

原著

福岡県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 濃度の実態把握

山村由貴・山本重一*・力寿雄・梶原佑介

2013-2015年度太宰府局において、微小粒子状物質(以下PM_{2.5}と略す)濃度及び季節ごとの成分濃度を測定した。2015年度の春季PM_{2.5}濃度は、2013、2014年度に比べて低減していた。また、石炭燃焼と石油燃焼の指標元素の濃度比から、夏季は石油燃焼、春季、秋季、冬季は石炭燃焼の影響を受けていることが示唆された。さらに、2015年度太宰府、八女、柳川局のPM_{2.5}成分濃度を用い、発生源寄与率を推定した。二次生成硫酸塩と石炭燃焼に加え、春季は土壌、夏季は石油燃焼、冬季は二次生成硝酸塩の寄与率が高かった。また、冬季の高濃度日は二次生成硫酸塩、二次生成硝酸塩共に越境汚染の可能性が示唆された。

[キーワード：微小粒子状物質、越境汚染、金属元素成分比、発生源寄与率]

1 はじめに

PM_{2.5}は、健康影響が懸念されることから、2009年9月に環境基準が設定された。福岡県は2013年2月にPM_{2.5}の常時監視、2013年度より季節ごとのPM_{2.5}成分濃度調査を開始した。大石ら¹⁾は、2013年度の測定結果を基に、PM_{2.5}の高濃度日は春季に多く、大陸からの移流の影響が大きいと報告している。また、近年では、PM_{2.5}に対し、統計的手法であるPMF法(Positive Matrix Factorization)を用いた発生源寄与率の推定が行われている²⁾³⁾。

本研究では、新たにPM_{2.5}の指標成分として重要な低濃度の金属成分の測定を行い、PMF法により、福岡県におけるPM_{2.5}発生源寄与率の推定を行った。

2 方法

2・1 大気中PM_{2.5}濃度測定

成分濃度の評価に使用するPM_{2.5}濃度は、福岡県内の常時監視測定局の1時間値データを使用した。

2・2 PM_{2.5}成分濃度測定

PM_{2.5}成分濃度測定用試料は、太宰府局において表1に示す期間、ローボリウムエアサンプラー(Thermo社製FRM2025)により石英繊維製もしくはPTFE製ろ紙上に捕集した。捕集したPM_{2.5}は、環境省の「微小粒子状物質(PM_{2.5})の成分分析ガイドライン⁴⁾」に基づき、表2に示す成分濃度測定を行った。イオン成分はイオンクロマトグラフ

(Thermo社製ICS-1100及びICS-1600)、炭素成分は炭素分析計(Sunset Lab社製model14L)、金属元素成分はICP-MS(Agilent社製7900)で分析した。

表1 太宰府局における捕集期間

	春季	夏季	秋季	冬季
2013年度	5/8-6/8	7/9-8/7	10/23-11/27	1/7-2/7
2014年度	5/8-5/21	7/23-8/5	10/22-11/4	1/21-2/3
2015年度	5/7-5/20	7/22-8/4	10/21-11/3	1/20-2/2

表2 PM_{2.5}成分分析項目

	分析装置	分析項目
イオン成分	イオンクロマトグラフ	Cl ⁻ 、NO ₃ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、Na ⁺ 、NH ₄ ⁺ 、K ⁺ 、Mg ²⁺ 、Ca ²⁺
炭素成分	炭素分析計	有機炭素(OC) 元素状炭素(EC)
金属元素成分	ICP-MS	Al、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sb、W、Pb

2・3 PMF法による解析

得られたPM_{2.5}成分濃度データに対し、PMF法によりPM_{2.5}発生源寄与率の推定を行った。計算には米国環境保護庁のEPA PMF5.0⁵⁾を用いた。PM_{2.5}成分濃度データは、2015年度より低濃度の金属元素分析が可能となったことから、2015年度の太宰府局、八女局、柳川局のPM_{2.5}成分濃度データ168件を使用した。なお、八女局、柳川局については、太宰府局と同様に、季節ごとのPM_{2.5}成分濃度測定を実施している。成分は濃度や指標の観点から、PM_{2.5}濃度に加え、次の23成分とした。

福岡県保健環境研究所 (〒818-0135 太宰府市大字向佐野 39)

*福岡県環境部環境政策課

(〒812-8577 福岡市博多区東公園 7-7)

OC、EC、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Al、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sb、W、Pb

計算条件については、Factor数、不確実性の検討を行い、精度の高かった結果を用いて以下の検討を行った。計算条件を表3に示す。

表3 PMF法による計算条件

Factor	6
Uncertainty	15%
bootstrap	100
Boot Factor	91-100

3 結果及び考察

3・1 PM_{2.5}濃度

2013-2015年度の太宰府局におけるPM_{2.5}濃度月平均値の経月変化を図1に示す。

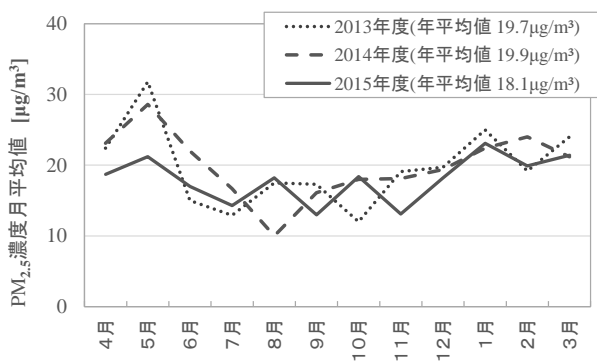


図1 2013-2015年度の太宰府局におけるPM_{2.5}濃度月平均値

2013年度及び2014年度については、春季、特に5月に高濃度を示したが、2015年度については春季の濃度が低減していた。そのため、2015年度の年平均値(18.1 µg/m³)は2013年度(19.7 µg/m³)及び2014年度(19.9 µg/m³)より低減していた。しかし、気象要因などの一時的な現象である可能性も考えられるため、継続的な監視が必要である。

3・2 PM_{2.5}成分濃度

2013-2015年度の太宰府局の各季節におけるPM_{2.5}成分濃度を図2に示す。いずれの年度においても、硫酸イオンの割合が高かった。大気中に排出された二酸化硫黄が大気中で反応し、硫酸イオンを生成することから、二酸化硫黄の排出量が多い大陸由来の影響を受けていたことが示唆される。

硝酸イオンについては、いずれの年度においても夏季に低く冬季に高い傾向を示した。硝酸イオンは気温が高い場合ガス化しやすく、気温の低い場合粒子化する傾向がある

ことから、冬季に濃度が高くなったと考えられる。

また、アンモニウムイオンについては、主に硫酸イオン、硝酸イオンと共に粒子を形成することから、これらのイオン濃度とともに濃度が高くなり、PM_{2.5}中の割合が高くなったと考えられる。

一方、有機炭素や元素炭素については、観測地点周辺で排出された揮発性有機化合物や燃焼生成物の影響を受けて濃度が上昇したと推察された。

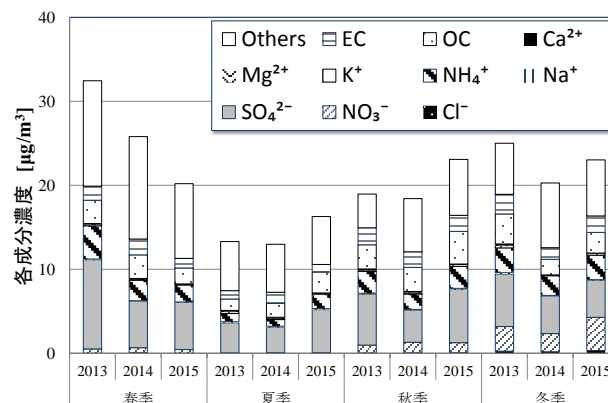


図2 2013-2015年度の太宰府局における各季節のPM_{2.5}成分濃度

3・3 PM_{2.5}発生源の推定

3・3・1 金属元素成分比による発生源の推定

金属元素成分はPM_{2.5}に占める割合は少ないが、その濃度比は発生源の特徴を示すことが知られている⁶⁾。例えば、中国の大気汚染は石炭燃焼の影響を強く受けており、石炭燃焼排ガス中のエアロゾルの特徴として、粒径が小さくなるほど原料の石炭中の元素組成よりも親銅元素が濃縮され、中でもSe、As、Pbのような揮発性の高い元素ほど顕著になることが報告されている⁶⁾。

Pbについては、エアロゾル中のPb/Znが越境汚染の指標として有用であることが報告されており、米持ら⁷⁾は、2013年1月に深刻な大気汚染が報道された際に、中国・北京市で観測したPM_{2.5}中のPb/Znが0.68であることを報告している。丸本ら⁸⁾は、島根・松江で採取したエアロゾルのPb/Znが日本国内を経由した気塊では0.29±0.09であったと報告している。2013-2015年度の太宰府局における季節ごとのPb、Zn濃度及びPb/Znを図3に示す。図3より、太宰府ではPb/Znは0.45-0.6程度で推移しており、越境汚染の影響を受けていることが示唆される。

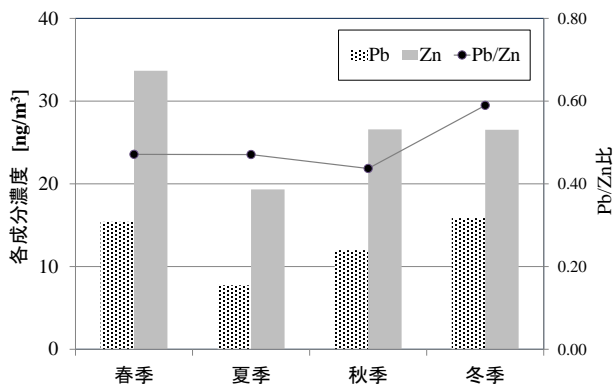


図3 2013-2015年度の太宰府局における各季節の平均Pb、Zn濃度及びPb/Zn

また、Vは石油燃焼の指標となる元素である⁹⁾。太宰府局における季節ごとのAs、Se、V濃度及びAs/V、Se/Vを図4に示す。なお、As、Se、V濃度及びAs/V、Se/Vは、低濃度のAs、Se分析が可能となった2015年度のデータを使用した。図4より、As/V、Se/Vは共に夏季に低く、春季、秋季、冬季に高い傾向を示した。これより、夏季は相対的に石油燃焼の影響が大きく、春季、秋季、冬季は石炭燃焼の影響が大きいことが示唆される。中国では家庭用暖房に石炭が使用されることも、春季、秋季、冬季の高いAs/V、Se/Vへ寄与している可能性がある。

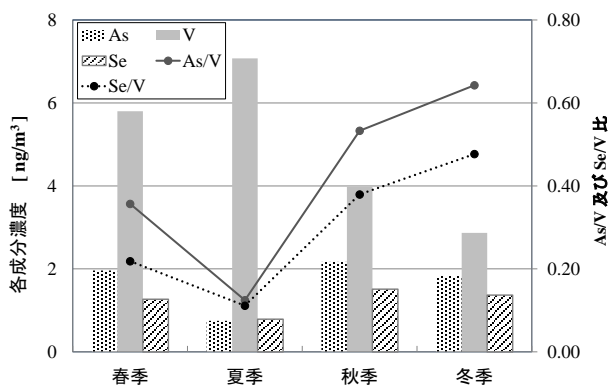


図4 2015年度の太宰府局における各季節の平均As、Se、V濃度及びAs/V、Se/V

3・3・2 PMF法による解析

得られたPM_{2.5}成分濃度データに対し、PMF法による解析を行った結果、得られた各成分におけるFactorの相対比を図5に示す。

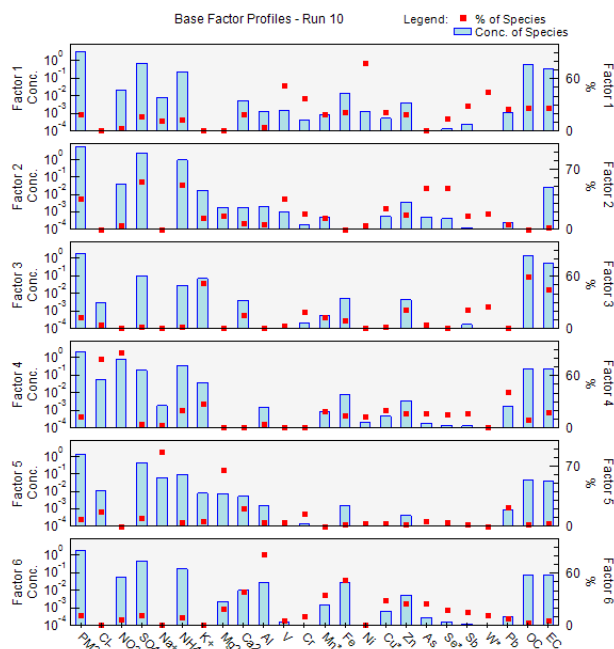


図5 各Factorにおける質量濃度及び相対比

図5より、各Factorの特徴は、以下のとおりである。

Factor1: V、Niが高いことから、石油燃焼に由来すると考えられる。

Factor2: SO_4^{2-} 、 NH_4^+ が高いことから二次生成硫酸塩、またAs、Seも高いことから、石炭燃焼にも由来すると考えられる。

Factor3: OC、ECが高いことから自動車排ガス、またKも高いことから、バイオマス燃焼にも由来すると考えられる。

Factor4: NO_3^- が高いことから、二次生成硝酸塩に由来すると考えられる。

Factor5: Na^+ 、 Mg^{2+} が高いことから、海塩由来と考えられる。

Factor6: Al、 Ca^{2+} が高いことから、土壌由来と考えられる。

さらに、各Factorにおいて、V/Ni、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ 、OC/EC、 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、Al/Feの参考値との比較を行った。V/Niは石油燃焼の指標、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ は硫酸塩の組成比、OC/ECはバイオマス燃焼の指標、 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ は硝酸塩の組成比、 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ は海塩比、Al/Feは土壌成分の指標である。比較結果を表5に示す。

表5 成分間濃度比と参考値一覧

	V/Ni	$\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$	OC/EC	$\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$	Al/Fe
対応Factor	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Factor 6
PMF計算値	1.09	2.60	2.60	2.16	8.24	0.98
参考値	2.1~3.1 ¹⁰⁾	2.7	2~4 ¹⁰⁾	3.6	8.29	1.17~1.75 ¹¹⁾

表5において、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ 、OC/EC、 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、Al/Feについては、計算値が参考値に近い値を示した。しかし、V/Ni、 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ については、どちらも計算値が参考値より低い値を示している。図5より、V/Niについては、Factor1はCrやMn、Znも含まれることから、鉄鋼業等、他の金属元素排出源も含んでおり、その影響でNi濃度が高くなり、V/Niが小さくなったと推測される。よって、Factor1は石油燃烧+金属とした。 $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ については、 NH_4^+ が NO_3^- 以外の元素とも二次生成硝酸塩を形成したことが原因と推測される。

PMF法により算出された各排出源の寄与割合を図6に示す。図6より二次生成硫酸塩+石炭燃烧が高い割合を占めていることが分かる。

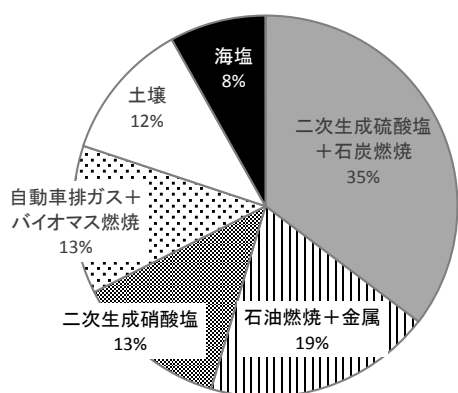


図6 PMF法によるPM_{2.5}発生源寄与率の解析結果

PMF法により算出された、各排出源の寄与割合の経日変化を図7に示す。図7より、春期、夏期及び秋期において二次生成硫酸塩+石炭燃烧が主要な排出源となっていることが分かる。一方、春季は土壌、夏季は石油燃烧、冬季は二次生成硝酸塩の寄与割合も大きく、季節ごとの特色も確認された。

図7において、PM_{2.5}濃度が35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上となっているのは、秋季の10/21-24、冬季の1/27、1/31(図中矢印)である。10/21-24については、いずれも二次生成硫酸塩+石炭燃烧の寄与割合が大きく、1/27、1/31については、二次生成硝酸塩の寄与割合も大きかった。

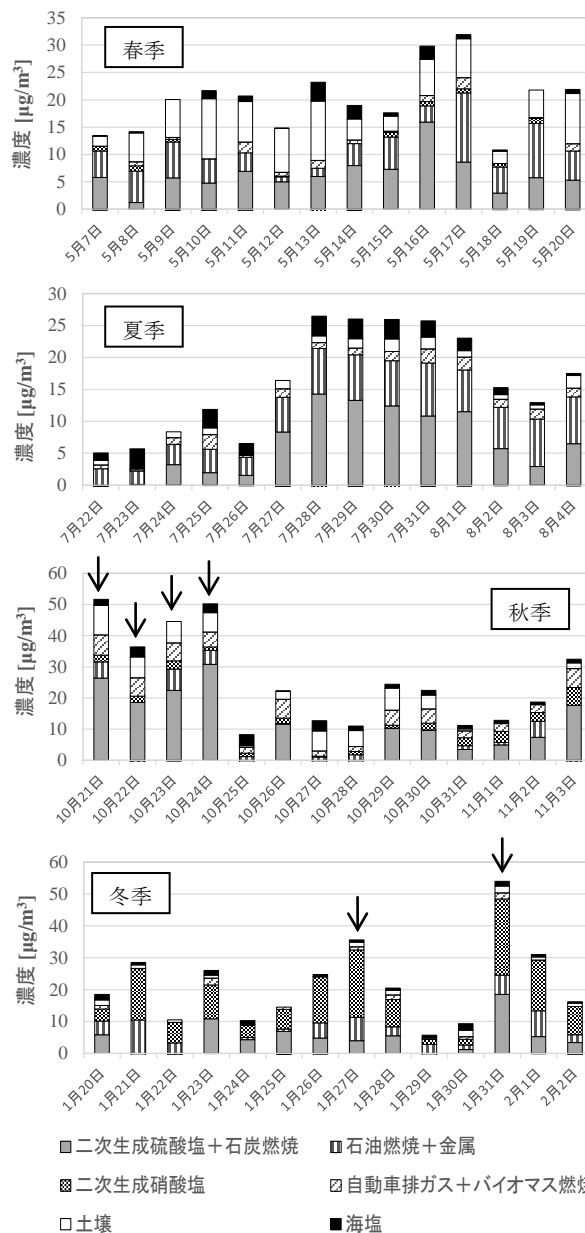


図7 PMF法によるPM_{2.5}発生源寄与率の経日変化 (2015年度太宰府局) (図中矢印はPM_{2.5}濃度35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の日)

1/27、1/31における後方流跡線を、米国海洋大気庁(NOAA)のHYSPLIT¹²⁾を用いて計算した。起点は太宰府局であり、起点高度はすべて1500mである。PM_{2.5}捕集期間が各日の9時から翌日の9時までであるため、計算は捕集日の9時から翌日の9時まで6時間ごとに行った。1/27、1/31の後方流跡線を図8、9に示す。

図8、9から、1/27、1/31はどちらも気塊は中国大陸を經由していることが分かる。



図8 太宰府局における後方流跡線 (2016年1月27日)



図9 太宰府局における後方流跡線 (2016年1月31日)

また、冬季の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度の経日変化を図10に示す。図10から、 NO_3^- は SO_4^{2-} と類似した挙動を示していることが分かる。以上から、冬季の高濃度日における二次生成硝酸塩は、越境汚染による影響を受けていることが示唆された。

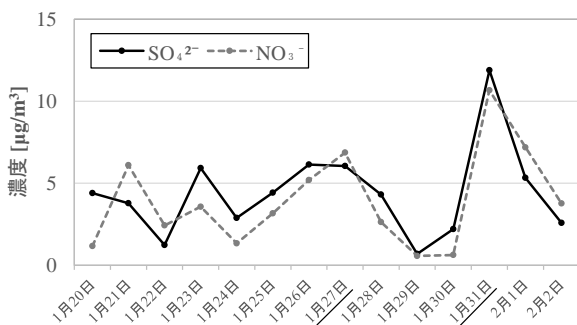


図10 冬季の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度の経日変化 (2015年度太宰府局)

4 まとめ

2013-2015年度の太宰府局において、 $\text{PM}_{2.5}$ 濃度及び成分測定を実施した。さらに、PMF法を用いて、 $\text{PM}_{2.5}$ 成分濃度から発生源寄与率を算出した。

$\text{PM}_{2.5}$ 濃度については、2015年度は2013、2014年度に比

べて春季濃度が低減した。

$\text{PM}_{2.5}$ 成分については、主成分は硫酸イオンであり、Pb/Znが高いことから、越境汚染の影響が大きいと考えられた。また、As/V、Se/Vが夏季に低く、春季、秋季、冬季に高いことから、夏季は相対的に石油燃焼の影響も大きく、春季、秋季、冬季は石炭燃焼の影響が大きいことが示唆された。

PMF法による $\text{PM}_{2.5}$ 発生源寄与率解析からは、二次生成硫酸塩+石炭燃焼が高い割合を占めることが分かった。一方、春季は土壌、夏季は石油燃焼、冬季は二次生成硝酸塩の寄与割合も大きく、季節ごとの特色も確認された。また、冬季の高濃度日は、二次生成硫酸塩、二次生成硝酸塩共に越境汚染の影響を受けている可能性が示唆された。

謝辞

PMF解析にあたり、日本環境衛生センター 岩本眞二氏に多大な協力を賜りました。記して深く感謝致します。

文献

- 1) 大石興弘, 山本重一, 福岡県保健環境研究所年報42, 86-92, 2015
- 2) 齊藤勝美ら, エアロゾル研究, 30 (1), 42-52, 2015
- 3) 山神真紀子ら, 名古屋市環境科学調査センター年報1, 20-25, 2012
- 4) 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン (http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/110729/no_110729001b.pdf), 2016.6.28
- 5) US Environmental Protection Agency (<https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>), 2016.6.28
- 6) Coles, D.G., et al., Environ. Sci. Technol., 13, 455-459, 1979
- 7) 米持真一ら, 大気環境学会誌, 48 (3), 140-144, 2013
- 8) 丸本幸治ら, 電力中央研究所研究報告, No. T00024, 2001
- 9) 溝畑朗, 真室哲雄, 大気汚染学会誌, 15, 198-206, 1980
- 10) M. Bressi, et al., Atmos. Chem. Phys., 14, 8813-8839, 2014
- 11) 東京都微小粒子状物質検討会レセプターワーキング報告書, 2011
- 12) National Oceanic and Atmospheric Administration (<http://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajtype.pl>), 2016.6.28

(英文要旨)

Particulate Matter 2.5 in Fukuoka, Japan

Yuki YAMAMURA, Shigekazu YAMAMOTO^{*}, Hisao CHIKARA, Yusuke KAJIHARA

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,

Mukaizano 39, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

**Environmental Policy Division, Fukuoka Prefecture,*

Higashikoen 7-7, Hakata-ku, Fukuoka 812-8577

Samples from the city of Dazaifu in Fukuoka, Japan were analyzed for particulate matter (PM) 2.5. We performed source apportionment of PM_{2.5} in addition to quantifying components. Averaged concentrations of PM_{2.5} were lower in 2015 than in 2013 and 2014. The ratio of marker elements for burning of oil and coal indicated that oil burning was a dominant contributor to PM_{2.5} in summer, whereas coal burning was prominent in spring, autumn and winter. Source apportionment of PM_{2.5} was performed using positive matrix factorization. In this analysis, we used the concentrations and compositions of PM_{2.5} collected in the cities of Dazaifu, Yame, and Yanagawa, Japan in 2015. The results indicated that secondary sulfate and coal burning was a major contributor in all seasons. Other major contributors were soil dust in spring, oil burning in summer, and secondary nitrate aerosols in winter. High concentrations of PM_{2.5} in winter indicated that secondary sulfate and secondary nitrate aerosols were possibly affected by transboundary pollution.

[Key words ; PM_{2.5}, transboundary pollution, ratio of inorganic elements, source apportionment]