

熊本市における微小粒子状物質（PM_{2.5}）の実態調査（平成25年2月～3月）

緒方美治 武原弘和 近藤芳樹 藤井幸三

1 はじめに

大気環境における微小粒子状物質（PM2.5）は、浮遊する粒子状物質のうちでも特に粒径の小さいものであり、呼吸器の奥まで入り込みやすいことなどから人への健康影響が懸念され、平成21年に環境基準が設定された。その後、全国的に常時監視体制が整備され、PM2.5の実態が明らかになりつつある。熊本市としても、大気汚染常時監視測定局に順次各機器を設置することにしており、平成25年3月末現在、PM2.5の監視体制は、自動質量濃度測定機が2箇所（神水本町測定局、天明測定局）、成分測定用サンプラーが1箇所（神水本町測定局）となっている。

PM2.5 は、成分測定をすることで発生源ごとの影響などの起源解析に有用である。全国各地の成分測定の結果が、随時、報告され始めたところであるが、本市においても PM2.5 の状況を把握するため、サンプラーを用いて採取し、イオン成分、無機元素といった各成分の実態調査を行ったので報告する。

なお、調査期間中には、環境省が健康影響を考慮した注意喚起のための暫定的な指針を定めて以降、これに従って熊本県が全国で初めて注意喚起情報を発出した高濃度事例（ $50.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）もあるなど、煙霧や黄砂が観測された高濃度日が数多くあった。

2 調査の概要

(1) 採取期間、採取時間及び試料採取地点

平成 25 年 2 月 25 日正午から 3 月 13 日正午まで、連続して 16 日間採取を行った。1 検体は、正午から開始し翌日同時までの 24 時間採取とした。ただし、サンプラーの不具合のため、3 月 2 日、3 日の 2 日間で欠測となった。なお、注意喚起情報発出日（3 月 5 日午前）事例は、3 月 4 日検体である。

試料採取は、大気測定局で、PM2.5自動質量濃度測定機も設置されている
 神水本町自動車排出ガス測定局（熊本市中央区神水本町 967-1）で行った。

(なお、もう1箇所のPM2.5自動質量濃度測定機は、天明一般環境大気測定局(熊本市南区奥古閑町3097)に設置されている。) 神水本町測定局は、熊本

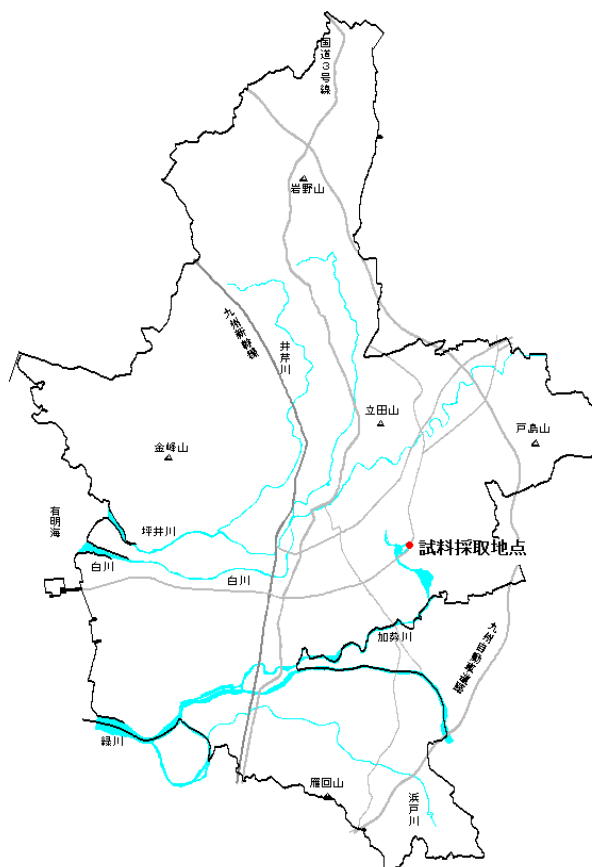


図1 試料採取地点の位置図（熊本市域）

平野の概ね中央に位置しており、主要幹線道路沿いにあり、西側の有明海からは 12km 程度離れた地点である。また、遠く東側には阿蘇西麓の台地や山地が広がっている。位置関係を図 1 に示した。

(2) 試料採取方法、測定項目及び分析方法

試料採取は、PM2.5 ローボリュームエアサンプラー（ThermoFisher 社、FRM2025i）を用いて行い、捕集フィルターは、サポートリング付き PTFE フィルター（Pall 社、直径 47mm）を使用した。測定項目は、「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；環境省水・大気環境局）」に示されている項目のうち、質量濃度、イオン成分（硫酸イオン等 8 項目）及び無機元素（ナトリウム等 26 項目）とした。詳細な項目は、表 1 のとおりである。

質量濃度は、捕集フィルターを 24 時間以上恒温恒湿（温度：21.5±1.5℃、相対湿度：35±5%）チャンバー内で静置して精密天秤（METTLER TOLEDO 社、XP2UV）で秤量し、捕集前後の差によって算出した。捕集フィルターは、1/2 片をイオン成分用に、1/2 片を無機元素用に使用した。イオン成分は、定量の超純水に浸し、超音波照射して溶出させ、ろ過後、イオンクロマトグラフ（Dionex 社、ICS-2100 及び ICS-1600）で測定した。無機元素は、捕集フィルターのサポートリングを除去後、マイクロウェーブ機（AntonPaar 社、MultiwavePRO）を用いて加圧加温（210℃）して酸分解させ、定容後、ICP-MS（AgilentTechnologies 社、7500cx）で測定した。

表 1 測定項目及び分析方法

成分名	項目名	分析方法
イオン成分 (8 項目)	塩化物イオン (Cl^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-})、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+})	イオンクロマトグラフ法
無機元素 (26 項目)	ベリリウム (Be)、ナトリウム (Na)、マグネシウム (Mg)、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)、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)、砒素 (As)、セレン (Se)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、カドミウム (Cd)、アンチモン (Sb)、バリウム (Ba)、タリウム (Tl)、鉛 (Pb)、トリウム (Th)、ウラン (U)	誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS 法)
その他	質量濃度	フィルター捕集－質量法

3 調査結果及び考察

(1) 質量濃度

調査期間中の PM2.5 質量濃度の測定結果を表 2 に示した。最小値 $14.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から最大値 $50.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ まで観測され、平均値は $27.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。日平均基準値の $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日は、

3月4、8日の2日間であり、期間中、比較的高い値で推移した。煙霧が観測されたのは3月4、7、8日の3日間、黄砂が観測されたのは3月8、9、10日の3日間（8日は煙霧の後に観測。）であり、煙霧観測日は高い値になった。

表2 質量濃度の測定結果

単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

採取日	質量濃度	備 考	採取日	質量濃度	備 考
2月25日	20.1		3月6日	19.5	
2月26日	33.5		3月7日	34.3	煙霧
2月27日	22.7		3月8日	36.5	煙霧・黄砂
2月28日	21.9		3月9日	25.2	黄砂
3月1日	14.7		3月10日	26.9	黄砂
3月4日	50.1	煙霧	3月11日	24.2	
3月5日	25.9		3月12日	24.5	

※3月2日、3日の2日間は欠測。煙霧及び黄砂の情報は、気象庁データより引用。

(2) イオン成分濃度

調査期間中のPM2.5質量濃度とイオン成分濃度の時系列変化を図2に示した。イオン成分濃度は最小値 $7.8\mu\text{g}/\text{m}^3$ から最大値 $35.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで観測され、平均値は $14.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。イオン成分は、質量濃度全体の43%から71%までの範囲であり、概ね半分を占めていた。煙霧が観測された3月4、7、8日と黄砂が観測された3月8、9、10日は、それぞれ高い値になった。

イオン成分について、陰イオンと陽イオンそれぞれ当量濃度にして比較したものを図3に示した。調査期間中、そのほとんどがアンモニウムイオン、硫酸イオン及び硝酸イオンであったことから、PM2.5の主要な成分は硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウムであることが明らかとなった。

硫黄を含む硫酸イオンは、化石燃料の燃焼などに由来するものであるが、日本国内においては、燃料中に含まれる硫黄分の削減や排ガス規制等の対策が進んでおり、近年、大気測定局における二酸化硫黄の測定結果は低い値で推移している。今回の調査では、硫酸イオンは、日間の濃度が激しく変動する結果が得られ、大陸からの移流が考えられた。また、3月4日8時（神水本町測定局のPM2.5自動質量濃度測定機の1時間値が最大（ $72\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）を示した時間。）の後方流跡線解析図（図4）を作成したところ、大陸の都市部を経由しており、考察内容を支持していた。

なお、2月26日に、塩化物イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが高くなったが、その理由は、降雨、近隣での焼却、コンタミネーションなど考察しているが、その要因は不明である。

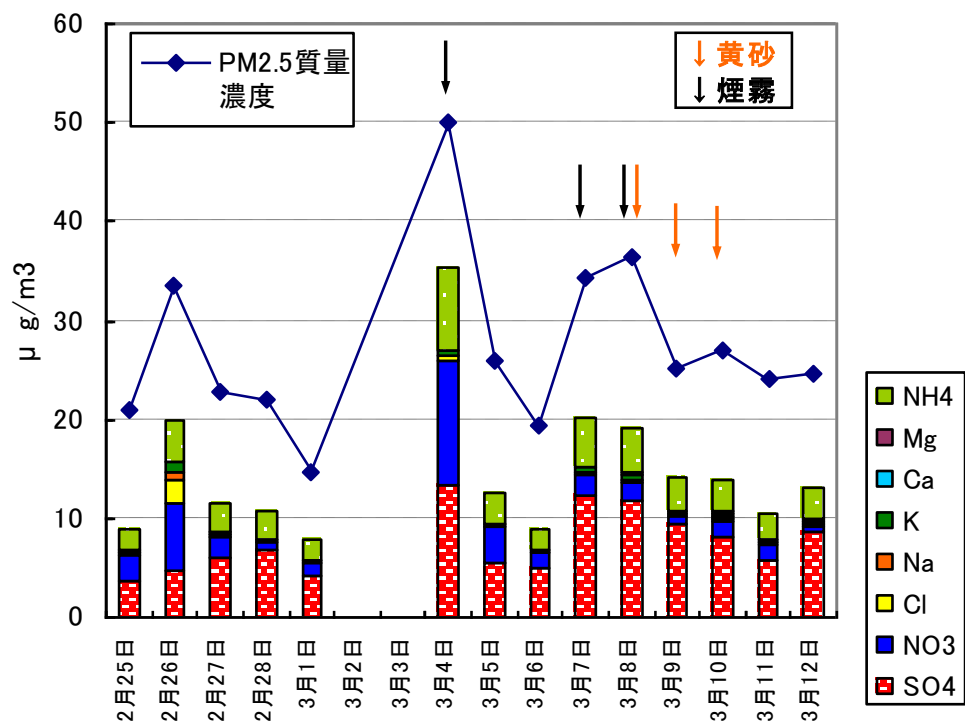


図2 質量濃度とイオン成分濃度の時系列変化

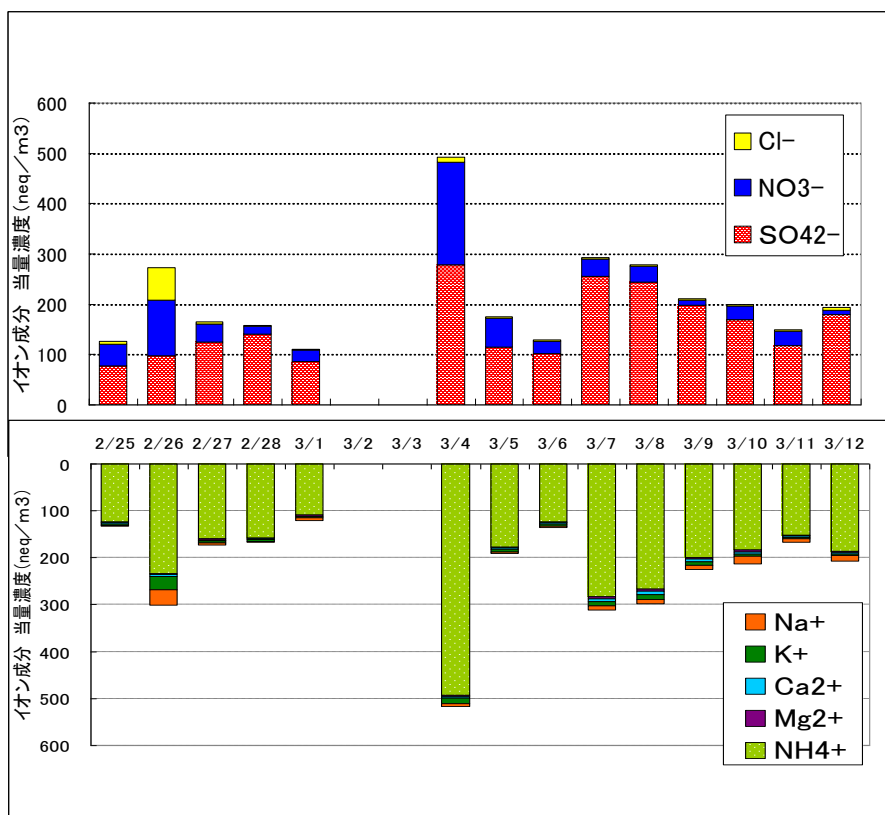


図3 イオン成分の陰イオンと陽イオンの当量濃度比較

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 2300 UTC 03 Mar 13
CDC1 Meteorological Data

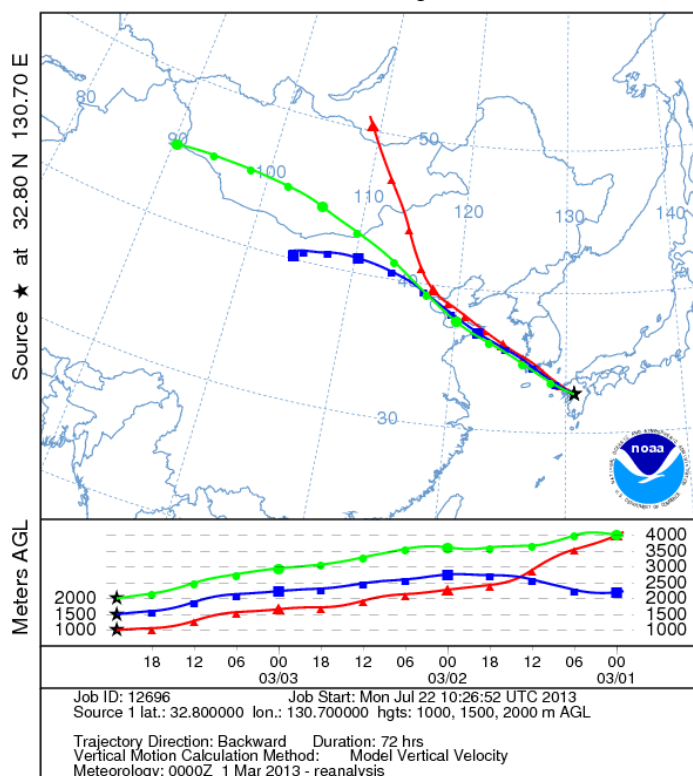


図4 3月4日8時の後方流跡線解析図

(3) 無機元素濃度

調査期間中の各無機元素濃度の平均値等を表3及び図5に、時系列変化を図6-1、2、3に示した。平均値が高い順に、カリウム、ナトリウム、鉄、アルミニウムとなり、土壌起源（アルミニウム、カリウム、鉄など）や海塩起源（ナトリウム、カリウムなど）等の主要な無機元素が多く検出された。さらに、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉛、マンガン、銅、バリウム、砒素、バナジウム、ニッケル、アンチモン、セレン、クロム、カドミウムと続いており、鉛や砒素などの有害性が指摘される元素も数多く検出された。

イオン成分と重複するカリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムを含めても、無機元素26項目の合計は最小値 230ng/m^3 から最大値 1500ng/m^3 までで、平均値は 703ng/m^3 であり、質量濃度全体の1.0%から4.4%までの範囲であった。煙霧が観測された3月4、7、8日と黄砂が観測された3月8、9、10日は、それぞれ高い値になっており、図7に示した。

3月4、7、8日は煙霧が観測（4日は質量濃度が期間中最大の $50.1\mu\text{g/m}^3$ 。）され、4日の結果を中心に見ると、カリウム、鉄、ナトリウム、アルミニウムだけでなく、カルシウム、亜鉛、鉛、マグネシウム、マンガン、銅、バリウム、砒素、さらに微量ではあるが、セレン、バナジウム、アンチモン、クロム、ニッケルなど多くの元素が期間中と比較して高く検出（ 1ng/m^3 以上）された。

3月8、9、10日は黄砂が観測（8日は煙霧の後に観測。）されたが、カリウム、鉄、アルミニウム、ナトリウムだけでなく、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉛、マンガン、銅、バリウム、バナジウム、砒素、さらに微量ではあるが、ニッケル、クロム、アンチモン、セレン、カ

ドミウムなどこの事例でも多くの元素が期間中と比較して高く検出 ($1\text{ng}/\text{m}^3$ 以上) された。黄砂の影響により、土壌起源の主要な無機元素であるカリウム、鉄、アルミニウムなどが増大しており、無機元素濃度の総量も高くなっていた。

相関分析表 ($n=14$) を表 4 に示した。土壌粒子に多く含まれているアルミニウム、カリウム、鉄などのうち、アルミニウムと他の無機元素の濃度の相関関係を確認すると、マグネシウム、鉄、トリウムが高い正の相関 ($r=0.90$ 以上) があつた。一方で、質量濃度とアルミニウムの元素濃度については高い相関は確認されなかった。質量濃度の上昇は、土壌粒子の単純な増加だけではないことが示された。

海塩粒子に多く含まれているナトリウム、カリウムなどのうち、質量濃度とカリウムの元素濃度については正の相関があつたが、質量濃度とナトリウムの元素濃度については相関が低かつた。3 月 10 日にナトリウムの元素濃度が高くなった (イオン成分のナトリウムイオン濃度も同様。) が、イオン成分の塩化物イオン濃度の上昇は相対的に小さかつた。海塩粒子による直接的な濃度の上昇は確認されなかった。

鉛は、大気汚染防止法 (ばい煙発生施設) や水質汚濁防止法 (特定施設) の規制物質である。様々な起源が考えられるが、人為的起源では金属精錬によるものや、都市廃棄物焼却によるもの、化石燃料 (ガソリン (有鉛のもの。国内では有鉛ガソリンは廃止。))・石炭など) の燃焼によるものなどがある。鉛と他の無機元素の濃度の相関関係を確認すると、有害な砒素、セレン、カドミウムが高い正の相関 ($r=0.90$ 以上) があり、その他にもカリウム、クロム、マンガン、鉄、亜鉛、アンチモン、タリウム、ウランも高い正の相関があつた。質量濃度と鉛の元素濃度についても正の相関 ($r=0.81$) が見られ (図 8)、特に質量濃度が急に高まつた日 (3 月 4、7、8 日: 煙霧観測日) に鉛の元素濃度も急に高くなる傾向があつた (図 8、9)。今回の平成 25 年 2 月から 3 月にかけての調査では、特に質量濃度が高まつた日には、人為的な発生の可能性もある無機元素 (鉛、砒素、セレン等や、鉛と相関が高かつたその他の無機元素など。) の濃度も高くなっていた。化石燃料の燃焼に由来すると報告がある鉛、砒素及びセレンなどの濃度が急激に上昇したことから、大陸からの一時的な移流が影響していると考えられる。

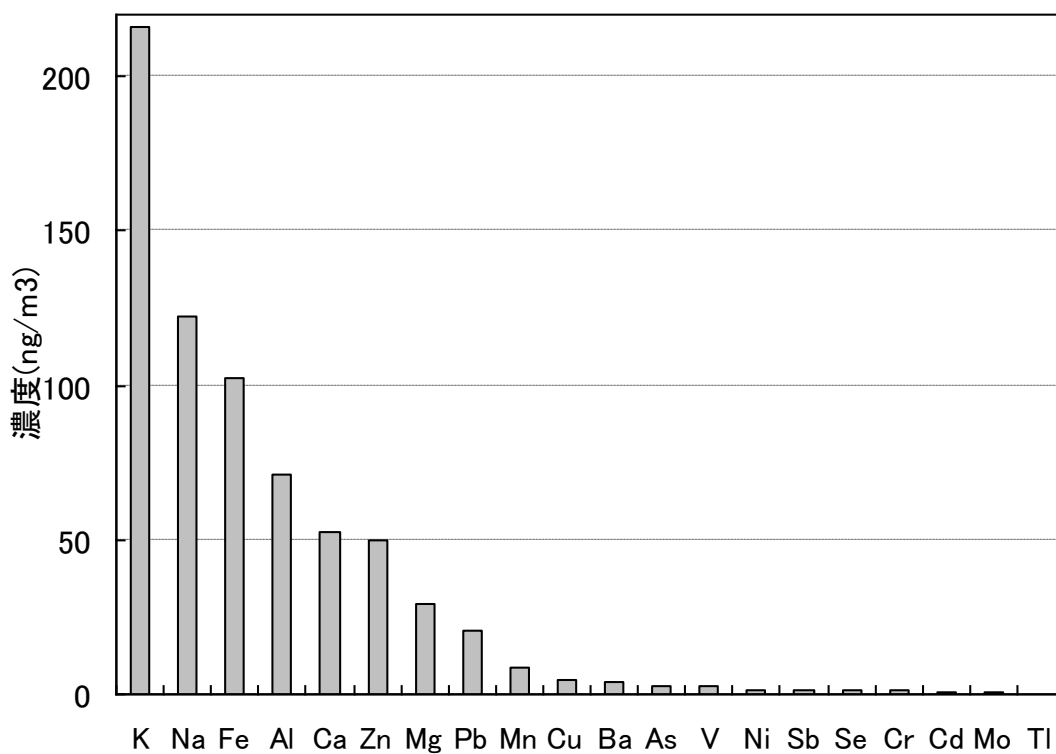
また、石油燃焼に由来すると報告があるバナジウムに注目すると、調査期間の後半の 3 月 7、8、9、10 日: 主に黄砂観測日) に濃度が急に高くなっていた (図 6-3 及び図 9)。黄砂の気塊とともに石油燃焼系のバナジウムが大陸から移流したとも考察できるが、一方で黄砂そのものの起源のバナジウムとも考察できるため、今後さらに当該季節のデータを収集し検討する必要がある。

なお、ニッケルや銅は、どの無機元素とも高い相関は確認されなかった。

表3 各無機元素濃度の平均値及び濃度範囲

単位：ng/m³

	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	V	Cr
平均値	<0.0067	122	29.0	81.0	216	52.7	<0.043	2.46	1.17
最大値	0.014	300	93	250	440	130	0.19	5.3	2.9
最小値	<0.0067	34	5.6	15	95	<22	<0.043	0.96	0.38
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo
平均値	8.55	102	<0.075	1.54	4.79	49.6	2.53	1.29	0.472
最大値	17	250	0.18	3.9	12	110	5.1	2.7	1.2
最小値	3.1	44	<0.075	<0.57	2.3	16	0.73	0.64	0.20
	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U	
平均値	<0.17	0.496	1.39	3.71	0.214	20.4	<0.0045	<0.0023	
最大値	0.25	1.1	2.6	7.2	0.51	46	0.052	0.033	
最小値	<0.17	0.16	0.62	2.0	0.066	5.8	<0.0045	<0.0023	



※上位20元素を図示した。

図5 各無機元素濃度（平均値）

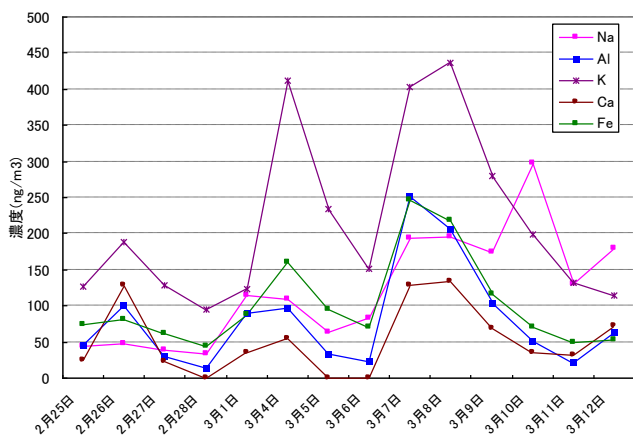


図 6 - 1 各無機元素濃度の時系列変化 1

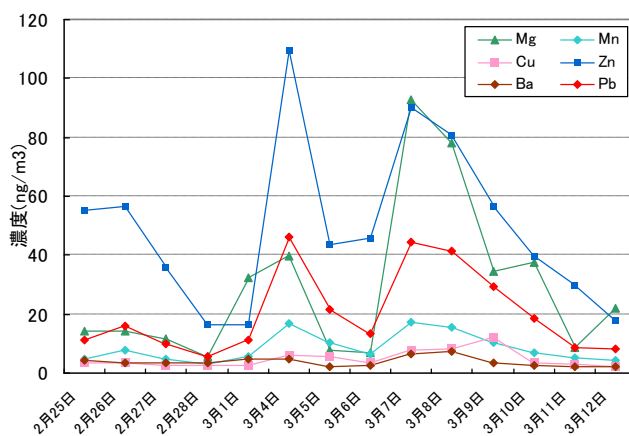


図 6 - 2 各無機元素濃度の時系列変化 2

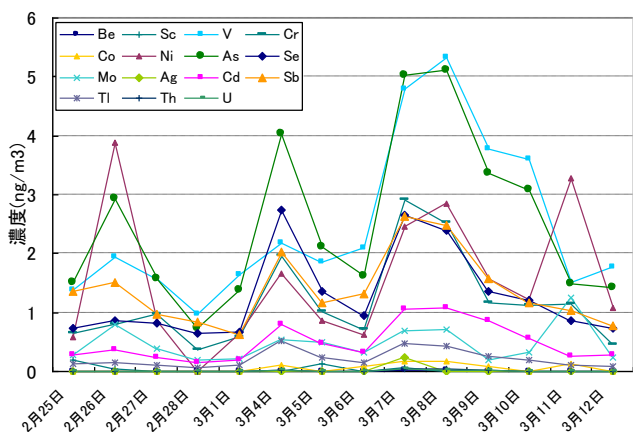


図 6 - 3 各無機元素濃度の時系列変化 3

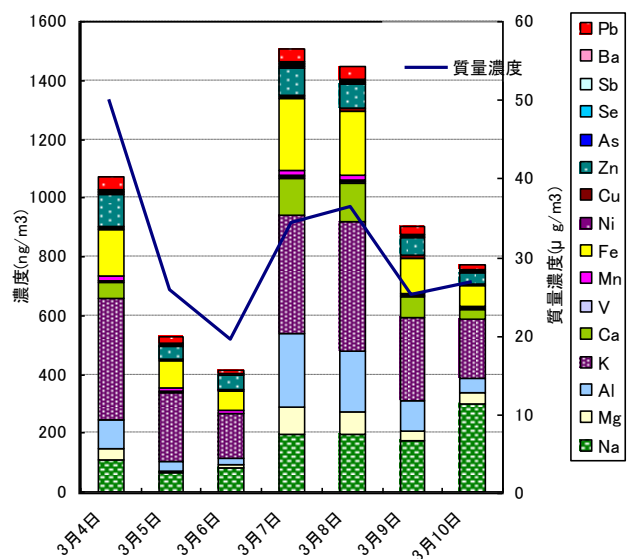


図 7 高濃度日を中心とした各無機元素濃度の割合

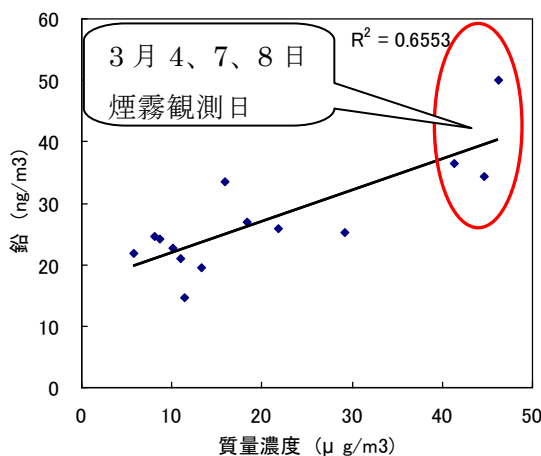
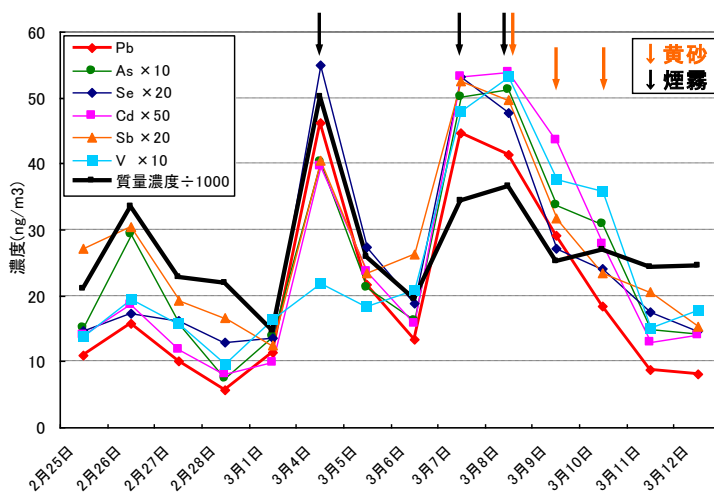


図 8 質量濃度と鉛元素濃度の
相関関係



※同一グラフに載るように、各濃度に適切な係数を乗算・除算して表示した。

図 9 質量濃度と鉛等元素濃度の時系列変化

表 4 期間中の無機元素同士の相関表 (r)

表 4 期間中の無機元素同士の相関表 (r)																									n=14				
	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U			
Be	1.000	0.396	0.892	0.892	0.717	0.693	0.013	0.814	0.854	0.692	0.878	0.736	0.406	0.475	0.543	0.758	0.699	0.313	0.694	0.755	0.806	0.828	0.668	0.674	0.935	0.847			
Na	0.396	1.000	0.627	0.447	0.413	0.390	-0.350	0.720	0.452	0.346	0.382	0.384	0.233	0.352	0.175	0.540	0.394	0.048	0.266	0.558	0.313	0.313	0.380	0.399	0.420	0.486			
Mg	0.892	0.627	1.000	0.949	0.816	0.734	0.734	0.888	0.885	0.791	0.926	0.699	0.366	0.585	0.639	0.872	0.801	0.159	0.682	0.864	0.808	0.846	0.792	0.811	0.954	0.923			
Al	0.892	0.447	0.949	1.000	0.805	0.859	-0.025	0.833	0.849	0.801	0.935	0.684	0.502	0.616	0.661	0.868	0.759	0.234	0.697	0.840	0.840	0.863	0.762	0.795	0.953	0.893			
K	0.717	0.413	0.816	0.805	1.000	0.627	-0.040	0.800	0.924	0.983	0.931	0.756	0.440	0.754	0.898	0.955	0.973	0.281	0.447	0.954	0.922	0.740	0.983	0.990	0.835	0.958			
Ca	0.693	0.390	0.734	0.627	0.627	1.000	-0.108	0.687	0.641	0.598	0.691	0.508	0.753	0.473	0.536	0.765	0.536	0.375	0.451	0.668	0.701	0.634	0.542	0.587	0.699	0.652			
Sc	0.013	-0.350	-0.105	-0.025	-0.040	-0.108	1.000	-0.150	-0.045	0.022	0.041	-0.226	-0.125	-0.002	0.145	-0.065	-0.041	-0.028	0.160	-0.049	0.052	0.052	-0.002	-0.021	-0.051	-0.088			
V	0.814	0.720	0.888	0.833	0.800	0.687	-0.150	1.000	0.819	0.735	0.825	0.706	0.418	0.733	0.590	0.894	0.720	0.158	0.498	0.915	0.800	0.666	0.724	0.765	0.824	0.856			
Cr	0.854	0.452	0.885	0.849	0.924	0.641	-0.045	0.819	1.000	0.915	0.942	0.838	0.508	0.629	0.820	0.919	0.934	0.443	0.649	0.902	0.919	0.770	0.912	0.909	0.915	0.962			
Mn	0.692	0.346	0.791	0.801	0.983	0.598	0.022	0.735	0.915	1.000	0.934	0.738	0.436	0.715	0.903	0.924	0.975	0.308	0.523	0.917	0.906	0.715	0.987	0.988	0.831	0.948			
Fe	0.878	0.382	0.926	0.935	0.931	0.691	0.041	0.825	0.942	0.934	1.000	0.771	0.396	0.684	0.815	0.914	0.915	0.241	0.659	0.914	0.923	0.879	0.918	0.929	0.966	0.979			
Co	0.736	0.384	0.699	0.684	0.756	0.508	-0.226	0.706	0.838	0.738	0.771	1.000	0.518	0.638	0.658	0.719	0.755	0.517	0.500	0.768	0.797	0.610	0.719	0.731	0.796	0.822			
Ni	0.406	0.233	0.366	0.502	0.440	0.753	-0.125	0.418	0.508	0.436	0.396	0.518	1.000	0.301	0.420	0.561	0.365	0.841	0.230	0.428	0.521	0.257	0.353	0.379	0.377	0.410			
Cu	0.475	0.352	0.585	0.616	0.754	0.473	-0.002	0.733	0.629	0.715	0.684	0.638	0.301	1.000	0.617	0.732	0.644	0.056	0.295	0.855	0.693	0.507	0.685	0.752	0.628	0.698			
Zn	0.543	0.175	0.639	0.661	0.898	0.536	0.145	0.590	0.820	0.903	0.815	0.658	0.420	0.617	1.000	0.852	0.901	0.285	0.416	0.812	0.914	0.664	0.916	0.915	0.680	0.820			
As	0.758	0.540	0.872	0.868	0.955	0.765	-0.065	0.894	0.919	0.924	0.914	0.719	0.561	0.732	0.852	1.000	0.903	0.307	0.505	0.962	0.320	0.730	0.914	0.937	0.840	0.938			
Se	0.699	0.394	0.801	0.759	0.973	0.536	-0.041	0.720	0.934	0.975	0.915	0.755	0.365	0.644	0.901	0.903	1.000	0.289	0.526	0.917	0.894	0.708	0.993	0.979	0.829	0.951			
Mo	0.313	0.048	0.159	0.234	0.281	0.375	-0.028	0.158	0.443	0.308	0.241	0.517	0.841	0.056	0.285	0.307	0.289	1.000	0.202	0.202	0.352	-0.112	0.241	0.219	0.239	0.272			
Ag	0.694	0.266	0.682	0.697	0.447	0.451	0.160	0.498	0.649	0.523	0.659	0.500	0.230	0.295	0.416	0.505	0.526	0.202	1.000	0.507	0.580	0.504	0.487	0.491	0.742	0.618			
Cd	0.755	0.558	0.864	0.840	0.954	0.668	-0.049	0.915	0.902	0.917	0.914	0.768	0.428	0.855	0.812	0.962	0.900	0.202	0.507	1.000	0.911	0.709	0.912	0.942	0.856	0.943			
Sb	0.806	0.313	0.808	0.840	0.922	0.701	0.101	0.800	0.919	0.906	0.923	0.797	0.521	0.693	0.914	0.930	0.894	0.352	0.580	0.911	1.000	0.777	0.894	0.907	0.859	0.921			
Ba	0.828	0.186	0.846	0.863	0.740	0.634	0.052	0.666	0.770	0.715	0.879	0.610	0.257	0.507	0.664	0.730	0.708	0.096	0.504	0.709	0.777	1.000	0.716	0.732	0.887	0.819			
Tl	0.668	0.380	0.792	0.762	0.983	0.542	-0.002	0.724	0.912	0.987	0.918	0.719	0.353	0.685	0.916	0.914	0.993	0.241	0.487	0.912	0.894	0.716	1.000	0.993	0.813	0.945			
Pb	0.674	0.399	0.811	0.795	0.990	0.587	-0.021	0.765	0.909	0.988	0.929	0.731	0.379	0.752	0.915	0.937	0.979	0.219	0.491	0.942	0.907	0.732	0.993	1.000	0.829	0.953			
Th	0.935	0.420	0.954	0.953	0.835	0.699	-0.051	0.824	0.915	0.831	0.966	0.796	0.377	0.628	0.680	0.840	0.829	0.239	0.742	0.856	0.859	0.887	0.813	0.829	1.000	0.945			
U	0.847	0.486	0.923	0.893	0.958	0.652	-0.088	0.856	0.962	0.948	0.979	0.822	0.410	0.698	0.820	0.938	0.951	0.272	0.618	0.943	0.921	0.819	0.945	0.953	0.945	1.000			

4 まとめ

今回の調査で次のようなことが明らかとなった。

- ア) 調査期間中（平成 25 年 2 月～3 月）においては、PM2.5 質量濃度が平均で $27.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、日平均基準値の $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を 2 日間超過し、比較的高い値で推移した。特に、煙霧が観測された日は高い値になった。
- イ) PM2.5 の主要な成分はイオン成分であり、そのほとんどが硫酸アンモニウム及び硝酸アンモニウムであった。
- ウ) 無機元素については、土壌起源や海塩起源のカリウム、ナトリウム、鉄、アルミニウムだけでなく、煙霧や黄砂が観測された日を中心に、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、鉛、マンガン、銅、バリウム、砒素、バナジウム、ニッケル、アンチモン、セレン、クロム、カドミウムなど多種の元素が検出された。鉛や砒素などの有害性が指摘される元素も多く検出され、人への健康影響も懸念されるため、更なる実態の解明が必要である。
- エ) PM2.5 質量濃度が急に高まった日に、イオン成分の硫酸イオンや、無機元素の鉛、砒素及びセレンなども上昇しており、大陸からの一時的な移流が影響していると考えられる日もあった。

なお、今回の報告は単年の冬から春にかけての 1 期間の調査結果であるため、今後は、季節変動や各イベント（煙霧や黄砂など）などより多くのデータを収集し、導入する予定の炭素分析計の結果も加え、熊本市における PM2.5 の更なる実態の解明を進め、起源解析に努めていく。

5 参考文献

- 1) 辻昭博、日置正：大気エアロゾル中のイオン成分および無機元素成分の粒径別高時間分解能観測による黄砂と人為起源物質の越境輸送の詳細解析，大気環境学会誌，vol.48 No.2，82-91，2013.