

# 第25回全国環境研究所 交流シンポジウム 予稿集

平成22年2月17日・18日

## 第25回全国環境研究所交流シンポジウム

# PM<sub>2.5</sub>を考える ― 実態、測定、モデル、影響 ―

環境情報ネットワーク研究会との合同開催(太字)

平成22年2月17日(水)～18日(木)

於 国立環境研究所大山記念ホール

2月17日(水)

(司会: 森 保文)

13:30-13:35 開会挨拶 国立環境研究所理事長 大垣 眞一郎  
13:35-13:40 来賓挨拶 環境省総合環境政策局環境研究技術室長 秦 康之  
13:40-13:55 基調講演「PM<sub>2.5</sub>大気環境基準の設定と次なる課題」  
環境省水・大気環境局総務課 課長補佐 上田 健二

13:55～14:00 環境情報ネットワーク研究会関係者移動

### セッション1 微小粒子状物質の測定と実態

座長: 日置 正(京都府保健環境研究所)、飯島明宏(群馬県衛生環境研究所)

- (1) 14:00-14:15 「北海道におけるPM<sub>2.5</sub>の現状と地域的特徴について」…………… 2  
○秋山雅行、大塚英幸(北海道環境科学研究センター)
- (2) 14:15-14:30 「騎西における通年観測および県内の多地点調査から見たPM<sub>2.5</sub>の特徴」…………… 4  
○米持真一<sup>1</sup>、梅沢夏実<sup>1</sup>、松本利恵<sup>1</sup>、深井順子<sup>2</sup>、磯部充久<sup>2</sup>  
(埼玉県環境科学国際センター<sup>1</sup>、さいたま市健康科学研究センター<sup>2</sup>)
- (3) 14:30-14:45 「道路沿道およびその後背地を対象としたPM<sub>2.5</sub>の実態把握に関する調査」…………… 6  
○石井克己(千葉県環境研究センター)
- (4) 14:45-15:00 「PM<sub>2.5</sub>中元素状炭素濃度の特徴」…………… 8  
○中坪良平、平木隆年(兵庫県環境研究センター)
- (5) 15:00-15:15 「PM<sub>2.5</sub>における平日と週末の違いおよび高濃度日の特徴」…………… 10  
○山神真紀子、池盛文数(名古屋市環境科学研究所)
- (6) 15:15-15:30 「並行測定試験から示唆されたPM<sub>2.5</sub>測定法の課題」…………… 12  
○長谷川 就一<sup>1</sup>、西川 雅高<sup>2</sup>、高橋 克行<sup>3</sup>、田邊 潔<sup>2</sup>、若松 伸司<sup>4</sup>  
(埼玉県環境科学国際センター<sup>1</sup>、国立環境研究所<sup>2</sup>、日本環境衛生センター<sup>3</sup>、愛媛大学<sup>4</sup>)
- (7) 15:30-15:45 「発生源における微小粒子状物質の測定法」…………… 14  
○上野広行<sup>1</sup>、秋山薫<sup>1</sup>、三好猛雄<sup>1</sup>、横田久司<sup>1</sup>、石井康一郎<sup>1</sup>、伊藤雄一<sup>2</sup>、  
樋口幸弘<sup>2</sup>(東京都環境科学研究所<sup>1</sup>、東京都環境局環境改善部<sup>2</sup>)

15:45-16:00 休憩

### セッション2 微小粒子状物質の発生源把握

座長: 山神真紀子(名古屋市環境科学研究所)、長谷川就一(埼玉県環境科学国際センター)

- (8) 16:00-16:15 「エアロゾル中の化学成分組成から見た越境大気汚染と地域汚染」…………… 16  
○日置 正(京都府保健環境研究所)
- (9) 16:15-16:30 「粒子状硫酸塩の越境汚染による九州地域への影響について」…………… 18  
○山本重一<sup>1</sup>、岩本眞二<sup>1</sup>、大久保彰人<sup>1</sup>、C型共同研究九州グループ<sup>2</sup>(福岡県

- 保健環境研究所<sup>1</sup>、C型共同研究九州グループ<sup>2</sup>)
- (10) 16:30-16:45 「有機トレーサー成分に着目した有機エアロゾルの発生源把握」…………… 20  
○熊谷貴美代(群馬県衛生環境研究所)
- (11) 16:45-17:00 「レセプターモデルを用いた粒子状物質の発生源解析」…………… 22  
○飯島明宏(群馬県衛生環境研究所)
- (12) 17:00-17:15 「化学輸送モデルとレセプターモデルを用いた粒子状物質の発生源解析」…………… 24  
○森野悠<sup>1</sup>、大原利真<sup>1</sup>、高橋克行<sup>2</sup>、伏見暁洋<sup>1</sup>、田邊潔<sup>1</sup>  
(国立環境研究所<sup>1</sup>、日本環境衛生センター<sup>2</sup>)
- 17:15-17:45 全体討論  
座長 大原 利真(国立環境研究所)

17:50-19:30 懇親会(会場: 国立環境研究所食堂)

2月18日(木)

### セッション3 浮遊粒子状物質の健康影響

- 座長: 上田 佳代、鈴木 明(国立環境研究所)
- (13) 9:30- 9:45 「黄砂の健康影響」…………… 26  
○市瀬孝道<sup>1</sup>、西川雅高<sup>2</sup>、高野裕久<sup>2</sup>  
(大分県立看護科学大学<sup>1</sup>、国立環境研究所<sup>2</sup>)
- (14) 9:45-10:00 「PM2.5の健康影響～疫学的観点から～」…………… 28  
○上田佳代、新田裕史(国立環境研究所)
- (15) 10:00-10:15 「ディーゼル排気微粒子の循環・生殖器への影響」…………… 30  
○鈴木 明(国立環境研究所)
- (16) 10:15-10:30 「ディーゼル排気ナノ粒子の肺炎症への影響」…………… 32  
○井上 健一郎(国立環境研究所)
- 10:30-10:50 全体討論  
座長: 井上 健一郎(国立環境研究所)

### 特別セッション 環境情報ネットワークを活用した環境解析 (司会: 佐々木 寛壽)

(第22回国立環境研究所環境情報ネットワーク研究会と合同)

- 11:00-11:30 1. 「システム概要と使用方法: (C型研究)「光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究」における国立環境研究所ネットワークの活用について」  
2. 「粒子状物質と GIS: 粒子状物質による大気汚染の「見える化」について(事例紹介)」  
○宮下 七重(国立環境研究所)
- 11:30-12:00 「GIS 使用例: 地環研の GIS 活用事例紹介」  
「北海道における環境分野の GIS 活用事例」  
○高田 雅之(北海道環境科学センター)  
「長野県の自然環境保全における GIS 活用事例」  
○前河 正昭(長野県環境保全研究所)  
「福井県における環境分野の GIS 活用事例」  
○谷口 佳文(福井県衛生環境研究センター)

12:00-12:30 総合討論 座長: 大原 利真(国立環境研究所)、高田 雅之(北海道環境科学センター)

12:30-12:35 閉会挨拶 国立環境研究所理事 安岡 善文

# 北海道における PM<sub>2.5</sub> の現状と地域的特徴について

○秋山雅行・大塚英幸  
(北海道環境科学研究センター)

## 1. はじめに

PM<sub>2.5</sub> は呼吸器や循環器系に対し有害性が疑われるとして世界的に注目されており、日本でも 2009 年 9 月に環境基準が告示されたところであるが、北海道における PM<sub>2.5</sub> の測定データは少なく道内全体の把握までには至っていない。当センターでは、北海道内における PM<sub>2.5</sub> の実態把握、広域的な PM<sub>2.5</sub> 濃度の長期的変動傾向の把握、都市域における評価基準データの確保を目的として、都市域及びバックグラウンド地域において、長期的な採取を行っているが、今回は、多地点同時採取を行った 2006 年 4 月から 2009 年 3 月までの調査結果について報告する。

## 2. 調査方法

PM<sub>2.5</sub> 試料の採取は、都市域として札幌、旭川及び室蘭、バックグラウンド地域として江差及び根室市落石（以下「落石」）を選定（図 1）し、吸引流量 20l/min の条件下で石英繊維ろ紙上に 2 週間毎または半月毎に採取した。また、粒子の分級方法としてニールインパクターを用いた。なお、江差は試料採取を開始した 2007 年 3 月以降のデータである。

分析項目は水溶性成分（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>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>）、炭素成分（全炭素（T-C）、元素状炭素（E-C）、有機炭素（O-C））で、それぞれイオンクロマトグラフィ、CHN コーダーを用いて定量した。



図 1 試料採取地点図

## 3. 結果

各地点の PM<sub>2.5</sub> 大気中濃度の経月変動を図 2 に示す。また、年度を 4 季（春：3～5 月、夏：6～8 月、秋：9～11 月、冬：12～2 月（但し 3 月は前年度））に分け算出した PM<sub>2.5</sub> 平均濃度と、都市域各地点及び江差の対落石濃度比を図 3 に示す。バックグラウンド地域での PM<sub>2.5</sub> は春を中心に 10 $\mu$ g/m<sup>3</sup> 程度まで濃度が上昇する月が見られるが、全体的に年間の濃度変化は小さい。落石、江差間の比較では夏～秋に濃度差がほとんど見られないのに対し、春は最も濃度差が大きかった。大陸からの影響の強弱が濃度差に反映したと考えられた。都市域では秋から冬にかけて濃度は増加し、季節変化は明確であった。特に旭川、室蘭では夏と冬の濃度差が著しく、月平均値で 20 $\mu$ g/m<sup>3</sup> を超える濃度を示す月も見られた。バックグラウンド地域では冬の濃度上昇が見られないのに対し、都市域で著しい濃度上昇を

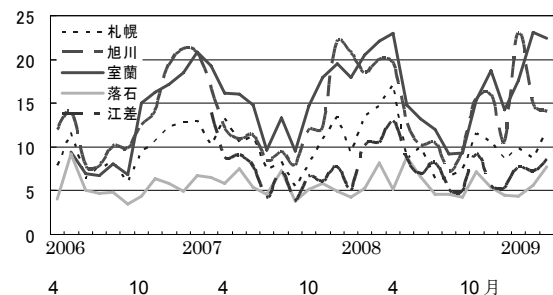


図 2 PM<sub>2.5</sub> の経月変動

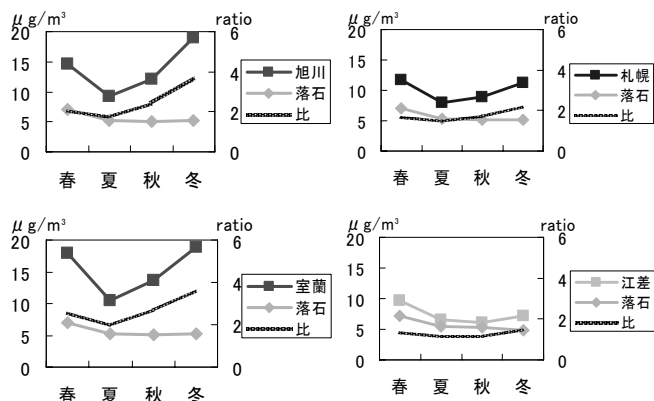


図 3 季節別 PM<sub>2.5</sub> 大気中濃度及び対落石比

(2006～2008 年度、江差のみ 2007～2008 年度)

示していることから、冬季においては道外からの影響よりも、地域的な発生源がPM<sub>2.5</sub>濃度の変動に大きく寄与しているものと推察される。

都市域と落石の濃度比を見ると、都市域で濃度の低い夏は2前後の濃度比で、濃度の高い春においても濃度比は夏と大きな差は見られないことから、春の濃度上昇は広域的な現象によるものと予想される。それに対し、冬の濃度比は顕著に増加し、特に旭川、室蘭では4を超える値が得られた。このことから都市域における冬季の濃度上昇は地域的な発生源の寄与が大きいことを示唆するものと考えられる。

図4にPM<sub>2.5</sub>大気中成分濃度との組成割合(2006年度の平均)を示す。長距離輸送大気汚染物質の指標とも言えるnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>で落石と都市域とで濃度差が小さく、広域的な影響が主体であることがわかる。また、落石ではnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等の二次粒子が中心に構成されていた。一方、都市域ではE-C、O-C、NO<sub>3</sub>の含有率が高く、その傾向は旭川で顕著であった。旭川は内陸に位置していることから、汚染物質が滞留しやすいことや冬季において他の地点よりも気温が低いため燃料使用量が增大することが影響していると考えられる。図5にPM<sub>2.5</sub>-E-C濃度散布図を示すが、都市域では比較的良好な相関が得られたのに対し、落石では両者の関係は認められなかった。このことから都市域においては燃烧由来の発生源がPM<sub>2.5</sub>濃度の変動に影響を与えている状況が窺えた。

#### 4. TEOM データとの比較

今回採用している採取法の有意性を確認するため、自動測定器を有し、採取地点から比較的近傍に位置する(西南西約1.8km)札幌西局におけるPM<sub>2.5</sub>データ(TEOM)との年平均濃度の比較を行った(図6)。燃烧起源の指標である窒素酸化物濃度は両地点で大差がないことから、実際にはPM<sub>2.5</sub>濃度は大差がないと予想されるが、いずれの年度も札幌西で高い濃度を示した。札幌のデータは2週間と比較的長い採取期間であり、揮散などの影響により実濃度よりも低い濃度を示していると考えられる。

#### 5. 今後の課題

今後は、同一地点での自動測定器データとの比較検討、マニュアルに準じた炭素成分分析、発生源情報の充実がPM<sub>2.5</sub>データの蓄積及び対策を進める上で重要であると考えられる。

なお、本研究の一部は国立環境研究所地球環境研究センターの委託調査として行なわれたものである。

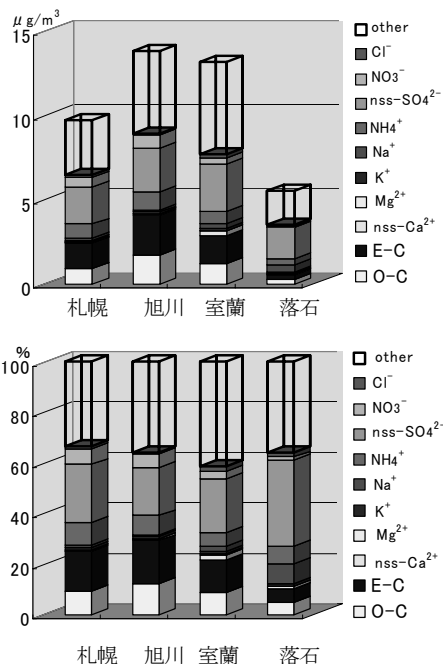


図4 PM<sub>2.5</sub>大気中成分濃度(上)及び組成割合(下)(2006年度平均)

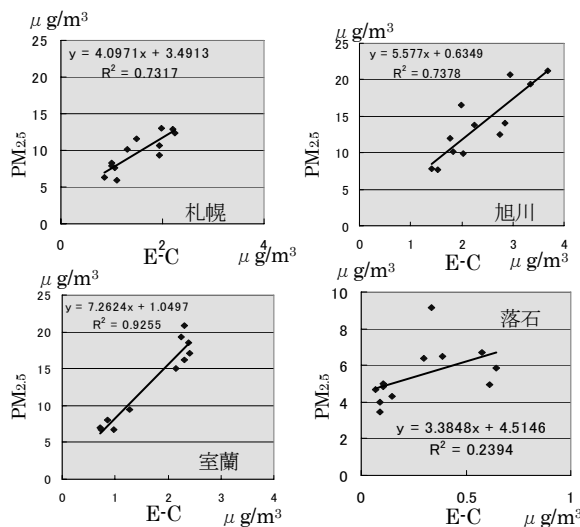


図5 PM<sub>2.5</sub>-E-C濃度散布図(2006年度)

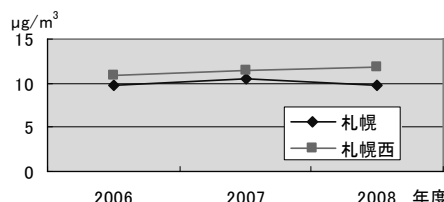


図6 札幌(ニールサンプラー)と札幌西(TEOM)のPM<sub>2.5</sub>年平均濃度の比較(札幌西：環境省データ)

## 騎西における通年観測および県内の多地点調査から見た PM<sub>2.5</sub> の特徴

○米持真一<sup>1</sup>・梅沢夏実<sup>1</sup>・松本利恵<sup>1</sup>・深井順子<sup>2</sup>・磯部充久<sup>2</sup>  
(埼玉県環境科学国際センター<sup>1</sup>・さいたま市健康科学研究センター<sup>2</sup>)

### 1. はじめに

2009 年 9 月、PM<sub>2.5</sub> の大気環境基準が設定され、国内では今後、常時監視体制の整備を進めることになる。PM<sub>2.5</sub> 質量濃度測定方法は、24 時間のフィルター捕集を基本とするが、分級器や捕集装置だけでなく、フィルター材質、秤量条件など様々な条件を満たす必要がある。また、これと同等の値を得られる連続測定器の選定も現在進められている。これと同時に、測定地点（局）の選定についても検討を進めていく必要があるが、このためには、実際に PM<sub>2.5</sub> の捕集を多地点で行い、その地点毎の成分の特性について把握しておくことは有意である。

埼玉県では、都心郊外に位置する騎西町（環境科学国際センター）にて 2000 年から 10 年間、1 週間単位の PM<sub>2.5</sub> の化学組成を含めた通年測定を行ってきたが、2009 年度は、これと並行して 24 時間の捕集も開始した。更に、2007 年度からは、夏期および初冬期にさいたま市健康科学研究センターとの共同による県内 6 地点での PM<sub>2.5</sub> 調査も実施している。

本発表では、これらの調査を基に PM<sub>2.5</sub> の特徴を明らかにするとともに、今後 PM<sub>2.5</sub> の常時監視を行うに当たって考慮する点についても述べたい。

### 2. 調査方法

騎西での通年観測では FRM2025（ThermoScientific）を使用し、週単位の捕集（2000 年～）には石英フィルターを、24 時間単位の捕集（2009 年～）には PTFE フィルターを使用した。24 時間捕集のフィルター交換時刻は 0 時、恒量条件は  $21.5 \pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 、 $35 \pm 5\%\text{RH}$  である。（週単位のフィルターは従来どおり  $20^{\circ}\text{C}$ 、 $50\%\text{RH}$ ）

県内 6 地点調査では MCI サンプラー（東京ダイレック）用い、騎西、さいたま、戸田の一般局コンテナ上と、鴻巣、さいたま三橋、戸田の自排局コンテナ上に設置した。フィルター材質は石英である。

石英フィルターを用いた試料は、秤量後に水溶性無機イオンおよび炭素成分を、PTFE フィルターを用いた試料では、水溶性無機イオンのみを分析した。なお、分析方法は水溶性無機イオンについてはイオンクロマトグラフ法、炭素成分については CHN コーダーを使用した熱分離法により TC、OC を分析した。

### 3. 調査結果と考察

図 1 に騎西における SPM（常時監視、 $\beta$ 線）および PM<sub>2.5</sub>（週平均、フィルター捕集）の年平均値の推移を示す。SPM 濃度は、2002 年から 2003 年の間、および 2007 年から 2008 年の間に顕著な濃度低下が見られた（2009 年 12 月までの濃度も 2008 年の同時期より低濃度）。2001 年からの 8 年間で  $11 \mu\text{g m}^{-3}$  の濃度低下が見られるのに対し、PM<sub>2.5</sub> では非常に緩やかな濃度低下が見られるのみで、濃度低下は  $3.6 \mu\text{g m}^{-3}$  にとどまった。SPM 低減対策としてこれまでに講じられた施策は、PM<sub>2.5</sub> に対しても同様の低減効果が考えられ、実際、都市部自排局の PM<sub>2.5</sub> では明瞭な濃度低下が見られる<sup>1)</sup>のに対し、騎西では、SPM と比べて PM<sub>2.5</sub> 濃度低

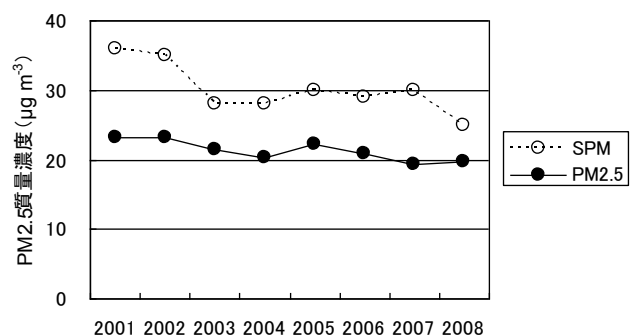


図 1 騎西における SPM 及び PM<sub>2.5</sub> 濃度の推移

下は緩やかであるのが特徴である。

図2に2009年4月2日から並行して実施している24時間捕集により得たPM2.5日平均濃度の分布を示す。12月31日までに得られた244日分の有効データを用いて環境基準と比較すると年平均値が $18.8 \mu\text{g m}^{-3}$ 、 $35 \mu\text{g m}^{-3}$ を超過した日数は23日となり、年平均値、98%値ともに基準超過であった。

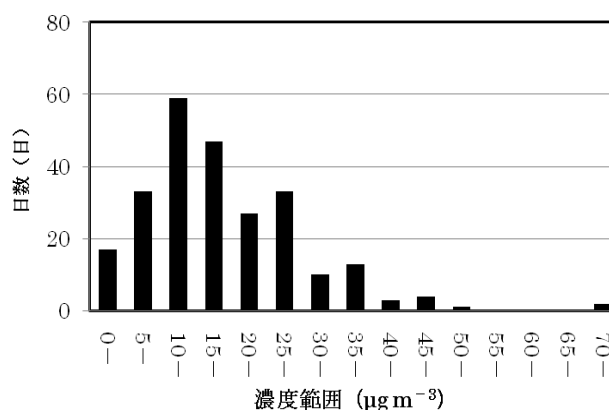
図3に $35 \mu\text{g m}^{-3}$ 超過日数の月別分布を示す。SPMの近年の高濃度は（特に埼玉では）夏期に出現することが多いが、PM2.5では初冬期が顕著であった。これは、1週間単位の通年観測でも見られる傾向である。原因として測定法の違いや夏期のアーティファクトも挙げられるが、少なくともPM2.5においては、濃度の基準となる本手法と一致性の良い連続自動測定器が常時監視に使用されることになるため、再度初冬期にも着目する必要性が示されたとも言える。

図4は、夏期及び初冬期にさいたま市との共同で行った、県内6地点のPM2.5の調査結果<sup>2)</sup>から、騎西とさいたまで捕集したPM2.5中の $\text{K}^+$ とOCを示したものである。夏期と比べて初冬期は $\text{K}^+$ とOCの相関が高く、またさいたまと比べて騎西でより良い相関が見られた。分析中のOCの炭化が補正されないCHNコーダーによる分析値であることや、夏期におけるフィルター上のOCの分解など、値には課題も含まれるが、いずれの地点も近傍に大規模焼却炉が無いことから、騎西では初冬期におけるバイオマス燃焼の影響が現れているものと推察される。

また、PM2.5中には大部分が粗大粒径側に分布する土壌粒子の一部も含まれる。本調査でも、例えば学校の校庭に面した地点や、強風で砂塵の舞った日を含む期間に $\text{Ca}^{2+}$ や $\text{Mg}^{2+}$ 濃度の大幅な上昇が見られ、同時にPM2.5濃度も上昇した。測定地点の選定に当たっては、事前にこれらの要因についても考慮する必要があると思われる。

#### 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局，微小粒子状物質に係る環境基準の設定について（答申）2009年9月。
- 2) 米持真一，梅沢夏実，磯部充久，深井順子，松本利恵，関根健司，相沢和哉，マルチノズルカスケードインパクト（MCI）サンプラーを用いた近年の道路沿道と一般環境における粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>及びPM<sub>2.5-10</sub>）の比較，大気環境学会誌，44(4)，211-221(2009)。



# 道路沿道およびその後背地を対象とした PM<sub>2.5</sub> の実態把握に関する調査

○石井克巳

(千葉県環境研究センター)

## 1. はじめに

大気汚染の主要な問題とされてきた SPM は、固定及び移動発生源の各種規制強化等の対策の効果により、2007 年度に初めて首都圏全域で全測定局の環境基準が達成された。その一方で、人体に対する有害性は、より微細な粒子ほど影響が大きいことが指摘されており、SPM よりも微小な粒子である PM<sub>2.5</sub> の環境基準が 2009 年 9 月に告示された。このような状況を背景に、特に微小粒子の発生源が生活圏の間近にあると考えられる県内の道路沿道を対象に、微小粒子の汚染状況を把握し今後の微小粒子対策に資することを目的として調査を実施した。

## 2. 調査方法

### 2.1 調査地点および期間

国道 16 号に隣接する国設野田宮崎自動車排出ガス測定局（以下、野田宮崎自排局）を沿道の調査地点とし、近隣の野田一般環境大気測定局（以下、野田一般局）を対照地点とした。調査地点の位置関係の概略を図 1 に示す。2 地点での同時測定は 2006 年 4 月から開始した。本報では 2008 年 3 月までのデータを対象とした。

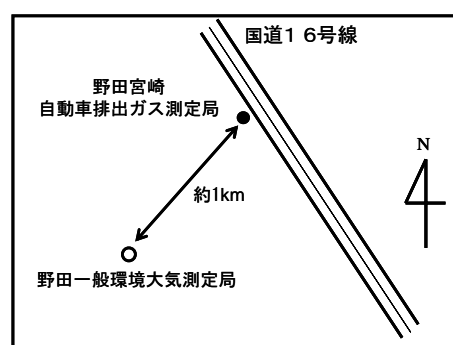


図 1 調査測定局の位置関係

### 2.2 測定装置

両局で同型のフィルター振動法の PM<sub>2.5</sub> 自動連続測定機（TEOM, R&P 社製 1400a）による測定を行った。なお、本調査で使用した TEOM は初期モデルであり、除湿機能は付属せず、水分の影響の低減のためにフィルター捕集部は 50℃ に加温されている。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 PM<sub>2.5</sub> 濃度の推移

表 1 に TEOM 測定による PM<sub>2.5</sub> の年平均値を示す。平均値の算出では両局の差を厳密にとるために、両局の測定値が同時に得られている場合の 1 時間値を有効とした。両局とも 2006 年度から減少傾向を示した。減少幅は野田宮崎自排局の方が大きく、野田一般局との差が小さくなる傾向が見られ、自動車排ガスの影響の低下を示唆していると考えられる。

なお、TEOM についてはフィルター捕集部が 50℃ に加温されている。このため、捕集粒子中の半揮発性物質の揮散により、標準測定法とされるフィルター法よりも低めの濃度を示し<sup>1)</sup>、また、除湿装置を備えていないことから、大気中の相対湿度の変化の影響も受けやすい<sup>1)</sup>と考えられる。本調査で得られた TEOM の測定値

については、このような要素を内包していることに留意する必要があるが、年平均値は 2008 年度においても両局とも環境基準の 15 $\mu$ g/m<sup>3</sup> を上回る状況であった。

表 1 PM<sub>2.5</sub> の年平均値

年度	野田宮崎 自排局 ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	野田 一般局 ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	差 ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	データ 数
2006	23.5	18.0	5.5	6928
2007	20.1	16.9	3.2	8296
2008	18.1	16.0	2.1	7698

表 2 PM<sub>2.5</sub> と SPM の年平均値

	年度	SPM ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	PM <sub>2.5</sub> ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	PM <sub>2.5</sub> /SPM	データ 数
野田 一般	2006	29.3	17.8	0.608	7128
	2007	29.0	17.1	0.589	8498
	2008	24.8	16.0	0.645	7632
野田宮崎 自排	2006	44.9	23.5	0.523	8411
	2007	36.3	20.2	0.555	8103
	2008	29.3	18.4	0.628	8651



### 3.2 PM<sub>2.5</sub> と SPM の濃度

表 2 に両局における SPM と PM<sub>2.5</sub> の年平均値を示す。平均値の算出では、SPM と PM<sub>2.5</sub> の両方の測定値が同時に得られている 1 時間値を有効とした。PM<sub>2.5</sub> と同様に SPM についても野田宮崎自排局の減少幅が大きく、野田一般局との差が小さくなる傾向が見られた。SPM と PM<sub>2.5</sub> の比については 0.52～0.65 程度であり、0.7 を超えるケースも多く報告されている既存の調査結果<sup>2)</sup> と比べると PM<sub>2.5</sub> の占める割合がやや低い結果となった。

### 3.3 直交風時の PM<sub>2.5</sub> 濃度について

野田宮崎自排局において道路側が風上になる風向（直交風）の場合、道路からの排ガスが野田宮崎自排局に最短距離で到達し、野田一般局との濃度差として自動車排ガスの影響をより直接反映したデータになると考えられる。そこで、野田宮崎自排局の直交風として NE、ENE の 2 つの風向時の 1 時間値を選択して検討した。

表 3 に直交風時の PM<sub>2.5</sub> の年度ごとの平均値を示す。使用したデータ数は全データ数に対し、年度ごとで 7～10% の範囲であった。両局の濃度差は、全データの濃度差に比べて 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度高くなった。この直交風時の濃度差は表 1 の年平均と同様に 2006 年度から徐々に減少しており、この間の自動車排ガスの PM<sub>2.5</sub> 濃度への影響低下の傾向をより直接に示していると考えられる。

次に表 3 で用いた直交風時の両局

の差のデータを、時間帯別に集計した結果を図 2 に示す。差を見ると 4～8 時の早朝の時間帯が他の時間帯に比べて突出して大きい。また、年度を追った減少傾向は全時間帯でみられるが、減少幅としては上記の早朝の時間帯が大きい。早朝は大型ディーゼル車交通量が増加し、PM<sub>2.5</sub> 濃度への負荷が増大すると考えられるが、近年のディーゼル車の単体規制の進展があり、野田宮崎自排局の濃度低下と両局の濃度差の減少に寄与していると推定される。

### 4. 今後の課題

PM<sub>2.5</sub> 濃度の自排局と一般局の差の推移から、自動車排ガスの PM<sub>2.5</sub> への影響は低下傾向が継続しているが、今後その低下幅は減少することが推察される。一方、現状では野田の 2 つの測定局では環境基準を超過している状況にある。また、PM<sub>2.5</sub>/SPM 比から千葉県内の PM<sub>2.5</sub> を推定した場合、環境基準を超過する測定局が相当程度存在する可能性も考えられた。自動車排ガス対策が進展してきた状況で、今後、他の分野での効果的な PM<sub>2.5</sub> 対策を検討するためには、新たな測定地点、粒子成分分析の継続的な実施も加えて、県内各地域における PM<sub>2.5</sub> の特徴を把握していく必要がある。

### 参考文献

- 1) 微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 測定法評価検討会：大気中の微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) の測定方法について。47～48(2008)。
- 2) 大気汚染に係る粒子状物質による長期曝露影響調査検討会：大気汚染に係る粒子状物質による長期曝露影響調査報告書。28～30(2009)

表 3 直交風時 PM<sub>2.5</sub> の平均値

年度	野田宮崎 自排局 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	野田 一般局 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	差 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	データ 数
2006	25.4	17.8	7.6	723
2007	22.7	17.0	5.7	570
2008	18.0	14.4	3.6	559

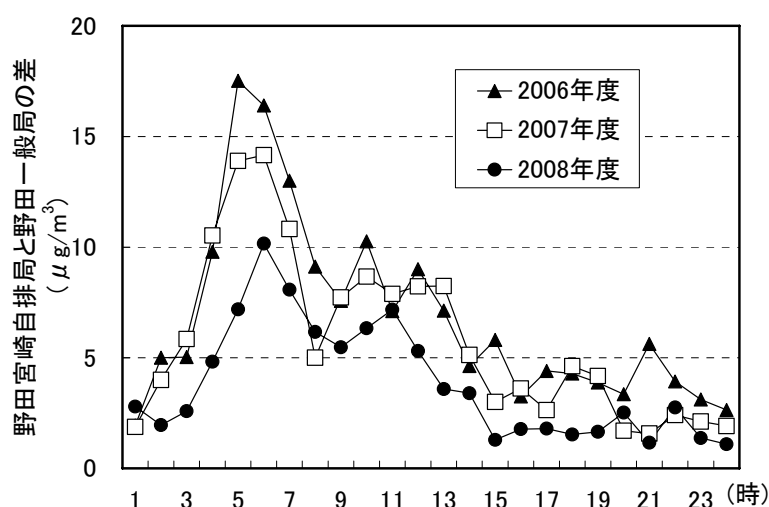


図 2 直交風時 PM<sub>2.5</sub> の両局の差の時間帯別平均値

## PM<sub>2.5</sub> 中元素状炭素濃度の特徴

○中坪良平・平木隆年  
(兵庫県環境研究センター)

### 1. はじめに

PM<sub>2.5</sub> の主要成分のひとつである元素状炭素 (EC) については、従来から CHN 計により測定されてきたが、近年、有機炭素 (OC) の炭化による EC の過大評価を補正することの出来る「熱分離・光学補正法」による分析が行われるようになってきた。しかしその報告例は限られている<sup>1)</sup>。当研究センターでは、兵庫県における PM<sub>2.5</sub> 中 EC 濃度の実態を把握するため、熱分離・光学補正法による PM<sub>2.5</sub> 中 EC 濃度の測定を 2001 年から継続してきた。本講演ではそれらの結果について報告する。

### 2. 方法

#### 2. 1 サンプルング地点および期間

サンプルングは、芦屋市精道町 (芦屋市役所分庁舎屋上、地上高約 20m : 以下「芦屋」)、姫路市北条 (兵庫県姫路総合庁舎屋上、地上高約 25m : 以下「姫路」) および神戸市須磨区行平町 (当センター 3 階ベランダ、地上高約 15m : 以下「須磨」) の 3 地点で実施した。3 地点の近傍に目立った固定発生源はないが、3 地点とも自動車 NOx・PM 法の対策地域に指定されている。芦屋のサンプルング地点の約 25m 南には、国道 43 号とその上を高架構造で阪神高速 3 号神戸線が走っている。須磨のサンプルング地点の約 60m 西には阪神高速 3 号神戸線が高架構造で走り、約 260m 南西には国道 2 号が走っている。姫路のサンプルング地点近傍に交通量の多い幹線道路はない。須磨では 2001 年 8 月から、芦屋では 2003 年 10 月から、姫路では 2007 年 11 月から測定を開始した。

#### 2. 2 サンプルングおよび測定方法

PM<sub>2.5</sub> は、当センターで制作したインパクター方式の PM<sub>2.5</sub> サンプラー<sup>2)</sup> を用いて、流速 16.7L/min で 110 mm φ の石英繊維フィルター (PALLFLEX 2500QAT-UP) に約 2 週間連続して捕集した。フィルターの秤量にはセミマイクロ天秤 (Mettler 社製 AE240 : 秤量下限 10 μg) を使用した。フィルターは捕集前後に相対湿度 50% に調整されたデシケーターに 24 時間以上放置し、秤量室の室温が約 20℃、相対湿度が約 50% となるように調節して秤量した。EC の測定は、Sunset Laboratory 社製 OC/EC アナライザーを用い、IMPROVE プロトコル<sup>3)</sup> により測定した。測定開始当初は透過光強度による光学補正を行っていたが、2006 年に装置を改良して反射光強度による光学補正機能を追加した。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 PM<sub>2.5</sub> と EC 濃度の長期推移

図 1 に、須磨における 2001 年 8 月～2009 年 3 月までの PM<sub>2.5</sub> および EC 濃度の測定値の推移を示した。図中には移動年平均値の推移もあわせて示した。なお EC 濃度は透過光強度による補正值である。移動年平均値をみると、PM<sub>2.5</sub> 濃度は 2001 年から 2006 年までは 18 μg/m<sup>3</sup> 前後で推移していたが、2007 年ごろから濃度低下がみられ 2008 年には約 15 μg/m<sup>3</sup> まで低下した。EC 濃度は

測定開始当初から濃度低下がみられ、2008 年には 2001 年に比べて約半分まで低下した。調査方法は異なっているが、高橋らの報告<sup>4)</sup> や米持らの報告<sup>5)</sup> でも東京都心部や埼玉県的一般環境における微小

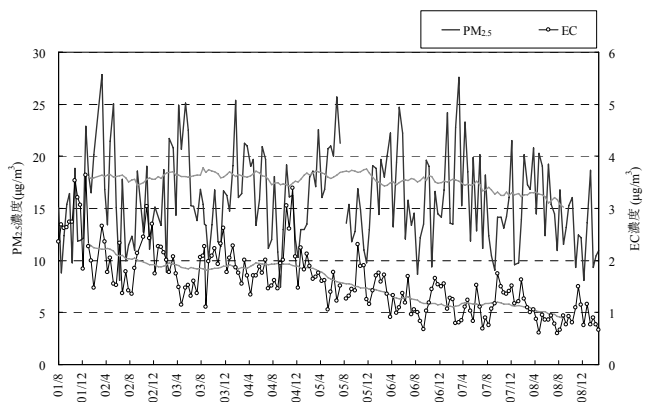


図 1 須磨における PM<sub>2.5</sub> および EC 濃度の推移

粒子中の EC 濃度は、自動車排ガス低減対策の効果により低下したことが示されており、国内の広範囲にわたって同様の傾向が確認された。しかし東京都心部の微小粒子 ( $PM_{2.5}$ ) の濃度低下に比べて埼玉県や本調査における  $PM_{2.5}$  の濃度低下は小さく、地域により  $PM_{2.5}$  濃度の長期推移が異なっている可能性が示唆された。

### 3. 2 EC の画分による特徴

IMPROVE プロトコルを用いた熱分離・光学補正法は、加熱温度を変化させ EC を 3 つの画分 (EC1、EC2、EC3) に分離して検出する。EC1 は木材や稲わらなど生物資源の炭化物、EC2 はディーゼル排ガス由来のスス、EC3 はカーボンブラックであるという報告<sup>6)</sup>や、自動車の排気ガスに含まれる EC はガソリン車とディーゼル車で EC1 と EC2 の比率が異なっており、ガソリン車は EC1 の比率が高く、ディーゼル車は EC2 の比率

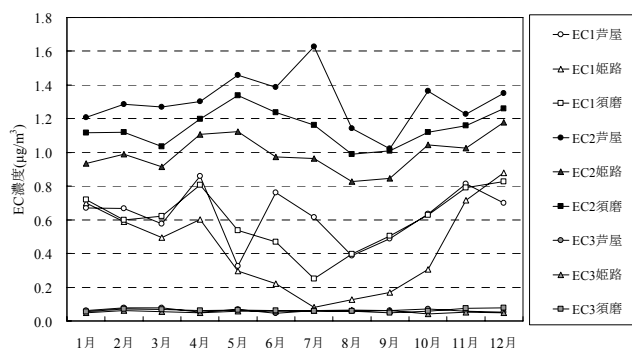


図 2 EC 画分濃度の月変化

が高いなどの報告<sup>7)</sup>があり、画分により特徴が異なる可能性がある。図 2 に、芦屋、姫路、須磨における  $PM_{2.5}$  中 EC の 3 つの画分の月変化を示した。各月の値は 3 地点で並行測定を行った 2007 年 11 月～2009 年 10 月までの 2 年間の平均値で反射光強度による補正值である。3 地点とも EC2、EC1 の順に濃度が高く EC3 濃度はわずかであった。EC1 濃度は冬季から春季にかけて高く夏季に低くなる傾向を示したが、芦屋では 6、7 月にも高くなった。EC2 濃度は 5 月と 12 月に若干高くなり芦屋では 7 月にも高くなったが EC1 ほど明瞭な月変化は示さなかった。EC2 濃度は一年を通じて芦屋、須磨、姫路の順に濃度が高く、道路交通の影響が大きいと考えられる地点ほど濃度が高かった。最も道路に近い芦屋は夏季に南風が卓越し道路の影響を受けやすくなるため、7 月に EC2 濃度が高くなったと考えられた。一方、EC1 濃度は 6、7 月を除き芦屋と須磨が同程度で姫路が低かったが、姫路では冬季に濃度が高くなり地点間の濃度差が小さくなった。前述の通り EC1 の起源として生物資源の炭化物も指摘されており、道路の影響を受けやすい芦屋と近傍に幹線道路のない姫路での EC1 濃度が冬季に同程度となったことから、自動車と生物資源の影響が併存した特徴を示した可能性が考えられた。

### 参考文献

- 1) 山神真紀子・鈴木秀男・長谷川就一・中島寛則・平生進吾・若松伸司： $PM_{2.5}$  中元素状炭素の自動車排出係数の推計と一般環境における大気中濃度の変動。大気環境学会誌, 43 (5), 273-283 (2008)
- 2) 吉村陽・小坂浩： $PM_{2.5}$  長期モニタリングのためのサンプラーの試作。兵庫県立健康環境科学研究所紀要, 2, 56-61 (2005)
- 3) 長谷川就一・若松伸司・田邊潔：同一大気試料を用いた熱分離法および熱分離・光学補正法による粒子状炭素成分分析の比較。大気環境学会誌, 40 (5), 181-192 (2005)
- 4) 高橋克行・箕浦宏明・國見均・坂本和彦：東京都心の微小粒子と成分濃度の長期 (1994-2004) 変動。大気環境学会誌, 43 (6), 315-322 (2008)
- 5) 米持真一・梅沢夏実・松本利恵：埼玉県北部の  $PM_{2.5}$  濃度と化学組成の 5 年間の観測結果。大気環境学会誌, 42 (2), 129-142 (2007)
- 6) Han, Y., Cao, J., Chow, J.C., Watson, J.G., An, Z., Jin, Z., Fung, K., Liu, S.: Evaluation of the thermal/optical reflectance method for discrimination between char- and soot-EC. Chemosphere, 69, 569-574 (2007)
- 7) Watson, J.G., Chow, J.C., Lowenthal, D.H., Pritchett, L.C., Frazier, C.A.: Differences in the Carbon Composition of Source Profiles for Diesel- and Gasoline-Powered Vehicles. Atmospheric Environment, 28, 2493-2505 (1994)

## PM<sub>2.5</sub>における平日と週末の違いおよび高濃度日の特徴

○山神真紀子・池盛文数  
(名古屋市環境科学研究所)

### 1. はじめに

2009年9月に環境省より微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)に関する環境基準が告示され、1年平均値が15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1日平均値が35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることとなった。名古屋市では、2003年度から大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)測定方法暫定マニュアル<sup>1)</sup>に従い、米国の標準測定法(FRM)によるフィルター採取を、市内1地点(名古屋市南区)で継続的に行ってきた。併せて、成分分析についても行っている。今回は、2003～2007年度の結果をもとに、名古屋市における平日と週末の各成分濃度の傾向、および高濃度日の特徴について報告する。

### 2. 方法

PM<sub>2.5</sub>の採取にはR&P社製FRM Model 2000を2台用い、流速は16.7L/min、午前9:30から翌日の午前9:00までの23.5時間採取した。サンプリングは原則日曜日から木曜日までの週5検体で、年間約200日分の採取を行った。PM<sub>2.5</sub>の濃度測定およびイオン分析用にはPTFE製フィルター(PALLFLEX TK15-G3M)を用いた。イオン成分はイオンクロマトグラフ法により行った。また、炭素分析は石英フィルター(PALLFLEX 2500QAT-UP)を用いて、熱分離・光学補正法のSunset社製Carbon Analyzerを用い、IMPROVEプロトコルにより測定した。光学補正は反射光強度によって行った。月曜日から金曜日に採取したデータを平日データ、土曜日、日曜日に採取したデータを週末データとし、また、3～5月を春季、6～8月を夏季、9～11月を秋季、12～2月を冬季としてデータ処理を行った。高濃度日は日平均濃度が35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日とした。

### 3. 結果および考察

名古屋市における2003～2007年度のPM<sub>2.5</sub>濃度年平均値は、2003年度の26  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ が最も高く、その後は22～24  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で推移し、環境基準である15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える濃度レベルであった。

#### 3. 1. 平日・週末別の濃度変動

図1に示すように、PM<sub>2.5</sub>濃度(2003～2007年度:n=975)については、平日データ(n=800)は季節変動をほとんど示さなかったが、週末データ(n=175)は春季に高く、冬季に低い傾向を示した。平日データと週末データの差は春季・夏季に小さく、秋季・冬季に大きくなった。硫酸イオン濃度(2003,2004,2006年度:n=583)については、平日データ(n=480)と週末データ(n=103)は共に春季と夏季に高く、冬季に低い傾向を示し、夏季には平日と週末の差はほとんど見られなかった。硝酸イオン濃度(n=583)については、平日データ(n=480)と週末データ(n=103)は同じような季節変動を示したが、夏季には週末データが平日データよりも高濃度となった。アンモニウムイオン濃度(n=580)は硝酸イオンと同様に、夏季には週末データ(n=102)が平日データ(n=478)よりも高濃度となった。これらの二次生成粒子の成分は、光化学活性が活発な夏季には、前駆物質の排出量が少ない週末の方が、平日よりも濃度が高くなっていたり、両者に差がなくなっていた。これは、光化学オキシダントが週末効果により高濃度となることによって、前駆物質の酸化が促進され、週末に二次生成粒子の濃度が高くなったことが示唆された。一方、OC濃度(2004～2007年度:n=613)については、平日データ(n=498)は明らかな季節変動は示さなかったが、週末データ(n=115)は秋季に高い傾向を示した。EC濃度(n=613)については、成分の中でもっとも平日(n=498)と週末(n=115)の差が大きかった。これらの炭素成分は、秋季に大気が安定化することによって高濃度となっている可能性が示唆された。

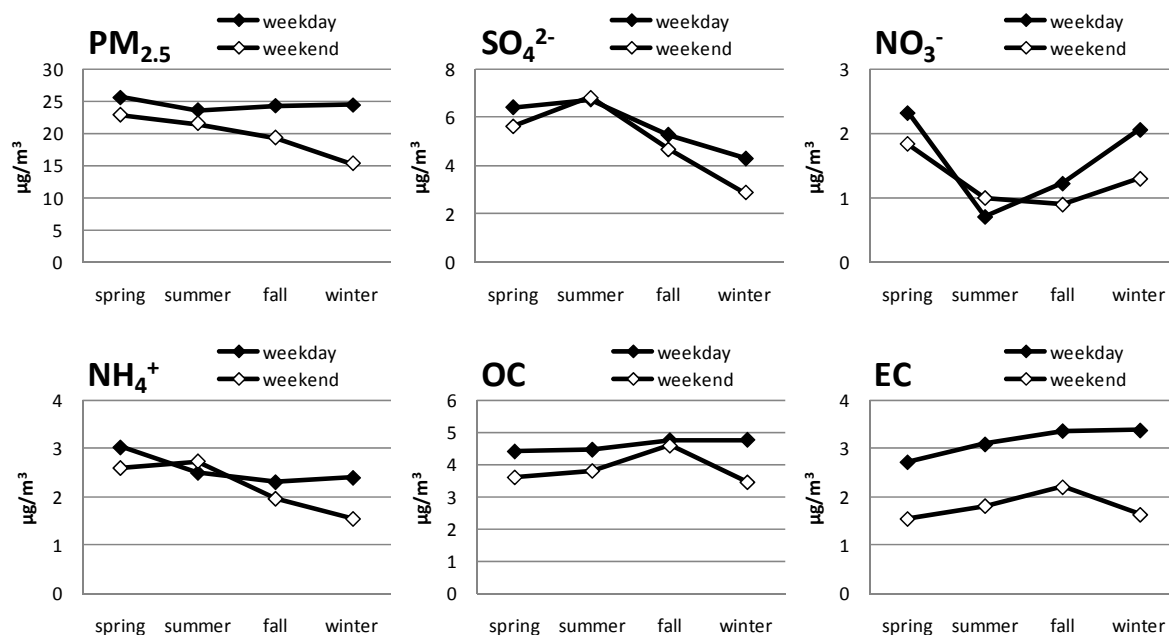


図1 PM<sub>2.5</sub>および各成分の平日・週末別季節変動

### 3. 2. 高濃度日の特徴

PM<sub>2.5</sub>濃度が 35 µg/m<sup>3</sup>を超える高濃度日は、2003～2007 年度の 975 日中 178 日間(18%)あった。2006 年度に測定した 184 日中には高濃度日は 33 日間 (18%) あった。高濃度になった時期を 4～10 月と 11～3 月に分け、2006 年度における時期別の高濃度時の成分濃度を図 2 に示す。

4～10 月の高濃度日 (n=20) に濃度が高くなった成分は硫酸イオンおよびアンモニウムイオンで、この時期に光化学反応が活発になるため、二次生成により高濃度になったことが推定された。一方、11～3 月 (n=13) の高濃度日は特に偏りもなくどの成分も高濃度になっており、大気が安定化されることにより汚染物質が拡散しにくくなって高濃度となっていることが推定された。

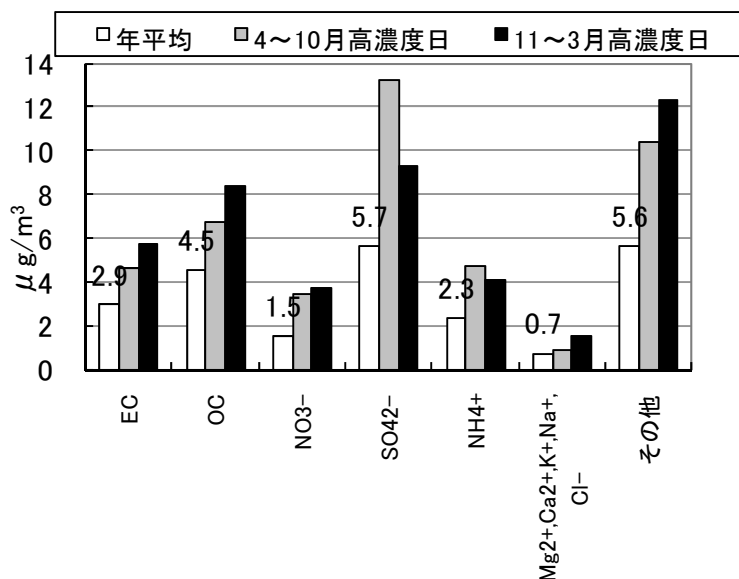


図2 2006 年度における PM<sub>2.5</sub> の成分濃度と 35 µg/m<sup>3</sup> 以上の高濃度日における成分濃度

### 参考文献

- 1) 環境庁：大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)測定方法暫定マニュアル(2000)

## 並行測定試験から示唆された PM<sub>2.5</sub> 測定法の課題

○長谷川 就一<sup>1</sup>・西川 雅高<sup>2</sup>・高橋 克行<sup>3</sup>・田邊 潔<sup>2</sup>・若松 伸司<sup>4</sup>  
(埼玉県環境科学国際センター<sup>1</sup>・国立環境研究所<sup>2</sup>・日本環境衛生センター<sup>3</sup>・愛媛大学<sup>4</sup>)

### 1. はじめに

PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の測定は、24 時間のろ過捕集と秤量を標準法とし、それと等価な自動測定装置に用いられる測定法として、フィルター振動法 (TEOM)、ベータ線吸収法 (BAM)、光散乱法 (LSM) などがある。そこで、均一な試料大気を供給できる集合配管システムを利用して、標準法と各種自動測定装置を用いて並行測定試験を実施し、比較した。これにより、同一大気を測定したときにどの程度測定値が一致するか、また、差異があればその要因は何かを検討し、PM<sub>2.5</sub> 測定法の課題を探った。

### 2. 方法

並行測定試験は、茨城県つくば市にある国立環境研究所大気モニター棟の集合配管システムを使用して行なった。集合配管システムは、大気を導入する吸引ブロアー (1.2m<sup>3</sup>/min)、ガラス製の導入主管 (内径 800mm) および各装置への分岐管 (内径 14mm) から構成されている。標準法は、ローバリュウムサンプラー (Thermo, FRM-2000/2025) を用いて PTFE または PTFE バインダーガラス繊維フィルターに 24 時間捕集を行ない、捕集前後の秤量 (20~25℃, 相対湿度 50%) により質量濃度を求めた。比較の際は、各自動測定装置の値をサンプラーの捕集時間に合わせて平均した。

試験Ⅰ：除湿機能付 TEOM (Thermo, 1400 ; 温度設定 32℃), BAM (4機種) を用いた。フィルターの材質は、BAM の 1 機種が PTFE, それ以外はガラス繊維である。試験は 2002 年 1~3 月 (冬季) と 2002 年 6~7 月 (夏季) に行なった。

試験Ⅱ：除湿機能付 TEOM (試験Ⅰと同じ)、湿度調節システム付ハイブリッド方式 (Thermo, 5030 ; ガラス繊維フィルター使用) を用いた。ハイブリッド方式は LSM と BAM を組み合わせたもので、LSM による値を常に BAM によって校正している。試験は 2005 年 8 月 (夏季) と 12 月 (冬季) に行なった。

試験Ⅲ：除湿機能付 TEOM (試験Ⅰと同じ、ただし設定温度 35℃)、除湿および揮発補正機能付 TEOM (Thermo, 1405DF ; 設定温度 30℃), BAM (HORIBA, APDA-361 ; PTFE フィルター使用)、除湿機能付 LSM (GRIMM, 180) を用いた。また、PM<sub>2.5</sub> 中の成分として、ナイトレートモニター (Thermo, 8400N) を用いた 10 分ごとの Nitrate, および FRM により捕集された石英繊維フィルターと DRI Carbon Analyzer による IMPROVE プロトコルの OC1 (120℃) と OC2 (250℃) を測定した。試験は 2008 年 1~2 月 (冬季) と 8~9 月 (夏季) に行なった。

### 3. 結果と考察

図 1 に試験Ⅰ・Ⅱの FRM と各自動測定装置の比較を示す。BAM はいずれも、冬季は FRM との差は小さかったが、夏季は FRM より高く、約 3 倍の値を示した機種もあった。一方、TEOM とハイブリッド方式は、ガラス繊維フィルターを使用しているが夏季でも FRM との差は比較的小さかった。これらのことから、水分が多い夏季は除湿機能の有無によって大きく影響を受けることが示唆された。

図 2 に試験Ⅲの FRM と各自動測定装置の比較を示す。TEOM-1405DF および BAM と FRM の関係は、冬季と夏季で同様の傾向であり、相関はよいが若干 FRM の方が小さめの値を示している。TEOM-1405DF は 6 分おきに揮発による損失を測定し補正していることを考慮すると、FRM が小さめの値を取るのは FRM が 24 時間続けて同一のフィルターに通気していることによって揮発損失の影響を受けたと考えられる。TEOM-1405DF による揮発損失補正濃度は、夏季も冬季も Nitrate および OC1+OC2 が増えると増加する傾向にあった。ただし、OC は 24 時間以上通気後の値なので、ある程度損失した結果であろうが、硝酸塩と有機物が損失分に寄与していることが推測される。

ところで、BAM と FRM の関係が TEOM-1405DF と FRM の関係と同様なのは、BAM の通気時

間が FRM の 1/24 であるため、揮発損失の影響が小さかったためと考えられる (BAM の通気速度は FRM より 6 倍速いが、通気時間の短さが影響として上回った)。また、除湿していないにもかかわらず夏季でも冬季と同じ傾向だったのは、フィルターが PTFE だったことで水分影響が小さかったことが考えられるが、試験Ⅰの BAM-1 もタイプは異なるが PTFE であり、このような違いを生じた原因は不明である。

一方、夏季のみのデータであるが、LSM と FRM の関係も TEOM-1405 DF と類似している。これは、光散乱法のために揮発損失を生じないことが要因であると推測される。

TEOM-1400 については、冬季はややばらつきがあり、FRM の方が大きい値を取ることもあった（これは何らかの装置的な不調だった可能性もある）が、夏季は他と同様に相関がよく FRM の方が小さい値を示した。ただしその差は TEOM-1405DF と比べて小さいのは、FRM と同様に TEOM-1400 の方にも揮発の影響があるためと考えられる。

#### 4. まとめ

PM<sub>2.5</sub> 質量濃度測定においては、フィルター材質、通気速度、通気時間（平均化時間）、水分が複合的に影響することが明らかとなった。自動測定装置は、除湿を行なっていればフィルター材質は問わないことが示唆された。逆に、非吸湿性の材質でも、除湿を行なっていなければ夏季には影響を受ける場合もあった。また、標準法には、24 時間捕集に起因する揮発損失の影響があると推定された。揮発成分が存在する以上、揮発損失の影響を受けるのは避けられないが、その影響の大きさや特性を把握しておくことは最低限必要であると考えられる。一方、揮発損失の影響を受け難いという点で光散乱法 (LSM) が有利であることが示唆された。こうした並行測定試験を重ねてデータを集め、実測にあたって各方法を適切に利用できるようなするとともに、測定法や装置の改良を進めていくことが必要であろう。

謝辞 並行測定試験の実施にあたってご協力いただいた装置のメーカー・代理店の各社に謝意を表します。

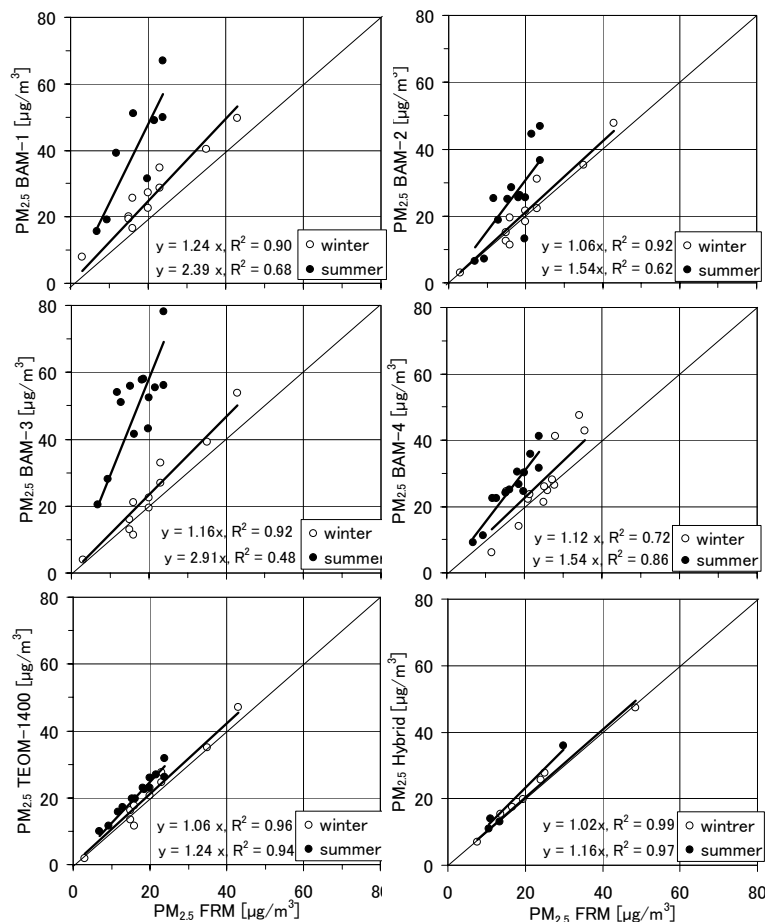


図1 試験Ⅰ・Ⅱにおける FRM と各装置との PM<sub>2.5</sub> 濃度の比較

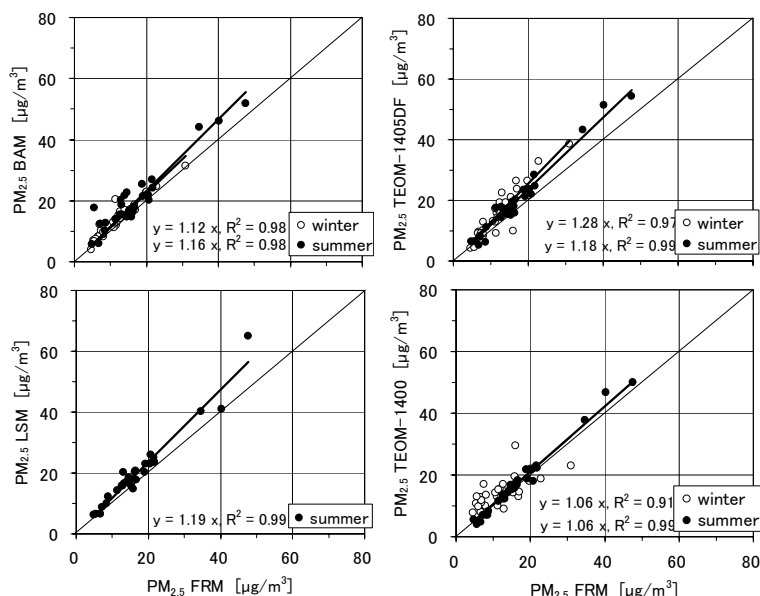


図2 試験Ⅲにおける FRM と各装置との PM<sub>2.5</sub> 濃度の比較

## 発生源における微小粒子状物質の測定法

○上野広行<sup>1</sup>・秋山薫<sup>1</sup>・三好猛雄<sup>1</sup>・横田久司<sup>1</sup>・石井康一郎<sup>1</sup>・伊藤雄一<sup>2</sup>・樋口幸弘<sup>2</sup>  
(東京都環境科学研究所<sup>1</sup>・東京都環境局環境改善部<sup>2</sup>)

### 1. はじめに

大気環境中の PM<sub>2.5</sub> はさまざまな成分から構成されており、対策を進めるためには各種発生源の寄与を的確に把握する必要がある。発生源寄与を求める方法のひとつに CMB 法があるが、この手法では、環境データとともに、発生源から排出される粒子の化学組成（発生源プロファイル）が必要となる。CMB 法はこれまでも多くの機関で行われてきた<sup>1)</sup>が、発生源プロファイルが必ずしも新しいデータに更新されていないという問題がある。例えば、都市ごみ焼却炉ではダイオキシン問題を契機に電気集塵機からバグフィルタに替わり、排出量及びその組成も大きく変わっている可能性がある。また、通常、固定発生源では粒子をばいじんとして捕集するため、粒径別の情報がほとんどない。さらに、燃焼系の施設の場合、高温の排出ガス中ではガス状の成分が、外気に放出されると冷却され粒子化する凝縮性ダストの問題もある。

東京都では、東京都微小粒子状物質検討会（座長：坂本和彦埼玉大学大学院教授）を設置し、平成 20 年度から大気環境調査と発生源調査を実施している。発生源調査では、CMB 法に使用できるデータを取得するため、粒径別捕集及び凝縮性ダストの測定を試みている。ここでは、燃焼系の固定発生源における測定方法を中心に、発生源調査の概要について述べる。

### 2. 調査方法

#### (1)ダスト採取方法

排ガスを粒径別に採取する方法としては、煙道内にカスケードインパクタを挿入して PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> に分粒する手法の ISO 化が進んでいる。また、ばいじんが高濃度の場合、2 段のカスケードインパクタでは、粒子の再飛散が懸念される場合があり、この問題を解決できる手法としてバーチャルインパクタ法も提案されている<sup>2,3)</sup>。

今回の調査においては、上記手法の市販品の入手が困難であった

こと、大気環境調査で測定している SPM 相当分を採取する必要があることなどから、JIS K0302 に規定されているアンダーセンスタックサンプラを用いることにした（図 1 参照）。これは本来、排ガス中のダストの粒径分布を測定するものであるが、ノズル径の選択及び後段の分級板を外すことにより、バックアップフィルタに PM<sub>2.5</sub> と SPM 相当分を分粒捕集することにした。

凝縮性ダストについてこれまで検討されている測定方法は大きく分けて 2 種類ある<sup>4-6)</sup>。一つは排ガスを冷却管に通し、水分及び凝縮性ダストをドレン水として回収した後、これを蒸発させ秤量する方法である<sup>7,8)</sup>。もう一つは、排ガスを清浄な空気希釈して冷却し、フィルタに採取するものである<sup>9,10)</sup>。前者は装置が小型・簡便であるが、粒子化しないガス成分まで捕集してしまうため、数値が過大になる傾向にある。後者は排ガスが煙突から排出された状態に近いので、より現実に近い値が得られると考えられるが、大量の希釈空気が必要とするため装置が大型かつ高価になる。

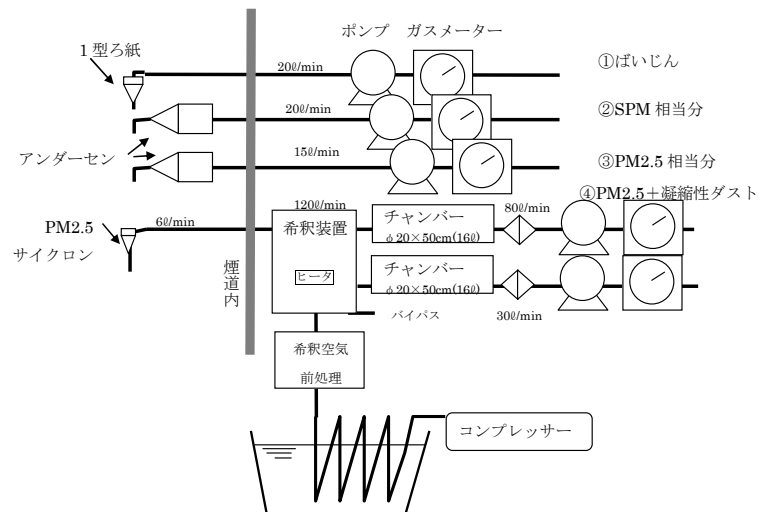


図1 燃焼系固定発生源における粒子採取装置



この調査では、より現実に近い空気希釈法を採用することにした。希釈装置としては、市販されている Dekati 社製 FPS-4000 を用いることにした。条件の目安としては、希釈倍率 20 倍、滞留時間 10 秒、冷却後温度 30℃とした<sup>9)</sup>。凝縮性ダストは一次粒子の存在により生成・成長しやすくなることも考えられるため、煙道内にフィルタは設置せず、PM<sub>2.5</sub> サイクロンにより粗大粒子を除去した後、空気希釈により凝縮させることにした。

なお、燃焼施設以外の施設においては、凝縮性ダストの測定を省略したり、環境用の測定装置による測定を行っている。

## (2)成分分析

試料は質量濃度測定後、環境試料の分析に合わせ、炭素成分（サーマルオプティカルリフレクタンス法）、金属成分（中性子放射化分析法）、水溶性成分（イオンクロマトグラフ法）の分析を実施している。このほか、国立環境研究所により放射性炭素同位体（<sup>14</sup>C）の分析も行われている。

## 3. 調査対象施設

現在調査中の対象施設を表 1 に示した。これまで大規模発生源と呼ばれていた施設では、近年、排ガス対策が進みばいじん濃度が非常に低くなっていることが予想される。そのため、これまで未把握である厨房排気や地下鉄などの施設においても調査を行っている。

## 4. おわりに

発生源調査の結果は現在分析中であるが、今後は大気環境調査の結果と合わせ、CMB 法による発生源寄与の推定を行っていく予定である。

## 参考文献

- 1) 例えば関東地方環境対策推進本部浮遊粒子状物質調査会議、平成 19 年度浮遊粒子状物質合同調査報告書(2009)
- 2) 田森行雄、神谷秀博、固定発生源における PM<sub>10</sub>/2.5 測定方法-ISO 化の現状、第 49 回大気環境学会年会講演要旨集、p.190-191 (2008)
- 3) 神谷秀博、固定発生源からの浮遊粒子状物質の評価・解析法の国際規格化と研究開発動向、エアロゾル研究、22, p.296-301 (2007)
- 4) 小暮信之ら、凝縮性ダストを含む排ガス中の粒子濃度測定方法の調査研究、大気環境学会誌、32, p.162-173(1997)
- 5) 辰市祐久ら：工場排ガス中の凝縮性ダストについて(3)、東京都環境科学研究所年報 1998, p162-170
- 6) 井上俊明ら：都市ごみ焼却炉における凝縮性ダストの調査(Ⅱ)、川崎市公害研究所年報, 27, p.5-11(2000)
- 7) U.S. EPA、Method202 - Determination of Condensable Particulate Emissions from Stationary Sources
- 8) U.S.EPA, Other Test method(OTM)-28 - Dry Impinger Method for Determining Condensable Particulate Emissions from Stationary Sources
- 9) England.G.C., et.al., Dilution-Based Emissions Sampling from Stationary Sources:Part1., J. Air & Waste Manage. Assoc. 57, p.65-78(2007)
- 10) Hildemann, L.M. et.al., A Dilution Stack Sampler for Collection of organic Aerosol Emissions: Design, Characterization and Field Tests, Aerosol Science and technology, 10, p.193-204(1989)

表 1 調査対象施設

調査対象	原燃料等
ボイラ	都市ガス・重油・木くず
ガスタービン	都市ガス
ガス機関	都市ガス
廃棄物焼却炉	都市ごみ・下水汚泥
電気炉	鉄くず
窯業炉	ガラスくず
船舶	重油
建設機械	軽油
自動車	軽油・ガソリン
道路粉じん	道路沿道、一般環境
厨房	食堂・一般家庭
地下街	店舗・地下道・駐車場
野焼き	稲わら・剪定枝、雑草
喫煙所	タバコ
鉄道	架線・線路

# エアロゾル中の化学成分組成から見た越境大気汚染と地域汚染

日置 正

(京都府保健環境研究所)

## 1. はじめに

エアロゾル中の金属元素は、元素種及び発生源により粒径分布が異なることから、粒径別の元素濃度と元素濃度比は発生源推定に際して有用な情報を提供する。我々は既報(日置ら,2006;日置ら,2009)において粒径別元素濃度やPb/Zn比、V/Mn比、La/Sm比、Th/U比等を用い長距離輸送と地域汚染の寄与評価を試みてきた。本研究発表では、粒径別元素濃度やPb/Zn比、多環芳香族炭化水素類(PAHs)の組成を用い、エアロゾルの越境汚染と地域汚染を切り分けて評価した事例を紹介する。

## 2. 観測の概要

**観測 1** 大阪市、松山市、つくば市において、2007年3月14～28日の14日間、ハイボリウムエアサンプラー(紀本電子工業:MODEL-120)を用い、24時間毎にPALLFLEX 2500QAT-UP(8×10 inch)上に約1,000～2,000m<sup>3</sup>/24hrで浮遊粉じん(TSP)を採取した。

**観測 2** 京都府弥栄町(35.68°N, 135.15°E, remote site)において、2002年3月～4月(黄砂イベント)及び2001年11月～12月(非黄砂期)にβ線式PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub>/OBC粉じん計(紀本電子工業:SPM-612D)を用い、PTFEテープろ紙上に16.7Lmin<sup>-1</sup>でPM<sub>2.5</sub>とPM<sub>10-2.5</sub>の2粒径別に連続採取した。

**分析方法** エアロゾル中の金属成分の分析は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル(環境庁大気保全局大気規制課, 1997)に準じ、湿式分解(開放系又は密閉系)後、ICP-MS法により行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Pb/Zn比

Table 1に我が国で観測されたエアロゾル及び降雪水中のPb/Zn比を示す。Pb/Zn比は国内で鉛ガソリンを使用していた時代にはPb濃度が高く、浮遊粉じん(TSP)中のPb/Zn比も1前後であったが、使用禁止以降は減少の一途をたどり、現在では概ね0.2～0.3程度と推定される。中国でも1990年代以降、大都市域から鉛ガソリンの使用を廃止してきたことから、Pb/Zn比もかつては1以上であったが、現在では0.5～0.6程度と推定される。

Pb/Zn比は過去から現在に至るまで、大陸起源の方が国内起源より高く、長距離輸送の指標として有効である。

Fig.1に観測1の松山におけるTSP中のPb/Zn比を示す。松山と大阪で煙霧の観測が報告されて

いる3月22日には0.62という最高値を観測し、この時のPb濃度は観測1を通じて最高の143ngm<sup>-3</sup>であった。Pb/Zn比は丸本ら(2001)が報告している気塊が中国中部および朝鮮半島を経由する場合のPb/Zn比0.55と同レベルであり、Okuda et al. (2004)の北京市での観測結果(Pb/Zn比=0.56)とも良く一致していることから、大陸由来の人為起源エアロゾルの影響を強く受けたと推定される。3月22日には、大阪でも高いPb濃度(92～99 ngm<sup>-3</sup>)を観測しており、松山と同様の汚染気塊が入った可能性が高いが、Pb/Zn比は0.31であり、松山のPb/Zn比より低い。大阪では平常時からローカルな汚染に由来するZn濃度が高いため、低めのPb/Zn比となっていることによると考えられ、元素濃度比を用いる際には地域毎の元素濃度比の特性を把握しておく必要がある。

Table 1 Pb/Zn ratio in precipitations and aerosols

試料種別	観測地点	観測年次	国内経由	大陸 or 朝鮮半島経由	出典
TSP	島根県隠岐島	1985～1991	0.5	中国中部：1以上 中国北部：0.6程度	Mukai et al. (1994)
降雪	24 地点(国立公園)	1990,1992	0.36	0.70～1.32	向井ら(1999)
TSP	島根県松江市	1998～2000	0.21±0.09	0.55±0.25	丸本ら(2001)
PM <sub>2.5</sub> +PM <sub>10-2.5</sub>	京都府丹後半島	2001～2002	0.26±0.22	0.65±0.38	日置ら(2008)
降水	東京都狛江市	2000～2003	0.2～0.3 (ローカルな影響)		坂田ら(2004)

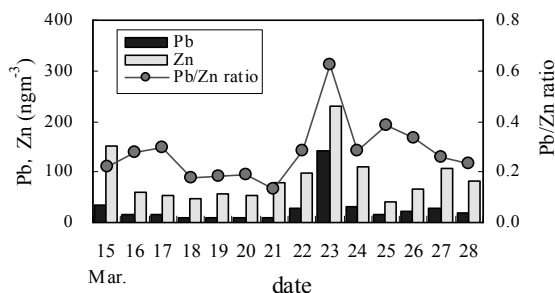


Fig.1 Variations of Pb/Zn ratio and concentration of Pb and Zn in TSP collected at Matsuyama in March 2007.

Fig.2 に観測2における2002年4月9～10日の大黄砂イベント前後の粒径別 Pb, Al 濃度を示す。

Al は大規模な黄砂が観測された4月9～10日に PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>ともに極めて高濃度となっているが, Pb は大黄砂イベント以外にも高濃度が観測され, しかも PM<sub>2.5</sub> への偏在が顕著である。

Al のほか K, Ca, Ti, Mn, Fe, Th, U 等の元素も同様の挙動を示しているが, PM<sub>2.5</sub> でも高濃度を示していることから, 石炭燃焼粒子(PM<sub>10-2.5</sub>にも存在)と黄砂がほぼ同時に飛来したと推定される。

Sb, Cd, Tl, Bi は Pb と同様の挙動を示した。これらの元素は石炭燃焼粒子では微小粒子に濃縮されているといわれているが, Al や Fe 等の濃度が高くないケースでは石炭燃焼のほか金属精錬等の発生源の影響を受けた可能性も考えられる。

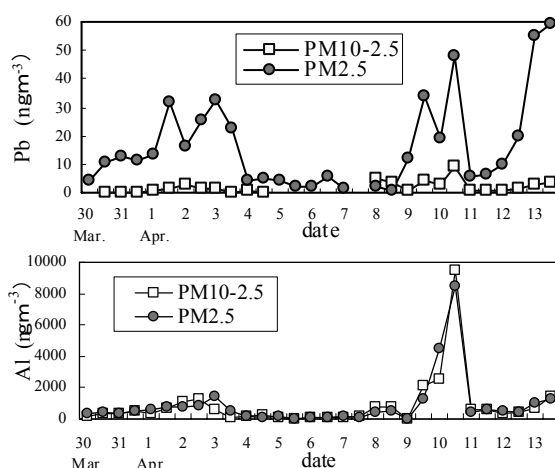


Fig.2 Variations of Pb and Al concentrations in aerosols collected in Yasaka.

Table2 Concentration ratio of PAHs

B(a)P	N	B(a)P (ngm <sup>-3</sup> )	B(k)F (ngm <sup>-3</sup> )	B(ghi)P (ngm <sup>-3</sup> )	B(ghi)P/B(a)P	B(k)F/B(a)P
>0.5 ngm <sup>-3</sup>	9	0.75±0.26	0.45±0.20	0.90±0.37	1.19±0.14	0.60±0.045
<0.5 ngm <sup>-3</sup>	26	0.10±0.058	0.084±0.044	0.18±0.08	1.88±0.44	0.86±0.27

北京市(Okuda et al) : 11/15～3/15 : B(ghi)P/B(a)P=1.10, 非暖房期 : B(ghi)P/B(a)P=1.74

Fig.3 に PM<sub>2.5</sub> 中の Zn と Pb の相関を示した。非黄砂期(11/30～12/18)における Pb/Zn 比は 1.44 と高かったが, 黄砂期(3/30～4/13)における Pb/Zn 比はこれに近いものからより低いものが混在しており, 起源が輻輳していることを示唆している。

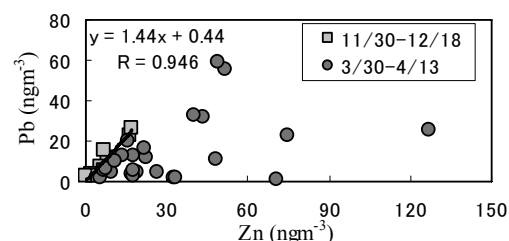


Fig.3 Relationships between Zn and Pb concentration in PM<sub>2.5</sub> aerosols collected in Yasaka.

### 3.2 多環芳香族炭化水素類(PAHs)

大気粉じん中の多環芳香族炭化水素類は, 近年, 越境大気汚染の指標として注目されている。

天野ら(2004)は東京都内で昭和61年度から平成15年度に観測したTSP中のPAHs組成について, B(ghi)P/B(a)P比は1～2.6, B(k)F/B(a)P比は概ね0.5であることを報告しており, これが我が国の代表的な都市大気中PAHs組成と考えられる。

一方, PAHsの越境汚染に関しては, 中国瀋陽市の冬季はB(ghi)PよりB(a)Pの方が高濃度になること(Tang, 2005), 瀋陽, 金沢, 輪島のPAHs組成の主成分分析から, 輪島のPAHs組成は瀋陽の冬季と類似していること(Yang, 2007)等から, 輪島における高濃度PAHsのほとんどは中国東北部から飛来したと推定されている(Tamamura, 2007)。

Table 2 に京都府南部に位置する京都府久御山大気測定局で2006年4月～2009年2月に毎月1日観測した, PAHs濃度と組成比を示す。

B(a)P>0.5ngm<sup>-3</sup>のケース(N=9, 1例を除き11～1月に観測)ではB(a)Pの平均濃度は0.75±0.26ngm<sup>-3</sup>であり, B(a)P<0.5ngm<sup>-3</sup>のケース(N=26)では, 平均濃度は0.10±0.058ngm<sup>-3</sup>であった。

B(a)P>0.5ngm<sup>-3</sup>のケースで観測されたB(ghi)P/B(a)P比及びB(k)F/B(a)P比はOkuda et al.(2006)が報告している北京市の暖房期(11/15～3/15)の濃度比と整合的であった。

# 粒子状硫酸塩の越境汚染による九州地域への影響について

○山本重一<sup>1</sup>・岩本眞二<sup>1</sup>・大久保彰人<sup>1</sup>・C型共同研究九州グループ※  
(福岡県保健環境研究所<sup>1</sup>)

## 1. はじめに

九州地域は春季に大陸から飛来する黄砂の影響を大きく受ける。福岡県では黄砂が観測される時期を中心に大気環境調査を行なっているが、黄砂以外でも視程が低下する「煙霧」が観測され、その時は粒子状物質中の硫酸イオン濃度が高いことがわかった。図1の粒径分布で示すように、硫酸イオンの粒径はアンモニウムイオンとともに主に粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下( $\text{PM}_{2.5}$ )に分布しており、硫酸アンモニウムの微小粒子として存在していることが推測される。微小粒子は環境基準に設定され、健康影響が懸念されているため、削減対策を講じる上で発生源及びその影響を推定することは重要である。近年、東アジアの経済発展に伴う硫黄酸化物や窒素酸化物の排出量の増大は、越境汚染による人為的汚染物質濃度の上昇を予想させるものであり、その影響を評価する上でこれらの成分の挙動を把握することが必要である。そこで、大陸において排出量の多い二酸化硫黄の二次生成物質であり、微小粒子として存在する硫酸塩を越境汚染の指標として調査を行った。また、同じく越境汚染として注目されているオキシダントとの関係についても考察した。

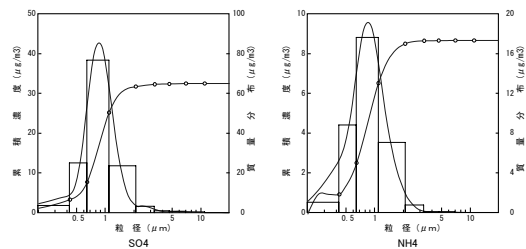


図1 粒径分布（左：硫酸イオン、右：アンモニウムイオン）

## 2. 調査方法と結果

福岡県では2006年9月より粒子状物質の採取を開始し日毎の硫酸イオン等の水溶性成分を、2008年5月からはThermo Scientific社製Model5020による硫酸イオンの時間値を測定している。また、2008年4～6月では九州各県の環境研究所で毎日粒子状物質を採取し、硫酸イオン等の水溶性成分を測定した。採取は前段にテフロン製ろ紙、後段にナイロン製ろ紙の2段フィルターパック法である。水溶性成分は水で抽出し、イオンクロマトグラフで分析した。浮遊粒子状物質(SPM)、光化学オキシダント(Ox)、気象項目等はそれぞれ直近の一般環境測定局のデータを、後方流跡線解析は国立環境研究所のCGER-METEX(起点：福岡県、高度：500m、長さ：72時間、モデル：三次元法)を用いた。

### 1) 硫酸イオン濃度

福岡県における硫酸イオン、OxおよびSPMの経月変化を図2に示す。福岡県では春季に硫酸イオン濃度が高く、OxやSPM濃度も高くなっていた。これらは越境汚染による影響によるものと考え、広域的な実態を把握するため、九州各県の環境研究所で春季(2008年4～6月)に粒子状物質中硫酸イオンの測定を行った。調査期間における各調査地点の硫酸イオン平均濃度を図3に示す。相対的な

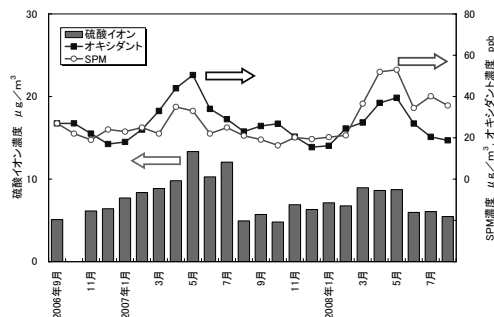


図2 硫酸イオン、OxおよびSPMの経月変化

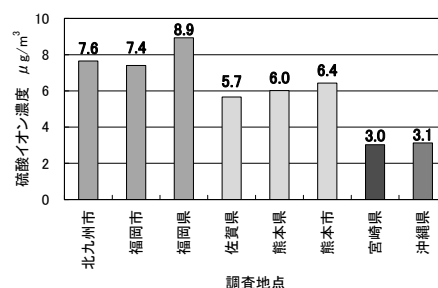


図3 調査地点における硫酸イオン濃度の平均値

比較では、福岡県3地点がいずれも高濃度で熊本県2地点、佐賀県も高かった。それに対して宮崎県、沖縄県は低かった。全環研酸性雨調査で行われた4～6月の乾性沈着物エアロゾルの硫酸塩濃度全国平均値（2004～2006年度調査結果より）は $5.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、全国的に見ても福岡県内の3地点は高濃度であることがわかった。また、この期間、広域で硫酸イオンが高濃度（2地点以上で $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上）となった日が8日あり、これらの後方流跡線は、図4に示すとおり、ほとんど大陸からの経路を示していた。

## 2) 硫酸イオン濃度の調査地点間の関係

各測定地点間の硫酸イオン濃度の相関を表1に示す。北部九州（福岡県、佐賀県、熊本県）では、図3のように濃度差はあったものの、経日変化は類似しており、有意な相関を示していた。次に福岡県、熊本県、宮崎県および沖縄県の硫酸イオン日平均濃度とオキシダント日最高値の関係を図5に示す。北部九州では硫酸イオン濃度とOx最大濃度に有意な相関が見られ類似した挙動を示したが、宮崎県と沖縄県は回帰式が異なり大陸からの影響に違いがあると考えられる。

## 3) 福岡県における時間値観測結果

福岡市およびその近郊で光化学オキシダント注意報が発令された2009年5月8日～9日の太宰府における硫酸イオン、光化学オキシダント、SPMおよび硫酸イオン/SPM比の経時変化を図6に示す。両日とも硫酸イオンとOxの濃度がほぼ同時に上昇しており、離島（長崎県五島局、対馬局）でもOx濃度が上昇していた。また、硫酸イオン濃度が $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超え、SPMに占める硫酸イオンの割合は年平均が16%であるのに対し、この両日の平均は33%と2倍であった。これらよりこの両日の硫酸イオンとOxは同様に飛来していると推察される。

## 3. 結論

調査結果より、春季の硫酸イオン濃度は北部九州で高濃度となり、類似した傾向を示し、後方流跡線解析と合わせると、大陸からの影響を強く受けていると考えられた。また、二次生成汚染物質であるOxも同じ挙動を示しており、PM2.5を含めて北部九州では春季に越境汚染の寄与が大きいと考えられる。

## 4. 今後の課題

今後も継続して調査を実施し、PM2.5の主要成分である硫酸イオンの挙動を明らかにしていきたい。さらに金属、有機化合物等成分分析することによって越境汚染の寄与の程度を推定する方法を検討したい。

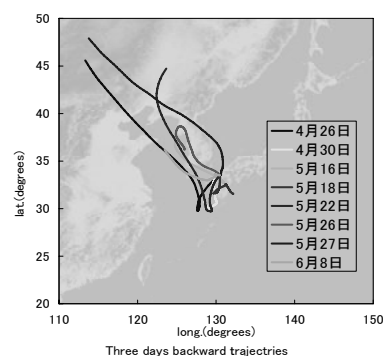


図4 硫酸イオン高濃度日の後方流跡線

表1 各調査地点間における硫酸イオン濃度の相関係数

北九州市									
福岡市	福岡県	佐賀県	熊本県	熊本市	宮崎県	沖縄県	北九州市	福岡市	福岡県
0.78	0.78	0.62	0.66	0.73	0.70	0.61	0.61	0.64	0.66
0.61	0.64	0.66	0.73	0.70	0.61	0.61	0.61	0.64	0.66
0.65	0.62	0.73	0.69	0.69	0.61	0.61	0.65	0.62	0.73
0.66	0.60	0.71	0.69	0.69	0.61	0.61	0.66	0.60	0.71
0.21	0.29	0.28	0.33	0.43	0.50	0.50	0.21	0.29	0.28
0.11	0.12	0.17	0.17	0.19	0.28	0.15	0.11	0.12	0.17

0.75以上  
0.5～0.75

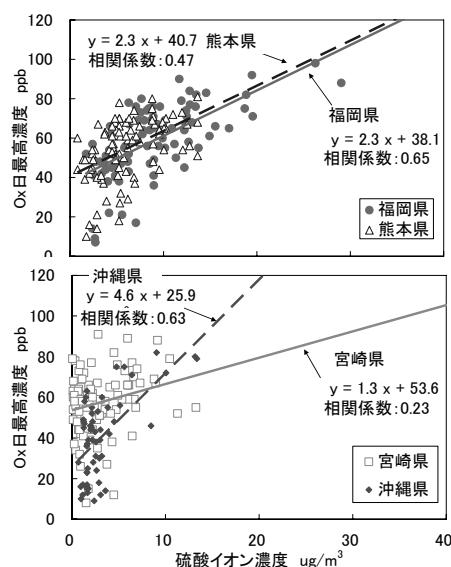


図5 硫酸イオンとOx日最高値の関係

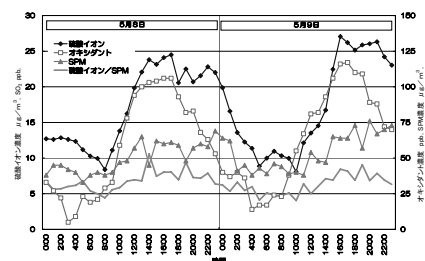


図6 太宰府局における硫酸イオン、Ox、SPM、硫酸イオン/SPM比の経時変化

※大原利眞、菅田誠治（国立環境研究所）、早崎将光（千葉大学）、高橋秋彦（佐賀県）、古賀康裕（長崎県）、松本依子（熊本県）、伊東達也（大分県）、祝園秀樹（宮崎県）、遠矢倫子（鹿児島県）、与儀和夫（沖縄県）、寺師朗子（北九州市）、福田照美（熊本市）

# 有機トレーサー成分に着目した有機エアロゾルの発生源把握

熊谷貴美代

(群馬県衛生環境研究所)

## 1. はじめに

大気中の有機エアロゾルは、微小粒子の主要成分の一つであるが、大気中での挙動や発生源寄与などの知見は十分でない。ディーゼル車排ガス対策などにより元素状炭素(EC)の低下が見られている中、有機成分の割合は相対的に増加しており、今後の微小粒子対策を考える上で有機エアロゾルの発生源を把握することが重要である。有機エアロゾルは化石燃料やバイオマスの燃焼により直接排出される一次粒子と二次生成粒子が存在する。夏季に光化学  $O_x$  が高濃度化しやすい関東内陸部では、有機炭素(OC)に対する水溶性有機炭素(WSOC)の割合が高く<sup>1)</sup>、二次生成有機エアロゾル(SOA)の寄与が大きいと予想される。また最近ではバイオマス由来の有機粒子の存在が指摘されており、野焼きなどバイオマス燃焼の影響を把握することも必要であると考えられる。そこで本研究では、SOA の指標として光化学反応によって生成するジカルボン酸類と、バイオマス燃焼のトレーサー成分であるレボグルコサンに着目して観測を行い、有機エアロゾルの発生源を推定した。

## 2. 調査方法

観測地点は群馬県前橋市(群馬県衛生環境研究所)であり、周辺は住宅地と農地が混在している。2007 年 12/17 - 12/28、2008 年 7/28 - 8/11、12/8-12/21 にアンダーセンローボリュームサンプラーを用いて、石英繊維フィルター上に  $PM_{2.1}$  ( $< 2.1 \mu m$ ) を 24h(一部 48h)毎に捕集した。ジカルボン酸( $C_3$ - $C_9$ )およびレボグルコサンはシリル化 GC/MS 法により分析した。試料フィルターをジクロロメタン/メタノール混合溶液で超音波抽出した後、抽出液をろ過し、 $N_2$  気流下で溶媒を揮散させた。次にシリル化試薬を含むジクロロメタン/ヘキサン混合溶液に転溶し、70  $^{\circ}C$  × 2.5h で反応させ、GC/MS を用いて目的成分を定量した。シュウ酸( $C_2$ )は超純水で抽出し、イオン成分と共にイオンクロマトグラフ法により測定した。OC・EC 成分は熱分離光学式炭素計により、WSOC 成分は TOC 計により測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 ジカルボン酸とレボグルコサンの挙動

全観測期間中の  $PM_{2.1}$  濃度は平均 23.2(5.5 ~ 43.4)  $\mu g/m^3$  であった。図 1 に 2008 年夏季および冬季における  $PM_{2.1}$  中の炭素成分、総ジカルボン酸およびレボグルコサン濃度を示す。図 1a を見ると夏季は EC 濃度の変動は小さいのに対し、OC や WSOC 濃度の変動は大きく、光化学  $O_x$  高濃度日(8/1-3 および 8/7-8)に OC、WSOC の増加がみられた。夏季では WSOC/OC 比は平均 0.82 と高い値となっていた。冬季では、EC と OC の変動パターンは比較的一致していた。この変動傾向は、2007 年冬季も同様であった。

総ジカルボン酸濃度は 2008 年冬季(平均 259  $ng/m^3$ )よりも夏季(平均 656  $ng/m^3$ )の方が高かった(図 1b)。夏季では光化学  $O_x$  の増加に伴いジカルボン酸濃度も増加する傾向が見られた。ジ

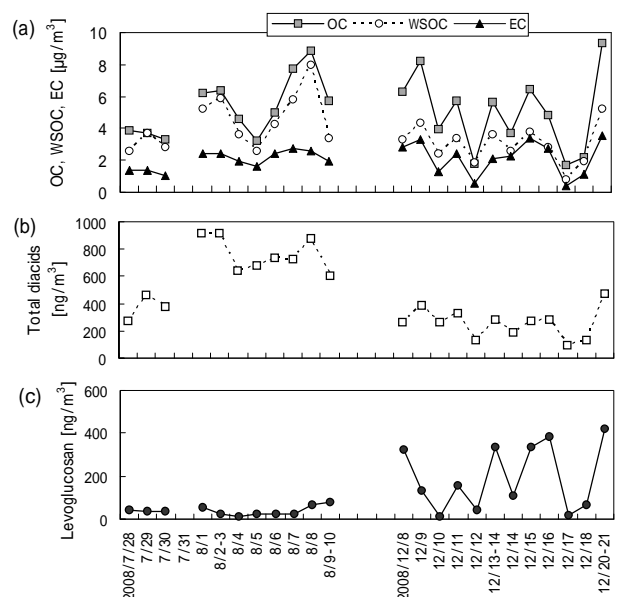


図 1.  $PM_{2.1}$  における(a)OC、WSOC、EC、(b)総ジカルボン酸、(c)レボグルコサンの濃度変動

カルボン酸と WSOC や OC は各季節において強い相関関係となっていた。ジカルボン酸の中では  $C_2$  diacid 濃度が最も高く、夏季はこれに次いで  $C_3$ ,  $C_4$  diacid 濃度が高くなっており、これらの総ジカルボン酸濃度に対する存在比は、冬季よりも夏季の方が高かった。夏季は光化学反応の活性化により有機物の酸化が促進され、低級ジカルボン酸の生成量が増加すると考えられる。

レボグルコサン濃度は、夏季よりも冬季の方が高く、顕著な季節差が見られた(図 1c)。2007 年冬季についても同様に高濃度が観測された。図 2 に冬季におけるレボグルコサンと WSOC および OC の関係を示す。レボグルコサンと WSOC、OC は強い相関関係にあり、バイオマス燃焼由来の影響を受けていると推察された。夏季についてはこれらの相関は認められなかった。

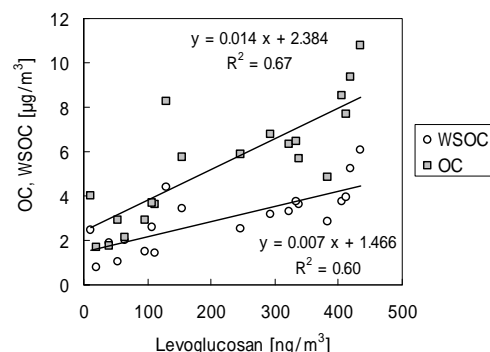


図 2. 冬季におけるレボグルコサン濃度と OC、WSOC 濃度の関係。

### 3.2 有機エアロゾルの発生源寄与率の推定

本研究の観測地域では稲と麦の二毛作が行われており、これらの藁が野外焼却されることが考えられる。そこで穀物藁燃焼の  $PM_{2.5}$  発生源プロファイル(OC:EC:レボグルコサン = 54.6%:7.1%:4.5%)<sup>2)</sup> を用いてレボグルコサン濃度からバイオマス燃焼由来炭素成分( $OC_{bio}$  および  $EC_{bio}$ )を算出した<sup>3)</sup>。さらに非バイオマス燃焼由来の OC ( $OC_{non-bio} = OC - OC_{bio}$ ) および EC ( $EC_{non-bio} = EC - EC_{bio}$ ) に対して EC-トレーサー法<sup>4,5)</sup>を適用し、一次 OC と二次 OC を推定した。ここではバイオマス燃焼以外の一次 OC は自動車起源とし、道路沿道における観測値から  $(OC/EC)_{pri}$  比 = 0.43 を計算に用いた<sup>6)</sup>。

図 3 に OC および EC の発生源別濃度と寄与率を示す。夏季では二次生成が支配的であり、OC に占める二次生成の割合は 75%であった。一方、冬季では二次生成 OC 濃度は夏の 1/2 程度で、寄与率は 36%(2007 年)および 41%(2008 年)と低下しているのに対し、バイオマス燃焼の寄与濃度は大きく増加し、OC の半分はバイオマス燃焼由来と推定された。バイオマス燃焼は冬季における OC の高濃度化要因である可能性が考えられる。EC についてはバイオマス燃焼の寄与は冬季でも 10 数%程度であり、大部分は自動車由来であった。

図 3a の結果から、OC の 1.6 倍が有機エアロゾル量に相当すると仮定すれば<sup>7)</sup>、夏季における SOA の  $PM_{2.1}$  に対する寄与率は約 30%、冬季におけるバイオマス燃焼の寄与率は約 20%となった。これらの推定値は用いる発生源プロファイルによって変わるが、夏季は二次生成、冬季はバイオマス燃焼が重要な有機エアロゾルの発生源であると言える。

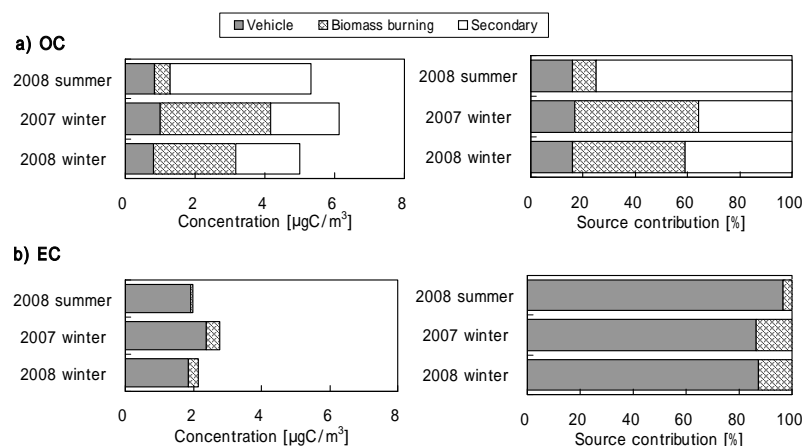


図 3.  $PM_{2.1}$  における(a)OC および(b)EC の発生源別濃度と寄与率

### 参考文献

- 1) Kumagai, K., Iijima, A., Tago, H., Tomioka, A., Kozawa, K., Sakamoto, K., 2009. *Atmos. Environ.*, 43, 3345-3351.
- 2) Zhang, Y., Shao, M., Zhang, Y., Zeng, L., He, L., Zhu, B., Wei, Y., Zhu, X., 2007. *J. Environ. Sci.*, 19, 167-175.
- 3) Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S., Wang, W., Meenhant, W., Liu, X., 2008. *Atmos. Environ.*, 42, 7013-7021.
- 4) Turpin, B.J., and Huntzicker, J.J., 1991. *Atmos. Environ.*, 25A, 207-215.
- 5) Cabada, J.C., Pandis, S.N., Subramanian, R., Robinson, A.L., Polidori, A., Turpin, B., 2004. *Aerosol. Sci. Technol.*, 38, 140-155.
- 6) 長谷川, 若松, 田邊, 小林, 2006. エアロゾル研究, 21, 312-321.
- 7) Turpin, B.J., and Lim, H.J., 2001. *Aerosol. Sci. Technol.*, 35, 602-610.

# レセプターモデルを用いた粒子状物質の発生源解析

飯島明宏  
(群馬県衛生環境研究所)

## 1. はじめに

大気エアロゾルには様々な発生源に由来する金属元素が含まれている。その中で、アンチモン (Sb) は濃縮係数が極めて高い元素で、人為的な発生源の存在が強く示唆されている<sup>1-3)</sup>。本研究では大気エアロゾル中の Sb の発生源解明を目指し、Chemical Mass Balance (CMB) 法により道路沿道および一般環境において採取した粒径別大気エアロゾルの発生源解析を行った。さらに、Sb の化学形態に着目し、CMB 法による解析結果の妥当性を検証した。

## 2. 方法

道路沿道 (群馬県館林市) および一般環境 (群馬県前橋市) において、ロープレッシャーインパクター (LP-20) を用いて大気エアロゾルを 13 階級 ( $D_p < 0.06$ ,  $0.06-0.12$ ,  $0.12-0.20$ ,  $0.20-0.30$ ,  $0.30-0.50$ ,  $0.50-0.70$ ,  $0.70-1.2$ ,  $1.2-2.1$ ,  $2.1-3.6$ ,  $3.6-5.2$ ,  $5.2-7.9$ ,  $7.9-11$ ,  $> 11 \mu\text{m}$ ) の粒径に分類してフィルター上に捕集した。試料の一部をマイクロ波分解装置によって湿式分解し、ICP-MS によって元素濃度 (V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sb, Ba, Pb) を定量した。さらに、様々な大気エアロゾル発生源 (廃棄物焼却飛灰、重油燃焼飛灰、木材燃焼飛灰、石炭燃焼飛灰、ディーゼル排気粒子、土壌及びブレーキダスト) から採取したダスト試料についても同様の方法で元素濃度を定量し、CMB 解析に用いる発生源プロファイルデータベースを作成した。これらの実験と平行して Sb の化学形態別分析を行った。大気エアロゾルを捕集したフィルターの一部および発生源から採取したダスト試料の一部をクエン酸に浸し、超音波抽出を行った。3 価 (Sb(III)) および 5 価 (Sb(V)) の化学形態を陰イオン交換カラムで分離し、HPLC-ICP-MS によって定量した。なお、抽出溶媒にクエン酸を用いたのは、前処理操作において Sb(III) が Sb(V) に酸化するのを防ぐためである<sup>4)</sup>。

## 3. 結果および考察

### 3.1 CMB 法による発生源推定

図 1 に Sb の質量濃度分布、およびそれに関連する特徴を示した Cu、Ba、Cd、Pb の質量濃度分布を示す。Sb は  $0.6 \mu\text{m}$  および  $4 \mu\text{m}$  に 2 つのピークを持つ特徴的な分布を示した。微小フラクションの Sb の分布は Cd および Pb と、粗大フラクションの Sb の分布は Cu および Ba と類似していた。そこで、それぞれのピークフラクションにおける指標元素の濃度比を計算した [微小ピーク ( $0.6 \mu\text{m}$ ) / 館林:  $\text{Cd}/\text{Sb} = 0.12$ ,  $\text{Pb}/\text{Sb} = 3.4$  前橋:  $\text{Cd}/\text{Sb} = 0.15$ ,  $\text{Pb}/\text{Sb} = 4.7$ ] [粗大ピーク ( $4 \mu\text{m}$ ) / 館林:  $\text{Cu}/\text{Sb} = 6.8$ ,  $\text{Ba}/\text{Sb} = 8.0$  前橋:  $\text{Cu}/\text{Sb} = 14$ ,  $\text{Ba}/\text{Sb} = 10$ ]。本研究で作成した発生源プロファイルデータベースを表 2 に示す<sup>5)</sup>。微小フラクション中の  $\text{Cd}/\text{Sb}$ ,  $\text{Pb}/\text{Sb}$  比は、廃棄物焼却飛灰の元素組成比と最も近い値であった。一方、粗大フラクション中の  $\text{Cu}/\text{Sb}$  および  $\text{Ba}/\text{Sb}$  比は、ブレーキダストの元素組成

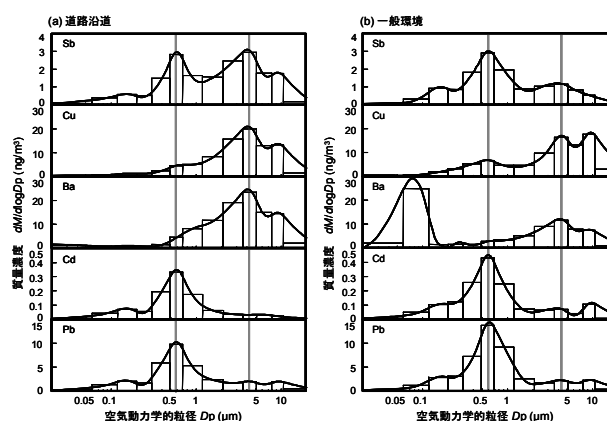


図 1 粒径別大気エアロゾル中の元素濃度分布

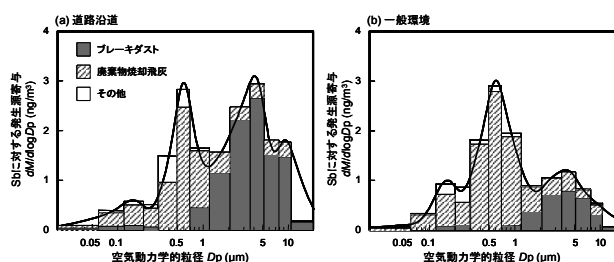


図 2 粒径別大気エアロゾル中の Sb に対する発生源寄与



比と最も近い値であった。これまでの研究で、ブレーキダストの粒径分布が4 μm 付近にピークを示すことや、Sb、Cu、Ba の3 元素が指標になることを明らかにしており<sup>6,7)</sup>、これらの結果は一貫してブレーキダストが粗大フラクション中のSbの発生源として重要であることを示している。

CMB 解析によって推定されたSb に対する発生源寄与を図2 に示す。廃棄物焼却飛灰およびブレーキダストが、それぞれ微小および粗大フラクション中のSb の主

要な発生源として割り当てられた。全Sb に対し、道路沿道では廃棄物焼却飛灰が38%、ブレーキダストが55%を、一般環境では廃棄物焼却飛灰が68%、ブレーキダストが24%を説明した。

### 3.2 化学形態別分析による発生源推定

前述のようにSb は2 山型の粒径分布を示し、異なる2 つの発生源が影響していると推定された。そこで、Sb の化学形態に着目し、この推定結果を検証した。道路沿道で捕集した粒径別大気エアロゾルの粗大および微小ピークフラクションから得られたクロマトグラムを図3(a)に、CMB 解析で主要な発生源として同定された廃棄物焼却飛灰およびブレーキダストから得られたクロマトグラムを図3(b)に示す。Sb(III)とSb(V)の組成に着目すると、微小ピークフラクションではSb(III)<Sb(V)となっており、廃棄物焼却飛灰と同様のプロファイルであった。一方、粗大ピークフラクションではSb(III)>Sb(V)となっており、ブレーキダストと同様のプロファイルであった。これらは、CMB 解析による推定結果を支持するものであった<sup>8)</sup>。

我が国におけるSb の工業需要のほとんどが3 価の化合物(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) であるにもかかわらず、発生源試料からSb(V)が多く検出されたことは興味深い。廃棄物焼却飛灰に代表されるように、高温下での燃焼プロセスを経ることによって元素の化学形態が変化したのであろう。この結果は、元素の化学形態が発生源を識別する指標として活用できることを示した一例であり、発生源解析における新たな着眼点を提案するものである。

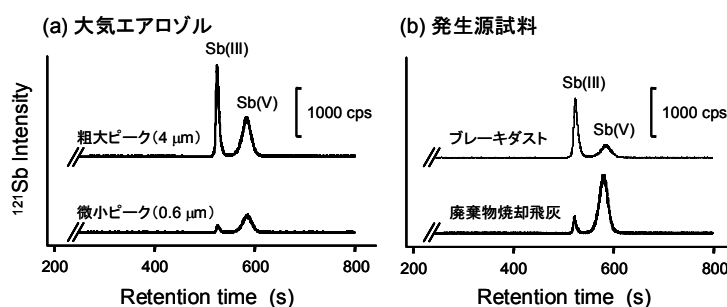


図3 化学形態別分析により得られたSbのクロマトグラム

### 文献

- 1) N. Furuta, A. Iijima, A. Kambe, K. Sakai and K. Sato, *J. Environ. Monit.*, 2005, 7, 1155–1161.
- 2) A. Iijima, H. Tago, K. Kumagai, M. Kato, K. Kozawa, K. Sato and N. Furuta, *J. Environ. Monit.*, 2008, 10, 1025–1032.
- 3) A. Iijima, K. Sato and N. Furuta, in *Airborne Particulates*, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2009, ch. 3, pp. 81–115.
- 4) J. Zheng, A. Iijima and N. Furuta, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 812–818.
- 5) A. Iijima, K. Sato, Y. Fujitani, E. Fujimori, Y. Saito, K. Tanabe, T. Ohara, K. Kozawa and N. Furuta, *Environ. Chem.*, 2009, 6, 122–132.
- 6) A. Iijima, K. Sato, K. Yano, H. Tago, M. Kato, H. Kimura and N. Furuta, *Atmos. Environ.*, 2007, 41, 4908–4919.
- 7) A. Iijima, K. Sato, K. Yano, M. Kato, K. Kozawa and N. Furuta, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 2937–2942.
- 8) A. Iijima, K. Sato, T. Ikeda, H. Sato, K. Kozawa and N. Furuta, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, DOI:10.1039/B920597G. (in press)

# 化学輸送モデルとレセプターモデルを用いた粒子状物質の発生源解析

○森野悠<sup>1</sup>, 大原利眞<sup>1</sup>, 高橋克行<sup>2</sup>, 伏見暁洋<sup>1</sup>, 田邊潔<sup>1</sup>  
(国立環境研究所<sup>1</sup>, 日本環境衛生センター<sup>2</sup>)

## 1. はじめに

中央環境審議会大気環境部会は、2009年9月に微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の環境基準の設定について環境省に答申し、この答申を受けて環境省は同月にPM<sub>2.5</sub>に係る環境基準を告示した。この答申には、環境基準の設定に伴う課題として、PM<sub>2.5</sub>の発生源解析や二次生成メカニズムの解明が挙げられており、これらの研究が要請されている。特に、炭素性エアロゾル(TC = 元素状炭素エアロゾル(EC) + 有機炭素エアロゾル(OC))は動態解明が遅れており、一次排出と二次生成の寄与の分離を含む発生源別寄与推計が必要とされている。また、二次生成OC(SOC)の生成過程には未解明な点が多く、現在考えられている生成過程ではSOCの大気濃度を説明できないという問題が知られている。

本研究では、レセプターモデル(ケミカルマスバランス法, CMB)と化学輸送モデル(CTM)を用いた炭素性エアロゾルの発生源寄与推計結果を比較して、炭素性エアロゾル濃度再現に関る、排出インベントリやCTMの予測性能を発生源別に評価した。また、SOCの濃度増大要因解明のために、TC中の放射性炭素(<sup>14</sup>C)の測定結果とCMBの推計結果を合わせて、modern-SOC(～生物起源SOC)とdead-SOC(～化石燃料起源SOC)との分離を試みた。この推計結果を、CTMで計算された起源別の二次有機エアロゾル(SOA)濃度と比較する事で、SOC生成過程を起源別に考察した。

## 2. 研究手法

2007年7月30日-8月16日(平日のみ)にかけて、騎西と前橋の2地点において、元素成分と<sup>14</sup>Cを含む、粒子状物質の集中観測が行われた。本稿では、積算時間6時間でフィルタ捕集された大気中PM<sub>2.5</sub>試料の炭素成分・金属成分濃度、および積算時間6時間(夜間は12時間)の大気中PM<sub>2.1</sub>試料の<sup>14</sup>C濃度の測定結果を利用した。解析対象期間は2007年8月7日から8月10日とした。この期間は、関東地方において海陸風循環が発達しており、日中には関東全域を南風が支配していた。

CMB(CMB8J, 早狩, 花石, 大気環境学会誌, 2001)は、重油燃焼、都市ごみ焼却、野焼き、製鋼用電気炉、海塩、土壌、タイヤ磨耗、ブレーキ磨耗、道路粉じん、および自動車の10発生源、指標元素はNa、K、Mg、EC、Al、Fe、V、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Sb、およびPbの14成分として計算した。本研究では、近隣の発生源の影響が小さく、CMBの推計結果に大きな問題が見られなかった前橋における計算結果を解析した。

CTMはアジア域、日本域、関東域の3領域に対して計算した。日本域、関東域では気象モデルはWRF、化学輸送モデルはCMAQ-MADRID、排出量データはEAGrid 2000を利用した。CTMでは一方向ネスティングにより、東アジア域起源物質の関東域への流入が計算されている。CMAQを用いてECと一次OC(POC)の排出源別タグ付き計算を行うことで、排出源別寄与率の時空間分布を推計した。ここでは、大規模燃焼発生源(重油、廃棄物、その他)、小規模燃焼発生源(廃棄物、その他)、野焼き、飛行機、船舶、オフロード、自動車(排気、タイヤ、ブレーキ)の12種類に分類した。

## 3. 結果

CMBとCTMによる、一次炭素性エアロゾル(EC、一次OC(POC))の発生源別寄与推計結果を表に示した。ECは自動車排気が主要発生源(CMBで72%、CTMで68%)であると計算された。また、POCの発生源は自動車排気(CMBで51%、CTMで50%)に加えて野焼き(CMBで36%、CTMで44%)が大きな寄与を持つと計算された。CMBとCTMが整合的な値を示したことから、前橋付近でのECとPOCの排出インベントリは概ね妥当である事が示された。今回のようなCMBとCTMの比較は排出インベ

ントリの検証にとって有用な手法であり、今後、様々な地点や他の季節において同様の比較を実施して、排出インベントリの精度検証を進める必要がある。

また、SOC 濃度を dead carbon, modern carbon 別に推計し(1 式)、CTM で計算された人為起源 SOA (ASOA)、生物起源 SOA(BSOA)濃度と比較した(図)。

$$[\text{Dead-SOC}] = [\text{Dead-TC}]_{\text{obs}} - ([\text{Dead-EC}]_{\text{CMB}} + [\text{Dead-POC}]_{\text{CMB}}) \quad (1)$$

$$[\text{Modern-SOC}] = [\text{Modern-TC}]_{\text{obs}} - ([\text{Modern-EC}]_{\text{CMB}} + [\text{Modern-POC}]_{\text{CMB}}),$$

ここで、dead-TC は観測結果、dead-EC と dead-POC は CMB の計算結果を利用した。CTM は比較的 ASOA, BSOA の経時濃度を再現するが、ASOA 濃度を 4-7 倍と大きく過小評価していた。この ASOA の過小評価は、主要な SOA 前駆物質と考えられている芳香族系の揮発性有機化合物(VOC)の再現性の問題では説明できない。近年、ASOA の生成過程として、液相反応や、同定されていない semi-VOC(SVOC)などからの SOA 生成が重要な寄与を持つと示唆されている。いずれの過程も OH による VOC の酸化反応が主要な初期反応であると考えられているため、これらの過程から生成される ASOA は今回推計された dead-SOC と類似した濃度変動を示すと予想される。今後、ASOA 濃度を正確に再現する上で、これらの過程を導入する事が必要であると考えられる。

また、BSOA の前駆物質として、CMAQ ではモノテルペン( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ )のみを考慮している。 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  の酸化体の内訳は関東地方(前橋)において OH が 61% (26%)、 $\text{O}_3$  が 20% (13%)、 $\text{NO}_3$  が 19% (60%)であり、夜間にも BSOA 生成が起こると計算される。BSOA の日変動が小さい事は、この事を反映していると考えられる。上記の通り BSOA は ASOA よりも CMAQ と観測の乖離が小さいが、その生成過程には不確実性が大きく、生物起源 VOC(BVOC)の排出量、大気中での BVOC の酸化体との反応速度、BVOC と BSOA の分配係数などの、妥当性の評価が必要である。現在の CMAQ では、イソプレン( $\text{C}_5\text{H}_8$ )やセスキテルペン( $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$ )からの BSOA 生成は考慮されていない点にも注意がいる。近年、これらの成分の BSOA 生成への寄与は従来考えられていたよりも大きい事が示唆されており、これらの影響評価も必要である。

今回得られた人為起源・生物起源別 SOA の推計結果は、SOA 濃度抑制対策の重要な科学的基礎となる。今後は、ASOA の過小評価要因解明、BSOA の生成過程の検証を進めるとともに、今回の手法を時空間方向に拡大して基礎データを収集し、より正確な SOA の動態把握に努める必要がある。

表. 前橋での解析期間(2007 年 8 月 7-10 日)における CMB と CTM で計算された EC と POC 濃度に対する発生源別寄与

Sectors	<i>pMC</i>	EC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		POC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	
		CMB	CTM	CMB	CTM
Industrial Combustion	0%	0.18	0.15	0.03	0.02
Incineration	60%	0.02	0.00	0.01	0.00
Field burning	100%	0.11	0.12	0.35	0.40
Vehicle-exhaust	7%	1.60	1.18	0.72	0.53
Vehicle-tire/brake	50%	0.23	0.16	0.15	0.04
Other transport	7%		0.11		0.01
Total		2.15	1.73	1.26	1.00
<hr/>					
<i>pMC (%)</i>		16%	17%	38%	46%

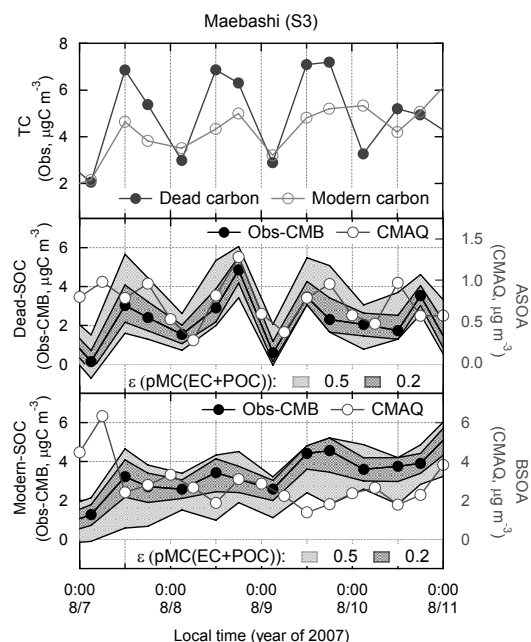


図. 前橋での解析期間(2007 年 8 月 7-10 日)における Dead-TC と modern-TC 濃度の観測値、および CMB (CTM)で計算された Dead-SOC (ASOA)と Modern-SOC (BSOA)濃度の経時変動。塗りつぶしは  $p\text{MC}(\text{EC}+\text{POC})$  の不確実性を 0.2 (0.5)とした場合の CMB 推計結果の誤差範囲。

# 黄砂の健康影響

市瀬孝道<sup>1</sup>・西川雅高<sup>2</sup>・高野裕久<sup>2</sup>  
(大分県立看護科学大学<sup>1</sup>・国立環境研究所<sup>2</sup>)

## 1. はじめに

黄砂発生地 の砂漠化の進展、黄砂現象の拡大化、日本への飛来回数 の増加が見られる中、花粉症によるアレルギー症状の悪化を訴える人が年々増加し、昨今では黄砂アレルギーという言葉までも生まれ、国民の不安が高まっている。黄砂の健康影響に関しては、中国、韓国、台湾などで疫学調査が行なわれ、黄砂現象時に呼吸器系感染症、心血管疾患、心筋梗塞や脳卒中の増加、気管支喘息、アレルギー性鼻炎や結膜炎等による来院患者数の増加が報告されている<sup>(1-6)</sup>。日本へ飛来する黄砂は、濃度は低い が粒子が細かく、また、黄砂の飛来時期とスギやヒノキの花粉の飛散時期が重なること、更に、小児等の気管支喘息が増加していることから、アレルギーへの健康影響が危惧されている。我々は2002年より黄砂の肺毒性に関する研究からスタートし、これまでに気管支喘息や花粉症等のアレルギー疾患への影響について研究を進めて来た。ここでは黄砂のアレルギー修飾作用を、最近の動物実験の結果を中心に報告する。

## 2. 黄砂の気管支喘息モデル動物への影響

大気中に浮遊する黄砂には様々な物質が付着している。我々は黄砂に付着した物質のアレルギーへの影響について検討することを試みた。有機化合物や微生物などの付着物質を除去するために、黄砂を360℃で30分間加熱処理を行った。この加熱黄砂と熱処理しない非加熱黄砂を用いてアレルギー喘息への影響を比較した。加熱黄砂と非加熱黄砂の0.1mgを抗原(OVA)1μgと共に2週間間隔で4回、マウスの気管内に投与した。その結果、加熱黄砂+抗原投与は抗原単一投与よりも好酸球性のアレルギー炎症を悪化(Fig 1)させるが、非加熱黄砂+抗原投与はそれを上回る増悪作用を示した。また、非加熱黄砂は気管支肺洗浄液中の好酸球の誘導に関わるサイトカインのIL-5(Fig. 1)やケモカインを相乗的に増加させ、更に抗原特異的-IgE、IgG1抗体産生を強く誘導(Fig 2)した。この結果は加熱処理によって除去された物質にアレルギー反応を増強させる作用があることを示唆している<sup>(7)</sup>。二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)には抗原特異的-IgEやIgG1抗体産生に対するアジュバント作用があることは以前から報告されている。黄砂のミネラル成分の約60%が二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)であることから、加熱群でも見られるアジュバント作用や病態の増悪作用は、このようなSiO<sub>2</sub>が関与しているものと思われる<sup>(8)</sup>。

## 3. 黄砂のスギ花粉症への影響

次に黄砂のスギ花粉症への影響を、モルモットのスギ花粉症モデルを用いて調べた。雄性モルモットに黄砂0.3mgあるいは0.6mg、スギ花粉抽出抗原

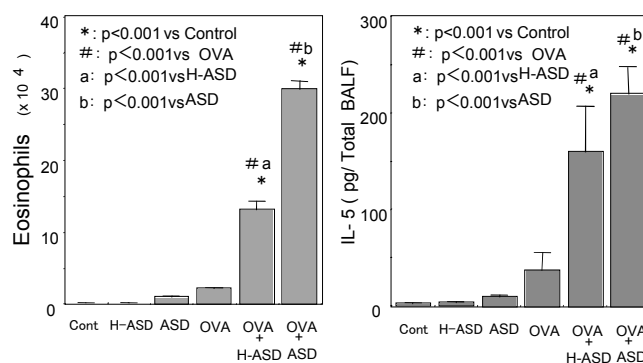


Fig 1. Effects of Asian dust (with or without heating treatment at 360℃ for 30 min) on eosinophil number and expression of cytokines in BALF. H-ASD (heating Asian sand dust), ASD (crude ASD).

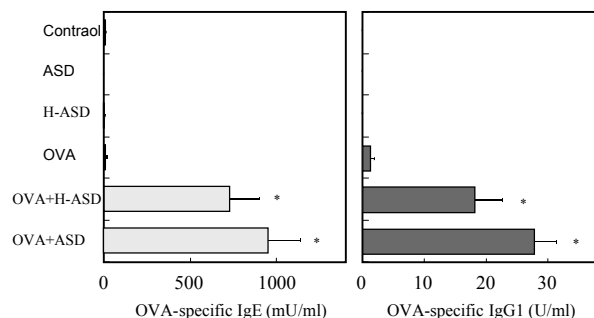


Fig 2. Effects of Asian dust (with or without heating treatment at 360℃ for 30 min) on OVA-specific IgE and IgG1 productions in serum. Data were shown as means ± SE. H-ASD (heating Asian sand dust); ASD (crude ASD). \* p<0.001 vs. Control, H-ASD, ASD, OVA

(JCP 0.2mg/kg 体重) 単独、JCP+黄砂 0.3mg、JCP+黄砂 0.6mg を1週間間隔で計7回両鼻腔内へ点鼻投与した。点鼻後、20分以内に誘発されるくしゃみ、鼻水、鼻詰り（鼻閉）の程度を測定した結果、4週目以降、JCP+黄砂併用群ではJCP単独群に比較して、強い鼻閉症状を示した。最終点鼻後、鼻腔洗浄液の炎症細胞数を調べた結果、JCP+黄砂 0.3mg 群の好酸球数が著しく増加していた。その鼻粘膜は強い浮腫性変化と著しい粘液細胞化、粘膜下組織や粘膜上皮内に著しい好酸球の浸潤が観察された（Fig 3）。また、黄砂併用投与群の鼻腔洗浄液中のヒスタミンやロイコトリエン濃度にも増加が認められた。このような結果は、黄砂が花粉症を増悪させる作用を有すること示唆している<sup>(9)</sup>。

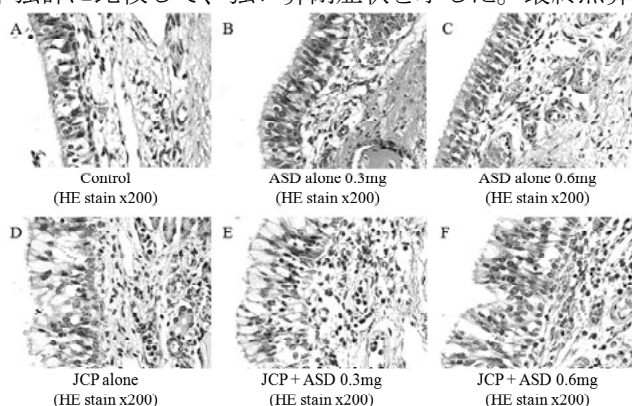


Fig. 3. Pathologic changes in the nasal mucosa by JCP and ASD

#### 4. まとめ

これまでの幾つかの報告でみられる黄砂の健康影響は様々な物質による複合影響によるものと考えられるが、我々は、動物実験から黄砂粒子がアレルギー反応を修飾することを見出し、その修飾作用には黄砂に付着した真菌成分や黄砂の主成分である  $\text{SiO}_2$  が関与している可能性を示した。黄砂が花粉症や気管支喘息の増悪要因となりうることが予測されるため、今後、これらのアレルギー疾患患者を中心とした詳細な調査や実験研究によるアレルギー増悪メカニズムを更に詳細に解明する必要がある。最近、黄砂はバイオエアロゾル分野で微生物を運ぶ箱船としても注目されている。アレルギー疾患以外にも日和見感染症や食中毒を起こす病原微生物が黄砂に付着して運ばれており、今後、これらの感染症との関連についても注意深く観察して行く必要があるかもしれない。

#### 【文献】

1. Kwon *et al.*, 2002. Effects of the Asian dust events on daily mortality in Seoul, Korea. *Environ. Res.* 90, 1–5.
2. Chen *et al.*, 2004. Effects of Asian dust storm events on daily mortality in Taipei, Taiwan. *Environ. Res.* 95, 151–155.
3. Yang *et al.*, 2005. Effects of Asian dust storm events on daily admissions for asthma in Taipei, Taiwan. *Inhal Toxicol.* 17, 817–821.
4. Yang, 2006. Effects of Asian dust storm events on daily clinical visits for conjunctivitis in Taipei, Taiwan. *J Toxicol Environ Health A.* 69, 1673–80.
5. Chen and Yang, 2005. Effects of Asian dust storm events on daily hospital admissions for cardiovascular disease in Taipei, Taiwan. *J Toxicol Environ Health A.* 68, 1457–64.
6. Chang *et al.*, 2006. Correlation of Asian dust storm events with daily clinic visits for allergic rhinitis in Taipei, Taiwan. *J Toxicol Environ Health A.* 69, 229–235.
7. Ichinose *et al.* 2008. The Effects of Microbial Materials Adhered to Asian Sand Dust on Allergic Lung Inflammation. *Arch Environ Contam Toxicol.* 55, 348–357.
8. Ichinose *et al.* 2008. Effects of asian sand dust, Arizona sand dust, amorphous silica and aluminum oxide on allergic inflammation in the murine lung. *Inhal Toxicol.* 20, 685–694.
9. Ichinose *et al.* 2009. Asian sand dust aggravates allergic rhinitis in guinea pigs induced by Japanese cedar pollen. *Inhal Toxicol.* 21, 985–993.

## PM<sub>2.5</sub>の健康影響～疫学的観点から～

上田佳代・新田裕史  
(国立環境研究所)

### 1. はじめに

環境省は2009年9月に微小粒子状物質に係る環境基準を告示した。米国が1997年にPM<sub>2.5</sub>の大気環境基準をはじめて設定して依頼、環境省も健康影響評価等の各種調査研究を実施して来たが、2007年5月に水・大気環境局長のもとに微小粒子状物質健康影響評価検討会を設置して定性的評価に関する検討を行い、2008年4月に報告書を公表した。さらに、同年6月に中央環境審議会大気環境部会に微小粒子状物質リスク評価手法専門委員会を設置して、定量的評価の手法に関する検討を行い、同年11月に報告書を公表した。これを受けて、同年12月に環境大臣より中央環境審議会に対して微小粒子状物質の環境基準設定に関する諮問がなされ、大気環境部会に環境基準専門委員会と測定法専門委員会を設置して検討を行ってきた。米国がPM<sub>2.5</sub>の環境基準を設定して約10年、我が国がSPMの環境基準を設定してから約35年を経て、微小粒子状物質の環境基準が設定された。中央環境審議会専門委員会報告書に示されているように、この環境基準の設定のための科学的根拠の多くは疫学知見に依存している。PM<sub>2.5</sub>の健康影響に関する疫学知見は米国をはじめとする諸外国における調査研究によるものが多いが、ここでは日本における疫学知見を中心にPM<sub>2.5</sub>の健康影響について紹介したい。

### 2. PM<sub>2.5</sub>の短期曝露影響

PM<sub>2.5</sub>短期曝露による健康影響として、死亡、呼吸器疾患・循環器疾患による医療機関への入院・受診、肺機能と呼吸器症状の変化などに対する影響が挙げられる。日本における検討については、2007年に行われた微小粒子状物質曝露影響調査の結果が主なものであり、その結果について概説する。

死亡に対する影響は、2002～2004年までの全国20市町の日死亡データとPM<sub>2.5</sub>の24時間平均について、一般化加法モデルを用いて解析された。単位PM<sub>2.5</sub>濃度増加に対する日死亡のリスクは、市町によってばらつきが見られたが、それらを統合した値は1を超えるものであった。一方、疾患別死亡（呼吸器疾患、循環器疾患）の検討では、循環器疾患死亡に対するPM<sub>2.5</sub>の影響は欧米を中心とする報告と比較して小さかった。

この調査では、PM<sub>2.5</sub>濃度と疾患発症や症状・機能変化に対する影響も評価されている。千葉県における検討では、PM<sub>2.5</sub>濃度の上昇とぜん息による受診の増加には関連はみられなかった。また、気管支ぜん息患児における検討では、PM<sub>2.5</sub>濃度の上昇と肺機能の低下との関連が示された。

### 4. PMの長期曝露影響

日本におけるPMの長期曝露影響と死亡との関連についての検討は、三府県コホート、NIPPON DATA80を用いた報告がある。三府県コホート研究では、宮城県、愛知県および大阪府の三府県における40歳以上の約10万人について10年間追跡している。PM<sub>2.5</sub>濃度はSPM濃度に0.7を乗じて推計された値を用いている。この研究では、肺がん死亡とPM濃度との間に正の関連は認められたが、呼吸器疾患および循環器疾患死亡では正の関連はみられなかった。一方、NIPPON DATA80は、1980年に実施された循環器疾患基礎調査において全国から無作為抽出された300地区の対象者を追跡したコホートである。各対象者の曝露として、基礎調査時の住所から最も近い測定局で測定されたSPMの1985-2004年の平均値を用いて、死亡との関連について検討したが、いずれも有意な正の関連は見られず、むしろ循環器疾患死亡とは負の関連が観察された。

呼吸器への影響は、複数の追跡研究あるいは断面調査が実施されており、呼吸器症状とSPM濃度との関連が示唆されている。

## 5. 今後の課題

日本においても  $PM_{2.5}$  の健康影響についての疫学研究は報告されているが、その知見は十分とはいえず、共存汚染物質の影響、欧米を中心とする海外の知見との相違（特に循環器疾患）、地域による健康影響のばらつき等、多くの不確実性が存在すると考えられる。また、対象者背景を含めた解析により、その影響を受けやすい高感受性集団を同定することは公衆衛生の観点から重要なことであろう。長期影響に関する評価では、SPM との関連を示したものがほとんどであり、 $PM_{2.5}$  濃度との関連を検討した三府県コホート研究でも、過去の  $PM_{2.5}$  濃度は SPM による推定値を用いている。今後  $PM_{2.5}$  実測値を用いた評価が望まれる。

# ディーゼル排気微粒子の循環・生殖器への影響

○鈴木明

(国立環境研究所)

## 1. はじめに

近年、アメリカの疫学的研究報告により、粒径が  $2.5\mu\text{m}$  以下の微粒子( $\text{PM}_{2.5}$ )と心・循環疾患による過剰死亡率との間に非常に高い相関性があることが示された。しかし、大気汚染物質の心臓・循環器系に及ぼす影響に関しては、これまで、欧米を中心として多くの動物実験が行われてきたが、一致した結論には至っていない。日本では、大気中の浮遊微粒子の大半は粒径  $2.5\mu\text{m}$  以下の微粒子( $\text{PM}_{2.5}$ )である。また、その粒子の多くはディーゼル自動車由来の排気微粒子(DEP)である。したがって、日本における  $\text{PM}_{2.5}$  の問題はディーゼル排気粒子(DEP)の問題と考えられる。

この DEP の健康影響に関する動物実験では、DEP は呼吸器系疾患との関連性について研究されてきたが、動物実験で、肺がんやアレルギー性鼻炎の促進物質になることや、気管支喘息(ぜんそく)様の病態や精子数の著しい減少を起こすことを報告している。

従って、ここでは、ディーゼル自動車の排気粒子の循環器影響と生殖器への影響について、動物実験での最新の結果について概説する。

## 2. 材料と方法

実験動物として6~8週令のラットを1群8匹として用いた。暴露は、国立環境研究所のナノ粒子健康影響実験棟内にある動物暴露チャンバーを使用し、

1日5時間(夜10時から午前3時まで)、4日/週、1~3ヶ月間暴露した。暴露濃度の条件は表1の通りである。心電図などの循環器指標の解析とホルモン分析を行った。

Table 1. Chamber conditions and exposure concentrations

Exposure chamber	Average of ModeDia.[nm]	Weight Conc, ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Total Conc.[C]/ $\text{cm}^3$
CH10 (Control)	83.38	3.4	3.425
CH11 (Low concentration)	23.02	15.2	2.50E+05
CH12 (Middle concentration)	23.05	22.3	5.90E+05
CH13 (High concentration)	27.25	135.7	1.60E+06

## 3. 結果と考察

(1)心電図の解析: 図1に暴露で観察された典型的な異常心電図を示す。心電図波形の解析から、この異常心電図は心室性期外収縮と判断された。その出現率は濃度-依存的に高くなった(図2)

この他、ディーゼル排気暴露では、A-Vブロック(房-室ブロック)などの異常心電図が観察され、心拍変動解析においてもSDNNの減少などの変化が認められ、ディーゼル排気が循環器への影響することが判明した<sup>1)</sup>。

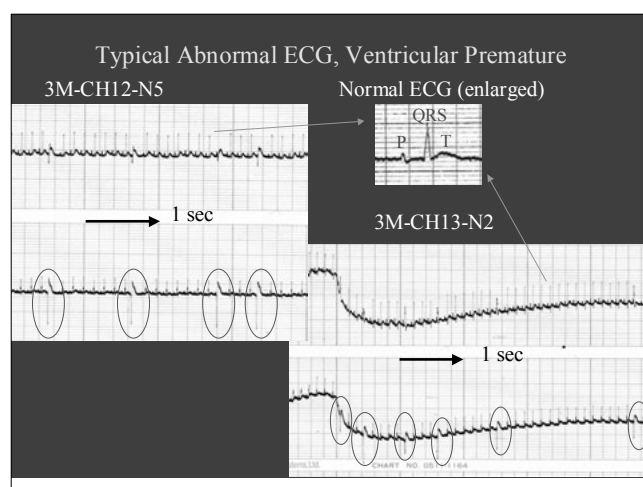


図1. 高濃度(CH13、右下)、中濃度(CH12、左上)の3ヶ月暴露で観察された典型的な異常心電図(心室性期外収縮)。右上の心電図は正常な心電図を示す。



(2) 生殖器への影響: 図3に血清中のテストステロン濃度を示した。この図から、低濃度、中濃度の1~2ヶ月間暴露で有意なテストステロンの上昇が観察され、一時的な賦活性反応が認められた<sup>2, 3, 4)</sup>。この時、プロジェストロンも同様な血清濃度の変化を示したので、生殖ホルモンに作用する事が判明した。一方、暴露動物の生殖細胞を使用した *in vitro* の実験では、細胞の刺激ホルモンに対する感受性が変化する事が判明した。

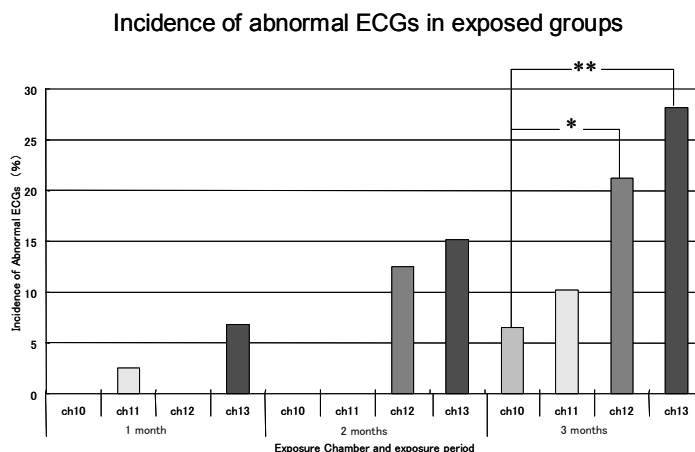


図2. 異常心電図の出現率の変化。有意差、\*;  $p < 0.05$ 、\*\*;  $p < 0.01$  vs ch10 (対照群)

#### 4. 今後の課題

2005年、国立環境研究所に5階建てのナノ粒子健康影響実験棟が完成し、ナノテクノロジーによるナノ粒子の健康影響も含めて研究が行われている。これらの研究は、今後の重要な研究分野であると指摘されている。一方、国立環境研究所、東京大学、北海道医療大学、東京農工大学の共同研究チームは、DEPを捕集し、約8年の歳月をかけ、2001年に生物活性を持つニトロフェノール類の分離、構造決定に成功し<sup>5)</sup>、内分泌かく乱作用が明らかとなった<sup>6)</sup>。

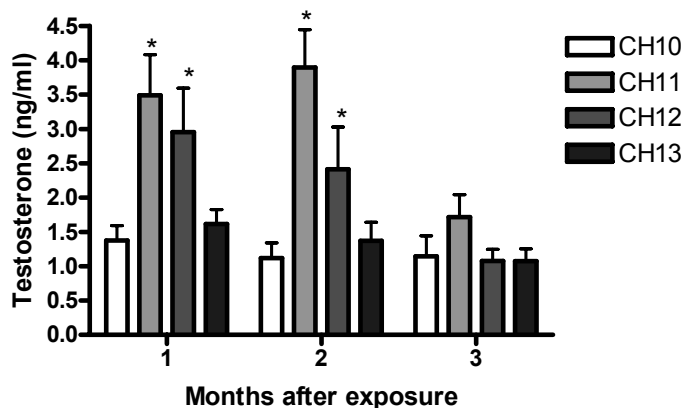


図3. 血清テストステロン値の変化、有意差;\*  $P < 0.05$ 。

#### 参考文献

1. Suzuki A. K. , Taneda S. , Fujitani Y. , Hirano S.: Effects of diesel exhaust particles with high concentration nanoparticles on cardiovascular system (Abstract), Int. Workshop Environ. Nanoparticles- Spec. Ref. Atmos. Environ. , 2008, p8.
2. Li C, Taneda S, Taya K, Watanabe G, Li X, Fujitani Y, Ito Y, Nakajima T, Suzuki AK.: Inhal Toxicol. 2009 Aug;21(10):803-11.PMID: 19653803
3. Li C, Taneda S, Taya K, Watanabe G, Li X, Fujitani Y, Nakajima T, Suzuki AK.: Effects of in utero exposure to nanoparticle-rich diesel exhaust on testicular function in immature male rats., Toxicol Lett. 2009 Feb 25;185(1):1-8. Epub 2008 Nov 28.PMID: 19100318
4. Ramdhan DH, Ito Y, Yanagiba Y, Yamagishi N, Hayashi Y, Li C, Taneda S, Suzuki AK, Watanabe G, Taya K, Kamijima M, Nakajima T.: Nanoparticle-rich diesel exhaust may disrupt testosterone biosynthesis and metabolism via growth hormone., Toxicol Lett. 2009 Dec 15;191(2-3):103-8.
5. Mori Y, Kamata K, Toda N, et al. Isolation of nitrophenols from diesel exhaust particles (DEP) as vasodilatation compounds, Biol. Pharm. Bull. 2003; 26, 394
6. Li C, Taneda S, Suzuki AK, Furuta C, Watanabe G, Taya K.: Estrogenic and anti-androgenic activities of 4-nitrophenol in diesel exhaust particles., Toxicol Appl Pharmacol. 2006 Nov 15;217(1):1-6

# ディーゼル排気ナノ粒子の肺炎症への影響

井上健一郎  
( 国立環境研究所 )

## 1. はじめに

近年、自動車排出ガスに対する規制の強化や排出ガス処理技術の開発・進歩により、自動車排気に起因する微粒子の重量濃度は減少しつつある。しかし、粒径が数十ナノメートル以下のナノ粒子といわれる極めて微小な粒子の数には減少が見られず、逆に、増加している可能性さえも危惧されている。ナノ粒子については、その性状・環境動態のいずれについても未解明の部分が多く、生体影響に関する検討にいたっては、ほとんど未解明のまま残されている。しかし、より大きな粒子状物質に比較し、その粒径が小さいが故に表面積がより大きく、他の化学物質等有害物質を付着しやすいナノ粒子は、炎症を引き起こしやすい可能性があるのではないかと、また、気道の上皮と血管内皮等からなるバリアを容易に通過し、肺のみならず全身への影響を発揮する可能性があるのではないかとという危惧も報告され、今後の粒子状物質による健康影響の最重要な検討対象の1つと考えられている。一方、大気中微小浮遊粒子状物質 (PM2.5) やディーゼル排気微粒子 (DEP) は、呼吸器の感染症に関連する細菌毒素による肺炎症を増悪しうることが実験的に報告されている。更には、細菌毒素は、様々の大気汚染物質に含まれており、大気汚染物質による健康被害の一因としても示唆されている。しかし、ナノ粒子が呼吸器の炎症状態に及ぼす影響を検討した研究は、世界的にもあまり報告されていない。そこで当研究室では平成15年度より、ナノ粒子の気管内投与による感染症に関連する細菌毒素による肺炎症への影響を検討し、1)カーボンブラックナノ粒子の気管内投与は、それ単独では、呼吸器の炎症を軽微にしか惹起しない量においても、細菌毒素に関連する肺炎症を顕著に増悪しうること、2) この増悪効果には、催炎症作用を有するサイトカイン・ケモカインの局所発現増強が重要であること、3) 投与重量を一定にした条件下では、粒子径14 nmの最も粒径の小さなナノ粒子においてこの増悪影響は最も顕著であること等を明らかにしてきた<sup>1)</sup>。更に、平成17年度より実社会での曝露を想定して、ディーゼルエンジン由来実車ナノ粒子 (ディーゼル排気ナノ粒子) 曝露がマウスの細菌毒素誘発肺炎症モデルに及ぼす影響を検討してきた。以下にその実験概略を示す。

## 2. 実験方法と結果

ICR系雄性マウス (6週齢) に下記の実験群を設定し、vehicle 及び細菌毒素 (lipopolysaccharide: LPS) をハロセン麻酔下にポリエチレンチューブで気管内投与を施行した。

1. Control air 曝露 + vehicle (リン酸緩衝液(pH:7.4) : 100 µl/body) 投与群
2. Control air 曝露 + 細菌毒素 (LPS: 4 µg/body、vehicle に溶解) 投与群
3. ナノ粒子 a 曝露 + vehicle 投与群
4. ナノ粒子 a 曝露 + 細菌毒素投与群
5. ナノ粒子 b 曝露 + vehicle 投与群
6. ナノ粒子 b 曝露 + 細菌毒素投与群
7. ナノ粒子 c 曝露 + vehicle 投与群
8. ナノ粒子 c 曝露 + 細菌毒素投与群

各チャンバーにおける平均粒子濃度は Control air で 3.6 µg/m<sup>3</sup>、ナノ粒子 a で 15.4 µg/m<sup>3</sup>、ナノ粒子 b で 36.3 µg/m<sup>3</sup>、ナノ粒子 c で 168.8 µg/m<sup>3</sup> であった。ナノ粒子の平均粒径は 20-30 nm であった。それぞれの曝露時間は気管内投与後 5 時間とした。気管内投与は、vehicle もしくは vehicle に溶解し

た細菌毒素 (LPS) を投与し、投与量も 100  $\mu$ l/body と同量にあわせた。気管内投与 24 時間後にマウスをエーテル麻酔下で脱血、屠殺し、気管支肺胞洗浄液 (BAL) を行った。気管支肺胞洗浄液 (BALF) 中の総細胞数、マクロファージ数、好中球数、好酸球数、単核細胞数をチュルク染色とデイクウィック染色で算定した。洗浄後の摘出肺は、-80℃ で凍結保存した。また、別の実験でマウスをエーテル麻酔下で脱血、屠殺し、肺に経気管支的に 10 % 中性緩衝ホルマリンを注入・固定したあと hematoxylin eosin (H&E) 染色に供した。H&E 染色を施行したプレパラートにて肺炎症を観察した。30 視野における多核白血球の浸潤数を算定し、観察視野数で除し、1 視野あたりの浸潤多核白血球数として定量化した。また後日、摘出凍結肺をリン酸緩衝液中でホモジナイズし、超遠心後の上清に含まれる炎症性サイトカインである interleukin (IL)-1 $\beta$ 、炎症性ケモカインである macrophage inflammatory protein (MIP)-1 $\alpha$ 、monocyte chemoattractant protein (MCP)-1、keratinocyte chemoattractant (KC) の濃度を ELISA で測定した。細菌毒素の非存在下では、ナノ粒子を 5 時間曝露しても、明らかな気管支肺胞領域への炎症性白血球浸潤は惹起されなかった。Control air の曝露群においてもナノ粒子の曝露群においても、細菌毒素の気管内投与は、vehicle の投与に比較し、全白血球と好中球、の BALF 中への浸出を有意に増加させた。細菌毒素存在下で、ナノ粒子曝露により Control air 曝露と比較して、濃度依存的にこれらの白血球浸潤の増悪を認めた。特に、全白血球浸潤におけるナノ粒子 b 及び c と好中球浸潤におけるナノ粒子 c の曝露群においては、有意差をもって増悪が観察された。次に肺を組織学的に検討し、肺胞・肺実質への多核白血球細胞浸潤の程度を観察し、その程度を定量的に比較した。細菌毒素の非存在下では、ナノ粒子を曝露しても、明らかな同細胞浸潤は認められなかった。Control air の曝露群においてもナノ粒子の曝露群においても、細菌毒素の気管内投与は、vehicle の気管内投与に比較し、肺への多核白血球浸潤を有意に増加させた。ナノ粒子曝露により Control air 曝露と比較して、濃度依存的に多核白血球浸潤の増悪が認められた。特に、ナノ粒子 b 及び c の曝露群においては、統計的に有意な増悪が観察された。最後に、肺中の炎症性サイトカイン・ケモカインである IL-1 $\beta$ 、MIP-1 $\alpha$ 、MCP-1、KC のタンパク濃度を検討した。細菌毒素の非存在下では、ナノ粒子を曝露しても、これらのタンパク濃度は、上昇しなかった。一方、Control air の曝露群においてもナノ粒子の曝露群においても、細菌毒素の気管内投与によりこれら全てのタンパク濃度は著明かつ有意に上昇した。しかし、細菌毒素存在下で、ナノ粒子曝露は Control air 曝露と比較して、これらのタンパク濃度に有意な上昇影響を与えなかった。

### 3. 結論

ディーゼル排気ナノ粒子を 5 時間曝露しても、細菌毒素の非存在下では、明らかな肺炎症は惹起されなかった。しかしディーゼル排気ナノ粒子曝露は、細菌毒素の気管内投与によって惹起された肺炎症を濃度依存的に増悪することが示された<sup>2)</sup>。

### 参考文献

- 1) Inoue K., Takano H., Yanagisawa R., Hirano S., Sakurai M., Shimada A., and Yoshikawa T: Effects of airway exposure to nanoparticles on lung inflammation induced by bacterial endotoxin in mice. *Environ. Health Perspect.*, 114, 1325 (2006)
- 2) Inoue K, Takano H, Yanagisawa R, Hirano S, Kobayashi T, Fujitani Y, Shimada A, and Yoshikawa T: Effects of inhaled nanoparticles on acute lung injury induced by lipopolysaccharide in mice. *Toxicology*, 238, 99 (2007)

## — MEMO —