

## 第3章 調査研究・報告

### 第2節 研究ノート



2022 年度における微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) 成分分析調査結果について

村上友規・志村優介・高林愛\*・浦西克維\*\*・杉本恭利

Analysis of the composition of fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) for 2022

MURAKAMI Yuki・SHIMURA Yusuke・TAKABAYASHI Megumi・URANISHI Katsushige・SUGIMOTO Kiyotoshi

## 緒言

2009年9月に「微小粒子状物質による大気汚染に係る環境基準について」が告示され、微小粒子状物質（以下、PM<sub>2.5</sub>とする）の環境基準が定められた。これを受けて、2010年3月31日に、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」が改正され、微小粒子状物質の質量濃度の測定に関する記載が追記された。これにより、地方公共団体においては、PM<sub>2.5</sub>の環境基準の達成状況を把握するために、常時監視を実施している。更に、効果的なPM<sub>2.5</sub>対策の検討のため、PM<sub>2.5</sub>の二次生成機構を含むPM<sub>2.5</sub>及びその前駆物質の大気中の挙動等の科学的知見の集積並びに発生源寄与割合の推計に資するという観点から、改正事務処理基準において、PM<sub>2.5</sub>の成分分析を行うことが求められている。

奈良県においては、2016年度以降は天理局及び桜井局にて成分分析を実施している。本報告では、両局における2022年度のPM<sub>2.5</sub>成分分析調査結果について報告するとともに、奈良盆地内におけるPM<sub>2.5</sub>成分濃度の均質性等についても、併せて検証したので報告する。

## 方法

## 1. 調査地点及びサンプリング期間

2022年度におけるPM<sub>2.5</sub>成分分析は奈良盆地内の一般環境局である天理局（以下、天理）及び桜井局（以下、桜井）で実施した。天理は測定局周辺を田畑に囲まれ、住宅地や商業地域からはやや離れた立地であることから、都市郊外部の状況を反映している。桜井は地方都市の市街地に位置し、北側に中和幹線、西側に天理街道が通っており、それらが交差する位置関係にある。また、近隣には田畑も多く広がっており、寒候期には野焼きの影響も受けやすい地域でもある。各局の位置関係については図1に記載する。

サンプリング期間は環境省が指定するコア期間を含む春期（5月12日から5月25日）、夏期（7月21日から8月3日）、秋期（10月20日から11月2日）、冬期（1月19日から2月4日）での各季節14日間（合計56日間）実施した。

\*奈良県水道局広域水道センター

\*\*北九州市立大学

なお、装置不良により、桜井局の春期は5月17日からの14日間で実施している（5月17日から5月30日）。

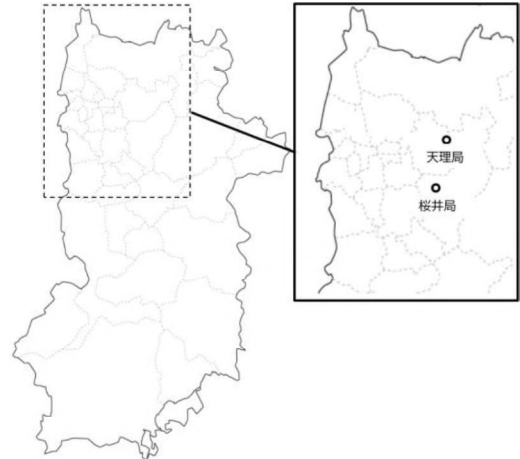


図1 県内サンプリング地点(天理・桜井)

## 2. 調査対象成分及び解析方法

## 1) 調査対象成分

調査対象成分として、表1に示す成分を分析した。PM<sub>2.5</sub>質量濃度（以下、PM<sub>2.5</sub>濃度）の測定及び各種成分分析は、環境省マニュアルに準じた<sup>1)</sup>。PM<sub>2.5</sub>濃度はフィルタ秤量法により実施し、2回の秤量値の差が±3 µg以内になるまで、繰り返し秤量した。イオン成分はPTFEろ紙を2分の1に切断したものを用い、イオンクロマトグラフ（Thermo Fisher Scientific社製 ICS-1100）で測定した。無機元素成分は、イオン成分測定に用いたPTFEろ紙の残り2分の1をマイクロウェーブ（Analytik jena社製 TOPwave）を用い、フッ化水素酸、硝酸および過酸化水素の混合溶液にて酸分解したのち、ICP-MS（Agilent社製 7500 ICP-MSおよび7900 ICP-MS）で測定した。炭素成分は石英ろ紙のうち1.5 cm<sup>2</sup>を用い、熱分解・光学補正方式（Thermal-Optical）のカーボンアナライザー（Sunset Laboratories社製 Model4L）にて、2成分（有機炭素OCおよび元素状炭素EC）を測定（IMPROVE\_Aプロトコル）した。

表1 調査対象成分

| PM <sub>2.5</sub> 濃度 |                 |                              |                               |                 |                              |                |                  |                  |
|----------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| イオン成分                | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Na <sup>+</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Ca <sup>2+</sup> |
|                      | Na              | Al                           | Si                            | K               | Ca                           | Sc             | Ti               | V                |
| 無機成分                 | Cr              | Mn                           | Fe                            | Co              | Ni                           | Cu             | Zn               | As               |
|                      | Se              | Rb                           | Mo                            | Sb              | Cs                           | Ba             | La               | Ce               |
|                      | Sm              | Hf                           | W                             | Ta              | Th                           | Pb             |                  |                  |
| 炭素成分                 | OC1             | OC2                          | OC3                           | OC4             | OCpyro                       |                |                  |                  |
|                      | EC1             | EC2                          | EC3                           |                 |                              |                |                  |                  |

2) 後方流跡線解析

後方流跡線解析は国立環境研究所地球環境研究センターで開発された METEX を使用した<sup>2)</sup>。METEX は NCEP Climate Forecast System Version 2 (CFSv2) 6-hourly Products を気象データとして用い、空間分解能 0.5°×0.5°、鉛直レベル 37 層にて流跡線解析を行うことができる。春期の SO<sub>2</sub>濃度について、高濃度になる原因を調べるため、桜井（北緯：34.52，東経：135.84）を起点とし、桜井上空 1000 m に到達した 72 時間前までの後方流跡線を取得した。

3) 成分測定結果の妥当性確認

成分測定結果の妥当性を確認するため、イオンバランス（陽イオンと陰イオンの等量濃度比）及びマスクロージャモデルによる検証を行った。マスクロージャモデルは、PM<sub>2.5</sub>濃度といくつかの主要成分濃度との関係性を表すモデル式であり、成分測定結果から質量濃度を推定するものである<sup>3)</sup>。奈良県では Si の測定を行っていないため、以下に示す式にて推定質量濃度を算出し、フィルタ秤量法により得られた秤量質量濃度と比較することで、結果の妥当性を確認した。

<マスクロージャモデル式>

$$\text{推定質量濃度} = 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.4[\text{OC}] + [\text{EC}] + 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}^{2+}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}]$$

4) Mann-Whitney の U 検定による均一性の確認

天理局及び桜井局の成分分析結果を用いて、奈良盆地内の PM<sub>2.5</sub>濃度及びそれらを構成する各成分の均質性を確認した。なお、解析対象としては、主要となるイオン成分及び OC、EC のみとし、同一観測日に得られた結果のみを抽出して解析を行った。まず、各地点の結果について、正規性の確認を行うため、Kolmogorov-smirnov 検定を実施した。また、各地点間の観測結果は互いに独立しており、対応がないと考えられるため、以降の検定では 2 群間の検定（天理局、桜井局）には Mann-Whitney の U 検定を適用した。なお、解析には EZR ver1.61 を使用した<sup>4)</sup>。

結果と考察

1.成分分析測定結果

2022 年度における PM<sub>2.5</sub>濃度は天理局で 1.7~23.8 μg/m<sup>3</sup>、桜井局で 3.8~22.4 μg/m<sup>3</sup> となり、日平均値の環境基準である 35 μg/m<sup>3</sup> を超える日はなかった。図 2 に成分分析結果の積み上げグラフを、表 2 に天理局、表 3 に桜井局における季節別の測定成分の平均値をそれぞれ示す。2022 年度は春期に高濃度になる傾向があり、なかでも春期の SO<sub>4</sub>濃度及び OC 濃度は他の季節と比較して高い値となった。また、NO<sub>3</sub>は冬期に一定濃度が検出された一方で、春や夏などの暖候期にはほとんど確認されなかった。

なお、図 2 には明示していないがフィルタ秤量法により得られた質量濃度と各測定局で得られた自動測定による質量濃度は概ね一致していた。

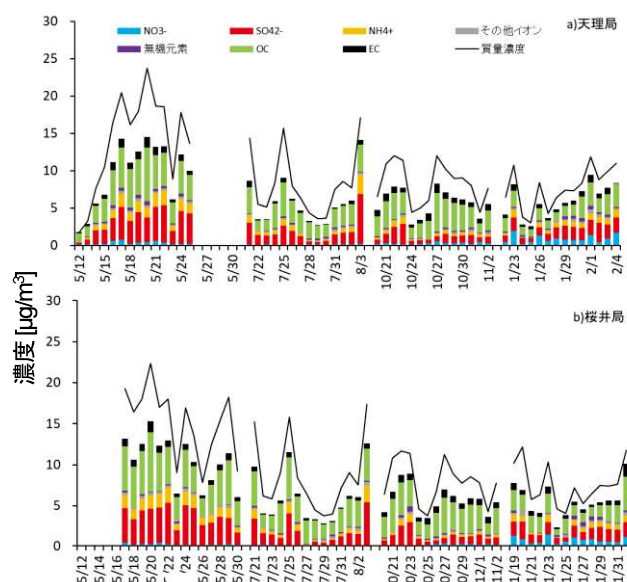


図2 PM<sub>2.5</sub>及び各成分の経時変化(天理・桜井)

表2 季節別の測定成分の平均値(天理)

|   | 天理 | 春     | 夏     | 秋     | 冬     | 年平均   |
|---|----|-------|-------|-------|-------|-------|
|   |    | AVG   | AVG   | AVG   | AVG   |       |
| PM <sub>2.5</sub> 濃度 (μg/m <sup>3</sup> )         |    | 14.0  | 8.3   | 8.3   | 7.7   | 9.6   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/m <sup>3</sup> ) |    | 0.318 | 0.105 | 0.263 | 0.891 | 0.394 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                     | 〃  | 3.008 | 1.769 | 1.061 | 1.501 | 1.835 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                      | 〃  | 1.153 | 0.637 | 0.375 | 0.602 | 0.692 |
| Cl <sup>-</sup>                                   | 〃  | 0.009 | 0.022 | 0.007 | 0.058 | 0.024 |
| Na <sup>+</sup>                                   | 〃  | 0.060 | 0.085 | 0.047 | 0.059 | 0.063 |
| K <sup>+</sup>                                    | 〃  | 0.100 | 0.043 | 0.068 | 0.080 | 0.073 |
| Mg <sup>2+</sup>                                  | 〃  | 0.012 | 0.012 | 0.013 | 0.010 | 0.012 |
| Ca <sup>2+</sup>                                  | 〃  | 0.061 | 0.030 | 0.062 | 0.033 | 0.047 |
| Al (ng/m <sup>3</sup> )                           |    | 87.1  | 27.1  | 35.3  | 48.6  | 49.5  |
| Ti  | 〃  | 7.075 | 2.610 | 3.710 | 4.351 | 4.436 |
| V   | 〃  | 1.132 | 0.426 | 0.329 | 0.384 | 0.567 |
| Cr  | 〃  | 1.203 | 0.681 | 0.804 | 0.797 | 0.871 |
| Mn  | 〃  | 7.56  | 3.53  | 5.18  | 6.05  | 5.58  |
| Fe  | 〃  | 128.5 | 51.5  | 65.2  | 84.5  | 82.4  |
| Ni  | 〃  | 1.278 | 0.598 | 0.762 | 0.654 | 0.823 |
| Cu  | 〃  | 3.28  | 1.78  | 2.03  | 2.21  | 2.32  |
| Zn  | 〃  | 30.5  | 13.5  | 19.5  | 18.7  | 20.5  |
| As  | 〃  | 1.114 | 0.445 | 0.440 | 0.952 | 0.738 |
| Rb  | 〃  | 0.344 | 0.114 | 0.181 | 0.268 | 0.227 |
| Sb  | 〃  | 1.072 | 0.768 | 0.857 | 0.622 | 0.830 |
| Pb  | 〃  | 5.837 | 2.565 | 2.969 | 5.132 | 4.126 |
| OC  | 〃  | 3.91  | 2.64  | 2.93  | 1.88  | 2.84  |
| EC  | 〃  | 0.77  | 0.33  | 0.78  | 0.53  | 0.60  |

表3 季節別の測定成分の平均値(桜井)

| 桜井                            |                              | 春     | 夏     | 秋     | 冬     | 年平均   |
|-------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                               |                              | AVG   | AVG   | AVG   | AVG   | AVG   |
| PM <sub>2.5</sub> 濃度          | ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 15.3  | 8.6   | 8.0   | 7.6   | 9.9   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 0.203 | 0.092 | 0.179 | 0.721 | 0.299 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | "                            | 3.632 | 1.691 | 1.074 | 1.440 | 1.959 |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>  | "                            | 1.304 | 0.582 | 0.344 | 0.524 | 0.688 |
| Cl <sup>-</sup>               | "                            | 0.005 | 0.018 | 0.007 | 0.036 | 0.016 |
| Na <sup>+</sup>               | "                            | 0.073 | 0.075 | 0.049 | 0.070 | 0.067 |
| K <sup>+</sup>                | "                            | 0.119 | 0.064 | 0.079 | 0.105 | 0.092 |
| Mg <sup>2+</sup>              | "                            | 0.014 | 0.015 | 0.007 | 0.013 | 0.012 |
| Ca <sup>2+</sup>              | "                            | 0.071 | 0.067 | 0.015 | 0.041 | 0.049 |
| Al                            | ( $\text{ng}/\text{m}^3$ )   | 103.8 | 26.1  | 29.6  | 75.1  | 58.7  |
| Ti                            | "                            | 8.270 | 2.374 | 3.186 | 5.462 | 4.823 |
| V                             | "                            | 1.081 | 0.371 | 0.313 | 0.480 | 0.561 |
| Cr                            | "                            | 1.365 | 0.542 | 0.806 | 0.711 | 0.856 |
| Mn                            | "                            | 7.98  | 3.23  | 5.24  | 5.35  | 5.45  |
| Fe                            | "                            | 153.4 | 51.5  | 66.2  | 92.1  | 90.8  |
| Ni                            | "                            | 1.351 | 0.651 | 0.520 | 0.641 | 0.791 |
| Cu                            | "                            | 3.33  | 1.70  | 2.01  | 2.96  | 2.50  |
| Zn                            | "                            | 27.8  | 12.1  | 14.7  | 15.2  | 17.4  |
| As                            | "                            | 1.055 | 0.436 | 0.411 | 0.808 | 0.677 |
| Rb                            | "                            | 0.397 | 0.118 | 0.200 | 0.381 | 0.274 |
| Sb                            | "                            | 0.927 | 0.467 | 0.727 | 0.544 | 0.666 |
| Pb                            | "                            | 5.628 | 2.179 | 2.900 | 4.603 | 3.828 |
| OC                            | "                            | 4.34  | 2.95  | 3.00  | 1.91  | 3.05  |
| EC                            | "                            | 0.73  | 0.33  | 0.77  | 0.57  | 0.60  |

## 2. 各成分について

SO<sub>2</sub>は春期及び夏期に高濃度になった。例年同イオン濃度は、夏期に最も濃度が高くなる傾向にあったが、2021年及び2022年は春期に濃度が最も高くなっていった。中国は世界の石炭消費量の52.9%を消費しており<sup>9)</sup>、石炭燃焼を含む様々な人為活動に伴い発生するSO<sub>2</sub>が反応の過程でSO<sub>2</sub>として粒子化し、国内へ越境汚染される可能性が考えられる。そこでMETEXを使用して桜井を起点とした過去5年間の後方流跡線解析を実施し、中国国内を通過した割合を計算したところ、2018年(40%)、2019年(26.7%)、2020年(33.3%)、2021年(60%)、2022年(33.3%)と2021年に中国大陸を通過した流跡線割合が多かったことから、2021年の当該イオンの高濃度化は中国からの越境汚染が多かったことによる可能性が示唆された。一方で、2022年は流跡線が中国大陸を通過した割合は例年と同程度であった。2022年は特に春期にPM<sub>2.5</sub>濃度が高かったため、それに引張られた可能性もあるが、今後も引き続き高濃度となった要因の調査を進める。一方、社会情勢に目を向けると、新型コロナウイルス感染症拡大防止に伴う日本国内及び各国の経済活動抑制や、2020年1月以降の船舶用燃料油中の硫黄分濃度規制強化による影響についてもSO<sub>2</sub>濃度に何らかの影響を与えたことが考えられる。それらについては、引き続きデータ解析を進める。

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は春期に最も濃度が高くなった。一般的にNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>粒子及びNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>粒子等としてPM<sub>2.5</sub>中に存在していることが知られている。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>粒子は半揮発性であり、暖候期には主にガス相に分配されて存在することを考慮すると、春期におけるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は主に(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>粒子として存在することが考えられる。そのため、春期に最も濃度が高くなった要因として、同じく春期に高濃度を示した

SO<sub>2</sub>の増減に依存したのではないかと考えられる。

NO<sub>3</sub>は冬に最も濃度が高くなり、例年と同様の傾向を示した。自動車排ガスや工場等から排出されたNO<sub>x</sub>は光化学反応等によりHNO<sub>3</sub>が生成され、大気中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>による中和を経て、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>の微小粒子を形成することが知られている。NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>は半揮発性を有しており、暖候期には捕集フィルタ上から揮発して濃度が低下する一方で、寒候期には濃度が高くなる特徴を有する。それ故、気温が低くなる冬期に濃度が上昇したことが考えられた。

燃焼に由来するOC及びECは春期と秋期に濃度が高い傾向にあった。また、PM<sub>2.5</sub>濃度中に占めるOC割合としては秋期に最も高くなった。天理及び桜井は郊外に位置し、周辺に田畑が多いことから、野焼き等の燃焼による影響を受けている可能性がある。そのため、今後は有機トレーサーの挙動も合わせて考察することで、より詳細な考察が可能となる。

## 3. 成分測定結果の妥当性確認

イオンバランスは、7月27日(桜井)及び1月25日(天理)を除いて全てのサンプルは0.8~1.2の範囲に収まっており、良好な結果であった。イオンバランスが範囲外だった7月27日については桜井のみイオン成分濃度が極端に低かったが、この日は昼の20分間に降水量12mmの集中豪雨があり、通常状態とは異なる気象条件が影響している可能性が考えられた。また、1月25日の天理のPM<sub>2.5</sub>濃度は3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とサンプリング期間を通して最も低濃度の日であったため、計算結果が振れやすい条件にあったもの推察された。

フィルタ秤量法による秤量質量濃度とマスクロージャモデルによって推定された推定質量濃度の比較を図3に示す。

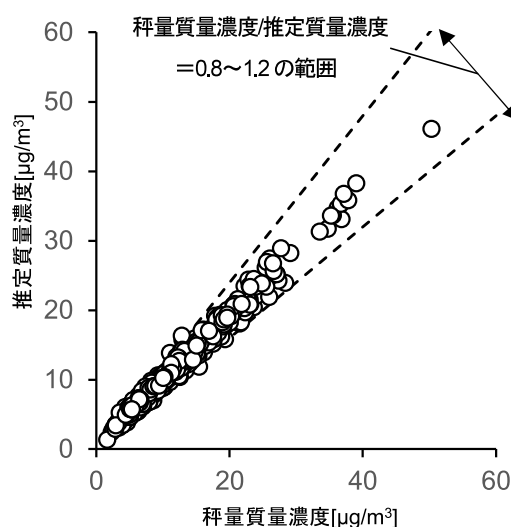


図3 秤量質量濃度及び推定質量濃度の比較

両者の値はおおむね一致しており、測定データの妥当性が確認された。環境省のマニュアルによれば、秤量質量濃度/推定質量濃度の値が0.8~1.2の範囲に入ることを基準としているが、この範囲外となった観測日は夏期及び秋期に偏っていた。夜間（19時~7時とした）の相対湿度を確認したところ80%を超える日がほとんどであった。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子及び $\text{NH}_4\text{NO}_3$ はそれぞれ相対湿度80%及び62%付近で潮解するとされており、フィルタ上に捕集された $\text{PM}_{2.5}$ に含まれるこれら成分に潮解が起ると、その後相対湿度50%の環境に置かれても内包した水分はほとんど蒸発しないため、推定質量濃度は秤量質量濃度より小さくなることが報告されている<sup>9)</sup>。実際に範囲外となった観測日は1.21~1.37の範囲にあったため、秤量質量濃度が推定質量濃度より高い値を示しており、既報と整合した。

#### 4. Mann-Whitney の U 検定による均一性の確認

正規性の確認を行うため、Kolmogorov-smirnov 検定を実施したところ、対象とした成分において $p < 0.05$ となり、「データが正規分布に従う」とする帰無仮説が棄却された。そのため、以降の検定はノンパラメトリック検定を実施した。2群間の検定（天理局、桜井局）に対して Mann-Whitney の U 検定を適用した結果を表4に示す。結果は、2群間において、Cl<sup>-</sup>を除く成分は $p > 0.05$ であり、「両地点が等しい」とする帰無仮説は棄却されなかった。 $\text{PM}_{2.5}$ 中のCl<sup>-</sup>は海塩由来及び、ゴミ焼却等で発生したHClが、ガス相の $\text{NH}_3$ と反応して $\text{NH}_4\text{Cl}$ となり粒子化した廃棄物燃焼由来が存在する。海塩由来のCl<sup>-</sup>は期間を通して一定であることが予想されるが、一方で $\text{NH}_4\text{Cl}$ は半揮発性成分であり、蒸気圧の関係で粒子化しやすい冬期に高濃度になる事が知られている<sup>7)</sup>。2022年度のCl<sup>-</sup>は特に冬期に濃度が高いことから、あくまで推測の範囲であるがローカルで発生した廃棄物由来の $\text{NH}_4\text{Cl}$ がCl<sup>-</sup>濃度に影響している可能性が示唆された。

表4 Mann-Whitney の U 検定結果

|                    | 相関係数  | P値    |
|--------------------|-------|-------|
| $\text{PM}_{2.5}$  | 0.993 | 0.974 |
| Cl <sup>-</sup>    | 0.720 | 0.049 |
| $\text{NO}_3^-$    | 0.968 | 0.157 |
| $\text{SO}_4^{2-}$ | 0.964 | 0.950 |
| $\text{Na}^+$      | 0.929 | 0.668 |
| $\text{NH}_4^+$    | 0.964 | 0.684 |
| OC                 | 0.960 | 0.553 |
| EC                 | 0.838 | 0.820 |

#### まとめ

- ・2022年度は春期に高濃度になる傾向があり、なかでも春期の $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度及びOC濃度は他の季節と比較して高い値となった。
- ・イオンバランス及びマスクロージャモデルによる妥当性の検証の結果、概ね0.8~1.2の範囲に収まっていた。しかし、集中豪雨や相対湿度などの気象的要因の影響により、それらの範囲から逸脱する日もあった。
- ・Mann-Whitney の U 検定を適用した結果、Cl<sup>-</sup>を除く成分は $p > 0.05$ であり、「両地点が等しい」とする帰無仮説は棄却されなかった。

#### 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局大気環境課:大気中微小粒子状物質( $\text{PM}_{2.5}$ )成分測定マニュアル
- 2) 国立環境研究所:国立環境研究所地球環境データベース METEX (2024), <https://db.cger.nies.go.jp/ged/metex/ja/index.html/>
- 3) 環境省:大気中微小粒子状物質( $\text{PM}_{2.5}$ )成分測定マニュアル精度管理解説(2019)
- 4) Kanda Y.: Investigation of the freely-available easy-to-use software “EZ R” (Easy R) for medical statistics. Bone Marrow Transplant. 2013;48,452-458 (2012)
- 5) 経済産業省資源エネルギー庁:令和3年度エネルギーに関する年次報告(第2部第2章国際エネルギー動向)
- 6) 環境省:微小粒子状物質曝露影響調査(平成19年7月)曝露調査(3-6)測定地点の特性等に関する評価 <https://www.env.go.jp/air/report/h19-03/>
- 7) 坂本和彦:大気環境学会誌46, 61-69 (2011)

## 奈良及び北九州における大気環境中マイクロプラスチックの実態調査

村上友規・菊谷有希\*・浦西克維\*\*

Survey of Atmospheric Microplastics Environment in Nara and Kitakyushu

MURAKAMI Yuki・KIKUTANI Yuki and URANISHI Katsushige

### 緒言

マイクロプラスチック（以下、MPs）は5 mm未満の微小なプラスチックであり、生分解されにくいいため環境中に長期間存在し続けるだけでなく、大気中の残留性有機汚染物質（以下、POPs）を吸着させることが知られている<sup>1)</sup>。POPsは生物中に蓄積しやすいため、たとえ環境中での存在量が少量であっても、食物連鎖による生物濃縮により高次の捕食者の体内に高い濃度で蓄積し、健康影響などの悪影響を及ぼすことが懸念される。奈良県では、平山ら<sup>2)</sup>が河川・湖沼マイクロプラスチック調査ガイドライン<sup>3)</sup>に基づき、大和川におけるMPsの実態調査を実施しており、同定されたもののうちポリエチレン及びポリプロピレンの占める割合が80%以上と報告している。しかし、大気中のMPs分析については、奈良県において過去に実態調査を行った事例はない。

昨年度、当センターでは降下ばいじん用ダストジャー用いてサンプリングを行う中尾ら<sup>4)</sup>の方法を参考に前処理方法の一部を変更した手法を提案した<sup>5)</sup>。この方法は、捕集容器内の密度の異なるMPsについて、均一に分取することを可能にした方法で、分取の際にスターラーによる攪拌強度を高めることで採取された検体の代表性を担保することを目的としたものである。そこで、本研究では、昨年度に確立した一連の前処理方法を用いて、奈良県及び北九州における大気中のMPsの実態調査を実施したので報告する。

### 方法

#### 1. 観測方法及びサンプリングについて

##### 1) サンプリング場所及び観測期間

図1にサンプリング地点である奈良県景観・環境総合センター（以下、桜井）及び北九州市立大学ひびきのキャンパス（以下、北九州）の位置及びサンプリング風景を示す。なお、両地点間は直線距離にて約480 km程度離れている。



図1 北九州及び奈良県のサンプリング地点

桜井は地方都市の市街地に位置し、北側20mに中和幹線（県道105号）、西側30mに天理街道（国道169号）と、県内の主要な幹線道路が交差する位置にある。また、北九州は周辺を住宅地に囲まれており、海岸から5 kmの場所に位置することから、内陸部の桜井と比較して海に近く、風速が強いことが特徴である。本研究では大気環境中に存在するMPsの実態調査を目的としているため、両地点とも道路交通による粉塵巻き上げの影響を極力排除する必要がある。そのため、両地点とも建屋の屋上にてサンプリングを実施した。

観測期間は桜井では2023年4月～2024年3月まで、北九州では2023年4月～2024年1月までで、1か月間毎にサンプリングを実施した。

##### 2) サンプリング方法及び分析試料の作成

奈良県では降下ばいじん量や酸性雨中に含まれるイオン成分及びpH等を測定しており、本研究では、それらサンプルの一部を利用して実施した。なお、北九州では降下ばいじんサンプルのみ利用した。以下、

\*奈良県産業振興総合センター

\*\*北九州市立大学

「降下ばいじん」及び「酸性雨」と略す。

### (1) 降下ばいじんサンプリング方法

微生物発生防止のため10%フェノール溶液を10 mL 添加した降下ばいじん分析用ダストジャー（有効捕集面積：113 cm<sup>2</sup>）内に雨水と共に捕集した。なお、ダストジャーは常時開放しており、乾性沈着及び湿性沈着により沈着する大気中のMPsを捕集することが可能である。

### (2) 酸性雨サンプリング方法

サンプリングには自動雨水採水器（小笠原計器製作所製）を使用した。当該装置は、降雨時のみのサンプリングを行うため、乾性沈着の影響を排除可能となる。それ故、湿性沈着により沈着する大気中のMPsを捕集することが可能である。この装置を用いて、雨水のみを捕集した。なお、サンプリングされた雨水は低温で装置内に保管されるため、微生物等の発生は抑制されている。当該装置の有効捕集面積は314 cm<sup>2</sup>である。

上記の2種類の方法でサンプリングされた捕集液を2 Lのペットボトルに移し、強く降り混ぜた後すぐに200 mL三角フラスコに移し、村上らの方法<sup>5)</sup>でステンレスメッシュフィルタ（以下、SUSフィルタ、奈良科学より購入）上にMPsを回収した。その後、SUSフィルタを温度20~23°C、湿度30~40%に調整された恒温槽にて1日乾燥し、顕微FT-IRを用いてMPsを測定した。

### 3) 使用器具及び同定方法

MPsの同定にはフーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-6600（日本分光株式会社）及びマルチチャンネル赤外顕微鏡IRT-7200（日本分光株式会社）を使用し、測定方式は反射法により実施した。得られたIRスペクトルのうち、CO<sub>2</sub>の影響がある約2350 cm<sup>-1</sup>付近のピークを除去後、スペクトルマネージャーにてライブラリ検索を実施した（データベース検索ソフトはWiley社のKnowItAllを使用）。なお、本検討で実施するサーチモードはすべてCorrelation modeで実施した。

## 2. 考察について

### 1) サンプリング地点における年間の気象条件

桜井の風速は常時監視局データを用いた。それ以外の気象データは全て、気象庁のHPよりダウンロードした。なお、桜井の降水量は田原本観測所、北九州の降水量及び風速は八幡観測所のものを用いている。

### 2) 同定されたMPsについて

#### (1)各MPsのHQI

HQI（ヒットクオリティ指数）は、測定によって得

られた未知のスペクトルとデータベース内の参照スペクトルとの一致度合いを評価する指標であり、HQIが高いほど一致度が高いことを示す。各捕集方法で得られたMPsのHQIについて比較した。

#### (2) 同定したMPs組成

代表的なプラスチックとして、ポリビニルアルコール（PVA）、アミノプラスチック（PA）、フェノール樹脂（PF）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリエステル（PEs）、ポリエーテル、イオン交換樹脂、繊維系及びその他MPsに分類した。なお、チオ尿素ホルムアルデヒド樹脂は一般的なアミノ樹脂として知られておりPAにまとめた。PEsは、ポリアルコール（アルコール性の官能基-OHを複数有する化合物）と、多価カルボン酸（カルボン酸官能基-COOHを複数有する化合物）を脱水縮合させて作られる。代表的なものにポリエチレンテレフタレートやアルキド樹脂などがあり、それらは一括して、PEsとした。PEとPVAの共重合体はPEに分類した。繊維系の鑑別について、レーヨン及びキュプラ等の再生繊維は綿と比較して、3300 cm<sup>-1</sup>付近のO-H伸縮振動のピークがブロードに広がっており、1000-1200 cm<sup>-1</sup>のピークが小さめに出ることから、綿と再生繊維の判別可能である。一方で、レーヨンとキュプラの判別は困難であり、詳細な判別には、繊維の断面形状を顕微鏡観察する必要がある。そのため、本研究では、レーヨン及びキュプラのような再生繊維は繊維系として一つにまとめて取り扱った。

#### (3) 同定したMPsの色及び形状

同定したMPsの色は顕微鏡を通して目視で判別した。また、形状はSUSフィルタの目開きが20 µmであることを目安に長径及び短径を目視で測定した。

### 3) MPs 個数の推計

SUSフィルタにろ過された1試料からMPsを同定するには、およそ2~3時間程度を要するため、ダストジャー等に採取された捕集液全量の分析を行うのは不可能である。そこで、以下の計算式を用いて、1日当たりの大気中1 m<sup>3</sup>中のMPs個数を推計した。

$$N_{estimate} = N_{sample} \times \frac{l}{L} \times \frac{1}{A \cdot d}$$

$N_{estimate}$  : 1日当たり大気中1 m<sup>3</sup>中のMPs個数,  $N_{sample}$  : 1試料当たりの個数  
 $l$  : 捕集容器採水量,  $L$  : 分取量,  $A$  : 有効面積,  $d$  : 採取日数

#### 4) 相関係数の算出について

降下ばいじん及び酸性雨サンプルの採水量、降雨日数（1 mm及び5 mm以上）、日最大風速の平均値、最



大風速が 5.5 m/s 以上の日数に対して、推計した「1日当たりの大気中 1 m<sup>3</sup> 中の MPs 個数」との相関係数を算出した。最大風速を考察に使用した理由であるが、ビューフォート風力階級表<sup>9)</sup>によれば、風速 5.5 m/s 以上で砂埃が立ち、小さなゴミが宙に舞い上がるとされていることから、1日のうちに1回でも最大風速が 5.5 m/s を超えた場合、環境中の MPs が風により拡散される事が予想される。仮に平均風速で考察した場合、これらの寄与を無視してしまう可能性があると考えたためである。

## 結果と考察

### 1. サンプル地点における年間の気象条件

図 2 に桜井及び北九州における月別の降水量（棒グラフ）、日最大風速の月平均風速（折れ線）及び 5.5 m/s 以上の最大風速を示した日の日数（丸）を示す。

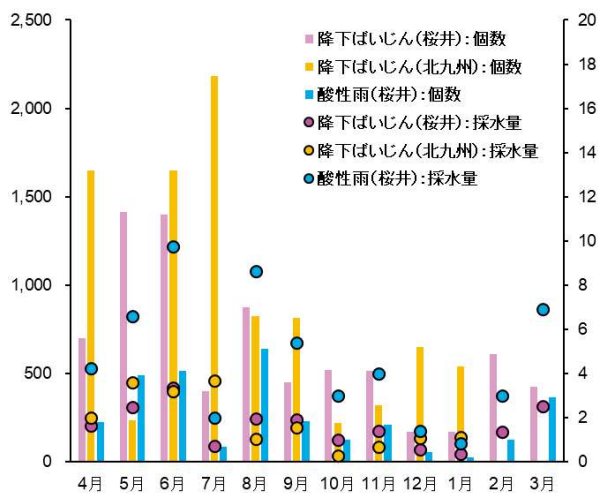


図 2 桜井及び北九州における観測期間中の気象条件

風速は年間を通じて内陸部の桜井よりも海岸に近い北九州の方が強い風が吹く傾向にあり、最大風速が 5.5 m/s 以上を示した日数も北九州の方が多かった。それ故、周辺の道路交通事情等を無視し気象条件のみで比較すれば、桜井と比較して北九州の方が風による MPs の巻き上げの影響を受けやすいと考えられる。また、降水量は両地点とも梅雨時期である 5～6 月にかけて増加し、夏から秋にかけて減少しているが、7 月のみ北九州の降水量は突出して多かった。これは 7 月 3 日及び 10 日に発生した線状降水帯による影響であると考えられる。一方で桜井では、台風周辺の暖かく湿った空気が流入し前線活動が活発化した影響で 6 月 2 日に 162 mm という降水量を記録した。

### 2. 同定された MPs について

#### 1) 各 MPs の HQI

FT-IR により同定された MPs のうち、代表的な MPs

の平均 HQI について、表 1 に示す。結果は、概ね 90% 以上の HQI を示した。降下ばいじん及び酸性雨の捕集方法の違いによる比較では、酸性雨の HQI が若干高くなる傾向にあった。降下ばいじんサンプルと比較して、酸性雨サンプルは夾雑物が少ないことが目視でも確認でき、それゆえ同定操作も容易で HQI も高い傾向にあった。このことより、更なる精度向上のためには、降下ばいじんサンプルの前処理による夾雑物の除去方法が確立されれば、更なる操作精度の向上が見込まれる。

表 1 MPs の平均 HQI

|         | 降下ばいじん |       | 酸性雨   |
|---------|--------|-------|-------|
|         | 桜井     | 北九州   | 桜井    |
| PVA     | 93.5   | 92.83 | 92.93 |
| PA      | 88.8   | 90.22 | 95.03 |
| PF      | 89.56  | 88.94 | 92.09 |
| PP      | 92.81  | 79.72 | ---   |
| PE      | 90.89  | 92.32 | 91.33 |
| PEs     | 87.69  | 82.69 | 94.79 |
| ポリエーテル  | 78.1   | 88.96 | 89.47 |
| イオン交換樹脂 | 91.55  | 82.41 | ---   |
| 繊維系     | 93.32  | 92.79 | 90.06 |
| その他     | 83.69  | 87.03 | 94.58 |

#### 2) 同定した MPs 組成

図 3 に各月ごとに同定された MPs の組成を示す。結果は、降下ばいじんサンプルと比較すると、酸性雨サンプルには繊維系の MPs が多く含まれる傾向にあった。また、いずれのサンプルにも PVA が比較的多く含まれており、若干ではあるが春期及び夏期にそれらが多く検出される傾向にあった。また、夏から秋にかけて北九州でポリエーテルの検出が確認された。しかし、同定された MPs の組成について季節性の違いや、各地点・各サンプリング方法ごとに特定の MPs のみが突出して同定されるような事はなかった。イオン交換樹脂は降下ばいじんサンプルのみに含まれており、特に桜井で多く検出された。後になって気づいたことだが、桜井では、降下ばいじんダストジャーに微生物発生防止のため、超純水で調製した 10%フェノール溶液を添加している。あくまで推察ではあるが、所内で使用している超純水製造装置はイオン交換樹脂による処理の後、蒸留及び有機物分解のための UV 処理を行い、中空糸フィルタによる濾過を経て、超純水を製造している。それ故、何らかの原因によりマイクロレベルで破碎したイオン交換樹脂が最終工程である中空糸フィルタによる濾過でも除去しきれずに混入した可能性がある。その他については、桜井の降下ばいじんサンプルのみポリウレタンやポリ塩化ビニルなどが、北九州のみポリ酢酸ビニルが検出された。同定された MPs の比重についてはポリエチレンやポリプロピレンなど

の比重の軽いものから、ポリエステルなど比較的重いものまで検出されており、比重による明瞭な違いは確認されなかった。

### 3) 同定した MPs の色及び形状

本研究で同定された MPs の長径及び短径の分布を図 4 に示す。結果は、いずれの採取方法で得られた MPs も短径は 20~30  $\mu\text{m}$  の径のものが多かった。一方で、長径は降下ばいじん（桜井）及び酸性雨（桜井）で検出された MPs は 20~90  $\mu\text{m}$  の範囲にほぼ均一に径が分布していたのに対し、降下ばいじん（北九州）から検出された MPs は 20~50  $\mu\text{m}$  以内に収まっていた。いずれの採取方法で得られた MPs も、長径 130~170  $\mu\text{m}$  の範囲にもいくつか MPs が検出されたが、それらは、ほとんどが繊維系であった。なお、繊維系の MPs は長径が長細く測定出来ないもの、形状が団子状に丸まっているものも多く、それらの長径を正確に測定することは困難であり、径が測定できない MPs については除外している。

今回同定された MPs の色は透明、白色、乳白色などの比較的明るい色が多かった。先行研究によれば、暗い色や形状が大きく表面の凹凸が多いものは同定が困難であり、HQI も低かったと報告されている<sup>5)</sup>。

それ故、本来は同定されるべき MPs が形状や色により上手く同定できなかったものも含まれている可能性があり、MPs の個数としては過小評価されている恐れがある。

### 3. MPs 個数の推計

「2. 方法5)」に示した推計式から大気中に存在する MPs の推計量を推計した。結果を図 5 に示す。

結果から、季節間の比較では 4 月から 7 月にかけて MPs の推計個数が多い傾向にあり、降水量の少ない 10 月から 1 月にかけては比較的 MPs 推計個数が少なかった。また、降水量と各 MPs 推計個数の相関関係については後述するが、特に湿性沈着が主体となる酸性雨サンプルとの相関が強かったため、大気中に飛散した MPs は主に降雨により地表面に到達することが推察される。一方で、7 月の北九州は突出した降水量であることから、それに伴い MPs 推計個数も顕著に増加する事が予想されたが、結果は前月より少し多い程度であった（それでも、全期間で最も多い個数ではあるが）。この要因として、降雨初期のウォッシュアウトによりほとんどの MPs は大気中から除去されるのではないかと推察するが、毎月のサンプリング (n=12) ではデータ数としては不足しているため、時間分解を

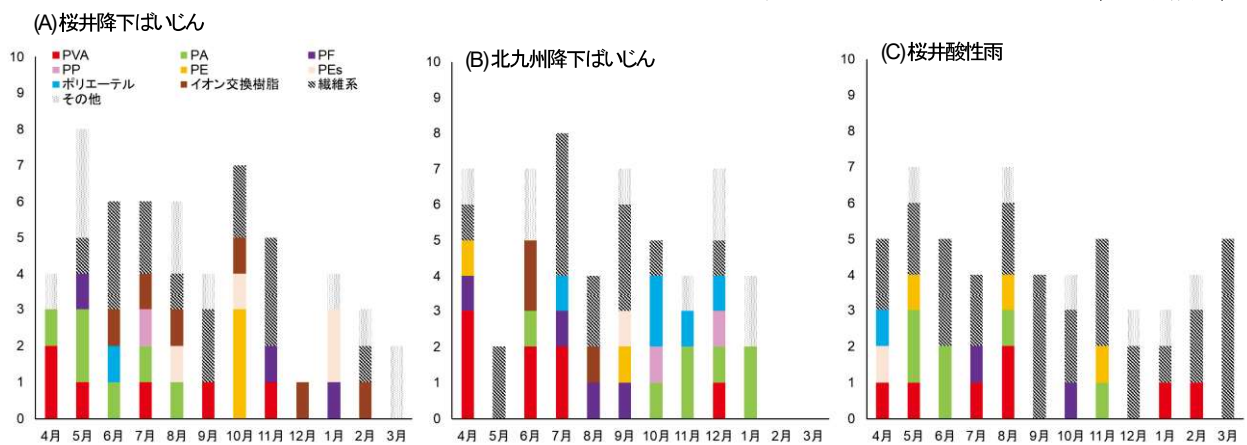


図 3 同定された MPs 組成 (A) 桜井降下ばいじん (B) 北九州降下ばいじん (C) 桜井酸性雨

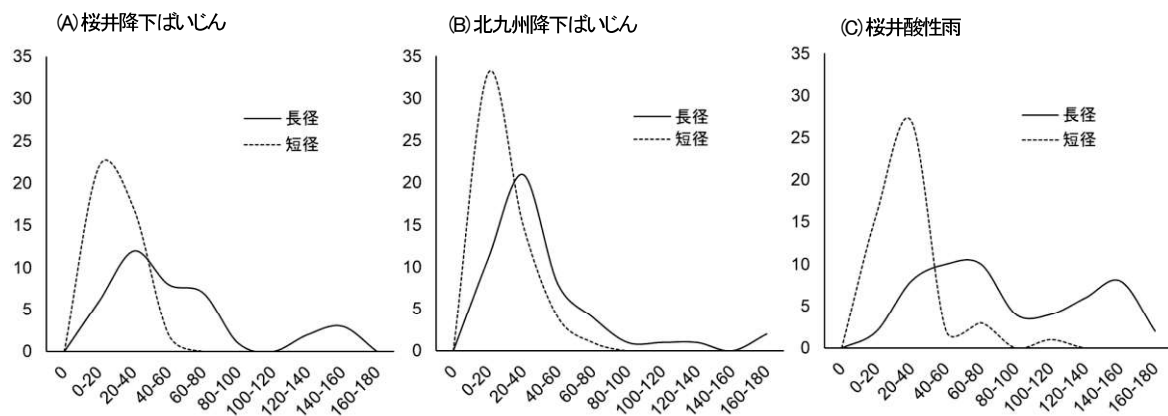


図 4 MPs の長径及び短径 (A) 桜井降下ばいじん (B) 北九州降下ばいじん (C) 桜井酸性雨

高めたサンプリング、もしくは大容量にサンプリング可能はハイボリュームエアサンプラを用いた方法も検討する必要がある。

地点間の比較では、概ね桜井よりも北九州の方が高い結果となった。北九州で捕集された降下ばいじんサンプルは桜井と比較すると、特に春先は若干黄色がかっており、黄砂の影響が懸念された。そうであれば、大陸からの影響を少なからず受けているのかもしれない。中尾らは大阪市立環境科学研究センターで同様に降下ばいじんサンプルを用いた捕集及び解析を実施しており、MPsの推計個数を約300~1500個/m<sup>3</sup>・日としている。本研究は中尾らの方法を参考し推計しており、比較的距離の近い桜井の結果（約170~1400個/m<sup>3</sup>・日）と概ね一致した。また、北九州の結果は（約200~2200個/m<sup>3</sup>・日）それら結果よりも若干多かった。

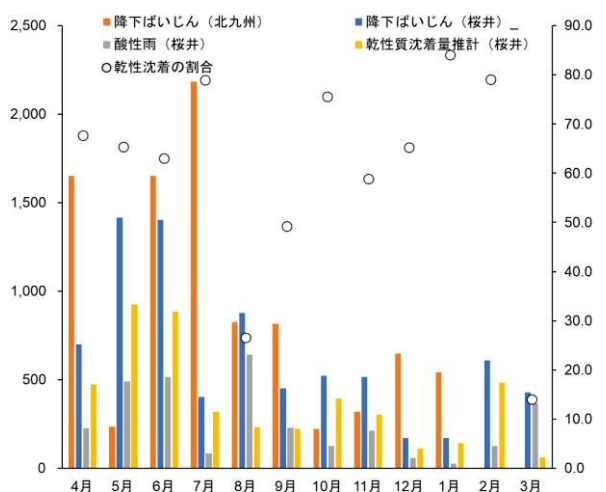


図5 各地点の推計MPs個数と採水量の関係

#### 4. 相関関係の解析

MPsの推計個数と採水量、降水日数及び風速の相関関係について表2に示す。

結果は、桜井の降下ばいじんと酸性雨については、降水量と強く相関した一方で、北九州の降下ばいじんとは若干の相関がみられた。また、降水日数との相関係数を確認したところ、1mm以上の降水日数よりも5mm以上の降水日数の場合と若干相関がみられた。以上のことより、大気中のMPsは降雨による湿性沈着により地表面に到達し、また雨量としては小雨よりも一定雨量以上の場合にウォッシュアウトの効果があるのではないかと推察される。

MPsと風向風速の関係について、特に相関関係は確認できなかった。このことから、特に桜井や北九州は屋上に設置されているため、道路交通等による粉塵巻き上げによる影響は少なかったのかもしれない。

表2 MPs推計個数と相関関係

|                   | 桜井                 |              | 北九州               |
|-------------------|--------------------|--------------|-------------------|
|                   | ①降下ばいじん<br>(乾性+湿性) | ②酸性雨<br>(湿性) | 降下ばいじん<br>(乾性+湿性) |
| 採水量               | 0.80               | 0.95         | 0.60              |
| 降水日数 (1mm以上)      | 0.50               | 0.57         | 0.62              |
| 降水日数 (5mm以上)      | 0.63               | 0.57         | 0.74              |
| 日最大風速の平均値         | -0.14              | 0.05         | 0.61              |
| 最大風速が5.5 m/s以上の日数 | -0.20              | -0.19        | 0.52              |

#### まとめ

測定されたMPsについて、季節性の違いや、各地点・各サンプリング方法ごとの違いは見られなかった。また、1日当たりの大気中1m<sup>3</sup>中のMPs個数を推計した結果、桜井では約170~1400個/m<sup>3</sup>となり、比較的距離の近い大阪市で実施された中尾らの報告と概ね一致した。また、推計MPs個数は採水量と相関があり、降水によるウォッシュアウトによる地表面到達が示唆された。

#### 参考文献

- 1) 高田秀重：廃棄物資源循環学会誌，29，261-269，(2018)
- 2) 平山可奈子：奈良県景観・環境総合センター所内研究発表抄録（2023）
- 3) 環境省水・大気環境局水環境課：河川・湖沼マイクロプラスチック調査ガイドライン（2023）
- 4) 中尾賢志，秋田耕佑，浅川大地，他：大阪湾圏域の海域環境再生・創造に関する研究助成制度（令和3年度実施）成果発表会講演集，5-8，(2022)
- 5) 村上友規，菊谷有希，浦西克維：奈良県景観・環境総合センター年報，10，21-25（2022）
- 6) 気象庁：気象観測ガイドブック（2018）