

香川県における PM<sub>2.5</sub> 大気環境調査について(V)Investigation of PM<sub>2.5</sub> Measurements in the Environmental Atmosphere  
of Kagawa Prefecture (V)

橋本 貴世

Takayo HASHIMOTO

## 要 旨

香川県で実施している PM<sub>2.5</sub> 成分分析の結果から、観音寺で PM<sub>2.5</sub> 質量濃度が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過した高濃度事例について、イオン・炭素成分や、気象要因から原因を考察した。高濃度事例の日には、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の大幅な上昇が見られ、風速は 2m/s 程度と大気が拡散しにくい状況下であった。PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の時間値が上昇する際、湿度も上昇する傾向を示した。また、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度が上昇する際、東寄りの風(陸風)が多く見られた。平成 24 年度の高濃度日の主要成分が硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) なのに対し、平成 25 年度の主要成分は、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) であった。平成 25 年度は 24 年度よりも高湿度な条件下であったため硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) の生成が進行して、 $\text{NO}_3^- \geq \text{SO}_4^{2-}$  の傾向が見られた。

## Abstract

About the results of PM<sub>2.5</sub> component analysis within Kagawa Prefecture found high concentrations exceeding 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in Kanonji City., we have inferred the cause from weather conditions and the presence of ion and carbon components. On days of high PM<sub>2.5</sub> concentration, significant increases in nitrate ion ( $\text{NO}_3^-$ ) was also observed, and wind speed was about 2m/s, was therefore insufficient to disperse accumulated PM<sub>2.5</sub>. At times when PM<sub>2.5</sub> mass concentration was high, an increase in humidity was also observed. Increased PM<sub>2.5</sub> mass concentration was also observed when easterly winds were recorded. The main component of the high concentration in fiscal year 2012 was sulfate ion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), whilst the main component in the 2013 fiscal year was a nitrate ion ( $\text{NO}_3^-$ ). Under increased humidity conditions in fiscal year 2013 compared to fiscal year 2012, production reaction of nitrate ion advanced, and  $\text{NO}_3^- \geq \text{SO}_4^{2-}$  was observed.

キーワード：PM<sub>2.5</sub> 成分分析 イオン 炭素 湿度 風向

## I はじめに

微小粒子状物質(以下、PM<sub>2.5</sub> と記す。)は粒径が 2.5 $\mu\text{m}$  以下と小さいため、呼吸器系の奥深くまで入り込みやすいことから健康への影響が大きい<sup>1)</sup>とされている。

香川県では、PM<sub>2.5</sub> 常時監視の成分分析調査が平成 24 年度より始まり三年が経過し、データが蓄積されてきたところである。これまで、観音寺市役所(以下、観音寺)とそのブランク地点として香川県農業試験場満濃試験地(以下、満濃)の 2 地点で PM<sub>2.5</sub> 成分分析調査を実施してきており、平成 24、25 年度のイオン・炭素・金属成分の季節変動や地点間の特徴、経年変化について調査<sup>2)3)4)5)</sup>した。その結果、①季節や地点を通じて硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 濃度は一番高く、②硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 濃度は季節間・地点間で違いがあり、夏は低く冬に高い、夏以外では観音寺が満

濃よりも高い、③塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) やカリウムイオン ( $\text{K}^+$ ) 濃度は秋・冬に観音寺が満濃よりも高い、④季節・地点を通じて有機炭素 (OC) は元素状炭素 (EC) より高いことがわかった。さらに、金属は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、アルミニウム、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ヒ素、鉛が主要な成分であった。また、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度が 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  を超過する高濃度となる要因について、鉛/亜鉛濃度比、バナジウム/マンガン濃度比から越境移入によるものが測定地域周辺の石油燃焼に由来するものかを評価した。

今回は、平成 24、25 年度に実施した PM<sub>2.5</sub> 成分分析調査結果から、観音寺において PM<sub>2.5</sub> 質量濃度が環境基準の日平均値 (35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) を超過した日(以下高濃度日)について、イオン・炭素成分の結果とともに、他の常時監視項



図1 PM<sub>2.5</sub>成分分析サンプリング地点

目や気象要因(湿度、風向)を加え、高濃度となる要因を検討した。

## II 方法

### 1 調査地点及び調査期間

図1で示すとおり観音寺と満濃でPM<sub>2.5</sub>成分分析調査を実施した。採取期間はこれまでの報告<sup>3)4)</sup>のとおり各季節につき連続2週間実施した。

### 2 採取方法及び分析方法

質量濃度測定用に PTFE 製フィルタ(47 mmφ)を用い、炭素・イオン濃度測定用には石英繊維フィルタ(47 mmφ)を用いて、それぞれ吸引流量 16.7 (L/min)で毎日0時から24時間採取した。平成25年度秋まで検体は翌日回収し、平成25年度冬からは既報<sup>3)</sup>に基づき、検体を週2回まとめて回収し、分析まで冷凍庫で保存した。

成分分析の調査項目は、炭素成分2項目、イオン成分8項目を測定とした。分析は、PM<sub>2.5</sub>質量濃度はフィルタ捕集-質量法(標準測定法)、炭素成分はサーマルオプティカル・リフレクタンス法(DRI 製2001A)、イオン成分はイオンクロマトグラフ法(DIONEX 製 ICS-1000)の環境省で定める方法<sup>6)7)</sup>で実施した。

## III 結果

### 1 成分分析結果

#### (1) 観音寺の特徴

観音寺で高濃度日に採取したPM<sub>2.5</sub>試料の分析結果を図2に示す。

高濃度日の観音寺のPM<sub>2.5</sub>成分組成は、平成24年度はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が主成分で、濃度はSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>となっていたが、25年度はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度がSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>よりも高くなることが多く、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ≧ SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>となっていた。

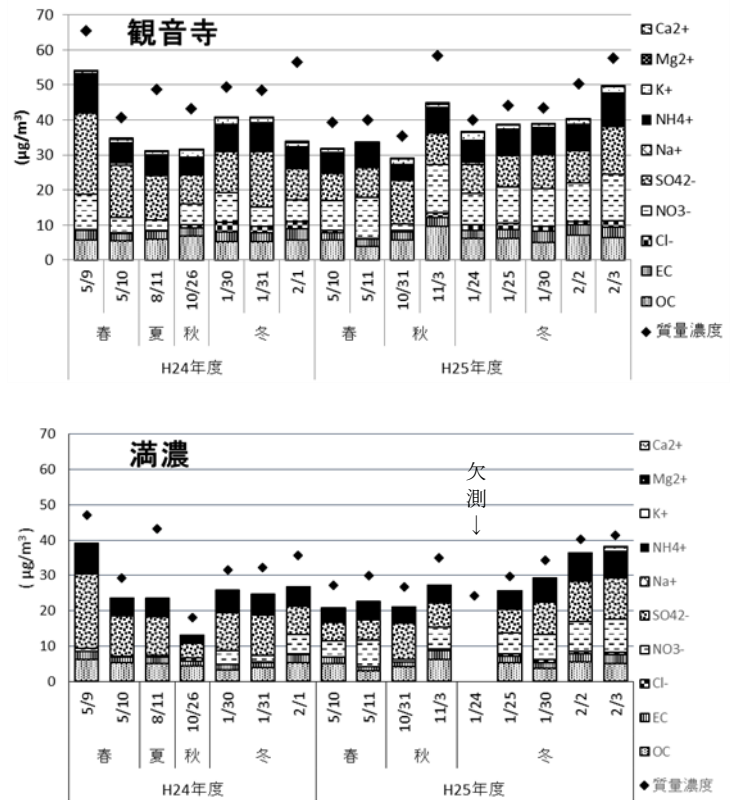


図2 高濃度日のPM<sub>2.5</sub>成分分析(イオン・炭素)結果  
(上:観音寺、下:満濃)

#### (2) 満濃と比較した観音寺の特徴

図2より観音寺と同日に採取した満濃でも平成24年度と25年度を比較すると、平成24年度よりも25年度の方が大幅にNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が高かった。また、平成24、25年度を通じNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度はいずれも観音寺の方が多かった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度が観音寺でいずれも満濃より高かったことから、観音寺と満濃のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の差が観音寺周辺由来であると考えられた。

### 2 気象要因との関連

#### (1) PM<sub>2.5</sub>質量濃度と温度・湿度・風速

図3に平成24、25年度の高濃度日の前後一日の期間を含めた、観音寺市役所局のPM<sub>2.5</sub>質量濃度と風速の一時間値と、多度津気象観測所で測定された湿度、温度と雨量の一時間値を比較したグラフを示す。

PM<sub>2.5</sub>質量濃度が上昇しているとき、風速は2m/s程度と低い傾向が見られ、大気中の汚染物質が拡散されにくい状況だったと推察された。PM<sub>2.5</sub>質量濃度と湿度・温度の関係からは、平成24年度の5/9、5/10、10/26、1/30、1/31、2/1、平成25年度の1/24のように、夜間に湿度が

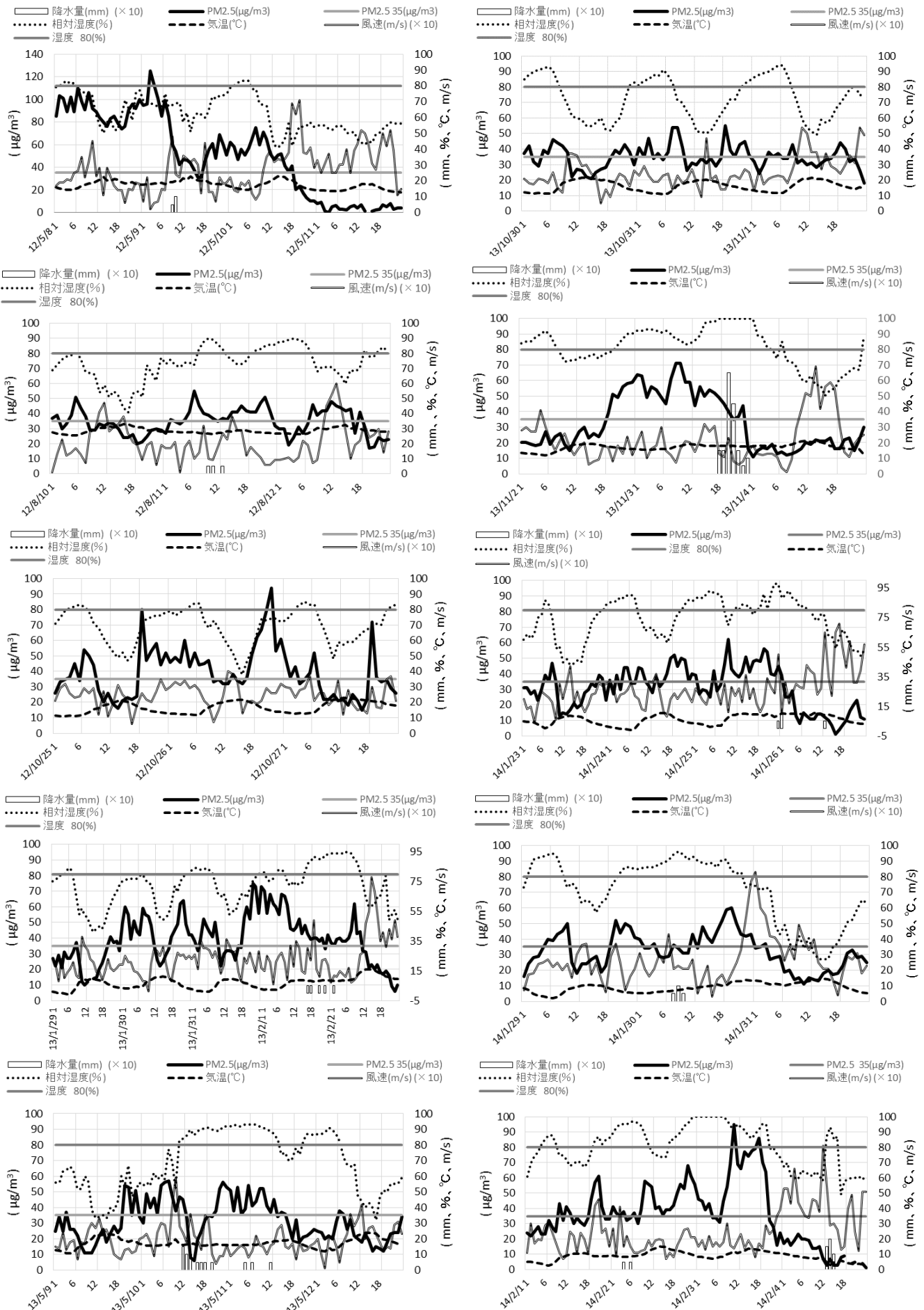


図3 平成24、25年度観音寺高濃度日のPM<sub>2.5</sub>、風速、湿度、温度時間値

上昇するとPM<sub>2.5</sub>も上昇し、昼間に湿度が下降するとPM<sub>2.5</sub>も下降する傾向が見られたが、平成24年度の8/11、平成25年度の5/11、11/3、1/25、1/30、2/3のように昼間に温度の変動差が小さく、湿度が80%を超えている場合は、日中でもPM<sub>2.5</sub>は高い傾向が見られた。特に、平成25年度はPM<sub>2.5</sub>質量濃度時間値が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えたときの湿度は80%を超えていることが多かった。また、風が強くなり、雨が降ったことでPM<sub>2.5</sub>質量濃度が減少したと考えられる事例は、平成24年度の5/9、平成25年度の5/10に見られたが、平成25年度の11/3のように雨が数時間降っているときでも、PM<sub>2.5</sub>が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回らない事例もあった。

## (2) PM<sub>2.5</sub>質量濃度と風向

図4に平成24年度の高濃度日の前後一日の期間を含めた、観音寺市役所局のPM<sub>2.5</sub>質量濃度と風向の一時間値を比較したグラフを示す。図5に平成25年度の高濃度日の前後一日の期間を含めた、観音寺市役所局のPM<sub>2.5</sub>質量濃度と風向の一時間値を比較したグラフを示す。

### ① 平成24年度におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度と風向

#### a 5/9

図4より、5/9は4時頃から11時頃まで東寄りの風が、12時頃から17時頃までは西寄りの風が、18時頃から翌日7時頃まで東寄りの風が見られた。東寄りの風の際にPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られ、西寄りの風の際にPM<sub>2.5</sub>の減少傾向が見られた。

#### b 5/10

5/10は7時頃まで東寄りの風が、8時頃から17時頃まで西寄りの風が、18時頃から24時頃まで東寄りの風が見られた。当初東寄りの風でPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られ、西寄りの風が変わってから徐々にPM<sub>2.5</sub>が減少していった。

#### c 8/11

8/11は前日の夕方から夜中にかけて、東寄りと西寄りの入り混じった風(以下、混合風という。)が見られたが、3時頃に東寄りの風になり、8時頃から西寄りの風に、20時頃からは混合風に変わった。東寄りの風の際にPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られた。

#### d 10/26

10/26は前日18時頃から10時頃まで東寄りの風が、11時頃から16時頃まで西寄りの風が、18時頃から翌日10時頃までは東寄りの風が見られた。東寄りの風の際にPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られた。

#### e 1/30

1/30は前日19時頃から9時ごろまで東寄りの風が、10時頃から18時頃まで西寄りの風が、19時頃から翌日10時頃まで東寄りの風が見られた。東寄りの風の際にPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られた。

#### f 1/31

1/31は前日19時頃から10時頃まで東寄りの風が、11時頃から17時頃まで西寄りの風が、18時頃から翌日10時頃まで東寄りの風が見られた。東寄りの風の際にPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られた。

#### g 2/1

2/1は前日の18時頃から10時頃まで東寄りの風が、11時頃から17時頃まで西寄りの風が、18時頃から翌日9時頃まで混合風が見られた。東寄りの風の際にPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られた。

平成24年度はPM<sub>2.5</sub>が上昇する際、東寄りの風が優位となっていた。

観音寺は香川県の西南に位置し、西側を瀬戸内海の燧灘に面している。北側に七宝山などの丘陵地、東側に山間部、南側に讃岐山脈の雲辺寺山に囲まれた三豊平野の中に位置する観音寺市役所局でPM<sub>2.5</sub>成分分析調査を実施している。また、海岸近くの風の特徴として海陸風が挙げられる。晴天の日に、海岸近くでは日中に海から陸に向かって海風が、夜間には陸から海に向かって陸風が吹く。観音寺の調査地点の位置関係から、西寄りの風は海風、東寄りの風は陸風に該当することから、すなわち夜間の陸風の際にPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られた。

### ② 平成25年度におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度と風向

#### a 5/10

図5より、5/10は前日20時頃より9時頃まで東寄りの風が、10時頃から16時頃まで混合風が、17時頃から24時頃まで東寄りの風が見られた。東寄りの風の際にPM<sub>2.5</sub>の上昇傾向が見られ、日中西風が混じった混合風の際にはPM<sub>2.5</sub>の減少傾向が見られた。

#### b 5/11

5/11は前日17時頃から0時頃まで東寄りの風が、1時頃から18時頃まで西寄りの風が、19時頃から翌日7時頃まで東寄りの風が見られた。PM<sub>2.5</sub>は西寄りの風になっても、40~50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の高い状態で5/11午前中は推移していたが、昼過ぎから徐々に減少していった。

#### c 10/31

10/31は前日の20時頃から10時頃まで東寄りの風が、

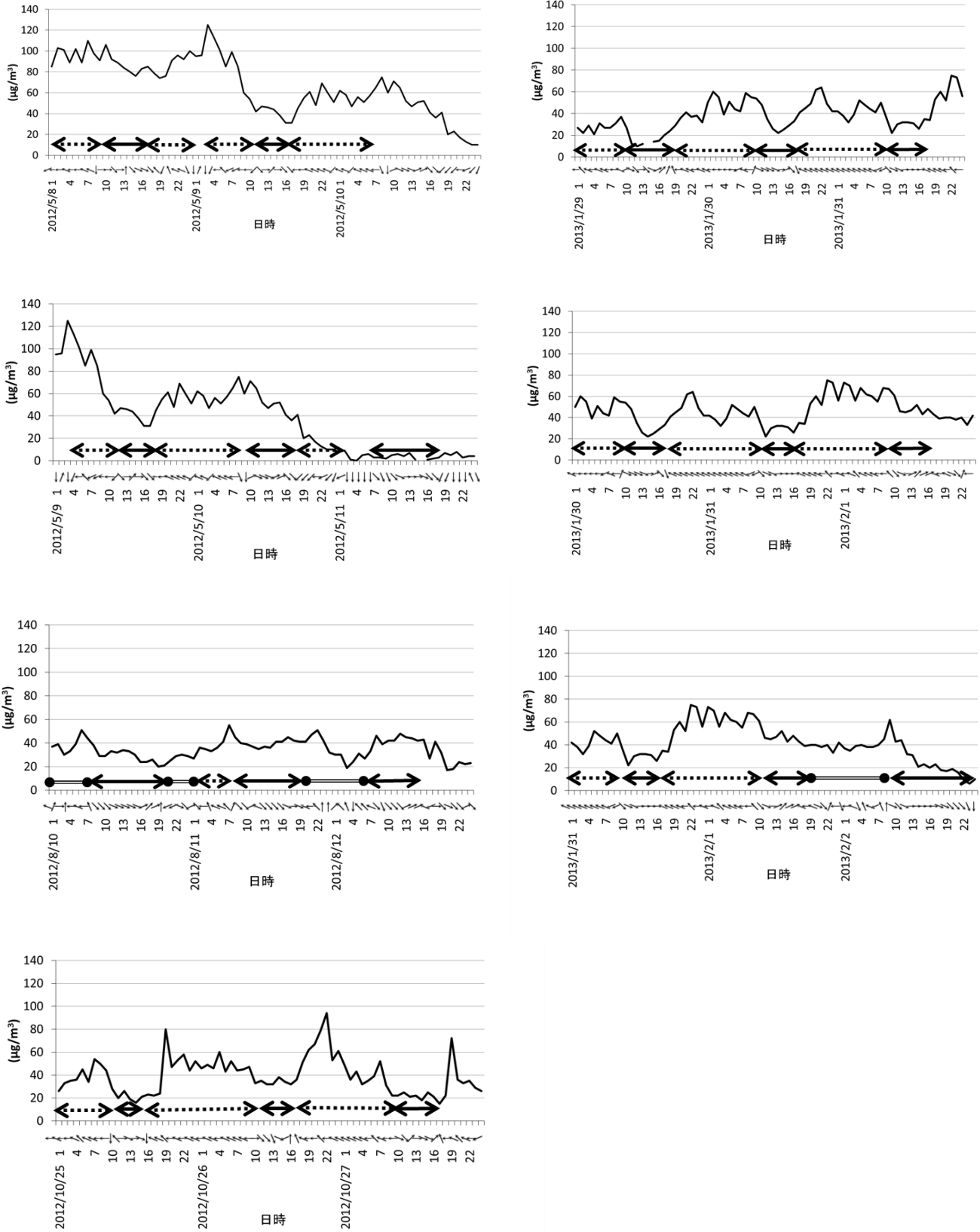


図4 平成24年度観音寺高濃度日におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度と風向の時間値  
 実線 ⇨ : 西寄りの風、破線 ⇨ : 東寄りの風、端丸 ○ : 混合風

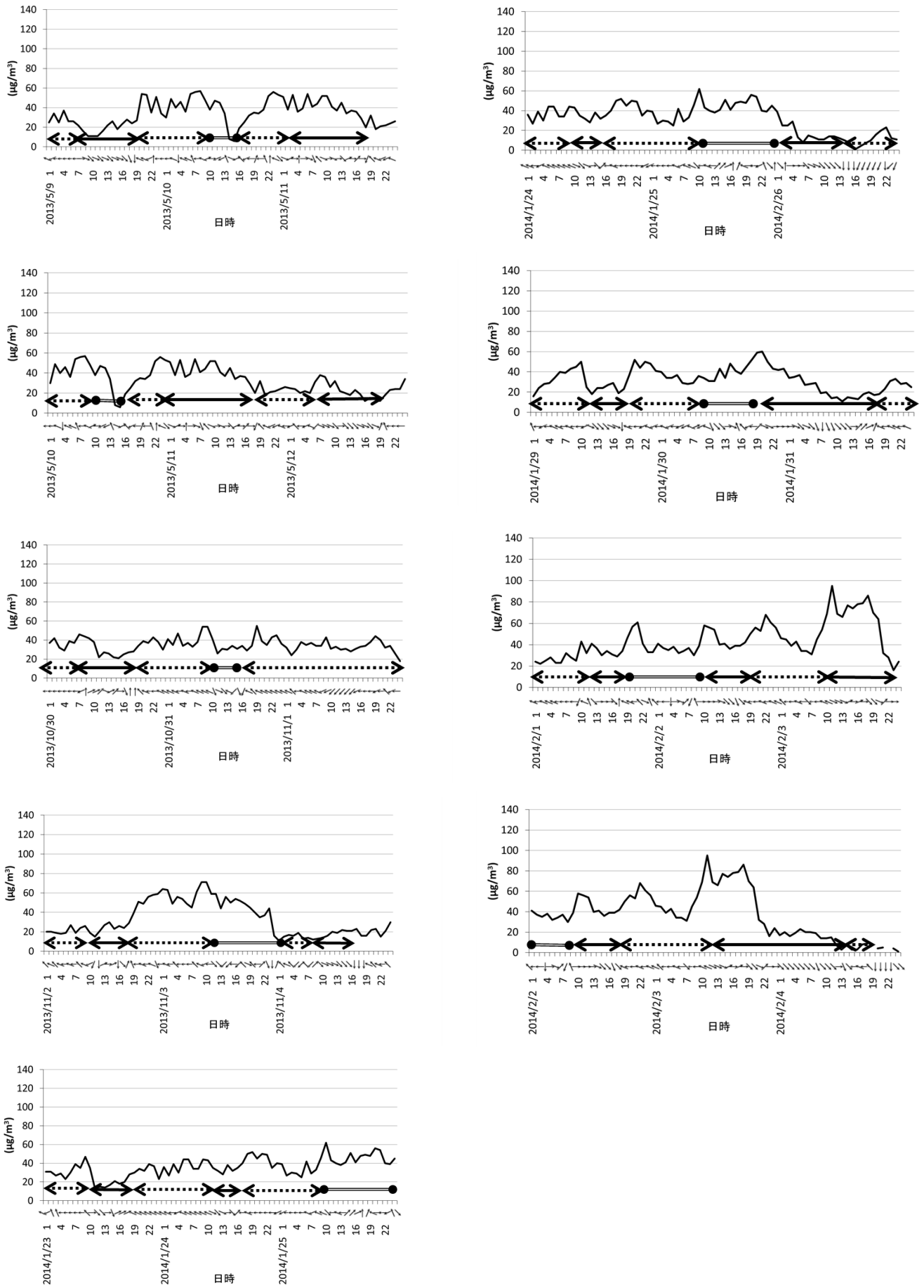
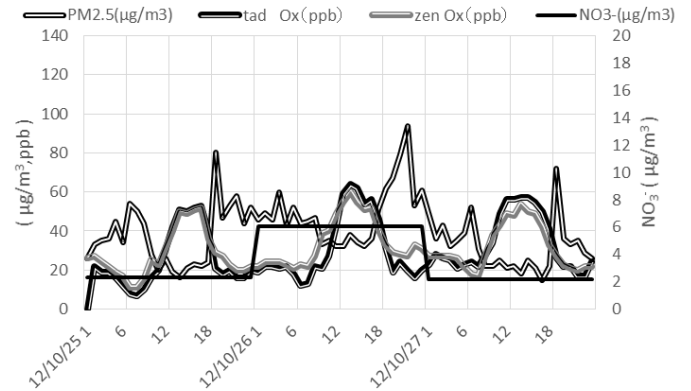
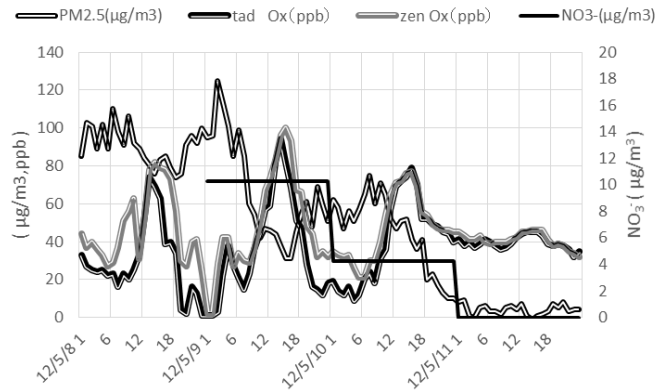
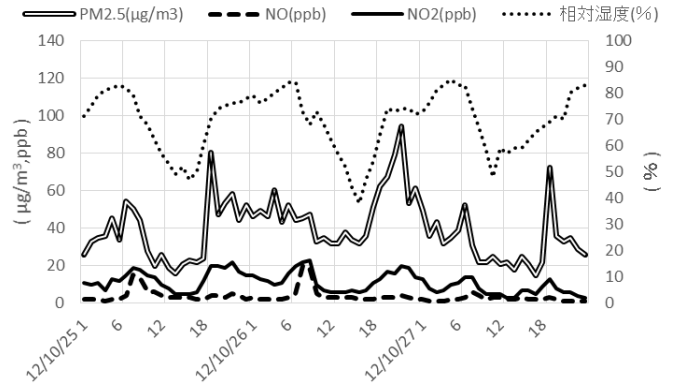
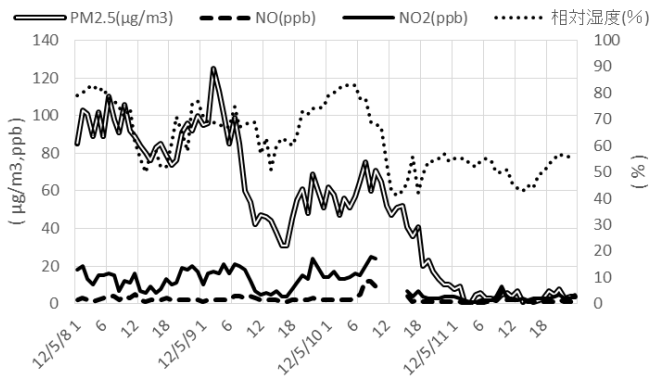
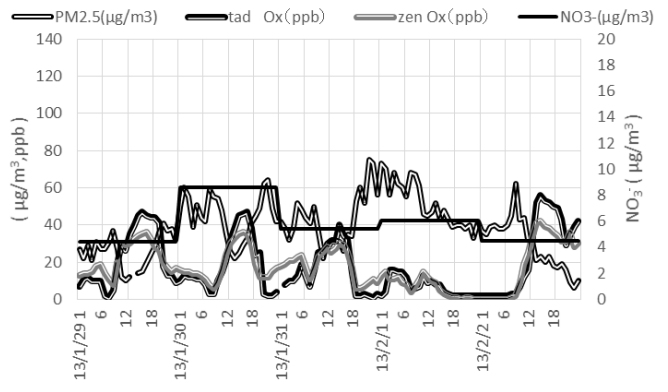
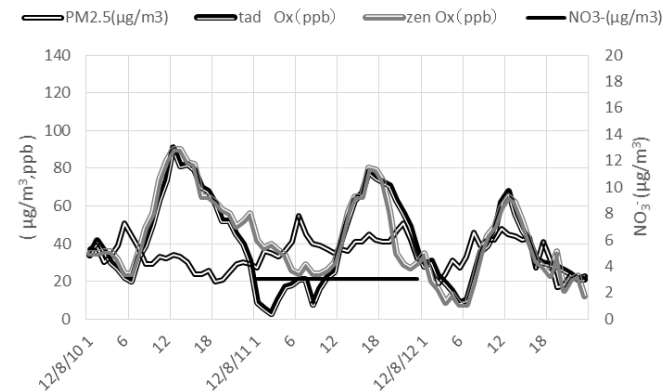
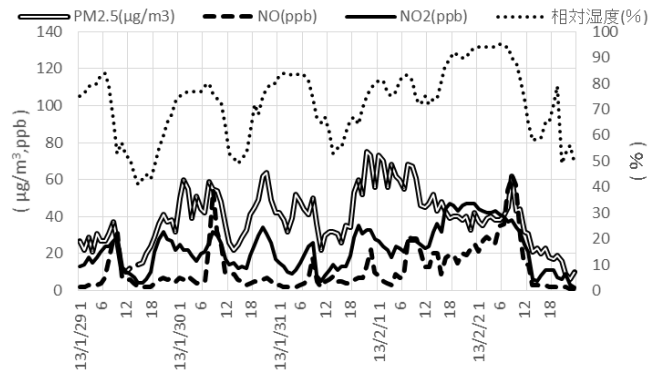
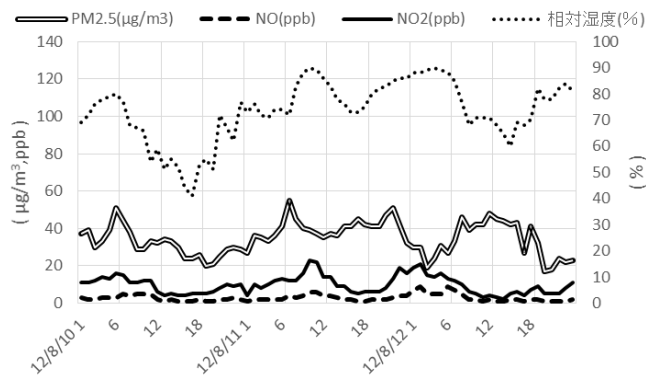


図5 平成25年度観音寺高濃度日におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度と風向の時間値  
 実線 ⇨ : 西寄りの風、破線 ⇨ : 東寄りの風、端丸 ⇨ : 混合風



(上) 5/9、10 前後のPM<sub>2.5</sub> 質量濃度、NO、NO<sub>2</sub>、湿度時間値  
(下) 同PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、Ox 時間値

(上) 10/26 前後のPM<sub>2.5</sub> 質量濃度、NO、NO<sub>2</sub>、湿度時間値  
(下) 同PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、Ox 時間値



(上) 8/11 前後のPM<sub>2.5</sub> 質量濃度、NO、NO<sub>2</sub>、湿度時間値  
(下) 同PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、Ox 時間値

(上) 1/30、31、2/1 前後のPM<sub>2.5</sub> 質量濃度、NO、NO<sub>2</sub>、湿度時間値  
(下) 同PM<sub>2.5</sub> 質量濃度、Ox 時間値

図6 平成24年度観音寺高濃度日における常時監視項目、気象データ

11 時頃から 16 時頃まで混合風が、17 時頃から翌日にかけて東寄りの風が見られた。東寄りの風の際に  $PM_{2.5}$  の上昇傾向が見られた。

d 11/3

11/3 は前日 19 時頃から 11 時頃まで東寄りの風が、12 時頃から夜中まで混合風が見られた。東寄りの風の際に  $PM_{2.5}$  の上昇傾向が見られた。

e 1/24

1/24 は前日 19 時頃から 10 時頃まで東寄りの風が、11 時頃から 16 時頃まで西寄りの風が、17 時頃から翌日 9 時頃まで東寄りの風が見られた。東寄りの風の際に  $PM_{2.5}$  の上昇傾向が見られた。

f 1/25

1/25 は前日 17 時頃から 9 時頃まで東寄りの風が、10 時頃から夜中までは混合風が見られた。日中の混合風の際に  $PM_{2.5}$  の上昇傾向が見られた。

g 1/30

1/30 は前日の 19 時頃から 7 時頃まで東寄りの風が、8 時頃から 19 時頃まで混合風が、20 時頃から翌日 18 時頃まで西寄りの風が見られた。日中の混合風の際に  $PM_{2.5}$  が徐々に上昇し、西寄りの風になると  $PM_{2.5}$  が徐々に減少していった。

h 2/2

2/2 は前日 19 時頃から 9 時頃まで混合風が、10 時頃から 18 時頃まで西寄りの風が、19 時頃から翌日 11 時頃まで東寄りの風が見られた。日中の西寄りの風が吹き始めた際と夜間の東寄りの風が吹き始めた際に、 $PM_{2.5}$  の上昇が見られた。

i 2/3

2/3 は前日 19 時頃から 11 時頃まで東寄りの風が、12 時頃から翌日 14 時頃まで西寄りの風が見られた。東寄りの風が吹いている 8 時頃から  $PM_{2.5}$  が上昇し始め、12 時頃から西寄りの風が吹き始めても  $PM_{2.5}$  は依然  $80\mu\text{g}/\text{m}^3$  程度の高い傾向が見られた。

平成 25 年度も 24 年度ほどではないが、 $PM_{2.5}$  が上昇する際には東寄りの風、すなわち夜間の陸風が吹いている傾向が多く見られた。

## IV 考察

### 1 $NO_3^-$ が高濃度となった原因

平成 24、25 年度の季節ごとの平均では  $SO_4^{2-}$  が地点・季節を通じ一番多い成分であるが、高濃度日には  $NO_3^-$  が上

昇することも報告されている<sup>4)5)</sup>。今回、平成 24 年度の観音寺高濃度日の際には  $SO_4^{2-} > NO_3^-$  の傾向が見られたのに対し、平成 25 年度には  $NO_3^- \geq SO_4^{2-}$  の傾向が見られたことについて  $NO_3^-$  の生成機構から原因を考察した。

最近の硝酸塩の高濃度を伴った  $PM_{2.5}$  高濃度事例については、秋山ら<sup>8)</sup>、長谷川ら<sup>9)</sup>、市川ら<sup>10)</sup>の報告がされている。

$PM_{2.5}$  中の  $NO_3^-$  は、 $HNO_3$  と  $NH_3$  の反応により  $NH_4NO_3$  が生成し、粒子として存在している<sup>11)</sup>。 $NH_4NO_3$  の飽和蒸気圧は温度に依存し、気温が高いと解離して  $HNO_3$  と  $NH_3$  になる<sup>11)</sup>。このことはこれまでの報告<sup>4)5)</sup>のように、夏に  $NO_3^-$  が低くなる傾向と一致している。 $HNO_3$  は、日中に  $NO_2$  と OH の反応で生成する。夜間には  $NO_2$  と  $O_3$  から  $NO_3$  が生成し、さらに  $NO_2$  と反応し  $N_2O_5$  が生成し、 $H_2O$  と反応することで  $HNO_3$  が生成する<sup>12)</sup>。そこで、 $PM_{2.5}$  の挙動と  $NO_3^-$  の前駆体としての  $NO$  と  $NO_2$  に着目し観音寺市役所常時監視測定局の  $PM_{2.5}$ 、 $NO$  と  $NO_2$  の時間値、 $NO_3^-$  の生成に関与する  $Ox$  については観音寺で測定していないため最寄りの常時監視測定局から多度津町役場局と善通寺市役所局の  $Ox$  時間値、さらに水については多度津気象観測所の湿度の時間値から、個々の高濃度日の状況を確認することとした。

図 6 に平成 24 年度の観音寺高濃度日における常時監視項目 ( $PM_{2.5}$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $Ox$ ) と多度津気象観測所からの気象データ(湿度)を示す。

#### (1) 平成 24 年度高濃度日の状況

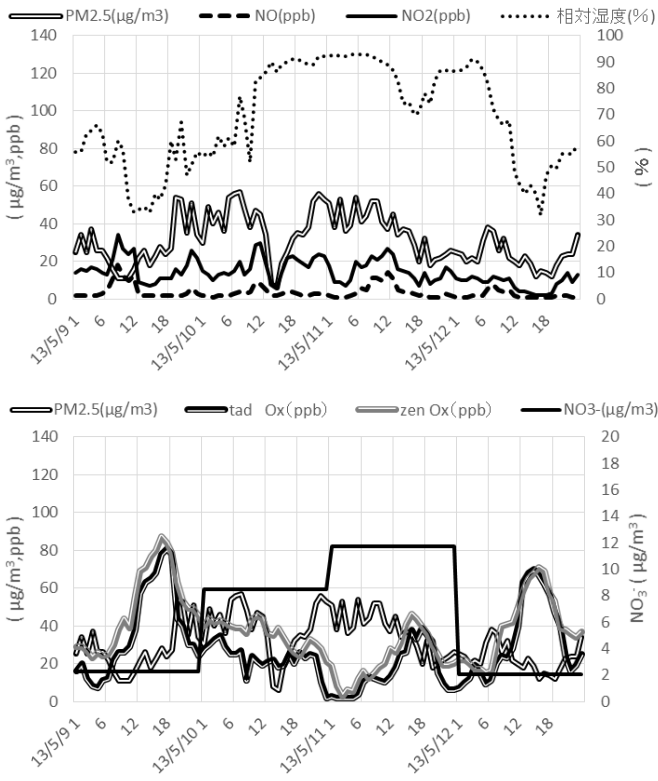
a 5/9、10

図 6 より、5/8 の 18 時頃から 5/9 の 6 時頃の夜間に  $PM_{2.5}$  の上昇が見られ、 $NO_2$  の上昇も見られた。 $Ox$  は 8 日多度津で 14 時に 74ppb、善通寺で 15 時に 82ppb をピークに夜間は下がっていた。湿度は 5/9 の 0 時頃から 6 時頃の夜間に 70%程度で推移していた。5/9 の 18 時頃から 5/10 の 12 時頃に  $PM_{2.5}$  の上昇が見られ、 $NO_2$  の上昇も見られた。 $Ox$  は 9 日多度津で 15 時に 94ppb、善通寺で 16 時に 100ppb をピークに夜間は下がっていた。湿度は 5/10 の 0 時頃から 6 時頃間に 80%程度で推移していた。5/9、10 の  $NO_3^-$  の高濃度は、夜間に  $HNO_3$  の生成が進んでいたことが原因と推察された。

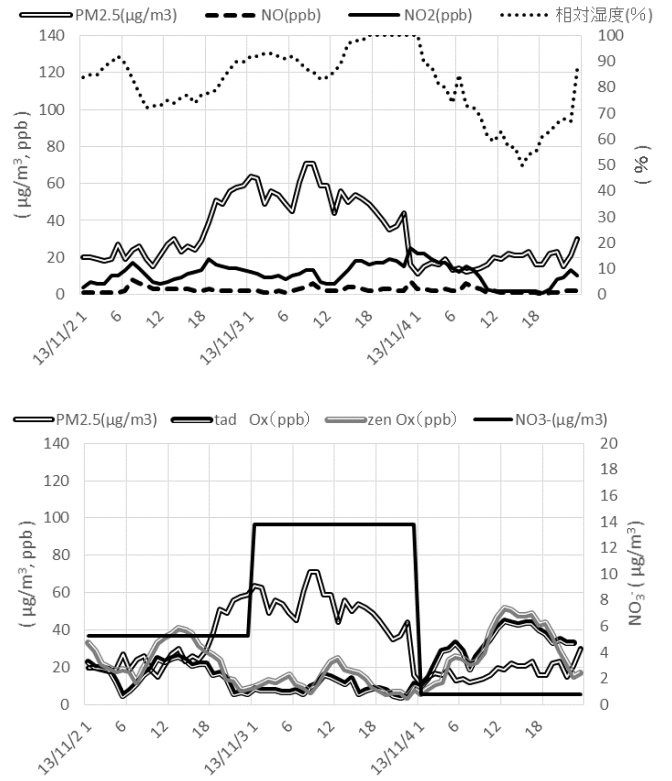
b 8/11

8/11 の 0 時頃から 12 時頃と 18 時頃から 24 時頃の夜間に  $PM_{2.5}$  の上昇が見られた。 $NO_2$  の上昇は  $PM_{2.5}$  との上昇ピークから少し遅れて見られた。 $Ox$  は 11 日多度津で 17 時に 78ppb、善通寺で 17 時に 80ppb をピークに夜間は下

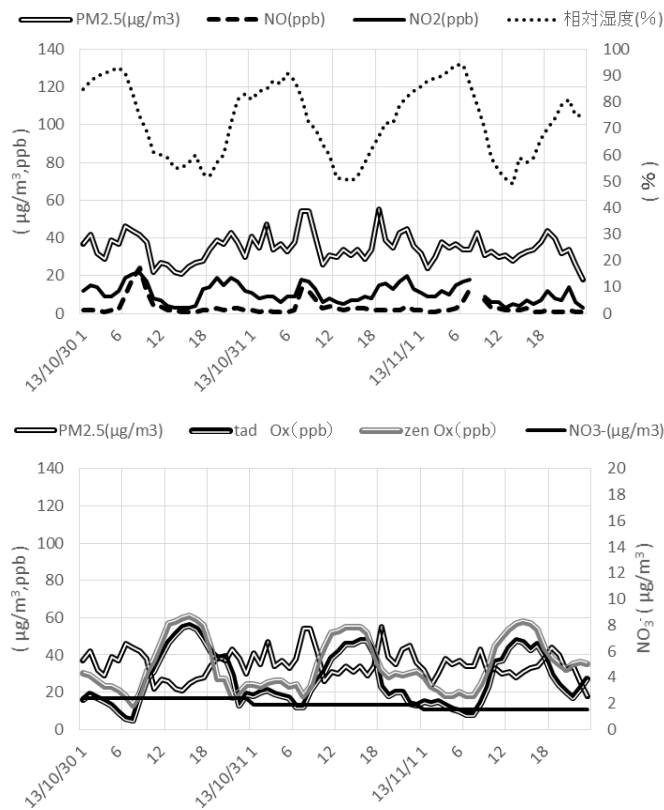




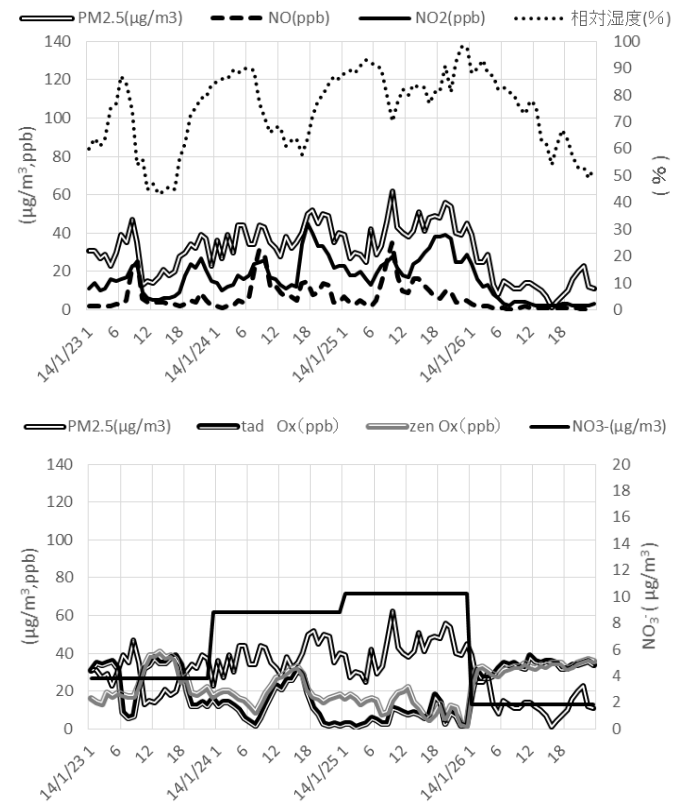
(上) 5/10、11 前後のPM<sub>2.5</sub>質量濃度、NO、NO<sub>2</sub>、湿度一時間値  
 (下) 同PM<sub>2.5</sub>質量濃度とOxの一時間値、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度



(上) 11/3 前後のPM<sub>2.5</sub>質量濃度、NO、NO<sub>2</sub>、湿度時間値  
 (下) 同PM<sub>2.5</sub>質量濃度、Ox 時間値



(上) 10/31 前後のPM<sub>2.5</sub>質量濃度、NO、NO<sub>2</sub>、湿度時間値  
 (下) 同PM<sub>2.5</sub>質量濃度、Ox 時間値



(上) 1/24、25 前後のPM<sub>2.5</sub>質量濃度、NO、NO<sub>2</sub>、湿度時間値  
 (下) 同PM<sub>2.5</sub>質量濃度、Ox 時間値

図7-1 平成25年度観音寺高濃度日における常時監視項目、気象データ

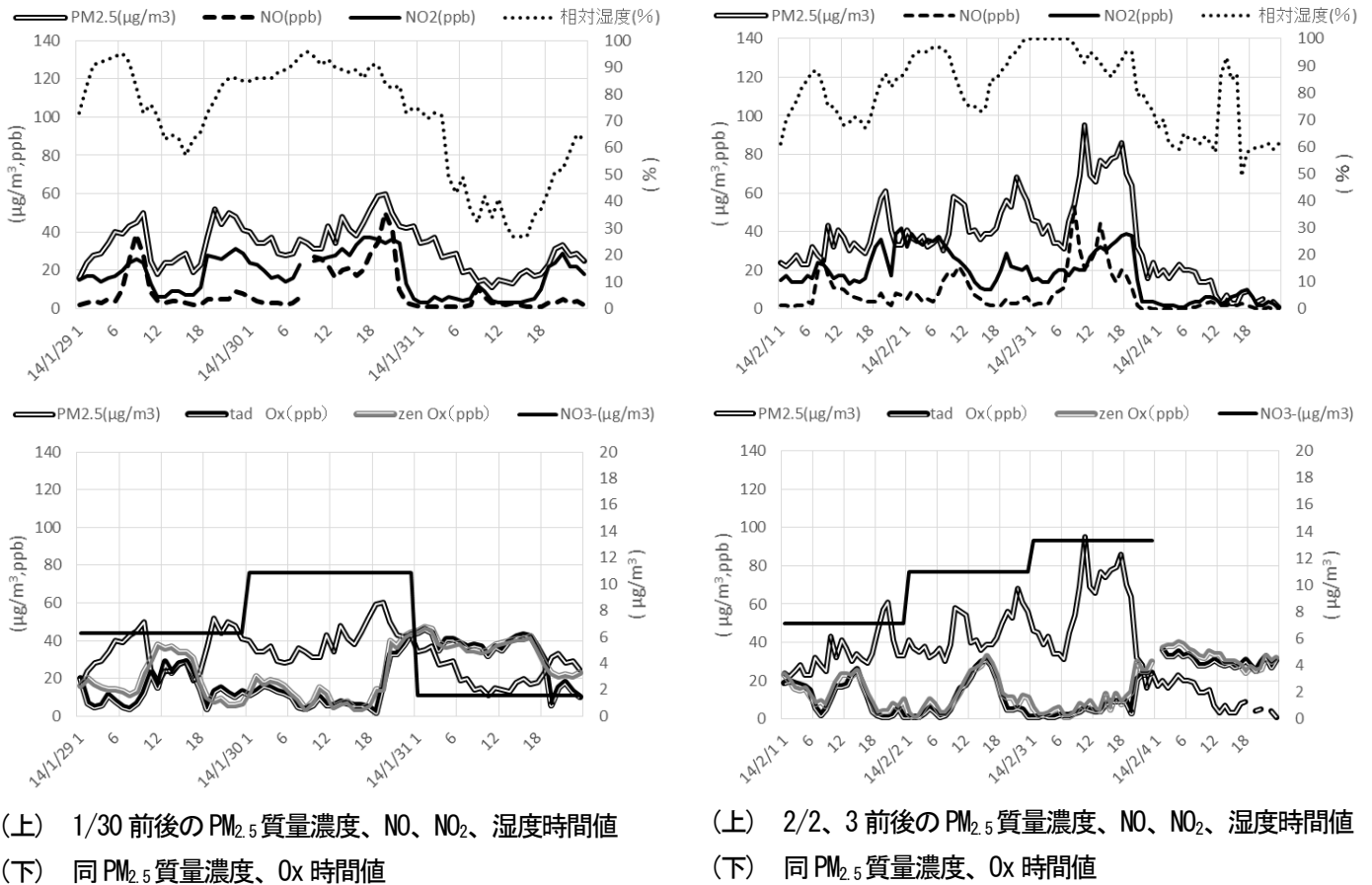


図7-2 平成25年度観音寺高濃度日における常時監視項目、気象データ

がっていた。湿度は8/11の0時頃から12時頃の間は70%から90%程度で、8/11の18時頃から24時頃の夜間に80%程度で推移していた。

夜間にHNO<sub>3</sub>の生成が進んでいたと推察されるが、夏で気温が高いため、生成したHNO<sub>3</sub>のほとんどは揮発しており、PM<sub>2.5</sub>のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>として観測できたのは少なかったと考えられる。

#### c 10/26

10/25の18時頃から10/26の6時頃までの夜間と、10/26の18時頃から10/27の6時頃までの夜間にPM<sub>2.5</sub>の上昇が見られ、同じくNO<sub>2</sub>の上昇も見られた。Oxは、25日は多度津で17時に53ppb、善通寺で17時に52ppbをピークに夜間は下がっていた。26日は多度津で14時に64ppb、善通寺で14時に60ppbをピークに夜間は下がっていた。湿度は10/25の18時頃から10/26の6時頃の夜間に80%程度、10/26の18時頃から24時頃の夜間に70%程度で推移していた。10/26のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の高濃度は、夜間にHNO<sub>3</sub>の生成が進んでいたことが原因と推察された。

#### d 1/30、31、2/1

1/30の0時頃から12時頃、1/30の18時頃から1/31

の12時頃、1/31の18時頃から2/1の12時頃にPM<sub>2.5</sub>の上昇が見られ、同じくNOとNO<sub>2</sub>の上昇も見られた。Oxは、29日多度津16時に47ppb、善通寺で17時に36ppbをピークに、夜間は下がっていた。30日は多度津で17時に47ppb、善通寺で16時に36ppbをピークに、夜間は下がっていた。31日は多度津で15時に40ppb、善通寺で15時に30ppbをピークに、夜間は下がっていた。湿度は1/30の0時頃から6時頃の夜間に80%程度、1/30の18時頃から1/31の6時頃の夜間に70%から80%程度、1/31の18時頃から2/1の6時頃の夜間に70%から80%程度で推移していた。1/30、31、2/1のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の高濃度は、夜間にHNO<sub>3</sub>の生成が進んでいたことが原因と推察された。

図7-1及び図7-2に平成25年度の観音寺高濃度日における常時監視項目(PM<sub>2.5</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、Ox)と多度津気象観測所からの気象データ(湿度)を示す。

#### (2) 平成25年度高濃度日の状況

##### a 5/10、11

図7-1より、5/9の18時頃から5/10の12時頃に、5/10の18時頃から5/11の12時頃にPM<sub>2.5</sub>の上昇が見られ、NO<sub>2</sub>の上昇も見られた。また、Oxは9日に多度津で18

時に81ppb、善通寺で17時に87ppbをピークに夜間は下がっていた。10日は昼間の雨の影響かOxは低く推移し、最高値が多度津で4時35ppb、善通寺で11時45ppbであった。湿度は5/10の0時頃から6時頃の夜間は60%程度、5/10の12時頃から5/11の12時頃までは90%程度、5/11の18時頃から24時頃に80%から90%程度で推移していた。5/10、11のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の高濃度は、夜間にHNO<sub>3</sub>の生成が進んでいたことが原因と推察された。

#### b 10/31

10/31の6時頃から12時頃の間と18時頃から24時頃の間、PM<sub>2.5</sub>の上昇が見られ、同じくNO<sub>2</sub>の上昇も見られた。Oxは30日に多度津で16時に56ppb、善通寺で16時に61ppbをピークに夜間は下がっていた。31日は多度津で17時に48ppb、善通寺で16時に55ppbをピークに夜間は下がっていた。湿度は10/31の0時頃から6時頃にかけて80%から90%程度で推移し、18時頃から24時頃にかけては60%から徐々に85%程度まで上昇していた。夜間にHNO<sub>3</sub>の生成が進んでいた可能性が考えられたが、実際のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は10/31高濃度日前後と比べても大きく上昇していなかった。湿度の変動幅が大きく、このことが影響の一因と考えられる。

#### c 11/3

11/2の18時頃から11/3の24時頃までPM<sub>2.5</sub>の上昇が見られ、同じくNO<sub>2</sub>の上昇も見られた。Oxは2日に多度津で14時に26ppb、善通寺で14時に41ppbをピークに、夜間は下がっていた。湿度は11/3終日で90%から100%程度で推移していた。11/3のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の高濃度は、夜間にHNO<sub>3</sub>の生成が進んでいたことが原因と推察された。

#### d 1/24、25

1/23の18時頃から1/24の12時頃の間、1/24の18時頃から24時頃の間と、1/25の6時頃から24時頃の間、PM<sub>2.5</sub>の上昇が見られ、同じくNOやNO<sub>2</sub>の上昇も見られた。Oxは23日に多度津で17時に39ppb、善通寺で14時に41ppbをピークに、24日は多度津で16時31ppb、善通寺16時33ppbをピークに夜間は下がっていた。湿度は1/24の0時頃から6時頃の間は90%程度で、1/24の18時頃から1/25の6時頃の夜間は70%から90%程度で推移していた。1/24、25のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の高濃度は、夜間にHNO<sub>3</sub>の生成が進んでいたことが原因と推察された。

#### e 1/30

図7-2より、1/30の18時頃から24時頃までPM<sub>2.5</sub>の上昇が見られ、同じくNOやNO<sub>2</sub>の上昇も見られた。Oxは30

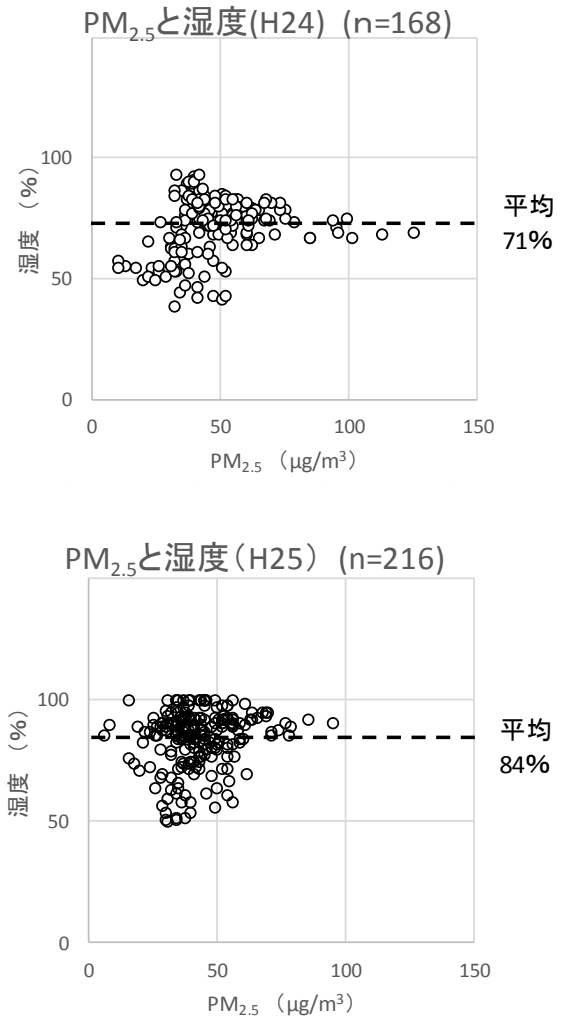


図8 高濃度日におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度時間値と湿度時間値の相関 (上：平成24年度) (下：平成25年度)

日の日中は10ppb程度であったが、21時以降上昇し始め、24時に多度津で43ppb、善通寺で44ppbまで上昇した。湿度は1/30の0時から18時の間は90%程度で、18時頃から24時頃は80%程度で推移していた。1/30のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の高濃度は、夜間にHNO<sub>3</sub>の生成が進んでいたことが原因と推察された。

#### f 2/2、3

2/2の6時頃から12時頃の間、18時頃から24時頃の間と、2/3の6時頃から24時頃の間、PM<sub>2.5</sub>の上昇が見られ、同じくNOやNO<sub>2</sub>の上昇も見られた。Oxは2日に多度津で16時に31ppb、善通寺で16時に33ppbをピークに、3日は夜間にピークが見られ、多度津で24時24ppb、善通寺24時30ppbまで上昇した。湿度は2/2の0時頃から6時頃の間は90%程度で、2/2の18時頃から2/3の24時頃の間は90%から100%程度で推移していた。2/2、3

の $\text{NO}_3^-$ の高濃度は、夜間に $\text{HNO}_3$ の生成が進んでいたことが原因と推察された。

さらに、平成24年度は高濃度日で $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ の傾向が、平成25年度は $\text{NO}_3^- \geq \text{SO}_4^{2-}$ の傾向が見られたことについて考察した。 $\text{HNO}_3$ は、日中に $\text{NO}_2$ と $\text{OH}$ の反応で生成し、夜間には $\text{NO}_2$ と $\text{O}_3$ から $\text{NO}_3$ が生成し、 $\text{NO}_3$ が $\text{NO}_2$ と反応し $\text{N}_2\text{O}_5$ が生成し、 $\text{N}_2\text{O}_5$ が $\text{H}_2\text{O}$ と反応することで $\text{HNO}_3$ が生成する<sup>12)</sup>。 $\text{NO}_3^-$ の生成に水分の関与が大きいと考えられた。そこで、高濃度日の湿度と $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の時間値の相関をとったものを図8に示す。

図8からもわかるように、平成25年度の高濃度時の湿度は24年度と比べて、はるかに高湿度の条件下であった。高濃度日の平均湿度は平成24年度が71%、平成25年度が84%であった。気象庁の過去の気象データ<sup>13)</sup>から、多度津における2012年、2013年の年平均値はそれぞれ66%、68%であった。平成25年度の高濃度日は通常の状態よりも高湿度であったと推察される。高湿度下で、 $\text{NO}_3^-$ の生成が進んだことにより、平成25年度は $\text{NO}_3^- \geq \text{SO}_4^{2-}$ の傾向が見られたと推察された。

## 2 $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度時の風向・風速

観音寺の浮遊粒子状物質(以下、SPMと記す。)と風向・風速について、日野ら<sup>14)</sup>によって調査されている。観音寺地域特有の特徴として、①観音寺局単独上昇日は、陸風の占める割合が他局と比べ特に高い、②観音寺局では、陸風の継続時間が長く、夕方早くから侵入し翌日遅くまで残ることで2日連続高濃度が出現する、という点が挙げられている。また、細川ら<sup>15)</sup>の報告によると、観音寺局で $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が変化する時間帯と海陸風が切り替わる時間帯が類似し、陸風が吹いているときに濃度が高くなっていた。平成24、25年度の $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度日においても、東寄りの風すなわち陸風の時に $\text{PM}_{2.5}$ が高くなる傾向と一致していた。

## V まとめ

$\text{PM}_{2.5}$ 高濃度日において $\text{NO}_3^-$ が高くなることについて、常時監視項目( $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{Ox}$ )と気象データの湿度から原因を考察し、 $\text{NO}_3^-$ が高くなる際にはこれらの影響が見られた。また、平成24年度は高濃度日で $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ の傾向が見られたのに対し、平成25年度は $\text{NO}_3^- \geq \text{SO}_4^{2-}$ の傾向が見られたことについては、平成25年度は24年度よりも高湿度な条件下だったことから、 $\text{NO}_3^-$ が生成しやすかったことが原因と推察された。 $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度は、東寄

りの風すなわち陸風時に多く見られることがわかった。

今後は、 $\text{NO}_3^-$ の生成について確認するために、時間分解能を上げた調査を実施する必要があると考えられた。

さらに日野ら<sup>16)</sup>によると、観音寺市役所局のみならず三豊地区が広範囲にSPM高濃度であると報告されている。また、観音寺の地域特有の局地気象が大きく影響しているとの報告<sup>14)</sup>もされている。このため、陸風時に $\text{PM}_{2.5}$ が上昇する傾向については、観音寺のみならず西讃地域の複数の地点で $\text{PM}_{2.5}$ の状況を調査し、さらに燧灘沿岸も含めた気象状況を確認し原因究明を図っていく必要があると考えられた。

第56回大気環境学会年会において、今回の内容の一部をポスター発表<sup>17)</sup>している。

## 文献

- 1) 環境省：微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書(平成20年4月)、(2008)
- 2) 橋本貴世ほか：香川県における $\text{PM}_{2.5}$ 大気環境調査について(第1報)、香川県環境保健研究センター所報, 11, 40-44, (2012)
- 3) 橋本貴世：香川県における $\text{PM}_{2.5}$ 大気環境調査について(Ⅱ)、香川県環境保健研究センター所報, 12, 49-55, (2013)
- 4) 橋本貴世：香川県における $\text{PM}_{2.5}$ 大気環境調査について(Ⅲ)、香川県環境保健研究センター所報, 13, 48-51, (2014)
- 5) 橋本貴世：香川県における $\text{PM}_{2.5}$ 大気環境調査について(Ⅳ)、香川県環境保健研究センター所報, 13, 52-57, (2014)
- 6) 環境省水・大気環境局：環境大気常時監視マニュアル第6版(平成22年3月)、(2010)
- 7) 「大気中微小粒子状物質( $\text{PM}_{2.5}$ )成分測定マニュアルの策定について」(平成24年4月19日環水大大発第120419002号環水大自発第120419001号環境省水・大気環境局大気環境課長自動車環境対策課長通知)
- 8) 秋山雅行ほか：2014年3月の北海道内 $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度要因について、第55回大気環境学会年会講演要旨集, 198, (2014)
- 9) 長谷川就一ほか：2011年11月に関東で観測された $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度の解析、大気環境学会誌, 49(6), 242-251, (2014)
- 10) 市川有二郎ほか：2013年11月4日に東日本として

- 初めて注意喚起が実施された千葉県のPM<sub>2.5</sub>高濃度エピソードの要因推定, 大気環境学会誌, 50 (3), 152-165, (2015)
- 11) 藤田慎一ほか: 越境大気汚染の物理と化学, 成山堂書店, 110-111, (2014)
- 12) Jacob, D. J. : Introduction to atmospheric chemistry , Princeton University Press , New Jersey, 212-215, (1999)
- 13) 気象庁, 過去の気象データ (<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>) (平成27年12月28日確認)
- 14) 日野康良ほか: 観音寺局における浮遊粒子状物質高濃度現象の解析, 香川県環境保健研究センター所報, 2, 135-146, (2003)
- 15) 細川欣秀ほか: 観音寺市役所局における微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)の解析, 香川県環境保健研究センター所報, 13, 86-97, (2014)
- 16) 日野康良ほか: 観音寺局における浮遊粒子状物質高濃度現象の解析(Ⅱ), 香川県環境保健研究センター所報, 3, 157-161, (2004)
- 17) 橋本貴世: 香川県における PM<sub>2.5</sub> 大気環境調査について(Ⅱ), 第56回大気環境学会年会講演要旨集, 295, (2015)