

# 熊本市における微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析結果について （平成 30 年度(2018 年度)、平成 31 年度(2019 年度)）

西岡良樹 佐々木一夫 緒方美治\*<sup>1</sup> 濱野晃 近藤芳樹

\*<sup>1</sup> 医療政策課

## 1 はじめに

微小粒子状物質（PM2.5）については、平成 21 年 9 月に環境基準が設定され、熊本市においてもその実態を把握するため監視体制を強化している。質量濃度の自動測定装置は、平成 24 年に神水本町に設置したのを皮切りに順次増設し、平成 26 年度は 6 箇所、その後測定装置の移設・増設により、平成 27 年 3 月末からは 8 箇所ですべて常時監視を行っている。

また、PM2.5 の発生源等を解明し対策に役立てるため、その成分についても、平成 25 年から神水本町でフィルタ捕集を行い質量濃度の測定とイオン成分・無機元素成分の分析を開始した。平成 26 年度からは、新たに粒子中の炭素成分についても分析を開始するとともに、試料捕集地点（以下「地点」という。）を 3 箇所とした。本報では平成 30 年度、平成 31 年度に実施した PM2.5 成分測定結果（平成 30 年度 1 箇所、平成 31 年度 2 箇所）について、その概要を報告する。

## 2 調査の概要

### (1) 地点及び試料捕集期間

平成 30 年度は、環境総合センター屋上(3 階、地上高 11.1 m)に専用の捕集装置を設置し、PM2.5 のフィルタ捕集と成分分析を実施した。また、平成 31 年度は、環境総合センターと大気汚染常時監視測定局の「水道町」に専用捕集装置を設置した。ただし、水道町ではイオン成分・炭素成分のみ測定を実施した。

地点概要を表 1、測定局位置を図 1 に示す。

表 1 地点概要

地点名	所在地	概要	区分
環境総合センター	東区画図町大字所島 404-1	市東部に位置する平坦な田園地帯	
水道町	中央区水道町 13-2	中心市街地(商業地域)の主要幹線道路(国道 3 号及び県道熊本高森線)交差点近く	自動車排出ガス測定局

「環境総合センター」は周囲に圃場が多い郊外の田園地帯で、バックグラウンドとしての意味合いを持つ。一方、「水道町」局は自動車排出ガス測定局で、中心市街地に位置し、中高層建築物に囲まれていることから排出ガスの滞留が多くなることが予想される。

試料の捕集期間については、環境省が定める「微小粒子状物質（PM2.5）の成分分析ガイドライン」<sup>1)</sup>（以下「分析ガイドライン」という。）に基づいた、年度ごとの望ましい期間に従い、季節ごとに 14 日間連続で捕集・分析を実施することを基本とした。各地点にはそれぞれ 2 台ずつ捕集装置を設置し、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）製フィルタと石英繊維製フィルタを用いて試料の捕集を行った。なお、捕集時間は各日午前 10 時から翌日同時までの 24 時間とした。実際の捕集状況は表 2 のとおりである。



図1 調査地点の位置（平成30年度、平成31年度、熊本市域）

表2 捕集状況

年度	区分	計画期間（捕集開始日基準）	欠測日等
平成30年度	春季	平成30年5月9日～22日	
	夏季	平成30年7月19日～8月1日	
	秋季	平成30年10月18日～10月31日	
	冬季	平成31年1月17日～2月1日	1月19日、20日（炭素成分欠測）
平成31年度	春季	令和元年5月8日～5月21日	環境総合センター：5月15日（イオン成分・無機元素成分欠測）
	夏季	令和元年7月18日～7月31日	
	秋季	令和元年10月17日～10月30日	
	冬季	令和2年1月16日～1月29日	

(2) 試料捕集及び分析の方法、測定項目

試料の捕集及び分析方法は、分析ガイドライン及び環境省が定める「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>2)</sup>（以下「成分測定マニュアル」という。）に基づき実施した。具体的な方法は表3に、測定項目は表4に示す。

表 3 捕集及び分析方法

項目	方法
粒子捕集	PM2.5 ロウボリウムエアサンプラ ( Thermo Fisher Scientific FRM2025i ) を用い、PTFE 製フィルタ( Pall Teflo )及び石英繊維製フィルタ( PALLFLEX PRODUCTS 2500QAT-UP ) に捕集
質量濃度測定	捕集後の PTFE 製フィルタを、環境制御チャンバ ( electro-tech systems Model 5532 ) を用い $21.5 \pm 1.5$ ℃、相対湿度 $35 \pm 5$ % で 24 時間コンディショニングした後に精密天秤 ( METTLER TOLEDO XP2UV ) で秤量
イオン成分測定	捕集後の PTFE 製フィルタを超純水に浸漬し、超音波照射で成分を抽出した溶液をディスクフィルタ ( 東洋濾紙 13HP020CN ) でろ過し、イオンクロマトグラフ装置 ( DIONEX ICS-1600・ICS-2100 ) で陰イオン AS17-C カラム・陽イオン CS16 カラムにより測定 令和元年 12 月にイオンクロマトグラフ装置を更新したため、平成 31 年度冬季分についてはイオンクロマトグラフ装置 ( サーモフィッシャーサイエンティフィック社製「Integrion システム」) で陰イオン AS17-C カラム、陽イオン CS16 カラムにより測定
無機元素成分測定	捕集後の PTFE 製フィルタを硝酸 ( 関東化学 EL、平成 31 年度は Ultrapur )・フッ化水素酸・過酸化水素 ( 関東化学 Ultrapur ) の混合液に浸漬し、マイクロ波加熱装置 ( Anton Paar Multiwave PRO ) を用いて加熱分解・濃縮した溶液を誘導結合プラズマ-質量分析装置 ( Agilent Technologies 7800 ) で測定
炭素成分測定	捕集後の石英繊維製フィルタをサーマルオプティカル・リフレクタンス法分析装置 ( Sunset Laboratory OC/EC Lab Instrument Model 5 ) で IMPROVE プロトコルにより測定

表 4 測定項目

項目	内容
イオン成分	硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-}$ 、硝酸イオン $\text{NO}_3^-$ 、塩化物イオン $\text{Cl}^-$ 、ナトリウムイオン $\text{Na}^+$ 、カリウムイオン $\text{K}^+$ 、カルシウムイオン $\text{Ca}^{2+}$ 、マグネシウムイオン $\text{Mg}^{2+}$ 、アンモニウムイオン $\text{NH}_4^+$
無機元素成分	ナトリウム Na、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、鉄 Fe、ニッケル Ni、亜鉛 Zn、砒素 As、アンチモン Sb、鉛 Pb、マンガン Mn、コバルト Co、銅 Cu、セレン Se、モリブデン Mo、カドミウム Cd、バリウム Ba、トリウム Th、ベリリウム Be、マグネシウム $\text{Mg}^{*1}$ 、銀 $\text{Ag}^{*1}$ 、タリウム $\text{Tl}^{*1}$ 、ウラン $\text{U}^{*1}$ 、チタン $\text{Ti}^{*2}$ 、ルビジウム $\text{Rb}^{*2}$ 、セシウム $\text{Cs}^{*2}$ 、ランタン $\text{La}^{*2}$ 、セリウム $\text{Ce}^{*2}$ 、サマリウム $\text{Sm}^{*2}$ 、ハフニウム $\text{Hf}^{*2}$ 、タンタル $\text{Ta}^{*2}$ 、タングステン $\text{W}^{*2}$
炭素成分	有機炭素 ( OC1、OC2、OC3、OC4 )、元素状炭素 ( EC1、EC2、EC3 )、炭化補正值 ( OCpyro )

標準液を平成 31 年度から変更したため、※1 の項目は平成 30 年度まで測定した。※2 の項目は平成 31 年度から測定を実施した。

### 3 調査結果及び考察

#### (1) 質量濃度

各期間・地点ごとの質量濃度について、測定結果概要を表5に示す。

表5 質量濃度測定結果概要

	区分	平均値(最小～最大)	高濃度日	特徴的な気象内容
平成30年度	春季	12.1 (2.4～26.0)	なし	特になし
	夏季	13.5 (3.4～41.3)	7月19日	煙霧：7月19日
	秋季	15.7 (6.3～27.1)	なし	特になし
	冬季	17.9 (9.6～27.0)	なし	特になし
	年間	14.9 (2.4～41.3)	計 1日	
平成31年度 環境総合センター	春季	11.1 (0.9～23.1)	なし	特になし
	夏季	5.9 (3.1～12.6)	なし	特になし
	秋季	12.4 (3.9～22.4)	なし	特になし
	冬季	14.0 (3.0～38.0)	1月22日	煙霧：1月20日
	年間	10.8 (0.9～38.0)	計 1日	
水道町	春季	14.7 (2.4～30.9)	なし	特になし
	夏季	8.5 (5.2～15.0)	なし	特になし
	秋季	14.7 (5.3～24.0)	なし	特になし
	冬季	16.9 (4.0～40.2)	1月20日、22日	煙霧：1月20日
	年間	13.7 (2.4～40.2)	計 2日	

(単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

高濃度日： 1日平均値が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日

平均質量濃度は、平成30年度は年間値で $14.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、平成31年度は環境総合センターで $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、水道町で $13.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。季節ごとでは平成30年度は冬季の濃度が高く春季に濃度が低い傾向であった。平成31年度は冬季に濃度が高く夏季に濃度が低い傾向であった。平成26年度及び平成27年度は秋季・冬季が高く夏季が低い傾向で平成31年度と類似した傾向であった。平成28年度及び平成29年度は冬季が高く秋季が低い傾向であり、冬季が高い傾向が続いている。高濃度日は平成30年度が1日、平成31年度が環境総合センターで1日、水道町で2日と出現日数は少なかった。1日平均値が $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満の日は平成30年度で31日(53.4%)、平成31年度は環境総合センターで41日(70.7%)、水道町で37日(63.8%)とここ数年多くなっている。しかし、これらは気象要因などの一時的な現象の可能性も考えられるため、今後も継続的な監視が必要である。また、捕集期間中に黄砂の観測日はなく、煙霧の観測日は平成30年度、平成31年度とも1日であった。

各年度各期間の濃度変化を折れ線グラフで比較したものを図2、3に示す。

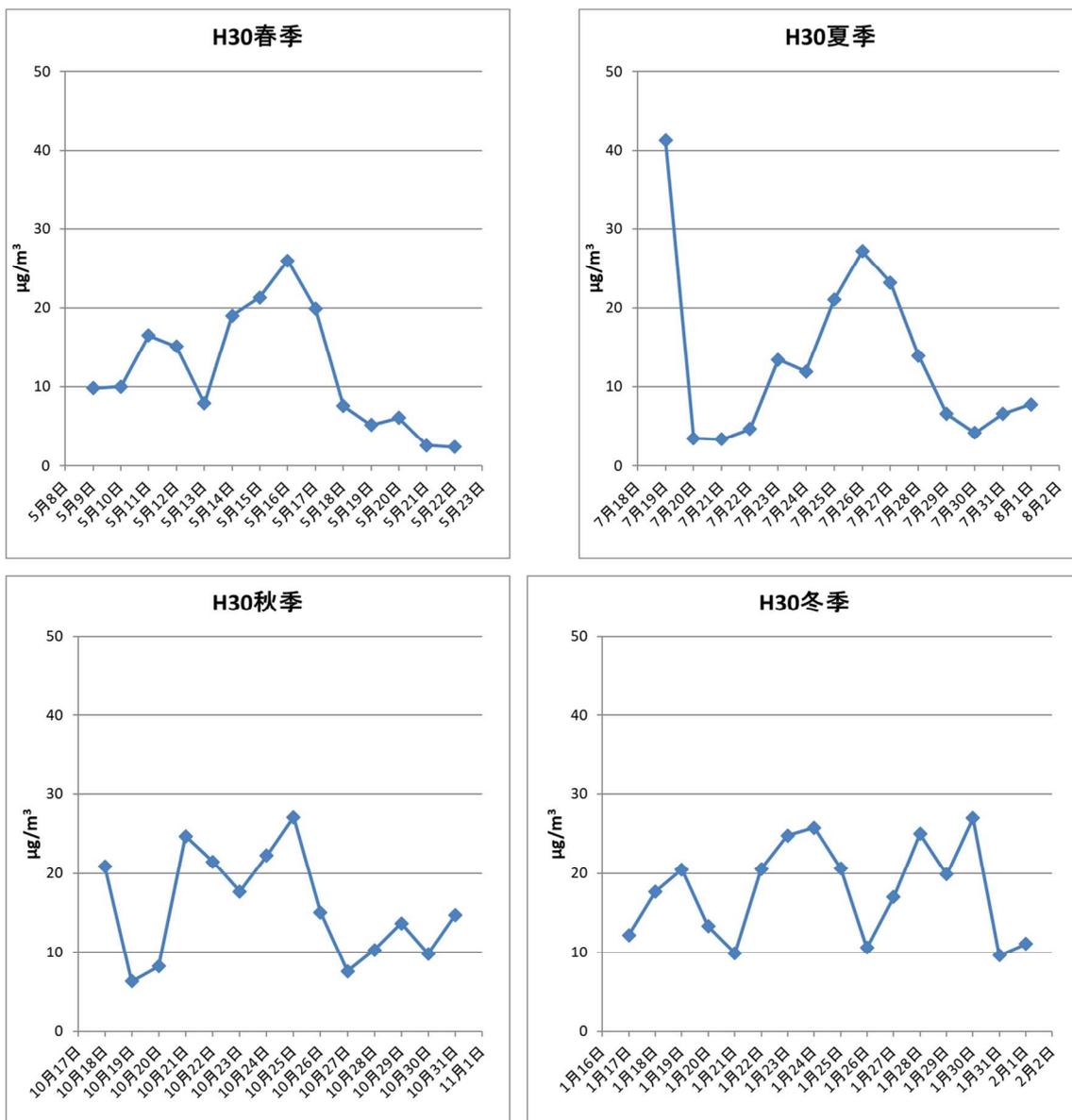


図2 平成30年度の質量濃度変化

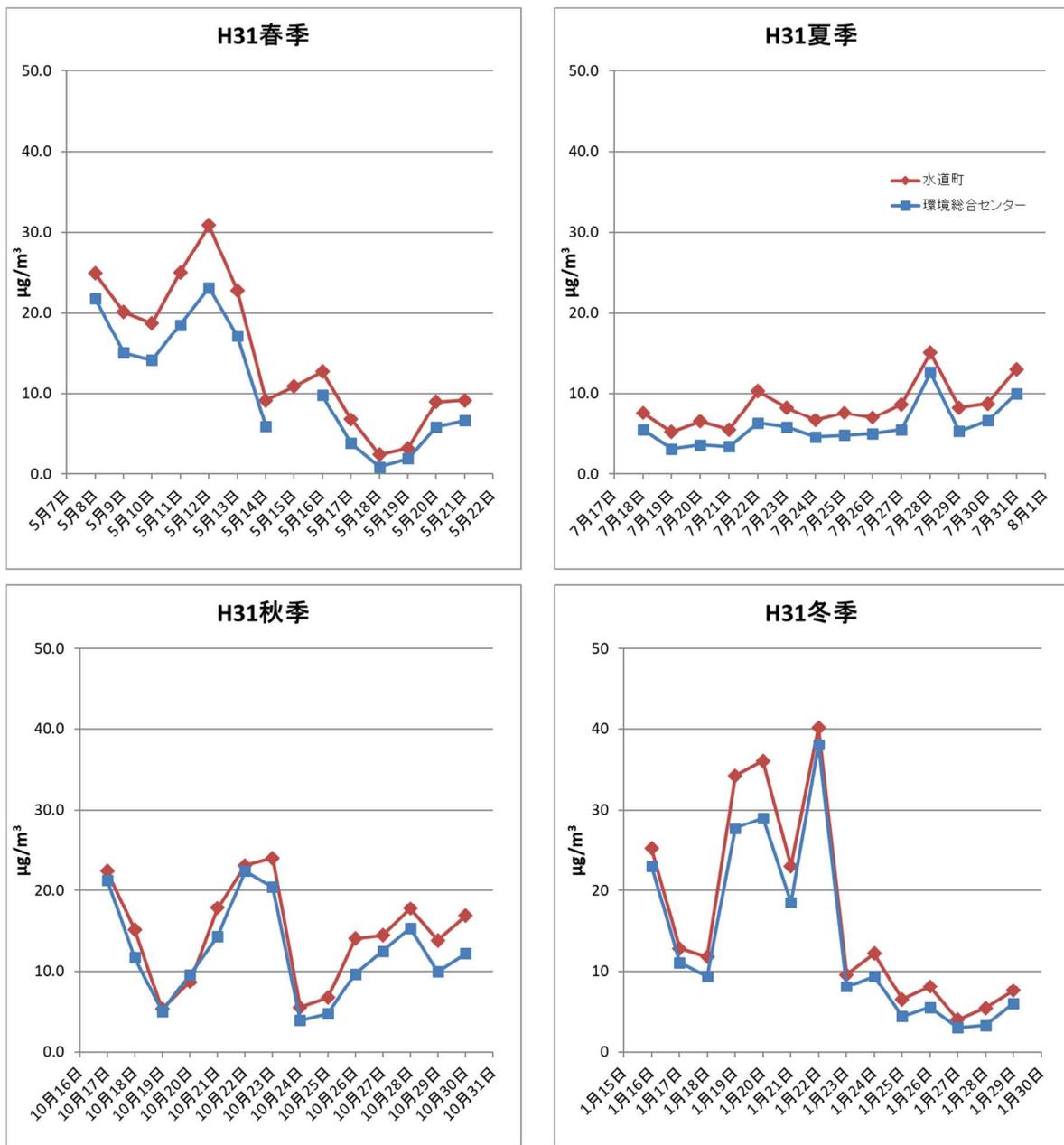


図3 平成31年度の質量濃度変化

平成30年度の質量濃度及び濃度変化の挙動は、冬季がおおむね高い濃度で推移した。夏季の7月19日に煙霧が発生したため高濃度となった。

平成31年度は環境総合センター、水道町ともに質量濃度及び濃度変化の挙動はほぼ同じ傾向を示していたが、自動車排出ガス測定局の水道町の方が全季節やや高い値で推移していた。

このことからPM2.5の濃度は、主として市域全体にわたる広域的な要因の影響を受けている一方、局地的な要因も一定の影響を与えていることが推察されるため、今後も継続して監視を続けていきたい。

各期間の平均質量濃度と成分構成の概要を図4、5に示す。

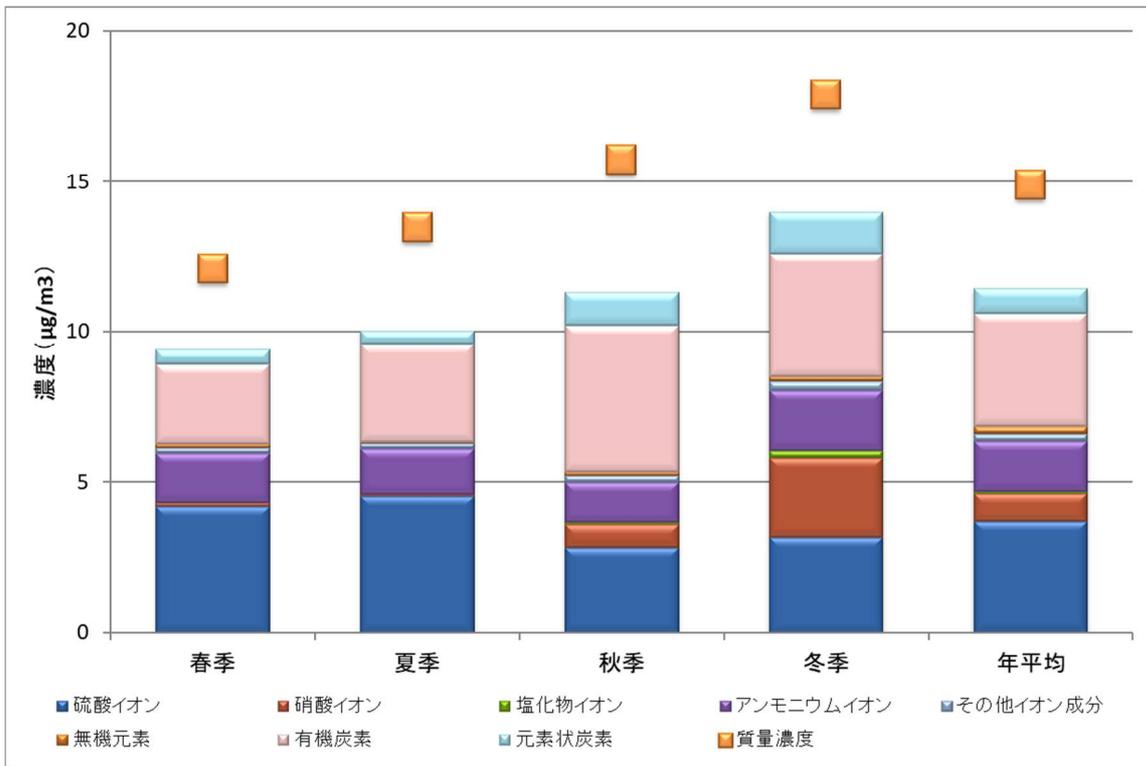


図4 平成30年度の各期間の平均質量濃度と成分構成

※ 重複して分析している成分はイオン成分として取り上げた。

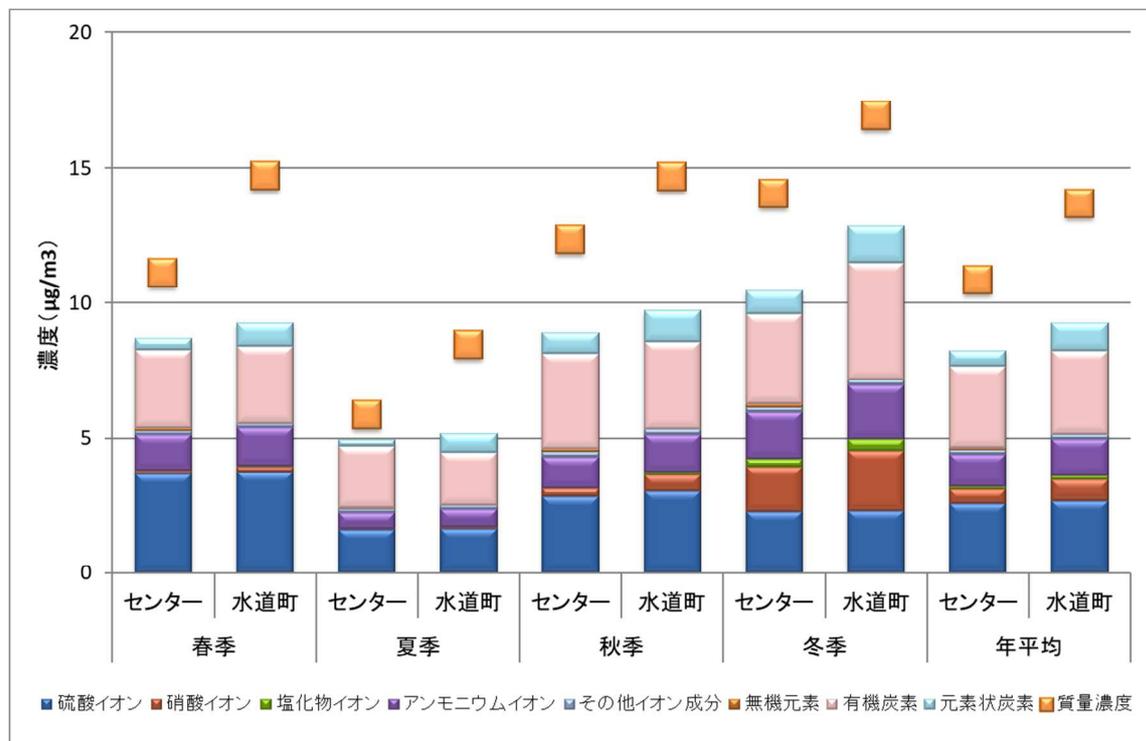


図5 平成31年度の各期間の平均質量濃度と成分構成

※ 環境総合センター分で重複して分析している成分はイオン成分として取り上げた。

微小粒子状物質（PM2.5）の主要成分はイオン成分（粒子中では結合して塩類として存在しており、主な成分は硫酸アンモニウムや硝酸アンモニウム）と炭素成分である。イオン成分は平成30年度、平成31年度ともに秋季に割合が低くなり、春季が高かった。一方炭素成分は平成30年度は春季、冬季に割合が低くなり、夏季は高かった。平成31年度は春季に割合が低くなり、冬季は高かった。

このあと、各成分についての考察を述べる。

## （2）イオン成分

各期間・地点のイオン成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合を表6、7に、構成比を表8、9に、各期間中の質量濃度とイオン成分間の相関係数を表10、11に、イオン成分の濃度を図6、7に、イオン成分の構成比を図8、9各期間中のイオン成分濃度変化を図10、11に示す。なお、検出下限値未満となった項目は、ゼロ値として扱った。

表6 平成30年度の質量濃度・イオン成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合

区分	春季(n=14)	夏季(n=14)	秋季(n=14)	冬季(n=16)	年間(n=58)
質量濃度	12.1	13.5	15.7	17.9	14.9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.2	4.5	2.8	3.2	3.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.12	0.058	0.75	2.6	0.95
Cl <sup>-</sup>	0.011	<0.0073	0.074	0.24	0.087
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.6	1.5	1.3	2.0	1.7
Na <sup>+</sup>	0.090	0.081	0.077	0.099	0.087
K <sup>+</sup>	0.054	0.055	0.12	0.16	0.10
Ca <sup>2+</sup>	0.024	0.015	0.025	0.021	0.021
Mg <sup>2+</sup>	0.0098	0.010	0.010	0.010	0.010
合計	6.1	6.3	5.2	8.3	6.6
割合	50.7 %	46.6 %	33.3 %	46.7 %	44.2%

（単位：μg/m<sup>3</sup>）

表 7 平成 31 年度の質量濃度・イオン成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合

区分	春季		夏季		秋季		冬季		年間	
	センター (n=13)	水道町 (n=14)	センター (n=14)	水道町 (n=14)	センター (n=14)	水道町 (n=14)	センター (n=14)	水道町 (n=14)	センター (n=55)	水道町 (n=56)
質量濃度	11.1	14.7	5.9	8.5	12.4	14.7	14.0	16.9	10.8	13.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.7	3.7	1.6	1.6	2.8	3.0	2.3	2.3	2.6	2.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.11	0.20	0.047	0.049	0.30	0.62	1.7	2.2	0.54	0.78
Cl <sup>-</sup>	0.014	0.033	0.014	0.043	0.018	0.11	0.29	0.43	0.085	0.15
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.3	1.4	0.60	0.66	1.2	1.4	1.7	2.0	1.2	1.4
Na <sup>+</sup>	0.047	0.054	0.070	0.092	0.061	0.081	0.046	0.058	0.056	0.071
K <sup>+</sup>	0.055	0.049	0.041	0.038	0.10	0.10	0.10	0.11	0.075	0.075
Ca <sup>2+</sup>	0.020	0.013	0.0065	0.0050	0.018	0.016	0.025	0.021	0.017	0.014
Mg <sup>2+</sup>	0.0061	0.0068	0.0053	0.0051	0.0081	0.0089	0.0044	0.0051	0.0060	0.0065
合計	5.3	5.5	2.4	2.5	4.5	5.3	6.1	7.2	4.6	5.1
割合	47.5%	37.6%	40.6%	30.0%	36.4%	36.3%	43.8%	42.4%	42.1%	37.6%

(単位：μg/m<sup>3</sup>)

表 8 平成 30 年度のイオン成分構成比

区分	春季	夏季	秋季	冬季	年間
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	68	72	54	38	56
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.0	0.92	14	32	14
Cl <sup>-</sup>	0.18	-	1.4	2.8	1.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	27	24	26	24	25
Na <sup>+</sup>	1.5	1.3	1.5	1.2	1.3
K <sup>+</sup>	0.88	0.87	2.4	2.0	1.5
Ca <sup>2+</sup>	0.40	0.24	0.47	0.25	0.32
Mg <sup>2+</sup>	0.16	0.16	0.19	0.12	0.15

(単位：%)

表 9 平成 31 年度のイオン成分構成比

区分	春季		夏季		秋季		冬季		年間	
	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	70	68	67	65	63	57	37	32	56	52
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.1	3.6	2.0	1.9	6.7	12	27	31	12	15
Cl <sup>-</sup>	0.27	0.60	0.59	1.7	0.41	2.0	4.7	6.0	1.9	3.0
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	26	26	25	26	26	26	28	28	26	26
Na <sup>+</sup>	0.88	0.98	2.9	3.6	1.4	1.5	0.74	0.81	1.2	1.4
K <sup>+</sup>	1.0	0.88	1.7	1.5	2.3	1.9	1.6	1.6	1.6	1.5
Ca <sup>2+</sup>	0.37	0.24	0.27	0.20	0.40	0.30	0.41	0.29	0.38	0.27
Mg <sup>2+</sup>	0.12	0.12	0.22	0.20	0.18	0.17	0.071	0.071	0.13	0.13

(単位：%)

表 10 平成 30 年度の質量濃度とイオン成分濃度変動の相関係数

区分	春季	夏季	秋季	冬季
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.93	0.99	0.76	0.86
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.09	-0.68	0.72	0.87
Cl <sup>-</sup>	-	-	0.28	0.70
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.93	0.99	0.80	0.95
Na <sup>+</sup>	-0.09	0.20	-0.49	0.40
K <sup>+</sup>	0.95	0.87	0.87	0.95
Ca <sup>2+</sup>	0.93	0.92	0.83	0.76
Mg <sup>2+</sup>	0.42	0.55	0.27	0.69

※期間中に検出下限値未満が 5 日以上あった季節は“ - ”表示とした。

表 11 平成 31 年度の質量濃度とイオン成分濃度変動の相関係数

区分	春季		夏季		秋季		冬季	
	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.98	0.99	0.97	0.96	0.93	0.93	0.90	0.92
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.34	0.55	-0.16	0.17	0.65	0.50	0.95	0.92
Cl <sup>-</sup>	-	-0.03	-	0.13	-	0.57	0.71	0.73
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.99	1.00	0.96	0.95	0.96	0.97	0.99	0.99
Na <sup>+</sup>	-0.39	-0.12	-0.11	0.19	-0.08	0.15	0.34	0.54
K <sup>+</sup>	0.88	0.92	0.77	0.73	0.84	0.83	0.98	0.97
Ca <sup>2+</sup>	0.79	0.22	0.76	0.43	0.05	0.06	0.76	0.86
Mg <sup>2+</sup>	-0.35	-0.20	0.48	0.06	-0.02	-0.12	0.12	0.36

※期間中に検出下限値未満が 5 日以上あった季節は“ - ”表示とした。

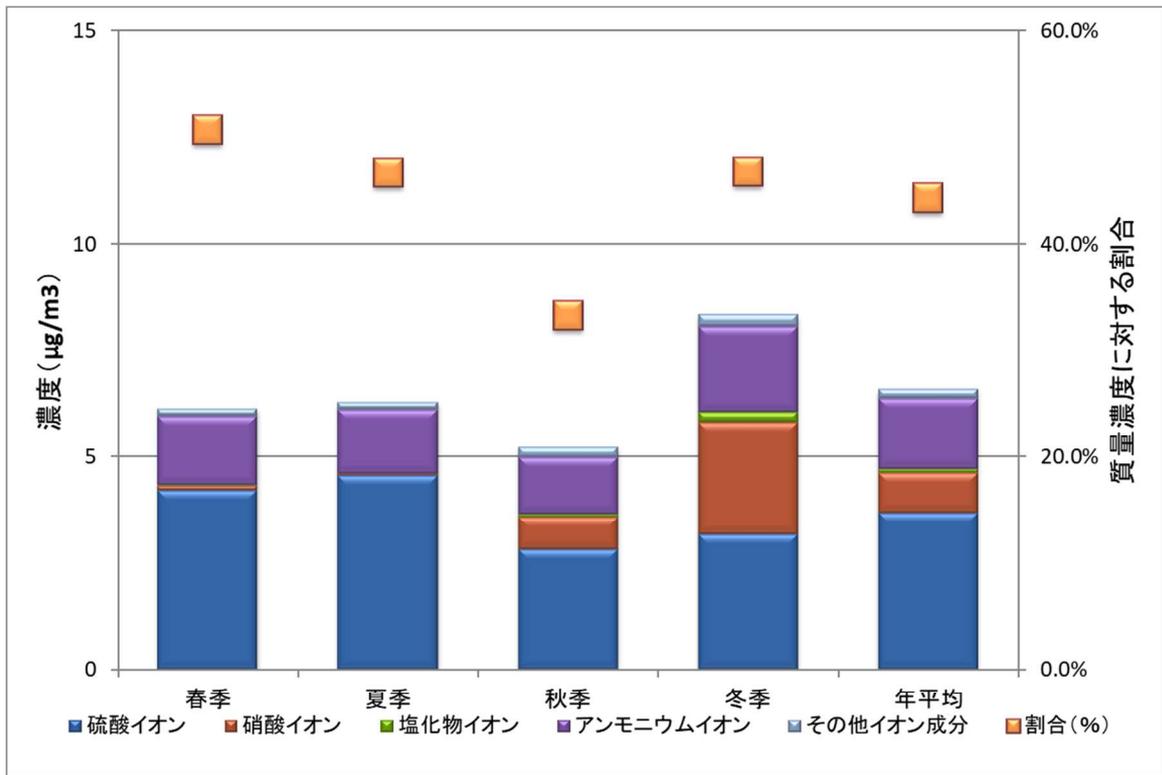


図6 平成30年度のイオン成分構成と濃度

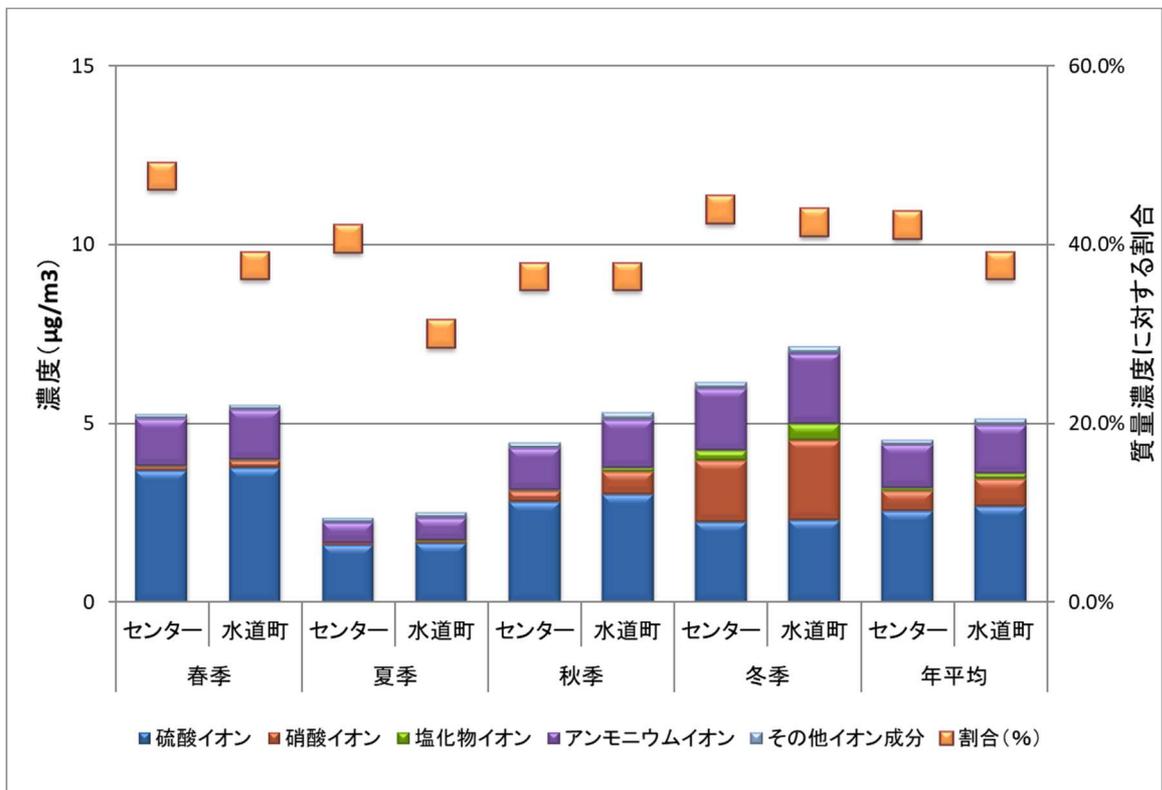


図7 平成31年度のイオン成分構成と濃度

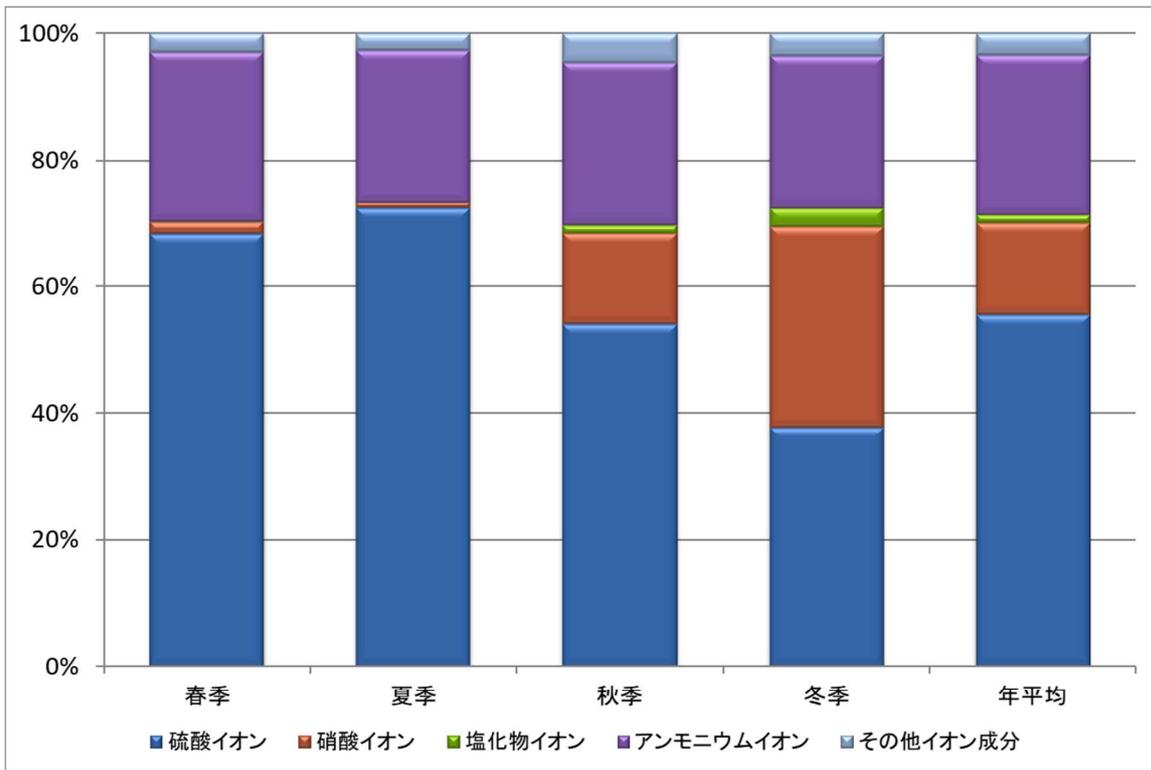


図 8 平成 30 年度のイオン成分の組成割合

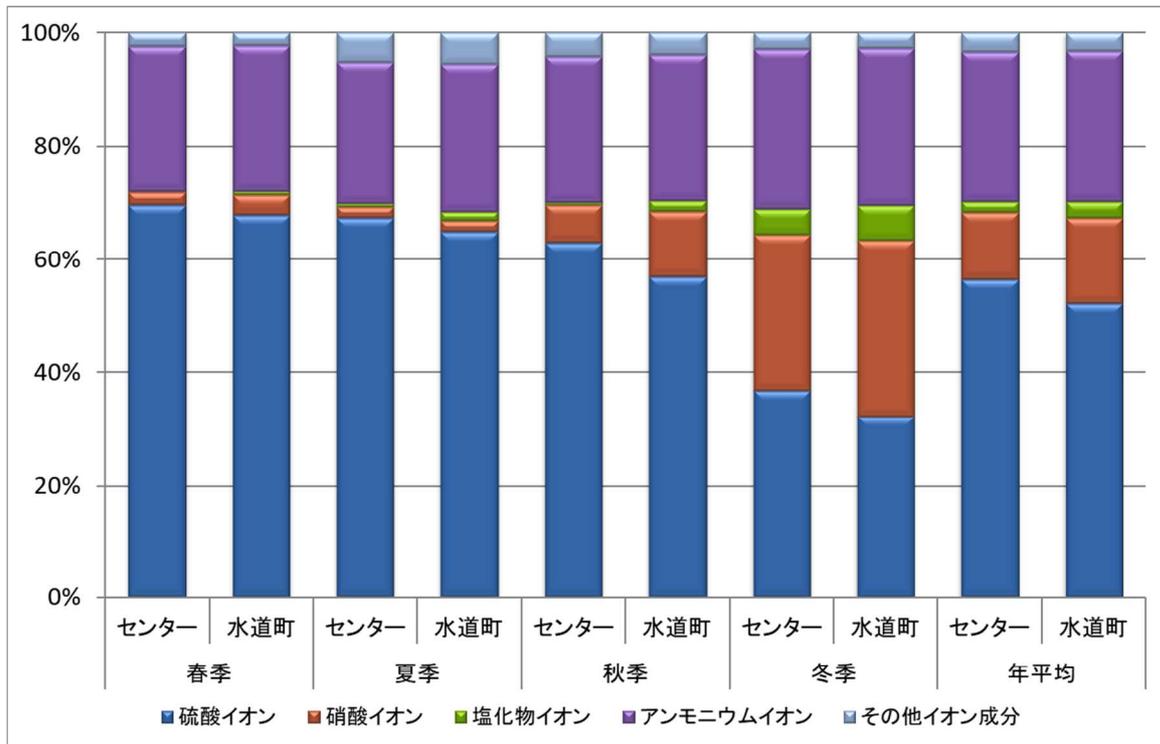


図 9 平成 31 年度のイオン成分の組成割合

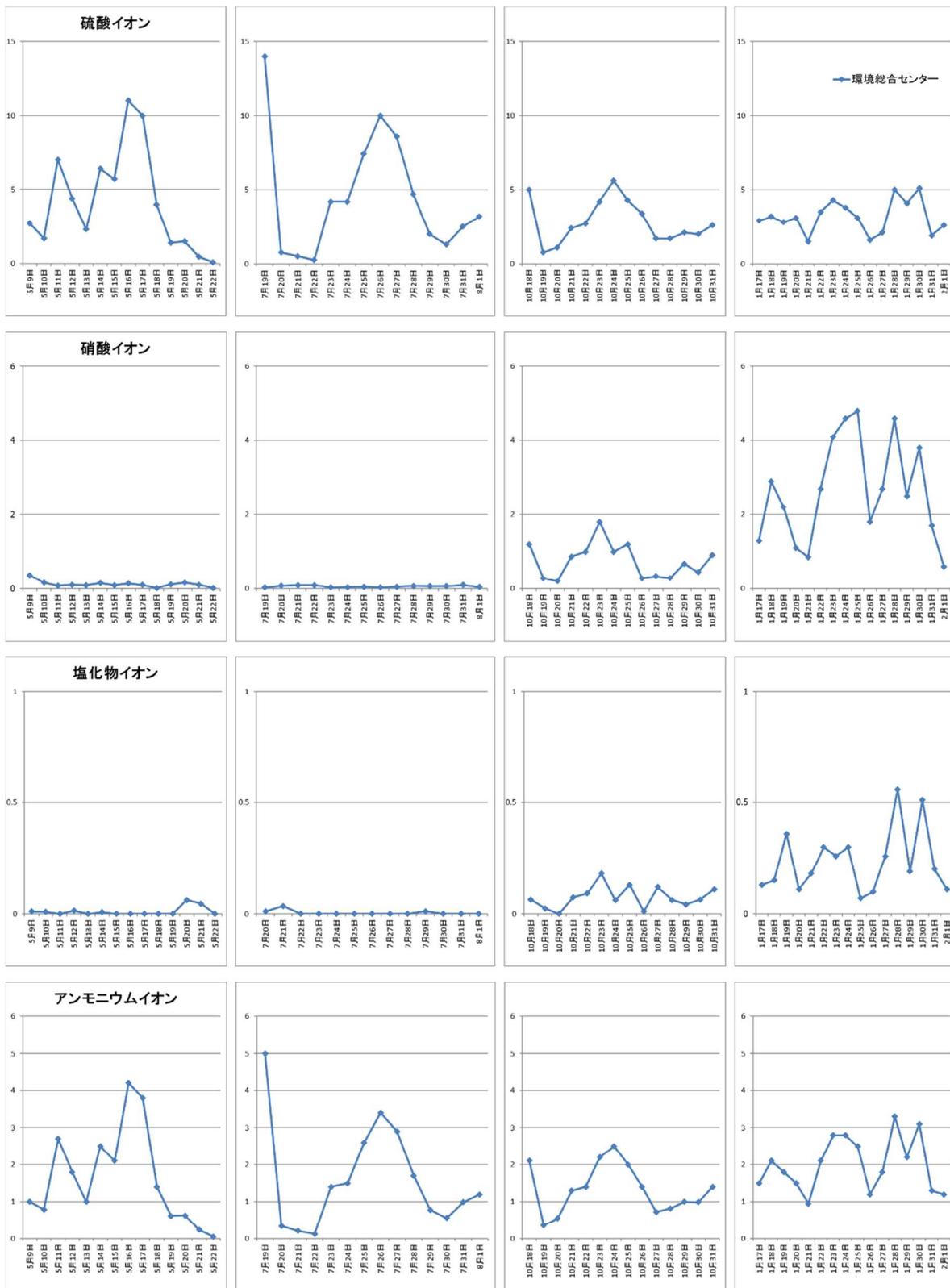


図 10-1 平成 30 年度の各期間中のイオン成分濃度変化(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )



図 10-2 平成 30 年度の各期間中のイオン成分濃度変化(続き、単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

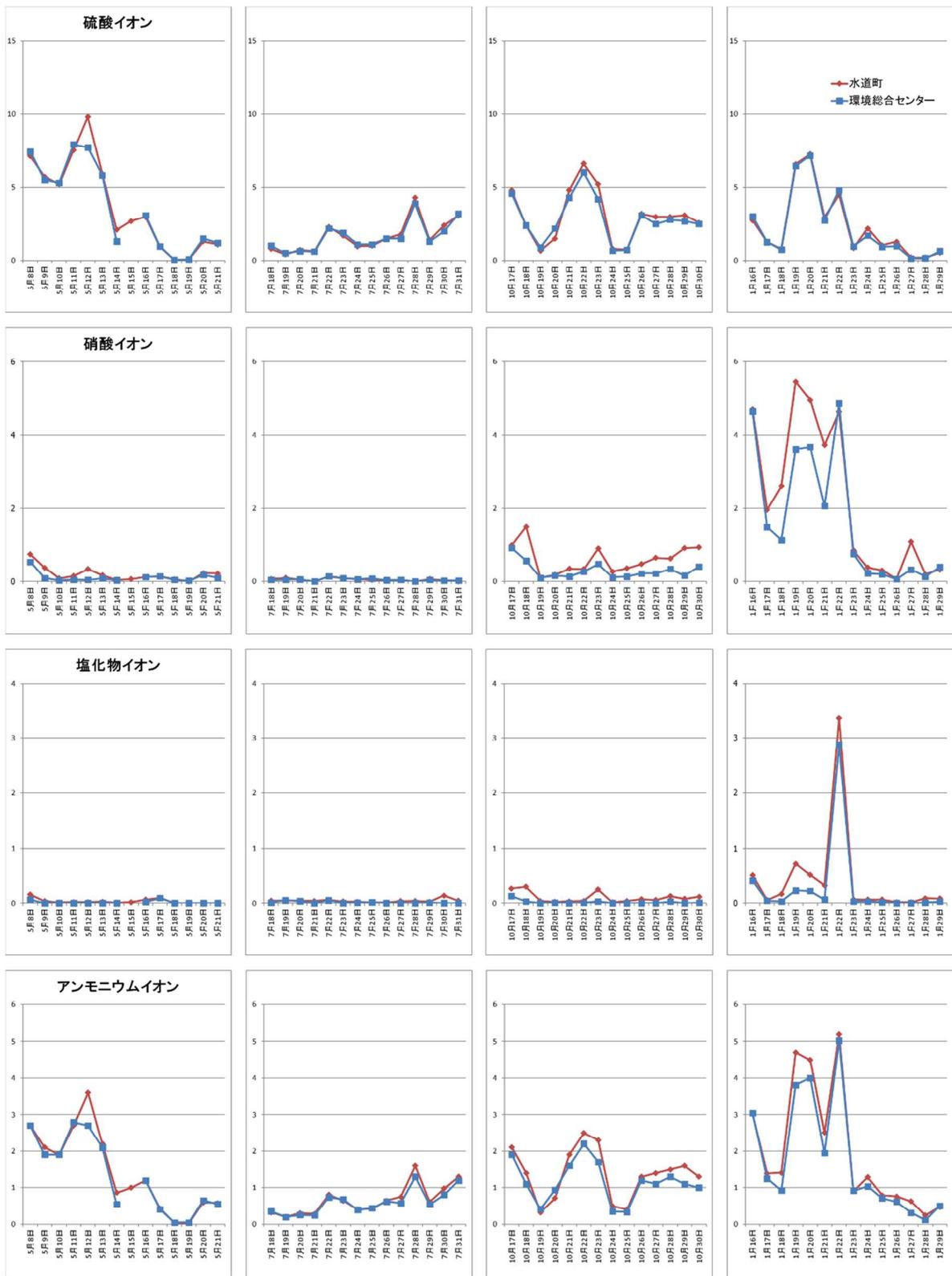


図 11-1 平成 31 年度の各期間中のイオン成分濃度変化(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

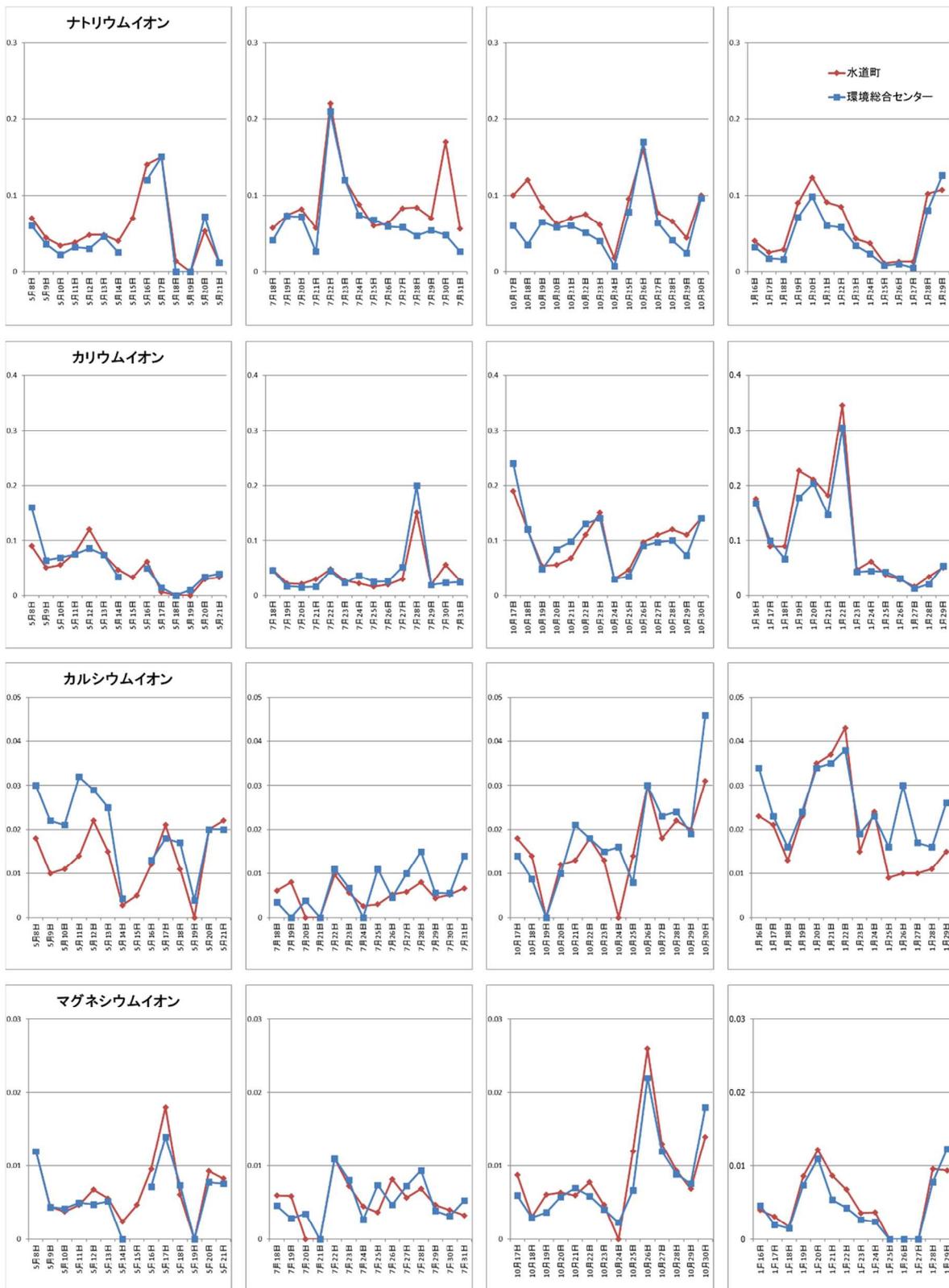


図 11-2 平成 31 年度の各期間中のイオン成分濃度変化(続き、単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

イオン成分が質量濃度に占める割合は、平成30年度は季節ごとで約33～51%を占めており、春季に高く、秋季に低くなる傾向が見られた。また、平成31年度は環境総合センターでは季節ごとで約36～48%で平成30年度と同様に春季に高く、秋季に低くなる傾向であった。水道町では季節ごとで約30～42%で夏季に低く冬季に高くなる傾向であった。なお、含有量は平成30年度では秋季に低く、冬季に高かった。平成31年度は環境総合センター、水道町両地点で夏季に低く、冬季に高かった。主要成分は両年度とも、春～秋季に硫酸イオン及びアンモニウムイオンであり、冬季に硫酸イオン、硝酸イオン及びアンモニウムイオンであって、その主成分は硝酸アンモニウムと硫酸アンモニウムであることが推察された。

硫酸イオンは、主に硫黄分を含む化石燃料の燃焼に由来し、大陸からの移流が影響していると推察されている。平成30年度は春季、夏季に高く、平成31年度は春季に高く、イオン成分の約6割を占めていた。また、年間を通じて質量濃度との相関も高かった。

硝酸イオンは同じくさまざまな化石燃料の燃焼に由来し、大陸からの移流が影響していると推察される成分である。両年度とも、夏季に濃度が低く、冬季に濃度が高かった。夏季は移流時の気温や湿度などで粒子状物質からガス化していることが推察される。一方、冬季は気温が低い大気環境中で比較的粒子状の硝酸アンモニウムなどの硝酸化合物として安定的に捕集され検出されたものと推察される。また、質量濃度との相関は平成29年度が秋季に最も高かったのに対し、平成30年度、31年度は冬季が高かった。

アンモニウムイオンについては、主に硫酸イオンや硝酸イオンとともに粒子形成されることから、これらのイオン濃度とほぼ同じような挙動を示し、年間を通じて質量濃度との相関も高かった。

ナトリウムイオンは、海塩などを起源とし、両年度とも各季節で低い含有量であった。日ごとの質量濃度との相関も低かった。

カリウムイオンは、植物バイオマスや肥料などを起源とし、両年度とも各季節で含有量が低かったが、日ごとの質量濃度との相関は各季節で高かった。

塩化物イオンは、海塩などを起源とし、両年度とも各季節で含有量が低い中、冬季に最も高かった。日ごとの質量濃度との相関は、年間と通じて低い中、冬季が最も高かった。

カルシウムイオン及びマグネシウムイオンについては、各季節ともに含有量は低かった。

### (3) 無機元素成分

各期間・地点の無機元素成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合を表12、13、構成比を表14、15、各期間の質量濃度と無機元素成分濃度変動の相関係数を表16、17に示す。なお、検出下限値未満となった項目は、ゼロ値として扱った。また、ナトリウム・カリウム・カルシウム・マグネシウムはイオン成分としても測定を実施している。

表 12 平成 30 年度の無機元素成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合

区分	春季(n=14)	夏季(n=14)	秋季(n=14)	冬季(n=16)	年間(n=58)
質量濃度	12.1	13.5	15.7	17.9	14.9
ナトリウム	86	65	69	96	79
アルミニウム	66	<19	33	32	37
カリウム	73	41	120	160	100
カルシウム	65	<38	<38	<38	<38
スカンジウム	<0.0080	<0.0080	<0.0080	<0.0080	<0.0080
バナジウム	1.8	1.7	1.6	1.7	1.7
クロム	0.50	0.25	0.59	0.67	0.50
鉄	49	40	52	57	50
ニッケル	1.1	0.69	0.81	1.5	1.1
亜鉛	13	7.2	26	33	20
ヒ素	0.70	0.34	0.97	1.5	0.89
アンチモン	0.47	0.27	0.77	1.1	0.67
鉛	2.8	1.3	4.3	7.9	4.2
マンガン	2.6	1.9	4.2	5.6	3.7
コバルト	0.038	0.020	0.031	0.038	0.032
銅	1.3	1.0	1.6	2.8	1.7
セレン	0.60	0.36	0.77	1.0	0.70
モリブデン	0.39	0.15	0.35	0.61	0.39
カドミウム	0.11	0.055	0.17	0.27	0.15
バリウム	1.1	0.88	1.2	1.5	1.2
トリウム	0.0081	<0.0050	<0.0050	0.0054	<0.0050
ベリリウム	<0.0078	<0.0078	<0.0078	<0.0078	<0.0078
マグネシウム	21	9.5	16	17	16
銀	0.016	0.0091	0.021	0.038	0.022
タリウム	0.046	0.018	0.046	0.073	0.047
ウラン	<0.0046	<0.0046	<0.0046	<0.0046	<0.0046
合計	390	170	330	420	350
割合	3.2 %	1.3 %	2.1 %	2.4 %	2.4 %

(単位：ng/m<sup>3</sup>、質量濃度のみ μg/m<sup>3</sup>)

表 13 平成 31 年度の無機元素成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合

区分	春季(n=13)	夏季(n=14)	秋季(n=14)	冬季(n=14)	年間(n=55)
質量濃度	11.1	5.9	12.4	14.0	10.8
ナトリウム	52	55	60	58	56
アルミニウム	21	<11	26	30	20
カリウム	56	47	96	110	78
カルシウム	<23	<23	<23	23	10
スカンジウム	<0.0067	<0.0067	0.011	<0.03	<0.03
バナジウム	1.1	1.1	1.5	0.38	1.0
クロム	0.46	0.30	0.42	0.53	0.43
鉄	33	13	52	49	37
ニッケル	0.49	0.26	0.89	0.46	0.53
亜鉛	15	6.4	22	23	17
ヒ素	0.66	0.23	1.3	0.84	0.77
アンチモン	0.47	0.13	0.82	0.95	0.59
鉛	1.9	0.41	3.8	4.8	2.8
チタン	1.9	1.2	2.7	<3	2.2
マンガン	2.2	0.68	4.6	4.4	3.0
コバルト	0.068	<0.058	<0.058	<0.07	<0.07
銅	0.96	0.50	1.7	1.4	1.1
セレン	0.93	0.11	0.94	0.75	0.68
ルビジウム	0.14	0.050	0.27	0.31	0.19
モリブデン	0.17	0.027	0.32	0.35	0.22
カドミウム	0.11	0.021	0.26	0.19	0.15
セシウム	0.013	<0.0053	0.032	0.026	0.018
バリウム	0.72	1.1	0.98	1.2	1.0
ランタン	0.018	<0.0057	0.023	0.030	0.019
セリウム	0.030	<0.0060	0.030	0.038	0.026
サマリウム	<0.0068	<0.0068	<0.0068	<0.005	<0.005
ハフニウム	<0.029	<0.029	0.062	<0.08	<0.08
タンタル	<0.040	<0.040	<0.040	<0.13	<0.13
タングステン	0.16	0.11	0.36	0.38	0.26
トリウム	<0.0046	<0.0046	<0.0046	<0.0022	<0.0022
ベリリウム	<0.048	<0.048	<0.048	<0.012	<0.012
合計	190	130	280	310	230
割合	1.7 %	2.2 %	2.2 %	2.2 %	2.2 %

(単位：ng/m<sup>3</sup>、質量濃度のみ μg/m<sup>3</sup>)

表 14 平成 30 年度の無機元素成分構成比

区分	春季(n=14)	夏季(n=14)	秋季(n=14)	冬季(n=16)	年間(n=58)
ナトリウム	22	38	21	23	22
アルミニウム	17	-	9.9	7	11
カリウム	19	24	36	38	29
カルシウム	17	-	-	-	9.2
スカンジウム	-	-	-	-	-
バナジウム	0.48	1.0	0.48	0.40	0.48
クロム	0.13	0.15	0.18	0.16	0.14
鉄	13	23	16	14	14
ニッケル	0.29	0.40	0.24	0.36	0.30
亜鉛	3.4	4.2	7.7	7.7	5.7
ヒ素	0.18	0.20	0.29	0.35	0.25
アンチモン	0.12	0.16	0.23	0.26	0.19
鉛	0.72	0.73	1.3	1.9	1.2
マンガン	0.68	1.1	1.3	1.3	1.0
コバルト	0.010	0.012	0.0092	0.0090	0.0091
銅	0.33	0.60	0.48	0.66	0.48
セレン	0.15	0.21	0.23	0.25	0.20
モリブデン	0.10	0.089	0.11	0.15	0.11
カドミウム	0.028	0.032	0.050	0.064	0.044
バリウム	0.27	0.51	0.35	0.36	0.33
トリウム	0.0021	-	-	0.0013	0.0013
ベリリウム	-	-	-	-	-
マグネシウム	5.4	5.6	4.9	4.1	4.6
銀	0.0042	0.0053	0.0064	0.0090	0.0062
タリウム	0.012	0.011	0.014	0.017	0.013
ウラン	-	-	-	-	-

(単位：%)

表 15 平成 31 年度の無機元素成分構成比

区分	春季(n=13)	夏季(n=14)	秋季(n=14)	冬季(n=14)	年間(n=55)
ナトリウム	27	43	22	18	24
アルミニウム	11	-	9.4	10	8.7
カリウム	30	37	35	36	33
カルシウム	-	-	-	7.4	4.4
スカンジウム	-	-	0.0038	-	0.0016
バナジウム	0.59	0.84	0.55	0.12	0.43
クロム	0.24	0.24	0.15	0.17	0.18
鉄	17	10	19	16	16
ニッケル	0.26	0.20	0.32	0.15	0.23
亜鉛	7.9	5.0	7.9	7.5	7.1
ヒ素	0.35	0.18	0.48	0.27	0.33
アンチモン	0.25	0.10	0.30	0.30	0.25
鉛	1.0	0.32	1.4	1.5	1.2
チタン	1.0	1.0	1.0	-	0.94
マンガン	1.2	0.53	1.7	1.4	1.3
コバルト	0.036	-	-	-	0.012
銅	0.51	0.39	0.63	0.43	0.49
セレン	0.49	0.084	0.34	0.24	0.29
ルビジウム	0.076	0.039	0.096	0.098	0.082
モリブデン	0.090	0.021	0.12	0.11	0.094
カドミウム	0.057	0.016	0.094	0.062	0.063
セシウム	0.0070	-	0.012	0.0082	0.0076
バリウム	0.38	0.89	0.36	0.40	0.44
ランタン	0.0097	-	0.0084	0.010	0.0080
セリウム	0.016	-	0.011	0.012	0.011
サマリウム	-	-	-	-	-
ハフニウム	-	-	0.023	-	0.0076
タンタル	-	-	-	-	-
タングステン	0.085	0.087	0.13	0.12	0.11
トリウム	-	-	-	-	-
ベリリウム	-	-	-	-	-

(単位：%)

表 16 平成 30 年度の質量濃度と無機元素成分濃度変動の相関係数

	ナトリウム Na	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	鉄 Fe
春 (n=14)	0.43	0.68	0.91	-	-	0.80	0.29	0.86
夏 (n=14)	0.20	-	0.88	-	-	0.93	-	0.15
秋 (n=14)	-0.55	0.57	0.94	-	-	0.57	0.61	0.75
冬 (n=16)	0.52	-	0.93	-	-	0.58	0.77	0.80

	ニッケル Ni	亜鉛 Zn	ヒ素 As	アンチモン Sb	鉛 Pb
春 (n=14)	0.13	0.76	0.94	0.74	0.87
夏 (n=14)	0.91	0.90	0.95	0.91	0.94
秋 (n=14)	0.55	0.66	0.66	0.93	0.63
冬 (n=16)	0.43	0.86	0.86	0.82	0.89

	マンガン Mn	コバルト Co	銅 Cu	セレン Se	モリブデン Mo	カドミウム Cd	バリウム Ba	トリウム Th
春 (n=14)	0.79	0.51	0.69	0.88	-0.067	0.84	0.64	-
夏 (n=14)	0.84	-	0.15	0.98	0.83	0.91	0.58	-
秋 (n=14)	0.66	0.25	0.75	0.63	0.55	0.82	0.84	-
冬 (n=16)	0.79	0.70	0.71	0.72	0.42	0.92	0.88	-

	ベリリウム Be	マグネシウム Mg	銀 Ag	タリウム Tl	ウラン U
春 (n=14)	-	0.73	0.26	0.75	-
夏 (n=14)	-	0.22	-	0.89	-
秋 (n=14)	-	0.45	0.40	0.66	-
冬 (n=16)	-	0.63	0.86	0.89	-

※期間中に検出下限値未満が 5 日以上あった季節は“ - ”表示とした。

表 17 平成 30 年度の質量濃度と無機元素成分濃度変動の相関係数

	ナトリウム Na	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	鉄 Fe
春 (n=13)	0.14	0.84	0.94	-	-	0.70	-	0.89
夏 (n=14)	0.17	-	0.76	-	-	0.22	-	-0.25
秋 (n=14)	0.091	-0.19	0.83	-	-	0.36	0.087	0.42
冬 (n=14)	0.51	0.040	1.00	-	-	0.58	0.85	0.80

	ニッケル Ni	亜鉛 Zn	ヒ素 As	アンチモン Sb	鉛 Pb
春 (n=13)	0.67	0.66	0.86	0.55	0.91
夏 (n=14)	0.42	-0.43	0.83	0.52	0.64
秋 (n=14)	0.31	0.51	0.39	0.76	0.72
冬 (n=14)	0.82	0.86	0.96	0.86	0.89

	チタン Ti	マンガン Mn	コバルト Co	銅 Cu	セレン Se	ルビジウム Rb	モリブデン Mo	カドミウム Cd	セシウム Cs
春 (n=13)	0.73	0.81	-	0.94	0.64	0.94	0.75	0.86	0.79
夏 (n=14)	-	-0.19	-	-	0.77	0.67	-	0.55	-
秋 (n=14)	0.10	0.21	-	0.42	0.73	0.75	0.43	0.72	0.45
冬 (n=14)	-	0.90	-	0.89	0.82	0.99	0.81	0.89	0.73

	バリウム Ba	ランタン La	セリウム Ce	サマリウム Sm	ハフニウム Hf	タンタル Ta	タングステン W	トリウム Th	ベリリウム Be
春 (n=13)	0.91	0.80	0.83	-	-	-	0.76	-	-
夏 (n=14)	0.64	-	-	-	-	-	0.23	-	-
秋 (n=14)	0.60	0.36	0.17	-	-	-	0.26	-	-
冬 (n=14)	0.98	0.66	0.81	-	-	-	0.41	-	-

※期間中に検出下限値未満が 5 日以上あった季節は“ - ”表示とした。

無機元素成分が質量濃度に占める割合は、平成 30 年度は年平均 2.6 %、また平成 31 年度は年平均 2.3 % を占めていた。両年度とも春・秋季に高く、夏季に低くなる傾向が見られた。なお、含有量は冬季が最も高かった。主要成分は、ナトリウム(海塩起源)・アルミニウム・カルシウム・鉄(以上、土壌起源)・カリウム(植物バイオマスや肥料起源)などであり、これら主要 5 成分の合計は無機元素成分全体の約 80 % を占めていた。

一方、割合が小さいその他の成分ではさまざまな起源を持ち、それぞれで濃度変化の挙動が異なる中、バナジウムは夏季に濃度が最も高く化石燃料(重油)由来、鉛及びヒ素は冬季に濃度が最も高く化石燃料(石炭)由来の発生源の影響が大きかったと考えられる。

(4) 炭素成分

各期間・地点の炭素成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合を表 18、19、構成比を表 20、21、各期間の質量濃度と炭素成分濃度変動の相関係数を表 22、23、各期間中の炭素成分濃度変化を図 12、13 に示す。

表 18 平成 30 年度の炭素成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合

区分	春季(n=14)	夏季(n=14)	秋季(n=14)	冬季(n=14)	年間(n=56)
質量濃度	12.1	13.5	15.7	17.9	14.9
OC1	0.010	<0.0068	0.092	0.20	0.076
OC2	1.2	1.5	2.0	1.6	1.6
OC3	0.44	0.52	0.98	0.71	0.66
OC4	0.25	0.27	0.53	0.40	0.36
OCpyro	0.74	0.90	1.3	1.2	1.0
OC 小計	2.6	3.2	4.9	4.1	3.7
EC1	0.51	0.66	1.5	1.9	1.1
EC2	0.56	0.57	0.67	0.58	0.59
EC3	0.14	0.13	0.15	0.11	0.13
EC 小計	0.47	0.45	1.1	1.4	0.85
炭素合計	3.1	3.7	5.9	5.5	4.6
割合	25.8 %	27.4 %	37.8 %	30.8 %	30.6 %

(単位：μg/m<sup>3</sup>)

表 19 平成 31 年度の炭素成分濃度平均値及び質量濃度に対する割合

区分	春季(n=14)		夏季(n=14)		秋季(n=14)		冬季(n=14)		年間(n=56)	
	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町
質量濃度	11.1	14.7	5.9	8.5	12.4	14.7	14.0	16.9	10.8	13.7
OC1	0.015	0.026	<0.0068	<0.0068	0.020	0.020	0.19	0.29	0.056	0.085
OC2	1.4	1.4	1.1	0.94	1.4	1.3	1.3	1.7	1.3	1.3
OC3	0.46	0.46	0.47	0.42	0.67	0.64	0.59	0.84	0.55	0.59
OC4	0.26	0.25	0.29	0.27	0.40	0.37	0.30	0.40	0.31	0.32
OCpyro	0.79	0.70	0.45	0.35	1.0	0.88	1.0	1.1	0.81	0.77
OC 小計	2.9	2.9	2.3	2.0	3.5	3.2	3.3	4.3	3.0	3.1
EC1	0.63	0.73	0.29	0.32	1.0	1.1	1.2	1.6	0.78	0.94
EC2	0.48	0.69	0.31	0.58	0.64	0.78	0.62	0.78	0.51	0.71
EC3	0.12	0.15	0.095	0.16	0.14	0.16	0.089	0.11	0.11	0.14
EC 小計	0.44	0.87	0.26	0.71	0.79	1.2	0.87	1.4	0.59	1.0
炭素合計	3.3	3.7	2.6	2.7	4.3	4.4	4.2	5.7	3.6	4.1
割合	30.0 %	25.4 %	43.5 %	31.7 %	34.8 %	30.0 %	30.0 %	33.7 %	33.2 %	30.2 %

(単位：μg/m<sup>3</sup>)

表 18、表 19 共に OC(有機炭素) 小計 = OC1+OC2+OC3+OC4+OCpyro

EC(元素状炭素) 小計 = EC1+EC2+EC3-Ocpyro

表 20 平成 30 年度の炭素成分構成比

区分	春季(n=14)	夏季(n=14)	秋季(n=14)	冬季(n=14)	年間(n=56)
OC1	0.32	-	1.6	3.6	1.6
OC2	39	42	33	30	35
OC3	14	14	16	13	15
OC4	8.0	7.3	9.0	7.2	7.9
OCpyro	24	25	21	21	22
OC 小計	85	88	82	75	81
EC1	16	18	26	34	25
EC2	18	15	11	11	13
EC3	4.3	3.4	2.5	2.0	2.8
EC 小計	15	12	18	25	19

(単位：%)

表 21 平成 31 年度の炭素成分構成比

区分	春季(n=14)		夏季(n=14)		秋季(n=14)		冬季(n=14)		年間(n=56)	
	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町
OC1	0.45	0.69	-	-	0.5	0.5	4.5	5.2	1.6	2.1
OC2	41	38	43	35	32	30	30	29	36	32
OC3	14	12	18	16	16	14	14	15	15	14
OC4	7.8	6.8	11.2	9.9	9.4	8.5	7.2	7.1	8.7	7.8
OCpyro	24	19	18	13	24	20	24	20	23	19
OC 小計	87	77	90	74	82	74	79	76	84	75
EC1	19	19	12	12	24	25	27	28	22	23
EC2	15	18	12	22	15	18	15	14	14	17
EC3	3.5	4.0	3.7	5.9	3.3	3.5	2.1	1.9	3.1	3.5
EC 小計	13	23	10	26	18	26	21	24	16	25

(単位：%)

表 22 平成 30 年度の質量濃度と炭素成分濃度変動の相関係数

	全炭素 TC	有機炭素 OC	元素状炭素 EC
春 (n=14)	0.73	0.88	0.77
夏 (n=16)	0.96	0.98	0.97
秋 (n=14)	0.85	0.97	0.89
冬 (n=14)	0.85	0.93	0.90

表 23 平成 31 年度の質量濃度と炭素成分濃度変動の相関係数

	全炭素 TC		有機炭素 OC		元素状炭素 EC	
	センター	水道町	センター	水道町	センター	水道町
春 (n=14)	0.95	0.96	0.96	0.95	0.96	0.97
夏 (n=14)	0.87	0.86	0.40	0.13	0.87	0.81
秋 (n=14)	0.97	0.95	0.91	0.77	0.98	0.94
冬 (n=14)	0.93	0.91	0.92	0.89	0.95	0.92

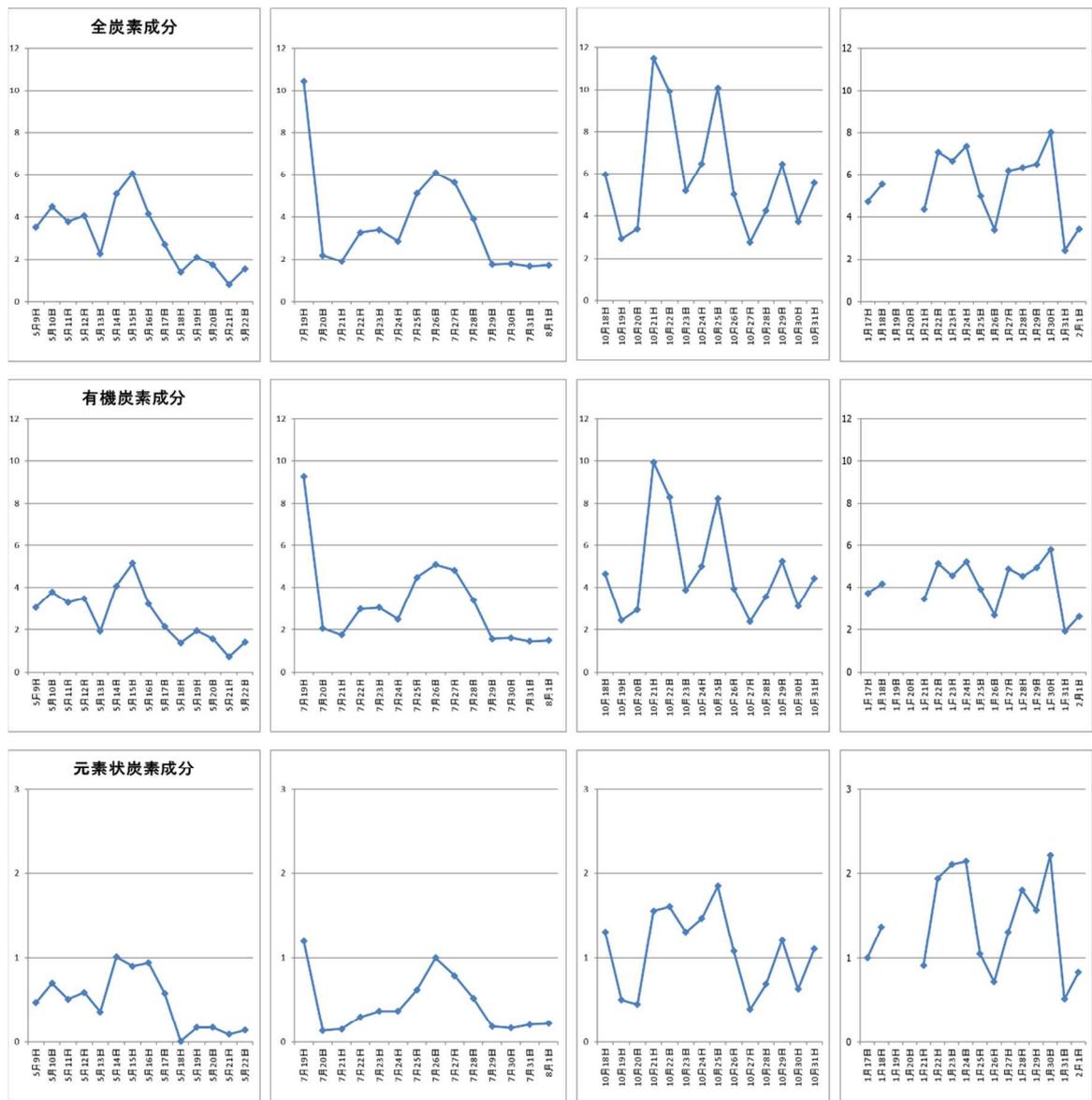


図 12 平成 30 年度の各期間中の炭素成分濃度変化(単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

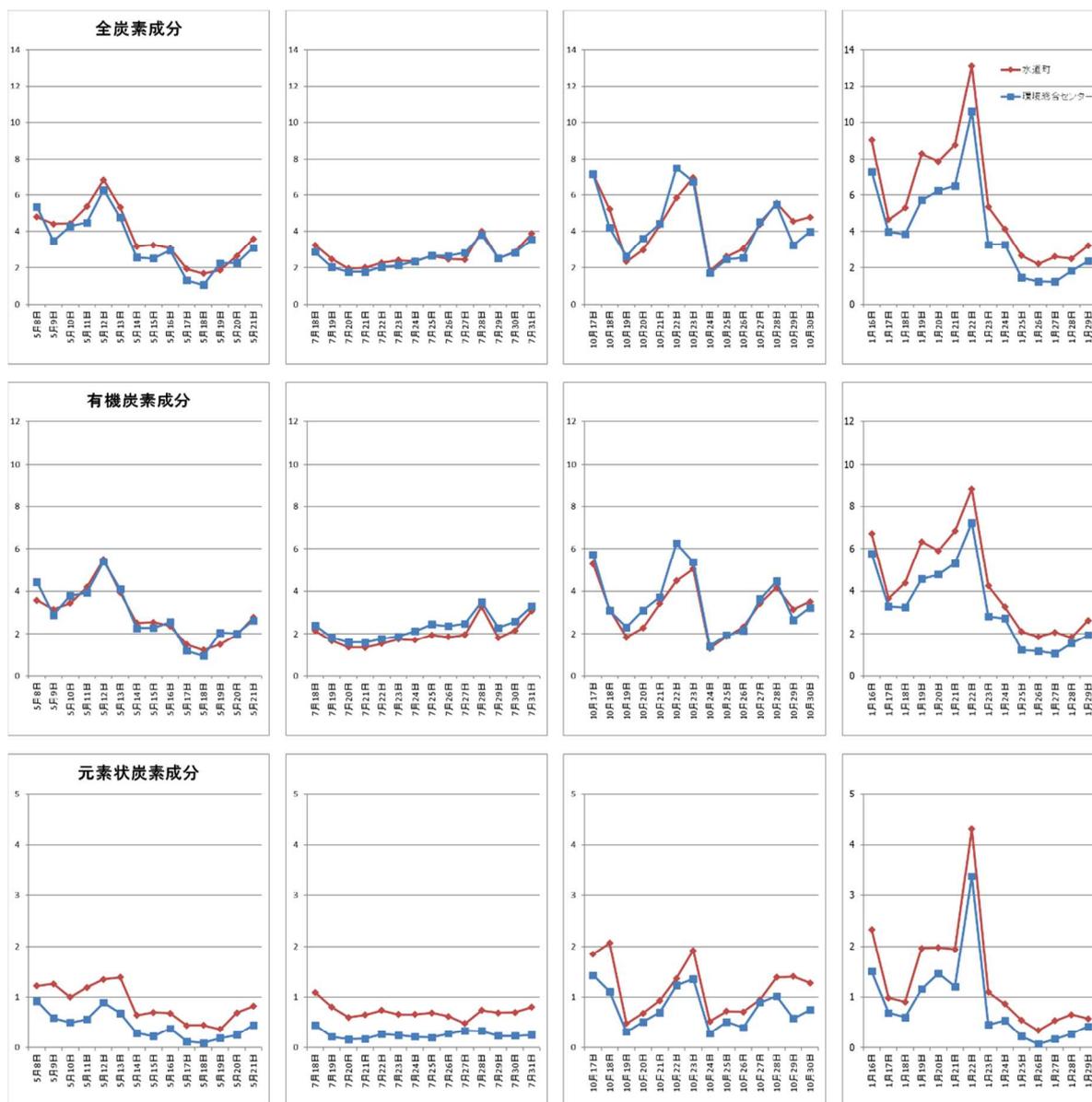


図 13 平成 31 年度の各期間中の炭素成分濃度変化(単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

炭素成分が質量濃度に占める割合は、両年度とも年平均で約 30% 占めており、平成 30 年度は秋季に高く、春季に低くなる傾向であった。平成 31 年度の環境総合センターで夏季に高く春季・冬季に低く、水道町で冬季に高く、春季に低い傾向であった。平成 30 年度は質量濃度との相関が年間を通して高かった。平成 31 年度は夏季の有機炭素成分以外は相関が高かった。

成分別では、両年度とも元素状炭素成分の濃度が冬季に高い傾向がみられたが、これは元素状炭素成分のうち EC1 (正確には炭化補正值 (OCpyro) を差し引いたもの。) が EC2 及び EC3 に比べて多いことによるものである。EC1 は低温での不完全燃焼時に生成する成分 (いわゆる「すす」の状態となった炭素) と考えられており、局所的なバイオマス燃焼の影響が推察された。また、平成 31 年度の元素状炭素は水道町がより多く検出される傾向にあり、交通量が多く自動車排出ガスが多い沿道環境の影響を受けているためと考えられる。

#### (5) まとめ

1. 平均質量濃度は、平成 30 年度は冬季に濃度が高く、春季に濃度が低い傾向であり、平成 31 年度は冬季に高く、夏季に低い傾向であった。また、 $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える観測日は平成 30 年度では夏季の 1 日間、平成 31 年度では環境総合センターで冬季の 1 日間、水道町では冬季の 2 日間であった。
2. 1 日平均値が  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  未満の日は平成 30 年度では 31 日 (53.4%)、平成 31 年度では環境総合センターで 41 日 (70.7%)、水道町で 37 日 (63.8%) と多くなっていた。
3. イオン成分が質量濃度に占める割合は、平成 30 年度は季節ごとで約 33~51% を占めており、春季に高く、秋季に低くなる傾向が見られた。また、平成 31 年度は環境総合センターでは季節ごとで約 36~48% で平成 30 年度と同様に春季に高く、秋季に低くなる傾向であった。水道町では季節ごとで約 30~42% で夏季に低く冬季に高くなる傾向であった。主要成分は、春~秋季に硫酸イオン及びアンモニウムイオンであり、冬季に硫酸イオン、硝酸イオン及びアンモニウムイオンで、その主成分は硝酸アンモニウムと硫酸アンモニウムであると推察された。
4. 無機元素成分が質量濃度に占める割合は、平成 30 年度は年平均 2.6%、また平成 31 年度は年平均 2.3% を占めていた。両年度とも春・秋季に高く、夏季に低くなる傾向が見られた。主要成分は、ナトリウム(海塩起源)・アルミニウム・カルシウム・鉄(以上、土壌起源)・カリウム(植物バイオマスや肥料起源)などであった。
5. 無機元素成分のうち、バナジウムは夏季に濃度が最も高く化石燃料(重油)由来、鉛及びヒ素は冬季に濃度が最も高く化石燃料(石炭)由来の発生源の影響が大きかったと推察される。
6. 炭素成分が質量濃度に占める割合は、両年度とも年平均で約 30% 占めており、平成 30 年度は秋季に高く、春季に低くなる傾向であった。平成 31 年度の環境総合センターで夏季に高く春季・冬季に低く、水道町で冬季に高く、春季に低い傾向であった。
7. 炭素成分別では、両年度とも元素状炭素成分の濃度が冬季に高い傾向がみられ、局所的なバイオマス燃焼の影響が推察された。また、平成 31 年度の元素状炭素は水道町がより多く検出される傾向にあり、交通量が多く自動車排出ガスが多い沿道環境の影響を受けているためと推察される。

#### 文献

- 1) 環境省：水・大気環境局，微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分分析ガイドライン，2011．
- 2) 環境省：水・大気環境局 大気環境課長・自動車環境対策課長，大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分測定マニュアル，2014．
- 3) 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 (PM<sub>2.5</sub>) 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．
- 4) 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 (PM<sub>2.5</sub>) 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．
- 5) 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 PM<sub>2.5</sub> 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．

- 6) 飯銅和浩、坂口美鈴、緒方美治、渡邊隆、清藤順子、吉田芙美香、福田照美、近藤芳樹、藤井幸三：熊本市における微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析 (平成 26 年度) —地点間比較を中心に—, 熊本市環境総合センター年報, No.22, 62-82, 2014 .
- 7) 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：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—, 熊本市環境総合センター年報, No.23, 2015 .
- 8) 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、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 27 年度), 熊本市環境総合センター年報, No.24, 44-55, 2016 .
- 9) 佐々木一夫、緒方美治、吉田芙美香、濱野晃、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 28 年度), 熊本市環境総合センター年報, No.25, 36-55, 2017 .
- 10) 佐々木一夫、緒方美治、濱野晃、近藤芳樹：熊本市における微小粒子状物質 (PM2.5) の成分分析 (平成 29 年度), 熊本市環境総合センター年報, No.26, 35-51, 2018 .