

# 川崎市における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分組成 (2022 年度)

## Chemical Characteristics Analysis of PM<sub>2.5</sub> in the Ambient Air on Kawasaki City (2022)

沼田 和也 NUMATA Kazuya 野村 あづみ NOMURA Azumi 重水 洋平 SHIGEMIZU Yohei  
 菊地 美加 KIKUCHI Mika 関 昌之 SEKI Masayuki

### 要旨

大気中の微小粒子状物質による汚染状況を把握するため、一般環境として田島及び高津の2地点、道路沿道として池上1地点の計3地点でPM<sub>2.5</sub>のサンプリングを各季節2週間実施し、PM<sub>2.5</sub>質量濃度、水溶性イオン成分、炭素成分、無機元素の分析を行った。その結果、2022年度のPM<sub>2.5</sub>年平均値は田島8.7 μg/m<sup>3</sup>、高津8.8 μg/m<sup>3</sup>、池上10.5 μg/m<sup>3</sup>であった。PM<sub>2.5</sub>中の水溶性イオン成分は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>といった二次生成粒子成分が大半を占めていた。炭素成分は、有機炭素については一般環境と道路沿道で大きな差異がみられなかったが、元素状炭素については道路沿道で濃度が高かった。夏季の池上において、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が田島・高津と比べて高濃度になった日が観測されたが、その要因は船舶もしくは石油燃焼由来であることが推察された。南関東圏における光化学スモッグ注意報発令日と発令がなかった日のPM<sub>2.5</sub>主成分濃度の違いを確認したところ、発令日は発令がなかった日と比べてOC、EC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が高かった。また、2013年度以降のPM<sub>2.5</sub>主要成分濃度について、有機炭素は横ばい、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、元素状炭素は低下傾向となっていることを確認した。

キーワード：PM<sub>2.5</sub>、成分組成

Key words : PM<sub>2.5</sub>, Chemical composition

### 1 はじめに

環境基本法では、粒径2.5 μm以下(50%カット)の大気中の微小粒子状物質(以下、PM<sub>2.5</sub>)の環境基準は「1年平均値15 μg/m<sup>3</sup>以下であり、かつ1日平均値35 μg/m<sup>3</sup>以下であること」と定められている。

PM<sub>2.5</sub>の対策を推進するうえで、PM<sub>2.5</sub>やその前駆物質の大気中の変化等に関する知見が十分でないことから、環境省は2011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」を、2012年4月に「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>1)</sup>(以下、成分測定マニュアル)を策定し、PM<sub>2.5</sub>の濃度及び成分組成の実態把握を図っている。

本市では、2003年度から粒子状物質濃度及びその成分組成の調査を実施している<sup>2)</sup>。2010年度までは、マルチノズルカスケードインパクターサンプラー(以下、MCIサンプラー)を用いて粒径2.5~10 μmの粗大粒子とPM<sub>2.5</sub>について調査した。2011、2012年度はMCIサンプラーに加えてFRM2000サンプラー(FRM認証機)と2000Dサンプラー(FEM認証機)を併用して粒径2.5~10 μmの粗大粒子とPM<sub>2.5</sub>の調査を実施した。2013年度以降は、FRM2025iサンプラー(Thermo Fisher Scientific社製)(FRM認証機)を用いて、各季節で2週間ずつPM<sub>2.5</sub>のサンプリングを実施しており、2022年度も本調査を実施した。

本稿では、本市におけるPM<sub>2.5</sub>の実態を把握するため、PM<sub>2.5</sub>質量濃度、水溶性イオン成分、炭素成分、無機元素を分析し、発生源寄与率の推定を試みたので、その結果を報告する。また、2013年度以降のPM<sub>2.5</sub>主

要成分濃度の経年変化についても併せて報告する。

### 2 調査方法

#### 2.1 調査地点

調査地点を図1に示す。一般環境の調査地点としては、田島一般環境大気測定局(以下、田島)、高津一般環境大気測定局(以下、高津)の2地点とした。道路沿道の調査地点としては、池上自動車排出ガス測定局(以下、池上)の1地点とした。

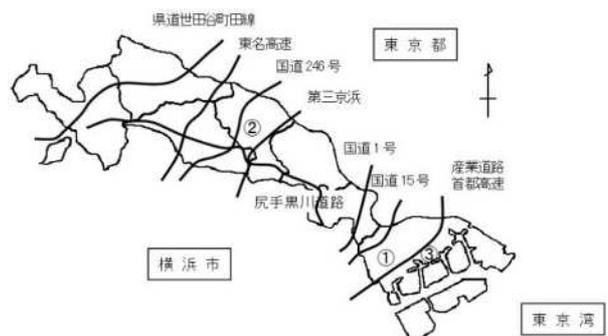


図1 調査地点

(一般環境:①田島、②高津、道路沿道:③池上)

#### 2.2 試料採取

PM<sub>2.5</sub>の捕集には、FRM2025iサンプラーを用い、各調査地点に2台ずつ設置した。捕集用フィルタには、質量濃度及び無機元素の測定用として、四ふつ化エチレン樹脂製であるPTFEフィルタ(Pa11社製 Teflo)を使用した。また、水溶性イオン成分及び炭素成分の

測定用として、石英繊維フィルタ（Pall 社製 Pallflex 2500QAT-UP）を使用した。

## 2.3 調査期間

調査は、2022年の5月、7月、10月、2023年1月のそれぞれで各2週間、年間で計56回のサンプリングを実施した。調査日程は表1のとおりであり、10時から翌日10時までの24時間サンプリングとした。

表1 2022年度の調査日程

|      | 春季    | 夏季    | 秋季     | 冬季    |
|------|-------|-------|--------|-------|
| 1日目  | 5月12日 | 7月21日 | 10月20日 | 1月19日 |
| 2日目  | 5月13日 | 7月22日 | 10月21日 | 1月20日 |
| 3日目  | 5月14日 | 7月23日 | 10月22日 | 1月21日 |
| 4日目  | 5月15日 | 7月24日 | 10月23日 | 1月22日 |
| 5日目  | 5月16日 | 7月25日 | 10月24日 | 1月23日 |
| 6日目  | 5月17日 | 7月26日 | 10月25日 | 1月24日 |
| 7日目  | 5月18日 | 7月27日 | 10月26日 | 1月25日 |
| 8日目  | 5月19日 | 7月28日 | 10月27日 | 1月26日 |
| 9日目  | 5月20日 | 7月29日 | 10月28日 | 1月27日 |
| 10日目 | 5月21日 | 7月30日 | 10月29日 | 1月28日 |
| 11日目 | 5月22日 | 7月31日 | 10月30日 | 1月29日 |
| 12日目 | 5月23日 | 8月1日  | 10月31日 | 1月30日 |
| 13日目 | 5月24日 | 8月2日  | 11月1日  | 1月31日 |
| 14日目 | 5月25日 | 8月3日  | 11月2日  | 2月1日  |

## 2.4 分析方法

分析は、成分測定マニュアルに準拠して実施した。

### 2.4.1 フィルタの秤量

PTFEフィルタは、温度 $21.5 \pm 1.5$ ℃、相対湿度 $35 \pm 5$ %の恒温室で24時間以上静置して恒量とした後、電子天秤(METTLER TOLEDO 社製 XP6)を用いて秤量した。なお、秤量は同条件で捕集前後に行った。また、ブランクフィルタを同時に5枚秤量し、捕集前後の秤量誤差を補正した。

### 2.4.2 水溶性イオン成分

水溶性イオン成分8項目( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ )の分析はイオンクロマトグラフ法により行った。石英繊維フィルタを4等分にカットしたうちの1つを栓付プラスチック試験管に入れ、超純水5mLを加えた後、超音波抽出を10分間行った。その後、抽出液の全量をディスポーザブルシリンジに取り、メンブレンフィルタ(アドバンテック社製 PTFE 0.20  $\mu\text{m}$ )でろ過したろ液を分析用試料とし、イオンクロマトグラフ装置(メトロームジャパン社製 930 コンパクト IC Flex システム)で分析した。測定条件は表2に示すとおりである。

表2 イオンクロマトグラフ測定条件

|            | 陰イオン   | 陽イオン   |
|------------|--|--|
| カラム        | Metrosep A Supp 7-150/4.0<br>(150mm×4.0mm, 5 $\mu\text{m}$ ) | Metrosep C6-150/4.0<br>(150mm×4.0mm, 5 $\mu\text{m}$ ) |
| プレカラム      | Metrosep A Supp 5 Guard/4.0<br>(5mm×4.0mm)                   | Metrosep C6 Guard/4.0<br>(5mm×4.0mm)                   |
| 溶離液        | 3.6 mM<br>炭酸ナトリウム溶液  | 1.7 mM 硝酸/<br>1.7 mM ジピコリン酸<br>溶液                      |
| 流量         | 0.7 mL/min   | 0.9 mL/min   |
| サンプリンググループ | 20 $\mu\text{L}$   | 100 $\mu\text{L}$                                      |

### 2.4.3 炭素成分

有機炭素(以下、OC)及び元素炭素(以下、EC)は、石英繊維フィルタを1 $\text{cm}^2$ に打ち抜いたものを分析用試料とし、カーボンアナライザー(SUNSET Laboratory 社製 Lab Instrument Model)を用いたIMPROVE プロトコルの反射光補正により分析した。測定条件を表3に示す。

表3 炭素分析の炭素フラクションと測定条件

| フラクション | 設定温度(℃) | 分析雰囲気                  |
|--------|---------|------------------------|
| OC1    | 120     | He                     |
| OC2    | 250     | He                     |
| OC3    | 450     | He                     |
| OC4    | 550     | He                     |
| EC1    | 550     | 98%He+2%O <sub>2</sub> |
| EC2    | 700     | 98%He+2%O <sub>2</sub> |
| EC3    | 800     | 98%He+2%O <sub>2</sub> |

### 2.4.4 無機元素

無機元素30項目(Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Mo、Cd、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、Hf、Ta、W、Pb、Th)は、サポートリングを取り除いたPTFEフィルタを2等分にカットしたうちの1つを分解容器に入れ、硝酸5mL、ふっ化水素酸2mL、過酸化水素水1mLを加え、分解容器を密閉したのちマイクロウェーブ試料分解装置(Milestone 社製 ETHOS UP)を用いて加熱分解した。その後、試料が1滴程度になるまで濃縮した。濃縮操作は、同マイクロウェーブ試料分解装置を用いて行った。濃縮後、硝酸濃度が2%になるように15mLに定容したものを分析用試料とし、高周波誘導結合プラズマ質量分析装置(Agilent 社製 7800x)で分析した。

## 3 分析結果及び考察

### 3.1 質量濃度

各調査地点におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度の年平均値を表4に、季節変化を図2に、日平均値推移を図3にそれ

ぞれ示す。PM2.5 質量濃度の年平均値は一般環境より道路沿道で高かった。平均値が最も高濃度を示した季節は、田島・池上は夏季であり、高津は春季であった。一方、平均値が最も低濃度を示した季節は、田島・池上は秋季であり、高津は夏季であった。各季節2週間ずつの調査であることから、高濃度イベントの有無や気象状況等の影響により傾向は毎年異なる。また、日平均値の推移は図3に示すとおりであり、環境基準値の35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超過した日はなかった。

表4 PM2.5 質量濃度の年平均値( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

|      | 一般環境 |     | 道路沿道 |
|------|------|-----|------|
|      | 田島   | 高津  | 池上   |
| 質量濃度 | 8.7  | 8.8 | 10.5 |

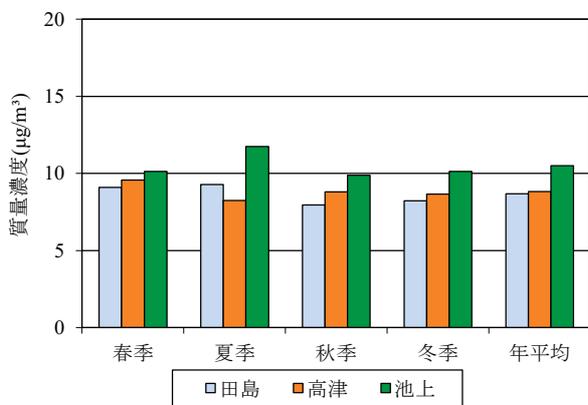


図2 PM2.5 質量濃度の季節変化

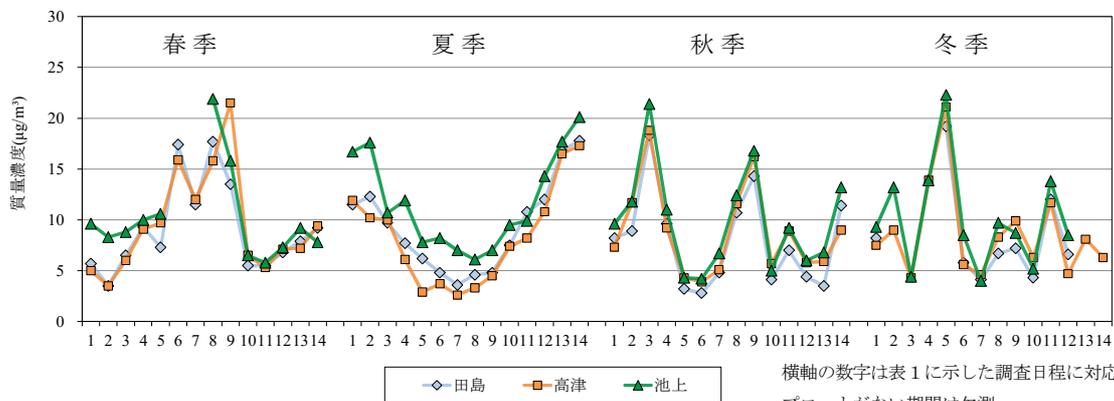


図3 PM2.5 質量濃度の日平均値推移

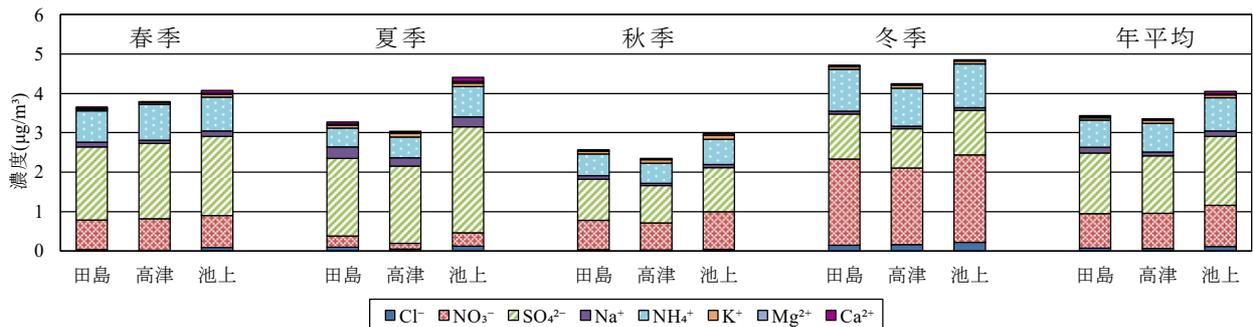


図4 水溶性イオン成分濃度の季節変化

### 3.2 水溶性イオン成分

各調査地点における水溶性イオン成分の年平均濃度を表5に、季節変化を図4にそれぞれ示す。

PM2.5 中の水溶性イオン成分は、いずれの調査地点においても  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  といった二次生成粒子（大気中に放出されたガス状成分が化学反応により粒子化したもの）を構成する成分が大半を占めていた。年平均濃度について、 $\text{Na}^+$  以外の成分は田島より池上のほうが高い傾向であった。また、PM2.5 中の総イオン濃度については、全地点で冬季が最も高かった。

陰イオンに着目すると、年平均では  $\text{NO}_3^-$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  がそのほとんどを占めた。 $\text{NO}_3^-$  濃度は高い順に冬季、秋季、春季、夏季であり、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は高い順に夏季、春季、冬季、秋季であった。このような順になった主な要因としては、サンプリング期間中の気温と湿度の違いが考えられる。硝酸は気温、湿度によって粒子化の挙動が大きく異なっており、低温高湿であるほど粒子化しやすくなる。硫酸についても湿度依存性があり、高湿であるほど粒子化しやすい。なお、大気中の硝酸はガス状で存在しているが、硫酸は常に微小液滴として存在していることから、硫酸は硝酸よりも優先的に  $\text{NH}_3$  を消費する<sup>3)</sup>。

夏季の池上については、他の2地点と比べて  $\text{SO}_4^{2-}$  が高濃度であったことから、近傍の発生源の影響を受けている可能性が示唆された。これについては3.5で言及する。

Cl<sup>-</sup>は、冬季に高い傾向が見られたが、これは気温が高いとき粒子中でクロリンロス（海塩粒子からの塩素の脱離）が発生しているためだと考えられる。大気中のHNO<sub>3</sub>は、NH<sub>3</sub>と反応して硝酸アンモニウム塩を形成するが、温度が上がるとHNO<sub>3</sub>とNH<sub>3</sub>に可逆的に変化する。このとき大気中のNaClとHNO<sub>3</sub>が反応してNaNO<sub>3</sub>粒子を生成し、Cl<sup>-</sup>はHClとなり沈着除去される<sup>4)</sup>。気温が低い冬季においては、クロリンロスが発生しにくいいため、他の季節よりもCl<sup>-</sup>濃度が高くなったと推察される。

表5 水溶性イオン成分の年平均濃度 (μg/m<sup>3</sup>)

|                               | 一般環境  |       | 道路沿道  |
|-------------------------------|-------|-------|-------|
|                               | 田島    | 高津    | 池上    |
| Cl <sup>-</sup>               | 0.073 | 0.067 | 0.12  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0.88  | 0.89  | 1.0   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1.5   | 1.5   | 1.7   |
| Na <sup>+</sup>               | 0.14  | 0.10  | 0.14  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | 0.69  | 0.73  | 0.84  |
| K <sup>+</sup>                | 0.060 | 0.074 | 0.083 |
| Mg <sup>2+</sup>              | 0.019 | 0.014 | 0.020 |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0.039 | 0.024 | 0.060 |

### 3.3 炭素成分

各調査地点におけるOC及びECの年平均濃度を表6に、季節変化を図5にそれぞれ示す。

PM2.5中のOCの年平均濃度は、田島3.0 μg/m<sup>3</sup>、高津3.4 μg/m<sup>3</sup>、池上3.3 μg/m<sup>3</sup>であり、ECは、田島0.61 μg/m<sup>3</sup>、高津0.54 μg/m<sup>3</sup>、池上1.2 μg/m<sup>3</sup>であった。OCは最も内陸に位置する高津で高く、ECは道路沿道である池上で高かった。

OCの季節変化については、秋季、夏季、春季に高く、冬季に低い傾向を示した。秋季は、過去に国内でバイオマス燃焼が原因の一つとみられる高濃度事例が報告されており<sup>5,6,7)</sup>、野焼きなどのバイオマス燃焼による影響が考えられる。夏季は、人為起源や針葉樹起源の揮発性有機化合物（以下、VOC）由来の二次生成有機エアロゾルが光化学反応によって生成することにより、濃度が高くなったと考えられる<sup>8)</sup>。春季は、バイオマス燃焼由来と関連が示唆された事例<sup>9)</sup>と光化学反応による寄与が示唆された事例<sup>10)</sup>があり、これらが影響している可能性がある。

ECの季節変化については、OCと比べると季節間の濃度変動が小さいものの、秋季に高い傾向を示した。

地点ごとの炭素フラクションの季節変化を図6～8に示す。全地点全季節においてOC2の濃度が最も高かった。全地点において、OC1は冬季、OC2は夏季、OC3、OC4、EC1は秋季に高かった。EC2、EC3については、明確な季節変化は見られなかった。

夏季においてOC2が高かったのは、大気中の光化学

反応が活発であったためだと考えられる。大気中の光化学反応における最終生成物としてシュウ酸、マロン酸、コハク酸等のジカルボン酸が挙げられる。炭素数3～10のジカルボン酸はOC2にピークが現れるため、これらの物質がOC2の高濃度化に関与していると推測される<sup>11)</sup>。

上記を踏まえて春季のOCの内訳に着目すると、春季はOC2が高い傾向であるため、バイオマス燃焼よりも光化学反応による寄与が大きいことが推測される。

表6 炭素成分の年平均濃度 (μg/m<sup>3</sup>)

|    | 一般環境 |      | 道路沿道 |
|----|------|------|------|
|    | 田島   | 高津   | 池上   |
| OC | 3.0  | 3.4  | 3.3  |
| EC | 0.61 | 0.54 | 1.2  |

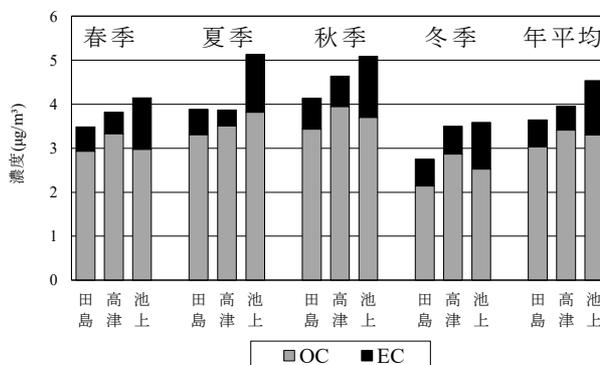


図5 炭素成分濃度の季節変化

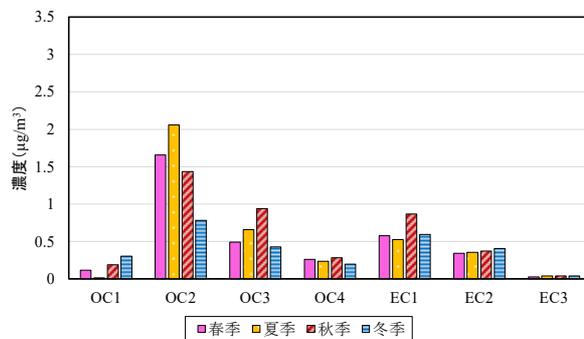


図6 田島における炭素フラクションの季節変化

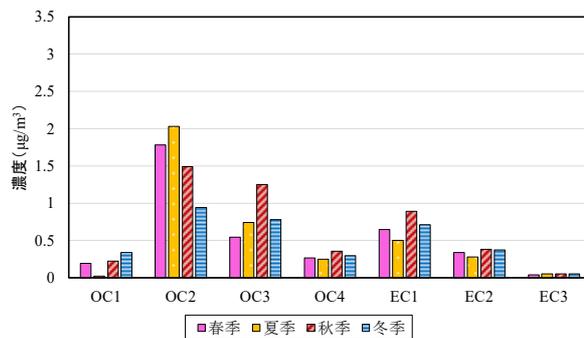


図7 高津における炭素フラクションの季節変化

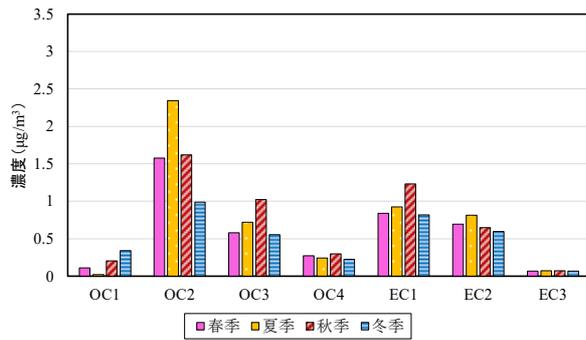


図8 池上における炭素フラクションの季節変化

### 3.4 無機元素

各調査地点における無機元素の年平均濃度を表7に示す。

表7 無機元素の年平均濃度 (ng/m³)

|    | 一般環境   |        | 道路沿道   |
|----|--------|--------|--------|
|    | 田島     | 高津     | 池上     |
| Na | 130    | 95     | 140    |
| Al | 17     | 21     | 25     |
| K  | 57     | 74     | 89     |
| Ca | 37     | 26     | 66     |
| Sc | 0.0055 | 0.0043 | 0.0060 |
| Ti | 2.8    | 2.6    | 3.9    |
| V  | 1.8    | 0.71   | 3.4    |
| Cr | 5.7    | 0.82   | 3.9    |
| Mn | 14     | 3.8    | 14     |
| Fe | 270    | 72     | 250    |
| Co | 0.28   | 0.046  | 0.11   |
| Ni | 8.5    | 0.98   | 6.8    |
| Cu | 6.4    | 2.9    | 4.4    |
| Zn | 45     | 17     | 49     |
| As | 0.71   | 0.47   | 0.57   |
| Se | 0.78   | 0.79   | 1.1    |
| Rb | 0.15   | 0.16   | 0.31   |
| Mo | 3.5    | 0.78   | 3.3    |
| Cd | 0.16   | 0.083  | 0.13   |
| Sb | 0.78   | 0.72   | 1.0    |
| Cs | 0.056  | 0.017  | 0.11   |
| Ba | 2.2    | 3.2    | 3.5    |
| La | 0.077  | 0.053  | 0.11   |
| Ce | 0.12   | 0.080  | 0.15   |
| Sm | 0.0038 | 0.0028 | 0.0032 |
| Hf | 0.014  | 0.016  | 0.017  |
| W  | 0.94   | 0.67   | 0.81   |
| Ta | 0.053  | 0.015  | 0.021  |
| Th | 0.0066 | 0.0033 | 0.0044 |
| Pb | 4.0    | 2.8    | 7.4    |

年平均濃度が高かったのはNa、Al、K、Ca、Mn、Fe、Znであった。Na、Kは海塩粒子に、Al、Caは土壌粒子に多く含まれており、自然発生源由来として他の元素と比べて環境中に多く存在している。Mn、Feは人為発生源由来として鉄鋼業由来の粉じんに含まれており、Feはそれに加えて、道路粉じん等にも含まれている。Znは沸点が低く、タイヤ粉じん、廃棄物焼却灰等に含まれている<sup>1)</sup>。

地点で比較したときに内陸部の高津に比べて臨海部の田島と池上で濃度が高いV、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Moは石油燃焼、鉄鋼業、廃棄物焼却等の固定発生源の影響を受けたものと推測される<sup>12)、13)</sup>。また、一般環境と道路沿道を比較したときに、道路沿道で濃度が高いBaはブレーキ粉じん、Ca、Pbは道路粉じんの影響を受けたものと思われる<sup>14)</sup>。

### 3.5 PMF法による発生源寄与率の推定

PM2.5成分分析データを用いて、PMF法(Positive Matrix Factorization法)による発生源解析を行った。PMF法は、発生源プロファイルを必要とせず、多くのデータを統計的に処理して発生源解析を行う手法である<sup>15)</sup>。本解析では、多くのデータから統計的な処理を行うために2021年度及び2022年度の成分分析結果を解析対象とし、2022年度の発生源寄与率を推定した。なお、ソフトウェアは、アメリカ合衆国の環境保護庁が公開しているPMF5.0を用いた<sup>16)</sup>。

PMF法による解析を行うにあたって、異常値等を除外するために、陽イオンと陰イオンのイオン当量比が0.8~1.2を満たさないデータを除外した。

本解析に用いた成分は、指標となり得るCl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、OC、EC、Na、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Zn、As、Sbの19成分とした。検出下限値未満の値は、検出下限値の1/2として扱った。

発生源因子数は、発生源因子ごとに割り振られた成分割合を比較した結果、最も妥当と考えられる7種類に決め、発生源プロファイルを作成した。発生源の要素は、①自動車排気・ブレーキ粉じん・バイオマス燃焼、②硫酸系二次粒子、③硝酸系二次粒子・塩化物、④鉄鋼業・廃棄物焼却、⑤石油燃焼、⑥海塩粒子、⑦土壌粒子と想定し、発生源因子ごとの各成分の寄与濃度及び因子間の成分相対比を図9、各地点における各季節の発生源寄与割合を図10にそれぞれ示した。

図10から、発生源ごとの寄与割合の変動をみると、各季節における特徴として、春季及び夏季は硫酸系二次粒子、鉄鋼業・廃棄物焼却、石油燃焼、海塩粒子が高い傾向がみられた。春季及び夏季においては、光化学二次生成が活発化することに加え、南風が卓越したことにより固定発生源からの影響を受けたために、上述の項目の割合が高くなったと考えられる。秋季は、自動車排気・ブレーキ粉じん・バイオマス燃焼が高く

なる傾向がみられた。秋季は、比較的大気安定しているため自動車排気の影響を受けやすいことに加え、野焼き等が増えることによりバイオマス燃焼の影響が大きくなったと考えられる。冬季は、硝酸系二次粒子・塩化物が高くなる傾向が見られた。この要因については、3.2 で述べたとおりサンプリング期間中の気温と湿度が影響していると考えられる。

調査地点ごとの特徴としては、固定発生源が近傍にある田島及び池上では鉄鋼業・廃棄物焼却、石油燃焼の寄与率が高く、道路沿道である池上では自動車排気・ブレーキ粉じん・バイオマス燃焼の寄与率が高い傾向が見られた。一方、田島及び池上よりも内陸側に位置する高津では硫酸系二次粒子の寄与率が高い傾向が見られた。

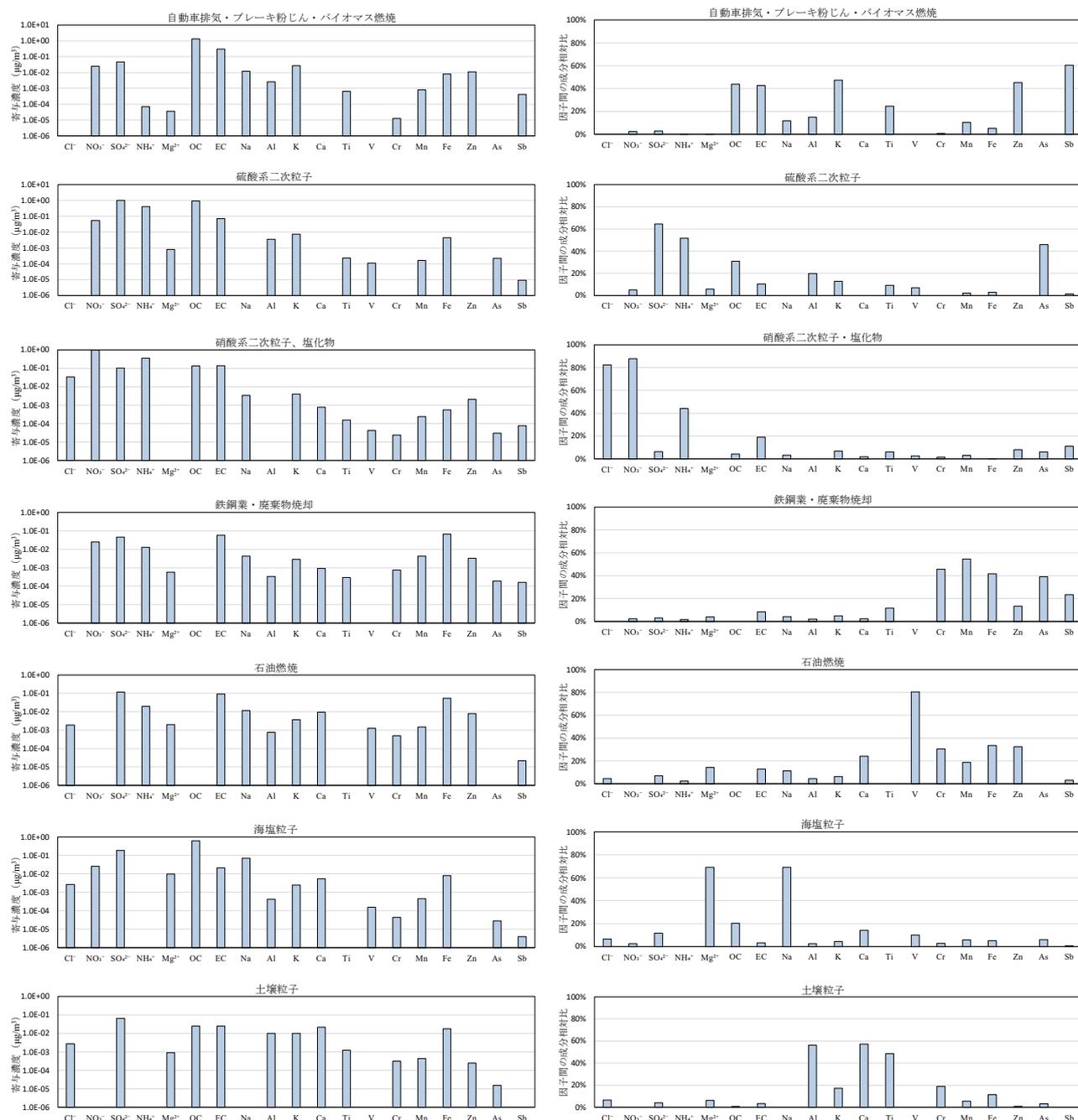


図9 発生源因子ごとの各成分の寄与濃度及び因子間の成分相対比

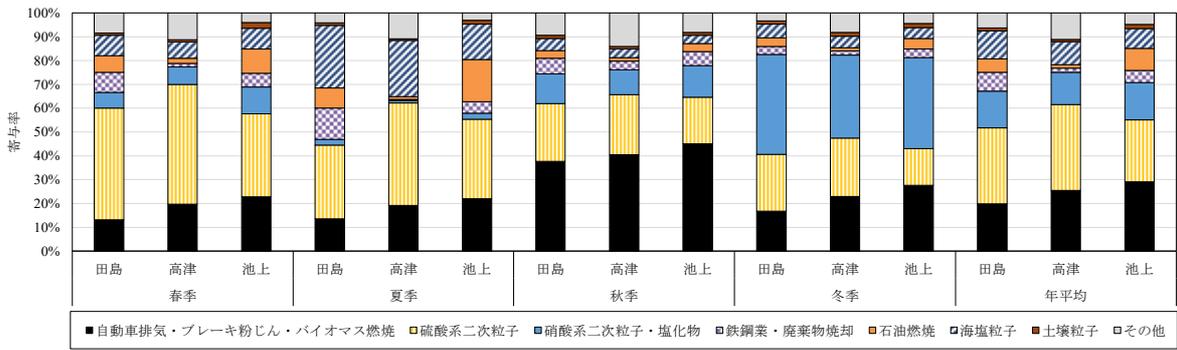


図10 PMF法による発生源寄与率

3.6 2022年度夏季の池上におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>高濃度要因

夏季の各調査地点におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の経日変化を図11に示す。田島と高津は概ね同程度の濃度で推移していたが、池上の2日目及び4～9日目は田島・高津と比べて高濃度であった。このように池上のみでSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が高濃度になる現象は2021年度の春季にも起こっており、このときの事例については池上近傍の船舶もしくは石油燃焼由来であると推測した<sup>17)</sup>。そこで、本事例についてもその要因について考察する。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、大陸からの越境汚染や石油燃焼、石炭燃焼等が原因で高濃度になることが知られており、夏季の関東甲信静においては石油燃焼由来が多いことがわかっている<sup>18)</sup>。本事例については、池上でのみSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が他地点と比べて高かったため、地域的汚染であると考えられる。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と石油燃焼の指標<sup>1)</sup>であるV、Ni濃度の経日変化を図12に、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と石炭燃焼の指標<sup>19)</sup>であるAs、Se、Pb濃度の経日変化を図13にそれぞれ示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度とV、Ni、As、Se、Pb濃度は、元素によって程度に違いはあるものの似た傾向で推移していた。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/VとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Asの散布図を図14に示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Vが大きいと石炭燃焼、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Asが大きいと石油燃焼の寄与が大きいとされており<sup>12)</sup>、いずれの日についてもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Asが大きかった。したがって、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇には、石油燃焼が寄与していると考えられる。

石油燃焼の発生源の方角を推定するために、夏季の池上における調査日ごとのSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、V、Ni濃度及び主風向を表8にまとめた。池上のみSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が高濃度になった2日目及び4～9日目の主風向はSもしくはSWであるため、池上近傍の南～南西側に発生源が存在している可能性が示唆された。

夏季の各調査地点におけるPMF法による発生源寄与率の推定結果を図15に示す。池上の2日目及び4～9日目は、田島・高津と比較して石油燃焼の寄与濃度が高いため、PMF法による発生源解析結果からも石油燃焼が寄与している可能性が示唆された。

以上のことから、本事例についても2021年度春季と同様、池上近傍の船舶もしくは石油燃焼由来であったと考えられる。

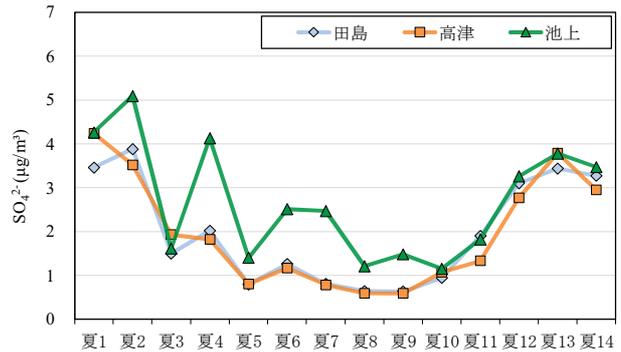


図11 夏季の3地点におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の経日変化

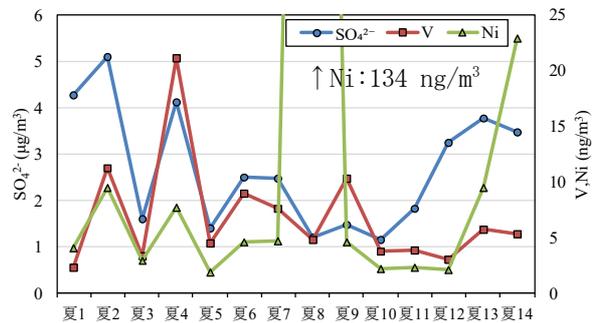


図12 夏季の池上におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度と石油燃焼指標成分の経日変化

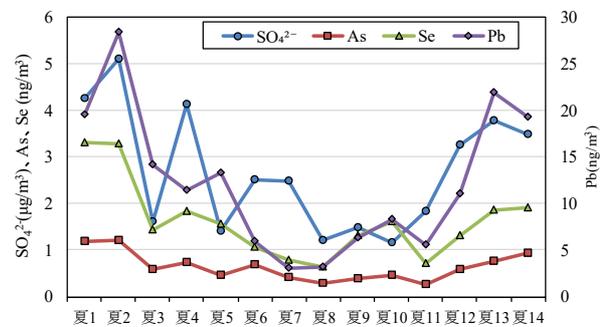


図13 夏季の池上におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度と石炭燃焼指標成分の経日変化

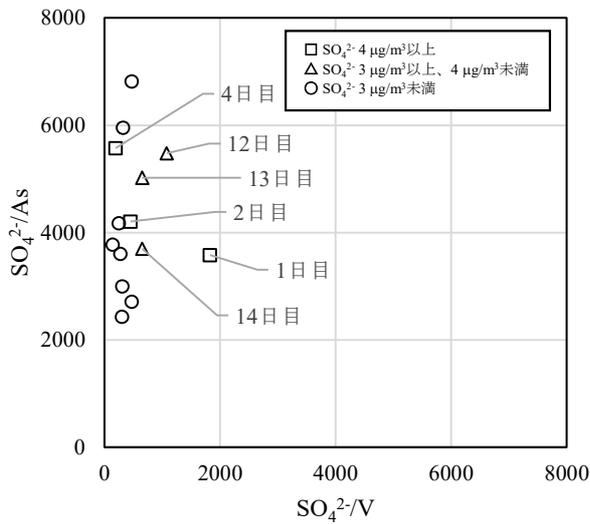
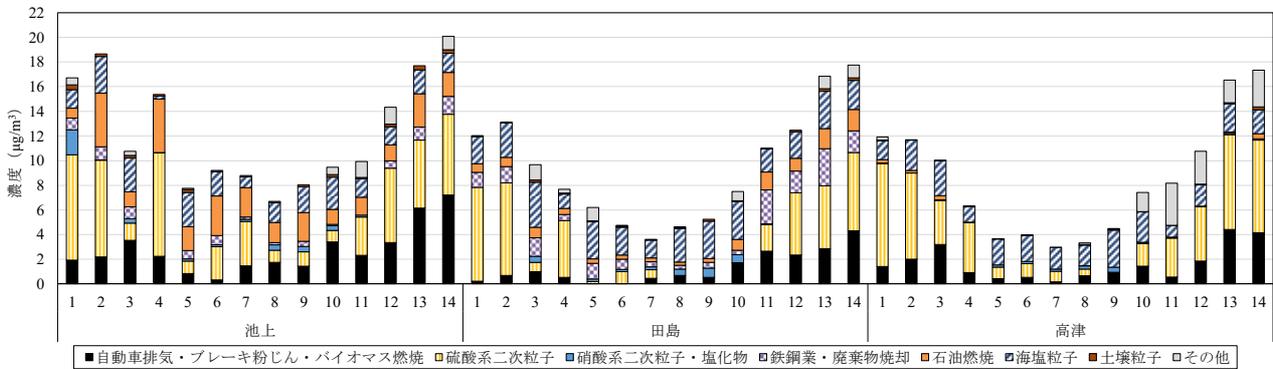


図14 夏季の池上におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/VとSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Asの散布図

表8 夏季の池上におけるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、V、Ni濃度及び主風向

|       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (μg/m <sup>3</sup> ) | V (ng/m <sup>3</sup> ) | Ni (ng/m <sup>3</sup> ) | 主風向 |
|-------|--|------------------------|-------------------------|-----|
| 夏1日目  | 4.26   | 2.33                   | 4.04                    | S   |
| 夏2日目  | 5.09   | 11.2                   | 9.47                    | S   |
| 夏3日目  | 1.61   | 3.38                   | 2.92                    | C   |
| 夏4日目  | 4.13   | 21.1                   | 7.75                    | S   |
| 夏5日目  | 1.40   | 4.49                   | 1.88                    | S   |
| 夏6日目  | 2.51   | 8.94                   | 4.62                    | S   |
| 夏7日目  | 2.47   | 7.60                   | 4.68                    | SW  |
| 夏8日目  | 1.21   | 4.80                   | 134                     | S   |
| 夏9日目  | 1.48   | 10.3                   | 4.62                    | S   |
| 夏10日目 | 1.15   | 3.79                   | 2.19                    | S   |
| 夏11日目 | 1.82   | 3.82                   | 2.29                    | S   |
| 夏12日目 | 3.26   | 3.02                   | 2.08                    | S   |
| 夏13日目 | 3.78   | 5.77                   | 9.47                    | S   |
| 夏14日目 | 3.47   | 5.29                   | 22.9                    | ENE |



横軸の数字は表1に示した調査日程に対応している。

図15 夏季の各調査地点におけるPMF法による発生源寄与濃度の推定結果

### 3.7 夏季の南関東圏での光化学オキシダント高濃度日におけるPM2.5の挙動と成分の特徴

#### 3.7.1 夏季のPM2.5サンプリング期間における南関東圏での光化学スモッグ注意報発令状況

夏季のPM2.5サンプリング期間における南関東圏での光化学スモッグ注意報発令状況を表9に示す。8月1日～8月3日については南関東圏内で光化学スモッグ注意報が発令されており、その中でも8月3日については比較的広範囲（3都県）で発令された。8月1日～8月3日において神奈川県での発令はなかったものの、8月3日は川崎市において光化学オキシダント（以下、Ox）濃度が最大0.121 ppmを観測した日であった。なお、光化学スモッグ注意報は、光化学オキシダント濃度の1時間値が0.12 ppm以上になり、気象条件からみてその状態が継続すると認められる場合に都道府県知事等により発令される。

表9 夏季のPM2.5サンプリング期間における南関東圏での光化学スモッグ注意報発令状況

|       | 神奈川 | 東京 | 埼玉 | 千葉 |
|-------|-----|----|----|----|
| 7月21日 |     |    |    |    |
| 7月22日 |     |    |    |    |
| 7月23日 |     |    |    |    |
| 7月24日 |     |    |    |    |
| 7月25日 |     |    |    |    |
| 7月26日 |     |    |    |    |
| 7月27日 |     |    |    |    |
| 7月28日 |     |    |    |    |
| 7月29日 |     |    |    |    |
| 7月30日 |     |    |    |    |
| 7月31日 |     |    |    |    |
| 8月1日  |     |    |    | ●  |
| 8月2日  |     |    | ●  |    |
| 8月3日  |     | ●  | ●  | ●  |

### 3.7.2 8月3日のPM<sub>2.5</sub>とO<sub>x</sub>の挙動

PM<sub>2.5</sub>とO<sub>x</sub>は密接な関係があることから、南関東圏におけるこれらの挙動を確認するため、等高線・3D地表マップ作成ツール（Golden Software社製Surfer13）を用いて8月3日のPM<sub>2.5</sub>、O<sub>x</sub>、二酸化窒素（以下、NO<sub>2</sub>）の11時、14時、17時、20時、23時の濃度コンター図を作成した（図16）。コンター図を作成するために、神奈川県、東京都、埼玉県、千葉県、茨城県、山梨県、静岡県の一一般環境大気測定局におけるPM<sub>2.5</sub>、O<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>、風向、風速の1時間値の速報値を環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめくん<sup>20)</sup>より取得し、コンター図作成用にデータを加工した。コンター図を作成するにあたっては、PM<sub>2.5</sub>、O<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>の挙動をより観察しやすくするために、Kriging法を用いて空間補間をした。Kriging法は、ユークリッド空間上の地点 $s \in \mathbb{R}^2$ で観測されたデータの空間過程をモデル化する手法であり、空間統計学の基本的な手法である<sup>21)</sup>。なお、データ領域の外側や測定地点が密集していない空間においては、補間データと実際の濃度が大きく異なる可能性があるため、コンター図を観察する際には留意が必要である。

PM<sub>2.5</sub>は主に東京湾岸地域で長時間にわたり高濃度になっていた。14時においては、O<sub>x</sub>濃度が高い地点でPM<sub>2.5</sub>も高濃度になっている傾向が見られた。一方、20時においては、O<sub>x</sub>濃度が低い川崎市南東部及び東京都南東部でPM<sub>2.5</sub>が高濃度になっている現象が見られた。日中においては、ヒドロキシラジカル(OH $\cdot$ )によりSO<sub>2</sub>やNO<sub>2</sub>等が酸化され、結果として硫酸塩や硝酸塩が生成される。夜間においては、日中生成されたオゾン(O<sub>3</sub>)によりSO<sub>2</sub>やNO<sub>2</sub>等が酸化されるため、結果としてO<sub>x</sub>濃度が下がると同時に硫酸塩や硝酸塩が生成される<sup>3)</sup>。このような生成メカニズムの違いにより、日中と夜間でPM<sub>2.5</sub>とO<sub>x</sub>の挙動に違いが生じていると考えられる。

### 3.7.3 南関東圏での光化学スモッグ注意報発令日と発令がなかった日におけるPM<sub>2.5</sub>の主成分の違い

南関東圏での光化学スモッグ注意報発令日（8月1日～8月3日）と発令がなかった日（7月21日～7月31日）における田島のPM<sub>2.5</sub>主成分及びO<sub>x</sub>、NO<sub>2</sub>、非メタン炭化水素（以下、NMHC）の日平均値（サンプリングの時間に合わせて10時～翌10時の平均値）を表10及び図17、18に示す。南関東圏での発令日におけるPM<sub>2.5</sub>主要成分濃度は、発令がなかった日と比べてOC、EC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が高かった。また、PM<sub>2.5</sub>やO<sub>x</sub>の原因物質の一種であるNO<sub>2</sub>、NMHCも発令日は濃度が高い傾向であり、汚染物質が滞留しやすい気象条件であったことが伺える。また、夏季のサンプリング期間中でO<sub>x</sub>が最も高かった8月3日は、PM<sub>2.5</sub>濃度も最も高く、主成分であるOCが6.03  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が3.27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と比較的高濃度となっていた。

上記を踏まえると、夏季におけるPM<sub>2.5</sub>の更なる低減を目指すためには、SO<sub>x</sub>などの対策に加え、O<sub>x</sub>の対策も重要となる。南関東圏におけるO<sub>x</sub>生成には、原因物質であるVOCとNO<sub>x</sub>のうちVOCの寄与が大きいことがこれまでの研究で明らかとなっている<sup>22)</sup>。それに加えて、VOCはOCを増加させる要因の一つであることから、VOC対策がO<sub>x</sub>とPM<sub>2.5</sub>の低減につながると考えられる。

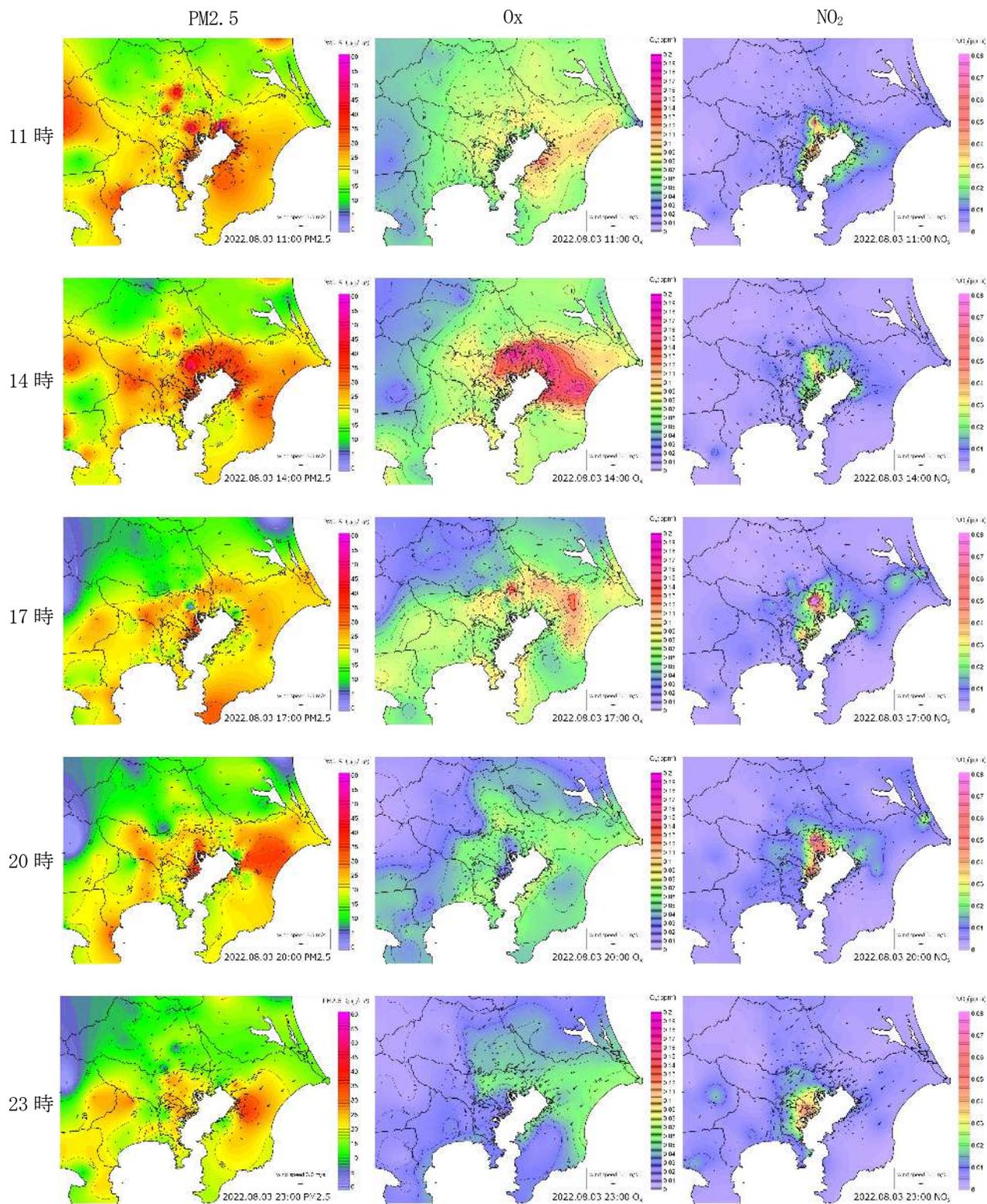


図 16 2022年8月3日の南関東圏におけるPM<sub>2.5</sub>、O<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>の濃度コンター図  
(11時、14時、17時、20時、23時)

表10 注意報発令日（8月1日～8月3日）と発令がなかった日（7月21日～7月31日）における田島のPM2.5主成分濃度（単位： $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）

|                    | 7月21日～31日 | 8月1日～3日 |
|--------------------|-----------|---------|
| OC                 | 2.80      | 5.19    |
| EC                 | 0.443     | 1.05    |
| $\text{NO}_3^-$    | 0.308     | 0.160   |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 1.62      | 3.27    |
| $\text{NH}_4^+$    | 0.389     | 0.831   |
| その他                | 2.03      | 5.04    |
| 質量濃度               | 7.59      | 15.5    |

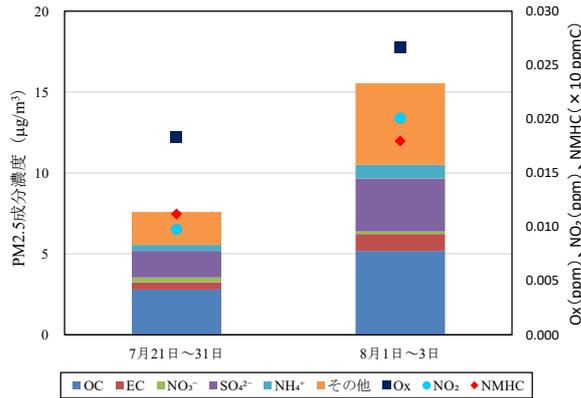


図17 注意報発令日（8月1日～8月3日）と発令がなかった日（7月21日～7月31日）における田島のPM2.5主成分及びOx、 $\text{NO}_2$ 、NMHCの日平均値

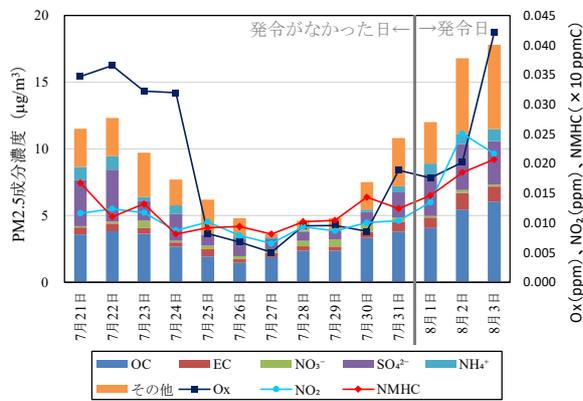


図18 7月21日～8月3日における田島のPM2.5主成分及びOx、 $\text{NO}_2$ 、NMHCの日平均値

### 3.8 2013年度以降のPM2.5主要成分の経年変化

2013年度以降のPM2.5主要成分の季節ごとの経年変化を図19に示す。OCについて、秋季は低下傾向にあり、春季と冬季は概ね横ばい、夏季は変動が大きいものの概ね横ばいであった。ECは全季節で低下傾向が見られた。 $\text{NO}_3^-$ については、夏季は濃度が低いため比較が難しいが、それ以外の季節は低下傾向であった。 $\text{SO}_4^{2-}$ は秋季が横ばいであり、それ以外の季節は低下傾向であった。 $\text{NH}_4^+$ は全季節で低下傾向であった。

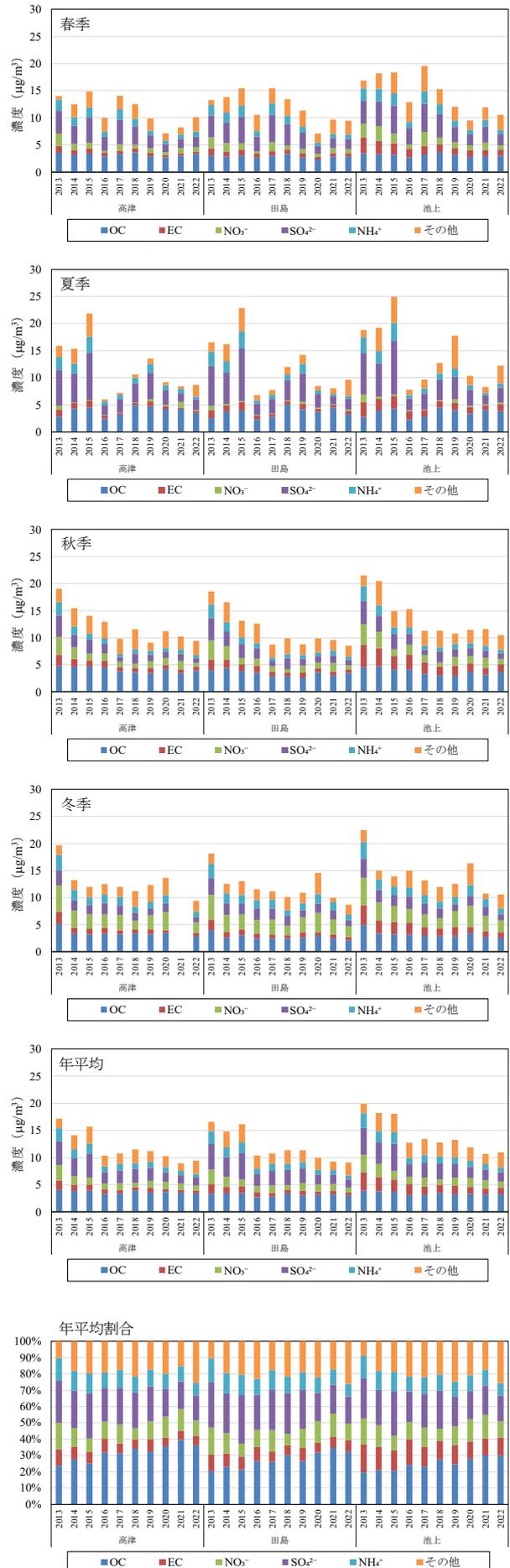


図19 PM2.5主要成分の季節ごとの経年変化

年平均値では、OCが横ばい、それ以外の主成分は低下傾向であった。そのため、割合に換算するとPM<sub>2.5</sub>中のOC割合が上昇していることが読み取れる。

#### 4 まとめ

- (1) 2022年度における市内3地点のPM<sub>2.5</sub>年平均濃度は、田島8.7 μg/m<sup>3</sup>、高津8.8 μg/m<sup>3</sup>、池上10.5 μg/m<sup>3</sup>であり、道路沿道である池上で濃度が高かった。
- (2) PM<sub>2.5</sub>中の水溶性イオン成分は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>といった二次生成粒子成分が大半を占めた。春季、夏季及び秋季はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合が最大であり、冬季はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の割合が最大であった。
- (3) PM<sub>2.5</sub>中の炭素成分は、OCは一般環境と道路沿道で大きな差異がみられなかったが、ECは道路沿道で濃度が高かった。夏季はOC濃度が高く、大気中の光化学反応により生成される炭素数3～10のジカルボン酸が関与していると考えられる。
- (4) PM<sub>2.5</sub>中の無機元素は、Na、Al、K、Ca、Fe、Znが多く含まれていた。内陸部の高津に比べて臨海部の田島と池上でV、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Moの濃度が高かった。道路沿道の池上ではBa、Ca、Pbの濃度が高く、ブレーキ粉じん、道路粉じんの影響を受けたものと思われる。
- (5) PMF法による発生源解析を行った結果、田島及び池上では鉄鋼業・廃棄物焼却、石油燃焼の寄与率が高く、池上では自動車排気・ブレーキ粉じん・バイオマス燃焼の寄与率が高い傾向が見られた。一方、高津では硫酸系二次粒子の寄与率が高い傾向が見られた。
- (6) 夏季の池上において、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が田島・高津と比べて高濃度になる日が観測された。その要因は、船舶もしくは石油燃焼由来であることが推察された。
- (7) 南関東圏で光化学スモッグ注意報が発令された8月3日について、PM<sub>2.5</sub>とO<sub>x</sub>の濃度コンター図を作成し、日中と夜間で濃度変動の挙動が異なることを示した。この現象は、PM<sub>2.5</sub>の生成メカニズムが日中と夜間で異なるために生じたと考えられる。
- (8) 南関東圏における光化学スモッグ注意報発令日(8月1日～3日)と発令がなかった日(7月21日～7月31日)のPM<sub>2.5</sub>主成分濃度の違いを確認したところ、発令日は発令がなかった日と比べてOC、EC、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が高かった。
- (9) PM<sub>2.5</sub>の更なる低減を目指すためには、SO<sub>x</sub>などの対策に加え、VOCの対策も重要となる。
- (10) 2013年度以降のPM<sub>2.5</sub>主要成分濃度について、OCは横ばい、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、ECは低下傾向となっていることを確認した。

#### 文献

- 1) 環境省：大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル  
http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html
- 2) 鈴木隆生、山田大介、米屋由理、高橋篤、井上俊明：川崎市における粗大(PM(2.5-10))、微小粒子(PM<sub>2.5</sub>)の成分組成(2003年度)、川崎市公害研究所年報、第31号、71～77(2004)
- 3) 鶴野伊津志、弓本桂也、板橋秀一：大気環境モデリング、森北出版株式会社、76～84(2021)
- 4) 環境省：粒子状物質の特性について  
http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y078-02/mat02-1.pdf
- 5) 熊谷貴美代：有機マーカーに着目したPM<sub>2.5</sub>の動態把握と発生源寄与評価、大気環境学会誌、第53巻第3号、A50～A52(2018)
- 6) 池盛文数：炭素質エアロゾルの発生源解明を目指したトレーサー解析手法の開発、大気環境学会誌、第57巻第1号24～33(2022)
- 7) 長谷川就一、米持真一、山田大介、鈴木義浩、石井克巳、齊藤伸治、鴨志田元喜、熊谷貴美代、城裕樹：2011年11月に関東で観測されたPM<sub>2.5</sub>高濃度の解析、大気環境学会誌、第49巻第6号、242～251(2014)
- 8) 池盛文数、齊藤伸治、長谷川瞳、菅田誠治：2019年5月のPM<sub>2.5</sub>及び光化学オキシダント高濃度事例におけるPM<sub>2.5</sub>中人為起源SOAトレーサー成分の時間変動、第61回大気環境学会年会、(2020)
- 9) 池盛文数、齊藤伸治、長谷川瞳、菅田誠治：2019年5月のPM<sub>2.5</sub>及び光化学オキシダント高濃度事例におけるPM<sub>2.5</sub>中人為起源SOAトレーサー成分の時間変動、第61回大気環境学会年会、(2020)
- 10) 関東地方大気環境対策推進連絡会微小粒子状物質調査会議：平成30年度微小粒子状物質合同調査報告書 関東甲信静におけるPM<sub>2.5</sub>のキャラクター化(第11報)、(令和2年3月)
- 11) 関東地方大気環境対策推進連絡会浮遊粒子状物質調査会議：平成27年度浮遊粒子状物質合同調査報告書 関東におけるPM<sub>2.5</sub>のキャラクター化(第8報)、(平成29年3月)
- 12) 溝畑朗、真室哲雄：堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定(I)、大気汚染学会誌、第15巻第6号、225～233(1980)
- 13) 日置正、中西貞博、向井人史、村野健太郎：降水中微量金属元素濃度比と鉛同位対比による長距離輸送と地域汚染の解析、大気環境学会誌、第43巻第2号、100～111(2008)
- 14) 公益社団法人大気環境学会沿道PM<sub>2.5</sub>・ナノ粒子研究会：道路沿道環境における微小粒子状物質及びナノ粒子に及ぼす要因に関する調査研究、平成27年度調査研究報告書  
https://www.erca.go.jp/yobou/taiki/research/

- 1) 環境省：大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル

pdf/h27\_result/h2702\_hokoku.pdf

- 15) 飯島明宏：入門講座 大気モデル-第5講レセプターモデル-、大気環境学会誌、第46巻4号、A53～A60(2011)
- 16) アメリカ合衆国環境保護庁  
<http://www.epa.gov/heasd/research/pmf.html>
- 17) 沼田和也、小松明弘、重水洋平、菊地美加、今村則子：川崎市における微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）の成分組成（2021年度）、川崎市環境総合研究所年報、第10号、47～55（2022）
- 18) 辻昭博：春季PM<sub>2.5</sub>越境輸送の化学成分の連続観測-2014年4月中旬及び5月末の汚染事例-、京都府保健環境研究所年報、第61号、53～60(2016)
- 19) 緒方美治、飯銅和浩、吉田英美香、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（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(2019)
- 20) 環境省：環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめくん  
<https://soramame.env.go.jp/>
- 21) 村上大輔、堤盛人：Krigingを用いた実用的な面補間法、GIS-理論と応用、第19巻2号、115～125(2011)
- 22) 環境省：光化学オキシダント調査検討会報告書、（平成29年3月）  
<https://www.env.go.jp/content/900403662.pdf>