

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 (2014 年度)

比嘉良作・城間朝彰・友寄喜貴・岩崎綾・田崎盛也

Chemical composition of PM_{2.5} in Okinawa (FY2014)

Ryosaku HIGA, Tomoaki SHIROMA, Nobutaka TOMOYOSE, Aya IWASAKI, Moriya TASAKI

要旨: 2014 年度に実施した PM_{2.5} の成分分析調査期間における質量濃度は、最も高い日で 30.2 μg/m³、年平均で 8.7 μg/m³ と、日平均及び年平均の環境基準 (それぞれ、35 μg/m³、15 μg/m³) を満たしていた。成分組成について、SO₄²⁻、NH₄⁺、有機炭素 (OC) の 3 成分の和が 70% 弱を占めていた。イオン成分について、SO₄²⁻ と NO₃⁻ の和と NH₄⁺ の当量比がほぼ 1 であったことから、二次生成粒子である硫酸塩や硝酸塩の存在が示唆された。また、Cl/Na⁺ 当量比から、一年中クロリンロスにより生成したナトリウム塩の浮遊も観測された。無機元素成分については、春季及び冬季に黄砂起源と考えられる土壌由来成分 (Fe, Ti, Si, Al) が多く飛来し、冬季には、Pb/Zn 比から中国の自動車排出ガス由来成分の飛来が示唆された。

Key words: 沖縄県, 微小粒子状物質(PM_{2.5}), 越境移流, 二次生成粒子, クロリンロス, 黄砂, Pb/Zn 比

I はじめに

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は、その大きさから人の呼吸器内部まで入り込み、健康に影響を及ぼす恐れがあるとされ、2009 年 9 月に環境基準が定められた。沖縄県においては、2011 年度より質量濃度の常時監視を行っている。

さらに、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」(以下、ガイドラインと記す。) ¹⁾ に基づき、PM_{2.5} の成分分析を 2014 年度に実施した。今回は、その調査結果をまとめたので報告する。

II 方法

PM_{2.5} のサンプリング及び分析は、外部委託により実施した。

1. 調査地点

調査は沖縄県沖縄市にサンプラーを設置して実施した。同地点は大気常時監視測定局 (沖縄局) で、周囲には公園や住宅地があり、幹線道路が数百メートル先にある一般環境地域である。

2. 調査期間

ガイドラインに準拠し、季節ごとにそれぞれ 14 日間、約 24 時間連続で捕集を行った。以下に各季における調査期間を記した。

春季 (2014.5.8~5.22)

夏季 (2014.7.23~8.6)

秋季 (2014.10.22~11.5)

冬季 (2015.1.21~2.4)

3. 試料採取方法

PM_{2.5} 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。フィルターは PTFE フィルター (Whatman 製) 及び石英フィルター (PALLFLEX 製) を使用した。

4. 分析方法

分析方法等は、すべて環境省が発行した「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 フィルターを 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、OC_{Pryo} を測定した。有機物の炭化補正を行い、有機炭素 (OC) 及び元素炭素 (EC) は以下の式により算出した。

$$OC = OC_1 + OC_2 + OC_3 + OC_4 + OC_{Pryo}$$

$$EC = EC_1 + EC_2 + EC_3 - OC_{Pryo}$$

Ⅲ 結果と考察

1. PM_{2.5} 質量濃度

調査期間の PM_{2.5} 質量濃度を図 1 に示した。季節別の平均値は、春季 6.9 μg/m³, 夏季 4.6 μg/m³, 秋季 9.6 μg/m³, 冬季 13.6 μg/m³, 年平均値は 8.7 μg/m³ であった。日平均の最高値は 30.2 μg/m³ であり、年平均及び日平均の環境基準（それぞれ 15 μg/m³, 35 μg/m³）を満たしていた。

沖縄における PM_{2.5} 質量濃度は、春と秋～冬にかけて高くなる二山形の傾向がみられるが、2014 年度は梅雨入り が 2014/5/5 頃と例年より早かったため、調査期間である 2014/5/8 以降、降雨の影響により低くなったと推察された。

2. PM_{2.5} 成分濃度

季節別 PM_{2.5} 成分濃度及び組成比を図 2 に示した。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を用いた。全ての季節において SO₄²⁻ が最も多く、次いで NH₄⁺ もしくは OC が多くになっていた。これら 3 成分で PM_{2.5} 成分中の 70% 弱を占めていた。

(1) 炭素成分

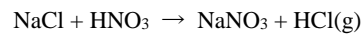
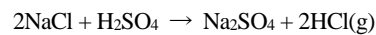
PM_{2.5} 及び OC, EC 質量濃度を図 3 に示した。OC は、人為起源では工場等から排出される VOC や自動車排出ガスに含まれており、自然起源ではテルペン類など植物由来とされている³⁾。EC は、燃料等の不完全燃焼により発生するとされている。EC は全期間において PM_{2.5} と同様の変動傾向を示した。夏季において OC は、PM_{2.5} や EC が低濃度になるなかで高濃度を示した。この理由として、夏季はテルペン類など植物由来の VOC の放出が活発に行われたため

と考えられた。

(2) イオン成分

全ての季節で高濃度比であった SO₄²⁻ 及び NH₄⁺ の他、冬季においては NO₃⁻ が高濃度であった。図 4 に示した SO₄²⁻ と NO₃⁻ の和と NH₄⁺ の当量比が概ね 1 であったことから、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。

夏季に Na⁺ 及び Cl⁻ が高比率になっており、濃度においても最も高くなっていった。海塩の Cl⁻/Na⁺ 当量比は約 1.17 と言われているが、本調査では、1.17 を大幅に下回り、最も高い夏季で 0.45, 低い秋季で 0.15 であった。これは、以下の反応式で示されるクロリンロスによるものと考えられた。



これらの反応は、経済活動に伴い排出される SO₂ や NO_x が大気中で光化学反応を起こして生じる酸と海塩粒子が接触することにより起こる。Quinn et al.⁴⁾ が示した式（次ページに記載）により Cl 減少率を求めると、最も少ない冬季で 52%, 高い秋季では 88% もの減少がみられた。

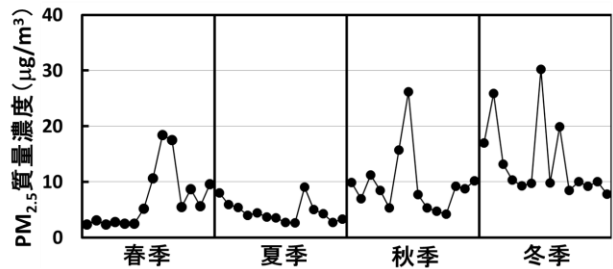


図 1. 沖縄局における 2014 年度成分分析調査期間中の PM_{2.5} 質量濃度。

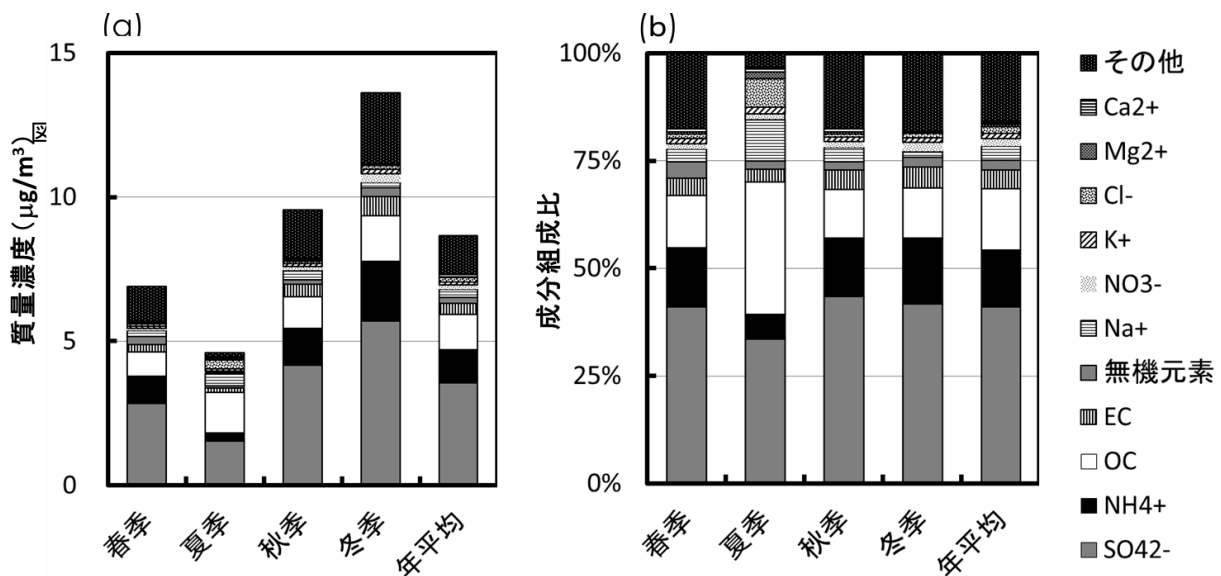


図 2. 季節別 PM_{2.5} 中の各成分の質量濃度 (a) 及び成分組成比 (b)。

(凡例の並びは、グラフの積上げ順に対応)

$$\text{Cl}^- \text{減少率} = ([\text{Cl}^-]_{\text{ss}} - [\text{Cl}^-]_{\text{meas}}) / [\text{Cl}^-]_{\text{ss}} \times 100\%$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ss}} = 1.80 \times [\text{Na}^+]_{\text{meas}}$$

$[\text{Cl}^-]_{\text{ss}}$:SS=Sea Salt とは、海水の組成比を一定とみなし、測定した成分（ここでは $[\text{Na}^+]$ ）から算出した濃度
 $[\text{Cl}^-]_{\text{meas}}$ 及び $[\text{Na}^+]_{\text{meas}}$ は測定値

Hsu et al.⁵⁾ による台湾南西部の南シナ海洋上での観測においても同様の結果（Cl⁻減少率 90%）が得られている。季節にかかわらず沖縄を含めた東シナ海や南シナ海で活発なクロリンロスが起きていることから、大陸の経済活動により生じた酸と海塩粒子由来の二次生成ナトリウム塩粒子が浮遊していることを示唆している。

(3) 無機元素成分

図 5 に季節別の無機元素成分濃度と PM_{2.5} 質量濃度を示した。無機元素成分濃度と PM_{2.5} 質量濃度は同様の傾向を示したが、春季は無機元素成分の割合が多くなっていった。無機元素成分のなかでは、土壌由来成分と言われている Fe, Ti, Si, Al が大部分を占めた。春季にこれら 4 成分が高比率になっていたことから、黄砂由来と考えられた。季節別平均で冬季が春季を上回った理由として、春季は梅雨入り後に調査を行っているため、降雨により大気中から除去されたと考えられた。

図 6 に季節別 Pb/Zn 比を示した。Pb/Zn 比は長距離輸送の指標とされており、有鉛ガソリンを用いている地域では一般的な汚染元素である Zn に比べて相対的に Pb が高くなるとされている (Mukai et al.⁶⁾)。日置ら⁷⁾によると、現在の国内の Pb/Zn 比は 0.2~0.3 程度、中国では 0.5~0.6 程度とされている。春季~秋季には 0.21~0.29 であったが、冬季には 0.50 となった。この結果は、冬季には中国の汚染空気塊が飛来したことを示唆している。

(4) 春季、冬季の PM_{2.5} 高濃度日の特徴と比較

春季と冬季において、PM_{2.5} 質量濃度中の無機元素成分濃度割合や Pb/Zn 比に明らかな違いがみられたため、特徴をよく示していると考えられた春季、冬季それぞれで最も PM_{2.5} 質量濃度が高かった日（春季：2014/5/17、冬季：2015/1/27）を比較した。

NOAA⁸⁾による両日の後方流跡線解析結果を図 7 に示した。2014/5/17、2015/1/27 に飛来した空気塊は、どちらも黄砂の発生源である中国内陸部の砂漠地域を通過していたが、黄砂由来と考えられた Si, Fe, Al, Ni の 4 成分について春季 0.98 μg/m³、冬季 0.35 μg/m³ と大きな差があった。このことは、日本で観測される、夏から冬にかけて少なく、春に多い黄砂の挙動と一致している。

Pb/Zn 比について、2014/5/17 は 0.30 で、2015/1/27 は

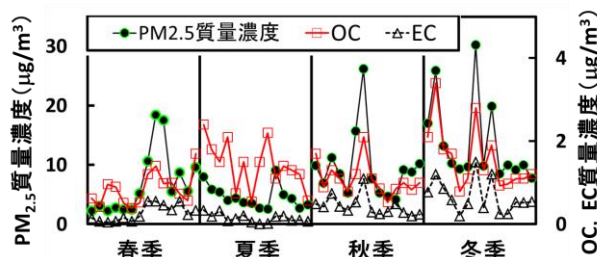


図 3. 沖縄県における 2014 年度成分分析調査期間中の PM_{2.5} 及び OC、EC 濃度。

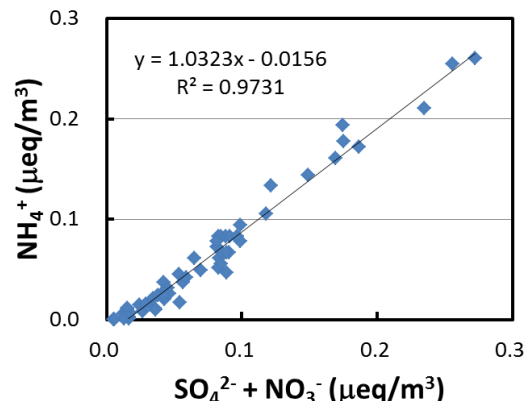


図 4. 沖縄県における 2014 年度成分分析調査期間中の NH₄⁺ と SO₄²⁻ 及び NO₃⁻ の和の当量比。

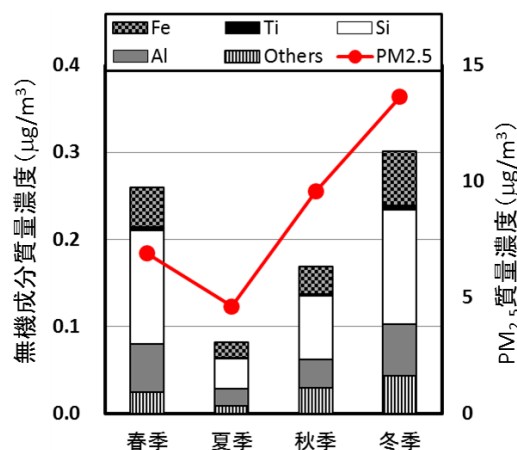


図 5. 季節別の無機元素成分濃度と PM_{2.5} 質量濃度。

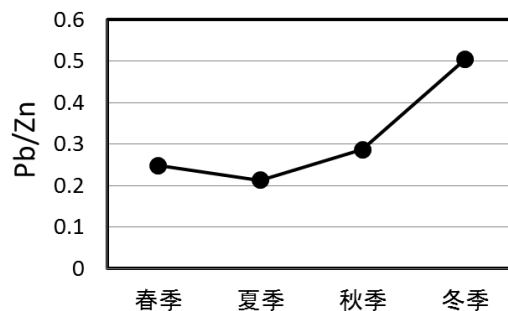


図 6. 季節別の Pb/Zn 比。

0.61 となった。どちらの流跡線も経済活動が活発な北京上空を通過していたが、北京上空における空気塊の通過高度が、2014/5/17 は 2000 m 程度であり、2015/1/27 は 1000 m 程度であった。冬季は乾燥に伴い強い放射冷却がおり、地表付近において温度逆転層が形成されることがある。逆転層が形成されると上昇気流が起りにくくなり、空気塊の循環が弱くなることで PM_{2.5} や汚染物質が滞留して高濃度となる。在中国米国大使館公開データ（環境省大気汚染物質広域監視システムからダウンロード）⁹⁾ の PM_{2.5} 質量濃度観測結果によると、空気塊が北京上空付近を通過した春季 2014/5/13 18:00 ~ 5/14 18:00 は、PM_{2.5} 質量濃度が 24.6 μg/m³ であったのに対し、2015/1/24 18:00 ~ 1/25 18:00 は 94.6 μg/m³ と大きな差がみられた。これらの理由から、2014/5/17 と 2015/1/27 の Pb/Zn 比の差は、中国から沖縄へ飛来する空気塊の移流経路の違いや経路の汚染状態を表していることが示唆された。

今回の調査期間では、最も PM_{2.5} 質量濃度が高かった日は 30.2 μg/m³ であったが、2014 年度の沖縄局における年平均は 17 μg/m³、日平均の 98 パーセントイル値は 44 μg/m³ となり、ともに環境基準を超過していた。日平均が 35 μg/m³ を超える日が計 16 日あったことから、今回の調査期間では、沖縄における高濃度日のデータが十分得られたとはいえない。また、今後の推移について考察するためにも継続的な観測が必要である。

IV 参考文献

- 1) 環境省 (2011) 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の成分分析ガイドライン。
- 2) 環境省 (2012) 大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル。
- 3) Brasseur, G. P., Orland, J. J., Tyndall, G. S. (1999) Atmospheric Chemistry and Global Change, Oxford University Press, New York, pp. 654.
- 4) Quinn, P. K., T. S. Bates, D. J. Coffman, T. L. Miller, J. E. Johnson, D. S. Covert, J. -P. Putaud, C. Neusub, T. Novakov (2000) A comparison of aerosol chemical and optical properties from the 1st and 2nd Aerosol Characterization Experiment, Tellus, Ser. B, 52, 239-257.
- 5) Hsu, S. -C., S. C. Liu, S. -J. Kao, W. -L. Jeng, Y. -T. Huang, C. -M. Tseng, F. Tsai, J. -Y. Tu, Y. Yang (2007) Water soluble species in the marine aerosol from the northern south China Sea: High chloride depletion related to air pollution, J. Geophys Res., 112, D19304.
- 6) Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., Nakao, M. (1994) Lead isotope ratios of airborne particulate matter as tracers of long-range transport of air pollutants around Japan, J. Geophys. Res., 99, 3717-3726.
- 7) 日置正, 紀本岳志, 長谷川就一, 向井人史, 大原利眞, 若松伸司 (2009) 松山, 大阪, つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析, 大気環境学会誌, 44, 91-101.
- 8) NOAA (2015) HYSPLIT-WEB.
<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php>. 2015 年 8 月アクセス。
- 9) 環境省大気汚染物質広域監視システム (通称「そらまめくん」). <<http://soramame.taiki.go.jp>>. 2015 年 8 月アクセス。

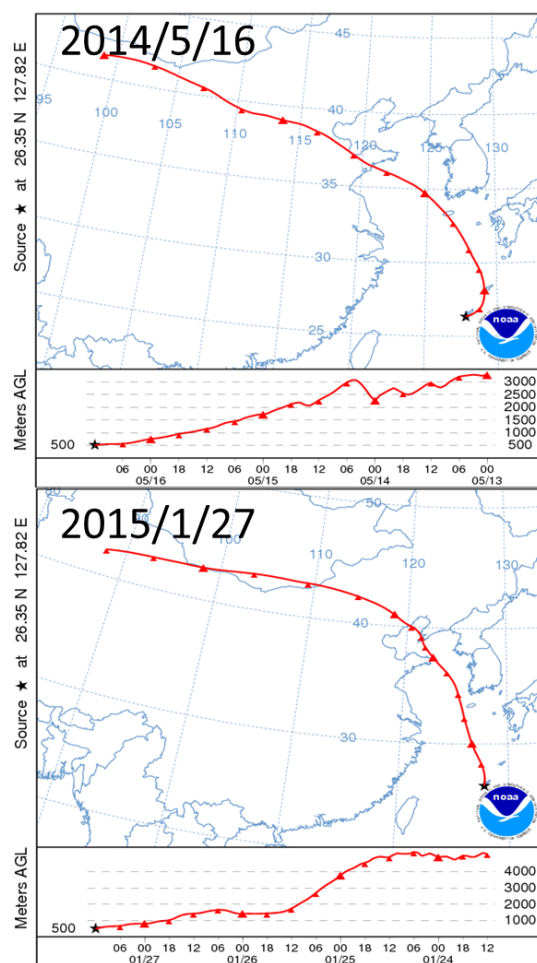


図 7. 2014/5/16 及び 2015/1/27 の高度 500 m における空気塊の後方流跡線解析結果。