

栃木県における微小粒子状物質 (PM2.5) の成分及び高濃度化要因の解析 (第1報)

大気環境部

飯島 史周 篠崎 絵美¹ 齋藤由実子 石原島 栄二
(¹ 前保健環境センター)

要旨

栃木県では、微小粒子状物質(以下「PM2.5」という。)のモニタリング調査を行っており、平成27年度及び28年度は、県内すべての測定局で環境基準を達成した。PM2.5年平均濃度は、県北地域に比べ県南地域の方が高くなる傾向が見られた。四半期ごとにPM2.5成分分析結果を用いた発生源寄与解析から、二次生成の寄与率が最も高く、次いで自動車排出ガスが高いことがわかった。また、春季では、土壌の寄与が高かった。夏季・冬季の高濃度日を取り上げ、高濃度化の要因となる成分の変化と気象条件について検討した。夏季では、SO₂、Ox及び日射量の影響が大きく、冬季ではNO_x、湿度及び大気安定度の影響が大きかった。

キーワード：微小粒子状物質、PM2.5、成分分析、発生源寄与解析、高濃度化

1 はじめに

PM2.5は、大気中に浮遊する粒径2.5µm以下の微細な粒子である。平成21年9月から環境基本法第16条に基づき、人の健康を適切に保護するために維持されることが望ましい基準として、環境基準を年平均値15µg/m³以下、かつ日平均値の年間98%値35µg/m³以下と規定している。

本県においては、県内のPM2.5濃度を把握するために、平成29年3月現在、一般環境大気測定局(以下、「一般局」という。)12局、及び自動車排出ガス測定局(以下、「自排局」という。)2局の計14局(ただし、うち各1局は宇都宮市設置)にPM2.5自動測定機を設置し、大気中のPM2.5濃度を1時間ごとに測定している。また、PM2.5中の成分等についても、比較的高濃度化する頻度が高い真岡市役所測定局にサンプラーを併設して、平成25年度から試料を採取し、成分分析を実施している。

本研究では、先行研究である「栃木県における微小粒子状物質(PM2.5)特性調査」¹⁾の結果を受けて、栃木県における高濃度化要因の解明と、高濃度化への寄与が大きい発生源について検討することを目的とした。

平成28年度は、さらなるデータを集積し、併せてこれまでの解析データも使い、より詳細に調査を実施した。

2 調査方法及び内容

表1に記した期間の各データを用い、解析を行った。詳細については各節に記載する。

表1 各調査の調査期間のまとめ

	H28年度 データ収集期間	データ解析に 使用した期間
2.1 節	H28.4.1から	H24.4.1~H29.3.31
2.2 節	H29.3.31まで	H27.4.1~H28.9.30
2.3 節	(成分分析はH28.4.1	H27.4.1~H28.9.30
2.4 節	からH28.9.30まで)	H27.4.1~H29.3.31

2.1 県内のPM2.5濃度の把握

2.1.1 調査地点

栃木県においては、図1に示すとおり、常時監視測定局14局にPM2.5自動測定機を設置し、調査を行っている。このうち、自排局は平出、足利市久保田公園の2局である。

2.1.2 調査期間

平成28年4月1日から29年3月31日まで

2.1.3 調査内容

常時監視局のPM2.5濃度(以下、「PM2.5濃度(常監)」という。)から、日平均値の年間98%値及び年平均値を算出した。県内のPM2.5濃度の状況を把握するとともに、環境基準の短期基準及び長期基準と比較し、環境基準適合状況を評価した。なお、これらの解析に使用したデータは、ホームページ「とちぎの青空」の大気汚染常時監視測定結果を用いた。



図1 栃木県内の常時監視測定局

2.2 四季調査

2.2.1 調査地点

真岡市の中心部に位置する、真岡市役所屋上において、調査を実施した。

2.2.2 調査期間

春季は平成28年5月6日から20日まで、夏季は7月21日から8月4日まで、秋季は10月20日から11月3日まで、冬季は平成29年1月19日から2月2日までとした。なお、本稿では、平成27年度春季から28年度夏季までの解析を行った。なお、平成27年度の調査期間は既報¹⁾のとおりである。

2.2.3 調査内容

サンプラー (Thermo Scientific社製、Model 2025D) を2台用いて、石英フィルター及びPTFEフィルターで同時にPM2.5を捕集し、成分等を調査した。ただし、秋季・冬季については、Thermo Scientific社製、Model 2025iを用いてPTFEフィルターによる捕集を行った。

調査項目は、PM2.5の質量濃度 (以下、「PM2.5濃度 (質量)」という。)、各イオン成分濃度、金属成分濃度及び炭素成分濃度とした。また、隣接する真岡市役所常時監視測定局から得たPM2.5濃度 (常監) と、各成分等との関連についても検討した。

PM2.5濃度 (質量) の測定にあたっては、PTFEフィルターにより捕集した試料を恒温恒湿チャンバー (東京ダイレック社製、PWS-PM2.5) 内で、温度 $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $35 \pm 5\%$ の条件で秤量した。

成分分析は、大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分分析マニュアル (以下、「マニュアル」という。)²⁾ に準拠した。水溶性イオン成分については、石英フィルターで採取したPM2.5試料を用い、ナトリウムイオン (Na^+)、アンモニウムイオン (NH_4^+)、カリウムイオン (K^+)、マグネシウムイオン (Mg^{2+})、カルシウムイオン (Ca^{2+})、塩化物イオン (Cl^-)、硝酸イオン (NO_3^-) 及び硫酸イオン (SO_4^{2-}) の8成分をイオンクロマトグラフ法 (Thermo Fisher SCIENTIFIC社製、ICS-2100) により測定した。炭素成分についても、石英フィルターで採取した試料を用い、元素状炭素成分 (以下、「EC」という。) 及び有機炭素成分 (以下、「OC」という。) をIMPROVEプロトコル法 (Sunset Laboratory社製、CAA-202M-D) で測定した。水溶性有機炭素成分 (以下、「WSOC」という。) については、燃焼酸化-赤外線式TOC法 (Analytik Jena社製、multi N/C3100) で測定した。金属成分については、PTFEフィルターで採取した試料を用い、ナトリウム (Na)、アルミニウム (Al)、カリウム (K)、カルシウム (Ca)、スカンジウム (Sc)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、ヒ素 (As)、セレン (Se)、ルビジウム (Rb)、モリブデン (Mo)、アンチモン (Sb)、セシウム (Cs)、バリウム (Ba)、ランタン (La)、セリウム (Ce)、サマリウム (Sm)、ハフニウム (Hf)、タングステン (W)、タンタル (Ta)、トリウム (Th) 及び鉛 (Pb) の29元素を、ICP/MS法 (Agilent社製7500ce) で分析した。

なお、四季調査及び高濃度日に関する調査において、解析に使用したPM2.5濃度 (常監) の日平均値は、サン

プリング時間に合わせ、午前11時から翌日午前10時までの各1時間値の平均値とした。

2.3 発生源寄与推定解析

2.3.1 調査地点及び期間

解析には、真岡市における平成27年度春季から28年度夏季までの四季調査結果を使用した。

2.3.2 調査内容

発生源寄与率の推定方法は、四季調査における各成分濃度等の期間平均値を季節毎に算出し、ケミカルマスバランス法 (CMB法) を用いて有効分散最小二乗法により計算した。ソフトウェアは、花石竜治氏が公開している『CMB8J』^{3) 4)} を使用した。

採取したPM2.5の各成分濃度とPM2.5濃度 (質量) とが、地域を代表するものとして整合しているかを検討するため、マスクロージャーモデル (EPAモデル)⁵⁾ を用いてスクリーニングを行った。PM2.5濃度 (質量) と、以下に示す質量濃度の推定値 (M) が大きく異なる (>30%) 場合は、そのデータを除外して発生源寄与解析を行った。

$$M = 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.6[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}]$$

$$[\text{SOIL}] = 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$$

解析に使用した発生源プロフィールを表2に示す。発生源は、土壌・道路粉じん、海塩粒子、鉄鋼業由来、重油燃焼、廃棄物焼却、自動車排出ガス、ブレーキ粉じん及び植物燃焼由来の合わせて8種類に分類した。この発生源プロフィールは、東京都微小粒子状物質検討会報告書⁶⁾ のデータから引用したものである。ただし、東京都のプロファイルから臭素 (Br) を除き、濃度の単位をmg/kgに変換する等、一部改変を施した上で使用した。

なお、今回の発生源寄与解析では、Na、K及びCaは水溶性イオン成分の分析結果によるものを用いた。また、主に二次生成粒子を構成する SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 Cl^- 及びOCについては、一次粒子の寄与と二次生成粒子の寄与を分けて解析するため、各アンモニウム塩の分子量に占める NH_4^+ と対イオンとの質量比を用いて解析した。詳細は3.3に示す。

2.4 高濃度日に関する調査

2.4.1 調査地点

真岡市 (真岡市役所屋上：石英フィルター) 及び県内のPM2.5常時監視局 (観測データ、テープろ紙)

2.4.2 調査期間

真岡市においては、平成27年4月から29年3月までの期間のうち、PM2.5濃度 (常監) の日平均値が $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった日を抽出して調査を実施した。

常時監視局においては、平成28年4月から29年3月までの期間のうち、1時間値が $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた時間とその前後数時間を抽出して、調査対象とした。

2.4.3 調査内容

高濃度事象ごとのPM2.5濃度の上昇傾向や、その時の水溶性イオン成分の特徴や関連を把握するために調査を実施した。

真岡市役所屋上において、サンプラーを常時稼働させ、石英フィルターにより採取したサンプルを用いて、水溶性イオン成分の濃度を測定した。また、各種大気汚染物質等の関連因子の濃度は、真岡市役所常時監視局のデータを用い、気象データのうち、気温及び雨量はアメダス

真岡観測所のデータを、湿度、気圧及び日射量は、地理的に最も近い宇都宮気象台のデータをそれぞれ用いた。

全ての常時監視局において、1時間値が70 µg/m³を超えた時間帯及びその前後のPM2.5が捕集されたテープ式ろ紙を用いて、水溶性イオン成分の濃度を測定したが、成分分析は平成28年9月までに採取した試料で実施した。また、各種大気汚染物質等の関連因子の濃度や、気象データを用い解析を行った。

表2 発生源プロファイル (単位:mg/kg)

	土壌		海塩		鉄鋼業		重油燃焼	
	濃度	変動	濃度	変動	濃度	変動	濃度	変動
Na	12500	± 2660	304000	± 15200	13600	± 2720	10000	± 5000
NH ₄	6050	± 968	0	± 0	0	± 0	0	± 0
K	12700	± 3390	11000	± 1100	13200	± 2640	850	± 850
Ca	55200	± 26400	11700	± 585	45100	± 9020	850	± 430
Cl	335	± 153	551000	± 27500	34100	± 6820	920	± 920
NO ₃	193	± 118	0	± 0	0	± 0	0	± 0
SO ₄	568	± 448	78000	± 16000	0	± 0	318000	± 160000
OC	68000	± 28300	0	± 0	0	± 0	0	± 0
EC	12800	± 4100	0	± 0	5000	± 5000	300000	± 125000
Al	61100	± 7660	0	± 0	9990	± 2000	2100	± 1100
Sc	13	± 4	0	± 0	1	± 0	0	± 0
V	108	± 35	0	± 0	125	± 25	6380	± 3190
Cr	279	± 155	0	± 0	3160	± 632	210	± 105
Mn	1060	± 386	0	± 0	22000	± 2200	120	± 40
Fe	53100	± 6420	0	± 0	157000	± 15700	4600	± 2300
Zn	1310	± 796	0	± 0	51500	± 10300	400	± 200
As	11	± 4	0	± 0	103	± 103	23	± 12
Se	1	± 1	0	± 0	51	± 51	48	± 48
Sb	13	± 7	0	± 0	90	± 90	7	± 4
La	31	± 11	0	± 0	10	± 10	40	± 40
	廃棄物燃焼		自動車排気ガス		ブレーキ粉塵		バイオマス燃焼	
Na	120000	± 12000	76	± 8	7600	± 2500	6550	± 1310
NH ₄	0	± 0	0	± 0	0	± 0	12700	± 2540
K	200000	± 20000	197	± 20	3500	± 700	63200	± 12600
Ca	11000	± 2200	1460	± 146	31800	± 6360	415	± 83
Cl	270000	± 27000	200	± 20	12500	± 2500	25900	± 5180
NO ₃	0	± 0	0	± 0	0	± 0	2030	± 406
SO ₄	0	± 0	21600	± 2160	4900	± 1520	16100	± 3220
OC	0	± 0	247000	± 24700	79800	± 30700	415000	± 82900
EC	50000	± 50000	494000	± 49400	153000	± 76000	97100	± 19400
Al	4200	± 840	1570	± 157	19400	± 3880	370	± 74
Sc	0	± 0	0	± 0	4	± 1	0	± 0
V	27	± 14	7	± 1	59	± 12	0	± 0
Cr	850	± 850	12	± 1	421	± 84	0	± 0
Mn	330	± 330	19	± 2	720	± 144	10	± 2
Fe	6100	± 6100	989	± 99	91200	± 18200	100	± 20
Zn	26000	± 13000	624	± 62	3260	± 652	100	± 20
As	150	± 150	4	± 0	22	± 4	0	± 0
Se	0	± 0	2	± 0	4	± 2	0	± 0
Sb	952	± 480	20	± 2	2130	± 426	0	± 0
La	8	± 8	0	± 0	7	± 1	0	± 0

3 結果及び考察

3.1 県内のPM2.5濃度

栃木県における過去5年間の環境基準達成状況を表3に、平成28年度の常時監視局14局における欠測日を除いた有効日数、PM2.5濃度(常監)の日平均値の年間98%値及び年平均値を表4に示す。

表3 平成24年度から28年度までの環境基準達成状況

	長期基準		短期基準	
	一般局	自排局	一般局	自排局
H24	6/7	1/1	5/7	0/1
H25	7/8	1/2	3/8	0/2
H26	7/7	2/2	6/7	2/2
H27	12/12	2/2	12/12	2/2
H28	12/12	2/2	12/12	2/2

(達成局数/全測定局数)

平成28年度は、長期基準並びに短期基準ともに全局で環境基準を達成した。一般局の年平均値は、小山市役所が13.7 µg/m³で最も高く、今市小学校が4.9 µg/m³で最も低かった。その他の一般局では、県南地域に位置している県安蘇庁舎及び真岡市役所では、それぞれ12.4 µg/m³及び12.5 µg/m³と高めの値であった。一方で、比較的北部に位置する黒磯保健センター、矢板市役所及び大田原総合文化会館では、それぞれ7.4 µg/m³、9.6 µg/m³及び9.7 µg/m³とやや低めであった。このように、前研究と同様、県南方面に近づくとともに年平均値が高くなる傾向がみられた。

平成28年度における日平均値の年間98%値は、小山市役所が34.0 µg/m³と最も高く、次いで真岡市役所、県安蘇庁舎と続いていた。最小値は今市小学校の18.6 µg/m³で、他の地点と比較して3.7~15.4 µg/m³ほど低かった。

表4 平成28年度の常時監視局の有効日数、PM2.5質量濃度年平均値及び日平均値の98%値

測定局名	一般局												自排局	
	県安蘇庁舎	県南那須庁舎	小山市役所	真岡市役所	今市小学校	矢板市役所	雀宮中学校	栃木市役所	鹿沼市役所	大田原総合文化会館	黒磯保健センター	益子町役場	足利市久保田公園	平出
市町	佐野市	那須烏山市	小山市	真岡市	日光市	矢板市	宇都宮市	栃木市	鹿沼市	大田原市	那須塩原市	益子町	足利市	宇都宮市
有効日数(日)	360	362	360	362	362	362	361	360	361	354	363	363	362	357
年平均値	12.4	9.2	13.7	12.5	4.9	9.6	11.1	10.0	8.6	9.7	7.4	9.9	12.3	12.7
日平均値の年間98%値	28.9	22.3	34.0	32.3	18.6	25.3	26.8	26.1	23.7	27.7	23.1	25.0	31.1	28.3

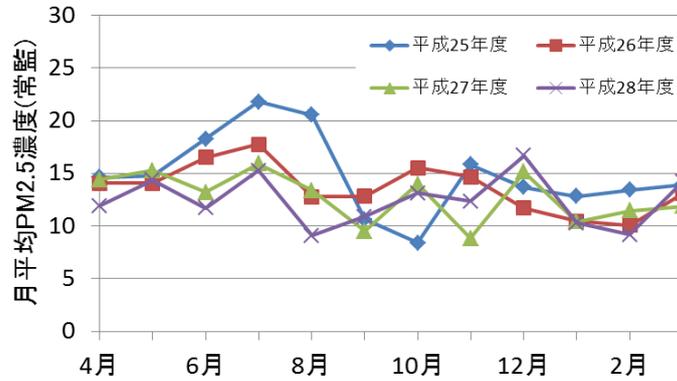


図2 真岡市役所におけるPM2.5濃度(常監)の経月変化

日平均値の年間98%値も年平均値と同様に、県南地域で高くなる傾向がみられた。

次に、平成28年度の一般局と自排局との濃度差を検討するため、地理的位置が比較的近い、県南地域の足利市久保田公園(自排局)と県安蘇庁舎(一般局)、県央地域の平出(自排局)と雀宮中学校(一般局)とのPM2.5濃度(常監)を、それぞれ比較した。年平均値では、足利市久保田公園と県安蘇庁舎との間には、ほとんど差がみられなかったが、平出と雀宮中学校とでは、自排局である平出の方がやや高めであった。一方、日平均値の年間98%値は、足利市久保田公園と県安蘇庁舎及び平出と雀宮中学校では、いずれも自排局の方がやや高めであった。

また、足利市久保田公園と県安蘇庁舎について、PM2.5濃度(常監)の日平均値間には有意差はなかった(p=0.38)。一方、平出と雀宮中学校とでは、自排局の平出が有意に高かった(p=2.6×10⁻⁴)。自排局のPM2.5濃度は、県南地域では道路沿道よりも他の要因の影響が大きく、県央地域では道路沿道の影響を受けていることが示唆された。

真岡市における、平成25年度から28年度までのPM2.5濃度(常監)の月平均値の経月変化を図2に示す。PM2.5濃度は、7月に高くなる傾向がみられ、平成25年度を除き10月にも上昇傾向が見られた。また、平成28年度は、4月から8月に平成25年度から27年度までに比べ低い値を示し、例年よりも高濃度日の発生が減少していた。

3.2 四季調査

3.2.1 質量濃度及び気象状況

平成27年度及び28年度の真岡市における、PM2.5濃度及び各種気象状況を表5に示す。

平成28年度のPM2.5濃度は、平成27年度同時期に比べ、春季及び夏季ともに減少していたが、特に夏季が著

しかった。また、調査期間中の気象状況に関しては、平成28年度は低気温・高湿度であり、日射量も減少していた。

3.2.2 成分組成の概要

平成27年度春季から28年度夏季までの各季節のPM2.5濃度(質量)と各種成分の濃度を図3に、また同期間の成分組成比を表6に示す。炭素成分濃度は、質量濃度との関係をより正確にするために、OC濃度に有機粒子への換算係数(1.6)⁷⁾を乗じたものとEC濃度との和とした。

平成28年度は、平成27年度に比べ、炭素成分及び水溶性イオン成分ともに濃度が減少した。また、平成27年度の同時期では、水溶性イオン成分の組成比が最も高かったが、平成28年度は炭素成分が最も高く、次いで水溶性イオン成分の順であった。

3.2.3 水溶性イオン成分

平成27年度春季から28年度夏季までのPM2.5中の水溶性イオン成分濃度の内訳及びPM2.5濃度(質量)を図4に示す。

水溶性イオン成分の組成比は30~51%であり、平成28年度は前年度同季よりも減少していた。各成分の濃度について見ると、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺が顕著に減少しており、平成28年度の春季・夏季では、光化学反応による二次生成粒子の寄与が小さかったものと考えられた。

また季節ごとに比較すると、NO₃⁻の占める割合が、冬季>秋季>春季>夏季となっており、気温上昇による硝酸アンモニウム(NH₄NO₃)のガス解離平衡⁸⁾の影響が示唆され、夏期に硫酸アンモニウム((NH₄)₂SO₄)が多く、冬季にNH₄NO₃が多くなると考えられた。また、この平衡によって生じた硝酸(HNO₃)の影響によってクロリンロス⁹⁾が

生じるため、その影響が少ない冬季でのみ、Cl⁻の濃度が上昇したと考えられた。

3.2.4 炭素成分

平成27年度春季から28年度夏季までのPM2.5中の炭素成分濃度及びPM2.5濃度(質量)を図5に示す。なお、OCはWSOCと非水溶性有機炭素(以下、「WIOC」という)の和であるため、WSOCとWIOCに分けて表示した。また、OC濃度の測定値がWSOCよりも低かった場合は、WSOC濃度はOCの濃度とし、WIOC濃度は0とした。

秋季は他の季節に比べ、炭素成分の占める割合が高かった。これは、他季に比べ、二次生成粒子の影響が小さく、水溶性イオン成分の寄与が小さかったためと考えられる。また、各季節ごとの成分について比較すると、二次生成によって形成されるWSOCの割合が、平成27年度の春季及び夏季で高く、秋季及び冬季ではその割合が減少した。これは、日射量と気温の低下により、光化学反応による二次生成の進行が抑えられたこと、また夏季ではWIOCの一部が気温が高いために、ガス化したこと等が原因と考えられた。平成28年度の夏季ではWIOC > WSOCとなり、平成27年度とは異なり光化学反応が進みにくい条件下であったと考えられた。これは水溶性イオン成分、すなわちSO₄²⁻とNO₃⁻の濃度が低かったことから同様の傾向が示唆されたが、原因については今後検討の余地がある。

3.2.5 金属成分

平成27年度春季から28年度夏季までの金属成分の濃度から、各種指標を算出した。そのうち石油燃焼の指標値であるV/Mn、大陸からの越境輸送の指標値であるPb/ZnとAs/Vについて、表7に示す。

Vは、石油燃焼起源の指標として知られており、鉄鋼業や土壌等の発生源に普遍的に含まれるMnとの濃度比(V/Mn)は、発生源の推定に有用と考えられている¹⁰⁾。地殻中のV/Mnは0.16¹¹⁾であり、大気中の微小粒子では、0.21~0.28¹⁰⁾とされている。秋及び冬季は、大気中の微小粒子の一般的な値であったが、春及び夏季には高い値を示したことから、石油燃焼の寄与が示唆された。

Pb/Znは、すべての季節で0.16~0.32であり、北京で観測されたPb/Zn=0.56¹⁰⁾に比べ、小さい値であった。したがって、大陸からの移流による影響は小さいものと考えられた。

また、Asは、石炭燃焼の指標値でもあることから、石油燃焼に対する石炭燃焼の比(As/V)が、石炭燃焼の指標として用いられる。四季の変化を見ると、冬季で増加し、夏季で減少する傾向が見られた。これは、季節風により冬季では北西風が、夏季では南東風が卓越し、移流による影響に差が生じるためと考えられた。しかし、北京のAs/Vは8.5¹²⁾であり、Pb/Znによる考察と同様に、越境による汚染の影響は低いと考えられた。

表5 四季調査期間におけるPM2.5濃度(常監)と気象概況

	H27年度				H28年度	
	春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季
PM2.5濃度(常監) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	16.7 ± 6.9	23.9 ± 9.8	13.9 ± 7.4	12.2 ± 6.4	11.0 ± 6.7	10.0 ± 8.6
平均気温 ($^{\circ}\text{C}$)	19.0 ± 1.8	28.2 ± 1.3	13.9 ± 2.7	1.7 ± 1.9	17.7 ± 4.0	24.3 ± 3.3
平均相対湿度 (%)	58.8 ± 15.9	71.7 ± 7.7	65.7 ± 12.4	58.9 ± 10.1	63.9 ± 21.0	77.0 ± 13.3
合計降水量 (mm)	75.0	23.5	22.5	2.0	69.0	23.5
平均日射量 (MJ/m^2)	20.8 ± 5.5	21.1 ± 4.0	11.4 ± 4.0	12.1 ± 2.1	19.1 ± 7.7	14.6 ± 6.4

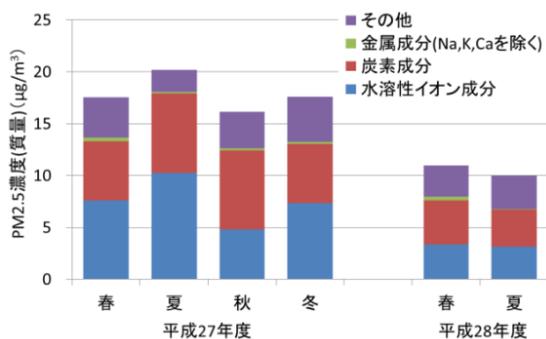


図3 平成27年度春季から28年度夏季までの季節ごとの各種成分濃度

表6 平成27年度春季から28年度夏季までの各季節におけるPM2.5中の成分組成比

	H27				H28	
	春	夏	秋	冬	春	夏
水溶性イオン成分	43.3	50.8	29.8	41.9	30.5	31.4
炭素成分	32.4	37.9	47.2	32.4	39.1	35.7
金属成分	2.1	0.8	1.3	1.1	3.0	0.8
その他	22.2	10.4	21.7	24.6	27.5	32.1
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

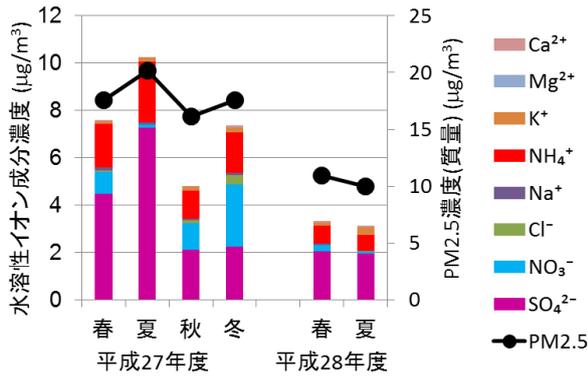


図4 平成27年度春季から28年度夏季までの季節ごとの水溶性イオン成分濃度

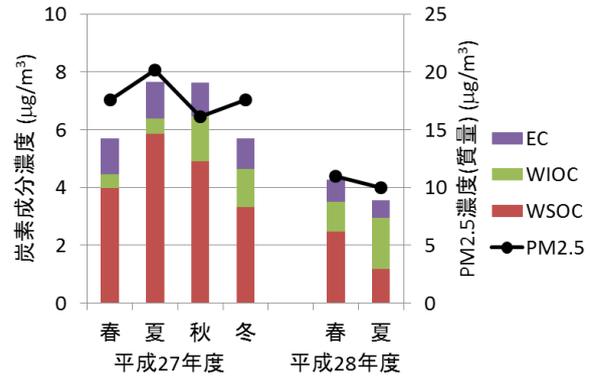


図5 平成27年度春季から28年度夏季までの季節ごとの炭素成分濃度

表7 平成27年度春季から28年度夏季までの季節ごとの金属成分指標値

	H27				H28	
	春	夏	秋	冬	春	夏
V/Mn	0.51	1.26	0.20	0.10	0.39	0.93
Pb/Zn	0.22	0.19	0.19	0.16	0.32	0.22
As/V	0.39	0.19	0.81	1.35	0.58	0.47

3.3 発生源寄与推定解析

平成27年度春季から28年度夏季までの真岡市における、発生源寄与推定解析の結果を図6に示す。

解析は、表2のプロファイルに加え、二次生成粒子である $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 及び塩化アンモニウム (NH_4Cl) を、それぞれに含まれる NH_4^+ イオンと対イオンの分子量比に基づいて、表8のとおりプロファイルに追加設定し行った。また、OCの値については、有機粒子への換算のため、測定値に1.6を乗じた値を用いた。このようにして、一次生成に寄与する発生源の他、二次生成成分の寄与を考

慮した発生源寄与解析を行った。

真岡市では、いずれの季節も二次生成粒子の寄与が最も大きく、その値は51～76%であった。次いで、自動車排出ガスの寄与が、9.6～12%と大きかった。春季には、土壌の寄与が増加しており、風などによる土壌の巻き上げ等の影響が示唆された。また、夏季には $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、冬季には NH_4NO_3 の寄与が増大しており、これらの物質は前研究¹⁾で得た総論と同様に、各季節を代表する成分であった。

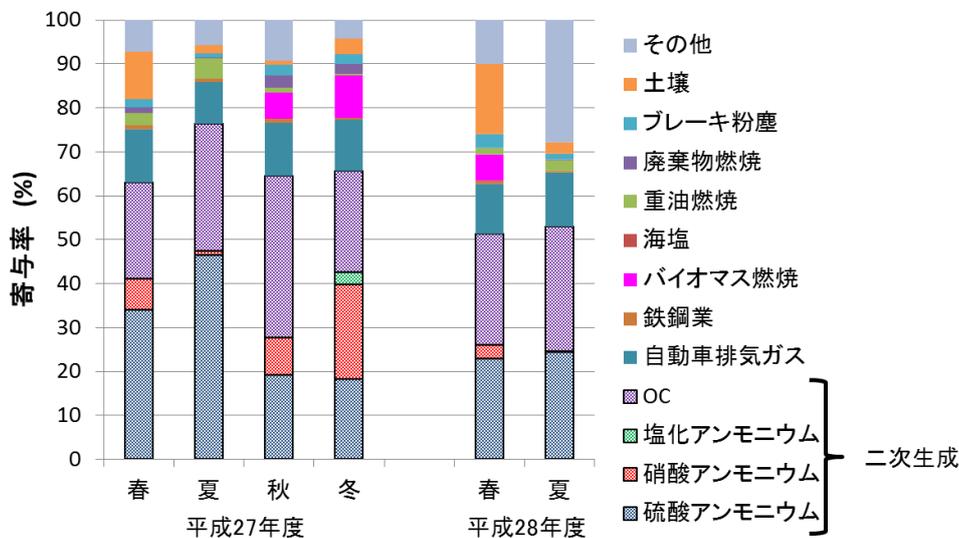


図6 平成27年度春季から28年度夏季までの季節ごとの発生源寄与推定解析(真岡市)

表8 二次生成粒子の発生源プロフィール

	硫酸アンモニウム		硝酸アンモニウム		塩化アンモニウム		OC	
	濃度	発生源	濃度	発生源	濃度	発生源	濃度	発生源
NH ₄	273019 ±	27302	225358 ±	22536	336925 ±	33693	0 ±	0
Cl	0 ±	0	0 ±	0	663074 ±	66307	0 ±	0
NO ₃	0 ±	0	774641 ±	77464	0 ±	0	0 ±	0
SO ₄	726980 ±	72698	0 ±	0	0 ±	0	0 ±	0
OC	0 ±	0	0 ±	0	0 ±	0	1000000 ±	100000

(単位 : mg/kg)

3.4 高濃度日に関する調査

3.4.1 日平均値 25 µg/m³以上の日に関する調査(平成27年4月から29年3月まで)

3.4.1.1 日平均値 25 µg/m³以上の日数の変化

平成28年度に、真岡市で日平均値が25 µg/m³以上となった日数は13日間あり、平成27年度の26日間に比べ半減した。なお、これまでで最も日数の多かったのは、平成25年度の52日間¹⁾で、濃度が上昇する頻度が4分の1に低減した。

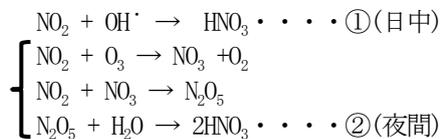
全国的な経年変化をみても、高濃度化する頻度は減少傾向にあるが¹³⁾、高濃度化は依然として発生している。そこで、いくつかの高濃度事象を取り上げ、詳細に解析した。

3.4.1.2 平成27年度冬季の高濃度事象①(平成27年12月9日から11日)

平成27年12月9日から11日までのPM2.5濃度(常監)の1時間値の経時変化を図7に、特に濃度が高かった12月10日の真岡市における水溶性イオン成分分析結果を図8に示す。平成27年12月10日7時頃から、PM2.5濃度が上昇を開始し、11日0時頃に雨が降り始めたことで、高濃度事象が収束したものと考えられた。またNO₃⁻とNH₄⁺の濃度が顕著に高いことが分かり、NH₄NO₃を主成分とした、二次生成の寄与が大きいことが示唆された。

二次生成の原因物質と考えられるNO_xと水(相対湿度)の経時変化は図9a及び図9bのとおりであり、これらの物質がNO₃⁻生成に関与していることを支持していた。

ここで、大気中における硝酸の二次生成反応は、次式①及び②で表される¹⁴⁾。



10日は、午前9時から12時までの間の日照時間が3時間近くと、よく晴れていた。また、PM2.5は8時から12時にかけて濃度が上昇し、60 µg/m³を超えた。この午前中の濃度上昇は、光化学反応が主な要因で、それにより生成したOH[・]とNO₂に由来するNO₃⁻によるものであり、すなわち、上式①の機構によるものと考えられる。

一方で、正午以降は日照がなく、曇りがちな天候となった。PM2.5は、正午から16時まで横ばいの傾向を示していたが、16時からのNO_xの濃度上昇に付随して、16

時から22時まで上昇し、90µg/m³を超えた。この時、宇都宮気象台で観測された相対湿度も上昇していた。そのため、夕方からのPM2.5濃度上昇は、光エネルギーの少ない環境下において、NO_x濃度と相対湿度が上昇したため、それ以前の時間帯に生成していたオゾン(O₃)やNO₃等との反応によりNO₃が生成したものの、すなわち、上式②の機構によるものと考えられる。

12月10日20時の関東地域の風向と風速を、矢印の向きと大きさで地図上に示したものを図10aに、12月10日21時のつくば市館野における高度別気温を図10bに示す。図10aから、栃木県南部と埼玉県北部を境に、風の収束域が形成されており、PM2.5及びHNO₃ガスやアンモニア(NH₃)などの拡散が妨げられ、原因物質が高濃度化しやすい状況であると考えられた。また、図10bから接地逆転層の形成が観測され、低層気塊の上昇が抑制される環境にあったことから、NH₄NO₃の二次生成が促進されたため、PM2.5が高濃度化したものと考えられた。

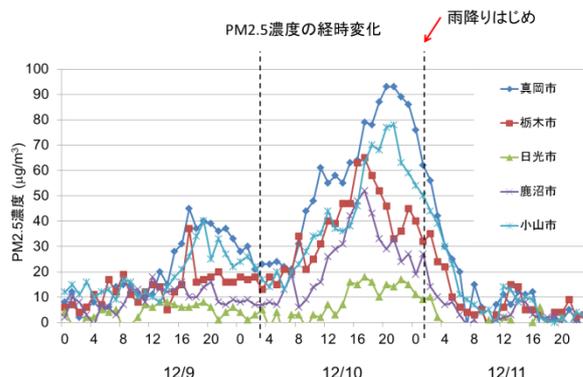


図7 高濃度事象①のPM2.5濃度(常監)の経時変化

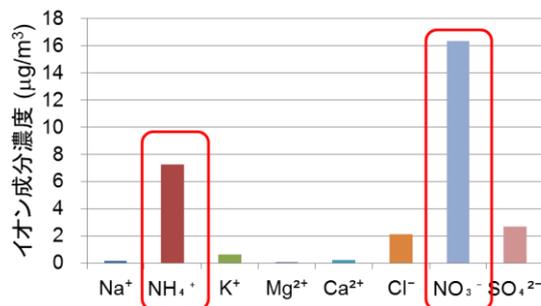


図8 高濃度事象①の水溶性イオン成分濃度

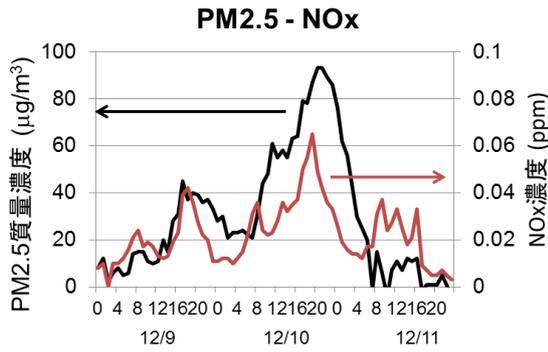


図 9a PM2.5 濃度(常監)と NOx 濃度の経時変化

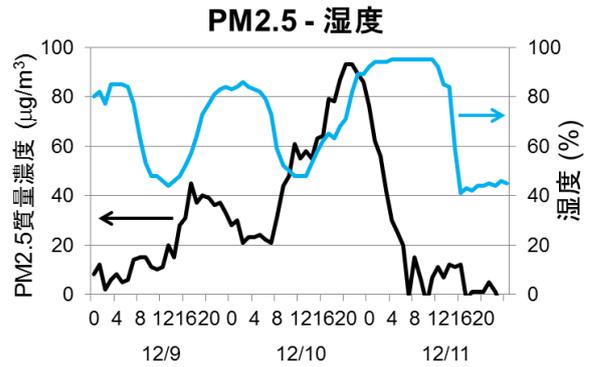


図 9b PM2.5 濃度(常監)と湿度の経時変化



図 10a 平成 27 年 12 月 10 日 20 時における風向・風速図[※]

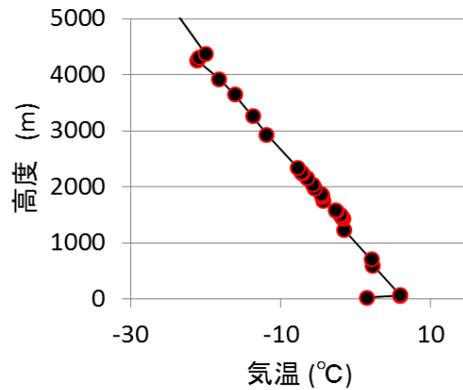


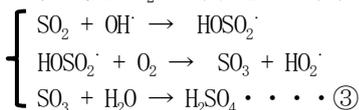
図 10b 平成 27 年 12 月 10 日 21 時の
つくば市館野における高度別気温

3.4.1.3 平成 28 年度夏季の高濃度事象②(平成 28 年 7 月 1 日から 7 月 3 日)

平成 28 年 7 月 1 日から 3 日までの PM2.5 濃度(常監)の 1 時間値の経時変化を図 11 に、特に濃度が高かった 7 月 2 日の真岡市における水溶性イオン成分分析結果を図 12 に示す。

PM2.5 濃度(常監)は、7 月 1 日の夕方頃から徐々に増加を示し、2 日 8 時頃から顕著に高濃度化した。成分としては 1 日から 3 日の全てで、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ の濃度が高く、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を主成分とした二次生成の寄与が大きいことが示唆された。

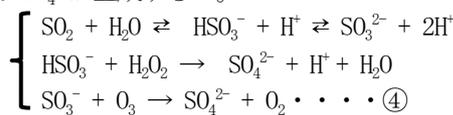
通常、大気中において、硫酸(H_2SO_4)の二次生成反応は二酸化硫黄(SO_2)を原料として、次式③で表される¹⁴⁾。



ここで、 SO_2 と O_x の濃度と日射量の積($\text{SO}_2 \cdot \text{O}_x \cdot$ 日射量)と PM2.5 濃度の経時変化を図 13 に示す。図 13 から、7 月 2 日及び 3 日は、 $\text{SO}_2 \cdot \text{O}_x \cdot$ 日射量の変化と PM2.5 濃度(常監)の変化とが対応していることがわかった。一方で、7 月 1 日は、 $\text{SO}_2 \cdot \text{O}_x \cdot$ 日射量が低かったが、上昇が見られた 16 時以降で PM2.5 濃度に緩やかな増加が見られた。

O_x 濃度は O_3 濃度と、日射量はオゾンの再生成とヒドロキシルラジカル($\text{OH} \cdot$)の生成に関与しており、 $\text{SO}_2 \cdot \text{O}_x \cdot$ 日射量は、日中の大気中での硫酸の生成を示唆していると考えられ、硫酸塩濃度が増加したことで PM2.5 濃度が上昇したと考えられた。そのため、日中の大気中では図 14 に示す反応スキームに従い、硫酸が生成していると考えられた。

7 月 1 日の 23 時頃から 2 日 9 時頃にかけて、関東地方で湿度が非常に高くなっていたことから、 SO_2 が水に溶解込み、液相若しくは不均一反応が進行したことで、 SO_4^{2-} が生成した可能性も考えられる。液相では、次式④により SO_4^{2-} が生成する¹⁴⁾。



この機構では、 SO_2 から生成した亜硫酸イオン(SO_3^{2-})が、日中に光化学反応によって生じた O_3 、 H_2O_2 と反応することで SO_4^{2-} が生成することが示されており、湿度の上昇に伴い、液相反応が進行しやすい条件となったことから、PM2.5 濃度の増加が見られたものと考えられた。

以上から、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の二次生成条件については、「 SO_2 濃度」、「 O_x 濃度」及び「日射量」が高い値である必要があると考えられた。

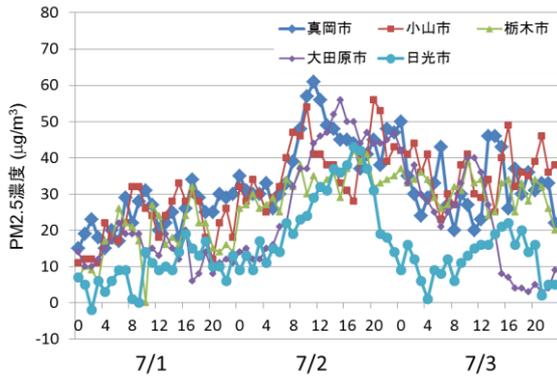


図 11 高濃度事象②のPM2.5濃度(常監)の経時変化

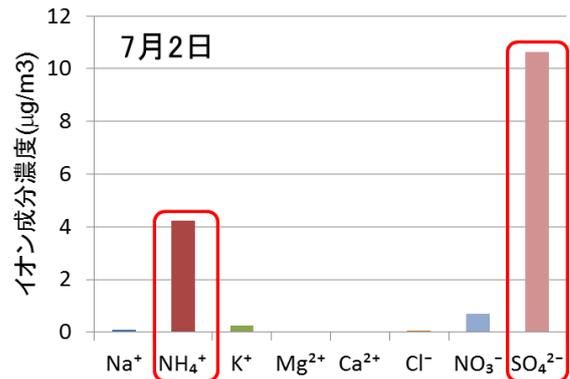


図 12 高濃度事象②の水溶性イオン成分濃度

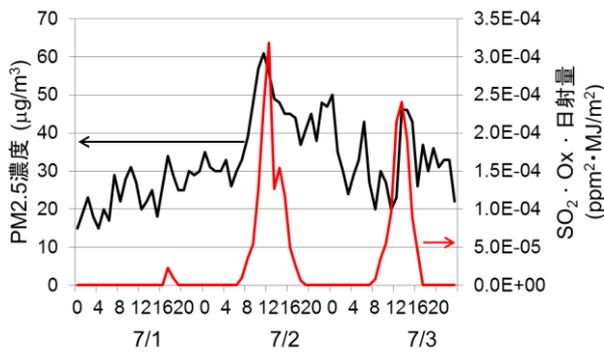


図 13 PM2.5濃度(常監)とSO₂·Ox·日射量の経時変化

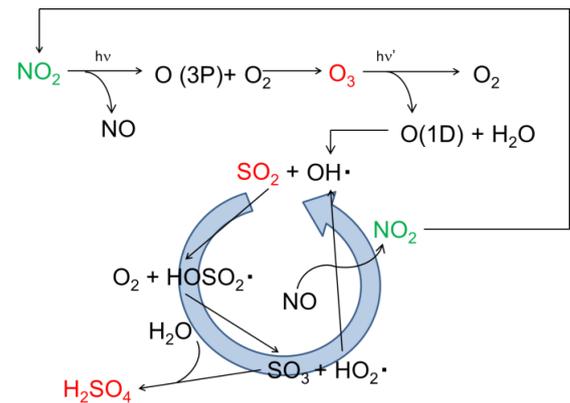


図 14 硫酸の二次生成に係る反応スキーム

3.4.2 1時間値が70 μg/m³を超えた日に関する調査(平成28年4月から29年3月まで)

3.4.2.1 概況

平成28年4月から29年3月までの期間中で、PM2.5濃度(常監)の1時間値が70 μg/m³を超えたのは、17日間であり、複数地点で同日に70 μg/m³を超過したのは、平成28年10月15日、平成29年1月29日及び平成29年2月5日の3日のみであった。このうち、県内5地点で広域的に高濃度化した、1月29日及び2月5日について考察した。

3.4.2.2 平成29年1月29日の高濃度事象③

平成29年1月29日のPM2.5濃度(常監)の経時変化を図15に示す。

12時前後に濃度上昇した地点と、夕方17時以降に上昇した地点が見られた。当日は、9時から12時までの間で小山市及び下野市において、また明確な時間は不明であるが大田原市でも、野焼きが行われていた。12時前後にPM2.5濃度が上昇した地点は、それらの近辺にある測定局であることから、野焼きによる一次生成粒子の影響を反映したものと考えられた。

また、1月29日の午前中は南風が吹いており、各地点から発生したPM2.5が、北部へ運ばれる過程で集積し、

大田原市で最も高い値を示したものと考えられた。夕方からの濃度上昇は、野焼きによって生じたNOxが、日射量の減少に伴い、光分解の影響が減ることでNO₃⁻の生成が促進され、粒子化したことによる二次生成の結果と考えられた。今後、成分分析結果を加え、より詳細な解析が必要と考えられる。

3.4.2.3 平成29年2月5日の高濃度事象④

平成29年2月5日のPM2.5濃度(常監)の経時変化を図16に示す。

12時頃の小山市での急激なPM2.5濃度上昇を皮切りに、多くの地点で徐々に濃度が増加し、23時前後を境に減少に転じた。県南地域ほど濃度上昇開始時間が早く、県北地域ほど濃度減少の開始時間が早いことから、南風によって運ばれてきた原因物質等が、二次生成反応によって粒子化し濃度が増加していったものが、北風へと転じたことで粒子が流出し、収束したものと考えられた。

また、高濃度事象③と類似した経時変化を示していることから、いずれかの地域で野焼きが行われたのち、二次生成成分が上昇したことによる影響が示唆された。今後、成分分析結果を加え、より詳細な解析が必要である。

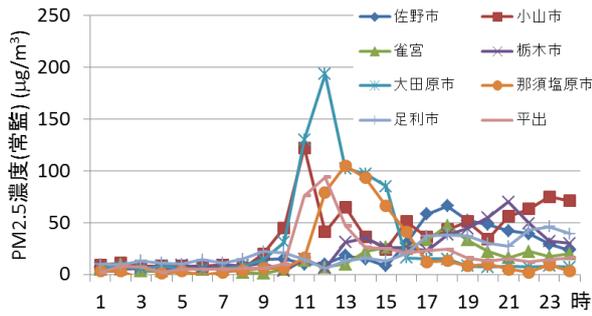


図15 高濃度事象③のPM2.5濃度(常監)の経時変化

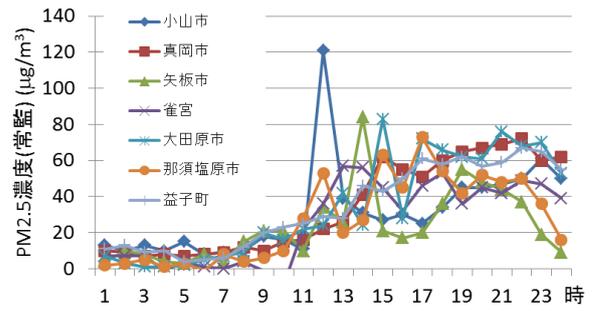


図16 高濃度事象④のPM2.5濃度(常監)の経時変化

4 まとめ

平成28年度は、すべての測定局で環境基準を達成していた。PM2.5濃度(常監)は、小山市役所で最も高く、今市小学校で最も低かった。県南地域ほど高い傾向が見られ、県央部では、PM2.5濃度の日平均値は、一般局よりも自排局の方が有意に高かった。

夏季では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が、冬季では NH_4NO_3 が主成分となる傾向が見られた。また、夏季では、 NH_4NO_3 のガス平衡によりクロリンロスが生じ、Cl⁻が検出されにくいことが考えられた。金属成分の解析からは、大陸性気塊の移流の影響は小さいことが考えられた。発生源寄与解析からは、二次生成粒子の寄与が最も大きく、次いで自動車排出ガスの寄与が大きかった。加えて、春季では、土壌の寄与が他の季節に比べ大きかった。

高濃度化の要因として、冬季では、 NH_4NO_3 の高濃度化条件について検討し、「NO_x」及び「湿度」の値が高いことと、風の収束域の形成や逆転層の形成による大気相対的安定性が重要であることが示唆された。夏季では、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の高濃度化条件について検討し、「SO₂」、「O_x」及び「日射量」の値が高いことが重要であることが示唆された。

今後、過去の高濃度事象について検討し、パターン分けすることで、高濃度化要因について、さらなる解析を進める予定である。

5 参考文献

- 1) 栃木県保健環境センター年報, 21, 50-61, 2016.
- 2) 環境省水・大気環境局大気環境課, 大気中微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定マニュアル, 平成24年4月
- 3) とある化学者のウェブサイト
<http://rhanaishi.world.coocan.jp/index.html>
- 4) 平山ら, 川崎市における微小粒子状物質 (PM2.5) の成分組成 (2013年度), 川崎市環境総合研究所年報 (2014)

- 5) 環境省, 微小粒子状物質曝露影響調査報告書 (2007)
- 6) 東京都微小粒子状物質検討会 レセプターワーキング報告書, PM2.5の発生源寄与の推定に関するワーキンググループ (2011)
- 7) Turpin & Ho-Jin Lim: Species Contributions to PM2.5 Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610 (2001)
- 8) 田中茂, 駒崎雄一, 山形勝弘, 橋本芳一 (1987) 大気中塩化アンモニウムおよび硝酸アンモニウムの挙動とその解離平衡, *日本化学会誌*, 2338-2343.
- 9) 田中茂, 小田切幸成, 加藤利明, 橋本芳一 (1982) 海洋大気中での汚染物質による海塩粒子からの塩素の脱離, *日本化学会誌*, 1946-1952.
- 10) 日置ら, 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度による長距離輸送と地域汚染特性の解析, *大気環境学会誌*, 44, 91-101, 2009
- 11) McLennan, S. M. : Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* (2001)
- 12) 梶田ら, 愛知県環境調査センター所報, 43, 1-7, 2015.
- 13) 平成27年度 大気汚染の状況_資料編, 環境省, 2017.
- 14) 原宏, 酸性雨とは? : 定義とその生成機構, *日本気象学会春季大会シンポジウム* (1994)

※) 出典: デジタル台風