省, 2012)に準じた。イオン成分は、PTFEフィルターの1/2枚(一部の試料は石英フィルターの1/4枚)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)により陽イオン・陰イオンを分析した。水溶性有機炭素成分(WSOC)は、同じ抽出液を用いてTOC計(TOC-V)で測定した。炭素成分(有機炭素(OC)、元素状炭素(EC))は、石英フィルターを直径8mmにく

り抜いたものを用いて、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。

3. 結果および考察

3.1 群馬県におけるPM_{2.5}成分の特徴

3.1.1 PM_{2.5}濃度

前橋、太田、沼田における全調査期間のPM_{2.5}平均濃度はそれぞれ16.9、17.2、13.9 μg/m³であった。前橋と太田では、年平均値の環境基準(15 μg/m³)よりも高い濃度レベルであった。図1に3地点におけるPM_{2.5}濃度の変化を示す。前橋と太田で日平均値の環境基準(35 μg/m³)を超える高濃度が観測され、最大値は太田で2013年2月1日の54.6 μg/m³であった。この日は前橋でも高濃度となったほか、国内の広い範囲でPM_{2.5}の高濃度が観測された。この詳細については後述する。

PM_{2.5}の季節別平均濃度は春が最も高く、次いで夏、秋、冬となっており、春夏は比較的高い濃度レベルで推移しているのに対し、秋冬は高濃度日と低濃度日があり変動幅が大きかった。

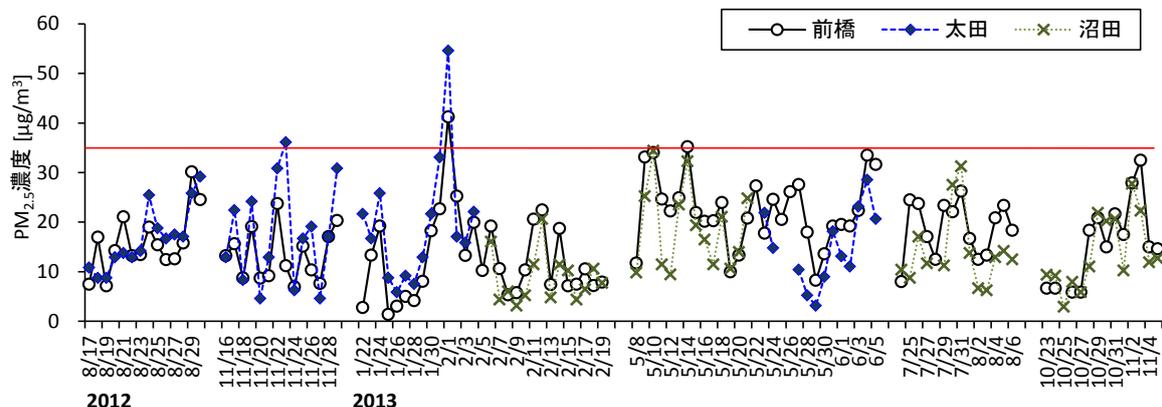


図1 PM_{2.5}濃度の変動(図中の線は日平均値の環境基準)

秋冬は強い北風により大気汚染物質が拡散される日がある一方で、接地逆転層が生じて大気汚染物質が地表面付近で高濃度化する日もある。このような気象的な要因が、秋冬におけるPM_{2.5}の変動幅が大きいい因と考えられる。

各地点の濃度変動パターンは概ね同様であったが、太田では秋冬を中心に前橋よりも高い濃度となるケースが多く見受けられた。特に秋では太田だけで高濃度となる日（2012年11月23、28日など）があった。沼田では全体的に前橋よりも低い濃度で推移していたが、前橋と同程度の濃度が観測される日もあった。

3.1.2 PM_{2.5}の化学組成

図2に前橋におけるPM_{2.5}中イオン成分および炭素成分濃度の変動を示す。PM_{2.5}の主要な構成成分はSO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、OC、ECであり、これら5成分でPM_{2.5}濃度の6割（太田、沼田では7割）を占めていた。SO₄²⁻、NO₃⁻はそれぞれ二酸化硫黄（SO₂）、窒素酸化物（NO_x）が大気中で酸化された後、アンモニア（NH₃）ガスと反応して（NH₄）₂SO₄粒子、NH₄NO₃粒子になったものである（二次生成）。OCとして測定される有機粒子には、化石燃料やバイオマスの燃焼過程で直接排出される粒子のほか、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。ECは主に化石燃料の燃焼によって排出される成分で、特にディーゼル車排ガスが大きな発生源である。

図2からPM_{2.5}中で優勢となる成分は各季節で異なる傾向が見られ、春や夏ではOCやSO₄²⁻が比較的高い濃度になっているのに対し、

秋や冬は2013年2月1日の高濃度日も含めNO₃⁻濃度が高いことが多かった。なお太田で秋に見られた高濃度日（図1）はNO₃⁻とOCが増加していた。

各成分について地点毎の季節別平均濃度を図3に示す。地点間比較のため表1の調査期間毎にデータをまとめた。なお便宜上、前橋と太田の同期観測（表中の○印）は2012年度、前橋と沼田の同期観測（表中の◎印）は2013年度という扱いにした。

SO₄²⁻濃度は春>夏>秋・冬の順に高く地点の差が小さいというのが特徴であった（図3）。春から夏にかけては光化学反応が盛んになるため、SO₄²⁻粒子生成が進行し高濃度になると考えられる。また春にSO₄²⁻濃度が高かったことについては、越境汚染由来のSO₄²⁻が存在する可能性もある。中国では石炭消費量が多く、石炭の燃焼に伴い発生するSO₂から生成したSO₄²⁻は越境汚染の特徴的な成分と考えられる。しかし、現時点では越境汚染の影響の程度については不明であるため、今後検証していく必要がある。

NO₃⁻濃度はいずれの地点も夏に低く、太田では冬と秋に、前橋では冬と春が高かった。沼田では全体的に低濃度であった（図3）。夏に低濃度になるのは、半揮発性のNH₄NO₃粒子が高気温下でHNO₃ガスとNH₃ガスに解離するためと考えられる。またNO₃⁻はSO₄²⁻と違い地点間の濃度差が大きく、2012年秋は太田>前橋、2013年春は前橋>沼田となっていた。2012年秋については太田だけでPM_{2.5}濃度が上昇した日（図1）にNO₃⁻とOCが増加しており、この

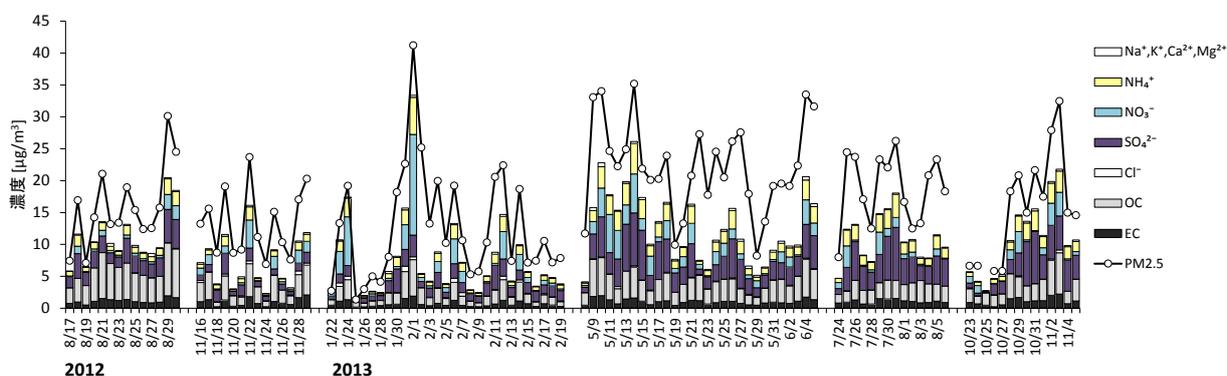


図2 PM_{2.5}濃度と主要成分濃度（前橋）

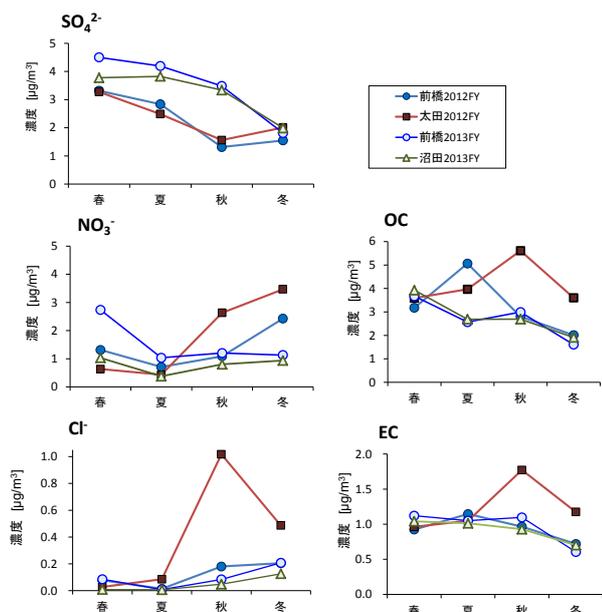


図3 PM_{2.5}成分の季節別平均濃度

結果が反映されたものである。SO₄²⁻と NO₃⁻について二地点間の関係を求めたところ、図4に示すように SO₄²⁻の場合は 1:1 の直線付近にプロットされたが ($R = 0.88$)、NO₃⁻の場合では

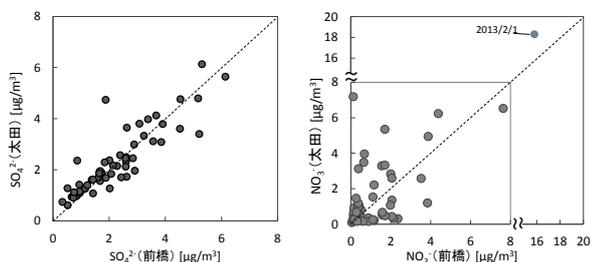


図4 前橋と太田における PM_{2.5} 中 SO₄²⁻濃度および NO₃⁻濃度の関係

2013年2月1日の特異的な高濃度日を除いた相関係数は相対的に低く ($R = 0.55$)、太田 > 前橋となる日が多かった。このことから、SO₄²⁻は地点間の濃度差は小さく広域的にかつ比較的一様に分布しているのに対し、NO₃⁻は局地的に濃度が上昇することがあり、地域的な排出や生成によって濃度が左右されると考えられる。

OCは、前橋の2012年夏や太田の2012年秋に高い濃度であった(図3)。2013年では沼田と前橋で差は見られなかった。前橋の夏については WSOC 濃度が高い傾向が見られ、WSOCはOCの約8割を占めていたことから、光化学反応による SOA 生成が盛んであったと推定さ

れる。太田の秋冬における OC 増加については、EC や廃棄物焼却由来とされる Cl⁻も同様に高い濃度を示したことから(図3)、地域的な燃焼系発生源の影響が示唆される。なお、OCの発生源については、これまでの研究により夏季は二次生成、冬季はバイオマス燃焼の影響を示唆する結果が得られている(Kumagai *et al.*, 2010)。今回の調査においても3地点とも光化学反応の指標成分(ジカルボン酸)は春夏季に、バイオマス燃焼の指標成分(レボグルコサン)は秋冬季に高い濃度で検出されており(熊谷, 2014)、OC濃度に季節差がなくても、発生源構成は大きく異なることが予想される。OCの構成成分は多種多様であるため、さらなる詳細な調査が必要である。

図5に年間の PM_{2.5} 平均組成を示す。3地点とも NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、OCの割合が高く、OCには SOA 由来のものが含まれることを考えると全体的に二次生成が重要であるといえる。地点差が比較的大きかった成分は NO₃⁻と OC であり、これらが PM_{2.5} 濃度の地点差にも影響していると考えられる。これらの成分は地域的な汚染を反映するのであろう。

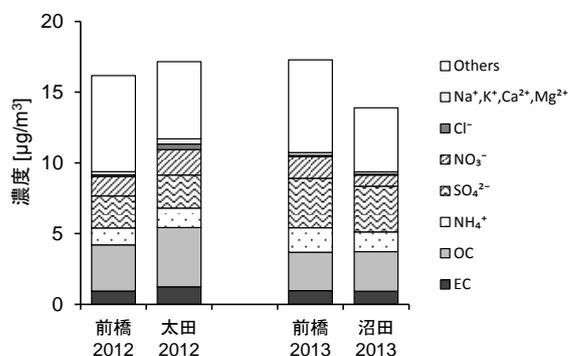


図5 各地点の年間 PM_{2.5} 平均組成

3.2 2013年2月における PM_{2.5} 高濃度事例

2013年1月30日~2月1日かけて九州や瀬戸内など西日本を中心に多くの地点で PM_{2.5} 濃度が上昇し(国立環境研究所, 2013)、本県では2月1日に高濃度となった(図1)。前述したようにこの事例は越境大気汚染や PM_{2.5} に対する関心が高まるきっかけになった。

PM_{2.5} 濃度の1時間値データは、2月1日午後から2月2日午前にかけて大きなピークとな

っており（図 6）、成分分析のサンプリングは 10 時から翌日 10 時のため、ちょうどピークを捉える時間帯となっていた。この期間の各成分の濃度変動（図 7）から、前橋も太田も 2 月 1 日に NO_3^- 濃度が大きく増加しており、その結果として $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が上昇したと考えられる。この日の前橋および太田の NO_3^- 濃度はそれぞれ 15.8、18.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。一方で SO_4^{2-} は横ばい、OC は微増程度だった。この日は風速が概ね 2 m/s 以下と小さく、汚染物質が滞留しやすい状況下で自動車排ガス等から排出された NO_x から NO_3^- 粒子への二次生成が進行したものと推察される。

前橋の $\text{PM}_{2.5}$ 組成と同時期に長崎県対馬市で観測された $\text{PM}_{2.5}$ 組成を比較したところ（図 8）、組成は大きく異なっており、前橋では NO_3^- の含有率が最も高かったが、対馬では SO_4^{2-} の含有率が高かった。また後方流跡線解析より、九州に到達した気塊は大陸から流入するルートであったのに対し、群馬県に到達した気塊は国内を移動するルートであった（熊谷, 2013）。

これらの結果から、2013 年 2 月に発生した $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事象の要因は、九州では越境汚染の影響と考えられるが、群馬県においては越境汚染の影響は小さく、 NH_4NO_3 粒子の二次生成による地域汚染の影響が大きいと推察された。高濃度となる要因は地域や季節によって様々なパターンが考えられるため、 $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事例の解析データを蓄積して、 $\text{PM}_{2.5}$ 対策に資する知見を得ていくことが重要であろう。

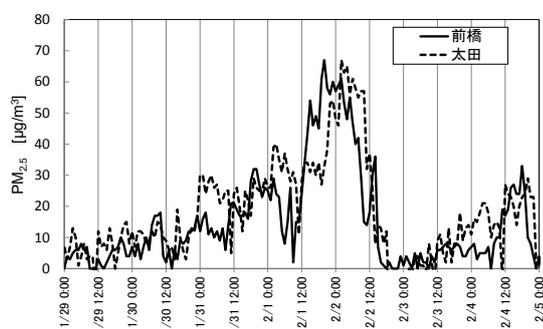


図 6 2013 年 2 月の $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事象時における $\text{PM}_{2.5}$ 濃度（1 時間値^{*}）の推移 ^{*}前橋のデータは環境省 $\text{PM}_{2.5}$ モニタリング試行事業により取得された。

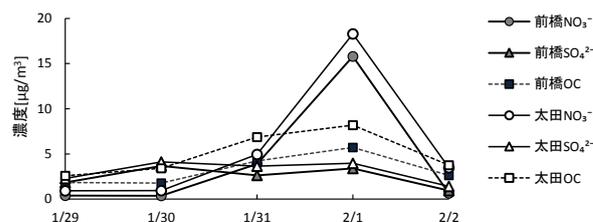


図 7 2013 年 2 月の $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事象時における $\text{PM}_{2.5}$ 濃度中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、OC の推移

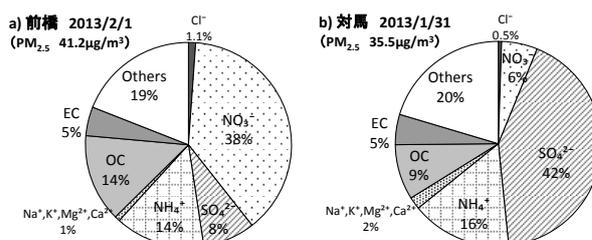


図 8 2013 年 2 月の $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事象ピーク時における前橋 (a) と対馬^{*} (b) の $\text{PM}_{2.5}$ 成分組成 (^{*}環境省データ (2014b) をもとに作図)

3.3 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度および化学組成の経年変化

2005 および 2009 年度に実施した前橋における調査結果と今回の調査で得られた結果（2012-13 年度の平均）を比較した（図 9）。なお 2005、2009 年度に実施した調査では、粒径 2.1 μm 以下の微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.1}$) を 2 週間連続で採取するというサンプリング手法を採用している（熊谷ら, 2010）。

図 9 より粒子濃度は 2005 年度 (22.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) に比べると 2009 年度 (15.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) は減少しており、この減少は各主要成分がそれぞれに減少したことによるものであった。特に EC の減少率が大きく (45% 減)、これは自動車排ガス規制の強化による効果と考えられる（熊谷, 2013）。しかし、2009 年度と 2012-13 年度を比較すると、 SO_4^{2-} と EC は微減、OC は微増しているが、全体的に顕著な差は見られなかった。2000 年代前半に実施された粒子状物質対策により一定の減少効果は見られたものの、ここ数年はその減少も緩やかになっていると考えられる。環境基準達成に向けて $\text{PM}_{2.5}$ を削減するためには新たな対策を考える必要があるだろう。

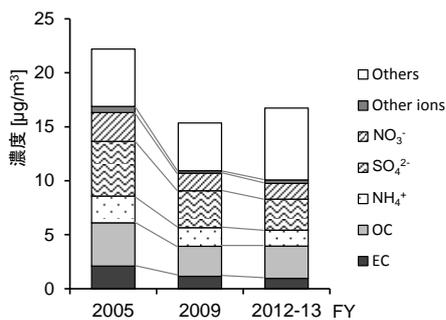


図 9 前橋における PM_{2.1} (2005、2009 年)、PM_{2.5} (2012-13 年) の化学組成の経年変化

4. まとめ

群馬県内 3 地点において PM_{2.5} の成分分析調査を行った。PM_{2.5} に含まれるイオン成分、炭素成分の分析を行った結果、夏季は SO₄²⁻ および OC、秋冬季では NO₃⁻ と OC の濃度が高い傾向にあった。3 地点の PM_{2.5} 濃度の変動は概ね同様であったが、太田では秋に前橋よりも濃度が高くなることもあり、燃焼系発生源の影響が示唆された。沼田は前橋よりも低い濃度で推移していた。本県で観測される PM_{2.5} は全体的に二次生成粒子の割合が高かった。2013 年 2 月に観測された PM_{2.5} の高濃度事例では NO₃⁻ の増加が確認され、越境汚染よりも地域汚染の影響が大きかったと考えられた。

また過去に実施した調査結果と今回得た調査結果を比較したところ、PM_{2.5} 濃度および主要成分は 2005 年度に比べて減少したが 2009 年度とは大きく変わっていなかった。

PM_{2.5} の成分分析を行うことで、季節や地域によってその組成は異なることが明らかとなってきた。これまでに得られた結果をふまえると関東地方では越境大気汚染の影響はゼロではないが、国内汚染が重要であると予想される。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ため、今後は発生源寄与解析を行っていく予定である。

謝辞

本研究の実施にあたり、分析にご協力いただいた埼玉大学大学院 関口和彦准教授、サンプリングにご協力いただいた衛生環境研究所 近

藤尚志氏（現環境保全課）に感謝致します。

文献

群馬県環境保全課, 群馬県における PM_{2.5} 注意報の発令について, <http://www.pref.gunma.jp/04/e0900089.html>

Iijima, A., Tago, H., Kumagai, K., Kato, M., Kozawa, K., Sato, K., Furuta, N., 2008: Regional and seasonal characteristics of emission sources of fine airborne particulate matter collected in the center and suburbs of Tokyo, Japan as determined by multielement analysis and source receptor models. *J. Environ. Monit.*, **10**, 1025-1032.

環境省, 2012: 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル, <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>

環境省, 2014a: 平成 24 年度大気汚染状況について, <http://www.env.go.jp/air/osen/index.html>

環境省, 2014b: 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定データ: 平成 24 年度, <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/monitoring/data/h24.html>

国立環境研究所, 2013: 報道発表, <http://www.nies.go.jp/whatsnew/2013/20130221/20130221.html>

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 Qual. Res.*, **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, 2014: PM_{2.5} 中極性有機マーカー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.