

# 福岡市における PM<sub>2.5</sub> の季節変動および黄砂・煙霧時の実態調査

木下誠・肥後隼人・宮地夏海

福岡市保健環境研究所環境科学課

## Seasonal Variation of PM<sub>2.5</sub> and Survey on PM<sub>2.5</sub> during Yellow Sand and Smoke Fog Events in Fukuoka City

Makoto KINOSHITA, Hayato HIGO, Natsumi MIYACHI

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### 要約

福岡市における PM<sub>2.5</sub> の季節変動および黄砂・煙霧時の状況などを把握するため、2011 年度において、四季毎および黄砂飛来時、煙霧観測時に当研究所屋上で PM<sub>2.5</sub> の試料採取を行った。それらの捕集された PM<sub>2.5</sub> の質量濃度、イオン成分・金属成分濃度の分析および解析を行った。その結果、質量濃度は、冬季を除く春季、夏季、秋季および四季平均において平均質量濃度が年平均基準値を超過した。イオン成分濃度では、年間を通していずれの季節でも SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が高かった。季節毎にみると、春季において SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が他の季節より高く、夏季に Cl<sup>-</sup>や NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が低くなり、一方、冬季では Cl<sup>-</sup>や NO<sub>3</sub><sup>-</sup>が高かった。黄砂時では NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>が四季平均濃度より 2 倍以上高かった。煙霧時では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と NH<sub>4</sub><sup>+</sup>が特に四季平均濃度より高かった。金属成分濃度では、年間を通して海塩粒子に多く含まれる Na、K や、土壌粒子に多く含まれる Al、Fe などが他に比べ高濃度だった。季節毎にみると、春季においては Al、Si、Ti が他の季節より高かった。また、冬季では K、Ni、As、Se、Ba、Pb などが他の季節より高かった。黄砂時の金属成分濃度では四季平均に比べ多くの成分が高濃度になった。煙霧時には Sb の他に As、Se、Pb のような有害性が認められている物質が高濃度となった。

**Key Words** : 微小粒子状物質 PM<sub>2.5</sub>, 季節変動 Seasonal Variation, イオン成分 Ionic Components, 金属成分 Metallic Components, 黄砂 yellow sand, 煙霧 smoke fog

## 1 はじめに

微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) は、空気力学的特性が粒径 2.5 $\mu$ m で 50% のカット特性をもつ分粒装置により分粒された粒子状物質と定義されているが、近年、米国を中心に大気中の PM<sub>2.5</sub> が肺のより深部に到達するために、喘息の悪化や肺がんなど健康影響をもたらす可能性が強いことが報告されている。我が国でも環境省を中心に「微小粒子状物質暴露影響調査」<sup>1)</sup> が行われ、2009 年 9 月に PM<sub>2.5</sub> が環境基準に「1 年平均値が 15 $\mu$ g/m<sup>3</sup> 以下であり、かつ 1 日平均値が 35 $\mu$ g/m<sup>3</sup> 以下」(1 日平均値は 98% 値) と定められた。

また、国では 2010 年度から 3 年を目処にその質量濃度の常時監視局の整備を行うこととしており、福岡市においても 2011 年 3 月より PM<sub>2.5</sub> 自動測定機による常時監視を開始した。また、PM<sub>2.5</sub> の成分分析の実施体制の整備も進

めることとなっており、当研究所では、PM<sub>2.5</sub> サンプラーを 2011 年 3 月に導入し、PM<sub>2.5</sub> による汚染状況の基礎データを得るため、当研究所において 2011 年度の四季毎に試料採取を行った。更に 2011 年 5 月当初に黄砂が飛来し、また、2012 年 3 月上旬に煙霧が観測されたため、それらの時期にも試料採取を同様にを行った。

そこで、本報告ではそれらの捕集された PM<sub>2.5</sub> の質量濃度、イオン成分、金属成分の成分分析および解析を行い、福岡市における PM<sub>2.5</sub> の季節変動および黄砂・煙霧時の状況などを調べた。

## 2 調査方法

### 2.1 調査地点および調査期間

調査地点である福岡市保健環境研究所（北緯 33 度 36 分，東経 130 度 22 分）を図 1 に示す。当研究所は福岡県福岡市に位置し，福岡市の中心地である天神からは西に約 3km である。用途区分は商業地域であり，周辺には大規模商業施設と公共施設，住宅地がある。博多湾のすぐ傍に立地し，朝鮮半島のある北西からの海風が吹きやすい環境にある。

調査は以下の期間で実施した。

- ・春季（2011 年 5 月 23 日～6 月 7 日）
- ・夏季（2011 年 9 月 8 日～9 月 20 日）
- ・秋季（2011 年 10 月 25 日～11 月 8 日）
- ・冬季（2012 年 1 月 11 日～1 月 25 日）
- ・黄砂飛来時（2011 年 5 月 1 日～5 月 5 日）
- ・煙霧観測時（2011 年 6 月 3 日，2012 年 1 月 13 日～1 月 14 日，2012 年 3 月 6 日～3 月 9 日）

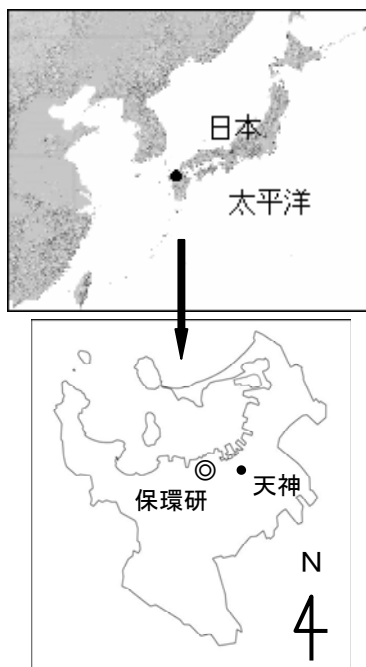


図 1 調査地点

## 2.2 試料採取および分析方法

試料採取は保健環境研究所の屋上で，柴田科学（株）製の LV-250 を用いて行った。フィルターはサポートリング付き PTFE 製（Whatman 製）を使用した。

PM<sub>2.5</sub> の質量濃度は，捕集前後にフィルターを温度 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精度 0.01mg の精密電子天秤（ザルトリウス

（株）製 MC-5）で秤量し，捕集前後の差によって求めた。イオン成分の分析は，捕集フィルターの 1/4 片を超純水 10mL で 20 分間超音波抽出し，孔径 0.45μm の PTFE ディスクフィルターでろ過した後，イオンクロマトグラフ（Dionex 社製 ICS-1600，2100）で分析した。測定項目は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，Cl<sup>-</sup>，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>，Na<sup>+</sup>，K<sup>+</sup>，Ca<sup>2+</sup>，Mg<sup>2+</sup> の 8 項目である。

Si を除く金属成分の分析は，捕集フィルターの 1/2 片をマイクロウェーブで酸分解した後，ICP-MS（Agilent 社製 7700x）で分析した。測定項目は 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，Ta，W，Pb，Th の 29 項目である。

Si は捕集フィルターを蛍光 X 線分析装置（島津製作所（株）製 EDX-900HS）で分析した。

## 3 結果および考察

### 3.1 質量濃度の季節変化

季節毎および黄砂時・煙霧時の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の平均値と年平均および日平均基準値を超過した割合を表 1 に示す。冬季を除く春季，夏季，秋季および四季平均において平均質量濃度が年平均基準値を超過した。特に春季と夏季の平均濃度が高く，秋季から冬季にかけて減少した。また，黄砂時は 5 日間いずれも年平均基準値を超過し，煙霧時も 86% で年平均基準値を超過した。

### 3.2 イオン成分濃度の季節変動

季節毎および黄砂時・煙霧時の PM<sub>2.5</sub> 中のイオン成分濃度の平均を表 2 に示す。春季から冬季にかけて年間を通していずれの季節でも SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が高かった。季節毎にみると，春季においては SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と NH<sub>4</sub><sup>+</sup> が他の季節より特に高かった。また，夏季には NO<sub>3</sub><sup>-</sup> や Cl<sup>-</sup> が低く，一方，冬季では NO<sub>3</sub><sup>-</sup> や Cl<sup>-</sup> が高くなった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> が夏季に低いことは他地域でも報告<sup>2~3)</sup> されているが，NO<sub>3</sub><sup>-</sup> や Cl<sup>-</sup> は SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> などに比べ揮発しやすいため，気温が高い夏季にはガス化し，気温が低い冬季には粒子化したと考えられた。Na<sup>+</sup> は夏季と秋季に高くなったが，一方，K<sup>+</sup> は春季と冬季に高くなった。

黄砂時については，NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，Na<sup>+</sup>，Ca<sup>2+</sup>，Mg<sup>2+</sup> が四

表 1 季節毎の PM<sub>2.5</sub> 質量濃度

	春季	夏季	秋季	冬季	黄砂時	煙霧時	四季平均
PM <sub>2.5</sub> 質量濃度平均値 (μg/m <sup>3</sup> )	23.4	25.0	19.3	12.2	51.2	29.3	19.3
年平均基準値 (15μg/m <sup>3</sup> ) 超過の割合	67%	67%	50%	36%	100%	86%	33%
日平均基準値 (35μg/m <sup>3</sup> ) 超過の割合	17%	22%	14%	0%	80%	29%	8%

表2 季節毎のPM<sub>2.5</sub>中のイオン成分濃度

	春季	夏季	秋季	冬季	黄砂時	煙霧時	四季平均
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.05	4.24	2.68	3.15	5.65	11.26	4.17
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.62	0.14	0.67	1.35	1.85	1.62	0.76
Cl <sup>-</sup>	0.02	0.01	0.08	0.11	0.07	0.13	0.06
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2.38	1.31	1.07	1.50	1.66	4.37	1.56
Na <sup>+</sup>	0.09	0.16	0.13	0.09	0.30	0.16	0.12
K <sup>+</sup>	0.11	0.03	0.05	0.14	0.17	0.24	0.09
Ca <sup>2+</sup>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.59	0.04	0.02
Mg <sup>2+</sup>	0.04	0.01	0.01	0.01	0.12	0.03	0.02

(単位: µg/m<sup>3</sup>)表3 季節毎のPM<sub>2.5</sub>中の金属成分濃度

	春季	夏季	秋季	冬季	黄砂時	煙霧時	四季平均
Na	45.15	160.60	138.80	71.85	904.69	161.46	100.74
Al	162.30	10.21	13.34	26.98	3693.92	78.20	53.14
Si	111.32	10.33	12.43	36.29	6600.00	164.29	43.08
K	129.18	52.40	67.83	132.57	1246.79	294.13	98.52
Ca	67.28	26.04	17.95	47.03	2157.63	77.03	39.82
Sc	0.02	0.00	0.01	0.00	0.52	0.01	0.01
Ti	79.99	13.23	2.81	3.28	341.70	7.00	23.76
V	6.90	4.58	3.02	1.74	9.94	4.17	3.89
Cr	0.26	0.61	0.90	0.83	3.41	1.16	0.67
Mn	5.15	2.81	3.93	5.10	43.53	11.51	4.36
Fe	5.41	46.92	57.47	53.16	1791.76	131.34	41.55
Co	0.13	0.00	0.03	0.03	0.70	0.22	0.05
Ni	3.01	2.18	1.71	10.20	5.18	2.14	4.54
Cu	5.54	1.73	2.56	2.30	10.75	5.12	3.06
Zn	23.55	9.37	14.27	19.59	60.72	55.22	17.16
As	0.71	0.50	1.00	1.09	2.17	4.15	0.86
Se	0.49	0.48	0.47	0.71	0.80	1.54	0.54
Rb	0.33	0.17	0.25	0.43	4.69	1.54	0.31
Mo	0.21	0.50	0.58	0.34	0.00	0.43	0.41
Sb	0.64	0.54	0.63	0.63	0.95	1.50	0.62
Cs	0.03	0.01	0.04	0.06	0.49	0.26	0.04
Ba	2.00	1.36	1.52	4.67	21.10	4.43	2.50
La	0.04	0.03	0.05	0.04	1.41	0.10	0.04
Ce	0.14	0.06	0.08	0.05	2.79	0.14	0.08
Sm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00	0.00
Hf	0.04	0.00	0.01	0.01	0.14	0.01	0.01
Ta	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
W	1.50	0.29	0.27	0.11	0.84	0.18	0.53
Pb	6.24	4.28	5.61	10.95	21.59	39.69	7.05
Th	0.01	0.00	0.01	0.00	0.45	0.01	0.01

(単位: ng/m<sup>3</sup>)

季平均濃度より2倍以上高かった。Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>については黄砂粒子の土壌由来と考えられた。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>については、大気中の硝酸が黄砂に硝酸カルシウムといった揮発性の低い塩として付着していたと考えられた。

煙霧時については、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が特に四季平均濃度より高く、この2成分でイオン成分全体の88%を占めていた。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>も高かった。このことから、煙霧

と硫酸アンモニウムなどの硫酸塩には密接な関係があると考えられた。春季においてSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が他の季節より特に高かったが、春季調査期間に煙霧が観測されていたことが影響したと考えられた。

### 3.3 金属成分濃度の季節変動

季節毎および黄砂時・煙霧時のPM<sub>2.5</sub>中の金属成分濃

度の平均を表3に示す。年間を通して海塩粒子に多く含まれるNa, Kや、土壌粒子に多く含まれるAl, Si, K, Feなどが他に比べ高濃度だった。季節毎にみると、春季においてはAl, Si, Tiが他の季節より特に高かった。これらは土壌粒子に多く含まれることから、黄砂飛来時でなくとも土壌由来の影響が他の季節に比べ大きかったことが推察された。また、冬季ではK, Ni, As, Se, Rb, Cs, Ba, Pbが他の季節より高かった。

黄砂時にAlやK, Feだけではなく、Na, Si, Ca, Ti, V, Mn, Cu, Zn, Ba, Pb, さらに微量元素のSc, Cr, Co, As, Rb, Sb, Cs, La, Ce, Sm, Hf, Thも高くなり、四季平均に比べ多くの成分が高濃度になった。

煙霧時にはAs, Se, Sb, Pbが他に比べ高濃度となった。特に1月と3月の煙霧時にこれらの濃度が高かった。このうちAs, Se, Pbは、公共用水域における人の健康の保護に関する環境基準にも定められている、有害性が認められている物質であり、人の健康への影響も懸念されるため、さらに実態を把握する必要と考えられた。

### 3.4 金属成分濃度比

大気中の金属成分濃度は、気象条件の影響を受けるため、金属成分濃度比が気象条件に左右されることの少ない指標として用いられるようになってきた<sup>4)</sup>。

#### 3.4.1 Pb/Zn比

PbとZnの濃度比における文献値<sup>5~7)</sup>を表4に示す。国内の大気中のPb濃度は有鉛ガソリンの廃止を1970年代より始めたため、現在では減少しているが、一方、大陸では有鉛ガソリンの廃止が1990年代から始まったため、比較的Pb濃度が高く、Pb/Zn比は日本より高い。なお、地殻中のPb/Zn比は0.10である<sup>4)</sup>。

季節毎および黄砂時・煙霧時のPM<sub>2.5</sub>中のPb/Zn比を図2に示す。四季平均と比較すると、煙霧時では高かった。この結果から、煙霧時には大陸からの影響が高いと考えられた。

#### 3.4.2 V/Mn比

Vは石油燃焼に係る金属であり、一方、Mnは一般的な金属である。V/Mn比が高ければ石油燃焼の影響が大きいと推察されるが、大陸では石炭の寄与率が日本より高く、石油燃焼の影響が小さいため、V/Mn比は低くなる。文献値<sup>8)</sup>によると、V/Mn比に関して日本国内は0.21~0.28、中国では0.054、地殻中では0.16となっている。

季節毎および黄砂時・煙霧時のPM<sub>2.5</sub>中のV/Mn比を図3に示す。四季平均と比較すると、特に春季から夏季は高く、冬季および黄砂時、煙霧時には低くなり、煙霧時には特に1月と3月にV/Mn比が低かった。黄砂時は土壌粒子の影響で低くなったと考えられた。これらのこ

表4 Pb/Zn比の比較

流跡線が経由した地域	向井ら <sup>5)</sup> (1994)	丸本ら <sup>6)</sup> (1999)	島田ら <sup>7)</sup> (2008)
中国中部, 朝鮮半島	1以上	0.55	0.5
中国北部, 極東ロシア	0.6程度	-	0.23
日本国内	0.5程度	0.2	0.26

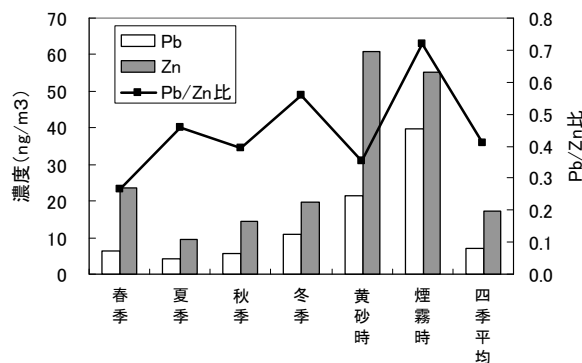


図2 季節毎のPM<sub>2.5</sub>中のPb/Zn比

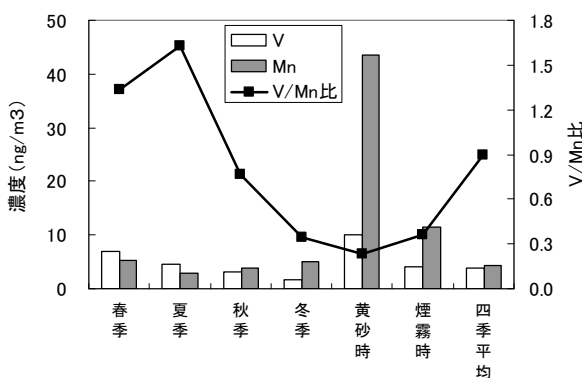


図3 季節毎のPM<sub>2.5</sub>中のV/Mn比

とから、冬季や煙霧時の大気は石炭の寄与率がその他の時期よりも高いと推定され、大陸からの影響が示唆された。また、春季と夏季にV/Mn比が高いことから、石油燃焼系の地域由来の発生源の影響を受けた可能性も考えられた。

## 4 まとめ

福岡市におけるPM<sub>2.5</sub>の季節変動および黄砂・煙霧時の状況などを把握するため、2011年度において、四季毎および黄砂飛来時、煙霧観測時に当研究所屋上でPM<sub>2.5</sub>の試料採取を行った。それらの捕集されたPM<sub>2.5</sub>の質量濃度、イオン成分・金属成分濃度の分析および解析を行い、福岡市におけるPM<sub>2.5</sub>の季節変動などを調べたところ、以下の

知見が得られた。

- 1) 質量濃度は、冬季を除く春季、夏季、秋季および四季平均において平均質量濃度が年平均基準値を超過した。特に春季と夏季の平均濃度が高かったが、秋季から冬季にかけて減少した。
- 2) イオン成分濃度では、年間を通していずれの季節でも  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  が高かった。季節毎にみると、春季においては  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  が他の季節より高く、夏季に  $\text{Cl}^-$  や  $\text{NO}_3^-$  が低くなり、一方、冬季では  $\text{Cl}^-$  や  $\text{NO}_3^-$  が高かった。
- 3) 黄砂時では  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  が四季平均濃度より 2 倍以上高かった。煙霧時については  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{NH}_4^+$  が特に全体の平均濃度より高かった。
- 4) 金属成分濃度では、年間を通して海塩粒子に多く含まれる Na、K や、土壌粒子に多く含まれる Al、Fe などが他に比べ高濃度だった。季節毎にみると、春季においては Al、Si、Ti が他の季節より高かった。また、冬季では K、Ni、As、Se、Ba、Pb などが他の季節より高かった。
- 5) 黄砂時の金属成分濃度は、四季平均に比べ多くの成分が高濃度になった。煙霧時には Sb の他に As、Se、Pb のような有害性が認められている物質が高濃度となった。
- 6) 大気中の金属成分の濃度比のうち、Pb/Zn 比や V/Mn 比を調べたところ、煙霧時に大陸からの影響が大きいのことが推察された。

2012 年度からは炭素分析計を導入することから、今後は炭素成分も含めた  $\text{PM}_{2.5}$  の成分分析を行い、福岡市における  $\text{PM}_{2.5}$  の発生源寄与などを解析する予定である。

## 文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質暴露影響調査報告書, 2007
- 2) 久恒邦裕他：名古屋市における  $\text{PM}_{2.5}$  の測定結果とその傾向について、全国環境研会誌, 36, 4, 170～177, 2011
- 3) 石井尚志他：環境中の大気汚染物質に関する研究（微小粒子  $\text{PM}_{2.5}$  による大気汚染）—第 5 報 イオン成分および炭素成分について—、岡山県環境保健センター年報, 34, 7～10, 2010
- 4) 日置正他：降雨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, 43, 2, 100～111, 2008
- 5) Mukai, H., Tanaka, A. and Fujii, T. : Lead Isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan, J. Geophys. Res., 99, 1064～1071, 1994
- 6) 丸本孝治他：大気・降水中的水銀の発生源評価、電力中央研究所報告, 10, 2001
- 7) 島田友梨他：福岡市における初期降雨中のイオン成分と微量金属元素による大気汚染物質の長距離輸送の評価、福岡市保健環境研究所報, 34, 39～46, 2009
- 8) 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, 91～101, 2009