

春季PM_{2.5}越境輸送の化学成分の連続観測 -2014年4月中旬及び5月末の汚染事例-

辻 昭博

Continuous Observation of Chemical Components of the Spring PM_{2.5} Trans-boundary Transport Case
-Two Pollution Events in Mid-April and the end of May in 2014-

Akihiro TSUJI

京都府南部の久御山局での2014年度の微小粒子状物質(PM_{2.5})の日平均値のうち、第一位から三位を占める高濃度日(4月17日、5月30日、31日)について、PM_{2.5}自動測定機のテープろ紙を用いたイオン成分と無機元素成分の高時間分解能観測を行い、汚染特性と高濃度要因を検討した。4月17日の事例は、前日から硫酸イオン(SO₄²⁻)濃度が上昇し、夜になると逆転層が形成され、空気が滞留した。翌17日14時にSO₄²⁻は最高濃度となる25 μg/m³に達したが、その最高濃度の時刻は府北部の京丹後局よりも4時間遅れていた。気塊の後方流跡線は煙霧に覆われた中国・北京市付近を通過していた。この事例は人為起源物質の影響を強く受けていたと考えられる。一方、5月30日、31日の事例は地殻起源元素の挙動から黄砂が飛来していたと考えられる。アルミニウム濃度から推定されたPM_{2.5}中の黄砂は約12 μg/m³であったが、SO₄²⁻は約17 μg/m³と濃度がより高いことから、黄砂よりも人為起源物質の影響を強く受けていたと考えられる。両事例に共通して、日中に大阪方面からの海風が吹き込み、ポテンシャルオゾン濃度が100ppbv程度に上昇したことから、大陸からの越境汚染のみならず、国内での光化学反応による二次生成の影響も加算されたと考えられる。各汚染事例におけるSO₄²⁻と発生源指標元素(バナジウム及びヒ素)の成分比を比較したところ、顕著なPM_{2.5}汚染が観測された2月25日、26日の事例はSO₄²⁻/バナジウム比が高く、5月30日、31日の事例はSO₄²⁻/ヒ素比が高く、4月17日の事例はいずれの比も平常レベルであり、時期によって汚染特性は大きく異なることがわかった。冬季と比べ春季の越境輸送は、中国の石炭消費量の季節変動により、石炭燃焼粒子の影響が弱まり、重油燃焼粒子の影響が強まるためと考えられる。

キーワード：越境大気汚染、高時間分解能、エアロゾル起源、硫酸イオン/バナジウム比、ポテンシャルオゾン

Keywords：Trans-boundary air pollution, High time resolution, Aerosol source, Sulfate/Vanadium ratio, Potential ozone

はじめに

大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})は、環境基準が定められており、年平均値が15 μg/m³以下であり、かつ、日平均値が35 μg/m³以下と定められている(環境省告示、平成21年9月9日、第33号)。一般に、わが国で観測されるPM_{2.5}は、広域で同様の変動を示す傾向があり、硫酸イオン(SO₄²⁻)を多く含んでいる¹⁾。SO₄²⁻の前駆物質となる二酸化硫黄(SO₂)の発生源は、火山の影響を受ける場合を除けば国内由来の発生源の寄与は少ない。東アジア域としては中国が世界一のSO₂排出国として知られており²⁾、わが国のPM_{2.5}汚染を論じる際には、隣国の中国の汚染状況にも留意しておく必要がある。中国大陸からの越境輸送のメカニズムは、多くの研究が行われており、まだ解明途上ではあるが、総観規模の気圧配置が重要な要因になっていると考えられる。図1に、冬季及び春季の代表的な気圧配置と推定されている越境輸送機構を模式図として示す。中国・北京市では、特に冬季に激しい大気汚染が生じる。中国・北京市の集中暖房の供給期間は11月15日～

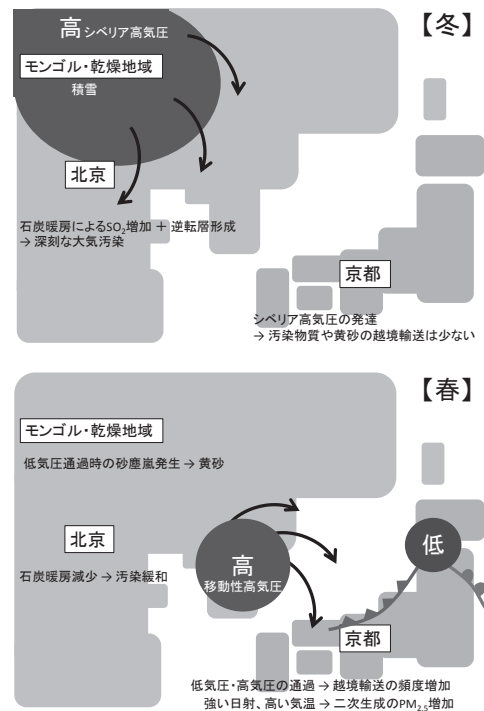


図1. 冬季及び春季の代表的な気圧配置と推定されている越境輸送機構の模式図

(平成28年9月30日受理)

3月15日と定められており、石炭燃焼起源のSO₂が著しく増加することが報告されている³⁾。この期間を過ぎると、シベリア高気圧の勢力が弱まり、移動性高気圧と低気圧が数日の周期で通過するようになる。中国・北京市の深刻な大気汚染も緩和されるが、一方で中国から日本へと気塊が輸送される頻度は増加する。また、大陸の乾燥地帯の積雪が溶けて、砂塵嵐が発生するようになり、時折黄砂として日本へ運ばれる。日射量や気温の上昇により、SO₂→SO₄²⁻の粒子化反応が進行しやすくなる。すなわち、春季における越境輸送は、冬季よりも土壌性粒子や二次生成粒子による汚染の影響が相対的に増えると予想される。

我々は、過去に遡及したPM_{2.5}高濃度現象の調査・解析を可能にするために、PM_{2.5}自動測定機のフッ素樹脂テープろ紙を試料とした高時間分解能のエアロゾル成分の観測法を提案し、その有効性を示してきた⁴⁻⁷⁾。前回、この手法を用いた冬季の顕著なPM_{2.5}汚染(2014年2月25~26日)を報告したが⁷⁾、今回は春季の顕著なPM_{2.5}汚染(2014年4月17日、5月30日~31日)を述べる。今回の事例は2014年度のPM_{2.5}高濃度日の第1、2、3位を占めている。天気概況によると、4月17日は本州の南に移動性高気圧の中心があり、全国的に晴れて等圧線の間隔は広がっている(気象庁: <http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/>)。同日の化学天気予報(CFORS)によると、Sulfate(硫酸塩)の高濃度域が、日本海から近畿・北陸を通過する様子が見受けられる(九州大学応用力学研究所/国立環境研究所、<http://www.-cfors.nies.go.jp/~cfors/research/index-j.html>)。また、5月29日から6月1日にかけて、日本の東海上に前線が停滞して、本州付近の高気圧の東進が妨げられ、連日全国的に晴れて気温も上昇している。京都地方气象台によると、5月29日から6月1日まで視程10km以上の黄砂が観測されている(気象庁: <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>)。5月30日のCFORSによると、Dust(土壌性粒子)の高濃度域が、日本列島の日本海側に沿うように帯状に長く伸びる様子が見受けられる。

本報告では、久御山局のPM_{2.5}自動測定機の使用済みテープろ紙を用いて化学成分の高時間分解能観測を行った。越境輸送過程を検討するために、北部の京丹後局におけるPM_{2.5}中の化学成分を測定し、また黄砂の寄与を推定するために粗大粒子(PM_{10-2.5})中の化学成分を測定した。常時監視局の一般観測データや気塊の後方流跡線解析も利用して、久御山局における春季のPM_{2.5}の高濃度要因を検討した。各汚染事例におけるSO₄²⁻と発生源の指標元素(バナジウム及びヒ素)の成分比を用いて汚染特性を評価した。

方法

1. 観測地点及び観測期間

観測地点は、京都府京丹後大気常時監視測定局(35.63° N, 135.07° E)(以下、「京丹後局」という)と、京都府久御山大気常時監視測定局(34.89° N, 135.74° E)(以下、「久御山局」という)とした(図2)。京丹後局は久御山局の北西約100km

に位置しており、周囲に発生源が少ない。その他、測定局に関する情報は既報⁷⁾を参考にされたい。観測期間は、第一期として平成26年4月16日0時から19日6時まで、第二期として平成26年5月27日0時から6月2日24時までとした。

2. 観測方法

エアロゾル採取法は、辻・日置⁶⁾の手法に沿って、既報⁷⁾と同様に大気常時監視用のPM_{2.5}自動測定機(PM-712、紀本電子工業)のテープろ紙(KFT-730、紀本電子工業)を試料とした。テープろ紙の回収は試料採取の二週間後となる通常点検時に実施した。本測定機によりPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}質量濃度と光学的黒色炭素(OBC)濃度を測定した。OBC濃度はPM_{2.5}捕集面の光散乱を計測し、黒色炭素濃度に換算したものである。

窒素酸化物(NO_x)濃度、風向・風速及び気温は、既報⁷⁾と同様に測定した。オゾン(O₃)は、紫外線吸収法によるオキシダント自動測定機(京丹後局: GUX-353、東亜DKK; 久御山局: OA-781、紀本電子工業)により測定した。風向・風速はExcel用アドインソフト(早狩進氏から提供; <http://www.7b.biglobe.ne.jp/~hayakari/>)を用いて風向ベクトルで表示した。比叡山山頂の比叡山局(35.06° N, 135.83° E、海拔832m)の気温は、京都市の公表データを使用した(<http://www.city.kyoto.lg.jp/hokenfukushi/page/0000190139.html>)。

3. エアロゾルの成分分析

エアロゾル中のイオン成分(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)の分析は、辻・日置⁶⁾の手法のとおりに行った。エアロゾル中の無機元素成分の分析は、辻・日置⁶⁾の手法に準拠して、既報⁷⁾と同様に誘導結合プラズマ質量分析装置(Agilent7900、アジレントテクノロジー)を用いて行った。実際には50元素以上の同時分析を行っているが、本研究では指標性を考慮して、アルミニウム、バナジウム、ニッケル、ヒ素、セレン、鉛(Al, V, Ni, As, Se, Pb)の結果を主に使用し、黄砂の寄与を推定するため、地殻起源元素の

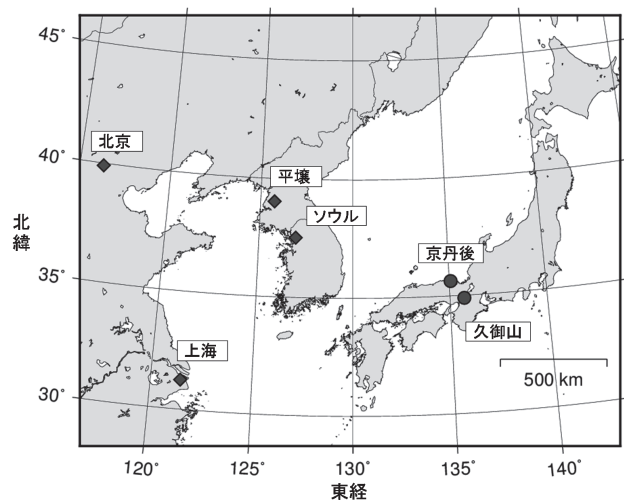


図2. 京丹後局及び久御山局の観測場所

スカンジウム、チタン、ランタン(Sc、Ti、La)も使用した。検出下限値及び定量下限値は、環境省大気中微小粒子状物質(PM_{2.5})成分測定マニュアル(<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/ca/manual.html>)に定める方法に準じて求めた。検出下限値未満のデータは、検出下限値の1/2の値を用いることとした。

4. ポテンシャルオゾン

本研究ではポテンシャルオゾン(PO；潜在的なオゾン)を解析に利用した。POは二酸化窒素(NO₂)が光化学反応によりO₃を生成することから、一酸化窒素(NO)由来のNO₂をO₃と合算して扱う概念に基づいており、以下の式(1)により定義される。NO排出量が大きく変動する都市域においては、O₃よりもPOの方が光化学オキシダントの解析に有用とされる⁸⁾。

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - 0.1 \times [NO] \dots\dots (1)$$

5. 後方流跡線解析

気塊の後方流跡線解析は、アメリカ海洋大気庁のHYSPLIT⁹⁾を利用した。起点は久御山局の上空とした。起点の高度は大気境界層の上端に相当する850hPa(1,220m)としたが¹⁰⁾、第二期においては後方流跡線が途中で着水したため、起点高度を上昇させ、自由大気下層に相当する730hPa(2,500m)にも設定した。起点の時刻は、第一期に対応して4月16日及び17日15時、第二期に対応して5月30日15時(いずれも日本時間)とした。計算時間は72又は96時間とし、気象データはGlobal Data Assimilation Systemを用いて、3次元法により計算した。

結果と考察

1. PM_{2.5}質量濃度

Table 1に、久御山局における二事例のPM_{2.5}日平均値を示す。2014年度の年平均値は15.0µg/m³であったが、4月17日と、5月30日～31日は年平均値の3倍程度に上昇した。この要因を解析するため、以下に述べるように気温、ポテンシャルオゾン、イオン成分及び無機元素成分の測定結果を用いた。

2. 気温による逆転層の検討

図3に、4月14日～18日の久御山局と比叡山局の気温を示す。比叡山局はその山頂(海拔832m)に位置しているが、4月15、16、17日の3連続日で3～6時に、その気温が平地の

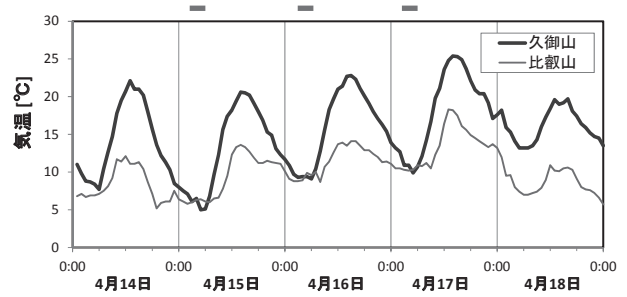


図3. 2014年4月14日～18日の久御山局及び比叡山局における気温の1時間値

※上部に示す太実線は比叡山局と久御山局の気温が同一の時間帯を表す。

久御山局とほぼ一致した。気温の鉛直減率は地表から上方に向かって100mにつき平均約0.65℃の割合で低下するが¹¹⁾、晴天夜間の放射冷却により、久御山局の気温が低下して、比叡山山頂より低い高度に逆転層が形成されたことを示している。逆転層が形成されると、汚染物質は上空に拡散せず、地表付近に滞留する。逆転層の形成は、以前に報告した冬季(2014年2月25日、26日)の事例でも認められており⁷⁾、PM_{2.5}の高濃度を惹起する要因といえる。

一方、5月末の事例では、久御山局と比叡山局の気温が一致するほどの逆転層の形成は認められなかった。

3. ポテンシャルオゾン

図4(a, e)に、4月16日～19日6時の京丹後局と久御山局のO₃、NO_x及びPO濃度の時系列変化を示す。16日～17日における京丹後局のPO濃度は、日中に90ppbv程度に上昇する日内変動を示した。周囲は田園が広がり、NO_x濃度は終日低いことから、日中の混合層の発達に伴い、成層圏や長距離輸送された上空のO₃が取り込まれたものと考えられる。一方、16日～17日における久御山局のPO濃度は、日中に100ppbv程度に上昇する日内変動を示した。京丹後局と比べ、大都市に囲まれた久御山局はNO_x濃度が高いため高いPO濃度が観測されたものと考えられる。高いPO濃度は二次粒子の生成を促し¹²⁾、京丹後局よりも高いPM_{2.5}質量濃度の上昇をもたらしたと考えられる。

図5(a)に、5月27日～6月2日の久御山局のO₃、NO_x及びPO濃度の時系列変化を示す。28日以降のPO濃度は、連日100ppb以上に上昇する日内変動を示した。この事例でもNO_x濃度が高いため高いPO濃度が観測されたものと考えられる。高いPO濃度は二次粒子の生成を促し、PM_{2.5}質量濃度の上昇を誘発する状況にあったと考えられる。この状況は

表1. 2014年度の久御山局における高濃度日を含む期間の微小粒子状物質(PM_{2.5})質量濃度の日平均値

	事例 1			事例 2						2014年度
	4/16	4/17	4/18	5/28	5/29	5/30	5/31	6/1	6/2	平均
PM _{2.5} (µg/m ³)	32.8	45.5	35.6	29.8	28.8	44.1	46.8	38.8	34.3	15.0

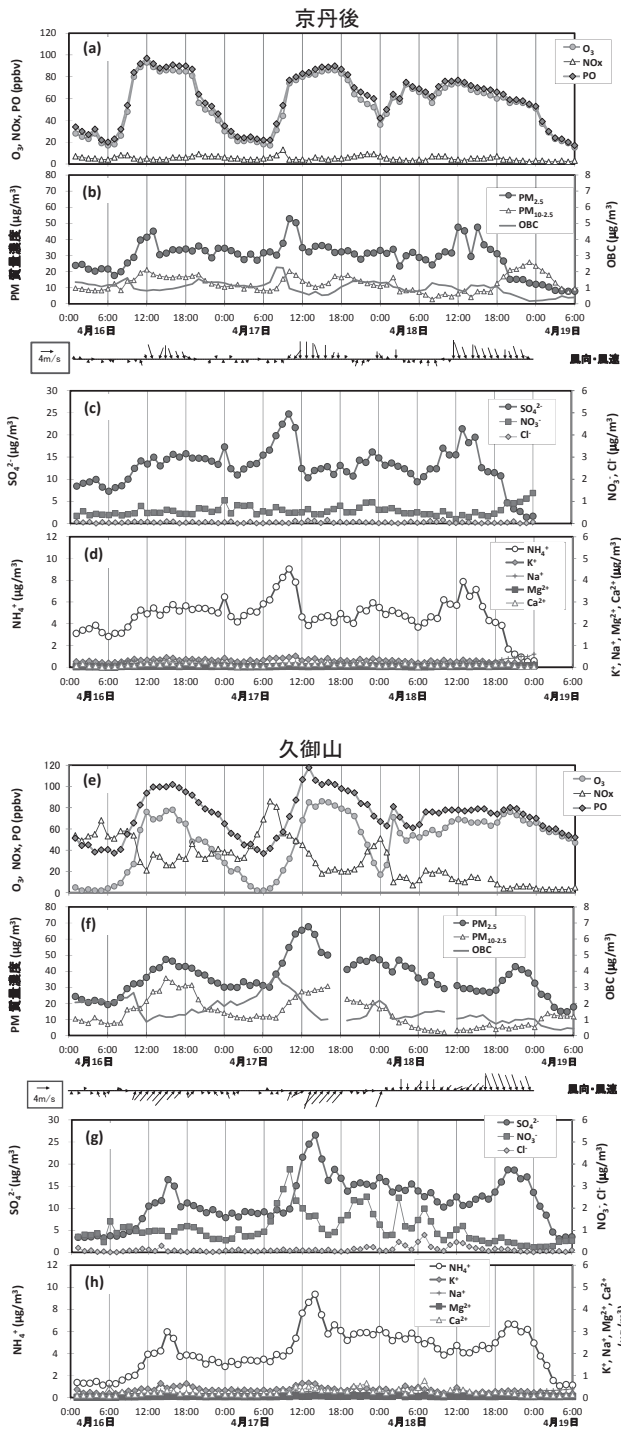


図4. 2014年4月16日～19日の京丹後局及び久御山局における(a, e)O₃、NO_x、PO濃度、(b, f)粒徑別質量濃度、PM_{2.5}中のOBC濃度、風向風速のベクトル、(c, g)SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻濃度、(d, h)NH₄⁺、K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺濃度の1時間値の推移
 ※PO及びOBCはポテンシャルオゾン及び光学的黒色炭素を表す。

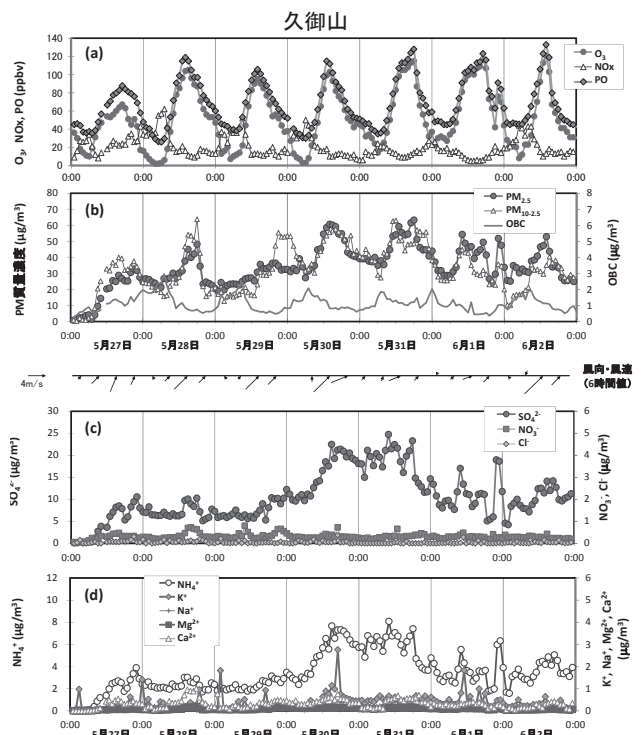


図5. 2014年5月27日～6月2日の京丹後局及び久御山局における(a)O₃、NO_x、PO濃度、(b)粒徑別質量濃度、PM_{2.5}中のOBC濃度、風向風速のベクトル、(c)SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻濃度、(d)NH₄⁺、K⁺、Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺濃度の1時間値の推移

前述の4月16日～17日と類似している。

4. 4月17日事例の時系列変化

図4 (b, f)に、4月16日～19日6時の京丹後局と久御山局のPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}の質量濃度、PM_{2.5}中のOBC濃度の時系列変化を示す。PM_{2.5}質量濃度は、両局に共通して、4月16日の10時から30µg/m³前後の濃度が現れ、さらに17日10時に50µg/m³を超過してピークに達した。久御山局の上昇に比べ、京丹後局はスパイク的に上昇しているが、概して同期した広域汚染を呈している。また、両局ともPM_{10-2.5}質量濃度は10～30µg/m³程度で推移しており、汚染気塊に占める粗大粒子の影響はあまり多くはない。

OBCは、採じん面の色の黒さを測定したものであり、土壌性粒子の影響を無視できる場合は、煤粒子を観測したものとみなせる。久御山局では京丹後局よりもOBC濃度が高く、逆転層が形成された17日朝に濃度上昇が顕著に現れており、NO_x濃度と連動することから、自動車排ガスの影響と考えられる。

図4 (c, d, g, h)に、4月16日～18日の京丹後局及び久御山局におけるPM_{2.5}中のイオン成分の時系列変化を示す(久御山局は19日6時まで延長して示す)。SO₄²⁻とNH₄⁺は濃度変動が同期し(r=0.99)、化学当量ではほぼ1:1の関係であったことから、主に(NH₄)₂SO₄の形態で存在していたと考えられる。京丹後局ではSO₄²⁻は16日11時から15µg/m³に上昇し、17日10時に25µg/m³に達した。一方、久御山局ではSO₄²⁻は16日

15時に $17\mu\text{g}/\text{m}^3$ の小ピークがあり、17日14時に $27\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達した。すなわち、16日、17日ともに両局間で約4時間のタイムラグが発生していたが、このタイムラグは以前に報告した冬季の越境汚染でも認められた⁷⁾。また、久御山局では大阪方面からの南西風の到達と SO_4^{2-} 濃度上昇がほぼ同時となっているため、両局の SO_4^{2-} 濃度の差分($2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 相当)は、国内の汚染に由来するものと考えられる。

NO_3^- は久御山局では弱風下の濃度上昇が時折認められた。京丹後局では低い濃度で推移したことから、地域由来の NO_x から二次生成した NO_3^- と考えられる。

5. 5月30日～31日事例の時系列変化

図5(b)に、5月27日～6月2日の久御山局の $\text{PM}_{2.5}$ 及び $\text{PM}_{10-2.5}$ の質量濃度、 $\text{PM}_{2.5}$ 中のOBC濃度の時系列変化を示す。 $\text{PM}_{2.5}$ 質量濃度は5月27日から6月2日まで、 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上が継続し、日中に上昇して、夜間に低下する日内変動が認められた。 $\text{PM}_{10-2.5}$ 質量濃度は、 $\text{PM}_{2.5}$ に匹敵する濃度となり、同様に日内変動が認められた。OBC濃度は、毎日8時をピークとし、 NO_x 濃度とも連動しており、自動車排ガスの影響と考えられる。

図5(c, d)に、5月27日～6月2日の久御山局における $\text{PM}_{2.5}$ 中のイオン成分の時系列変化を示す。 SO_4^{2-} と NH_4^+ は濃度変動が同期し($r=0.99$)、化学当量ではほぼ1:1の関係であったことから、主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の形態で存在していたと考えられる。 K^+ はスパイク状の濃度上昇が時折出現したが、以前報告したように、近傍からの廃棄物焼却や農作物残渣の野焼きの影響を受けたものと考えられる⁷⁾。 SO_4^{2-} は30日朝から夕方にかけて上昇し、 $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ に到達した。南西系の風が卓越しており、大陸由来のみならず、大阪方面の影響も加算されたとみられる。

先に述べた4月17日の事例も南西風が吹き込んでおり、海風とみられる。さらなる理解に向けて、隣接府県と連携して海風の経路に沿った同期観測を実施することで、越境汚染と国内由来の汚染の寄与を分けて評価することが今後重要になると考えられる。

6. 4月17日事例の無機元素濃度と発生源の寄与

大気エアロゾル中の無機元素は、発生源粒子に由来する特徴が表れやすいことから、その起源を追跡するための指標(トレーサー)として利用されている¹³⁾。石炭消費量が極めて大きい中国からの汚染物質の輸送を特定するためには、石炭燃焼粒子に多く含まれる親銅元素、たとえばAs、Se及びPbを指標に用いることができる^{7, 14, 15)}。ただし、これらの元素は、廃棄物焼却、非鉄金属精錬、場所によっては火山ガスのような石炭燃焼以外の寄与に留意のうえでの適用となる¹⁶⁻¹⁹⁾。また、重油燃焼粒子を特定するためには、重油燃焼粒子に多く含まれるV及びNiを指標に用いることができる²⁰⁾。

図6に、4月16日～19日6時の久御山局における $\text{PM}_{2.5}$ 中のV、Ni、As、Se、Pbについて、濃度の時系列変化を示す。その時間分解能は6時間である。元素同士の単相関分析を行ったところ、VとNiの相関性は極めて良好であり($r=0.94$)、

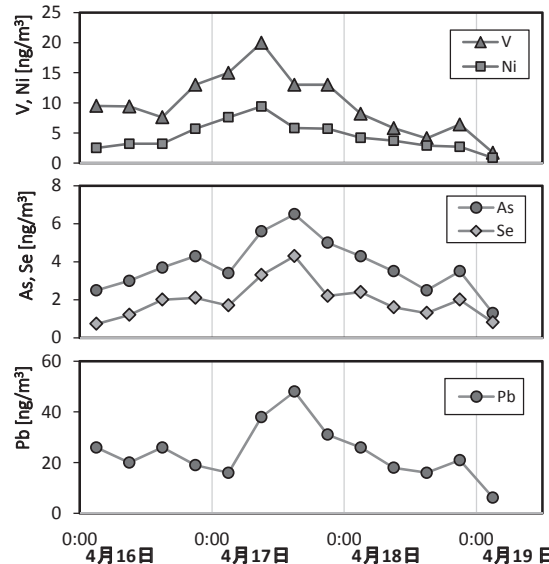


図6. 2014年4月16日～19日の久御山局における $\text{PM}_{2.5}$ 中の無機元素(バナジウム、ニッケル、ヒ素、セレン及び鉛)の時系列変化

As、Se、Pbも互いの相関性は極めて良好であったことから($r>0.94$)、それぞれ主に重油燃焼と石炭燃焼に由来するものと考えられる。 $\text{PM}_{2.5}$ 中の主成分の SO_4^{2-} はVとの相関性は認められないが($r=0.18$)、As及びSeとの相関性は良好であり($r>0.74$)、 SO_4^{2-} は重油燃焼よりも石炭燃焼の影響を受けていたと考えられる。

7. 5月30日～31日事例の無機元素濃度と黄砂の寄与

図7に、5月28日7時～6月2日24時の久御山局の $\text{PM}_{2.5}$ 及び $\text{PM}_{10-2.5}$ 中のAl、V、Ni、As、Se、Pbについて、濃度の時系列変化を示す。その時間分解能は6時間である。このうちAlは $\text{PM}_{10-2.5}$ 中に偏在し、他の元素は $\text{PM}_{2.5}$ 中に偏在していた。Al以外の地殻起源元素(Sc、Ti、La)も同様に $\text{PM}_{10-2.5}$ 中に偏在しており、顕著な濃度の上昇が認められたことから、土壌性粒子を含む気塊が飛来したのと考えられる。黄砂の寄与を評価するため、濃度レベルの高いAlを基準元素として、地殻起源元素の元素比を検討した。図7の期間における $\text{PM}_{10-2.5}$ 中のSc/Al比、Ti/Al比、La/Al比は、順に 0.00018 ± 0.00001 、 0.054 ± 0.003 、 0.00053 ± 0.00005 であった。大陸土壌や石炭におけるこれらの元素組成比は似通っているため、その由来を特定することは難しい。しかし、観測された元素比は、ゴビ黄砂(ゴビ砂漠土壌から作製された認証標準物質)²¹⁾の元素比(順に0.00017、0.056、0.00053)とほぼ一致していたことから、 $\text{PM}_{10-2.5}$ 中のAl、Sc、Ti、Laの起源は黄砂由来であった可能性が十分に考えられる。

また、ゴビ黄砂のAl認証値の7.58%から逆算して黄砂濃度を推定したところ、 $\text{PM}_{10-2.5}$ 中では黄砂が $73 \pm 11\%$ を占めていたが、 $\text{PM}_{2.5}$ 中では黄砂が $26 \pm 9\%$ を占めていたと見積もられた。すなわち、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の黄砂の寄与割合は1/4程度であり、 $\text{PM}_{2.5}$ の大半が非黄砂性エアロゾルであったと考えられる。5月30日、31日の $\text{PM}_{2.5}$ 中の黄砂は $12\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったと見積もられるが、人為起源物質の SO_4^{2-} はそれを上回る

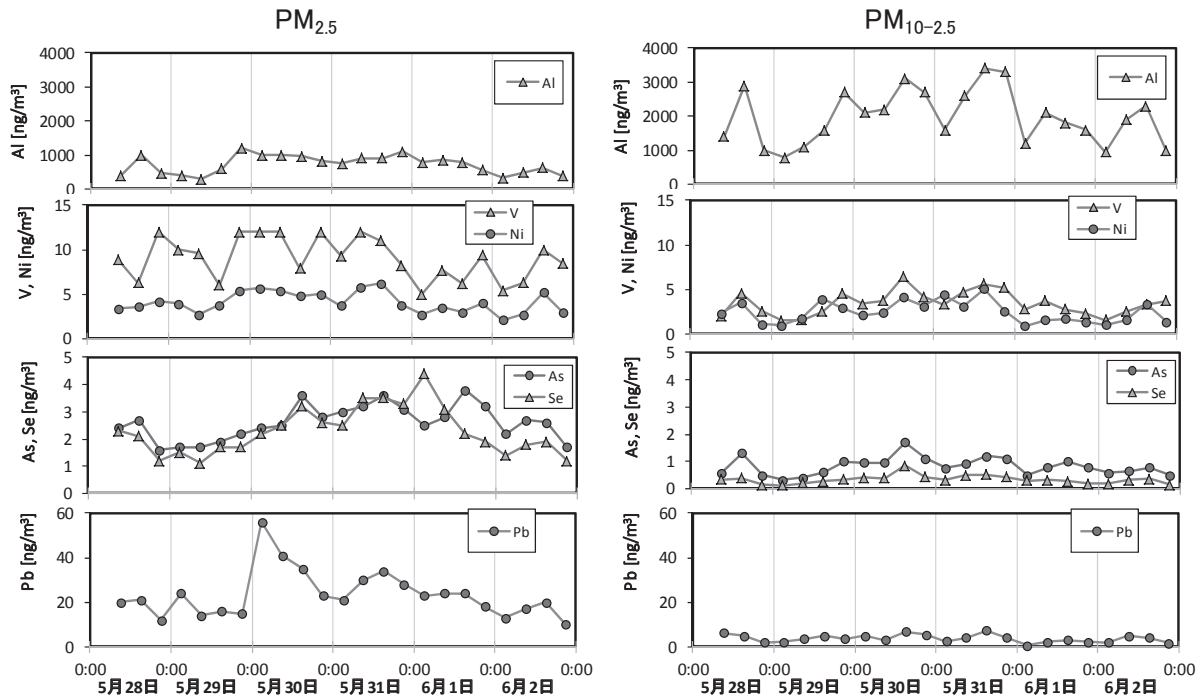


図7. 2014年5月28日～6月2日の久御山局におけるPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}中の無機元素(アルミニウム、バナジウム、ニッケル、ヒ素、セレン及び鉛)の時系列変化

17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であったことから、黄砂よりも人為起源物質の影響をより強く受けたものと考えられる。

元素同士の単相関分析を行ったところ、VとNiの相関性は良好であり($r=0.72$)、AsとSeの相関性も良好であったことから($r=0.65$)、それぞれ主に重油燃焼と石炭燃焼に由来するものと考えられる。PM_{2.5}中のSO₄²⁻濃度は、Vとの相関性よりも($r<0.35$)、AsやSeとの相関性の方が良好であった($r>0.63$)。なお、Pbは特に30日1～12時に既報で言及した近傍の非鉄金属精錬由来のPbの影響を強く受けたようであり⁷⁾、この期間を除外するとSO₄²⁻濃度との相関性は改善される($r=0.42\rightarrow 0.71$)。

単相関分析の結果は、重油燃焼と比べて石炭燃焼の影響を受けていたことを示唆しているが、30日午後からのSO₄²⁻濃度の上昇を十分説明できるほどAs濃度やSe濃度は上昇していない。SO₄²⁻濃度と発生源の指標元素濃度は、おそらく非線形の関係(一次式では近似できない関係)にあるとみられ、高いPO濃度に代表される日中の活発な光化学反応により、SO₂ \rightarrow SO₄²⁻の粒子化反応が進行したのと考えられる。この仮説が正しければ重油燃焼の影響が小さいとは限らず、これでは発生源と結びつけた議論ができない。こうした非線形関係を理解するためには、将来はコンピュータ数値モデル(排出インベントリー+気象モデル+化学輸送モデル)を用いて定量的に説明できるかもしれないが、現状の数値モデルは発展途上にあり、精度に課題がある。本研究では視点をえて、次節に述べる複数の成分比を用いる簡便な手法を提案し、汚染事例毎の重油燃焼と石炭燃焼の寄与の相対的な評価を試みることにした。

8. SO₄²⁻/V比とSO₄²⁻/As比による汚染特性の検討

今回報告した春季の二事例に、前回報告した冬季の事例⁷⁾も併せて、SO₄²⁻の汚染特性を比較するため、SO₄²⁻と発生源指標元素(V及びAs)の成分比を検討した。図8に、三事例のPM_{2.5}中のSO₄²⁻/V比とSO₄²⁻/As比の散布図を示す。ここでは、各事例のSO₄²⁻の濃度上昇から24時間後までのデータセット(各n=4)を用いた。また、平常レベルとして2014及び2015年度のPM_{2.5}成分測定(常時監視)の実施結果のうち、春季(5月6日～5月20日)及び冬季(1月20日～2月3日)の平均値(n=4)を示す。以下の議論では、Asは石炭燃焼粒子に由来すると仮定しており、Mukaiらが報告したSulfate/V比の解釈を参考にしている²²⁾。

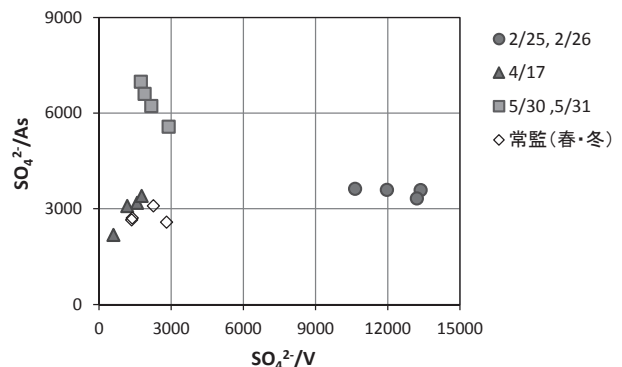


図8. 久御山局におけるPM_{2.5}中の硫酸イオン/バナジウム比と硫酸イオン/ヒ素比の関係

※凡例については、2/25, 2/26は2014年2月25日、26日の汚染事例⁷⁾、4/17及び5/30, 5/31はいずれも本研究を示し、常監(春・冬)は2014及び2015年度の成分測定(常時監視)の実施結果のうち、春季及び冬季の平均を示す。

平常レベルは、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{V}$ 比も $\text{SO}_4^{2-}/\text{As}$ 比も上限は3,000程度と判断された。前回報告した2014年2月25日、26日の事例は、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{V}$ 比が顕著に高く(10,000~13,000)、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{As}$ 比が平常レベルであった。重油燃焼粒子の寄与が平常より少ない事例であったことを表している。すなわち、相対的に石炭燃焼粒子の寄与を強く受けて SO_4^{2-} が増加したものと考えられる。5月30日、31日の事例は、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{V}$ 比が平常レベルであり、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{As}$ 比が高い値であった(5,600~7,000)。石炭燃焼粒子の寄与が平常より少ない事例であったことを表している。すなわち、相対的に重油燃焼粒子の寄与を強く受けて SO_4^{2-} が増加したものと考えられる。4月17日の事例は、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{V}$ 比も $\text{SO}_4^{2-}/\text{As}$ 比も平常レベルであった。重油燃焼粒子と石炭燃焼粒子の寄与は見かけ上は平常レベルの事例であったことを表している。すなわち、双方の寄与が強くなって SO_4^{2-} が増加したものと考えられる。

以上の検討から、三事例はいずれも越境輸送の影響を受けているが、その時期(2月下旬、4月中旬及び5月下旬)によって汚染特性が大きく異なることが示唆された。この原因として、冬季と比べ春季の越境輸送は、中国の石炭消費量の季節変動により、石炭燃焼粒子の影響が弱まることで、相対的に重油燃焼粒子の影響が強まるためと考えられる。

9. 気塊の後方流跡線解析

汚染気塊の起源と輸送過程を検討した。図9に、久御山局の上空を起点とした気塊の後方流跡線解析の結果を示す。 SO_4^{2-} が濃度上昇した4月16日及び17日の15時(日本時間)を出発時刻とする後方流跡線は、朝鮮半島を横断して、4月14日に中国・北京市付近を通過していた。地上気象通報(SYNOP報)によると、4月14日の北京市は煙霧が発生し、視程が1~2kmに落ち込んでいた(<http://www.ogimet.com/gsynop.phtml.en>)。北京市内にある米国大使館では $\text{PM}_{2.5}$ 濃度は $238 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高かった(<http://www2.env.go.jp/pm25monitoring/index.html>)。当時の北京市は深刻な大気汚染に覆われていたことがわかる。北京市等の中国東部で形成された汚染気塊が、高気圧の北側を廻る気流に輸送されて、我が国へと飛来したと考えられる。

一方、5月30日の15時を出発時刻とし、高度730hPaを起点とした後方流跡線は、ゴビ砂漠を通過していた。SYNOP報によると、モンゴル及び中国北部のゴビ砂漠では、5月26日に砂塵嵐が発生しており、これが黄砂の発端と考えられる。日中に混合層が発達して、自由大気中の汚染物質が取り込まれ、地上での濃度が上昇したと考えられる。

まとめ

$\text{PM}_{2.5}$ 自動測定機のテープろ紙を用いた成分分析を行って、2014年度春季に発生した久御山局の $\text{PM}_{2.5}$ 高濃度事例の要因及び汚染特性を調べた結果、次のことが明らかとなった。

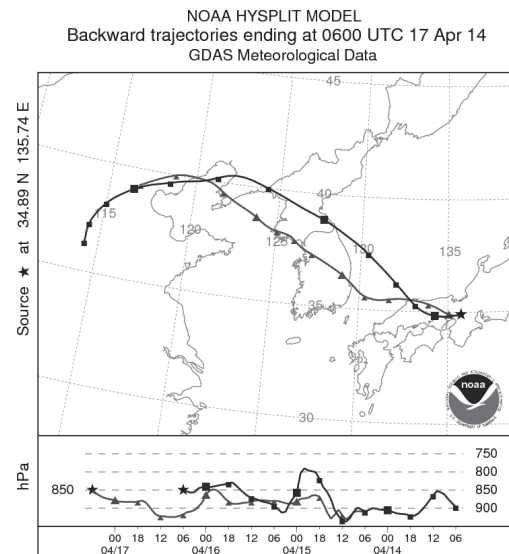
1) 4月17日の事例は、主成分の SO_4^{2-} のピークが京丹後局よりも約4時間遅延したことや、気塊の後方流跡線が深刻な大気汚染に覆われていた中国東部を通過していたことか

ら、主に大陸由来の越境輸送の影響と考えられる。さらに、晴天夜間の逆転層の形成による空気の滞留や、 NO_3^- 濃度の上昇が認められ、国内汚染の影響が加算されていたと考えられる。

2) 5月30日~31日の事例は、空気中に黄砂を含んでいたが、黄砂は $\text{PM}_{10-2.5}$ 中に偏在しており、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の主成分は人為起源物質の SO_4^{2-} と考えられる。

3) 両事例に共通して、日中には大阪方面からの南西風(海風)の吹き込みと、高いPO濃度が認められたことから、日中に二次生成が進行していたとみられる。気温がさらに上昇し

(a)



(b)

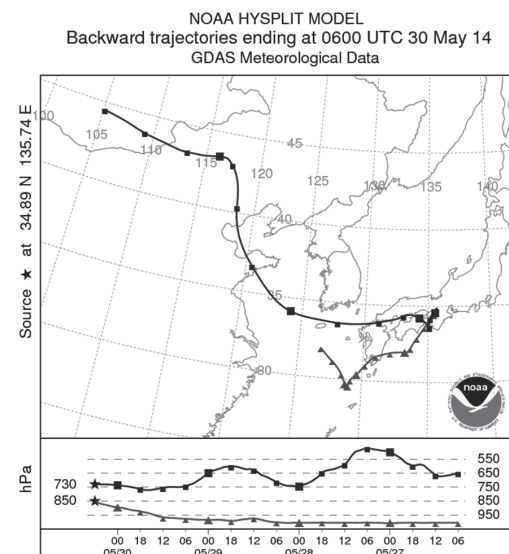


図9. (a) 2014年4月16日及び17日15時を起点とする72時間後方流跡線解析、(b) 2014年5月30日15時を起点とする96時間後方流跡線解析

※起点時刻は硫酸イオン濃度が上昇した時刻に基づき設定

た後者(5月30日、31日)の事例では二次生成の影響が強まり、 SO_4^{2-} と発生源指標元素は非線形の関係にあったと考えられる。

4) 今回報告した春季の二事例に加え、前回報告した冬季の大陸由来の越境輸送事例も併せて、 SO_4^{2-} と発生源指標元素(V及びAs)の成分比を散布図にする簡便な方法を提案し、各事例の SO_4^{2-} の汚染特性を評価した。三事例の汚染特性は時期によって大きく異なっていたことがわかった。この原因として冬季と比べ春季の越境輸送は、中国の石炭消費量の季節変動により、石炭燃焼粒子の影響が弱まることで、相対的に重油燃焼粒子の影響が強まるためと考えられる。今回提案した方法は汚染特性の評価に有用であったが、さらに調査地点や事例を増やし、検討を進めることで解析手法として一般化できるかどうかを今後検証したい。

謝辞

本稿の作成にあたっては貴重な助言を日置正さんから頂いた。常時監視局のデータ及びテープろ紙の管理等のサポートを、高倉尚枝さん及び谷口延子さん(現在、京都府環境部)から受けた。

引用文献

- 若松伸司, 岡崎友紀代, 神田勲. 2014. 二次生成大気汚染物質(オゾン、 $\text{PM}_{2.5}$)に関する近年の研究の状況, 日本マリンエンジニアリング学会誌, 49 (6), 54-59.
- 中国環境保護部. 2015. 中国環境状況公報2014年版
- 宋小華, 森山正和: 2002. 北京市における暖房による二酸化硫黄の排出量に関する研究, 環境科学会誌, 15 (3), 183-188.
- 日置正, 中西貞博, 向井人史, 村野健太郎. 2006v日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水溶性イオン種および微量金属成分による長距離輸送現象の解析-2002年春の黄砂イベントを中心に-. エアロゾル研究. 21 (2), 160-175.
- 辻昭博, 日置正. 2012. 2010年12月3日における黄砂現象の1時間毎の化学特性解析, 京都府保健環境研究所年報, 57, 86-93.
- 辻昭博, 日置正. 2013. 大気エアロゾル中のイオン成分および無機元素成分の粒径別高時間分解能観測による黄砂と人為起源物質の越境輸送の詳細解析, 大気環境学会誌, 48 (2), 82-91.
- 辻昭博, 日置正, 齋藤義弘, 2015. 平成26年(2014年)2月25日~26日に発生した $\text{PM}_{2.5}$ 汚染におけるイオン成分及び無機元素成分の時空間挙動に基づく特性解析, 京都府保健環境研究所年報, 60, 57-64.
- White, W.H. 1977. Nitrogen oxides-ozone photochemistry in power plant plumes: comparison of theory with observation, Environ. Sci. Technol., 11, 995-1000.
- Draxler, R.R., Rolph, G.D. 2016. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- 村尾直人. 2011. 大気モデル-第6講 後方流跡線-, 大気環境学会誌, 46 (5), A61-A67.
- 自然科学研究機構国立天文台編. 2015. 理科年表, pp.気 148 (314), 丸善出版, 東京.
- 日本環境衛生センター編. 2014. 平成25年度微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)二次生成粒子の挙動解明に関する文献調査報告書
- Rahn, K.A., Lowenthal, D.H. 1984. Elemental tracers of distant regional pollution aerosols, Science, 223, 132-139.
- Coles, D.G., Ragaini, R.C., Ondov, J.M., Fisher, G.L., Silberman, D. Prentice, B.A. 1979. Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power plant, Environ. Sci. Technol., 13, 455-459.
- Keeler, G.J., Pierson, W.R. 1994. Regional trace element and sulfate transport, Atmos. Environ., 28, 1535-1548.
- Kowalczyk, G.S., Chaquette, C.E., Gordon, G.E. 1978. Chemical element balances and identification of air pollution sources in Washington, D.C., Atmos. Environ., 12, 1143-1153.
- 田中茂, 金子正秀, 橋本芳一. 1984. 大気中のヒ素化合物の存在状態とその挙動, 日本化学会誌, 4, 637-642.
- Sakata, M., Kurata, M., Tanaka, N. 2000. Estimating contribution from municipal solid waste incineration to trace metal concentrations in Japanese urban atmosphere using lead as a marker element, Geochem. J., 34, 23-32.
- 岩田聖子, 皆本和亮, 藤森英治, 千葉光一, 原口紘丞. 2001. 産業廃棄物焼却飛灰標準試料の作製と評価, 分析化学, 50 (12), 837-844.
- 真室哲雄, 溝畑朗, 久保田寅英. 1979. ボイラより放出される浮遊粒子の元素組成, 大気汚染学会誌, 14 (7), 296-303.
- Nishikawa, M., Batdorj, D., Ukachi, M., Onishi, K., Nagano, K., Mori, I., Matsui, I., Sano, T. 2013. Preparation and chemical characterisation of an Asian mineral dust certified reference material, Anal. Methods, 5, 4088-4095.
- Mukai, H., Ambe, Y., Shibata, K., Muku, T., Takeshita, K., Fukuma, T., Takahashi, J., Mizota, S. 1990. Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki Islands in the Sea of Japan, Atmos. Environ., 24, 1379-1390.