

課題名 C-1005 大気中粒子状物質の成分組成及びオゾンが気管支喘息発作に及ぼす影響に関する疫学研究

課題代表者名 島 正之（兵庫医科大学医学部公衆衛生学講座 教授）

研究実施期間 平成22～24年度

累計予算額 70,013千円（うち24年度21,341千円）
予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード（5～10個以下程度） 粒子状物質、元素成分、イオン成分、発生源解析、オゾン、気管支喘息、疫学研究

研究体制

- (1)大気中粒子状物質及びオゾンの気管支喘息発作への影響に関する疫学研究（兵庫医科大学）
- (2)大気中粒子状物質のPIXE法による多元素分析及びイオン成分の分析（環境計測株式会社）
- (3)大気中粒子状物質の日平均成分濃度の解析に関する研究（（公財）ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター）

研究協力機関

京都大学大学院医学研究科

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

大気環境中の粒子状物質、特に粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質（ $\text{PM}_{2.5}$ ）は、呼吸器系、循環器系をはじめとする様々な健康影響を生じることが報告されており、わが国でも2009年に環境基準が設定された。しかし、わが国では大気汚染の健康影響に関する知見は限られており、特に大気環境中の粒子状物質の成分濃度と健康影響との関連を評価した研究はほとんど行われていない。粒子状物質の粒径別分布及び成分組成は国や地域によって異なり、健康影響は人種や生活習慣等の違いによる差もあると考えられることから、わが国において粒子状物質及びその成分組成と健康影響との関連を明らかにするための疫学研究が求められている。また、近年は中国大陸から春季に飛来する黄砂や春～夏季に高濃度となるオゾンの健康影響も懸念されている。

兵庫県姫路市では、46医療機関において1995年より気管支喘息発作数が性・年齢別に集計され、既に約18万件のデータが蓄積されている。我々は同市内で $\text{PM}_{2.5}$ 、粒径 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ の粗大粒子（ $\text{PM}_{10-2.5}$ ）、ディーゼル排ガス由来のブラックカーボン（Optical Black Carbon; OBC）の連続測定を行い、喘息発作との関連を検討してきた。

本課題では、粒子状物質をはじめとする大気汚染の健康影響の特性をより詳細に解明するために、従来行ってきた粒子状物質の質量濃度に加えて、1週間毎に連続して粒径別に捕集した粒子状物質のイオン及び元素成分を分析し、発生源とその寄与割合を推定し、喘息発作との関連を検討した。さらに、各季節に24時間単位で粒径別粒子を捕集し、フィルタ秤量法による質量濃度の測定と成分分析を行い、 $\text{PM}_{2.5}$ の主要成分濃度に多変量解析を適用して主要な発生源とその寄与率を推定した。また、長期にわたる喘息発作に関するデータを活用して、オゾン等の大気汚染物質の長期的及び短期的な変動と喘息発作との関連についても解析した（図1）。

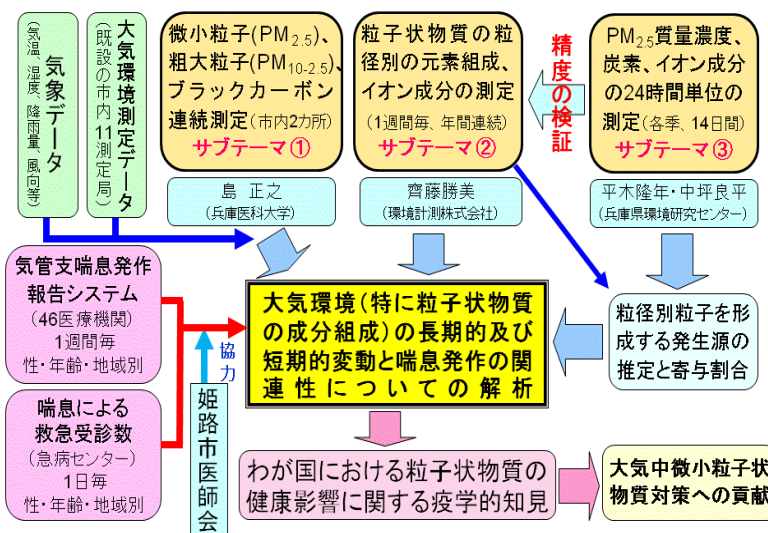


図1 研究課題全体の構成

2. 研究開発目的

本研究では、わが国における大気中PM_{2.5}をはじめとする大気汚染物質が気管支喘息発作に与える影響について、従来検討されてきた粒子状物質の質量濃度との関係だけでなく、粒子中のイオン成分及び主要元素成分、さらにそれらより推定される発生源因子との関連についても明らかにすることを目的とした。

喘息発作数は、兵庫県姫路市医師会で長期にわたって集積されている市内46医療機関における性、年齢、居住地域別の1週間毎のデータを活用した。大気環境データとして、(1)市内2カ所で実施しているPM_{2.5}、PM_{10-2.5}、OBCの質量濃度、大気エアロゾル化学成分連続自動分析結果、及び市内11測定局における常時監視結果、(2)1週間毎に粒径別に連続捕集した大気中粒子状物質のイオン及び主要元素組成と、それらより推定された発生源寄与因子の結果を用いた。さらに、(3)粒子状物質及びガス状物質を各季節に24時間単位で20日間連続捕集して、質量濃度、炭素成分、イオン成分の測定を行い、(1)、(2)で得られた結果の精度を評価するとともに、季節による相違点やPM_{2.5}の主要な発生源とその寄与率を評価した。

これらより、わが国における大気汚染物質、特に粒子状物質の成分組成と健康影響の関連について新たな疫学知見を得ることを目的とした。

3. 研究開発の方法

(1)大気中粒子状物質及びオゾンの気管支喘息発作への影響に関する疫学研究

1) 気管支喘息発作数調査

姫路市医師会公害調査委員会では、1995年度より市内の約40医療機関で気管支喘息発作数を1週間毎に性、年齢、居住地区別に集計している。2010年度の協力医療機関数は46であり、市全域に及んでいる(図2)。

喘息発作の定義は「笛性喘鳴を伴う呼吸困難」とし、医師が診察、問診、喘息日誌等で確認した上で、1週間毎に発作数を医師会に報告してもらっている。また、1日単位の喘息発作数を把握するため、2010年4月～2012年3月の2年間に姫路市休日・夜間急病センターに喘息で受診した患者の性、年齢、居住地等の情報を収集した。

2) 大気環境中粒子状物質濃度の測定

姫路市内2カ所に粉じん計(SPM-613D、紀本電子工業)を設置し、PM_{2.5}、PM_{10-2.5}濃度はβ線吸収法、OBC濃度は反射型光散乱法を測定する方法により連続測定を行い、各物質の1週間平均値を求めた。市南部の飾磨局(飾磨市民センター)では、2012年1月から7月までの間、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(AGSA-08、紀本電子工業)を設置し、粒子状物質の粒径別に酸性度、硫酸イオン、硝酸イオン、水溶性有機炭素の連続測定を行った。市内の大気環境常時監視による光化学オキシダント(Ox)、二酸化窒素(NO₂)濃度、姫路測候所における気象観測データも用いた。なお、Ox濃度は紫外線吸収法によって測定されているため、大気中オゾンの指標とした。

3) 大気汚染と気管支喘息発作との関連の解析

a. 粒子状物質濃度と気管支喘息発作の関連

1週間毎の喘息発作数を従属変数、大気汚染物質の週平均濃度、気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年度(カテゴリ変数)を独立変数として、一般化線型モデルによる解析を行った。また、PM_{2.5}の環境基準は1日平均値について設定されているため、1週間のうちPM_{2.5}の1日平均値の最大値との関連についても検討した。全期間、全年齢についての解析とともに、年齢別(0～14歳、15～64歳、65歳以上)、季節別の解析を行った。結果は、大気汚染物質の四分位範囲(75パーセンタイル値-25パーセンタイル値)濃度増加当たりの喘息発作のリスク比で示した。また、各汚染物質濃度を四分位で分類し、最低濃度帯に対する各濃度帯のリスク比も求めた。

b. 大気エアロゾル化学成分自動測定結果との関連

大気エアロゾル化学成分の自動測定結果より各成分の1週間平均値を求めて、aと同様に一般化線型モデルを用いて1週間毎の喘息発作数との関連を検討した。

c. 粒子状物質のイオン及び元素成分との関連

サブテーマ(2)で得られた粒子状物質のイオン及び主要元素成分の分析結果を用いて、同期間の

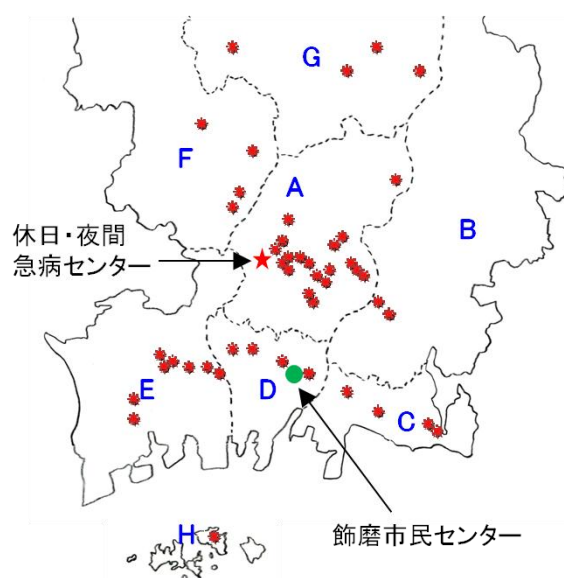


図2 喘息発作調査の協力医療機関と休日・夜間急病センター

喘息発作数との関連を検討した。また、粒径別成分濃度にPositive Matrix Factorization (PMF) 解析を行って求めた発生源寄与因子との関連も検討した。

d. 1995年以降の大気汚染常時監視データと気管支喘息発作の関連

大気汚染の長期的及び短期的変動と喘息発作との関連を評価するため、1995年4月～2011年3月までの16年間における喘息発作数と姫路市内の一般環境常時監視測定局（9カ所）におけるOx、NO₂濃度と喘息発作との関連性を解析した。

e. 日単位の気管支喘息による受診との関連

姫路市休日・夜間急病センターに喘息により受診した0～14歳の患者を対象とし、ケースクロスオーバー法を用いて、気圧、湿度、気温、風速、日照時間を調整した上で、受診日及び前日の大気中PM_{2.5}、PM₁₀、OBC、浮遊粒子状物質(SPM)、Ox、NO₂の日平均値との関連を解析した。

(2)大気中粒子状物質のPIXE法による多元素分析及びイオン成分の分析

1) 大気環境中粒子状物質の元素及びイオン成分の分析

姫路市飾磨局において、2009年11月～2012年5月の間、3段NLASインパクター（東京ダイレック社、カット粒径1.0μm、2.5μm、10μm）を用いて1週間毎に大気中粒子状物質を粒径別に分級捕集した。

捕集試料の元素組成分析は、(社)日本アイソトープ協会仁科サイクロトロンセンター(NMCC)のPIXE装置で行った。イオン成分として、陰イオンはF⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻及びSO₄²⁻、陽イオンはNa⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺及びCa²⁺をイオンクロマトグラフィーにより分析した。

2) 大気環境中粒子状物質を形成している粒子の発生要素解析

大気中に存在する粒子状物質の発生源を推定するため、因子解析の一つであるPositive Matrix Factorization (PMF; 正値行列因子分解) モデルによる解析を行った。使用したPMFモデルは米国環境保護庁のホームページで公開されているEPA-PMF1.1である。PMFモデルによる粒子の発生要素解析は、まず粒径(<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀)別に、次に全ての粒径サイズの粒子を対象に行った。解析に用いた成分は、OBC、Al、Si、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺及びCa²⁺とした。なお、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀それぞれにおけるPMFモデル解析では、これら解析に用いた成分にTiとCrを加えた。

(3)大気中粒子状物質の日平均成分濃度の解析に関する研究

1) 大気中粒子状物質の捕集

大気中粒子状物質は、NILUフィルタフォルダに分級流速が10.0L/minに設計されたマルチノズルカスケードインパクター（東京ダイレック社製）を装着し、PM_{10<}、PM_{10-2.5}、PM_{2.5}の3段に分級捕集した。粒子の捕集にはPTFEフィルタ及び石英繊維フィルタを用いた。2010年7月～2012年11月の間に、各季節20日の捕集を10回行った。捕集地点は、兵庫県姫路市の飾磨一般大気測定局屋上とした。

2) 質量濃度及び成分濃度の測定

捕集前後のPTFEフィルタは、相対湿度約35%に調整したデシケータに24時間程度静置した後、温度21.5±1.5℃、相対湿度35±5%に調整した秤量室内で、ウルトラマイクロ天秤（Sartorius製、SE2-F）を用いて秤量した。炭素成分(OC、EC)は、熱分離光学補正法(IMPROVE法)によりSunset Laboratory製カーボンアナライザーを用いて分析した。イオン成分(Cl⁻、NO₃⁻、NO₂⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)は、イオンクロマトグラフィーによりDIONEX製ICS-2100を用いて分析した。無機元素成分(Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Sr、Mo、Cd、Sb、Pb)は、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS法)によりThermo製Xシリーズ2を用いて分析した。

3) 解析方法

a. 質量濃度及び成分濃度測定結果の精度評価

サブテマ(1)の自動測定法によるPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}質量濃度測定結果と、本サブテマで実施したフィルタ秤量法による測定結果とを比較した。自動測定法による測定結果は、本研究の測定期間に得られた1時間データを24時間単位に平均化して用いた。

また、サブテマ(2)の1週間測定における成分分析結果と本サブテマにおける成分分析結果を比較した。24時間単位の測定結果は、サブテマ(2)の測定週単位に平均化して用いた。

b. PM_{2.5}の発生源解析

PM_{2.5}の発生源情報を得るため、全期間の成分濃度データを用いてPositive Matrix Factorization (PMF) 解析を行った。また、観測地点近傍の発生源位置に関する情報を得るために、観測地点周辺の風向を用いたConditional Probability Function (CPF) 解析、遠方の発生源位置に関する情報を得るために、気塊の後方流跡線を用いたPotential Source Contribution Function (PSCF) 解析を行った。

4. 結果及び考察

(1) 大気中粒子状物質及びオゾンの気管支喘息発作への影響に関する疫学研究

1) 気管支喘息発作数調査

2010年4月～2012年12月に報告された喘息発作数は35,026件(0～14歳12,765件、15～64歳13,838件、65歳以上8,423件)であった。喘息発作数は毎年9月下旬から10月下旬に大きな増加が認められた。年齢別には0～14歳及び15～64歳で秋に増加がみられたが、65歳以上は季節による差はみられなかった。

2) 大気環境中粒子状物質濃度の測定

姫路市飾磨局における2010年4月～2013年3月のPM_{2.5}、PM₁₀、OBCの平均濃度はそれぞれ22.0 μg/m³、34.3 μg/m³、0.48 μg/m³であり、週平均値の最大値はそれぞれ44.1 μg/m³、113.0 μg/m³、1.14 μg/m³であった。PM₁₀濃度は黄砂が飛来した2011年5月1～8日が最大であった。

3) 大気汚染と気管支喘息発作との関連

a. 粒子状物質濃度と喘息発作の関連

PM_{2.5}濃度の四分位範囲濃度(9.6 μg/m³)当たりの喘息発作リスク比は、全年齢では1.04 [95%信頼区間: 1.02-1.07]と有意であり、年齢別には0-14歳と15-64歳でも有意であった。OBC濃度との関連は全年齢及び15-64歳で有意であった。PM_{10-2.5}濃度との関連は有意ではなかった(図3)。

週平均PM_{2.5}濃度を四分位で分類し、各濃度帯の喘息発作リスク比をみると、全年齢では濃度が高くなるとともに大きかった。PM_{2.5}の平均濃度が26.2 μg/m³以上の週は16.7 μg/m³未満の週に対するリスク比が1.09 [1.03-1.14]と有意な増大が認められた。年齢別では、0-14歳ではPM_{2.5}平均濃度が16.7 μg/m³以上の週は16.7 μg/m³未満の週に比して喘息発作リスク比がいずれも有意であり、15-64歳でも26.2 μg/m³以上の週は有意であった(図4)。

PM_{2.5}の環境基準は1日平均値で設定されているため、1週間のうちPM_{2.5}の日平均の最大値との関連を検討した。四分位範囲濃度(14.3 μg/m³)増加当たりの喘息発作リスク比は全年齢で1.03 [1.01-1.05]と有意に大きく、すべての年齢層でリスク比は1.03～1.04と有意な増大が認められた(表1)。

b. エアロゾル化学成分自動測定結果との関連

粒子状物質の化学成分自動分析結果と喘息発作の関連では、PM_{2.5}及びPM_{10-2.5}に含まれる化学成分については、硝酸イオン、硫酸イオン、水溶性有機炭素濃度が増加したときの喘息発作リスク比はいずれも1よりも有意に大きかった。各成分の四分位範囲濃度増加当たりのリスク比は、PM_{2.5}、PM_{10-2.5}ともに硝酸イオンが最も大きかった(表2)。

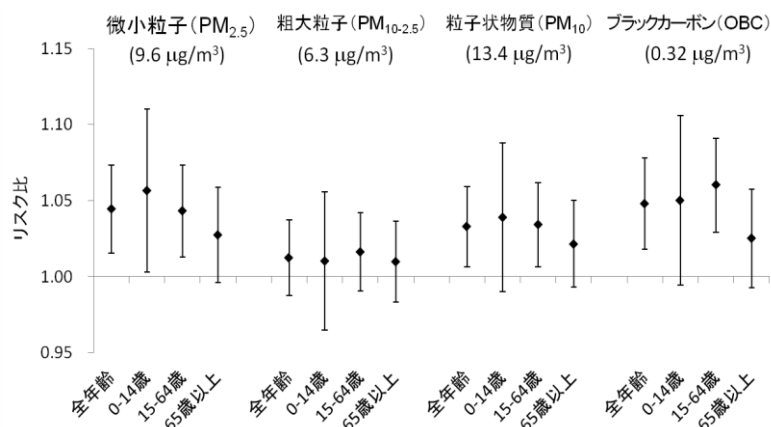


図3 粒子状物質濃度増加による喘息発作リスク比(各汚染物質濃度の四分位範囲増加当たり)

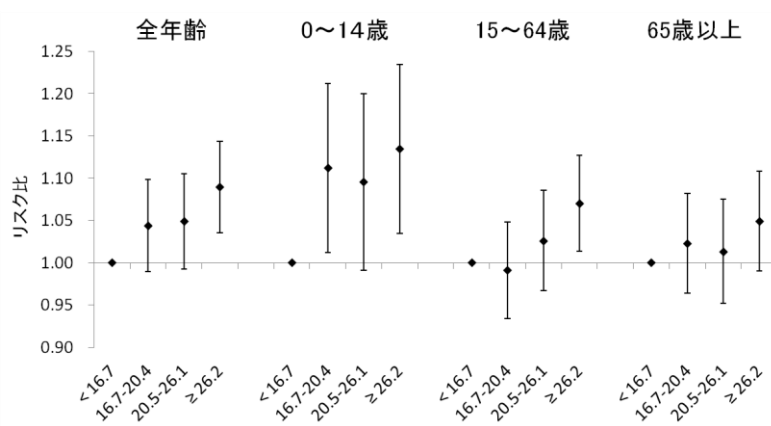


図4 週平均PM_{2.5}濃度の四分位別喘息発作リスク比

表1 PM_{2.5}日平均濃度の週内最大値との関連

	リスク比	95%信頼区間	p値
全年齢	1.03	1.01 1.05	0.002
0-14歳	1.04	1.00 1.08	0.037
15-64歳	1.03	1.01 1.05	0.017
65歳以上	1.03	1.00 1.05	0.020

四分位範囲(14.3 μg/m³)増加当たり

表2 粒子状物質の成分濃度と喘息発作との関連

	IQR	リスク比	95%信頼区間	p値
PM _{2.5} 中化学成分				
NO ₃ ⁻ (nmol/m ³)	12.1	1.13	1.05 1.21	0.002
SO ₄ ²⁻ (nmol/m ³)	15.1	1.10	1.04 1.15	0.001
WSOC (μg/m ³)	99.8	1.09	1.01 1.18	0.035
ΔH ⁺ (nmol/m ³)	8.19	0.82	0.69 0.95	0.007
PM _{10-2.5} 中化学成分				
NO ₃ ⁻ (nmol/m ³)	11.6	1.12	1.05 1.20	0.002
SO ₄ ²⁻ (nmol/m ³)	17.1	1.08	1.03 1.14	0.004
WSOC (μg/m ³)	108.7	1.11	1.04 1.17	0.002
ΔH ⁺ (nmol/m ³)	6.19	0.88	0.74 1.02	0.102

各成分の四分位範囲増加当たりのリスク比

IQR: 四分位範囲、NO₃⁻: 硝酸イオン、SO₄²⁻: 硫酸イオン、WSOC: 水溶性有機炭素、ΔH⁺: 酸性度(水素イオン濃度)

c. 粒子状物質のイオン及び元素成分との関連

サブテーマで(2)で1週間毎に捕集・分析したPM_{2.5}の成分との関連は、イオン成分では硫酸、カリウム、アンモニウムイオン、元素成分ではカリウム、ケイ素、硫黄、ヒ素などと喘息発作の関連が有意であった。粒径別成分組成にPMF解析を適用して5つの因子を抽出したところ、6~8月は燃烧系粒子と考えられる第3因子、3~5月と9~11月は大陸からの移流によると考えられる硫酸アンモニウム系粒子を主体とする第4因子と喘息発作との関連が有意であった(図5)。

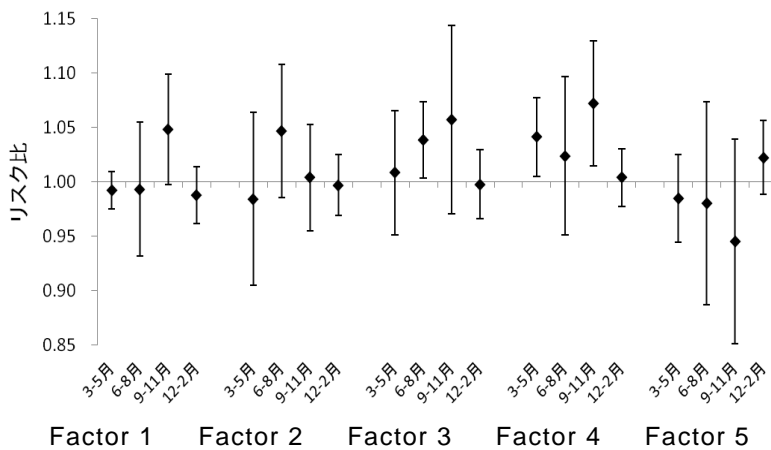


図5 粒径1.0~2.5 μmの粒子のPMF解析結果と喘息発作の関連

d. 1995年以降の大気汚染常時監視データと気管支喘息発作の関連

近年、大気中のOx濃度は増加、NO₂濃度は低下傾向にあるため、1995年以降の16年間を3期に分けて解析した。喘息発作リスク比は、Oxについては第1期と第3期には有意な増大がみられたが、第2期は有意ではなかった。NO₂については第3期のみ有意であったが、3期を通して四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比はOxよりも小さかった(図6)。

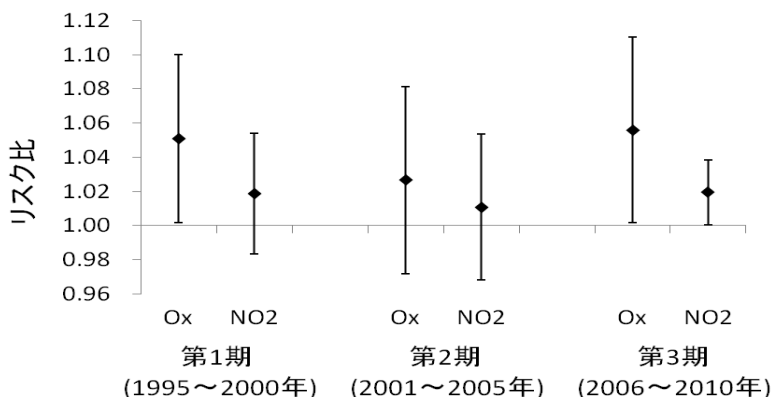


図6 大気中Ox及びNO₂濃度増加による喘息発作リスク比

Ox濃度が高い3~6月における各時期の四分位範囲濃度増加当たりのリスク比は、第1期1.07 [1.02-1.11]、第2期1.07 [1.00-1.14]、第3期1.06 [1.01-1.11]であり、いずれも有意であった(図7)。

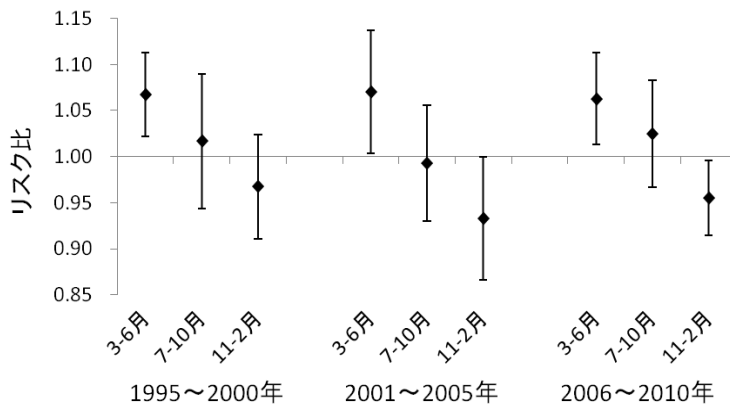


図7 大気中Ox濃度増加による喘息発作リスク比(季節別)

e. 日単位の喘息による受診との関連

1日単位の喘息との関係を検討するため、姫路市の夜間急病センターに喘息のために受診した患者について、当日及び前日の大気汚染濃度との関連を検討した。粒子状物質(PM_{2.5}、PM₁₀、SPM)、Ox、NO₂のいずれについても喘息による受診との間に有意な関連は認められなかった。

(2)大気中粒子状物質のPIXE法による多元素分析及びイオン成分の分析

1) 大気環境中粒子状物質濃度の元素及びイオン成分の分析

NMCCのPIXE装置では、Na~Uまでの元素を検出することが可能である。2009年11月から2012年5月まで、1週間毎に捕集した大気中粒子状物質試料からは、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Hg及びPbの30元素が検出され、定量することができた。主要元素は、Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Fe及びZnの10元素であった。

図8にPM₁₀、図9にPM_{2.5}について、質量、元素及びイオン成分とOBCの経時変化を示した。PM₁₀、PM_{2.5}及びOBCの値は、PM捕集地点に設置された自動測定機のPM捕集期間での連続1時間値の平均値である。PM₁₀の元素とイオン成分は<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}>の合計値、PM_{2.5}は<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}>の合計値である。PM₁₀に占める元素の割合は平均17.2%、イオン成分の割合は29.8%、PM_{2.5}ではそれぞれ13.5%、31.3%であった。PM₁₀とPM_{2.5}の質量経時変化をみると、PM₁₀では黄砂観測日を含んでいるときにはスパイクピークのような急激な濃度上昇がみられた。しかし、PM_{2.5}ではPM₁₀のようなスパイクピークはみられず、黄砂の影響は受けていないと考えられた。

粒径別にみると、PM₁₀以上の粒子ではNa、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Feが主体であり、黄砂の影響を受けた試料では他の試料よりも主体元素が高く、特にNa、Si及びClは顕著であった。PM_{10-2.5}の粒子では、黄砂の影響を受けている試料でNa、Si及びClの値が際立っていた。PM_{2.5-1.0}の粒子はPM_{2.5}以上の粒子とは異なり、主体はSであり、黄砂の影響を受けている試料ではSはスパイクピークとなっていた。PM_{1.0}以下の粒子では、この傾向が明瞭であった。主要元素のNa、Mg、Al、Si、Cl、K及びCaの値は粒径が小さくなるにしたがって低下し、これに対してSとZnの値は高くなっていた。FeはPM_{10-2.5}のサイズの粒子で高かった。

イオン成分は、いずれの粒径サイズでもCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺が主体であり、SO₄²⁻とNH₄⁺は粒径が小さくなるにしたがって高い値であった。PM_{10-2.5}の粒子ではNO₃⁻、PM_{2.5}以下の粒子ではSO₄²⁻であった。

このように粒径によって粒子成分が異なることは、粒径サイズにより形成している粒子の発生源或いは生成過程が異なることを示唆している。

2) 大気環境中粒子状物質を形成している粒子の発生要素解析

全ての粒径サイズの粒子を対象に行ったPMFモデル解析で5つの因子負荷量を得た。因子1~5は、それぞれ燃焼由来粒子、土壌由来粒子、海塩粒子と硝酸イオン系粒子、カルシウムを主体とした粗大粒子、二次生成粒子と解釈された。図10のPM₁₀における各因子の寄与濃度の経時変化をみると、因子1、因子2、因子3を加えた値は因子5の値とほぼ同じか、やや低い値であった。図11のPM_{2.5}は因子5の値が際立って高く、二次生成粒子が主体であると考えられる。

粒径サイズごとのPMFモデル解析では、<PM_{1.0}は因子1~5の全てが硫酸アンモニウム系粒子であり、PM_{2.5-1.0}では因子1は硫酸イオン粒子、因子2は硝酸塩粒子と海塩粒子、因子3は燃焼由来粒子、因子4は硫酸アンモニウム系粒子、因子5は硫酸塩粒子であった。PM_{10-2.5}では、因子1は土壌由来粒子と硝酸イオン粒子、因子2は海塩粒子と硫酸・硝酸塩粒子、因子3は海塩粒子と硝酸塩粒子を含んだ黄砂由来粒子、因子4は硫酸・硝酸塩粒子、因子5は海塩粒子と二次生成粒子と解釈される。>PM₁₀では、因子1は土壌由来粒子、因子2は海塩粒子と黄砂由来粒子、因子3は海塩粒子と硫酸・硝酸イオン粒子、因子4は燃焼由来粒子と硫酸・硝酸イオン粒子、因子5は硫酸・硝酸カルシウム系粒子であった。

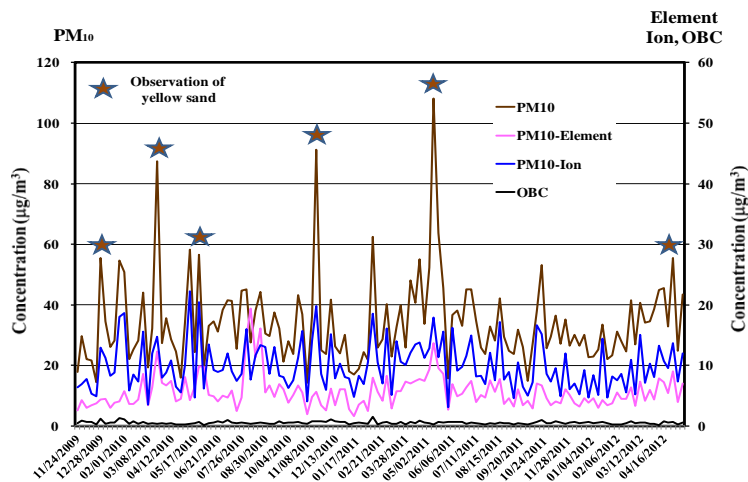


図8 PM₁₀の質量、元素及びイオン成分の経時変化

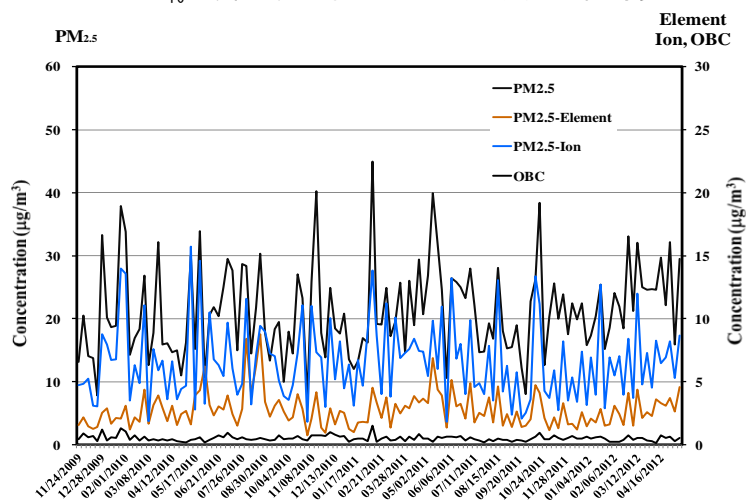


図9 PM_{2.5}の質量、元素及びイオン成分の経時変化

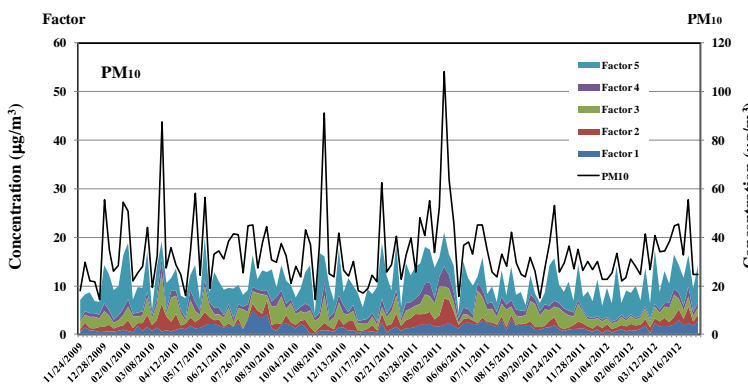


図10 PM₁₀の質量と各因子寄与濃度の経時変化

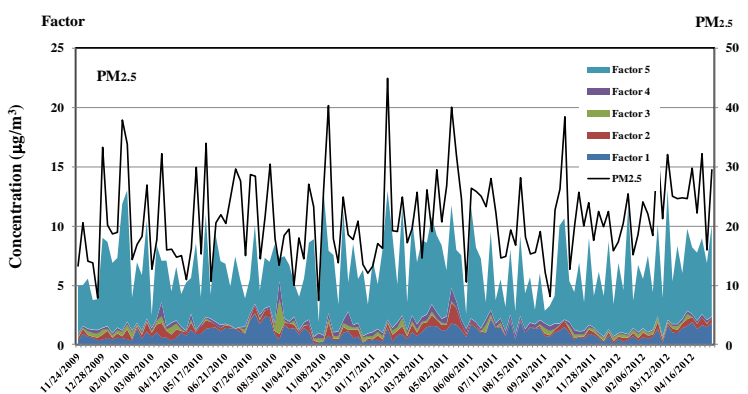


図11 PM_{2.5}の質量と各因子寄与濃度の経時変化

(3)大気中粒子状物質の日平均成分濃度の解析に関する研究

1) 測定結果の精度評価

a. 自動測定法とフィルタ秤量法における粒子状物質質量濃度の比較

サブテーマ(1)で実施している自動測定法によるPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}の質量濃度測定結果と、本研究で実施したフィルタ秤量法による測定結果とを比較し、関連性を評価した。図12にフィルタ秤量法による全期間の測定結果と、同一期間の自動測定法による測定結果の散布図及び回帰直線を示した。PM_{2.5}については、回帰直線の切片が4.72 [95%信頼区間: 3.35-6.10]となり、フィルタ秤量法よりも自動測定法が有意に高くなる傾向を示した。PM_{10-2.5}については、回帰直線の傾きが1.20 [1.15-1.26]となり、フィルタ秤量法よりも自動測定法が有意に高くなる傾向を示した。これらの濃度差は、湿度の影響や測定原理の違いによるものと考えられた。ただし、自動測定法とフィルタ秤量法におけるPM_{2.5}、PM_{10-2.5}質量濃度の相関係数は、それぞれ0.89、0.96であり、いずれも高い直線性を示した。

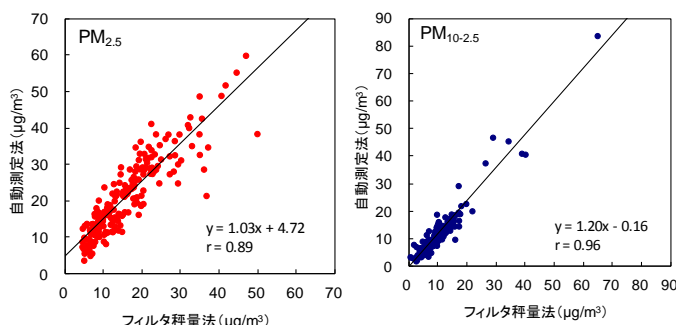


図12 自動測定法とフィルタ秤量法による質量濃度測定結果の比較

b. 1週間測定と24時間測定における主要成分濃度の比較

サブテーマ(2)の1週間測定における成分分析結果と24時間測定の成分分析結果の1週間平均値とを比較した。図13に、半揮発性成分のうち質量濃度へ寄与の大きいNO₃⁻及びNH₄⁺の1週間測定値と24時間測定の1週間平均値の散布図を示した。両者は、比較的良好な直線性を示しており、1週間測定値と24時間測定の1週間平均値は概ね一致する傾向を示した。

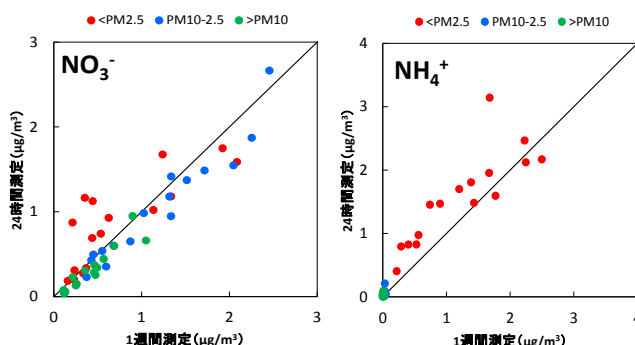


図13 1週間測定と24時間測定による成分濃度測定結果の比較

2) PM_{2.5}の発生源とその寄与濃度の推定

a. PMF解析による因子の抽出と寄与濃度の推定
表3に、PMF解析により抽出された9つの因子について、それぞれの指標となる成分及び指標となる成分から推測される発生源を示した。製鋼業、塩酸・硝酸系二次粒子、土壌、海塩、自動車、廃棄物焼却、硫酸系二次粒子、石炭燃焼、重油燃焼を表すと考えられる因子が抽出された。図14に、抽出された因子寄与濃度の全期間及び測定期間別の平均を示した。全期間平均では、硫酸系二次粒子の寄与濃度が最も高く、次いで、自動車、廃棄物焼却の順であった。季節別にみると、硫酸系二次粒子の寄与濃度は夏季、自動車の寄与濃度は秋季、廃棄物焼却の寄与濃度は冬季に高くなる傾向を示した。

表3 各因子の指標成分と推測される発生源

因子	指標成分	発生源
1	Mn, Zn, Cd, Pb	製鋼業
2	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	塩酸・硝酸系二次粒子
3	Ca ²⁺ , Al	土壌
4	Na, Cl ⁻ , Mg ²⁺	海塩
5	OC, EC, Sb	自動車
6	K, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	廃棄物燃焼
7	SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	硫酸系二次粒子
8	As, Cu, EC	石炭燃焼
9	V, Ni, OC	重油燃焼

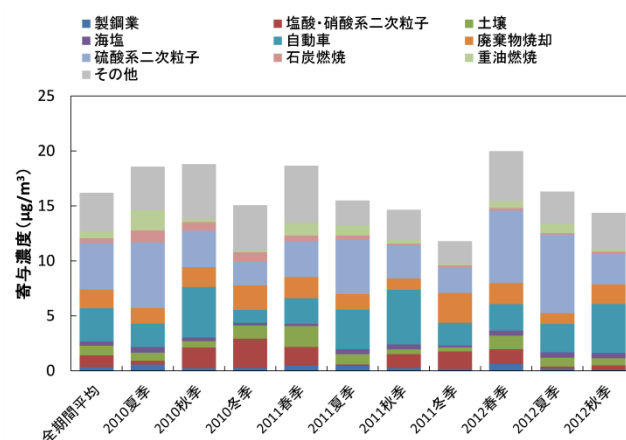


図14 PM_{2.5}における各因子の寄与濃度

b. CPF解析による発生源位置の推定

図15に、周辺の発生源との関連が示唆される発生源因子のCPF値の分布を示した。重油燃焼を表す因子のCPF値は、SSE~SWで高かった。調査地点の南方は臨海工業地帯であり、火力発電所や大規模工場が複数存在している。また、調査地点の南約3.5kmには、国際拠点港湾である姫路港が存在し、周辺の海上は船舶の航行が盛んである。以上から、重油燃焼を表す因子は、調査地点周辺の発生源の影響を

受けている可能性が示唆された。自動車を表す因子のCPF値は、NNW～NEで高かった。調査地点周辺の幹線道路は、北北東約1.4kmに国道2号が東南東 - 西北西に走り、南南西約0.5kmに国道250号が東南東 - 西北西に走っているが、周辺幹線道路の平日24時間交通量は、国道2号が約120,000台、国道250号が約34,000台、平日昼間12時間の大型車混入率は、国道2号が約21%、国道250号が約9%である（平成22年度道路交通センサス結果）。また、姫路市のその他の幹線道路は調査地点の北側に多く存在し、交通流も北側に集中していることから、自動車を表す因子のCPF値がNNW～NEで高かったと考えられた。CPF解析の結果、推測された発生源と周辺の発生源位置の関係は整合的であり、抽出された発生源因子の解釈がより明確となった。

c. PSCF解析による発生源位置の推定

図16に、PMF解析で抽出された因子のうち、成分組成プロファイルで SO_4^{2-} の負荷が大きかった硫酸系二次粒子を表す因子及び廃棄物焼却を表す因子のPSCF値の分布を示した。硫酸系二次粒子のPSCF値は、中国でも SO_2 排出量が多いとされる中国東部沿岸地域、東シナ海海上や九州地方で高く、廃棄物焼却を表す因子のPSCF値は、中国河北省や北京市周辺、朝鮮半島等で高かった。そのため、硫酸系二次粒子を表す因子は、中国東部沿岸地域の工業地帯や、東シナ海を航行する船舶、九州地方の火山活動の影響を受けており、廃棄物焼却を表す因子は、近年急激に増大している中国都市部の廃棄物焼却や朝鮮半島の廃棄物焼却の影響を受けている可能性が示唆された。

両者は、いずれも中国等のアジア大陸からの越境移流の可能性を示唆したが、硫酸系二次粒子を表す因子のPSCF値が、九州地方や瀬戸内海等の日本国内でも高かったのに対し、廃棄物焼却を表す因子のPSCF値は日本国内では高くなく、硫酸系二次粒子を表す因子よりも越境移流の割合が大きいと考えられた。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

欧米諸国では、 $\text{PM}_{2.5}$ と気管支喘息発作やそれによる救急受診との関連が数多く報告されているが、わが国における知見は十分ではなかった。本研究では、兵庫県姫路市で長期にわたって蓄積された気管支喘息発作のデータを活用して、大気中の $\text{PM}_{2.5}$ 及びOBC濃度の上昇に伴って1週間毎の喘息発作数が有意に増加することを疫学的に明らかにした。粒径 $2.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の粗大粒子($\text{PM}_{10-2.5}$)との関連は認められなかった。 $\text{PM}_{2.5}$ の濃度帯別には、全年齢での喘息発作数は週平均 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が $26.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上、15歳未満の小児では $16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上で有意な増加が認められ、欧米諸国の知見と同様に、比較的低い濃度でも影響が生じ、特に小児は感受性が高いことが示された。 $\text{PM}_{2.5}$ の成分及び発生源については、6～8月は燃焼系由来粒子、3～5月と9～11月は大陸からの移流による硫酸アンモニウム系粒子と喘息発作との関連が示唆された。

近年大気中濃度が上昇傾向にあるオゾンについても、週平均濃度の上昇により喘息発作数が増加し、特にオゾンが高濃度となる3～6月における影響が顕著であることが示された。大気汚染物質の短期的影響として諸外国で報告されている1日毎の喘息による救急受診については、 $\text{PM}_{2.5}$ 、オゾンともに当日及び前日の濃度との関連を明らかにすることはできなかった。

大気中粒子状物質を2年以上にわたって1週間毎に連続して粒径別に捕集し、イオン成分及び元素組成の特徴を明らかにし、燃焼由来粒子、土壌由来粒子、海塩と硝酸イオン粒子、カルシウムを主体とした粗大粒子、硫酸アンモニウムを主体とした二次生成粒子等が寄与していることを明らかにした。

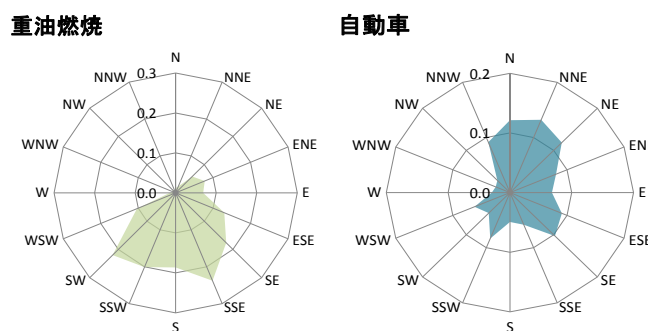


図15 CPF値の分布図

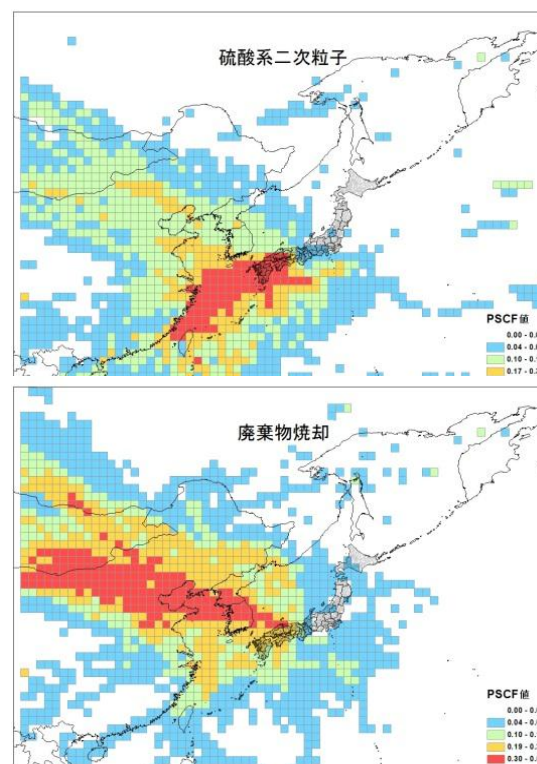


図16 PSCF値の分布図

各季節に24時間単位でフィルタ秤量法によりPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}濃度を測定し、自動測定結果と比較したところ、両者の相関は非常に高いことが確認できた。また、粒子中の主要な成分について、1週間単位の測定結果と24時間単位の測定結果を比較し、PM_{2.5}についてはほぼ同等であることを示した。

発生源解析では、PM_{2.5}に寄与する因子として硫酸系二次粒子や自動車、廃棄物焼却等の発生源因子を抽出した。寄与率が大きい硫酸系二次粒子は、後方流跡線解析により、遠方からの移流の影響を受ける可能性を示した。風向を考慮しても、重油燃焼や石炭燃焼、自動車を表す因子と周辺の発生源位置の関係は整合的であり、これらは地域的な発生源の影響を受けていることを示した。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に関する専門家会合におけるPM_{2.5}による大気汚染への対応の検討において、本研究成果であるPM_{2.5}濃度と喘息発作との関係についての解析結果を提示し、PM_{2.5}上昇時の注意喚起のための暫定的な指針の設定に貢献した（専門家会合資料として本研究の結果を提示した）。

<行政が活用することが見込まれる成果>

わが国では2009年にPM_{2.5}に係る環境基準が設定され、近年は中国からの飛来も指摘されていることから、PM_{2.5}の健康影響に対する関心は高まっているが、国内における疫学知見は十分ではなかった。

本研究では、大気中PM_{2.5}及びオゾンをはじめとする大気汚染物質が喘息発作に与える影響を明らかにした。これはわが国においても諸外国と同様にPM_{2.5}の短期的影響が生じることを示したものである。また、成分分析の結果より、燃焼由来や大陸からの移流による粒子が喘息に与える可能性を示唆した。

大気中粒子状物質の粒径別にイオン成分及び元素組成の長期連続測定を行い、PM_{2.5}の寄与因子として大陸からの移流に由来する硫酸系二次粒子、廃棄物焼却、自動車や重油燃焼等を特定し、それらの寄与の程度を推定した。これらはわが国におけるPM_{2.5}の低減対策を進める上で重要な知見であるとともに、地方自治体等によって実施されているPM_{2.5}の成分分析結果を有効に活用するための手法を提示した。

また、大気中粒子状物質を1週間単位で捕集したPM_{2.5}中の主要成分濃度が、24時間単位での測定結果と同等であったことは、多くの労力と経費を要するPM_{2.5}成分濃度の測定が1週間単位で実施できる可能性を示し、長期にわたる連続観測を必要とする疫学研究等の進展への貢献が期待できる。

本研究で得られたこれらの成果は、PM_{2.5}及びオゾン濃度上昇時の国民への注意喚起を行い、大気汚染の健康影響を明らかにするための長期的な疫学調査を進める上で重要な知見となり得るものである。今後は学術誌への投稿等を通じて、研究成果の広報、普及に努める。

6. 研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) K. Saitoh, M. Shima, Y. Yoda, R. Nakatsubo, D. Tsunetomo, T. Hiraki and K. Sera: International Journal of PIXE, 22, 179-184 (2012)
“Year-round behavior for inorganic composition of size-resolved airborne particles in Himeji City, Japan”
- 2) S. Yamazaki, M. Shima, Y. Yoda, K. Oka, F. Kurosaka, S. Shimizu, H. Takahashi, Y. Nakatani, J. Nishikawa, K. Fujiwara, Y. Mizumori, A. Mogami, T. Yamada and N. Yamamoto: Environ Health Pre Med, 18 (2013) [Epub ahead of print] PMID: 23640199
“Association of ambient air pollution and meteorological factors with primary care visits at night due to asthma attack”

(2)主な口頭発表(学会等)

- 1) 齊藤勝美、島 正之、余田佳子、中坪良平、平木隆年:第51回大気環境学会年会(2010)
「姫路市における大気中粒子状物質の粒径別にみた成分特徴」
- 2) K. Saitoh, M. Shima, Y. Yoda, R. Nakatsubo, D. Tsunetomo, T. Hiraki and K. Sera: 7th International Symposium on Bio-PIXE, 2011, Sendai, Japan
“Year-round behavior for inorganic composition of size-resolved airborne particles in Himeji City, Japan”
- 3) 中坪良平、常友大資、平木隆年、島正之、余田佳子、唐寧、齊藤勝美:第53回大気環境学会(2012)
「兵庫県姫路市における粒径別粒子の測定と発生源解析」

- 4) 齊藤勝美、島 正之、余田佳子、中坪良平、常友大資、平木隆年、世良耕一郎、美和千裕：第53回大気環境学会年会(2012)
「姫路市における大気粒子の通年観測で捉えた黄砂粒子の特徴」
- 5) 島 正之、余田佳子、唐 寧、齊藤勝美、中坪良平、常友大資、平木隆年：第53回大気環境学会年会(2012)
「大気中オゾン濃度と気管支喘息発作との関連に関する疫学研究：姫路市における長期的観察」
- 6) 中坪良平、常友大資、平木隆年、島正之、余田佳子、唐寧、齊藤勝美：自動車技術会第4回PM測定・評価部門委員会講演会(2012)
「兵庫県における大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})の測定と発生源解析について」
- 7) 山崎 新、島 正之、山本信玄、岡 勝巳、黒坂文武、清水滋太、高橋宏暢、中谷裕司、西川実徳、藤原克彦、水守康之、最上 朗、山田 琢：第23回日本疫学会学術総会(2013)
「喘息による救急受診と気象・大気汚染との関連性」
- 8) 島 正之、余田佳子、唐 寧、齊藤勝美、中坪良平、常友大資、平木隆年：第83回日本衛生学会学術総会(2013)
「姫路市における気管支喘息発作と大気中粒子状物質濃度及び化学成分との関連」
- 9) 島 正之、余田佳子、唐 寧、岡 勝巳、黒坂文武、清水滋太、高橋宏暢、中谷裕司、西川実徳、藤原克彦、水守康之、最上 朗、山田 琢、山本信玄：第25回日本アレルギー学会春季臨床大会(2013)
「姫路市における気管支喘息発作と大気中粒子状物質の粒径別成分組成との関連」

7. 研究者略歴

課題代表者：島 正之

千葉大学医学部卒業、医学博士、千葉大学医学部公衆衛生学助教授、
現在、兵庫医科大学公衆衛生学主任教授

研究参画者

(1): 島 正之 (同上)

(2): 齊藤 勝美

中部工業大学工業化学科卒業、エヌエス環境株式会社中央技術研究所研究チームリーダー、
現在、環境計測株式会社技術顧問

(3): 平木隆年

関西学院大学理学部卒業、兵庫県立健康環境科学研究所センター大気環境部長、
現在、(公財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター大気環境科長、

中坪良平

姫路工業大学理学部卒業、現在、(公財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター
大気環境科研究員

C-1005 大気中粒子状物質の成分組成及びオゾンが気管支喘息発作に及ぼす影響に関する疫学研究

(1) 大気中粒子状物質及びオゾンの気管支喘息発作への影響に関する疫学研究

兵庫医科大学 医学部 公衆衛生学

島 正之

<研究協力者>

京都大学大学院医学研究科

山崎 新

平成22～24年度累計予算額：35,197千円

(うち、平成24年度予算額：10,759千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

欧米諸国では、粒子状物質と気管支喘息発作やそれによる救急受診との関連が数多く報告されており、わが国においても健康影響が懸念されているが、国内の知見は乏しい。本研究では兵庫県姫路市において、1週間毎の喘息発作数及び1日毎の喘息による救急受診数のデータを活用して、粒子状物質及びオゾンが喘息発作に及ぼす影響を評価した。粒子状物質は、市内で粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$)、粒径 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ の粗大粒子 ($\text{PM}_{10-2.5}$)、ディーゼル排ガス由来のブラックカーボン (Optical Black Carbon; OBC) 濃度を測定し、大気環境常時監視結果も用いた。

2008年8月～2012年12月の週別の喘息発作データ (55,268件) を用いた解析では、気温、湿度、気圧等を調整した喘息発作のリスク比は、 $\text{PM}_{2.5}$ の四分位範囲濃度 ($9.6\mu\text{g}/\text{m}^3$) 増加当たり1.04 [95%信頼区間: 1.02-1.07]と有意な増大が認められた。濃度帯別には、週平均 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度が $26.2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の週は、 $16.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ 未満の週に対するリスク比が1.09 [1.03-1.14]と有意であった。OBCについての喘息発作リスク比は $0.32\mu\text{g}/\text{m}^3$ 増加当たり1.05 [1.02-1.08]と有意であったが、 $\text{PM}_{10-2.5}$ との関連は有意ではなかった。 $\text{PM}_{2.5}$ の成分では、硫酸イオン、アンモニウムイオン、ケイ素、硫黄等と喘息発作の関連が認められた。発生源を考慮すると、6～8月は燃焼系由来粒子と考えられる因子、3～5月と9～11月は大陸からの移流による硫酸アンモニウム系粒子を主体とする因子と喘息発作との関連が有意であった。1995年以降の16年間における喘息発作数 (180,249件) についての解析では、大気中オゾン濃度の増加により喘息発作の増加が認められ、2006～2010年には四分位範囲濃度 (13ppb) 増加当たりのリスク比は1.06 [1.00-1.11]と有意であり、特にオゾンが高濃度となる3～6月における影響が顕著であった。一方、1日毎の喘息による救急受診患者についての解析では、当日及び前日の大気汚染濃度との間に関連性を見いだすことはできなかった。

以上より、わが国において大気中 $\text{PM}_{2.5}$ 及びオゾン濃度の上昇による喘息発作への影響が明らかとなり、大陸からの移流や燃焼に由来する粒子成分による喘息発作への影響が示唆された。

[キーワード]

粒子状物質、成分組成、オゾン、気管支喘息、急性影響

1. はじめに

大気環境中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）は、呼吸器系、循環器系をはじめとする様々な健康影響を生じることが指摘されており、気管支喘息の発作やそれによる救急受診との関連性が数多く報告されている¹⁻⁵⁾。

わが国では2009年9月に環境基準が設定されたが、PM_{2.5}の健康影響に関する国内の知見は欧米諸国に比して少なく⁶⁻⁹⁾、特に大気環境中の粒子状物質の成分濃度と健康影響との関連を評価した研究はほとんど行われていない。近年は中国で大量に発生したPM_{2.5}がわが国に飛来することが指摘され¹⁰⁾、春季に観測される黄砂や春～夏季に高濃度となるオゾンとともに、健康影響が懸念されているが、それらに関する知見も乏しいのが実状である。大気汚染物質の分布や成分組成は国や地域によって異なること、健康影響は人種や生活習慣等の違いによる差が見られる可能性があることなどから、わが国において粒子状物質及びその成分組成と健康影響との関連を明らかにすることが必要である。

兵庫県姫路市医師会では、市内の46医療機関において喘息発作を起こした患者数を1週間毎に性・年齢、居住地区別に集計している¹¹⁾。そのデータを活用してPM_{2.5}をはじめとする大気汚染物質の影響を評価するため、我々は同市内で粒径2.5μm以下のPM_{2.5}、粒径が2.5～10μmの粗大粒子（PM_{10-2.5}）、ディーゼル排ガス由来のブラックカーボン（Optical Black Carbon; OBC）濃度の連続測定を行い、大気汚染常時監視データも含めて、喘息発作との関連を検討してきた。

本課題では、粒子状物質による健康影響の特性を解明するために、従来から行ってきた質量濃度に加えて、粒子状物質のイオン成分及び主要元素成分の分析結果とそれらより推定される発生源寄与因子と喘息発作との関連についても検討することとした。また、1995年以降に集積された約18万件の喘息発作に関するデータを活用して、オゾン等の大気汚染物質の長期的及び短期的な変動と喘息発作との関連についても解析した。

2. 研究開発目的

本研究では、わが国における大気中PM_{2.5}をはじめとする大気汚染物質が気管支喘息発作に与える短期的影響について、従来検討されてきた粒子状物質の質量濃度との関係だけでなく、粒子状物質のイオン成分及び主要元素成分、さらにそれらの分析結果より推定される発生源因子と喘息発作との関連性について疫学的に解析を行った。

健康影響指標として、(1) 兵庫県姫路市内の46医療機関において1995年より長期にわたって集計されている1週間毎の年齢別の喘息発作数、(2) 姫路市休日・夜間急病センターに2010年4月から2012年3月の2年間に喘息のために受診した1日毎の患者数データを収集した。

大気環境データとしては、(1) 市内2カ所で連続測定を行ったPM_{2.5}、PM_{10-2.5}、OBCの質量濃度、(2) エアロゾルの粒径別化学成分連続自動分析の測定結果、(3) サブテーマ(2)で1週間毎に粒径別に連続捕集した大気中粒子状物質のイオン及び主要元素成分の分析結果とそれらより推定された発生源因子と寄与割合、(4) 市内9箇所の一般環境大気測定局における大気汚染物質の常時監視結果を用いた。

これらより、わが国における大気汚染物質、特に粒子状物質の粒径別の成分組成と気管支喘息発作との関連性について疫学的に明らかにすることを目的とした。

3. 研究開発方法

(1) 気管支喘息発作数調査

姫路市医師会公害調査委員会では、1995年度より市内にある約40の医療機関で把握された気管支喘息発作数を1週間（日曜日から土曜日）毎に性、年齢、居住地区（8地区）別に集計している。本研究を実施した2010～2012年度における協力医療機関数は46であり、図(1)-1に示したとおり、市全域に及んでいる。

喘息発作の定義は「笛性喘鳴を伴う呼吸困難」とし、医師が診察、問診、喘息日誌等で確認した上で、1週間毎に発作数を医師会に報告してもらった。ただし、1週間に2回以上の発作があった場合も1回とした。なお、喘息患者の定期的な受診は報告対象に含まれない。

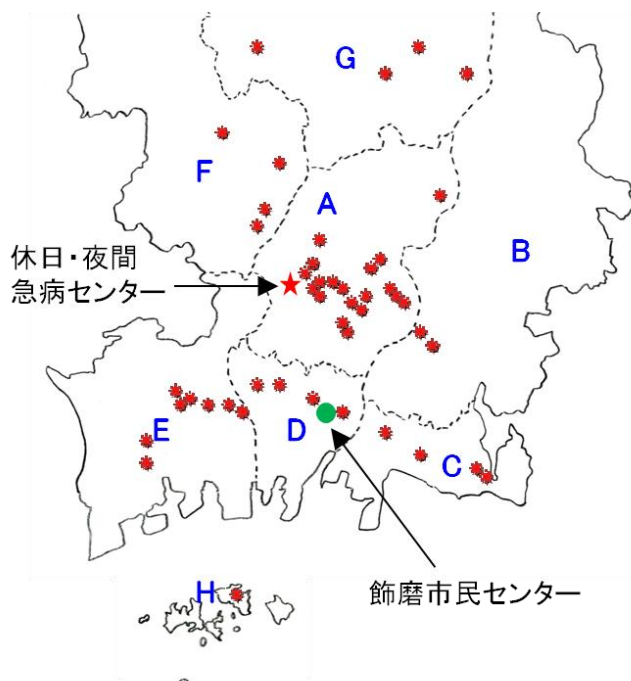
また、1日単位の喘息発作数を把握するために、2010年4月～2012年3月の2年間に姫路市休日・夜間急病センターに喘息で受診した患者の性、年齢、居住地等の情報を収集した。同センターは、年間を通して平日は午後9時から翌朝6時、休日は午前9時～午後6時と午後9時から翌朝6時に診療を行っている。

(2) 大気環境中粒子状物質濃度の測定

姫路市の飾磨一般大気環境測定局（飾磨市民センター屋上）にPM_{2.5}/PM_{10-2.5}/OBC粉じん計（SPM-613D、紀本電子工業）を設置し、PM_{2.5}、PM_{10-2.5}濃度はβ線吸収法、OBC濃度は反射型光散乱光を測定する方法にて連続測定を行い、各物質及びPM₁₀濃度（PM_{2.5}とPM_{10-2.5}の濃度を加えたもの）の1週間平均値を求めた。飾磨局は市南部の人口密集地域にあり、大気汚染常時監視結果では浮遊粒子状物質濃度は市内でも高値が続いていた（図(1)-2）。



図(1)-2 粒子状物質測定地点



図(1)-1 喘息発作調査の協力医療機関と休日・夜間急病センター（A～Hは地区区分）



図(1)-3 飾磨測定局（市民センター屋上）

また、市中心の商業地域の国道2号線沿いにある船場自動車排出ガス測定局にも同じ粉じん計を設置して、連続測定を行った。ただし、測定局の事情により、2011年6月中旬に約1.5km北部に位置する兵庫県立大学（姫路市新在家）の校舎屋上に移設し、2013年3月まで測定を継続した。

飾磨局では、2012年1月から7月までの間、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置（ACSA-08、紀本電子工業）を設置し、粒子状物質の粒径別に酸性度、硫酸イオン、硝酸イオン、水溶性有機炭素の連続測定も行った。なお、同地点では、サブテーマ（2）により1週間間隔で粒子状物質を粒径別に捕集して多元素及びイオン成分の分析、サブテーマ（3）により1日毎の粒子状物質の質量濃度の測定も実施したので、それらの結果も解析に用いた（図(1)-3）。

さらに、同市内で実施されている大気環境常時監視による浮遊粒子状物質（SPM）、光化学オキシダント（Ox）、二酸化窒素（NO₂）濃度、気象庁姫路測候所における気象観測データを収集した。

（3）解析方法

1）粒子状物質の質量濃度と気管支喘息発作の関連

大気環境中の粒子状物質の質量濃度と喘息発作の関連について、1週間毎の喘息発作数を従属変数、大気中粒子状物質（飾磨局におけるPM_{2.5}、PM_{10-2.5}、PM₁₀、OBCのいずれかの週平均濃度）、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節（3～5月、6～8月、9～11月、12～2月をカテゴリ化）、調査年度（カテゴリ化）を独立変数として、一般化線型モデルによる解析を行った。また、PM_{2.5}の環境基準は1日平均値について設定されているため、日平均PM_{2.5}濃度の1週間内の最大値との関連についても検討した。

飾磨局においては2008年8月より粒子状物質濃度の連続測定を行っていたため、2008年8月～2012年12月のデータを解析に用いた。ただし、年末・年始、春の大型連休、夏季休暇（盆休み）に相当する週は、喘息発作数が正確に把握できていない可能性があるため、解析から除外した。最終的に解析に用いたのは217週間のデータである。

全期間、全年齢についての解析とともに、年齢別（0～14歳、15～64歳、65歳以上）、季節別の解析も行った。結果は、大気汚染物質の四分位範囲（75パーセンタイル値－25パーセンタイル値）濃度増加当たりの喘息発作のリスク比で示した。また、各汚染物質濃度を四分位で分類し、最低濃度帯に対する各濃度帯のリスク比も求めた。

2）大気エアロゾル化学成分自動測定結果との関連

2012年1～7月に実施した大気エアロゾル化学成分測定結果を用いて、1週間毎の喘息発作数と各成分の週平均濃度との関連について、1）と同様に一般化線型モデルを用いて、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、時期（1～3月、4～7月をカテゴリ化）を調整して解析を行い、各成分濃度の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作のリスク比で示した。解析に用いたのは春の大型連休期間を除く25週間のデータである。

3）粒子状物質のイオン及び元素成分濃度との関連

2009年11月から2012年5月の間に、サブテーマ（2）で粒子状物質を1週間毎に粒径別に捕集し、イオン及び主要元素成分の分析を行った結果を用いて、同期間の1週間毎の喘息発作数との関連を解析した。さらに、粒径別成分濃度にPositive Matrix Factorization（正値行列因子分解；PMF）モデ

ルによる解析を行って抽出された発生源寄与因子とその大きさも用いた。

解析方法は1) とほぼ同様であり、一般化線型モデルにより気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年度を調整した上で、1週間毎の喘息発作数と粒子状物質のイオン成分、主要元素成分の濃度、またはPMF解析で抽出された因子との関連を解析した。成分分析結果が得られた2009年11月～2012年5月のデータのうち、年末年始等の休暇期間を除いたため、解析に用いたのは122週のデータである。

全期間についての解析とともに、季節別の解析も行った。結果は、各元素またはイオン成分の期間中の四分位範囲濃度増加したときの喘息発作のリスク比とその95%信頼区間を示した。

4) 1995年以降の大気汚染常時監視データと気管支喘息発作の関連

大気汚染の長期的及び短期的変動と喘息発作との関連を評価するため、1995年4月～2011年3月までの16年間における喘息発作数と姫路市内で常時監視されている一般環境大気測定局（9カ所）における光化学オキシダント(Ox)と二酸化窒素(NO₂)の濃度との関連を解析した。

市内の一般環境大気測定局におけるOxとNO₂の1週間ごとの平均値を求め、さらに9カ所の測定局の平均を解析に用いた。なお、この間の同市におけるOx濃度は紫外線吸収法によって測定されているため、Ox濃度を大気中オゾンの指標とした。

1995～2010年度の16年間のデータを1995～2000年度（第1期）、2001～2005年度（第2期）、2006～2010年度（第3期）に分け、1週間毎の喘息発作数を従属変数、Ox、NO₂、気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年度、調査月を独立変数として、一般化線型モデルによる解析を行った。ただし、年末年始等の休暇期間を除いたため、解析に用いたのは787週のデータである。

通年についての解析とともに、Oxが高濃度となる3～6月、中等度の7～10月、低濃度の11～2月の3季別の解析を行い、OxまたはNO₂のそれぞれの時期における四分位範囲濃度増加したときの喘息発作のリスク比とその95%信頼区間を示した。

5) 日単位の気管支喘息による受診との関連

1日単位の喘息発作と大気汚染物質濃度との関係を検討するため、2010年4月1日～2012年3月31日の2年間の平日午後9時から翌日午前6時の間に姫路市休日・夜間急病センターに喘息により受診した0～14歳の患者を対象とし、受診日及び前日の大気中PM_{2.5}、PM₁₀、OBC、浮遊粒子状物質(SPM)、Ox、NO₂の日平均値との関連を解析した。

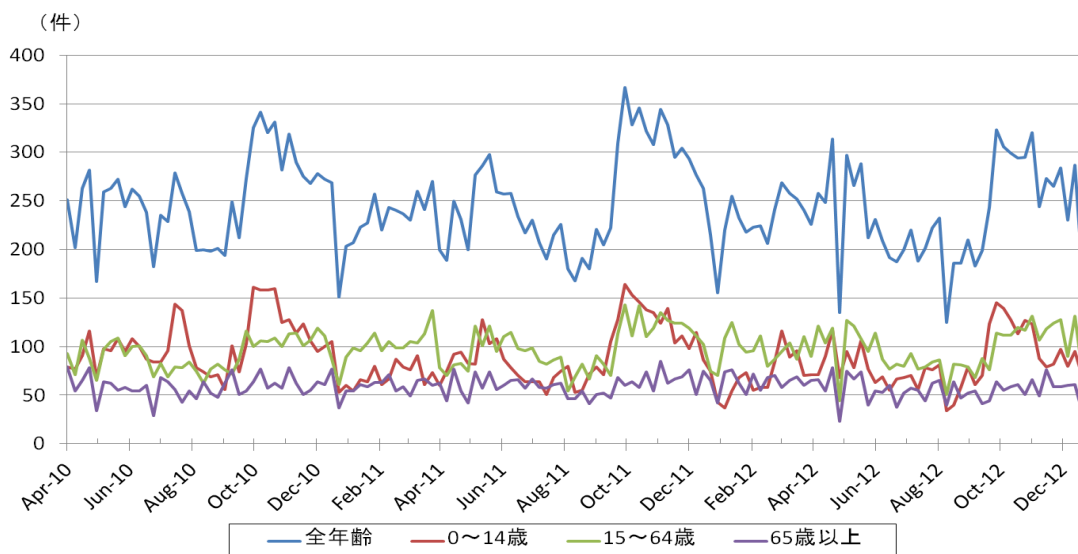
解析にはケースクロスオーバー法を用いた。これは、大気汚染等の長期トレンドによるバイアスに対処した方法であり、Time-stratified法ともよばれる。コントロール期間は受診日と同月内の同じ曜日における要因曝露水準とした。例えば、6月23日に受診した場合（症例期間）、コントロール期間は、同月内の同じ曜日である6月2日、6月9日、6月16日、及び6月30日の4日（1:4マッチング）となるようにした。ただし、祝日は平日とは行動様式が異なる可能性が高く、大気汚染濃度についても発生源の違いから濃度が異なる可能性が高いと考えられるため、症例期間及びコントロール期間から除外した。

月平均気温を考慮して、4-6月、7-8月、9-11月、12-3月の4期に分け、それぞれの期間別に気圧、湿度、気温、風速、日照時間を調整した上で、喘息受診との関連性を検討した。

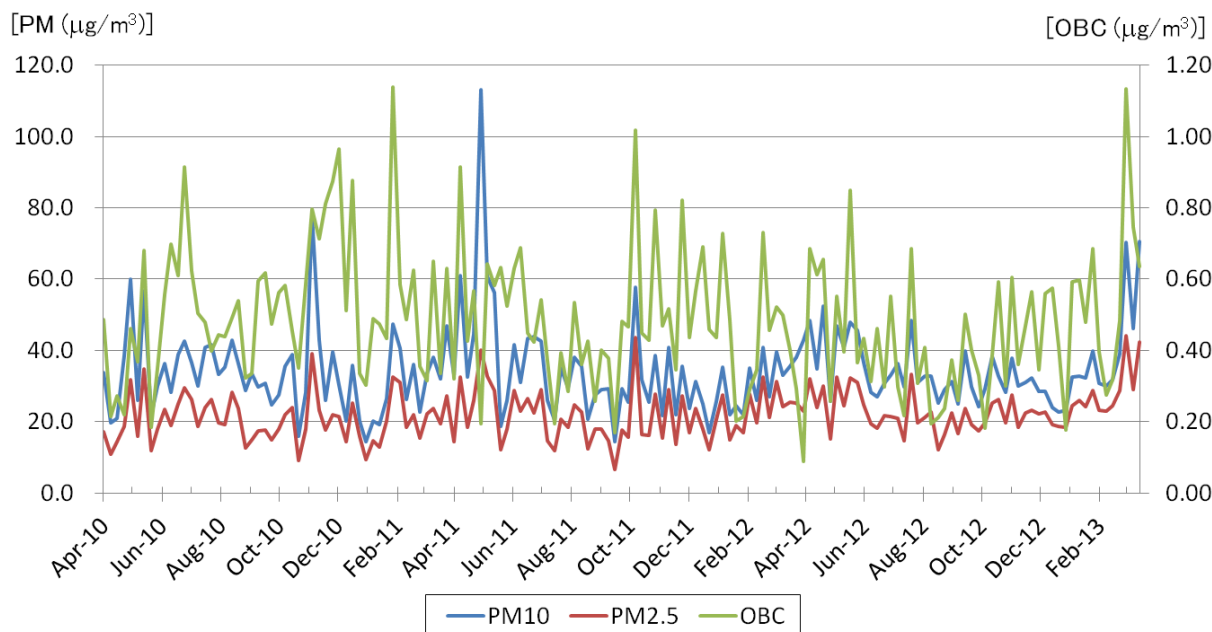
4. 結果及び考察

(1) 気管支喘息発作数調査

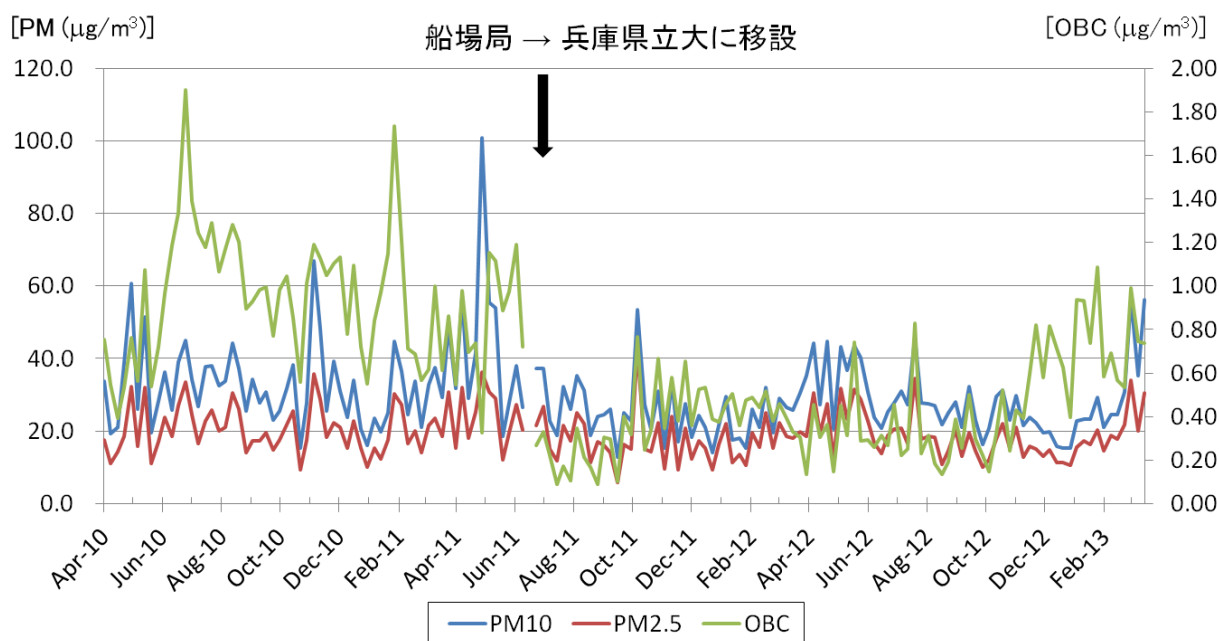
姫路市内の46医療機関より2010年4月から2012年12月までの1週間毎の喘息発作数を収集した結果を図(1)-4に示した。この間の喘息発作数は35,026件（週平均244.9件）であり、年齢別には0～14歳12,765件（週平均89.3件）、15～64歳13,838件（96.8件）、65歳以上8,423件（58.9件）であった。喘息発作数は毎年秋に多く、特に9月下旬から10月下旬にかけて大きな増加が認められた。年齢別には、0～14歳及び15～64歳の喘息発作数は秋に増加する傾向であったが、65歳以上の喘息発作数については季節的に大きな変化はみられなかった。



図(1)-4 1週間毎の気管支喘息発作数の推移（年齢別）



図(1)-5 飾磨局におけるPM_{2.5}、PM₁₀、OBC濃度の連続測定結果（週平均値）



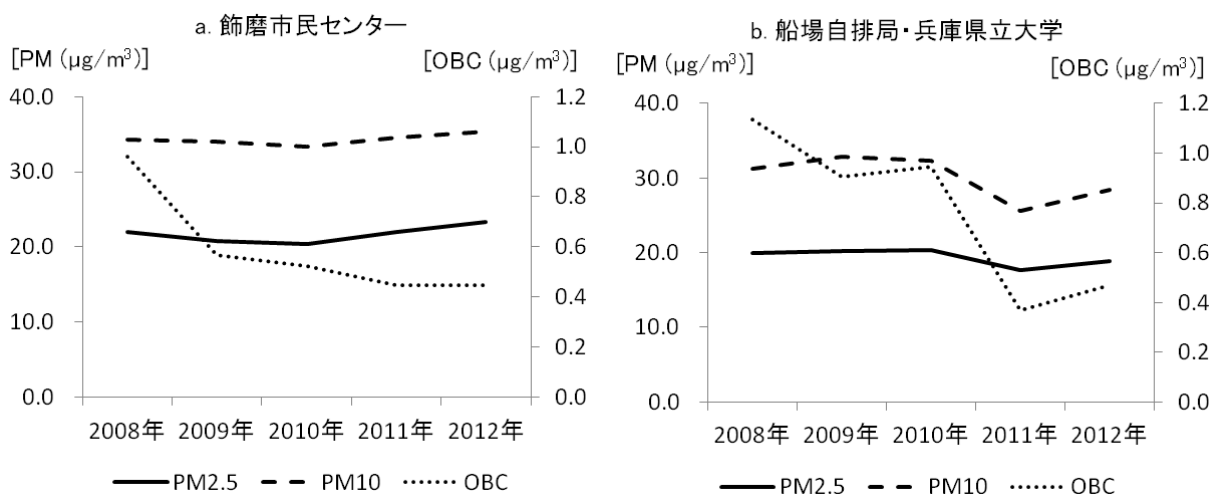
図(1)-6 船場局及び兵庫県立大学におけるPM_{2.5}、PM₁₀、OBC濃度の連続測定結果（週平均値）

(2) 大気環境中粒子状物質濃度の測定結果

2010年4月から2013年3月までの1週間毎の平均値の推移を図(1)-5、図(1)-6に示した。

飾磨局（一般大気環境測定局）におけるPM_{2.5}、PM₁₀、OBCの期間中の平均濃度はそれぞれ22.0µg/m³、34.3µg/m³、0.48µg/m³であり、週平均値の最大値はそれぞれ44.1µg/m³、113.0µg/m³、1.14µg/m³であった。PM₁₀濃度は黄砂が飛来した2011年5月1～8日が最大であった。

船場局（自動車排出ガス測定局）では2010年4月から2011年6月中旬まで測定を行い、その間のPM_{2.5}、PM₁₀、OBCの平均濃度はそれぞれ21.2µg/m³、34.5µg/m³、0.94µg/m³であった。船場においても黄砂が飛来した2011年5月1～8日のPM₁₀濃度が最大であった。



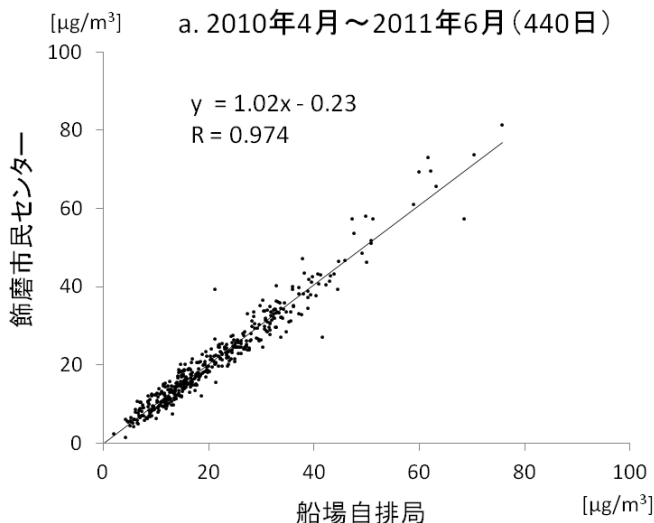
図(1)-7 大気中粒子状物質の年平均値の推移

2008年度は8月～3月の8か月間の平均値である。また、2011年6月に船場自排局より兵庫県立大学に移設したため、bの2011年度は6～3月の約10か月間の兵庫県立大学における平均値である。

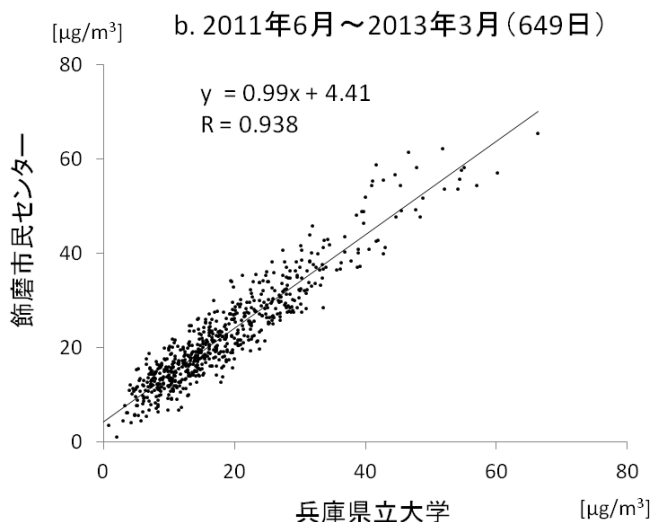
2011年6月中旬から2013年3月までは船場局の約1.5km北にある兵庫県立大学に移設して測定を行い、その間のPM_{2.5}、PM₁₀、OBCの平均濃度はそれぞれ18.2μg/m³、27.1μg/m³、0.42μg/m³であった。いずれの粒子状物質も移設後の濃度は船場局における濃度よりも低かった。2008年8月以降のPM_{2.5}、PM₁₀、OBC濃度の年平均値の推移を図(1)-7に示した。

飾磨局と船場自排局及び兵庫県立大学におけるPM_{2.5}濃度を比較した結果を図(1)-8、図(1)-9に示した。回帰係数はそれぞれ1.02、0.99であり、相関係数はそれぞれ0.974、0.938と非常に高いことから、両地点におけるPM_{2.5}濃度には大きな差はないものと考えられた。そのため、喘息発作との関連の解析には、研究期間中に継続して測定を行い、かつ成分分析の結果も得られる飾磨局における濃度を用いることとした。

飾磨局におけるPM_{2.5}、PM₁₀、OBC濃度の年平均値及び日平均値の年間98%値の推移を表(1)-1に示した。PM_{2.5}及びPM₁₀濃度はほぼ横ばいであったが、2012年度はPM_{2.5}、PM₁₀のいずれについても年平均値、日平均値の年間98%ともにやや高値であった。一方、OBC濃度は2008年度は高かったが、2009年度に大きく低下し、その後も漸減傾向であった。



図(1)-8 飾磨局と船場局におけるPM_{2.5}濃度の日平均値の比較



図(1)-9 飾磨局と兵庫県立大学におけるPM_{2.5}濃度の日平均値の比較

表(1)-1 飾磨局におけるPM_{2.5}の年平均値及び日平均値の年間98%値の推移

年度	PM _{2.5}		PM ₁₀		OBC	
	年平均	98%値	年平均	98%値	年平均	98%値
2008年	22.0	53.8	34.2	73.4	0.96	2.49
2009年	20.8	49.8	34.0	71.5	0.57	1.56
2010年	20.4	53.3	33.3	80.1	0.52	1.52
2011年	22.0	49.1	34.6	72.8	0.45	1.30
2012年	23.3	55.4	35.4	80.6	0.45	1.28
全期間	21.8	-	34.1	-	0.57	-

2008年度は8月～3月の結果

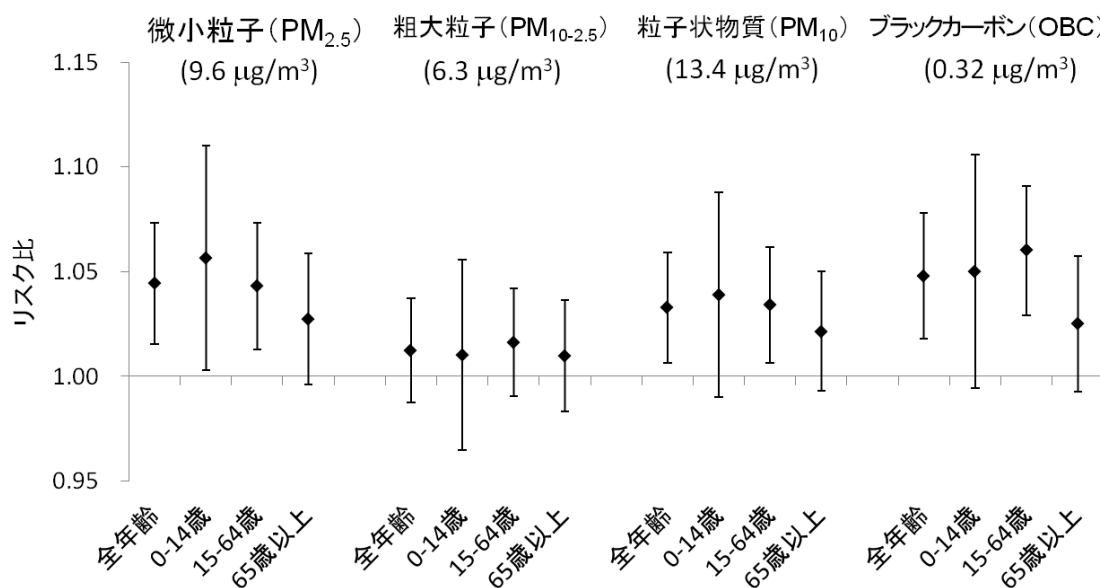
(単位：μg/m³)

(3) 解析結果

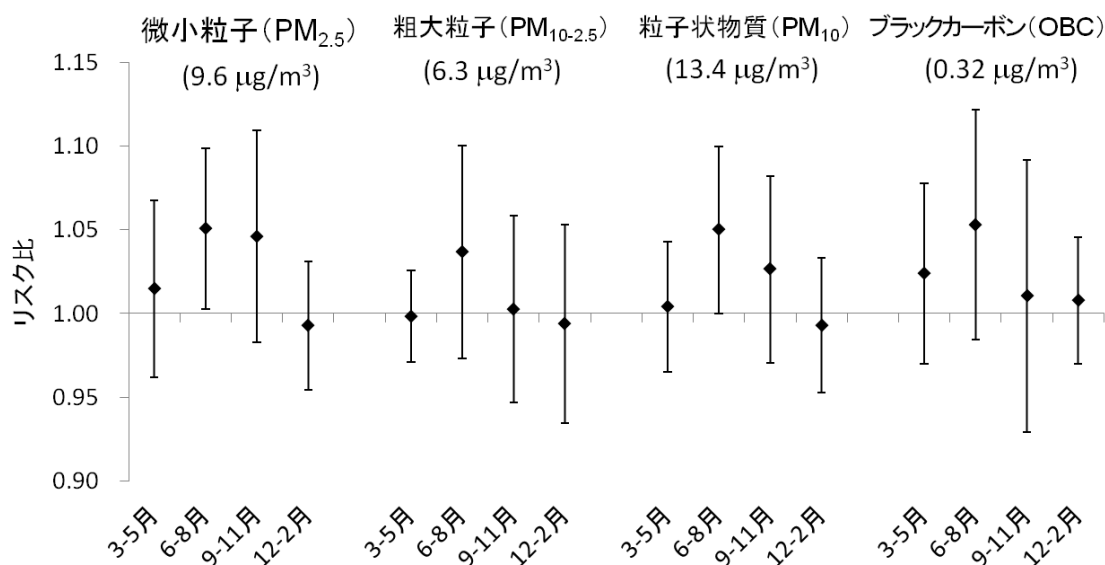
1) 粒子状物質の質量濃度と気管支喘息発作の関連

解析に用いたデータは、2008年8月～2012年12月の週毎に姫路市の協力医療機関より報告された喘息発作数であり、合計55,268件（0-14歳：20,762件、15-64歳：21,319件、65歳以上：13,187件）である。飾磨局における大気中PM_{2.5}、PM_{10-2.5}、PM₁₀、OBCの1週間平均濃度と喘息発作数との関連について、気温、湿度、気圧、季節等の影響を調整した喘息発作リスク比を図(1)-10に示した。

PM_{2.5}濃度の四分位範囲濃度（9.6μg/m³）増加当たりの喘息発作リスク比は、全年齢においては1.04 [95%信頼区間：1.02-1.07]と1よりも有意に大きかった。年齢別の喘息発作リスク比は、0-14



図(1)-10 粒子状物質の四分位範囲濃度増加による喘息発作リスク比と95%信頼区間（全年齢及び年齢別；気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年の影響を調整）



図(1)-11 粒子状物質の四分位範囲濃度増加による喘息発作リスク比と95%信頼区間（全年齢、季節別；気温、湿度、気圧、日照時間、調査年の影響を調整）

歳では1.06 [1.00-1.11]、15-64歳では1.04 [1.01-1.07]、65歳以上では1.03 [0.99-1.06]であり、いずれの年齢層においても1よりも大きく、0-14歳と15-64歳では有意であった。PM₁₀濃度の四分位範囲濃度 (13.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 増加当たりのリスク比が、全年齢においては1.03 [1.01-1.06]と1よりも有意に大きく、15-64歳でも1.03 [1.01-1.06]と有意であった。OBC濃度についても、四分位範囲濃度 (0.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 増加当たりのリスク比は、全年齢では1.05 [1.02-1.08]と有意であり、年齢別には全年齢層でリスク比は1よりも大きく、15-64歳では1.05 [1.02-1.10]と有意であった。PM_{10-2.5}濃度との関連は、全年齢、年齢別ともに有意ではなかった。

季節別の各物質濃度との関係を図(1)-11に示した。夏季(6~8月)にはPM_{2.5}濃度の四分位範囲濃度 (9.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 増加当たりの喘息発作リスク比は1.18 [1.01-1.35]と有意であったが、その他の季節には有意な関連は認められなかった。PM₁₀濃度についても6~8月には四分位範囲濃度 (13.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 増加当たりのリスク比が1.05 [1.00-1.10]と有意であったが、その他の季節は有意ではなかった。PM_{10-2.5}、OBC濃度についても季節別のリスク比は6~8月に最も大きかったが、全季節を通じて喘息発作との間に有意な関連はみられなかった。なお、各汚染物質の増加による年齢・季節別の喘息発作リスク比は資料編の追加表(1)-1に示した。

PM_{2.5}の環境基準は1日平均値で設定されているため、1週間のうちのPM_{2.5}の1日平均の最大値との関連を検討した。結果は表(1)-2に示したとおり、全年齢では四分位範囲濃度 (14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 増加当たりの喘息発作リスク比は1.03 [1.01-1.05]であり、1よりも有意に大きかった。年齢別のリスク比は、0-14歳では1.04 [1.00-1.08]、15-64歳では1.03 [1.01-1.05]、65歳以上では1.03 [1.00-1.05]であり、すべての年齢層で喘息発作リスクの有意な増大が認められた。

PM_{2.5}の環境基準である1日平均値が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた日数別の喘息発作リスク比を表(1)-3に示した。結果は、環境基準を超える日がなかった週(122週)に対して、1週間のうちに1日だけあった週(43週)、2日以上あった週(52週)における喘息発作リスクを示している。全年齢では、35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える日がなかった週に対して、1日だけあった週は1.07 [1.02-1.12]、2日以上あった週は1.06 [1.01-1.11]であり、いずれも有意であった。年齢別にみると、0~14歳では1日だけの週は1.13 [1.03-1.22]と有意であったが、2日以上あった週は有意ではなかった。15-64歳、65歳以上ではいずれのリスク比も有意ではなかった。

表(1)-2 PM_{2.5}日平均濃度の週内最大値との関連

	リスク比	95%信頼区間		p値
全年齢	1.03	1.01	1.05	0.002
0-14歳	1.04	1.00	1.08	0.037
15-64歳	1.03	1.01	1.05	0.017
65歳以上	1.03	1.00	1.05	0.020

四分位範囲 (14.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) 増加当たり

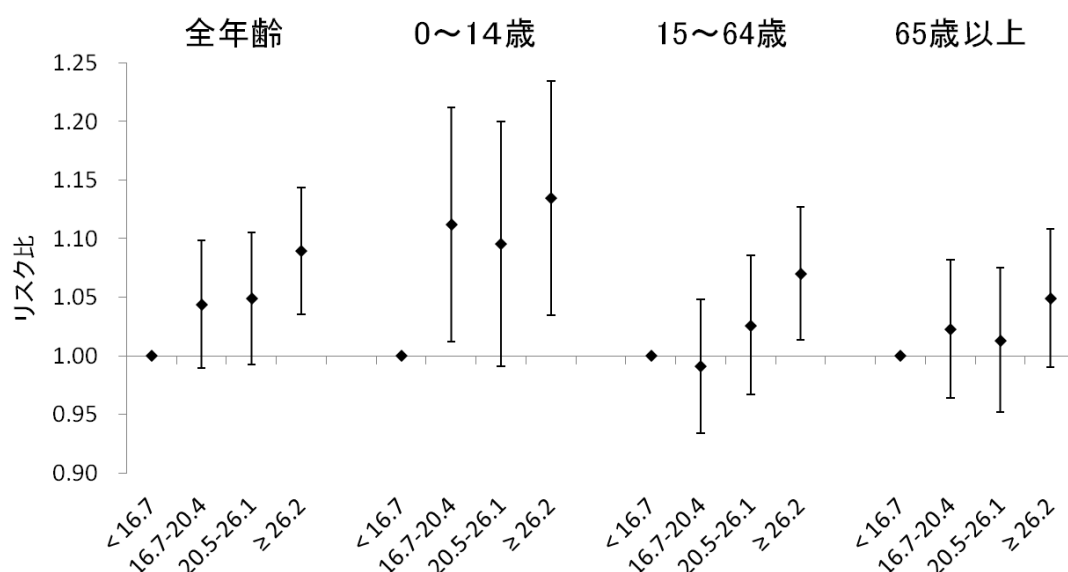
表(1)-3 PM_{2.5}日平均濃度が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の日数別リスク比

	1日 (43週)			2日以上 (52週)				
	リスク比	95%信頼区間	p値	リスク比	95%信頼区間	p値		
全年齢	1.07	1.02	1.12	0.010	1.06	1.01	1.11	0.014
0-14歳	1.13	1.03	1.22	0.009	1.08	0.99	1.16	0.091
15-64歳	1.03	0.97	1.08	0.296	1.05	1.00	1.10	0.052
65歳以上	1.04	0.98	1.09	0.198	1.05	1.00	1.10	0.062

PM_{2.5}日平均濃度35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の日がなかった週(122週)に対するリスク比

(ただし、本研究における測定は標準測定法との等価性を有していない。)

また、週平均PM_{2.5}濃度を四分位で分類し、最低濃度帯（16.7 μg/m³未満）の週に対する各濃度帯の喘息発作リスク比を図(1)-12に示した。全年齢では、週平均PM_{2.5}濃度が高くなるとともに喘息発作のリスク比は大きくなり、PM_{2.5}の平均濃度が26.2μg/m³以上の週は16.7μg/m³未満の週に対するリスク比が1.09 [1.03- 1.14]であり、有意な増大が認められた。PM_{2.5}の平均濃度が16.7-20.4μg/m³、20.5-26.1μg/m³の週におけるリスク比は統計学的に有意ではなかった。年齢別にみると、0-14歳ではPM_{2.5}の平均濃度が16.7μg/m³以上の週は16.7μg/m³未満の週に比して喘息発作リスク比がいずれも1よりも大きく、16.7-20.4μg/m³の週は1.11 [1.01-1.21]、26.2μg/m³以上の週は1.13 [1.03-1.23]と有意であった。15-64歳でもPM_{2.5}の平均濃度が26.2μg/m³以上の週におけるリスク比は1.07 [1.01-1.13]と有意に大きかった。65歳以上でも濃度が高くなるとリスク比が大きくなる傾向は認められたが、いずれの濃度帯においても有意ではなかった。なお、各汚染物質濃度を四分位で分類したときの年齢別の喘息発作リスク比は資料編の追加表(1)-2に示した。



図(1)-12 週平均PM_{2.5}濃度の四分位別喘息発作リスク比
(全年齢；気温、湿度、気圧、日照時間、調査年の影響を調整)

2) 大気エアロゾル化学成分自動測定結果との関連

2012年1~7月に実施した粒子状物質の化学成分自動分析装置（ACSA-08、紀本電子）による測定結果を表(1)-4に示した。有効測定日数は質量濃度185日、PM_{2.5}中の化学成分184日、PM_{10-2.5}中の化学成分182日であった。PM_{2.5}、PM_{10-2.5}中ともに硝酸イオンよりも硫酸イオンのほうが高濃度であり、水溶性有機炭素濃度はPM_{10-2.5}がPM_{2.5}よりも高かった。

各成分の濃度についての週平均値を求めて、喘息発作数との関連を解析した結果を表(1)-5に示した。PM_{2.5}、PM_{10-2.5}、OBCの質量濃度はいずれも喘息発作との関連が有意であった。また、PM_{2.5}及びPM_{10-2.5}中に含まれる化学成分については、硝酸イオン、硫酸イオン、水溶性有機炭素濃度が増加したときの喘息発作リスク比はいずれも1よりも有意に大きかった。また、PM_{2.5}の酸性度については、水素イオン濃度が大きくなると喘息発作リスク比は1よりも有意に小さかったが、PM_{10-2.5}の酸性度との関連は有意ではなかった。各成分の四分位範囲濃度増加当たりのリスク比は、PM_{2.5}、PM_{10-2.5}ともに硝酸イオンが最も大きく、PM_{2.5}については1.13 [1.05-1.21]、PM_{10-2.5}については1.12 [1.05-1.20]であった。

表(1)-4 粒子状物質及び成分濃度の日平均値

測定項目	N	平均	標準偏差
PM _{2.5} (μg/m ³)	185	20.2	10.0
PM _{10-2.5} (μg/m ³)	185	11.3	6.8
OBC (μg/m ³)	185	0.7	0.3
PM _{2.5} 中化学成分			
NO ₃ ⁻ (nmol/m ³)	184	20.3	13.1
SO ₄ ²⁻ (nmol/m ³)	184	25.0	21.6
WSOC (μg/m ³)	184	94.3	133.4
ΔH ⁺ (nmol/m ³)	184	-2.0	5.8
PM _{10-2.5} 中化学成分			
NO ₃ ⁻ (nmol/m ³)	182	19.3	11.9
SO ₄ ²⁻ (nmol/m ³)	182	25.0	23.2
WSOC (μg/m ³)	182	335.4	141.1
ΔH ⁺ (nmol/m ³)	182	-2.7	5.0

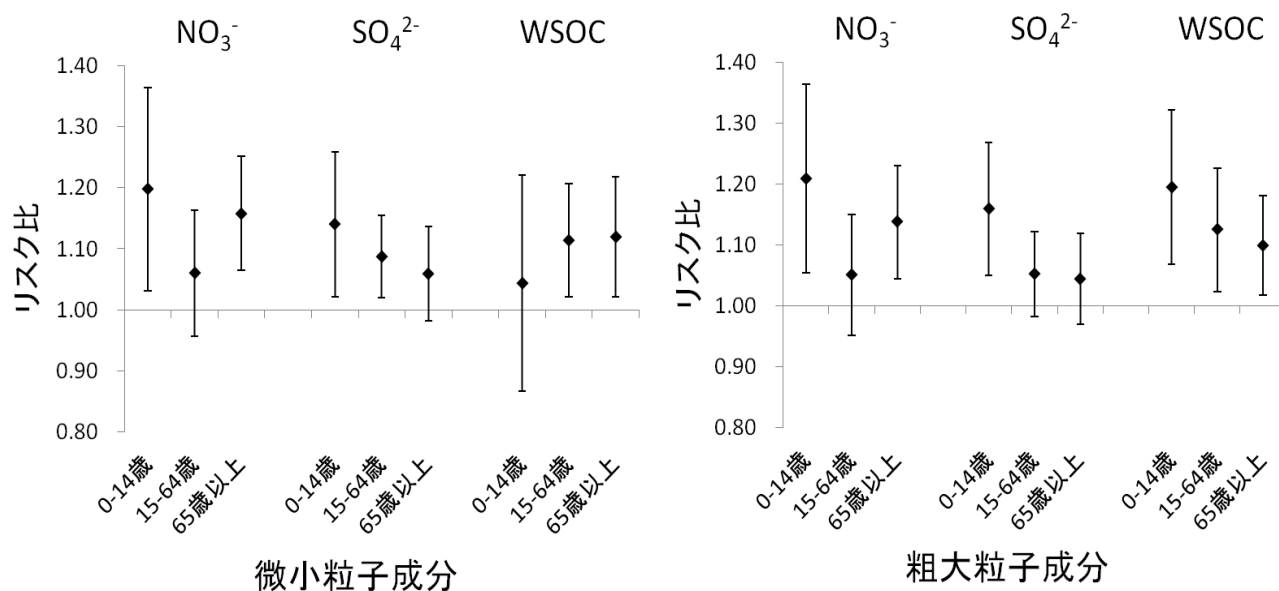
ACSA-08による自動測定、2012年1月～7月

表(1)-5 粒子状物質の成分濃度と喘息発作との関連

	IQR	リスク比	95%信頼区間	p値
PM _{2.5} (μg/m ³)	8.7	1.14	1.07 1.21	<0.001
PM _{10-2.5} (μg/m ³)	6.1	1.15	1.08 1.22	<0.001
OBC (μg/m ³)	0.24	1.12	1.06 1.18	<0.001
PM _{2.5} 中化学成分				
NO ₃ ⁻ (nmol/m ³)	12.1	1.13	1.05 1.21	0.002
SO ₄ ²⁻ (nmol/m ³)	15.1	1.10	1.04 1.15	0.001
WSOC (μg/m ³)	99.8	1.09	1.01 1.18	0.035
ΔH ⁺ (nmol/m ³)	8.19	0.82	0.69 0.95	0.007
PM _{10-2.5} 中化学成分				
NO ₃ ⁻ (nmol/m ³)	11.6	1.12	1.05 1.20	0.002
SO ₄ ²⁻ (nmol/m ³)	17.1	1.08	1.03 1.14	0.004
WSOC (μg/m ³)	108.7	1.11	1.04 1.17	0.002
ΔH ⁺ (nmol/m ³)	6.19	0.88	0.74 1.02	0.102

ACSA-08による自動測定結果との関連

各成分の四分位範囲増加当たりのリスク比

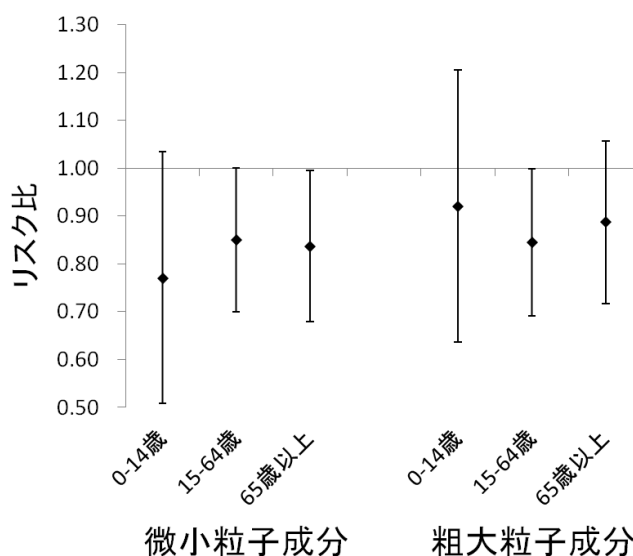
IQR: 四分位範囲、NO₃⁻: 硝酸イオン、SO₄²⁻: 硫酸イオン、WSOC: 水溶性有機炭素、ΔH⁺: 酸性度(水素イオン濃度)

図(1)-13 粒子状物質成分濃度の四分位範囲濃度増加による喘息発作リスク比と95%信頼区間 (年齢別; 気温、湿度、気圧、日照時間、時期の影響を調整)

粒子の粒径別の各成分について、年齢別の喘息発作リスク比を図(1)-13に示した。PM_{2.5}中の化学成分では、硝酸イオン(NO₃⁻)、硫酸イオン(SO₄²⁺)ともに0-14歳でのリスク比が最も大きく、それぞれ四分位範囲濃度増加当たり1.20 [1.03-1.36]、1.14 [1.02-1.26]と有意であった。NO₃⁻は65歳以上、SO₄²⁺は15-64歳においてもリスク比の有意な増大がみられた。一方、PM_{2.5}中の水溶性有機

炭素（WSOC）は15-64歳、65歳以上では有意に1よりも大きかったが、0-14歳では有意ではなかった。PM_{10-2.5}中の化学成分についても、NO₃⁻、SO₄²⁺ともに0-14歳でのリスク比が最も大きく、それぞれ1.21 [1.05-1.36]、1.16 [1.05- 1.27]と有意であり、NO₃⁻については65歳以上でも有意であった。WSOCについてのリスク比はすべての年齢層で1よりも有意に大きく、0-14歳におけるリスク比が1.19 [1.07-1.32]と最も大きかった。

年齢別の酸性度についての喘息発作リスク比を図(1)-14に示した。PM_{2.5}、PM_{10-2.5}ともに全年齢層で水素イオン（H⁺）濃度が大きくなると喘息発作リスク比は1よりも小さく、PM_{2.5}では15-64歳と65歳以上、PM_{10-2.5}とでは15-64歳で統計学的に有意であったが、0-14歳ではいずれも有意ではなかった。



図(1)-14 粒子状物質中水素イオン濃度の四分位範囲増加による喘息発作リスク比と95%信頼区間（年齢別；図(1)-13と同様に関連因子を調整）

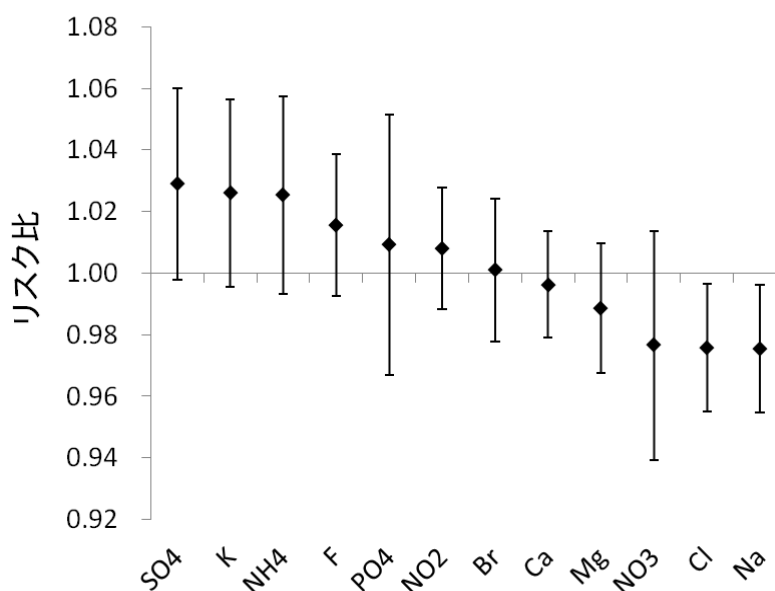
3) 粒子状物質のイオン及び元素成分濃度との関連

a. イオン成分との関連

サブテーマ（2）において1週間毎に捕集、分析した微小粒子（PM_{2.5}）中のイオン成分濃度について、各成分がそれぞれ四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作のリスク比を図(1)-15に示した。

四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比は、硫酸イオン（SO₄²⁻）が1.03 [1.00-1.06]と最も大きく、次いでカリウムイオン（K⁺）が1.03 [1.00-1.06]、アンモニウムイオン（NH₄⁺）が1.03 [0.99-1.06]の順であったが、いずれも有意ではなかった。一方、塩素イオン（Cl⁻）、ナトリウムイオン（Na⁺）の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比は、いずれも0.98 [0.95-1.00]であり、1よりも有意に小さかった。

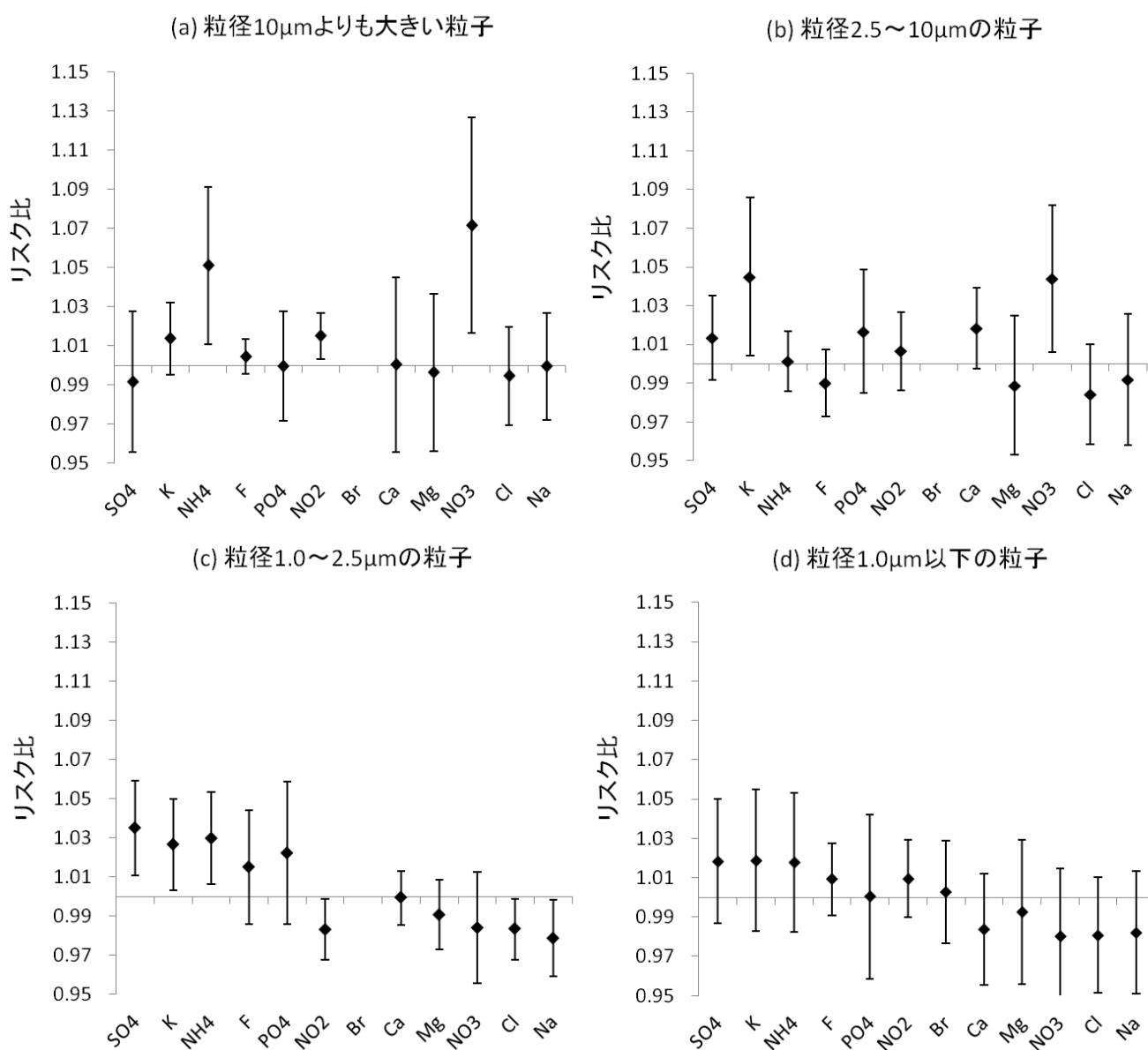
季節別にみた各イオン成分の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比は資料編の追加表(1)-3に示した。6～8月は硝酸



図(1)-15 微小粒子（PM_{2.5}）のイオン成分濃度増加による喘息発作リスク比（四分位範囲濃度増加当たり）

イオン (NO_3^-)、9~11月は K^+ とフッ素イオン (F) 濃度の増加により喘息発作リスク比の有意な増大が認められたが、3~5月、12~2月には喘息発作の増加と関連するイオン成分はなかった。

粒子の粒径別のイオン成分と喘息発作との関連を図(1)-16に示した。粒径 $10\mu\text{m}$ を超える粒子については、 NO_3^- 濃度の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比が1.07 [1.02-1.13]と最も大きく、 NH_4^+ (1.05 [1.01-1.09]) 及び亜硝酸イオン (NO_2^-) (1.02 [1.00-1.03]) についてのリスク比も有意であった。同様に、粒径 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ の粒子では K^+ (1.05 [1.00-1.09]) 及び NO_3^- (1.04 [1.01-1.08])、粒径 $1.0\sim 2.5\mu\text{m}$ の粒子では SO_4^{2-} (1.03 [1.01-1.06])、 K^+ (1.03 [1.00-1.05])、 NH_4^+ (1.03 [1.01-1.05]) の濃度増加にともなう喘息発作リスク比が有意に大きかった。一方、粒径 $1.0\sim 2.5\mu\text{m}$ の粒子では NO_2^- 、 Cl^- 、 Na^+ の濃度の増加により喘息発作リスク比が有意に小さくなるという関連が認められた。粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の粒子では喘息発作との有意な関連を示すイオン成分はみられなかった。



図(1)-16 粒径別粒子中のイオン成分濃度増加による喘息発作リスク比
(各成分の四分位範囲濃度増加当たり)

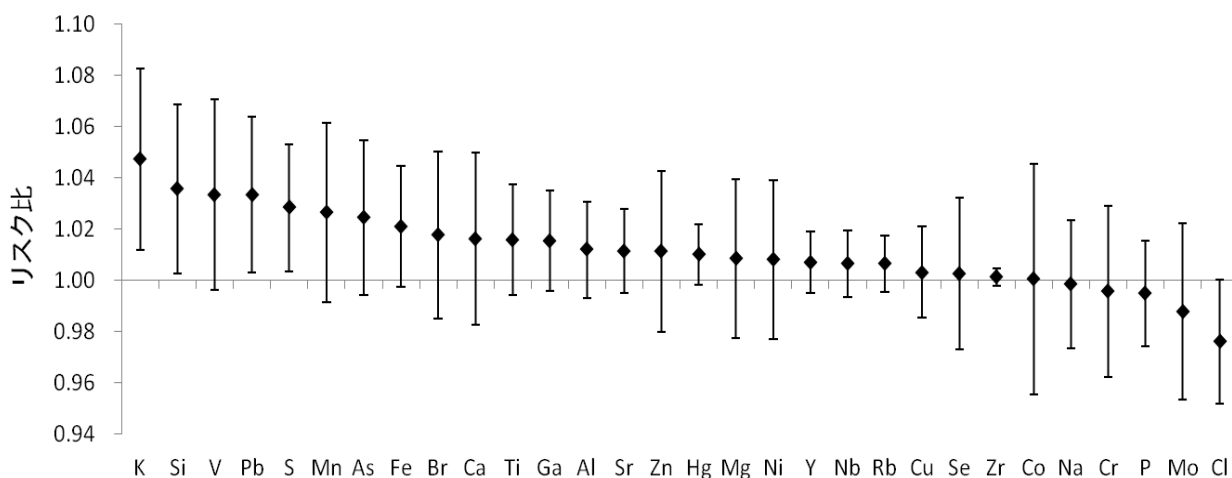
季節別にみた粒径別粒子の各イオン成分の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比は資料編の追加表(1)-4～7に示した。いずれの粒径の粒子でも6～8月及び9～11月に喘息発作の増加と有意な関連を示すイオン成分が認められた。粒径1.0～2.5 μm の粒子では、3～5月に SO_4^{2-} の増加により喘息発作リスク比の有意な増大が示された。

b. 元素成分との関連

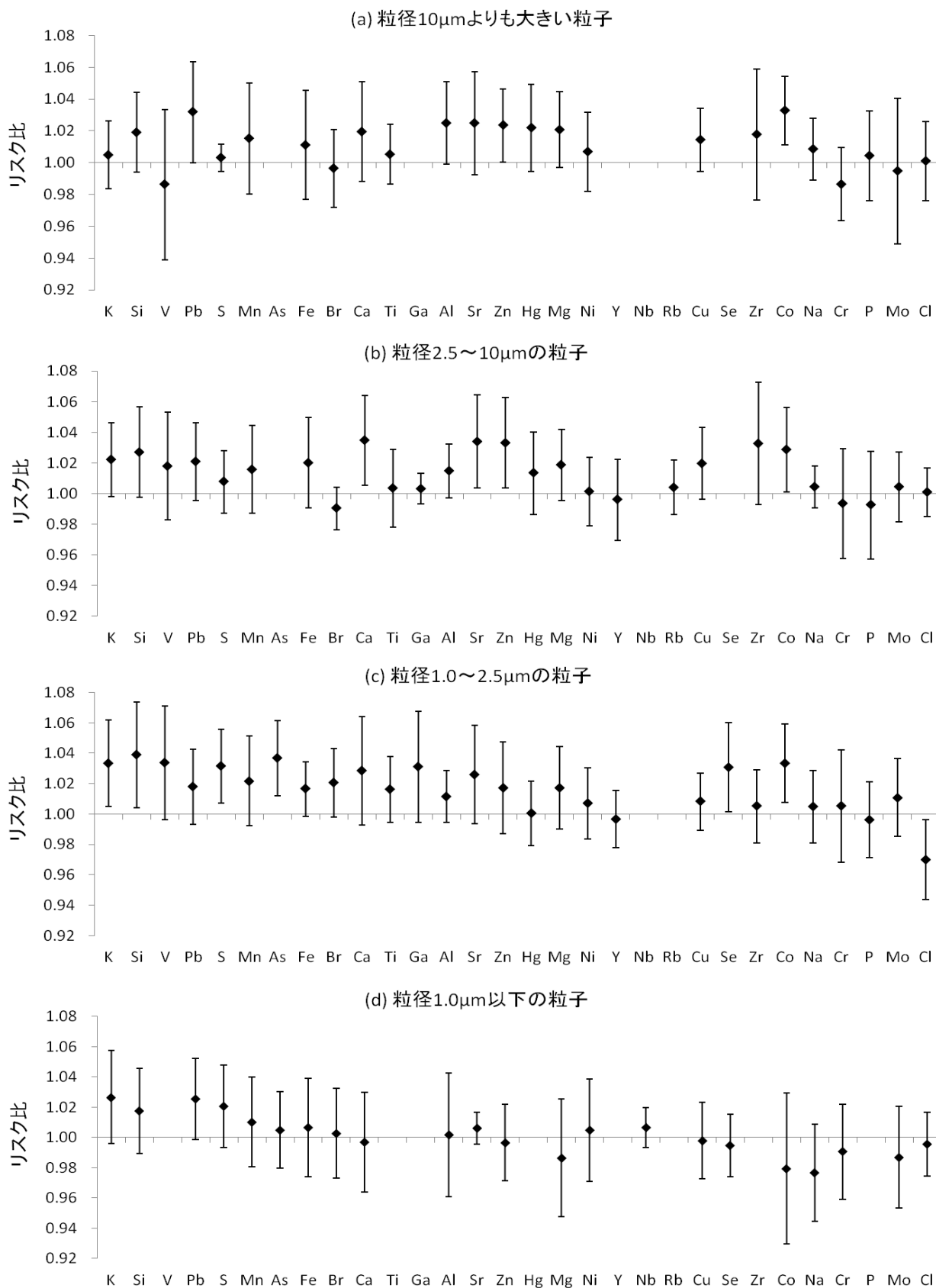
1週間毎に捕集、分析した微小粒子 ($\text{PM}_{2.5}$) 中の主要元素成分濃度について、各成分がそれぞれ四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作のリスク比を図(1)-17に示した。四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比は、カリウム (K) が1.05 [1.01-1.08]と最も大きく、次いでケイ素 (Si) (1.04 [1.00-1.07])、バナジウム (V) (1.03 [1.00-1.07])、鉛 (Pb) (1.03 [1.00-1.06])、イオウ (S) (1.03 [1.00-1.05]) の順であり、Si、V、Sも有意であった。塩素 (Cl) のリスク比は1よりも小さいが有意ではなかった。季節別にみた元素成分の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比は資料編の追加表(1)-3に示した。6～8月はS、9～11月はK、Si、V、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、リン (P) 濃度の増加により喘息発作リスク比の有意な増大が認められたが、12～2月には喘息発作の増加と関連する元素成分はなかった。

粒子の粒径別の主要元素成分と喘息発作との関連を図(1)-18に示した。粒径10 μm を超える粒子には、亜鉛 (Zn) とコバルト (Co) についてのリスク比がそれぞれ1.02 [1.00-1.05]、1.03 [1.01-1.05]と有意に大きかった。同様に、粒径2.5～10 μm の粒子ではCa(1.03 [1.01-1.06])、Sr(1.03 [1.00-1.06])、Zn(1.03 [1.00-1.06])、Co(1.03 [1.01-1.06])の4元素、粒径1.0～2.5 μm の粒子ではK(1.03 [1.01-1.06])、Si(1.04 [1.00-1.07])、S(1.03 [1.01-1.06])、ヒ素 (As) (1.04 [1.01-1.06])、セレン (Se) (1.03 [1.00-1.06])、Co(1.03 [1.01-1.06])の6元素についての喘息発作リスク比が有意に大きかった。一方、粒径1.0～2.5 μm の粒子ではClのリスク比は0.97 [0.94-1.00]と1よりも有意に小さかった。粒径1.0 μm 以下の粒子の元素成分では喘息発作との有意な関連を示すものはなかった。

季節別にみた粒径別粒子の元素成分の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比は資料編の追加表(1)-4～7に示した。いずれの粒径の粒子でも9～11月に喘息発作の増加と有意な関連を示す元素成分が認められ、特に粒径1.0～2.5 μm の粒子では、K、Si、V、Pb、S、As、Ca等の多くの元素との関連が示された。



図(1)-17 微小粒子 ($\text{PM}_{2.5}$) の主要元素成分濃度増加による喘息発作リスク比
(各成分の四分位範囲濃度増加当たり)

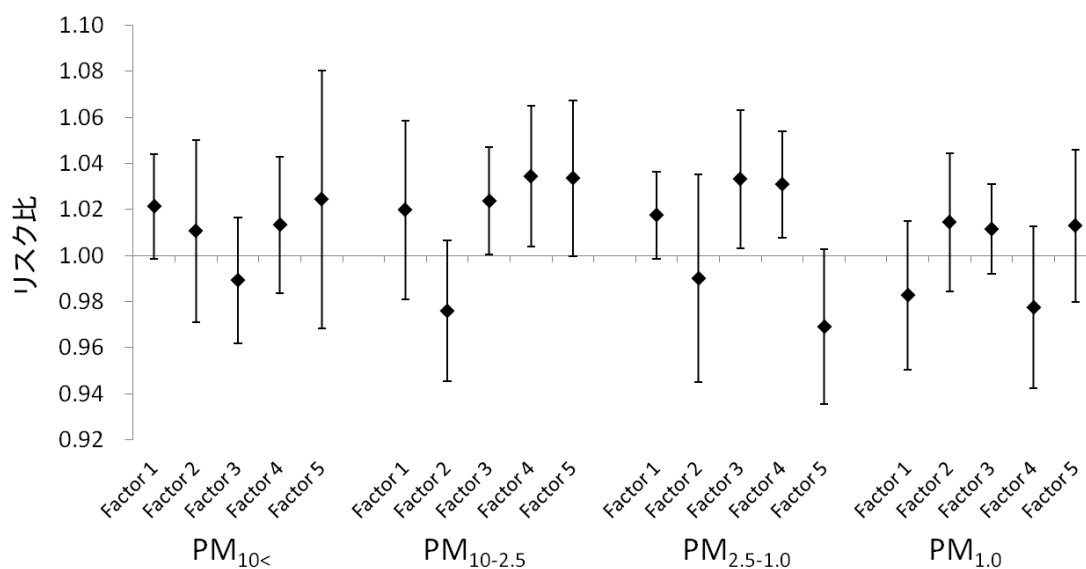


図(1)-18 粒径別粒子中の主要元素成分による喘息発作リスク比
(各成分の四分位範囲増加当たり)

c. PMF解析で抽出された発生源因子との関連

粒径別の成分分析結果にPMF解析を適用して、それぞれの粒径について5つの発生源寄与因子を抽出し、各因子がそれぞれ四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比を図(1)-19に示した。また、粒径別の各因子について推定される主な発生源寄与因子を表(1)-6に示した。

粒径が10 μ mよりも大きい粒子及び1.0 μ mよりも小さい粒子については、第1～5因子のいずれも喘息発作との関連が有意ではなかった。粒径2.5～10 μ mの粒子については、第3因子（海塩粒子＋土壌由来粒子）、第4因子（硫酸・硝酸塩粒子）が四分位範囲濃度増加したときの喘息発作リスク比がそれぞれ1.02 [1.00-1.05]、1.03 [1.00-1.06]と有意に大きく、第5因子（海塩粒子＋二次生成粒子）についても有意ではないが、1.03 [1.00-1.07]であった。また、粒径1.0～2.5 μ mの粒子については、第3因子（燃焼由来粒子）、第4因子（硫酸アンモニウム系粒子）が四分位範囲濃度増加したときの喘息発作リスク比はそれぞれ1.03 [1.00-1.06]、1.03 [1.01-1.05]と有意に大きかった。年齢別の解析結果は資料編の追加表(1)-8に示した。



図(1)-19 粒径別のPMF解析で抽出された因子と喘息発作の関連
(四分位範囲濃度増加当たり、気圧、気温、湿度、日照時間、季節、年度を調整)

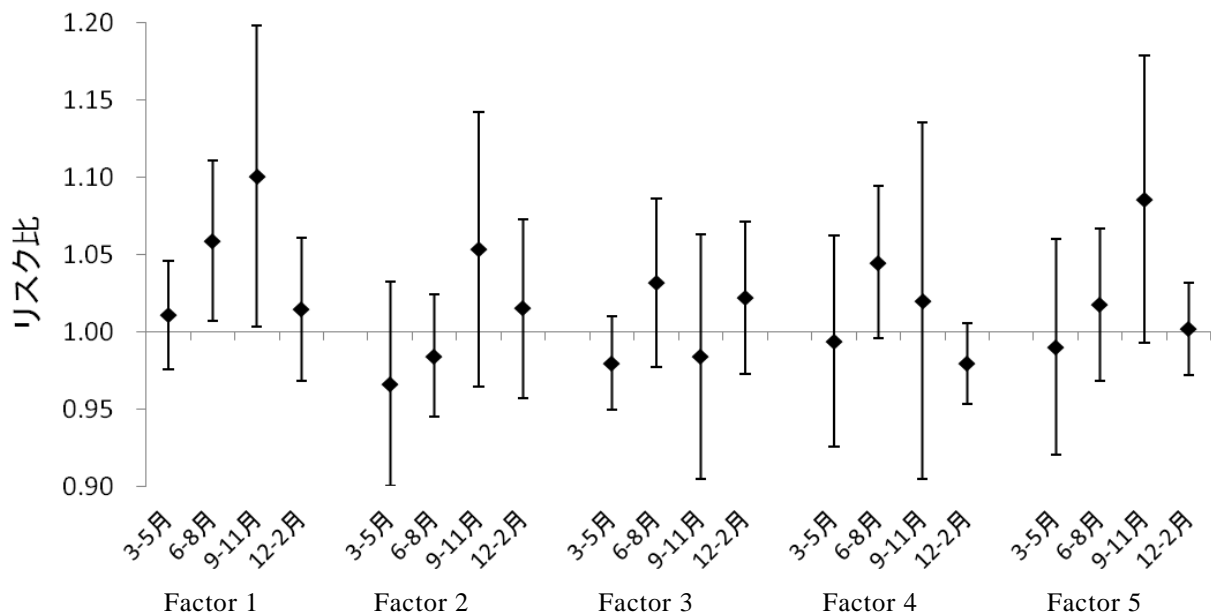
表(1)-6 粒径別粒子のPMF解析により推定される主な発生源寄与因子

粒径	PM _{10<}	PM _{10-2.5}	PM _{2.5-1.0}	PM _{1.0}
Factor 1	土壌由来粒子	土壌由来＋ 硝酸イオン粒子	硫酸系二次粒子	硫酸アンモニウム系 粒子
Factor 2	海塩粒子＋ 黄砂由来粒子	海塩粒子＋ 硫酸・硝酸塩粒子	硝酸塩粒子＋ 海塩粒子	硫酸アンモニウム＋ 越境由来粒子
Factor 3	海塩粒子＋ 硫酸・硝酸イオン粒子	海塩粒子＋ 土壌由来粒子	燃焼由来粒子	硫酸アンモニウム系 粒子＋亜硝酸イオン
Factor 4	燃焼由来粒子＋ 硫酸・硝酸イオン粒子	硫酸・硝酸塩粒子	硫酸アンモニウム系 粒子	硫酸・硝酸アンモニ ウム系粒子
Factor 5	硫酸・硝酸カルシウム 系粒子	海塩粒子＋ 二次生成粒子	硫酸塩粒子	硫酸アンモニウム系 粒子

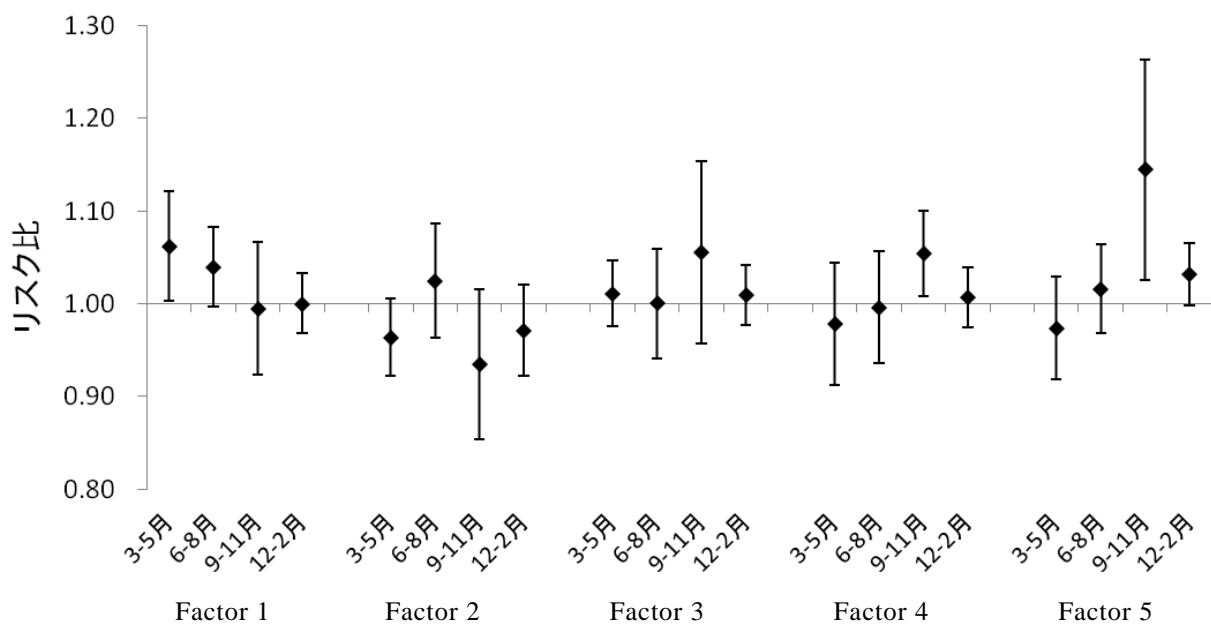
サブテーマ(2)にて実施されたPMF解析結果による。

次に、粒径別の粒子のそれぞれで抽出された5つの寄与因子について季節別に喘息発作との関連を解析した結果を図(1)-20～(1)-23及び資料編の追加表(1)-9に示した。

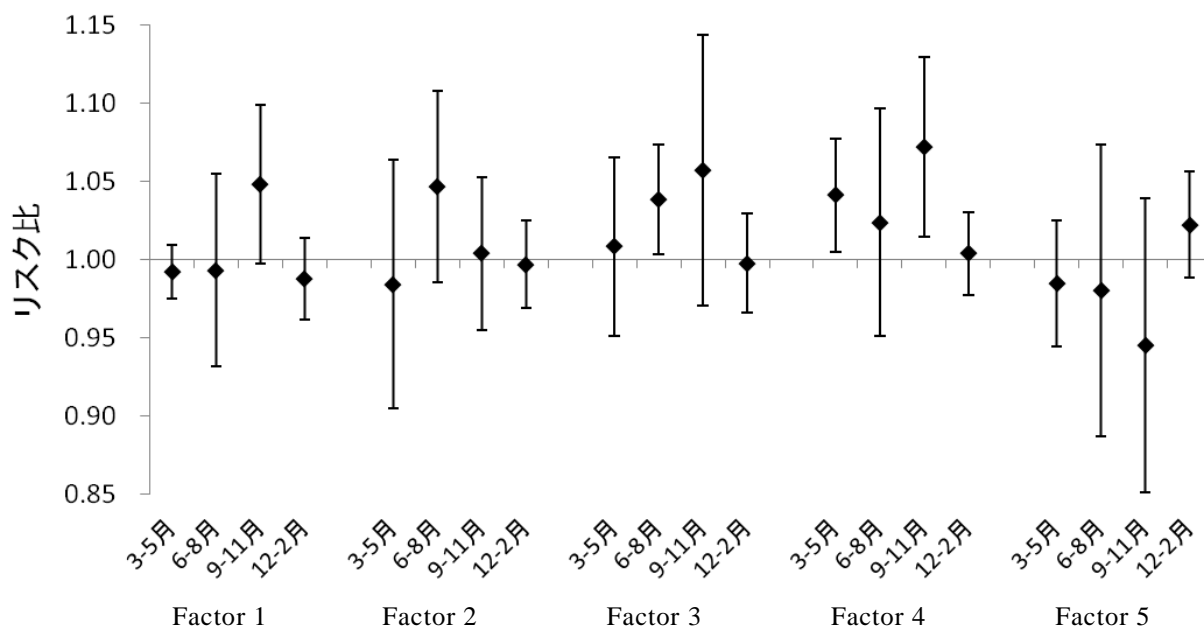
粒径 $10\mu\text{m}$ よりも大きい粒子では、第1因子（土壌由来粒子）と喘息発作の関連が6～8月及び9～11月に有意であり、四分位範囲濃度増加したときの喘息発作リスク比はそれぞれ1.06 [1.01-1.11]、1.10 [1.00-1.20]であった。その他の因子はいずれの季節にも喘息発作との関連はみられなかった（図(1)-20）。



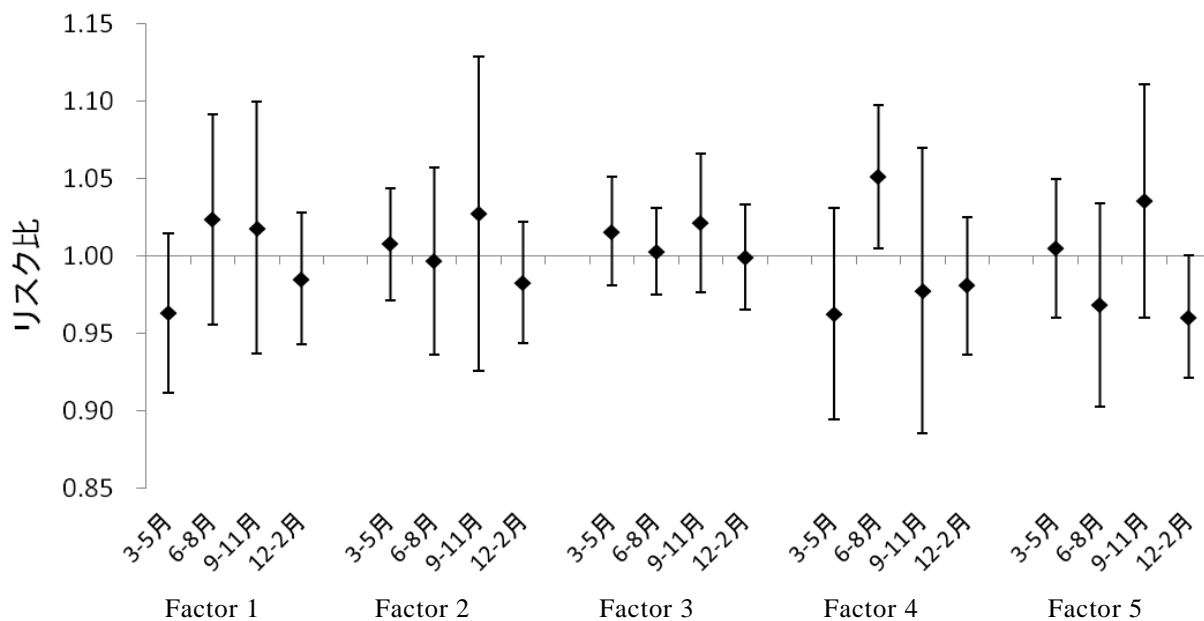
図(1)-20 粒径 $10\mu\text{m}$ よりも大きい粒子のPMF解析で抽出された因子と喘息発作の関連（季節別）
（四分位範囲濃度増加当たり、気圧、気温、湿度、日照時間、年度を調整）



図(1)-21 粒径 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ の粒子のPMF解析で抽出された因子と喘息発作の関連（季節別）
（四分位範囲濃度増加当たり、気圧、気温、湿度、日照時間、年度を調整）



図(1)-22 粒径1.0~2.5 μm の粒子のPMF解析で抽出された因子と喘息発作の関連（季節別）
（四分位範囲濃度増加当たり、気圧、気温、湿度、日照時間、年度を調整）



図(1)-23 粒径1.0 μm 以下の粒子のPMF解析で抽出された因子と喘息発作の関連（季節別）
（四分位範囲濃度増加当たり、気圧、気温、湿度、日照時間、年度を調整）

粒径2.5~10 μm の粒子では、第1因子（土壌由来+硝酸イオン粒子）が四分位範囲濃度増加したときの喘息発作リスク比は、3~5月に1.06 [1.00-1.12]と有意であった。また、9~11月には第4因子（硝酸・硫酸塩粒子）、第5因子（海塩粒子+二次生成粒子）についてのリスク比がそれぞれ1.05 [1.01-1.10]、1.14 [1.03-1.26]と有意であった。第2、第3因子はいずれの季節にも喘息発作との関連はみられなかった（図(1)-21）。

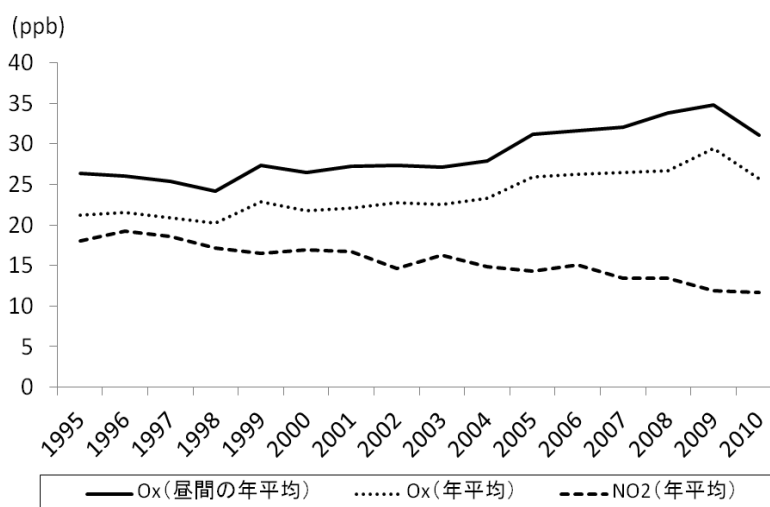
粒径1.0～2.5 μm の粒子では、第3因子（燃焼由来粒子）が四分位範囲濃度増加したときの喘息発作リスク比は、6～8月に1.04 [1.00-1.07]と有意であった。また、第4因子（硫酸アンモニウム系粒子）についてのリスク比は、3～5月に1.04 [1.01-1.08]、9～11月に1.07 [1.01-1.13]といずれも有意であった。第1、第2、第5因子はいずれの季節にも喘息発作との関連はみられなかった（図(1)-22）。

粒径1.0 μm 以下の粒子では、第4因子（硫酸・硝酸アンモニウム系粒子）が四分位範囲濃度増加したときの喘息発作リスク比は、6～8月に1.05 [1.01-1.10]と有意であったが、その他の因子と喘息発作との関連はいずれの季節にも統計学的に有意ではなかった（図(1)-23）。

4）1995年以降の大気汚染常時監視データと気管支喘息発作の関連

1995～2010年度の16年間に姫路市の協力医療機関より報告された喘息発作数は合計180,249件（0-14歳：96,854件、15-64歳：54,106件、65歳以上：29,289件）であった。

この間の姫路市における大気中光化学オキシダント（Ox）及び二酸化窒素（NO₂）濃度の年平均値の推移を図(1)-24に示した。多少の変動はあるが、NO₂濃度が年々低下傾向にあるのに対し、Ox濃度は昼間の1時間値の年平均値、1日平均値の年平均値ともに増大する傾向が認められた。

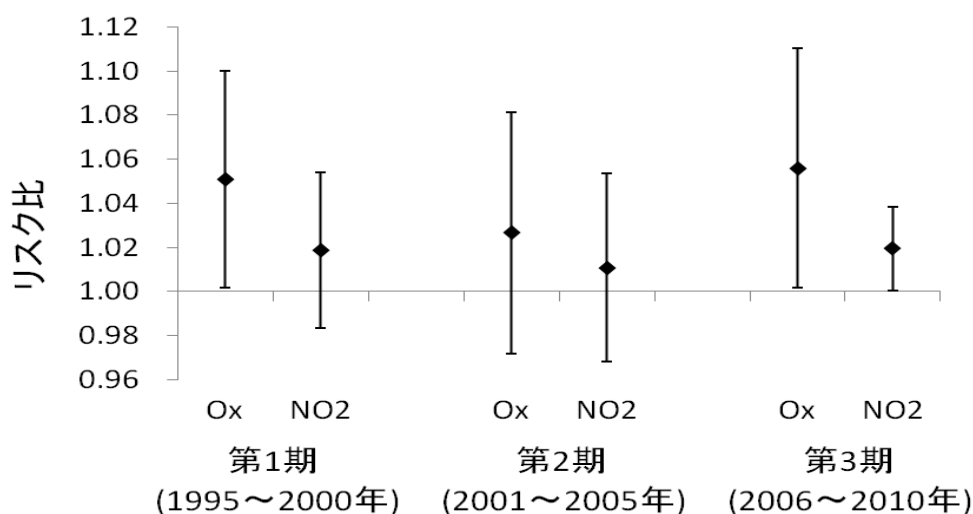


図(1)-24 姫路市における大気中光化学オキシダント（Ox）及び二酸化窒素（NO₂）の年平均値の推移

このように大気汚染物質濃度の変化が認められたため、全期間を3期に分けて、大気中Ox及びNO₂濃度と喘息発作との関連を検討した。解析には、両汚染物質の濃度及び気圧、気温、湿度、日照時間、季節、年度を含む一般化線型モデルを用いて、各時期における週平均OxとNO₂の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比を求め、図(1)-25に示した。

第1期（1995～2000年）における喘息発作リスク比は、Ox 1.05 [1.00-1.10]、NO₂ 1.02 [0.98-1.05]であり、第2期（2001～2005年）はそれぞれ1.03 [0.97-1.08]、1.01 [0.97-1.05]、第3期（2006～2010年）はそれぞれ1.06 [1.00-1.11]、1.02 [1.00-1.04]であった。Oxについては、第1期と第3期には有意な増大が認められたが、第2期は有意ではなかった。NO₂については第3期のみ有意であったが、3期を通して四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比はOxよりも小さかった。

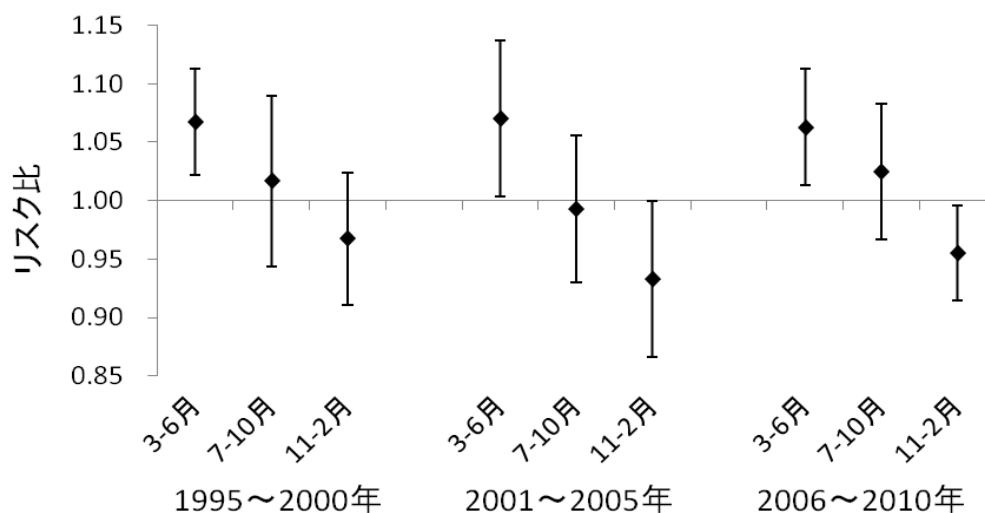
Ox濃度は季節によって大きく異なるため、高濃度となる3～6月、中程度の濃度である7～10月、低濃度の11～2月の3期に分けてOxの四分位範囲濃度増加による喘息発作リスク比を図(1)-26に示した。3～6月におけるリスク比は、第1期1.07 [1.02-1.11]、第2期1.07 [1.00-1.14]、第3期1.06 [1.01-1.11]であり、3期ともに有意であった。一方、11～2月における喘息発作リスク比は3期を通じて1よりも小さく、第2期、第3期はそれぞれ0.93 [0.87-1.00]、0.95 [0.91-1.00]と有意に小さかった。7～10月は3期を通じて喘息発作との関連は認められなかった。



図(1)-25 大気中Ox及びNO₂濃度増加による喘息発作リスク比（時期別）

（各時期のOxとNO₂週平均値の四分位範囲濃度増加当たり、気圧、気温、湿度、日照時間、季節、年度を調整）

四分位範囲濃度：1995～2000年、Ox 9.3 ppb、NO₂ 5.1 ppb
 2001～2005年、Ox 10.6 ppb、NO₂ 5.1 ppb
 2006～2010年、Ox 13.0 ppb、NO₂ 4.5 ppb



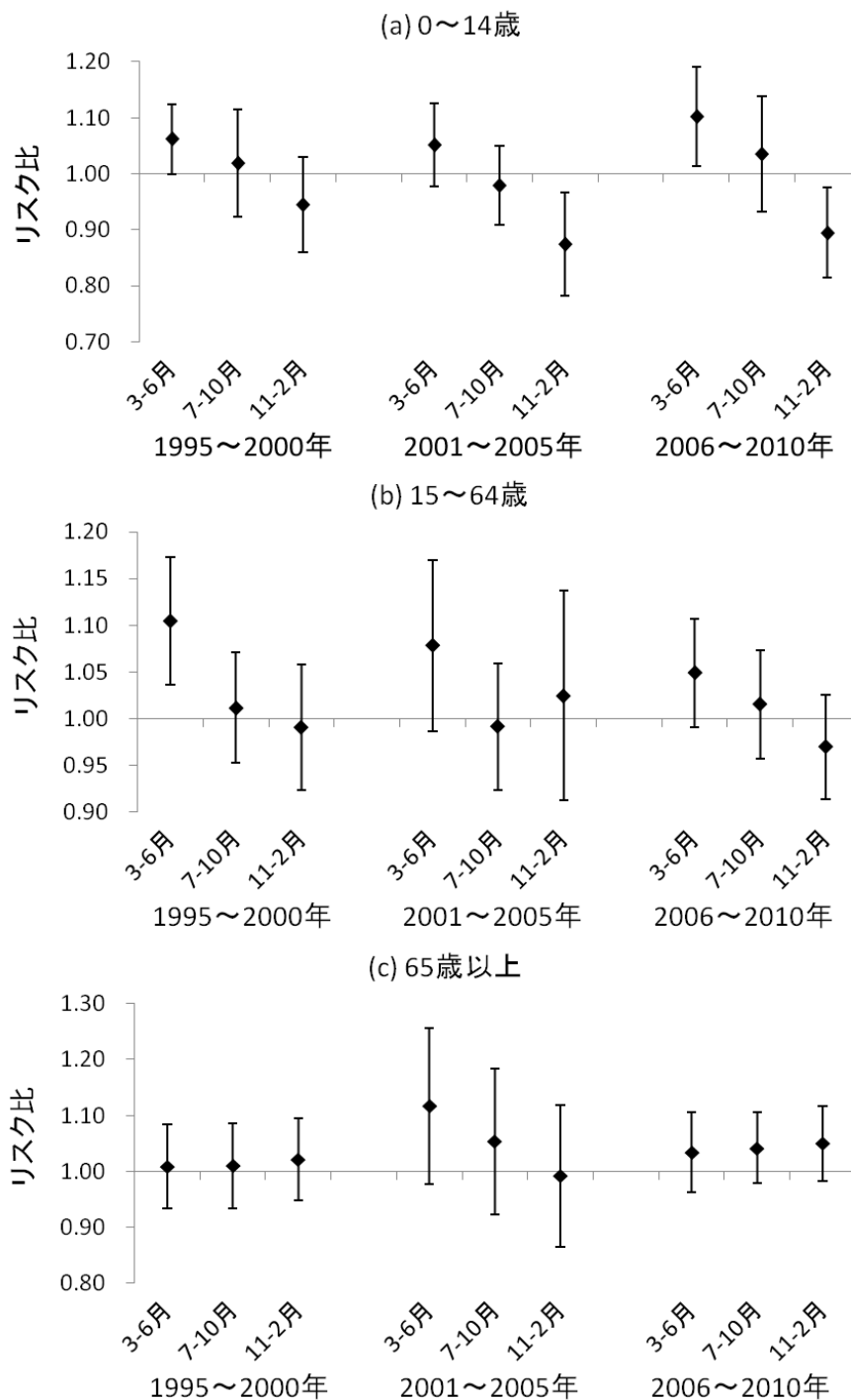
図(1)-26 大気中Ox濃度増加による喘息発作リスク比（季節別）

（各時期のOx週平均値の四分位範囲濃度増加当たり、気圧、気温、湿度、日照時間、年度を調整）

四分位範囲濃度は図(1)-25に示したとおり

年齢別の解析結果を図1-(27)に示した。0～14歳では、3期を通じて3～6月の喘息発作リスク比が最も大きく、第3期は1.10 [1.01-1.19]と有意であった。一方、11～2月には第2期0.87 [0.78-0.97]、第3期0.89 [0.81-0.97]と1よりも有意に小さかった。15～64歳でも、3～6月の喘息発作リスク比は3期を通じて最も大きく、第1期には1.10 [1.04-1.17]と有意であったが、第2期、第3期は有意ではなかつた。

った。7～10月、11～2月の喘息発作リスク比は3期を通じて有意ではなかった。65歳以上では、3期を通じて季節毎の喘息発作リスク比に一定の傾向は認められず、いずれも統計学的に有意ではなかった。



図(1)-27 大気中O_x濃度増加による喘息発作リスク比（年齢・季節別）

（各時期のO_x週平均値の四分位範囲濃度増加当たり、
気圧、気温、湿度、日照時間、年度を調整）
四分位範囲濃度は図(1)-25に示したとおり

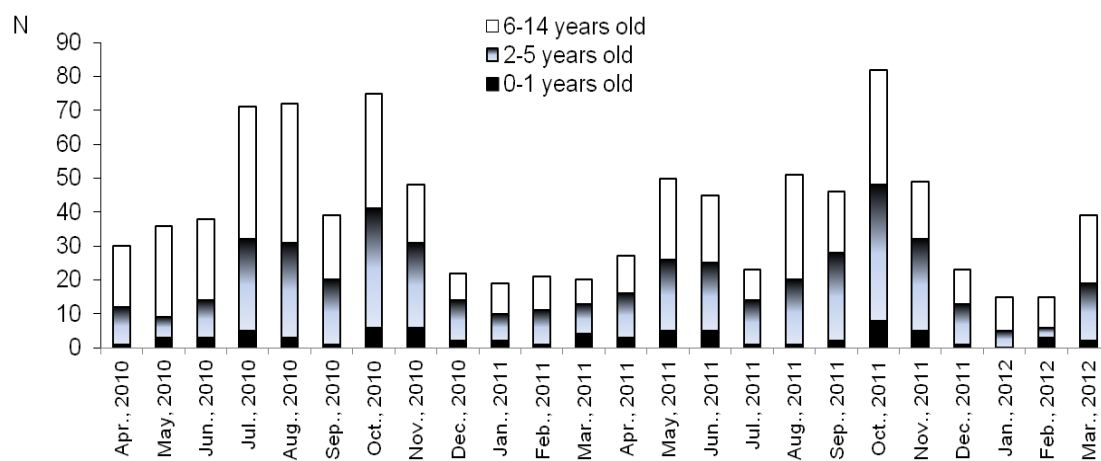
5) 日単位の気管支喘息による受診との関連

2010年4月～2012年3月の2年間に姫路市休日・夜間急病センターを喘息の治療のために受診した患者数は1,335名であり、年齢別には0～14歳956名、15～64歳344名、65歳以上35名であった。15歳以上の受診者は比較的少なかったため、今回は0～14歳の956名（うち男子667名）を対象に解析を行った。

性・年齢別の受診者数は表(1)-7に示したとおりである。2010年度と2011年度でいずれも男子が多かった。月別の受診者数を図(1)-28に示した。2010年度は、7, 8, 10月の受診者数は月70名を超えていたが、2011年度に月70名を超える受診があったのは10月のみであった。

表(1)-7 性・年齢別解析対象者数

年齢	男子	女子	計
0-1歳	49	24	73
2-5歳	277	140	417
6-14歳	341	125	466
計	667	289	956



図(1)-28 月別受診者数（0-14歳の小児、2010年4月～2012年3月）

表(1)-8 単一汚染物質モデルによる解析結果（受診当日の曝露値との関連性）

増加単位	4~6月			7~8月			9~11月			12~3月		
	OR	95% CI		OR	95% CI		OR	95% CI		OR	95% CI	
NO ₂ [10 ppb]	0.881	0.594	1.306	1.110	0.557	2.214	1.125	0.784	1.614	0.874	0.607	1.259
Ozone [10 ppb]	1.003	0.847	1.187	1.118	0.934	1.337	0.984	0.794	1.221	0.903	0.694	1.174
SPM [10 µg/m ³]	0.942	0.828	1.072	1.021	0.829	1.256	1.006	0.882	1.148	0.726	0.552	0.956
PM _{2.5} [10 µg/m ³]	0.998	0.882	1.129	0.958	0.776	1.182	0.991	0.885	1.109	1.039	0.883	1.222
PM ₁₀ [10 µg/m ³]	0.988	0.936	1.043	0.968	0.818	1.146	0.971	0.900	1.047	1.022	0.902	1.158
OBC [0.1 µg/m ³]	1.019	0.961	1.079	1.058	0.965	1.160	1.023	0.973	1.075	0.984	0.937	1.033

気圧、湿度、気温、風速、日照時間について調整

大気汚染物質濃度と喘息による受診との関連について、曝露指標を受診当日（ただし、午前0時以降の受診は前日）の曝露値とし、気圧、湿度、気温、風速、日照時間について調整して、それぞれの大気汚染物質が単位量当たり増加したときの喘息による受診のリスクを表(1)-8に示した。いずれの時期においても、大気汚染濃度が増加すると喘息による受診リスクが有意に増大するという結果はみられなかった。気温の低い12~3月には、SPM濃度が10µg/m³増加したときのオッズ比は0.726 [95%信頼区間0.552-0.956]と1よりも有意に小さかった。

複数の大気汚染物質濃度を同時に解析した多変量解析の結果は表(1)-9に示した。一部の指標で統計学的に有意な関連を示すものはあったが、季節によりリスクの方向性が異なっていた。有意であった気象因子は、7-8月における気温（1℃上昇によるオッズ比：1.306 [1.092-1.561]）、9-11月における日照時間（1時間増加：0.939 [0.895-0.986]）であった。大気汚染物質濃度との関連は、いずれの期間でも有意なリスクの増大は認められず、12~3月にはオゾン濃度が10ppb増加した際のオッズ比は0.495 [0.284-0.862]、SPM濃度が10µg/m³増加したときのオッズ比は0.724 [0.524-0.999]と1よりも有意に小さいという結果であった。曝露指標を受診の前日とした場合もほぼ同様の結果であり、大気汚染物質濃度の増加が喘息受診を増大させるとの結果は得られなかった。

以上のとおり、小児の喘息による救急受診は、夏季の気温や秋季の日照時間という気象条件との関連性が示されたが、大気汚染との関連は明らかにすることができなかった。

本研究では、夜間に急病センターに受診した喘息患者のみを対象としたため、喘息に対する日常管理が十分に行われていない症例が多いと考えられた。一方、週単位で把握している喘息発作数は医療機関で日常管理を行っている患者が中心であり、喘息に対する薬物治療の影響等が大きく異なっている可能性がある。また、日単位での解析の場合は、曝露濃度の評価時間や屋内生活時間等の影響など、未調整の交絡要因が存在している可能性があり、気象条件と大気汚染物質との物理化学的な関連性の影響等も考えられた。

表(1)-9 多変量解析の結果（受診当日の曝露値との関連性）

増加単位	4~6月		7~8月			9~11月		12~3月					
	OR	95% CI	OR	95% CI	OR	95% CI	OR	95% CI					
気圧	[1 hPa]	1.020	0.985	1.058	1.025	0.985	1.067	1.004	0.972	1.037	1.013	0.969	1.058
湿度	[10 %]	1.239	0.981	1.564	1.319	0.800	2.172	0.787	0.608	1.018	1.183	0.847	1.652
気温	[1 °C]	1.029	0.96	1.103	1.306	1.092	1.561	0.980	0.938	1.023	1.043	0.970	1.121
風速	[1 m/sec]	1.001	0.801	1.252	1.019	0.796	1.304	0.878	0.713	1.082	0.965	0.710	1.312
日照時間	[1 h]	1.015	0.959	1.073	0.963	0.888	1.044	0.939	0.895	0.986	1.046	0.974	1.123
NO ₂	[10 ppb]	0.953	0.606	1.497	1.158	0.494	2.713	1.274	0.718	2.263	0.466	0.202	1.072
Ozone	[10 ppb]	1.012	0.853	1.201	1.128	0.933	1.365	1.043	0.807	1.346	0.495	0.284	0.862
SPM	[10 µg/m ³]	0.948	0.817	1.101	0.951	0.726	1.246	0.948	0.782	1.151	0.724	0.524	0.999

気圧、湿度、気温、風速、日照時間、SPM、NO₂、Ozone を同時にモデルに入れて解析

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

欧米諸国では、微小粒子状物質（PM_{2.5}）と気管支喘息発作やそれによる救急受診との関連が数多く報告されているが、わが国における知見は十分ではなかった。本研究では、兵庫県姫路市で長期にわたって集計されてきた気管支喘息発作のデータを活用して、大気中のPM_{2.5}及びブラックカーボン（OBC）濃度の増加に伴って1週間毎の喘息発作数が有意に増加することを疫学的に明らかにした。粒径2.5~10µmの粗大粒子（PM_{10-2.5}）との関連は認められなかった。

PM_{2.5}の濃度帯別の解析では、全年齢での喘息発作数は週平均PM_{2.5}濃度が26.2µg/m³以上、15歳未満の小児では16.7µg/m³以上で有意な増加が認められたことから、欧米諸国で得られている知見と同様に、比較的低い濃度でも影響が生じること、特に小児は感受性が高いことが示された。

PM_{2.5}の成分と健康影響の関連は国際的にも未解明であるが、本研究では、硫酸イオン、アンモニウムイオン、ケイ素、硫黄等と喘息発作の関連が認められ、発生源を考慮すると6~8月は燃焼系由来の粒子と考えられる因子、3~5月と9~11月は大陸からの移流による硫酸アンモニウムを主体とする因子と喘息発作との関連が示された。

近年濃度が上昇傾向にあるオゾンについては、大気中濃度の上昇により喘息発作数が増加し、特にオゾンが高濃度となる3~6月における影響が顕著であることが示された。

大気汚染物質の短期的影響として諸外国で報告されている1日毎の喘息による救急受診については、PM_{2.5}、オゾンともに当日及び前日の濃度との関連を明らかにすることはできなかった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省の微小粒子状物質（PM_{2.5}）に関する専門家会合におけるPM_{2.5}による大気汚染への対応の検討において、本研究成果であるPM_{2.5}濃度と喘息発作との関係についての解析結果を提示し、

PM_{2.5}が高濃度となった際の注意喚起のための暫定的な指針の設定に貢献した（専門家会合資料として本研究の結果を提示した）。

<行政が活用することが見込まれる成果>

わが国では2009年9月にPM_{2.5}に係る環境基準が設定されたが、中央環境審議会大気環境部会微小粒子状物質環境基準専門委員会報告では、国内における疫学研究の知見が十分ではなく、今後は成分組成の相違に着目した疫学研究が必要であることが指摘されている。特に、2013年1月より西日本で広域的に環境基準を超えるPM_{2.5}濃度が一時的に観測され、中国からの飛来も指摘されるなど、PM_{2.5}の健康影響に対する国民の関心が高まっており、わが国におけるPM_{2.5}の健康影響を明らかにすることは急務となっている。

本研究では、大気中PM_{2.5}及びオゾンをはじめとする大気汚染物質が喘息発作に与える影響を明らかにした。これはわが国においても諸外国と同様にPM_{2.5}の短期的影響が生じることを示したものである。また、PM_{2.5}の成分分析結果より、燃焼由来や大陸からの移流による粒子が喘息に与える影響を示した。本研究で得られたPM_{2.5}と喘息発作との関連についての成果は、PM_{2.5}濃度上昇時の国民への注意喚起を行い、健康影響に関する長期的な疫学調査を進める上で重要な知見となり得るものである。今後は学術誌への投稿等を通じて、研究成果の広報、普及に努める。

6. 国際共同研究等の状況

2010～2011年度は「日本と中国における自動車排出ガスの健康影響の国際比較に関する疫学研究」、2012年度は「中国大都市における大気汚染の特性と健康影響に関する疫学研究」を行った。中国側カウンターパートは、郭新彪教授、鄧芙蓉副教授（北京大学公共衛生学院）、馬露副教授（武漢大学公共衛生学院）、薫麗君主任（遼寧省瀋陽市疾病予防対策センター）らである。中国の都市部における大気中PM_{2.5}等の粒子状物質の濃度は日本よりもかなり高く、粒径別分布や成分組成等も大きく異なっていると考えられる。また、近年は中国からPM_{2.5}等の大気汚染物質がわが国にも飛来していることが指摘されている。そのため、本研究で得られた成果を中国側に紹介するとともに、両国において粒子状物質をはじめとする大気汚染物質の特性と、それらが人の呼吸器系に与える影響を評価して、日本と中国における違いを明らかにすることを目的として、共同で疫学研究を実施している。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) S. Yamazaki, M. Shima, Y. Yoda, K. Oka, F. Kurosaka, S. Shimizu, H. Takahashi, Y. Nakatani, J. Nishikawa, K. Fujiwara, Y. Mizumori, A. Mogami, T. Yamada, N. Yamamoto: Environ Health Pre Med, 18 (2013) [Epub ahead of print] PMID: 23640199
“Association of ambient air pollution and meteorological factors with primary care visits at night due to asthma attack”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 島 正之. 大気環境学会誌、45,3,A39-46、2010

「大気環境の健康影響と植物影響－第3講 大気汚染の健康影響に関する疫学研究：現状と今後の課題－」。

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 島 正之、余田佳子、黒坂文武、寺田忠之、田中 明、中谷裕司、山田一仁、西川実徳、岡勝巳、高橋宏暢、最上 朗、山田 琢、中野稔雄. 第22回日本アレルギー学会春季臨床大会(2010)
「姫路市における気管支喘息発作と大気中粒子状物質の関連」
- 2) 島 正之、余田佳子、黒坂文武、寺田忠之、田中 明、中谷裕司、山田一仁、西川実徳、岡勝巳、高橋宏暢、最上 朗、山田 琢、中野稔雄. 第80回日本衛生学会学術総会(2010)
「姫路市における気管支喘息発作と大気中粒子状物質及びブラックカーボンとの関連」
- 3) 島 正之、余田佳子、齊藤勝美、中坪良平、平木隆年. 第51回大気環境学会年会(2010)
「姫路市における気管支喘息発作と大気汚染との関連：1995～2009年の長期的観察」
- 4) 島 正之、余田佳子、黒坂文武、中谷裕司、寺田忠之、呉本良雄、岡 勝巳、高橋宏暢、西川実徳、藤原克彦、水守康之、最上 朗、山田 琢. 第21回日本疫学会学術総会(2011)
「大気汚染が気管支喘息発作に与える影響：兵庫県姫路市における調査」
- 5) 島 正之、余田佳子、齊藤勝美、中坪良平、常友大資、平木隆年：第52回大気環境学会年会(2011)
「大気中粒子状物質の粒径別濃度及びその成分組成が気管支喘息発作に及ぼす影響：姫路市における疫学研究」
- 6) 山崎 新、島 正之、黒坂文武、寺田忠之、岡 勝巳、高橋宏暢、中谷裕司、西川実徳、藤原克彦、水守康之、最上 朗、山田 琢、呉本良雄：第22回日本疫学会学術総会（2012）
「喘息による救急受診と気象・大気汚染との関連性」
- 7) 島 正之、余田佳子、唐 寧、齊藤勝美、中坪良平、常友大資、平木隆年：第53回大気環境学会年会（2012）
「大気中オゾン濃度と気管支喘息発作との関連に関する疫学研究：姫路市における長期的観察」
- 8) 山崎 新、島 正之、山本信玄、岡 勝巳、黒坂文武、清水滋太、高橋宏暢、中谷裕司、西川実徳、藤原克彦、水守康之、最上 朗、山田 琢：第23回日本疫学会学術総会（2013）
「喘息による救急受診と気象・大気汚染との関連性」
- 9) 島 正之、余田佳子、唐 寧、齊藤勝美、中坪良平、常友大資、平木隆年：第83回日本衛生学会学術総会（2013）
「姫路市における気管支喘息発作と大気中粒子状物質濃度及び化学成分との関連」
- 10) 島 正之、余田佳子、唐 寧、岡 勝巳、黒坂文武、清水滋太、高橋宏暢、中谷裕司、西川実徳、藤原克彦、水守康之、最上 朗、山田 琢、山本信玄：第25回日本アレルギー学会春季臨床大会（2013）
「姫路市における気管支喘息発作と大気中粒子状物質の粒径別成分組成との関連」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 朝日新聞（2013年3月25日、全国版、3頁、「PM2.5ぜんそく発作増加」）
- 2) NHKニュースウオッチ9（2013年3月27日、PM2.5濃度と喘息発作数との関連について5分ほど紹介）
- 3) 読売テレビ、関西情報ネットten!（2013年4月7日、PM2.5の健康影響について、喘息発作との関連などについて10分ほど紹介）

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) U.S. EPA. (2004): Air quality criteria for particulate matter [EPA Report]. (EPA/600/P-99/002aF-bF). Research Triangle Park, NC.
- 2) World Health Organization (2006): Air quality guidelines, global update 2005, WHO Press, Geneva.
- 3) U.S. EPA. (2009): Integrated science assessment for particulate matter. (EPA/600/R-08/139F). Research Triangle Park, NC.
- 4) U.S. EPA. (2012): Provisional assessment of recent studies on health effects of particulate matter exposure. (EPA/600/R-12/056). Research Triangle Park, NC.
- 5) 環境省 (2008): 微小粒子状物質健康影響評価検討会報告書, 環境省, 東京.
- 6) 環境省 (2007): 微小粒子状物質曝露影響調査報告書, 環境省, 東京.
- 7) Yamazaki S, Shima M, Ando M, Nitta H, Watanabe H, Nishimuta T. (2011): Effect of hourly concentration of particulate matter on peak expiratory flow in hospitalized children: a panel study, *Environ Health*, 10, 15.
- 8) Yamazaki S, Shima M, Ando M, Nitta H. (2009): Modifying effect of age on the association between ambient ozone and nighttime primary care visits due to asthma attack, *J Epidemiol*, 19:143-51.
- 9) Ma L, Shima M, Yoda Y, Yamamoto H, Nakai S, Tamura K, Nitta H, Watanabe H, Nishimuta T. (2008): Airborne particulate matter and respiratory morbidity in asthmatic children, *J Epidemiol*, 18, 97-110.
- 10) 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) に関する専門家会合 (2013): 最近の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) による大気汚染への対応, 環境省, 東京.
- 11) 黒坂 文武, 松永 剛典, 東 漸, 本郷 寛美, 牛田 伸一, 段 武夫, 岡藤 輝夫, 寺田 忠之, 木花 厚生, 三好 麻里, 望月 吉郎, 大田 研治 (2000) : 喘息発作における気温, 気圧の影響 姫路市のデータを中心に. *喘息*, 13:3, 67-74.

(2) 大気中粒子状物質のPIXE法による多元素分析及びイオン成分の分析

環境計測株式会社

技術顧問 齊藤勝美

平成22年度～24年度累計予算額：11,479千円

(うち、平成24年度予算額：3,468千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

1週間毎の喘息発作との関連性を検討するために、粒子状物質を1週間毎に粒径別（粒径1.0 μm 以下、1.0～2.5 μm 、2.5～10 μm 、10 μm 以上）に通年連続捕集し、PIXE（Particle Induced X-ray Emission；粒子線励起X線分析）法による多元素分析及びイオンクロマトグラフィーによるイオン成分の分析を行った。PIXE法による多元素分析では、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Hg及びPbの30元素が定量された。主要元素は、Na、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Fe及びZnの10元素であった。粒径サイズが小さくなるにしたがってNa、Mg、Al、Si、Cl、K及びCaの値は低下しているが、これに対してSとZnの値は高くなっている。FeはPM_{10-2.5}のサイズの粒子で高い。イオン成分ではCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺が主体で、SO₄²⁻とNH₄⁺は粒径サイズが小さくなるにしたがって高い値を示していたが、NO₃⁻はPM_{10-2.5}の粒子で高かった。このことから、姫路市においても粒径サイズにより形成している粒子の発生源が異なることが確認された。また、1週間毎の粒子状物質の捕集期間中に、大陸から飛来した黄砂の影響を捉えた。黄砂の影響を主体的に受けていた粒子は、2.5 μm 以上の粒径サイズのものであった。

1週間毎の粒子状物質の元素及びイオン成分データを用いたPositive Matrix Factorization（正値行列因子分解；PMF）モデルによる解析では、燃焼由来粒子、土壌由来粒子、海塩と硝酸イオン粒子、カルシウムを主体とした粗大粒子、硫酸アンモニウムを主体とした二次生成粒子の5因子が抽出された。二次生成粒子は、粒径サイズが小さくなるにしたがって粒子状物質の形成に対する寄与割合が高く、<PM_{1.0}では90%以上となっている。

[キーワード]

粒子状物質、多元素分析、イオン成分分析、PIXE法、PMFモデル解析

1. はじめに

大気環境中の微小粒子状物質（PM_{2.5}）は、呼吸器系、循環器系をはじめとする様々な健康影響を生じることが報告されており、わが国でも2009年9月に環境基準が設定された。しかし、わが国では微小粒子状物質の健康影響に関する知見が欧米諸国に比して少なく、微小粒子状物質の成分濃度と健康影響との関連を評価した研究はほとんど行われていない。兵庫県姫路市では長期にわたって1週間毎の気管支喘息発作数調査が行われており、このデータを活用して粒子状物質やガス状物質との関連性が検討されている。こうしたことから、大気中粒子状物質をはじめとする大気

汚染物質が気管支喘息発作に与える影響について、従来検討されてきた粒子状物質の質量濃度との関係だけでなく、元素成分、イオン成分との関連についても明らかにすることを目的として、姫路市において1週間毎に粒子状物質を粒径別（ $<PM_{1.0}$ 、 $PM_{2.5-1.0}$ 、 $PM_{10-2.5}$ 、 $>PM_{10}$ ）に通年捕集し、元素成分、イオン成分の分析をした。また、1週間毎の粒子状物質の元素及びイオン成分データを用いてPositive Matrix Factorization（正値行列因子分解；PMF）モデルによる解析を行い、粒子状物質を形成している二次生成粒子や燃焼に伴って発生する粒子、土壌系粒子などの寄与割合を検討した。

2. 研究開発目的

1週間毎の喘息発作との関連性を検討するために、粒子状物質を1週間毎に粒径別（粒径 $1.0\mu m$ 以下、 $1.0\sim 2.5\mu m$ 、 $2.5\sim 10\mu m$ 、 $10\mu m$ 以上）に通年連続捕集し、PIXE法による多元素分析及びイオンクロマトグラフィーによるイオン成分の分析を行い、各成分の特徴と季節的な変化を明らかにする。また、PMFモデルによる解析をし、二次生成粒子や燃焼に伴って発生する粒子、土壌系粒子など粒子状物質を形成している要素とその寄与割合を検討する。

3. 研究開発方法

1) 大気環境中粒子状物質の元素及びイオン成分の分析

大気中粒子状物質の捕集地点は姫路市飾磨局であり、試料捕集には、図(2)-1に示した3段NLASインパクター（東京ダイレック社、カット粒径 $1.0\mu m$ 、 $2.5\mu m$ 、 $10\mu m$ ）を用い、流速は $3L/min$ 、捕集フィルタにはポリカーボネイトフィルタ（孔径 $0.2\mu m$ 、 $25mm\Phi$ ）を使用した。また、バックアップフィルタには、PTFEフィルタ（TFH-47、堀場製作所）を用いた。試料捕集の開始は2009年11月で、2012年5月までの2年半にわたって1週間間隔で行った。



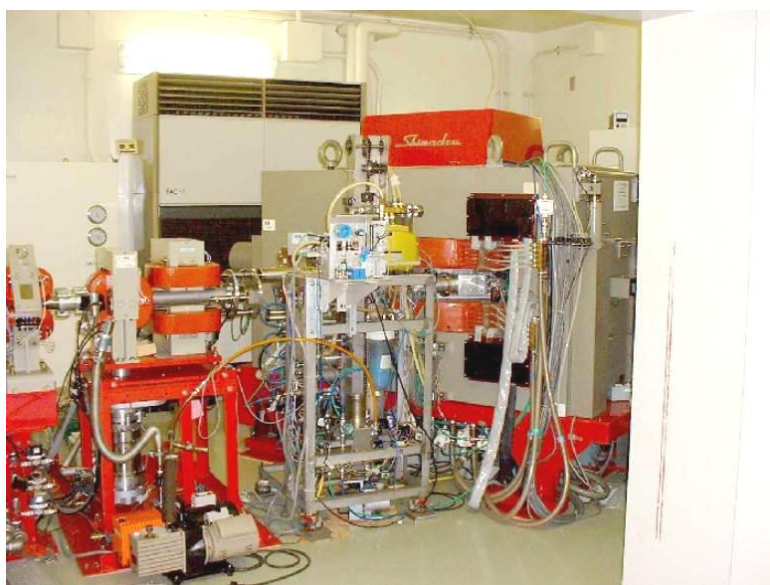
図(2)-1 3段NLASインパクターとその設置の様子

捕集試料の元素組成分析は、図(2)-2に示す(社)日本アイソトープ協会仁科サイクロトロンセンター（NMCC）のPIXE装置で行った。PIXE分析の照射試料は、捕集試料の一部をマイラー製のターゲットフレームに貼り付けて作成した。PIXE分析では、図(2)-3に示すスモールサイズのサイク

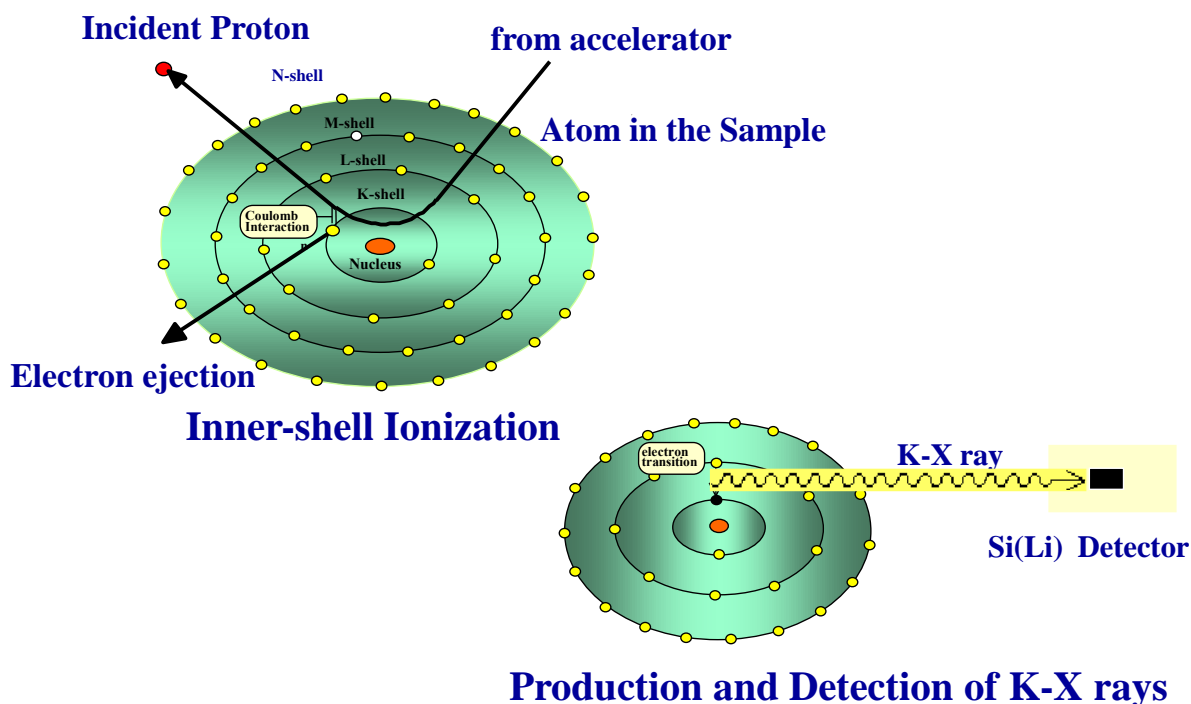
ロトロンからの2.9 MeVのプロトンビーム（3 mmΦ又は6 mmΦ）を真空チャンバー内で照射試料に照射し、これにより発生した特性X線を低エネルギー用と高エネルギー用の2台のSi (Li)検出器で同時に測定してスペクトルを得た。スペクトルから検出元素のピーク面積を解析するには解析プログラム”SAPIX”、ピーク面積から定量値を求めるにはNuclepore-Br法を用いた。PIXE分析の分析精度は、NISTの標準物質（Urban particulate matter SRM 1648; Air particulate on filter media SRM 2783）を用いて確認されている。なお、バックアップフィルタに用いた超薄膜のテープ状PTFEフィルタのHORIBA TFH-01には、TiO₂が0.15%含まれている。PIXE分析ではTiのkβピークにVのkαピークが重なり、Crのkαピークが近接していることから、Tiが高濃度で含有している場合にはV及びCrを定量することはできない。



図(2)-2 NMCCのPIXE分析装置



図(2)-3 NMCCのsmallサイズのサイクロトロン



図(2)-4 PIXE分析の概念図

PIXE分析は、加速器及びサイクロトロンで数MeVエネルギーに荷電した H^+ または α 粒子などのビームを試料に照射し、荷電粒子ビームの衝撃による原子の内殻電離から発生する特性X線を検出することによって、主成分から微量成分までの元素を同時に、高感度で分析することができる分析手法である。また、非破壊分析であることから分析試料の前処理による汚染が少なく、高感度分析であることから分析試料は微量ですむことがPIXE分析の特徴である。なお、NMCCのPIXE装置では、Na~Uまでの元素を検出することが可能である。

イオン成分については、捕集試料の半分を15 mLのポリプロピレン製チューブに入れ、超音波装置を用いて10 mLの超純水（比抵抗：18.2 $M\Omega\cdot cm$ ）に抽出した。イオンクロマトグラフィー分析の際には、抽出液をニトロセルロース製メンブレンフィルタ（DISMIC-25CS 0.45 μm 、ADVANTEC）でろ過した。イオンクロマトグラフィー分析では、分析対象のイオン種を陰イオンは F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 及び SO_4^{2-} 、陽イオンは Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} とした。分析に用いたイオンクロマトグラフィーは陰イオンではCompact IC 761（カラム：Shodex IC SI-90 4E）、陽イオンではPersonal IC 790（カラム：Shodex IC YK-421）で、抽出液の注入量はそれぞれ200 μL とした。なお、2011年11月21日以降に捕集した試料については、陰・陽イオンともMetrohm IC 850（陰・陽イオンとも使用カラムはこれまでと同じ）を用いて分析した。検出したイオンの定量は、超純水と0.001、0.005、0.01、0.05、0.1、0.5、1、2mg/Lの混合標準液の分析値に基づいて作成した相対感

度係数（RF）によった。検出下限値は陰・陽イオンとも0.001mg/L、定量下限値はF⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻では0.005mg/L、その他のイオン種では0.01mg/Lである。なお、混合標準液の作成には、和光純薬製の1000 mg/L標準液を用いた。

2) 大気環境中粒子状物質を形成している粒子の発生要素解析

大気中に存在する粒子状物質は、燃焼に伴う人為的な粒子（工場・事業場の煙突等、自動車排出ガスなど）と土壌粒子、海塩粒子などの自然的な粒子の他、硫黄酸化物、窒素酸化物などのガス状物質が粒子化した二次生成粒子から形成されており、粒子径は数十μm～数十nmと非常に幅広い。こうした粒子状物質の発生源を推定するためには、粒子を形成している発生要素を抽出する必要がある。

粒子状物質を形成している粒子の発生要素を抽出し、発生源とその寄与率を推定する手法として、因子解析の一つであるPMFモデルによる解析が最近用いられている。このPMFモデルは時系列的な成分濃度データの因子解析に適していることから、今回粒子を形成している発生要素の抽出と寄与率の推定の手法としてPMFモデルを用いた。PMFモデルは因子負荷量と因子得点に非負（最小二乗法での「拘束」条件）制約をかけた因子分析法で、観測点での実測値から物理的に意味のある共通変動因子を抽出できること、測定データの誤差を考慮できること、時系列の解析ができることなどの利点を有している。因子の抽出は最小二乗法を使い、

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left((X_{ij} - \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj}) / S_{ij} \right)^2$$

を最小にすることによって行われる。ここで、iはサンプル数、jは成分（解析の対象とした成分）、kは各因子に対応する。

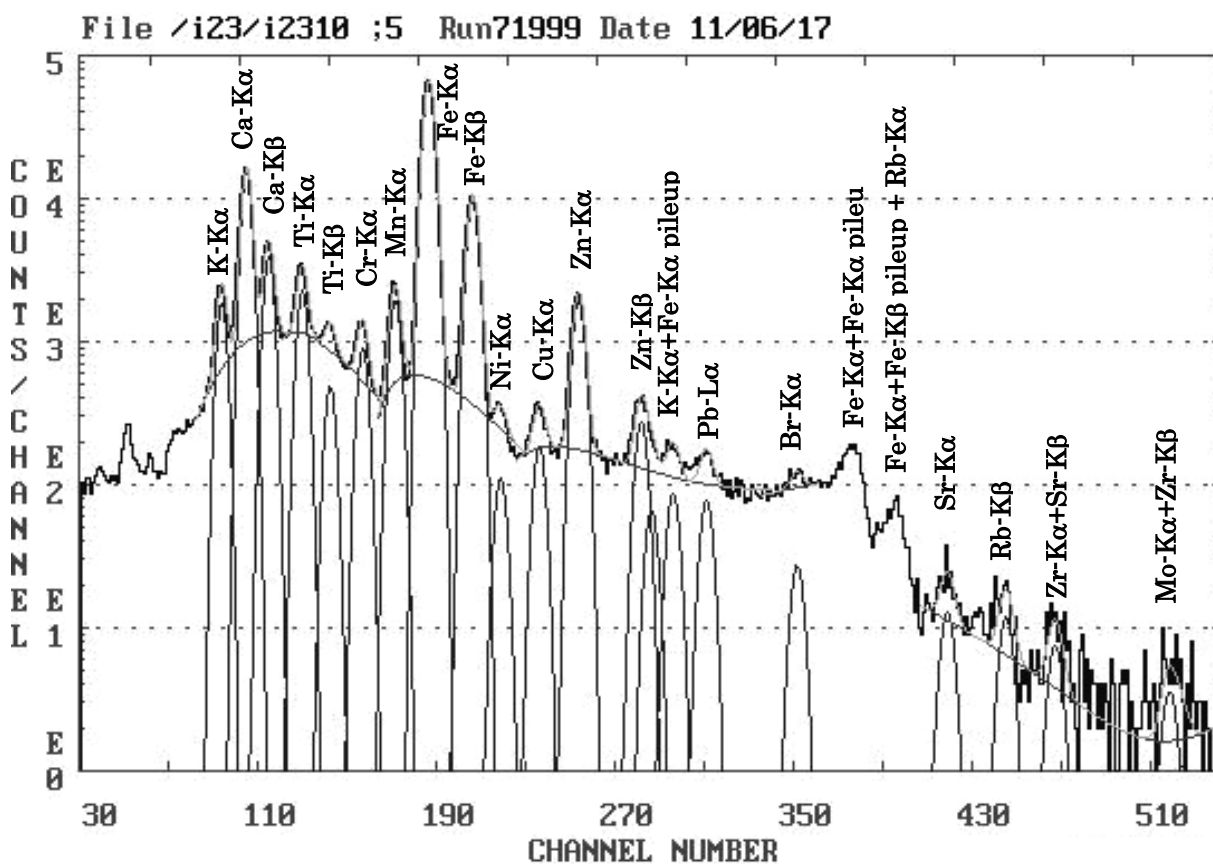
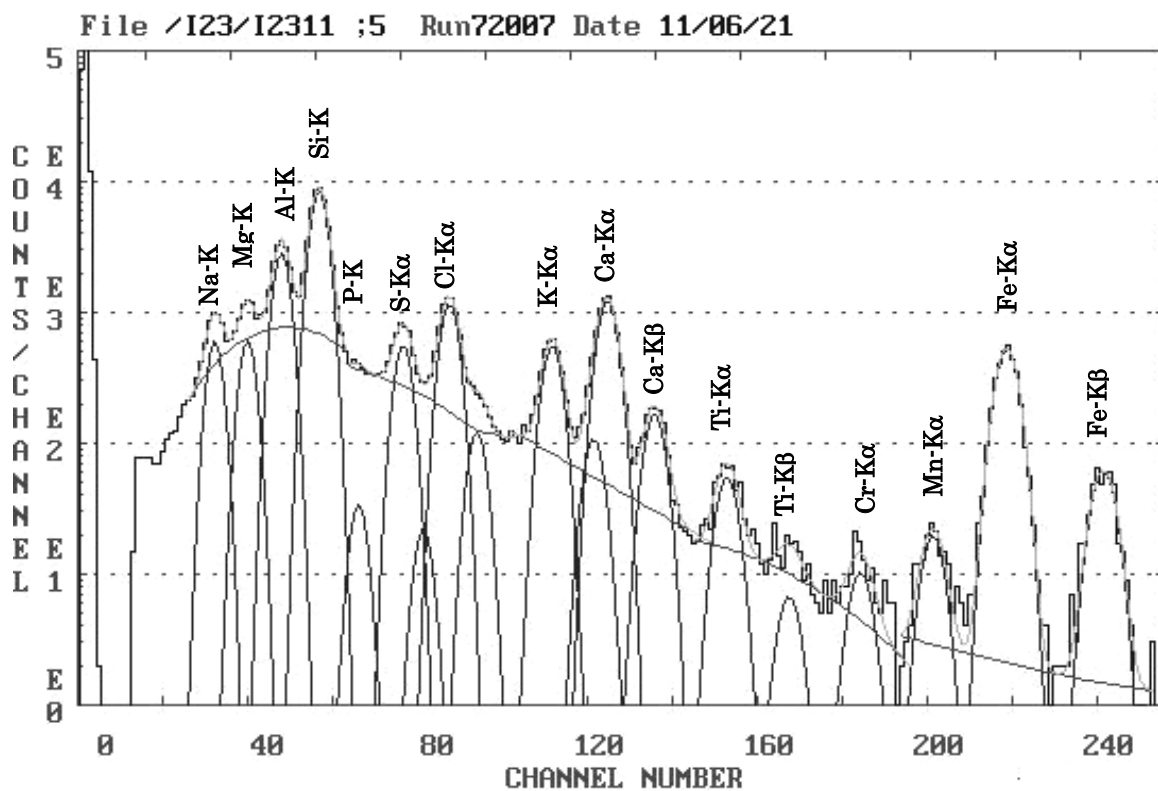
使用したPMFモデルは米国環境保護庁のホームページで公開されているEPA-PMF1.1で、PMFモデルによる粒子の発生要素解析は、まず粒径サイズ（<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀）別に、次に全ての粒径サイズの粒子を対象に行った。解析に用いた成分は、OBC（Optical Black Carbon；光学的元素状炭素成分）、Al、Si、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺及びCa²⁺とした。なお、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀それぞれにおけるPMFモデル解析では、これら解析に用いた成分にTiとCrを加えた。PMFモデル解析では成分分析値（X_{ij}）とその分析誤差（S_{ij}）、予測される因子数（p）をPMFモデル（EPA PMF 1.1）に入力し、因子得点（G_{ik}）と因子負荷量（F_{kj}）を求めた。抽出した因子は、因子数を5～10まで変化させて検討した結果、最適な結果が得られた5とした。

4. 結果及び考察

1) 大気環境中粒子状物質の元素及びイオン成分の分析

a. 元素成分

NMCCのPIXE装置により測定した大気中粒子状物質試料のスペクトルの一例（2011年5月9日～16日の期間に捕集したPM_{10-2.5}）を図(2)-5に示した。Low-X-rayのスペクトルでは、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn及びFeの明瞭なピークがみられる。High-X-rayのスペクトルでは、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Br、Rb、Sr、Zr及びPbのピークが確認される。



図(2)-5 粒子状物質試料のスペクトルの一例 (2011年5月9日~16日の期間に捕集したPM10-2.5)

2009年11月から2012年5月まで、1週間毎に捕集した大気中粒子状物質試料からは、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Se、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Hg及びPbの30元素が検出され、定量された。表(2)-1に、粒径別 (<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀) に捕集した粒子状物質の分析結果を示した。いずれの粒径サイズにおいても、主要元素はNa、Mg、Al、Si、S、Cl、K、Ca、Fe及びZnの10元素であるが、これら主要元素の濃度範囲と平均濃度は粒径サイズによって異なっている。

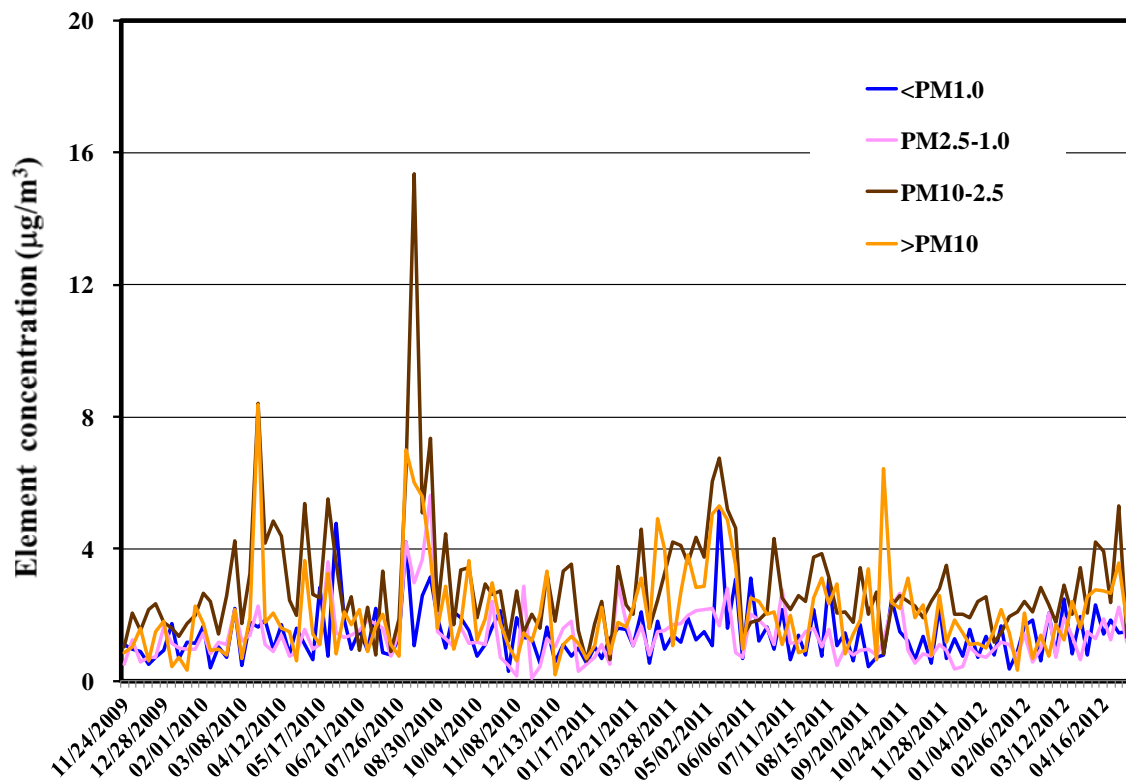
Na、Mg、Al、Cl及びFeの5元素はPM_{10-2.5}の粒径サイズの濃度が最も高く、次いで>PM₁₀となっている。SiとCaは、PM_{10-2.5}と>PM₁₀に濃度差はほとんどなく、粒径サイズの小さいPM_{2.5-1.0}や<PM_{1.0}の濃度に比べて2~3倍の値である。Sの場合は、<PM_{1.0}の濃度が最も高く、次いでPM_{2.5-1.0}の粒径サイズで、粒径サイズが大きくなるにしたがって濃度は低くなっている。Znでは、PM_{2.5-1.0}の濃度が他の粒径サイズの濃度に比べて若干高い。Kの濃度は、PM_{2.5-1.0}とPM_{10-2.5}が粒径サイズに比べて多少高くなっている。

表(2)-1 1週間毎に粒径別に捕集した粒子状物質の元素分析結果 (µg/m³)

Element	<PM _{1.0}		PM _{2.5-1.0}		PM _{10-2.5}		>PM ₁₀	
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
Na	ND — 0.234	0.053	0.010 — 0.868	0.174	0.074 — 4.788	0.474	0.026 — 1.677	0.222
Mg	ND — 0.179	0.025	0.006 — 0.288	0.062	0.027 — 0.768	0.137	0.020 — 0.440	0.090
Al	ND — 0.608	0.032	ND — 1.092	0.120	0.016 — 1.598	0.216	0.008 — 1.068	0.159
Si	ND — 1.441	0.102	ND — 0.674	0.148	0.018 — 2.855	0.480	0.031 — 3.179	0.418
P	ND — 0.099	0.008	ND — 0.035	0.004	ND — 0.042	0.006	ND — 0.033	0.004
S	0.128 — 3.167	0.882	0.022 — 2.907	0.443	0.028 — 0.744	0.137	0.013 — 1.813	0.107
Cl	ND — 0.203	0.021	ND — 0.175	0.031	0.081 — 6.303	0.579	0.018 — 1.599	0.349
K	0.009 — 0.320	0.060	0.008 — 0.361	0.072	0.017 — 0.351	0.090	0.002 — 0.320	0.051
Ca	0.008 — 0.180	0.051	0.005 — 0.165	0.063	0.049 — 0.905	0.292	0.037 — 1.307	0.303
Ti	Non determination		ND — 0.040	0.006	ND — 0.067	0.013	<0.001 — 0.064	0.011
V	Non determination		ND — 0.003	0.001	ND — 0.002	<0.001	ND — 0.003	<0.001
Cr	Non determination		ND — 0.015	0.003	<0.001 — 0.032	0.006	ND — 0.086	0.008
Mn	ND — 0.019	0.005	0.001 — 0.033	0.009	0.002 — 0.052	0.014	0.001 — 0.068	0.014
Fe	0.012 — 0.406	0.097	0.012 — 1.524	0.170	0.024 — 1.245	0.358	0.029 — 1.203	0.280
Co	ND — 0.009	0.003	ND — 0.004	<0.001	ND — 0.008	0.001	ND — 0.006	0.001
Ni	ND — 0.009	0.001	ND — 0.007	0.001	ND — 0.012	0.001	ND — 0.008	0.001
Cu	ND — 0.017	0.003	<0.001 — 0.016	0.002	0.001 — 0.017	0.004	<0.001 — 0.013	0.002
Zn	0.006 — 0.156	0.031	0.006 — 0.267	0.058	0.004 — 0.141	0.031	0.002 — 0.115	0.020
Ga	ND — 0.003	<0.001	ND — 0.002	<0.001	ND — 0.001	<0.001	ND — 0.001	<0.001
As	ND — 0.005	0.001	ND — 0.004	<0.001	ND — 0.003	<0.001	ND — 0.003	<0.001
Se	ND — 0.004	0.001	ND — 0.002	<0.001	ND — 0.003	<0.001	ND — <0.001	<0.001
Br	ND — 0.014	0.003	ND — 0.010	0.002	ND — 0.012	0.002	<0.001 — 0.012	0.002
Rb	ND — 0.007	<0.001	ND — 0.001	<0.001	ND — 0.007	<0.001	ND — 0.002	<0.001
Sr	ND — 0.010	0.001	ND — 0.004	0.001	ND — 0.007	0.002	ND — 0.005	0.001
Y	ND — 0.007	<0.001	ND — 0.002	<0.001	ND — 0.003	<0.001	ND — 0.002	<0.001
Zr	ND — 0.035	0.001	ND — 0.002	<0.001	ND — 0.003	0.001	ND — 0.003	<0.001
Nb	ND — 0.025	0.002	ND — 0.002	<0.001	ND — 0.001	<0.001	ND — 0.001	<0.001
Mo	ND — 0.030	0.004	ND — 0.004	<0.001	ND — 0.008	0.001	ND — 0.002	<0.001
Hg	ND — 0.006	0.001	ND — 0.002	<0.001	ND — 0.008	0.001	ND — 0.010	0.001
Pb	ND — 0.035	0.008	0.001 — 0.092	0.010	0.001 — 0.055	0.007	<0.001 — 0.047	0.007

ND: 不検出; Non-determination: 定量不能; Mean(平均値)の算出に当たって、NDはゼロとして取り扱った。

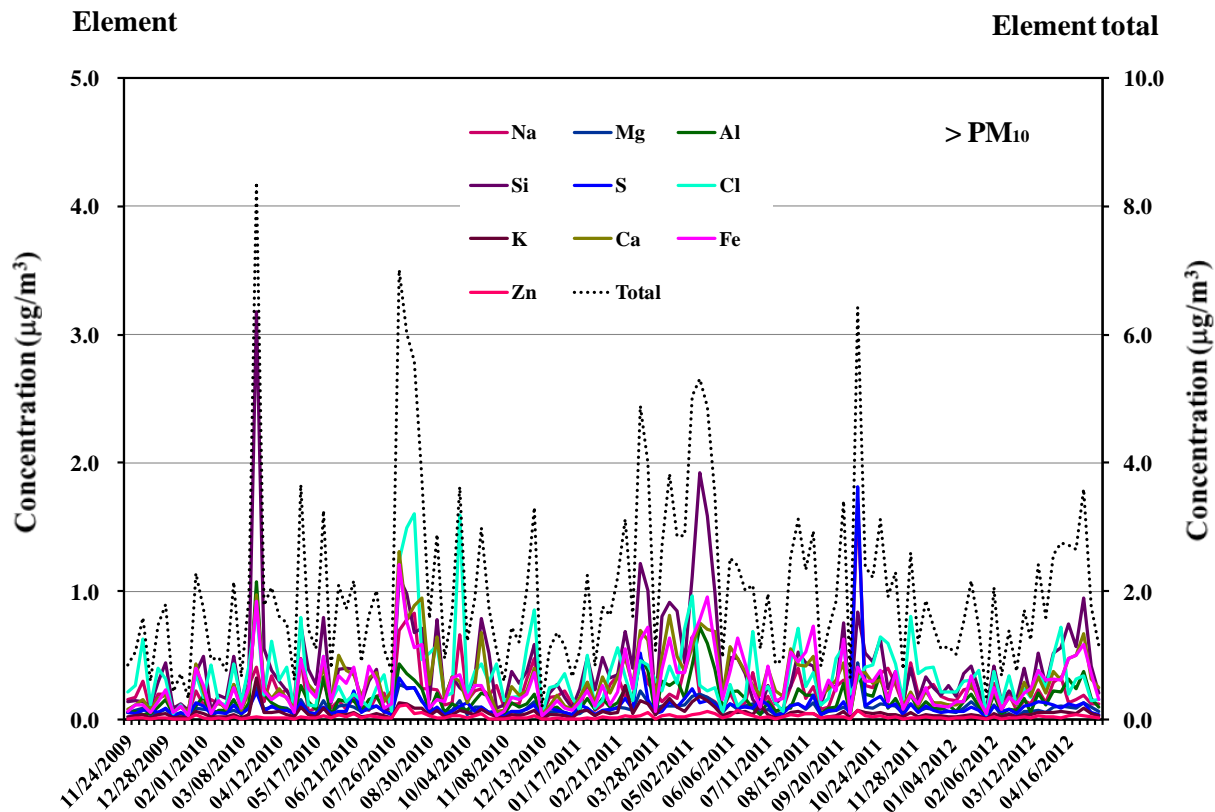
図(2)-6は、粒径サイズ別に定量された30元素の濃度合計値を経時的に示したものである。経時的に大きな変化を示しているのは粒径サイズの大きい $>PM_{10}$ と $PM_{10-2.5}$ である。これらは他の粒径サイズよりも濃度は高い。



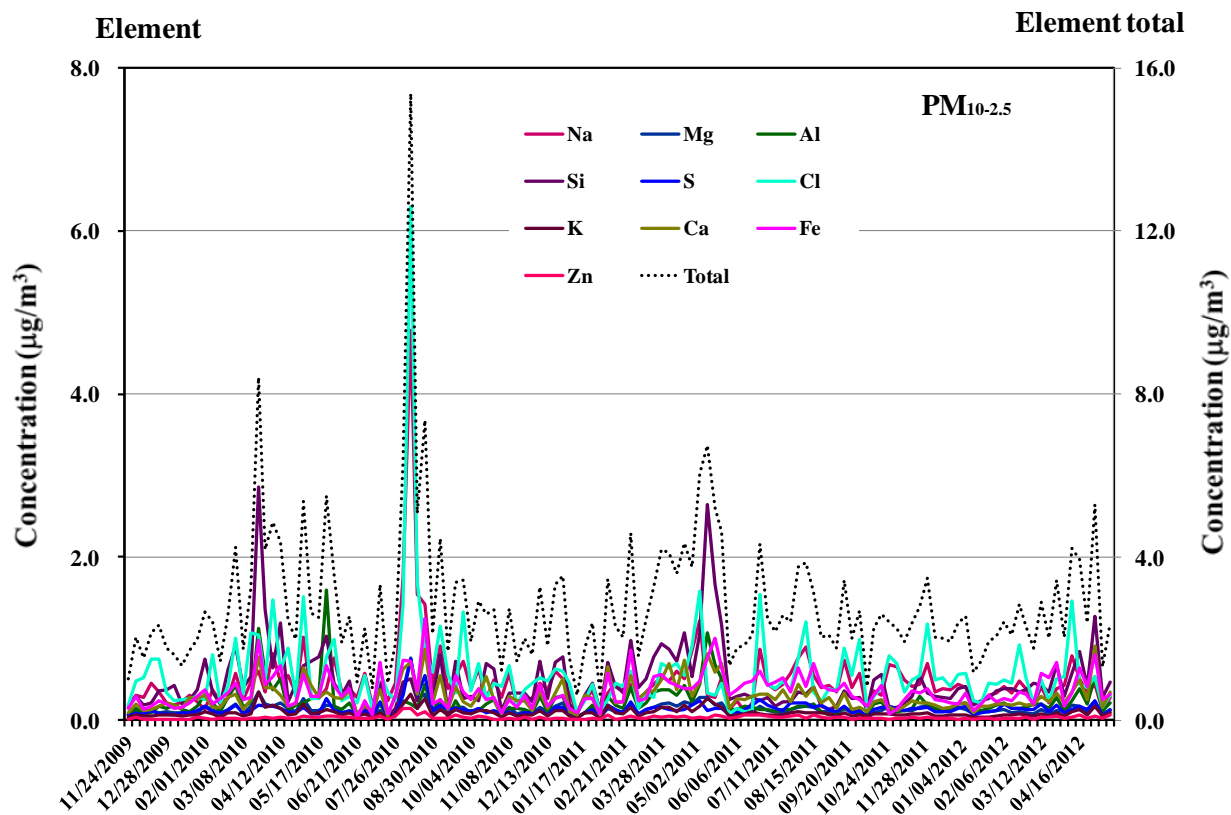
図(2)-6 元素成分の粒径サイズ別経時変化

粒径サイズ別に主要元素の経時変化を、図(2)-7～図(2)-10に示した。図(2)-7の $>PM_{10}$ では、Si、Cl及びFeの経時変化が顕著にみられ、Na、S及びCaの経時変化も認められるが、他の元素の変化は小さい。 $PM_{10-2.5}$ では、Na、Si及びCl経時変化が顕著で、 $>PM_{10}$ ほどではないがFeの変化もみられる。 $PM_{2.5-1.0}$ ではSが際立っており、 $<PM_{1.0}$ になると定量された30元素の合計値の経時変化のパターンをSが支配している。

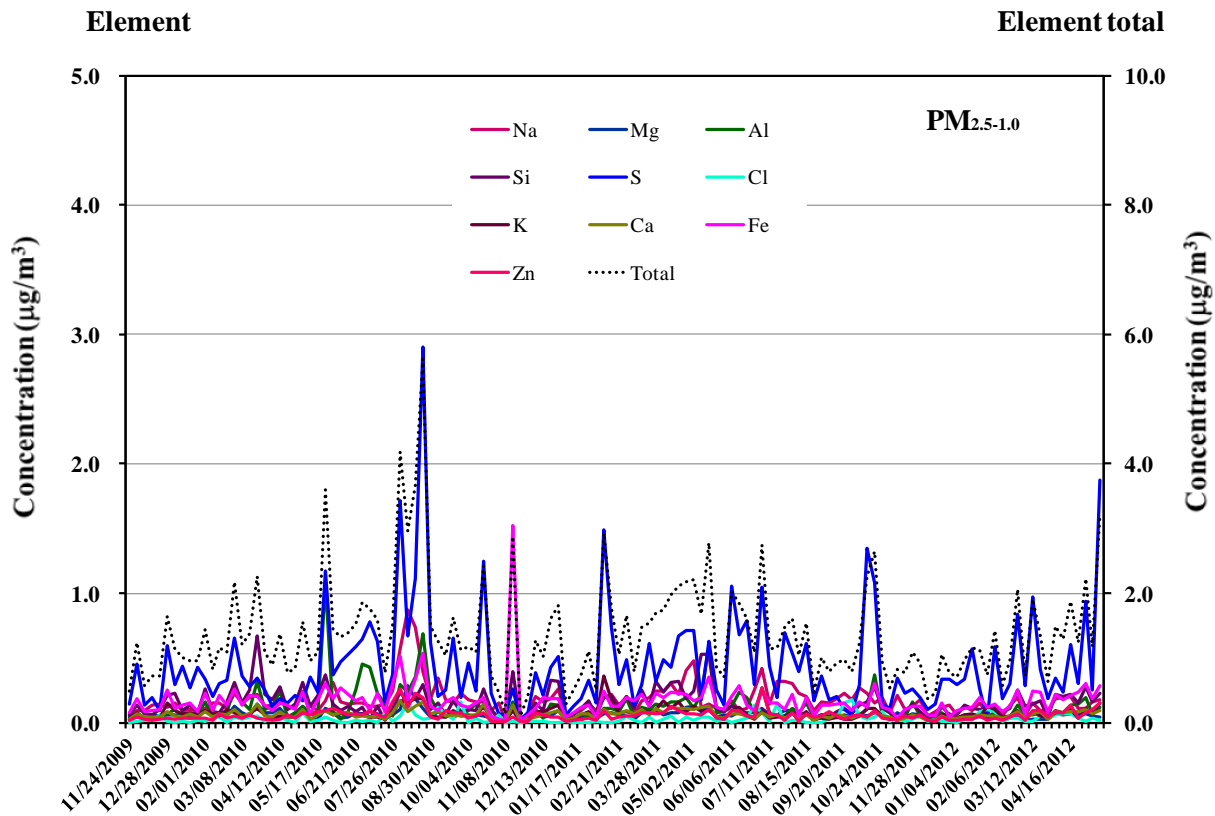
粒径サイズ別に、元素成分の分析値について相関分析を行い相関係数の認められた元素を、相関係数が0.8以上、0.8—0.7、0.7—0.6の3段階に区分し、整理したものを表(2)-2～表(2)-5に示した。 $>PM_{10}$ では、Na、Mg、Clの間で相関関係がみられ、Al、Si、K、Ca、Fe、Srとの間でも相関関係が認められる。ZnとPbの相関もある。 $PM_{10-2.5}$ では、Na、Mg、ClのグループにSが加わっている。 $PM_{2.5-1.0}$ では、 $>PM_{10}$ 及び $PM_{10-2.5}$ と異なり、NaとMg、SiとCa、CrとNiに相関関係がみられる。 $<PM_{1.0}$ では、AlとSi、Mn、Fe、Cu及びZnの間に相関関係が認められる。Sは、K、Ca、Mn、Fe、Cu、Zn及びPbとの相関関係がみられる。



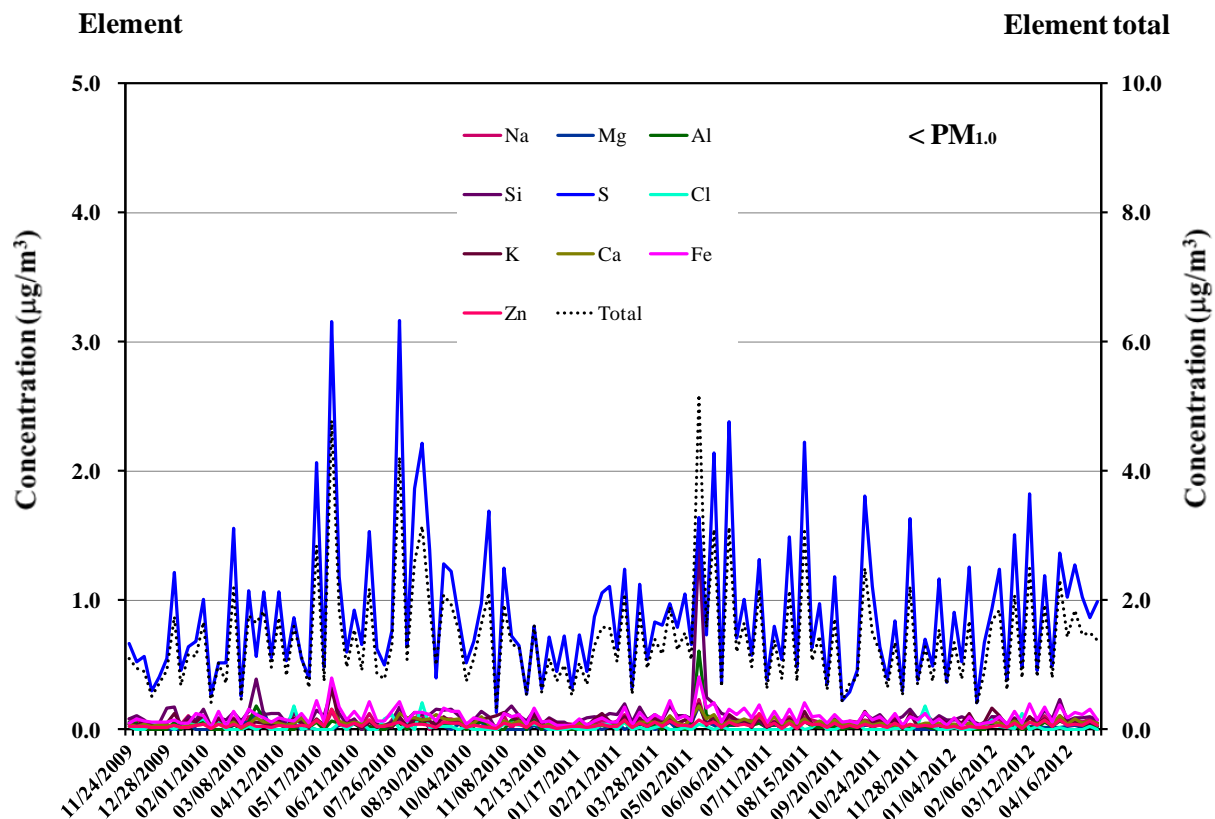
図(2)-7 >PM₁₀における主要元素の経時変化



図(2)-8 PM_{10-2.5}における主要元素の経時変化



図(2)-9 PM_{2.5-1.0}における主要元素の経時変化



図(2)-10 <PM_{1.0}における主要元素の経時変化

表(2)-2 >PM₁₀における元素間の相関

	Correlation factor (>0.8)	Correlation factor (0.8-0.7)	Correlation factor (0.7-0.6)
Na	Mg, S	Cl	
Mg	Na	Al, S, Fe, Zn	Si, Cl, K, Ca, Mn, Sr
Al	Si, K, Fe, Sr	Mg, Ca, Mn	Ti
Si	Al, K, Sr	Ca, Fe	Mg, Ti, Mn, Ga
S	Na	Mg	
Cl		Na	Mg
K	Al, Si	Ca, Ti, Fe	Mg, Mn, Sr
Ca	Mn, Fe	Al, Si, K, Cr, Zn, Sr	Mg, Ni, Cu, Pb
Ti		K,	Al, Si, Br
Cr		Ca, Mn, Fe	Zn
Mn	Ca, Fe, Zn	Al, Cr, Cu, Pb	Mg, Si, K, Co, Ni, Sr
Fe	Al, Ca, Mn, Zn	Mg, Si, K, Cr, Cu, Sr	Ni, Pb
Co			Mn, Zn, Hg
Ni			Ca, Mn, Fe
Cu		Mn, Fe	Ca, Zn
Zn	Mn, Fe	Mg, Ca, Pb	Cr, Co, Cu
Ga			Si
Br			Ti
Sr	Al, Si	Ca, Fe	Mg, K, Mn
Hg			Co
Pb		Mn, Zn	Ca, Fe

表(2)-3 PM_{10-2.5}における元素間の相関

	Correlation factor (>0.8)	Correlation factor (0.8-0.7)	Correlation factor (0.7-0.6)
Na	Mg, S, Cl	Pb	Zn
Mg	Na, S, Cl, K		Ca, Mn, Zn, Sr, Pb
Al	Si		K, Ca, Ti, Fe, Sr
Si	Al	K, Ca, Ti, Sr	Fe
S	Na, Mg	Cl, Zn, Pb	K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Br
Cl	Na, Mg	S	Pb
K	Mg, Ca, Sr	Si, Ti, Mn, Fe	Al, S
Ca	K, Mn, Sr	Si, Fe	Mg, Al, Zn
Ti		Si, K	Al, Fe, Sr
Cr	Mn	Fe, Ni, Zn	S, Mo, Pb
Mn	Ca, Cr, Fe, Zn	K	Mg, S, Ni, Sr, Pb
Fe	Mn	K, Ca, Cr, Zn	Al, Si, S, Ti, Ni, Sr
Ni		Cr, Mo	S, Mn, Fe, Cu, Zn
Cu			S, Ni, Zn
Zn	Mn, Pb	S, Cr, Fe	Na, Mg, Ca, Ni, Cu
Br			S
Sr	K, Ca	Si	Mg, Al, Ti, Mn, Fe
Mo		Ni	Cr
Pb	Pb	Na, S	Mg, Cl, Cr, Mn

表(2)-4 PM_{2.5-1.0}における元素間の相関

	Correlation factor (>0.8)	Correlation factor (0.8-0.7)	Correlation factor (0.7-0.6)
Na	Mg		Zn
Mg	Na		
Al		Ni	Cr
Si	Ca		
S		Cr, Ni, Cu,	K, V, Mn, Zn, Se, Br, Pb
K			S, Ca, V, Mn, Sr, Pb
Ca	Si	Mn, Sr	K, Cr, Fe
Ti			Br
V			S, K, Ni, Cu, Pb
Cr	Ni	S, Mn, Zn	Al, Ca, Cu, Mo
Mn		Ca, Cr, Cu, Zn	S, K, Ni, Sr, Mo, Pb
Fe			Ca
Ni	Cr	Al, S, Cu	V, Mn, Zn
Cu		S, Mn, Ni	V, Cr, Zn, Sr, Mo, Pb
Zn		Cr, Mn	Na, S, Ni, Cu, Pb
Ga			Pb
Se			S
Br			S, Ti
Sr		Ca, Pb	K, Mn, Cu
Mo			Cr, Mn, Cu
Pb		Sr	S, K, V, Mn, Cu, Zn, Ga

表(2)-5 <PM_{1.0}における元素間の相関

	Correlation factor (>0.8)	Correlation factor (0.8-0.7)	Correlation factor (0.7-0.6)
Na			Mg, Ca, Fe, Zn
Mg			Na, Al
Al	Si		Mg, Ca, Fe
Si	Al		Fe
S		K, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb	Ca
K		S	Mn, Fe, Cu, Zn, Pb
Ca		Fe	Na, Al, S, Mn, Cu, Zn
Mn	Fe	S, Zn	K, Ca, Cu, Pb
Fe	Mn, Cu, Zn	S, Ca	Na, Al, Si, K, Pb
Cu	Fe, Zn	S	K, Ca, Mn, Pb
Zn	Fe, Cu	S, Mn,	Na, K, Ca, Pb
Pb		S	K, Mn, Fe, Cu, Zn

b. イオン成分

2009年11月から2012年5月まで、1週間毎に粒径別 (<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀) に捕集した大気中粒子状物質試料のイオン成分 (陰イオンはF⁻、Cl⁻、NO₂⁻、Br⁻、NO₃⁻、PO₄³⁻及びSO₄²⁻、陽イオンはNa⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺及びCa²⁺) 分析結果を、表(2)-6に示した。主体イオン成分は、PM_{10-2.5}と>PM₁₀ではCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺及びCa²⁺、<PM_{1.0}とPM_{2.5-1.0}ではNO₃⁻、SO₄²⁻及びNH₄⁺となっている。

SO₄²⁻とNH₄⁺は粒径サイズが小さくなるにしたがって高い値を示していた。NO₃⁻とSO₄²⁻に注目してみると、PM_{10-2.5}の粒子ではNO₃⁻、PM_{2.5}以下の粒子ではSO₄²⁻であった。このように粒径サイズによって粒子成分が異なることは、粒径サイズにより形成している粒子の発生源或いは生成過程が異なることを示唆していると考えられる。

表(2)-6 1週間毎に粒径別に捕集した粒子状物質のイオン成分分析結果 (µg/m³)

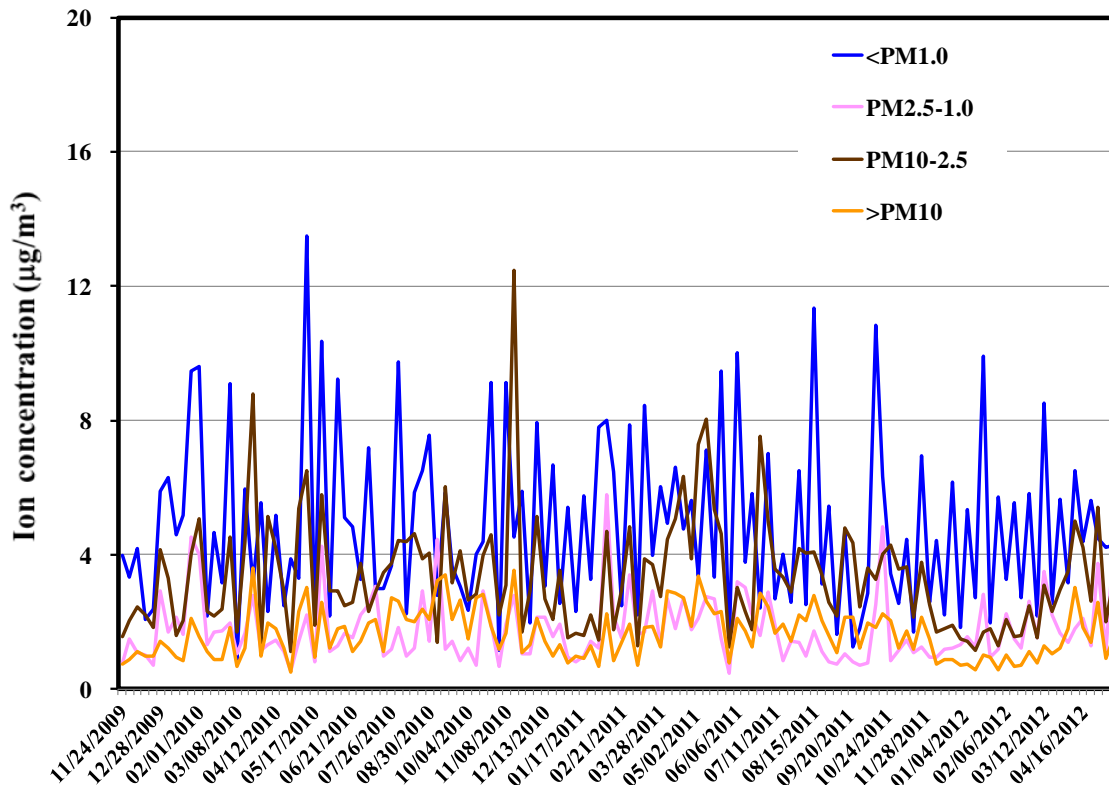
Ion	<PM _{1.0}		PM _{2.5-1.0}		PM _{10-2.5}		>PM ₁₀	
	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean	Range	Mean
F ⁻	ND — 0.027	0.002	ND — 0.019	0.003	ND — 0.091	0.008	ND — 0.165	0.007
Cl ⁻	0.005 — 0.278	0.046	0.002 — 0.730	0.058	0.084 — 2.570	0.561	0.048 — 0.993	0.299
NO ₂ ⁻	ND — 0.883	0.095	ND — 0.085	0.006	ND — 0.054	0.006	ND — 0.077	0.006
Br ⁻	ND — 0.007	0.001	ND — 0.002	<0.001	ND — 0.003	<0.001	ND — 0.005	<0.001
NO ₃ ⁻	0.050 — 2.935	0.553	0.029 — 1.889	0.365	0.327 — 4.334	1.249	0.061 — 1.063	0.386
PO ₄ ³⁻	ND — 0.023	0.004	ND — 0.011	0.002	ND — 0.022	0.003	ND — 0.015	0.002
SO ₄ ²⁻	0.351 — 10.01	2.887	0.092 — 3.478	0.859	0.130 — 2.266	0.397	0.060 — 0.562	0.200
Na ⁺	0.014 — 0.143	0.040	0.025 — 0.843	0.111	0.124 — 1.623	0.527	0.029 — 0.633	0.194
NH ₄ ⁺	0.155 — 2.750	1.044	ND — 1.137	0.226	ND — 0.502	0.032	ND — 0.043	0.010
K ⁺	ND — 0.208	0.075	ND — 0.172	0.027	ND — 0.090	0.034	ND — 0.207	0.011
Mg ²⁺	ND — 0.025	0.006	0.009 — 0.183	0.028	ND — 0.247	0.100	0.015 — 0.126	0.053
Ca ²⁺	ND — 0.282	0.090	0.017 — 0.760	0.104	0.107 — 2.995	0.423	0.107 — 1.320	0.479

ND: 不検出; Mean(平均値)の算出に当たって、NDはゼロとして取り扱った。

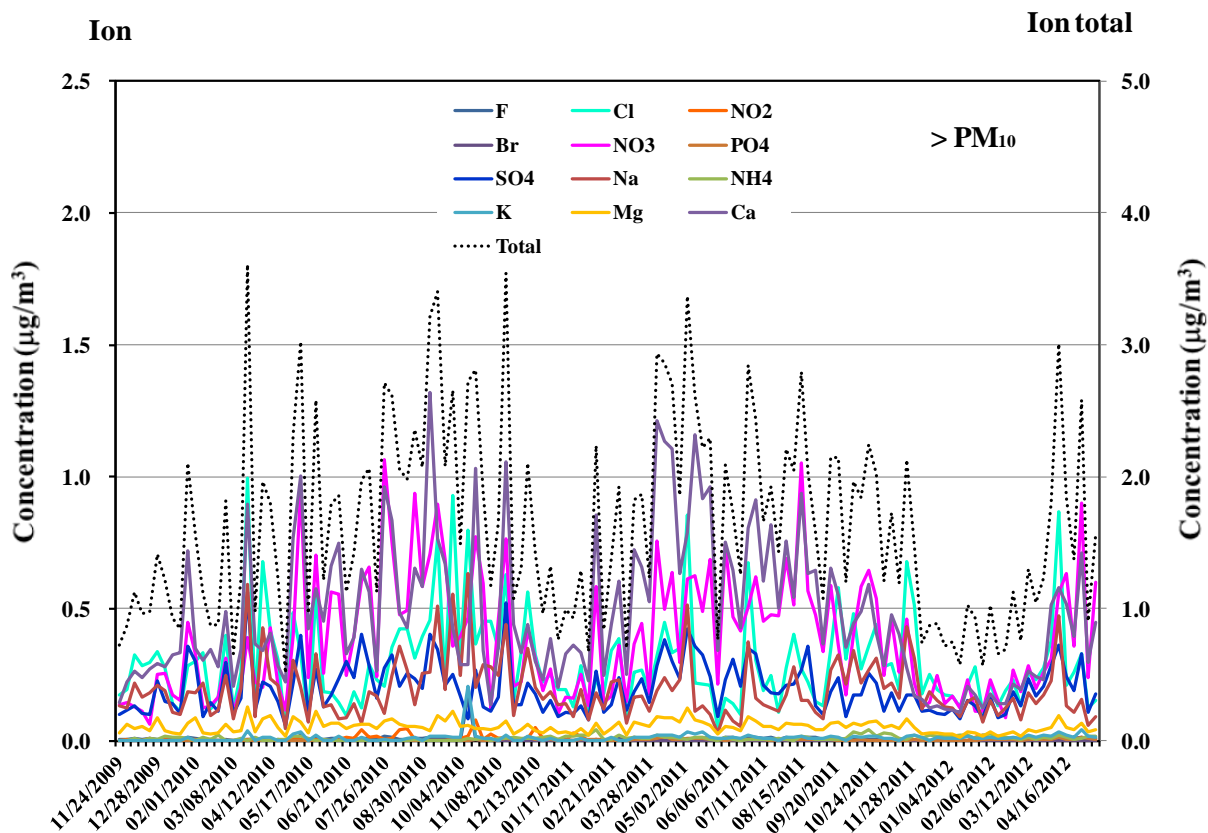
図(2)-11は、粒径サイズ別にイオン成分の濃度合計値を経時的に示したものである。経時的に大きな変化を示しているのは<PM_{1.0}とPM_{10-2.5}である。これらは他の粒径サイズよりも濃度は高い。

粒径サイズ別にイオン成分の経時変化を、図(2)-12～図(2)-15に示した。>PM₁₀では、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺及びCa²⁺に経時変化がみられ、特にCl⁻、NO₃⁻及びCa²⁺の変化が顕著である。PM_{10-2.5}ではCl⁻、NO₃⁻及びNa⁺となっている。PM_{2.5-1.0}と<PM_{1.0}ではNO₃⁻、SO₄²⁻及びNH₄⁺であるが、SO₄²⁻が際立っておりイオン成分の濃度合計値の大半を占めている。

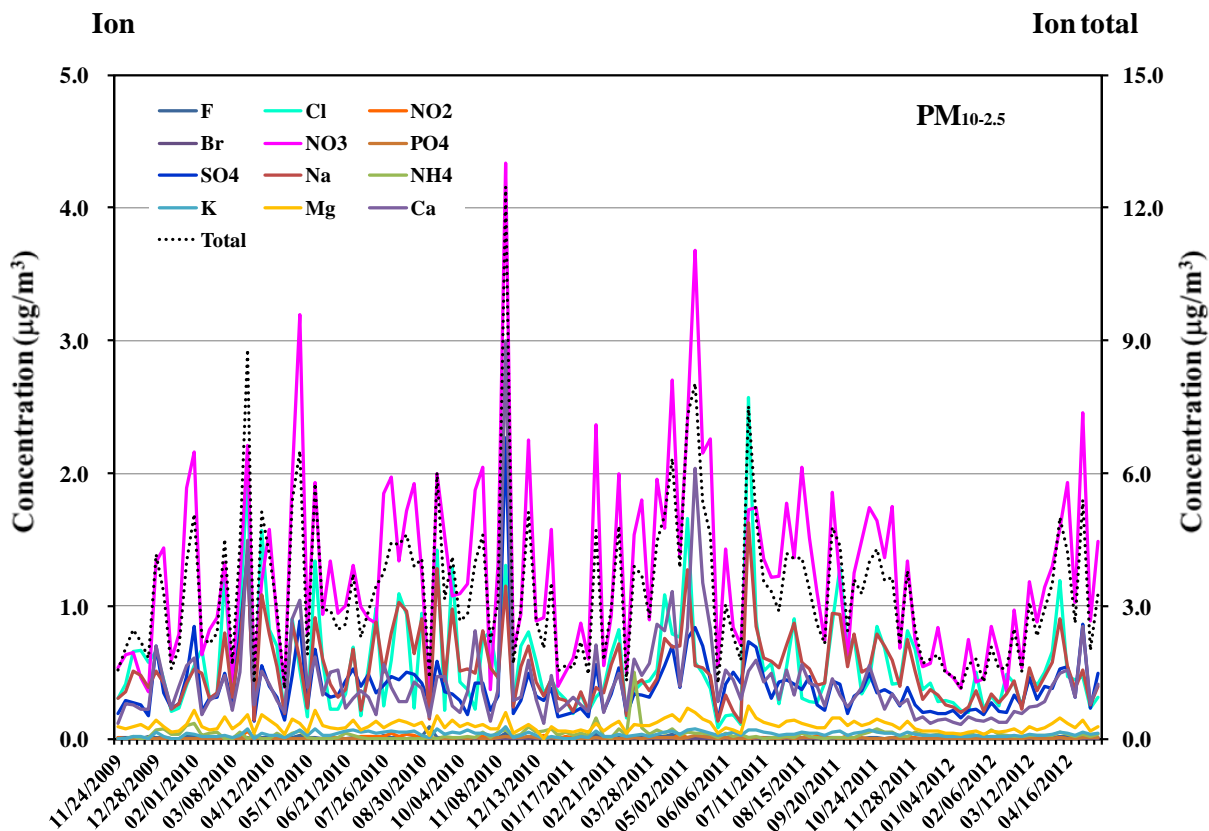
粒径サイズ別に、イオン成分の分析値について相関分析を行い相関係数の認められたイオンを、相関係数が0.8以上、0.8—0.7、0.7—0.6の3段階に区分し、整理したものを表(2)-7～表(2)-10に示した。>PM₁₀では、F⁻とK⁺、Cl⁻とNa⁺との相関関係が認められ、SO₄²⁻とNO₃⁻、Mg²⁺及びCa²⁺の相関関係もみられる。PM_{10-2.5}でもCl⁻とNa⁺の他に、SO₄²⁻とNO₃⁻、Mg²⁺及びCa²⁺の相関関係が認められる。PM_{2.5-1.0}では、Cl⁻、NO₃⁻及びNa⁺、SO₄²⁻とNH₄⁺の相関関係がみられる。<PM_{1.0}では、Cl⁻とNO₃⁻、SO₄²⁻とNH₄⁺及びK⁺の相関関係が認められる。



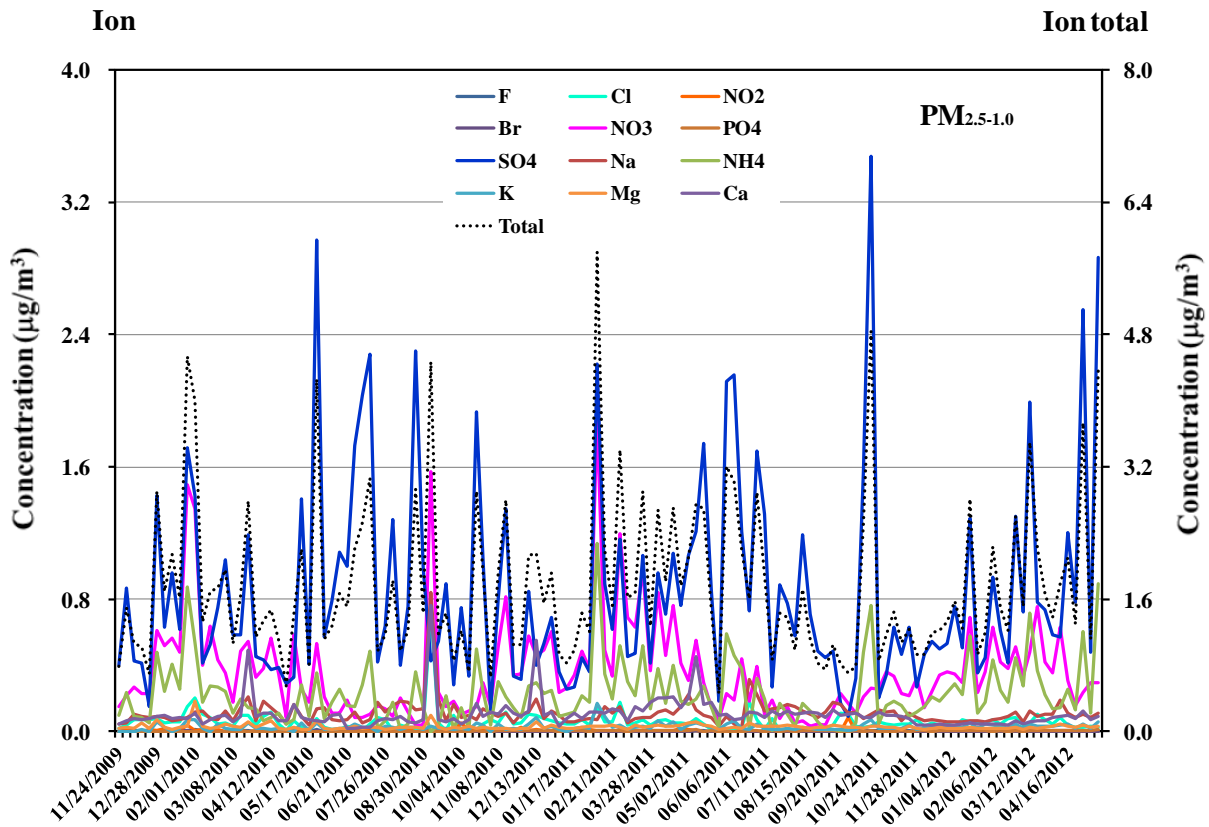
図(2)-11 イオン成分の粒径サイズ別経時変化



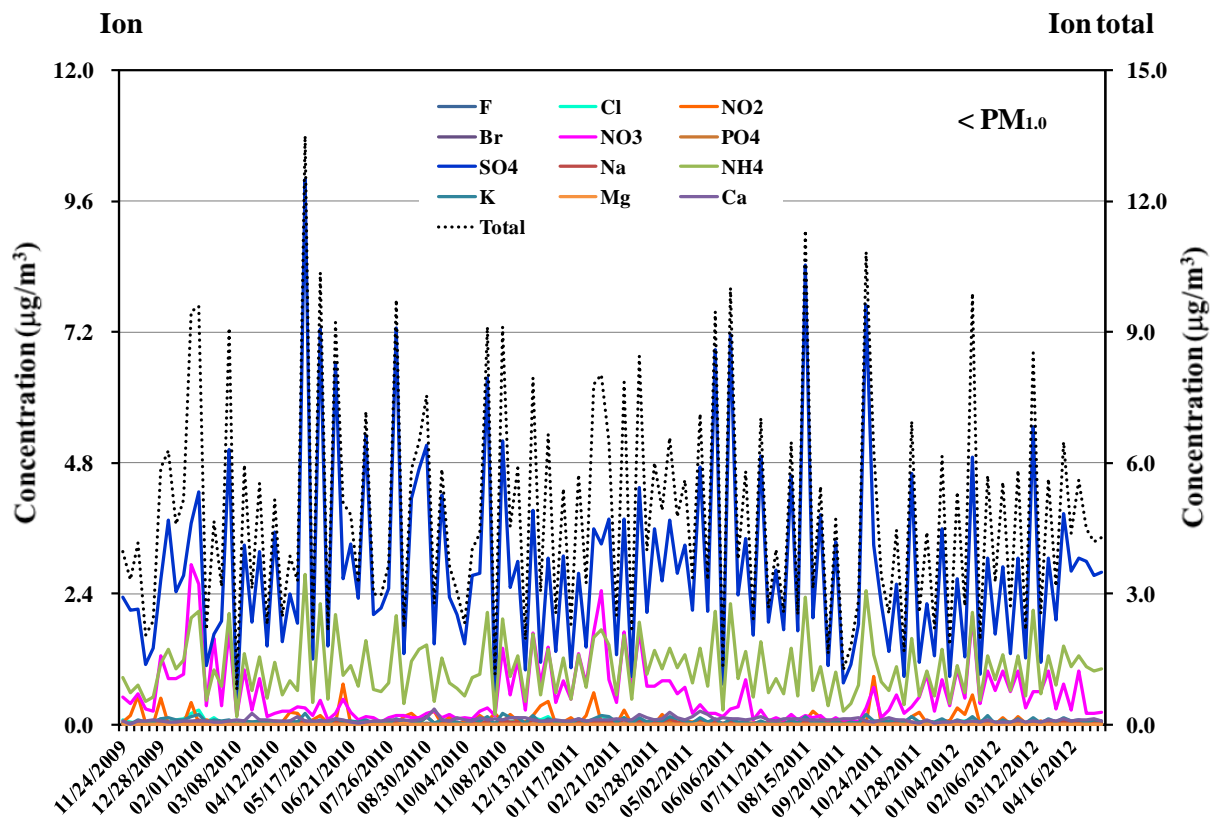
図(2)-12 $>PM_{10}$ におけるイオン成分の経時変化



図(2)-13 PM_{10-2.5}におけるイオン成分の経時変化



図(2)-14 PM_{2.5-1.0}におけるイオン成分の経時変化



図(2)-15 <PM_{1.0}におけるイオン成分の経時変化

表(2)-7 >PM₁₀におけるイオン成分間の相関

	Correlation factor (>0.8)	Correlation factor (0.8-0.7)	Correlation factor (0.7-0.6)
F ⁻	K ⁺		
Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	
NO ₃ ⁻		Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻ , Mg ²⁺
SO ₄ ²⁻		Mg ²⁺ , Ca ²⁺	NO ₃ ⁻
Na ⁺	Cl ⁻		Mg ²⁺
K ⁺	F ⁻	Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ , Na ⁺ , Ca ²⁺
Mg ²⁺		NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺
Ca ²⁺			

表(2)-8 PM_{10-2.5}におけるイオン成分間の相関

	Correlation factor (>0.8)	Correlation factor (0.8-0.7)	Correlation factor (0.7-0.6)
Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	
NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻ , Ca ²⁺	K ⁺ , Mg ²⁺	
SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ , Ca ²⁺		K ⁺ , Mg ²⁺
Na ⁺	Cl ⁻ , Mg ²⁺		K ⁺
K ⁺		NO ₃ ⁻ , Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻ , Na ⁺
Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , K ⁺	SO ₄ ²⁻
Ca ²⁺	NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻		

表(2)-9 PM_{2.5-1.0}におけるイオン成分間の相関

	Correlation factor (>0.8)	Correlation factor (0.8-0.7)	Correlation factor (0.7-0.6)
Cl ⁻ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ Na ⁺ NH ₄ ⁺ K ⁺ Ca ²⁺		Na ⁺ NH ₄ ⁺ Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ , K ⁺ NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻ , Ca ²⁺ Cl ⁻ Ca ²⁺ Cl ⁻ , Na ⁺

表(2)-10 <PM_{1.0}におけるイオン成分間の相関

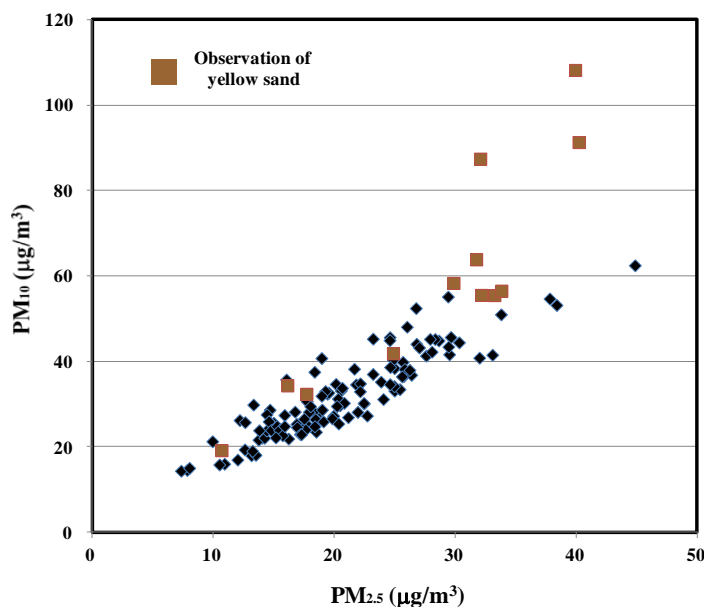
	Correlation factor (>0.8)	Correlation factor (0.8-0.7)	Correlation factor (0.7-0.6)
Cl ⁻ NO ₃ ⁻ SO ₄ ²⁻ Na ⁺ NH ₄ ⁺ K ⁺	NO ₃ ⁻ Cl ⁻ NH ₄ ⁺ SO ₄ ²⁻ , K ⁺ NH ₄ ⁺	K ⁺ K ⁺ SO ₄ ²⁻ , Na ⁺	NH ₄ ⁺ Na ⁺

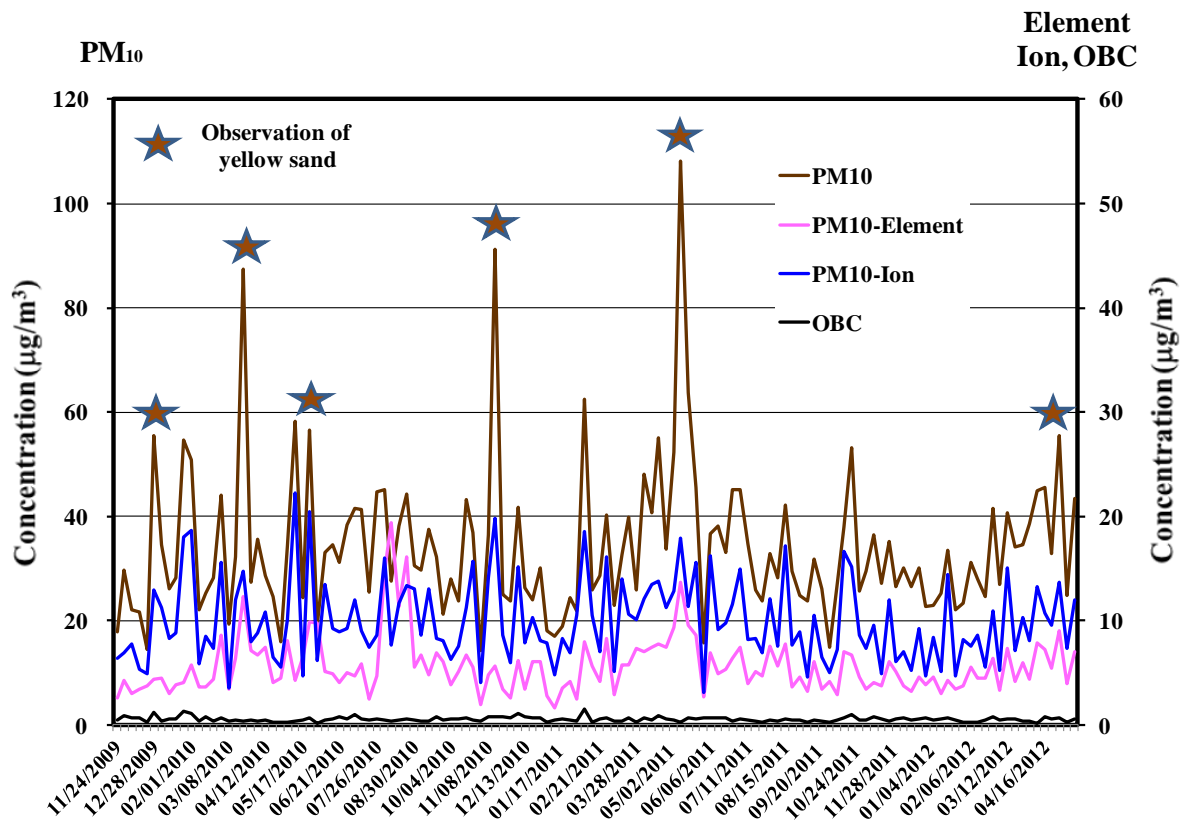
c. 自動測定機によるPM₁₀、PM_{2.5}、OBCと元素及びイオン成分の経時変化

大気粒子状物質を捕集している地点には、PM₁₀、PM_{2.5}及びOBC1時間値を連続的に計測する自動測定機（SPM-613D, KIMOTO）が設置されている。粒子状物質の捕集間隔に合わせてPM₁₀、PM_{2.5}の質量濃度の1時間値を平均して比較してみると、図(2)-16のとおり、黄砂観測日（■）のPM₁₀/PM_{2.5}比が通常日よりも高くなっており、黄砂によってPM₁₀が高くなることが伺える。

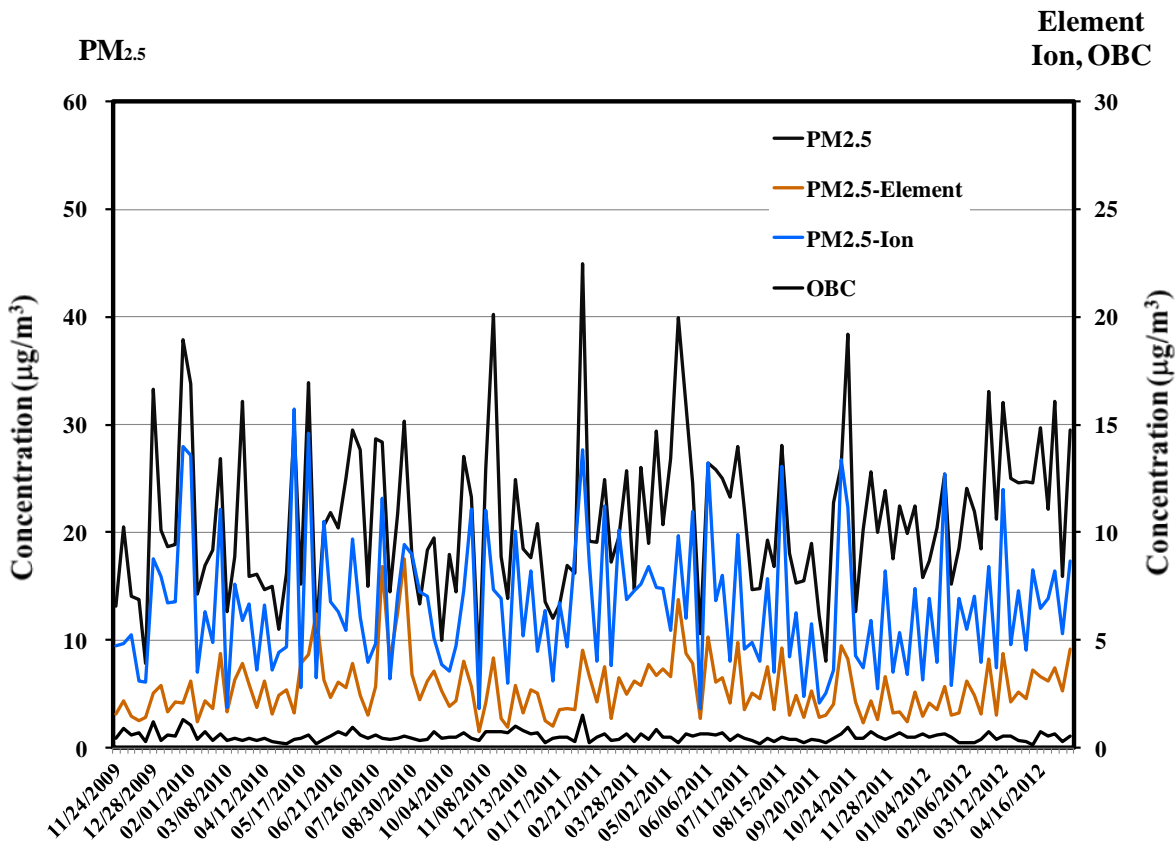
図(2)-17と図(2)-18は、粒子状物質の捕集間隔に合わせてPM₁₀、PM_{2.5}及びOBCの1時間値を平均し、PM₁₀、PM_{2.5}に相当する元素とイオン成分の経時的な変化を示したものである。PM₁₀の元素とイオン成分は<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}の合計値、PM_{2.5}は<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}の合計値である。

PM₁₀に占める元素とイオン成分の割合は平均値で17.2%と29.8%、OBCは1.6%となっていた。PM_{2.5}では元素は13.5%、イオン成分は31.3%、OBCは2.5%である。PM₁₀とPM_{2.5}の質量経時変化をみると、PM₁₀では黄砂観測日を含んでいるときにはスパイクピークのような急激な濃度上昇がみられた。しかし、PM_{2.5}ではPM₁₀のようなスパイクピークはみられず、黄砂の影響は受けていないと考えられた。

図(2)-16 PM_{2.5}とPM₁₀の質量比較



図(2)-17 PM₁₀の質量、元素及びイオン成分とOBCの経時変化



図(2)-18 PM_{2.5}の質量、元素及びイオン成分とOBCの経時変化

2) 大気環境中粒子状物質を形成している粒子の発生要素解析

a. 粒径サイズ別の粒子を対象としたPMFモデル解析

粒径サイズ別に行ったPMFモデル解析で得られた因子負荷量を表(2)-11～表(2)-14に示した。

表(2)-11 >PM₁₀における因子負荷量 (μg/m³)

	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5
OBC	0.0044	<u>0.2296</u>	0.0690	<u>0.0577</u>	<u>0.1017</u>
Al	<u>0.1221</u>	0.0167	0.0012	0.0154	0.0025
Si	<u>0.3260</u>	<u>0.0529</u>	0.0000	<u>0.0339</u>	0.0000
Ti	0.0060	0.0022	0.0006	0.0009	0.0002
Cr	0.0019	0.0000	0.0000	0.0057	0.0003
Mn	0.0031	0.0015	0.0005	0.0081	0.0005
Fe	<u>0.0891</u>	0.0274	0.0048	<u>0.1495</u>	0.0009
Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002	0.0000
Cu	0.0000	0.0000	0.0000	0.0006	0.0000
Zn	0.0022	0.0022	0.0009	<u>0.0135</u>	0.0000
Pb	0.0000	0.0008	0.0004	<u>0.0040</u>	0.0015
F ⁻	0.0002	0.0006	0.0004	0.0006	0.0039
Cl ⁻	0.0306	<u>0.0524</u>	<u>0.1991</u>	0.0000	0.0086
NO ₂ ⁻	0.0004	0.0017	0.0006	0.0004	0.0004
Br ⁻	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0003
NO ₃ ⁻	0.0286	0.0116	<u>0.0612</u>	<u>0.0224</u>	<u>0.2510</u>
PO ₄ ³⁻	0.0009	0.0009	0.0004	0.0001	0.0008
SO ₄ ²⁻	0.0317	0.0325	<u>0.0462</u>	<u>0.0132</u>	<u>0.0632</u>
Na ⁺	0.0142	<u>0.0447</u>	<u>0.1311</u>	0.0002	0.0000
NH ₄ ⁺	0.0012	0.0072	0.0000	0.0000	0.0000
K ⁺	0.0034	0.0000	0.0038	0.0005	0.0028
Mg ⁺	0.0058	0.0109	0.0172	0.0028	0.0138
Ca ²⁺	<u>0.0760</u>	<u>0.1164</u>	0.0000	0.0000	<u>0.2591</u>

表(2)-12 PM_{10-2.5}における因子負荷量 (μg/m³)

	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5
OBC	<u>0.1284</u>	0.0672	0.0051	0.0653	<u>0.1988</u>
Al	<u>0.0421</u>	0.0008	<u>0.1360</u>	0.0000	0.0240
Si	<u>0.0797</u>	0.0000	<u>0.3514</u>	0.0097	0.0325
Ti	0.0030	0.0012	0.0069	0.0000	0.0017
Cr	0.0055	0.0003	0.0007	0.0003	0.0000
Mn	0.0083	0.0005	0.0028	0.0013	0.0007
Fe	<u>0.1989</u>	0.0119	<u>0.1131</u>	0.0004	0.0241
Ni	0.0004	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Cu	0.0034	0.0000	0.0000	0.0000	0.0008
Zn	0.0219	0.0000	0.0025	0.0020	0.0028
Pb	0.0051	0.0002	0.0007	0.0006	0.0008
F ⁻	0.0003	0.0005	0.0007	0.0045	0.0009
Cl ⁻	0.0000	<u>0.4183</u>	<u>0.0532</u>	<u>0.0263</u>	<u>0.0417</u>
NO ₂ ⁻	0.0015	0.0013	0.0001	0.0001	0.0005
Br ⁻	0.0001	0.0002	0.0000	0.0000	0.0001
NO ₃ ⁻	<u>0.0830</u>	<u>0.2119</u>	<u>0.1185</u>	<u>0.6498</u>	<u>0.1287</u>
PO ₄ ³⁻	0.0003	0.0000	0.0006	0.0026	0.0004
SO ₄ ²⁻	0.0375	<u>0.1099</u>	0.0456	<u>0.1316</u>	<u>0.0400</u>
Na ⁺	0.0343	<u>0.3325</u>	0.0379	<u>0.0847</u>	<u>0.0317</u>
NH ₄ ⁺	0.0000	0.0000	0.0001	0.0020	<u>0.0265</u>
K ⁺	0.0069	0.0100	0.0000	<u>0.0134</u>	0.0016
Mg ⁺	0.0058	<u>0.0479</u>	0.0096	0.0297	0.0062
Ca ²⁺	0.0000	0.0470	<u>0.0971</u>	<u>0.2504</u>	0.0000

表(2)-13 PM_{2.5-1.0}における因子負荷量 (μg/m³)

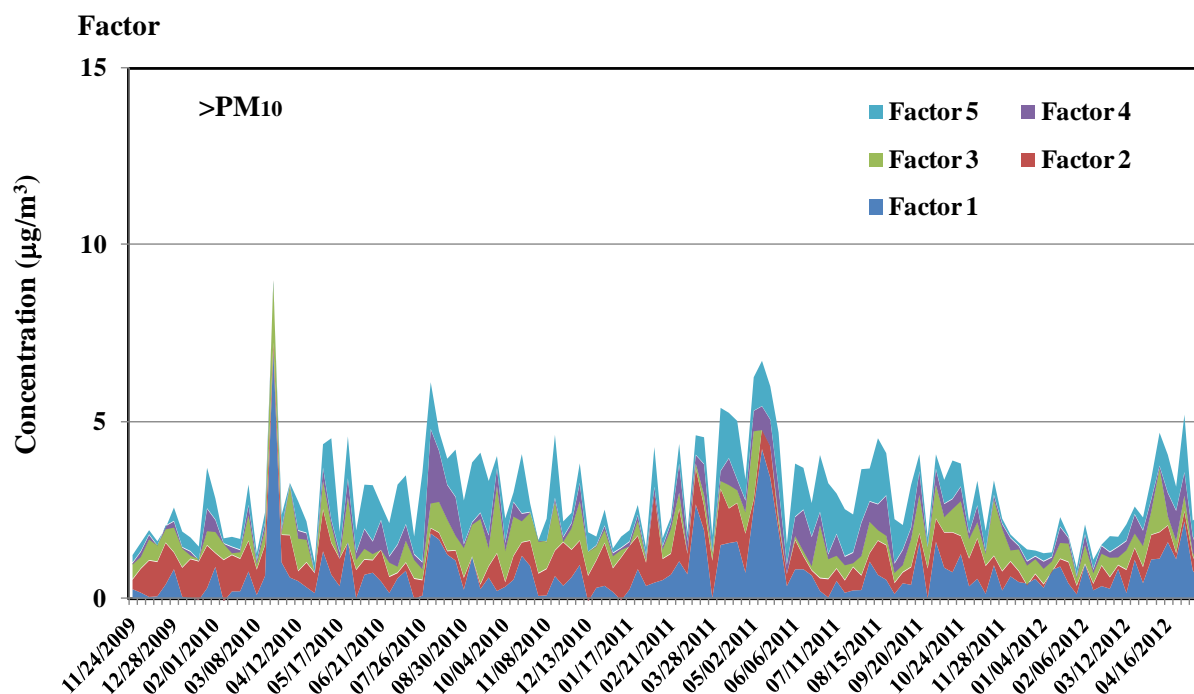
	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5
OBC	0.0231	<u>0.1200</u>	<u>0.0488</u>	<u>0.1777</u>	<u>0.1082</u>
Al	<u>0.0919</u>	0.0268	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.0054	<u>0.0453</u>	<u>0.0620</u>	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0025	0.0028	0.0000	0.0016
Cr	0.0005	0.0000	0.0019	0.0004	0.0000
Mn	0.0000	0.0017	0.0050	0.0009	0.0019
Fe	0.0191	0.0306	<u>0.0924</u>	0.0000	0.0149
Ni	0.0002	0.0000	0.0002	0.0000	0.0000
Cu	0.0000	0.0000	0.0012	0.0000	0.0000
Zn	0.0015	0.0000	<u>0.0359</u>	0.0035	0.0072
Pb	0.0002	0.0013	0.0062	0.0014	0.0004
F ⁻	0.0005	0.0011	0.0001	0.0004	0.0008
Cl ⁻	0.0012	<u>0.0382</u>	0.0000	0.0000	0.0052
NO ₂ ⁻	0.0001	0.0013	0.0001	0.0000	0.0021
Br ⁻	0.0000	0.0002	0.0000	0.0002	0.0000
NO ₃ ⁻	0.0000	<u>0.2521</u>	0.0024	0.0481	0.0172
PO ₄ ³⁻	0.0000	0.0006	0.0006	0.0007	0.0005
SO ₄ ²⁻	<u>0.2158</u>	0.0000	0.0012	<u>0.5199</u>	<u>0.0905</u>
Na ⁺	0.0091	<u>0.0255</u>	0.0072	0.0000	<u>0.0589</u>
NH ₄ ⁺	0.0000	0.0361	0.0000	<u>0.1811</u>	0.0000
K ⁺	0.0012	0.0045	0.0006	0.0135	0.0040
Mg ⁺	0.0042	0.0078	0.0000	0.0019	<u>0.0113</u>
Ca ²⁺	0.0000	<u>0.0184</u>	<u>0.0103</u>	0.0061	<u>0.0437</u>

表(2)-14 <PM_{1.0}における因子負荷量 (μg/m³)

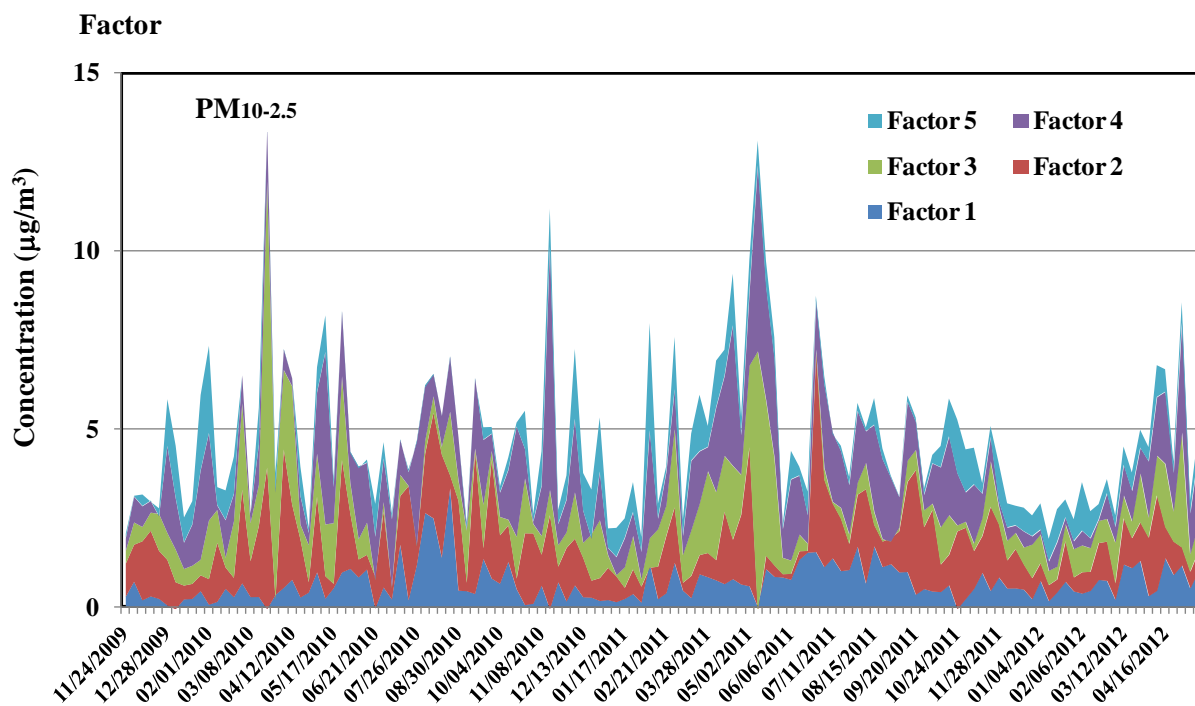
	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5
OBC	<u>0.1906</u>	0.0000	<u>0.0503</u>	0.1198	0.1198
Al	0.0000	<u>0.0310</u>	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.0111	<u>0.0727</u>	0.0002	0.0097	0.0000
Mn	0.0008	0.0005	0.0000	0.0016	0.0029
Fe	0.0102	0.0224	0.0019	0.0064	0.0454
Ni	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0002
Cu	0.0000	0.0005	0.0000	0.0000	0.0021
Zn	0.0041	0.0037	0.0004	0.0031	0.0150
Pb	0.0032	0.0003	0.0004	0.0013	0.0035
F ⁻	0.0010	0.0000	0.0004	0.0001	0.0009
Cl ⁻	0.0059	0.0012	0.0000	0.0302	0.0032
NO ₂ ⁻	0.0000	0.0048	<u>0.0906</u>	0.0002	0.0002
Br ⁻	0.0002	0.0001	0.0001	0.0005	0.0005
NO ₃ ⁻	0.0000	0.0209	0.0284	<u>0.4177</u>	0.0384
PO ₄ ³⁻	0.0017	0.0005	0.0002	0.0011	0.0016
SO ₄ ²⁻	<u>0.1606</u>	<u>0.2332</u>	<u>0.1320</u>	<u>0.4938</u>	<u>1.6238</u>
Na ⁺	0.0134	0.0030	0.0005	0.0107	0.0104
NH ₄ ⁺	<u>0.0543</u>	<u>0.0684</u>	<u>0.0348</u>	<u>0.3103</u>	<u>0.5128</u>
K ⁺	0.0006	0.0064	0.0022	0.0284	0.0287
Mg ⁺	0.0032	0.0007	0.0000	0.0008	0.0015
Ca ²⁺	0.0753	0.0045	0.0013	0.0000	0.0062

>PM₁₀では、因子1 (Factor 1) は土壌由来粒子、因子2 (Factor 2) は海塩粒子と黄砂由来粒子、因子3 (Factor 3) は海塩粒子と硫酸・硝酸イオン粒子、因子4 (Factor 4) は燃焼由来粒子と硫酸・硝酸イオン粒子、因子5 (Factor 5) は硫酸・硝酸カルシウム系粒子とみられ、因子3～因子5には硫酸・硝酸イオンが関係している。PM_{10-2.5}では、因子1は土壌由来粒子と硝酸イオン粒子、因子2は海塩粒子と硫酸・硝酸塩粒子、因子3は海塩粒子と硝酸塩粒子を含んだ黄砂由来粒子、因子4は硫酸・硝酸塩粒子、因子5は海塩粒子と二次生成粒子と解釈されるが、因子2～因子5には海塩粒子が関与し、因子1～因子5には硫酸イオン或いは硝酸イオンの粒子が含まれている。PM_{2.5-1.0}では因子1は硫酸イオン粒子、因子2は硝酸塩粒子と海塩粒子、因子3は燃焼由来粒子、因子4は硫酸アンモニウム系粒子、因子5は硫酸塩粒子となっている。<PM_{1.0}では因子1～因子5の全てが硫酸アンモニウム系粒子となっている。このように、類似性のある因子の抽出が行われたのは、PMFモデル解析に用いたデータに粒子を特徴づける要素が少なかったことによると考えられる。なお、PMFモデル解析で抽出された因子1～因子5の合計値は、解析に用いたデータの合計値の95%以上となっていることから、因子の抽出は十分であると判断される。

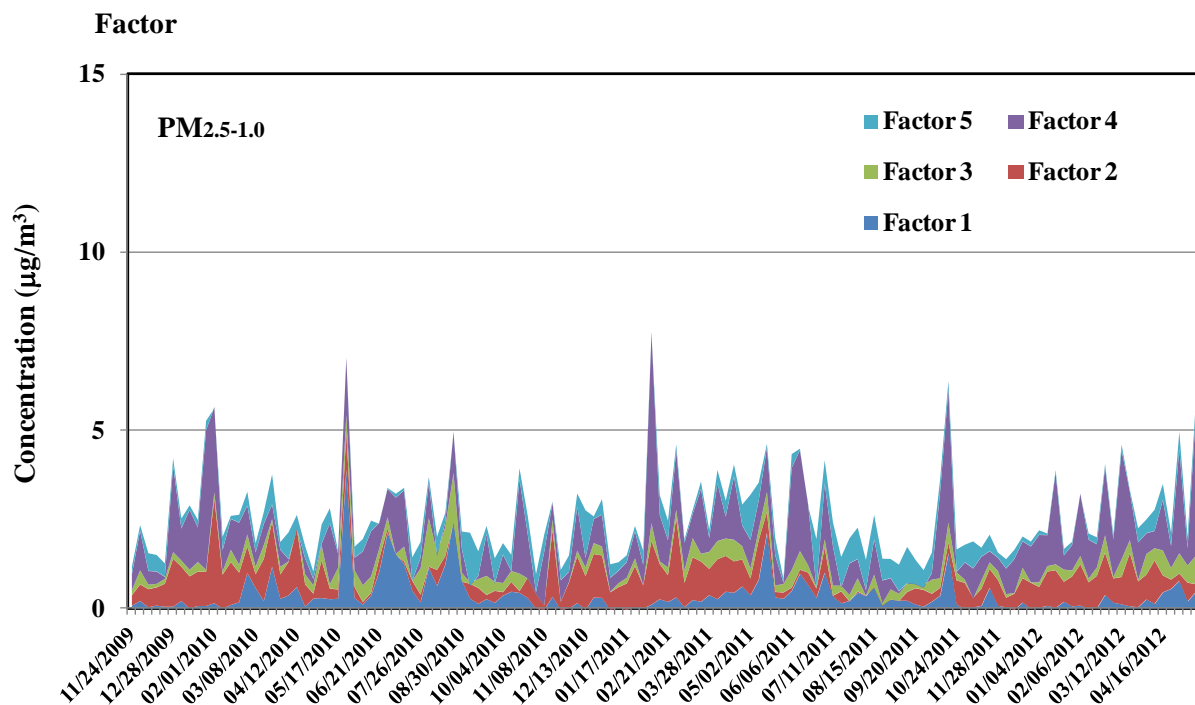
図(2)-19～図(2)-22には、粒径サイズ別における各因子の寄与濃度を経時的に示した。>PM₁₀では、因子1の土壌由来粒子と因子2の海塩粒子と黄砂由来粒子で、全体の50%以上を占めるときもみられる。PM_{10-2.5}では、因子2の海塩粒子と硫酸・硝酸塩粒子、因子3の海塩粒子と硝酸塩粒子を含んだ黄砂由来粒子、因子4の硫酸・硝酸塩粒子で、全体の70%以上を占めている。PM_{2.5-1.0}では、全体に占める因子2の硝酸塩粒子と海塩粒子と、因子4の硫酸アンモニウム系粒子の割合が大きい。<PM_{1.0}では、因子4の硫酸・硝酸アンモニウム系粒子と因子5の硫酸アンモニウム系粒子の影響が大きい。



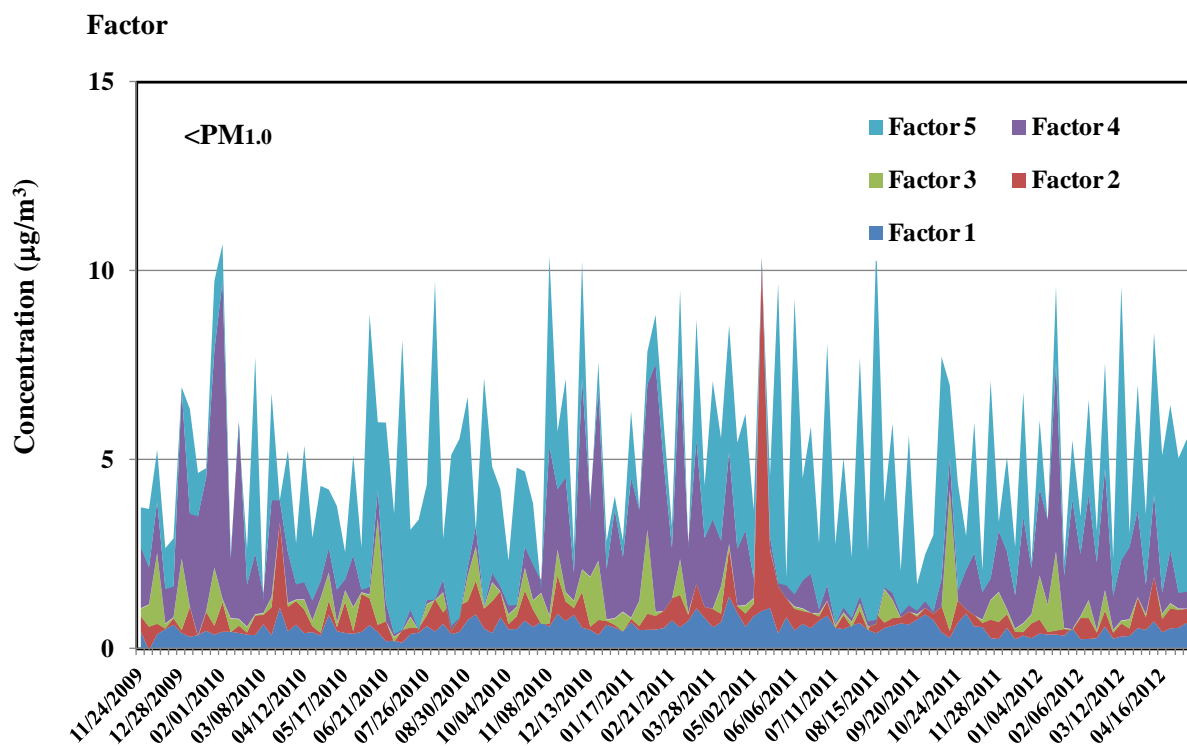
図(2)-19 >PM₁₀における各因子の寄与濃度の経時変化



図(2)-20 PM_{10-2.5}における各因子の寄与濃度の経時変化



図(2)-21 PM_{2.5-1.0}における各因子の寄与濃度の経時変化



図(2)-22 <PM_{1.0}における各因子の寄与濃度の経時変化

b. 全ての粒径サイズの粒子を対象としたPMFモデル解析

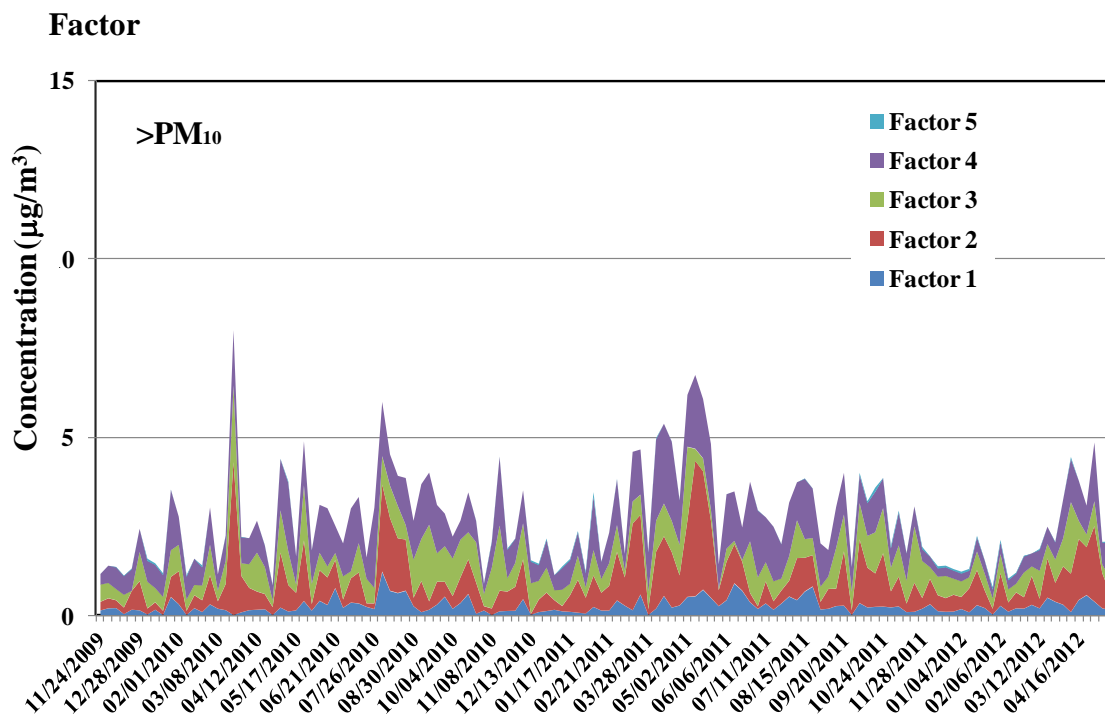
全ての粒径サイズの粒子を対象にPMFモデル解析で得られた5つの因子負荷量を表(2)-15に示した。表(2)-15に示した因子負荷量の成分組成プロファイルから、因子1 (Factor 1) はOBC、Fe、Cu、Zn、Pb及びSO₄²⁻の負荷が大きいことから燃焼由来粒子、因子2 (Factor 2) はAl、Si及びFeが主体であることから土壌由来粒子、因子3 (Factor 3) はCl⁻、NO₃⁻及びNa⁺が主体であることから海塩粒子に硝酸イオン系粒子が加わっていると解釈される。因子4 (Factor 4) はOBCとCaの負荷が際立っていることからカルシウムを主体とした粗大粒子、因子5 (Factor 5) はOBCとNO₃⁻、SO₄²⁻及びNH₄⁺が主体であることから二次生成粒子と解釈される。PMFモデル解析で抽出された因子1～因子5の合計値は、解析に用いたデータの合計値の95%以上となっていることから、因子の抽出は十分であると判断される。

図(2)-23～図(2)-26には、各因子における寄与濃度を経時的に示した。>PM₁₀では、因子2の土壌由来粒子と因子4のカルシウムを主体とした粗大粒子で全体の70%以上を占めるときもみられる。PM_{10-2.5}では、因子2と因子3の海塩粒子+硝酸イオン系粒子で、全体の70%以上を占めて

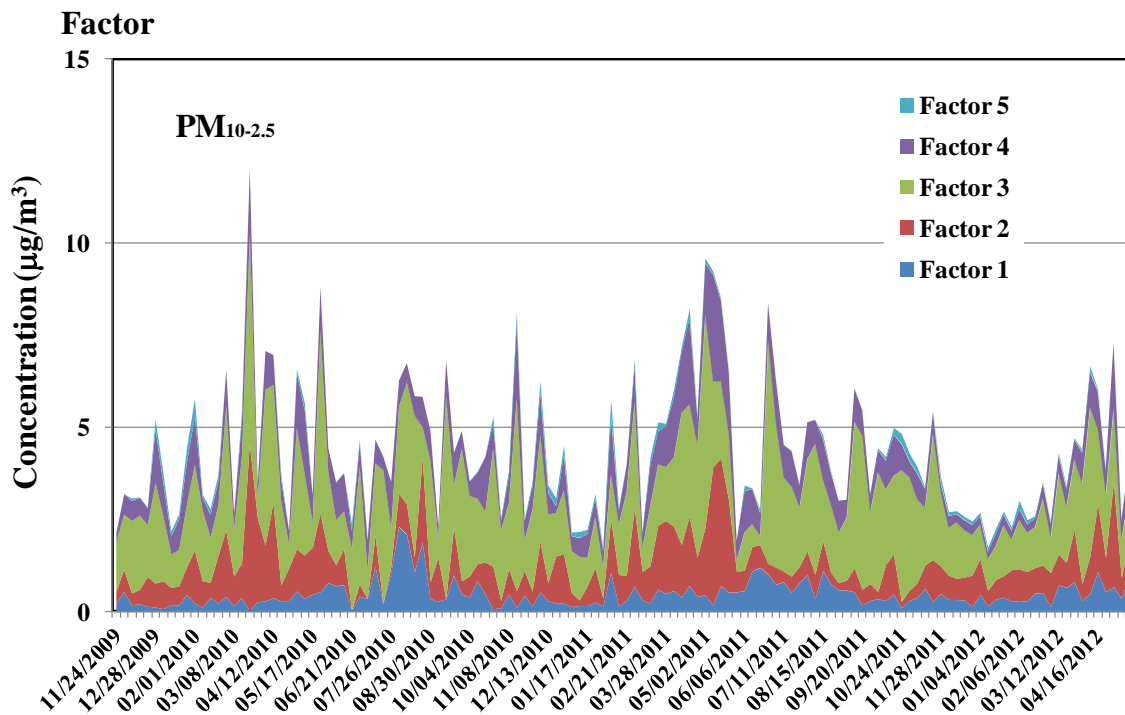
表(2)-15 因子負荷量 (µg/m³)

	因子1	因子2	因子3	因子4	因子5
OBC	<u>0.1426</u>	0.0000	0.0254	<u>0.1527</u>	<u>0.1139</u>
Al	0.0152	<u>0.0944</u>	0.0047	0.0000	0.0000
Si	0.0089	<u>0.2365</u>	0.0090	0.0086	0.0104
Mn	0.0041	0.0031	0.0002	0.0022	0.0009
Fe	<u>0.0607</u>	<u>0.1073</u>	0.0106	0.0113	0.0085
Ni	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Cu	<u>0.0015</u>	0.0000	0.0005	0.0000	0.0003
Zn	<u>0.0247</u>	0.0027	0.0000	0.0000	0.0038
Pb	<u>0.0043</u>	0.0003	0.0000	0.0015	0.0018
F ⁻	0.0007	0.0000	0.0003	0.0029	0.0005
Cl ⁻	0.0000	0.0121	<u>0.1757</u>	0.0162	0.0064
NO ₂ ⁻	0.0008	0.0000	0.0004	0.0009	0.0028
Br ⁻	0.0000	0.0000	0.0001	0.0000	0.0004
NO ₃ ⁻	0.0178	0.0463	<u>0.2673</u>	0.0087	<u>0.0629</u>
PO ₄ ³⁻	0.0005	0.0004	0.0002	0.0012	0.0013
SO ₄ ²⁻	<u>0.0973</u>	0.0006	0.0506	0.0396	<u>0.7230</u>
Na ⁺	0.0313	0.0000	<u>0.1740</u>	0.0000	0.0028
NH ₄ ⁺	0.0034	0.0036	0.0000	0.0000	<u>0.3022</u>
K ⁺	0.0041	0.0013	0.0072	0.0003	0.0198
Mg ⁺	0.0065	0.0011	0.0253	0.0119	0.0000
Ca ²⁺	0.0000	0.0073	0.0000	<u>0.2428</u>	0.0143

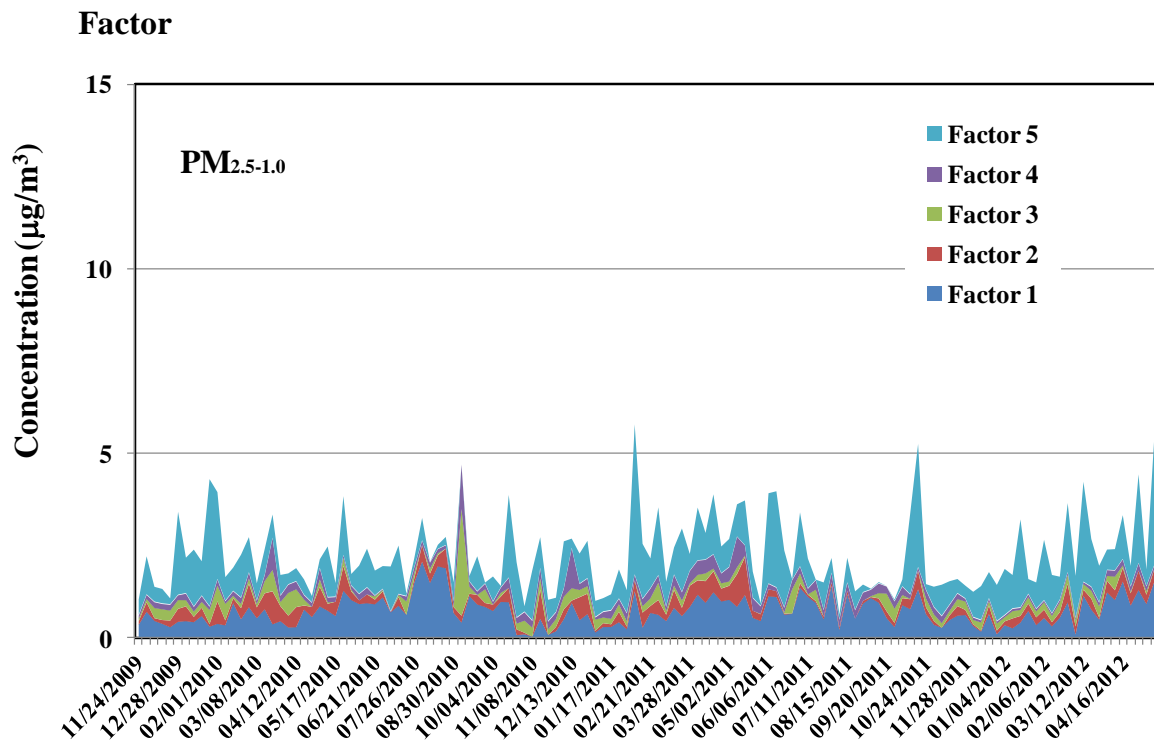
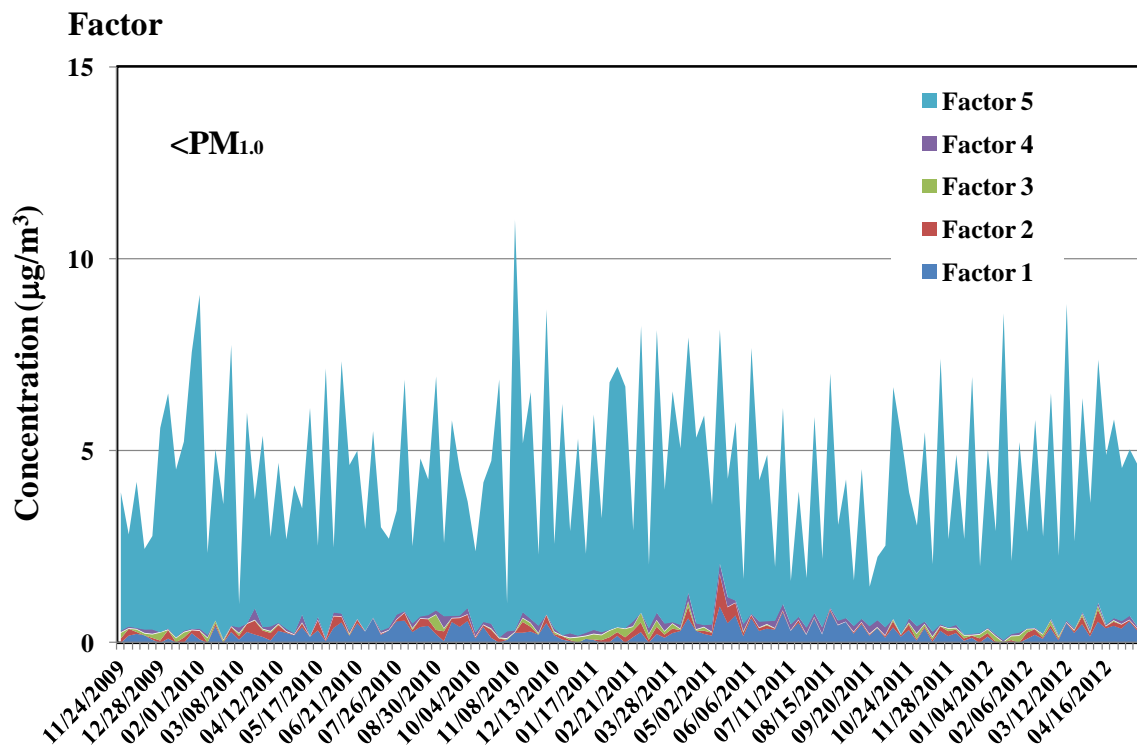
いる。PM_{2.5-1.0}では、全体に占める因子1と因子5の二次生成粒子の割合が大きい。<PM_{1.0}では、因子5が大半を占めている。



図(2)-23 >PM₁₀における各因子の寄与濃度の経時変化



図(2)-24 PM_{10-2.5}における各因子の寄与濃度の経時変化

図(2)-25 PM_{2.5-1.0}における各因子の寄与濃度の経時変化図(2)-26 <PM_{1.0}における各因子の寄与濃度の経時変化

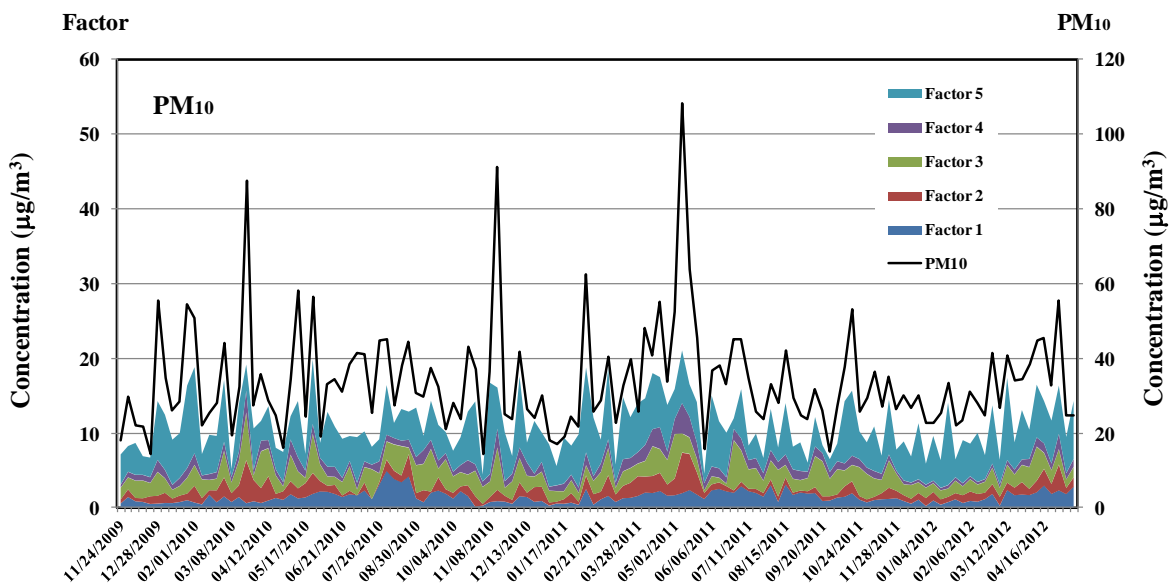
c. 自動測定機によるPM₁₀、PM_{2.5}及び各因子寄与濃度の経時変化

図(2)-27にPM₁₀、図(2)-28にはPM_{2.5}の質量と各因子の寄与濃度を経時的に示した。PM₁₀における

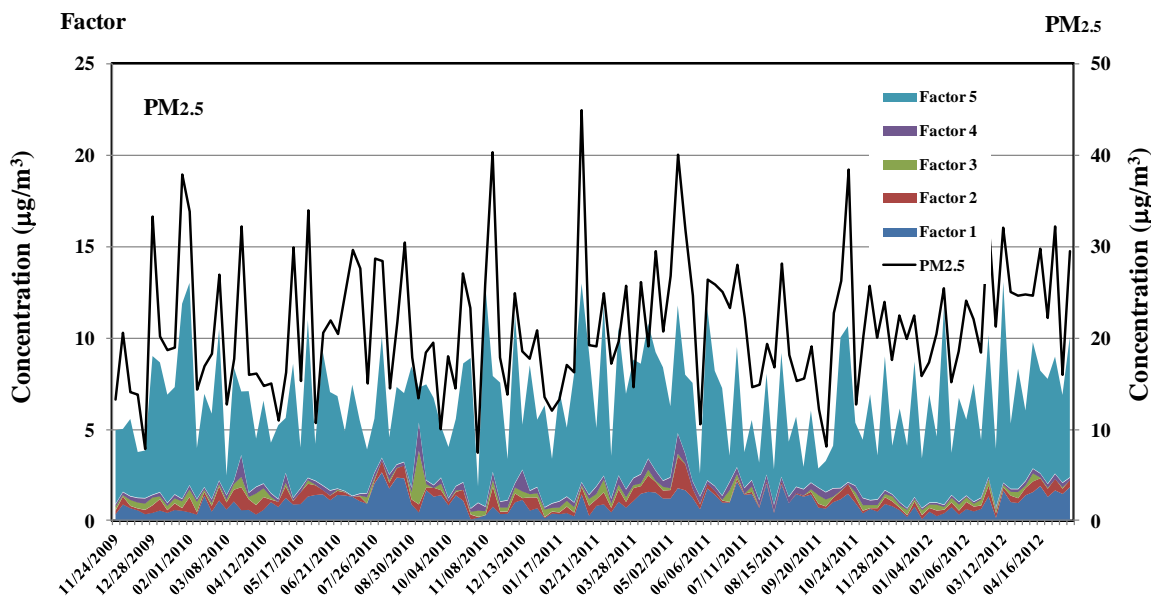
各因子の寄与濃度は、 $\langle PM_{1.0}, PM_{2.5-1.0}, PM_{10-2.5}$ の各因子寄与濃度の合計値である $PM_{2.5}$ は $\langle PM_{1.0}, PM_{2.5-1.0}$ の合計値である。

PM_{10} における各因子の寄与濃度の経時変化をみると、因子1の燃焼由来粒子、因子2の土壌由来粒子、因子3の海塩粒子+硝酸イオン系粒子を加えた値は、因子5の二次生成粒子の値とほぼ同じか、やや低い値となっている。 $PM_{2.5}$ は因子5の値が際立って高い。

PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ とも因子1～因子5の合計値は質量に対して、30～40%となっている。因子合計値はPMFモデル解析に用いたデータの合計値の95%以上であることから、質量と因子合計値の乖離はPMFモデル解析に用いられていない有機炭素、無機炭素に起因することが大きいと考えられる。



図(2)-27 PM_{10} の質量と各因子寄与濃度の経時変化



図(2)-28 $PM_{2.5}$ の質量と各因子寄与濃度の経時変化

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

大気中粒子状物質を2年以上にわたって1週間毎に連続して粒径サイズ(<PM_{1.0}、PM_{2.5-1.0}、PM_{10-2.5}、>PM₁₀) 別に捕集し、粒子サイズ別にイオン成分及び元素組成の特徴を明らかにした。これらのデータを用いて、PMF (Positive Matrix Factorization ; 正値行列因子分解) モデルによる解析を行うことにより、燃焼由来粒子、土壌由来粒子、海塩と硝酸イオン粒子、カルシウムを主体とした粗大粒子、硫酸アンモニウムを主体とした二次生成粒子の5因子が抽出された。粒子サイズが小さくなるにしたがって、硫酸アンモニウムの占める割合は大きくなっている。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究では、大気中粒子状物質のイオン成分及び元素組成を粒径サイズ別に、1週間毎に長期連続測定を行い、粒子状物質の成分特徴を明らかにし、主要な発生源を特定して、それらの発生源寄与を推定したことは、わが国におけるPM_{2.5}の低減施策を構築する上で重要な知見である。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

- 1) K. Saitoh, M. Shima, Y. Yoda, R. Nakatsubo, D. Tsunetomo, T. Hiraki and K. Sera: International Journal of PIXE, 22, 179-184 (2012)
“Year-round behavior for inorganic composition of size-resolved airborne particles in Himeji City, Japan”

<その他誌上発表 (査読なし) >

- 1) 齊藤勝美、島正之、余田佳子、中坪良平、平木隆年、常友大資、世良耕一郎：NMCC共同利用研究成果報文集17, 202-209, (2010)
「姫路市における大気中粒子状物質の通年での粒径別成分特徴」
- 2) 齊藤勝美、島正之、余田佳子、中坪良平、平木隆年、常友大資、世良耕一郎：NMCC共同利用研究成果報文集18, 169-178, (2011)
「姫路市における大気中粒子状物質の粒径別成分特徴と発生源制定」

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 齊藤勝美、島正之、余田佳子、中坪良平、平木隆年：第51回大気環境学会年会 (2010)

- 「姫路市における大気中粒子状物質の粒径別にみた成分特徴」
- 2) 齊藤勝美、島 正之、余田佳子、中坪良平、平木隆年、世良耕一郎：第27回PIXEシンポジウム（2010）
「大陸から飛来する黄砂粒子の化学成分的特徴」
- 3) 齊藤勝美、島 正之、余田佳子、中坪良平、常友大資、平木隆年、世良耕一郎：第52回大気環境学会年会（2011）
「姫路市における大気中粒子状物質の通年での粒径別成分特徴」
- 4) K. Saitoh, M. Shima, Y. Yoda, R. Nakatsubo, D. Tsunetomo, T. Hiraki and K. Sera: 7th International Symposium on Bio-PIXE, 2011, Sendai, Japan
“Year-round behavior for inorganic composition of size-resolved airborne particles in Himeji City, Japan”
- 5) 齊藤勝美、島 正之、余田佳子、中坪良平、常友大資、平木隆年、世良耕一郎：第17&18回NMCC共同利用研究成果発表会（2012）
「姫路市における大気粒子の粒径別成分特徴と発生源推定」
- 6) 齊藤勝美、島 正之、余田佳子、中坪良平、常友大資、平木隆年、世良耕一郎、美和千裕：第53回大気環境学会年会（2012）
「姫路市における大気粒子の通年観測で捉えた黄砂粒子の特徴」

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない

（4）シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

（6）その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない

(3) 大気中粒子状物質の日平均成分濃度の解析に関する研究

(公財) ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター 大気環境科 平木隆年・中坪良平

<研究協力者>

兵庫県中播磨県民局県民室環境課

常友大資

平成22～24年度累計予算額：23,337千円

(うち、平成24年度予算額：7,114千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

兵庫県姫路市において、2010年7月から2012年11月の間に、各季節20日間ずつ粒径別の粒子状物質及びガス状物質、粒子状物質中の成分濃度を測定し、サブテーマ(1)及びサブテーマ(2)で実施している粒子状物質の自動測定結果および1週間単位の成分測定結果との関連性を評価するとともに、粒径別粒子状物質の日平均成分濃度の特徴や発生源について解析した。

空気動力学径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)及び $10\sim 2.5\mu\text{m}$ の粒子状物質($\text{PM}_{10-2.5}$)について、フィルタ秤量法による測定結果と自動測定結果を比較したところ、フィルタ秤量法よりも自動測定法がやや高い傾向がみられたが、両者の相関は非常に高かった。また、粒子中のイオン成分、元素成分について、疫学研究に用いる1週間単位の測定結果と環境基準測定法の24時間単位の測定結果を比較し、半揮発性のイオン成分でも、 $\text{PM}_{2.5}$ については大差がないことがわかった。

粒径別粒子の主要成分とガス状成分を並行測定し、半揮発性イオン成分の粒子-ガス分配は、季節により大きく異なっていた。また、 $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度と主要成分濃度の関係を調べたところ、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の硫酸イオン(SO_4^{2-})とアンモニウムイオン(NH_4^+)は、 $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度と明瞭な相関関係がみられ、 $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事象に及ぼす影響が大きいことが示された。一方、炭素成分、特に元素状炭素(Elemental Carbon: EC)は、 $\text{PM}_{2.5}$ が高濃度になっても、ある程度の濃度にとどまっていた。

$\text{PM}_{2.5}$ の成分濃度に、多変量解析の一種であるPositive Matrix Factorization (PMF)解析を適用し、 $\text{PM}_{2.5}$ に寄与する発生源因子と寄与割合を推定した。また、PMF解析で得られた発生源因子と風向の関係を調べるConditional Probability Function (CPF)解析や、発生源因子と後方流跡線の間関係を調べるPotential Source Contribution Function (PSCF)解析を行い、調査地点周辺や遠方の発生源と関係のある因子を推定した。その結果、 $\text{PM}_{2.5}$ に影響を及ぼす発生源因子として、国外からの移流の影響が考えられる硫酸系二次粒子や廃棄物焼却を表す因子、また、調査地点周辺の影響が考えられる自動車や重油燃焼、石炭燃焼を表す因子が推定された。 $\text{PM}_{2.5}$ への寄与率が最も高かった因子は硫酸系二次粒子を表す因子で、次いで自動車、廃棄物焼却を表す因子の寄与率が高かった。

[キーワード]

粒子状物質、 $\text{PM}_{2.5}$ 、精度評価、成分濃度、発生源解析

1. はじめに

空気動力学径が $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子状物質 ($\text{PM}_{2.5}$) の健康影響については、死亡率との関連が米国の疫学研究¹⁾等で報告されている。環境省は、2009年9月9日に $\text{PM}_{2.5}$ の環境基準を告示²⁾し、これまでに、地方自治体を中心とした国内における常時監視体制の整備が進められてきた。告示で示された $\text{PM}_{2.5}$ の測定方法は、米国の標準測定法を基本としたフィルタ秤量法による質量濃度測定法、またはこの方法によって測定された質量濃度と等価な値が得られる自動測定機による方法とされているが、本研究のサブテーマ（1）で使用している $\text{PM}_{2.5}$ の自動測定機は標準測定法との等価性が示されていない機種である。今後国内では、フィルタ秤量法と等価性の示された自動測定機による $\text{PM}_{2.5}$ の測定結果が蓄積されていくため、現在の研究で得られている $\text{PM}_{2.5}$ の自動測定結果をフィルタ秤量法で得られた測定結果と比較して関連性を評価しておく必要がある。

環境省が公表した $\text{PM}_{2.5}$ の2010年度の環境基準達成率は、一般局で32.4%（11局/34局）、自排局で8.3%（1局/12局）と低く、国内の多くの地点で環境基準が達成できていない状況が確認されている³⁾。環境省は、効果的な $\text{PM}_{2.5}$ 削減対策のため、「大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の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」を改正⁴⁾し、国内における $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析実施体制の整備を進めており、今後、発生源対策に活用できる成分濃度データの蓄積が期待される。 $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析では、粒子中に含まれる硝酸イオンやアンモニウムイオン等の半揮発性成分をより高精度に測定することと、極微量成分を精度よく測定すること等を考慮し、 24 ± 1 時間の捕集周期を基本としているが、本研究のサブテーマ（2）では、週単位で取得されている喘息発作数データとの比較のため、週単位での粒子状物質の捕集と成分分析を行っており、半揮発性成分等の測定結果を評価しておく必要がある。

国内の自治体により大気汚染常時監視として実施される成分分析では、 $\text{PM}_{2.5}$ 中のイオン成分、炭素成分、無機元素成分等多岐にわたる成分を分析するが、得られた成分濃度データを $\text{PM}_{2.5}$ の削減対策に活用する手法として、レセプターモデルを用いた発生源推定が期待される。レセプターモデルは、粒子中に含まれる成分濃度データから発生源を推測し、その寄与濃度を推測する手法で、CMB（Chemical Mass Balance）モデルと多変量モデルに大別される。CMBモデルでは、1組の成分濃度データから発生源と寄与濃度を推測することが可能であるが、発生源粒子の化学成分データ（発生源プロファイル）が必要である。一方、多変量モデルでは、多数の成分濃度データを統計的に解析し、発生源因子数とそれら発生源プロファイル及び寄与率を推測することが出来る。 $\text{PM}_{2.5}$ は、国内における発生源情報が乏しいため、CMBモデルよりも多変量モデルの利用が妥当と考えられる。

本研究では、 $\text{PM}_{2.5}$ を含む大気中粒子状物質の質量濃度及び主要成分濃度を24時間単位で測定し、サブテーマ（1）で得られた自動測定結果及びサブテーマ（2）で得られた週単位の成分濃度測定結果を比較し、関連性を評価した。また、 $\text{PM}_{2.5}$ を含む大気中粒子状物質の成分濃度とガス状成分との関係を解析するとともに、 $\text{PM}_{2.5}$ の成分濃度データに多変量モデルを適用して、主要な発生源とその寄与率を推定した。

2. 研究開発目的

フィルタ秤量法で得られた $\text{PM}_{2.5}$ 及び空気動力学径が $10\sim 2.5\mu\text{m}$ の粒子状物質 ($\text{PM}_{10-2.5}$) の日平均値と、サブテーマ（1）で実施している $\text{PM}_{2.5}$ 及び $\text{PM}_{10-2.5}$ の自動測定結果（1時間値）の日平

均値の関連性を評価する。また、24時間単位で実施したPM_{2.5}を含む粒子状物質の成分濃度測定結果と、サブテーマ（2）で実施している週単位の成分濃度測定結果の関連性を評価する。

さらに、PM_{2.5}を含む大気中粒子状物質の成分濃度とガス状成分の関係を解析すること等により、PM_{2.5}の高濃度時・低濃度時の特徴を把握するとともに、PM_{2.5}の成分濃度データに多変量モデルを適用して、主要な発生源とその寄与率を推定する。

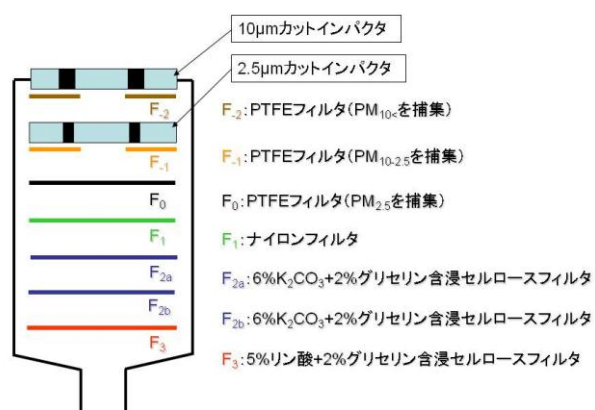
3. 研究開発方法

（1）大気中粒子状物質及びガス状物質の捕集

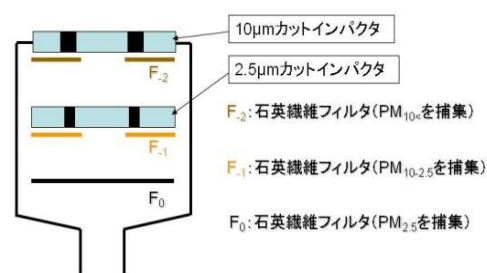
1) 粒子状物質の捕集

大気中粒子状物質は、開放型NILUフィルタフォルダ（Norwegian Institute for Air Research）に分級流速が10.0L/minに設計されたマルチノズルカスケードインパクト（東京ダイレック製）を装着し、慣性衝突原理を利用して3段に分級捕集した。マルチノズルカスケードインパクトは、井上ら⁵⁾により米国の標準測定法との等価性が示されている。フィルタフォルダの概略を図(3)-1-1、図(3)-1-2に示した。衝突板にドーナツ型に加工したフィルタ（外径47mm、内径20mm）を載せ、空気動力学粒径が10μm以上の粒子状物質（PM_{10<}）及びPM_{10-2.5}を捕集し、バックアップフィルタ（外径47mm）でPM_{2.5}を捕集した。

粒子状物質の成分分析を行うため、2個のフィルタフォルダを用いて2種類のフィルタに捕集した。質量濃度及びイオン成分、元素成分測定用にはPTFEフィルタを用いた。衝突板用のPTFEフィルタはPall製Zefluor又は堀場製作所製TFHを、バックアップ用のPTFEフィルタはPALL製サポートリング付きTeflo又はWhatman製サポートリング付きPM_{2.5}フィルタを用いた。炭素成分測定用には、衝突板用、バックアップ用共に石英繊維フィルタ（PALL製2500QAT-UP）を用いた。大気の吸引には、マスフローコントローラーを取付けた10ライングローバルサンプラを2台使用した（図(3)-2）。



図(3)-1-1 質量濃度・イオン・元素成分及びガス状成分測定用フィルタフォルダ



図(3)-1-2 炭素成分測定用フィルタフォルダ

2) ガス状物質の捕集

ガス状物質は、PTFEフィルタを装填したフィルタフォルダの下流に5種のガス状物質が捕集できるフィルタパックを連結して捕集した（図(3)-1-1）。フィルタパックには、上流側からナイロンフィルタ（PALL社製ULTIPOR N、外径47mm：以下「F1」）を1枚、6%炭酸カリウム+2%グリセリン含浸セルロースフィルタ（外径47mm：以下「F2a」及び「F2b」）を2枚、5%リン酸+2%グリセリン含浸セルロースフィルタ（外径47mm：以下「F3」）を1枚装填し、硝酸ガス（ HNO_3 ）、二酸化硫黄（ SO_2 ）、塩化水素（ HCl ）、亜硝酸（ HONO ）及びアンモニア（ NH_3 ）を捕集した。



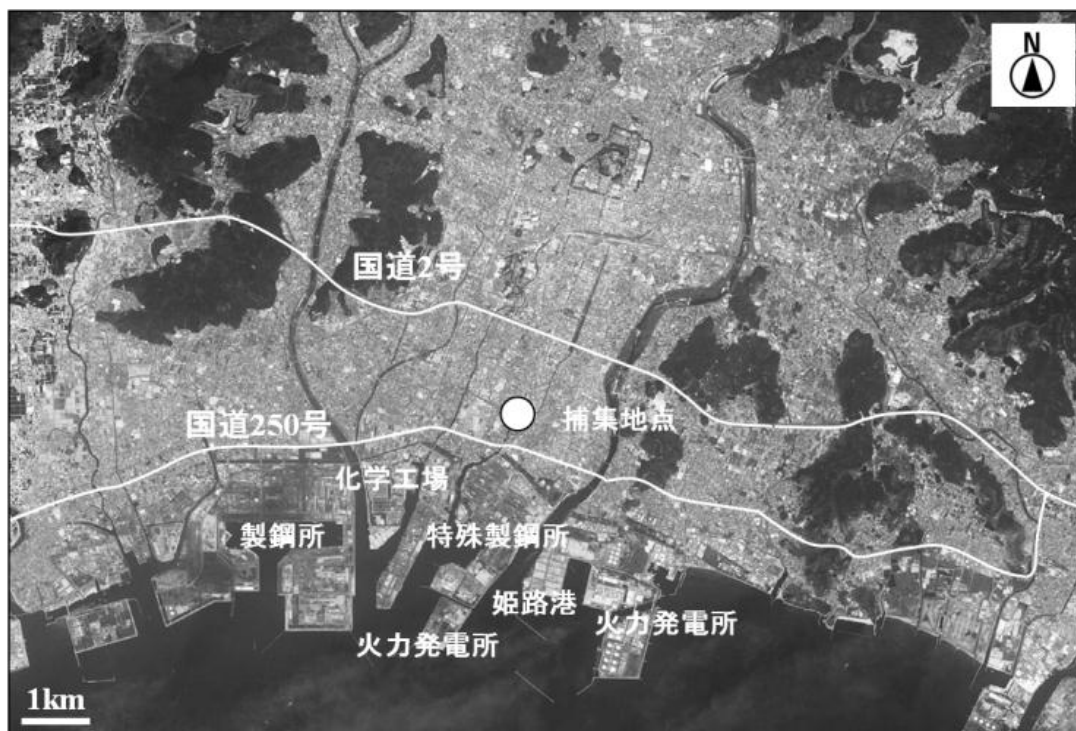
図(3)-2 10ライングローバルサンプラ（左：炭素成分測定用、右：質量濃度及びイオン・元素成分及びガス状成分測定用）

3) 捕集期間と捕集地点

大気中粒子状物質及びガス状物質の捕集は、2010年7月から2012年11月の間に、24時間単位で各季節20日間ずつ、計200日間実施した（表(3)-1）。捕集地点は、兵庫県姫路市の飾磨一般大気測定局屋上（東経134.68度、北緯34.80度、地上高約30m）とした。捕集地点周辺の大気汚染物質発生源としては、測定地点の北北東約1.4kmに国道2号が東南東-西北西に走り、南南西約0.5kmに国道250号が東南東-西北西に走っている。また、国道250号の南側は播磨臨海工業地帯であり、製鋼所、化学工場、火力発電所等が複数存在している。さらに、調査地点の南約3.5kmには国際拠点港湾である姫路港が存在し、寄港する船舶の影響も考えられる（図(3)-3）。

表(3)-1 各年度の捕集期間及び開始時刻、捕集項目

年度	季節	捕集期間	開始時刻	捕集項目
2010	夏季	2010年7月30日～8月18日	9:30	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<} 、ガス
	秋季	2010年10月21日～11月9日	10:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<} 、ガス
	冬季	2011年1月11日～1月30日	10:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<} 、ガス
2011	春季	2011年5月10日～5月29日	10:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<} 、ガス
	夏季	2011年8月4日～8月23日	0:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<} 、ガス
	秋季	2011年11月2日～11月21日	0:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<} 、ガス
	冬季	2012年1月11日～1月30日	0:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<} 、ガス
2012	春季	2012年4月11日～4月30日	0:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<} 、ガス
	夏季	2012年7月26日～8月15日	0:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<}
	秋季	2012年10月23日～11月11日	0:00	PM _{2.5} 、PM _{10-2.5} 、PM _{10<}



図(3)-3 測定地点と周辺の主な大気汚染物質発生源の位置図
(Googleマップを引用・改変)

(2) 分析方法

1) 質量濃度

捕集前後のPTFEフィルタを、塩化カルシウム溶液で相対湿度約35%に調整したデシケータに24時間程度静置してから、秤量室内の温度を $21.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度を $35 \pm 5\%$ に調整し、ウルトラマイクロ天秤（Sartorius製SE 2-F、秤量下限 $0.1\mu\text{g}$ ）を用いて秤量した。捕集前後の質量差を粒子状物質の質量とし、採気量（ m^3 ）で除して大気中濃度を求めた。

2) イオン成分及びガス状成分

PTFEフィルタ及びフィルタパックに装填したF1、F2a、F2b、F3フィルタは、PTFEフィルタ全量又は1/2カットを10mL程度の超純水（F2a、F2bは10mLの0.03%過酸化水素溶液）に浸潤して30分間振とう抽出し、孔径 $0.20\mu\text{m}$ のメンブレンフィルタでろ過した後、イオンクロマトグラフ（DIONEX製ICS-2100）で、塩化物イオン（ Cl^- ）、硝酸イオン（ NO_3^- ）、硫酸イオン（ SO_4^{2-} ）、ナトリウムイオン（ Na^+ ）、アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）、カリウムイオン（ K^+ ）、マグネシウムイオン（ Mg^{2+} ）、カルシウムイオン（ Ca^{2+} ）を定量した。

3) 炭素成分

粒子中に含まれる炭素成分は、熱分離光学補正法（Sunset Laboratory製カーボンアナライザー）で分析した。すなわち、粒子を捕集した石英繊維フィルタを、 $\text{PM}_{2.5}$ 捕集フィルタは 1cm^2 を、 $\text{PM}_{10<}$ 及び $\text{PM}_{10-2.5}$ 捕集フィルタは1スポットを切り抜いてIMPROVEプロトコルで加熱し、加熱温度及び

加熱雰囲気の違いにより有機炭素（OC）及び元素状炭素（EC）に分離して定量した。分析中に生じる熱分解有機炭素は、反射光強度の測定により補正した。なお、スポット状に捕集された粒子は、正確に光学補正出来ない可能性があるため、PM_{10<}及びPM_{10-2.5}については全炭素（TC）として定量した。

4）元素成分

粒子中に含まれる元素成分は、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法、Thermo製 X Series II）で分析した。すなわち、粒子を捕集したPTFEフィルタ（2010年度は石英繊維フィルタ）の1/2を、PTFEライナー容器に移し、硝酸10ml、フッ化水素酸2ml、過酸化水素水1ml（すべて高純度試薬）を添加後、マイクロ波分解装置で30分間酸分解を行った。試料溶液をPTFEカップに移して乾固直前まで濃縮し、2%硝酸溶液で10mlに定溶して分析試料とした。測定対象元素は、ナトリウム（Na）、アルミニウム（Al）、カリウム（K）、カルシウム（Ca）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、ヒ素（As）、ストロンチウム（Sr）、モリブデン（Mo）、カドミウム（Cd）、アンチモン（Sb）、鉛（Pb）とし、インジウム（In）を標準溶液とする内標準法により定量した。

（3）解析方法

1）自動測定法及びフィルタ秤量法測定結果の比較

サブテーマ（1）で実施している自動測定法によるPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}、Optical Black Carbon（OBC）濃度測定結果と、本サブテーマで実施したフィルタ秤量法による測定結果とを比較した。自動測定法による測定結果は、本サブテーマにおける測定期間の1時間データを24時間単位に平均化して用いた。比較結果として、散布図及び一次回帰式、相関係数を示した。

2）1週間測定及び24時間測定における主要成分濃度測定結果の比較

サブテーマ（2）の1週間測定における成分分析結果と本サブテーマにおける24時間測定の成分分析結果を比較した。24時間測定結果は、サブテーマ（2）の測定期間における日単位データを週単位に平均化して用いた。比較結果として、各成分の散布図を示した。なお、比較に際しては、1週間測定は、原則、毎週月曜日の昼間（時刻は不定）に捕集フィルタを交換するのに対し、24時間測定は午前9時半もしくは午前10時、午前0時に捕集フィルタを交換したため、平均化時間に若干のずれが生じていることを考慮する必要がある。

3）ACSA08と24時間測定における測定結果の比較

サブテーマ（1）で実施した大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置（紀本電子工業ACSA08）による粒子状物質質量濃度及びイオン成分の連続測定結果と、本サブテーマにおける24時間測定の成分分析結果を比較した。ACSA08による測定結果は、本サブテーマにおける測定期間の2時間データを24時間単位に平均化して用いた。比較結果として、各項目の散布図を示した。

4）Positive Matrix Factorization（PMF）解析

PM_{2.5}の発生源情報を得るため、米国環境保護庁（EPA）が開発したEPA-PMF3.0を用いてPositive

Matrix Factorization (PMF) 解析を行った。PMF解析は多変量解析の一種で、成分濃度の時系列データセットをいくつかの因子に分解し、因子の成分組成プロファイル及び寄与率を求める手法である。PMFモデルは以下の式(1)で表される。ここで、 x_{ij} は試料*i*中の成分*j*の濃度、 g_{ik} は試料*i*に対する因子*k*の相対寄与、 f_{kj} は因子*k*における成分*j*の濃度、 e_{ij} は試料*i*中の成分*j*の観測値と計算値の残差である。PMFモデルでは任意の因子数*p*を与えて計算を実行し、式(2)で表される*Q*を最小にする*g_{ik}*、*f_{kj}*及び*p*を求める。なお、 u_{ij} は試料*i*中の成分*j*の不確かさである。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (1)$$

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (2)$$

5) Conditional Probability Function (CPF) 解析

観測地点近傍の発生源位置に関する情報を得るため、観測地点周辺の風向を用いたConditional probability function (CPF) 解析⁶⁾を行った。風向データは、飾磨一般大気環境測定局で得られた全測定期間における16方位風向データ (CALM除く) の1時間値を用いた。全測定期間における各風向 ($\Delta\theta$) の頻度を $n_{\Delta\theta}$ 、PMF解析で抽出された発生源因子の寄与濃度が上位10%の場合の各風向の頻度を $m_{\Delta\theta}$ とし、式(3)で定義されるCPF $_{\Delta\theta}$ 値を計算して分布図を作成した。

$$\text{CPF}_{\Delta\theta} = \frac{m_{\Delta\theta}}{n_{\Delta\theta}} \quad (3)$$

6) Potential Source Contribution Function (PSCF) 解析

遠方の発生源位置に関する情報を得るため、気塊の後方流跡線を用いたPotential Source Contribution Function (PSCF) 解析⁷⁾を行った。後方流跡線は、米国海洋大気庁 (NOAA) のHybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) モデルを利用し、気象データにGDASを用いて作成した。計算の起点は、観測地点上空1300m及び1800mとした。計算時間は120時間とし、全測定期間における1時間毎の後方流跡線を3次元法により作成した。全測定期間における気塊が、任意の範囲 (緯度: $i \sim i+1^\circ$ 、経度: $j \sim j+1^\circ$) を通過した回数を n_{ij} 、PMF解析で抽出された発生源因子の寄与濃度が上位25%の場合の気塊が任意の範囲を通過した回数を m_{ij} とし、式(4)で定義されるPSCF $_{ij}$ 値を計算して地図上に示した。

$$\text{PSCF}_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad (4)$$

なお、 n_{ij} が小さい場合はPSCF $_{ij}$ 値の不確か性が大きくなるため⁸⁾、 n_{ij} が平均通過回数の3倍 (235) よりも小さい場合は、式(5)で定義される係数 $W(n_{ij})$ をPSCF $_{ij}$ 値に乗じて調整した。

$$W(n_{ij}) = \begin{cases} 1.0, & 235 < n_{ij} \\ 0.75, & 176 < n_{ij} \leq 235 \\ 0.5, & 59 < n_{ij} \leq 176 \\ 0.25, & 59 \geq n_{ij} \end{cases} \quad (5)$$

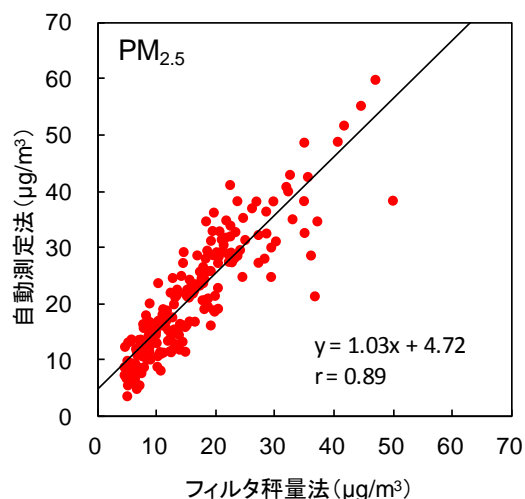
4. 結果及び考察

(1) 測定結果の精度評価

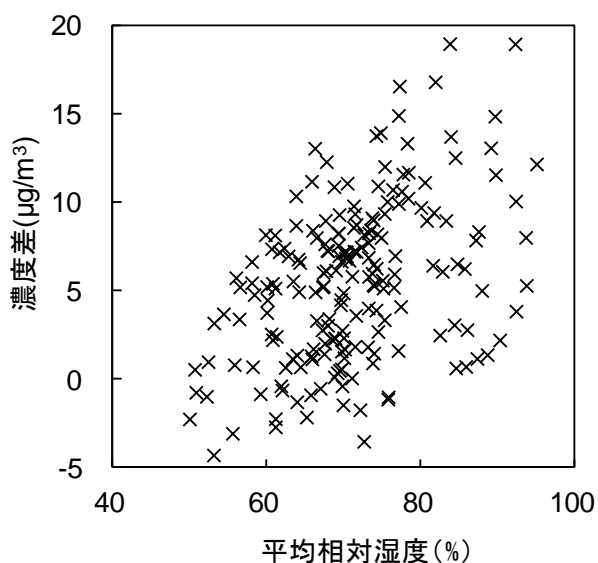
1) 自動測定法とフィルタ秤量法における粒子状物質質量濃度の比較

サブテーマ(1)で実施している自動測定法によるPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}の質量濃度測定結果と、本サブテーマで実施したフィルタ秤量法による測定結果とを比較した。図(3)-4に、フィルタ秤量法によるPM_{2.5}の全期間の測定結果と、同一期間の自動測定法による測定結果の日平均値の散布図及び回帰直線を示した。回帰直線は、傾きが1.03(95%信頼区間:0.96~1.11)、切片が4.72(95%信頼区間:3.35~6.10)となり、フィルタ秤量法よりも自動測定法が高くなる傾向を示した。図(3)-5に、自動測定法とフィルタ秤量法におけるPM_{2.5}の濃度差と、捕集期間における平均相対湿度の散布図を示した。相対湿度は、姫路特別地域気象観測所(東経134.40度、北緯34.50度)の1時間測定値を日単位に平均化した。明瞭ではないが、相対湿度が高くなると濃度差が大きくなる傾向がみられ、PM_{2.5}の濃度差は相対湿度の影響を受けている可能性が示唆された。

フィルタ秤量法では、捕集後のフィルタを相対湿度が35±5%に調整されたデシケータで24時間程度コンディショニングし、相対湿度を35±5%に設定した秤量室内で秤量している。一方の自動測定法では湿度の調整はせず、捕集した粒子をそのまま測定している。すなわち相対湿度の変化により粒子に吸着する水分の質量が変化した



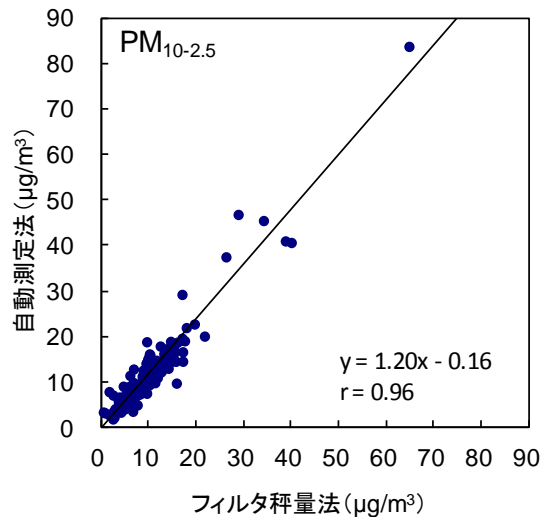
図(3)-4 自動測定法とフィルタ秤量法によるPM_{2.5}質量濃度の散布図 (n=198)



図(3)-5 PM_{2.5}質量濃度の濃度差と平均相対湿度の散布図 (n=198)

結果、粒子の質量に濃度差が生じ、相対湿度が高い場合に濃度差が大きくなったと考えられた。また、後述するがPM_{2.5}は吸湿性の高い硫酸塩粒子の割合が高いことも、相対湿度が高い場合に濃度差が大きくなる要因の一つと考えられた。

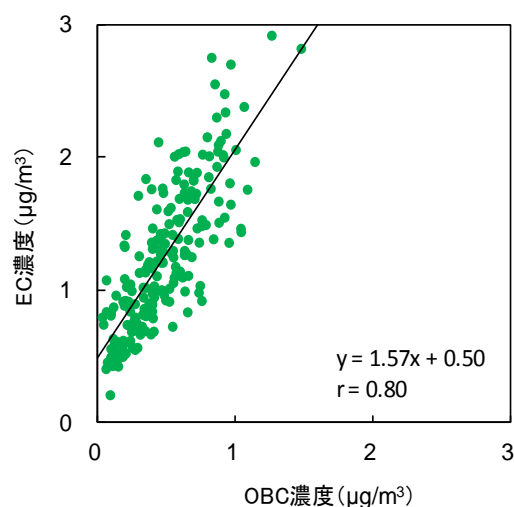
図(3)-6に、フィルタ秤量法によるPM_{10-2.5}の全期間の測定結果と、同一期間の自動測定法による測定結果の日平均値の散布図及び回帰直線を示した。回帰直線は、傾きが1.20(95%信頼区間: 1.15~1.26)、切片が-0.16(95%信頼区間:-0.78~0.44)となり、フィルタ秤量法よりも自動測定法が高くなる傾向を示した。高濃度日に濃度差が大きくなる傾向がみられたため、濃度差の原因は捕集方法や分級装置のカット特性の違いによるものと推測されるが、詳細な原因は不明である。ただし、自動測定法とフィルタ秤量法におけるPM_{2.5}、PM_{10-2.5}質量濃度の相関係数は、それぞれ0.89($p<0.01$)、0.96($p<0.01$)となり、自動測定法による質量濃度測定結果とフィルタ秤量法による質量濃度測定結果は、高い直線性を示した。



図(3)-6 自動測定法とフィルタ秤量法によるPM_{10-2.5}質量濃度の散布図 (n=197)

2) 自動測定法によるOBC濃度測定結果と熱分離光学補正法によるEC濃度測定結果の比較

サブテーマ(1)で自動測定しているOBCは、ディーゼル燃焼等から発生するブラックカーボン由来とされているため、本サブテーマで測定した熱分離光学補正法によるPM_{2.5}中のEC濃度との関連性が示唆される。図(3)-7に、OBC濃度測定結果とPM_{2.5}中のEC濃度測定結果の散布図及び回帰直線を示した。回帰直線の傾きは1.57(95%信頼区間: 1.40-1.73)、切片が0.50(95%信頼区間: 0.41~0.60)となり、OBC濃度よりもEC濃度が有意に高くなる傾向を示した。OBC濃度とEC濃度の関係を調べた既存の報告では、 $EC=1.325 \times (OBC-0.15)^{9)}$ 、 $EC=(1.01 \pm 0.18) \times OBC + (5.71 \pm 4.13)^{10)}$ 等の関係式が示されており、本研究で得られた関係式とは異なっている。そのため、測定地点等の条件に



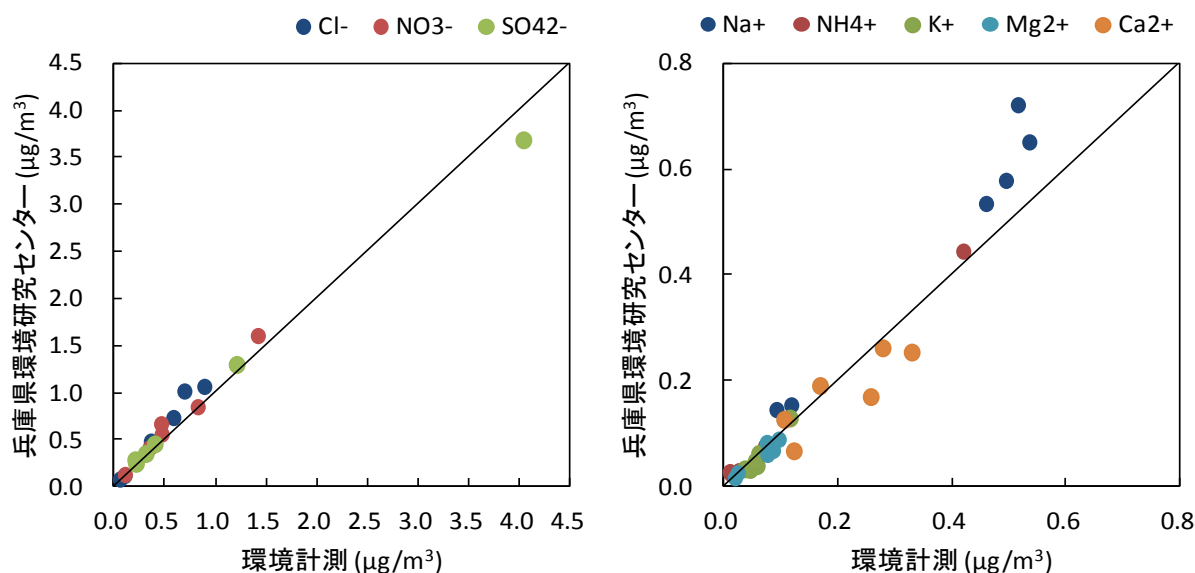
図(3)-7 OBC濃度とEC濃度の散布図 (n=198)

よりOBC濃度とEC濃度の関係性が異なる可能性が示唆された。OBCは近赤外散乱法で光学的に測定し、EC濃度は加熱により揮発・燃焼した炭素成分を水素炎イオン検出器で測定しており、測定方法は異なっているが、相関係数は0.80 ($p<0.01$) となり、両者の間には良好な正の相関関係がみられた。

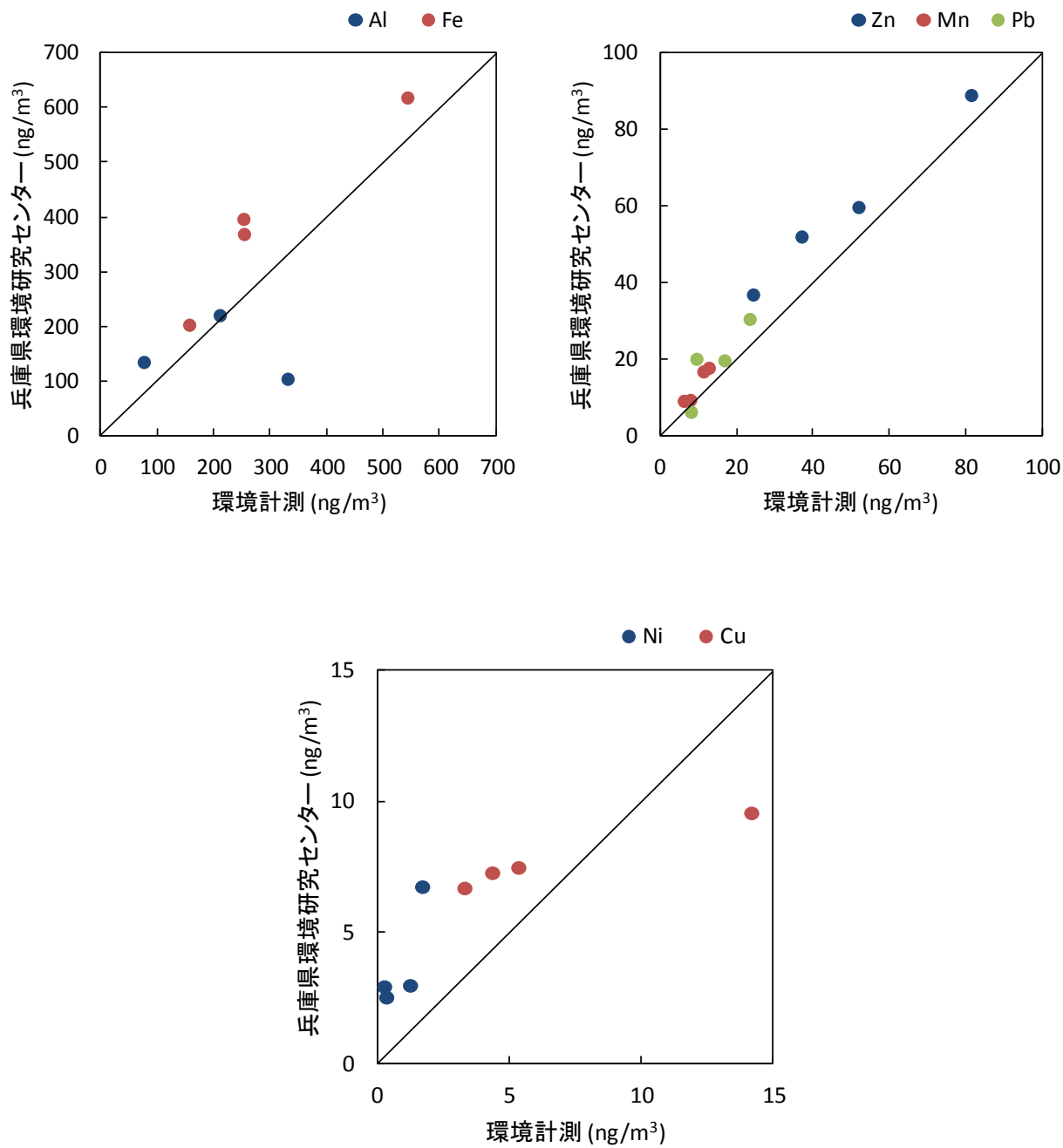
3) 1週間測定と24時間測定における主要成分濃度の比較

サブテーマ(2)の1週間測定における成分分析結果と24時間測定の成分分析結果の1週間平均値とを比較した。

比較に先立ち、各分析機関における測定精度を確認するため、サブテーマ(2)の分析機関(環境計測)と兵庫県環境研究センターによる成分分析クロスチェックを行った。クロスチェック用のサンプルは、本サブテーマと同一の方法で、2011年11月22日、23日の2日間に、大気中粒子状物質をPTFEフィルタ(堀場製作所製TFH)に分級捕集した($PM_{2.5}$ 、 $PM_{10-2.5}$ 、 $PM_{10<}$ 、各粒径4サンプルの計12サンプル)。捕集フィルタを均等に2分割して、一方を環境計測が分析し、もう一方を兵庫県環境研究センターが分析した。イオン成分は、両機関ともイオンクロマトグラフィーで分析し、元素成分は、環境計測が粒子線励起X線分析(PIXE)法で、兵庫県環境研究センターがICP-MS法で分析した。図(3)-8及び図(3)-9に、イオン成分及び主要な元素成分のクロスチェック結果を示した。イオン成分については、両機関の分析値は概ね一致していた。元素成分については、分析方法は異なっているが、両機関の分析値は概ね一致していた。

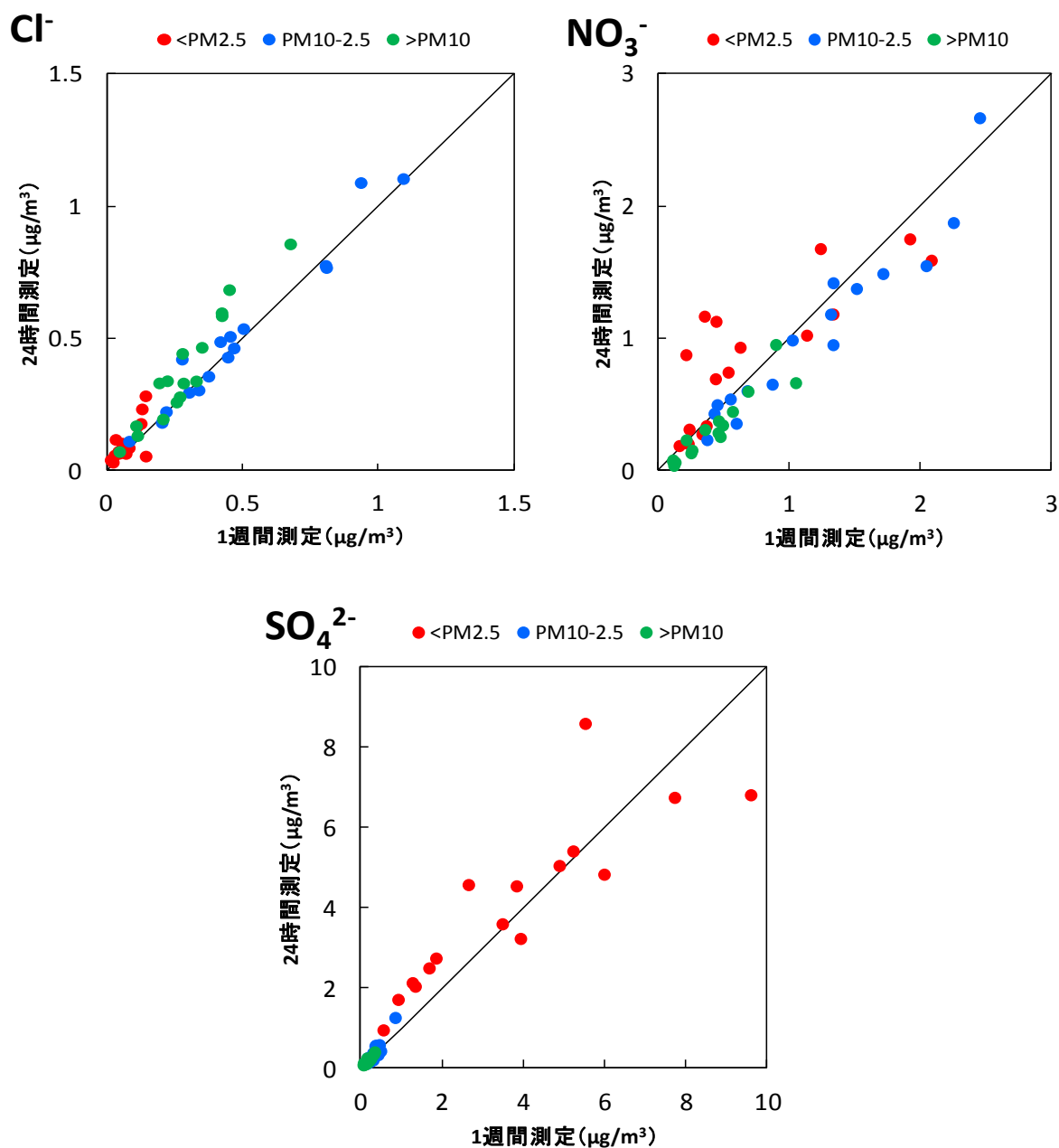


図(3)-8 イオン成分濃度のクロスチェック結果 (図中実線は対角線)

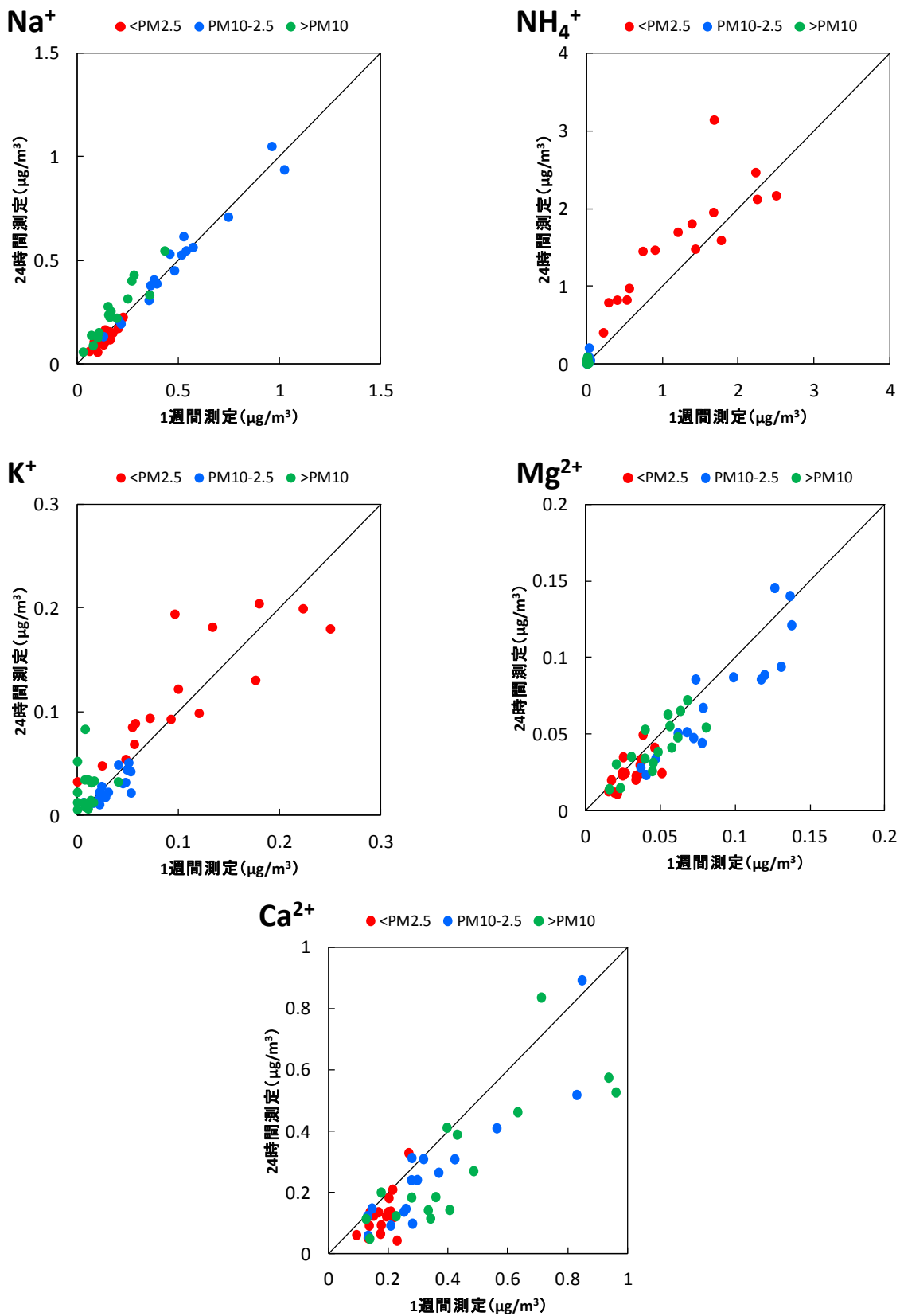


図(3)-9 元素成分濃度のクロスチェック結果 (図中実線は対角線)

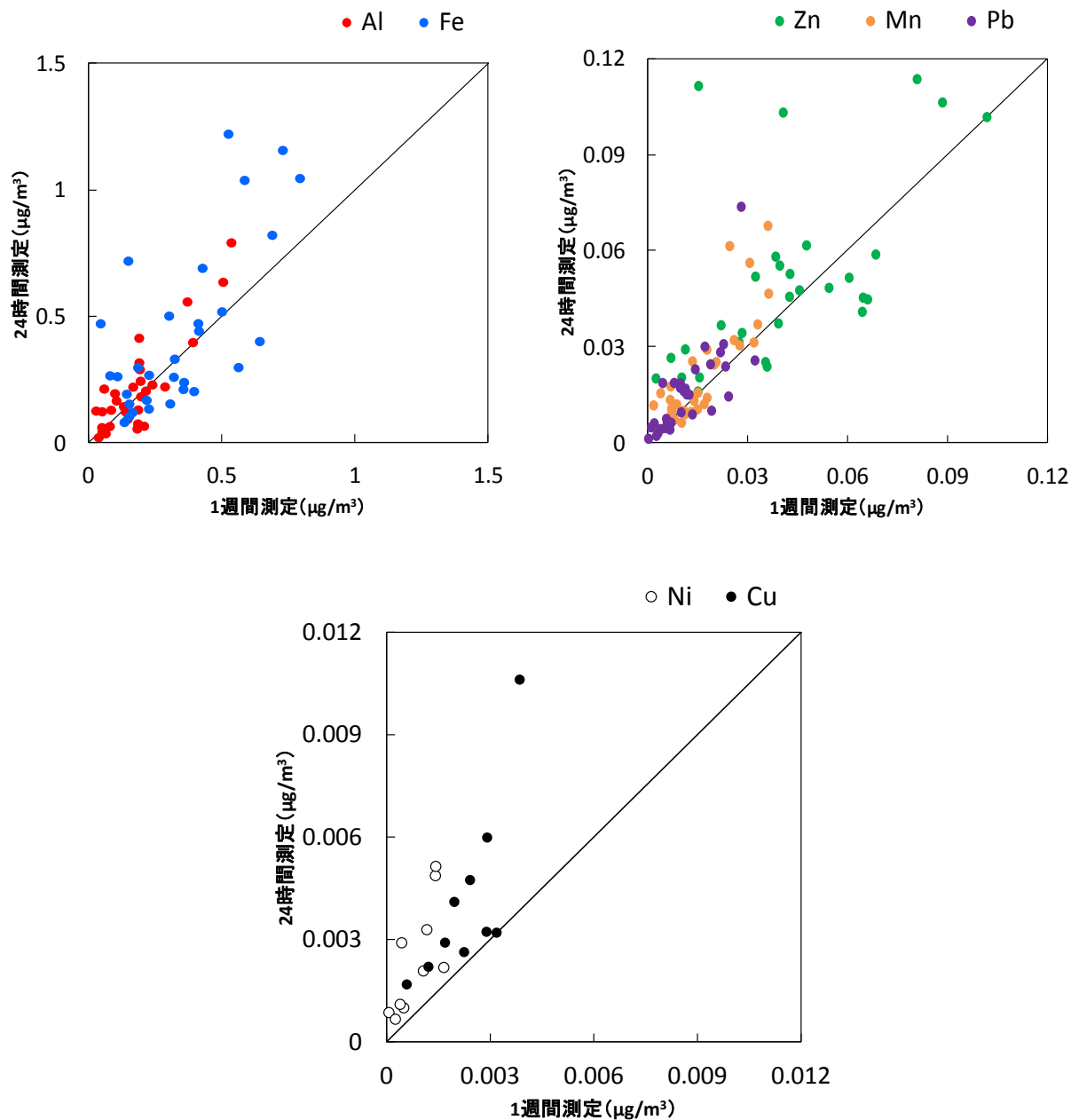
図(3)-10-1及び図(3)-10-2に、イオン成分について、1週間測定値と24時間測定値の1週間平均値の比較結果を示した。比較の結果、特に陽イオン成分において低濃度域で濃度差のみられる項目もあるが、半揮発性とされるPM_{2.5}中のNO₃⁻、NH₄⁺についても比較的良好な直線性を示しており、1週間測定値と24時間測定値の1週間平均値は概ね一致する傾向を示した。図(3)-11に、元素成分の比較結果を示した。元素成分については、Zn等のばらつく項目や、Ni、Cuのように、兵庫県環境研究センターの分析値が高濃度になりやすい項目もあったが、概ね一致する傾向を示した。



図(3)-10-1 1週間測定と24時間測定におけるイオン（陰イオン）成分濃度の散布図（図中実線は対角線）



図(3)-10-2 1週間測定と24時間測定におけるイオン(陽イオン)成分濃度の散布図(図中実線は対角線)

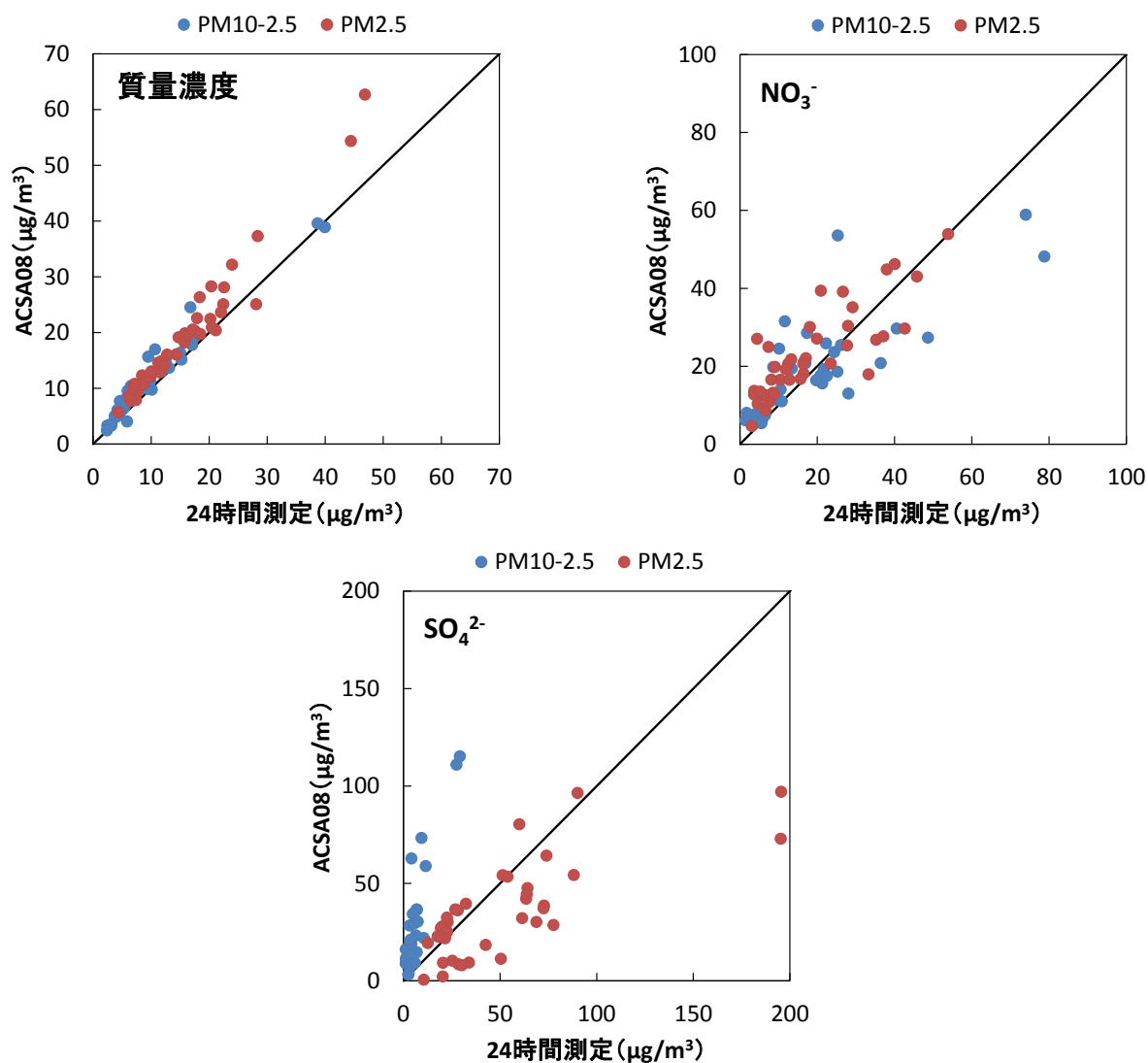


図(3)-11 1週間測定と24時間測定における元素成分濃度の散布図（図中実線は対角線）

4) ACSA08と24時間測定における測定結果の比較

サブテーマ（1）では、2012年1月～7月の間に大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置（紀本電子工業ACSA08）による粒子状物質質量濃度及びイオン成分の連続測定を実施した。本装置は、粒子状物質の質量濃度だけでなく、イオン成分等の成分濃度を2時間単位で連続測定することが出来る。本装置により得られた2時間単位のイオン成分濃度と、本サブテーマで得られた24時間単位のイオン成分濃度を比較し、24時間単位の測定による半揮発性成分の揮発影響を検討した。

図(3)-12に、PM_{2.5}及びPM_{10-2.5}の質量濃度及びNO₃⁻、SO₄²⁻の、ACSA08と24時間単位の測定結果の散布図を示した。ACSA08の測定結果は、2時間単位の測定結果を24時間に平均化している。質量濃度は、PM_{2.5}、PM_{10-2.5}共に一致する傾向を示したが、PM_{2.5}の、特に高濃度日に、ACSA08が高くなる傾向を示した。ACSA08は、2時間捕集（2m³捕集）した粒子を水抽出して成分を分析するが、効率よく抽出させるために粒子の捕集径を小さく設計しており、粒子が高濃度の時には目詰まりしやすい。流速の低下を防ぐ目的で、粒子が高濃度の時には、捕集量が2m³未満でも途中で捕集を止める仕組みになっており、その場合は本来の2時間平均値よりも高くなる傾向がある。そのため、特に高濃度時に濃度差がみられたと考えられた。半揮発性成分とされるNO₃⁻は、測定期間が冬季と春季に限られていることもあり、揮発影響が小さいためか、ACSA08と24時間単位の測定結果は一致する傾向を示した。SO₄²⁻は、ACSA08と24時間単位の測定で濃度差がみられ、特にPM_{10-2.5}のSO₄²⁻が、ACSA08では高くなる傾向を示していた。



図(3)-12 ACSA08 と 24 時間単位測定結果の散布図（図中実線は対角線）

(2) PM_{2.5}を含む粒径別粒子とガス状成分の測定

1) 粒径別粒子の質量濃度と成分濃度の季節特徴

大気中に浮遊する粒子状物質は、質量濃度の点から粒径分布をみた場合、空気動力学径が2 μ m程度に谷を有する二峰型分布を示すことから、微小粒子と粗大粒子に大別出来る。PM_{2.5}は、微小粒子と粗大粒子の一部を含むため、微小な人為起源粒子だけでなく海塩や土壌等の自然起源の粗大粒子も含み、空間・時間的な変化により、構成成分は大きく変化すると推測される。したがって、PM_{2.5}の濃度変動要因を理解するためには、微小粒子だけでなく粗大粒子の質量濃度や成分濃度に着目した解析が有効と考えられる。表(3)-2及び表(3)-3、表(3)-4に、2010年夏季から2012年春季までの期間における粒子状物質の質量濃度及び成分濃度の統計値及び季節別平均濃度を、粒径範囲別に示した。質量濃度の全期間平均値は、PM_{2.5}が最も高く16.2 μ g/m³、次いでPM_{10-2.5}が10.0 μ g/m³、PM_{10<}は8.4 μ g/m³となった。一方、最大値は、PM_{10-2.5}が最も高く64.7 μ g/m³、次いでPM_{2.5}が49.8 μ g/m³、PM_{10<}が31.3 μ g/m³となった。

図(3)-13に、粒径別粒子状物質の日平均値の推移を季節別に示した。PM_{10-2.5}が最大を示したのは、2011年5月13日であり、この日は全国的に黄砂の飛来が観測されていた¹¹⁾。日本に飛来する黄砂の粒径は3~5 μ m前後といわれており¹²⁾、黄砂の影響によりPM_{10-2.5}が高濃度を示したと考えられた。黄砂期間を除けば、質量濃度は概ねPM_{2.5}>PM_{10-2.5}>PM_{10<}となる傾向を示した。図(3)-13では、全期間を通して他の粒径に比べPM_{2.5}の濃度変動が大きかった。また、PM_{2.5}が高濃度を示した場合でも他の粒径が高濃度を示すとは限らず、粒径毎に濃度変動の要因が異なる可能性が示唆された。

表(3)-2 PM_{2.5}の質量濃度及び成分濃度の統計値

	全期間統計値(ng/m ³) ^{*1}						季節別平均濃度(ng/m ³) ^{*2}				BDL ^{*4} (%)
	平均値 ^{*2}	中央値	最大値	75%値	25%値	最小値 ^{*3}	春季	夏季	秋季	冬季	
PM _{2.5}	16.2	14.5	49.8	21.1	8.7	2.6	20.5	15.8	15.4	13.2	0.0
OC	3,371	2,959	8,919	4,545	1,956	70	3,479	4,254	3,656	2,123	0.5
EC	1,311	1,269	2,920	1,691	887	211	1,324	1,239	1,508	1,178	0.0
Cl ⁻	112	77	533	160	39	5.0	115	56	121	156	4.0
NO ₃ ⁻	927	572	5,509	1,374	254	50	1,104	271	862	1,451	0.0
SO ₄ ²⁻	4,112	2,907	18,782	6,016	1,712	146	5,183	4,800	3,398	3,064	0.0
Na ⁺	133	127	346	175	81	5.2	144	171	133	85	0.5
NH ₄ ⁺	1,598	1,270	7,032	2,203	688	54	1,983	1,569	1,369	1,465	0.0
K ⁺	122	90	602	161	48	8.6	147	96	127	117	6.6
Mg ²⁺	26	23	108	34	14	3.6	36	28	19	20	2.0
Ca ²⁺	135	103	764	173	58	11.0	218	135	85	100	0.0
Al	111	62	1,918	127	27	4.5	213	53	63	113	11.6
K	168	138	827	205	81	25	193	137	146	195	0.5
Ca	106	56	758	132	47	9.3	194	81	67	82	44.4
Ti	11	7.5	113	12	3.2	0.38	17	6.5	12	9.0	24.2
V	3.2	2.0	15	5.0	0.67	0.092	4.4	6.2	1.6	0.87	1.0
Cr	6.7	4.2	196	7.0	2.5	0.23	6.7	7.1	8.4	4.8	17.7
Mn	13	11.1	53	18	5.5	0.41	21	12	10	11	0.5
Fe	217	180	897	290	93	8.7	278	242	150	197	6.6
Ni	4.0	2.6	43	5.1	1.1	0.16	4.4	6.1	2.3	3.1	10.6
Cu	8.7	6.2	42	12	4.0	0.15	8.6	15	6.1	5.3	1.0
Zn	70	50	348	103	26	3.7	98	84	51	45	11.1
As	2.1	1.8	9.1	3.0	1.0	0.12	2.1	2.6	1.9	2.0	1.5
Sr	0.84	0.56	9.4	1.0	0.23	0.025	1.1	0.77	0.73	0.73	12.1
Cd	0.49	0.42	3.1	0.66	0.21	0.027	0.66	0.62	0.36	0.33	1.5
Sb	0.97	0.89	3.2	1.3	0.54	0.19	1.2	0.97	0.99	0.74	1.5
Pb	16	13	187	22	6.0	0.41	20	22	10	13	0.0

*1 PM_{2.5}は μ g/m³で示した。

*2 検出下限値未満のデータについては、検出下限値の1/2の値を代入して平均を算出した。

*3 最小値が検出下限値未満の場合は、検出下限値の1/2の値とした。

*4 BDL: Below Detection Limit. (検出下限値未満のデータの割合)

表(3)-3 PM_{10-2.5}の質量濃度及び成分濃度の統計値

	全期間統計値(ng/m ³) ^{*1}						季節別平均濃度(ng/m ³) ^{*2}				BDL ^{*4} (%)
	平均値 ^{*2}	中央値	最大値	75%値	25%値	最小値 ^{*3}	春季	夏季	秋季	冬季	
PM _{10-2.5}	10.0	9.3	64.7	12.1	5.6	0.4	14.8	11.1	8.8	5.1	0.0
TC	1,036	790	6,881	1,300	440	39	1,092	1,421	1,268	379	0.5
Cl ⁻	507	325	3,488	659	165	19	397	681	691	269	0.0
NO ₃ ⁻	1,110	911	4,885	1,558	364	14	1,566	1,331	1,030	515	1.0
SO ₄ ²⁻	376	298	2,810	482	197	24	551	441	303	210	0.5
Na ⁺	514	391	2,199	745	207	43	425	761	627	253	0.0
NH ₄ ⁺	54	29	486	60	12	1.1	97	24	54	41	12.6
K ⁺	28	22	155	37	15	1.1	31	40	30	12	25.3
Mg ²⁺	76	67	275	106	33	0.13	86	105	73	40	1.0
Ca ²⁺	279	222	1,951	364	92	2.4	475	319	193	130	1.0
Al	337	253	3,636	468	89	15	550	125	340	328	7.6
K	135	121	1,120	181	55	9.0	155	94	155	135	11.1
Ca	398	302	3,972	492	163	16	506	368	383	334	6.6
Cr	13	4.6	97	10	2.4	0.56	37	4.4	6.8	4.5	22.7
Mn	18	12	122	25	5.5	1.3	28	23	10	11	0.0
Fe	447	350	2,130	574	190	33	545	591	309	344	0.0
Ni	3.9	2.5	17	5.9	1.2	0.15	3.0	2.9	4.3	5.5	12.6
Cu	7.5	5.3	83	7.9	3.7	0.19	5.5	9.0	6.3	9.2	0.5
Zn	50	33	622	59	24	3.0	44	73	40	42	21.7
As	0.80	0.41	5.1	0.74	0.17	0.020	0.72	1.8	0.39	0.34	17.2
Sr	2.8	1.9	13	5.1	0.83	0.025	2.8	1.1	3.7	3.5	2.0
Cd	0.14	0.068	0.68	0.20	0.027	0.0090	0.29	0.15	0.072	0.054	24.7
Pb	10	5.1	113	12	2.2	0.47	14	18	5.4	3.7	0.0

*1 PM_{10-2.5}はμg/m³で示した。

*2 検出下限値未満のデータについては、検出下限値の1/2の値を代入して平均を算出した。

*3 最小値が検出下限値未満の場合は、検出下限値の1/2の値とした。

*4 BDL: Below Detection Limit. (検出下限値未満のデータの割合)

表(3)-4 PM_{10<}の質量濃度及び成分濃度の統計値

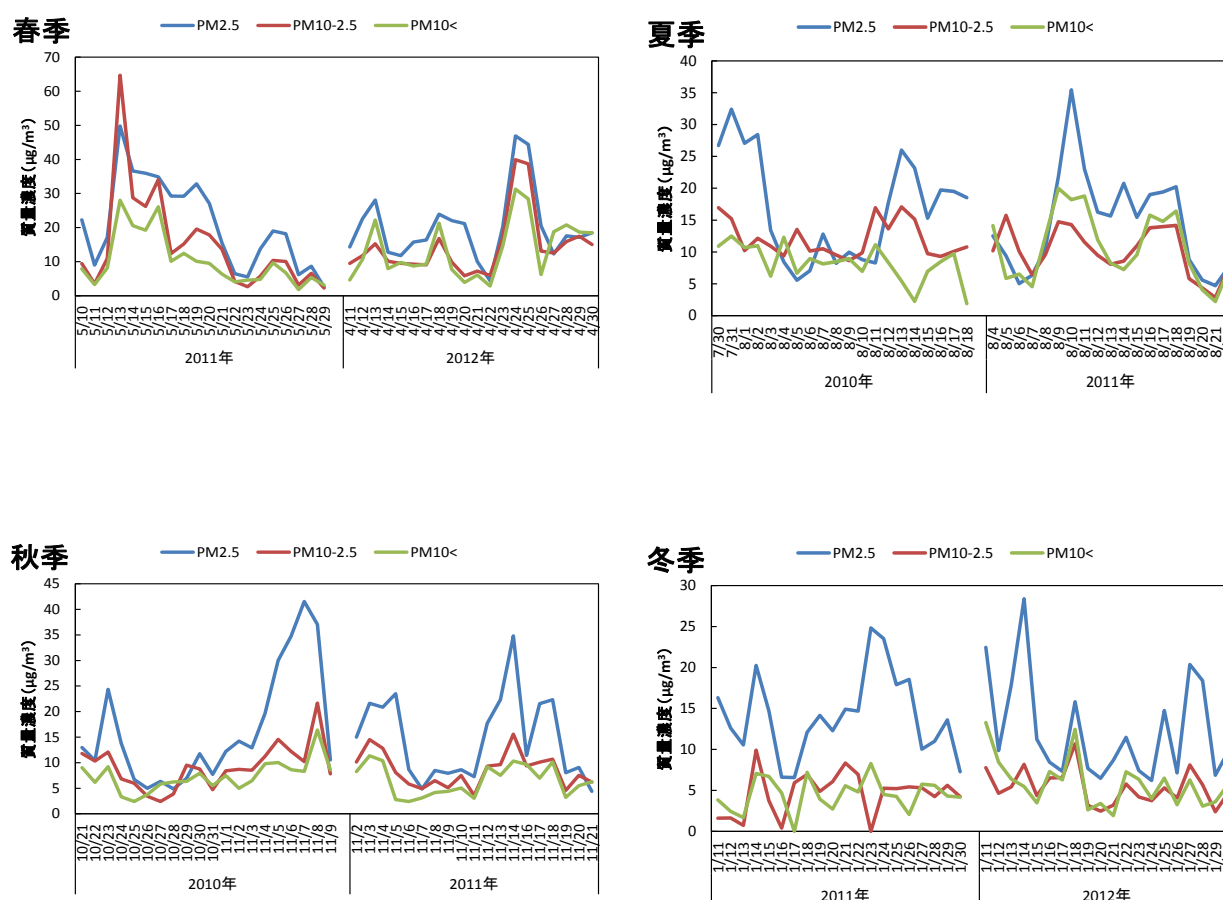
	全期間統計値(ng/m ³) ^{*1}						季節別平均濃度(ng/m ³) ^{*2}				BDL ^{*4} (%)
	平均値 ^{*2}	中央値	最大値	75%値	25%値	最小値 ^{*3}	春季	夏季	秋季	冬季	
PM _{10<}	8.4	7.1	31.3	10.0	4.6	1.7	11.9	9.5	6.9	5.3	0.0
TC	801	562	3,046	1,015	262	89	1,120	1,033	538	513	0.0
Cl ⁻	370	245	1,583	507	117	25	235	425	588	239	0.0
NO ₃ ⁻	317	195	1,990	479	54	14	485	434	255	95	9.6
SO ₄ ²⁻	180	153	579	239	98	24	216	245	150	108	1.0
Na ⁺	250	185	962	344	90	5.2	154	298	389	162	0.5
NH ₄ ⁺	28	11	230	30	6	1.0	63	30	10	9.3	24.7
K ⁺	24	15	441	25	12	1.1	24	43	18	10	33.8
Mg ²⁺	42	37	132	59	19	0.13	43	55	46	24	2.5
Ca ²⁺	299	201	1,617	417	89	11	479	419	154	143	1.5
Al	329	261	1,283	495	116	15	360	237	325	394	2.5
K	102	69	455	169	23	4.5	81	47	118	159	20.7
Ca	568	419	6,055	659	199	16	609	757	475	434	3.0
Cr	17	8.1	79	21	4.6	0.65	39	13	8.1	9.0	16.2
Mn	27	18	167	40	7.6	1.4	37	44	14	15	0.0
Fe	538	396	2,528	691	206	33	508	870	307	471	0.0
Ni	5.1	2.4	85	7.5	0.89	0.074	2.8	3.4	8.2	5.8	10.1
Cu	5.2	3.6	44	5.4	2.2	0.19	3.5	8.3	5.6	3.3	9.6
Zn	57	32	1,033	60	24	3.0	57	70	63	40	20.2
As	0.29	0.20	3.8	0.36	0.078	0.020	0.31	0.40	0.21	0.25	31.8
Sr	2.6	1.4	15	4.9	0.65	0.025	1.8	1.3	3.7	3.5	1.0
Cd	0.11	0.036	0.80	0.13	0.016	0.0068	0.24	0.12	0.040	0.029	33.3
Pb	15	4.9	348	15	2.0	0.28	17	31	6.1	3.7	0.5

*1 PM_{10<}はμg/m³で示した。

*2 検出下限値未満のデータについては、検出下限値の1/2の値を代入して平均を算出した。

*3 最小値が検出下限値未満の場合は、検出下限値の1/2の値とした。

*4 BDL: Below Detection Limit. (検出下限値未満のデータの割合)



図(3)-13 粒径別粒子質量濃度の日変化

成分濃度は、各粒径により高濃度を示す成分が異なっていた。PM_{2.5}中の成分濃度の平均値は、SO₄²⁻が最も高く、次いでOC、NH₄⁺が高かった。PM_{10-2.5}では、NO₃が最も高く、次いでTC、Na⁺が高かった。PM_{10<}では、TCが最も高く、次いでCa、Feが高かった。

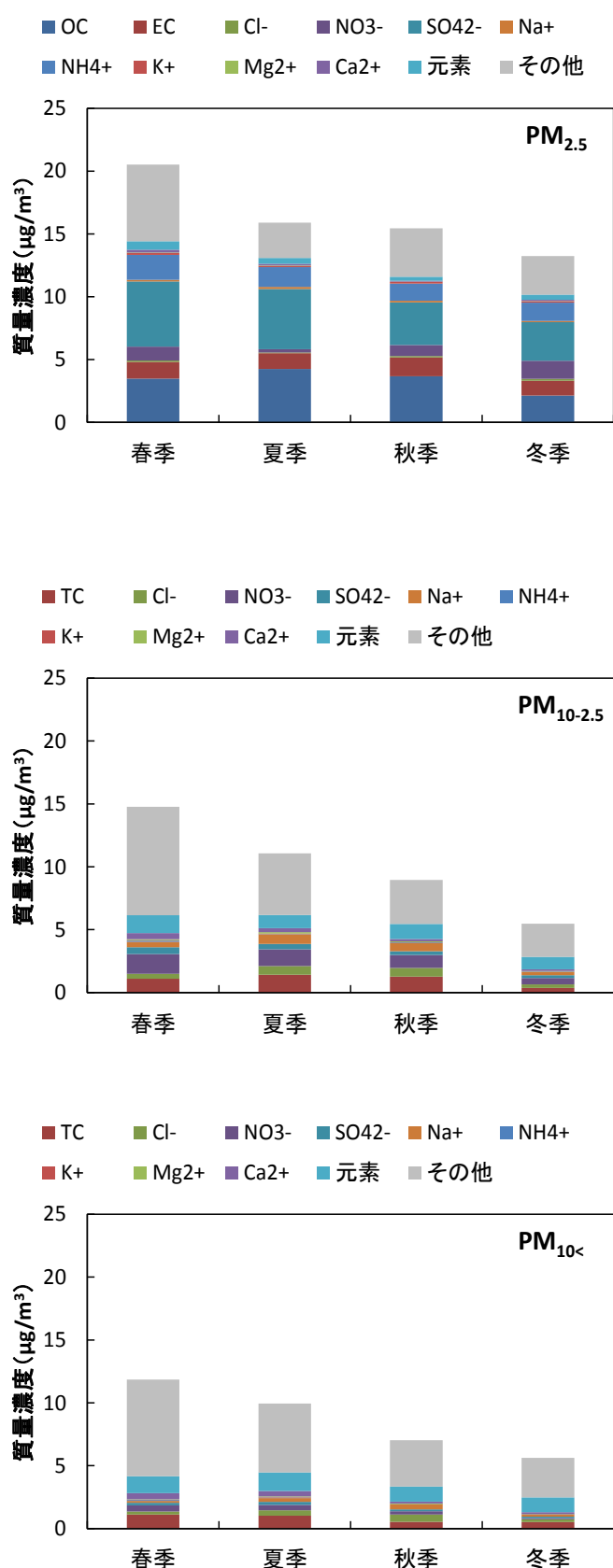
図(3)-14に、粒径別粒子の成分濃度を季節別に平均化して示した。特徴的な傾向としては、PM_{2.5}では、SO₄²⁻が春季と夏季に高くなる傾向、冬季にはNO₃が高くなる傾向を示した。大気中のSO₄²⁻は、発生源から放出されたSO₂の変換により生じる。SO₂からSO₄²⁻への変換過程は、気相反応、液相反応、粒子などの表面反応などがあるが¹³⁾、夏季は高湿度となるため、液相反応による変換が促進され、SO₄²⁻が高くなった可能性が考えられた。春季は、光化学反応が起こりやすいことや、大陸からの越境移流の寄与が大きくなる可能性が考えられた。NO₃は、半揮発性を有することから気温の低い冬季に高くなったと考えられた。PM_{2.5}では、測定した成分濃度の合計が、質量濃度全体の8割程度を説明しているのに対し、PM_{10-2.5}とPM_{10<}では、未測定の成分(その他)の割合が大きく、その傾向は特に春季に大きくなった。未測定成分には、水分や有機炭素に結合する水素や酸素のほか、土壌由来のケイ素や酸化物が多く含まれている^{14)、15)}。そのため、偏西風によって

大陸からの土壌性粒子の飛来が多い春季に、未測定成分の割合が大きくなったと考えられた。

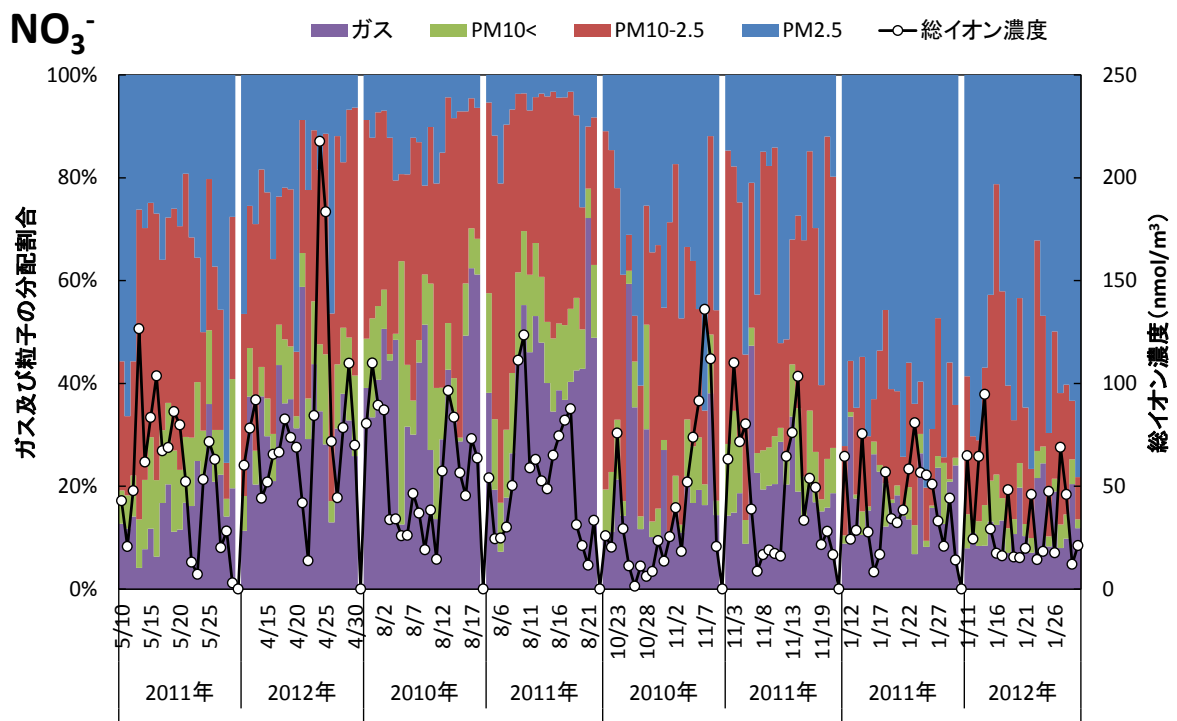
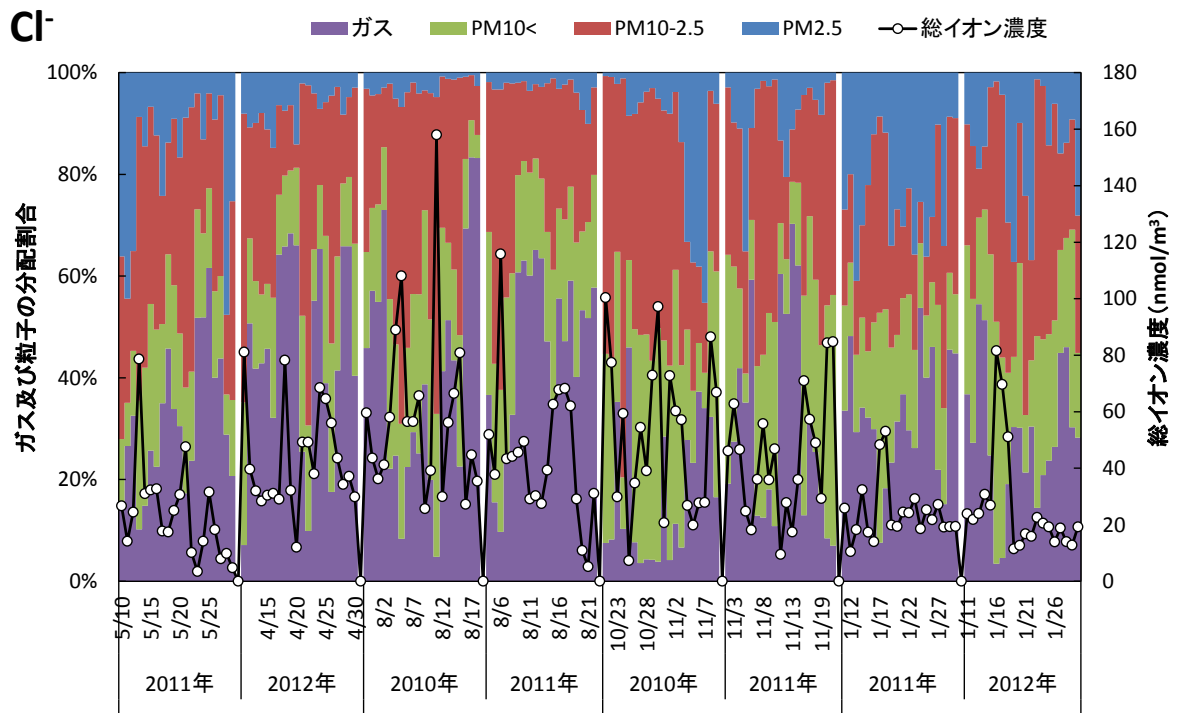
2) 粒子 - ガスの分配割合

大気中粒子に含まれる硝酸塩、塩化物、アンモニウム塩は、半揮発性を有することから、効果的な粒子状物質濃度の低減対策のためには、これら半揮発性のイオン成分の粒子態濃度だけでなく、ガス態の濃度を含めた総イオン濃度の把握が必要と考えられる。

図(3)-15に、塩化物イオン (Cl^-) と硝酸イオン (NO_3^-) の粒子-ガス分配割合と総イオン濃度の日平均値を示した。 Cl^- の総イオン濃度は、全期間平均で 39.7nmol/m^3 となり、夏季に高くなる傾向がみられた。総イオン濃度が高い日は、粒子態の、特に粗大粒径 ($\text{PM}_{10<}$ 、 $\text{PM}_{10-2.5}$) の分配割合が大きくなった。これは、海塩起源の Cl^- の影響が主要因と考えられる。図(3)-16に、 Na^+ イオン濃度から推計した海洋起源 Cl^- 濃度と Cl^- 総イオン濃度の散布図を示した。両者の相関は非常に高く、 Cl^- 総イオン濃度の変動は、海洋起源 Cl^- により支配されていると考えられた。一方、粒子態における $\text{PM}_{2.5}$ の割合は、冬季に高くなる傾向がみられており、気温の低下により、微小粒径において Cl^- が粒子化しやすい条件になったと推測された。 NO_3^- の総イオン濃度は、全期間平均で 51.1nmol/m^3 となり、春季に突発的に高濃度となる日がみられたが、明確な季節性はみられなかった。 NO_3^- は、夏季を除けばガス態より粒子態の分配割合が大きかった。ただし、夏季においても、粒子態の割合は総イオン濃度の半分程度を占め、特に $\text{PM}_{10-2.5}$ の分配割合が大きくなっていた。 $\text{PM}_{2.5}$ 中の NO_3^- は、冬季に分配割合が大きくなっており、半揮発性を有



図(3)-14 粒径別粒子成分濃度の季節平均



図(3)-15 イオン成分の粒子 - ガス分配割合と総イオン濃度 (Cl⁻及びNO₃⁻)

する NH_4NO_3 の粒子化により濃度が増加した可能性が考えられた。一方、粗大粒径の NO_3^- は、夏季に分配割合が大きくなっていることから、揮発しにくい NaNO_3 の形態が推測される。これはフィルタ上に捕集された海塩粒子 (NaCl) に大気中の HNO_3 が反応することにより、 NaCl から Cl^- が離脱し (クロリンロス)、フィルタ上で NaNO_3 が生成したためと考えられた。実際、 Na^+ イオン濃度から推計した全粒子中の非海洋起源 Cl^- 濃度は、春季や夏季には負の値を示すことが多く、クロリンロスが生じた可能性を支持していた。

図(3)-17に、アンモニウムイオン (NH_4^+) と硫酸イオン (SO_4^{2-}) の

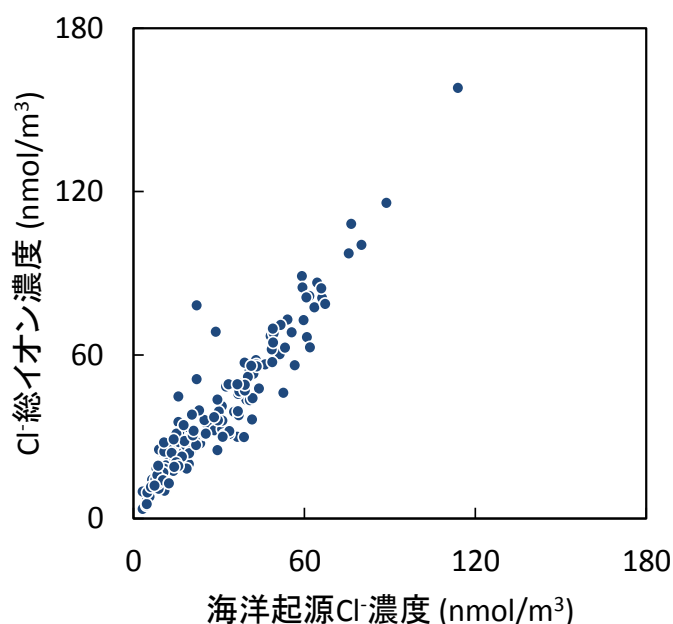
結果を示した。 NH_4^+ の総イオン濃度は、全期間平均で 206.9nmol/m^3 となり、 NO_3^- と同様に春季に突発的に高濃度となる日がみられたが、明瞭な季節性がみられなかった。また、全季節を通じて粒子態よりもガス態の分配割合が大きくなる傾向がみられた。粒子態では、粗大粒子はほとんどみられず、 $\text{PM}_{2.5}$ が大部分を占めていた。 SO_4^{2-} の結果でも、粒子態では $\text{PM}_{2.5}$ が主要な形態であり、 NH_4^+ と SO_4^{2-} は、大気中で硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) として存在していると推測された。

半揮発性ではないが、 SO_4^{2-} の総イオン濃度は、全期間平均で 99.6nmol/m^3 となり、夏季に高くなる傾向を示した。夏季には、ガス態の分配割合が大きくなっており、 SO_2 濃度の増加により総イオン濃度が高くなったと推測された。

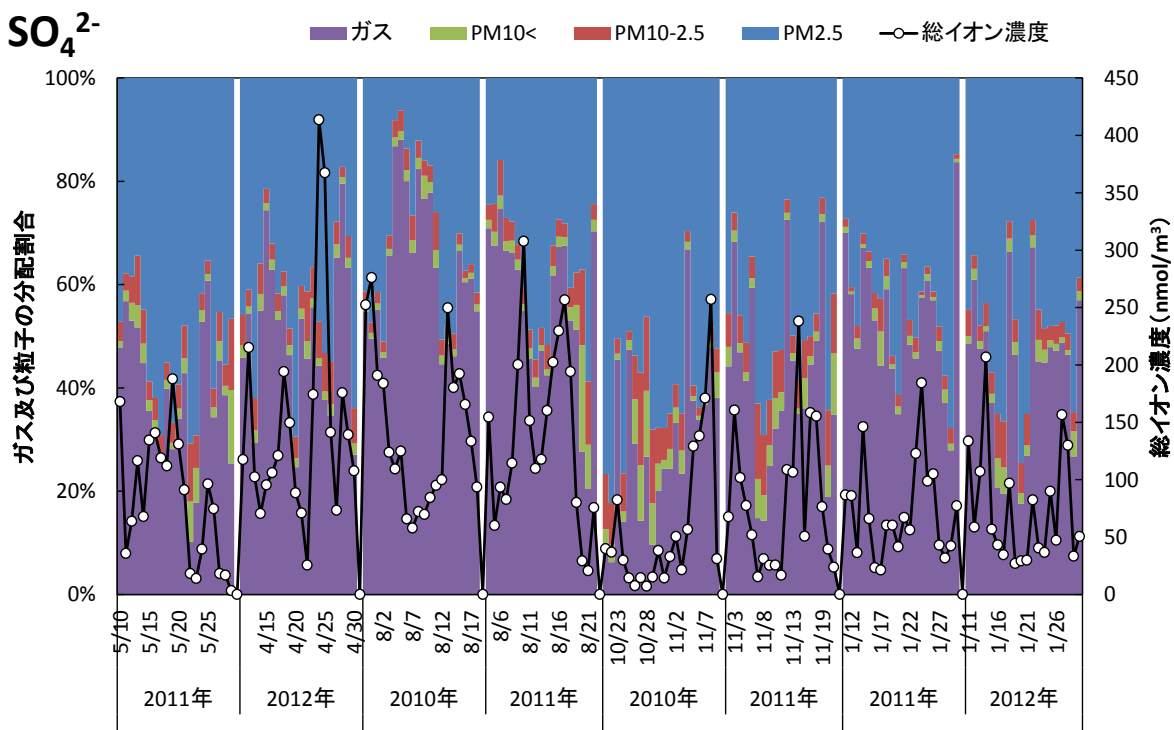
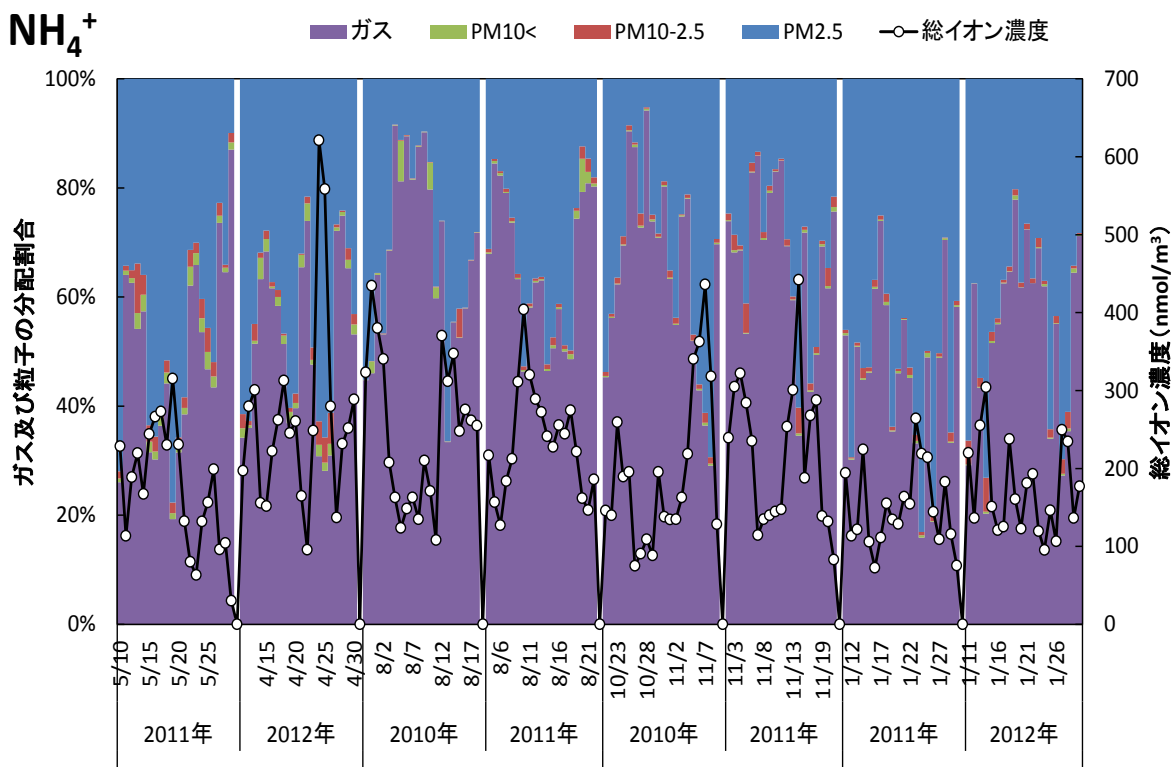
3) $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度と主要成分濃度の関係

図(3)-18に、 $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度の日平均値と主要な成分の日平均値の関係を散布図で示した。 OC と EC は、全季節で $\text{PM}_{2.5}$ との相関関係がみられたが、特に EC は、 $\text{PM}_{2.5}$ が高濃度となるに従い濃度上昇がゆるやかとなる傾向を示した。一方、 SO_4^{2-} と NH_4^+ は、黄砂の影響がみられた春季を除けば $\text{PM}_{2.5}$ と明瞭な相関関係を示しており、 $\text{PM}_{2.5}$ の高濃度事象に及ぼす影響が大きいと考えられた。

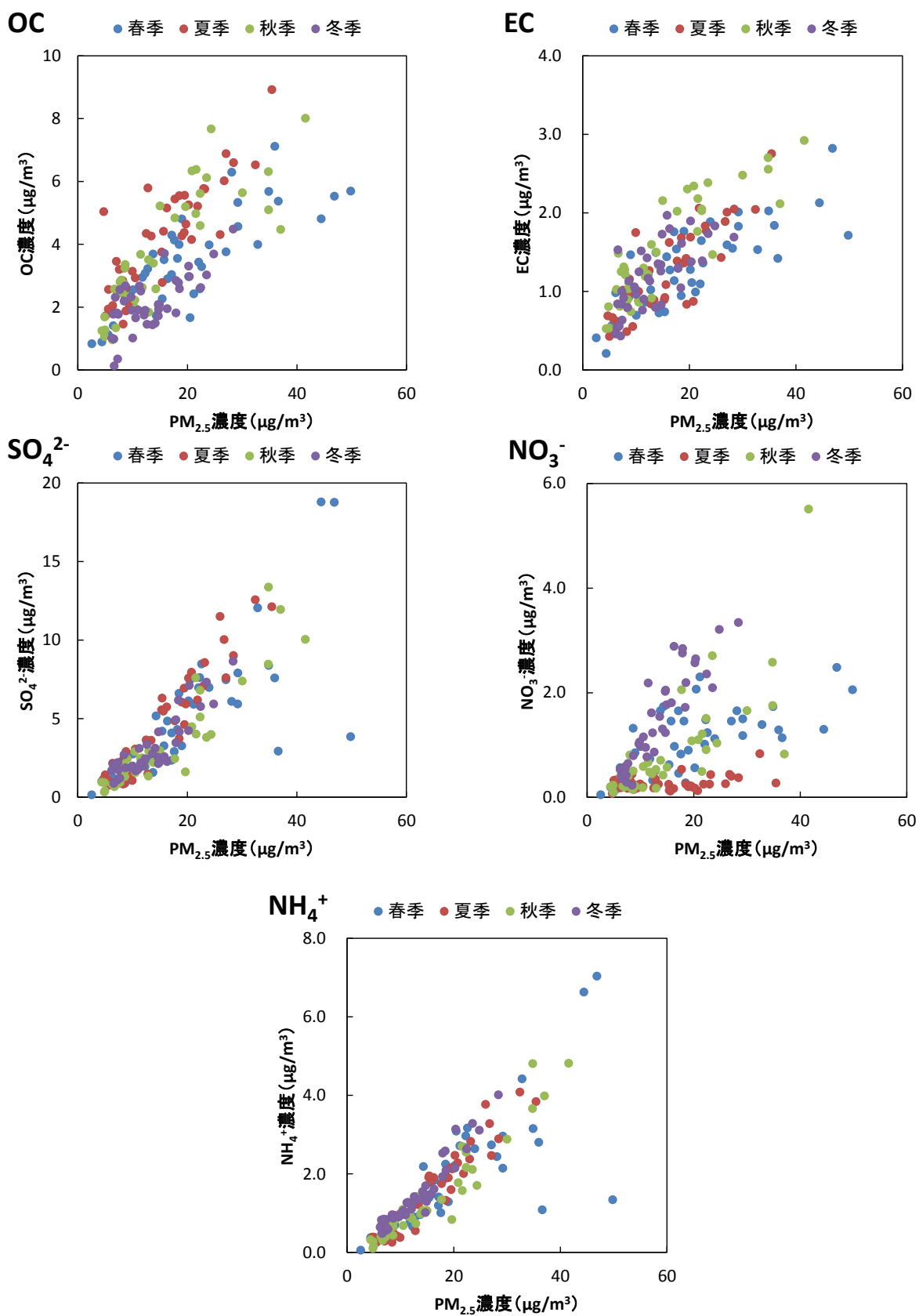
前項で示したとおり、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の SO_4^{2-} と NH_4^+ は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の形態で存在すると考えられる。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は大気中で安定に存在することから長距離輸送されるため、アジア大陸等の遠方で発生した高濃度の SO_2 が、偏西風により輸送される過程で $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ へ変化し、広域的な気塊として調査地点に到達した可能性が考えられた。また、 NO_3^- は、冬季に $\text{PM}_{2.5}$ と相関関係がみられており、冬季については、 NO_3^- も $\text{PM}_{2.5}$ 濃度上昇の支配要因になっている可能性が考えられた。



図(3)-16 海洋起源 Cl^- 濃度と総イオン濃度の散布図



図(3)-17 イオン成分の粒子 - ガス分配割合と総イオン濃度 (NH₄⁺及びSO₄²⁻)



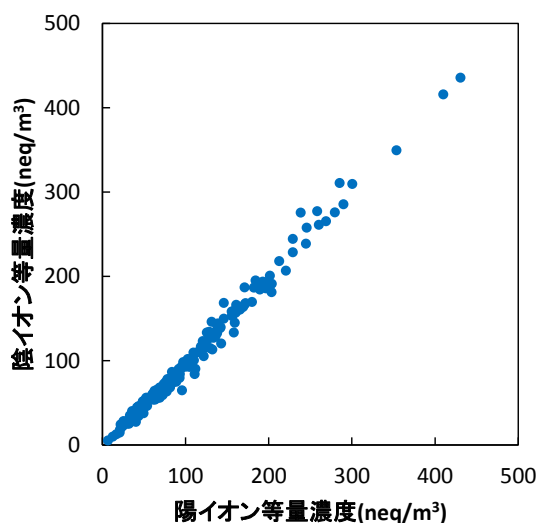
図(3)-18 $PM_{2.5}$ 質量濃度と主要成分濃度の関係

(3) 多変量解析を用いたPM_{2.5}の発生源解析

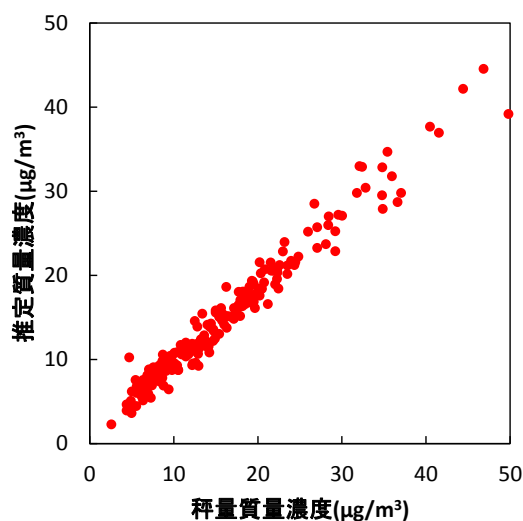
1) PMF法による発生源因子の抽出と寄与割合の推定

全測定期間におけるPM_{2.5}の成分濃度データにPMF法を適用し、発生源因子の抽出と寄与割合の推定を行った。PMFモデルは、突発的な外れ値を再現することが難しいため、解析に用いるデータの各成分の濃度分布等を確認し、通常の濃度範囲から大きく逸脱しているデータについては、解析から除外する等の検討が必要である¹⁶⁾。本報告では、次に示すイオンバランスとマスクロージャーモデルを用いて、精度に問題があると思われるデータの除外を行った。まず、各日のイオン成分濃度のイオンバランス（陰イオン等量濃度／陽イオン等量濃度）を確認し（図(3)-19）、イオンバランスが0.8～1.2の範囲から外れているデータは除外した。次に、イオンバランスのとれている日の成分濃度について、マスクロージャーモデルによる検証を行った（図(3)-20）。マスクロージャーモデルは、主要成分濃度から大気粒子の質量濃度を推定する方法で¹⁷⁾、式(6)で表される推定質量濃度を求め、秤量法で測定した質量濃度と推定質量濃度の比が0.8～1.2の範囲から外れているデータは、外れ値として解析から除いた。

$$\text{推定質量濃度} = 1.375[\text{SO}_4^{2-}] + 1.29[\text{NO}_3^-] + 2.5[\text{Na}^+] + 1.5[\text{OC}] + [\text{EC}] + 9.19[\text{Al}] + 1.40[\text{Ca}] + 1.38[\text{Fe}] + 1.67[\text{Ti}] \quad (6)$$



図(3)-19 陰イオン等量濃度と陽イオン等量濃度の散布図



図(3)-20 マスクロージャーモデルによる推定質量濃度と秤量質量濃度の散布図

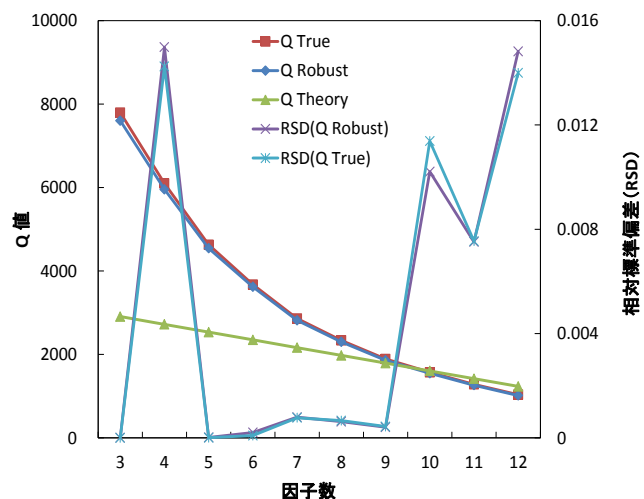
マスクロージャーモデルによる検証の結果、165日間の成分濃度データを解析に用いた。主な解析条件としては、全期間を通して測定していない成分（Na、Sr、Mo）は解析から除外した。イオン成分と元素成分で重複する成分（K⁺及びK、Ca²⁺及びCa）は、分析精度の高かったK及びCa²⁺を用いた。成分濃度が検出下限値未満の場合は検出下限値の1/2値で置き換えた¹⁸⁾。検出下限値未満の割合が15%を超える成分（Ti、Cr）はモデルから除外し、2～15%の成分（Cl、Mg²⁺、Al、Fe、

Ni、Zn) 及びPMF解析による計算値と実測値の決定係数が0.5以下の成分 (Cd、Pb) は不確かさを3倍に調整して解析に用いた。誤差データは各成分分析における方法検出下限値を用いた。

PMF解析では、繰り返し計算により得られた Q の分散が小さく、且つ Q の値が式(7)で算出される Q の理論値 (Q_{Theory}) に近くなる因子数が最適である。ここで、 n は試料数、 m は成分数である。

$$Q_{Theory} = nm - p(n + m) \quad (7)$$

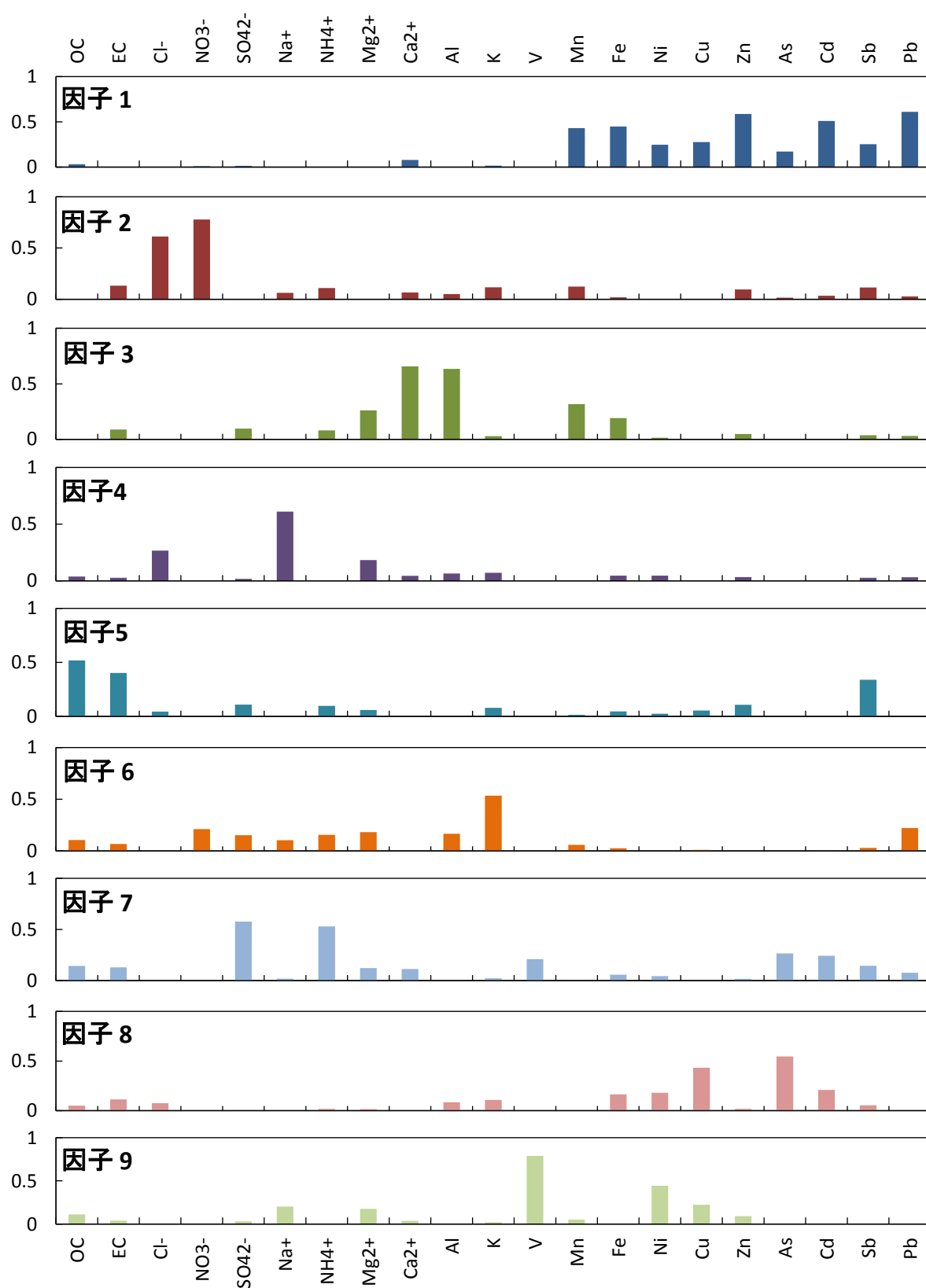
因子数を3から12の間で変化させPMF解析を行い、20回の繰り返し計算で得られた Q の平均値及び相対標準偏差、各因子数における Q_{Theory} を図(3)-21に示した。なお、図中の Q_{True} はモデルに投入された全てのデータから計算される Q 値で、 Q_{Robust} は外れ値(再現性の低いデータ)を除外して計算される Q 値である。 Q_{True} 及び Q_{Robust} の相対標準偏差は、因子数が5~9の範囲で小さく、また、因子数5~9の範囲では、因子数9の Q_{True} 及び Q_{Robust} が Q_{Theory} に最も近かった。そのため因子数9が最適と判断した。



図(3)-21 各因子数における Q の平均値及び繰り返し計算による Q の相対標準偏差

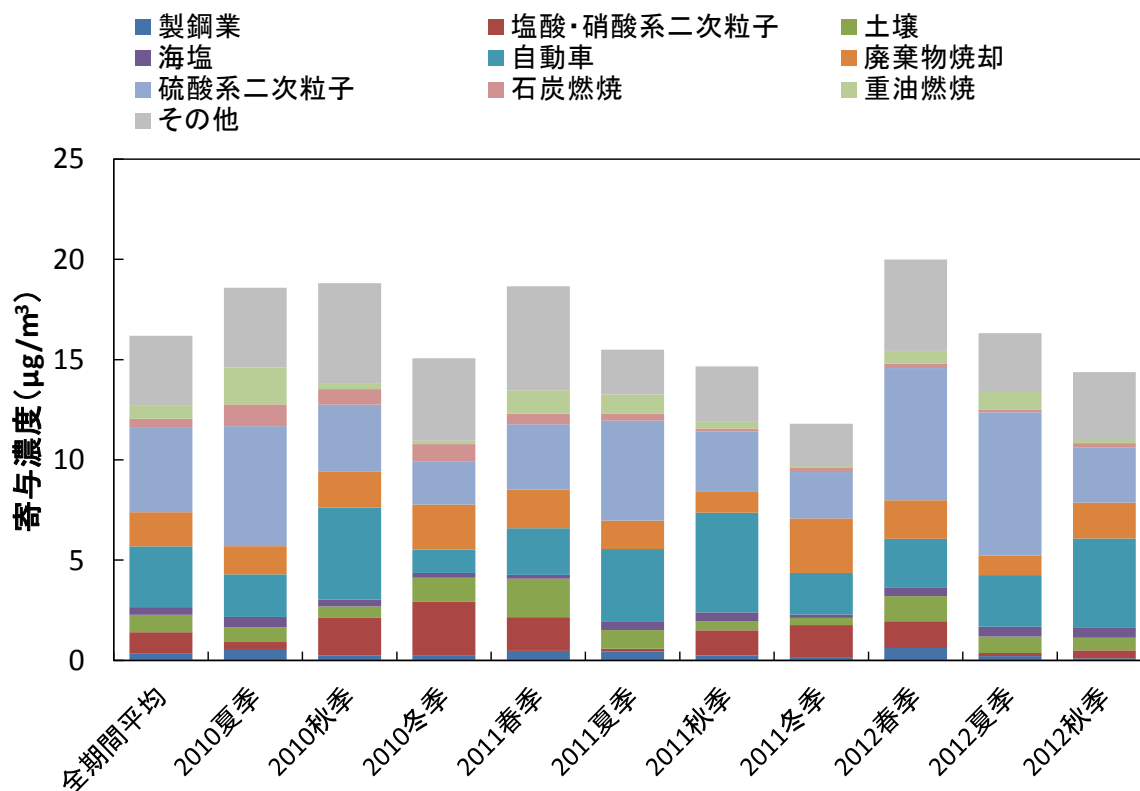
図(3)-22に、因子数9で計算した場合に導出された各因子の因子プロフィールを、因子間の相対比で示した。因子1は、Mn、Fe、Zn等

の重金属元素の負荷が大きいことから、製鋼業由来の粉じんの寄与を表す因子と解釈された(製鋼業)。因子2は、半揮発性の Cl^- と NO_3^- の負荷が卓越しており、因子内のイオンバランスがとれていたことから(Anion/Cation=0.98)、半揮発性の塩化アンモニウム及び硝酸アンモニウムの寄与を表す因子と解釈された(塩酸・硝酸系二次粒子)。因子3は、 Ca^{2+} やAlの負荷が大きいことから土壌の寄与を表す因子と解釈された(土壌)。因子4は、 Na^+ の負荷が大きく、 Mg^{2+} 、 Cl^- の負荷もみられることから海洋由来の粒子の寄与を表す因子と解釈された(海塩)。因子5は、燃焼由来のOC、EC、ブレーキパッド由来とされるSbの負荷が大きいことから¹⁹⁾、自動車の寄与を表す因子と解釈された(自動車)。因子6は、Kの負荷が大きいことから、バイオマス燃焼²⁰⁾もしくは廃棄物焼却を表す因子と推測されたが、Pbや SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の負荷もみられることから、都市型廃棄物焼却の寄与を表す因子と解釈された(廃棄物焼却)。因子7は、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ の負荷が大きく、因子内のイオンバランスがとれていたこと(Anion/Cation=1.06)、また、燃焼由来のOC、ECの負荷もみられることから、燃焼起源の SO_2 の酸化により二次的に生成した $(NH_4)_2SO_4$ 、または長距離輸送された $(NH_4)_2SO_4$ の寄与を表す因子と解釈された(硫酸系二次粒子)。因子8は、石炭に由来するとされるAsの負荷が大きく²¹⁾、燃焼由来のECの負荷もみられることから、石炭を主燃料とする製鋼業や火力発電所等の寄与を表す因子と解釈された(石炭燃焼)。因子9は、重油中の含有率の高いVやNiの負荷が大きく²²⁾、燃焼由来のOCの負荷もみられることから、重油を燃料とする船舶や火力発電所等の寄与を表す因子と解釈された(重油燃焼)。



図(3)-22 PMF解析で導出された発生源因子の成分組成プロファイル(縦軸は因子間相対比)

図(3)-23に、抽出された因子のPM_{2.5}質量濃度に及ぼす寄与濃度の全期間平均及び測定期間別平均を示した。全期間平均では、硫酸系二次粒子の寄与濃度が最も高く、次いで、自動車、廃棄物焼却の寄与濃度が高かった。季節別にみると、硫酸系二次粒子の寄与濃度は夏季に高くなる傾向、自動車の寄与濃度は秋季に高くなる傾向、廃棄物焼却の寄与濃度は冬季に高くなる傾向を示した。また、重油燃焼を表す因子は夏季に高くなる傾向、土壌を表す因子は黄砂が飛来する春季に高くなる傾向を示した。



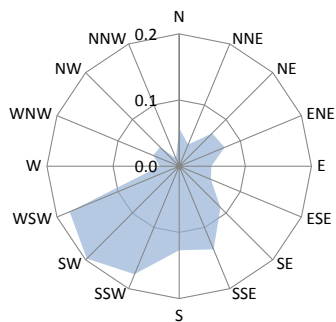
図(3)-23 PMF解析で導出された発生源因子の寄与濃度

2) CPF解析による発生源位置の推定

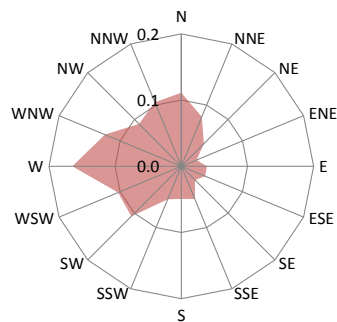
発生源が調査地点近傍に位置している場合、周辺の風向によって因子寄与濃度が増減する可能性が考えられる。因子寄与濃度と周辺の風向の関係性を調べるため、CPF解析を行った。図(3)-24に、各発生源因子のCPF値の分布を示した。ここでは、周辺の発生源とCPF値の分布が整合的な因子について考察する。製鋼業を表す因子のCPF値は、WSW～SSWで高かった。調査地点の西南西約4.5kmと、南南西約1.0kmには製鋼所が存在していることから、製鋼業を表す因子は、調査地点付近に存在する製鋼所の影響を受けている可能性が示唆された。海塩を表す因子のCPF値は、SE～SEで高かった。調査地点の南約3.5kmには瀬戸内海があるため、海塩粒子は付近の海洋の影響を受けている可能性が示唆された。自動車を表す因子のCPF値は、NNW～NEで高かった。調査地点周辺の幹線道路は、北北東約1.4kmに国道2号が東南東 - 西北西に走り、南南西約0.5kmに国道250

号が東南東 - 西北西に走っている。一方、周辺幹線道路の平日24時間交通量は、国道2号が約120,000台、国道250号が約34,000台、平日昼間12時間の大型車混入率は、国道2号が約21%、国道250号が約9%である（2010年度道路交通センサス結果）。また、姫路市のその他の幹線道路は調査地点の北側に多く存在し、交通流も北側に集中していることから、自動車を表す因子のCPF値がNNW～NEで高かったと考えられた。石炭燃焼を表す因子のCPF値は、SSW～WSWで高かった。調査地点の西南西約4.5kmと、南南西約1.0kmには製鋼所が存在している。また、調査地点の西南西約4.5kmに存在する製鋼所は、石炭を燃料とする火力発電所（総出力13.3万kW）を有している。以上から、石炭燃焼を表す因子は、調査地点周辺の製鋼所や石炭火力発電所の影響を受けている可能性が示

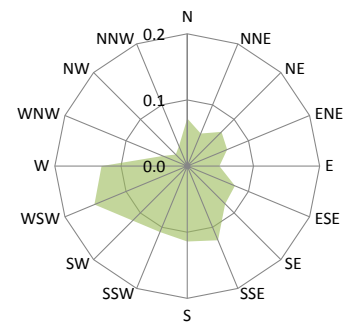
製鋼業



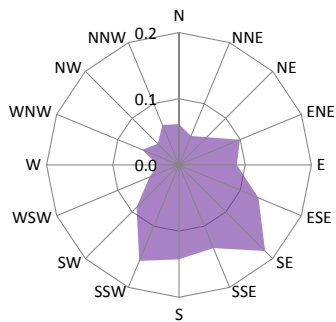
塩酸・硝酸系二次粒子



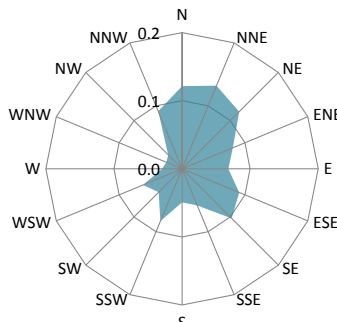
土壌



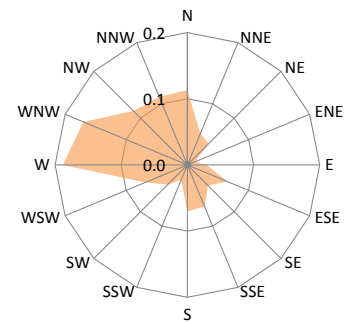
海塩



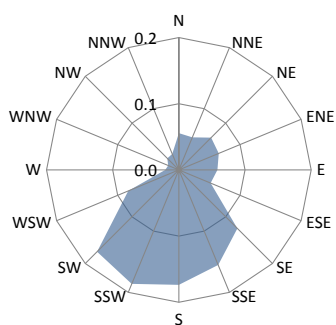
自動車



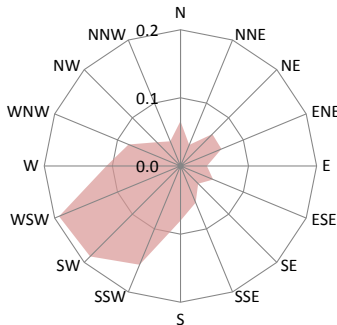
廃棄物焼却



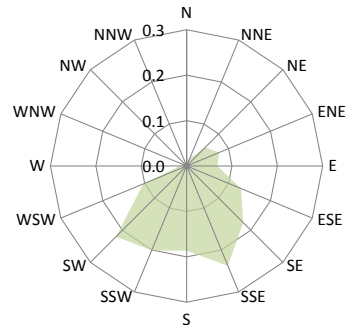
硫酸系二次粒子



石炭燃焼



重油燃焼

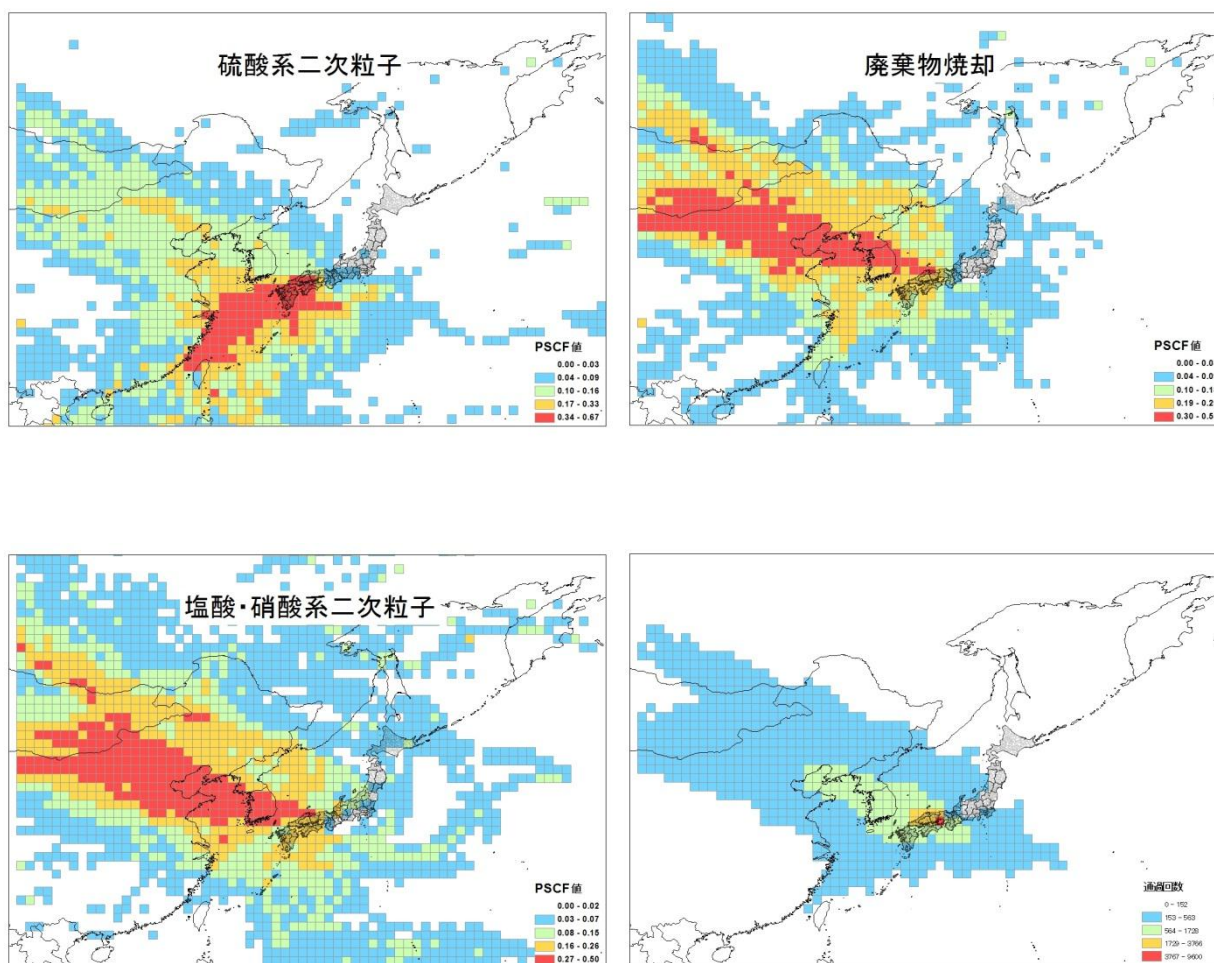


図(3)-24 各発生源因子のCPF値の分布

唆された。重油燃焼を表す因子のCPF値は、SSE～SWで高かった。調査地点の南方は臨海工業地帯であり、大規模工場が複数存在している。また、調査地点の南約3.5kmには、国際拠点港湾である姫路港が存在し、周辺の海上は船舶の航行が盛んである。一方、調査地点の近傍には2基の火力発電所が存在しているが、これらの主要燃料は液化天然ガスであること²³⁾から、火力発電所の影響は小さいと考えられる。また、PMF解析で得られた重油燃焼の因子プロファイルでは、VとNiの負荷が支配的であったが（図(3)-22）、船舶排気に含まれる粒子状物質の成分を分析した海洋政策研究財団の報告書²⁴⁾では、C重油使用船の排気粒子に含まれるVとNiの割合が、A重油使用船の排気粒子と比較して大きいことが報告されている。そのため、重油燃焼を表す因子は、C重油使用船の排気粒子の影響を大きく受けている可能性が示唆された。CPF解析の結果、推測された発生源と周辺の発生源位置の関係は整合的であり、抽出された発生源因子の解釈がより明確となった。

3) PSCF 解析による発生源位置の推定

発生源因子の長距離輸送の影響を調べるため、後方流跡線を用いた PSCF 解析を行った。



図(3)-25 各発生源因子のPSCF値の分布図

(右下は全測定期間における後方流跡線の各グリッドセル通過回数の分布図)

PM_{2.5}の主要成分であるSO₄²⁻は、大気中では、主に(NH₄)₂SO₄の形態で安定に存在することから、長距離輸送されると考えられている。図(3)-25に、PMF解析で抽出された因子のうち、成分組成プロファイルのSO₄²⁻の負荷が大きかった硫酸系二次粒子を表す因子及び廃棄物焼却を表す因子のPSCF値の分布、また、二次生成の影響が大きいと推測される塩酸・硝酸系二次粒子を表す因子のPSCF値の分布を示した。硫酸系二次粒子のPSCF値は、中国でもSO₂排出量が多いとされる中国東部沿岸地域、また、東シナ海海上や九州地方で高かった。そのため、硫酸系二次粒子を表す因子は、中国東部沿岸地域の工業地帯や、東シナ海を航行する船舶、九州地方の火山活動の影響を受けている可能性が示唆された。廃棄物焼却を表す因子のPSCF値は、中国河北省や北京市周辺、朝鮮半島等で高かった。そのため、廃棄物焼却を表す因子は、近年急激に増大している中国都市部の廃棄物焼却や朝鮮半島の廃棄物焼却の影響を受けている可能性が示唆された。両者は、いずれも中国等アジア大陸からの越境移流の可能性を示唆したが、硫酸系二次粒子を表す因子のPSCF値が、九州地方や瀬戸内海等の日本国内でも高くなったのに対し、廃棄物焼却を表す因子のPSCF値は日本国内で高くならず、硫酸系二次粒子を表す因子よりもアジア大陸からの移流の割合が大きいと考えられた。塩酸・硝酸系二次粒子のPSCF値は、廃棄物焼却のPSCF値と同様の分布を示しており、アジア大陸の影響を強く受けている可能性が示唆された。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

フィルタ秤量法により24時間単位で各季節に20日間PM_{2.5}及びPM_{10-2.5}濃度を測定し、自動測定結果と比較したところ、全体的にはフィルタ秤量法よりも自動測定法が高くなる傾向がみられたが、両者の相関は非常に高いことが確認できた。また、粒子中の主要な成分について、1週間単位の測定結果と24時間単位の測定結果を比較し、PM_{2.5}については大差がないことを示した。

粒径別粒子の成分を測定し、粒径により構成成分が大きく異なっていることや、半揮発性成分の粒子・ガス分配の傾向を明らかにすることができた。また、PM_{2.5}の主要成分のうち、SO₄²⁻とNH₄⁺は、PM_{2.5}の質量濃度と明瞭な相関関係がみられ、PM_{2.5}高濃度事象に及ぼす影響が大きいことが分かった。さらに、PM_{2.5}の発生源解析の結果、PM_{2.5}に寄与する因子として硫酸系二次粒子や自動車、廃棄物焼却等の発生源因子を抽出し、これらの寄与率を明らかにした。寄与率が最大を示した硫酸系二次粒子を表す因子は、後方流跡線を用いた解析により、遠方からの移流の影響を受けている可能性が高いことを示した。また、風向を用いた解析から、自動車や石炭燃焼、重油燃焼を表す因子と周辺の発生源位置の関係は整合的であり、これらの因子は、地域的な発生源の影響を受けている可能性が高いことを示した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

大気中粒子状物質の1週間毎の長期連続測定と24時間単位で各季節20日間の測定を行い、1週間単位で捕集したPM_{2.5}中の主要成分濃度が、24時間単位の測定結果と大差がないことを示した。非

常に多くの労力と経費を要するPM_{2.5}成分濃度の測定を、1週間単位で実施できる可能性を示したことは、長期にわたる連続観測を必要とする疫学研究を進展させる上で重要な知見である。

PM_{2.5}の環境基準は、年平均値に対する長期基準に加え日平均値に対する短期基準が設定されており、我が国の現状は、短期基準を大きく上回っている。PM_{2.5}の主要成分のうち、SO₄²⁻とNH₄⁺は、PM_{2.5}に占める割合が大きいだけでなく、PM_{2.5}質量濃度の濃度変動と明瞭な相関関係がみられ、PM_{2.5}高濃度事象に及ぼす影響が大きいことが分かった。短期基準達成のためには、SO₄²⁻とNH₄⁺の化合物である(NH₄)₂SO₄の削減対策が重要であることが示された。

PM_{2.5}の発生源解析により、PM_{2.5}に寄与する発生源因子として、国外からの移流の影響が大きいと考えられる硫酸系二次粒子や廃棄物焼却、また、調査地点周辺の発生源の影響が大きいと考えられる自動車や石炭燃焼、重油燃焼を表す因子を抽出し、それらの寄与率を推定出来た。さらに、発生源解析で得られた因子を解釈する際に、風向や後方流跡線等の気象要素を組み合わせた解析を行うことで、発生源因子の解釈がより明確に出来ることを示した。これらの結果は、わが国におけるPM_{2.5}の低減施策を構築する上で重要な知見であるとともに、大気汚染常時監視として地方自治体等により実施されているPM_{2.5}成分分析結果を、有効に活用する手法を提示するものである。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 常友大資、中坪良平、平木隆年、島正之、余田佳子、齊藤勝美：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、3号(2012)
「兵庫県姫路市における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定(1)－成分濃度の季節変動－」
- 2) 中坪良平、常友大資、平木隆年、島正之、余田佳子、齊藤勝美：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、3号(2012)
「兵庫県姫路市における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定(2)－PM_{2.5}の発生源解析－」
- 3) 中坪良平、常友大資、藤原亘、齊藤勝美、余田佳子、唐寧、島正之、平木隆年：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、4号(2013)
「兵庫県の2地点におけるPM_{2.5}の発生源解析」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 常友大資、中坪良平、平木隆年、島正之、余田佳子、齊藤勝美：第52回大気環境学会(2011)
「兵庫県における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定(1)成分濃度の季節変動」

- 2) 中坪良平、常友大資、平木隆年、島正之、余田佳子、齊藤勝美：第52回大気環境学会(2011)
「兵庫県における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定（2）PM_{2.5}の発生源解析」
- 3) 中坪良平、常友大資、平木隆年、島正之、余田佳子、齊藤勝美：大気環境学会近畿支部エアロゾル部会講演会(2012)
「兵庫県姫路市における大気中粒子状物質及びガス状物質の並行測定」
- 4) 中坪良平、常友大資、平木隆年、島正之、余田佳子、唐寧、齊藤勝美：第53回大気環境学会(2012)
「兵庫県姫路市における粒径別粒子の測定と発生源解析」
- 5) 常友大資、中坪良平、平木隆年、島正之、余田佳子、唐寧、齊藤勝美：第53回大気環境学会(2012)
「兵庫県における微小粒子状物質の成分分析と発生源解析」
- 6) 中坪良平、常友大資、平木隆年、島正之、余田佳子、唐寧、齊藤勝美：自動車技術会第4回PM測定・評価部門委員会講演会(2012)
「兵庫県における大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）の測定と発生源解析について」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Dockery, D.W., Pope, C.A., Xu, X.P., Spengler, J.D., Ware, J.H., Fay, M.E., Ferris, E.G. (1993): An association between air-pollution and mortality in 6 United-States cities, *New England Journal of Medicine*, 329, 1753-1759.
- 2) 環境省 (2009): 微小粒子状物質に係る環境基準について（告示）について.
- 3) 環境省 (2012): 平成22年度大気汚染状況について～微小粒子状物質（PM_{2.5}）～《一般環境大気測定局、自動車排出ガス測定局の測定結果報告》（お知らせ）.
- 4) 環境省 (2010): 大気汚染防止法第22条の規定に基づく大気の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」の一部改正について.
- 5) Inoue, K., Cao, R-Q., Homma, K., Shirai, T. (2002): Evaluation of particle size classification on the MCI sampler for PM_{2.5}, *Journal of Japan Environmental Measurement and Chemical Analysis Association*, 29, 6, 42-47 (in Japanese).

- 6) Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S. (2003): Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization, *Journal of Air Waste & Management*, 53, 731-739.
- 7) Hopke, P.K., Barrie, L.A., Li, S-M., Cheng, M-D., Li, C., Xie, Y. (1995): Possible sources and preferred pathways for biogenic and non-sea salt sulfur for the high Arctic, *Journal of Geophysical Research*, 100, D8, 16595-16603.
- 8) Polissar, A.V., Hopke, P.K., Harris, J.M. (2001): Source regions for atmospheric aerosol measured at Barrow, Alaska, *Environmental Science and Technology*, 35, 4214-4226.
- 9) 環境省環境保健部 (2011): 局地的大気汚染の健康影響に関する疫学調査報告書.
- 10) 山神 真紀子, 鈴木 秀男, 長谷川 就一, 中島 寛則, 平生 進吾, 若松 伸司 (2008): PM_{2.5}中元素状炭素の自動車排出係数の推計と一般環境における大気中濃度の変動, *大気環境学会誌*, 43, 273-283.
- 11) 気象庁 (2011): 2011年黄砂観測日および観測地点の表 (速報値) .
- 12) 環境省・海外環境協力センター黄砂問題検討会 (2005): 黄砂問題検討会報告書.
- 13) 浮遊粒子状物質検討会 (1997): 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル, 229.
- 14) Roy M. Harrison, Alan M. Jones, Royston G. Lawrence. (2003): A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and Roadside sites. *Atmospheric Environment*, 37, 4927-4933.
- 15) U.S. EPA. (1999): VISIBILITY MONITORING GUIDANCE (EPA-454/R-99-003).
- 16) 飯島 明宏 (2011): 入門講座 大気モデル-第5講 レセプターモデル-, *大気環境学会誌*, 46, A53-A60.
- 17) 環境省 (2007): 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 測定方法暫定マニュアル.
- 18) Polissar, A.V., Hopke, P.K., Pattero, P., Malm, W.C., Sisler, J.F. (1998): Atmospheric aerosol over Alaska 2, Elemental composition and source, *Journal of Geophysical Research*, 103, 19045-19057.
- 19) Sternbeck, J., Sjödin, A., Andréasson, K. (2002): Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension-results from two tunnel studies, *Atmospheric Environment*, 36, 4735-4744.
- 20) Heo, J-B., Hopke, P.K., Yi, S-M. (2008): Source apportionment of PM_{2.5} in Seoul, Korea, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 20427-20461.
- 21) Marcazzan, G.M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R. (2001): Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), *Atmospheric Environment*, 35, 4639-4650.
- 22) Olmez, I., Sheffield, A.E., Gordon, G.E., Houck, J.E., Pritchett, L.C., Cooper, J.A., Dzubay, T.G., Bennett, R.L. (1988): Compositions of particles from selected sources in Philadelphia for receptor modeling Applications, *JAPCA*, 38, 1392-1402.
- 23) 関西電力(株)(2013): <http://www1.kepco.co.jp/energy/fpac/community/plant/index.html>.
- 24) 海洋政策研究財団(2008):平成19年度 船舶起源の粒子状物質 (PM) の環境影響評価に関する調査研究報告書.

Epidemiological Study on the Effects of Chemical Composition of Airborne Particulate Matter and Ozone on Asthma Attacks

Principal Investigator: Masayuki SHIMA

Institution: Hyogo College of Medicine
1-1 Mukogawa-cho, Nishinomiya, Hyogo, 663-8501, JAPAN
Tel: +81-798-45-6565 / Fax: +81-798-45-6567
E-mail: shima-m@hyo-med.ac.jp

Cooperated by: Eco Analysis Corporation, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences

[Abstract]

Key Words: Particulate matter, Chemical composition, Ozone, Asthma attacks, Epidemiology

The acute effects of airborne particulate matter (PM) and ozone on asthma were evaluated, using the weekly data of asthma attacks reported from 46 hospitals and clinics and the daily number of primary care visits at night in Himeji City, Hyogo, Japan. The concentrations of PM less than 2.5 μm in diameter ($\text{PM}_{2.5}$) and coarse particles ($\text{PM}_{10-2.5}$) were measured using a beta attenuation dichotomous monitor (Kimoto Electric Co., Ltd.), and the concentration of optical black carbon (OBC) was measured by the light scattering method, at a central site in the city. The size-resolved PM samples were continuously collected with one-week intervals, using a 3-stage impactor (particle cut sizes were 10, 2.5 and 1.0 μm). The concentrations of elemental and ionic species of the PM were determined, and the sources of the emissions were estimated by the Positive Matrix Factorization (PMF) models. In addition, $\text{PM}_{2.5}$ and $\text{PM}_{10-2.5}$ were collected every 24 hours for 20 days in each of the four seasons, and gauged by the filter weighting method and analyzed for their chemical composition.

The mass concentration of $\text{PM}_{2.5}$ obtained by beta attenuation was strongly correlated with the concentration by the filter weighting method. The analyses of the chemical composition indicated that the concentrations of $\text{PM}_{2.5}$ were related to both local sources such as vehicle and heavy oil combustion and transboundary PM such as secondary sulfate. The association between the average concentration of $\text{PM}_{2.5}$ and weekly asthma attacks was significant, and the relative risk (RR) was 1.04 [95% CI: 1.02-1.07 for the interquartile range (IQR; 9.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) increment] after adjustment for meteorological factors. The associations between asthma attacks and chemical composition of PM varied according to the seasons. After considering the sources estimated by the PMF analyses, asthma attacks were associated with combustion-related PM in summer and transboundary PM in spring and fall. Ambient ozone was also significantly associated with asthma attacks, and the RR in 2006-2010 was 1.06 [1.00-1.11 for the IQR (13 ppb)]. The risk was high from March to June with high concentrations of ambient ozone. The

daily primary care visits for asthma were associated with no air pollutant.

In conclusion, this study reveals that increases of $PM_{2.5}$ and ozone may affect asthma attacks, and suggests that the sources of PM affecting asthma may differ among the seasons. The physicochemical characterization of PM is important to evaluate its sources and atmospheric processes.

【資料】

追加表(1)-1 大気環境中の粒子状物質の四分位範囲濃度増加当たりの喘息発作リスク比(年齢・季節別)

	全年齢					0-14歳					15-64歳					65歳以上				
	RR	95%信頼区間	p値	RR	p値	RR	95%信頼区間	p値	RR	p値	RR	95%信頼区間	p値	RR	95%信頼区間	p値	RR	95%信頼区間	p値	
PM_{2.5}(IQR = 9.6µg/m³)																				
通年	1.04	1.02	1.07	0.003	1.06	1.00	1.11	0.039	1.04	1.01	1.07	0.006	1.03	1.00	1.06	0.088				
春	1.01	0.96	1.07	0.583	1.02	0.94	1.11	0.591	1.05	0.98	1.12	0.162	0.95	0.88	1.02	0.151				
夏	1.05	1.00	1.10	0.038	1.06	0.97	1.16	0.205	1.05	1.00	1.11	0.053	1.03	0.95	1.11	0.456				
秋	1.05	0.98	1.11	0.152	1.06	0.94	1.17	0.342	1.04	0.99	1.09	0.159	1.04	0.99	1.09	0.143				
冬	0.99	0.95	1.03	0.714	0.98	0.91	1.06	0.663	0.98	0.93	1.03	0.408	1.03	0.97	1.08	0.322				
PM_{10-2.5}(IQR = 13.4µg/m³)																				
通年	1.01	0.99	1.04	0.326	1.01	0.96	1.06	0.661	1.02	0.99	1.04	0.220	1.01	0.98	1.04	0.469				
春	1.00	0.97	1.03	0.907	1.01	0.96	1.05	0.741	0.99	0.96	1.03	0.776	0.99	0.95	1.03	0.612				
夏	1.04	0.97	1.10	0.260	1.00	0.88	1.13	0.948	1.05	0.98	1.12	0.158	1.06	0.95	1.17	0.274				
秋	1.00	0.95	1.06	0.932	0.98	0.88	1.08	0.696	1.02	0.97	1.07	0.389	1.02	0.97	1.07	0.460				
冬	0.99	0.93	1.05	0.839	0.96	0.86	1.07	0.529	0.99	0.91	1.07	0.749	1.04	0.96	1.13	0.314				
PM₁₀(IQR = 13.4µg/m³)																				
通年	1.03	1.01	1.06	0.015	1.04	0.99	1.09	0.120	1.03	1.01	1.06	0.016	1.02	0.99	1.05	0.141				
春	1.00	0.97	1.04	0.832	1.02	0.95	1.08	0.616	1.01	0.96	1.06	0.591	0.97	0.92	1.02	0.277				
夏	1.05	1.00	1.10	0.049	1.05	0.95	1.15	0.338	1.06	1.00	1.11	0.048	1.04	0.96	1.13	0.335				
秋	1.03	0.97	1.08	0.353	1.02	0.92	1.12	0.683	1.03	0.98	1.08	0.198	1.03	0.98	1.08	0.207				
冬	0.99	0.95	1.03	0.733	0.98	0.91	1.05	0.597	0.98	0.93	1.03	0.469	1.03	0.97	1.09	0.286				
OBC (IQR = 0.32µg/m³)																				
通年	1.05	1.02	1.08	0.002	1.05	0.99	1.11	0.078	1.06	1.03	1.09	0.000	1.03	0.99	1.06	0.132				
春	1.02	0.97	1.08	0.382	1.03	0.94	1.12	0.450	1.04	0.97	1.11	0.211	0.98	0.90	1.05	0.530				
夏	1.05	0.98	1.12	0.130	1.06	0.93	1.20	0.360	1.10	1.03	1.18	0.005	0.96	0.84	1.08	0.517				
秋	1.01	0.93	1.09	0.801	0.97	0.82	1.11	0.660	1.03	0.96	1.10	0.378	1.07	1.00	1.13	0.060				
冬	1.01	0.97	1.05	0.694	0.99	0.92	1.06	0.842	1.01	0.96	1.06	0.627	1.02	0.96	1.07	0.492				

週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節(通年の解析のみ)、調査年度(カテゴリ化)の影響を調整

追加表(1)-2 大気環境中の粒子状物質の四分位別喘息発作リスク比(年齢別)

	全年齢				0-14歳				15-64歳				65歳以上			
	RR	95%信頼区間	p値		RR	95%信頼区間	p値		RR	95%信頼区間	p値		RR	95%信頼区間	p値	
PM _{2.5}																
< 16.7	1.00			1.00	1.00			1.00	1.00			1.00	1.00			
16.7-20.4	1.04	0.99	1.10	0.112	1.11	1.01	1.21	0.028	0.99	0.93	1.05	0.760	1.02	0.96	1.08	0.451
20.5-26.1	1.05	0.99	1.11	0.090	1.10	0.99	1.20	0.074	1.03	0.97	1.09	0.391	1.01	0.95	1.08	0.672
≥ 26.2	1.09	1.03	1.14	0.001	1.13	1.03	1.23	0.009	1.07	1.01	1.13	0.016	1.05	0.99	1.11	0.104
PM _{10-2.5}																
< 8.4	1.00			1.00	1.00				1.00				1.00			
8.4-11.1	1.02	0.96	1.08	0.519	1.06	0.95	1.17	0.294	0.99	0.92	1.05	0.694	1.01	0.95	1.08	0.744
11.2-14.6	1.01	0.94	1.07	0.823	0.97	0.85	1.09	0.609	1.02	0.95	1.09	0.593	1.05	0.98	1.12	0.158
≥ 14.7	1.04	0.97	1.11	0.282	1.02	0.90	1.15	0.735	1.06	0.99	1.13	0.091	1.02	0.95	1.10	0.513
PM ₁₀																
< 26.1	1.00			1.00	1.00				1.00				1.00			
26.2-31.9	0.97	0.92	1.03	0.342	0.95	0.85	1.06	0.385	0.96	0.90	1.02	0.175	1.02	0.96	1.09	0.441
32.0-39.5	1.03	0.97	1.09	0.313	1.03	0.92	1.14	0.582	1.02	0.96	1.08	0.510	1.04	0.98	1.11	0.162
≥ 39.6	1.04	0.99	1.10	0.147	1.04	0.93	1.15	0.455	1.04	0.98	1.10	0.167	1.05	0.98	1.11	0.145
OBC																
< 0.38	1.00			1.00	1.00				1.00				1.00			
0.38-0.51	1.09	1.04	1.15	0.001	1.14	1.03	1.24	0.009	1.06	1.00	1.12	0.043	1.07	1.01	1.13	0.022
0.52-0.69	1.12	1.06	1.17	0.000	1.15	1.05	1.25	0.004	1.11	1.05	1.17	0.000	1.07	1.01	1.13	0.017
≥ 0.70	1.10	1.03	1.16	0.003	1.14	1.02	1.26	0.024	1.09	1.02	1.16	0.009	1.04	0.97	1.11	0.252

単位は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年度(カテゴリ化)の影響を調整し、最低濃度帯に対するリスク比を示した。

追加表(1)-3 微小粒子(PM_{2.5})中のイオン及び元素成分濃度増加による喘息発作リスク比(通年・季節別)

季節 イオン成分	通年				春(3-5月)				夏(6-8月)				秋(9-11月)				冬(12-2月)			
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値		
SO ₄ ²⁻	1.03	1.00	1.06	0.068	1.01	0.97	1.05	0.562	1.01	0.93	1.10	0.744	1.06	0.99	1.13	0.110	0.98	0.92	1.04	0.514
K ⁺	1.03	1.00	1.06	0.096	0.96	0.89	1.02	0.180	1.03	0.94	1.13	0.523	1.09	1.02	1.15	0.012	1.00	0.95	1.05	0.955
NH ₄ ⁺	1.03	0.99	1.06	0.122	1.01	0.96	1.05	0.766	1.03	0.96	1.11	0.392	1.05	0.99	1.12	0.098	0.98	0.93	1.03	0.514
F ⁻	1.02	0.99	1.04	0.188	0.96	0.93	1.00	0.044	0.99	0.94	1.04	0.603	1.08	1.00	1.16	0.037	0.96	0.90	1.03	0.274
PO ₄ ³⁻	1.01	0.97	1.05	0.669	0.96	0.87	1.04	0.318	1.01	0.85	1.17	0.927	1.08	0.99	1.18	0.096	1.05	1.00	1.10	0.054
NO ₂ ⁻	1.01	0.99	1.03	0.425	1.03	0.99	1.07	0.132	0.98	0.94	1.02	0.307	1.02	0.97	1.07	0.382	1.00	0.96	1.04	0.957
Br ⁻	1.00	0.98	1.02	0.937	0.96	0.89	1.02	0.192	1.02	1.00	1.05	0.078	1.01	0.99	1.04	0.250	1.00	0.97	1.02	0.745
Ca ²⁺	1.00	0.98	1.01	0.670	0.99	0.94	1.04	0.704	1.01	0.92	1.11	0.778	1.01	0.98	1.05	0.512	1.02	0.98	1.06	0.293
Mg ⁺	0.99	0.97	1.01	0.290	0.99	0.94	1.04	0.858	1.01	0.94	1.07	0.855	1.00	0.94	1.06	0.993	1.00	0.98	1.01	0.622
NO ₃ ⁻	0.98	0.94	1.01	0.217	0.95	0.89	1.01	0.081	1.07	1.03	1.11	0.001	1.00	0.92	1.07	0.921	0.99	0.94	1.04	0.712
ClF ⁻	0.98	0.95	1.00	0.022	0.95	0.89	1.02	0.176	1.04	0.96	1.12	0.380	0.99	0.96	1.02	0.368	0.99	0.96	1.03	0.736
Na ⁺	0.98	0.95	1.00	0.021	0.97	0.92	1.02	0.183	0.97	0.90	1.05	0.514	0.99	0.96	1.03	0.693	1.01	0.95	1.06	0.824
元素成分																				
K	1.05	1.01	1.08	0.009	0.99	0.92	1.06	0.793	1.05	0.97	1.12	0.254	1.12	1.05	1.19	0.001	1.01	0.97	1.05	0.543
Si	1.04	1.00	1.07	0.035	1.01	0.97	1.05	0.747	1.04	0.97	1.11	0.302	1.07	1.00	1.13	0.043	1.02	0.96	1.07	0.551
V	1.03	1.00	1.07	0.078	1.00	0.93	1.07	0.900	1.00	0.97	1.03	0.955	1.15	1.06	1.24	0.001	1.04	0.99	1.09	0.128
Pb	1.03	1.00	1.06	0.031	0.99	0.97	1.01	0.356	1.05	0.98	1.12	0.171	1.01	0.93	1.09	0.830	1.01	0.98	1.04	0.595
S	1.03	1.00	1.05	0.024	1.00	0.94	1.05	0.887	1.05	1.00	1.11	0.040	1.00	0.90	1.09	0.967	0.98	0.95	1.01	0.280
Mn	1.03	0.99	1.06	0.139	1.01	0.94	1.08	0.700	1.05	0.99	1.10	0.107	1.02	0.92	1.12	0.650	1.01	0.96	1.06	0.664
As	1.02	0.99	1.05	0.113	1.04	0.99	1.09	0.133	1.01	0.92	1.10	0.835	1.04	0.99	1.09	0.138	1.02	0.97	1.07	0.438
Fe	1.02	1.00	1.04	0.080	1.03	0.97	1.09	0.290	1.04	0.97	1.10	0.244	1.01	0.98	1.03	0.492	1.00	0.96	1.03	0.882
Br	1.02	0.99	1.05	0.282	0.96	0.92	1.01	0.110	1.00	0.93	1.08	0.902	1.04	0.98	1.11	0.203	1.04	0.99	1.08	0.136
Ca	1.02	0.98	1.05	0.338	0.99	0.93	1.05	0.708	1.02	0.96	1.08	0.475	1.09	1.01	1.17	0.032	1.01	0.96	1.05	0.746
Ti	1.02	0.99	1.04	0.148	1.04	0.99	1.09	0.151	1.03	1.00	1.06	0.092	1.01	0.97	1.05	0.612	1.00	0.96	1.04	0.900
Ga	1.02	1.00	1.03	0.119	1.01	0.98	1.04	0.622	1.01	0.97	1.05	0.735	1.00	0.95	1.05	0.934	1.03	0.99	1.06	0.190
Al	1.01	0.99	1.03	0.208	1.00	0.99	1.01	0.975	1.01	0.91	1.05	0.514	1.06	0.99	1.13	0.086	1.01	0.97	1.06	0.590
Sr	1.01	1.00	1.03	0.169	0.99	0.97	1.01	0.404	1.01	0.92	1.10	0.773	1.06	1.01	1.10	0.010	1.01	0.99	1.04	0.265
Zn	1.01	0.98	1.04	0.480	1.00	0.93	1.06	0.939	1.01	0.97	1.05	0.603	1.00	0.91	1.08	0.909	1.02	0.98	1.05	0.338
Hg	1.01	1.00	1.02	0.092	1.01	1.00	1.02	0.033	1.02	1.00	1.04	0.137	1.02	0.98	1.05	0.272	0.99	0.97	1.01	0.464
Mg	1.01	0.98	1.04	0.585	0.98	0.95	1.02	0.386	1.03	0.98	1.07	0.239	1.03	0.93	1.13	0.552	1.00	0.96	1.04	0.881
Ni	1.01	0.98	1.04	0.606	1.03	0.98	1.09	0.198	1.01	0.96	1.06	0.699	0.94	0.81	1.07	0.352	1.01	0.95	1.07	0.742
Y	1.01	1.00	1.02	0.246	1.01	0.97	1.05	0.531	1.01	0.99	1.04	0.278	1.00	0.98	1.02	0.770	1.01	1.00	1.02	0.180
Nb	1.01	0.99	1.02	0.313	1.01	0.97	1.05	0.534	1.01	0.97	1.05	0.546	1.00	1.00	1.00	0.800	1.01	0.99	1.03	0.250
Rb	1.01	1.00	1.02	0.243	1.00	0.97	1.02	0.699	1.01	0.97	1.04	0.714	1.03	1.00	1.07	0.071	1.00	0.99	1.02	0.897
Cu	1.00	0.99	1.02	0.727	1.01	0.98	1.04	0.587	0.99	0.93	1.04	0.635	0.99	0.92	1.06	0.791	0.99	0.96	1.03	0.771
Se	1.00	0.97	1.03	0.859	1.04	0.99	1.09	0.098	1.00	0.96	1.05	0.865	1.07	1.00	1.14	0.051	0.99	0.94	1.03	0.654
Zr	1.00	1.00	1.00	0.462	1.00	1.00	1.01	0.885	1.00	1.00	1.00	0.054	1.01	1.00	1.01	0.177	1.00	1.00	1.01	0.502
Co	1.00	0.96	1.05	0.979	1.07	1.00	1.15	0.059	0.98	0.93	1.03	0.364	1.01	0.90	1.11	0.886	0.94	0.88	1.01	0.094
Na	1.00	0.97	1.02	0.914	0.96	0.91	1.01	0.107	1.02	0.96	1.07	0.566	0.98	0.87	1.08	0.682	1.02	0.97	1.07	0.406
Cr	1.00	0.96	1.03	0.809	0.99	0.93	1.04	0.583	1.03	0.97	1.10	0.305	0.96	0.89	1.03	0.266	0.99	0.96	1.02	0.525
P	0.99	0.97	1.02	0.634	0.99	0.93	1.06	0.852	1.02	0.96	1.08	0.533	1.07	1.01	1.13	0.033	1.01	0.97	1.04	0.745
Mo	0.99	0.95	1.02	0.489	0.98	0.93	1.04	0.567	1.08	0.99	1.18	0.096	0.98	0.92	1.05	0.631	1.00	0.99	1.00	0.622
Cl	0.98	0.95	1.00	0.054	1.02	0.97	1.07	0.369	0.98	0.88	1.08	0.689	0.90	0.84	0.96	0.001	0.99	0.94	1.04	0.640

各成分の四分位範囲濃度増加当たり、年平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節(通年の解析のみ)、調査年度(カテゴリー化)の影響を調整。

追加表(1)-4 粒径10 μ m超のイオン及び元素成分濃度増加による喘息発作リスク比(通年・季節別)

季節	通年				春(3-5月)				夏(6-8月)				秋(9-11月)				冬(12-2月)				
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値			
	イオン成分																				
SO ₄ ²⁻	0.99	0.96	1.03	0.647	0.98	0.92	1.03	0.429	1.03	0.95	1.10	0.531	1.03	0.95	1.11	0.447	1.01	0.96	1.05	0.819	
K ⁺	1.01	1.00	1.03	0.147	1.03	0.97	1.10	0.316	1.00	0.88	1.12	0.977	1.02	1.00	1.04	0.085	1.00	0.93	1.07	0.984	
NH ₄ ⁺	1.05	1.01	1.09	0.013	0.99	0.93	1.05	0.812	0.93	0.86	1.01	0.907	1.12	1.00	1.23	0.046	1.05	0.99	1.11	0.116	
F ⁻	1.00	1.00	1.01	0.322	1.03	0.92	1.14	0.605	1.00	0.91	1.08	0.933	1.01	1.00	1.02	0.104	0.98	0.93	1.03	0.361	
PO ₄ ³⁻	1.00	0.97	1.03	0.967	1.00	0.93	1.07	0.955	0.97	0.84	1.11	0.690	1.02	0.95	1.10	0.546	1.03	0.98	1.07	0.252	
NO ₂ ⁻	1.02	1.00	1.03	0.013	0.99	0.95	1.03	0.635	0.98	0.92	1.04	0.478	1.04	1.02	1.06	0.000	1.01	0.99	1.03	0.395	
Br ⁻																					
Ca ²⁺	1.00	0.96	1.04	0.996	0.97	0.90	1.04	0.417	1.04	0.96	1.12	0.335	1.07	1.00	1.14	0.065	1.02	0.97	1.06	0.531	
Mg ⁺	1.00	0.96	1.04	0.853	0.95	0.89	1.02	0.154	1.05	0.99	1.12	0.107	0.99	0.91	1.07	0.754	1.03	0.98	1.08	0.200	
NO ₃ ⁻	1.07	1.02	1.13	0.011	1.05	0.96	1.14	0.311	1.02	0.97	1.07	0.434	1.13	1.03	1.23	0.008	1.04	0.99	1.09	0.089	
ClF ⁻	0.99	0.97	1.02	0.670	0.98	0.94	1.01	0.154	1.01	0.94	1.09	0.708	1.01	0.94	1.08	0.761	1.07	1.02	1.12	0.006	
Na ⁺	1.00	0.97	1.03	0.970	0.97	0.94	1.01	0.146	1.01	0.96	1.07	0.613	1.02	0.96	1.07	0.513	1.07	1.03	1.12	0.002	
元素成分																					
K	1.00	0.98	1.03	0.657	0.99	0.95	1.03	0.739	1.03	0.98	1.08	0.218	1.08	0.99	1.17	0.071	1.01	0.99	1.03	0.406	
Si	1.02	0.99	1.04	0.132	1.00	0.96	1.05	0.875	1.05	0.99	1.11	0.131	1.10	1.01	1.18	0.029	1.04	0.98	1.10	0.201	
V	0.99	0.94	1.03	0.567	0.96	0.91	1.01	0.107	1.00	1.00	1.00	0.894	1.00	1.00	1.00	0.718	1.05	0.98	1.12	0.155	
Pb	1.03	1.00	1.06	0.050	1.00	0.94	1.05	0.902	1.02	0.97	1.08	0.374	1.05	1.00	1.11	0.060	1.01	0.98	1.04	0.505	
S	1.00	0.99	1.01	0.464	0.99	0.96	1.02	0.357	1.03	0.97	1.08	0.331	1.00	0.99	1.01	0.913	1.01	0.97	1.06	0.529	
Mn	1.02	0.98	1.05	0.398	1.04	0.95	1.12	0.398	1.03	0.97	1.09	0.320	1.01	0.92	1.10	0.853	1.01	0.97	1.05	0.660	
As																					
Fe	1.01	0.98	1.05	0.524	1.00	0.93	1.07	0.987	1.03	0.97	1.09	0.382	1.01	0.93	1.09	0.734	1.01	0.96	1.06	0.692	
Br	1.00	0.97	1.02	0.771	0.99	0.95	1.03	0.572	1.01	0.96	1.06	0.690	0.99	0.97	1.02	0.681	1.02	1.00	1.05	0.029	
Ca	1.02	0.99	1.05	0.223	1.00	0.93	1.07	0.999	1.03	0.97	1.08	0.310	1.10	1.02	1.18	0.017	1.02	0.96	1.08	0.457	
Ti	1.01	0.99	1.02	0.583	1.02	0.98	1.07	0.366	1.01	0.98	1.05	0.443	1.01	0.97	1.04	0.761	1.00	0.98	1.02	0.746	
Ga																					
Al	1.03	1.00	1.05	0.058	1.01	0.96	1.05	0.817	1.06	0.99	1.13	0.082	1.08	1.00	1.17	0.054	1.04	0.98	1.10	0.222	
Sr	1.02	0.99	1.06	0.133	1.03	0.97	1.09	0.381	1.04	0.99	1.09	0.155	1.02	0.92	1.12	0.732	1.04	0.98	1.10	0.176	
Zn	1.02	1.00	1.05	0.046	0.99	0.93	1.05	0.818	1.04	0.98	1.09	0.167	1.05	0.98	1.11	0.149	1.02	0.97	1.06	0.487	
Hg	1.02	0.99	1.05	0.115	1.01	0.99	1.03	0.310	1.04	0.98	1.09	0.187	1.08	0.95	1.21	0.228	0.99	0.97	1.01	0.220	
Mg	1.02	1.00	1.04	0.089	0.99	0.94	1.04	0.685	1.04	0.99	1.10	0.116	1.00	0.97	1.03	0.938	1.04	0.99	1.09	0.088	
Ni	1.01	0.98	1.03	0.593	0.98	0.93	1.03	0.430	1.00	0.97	1.03	0.921	1.05	0.97	1.12	0.209	1.03	0.98	1.08	0.278	
Y																					
Nb																					
Rb																					
Cu	1.01	0.99	1.03	0.159	1.00	0.94	1.06	0.901	1.02	0.96	1.08	0.452	1.05	0.97	1.13	0.248	1.04	1.00	1.07	0.034	
Se																					
Zr	1.02	0.98	1.06	0.399	0.96	0.91	1.02	0.194	1.00	1.00	1.00	0.054	1.05	0.96	1.14	0.279	1.00	1.00	1.00	0.055	
Co	1.03	1.01	1.05	0.003	1.09	1.02	1.15	0.007	1.05	0.97	1.13	0.253	1.09	0.99	1.19	0.095	0.96	0.91	1.01	0.147	
Na	1.01	0.99	1.03	0.390	0.96	0.92	1.01	0.094	1.03	0.98	1.08	0.235	1.00	0.97	1.03	0.851	1.04	0.99	1.08	0.133	
Cr	0.99	0.96	1.01	0.250	0.98	0.94	1.01	0.248	1.02	0.96	1.08	0.541	1.00	0.92	1.08	0.964	1.02	0.98	1.06	0.384	
P	1.00	0.98	1.03	0.768	1.01	0.96	1.05	0.756	1.01	0.93	1.08	0.893	1.02	0.91	1.13	0.729	1.01	0.97	1.04	0.602	
Mo	0.99	0.95	1.04	0.817	1.00	0.95	1.06	0.885	1.09	1.01	1.17	0.029	0.94	0.81	1.06	0.311	1.00	1.00	1.00	0.717	
Cl	1.00	0.98	1.03	0.939	0.96	0.92	1.01	0.125	1.02	0.97	1.08	0.349	0.99	0.92	1.06	0.830	1.04	0.99	1.09	0.139	

各成分の四分位範囲濃度増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節(通年の解析のみ)、調査年度(カテゴリ化)の影響を調整。

追加表(1)-5 粒径2.5~10μmの粒子中のイオン及び元素成分濃度増加による喘息発作リスク比(通年・季節別)

季節	通年				春(3-5月)				夏(6-8月)				秋(9-11月)				冬(12-2月)			
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値		
イオン成分																				
SO ₄ ²⁻	1.01	0.99	1.04	0.230	1.01	0.97	1.04	0.668	1.03	0.98	1.08	0.196	1.01	0.99	1.03	0.427	1.01	0.98	1.04	0.559
K ⁺	1.05	1.00	1.09	0.030	0.99	0.93	1.04	0.839	1.06	0.95	1.16	0.291	1.07	1.00	1.13	0.046	1.02	1.00	1.05	0.057
NH ₄ ⁺	1.00	0.99	1.02	0.872	0.99	0.98	1.01	0.348	1.07	1.00	1.14	0.043	1.14	1.03	1.25	0.016	1.02	0.99	1.06	0.213
F ⁻	0.99	0.97	1.01	0.267	0.95	0.90	1.01	0.777	1.03	0.97	1.08	0.314	1.00	0.98	1.02	0.972	1.02	0.99	1.06	0.184
PO ₄ ³⁻	1.02	0.98	1.05	0.305	0.98	0.90	1.05	0.513	0.74	0.53	0.94	0.010	1.06	0.98	1.13	0.141	1.04	1.01	1.07	0.012
NO ₂ ⁻	1.01	0.99	1.03	0.527	1.00	0.99	1.02	0.789	1.02	0.92	1.11	0.738	0.98	0.90	1.06	0.576	1.00	0.99	1.02	0.652
Br ⁻																				
Ca ²⁺	1.02	1.00	1.04	0.081	1.00	0.93	1.08	0.972	1.06	0.95	1.17	0.307	1.01	1.00	1.03	0.157	1.02	0.96	1.08	0.545
Mg ⁺	0.99	0.95	1.02	0.542	0.95	0.90	1.00	0.072	1.00	0.93	1.07	0.958	1.00	0.92	1.08	0.981	1.01	0.96	1.05	0.815
NO ₃ ⁻	1.04	1.01	1.08	0.023	0.99	0.91	1.08	0.898	1.02	0.92	1.12	0.731	1.06	0.99	1.13	0.099	1.03	1.00	1.06	0.048
ClF ⁻	0.98	0.96	1.01	0.232	0.97	0.93	1.01	0.102	1.01	0.95	1.07	0.702	0.95	0.88	1.03	0.211	1.05	1.00	1.11	0.065
Na ⁺	0.99	0.96	1.03	0.638	0.97	0.93	1.02	0.222	0.99	0.92	1.07	0.895	0.99	0.91	1.06	0.776	1.07	1.01	1.13	0.028
元素成分																				
K	1.02	1.00	1.05	0.071	1.01	0.95	1.07	0.738	1.01	0.98	1.03	0.624	1.08	1.02	1.15	0.015	1.06	1.02	1.10	0.004
Si	1.03	1.00	1.06	0.071	1.01	0.96	1.06	0.824	1.00	0.96	1.04	0.966	1.06	0.99	1.14	0.097	1.05	1.02	1.08	0.003
V	1.02	0.98	1.05	0.315	0.99	0.94	1.03	0.641	1.02	0.94	1.11	0.584	1.05	0.96	1.14	0.259	1.06	1.01	1.11	0.016
Pb	1.02	1.00	1.05	0.109	1.01	0.95	1.06	0.855	1.02	0.98	1.07	0.310	1.07	0.97	1.16	0.161	1.02	0.99	1.06	0.139
S	1.01	0.99	1.03	0.463	1.00	0.95	1.05	0.828	1.00	0.96	1.05	0.881	1.05	0.95	1.14	0.330	1.03	0.98	1.08	0.248
Mn	1.02	0.99	1.04	0.283	1.05	0.99	1.11	0.096	1.02	0.97	1.06	0.464	0.99	0.91	1.07	0.762	1.02	1.00	1.05	0.077
As																				
Fe	1.02	0.99	1.05	0.182	1.05	1.00	1.10	0.054	1.01	0.95	1.06	0.784	0.99	0.91	1.08	0.900	1.03	0.99	1.06	0.095
Br	0.99	0.98	1.00	0.175	0.97	0.93	1.01	0.120	0.99	0.95	1.03	0.664	1.00	0.97	1.03	0.985	1.00	0.97	1.04	0.895
Ca	1.03	1.01	1.06	0.020	1.04	0.98	1.09	0.189	1.01	0.97	1.06	0.562	1.08	1.02	1.13	0.010	1.04	1.01	1.08	0.015
Ti	1.00	0.98	1.03	0.789	1.02	0.98	1.06	0.351	0.99	0.96	1.01	0.317	1.02	0.97	1.08	0.452	1.03	0.99	1.07	0.170
Ga	1.00	0.99	1.01	0.535	0.97	0.92	1.02	0.214									1.04	1.01	1.06	0.007
Al	1.01	1.00	1.03	0.098	1.00	0.97	1.04	0.979	1.01	0.95	1.06	0.730	1.07	0.99	1.16	0.074	1.06	1.02	1.09	0.003
Sr	1.03	1.00	1.06	0.028	1.02	0.97	1.07	0.392	1.02	0.97	1.08	0.417	1.07	0.98	1.17	0.104	1.05	0.99	1.10	0.076
Zn	1.03	1.00	1.06	0.028	1.06	0.99	1.13	0.082	1.03	0.99	1.08	0.154	1.02	0.94	1.10	0.579	1.03	1.00	1.07	0.056
Hg	1.01	0.99	1.04	0.328	1.02	1.00	1.05	0.104	0.99	0.91	1.06	0.694	1.03	0.93	1.12	0.581	0.98	0.93	1.02	0.334
Mg	1.02	1.00	1.04	0.116	0.99	0.92	1.05	0.692	1.01	0.99	1.03	0.476	1.02	0.93	1.12	0.620	1.06	1.02	1.09	0.001
Ni	1.00	0.98	1.02	0.903	1.03	0.96	1.09	0.395	0.98	0.95	1.02	0.380	1.00	0.96	1.05	0.931	1.03	0.99	1.06	0.095
Y	1.00	0.97	1.02	0.771	0.98	0.94	1.02	0.380	1.07	0.97	1.16	0.180	0.96	0.87	1.06	0.434	1.02	1.00	1.04	0.088
Nb																				
Rb	1.00	0.99	1.02	0.647	1.01	0.99	1.03	0.330					1.02	0.98	1.06	0.403	1.00	0.95	1.06	0.905
Cu	1.02	1.00	1.04	0.101	1.07	1.02	1.12	0.005	1.00	0.96	1.05	0.843	1.00	0.91	1.09	0.957	1.07	1.03	1.12	0.001
Se																				
Zr	1.03	0.99	1.07	0.109	0.99	0.93	1.06	0.864	1.00	0.94	1.09	0.745	1.00	0.89	1.11	0.999	1.04	0.97	1.11	0.213
Co	1.03	1.00	1.06	0.042	1.06	1.02	1.09	0.005	1.01	0.99	1.03	0.534	1.05	0.97	1.14	0.217	0.97	0.91	1.02	0.241
Na	1.00	0.99	1.02	0.528	0.97	0.93	1.00	0.069	1.01	0.99	1.03	0.534	0.98	0.88	1.08	0.705	1.07	1.02	1.12	0.006
Cr	0.99	0.96	1.03	0.724	1.04	0.97	1.10	0.275	1.00	0.92	1.08	0.950	0.94	0.85	1.04	0.247	1.02	0.99	1.04	0.199
P	0.99	0.96	1.03	0.675					1.03	0.93	1.13	0.603	0.98	0.85	1.10	0.697	1.03	0.97	1.08	0.352
Mo	1.00	0.98	1.03	0.700	1.00	0.94	1.06	0.936	0.99	0.94	1.03	0.594	1.02	0.91	1.12	0.722	1.03	0.99	1.08	0.133
Cl	1.00	0.99	1.02	0.901	0.96	0.91	1.01	0.134	1.01	0.99	1.03	0.441	0.95	0.88	1.01	0.121	1.04	0.99	1.09	0.091

各成分の四分位範囲濃度増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節(通年の解析のみ)、調査年度(カテゴリ化)の影響を調整。

追加表(1)-6 粒径1.0~2.5 μm の粒子中のイオン及び元素成分濃度増加による喘息発作リスク比(通年・季節別)

季節	通年					夏(6-8月)					秋(9-11月)					冬(12-2月)				
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値		
	イオン成分																			
SO ₄ ²⁻	1.03	1.01	1.06	0.005	1.03	1.00	1.07	0.049	1.04	0.95	1.13	0.400	1.04	1.00	1.08	0.035	0.99	1.03	0.673	
K ⁺	1.03	1.00	1.05	0.026	1.04	0.94	1.07	0.771	1.07	1.01	1.08	0.026	1.06	1.03	1.12	0.002	1.01	0.98	0.384	
NH ₄ ⁺	1.03	1.01	1.05	0.014	1.04	1.00	1.08	0.058	1.07	0.99	1.15	0.080	1.06	1.01	1.12	0.016	1.00	0.96	0.855	
F ⁻	1.01	0.99	1.04	0.315	0.96	0.92	1.00	0.071	1.02	0.99	1.05	0.245	1.07	0.97	1.17	0.189	0.97	0.91	0.248	
PO ₄ ³⁻	1.02	0.99	1.06	0.233	1.02	0.95	1.10	0.563	0.88	0.81	0.96	0.003	1.07	0.99	1.14	0.073	1.05	1.01	0.018	
NO ₂ ⁻	0.98	0.97	1.00	0.036	1.00	0.98	1.02	0.896	1.07	0.98	1.15	0.133	0.97	0.94	1.00	0.043	0.98	0.95	0.269	
Br ⁻					0.98	0.95	1.02	0.353												
Ca ²⁺	1.00	0.99	1.01	0.926	1.00	0.95	1.05	0.912	0.98	0.85	1.11	0.757	1.01	0.98	1.03	0.525	1.02	0.99	0.178	
Mg ⁺	0.99	0.97	1.01	0.304	0.99	0.95	1.04	0.764	0.99	0.91	1.08	0.876	0.99	0.94	1.04	0.820	1.00	0.98	0.10	
NO ₃ ⁻	0.98	0.96	1.01	0.274	0.96	0.91	1.02	0.209	0.99	1.04	1.15	0.000	1.00	0.96	1.05	0.852	1.00	0.98	0.849	
ClF ⁻	0.98	0.97	1.00	0.035	0.97	0.91	1.04	0.438	1.04	0.99	1.09	0.157	0.99	0.97	1.01	0.564	1.01	0.97	0.747	
Na ⁺	0.98	0.96	1.00	0.033	0.98	0.93	1.03	0.378	0.99	0.92	1.07	0.814	0.99	0.97	1.02	0.641	1.02	0.96	0.535	
元素成分																				
K	1.03	1.00	1.06	0.022	0.99	0.93	1.05	0.721	1.03	0.99	1.08	0.150	1.09	1.03	1.14	0.004	1.01	0.98	0.403	
Si	1.04	1.00	1.07	0.028	1.01	0.97	1.05	0.800	1.04	0.97	1.10	0.289	1.05	1.00	1.09	0.036	1.01	0.96	0.586	
V	1.03	1.00	1.07	0.078	1.00	0.93	1.07	0.900	1.00	0.97	1.03	0.955	1.15	1.06	1.24	0.001	1.04	0.99	0.128	
Pb	1.02	0.99	1.04	0.157	1.00	0.93	1.06	0.901	1.02	0.96	1.08	0.560	1.07	1.01	1.13	0.017	1.00	0.96	0.992	
S	1.03	1.01	1.06	0.011	1.03	0.99	1.07	0.135	1.00	0.97	1.03	0.983	1.04	1.01	1.07	0.007	1.00	0.97	0.889	
Mn	1.02	0.99	1.05	0.150	0.99	0.92	1.06	0.821	1.04	0.99	1.08	0.097	1.05	0.95	1.15	0.355	1.01	0.97	0.711	
As	1.04	1.01	1.06	0.004	1.02	0.97	1.07	0.467	1.01	0.92	1.09	0.873	1.05	1.02	1.08	0.005	1.04	1.01	0.018	
Fe	1.02	1.00	1.03	0.071	1.03	0.97	1.08	0.329	1.04	0.98	1.09	0.187	1.01	0.99	1.03	0.439	1.00	0.94	0.890	
Br	1.02	1.00	1.04	0.075	1.01	0.93	1.08	0.810	1.03	0.98	1.07	0.229	1.03	0.98	1.08	0.253	1.02	0.98	0.332	
Ca	1.03	0.99	1.06	0.121	0.99	0.92	1.06	0.792	1.03	0.97	1.09	0.311	1.07	1.01	1.13	0.022	1.00	0.95	0.868	
Ti	1.02	0.99	1.04	0.148	1.04	0.99	1.09	0.151	1.03	1.00	1.06	0.092	1.01	0.97	1.05	0.612	1.00	0.96	0.900	
Ga	1.03	0.99	1.07	0.097	0.99	0.91	1.06	0.719	1.03	0.96	1.10	0.422	1.08	1.01	1.15	0.018	1.02	0.98	0.311	
Al	1.01	0.99	1.03	0.190	1.00	0.98	1.02	0.962	0.97	0.90	1.04	0.435	1.05	1.00	1.10	0.066	1.02	0.97	0.473	
Sr	1.03	0.99	1.06	0.117	1.02	0.97	1.06	0.468	1.02	0.96	1.07	0.578	1.04	0.94	1.14	0.415	1.01	0.94	0.719	
Zn	1.02	0.99	1.05	0.267	1.00	0.93	1.07	0.962	1.01	0.98	1.05	0.424	1.02	0.93	1.11	0.684	1.02	0.98	0.262	
Hg	1.00	0.98	1.02	0.974																
Mg	1.02	0.99	1.04	0.210	0.97	0.91	1.04	0.431	1.02	0.98	1.06	0.345	1.02	0.95	1.10	0.542	1.03	0.99	0.136	
Ni	1.01	0.98	1.03	0.553	0.99	0.94	1.03	0.530	1.00	0.97	1.02	0.798	1.04	0.98	1.11	0.178	1.00	0.96	0.818	
Y	1.00	0.98	1.02	0.726	0.98	0.93	1.04	0.595	1.02	0.99	1.04	0.213	0.93	0.88	0.99	0.015	1.00	0.98	0.775	
Nb																				
Rb					1.04	1.01	1.08	0.025												
Cu	1.01	0.99	1.03	0.399	0.99	0.94	1.05	0.784	1.00	0.97	1.02	0.861	1.04	0.97	1.11	0.246	0.99	0.95	0.829	
Se	1.03	1.00	1.06	0.040	1.05	1.01	1.10	0.012	1.03	0.94	1.12	0.518	1.06	0.99	1.14	0.103	0.96	0.93	0.560	
Zr	1.01	0.98	1.03	0.680	0.96	0.92	1.00	0.071												
Co	1.03	1.01	1.06	0.011	1.08	1.02	1.14	0.006	1.04	0.95	1.12	0.388	1.01	0.98	1.03	0.619	0.95	0.88	0.156	
Na	1.00	0.98	1.03	0.692	0.96	0.91	1.00	0.072	1.01	0.96	1.07	0.582	1.01	0.92	1.09	0.894	1.06	1.01	0.027	
Cr	1.01	0.97	1.04	0.786	1.00	0.94	1.06	0.936	1.01	0.97	1.05	0.680	0.98	0.86	1.10	0.713	1.01	0.97	0.517	
P	1.00	0.97	1.02	0.759	0.95	0.90	1.00	0.035	1.03	0.99	1.07	0.122	1.00	0.91	1.08	0.955	1.03	0.99	0.118	
Mo	1.01	0.99	1.04	0.411	0.96	0.91	1.02	0.225	1.03	0.96	1.10	0.444	1.04	0.98	1.09	0.237	1.01	0.96	0.755	
Cl	0.97	0.94	1.00	0.025	1.02	0.96	1.08	0.577	1.01	0.96	1.06	0.761	0.91	0.84	0.97	0.007	1.00	0.96	0.883	

各成分の四分位範囲濃度増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節(通年の解析のみ)、調査年度(カテゴリ化)の影響を調整。

追加表(1)-7 粒径1.0μm以下の粒子中のイオン及び元素成分濃度増加による喘息発作リスク比(通年・季節別)

季節	通年				春(3-5月)				夏(6-8月)				秋(9-11月)				冬(12-2月)				
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値			
	イオン成分																				
SO ₄ ²⁻	1.02	0.99	1.05	0.257	1.00	0.96	1.04	0.942	1.00	0.92	1.09	0.918	1.03	0.97	1.10	0.276	0.98	0.91	1.05	0.529	
K ⁺	1.02	0.98	1.05	0.303	0.95	0.89	1.01	0.074	0.99	0.90	1.08	0.820	1.06	1.00	1.12	0.041	0.98	0.93	1.04	0.491	
NH ₄ ⁺	1.02	0.98	1.05	0.324	0.99	0.94	1.04	0.751	1.02	0.94	1.10	0.612	1.04	0.97	1.11	0.235	0.98	0.91	1.04	0.458	
F ⁻	1.01	0.99	1.03	0.321	0.99	0.95	1.02	0.456	0.98	0.96	1.01	0.156	1.08	1.01	1.16	0.031	0.99	0.94	1.04	0.701	
PO ₄ ³⁻	1.00	0.96	1.04	0.984	0.95	0.88	1.01	0.110	1.09	0.94	1.24	0.225	1.07	0.96	1.18	0.205	1.04	0.99	1.10	0.112	
NO ₂ ⁻	1.01	0.99	1.03	0.347	1.02	0.99	1.06	0.129	0.98	0.95	1.01	0.273	1.03	0.98	1.08	0.292	1.00	0.96	1.04	0.990	
Br ⁻	1.00	0.98	1.03	0.842	0.96	0.90	1.02	0.197	1.03	1.00	1.05	0.074	1.01	0.99	1.04	0.250	0.99	0.97	1.01	0.516	
Ca ²⁺	0.98	0.96	1.01	0.255	0.97	0.92	1.02	0.249	1.02	0.95	1.10	0.540	1.06	0.96	1.07	0.539	0.96	0.90	1.03	0.274	
Mg ⁺	0.98	0.96	1.03	0.697	0.98	0.91	1.04	0.442	1.01	0.98	1.04	0.511	1.06	0.96	1.16	0.237	0.98	0.92	1.04	0.500	
NO ₃ ⁻	0.98	0.95	1.01	0.262	0.96	0.90	1.01	0.107	1.05	1.01	1.09	0.010	0.99	0.91	1.06	0.766	0.98	0.92	1.04	0.533	
ClF ⁻	0.98	0.95	1.01	0.199	0.95	0.89	1.01	0.116	0.99	0.96	1.03	0.735	0.91	0.83	1.00	0.057	0.99	0.95	1.02	0.461	
Na ⁺	0.98	0.95	1.01	0.261	0.96	0.91	1.00	0.059	0.97	0.91	1.02	0.253	1.03	0.94	1.12	0.564	0.99	0.94	1.04	0.620	
元素成分																					
K	1.03	1.00	1.06	0.091	1.00	0.96	1.04	0.998	1.02	0.93	1.10	0.697	1.09	1.01	1.17	0.036	1.00	0.95	1.05	0.985	
Si	1.02	0.99	1.05	0.220	1.01	0.97	1.05	0.746	1.02	0.96	1.08	0.505	1.04	0.96	1.12	0.295	1.01	0.97	1.05	0.618	
V																					
Pb	1.03	1.00	1.05	0.062	1.00	0.96	1.04	0.904	1.02	0.93	1.11	0.661	1.02	0.95	1.10	0.511	1.01	0.97	1.05	0.582	
S	1.02	0.99	1.05	0.143	1.01	0.98	1.05	0.474	1.01	0.95	1.07	0.754	1.05	0.95	1.14	0.336	0.98	0.93	1.03	0.428	
Mn	1.01	0.98	1.04	0.506	1.02	0.97	1.06	0.499	1.04	0.95	1.14	0.394	0.98	0.90	1.06	0.610	1.01	0.96	1.06	0.742	
As	1.00	0.98	1.03	0.705	1.03	0.99	1.07	0.180	1.01	0.93	1.08	0.863	1.01	0.96	1.06	0.732	0.98	0.94	1.03	0.391	
Fe	1.01	0.97	1.04	0.689	1.01	0.96	1.07	0.640	1.02	0.93	1.10	0.669	0.97	0.87	1.07	0.608	1.00	0.96	1.04	0.917	
Br	1.00	0.97	1.03	0.855	0.96	0.91	1.00	0.071	0.94	0.85	1.04	0.235	1.02	0.96	1.08	0.443	1.00	0.98	1.08	0.200	
Ca	1.00	0.96	1.03	0.845	0.99	0.93	1.05	0.792	1.01	0.92	1.09	0.831	1.03	0.91	1.14	0.656	1.03	0.97	1.08	0.303	
Ti																					
Ga																					
Al	1.00	0.96	1.04	0.935	1.01	0.96	1.05	0.705	1.04	0.94	1.13	0.459	1.01	0.90	1.12	0.874	1.00	0.94	1.05	0.938	
Sr	1.01	1.00	1.02	0.269	0.99	0.98	1.01	0.346	1.01	0.92	1.09	0.852	1.05	1.00	1.09	0.032					
Zn	1.00	0.97	1.02	0.789	1.00	0.95	1.05	0.947	0.99	0.94	1.04	0.724	0.95	0.85	1.05	0.358	1.01	0.97	1.06	0.640	
Hg																					
Mg	0.99	0.95	1.03	0.495	0.98	0.93	1.04	0.546	1.03	0.98	1.08	0.271	1.02	0.92	1.12	0.716	0.97	0.93	1.02	0.243	
Ni	1.00	0.97	1.04	0.787	1.04	1.00	1.09	0.062	1.02	0.97	1.07	0.472	0.87	0.75	1.00	0.056	1.01	0.96	1.05	0.797	
Y																					
Nb	1.01	0.99	1.02	0.336	1.01	0.97	1.05	0.542	1.01	0.97	1.06	0.583					1.01	0.99	1.03	0.250	
Rb																					
Cu	1.00	0.97	1.02	0.862	1.01	0.97	1.05	0.535	0.96	0.88	1.05	0.420	0.96	0.88	1.03	0.278	0.98	0.95	1.02	0.413	
Se	0.99	0.97	1.02	0.608					1.01	1.00	1.03	0.056	0.97	0.88	1.07	0.584	0.99	0.97	1.02	0.642	
Zr																					
Co	0.98	0.93	1.03	0.417	1.05	0.98	1.12	0.180	0.94	0.85	1.02	0.164	0.99	0.89	1.08	0.763	0.94	0.88	1.01	0.078	
Na	0.98	0.94	1.01	0.155	1.00	0.94	1.06	0.891	1.01	0.95	1.07	0.669	0.95	0.86	1.04	0.250	0.97	0.92	1.02	0.258	
Cr	0.99	0.96	1.02	0.553	0.98	0.91	1.05	0.501	1.06	0.98	1.13	0.132	0.96	0.89	1.03	0.265	0.98	0.94	1.01	0.239	
P																					
P																					
Mo	0.99	0.95	1.02	0.441	0.99	0.94	1.04	0.612	1.08	0.98	1.17	0.103	0.98	0.92	1.04	0.581					
Cl	1.00	0.97	1.02	0.678	1.01	0.99	1.02	0.574	0.98	0.92	1.03	0.444	0.96	0.92	1.01	0.132	0.98	0.94	1.03	0.417	

各成分の四分位範囲濃度増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節(通年の解析のみ)、調査年度(カテゴリー化)の影響を調整。

追加表(1)-8 粒径別のPMF解析で抽出された因子と喘息発作の関連(年齢別)

	全年齢			0-14歳			15-64歳			65歳以上						
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値				
粒径10μm超の粒子																
Factor 1	1.02	1.00	1.04	0.068	1.04	0.99	1.08	0.091	1.02	0.99	1.04	0.210	1.01	0.98	1.03	0.612
Factor 2	1.01	0.97	1.05	0.601	1.02	0.94	1.09	0.636	1.02	0.98	1.07	0.290	0.98	0.94	1.02	0.356
Factor 3	0.99	0.96	1.02	0.440	0.99	0.94	1.04	0.626	0.97	0.95	1.00	0.098	1.02	0.98	1.05	0.332
Factor 4	1.01	0.98	1.04	0.380	1.04	0.99	1.10	0.123	1.01	0.98	1.04	0.511	0.97	0.94	1.01	0.103
Factor 5	1.02	0.97	1.08	0.392	1.02	0.92	1.12	0.699	1.04	0.98	1.10	0.227	1.01	0.95	1.07	0.776
粒径2.5-10μmの粒子																
Factor 1	1.02	0.98	1.06	0.319	1.01	0.94	1.08	0.780	1.02	0.97	1.06	0.481	1.04	1.00	1.08	0.060
Factor 2	0.98	0.95	1.01	0.121	0.96	0.90	1.02	0.162	0.97	0.93	1.00	0.060	1.01	0.98	1.05	0.463
Factor 3	1.02	1.00	1.05	0.047	1.03	0.99	1.08	0.126	1.01	0.98	1.04	0.453	1.03	1.00	1.06	0.022
Factor 4	1.03	1.00	1.06	0.027	1.06	1.00	1.12	0.039	1.03	0.99	1.06	0.139	1.01	0.98	1.05	0.552
Factor 5	1.03	1.00	1.07	0.051	1.08	1.02	1.14	0.009	1.03	0.99	1.07	0.124	0.97	0.93	1.01	0.099
粒径1.0~2.5μmの粒子																
Factor 1	1.02	1.00	1.04	0.073	1.02	0.98	1.05	0.318	1.02	1.00	1.04	0.107	1.02	1.00	1.04	0.126
Factor 2	0.99	0.94	1.04	0.666	1.00	0.91	1.08	0.922	0.98	0.93	1.03	0.450	1.00	0.95	1.05	0.879
Factor 3	1.03	1.00	1.06	0.030	1.06	1.00	1.11	0.052	1.02	0.99	1.06	0.167	1.02	0.98	1.05	0.354
Factor 4	1.03	1.01	1.05	0.009	1.05	1.01	1.09	0.025	1.03	1.00	1.06	0.021	1.00	0.98	1.03	0.730
Factor 5	0.97	0.94	1.00	0.072	0.95	0.89	1.01	0.119	0.98	0.94	1.01	0.201	0.99	0.95	1.02	0.484
粒径1.0μm以下の粒子																
Factor 1	0.98	0.95	1.02	0.296	0.97	0.91	1.03	0.301	0.98	0.95	1.02	0.321	1.01	0.97	1.04	0.767
Factor 2	1.01	0.98	1.04	0.349	1.03	0.97	1.08	0.330	1.00	0.97	1.04	0.829	1.01	0.98	1.05	0.489
Factor 3	1.01	0.99	1.03	0.245	1.01	0.98	1.05	0.514	1.01	0.99	1.04	0.204	1.01	0.99	1.03	0.525
Factor 4	0.98	0.94	1.01	0.209	0.98	0.91	1.04	0.474	1.00	0.96	1.04	0.873	0.95	0.91	0.99	0.008
Factor 5	1.01	0.98	1.05	0.444	1.06	1.00	1.12	0.057	1.00	0.96	1.04	0.978	0.96	0.93	1.00	0.055

各因子の四分位範囲濃度増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年度(カテゴリー化)の影響を調整。

追加表(1)-9 粒径別のPMF解析で抽出された因子と喘息発作の関連(季節別)

季節	春(3-5月)			夏(6-8月)			秋(9-11月)			冬(12-2月)						
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値				
粒径10μm超の粒子																
Factor 1	1.01	0.98	1.05	1.06	1.01	1.11	1.10	1.00	1.20	0.044	1.01	0.97	1.06	0.545		
Factor 2	0.97	0.90	1.03	0.98	0.94	1.02	0.437	1.05	0.96	1.14	0.240	1.02	0.96	1.07	0.611	
Factor 3	0.98	0.95	1.01	1.03	0.98	1.09	0.259	0.98	0.90	1.06	0.688	1.02	0.97	1.07	0.383	
Factor 4	0.99	0.93	1.06	0.864	1.00	1.09	0.076	1.02	0.90	1.14	0.733	0.98	0.95	1.01	0.124	
Factor 5	0.99	0.92	1.06	0.780	1.02	0.97	0.490	1.09	0.99	1.18	0.070	1.00	0.97	1.03	0.906	
粒径2.5-10μmの粒子																
Factor 1	1.06	1.00	1.12	0.040	1.04	1.00	1.08	0.070	0.99	0.92	1.07	0.890	1.00	0.97	1.03	0.984
Factor 2	0.96	0.92	1.01	0.089	1.02	0.96	0.430	0.94	0.85	1.02	0.117	0.97	0.92	1.02	0.259	
Factor 3	1.01	0.98	1.05	0.549	1.00	0.94	0.989	1.06	0.96	1.15	0.268	1.01	0.98	1.04	0.568	
Factor 4	0.98	0.91	1.04	0.510	1.00	0.94	0.895	1.05	1.01	1.10	0.021	1.01	0.97	1.04	0.662	
Factor 5	0.97	0.92	1.03	0.348	1.02	0.97	0.508	1.14	1.03	1.26	0.017	1.03	1.00	1.07	0.063	
粒径1.0~2.5μmの粒子																
Factor 1	0.99	0.98	1.01	0.389	0.99	0.93	0.827	1.05	1.00	1.10	0.062	0.99	0.96	1.01	0.359	
Factor 2	0.98	0.90	1.06	0.697	1.05	0.99	0.134	1.00	0.95	1.05	0.877	1.00	0.97	1.02	0.835	
Factor 3	1.01	0.95	1.07	0.771	1.04	1.00	0.031	1.06	0.97	1.14	0.196	1.00	0.97	1.03	0.882	
Factor 4	1.04	1.01	1.08	0.025	1.02	0.95	0.521	1.07	1.01	1.13	0.014	1.00	0.98	1.03	0.777	
Factor 5	0.98	0.94	1.02	0.449	0.98	0.89	0.675	0.95	0.85	1.04	0.274	1.02	0.99	1.06	0.201	
粒径1.0μm以下の粒子																
Factor 1	0.96	0.91	1.01	0.158	1.02	0.96	0.497	1.02	0.94	1.10	0.665	0.99	0.94	1.03	0.493	
Factor 2	1.01	0.97	1.04	0.680	1.00	0.94	0.910	1.03	0.93	1.13	0.602	0.98	0.94	1.02	0.388	
Factor 3	1.02	0.98	1.05	0.380	1.00	0.98	0.836	1.02	0.98	1.07	0.354	1.00	0.97	1.03	0.953	
Factor 4	0.96	0.89	1.03	0.283	1.05	1.01	0.030	0.98	0.89	1.07	0.634	0.98	0.94	1.03	0.394	
Factor 5	1.00	0.96	1.05	0.840	0.97	0.90	0.341	1.04	0.96	1.11	0.357	0.96	0.92	1.00	0.050	

各因子の四分位範囲濃度増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、調査年度(カテゴリー化)の影響を調整。

追加表(1)~10 大気中光化学オキシダント(Ox)及び二酸化窒素(NO₂)濃度と喘息発作の関連(年齢別、通年)

	全年齢						0-14歳			15-64歳			65歳以上				
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値		
	Oxのみを含むモデル																
1995~2000年	Ox	1.05	1.00	1.105	0.055	1.07	1.00	1.14	0.063	1.08	0.96	1.20	0.195	0.97	0.91	1.03	0.344
2001~2005年	Ox	1.02	0.97	1.073	0.389	1.03	0.97	1.09	0.374	1.01	0.88	1.15	0.876	1.03	0.92	1.14	0.620
2006~2010年	Ox	1.03	0.99	1.072	0.133	1.04	0.98	1.11	0.201	1.06	0.97	1.14	0.227	1.03	0.97	1.08	0.318
NO ₂ のみを含むモデル																	
1995~2000年	NO ₂	1.03	0.96	1.098	0.411	1.01	0.91	1.11	0.836	1.11	0.95	1.27	0.175	1.05	0.97	1.13	0.197
2001~2005年	NO ₂	1.01	0.93	1.095	0.774	1.00	0.90	1.09	0.942	1.02	0.80	1.24	0.850	1.03	0.85	1.21	0.770
2006~2010年	NO ₂	1.06	0.99	1.134	0.088	1.00	0.87	1.12	0.935	1.18	1.02	1.33	0.025	1.09	1.00	1.18	0.054
OxとNO ₂ を同時に含むモデル																	
1995~2000年	Ox	1.05	1.00	1.108	0.043	1.07	1.00	1.14	0.059	1.09	0.97	1.21	0.146	0.97	0.91	1.04	0.416
2001~2005年	NO ₂	1.04	0.97	1.106	0.298	1.02	0.92	1.12	0.682	1.12	0.96	1.28	0.131	1.05	0.97	1.13	0.231
2001~2005年	Ox	1.02	0.97	1.077	0.343	1.03	0.97	1.09	0.371	1.01	0.88	1.15	0.840	1.03	0.92	1.14	0.566
2006~2010年	NO ₂	1.02	0.94	1.106	0.625	1.01	0.91	1.11	0.901	1.03	0.80	1.25	0.819	1.04	0.86	1.22	0.681
2006~2010年	Ox	1.04	1.00	1.085	0.044	1.05	0.98	1.12	0.194	1.09	1.00	1.18	0.064	1.04	0.99	1.10	0.122
2006~2010年	NO ₂	1.08	1.01	1.155	0.030	1.02	0.89	1.14	0.803	1.22	1.06	1.38	0.008	1.11	1.01	1.20	0.024

各時期の汚染物質の10ppb増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年度(カテゴリー)の影響を調整。

追加表(1)-11-a 大気中光化学オキシダント(Ox)及び二酸化窒素(NO₂)濃度と喘息発作の関連(年齢別、季節別)

	全年齢						0-14歳			15-64歳			65歳以上		
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値
Oxのみを含むモデル															
1995~2000年															
3~6月	Ox	1.07	0.99	1.14	0.070	1.16	0.201	1.12	1.02	1.23	0.022	0.95	0.84	1.07	0.430
7~10月	Ox	1.03	0.94	1.12	0.548	1.16	0.575	1.02	0.95	1.10	0.549	1.00	0.90	1.09	0.977
11~2月	Ox	0.99	0.90	1.09	0.842	1.10	0.541	1.03	0.92	1.15	0.549	1.05	0.93	1.17	0.391
2001~2005年															
3~6月	Ox	1.07	1.00	1.14	0.043	1.14	0.153	1.09	0.99	1.18	0.078	1.10	0.95	1.24	0.204
7~10月	Ox	1.00	0.91	1.10	0.977	1.09	0.735	1.00	0.89	1.10	0.981	1.10	0.90	1.30	0.343
11~2月	Ox	0.95	0.83	1.06	0.343	1.03	0.116	1.05	0.87	1.23	0.584	1.03	0.82	1.24	0.778
2006~2010年															
3~6月	Ox	1.07	1.01	1.13	0.017	1.21	0.038	1.06	0.99	1.12	0.080	1.03	0.95	1.11	0.422
7~10月	Ox	1.05	0.97	1.13	0.255	1.17	0.576	1.04	0.97	1.12	0.241	1.08	0.99	1.16	0.077
11~2月	Ox	0.93	0.87	0.98	0.008	0.98	0.017	0.92	0.86	0.99	0.025	1.01	0.93	1.10	0.764
NO ₂ のみを含むモデル															
1995~2000年															
3~6月	NO ₂	1.06	0.99	1.14	0.085	1.15	0.285	1.05	0.94	1.16	0.377	1.14	1.03	1.26	0.014
7~10月	NO ₂	1.04	0.89	1.20	0.586	1.26	0.584	1.05	0.92	1.17	0.446	0.93	0.77	1.09	0.392
11~2月	NO ₂	0.89	0.77	1.00	0.049	1.06	0.200	0.86	0.72	0.99	0.036	0.94	0.79	1.09	0.414
2001~2005年															
3~6月	NO ₂	0.98	0.86	1.10	0.732	1.10	0.633	0.95	0.78	1.12	0.551	1.06	0.81	1.32	0.626
7~10月	NO ₂	1.10	0.92	1.28	0.282	1.29	0.376	1.09	0.90	1.29	0.343	1.14	0.76	1.51	0.476
11~2月	NO ₂	0.85	0.72	0.98	0.023	0.98	0.028	0.96	0.74	1.17	0.680	0.87	0.63	1.11	0.273
2006~2010年															
3~6月	NO ₂	1.01	0.91	1.11	0.839	1.22	0.662	0.95	0.84	1.06	0.381	1.03	0.89	1.17	0.636
7~10月	NO ₂	1.09	0.91	1.28	0.324	1.26	0.676	1.26	1.08	1.43	0.005	1.26	1.05	1.47	0.014
11~2月	NO ₂	1.07	1.00	1.15	0.066	1.19	0.631	1.11	1.01	1.21	0.024	1.10	0.98	1.22	0.110

各時期の汚染物質の10ppb増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年度(カテゴリー化)の影響を調整。

追加表(1)-11-b 大気中光化学オキシダント(Ox)及び二酸化窒素(NO₂)濃度と喘息発作の関連(年齢別、季節別)

	全年齢						0-14歳			15-64歳			65歳以上				
	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値	リスク比	95%CI	p値		
OxとNO ₂ を同時に含むモデル																	
1995~2000年																	
3~6月	Ox	1.11	1.04	1.19	0.004	1.10	1.00	1.20	0.054	1.17	1.06	1.28	0.003	1.02	0.89	1.14	0.809
	NO ₂	1.11	1.03	1.19	0.005	1.10	0.99	1.20	0.072	1.12	1.01	1.24	0.036	1.15	1.02	1.28	0.019
7~10月	Ox	1.02	0.93	1.12	0.654	1.03	0.90	1.15	0.687	1.01	0.94	1.09	0.710	1.01	0.91	1.11	0.790
	NO ₂	1.03	0.87	1.19	0.713	1.04	0.83	1.26	0.699	1.04	0.91	1.17	0.549	0.92	0.75	1.09	0.370
11~2月	Ox	0.94	0.84	1.04	0.258	0.90	0.75	1.05	0.204	0.98	0.86	1.10	0.775	1.04	0.91	1.17	0.568
	NO ₂	0.86	0.73	0.98	0.023	0.84	0.65	1.02	0.089	0.85	0.70	0.99	0.042	0.96	0.80	1.12	0.611
2001~2005年																	
3~6月	Ox	1.08	1.00	1.16	0.038	1.06	0.97	1.15	0.176	1.09	0.98	1.20	0.096	1.14	0.97	1.30	0.100
	NO ₂	1.04	0.91	1.17	0.577	1.01	0.86	1.16	0.894	1.01	0.83	1.20	0.879	1.16	0.88	1.44	0.253
7~10月	Ox	0.99	0.89	1.09	0.817	0.97	0.86	1.08	0.571	0.99	0.88	1.09	0.798	1.08	0.88	1.29	0.422
	NO ₂	1.10	0.92	1.29	0.271	1.11	0.90	1.31	0.319	1.10	0.90	1.30	0.326	1.10	0.71	1.48	0.613
11~2月	Ox	0.88	0.77	1.00	0.047	0.78	0.62	0.94	0.007	1.04	0.85	1.24	0.669	0.99	0.77	1.21	0.900
	NO ₂	0.80	0.67	0.94	0.004	0.71	0.52	0.89	0.002	0.97	0.75	1.20	0.819	0.86	0.60	1.12	0.286
2006~2010年																	
3~6月	Ox	1.07	1.01	1.13	0.014	1.12	1.02	1.22	0.024	1.06	0.99	1.12	0.102	1.04	0.96	1.12	0.347
	NO ₂	1.04	0.94	1.14	0.442	1.09	0.91	1.27	0.340	0.99	0.87	1.11	0.873	1.05	0.91	1.19	0.497
7~10月	Ox	1.03	0.96	1.11	0.403	1.05	0.91	1.19	0.502	1.02	0.94	1.10	0.609	1.06	0.97	1.14	0.197
	NO ₂	1.08	0.88	1.27	0.437	0.90	0.56	1.24	0.576	1.25	1.06	1.44	0.011	1.23	1.02	1.44	0.033
11~2月	Ox	0.93	0.87	0.99	0.029	0.84	0.72	0.96	0.010	0.95	0.87	1.04	0.284	1.08	0.97	1.18	0.142
	NO ₂	1.02	0.93	1.11	0.730	0.91	0.73	1.08	0.304	1.08	0.96	1.20	0.205	1.16	1.02	1.31	0.030

各時期の汚染物質の10ppb増加当たり、週平均の気温、湿度、気圧、日照時間、季節、調査年度(カテゴリ化)の影響を調整。

C-1005 大気中粒子状物質の成分組成及びオゾンが気管支喘息発作に及ぼす影響に関する疫学研究 (兵庫医科大学)

