

資料

## 広島県における浮遊粒子状物質高濃度事例の解析

日浦 盛夫, 砂田 和博

### Study on High Concentrations of Suspended Particulate Matter

MORIO HIURA and KAZUHIRO SUNADA

(Received October 3, 2012)

2012年5月7日から9日にかけて、広島県内全域でSPM（浮遊粒子状物質）が急激に高濃度となる現象が生じたので、その間のSPM成分組成を調査した。大気汚染常時監視測定局におけるSPM測定に使用されたテープロ紙から水溶性成分を抽出し、イオンクロマトグラフ法で測定した。その結果、高濃度時のSPMは硫酸イオンとアンモニウムイオンが著しく増加しており、2次生成した硫酸アンモニウム粒子の増加が大きく寄与していることがわかった。また、後方流跡線解析および数値モデル（大気汚染物質分布予測）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、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, テープロ紙, 水溶性イオン, 2次生成粒子, 硫酸塩エアロゾル

#### 緒 言

近年の広島県における大気環境の状況は、汚染が著しかった1970年代から大きく改善しており、光化学オキシダントを除き、ほとんどの大気汚染物質は環境基準を達成している。しかし、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、近年では横ばい状態で推移している。環境基準値を超える理由としては2日間連続して基準値（日平均値：0.1mg/m<sup>3</sup>）を超える短期間の高濃度イベントによる場合がほとんどである [1]。高濃度事例の要因は黄砂の飛来によるほか、大気中で光化学反応により2次生成する微粒子の増大が考えられる。従って、SPM高濃度事例を詳細に解析することにより、その原因を解明し、効果的な対策を立てる上で有効になると考えられる。

最近では、平成24年5月7～9日にかけて広島県全域で、大気が白っぽく霞み、見透しが悪くなる状態が続いた。この時は、本県を含む中国四国及び九州北部でSPMとPM<sub>2.5</sub>（微小粒子状物質）が100 $\mu$ g/m<sup>3</sup>を超えるほどの高濃度現象が観測された [2]。最近では、SPM高濃度事象の原因の多くは黄砂によるものと言われている [3] が、今回気象庁は「煙霧（湿度は高くないのに視程が著しく低くなる事象）」と発表している [4]。

そこで、今回の事例を解明し、SPMが高濃度となる原因を解明するために詳細な調査を行った。

SPMが高濃度となった場合、その成分組成の挙動を知ることによりSPM増加の原因・メカニズムを推定することが可能となる。特に水溶性の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、SPM中の二次生成粒子に関する知見を得ることができる。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ロ紙を使ってSPM成分を分析することにより、SPM成分の時間変動を解析した。

また、これらの事例について後方流跡線解析 [5] 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 [6] による予測値との関連についても併せて調査した結果、今回の高濃度SPM生成要因について知見を得たので報告する。

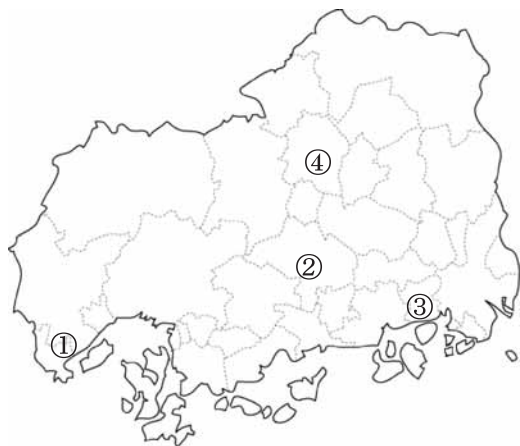
#### 調査方法

##### 1 大気汚染常時監視測定局データ

5月7日から9日にかけて県内全域で発生したSPMの高濃度事象を解析するため、県内4ヶ所（西部、中央部、東部、及び北部）の大気汚染常時監視測定局を選定し、その観測結果を調査した。選定した4つの測定局の位置等を表1に示す。

表1 浮遊粒子状物質濃度を調査した大気汚染常時監視測定局の配置と平成23年度の状況

配置	名称	設置場所	年平均値 (1時間値)
①	大竹油見公園	大竹市	0.020mg/m <sup>3</sup>
②	河内入野	東広島市	0.020mg/m <sup>3</sup>
③	尾道東高等学校	尾道市	0.022mg/m <sup>3</sup>
④	三次林業技術センター	三次市	0.019mg/m <sup>3</sup>



## 2 SPM水溶性成分の測定

大気汚染常時監視測定局におけるSPM濃度の測定は、1時間分のSPMをテープろ紙にスポット状に捕捉し、β線方式で測定している。この検査は非破壊なので、測定済みのテープろ紙を使用して水溶性成分を調査した。

水溶性イオンの分析には、SPM自動測定器から回収したテープろ紙を使用した。テープろ紙から、分析対象とする日時のSPMスポットをポンチで直径10mmの円形に切り取り、精製水中で超音波抽出をした。抽出した水溶液を用いて、DIONEX社製イオンクロマトグラフにより、水溶性イオン (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) を分析した。

## 3 後方流跡線解析等

後方流跡線解析はNOAAのHYSPRIT [5] を使用し、東広島市及び三次市上空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) [6] を利用した。気象データは気象庁のホームページから入手した。

## 結果と考察

### 1 大気汚染常時監視測定局

図1に広島県内の大気汚染常時監視測定局4箇所、5月6日から10日にかけて観測されたSPM濃度の推移を示す。図に見られるように全測定局で、5月7日13時頃から濃度が増加し始めて17時頃に極大値を示した後、一旦減少するが、翌5月8日10時頃から再び上昇に転じ16時から18時に二つめの極大値を記録している。この2つの高濃度域はそれぞれ0.1mg/m<sup>3</sup>前後まで上昇している。また、このSPMの高濃度現象は県内全域にわたって見られたことに加えて、大気汚染の発生源が少ない三次林業技術センターでも二つの極大値が観測されたことから、広域的な汚染源によるものと推測することができる。

### 2 SPMの水溶性成分の挙動

#### 2-1 河内入野測定局 (東広島市)

今回のSPMの高濃度現象は県内全域で同様の挙動が見られたので、県中央部に設置されている河内入野測定局を選定し、SPMの水溶性イオン成分の分析を実施した。自動測定器のテープろ紙から水溶性イオン成分を抽出して分析した結果を表2に示す。また、図2には、各イオン成分の推移をSPM濃度 (1時間値) とともに、積上げ棒グラフで示した。

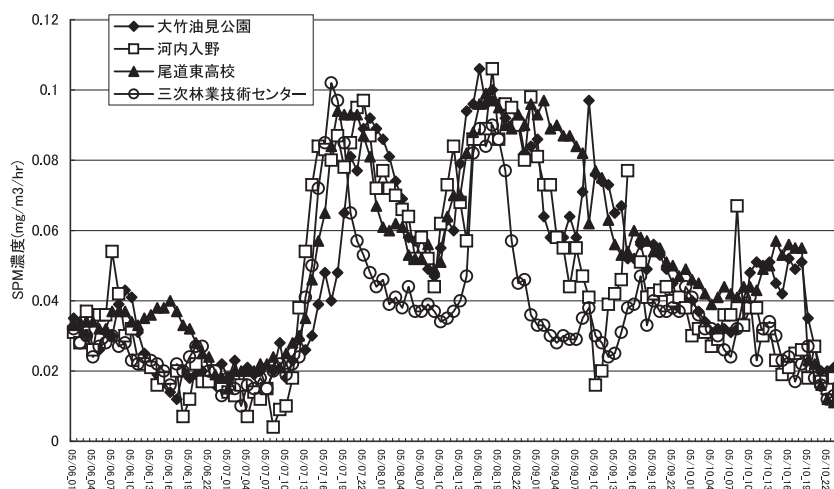


図1 広島県内4地点のSPM濃度の時間推移

表2 河内入野局のSPMとSPM中の水溶性イオン濃度 (μg/m<sup>3</sup>)

日 時	Na	NH4	K	Mg	Ca	Cl	NO3	SO4	イオン成分計 (注)	SPM濃度
5/7 1:00	0.4	nd	0.1	nd	0.02	0.2	nd	1.0	1.6 (12%)	14
5/7 3:00	0.5	nd	0.1	nd	0.02	0.1	0.8	1.2	2.7 (17%)	16
5/7 5:00	0.5	nd	0.1	nd	0.03	0.1	nd	0.9	1.6 (12%)	14
5/7 7:00	0.8	nd	0.1	0.01	0.02	0.1	1.0	1.4	3.4 (23%)	15
5/7 9:00	0.8	nd	0.1	nd	0.03	0.1	1.1	1.7	3.8 (42%)	9
5/7 11:00	1.4	0.2	0.3	0.01	0.04	0.2	1.5	4.0	7.6 (42%)	18
5/7 13:00	2.5	6.2	0.7	0.03	0.12	0.1	2.4	20.7	32.8 (61%)	54
5/7 15:00	3.0	9.7	0.9	0.04	0.18	0.1	3.0	30.9	47.9 (57%)	84
5/7 17:00	2.9	10.1	0.9	0.1	0.18	0.1	2.8	32.6	49.7 (62%)	80
5/7 19:00	3.4	10.0	1.0	0.05	0.18	0.2	3.0	32.2	50.1 (64%)	78
5/7 21:00	2.8	10.9	0.9	0.04	0.14	0.2	2.4	35.0	52.4 (55%)	95
5/7 23:00	2.7	9.5	0.9	0.03	0.11	0.1	3.1	29.8	46.2 (53%)	87
5/8 1:00	2.6	9.5	0.8	0.03	0.12	0.1	2.7	30.4	46.3 (60%)	77
5/8 3:00	2.4	8.4	0.7	0.02	0.09	0.1	2.4	26.8	41.1 (59%)	70
5/8 5:00	2.7	6.9	0.9	0.02	0.09	0.6	2.3	22.7	36.2 (57%)	64
5/8 7:00	2.0	6.3	0.6	0.01	0.07	0.1	1.9	20.9	32.0 (55%)	58
5/8 9:00	2.1	3.6	0.6	0.02	0.07	0.2	1.8	16.6	25.0 (57%)	44
5/8 11:00	3.4	9.4	1.0	0.05	0.18	nd	5.2	31.0	50.1 (69%)	73
5/8 13:00	3.3	8.2	1.0	0.1	0.17	0.0	4.0	26.8	43.5 (64%)	68
5/8 15:00	3.4	9.7	1.0	0.1	0.19	0.1	3.5	31.3	49.2 (57%)	86
5/8 17:00	3.3	10.5	1.0	0.05	0.18	0.1	3.6	33.4	52.1 (59%)	89
5/8 19:00	3.1	10.4	1.0	0.04	0.16	0.2	2.7	33.4	51.0 (59%)	86
5/8 21:00	3.2	10.4	1.1	0.03	0.15	0.2	3.1	32.9	51.1 (54%)	95
5/8 23:00	3.2	10.0	1.0	0.03	0.13	0.1	2.9	31.6	49.0 (61%)	80
5/9 1:00	2.8	8.9	0.9	0.03	0.12	0.1	2.7	28.6	44.1 (54%)	81
5/9 3:00	2.5	6.3	0.7	0.02	0.09	0.2	2.3	21.4	33.4 (46%)	73
5/9 5:00	2.4	3.7	0.6	0.02	0.07	0.2	1.7	18.2	27.0 (49%)	55
5/9 7:00	2.3	3.1	0.5	0.03	0.10	0.2	2.1	15.8	24.2 (44%)	55
5/9 9:00	2.6	2.5	0.6	0.02	0.07	0.3	2.6	13.4	21.9 (54%)	41
5/9 11:00	1.9	1.2	0.4	0.02	0.04	0.3	2.3	8.5	14.6 (73%)	20
5/9 13:00	2.7	2.4	0.6	0.02	0.08	0.2	3.2	14.3	23.4 (56%)	42
5/9 15:00	3.4	2.9	0.8	0.1	0.26	0.1	4.3	17.8	29.7 (39%)	77
5/9 18:00	2.6	2.7	0.6	0.02	0.10	0.2	2.2	14.9	23.4 (57%)	41
5/9 19:00	2.3	2.4	0.6	0.02	0.08	0.3	1.6	13.2	20.5 (49%)	42
5/9 21:00	2.2	2.2	0.6	0.01	0.06	0.3	1.7	12.1	19.0 (43%)	44
5/9 23:00	1.9	1.9	0.5	0.01	0.05	0.3	1.4	10.6	16.6 (40%)	41

注) カッコ内は、SPM中のイオン成分の割合

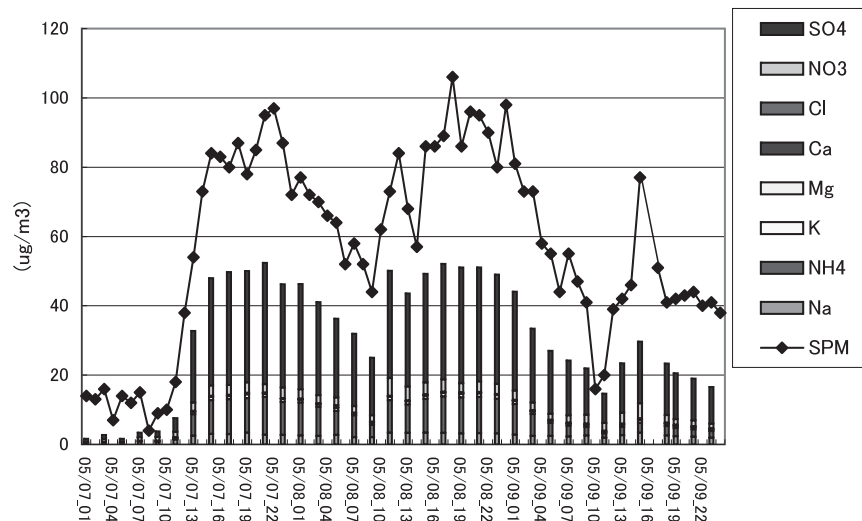


図2 河内入野局 (東広島市) のSPM濃度とイオン成分濃度

SPM中の水溶性イオン成分は5月7日, 正午頃からSPMの上昇とともに急激に増加している。また, イオン成分のうち, 特にアンモニウムイオンと硫酸イオンが突出して増加していることがわかる。アンモニウムイオンと硫酸イオンのモル濃度の関係を図3にプロットした。硫酸イオンに対するアンモニウムイオンのモル比は約2となることから, SPM中では大部分が硫酸アンモニウム((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)粒子として存在していると推測できる。硫酸アンモニウムは工場等の発生源から直接排出されるものではなく, とともに気体であるアンモニアと硫酸酸化物が大気中で光化学反応により生成する二次生成粒子[7]であると考えられる。

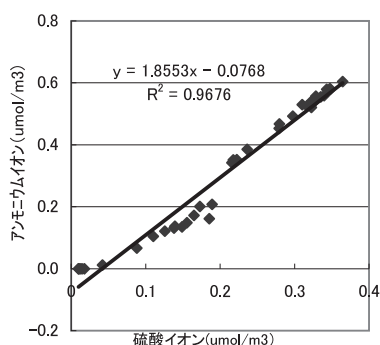


図3 アンモニウムイオンと硫酸イオンのモル濃度の関係 (河内入野局)

## 2-2 三次林業技術センター測定局(三次市)

三次市は県北部に位置し, 人口は約5万5千人と比較的少なく, 工場などの大気汚染発生源が少ない地域であるが, 図4に見られるように5月7日と9日に他地域と同様に, しかもより明確な増加パターンが見られた。このことから, 地域由来の汚染ではなく, 広域的な汚染によるものであることがわかる。そこで, 極大となる5月7日17時と5月8日16~18時の2つのピークにおいて, テープろ紙からイオン成分の分析を行った。また, 比較のために, この2つのピークの前後で低濃度となる3つの時間帯について同様にイオン成分の測定を行った。

その結果は表3と図4に示すように, 河内入野局の場合と同様に, 高濃度の時のSPMはアンモニウムイオン及び硫酸イオンが増加していることがわかる。

さらに, アンモニウムイオンと硫酸イオンのモル比も2:1であり(図5), 硫酸アンモニウム粒子が増大していることが示唆される。

## 3 後方流跡線解析等

SPMの高濃度状態は5月7日午後から9日明け方まで続いたが, この間, 視程(大気中で水平に見通せる距離)が著しく低下した。広島市と福山市では視程が<sup>3)</sup>10Km未満となる状態が続いており, 両気象台からは煙霧現象と発表されている。

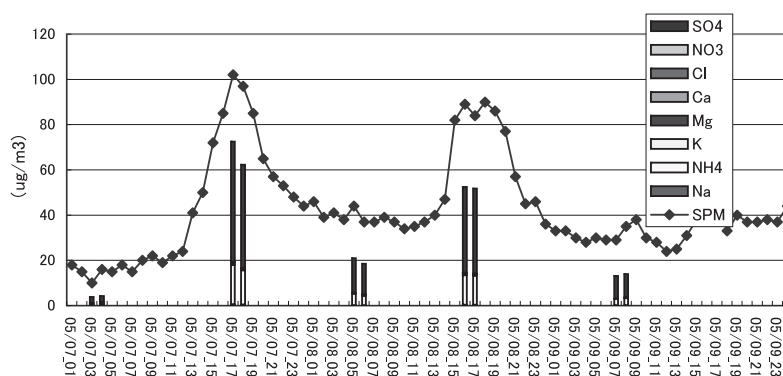


図4 三次林業技術センター局のSPM濃度とイオン成分濃度

表3 三次林業センター局のSPMとSPM中の水溶性イオン濃度 (μg/m<sup>3</sup>)

日 時	Na	NH4	K	Mg	Ca	Cl	NO3	SO4	イオン成分計(注)	SPM濃度
5/7 3:00	0.1	0.5	0.6	0.01	0.02	nd	nd	2.7	3.8 (38%)	10
5/7 4:00	0.1	0.5	0.3	0.01	0.04	0.04	0.7	2.6	4.2 (27%)	16
5/7 17:00	0.6	17	0.9	0.08	0.25	nd	0.1	53	72.4 (71%)	102
5/7 18:00	0.4	15	0.8	0.07	0.17	nd	nd	46	62.2 (64%)	97
5/8 5:00	0.1	5.2	0.3	0.01	0.03	nd	nd	15	21.0 (48%)	44
5/8 6:00	0.1	4.3	0.6	nd	0.01	nd	nd	14	18.5 (50%)	37
5/8 16:00	0.3	13	0.7	0.05	0.17	nd	0.1	38	52.4 (59%)	89
5/8 17:00	0.3	13	0.7	0.04	0.17	nd	0.03	38	51.8 (62%)	84
5/9 7:00	0.1	2.9	0.1	nd	0.02	nd	nd	10	13.1 (45%)	29
5/9 8:00	0.1	3.2	0.2	nd	0.03	nd	0.1	10	13.9 (40%)	35

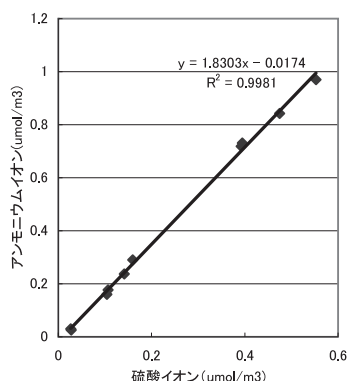


図5 アンモニウムイオンと硫酸イオンのモル濃度の関係 (三次林業技術センター)

SPMが最も高くなる5月7日17時と5月8日18時における三次市と東広島市の後方流跡線解析の結果を図6-1と図6-2に示す。また、CFORS (化学天気予報) によるこの間の硫酸塩エアロゾルの分布図を図7-1と図7-2に示す。これらの図から、広島県におけるSPM濃度が急激に上昇したときの空気塊は中国大陸から移流しており、また、高濃度の硫酸塩エアロゾルも同時に大陸から移流していると推測される。

以上のことから、今回のSPM高濃度現象は、大気汚染物質である硫黄酸化物を主要成分として大気中で二次生成した硫酸アンモニウム粒子を主成分とする硫酸塩エアロゾルの増加が主な要因であり、その起源は大陸からの移流によるものが大きいと考えられる。なお、われわれは2008年にも、SPM高濃度事例についてテープろ紙を用いた解析を行っており、典型的な黄砂飛来するとき、SPM中の水溶性イオンの割合は数パーセントと非常に低かった [8]。今回の例では高濃度時のSPM中のイオン成分は60~70%に達していることから、黄砂でなく二次生成粒子の増加が高濃度の要因であることは明らかである。

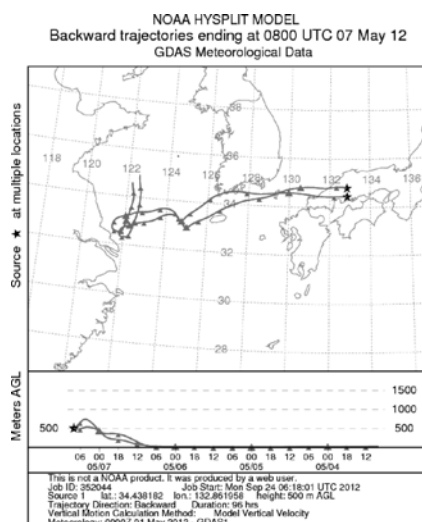


図6-1 後方流跡線解析 (NOAA), 5月7日 17:00

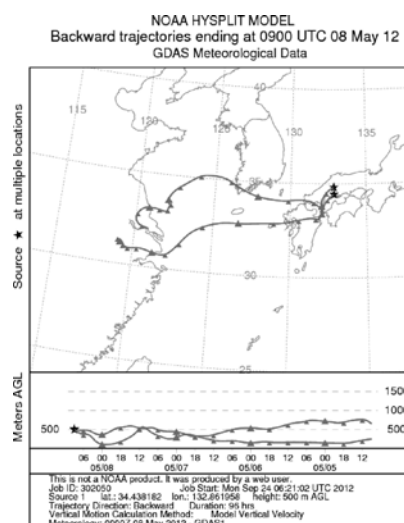
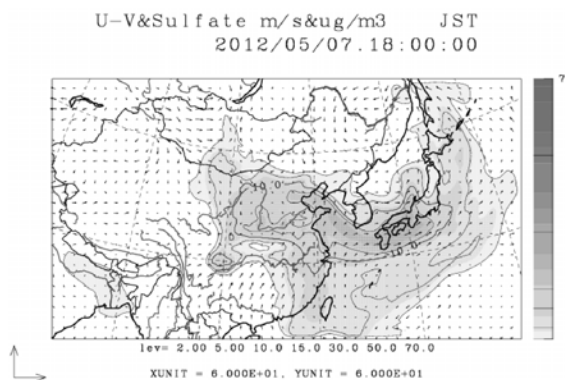
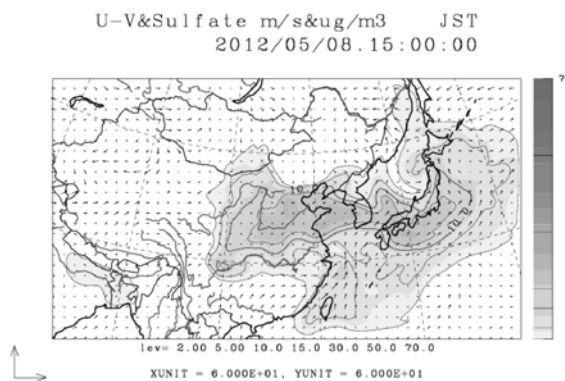


図6-2 後方流跡線解析 (NOAA), 5月8日 18:00



©九州大学応用力学研究所(RIAM)/国立環境研究所(NIES)

図7-1 数値モデル (CFORS) による硫酸塩エアロゾルの予想図 (5月7日 18:00)



©九州大学応用力学研究所(RIAM)/国立環境研究所(NIES)

図7-2 数値モデル (CFORS) による硫酸塩エアロゾルの予想図 (5月8日 18:00)

## ま と め

平成24年5月7日から9日にかけて広島県を含む中国地方から北九州で観測されたSPM高濃度現象の原因を説明することを目的として、SPM自動測定器のテープロ紙に採取されたSPMについて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、SPMの上昇とともにイオン成分、特にアンモニウムイオンと硫酸イオンが突出して増加していることがわかった。また、両イオンのモル比から、SPM中では硫酸アンモニウム粒子として存在していると推測された。

発生源に関しては、後方流跡線解析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、大陸からの移流の影響が示唆された。

従って、このたびのSPM濃度の増加は、大陸から硫酸アンモニウム粒子または、その前駆物質を含む気塊が流入したためと推測された。

なお、今回のSPM高濃度期間に、山口県や香川県では、微小粒子状物質(PM<sub>2.5</sub>)についても100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える高濃度が観測されている[2]。PM<sub>2.5</sub>は浮遊粒子状物質の中でも特に人への健康影響が懸念されるため、平成19年9月に環境基準が設定され、現在全国的に監視体制が強化されつつある項目である。本報で使用したテープロ紙を用いる手法は、PM<sub>2.5</sub>の高濃度現象の解析にも活用できると考えられる。

## 文 献

- [1] 環境省. 大気汚染状況報告書(2002-2012).
- [2] 環境省大気汚染物質広域監視システム「そらまめ君」. <http://soramame.taiki.go.jp/jma/menu/report.html>, (参照2012-5-10).
- [3] 早崎将光, 菅田誠治, 大原利真, 若松伸司, 宮下七重. 1992-2004年度のSPM環境基準達成率に対する黄砂現象の影響. 大気環境学会誌. 2007;42:188-198.
- [4] 気象庁ホームページ. 気象統計情報. <http://www.jma.go.jp/jma/menu/report.html>, (参照2012-5-9).
- [5] National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory-HYSPLIT Model. [http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_info.php](http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php), (参照2012-6-1).
- [6] 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>, (2012-5-9)
- [7] 環境省(浮遊粒子状物質対策検討会). 浮遊粒子状物質汚染予測マニュアル. 1997;23-28:145-161.
- [8] 日浦盛夫, 大原真由美, 瀬戸信也, 砂田和博, 井町千代美. SPM自動測定器のテープロ紙を活用した浮遊粒子状物質の高濃度事象の研究. 広島県立総合技術研究所保健環境センター研究報告. 2008;16:45-51.