

資料

SPM 自動測定器のテープろ紙を活用した 浮遊粒子状物質の高濃度事象の研究

日浦 盛夫, 大原 真由美, 瀬戸 信也, 砂田 和博, 井町 千代美*

Study on High Concentrations of Suspended Particulate Matter Utilizing Tape-Filters of Automatic SPM Sampler

MORIO HIURA, MAYUMI OOHARA, SINYA SETO, KAZUHIRO SUNADA and TIYOMI IMATTI*

(Received Dec. 1, 2008)

広島県における浮遊粒子状物質 (SPM) が高濃度になる要因を解明するため, 2007 年度の高濃度事例について大気汚染常時監視測定局における SPM の 1 時間値とテープろ紙に採取された SPM の水溶性成分をイオンクロマトグラフ法で測定した。その結果, 黄砂の影響を受ける場合は, SPM 成分中の水溶性イオンの比率は非常に低いことが観測された。一方, その他の高濃度事例については, イオン成分が多く, 特に, 硫酸イオンとアンモニウムイオンが著しく増加していた。また, 後方流跡線解析および数値モデルによる硫酸塩エアロゾル予報との関連について検討したところ, 高濃度 SPM の一要因として, 中国大陸からの影響が示唆された。

キーワード: 浮遊粒子状物質, SPM, テープろ紙, 水溶性イオン, 二次生成粒子, 硫酸塩エアロゾル

緒 言

広島県における大気汚染はおおむね改善の傾向が見られるが, 浮遊粒子状物質 (SPM) については年度によっては環境基準を超える事例が発生するなど都市部では高濃度で推移している。効果的な SPM 低減対策を行うためには, 発生源や高濃度となる要因を明らかにすることが重要である。そこで, 平成 17, 18 年度に広島県内で, SPM の実態調査を実施し, ケミカルマスバランス法を用いて発生源別寄与割合を算出した[1]。その結果, SPM の発生源として, 自動車排ガス由来粒子と同レベルで無機性二次生成粒子が大きく寄与していることがわかった。二次生成粒子はガス状物質が大気中の化学反応で粒子となって生じるものであるため, 光化学オキシダントの生成とも密接な関連があることから, その挙動を把握することは重要である。

SPM 濃度は降雨など気象条件により大きく変動する。また, 日中の光化学オキシダント濃度のダイナミックな増減に見られるようにその他の大気汚染物質も経時的に大きく変化していると思われる。特に, SPM が環境基準を超える恐れがあるような高濃度を示す場合において

は, SPM 濃度やその成分組成の変動をきめ細かく観測することが SPM 増加の原因・メカニズムを明らかにするうえで重要となる。しかし, 前もって SPM の高濃度時期を予測し, 時間間隔を短くして SPM を採取することは難しい。そこで, 1 時間ごとの SPM が採取されている常時監視局の SPM 自動測定器のテープろ紙を使って SPM 成分を分析することにより, SPM 成分の時間変動を解析する試みがなされている[2][3]。

本報告では 2007 年度に観測された SPM の高濃度事例について, 広島県の大気汚染常時監視測定局に設置されている SPM 自動測定器のテープろ紙を用いて水溶性成分を分析した。特に無機性二次生成粒子の主成分と考えられるアンモニウムイオン, 硝酸イオン, 硫酸イオンの挙動を把握することにより, 高濃度時の二次生成粒子に関する知見を得ることを目的とした。また, これらの事例について後方流跡線解析[4]により, 汚染物質の長距離輸送について検討した。さらに, 硫酸塩エアロゾルの数値モデル[5]による予測値との関連についても併せて調査し, 高濃度時の SPM 生成要因について知見を得たので報告する。

*広島県県民環境局環境部: Hiroshima Prefectural Government, Environment and Citizens Affairs Bureau Environmental Affairs Department

調査方法

調査は2007年4月から2008年3月の間に観測されたSPMの高濃度(1時間値で $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上)事例の中から、主要な5例を調査対象とした。調査地点は広島県内の常時監視局のデータについて検討し、取り上げた高濃度事例の中で代表的な挙動を示している大竹市内の油見公園局を選定した。調査項目は β 線方式により算出されたSPM濃度1時間値とテープろ紙上に捕捉されたSPMの水溶性成分を調査した。

調査対象としたSPM高濃度事例を表1に示す。これらの事例について県内各地に設置された測定局のデータを比較検討したところ、ほとんどの測定局で同様にSPMが高濃度となる現象が見られた。このことから、これらの高濃度現象は地域的な発生源の影響は小さく、広域的な要因で発生しているものと考えられる。

SPM成分の分析は、油見公園局の東亜DKK社ガラ

ス繊維ろ紙を使用し、高濃度時を中心に2~4時間おきにSPMを採取した。自動測定器から回収したテープろ紙は直径10mmの円形に切り取り、超音波抽出をした後、イオンクロマトグラフにより、水溶性イオン(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})を分析した。

後方流跡線解析は独立行政法人国立環境研究所地球環境センターのMETEX[4]を使用し、大竹市上空500mから96時間さかのぼって算出した。

硫酸エアロゾルの濃度分布は九州大学/国立環境研究所の化学天気予報システム(CFORS)[5]を利用した。

結果と考察

調査は、大気汚染常時監視測定局のひとつである油見公園局を対象として実施した。同測定局は、広島県の南西に位置する瀬戸内海沿いの中規模都市である大竹市に設置されている。同測定局における2007年度のSPM

表1 2007年度SPM高濃度事例(大竹市油見公園測定局)

	調査期間	期間中のSPM 最高濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	同じ月のSPM濃度 平均値 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	気象情報 (広島地方气象台)
事例1	4月1-2日	372	38	黄砂
事例2	5月26-27日	201	46	煙霧, 黄砂
事例3	6月24-29日	132	36	煙霧
事例4	11月15-16日	93	25	煙霧
事例5	2月22-23日	103	21	煙霧

(参考) 同測定局におけるSPMの年間平均値: $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$

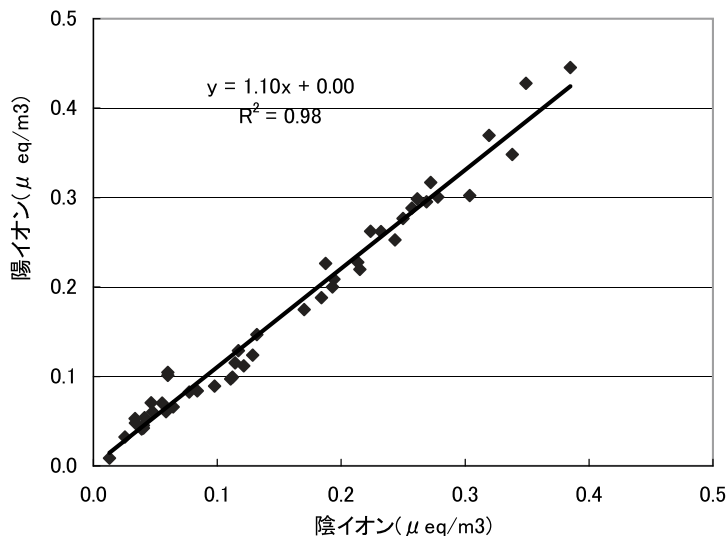


図1 測定されたSPM成分の全陰イオンと全陽イオンの当量濃度の関係

の年間平均値は $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、広島県内の測定局の中では、平均的な濃度である。また、今回調査対象とした高濃度事例については、県内の他の測定局でも同様の現象が観測されていることから、解析の結果は県内全域へ適用が可能と考えられる。

成分分析に使用したテープろ紙はガラス繊維性であり、 Na^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} のブランク値が高い。特に、 Cl^- は検体の測定値が低いためブランクを差し引くとほとんどの検体で検出限界未満となった。測定したSPMの全陽イオンと全陰イオンの当量濃度の相関を図1に示した。この図から全体としてイオンバランスが取れていることが確認できる。なお、陰イオンのほうが5%程度低

いのは、未測定の水素イオンによると考えられる。

調査対象の5事例についてそれぞれ図2、図3-1、図4-1、図5-1、図6-1に自動測定器のSPM濃度(1時間値)の変動を折れ線グラフで示した。また、テープろ紙の水溶性イオンのうち、二次生成粒子の主要成分であると考えられるアンモニウムイオン、硝酸イオン、硫酸イオンについてはそれぞれの濃度を、各図に棒グラフで示した。

測定した各イオンの濃度は、調査事例ごとに高濃度の時間帯とそれ以外の時間帯に分け、それぞれの平均値を表2に示した(高濃度とした時間範囲は図2、図3-1、図4-1、図5-1、図6-1の中に記載した)。

表2 テープろ紙上のSPM中の水溶性イオン分析結果

調査事例	調査濃度の平均値 ¹⁾	SPM	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	二次生成粒子成分 ²⁾
事例1	高濃度期	291	3.0	7.2	2.4	0.08	0.54	0.25	1.84	3.4%
	高濃度前後	56	1.2	3.5	1.4	0.02	0.20	0.08	0.41	9.5%
事例2	高濃度期	153	4.7	25.6	5.0	2.80	1.57	0.43	2.25	22.5%
	高濃度前後	59	2.2	7.2	2.2	0.18	0.43	0.13	0.61	13.8%
事例3	高濃度期	89	2.3	31.8	3.7	8.27	1.25	/	/	46.7%
	高濃度前後	39	2.7	6.8	2.2	0.54	0.45	/	/	26.9%
事例4	高濃度期	73	1.8	24.9	3.8	5.57	1.71	0.15	0.54	43.1%
	高濃度前後	32	1.7	9.6	2.5	1.17	0.65	0.09	0.28	36.1%
事例5	高濃度期	63	4.4	21.9	3.3	4.92	1.37	0.14	0.54	45.2%
	高濃度前後	32	2.4	6.0	1.6	0.55	0.54	0.07	0.28	24.1%

注1) 事例ごとに調査期間の高濃度時とそれ以外(範囲はグラフに表示)に分け、それぞれの平均値を示す。

注2) SPM中の無機性二次生成粒子の主要成分の割合： NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} イオンの合計(%)

注3) SPM濃度及びイオン成分濃度： $\mu\text{g}/\text{m}^3$

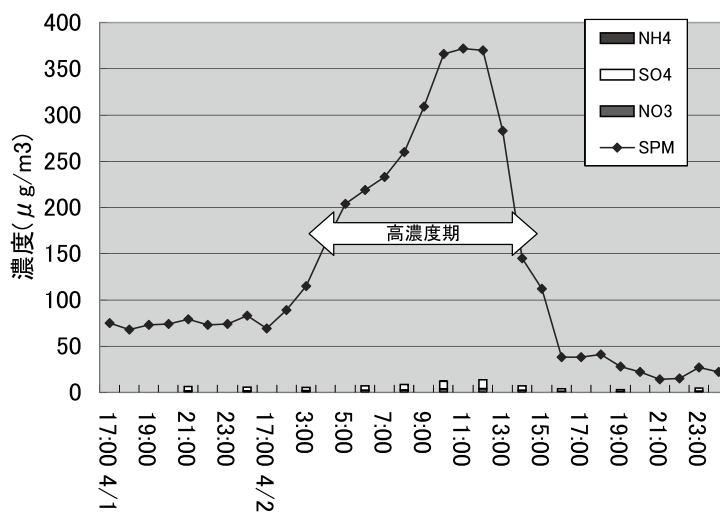


図2 4月1日から2日までのSPM濃度と水溶性イオン濃度(油見公園局)

①事例1：4月1日～2日(図2)

この時の高濃度の原因は黄砂飛来によるものである。4月2日午前1時ごろからSPM濃度が上昇し始め、12時には $370\mu\text{g}/\text{m}^3$ と極めて高濃度となり、広島市内では視程が3kmと著しく低下した。SPM中の水溶性成分の割合は他の事例と比べると非常に低く、特に、二次生成粒子の指標となる硫酸イオンやアンモニウムイオンは低濃度であった。これは、黄砂の主成分は砂であり、そこに含まれる水溶性成分が少ないためと考えられる。また、二次生成粒子の含有率もまた極めて低いと思われる。

②事例2：5月26～27日(図3-1)

このケースでは、5月26日と5月27日にふた山のピー

クが観測された。広島地方気象台からは、煙霧及び黄砂が観測されたと発表されている。また、26及び27日はともに晴天で、最高気温は約 30°C と7月中旬並みの猛暑が記録されている。さらに27日にはオキシダント情報及び注意報が県内各地で発令されている。これらのことから、この両日には大気中の光化学反応が活発に起こっていたと推測される。測定された水溶性イオン濃度はSPM濃度の上昇に対応して増加しているが、特に硫酸イオンとアンモニウムイオンの増加分が他のイオンの増加より大きいことがわかる。従って、黄砂の飛来に加えて、光化学反応による硫酸アンモニウムを主とする二次生成粒子の増加が、SPMが高濃度となった大きな原因のひとつであると思われる。この時の後方流跡線解析の結果を図3-2に、数値モデル(CFORS)による硫

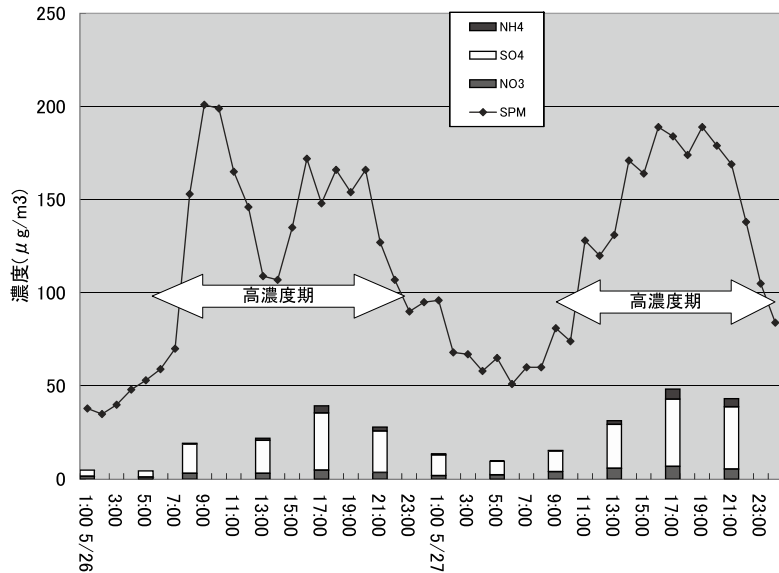


図3-1 5月26日から27日までのSPM濃度と水溶性イオン濃度(油見公園局)

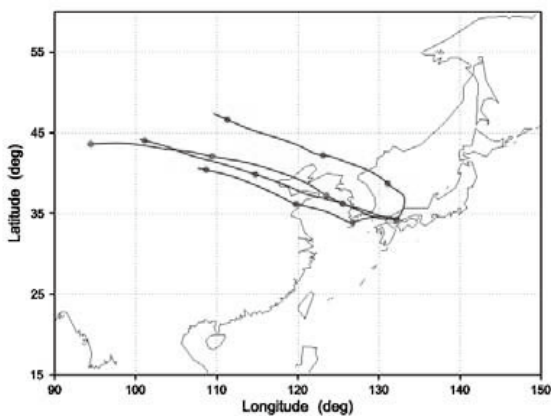


図3-2 大竹市における72時間の後方流跡線解析(5月26日零時から12時間ごと)

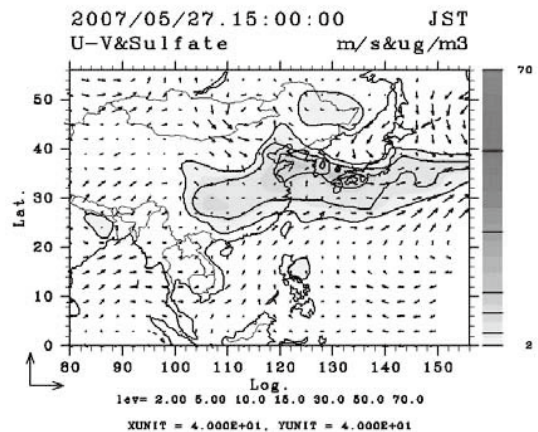


図3-3 数値モデル(CFORS)による硫酸塩エアロゾルの予報図(5月27日15時)

酸塩エアロゾルの予想分布を図3-3に示した。これらは、二次生成粒子（硫酸アンモニウム等）あるいはその前駆物質の多くが大陸由来である可能性を示している。

③事例3：6月24日～29日（図4-1）

6月25日の午後からSPMの上昇が始まり、28日まで高濃度日が続いた。この間、広島市では視程が10km未満の状態が続き、広島地方気象台では連日煙霧が記録された。6月26、27日には、県内各地で光化学オキシダント濃度が上昇し情報が発令された。大竹市油見公園のSPM濃度（1時間値）は昼間増加し、夜半から明け方にかけて減少する傾向が見られる。テープろ紙のイオン成分分析、硫酸イオン濃度とアンモニウムイオンが増加し、両イオンが全体の50%近くを占める状況となっ

たことから、SPM高濃度の大きな要因は硫酸アンモニウム粒子の増加と考えられる。すなわち、昼間の光化学反応により、二次生成粒子として硫酸アンモニウムを生成することで、SPM濃度を増加上昇させ、光化学反応が起こらない夜間にはSPM濃度が減少すると説明できる。この期間の後方流跡線解析（図4-2）と硫酸塩エアロゾルの分布図（図4-3）から、二次生成粒子あるいは、その前駆物質は中国大陸からの移流が考えられる。

④事例4：11月15～16日（図5-1）

秋季にはSPMの高濃度事象は例年あまり観測されない。この11月の事例も他の高濃度事例と比べると最高濃度ではやや低めであるが、秋季のケースとして取り上げた。SPM濃度は、11月15日12:00頃から上昇し始

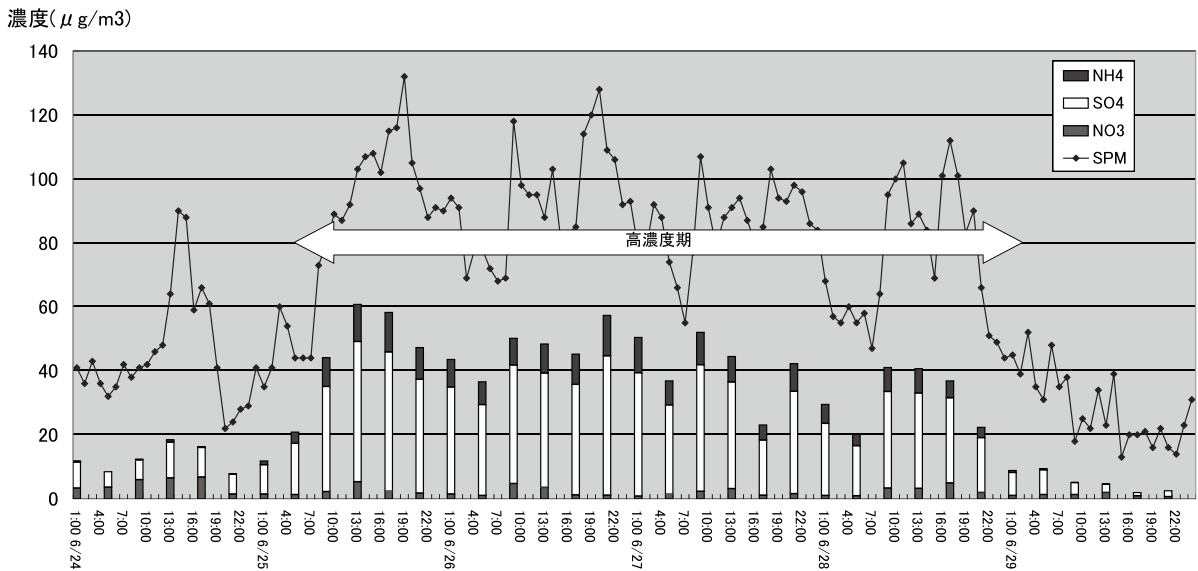


図4-1 6月24日から29日までのSPM濃度と水溶性イオン濃度（油見公園局）

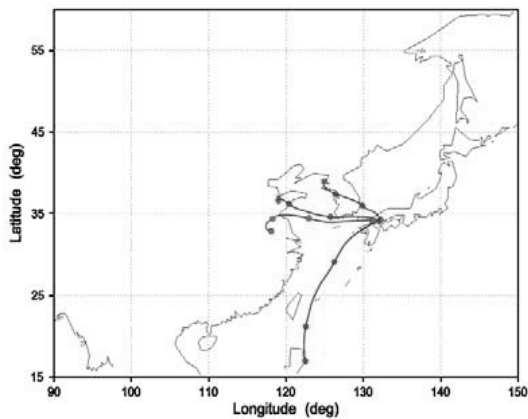


図4-2 大竹市における72時間の後方流跡線解析（6月25日12時から24時間ごと28日まで）

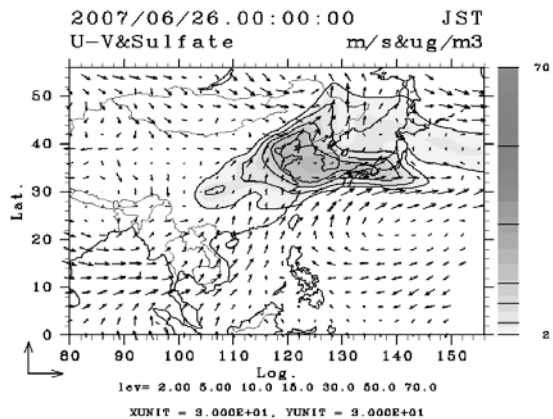


図4-3 数値モデル（CFOS）による硫酸塩エアロゾルの予報図（6月26日零時）

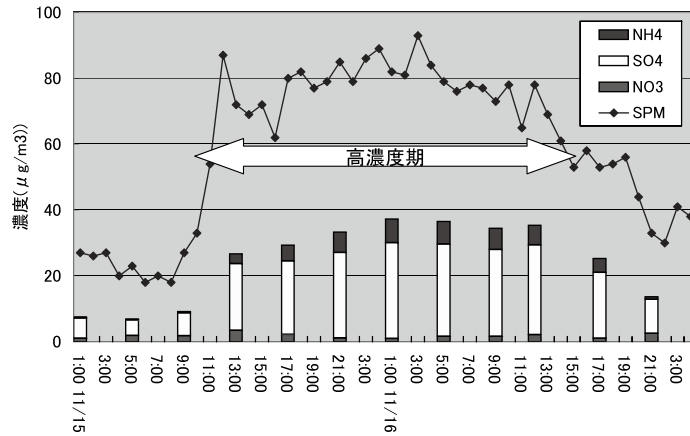


図5-1 11月15日から16日までのSPM濃度と水溶性イオン濃度(油見公園局)

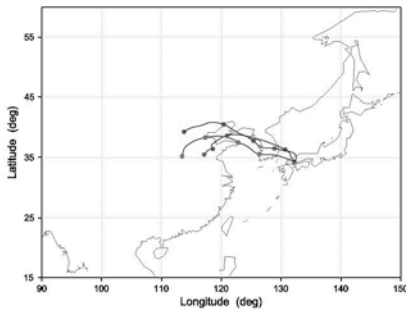


図5-2 大竹市における96時間の後方流跡線解析(11月16日12時から12時間ごと)

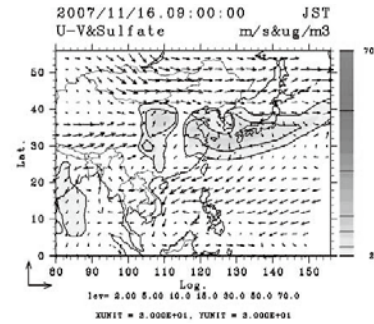


図5-3 数値モデル(CFOS)による硫酸塩エアロゾルの予報図(11月16日)

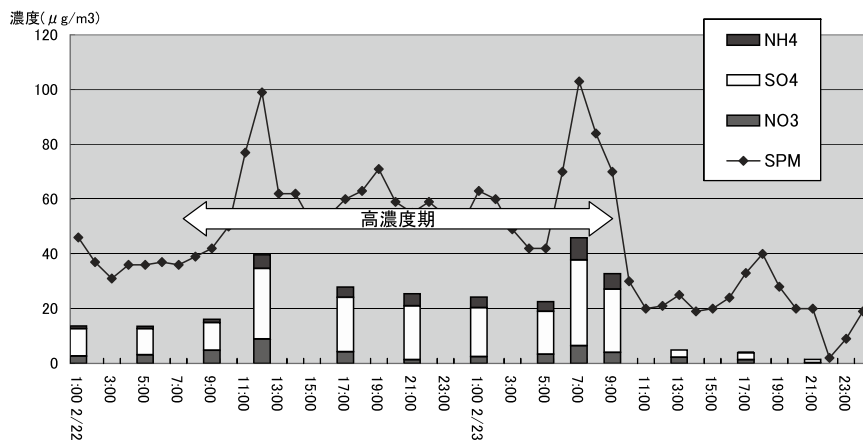


図6-1 2月22日から23日までのSPM濃度と水溶性イオン濃度(油見公園局)

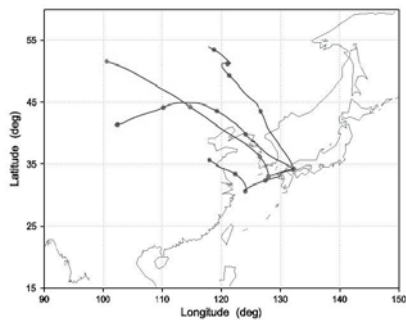


図6-2 大竹市における96時間の後方流跡線解析(2月22日零時から12時間ごと)

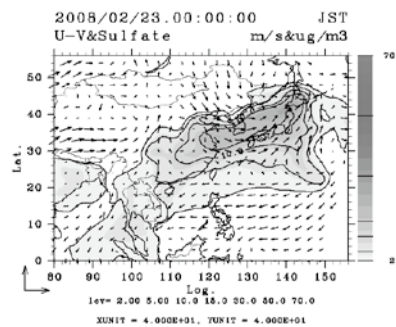


図6-3 数値モデル(CFOS)による硫酸塩エアロゾルの予報図(2月23日零時)

め、16日の夕方まで80～90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とこの時期としては高濃度の状況が観測された。高濃度時は、硫酸イオン及びアンモニウムイオンがSPMの40%程度を占めており、二次生成粒子の増加が高濃度の原因のひとつと考えられる。後方流跡線解析と数値モデル(CFORS)からは、大陸からの気塊が到達していることがわかる(図5-2, 図5-3)。

⑤事例5：2月22～23日(図6-1)

2008年2月22日午後から23日の午前中までSPM高濃度事象が観測された。ここでも高濃度時のSPMの成分は硫酸イオンとアンモニウムイオンの占める割合が多くなることがわかった。流跡線解析は大陸から空気塊の移動を示している(図6-2)。また、数値モデルでも硫酸塩エアロゾルの高濃度が再現されている(図6-3)。

ま と め

広島県における浮遊粒子状物質(SPM)が高濃度になる要因を解明することを目的として、2007年度中の高濃度5事例を対象として、SPM自動測定器のテープろ紙に採取されたSPMの水溶性成分をイオンクロマトグラフ法で測定した。その結果、黄砂の影響を大きく受

けている場合は、イオン成分は非常に低濃度であった。その他の高濃度事例については、主として、二次生成により生じると考えられる硫酸イオンとアンモニウムイオンが極めて増加していることがわかった。さらに、後方流跡線解析(METEX)による空気塊の挙動及び数値モデル(CFORS)による硫酸塩エアロゾル予報との関連について検討した結果、4事例で大陸からの移流の影響が大きいことが示唆された。

文 献

- [1] 日浦盛夫, 大原俊彦, 大原真由美, 瀬戸信也, 榊正司, 広島県保健環境センター研究報告, No.15, 37-42 (2007)
- [2] 笠松志保, 米屋由理, 高橋篤, 井上俊明, 川崎市公害研究所年報, 第31号, 17-23 (2004).
- [3] 竹内浄, 井上俊明, 大気環境学会誌, 42巻, 第4号, 209-218 (2007).
- [4] 国立環境研究所地球環境研究センター, METEX (Meteorological Data Explorer), <http://db.cger.nies.go.jp/metex/index.jp.html>
- [5] 九州大学/国立環境研究所, 化学天気予報システム, <http://www-cfors.nies.go.jp/~cfors/research/index-j.html>

