

福井県における PM_{2.5} 成分組成の地域特性について

岡 恭子・福島綾子・吉川昌範

Chemical compositions and local characteristics of PM_{2.5} in Fukui Prefecture

Kyoko OKA, Ayako FUKUSHIMA and Masanori YOSHIKAWA

1. はじめに

大気中の微小粒子状物質(PM_{2.5})は、呼吸器系や循環器系に対する健康影響が懸念されており、平成 21 年 9 月に環境基準(1 年平均値 15 μg/m³、1 日平均値 35 μg/m³)が設定された。また、平成 22 年 3 月 31 日に改正された「大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準について」では、効果的な PM_{2.5} 対策の検討のため、質量濃度に加えて PM_{2.5} の成分分析を、国が別途定めるガイドラインに基づいて実施することとしている¹⁾。当センターでは平成 23 年 7 月に定められたガイドライン²⁾に基づき、平成 25 年度から県内 2 地点で成分分析を開始し、質量濃度、イオン成分濃度、炭素成分濃度、無機元素濃度を分析している。

また、平成 26 年度からは、福井県内の立地の異なる 3 地点(沿岸部、市街地、山間部)において成分分析を行い、福井県内の PM_{2.5} 成分組成の地域特性を明らかにする調査研究を行っている。

本報では、平成 26 年度夏季から平成 27 年度の調査結果を用いて地域別および季節別の比較を行った結果について報告する。

2. 方法

2. 1 試料採取

2. 1. 1 調査地点

調査地点を図 1 に示す。立地の異なる 3 地点として、沿岸部の越廼、市街地の福井、山間部の六呂師を調査地点とした。

越 廼：越廼住民センター(福井市茶崎町 1-68)

福 井：大気汚染常時監視福井観測局
(福井市豊島 2-5-26)

六呂師：福井県自然保護センター
(大野市南六呂師 169-11-2)



図 1. 調査地点

2. 1. 2 調査日

調査は、環境省の設定した統一試料捕集期間に併せて実施した。

春季 平成 27 年 5 月 7 日(木) ~ 5 月 21 日(木)

夏季 平成 26 年 7 月 23 日(水) ~ 8 月 6 日(水)

平成 27 年 7 月 22 日(水) ~ 8 月 5 日(水)

秋季 平成 26 年 10 月 22 日(水) ~ 11 月 5 日(水)

平成 27 年 10 月 21 日(水) ~ 11 月 4 日(水)

冬季 平成 27 年 1 月 21 日(水) ~ 2 月 4 日(水)

平成 28 年 1 月 20 日(水) ~ 2 月 3 日(水)

※越廼の平成 26 年 7 月 27 日、28 日および平成 27 年 7 月 25 日は、近隣で開催された花火大会の影響と思われる異常値を示したため、欠測とした。

※越廼の平成 27 年度秋季の調査は、サンプラー動作不良のため、石英繊維フィルターのみでの捕集とし、質量濃度も石英繊維フィルターにより測定した。

※六呂師の平成 27 年 10 月 21~24 日の調査は、各成分の積算値が測定した質量濃度よりも高かったため欠測とした。

※福井の平成 27 年 7 月 30 日の K⁺および K は、異常値を示したため欠測とした。

2. 1. 3 サンプリング時間

サンプリング時間は朝 10:00~翌朝 10:00 とした。

2. 1. 4 試料採取

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成分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。

2. 2 分析法

環境省「大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル」³⁾に準拠して分析した。

2. 2. 1 質量濃度

試料採取前および採取後の PTFE フィルターを室温 21.5±1.5℃、湿度 35±5%の恒温恒湿室に 24 時間以上放置した後、精密天秤を使用して 1 μg の単位まで秤量した。

2. 2. 2 イオン成分

石英繊維フィルターの 2 分の 1 を分析に使用し、超純水 20mL で 15 分間超音波抽出した後、イオンクロマトグラフで測定した。

〈分析項目〉

アニオン：SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻

カチオン：NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺

2. 2. 3 炭素成分

石英繊維フィルターを φ8mm のポンチでくり抜き、炭素分析装置(柴田科学社製 DRI)を使用し、サーマルオプティカル・リフレクタンス法(IMPROVE 条件)で分析した。

〈分析項目〉

OC(有機炭素)、EC(元素炭素)

2. 2. 4 無機元素成分

PTFE フィルターの 2 分の 1 を分析に使用し、マイクロウェーブ酸分解後、分解溶液を濃縮および定容し、ICP-MS で測定した。

〈分析項目〉

Na、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Mo、Sb、Cs、Ba、La、Ce、Sm、Hf、W、Ta、Th、Pb

3. 結果および考察

3. 1 季節別成分濃度および季節別成分組成

3. 1. 1 質量濃度

主成分の季節別成分濃度、季節別成分組成を図 2 に示す。質量濃度は、全ての季節で福井が最も高く、次いで越廼、六呂師の順であった。しかし、主な成分組成は 3 地点とも大差なかった。

季節別では、3 地点とも夏季に高く秋季および冬季に低い傾向にあった。春季は 3 地点の差が他の季節に比べて小

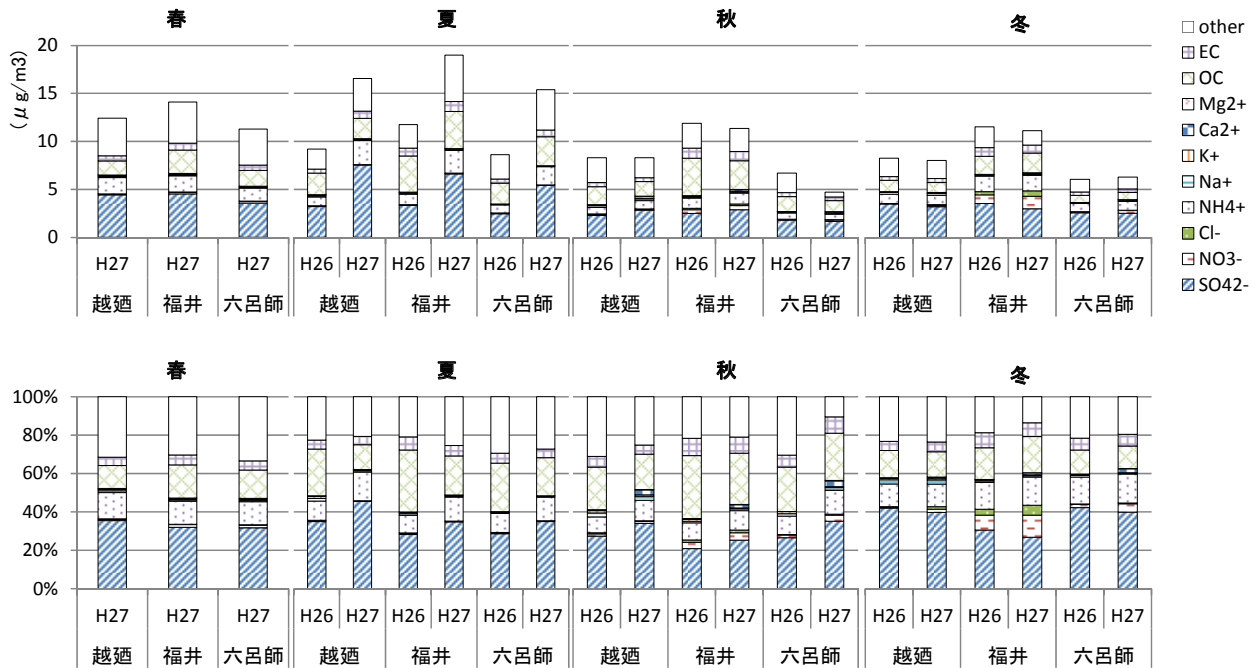


図 2 主成分の季節別成分濃度と季節別成分組成

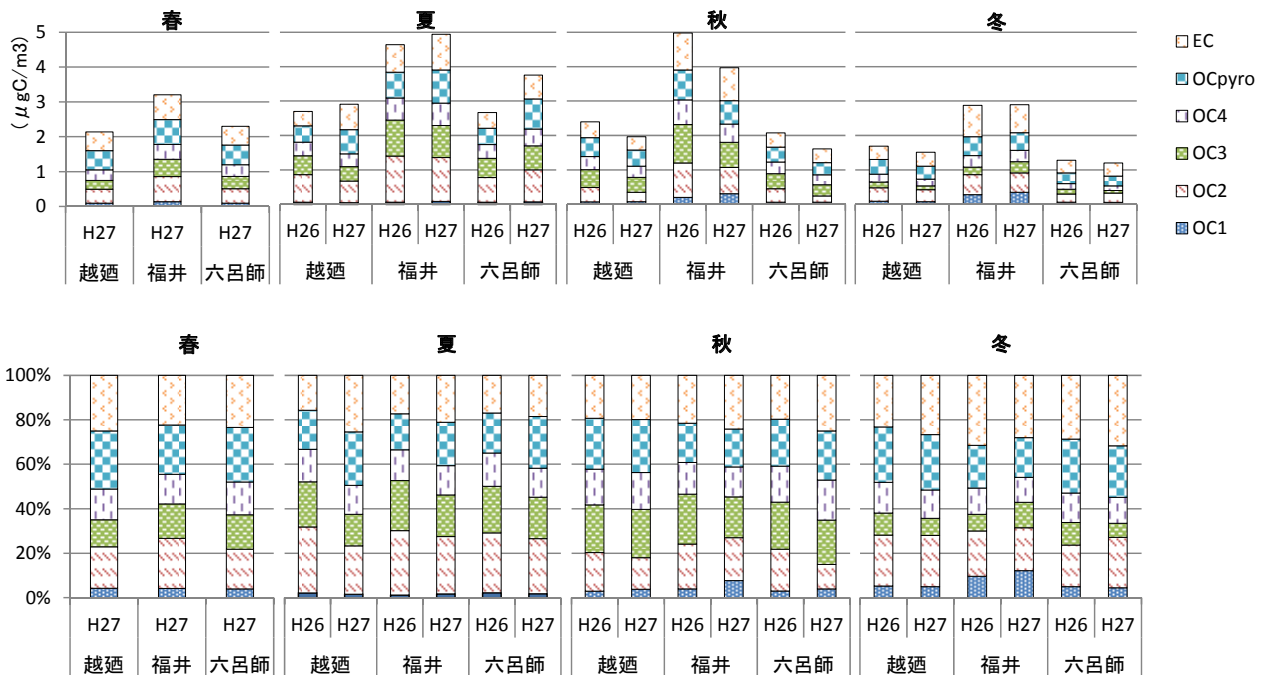


図 3 炭素成分の季節別成分濃度と季節別成分組成

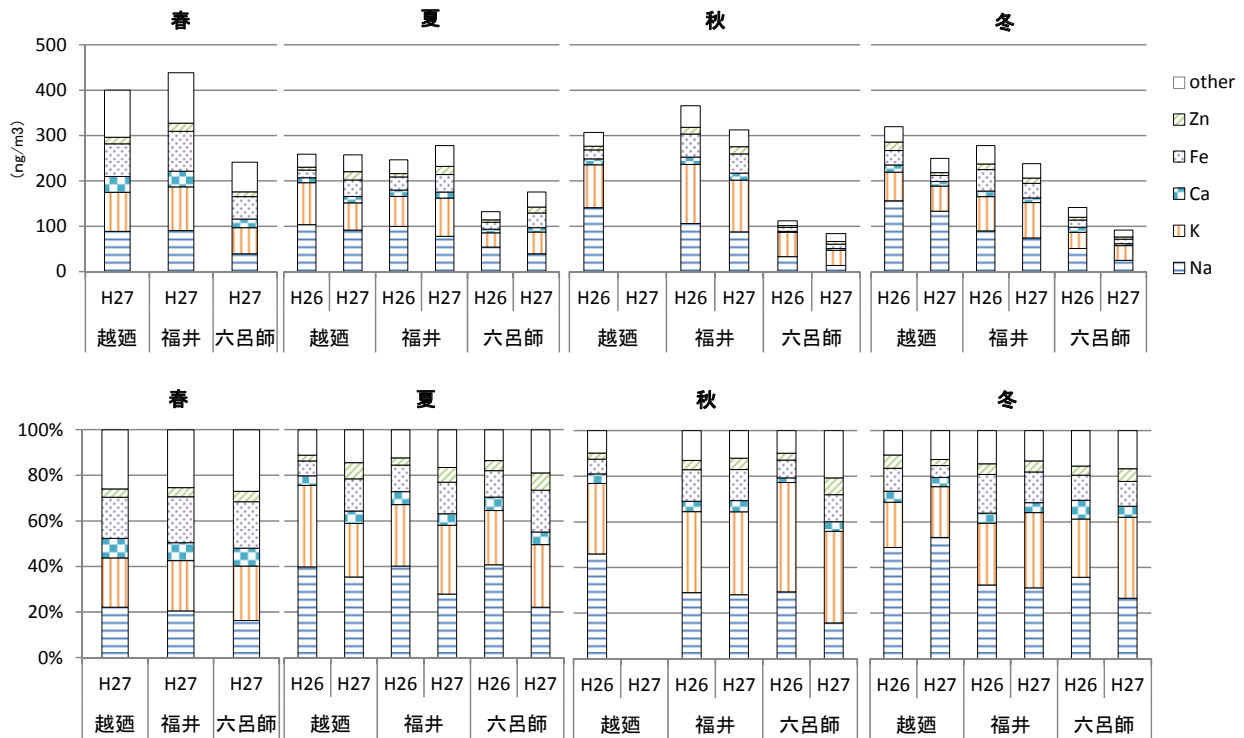


図4 無機元素成分の季節別成分濃度と季節別成分組成

さい結果となった。秋季および冬季の質量濃度は2か年とも同程度であったが、夏季の質量濃度は平成27年度の方が平成26年度よりも高かった。

3. 1. 2 イオン成分

PM_{2.5}中のイオン成分は、全体の37%~63%を占め、全ての季節・地点で最も多い成分であった。特に、硫酸イオンの占める割合が最も高く、次にアンモニウムイオンの割合が高かった。これは、主に硫酸アンモニウム粒子として存在しているためと考えられる⁴⁾。

Naイオンの割合は、秋季および冬季の越廼で高くなった。越廼は沿岸部であるため他地点よりも海塩粒子の影響を受けやすいことがその要因と考えられる。

3. 1. 3 炭素成分

PM_{2.5}中の炭素成分は、全体の12%~33%を占め、特に、夏季および秋季に高い割合を占めた。これは、福井および大野で冬季に高い割合を示した平成25年度の調査結果⁴⁾とは異なる結果であった。

炭素成分の分析では、分析温度によるフラクションごとの濃度が得られる。OCは、OC1からOC4およびOCpyroの5フラクションに分かれ、その分析温度は、OC1が120℃、OC2が250℃、OC3が450℃、OC4が550℃であり、OCpyroは、分析中に炭化したOCである。

炭素成分をフラクションで分けた場合の季節別成分濃度と季節別成分組成を図3に示す。

炭素成分濃度は、全ての地点で夏季および秋季に高かった。また、福井の炭素成分濃度は、全ての調査期間において他2地点よりも高かったが、組成比は3地点ともほぼ同じであった。

OC1は、夏季に濃度も割合も低い傾向にあった。また、OC3は、夏季および秋季に濃度も割合も高かった。ECの

割合は、冬季に高い傾向にあった。

3. 1. 4 無機元素成分

無機元素成分の季節別成分濃度と季節別成分組成を図4に示す。Na、K、Ca、Feなどの海塩由来・土壌由来成分の割合が高かった。

六呂師の無機成分濃度は、全ての調査期間において他2地点よりも低かった。海岸から離れ、固定発生源となる工場等もほとんどないことが影響していると考えられた。

3. 2 冬季における硝酸イオン成分

地点・季節別のPM_{2.5}中の平均硝酸イオン濃度を図5に示す。

硝酸イオン濃度は、3地点とも夏季に最も低く、冬季に最も高かった。この要因を考察するため、硝酸イオンの粒子化率および大気中窒素酸化物濃度との関連について検討した。

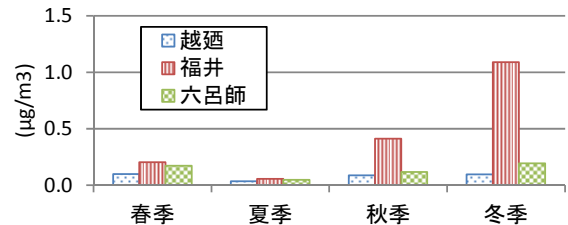


図5 地点・季節別のPM_{2.5}中の平均硝酸イオン濃度

3. 2. 1 硝酸イオンの粒子化率

硝酸イオンは、主に硝酸アンモニウム粒子として存在しており、硝酸とアンモニアになる可逆反応を起こす⁴⁾。平成26年度の調査と同様の時期に、当センター屋上(福井市)

で行ったフィルターパック(4段ろ紙法)による硝酸(ガス)濃度[HNO₃]および硝酸イオン(粒子)濃度[NO₃⁻]の分析結果から、硝酸イオンの粒子化率([NO₃⁻]/([HNO₃] + [NO₃⁻]))を求め、その結果を図6に示した。

硝酸イオンの粒子化率は、PM_{2.5}中の硝酸イオン濃度の変動と同様、夏季に低く冬季に高くなっている。このことから、気温の低下に伴う冬季の粒子化率の上昇が、冬季のPM_{2.5}中の硝酸イオン濃度を高くする要因の一つと考えられた。

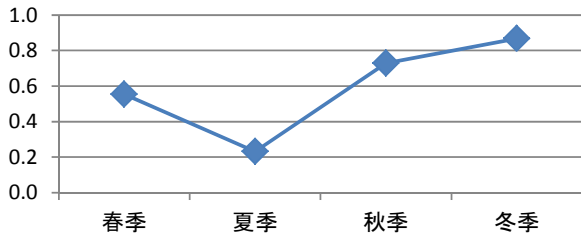


図6 福井局における硝酸イオンの粒子化率

3. 2. 2 大気中窒素酸化物濃度との関連

福井局の自動測定機の窒素酸化物濃度のデータからPM_{2.5}の成分分析と同じ時間帯の1日平均値を求め、その季節別平均値を図7に示す。

大気中の窒素酸化物濃度は、硝酸イオンと同様に冬季に高くなっている(他季節の2倍以上)。これは、冬季の暖房器具の使用による地域的な窒素酸化物排出量の増加や逆転層の形成に伴う汚染質の対流によるものと考えられる。

PM_{2.5}中の硝酸イオン濃度と福井局における大気中の窒素酸化物濃度との関係を図8に示す。

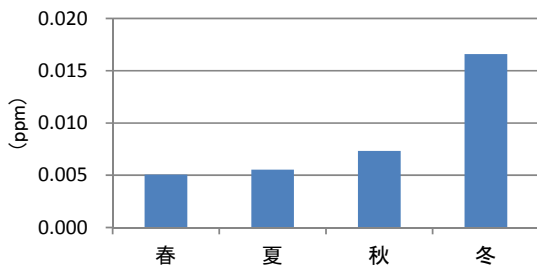


図7 福井局における平均窒素酸化物濃度

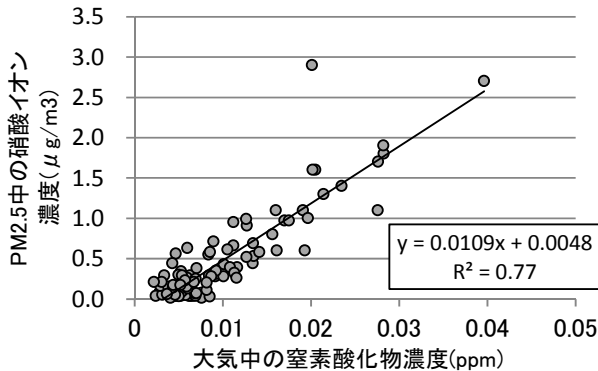


図8 PM_{2.5}中の硝酸イオン濃度と福井局における大気中の窒素酸化物濃度との関係

PM_{2.5}中の硝酸イオン濃度は大気中の窒素酸化物濃度と強い正の相関が認められ、冬季の大気中窒素酸化物濃度の増加がPM_{2.5}中の硝酸イオン濃度を増加させたと考えられる。

3. 3 平成27年度夏の高濃度事例

平成27年度夏季の質量濃度は、3地点とも平成26年度夏季に比べて高かった。

福井における平成27年度夏季の調査結果を図9に示す。

7/27頃から質量濃度が高くなり、成分組成では硫酸イオンの割合が高くなった。そこで、夏季の期間を7/27までと7/27以降の2つの期間に分け、期間別の平均値の比較を図10に示す。

主成分、炭素成分、無機元素成分とも、7/27前後で平均濃度も平均組成も異なっており、3地点とも同様の傾向にあった。

7/27以降の平均質量濃度は、7/27までに比べて2~3倍に、硫酸イオンおよびアンモニウムイオンの濃度は、4~5倍になった。OCの濃度はほぼ変わらないものの、ECの濃度は2~3倍になった。無機元素濃度の積算値は2~3倍になり、特にPbの濃度は福井で約7倍、越廬で約8倍、六呂師で約14倍と大きく増加した。

硫酸イオンおよびアンモニウムイオンの割合は約1.5~2倍になり、ECの割合はほぼかわらないもののOCの割合は約2分の1になった。

また、炭素成分中のECの割合は約2倍、OC3の割合は約2分の1になった。

この7/27前後の濃度変化について、大陸からの越境汚染の観点から考察した。

越境汚染の指標の一つとされているPb/Zn比の変動を図11に示す。Pb/Zn比は、大陸の方が日本に比べて2倍程度高いとの報告⁹⁾があり、越境汚染の影響が大きいほど、国内のPb/Zn比が高くなる。

平成27年度の夏季調査時のPb/Zn比は、3地点とも7/27から高くなっていることから、7/27以降の質量濃度の増加は、大陸からの移流の影響を受けた結果と考えられる。

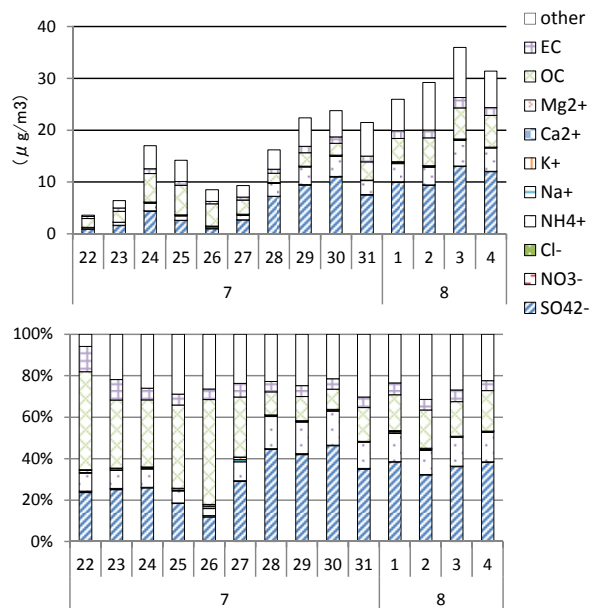


図9 平成27年度夏季調査結果(福井)

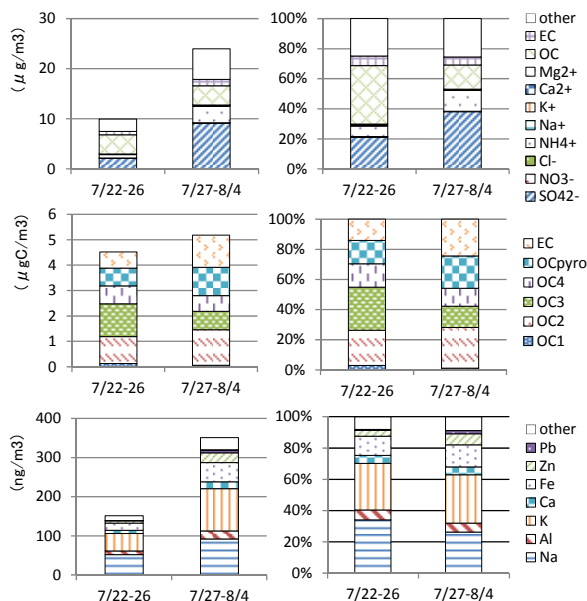


図 10 平成 27 年度夏季調査結果(福井)
上：主成分 中：炭素成分 下：無機元素成分

また、アメリカ海洋大気庁(NOAA)が提供するオンラインの HYSPLIT モデル計算プログラムを使用して 7 月 27、28、29 日の後方流跡線解析を試みた。

解析方法は、出発地点を各サンプリング地点とし、出発高度を大気境界層の影響を除外するために 1,300m⁵⁾、開始時間を 10 時、追跡時間を 72 時間に設定した。ただし、六呂師については標高を考慮し、出発高度を 800m とした。

図 12 に示した後方流跡線の解析結果から、3 地点とも、国内または大陸からの移流があったことがわかる。また、この時期は国内の他の地点においても高濃度であった。

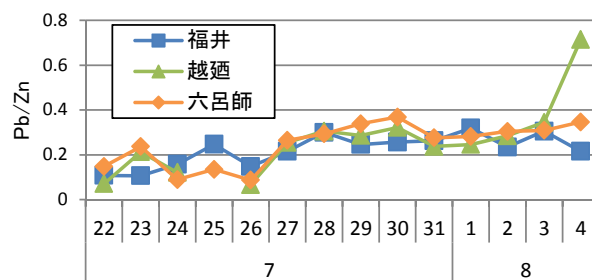
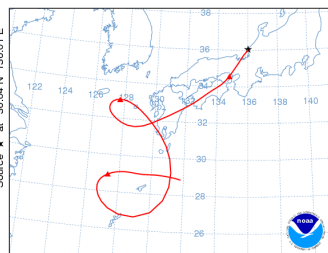
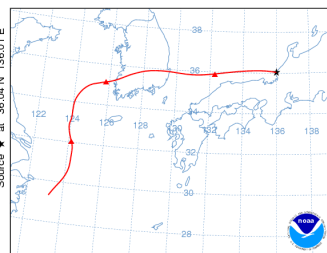


図 11 平成 27 年度夏季調査時の Pb/Zn 比

越廼 7 月 27 日 10 : 00



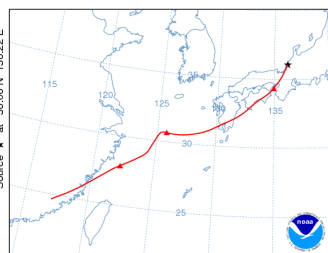
7 月 28 日 10 : 00



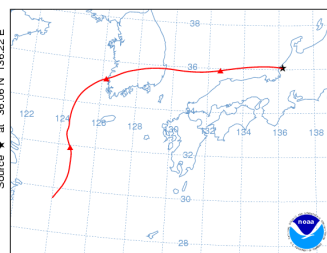
7 月 29 日 10 : 00



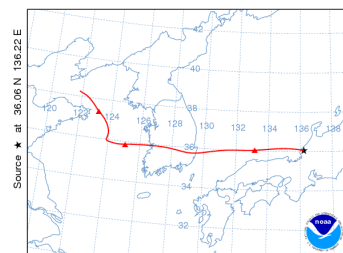
福井 7 月 27 日 10 : 00



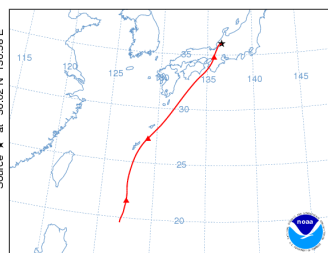
7 月 28 日 10 : 00



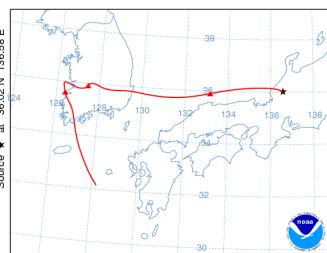
7 月 29 日 10 : 00



六呂師 7 月 27 日 10 : 00



7 月 28 日 10 : 00



7 月 29 日 10 : 00

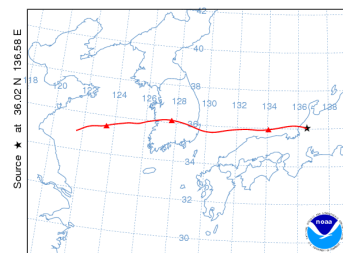


図 12 後方流跡線解析

以上のことから、平成 27 年度夏に質量濃度が高かった原因は、国内または大陸からの越境汚染の影響を受けたと考えられた。

4. まとめ

平成 26 年度夏～平成 27 年度冬に、各季 2 週間、福井県内の越廼、福井、六呂師の 3 地点において PM_{2.5} の成分分析を行い、地域別および調査期間ごとの比較を行った。

その結果、地理的条件によって主成分の組成に大きな変化はなかったが、地域特性と考えられるいくつかの知見が得られた。

質量濃度は、全ての調査期間において福井が最も高く、次いで越廼、六呂師の順であった。

硝酸イオンの割合は、3 地点とも冬季に高くなる傾向にあり、特に市街地の福井で顕著であった。

この要因として、福井の硝酸イオン濃度と大気中の窒素酸化物濃度に相関が見られたことから、地域的な大気中の窒素酸化物濃度の上昇が硝酸イオン濃度の上昇に影響を及ぼしていると考えられた。また、気温が低下する冬季における硝酸イオンの粒子化が影響していると考えられた。

沿岸部の越廼では、他の 2 地点と比較して、秋季および冬季に海塩の影響と考えられる Na の割合が高かった。

六呂師では、無機成分濃度が他 2 地点よりも低かった。海岸から離れ、固定発生源となる工場等もほとんどないことが影響していると考えられた。

福井では、全ての調査期間において、炭素成分濃度は他 2 地点よりも高かったが、組成比はほぼ同じであった。

平成 27 年度の夏季に 3 地点とも質量濃度が高かったため、その要因を Pb/Zn 比および後方流跡線解析により検討した結果、国内または大陸からの移流による影響と考えられた。

謝辞

調査の実施に当たり、採取装置の設置にご協力を賜りました越廼住民センターおよび福井県自然保護センターの関係者の方々に感謝申し上げます。

本研究は文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により実施したものであり、ご協力を賜りました関係者の方々に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省：大気汚染防止法第 22 条の規定に基づく大気汚染の状況の常時監視に関する事務の処理基準（平成 22 年 3 月）
- 2) 環境省：微小粒子状物質(PM_{2.5})成分分析ガイドライン（平成 23 年 7 月）
- 3) 環境省：大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル(平成 24 年 4 月)
- 4) 福井県衛生環境研究センター年報、12、93-98(2013)
- 5) 島田友梨他：福岡市における初期降雨中のイオン成分と微量金属元素による大気汚染物質の長距離輸送の評価,福岡市保健環境研究所報,34,39-46(2009)
- 6) 村尾直人：大気モデルー第 6 講 流跡線解析ー, 大気環境学会誌, Vol.46 No.5, A61-A67(2011)