

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 30 日現在

機関番号：82626  
 研究種目：新学術領域研究  
 研究期間：2008～2012  
 課題番号：20120007  
 研究課題名（和文） 健康影響が懸念されるPM<sub>2.5</sub>粒子状物質のわが国風上域での動態把握  
 研究課題名（英文） Field study of PM<sub>2.5</sub> and harmful substances to human health in aerosols at upwind areas of Japan  
 研究代表者 兼保 直樹（KANAYASU NAOKI）  
 独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員  
 研究者番号：00356809

研究成果の概要（和文）：福岡およびその風上域に位置する福江島においてPM<sub>2.5</sub>の組成を比較し、九州北部地域での長距離輸送分の寄与を評価した。PM<sub>2.5</sub>主要成分のうち硫酸塩および粒子状有機物の大部分は長距離輸送分が占めるが、硝酸塩は福岡の都市大気汚染によるものが主体である。多環芳香族炭化水素類の比を用いた発生源指標は、両地点とも春・冬季は石炭由来、夏季は石油由来の成分の優越がみられた。個別粒子マススペクトルメータ分析により、春季の福江島では鉛(Pb)は多くの場合K, Fe, Na, Znなどと内部混合していることが判明した。

研究成果の概要（英文）：PM<sub>2.5</sub> mass concentration in the Northern Kyushu area is dominated by the influx of regional air pollution from the Asian continent throughout the year. Organic pollutants in the particulate state such as PAHs also appeared to be transported from the Asian continents in spring, fall, and winter. However, urban air pollution in Fukuoka added some inorganic nitrate in winter, and organic pollutants in summer. Single particle analysis employing LISPA-MS revealed the internal mixture state of Pb and other metallic species such as K, Fe, Na, and Zn is often observed in aerosol collected at Fukue in spring.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	22,300,000	6,690,000	28,990,000
2009年度	19,600,000	5,880,000	25,480,000
2010年度	16,100,000	4,830,000	20,930,000
2011年度	15,600,000	4,680,000	20,280,000
2012年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
総計	84,000,000	25,200,000	109,200,000

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：環境変動、環境分析、大気現象、大気エアロゾル、健康影響

## 1. 研究開始当初の背景

国内起源の大気中の粒子状(エアロゾル)汚染物質濃度は、数々の規制措置の実施により、今後次第に低下していくと期待されるが、これに対して東アジア起源のエアロゾル発生量は増大することが予想され、偏西風帯の下

流域にあるわが国においては大気中のエアロゾル濃度を底上げする可能性がある。また沖縄辺戸岬や長崎県五島列島福江島などわが国の風上に位置する地点においては、春季に盛んとなる輸送イベント時にはPM<sub>2.5</sub>粒子状物質が100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ を超える濃度で観測さ

れる場合があるなど、短期的な健康影響に対しても検討を開始すべき状況が生じていた。

## 2. 研究の目的

本研究は人体の健康に影響があると考えられる PM<sub>2.5</sub> 粒子状物質や粒子状有機物（主に PAH）、重金属類を対象として、東シナ海沿岸に位置する長崎県福江島、沖縄辺戸岬および九州北部の都市域において地上観測を実施し、季節変動および日々変動といった濃度レベル、空間分布、長距離輸送パターン、輸送中の変質プロセス等の知見を得ることを目的とする。また、疫学研究班に対して、日々の死亡率・入院患者数等との疫学解析に供することができるデータを提供することも目的である。

## 3. 研究の方法

長期自動運転が可能な測器を偏西風帯の風上域である沖縄本島辺戸岬および五島列島福江島に配備し、通年で PM<sub>2.5</sub> 濃度を観測し、これに加えて、長距離輸送イベントが盛んとなる春季を中心として PM<sub>2.5</sub> 中の有害物質の割合を明らかにするための短期集中観測を行う。さらに大陸起源の大気汚染物質が最初に到達する都市域として、九州北部の都市において PM<sub>2.5</sub> 中の有害物質の割合を明らかにするため、3年目および4年目に季節を変えて短期集中観測を行う。

島嶼部における集中観測では、PM<sub>2.5</sub> に占める有害物質の割合および混合状態をエアロゾル質量分析計、レーザー蒸発型エアロゾル質量分析計、フィルター捕集などにより明らかにする。

## 4. 研究成果

### (1) 九州北部の PM<sub>2.5</sub> 濃度変動の観測的研究

PM<sub>2.5</sub> 濃度は、福江島・辺戸・福岡において PM<sub>10</sub> インレット + PM<sub>2.5</sub> WINS インパクターを装着した Tapered Element Oscillating Microbalance 1400a (TEOM, R&P)により1時間値を取得した。人口4万人の福江島と140万人の福岡において2009年4月より測定された PM<sub>2.5</sub> 濃度は、1時間値(図1)、月平均値および年平均値はきわめて近い値であった。福岡と福江島の水平距離190kmを考えると、

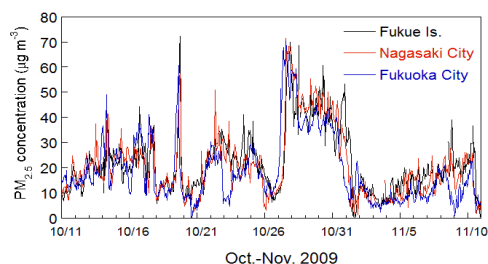


図1 2009年秋季の福江島、長崎市、および福岡市における PM<sub>2.5</sub> 濃度時系列(1時間値)の例。

九州北部の PM<sub>2.5</sub> 濃度を規定しているのは、明らかに都市・地点での大気汚染状況ではなく、長距離輸送により生じた広域的な汚染場の状況であることを示している。

### (2) 大量採気用インパクター HVI<sub>2.5</sub> の開発

PM<sub>2.5</sub> の組成を調べるため、通常型のハイボリューム・エアサンプラに後付けで装着することが可能な大量採気用インパクター (HVI<sub>2.5</sub>) を開発した。HVI<sub>2.5</sub> の分級特性として、環大気を用いた簡易試験および、粒子発生器 (TSI-3475) を用いた分級試験を行い、これを用いて福岡県太宰府での日毎の PM<sub>2.5</sub> 組成分析を2010年3月中旬より通年で実施した。

### (3) 福岡太宰府における重金属の長期観測

HVI<sub>2.5</sub> を用いて採取したエアロゾルサンプルより分析された日々の組成のうち、大気中での生成・消滅がないことから発生源に関わる情報を反映している可能性が高いと考えられる金属類についての測定結果を検討した。2010年4月中旬～2011年2月下旬までの Pb と V の濃度の時系列では、Pb の濃度は数日の周期で大きく変動しており、7月中旬から9月中旬にかけての夏季に若干低い傾向がみられる。最も顕著な増加は2011年2月6～8日前後であり、これは九州北部では広範囲で視程が悪化した輸送イベントである。一方、V の濃度は5月後半から8月にかけての暖候期に目立つ濃度増加がある。

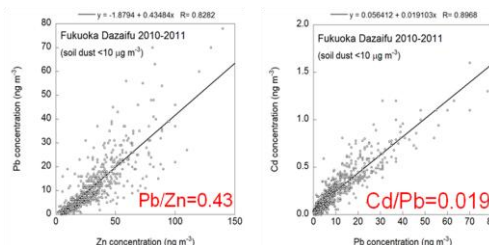


図2 福岡太宰府における2010-2011年の PM<sub>2.5</sub> 中 Pb と Zn、および Cd と Pb 濃度の散佈図

図2は Pb と Zn および Cd と Pb 濃度の関係を2010-2011年度についてプロットしたものである。福岡太宰府での Pb/Zn 比は最大で1、最低は0.2程度である、2年間を通じたの回帰直線の傾きは0.43となり、国内起源のエアロゾルとして知られる0.2～0.3より系統的に高い。また、Cd と Pb はきわめて高い相関関係にあり ( $r = 0.89$ )、回帰直線の傾き0.019は Tian et al. (2012)<sup>1)</sup>より計算した全中国平均の Cd/PB 排出量比の推定値0.021と近い。

### (4) 福江島と福岡における主要組成の週平均濃度比較

福江島においては、FRM-2025 サンプラー

により一週間平均の  $PM_{2.5}$  が捕集されている。上記のように  $PM_{2.5}$  重量濃度としてはきわめて近い福江島と福岡について、その組成における相違を1週間平均のデータで比較した。

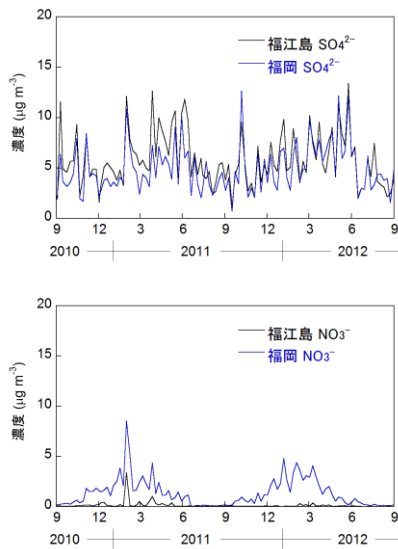


図3 2010年9月～2011年9月にかけての福江島および福岡(福岡・太宰府)における  $PM_{2.5}$  中の  $SO_4^{2-}$ (上段)および  $NO_3^-$ (下段)週平均濃度の時系列

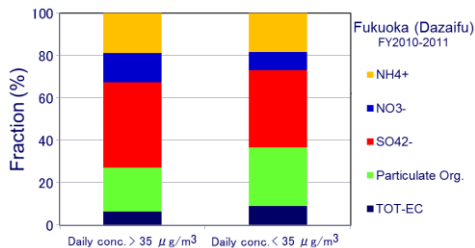


図4 2010～2011年度の福岡太宰府における  $PM_{2.5}$  主要組成比の、 $PM_{2.5}$  濃度区分による比較

図3は2010年9月～2011年9月の福江島、福岡(福岡大)、福岡太宰府での  $PM_{2.5}$  中の  $SO_4^{2-}$  および  $NO_3^-$  週平均濃度の時系列である。福岡太宰府のデータは HVI<sub>2.5</sub> で分級したハイボリューム・エアサンプラーによる日毎データを算術平均したものである。これより、 $PM_{2.5}$  中の  $SO_4^{2-}$  濃度は福江島と福岡ではほとんど変わらないことがわかり、若干ではあるが福江島の方が濃度そのものは高い。これに対して、 $PM_{2.5}$  中の  $NO_3^-$  週平均濃度は福江島と福岡では大きく異なり、福江島での微小粒子領域の  $NO_3^-$  濃度はきわめて低く、多くの場合は  $1 \mu g m^{-3}$  以下であるのに対して、福岡では寒候期に  $3 \sim 5 \mu g m^{-3}$  程度まで上昇する。これより、 $PM_{2.5}$  中の主要無機成分である両成分のうち、硫酸塩は広域的汚染、すなわち域外からの長距離輸送に事実上支配されて

いるが、硝酸塩については福岡で発生した自前の都市大気汚染によるものが主体であることがわかる。

次に、福岡での  $PM_{2.5}$  濃度上昇時と低濃度時で、主要組成比の特徴を比べる。福岡太宰府での日々の  $PM_{2.5}$  組成データを、日平均濃度が  $35 \mu g m^{-3}$  以上の日と以下の日でまとめたのが図4である。この図より、有機物と元素上炭素の比がわずかに異なるだけで、事実上違いは少ないことがわかる。すなわち、福岡における  $PM_{2.5}$  は、濃度の高低にかかわらず基本的には同類の組成からなるものであり、濃度低下時には、福岡の都市大気汚染による元素状炭素と有機物の割合が相対的に増える構造となっていると考えられる。

#### (5) 有機エアロゾル組成

全浮遊粒子(TSP)中の多環芳香族炭化水素(PAH)、PAH キノン、*n*-アルカンを、福岡市、福江島、辺戸岬で観測した。辺戸岬での先行研究から、東アジア大陸から大気汚染が輸送される時には辺戸岬の汚染物質濃度が大都市に匹敵することが分かってきた。本研究では、発がん性物質を含む PAH や酸化ストレス誘導性がある PAH キノンに着目し、福岡市における越境汚染の寄与や輸送中の大気汚染物質の組成変化を明らかにすることを目的とした。

2009～2012年に8回行った集中観測では、ハイボリューム・エアサンプラーを用いて、石英繊維フィルターに時間分解能1日でTSPを捕集した。サンプルはジクロロメタンおよびメタノール中に超音波抽出させ、20種の *n*-アルカン、15種の PAH、および4種の PAH キノンをガスクロマトグラフ質量分析計で分析した。この結果、福江島で観測された PAH や *n*-アルカンの濃度は辺戸岬よりも高かった。福江島では、大陸や国内からの長距離輸送の影響が辺戸岬より強いと考えられる。福岡市で観測された PAH や *n*-アルカンの濃度は、福江島よりも高かった。福岡市では、長距離輸送の成分に加えてローカルな成分が観測されるためと考えられる。いずれの観測地点でも PAH や *n*-アルカンの濃度は秋、冬、春に高く、夏に低い傾向が見られた。

図5に、2010年春に福岡市(FC)および福江島(FI)で観測された全 PAH 濃度と福岡市における各種エイジング指標(ベンゾ[a]ピレン/ベンゾ[e]ピレン(BaP/BeP)、アントラセン/フェナントレン(Ant/Phe)、PAH/*n*-アルカン:いずれも排出後の時間経過とともに値が低下する)を示す。福岡市においてローカルな汚染成分の影響が高い日(FC > FI)には、エイジングの指標は増加した。本研究では福岡市に対する福江島の汚染物質濃度の比(FI/FC)を福岡市における長距離輸送成分の寄与率とみなすことにした。

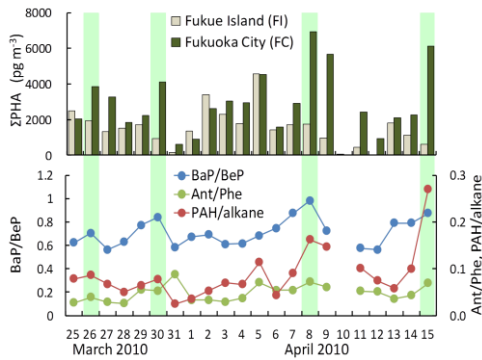


図5 2010年春に福江島および福岡市で観測された全PAH濃度(上)と福岡市における各種エイジング指標(下)

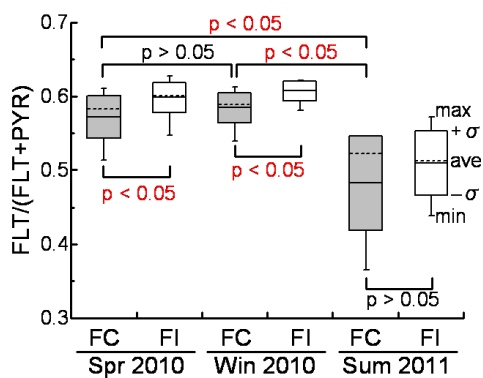


図6 観測されたPAHが石炭由来か石油由来かを表す指標(FLT/(FLT+PYR), 0.5以上だと石炭由来に富む)の福岡市と福江島での季節変化

各汚染物質の観測結果から求めた FI/FC比は0.27~0.75であり、*m*-アルカンの FI/FC比は0.35~0.49であった。福岡市で観測される有機エアロゾルのうち無視できない割合を長距離輸送の成分が占めると考えられる。

図6は、観測されたPAHが石炭由来か石油由来かを表す指標(FLT/(FLT+PYR), 0.5以上だと石炭由来に富む)の福岡市と福江島での季節変化を示したものである。ここでFLTはフルオランテン、PYRはピレンを表す。福岡市および福江島で観測されたPAHは、いずれも春・冬には石炭由来の成分に富み、夏には石油由来の成分に富んでいた。福岡市ではローカルな発生源からの石油由来の影響があると予想されるが、福岡市と福江島ではよく似た季節変化が見られた。この結果も、福岡市で観測されるPAHのうち無視できない割合を長距離輸送の成分が占めることを示している。

PAHキノンに関する FI/FC比は、ほぼ1であった。ローカルな成分の寄与が小さく、PAHキノンは長距離輸送の間に進む酸化反応によって二次的に生成すると考えられる。

先行研究は大気中のPAHキノンは二次生成由来と予想しており<sup>3)</sup>、本研究の結果も先行研究を支持している。PAHキノンは、越境汚染中でのエアロゾルの健康影響を評価する上で鍵となる成分であることが示唆される。

#### (6) エアロゾル質量分析計による化学組成分析

2008年から長崎福江島で、また2012年から福岡にてエアロゾル質量分析計(ACSM型およびQ-AMS型)を用いた化学組成分析を行った。図7は2012年3月に航空機観測と同期して福江島でACSMにより観測したエアロゾル(PM<sub>1</sub>, 空力直径1 μm以下の微粒子)の化学成分である。全般的に濃度の高い日が続き、飛行機観測を行った3月11日には早朝から高濃度となり、最高で80 μg m<sup>-3</sup>を記録した。硫酸塩、硝酸塩、有機物が多く、高濃度も短期間であり、細い帯状の汚染が通過したものと考えられる。3月7日には60 μg m<sup>-3</sup>を超え、3月15日にも40 μg m<sup>-3</sup>を超えるなど頻繁に大気汚染物質が輸送されてきている。全般的に硫酸塩の割合が高く、石炭燃焼など大陸由来の越境大気汚染が原因で

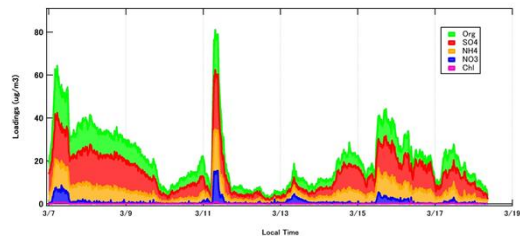


図7 2012年3月に長崎福江島で観測したエアロゾル(PM<sub>1</sub>の化学組成)

はないかと推測される。

#### (7) 個別粒子エアロゾル質量分析での観測

単一エアロゾル粒子のサイズと化学成分を実時間で同時に測定するレーザー蒸発イオン化質量分析計(LISPA-MS)を開発し、2010年春季(3, 4月)と冬季(12月)に福江島において地上観測を行い、単一粒子毎のサイズと化学組成を計測した。さらに観測結果を考察するために、実験室でのモデル実験並びにデータ解析を行った。粒子径300~2,500 nmを対象として、正イオンと負イオンを切り替えながら測定した。2010年3月25日~4月29日の春季計測により、90,000個、2010年12月5~17日の冬季計測により、32,000個の粒子の正イオンおよび負イオンスペクトルが得られた。

#### ① 土壌粒子

土壌由来の成分(SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)を含む質量スペクトルが得られ、粒子比率は春季では8.4%だった。春季に観測された土壌由来成分

を含む平均負イオン質量スペクトルを図8に示す。土壌成分の他に硝酸や硫酸などのピークが存在しており、黄砂粒子が中国内陸の砂漠地帯から福江島に飛来する途中で、大気汚染物質である窒素酸化物・硫黄酸化物を吸着していることが明確である。また、土壌粒子は、 $\text{NO}_3^-$ と $\text{HSO}_4^-$ の両方を含む粒子が多数観測(67%(春)・73%(冬))されたことから、他の粒子よりも窒素酸化物・硫黄酸化物と混合しやすいことがわかった。

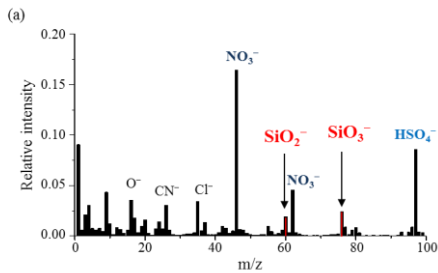


図8 春季の $\text{SiO}_3^-$ を含む土壌由来粒子の平均質量スペクトル。

### ②多環芳香族炭化水素 PAHs

個別粒子の陽イオンスペクトルからPAHsを検出することができた。PAHsの陽イオンの平均質量スペクトルを図9に示す。質量スペクトルには、元素状炭素によるシグナルが見られ、KやFeといった石炭燃焼やバイオマス燃焼の時と同様の成分を検出し、Pbが存在する粒子も観測された。観測粒子の経時変化を検討すると、黄砂期にはPbを含む粒子も見られ、大陸から気塊が飛来したときに含PAHs粒子が増加した。

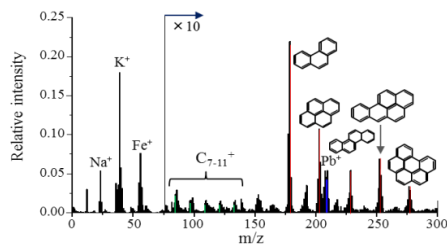


図9 春季における多環芳香族炭化水素を含む粒子の平均質量スペクトル

### ③鉛を含む粒子

有害金属であるPb成分に注目して解析を行った。Pbを含む質量スペクトルは、約2-4%であった。図10(a)に単一粒子に含まれるPbの平均スペクトルを示す。K, Fe, Na, Znなどと内部混合している。石炭燃焼実験で得られたものと同様のスペクトル(K-Fe-Zn type)は観測期間中の全含鉛粒子の春季32%、冬季

33%に含まれていた。産業廃棄物焼却由来の指標であるSnを含むスペクトル(Sn type)は春季では7%、冬季では10%であった。石油燃焼由来の指標であるVを含むスペクトル(V type)は春季では18%、冬季では20%であった。土壌粒子の指標であるAl, Caを含む粒子(Al-Ca type)は春季では27%冬季33%であり、人為起源の化石燃料燃焼や産廃燃焼による発生が40-70%を占めた。

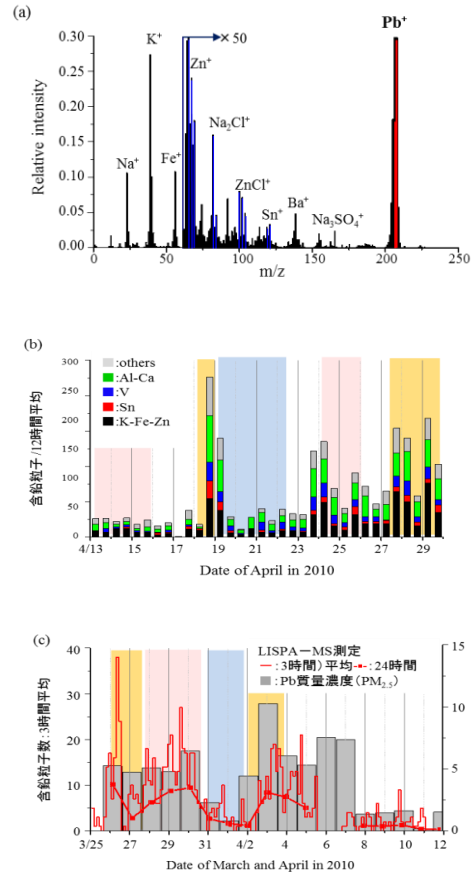


図10 (a)春季における含Pb粒子の平均質量スペクトル。(b)Pbを含む粒子数の12時間毎の変化。黄砂観測期間(オレンジ色)、大陸性の気塊(淡赤)、海洋性の気塊(水色)。(c)フィルター捕集した $\text{PM}_{2.5}$ 中のPb粒子とLISA-MSの含鉛粒子数の時間変化

図10(b)にPbを含む粒子数と石炭燃焼由来の粒子数の経時変化を示す。黄砂の飛来とともに鉛を含む粒子数も増加し、土壌粒子の経時変化と同様の変化を示すことから、土壌粒子とともに大陸から長距離輸送されたと考えられる。含Pb粒子のうちVを含むものは海洋性の気塊が来る際に増加する日も見られた。これは、船舶による含Pb重油燃焼の影響と考えられる。図10(c)に、3月25日~4月12日の集中観測期間中にハイボリューム・エアサンプラーで捕集した $\text{PM}_{2.5}$ 中の鉛

濃度の時間変化と LISPA-MS で測定した鉛を含む粒子の時間変化を示す。フィルター採取したサンプルと個別測定した粒子数の経時変化は概ね一致したが、時間分解能が高い本測定では、Pb を含む粒子数は一日の中でも大きく変動していることがわかる。

LISPA-MS の開発と使用により重金属を含む粒子の短時間の粒子数変化、さらに、いくつかの成分については内部混合状態の測定が可能となった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 38 件)

- ① Sato, K., Takami, A., Irei, S., Miyoshi, T., Ogawa, Y., Yoshino, A., Nakayama, H., Maeda, M., Hatakeyama, S., Hara, K., Hayashi, M., Kaneyasu, N., Transported and Local Organic Aerosols over Fukuoka, Japan, Aerosol and Air Quality Research, 査読有, 2013(in press)  
DOI: 10.4209/aaqr.2013.01.0006
- ② Seto, T., Kim, S., Otani, Y., Takami, A., Kaneyasu, N., New particle formation and growth associated with East-Asian long range transportation observed at Fukue Island, Japan in March 2012, Atmospheric Environment, 査読有, 2013, 74, 29-36  
DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.03.033
- ③ 兼保直樹, 高見昭憲, 佐藤 圭, 畠山史郎, 林 政彦, 原 圭一郎, Chang, L.-S., Ahn, J.-Y., 九州北部における春季の高濃度 PM<sub>2.5</sub> と長距離輸送, 大気環境学会誌, 査読有, 2010, 45(5), 227~234,  
DOI: 10.11298/taiki.45.227
- ④ Sato, K., Li, H., Tanaka, Y., Ogawa, S., Iwasaki, Y., Takami, A., and Hatakeyama, S. Long-range transport of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons at Cape Hedo remote island site in the East China Sea between 2005 and 2008. *J Atmos Chem*, 査読有, 2009,  
DOI:10.1007/

[学会発表] (計 243 件)

- ① Kaneyasu, N. Long-term measurement of aerosols on a remote island in the Northwest Pacific Ocean, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Aerosol Conference, 1 Sep., 2010, Helsinki, Finland.
- ② Takami, A., Kaneyasu, N., Osada, K., Ohara, T., Shimino, A., Hatakeyama, S. Increase of Sulphate in Fine Aerosols in Okinawa, Japan, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International

Aerosol Conference, 1 Sep., 2010, Helsinki, Finland.

- ③ Sato, K., Takami, A., et al. Mass spectrometric study of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons. AAAR 28<sup>th</sup> Annual Conference, 28 Oct., 2009, Minneapolis, USA.

[図書] (計 1 件)

- ① 兼保直樹 (執筆分担) 朝倉書店、地球と宇宙の化学事典, 第 5 章 13 項 「ブラックカーボン」, 2012, 193-194

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 通常型ハイボリューム・エアサンプラ  
ー装着用 PM<sub>2.5</sub> 5 分級器

発明者: 兼保直樹

権利者: 独立行政法人産業技術総合研究所

種類: 実用新案

番号: 実用新案第 3158839 号

取得年月日: H22 年 3 月 31 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~aerosol/en/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

兼保 直樹 (KANEYASU NAOKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 00356809

##### (2) 研究分担者

佐藤 圭 (SATO KEI)

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・広域大気環境研究室・主任研究員

研究者番号: 10282815

松見 豊 (MATSUMI YUTAKA)

名古屋大学・太陽地球環境研究所

研究者番号: 30109605

##### (3) 連携研究者

高見 昭憲 (TAKAMI AKINORI)

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・広域大気環境研究室・室長

研究者番号: 00262030