

## 平成29年度PM2.5大気環境調査結果

大気環境部

飯島 史周 大塚 香穂里<sup>1</sup> 石原島 栄二

(<sup>1</sup> 現下水道管理事務所)

### 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。環境基準は、環境基本法第16条において、「人の健康を保護し、及び生活環境を保全する上で維持されることが望ましい基準」と定義されているが、PM2.5については、「年平均値が15µg/m<sup>3</sup>以下であり、かつ、日平均値(年間98%値)が35µg/m<sup>3</sup>以下」と平成21年9月に規定された。

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(うち2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、平成25年度からサンプラーを併設して、試料を採取し、成分分析を実施している。

本報告は、平成29年度に実施した微小粒子状物質(PM2.5)大気環境調査の結果、及び平成25年度からの経年変化についてまとめたものである。

### 2 調査方法及び内容

#### 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、自排局は平出と足利市久保田公園の2局である。



図1 栃木県内のPM2.5常時監視測定局

##### 2.1.2 調査期間

平成29年4月1日から平成30年3月31日まで

#### 2.1.3 調査内容

まず、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。それにより、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確認した。なお、これらの解析に使用したデータは、ホームページ「大気環境情報システム」の大気汚染常時監視測定結果を用いた。

#### 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29年5月10日から24日まで、夏季は7月20日から8月3日まで、秋季は10月19日から11月2日まで、冬季は平成29年1月18日から2月1日までとした。なお、本稿では、平成28年度春季から平成29年度冬季までの解析を行った。なお、平成28年度の調査期間は既報<sup>1)</sup>のとおりである。

##### 2.2.3 調査方法

2台のサンプラー(Thermo Scientific社製、Model 2025Dまたは2025i)を用いて、PTFEろ紙及び石英ろ紙で同時にPM2.5を捕集し、成分等を調査した。

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、直近に隣接する真岡市役所常時監視測定局における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ろ紙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±1.5°C、相対湿度35±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。)<sup>2)</sup>に準拠して行った。水溶性イオン成分については、石英ろ紙で採取したPM2.5試料を用い、ナトリウムイオン(Na<sup>+</sup>)、アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、カリウムイオン(K<sup>+</sup>)、マグネシウムイオン(Mg<sup>2+</sup>)、カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)及び硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)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、石英ろ紙で採取した試料を用い、元素炭素成分(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又はDRI 2001)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(Aanalytik Jena社製、multi N/C3100)で測定した。金属成分については、PTFEろ紙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28年度春季から平成29年度冬季までの四季調査結果を使用した。

#### 2.3.2 調査方法

解析は、既報<sup>3)</sup>に準じて行った。

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ごとに算出し、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』<sup>4) 5)</sup>を使用した。

採取したPM2.5中の各成分濃度と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ことを目的として、マスクロージャーモデル(EPAモデル)<sup>6)</sup>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、PM2.5濃度(常監)を使用して発生源寄与と解析を行った。また、花火大会があった日は、特定イオンが著しく上昇することから、解析から除外した。

$$M = 1.586[SO_4^{2-}] + 1.372[NO_3^-] + 1.605[nss-Cl^-] + 2.5[Na^+] + 1.634[OC] + [EC] + [SOIL]$$

$$[nss-Cl^-] = [Cl^-] - 18.98[Na]/10.56$$

なお、[nss-Cl<sup>-</sup>]が負となった場合は、0とした。

$$[SOIL] = 9.19[Al] + 1.40[Ca] + 1.38[Fe] + 1.67[Ti]$$

解析に使用した発生源プロファイルを表1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。この発生源プロファイルは、東京都微小粒子状物質検討会報告書<sup>8)</sup>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、今回の発生源寄与と解析では、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<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>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とに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<sub>4</sub><sup>+</sup>と対イオンとの質量比を用いて解析した。詳細は3.3に記載する。

表1 発生源プロファイル

	(単位: mg/kg)								
	土壌	海塩	鉄鋼業	重油燃焼	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	12500 ± 2660	304000 ± 15200	13600 ± 2720	10000 ± 5000	120000 ± 12000	76 ± 8	7600 ± 2500	6550 ± 1310	1310
NH4	6050 ± 968	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	12700 ± 2540	
K	12700 ± 3390	11000 ± 1100	13200 ± 2640	850 ± 850	200000 ± 20000	197 ± 20	3500 ± 700	63200 ± 12600	
Ca	55200 ± 26400	11700 ± 585	45100 ± 9020	850 ± 430	11000 ± 2200	1460 ± 146	31800 ± 6360	415 ± 83	
Cl	335 ± 153	551000 ± 27500	34100 ± 6820	920 ± 920	270000 ± 27000	200 ± 20	12500 ± 2500	25900 ± 5180	
NO3	193 ± 118	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	2030 ± 406	
SO4	568 ± 449	78000 ± 16000	0 ± 0	318000 ± 160000	0 ± 0	21600 ± 2160	4900 ± 1520	16100 ± 3220	
OC	69000 ± 28300	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	247000 ± 24700	79800 ± 30700	415000 ± 82900	
EC	12800 ± 4100	0 ± 0	5000 ± 5000	300000 ± 125000	50000 ± 50000	494000 ± 49400	153000 ± 76000	97100 ± 19400	
Al	61100 ± 7660	0 ± 0	9990 ± 2000	2100 ± 1100	4200 ± 840	1570 ± 157	19400 ± 3880	370 ± 74	
Sc	13 ± 4	0 ± 0	1 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	4 ± 1	0 ± 0	
V	108 ± 35	0 ± 0	125 ± 25	6380 ± 3190	27 ± 14	7 ± 1	59 ± 12	0 ± 0	
Cr	279 ± 155	0 ± 0	3160 ± 632	210 ± 105	850 ± 850	12 ± 1	421 ± 84	0 ± 0	
Mn	1060 ± 386	0 ± 0	22000 ± 2200	120 ± 40	330 ± 330	19 ± 2	720 ± 144	10 ± 2	
Fe	53100 ± 6420	0 ± 0	157000 ± 15700	4600 ± 2300	6100 ± 6100	989 ± 99	91200 ± 18200	100 ± 20	
Zn	1310 ± 796	0 ± 0	51500 ± 10300	400 ± 200	26000 ± 13000	624 ± 62	3260 ± 652	100 ± 20	
As	11 ± 4	0 ± 0	103 ± 103	23 ± 12	150 ± 150	4 ± 0	22 ± 4	0 ± 0	
Se	1 ± 1	0 ± 0	51 ± 51	48 ± 48	0 ± 0	2 ± 0	4 ± 2	0 ± 0	
Sb	13 ± 7	0 ± 0	90 ± 90	7 ± 4	952 ± 480	20 ± 2	2130 ± 426	0 ± 0	
La	31 ± 11	0 ± 0	10 ± 10	40 ± 40	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6年間の環境基準達成状況を表2に、平成29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)の年平均値及び日平均値の年間98%値を表3に示す。

平成29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、小山市役所が最も高く12.9 µg/m<sup>3</sup>で、今市小学校が最も低く5.4 µg/m<sup>3</sup>であった。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、県央南部の雀宮中学校で、それぞれ12.6 µg/m<sup>3</sup>、11.1 µg/m<sup>3</sup>及び11.0 µg/m<sup>3</sup>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、矢板市役所及び県南那須庁舎では、それぞれ7.0 µg/m<sup>3</sup>、8.5 µg/m<sup>3</sup>及び8.3 µg/m<sup>3</sup>とやや低めであった。このように、北部よりも、県南地域の方が年平均値が高くなる傾向がみられ、前研究<sup>1)</sup>と同様の結果であった。

平成29年度における日平均値の年間98%値は、県安蘇庁舎が28.8 µg/m<sup>3</sup>と最も高く、次いで小山市役所、益子町役場、真岡市役所と続いていた。最小値は今市小学校の18.7 µg/m<sup>3</sup>であり、他の地点よりも1.1~10.1 µg/m<sup>3</sup>ほど低かった。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29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測定局である県南地

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)におけるPM2.5濃度(常監)を、それぞれ比較した。年平均値では、足利市久保田公園よりも、一般局である県安蘇庁舎の方がやや高めであったが、平出と雀宮中学校とは、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、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、平出と雀宮中学校のそれぞれについて、PM2.5濃度(常監)の日平均値間に有意差が認められた(p=0.026, 0.0019)。自排局の方が自動車排ガスの影響により高濃度となることが一般的だが、県南地域では自排局よりも一般局の方が、年平均値が高く、日平均値に有意差が認められたことから、道路沿道としての要因よりも他の要因の影響が大きいと考えられた。

真岡市における、平成25年度から平成29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た。なお、月平均値は、平成26年度以降20 µg/m<sup>3</sup>以下の水準で推移していた。また、平成29年度は、4月から7月まで、10月、11月及び3月において、平成25年度から平成28年度までに比べ低い値を示し、例年よりも高濃度化の頻度が減少していた。

表2 平成24年度から平成29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
H29	12/12	2/2	12/12	2/2

(達成局数/全測定局数)

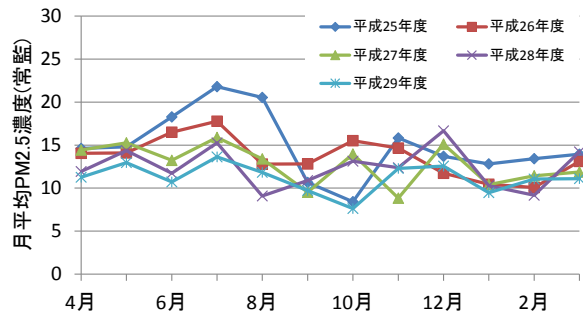


図2 真岡市役所におけるPM2.5濃度(常監)の経月変化

表3 平成29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年間98%値

	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	栃木市役所旧庁舎	鹿沼市役所	大田原市総合文化会館	那須塩原市黒磯保健センター	益子町役場	足利市久保田公園	平出
有効日数(日)	363	363	362	356	357	356	359	362	362	361	360	362	363	359
年平均値	12.6	8.3	12.9	11.1	5.4	8.5	11.0	9.2	8.6	9.2	7.0	10.0	11.6	12.1
日平均値の年間98%値	28.8	22.3	28.2	26.9	18.7	23.5	24.9	23.7	21.9	25.4	19.8	27.5	29.0	26.5

### 3.2 四季調査

#### 3.2.1 PM2.5濃度及び気象状況

平成28年度及び平成29年度の真岡市における、PM2.5濃度(常監)及び各種気象状況を表4に示す。なお、平成29年度夏季については、14日間のうち5日間で欠測となったため、参考値扱いとする。

平成29年度のPM2.5濃度(常監)は、平成28年度同時期に比べ、春季で増加していたが、秋季及び冬季では減少していた。また、調査期間中の気象状況に関しては、平成29年度は平成28年度に比べ高湿度であり、春季を除き降水量は増加し、冬季を除き日射量が減少していた。

#### 3.2.2 成分組成の概要

平成28年度及び平成29年度の各季節の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5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<sup>9)</sup>を乗じたものとEC濃度との和とした。

平成29年度は、平成28年度に比べ、秋季以外の水溶性イオン成分濃度が増加した。また、平成29年度の組成比について見ると、春季では水溶性イオン成分が最も高かったが、夏季と冬季では水溶性イオン成分と炭素成分が同程度であり、秋季では炭素成分が最も高かった。春季を除き平成28年度と同様の傾向であった。

#### 3.2.3 水溶性イオン成分

平成28年度及び平成29年度の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26~51%(表5)であり、平成29年度は前年度同季よりも増加していた。各成分の濃度について見ると、春季ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が顕著に増加しており、平成29年度の春季では、光化学反応による二次生成粒子の寄与が大きかったものと考えられた。秋季と冬季は前年度と類似した組成であった。

また季節ごとに比較すると、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>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(NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>)のガス解離平衡<sup>10)</sup>の影響のため、夏季に硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)が多く、冬季にNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>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(HNO<sub>3</sub>)の影響によってクロリンロス<sup>11)</sup>が生じるため、その影響が少ない冬季でのみ、Cl<sup>-</sup>の濃度が上昇したと考えられた。

#### 3.2.4 炭素成分

平成28年度及び平成29年度の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。

3.2.2節で、いずれの年度についても、秋季は他の季節に比べ、炭素成分の占める割合が高いことを述べた(表5)。これは、他季節に比べ、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、平成28年度夏季では二次生成によって形成されるWSOCの割合が低く、WIOC > WSOCであり、光化学反応が進みにくい条件下であったと考えられたが、平成29年度はWSOCの占める割合が高く前年に比べ二次生成が進行しやすい条件であったと考えられた。

#### 3.2.5 金属成分

平成28年度及び平成29年度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、また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6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<sup>12)</sup>。地殻中のV/Mnは0.16<sup>13)</sup>であり、大気中の微小粒子では、0.21~0.28<sup>12)</sup>とされている。秋季及び冬季は、大気中の微小粒子の一般的な値であったが、春季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0.10~0.32であり、北京で観測されたPb/Zn=0.56<sup>12)</sup>に比べ、かなり小さい値であった。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8.5<sup>14)</sup>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4 四季調査期間におけるPM2.5濃度(常監)と気象概況

	H28年度				H29年度			
	春季	夏季	秋季	冬季	春季	夏季	秋季	冬季
PM2.5濃度(常監) ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	11.0 ± 6.7	10.0 ± 8.6	12.7 ± 6.9	10.8 ± 8.4	13.6 ± 8.5	13.2 ± 3.9	6.5 ± 7.7	8.2 ± 7.5
平均気温 ( $^{\circ}\text{C}$ )	17.7 ± 4.0	24.3 ± 3.3	12.8 ± 4.4	2.4 ± 4.9	18.9 ± 4.6	25.7 ± 3.0	12.8 ± 4.1	0.2 ± 4.7
平均相対湿度 (%)	63.9 ± 21.0	77.0 ± 13.3	66.9 ± 17.7	51.2 ± 17.4	69.3 ± 19.2	82.2 ± 12.4	83.6 ± 18.4	64.7 ± 19.5
合計降水量 (mm)	69.0	23.5	53.5	1.0	36.5	39.0	227.0	9.5
平均日射量 ( $\text{MJ}/\text{m}^2$ )	19.1 ± 7.7	14.6 ± 6.4	10.8 ± 3.5	11.2 ± 2.4	18.2 ± 8.1	11.8 ± 5.3	8.1 ± 4.8	11.4 ± 3.0

H29年度夏季のPM2.5濃度(常監)は7/22,23,28,19,30日で欠測のため、参考値

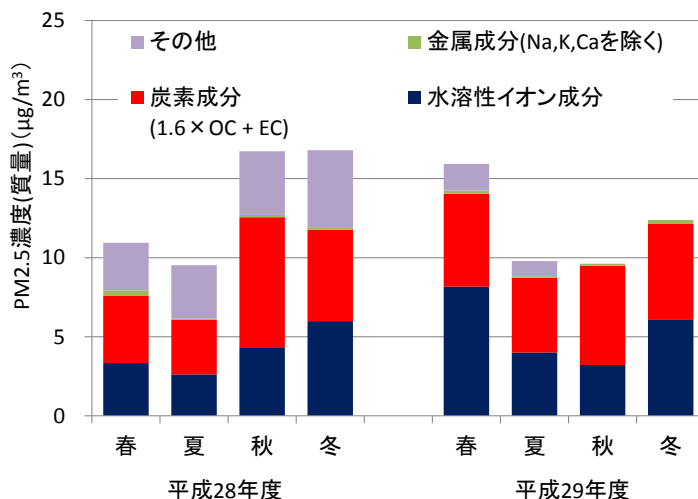


図3 平成28年度及び平成29年度の季節ごとの各種成分濃度

表5 平成28年度及び平成29年度の各季節におけるPM2.5中の成分組成比

(%)

	H28				H29			
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
水溶性イオン成分	30.5	31.4	25.9	35.7	51.3	40.6	33.5	49.4
炭素成分	39.1	35.7	49.1	34.5	36.9	42.5	65.3	49.3
金属成分	3.0	0.8	0.9	0.9	1.2	1.3	1.0	2.1
その他	27.5	32.1	24.1	29.0	10.6	15.7	0.2	0.0
合計	100.0	100.0	100	100	100.0	100.0	100.0	100.8

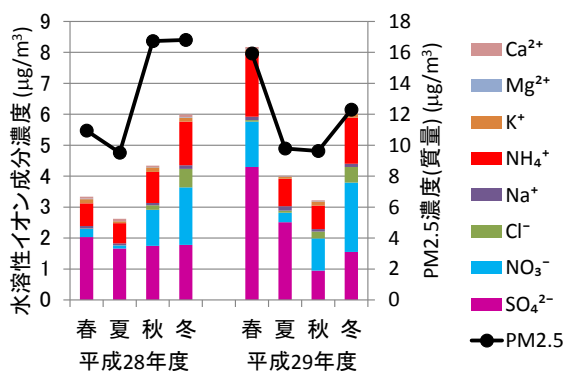


図4 平成28年度及び平成29年度の季節ごとの水溶性イオン成分濃度

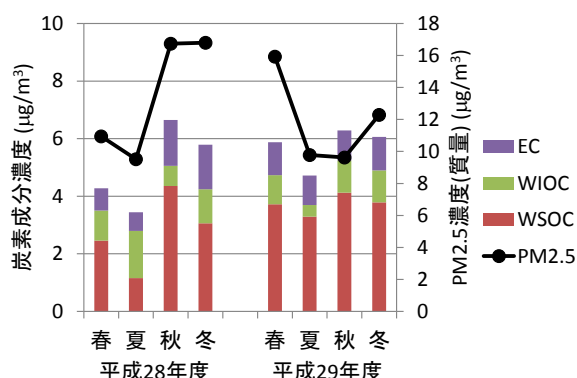


図5 平成28年度及び平成29年度の季節ごとの炭素成分濃度

表6 平成28年度及び平成29年度の季節ごとの金属成分指標値

	H28				H29			
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
V/Mn	0.39	0.94	0.16	0.12	0.72	1.40	0.22	0.11
Pb/Zn	0.32	0.17	0.18	0.20	0.17	0.21	0.16	0.10
As/V	0.58	0.43	1.23	1.28	0.30	0.35	0.64	0.79

### 3.3 発生源寄与推定解析

解析は、表1のプロファイルに加え、二次生成粒子である  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  及び塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) を、各塩に含まれる  $\text{NH}_4^+$  イオンと対イオンの分子量比に基づいて、表7のとおりプロファイルに追加設定を行った。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。

OCの二次生成については、OCの分析値に有機粒子への換算係数1.6を乗じて、さらに寄与率計算で得られた一次粒子分を差し引いて計算した。差し引くOCについても、換算係数1.6を乗じた。PM2.5平均濃度からすべての寄与量を差し引いた残余分をその他とし、残余が負になる時は、0とした。測定値のうち、スカンジウム(Sc)は、検出下限値以下の値であることが多かったため、解析から除外した。このようにして、一次生成に寄与する発生源に加え、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。

平成28年度及び平成29年度の真岡市における、発生源寄与推定解析の結果を図6に示す。

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44~74%であった。次いで、自動車排出ガスの寄与が、14~34%であった。春季及び冬季には、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  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の寄与が増大しており、これらの物質は前研究<sup>1)</sup>で得た知見と同様に、各季節を代表する成分であった。平成29年度夏季は、平成28年度に比べ、バイオマス燃焼の寄与が大きく評価されていること、他の季節に比べ二次生成成分の寄与が低いことなどから、夏季のPM2.5の特性が平成27年以前とは異なってきている可能性が示唆された。この変化が一時的な気象の影響によるものか否かについて検討するために、今後も調査の継続が必要である。

表7 二次生成粒子の発生源プロフィール

	(単位 : mg/kg)					
	硫酸アンモニウム		硝酸アンモニウム		塩化アンモニウム	
Na	0 ±	0	0 ±	0	0 ±	0
NH <sub>4</sub>	273019 ±	27302	225358 ±	22536	336925 ±	33693
K	0 ±	0	0 ±	0	0 ±	0
Ca	0 ±	0	0 ±	0	0 ±	0
Cl	0 ±	0	0 ±	0	663074 ±	66307
NO <sub>3</sub>	0 ±	0	774641 ±	77464	0 ±	0
SO <sub>4</sub>	726980 ±	72698	0 ±	0	0 ±	0

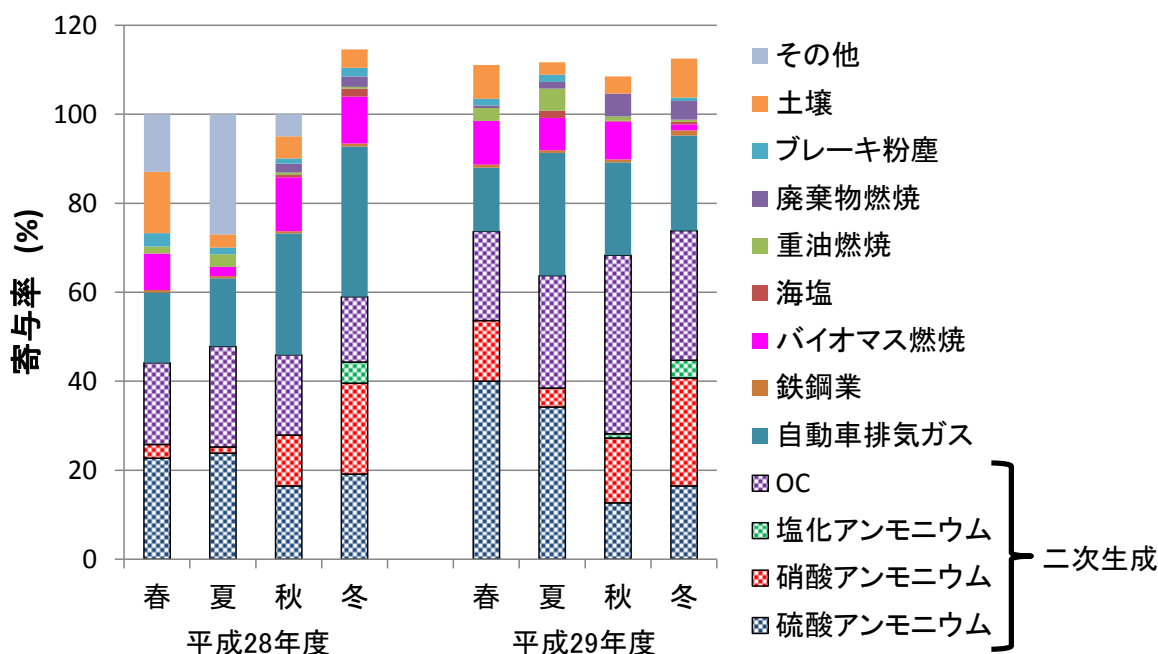


図6 平成28年度及び平成29年度の季節ごとの発生源寄与推定解析(真岡市)

#### 4 まとめ

平成29年度は、すべての測定局で環境基準を達成していた。PM<sub>2.5</sub>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、一般局と自排局に有意差が認められたが、県央と県南地域では状況が異なっていた。

夏季では(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>が、冬季ではNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>が主成分となる傾向が見られた。また、夏季では、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>のガス平衡によりクロリンロスが生じ、Cl<sup>-</sup>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示唆された。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いことが分かった。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。

平成28年度以降、夏季のPM<sub>2.5</sub>の特性が変化していることが示唆されたが、一時的な変化か否かを判断するため、継続した測定・調査が必要である。

#### 5 参考文献

- 1) 栃木県保健環境センター年報, 22, 46-55, 2017.
- 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 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル, 平成24年4月
- 3) 平成28年度微小粒子状物質  
合同調査報告書 関東におけるPM<sub>2.5</sub>のキャラクターゼーション (第9報), 2018.
- 4) とある化学者のウェブサイト  
<http://rhanaishi.world.coocan.jp/index.html>
- 5) 平山ら, 川崎市における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分組成 (2013年度), 川崎市環境総合研究所年報 (2014)
- 6) 環境省, 微小粒子状物質曝露影響調査報告書 (2007)
- 7) 環境省, 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアルに関するQ&A (2018)
- 8) 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, PM<sub>2.5</sub>の発生源寄与の推定に関するワーキンググループ (2011)
- 9) Turpin & Ho-Jin Lim: Species Contributions to PM<sub>2.5</sub> Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, *Aerosol Science and Technology*, 35, 602-610 (2001)
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 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
- 13) McLennan, S. M. : Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper

continental crust, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* (2001)

- 14) 梶田ら, 愛知県環境調査センター所報, 43, 1-7, 2015.