

資料

ケイ素の分析結果からみるPM_{2.5}の発生源解析Sources of PM_{2.5} Viewed from Analysis of Silicon

田知行 紘 太 和田 加奈子 及川 恵子
東小菌 卓 志 西中須 暁 子 大小田 修 司

1 はじめに

微小粒子状物質（以下「PM_{2.5}」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_{2.5}質量濃度の測定だけでは高濃度要因の解明はできない。そのため、当センターではPM_{2.5}中のイオン成分及び無機元素成分の分析を実施することにより、PM_{2.5}の発生源や高濃度要因を解明するための調査研究を2016年度から実施している。既報¹⁾では、PM_{2.5}中のイオン成分及び無機元素成分の分析結果から、桜島の火山活動の影響や大陸起源による影響について報告したところである。

本報では、黄砂や桜島の火山活動による影響等を調査するため、2015年度以降の検体について、土壌の主成分であるケイ素（Si）の分析と解析を行い、その挙動と組成変化によって発生源が異なることが示唆された事例と、桜島の火山活動による影響が示唆された事例が確認されたため報告する。

2 調査方法

2.1 調査地点

調査地点は、図1に示す常時監視調査によるPM_{2.5}質量濃度を測定している一般環境大気測定局とした。

なお、有村局についてはPM_{2.5}質量濃度の測定は実施していないが、二酸化硫黄（SO₂）の測定データを用いた。

2.2 捕集方法

大気中微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分測定マニュアル²⁾（以下「マニュアル」という。）に基づき、PM_{2.5}サンプルを2台使用してPTFEフィルタ及び石英フィルタに24時間ごとに14日間連続捕集を行った。

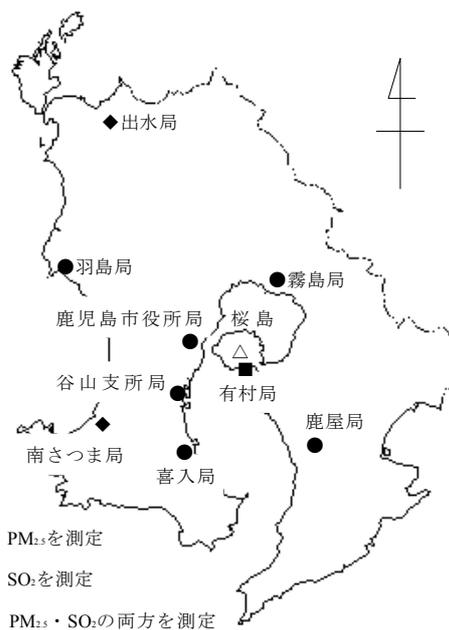


図1 調査地点

2.3 成分分析方法

マニュアルに基づき、イオン成分は石英フィルタに捕集した試料を使用してイオンクロマトグラフ法により、Si以外の無機元素成分はPTFEフィルタに捕集した試料を半分使用して酸分解/ICP-MS法により分析を行った。

また、SiはPTFEフィルタの残り半分を使用して波長分散型蛍光X線分析法により分析を行った。

なお、使用機器については、イオンクロマトグラフはDionex社ICS-1600、マイクロウェーブ分解装置はMilestone社ETHOS900、ICP-MSはAgilent社7900、蛍光X線分析装置は県工業技術センター保有の理学電気工業(株)RIX-3000を使用した。

2. 4 大気汚染物質濃度及び気象データ

PM_{2.5}質量濃度、SO₂濃度及び風向については、図1に示す一般大気測定局に設置してある自動測定機のデータを使用した。

3 調査結果及び考察

3. 1 組成変化により異なる発生源が示唆された事例

各測定局における2015年4月16日から29日のPM_{2.5}質量濃度を図2に示す。21日から27日にかけて、いずれの測定局もPM_{2.5}質量濃度が上昇傾向を示し、25日に鹿屋局、26日に鹿屋局及び霧島局、27日に羽島局で1日平均値の環境基準(35µg/m³)を超過していた。このときの状況として、23日から27日に九州各県においてもPM_{2.5}が広範囲で高濃度となっていた³⁾。また、春季は黄砂等が観測され、そのときにPM_{2.5}質量濃度も高くなることもある。

そこで、羽島局において16日から29日にPM_{2.5}の採取・成分分析を行っていたため、その分析結果から黄砂等の影響によるSi濃度との関係について検討した。

PM_{2.5}質量濃度及びSi濃度を図3に示す。また、同じく土壌由来成分である⁴⁾Al濃度とFe濃度を図4に示す。

測定期間においてPM_{2.5}質量濃度と各成分の挙動は概ね一致しているが、16日から18日にかけてPM_{2.5}質量濃度に比べて、各成分の濃度変化が大きく、特に17日のSi濃度が大きく上昇していることから、土壌成分の影響を強く受けたと考えられる。一方、PM_{2.5}質量濃度が環境基準を超過した27日におけるSi濃度は高くないことから、このときの高濃度に対するSiの影響は小さく、土壌成分の影響は軽微であったと考えられる。Al濃度及びFe濃度については、Si濃度の高かった17日で高くなっており、PM_{2.5}質量濃度が上昇した23日から27日においても比較的高い濃度を示した。

そこで、Al濃度及びFe濃度とSi濃度との相関について検討を行った。

図5に示すとおり、Al濃度が非常に高かった16日及びSi濃度が高かった17日を除くと、Al濃度とSi濃度の間には強い相関があった。一方、図6の上図に示すとおり、Fe濃度とSi濃度との相関は比較的弱かった。そこで、18日から22日及び23日から29日(Feが非常に高い28日を除く。)でそれぞれ相関をとると、図6の下図に示すとおり、強い相関があることが分かった。このことから、22日を境にして、Feの組成に変化が生じており、異なる発生源である可能性が示唆された。

なお、28日については、PM_{2.5}質量濃度、Si濃度及びAl濃度がいずれも27日に比べて減少しているにもかかわらず、Fe濃度が非常に高くなっているが、この原因等につ

いては、他元素も含めた詳細な解析が必要である。

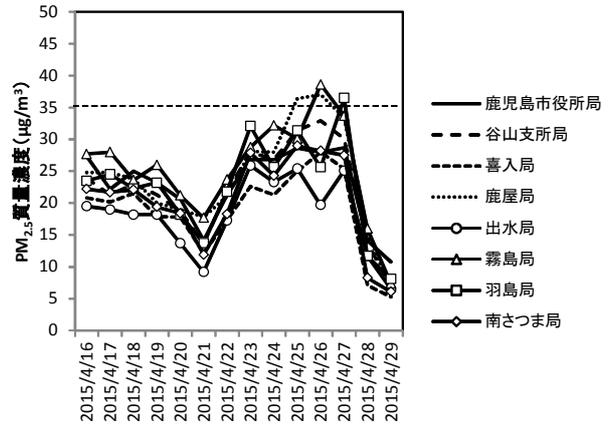


図2 各測定局におけるPM_{2.5}質量濃度

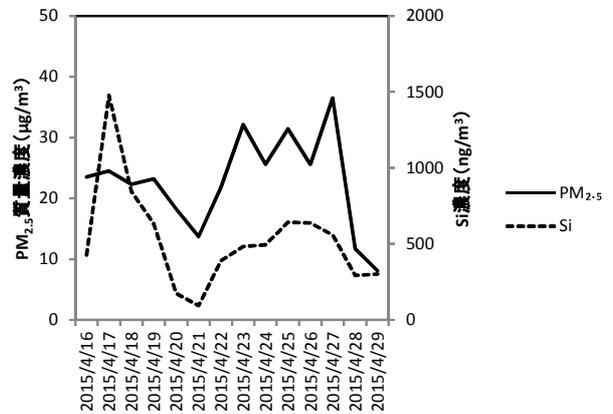


図3 羽島局におけるPM_{2.5}質量濃度及びSi濃度

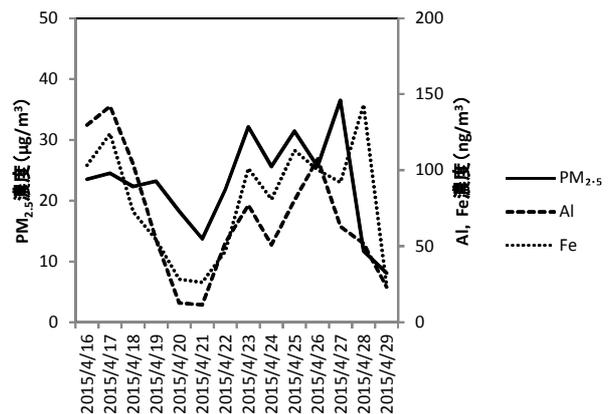


図4 羽島局におけるPM_{2.5}質量濃度、Al濃度及びFe濃度

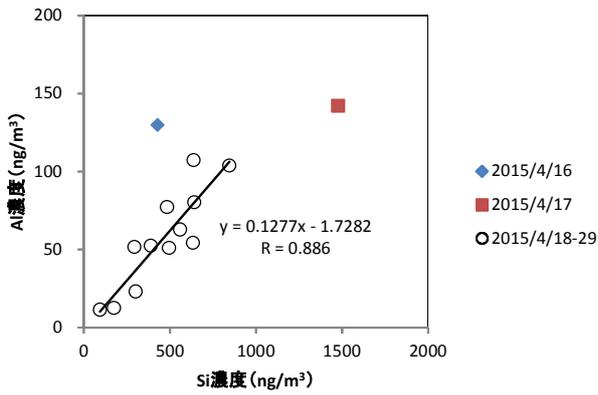


図5 羽島局におけるAl濃度及びSi濃度の相関

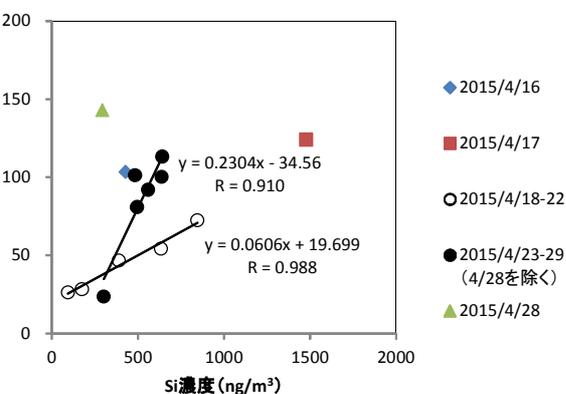
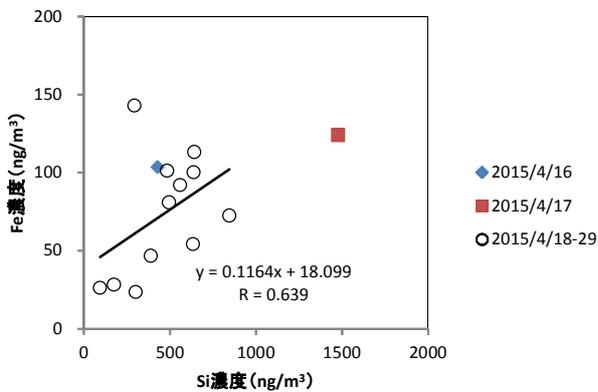


図6 羽島局におけるFe濃度及びSi濃度の相関

測定期間の前半について、16日及び17日に土壌成分であるSi濃度、Al濃度及びFe濃度が増加している。17日及び18日においては、西日本において黄砂が観測され⁵⁾、鹿児島県内においては17日にもやが観測されている⁶⁾。さらに、後方流跡線解析⁷⁾を行ったところ、図7に示すとおり、羽島局における17日の大気は黄砂の発生源とされる大陸中央部を經由してきていることが分かる。そこで、このときのAl/Si比、Fe/Si比、Al/Fe比を表1に示す。また、

Zhangらの報告⁸⁾及び西川らの報告⁹⁾から算出した黄砂のAl/Si比、Fe/Si比、Al/Fe比も併せて示す。

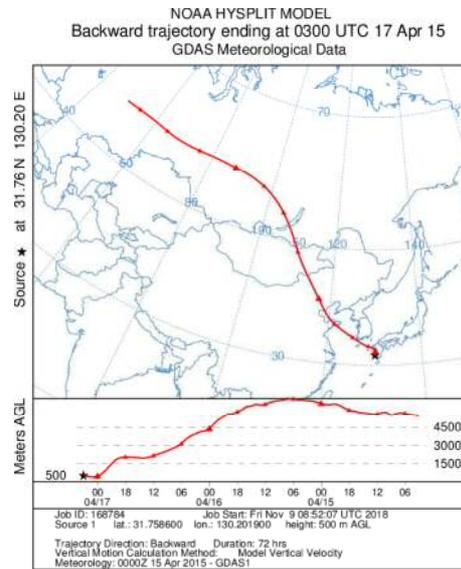


図7 羽島局における2015年4月17日の後方流跡線⁷⁾

表1 黄砂とのAl、Fe及びSi濃度比の比較

	Al/Si	Fe/Si	Al/Fe
2015年4月16日	0.30	0.24	1.3
2015年4月17日	0.10	0.08	1.1
黄砂 (Zhangら)	0.23~0.25	0.12~0.25	1.0~1.9
全浮遊粒子 (西川ら)	—	—	1.7~2.0

今回の結果においては、黄砂の濃度比と比較して部分的な一致は見られるものの、はっきりとした一致はみられなかった。したがって、黄砂による影響と断定することは出来ないが、大陸由来の土壌成分による影響を強く受け、Si濃度、Al濃度及びFe濃度が上昇したものと推測された。

測定期間の後半、特にPM_{2.5}質量濃度が環境基準を超過した日を含む23日から29日については、期間の前半と比べSi濃度の上昇は小さかったが、Al濃度及びFe濃度は大きく上昇していた。また、この期間は、25日に福岡県において硫酸イオン (SO₄²⁻) 濃度が高く、西日本で硫酸塩エアロゾルの飛来が報告されている¹⁰⁾。そこで、この期間におけるPM_{2.5}質量濃度とSO₄²⁻濃度を図8に示す。

23日以降のPM_{2.5}質量濃度とSO₄²⁻の濃度の挙動は類似しており、特に基準超過した27日において高濃度になっていることが分かる。また、このときの後方流跡線を図9に示すが、27日の大気は、SO₄²⁻濃度が高かった福岡県を經由して鹿児島県の東側から流れ込んでおり、PM_{2.5}質量濃度が東側から鹿屋局、霧島局、羽島局の順に基準超過

を示していたことと一致する。これらのことから、23日以降のPM_{2.5}質量濃度については、硫酸塩エアロゾルによる影響があったものと推測される。

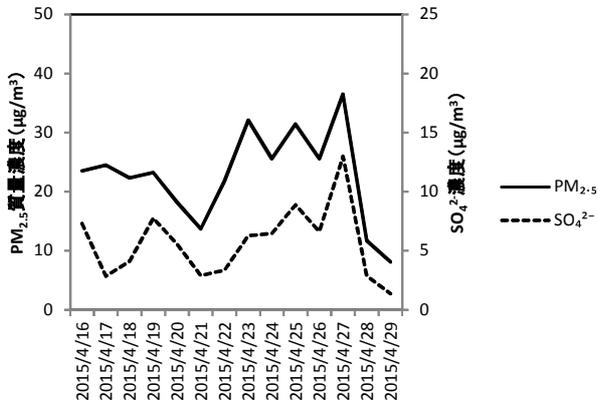


図8 羽島局におけるPM_{2.5}質量濃度及びSO₄²⁻濃度

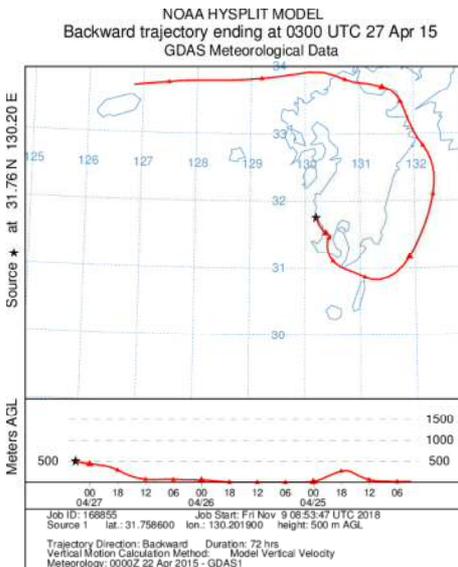


図9 羽島局における2015年4月27日の後方流跡線解析

3. 2 桜島の火山活動による影響が示唆された事例
次に、桜島の火山活動がPM_{2.5}質量濃度に影響を及ぼしたと考えられる事例について考察する。

各測定局における2018年2月10日から23日のPM_{2.5}質量濃度を図10に示す。

11日から13日にかけて鹿屋局が他の測定局に比べ、PM_{2.5}質量濃度が高いことが分かる。このときのSO₂の濃度変化を図11に示す。こちらも同様に11日から13日にかけて鹿屋局のみSO₂が非常に高い濃度を示していた。

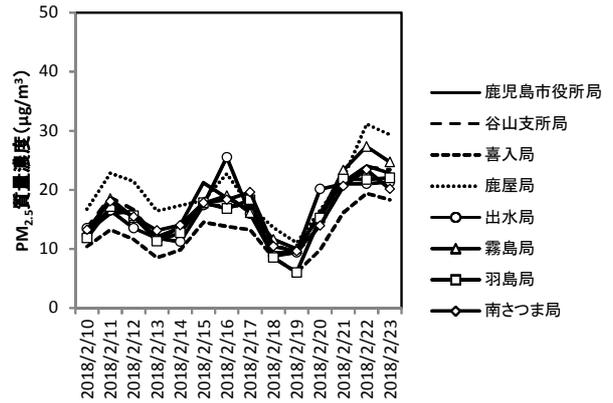


図10 各測定局におけるPM_{2.5}質量濃度

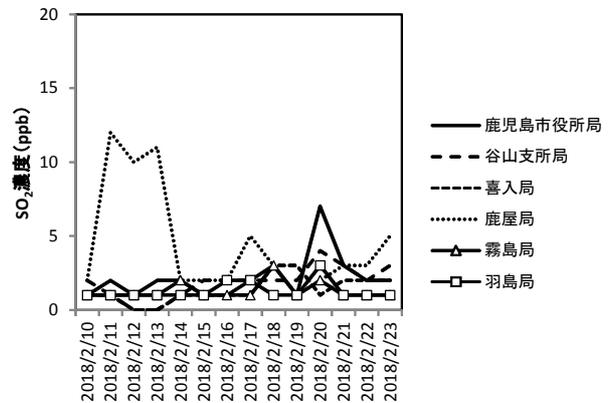


図11 各測定局におけるSO₂濃度

そこで、11日から13日のPM_{2.5}質量濃度及びSO₂濃度の時間変化を図12に示す。また、参考として桜島に設置されており、噴火時にSO₂濃度が上昇することの多い有村局におけるSO₂濃度も併せて示す。12日の22時から13日4時頃にかけてPM_{2.5}質量濃度及びSO₂濃度が短時間で急上昇しており、有村局においても同じ時間帯にSO₂濃度が上昇していた。このとき、表2に示すとおり、鹿屋局においては西北西～北北西の風が多く観測されていた。

この時間帯には「噴火に関する火山観測報¹¹⁾」が発表されていないものの（発表対象：火山灰を含む噴煙の高さが火口縁上概ね1000 m以上となった場合¹²⁾）、周囲にSO₂の発生源は無く、発生源として火山活動によるもの以外は考えにくい。また、風上と推測される有村局においてもSO₂濃度が上昇したことから、常時火山活動を行っている桜島による影響を受けたものと考えられた。

そこで、鹿屋局では10日から23日においてPM_{2.5}の採取・成分分析を行っていたため、その分析結果から桜島による影響と桜島の火山灰の最も主要な成分である¹³Si濃度との関係について検討を行った。

PM_{2.5}質量濃度とSi濃度を図13に示す。また、同じく火山灰の主成分である¹³¹Al及びFe濃度を図14に示す。

11日及び12日にSi濃度、Al濃度及びFe濃度の上昇が見られる。ただし、Si濃度の上昇は他の2元素に比べて著しく、Al濃度及びFe濃度とSi濃度の相関を比較すると、図15及び図16に示すとおり、11日から13日以外の相関は良いが、その3日間のみ異なった組成比を示していた。

これらのことから11日から13日においては、特異的な影響を受けていたと推測され、SO₂濃度及びSi濃度の挙動や風向、このときの後方流跡線（24時間）が図17に示

すとおり桜島付近を經由していることなどから、桜島の火山活動による影響が示唆された。

なお、19日から22日のPM_{2.5}質量濃度の上昇については、図10よりいずれの測定局においても上昇していること、図13及び図14よりPM_{2.5}質量濃度が最高となった22日にSi濃度及びAl濃度が減少していること、図11よりSO₂濃度が小さい一方、図18に示すとおりSO₄²⁻濃度の上昇が大きいことから、桜島やその他の土壌成分ではない、それ以外の発生源によるものと推測される。

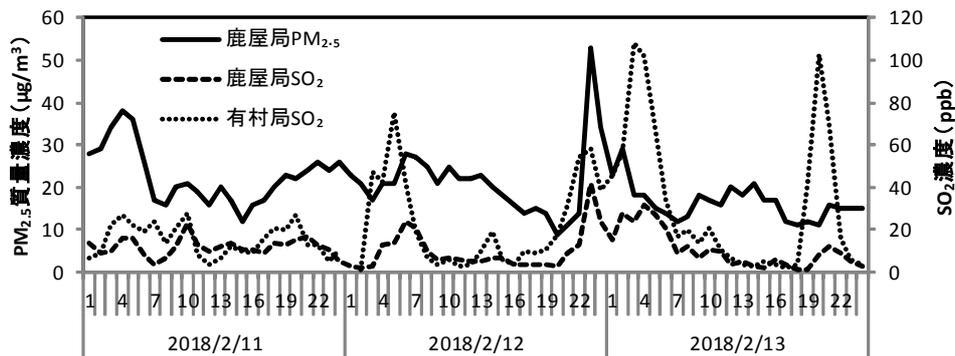


図12 鹿屋局におけるPM_{2.5}質量濃度及びSO₂濃度並びに有村局におけるSO₂濃度の1時間値

表2 鹿屋局における風向

年月日 \ 時	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
2018. 2. 11	w	w	WNW	w	w	NW	WNW	WNW	NW	NW	NNW	WNW	NW	WNW	NW	WNW	NNW	NW	WNW	w	w	w	w	SW
2018. 2. 12	Calm	WNW	WNW	NW	NW	WNW	WNW	w	w	WNW	WNW	NW	WNW	NW										
2018. 2. 13	WNW	WNW	NW	WNW	WNW	NW	NW	ESE	NW	NE	NW	w	NNW	NW	NW	NNW	NW	NW	WNW	WNW	w	w	WSW	NW

※ NNW, NW, WNWを網掛けで示した。

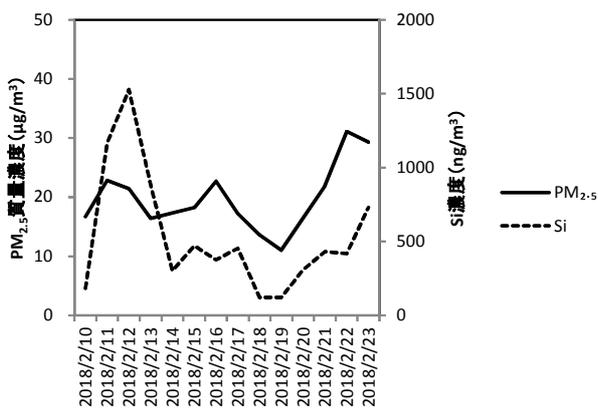


図13 鹿屋局におけるPM_{2.5}質量濃度及びSi濃度

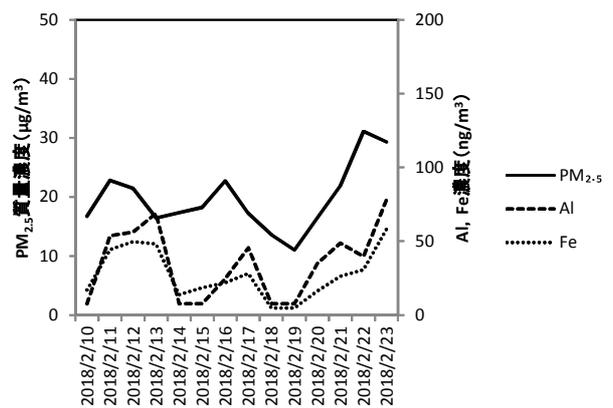


図14 鹿屋局におけるPM_{2.5}質量濃度、Al濃度及びFe濃度

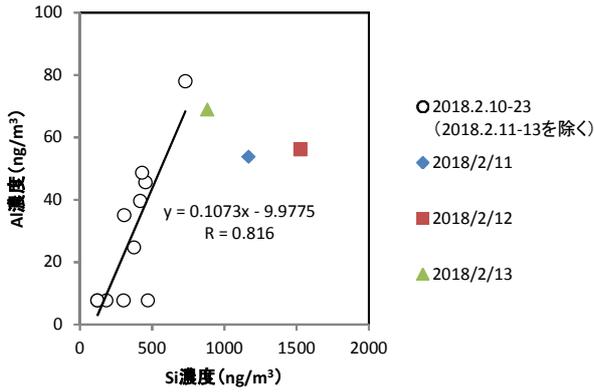


図15 鹿屋局におけるAl濃度及びSi濃度の相関

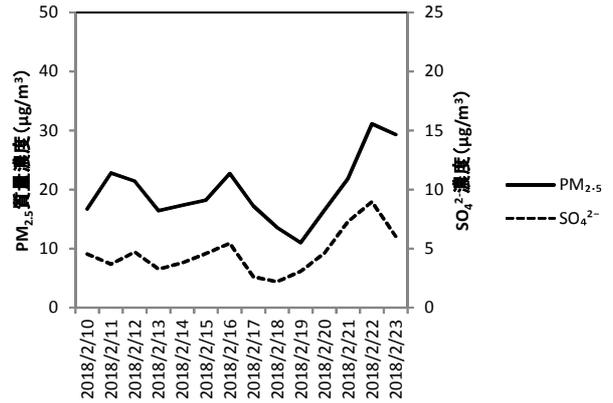


図18 鹿屋局におけるPM_{2.5}質量濃度及びSO₄²⁻濃度

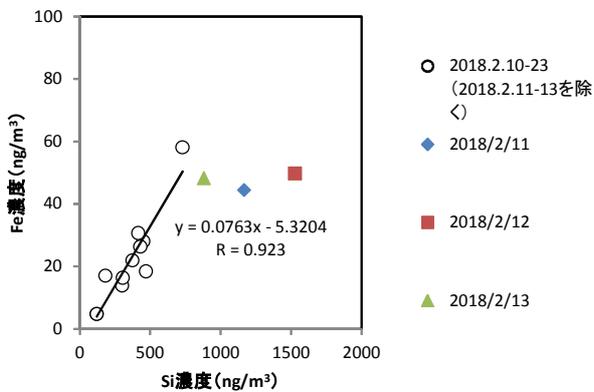


図16 鹿屋局におけるFe濃度及びSi濃度の相関

4 まとめ

今回の調査結果から、Si成分を分析することで、以下のことが分かった。

- 1) 土壌成分であるAlやFeの濃度が同様の挙動を示すような場合でも、Siとの組成比の違いにより、大陸由来の土壌成分の影響と硫酸塩エアロゾルの影響を分けて捉えることができ、PM_{2.5}の発生源が異なる可能性が示唆された。
- 2) 桜島の火山活動の影響を受けることによりPM_{2.5}の成分組成が変化し、火山灰の主要成分であるSi濃度が顕著に大きくなる現象を観測することができた。

以上のことから、Siの分析は、PM_{2.5}の発生源解析において有用であると考えられるため、今後もSiの分析を行い、解析事例を増やしていくことが重要であると考えられる。

参考文献

- 1) 田知行紘太, 福田哲也, 他; 鹿児島県におけるPM_{2.5}の地域特性と発生源解析に関する調査研究(第I報), 本誌, 18, 62~67 (2017)
- 2) 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, 平成24年4月19日
- 3) 国立研究開発法人国立環境研究所; 環境数値データベース, <https://www.nies.go.jp/igreen/>
- 4) Scott M. McLennan; Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust, *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 2 (2001)
- 5) 気象庁; 黄砂,

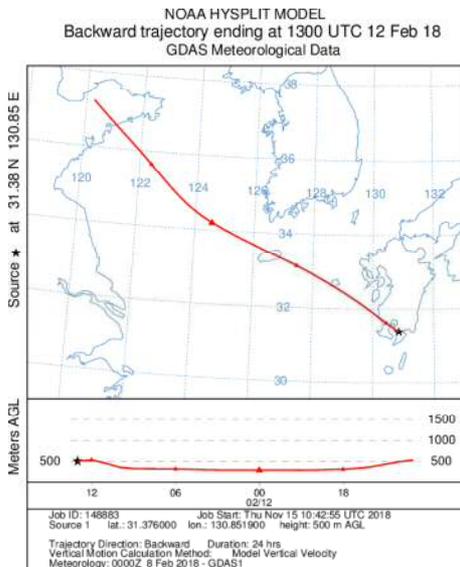


図17 鹿屋局における2018年2月12日の後方流跡線解析

- http://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_data_index.html
- 6) 気象庁；過去の気象データ検索,
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 7) 米国海洋大気庁 (National Oceanic and Atmospheric Administration : NOAA) ; HYSPLIT Trajectory Model,
<https://ready.arl.noaa.gov/hypub-bin/trajasrc.pl>
- 8) X. Y. Zhang, S. L. Gong *et al.* ; Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 1. Network observations, *J. Geophys. Res.*, **108**, ACH 3-1~ACH 3-13 (2003)
- 9) 西川雅高, 早崎将光, 他 ; 日本で捕集した典型的な黄砂エアロゾルの化学組成, *大気環境学会誌*, **51**, 218~229 (2016)
- 10) 環境省 ; 平成27年度黄砂飛来状況報告書, 平成29年3月
- 11) 気象庁 ; 火山に関する発表状況,
<http://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/volinfo/volinfo.php>
- 12) 気象庁 ; 「火山の概況」 で用いる語の解説,
<http://www.data.jma.go.jp/svd/vois/data/tokyo/STOCK/kaisetsu/words.htm>
- 13) 宝来俊一, 西原充貴, 他 ; 桜島火山灰の物理的・科学的性状, *鹿児島県環境センター所報*, **9**, 73~78 (1993)
- ※ 上記アドレスについては, 原稿作成時のものであり, 変更される場合があります。