

川崎市における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の成分組成 (2023 年度)Chemical Characteristics Analysis of PM<sub>2.5</sub> in the Ambient Air on Kawasaki City (2023)

鈴木 義浩 SUZUKI Yoshihiro 沼田 和也 NUMATA Kazuya 野村 あづみ NOMURA Azumi  
 小林 勉 KOBAYASHI Tsutomu 喜内 博子 KINAI Hiroko

## 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、2023年度のPM<sub>2.5</sub>質量濃度の年平均値は田島8.6 µg/m<sup>3</sup>、高津8.6 µg/m<sup>3</sup>、池上10.0 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。南関東圏における光化学スモッグ注意報発令日と非発令日のPM<sub>2.5</sub>主要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有機炭素、元素状炭素、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年度から独自に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年度に大気汚染防止法第22条の規定に基づく常時監視としての成分分析が規定されたことを受けて、分析体制を整備した2013年度から、常時監視として成分測定マニュアルに基づき、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いる。

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。いずれも常時監視測定局である。

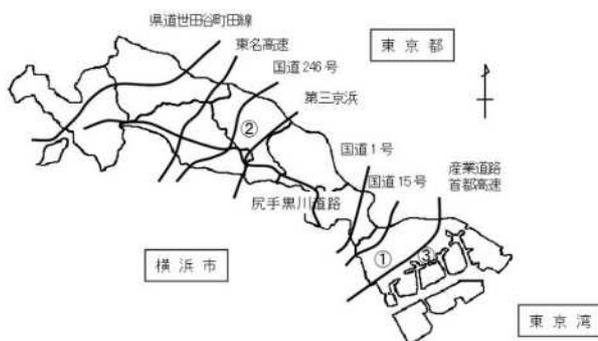


図1 調査地点

(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、春季及び夏季はFRM2025i サンプラーを用い、各調査地点に2台ずつ設置した。秋季及び冬季はMCAS-SJA サンプラーを用い、各調査地点に1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(Pa11社製 Pa11flex 2500QAT-UP)を使用した。

## 2.3 調査期間

調査は、春夏秋冬で各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 2023年度の調査日程

	春季	夏季	秋季	冬季
1日目	5月11日	7月20日	10月19日	1月18日
2日目	5月12日	7月21日	10月20日	1月19日
3日目	5月13日	7月22日	10月21日	1月20日
4日目	5月14日	7月23日	10月22日	1月21日
5日目	5月15日	7月24日	10月23日	1月22日
6日目	5月16日	7月25日	10月24日	1月23日
7日目	5月17日	7月26日	10月25日	1月24日
8日目	5月18日	7月27日	10月26日	1月25日
9日目	5月19日	7月28日	10月27日	1月26日
10日目	5月20日	7月29日	10月28日	1月27日
11日目	5月21日	7月30日	10月29日	1月28日
12日目	5月22日	7月31日	10月30日	1月29日
13日目	5月23日	8月1日	10月31日	1月30日
14日目	5月24日	8月2日	11月1日	1月31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 フィルタを用いて、温度  $21.5 \pm 1.5$  °C、相対湿度  $35 \pm 5$  %の恒温室内で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5 mL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パ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 (150mm×4.0mm, 5 $\mu\text{m}$ )	Metrosep C6-150/4.0 (150mm×4.0mm, 5 $\mu\text{m}$ )
プレカラム	Metrosep A Supp 5 Guard/4.0 (5mm×4.0mm)	Metrosep C6 Guard/4.0 (5mm×4.0mm)
溶離液	3.6 mM 炭酸ナトリウム溶液	1.7 mM 硝酸/ 1.7 mM ジピコリン酸 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 cm<sup>2</sup>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(°C)	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5 mL、ふっ化水素酸2 mL、過酸化水素水1 mL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15 mL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 7800)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PM2.5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、いずれの地点でも春季であった。一方、平均値が最も低濃度を示した季節は、いずれの地点でも夏季であった。各季節2週間ずつの調査であることから、高濃度現象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	8.6	8.6	10.0

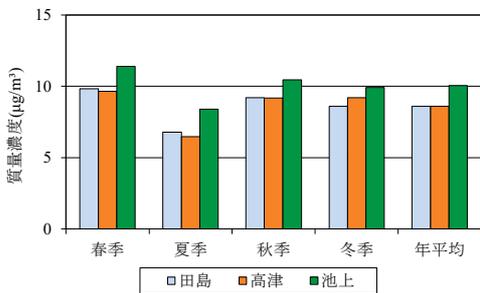


図2 PM2.5 質量濃度の季節変化

### 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（大気中の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、すべての成分で池上が高い傾向であった。また、PM2.5 中の総イオン濃度は、全地点で春季が最も高かった。

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、春季、秋季、夏季であり、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度は高い順に春季、秋季、夏季、冬季であった。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。

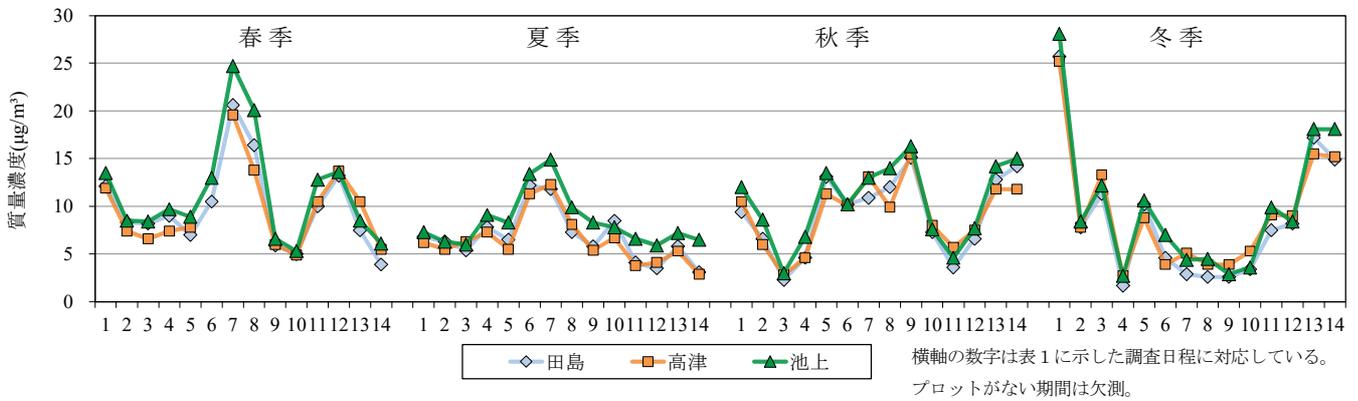


図3 PM2.5 質量濃度の日平均値推移

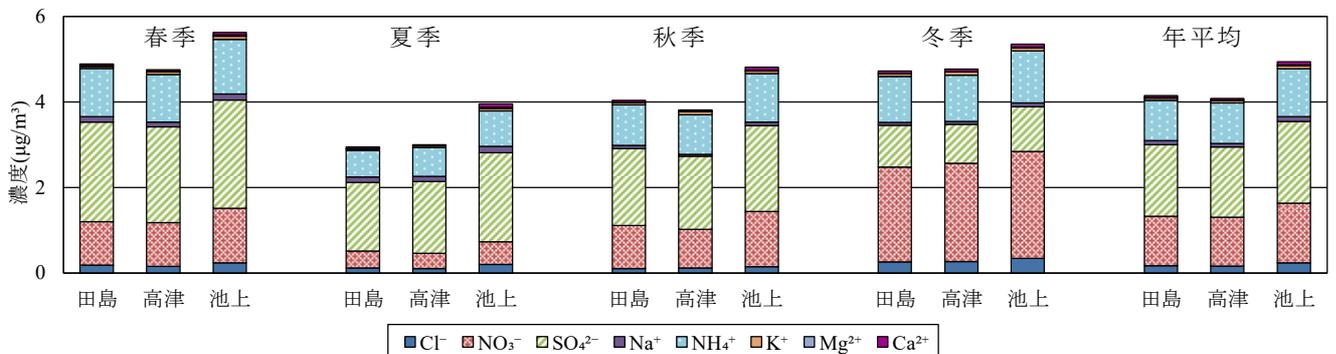


図4 水溶性イオン成分濃度の季節変化

Cl<sup>-</sup>は、冬季に高い傾向が見られたが、これは粒子中でクロリンロスが発生しにくいためと考えられる。クロリンロスとは、海塩粒子から塩素が脱離する現象であり、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>3)</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>	0.17	0.16	0.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.2	1.1	1.4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.7	1.6	1.9
Na <sup>+</sup>	0.10	0.090	0.11
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.94	0.95	1.1
K <sup>+</sup>	0.050	0.060	0.067
Mg <sup>2+</sup>	0.012	0.011	0.018
Ca <sup>2+</sup>	0.045	0.035	0.075

### 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3.1 μg/m<sup>3</sup>、高津3.6 μg/m<sup>3</sup>、池上3.4 μg/m<sup>3</sup>であり、ECは、田島0.68 μg/m<sup>3</sup>、高津0.65 μg/m<sup>3</sup>、池上1.3 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、夏季、春季、秋季に高く、冬季に低い傾向を示した。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>4)</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>4)</sup>と光化学反応による寄与が示唆された事例<sup>5)</sup>があり、これらが影響している可能性がある。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>6,7,8)</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。

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、EC1は冬季に高かった。OC3、OC4は、田島・高津では冬季に、池上では秋季に高かった。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>9)</sup>。

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	3.1	3.6	3.4
EC	0.68	0.65	1.3

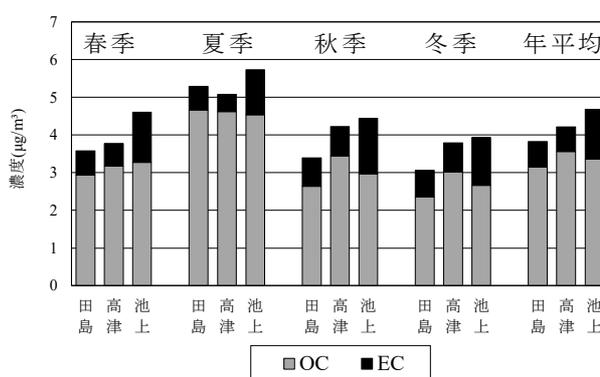


図5 炭素成分濃度の季節変化

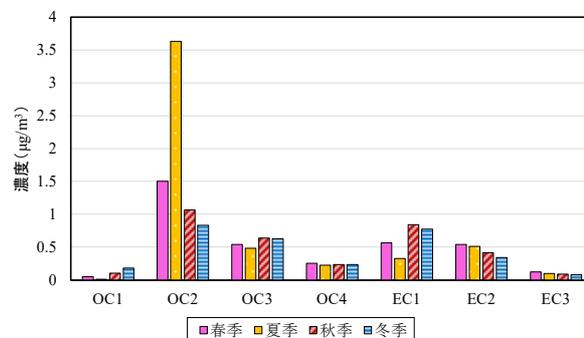


図6 田島における炭素フラクションの季節変化

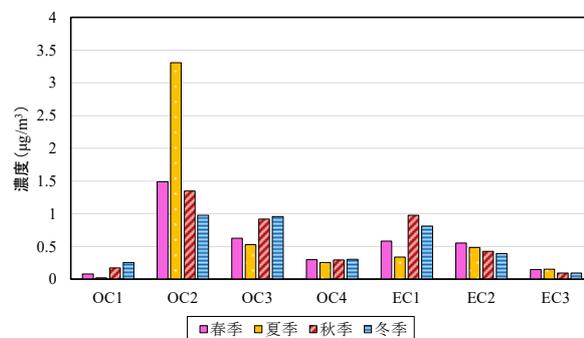


図7 高津における炭素フラクションの季節変化

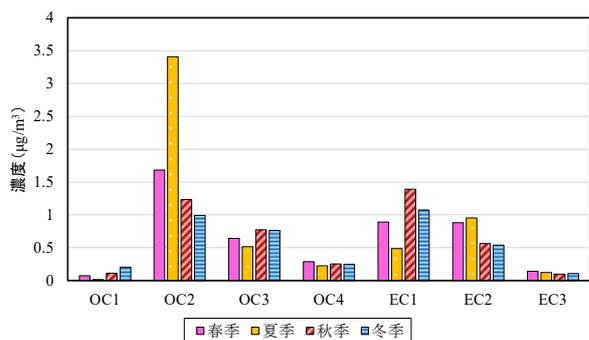


図8 池上における炭素フラクションの季節変化

### 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	87	63	88
Al	40	31	41
K	58	57	67
Ca	48	34	65
Sc	0.017	0.0069	0.0086
Ti	3.7	3.5	4.7
V	1.8	0.64	2.5
Cr	5.6	0.91	4.1
Mn	12	3.8	15
Fe	220	80	220
Co	1.9	0.053	0.092
Ni	5.3	0.94	2.4
Cu	4.0	2.1	4.5
Zn	28	13	37
As	0.61	0.37	0.56
Se	0.57	0.61	0.74
Rb	0.23	0.18	0.24
Mo	2.9	0.76	3.3
Cd	0.16	0.081	0.13
Sb	0.68	0.54	1.1
Cs	0.25	0.029	0.088
Ba	1.8	2.2	3.8
La	0.078	0.048	0.096
Ce	0.12	0.092	0.15
Sm	0.014	0.0030	0.0033
Hf	0.013	0.0049	0.010
W	0.67	0.23	0.53
Ta	0.040	0.0060	0.0075
Th	0.014	0.0049	0.0059
Pb	3.3	2.9	4.8

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>10)、11)</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>12)</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>13)</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2022年度及び2023年度の成分分析結果を解析対象とし、2023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>14)</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、Mn、Fe、Co、Zn、As、Se、Sb、Pbの21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9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硫酸系二次粒子、②硝酸系二次粒子、③塩化物、④自動車排気・バイオマス燃焼、⑤鉄鋼業、⑥廃棄物焼却・道路粉じん、⑦石油燃焼、⑧海塩粒子、⑨土壌と想定し、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、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・バイオマス燃焼、廃棄物運搬・道路粉じんが高くなる

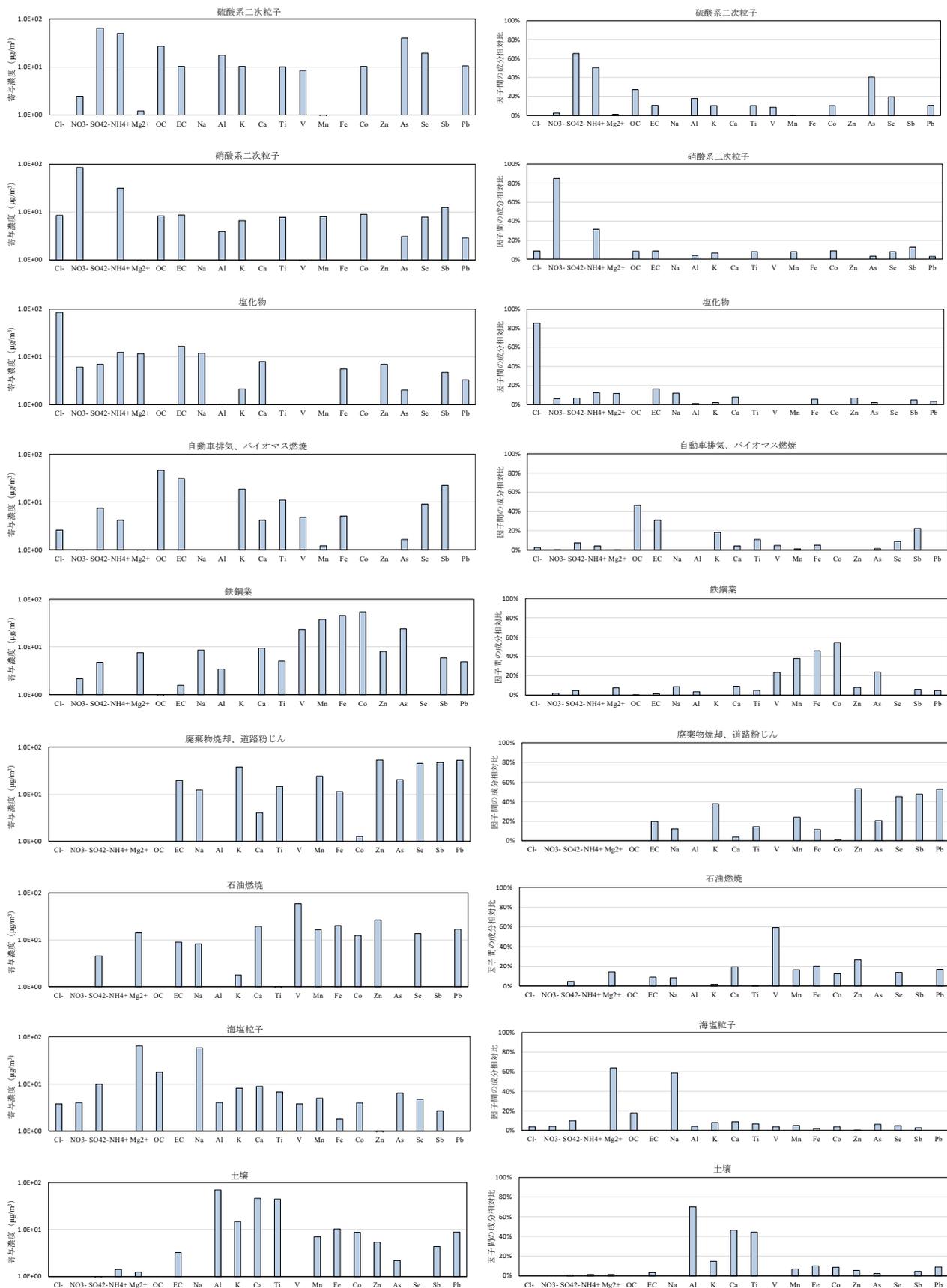


図9 発生源因子ごとの各成分の寄与濃度及び因子間の成分相対比

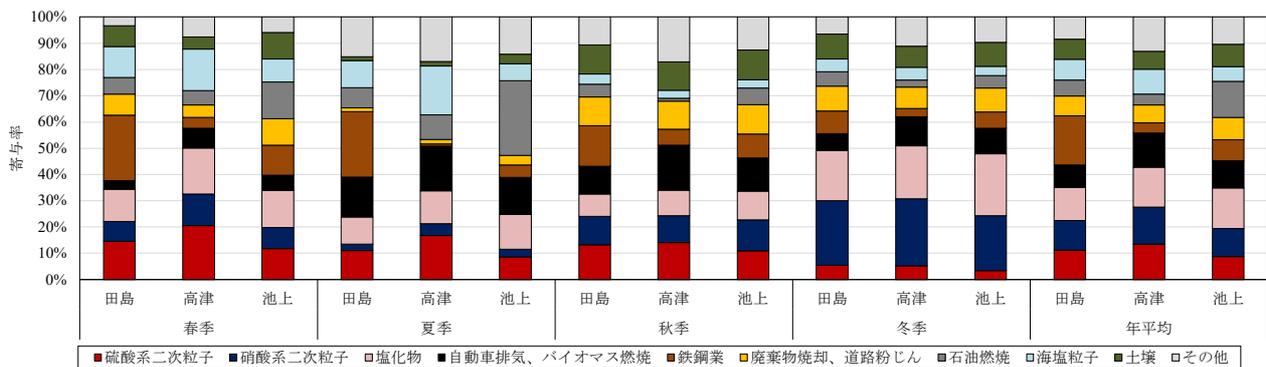


図10 PMF法による発生源寄与率

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、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や道路粉じんの寄与率が高いことが推測されるが、明確な影響は確認できなかった。発生源因子に自動車以外の要素が含まれるためである。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みられた。

### 3.6 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

#### 3.6.1 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8に示す。7月25日～27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7月26日については川崎市も含めて特に広範囲（4都県）で発令された。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0.12ppm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。

#### 3.6.2 7月26日のPM2.5とOxの挙動

PM2.5とOx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地表面マップ作成ツール(Golden Software社製 Surfer13)を用いて7月26日のPM2.5、Ox、二酸化窒素（以下、NO<sub>2</sub>）の10時、12時、14時、16時、18時の濃度コンター図を作成した（図11）。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PM2.5、

Ox、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>15)</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、PM2.5、Ox、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>16)</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。

表8 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20日				
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				

PM2.5は主に東京湾岸地域で10時頃から濃度が上昇し、高濃度が継続したのち、18時頃には濃度が低下した。Ox濃度が高い地点でPM2.5も高濃度になっている傾向がみられた。二次生成粒子の生成とOxの関係性は、日中においては、ヒドロキシラジカル(OH・)によ

り  $\text{SO}_2$  や  $\text{NO}_2$  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 ( $\text{O}_3$ ) により  $\text{SO}_2$  や  $\text{NO}_2$  等が酸化されるため、結果と

して  $\text{O}_x$  濃度が下がると同時に硫酸塩や硝酸塩が生成される<sup>17)</sup>。7月26日においては、日中の  $\text{PM}_{2.5}$  生成が活発であったものと考えられる。

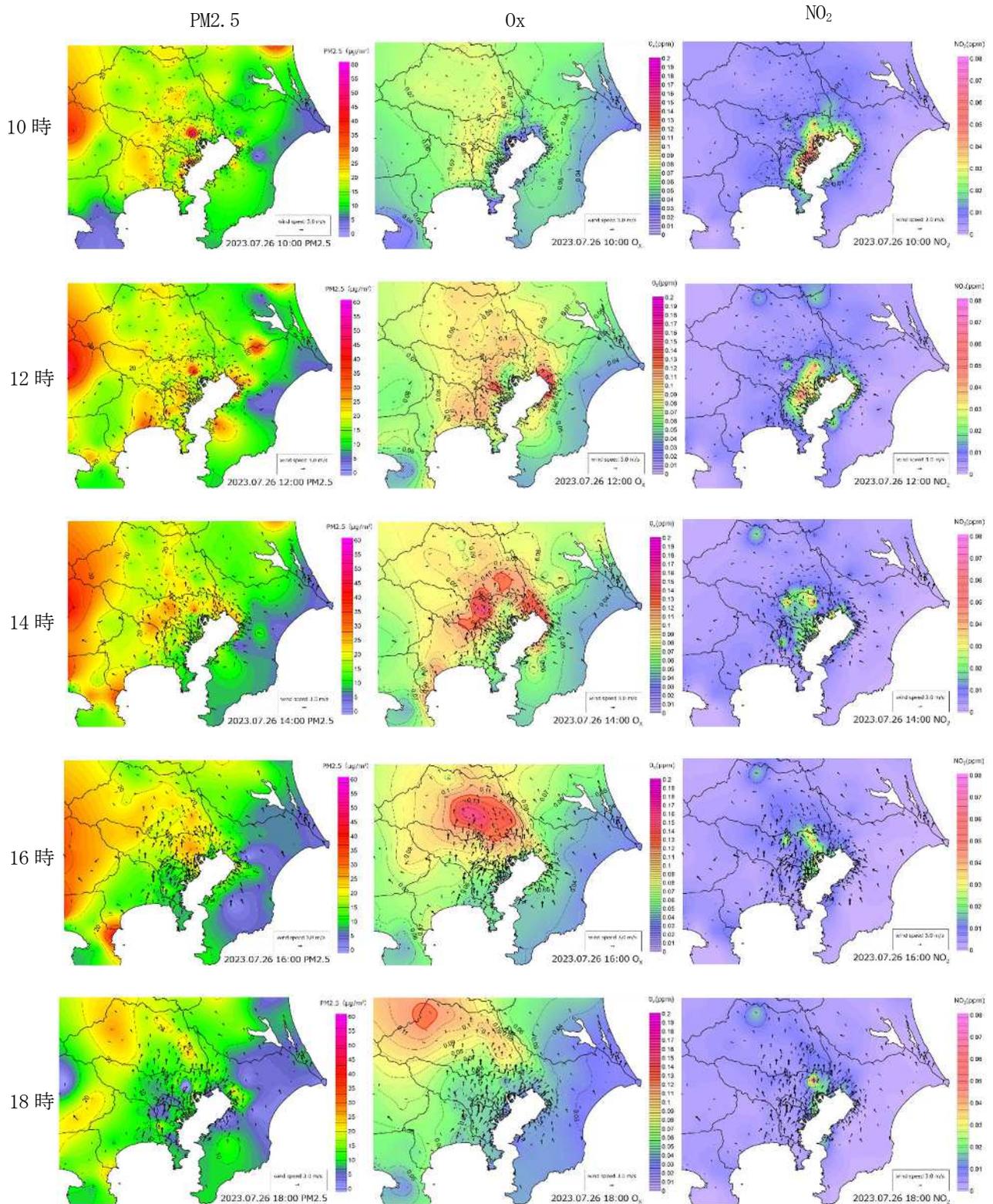


図 11 2023 年 7 月 26 日の南関東圏における  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$  の濃度コンター図 (10 時、12 時、14 時、16 時、18 時)

### 3.6.3 南関東圏での光化学スモッグ注意報発令日と非発令日におけるPM2.5の主成分の違い

南関東圏広範囲（3都県以上）での光化学スモッグ注意報発令日（7月25日～26日）と非発令日（7月20日～24日、7月27日～8月2日）における田島のPM2.5主要成分を表9及び図12、13に示す。南関東圏での発令日におけるPM2.5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、PM2.5やOx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。

上記を踏まえると、夏季におけるPM2.5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、Oxの対策も重要となる。南関東圏におけるOx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>18)</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OxとPM2.5の低減につながると考えられる。

表9 注意報発令日（7月25日～26日）と非発令日（7月20日～24日、7月27日～8月2日）における田島のPM2.5主要成分濃度（単位：μg/m<sup>3</sup>）

	発令日	非発令日
OC	7.01	4.27
EC	1.04	0.553
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.696	0.337
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.73	1.43
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.17	0.530
その他	0	0.02
質量濃度	12.0	5.9

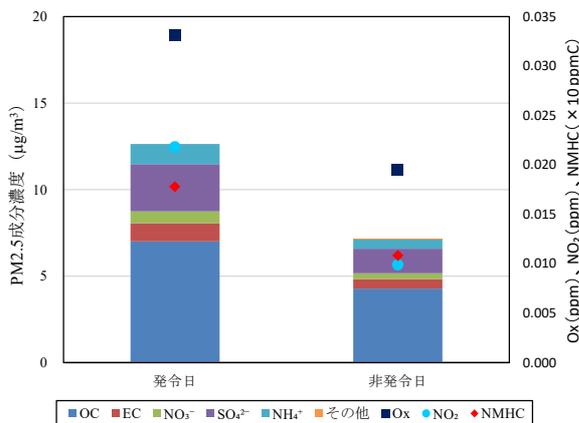


図12 注意報発令日（7月25日～26日）と非発令日（7月20日～24日、7月27日～8月2日）における田島のPM2.5主要成分及びOx、NO<sub>2</sub>、NMHCの日平均値

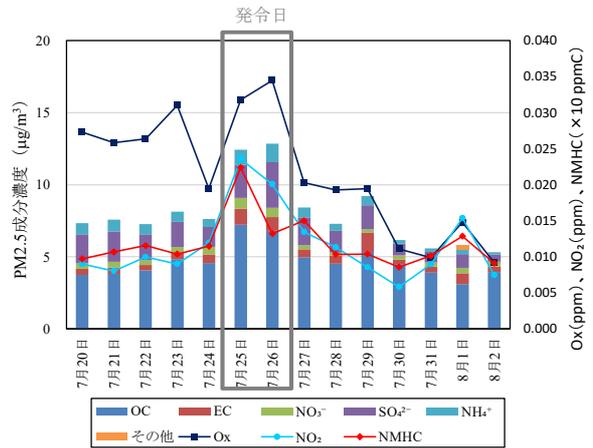


図13 7月20日～8月2日における田島のPM2.5主要成分及びOx、NO<sub>2</sub>、NMHCの日平均値

### 3.7 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14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。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>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。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>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。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は全季節で低下傾向であった。

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PM2.5中のOC割合が上昇していることが読み取れる。

### 4 まとめ

- 2023年度における市内3地点のPM2.5年平均濃度は、田島8.6 μg/m<sup>3</sup>、高津8.6 μg/m<sup>3</sup>、池上10.0 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。
- PM2.5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。
- PM2.5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OC2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。
- PM2.5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。

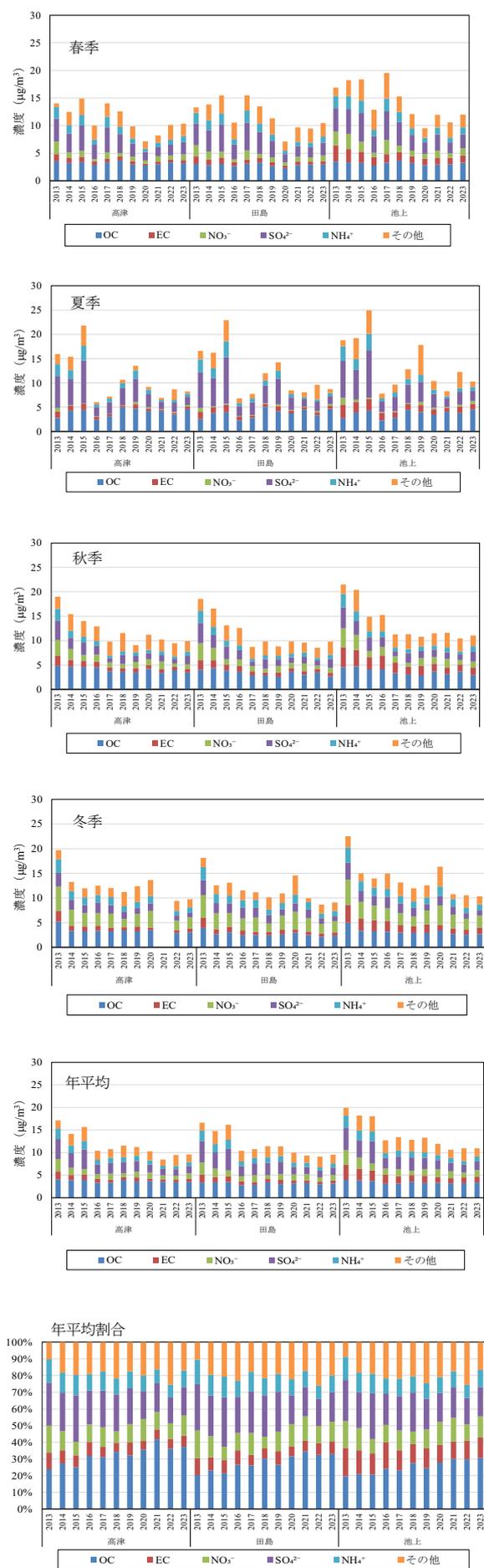


図 14 PM<sub>2.5</sub> 主要成分の季節ごとの経年変化

- (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、石油燃焼の寄与率が高かった。高津では硫酸系二次粒子の寄与率が高かった。
- (6) 川崎市を含む南関東圏で光化学スモッグ注意報が発令された7月26日について、PM<sub>2.5</sub>とOx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。
- (7) 南関東圏における光化学スモッグ注意報発令日(7月25日～26日)と非発令日(7月20日～24日、7月27日～8月2日)のPM<sub>2.5</sub>主要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。
- (8) 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。
- (9) 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) 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>
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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)

- 9) 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> のキャラクターゼーション (第 8 報)、(平成 29 年 3 月)
- 10) 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)
- 11) 日置正、中西貞博、向井人史、村野健太郎：降水中微量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)
- 12) 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/pdf/h27\\_result/h2702\\_hokoku.pdf](https://www.erca.go.jp/yobou/taiki/research/pdf/h27_result/h2702_hokoku.pdf)
- 13) 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)
- 14) アメリカ合衆国環境保護庁  
<http://www.epa.gov/heasd/research/pmf.html>
- 15) 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/>
- 16) 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)
- 17) 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)
- 18) 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>