

平成26年(2014年)2月25日～26日に発生した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

辻 昭博 日置 正 齋藤 義弘

Characteristic Analysis Based on Temporal and Spatial Variations of Ionic Components and Inorganic Elements in Relation to a PM_{2.5} Pollution Episode on February 25-26, 2014

Akihiro TSUJI Tadashi HIOKI Yoshihiro SAITO

平成26年(2014年)2月25日から27日にかけて、日本各地でPM_{2.5}濃度の顕著な上昇が観測された。京都府では、26日に多くの測定局で過去最高のPM_{2.5}の日平均値が観測された。そこで、約100 km離れた京丹後局と久御山局のPM_{2.5}自動測定機のテープロ紙を利用して、高時間分解能での成分分析を行い、PM_{2.5}の時空間挙動の特性から、高濃度の発生機構を検討した。PM_{2.5}中のSO₄²⁻濃度は、京丹後局では25日9時頃から、久御山局では25日12時頃から上昇が始まり、両局ともSO₄²⁻の最高濃度は30 µg/m³を超え、前駆物質のSO₂も同時に濃度上昇した。京丹後局で観測されたPM_{2.5}は、化学成分の約半数がSO₄²⁻で占められていた。その起源を検討するため、Pb/Zn比を求めると0.74±0.19であり、2013年1月に中国・北京市で深刻な大気汚染が報道された際に観測された高いPb/Zn比に相当する高値を示した。一方、久御山局では、晴天夜間の放射冷却により逆転層が形成されており、PM_{2.5}中のSO₄²⁻濃度が減衰せず、地域汚染が次第に蓄積して、PM_{2.5}中のNO₃⁻濃度が10 µg/m³まで上昇した。また、Pb/Zn比を地域汚染の影響が比較的少ない13～18時に限定して求めると約0.53であり、2009年12月26日に近接する京都市で観測された顕著な越境汚染時のPb/Zn比とほぼ一致したことから、久御山局も中国大陸由来の汚染物質の影響を受けていたと考えられる。後方流跡線解析によると、大気汚染に覆われていた中国・北京市付近を通過した気塊が飛来していた。京丹後局では、25日午後を中心に、高気圧の北側を越境輸送された硫酸塩を多く含む汚染物質の影響を強く受けたと考えられた。久御山局では、越境汚染に加えて逆転層の形成による地域汚染の影響も受けたと考えられた。

キーワード：PM_{2.5}、越境大気汚染、高時間分解能、鉛/亜鉛比、エアロゾル起源、トレーサー

key words : PM_{2.5}, Transboundary air pollution, High time resolution, Pb/Zn ratio, Aerosol source, Tracer

はじめに

大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は環境基準として年平均値が15 µg/m³以下であり、かつ、日平均値が35 µg/m³以下であることが定められている (環境省告示、平成21年9月9日、第33号)。さらに、PM_{2.5}の濃度が上昇した場合における緊急措置として、日平均値70 µg/m³を超えると予想される場合に注意喚起が発令されている。

平成26年(2014年)2月25日から27日にかけて、日本各地でPM_{2.5}濃度の上昇が観測され、北陸地方や西日本を中心に、25日は1県、26日は10府県、27日も1県で注意喚起が発令された。国立環境研究所の速報によると、この濃度上昇は大陸からの越境汚染と国内の都市汚染の影響が複合している可能性が高いと指摘されている (<http://www.env.go.jp/air/osen/pm/info/attach/info140304-01.pdf>)。京都府では、平成23年度から大気常時監視測定局にPM_{2.5}自動測定機を順次配置しており、平成26年度末の時点において18局(京都市を除く)で測定しているが、2月26日にほとんどの測定局で過去最高のPM_{2.5}濃度が観測された。

我々は、過去に遡及したPM_{2.5}高濃度現象の調査・解析を

可能ならしめるために、PM_{2.5}自動測定機のテープロ紙を利用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¹⁻³⁾。

本研究では、平成26年2月25日から27日にかけて、北部の京丹後局と南部の久御山局に配置されたPM_{2.5}自動測定機のテープロ紙を利用してイオン成分と無機元素成分を分析して、ガス状物質や気象データを併用しつつ、PM_{2.5}の時間的・空間的な挙動の特徴を把握することにより、PM_{2.5}高濃度現象をもたらした原因を検討した。さらに、汚染物質の大陸からの輸送の有無を判定するために、Pb/Zn濃度比を検討した。

方法

1. 観測地点及び観測期間

観測地点は、京都府京丹後市峰山町に立地する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、久世郡久御山町に立地する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 (Fig. 1)。京丹後局は久御山局の北西約100 kmに位置している。

北部の京丹後局は、京都府峰山総合庁舎の一角にあり、西0.1 kmに国道482号線が走っている。日本海に面した山間の田園・農村地域にあり、大陸からの越境輸送過程を把握しや

(平成27年7月31日受理)

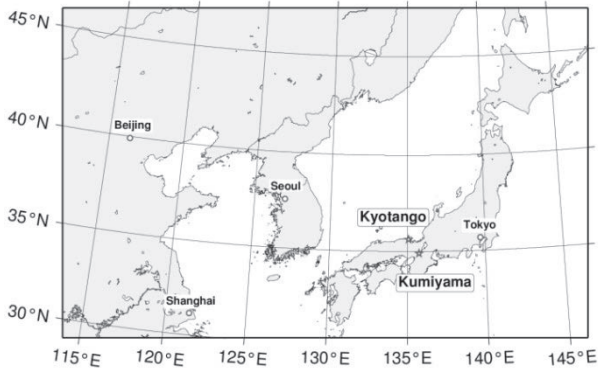


Fig. 1 Location of the observation sites at Kyotango and Kumiyama, Japan

すい地点である⁴⁾。

一方、南部の久御山局は、学校グラウンドの一角にあり、近隣に田畑が広がる。北3.2 kmに清掃工場（処理能力600トン/日）があり、幹線道路として、東0.4 kmに国道1号線、南西0.7 kmに府道15号線、東1.1 kmに第二京阪道路、北1.4 kmに京滋バイパス等が走っており、各道路とも交通量が多い。京都盆地と大阪平野の中間に位置し、地域汚染の影響を比較的受けやすい地点である。

観測期間は、平成26年2月25日0時から27日10時までとした。

2. 観測方法

エアロゾルの採取は、辻・日置³⁾の手法に準じて、PM_{2.5}自動測定機（PM-712、紀本電子工業）のPTFEテープろ紙（KFT-730、紀本電子工業）を試料とした。PM_{2.5}だけでなくPM_{10-2.5}の質量濃度を1時間毎にβ線吸収法により計測し、OBC濃度も光散乱法により同時に計測した。OBC濃度とは、採じん面の光学的な黒さを測定し、Black Carbon濃度に換算したものである。PM-712は、環境省が実施したPM_{2.5}自動測定機の等価性評価で、標準測定法との等価性が認定された自動測定機である。

SO₂及びNO_x（NO+NO₂）濃度は、京丹後局では紫外線蛍光法（SA-731、紀本電子工業）及び化学発光法（NA-721、紀本電子工業）により計測し、久御山局では溶液導電率法（MODEL-331、紀本電子工業）及び化学発光法（GLN-354、東亜DKK）により計測した。風向・風速は両測定局で測定し、Excel用アドインソフト（早狩進氏から無償提供；<http://www7b.biglobe.ne.jp/~hayakari/>）を用いて風向ベクトルで表示した。気温は久御山局で強制通風式温度・湿度計（K-850、光進電気工業）により測定した。

比叡山山頂の比叡山局（35.06° N, 135.83° E、海拔832 m）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/0000176903.html>）。

3. エアロゾルの成分分析

エアロゾル中の無機イオン成分（Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺）の分析は辻・日置³⁾の手法により行った。

無機元素成分の分析は、辻・日置³⁾の手法に準じて、ICP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。実際は50元素以上の同時分析を行っているが、本研究では人為起源物質の指標性を考慮して、V, Mn, Zn, As, Se, Pbの6元素の結果を示した。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。検出下限値以下のデータは、検出下限値の1/2の値を用いた。

4. 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（NOAA）のHYSPLIT⁵⁾を利用した。起点は久御山局の上空とし、その高度は大気境界層の上端に相当する850 hPa（約1,260 m）とした⁶⁾。起点時刻は、2月25日12時（日本時間）とした。計算時間は72時間とし、気象データはGlobal Data Assimilation System (GDAS) を用いて、3次元法により計算した。

結果と考察

1. 気象状況

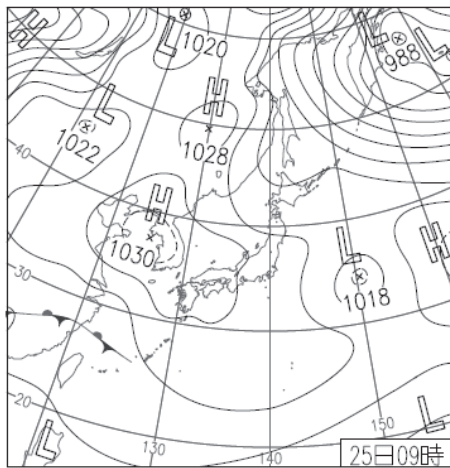
Fig. 2に、2月25日9時及び26日9時の地上天気図を示す（気象庁：<http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/>）。25日は、冬型の気圧配置がゆるみ、黄海付近から日本海に中心を移す高気圧に覆われて晴天となった。26日は、はじめ日本の東海上に中心を移す高気圧に覆われたが、東シナ海に停滞した前線上に低気圧が発生して南から暖気が流れ込み、気温は3月下旬から4月上旬並となった。27日は、四国南岸を東進した低気圧の影響を受け、昼頃から雨となった。

Fig. 3に、久御山局と比叡山局の気温を示す。比叡山局は山頂（海拔832 m）にあるが、25日6~7時の2時間と26日4~8時の5時間は、気温が平地の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℃の割合で低下するとされているが⁷⁾、晴天夜間の放射冷却により、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。逆転層が長時間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して濃度が上昇することから、PM_{2.5}高濃度が惹起されやすい気象条件であったと考えられる。

2. 化学天気予報

Fig. 4に、2月25日9時の硫酸塩粒子の化学天気予報（CFORS）の予測図を示す（九州大学応用力学研究所/国立環境研究所：<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>）。硫酸塩（大部分が（NH₄）₂SO₄）の高濃度域が日本海全域を覆うほど広がっており、総観気圧配置を考慮すると、移動性高気圧の北側を周回する気流により中国大陸で形成されたSO₄²⁻を多く含む汚染気塊が輸送されやすい気象条件であったと推定される。

(a)



(b)

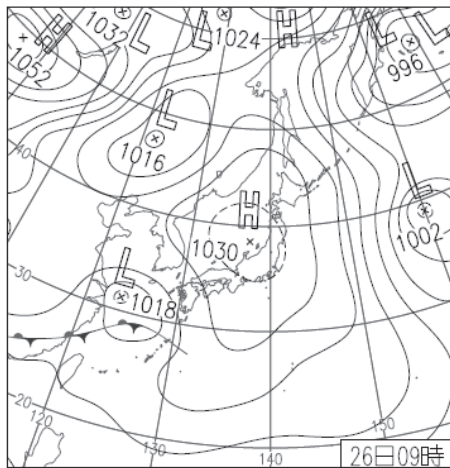


Fig. 2 Surface weather charts at (a) 0900 JST on 25 February; (b) 0900 JST on 26 February, 2014

3. ガス成分 (SO₂及びNO_x) 濃度

Fig. 5 (a, b) に、京丹後局と久御山局のガス成分 (SO₂ 及びNO_x) 濃度の時系列変化を示す。SO₂及びNO_xは二次生成粒子の前駆物質 (PM_{2.5}が生成する前の段階の物質) として重要である。

京丹後局のSO₂は、25日11~18時に5~7 ppbvと高く、26日11~18時にも3~4 ppbvを示した。近隣に大規模発生源はなく、混合層が発達する時間帯に高濃度を示したことから、主に遠方から輸送されたものと考えられる。またNO_xは、25日と26日の両日とも、8~10時に濃度上昇したが、風が弱く、主に近傍で排出されたものと考えられる。

久御山局のSO₂は、25日12~23時に7~9 ppbvと高く、26日9~22時にも6~7 ppbvの高濃度を示した。ただし、用いた溶液導電率法SO₂計は吸収液の蒸発損失により2 ppbv程度の上乗せ分が含まれることから⁸⁾、実際は京丹後局の測定値と同等とみなせる。またNO_xは、25日と26日の両日とも、7

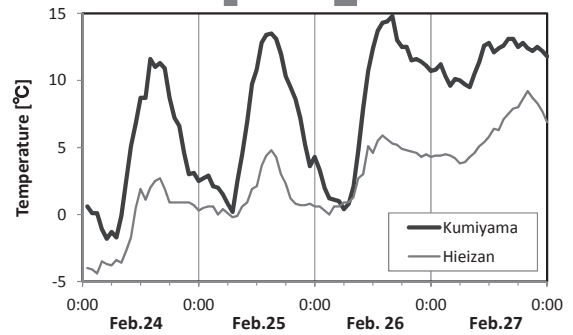


Fig. 3 Hourly variations of temperature at Kumiyama and Hieizan during 24 February and 27 February, 2014. The solid bars represent time zone where the temperature of Kumiyama is the same as that of Hieizan.

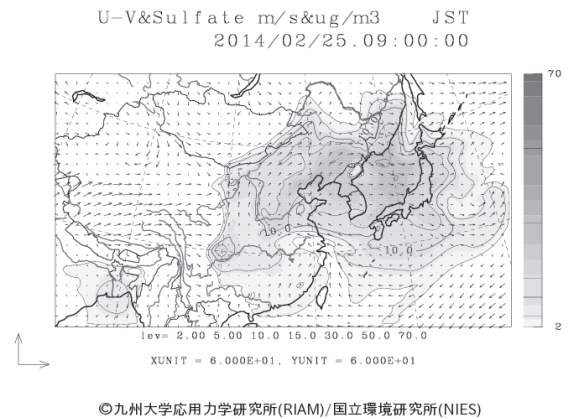


Fig. 4 Forecast for distributions of sulfate in East Asian region at 0900JST on 25 February, 2014

時から正午にかけて濃度上昇が顕著であったが、京丹後局と同様に風が弱く、主に近傍で排出されたものと考えられる。都市近郊の久御山局は、田園・農村地域の京丹後局よりもNO_xの影響が強く、長時間に及んでいた。

4. PM_{2.5}及びPM_{10-2.5}質量濃度

Table 1に、京丹後局と久御山局のPM_{2.5}及びPM_{10-2.5}の質量濃度の日平均値と、それぞれの2013年度の年平均値を示す。PM_{2.5}の日平均値は2月26日が最も高く、次いで25日が高かった。PM_{10-2.5}の日平均値は、PM_{2.5}の日平均値の24~28%と低く、PM_{10-2.5}に大部分が分布する黄砂・土壌粒子や海塩粒子の影響は少ないと考えられる。

Fig. 5 (c, d) に、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。両局ともPM_{10-2.5}は、PM_{2.5}と比較すると濃度変動が乏しかった。

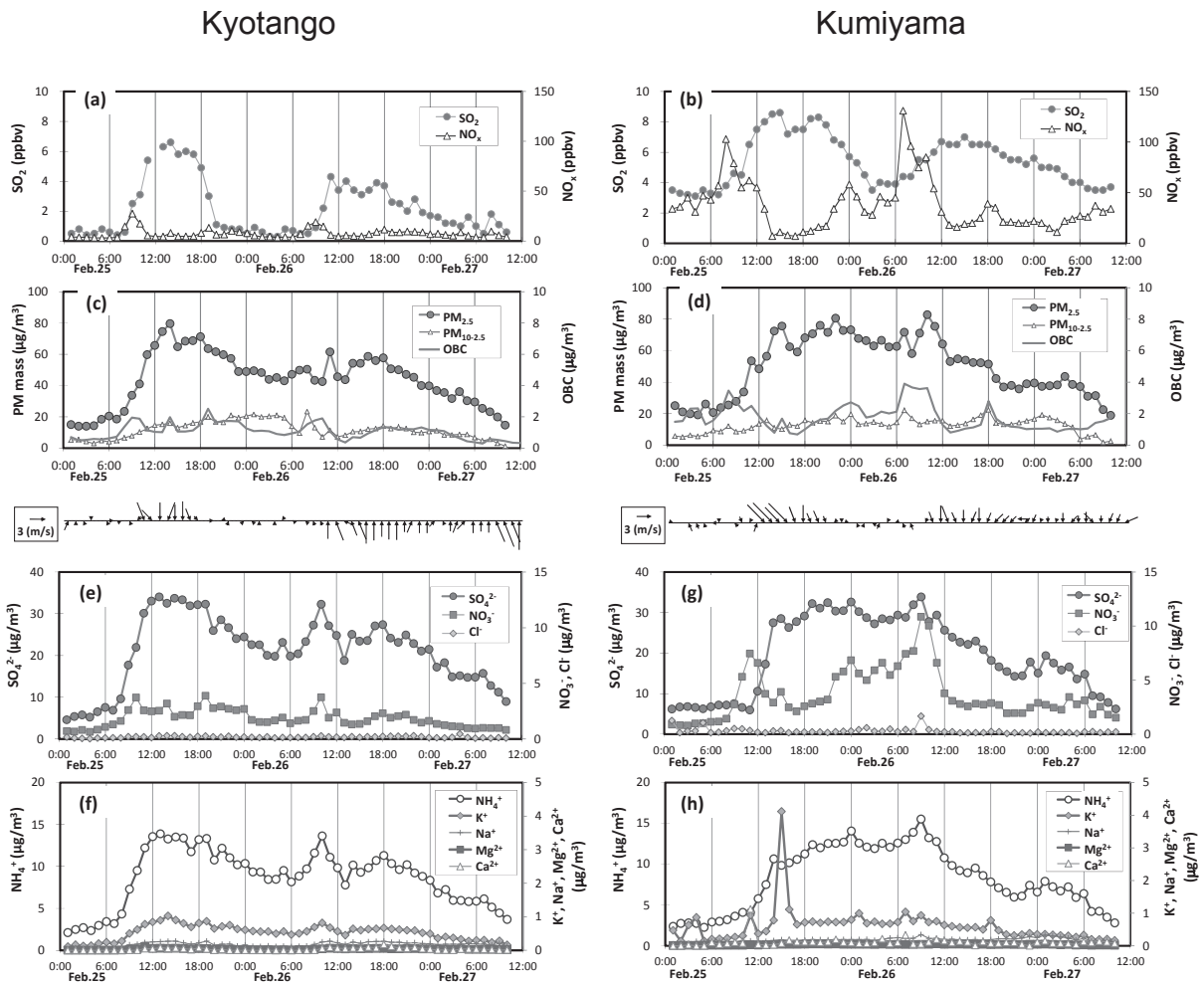


Fig. 5 Hourly variations of concentrations of (a, b) SO₂, NO_x; (c, d) PM_{2.5} mass, PM_{10-2.5} mass, OBC in PM_{2.5}; (e, g) SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ in PM_{2.5}; (f, h) NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ in PM_{2.5} collected from Kyotango (left column) and Kumiyaama (right column). Middle area represents wind vectors of wind speed and direction.

Table 1. Daily mass concentrations of PM_{2.5} and PM_{10-2.5} at Kyotango and Kumiyaama

		25-Feb 26-Feb 27-Feb			F.Y.2013	
					Ave.	S.D.
PM _{2.5} [µg/m ³]	Kyotango	46.3	49.0	16.9	12.0 ± 7.8	
	Kumiyaama	49.6	57.0	24.0	16.1 ± 9.0	
PM _{10-2.5} [µg/m ³]	Kyotango	12.0	13.6	4.7	7.4 ± 4.6	
	Kumiyaama	11.7	15.3	6.7	8.7 ± 6.0	

京丹後局では、25日9時頃からPM_{2.5}濃度が上昇し始め、13～14時、18時の計3時間、70 μg/m³を超過し、主に25日午後の高濃度が顕著となった。

久御山局では、25日11時頃からPM_{2.5}濃度が上昇し始め、同日14～15時、19時～24時、翌26日7時、9～11時の計12時間、70 μg/m³を超過し、25日午後から26日にかけて高濃度が長時間に及んでいた。

5. 京丹後局におけるイオン成分

Fig. 5 (e, f) に、京丹後局のPM_{2.5}中のイオン成分濃度（アニオン及びカチオン）の時系列変化を示す。PM_{2.5}中の占有率は、SO₄²⁻ (47%) > NH₄⁺ (20%) > NO₃⁻ (4%) の順となり、SO₄²⁻とNH₄⁺で約7割を占めており、NO₃⁻の寄与は小さい。

SO₄²⁻とNH₄⁺濃度は、濃度変動が同期し（相関係数 $r=0.996$ ）、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の形態で存在したと推測される。SO₄²⁻とNH₄⁺は、2月25日は、9時から濃度上昇が始まり、12時から19時にかけて高濃度が継続した（32～34 μg SO₄²⁻/m³；12～14 μg NH₄⁺/m³）。夜間にゆっくりと減少したが、26日の日中も高濃度のみであった。前駆物質のSO₂も同時に濃度上昇していたこと（Fig.5 (a)）、25日11時から18時までN（北）系の風が吹いていたことから、日本海側から汚染気塊が越境輸送されたと考えられる。

NO₃⁻は、顕著な濃度変動とはいえないが、25日10時、同19時、26日10時に濃度上昇が見られた（4 μg/m³）。NO_x濃度やOBC濃度も同時に上昇していたこと（Fig.5 (a, c)）、風がほぼ静穏状態であったことから、近傍由来のNO_xから二次生成したNO₃⁻と考えられる。

K⁺は、PM_{2.5}中の占有率としては1%にすぎないが、SO₄²⁻の濃度変動と同期していたことから（ $r=0.97$ ）、京丹後局では大部分がSO₄²⁻と同一の発生源粒子に由来する可能性が高い。

6. 久御山局におけるイオン成分

Fig. 5 (g, h) に、久御山局のPM_{2.5}中のイオン成分濃度（アニオン及びカチオン）の時系列変化を示す。PM_{2.5}中の占有率は、SO₄²⁻ (39%) > NH₄⁺ (17%) > NO₃⁻ (7%) であり、京丹後局よりもSO₄²⁻が小さく、NO₃⁻が大きい。

SO₄²⁻は、京丹後局より3時間遅れの25日12時から濃度上昇が始まり、同14時から翌26日11時まで22時間にわたって高濃度が継続した（26～34 μg/m³）。25日13～16時に風速5m/sの北西風が吹いており、風上域に位置する京丹後局とのタイムラグから、越境輸送されたSO₄²⁻は、府の北部から南部へ移流したと考えられる。25日24時や26日9時に濃度上昇が見られたが、風が弱く、光化学反応が進みにくい深夜や早朝であり、地域汚染由来のSO₄²⁻の寄与も無視できない。

NO₃⁻は、25日11時（7 μg/m³）や26日9時（11 μg/m³）に濃度上昇が見られたが、SO₄²⁻との相関が乏しく（ $r=0.54$ ）、風がほぼ静穏状態であり、NO_x濃度やOBC濃度が同時に上昇したことから（Fig.5 (b, d)）、近傍由来のNO_xから二次

生成したNO₃⁻と考えられる。

NH₄⁺は、26日9時に最高値（16 μg/m³）となった。SO₄²⁻+NO₃⁻の合計濃度と化学当量としてほぼ1:1の関係にあったことから、大部分は(NH₄)₂SO₄の形態で存在し、一部はNH₄NO₃の形態で存在したと推測される。

K⁺は、25日15時に代表されるように、スパイク状の濃度上昇が時折出現し、京丹後局のようなSO₄²⁻との相関関係は認められなかった（ $r=0.39$ ）。K⁺のスパイク状の濃度上昇時には、NO_x濃度は連動していないが（Fig. 5(b)）、OBC濃度は常に同時に上昇していた（Fig. 5(d)）。K⁺は、木材や植物の焼却灰に多く含まれることから⁹⁾、近傍からの廃棄物焼却や農作物残渣の野焼き等の影響を受けたと考えられる。

越境輸送された(NH₄)₂SO₄を多く含む汚染気塊は、京都府北部に続いて京都府南部へ輸送されたことで、PM_{2.5}の濃度は著しく上昇したと考えられる。久御山局では晴天夜間の放射冷却により次第に逆転層が形成され、地表付近の越境汚染物質が拡散せずに滞留し、地域で排出されたNO_xから二次生成したNH₄NO₃が上乘せされ、26日もPM_{2.5}の濃度上昇が持続したと考えられる。

7. 京丹後局における無機元素成分

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トレーサーとして利用される¹⁰⁾。中国は、石炭消費量が2000年以降に急激に増加しており、2012年には世界シェア第一位の48%（36億6,600万トン）を占めている（資源エネルギー庁：<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014/html/2-2-2.html>）。このため、中国の大気汚染は石炭燃焼の影響を強く受けている。石炭燃焼排ガス中のエアロゾルの特徴として、粒径が小さくなるほど原料の石炭中の元素組成よりも親銅元素が濃縮され、特にSe、As、Pbのような揮発性の高い元素ほど顕著になることが報告されている¹¹⁾。このメカニズムとしては、排ガス中の揮発性の高い元素は、煙道から排出された後にエアロゾルの表面に吸着あるいは付着するためと考えられている^{11,12)}。ここでいう親銅元素とは、1923年にGoldschmidtが提唱した元素の地球化学的分類に基づき、硫黄との親和性が高く硫化物を生成しやすい元素のことである¹³⁾。Seについては、過去に米国の石炭火力発電所由来の硫酸塩の輸送を特定するためのトレーサーとして利用されている^{10,14)}。Pbについては、中国における有鉛ガソリンが2000年までに段階的に禁止されたことで、自動車排ガス中のPb濃度は減少したものの¹⁵⁾、入れ替わるように2000年以降は石炭燃焼や非鉄金属精錬由来のPbの排出量が経済成長に伴って急増していることや¹⁶⁾、家庭用の石炭暖房需要が高まる冬季に濃度が上昇することが報告されている^{17,18)}。

以上をふまえ、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、石炭燃焼エアロゾルの特徴である微小粒子中のSeやPbに代表される親銅元素の挙動を明らかにする必要がある。

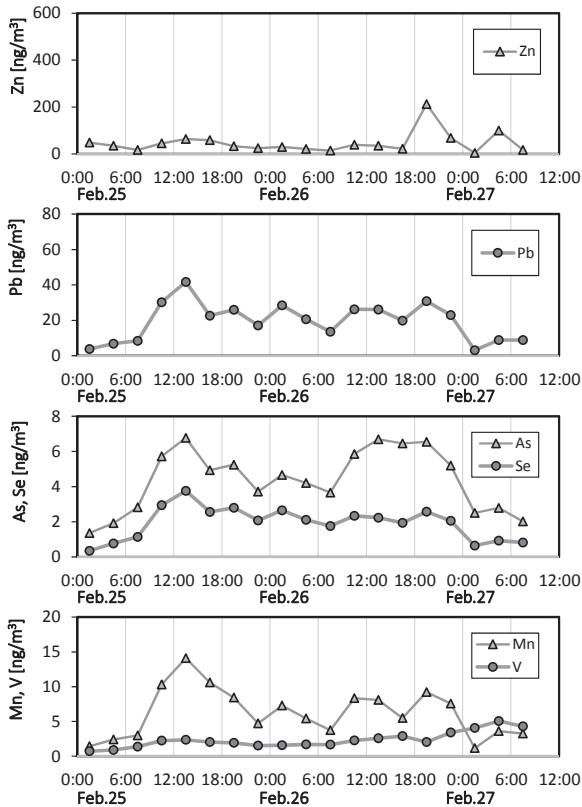
Fig. 6 (a) に、2月25日1時～2月27日9時の京丹後局のPM_{2.5}中のZn、Pb、As、Se、Mn、Vの6元素について、濃

度の時系列変化を示す。その時間分解能は3時間である。前4元素は親銅元素に分類され、後2元素は親石元素に分類されている¹³⁾。これら6元素のうち、Znが最も濃度が高く、次いでPbであった。元素同士の単相関分析を行ったところ、VとZnを除いて互いの相関性は良好であり、Znについても25日7時~26日18時に限定すれば相関性は良好であったことから、大部分が組成変動の少ない同一の発生源粒子に由来するものと考えられる。この時間帯の濃度データについてはTable 2

に示す。一方、Vは特異的な濃度変動パターンであったことから、異なる発生源粒子の影響を受けているとみられ、主に石油(重油)燃焼エアロゾル由来の可能性が高いが¹²⁾、PM_{2.5}の質量やSO₄²⁻と同期していないため、PM_{2.5}の主な要因とはいえない。

京丹後局で観測された親銅元素は、主成分のSO₄²⁻と同時に濃度上昇しており、主に中国大陸から輸送された石炭燃焼エアロゾルに由来すると考えられる。

(a) Kyotango



(b) Kumiyaama

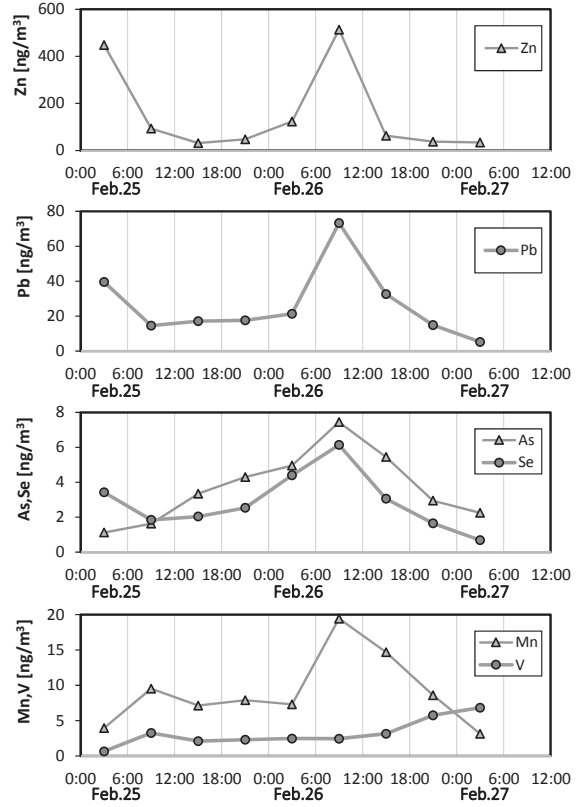


Fig. 6 Time course of inorganic elements, Zn, Pb, As, Se, Mn, V in PM_{2.5} collected from (a) Kyotango (left column) and (b) Kumiyaama (right column)

Table 2. Summary of concentrations of Zn, Pb, As, Se, Mn, V and Pb/Zn ratio in PM_{2.5} at Kyotango and Kumiyaama during 0700 JST on Feb25 and 1800 JST on Feb 26, 2014

	Average concentration (ng/m ³)						Pb/Zn ratio
	Zn	Pb	As	Se	Mn	V	
Kyotango	34	23	5.1	2.4	7.5	2.0	0.74±0.19
Kumiyaama	150	29	4.5	3.3	11	2.6	0.32±0.18
(Feb. 25 ※1)	32	17	3.3	2.0	7.1	2.1	0.53
(Feb. 26 ※2)	63	33	5.4	3.1	15	3.1	0.52
<i>Ref.</i>							
Beijing, Jan 2013 ²¹⁾	570	390	33	8.7	97	4.7	0.68
Kyoto, 26 Dec. 2009 ³⁾	100	54	6.5	---	28	3.4	0.54

※1: The extracted data of 13 ~ 18h Feb. 25 at Kumiyaama

※2: The extracted data of 13 ~ 18h Feb. 26 at Kumiyaama

8. 久御山局における無機元素成分

京丹後局で観測された元素の挙動と比較しながら、久御山局のデータを解析する。Fig. 6 (b) に、2月25日1時~2月27日6時の久御山局のPM_{2.5}中のZn、Pb、As、Se、Mn、Vの6元素について、濃度の時系列変化を示す。その時間分解能は6時間とした。Znの濃度が最も高く、次いでPbであった。Vを除く5元素は、濃度変動パターンが京丹後局と相違しているだけでなく、程度の違いはあるものの、26日7~12時に京丹後局を上回る高濃度を示した。Vは石油(重油)燃焼エアロゾル由来の可能性が高いが、PM_{2.5}の質量やSO₄²⁻と同期していないため、PM_{2.5}の主な要因とはいえない。久御山局で観測された親銅元素は、PM_{2.5}質量濃度やSO₄²⁻濃度と濃度変動が同期していなかったことから、近傍の発生源の影響を受けている可能性があり、これだけでは越境輸送の影響の有無が判断できないため、次項においてPb/Zn比による起源解析を検討する。

9. Pb/Zn比による起源解析の試み

汚染物質の起源を検討するために、エアロゾル中のPb/Zn比が有用であることが報告されている^{3,19,20}。京丹後局における25日7時~26日18時までのPb/Zn比を求めると、0.74 ± 0.19 (平均 ± 標準偏差)であった (Table 2)。米持ら²¹)は、2013年1月に深刻な大気汚染が報道された際に中国・北京市で観測したPM_{2.5}中のPb/Zn比が0.68であることを報告しているが、この値に相当する極めて高い値といえる。越境輸送過程でこの元素比が変化しないと仮定すれば、中国大陸由来の汚染物質の影響が顕著であったことを示している。

一方、都市近郊の久御山局は、25日7時~26日18時までのPb/Zn比を求めると、0.32 ± 0.18となり、京丹後局を大きく下回っていた (Table 2)。前項で述べたとおり、近傍の発生源由来のPbやZnの干渉を強く受けたためと考えられる。そこで、地域汚染の影響が比較的少ない時間帯に限定して、Pb/Zn比による評価を行うこととした。混合層が最も発達する13~18時に限定すれば、25日のPb/Zn比は0.53であり、26日のPb/Zn比は0.52であった (Table 2)。辻・日置³)は、久御山局と近接する京都市伏見区において、越境輸送エピソードの詳細な解析を行い、2009年12月26日12~15時に採取された顕著な越境汚染気塊のPM_{2.5}中のPb/Zn比は0.54であったと報告している。久御山局のPb/Zn比は、京丹後局よりも低く、地域汚染由来のPbやZnの干渉は無視できないが、久御山局も京丹後局と同様に、中国大陸由来の汚染物質の影響を受けていたことを示している。すなわち、都市の観測サイトであっても、高時間分解能の観測データを利用し、地域汚染特性を考慮してPb/Zn比を注意深く適用すれば、越境汚染の評価が十分可能であることは明白である。

10. 気塊の後方流跡線解析

気塊の起源と輸送過程を検討するために、久御山局の上空850 hPaを起点として後方流跡線を計算し、その結果をFig. 7に示す。SO₄²⁻の濃度上昇が始まった2月25日12時(日本時間)を出発時刻とする後方流跡線は、京丹後周辺の上空を経

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectory ending at 0300 UTC 25 Feb 14
GDAS Meteorological Data

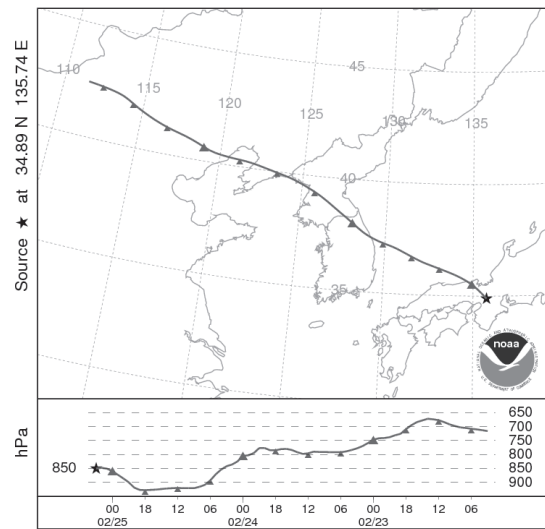


Fig. 7 72-hour backward trajectory originated from Kumiyama (1200 JST on 25 February) at the elevated hour of SO₄²⁻ concentration

由し、朝鮮半島を横断して、中国・北京市付近を通過していた。地上気象通報 (SYNOPI報) によると、中国東部の都市域の気象状況は、2月21日から23日にかけて、朝晩に煙霧が頻りに観測され、たとえば北京市では視程が平均1 kmに落ち込んでいた²²)。このことから、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。北京等の中国東部の都市域で形成された顕著な汚染気塊が、高気圧の中心が東へ移り始めると、高気圧の北側を廻る気流に輸送されて、約50~60時間後に京都府北部から南部へと飛来したと考えられた。

まとめ

平成26年2月25日~26日に京都府北部に続いて南部に現れたPM_{2.5}の顕著な高濃度現象について、京丹後局と久御山局において1時間単位で採取されたPM_{2.5}試料の化学分析と既存の常時監視局の観測データを時系列に解析することにより、汚染メカニズムの原因を検討した。両局とも、まず中国大陸起源の硫酸塩を多く含む汚染気塊が輸送されてPM_{2.5}濃度が上昇したが、越境汚染が極大となった時点で風がやみ、越境汚染気塊が滞留したために高濃度が持続した。さらに、南部の久御山局では、越境汚染気塊が滞留したまま、晴天夜間の放射冷却により逆転層が形成されたために、蓄積された地域汚染の影響も受けたと考えられた。

謝辞

本研究は、高倉尚枝主任研究員及び谷口延子主任研究員から常時監視局のデータ提供及びテープろ紙の管理等のサポートを受けて実施された。ここに記して謝意を表する。

引用文献

- 1) 日置正, 中西貞博, 向井人史, 村野健太郎. 2006. 日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可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.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 高倉尚枝, 谷口延子, 平澤幸代, 辻昭博, 日置正, 藤波直人. 2011. 丹後地域におけるSO₂, SPM高濃度事例の検討, 京都府保健環境研究所年報, 56, 65-71.
- 5) Draxler, R.R., Rolph, G.D. 2015. 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 吉成晴彦. 2015. 二酸化硫黄濃度測定法の検討経緯, 大気環境学会誌, 50(3), A29-A37.
- 9) 岩本 真二, 宇都宮 彬, 大石 興弘, 下原 孝章, 石橋 龍吾. 1992. 清浄地域における浮遊粉じん濃度に及ぼす稲わら焼きと火山の影響, 大気汚染学会誌, 27(3), 142-152.
- 10) Rahn, K. A., Lowenthal, D. H. 1984. Elemental tracers of distant regional pollution aerosols, Science, 223, 132-139.
- 11) 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.
- 12) 溝畑朗, 真室哲雄. 1980. 堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 (I), 大気汚染学会誌, 15, 198-206.
- 13) Mason, B. 1966. Principles of geochemistry, John Wiley & Sons, New York.
- 14) Keeler, G. J., Pierson, W. R. 1994. Regional trace element and sulfate transport, Atmos. Environ., 28, 1535-1548.
- 15) Tan, M.G., Zhang, G.L., Li, X.L. Zhang, Y. X., Yue, W.S., Chen, J.M., Wang, Y.S., Li, A.G., Li, Y. 2006. Comprehensive study of lead pollution in Shanghai by multiple techniques, Anal. Chem., 78, 8044-8050.
- 16) Li, Q., Cheng, H., Zhou, T., Lin, C., Guo, S. 2012. The estimated atmospheric lead emissions in China, 1990-2009, Atmos. Environ., 60, 1-8.
- 17) Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., Zeng, Y., Hong, Y., Tang, J., Guo, S., Xue, H., Sun, Z., Zhou, J., Xue, D., Zhao, J., Zhai, G., Gu, J., Zhai, P. 2001. Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites, Environ. Sci. Technol., 35, 1064-1071.
- 18) Okuda, T., Katsuno, M., Naoi, D., Nakao, S., Tanaka, S., He, K., Jia, Y. 2008. Trends in hazardous trace metal concentrations in aerosols collected in Beijing, China from 2001 to 2006. Chemosphere, 72(6), 917-924.
- 19) 日置正, 紀本岳志, 長谷川就一, 向井人史, 大原利真, 若松伸司. 2009. 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(2), 91-101.
- 20) 日置正. 2012. 京都府における微小粒子状物質 (PM_{2.5}) のモニタリング, 日中環境産業, 48(10), 27-37.
- 21) 米持 真一, 陈 炫, 繆 萍萍, 呂 森林, 王 効拳, 梅沢 夏実. 2013. 2013年1月に中国北京市で採取した高濃度PM_{2.5}, PM₁の特徴, 大気環境学会誌, 48(3), 140-144.
- 22) 気象庁. 2014. 気象庁天気図平成26年2月(CD-ROM), (財)気象業務支援センター, 東京.