

# 京都府における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分組成

高倉 尚枝 谷口 延子 大竹 秀平 辻 昭博 北野 隆一 日置 正 齋藤 義弘

## PM<sub>2.5</sub> Chemical Composition Observed in Kyoto Prefecture

Naoe TAKAKURA Nobuko TANIGUCHI Shuhei OTAKE Akihiro TSUJI  
Ryuichi KITANO Tadashi HIOKI Yoshihiro SAITO

京都府における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分組成を明らかにするため平成24年度に大山崎町の国道171号局で四季2週間ずつPM<sub>2.5</sub>中のイオン成分、無機元素成分、炭素成分の測定を行った。質量濃度は春季19.4 μg/m<sup>3</sup>、夏季16.3 μg/m<sup>3</sup>、秋季16.7 μg/m<sup>3</sup>、冬季17.4 μg/m<sup>3</sup>で春季が一番高かった。化学成分の組成割合 (%) は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> が最も高く (26 %)、次いで有機炭素 (20 %)、元素状炭素 (14 %)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (11 %) の順であり、これらの4成分が質量濃度の約70%を占めた。環境基準 (35 μg/m<sup>3</sup>) 超過日は4日あり、化学組成を解析したところ、春季の2日は越境輸送現象、夏季の2日は光化学二次生成の影響を受けたことが原因と考えられた。また、PM<sub>2.5</sub>質量濃度はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>との相関が強く、SO<sub>2</sub>からSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>への粒子化率との相関も見られることから、質量濃度の上昇は移流の影響を受けていると考えられた。

キーワード：微小粒子状物質、環境基準、成分組成、越境大気汚染

key words : PM<sub>2.5</sub>, Environmental quality standard, Chemical composition, Trans-boundary air pollution

### はじめに

微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) は、呼吸器系等に対する健康影響への懸念から<sup>1)</sup>、平成21年9月に環境基準 (年平均値が15 μg/m<sup>3</sup>以下 (長期基準)、かつ、日平均値が35 μg/m<sup>3</sup>以下 (短期基準)) が設定された<sup>\*1</sup>。平成25年1月には、中国におけるPM<sub>2.5</sub>による深刻な大気汚染の問題が顕在化し、国内でも移流の影響を受けたと考えられるPM<sub>2.5</sub> 質量濃度の上昇が社会問題となった<sup>\*2</sup>。そのため、同年2月に注意喚起のための暫定的な指針値として日平均値70 μg/m<sup>3</sup>が設定された。本府では、平成23年度から府内16局で自動測定機による質量濃度の測定を行っており、平成24年度は長期基準は2局で、短期基準は8局で環境基準が未達成となった。

効果的なPM<sub>2.5</sub> 対策のため、二次生成機構を含むPM<sub>2.5</sub> の大気中の挙動の把握や発生源寄与割合の推計に資するという観点から、平成23年7月に「微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分分析ガイドライン」が策定され、質量濃度の測定に加え、成分分析を行うことが求められている<sup>2)</sup>。本府では、平成24年度から府内1地点で成分分析を行っている。

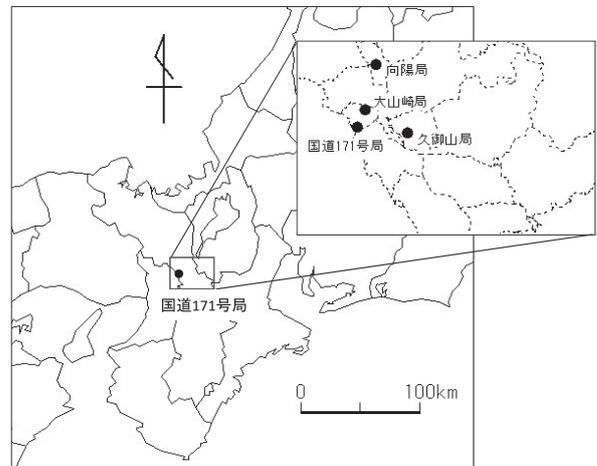
平成24年度の年報では、常時監視測定局の自動測定機による質量濃度の測定結果を解析して、短期基準の超過については、長距離輸送現象と光化学二次生成が主たる原因であるこ

とを報告した<sup>3)</sup>。今回は平成24年度に自動車排出ガス測定局の国道171号局で実施したPM<sub>2.5</sub> の成分分析結果を解析して、高濃度要因について検討したので報告する。

### 調査方法

#### 1. 調査地点

調査地点は図1のとおりである。国道171号局は、国道171号 (平成22年度道路交通センサス24時間交通量47,234 台<sup>\*3</sup>) の本府と大阪府の境から北へ約700m、道路端から3mに設置された自動車排出ガス測定局である。大阪府は、自動車NOx・PM法の規制地域であるため、通行車両は同法の適合車両が多い状況となっている。北東約1.3kmに大山崎ジャンクション、北



測定局名	局区分	緯度	経度
国道171号局	自動車排出ガス測定局	34°53'31"N	135°41'17"E
大山崎局	一般環境測定局	34°54'26"N	135°41'31"E
向陽局	一般環境測定局	34°56'49"N	135°42'15"E
久御山局	一般環境測定局	34°53'15"N	135°44'13"E

図1. 調査地点図

(平成26年6月10日受理)

\*1 環境省告示第33号.平成21年9月9日

\*2 国立環境研究所：日本国内での最近のPM<sub>2.5</sub>高濃度現象について (お知らせ),2013年2月21日記者発表資料

(<http://www.nies.go.jp/whatsnew/>

2013/20130221/20130221.html) (2014.6.10アクセス)

\*3 <http://www.mlit.go.jp/road/census/h22-1/> (2014.6.10アクセス)

東約2.5kmの地点に都市ごみ清掃工場が立地するほか、大阪平野からの大気汚染物質の移流の影響を時折受けることが報告されている<sup>4)</sup>。国道171号には、東海道新幹線が併走しており、さらに複数の鉄道路線も近接している。

なお、解析では、国道171号局で測定していない項目については、北北東6kmの向陽局、北北東2kmの大山崎局及び東5kmの久御山局の常時監視測定局のデータも使用した。

## 2. 調査期間

- 春季 (2012年5月9日10時～5月23日10時)
- 夏季 (2012年7月26日10時～8月9日10時)
- 秋季 (2012年11月1日10時～11月15日10時)
- 冬季 (2013年1月24日10時～2月7日10時)
- 合計56日分 (24時間×56試料)

## 3. 測定方法

試料採取はPM<sub>2.5</sub>用ローボリウムサンブラ (Thermo Fisher Scientific製Model 2025D) 2台を使用した。フィルタは、1台はサポートリング付きPTFE製円形フィルタ (Whatman 製7592-104)、もう1台は石英製円形フィルタ (Pallflex 製2500QAT-UP)を使用した。採取済みフィルタは1週間毎に回収して、分析まで-30℃で保管した。

測定項目及び測定方法は、表1のとおりである。成分分析は、「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>5)</sup> に沿って実施した。イオン成分は、石英フィルタの1/4片を超純水で超音波抽出し、孔径0.45 μmのディスクフィルタでろ過後イオンクロマトグラフで分析した。無機元素成分は、PTFEフィルタの1/2片をマイクロウェーブで酸分解した後、ICP-MSで分析した。炭素成分は石英フィルタをポンチでくりぬき、カーボンアナライザでIMPROVEプロトコルにより分析した。質量濃度は、ろ過捕集による質量濃度測定方法と等価性を有するPM<sub>2.5</sub>自動測定機 (Thermo Fisher Scientific製SHARP5030) により測定した。

気象及びガス状汚染物質等の濃度については、大気常時監視測定局のデータを用いた。各測定局の測定機については表2のとおりである。

気塊の後方流跡線解析は、米国海洋大気庁 (National Oceanic and Atmospheric Administration: NOAA) のHYSPLIT Modelを使用し、国道171号局の上空1500mを起点として72時間遡って計算した。

## 結果及び考察

### 1. 測定結果の概要

表3にPM<sub>2.5</sub>成分分析結果の概要を示す。図2に季節毎の平均値を示す。

調査期間の質量濃度を国道171号局における3か月毎 (四季) のPM<sub>2.5</sub>の大気常時監視測定結果と比べると、各季とも同程度か若干高い濃度となっており、それぞれ、おおむね平均的な汚染状況であったと考えられる。

成分組成の年平均値は、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が最も高く (26%)、次いでOC (20%)、EC (14%)、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (11%) の順であり、これらの4成分が質量濃度の約70%を占めた。季節毎の平均値では、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は春季と夏季、OCは秋季、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は春季の割合が高かった。ECは季節変動が小さかった。

春季と夏季にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が高いが、後述するように春季は大陸からの越境大気汚染、夏季は光化学二次生成の影響によるものと考えられる。OCは秋季に高いが、バイオマス燃焼の指標となるK<sup>+</sup>やEC1も秋季に高くなっており、Cl<sup>-</sup>はあまり高くないことから<sup>6)</sup>、野焼きの影響を受けたものと考えられる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は季節変動が顕著であり、夏季は低く冬季は高い濃度であった。大気中では、ガスと粒子間で様々な物理的・化学的反応が生じているが、PM<sub>2.5</sub>中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の主たる化学形態のNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>については (1) 式の反応が生じている。

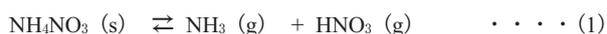


表1. 測定項目及び分析方法

成分名	項目	分析方法	使用機器
イオン成分 (8項目)	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>	イオンクロマトグラフ法	Dionex製ICS-3000
無機元素 (29項目)	Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Hf, W, Ta, Th, Pb	酸分解/ICP-MS法	酸分解: Anton Paar製 Multiwave3000 ICP-MS: SII製SPQ9400
炭素成分 (2項目)	OC (OC1+OC2+OC3+OC4+OCpyro), EC (EC1+EC2+EC3-OCpyro)	サーマルオプテカル・リフレクタンス法	DRI製Model2001A

表2. 各測定局の自動測定機

測定局名	項目	型式	メーカー	測定項目			
向陽局	SO <sub>2</sub>	GRH-76M	東亜ディーケーケー(株)	SO <sub>2</sub>			
大山崎局	Ox	OA-781	紀本電子工業(株)	Ox			
久御山局	PM <sub>10-2.5</sub>	PM-712	紀本電子工業(株)	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>	OBC	
	気象	K-850	光進電気工業(株)	温度	湿度	日射量	放射収支量
国道171号局	NOx	GPH-104	東亜ディーケーケー(株)	NO	NO <sub>2</sub>		
	風向風速	C-W513	(株)小笠原計器製作所	風向	風速		

表3. 国道171号局の平成24年度PM<sub>2.5</sub>成分分析結果

項目	春	夏	秋	冬	全期間	全国*1(道路沿道H23)	
質量濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	19.4	16.3	16.7	17.4	17.0	
	最大	39.0	40.2	30.5	28.2	40.2	59
	最小	4.3	4.5	7.1	8.7	4.3	0.90
	3か月平均*2	20.0	12.9	13.3	18.2	15.9	16.1
$\text{Cl}^-$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	0.034	0.021	0.10	0.28	0.11	0.27
	最大	0.16	0.13	0.29	0.47	0.47	3.5
	最小	N.D.	N.D.	0.030	0.14	N.D.	0.0
$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	0.89	0.14	0.77	1.9	0.92	1.7
	最大	2.3	0.93	1.9	4.7	4.7	15
	最小	0.079	N.D.	0.29	0.59	N.D.	0.011
$\text{SO}_4^{2-}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	5.7	5.1	3.6	4.1	4.6	3.6
	最大	15	19	6.5	8.8	19	17
	最小	0.53	0.90	0.45	0.97	0.45	0.0072
$\text{Na}^+$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	0.12	0.12	0.12	0.17	0.13	0.13
	最大	0.23	0.23	0.32	0.36	0.36	1.2
	最小	0.021	0.045	0.051	N.D.	N.D.	0.0032
$\text{NH}_4^+$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	2.4	1.7	1.5	2.1	1.9	1.9
	最大	6.4	6.9	2.7	3.9	6.9	7.8
	最小	0.18	0.21	0.18	0.60	0.18	0.0073
$\text{K}^+$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	0.066	0.039	0.088	0.072	0.066	0.12
	最大	0.23	0.080	0.22	0.15	0.23	0.99
	最小	N.D.	0.0072	0.015	0.0093	N.D.	0.0010
$\text{Mg}^{2+}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	0.017	0.0098	0.0098	0.0098	0.012	0.016
	最大	0.058	0.015	0.025	0.022	0.058	0.11
	最小	0.0040	0.0048	0.0043	N.D.	N.D.	0.00035
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	平均	0.074	0.015	0.023	0.014	0.031	0.057
	最大	0.22	0.048	0.060	0.049	0.22	0.41
	最小	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00090
Ti ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	8.2	5.4	6.6	7.5	7.0	13
	最大	20	11	15	17	20	240
	最小	N.D.	2.3	N.D.	N.D.	N.D.	0.0055
V ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	2.6	3.7	0.94	1.5	2.2	6.2
	最大	7.3	12	2.5	5.3	12	220
	最小	N.D.	0.33	0.20	0.28	N.D.	0.028
Cr ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	1.0	0.84	1.0	1.7	1.1	2.1
	最大	2.3	2.5	1.9	3.3	3.3	27
	最小	N.D.	N.D.	N.D.	0.31	N.D.	0.0018
Mn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	10	4.8	8.5	14	9.3	10
	最大	28	14	18	29	29	73
	最小	0.36	0.58	1.5	1.8	0.36	0.11
Fe ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	210	120	220	230	190	190
	最大	470	320	370	440	470	1900
	最小	16	34	52	52	16	2.6
Cu ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	8.1	6.3	9.8	14	9.5	8.9
	最大	14	12	14	33	33	570
	最小	1.4	3.0	4.6	3.8	1.4	0.0036
Zn ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	38	16	33	50	34	56
	最大	110	49	74	100	110	440
	最小	N.D.	N.D.	6.2	6.1	N.D.	1.4
As ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	1.4	0.60	1.1	1.6	1.2	1.1
	最大	4.0	2.2	2.0	3.3	4.0	6.0
	最小	N.D.	N.D.	0.15	0.29	N.D.	0.025
Mo ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	0.79	0.95	0.68	0.76	0.80	1.3
	最大	3.0	3.0	1.4	1.9	3.0	26
	最小	N.D.	0.22	N.D.	N.D.	N.D.	0.045
Sb ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	1.7	1.5	2.4	3.4	2.2	3.5
	最大	4.4	2.9	4.4	15	15	120
	最小	N.D.	0.67	0.98	0.68	N.D.	0.00055
Cs ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	0.073	0.035	0.073	0.086	0.067	0.98
	最大	0.25	0.21	0.16	0.25	0.25	6.5
	最小	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0070
La ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	平均	0.11	0.049	0.064	0.067	0.072	1.9
	最大	0.30	0.18	0.13	0.18	0.30	11
	最小	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0070

表3. 国道171号局の平成24年度PM<sub>2.5</sub>成分分析結果 (続き)

項目	春	夏	秋	冬	全期間	全国 <sup>*1</sup> (道路沿道H23)	
Ce (ng/m <sup>3</sup> )	平均	0.18	0.086	0.13	0.13	0.13	1.5
	最大	0.50	0.30	0.26	0.29	0.50	9.0
	最小	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.017
Pb (ng/m <sup>3</sup> )	平均	10	3.6	7.8	11	8.1	15
	最大	32	12	19	25	32	670
	最小	N.D.	N.D.	0.93	N.D.	N.D.	0.29
OC1 (μg/m <sup>3</sup> )	平均	0.049	0.014	0.39	0.49	0.24	0.33
	最大	0.22	0.080	0.84	0.79	0.84	2.7
	最小	N.D.	N.D.	0.16	0.30	N.D.	0.000
OC2 (μg/m <sup>3</sup> )	平均	1.3	1.5	1.3	1.1	1.3	1.2
	最大	2.2	2.6	2.3	1.6	2.6	6.1
	最小	0.52	0.74	0.60	0.54	0.52	0.070
OC3 (μg/m <sup>3</sup> )	平均	0.57	0.67	0.90	0.61	0.68	0.95
	最大	0.97	1.6	2.0	1.3	2.0	5.7
	最小	0.18	0.18	N.D.	0.21	N.D.	0.028
OC4 (μg/m <sup>3</sup> )	平均	0.47	0.43	0.65	0.48	0.51	0.67
	最大	0.93	0.92	1.5	0.84	1.5	7.2
	最小	0.10	0.090	0.16	0.16	0.090	0.072
OCpyro (μg/m <sup>3</sup> )	平均	0.72	0.53	0.74	0.64	0.65	0.65
	最大	1.3	1.5	1.6	1.1	1.6	4.5
	最小	N.D.	N.D.	0.21	N.D.	N.D.	0.0
OC (μg/m <sup>3</sup> )	平均	3.1	3.2	3.9	3.4	3.4	3.8
	最大	5.5	5.6	7.7	5.4	7.7	18
	最小	0.81	1.2	1.2	1.5	0.81	0.42
EC1 (μg/m <sup>3</sup> )	平均	2.0	1.7	2.3	2.2	2.0	2.2
	最大	4.3	4.5	4.8	4.0	4.8	13
	最小	0.32	0.37	0.80	0.63	0.32	0.030
EC2 (μg/m <sup>3</sup> )	平均	1.2	1.4	0.78	0.76	1.0	0.67
	最大	2.6	2.0	1.3	1.5	2.6	2.6
	最小	0.086	0.92	0.36	0.49	0.086	0.070
EC3 (μg/m <sup>3</sup> )	平均	0.088	0.11	0.045	0.022	0.065	0.056
	最大	0.17	0.24	0.068	0.050	0.24	0.80
	最小	0.027	0.050	0.016	N.D.	N.D.	0.0
EC (μg/m <sup>3</sup> )	平均	2.5	2.6	2.4	2.4	2.5	2.3
	最大	4.3	4.9	3.9	3.8	4.9	14
	最小	0.46	1.2	1.3	0.91	0.46	0.15

検出下限値未満が測定日の半分の日を超える項目は除いた。Na,K,Caはイオンの測定結果を用いた。

\*1:全国(6~10地点)の測定結果は平成23年度大気汚染状況報告書(平成25年7月環境省水・大気環境局)による

\*2:春(4~6月)夏(7~9月)秋(10~12月)冬(1~3月)

\*3:OC1~OC4、EC1~EC3は炭素フラクション。OCpyroはOCの光学補正值

ここで、(s)は固体、(g)は気体を表す。(1)式は可逆的  
反応で気温上昇により平衡が右に傾き、気温低下により平衡  
が左に傾く。そのため、夏季はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が低く、冬季は高くな  
ると考えられる。

平成23年度の全国の道路沿道の結果<sup>7)</sup>(表3)と主要項目の  
平均値を比較すると、質量濃度、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、OC、ECはほぼ同  
程度、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はやや上回り、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>は下回ることが分か  
った。越境大気汚染の影響が大きいときはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が高く、都市  
大気汚染の影響が大きいときはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が高くなると考えられ  
ており<sup>8)</sup>、国道171号局は全国の測定局のなかで、越境大気汚  
染の影響が比較的大きく、都市大気汚染の影響が比較的小さ  
い測定局であると考えられる。

無機元素成分については、総計濃度は夏季が低い値で、表  
3をみても、年間を通じてFeが最も高く全国の道路沿道の  
結果(平均)と同程度の値であることがわかった。

## 2. 環境基準を超過した日の高濃度要因

全調査期間の成分組成の結果を図3に示す。質量濃度が短期  
基準(35 μg/m<sup>3</sup>)を超過した日(矢印)は5月9日、5月16日、  
7月28日、7月29日の4日であり、秋季、冬季は短期基準を超過  
した日はなかった。これらの日について、成分組成、無機元  
素成分、後方流跡線解析等から高濃度をもたらした要因を検  
討した。

5月9日及び5月16日については、質量濃度が39.0 μg/m<sup>3</sup>、35.8  
μg/m<sup>3</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が15.0 μg/m<sup>3</sup>、8.5 μg/m<sup>3</sup>と高濃度であった。5月  
9日は、Pbが32 ng/m<sup>3</sup>で全期間の最高値を示した。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とPb  
は大陸からの移流により高くなることが報告されており<sup>9)</sup>、越  
境大気汚染の影響を受けたと考えられる。5月16日については、  
翌日の17日も質量濃度が33.3 μg/m<sup>3</sup>と高濃度であり両日とも  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Pb(23 ng/m<sup>3</sup>、18 ng/m<sup>3</sup>)に加え、Ca<sup>2+</sup>(0.16 μg/m<sup>3</sup>、0.22  
μg/m<sup>3</sup>)も平均レベルより高濃度になっていた。日本に飛来  
する黄砂粒子は、主に4 μm付近を中心とした粒径分布を示す

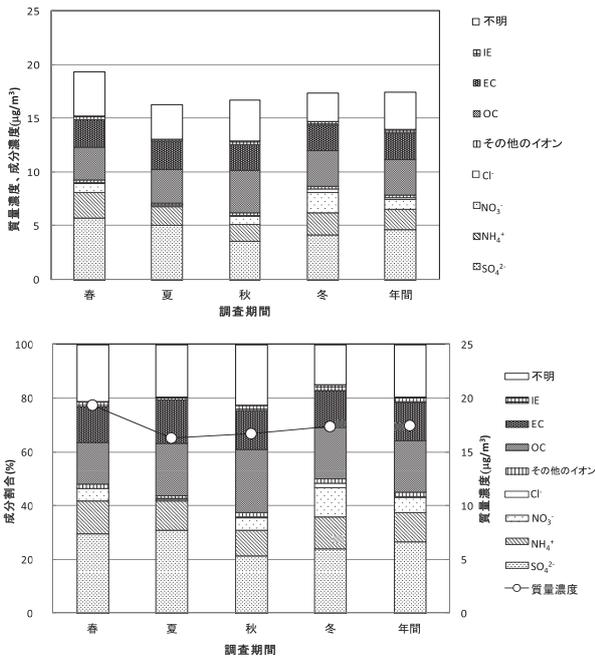


図2. 国道171号局の平成24年度PM<sub>2.5</sub>質量濃度及び成分組成 (季節毎)  
 (上) PM<sub>2.5</sub>質量濃度及び成分組成の季節毎平均値  
 (下) PM<sub>2.5</sub>質量濃度及び成分組成の季節毎割合

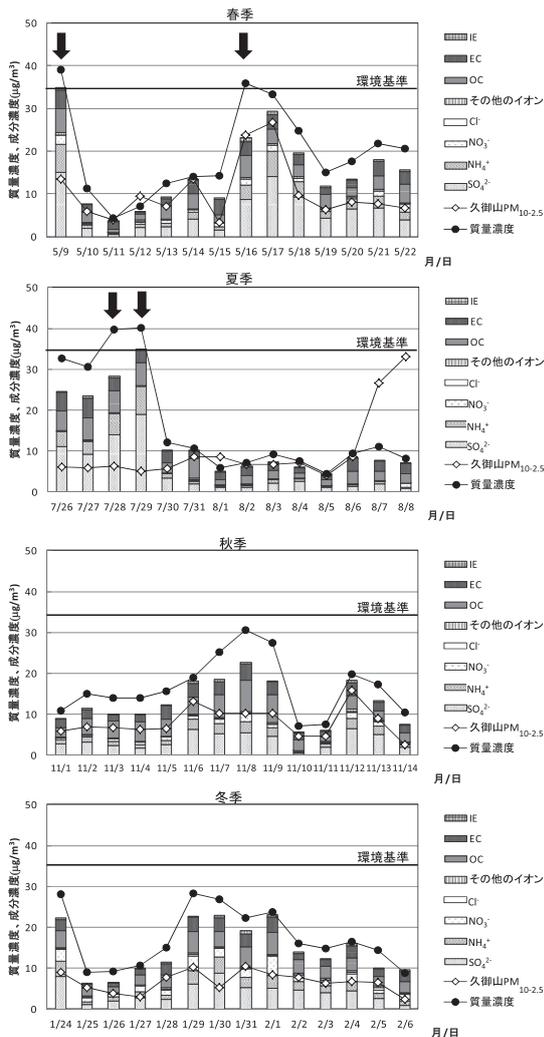


図3. 全調査期間の成分分析結果  
 (矢印は、質量濃度が環境基準を超過した日)

ことから<sup>10)</sup> 黄砂飛来時には、PM<sub>2.5</sub>よりPM<sub>10-2.5</sub>が上昇する。16日及び17日は久御山局のPM<sub>10-2.5</sub> (23.8 µg/m<sup>3</sup>, 26.8 µg/m<sup>3</sup>年平均: 7.7 µg/m<sup>3</sup>) が高くなっており、PM<sub>10-2.5</sub>を採取したる紙もやや黄色を帯びていた。図4に5月15日～18日の久御山局PM<sub>10-2.5</sub>の1時間値を示す。5月16日、17日とも混合層 (Mixed layer) が発達しだす10時頃からPM<sub>10-2.5</sub>が上昇しており、14時ごろピークになり、日没から濃度が低くなっており、越境大気汚染に加え規模の小さな黄砂の影響を受けたと考えられる。また、京都地方気象台でも、5月17日7時から20時50分まで黄砂が観測されていた。国道171号局を起点とする後方流跡線解析を行ったところ、図5に示すように5月9日及び16日とも大気汚染物質の排出量が多いと考えられている中国の渤海湾岸から朝鮮半島を通過して気塊が到達していた。また、5月16日は中国大陸の砂漠地帯の上空から気塊が到達していた。化学天気予報<sup>\*4</sup>では、5月9日は硫酸塩エアロゾルの飛来が、5月16日は硫酸塩エアロゾルと土壌性ダストの飛来が予測されていた。

7月28日及び29日は、質量濃度が39.7 µg/m<sup>3</sup>、40.2 µg/m<sup>3</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が14 µg/m<sup>3</sup>、19 µg/m<sup>3</sup>と高濃度であったが、Pbは8.4 ng/m<sup>3</sup>、4.9 ng/m<sup>3</sup>と高濃度ではなかった。また、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が5.2 µg/m<sup>3</sup>、6.9 µg/m<sup>3</sup>とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とほぼ相当関係にあり主なイオン成分は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>であったと考えられる。夏季などに日射量が大きく、高温で弱風などの気象条件が重なると、光化学反応が活性化してOx濃度が高くなるとともに、光化学二次生成により(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やOCが生成してPM<sub>2.5</sub>質量濃度が高くなることが報告されている<sup>11)</sup>。図4に7月26日～30日の質量濃度及び大山崎局のOxの1時間値を示す。昼間にOxの増加に伴い、若干のタイムラグをもって質量濃度が増加しているが、夜間、Oxが減少しても質量濃度はあまり減少せずに、徐々に蓄積されていく傾向が見られる。大山崎局のOxは28日には最高120 ppbになり、7月28日及び29日は、OCも5.3 µg/m<sup>3</sup>、5.6 µg/m<sup>3</sup>と高くなっていった。これらのことから、7月28日及び29日は、光化学反応により(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>やOCの粒子が生成されて高濃度になったと考えられた。また、図6に示すように後方流跡線は日本の近傍で滞留しており、大陸からの移流の影響は少ないと推定される。化学天気予報でも硫酸塩エアロゾルの飛来は予測されていない。さらに、両日とも(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>とOCだけでPM<sub>2.5</sub>質量濃度の62及び78%を占めていた。

主要なイオン成分であるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と前駆物質であるSO<sub>2</sub> (向陽局)の相関図を図7に示す。両者はp<0.01で有意な相関が認められた。上記の4日のうち5月9日、7月28日、29日については、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>2</sub>比が顕著に高く、エイジングが進行した汚染気塊が輸送されたためにSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が上昇したと考えられる。しかし、5月16日はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>2</sub>比が平均的レベルでありエイジングが進行した汚染気塊の影響が少ないと考えられる。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と同様に、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>と前駆物質であるNOx (NO + NO<sub>2</sub>)にもp<0.01で有意な相関がみられた。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/NOx比は1月24日、1月29日、2月4日が顕著に高い値であったが、これらの日の質

\*4 <http://www-cfors.nies.go.jp/~cfors/research/index-j.html> (2014.6.10アクセス)

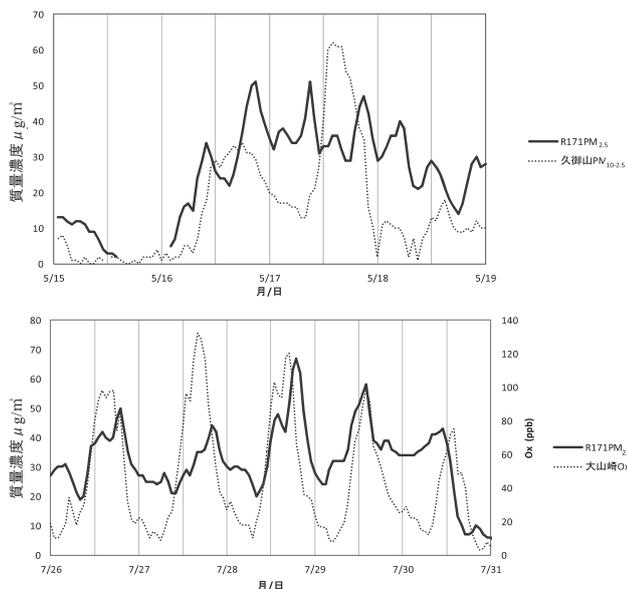


図4. PM<sub>2.5</sub>質量濃度1時間値と久御山局PM<sub>10-2.5</sub>及び大山崎局Oxとの比較  
 (上)平成24年5月15日～18日のPM<sub>2.5</sub>質量濃度と久御山局PM<sub>10-2.5</sub>  
 (下)平成24年7月26日～30日のPM<sub>2.5</sub>質量濃度と大山崎局Ox

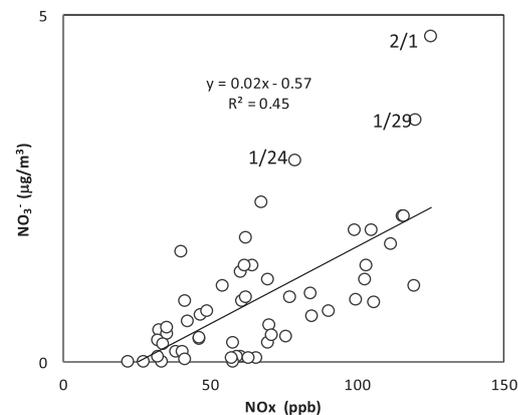
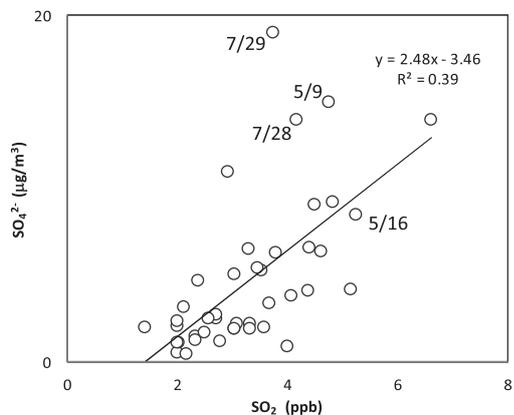


図7. イオン成分と前駆物質(ガス)の相関図  
 (上) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とSO<sub>2</sub>の相関図  
 (下) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>とNO<sub>x</sub>の相関図

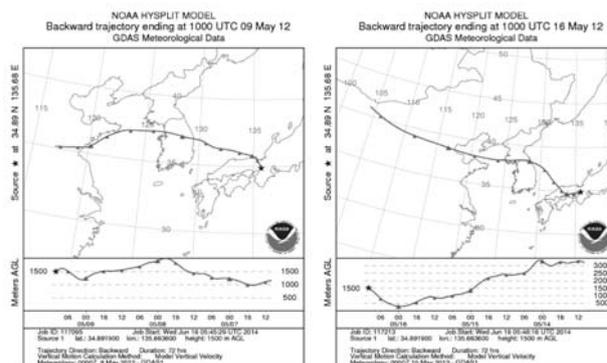


図5. 平成24年5月9日、16日の後方流跡線解析結果(72時間)  
 (左:平成24年5月9日、右:平成24年5月16日)  
 (ツール:NOAA HYSPLIT Model)

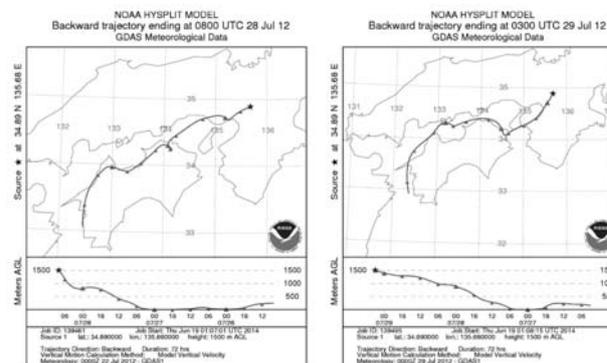


図6. 平成24年7月28日、29日の後方流跡線解析結果(72時間)  
 (左:平成24年7月28日、右:平成24年7月29日)  
 (ツール:NOAA HYSPLIT Model)

質量濃度は23.8 ~ 28.2 µg/m<sup>3</sup> で環境基準を超過した日はなく、NO<sub>x</sub>のエイジングの進行は主たる高濃度要因とはなりにくいことがわかる。

### 3. 質量濃度と化学成分等との比較

質量濃度と主要成分や気象項目との相関図を図8に示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、OC、ECとも質量と正の相関関係 ( $p < 0.01$ ) にあった。傾きは、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > OC > ECであり、相関の強さは NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > OC > EC で、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の増加がもっとも質量濃度の増加に影響していると考えられる。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は強い相関性 ( $r = 0.98$   $p < 0.01$ ) が認められ、当量濃度がおおむね1:1であることから、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は主に (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の化学形態で存在していると考えられる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は、質量に占める割合が低く、相関性も低いことからその影響は小さいと考えられる。温度、湿度及び日射量は、特に相関性は見られなかった。

SO<sub>2</sub> から SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> への粒子化率 ( $F_s = [SO_4^{2-}] / ([SO_2] + [SO_4^{2-}])$ ) はエイジングが進行した汚染気塊ほど高くなる考えられるが、質量濃度と粒子化率には相関 ( $r = 0.85$   $p < 0.01$ ) があり、質量濃度が高い日ほど大陸や国内の他地域

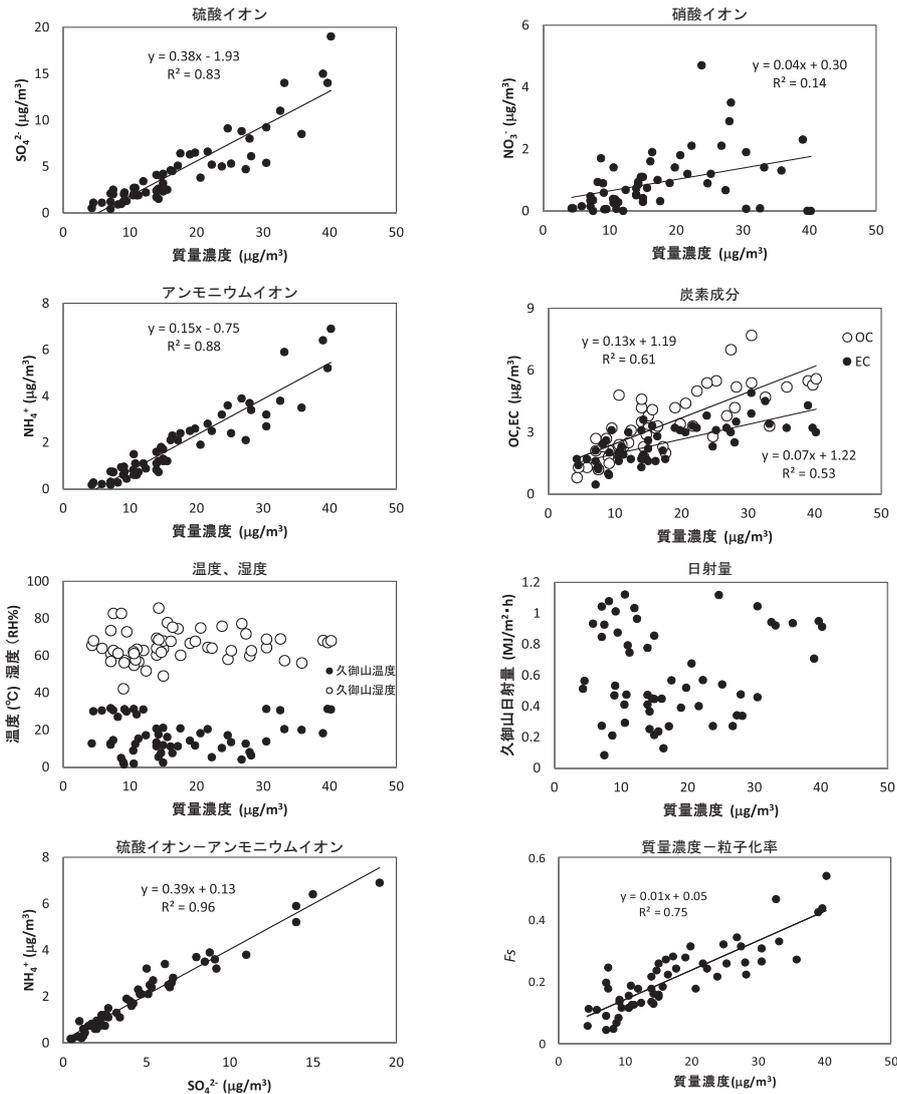


図8. 質量濃度と主要成分等との相関図

から移流してきた汚染気塊の影響を強く受けたと考えられる。ただし、解析に用いた向陽局のSO<sub>2</sub>計は溶液導電率法であり、干渉物質や蒸発損失により 2~3 ppb高めに測定される傾向があるため<sup>12)</sup>、見かけの粒子化率が低下していると考えられる。現在、成分測定を実施している久御山局には、26年4月より紫外線蛍光法 SO<sub>2</sub> 計を導入しており、今後はそのデータを用いて解析を行っていく予定である。また、PM<sub>2.5</sub>の対策を考えるためには、その発生源を知ることが重要である。今後、成分分析データが一定数蓄積した段階で、数値モデルやレセプターモデル等を用いて、発生源の推定を行っていく必要もあると考えられる。

### 謝辞

本研究におけるPM<sub>2.5</sub>用ローボリウムサンプラ及びカーボンアナライザは、「住民生活に光をそそぐ交付金」により整備されたものです。また、各広域振興局及び保健所、関係機関の皆様には常時監視業務の実施にあたりひとかたならぬお世

話になりました。関係者の皆様に心より感謝いたします。

### 引用文献

- 1) 環境省. 2007 .微小粒子状物質曝露影響調査報告書, pp.139-140.
- 2) 環境省 水・大気環境局. 2011. 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分分析ガイドライン.
- 3) 高倉尚枝, 谷口延子, 平澤幸代, 日置正, 齊藤義弘. 2013. 京都府における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 質量濃度 (II) .京都府保健環境研究所年報, 58, 51-55.
- 4) 国立環境研究所. 2010. 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究. 国立環境研究所研究報告, 203, 121-126.
- 5) 環境省 水・大気環境局. 2013. 大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル.
- 6) 東京都環境科学研究所. 2011. 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 等発生源調査結果報告書.

- 7) 環境省 水・大気環境局. 2013. 平成23年度大気汚染状況報告書-微小粒子状物質 (PM2.5) 成分測定結果編-
- 8) 畠山史郎編. 2006. 大陸規模広域大気汚染に関する国際共同研究 (特別研究). 国立環境研究所特別研究報告SR-65-2006, 14-15.
- 9) 日置正、中西貞博、向井人史、村野健太郎. 2006. 日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可溶性イオン種および微量金属成分による長距離輸送現象の解析-2002年春の黄砂イベントを中心に-. エアロゾル研究, 21 (2), 160-175.
- 10) 環境省. 2009. 黄砂実態解明調査報告書.
- 11) 東京都環境科学研究所. 2011. 微小粒子状物質 (PM2.5) 等の二次生成機構に関する研究報告書.
- 12) 環境大気常時監視実務推進マニュアル編集委員会. 2010. 環境大気常時監視実務推進マニュアル第三版, pp.89-90, 社団法人日本環境技術協会, 東京.