

## ■ 環境リスク低減による安全・安心の確保

### 11. 調査解析3 (5-IA3)

## PM<sub>2.5</sub>等の大気汚染物質にかかる濃度変動の挙動把握

高取惇哉・三田村徳子<sup>1)</sup>・瀧野昭彦・南 真紀・江下 舞

### 要約

滋賀県内の PM<sub>2.5</sub> 濃度は経年的に低下傾向にあるが、地域間で濃度に差がある。地域差のパターンは季節により異なり、夏季は県北東部で、秋～冬季は中東部で他地域に比べ高濃度となる。夏季については、気象モデルを用いた PM<sub>2.5</sub> 移流経路の解析により、大阪湾方面に加えて若狭湾や伊勢湾方面からも PM<sub>2.5</sub> が流入することで、北東部で PM<sub>2.5</sub> 濃度が高くなりやすいことがわかった。秋～冬季にかけては、まず気象条件等の解析から地域的に発生・生成した汚染物質の蓄積により濃度上昇が起こりやすいことがわかった。そして、PM<sub>2.5</sub> 成分の測定結果からは、植物燃焼由来の炭素粒子や硝酸アンモニウム粒子が地域間の差に影響を与えていることが示唆された。

また、PM<sub>2.5</sub> 高濃度事象に合わせて実施した調査により、有害大気汚染物質のうち一部の VOC 類は PM<sub>2.5</sub> と連動した変動を示し、PM<sub>2.5</sub> とともに国外からも移流してくることが県内の濃度変動に影響している可能性が示唆された。加えて、モニタリングデータの解析により、琵琶湖流域への降水による窒素負荷は、大気汚染の改善に伴って低減傾向にあることがわかった。

### 1. はじめに

微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) は大気中を漂う粒子のうち、直径が 2.5 μm 以下のものを指す。微小なため、呼吸により吸い込むと肺の奥にまで達し、呼吸器系などへの悪影響を及ぼす恐れがあることから、2009 年に環境基準が設定され、全国で地方自治体によるモニタリングが実施されている。滋賀県においても 2009 年度からモニタリングを開始しており、現在では県内各地 12 か所（うち 3 か所は大津市所管）の測定局（図 1）において、自動測定機による測定が常時行われている。

全国的にも減少傾向が続く中（環境省、2019）、滋賀県内においても PM<sub>2.5</sub> 濃度は測定開始以来減少傾向が続いている（図 2）。しかしながら、県内各地の PM<sub>2.5</sub> 濃度は地域によって若干の差があり、地点によっては未だ環境基準値付近にあるため、今後の推移によっては、何らかの対策を講じることが必要となる可能性が考えられる。継続的な環境基準の達成維持に有用な知見を得るために、地域ごとの濃度上昇要因について、気象データや PM<sub>2.5</sub> 成分測定結果等を用いて解析を行った。

また、PM<sub>2.5</sub> の濃度全体は減少傾向にある一方で、低濃度であっても健康に影響を与えるような種々の化学物質が PM<sub>2.5</sub> に含まれて、あるいは PM<sub>2.5</sub> とともに越境移流し

てきている懸念がある。さらに、PM<sub>2.5</sub> 等の大気汚染物質には、生態系に影響を与える栄養塩類も含まれている。本研究では、これらの有害化学物質や琵琶湖流域への栄養塩負荷についても併せて解析を行った。



図 1 PM<sub>2.5</sub> を測定している滋賀県内の測定局：黒で示した局は滋賀県所管、白抜きは大津市所管。丸は一般環境大気測定局（一般局）、三角は自動車排出ガス測定局（自排局）を示す。2020 年 4 月 1 日現在。

1) 現・滋賀県衛生科学センター

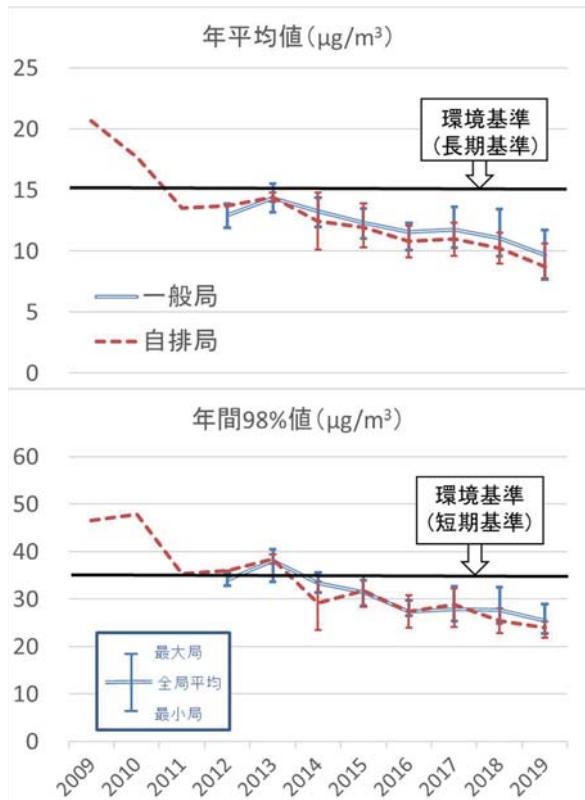


図2 滋賀県内におけるPM<sub>2.5</sub>濃度の推移：PM<sub>2.5</sub>を測定している全局（大津市所管局を含む。2019年度時点で12地点。）におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度の経年推移。上が各年度年間の全1時間値の平均値、下が同じく98%値。一般局、自排局それぞれの平均値を示し、エラーバーは局間の最小～最大を示す。黒の実線は環境基準値を示し、年平均値で15 μg/m<sup>3</sup>（長期基準）、年間98%値で35 μg/m<sup>3</sup>（短期基準）。

## 2. PM<sub>2.5</sub>濃度の県内地域差

県内各地の濃度変動パターンを季節別に見ると（図3）、最も濃度が高くなるのは春であり、全県的にあまり差が見られない。春は移動性高気圧に伴い中国大陸からもたらされる汚染物質の影響が強いことがわかつており（三田村ら、2017）、多地点で同時に濃度上昇するパターンがよく見られる。一方、特に夏と冬は地点間の濃度差が大きくなり、夏は県北東部（彦根、長浜局）で濃度が高く、秋～冬は県中東部（東近江、八幡局）で高く北部で低い傾向が見られる。PM<sub>2.5</sub>濃度に影響を与える要因は多岐にわたり、中国大陸等からの越境大気汚染の影響のほか、自動車排ガスや工場からのがい煙等様々な国内の発生源の影響も受けている。さらには、海陸風や風の収束等の地域的な気象条件にも左右される。地域間で見られるPM<sub>2.5</sub>濃度の差には、発生源分布や気象条件の地域差が関与している可能性が考えられるため、このような濃度差を生じる要因を解析することで、地域に即した効果的なPM<sub>2.5</sub>濃度低減対策につながることが期待される。そこで本研究においては、滋賀県内で濃度差が生じる要因を把握するため、PM<sub>2.5</sub>の移流

経路や成分等の解析を行った。

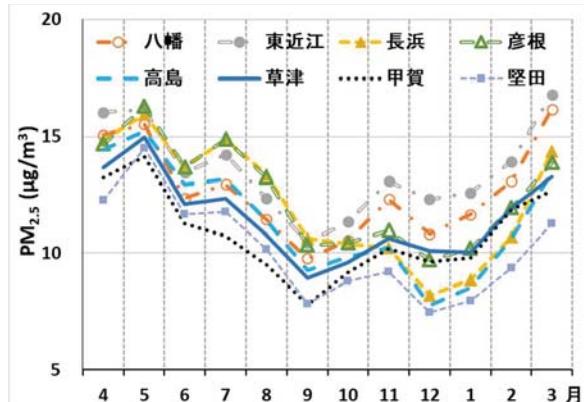


図3 PM<sub>2.5</sub>濃度の月別変動：県内的一般局8局におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度の月別平均値。草津・甲賀・堅田は2014～2019年、それ以外は2012～2019年度の平均値。

### 2.1. 夏季の地域差の要因

夏季は、県北東部で他地域よりも高濃度となる特徴が見られる。本項では、主に気象モデルを用いた県内への移流経路の推定により、この要因を検証する。

#### 2.1.1. 方法

気象モデルを用い、PM<sub>2.5</sub>が高濃度となった事例における移流経路を推定した。解析対象は、2012～2017年度の7～9月のうち、図4に示す5局のいずれかにおいて、PM<sub>2.5</sub>濃度の日平均値が30 μg/m<sup>3</sup>以上となった期間とした。気象モデルとしてはWRF v3.1 (Skamarock *et al.*, 2008) を用い、メッシュ間隔を50 kmとした東アジア域、および同じく10 kmとした日本域について、気象シミュレーションを行った。このシミュレーションにより得られた風向分布から、各測定期設置地域への移流経路を推定した。比較のため、光化学オキシダント(Ox)についても、2012～2017年度の7～9月のうち、同じ5局において100 ppb以上となった時間について、同様に移流経路を推定した。

また、個々の事例解析においては、移流経路の推定と起源の推定のために、測定期における自動測定データによるPM<sub>2.5</sub>の1時間値や、PM<sub>2.5</sub>成分分析の結果を利用した。成分分析には24時間単位でPTFE製47 mmろ紙に捕集した試料を用い、「大気中微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)成分測定マニュアル」(環境省)に準拠して、酸分解後ICP-MSにより無機元素成分濃度を測定した。長浜、大津以外の他の府県の測定値は、環境省のHP上で公開されているデータを利用した。

#### 2.1.2. 結果と考察

各局においてPM<sub>2.5</sub>濃度の1時間値が35 μg/m<sup>3</sup>以上と

なった時間数（高濃度時間数）を、県内への移流経路ごとに分類して示したのが図4である。分類は、風上側の海域名により大阪湾、若狭湾、伊勢湾、およびそれらの組み合わせ（複数の海域からの風が収束していたケース）に分類した。5局の比較では、県北東部の長浜や彦根において高濃度時間数が多くかった。その移流経路別の内訳をみると、県南部では大阪湾方面からの移流が多いのに対し、県北東部においては、若狭湾や伊勢湾からの移流によりPM<sub>2.5</sub>の濃度上昇が見られるケースが多く見られた。光化学オキシダント（Ox）についても、同じ期間における100ppb以上の時間について、同様にして移流経路を分類して比較すると（図4下）、PM<sub>2.5</sub>とは異なり、県北部でも大阪湾からの移流によるケースが多くを占めた。Oxが県北部で高濃度になる要因は、大阪湾方面からのOxとその前駆物質が県南西部を通過して湖上に輸送され、湖上でさらに光化学反応を起こしOxを生成して北部の陸域に到達するためであると考えられる（園ら、2011）。一方、PM<sub>2.5</sub>については、大阪湾方面からの輸送中の粒子生成よりも、若狭湾や伊勢湾からの移流が、県北部での濃度上昇により強く影響していることが判明した。なお、各事例を詳細に見ると、湖風が弱まる夜間に若狭湾や伊勢湾からの海風が県北東部に入り、Ox消失後もPM<sub>2.5</sub>が高濃度で維持されるケースもあり、日中の光化学反応によって濃度上昇を起こすOxの場合とは濃度上昇要因が異なることが、この点からも示唆される。

ここで、大阪湾と若狭湾からの移流を推定した事例を紹介する。2013年7月26日の昼に県内のPM<sub>2.5</sub>濃度（図5のA付近）が上昇し、気象モデル（図5下段）によると大阪湾方面から風が吹いていた。翌日昼のPM<sub>2.5</sub>（図5のB）は、敦賀でかなりの高濃度であり、県内では北部（特に長浜、彦根）で濃度が高く、県中南部（東近江、大津）では濃度上昇が北部よりも小さくなっている。気象モデルでは若狭湾からの風が入っていた。また、化学輸送モデルを用いたシミュレーション解析の結果では、この期間は高濃度のPM<sub>2.5</sub>が大陸方面から日本海に流れ込んでいたことが推測された（図5下段右）。

同じ事例について、PM<sub>2.5</sub>に含まれる指標元素の測定結果を図6（a～d）に示した。神戸、大阪、大津、長浜、越前岬における測定値を比較している。これらの地点のPM<sub>2.5</sub>濃度は、7月25日～27日では27日が最も高濃度であった。ここで、ヒ素（As）は石炭燃焼由来粒子に、バナジウム（V）は石油燃焼由来粒子に多く含まれることから（Coles *et al.* (1979)、真室ら(1979)）、両者の比（As/V）は、粒子の起源に対する石炭燃焼と石油燃焼の相対的な寄与を示す指標として用いることができる。このAs/Vは、どの地点も27日にかけて値が高くなり、燃料として石炭

の使用量が多い中国大陆由来の越境汚染の割合が大きくなっていたと考えられる。地点間で比較すると、特に神戸でVの濃度が高く、大阪、大津、長浜の順に低くなる傾向が見られた。これは、大阪湾周辺の船舶や様々な固定発生源が排出源となり、それが大阪湾からの風によって拡散しつつ滋賀県に輸送されたものと考えられる。越前岬のAsは、3日間とも大津や長浜よりも高濃度であった。これは、若狭湾付近に大陸からの汚染物質が流れ込んでいたと考えられる。27日の滋賀県への越境移流は、Asの濃度勾配からも若狭湾方面からの移流であると推測され、風向と一致している。神戸や大阪におけるAsの濃度は、近傍の発生源の影響も受けている可能性があるが、27日にかけての濃度上昇については、濃度勾配や風向分布と合わせると、山陰・瀬戸内経由で国外からの越境移流があったことが推定される。

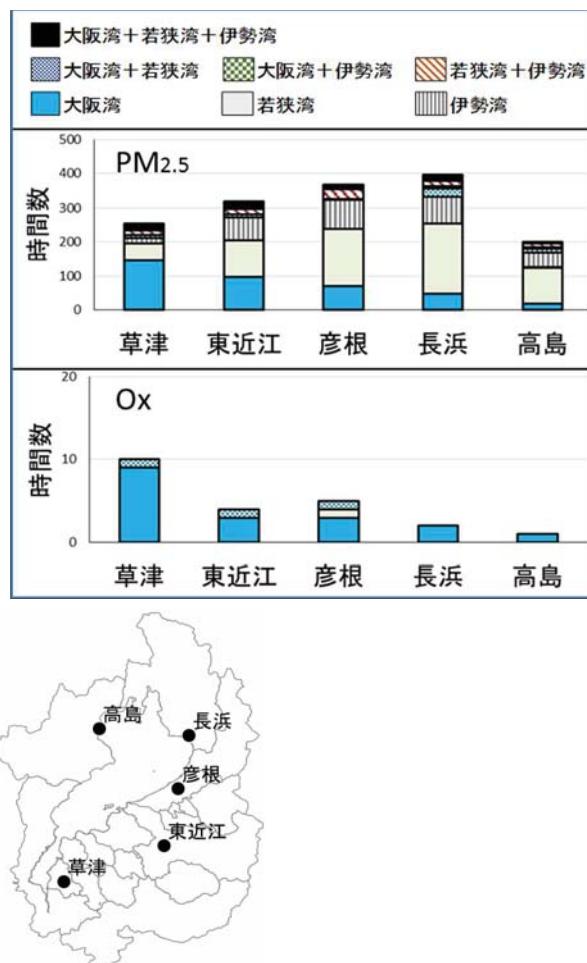


図4 PM<sub>2.5</sub>とOxの高濃度時移流経路：上は、解析対象期間中PM<sub>2.5</sub>濃度が各局において35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった時間数を、下はOxが100ppb以上の時間数を示す。内訳は、気象モデルを用いて推定した風向に基づき、各データの時刻における風上側となる海域によって、分類したもの。複数の海域からの風が収束していた場合は「○○湾+××湾」と表記した。

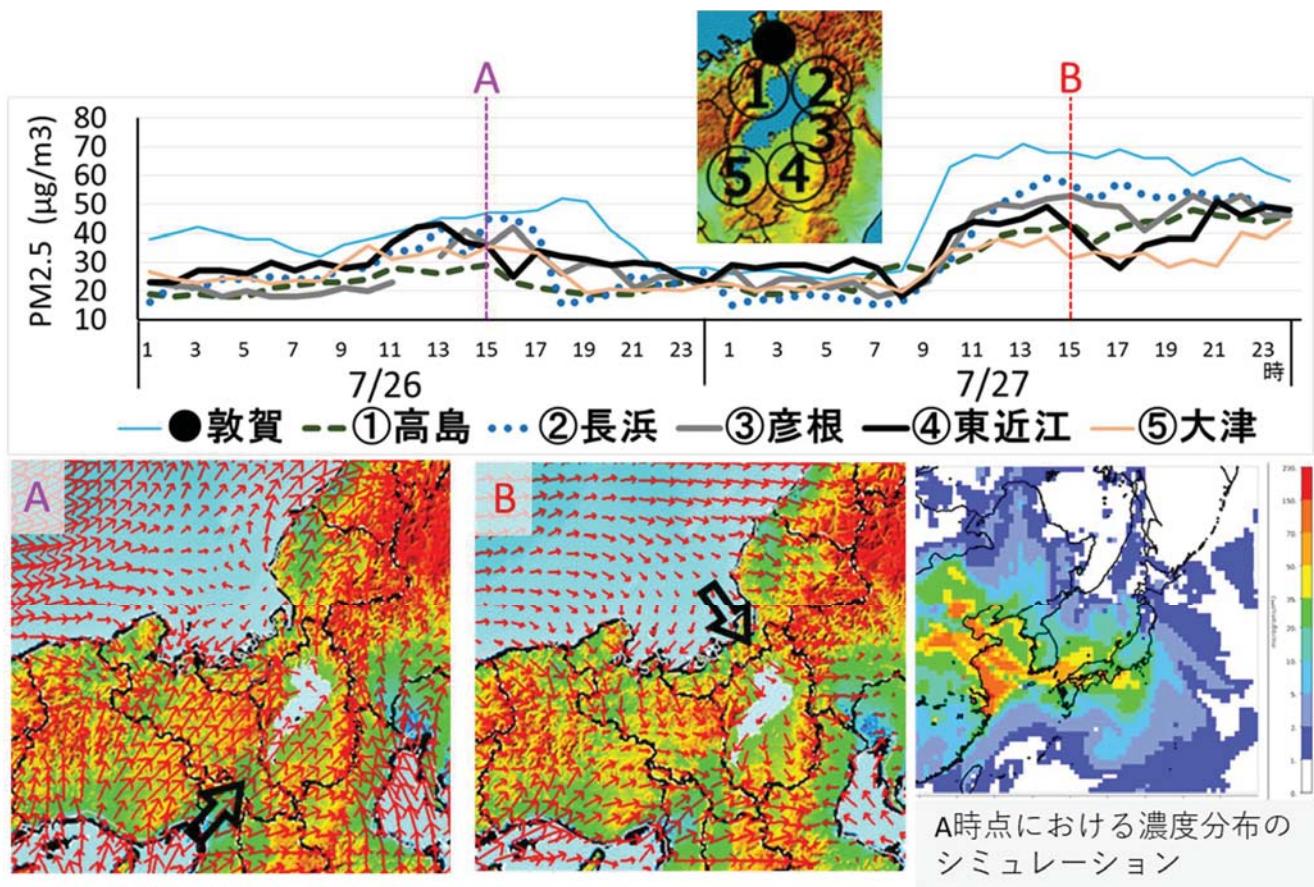


図5 2013年7月下旬の事例におけるPM<sub>2.5</sub>濃度の推移と風向分布の推定結果：上段は県内の5局および福井県敦賀局におけるPM<sub>2.5</sub>濃度の1時間値の経時変化およびPM<sub>2.5</sub>濃度の測定地点を、下段はそのうちAおよびBの時点における風向分布を気象モデルによって再現したもの、および化学輸送モデルにより再現したA時点における日本周辺におけるPM<sub>2.5</sub>濃度分布を示す。地図の背景はいずれも国土地理院の色別標高図を使用。

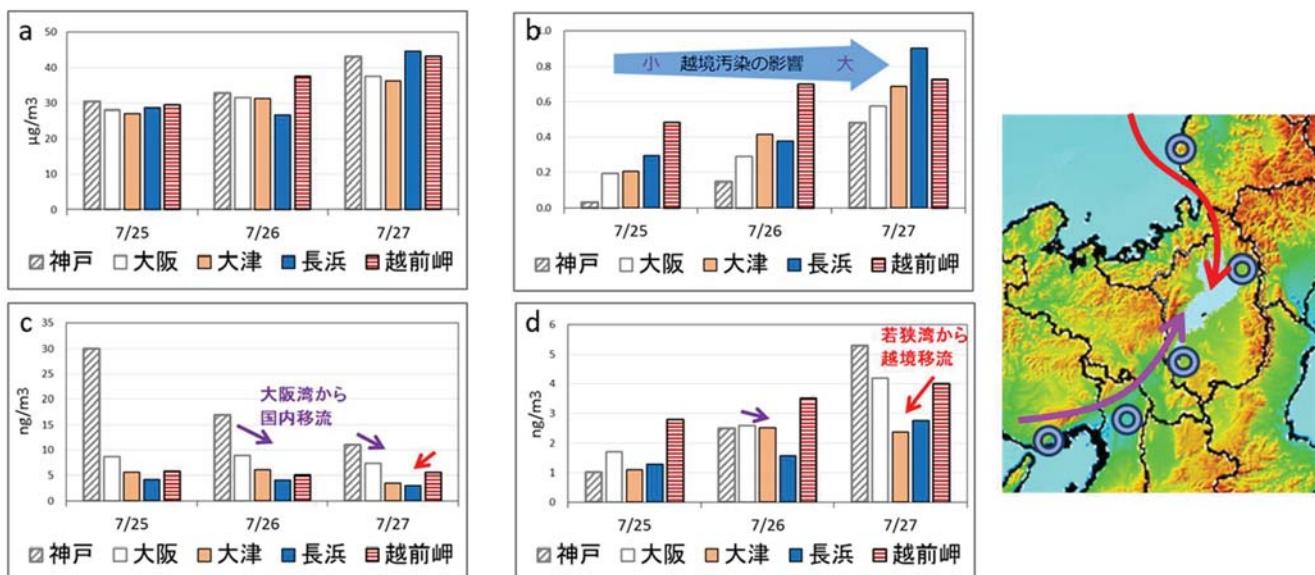


図6 2013年7月下旬の事例における各地の指標元素濃度等の推移：滋賀県周辺5地点における24時間ごとの(a)PM<sub>2.5</sub>質量濃度、(b)PM<sub>2.5</sub>中のヒ素とバナジウムの濃度比(As/V)、(c)PM<sub>2.5</sub>中のバナジウム(V)濃度および(d)PM<sub>2.5</sub>中のヒ素(As)濃度。右図は各調査地点の位置を示す（背景地図は、国土地理院の色別標高図を使用）。

## 2.2. 秋～冬季の地域差の要因

秋～冬季にかけては、県中東部で他地域に比べ  $PM_{2.5}$  濃度が高い傾向が見られる。本項では、自動測定データの解析により秋～冬季における  $PM_{2.5}$  濃度上昇の要因を解析したうえ、 $PM_{2.5}$  中の成分の測定結果を用いて、地域差を検証する。

### 2.2.1. 方法

県内各地の大気自動測定期局（図 1）における、気象および大気汚染物質濃度の測定データについて、 $PM_{2.5}$  との関連を解析した。対象期間は 2014～2017 年度の 11～1 月とし（冬季）、比較として 7～8 月（夏季）のデータも使用した。また、近江盆地上空の気温の代替として、京都市が設置している比叡山局（標高 832 m）で測定された気温データを使用し、各測定期局における気温との差を大気安定度の目安とした（図 8 右に比叡山局の位置および大気安定度推定の概念を示す）。

成分測定に使用した  $PM_{2.5}$  試料は、2016～2017 年度の常時監視成分測定期間において、八幡局および長浜局において各日 6 時～翌 6 時の 24 時間単位で大気を吸引し、直徑 47 mm の石英纖維ろ紙に採取したものを使用した。これらの試料について、「大気中微小粒子状物質（ $PM_{2.5}$ ）成分測定マニュアル」（環境省）に準拠し、イオン成分（イオンクロマトグラフ法）、炭素成分（TOR 法）、水溶性有機炭素成分（NPOC 法）およびレボグルコサン（誘導体化／GC-MS 法）を測定した。

また、県南部地域との比較も行うため、2019 年 12 月には草津局にも臨時に  $PM_{2.5}$  シーケンシャルサンプラーを設置し、同様に試料採取・成分分析を実施した。また同時に、「第 6 次酸性雨全国調査実施要領」（全国環境研協議会）に準拠して、3 段のフィルターパック法により全粒子および無機ガス（硝酸、アンモニア）を採取し、イオン成分を測定した。ただし、いずれも採取時間は 1 試料あたり連続 12 時間（6 時～18 時または 18 時～翌 6 時）とした。

### 2.2.2. 結果と考察

解析対象としたうち、代表として東近江局における各種自動測定データ（日平均値）と  $PM_{2.5}$  濃度（同）との関係を図 7 および表 1 に示す。まず風速については、風速が大きいほど濃度上昇は起こりにくく、冬季において、 $PM_{2.5}$  濃度が日平均  $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を超える日は、概ね日平均風速 1  $\text{m/sec}$  以下の場合に限られていた。気温については、夏季は、気温が高いほど  $PM_{2.5}$  濃度も高い傾向が見られた。これは、夏季においては光化学反応による粒子生成が  $PM_{2.5}$  の濃度上昇に与える影響が大きいためと考えられる。一方、冬季の  $PM_{2.5}$  濃度は、現地気温との明瞭な関係は見られな

かったが、比叡山局との気温差が小さい（比叡山局の気温が相対的に高い）場合に、高濃度となりやすい傾向が見られた。気温の日変動を、高濃度が観測された日と、観測期間全体とで比較した場合（図 8）、各地の測定期局における観測値は高濃度日の日中はやや気温が高めであるものの大きな差は見られない一方、比叡山局の気温は高濃度日において全体的に高かった。乾燥断熱減率を  $1.0^\circ\text{C}/100 \text{ m}$ 、平均的な湿潤断熱減率を  $0.5^\circ\text{C}/100 \text{ m}$ 、比叡山局との標高差を 800 m とすると、平地の測定期局における気温は、比叡山局 +8°C 以上であれば不安定、同 +4°C 以下であれば安定とみなすことができると考えられる。比叡山局 +4°C の水準と比較すると、冬季の高濃度日においては、日中のわずかな時間を除き、概ね大気は安定した状態にあったと考えられた。このように風速が弱く大気が安定な時は、大気が滞留し、地域的な発生源由来の大気汚染物質が蓄積しやすいことから、冬季における  $PM_{2.5}$  の濃度上昇に対しては、地域的な汚染の寄与が大きいことが考えられる。

また、冬季は夏季とは異なり、高湿度の条件下で高濃度が出現しやすい傾向が見られた。この理由としては、夏季は前述のように光化学二次生成の寄与が大きいため、晴天で気温が高く相対湿度が比較的低い日に濃度上昇しやすいと考えられる一方、冬季においては、この時期の主要成分である硝酸塩や硫酸塩の粒子成長や、硝酸生成反応を、空気中の水分が促進するということが考えられる（図 10 参照）。ただし、降水があった場合は高湿度でも低濃度となる日が多かった。これは湿性沈着による除去の影響と考えられる。県北部においては冬季の  $PM_{2.5}$  濃度が他地域に比べ低い（図 3）が、県北部においては日本海側の気候の影響を強く受けて冬季の降水量が多いことが一つの要因であると考えられる。

他の大気汚染物質との関係を見ると、夏季は光化学オキシダント（Ox）との正の相関が強いが、冬季は Ox とは負の相関があり、二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）とは正の相関が見られた。夏季は  $PM_{2.5}$  に占める光化学二次生成粒子の割合が高いためと考えられる一方、冬季に  $PM_{2.5}$  濃度が高い日の場合は、弱風で窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）濃度も高いため、夜間に NO タイトレーション（Ox の消失）が強く働き Ox 濃度が低下するためと考えられる。

自動測定データの解析の結果、秋～冬季の  $PM_{2.5}$  濃度の上昇に影響を及ぼす要因が示唆されたが、これらの条件のみでは地域間の差を説明できなかった。そこで、次に  $PM_{2.5}$  中の成分の測定結果を元に地域差の要因を検討する。

図 9 に、八幡局および長浜局における 2016、2017 年度の 2 年間の成分測定結果を季節ごとの平均値で示す。まず  $PM_{2.5}$  質量濃度については、前述の地域間の傾向（図 3）

同様、成分測定実施期間においても秋季・冬季は八幡局が長浜局を上回っていた。

主要構成成分を見ると、秋季においては有機炭素(OC)が最も主要な成分であり、濃度差への寄与も最大であった。レボグルコサンは陸上植物の植物体を構成する主要成分であるセルロース等の糖類の熱分解によって生成する水溶性の有機分子である。このため、大気エアロゾル粒子中のレボグルコサンは、植物燃焼の指標として用いられている(Simoneit *et al.*, 1999)。測定の結果、このレボグルコサンの濃度は、季節別に見ると秋季に最も高く、八幡局においては水溶性有機炭素成分(WSOC)の2.0% (炭素質量比)を占めていた。レボグルコサンは、いずれの季節においても長浜局よりも八幡局の方が高濃度であり、秋季には、八幡局は長浜局の1.7倍であった。また、秋季におけるレボグルコサンと他の成分との関連を見ると(表2)、まず同じく植物燃焼の指標とされるカリウムイオンとの相関は両地点ともに高く、レボグルコサンの測定結果が植物燃焼の指標として有効であったことを支持していた。OC、WSOC、ECおよびPM<sub>2.5</sub>については、八幡局においてはレボグルコサンと正の相関を示した。のことから、秋季は、PM<sub>2.5</sub>中の特に炭素粒子の起源に対する植物燃焼の寄与が、長浜局よりも八幡局において大きかったと考えられる。植物燃焼の起源としては、森林火災や、薪などの木質燃料の燃焼のほか、国内においては特に秋～冬季にかけて、稻わら等の農業系植物残渣の野外焼却の影響が指摘されている(例えば、長谷川(2017))。両地点間の差を生んでいる要因として、測定期周辺地域における、こういった発生源の分布に違いがある可能性が考えられる。

一方、冬季は他季に比べ、両地点とも硝酸イオンが大きな比率を占めており(八幡局では全成分中最大)、地点間の濃度差に対する寄与も硝酸イオンが最大であった。長浜は、県北部に位置するために日本海側気候の影響を受け、冬季の降水量が多い(図9に示した成分測定期間中の合計では、長浜アメダスにおける降水量は近江八幡アメダスの2.6倍、カラー図表参照)。このため、硝酸塩粒子を含むPM<sub>2.5</sub>粒子が、降水によって洗い流される効果(ウォッシュアウト)がより大きく影響することが、長浜における濃度を低下させる要因の一つであることが考えられる。

ところが、冬季の降水量が大きく変わらない、南部地域の草津局などと比較しても、八幡局におけるPM<sub>2.5</sub>濃度は高いことから、南部地域との比較においては他の要因を検討する必要がある。ここで、前駆物質濃度に着目してみる。硝酸イオンの前駆物質は窒素酸化物(NO<sub>x</sub>、二酸化窒素NO<sub>2</sub>および一酸化窒素NO)である。市街化が進展している南部地域は、自動車等に由来するNO<sub>x</sub>排出量が多く、草津局は県内の他の一般局に比べてもNO<sub>x</sub>濃度が高い傾

向にある。つまり、草津局と八幡局を比較すると、冬季のPM<sub>2.5</sub>とNO<sub>x</sub>の濃度の大小は逆になっている。この要因を検討するため、PM<sub>2.5</sub>成分の調査を実施していなかった草津局においても成分測定用のPM<sub>2.5</sub>試料を採取し、八幡局と比較する追加調査を実施した。この調査に際しては、前駆物質との関連も明らかにするため、硝酸ガス等の無機ガスについても同時に採取・測定を行った。

図10はPM<sub>2.5</sub>に含まれる硝酸塩粒子の生成過程を示したものである。まず前駆物質であるNO<sub>x</sub>(NO<sub>2</sub>およびNO)ガスが大気中で酸化され、硝酸ガスとなり、これがアンモニア等の陽イオン成分と反応して粒子化する。この反応プロセスを考慮し、硝酸塩粒子の直接の前駆物質である硝酸ガスやアンモニアガスについても同時測定した。

調査結果を図11に示す。この調査期間中、12月17日の日中を中心にPM<sub>2.5</sub>濃度がやや上昇した。このとき、八幡局の方がやや濃度が高くなった(局間差の最大は6.4μg/m<sup>3</sup>)。この期間中、硝酸ガスについては両局間でほとんど差が見られなかった一方、アンモニアガスについては八幡局における濃度が草津局の1.6～2.7倍であった。また、2020年1月31日～2月7日において実施した追加調査においても、八幡局のアンモニアガス濃度は草津局の2.1倍であった。この短期間の調査だけをもって結論付けることはできないが、国内のアンモニア排出源として最も大きいのは畜産業に関連するものと考えられており(神成ら、2001)、近江八幡市は県内でも最も畜産が盛んな地域であることから、恒常的にアンモニア濃度が県内の他地域に比べ高くなっている可能性は考えられる。硝酸塩粒子の大部分は硝酸アンモニウムであることから、地域内のアンモニア排出量の差が硝酸塩粒子濃度の地域間の差を生む要因の一つである可能性も考えられる。

なお、この追加調査時の濃度変化およびその局間の差は、ここまで検討した秋季～冬季にかけての典型的なパターンを示す事例と考えられる。まず、12月16日夜に草津に比べ八幡で大きくPM<sub>2.5</sub>濃度が上昇しているが、この時レボグルコサンおよびOCの濃度が上昇しており、これらも八幡において草津より高濃度となっていた。この後17～18日にかけて弱い雨が降り、レボグルコサン濃度は急激に低下する一方硝酸イオンやアンモニウムイオンの濃度は湿度とともに上昇し、PM<sub>2.5</sub>濃度全体としては17日夜まで比較的高い状態が継続した。相対湿度(RH)と硝酸イオン濃度は、特に硝酸アンモニウムの潮解湿度(DRH)を超えた(RH/DRH>1)ときに硝酸イオン濃度が高くなっていた。レボグルコサンの濃度上昇については、野外で乾燥させていた農業系の植物残渣等の焼却が、雨が降る直前に集中して行われた可能性も考えられる。また、湿度の上昇とともに硝酸アンモニウム粒子の生成・成長が促進され

たことが、それに続く硝酸イオン等の濃度上昇要因と考えることができる。

このように、今回の解析結果から、秋～冬季の濃度上昇は、地域内での汚染物質の蓄積・粒子生成の進行に大きく影響されていると考えられたが、具体的にどのような発生源が、PM<sub>2.5</sub>質量濃度全体へどれだけ寄与しているのかを

定量的に示すには至っていない。削減対策を実施した場合の効果を検証できるようにするためにも、今後は、さらにデータを蓄積させるとともに、国内外からの移流を含めた各種発生源の寄与率を定量的に解析することや、発生源に関する情報収集にも努めることが必要である。

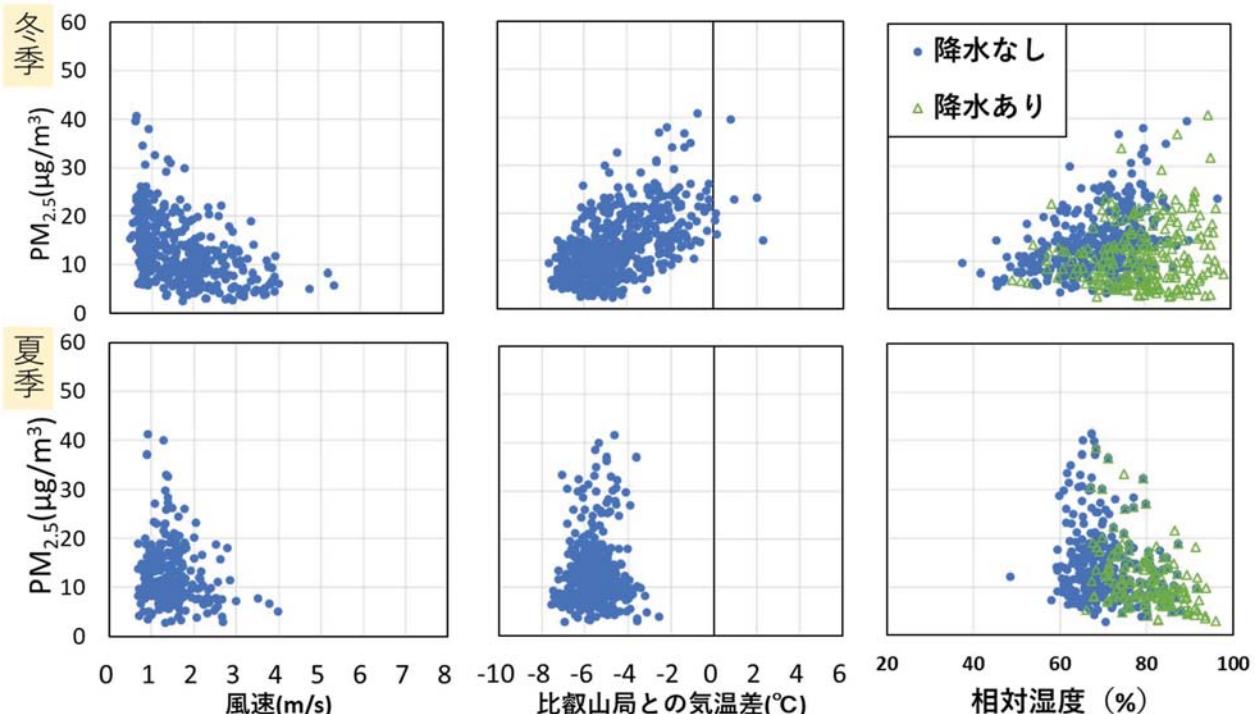


図7 PM<sub>2.5</sub>濃度と気象条件との関係：東近江局における冬季（11～1月、上段）および夏季（7～8月、下段）の、PM<sub>2.5</sub>質量濃度に対する、風速、比叡山局との気温差および相対湿度の測定値。値はすべて日平均値。[比叡山局との気温差] = [比叡山局の気温] - [東近江局の気温]。相対湿度については、東近江アメダスにおける0.5 mm/日以上の降水の有無でデータを区分。

表1 東近江局におけるPM<sub>2.5</sub>と各測定値の相関

	風速	気温	気温差 (対比叡山)	湿度	湿度 (降水無)	Ox	NO2	SO2	NMHC
11～1月	-0.45	0.24	0.57	0.16	0.42	-0.49	0.60	0.48	0.64
7～8月	-0.11	0.39	-0.03	-0.29	-0.11	0.57	0.32	0.51	0.38

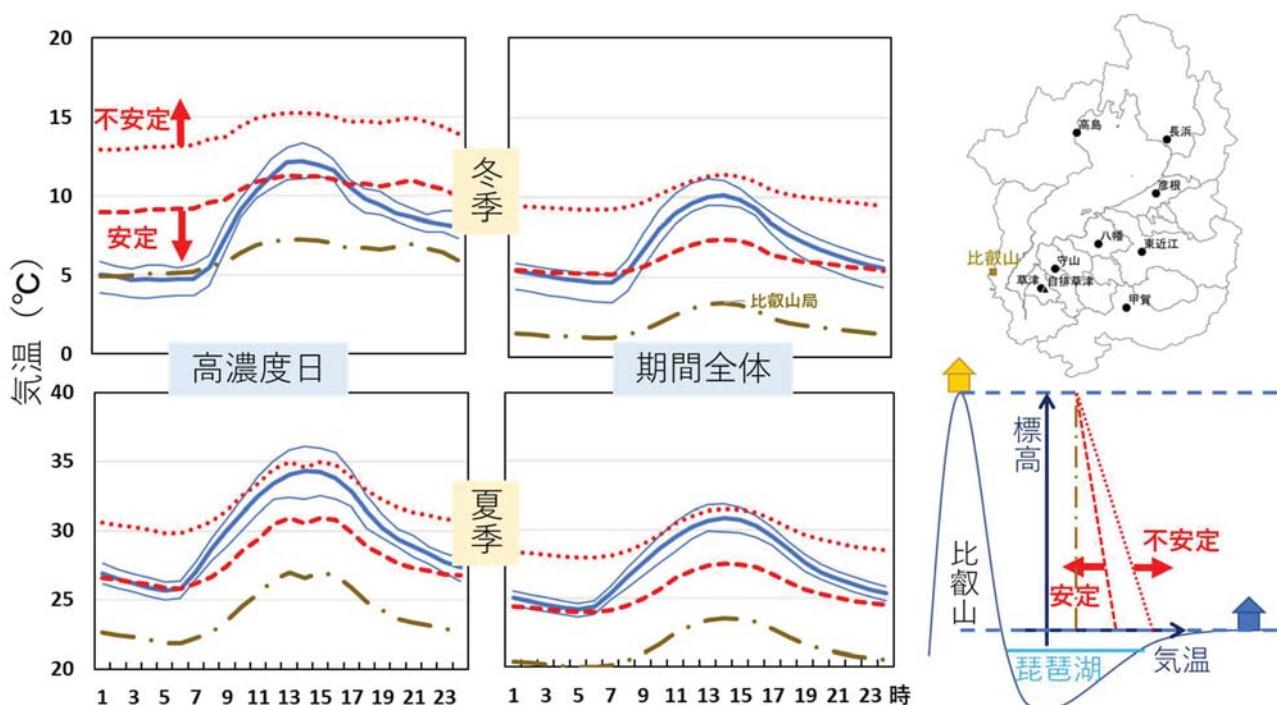


図8 気温の日内変動の、PM<sub>2.5</sub>高濃度日と期間全体の比較：PM<sub>2.5</sub>の日平均濃度が県内のいずれかの測定地点で 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となった日を高濃度日とし、冬季（11～1月）と夏季（7～8月）それぞれの期間における高濃度日と期間全体の平均的な気温の日内変動を示す。太い実線が県内の測定局における気温の平均値を示し、その上下の細い実線が、局間での最低～最高値の範囲を示す。一点鎖線が比叡山局の気温を示し、2本の破線が下からそれぞれ比叡山局 +4°C、+8°C を示す。

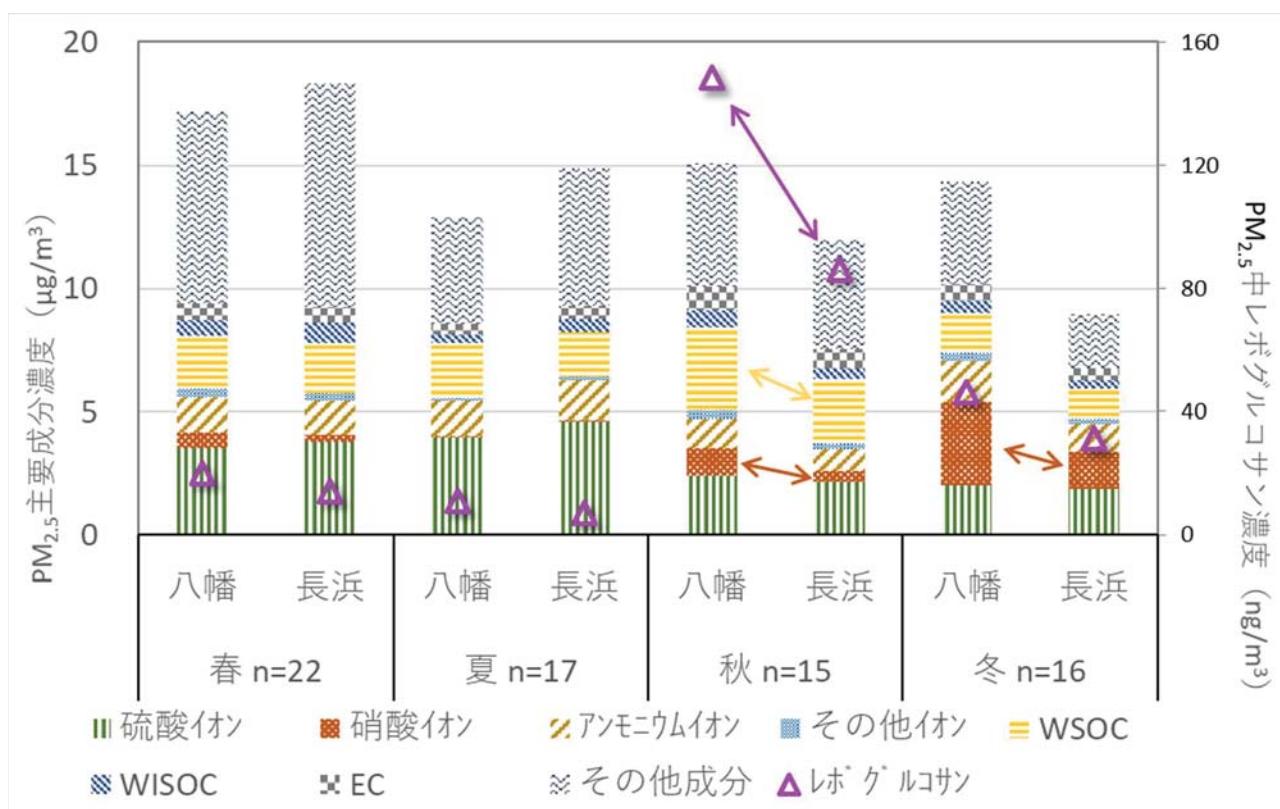


図9 各季節のPM<sub>2.5</sub>成分組成の地点間比較：2016、2017年度の八幡局および長浜局における、各種PM<sub>2.5</sub>成分の濃度の、各季節の平均値。WSOCは水溶性有機炭素、WISOCは非水溶性有機炭素、ECは元素状炭素。（カラー図表参照）

表2 レボグルコサン濃度とPM<sub>2.5</sub>質量濃度および各種成分濃度との相関

		PM <sub>2.5</sub>	OC	EC	WSOC	WISOC	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
春 n=22	八幡	0.05	0.59	0.34	0.54	0.53	0.12	-0.01	-0.18	-0.13	-0.13
	長浜	0.02	0.48	0.38	0.50	0.38	0.09	0.01	-0.20	0.01	-0.15
夏 n=17	八幡	0.57	0.63	0.46	0.42	0.50	0.28	0.20	0.38	0.18	0.43
	長浜	0.49	0.37	-0.06	0.38	0.16	0.46	-0.04	0.26	0.28	0.31
秋 n=15	八幡	0.62	0.77	0.54	0.82	0.34	0.90	0.40	0.18	0.33	0.22
	長浜	0.25	0.34	0.08	0.39	0.12	0.93	0.55	-0.11	0.00	-0.15
冬 n=16	八幡	0.68	0.88	0.83	0.76	0.83	0.57	0.83	-0.02	0.69	0.63
	長浜	0.76	0.94	0.89	0.81	0.86	0.37	0.75	0.22	0.72	0.61

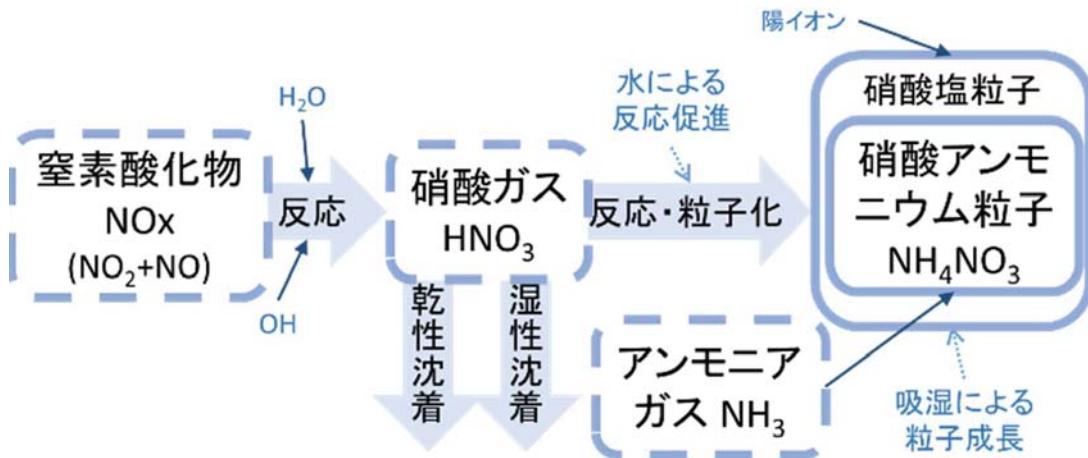


図10 硝酸塩粒子の生成過程の模式図：NO<sub>x</sub>はヒドロキル(OH)ラジカルによる酸化や、五酸化二窒素を経由して水と反応する経路によって硝酸ガスとなる。硝酸ガスは乾性沈着や湿性沈着により素早く大気中から除去されてしまうが、アンモニアガスやナトリウムイオン等の陽イオン(カウンターイオン)と反応して粒子化すると硝酸塩粒子となり、比較的長時間大気中に留まる。粒子化反応は水の存在下で促進され、また吸湿により粒子が生成することから、高湿度条件下で硝酸塩粒子の増加が加速される。主要なカウンターイオンであるアンモニアとの反応  $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3$  は可逆的であり、低温条件下で右に進みやすいため、冬季において硝酸イオン濃度が高濃度となる。

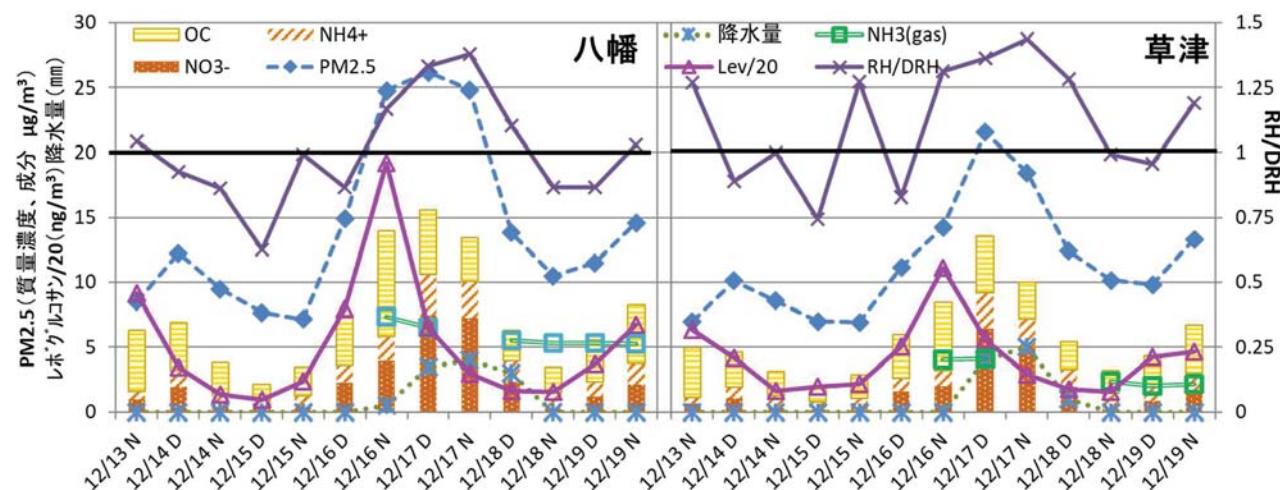


図11 2019年12月の調査時におけるPM<sub>2.5</sub>成分等の変動：八幡局（左）および草津局（右）におけるPM<sub>2.5</sub>質量濃度、PM<sub>2.5</sub>中成分（レボグルコサン（Lev）、OC、アンモニウムイオン（NH<sub>4</sub><sup>+</sup>）、硝酸イオン（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）、アンモニウムガス濃度、湿度、降水量の変動。ただし、レボグルコサンのスケールは1/20とした。また、湿度は硝酸アンモニウム粒子の潮解湿度と相対湿度の比（RH/DRH）で示した。

### 3. 有害大気汚染物質と PM<sub>2.5</sub> との関連

大気汚染物質の中には、低濃度であっても長期暴露によって健康に影響を及ぼすおそれがあるものもある。大気汚染防止法ではこれを有害大気汚染物質と定義し、この有害大気汚染物質に該当する可能性がある物質（以下、単に有害大気汚染物質という）がリストアップされている。特に優先的に取り組むべき物質（優先取組物質）については、地方自治体によるモニタリング調査が実施されている。滋賀県では優先取組物質を含む有害大気汚染物質のモニタリング調査を実施しており、その多くの物質の環境大気中濃度は、経年に概ね減少傾向にある（表 3）。現在、有害大気汚染物質のリストは、PRTR 制度における第一種指定化学物質リストとの整合が図られているため、PRTR 制度により集計・推計されたデータを利用することで、多くの有害大気汚染物質について、国内における排出量を把握することが可能である。それによれば、多くの物質の県内における排出量は概ね減少傾向にある（表 3）。しかし、揮発性有機化合物（VOC）については、環境大気中濃度が低下傾向を示さないものも見られ、県内の排出量の変動と比べても、特に塩素系の化合物を中心に相関がほとんどないものがある（表 3、図 12）。また、より直接的に排出量と濃度の関係を把握するため、排出量データを基に拡散シミュ

表 3 有害大気汚染物質濃度および排出量の経年変化：優先取組物質のうち VOC14 物質の、滋賀県内的一般環境地点における環境大気中濃度の経年変化率、県内の総排出量の経年変化率、および両者間の相関係数を示す。経年変化率は、回帰直線の傾き（1 年あたりの変化量）を対象期間の初年度の値で除したもの。また、県内の PRTR 届出排出量（全ての排出先の合計）の集計値および届出外排出量の推計値の合計値を、県内における総排出量とした。期間は基本的に 2001～2019 年度だが、トルエンの濃度は 2004 年度以降。塩化ビニルモノマーと塩化メチルの排出量はほとんどの年度で 0 であった。

物質名	濃度の 経年変化率	排出量の 経年変化率	相関係数
ベンゼン	-3.5%	-5.5%	0.741
トリクロロエチレン	-3.9%	-2.2%	0.487
テトラクロロエチレン	-3.5%	-2.1%	0.656
ジクロロメタン	-1.1%	-2.9%	-0.073
アクリロニトリル	-7.1%	-1.8%	0.047
塩化ビニルモノマー	-4.5%	—	-0.221
クロロホルム	0.0%	-2.7%	0.040
1,2-ジクロロエタン	2.0%	-7.3%	-0.090
1,3-ブタジエン	-5.1%	-7.9%	0.872
トルエン	-4.5%	-3.2%	0.817
塩化メチル	-1.3%	—	0.018
ホルムアルデヒド	-5.0%	-4.4%	0.607
アセトアルデヒド	-4.8%	-4.8%	0.634
酸化エチレン	-1.6%	-3.6%	0.253

レーションモデルにより推定された濃度と実測濃度を比較してみると、経年変化に排出量との相関がない物質については、実際の環境大気中濃度が推定より高濃度となっており、特に推定濃度が小さい物質で乖離が顕著である（図 13）。これらの要因としては、未把握の国内人為排出源の存在や、自然起源の発生影響のほか、国外からの越境移流の影響を受けている可能性もある。有害大気汚染物質に含まれる VOC 等が、中国等の国外から移流してきていることは、他機関の調査研究でも指摘されているところであるが（例えば、村岡ら（2014））、滋賀県内における影響については未だ明らかになっていない。

2. 述べたように、滋賀県内の PM<sub>2.5</sub> 濃度は、特に春季を中心とする越境移流の影響を強く受けており（三田村ら、2017）、これらの物質についても PM<sub>2.5</sub> 粒子とともに越境移流してきている可能性が考えられる。

そこで、主に越境移流の影響により PM<sub>2.5</sub> 濃度の上昇が予測されるタイミングを狙って大気試料を採取し、試料中の有害大気汚染物質濃度を測定する調査を実施することで、県内の有害大気汚染物質濃度に対する越境移流の影響を検証した。

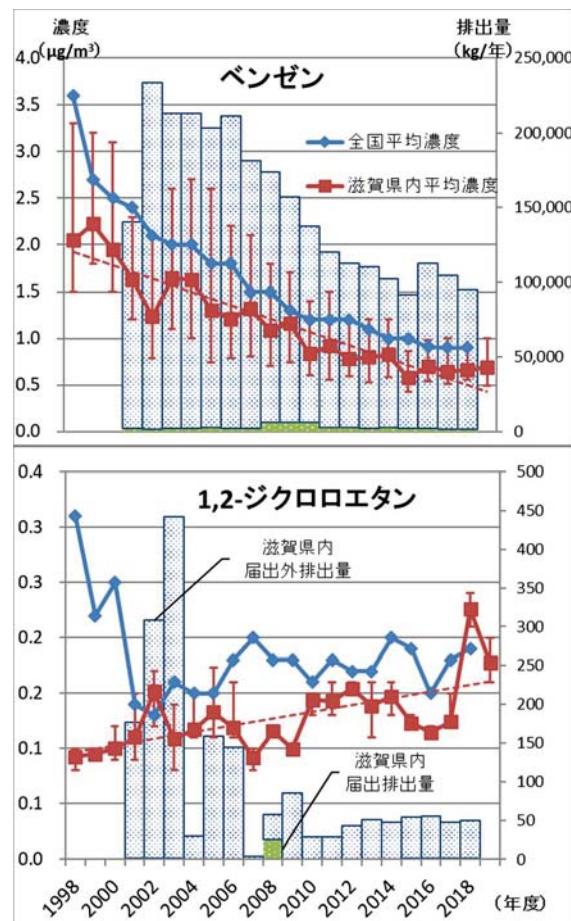


図 12 有害大気汚染物質濃度と排出量の経年推移：優先取組物質のうち、ベンゼンと 1,2-ジクロロエタンの環境

大気中濃度と環境中への排出量の推移を示す。折れ線グラフ（左軸、 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）は、全国および滋賀県（大津市測定分を除く）における有害大気汚染物質モニタリング調査によって測定された、環境大気中濃度の年間平均値。滋賀県内平均濃度のエラーバーは、県内各地の測定地点における最小地点から最大地点までの濃度範囲。破線は、変化傾向の回帰直線。棒グラフ（右軸、kg/年）は、滋賀県内の PRTR 届出排出量（全ての排出先の合計）の集計値および届出外排出量の推計値。

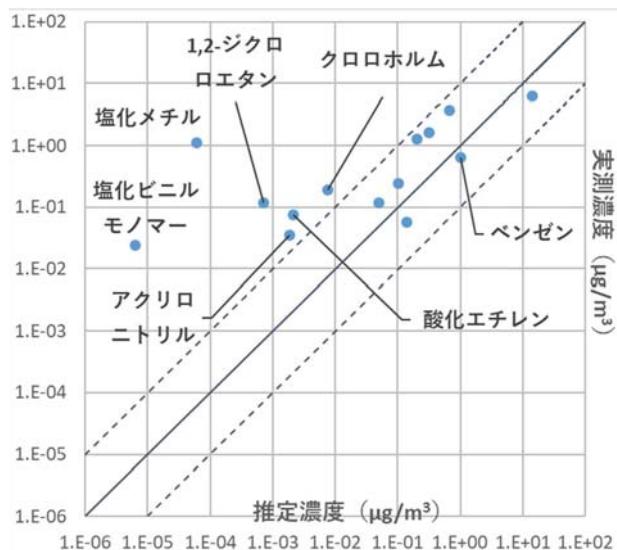


図 13 推定濃度と実測濃度の比較：優先取組物質に該当する VOC14 物質の、草津局を含むメッシュにおける PRTR 届出・届出外排出量に基づく推定濃度（PRTR マップ（製品評価技術基盤機構）より）を横軸に、草津局における有害大気汚染物質モニタリング調査結果を縦軸にプロットしたもの（対数表示）。いずれも 2017 年度の年間平均値。破線は、推定濃度と実測値の比が 1/10～10 倍の範囲。

### 3.1. 方法

7 時ないし 19 時から 12 時間かけて採取した大気試料を 1 試料とし、1 回の調査あたりこれを 3～9 試料連続して採取した。調査は 2018 年 5 月から 2019 年 11 月までの期間中に、延べ 11 回、合計 744 時間（62 試料）、琵琶湖環境科学センター（大津市柳が崎）において実施した。試料は減圧採取法によりキャニスターに採取し、自動濃縮装置を介して GC/MS により試料中の VOC40 成分（有機塩素系化合物や芳香族化合物等）の濃度を測定した。また、同時にハイボリウムエアサンプラーにより粒子状物質（TSP）を PTFE 製ろ紙上に採取し、試料中の多環芳香族炭化水素（PAH、ベンゾ[a]ピレン等）の濃度を HPLC により測定するとともに、一部の試料についてはさらに無機元素成分を ICP/MS により測定した。

### 3.2. 結果と考察

測定した全試料において検出率が 75%以上であった 27 成分の VOC 濃度と、草津局（草津市草津町、調査地点の東 7.7 km）における PM<sub>2.5</sub> 濃度（1 時間値の 12 時間平均）とを比較したところ、表 4 中の 7 成分について、有意な相関が得られた（1%有意水準）。また、これらの成分同士の相関を見ると、1,2-ジクロロエタンと 1,2-ジクロロプロパンの相関が最も高かった（相関係数 0.95）。調査期間の PM<sub>2.5</sub> 濃度は、年間平均値に比べ高く、また、同じく草津局で実施している有害大気汚染物質モニタリング調査の結果と比較し、7 成分の濃度はいずれも高濃度であった（表 4）。これらのことから、これら 7 成分は PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の変動と関連した変動を示し、PM<sub>2.5</sub> 濃度上昇時に、同時に濃度上昇することが示唆された。

今回の調査の実施日を決定するに当たっては、SPRINTARS（竹村、2009）や VENUS（菅田ら、2011）等の、オンラインで利用可能な化学輸送モデルによる予測を元に、大陸からの越境移流影響が顕著に見られると考えられた日を、主に選定している。しかしながら、事前の予測と、実際の PM<sub>2.5</sub> の動態は必ずしも一致しないため、調査時に観測された PM<sub>2.5</sub> 濃度の上昇が、実際に越境移流による影響を受けたものであったかは、事後的に検証する必要がある。

そこで、さらに、一部の調査事例については、調査時の空気塊の移動経路の解析（後方流跡線解析）や、同時に採取した TSP 中の PAH や無機元素濃度変動との比較等により、越境移流との関連について詳細に検討した。図 14 に 2019 年 3 月下旬の事例を示す。この事例においては、1,2-ジクロロエタン等が PM<sub>2.5</sub> 濃度（草津局）とともに 3 月 26 日夜にピークを持つ濃度推移を示した。これは、同時に採取した TSP 中のヒ素濃度や、同じく TSP 中のベンゾ a ピレン（BaP）とベンゾ e ピレン（BeP）の濃度比（長距離輸送の指標）と連動していた。2.1 で述べたように、ヒ素は、石炭燃焼により多量に放出されることから、石炭燃焼起源のエアロゾル粒子の指標として用いられており、中国では、エネルギー使用における石炭燃焼の比率が高いことから、中国大陸からの越境移流との関連が考えられる。また、BaP や BeP は燃焼による非意図的生成物として発生するもので、自動車排ガス中の濃度比は約 1:1 であると報告されている（Rogge *et al.*, 1993）。しかし、BaP のほうが大気中での分解速度が速いため、発生源から長距離輸送された場合、その間に酸化分解が進行することで、BeP が BaP よりも多くなる。このため、両者の比は長距離輸送の指標として利用される（例えば、吉野ら（2011））。さらに、後方流跡線解析からは、この調査時の滋賀県上空の空気塊が、中国の沿岸部や東北地方を経由し

てもたらされたものであることが推定された(図 14 右)。これらの結果から、この時の PM<sub>2.5</sub> や VOC の濃度変動には、中国大陸からの越境輸送が強く影響していたことが示唆された。

もう 1 例、黄砂飛来時の事例を簡単に紹介する。2019 年 10 月末～11 月初めにかけて、全国 11 地点の統計でのべ 7 地点で黄砂が観測されており、10 月 30、31 日は大阪や名古屋でも観測された。この時の濃度変動を図 15 に示す。この事例に際しては、PM<sub>2.5</sub> より粒径の大きな粒子を含む浮遊粒子状物質 (SPM) が PM<sub>2.5</sub> に対して多く(期間平均で 2.2 倍、先の事例では 1.5 倍)、TSP 中のカルシウムやアルミニウムの濃度は 10 月 30 日夜間にピークに大きく上昇していた。黄砂には PM<sub>2.5</sub> よりも粒径の大きな粒子が多く含まれ、アルミニウムやカルシウムの量も多いことから、10 月 30 日夜間に中心に滋賀県にも黄砂が飛来していたものと考えられる。一方、PM<sub>2.5</sub> 濃度のピークは半日ずれて 10 月 31 日昼間に現れており、黄砂とは別に人為的汚染物質も飛来していた可能性がある。この事例時の VOC 類については、図 15 に示す物質について PM<sub>2.5</sub> に連動した濃度変動が見られた。なお、PAH については、フルオランテン (Fluo) 等 3 物質は PM<sub>2.5</sub> とよく似た変動を示した一方、他の成分はカルシウムと連動した変動を示した。今回、明確に黄砂を含む調査事例はこの 1 例にとどまったため、この調査結果のみから断定的なことは言えないが、PAH については黄砂とともにあるいは黄砂に付着して大陸から越境移流してくることがあることは、過去に三重・岐阜・福井各県との合同調査を実施した際にも見ら

れている(西山・佐来、2008)。またさらには、その黄砂粒子表面上でニトロ化などの化学反応が促進されている可能性も指摘されていることから(Kameda *et al.*, 2016)、黄砂と PAH の関連については今後も検討の余地があると考えられる。

なお、PM<sub>2.5</sub> 濃度との関連が見られた 7 成分のうち環境目標値(環境基準、指針値)が設定されているものについて、それらの環境目標値と比較すると、現在の平均的な環境大気中濃度(有害大気汚染物質モニタリング調査結果)は低濃度であり、今回の調査期間において濃度上昇した場合においても低い値であった(表 4)ことから、これらの物質についてただちに健康への影響が懸念されるレベルではないといえる。一方、今後の推移について考える場合、これら個々の VOC 成分についての中国等における排出量そのものを示す詳細なデータは入手できないが、参考となるデータとして、例えば 1,2-ジクロロエタンについては、経済産業省が毎年発表している「世界の石油化学製品の今後の需給動向」がある(経済産業省、2019)。これによれば、北東アジア各国の需要量の推移を見ると、日本などはほぼ横ばいであるのに対し、中国における需要はこの 20 年足らずの期間で 3 倍以上に増加し、今後もしばらく増加傾向が続くと予想されている(図 16)。中国における VOC 等に対する規制は強化される方向にあるため、需要量の増加が排出量の増加に直接結び付くとは限らないが、今後もモニタリングによってこれらの成分の濃度推移には注意していく必要があると考えられる。

表 4 PM<sub>2.5</sub> 濃度との相関が見られた VOC 成分: 調査期間全体における、PM<sub>2.5</sub> と相関が見られた VOC 成分の、PM<sub>2.5</sub> との相関および平均・最大濃度。PM<sub>2.5</sub> 濃度は草津局における自動測定データを使用。参照データとして、草津局における 2019 年度の測定結果を示した。VOC については月 1 回実施している有害大気汚染物質モニタリング調査における測定結果の年間平均値を、PM<sub>2.5</sub> についてはその調査期間における 1 時間値の平均値と括弧内に年間の全 1 時間値の平均値を示す。また、環境基準値または指針値は 2020 年 10 月時点の値。

成分	PM <sub>2.5</sub> との相関係数	平均濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	最大濃度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	草津局 2019 年度平均 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	環境基準・指針値 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
PM <sub>2.5</sub> (草津局)	—	17	39	10(9.7)	15／35
クロロメタン	0.53	1.4	2.0	1.4	94
クロロエタン	0.49	0.059	0.13	0.049	
クロロホルム	0.51	0.26	0.71	0.23	18
1,2-ジクロロエタン	0.60	0.29	0.88	0.16	1.6
1,2-ジクロロプロパン	0.50	0.11	0.43	0.058	
テトラクロロエチレン	0.38	0.13	0.57	0.10	200
クロロベンゼン	0.41	0.027	0.073	0.013	

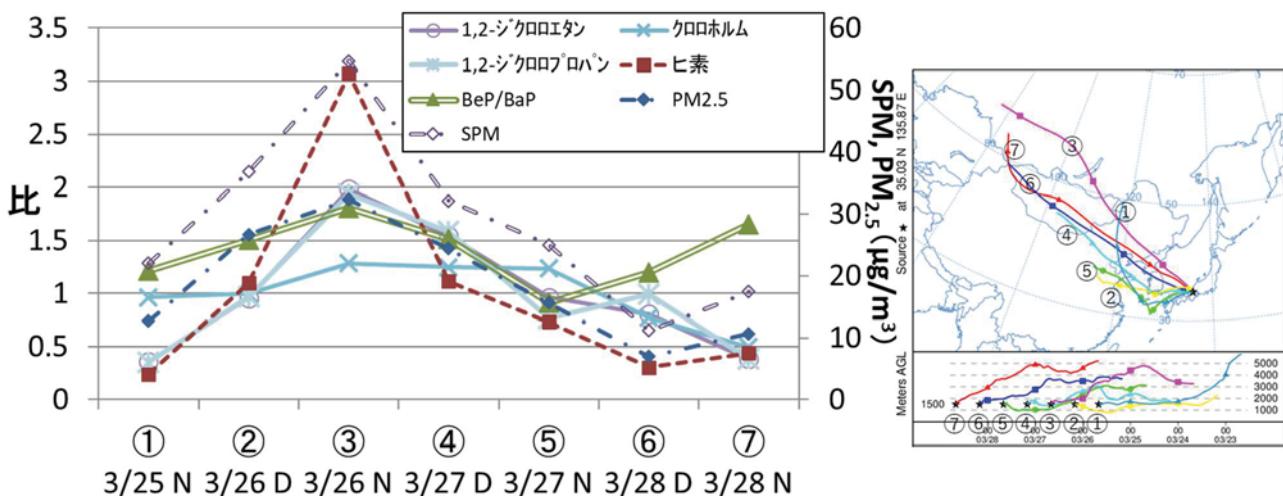


図 14 2019 年 3 月下旬の調査事例時の濃度推移 :  $\text{PM}_{2.5}$  と VOC 類等の濃度推移を 12 時間ごとの値で示したもの。SPM および  $\text{PM}_{2.5}$  濃度は草津局で測定された 1 時間値の 12 時間平均値。VOC およびヒ素は、各成分の濃度の期間平均（7 試料の平均）に対する比で示した。また、BeP/BaP は両者の濃度比。右図は、同じ期間における各日 13 時（昼）または 1 時（夜）に調査地点上空 1,500 m に到達した空気塊の、72 時間前までの後方流跡線。

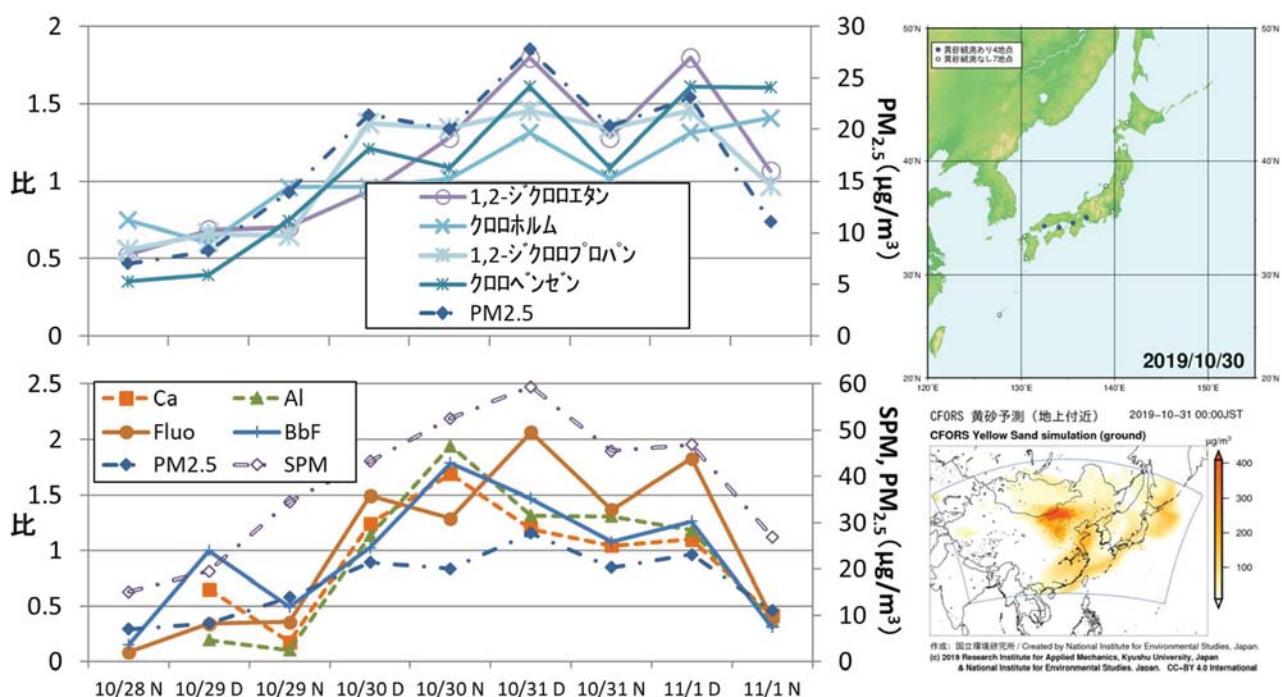


図 15 2019 年 10 月末～11 月初めの調査事例時の濃度推移 : 図 13 同様、 $\text{PM}_{2.5}$  と VOC 類等の濃度推移を示す。左上図の VOC 類および左下図のカルシウム (Ca)、アルミニウム (Al)、フルオランテン (Fluo)、ベンゾ b フルオランテン (BbF) は、期間平均に対する比。右図は、上が 10 月 30 日における黄砂観測地点 (気象庁)、下が化学天気予報システム (CFORS) を用いた 10 月 31 日 0 時時点における黄砂分布の予測 (九州大学/国立環境研究所)。

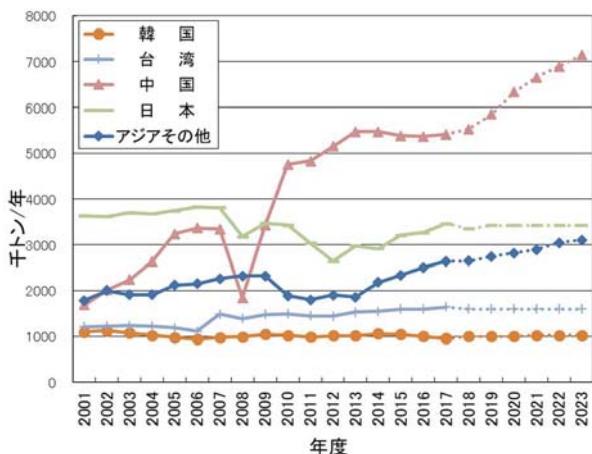


図 16 アジア各国における 1,2-ジクロロエタンの需要量の経年推移。2018 年度以降の数値は予測値であり、破線で示す。需要量のデータは「世界の石油化学製品の今後の需給動向」(経済産業省、2019)に基づく。

#### 4. 窒素沈着量の変動

大気から地表（水面や植生等を含む）へ輸送される物質を総じて大気降下物という。大気降下物が地表へ輸送されるプロセスを沈着といい、大気中の物質が降水中に取り込まれて輸送される湿性沈着と、ガス状または粒子状の物質が沈降・吸着等により直接地表へ輸送される乾性沈着とに大別される。また、湿性沈着には、雲粒中に取り込まれたものが降水とともに降下するレインアウトと、雲の下方の大気中に浮遊していた物質が、降水により洗い流されて降下するウォッシュアウトがある。

大気降下物には窒素やリンといった栄養塩も含まれており、琵琶湖流域に対する栄養塩負荷の一部をなしている。特に、窒素化合物はガス状・粒子状の様々な形態で大気中に存在しており、リンに比べ大気降下物による負荷の寄与が大きい。湿性、乾性のいずれのプロセスによっても窒素沈着はもたらされるが、2012~2013 年に実施した調査において、窒素の湿性沈着量は乾性沈着量の 1.3~5.8 倍と推定され、湿性沈着の方が大気からの窒素負荷としてはより大きな割合を占めていた（三田村ら、2015）。これら大気降下物に含まれる窒素の起源としては、人為的な排出源の寄与が大きい。窒素酸化物 (NOx) は燃焼により発生するため、自動車排ガスや工業プロセスにより多量に排出されている。NOx はそれ自体が有害性を持つ大気汚染物質であり、また光化学オキシダントや PM<sub>2.5</sub> の原因物質ともなる。PM<sub>2.5</sub> 中には、NOx 由来の硝酸イオンだけでなく、畜産や農地等からも発生するアンモニア由来のアンモニウムイオンも主要成分として含まれており、例えば 2019 年度の長浜における PM<sub>2.5</sub> 中の成分測定結果（全測定日の平均）では、両者を合わせて PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の 12.6% を占

めていた（PM<sub>2.5</sub> 中の窒素成分については 2.2.2 も参照）。

過去の研究におけるシミュレーションを用いた事例解析の結果においても、窒素の湿性沈着量は、PM<sub>2.5</sub> 濃度と関連があることが示されている（三田村ら、2017）。今回は、大気自動測定や雨水負荷量調査によるモニタリングデータから、窒素の湿性沈着量の変動の特徴と、大気汚染物質濃度との関連を見た。

#### 4.1. 方法

湿性沈着量のデータとしては、琵琶湖環境科学センター（大津市柳が崎）および高島合同庁舎（高島市今津町今津）において実施している雨水負荷量調査の結果を用いた（以下、「大津」および「高島」と表記）。当該調査においては、それぞれの建屋の屋上において一週間単位で降水試料を採取し、イオンクロマトグラフィにより試料水中の無機態窒素濃度（硝酸態窒素およびアンモニウム態窒素濃度の合計）を測定している。また、大気汚染物質のデータとしては、県内各地の測定局において得られた NOx および浮遊粒子状物質 (SPM) の自動測定データを用いた。なお、1.で述べたように、PM<sub>2.5</sub> は 2009 年度以降（一般局では 2012 年度以降）のデータしか存在しないため、それよりも粒径の大きな粒子までを含む SPM のデータを代替として使用した。

#### 4.2. 結果と考察

図 17 に、降水量、降水中の窒素濃度（硝酸イオンとアンモニウムイオンに含まれる窒素の合計）、および窒素沈着量（降水中の窒素濃度と降水量の積）について、それぞれの経月変動を、2017 年度から 2019 年度の 3 年間にについて、地点別に平均したグラフを示した。降水量は、両地点において 7 月と 10 月に多く、また、高島では 12 月から 3 月頃に大津に比べ降水量が多くなっていた。これは、7 月と 10 月は梅雨前線や秋雨前線、大型台風によるものであり、また冬季については、県北部の高島は日本海側の気候の影響を受けて降雪量が多いことによるものと考えられる。窒素沈着量は、概ね降水量と同じように変動する傾向が見られた。しかし、10 月は降水量が多いにもかわらず、降水中の窒素濃度が低く、窒素沈着量が少なかった。2019 年の台風 19 号など、この期間の 10 月は大型台風がもたらす降水量が多かったが、台風は大気が清浄な太平洋上で発達するため、降水中に取り込まれる大気汚染物質量が少ないと考えられる。一方、冬～春季にかけては夏～秋季に比べ降水中の窒素濃度が高く、特に高島においては降水量も多いため、窒素沈着量は 12~3 月の 4 か月で年間の 44.9% を占めていた（大津では 22.9%）。冬～春季の降水中の窒素には、大陸からの越境汚染が影響している

と考えられる。

次に、窒素沈着量の経年変化に着目する。図18に、現在の調査地点2地点でのデータがそろっている2006年度以降の降水量と窒素沈着量の経年変化を示す。いずれの地点においても、降水量には一定の変化傾向が認められなかつた一方、窒素沈着量はこの期間に有意な減少傾向を示した（いずれも1%有意水準）。沈着量の変化量（ $\text{mmol}/\text{m}^2/\text{年}$ ）は、大津-3.1、高島-2.0と大津でより大きく減少していた。季節別に見ても、いずれの季節においても減少が見られたが、特に夏季の減少が大きかった。形態別にはアンモニウム態の方が夏季の減少が大きかった。

この期間の大気汚染物質濃度の変化についても同じく図18に示した。県内の一般局の平均で見ると窒素沈着量と関連が深いと考えられる、NOxおよびSPMの濃度はいずれも減少傾向にある。大気汚染状況の改善とともに、降水中に取り込まれて降下する窒素量が減少傾向にあると考えられる。これをさらに地点間で比較する。ただし、雨水負荷量調査を実施している2地点は常設の測定局ではないため、県内北部・南部の代表として、長浜・草津両局のデータと比較した。なお、測定車を雨水採取地点近傍に一時的に設置して観測した際のデータを、長浜局または草津局のデータと比較したところ、いずれもNOx、SPM

ともによい相関が得られている（0.81～0.91）。NOx、SPM濃度についても、窒素沈着量と同様にいずれも南部（草津）で北部（長浜）より大きな減少を示した。沈着量一濃度の相関も南部（大津-草津、NOx: 0.87、SPM: 0.85）で北部（高島-長浜、NOx: 0.67、SPM: 0.61）より高かった。これは、京阪神都市域により近く、地域的な排出量もより多い南部地域では、大気汚染物質濃度のウォッシュアウトの寄与が北部に比べて大きく、そのために地域内での大気汚染物質濃度の推移が、窒素沈着量へより強く影響しているためと考えられる。

ただし、季節別に経年推移を見た場合、大気汚染物質との直接の関連は明確にはわからなかった。前述のように、夏季のアンモニウム態窒素の沈着量の減少が大きかったが、SPMの減少量は夏季に大きいわけではない。過去の研究における観測結果によれば、アンモニアは、気温が高い夏季にはガス態で存在する比率が他季よりも高く、また、ガス態のアンモニア濃度の変動は、他の物質とは無関係な変動を示していた（三田村ら、2015）。アンモニウム態窒素の湿性沈着量の変動要因を検証するためには、ガス態アンモニアの把握も必要であると考えられる。

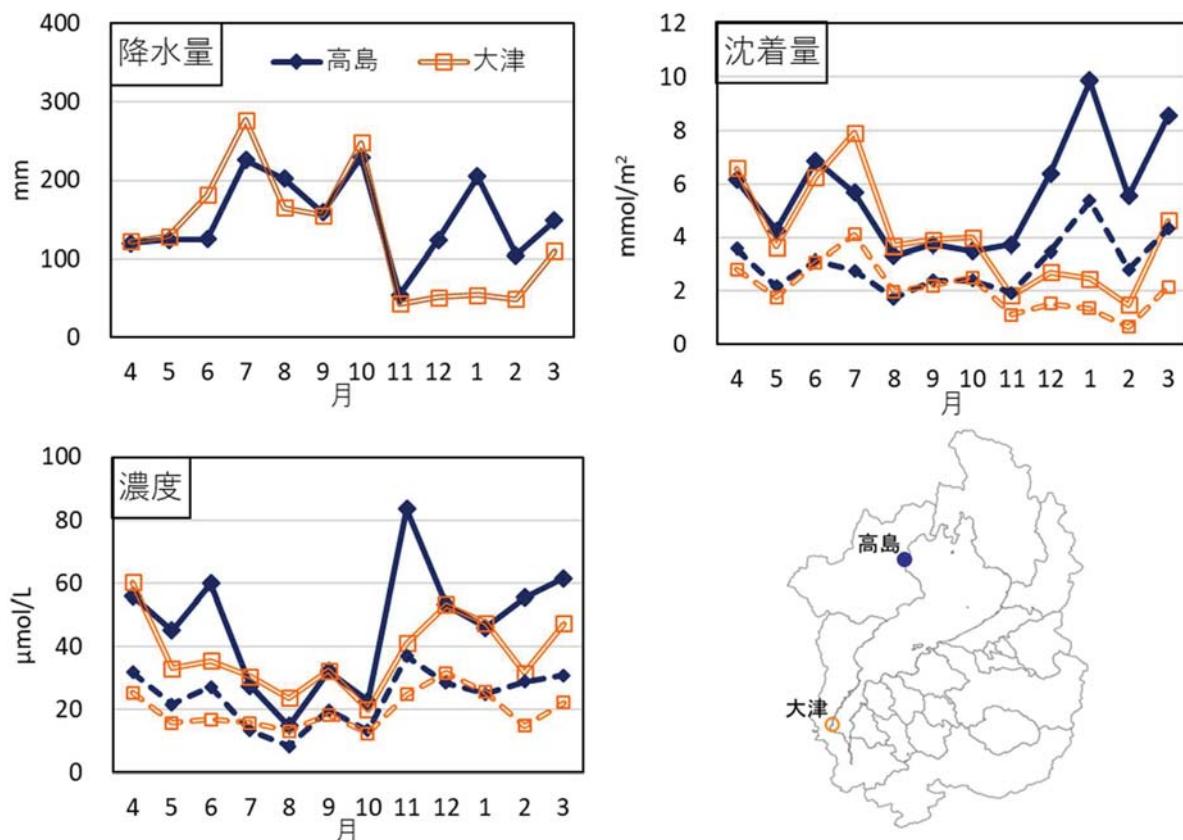


図17 窒素沈着量等の経月変動：高島・大津両地点における、2017～2019年度の降水量、窒素濃度、窒素沈着量を月別に平均したもの。濃度、沈着量のグラフにおいて、破線は硝酸態窒素の値を示す。

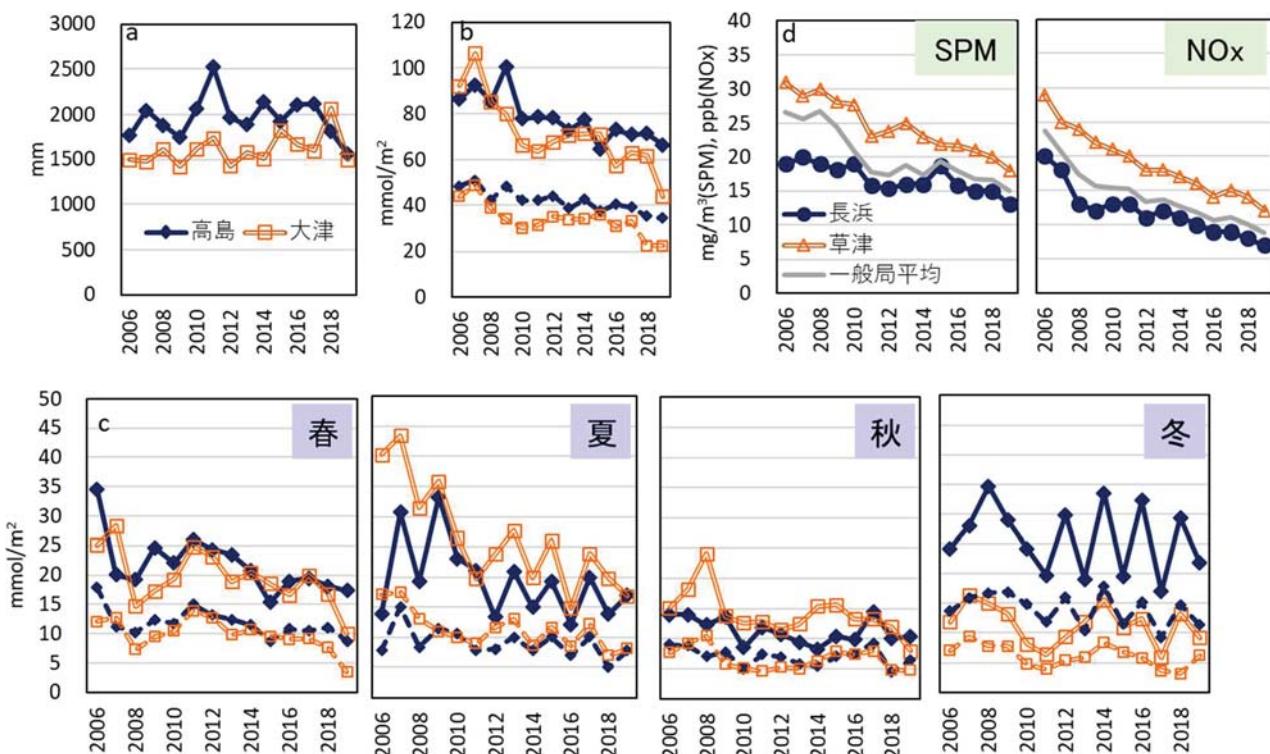


図 18 降水量、窒素沈着量および大気汚染物質濃度の経年変化：2006～2009 年度における年間降水量 (a)、年間窒素沈着量 (b)、季節別窒素沈着量 (c) および大気汚染物質の年間平均濃度 (d)。降水量と窒素沈着量は高島と大津における測定値、大気汚染物質濃度は長浜、草津局の測定値および県所管の全一般環境大気測定局の平均値。季節別沈着量 (c) 左から春 (4, 5, 3月)、夏 (6～8月)、秋 (9～11月)、冬 (12～2月)。大気汚染物質濃度は左が SPM、右が NOx。

## 5. まとめ

- ・夏季に県北東部においては、大阪湾方面のみならず、若狭湾や伊勢湾方面からも  $\text{PM}_{2.5}$  が流入してくるため、他地域に比べ濃度が高めになりやすいことがわかった。
- ・秋～冬季にかけては、地域的な発生源由来の  $\text{PM}_{2.5}$  およびその前駆物質が蓄積・反応しやすいような気象条件下において、 $\text{PM}_{2.5}$  の濃度上昇が見られることがわかった。特に県中東部においては、植物燃焼に由来する有機粒子の寄与が大きいこと、また窒素酸化物 (NOx) とアンモニアガス由来の硝酸アンモニウム粒子の生成により、他地域よりも濃度が高くなりやすいことが示唆された。
- ・有害大気汚染物質のうち揮発性有機化合物 (VOC) 類について詳細な調査を実施した結果、一部の物質については、 $\text{PM}_{2.5}$  とともに国外からも移流してくることが県内の濃度変動に影響している可能性が示唆された。
- ・大気自動測定や湿性降下物（酸性雨）調査のモニタリングデータから、窒素酸化物 (NOx) 等大気汚染物質の濃度と降水による窒素降下量は連動しており、琵琶湖流域への降水による窒素負荷は、大気汚染の改善に伴って低減傾向にあることが示された。

## 6. 引用文献

- 環境省 (2019) : 平成 30 年度大気汚染物質（有害大気汚染物質等を除く）に係る常時監視測定結果  
<https://www.env.go.jp/air/osen/index.html>
- 三田村徳子・服部達明・江下舞・高取惇哉・園正・水嶋清嗣・居川俊弘・宮野愛子 (2017) : PM2.5 等の大気汚染物質にかかる移流影響の把握. 琵琶湖環境科学研究中心研究報告書, 13 : 164-182
- Skamarock, W.C. · Klemp, J.B. · Dudhia, J. · Gill, D.O. · Barker, D.M. · Duda, M.G. · Huang, X.-Y. · Wang, W. · Powers, J.G. (2008) : A description of the advanced research WRF version 3. NCAR Technical Note NCAR/TN-475+STR
- 園正・服部達明・三田村徳子・五十嵐恵子 (2011) : 大気環境の現状評価に関する解析モニタリング-MM5/CMAQ の連携システムによる大気の解析 (近畿・滋賀県域) - . 琵琶湖環境科学研究中心研究報告書, 7 : 219-228
- Coles, D.G., Ragagini, R.C., Ondov, J.M., Fisher, G. L., Silberman, D. Prentice, B.A. (1979) : Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power

- plant. Environmental Science & Technology, 3 : 455-459
- 真室哲雄, 溝畠朗, 久保田寅英 (1979) ボイラより放出される浮遊粒子の元素組成. 大気汚染学会誌, 14 (7) : 296-303
- Simoneit, B. R.T. • Schauer, J. J. • Nolte, C. G. • Oros D. R. • Elias, V. O. • Fraser, M. P. • Rogge, W. F. • Cass, G. R. (1999) : Atmospheric Environment. 33 (2) : 173-182
- 長谷川就一 (2017) : 野外焼却の実態と PM<sub>2.5</sub>濃度への影響に関する考察. 大気環境学会誌, 52 (1) : 40-50
- 神成陽容・馬場剛・速水洋 (2001) : 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) : 29-38
- 村岡俊彦・古澤尚英・今村修・北岡宏道 (2014) : 九州・山口地方における有害大気汚染物質 1,2-ジクロロエタン濃度の経年変化への長距離越境大気汚染の影響. 大気環境学会誌, 49 (4) : 187-197
- 竹村俊彦 (2009) : 大気エアロゾル予測システムの開発. 天気, 56 : 455-461.
- <https://sprintars.riam.kyushu-u.ac.jp/>
- 菅田誠治・大原利眞・黒川純一・早崎将光 (2011) : 大気汚染予測システム (VENUS) の構築と検証. 大気環境学会誌, 46 (1) : 49-59
- <https://venus.nies.go.jp/>
- Rogge, W.F. • Hildemann, L.M. • Mazurek, M.A. • Cass, G.R. • Simoneit, B.R.T. (1993) : Sources of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks. Environmental Science and Technology, 27 : 1892-1904
- 吉野彩子・中山寛康・小川佳美・佐藤圭・高見昭憲・畠山史郎 (2011) : 2010 年沖縄県辺戸岬における東アジアに由来する多環芳香族炭化水素類の長距離輸送. エアロゾル研究, 26 (4) : 307-314
- 西山亭・佐来栄治 (2008) : 黄砂飛来時の多環芳香族炭化水素類について (大気中粒子状物質の総合的研究—黄砂の広域的分布について—). 三重県保健環境研究所年報, 10 (通巻 53) : 48-54
- Kameda, T. • Azumi, E. • Fukushima, A. • Tang, N. • Matsuki, A. • Kamiya, Y. • Toriba, A. • Hayakawa, K. (2016) : Mineral dust aerosols promote the formation of toxic nitropolycyclic aromatic compounds. Scientific Reports, 6
- 経済産業省 (2019) : 世界の石油化学製品の今後の需給動向 (2019 年 10 月).
- [https://www.meti.go.jp/policy/mono\\_info\\_service/mo\\_no/chemistry/sekaijukyuudoukou201910.html](https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mo_no/chemistry/sekaijukyuudoukou201910.html)
- 三田村徳子・園正・宮野愛子・水嶋清嗣・服部達明 (2015) : 大気降下物に関する解析評価. 琵琶湖環境科学研究センター研究報告書, 10 : 179-198