

山口市におけるPM_{2.5}イオン成分調査

山口県環境保健センター
川本長雄, 三戸一正, 長田健太郎, 佐野武彦

Investigation about the Ion Component of PM_{2.5} in Yamaguchi

Nagao KAWAMOTO, Kazumasa MIto, Kentaro OSADA, Takehiko SANOn
Yamaguchi Prefectural Institute of Public Health and Environment

はじめに

平成25年度に実施した山口市におけるPM_{2.5}のイオン成分の調査結果を報告するものである。

調査方法

1 調査期間

2013年5月～2014年2月の四期(14日/期)

2 測定地点

山口県環境保健センター(山口市)

3 試料の捕集

機器 LV-250

使用ろ紙 石英(47φmm, 有効面積 11.946 m²)

採取量 16.7 L/min

採取高 地上 2.5m

4 分析手法

イオンクロマトグラフ法

結果

1 イオン成分

(1) PM_{2.5}粒子のイオン濃度と比率

年平均値では、SO₄²⁻が7.4 μg/m³, 68.6%, NO₃⁻ 0.44 μg/m³, 4.1%, NH₄⁺ 2.6 μg/m³, 23.6%であり、この3種のイオンで全イオンの96.3%を占めている。PM_{2.5}粒子中のイオン成分としては、硫酸のアンモニウム塩が主成分であり、これが92.2%を占めている。(図1)

(2) NO₃⁻, Cl⁻の挙動

工場や自動車等から排出されるSO_x, NO_x, HCl, NH₃等により硫酸アンモニウム, 硝酸アンモニウム, 塩化アンモニウム等が二次生成されると考えられるが、測定結果では、SO₄²⁻に比べてNO₃⁻, Cl⁻が極めて少なく、季節的な挙動も異なっていた。(図2)

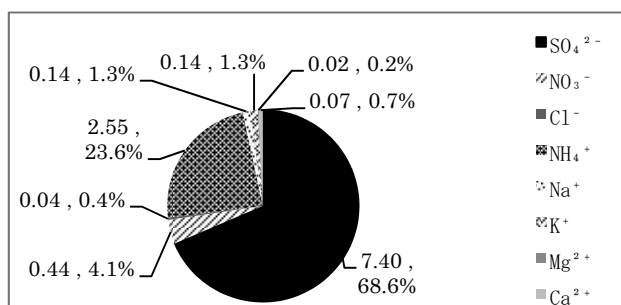
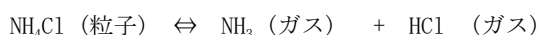


図1 イオンの年平均濃度(μg/m³)と比率(%)

この傾向は、周南, 萩においても同様である。これは、硝酸アンモニウム, 塩化アンモニウムは解離してガスを放出して平衡に達するが、温度が上昇するとより多くの粒子が解離する性質によるものであり、次のような式で表わされる。¹⁾²⁾

反応式



NH₄NO₃(粒子)の解離式

$$K_c^{*1)} = [\text{NH}_3][\text{HNO}_3] \quad (\text{単位: PPM}^2) \quad \text{A式}$$

$$\ln^{*2)} K_c = 70.68 - 24090/T - 6.04 \ln(T/298) \quad \text{1式}$$

※1) 濃度平衡定数 ※2) 自然対数

NH₄Cl(粒子)の解離式

$$K_c = [\text{NH}_3][\text{HCl}] \quad (\text{単位: PPM}^2) \quad \text{B式}$$

$$\ln K_c = 61.78 - 21200/T - 2.65 \ln(T/298) \quad \text{2式}$$

解離は、NH₄Cl > NH₄NO₃

図2のとおり、温度が高い夏には解離が進み粒子中のイオン濃度が低下し、冬季には解離が小さくイオン濃度が増加している。(理論的には、A式, 1式 B式, 2式による。)

NO₃⁻, Cl⁻の変化は温度変化により生じている。その中で、冬季は、NO₃⁻粒子濃度が周南^{*1)}, 山口, 萩^{*2)}の順に低下しており、事業活動が高い地域ほど高くなっている。冬季

は気温が低く、二次生成した NH_4NO_3 、 NH_4Cl 粒子の解離が小さく、発生量に応じて大気中に留まるためと考えられる。 Cl^- は NO_3^- に比べてより解離するため、イオン濃度がさらに低くなっている。

(3) $\text{PM}_{2.5}$ 粒子中のイオン成分比率

$\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度は $19.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、全イオンは $10.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、イオンは、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の54.3%である。H25年度の周南、

萩での結果では、イオン成分は周南62.7%、萩39.4%であり、中間的な値であった。

なお、周南、萩の結果から無機成分(周南4.6%、萩2.9%)、炭素成分(周南19.0%、萩13.4%)は事業活動が大きいほど高くなると考えられる。

※1)2) 測定：周南市役所、萩健康福祉センター(速報値)

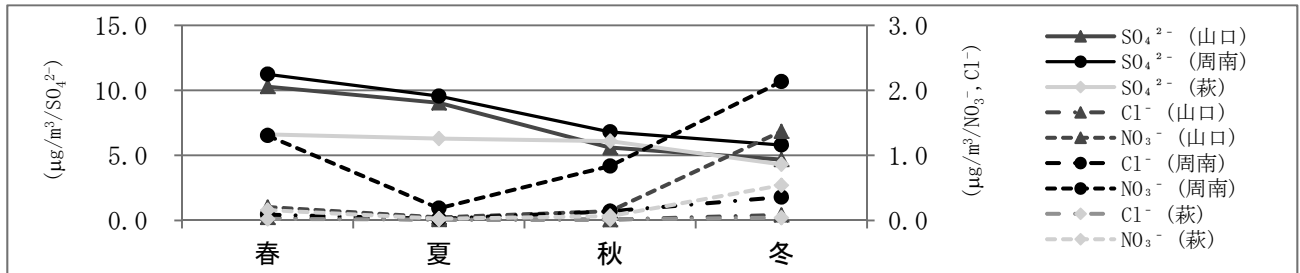


図2 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 濃度の季節変動

(4) イオン濃度

SO_4^{2-} は、年平均 $7.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (min $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ max $18.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) である。質量濃度^{※3)}とは各季とも $R^2=0.8425\sim 0.909$ の範囲であり、いずれの季節も良く相関しており、 $\text{PM}_{2.5}$ の質量濃度が上がれば比例して SO_4^{2-} も高くなる傾向である。(図3)

NO_3^- は、年平均 $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (min $0.012 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ max $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) である。冬季以外は極めて低い。(図4)

Cl^- は、年平均 $0.038 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (min $0.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ max $0.271 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であり四季とも極めて低い。(図4)

NH_4^+ は、年平均 $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (min $0.049 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ max $6.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) である。春~秋は SO_4^{2-} との相関が $R^2 = 0.9631\sim 0.991$ 、冬季は、 $R^2 = 0.8476$ であり、 SO_4^{2-} のカウンターイオンとして同じ挙動を示す。(図5)

Na^+ は、年平均 $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (min $0.025 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ max $0.39 \mu\text{g}/\text{m}^3$) であり、 Mg^{2+} は、年平均 $0.018 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (min $0.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ max $0.052 \mu\text{g}/\text{m}^3$) である。(図6)

Mg^{2+} と Na^+ との相関については、夏、秋、冬は、 $R^2=0.5659, 0.7715, 0.3794$ と相関が認められ、海塩の $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ (理論重量比) $=0.120^{3)}$ に比べて夏が0.136、秋が0.152、冬が0.086とほぼ類似していることから、主として海塩による影響と考えられる。

Ca^{2+} は、年平均 $0.071 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (min $0.001 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ max $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$) である。春、夏は、 SO_4^{2-} とは、 $R^2=0.9258, 0.3857$ と相関している。春にその傾向が著しいが、この時期は大陸からの CaSO_4^{2-} 等を含む黄砂等の移流による影響と考えられる。(図6)

K^+ は、年平均 $0.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (min $0.009 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~ max $0.78 \mu\text{g}/\text{m}^3$) である。春、秋、冬は、 SO_4^{2-} とは、 $R^2=0.8141, 0.8319, 0.5958$ と相関している。夏も地域特有と考えられる高濃度日を除くと $R^2=0.6976$ となる。(図6) K^+ は土壌、農地や植物の焼却灰等に含まれる成分であり地域からの影響とともに広域的な影響もあると考えられる。

※3) 測定：環境保健センター常時監視局データ(速報値)

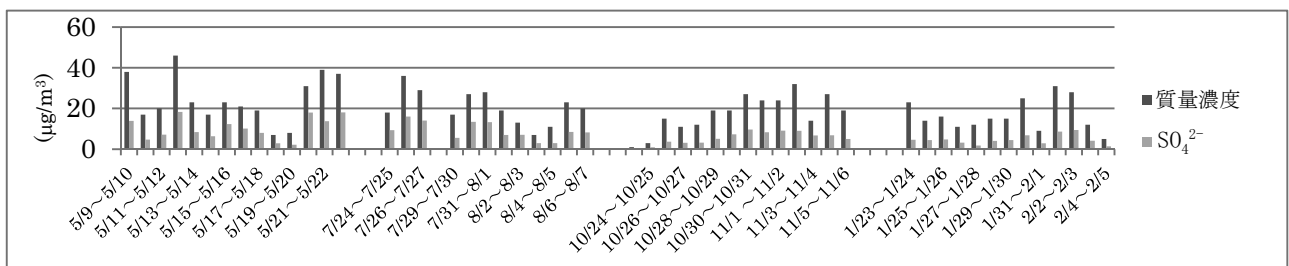


図3 質量濃度と SO_4^{2-}

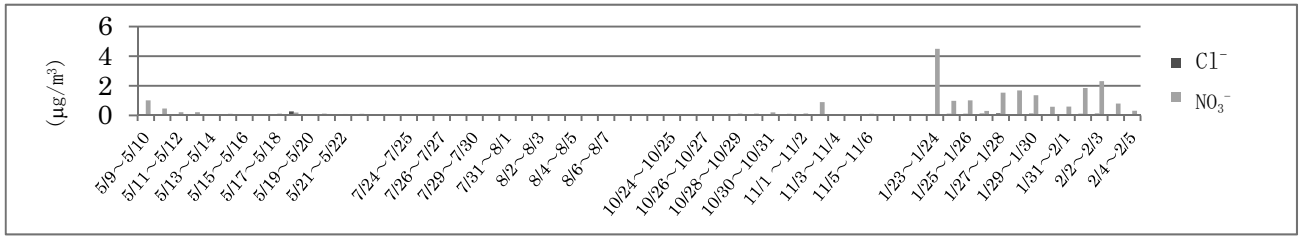


図4 NO₃⁻とCl⁻

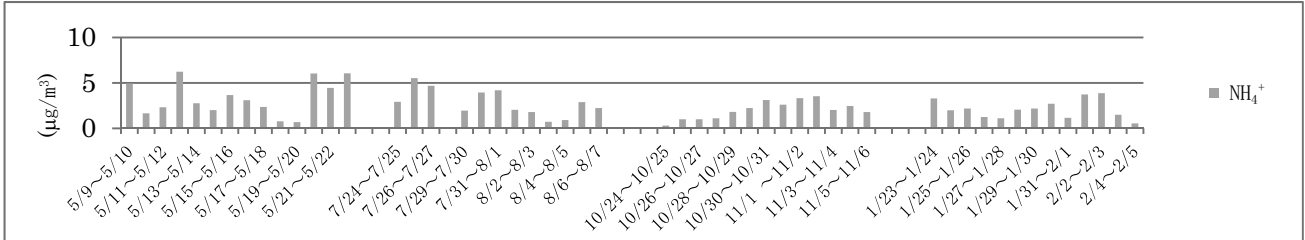


図5 NH₄⁺

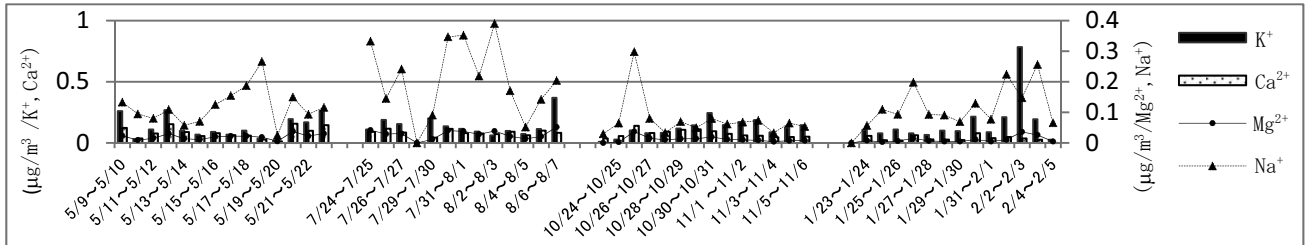


図6 Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺

(5) 質量濃度とSO₄²⁻濃度の年平均値と地域比較

質量濃度は、周南 21.1 μg/m³、山口 19.7 μg/m³、萩 19.6 μg/m³、SO₄²⁻は、周南 8.4 μg/m³、山口 7.4 μg/m³、萩 5.8 μg/m³であり、周南が最も高く、次いで山口、萩の順である。過去3か年間では、質量濃度、SO₄²⁻ともH23年度に比べて増加しH25年度は質量濃度では、周南2.2倍、萩1.7倍、SO₄²⁻は周南1.7倍、萩1.8倍と増加している。山口地域も同様な傾向にあると推察される。(図7、図8)

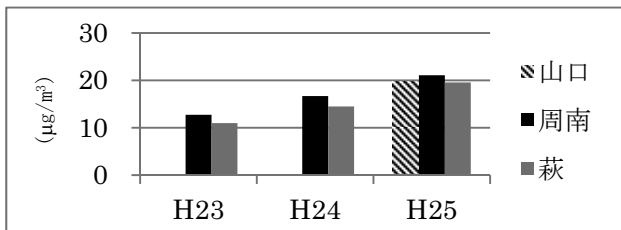


図7 質量濃度年平均の推移

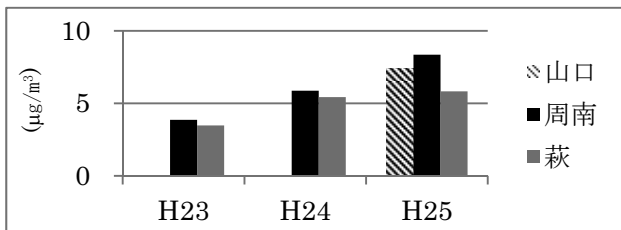


図8 SO₄²⁻年平均の推移

(6) 山口、周南、萩地域の主要イオン濃度等の相関

山口、周南、萩における質量濃度、SO₄²⁻、NH₄⁺の相関は、春、秋、冬とも、山口-周南がR²=0.79~0.94、山口-萩がR²=0.73~0.97であり、極めて強い相関が認められる。夏は、山口-周南がR²=0.50~0.69、山口-萩がR²=0.63~0.88であり、三地域間で強い相関が認められる。質量濃度、SO₄²⁻、NH₄⁺は大陸からの移流等広域からの影響を受けていると推察される。

一方、NO₃⁻は、発生したNH₄NO₃(粒子)が温度上昇により解離しガス化する。これにより春、夏、秋は山口-周南がR²=0.0~0.18、山口-萩がR²=0.0~0.22とほとんど相関は認められなくなる。冬季は解離が進まず発生量に応じて、山口-周南がR²=0.71、山口-萩がR²=0.86と相関が認められる。Cl⁻も同様な挙動を示している。

2 後方流跡線解析

測定日ごとにNOAA HYSPLIT Trajectory Model (アメリカ海洋大気庁作成)を使用し、次の条件で後方流跡線解析を行った。

地点：山口市 北緯 34.1532 東経 131.4337

高度：地上から500m, 1500m, 3000m

解析時間：96時間

表1, 2のとおり, 53測定日中, 中国大陸からと想定されるものが34日, 朝鮮半島からが5日, 国内からが8日, 東シナ海・九州近海からが4日, コーロッパ・シベリアからが2日であり, 国外からの流入が77.4%, 国内が15.1%, 東シナ海等の海からが7.5%である。

高濃度となった観測日は8日, うち5日が環境基準(35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 超過)を超過した。中国大陸からが6日(うち4日

が環境基準超過), 九州周辺(火山)からが2日(うち1日が環境基準超過)であり, 活火山である桜島, 阿蘇山による影響と想定される。

季節別では, 春が5日(うち4日が環境基準超過)であり, その他の季節は各1日である。中国大陸の高濃度の $\text{PM}_{2.5}$ が気象条件により移流⁴⁾して, 県内で環境基準超過をもたらすと推察される。

表1 後方流跡線解析から推定される発生地域と $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度

| 後方流跡線解析から想定される発生地域 | $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度区分(単位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)ごとの測定日数 | | | | 計 |
|--------------------|---|--------------|----------------|----------------------------|--------|
| | 低濃度 10以下 | 中濃度 10~20 | やや高濃度 20~30 | 高濃度, ()は 環境基準超過 30~ | |
| 中国大陸 | 0 | 15 | 13 | 6 (4) | 34 (4) |
| 朝鮮半島 | 0 | 3 | 2 | 0 | 5 |
| 国内(九州周辺) | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 |
| 国内(九州(火山)) | 0 | 0 | 0 | 2 (1) | 2 (1) |
| 国内(四国・関西等) | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 国内(日本海経由) | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 国内(太平洋経由) | 3 | 0 | 0 | 0 | 3 |
| 東シナ海・九州近海 | 2 | 2 | 0 | 0 | 4 |
| ヨーロッパ・シベリア | 2 | 0 | 0 | 0 | 2 |
| 計 | 7 | 22 | 16 | 8 (5) | 53 (5) |

表2 季節別高濃度発生日数(()内は環境基準超過)

| | 春 | 夏 | 秋 | 冬 | 計 |
|-------|------|------|---|---|------|
| 高濃度日数 | 5(4) | 1(1) | 1 | 1 | 8(5) |

3 PMF(positive Matrix Factorization)解析

EPA PMF 5.0(アメリカ環境保護庁作成)を使用し, イオン成分についてPMF解析⁵⁾を行った。

解析に使用したデータは, イオンバランスが80~120%の範囲内の65データ(全67データ)

(1) 発生因子数の推定

Factorごとに, Q値, RSQをそれぞれ5回試算し, 平均値を図9に示す。因子数は, RSQが最も小さいFactor数(発生因子)を5と推定した。

(2) 発生因子

図10から次の5因子に分類できる。

Factor1: SO_4^{2-} , NH_4^+ が概ね60%を占めており, 主として事業場等の重油・石炭等燃焼に伴う SO_x 排出ガスからの二次生成粒子($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)等。大陸等からの移流と考えられる。

Factor2: Na^+ が60%以上を占めており, Mg^{2+} , SO_4^{2-} も存在することから主として海塩。

Factor3: 因子中, Mg^{2+} , Ca^{2+} が主な成分であり道路粉塵, 土壌等。

Factor4: NO_3^- が100%近くあり, 主として自動車・事業

場等からの NO_x 排ガスからの二次生成粒子等。

Factor5: K^+ が90%以上あり植物系廃棄物等の焼却。

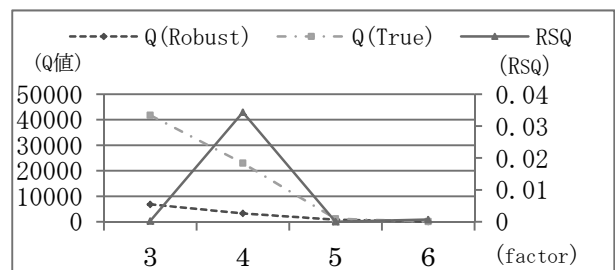


図9 factor と RSQ

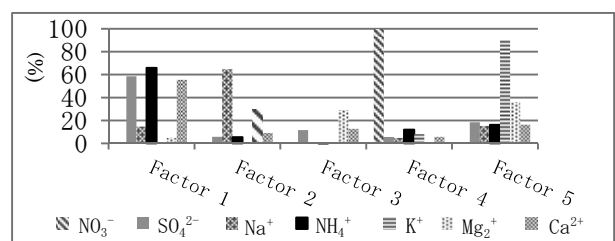


図10 factor ごとの各イオン比率

(3) 発生因子の寄与率

年間の寄与率は, 事業場等の重油・石炭等燃焼による SO_4^{2-} の二次生成が56.9%で最も高く, 広域的な移流による影響が大きい。次いで植物系廃棄物等の焼却が18.1%, 自

自動車・事業場等排ガスによるNO₃⁻の二次生成が10.4%である。(図11)

季節別の寄与率は、事業場等の重油・石炭等燃焼によるSO₄²⁻の二次生成が春67.2%で最も高く、夏、秋は概ね60%、冬季が26.1%と低くなる。一方、自動車・事業場等排ガスによるNO₃⁻の二次生成は、冬季が44.2%と高く、夏季が1.2%と低い。海塩、道路粉塵・土壌等は、夏季が幾分高くなりほぼ11%である。植物系廃棄物等の焼却は、秋、冬が高くなり23.3%、21.8%となる。(図12)

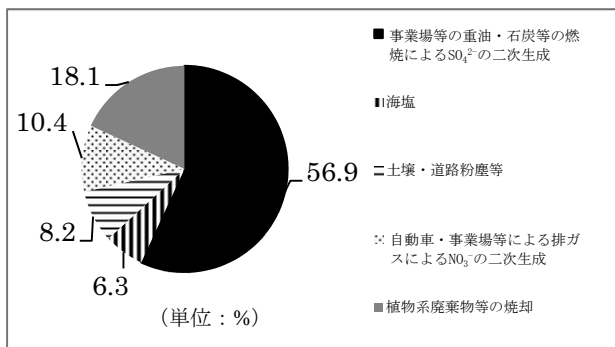


図11 発生因子の寄与率

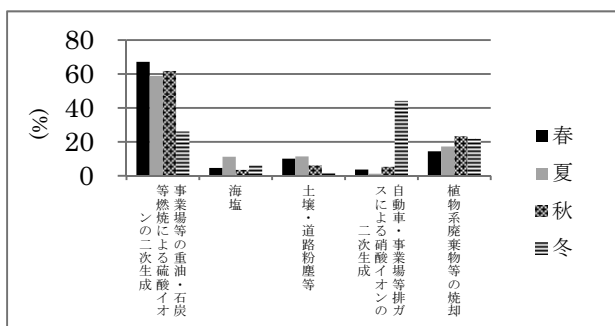


図12 季節別発生因子の寄与率

4 PM_{2.5}の乾性沈着量

PM_{2.5}の乾性沈着とは、大気中のPM_{2.5}粒子に含まれるイオン成分が森林等に沈着するものを言う。

(1) 乾性沈着量の推計

A 推計式: 1日当たりの沈着量 (mmol/m²/day) = 大気中濃度 (mmol/m³) × 降下速度 (m/day)

B 降下速度: 乾性沈着ファイルVeR4.1⁶⁾により気温、湿度等の気象データ等を入力し算出

C 地域区分: 市街地, 森林, 草地, 農地, 水面

D 対象地域: 環境保健センターから半径20Km以内(海面を除く.)

(2) 主要成分(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)の沈着量

表3のとおり, SO₄²⁻, NH₄⁺は、乾性沈着(0.8μm以上の粒子)に比べて概ね1.6倍, NO₃⁻は概ね1/4である。

なお、現況、森林等での被害の報告はない。

表3 主要成分(SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺)の沈着量

(単位: mmol/m²/year)

| 区 分 | SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ |
|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| PM _{2.5} 沈着(H25) | 4.2 | 0.4 | 8.2 |
| 山口乾性沈着(H15~23平均) | 2.7 | 1.6 | 5.3 |
| 全国乾性沈着(H23中央値) | 2.8 | 2.2 | 4.7 |

5 まとめ

PM_{2.5}の質量濃度とSO₄²⁻とは極めて良く相関しており、SO₄²⁻が高くなると質量濃度も比例して高くなる。全イオン成分中、SO₄²⁻とカウンターイオンとしてのNH₄⁺の2種で92.2%を占めている。SO₄²⁻は、事業場等の燃料使用に伴う廃ガスに含まれるSO_xから二次生成物質((NH₄)₂SO₄)等が形成され、気象条件等から高濃度となったものが中国大陸等から移流することで、県内では環境基準を超過する事例が春季に多く発生している。国内に起因して発生する事例は少なく、大陸からの移流による影響が大きいと推察される。

NO₃⁻は、NO_xから二次生成物質が形成されるが、地域の事業活動による影響が大きいと推察される。

PM_{2.5}は、日平均環境基準(35 μg/m³)を超過しており、健康被害への不安など、近年、社会の関心も極めて高く、環境保全上の喫緊の課題となっている。今後、PM_{2.5}の負荷の低減を図り環境の保全を図るためには、中国、韓国等の近隣諸国と連携したSO_xや煤塵等の低減対策が望まれる。また、国内においても、事業場、自動車等に対する廃ガス対策や観測体制の充実、情報の提供など一層の取組が求められる。

(参考文献)

- 1) 田中 茂ほか: 大気中の塩化アンモニウムおよび硝酸アンモニウムの挙動とその解離平衡, 日本化学会誌 1987, (12), 2338~2343
- 2) 唐沢正宣: SPMの挙動解析, 豊田中央研究所R&Dレビュー, Vol. 35, No.1, (2003. 1)
- 3) 酸性雨調査法, 酸性雨調査法研究会(1993), 268
- 4) 兼保直樹ほか: 九州北部の離島および大都市部におけるPM_{2.5}濃度の通年での挙動, 大気汚染学会誌, 第46巻, 第2号(2011)
- 5) 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. 7)
- 6) 野口 泉ほか: 乾性沈着量評価のための沈着速度推計プログラムの更新, 北海道立総合研究機構, 環境科学研究センター所報, 第1号(2011)