

<報文>

## 長野市における2020年夏季のPM<sub>2.5</sub>成分調査結果\*

### —西之島噴煙及び花火の影響事例—

中込和徳\*\*・町田 哲\*\*・掛川英男\*\*

キーワード ①火山噴煙 ②打上花火 ③硫酸イオン ④イオンバランス ⑤Sr

### 要 旨

2020年夏季に長野市で観測された西之島噴煙及び花火の影響事例について、PM<sub>2.5</sub>成分組成の特徴を解析した。その結果、西之島噴煙によるPM<sub>2.5</sub>高濃度日のうち、8月6日を除く8月4、5、8、9日はPM<sub>2.5</sub>中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率が40%以上と高く、陽イオンに対して陰イオンが過剰であったことから、西之島噴煙の影響をより強く受けたとことが示唆された。一方8月6日については、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度と比較して炭素成分濃度の上昇も大きく、西之島噴煙の影響に比較して他の要因の影響をより強く受けたものと考えられた。また、花火影響の特有成分であるK<sup>+</sup> (K)、Mg<sup>2+</sup>、Ba、Sr、Cu濃度が8月1日及び9日に顕著に上昇し、両日とも調査地点付近で実施された打上花火の影響を受けたものと考えられた。濃度上昇率が特に高かったSr及びBaは10～25倍に、その他K<sup>+</sup> (K)、Mg<sup>2+</sup>、Cuは5～10倍に上昇した。

### 1. はじめに

微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) については、健康影響が懸念されることから2009年に環境基準が制定され、全国的に監視体制が整備されてきた。その監視には環境基準達成状況把握のための質量濃度の監視に加えて、効果的な削減対策検討等に資するための成分組成の監視がある<sup>1)</sup>。

本県におけるPM<sub>2.5</sub>成分組成の監視については、長野市内の一般環境大気測定局である環境保全研究所局 (以下、環保研局) において、2012年度以降、春夏秋冬の四季に、1日単位で14日間の調査を実施してきた。このような中2020年度の夏季調査において、小笠原諸島西之島の噴煙によるPM<sub>2.5</sub>高濃度事例<sup>2)</sup>や花火の影響事例など、特徴的な事例が観測された。そこで、今後同様の事例が発生した際の参考とするため、これらの事例におけるPM<sub>2.5</sub>成分組成の特徴について解析した結果、若干の知見が得られたので報告する。

### 2. 調査方法

#### 2.1 調査地点及び期間

調査地点である環保研局 (図1, 36.64° N, 138.18° E, 標高360m) は、長野市街地の南西部に位置し、周辺は住居地域であるが1km以内には食品工場が点在し、東約300mと北約600mには幹線道路が走っている。調査は、通常の

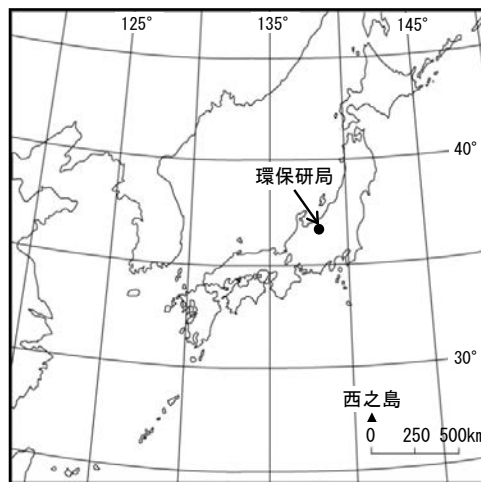


図1 調査地点

調査期間である2020年7月23日から8月5日までの14日間に、8月6日から10日までの5日間を追加し、合計19日間実施した。このうち解析には西之島噴煙や花火の影響がみられた7月31日から8月10日までの11日間のデータを用いた。

#### 2.2 試料採取及び分析

試料は原則午前10時から24時間の1日単位で、石英繊維ろ紙及びPTFEろ紙の2種類のろ紙に併行採取し、分析まで

\*Results of the monitoring of PM<sub>2.5</sub> components at Nagano City in summer 2020 : The events influenced by the Nishinoshima volcanic smoke and fireworks

\*\*Kazunori NAKAGOMI, Satoshi MACHIDA, Hideo KAKEGAWA (長野県環境保全研究所) Nagano Environmental Conservation Research Institute

の間-20℃以下で冷凍保管した。質量濃度はPTFEろ紙を室温21.5±1.5℃、相対湿度35±5%の条件下で秤量した値から算出した。水溶性イオン成分は石英繊維ろ紙の1/4片を純水10mLで15分間超音波抽出し、フィルタろ過後イオンクロマトグラフで8成分(Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)を定量した。有機炭素成分(OC)及び元素状炭素成分(EC)は石英繊維ろ紙の1cm四方片を熱分離・光学補正法の炭素分析装置(IMPROVEプロトコル, 反射光補正)で定量した。無機元素成分はPTFEろ紙の1/2片をマイクロ波分解装置で酸分解し, 分解液をPTFEビーカーにて酸除去後0.3mol/L硝酸により15mLに定容し, 誘導結合プラズマ質量分析装置で31成分(Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, Ta, W, Pb, Th)を定量した。なお, 試料採取日は採取開始日とし, 測定値が検出下限値未満の場合は, 検出下限値の1/2の値を解析に用いた。また試料採取及び分析の詳細は大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル<sup>3)</sup>及び環境大気常時監視マニュアル第6版<sup>4)</sup>に沿った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 西之島噴煙の影響

##### 3.1.1 PM<sub>2.5</sub>濃度と成分組成

図2に期間中のPM<sub>2.5</sub>濃度の経日変化を示した。ここで「成分」は成分調査においてPTFEろ紙の秤量値から算出した値であり, 以下の解析ではこの値をPM<sub>2.5</sub>濃度として用いた。一方「連続」は自動連続測定機による1時間値を成分調査に合わせて午前10時から24時間平均した値であり, 参考として示した。「成分」に比べて「連続」が約1µg/m<sup>3</sup>高い値を示したものの両者の変動はよく一致しており, とともに8月4, 5, 6日及び8, 9日に概ね25µg/m<sup>3</sup>以上に上昇し, 8月5日には日平均値の環境基準値である35µg/m<sup>3</sup>を超過した。このPM<sub>2.5</sub>濃度上昇については, 既報<sup>2)</sup>において, 西之島の噴煙が主な原因であると推定されている。

図3に期間平均のPM<sub>2.5</sub>成分組成(w/w%)を示した。最大の成分はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(38%)であり, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(13%)と合わせてPM<sub>2.5</sub>濃度の半分以上を占めた。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に次いで多い成分はOC(22%)であり, EC(4%)と合わせて1/4以上を占めた。これら4成分で全体の約8割を占めた。なお, 図中の「Other Ion」はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>を除く水溶性イオン成分の合計, 「Metal」はNa, K及びCaを除く無機元素成分の合計, 「Other」はその他成分の合計である。

図4にPM<sub>2.5</sub>成分組成の経日変化を示した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度はPM<sub>2.5</sub>高濃度日(8月4, 5, 6, 8, 9日)に上昇していた。OC及びEC濃度についても, PM<sub>2.5</sub>高濃度日に上昇がみられたが, 8, 9日のOC濃度の上昇は不明瞭であった。このPM<sub>2.5</sub>主要成分濃度等の経日変化の様子をより詳細に

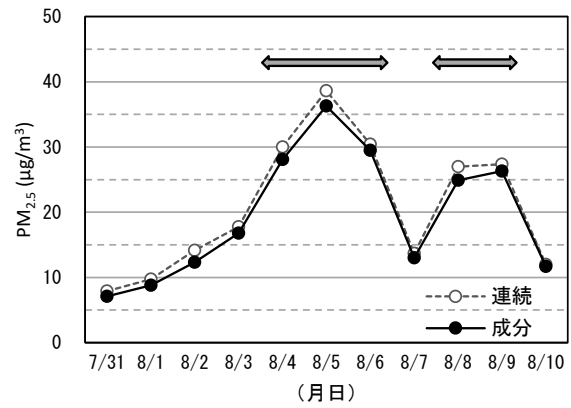


図2 PM<sub>2.5</sub>濃度の経日変化  
(図中の矢印はPM<sub>2.5</sub>高濃度期間を示す)

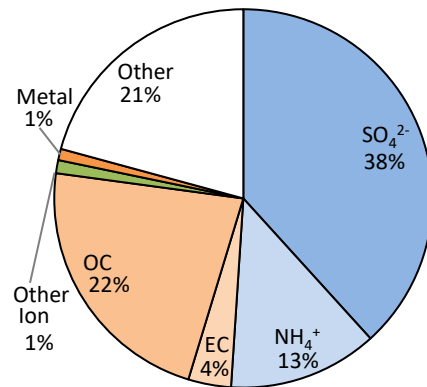


図3 PM<sub>2.5</sub>の成分組成(7月31日から8月10日の平均)

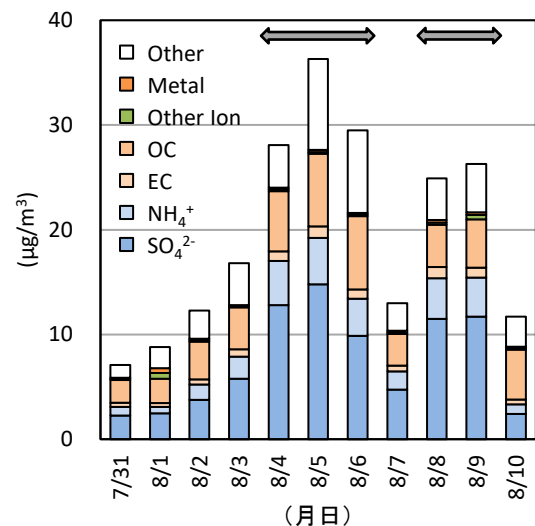


図4 PM<sub>2.5</sub>成分組成の経日変化  
(図中の矢印はPM<sub>2.5</sub>高濃度期間を示す)

見るため, 図5にPM<sub>2.5</sub>濃度及び主要成分濃度の非高濃度日(7/31~8/3, 8/7, 8/10)平均値に対する比の経日変化を, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率の経日変化と合わせて示した。PM<sub>2.5</sub>濃度は, 4~6日は2~3倍に, 8, 9日は2倍強に上昇していた。これに対してSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は, 4, 5日は4倍前後に, 8, 9日は3倍強に, PM<sub>2.5</sub>濃度に比較して大きく上昇していたが, 6

日は約2.8倍であり、PM<sub>2.5</sub>濃度と同程度の上昇率であった。一方、炭素成分（OCとECの合計）については、4～6日は2倍前後と弱いながらも上昇が見られたが、8、9日は1.4倍前後であり、濃度上昇は顕著でなかった。このようなPM<sub>2.5</sub>主要成分の濃度変動に伴い、PM<sub>2.5</sub>中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率は8月4、5、8、9日には40%以上に上昇した。大気中粒子状物質が火山噴煙の影響を受けた場合、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が特に顕著に上昇することが既往研究<sup>6),7)</sup>により報告されている。このため8月4、5、8、9日のPM<sub>2.5</sub>濃度上昇については、西之島噴煙が主な原因であることが成分組成からも示唆された。一方8月6日については、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇に比較して炭素成分濃度の上昇も大きく、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率は33%と顕著な上昇を示さなかった。このため、8月6日のPM<sub>2.5</sub>濃度上昇は西之島噴煙の影響に比較して他の要因の影響をより強く受けたことによるものと考えられた。

### 3.1.2 水溶性イオン成分の組成とバランス

図6にPM<sub>2.5</sub>中陰イオン及び陽イオンの当量濃度並びに陰イオン当量濃度合計と陽イオン当量濃度合計の比の経日変化を示した。陰イオンの大半はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であり、いずれの日も陰イオン全体の98%以上を占めた。陽イオンは8月1日を除くとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が大半であり、いずれの日も陽イオン全体の92%以上を占めた。なお8月1日については環保研局近傍で実施された打上花火の影響を受けたものと考えられ、詳細については3.2節で、あらためて議論する。

陰イオン当量濃度合計と陽イオン当量濃度合計は概ねバランスしていたが、PM<sub>2.5</sub>濃度が高くSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率が高かった8月4、5、8、9日については、陽イオンに対して陰イオンが過剰であった。これに伴い、その他の日（7/31～8/3、8/6～7、8/10）の両者の比は、概ね0.95から1.05（1±0.05）の範囲に入っていたのに対して、8月4、5、8、9日は比が概ね1.1以上の大きな値を示し、8月5日には1.2を超えた。火山噴煙起源の高濃度SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>については、地表付近から排出されたアンモニアガスで完全には中和されずに、観測地点に硫酸ミスト（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>または(NH<sub>4</sub>)HSO<sub>4</sub>）として到達し、イオンバランスが陰イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）過剰となる事例が報告されている<sup>6),7)</sup>。このため8月4、5、8、9日については、西之島噴煙の影響をより強く受けたことがイオンバランスからも示唆された。一方8月6日については、PM<sub>2.5</sub>濃度は高かったが陽イオンに対する陰イオンの比は1.04と概ねバランスしていた。

### 3.2 花火の影響

花火に用いられる火薬の原料には、可燃剤、酸化剤、及び効果剤として、花火特有の様々な化学物質が使われている<sup>8),9)</sup>。このため、PM<sub>2.5</sub>などの大気中粒子状物質が花火の影響を受けた場合、その火薬に含まれる花火特有の

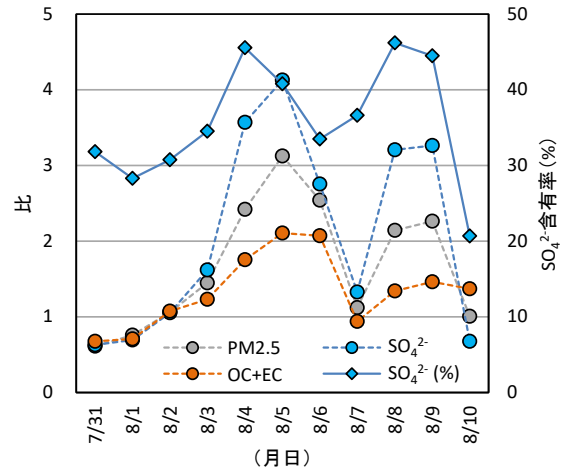


図5 PM<sub>2.5</sub>主要成分の非高濃度日平均値に対する比及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率の経日変化

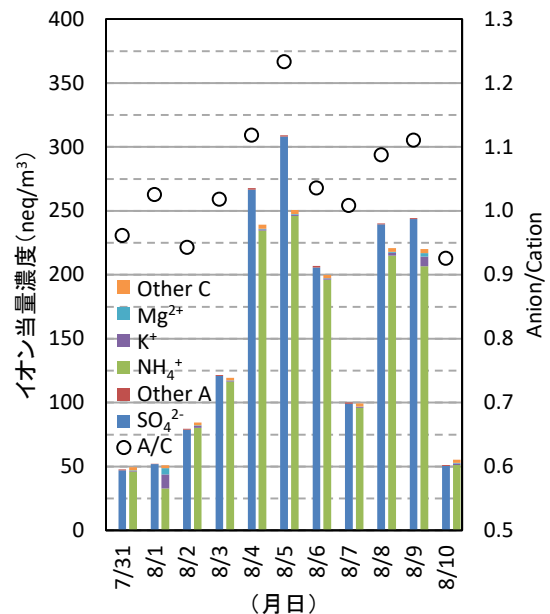


図6 PM<sub>2.5</sub>中陰イオン及び陽イオンの当量濃度並びに陰イオン当量濃度合計と陽イオン当量濃度合計の比の経日変化

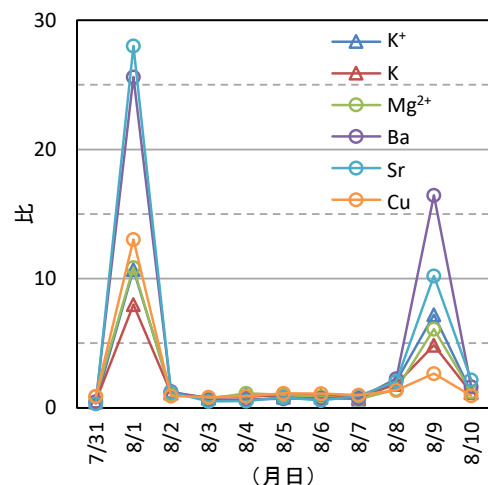


図7 花火特有成分濃度の非花火影響日平均値に対する比の経日変化

元素濃度が上昇すると考えられる。このような花火の影響を受けたPM<sub>2.5</sub>等の成分観測において、顕著な濃度上昇を示す花火特有の元素としては、K, Mg, Ba, Sr, Cu等が報告されている<sup>10, 11)</sup>。

図7に、上述の花火特有成分であるK<sup>+</sup> (K), Mg<sup>2+</sup>, Ba, Sr, Cu濃度の、非花火影響日平均値 (7/31, 8/2~8, 8/10の平均値) に対する比の経日変化を示した。8月1日及び9日に特異的に濃度上昇がみられたが、両日とも環保研局付近において打上花火が行われていたため<sup>12)</sup>、その影響を受けたものと考えられた。濃度上昇率が特に高かったのはSr及びBaであり、8月1日はSr, Baともに非花火影響日の約25倍、8月9日はSrが約10倍、Baが約15倍であった。その他K<sup>+</sup> (K), Mg<sup>2+</sup>, Cuについては、8月1日は10倍前後、8月9日は5倍前後であった。なお、花火特有成分以外の成分で、8月1日及び9日に非花火影響日平均値の2倍以上となったのは、8月1日のCr, Fe, Co, Ni, As, Pbのみであった。

山本ら<sup>10)</sup>は、奈良盆地内の2地点で採取したPM<sub>2.5</sub>試料への打上花火の影響について検討し、2地点のうち一方が花火の影響を受け、他方が影響を受けなかった事例について花火特有成分の上昇率を評価しており、花火の影響を受けた地点のSr, Ba, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>濃度が、影響を受けなかった地点の、それぞれ45, 10, 11, 4.3倍に上昇したことを報告している。成分によって詳細は異なるが、本報の結果は山本らの上昇率と同程度であった。

また山本ら<sup>10)</sup>は、花火の影響が最も大きかったSrについて、Srが土壌中に多く含まれる成分であることに着目し、同じく土壌含有元素であるTiに対するSrの散布図において、Sr濃度が比較的高濃度(山本らの例では2.3ng/m<sup>3</sup>以上)、かつSr/Ti比が0.5以上である場合、花火の影響を受けた可能性が高いことを示した。本報の結果においても、図8に示したように、花火の影響を受けたと考えられる8月1日並びに9日の試料は、それぞれ、Sr濃度及びSr/Ti比が、21ng/m<sup>3</sup>及び10、並びに7.7ng/m<sup>3</sup>及び1.5であり、山本らのSr/Ti比を用いた判定方法により花火影響日と判定された。

図6に示したように、花火の影響を受けた8月1日及び9日の水溶性イオン成分組成については、両日ともに花火特有成分であるK<sup>+</sup>及びMg<sup>2+</sup>が非花火影響日に比べて多いのが特徴であった。全体のイオンバランスは、8月1日は概ねバランスしていたが、8月9日は陽イオンに対して陰イオンが過剰であった。これは3.1.2節で述べたように西之島噴煙の影響を受けたことが原因であると考えられた。いずれにしても、両日の陰イオンは、ほぼ全てSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であったことから、花火起源の陽イオンであるK<sup>+</sup>及びMg<sup>2+</sup>の対イオンはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>であり、硫酸塩として大気中に存在していたものと考えられた。観測されたK<sup>+</sup>及びMg<sup>2+</sup>の全量が、硫

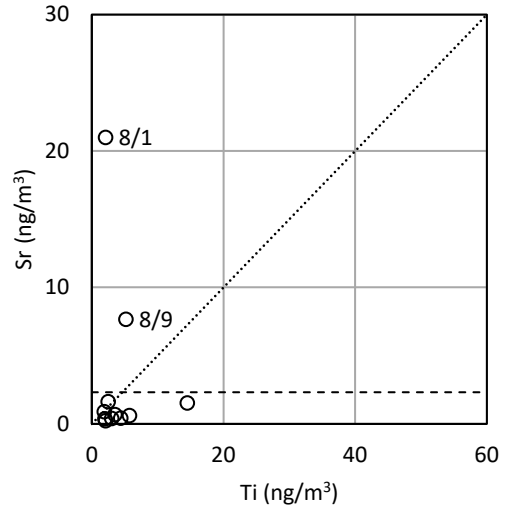


図8 Ti濃度に対するSr濃度の散布図  
(7/31~8/10, 点線はSr/Ti比=0.5の線を、破線はSr=2.3ng/m<sup>3</sup>の線を表す)

酸塩として花火から排出されたものと仮定して、8月1日及び9日の花火起源のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の最大値を見積もると、それぞれ、0.77μg/m<sup>3</sup> (16neq/m<sup>3</sup>) 及び0.49μg/m<sup>3</sup> (10neq/m<sup>3</sup>) と見積もられた。両日におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度に占める花火起源分の割合は、それぞれ最大で約31%及び4%であり、PM<sub>2.5</sub>濃度が8.8μg/m<sup>3</sup>と比較的低かった8月1日については、ある程度影響した可能性が示唆されたが、西ノ島噴煙の影響によりPM<sub>2.5</sub>濃度が26.3μg/m<sup>3</sup>と高濃度になった8月9日については、花火の影響は小さかったと考えられた。

#### 4. まとめ

長野市における2020年度夏季の西之島噴煙及び花火の影響事例について、PM<sub>2.5</sub>成分組成の特徴を解析し、以下の知見を得た。

- ・西之島噴煙によるPM<sub>2.5</sub>高濃度日(8月4, 5, 6, 8, 9日)のうち、8月6日を除く8月4, 5, 8, 9日については、PM<sub>2.5</sub>中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率が40%以上に上昇し、陽イオンに対する陰イオンの合計当量濃度の比が1.1以上と、陰イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が過剰であったことから、西之島噴煙の影響をより強く受けたことが示唆された。
- ・一方8月6日については、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度と比較して炭素成分濃度の上昇が大きく、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含有率は33%と顕著な上昇を示さず、陽イオンに対する陰イオンの合計当量濃度の比は1.04と概ねバランスしていた。このため、8月6日のPM<sub>2.5</sub>濃度上昇は、西之島噴煙の影響に比較して他の要因の影響をより強く受けたことによるものと考えられた。

- ・ 8月1日及び9日に花火特有成分であるK<sup>+</sup> (K) , Mg<sup>2+</sup>, Ba, Sr, Cu濃度が顕著に上昇し, 両日ともに環境研局付近で実施された打上花火の影響を受けたと考えられた。非花火影響日に対する濃度上昇率が特に高かったSr及びBaは10~25倍に, その他K<sup>+</sup> (K) , Mg<sup>2+</sup>, Cuは5~10倍に上昇した。
- ・ 本報のデータに対して, 山本ら<sup>10)</sup>のSr/Ti比を用いた花火影響日の判定方法を適用した結果, 8月1日及び9日の両日ともに花火影響日と判定された。水溶性イオン成分組成は, 両日ともにK<sup>+</sup>及びMg<sup>2+</sup>が非花火影響日より多く, これらは硫酸塩として大気中に存在していたものと考えられた。

## 5. 引用文献

- 1) 環境省: 「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」の一部改正について(平成22年3月31日付環水大発第100331001号・環水大自発第100331002号), [http://www.env.go.jp/air/osen/law22\\_kijun.html](http://www.env.go.jp/air/osen/law22_kijun.html) (2022. 9. 28アクセス)
- 2) 中込和徳, 町田哲, 掛川英男: 2020年8月上旬のPM<sub>2.5</sub>広域高濃度事象における長野県内の汚染状況. 全国環境研会誌, **46**, 56-61, 2021
- 3) 環境省: 大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル, <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html> (2022. 9. 28アクセス)
- 4) 環境省: 環境大気常時監視マニュアル第6版, [http://www.env.go.jp/air/osen/manual\\_6th/index.html](http://www.env.go.jp/air/osen/manual_6th/index.html) (2022. 9. 28アクセス)
- 5) Stein A. F., Draxler R. R., Rolph G. D., Stunder B. J. B., Cohen M. D., Ngan F.: NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, **96**, 2059-2077, 2015
- 6) Satsumabayashi H., Kawamura M., Katsuno T., Futaki K., Murano K., Carmichael G. R., Kajino M., Horiguchi M., Ueda H.: Effects of Miyake volcanic effluents on airborne particles and precipitation in central Japan. *J. Geophys. Res.*, **109**, D19202, 2004
- 7) 鹿角孝男, 川村實, 薩摩林光, 西沢宏, 村野健太郎: 長野県北部で観測された三宅島の火山ガスにより生成した高濃度硫酸エアロゾル. 大気環境学会誌, **37**, 75-80, 2002
- 8) 松永猛裕: 花火の燃焼. 日本燃焼学会誌, **50**, 100-106, 2008
- 9) 松永猛裕: 花火の原理・安全・データベース. 日本燃焼学会誌, **60**, 173-180, 2018
- 10) 山本真緒, 浦西克維, 菊谷有希, 菅田誠治: レセプターモデルを用いたPM<sub>2.5</sub>への打上花火イベントの影響事例評価. 大気環境学会誌, **56**, 43-56, 2021
- 11) Vecchi R., Bernardoni V., Cricchio D., D'Alessandro A., Fermo P., Lucarelli F., Nava S., Piazzalunga A., Valli G.: The impact of fireworks on airborne particles. *Atmos. Environ.*, **42**, 1121-1132, 2008
- 12) ALL NAGANO PROJECT: 疫病退散花火の打ち上げ., <http://all-nagano-project.com/news/%E7%96%AB%E7%97%85%E9%80%80%E6%95%A3%E8%8A%B1%E7%81%AB%E3%81%AE%E6%89%93%E3%81%A1%E4%B8%8A%E3%81%92%E3%80%82/> (2022. 9. 28アクセス)