

福岡市における PM_{2.5} 各成分の経年変化 及び発生源寄与割合の推移

佐野七穂・副田大介・辻井温子・松本弘子

福岡市保健環境研究所環境科学課

Trends in Chemical Composition and Source Apportionment of PM_{2.5} in Fukuoka City

Nanaho SANO, Daisuke SOEDA, Atsuko TSUJII and Hiroko MATSUMOTO

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

Summary

We started analyzing the components of PM_{2.5} in the autumn of 2011 in Fukuoka City. We summarized the annual variation in the chemical composition of PM_{2.5} to evaluate trends in source apportionment using the PMF and CMB methods. The average annual concentration of mass gradually decreased in Shiyakusho and Motooka. SO₄²⁻, NH₄⁺, and EC showed a downward trend while NO₃⁻, OC, and inorganic element components did not. Pb/Zn showed a downward trend. It was estimated that the contribution rate from the continent decreased in Shiyakusho and Motooka. The results calculated using the PMF method revealed that the contribution ratio of coal and sulfate decreased and the contribution ratio of nitrates increased. The results from the CMB method revealed that the contribution ratio of sulfate tended to decrease, and the contribution ratio of nitrate and organic particles tended to increase. The source apportionment calculated using the PMF and CMB methods indicated a trend of decreasing sulfate and increasing nitrate.

Key Words : 微小粒子状物質 PM_{2.5}, 成分組成 Chemical Composition, 経年変化 Annual Variation, 発生源寄与割合 Source Apportionment

1 はじめに

微小粒子状物質（以下、「PM_{2.5}」とする。）は肺の奥深くまで入りやすく、喘息などの呼吸器系疾患の健康影響が懸念されている物質であることから、平成 21 年 9 月に環境基準が設定された¹⁾。また、「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の常時監視に関する事務の処理基準」²⁾及び「環境大気常時監視マニュアル」³⁾が平成 22 年 3 月に改正されたことにより、効果的な対策を検討するため、質量濃度測定に加え、PM_{2.5}の発生源寄与割合の推計に資する成分分析の実施などが追記された。福岡市では、これを踏まえて、平成 23 年秋季より PM_{2.5}の成分測定を市役所測定局（以下、「市役所局」とする。）で開始した。平成 25 年度からは元岡測定局（以下、「元岡局」とする。）、平成 26 年度からは西新測定局（以下、「西新局」とする。）をそれぞれ追加し、西新局は平成 30 年度まで成分測定を実施した。

本市の PM_{2.5}の質量濃度は、全国同様に減少傾向であり、令和 3 年度には全局で環境基準を達成した^{4, 5)}。本市は九州北部に位置しており、地理的に大陸からの影響を受けやすい⁶⁾が、都市型の地域汚染や火山の影響も考えられる⁷⁾ことから、PM_{2.5}の発生源寄与を把握することは重要である。そこで、これまでの PM_{2.5}質量濃度及び各成分の経年変化についてとりまとめるとともに、Positive Matrix Factorization (PMF) 法及び Chemical Mass Balance (CMB) 法を用い、本市における発生源寄与割合の推移を評価したので結果を報告する。

2 方法

2.1 測定地点及び測定期間

測定地点である大気常時監視測定局の市役所局（北緯 33 度 35 分，東経 130 度 24 分），元岡局（北緯 33

度 35 分, 東経 130 度 15 分) 及び西新局 (北緯 33 度 35 分, 東経 130 度 21 分) を Fig. 1 に示す. 市役所局は, 本市の中心地である天神に位置する一般環境大気測定局である. 用途区分は商業地域であり, 周辺には多くの商業施設が立ち並ぶとともに, 交通の要所となっている. 元岡局は, 市役所局から西に約 14 km の場所に位置する一般環境大気測定局である. 用途区分は市街化調整区域であり, 周辺には住宅と田畑がある. 西新局は, 市役所局と元岡局の間に位置する自動車排出ガス測定局である. 用途区分は商業地域で, 周辺には商業施設が多く, 市道千代今宿線交差点に近い.

測定は, 平成 24 年度～令和 2 年度にかけて, 春季 (5 月), 夏季 (7～8 月), 秋季 (10～11 月) 及び冬季 (1～2 月) の各季節 2 週間, 全測定局同時に試料採取を実施した.

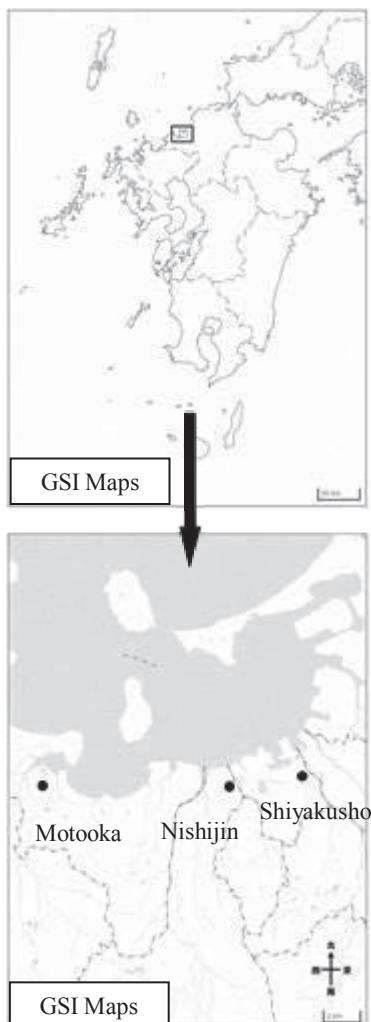


Fig. 1 Map of sampling site

2.2 試料採取及び測定方法

試料採取及び測定方法は, 「大気中微小粒子状物質

(PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」⁸⁾ に従った.

PM_{2.5}採取は, すべての地点でローボリウムエアースンプラーを用いて行った. フィルターはサポートリング付き PTFE 及び石英フィルターを使用した. 流速はすべて 16.7 L/min で採取した.

2.2.1 質量濃度

質量濃度測定には PTFE フィルターを用いた. PM_{2.5}質量濃度は, 捕集前後に PTFE フィルターを温度 21.5±1.5 °C, 相対湿度 35±5 %の室内で 24 時間以上静置したものを秤量し, 捕集前後の差によって求めた.

2.2.2 イオン成分

イオン成分分析には石英フィルターを用いた. 石英フィルターの 1/4 片を超純水 10 mL で 20 分間超音波抽出し, 孔径 0.45 μm の PTFE ディスクフィルターでろ過後, イオンクロマトグラフ (Dionex 製:平成 28 年度まで ICS-1600, 2100, 平成 29 年度以降 ICS-1100, 2100) で測定した. 測定項目は, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺の 8 項目とした.

2.2.3 炭素成分

炭素成分分析には, 石英フィルターの 1 cm² を使用し, 炭素分析装置 (Sunset Laboratory 製:ラボモデル) で IMPROVE プロトコルに従い測定した. 測定項目は OC1, OC2, OC3, OC4, EC1, EC2, EC3, OCPyro の 8 項目とした. 有機炭素 (OC) は OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OCPyro, 元素状炭素 (EC) は EC = EC1 + EC2 + EC3 - OCPyro で算出した.

2.2.4 無機元素成分

無機元素成分分析には PTFE フィルターを用いた. 圧力容器分解装置 (令和元年度まで Perkin Elmer 製: Multiwave, 令和 2 年度は Anton paar 製: Multiwave PRO) により酸分解し, ICP-MS (平成 28 年度夏季まで Agilent 製: 7700x, 平成 28 年度秋季以降 Thermo Fisher Scientific 製: iCAP RQ) により, 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 の 29 元素を分析した. また, エネルギー分散型蛍光 X 線装置 (平成 27 年度まで島津製作所製: EDX-900HS, 平成 28 年度以降 Bruker 製: S2 RANGER) により, Si を分析した.

2.3 解析期間

PM_{2.5}質量濃度及び各成分の経年変化は, 市役所局, 元岡局の平成 25 年度から令和 2 年度までの測定結果^{9～16)} を対象とした. また, PMF 法及び CMB 法による発生源寄与割合の推定には, 平成 24 年度から令和 2 年度までの市役所局, 平成 25 年度から令和 2 年度までの元岡局に加え, 西新局の平成 26 年度から 30 年度までの測定結果^{9～16)} を用いた.

3 結果及び考察

3.1 PM_{2.5}各成分の経年変化

3.1.1 PM_{2.5}質量濃度及び各成分の経年変化

市役所局及び元岡局（以下、「両局」とする。）のPM_{2.5}の質量濃度及び各成分（イオン成分、炭素成分、無機元素成分）について、平成25年度から令和2年度の4季節全て（以下、「年間」とする。）の平均濃度及び各季節の平均濃度における経年変化を Fig. 2~8 に、経年変化の一回帰式の傾きを Table 1 に示す。傾きは年度あたりの $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 単位での変化量を表す。

1) 質量濃度

両局の質量濃度の年間及び各季節の平均濃度を Fig. 2 に示す。質量濃度の年間平均濃度は、年度によって増加や減少がみられるものの、両局とも全体的に減少しており、減少量は、市役所局で $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ 、元岡局で $1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であった。

季節別では、春季の減少量が市役所局で $2.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ 、元岡局で $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ と、両局ともに春季が最も減少していた。夏季、秋季、冬季においても減少傾向であるが、夏季の減少量は両局とも $0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ で、他の季節と比較して減少傾向は顕著ではなかった。春季はアジア大陸起源の汚染物質が長距離輸送によって九州北部に到達することが報告されている⁶⁾が、近年は、中国において、排出対策規制によりPM_{2.5}質量濃度が減少しており¹⁷⁾、本市における春季の質量濃度の顕著な減少に影響していると考えられた。夏季は光化学反応が最も盛んで、光化学オキシダントやPM_{2.5}の生成が促進される。また、太平洋高気圧に支配され、季節風は海洋の清浄な空気を我が国へと運んでいる¹⁸⁾ため、夏季は、国内発生源に起因した地域規模の輸送の影響を受けていた可能性が示唆された。

2) 硫酸イオン (SO₄²⁻)

SO₄²⁻の年間及び各季節の平均濃度を Fig. 3 に示す。SO₄²⁻の年間平均濃度は、両局ともに、減少傾向であった。

季節別では、春季における減少量が、両局とも $1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ で、減少が最も顕著であった。夏季、秋季、冬季においても減少傾向がみられたが、夏季の減少量は市役所局で $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ 、元岡局で $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ と、他の季節に比べて減少傾向は緩やかであった。これらの傾向は、質量濃度と同様の理由によるものと考えられた。また、令和2年度夏季は、前年度に比べてSO₄²⁻濃度が高くなっている。SO₄²⁻の国内における主な発生源としては、工場や船舶、発電所等における化石燃料の燃焼に伴う人為由来のもの他、火山や海水などの自然由来のもの等がある¹⁹⁾。気象データの解析から、

太平洋沖に高気圧が停滞しており、約1000 km離れた西之島の噴煙が4~5日かけて福岡に到達したことが明らかになっており²⁰⁾、西之島噴火の影響を受けていた可能性が示唆された。

3) 硝酸イオン (NO₃⁻)

NO₃⁻の年間及び各季節の平均濃度を Fig. 4 に示す。NO₃⁻の年間平均濃度の減少量は、両局ともに、 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であり、はっきりとした傾向はみられなかった。

季節別のNO₃⁻濃度は、夏季が $0.1\sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、冬季が $1.7\sim 3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、夏季が低く、冬季が高かった。夏季は気温が高く、NO₃⁻（粒子）がHNO₃（気体）へ気化しやすいためと考えられた。

4) アンモニウムイオン (NH₄⁺)

NH₄⁺の年間及び各季節の平均濃度を Fig. 5 に示す。NH₄⁺の年間平均濃度は減少傾向で、減少量は、両局ともに $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であった。

季節別では、春季、秋季、冬季の減少量が $0.2\sim 0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であったが、夏季の減少量は $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ と、他の季節に比べて緩やかだった。NH₄⁺の年間及び各季節の平均濃度はSO₄²⁻と同様の傾向を示しており、NH₄⁺は主にSO₄²⁻の対イオンとして存在していることが示唆された。

5) 有機炭素 (OC)

OCの年間及び各季節の平均濃度を Fig. 6 に示す。OCの年間平均濃度について、市役所局では減少傾向はみられなかった。元岡局は、 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ で減少傾向はあったものの、はっきりとした傾向ではなかった。

季節別では、秋季および冬季の減少量は両局とも $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ で、緩やかに減少していた。夏季は平成29年度まで増加傾向であったが、平成30年度以降は年々減少していた。春季は横ばいであった。OCの発生源は自動車排気やバイオマス燃焼等で、一次生成粒子及び二次生成粒子を含む。OCは元岡局より市役所局で高い傾向がみられ、都市地域に由来する自動車排気の影響が一因となった可能性が考えられた。

6) 元素状炭素 (EC)

ECの年間及び各季節の平均濃度を Fig. 7 に示す。ECの年間平均濃度は、両局ともに減少傾向で、減少量は $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であった。

季節別においても、両局ともに減少傾向で、減少量は $0.1\sim 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{年}$ であった。ECは、炭化水素が高温で不完全燃焼する際などに生成し、その発生源は自動車排気やバイオマス燃焼等による一次生成粒子であるため、交通量の多い市役所局の方が、郊外にある元岡局より高かった可能性が考えられた。

7) 無機元素成分

2.2.4 で示した 30 元素の無機元素成分測定結果を合計した濃度について、年間及び各季節の平均濃度を Fig. 8 に示す。年間平均濃度は、両局ともに減少傾向がみられなかった。

季節別では、市役所局は、冬季で $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /年の増加傾向がみられたが、春季、夏季、秋季は横ばいであった。元岡局は、春季で $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ /年の減少傾向であったが、夏季、秋季、冬季は横ばいであった。

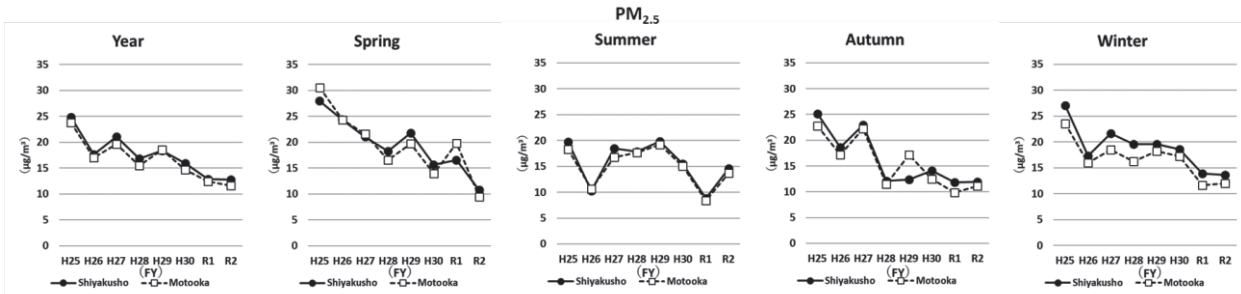


Fig. 2 Trends in the annual mean concentration of $\text{PM}_{2.5}$

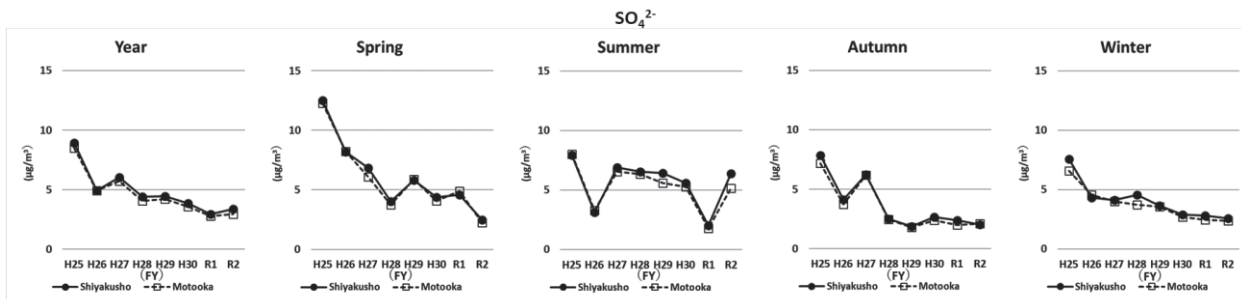


Fig. 3 Trends in the annual mean concentration of SO_4^{2-}

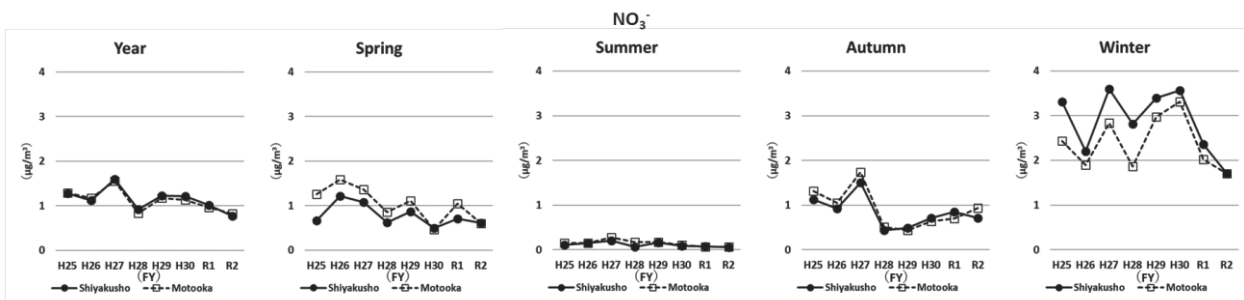


Fig. 4 Trends in the annual mean concentration of NO_3^-

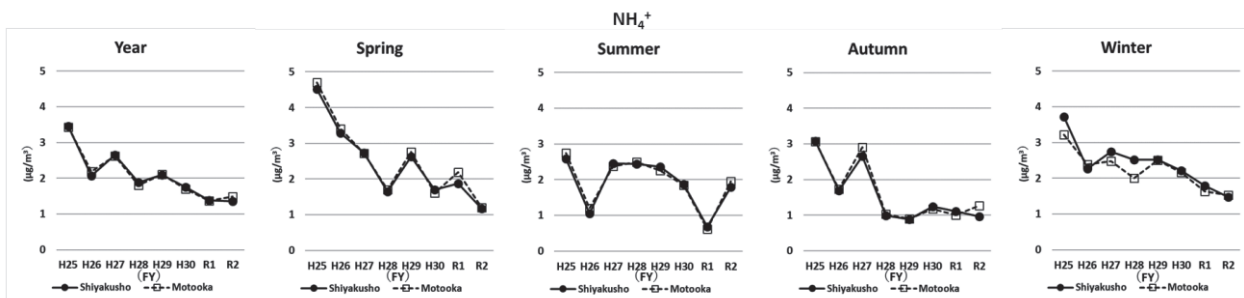


Fig. 5 Trends in the annual mean concentration of NH_4^+

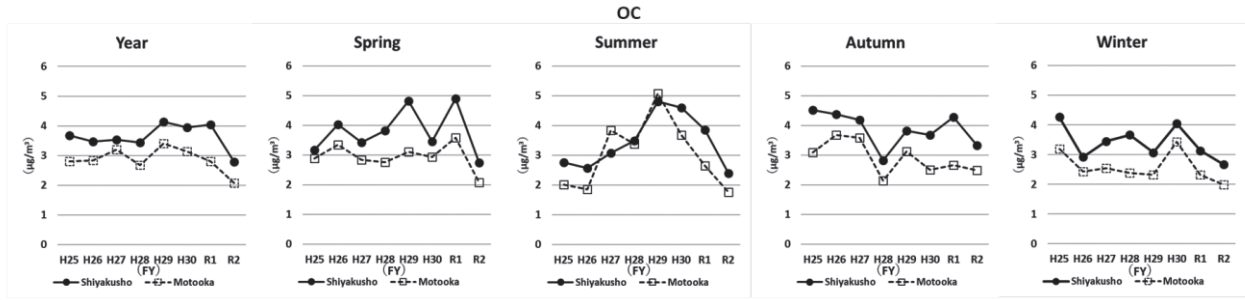


Fig. 6 Trends in the annual mean concentration of OC

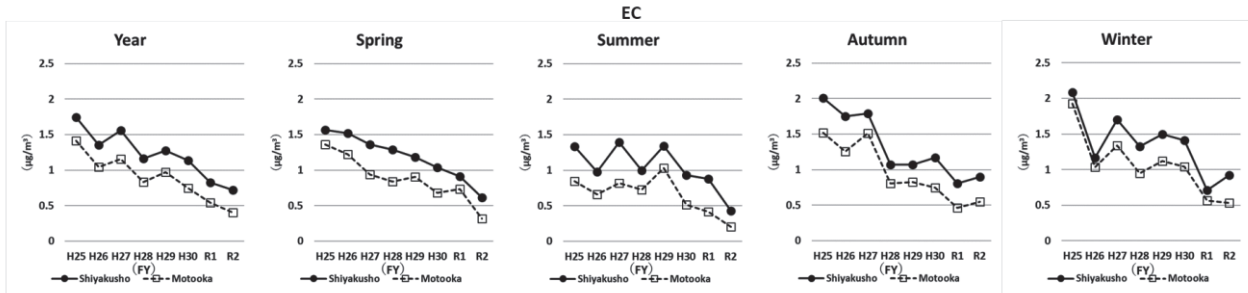


Fig. 7 Trends in the annual mean concentration of EC

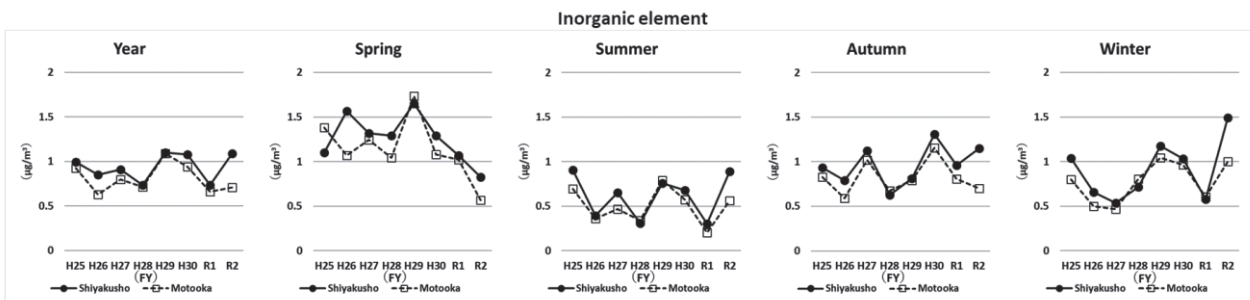


Fig. 8 Trends in the annual mean concentration of inorganic element

Table 1 Slope of linear regression equation($\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{year}$)

		Year	Spring	Summer	Autumn	Winter
Mass Concentration	Shiyakusho	-1.5	-2.1	-0.6	-1.8	-1.4
	Motooka	-1.4	-2.3	-0.6	-1.7	-1.2
SO_4^{2-}	Shiyakusho	-0.7	-1.1	-0.2	-0.7	-0.6
	Motooka	-0.7	-1.1	-0.4	-0.7	-0.5
NO_3^-	Shiyakusho	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	-0.1
	Motooka	-0.1	-0.1	0.0	-0.1	0.0
NH_4^+	Shiyakusho	-0.2	-0.4	-0.1	-0.3	-0.2
	Motooka	-0.2	-0.4	-0.1	-0.3	-0.2
OC	Shiyakusho	0.0	0.0	0.1	-0.1	-0.1
	Motooka	-0.1	0.0	0.0	-0.1	-0.1
EC	Shiyakusho	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.1
	Motooka	-0.1	-0.1	-0.1	-0.2	-0.2
inorganic elements	Shiyakusho	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
	Motooka	0.0	-0.1	0.0	0.0	0.0

3.1.2 PM_{2.5} 成分組成比の経年変化

両局におけるPM_{2.5}の各成分(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, その他のイオン成分, 無機元素成分, OC, EC, その他)の平成25年度から令和2年度の測定結果について, 年間の平均濃度を積み上げたものをFig. 9, 10に示す. 各成分の積み上げが質量濃度を表している. 質量濃度の年間平均濃度は, 両局ともに全体的に緩やかに減少していた.

両局のPM_{2.5}成分組成比の経年変化をFig. 11, 12に示す. PM_{2.5}の平均化学組成は, 都市大気及び郊外大気ともにSO₄²⁻とOCの割合が高い¹⁾⁹⁾. 本市においても, 全ての年度において, SO₄²⁻とOCを合わせた比率が全体の40%を超えていた. SO₄²⁻は, 両局とも減少傾向であった. OC, NO₃については, 両局ともに増加傾向であった.

3.1.3 無機元素濃度比の経年変化

両局の平成25年度から令和2年度の無機元素成分測定結果のうち, V, Mn, Ni, Zn, Pbについて, これらの元素を組み合わせ, 元素濃度比の経年変化をみた.

解析対象としたV, Mn, Ni, Zn, Pbの5元素の主たる発生源はVおよびNiは石油燃焼, Mnは鉄鋼工業, Zn及びPbは廃棄物焼却や鉄鋼業とされている²⁾¹⁾.

1) Pb/Zn比

両局のPb/Zn比の経年変化をFig. 13に示す. 日本海側の大気中のPbは中国大陸における石炭燃焼等の人為起源からもたらされることが示唆されており²⁾²⁾, Pb/Zn比は長距離輸送の指標として取り扱われている²⁾³⁾. Pb/Zn比の経年変化は両局ともに減少傾向であった. Pb/Zn比は国内起源の場合0.2~0.3程度, 大陸起源の場合0.5~0.6程度と推定されており²⁾³⁾, 大陸由来の寄与割合が減少したことが推定された. 季節別でも, 同様に減少傾向であった. また, 両局ともに平成25年度~28年度までは, 冬季のPb/Zn比が高い傾向がみられた. 冬季は西高東低の気圧配置となり, 北西の季節風が卓越し, それに伴う大陸からの輸送¹⁾⁸⁾による可能性が考えられた.

2) V/Mn比

エアロゾル中のVおよびMnについては, 既述したようにVは石油燃焼, Mnは鉄鋼工業が主たる起源である²⁾¹⁾が, その他いずれの元素も土壌にある程度含まれており, 地殻中のV/Mn比は0.16²⁾⁴⁾である. また, 我が国の大気エアロゾル中のV/Mn比は, 微小粒子で0.21~0.28, 粗大粒子で0.1程度, 全粒径で0.2程度であるとされている²⁾³⁾.

両局のV/Mn比の経年変化をFig. 14に示す. V/Mn比の経年変化は, 両局ともに, 平成28年度までは増加

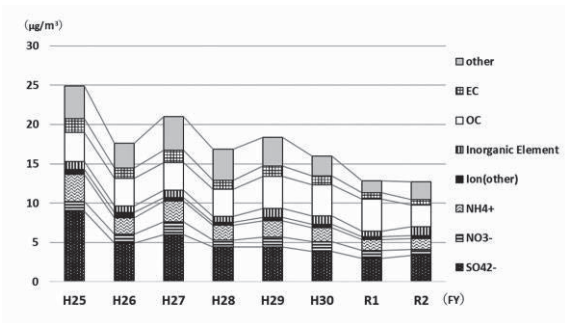


Fig. 9 Trends in the annual mean concentration of PM_{2.5} (Shiyakusho)

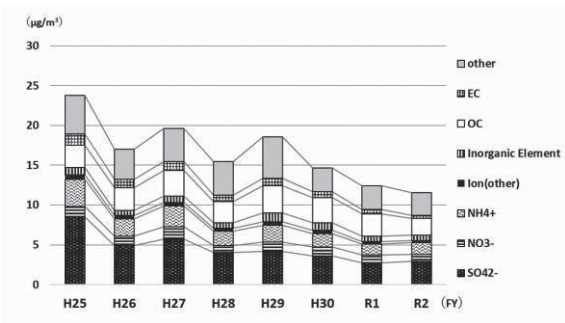


Fig. 10 Trends in the annual mean concentration of PM_{2.5} (Motooka)

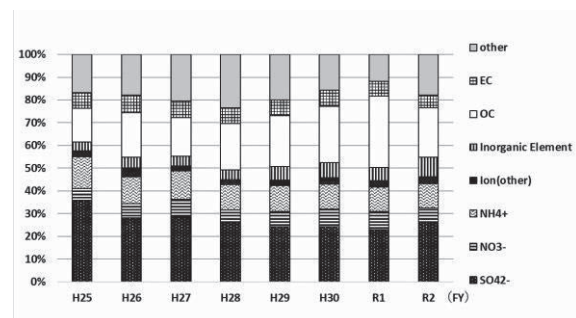


Fig. 11 Trends in the chemical composition of PM_{2.5} (Shiyakusho)

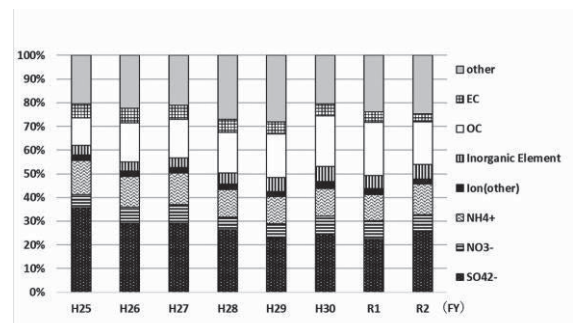


Fig. 12 Trends in the chemical composition of PM_{2.5} (Motooka)

傾向であったが、平成 29 年度から令和 2 年度にかけては減少傾向であった。季節別では、平成 26 年度から令和元年度は、両局ともに、夏季に高く冬季に低くなる傾向がみられた。年平均の V/Mn 比は、令和 2 年度を除いて両局ともに報告値の 0.21~0.28^{2,3)} よりも高く、石油燃焼の影響を強く受けていたと推定された。

3) V/Ni 比

V/Ni 比は、既報では 2.1~3.1 で船舶の影響が大きい可能性があるとしてされている^{2,5)}。重質重油を燃料とした大型船排気の V/Ni 比は 2.6 程度^{2,6)} であり、この値は報告値 2.1~3.1^{2,5)} の範囲内である。両局の V/Ni 比の経年変化を Fig. 15 に示す。両局の V/Ni 比は、平成 25 年度から令和元年度にかけて報告値^{2,5)} と同程度で

あり、船舶の影響を受けている可能性が示唆された。

また、両局ともに平成 28 年度までは増加傾向であったが、平成 29 年度以降減少傾向に転じ、特に令和 2 年度は顕著に減少し、V/Ni 比は 1 以下であった。国際海事機関 (IMO) の海洋汚染防止条約 (MALPOL 条約) 附属書 VI の規定により、令和 2 年 1 月から船舶燃料は原則硫黄分 0.5% 未満とすることが義務付けられた。燃料の変更に伴い、V も減少することが予想され、令和 2 年度の V/Ni 比の減少に影響した可能性が考えられたが、その関連性は不明である。なお、MALPOL 条約改正と新型コロナウイルス流行の時期が重なっており、入港船舶数が減少したことによる影響の可能性も考えられた。

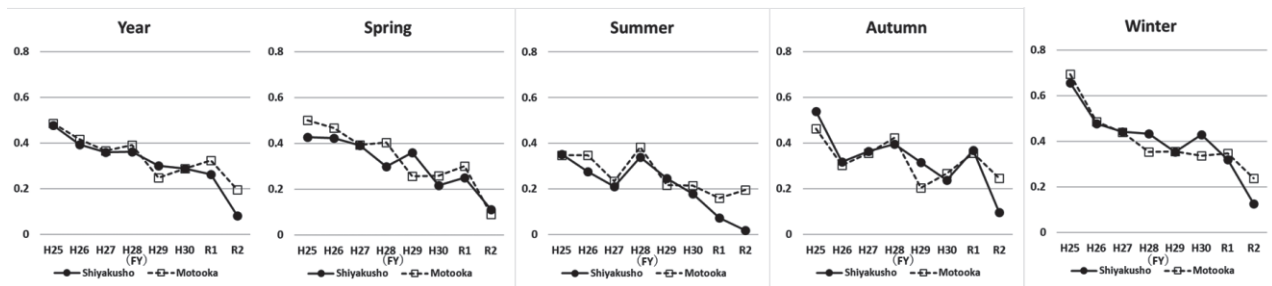


Fig. 13 Trends in the annual mean concentration of Pb/Zn

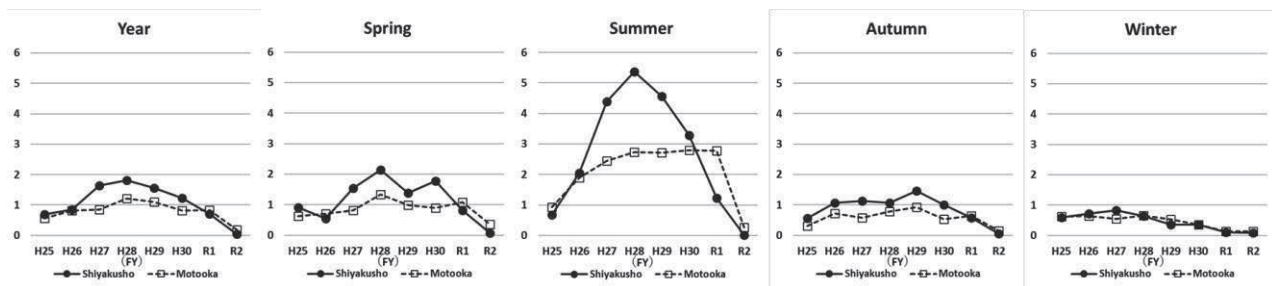


Fig. 14 Trends in the annual mean concentration of V/Mn

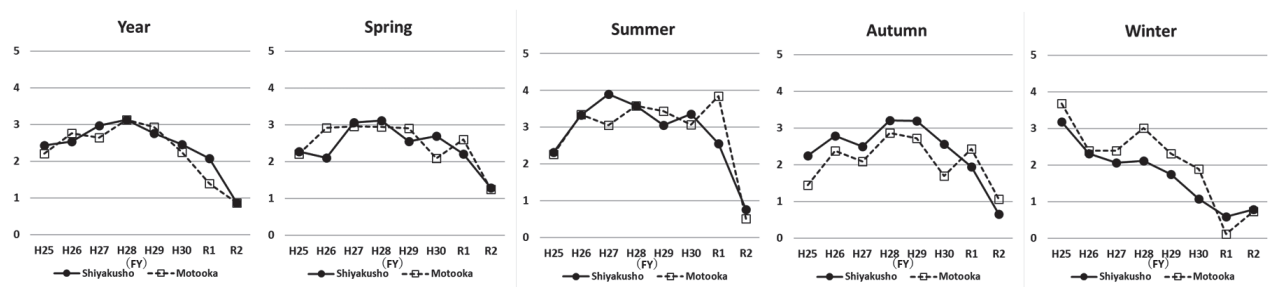


Fig. 15 Trends in the annual mean concentration of V/Ni

3.2 発生源寄与割合の推定

発生源寄与割合の推定は、平成 24 年度から令和 2 年度の市役所局、平成 25 年度から令和 2 年度の元岡局及び平成 26 年度から 30 年度の西新局の測定結果を対象とした。発生源の推定方法には、環境濃度から発生源を推定するレセプターモデルが使用される。今回は PMF 法及び CMB 法を用いた。

3.2.1 測定結果の妥当性評価

解析に用いる測定データについて、結果の妥当性を評価した。評価は、環境省より提案されているイオンバランス法および質量濃度推定手法（マスクロジャーモデル）（Chemical mass closure model）を用いた²⁷⁾。まず、測定結果について、陰イオン（Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻）及び陽イオン（Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺）の分析結果について、陰イオンと陽イオンの等量濃度それぞれの合計の比が、許容比率範囲内の 0.8~1.2 であること（陰イオン等量濃度合計/陽イオン等量濃度合計=0.8~1.2）を確認した。次に、マスクロジャーモデルを適用した。このモデルは、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結果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。用いた質量濃度推定式を以下に示す。

$$M = 1.375[SO_4^{2-}] + 1.29[NO_3^-] + 2.5[Na^+] + 1.4[OC] + [EC] + [SOIL]$$

$$[SOIL] = 1.89[Al] + 1.40[Ca] + 1.38[Fe] + 2.14[Si] + 1.67[Ti]$$

M: 質量濃度

マスクロジャーモデルを用い、秤量により求めた質量濃度と、推定した質量濃度（M）の比が 0.8~1.2 の範囲にあること（秤量質量濃度/推定質量濃度（M）=0.8~1.2）を確認した 758 の測定結果を使用した。

3.2.2 PMF 法による発生源寄与割合の推定

PMF 法は、発生源の寄与を推定する手法の一つで、発生源のデータを必要とせず、環境データの変動に着目して解析を行う方法である²⁷⁾。得られた PM_{2.5} 成分測定結果に対し、PMF 法により PM_{2.5} 発生源寄与割合の推定を行った。最終的に採用した成分は、Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Al, Si, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sb, Pb, OC, EC の 22 成分である。計算には米国環境保護庁が Web 上で公開しているソフトウェア EPA PMF 5.0²⁸⁾ を用いた。

1) 因子（Factor）数の決定

PMF 法は、重み付けされた最小二乗法によってレセプターモデルを解くため、誤差を示す Q 値が小さい方がモデルの精度が良いとされる。一般的に因子数が増えると Q 値は減少する傾向にある。一方、因子数が増えると発生源として特定できない因子が出現する。そ

こで、因子数について 3~10 まで変化させ、各因子数で 20 回計算を行い、Q 値の計算値（Q(true)及び Q(robust)）が理論値（Q(Theory)）に近似しているか、また、各因子数における Q(True)及び Q(robust)の相対標準偏差を確認し、6 因子とした。

2) 発生源因子の推定

各因子における成分の質量濃度および各成分における因子の相対比を Fig. 16 に示す。因子の由来については以下のように推定した。

因子 1: Al, Fe, Ca²⁺の比率が高いことから「土壌」由来と推定した。

因子 2: NO₃⁻, Cl⁻の比率が非常に高いことから、「二次生成硝酸塩」由来と推定した。

因子 3: Na⁺, Mg²⁺の比率が高いことから「海塩」由来と推定した。

因子 4: V, Ni の比率が高いことから「重油燃焼」由来と推定した。

因子 5: As, Pb の比率が高いことから「石炭燃焼」由来と推定した。

因子 6: SO₄²⁻, NH₄⁺の比率が高いことから「二次生成硫酸塩」由来と推定した。

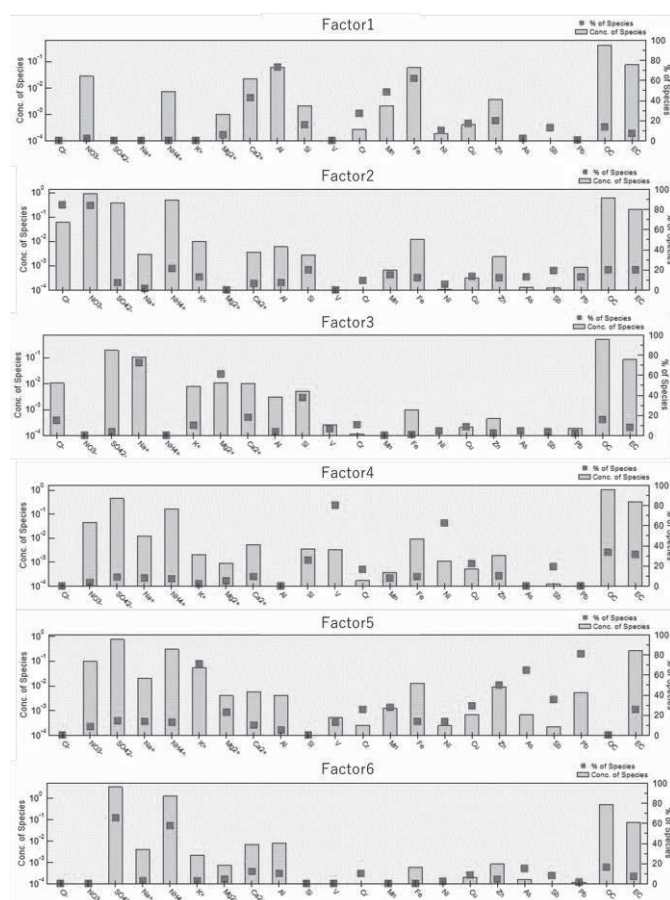


Fig. 16 Mass concentration and relative ratio of factors

3) 発生源の寄与濃度及び寄与割合の推移

期間別（平成 24 年度～26 年度，平成 27 年度～29 年度，平成 30 年度～令和 2 年度）の発生源寄与濃度を Fig. 17 に示す．各発生源の寄与濃度の合計は減少傾向であった．各発生源では，二次生成硫酸塩，石炭燃焼で減少傾向，二次生成硝酸塩で増加傾向がみられた．土壌，海塩の寄与濃度は変化がみられなかった．重油燃焼の寄与濃度は，平成 27 年度～29 年度で増加したが，平成 30 年度～令和 2 年度で減少に転じた．期間別の各発生源の寄与割合を Fig. 18 に示す．二次生成硫酸塩と石炭燃焼で減少傾向がみられ，二次生成硝酸塩で増加傾向がみられた．これらは，寄与濃度と同様の傾向であった．

3.2.3 CMB 法による発生源寄与割合の推定

CMB 法は，発生源の寄与を推定する手法の一つで，環境データと発生源プロフィールを用い，指標となる成分を関連付けて解析を行う方法である²⁷⁾．得られた PM_{2.5}成分測定結果に対し，CMB 法により PM_{2.5}発生源寄与割合の推定を行った．使用する発生源プロフィールを踏まえ，解析に使用する成分は Na⁺，NH₄⁺，K⁺，Ca²⁺，Cl⁻，SO₄²⁻，NO₃⁻，Al，Sc，V，Cr，Mn，Fe，Zn，As，Se，Sb，La，OC，EC の 20 成分とした．計算には米国環境保護庁が Web 上で公開しているソフトウェア EPA CMB 8.2²⁹⁾ を用いた．

1) 発生源プロフィール

発生源プロフィールは「東京都微小粒子状物質検討会 レセプターワーキング報告書」³⁰⁾ のプロフィールを用いた．ただし，臭素 (Br) は分析対象外のため除外した．発生源は，土壌・道路粉じん，海塩，鉄鋼業，石油燃焼，廃棄物焼却，自動車排出ガス及びブレイキ粉じんの合わせて 7 種類に分類した．

CMB 法による計算は一次粒子のみであるため，二次生成が主である OC，NH₄⁺，NO₃⁻，SO₄²⁻を算出した．OC は，成分分析結果の OC 濃度に対して，一次粒子として割り当てられた OC 濃度を差し引いて二次粒子分を算出し，補正係数である 1.4 を乗じて算出した．NH₄⁺，NO₃⁻，SO₄²⁻は，成分分析結果の NH₄⁺，NO₃⁻，SO₄²⁻濃度に対して，一次粒子として割り当てられた各濃度を差し引いて二次粒子分を算出した．

2) 発生源の寄与濃度及び寄与割合の推移

期間別（平成 24 年度～26 年度，平成 27 年度～29 年度，平成 30 年度～令和 2 年度）の各発生源の寄与濃度の合計を Fig. 19 に示す．発生源寄与濃度の合計は減少傾向であった．各発生源では，SO₄²⁻，NH₄⁺，自動車排ガスで減少していた．NO₃⁻の寄与濃度は増加傾向であった．期間別の各発生源の寄与割合を Fig. 20 に示す．

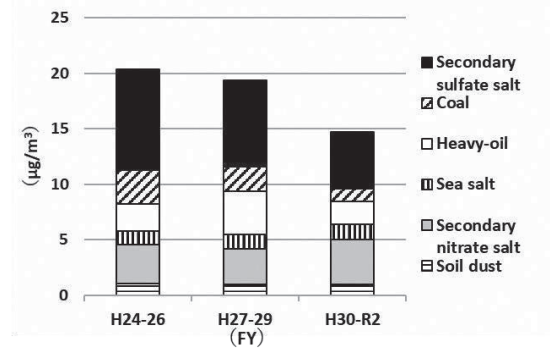


Fig. 17 Trends in source contributions from the PMF model

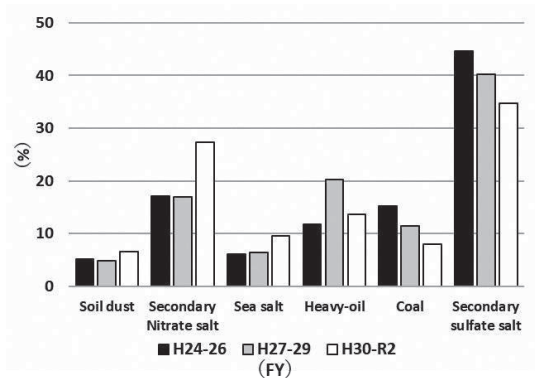


Fig. 18 Trends in source apportionment from the PMF model

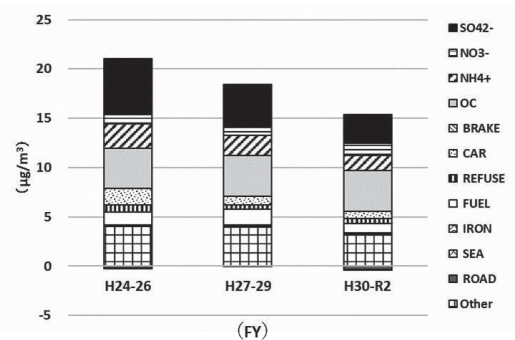


Fig. 19 Trends in source contributions from the CMB model

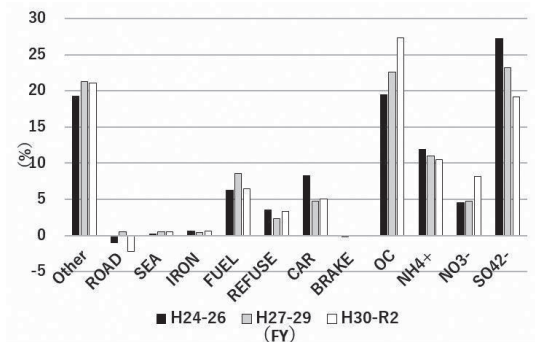


Fig. 20 Trends in source apportionment from the CMB model

SO₄²⁻, NH₄⁺, 自動車排ガスの寄与割合が減少しており, NO₃⁻, 有機粒子の寄与割合は増加傾向であった。

国内汚染の影響を受けにくい長崎県福江島では, 平成 24 年から平成 31 年までの春季 (2~4 月) の観測で硫酸塩の減少および硝酸塩の増加が確認されており, 中国における SO₂ 減少に伴い, 従来硫酸アンモニウムの形成に使われていた NH₃ が余剰となり, 硝酸アンモニウムの生成・越境輸送量が増加したことで PM_{2.5} の化学組成が変化した可能性があると考えられている¹⁷⁾。PMF 法及び CMB 法により算出された各発生源の寄与割合は, どちらも硫酸塩 (SO₄²⁻) が減少傾向, 硝酸塩 (NO₃⁻) が増加傾向で, 硫酸塩 (SO₄²⁻) および硝酸塩 (NO₃⁻) の発生源寄与に占める割合が変化しており, 原因として, 越境輸送における化学組成の変化による可能性が考えられた。

4 まとめ

市役所局, 元岡局の PM_{2.5} の質量濃度及び各成分 (イオン成分, 炭素成分, 無機元素成分) の平成 25 年度から令和 2 年度の測定結果について, 年間及び各季節の平均濃度, PM_{2.5} 成分組成比, 無機元素成分比の経年変化をみた。

PM_{2.5} の質量濃度及び各成分 (イオン成分, 炭素成分, 無機元素成分) の経年変化について, 質量濃度, SO₄²⁻, NH₄⁺ の年間平均濃度は減少傾向がみられた。季節別では, 夏季ではっきりとした減少傾向がみられなかった。NO₃⁻ の年間平均濃度は, はっきりとした減少傾向がみられず, 季節別では夏季が低く, 冬季が高かった。OC 及び EC の年間平均濃度を地点別で比較すると, 市役所局が元岡局よりも高い傾向にあり, 自動車排気の影響が一因となった可能性が考えられた。また, 令和 2 年度の夏季における SO₄²⁻ の濃度上昇が, 西之島噴火による影響である可能性が示唆された。

PM_{2.5} 成分組成比の経年変化について, 両局とも SO₄²⁻ が減少傾向, OC, NO₃⁻ は増加傾向であった。

無機元素成分測定結果のうち, V, Mn, Ni, Zn, Pb について, これらの元素を組み合わせ, 元素濃度比の経年変化をみた。Pb/Zn 比の経年変化は, 市役所局, 元岡局ともに減少傾向であり, 大陸由来の寄与割合が小さくなっていることが推定された。V/Mn 比の経年変化は, 両局ともに報告値の 0.21~0.28 よりも高く, 石油燃焼の影響を強く受けていたと推定された。V/Ni 比の経年変化は, 両局ともに平成 25 年度から令和元年度にかけて報告値の 2.1~3.1 程度で, 船舶の影響を受けている可能性が示唆された。

平成 24 年度から令和 2 年度の市役所局, 平成 25 年度から令和 2 年度の元岡局及び平成 26 年度から 30 年度の西新局の測定結果を対象とし, PMF 法および CMB 法を用い, 発生源寄与割合の推移を評価した。PMF 法による算出結果は, 石炭, 硫酸塩の寄与割合は減少傾向, 硝酸塩の寄与割合は増加傾向であった。CMB 法による算出結果は, SO₄²⁻ の寄与割合は減少傾向, NO₃⁻, 有機粒子の寄与割合は増加傾向であった。PMF 法及び CMB 法により算出された各発生源の寄与割合は, どちらも硫酸塩 (SO₄²⁻) が減少傾向, 硝酸塩 (NO₃⁻) が増加傾向で, 硫酸塩 (SO₄²⁻), 硝酸塩 (NO₃⁻) の発生源寄与に占める割合が変化しており, 原因として, 越境輸送における化学組成の変化による可能性が考えられた。

本研究により, 本市における PM_{2.5} 各成分の経年変化及び発生源寄与割合の推移を評価し, 大陸由来の影響の低減が示唆された。今後も引き続き PM_{2.5} の成分分析を実施し, 発生源寄与割合の傾向を注視していく必要があると考える。

謝辞

本研究を行うにあたり, ご助言及びご指導いただいた九州大学鶴野伊津志名誉教授, 福岡大学林政彦教授並びに行政関係者の皆様に御礼申し上げます。

文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について, 2009
- 2) 環境省：大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の常時監視に関する事務の処理基準, 2010
- 3) 環境省：環境大気常時監視マニュアル第 6 版, 2010
- 4) 環境省：大気汚染状況 (平成 25 年~令和 2 年度)
- 5) 福岡市：令和 3 年度の環境監視の結果
- 6) 兼保直樹, 他：九州北部における春季の高濃度 PM_{2.5} と長距離輸送, 大気環境学会誌, 45 (5), 2010
- 7) 山村由貴, 他：夏季の太平洋高気圧条件下における高濃度 PM_{2.5} に対する火山の寄与解析, 大気環境学会誌, 56 (4), 2020
- 8) 環境省：大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル, 2019
- 9) 環境科学課大気担当：福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 25 年度), 福岡市保健環境研究所報, 39, 123~126, 2014
- 10) 環境科学課大気担当：福岡市における PM_{2.5} の成

- 分組成 (平成 26 年度), 福岡市保健環境研究所報, 40, 190~193, 2015
- 11) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 27 年度), 福岡市保健環境研究所報, 41, 123~125, 2016
 - 12) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 28 年度), 福岡市保健環境研究所報, 42, 154~156, 2017
 - 13) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 29 年度), 福岡市保健環境研究所報, 43, 125~127, 2018
 - 14) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (平成 30 年度), 福岡市保健環境研究所報, 44, 131~133, 2019
 - 15) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (令和元年度), 福岡市保健環境研究所報, 45, 189~192, 2020
 - 16) 環境科学課大気担当: 福岡市における PM_{2.5} の成分組成 (令和 2 年度), 福岡市保健環境研究所報, 46, 94~97, 2021
 - 17) Uno, I, et al : Paradigm shift in aerosol chemical composition over regions downwind of China, Scientific reports, 10 (1) 6450, 2020
 - 18) 大気環境学会: 大気環境の事典, 158~159, 2019
 - 19) 藤田慎一, 他: 越境大気汚染の物理と化学, 2017
 - 20) FUKUDAism : 九州地方 8 月上旬の煙霧は「西之島噴火」の噴煙が原因, 2020
 - 21) 溝畑朗, 他: 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, 15, 198~206, 1980
 - 22) 丸本幸治, 他: 大気・降水中の水銀の発生源評価ー日本海側におけるアジア大陸からの長距離輸送ー, 電力中央研究所報告・研究報告, No.T00024, 2001
 - 23) 日置正, 他: 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 44 (2), 2009
 - 24) 国立天文台: 理科年表, 2006, 624, 丸善
 - 25) Bressi, M., et al : Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France), Atmos Chem Phys., 14, 8813~8839, 2014
 - 26) 海洋政策研究財団: 平成 19 年度船舶起源の粒子状物質 (PM) の環境影響に関する調査研究報告書, 2008
 - 27) 環境省: 微小粒子状物質曝露影響調査報告書, 2007
 - 28) United States Environmental Protection Agency; EPA Positive Matrix Factorization(PMF)Model.
 - 29) United States Environmental Protection Agency; EPA Chemical Mass Balance(CMB)Model.
 - 30) 東京都微小粒子状物質検討会: 東京都微小粒子状物質検討会レセプターワーキング報告書, 2011

要約

福岡市では, 平成 23 年秋季に PM_{2.5} の成分分析を開始した. 今回, PM_{2.5} 各成分の経年変化についてとりまとめるとともに, PMF 法及び CMB 法を用いて本市における発生源寄与割合の推移を評価した. PM_{2.5} の経年変化は, 市役所局, 元岡局ともに, 質量濃度の年間平均濃度は緩やかに減少していた. 成分別にみると, SO₄²⁻, NH₄⁺, EC は減少傾向を示したが, NO₃⁻, OC, 無機元素成分ははっきりとした減少傾向がみられなかった. 市役所局, 元岡局ともに Pb/Zn 比は減少傾向であり, 大陸由来の寄与割合が減少したことが推定された. 発生源寄与割合について, PMF 法による算出結果は, 石炭, 硫酸塩の寄与割合は減少傾向, 硝酸塩の寄与割合は増加傾向であった. CMB 法による算出結果は, 硫酸塩の寄与割合は減少傾向, 硝酸塩, 有機粒子の寄与割合は増加傾向であった. PMF 法及び CMB 法により算出された各発生源の寄与割合は, どちらも硫酸塩が減少傾向, 硝酸塩が増加傾向であった.