

## 資料

広島県における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の10年間の推移

竹本 光義, 久保田 光

Annual variation of PM<sub>2.5</sub> in Hiroshima Prefecture  
over the past 10 years

TAKEMOTO Mitsuyoshi and KUBOTA Akira

(Received: November 8, 2023)

広島県では大気汚染防止法第22条に基づき、PM<sub>2.5</sub>質量濃度の監視を2011年度から実施し、成分分析についても2013年度から実施している。PM<sub>2.5</sub>質量濃度の減少傾向やPb/Zn比の解析結果等から、大陸からの越境汚染の影響が減少したことが示唆された。また、成分としては二次生成粒子（主に硫酸イオン）が減少していることが分かった。2020年度以降では、重油燃焼の寄与が減少しており、2020年1月に発効された船舶燃料油中の硫黄分規制強化の影響を受けたと考えられた。一方、同時期にCOVID-19の流行による人流活動・経済活動の抑制による大気質への影響も報告されており、複合的な要因によりPM<sub>2.5</sub>質量濃度が減少したと考えられた。

Key words : 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) , 経年変化, ケミカルマスバランス (CMB) 法, 発生源解析, 船舶燃料

## 結 言

2010年に大気中微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の環境基準が設定され、大気汚染防止法第22条に基づき、全国の自治体でPM<sub>2.5</sub>質量濃度のモニタリングが開始された。また、PM<sub>2.5</sub>削減対策の検討や発生源の解析に資するために、PM<sub>2.5</sub>の成分分析の実施も常時監視に盛り込まれた。

広島県におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度の監視は、2011年度に井口小学校等3地点（広島市設置）で開始し、その後順次、各市町で監視体制が整備され、2022年度では県内25地点で監視している。また、広島県では2013年度から大竹油見公園局（大竹市）において成分分析を実施しており、2022年度までに10年間分の成分分析データを蓄積している。そこで、本報告では広島県におけるPM<sub>2.5</sub>の過去10年間のデータを整理し、考察したので報告する。

## 方 法

1 PM<sub>2.5</sub>質量濃度

PM<sub>2.5</sub>自動測定装置のデータをもとに、広島県の一般環境の年平均値と、日本全国の一般環境の年平均値について比較した。また、大陸からの移流の影響を鑑み、中国及び韓国の年平均値についても比較した。広島県の一般環境の年平均値は、一般環境の各測定局の年平均値を広島県環境白書[1]から参照し、それらの値を平均し算出した。日本全国の一般環境、中国及び韓国の質量濃度は環境省の資料[2]を引用した。

## 2 成分分析

大竹油見公園局において、四季ごとに24時間×14日間のサンプリングを実施し、成分分析マニュアル[3]に準拠し、成分分析を実施した。成分分析データの解析期間は2013年度から2022年度の10年間とした。炭素成分は2015年度から成分分析を開始したため、2015年度から2022年度の8年間のデータについて解析した。また、検出下限値未満のデータは検出下限値の半分の値に置き換えて平均値を算出した。

## (1) イオン成分

イオンクロマトグラフ法により、以下のイオン成分

を測定した。

陰イオン：Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

陽イオン：Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>

## (2) 無機元素成分

酸分解/ICP-MS法により、以下の31元素を分析した。

Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni,  
Cu, Zn, As, Se, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce,  
Sm, Hf, W, Ta, Th, Pb, Cd, Be

## (3) 炭素成分

熱分離光学補正法 (IMPROVE法) により、以下の成分を分析した。IMPROVEプロトコルを表1に示す。

表1 IMPROVEプロトコル

炭素フラクション	測定条件	
	分析温度	分析雰囲気
OC1	120°C	He
OC2	250°C	He
OC3	450°C	He
OC4	550°C	He
EC1	550°C	98%He+2%O <sub>2</sub>
EC2	700°C	98%He+2%O <sub>2</sub>
EC3	800°C	98%He+2%O <sub>2</sub>

有機炭素 (OC) : OC=OC1+OC2+OC3+OC4+OCPyro

元素状炭素 (EC) : EC=EC1+EC2+EC3-OCPyro

OCPyro:He 雰囲気中で熱分解し炭化した有機炭素が、(He + O<sub>2</sub>) 雰囲気中に試料フィルタから分離した量を補正する。レーザ光強度が初期値に戻るレーザ分割前に検出されたEC1フラクションの炭素量を補正に用いる。

## 3 発生源解析

大竹油見公園局 (大竹市) の成分分析データをもとに、ケミカルマスバランス (CMB) 法による発生源解析を実施した。

CMB法とは、環境データを各種発生源の組み合わせによるものと仮定し、発生源の寄与率を推定する方法である。計算には統計数理研究所が開発したCMBK v2.1[4]を使用し、発生源プロファイルは山神ら[5]の報告を引用した。

成分分析データの採否判定はマスクロージャーモデルによって行った。マスクロージャーモデルは、粒子状物質の質量濃度と、いくつかの主要成分との関係を統計的に求めておき、以後の測定において成分測定データから質量濃度を推定し、測定質量濃度の妥当性が評価できるというものである。本研究では、環境省から提示されている日本に適したマスクロージャーモデルの質量濃度推定式 (2018年改訂) [6]を用いた。質量濃度推定式を以下に示す。

$$M = 1.586[\text{SO}_4^{2-}] + 1.372[\text{NO}_3^-] + 1.605[\text{nss-Cl}^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.634[\text{OC}] + [\text{EC}] + [\text{SOIL}]$$

$$[\text{nss-Cl}^-] = [\text{Cl}^-] - 18.98[\text{Na}^+]/10.56$$

[nss-Cl<sup>-</sup>] : 非海塩由来 (non-sea salt) 塩化物イオン  
[nss-Cl<sup>-</sup>]が負の値となった場合はゼロとして計算

$$[\text{SOIL}] = 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$$

[SOIL] : 土壌粒子成分

マスクロージャーモデルから算出した質量濃度Mと、自動測定装置の1時間値から算出した24時間平均質量濃度M<sub>avg</sub>の比M/M<sub>avg</sub>が0.5以下、または2.0以上となる測定データについては除外した。成分分析データは四季平均値を算出し、各測定項目を割合データに変換した。

各種発生源の計算には、EC, Na, K, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Zn, As, Se, Sb, Laの13成分を用いた。OC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は発生源プロファイルに含まれるが、二次生成由来のものが多く含まれると推定されるため、計算の対象としなかった[5]。有機粒子の値は、一次生成粒子に含まれるOC濃度を、観測したOC濃度から差し引いたのち、有機粒子の換算係数1.634を掛けて算出した。

## 結果及び考察

### 1 PM<sub>2.5</sub>質量濃度の経年変化

PM<sub>2.5</sub>質量濃度の年平均値の推移を図1に示す。広島県の一般環境におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度の年平均値及び日本全国の一般環境における年平均値 (図1 (a)) は、いずれも減少していた。また、中国及び韓国の年平均値 (図1 (b)) も減少していた。大陸側の大気汚染が改善した結果、日本に到達する大気汚染物質が減少し

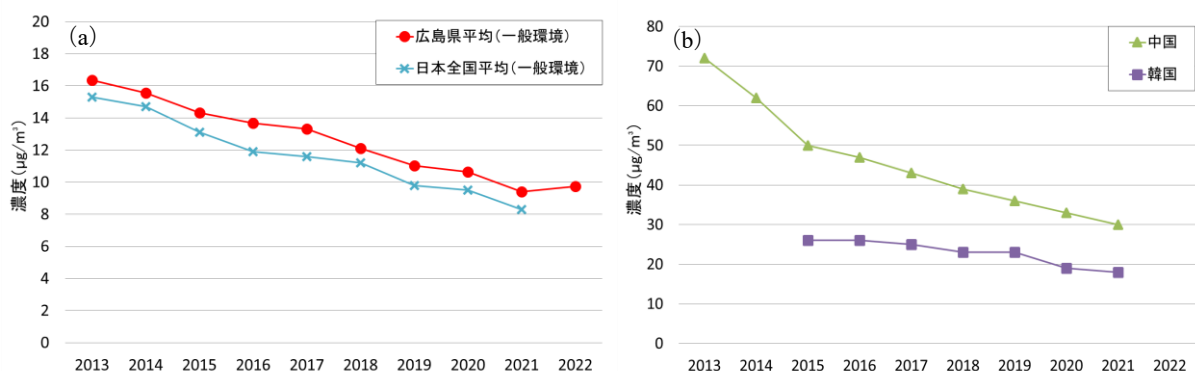


図1 PM<sub>2.5</sub>質量濃度の推移 (年平均値) (a) 国内 (b) 中国及び韓国

たことが、広島県や日本全国のPM<sub>2.5</sub>質量濃度が減少した一因であると考えられる[7].

一方、広島県の一般環境におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度の年平均値は、日本全国の一般環境における年平均値と比べ、高い値であった。この要因としては、瀬戸内海周辺地域では大陸からの越境汚染の影響を受けやすいことや、局地風や周辺工業地帯、船舶排出ガス等の地域汚染の影響が大きいことが指摘されている[8,9].

## 2 PM<sub>2.5</sub>成分の経年変化

大竹油見公園局のPM<sub>2.5</sub>成分分析結果のうち、特徴的な項目について示す。

### (1) イオン成分

大竹油見公園局のPM<sub>2.5</sub>イオン成分のうち、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の四季平均値の推移を図2に示す。

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は大幅に減少しており、成分分析を開始した2013年度と2022年度を比べると半分以下の値であった。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は2015年度に最も高い値を示したが、その後は横ばいまたは、わずかに減少傾向であった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は2013年度から2015年度までは減少傾向であったが、

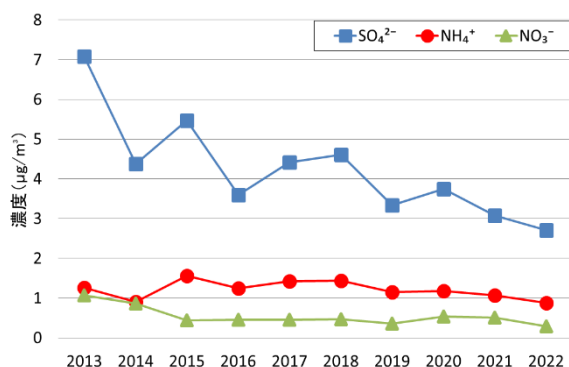


図2 イオン成分の推移 (四季平均値)

その後はほぼ横ばいで推移していた。

### (2) 無機元素成分

大竹油見公園局の無機元素成分のうち、土壌の指標とされるAl及びCa、越境汚染の指標とされるPb及びZn、石油燃焼の指標とされるNi及びVについて、四季平均値の推移を図3～図5に示す。

土壌の指標であるAl、Caは2014年度以降、減少傾向であるが、2016年度から2018年度にかけて四季平均値が高かった。気象庁によると、2016年5月7日及び2017年5月6日～8日に広島で黄砂が観測されており[10]、黄砂の影響により濃度が高くなったと考えられる。また、これらの年度にみられた黄砂による影響は、他県でも同様に報告されている[11,12].

Pb及びZnはともに減少傾向であった。Pbは有鉛ガソリンの規制が厳しい日本に比べ、中国の排出量が多いといわれており、越境汚染の指標とされている[13,14]. 一方、Znは鉄鋼工業、都市廃棄物焼却炉など多様な発生源から排出されており、一般的な大気汚染の指標とされている[15]. そのため、大陸からの越境汚染が影響した場合、Pb/Zn比は相対的に高い値を示すといわれている[13-16]. Pb/Zn比の推移を図6に示す。Pb/Zn比は近年減少傾向であり、越境汚染の影響が減少したものと示唆された。また、2017年度ではZn濃度が高かったが、Pb濃度は上昇しなかった。この期間は地域汚染の影響が大きかったと考えられる。

石油燃焼の指標とされるNi及びVは、ともに近年減少傾向であった。V濃度の季節別平均値の推移を図7に示す。V濃度は、季節変動性を示し、春季及び夏季の海風が卓越する暖候期に上昇することから、船舶排出ガスや湾岸部の重油燃焼由来であると考えられている。また、2020年度を境にV濃度が顕著に減少し

ており、これは2020年1月に発効した船舶燃料油中の硫黄規制強化（MARPOL条約：船舶による汚染の防止のための国際条約）の影響であると考えられる。中坪ら[17]の検討によれば、船舶燃料を低硫黄燃料油に変更することで、船舶から排出される粉じん中のV濃度が顕著に減少することが示されている。また、浅川[18]の報告によれば、V濃度は2020年度以降、全国各地において顕著に減少しており、本県においても同様の影響があったと推察された。V/Ni比の推移を

図8に示す。Bressiら[19]及びPondlfiら[20]の報告によれば、船舶が影響した場合、PM<sub>2.5</sub>中のV/Ni比が2.1-3.1程度となることが報告されている。県西部沿岸地域である大竹においては、2015年度から2019年度にかけてV/Ni比が2.1を超えており、船舶排ガスの影響があったと考えられる。一方、2020年度以降は、V/Ni比が2.1を下回っており、規制強化による船舶排出ガスの質変化を観測したものと考えられ、今後のV/Ni比の議論の際には、船舶排出ガスの質の変化について

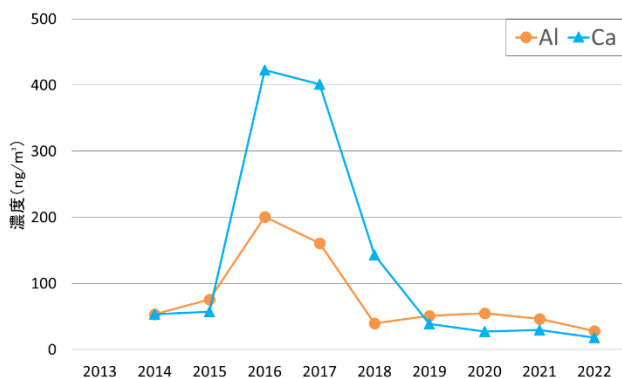


図3 土壌の指標元素の推移 (四季平均値)

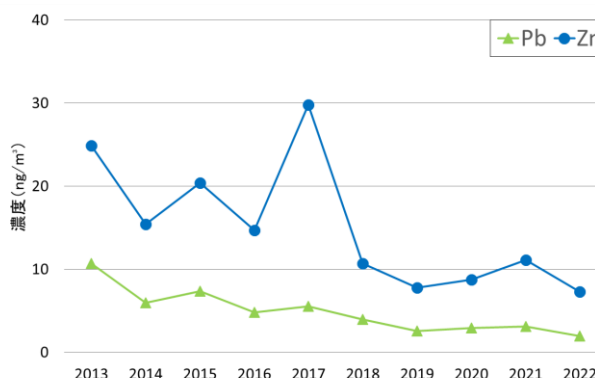


図4 越境汚染の指標元素の推移 (四季平均値)

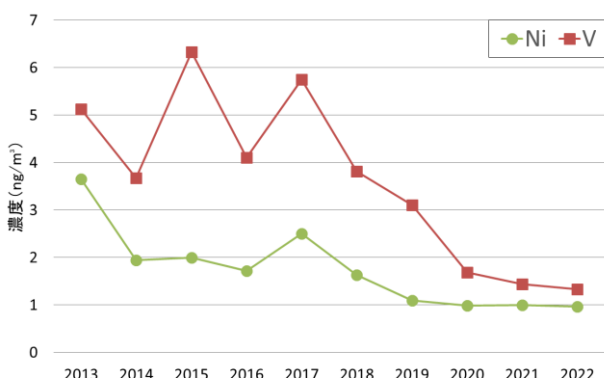


図5 石油燃焼の指標元素の推移 (四季平均値)

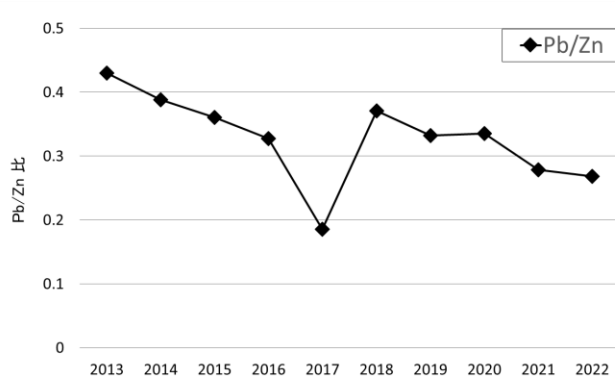


図6 Pb/Zn比の推移 (四季平均値)

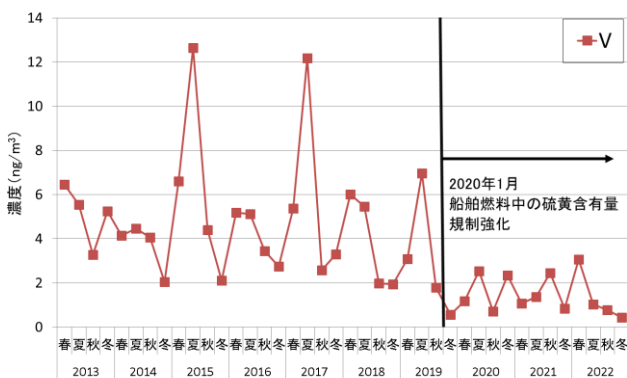


図7 V濃度の推移 (季節別平均値)

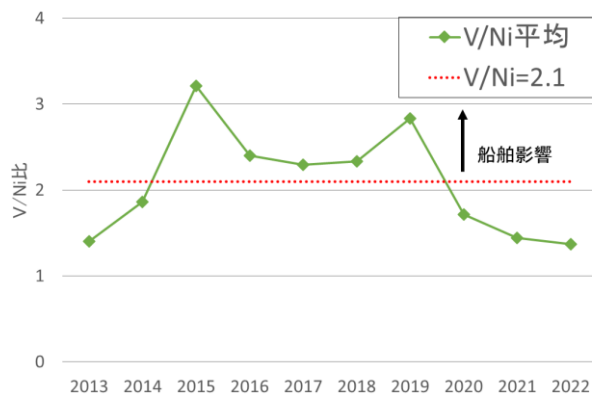


図8 V/Ni比の推移 (四季平均値)

でも留意すべきである。

### (3) 炭素成分

有機炭素(OC), 元素状炭素(EC)及び全炭素(TC)の四季平均値の推移を図9に示す。ECの主な発生源は自動車, ボイラー等の化石燃料を使用した内燃機関によるものである。ECは, 2015年度から2016年度にかけて減少し, その後はほぼ横ばいで推移していた。

OCの由来は様々で, 発生源から直接排出される一次生成粒子だけでなく, 揮発性有機化合物(VOC)が粒子化したものや, 粒子に吸着した有機化合物などが観測される[21]。OCは2017年度に最も高い値を示したが, その後はわずかに減少傾向であった。TCはECとOCの総和であり, 観測を開始した2015年度が最も高く, その後は減少傾向であった。

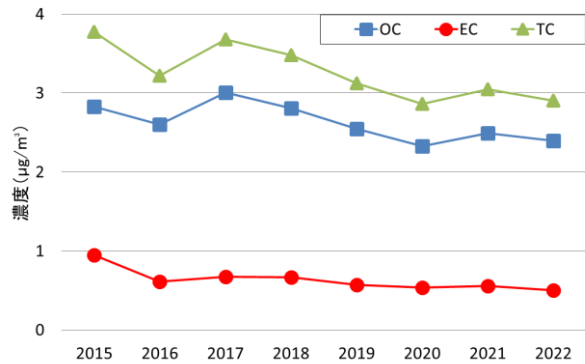


図9 炭素成分の推移 (四季平均値)

された影響として, 五島列島等の遠隔地において, PM<sub>2.5</sub>質量濃度, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の減少[22]が報告されるなど, 複数の要因により日本国内のPM<sub>2.5</sub>質量濃度が減少したものと考えられる。今後, COVID-19の影響が小さくなった際に, 改めて検証する必要がある。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 有機粒子, 自動車(排出ガス・ブレーキ粉じん), 自然発生源由来(土壌・海塩), バイオマス燃焼については, ほぼ横ばいであった。

## 結 語

広島県では2011年度より, PM<sub>2.5</sub>質量濃度の常時監視を行ってきた。また, 大竹油見公園局(大竹市)において, 10年間にわたり成分分析を実施し, これらのデータを解析することで以下のことが分かった。

1) PM<sub>2.5</sub>質量濃度は減少傾向であり, 二次生成粒子(主にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が減少した。また, Pb/Zn比の解析等から, 大陸からの越境汚染の影響減少が示唆された。

### 3 発生源寄与濃度の経年変化

大竹油見公園局のPM<sub>2.5</sub>成分分析結果をもとに, CMB法により発生源寄与濃度を推定した結果を図10に示す。発生源寄与濃度のうち減少量が大きい項目は, 二次生成粒子(主にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)であった。この減少要因としては, 先に述べた越境汚染の影響が小さくなったためと考えられる。また, 2020年度以降では, 2019年度以前に比べて重油燃焼の寄与濃度が低下していた。これは, 前述の船舶燃料油中の硫黄分規制強化の影響であると考えられるが, 2020年度は中国で新型コロナウイルスCOVID-19が流行したため, ロックダウンが実施され, 人流活動・経済活動が抑制

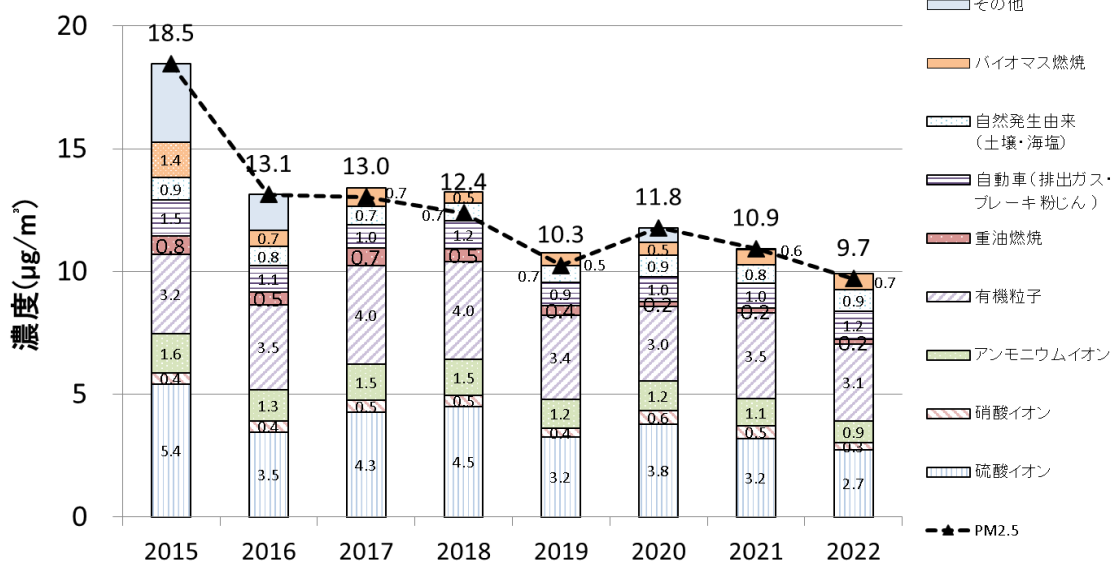


図10 発生源寄与濃度の推移

- 2) 2016年度及び2017年度ではAl, Ca濃度が高く, 黄砂の影響が示唆された。
- 3) 2020年度以降では, V濃度及び重油燃焼の寄与濃度が減少しており, 船舶燃料油中の硫黄分規制強化の影響が示唆された。
- 4) 2020年度はCOVID-19の流行による人流活動・経済活動の抑制により, 大気質に影響が生じたとの報告があることから, 複合的な要因により, PM<sub>2.5</sub>質量濃度が減少したと考えられた。

## 文 献

- [1] 広島県環境白書. <https://www.pref.hiroshima.lg.jp/site/eco/>, 参照 2023-08-31.
- [2] 令和3年度 大気汚染物質(有害大気汚染物質を除く)に係る常時監視結果. <https://www.env.go.jp/content/000139516.pdf>, 参照 2023-08-31.
- [3] 大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル. <https://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>, 参照 2023-08-31.
- [4] 統計数理研究所. 学術研究リポジトリ. [https://ismrepo.ism.ac.jp/?action=pages\\_view\\_main&active\\_action=repository\\_view\\_main\\_item\\_detail&item\\_id=32744&item\\_no=1&page\\_id=13&block\\_id=21](https://ismrepo.ism.ac.jp/?action=pages_view_main&active_action=repository_view_main_item_detail&item_id=32744&item_no=1&page_id=13&block_id=21) 参照 2023-08-31.
- [5] 山神真紀子, 久恒邦裕, 他. 微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の発生源寄与率の推定. 名古屋市環境科学調査センター年報. 2012, 1, 20-25.
- [6] 環境省. 微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分分析マニュアルに関するQ&A, 25, <https://www.env.go.jp/content/000119231.pdf>, 参照 2023-08-31.
- [7] 鶴野伊津志, 王哲, 他. PM<sub>2.5</sub>越境問題は終焉に向かっているのか?. 大気環境学会誌. 2017, 52(6), 177-184.
- [8] 大原利眞. PM<sub>2.5</sub>問題の3年間を振り返る. 大気環境学会誌. 2016. 51(3), A47-A50.
- [9] 中坪良平, 堀江洋祐, 他. 瀬戸内海沿岸において1時間ごとに観測したPM<sub>2.5</sub>化学成分の解析. エアロゾル研究. 2018, 33(3), 175-182.
- [10] 気象庁. 黄砂のデータ集. [https://www.data.jma.go.jp/env/kosahp/kosa\\_data\\_index.html](https://www.data.jma.go.jp/env/kosahp/kosa_data_index.html), 参照 2023-08-31.
- [11] 熊谷貴美代, 梅田真希, 他. 群馬県における大気中PM<sub>2.5</sub>成分調査結果(2016年度). 群馬県衛生環境研究所年報. 2017, 49, 55-56.
- [12] 松本弘子, 辻井温子, 他. PM<sub>2.5</sub>高濃度事例及び黄砂飛来事例の解析. 福岡市保環研報. 2022, 47, 84-92.
- [13] 豊永悟史, 村岡俊彦, 他. 多地点同時テープろ紙成分分析によるPM<sub>2.5</sub>高濃度事例解析. 熊本県保健環境科学研究所報. 2013, 43, 41-49.
- [14] 日置正, 中西貞博, 他. エアロゾル研究. 2006, 21(2), 160-175.
- [15] 日置正, 紀本岳志. 大気環境学会誌. 2009, 44(2), 91-101.
- [16] 辻昭博, 日置正. 大気環境学会誌. 2013, 48(2), 82-91.
- [17] 中坪良平, 高石豊, 他. C重油及びA重油使用時の船舶から排出されるPMの実船観測. 第61回大気環境学会年会 要旨集. 2020, B6-03, 104-105.
- [18] 浅川大地. 大阪市における大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)濃度及び組成の10年間の変遷. 大阪市立環境科学研究センター報告. 2022, 5, 29-34.
- [19] Bressi M, et al. Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris(France). Atmos. Chem. Phys. 2014, 14, 8813-8839.
- [20] Pondlfi M, et al. Source apportionment of PM(10) and PM(2.5) at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. Environ. Sci. Pollut. Res. 2010, 18, 260-269.
- [21] 環境省. 粒子状物質中の炭素成分について. <https://www.nies.go.jp/kanko/news/21/21-5/21-5-04.html>, 参照 2023-09-07.
- [22] 板橋秀一, 王哲, 他. COVID-19に対する中国のロックダウン期間におけるPM<sub>2.5</sub>越境輸送の変容. 大気環境学会誌. 2020, 55(6), 239-247.