

福井県における PM_{2.5} 成分の分布と特徴

岩井直樹・酒井忠彰

Distribution and Characteristics of PM_{2.5} Chemical Components in Fukui Prefecture

Naoki IWAI, Tadaaki SAKAI

1. はじめに

当県では、2013 年度から、大気中の微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析を、県内各地の大気汚染常時観測局において定点またはローテーションで、質量濃度、イオン成分濃度、炭素成分濃度および無機元素濃度について実施してきた。

また、2013～2017 年度には、「福井県における越境大気汚染の解明に関する研究」において常時監視測定局以外の郊外 2 地点で調査を行っており、加えて、2013～2018 年度は、環境省がバックグラウンド地点として当県の越前岬で観測を実施してきた。

これまでの研究結果からは、県内の PM_{2.5} は県外からの流入とみられる広域的な汚染があり、さらに市街地では、炭素成分や硝酸成分等の地域的な汚染があることが明らかとなっている¹⁾。

質量濃度については、従来から県内 9 地点で自動測定機による常時監視が行われているが、質量濃度のみでは影響要因ごとの影響分布の把握は困難である。

本報では、常時監視および調査研究で実施してきた県内各地の PM_{2.5} 成分分析結果から、各成分の濃度分布の把握を試み、その分布傾向から影響要因との関係について考察した。

2. 方法

2.1 調査地点および調査期間

調査地点および調査期間を図 1 および表 1 に示す。

調査期間は、原則、環境省の年 4 回の統一調査期間に合わせて 14 日間、各日の 10 時から翌日 10 時まで試料採取を行った。なお、越前岬については、環境省ホームページより測定結果を入手した。

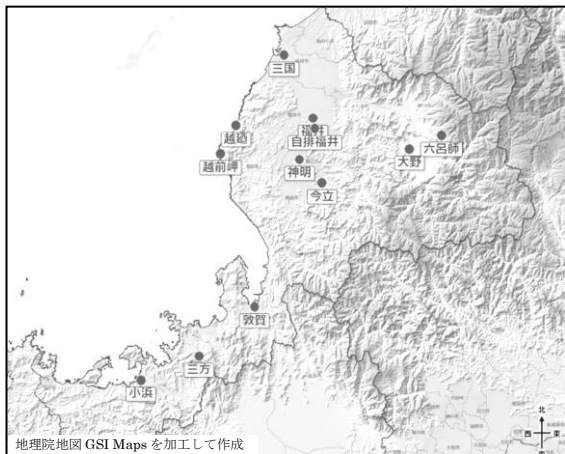


図 1 調査地点

表 1 調査地点の地域特性および調査期間

地点名	地域特性	調査年度	調査季
嶺北地域			
1 越前岬*	沿岸部、バックグラウンド	2013	夏秋冬
		2014-2018	4 季
2 越 廻	沿岸部、バックグラウンド	2013	冬
		2014	夏秋
		2015-2016	4 季
		2017	春夏
3 三 国	沿岸部、工業団地・砂地農地に隣接	2014	4 季
4 福 井	市街地	2013-2021	4 季
5 自排福井	市街地、沿道	2016	4 季
6 神 明	市街地、工業団地に隣接	2015	4 季
7 今 立	郊外	2020-2021	4 季
8 大 野	市街地 内陸部の盆地	2013	4 季
9 六 呂 師	山間部、バックグラウンド	2013	冬
		2014	夏秋
		2015-2016	4 季
		2017	春夏
嶺南地域			
10 敦 賀	沿岸部、市街地	2017	4 季
11 三 方	汽水湖沿岸部、郊外	2019	4 季
12 小 浜	沿岸部、市街地	2018	4 季

*: 環境省調査地点

2.2 採取方法および測定方法

試料採取には大気用シーケンシャルサンプラー (Thermo Scientific 社製 2025i) を用い、イオン成分および炭素成分分析用フィルターとして石英繊維フィルター (Pall 社製 2500QAT-UP)、質量濃度測定および無機元素分析用フィルターとして PTFE フィルター (Pall 社製 Teflo) を使用した。

測定は、環境省の大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル²⁾に準拠して実施した。

分析対象成分は、質量濃度、イオン成分、炭素成分および無機元素とした。

2.3 県内濃度分布の把握手法

表 1 のとおり調査地点により調査年度が異なり、かつ、PM_{2.5} 質量濃度や各成分濃度は経年変化している可能性がある。

このため、地点間の濃度の比較をできるかぎり経年変化に左右されずに行う手法として、基準地点を定め、基準地点と対照地点の同日採取日の全日濃度平均値の比率から県内各地濃度分布を求めた。

なお、測定値が検出下限値未満のときは、検出下限値の 1/2 として平均値の算出に用いた。

基準地点は、対象期間 (2013～2021 年度) を通して

測定している唯一の定点である福井とした。

また、対象成分は、表2の質量濃度、イオン成分、炭素成分および検出率が9割を超える無機元素の計23成分とした。

表2 分析対象成分の検出率(%)

質量濃度	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
100	60	88	100	96	100	94	80	73
OC	EC	Na	Al	Pb	K	Ca	Sc	Ti
Pb	100	98	94	97	97	90	45	73
97	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As
97	72	98	97	64	90	95	97	97
Se	Rb	Mo	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Sm
92	86	85	93	60	88	83	82	55
Hf	W	Ta	Th					
43	68	13	46					

※分布把握対象は網掛けされていない成分

2.4 クラスタ解析方法

成分間のクラスタ解析は、全測定値を用いた項目間のピアソンの相関係数を基に、ウォード法により行った。

3. 結果および考察

3.1 基準地点の成分濃度の経年変動

基準地点の測定値に地点固有の異常年があると、当該期間測定地点について、他の地点との相対比による評価が難しくなる。このため、基準地点とした福井の成分濃度と成分組成の推移を確認した(図2および図3)。

図2のとおり、SO₄²⁻、OC、NH₄⁺、ECおよびNO₃⁻の5成分で全体の約7~8割を占めており、その占有率や構成に大幅な変動はみられなかった。

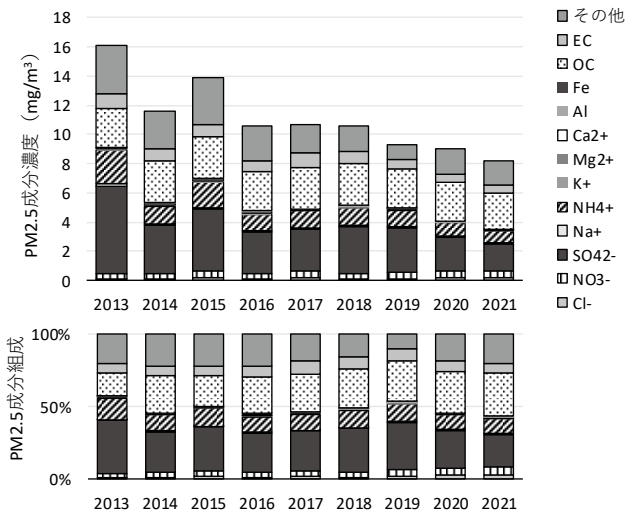


図2 福井のPM_{2.5}成分濃度と組成推移

また、図3に示した福井の主要成分別の濃度変動は、おおむね横ばいか減少傾向にあった。SO₄²⁻およびNH₄⁺は2014年度に落ち込んでいるが、福井に次いで調査期間が長い越前岬でも同様の変動を見せていた。このように、いずれの成分も福井と越前岬はおおむね同様に変動しており、福井固有の経年変動は少ないものと思われる。

このことから、福井を基準地点とし濃度比の県内分布をみることにより、実濃度分布とのずれが生ずる可能性はあるものの、県内の濃度分布をおおむね把握できるものと考えられる。

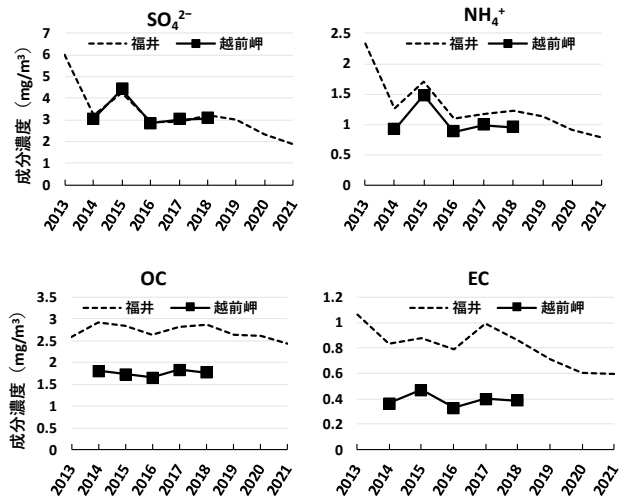


図3 福井および越前岬の主要成分の濃度推移

3.2 成分別の濃度比分布

2.3の手法により求めた成分別・地点別の濃度比を図4に示すとともに、代表的成分の濃度比分布を図5に示した。

図5のとおり、各成分はその分布傾向から、①沿岸部で高く、内陸部に行くほど低下する成分、②坂井市から越前市に続く平野部や大野市の市街地で高く、沿岸部や山間部で低い成分、③地域差が少ない成分に大別できる。

図4では、環境省のバックグラウンド調査地点であり、かつ測定期間が長い沿岸部の越前岬と市街地にある福井の濃度比(越前岬/福井)が大きい成分を左側に、小さい成分を右側に配置しており、先の①の成分はこの図の左に、②は右側に位置する。③は中央に位置する成分である。表3にその濃度比順を示した。

表3 濃度比一覧(越前岬/福井)

高←							→1←	→低
Mg ²⁺	Pb	As	SO ₄ ²⁻	V	OC	Sb		
Na	As	Se	Zn	Mn	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻		
Al	Na ⁺	K ⁺	質量濃度	Cu	EC	Cl ⁻		
		K	NH ₄ ⁺					
		Fe						

また、複数年調査が行われている山間部のバックグラウンド地点である六呂師は、ほとんどの成分が沿岸部および市街地よりも低かった。

このように嶺北地域では、成分により沿岸部、市街地、山間部で濃度が異なる分布を示しており、次項以降で各分布傾向に対応する成分および影響要因について考察する。

一方、嶺南地域の3調査地点は、どの成分も地点間の差が少なかった。これは、いずれの調査地点も、市街地や郊外で、かつ、比較的海に近い平野部にあり、地域特性が類似しているためと考えられる。

3.3 成分ごとの分布

3.3.1 沿岸部高濃度成分

表3で左端に位置するPM_{2.5}の主要成分であるNa⁺、Mg²⁺および無機元素成分のAlは、図5のとおり、市街地よりも沿岸部が高く、内陸部に向かうに従って低下する傾向が見られる。

人為的発生源が周辺にない沿岸部の越前岬や越廼は、バックグラウンド地点とされており、当地で濃度が高いことは、海塩や土壌の巻き上げまたは海上方向からの飛来が要因と考えられる。

Mg²⁺およびNa⁺の濃度には、表4のとおり、風速との相関がみられた。海塩粒子は風速が大きくなると発生量が増加することが知られており³⁾、これらの成分は、海岸部で発生した海塩粒子が主な影響要因と考えられる。

表4 越前岬・越廼での風速と成分濃度の相関

成分	Na ⁺	Mg ²⁺	Al
相関係数	0.73	0.55	0.20

※ 成分濃度と風速の年度・季別平均値に係る相関係数

Alは、沿岸部において、風速との相関がみられなかった一方、図6のとおり、Feと高濃度日が同一であり、かつ、同日はCa²⁺のピーク日とも一致していた。

これら成分は黄砂成分に相当しており⁴⁾、飛来した黄砂が沿岸部から内陸部に向かうに従って低下するため、沿岸部で高いものと考えられる。

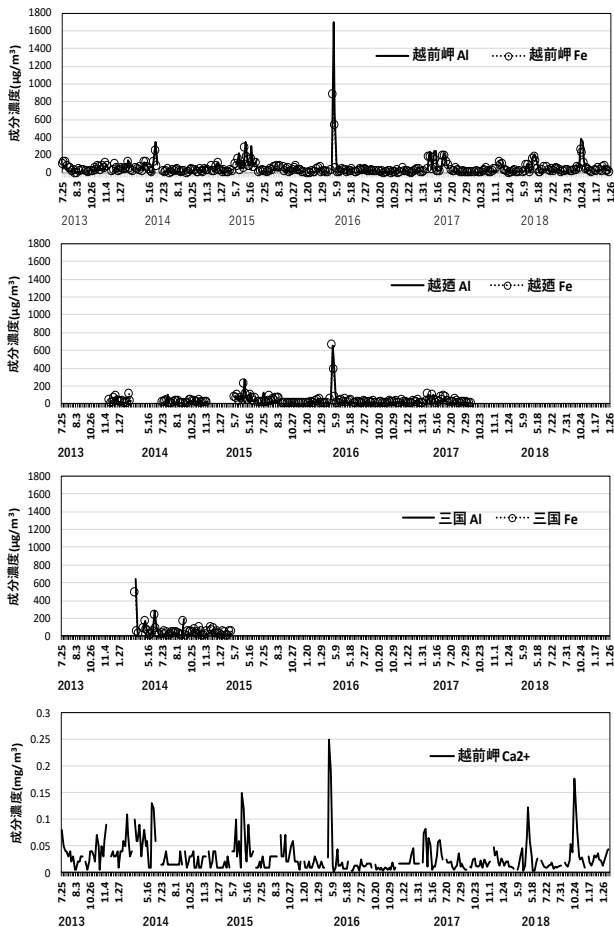


図6 沿岸部におけるAl、FeおよびCa²⁺の濃度推移

3.3.2 市街地高濃度成分

主要成分で、表3で右端に位置するCl⁻、NO₃⁻、OCおよびECは、図4および図5のとおり、市街地、工業地または沿道といった人為的発生源が存在または隣接する地域で高く、発生源から離れた沿岸部や内陸部のバックグラウンド地点で低下する傾向を示している。

NO₃⁻は、図5のとおり、比較的距離に近い神明と今立でも明瞭な差がみられるなど、市街地と郊外で濃度差が大きく、表5に示した地点間の相関も全体的に低いことから、地域汚染の影響が示唆される。さらに、図7のとおり大気中のNO_x濃度との間に相関が認められるため、既報⁵⁾での推察のとおり、地域内のばい煙発生施設や自動車での燃料等燃焼などで発生したNO_xの寄与が大きいと考えられる。

表5 NO₃⁻の地点間相関係数一覧

	越前岬	越廼	三國	福井	自排福井	神明	今立	大野	六呂師	敦賀	三方	小浜
越前岬	1.00											
越廼	0.63	1.00										
三國	0.08	0.47	1.00									
福井	0.45	0.42	0.89	1.00								
自排福井	0.35	0.47		0.98	1.00							
神明	0.50	0.48		0.98		1.00						
今立						0.78	1.00					
大野	0.56	0.36		0.89				1.00				
六呂師	0.50	0.53	0.35	0.51	0.53	0.57		0.24	1.00			
敦賀	0.54	0.51		0.92					0.63	1.00		
三方				0.53							1.00	
小浜	0.88			0.74								1.00

※ 全測定値を用い相関係数を算出

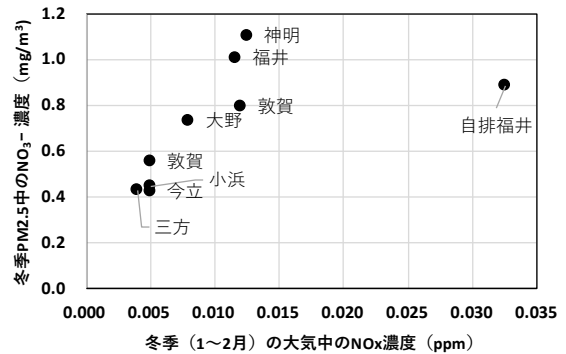


図7 PM_{2.5}中のNO₃⁻濃度と同時期の大気中のNO_x濃度

図8に、全ての成分について、表5と同様に求めた全ての地点間の相関係数を箱ひげ図に示した。

Cl⁻とNO₃⁻は、ガス-粒子平衡が粒子態に傾くため、冬季に高い傾向を示すが、図8のとおり、地点間の相関はNO₃⁻よりCl⁻が低く、地域性はCl⁻の方が高いと推察される。Cl⁻の人為発生源は廃棄物燃焼などであり、各種発生源が広範囲に分布するNO₃⁻に比べて、発生源の分布が限られているためと思われる。特に福井市内で濃度が高く、その主風向別濃度が図9のとおり、質量濃度やNO₃⁻に比べ方位特異性が高いことも、こうした発生源の地域性を反映していると考えられる。

一方、炭素成分(ECおよびOC)は、市街地で高い傾向はあるものの、Cl⁻やNO₃⁻のイオン成分に比べ地域差は小さい。OCとECの人為的発生源には、化石燃料の燃焼やバイオマス燃焼などがあり⁶⁾、市街地や工業地、沿道で高くなると考えられる。ただ、OCは、二次生成や植物由来VOCからの生成もあることから、広域的な分布が想定され、人為発生源が僅かな地域でも一定の分

布が見られると考えられる。EC もほぼ OC と同様の分布を示しており、市街地の地域発生源に加え、越境汚染などによる広域的な影響も加わっているものと推測される。図8において炭素成分がイオン成分に比べ地点間の相関が高いことから広域的影響の関与が推察された。

3. 3. 3 地域差が少ない成分

主要成分であり表4の中央に位置する SO_4^{2-} や NH_4^+ は、図5のとおり、地域特性に関わらず地点による濃度差が少なく、かつ、図8のとおり地点間の相関も高い。 SO_4^{2-} は、広範囲に分布していると考えられ、越境汚染などの広域的な移流が主な要因と推定される。 NH_4^+ は、 SO_4^{2-} のカウンターイオンにあたるため、同じ傾向を示すと考えられる。

3. 4 無機元素成分等の分布特性

Ca^{2+} 、Cu、Zn、Sb および Pb は、特異的に高い地点が見られる(図4)。これらの成分は近傍の固有発生源による影響を受けている可能性がある。しかし、該地点のいずれも調査期間が単年度であり、出現頻度が少ない風向時のデータ数が十分ではなく、濃度の風向依存性等から発生源を特定することは困難であった。

As、Pb は表3で左に位置するものの、地域差は小さく、地域発生源よりも広域的な移流の影響が大きいと推測される。

また、V、Mn や Cu は表3で右に位置し、広域的な移流よりも地域発生源の影響が大きいと思われる。

3. 5 成分間および質量濃度との相関

全測定データから求めた成分間の相関係数を表6に、同表から求めたクラスター解析結果を図10に、濃度分布特性との対比を表7に示した。

表7のとおり、クラスター分類された成分群は、分布傾向および想定される要因で分けた成分群とおおむね一致しており、要因特性を同じくする成分は分布傾向や変動傾向も類似するものと思われる。

質量濃度の分布は、地域差が少なく、表6のとおり、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ および OC と相関も高い。これは、質量濃度の大半がこれらの成分で占められ、いずれの成分も地域差が少ないためと考えられる。

表7 濃度分布特性分類表

分布傾向	対応成分	想定要因等	クラスター分類	
沿岸部高	Mg^{2+} Na Na^+	海塩が主要因	Na^+ Mg^{2+} Na	
	Al	黄砂が主要因	Al Fe	
地域差小	Pb As	移流等広域的な影響あり	As Pb	
	Fe	黄砂の影響あり	Mn Zn	
	SO_4^{2-} NH_4^+ 質量濃度	広域的な移流が主要因	K^+ K	
	Zn V Mn Cu	地域発生源の影響あり	SO_4^{2-} NH_4^+	
	Ca^{2+}	地域発生源の影響あり 加えて黄砂の影響あり	Se V	
	OC EC	地域の人為発生源が主 加えて広域的な汚染	Cu	
	Sb	地域発生源の影響が主	Ca^{2+}	
	NO ₃ ⁻ Cl ⁻	地域の人為発生源が主 要因	OC EC	
	市街地高			Sb
				Cl ⁻ NO ₃ ⁻

4. まとめ

これまでの長期 $\text{PM}_{2.5}$ 成分分析結果を用い、濃度の経年変動に左右されないよう、基準地点との濃度比により、各成分の濃度分布の把握・考察を行った。

濃度分布は、①沿岸部で高い成分、②市街地で高い成分および③地域差が少ない成分に大別された。

沿岸部で高い成分は、海塩成分 (Na^+ や Mg^{2+} 等) や黄砂成分 (Al や Fe 等) であり、沿岸部から内陸部へ向かうに従い濃度が低下する分布が見られた。

平野部や大野等の市街地で高い成分は、主に人為的発生源に起因する成分 (NO_3^- や Cl^- 等) であり、地域発生源が強く、沿岸部や山間部の市街地から離れたバックグラウンド地域では濃度の低下が見られた。

炭素成分も市街地で高い成分であったが、沿岸部や山間部での濃度低下は少なく、人為的発生源に加え広域的汚染源の寄与も推察された。

SO_4^{2-} や NH_4^+ は地域差が少なく、これは二次生成や越境汚染等により汚染が広域的に分布するためと推察された。

無機元素成分の多くは地域差があり地域発生源の影響が推定されたが、As や Pb は地域差が小さく、地域発生源に加え広域的汚染源が影響していると考えられる。

参考文献

- 岡恭子 他：福井県における越境大気汚染の解明に関する研究，福井県衛生環境研究センター年報，17,42-51(2018)
- 環境省：大気中微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)成分測定マニュアル(平成24年4月)
- Lewis, R. and Schwartz, E. (2004) : Sea Salt Aerosol Production : Mechanisms, Methods, Measurements and Models—A Critical Review, Geophysical Monograph Series, 152, American Geophysical Union
- Nishikawa, M. *et al.* (1991) : Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material, Sci. Total Environ., 107, 13-27
- 岡恭子 他：福井県における $\text{PM}_{2.5}$ 成分組成の地域特性について，福井県衛生環境研究センター年報，14,69-74(2015)
- Gelencsér, A. (2004) : Carbonaceous Aerosol, Springer.

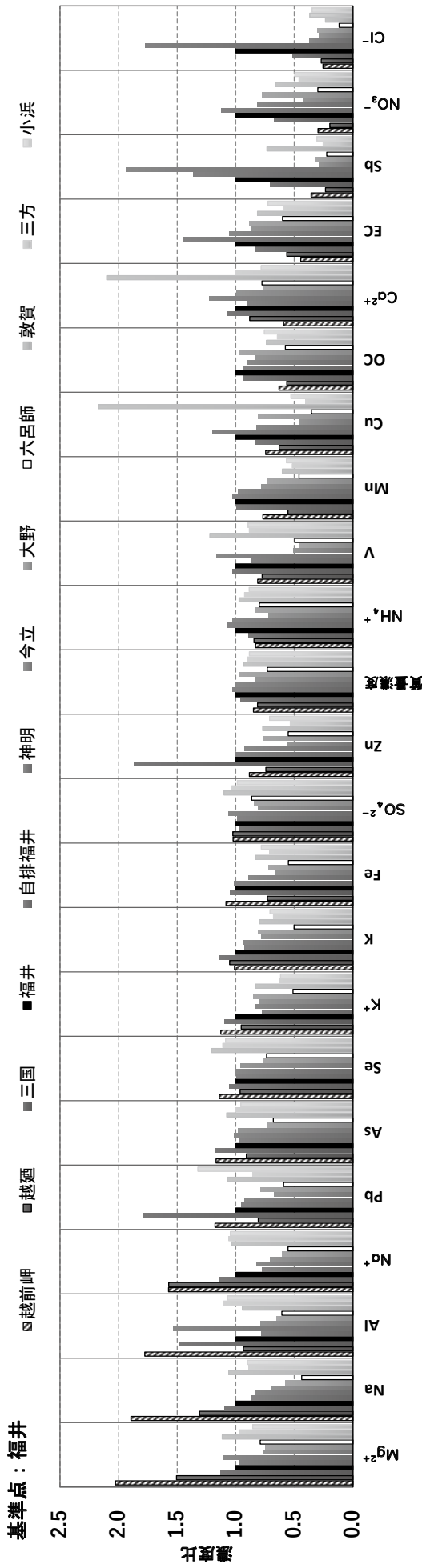


図4 成分別・地点別濃度比

① 沿岸部で高い成分

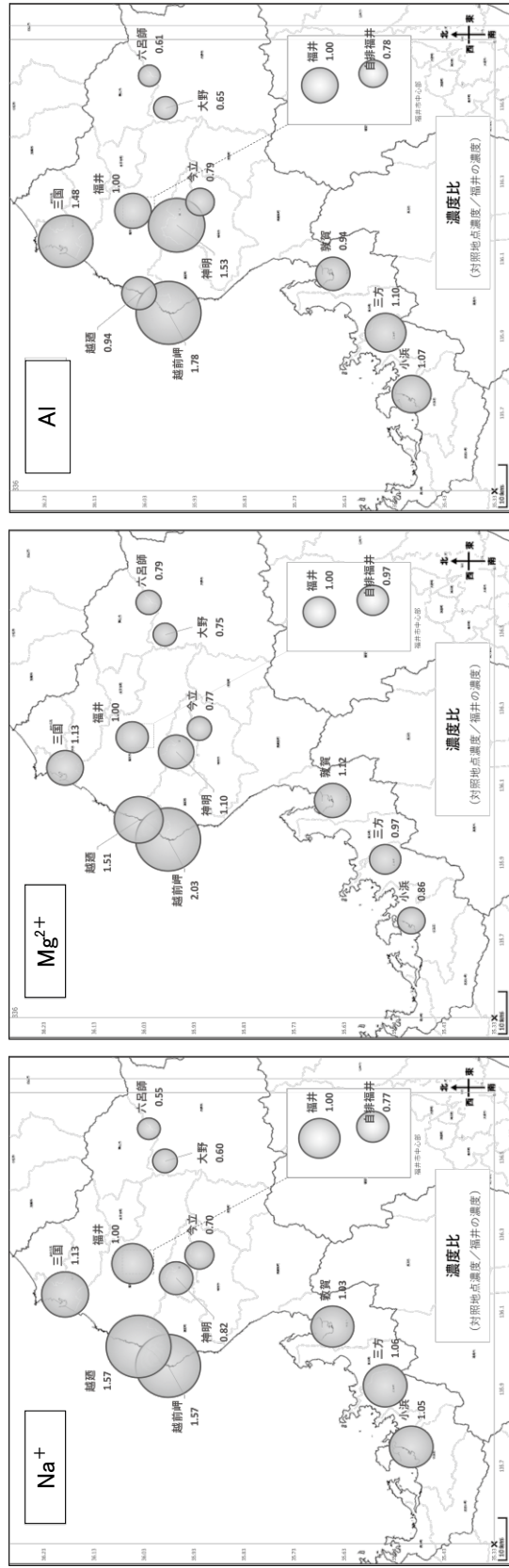
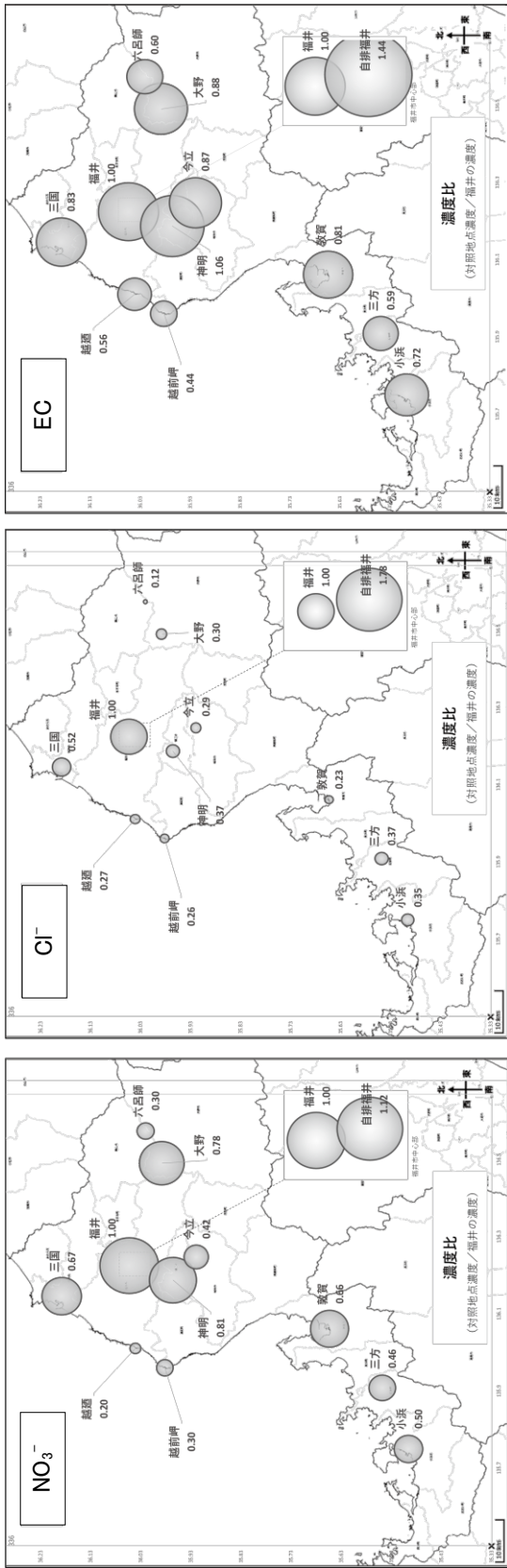


図5 (1) 代表的成分の濃度比分布

②市街地で高い成分



③地域差が少ない成分

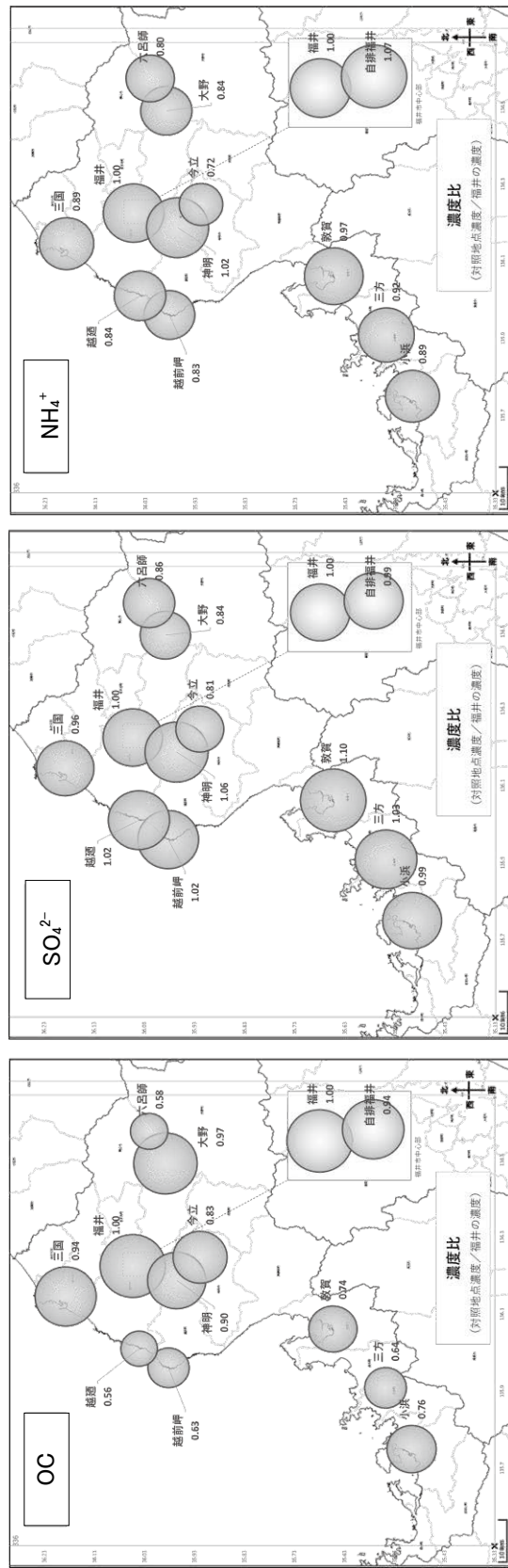


図 5 (2) 代表的成分の濃度比分布

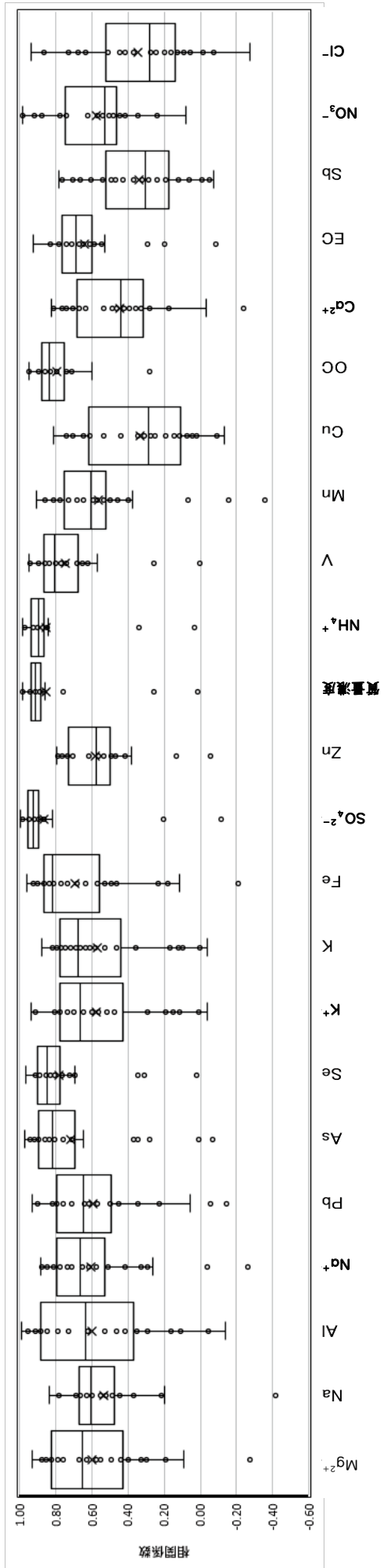


図 8 成分別地点間相関係数

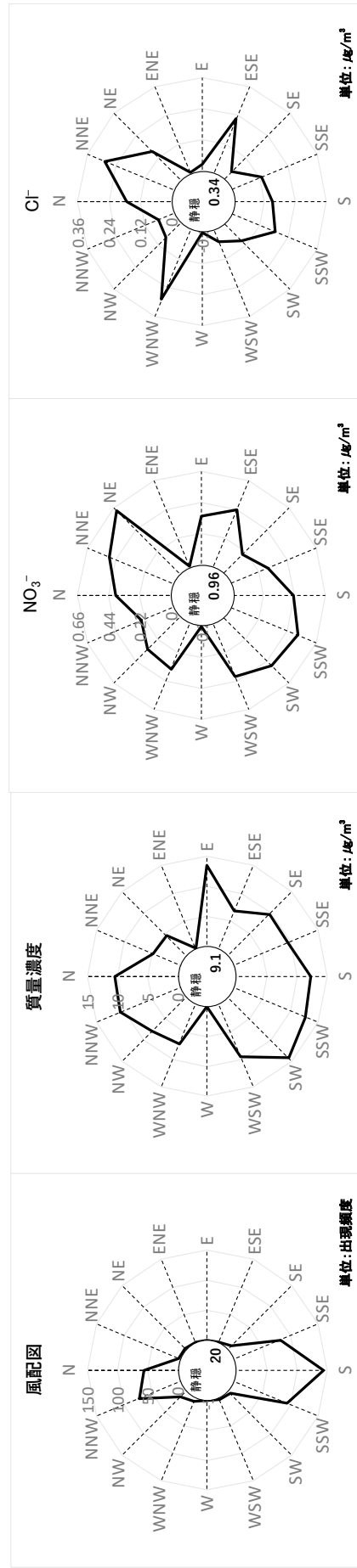


図 9 福井の風配図および主要成分の主風向別濃度

表 6 成分間の相関係数

	Mg ²⁺	Na ⁺	Na	Pb	As	Se	Al	Fe	K ⁺	K	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Zn	V	Mn	Cu	OC	EC	Ca ²⁺	Sb	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	
Mg ²⁺	1.00																						
Na ⁺	0.68	1.00																					
Na	0.68	0.87	1.00																				
Pb	0.16	0.11	0.25	1.00																			
As	0.29	0.18	0.31	0.72	1.00																		
Se	0.13	0.08	0.21	0.72	0.71	1.00																	
Al	0.34	0.12	0.24	0.26	0.42	0.23	1.00																
Fe	0.31	0.07	0.22	0.40	0.52	0.40	0.93	1.00															
K ⁺	0.36	0.25	0.30	0.58	0.49	0.49	0.17	0.25	1.00														
K	0.37	0.22	0.38	0.61	0.60	0.50	0.54	0.62	0.81	1.00													
SO ₄ ²⁻	0.12	0.05	0.12	0.60	0.60	0.80	0.16	0.31	0.44	0.37	1.00												
NH ₄ ⁺	0.08	-0.01	0.06	0.63	0.62	0.82	0.14	0.32	0.46	0.40	0.97	1.00											
Zn	0.07	0.03	0.17	0.76	0.60	0.68	0.22	0.41	0.52	0.58	0.58	0.63	1.00										
V	-0.05	-0.05	0.05	0.40	0.46	0.67	0.21	0.35	0.25	0.30	0.68	0.67	0.57	1.00									
Mn	0.17	0.00	0.16	0.65	0.59	0.57	0.55	0.73	0.45	0.67	0.46	0.54	0.70	0.45	1.00								
Cu	0.18	0.04	0.13	0.34	0.34	0.35	0.37	0.43	0.41	0.53	0.29	0.31	0.40	0.38	0.44	1.00							
OC	-0.05	-0.16	-0.10	0.19	0.17	0.30	0.08	0.25	0.37	0.41	0.38	0.42	0.40	0.36	0.38	0.28	1.00						
EC	-0.10	-0.22	-0.20	0.35	0.30	0.39	0.01	0.21	0.35	0.39	0.43	0.55	0.49	0.45	0.52	0.34	0.72	1.00					
Ca ²⁺	0.15	0.03	0.08	0.11	0.24	0.18	0.35	0.39	0.11	0.31	0.20	0.19	0.19	0.25	0.24	0.17	0.25	0.25	1.00				
Sb	-0.03	-0.16	-0.09	0.24	0.18	0.19	0.03	0.17	0.13	0.21	0.18	0.27	0.35	0.26	0.37	0.28	0.35	0.47	0.16	1.00			
NO ₃ ⁻	0.08	0.01	-0.04	0.12	0.08	-0.01	0.03	0.12	0.12	0.17	-0.11	0.07	0.13	-0.12	0.32	0.13	0.10	0.38	-0.02	0.33	1.00		
Cl ⁻	0.18	0.19	0.09	0.00	-0.01	-0.12	-0.06	0.00	0.07	0.07	-0.15	0.00	0.02	-0.18	0.18	0.06	0.04	0.25	-0.11	0.26	0.68	1.00	
質量濃度	0.15	0.02	0.12	0.60	0.62	0.77	0.32	0.50	0.52	0.57	0.89	0.91	0.66	0.68	0.63	0.41	0.66	0.64	0.31	0.32	0.07	0.07	

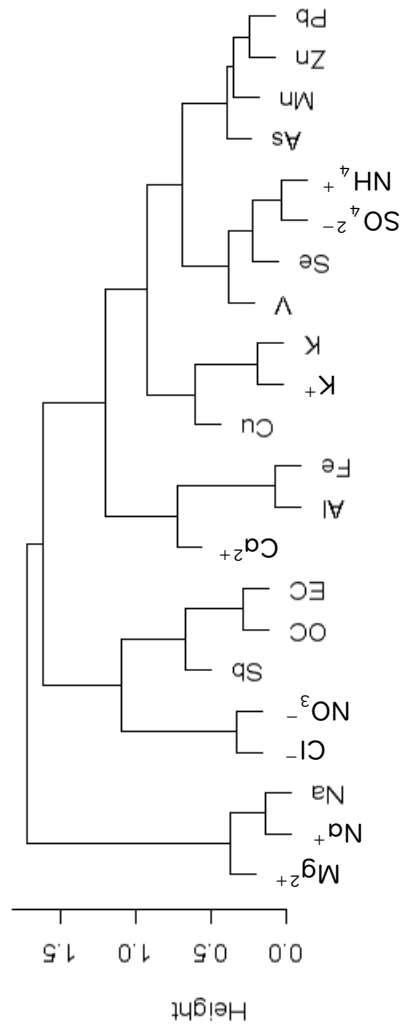


図 10 項目間相関のクラスター解析結果