

# 福岡市における春季のPM<sub>2.5</sub>およびSPMの水溶性成分

肥後隼人・宮地夏海・木下誠

福岡市保健環境研究所環境科学課

## Water Soluble Components of PM<sub>2.5</sub> and SPM during the Spring in Fukuoka City

Hayato HIGO, Natsumi MIYACHI, Makoto KINOSHITA

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### 要約

一般環境大気測定局である香椎局のPM<sub>2.5</sub>自動測定機およびSPM自動測定機のテープろ紙に捕集されたエアロゾルの水溶性成分を測定し、測定局データとの関係を解析した。その結果、PM<sub>2.5</sub>とSPMの硫酸イオン濃度はほぼ一致しており、硫酸イオンはPM<sub>2.5</sub>以下の粒径に含まれていた。また、各項目の相関について、Ox日最高濃度はPM<sub>2.5</sub>中の硫酸イオン、水溶性有機炭素およびシュウ酸と相関が高かった。黄砂時はPM<sub>2.5</sub>とカルシウムイオンおよびマグネシウムイオンなどの黄砂由来成分の相関が高く、煙霧時についてはPM<sub>2.5</sub>と硫酸イオン、カリウムイオン、シュウ酸イオンと相関が高かった。後方流跡線解析の結果から、PM<sub>2.5</sub>高濃度日またはOx高濃度日の気塊の8割以上がモンゴルから中国東北部を通過していた。

**Key Words** : テープろ紙 tape filter, 微小粒子状物質 PM<sub>2.5</sub>, 浮遊性粒子状物質 SPM, 硫酸塩 sulfate, 水溶性有機炭素 WSOC, シュウ酸 oxalic acid, 光化学オキシダント photochemical oxidants, 後方流跡線解析 backward trajectory

## 1 はじめに

福岡市は海をへだて、朝鮮半島、中国大陸に臨んでおり、大陸の影響を非常に受けやすい位置にある。そのため、黄砂や煙霧、光化学オキシダント (Ox) 等の大陸に由来する大気汚染物質の移流が問題となっている。

こうした状況の中、2009年9月に微小粒子状物質 (PM<sub>2.5</sub>) が環境基準に追加された。過去に環境省が行った調査結果<sup>1)</sup>によると、全国的に環境基準 (年平均値: 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 日平均値の98%値: 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) を超過することが予測された。また、移流によって高濃度となることが観測されており<sup>2)</sup>、大陸からの影響を把握することは重要となっている。

福岡市においても2011年3月よりPM<sub>2.5</sub>自動測定器による常時監視を開始している。今回、2011年の4月～6月にPM<sub>2.5</sub>およびSPM自動測定器でテープろ紙に捕集された粒子の水溶性成分の分析・解析を行った。水溶性成分としては、PM<sub>2.5</sub>の主要成分であるイオン成分と水溶性有機炭素 (WSOC) を測定対象とした。WSOCは酸化された有機炭素を多く含み、二次生成有機炭素の指標として使用される<sup>3)</sup>。

また、Oxも環境基準を超過している状況にあり、大陸からの影響が大きいと考えられている。さらに、Oxが二次生成粒子の生成に関与している<sup>4)</sup>と考えられているため、PM<sub>2.5</sub>の水溶性成分とOxの関係についても解析を行ったので、その結果を報告する。

## 2 調査方法

### 2.1 調査地点

一般環境大気測定局のうち、PM<sub>2.5</sub>およびSPMの測定を行っている東区の香椎局 (北緯33度40分22秒, 東経130度26分18秒) (図1)を調査地点とした。香椎局は福岡市都心より北東へ約10km, 標高20mの高台に位置し、東側250mに国道495号線および鉄道, 南東側600mに国道3号線, 西側600mに鉄道が通る。

### 2.2 調査期間

調査期間は2011年4月1日から6月30日までとした。

### 2.3 調査項目

調査項目は、香椎局で測定されたPM<sub>2.5</sub>, SPM, Oxの常時監視データ, PM<sub>2.5</sub>のテープろ紙に捕集された水溶性成分については塩化物イオン, 硝酸イオン, 硫酸イオン, シュウ酸イオン, ナトリウムイオン, アンモニウムイオン, カリウムイオン, マ



図1 調査地点

グネシウムイオン、カルシウムイオン（以後、Cl、NO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、シュウ酸、Na、NH<sub>4</sub>、K、Mg、Ca）及びWSOC、SPMのテープろ紙に捕集された水溶性成分についてはCl、NO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub>、Na、NH<sub>4</sub>、K、Mg、Caとした。

### 2.3.1 イオン成分の分析

水溶性成分の抽出は既報<sup>4)</sup>に従い行った。ただしPM<sub>2.5</sub>の水溶性成分については試料量を増やすために捕集スポットの1/4を使用し、10mLの超純水（ADVANTEC社製RFU665DA）に抽出した。イオン成分の分析はDIONEX社製ICS-2100およびICS-1600により行った。

### 2.3.2 WSOCの分析

2.3.1でテープろ紙から抽出した試料をTOC計（島津製作所製TOC-V<sub>CPH</sub>）にて測定した。

### 2.3.3 気象データの収集

大気現象の黄砂や煙霧の観測日は福岡管区気象台の観測記録を気象庁のホームページ（<http://www.jma.go.jp/jma/index.html>）で参照した。後方流跡線解析は米国 National Oceanic and Atmospheric Administration（NOAA）のHYSPLIT（<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>）を使用した。

## 3 結果および考察

### 3.1 PM<sub>2.5</sub>およびSPM中のイオン成分

PM<sub>2.5</sub>およびSPM中のイオン成分の割合を大気現象別に区別した平均値を図2に示す。今回の調査ではPM<sub>2.5</sub>に占める総イオン濃度の割合は約35%であったが、過去に環境省が福岡市内で行った調査<sup>1)</sup>では約50%であった。しかし、揮発性の小さいSO<sub>4</sub>は両方で約25%と一致していた。今回の調査では粒子捕集後のテープろ紙の分析を行っているため、テープろ紙の回収までに硝酸アンモニウムや塩化アンモニウムなどが揮発し、実際の総イオン濃度よりも低くなったと考えられた。また、Naのほぼすべては海塩由来であると考えられ、そのカウンターイオンであるClの濃度が低いため、クロリンロスも起こっていると考えられた。SPMについても同様であることが推察された。

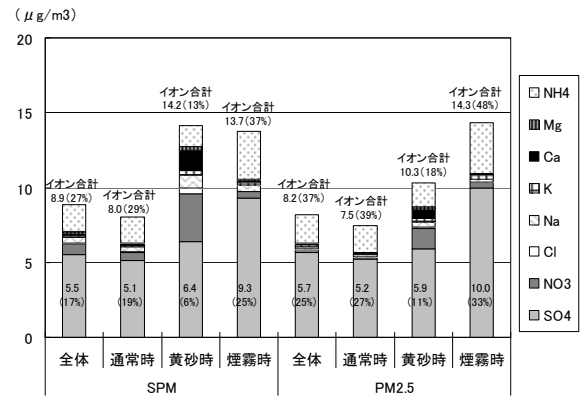


図2 SPMおよびPM<sub>2.5</sub>のイオン成分

PM<sub>2.5</sub>およびSPMのイオン成分濃度を黄砂・煙霧・通常時に分類すると、黄砂時にSPMの総イオン濃度がPM<sub>2.5</sub>に比べ高くなっており、特にCaおよびNO<sub>3</sub>が高かった。黄砂中に含まれるCaと大気中の硝酸が反応し、揮発性の低い、硝酸カルシウム塩を形成したと考えられた。黄砂は約4μmに粒径分布のピークを持つために、SPMで増加割合が大きかったと考えられた。また、煙霧時には他の大気現象と比べ硫酸イオンおよびアンモニウムイオンの濃度が高く、硫酸アンモニウムの粒子が多いと考えられた。

### 3.2 日平均値の推移

#### 3.2.1 SPMとPM<sub>2.5</sub>

調査期間中のPM<sub>2.5</sub>、SPM、PM<sub>2.5</sub>中のSO<sub>4</sub>およびSPM中のSO<sub>4</sub>の日平均値を図3に示す。黄砂日は5月1～5日、5月13日であった。煙霧日は4月2～3日、11日、16日、6月3日、13～14日であった。SPMは黄砂日の5月1、2日に151、199 μg/m<sup>3</sup>に達し、環境基準の短期的評価基準である日平均100 μg/m<sup>3</sup>を2日連続して超過したため、環境基準非達成となった。

また、PM<sub>2.5</sub>についても、35 μg/m<sup>3</sup>を超過する日数が調査期間内で12日存在しており、日平均値の98%値が35 μg/m<sup>3</sup>を超過することが確実となり、環境基準非達成となった。

SPM中のPM<sub>2.5</sub>の割合は通常時は70%、黄砂時は52%、煙霧時は81%になっており、黄砂時にはPM<sub>2.5</sub>以上の粒子が増加し、煙霧時にはPM<sub>2.5</sub>以下の粒子が増えていた。

PM<sub>2.5</sub>中のSO<sub>4</sub>およびSPM中のSO<sub>4</sub>の推移は一致しており、

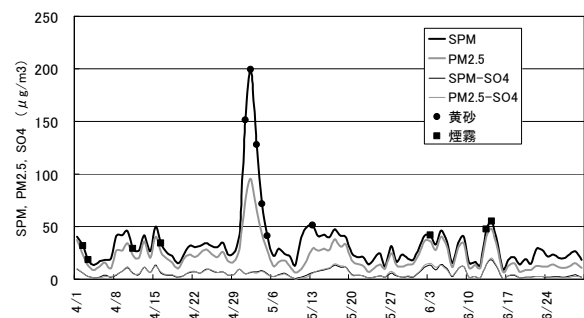


図3 PM<sub>2.5</sub>、SPMおよびSO<sub>4</sub>の推移

相関係数 0.98 であった。SO4 はほぼすべてが PM<sub>2.5</sub> 以下の粒径に存在していた。

### 3.2.2 PM<sub>2.5</sub> と Ox

PM<sub>2.5</sub> 中の SO<sub>4</sub>, WSOC, シュウ酸および Ox 日最高濃度の推移を図 4 に示す。シュウ酸は WSOC の主要な成分であり、大気中に放出された炭化水素が酸化反応などを経て最終的に生成すると考えられている<sup>4)</sup>。そのため、今回の調査では WSOC に合わせてシュウ酸の分析も行った。Ox 日最高濃度と PM<sub>2.5</sub> 中の SO<sub>4</sub>, WSOC およびシュウ酸の推移は類似していた。Ox 日最高濃度と PM<sub>2.5</sub> 中の SO<sub>4</sub>, WSOC およびシュウ酸の相関図を図 5 に示す。それぞれ相関係数 0.6 以上の相関があり (いずれも危険率 0.1% で有意), PM<sub>2.5</sub> 中の成分は Ox 日最高濃度の上昇時に増加する傾向を示した。WSOC およびシュウ酸と Ox 日最高濃度の相関が最も良いことから、Ox が WSOC およびシュウ酸の生成に関与していると考えられた。また、その影響はシュウ酸で大きいと考えられた。今回の調査では PM<sub>2.5</sub> 中の有機炭素 (OC) を測定できなかったため、OC 中の WSOC の変動については今後検討していきたい。

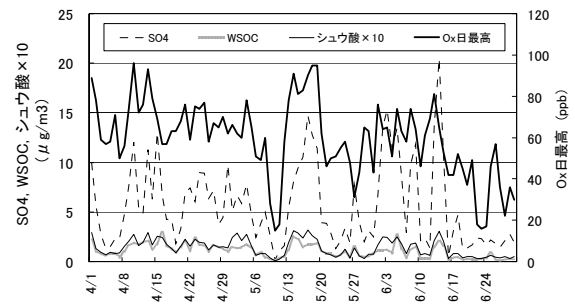


図 4 Ox 日最高濃度、SO<sub>4</sub>, WSOC およびシュウ酸の推移

### 3.3 各項目の相関

PM<sub>2.5</sub> と PM<sub>2.5</sub> 中の SO<sub>4</sub>, Na, K, Mg, Ca, WSOC, シュウ酸 および Ox 日最高濃度の相関を表 1 に示す。全体および通常時では n 数が多く、ほとんどが有意となるため、相関係数が 0.6 以上のものを網掛けで示した。また、煙霧時および黄砂時は危険率 5% で有意であるものを網掛けで示した。Cl, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> についてはテープろ紙からのロスが考えられるため除いている。

PM<sub>2.5</sub> は黄砂時および煙霧時に高濃度となるため、PM<sub>2.5</sub> と相

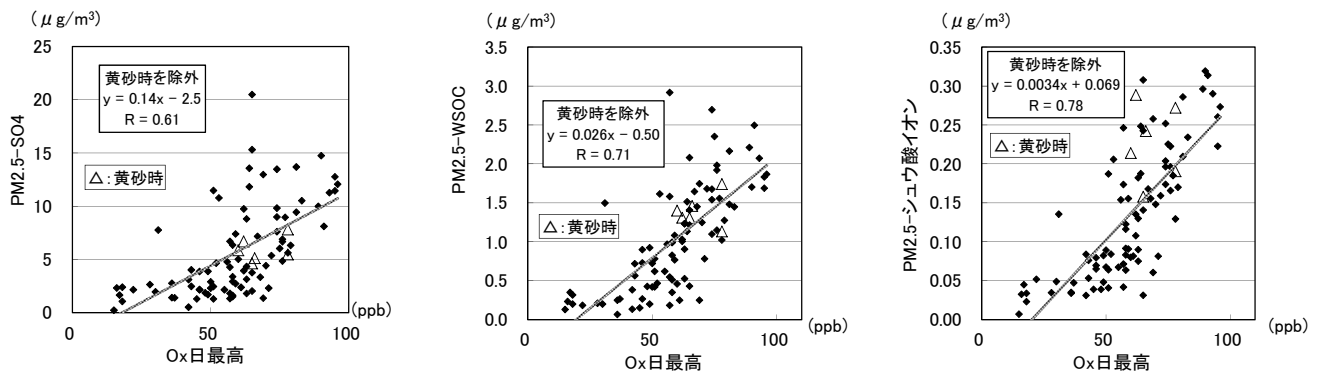


図 5 PM<sub>2.5</sub> 中の成分と Ox 日最高濃度の相関

表 1 PM<sub>2.5</sub> の成分と Ox 日最高濃度の相関係数

	PM <sub>2.5</sub>	Ox日最高	SO <sub>4</sub>	Na	K	Mg	Ca	WSOC	シュウ酸
PM <sub>2.5</sub>		0.467	<b>0.646</b>	0.383	<b>0.726</b>	<b>0.816</b>	<b>0.809</b>	0.598	<b>0.777</b>
Ox日最高	<b>0.677</b>		<b>0.601</b>	0.082	<b>0.603</b>	0.208	0.156	<b>0.714</b>	<b>0.762</b>
SO <sub>4</sub>	<b>0.959</b>	<b>0.657</b>		0.046	<b>0.864</b>	0.155	0.120	<b>0.711</b>	<b>0.846</b>
Na	0.152	0.012	0.075		0.153	<b>0.630</b>	0.449	0.288	0.274
K	<b>0.888</b>	<b>0.684</b>	<b>0.870</b>	0.073		0.325	0.295	<b>0.750</b>	<b>0.847</b>
Mg	0.534	0.412	0.434	<b>0.740</b>	0.453		<b>0.956</b>	0.317	0.454
Ca	<b>0.673</b>	0.562	<b>0.602</b>	0.336	<b>0.610</b>	<b>0.828</b>		0.217	0.381
WSOC	<b>0.825</b>	<b>0.758</b>	<b>0.768</b>	0.204	<b>0.825</b>	0.556	<b>0.630</b>		<b>0.896</b>
シュウ酸	<b>0.910</b>	<b>0.806</b>	<b>0.891</b>	0.159	<b>0.890</b>	0.560	<b>0.688</b>	<b>0.920</b>	

全体  
n=91  
通常時  
n=78

	PM <sub>2.5</sub>	Ox日最高	SO <sub>4</sub>	Na	K	Mg	Ca	WSOC	シュウ酸
PM <sub>2.5</sub>		0.236	<b>0.970</b>	-0.439	<b>0.951</b>	-0.410	0.411	0.345	<b>0.874</b>
Ox日最高	-0.611		0.112	-0.284	0.240	-0.374	0.398	-0.358	-0.174
SO <sub>4</sub>	0.246	0.342		-0.526	<b>0.904</b>	-0.511	0.196	0.225	<b>0.855</b>
Na	0.217	0.024	-0.327		-0.489	<b>0.906</b>	0.060	0.426	-0.154
K	0.770	0.011	0.693	0.116		-0.459	0.451	0.340	<b>0.788</b>
Mg	<b>0.995</b>	-0.596	0.226	0.300	0.763		0.199	0.638	-0.022
Ca	<b>0.971</b>	-0.573	0.109	0.437	0.720	<b>0.983</b>		0.580	0.381
WSOC	0.102	0.179	0.653	0.005	0.319	0.097	0.068		0.680
シュウ酸	0.732	0.000	0.790	0.137	<b>0.954</b>	0.736	0.677	0.533	

煙霧時  
n=7  
黄砂時  
n=6

関の高い成分を比較した。黄砂時はPM<sub>2.5</sub>とCaおよびMgなどの黄砂由来成分の相関が高く、煙霧時についてはPM<sub>2.5</sub>とSO<sub>4</sub>、K、シュウ酸の相関が高くなっていた。SO<sub>4</sub>は石油燃焼などにより発生した二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)が酸化され生成する。また、Kは廃棄物焼却や野焼き(植物焼却)が発生源とされている。シュウ酸は燃焼系によって放出された炭化水素が酸化反応を経て生成すると考えられている。これらのことから、煙霧時には燃焼系によって生じた大気汚染物質が酸化反応を経て、粒子となり、それを多く含む気塊が福岡市に到達していると考えられた。

### 3.4 高濃度日の後方流跡線解析結果

PM<sub>2.5</sub>日平均濃度が35μg/m<sup>3</sup>以上またはOx日最高濃度が80ppb以上を高濃度日とし、後方流跡線解析の結果を図6に示す。高濃度日は91日中22日存在し、ほとんどの高濃度日において、気塊がモンゴルから中国北東部を経由し福岡市に至っており(22回中19回)、PM<sub>2.5</sub>およびOx上昇に大陸からの影響が大きいことが確認できた。また、高濃度日にWSOCおよびシュウ酸濃度も高くなっており、前述の濃度推移や相関から考えられたように、2次生成有機炭素についても地域発生よりも移流の影響によって高濃度になったと考えられた。

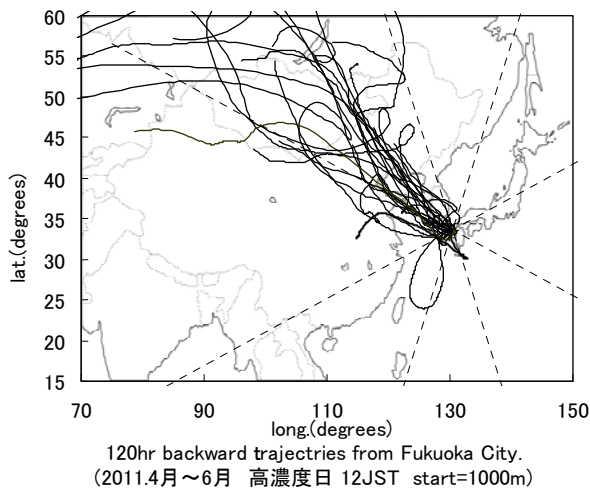


図6 高濃度日の後方流跡線

## 4 まとめ

一般環境大気測定局である香椎局のPM<sub>2.5</sub>自動測定機およびSPM自動測定機のテープろ紙に捕集されたエアロゾルの水溶性成分を測定し、測定局データとの関係を解析した。その結果、PM<sub>2.5</sub>とSPMの硫酸塩濃度はほぼ一致しており、硫酸塩はPM<sub>2.5</sub>以下の粒径に含まれていた。また、各項目の相関について、Ox日最高濃度はPM<sub>2.5</sub>中のSO<sub>4</sub>、WSOCおよびシュウ酸と相関が高かった。黄砂時はPM<sub>2.5</sub>とCaおよびMgなどの黄砂由来成分の相関が高く、煙霧時についてはPM<sub>2.5</sub>とSO<sub>4</sub>、K、シュウ酸と相関が高かった。後方流跡線解析の結果から、PM<sub>2.5</sub>高濃度日またはOx高濃度日の気塊の8割以上がモンゴルから中国東北部を通過していた。

### 文献

- 1)環境省：微小粒子状物質曝露影響調査 報告書, 2000
- 2)兼保直樹他：九州北部における春季の高濃度PM<sub>2.5</sub>と長距離輸送, 大気環境学会誌, 45, 227～234, 2010
- 3)上野広行他：東京都における夏季のPM<sub>2.5</sub>及び水溶性有機炭素とオキシダント濃度との関係, 大気環境学会誌, 46, 124～130, 2011
- 4)河村公隆：大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質, 地球化学, 40, 65～82, 2006
- 5)山崎誠：PTFE テープろ紙に捕集した硫酸塩を用いた福岡市における大気汚染事例の解析, 福岡市保健環境研究所報, 33, 37～45, 2008