

沖縄県における微小粒子状物質(PM_{2.5})成分分析測定結果 (2017 年度)

野波秀行・城間朝彰・岩崎綾・田崎盛也・前田美奈子

Chemical composition of PM_{2.5} in Okinawa (FY2017)

Hideyuki NOHA, Tomoaki SHIROMA, Aya IWASAKI, Moriya TASAKI and Minako MAEDA

要旨： 2017 年度に実施した沖縄県における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析測定の結果、成分組成はイオン成分が約 60% を占め、全ての季節で SO₄²⁻ の占める割合が最も高かった。イオン当量濃度から、二次生成粒子である (NH₄)₂SO₄ 及び NH₄NO₃ として存在していることが示唆された。無機元素成分は、土壌由来の指標とされる 4 成分 (Si, Ca, Al, Ti) の濃度について、春季に高くなる傾向がみられ、薄い黄砂の飛来によるものと考えられた。炭素成分は全期間において元素状炭素 (EC) より有機炭素 (OC) の質量濃度が高い傾向がみられた。年間を通じて OC と EC の組成比の変動は小さかった。

Key words： 沖縄県, 微小粒子状物質(PM_{2.5}), 越境大気汚染, 二次生成粒子, 黄砂, 後方流跡線解析

I はじめに

微小粒子状物質 (以下, PM_{2.5}) は、粒径が 2.5 μm 以下と小さいため、人の呼吸器内部まで入り込み、ぜんそくや気管支炎など健康に影響を及ぼす恐れがあるとされ、2009 年に環境基準が定められた。本県は 2011 年度から、質量濃度の常時測定を開始している。調査地点を図 1 に示す。

また PM_{2.5} の発生源や前駆物質の解明、健康影響に資する知見の充実などを図るため、環境省が発行した「微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン」¹⁾ に基づき、2014 年度に PM_{2.5} の成分分析を単年度実施した。その後、2017 年度から継続して、当所においてイオン成分の分析を実施している。無機元素成分及び炭素成分の分析については、外部委託により実施した。今回は、本県における PM_{2.5} 成分分析測定結果 (2017 年度) について報告する。

II 方法

1. 調査方法

(1) 調査地点 (図 1)

沖縄県衛生環境研究所屋上 (沖縄県うるま市兼箇段)

(2) 調査期間

調査期間は「PM_{2.5} の成分分析ガイドライン」¹⁾ に準拠し、年 4 季、各季 14 日間で実施した。またサンプリング時間は、午前 11 時から翌日の午前 10 時までとした。以下に各季における調査期間を記した。

春季 (2017.5.10~5.23)

夏季 (2017.7.24~8.6)

秋季 (2017.10.23~26, 10.30~11.8)

冬季 (2018.1.18~1.31)

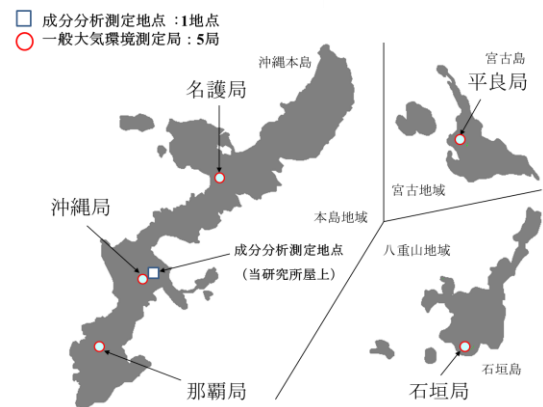


図 1. PM_{2.5} の成分分析測定地点及び常時監視測定局の配置。

2. 試料採取方法

PM_{2.5} 試料の捕集は、スリットジェットエアサンプラ (MCAS-SJ, ムラタ計測器サービス社製) を用いて行った。フィルタは、PTFE フィルタ (Whatman 製) 及び石英フィルタ (PALLFLEX 製) を使用した。

3. 分析方法

分析方法等は、「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」²⁾ に準拠した。

(1) 質量濃度

温度 21.5±1.5 °C, 相対湿度 35±5% の条件下で、PM_{2.5} 捕集前後の PTFE フィルタを 24 時間以上静置して秤量を行った。

(2) イオン成分

イオンクロマトグラフ法により、SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺を測定した。

(3) 無機元素成分

エネルギー分散型蛍光 X 線分析法により Si を、酸分解/ICP-MS 法により, 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, Ta, W, Pb, Th を外部委託分析により測定した。

(4) 炭素成分

サーマルオプテカル・リフレクタンス法により, OC1, OC2, OC3, OC4, EC1, EC2, EC3, OCpyro を外部委託分析により測定した。有機物の炭化補正を行い, 有機炭素 (OC) 及び元素状炭素 (EC) は以下の式により算出した。

$$OC = OC1 + OC2 + OC3 + OC4 + OCpyro$$

$$EC = EC1 + EC2 + EC3 - OCpyro$$

III 結果と考察

1. PM_{2.5} 質量濃度

調査期間における成分分析測定地点の PM_{2.5} 質量濃度を図 2 に示した。季節別 (各 14 日間) の平均値は, 冬季 9.9 μg/m³ > 夏季 8.1 μg/m³ > 春季 7.7 μg/m³ > 秋季 7.4 μg/m³ の順となった。

成分分析測定地点に距離的に最も近い一般大気環境 (常時監視) 測定局である沖縄局の同調査期間の PM_{2.5} 質量濃度を比較すると推移が類似していることを確認した (図 2)。冬季は大陸側からの風向が卓越し, 越境大気汚染の影響によって PM_{2.5} が高濃度となる傾向がある³⁾。また, 一般的に太平洋高気圧の影響が大きい夏季は, PM_{2.5} が低濃度となる傾向がある³⁾が, 今回の成分分析調査の夏季の結果は, 冬季に次いで高濃度となった。これは, 成分分析調査中に発生した台風第 5 号 (沖縄本島へ 8 月 4 日最接近) の影響⁴⁾ により, PM_{2.5} 質量濃度が一時的に高くなったためと考えられる。

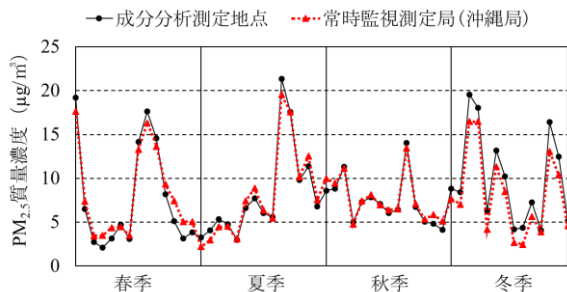


図 2. 成分調査期間における成分分析測定地点及び一般大気環境測定局 (沖縄局) の PM_{2.5} 質量濃度。

2. PM_{2.5} 成分濃度

季節別における PM_{2.5} 中の成分濃度及び成分組成比を示

した (図 3)。その他成分については, 秤量した質量濃度から測定した成分の合計濃度を引いた値とした。全ての季節において主要構成成分は SO₄²⁻, NH₄⁺ 及び有機炭素 (OC) であり, これら 3 成分で質量濃度全体の 50% 以上を占めていた。

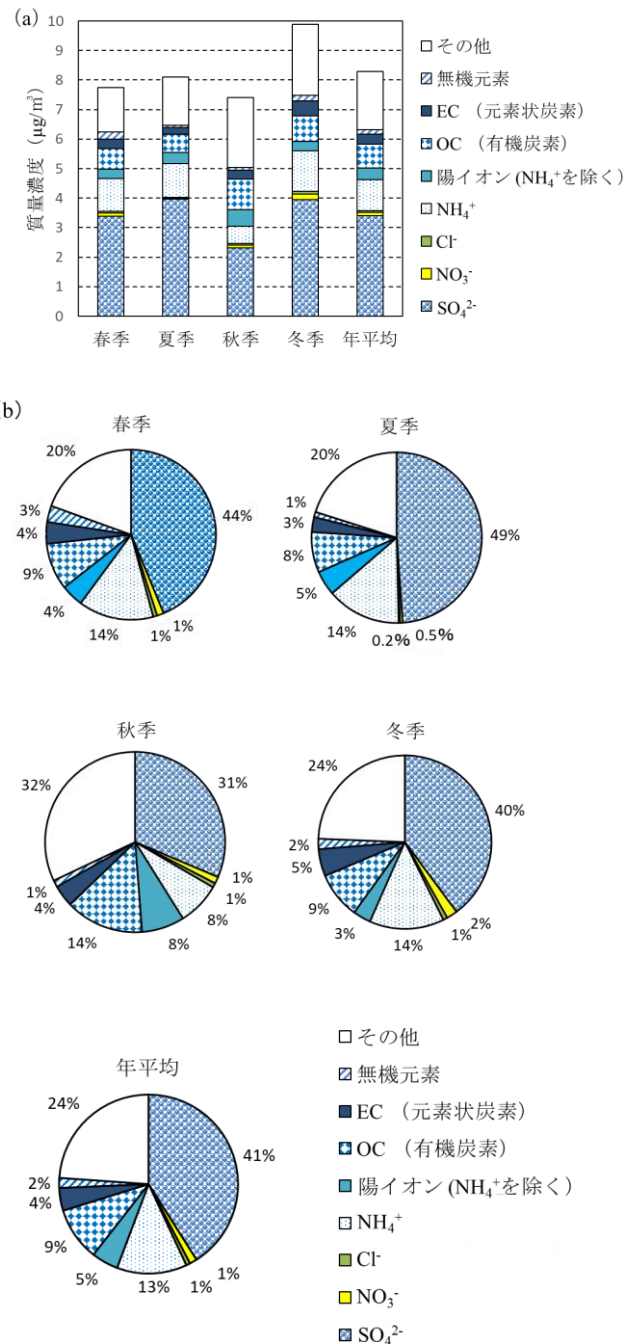


図 3. 季節別における PM_{2.5} 中の成分濃度 (a) 及び成分組成比 (b)。凡例の並びはグラフの積み上げ順に対応。

(1) イオン成分

年平均値における PM_{2.5} 中のイオン成分は約 60% を占め, イオン成分組成比は, 陽イオンでは NH₄⁺ > Na⁺ > K⁺ の順に

多く、陰イオンでは $\text{SO}_4^{2-} \gg \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ の順に多かった。全ての季節で SO_4^{2-} の占める割合が最も高かった。 SO_4^{2-} と NH_4^+ 濃度は推移が類似しており $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在していることが示唆された (図4)。 NO_3^- は冬季に高くなる傾向がみられた。粒子状である NH_4NO_3 は気温が上昇すると HNO_3 と NH_3 のガス状となり、ガスと粒子の間で可逆的に変化することが知られており⁵⁾、冬季に NO_3^- が高くなる要因として、冬季は気温が低く粒子化に平衡が傾くことが影響していると考えられる。 SO_4^{2-} 及び NO_3^- 当量の和と NH_4^+ 当量の相関を示す (図5)。当量比が概ね1であったことから、二次生成粒子である $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び NH_4NO_3 として存在していることが示唆された。

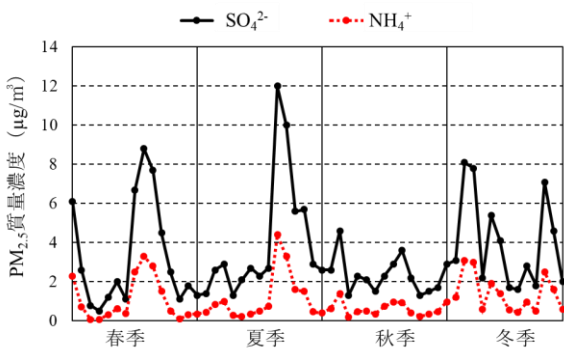


図4. 季節別のイオン成分濃度 (SO_4^{2-} 及び NH_4^+) の推移。

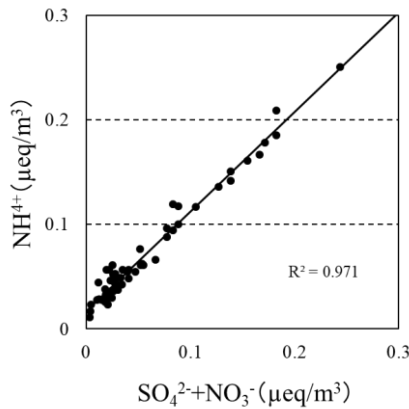
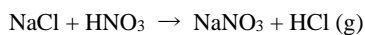
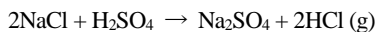


図5. 成分調査期間中の NH_4^+ と SO_4^{2-} 及び NO_3^- の和の当量比。

夏季及び秋季の Cl^-/Na^+ 等量比は0.5以下であり、海水中の組成 (1.17) より大幅に下回っていた (図6)。次式で示すように、大気中の酸性ガス成分による海塩粒子からの塩素の脱離 (クロリンロス) により、二次生成ナトリウム塩として $\text{PM}_{2.5}$ 中に存在していることが示唆されている⁶⁾。



よって、海塩粒子のクロリンロスにより、 Cl^- の減少が認められたと推測される。

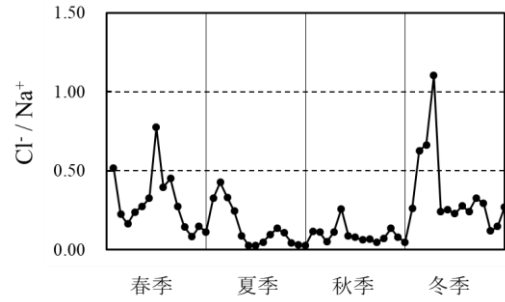


図6. 季節別の Cl^-/Na^+ 等量比。

(2) 無機元素成分

主な無機元素成分として土壌由来の指標とされる4成分 (Si, Ca, Al, Ti) について、季節別の成分濃度を示した (図7)。成分濃度は、春季に高くなる傾向がみられた。一般的にはCaの含有量が高いことが黄砂粒子の特徴とされており⁸⁾、春季はCaの成分濃度が高いことから黄砂由来と考えられた。

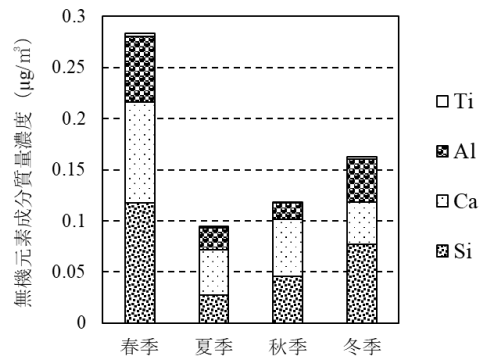


図7. 季節別の無機元素成分質量濃度。

(3) 炭素成分

炭素成分の季節別質量濃度及び組成比を示した (図8)。全期間において元素炭素 (EC) より有機炭素 (OC) の質量濃度が高かった。

OCは $\text{PM}_{2.5}$ など粒子状物質に多く含まれており、化石燃料やバイオマス燃料により排出されるもの (一次生成) や、人為起源・自然起源のVOC (揮発性有機化合物) が大気中で反応し生成するもの (二次生成) がある。ECは一般にはボイラーや自動車などでの化石燃料の燃焼やバイオマスの燃焼によって排出され、微小粒子への存在比率が高いことが知られている⁹⁾。

OCは春夏より秋冬に高濃度になる傾向がみられ、成分調査期間中の秋季において一時的に高濃度になる日があった。また年間を通じてOCとECの組成比の変動は小さかった。

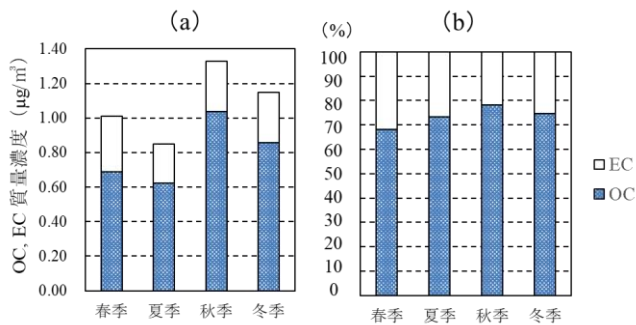


図 8. 季節別の OC, EC 質量濃度 (a) 及び組成比 (b).

3. PM_{2.5} 高濃度日の要因の解析

各季節において PM_{2.5} 質量濃度の日平均値が最も高い日 (以下「高濃度日」という) ((a)春季: 2017/5/10, (b)夏季: 2017/8/2, (c)秋季: 2017/11/4, (d)冬季: 2018/1/20) となった要因について, 当日飛来した空気塊の流れを確認するため, 気象庁による当日の午前 9 時の天気図⁴⁾ (図 9) 及び NOAA¹⁰⁾ による後方流跡線解析 (NOAA Hysplit model) 結果を示した (図 10). 解析は採取日からその 4 日前までの上空 500 m, 1000 m 及び 1500 m に基点到達した気塊の動きを計算した.

春季における高濃度日 (日平均 19.2 µg/m³) の要因は, 後方流跡線解析の結果から中国大陸の北京や上海付近を通過しており, 天気図では移動性高気圧が確認されたことから, 中国大陸由来の汚染気塊の飛来によるものと考えられる (図 9(a), 10(a)).

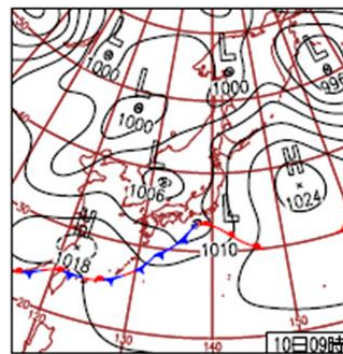
夏季における高濃度日 (日平均 21.4 µg/m³) の要因は, 天気図で台風が確認されたことから, 強風による PM_{2.5} 等の微粒子の巻き上げなど, 一時的な高濃度によるものと考えられる (図 9(b), 10(b)).

秋季における高濃度日 (日平均 14.1 µg/m³) の要因は, 春季と同様, 後方流跡線解析の結果が中国大陸由来を示し, 天気図では移動性高気圧が確認されたことから, 中国大陸由来の汚染気塊の飛来によるものと考えられる (図 9(c), 10(c)).

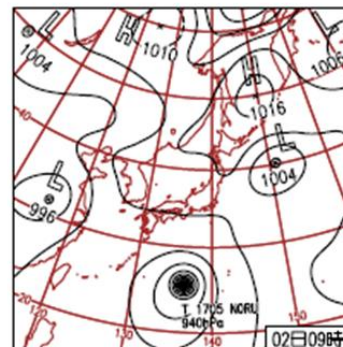
冬季における高濃度日 (日平均 19.6 µg/m³) の要因は, 後方流跡線解析の結果が中国大陸由来を示したことから, 中国大陸由来の汚染気塊の飛来によるものと考えられる (図 9(d), 10(d)).

また, 無機元素成分 Ca の含有量が高いことが黄砂粒子の特徴とされている⁸⁾. 気象庁によると, この年に沖縄県で黄砂は観測されていない⁴⁾ が PM_{2.5} 中の Ca 濃度は春季 (0.25 µg/m³) が冬季 (0.068 µg/m³) に比べて高く, 春季では薄い黄砂の飛来があったと推測された. なお, 沖縄県で観測される黄砂は例年 2 月から 5 月頃にかけて多い.

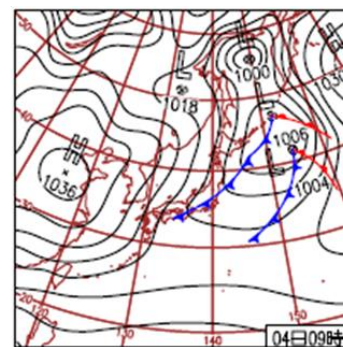
(a) 春季 (2017年5月10日)



(b) 夏季 (2017年8月2日)



(c) 秋季 (2017年11月4日)



(d) 冬季 (2018年1月20日)

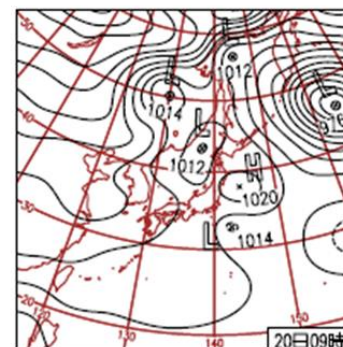
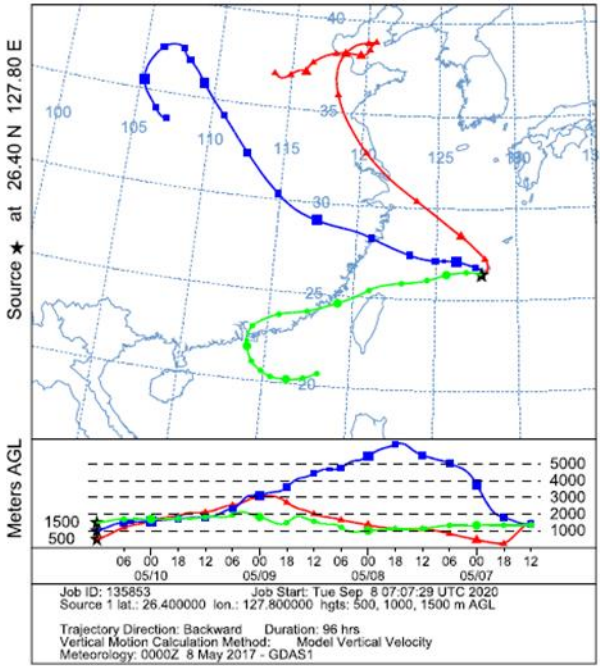
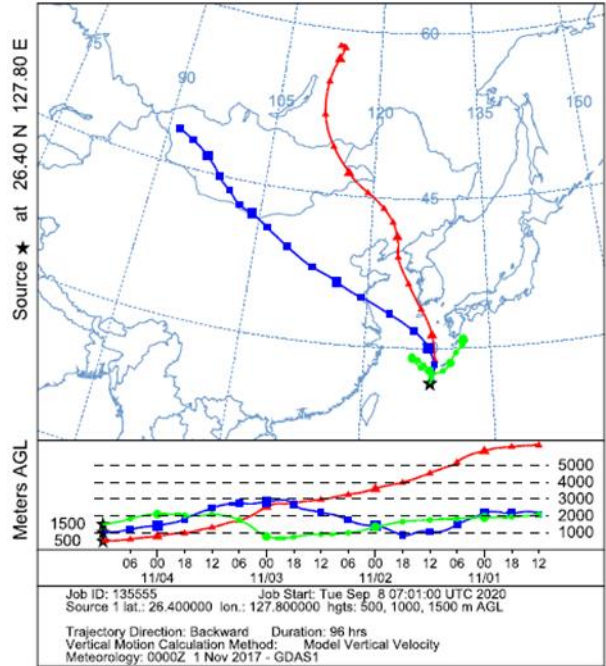


図 9. 季節毎の PM_{2.5} 高濃度日 ((a) 春季: 2017/5/10, (b) 夏季: 2017/8/2, (c) 秋季: 2017/11/4, (d) 冬季: 2018/1/20) の気象庁による午前 9 時における天気図⁴⁾

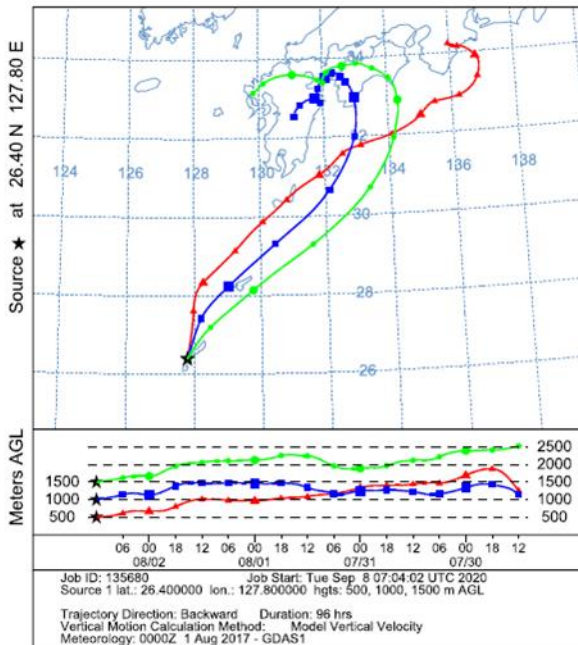
(a) 春季(2017年5月10日)



(c) 秋季(2017年11月4日)



(b) 夏季(2017年8月2日)



(d) 冬季(2018年1月20日)

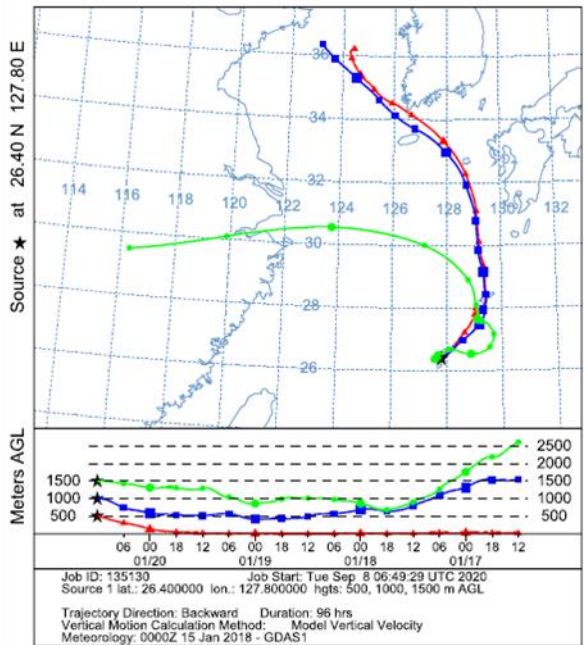


図 10. 季節毎の PM_{2.5} 高濃度日 ((a) 春季 : 2017/5/10, (b) 夏季 : 2017/8/2, (c) 秋季 : 2017/11/4, (d) 冬季 : 2018/1/20) の NOAA¹⁰⁾ による高度 500 m, 1000 m 及び 1500 m における空気塊の後方流跡線解析結果. ※高度別の図のマーク一印 : 500 m(△印), 1000 m(□印), 1500 m(○印)

IV まとめ

2017年度における成分分析の結果、成分組成はイオン成分が約60%を占め、全ての季節で SO_4^{2-} の占める割合が最も高かった。イオン当量濃度から、二次生成粒子である $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び NH_4NO_3 として存在していることが示唆された。無機元素成分は、土壌由来の指標とされる4成分(Si, Ca, Al, Ti)の濃度について、春季に高くなる傾向がみられ、薄い黄砂の飛来によるものと考えられた。炭素成分は、全期間においてECよりOCの質量濃度が高かった。OCは春夏より秋冬に高濃度になる傾向がみられた。年間を通じてOCとECの組成比の変動は小さかった。

季節毎の $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の日平均値が最も高い日となった要因について、後方流跡線解析等の結果、春季、秋季及び冬季は中国大陸からの汚染空気塊が飛来した越境大気汚染によるもの、夏季は台風の影響によるものと示唆された。

成分分析の実施期間が限られており、常時監視の一般的なデータと比較した場合、台風などの影響により、質量濃度が一時的に高くなることもあり、季節別 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度の傾向が異なる点もみられる。今後は引き続き $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析を実施し、データの蓄積を行い、複数年度の分析結果を用いて質量濃度や成分状況の経年変化をみていく必要がある。

V 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局(2011) 微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)の成分分析ガイドライン。
- 2) 環境省水・大気環境局(2012) 大気中微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)成分測定マニュアル。
- 3) 城間朝彰・岩崎綾・比嘉良作・田崎盛也・渡口輝(2013) 2011年度沖縄県における微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)。沖縄県衛生環境研究所報, 47: 119-122。
- 4) 気象庁(2017) 過去の気象データ検索。
<<http://www.data.jma.go.jp/odb/stats/etrn/index.php>>。
2020年9月アクセス。
- 5) 米持真一・梅沢夏実・松本利恵(2007) 埼玉県北部の $\text{PM}_{2.5}$ 濃度と化学組成の5年間の観測結果。大気環境学会誌, 42: 129-142。
- 6) 田中茂・小田切幸成・加藤利明・橋本芳一(1982) 海洋大気中での汚染物質による海塩粒子からの塩素の脱離。日本化学会誌, 12: 1946-1952。
- 7) 比嘉良作・城間朝彰・友寄喜貴・岩崎綾・田崎盛也(2015) 沖縄県における微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)成分分析測定結果(2014年度)。沖縄県衛生環境研究所報, 49: 65-68。
- 8) 環境省環境保健部環境安全課(2018) 黄砂とその健康影響について, pp: 4。
- 9) 長谷川就一(2010) $\text{PM}_{2.5}$ -第2講 $\text{PM}_{2.5}$ の測定・分析と実態-。大気環境学会誌, 45: A61-A68。
- 10) NOAA(2015) HYSPLIT-WEB。
<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php>。2020年9月アクセス。