

第3章 調査研究・報告

第1節 研究ノート

奈良県における大気粉じん中形態別ヒ素測定法の確立及び実態調査

杉本恭利・志村優介・山本真緒・伊吹幸代

Examination of Arsenic Speciation Analysis in Atmospheric Dust and Monitoring in Nara Prefecture

SUGIMOTO Kiyotoshi・SHIMURA Yusuke・YAMAMOTO Mao・IBUKI Sachiyo

緒言

「ヒ素及びその化合物」は優先取組物質（23物質）の一つで、指針値が年平均値6 ng/m³と定められており（2010年10月第9次答申）、奈良県も常時監視を行っている。全国の一般環境局で指針値を超過している地点はないが（2016～2019年度）、月間値では多くの府県で6 ng/m³を超える値を観測している状況にある（図1）。奈良県においても、通常年平均値1～2 ng/m³のところ、月間値では6～12 ng/m³の高値を数年に一度観測している。最近では2016年2、3月、2020年12月に高値を観測している（図2）。

ヒ素には単体のヒ素、無機ヒ素化合物、有機ヒ素化合物があり、それぞれのヒ素化合物には3価と5価のものが存在し、形態により毒性が異なる。一般に、有機ヒ素化合物よりも無機ヒ素化合物の方が、また5価よりも3価のヒ素化合物の方が毒性が強いとされている。従って、大気中ヒ素の毒性実態把握には、形態別の存在量を知ることが重要である。

自然界でのヒ素は土壤中に比較的ありふれた元素であり、風による粉じんの巻き上げや火山活動により大気中に放出される。人為的には、鉱物の精錬、石炭燃焼、廃棄物の燃焼により、3価の無機ヒ素化合物として大気中に放出するとされている。放出された3価の無機ヒ素化合物の一部は酸化され5価となり

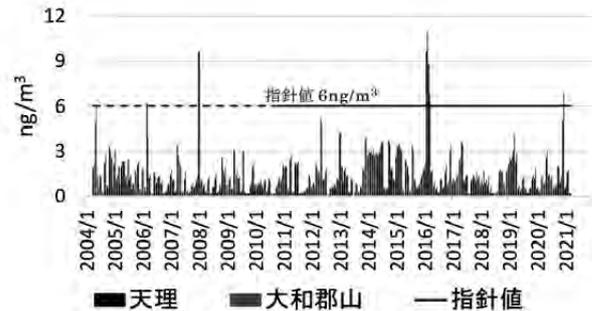


図2 奈良県の大気常時監視地点におけるヒ素の経年変化（天理、大和郡山）

大気中で共存しているとあり、これまで大気分野において、ヒ素の価数別測定はほとんど検討されておらず、濃度域や比率などは不明である。

今回、大気粉じん中の無機ヒ素の形態別測定法（三酸化二ヒ素：As(III)、五酸化二ヒ素：As(V)）の検討及び実サンプルの測定を行ったので報告する。

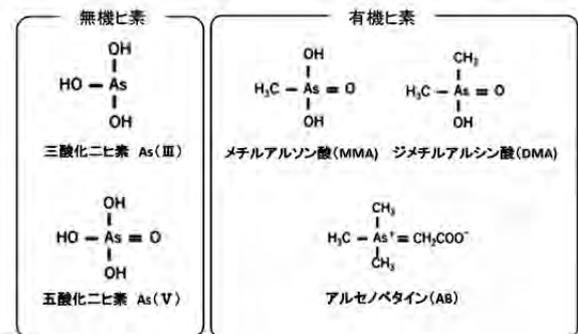


図3 代表的なヒ素化合物

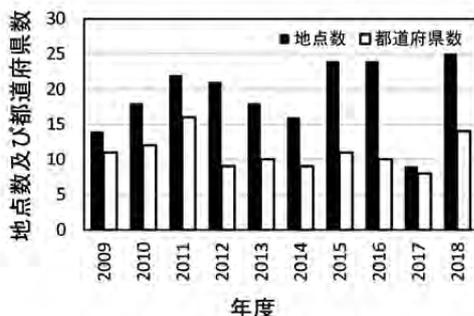


図1 全国一般局の月間値におけるヒ素濃度指針値超過件数の経年変化

方法

1. IC-ICP/MSによる測定法の検討

1)測定条件の検討

分離装置としてメトローム社製IC-930コンパクト、検出器としてAgilent社製 ICP/MS Agilent7900を用いて、測定法を検討した。

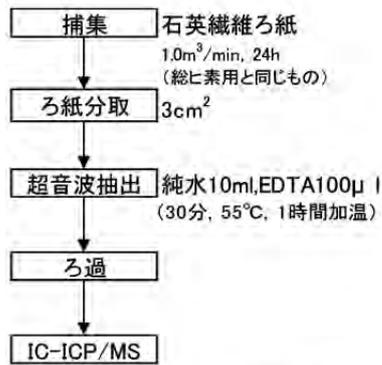


図4 価数別ヒ素の測定方法

各ヒ素化合物標準液を用いて対象ピークの同定、溶出時間の検討を行った後、IC分離条件を決定した。また、当該分離条件下で検量線を作成し、その直線性及び定量下限値の確認を行った。

2)EDTA添加による抽出率の検討

抽出に用いる純水にEDTAを添加することによる抽出率の変動を確認するため、同一試料にEDTA溶液(10 mM)を 0, 100, 500, 1000 μL 添加し、抽出及び測定を行った。

3)抽出条件の検討

最適な抽出条件を決定するために温度(室温, 40°C, 55°C)及び超音波照射30分後の加温時間(0時間, 1時間, 3時間)を変え、抽出率の変動割合を確認した。

4)試料中マトリックスの影響

実サンプルの抽出液に As(III), As(V)の標準液を各々 0.2, 0.5 ng/ml となるよう添加し、試料中マトリックスの影響を確認した。

5)測定作業中における安定性の確認

ヒ素化合物は、その存在環境により価数変化を起こす可能性があることから、抽出溶液の安定性を確認するために、測定2日前に抽出したもの(冷蔵保存, 約5°C)と、当日に抽出したものを比較した。また、捕集したろ紙サンプルの安定性を確認するために、同一ろ紙サンプルを捕集月及び3ヶ月後に測定した(冷蔵保存, 約5°C)。

2. 奈良県の大気粉じん中形態別ヒ素の実態調査

天理市, 大和郡山市, 橿原市の県内3地点にて、2021年4月～2022年3月に月1回の調査を行った。また、T-Asが高値となった2016年2, 3月, 2020年12月の3地点のサンプルについても、保存中のろ紙を用いて、形態別ヒ素濃度を再測定した。

捕集は、石英繊維製ろ紙(PALL社製2500QAT-UP)

を装着したハイボリウムサンプラ(紀本電子工業(株))を用い、流速1.0 m³/min, 24時間行った。保管は冷蔵保存(約5°C)とした。

形態別ヒ素測定用の検液は捕集したろ紙を3 cm²切り出し、純水10 ml (EDTA添加)にて30分間超音波抽出(55°C)1時間加温継続後、シリンジフィルタでろ過し作成した(図4)。総ヒ素(T-As)の測定は、有害大気汚染物質測定方法マニュアルに従い、ICP/MS法にて行った。

結果と考察

1. ICP-MSによる測定法の検討

1)測定条件の検討

無機ヒ素2種(As(III), As(V))及び有機ヒ素3種(メチルアルソン酸:MMA, ジメチルアルシン酸:DMA, アルセノバタイン:AsB)の5種の標準品を入手したが、文献²⁾によると、大気中に存在するヒ素の9割以上が無機ヒ素化合物であり、残りのわずかが有機ヒ素化合物であるとされている。そのため、無機ヒ素2種の分離を主眼に測定条件を決定した。主な測定条件を表1に、クロマトグラフを図5, 6に示す。

表1 装置及び主な測定条件

930 コンパクト IC Flex Oven/Deg(メトローム)	
溶離液	40m mol/L NH ₄ NO ₃
流速	0.2 mL/min
試料注入量	100 μL
カラム温度	30 °C
カラム	Metrosep Carb 2-100/2.0
Agilent 7900 ICP-MS	
測定質量数	m/z=75
取込み時間	8.5 分
セルガス	He

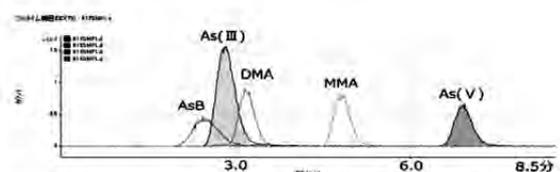


図5 ヒ素標準液(5種)のクロマトグラフ

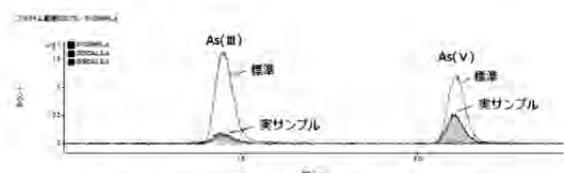


図6 実サンプルのクロマトグラフ

As(III) 及び As(V)の標準液 (0.2~10 ng/ml) を用いて検量線を作成したところ、 R^2 値 0.999 以上と良好な結果が得られた。また、0.2 ng/ml 標準液を 5 回繰り返して測定し、装置定量下限値を求めたところ、As(III) が 0.027 ng/ml、As(V)が 0.044 ng/ml であった。ここで試料採取条件を、捕集ろ紙面積 402 cm² (17.8 cm×22.6 cm)、捕集大気量 1440 m³ (1.0m³/min, 24h)、供試ろ紙面積 3 cm²、抽出液量 10 ml とすると検液の濃度(ng/ml)から大気 1m³ あたりの濃度(ng/m³)への換算係数は 0.93 となる。そのため、定量下限値は、As(III)が 0.025 ng/m³、As(V)が 0.041 ng/m³ と算出された。ヒ素及びその化合物の指針値は年平均 6 ng/m³ であることから、指針値の超過の有無を判定するのに十分な定量下限値が得られた。

2)前処理方法の検討

EDTA 添加結果を図 7 に示す。EDTA を添加したものは無添加のものに比べ抽出率*が上昇しており、回収率の向上に効果のあることが確認出来た。その効果は、添加量を変えても大きな差はなかった。(※抽出率：(As(III)+As(V))/T-As)

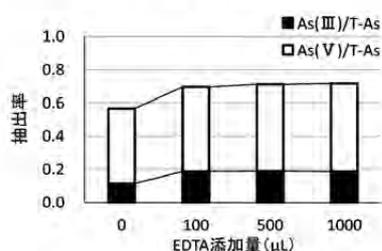


図 7 EDTA 添加量による抽出率

3)抽出条件の検討

超音波抽出時の温度及び加温時間と抽出率との関係を図 8 に示す。超音波照射時間は 30 分とした場合の最適な抽出条件は、超音波照射 55°C、1 時間加温とした判明した。

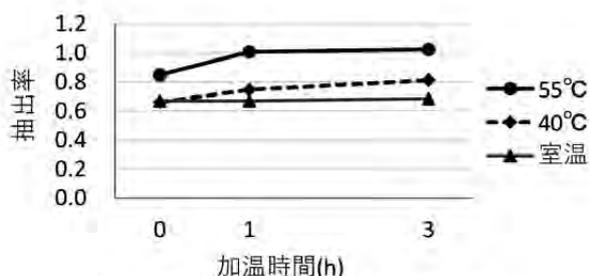


図 8 抽出温度及び時間による抽出率

4)試料中マトリックスの影響

実サンプルに標準添加した結果を表 2 に示す。As(III) が 97~106%、As(V)が 91%~107%と良好な結果が得られ、試料中マトリックスの影響はほぼないと考えられた。

表 2 実サンプルに標準添加した時の回収率

添加量	%						
	1	2	3	最小	最大	平均	
As(III)	0.2ppb	100	102	105	100	105	102
	0.5ppb	103	97	106	97	106	102
As(V)	0.2ppb	107	91	96	91	107	98
	0.5ppb	100	98	102	98	102	100

5)測定作業中における安定性の確認

抽出液の安定性の結果を表 3 に示す。2 日間の保存では、濃度変化は特に認められなかった。

捕集ろ紙の保存性の結果を表 4 に示す。3 ヶ月間の保存(冷蔵約 5°C)では濃度変化は概ね認められなかった。

表 3 抽出溶液の安定性

サンプル名	As(III)				As(V)			
	測定2日前に抽出	測定当日に抽出	比	差	測定2日前に抽出	測定当日に抽出	比	差
実検体①	0.142	0.153	1.08	0.011	0.738	0.808	1.10	0.070
実検体②	0.141	0.137	0.97	-0.004	0.647	0.656	1.01	0.009
実検体③	0.146	0.144	0.98	-0.002	0.803	0.824	1.03	0.022
実検体④	0.165	0.167	1.01	0.002	0.923	0.943	1.02	0.020

表 4 捕集ろ紙の保存性

サンプル名	As(III)				As(V)			
	採取当月に測定	3ヶ月後に測定	比	差	採取当月に測定	3ヶ月後に測定	比	差
実検体A	0.107	0.120	1.12	0.013	0.380	0.382	1.00	0.002
実検体B	0.054	0.070	1.30	0.016	0.193	0.212	1.10	0.018
実検体C	0.066	0.067	1.01	0.001	0.181	0.180	0.99	-0.002

2. 実態調査

図 5 のとおり、As(III)のピークは有機ヒ素 (AsB, DMA) のピークと完全には分離出来ていない。しかし、大気中に有機ヒ素は極僅かしか存在しないとされているため^{1),2)}、As(III)のピークとして定量を行い、ピーク形状より有機ヒ素の有無を判断し“+”, “-”の記号を附する事とした。

実態調査結果を図 9、表 5 に示す。As(III)と As(V)の和は 0.08~1.83 ng/m³、T-As は 0.07~3.32 ng/m³ で推移しており、3 地点ともほぼ同様な増減を示した。夏季と冬季では、冬季の方が高い傾向であった。

As(III)の平均は 0.22 ng/m³、As(V)の平均は 0.62 ng/m³

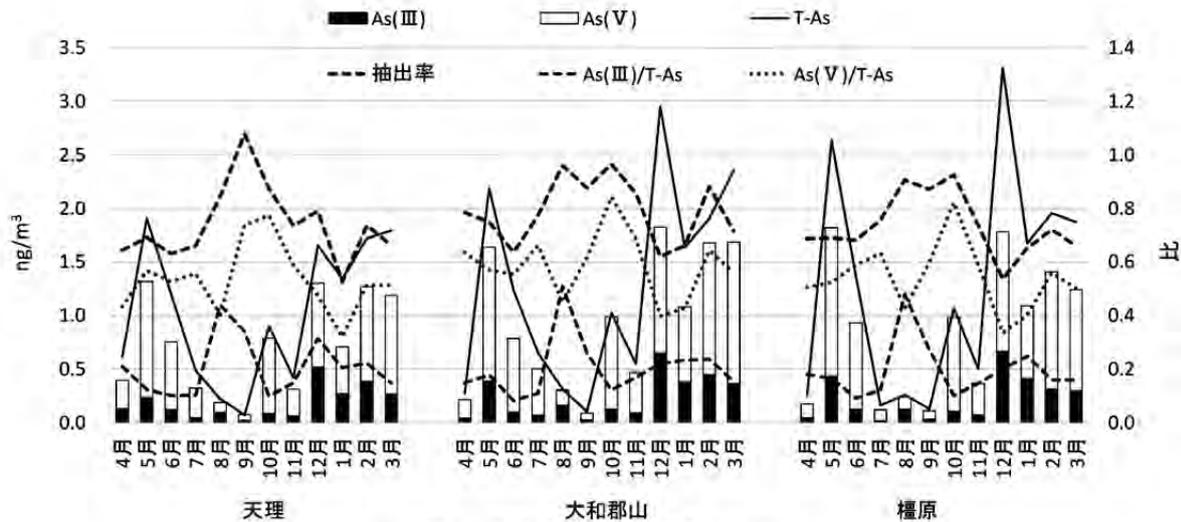


図9 実態調査結果（濃度及び比）

表5 実態調査結果

採取月	項目 地点\単位	As(Ⅲ) ng/m ³	有機ヒ素 痕跡有無	As(Ⅴ) ng/m ³	As合計 ng/m ³	T-As ng/m ³	抽出率 比	As(Ⅲ)/As(Ⅴ) 比	As(Ⅲ)/T-As 比	As(Ⅴ)/T-As 比
4月	天理	0.13	-	0.27	0.40	0.62	0.64	0.48	0.21	0.43
	郡山	0.04	-	0.17	0.22	0.28	0.78	0.24	0.15	0.64
	橿原	0.05	-	0.13	0.18	0.26	0.69	0.36	0.18	0.51
5月	天理	0.24	-	1.08	1.32	1.91	0.69	0.22	0.12	0.57
	郡山	0.39	-	1.25	1.64	2.19	0.75	0.32	0.18	0.57
	橿原	0.44	-	1.38	1.82	2.64	0.69	0.32	0.17	0.52
6月	天理	0.12	-	0.63	0.76	1.20	0.63	0.19	0.10	0.53
	郡山	0.10	-	0.69	0.79	1.24	0.64	0.15	0.08	0.55
	橿原	0.13	-	0.81	0.93	1.37	0.68	0.16	0.09	0.59
7月	天理	0.05	+	0.27	0.32	0.49	0.66	0.19	0.10	0.56
	郡山	0.07	+	0.43	0.51	0.65	0.77	0.17	0.11	0.66
	橿原	0.02	+	0.10	0.12	0.16	0.76	0.19	0.12	0.63
8月	天理	0.10	+	0.09	0.19	0.22	0.84	1.09	0.44	0.40
	郡山	0.16	+	0.14	0.30	0.32	0.96	1.13	0.51	0.45
	橿原	0.13	+	0.11	0.24	0.26	0.91	1.12	0.48	0.43
9月	天理	0.03	+	0.05	0.08	0.07	1.08	0.46	0.34	0.74
	郡山	0.03	+	0.06	0.09	0.10	0.88	0.42	0.26	0.62
	橿原	0.04	+	0.08	0.11	0.13	0.87	0.46	0.27	0.60
10月	天理	0.09	+	0.70	0.79	0.90	0.87	0.13	0.10	0.77
	郡山	0.13	+	0.87	0.99	1.03	0.97	0.14	0.12	0.84
	橿原	0.11	+	0.88	0.99	1.07	0.93	0.12	0.10	0.82
11月	天理	0.06	-	0.25	0.31	0.42	0.74	0.25	0.15	0.59
	郡山	0.09	-	0.38	0.47	0.55	0.86	0.25	0.17	0.69
	橿原	0.07	-	0.30	0.37	0.50	0.74	0.25	0.15	0.59
12月	天理	0.52	-	0.79	1.31	1.65	0.79	0.66	0.31	0.48
	郡山	0.65	-	1.18	1.83	2.95	0.62	0.55	0.22	0.40
	橿原	0.67	-	1.11	1.78	3.32	0.54	0.60	0.20	0.34
1月	天理	0.28	-	0.43	0.71	1.34	0.53	0.64	0.21	0.32
	郡山	0.38	-	0.70	1.08	1.64	0.66	0.55	0.23	0.43
	橿原	0.42	-	0.67	1.09	1.68	0.65	0.62	0.25	0.40
2月	天理	0.38	-	0.89	1.27	1.72	0.74	0.43	0.22	0.51
	郡山	0.45	-	1.23	1.68	1.91	0.88	0.37	0.24	0.64
	橿原	0.31	-	1.09	1.41	1.95	0.72	0.29	0.16	0.56
3月	天理	0.27	-	0.92	1.19	1.79	0.66	0.29	0.15	0.51
	郡山	0.37	-	1.32	1.69	2.36	0.72	0.28	0.16	0.56
	橿原	0.30	-	0.94	1.24	1.88	0.66	0.32	0.16	0.50
	最大	0.67		1.38	1.83	3.32	0.97	0.66	0.31	0.84
	最小	0.02		0.05	0.08	0.07	0.53	0.12	0.08	0.32
	平均	0.22		0.62	0.84	1.19	0.75	0.32	0.16	0.55

(斜体字は集計から除く)

表6 高濃度日の測定結果

採取日	項目 地点\単位	As(III)	有機ヒ素	As(V)	As合計	T-As	抽出率 比	As(III)/As(V)	As(III)/T-As	As(V)/T-As
		ng/m ³	痕跡有無	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³		比	比	比
2016/2/1	天理	3.09	-	3.73	6.82	10.35	0.66	0.83	0.30	0.36
	郡山	1.49	-	4.17	5.66	10.90	0.52	0.36	0.14	0.38
	樺原	3.23	-	4.36	7.59	12.12	0.63	0.74	0.27	0.36
2016/3/8	天理	2.23	-	4.40	6.62	9.25	0.72	0.51	0.24	0.48
	郡山	1.41	-	3.07	4.48	6.85	0.65	0.46	0.21	0.45
	樺原	2.09	-	4.17	6.26	9.31	0.67	0.50	0.22	0.45
2020/12/3	天理	1.92	-	2.15	4.07	5.40	0.75	0.89	0.36	0.40
	郡山	3.19	-	2.61	5.79	6.90	0.84	1.22	0.46	0.38
	樺原	3.64	-	2.78	6.42	7.47	0.86	1.31	0.49	0.37

であった。比較的毒性が強いとされているAs(III)はT-Asの2割程度であった。As(III)/T-As比は、平均0.20(0.08~0.51)、As(V)/T-As比は、平均0.55(0.32~0.84)であった。

8、9月のAs(III)/T-As比が0.3~0.5で他の月より増加していたのは、T-Asの値が小さいことに加えて、As(III)のピークに有機ヒ素のピークが含まれていたためと考えられた。有機ヒ素の痕跡は、7月~10月で確認されており、これは大気中の有機ヒ素が生物活性の高まる暖候期に増加するという報告と整合する²⁾。そのため、今回の結果は、有機ヒ素の痕跡をとらえたものと考えられた。8、9月を除いた時のAs(III)/T-As比は、平均0.16(0.08~0.31)であった。

実態調査における形態別ヒ素の抽出率は、平均0.76(0.53~1.08)であった。9月の天理の抽出率が1を超過していたのは、As(III)、As(V)、T-Asの測定値が定量下限値付近であり、測定値自体の誤差の影響が現れたものと考えられた。9月の天理を除いた場合の抽出率は、平均0.75(0.53~0.97)であり、他の地点のヒ素抽出率と同程度であった。T-Asの低いとき、抽出率は概ね8割以上で良好な結果であったが、6、12、1月など6割前後と抽出率が低い値にとどまる事例も存在した。抽出率の変動要因については、今後もデータを収集しつつ、その要因を解明する必要がある。

高濃度日の測定結果を表6に示す。2016年2、3月のAs(III)/T-As比は、0.2前後であるのに対し、2020年12月のAs(III)/T-As比は、0.4前後と大きくなってい

た。これは、ヒ素の排出源や気塊の経路などの違いがAs(III)/T-As比の違いとなって現れたものと推測されるが、この一例のみで結論を導くことは困難である。今後も継続してデータの蓄積を行い、実態を解明することが重要である。

まとめ

IC-ICP/MS法によるヒ素の形態別測定法について検討を行い良好な結果が得られた。この方法を用いて、県内3地点において実態調査を行ったところ、一般に毒性が強いとされているAs(III)のT-Asに対する比率は、1~3割と比較的小さい事が判明した。また、As(III)/T-As比の異なる試料が得られたことから、As(III)/T-As比により排出源等の推測を行える可能性を見出した。今後、データの蓄積を行い、その要因を明らかにしていきたい。

参考文献

- 1)化学物質の初期リスク評価書 ver1.0 No.130 砒素及びその無機化合物、独立行政法人 製品評価技術基盤機構・財団法人 化学物質評価研究機構(2008)
- 2)「大気中のヒ素化合物の存在状態とその挙動」田中茂・金子正秀・橋本芳一:日本化学会誌, No.4, 637-642 (1984)

奈良県内のPM_{2.5}濃度上昇時の気象的要因

北岡洋平・志村優介・杉本恭利・伊吹幸代

Meteorological Conditions when PM_{2.5} Concentration Rises in Nara prefecture

KITAOKA Yohei・SHIMURA Yusuke・SUGIMOTO Kiyotoshi and IBUKI Sachiyo

緒言

PM_{2.5}質量濃度が上昇する際の気象条件について解析を行った。既報¹⁾の中で、大阪、東京でPM_{2.5}質量濃度が上昇した事例について、移動性高気圧に日本列島が覆われ、その後低気圧が接近するという気象的要因が影響を与えていることが示唆されている部分があり、それを参考に今回、奈良県におけるPM_{2.5}質量濃度の挙動と気象的要因の関係について調査したので報告する。

方法

1. 対象期間

2018年1～3月、2019年1～3月の計6ヶ月間の内、気象庁公表データより、晴天が2日以上続き雨天(降水量0.5 mL以上)となっている事例を対象とした。

2. 使用データ

天理局で採取し秤量から算出したPM_{2.5}質量濃度および環境省「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」に則り測定したPbとZnの濃度、奈良県大気環境常時監視システムのPM_{2.5}質量濃度を使用した。気象庁より奈良地方气象台(奈良市)の風向風速と相対湿度を使用した。また、近隣の国設大阪大気測定所のPM_{2.5}成分自動測定機(ACSA-14)のデータより、PM_{2.5}質量濃度、元素状炭素(OBC)および硝酸イオン(NO₃⁻)のデータを使用した。また、環境省サイト²⁾より中国韓国の都市部のPM_{2.5}質量濃度を使用した。

3. 対象期間の分類

PM_{2.5}質量濃度が降水のある期間にかけて上昇し降水の終了に伴い下降しているものを「上昇」、そうではないものを「非上昇」とした。

4. 無機元素濃度比を用いた解析

天理局のサンプリングデータよりPb/Zn比を算出し文献^{3,4)}を参考に越境汚染の指標とした。

5. 後方流跡線解析

気象庁の天気図の確認及びアメリカ海洋大気局プログラムHYSPLIT Trajectory Model³⁾による後方流跡線解

析した。後方流跡線解析については文献⁴⁾を参考に120時間遡り、基点到達高度は500,1000,1500 mとして計算を行った。

結果および考察

対象となる事例は9事例抽出された。また、PM_{2.5}質量濃度の変動により上昇事例及び非上昇事例の2つのグループに分類を行った結果を表1に示す。上昇事例3及び非上昇事例1を代表として記述する。

表1 事例と期間

期間	事例分類
2018/2/7～2/11	上昇事例1
2019/1/18～1/21	上昇事例2
2019/1/29～2/1	上昇事例3 ※上昇事例代表
2018/1/15～1/18	非上昇事例1 ※非上昇事例代表
2018/1/19～1/23	非上昇事例2
2018/2/20～2/26	非上昇事例3
2018/3/2～3/5	非上昇事例4
2018/3/14～3/17	非上昇事例5
2019/3/8～3/11	非上昇事例6

奈良県のデータを補完するため近隣の国設大阪のデータ使用可否について検討するため天理局及び国設大阪両方のPM_{2.5}質量濃度及び成分データが存在する2019/1/20～2/3(10時～翌9時までの平均値)を比較した。図1で示したとおり、PM_{2.5}質量濃度と既報¹⁾で濃度上昇の一因であるとして示唆された成分である硝酸イオンについて比較したところ、絶対量及び増加・減少の傾向が同様であると見受けられたため、ACSA-14の成分データを解析に用いることは支障ないと考えられた。

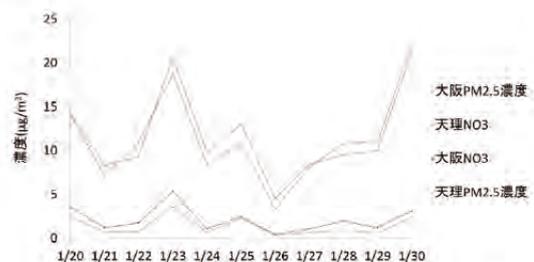


図1 天理局, 国設大阪の硝酸イオン濃度

上昇

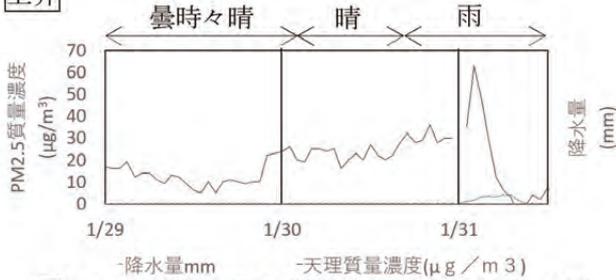


図2-a 天理局のPM_{2.5}質量濃度(2019/1/29~2/1)

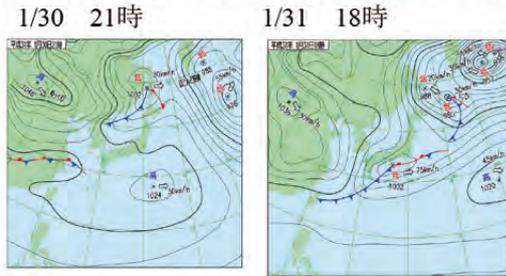


図2-b 天気図の推移(2019/1/29~2/1)

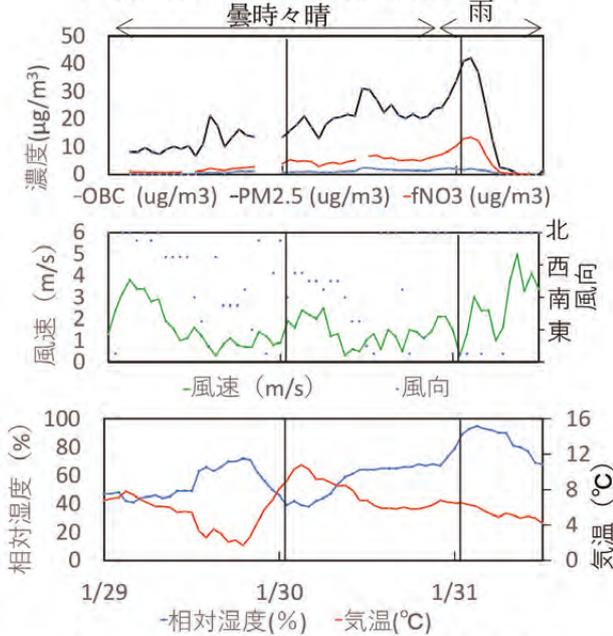


図2-c 国設大阪のPM_{2.5}質量濃度各成分濃度, 風向風速及び相対湿度気温(2019/1/29~2/1)

非上昇

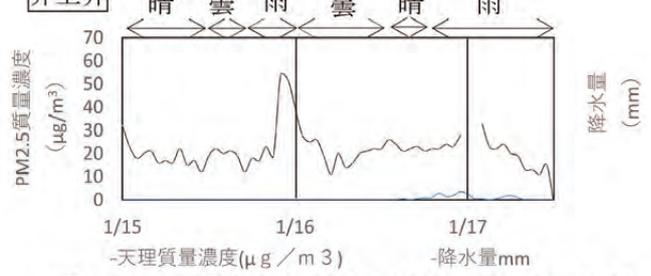


図3-a 天理局のPM_{2.5}質量濃度(2018/1/15~1/18)



図3-b 天気図の推移(2018/1/15~1/18)

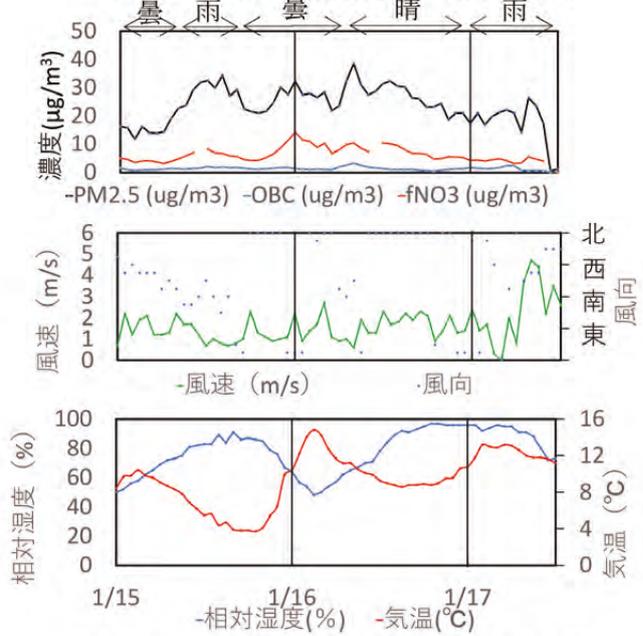


図3-c 国設大阪のPM_{2.5}質量濃度各成分濃度, 風向風速及び相対湿度気温(2018/1/15~1/18)

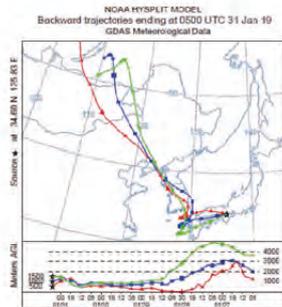


図 2-d 後方流跡線

(天理局降水量最大時刻 2019/1/31 14:00 時点)

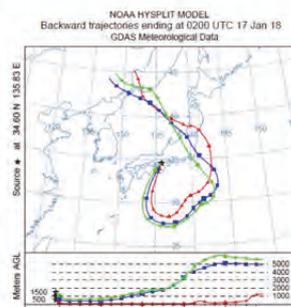


図 3-d 後方流跡線

(天理局降水量最大時刻 2018/1/17 11:00 時点)

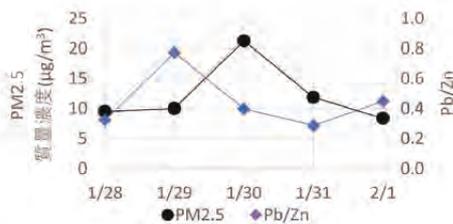


図 2-e 天理局 PM_{2.5}質量濃度と Pb/Zn 比率の関係 (2019/1/28~2/1)

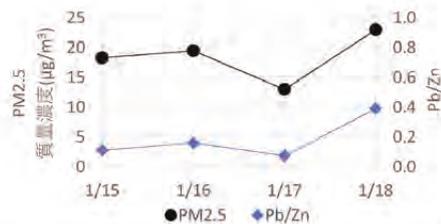


図 3-e 天理局 PM_{2.5}質量濃度と Pb/Zn 比率の関係 (2018/1/15~1/18)

図 2-a~e は上昇事例の図表を、図 3-a~e は非上昇事例の図表を示している。

・上昇事例

図 2-a の晴から雨天に変化する 1/30 21 時前後の天気図を確認したところ図 2-b のとおり移動性高気圧が来た後、低気圧の接近があった。天理局と国設大阪の PM_{2.5} 質量濃度の経時変化は同様であった。図 2-c より、PM_{2.5} 質量濃度増加とともに硝酸イオンも増加しており、低気圧が接近する 1/30 21 時前後の相対湿度の上昇、風向風速の変化があるまで PM_{2.5} 質量濃度が高止まりしていた。局所的汚染であるか越境移流による広域汚染であるかの確認のため図 2-d の通り後方流跡線を描き、Pb/Zn 比を確認した。図 2-e のとおり Pb/Zn 比は 1/29 に 0.8 まで上昇しており文献^{5,6)}より越境汚染があった場合 Pb/Zn 比が 0.5~0.6 に上昇するとあり、かつ、1/28 に気塊が通過していたとされる中国国内の PM_{2.5} 質量濃度は 100 µg/m³ を超過するほど高濃度²⁾であり、局地的な上昇ではなく越境汚染の可能性が示唆された。

・非上昇事例

図 3-a について 1/15 22 時前後のピークについては、県内他地点のデータを確認したところ同様のピークが確認されなかった。図 3-c の国設大阪にも存在しておらず局所の上昇であると考えられる。1/16 23 時から 1/17 0 時にかけて晴から雨天に変化する際の天気図を確認したところ図 3-b のとおり移動性高気圧が来た後、低気圧の通過があったが、図 3-c のとおり低気圧通過中・後の相対湿度の上昇、風向風速の変化は見られるものの PM_{2.5} 質量濃度及び成分濃度は下降している。局所的汚染であるか越境汚染であるかの確認のため図 3-d のとおり後方流跡線を描き、図 3-e のとおり Pb/Zn 比を確認した。後方流跡線は一旦太平洋側を経由して流入していることが示され、Pb/Zn 比は 1/15 の

時点で 0.1 と越境汚染がなかったことが示唆された。中国東部の都市部ではない地域から太平洋側を経由しての移流であるため運ばれる成分の絶対量が低いことに加え、二次生成物である硝酸塩生成の促進もされなかったことが、PM_{2.5} 質量濃度が上昇しなかった原因であると考えられる。

表 2 上昇事例と非上昇事例の比較

	上昇事例	非上昇事例
低気圧接近による硝酸イオンの上昇	上昇	非上昇
後方流跡線	迂回せず流入	迂回後流入
Pb/Zn 比	0.8	0.1
流入元	大陸側都市部	大陸側非都市部

表 2 の通り、上昇事例と非上昇事例を比較した。既報⁷⁾で記述のあるとおり、硝酸塩の濃度上昇が PM_{2.5} 質量濃度の上昇に寄与していると考えられる。また、上昇事例の気塊がほぼ直接流入しているのに対し、非上昇事例では太平洋側を経由・迂回しての流入となっており、Pb/Zn 比の値から上昇事例は越境汚染が示唆され非上昇事例では示唆されなかった。流入元の大陸側についても上昇事例では、100 µg/m³ を超過するほど高濃度の都市部からの流入であり、非上昇事例では非都市部からの流入であった。以上より、大陸側都市部から PM_{2.5} 質量濃度が高濃度、つまり成分も高濃度の気塊が直接流入することで、奈良県内に到達した際に湿度が高い状態であれば、大気中の化学変化で硝酸塩の生成が促進され、PM_{2.5} 質量濃度の上昇が引き起こされると考えられる。

まとめ

本検討では上昇事例、非上昇事例を比較することで、大陸側の PM_{2.5} 質量濃度が高濃度²⁾でかつ、高気圧の等圧線が縦になっている気圧配置であれば気塊が太平洋側を迂回せずに流入しやすくなり、上昇事例となると推察された。今後は大陸がどの程度濃度があれ

ば、上昇事例につながるのかを確認するため、調査の範囲を他期間にも拡大したいと考えている。

参考文献

- 1) 吉田実希,杉本恭利,平野真弘,他:第61回大気環境学会年会講演要旨集, O-C-010 (2020)
- 2) 環境省「PM2.5モニタリングデータ(海外)」
<http://www2.env.go.jp/pm25monitoring/index.html>
2021年12月1日閲覧
- 3) 米持 真一, 陈 炫, 繆 萍萍,他:大気環境学会誌,48(3),140-144(2013)
- 4) Naoki Kaneyasu, Shigeyuki Ishidoya, Yukio Terao, et al:*ACS Earth Space Chem*,4,297–304(2020)
- 5) Draxler, R. R. and Rolph, G. D.: HYSPLIT Model. *NOAA Air Resources Laboratory* (2011)
- 6) 浅野勝佳,菊谷有希,浦西克維:奈良県景観・環境総合センター研究報告,1,17-21(2013)

奈良県における大気中のSO₂,NO₂の簡易測定法でのモニタリング結果(2011~2020年度)および濃度換算方法の見直しについて

山本真緒・伊吹幸代

Monitoring Results of SO₂ and NO₂ in the Air in Nara Prefecture using a Simple Measurement Method (FY2011-2020)

YAMAMOTO Mao and IBUKI Sachiyo

緒言

奈良県では、大気汚染常時監視測定局にて、1970年代より大気中の二酸化硫黄および窒素酸化物濃度を監視している。さらに補完的な観測として、1984年からトリエタノールアミン円筒ろ紙法 (TEA法) も採用して、二酸化硫黄 (SO₂) および二酸化窒素 (NO₂) 濃度を測定し¹⁾³⁾、直近では浅野ら³⁾が1996~2010年度のNO₂結果をまとめている。TEA法は、サンプリングおよび測定等の面から簡易な方法であり、測定局の未設置場所においては、10日から40日間程度の長期曝露にて有効であるとされている⁴⁾。しかし、この結果は相対濃度測定法であるため、絶対濃度に換算する場合、自動測定機による測定値との比較を行い、単位換算式にて換算しなければならない。現在、当県では、松本と溝口⁴⁾により、1985年度に奈良県内7地点で自動測定機とTEA法の同時観測した結果から温度補正(NO₂のみ)したのち、算出した単位換算式を用いて絶対濃度に補正を行っている。しかし、式が導かれてから、50年近くが経つにあたり、近年のTEAデータの経年変動を把握した後、TEA法と自動測定機値における相違確認を行い、新しい濃度換算方法の検討を行ったので報告する。

調査方法

1. TEA法のサンプリングおよび測定方法

サンプリングには、窒素酸化物を捕集するために、トリエタノールアミン (TEA) 30%溶液に含浸させた円筒ろ紙を捕集材として使用し、おおむね1ヶ月程度の長期曝露により、ろ紙中に吸着させる方法 (TEA法) を用いた。前処理には、1ヶ月屋外で曝露させた捕集後の円筒濾紙を200 mLの超純水で40°C、30分間超音波抽出を行い、0.45 μmのADVANTEC製DISMIC-25HPフィルターにてろ過後、測定試料とした。測定には、Thermo Fisher Scientific (株) 製Dionex ICS-1100 を用い定量した。定量には、TEA濾紙100 cm²、曝露日数1日当たりの質量に換算した μg/day/100 cm²の単位で表し、二酸化窒素濃度 (TEA) とした。

2. 調査地点

TEA調査地点は、県保健研究センター (以下、桜井局:桜井市粟殿, 2013~)、一般環境大気測定天理局 (以下、天理局:天理市丹波市, 2012~)、自動車排ガス測定橿原局 (以下、橿原局:橿原市八木町, 2005~)の3地点で行った。また、自動測定機によるSO₂, NO₂, 気象条件(気温, 湿度, 風速)の測定値は、付随する測定局(桜井局は、一般環境大気測定桜井局)の値を用いた。

結果 及び 考察

1. 県内の自動測定機におけるNO₂とSO₂の変遷と近年のTEAデータとの比較検証(2011~2020年度)

初めに、県内の大気中のSO₂濃度およびNO₂濃度の経年変動を見るために、天理局での月平均値および年平均値について、測定値を取得出来た1978年度より図1に示した。

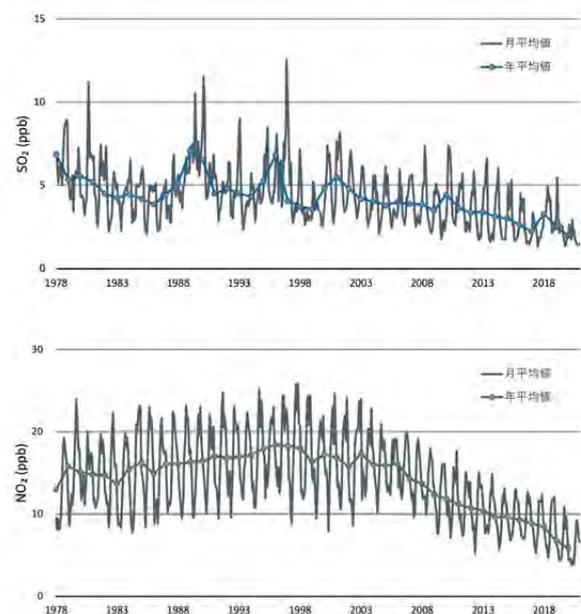


図1 天理局での自動測定機データ経年変動 (上: SO₂ 下: NO₂)

これより、近年SO₂は2010年頃、NO₂は2005年頃より年平均値において、減少傾向を示した。また季節的には、SO₂は5～8月に、NO₂は10月～2月に掛けて濃度のピークがあり、NO₂に比べてSO₂の方が、最高月間値で年度毎にばらつきが見られた。

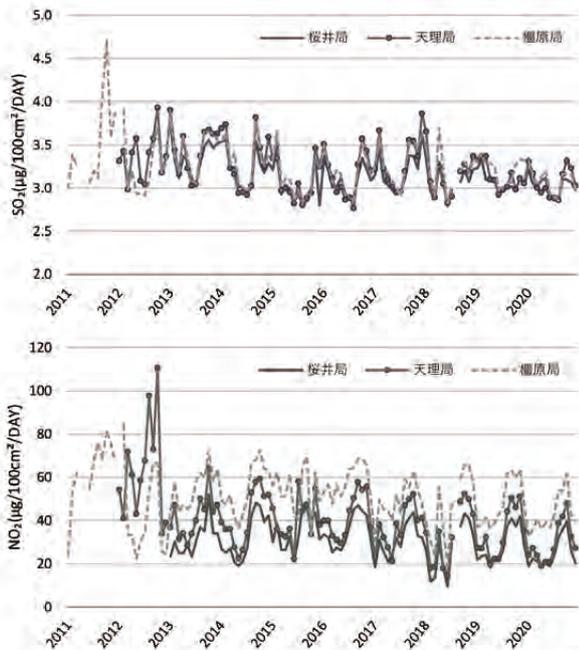


図2 TEA法での測定値(上:SO₂,下:NO₂)

表1 TEA法による5カ年平均値の推移

		(µg/100cm ³ /DAY)				
		SO ₂		NO ₂		
		2011-15	2015-20	2006-11	2011-15	2015-20
一般環境	桜井局	3.2 (2013)	3.1		33 (2013)	29
	天理局	3.3 (2012)	3.1		46 (2012)	35
	奈良市			61*		
自動車排ガス	橿原局	3.3	3.2	66*	54	49

*文献値

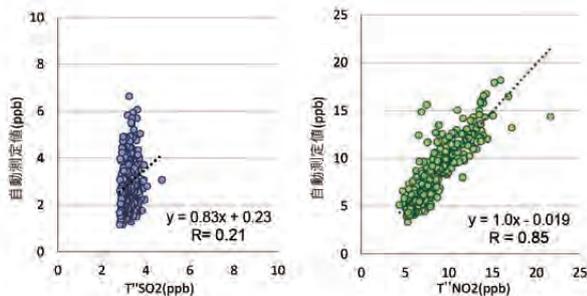


図3 TEA法の現行補正值と自動測定値との相関(左:SO₂【N=313】、右:NO₂【N=318】)

次に近年におけるTEA法での測定値の変動を図2に示した。また、5カ年平均値の推移を表1に記した。図2より経年では自動測定機ほどではないが微減している様に見える。また、SO₂の濃度範囲は近年小さくなっていた。地点別にみると、SO₂の濃度差は見られなかったが、NO₂は自動車の影響を受ける橿原局のみ他の2地点と比べ、平均して10～15 µg/100 cm³/DAYの高い値を示した。表1より、SO₂は経年で微減しているように見えるが、濃度範囲が小さいこともあり、明言は出来ない。しかし、NO₂では、過去の測定³⁾での一般環境において唯一の奈良盆地内の測定地点である県保健環境研究センター(奈良市大森町)と比較すると、経年で減少している事が如実に見られた。また、橿原局でも測定開始時から減少する推移を見せた。

2. TEA法での現行補正測定値と自動測定値の比較

当県では、松本ら⁴⁾による回帰式を用いて、TEA法での測定値から絶対濃度(ppb)への換算を実施している。

SO₂は、

$$TEA''_{SO_2}(ppb) = 0.043 \times TEA_{SO_2} + 2.8$$

$$TEA_{SO_2} : TEA法のSO_2測定値(\mu g/day/100cm^3)$$

となり、NO₂は温度補正(20°C)を行った後、絶対濃度への換算を行っている。

$$TEA'_{NO_2} =$$

$$TEA_{NO_2} \times (0.051 \times 20 + 4.1) / (0.051 \times K + 4.1)$$

$$TEA''_{NO_2}(ppb) = 0.118 \times TEA'_{NO_2} + 3.3$$

$$TEA_{NO_2} : TEA法のSO_2測定値(\mu g/day/100cm^3)$$

$$K : 月間平均気温(奈良気象台)(^\circ C)$$

$$TEA'_{NO_2} : 温度補正後のNO_2測定値(\mu g/day/100cm^3)$$

TEA法での現行補正測定値と併設した自動測定機(橿原、天理、桜井)の3地点との比較を行い、図3に示した。TEAおよび自動測定機の一つが欠測の場合は、評価はしていない。

SO₂は、松本ら⁴⁾解析時での相関はR=0.69であるのに対し、R=0.21と相関はなかった。低濃度域での相関性の悪さは、濃度域が1.0～7.0 ppb程度であることに対して、補正式の切片が2.8で補正することが起因していると考えられた。また、高濃度域(5.0 ppb～)においても再現できていない事が分かった。そのため、補正方法の見直しが不可欠である。

NO₂に関しては、松本ら⁴⁾解析時での相関はR=0.79であるのに対し、R=0.85と同様に極めて高い値を示した。これより、補正式は有効であると考えられるが、現在の測定値を用いた補正方法を次項より検討する。

3. 気象条件の影響検討

TEA法は、屋外に開放系で設置されており、気象の影響を受けやすいと考えられる。松本ら⁴⁾も、補正式を策定するにあたり、気象条件（気温、湿度、風速）を考慮している。そこで、松本ら⁴⁾と同様に、TEA法で採取している地点の併設している自動測定機における気温、湿度、風速のうち、気象条件による影響を調べる因子以外の2因子の条件を固定し、同一気象条件内のTEA法と自動測定機によるSO₂とNO₂濃度の測定値を抽出した。これらの測定値について、気象条件による影響を調べる因子の変化に対するサルフェーション率（SR : Sulfation rate）およびナイトレーション率（NR : Nitration rate）（TEA値/自動測定機値）の関係を調べた⁴⁾。SRは自動測定機による1 ppbかつ1日あたりの100 cm²に対するTEA法でのSO₂の吸着量、同様にNRは自動測定機による1 ppbかつ1日あたりの100 cm²に対するTEA法でのNO₂の吸着量である。

全サンプル数は316個で行い、同一気象条件は気温 5.0～20.0 °C、湿度 65～75 %、風速1.5～2.5 m/sとし、そのうち2因子を固定し、それぞれ図4のN数にて解析を行った。図4に個々の気象条件に対するSRおよびNRの関係性を示す。これよりSO₂、NO₂ともに気温影響のみで弱いながら相関が見られ、有意な影響があったとして、温度補正を気温T(°C)として次式で行った。

$$SR_T(\mu\text{g}/100\text{ cm}^2/\text{DAY}/\text{ppb}) = 0.015T^2 - 0.66T + 9.2$$

$$NR_T(\mu\text{g}/100\text{ cm}^2/\text{DAY}/\text{ppb}) = 0.051T - 4.1$$

補正の妥当性については、次項で検証を行う。

4. TEA法での新補正式策定およびTEA新測定値と自動測定値の比較

3. で補正した値を用いて、TEA法/自動測定機での補正式の検討を行った。図5にSO₂、NO₂における温度補正（20°C）後のTEA法新測定値と自動測定機との関係図を示す。これより回帰式が次式により求められた。

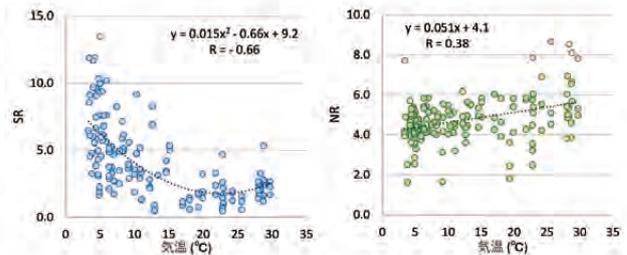
$$TEA''_{SO_2}(\text{ppb}) = 0.14 \times TEA'_{SO_2} + 2.0$$

$$TEA''_{NO_2}(\text{ppb}) = 0.14 \times TEA'_{NO_2} + 2.8$$

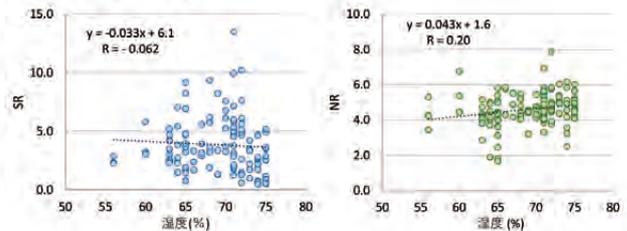
TEA'_{SO_2}, TEA'_{NO_2} : 温度補正後の測定値 (μg/day/100cm²)

以前からの回帰式での換算および上記の回帰式にて換算したTEA値 (ppb) と自動測定機値での比較を図6に示す。SO₂では、自動測定機値に対して、旧換算値ではR=0.21であったが、新換算値ではR=0.56と改善した。図6を見ても温度補正をかけることで、ピークの大小の再現性が上がってい

1) 気温影響 (N=150)



2) 湿度影響 (N=138)



3) 風速影響 (N=134)

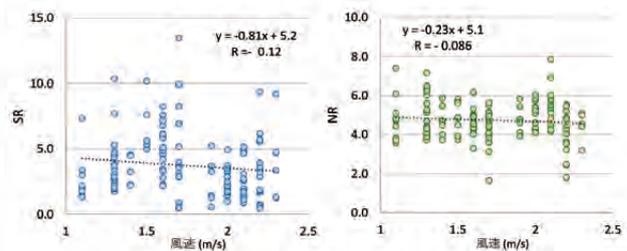


図4 気象条件（気温、湿度、風速）に対するSRおよびNRの関係性

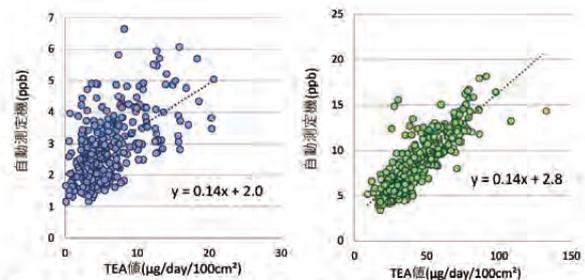
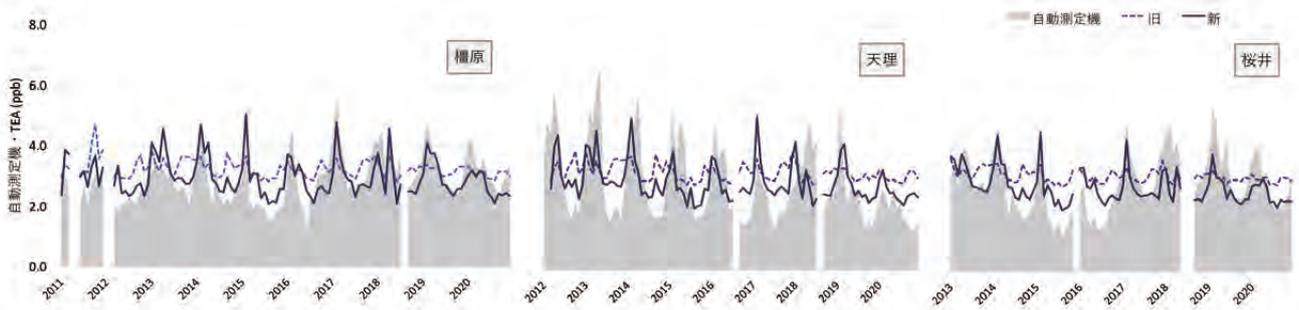


図5 SO₂(左)、NO₂(右)での温度補正(20°C)後のTEA法新測定値と自動測定機との関係図

る事が見てとれ、一定以上の補正による成果はあった。しかし、3 ppb以上の濃度での再現性に対して、2 ppb付近の乖離が大きい。今後はより低濃度域での補正方法の検討が必要である。

次に、NO₂に関しては、自動測定機値に対して、旧換算値では、R=0.85、新換算値でもR=0.83と高い相関が得られた。これより、旧、新回帰式ともに安定した補正方法であり、現在の測定値においても同様の回帰式を導く事が出来た。

【SO₂】



【NO₂】

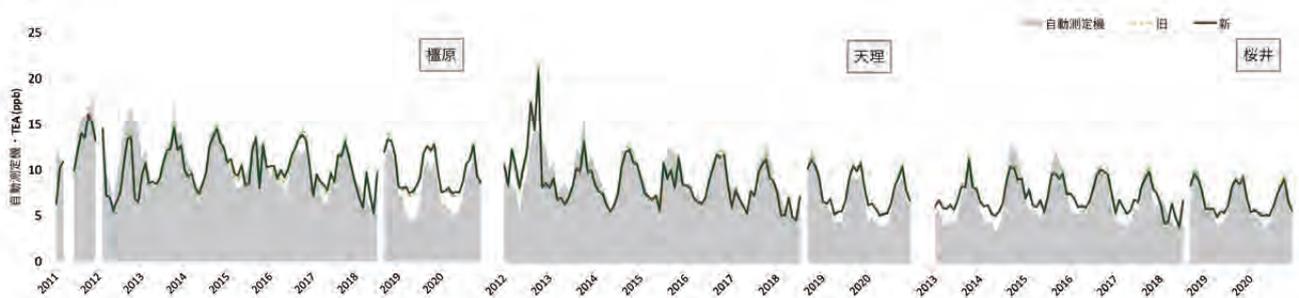


図6 補正(旧・新)TEA値(ppb)と自動測定機値での比較

まとめ

2011～2020年度に奈良県で測定したTEA法(SO₂, NO₂)の結果を用いて、県内の自動測定機におけるNO₂とSO₂の変遷と近年のTEAデータとの比較検証、TEA法での現行補正值と自動測定機値の比較を行ったのち、現在の気象条件に合わせた補正方法の検討を行い、新しい回帰式を見いだした。その結果、SO₂濃度は、温度補正を行う事によって、自動測定機との乖離が少なくなり、一定の補正の効果が見られた。NO₂濃度は、50年前に策定した温度補正後の回帰式での結果と近年の気象条件での結果では、同様の結果を得ることができた。

文献

- 1) 植田直樹, 松本光弘, 西川善孝: 奈良衛生研究所年報, 19, 72-75 (1984)
- 2) 植田直樹, 松本光弘, 田中俊也: 奈良県衛生研究所年報, 27, 45-50 (1992)
- 3) 浅野勝佳, 大畑清嗣, 小川里恵, 他: 奈良県保健環境研究センター年報, 46, 69-70 (2011)
- 4) 松本光弘, 溝口次夫: 大気汚染学会誌, 23, 85-91 (1988)

2020年8月上旬のPM_{2.5}高濃度事例解析

志村優介・杉本恭利・山本真緒・伊吹幸代

The Case Study of High Concentration PM_{2.5} in Early August of 2020

SHIMURA Yusuke・SUGIMOTO Kiyotoshi・YAMAMOTO Mao and IBUKI Sachiyo

緒言

微小粒子状物質（以下、PM_{2.5}）は大気中に浮遊している粒径2.5 μm以下の小さな粒子であり、肺の奥深くまで入りやすいため健康への影響が示唆されている¹⁾。そのため、環境基本法第16条第1項に基づき、質量濃度として年平均値15 μg/m³以下（長期基準）かつ日平均値35 μg/m³以下（短期基準）という環境基準値が平成21年9月に設定されたり、長期基準については、工場・事業場からの排出抑制対策、自動車排出ガス対策、低公害車の普及等の取り組みにより近年の環境基準達成率は全国的に上昇傾向にある²⁾。しかしながら、瀬戸内海や有明海に面する一部地域では長期基準と短期基準をともに超過している地点があり、長期基準を満たしている地点でも気象的条件や局所的汚染により一時的に短期基準を超過する事例は散見される²⁾。

短期基準を超過した事例の一つとして、2020年8月5日から8日にかけて奈良県を始め全国各地でPM_{2.5}濃度が上昇し短期基準値の超過が観測された。本事例について、常時監視データに加え、成分分析データと気象データを用いて解析したので報告する。

方法

解析対象期間はPM_{2.5}質量濃度の上昇がみられた2020年8月5日から8日とその前後とした。主に大気汚染常時監視局・天理局（天理市丹波市町・一般局）のデータを解析対象とし、質量濃度については環境省大気汚染物質広域監視システム（通称：そらまめくん）で公開されている全国各地の常時監視局のデータも適宜参照した。PM_{2.5}成分分析は環境省のマニュアル³⁾に従い、イオン成分、無機元素成分、炭素成分を行った。風速や気温などの気象データをもとに、空気塊がどこから来たのか時間を遡って計算する⁴⁾後方流跡線解析はアメリカ海洋大気庁(NOAA) HYSPLIT Model⁵⁾

を用いて行い、気象解析に用いた天気図は気象庁作成の地上天気図を用いた。

結果と考察

1. PM_{2.5}質量濃度の推移

図1に天理局における8月上旬のPM_{2.5}質量濃度日平均値の推移を示す。8月5日と7日に環境基準値（短期基準で）日平均値35 μg/m³を超過した。

図2には天理局・大牟田局・大阪局・名古屋局におけるPM_{2.5}質量濃度時間値の推移を示す。天理局と近隣の大牟田局で同様の濃度推移を示すことから、当事例は野焼き、花火、パーベキューやたばこなどの局所的汚染に起因するものではないと推察された。また、5日から6日にかけては徐々に質量濃度が上昇しているが、その後一旦濃度が低下し、7日には濃度が急上昇していることがわかる。したがって、5日と7日ではPM_{2.5}濃度上昇のメカニズムが異なると考えられた。

6日から8日にかけて、濃度のピークが大牟田→天理→名古屋と西から東へ移動している様子が見て取れる。このことから、天理で7日に観測された高濃度のPM_{2.5}は西から輸送されてきたと推察された。

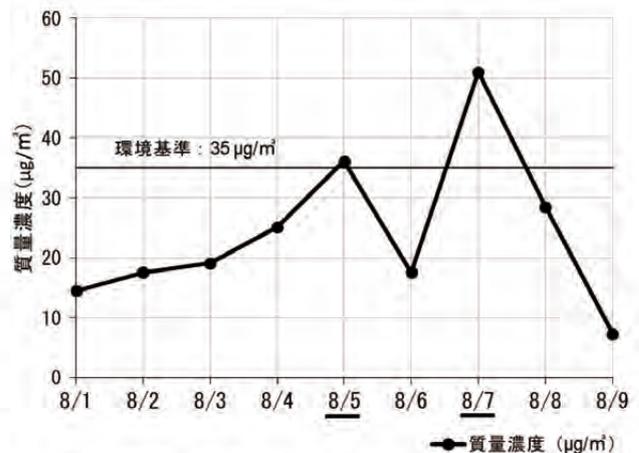


図1 天理局の8月上旬PM_{2.5}質量濃度日平均値

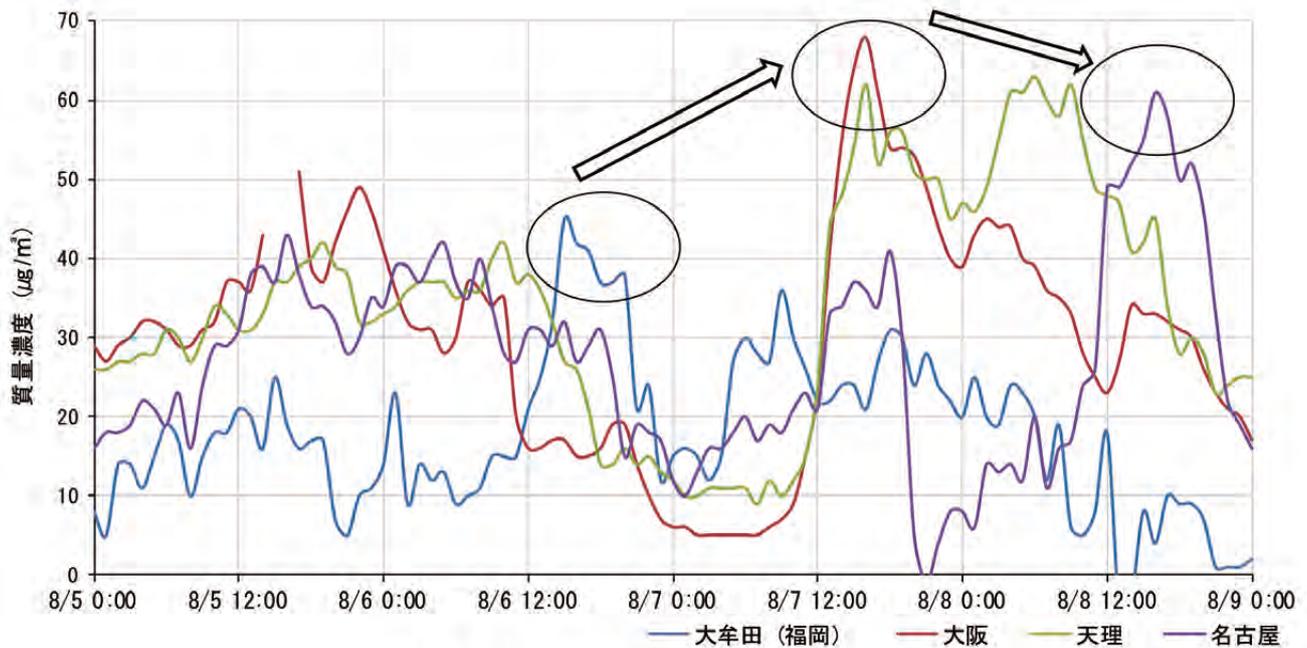


図2 8月上旬のPM_{2.5}質量濃度推移（時間値）

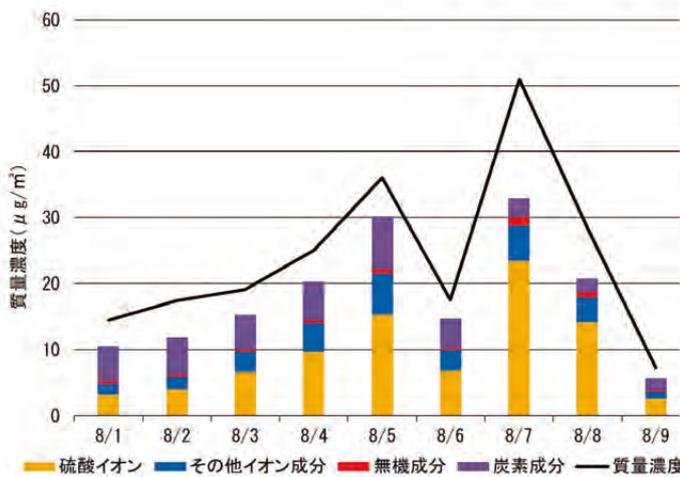


図3 PM_{2.5}成分の概要

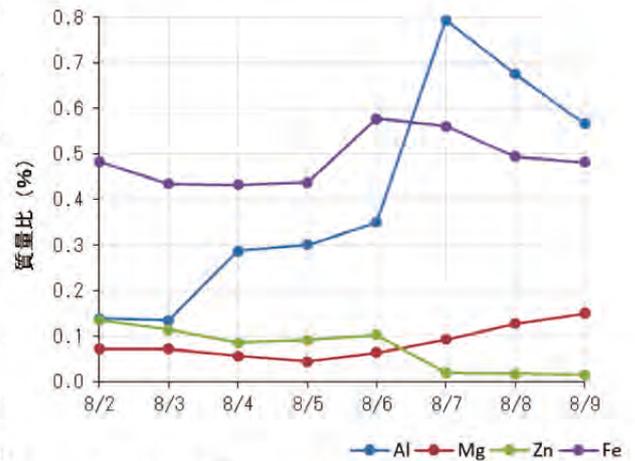


図4 特徴的成分の比率（質量比）

2. PM_{2.5}の成分濃度の推移

本事例の期間に天理局で捕集されたPM_{2.5}の成分の概要を図3に示す。イオン成分の大半は硫酸イオンと硝酸イオンだが、一般に夏季は、高温により硝酸イオンがガス化する一方で、硫酸イオンはガス化しないため相対的に硫酸イオンがPM_{2.5}の主成分となる⁶⁾。7日には特に硫酸イオンの質量濃度が高くなり、その結果PM_{2.5}の質量濃度は大きく上昇した。

図4に無機・イオン成分のうち特徴的な成分の含有率推移（日平均値）を示す。アルミニウムとマグネシウムのPM_{2.5}に占める比率は7日に急上昇している。

一方で、亜鉛や鉄のように7日に比率が上昇しない、または低下する元素も見られた。

3. 当該期間の気象条件について

図5に5日と7日の地上天気図を示す。西日本は8日にかけて広く太平洋高気圧に覆われ、空気塊が滞留しやすい状態だった。一方、7日には太平洋高気圧が日本からやや離れた位置に南下し、太平洋上の空気塊が日本に流入しやすい状況だった。奈良県に流入した空気塊のたどった経路を明らかにするため、後方流跡線解析を5日21時と8日午前3時天理市を起点に行った（図6）。図6に示した結果から、5日の天理市に流

入した空気塊は日本近辺で滞留していたことが示唆される。一方で、7日から8日に流入した空気塊は太平洋上、小笠原諸島周辺を通過していたと考えられる。

2020年7月から8月にかけては小笠原諸島に位置する火山である西之島の活動が活発だった^{7,8)}。一般に、火山ガスは多量の二酸化硫黄を含む⁹⁾。また、火山灰には一般的にアルミニウムが多く含まれており¹⁰⁾、2020年7月から8月の西之島噴火で放出された火山灰にはマグネシウムも比較的多く含まれていた¹¹⁾。また、7日は、西之島付近の空気塊が奈良県に流入していることを図6の後方流跡線が示唆している。したがって、7日の天理局における高濃度は火山ガスに含まれる二酸化硫黄から生じた硫酸イオンと火山灰由来の粒子が寄与したと考えられた。一方、5日の高濃度は夏季によくみられる空気塊の滞留によるPM_{2.5}の蓄積が主因だと推察された。7日のPM_{2.5}濃度上昇は急激に発生したが、5日の濃度上昇は緩やかだったこともこの現象を裏付けている。

まとめ

2020年8月上旬に奈良県内で観測されたPM_{2.5}高濃度事例について原因の解析を行った。その結果、二日間の高濃度日(5日・7日)では濃度上昇のメカニズムが異なることが推察された。5日の濃度上昇は太平洋高気圧が日本を広く覆い空気塊が滞留して発生したと考えられる。このようなケースは夏季にPM_{2.5}濃度が上昇するときしばしばみられる。一方、7日の濃度上昇は太平洋上の火山活動という稀なメカニズムで発生したと推察された。一般的に、7日のように太平洋高気圧が日本からやや離れた位置にある気象条件下では、清浄な太平洋上の空気が流入するため空気塊の滞留が発生しにくく、PM_{2.5}が蓄積せず濃度は低くなることが多い。しかし、今回解析したケースのように火山の影響を受けることがあり、火山から遠く離れた奈良県でも無視できない影響を受けることが確認された。

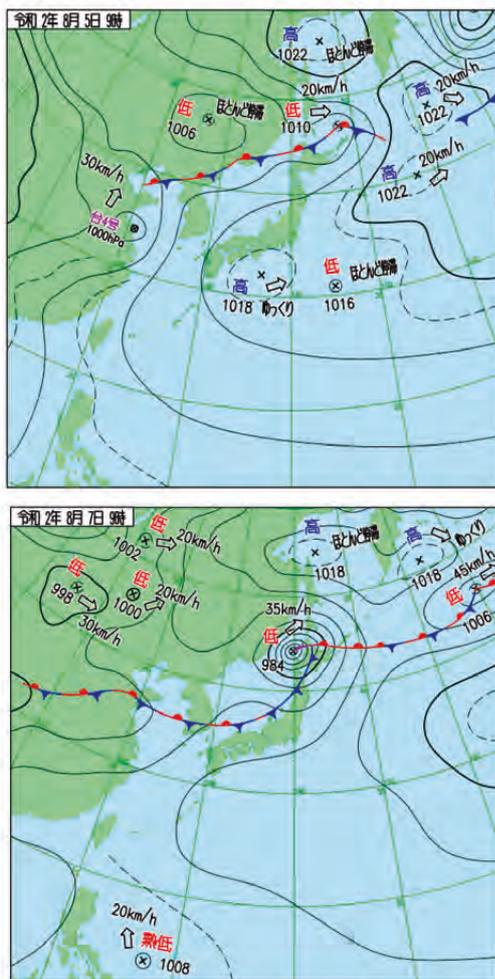


図5 2020年8月5日午前9時(上)と7日午前9時(下)の地上天気図

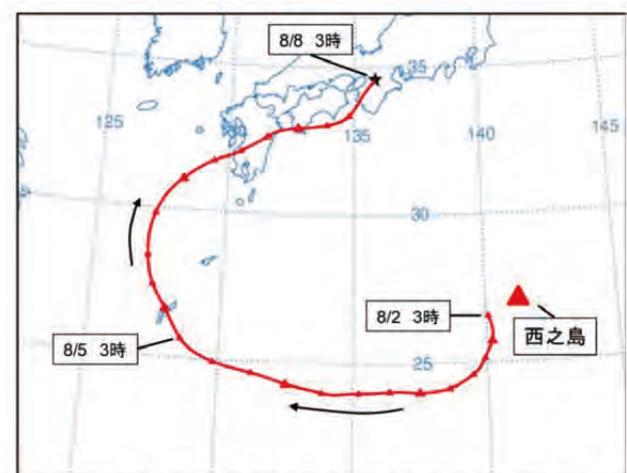


図6 2020年8月5日21時(上)8日3時(下)天理市を起点とした後方流跡線解析

文 献

- 1) 関口和彦：大気環境学会誌, 45 (4), 54-60
(2010)
- 2) 環境省：令和2年度 大気汚染状況について
https://www.env.go.jp/air/osen/jokyo_rl_1/post_97.html
(2023年1月閲覧)
- 3) 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_{2.5}) 成分測定マニュアル
- 4) 奈良女子大学 理学部 化学生物環境学科 環境科学コース 地球環境科学分野 林田・久慈研究室；流跡線解析ツール SPIRAL の開発
https://www.ics.nara-wu.ac.jp/lab/ozonogroup/study_spiral.html (2023年1月閲覧)
- 5) NOAA Air Resources Laboratory; HYSPLIT Trajectory Model
<https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php>
(2023年1月閲覧)
- 6) 長谷川就一：大気環境学会誌, 45 (4), 61-68
(2010)
- 7) 気象庁地震火山部火山監視・警報センター：西之島の火山活動解説資料 (令和2年7月)
https://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/tokyo/20m07/326_20m07.pdf
(2023年1月閲覧)
- 8) 気象庁地震火山部火山監視・警報センター：西之島の火山活動解説資料 (令和2年8月)
https://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/monthly_v-act_doc/tokyo/20m08/326_20m08.pdf
(2023年1月閲覧)
- 9) 木下紀正：大気環境学会誌, 50 (4), 48-57 (2015)
- 10) H.E.Taylor and F.E.Lichte: *Geophysical Research Letters*, 7, 949-952(1980)
- 11) 東京大学地震研究所：【研究速報】西之島 2019年-2020年活動の観測
<https://www.eri.u-tokyo.ac.jp/news/11621/>
(2023年1月閲覧)