

梅雨明け時におけるSPM（浮遊粒子状物質）の高濃度現象について

佐々木 誠 久米 均 斎藤 学

1. はじめに

平成元年の梅雨明け時に、図1に示す本県の海岸部に位置する一般環境大気測定局（船川局、船越局（以上秋田県男鹿市）、本荘局（秋田県本荘市）でSPMが環境基準を超過した。そのため、高濃度の原因物質及び気象状況など高濃度をもたらす要因について検討した。

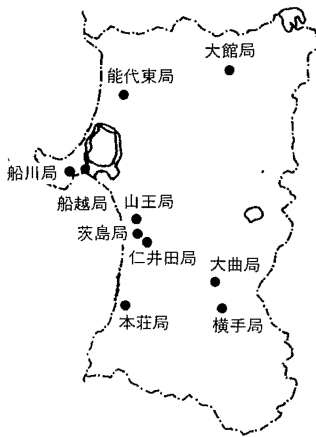


図1 県内の測定局位置図

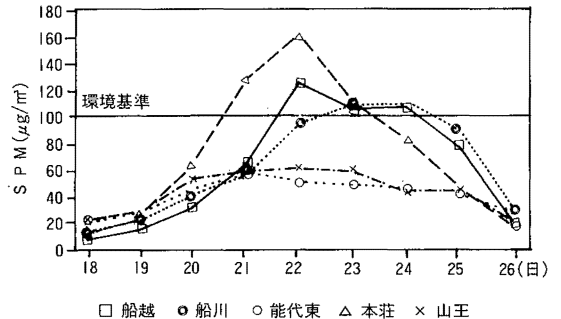


図2 SPM日平均値の推移
(1989年7月、海岸部)

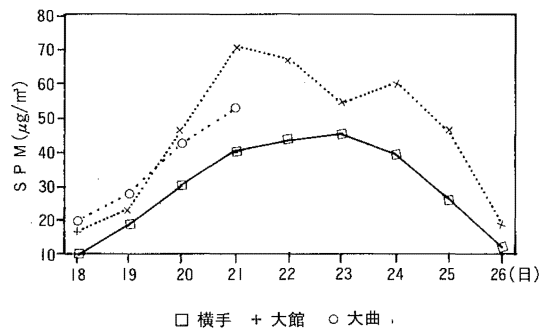


図3 SPM日平均値の推移
(1989年7月、内陸部)

2. SPM高濃度の状況

本県を含む東北地方の梅雨明けは7月21日（他地域は7月19日）であり、その前後の7月19日から25日夕刻にかけ、SPM濃度が上昇した。

この期間中の県内の海岸部及び内陸部のSPM日平均値は図2～図3のとおり、7月21日～23日にピークを持つ経日変化を示し、内陸部に比べ海岸部の濃度が高くなっている。

また、各都道県から提供していただいたSPMデータについては、北陸、東北、北海道及び関東の北部に同様の経日変化が見られた。図4～図5はそれぞれ日本海側及び太平洋側の経日変化を示している。

このように平成元年度のSPM高濃度現象は、同時期に広範囲に発生しており、日本海側の濃度の高いのが特徴である。

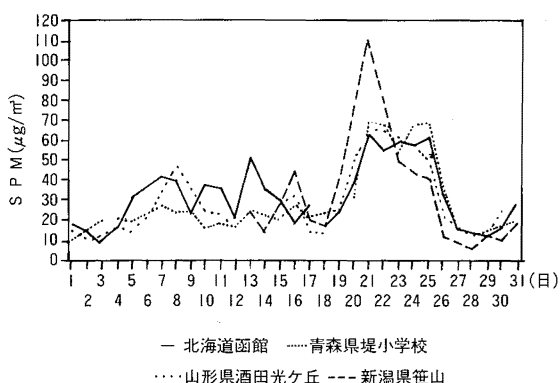


図4 SPMまたはSP日平均値の推移
(1989年7月、日本海側)

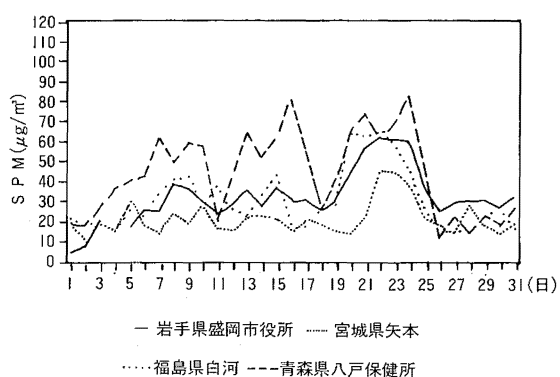


図5 SPM日平均値の推移
(1989年7月、太平洋側)

3. 高濃度の原因物質

高濃度をもたらした物質を調べるため、 β 線吸収法SPM自動測定機用ろ紙上に採取されたスポットの陽イオン、陰イオンの分析を行った。

分析に使用したろ紙は、秋田市内3局及び新潟県から提供していただいた3局について行なった。

また、補完調査のため、平成2年の梅雨明け時に船越局に3段(11 μ m以上、2.1~11 μ m、2.1 μ m以下)のアンダーセンエアースAMPLERを設置し、石英繊維ろ紙上にエアロゾルを採取し、陰イオン、陽イオンを分析した。

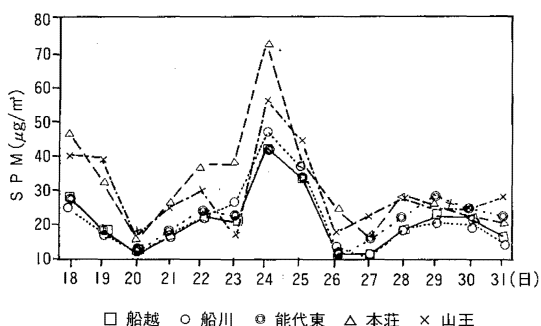


図6 SPM日平均値の推移
(1990年7月、海岸部)

平成2年の梅雨明けは7月23日であり、アンダーセンエアースAMPLERによる測定は24日から雨の降りだした25日まで約28時間おこなった。

なお、平成2年の梅雨明け時のSPM濃度の日変化は図6のとおり、23日から24日にかけて濃度が高くなっている。

3. 1 原因物質の分析方法

SPM計の高濃度日及び通常日のろ紙上の1時間スポットを1つおきにポンチで12個ずつくりぬき、それぞれ陽イオン、陰イオンの分析試料とした。ブランクについても、同日のスポット以外の部分を検体と同数くりぬき試料とした。

また、アンダーセンエアースAMPLERのろ紙は2分割し、それぞれ陽イオン、陰イオンの分析試料とした。

3. 1. 1 Na^+ 、 Mg^{2+} 及び Ca^{2+} イオン

くり抜いた12個のスポット及びアンダーセンエアースAMPLERのろ紙の1/2をビーカーにとり、硝酸一過酸化水素で分解の後、ろ過し、25mlにメスアップ後、原子吸光光度法で Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} イオンを分析した。

3. 1. 2 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 及び NH_4^+ イオン

くり抜いた12個のスポット及びアンダーセンエアサンプラーのろ紙の1/2をそれぞれ25ml試験管及びビーカーにとり、純水20mlを加え15分間超音波抽出後、5種Cのろ紙でろ過後25mlにメスアップし、イオンクロマトグラフィーで SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- イオンを分析した。

なお、 NH_4^+ についてはインドフェノール法で分析した。

3. 2 分析結果

3. 2. 1 SPM自動測定機のろ紙の分析結果

β 線吸収法で使用しているろ紙はガラス繊維のため、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 及び Cl^- の含有量が高く、ブランクとの明確な差は見いだせなかった。また、陽イオンについてPIXE法による分析も試みたがろ紙のブランクが高すぎや

はり分析できなかった。
高濃度日と通常日における SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び NH_4^+ イオン濃度は表1に示すとおりであ

表1 SPM計ろ紙の分析結果について

測定局名	所在地	分析日	区分	SPM日平均濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO_4^{2-} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
山王	秋田市	7.21	高濃度	60	10.3	2.9	0.3
		7.22		61	11.2	3.5	0.6
		7.15	通常日	26	3.0	0.6	0.6
		7.29		17	0.3	0.2	0.3
仁井田	"	7.22	高濃度	94	14.4	2.6	0.9
		7.23		83	18.6	2.3	0.8
		7.6	通常日	30	7.2	N D	0.3
		7.14		29	6.2	N D	0.6
茨島	"	7.21	高濃度	67	18.2	2.5	3.1
		7.22		65	15.1	2.5	3.1
		7.6	通常日	41	7.2	N D	1.0
		7.15		45	6.2	N D	0.7
松浜中学校	新潟市	7.21	高濃度	91	9.5	1.2	1.9
		7.15	通常日	24	2.5	0.3	1.0
		7.17		20	1.0	0.2	0.9
金鉢山公園	"	7.21	高濃度	79	15.6	3.3	1.2
		7.6	通常日	15	2.8	0.1	0.3
		7.15		17	4.7	0.4	0.4
糸魚川	糸魚川市	7.21	高濃度	56	10.7	3.2	0.6
		7.22		48	8.7	2.7	0.9
		7.16	通常日	36	3.8	0.5	0.6
		7.29		24	0.3	0.4	0.3

る。また、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ イオンとSPM日平均濃度との関係を図7～図8に示すが、表及び図から高濃度日には SO_4^{2-} 、 NH_4^+ イオン濃度が高いことがわかる。

なお、 NO_3^- については HNO_3 として揮散することもあり(後述)、今回の結果からは明確なことはいえない。

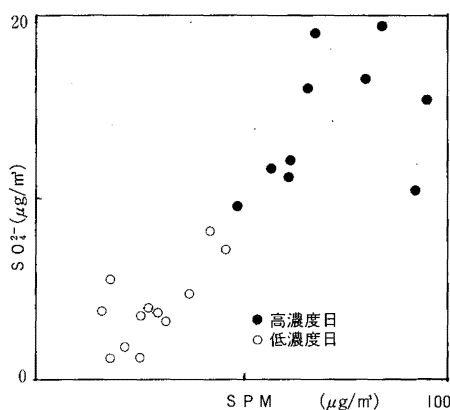


図7 SO_4^{2-} とSPMの散布図

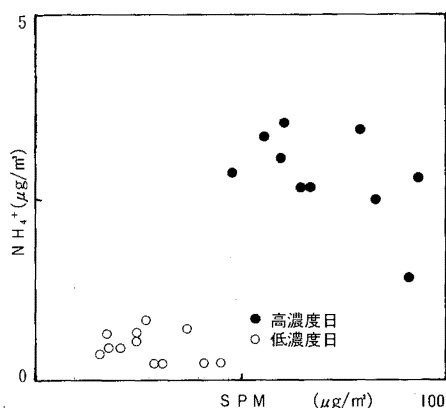


図8 NH_4^+ とSPMの散布図

表2 アンダーセンエアースンプラーにおける粒径分布及びイオン含有量について

粒 径	濃 度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	比率%	SO_4^{2-} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO_3^- ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NH_4^+ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
11 μm 以上	0	0	0	0	0
2.1～11 μm	9.9	21.7	0.8	0.5	N D
2.1 μm 以下	35.8	78.3	11.2	N D	3.0
計	45.7	100	12.0	0.5	3.0

3. 2. 2 アンダーセンエアースンプラー用ろ紙の分析結果

調査期間中のSPM自動測定機による平均濃度は $45.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、アンダーセンサンプラーでの濃度は $45.7\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

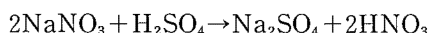
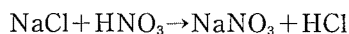
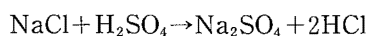
ア 粒径分布

各粒径毎の濃度は表2のとおりであり、 $2.1\mu\text{m}$ 以下が78.3%を占めている。

イ 各粒径毎のイオン成分

Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} イオンは検出されず、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 及び NH_4^+ イオンが検出された。各粒径ごとの濃度は表2のとおりであり、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ イオンが際だって多い。

Cl^- や NO_3^- は H_2SO_4 の存在のもとで、



の反応により揮散する¹⁾と言われており評価はできないが、 Na^+ が検出されなかったことから Cl^- への影響は考えにくい。

また、これらのイオンの総量は、全エアロゾル量の34%を占めている。その他の成分については分析していないが、炭素系エアロゾルと考えられる。

4. 結果及び考察

4. 1 梅雨明け時のSPM高濃度の原因物質及び粒径

SPM自動測定機のろ紙及びアンダーセンエアサンプラーのろ紙の分析結果から梅雨明け時のSPMには SO_4^{2-} と NH_4^+ が多く含まれ、これらの物質が高濃度の原因に大きく寄与していると考えられた。向井ら¹⁾の穂岐島でのバックグラウンド調査によれば、 SO_4^{2-} は年平均値で $3.59\mu\text{g}/\text{m}^3$ （7月 は平均値で $3.27\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であり、このデータに比較して梅雨明け時は明らかに高い値となっている。

また、アンダーセンエアサンプラーの粒径分布から $2.1\mu\text{m}$ 以下のエアロゾルがほとんどである。

4. 2 SO_4^{2-} と NH_4^+ の存在形態

SPM計ろ紙は Na^+ の含有量が多く Na^+ の分析はできなかったが、アンダーセンエアサンプラーのろ紙から Na^+ は検出されず、さらに $2.1\mu\text{m}$ 以下のエアロゾルが大部分を占めていることから^{2),3)}、検出された SO_4^{2-} は海塩由来ではなく2次粒子と考えられた。

図9はSPM計の SO_4^{2-} と NH_4^+ の関係を示している。図中の実線は SO_4^{2-} が $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子として存在した場合の NH_4^+ と SO_4^{2-} の当量線であるが、実測 NH_4^+ は当量線に比べ概して少なく、また、当量 NH_4^+ に占める割合は20～84%と大きく変動している。

ろ紙がガラス繊維や石英繊維の場合、含まれる Ca^{2+} のため SO_4^{2-} と NH_4^+ の関係が明確でないとの報告もあるが、通常日にも他の測定局に比べ SO_4^{2-} の高い仁井田局や茨島局は硫酸使用工場の近くに位置し、人為由来の SO_4^{2-} が高いため当量比も低くなっているものと考えられる。また、アンダーセンエアサンプラーでは、 NH_4^+ が当量の68%であっ

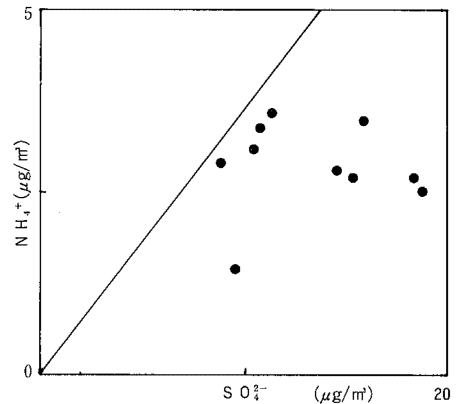


図9 SO_4^{2-} と NH_4^+ の散布図

たことから、梅雨明け時のSPMの SO_4^{2-} のうち、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が70%程占め残りが硫酸ミストと考えられた。

4. 3 高濃度現象と気象との関係

図10～図12にこの期間の地上天気図を、図13に気圧の変化を示す。高濃度期間中の7月19日から25日までの気象について秋田地方気象台の日原簿等の資料をもとに整理すると次のようになる。

- ・この期間中降雨はない。
- ・地上風については卓越した風向はなく、海陸風が100%である。なお、25日には気圧の谷が近づき、夜半からSEもしくはSSEの卓越した風（WS 4～5 m/s）が吹き、同時に高濃度も解消。
- ・湿度が高く、期間中霞が発生し、視程障害を呈していた。
- ・上層までの温度分布をみると、安定状態である。

以上のことから高濃度は海陸風のため、海岸部に循環流が発生し⁴⁾SPMが蓄積されたこと、そして陸上及び海上に霞が発生していたことから、この霞がSPM高濃度の原因物質と考えられた。

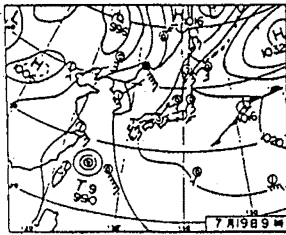


図-10 7月19日の
地上天気図

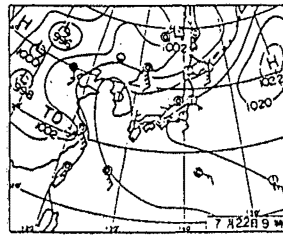


図-11 7月22日の
地上天気図

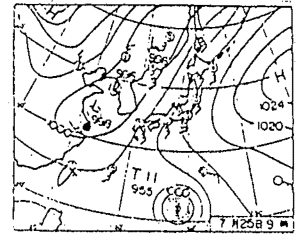


図-12 7月25日の
地上天気図

4. 4 霧とSPM

霧とは「微細な水滴」「湿った吸湿性粒子」⁵⁾と定義されており、大気中の湿度が大きく影響している。 β 線による浮遊粒子状物質自動測定機については80%程度までは水分の影響は認められないとの報告⁶⁾もあり、また、期間中の湿度からみて、水滴は生成しえないことからSPM濃度に大きな影響を与えたものとしては「湿った吸湿性粒子」が考えられる。

さらに、視程障害を呈するエアロゾルの粒径としては $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子が影響するといわれており、この粒径の吸湿性エアロゾルとして $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NaCl ⁷⁾が代表的なものとなっている。

SPM自動測定機のろ紙や、アンダーセンエアサンプラー上のろ紙の分析結果から、梅雨明け時のSPMの大部分を NH_4^+ と SO_4^{2-} が占め Na^+ が検出されなかったことから、吸湿性エアロゾルは、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と考えられる。

海上ではアンモニア分が少ないと言われており、海上で SO_4^{2-} は硫酸ミストとして存在し、海陸風のもとで陸上のアンモニアとの反応で大部分 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ となったものと考えられる。

また、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は湿度81%で液滴化する⁸⁾といわれており、秋田気象台の資料によれば、湿度81%を超えた日時は次のとおりである。

20日	24時 (85%)
21日	3時 (88%)、6時 (88%)、 21時 (80%)、24時 (85%)
22日	3時 (85%)、6時 (86%)、 21時 (81%)、24時 (88%)
23日	3時 (87%)、6時 (87%)、 21時 (82%)、24時 (86%)
24日	3時 (84%)、6時 (86%)、 24時 (84%)
25日	3時 (89%)、6時 (84%)

このことから、夜間から早朝にかけ液滴化は十分起こりえることがわかる。

図14～図15はこの期間中の船越局及び山王局のSPM濃度と相対湿度の経時変化であるが、SPM濃度は湿度の変化とよい一致を示している。

また、環境基準を超えた船川局、船越局は日本海につきでた男鹿半島に設置された測定局であり、これらの局は高濃度期間中は海からの風のみ吹いていたことから、高濃度をもたらした霧は海上で生成されたといえる。さらに図16は本荘局の21日19時 (SPM濃度 $361 \mu\text{g}/\text{m}^3$) から20日19時まで3時間毎に風を逆にたどった海跡線を示しているが、この図からも海上に高濃度の原因物質があったことがわかる。

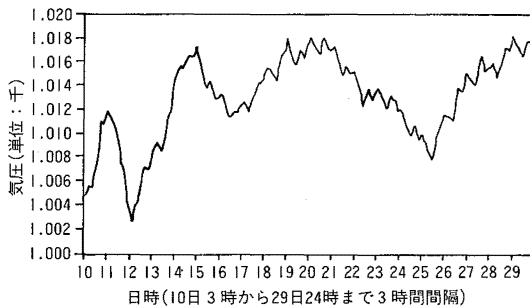


図13 気圧の推移

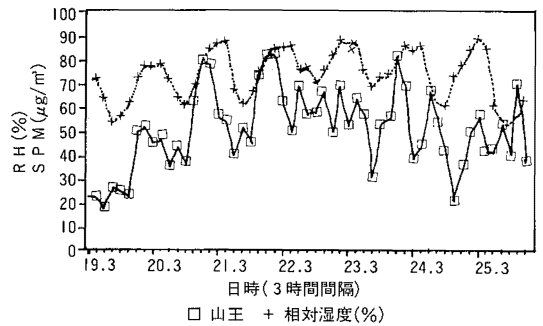


図15 SPM濃度と相対湿度の推移
(山王局)

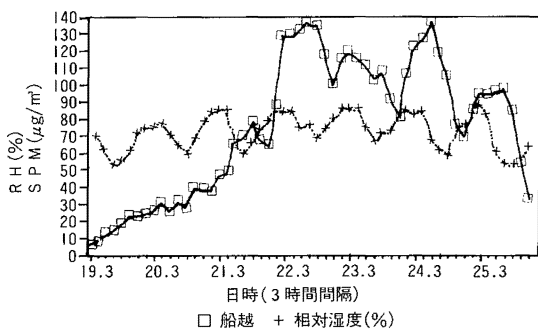


図14 SPM濃度と相対湿度の推移
(船越局)

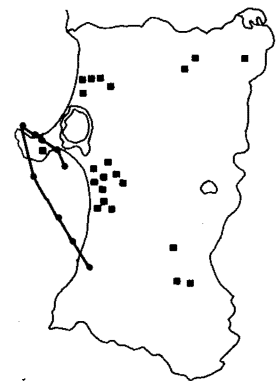


図16 本荘局における
20日19時～21日19時までの流跡線

4. 5 過去の梅雨明け時との類似性

1985年から1988年までの梅雨明け時のSPM日平均値の変化を図17～図20に示す。

4. 5. 1 1985年の梅雨明け時の状況

7月19日に梅雨が明けて、20日に雷雨があり、濃度が下がり、28日までは晴れた日が続き、濃度も高くなっている。28日から気圧の谷が近づき、卓越した風が吹き出し、濃度が低くなっている。

4. 5. 2 1986年の梅雨明け時の状況

7月28日に梅雨明け。25日雨の後8月3日まで晴で濃度も高くなっている。4

日に雨が降り、濃度が下がった。

4. 5. 3 1987年の梅雨明け時の状況

8月9日に梅雨明け。7日から9日は雨、10日から12日まで晴れた後13日から雨でSPMは減少している。

4. 5. 4 1988年の梅雨明け時の状況

7月31日に梅雨明け。28日まで雨が降り、4日まで晴で濃度も高くなっている。5日に雨のため濃度が下がっている。

以上のことから、過去のデータをみても濃度の違いはあるものの、梅雨明け時はやはりSPMの濃度が高くなっていることがわかる。

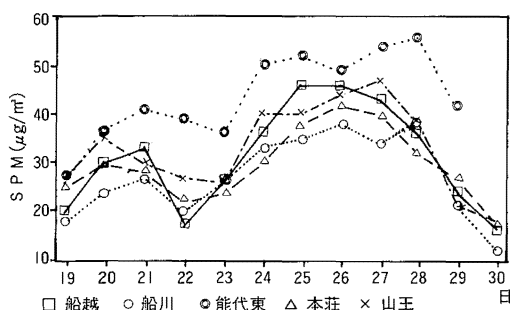


図17 SPM日平均値の推移
(1985. 7. 19~30)

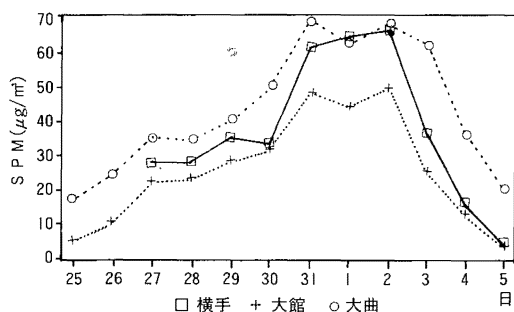


図18 SPM日平均値の推移
(1986. 7. 25~8. 5)

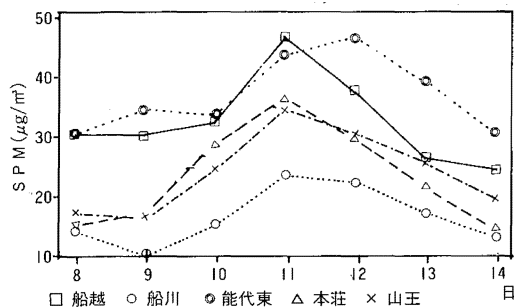


図19 SPM日平均値の推移
(1987. 8. 8~14)

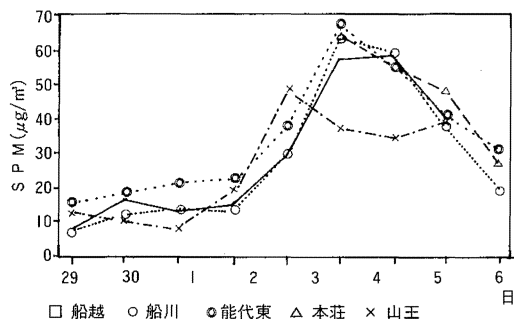


図20 SPM日平均値の推移
(1988. 7. 29~8. 6)

4. 6 SO_4^{2-} イオンの由来について

以上のように、梅雨明け時には気象的な要因により、SPMの高濃度現象が生じることがわかった。

それでは、SPM中の2次物質である SO_4^{2-} はどこから由来したものであろうか。

SO_2 から SO_4^{2-} への酸化は気相及び液相反応がある。夏期には光化学反応が進みやすいため、エアロゾル中の SO_4^{2-} は他の季節に比べて多いことは報告されている。しかし、梅雨明け時には湿度も高いことから、気相反応に加え液相反応も大きくなり、特に多くの SO_4^{2-} が生成されたものと考えられる。

図21～図26は、1985年から1990年の船越局または船川局の SO_2 、 O_x 及びSPまたはSPMの日平均値の経日変化である。1989年は SO_2 の変化と一致しないが O_x の変化とはよく一致している。それ以外の年については低い濃度のレベルではあるが SO_2 の変化と一致し、また、SPM濃度の上昇する前もしくは同時期に O_x も高くなっている。このように、梅雨明け時には低いレベルではあるが光化学反応が認められる。

なお、1986年の梅雨明け時の O_x 及びSPM濃度の上昇について早狩ら⁹⁾は比湿及び発散の調査から、対流圏下層の長距離輸送による汚染気塊の移流の可能性を指摘している。しかし、過去の梅雨明け時のデータを見る限りにおいては、汚染気塊の移流と考えるより、光化学反応が激しくなり、 O_x やSPMが上昇すると考えるほうがよさそうである。

いずれにしても、梅雨明け時の高濃度現象については、夏期における光化学反応性によるものか、汚染気塊の移流によるものか、 SO_4^{2-} がいずれの原因に由来しているかは今後より詳細な調査が必要である。

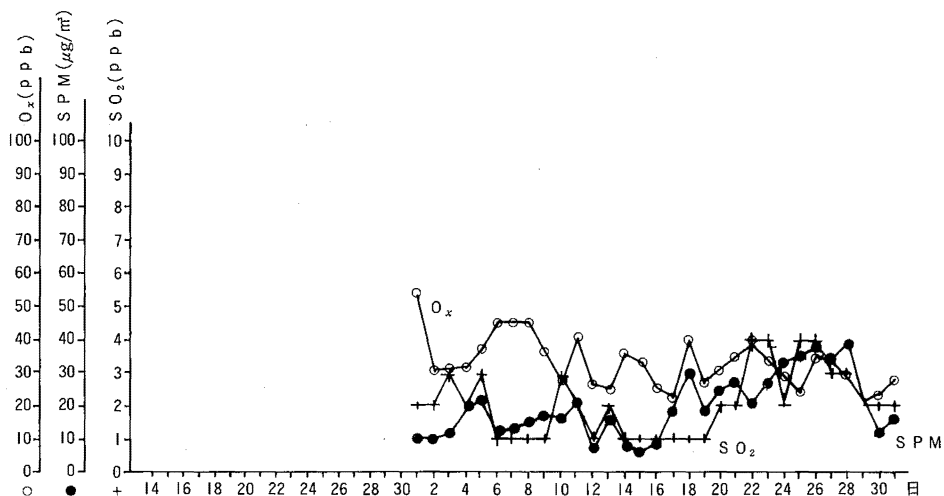


図21 日平均値の推移 (1985. 7. 1 ~ 7. 31、船川局)

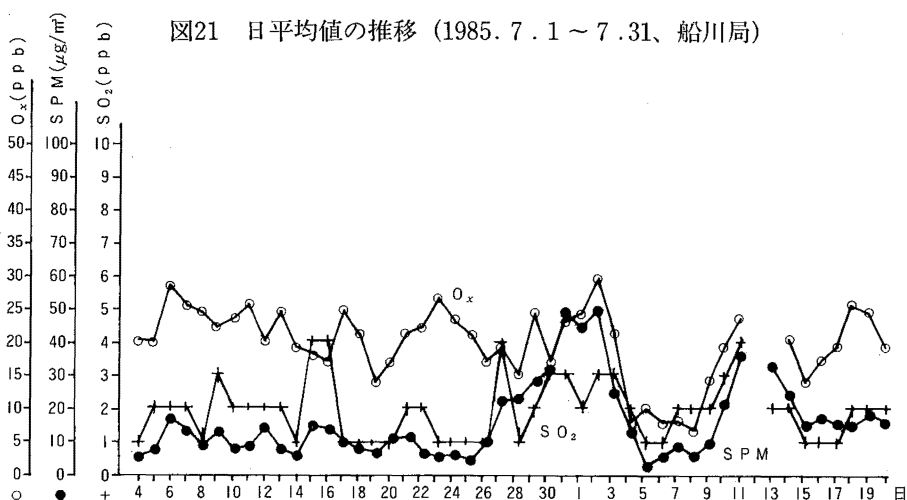


図22 日平均値の推移 (1986. 7. 4 ~ 1986. 8. 20, 船川局)

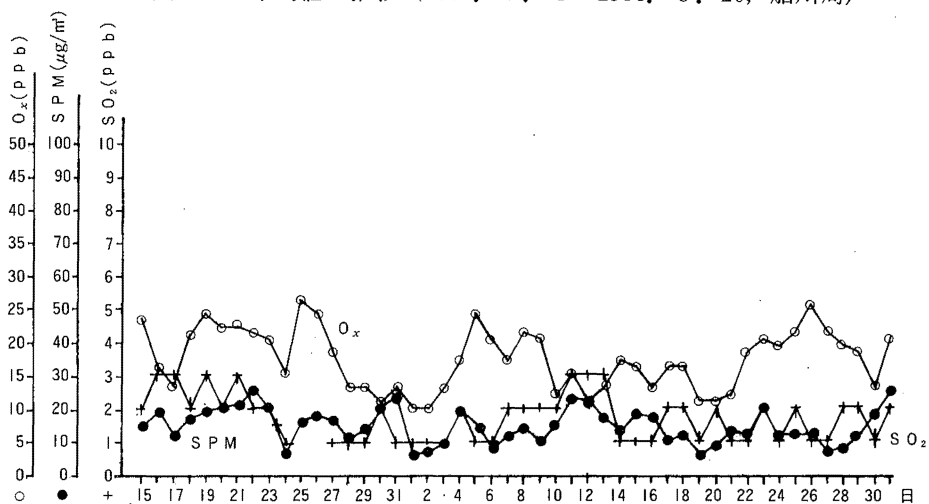


図23 日平均値の推移 (1987. 7. 15 ~ 8. 31, 船川局)

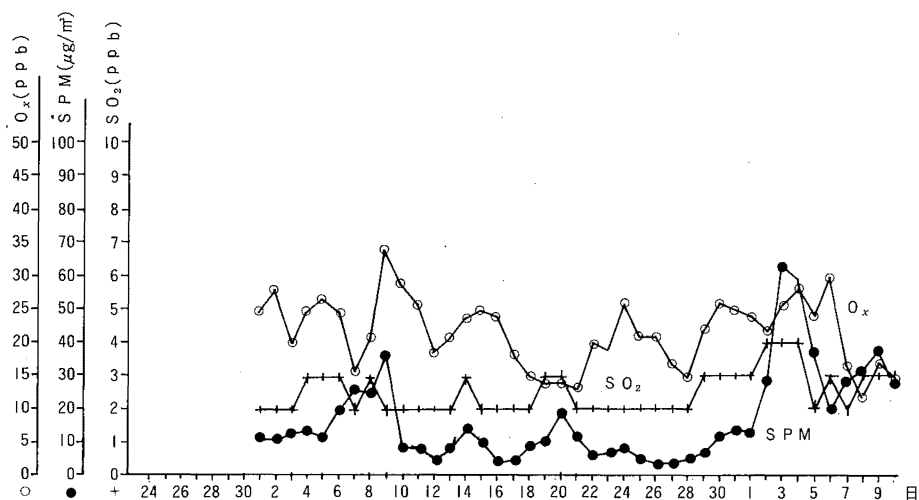


図24 日平均値の推移 (1988. 7. 1 ~ 8. 10, 船川局)

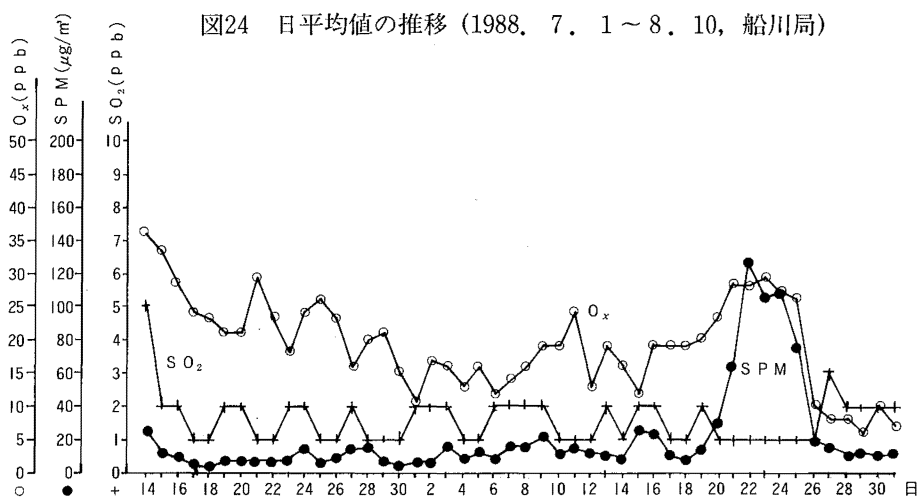


図25 日平均値の推移 (1989. 6. 14 ~ 7. 31, 船越局)

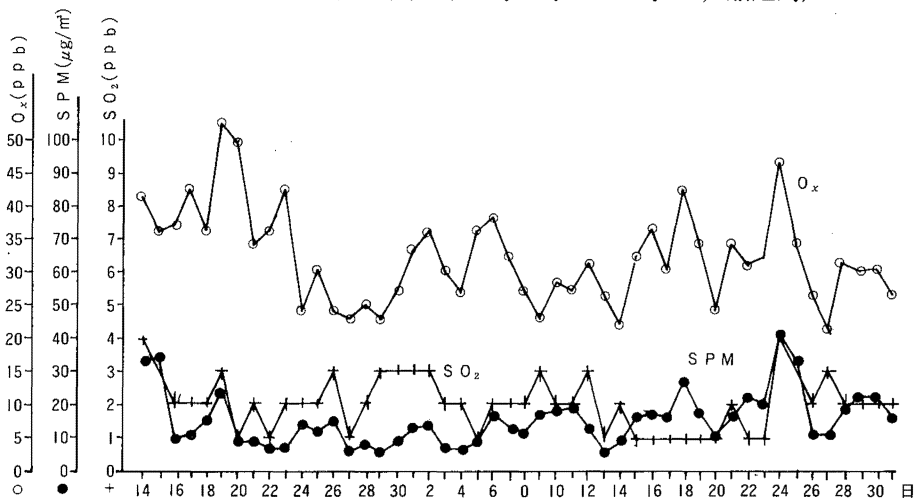


図26 日平均値の推移 (1990. 6. 14 ~ 7. 31, 船川局)

5. まとめ

平成元年度の梅雨明け時のSPM高濃度現象について、他都道県のデータ、SPM成分の分析や気象から原因を調べた。

- (1) この現象は同時期に広範囲に発生したものであり、特に日本海側(北陸、秋田県)で濃度が高く、海上で生成された靄が原因と考えられた。
- (2) SPM成分としては、 SO_4^{2-} 及び NH_4^+ が大きく高濃度に寄与しており、 SO_4^{2-} は2次粒子と考えられた。
- (3) 過去の梅雨明け時にも、濃度は低いが同様の現象が起きている。
- (4) 過去の梅雨明け時における O_x や SO_2 とSPMとの経日変化から、この現象には光化学反応が大きく影響していると考えられた。

謝 辞

本研究のため、SPM計のろ紙を提供いただいた新潟県をはじめ、データを提供して下さった関係都道県に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 向井人史ほか(1989)：隠岐島における大気粉じん成分の長期的変動，国立公害研究所研究報告，123，7-42
- 2) 田中茂ほか(1984)：都市大気中における粒子状物質、塩化物、硝酸塩、硫酸塩の大気濃度および粒度分布の季節的変動，大気汚染学会誌，19，104-113
- 3) 松本光弘ほか(1986)：田園都市地域におけるエアロゾルの無機イオン成分の粒度分布と挙動，大気汚染学会誌，21，501-511
- 4) 光本茂記(1980)：海陸風の構造とそれの中の拡散過程，国立公害研究所調査報告，14，53-65

- 5) 和達清夫：気象の事典，東京堂出版
- 6) 自動測定機器等の精度に関する研究（ダスト計）（昭和55年度環境庁委託調査），56年3月 兵庫県
- 7) 磯野謙治編：大気汚染物質の動態，東京大学出版会，P85-101(1979)
- 8) S・Kフリードランター：エアロゾルの科学，産業図書，P221 (1983)
- 9) 早狩進ほか(1987)：北国における O_x とSPの夏期高濃度現象，第14回環境保全・公害防止研究発表会講演集，50