

資料

## 鹿児島県におけるPM<sub>2.5</sub>の地域特性と発生源解析に関する調査研究（第I報）

### Surveillance about Regional Peculiarity and Analysis of Source of PM<sub>2.5</sub> in Kagoshima Prefecture ( I )

田知行 紘 太                  福 田 哲 也<sup>1</sup>                  西中須 暁 子  
平 瀬 洋 一

#### 1 はじめに

微小粒子状物質（以下「PM<sub>2.5</sub>」という。）の発生源は多種多様で、生成機構も複雑であることから、PM<sub>2.5</sub>質量濃度の測定だけでは高濃度要因は分からない。このため、「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」が2010年3月に改正され<sup>1)</sup>、イオン成分、無機元素成分、炭素成分等の成分分析の実施が地方自治体に求められている。

本県では2011年度からPM<sub>2.5</sub>自動測定機を順次整備し、2016年度までに県内6か所で測定を行っている。

また、成分分析については、イオン成分は2013年度から、無機元素成分は2015年度から開始している。

既報<sup>2), 3)</sup>において、常時監視結果及び成分分析結果を踏まえて粒子状物質の地域特性について報告したが、本報ではPM<sub>2.5</sub>質量濃度及びイオン成分濃度に加え、PM<sub>2.5</sub>の発生源指標成分として重要な無機元素成分質量濃度から算出した無機元素成分質量濃度比による考察を行ったので報告する。

#### 2 調査方法

##### 2. 1 調査期間

2015年度～2016年度

##### 2. 2 調査地点

調査地点を図1に示す。2015年度は霧島局及び羽島局、2016年度は霧島局及び南さつま局においてPM<sub>2.5</sub>の採取を行った。

##### 2. 3 捕集方法

大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）成分測定マニュアル<sup>4)</sup>（以下「マニュアル」という。）に基づき、PM<sub>2.5</sub>サンプラを用いて各季節で原則24時間、14日間連続捕集を行った。

PM<sub>2.5</sub>質量濃度及び光化学オキシダント（以下「Ox」という。）については、それぞれの測定局に設置してある自動測定機のデータを使用した。

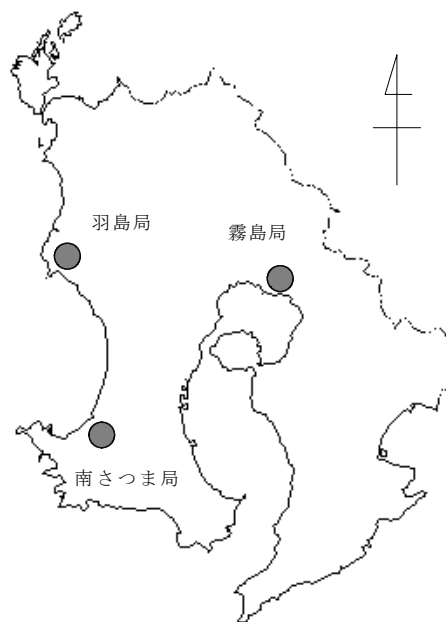


図1 調査地点

1 環境林務部廃棄物・リサイクル対策課

〒890-8577 鹿児島市鴨池新町10番1号

## 2. 4 成分分析方法

マニュアルに基づき、イオン成分(硫酸イオン( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ ), 塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ ), アンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ ), ナトリウムイオン( $\text{Na}^+$ ), カリウムイオン( $\text{K}^+$ ), カルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ ), マグネシウムイオン( $\text{Mg}^{2+}$ ))はイオンクロマトグラフ法, 無機元素成分(鉛(Pb), 亜鉛(Zn), ヒ素(As), バナジウム(V))は酸分解/ICP-MS法を用いて分析を行った。

## 3 調査結果及び考察

### 3. 1 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度, イオン成分質量濃度

#### 3. 1. 1 季節別平均濃度

$\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度及びイオン成分質量濃度の季節別平均を図2に示す。

$\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度及び全イオン成分の質量濃度は, 羽島局(2015年度)及び南さつま局(2016年度)においては, 夏季に低かったが, 霧島局(両年度)においては, 羽島局及び南さつま局と比較して $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度及び全イオン成分の質量濃度ともに季節間の変動が小さかった。

各イオン成分については, 各測定局においていずれの季節でも $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NH}_4^+$ が大部分を占めていた。

$\text{SO}_4^{2-}$ は,  $\text{SO}_2$ が大気中で酸化され水と反応し $\text{H}_2\text{SO}_4$ となった結果生じるとされている。本県では調査期間中いずれの測定局においても $\text{SO}_2$ は低濃度で推移しており, 長

期的評価による環境基準を達成している。一方, 大陸では $\text{SO}_2$ が大量に排出されており<sup>5)</sup>, 夏季以外の季節において $\text{SO}_4^{2-}$ 質量濃度が高くなった要因として大陸起源による影響が示唆される。ただし, 夏季は大陸起源による影響が弱いと考えられる(3.2参照)にもかかわらず, 霧島局で夏季に他の測定局と比べ $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度及び $\text{SO}_4^{2-}$ 質量濃度が高かったことについては, 別途検討したため後述する。

$\text{NH}_4^+$ は, 大気中の $\text{NH}_3$ が $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び $\text{HNO}_3$ と中和しそれぞれ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び $\text{NH}_4\text{NO}_3$ の粒子を形成することが知られている。このことから,  $\text{SO}_4^{2-}$ 及び $\text{NO}_3^-$ 質量濃度とともに $\text{NH}_4^+$ 質量濃度が高くなったと考えられる。

また, 各測定局において冬季に $\text{NO}_3^-$ 質量濃度が高くなっていた。 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ は気温が高い場合に気化し $\text{NH}_3$ 及び $\text{HNO}_3$ となりやすく, 気温が低い場合に粒子化する傾向があることから, 気温の低い冬季に $\text{NO}_3^-$ 質量濃度が高くなったと考えられる。

続いて, イオン成分質量濃度の大部分を占める $\text{SO}_4^{2-}$ 当量と $\text{NO}_3^-$ 当量の合計( $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ )と $\text{NH}_4^+$ 当量の相関を図3に示す。

各測定局においていずれの季節でも $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-) / \text{NH}_4^+$ 比が概ね1に近いことから, 主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び $\text{NH}_4\text{NO}_3$ として存在していたと考えられる。

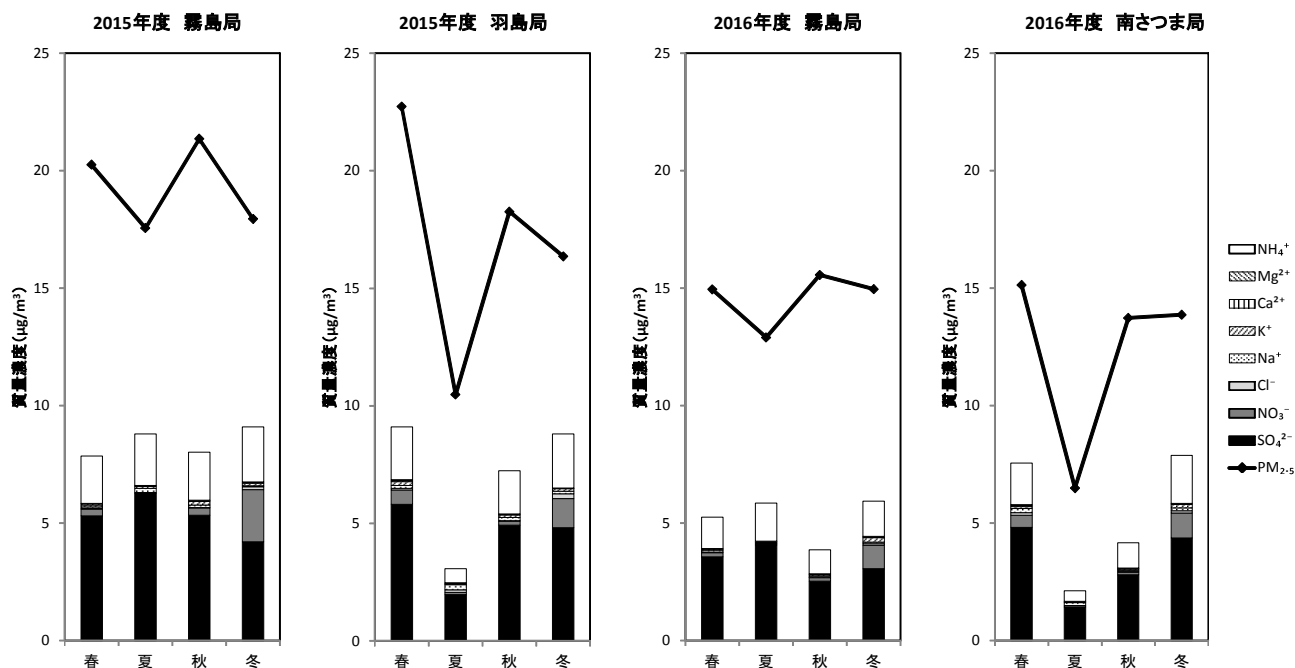


図2  $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度及びイオン成分質量濃度季節別平均

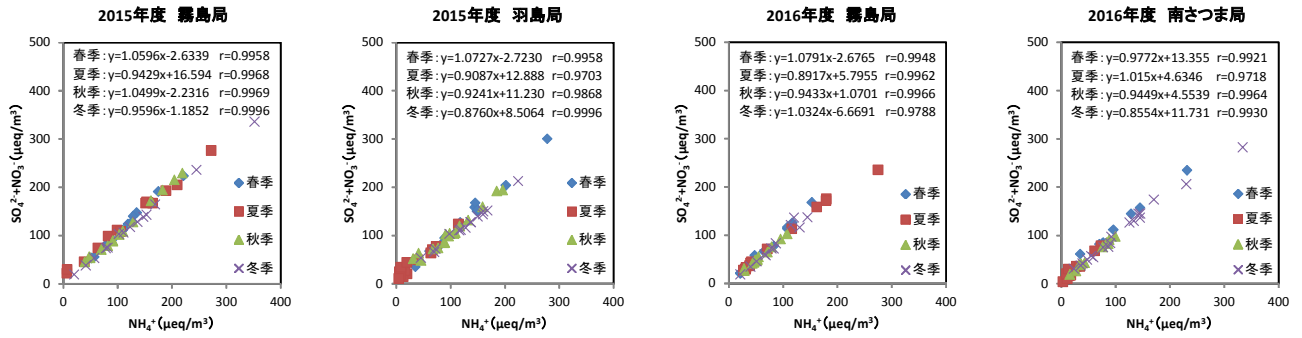


図3 季節別のSO<sub>2</sub>及びNO<sub>3</sub>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>当量の相関

3. 1. 2 地域発生による二次生成の影響

夏季は季節風の影響により大陸起源による影響が弱いと考えられるが、霧島局では他の測定局と比較して夏季のPM<sub>2.5</sub>質量濃度及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>質量濃度が高かった。しかし、前述のとおり本県におけるSO<sub>2</sub>は調査期間中いずれの測定局においても比較的低い濃度で推移していた。そこで、強い酸化作用を持ち、二次粒子の生成反応に関与すると考えられるOxに着目し、霧島局におけるOx濃度の挙動と比較することで地域発生による二次生成の影響を検討した。

霧島局における採取日別のPM<sub>2.5</sub>質量濃度及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>質量濃度並びにOx濃度を図4に示す。

両年度とも夏季にPM<sub>2.5</sub>質量濃度及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>質量濃度並びにOx濃度が概ね同様の挙動を示していた。このことから、夏季における霧島局のPM<sub>2.5</sub>質量濃度の上昇については、Oxの酸化作用によるSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度上昇が一因として考えられる。

霧島局は桜島の噴火によりPM<sub>2.5</sub>質量濃度及びSO<sub>2</sub>濃度が影響を受けることを既報<sup>3)</sup>で報告しており、また夏季は南からの風が多くなり、SO<sub>2</sub>の供給源として桜島が考えられることから、桜島に設置してある測定局のうち、霧島局側にある黒神局及び桜島支所局（図5）のSO<sub>2</sub>自動測定機のデータと比較した。霧島局においてPM<sub>2.5</sub>質量濃度、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>質量濃度及びOx濃度が高かった2015年8月4日における霧島局のPM<sub>2.5</sub>質量濃度、SO<sub>2</sub>濃度、Ox濃度及び風向、黒神局のSO<sub>2</sub>濃度、桜島支所局のSO<sub>2</sub>濃度を図6に示す。

黒神局及び桜島支所局においてSO<sub>2</sub>濃度が15～16時に上昇している。一方霧島局において15時から南寄りの風が多く吹いており、17時にSO<sub>2</sub>濃度及びPM<sub>2.5</sub>質量濃度が上昇している。このときOx濃度も高いことからSO<sub>2</sub>からSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>への酸化反応が進み、二次粒子の生成によりPM<sub>2.5</sub>質量濃度が上昇したと考えられる。

また、図4において冬季はPM<sub>2.5</sub>質量濃度及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>質量

濃度並びにOx濃度の挙動は一致しなかった。冬季は北寄りの風が多くなるため桜島の影響が弱く、3. 1. 1で述べたとおり大陸起源による影響が強かったことが示唆される。



図5 黒神局及び桜島支所局の位置

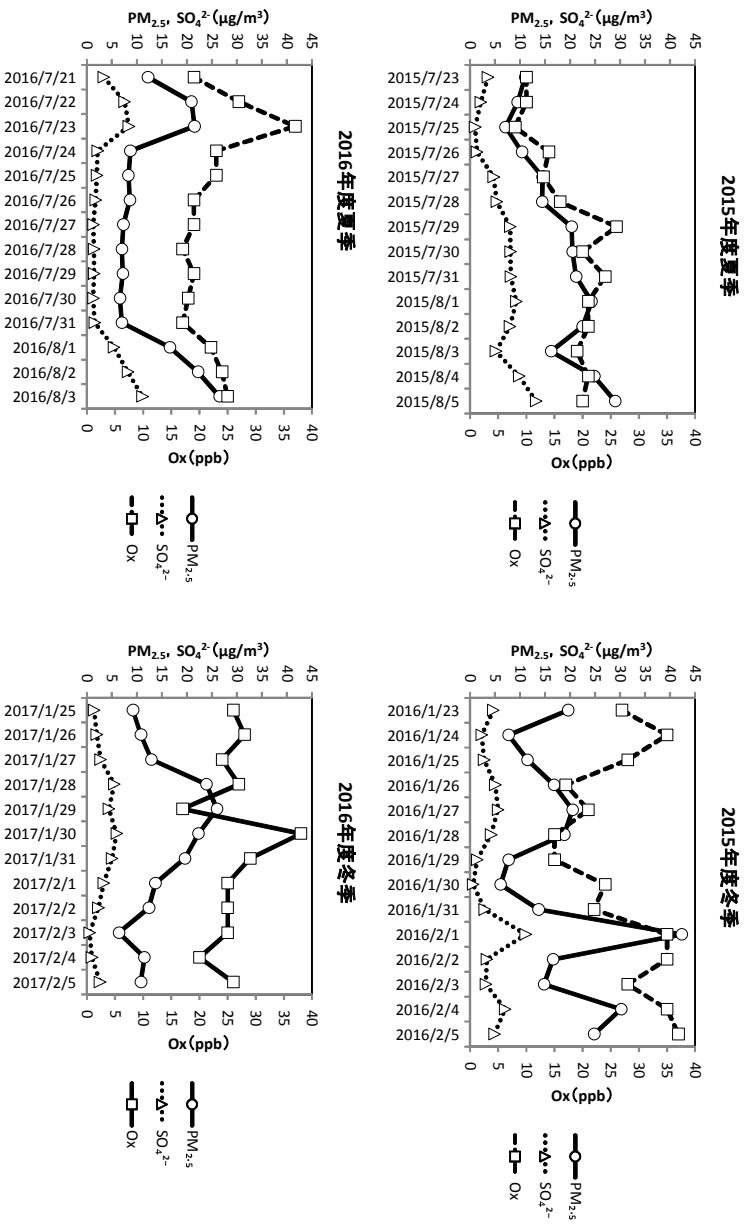


図4 霧島局における夏季及び冬季の採取日別PM<sub>2.5</sub>質量濃度及びSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>質量濃度並びにOx濃度

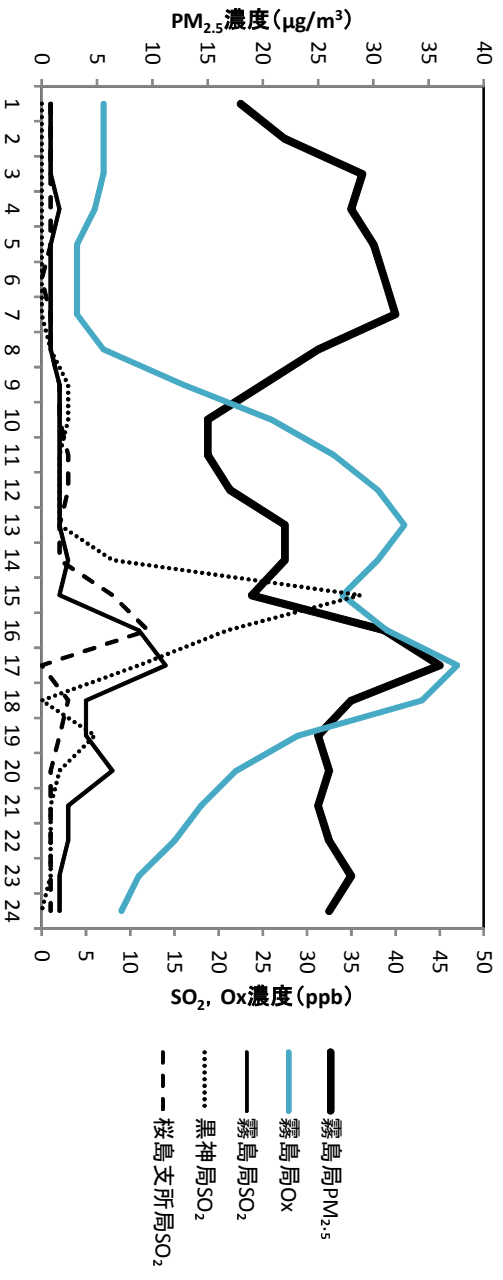


図6 2015年8月4日における霧島局のPM<sub>2.5</sub>質量濃度, Ox濃度, SO<sub>2</sub>濃度及び風向, 黒神局のSO<sub>2</sub>濃度, 桜島支所局のSO<sub>2</sub>濃度

### 3. 2 無機元素成分質量濃度比

無機元素成分は、他の成分より大気輸送中の変質が少ないため、発生源を特定する際の指標として用いられ<sup>4)</sup>、化石燃料の燃焼等に由来する粒子と、土壌に由来する粒子の元素濃度比がわずかに異なることを利用してPM<sub>2.5</sub>の起源を推定することができる。

本報では、一般的によく利用されているPb/Zn比及びAs/V比を用いて解析を行った。

#### 3. 2. 1 Pb/Zn比

有鉛ガソリンを使用する地域では、普遍的に存在するZn質量濃度に対して相対的にPb質量濃度が高くなることから、Pb/Zn比は有鉛ガソリンの指標とされている。有鉛ガソリンについては日本では1970年代から使用が禁止されていることから、Pb/Zn比は減少傾向にあり、日本国内起源の場合は0.2～0.3程度、大陸起源の場合は0.5～0.6程度と報告されている<sup>6)</sup>。

Pb及びZn質量濃度並びにPb/Zn比の季節別平均を図7に示す。

各測定局において両年度ともPb/Zn比が夏季に0.3以下を示したことから、大陸起源による影響は夏季に弱かったことが示唆される。

また、霧島局（両年度）及び羽島局（2015年度）において冬季にPb/Zn比が最も高く、0.5以上を示したことから、大陸起源による影響は冬季に強かったことが示唆される。一方、南さつま局（2016年度）においては、他の地点に比べ冬季にZn質量濃度が高かったことから、Pb/Zn比が小さく、他の測定局と異なる傾向を示した。このことについては、Zn質量濃度が高かった原因等も含め、今後詳細な解析等が必要である。

#### 3. 2. 2 As/V比

Asは石炭燃焼、Vは石油燃焼の指標として用いられており、As/V比は石炭使用量の多い中国で日本より大きい値を示すとされている<sup>6), 7)</sup>。

As及びV質量濃度並びにAs/V比の季節別平均を図8に示す。

各測定局において両年度ともAs/V比が夏季に小さく、冬季に大きい傾向を示したことから、相対的に夏季は石油燃焼の影響が強く、冬季は石炭燃焼の影響が強かったことが示唆される。

## 4 まとめ

1) PM<sub>2.5</sub>質量濃度は、霧島局においては季節間の変動は小さく、羽島局及び南さつま局においては夏季に質量

濃度が最も小さかった。

2) イオン成分質量濃度は、各測定局においていずれの季節でもSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>が大部分を占めていた。夏季以外にはSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>質量濃度が高かったことから大陸起源による影響が考えられる。

3) 霧島局が他の測定局と比べ夏季にPM<sub>2.5</sub>質量濃度が高かったことについて、南寄りの風が多く、桜島から発生したSO<sub>2</sub>がOxにより酸化され、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>質量濃度が上昇したことが考えられる。

4) 各測定局において夏季にPb/Zn比が0.3以下を示したことから、大陸起源による影響は夏季に最も弱く、霧島局及び羽島局において冬季にPb/Zn比が0.5以上を示したことから、大陸起源による影響は冬季に強かったことが示唆される。

5) 各測定局においてAs/V比が夏季に小さく、冬季に大きかったことから、相対的に夏季に石油燃焼、冬季に石炭燃焼の影響が強かったことが示唆される。

## 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の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」の一部改正について（平成22年3月）
- 2) 肥後さより，四元聡美，他；鹿児島県における粒子状物質などの地域特性に関する調査研究（第I報），本誌，15，45～49（2014）
- 3) 西中須暁子，東小菌卓志，他；鹿児島県における粒子状物質などの地域特性に関する調査研究（第II報），本誌，17，43～50（2016）
- 4) 環境省；大気中微小粒子状物質（PM<sub>2.5</sub>）成分測定マニュアル（平成24年4月）
- 5) 清水政行；中国における産業別・地域別SO<sub>2</sub>，NO<sub>x</sub>，CO<sub>2</sub>排出量の推計と考察，日本国際経済学会第69回全国大会報告論文（2010）
- 6) 日置正，紀本岳志，他；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（2009）
- 7) 梶田奈穂子，加藤敦雄，他；2014年2月に観測された広域的なPM<sub>2.5</sub>濃度現象の解析，愛知県環境調査センター所報，43，1～7（2015）

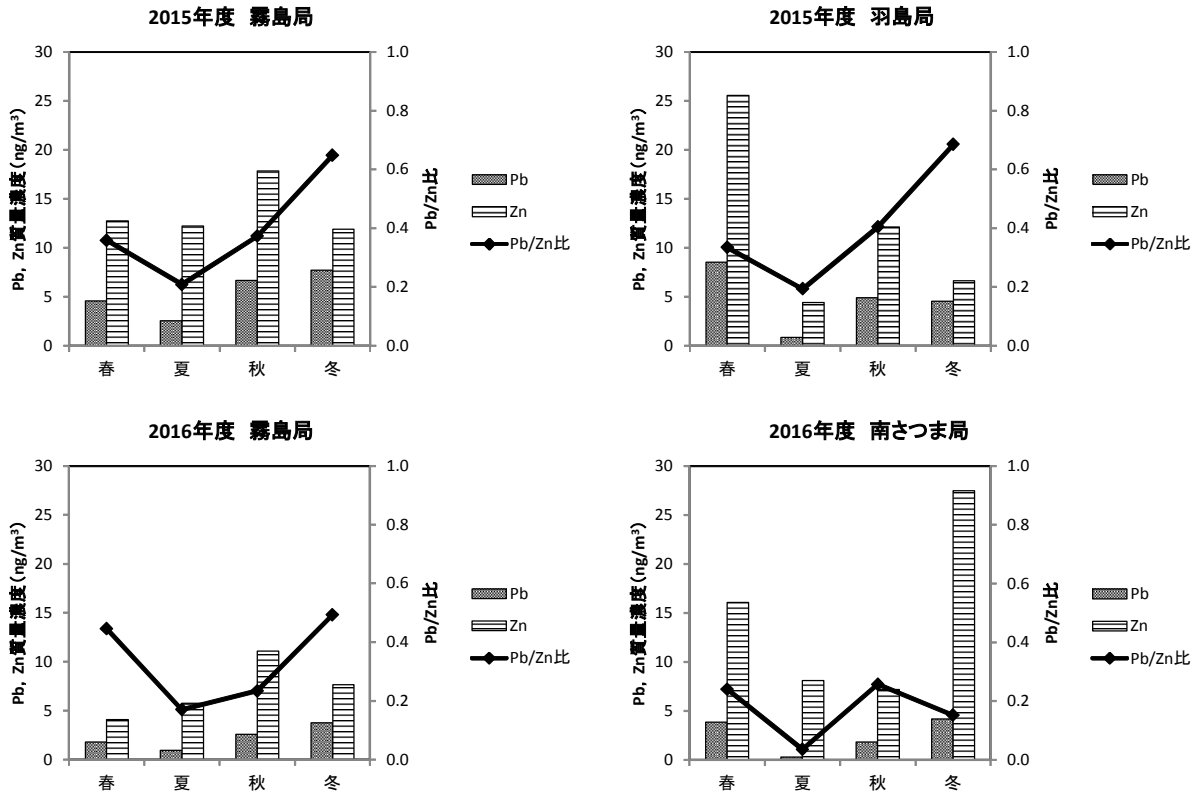


図7 Pb及びZn質量濃度並びにPb/Zn比季節別平均

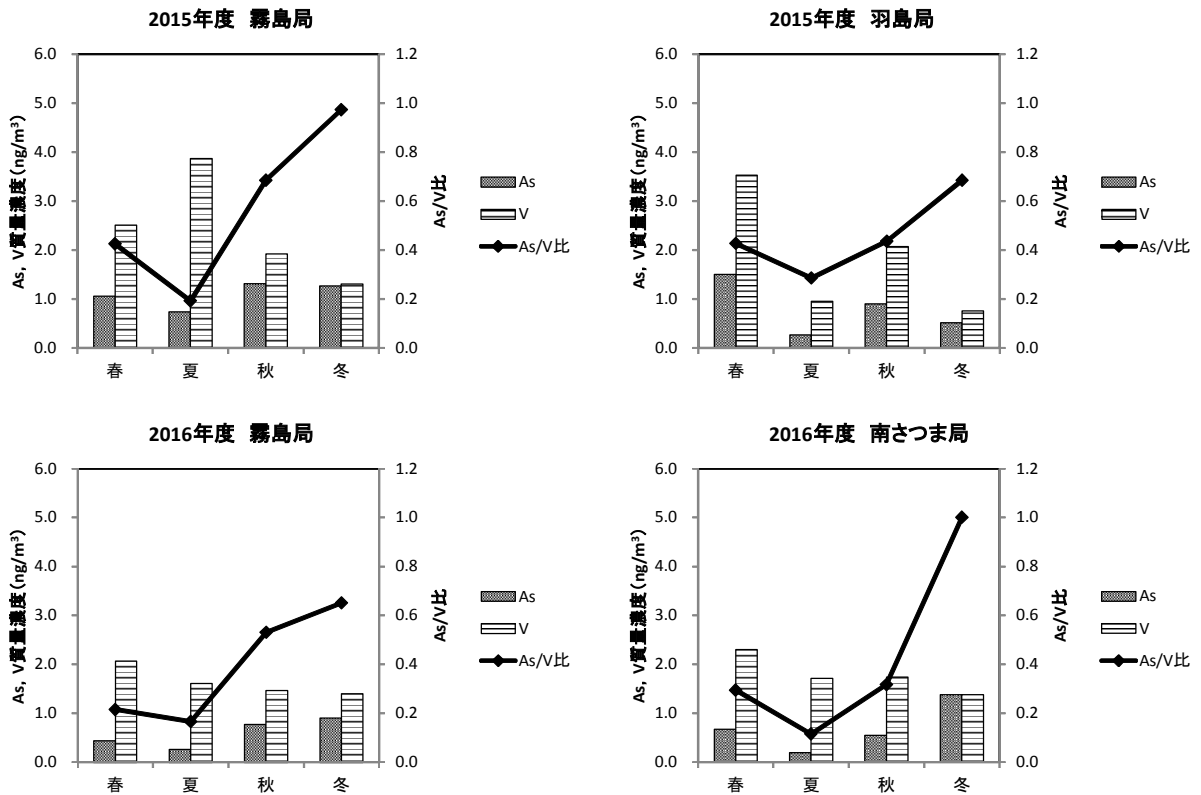


図8 As及びV質量濃度並びにAs/V比季節別平均