

## 資料

## 鹿児島県における大気由来の硫酸塩調査結果について

肥後 さより                      遠矢 倫子<sup>1</sup>                      平原 律雄  
 四元 聡美                      満留 裕己

## 1 はじめに

全国的に光化学オキシダント（以下「Ox」という。）注意報発令基準（0.12ppm）を超過する高濃度Oxが出現し、近年九州地方でも相次いで注意報が発令される中、2009年5月8日に本県初の注意報が県北地域に発令された。本県における大気環境に関して、Ox濃度の月別平均値は春季と秋季にピークを有する2山型を示し、夜間の濃度は上昇傾向を示しバックグラウンドの上昇が考えられている<sup>1)</sup>。また、本県における高濃度Ox出現時の気象要因を2002～2007年度について解析したところ、100ppbを超える高濃度Oxが観測された日に、黄砂（煙霧を含む）の出現率が高い、主に3月から梅雨入り前に観測される、後方流跡線解析では大陸方面からの移流が示唆されるなどの結果を得ている<sup>2)</sup>。さらに、本県では、大気汚染物質として自動車や工場・事業場等から排出されるもののほか、桜島火山から放出される二酸化硫黄などが観測されている。

2001年度から国立環境研究所と地方環境研究所は共同研究でOxの実態解明を行っており、本県も2006年度から参加している。大陸からの越境汚染の指標とされている硫酸塩の挙動を把握することは汚染状況の実態解明に有効であるといわれており<sup>3)</sup>、本県においても2009～2012年度の春季に硫酸塩調査を実施し、本県の特性を検討したので報告する。

## 2 調査方法

## 2.1 調査期間

調査は、高濃度のOxが観測される春季（4～6月）に行った。

## 2.2 調査地点

調査地点を図1に示す。試料採取は、環境保健センタ



図1 調査地点

ー（以下「センター」という。）で行った。センターは、鹿児島湾の海岸から約100mの距離にあり、東に桜島に面し、活発な火山活動が見られる火口とは約9kmの距離にある。

## 2.3 調査項目

## 2.3.1 採取方法

試料は、酸性雨調査の乾性沈着フィルターパック法の1段のみを使用し、ローボリュームエアサンプラーを用いて、粒子状物質を捕集するテフロンフィルター（フロロポアろ紙；住友電気工業（株）製FLUOROPORE（FP-045））を装着し、平日は午前9時からの24時間採取、休日はフィルター交換なしの連続採取を行った。

1 退職

### 2. 3. 2 分析方法

試料分析は、フィルターに超純水を加えて超音波にかけ抽出後、イオンクロマトグラフ法でイオン成分を測定した。測定したイオン成分は、次の8成分である。

- ・陰イオン：硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )、塩化物イオン ( $\text{Cl}^-$ )
- ・陽イオン：ナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ )、カリウムイオン ( $\text{K}^+$ )、カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ )、マグネシウムイオン ( $\text{Mg}^{2+}$ )、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ )

### 2. 3. 3 調査検討項目

黄砂観測日及び煙霧観測日（以下「黄砂等観測日」という。）の情報は気象庁の気象データ（鹿兒島地方気象台における観測結果）を、Ox濃度はセンターにある大気常時監視測定局（環境保健センター局）のデータを、後方流跡線解析はNOAA HYSPLIT MODELのデータを使用した。なお、鹿兒島地方気象台とセンターとの距離は約4kmである。

## 3 結果及び考察

イオン成分濃度、黄砂等観測日及びOx濃度の調査結果を図2に示す。グラフ上に示す矢印の実線は黄砂観測日、破線は煙霧観測日を示している。

イオン成分濃度は、全体的におおむね良好なイオンバランスを示し、陰イオンでは $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が、陽イオンでは $\text{NH}_4^+$ 濃度が高かった。

黄砂等観測日は、各年の調査期間に対し2009年は6日、2010年は6日、2011年は12日、2012年は8日であった。

調査期間におけるOx濃度は、センター局においては本県初の注意報発令となった2009年5月8日に最も高い日最大値（110ppb）を示し数日間100ppbを超えたが、それ以降は100ppbを超える日はなかった。

### 3. 1 イオン成分濃度と黄砂等観測日

図2により、黄砂等観測日に総イオン濃度が上昇しているのが見てとれ、黄砂等観測日に総イオン濃度が高くなる傾向が本県においても示された。

各年の黄砂等観測日のイオン成分濃度の平均値と、黄砂等観測日以外のイオン成分濃度の平均値について表1に示す。なお、 $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{Ca}^{2+}$ については、非海塩性（表中は「nss-」と示す。）の値を用いた。

総イオン濃度は各年とも黄砂等観測日が有意に高く、各項目を比較すると越境汚染の指標といわれる非海塩性 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度、 $\text{NO}_3^-$ 濃度、 $\text{NH}_4^+$ 濃度が2倍程度高くなっている

ことが分かった。

### 3. 2 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度とOx濃度の関係

Oxが高濃度になったとき黄砂や煙霧が同時観測されるケースがあり、大陸からの移流の影響によるものであることを判断する指標の一つとして、大気中の非海塩性 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度を見るのが有効であるといわれている。

非海塩性 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度とOx濃度日最大値の関係を図3に示す。各年とも、正の相関（2009年； $r=0.58$ 、2010年； $r=0.40$ 、2011年； $r=0.50$ 、2012年； $r=0.31$ ）が見られた。しかし、明確な相関関係とまではいえず、非海塩性 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度の上昇に他の要因があることが考えられた。

### 3. 3 イオン成分濃度に影響を及ぼす要因

前項までに、本県においても黄砂等観測日に総イオン濃度が高くなるのが分かった。しかしながら、図2の2010年6月2日においては、黄砂や煙霧の観測がないにも関わらず、総イオン濃度が高かった。そこで、黄砂が観測され同程度の総イオン濃度であった2010年5月24日と比較検討を行った。

各日の後方流跡線解析結果を図4に示す。2010年5月24日の解析結果から、大気の流れは西からであり、中国の北京や上海など工業地帯が存在する大陸沿岸部を經由してきたことが示された。一方で、2010年6月2日の解析結果では、大気の流れは東からであり、桜島上空を經由してきたことが示された。

2010年6月2日は、気象庁の気象データにより鹿兒島市で降灰が観測されており、実際に捕集後のフィルターの表面が黒かったことから大量の火山灰を含んだ大気を取扱したと思われる。

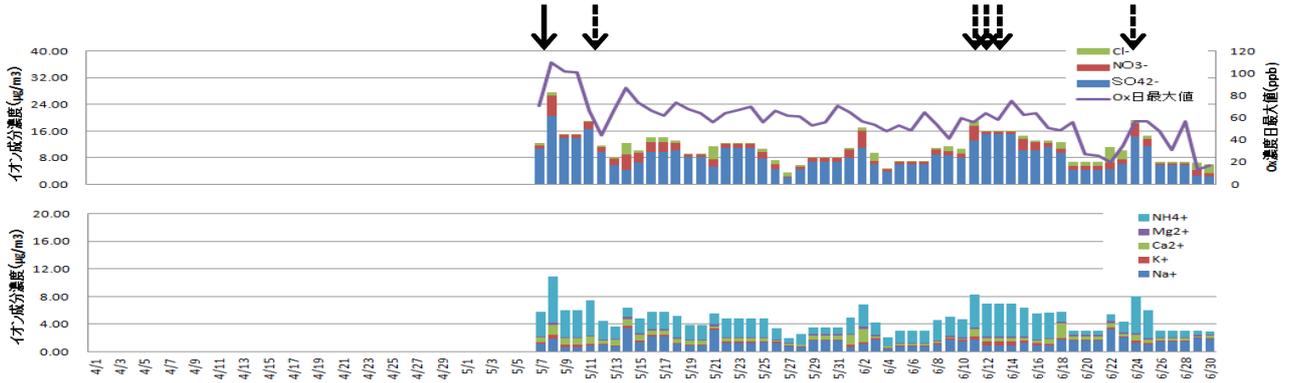
両日のイオン成分濃度とOx濃度日最大値を表2に示す。両日とも非海塩性 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度は高く、2010年5月24日は $\text{NO}_3^-$ 濃度、 $\text{NH}_4^+$ 濃度が有意に高いのに対して、2010年6月2日は $\text{Cl}^-$ 濃度、非海塩性 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が有意に高かった。

桜島火山灰の一定量から溶出する水溶性成分の量は、陰イオンでは $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ が非常に多く、陽イオンでは $\text{Ca}^{2+}$ が最も多い調査結果が得られている<sup>4)</sup>。

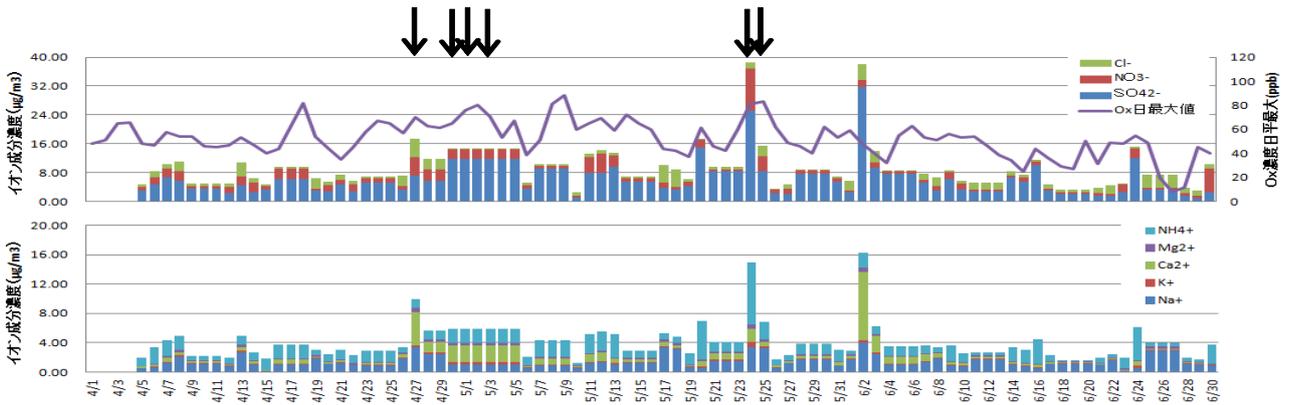
以上により、2010年6月2日は桜島の火山活動の影響により火山噴出物に多く含まれる成分を取り込んだことが原因となり総イオン濃度が上昇したことが分かった。

従って、両日のイオン成分濃度は、高濃度となった要因の違いが顕著に現れたものと考えられる。

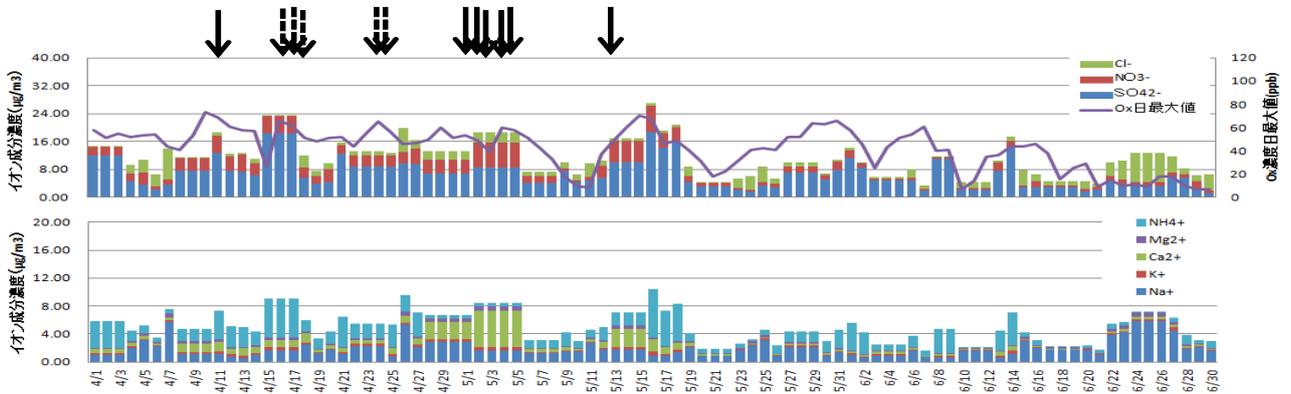
2009年度



2010年度



2011年度



2012年度

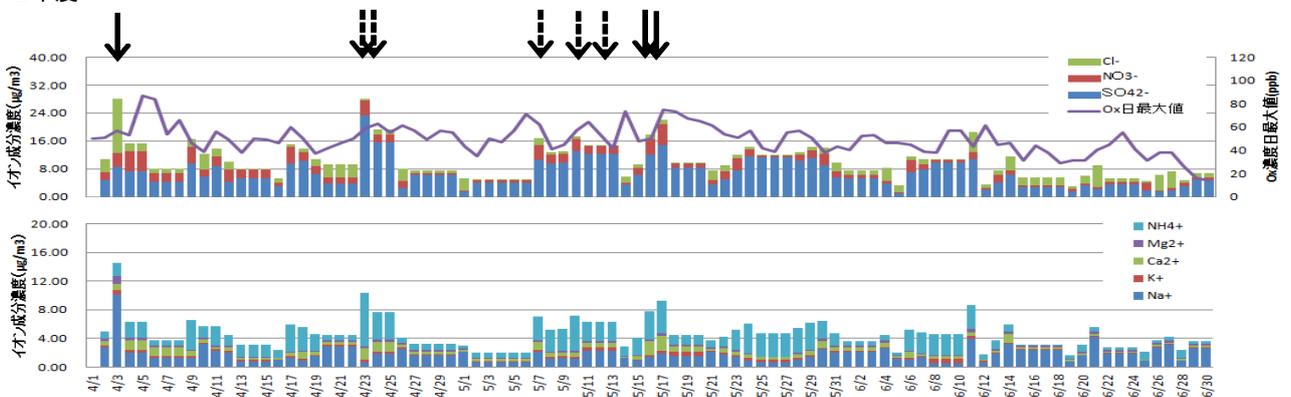
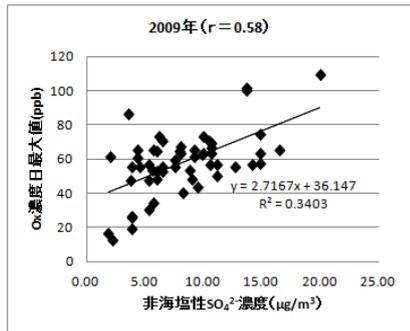


図2 各年度の調査結果（イオン成分濃度、Ox濃度日最大値、黄砂等観測日）

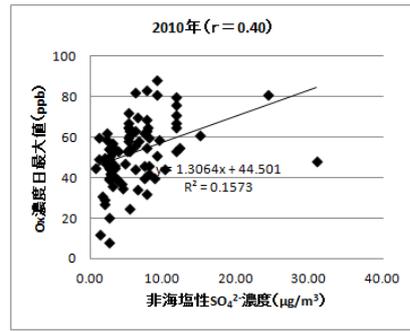
表1 黄砂等観測とイオン成分濃度(平均値)の関係

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

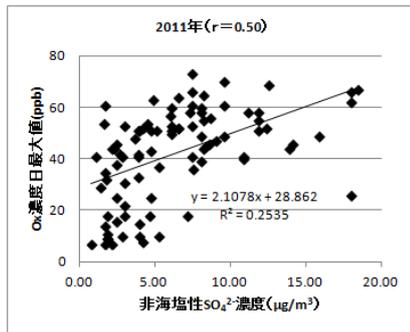
年度		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	合計
2009	黄砂等観測日	14.1	2.1	0.4	1.1	0.4	0.7	0.2	4.7	23.7
	黄砂等観測日以外	7.4	1.7	1.0	1.4	0.2	0.5	0.2	2.2	14.6
2010	黄砂等観測日	12.1	4.9	1.7	2.2	0.4	2.2	0.5	2.9	26.8
	黄砂等観測日以外	5.3	1.4	1.3	1.3	0.1	0.6	0.2	1.4	11.6
2011	黄砂等観測日	9.8	5.2	1.9	1.9	0.4	2.6	0.4	2.1	24.4
	黄砂等観測日以外	5.8	2.1	2.0	1.9	0.2	0.5	0.2	1.7	14.4
2012	黄砂等観測日	12.9	3.5	2.7	2.7	0.4	1.1	0.4	3.7	27.4
	黄砂等観測日以外	5.6	1.6	1.6	1.7	0.2	0.4	0.2	1.6	13.0



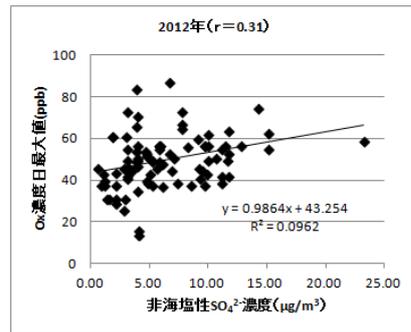
2009年度



2010年度

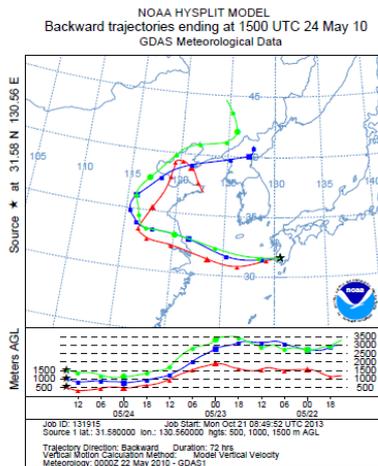


2011年度

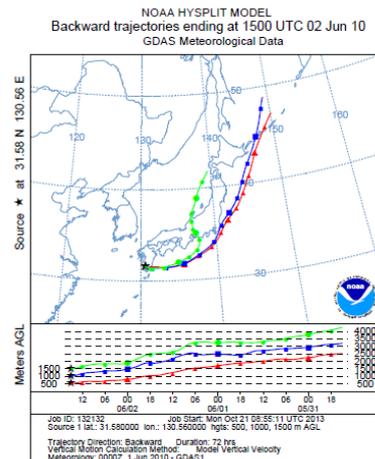


2012年度

図3 非海塩性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度とO<sub>3</sub>濃度日最大値の関係



2010年5月24日



2010年6月2日

図4 後方流跡線解析結果

表2 2010年5月24日及び2010年6月2日のイオン成分濃度及びOx濃度日最大値

(単位:  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

		nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	nss-Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	合計	Ox濃度日最大値(ppb)
2010	5/24	24.2	11.9	1.5	3.4	0.7	1.7	0.6	8.5	52.4	81
	6/2	30.8	1.9	4.4	4.0	0.3	9.1	0.6	2.0	53.2	48

さらに、両日のOx濃度日最大値を比較すると総イオン濃度は同程度であるのに対し、Ox濃度には大きな差があった。桜島の火山活動の影響によりOx濃度が上昇する可能性は低いことが窺えた。

#### 4 まとめ

本県における2009～2012年のデータについて解析を行った結果、以下のことが分かった。

- 1) 硫酸塩濃度は黄砂等観測日に高くなる傾向が示され、非海塩性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が有意に高くなった。
- 2) 非海塩性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度とOx濃度日最大値の関係は正の相関を示したがばらつきがあり、非海塩性SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度の上昇の要因の一つとして地域的な発生源があることが考えられた。
- 3) 2010年5月24日と2010年6月2日は、大気の流れる過程（経由地点が大陸又は桜島上空）の違いにより異なるイオン成分濃度を示した。

#### 参考文献

- 1) 藪平一郎, 山田正人, 他; 鹿児島県における光化学オキシダント, 本誌, 7, 85～88 (2006)
- 2) 川畑正和, 坪内隆弘, 他; 鹿児島県における高濃度光化学オキシダント出現時の気象要因について, 本誌, 8, 131～136 (2007)
- 3) 国立環境研究所と地方環境研究所とのC型共同研究; 光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究(平成19～21年度)最終報告書, 2010年3月
- 4) 大津睦雄, 宝来俊一, 他; 桜島火山灰の元素組成と水溶性イオン, 鹿児島県環境センター所報, 4, 59～67 (1988)