

熊本市における微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析（平成25年度）

緒方美治 飯銅和浩 坂口美鈴 吉田芙美香 福田照美 近藤芳樹 藤井幸三

1 はじめに

微小粒子状物質（PM2.5）については、平成21年に質量濃度の環境基準が設定され、全国的に自動質量濃度測定機による常時監視体制が整備されており、熊本市も大気汚染常時監視測定局に順次測定機を設置し監視体制を強化してきたところである（平成26年3月末現在、PM2.5自動測定機の監視体制は6地点。）。

一方、PM2.5の成分分析は、質量濃度だけでなくイオン・無機元素といった各成分を調べることから、発生源ごとの影響などの起源解析に有用である。本市においても平成25年度から専用のサンプラーで採取し分析を始めたところであり、今回、各季節の結果を初めて取りまとめたので報告する。

なお、調査期間中には、煙霧が観測された日を中心に質量濃度が高くなった日（春季最高値： $58.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季最高値： $81.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季最高値： $49.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）も多く、また、熊本県が注意喚起情報を発出した日もあるなど、さまざまな事例が含まれている。

2 調査の概要

(1) 試料採取地点、採取期間及び採取時間

試料採取地点は、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）とした。神水本町測定局は、熊本平野の概ね中央に位置した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、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。

採取期間は、環境省から全国一斉に実施するよう示される期間に従い、年4回、各季節に14日間連続で行うことを基本としており、1検体の採取時間は、午前10時から翌日同時までの24時間とした。詳細は表1のとおりである。

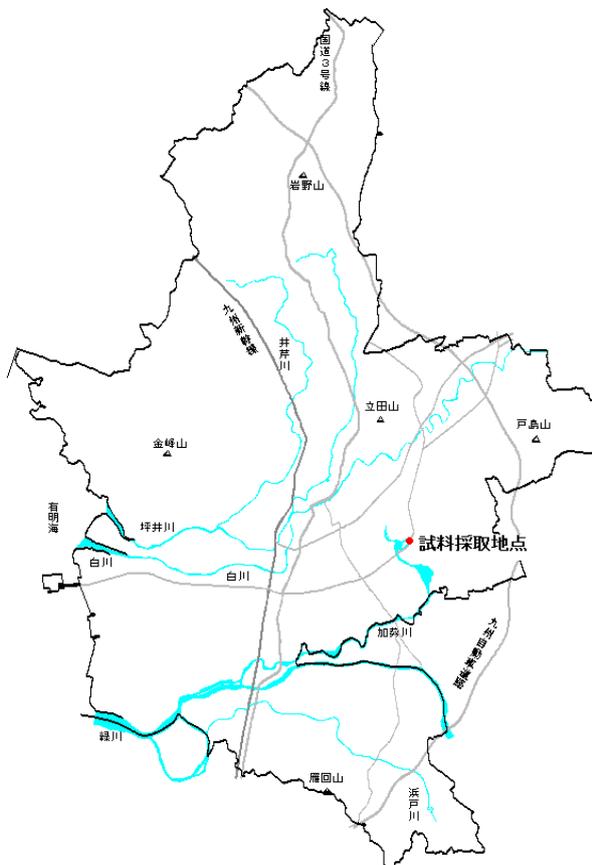


図1 試料採取地点の位置図（熊本市域）

表1 試料採取期間

季節	試料採取期間	備考
春季	平成25年5月8日～5月24日 (16日間分)	期間終盤に高濃度になったため、2日間延長。 サンプラー不具合のため、22、23日開始分のみ11時10分からの24時間(1時間10分遅延。)
夏季	平成25年7月25日～8月8日 (14日間分)	
秋季	平成25年10月23日～11月6日 (14日間分)	
冬季	平成26年1月22日～2月5日 (14日間分)	

(2) 試料採取方法、測定項目及び分析方法

試料採取及び成分分析は、環境省が策定した「微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析ガイドライン」及び「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」に従って実施した。

試料採取は、PM_{2.5}ローボリュームエアサンプラー(ThermoFisher社、FRM2025i)を用いて行った(捕集には、サポートリング付きPTFEフィルター(PALL社、Teflo)を使用。)。測定項目は、質量濃度、イオン成分(硫酸イオン等8項目)及び無機元素成分(ナトリウム等26項目)とした。詳細な項目は、表2のとおりである。

分析方法については、質量濃度は、フィルター捕集-質量法(標準測定法)により、精密天秤(METTLER TOLEDO社、XP2UV)を用いて秤量し算出した。イオン成分は、イオンクロマトグラフ(IC)法により、IC(Dionex社、ICS-2100及びICS-1600)で測定した。無機元素成分は、前処理として酸分解(マイクロウェーブ機(AntonPaar社、MultiwavePRO))させた後、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法により、ICP-MS(AgilentTechnologies社、7500cx)で測定した。

表2 測定項目

成分名	項目名
イオン (8項目)	硫酸イオン(SO ₄ ²⁻)、硝酸イオン(NO ₃ ⁻)、塩化物イオン(Cl ⁻)、ナトリウムイオン(Na ⁺)、カリウムイオン(K ⁺)、カルシウムイオン(Ca ²⁺)、マグネシウムイオン(Mg ²⁺)、アンモニウムイオン(NH ₄ ⁺)
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)
その他	質量濃度

3 調査結果及び考察

(1) 質量濃度

調査期間中の質量濃度の平均値等を表3に示した。各季節の平均値は、春季が $30.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季が $12.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季が $30.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季が $29.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、春・秋・冬季が高く、夏季が最も低かった。夏季は、期間中、雨・曇の日が多く、夏らしい日射の強い晴天日が少ない気象条件であったが、環境基準値 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (日平均) を超えた日もなく、比較的低い値で推移(次の(2)の図3も参照)した。一方、それ以外の季節は、最小値と最大値の差が大きく、基準値(日平均)を超えた日が4日間以上ある(注意喚起発出日もそれぞれある)など、質量濃度の増減が大きかった。また、秋季は、期間の前半と後半で濃度の推移が大きく変化したが、25年度は高い傾向であった。なお、各季節で比較的質量濃度が高い日には、煙霧が観測されることも多かった。

表3 質量濃度の平均値等

季節	平均値($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (最小～最大)	$35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた 日	注意喚起情報 発出日	特徴的な気象内容
春季 (16日間)	30.0 (11.6～58.0)	4日間(5月12、21 ～23日)	3日間(5月14、 22、23日)	煙霧：5月8、9、11、12、16、 21～23日
夏季 (14日間)	12.6 (5.5～31.0)	なし	なし	日射の強い晴天日が少ない。 煙霧：7月25日
秋季 (14日間)	30.6 (3.5～81.4)	5日間(10月30日 ～11月2、4日)	1日間(11月3 日)	煙霧：10月30日～11月2 日(連続4日間)
冬季 (14日間)	29.2 (10.6～49.5)	連続5日間(1月 30日～2月3日)	1日間(2月3 日)	煙霧：1月31日、2月1日

※1 注意喚起の発出については、25年度途中に対応方針が見直されており、その発出時の条件に従っている。本市域以外の熊本県内域に発出された日も含む。なお、1日の早い時間(早朝等)の高濃度値に基づき速やかに発出されるものであり、発出日が高濃度検体日より1日遅れていることもある(検体の1日：午前10時～翌日10時)。

※2 煙霧等の気象事象は、気象庁データより引用した。なお、日付は、検体の1日に合わせた。

(2) イオン成分濃度

調査期間中の各イオン成分濃度の平均値等を表4及び図2に、質量濃度とイオン成分濃度の時系列変化を図3に示した。イオン8成分の各季節の濃度のそれぞれの平均値の合計は、春季が $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季が $6.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季が $13\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季が $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、春季が最も高く、夏季が最も低かった。また、イオン8成分の各季節の平均値の合計は、それぞれの質量濃度（全体量）の67%、51%、44%、52%であり、半分程度であったが、春季が3分の2で最も高かった。各季節で硫酸イオン及びアンモニウムイオンの濃度が高く、この2つのイオンでそれぞれの質量濃度の63%、45%、36%、40%であり、PM2.5の主要な成分は硫酸アンモニウムであった。

硫黄分を含むさまざまな化石燃料の燃焼に由来する硫酸イオンは、大陸からの移流を示す代表的な指標の一つであり、その濃度が春季などに質量濃度と合わせて急に増加する日（5月21～23日など）は、移流が影響していると考えられた。一方、年間を通してほとんどの日に硫酸イオンは検出されており、移流だけでなく国内・地域でガス状の硫黄酸化物からの粒子化（二次生成）も考えられ、その割合がどの程度か今後も検討・考察していく必要がある。

さまざまな化石燃料の燃焼に由来する硝酸イオンの濃度は、秋・冬季に高く、夏季に低かった。また、秋季には、高濃度になった日（11月2日など）があった。粒子状の硝酸化合物（硝酸アンモニウムなど）は、気温や湿度などで変化（粒子化⇔ガス化も含む）しやすい不安定なものであり単年度の結果での考察は難しいが、冬季は気温が低いため大気環境中では比較的粒子状態で安定しており、その分を捕集し検出しやすい状況であったと考えられる。

カリウムイオン（土壌起源など）の濃度は、平均値は各季節で他のイオンに比べて全体的に低く、質量濃度の傾向と似て春・秋・冬季に高く、夏季に最も低かった。一方、ナトリウムイオン（海塩起源など）の濃度も、平均値は各季節で全体的に低いが、質量濃度が最も低い夏季に $0.27\mu\text{g}/\text{m}^3$ で最も高く、同季の質量濃度の2.1%もあった。

表4 各イオン成分濃度の平均値及び濃度範囲

単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

		SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^+	合計
春	平均値	14	0.66	0.039	0.12	0.18	0.077	0.040	5.0	20
	最大値	32	1.8	0.10	0.22	0.50	0.15	0.056	11	—
	最小値	4.8	0.17	<0.019	0.053	0.047	0.039	0.026	1.6	—
夏	平均値	4.3	0.29	0.046	0.27	0.066	0.031	0.031	1.5	6.4
	最大値	14	0.41	0.14	0.37	0.15	0.069	0.063	4.7	—
	最小値	1.1	0.18	<0.019	0.021	0.032	<0.015	0.0050	0.43	—
秋	平均値	7.5	1.8	0.25	0.074	0.21	0.039	0.013	3.5	13
	最大値	15	6.9	1.3	0.22	0.53	0.091	0.025	7.6	—
	最小値	0.060	0.057	<0.019	<0.013	0.0078	<0.015	<0.0026	<0.048	—
冬	平均値	7.9	2.5	0.49	0.13	0.35	0.039	0.023	3.7	15
	最大値	16	5.2	1.0	0.25	1.1	0.052	0.078	7.5	—
	最小値	1.9	0.75	0.19	0.043	0.066	<0.015	0.0068	1.1	—
年間	平均値	8.6	1.3	0.20	0.15	0.20	0.047	0.027	3.5	14
	最大値	32	6.9	1.3	0.37	1.1	0.15	0.078	11	—
	最小値	0.060	0.057	<0.019	<0.013	0.0078	<0.015	<0.0026	<0.048	—

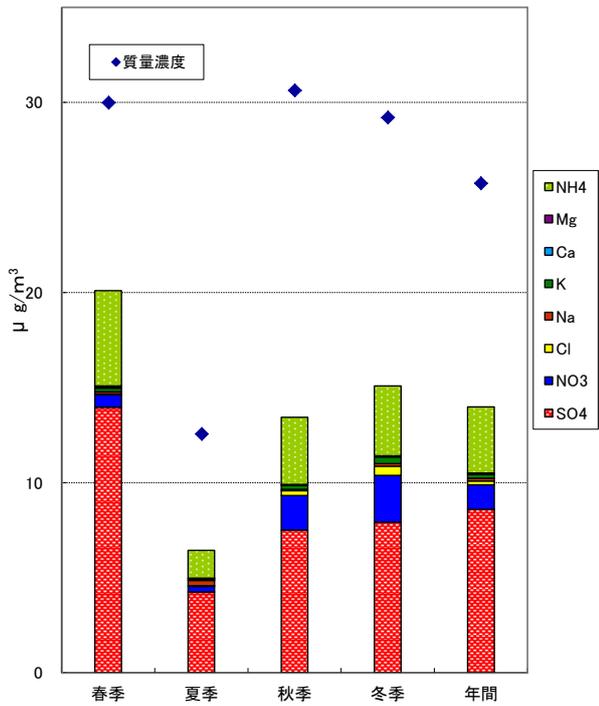


図2 質量濃度とイオン成分濃度（平均値）

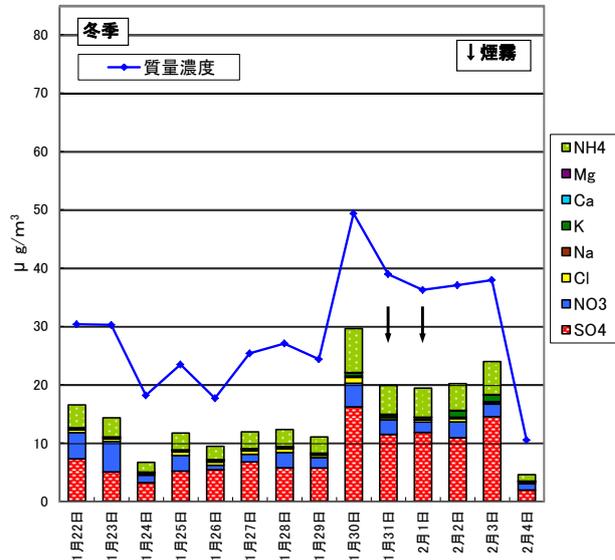
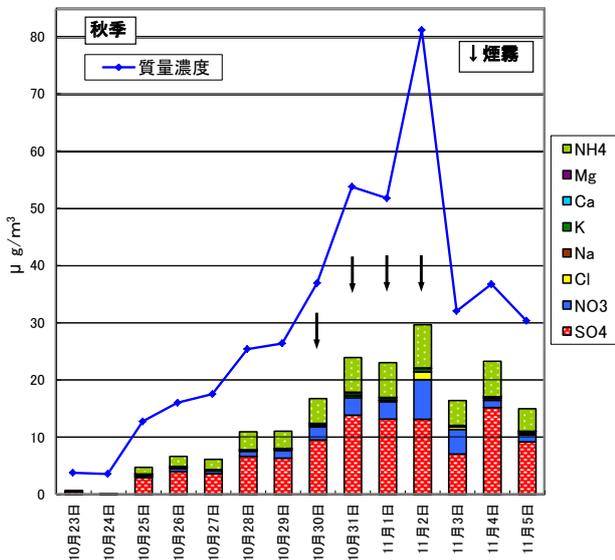
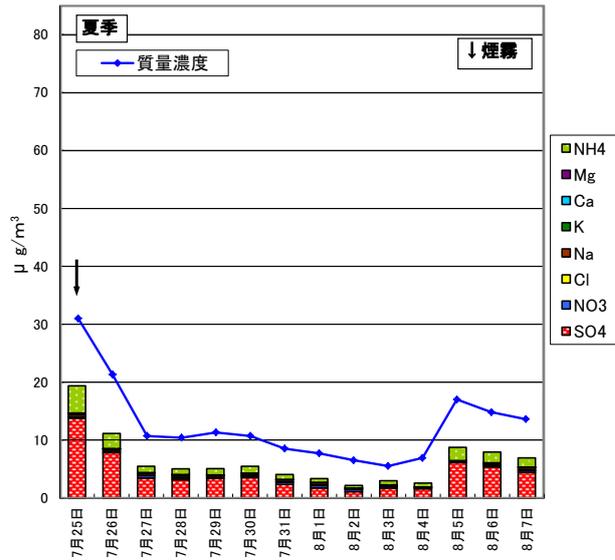
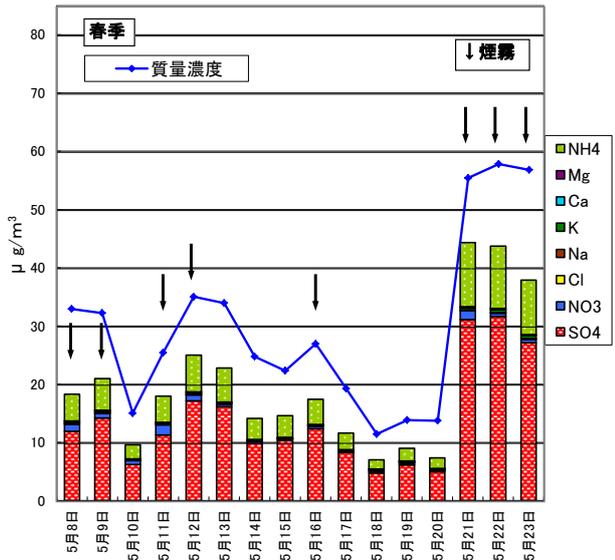


図3 質量濃度とイオン成分濃度の時系列変化

(3) 無機元素成分濃度

調査期間中の各無機元素成分濃度の平均値等を表 5 に、質量濃度と無機元素成分濃度の時系列変化を図 4 及び図 5（濃度が概ね $10\text{ng}/\text{m}^3$ 以下の微量な元素）に示した。

無機元素 26 成分の各季節の濃度のそれぞれの平均値の合計は、春季が $550\text{ng}/\text{m}^3$ 、夏季が $360\text{ng}/\text{m}^3$ 、秋季が $570\text{ng}/\text{m}^3$ 、冬季が $820\text{ng}/\text{m}^3$ であり、冬季が高く、夏季が低かった。また、無機元素 26 成分の各季節の平均値の合計は、それぞれの質量濃度の 1.8%、2.8%、1.9%、2.8% であった。

年間の平均値が高い順に、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）等の無機元素が多く検出された。さらに、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉛、マンガン、バリウム、銅、バナジウム、砒素、ニッケル、アンチモン、セレン、クロム、モリブデン、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検出された。（カリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウムは、イオン成分と重複して測定している元素である。）

年間の平均値でカリウム及びナトリウムの濃度が高かったが、ナトリウムは各季節で増減が小さく常に検出されており、夏季に高かった（イオン成分の結果と同様。）。一方、カリウムは各季節で増減が大きく、春・秋・冬季に高く、夏季に最も低かった。

土壌粒子に多く含まれているアルミニウム、カリウム及び鉄などの濃度は、春・秋・冬季に高く、夏季に低かった。なお、これらの元素は土壌起源だけでなく、人為的起源の石炭燃焼でも共通する主成分であるので、今後もさまざまな事例を捉えて解析していく必要がある。

石炭燃焼飛灰に由来すると報告がある鉛、砒素及びセレンなどは、大陸からの移流を示す指標として有用であり、これらの濃度が春季などに質量濃度と合わせて急に増加する日（5月21～23日など）は、移流が影響していると考えられる。また、春季の5月21～23日は、土壌起源と考えられるアルミニウム、カリウム及び鉄などと同時に、カルシウムも増加しており、24年度に本市が報告した人為的起源と土壌起源の複合事例の結果に成分組成が似ていた。一方、冬季の1月30日や、2月2、3日にも、同様に鉛、砒素及びセレンなどが急に増加しており、移流が影響していると考えられるが、5月21～23日と比べると、1月30日はアルミニウムが低めの傾向で、2月2、3日はカリウム及びバリウムが高めの傾向であり、成分組成に少し違いが見られた。これらの要因を含め次の(4)で各季節を詳細に考察するが、2月3日の無機元素 26 成分の濃度は $2000\text{ng}/\text{m}^3$ で質量濃度の 5.1% もあり、2、3日は土壌粒子が多く含まれていたと考えられる。

表5 各無機元素成分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
春	平均値	<0.0067	95	26	64	170	36	<0.043	2.8	0.95
	最大値	0.0074	160	93	240	560	130	0.059	4.3	2.7
	最小値	<0.0067	41	<3.0	<9.1	23	<22	<0.043	1.1	0.23
夏	平均値	<0.0067	210	18	<9.1	57	<22	<0.043	3.3	0.39
	最大値	<0.0067	330	39	21	150	43	<0.043	9.0	2.2
	最小値	<0.0067	14	3.0	<9.1	22	<22	<0.043	0.61	<0.14
秋	平均値	<0.0067	83	23	53	220	36	<0.043	1.9	0.92
	最大値	<0.0067	220	52	120	620	88	0.095	5.2	2.0
	最小値	<0.0067	<6.1	<3.0	<9.1	8.1	<22	<0.043	0.047	<0.14
冬	平均値	<0.0067	140	35	62	370	33	<0.043	2.2	0.77
	最大値	<0.0067	250	110	200	1100	62	<0.043	4.2	1.5
	最小値	<0.0067	50	8.2	13	79	<22	<0.043	0.79	0.24
年間	平均値	<0.0067	130	26	47	200	30	<0.043	2.6	0.76
	最大値	0.0074	330	110	240	1100	130	0.095	9.0	2.7
	最小値	<0.0067	<6.1	<3.0	<9.1	8.1	<22	<0.043	0.047	<0.14
		Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo
春	平均値	6.2	90	<0.075	1.3	3.1	37	1.7	1.4	0.28
	最大値	18	250	0.29	2.8	7.3	100	4.7	4.0	0.80
	最小値	0.83	15	<0.075	<0.57	0.82	3.7	0.22	0.16	<0.10
夏	平均値	1.7	22	<0.075	0.84	2.3	16	0.65	0.51	0.10
	最大値	6.3	54	0.080	2.7	5.3	61	2.2	1.8	0.43
	最小値	0.68	11	<0.075	<0.57	1.1	3.3	0.12	0.17	<0.10
秋	平均値	7.5	88	<0.075	1.7	3.8	36	1.7	1.1	0.39
	最大値	21	180	0.11	10	11	82	3.8	2.2	0.83
	最小値	0.66	10	<0.075	<0.57	0.85	3.3	0.079	0.039	<0.10
冬	平均値	6.9	82	<0.075	0.92	5.2	47	2.6	1.2	0.51
	最大値	12	130	<0.075	2.3	9.7	82	5.6	2.4	0.85
	最小値	3.1	45	<0.075	<0.57	2.5	23	0.62	0.30	0.23
年間	平均値	5.6	71	<0.075	1.2	3.6	34	1.7	1.1	0.32
	最大値	21	250	0.29	10	11	100	5.6	4.0	0.85
	最小値	0.66	10	<0.075	<0.57	0.82	3.3	0.079	0.039	<0.10
		Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U	合計
春	平均値	<0.17	0.31	0.96	2.7	0.15	15	0.0088	0.0058	550
	最大値	0.18	0.89	2.1	6.8	0.41	45	0.051	0.029	—
	最小値	<0.17	0.040	0.28	0.79	0.0058	1.5	<0.0045	<0.0023	—
夏	平均値	<0.17	0.12	0.67	2.3	0.021	4.3	<0.0045	<0.0023	360
	最大値	<0.17	0.51	3.1	3.2	0.10	19	<0.0045	0.010	—
	最小値	<0.17	0.025	0.24	0.91	<0.0043	0.55	<0.0045	<0.0023	—
秋	平均値	<0.17	0.33	1.4	3.2	0.12	12	0.0060	0.0052	570
	最大値	<0.17	1.0	5.7	6.2	0.30	27	0.018	0.014	—
	最小値	<0.17	<0.0088	0.13	0.75	<0.0043	0.29	<0.0045	<0.0023	—
冬	平均値	<0.17	0.49	1.6	11	0.15	17	<0.0045	0.0070	820
	最大値	<0.17	1.2	2.6	48	0.27	41	0.0089	0.012	—
	最小値	<0.17	0.11	0.68	2.4	0.030	4.9	<0.0045	0.0032	—
年間	平均値	<0.17	0.31	1.2	4.8	0.11	12	<0.0045	0.0050	570
	最大値	0.18	1.2	5.7	48	0.41	45	0.051	0.029	—
	最小値	<0.17	<0.0088	0.13	0.75	<0.0043	0.29	<0.0045	<0.0023	—

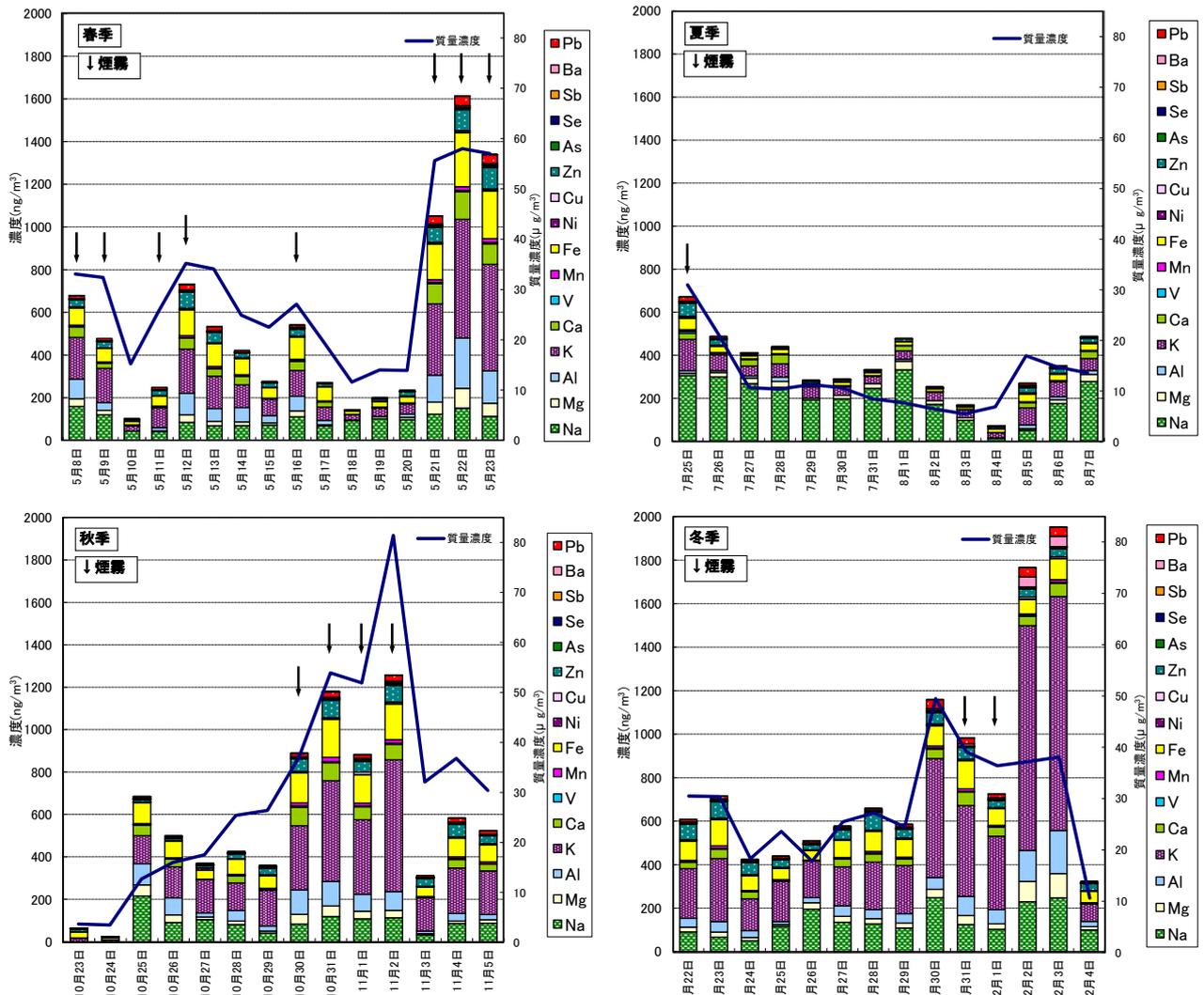


図4 質量濃度と無機元素成分濃度の時系列変化

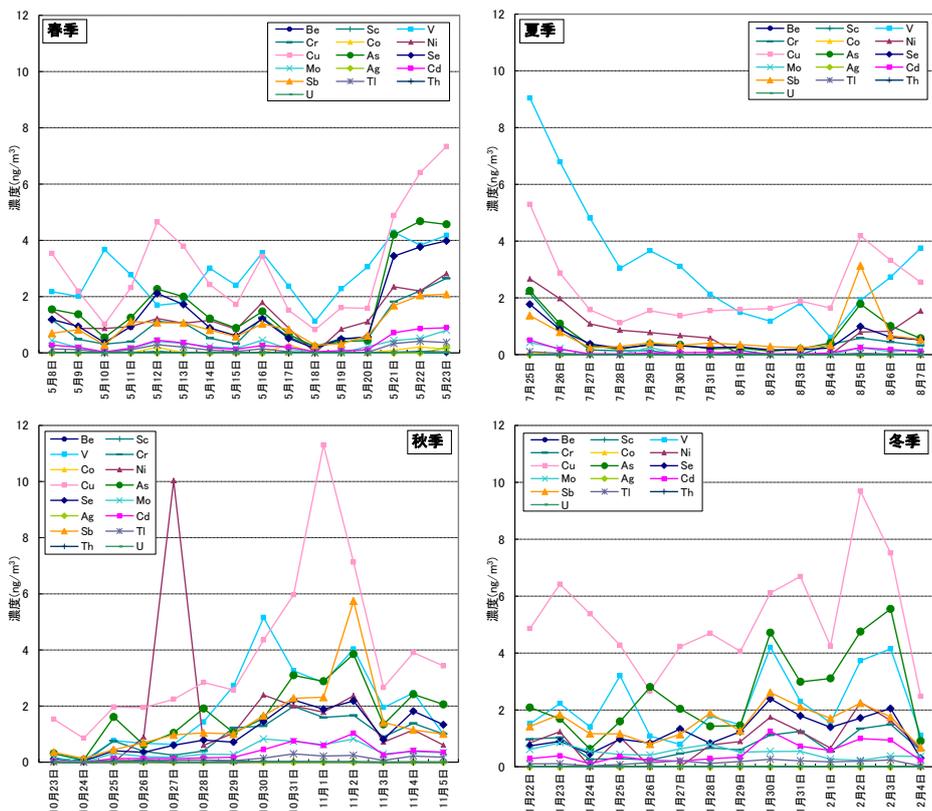


図5 無機元素成分濃度の時系列変化 (微量な元素)

(4) 各季節の詳細な考察、高濃度日の特徴等

調査期間中の質量濃度と各無機元素成分濃度の時系列変化を図6（主に人為的起源の元素（鉛、砒素及びセレンなど）。及び、鉛/亜鉛比。）及び図7（主に土壌・海塩起源の影響が大きい元素（アルミニウム、カリウム及び鉄など））に示した。

鉛/亜鉛比は、濃度が高めで定量精度が確保できているとき（目安として、亜鉛濃度で $30\text{ng}/\text{m}^3$ 程度以上。（鉛濃度では $15\text{ng}/\text{m}^3$ 程度以上。))は、大陸からの移流を示す指標として有用であり、この比が高く（0.5程度以上）なると、人為的起源の汚染物質などが強く移流した可能性が高くなると言われている。これに該当した日は、春季の5月21日及び冬季の1月30日～2月3日の計6日間であり、高濃度日と一致していた。（なお、これらの日は、イオン成分の硫酸イオン、無機元素成分の砒素及びセレンなども高い日であり、前述のとおり石炭燃焼飛灰の移流の影響が大きいと思われる。）一方、秋季の高濃度日は、これに該当せず強い移流はなかったと考えられる。

① 春季

春季は、5月21～23日に高濃度日（22日は、同季の最高質量濃度日で $58.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。）となったが、鉛/亜鉛比も21日は0.53と高く、前述のとおり特に人為的起源の石炭燃焼飛灰の影響が大きいと考えられ、大陸からの強い移流があったと思われる。さらに、成分組成から土壌粒子も加わった複合事例と考えられる。21日10時（神水本町測定局のPM2.5自動質量濃度測定機の1時間値が上昇したときの時間。）の後方流跡線解析図（図8-1）を作成したところ、ゴビ砂漠や黄土地帯から都市部の北京付近及び山東半島を經由して流れ込んでおり、考察内容を支持していた。

また、21～23日の成分組成に似ていたのが12日であり、21～23日より小さい規模で同様に大陸からの移流があったと考えられる。検体採取開始時間が10時であるため分かりにくいですが、当該事例の煙霧発生は12日10時以前からであり、移流自体も11日検体から始まっていたと思われる。11日21時（自動測定機の1時間値が上昇したときの時間。）の後方流跡線解析図（図8-2）も同様に大陸の都市部を經由して流れ込んでおり、考察内容を支持していた。

それ以外の8、9、16日にも、煙霧が発生するなどしており、質量濃度は $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えていないものの高めの日が多かった。

春季は質量濃度の増減が大きかったが、移流による人為的起源の汚染物質と土壌粒子の組成はその規模や気塊の流れ（経路）で違ってくるものの、大陸の影響を受けやすい時期であることが確認された。

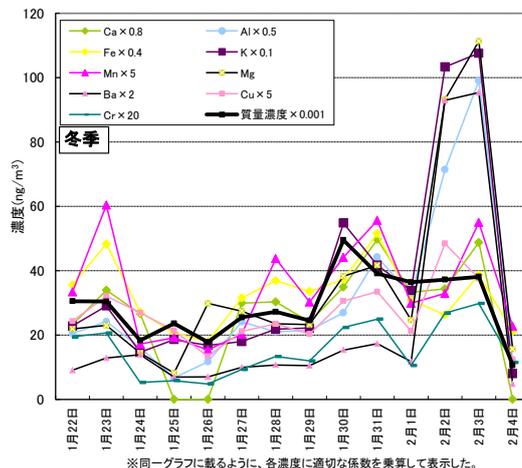
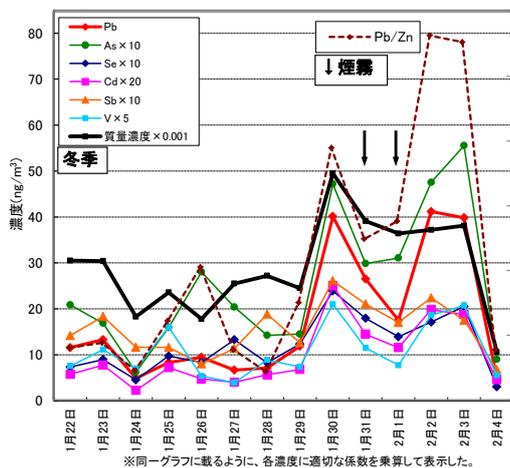
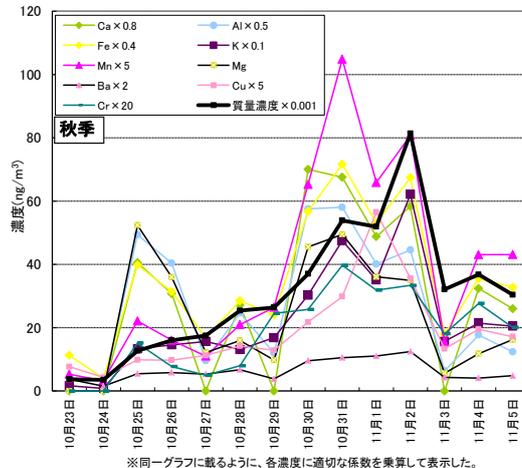
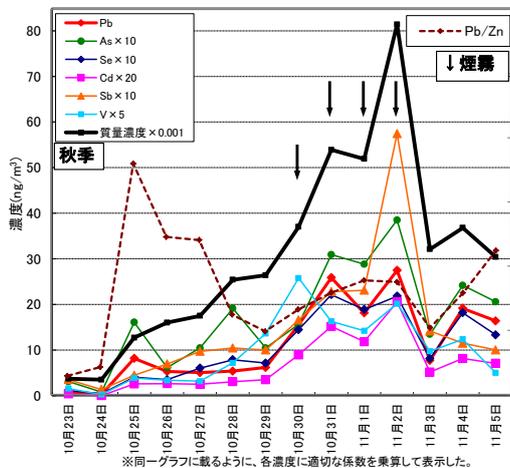
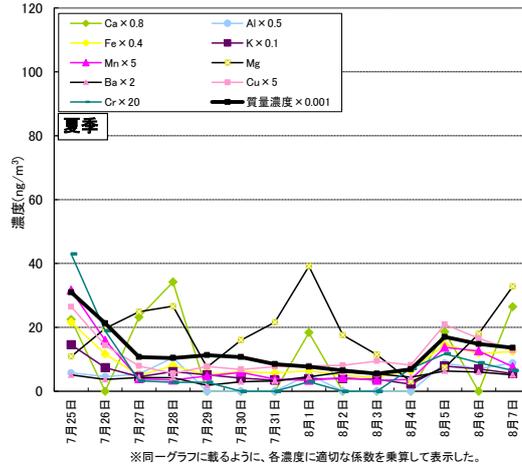
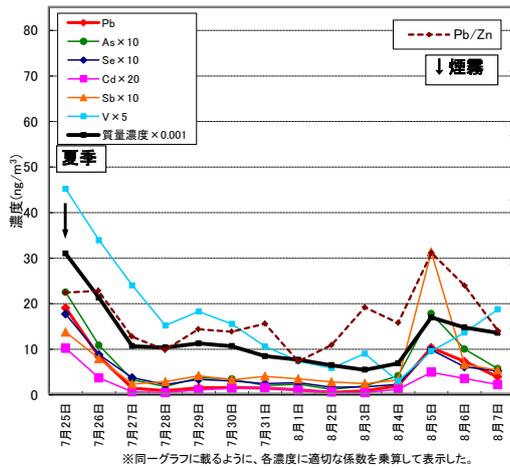
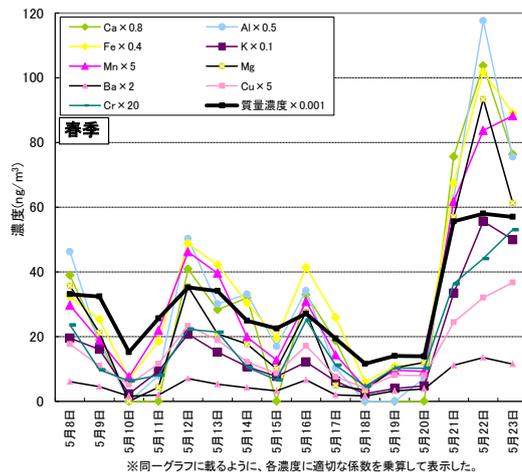
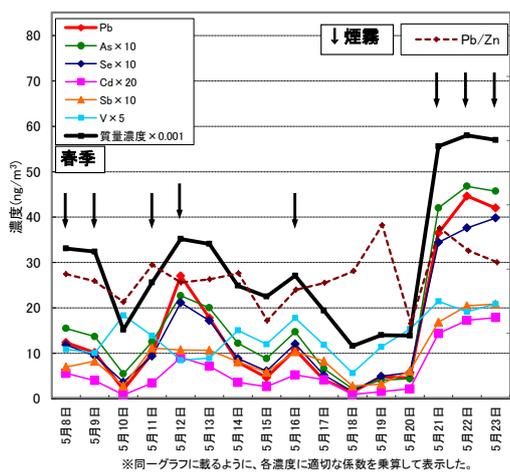
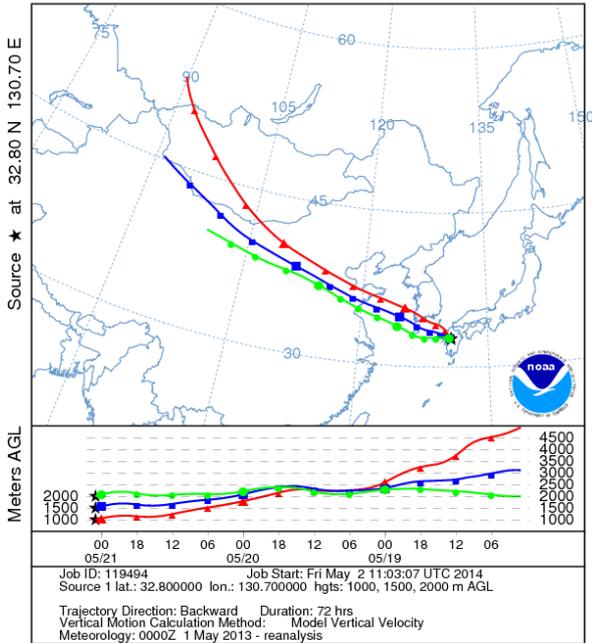


図6 時系列変化 (主に人為的起源)

図7 時系列変化 (主に土壌・海塩起源)

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 21 May 13
CDC1 Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1200 UTC 11 May 13
CDC1 Meteorological Data

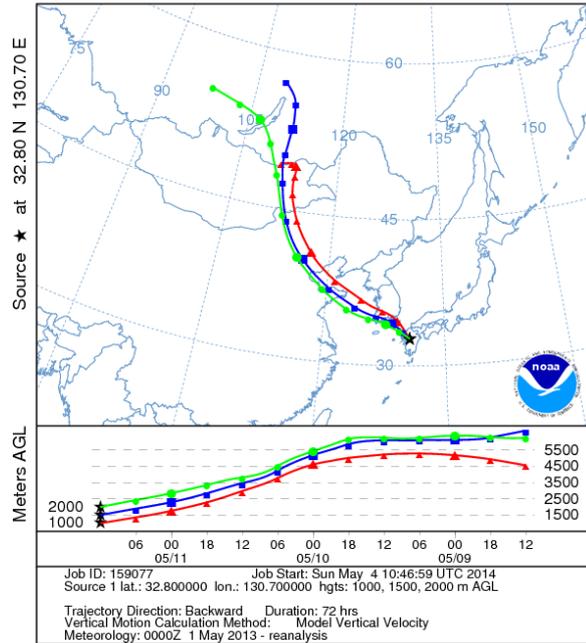


図 8-1 5月21日10時の後方流跡線解析図

図 8-2 5月11日21時の後方流跡線解析図

② 夏季

夏季は、期間中、夏らしい日射の強い晴天日が少ない気象条件であったが、質量濃度は低い日が多かった。ただ、7月25日は比較的濃度が高かった（25日は、同季の最高質量濃度日で $31.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。

期間を通して、ナトリウムの濃度は高かったが、その他の無機元素成分の濃度は低い日が多かった。風の強い日が多く、海水の飛散が起きたと思われる、ナトリウムは海塩起源と考えられる。大陸からの人為的起源の汚染物質の移流はほとんどなかったと思われる、このようなときでも硫酸イオン及びアンモニウムイオンなどが検出されており、海塩起源以外はほとんどが国内・地域の発生源からの汚染物質で発生（一次・二次生成共に）したものと考えられる。

ただ、25日は、硫酸イオン、鉛、砒素及びセレンの濃度が少し高めであり、小さい規模で大陸からの移流があったのではないかと推察される。また、重油・石油燃焼に由来すると報告があるバナジウムの濃度が高かった。

③ 秋季

秋季は、10月30日～11月2、4日の5日間で高濃度日（2日は、年間の最高質量濃度日で $81.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）になったが、この要因を適切に考察するのが難しい事例であった。鉛/亜鉛比はこの5日間の最高値でも1日の0.36と高くはないものの、質量濃度と合わせて鉛、砒素及びセレンなどの濃度も増加しており、石炭燃焼飛灰の影響を少なからず受けているものと思われる。これらのことから、初めは小さい規模で大陸からの移流があったものと考えられる。その後、風の弱い日が続くなどして、硝酸イオンの濃度も増加したこと等から、国内外の発生源からの汚染物質の滞留・蓄積と合わせて二次生成も進んだと思われる、特に2日は、ほとんど無風で湿度も上がったことなどから、質量濃度が最高値になるまで増加したと推察される。また、同日は、自動車等のブレーキパッドなどに含まれているアンチモンの濃度が滞留・蓄積によってなのか

高くなっていた。ただ、同日のイオン8成分の濃度の合計は $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ しかなく質量濃度の 36% であり、イオン成分の蓄積及び二次生成だけでは質量濃度が大きく増加したことを説明できず、他の成分（炭素成分など）の分析も含めてさまざまな要因について今後も検討・考察していく必要がある。

今回の事例は、強い移流があったときに広域で連動して高濃度になるときは異なり、高濃度になった地点が閉鎖性水域沿岸などに偏っていた（図9：2日20時の日本各地の自動測定機の1時間値（環境省大気汚染物質広域監視システム「そらまめ君」データより））。弱い移流の後、一部の地域で気象条件が重なり、その汚染物質も蓄積及び二次生成した複合事例と考えられる。

30日18時（自動測定機の1時間値が上昇したときの時間。）の後方流跡線解析図（図10）を作成したところ、黄土地帯から都市部の北京付近を經由して流れ込んでおり、初めの移流を考察した内容を支持していた。

なお、25、26日は、土壌起源（アルミニウムや鉄だけでなく、カルシウムやマグネシウム等）などの組成が多い日であった。

期間の前半は、質量濃度が低い日が続いたため秋季の状況をまとめにくいところであり、今後もさまざまな事例を捉えながら継続的に監視することが重要である。

Data source: Atmospheric Environmental Regional Observation System (AEROS), Japan SORAMEME-KUN in Japanese (<http://soramame.taiki.go.jp>)

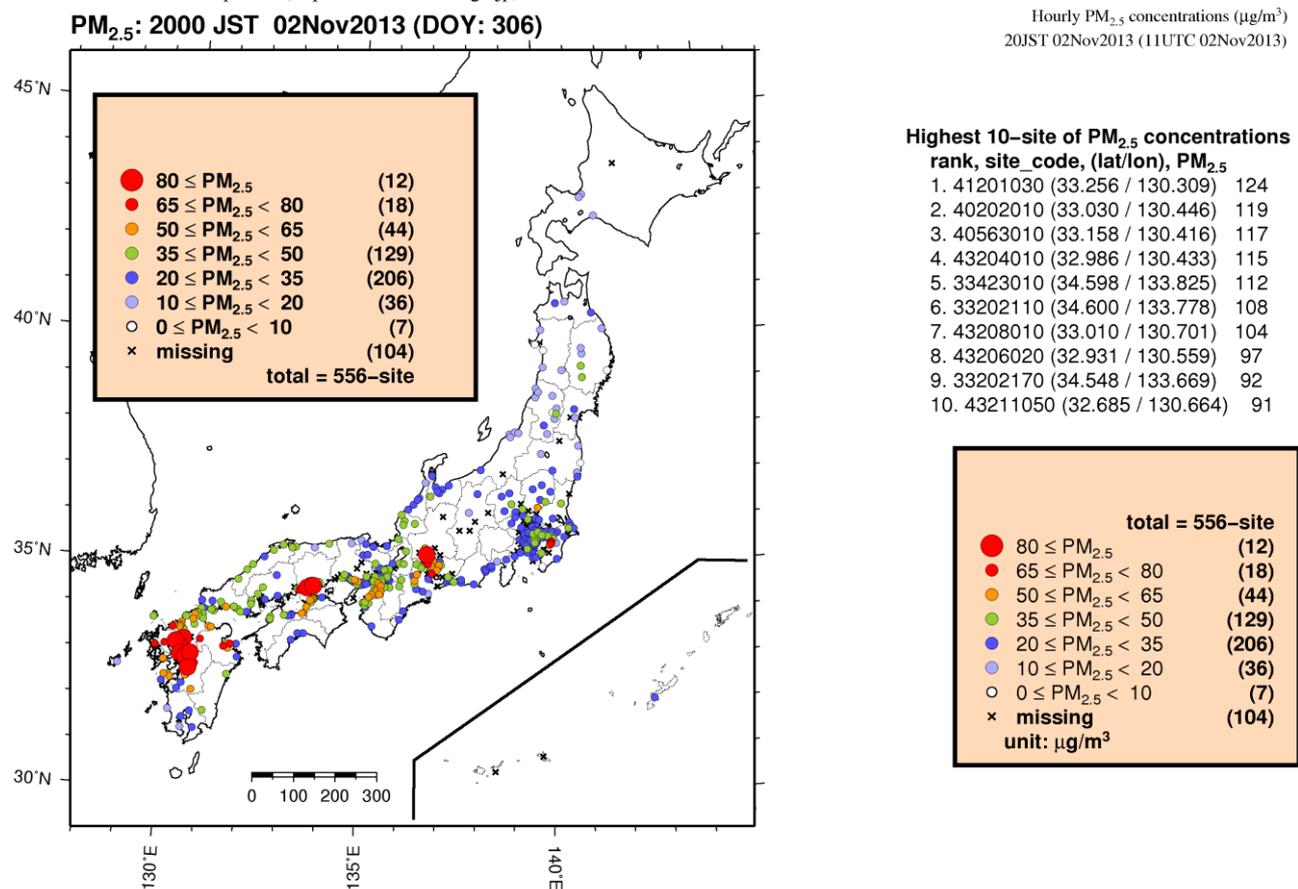


図9 11月2日20時の日本各地の自動測定機の1時間値

NOAA HYSPLIT MODEL
 Backward trajectories ending at 0900 UTC 30 Oct 13
 CDC1 Meteorological Data

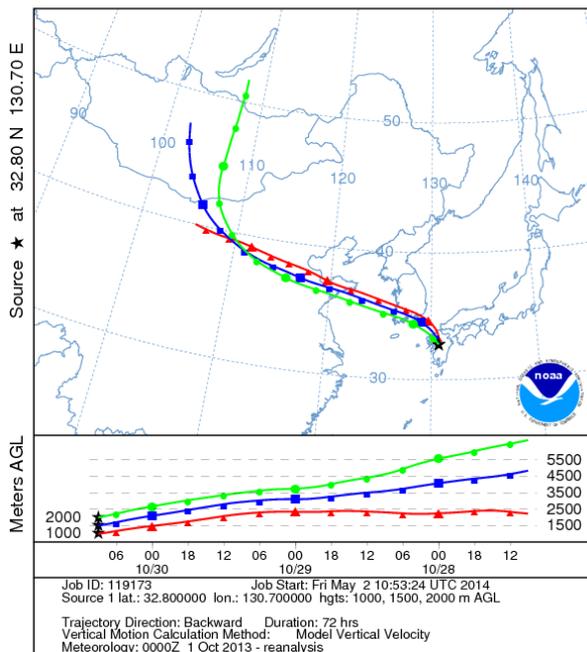


図 10 10月30日18時の後方流跡線解析図

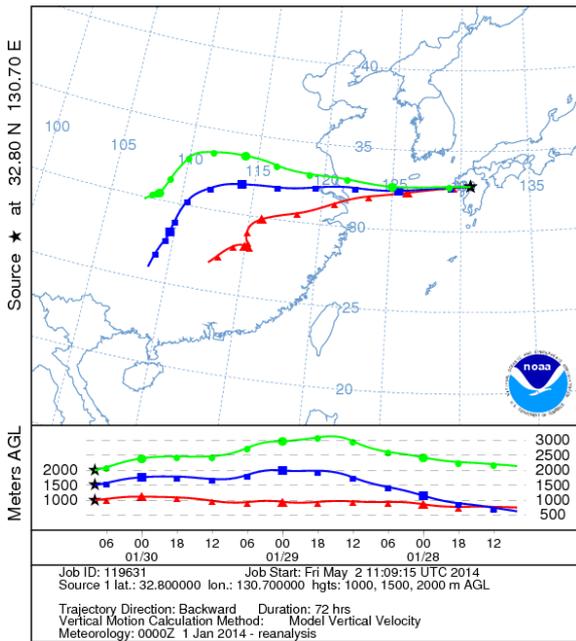
④ 冬季

冬季は、1月30日～2月3日の連続5日間で高濃度日(30日は、同季の最高質量濃度日で49.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.) になったが、鉛/亜鉛比も0.50～1.1と高く、前述のとおり特に人為的起源の石炭燃焼飛灰の影響が大きいと考えられ、これらの日も大陸からの強い移流があったと思われる。しかし、この5日間の前半(30日を中心に)はアルミニウムが低く、後半(2,3日を中心に)はカリウム及びバリウムが高いなど、土壌起源の組成が大きく異なっており、気塊の起源などが変わったのではないかと考えられる。この5日間の前半は、石炭燃焼の影響が大きいことから、都市の汚染物質を多く含んでいるものと思われる。なお、硝酸イオンが増加した要因は、そのものが移流したのか国内・地域で二次生成したのか不明である。5日間の後半は、土壌の巻き上げが強かったのかこれらも多く加わりながら移流が続いたものと思われる。30日17時及び2日23時(自動測定機の1時間値がそれぞれ上昇したときの時間。)の後方流跡線解析図(図11-1、2)を作成したところ、30日は都市部の上海付近及びそれより西側の地域からで、2日は都市部の北京付近及びそれより北西側の地域からであり、移流経路に違いが見られた。

また、22、23日は、質量濃度が30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を越える程度の日であった。なお、23日は、硝酸イオンの濃度が硫酸イオンより高かった。

冬季も春季と同様に、大陸からの移流の規模や気塊の流れ(経路)に影響を受けやすい時期であることが確認された。

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0800 UTC 30 Jan 14
CDC1 Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 1400 UTC 02 Feb 14
CDC1 Meteorological Data

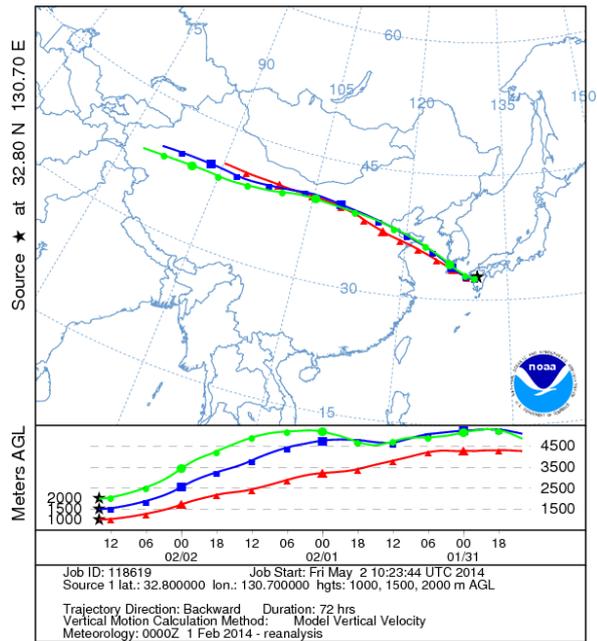


図 11-1 1月30日17時の後方流跡線解析図

図 11-2 2月2日23時の後方流跡線解析図

4 まとめ

今回の調査では、次のような結果であった。

- ア) 調査期間中のPM2.5質量濃度の各季節の平均値は、春季が $30.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、夏季が $12.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、秋季が $30.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季が $29.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、春・秋・冬季が高く、夏季が最も低かった。秋季は、期間の前半と後半で濃度の推移が大きく変化した。25年度は高い傾向であった。なお、各季節で比較的質量濃度が高い日には、煙霧が観測されることも多かった。
- イ) PM2.5の主要な成分はイオン成分であり、質量濃度（全体量）の半分程度であった。この中でも、各季節で硫酸イオン及びアンモニウムイオンの濃度が高かった。なお、ほとんどの日にこの2つが検出されており、硫酸アンモニウムは移流だけでなく国内・地域でガス状物質からの二次生成も考えられ、その割合がどの程度か今後も検討・考察していく必要がある。
- ウ) 無機元素成分は、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、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、鉛、マンガン、バリウム、銅、バナジウム、砒素、ニッケル、アンチモン、セレン、クロム、モリブデン、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検出され、更なる実態の解明が必要である。
- エ) 春季及び冬季に、質量濃度が急に増加したときに、化石燃料の燃焼に由来するイオン成分の硫酸イオンや、石炭燃焼飛灰等に由来する無機元素成分の鉛、砒素及びセレンなども合わせて増加した日もあり、大陸からの一時的な移流が影響していると考えられる事例もあった。しかし、高濃度となる事例は、全てが大陸からの強い移流があったときではなく、国内外の発生源からの汚染物質の滞留・蓄積と合わせて二次生成も進んだことによると推察されるときもあり、さまざまな要因について今後も検討・考察していく必要がある。

春季及び冬季は、大陸から移流するさまざまな物質の影響を受け、高濃度になりやすい時期で

あり、注意喚起情報が発出される日もあった。これらの高濃度の日に含まれる成分を定量したことで、質量濃度が急に増加したときに、硫酸イオン、鉛、砒素及びセレンなどの濃度も合わせて増加していく1つのパターンが捉えられつつある。

今回の報告は、本市におけるPM2.5の各成分を各季節で分析し結果を初めてまとめたものであるが、まだ十分ではない。質量濃度と各成分濃度の差の部分で未把握の成分は、炭素すす等の炭素成分や土壌粒子等のケイ素などと推察される。なお、炭素成分分析は、26年度から開始する見込みであり、更なる解明が期待される。また、調査地点を増やしたり、各イベント（煙霧や黄砂等）時に1検体の採取時間を短くして変化する状況を細かく捉えたりするなどして、引き続きPM2.5の実態解明に努めていく。

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.
- 2) 肥後隼人、山下紗矢香、木下誠：福岡市におけるPM_{2.5}の成分組成と発生源解析，福岡市保健環境研究所報，38，71-76，2013.
- 3) 木下誠、肥後隼人、宮地夏海：福岡市におけるPM_{2.5}の季節変動および黄砂・煙霧時の実態調査，福岡市保健環境研究所報，37，53-57，2012.
- 4) 緒方美治、武原弘和、近藤芳樹、藤井幸三：熊本市における微小粒子状物質（PM2.5）の実態調査（平成25年2月～3月），熊本市環境総合センター所報，No.20，49-58，2012.