

【資料】 2019 年度 PM_{2.5} 成分調査結果と経年変化

熊谷貴美代 齊藤由倫 坂本祥一 木村真也

The Survey on Chemical Composition of PM_{2.5} in 2019

Kimiyo KUMAGAI, Yoshinori SAITOH, Shoichi SAKAMOTO, Shinya KIMURA

1.はじめに

大気中に浮遊する微小粒子状物質 (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。群馬県では大気汚染常時監視として 2011 年度から PM_{2.5} 質量濃度の自動測定モニタリング、2013 年度から PM_{2.5} 成分調査を開始した。

PM_{2.5} 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ガス状物質から反応生成する二次生成粒子とに分けられ、発生源や生成過程に応じた多種多様な化合物で構成される。このため PM_{2.5} 汚染対策の検討には粒子濃度だけでなく化学成分の把握も必要である。

本県における常時監視 PM_{2.5} 成分調査は、これまで 2 地点 (継続調査地点の前橋と年度毎に変更する地点) で実施してきた。2018 年度までの調査結果については既報 (熊谷ら, 2019) を参照されたい。2019 年度は前橋と太田において実施した。この 2 地点での調査は、県の常時監視 PM_{2.5} 成分調査に先行して、当研究所の PM_{2.5} 研究の一環で 2012 年度にも実施している (熊谷ら, 2014)。そこで、本報告では 2019 年の PM_{2.5} 成分調査結果について取りまとめると共に、2012 年度から現在までの PM_{2.5} 成分組成の経年変化についても報告する。

2. 調査方法

2.1. 観測概要

調査地点は、いずれも大気汚染常時監視局

表 1 PM_{2.5} 成分調査期間

地点	年度	春	夏	秋	冬
前橋(衛生環境研究所)	2019	2019/5/8~5/22	2019/7/18~8/1	2019/10/17~10/31	2020/1/16~1/30
太田(市立中央小学校)	2012*	2013/5/23~6/5*	2012/8/17~8/31	2012/11/16~11/30	2013/1/22~2/5

※2012 年夏季~2013 年春季に実施

の一般局である。前橋局は、県央部の市街地郊外にあり周辺は住宅地と農地である。太田局は県東部の市街地に位置する。この地域は工業が盛んであるとともに市街地周辺には農地も広がっている。

調査期間は、各季節 14 日間 (年間 56 日) で、環境省が定める調査統一期間に実施した (表 1)。2012 年度については、夏季に開始し翌年春季までの四季調査を行ったため、本報では便宜上これを 2012 年度のデータとした。採取時間は 10 時を起点とする 24 時間で、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)。PM_{2.5} 濃度はフィルタ秤量法による値である。イオン成分は、PTFE フィルタ試料を用いて、炭素成分 (有機炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)) は、石英繊維フィルタ試料を用いて各種方法により測定した。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 (熊谷ら, 2017) により測定した。なお本調査では上述成分の他に無機元素 64 成分と水溶性有機炭素も測定している。

3. 2019 年度の PM_{2.5} 成分測定結果

3.1. ケミカルマスキロージャモデル等によるデータ検証

成分測定結果の妥当性を検証するため、イオンバランスとケミカルマスキロージャモデルによる検証を行った。イオンバランス（陽イオンと陰イオンの等量濃度比）は、ほとんどのサンプルは 0.8~1.2 の範囲に収まっており、良好な結果であった。この範囲外だったのは両地点とも 2 サンプルで、いずれも PM_{2.5} 濃度が 1~5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と低濃度の日であった。

ケミカルマスキロージャモデルは、PM_{2.5} の質量濃度といくつかの主要成分濃度との関係性を表すモデル式であり、成分測定結果から質量濃度を推定するものである（環境省, 2019）。図 1 に秤量法による PM_{2.5} 濃度実測値とケミカルマスキロージャモデルによって推定された PM_{2.5} 濃度推定値の比較を示す。両者の値はよく一致しており、測定データの妥当性が確認された。なお、図 1 から分かる通り、2019 年度の成分調査においては、環境基準（日平均値 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を超える PM_{2.5} 高濃度日はなく、最大値は前橋 22.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、太田 26.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ （いずれも 2019/7/31）であった。

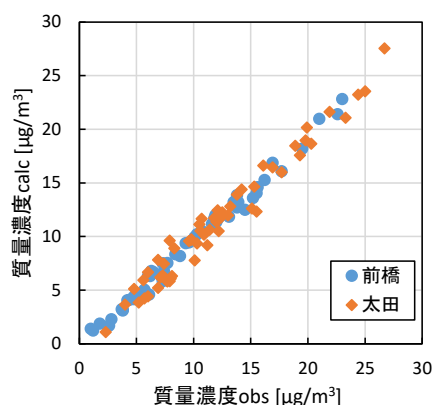


図 1 秤量法による PM_{2.5} 濃度実測値 (obs) とケミカルマスキロージャモデルによる PM_{2.5} 濃度推定値 (calc) の比較

3.2. 季節別平均組成

図 2 に前橋と太田における季節別の平均組成を示す（データは付表に示す）。平均値の算出において検出下限値未満の値には検出下限値の 1/2 の値を代入した。また図 2 では OC だけでなく OC から有機エアロゾル量 (OA) に換算

した値も示す。ここで使用した換算係数 1.634 は、前節のマスキロージャモデルで使用した係数で、日本国内の測定結果から求められた値である（環境省, 2019）。

各季節の PM_{2.5} 組成はこれまでの調査結果（熊谷ら, 2017, 2019）と概ね同様の傾向で、春夏は SO₄²⁻と OA (OC)、秋は OA、冬は NO₃⁻と OA (OC) の割合が高かった。秋は特に低い濃度となっているが、これは調査期間中に台風 20 号、21 号の影響を受けたためである。太田では、組成の季節的な特徴は前橋と同様であるが、冬において前橋よりも高い濃度を示すことが多かった。冬で地点差が見られた成分は、NO₃⁻、OC であった。低濃度ではあるが EC も差が見られた。夏は主に光化学大気汚染によって高濃度化し、汚染の範囲は関東平野などある程度の広がりをもつのに対し（このため前橋と太田の濃度差が小さくなる）、冬の大気汚染は大気拡散が起りにくい気象条件下で高濃度化するため、地域的な発生源の影響が反映されやすい。太田の測定局は市街地にあり、さらに工業も盛んな地域であることから、周辺の人為発生源の影響によってこれらの成分が前橋よりも高い濃度になったものと考えられる。

OC に関して、暖候期の OC は二次生成が主たる要因であるのに対し、寒候期の OC はバイオマス燃焼発生源の影響が考えられる（熊谷ら, 2018 ; Kumagai et al., 2018）。秋冬季についてバイオマス燃焼の指標であるレボグルコサンと OC の関係をプロットすると（図 3）、これまでと同様に相関関係が得られ、前橋よりも太田の方が OC もレボグルコサンも高い濃度となっていた。このことから、太田の OC は、工場や自動車排ガスから排出される化石燃料由来の OC だけでなく、野焼きなどのバイオマス燃焼の寄与も大きいと示唆される。太田も市街地郊外には農地が広がっているため、その影響があるかもしれない。

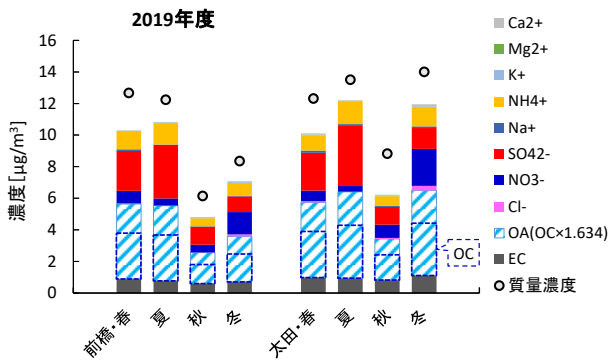


図2 2019年度測定結果（季節別平均濃度）

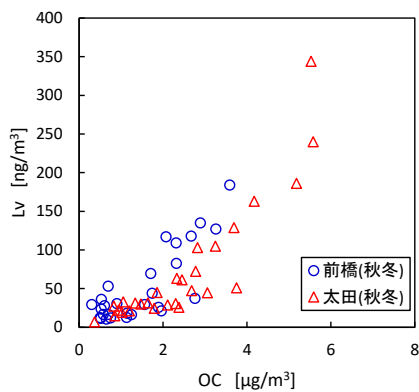


図3 前橋、太田における2019年秋冬期のOCとレボグルコサン(Lv)の関係

4. PM_{2.5} 組成の経年変化

4.1. 前橋における季節別経年変化

継続調査地点の前橋におけるPM_{2.5}組成の経年変化（2013～2019年度）について、季節毎に平均濃度の推移と質量濃度に対する割合を図4に示す。

2.1節でも述べたように成分調査は期間が限定されているため、その調査期間中の高濃度事

象の発生有無や天候状況により、必ずしも当該年を代表するデータとは限らないことに注意が必要である。しかしながら、図4左を見ると、いずれの季節も全体濃度（粒子濃度）としては減少しており、特に秋や冬のその傾向がはっきりしている。秋冬において変化した成分は、NO₃⁻やOCであった。これはかつて見られたようなNO₃⁻やOCを主とする寒候期に特徴的な高濃度日（長谷川ら，2014）の頻度が減ってきていることを示唆しており、近年の高濃度日数の減少傾向とも整合する（田子，2020）。またCl⁻、ECも低濃度ながら減少傾向であった。Cl⁻は廃棄物燃焼（群馬県は海なし県のため海塩由来Cl⁻は少ない）、ECは主に自動車排ガスが発生源として考えられる。低濃度のため減少幅はわずかであったが、これら成分の減少は、一次発生源の影響が減少したことを示唆する。

その一方で春および夏のSO₄²⁻、NH₄⁺、OCのように変化傾向は明確でない成分もあった。これらの成分に共通しているのは光化学反応によって二次生成するということである。これらの生成には、光化学オキシダントが大きく関与する。明確な減少傾向が見られないのは、それだけ二次生成の対策が難しいことを意味しており、光化学オキシダントの濃度が高い群馬県においては重要な問題点である。

成分割合（図4右）に関しては、経年的な増減傾向はみられなかった。PM_{2.5}濃度はここ数年で減少している（群馬県，2019）が、割合の多い成分は、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺成分（二次生成）とOC成分（二次生成または一次発生源）

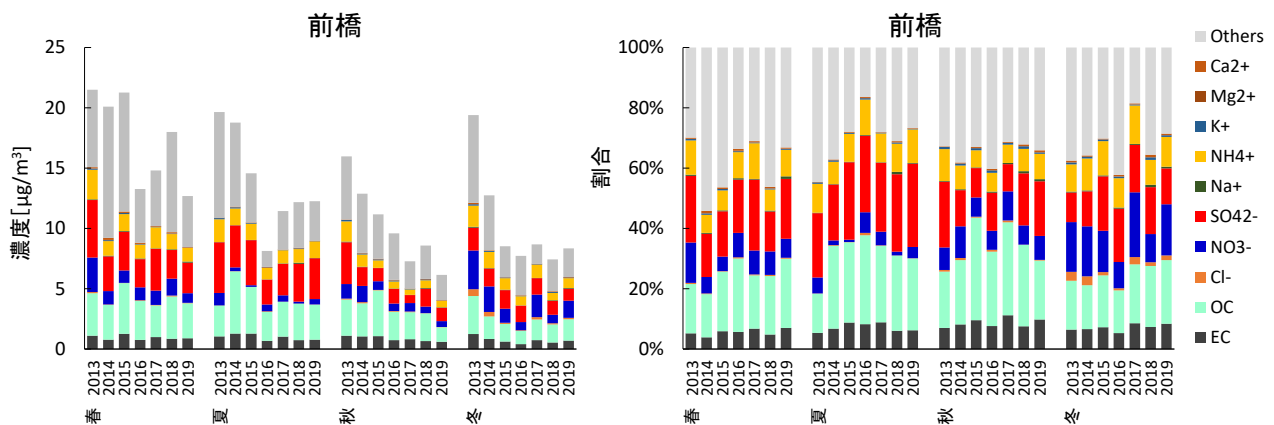


図4 前橋における季節別のPM_{2.5}組成経年変化（左：大気中濃度、右：粒子濃度に対する割合）

であることに変わりはない。

4.2. 前橋と太田における 2012 年と 2019 年の PM_{2.5} 組成の比較

前橋と太田における 2012 年と 2019 年の PM_{2.5} 調査結果から成分別年平均濃度を求め比較した (図 5)。質量濃度は両地点とも 2012 年に比べて 2019 年は減少した。主要成分の中で減少幅が大きかった成分は、NO₃⁻と OC であった。NO₃⁻は、前橋では 1.4 μg/m³ から 0.8 μg/m³ (44%減) に、太田では 1.8 μg/m³ から 1.1 μg/m³ (41%減) にそれぞれ減少した。OC は前橋では 3.2 μg/m³ から 2.2 μg/m³ (32%減)、太田では 4.2 μg/m³ から 2.8 μg/m³ (34%減) であった。この他に SO₄²⁻、NH₄⁺、Cl⁻、EC も減少したがその程度は両地点とも相対的に小さかった。このように前橋と太田の変化状況は同様であった。

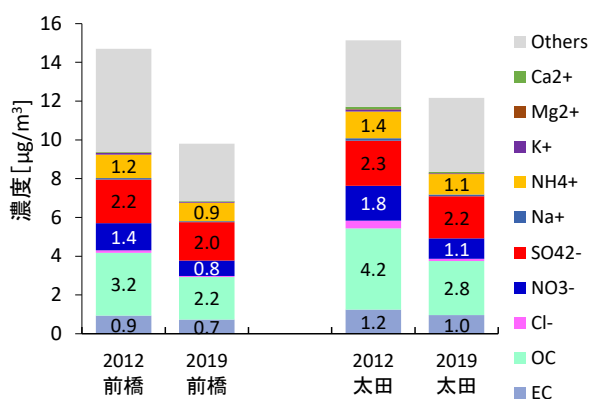


図 5 前橋と太田における 2012 年度*と 2019 年度の PM_{2.5} 平均組成の比較 (*2012 夏~2013 春)

4.まとめ

前橋と太田において実施した 2019 年度の PM_{2.5} 成分調査結果について概況をとりまとめた。2019 年度は調査期間中に日環境基準を超過するような高濃度は見られなかった。季節別組成は、暖候期は SO₄²⁻、OA (OC)、寒候期は NO₃⁻と OA (OC) の濃度が高く、これまでの調査と同様の季節特性であった。前橋と太田とで比較すると、春から秋はあまり大きな差は見られなかったが、冬は地点差が見られ NO₃⁻と OC 成分において太田の方が前橋よりも高い濃度であった。太田の方が周辺発生源の影響が大きいと考えられた。

継続調査地点の前橋における PM_{2.5} 成分の経年変化を季節毎にまとめた。調査期間が限定的であるためデータの代表性に留意する必要があるが、全体的に減少傾向であり、特に秋や冬において NO₃⁻、OC 成分が減少していた。一方で光化学反応が関係する春や夏の OC、SO₄²⁻成分については明確な傾向は見られなかった。また前橋と太田について 2012 年と 2019 年の年平均組成を比較すると、減少幅が大きかったのは NO₃⁻と OC 成分であった。

PM_{2.5} 成分調査から OC は四季を通じて大きな割合を占める成分であることが分かった。経年的に濃度減少した部分もあるが、それでも主要成分であることに変わりはない。OC は一次排出か二次生成かで、対策の方向性は全く異なってくる。このため、当所では OC の発生源解明に向けた有機マーカー研究に取り組んできた (熊谷ら, 2017; 森野ら, 2020)。本報告でも示されたように二次生成の占める割合は相変わらず大きい。二次生成 OC の原因物質は揮発性有機化合物 (VOC) であり、VOC は光化学オキシダントの生成にも関与する。まずは、OC の発生源寄与評価が課題であるが、本県は光化学オキシダント注意報が毎年発令される状況である (群馬県, 2019) ことを踏まえると、光化学オキシダントと PM_{2.5} を総合的に見ていくことが重要であろう。最近の PM_{2.5} 環境基準達成率は 100%となったが (群馬県, 2019)、環境基準未満であっても健康リスクの増加を指摘する報告 (Zhao et al., 2020) があること、PM_{2.5} 成分と健康影響の関係は研究途上であることを考えると引き続き PM_{2.5} 成分調査の取り組みは必要である。

文献

群馬県. 2019. 令和元年度版環境白書. pp.91-95.
 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. pp.35-37.

- 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, 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ー多成分測定法の確立. 全国環境研究会誌, **42**(2): 10-15.
- 熊谷貴美代, 齊藤由倫, 田子博. 2019. 群馬県における PM_{2.5} 成分の地域特性と経年変化. 群馬県衛生環境研究所年報, **51**: 27-32.
- Kumagai, K., Iijima, A. 2018. Characterization and Source Apportionment Studies of PM_{2.5} using Organic Marker -based Positive Matrix Factorization. *Global Environmental Research*, **22**: 13-20.
- 森野悠, 佐藤圭, 藤谷雄二, 熊谷貴美代, 飯島明宏. 2020. 有機エアロゾルの起源解明に向けた成分分析の活用. クリーンテクノロジー, **30** (7): 19-23.
- 田子博. 2020. 2018 年群馬県における PM_{2.5} 質量濃度, 群馬県衛生環境研究所年報, **52**: 68-72.
- Zhao B., Johnston F. H., Salimi F., Kurabayashi M., Negishi K. 2020. Short-term exposure to ambient fine particulate matter and out-of-hospital cardiac arrest: a nationwide case-crossover study in Japan. *Lancet*, **4** (1): 15-23.

付表 2019 年度 PM_{2.5} 成分測定結果 (イオン成分,炭素成分の季節別平均濃度)

		PM _{2.5}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OC	EC
		[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]	[μg/m ³]
前橋	春	12.7	0.04	0.80	2.52	0.11	1.12	0.03	0.01	0.05	2.91	0.88
	夏	12.2	0.01	0.45	3.38	0.03	1.37	0.02	0.00	0.02	2.91	0.76
	秋	6.1	0.01	0.49	1.11	0.04	0.52	0.03	0.01	0.04	1.20	0.60
	冬	8.4	0.13	1.42	1.00	0.04	0.83	0.05	0.01	0.04	1.76	0.70
太田	春	12.3	0.08	0.67	2.39	0.14	0.98	0.03	0.01	0.07	2.92	0.98
	夏	13.5	0.01	0.36	3.86	0.06	1.46	0.02	0.01	0.03	3.35	0.94
	秋	8.8	0.07	0.84	1.12	0.06	0.61	0.04	0.01	0.04	1.59	0.82
	冬	14.0	0.29	2.34	1.32	0.11	1.17	0.08	0.02	0.13	3.30	1.11