研究論文

滋賀県瀬田丘陵におけるPM_{2.5}の無機イオン成分の解析

三原 幸恵*・市川 陽一**

要 旨

滋賀県は環境基準の達成と非達成の境にある重要な地域にもかかわらず、PM_{2.5}の実態把握が遅れている。本研究では、2013年から2014年にわたり滋賀県瀬田丘陵にてPM_{2.5}と粗大粒子PM_Cの捕集と無機イオン成分の分析を行った。PM_{2.5}にはSO₄²⁻とNH₄⁺が大半を占め、PM_CはNa⁺やCa²⁺等陽イオン成分が多かった。PM_{2.5}中のNH₄⁺とSO₄²⁻には強い相関が見られた。NH₄⁺と非海塩硫酸塩nss-SO₄²⁻の濃度変動は基本的に連動していたが、2013年夏は桜島噴火と高温・弱風の影響でnss-SO₄²⁻濃度が大きな値を示した。NH₄⁺/nss-SO₄²⁻の観測期間中の平均値は0.79であり、沖縄県辺戸岬の0.56よりも高く、大津市街地の1.32より低かった。これらの値の違いは国内のNH₄⁺の発生源や大津市街地における自動車排ガス等の局地的なNH₄⁺の発生源の影響によると考えられる。

キーワード：PM_{2.5}、粗大粒子、無機イオン成分、NH₄⁺/nss-SO₄²⁻

1. はじめに

50%分離空気動力学径が2.5 μm以下の微小粒子状物質PM_{2.5}は、特に呼吸器系の健康影響が懸念され、2009年に大気環境基準（年平均値15 μg/m³、日平均値35 μg/m³以下）が設定された。その後、2013年1月、中国北京で濃度が1,000 μg/m³近い値を記録し、その影響を受けた日本でも環境基準日平均値を超えたため社会的な関心を集めた。これを機に環境省によって注意喚起のための暫定指針が設定されるとともに、全国多くの地点でPM_{2.5}の測定が行われるようになった。

米国では、1980年代末には視程障害の観点から¹⁾、その後健康影響の観点を含め様々な地域の観測結果について報告されている²⁻⁴⁾。わが国では環境省⁵⁾が質量濃度について2000年度から、春夏秋冬の成分濃度について2010年度からデータを公表している。また、環境基準が設定された2009年頃から各地域のPM_{2.5}の質量濃度や成分について研究成果が報告されるようになった⁶⁻¹³⁾。これらの多くは越境汚染の影響を受けやすい九州や、人為起源の多い都市部における成果である。

また、通年観測にもとづくPM_{2.5}成分の解析結果の報告事例は名古屋市を対象にした山神ら¹⁴⁾、兵庫県を対象にした中坪ら¹⁵⁾に見られるに過ぎない。わが国のPM_{2.5}の動態を把握するためには、気象や地理的な要因が異なる様々な地点でデータを蓄積・解析することが重要である。

日本の大気汚染状況¹⁶⁾によると、滋賀県は2011年度まではPM_{2.5}を測定している一般環境大気測定局（一般局）が0であったが、2012年度から5局で測定が始まった。全国の環境基準達成状況の分布をみると、関東を除く滋賀県の東側に達成局が、西側に非達成局が集中している。このことから滋賀県は達成と非達成の境にあるといえ、滋賀県における調査結果を示すことは我が国のPM_{2.5}の動態を把握する上でも価値がある。しかし、そのような地理的な特徴を持ち、越境汚染を解析する上で重要な地域にもかかわらず、実態把握が遅れている。滋賀県のPM_{2.5}を対象とした研究事

2015年9月29日受付、2015年12月28日受理

* 龍谷大学（現・中央復建コンサルタンツ株） MIHARA Yukie

** 龍谷大学 ICHIKAWA Yoichi

例は、著者ら¹⁷⁾が滋賀県大津市の瀬田丘陵において、2013年の高濃度解析を行った以外にない。この研究では、主に SO_4^{2-} 成分の分析、エネルギー分散型 X 線分光器付き走査型電子顕微鏡 SEM-EDS の金属元素分析や NOAA HYSPLIT モデル¹⁸⁻²⁰⁾により、環境基準日平均超過日の約30%を占める黄砂観測日について解析結果を示した。

本研究では滋賀県における $\text{PM}_{2.5}$ の動態をより詳細に解析するために、瀬田丘陵で2013年1月から2014年12月にかけて $\text{PM}_{2.5}$ と粗大粒子 PM_{10} の捕集を行い、無機イオン成分を分析した。その結果をもとに無機イオン成分について、 $\text{PM}_{2.5}$ の高濃度日と低濃度日別、 $\text{PM}_{2.5}$ と PM_{10} 別に特徴を明らかにするとともに、その要因を考察した。

2. 方 法

2.1 捕集と濃度測定

$\text{PM}_{2.5}$ と PM_{10} の捕集及び質量濃度の測定には、 β 線式微小粒子状物質自動計測器(紀本電子工業、PM-712)を用いた。測定は2013年1月～2014年12月にかけて、滋賀県大津市の瀬田丘陵にある龍谷大学瀬田学舎6号館屋上にて行った。PM-712は、吸引した粒子をサイクロンによって10 μm よりも大きい粒子をカットした後、パーチャルインパクト²¹⁾で $\text{PM}_{2.5}$ と PM_{10} に分離し、それぞれをフッ素樹脂テープろ紙に1時間毎に捕集する。ここで PM_{10} とは粒径2.5～10 μm の粒子のことをいう。龍谷大学瀬田学舎の周辺には大規模な煙源はなく、山林や田園が広がっている。測定は滋賀県南部の典型的な郊外地域で行われたといえる。

2.2 無機イオン分析

$\text{PM}_{2.5}$ と PM_{10} の無機イオン分析は、対象期間の各月で $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の高い3日を高濃度日、各月で濃度の低い3日を低濃度日として選出して行った。

分析方法は環境省²²⁾の大気中微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)成分測定マニュアルのイオン成分測定法(イオンクロマトグラフ法)第2版に従った。本研究では、陰イオンとして Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} を、陽イオンとして Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} を分析した。陰イオンの分析には2014年3月まではDionex DX-500、2014年4月からはDionex ICS-1100、陽イオン分析には島津製作所 PIA-1000を用いた。大気中の粒子状物質に含まれる対象イオンの濃度は以下の式で算出される。

$$C(\text{PM}_{2.5}) = \frac{(\text{Ms} - \text{Mb}) \times E \times S}{s \times V_1} \quad (1)$$

$$C(\text{PM}_{10}) = \frac{(\text{Ms} - \text{Mb}) \times E \times S}{s \times (V_1 + V_2)} - C(\text{PM}_{2.5}) \times \frac{1.3}{16.7} \quad (2)$$

ここで

$C(\text{PM}_{2.5})$: $\text{PM}_{2.5}$ 中の対象イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$C(\text{PM}_{10})$: PM_{10} 中の対象イオン濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Ms: 対象イオン分析値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

Mb: 対象イオンブランク値 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)

E: 試験液の定容量 (mL)

S: 試料を採集したフィルタ面積 (cm^2)

s: 測定に用いたフィルタ面積 (cm^2)

V_1 , V_2 : $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} 側の流量 (m^3)

本研究では、Sとsは同じ値、Eは1 mL、 V_1 , V_2 はそれぞれ15.4, 1.3 L/min に捕集時間を乗じた値である。イオンクロマト分析に用いたフィルタは24時間の中で最も濃度が高くなる連続する3時間分であるため、捕集時間は180minである。

3. 結果及び考察

3.1 イオンバランス

全イオン成分の濃度を当量に換算し、 $\text{PM}_{2.5}$ と PM_{10} についてイオンバランスを求めて、図1, 2に示した。これらの図は高濃度日の対象期間の平均を表している。

$\text{PM}_{2.5}$ については SO_4^{2-} と NH_4^+ がほとんどを占めており、 PM_{10} についてはそれらに加えて Na^+ や Ca^{2+} などの陽イオン成分が多かった。イオン成分の全体量は $\text{PM}_{2.5}$ の方が PM_{10} よりもおおよそ1桁高かった。環境省²³⁾の異常値判定法の一つによると、一般環境ではほぼイオンバランスが成り立つことから、代表的な陰イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) と陽イオン (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) の当量濃度の合計比が、「陰イオン当量濃度合計/陽イオン当量濃度合計=0.8～1.2」の範囲内にある場合、およそ代表性があると判断して良い。瀬田丘陵の成分分析結果から当量濃度の合計比を求めると、高濃度日の $\text{PM}_{2.5}$ は1.11、 PM_{10} は0.74となり $\text{PM}_{2.5}$ は上記の範囲内に収まった。 PM_{10} についてやや低い値を示した要因の一つとして、未測定成分の影響がある。

図1 PM_{2.5}のイオンバランス（高濃度日） 図2 PM_cのイオンバランス（高濃度日） 図3 PM_{2.5}とPM_cの重量濃度（2013～2014年） 図4 PM_{2.5}とPM_c中のNH₄⁺濃度（2013～2014年）

3.2 瀬田丘陵の無機イオン成分の特徴

図3～6に高濃度日におけるPM_{2.5}とPM_cの質量濃度、NH₄⁺、NO₃⁻、SO₄²⁻濃度の変動を示す。NH₄⁺とSO₄²⁻はPM_{2.5}に存在し、春季に濃度が高いこと、NO₃⁻

はPM_{2.5}とPM_cの両方に存在するが、揮発性のため気温の高い春夏には減少することがわかる。

大津市では、2013年度の一般局堅田局におけるPM_{2.5}の成分測定データが公開されている²⁴⁾。堅田局

図5 PM_{2.5}とPM_c中のNO₃⁻濃度(2013～2014年度) 図6 PM_{2.5}とPM_c中のSO₄²⁻濃度(2013～2014年度)

は交通量の多い大津市都市部に位置している。そこで、堅田局における各イオン成分の平均濃度と瀬田丘陵の高濃度日と低濃度日の濃度を表1に示し、比較した。高濃度日について見ると、瀬田丘陵のNO₃⁻は堅田局の1/3程度、Cl⁻は瀬田丘陵が一桁ほど低い。NH₄⁺はNO₃⁻、Cl⁻ほどではないが瀬田丘陵の方が低い。Ca²⁺は瀬田丘陵の方が3～4倍高かった。

アメリカの農業地域における研究では、PM_{2.5}中のNH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻の構成割合は、22, 1, 24, 53%であった²⁵⁾。瀬田丘陵のPM_{2.5}中のNH₄⁺の割合(22%)はアメリカの農業地域とほぼ同じであるが、堅田局(28%)よりは少し低かった。瀬田丘陵のNO₃⁻の割合(4%)は低かった。

NO₃⁻の主要な生成要因として自動車排ガスに含まれるNO_xの酸化がある。また、NH₄⁺の発生源は農業

起源として化学肥料の施肥や都市起源として自動車排ガスなどが挙げられる²⁶⁾。瀬田丘陵の無機イオン成分の特徴として、NO₃⁻の割合が前述の通り同じ大津市内の堅田局と比べて低いことが挙げられるが、これは自動車排ガスの影響が小さいためと考えられる。NH₄⁺については、高濃度日においても瀬田丘陵の方が堅田局より濃度が低かったため、局地的な影響としては、周辺の田園地帯からの発生が考えられるが、自動車排ガスの寄与は小さかったといえる。

3.3 陽イオンと陰イオンの相関

高濃度日と低濃度日における、陽イオンと陰イオンの各成分の相関を、PM_{2.5}については表2、PM_cについては表3(39頁)に示した。

PM_{2.5}では、NO₃⁻が高濃度日・低濃度日ともに、ほとんどのイオンと相関が見られず、Cl⁻は高濃度日

表1 2013年度における堅田局と瀬田丘陵の各イオン濃度の比較 (単位: $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	Na^+			NH_4^+			K^+			Mg^{2+}		
	堅田局	瀬田丘陵		堅田局	瀬田丘陵		堅田局	瀬田丘陵		堅田局	瀬田丘陵	
		高	低		高	低		高	低		高	低
平均	0.098	0.16	0.14	2.6	1.84	0.25	0.13	0.20	0.17	0.024	0.030	0.0063
最大値	0.24	1.95	0.98	5.7	5.39	0.86	0.29	1.83	0.47	0.062	0.22	0.036
最小値	0.020	0	0	0.39	0.35	0.0098	0.016	0	0.0077	0.0080	0	0

	Ca^{2+}			Cl^-			NO_3^-			SO_4^{2-}		
	堅田局	瀬田丘陵		堅田局	瀬田丘陵		堅田局	瀬田丘陵		堅田局	瀬田丘陵	
		高	低		高	低		高	低		高	低
平均	0.047	0.17	0.018	0.14	0.008	0.048	1.02	0.32	0.053	5.58	6.29	1.00
最大値	0.092	1.22	0.10	0.51	0.075	0.37	4.65	1.76	0.36	11.9	12.7	2.50
最小値	0.013	0	0	0.016	0	0	0.05	0	0	0.94	1.76	0.16

高: 高濃度日, 低: 低濃度日

※堅田局のサンプリング日時は, 春季2013年5月8日~22日, 夏季2013年7月24日~8月7日, 秋季2013年10月23日~11月6日, 冬季2014年1月22日~2月5日である。

表2 高濃度日と低濃度日における各陽イオンと陰イオンのピアソンの相関係数 ($\text{PM}_{2.5}$)

	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
高濃度日								
Na^+	1							
NH_4^+	NS	1						
K^+	0.65	0.43	1					
Mg^{2+}	0.44	NS	0.30	1				
Ca^{2+}	0.49	0.27	0.42	0.91	1			
Cl^-	NS	NS	NS	NS	NS	1		
NO_3^-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	1	
SO_4^{2-}	NS	0.70	0.33	0.23	0.33	NS	-0.24	1
低濃度日								
Na^+	1							
NH_4^+	NS	1						
K^+	NS	NS	1					
Mg^{2+}	NS	NS	NS	1				
Ca^{2+}	NS	NS	NS	0.82	1			
Cl^-	0.41	-0.26	NS	0.45	0.26	1		
NO_3^-	NS	NS	NS	NS	NS	NS	1	
SO_4^{2-}	NS	0.84	0.32	NS	NS	NS	NS	1

※NSは95%信頼区間を外れたもの。

どのイオンとも相関が見られなかった。 NO_3^- については, 先に述べたように気温の高い春と夏にはほとんど検出されなかったためと考えられる。 Cl^- も検出されない日が多く, 微小粒子中によく存在する NH_4Cl ²⁷⁾はほとんど形成されていないといえる。また, 海塩(NaCl など)と HNO_3 などのガスが反応して HCl を生成し, HCl が揮散したこと(クロラインロス)も原因と考えられる。しかし, 低濃度日については Cl^- は

Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} と弱い相関があった。これは高濃度日に比べて NO_3^- が少ないため, Cl^- が反応せず海塩粒子のまま存在していたためと考えられる。 Mg^{2+} と Ca^{2+} には高濃度日と低濃度日ともに高い相関が見られた。これは, 発生源が両者共通の土壌や海塩であるためである。高濃度日の SO_4^{2-} は NH_4^+ と強い相関があり, K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} と弱い相関が見られた。したがって, $\text{PM}_{2.5}$ は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ がほとんどを占め, 一部で K_2SO_4 や

表3 高濃度日と低濃度日における各陽イオンと陰イオンのピアソンの相関係数 (PM_c)

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
高濃度日								
Na ⁺	1							
NH ₄ ⁺	NS	1						
K ⁺	0.23	0.24	1					
Mg ²⁺	0.36	NS	NS	1				
Ca ²⁺	0.49	NS	NS	0.82	1			
Cl ⁻	NS	NS	NS	NS	NS	1		
NO ₃ ⁻	0.33	NS	NS	0.56	0.60	NS	1	
SO ₄ ²⁻	0.25	0.32	0.31	0.41	0.39	NS	0.29	1
低濃度日								
Na ⁺	1							
NH ₄ ⁺	NS	1						
K ⁺	0.53	NS	1					
Mg ²⁺	0.59	NS	NS	1				
Ca ²⁺	NS	NS	NS	0.66	1			
Cl ⁻	0.88	NS	0.38	0.68	0.34	1		
NO ₃ ⁻	NS	NS	NS	NS	NS	NS	1	
SO ₄ ²⁻	0.45	0.42	NS	0.77	0.53	0.53	NS	1

※NSは95%信頼区間を外れたもの。

MgSO₄, CaSO₄が存在していたといえる。低濃度日でも SO₄²⁻と NH₄⁺は強い相関があったが、その他には K⁺としか相関が見られなかった。NH₄⁺と SO₄²⁻の相関係数は低濃度日より高濃度日の方が低い。低濃度日において NH₄⁺の他に SO₄²⁻と相関が見られたイオンは1つだけであったのに対し、高濃度日については複数のイオンと相関が見られたため、後者の方が相対的に相関係数が低くなったと考えられる。

PM_cでは、PM_{2.5}と異なって SO₄²⁻と NH₄⁺間にほとんど相関が見られなかった。これはガス状の SO₂や NH₃から生成される (NH₄)₂SO₄は、PM_cよりは PM_{2.5}側に存在するためである。NO₃⁻は低濃度日ではどのイオンとも相関が見られなかったが、高濃度日では Mg²⁺や Ca²⁺と相関が見られた。これは、NO₃⁻が海塩粒子の MgCl₂や CaCl₂と反応し硝酸塩を生成したためと考えられる。

高濃度日の Cl⁻は PM_{2.5}と同様、どのイオン成分とも相関が見られず、クロラインロスが生じた可能性がある。高濃度日の Na⁺は、K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻と相関が見られた。低濃度日の SO₄²⁻はほとんどのイオンと相関が見られ、中でも Cl⁻や Mg²⁺, Ca²⁺と比較的強い相関が見られた。以上から PM_cでは主に海塩や土壌由来のイオンとの反応により形成された粒子の寄与が大きいといえる。

3.4 NH₄⁺と nss-SO₄²⁻の関連性

PM_{2.5}について最も高い相関が見られた NH₄⁺と

SO₄²⁻に着目し、両者の動態を解析する。ここで、SO₄²⁻については海塩由来の寄与があるため、これを除いた非海塩起源の SO₄²⁻を nss-SO₄²⁻と表し、解析に用いる。算出の式を以下に示す²⁸⁾。

$$[\text{nss-SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - 0.06028 \times [\text{Na}^+] \quad (3)$$

対象期間の高濃度日における NH₄⁺と nss-SO₄²⁻, NH₄⁺/nss-SO₄²⁻を当量に換算し、それぞれの値の変動を図7に示した。

NH₄⁺, nss-SO₄²⁻の観測期間中の平均はそれぞれ94.2 neq/m³, 122.6 neq/m³, NH₄⁺/nss-SO₄²⁻の平均は0.79である。ほとんどの日において nss-SO₄²⁻が NH₄⁺を上回ったため、NH₄⁺と nss-SO₄²⁻の比は1よりも小さい値を示す傾向にあった。NH₄⁺と nss-SO₄²⁻の変動は基本的に連動している。これは NH₄⁺と SO₄²⁻の前駆物質である NH₃と人為起源の SO₂の排出量分布が中国の州レベルで見ると概ね一致している²⁹⁾ためである。しかし、図7をよく見ると、2013年夏季では nss-SO₄²⁻, 2014年冬季の1～2月では NH₄⁺が大きな値を示している。2013年7月上旬は、桜島の噴火が活発になり、火山ガスの主成分である SO₂などのエアロゾルの影響があった³⁰⁾と考えられる。このことは著者も HYSPLIT Volcanic Ash モデルによる解析で桜島の灰が瀬田丘陵を通過すること¹⁷⁾, SEM-EDS 分析により桜島周辺で採取した灰と瀬田丘陵で採取した PM_{2.5}, PM_cから同一の Al, Ca, Fe, Mg, Si, Ti 成分を検出したこ

図7 高濃度日のPM_{2.5}中のNH₄⁺・nss-SO₄²⁻とNH₄⁺/nss-SO₄²⁻の変動

とで確認している。また、2013年の夏季は全国的に高温・弱風であったため、光化学生成が活発で拡散が抑えられた³¹⁾ことにより、nss-SO₄²⁻が大きくなったと考えられる。冬季にNH₄⁺濃度が高くなった理由としては、気温の高い春夏とは異なりNO₃⁻が揮散せずNH₄⁺と結合したためと考えられる。

瀬田丘陵のNH₄⁺/nss-SO₄²⁻はアメリカの農業地域の報告事例²⁵⁾1.43より低く、沖縄辺戸岬の値0.56³²⁾より高かった。2013年度の天津市堅田局のNH₄⁺/nss-SO₄²⁻の平均は1.32²⁴⁾であり、瀬田丘陵の2013年度の高濃度日では0.83であった。沖縄辺戸岬は大陸からの越境汚染の影響を受けやすいが汚染物質は海上を輸送されるために、SO₄²⁻の生成が生じるもののNH₃の供給がない。一方、瀬田丘陵を含む天津市のように西日本の内陸部に位置する場合は国内のNH₃の発生源の影響を受けるため、NH₄⁺/nss-SO₄²⁻の値は沖縄辺戸岬より大きかったと考えられる。また、同じ天津市でも堅田局に比べて瀬田丘陵ではNH₄⁺が過小であった。測定場所の龍谷大学瀬田学舎は標高約150mで周囲は森に囲まれている。一方、堅田局は市街地にあり、近くを国道が通っている。瀬田丘陵のNH₄⁺/nss-SO₄²⁻

の値が低い要因の一つとして自動車や工場から排出されるNH₃の影響が小さかったことが考えられる。

4. 結 論

PM_{2.5}について、滋賀県は環境基準の達成と非達成の境にある重要な地域にもかかわらず、実態把握が遅れている。本研究では、2013年、2014年の2カ年にわたって滋賀県瀬田丘陵においてPM_{2.5}ならびにPM₁₀の捕集と無機イオン成分の分析を行い、特徴を解析するとともにその要因を考察した。得られた成果を以下に示す。

- (1)SO₄²⁻とNH₄⁺はほとんどがPM_{2.5}に存在し、イオン成分の大部分を占めた。NO₃⁻濃度は夏季に減少し、年間を通じて天津市街地より低かった。これは瀬田丘陵では自動車排ガスの影響をあまり受けていないためと考えられる。PM₁₀についてはSO₄²⁻やNH₄⁺に加えてNa⁺やCa²⁺などの陽イオン成分が多かった。イオン成分の全体量はPM_{2.5}の方がPM₁₀よりおよそ1桁大きかった。
- (2)PM_{2.5}では、クロラインロスが生じたため、Cl⁻ほどのイオンとも相関が見られなかった。SO₄²⁻はNH₄⁺

と強い相関があり、相関係数は高濃度日の方が低濃度日より小さかった。高濃度日は NH_4^+ 以外の複数のイオンとも相関があり、硫酸塩の形成に様々な成分が関わっているが、低濃度日は NH_4^+ 以外の成分とほとんど相関がないためと考えられる。

PM_{10} では、 $\text{PM}_{2.5}$ と異なって SO_4^{2-} と NH_4^+ 間にはほとんど相関が見られなかった。これはガス状の SO_2 や NH_3 から生成される $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は PM_{10} よりは $\text{PM}_{2.5}$ 側に存在するためである。 PM_{10} は主に海塩や土壌由来のイオンとの反応により形成された粒子の寄与が大きかった。

- (3) $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる NH_4^+ と nss-SO_4^{2-} の変動は基本的に連動していた。これは NH_4^+ と SO_4^{2-} の前駆物質である NH_3 と SO_2 の排出量分布が概ね一致しているためである。しかし、2013年夏は桜島噴火と高温弱風の影響で nss-SO_4^{2-} が大きな値を示した。また、冬季には NO_3^- が NH_4^+ と結合し粒子中に存在したため NH_4^+ 濃度が高くなる傾向があった。
- (4)瀬田丘陵の $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ の値は0.79で、対象期間は異なるが沖縄辺戸岬の0.56より高く、大津市街地の1.32より低かった。瀬田丘陵の値が沖縄県辺戸岬より高いのは国内の NH_3 の発生源の影響を受けたため、大津市街地より低いのは自動車排ガスなど局地的な NH_3 の発生源の影響を受けにくいためと考えられる。

本研究はJSPS 科研費25340018ならびに龍谷大学短期研究員制度の助成を受けたものである。桜島周辺の火山灰の採取で種生稜氏の協力を得た。

参考文献

- Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A., Cahill, T.A.; Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States, *Journal of Geophysical Research*, **99**, (D1), p.1347-1370, 1994.
- Chow, J.C., Watson, J.G., Fujita, E.M., Lu, Z., Lawson, D.R., Ashbaugh, L.L.; Temporal and spatial variations of $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} aerosol in the Southern California air quality study, *Atmospheric Environment*, **28**, Issue 12, p.2061-2080, 1994.
- Sweet, C.W., Gatz, D.F.; Summary and analysis of available $\text{PM}_{2.5}$ measurements in Illinois, *Atmospheric Environment*, **32**, Issue 6, p.1129-1133, 1998.
- DeGaetano, A.T., Doherty, O.M.; Temporal, spatial and meteorological variations in hourly $\text{PM}_{2.5}$ concentration extremes in New York City, *Atmospheric Environment*, **38**, Issue 11, p.1547-1558, 2004.
- 環境省; “微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$)測定データ”(2015), <http://www.env.go.jp/air/osens/pm/monitoring.html>, (参照2015-11-20).
- 金谷有剛, 竹谷文一, 入江仁士, 駒崎雄一, 高島久洋, 鶴野伊津志; 九州福岡島における通年 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度測定値の大気環境短期基準超過, *大気環境学会誌*, **45**, (6), p.289-292, 2010.
- 兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤圭, 畠山史郎, 林政彦, 原圭一郎, 河本和明, 山本重一; 九州北部の離島および大都市部における $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の通年での挙動, *大気環境学会誌*, **46**, (3), p.111-118, 2011.
- 宮嶋洋子, 松田和秀; 東京多摩地域における春季の $\text{PM}_{2.5}$ に与える長距離輸送の影響, *大気環境学会誌*, **46**, (2), p.119-123, 2011.
- 上野広行, 秋山薫, 石井康一郎, 三好猛雄, 横田久司, 名古屋俊士; 東京都における夏季の $\text{PM}_{2.5}$ 及び水溶性有機炭素とオキシダント濃度との関係, *大気環境学会誌*, **46**, (2), p.124-130, 2011.
- 辻昭博, 日置正; 大気エアロゾル中のイオン成分および無機元素成分の粒径別長時間分解能観測による黄砂と人為起源物質の越境輸送の詳細解析, *大気環境学会誌*, **46**, (2), p.82-91, 2013.
- 茶谷聡, 森川多津子, 中塚誠次, 松永壮; 3次元大気シミュレーションによる2005年度日本三大都市圏 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析, *大気環境学会誌*, **46**, (2), p.101-110, 2011.
- 板野泰之, 大原利真, 山神真紀子, 大野隆史, 長田健太郎, 武直子, 菅田誠治; 2011年度の連続測定結果に基づく全国的な $\text{PM}_{2.5}$ 汚染の状況解析, *大気環境学会誌*, **48**, (3), p.154-160, 2013.
- 山神真紀子, 佐川竜也, 中戸靖子, 長田健太郎, 米持真一, 山本勝彦, 山田大介, 芝和代, 山田克則, 菅田誠治, 大原利真; 2011年2月上旬に観測された広域的な $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度エピソードの要因推定, *大気環境学会誌*, **48**, (4), p.196-205, 2013.
- 山神真紀子, 大原利真, 中島寛則, 池盛文数, 久恒邦裕, 大場和生; 名古屋市における $\text{PM}_{2.5}$ の化学組成と高濃度発生パターンの経年変化, *大気環境学会誌*, **46**, (3), p.139-147, 2011.
- 中坪良平, 平木隆年; 兵庫県における $\text{PM}_{2.5}$ 汚染の実態把握調査(3), 財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター紀要, 1号, p.37-44, 2009.
- 環境省水・大気環境局; 1 微小粒子状物質測定局の現況・2 微小粒子状物質の測定結果(1)長期的評価による環境基準の達成状況, 平成25年版日本の大気汚染状況, 一般財団法人経済産業調査会, p.84-87, 2014.
- 三原幸恵, 市川陽一; 滋賀県瀬田丘陵における微小粒子状物質 $\text{PM}_{2.5}$ の2013年の高濃度解析, 土木学会論文集 G (環境), **70**, (5), p.1-71-1-77, 2014.
- Draxler, R.R., Hess, G.D.; Description of the HYSPLIT_4 modeling system, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, 2014.
- Draxler, R.R. and Rolph, G.D.; “HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website”, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, (accessed 2015-08-16).
- Rolph, G.D.; “Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website”, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD., <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>

- //ready.arl.noaa.gov, (accessed 2015-08-16).
- 21) Marple, V.A., Chien, C.M.; Virtual impactors: A theoretical study, *Environmental Science & Technology*, American Chemical Society, **14**, (8), p.976-985, 1980.
 - 22) 環境省; “イオン成分測定法 (イオンクロマトグラフ法) 第2版, 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル” (2013), <http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual/manual-2.pdf>, (参照2015-08-16).
 - 23) 環境省; 第6章大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定方法暫定マニュアル解説, p.7, 2007.
 - 24) 大津市; 平成25年度微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定結果, 大津市の環境 (環境白書) 平成26年度版, 大津市環境部環境政策課編集, p.46, 2014.
 - 25) Walker, J.T., Robarge, W.P., Shendrikar, A., Kimball, H.; Inorganic PM_{2.5} at a U.S. agricultural site, *Environmental Pollution*, **139**, Issue 2, p.258-271, 2006.
 - 26) 神成陽容, 馬場剛, 速水洋; 日本におけるアンモニア排出の推計, *大気環境学会誌*, **36**, (1), p.29-38, 2001.
 - 27) 笠原三紀夫, 東野達; 大気と微粒子の話—エアロゾルと地球環境, 京都大学学術出版会, p.27-29, 2008.
 - 28) Network Center for EANET; Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2004, Acid Deposition and Oxidant Research Center (ADORC), p.11, 2005.
 - 29) Kurokawa, J., Ohara, T., Morikawa, T., Hanayama, S., Janssens-Maenhout, G., Fukui, T., Kawashima, K., Akimoto, H.; Emissions of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008: Regional Emission inventory in Asia (REAS) version 2, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, p.11019-11058, 2013.
 - 30) 田中泰宙, 新堀敏基, 関山剛, 清水厚, 長田和雄; 大気汚染と火山噴火: 2013年7月の桜島噴火は本州の大気汚染に影響したか?, 日本気象学会秋季大会講演予稿集, C113, p.93, 2013.
 - 31) 齋藤伸治, 増田龍彦, 松永壮, 上野広行; 2013年夏季におけるPM_{2.5}高濃度現象, 東京都環境科学研究所年報2014, p.2-6, 2014.
 - 32) 畠山史郎, 高見昭憲, 三好猛雄, 王瑋; 中国から東シナ海を経て沖縄まで輸送されるエアロゾル中の主要イオンの関係, エアロゾル研究, **21**, (2), p.147-151, 2006.

Analysis of the Inorganic Components of PM_{2.5} at Seta Hill, Shiga Prefecture

Yukie MIHARA, Yoichi ICHIKAWA

*Ryukoku University (Current affiliation: Chuo Fukken Consultants Co., Ltd.)

**Ryukoku University

ABSTRACT

Since Shiga Prefecture lies between areas that meet and do not meet the environmental quality standards for the substance PM_{2.5}, it is important to determine its characteristics there. Unfortunately, insufficient data on PM_{2.5} has been collected for Shiga Prefecture. In this study, PM_{2.5} and PM_c (coarse particulate matter) were collected in filters at Seta Hill in Shiga Prefecture from January 2013 to December 2014 and their inorganic components were analyzed. The main components of PM_{2.5} were SO₄²⁻ and NH₄⁺, whereas PM_c mainly consisted of cations such as Na⁺ and Ca²⁺. There was a strong positive correlation between SO₄²⁻ and NH₄⁺. Although the variation of NH₄⁺ was usually connected to that of nss-SO₄²⁻ (non-sea salt sulfate), the concentration of nss-SO₄²⁻ in Summer of 2013 was higher than usual due to the eruption of Mt. Sakurajima and weather conditions such as high temperature and low wind. The average equivalent ratio of NH₄⁺/SO₄²⁻ during the observation period was 0.79. This value was higher than that at Cape Hedo, Okinawa Prefecture (0.56) and lower than that in the urban area of Otsu City, Shiga Prefecture (1.32). It is surmised that the differences are due to the influences of domestic urban sources of NH₄⁺ and local sources of NH₄⁺, such as automobile exhaust gases.

Key Words: PM_{2.5}, Coarse particle, Inorganic components, NH₄⁺/nss-SO₄²⁻