

# 熊本市におけるPM2.5の高濃度予測時の6時間分解能観測による無機元素成分を中心とした発生源解析（その2）－平成26年12月、27年1月、27年2月の3つの事例－

緒方美治 飯銅和浩\* 吉田芙美香 福田照美 坂口美鈴 渡邊隆 清藤順子 津留靖尚  
濱野晃 近藤芳樹\*\* 藤井幸三

\*東部環境工場 \*\*環境政策課

## 1 はじめに

微小粒子状物質（PM2.5）成分分析については、行政検査（常時監視）が1検体24時間で季節ごとの年4回2週間連続して全国一斉に行われているが、環境基準を超過する高濃度時の実態を把握するためにさまざまな調査・研究を行っていくことも重要である。

本市は、平成25年2月に先行調査を開始して以降、大気汚染物質や黄砂の強い越境移流があったと考えられたときに採取・分析した事例を中心に、石炭燃焼由来（Pb、As、Se、CdやSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等）や黄砂由来（Al、K、Fe等）に成分を分類し、同一由来の成分が連動して高濃度で検出されたことなどを報告してきた。しかし、環境基準を超過するような高濃度時でも時間・空間的規模にさまざまな状況があり、ピーク期間が1日未満のことも多く、24時間分解能観測では濃度が平均化され実態解明を難しくすることが懸念された。

こうした課題を解決するため、国立研究開発法人国立環境研究所と地方公共団体環境研究機関等の研究者で実施するⅡ型共同研究（「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」（高濃度観測グループ）（平成25～27年度の3年間））に参加し、さまざまな実施条件を共同で検討した。そして、日内での濃度変動を細かく捉えられるように1検体6時間の高時間分解能とし、高濃度予測時に当グループと連携して一斉採取を実施した。

前号（平成26年度本年報（No.22））では、平成26年3月から平成26年6月の4つの事例についてとりまとめ、春季のピーク期間が約12時間と短いときでも石炭燃焼由来の微量な無機元素の鉛、砒素、セレン及びカドミウムが組成比を概ね保ったまま質量濃度と連動して上昇している状況を捉えられたことなどを報告した。また、指標となる無機元素（Pb、V等）の濃度や濃度比（Pb/Zn比、V/Mn比）を複数の事例で比較・解析し、春季及び夏季の事例の汚染物質の発生源がそれぞれ主に石炭燃焼由来や石油（重油）燃焼由来であったと考察した。今回、続いて平成26年12月から平成27年2月に採取した冬季の3つの事例について、新たな結果が得られたので報告する。なお、熊本県が注意喚起情報を発出した高濃度事例も含まれている。

## 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、本市環境総合センター（熊本市東区画図町所島 404-1）屋上とした。当該地は、熊本平野の概ね中央に位置しており、周囲には水田も多く、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。一番近い大気測定局は、PM2.5自動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（中央区神水本町 967-1。試料採取地点から直線距離で約2km離れている。）であり、他に測定機は本市内に5箇所（一般環境大気測定局：榆木・京町・古町・天明、自排局：水道町（平成26年12月当時。）設置している。（なお、現在は計8箇所（一般局6、自排局2）に変更している。）

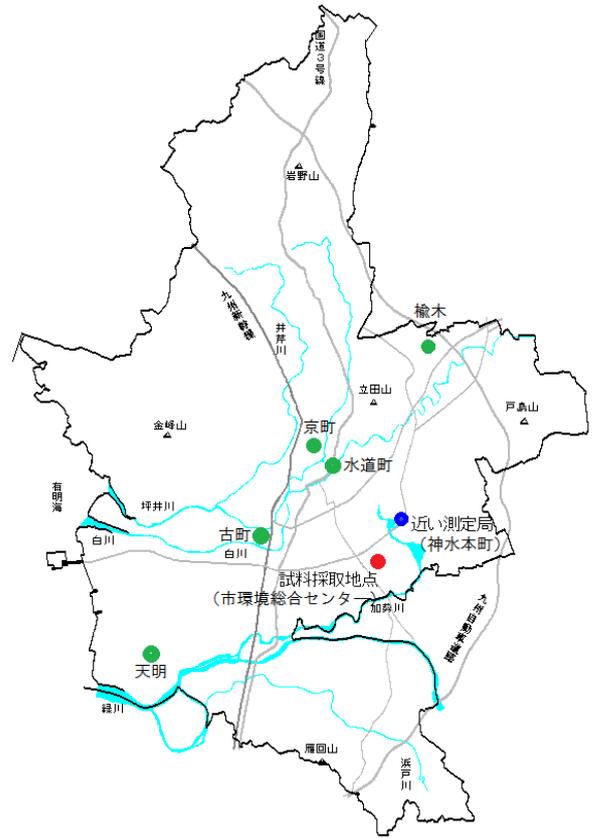


図1 試料採取地点の位置図（本市域）

試料採取は、各種シミュレーションに基づく予報や衛星画像などで高濃度になると予測された日に連続して行った。1検体の採取時間は6時間とし、開始時刻は、毎回、0、6、12、18時とした（1日4検体）。詳細は表1のとおりである。

表1 試料採取期間等

季節	試料採取期間	特徴的な気象内容	備考
冬	平成26年12月28日 18時～平成27年1月1日6時（5日間）	煙霧：12月30日6時～12時と、 12月31日6時～12時及び12時～18時検体（連続2検体分）	炭素成分欠測期間（サンプラー1台停止）：全試料採取期間
冬	平成27年1月15日 18時～平成27年1月18日6時（4日間）	煙霧：1月16日18時～0時、 17日0時～6時及び6時～12時 検体（連続3検体分）	注意喚起発出日：1月17日 炭素成分欠測期間：1月17日6時～12時及び12時～18時（連続2検体分）と、18日0時～6時
冬	平成27年2月4日18時～平成27年2月6日18時（3日間）	煙霧：2月4日18時～0時及び 5日0時～6時検体（連続2検体分）	
	下記は、比較対象分として（前号報告分）。		
夏	平成26年6月13日 12時～平成26年6月17日18時（5日間）	煙霧：6月14日6時～12時 検体	

※ 煙霧の気象事象は、気象庁データより引用した。なお、日時は、試料採取時間に合わせた。

## (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（PM2.5）の成分分析ガイドライン」及び「大気中微小粒子状物質（PM2.5）成分測定マニュアル」に従って実施した。

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2台同時に用いて行った（捕集には、サポートリング付き PTFE フィルター（PALL 社、Teflo）及び石英フィルター（PALL 社）をそれぞれのサンプラーで使用。）。測定項目は、質量濃度、イオン成分（硫酸イオン等 8 項目）、無機元素成分（ナトリウム等 26 項目）及び炭素成分（有機炭素等 2 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、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後、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。炭素成分は、サーマルオプティカル・リフレクタンス法（IMPROVE プロトコル）により、炭素分析装置（Sunset 社、Lab Model）で測定した。

表 2 測定項目

成分名	使用フィルター	項目名
イオン (8 項目)	PTFE	硫酸イオン(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )、硝酸イオン(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )、塩化物イオン(Cl <sup>-</sup> )、ナトリウムイオン(Na <sup>+</sup> )、カリウムイオン(K <sup>+</sup> )、カルシウムイオン(Ca <sup>2+</sup> )、マグネシウムイオン(Mg <sup>2+</sup> )、アンモニウムイオン(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )
無機元素 (26 項目)	PTFE	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)
炭素 (2 項目)	石英	有機炭素(OC1、OC2、OC3、OC4)、元素状炭素(EC1、EC2、EC3)（炭化補正值(OCpyro)）
その他	PTFE	質量濃度

### 3 調査結果及び考察

#### (1) 平成 26 年度冬季に観測した 3 つの高濃度事例

平成 26 年度冬季に観測した 3 つの高濃度事例（平成 26 年 12 月 28 日～27 年 1 月 1 日、27 年 1 月 15 日～1 月 18 日、27 年 2 月 4 日～2 月 6 日）について、成分濃度等を比較・解析し、これらの要因等を考察した。

#### ① 3 事例の主要成分濃度等の状況

図 2 に 3 事例（平成 26 年 12 月、27 年 1 月、27 年 2 月）の質量濃度及び主要成分（イオン・炭素）の濃度の時系列変化を示した。質量濃度の最高値は 12 月事例が  $46.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1 月事例が  $64.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2 月事例が  $57.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  とそれぞれ高く、特に 1 月事例の 17 日は注意喚起情報が熊本県全域に発出された高濃度日であった。また、質量濃度が高濃度なときなどに、煙霧も観測されていた。1 月事例は高濃度な期間が 1 日未満であったが、この 6 時間分解能観測は日内での濃度変動を捉えていた。2 月事例は、採取試料ではこの期間の始まり（上昇時）の状況が不明であるが、試料採取の開始時刻（4 日 18 時）と自動測定機 1 時間値による上昇開始時刻（4 日 17 時頃）がほぼ同じであったことから、概ね高濃度な期間全体を捉えているとみなせた。

いずれの事例でも、質量濃度が高いときに、イオン成分の硫酸イオン及びアンモニウムイオンが高濃度で推移していて、越境汚染の影響を受けたことがうかがえた。特に、1 月事例の 17 日 0 時～6 時検体は、硫酸イオン濃度が  $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アンモニウムイオン濃度が  $9.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  と極めて高く、この 2 つのイオンで質量濃度の 47%を占めていた。そして、この検体の直後に、各濃度は急に低下していた。

なお、本報告分において、炭素成分は欠測期間が多かったため解析から除外した。

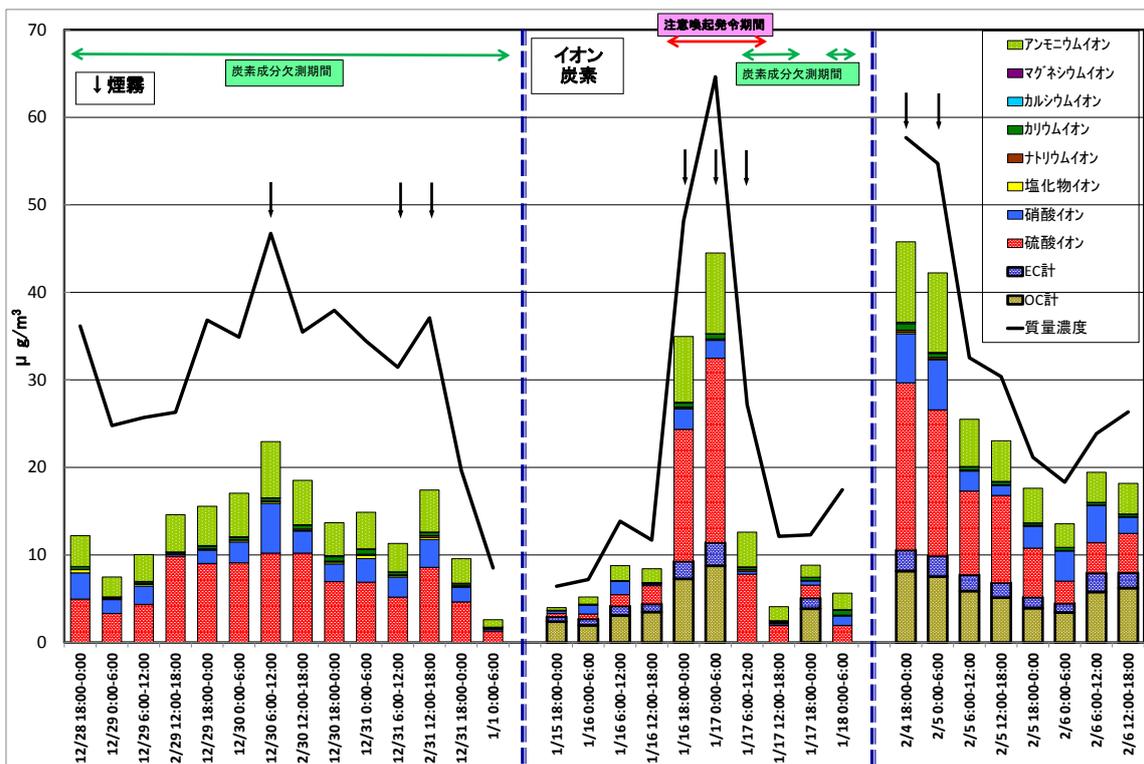


図 2 質量濃度及び主要成分（イオン・炭素）濃度の時系列変化（平成 26 年 12 月、27 年 1 月、2 月）

## ② 3事例の無機元素濃度等の状況

図3に3事例の無機元素（主に人為的由来のもの）の濃度等の時系列変化を示した。3事例ともに、質量濃度が高いときに、石炭燃焼由来の微量な4元素（Pb、As、Se、Cd）が組成比を概ね保って高濃度で推移していて、越境汚染の影響を強く受けたと考えられた。特に、1月事例の17日0時～6時検体は、鉛濃度が61 ng/m<sup>3</sup>、砒素濃度が7.6 ng/m<sup>3</sup>と極めて高かった。このような微量成分であっても、日内での濃度変動を捉えていた。

一方、いずれの事例でも、石油（重油）燃焼時に発生しやすいバナジウムは2.0 ng/m<sup>3</sup>程度の低濃度で推移していた。（なお、1月事例の17日0時～6時検体でも2.6 ng/m<sup>3</sup>と低かった。）

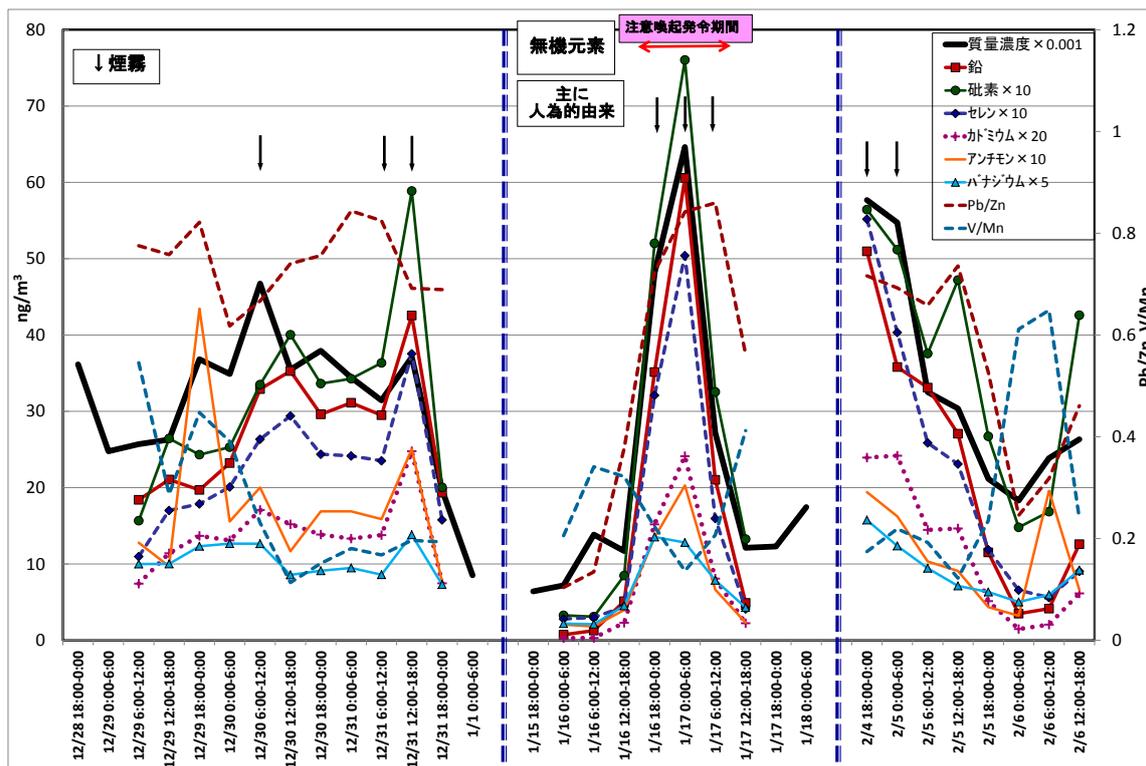


図3 無機元素（主に人為的由来のもの）濃度等の時系列変化(平成26年12月、27年1月、2月)

## ③ 3事例の無機元素濃度比及び濃度による発生源解析

冬季の3事例の期間全体の特徴について、指標となる無機元素濃度比（Pb/Zn比、V/Mn比）等を既報（前号）の夏季の1事例（平成26年6月13日～6月17日）と比較・検討した。鉛は石炭燃焼などの指標として主に大陸からの移流の影響を、バナジウムは石油（重油）燃焼の指標として主に地域（国内）汚染の影響を把握でき、それぞれ亜鉛やマンガンと相対的に比較することで、汚染物質などの発生源を評価する手法が知られている。

図4に冬季3事例と夏季1事例の無機元素濃度比及び濃度等の散布図を4事例分重ねて示した。Pb/Zn比とV/Mn比の図では、冬季3事例は、全てPb/Zn比が高くV/Mn比が低い分布となり、石炭由来の影響が大きいことを示していて、主に大陸からの越境汚染が影響していると考えられた。なお、比較に用いた夏季事例は、Pb/Zn比が低くV/Mn比が高い分布となり、石油由来の影響が大きいことを示していた。また、濃度比だけでなく、濃度を確認することも重要である。濃度の各図では、冬季3事例は夏季事例と比較すると、質量濃度が高いときに鉛濃度が

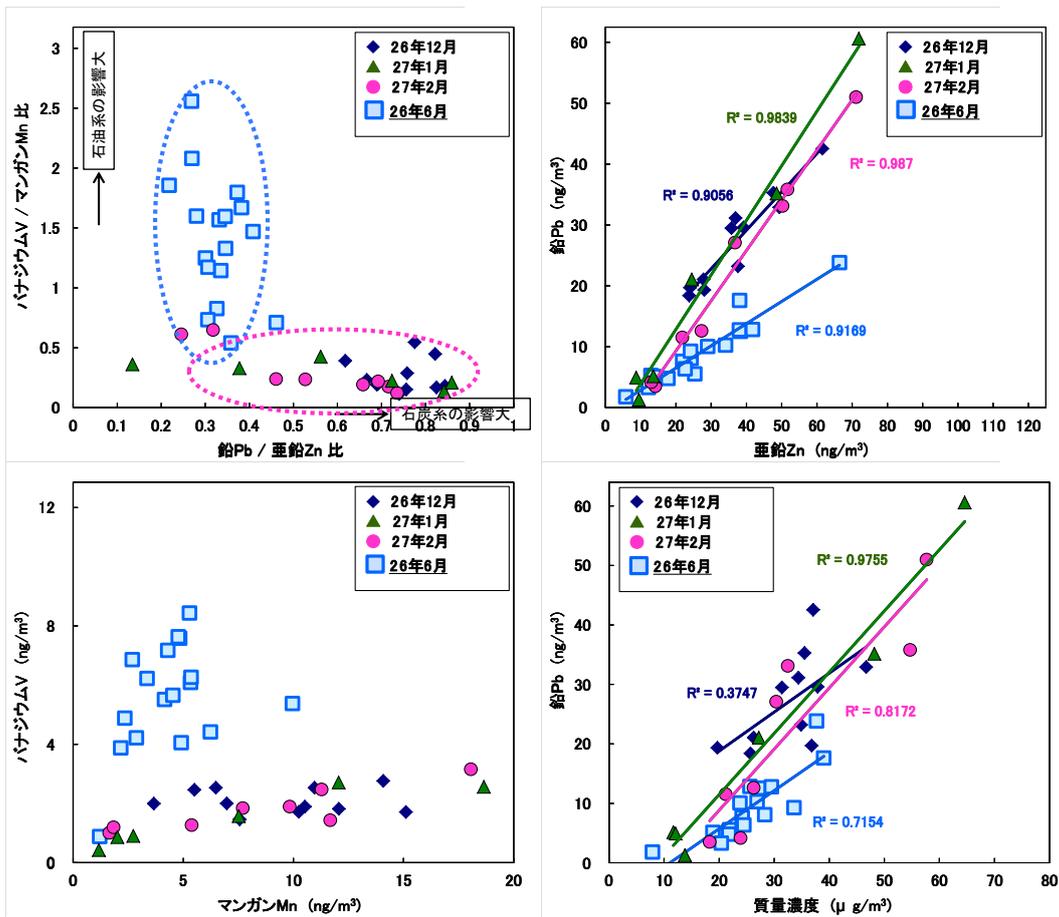


図4 無機元素濃度比及び濃度等の散布図（冬季3事例と夏季1事例）

高いことや、亜鉛濃度と比べて相対的に鉛濃度が高いことが確認できた。さらに、バナジウム濃度が低く石油（地域大気汚染）由来の影響は小さいことも確認でき、考察内容と整合していた。

#### ④ 大気の状態（後方流跡線解析）

冬季3事例について、本市のピーク時前後（平成26年12月31日20時、27年1月17日0時、27年2月5日0時）を起点とした後方流跡線解析を行った（図5参照）。それぞれ大陸の北部寄りの都市部（北京近郊寄り）などを起源としていて、考察内容を概ね支持していた。

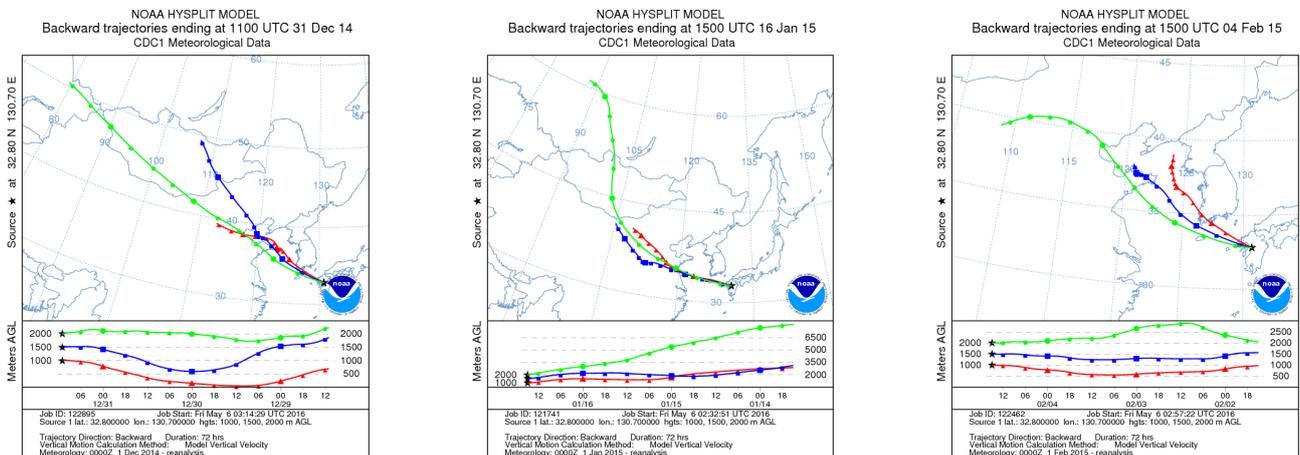


図5 後方流跡線解析図（平成26年12月31日20時、27年1月17日0時、27年2月5日0時）

## ⑤ 小まとめ

今回の冬季3事例は大気汚染物質の発生源が主に大陸（石炭燃焼）由来と考察された。つまり、本市では、冬季にPM2.5の濃度が急上昇するときに、大陸からの汚染物質の移流の影響を強く受けていることが多いと改めて確認された。

## (2) 冬季及び夏季の特徴的な無機元素成分

高濃度時の6時間分解能観測によるピーク時の検体は、そのときの特徴を強く保有していることが期待される。そこで、各季節のピーク時の検体について、無機元素成分を中心に比較・解析し、これらの特徴を考察した。

### ① 発生源解析の指標となり得る微量な無機元素

表3に冬季及び夏季のピーク時の検体（冬季3事例の5検体、夏季1事例の3検体）の無機元素濃度（季節毎の平均値）等を示した。なお、冬季3事例は同様な発生源（主に石炭燃焼由来）と考察されたことから、これらをまとめて（3事例5検体）検討した。図6に全無機元素26元素から土壌・海塩由来などの主要な6元素（K、Na、Fe、Al、Mg、Ca）を除いた、微量な

表3 冬季及び夏季のピーク時の検体の無機元素濃度等（平均値）

単位：ng/m<sup>3</sup>

	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	V	Cr
冬季(3事例)	0.0081	280	41	55	470	48	<0.043	2.7	1.5
夏季(1事例)	<0.0067	87	20	45	260	42	<0.043	7.7	0.75
	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Mo
冬季(3事例)	15	150	0.086	1.7	5.7	61	5.9	4.3	0.56
夏季(1事例)	4.8	64	<0.075	2.2	2.1	25	0.99	0.96	<0.10
	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Th	U	質量濃度
冬季(3事例)	<0.17	1.1	1.9	2.2	0.48	45	<0.0045	0.028	52000
夏季(1事例)	<0.17	0.22	0.62	1.2	0.077	8.6	<0.0045	0.0047	27000

※冬季3事例のピーク時(5検体:平成26年12月31日12時~18時(12月事例の後半のピーク)、27年1月16日18時~0時、1月17日0時~6時、2月4日18時~0時、2月5日0時~6時)。夏季1事例のピーク時(3検体:平成26年6月16日6時~12時、16日12時~18時、16日18時~0時(6月事例の後半のピーク))。

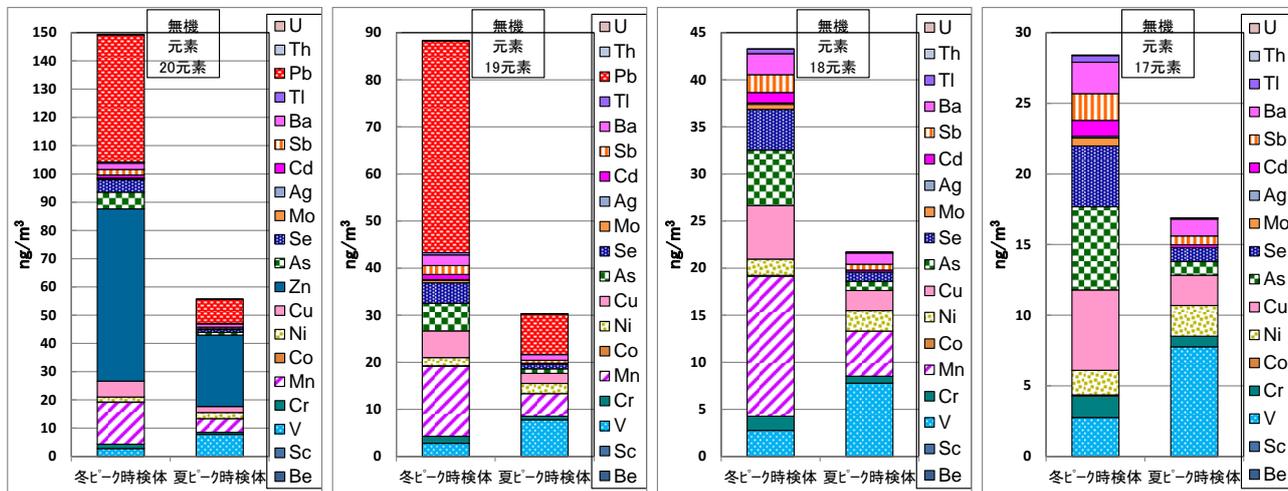


図6 冬季及び夏季のピーク時の検体の微量な無機元素の濃度（平均値）

20 元素の濃度（同平均値）を示した。図 6 の 20 元素から、濃度が高い元素を 1 つずつ外したところ（順に、Zn、Pb、Mn。）、冬季においては鉛や砒素等が、夏季においてはバナジウム等が季節間で比較して濃度の高い元素と順次確認された。

さらに、一度に比較できる方法を検討し、質量濃度（全体）に対する各無機元素の割合を示した（図 7 参照）。図 7 は 0.0001～0.1% の範囲で作成していて、この中に 13 元素が含まれた。図中の赤線は冬季と夏季の割合が同じところであり、線上にあるマグネシウム、バリウム及びクロムは割合がほぼ同じ元素であることを示している。冬季に割合が高い元素はこの線から右下に離れ、夏季に割合が高い元素は左上に離れていく。季節間で比較して冬季に 2 倍以上割合が高い元素は、従来から考察してきた石炭燃焼由来の 4 元素（Pb、As、Se、Cd）とタリウムであった（実濃度が 0.5 ng/m<sup>3</sup> 程度以上で、定量精度を確保できているもの。）。この図は冬季に鉛が質量濃度の 1000 分の 1（0.1%）程度で、砒素及びセレンがさらにその 10 分の 1 程度で含まれていることも示せた。一方、夏季に 2 倍以上割合が高い元素は、バナジウム及びニッケルであった。なお、0.0001～0.1% の範囲で割合の違いが最も大きかった元素はバナジウムであった。

そこで、冬季のタリウム及び夏季のニッケルに注目し、これらの特徴を考察していく。

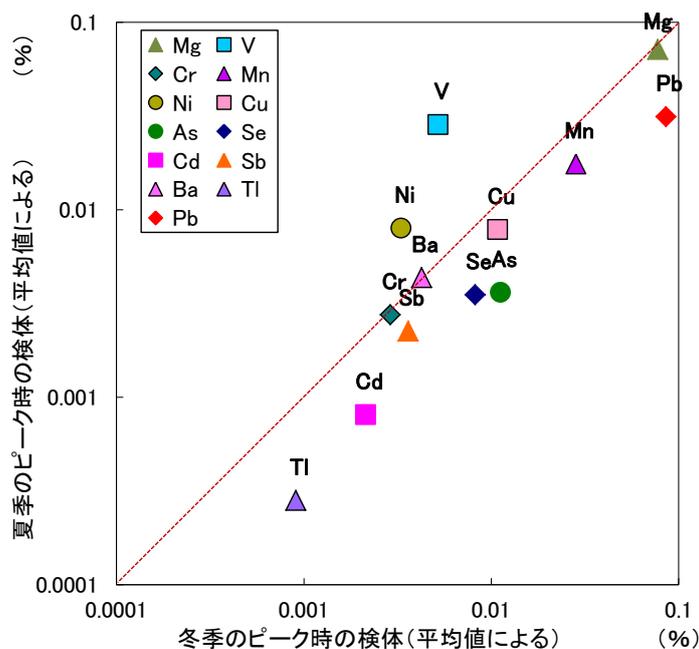


図 7 冬季及び夏季のピーク時の検体における質量濃度に対する各無機元素の割合

## ② タリウムに注目した冬季 3 事例の再確認・考察

タリウムは、冬季のピーク時に 0.48 ng/m<sup>3</sup>（平均値）で検出されていた（表 3 参照）。冬季 3 事例の比較的高濃度な期間の検体（14 検体：平成 26 年 12 月 30 日 0 時～12 月 31 日 18 時、27 年 1 月 16 日 18 時～1 月 17 日 12 時、27 年 2 月 4 日 18 時～2 月 5 日 18 時）について、タリウムとその他の無機元素の相関を確認したところ、高い正の相関( $r=0.85$  以上)を示したのは鉛、マンガン、セレン及び砒素であった（表 4 参照）。

先の図 3 にタリウムを重ねて再度示した（図 8 参照）。3 事例ともに、タリウムは鉛の 100 分の 1 程度の濃度（Pb:Tl=100:1 程度の組成比）で検出され、石炭燃焼由来の 4 元素（Pb、As、

表 4 冬季の比較的高濃度な期間の検体（14 検体）の各無機元素の相関分析表（r）

	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	0.234	0.202	-0.338	0.449	-0.459	---	0.018	0.158	0.614	0.316	0.430	-0.229	0.100	0.294	0.448	0.338	0.327	0.472	0.169	0.244	-0.163	0.612	0.508	0.110	0.681
Na	0.234	1.000	0.987	-0.191	0.504	0.148	---	-0.345	-0.029	-0.221	-0.339	0.218	-0.060	-0.400	-0.424	-0.376	-0.349	-0.238	-0.201	-0.399	-0.011	-0.011	-0.211	-0.299	0.124	0.061
Mg	0.202	0.987	1.000	-0.140	0.455	0.188	---	-0.377	0.051	-0.231	-0.341	0.161	-0.074	-0.438	-0.430	-0.376	-0.389	-0.208	-0.224	-0.429	-0.060	-0.052	-0.250	-0.321	0.063	0.101
Al	-0.338	-0.191	-0.140	1.000	-0.270	0.854	---	-0.190	0.730	-0.145	0.107	-0.367	-0.188	-0.026	0.084	-0.129	-0.105	-0.092	-0.134	-0.065	-0.224	-0.010	-0.172	-0.036	-0.016	-0.166
K	0.449	0.504	0.455	-0.270	1.000	-0.104	---	0.284	0.084	0.493	0.266	0.151	0.017	0.334	0.383	0.271	0.407	0.292	0.411	0.337	0.649	0.272	0.534	0.511	-0.029	0.499
Ca	-0.459	0.148	0.188	0.854	-0.104	1.000	---	-0.188	0.585	-0.288	-0.079	-0.230	-0.014	-0.050	-0.052	-0.320	-0.211	-0.260	-0.242	-0.072	-0.050	0.199	-0.315	-0.203	0.130	-0.263
Sc	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
V	0.018	-0.345	-0.377	-0.190	0.284	-0.188	---	1.000	0.067	0.436	0.379	0.288	0.414	0.838	0.758	0.498	0.729	0.453	0.641	0.722	0.710	0.393	0.521	0.624	-0.258	-0.069
Cr	0.158	-0.029	0.051	0.730	0.084	0.585	---	0.067	1.000	0.219	0.256	-0.211	-0.103	0.138	0.375	0.256	0.129	0.399	0.258	0.140	0.137	0.133	0.200	0.325	-0.089	0.294
Mn	0.614	-0.221	-0.231	-0.145	0.493	-0.288	---	0.436	0.219	1.000	0.890	0.308	-0.309	0.712	0.841	0.824	0.866	0.442	0.783	0.730	0.480	0.025	0.941	0.912	-0.150	0.629
Fe	0.316	-0.339	-0.341	0.107	0.266	-0.079	---	0.379	0.256	0.890	1.000	0.211	-0.422	0.728	0.794	0.762	0.842	0.317	0.740	0.674	0.266	-0.149	0.844	0.812	-0.162	0.314
Co	0.430	0.218	0.161	-0.367	0.151	-0.230	---	0.288	-0.211	0.308	0.211	1.000	0.233	0.376	0.284	0.271	0.418	0.124	0.532	0.372	0.287	-0.010	0.369	0.325	0.119	-0.071
Ni	-0.229	-0.060	-0.074	-0.188	0.017	-0.014	---	0.414	-0.103	-0.309	-0.422	0.233	1.000	0.108	0.022	-0.231	-0.109	0.283	0.118	0.097	0.492	0.735	-0.200	-0.110	0.150	-0.259
Cu	0.100	-0.400	-0.438	-0.026	0.334	-0.050	---	0.838	0.138	0.712	0.728	0.376	0.108	1.000	0.923	0.731	0.936	0.415	0.806	0.947	0.706	0.267	0.750	0.831	-0.217	0.055
Zn	0.294	-0.424	-0.430	0.084	0.383	-0.052	---	0.758	0.375	0.841	0.794	0.284	0.022	0.923	1.000	0.811	0.937	0.576	0.834	0.898	0.655	0.269	0.847	0.945	-0.243	0.352
As	0.448	-0.376	-0.376	-0.129	0.271	-0.320	---	0.498	0.256	0.824	0.762	0.271	-0.231	0.731	0.811	1.000	0.850	0.687	0.792	0.804	0.434	-0.121	0.867	0.885	-0.159	0.443
Se	0.338	-0.349	-0.389	-0.105	0.407	-0.211	---	0.729	0.129	0.866	0.842	0.418	-0.109	0.936	0.937	0.850	1.000	0.467	0.834	0.902	0.582	0.038	0.905	0.934	-0.178	0.260
Mo	0.327	-0.238	-0.208	-0.092	0.292	-0.260	---	0.453	0.399	0.442	0.317	0.124	0.283	0.415	0.576	0.687	0.467	1.000	0.673	0.461	0.469	0.202	0.584	0.657	-0.025	0.421
Ag	0.472	-0.201	-0.224	-0.134	0.411	-0.242	---	0.641	0.258	0.783	0.740	0.532	0.118	0.806	0.834	0.792	0.834	0.673	1.000	0.764	0.641	0.159	0.848	0.868	-0.144	0.245
Cd	0.169	-0.399	-0.429	-0.065	0.337	-0.072	---	0.722	0.142	0.730	0.674	0.372	0.097	0.947	0.898	0.804	0.902	0.461	0.764	1.000	0.733	0.301	0.748	0.833	-0.168	0.210
Sb	0.244	-0.011	-0.060	-0.224	0.649	-0.050	---	0.710	0.137	0.480	0.266	0.287	0.492	0.706	0.655	0.434	0.582	0.469	0.641	0.733	1.000	0.683	0.546	0.612	0.020	0.255
Ba	-0.163	-0.074	-0.052	-0.010	0.272	0.199	---	0.393	0.133	0.025	-0.149	-0.010	0.735	0.267	0.269	-0.121	0.038	0.202	0.159	0.301	0.683	1.000	-0.037	0.102	-0.055	0.149
Tl	0.612	-0.211	-0.250	-0.172	0.534	-0.315	---	0.521	0.200	0.941	0.844	0.369	-0.200	0.750	0.849	0.867	0.905	0.584	0.848	0.748	0.546	-0.037	1.000	0.954	0.031	0.525
Pb	0.508	-0.299	-0.321	-0.036	0.511	-0.203	---	0.624	0.325	0.912	0.812	0.325	-0.110	0.831	0.945	0.885	0.934	0.657	0.868	0.833	0.612	0.102	0.954	1.000	-0.146	0.506
Th	0.110	0.124	0.063	-0.016	-0.029	0.130	---	-0.258	-0.089	-0.150	-0.162	0.119	0.150	-0.217	-0.243	-0.159	-0.178	-0.025	-0.144	-0.168	0.020	-0.055	0.031	-0.146	1.000	-0.005
U	0.681	0.061	0.101	-0.166	0.499	-0.263	---	-0.069	0.294	0.629	0.314	-0.071	-0.259	0.055	0.352	0.443	0.260	0.421	0.245	0.210	0.255	0.149	0.525	0.506	-0.005	1.000

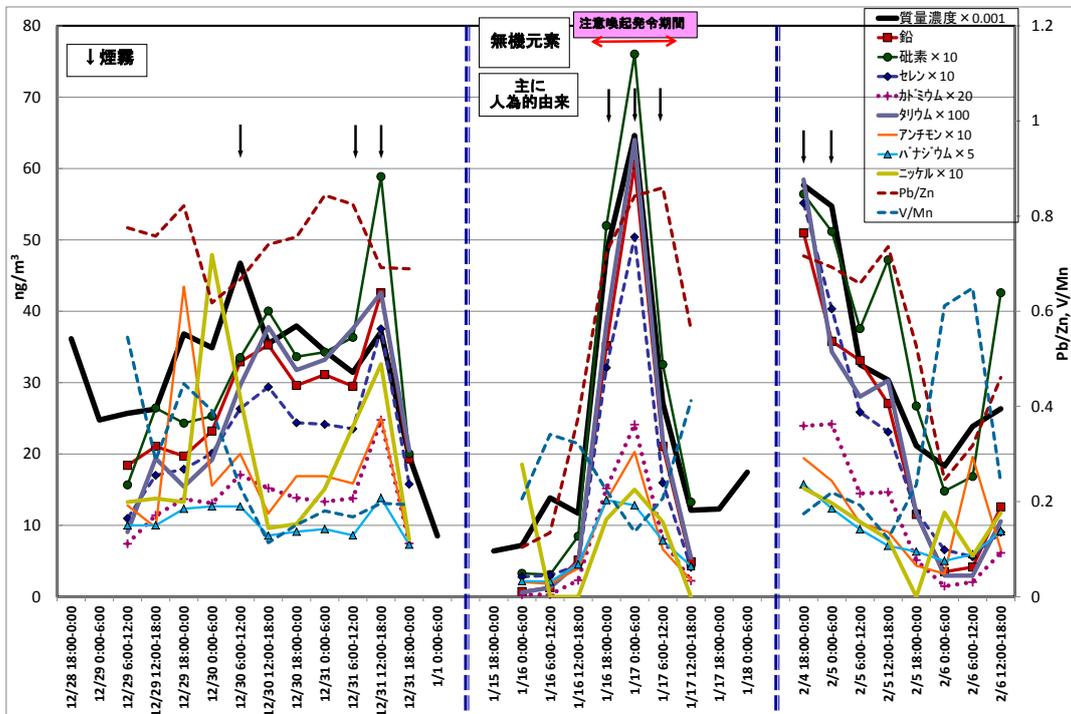


図 8 無機元素濃度等の時系列変化（平成 26 年 12 月、27 年 1 月、2 月（タリウムとニッケルを追加））

Se、Cd) と組成比を概ね保って推移していた。タリウムは、これら 4 元素と比べて濃度が低く判別・考察が難しいが、同じ発生源に由来すると推察され石炭燃焼由来である可能性が示唆された。今後もデータを蓄積し、確認していく必要がある。なお、米持ら (2016) は、中国 2 都市 (北京、上海) などの PM2.5 成分分析の結果を報告していて、タリウムの相対濃度は北京が上海より高いことや、冬季の北京は石炭燃焼の影響を受けた金属元素が相対的に多いことを報告しており、これらとも整合していた。

### ③ ニッケルに注目した夏季 1 事例の再確認・考察

ニッケルは、夏季のピーク時に 2.2 ng/m<sup>3</sup> (平均値) で検出されていた (表 3 参照)。夏季 1

事例の比較的高濃度な期間の検体（16検体：平成26年6月13日12時～6月17日12時）について、ニッケルとその他の無機元素の相関を確認したところ、高い正の相関（ $r=0.85$ 以上）を示したのはバナジウムのみであった（表5参照）。

先の図8に夏季事例の結果を並べて示した（図9参照）。夏季事例では、ニッケルはバナジウムの4分の1程度の濃度（ $V:Ni=4:1$ 程度の組成比）で検出され、バナジウムと組成比を概ね保って推移していた。ニッケルは、発生源が多様であるが、高濃度事例で石油燃焼由来の影響が大きいときにバナジウムと相関が高く、このようなときに同由来の指標として有効であると考えられた。（なお、冬季3事例では、ニッケルとバナジウムの相関は低かった（表4参照））

表5 夏季の比較的高濃度な期間の検体（16検体）の各無機元素の相関分析表（ $r$ ）

	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	0.374	0.425	0.194	0.206	0.107	---	0.064	0.341	0.413	0.118	-0.194	0.314	0.013	0.378	0.458	0.607	0.157	---	0.447	0.533	0.397	0.335	0.334	0.130	0.505
Na	0.374	1.000	0.667	0.544	0.553	0.135	---	0.158	0.474	0.528	0.148	0.183	0.498	0.182	0.400	0.523	0.550	0.156	---	0.441	-0.034	-0.034	0.442	0.453	0.717	0.495
Mg	0.425	0.667	1.000	0.746	0.705	0.337	---	0.097	0.725	0.885	0.374	0.101	0.466	0.378	0.812	0.865	0.749	0.151	---	0.809	-0.006	0.317	0.769	0.798	0.734	0.774
Al	0.194	0.544	0.746	1.000	0.685	0.732	---	0.421	0.534	0.757	0.271	0.083	0.600	0.430	0.643	0.553	0.536	0.282	---	0.680	0.063	0.171	0.571	0.607	0.489	0.540
K	0.206	0.553	0.705	0.685	1.000	0.162	---	0.334	0.602	0.789	0.354	0.358	0.626	0.568	0.761	0.622	0.750	-0.071	---	0.831	0.072	0.341	0.801	0.774	0.643	0.632
Ca	0.107	0.135	0.337	0.732	0.162	1.000	---	0.214	0.201	0.390	0.127	-0.275	0.173	0.196	0.285	0.192	0.103	0.199	---	0.345	0.235	-0.018	0.175	0.240	-0.006	0.230
Sc	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
V	0.064	0.158	0.097	0.421	0.334	0.214	---	1.000	-0.024	0.121	0.154	0.072	0.865	-0.029	-0.016	-0.033	0.138	---	---	0.073	-0.328	0.265	-0.117	-0.117	-0.045	-0.148
Cr	0.341	0.474	0.725	0.534	0.602	0.201	---	-0.024	1.000	0.826	0.617	0.065	0.265	0.710	0.783	0.841	0.812	0.031	---	0.768	-0.009	0.342	0.858	0.842	0.607	0.909
Mn	0.413	0.528	0.885	0.757	0.789	0.390	---	0.121	0.826	1.000	0.438	0.111	0.412	0.685	0.937	0.912	0.862	0.060	---	0.951	0.122	0.397	0.921	0.944	0.652	0.899
Fe	0.118	0.148	0.374	0.271	0.354	0.127	---	0.154	0.617	0.438	1.000	0.037	0.265	0.256	0.483	0.379	0.412	-0.153	---	0.364	-0.043	0.401	0.406	0.383	0.374	0.489
Co	-0.194	0.183	0.101	0.083	0.358	-0.275	---	0.072	0.065	0.111	0.037	1.000	0.151	0.002	0.249	0.027	0.087	-0.121	---	0.121	-0.060	-0.069	0.198	0.155	0.152	0.061
Ni	0.314	0.498	0.466	0.600	0.626	0.173	---	0.865	0.265	0.412	0.265	0.151	1.000	0.092	0.279	0.162	0.353	0.259	---	0.356	-0.172	0.242	0.224	0.211	0.343	0.199
Cu	0.013	0.182	0.378	0.430	0.568	0.196	---	-0.029	0.710	0.685	0.256	0.002	0.092	1.000	0.587	0.608	0.600	-0.123	---	0.665	0.032	0.165	0.764	0.747	0.422	0.679
Zn	0.378	0.400	0.812	0.643	0.761	0.285	---	-0.016	0.783	0.937	0.483	0.249	0.279	0.587	1.000	0.901	0.867	0.095	---	0.940	0.253	0.440	0.935	0.952	0.549	0.882
As	0.458	0.523	0.865	0.553	0.622	0.192	---	-0.211	0.841	0.912	0.379	0.027	0.162	0.608	0.901	1.000	0.898	0.142	---	0.863	0.172	0.332	0.919	0.942	0.703	0.944
Se	0.607	0.550	0.749	0.536	0.750	0.103	---	-0.033	0.812	0.862	0.412	0.087	0.353	0.600	0.867	0.898	1.000	0.109	---	0.876	0.339	0.410	0.912	0.897	0.656	0.921
Mo	0.157	0.156	0.151	0.282	-0.071	0.199	---	0.138	0.031	0.060	-0.153	-0.121	0.259	-0.123	0.095	0.142	0.109	1.000	---	-0.032	0.129	-0.283	-0.004	0.049	0.010	0.081
Ag	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
Cd	0.447	0.441	0.809	0.680	0.831	0.345	---	0.073	0.768	0.951	0.364	0.121	0.356	0.665	0.940	0.863	0.876	-0.032	---	1.000	0.268	0.490	0.938	0.947	0.513	0.848
Sb	0.533	-0.034	-0.006	0.063	0.072	0.235	---	-0.328	-0.009	0.122	-0.043	-0.060	-0.172	0.032	0.253	0.172	0.339	0.129	---	0.268	1.000	0.039	0.217	0.206	-0.186	0.216
Ba	0.397	0.125	0.317	0.171	0.341	-0.018	---	0.265	0.342	0.397	0.401	-0.069	0.242	0.165	0.440	0.332	0.410	-0.283	---	0.490	0.039	1.000	0.331	0.331	-0.008	0.295
Tl	0.335	0.442	0.769	0.571	0.801	0.175	---	-0.117	0.858	0.921	0.406	0.198	0.224	0.764	0.935	0.919	0.912	-0.004	---	0.938	0.217	0.331	1.000	0.991	0.643	0.926
Pb	0.334	0.453	0.798	0.607	0.774	0.240	---	-0.117	0.842	0.944	0.383	0.155	0.211	0.747	0.952	0.942	0.897	0.049	---	0.947	0.206	0.331	0.991	1.000	0.637	0.928
Th	0.130	0.717	0.734	0.489	0.643	-0.006	---	-0.045	0.607	0.652	0.374	0.152	0.343	0.422	0.549	0.703	0.656	0.010	---	0.513	-0.186	-0.008	0.643	0.637	1.000	0.671
U	0.505	0.495	0.774	0.540	0.632	0.230	---	-0.148	0.909	0.899	0.489	0.061	0.199	0.679	0.882	0.944	0.921	0.081	---	0.848	0.216	0.295	0.926	0.928	0.671	1.000

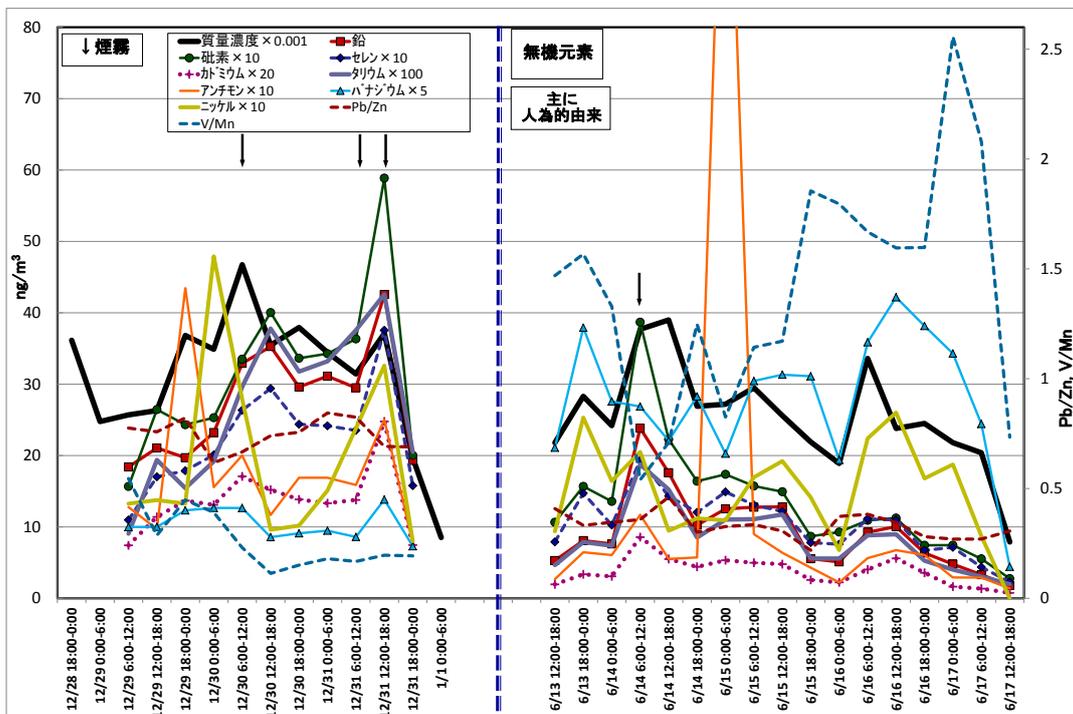


図9 無機元素濃度等の時系列変化（平成26年12月と夏季の平成26年6月）

## 4 まとめ

- 1) 今回の冬季の高濃度時の6時間分解能観測は、3事例ともに石炭燃焼由来の無機4元素（Pb、As、Se、Cd）が組成比を概ね保ったまま質量濃度と連動して高濃度で推移している状況を捉えており、日内での濃度変動も確認できた。
- 2) 指標となる無機元素濃度比（Pb/Zn比、V/Mn比）等を冬季及び夏季の事例で比較・解析したところ、冬季3事例は石炭燃焼由来の影響が大きいことを示していて、大気汚染物質の発生源が主に大陸由来と考察された。
- 3) 冬季及び夏季のピーク時の検体について、質量濃度に対する各無機元素の割合を季節間で比較したところ、冬季は鉛、砒素、セレン、カドミウム及びタリウムが、夏季はバナジウム及びニッケルが相対的に割合の高い元素と確認された。
  - ・タリウムは高濃度ではないが、4元素（Pb、As、Se、Cd）と相関が高く組成比も概ね保って推移していて、これらと同じ石炭燃焼由来である可能性が示唆された。今後もデータを蓄積し、確認していく。
  - ・ニッケルは発生源が多様であるが、高濃度事例で石油燃焼由来の影響が大きいときにバナジウムと相関が高く、このようなときに同由来の指標として有効であると考えられた。

本市では、冬季にPM2.5の濃度が急上昇するときに、大陸で多く消費されている石炭の燃焼時に発生した大気汚染物質を含んだ気塊が流れ込んでいることが多いと考えられた。この気塊には本市が未分類や未測定と同由来の汚染物質（成分）も含まれていると推察される。さらに、汚染物質はさまざまな場所・要因から発生しており、この気塊に併せてその他の発生源による汚染物質も含まれていると推察される。また、国内で発生した汚染物質の分類・解析なども不十分であり、今後もPM2.5の調査・研究を継続的に行い実態の解明に努めていく。

## 謝辞

本研究は、国立研究開発法人国立環境研究所と地方公共団体環境研究機関等とのII型共同研究「PM2.5の短期的/長期的環境基準超過をもたらす汚染機構の解明」（高濃度観測グループ）により実施されました。記して謝意を表します。

## 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) 日置正、谷口延子、菅田誠治：無機元素をトレーサーとした日本海沿岸域におけるPM2.5越境汚染の解析，第55回大気環境学会年会講演要旨集，196，2014.
- 3) 米持真一、Pinwei Liu、Senlin Lu、Zhang Wenchao、大石沙紀、柳本悠輔、名古屋俊士、大河内博、梅沢夏実、Kokyo Oh：希土類元素（レアアース）に着目した中国大都市と首都圏のPM2.5の元素成分と発生源の特徴，大気環境学会誌，vol.51 No.1，33-43，2016.

- 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年報，No. 20，49-58，2012.
- 5) 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：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），熊本市環境総合センター年報，No. 21，51-65，2013.
- 6) 緒方美治、飯銅和浩、渡邊隆、坂口美鈴、清藤順子、吉田芙美香、福田照美、近藤芳樹、藤井幸三：熊本市におけるPM2.5の高濃度予測時の6時間分解能観測による無機元素成分を中心とした発生源解析—平成26年3月～6月の4期間の事例—，熊本市環境総合センター年報，No. 22，47-61，2014.