

6) 粒子状物質中のイオン成分等調査

上野 一憲 松本 依子 工藤 聖 北岡 宏道 今村 修

はじめに

人の健康や動植物への影響がある光化学オキシダント (Ox) については、近年その濃度が上昇の傾向を示している。熊本県においても同様で、2006年6月に本県観測史上初めてその濃度が0.12ppmを超え、光化学スモッグ注意報が発令された。さらに翌2007年には延べ4日間の注意報が発令され社会問題となっている。また、浮遊粒子状物質 (SPM) については、2007年3~5月に黄砂の飛来が多数観測され、SPM濃度が上昇するとともに、煙霧も多発するなど新たな問題が発生している。

これら高濃度のOxやSPMの汚染原因については、大陸からの移流や成層圏のオゾン層降下などが指摘されているものの、未だ明確にはされていない。高濃度のSPMについては、光化学オキシダントとの強い相関が指摘されていることに着目し、SPM中に含まれる硫酸塩等成分について調査・解析を行うことによりその汚染原因について検討した。

また、2008年1月8~9日にかけて、高濃度の硫酸塩と大気中ガス状水銀 (Hg) が宇土市、八代市及び水俣市の3地点で同時に観測されたので、その移流経路についても検討した。

調査方法

1 煙霧・黄砂の発生状況

熊本地方気象台 (熊本市)、阿蘇山測候所 (阿蘇市)、人吉特別地域気象観測所 (人吉市) 及び牛深特別地域観測所 (天草市) (図1中①、②、③及び④) における煙霧及び黄砂の発生状況を熊本県気象月報¹⁾ から抽出した。

2 粒子状物質 (PM) の採取法及び分析方法

SPMは粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の微細な粒子を指し、通常PM中の大きな割合を占めている。そこで、本研究では特に粒径をカットしないPMについて検討を行った。

2007年8月30日~2008年9月1日の期間において、保健環境科学研究所 (宇土市) (図1中⑤) で試料採取を行った。

ステンレス製ろ紙ホルダーに石英ろ紙 (直径47mm, 孔径 $0.3\mu\text{m}$) を装着して、ローボリウムエアサンプラーを用いて200 l分の流速で、午前9時から翌日の午前9時まで連続で大気試料を採取した。

採取した石英ろ紙試料の1/2を正確に切り取り、純水

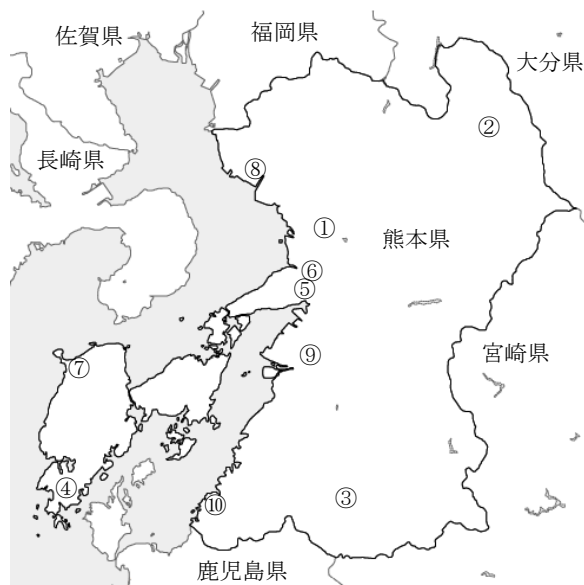


図1 調査地点

- | | |
|--------------|------------|
| ①熊本地方気象台 | ⑥宇土運動公園局 |
| ②阿蘇山測候所 | ⑦苓北志岐局 |
| ③人吉特別地域気象観測所 | ⑧有明保健所 |
| ④牛深特別地域気象観測所 | ⑨八代自動車排ガス局 |
| ⑤保健環境科学研究所 | ⑩水俣保健所 |

10~20m ϕ を加えて振とう機で10分間振とうした後、10分間超音波抽出を行った。溶出させた水溶性成分中のイオン成分 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) はイオンクロマトグラフ法により測定した。

3 大気常時監視結果

宇土運動公園局と苓北志岐局の自動測定によるOx及びSPM濃度は、熊本県大気汚染常時監視調査の結果を用いた (図1中⑥及び⑦)。

4 Hg濃度

大気中水銀は、保健環境科学研究所 (宇土市)、有明保健所 (玉名市)、八代自動車排ガス局 (八代市) 及び水俣保健所 (水俣市) において、金アマルガム捕集加熱酸化冷原子吸光法²⁾により、毎月1回24時間連続して大気試料を採取後、測定を行った (図1中⑤、⑧、⑨及び⑩)。

5 後方流跡線による解析

大気汚染物質の移流経路を求める解析手法としてNOAAのHYSPLIT Model³⁾を用いて後方流跡線を求め、煙霧、黄砂、硫酸塩、Hg等の発生源を推測した。

調査結果

1 煙霧及び黄砂の発生状況

調査期間中の煙霧及び黄砂観測日を図2に示した。

調査期間中の黄砂は2008年3月3～4日及び4月26日の延べ3日間観測された。一方、煙霧は秋季(2007年11月)と春季(2008年3月及び5月)に多数観測された。4観測地点中3地点以上で煙霧が観測された期間(観測日が継続した場合はその期間は同一期間と見なし)を「広域」で煙霧が発生したと見なし、その数は調査期間中38期間あった。

2 PM中のイオン成分濃度

(1) 経日推移

PM中のイオン成分濃度については概ね良好なイオンバランスを示した。

煙霧発生時はSPMも高濃度を示すことが多く、この原因としては硫酸塩エアロゾルの寄与が大きい。そこでPMの水溶性成分に含まれる SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ 及び Ca^{2+} の経日変化を図3に示した。広域で煙霧が発生した38期間

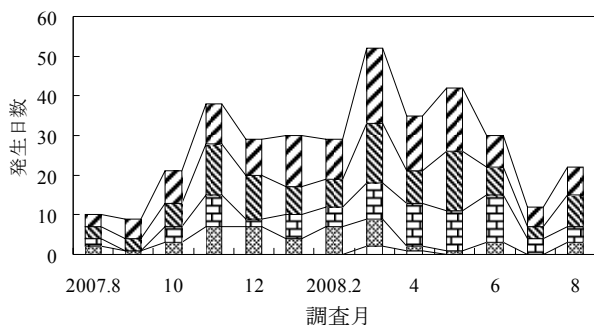


図2 熊本県における黄砂及び煙霧発生状況

□熊本(黄砂) ▨熊本(煙霧) ▩阿蘇山(煙霧)
 ■人吉(煙霧) ▪牛深(煙霧)

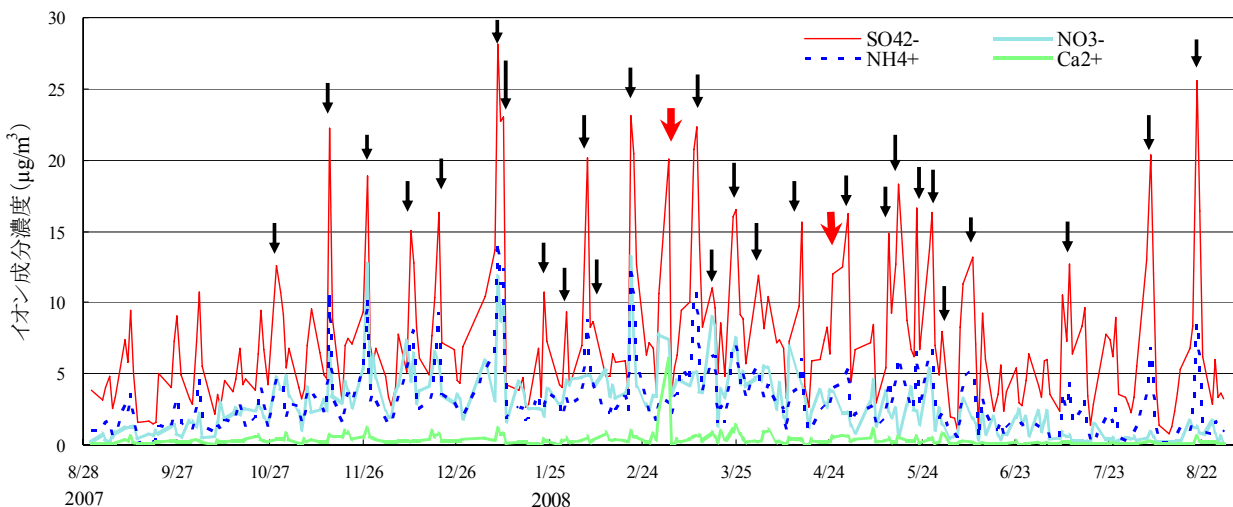


図3 宇土市におけるPM中のイオン成分濃度の経日推移

↓: 煙霧 ↓: 黄砂

のうち SO_4^{2-} の高濃度のピークと一致した期間は27期間あった(図中の↓)。

NO_3^- や NH_4^+ についても SO_4^{2-} と同様な挙動を示したことから、これらのイオン種間の濃度相関を求めた(図4)。その結果、 SO_4^{2-} と NH_4^+ 間の相関が $R=0.924$ ($R^2=0.853$)と最も良好かつその濃度比(傾き)からPM中には $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が存在することが推測された。一方、黄砂が観測された3月3～4日においては Ca^{2+} が高濃度であったため、 SO_4^{2-} や NO_3^- と Ca^{2+} との間に相関は見られなかった。しかし、この2点を除けば約 $R=0.6\sim 0.7$ と概ね良好な相関を示した。

また煙霧時の全イオンに対する($\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$)の割合は一部の例外はあるものの約70～90%を占めた。このことから、煙霧時のPM中には $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ や NH_4NO_3 が主として存在すると推測された。

なお、3月3～4日の黄砂時には SO_4^{2-} 及び NO_3^- と Ca^{2+} の増加が見られたが、 NH_4^+ は平常時と差がなかったことから、黄砂時は CaSO_4 や $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ として移送されると見られた。一方、4月26日の黄砂については地上への降下は少なく、ほとんどが上空を通過したと思われる、イオン成分は平常時と差が認められなかった。

(2) 煙霧発生時における SO_4^{2-} とOx及びSPMの関係

宇土運動公園局及び苓北志岐局におけるOx濃度の日最高値と保健環境科学研究所におけるPM中の SO_4^{2-} 濃度の経日推移を図5に示した。煙霧の発生時において、宇土運動公園局及び苓北志岐局におけるOx濃度と SO_4^{2-} 濃度が同時期に増加したことから、宇土市から苓北町間に及ぶ広域的な汚染が考えられた。

また、宇土運動公園局及び苓北志岐局におけるSPM濃度の日最高値と保健環境科学研究所における SO_4^{2-} 濃度

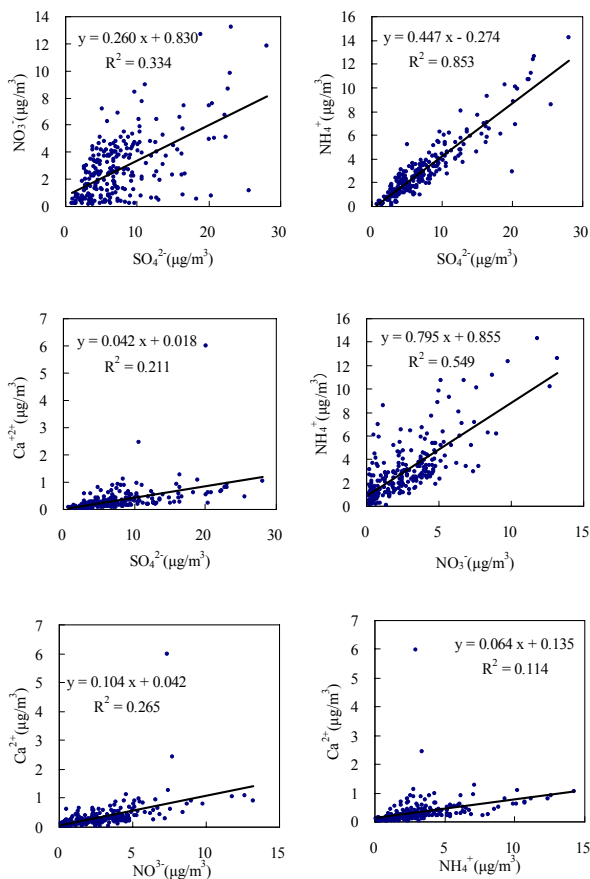


図4 石英ろ紙採取試料中のイオン成分間の相関 (2007.8.30-2008.9.1, n=245)

の経日推移を図6に示した。SPM濃度についても同様な傾向が見られた。

3 Hg 濃度の経月推移

Hgは有害大気汚染物質として1999年4月より毎月、玉名市(有明保健所)において測定を行っている。2007~2008年度のHg濃度は0.0012~0.0024 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、国が定

める指針値(0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)を上回る値はこれまで観測されていない。

一方、同一期間に採取、測定を実施した宇土市、八代市及び水俣市の3地点におけるHg濃度の経月推移を図7に示した。2008年1月8~9日に採取測定したHg濃度は3地点とも平均値(0.0019 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)の2倍を超える結果であった。また、この期間のPM中の SO_4^{2-} 濃度も調査期間中最大を示した。

4 後方流跡線

大気汚染物質の移流経路を求める解析手法の一つとして、後方流跡線が用いられる³⁾。

煙霧又は黄砂が広域で観測された日と高濃度硫酸塩が測定された日が一致した期間について、宇土市(保健環境科学研究所)の高度500mを基点として、午前9時から72時間の後方流跡線を求めた。その結果、広域で煙霧が発生した27期間中21回が中国大陸からの移流を示していた。これより、煙霧発生時に高濃度の硫酸塩等エアロゾルが大陸から移流してくることが推測された。

図8は1月8日及び9日における保健環境科学研究所を基点とした72時間の後方流跡線であり、高濃度の水銀が、硫酸塩等エアロゾルとともに大陸からの移流してきたことを示唆した(図8)。

まとめ

- 1 煙霧は秋季(2007年11月)と春季(2008年3月、5月)に多く発生した。広域で発生した煙霧の回数は調査期間中38回観測された。
- 2 PM中のイオン成分を測定した結果、煙霧が発生した38期間のうち27期間において高濃度の SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 NH_4^+ を観測した。これより、PMに含まれるエアロゾル成分は主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ や NH_4NO_3 と考えられた。

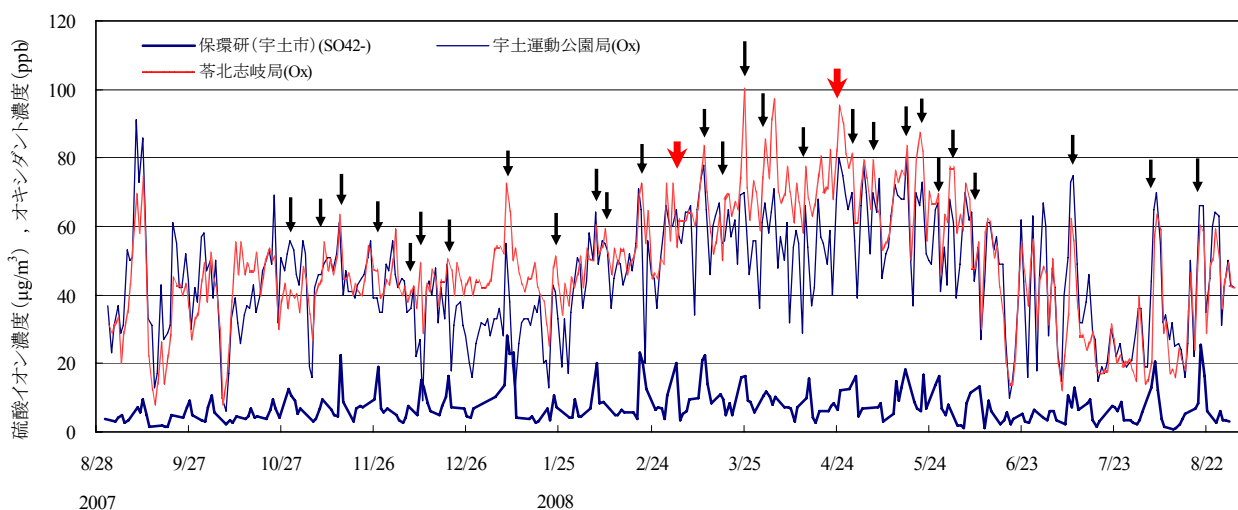


図5 宇土市での SO_4^{2-} 濃度と宇土運動公園局及び荻北志岐局でのOx濃度(日最高値)の経日推移 ↓: 煙霧 ↓: 黄砂

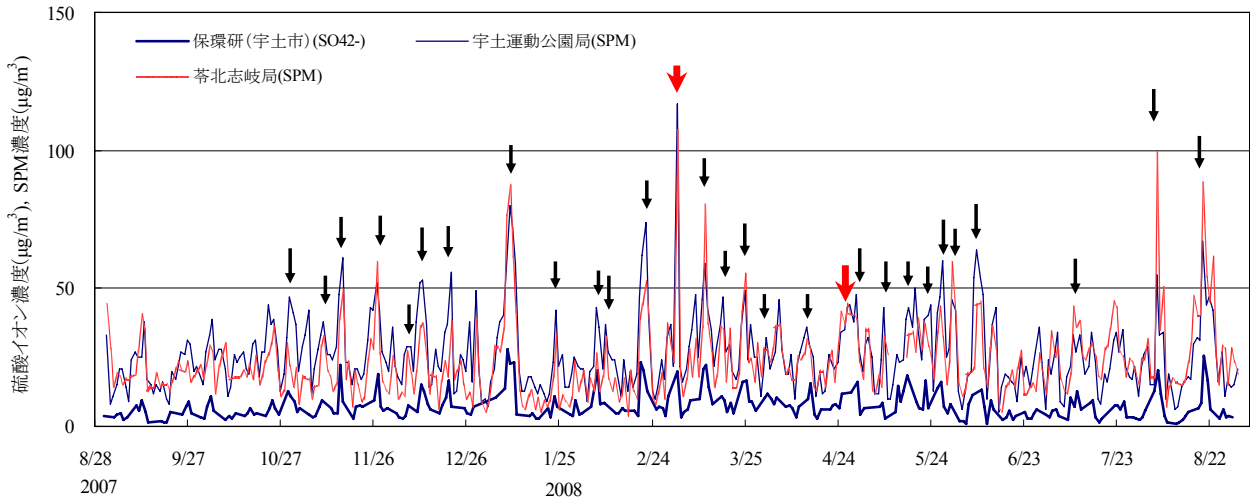


図6 宇土市でのSO₄²⁻濃度と宇土運動公園局及び苓北志岐局でのSPM濃度(日平均値)の経日推移 ↓: 煙霧 ↓: 黄砂

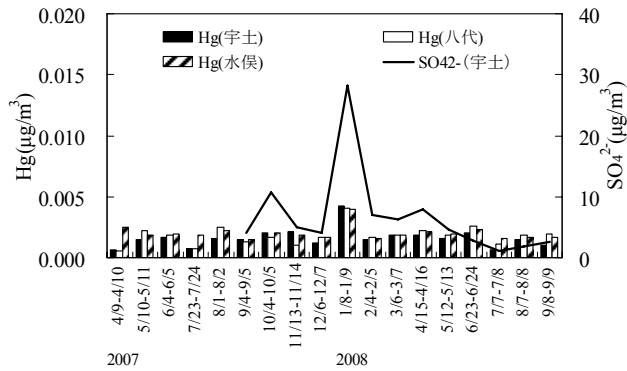


図7 宇土での硫酸イオン濃度と宇土、八代、水俣での水銀濃度

3 煙霧の発生時には宇土市と苓北町の双方でOx濃度及びSPM濃度が上昇し、SO₄²⁻との挙動の一致が認められた。これより、27期間とも宇土市から苓北町間に及ぶOxやSPMの汚染が考えられた。

4 後方流跡線解析を行い、移流ルートの検討を行った。広域で煙霧が発生しSO₄²⁻のピークと一致した27期間中21期間が中国大陸からの移流を示しており、主な煙霧の原因が中国大陸からの硫酸塩等エアロゾルの移流によることが推測された。2008年1月8～9日にかけて、県下広域でSO₄²⁻とともに高濃度のHgが観測された。後方流跡線から大陸からの影響を示唆した。

本調査は平成19年度部局別重要政策調整事業の一環として熊本県環境生活部環境保全課の依頼を受け実施した「浮遊粒子状物質中のイオン成分等調査による汚染原因調査事業」について掲載した。

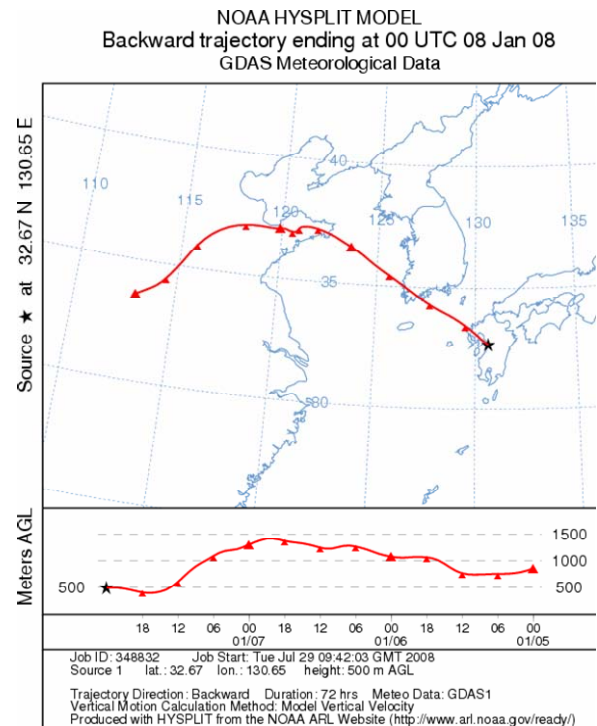


図8 後方流跡線(例)
基点: 北緯32.67° 東経130.65° 高度: 500m

参考文献

- 1) 熊本地方气象台:熊本県気象月報, 2007年8月-2008年9月
<http://www.fukuoka-jma.go.jp/kumamoto/>
- 2) 有害大気汚染物質測定方法マニュアル(水銀・ベンゾ[a]ピレン), 平成11年3月
- 3) HYSPLIT(Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model:NOAA/ Air Resources Laboratory
<http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>

