

# PTFEテープろ紙に捕集した硫酸塩を用いた 福岡市における大気汚染事例の解析

山崎誠

福岡市保健環境研究所環境科学部門

## Case Studies of Atmospheric Pollution Events by Sulfate Collected on PTFE Tape Filter in Fukuoka City

Makoto YAMASAKI

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### summary

Aerosol ion substances collected on a PTFE tape filter used for SPM monitoring at the Sohara general environmental atmosphere monitoring station were measured. And the relationship between sulfate and the monitoring data and the weather data were analyzed. As a result, sulfate and SPM had a very strong correlation of  $r=0.95$ , except at the time of the *Kosa*, and sulfate was a main cause of the high density phenomenon of the SPM. Sulfate held half of the SPM at the time of smoke fog. It was thought that the high density sulfate showed the advection from the continent, but the density ratios with sulfur dioxide differed greatly depending on the period. On the other hand, sulfate and photochemical oxidants at the daily average level did not have a high correlation, ( $r=0.54$ ), but there was a high correlation event in the hourly data.

**Key Words** : テープろ紙 tape filter, 煙霧 smoke fog, 硫酸塩 sulfate, エアロゾル aerosol, 浮遊性粒子状物質 suspended particulate matter, SPM, 後方流跡線解析 backward trajectory

### 1 はじめに

福岡市における浮遊粒子状物質濃度（以後、SPM）の上昇に、大陸から移流した硫酸塩エアロゾルが寄与していることを本報29号において述べたが<sup>1)</sup>、その時のSPMとSO<sub>4</sub>のデータは測定場所が異なり、1週間毎の測定だったためSPMとエアロゾルの関係は間接的な考察しかできなかつた。SPM計に使用されるテープろ紙（以後、SPMろ紙）に捕集された粒子状物質を測定すれば、SPMとの関係を直接知ることができる。これまでもSPMろ紙を用

いた高濃度SPMとの関係の報告はあるが<sup>2)~5)</sup>、ガラス繊維ろ紙はガス成分や水分の吸着やブランク値が大きい<sup>6)</sup>等の問題があるといわれている。

今回、本市の一部の測定局において吸着やブランクが低いといわれているPTFE製SPMろ紙を使用し始めたので、SPMろ紙上のイオン成分を測定することにより、両者の直接的な関係を明らかにするとともに、他の大気汚染項目との関係も検討した。

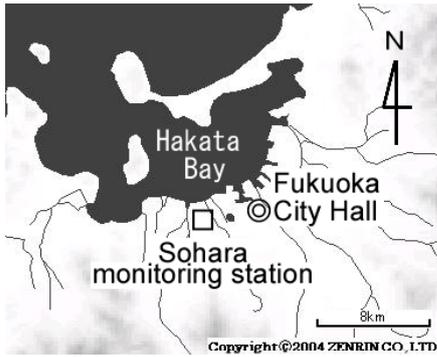


Fig.1 Location map of the Sohara monitoring station.

## 2 調査方法

### 2.1 調査地点

一般環境大気測定局のうちSPM計にPTFE製テープろ紙を使用する早良区の祖原局（北緯33度34分48秒，東経130度21分23秒）（Fig.1）を調査地点とした。祖原局は福岡市の都心から西約4kmの住宅地の4階建てビル屋上にあり，比較的交通量の多い幹線道路が北と東約200mを通過している。

### 2.2 調査期間

調査期間は2007年4月1日から2007年8月31日までとした。まずこの期間の日平均値について解析した。次に，4月1～2日の黄砂による高SPM現象，5月8日の光化学オキシダント注意報発令に至った光化学オキシダント高濃度現象，7月3～4日の煙霧による高SPM現象の，それぞれ特徴的な3事例について1時間毎の値を解析した。

### 2.3 調査項目

調査項目は，祖原局で測定されたSPM，光化学オキシダント（以後，Ox），二酸化硫黄（以後，SO<sub>2</sub>）の1時間値およびSPMろ紙に捕集された水溶性イオン成分のフッ化物イオン，塩化物イオン，硝酸イオン，硫酸イオン，ナトリウムイオン，アンモニウムイオン，カリウムイオン，マグネシウムイオン，カルシウムイオン（以後，F，Cl，NO<sub>3</sub>，SO<sub>4</sub>，Na，NH<sub>4</sub>，K，Mg，Ca）および気象データとした。

#### 2.3.1 イオン成分の分析

SPM計ではロールテープ状のろ紙に10 μm以下の粒子を1m<sup>3</sup>/時の速度で吸引し，直径11mmの円形（以後，スポット）に捕集している。毎時測定が終了後順次巻き取られ，約1月分が1ロールとして保存される。使用済みのSPMろ紙は，異常値のチェック等データ確定作業終了後に分析に供した。SPMろ紙は測定後巻き取られた状態で保管されるため，ろ紙上に捕集された成分がその上に巻

き取られたろ紙の裏面に付着することが懸念される。そこでSPMが高濃度でろ紙上に捕集された部分（以後，スポット）の色が濃い部分に対応するろ紙の裏面を拡大して観察したが，特に付着した様子はみられなかった。そのため，裏面への付着があっても解析上大きな問題はないと判断した。

水溶性イオン成分は，SPMろ紙に捕集された1時間毎のスポットから一定割合で切り取り，ポリプロピレン製15mLねじ口試験管に入れ，蒸留水8mLを加え，振とう器で30分間激しく振とう抽出後，孔径0.2μmのPTFEディスクポアザブルフィルターでろ過して検水とした。

スポットからの切り取り割合は，Fig.2 に示すように日平均値には1/8をカッターナイフで切り取り24時間分をまとめて抽出した。1時間毎の値には，日平均値用に切り取った残り7/8をポンチで打ち抜き，個別に抽出した。



Fig.2 SPM spots are cut 1/8 for daily average measurement (left) and cut out for hourly measurement (center).

検水はイオンクロマトグラフ装置を用いて定法で分析した。また，ろ紙の未使用部分をポンチで打ち抜き，同様に操作してブランクを測定した。ろ紙ブランク値は低く，解析に問題となる濃度ではなかった。イオン成分の分析結果に酸性雨調査で用いられる精度管理のイオンバランスを当てはめると，全ての試料は基準を満足していた。Fは全試料で定量下限値以下だった。

日平均値用に1/8を24時間分合わせて抽出・分析したものと残り7/8を抽出・分析し24時間平均したものを比較した。Fig.3にSO<sub>4</sub>の例を示すが，両者はほぼ一致し，スポット上の試料ムラの影響や切り取り操作に問題がないことが確認された。

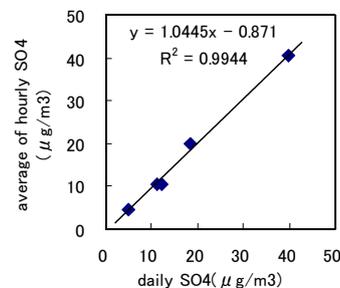


Fig.3 Correlation between 1 day data and hourly average data of SO<sub>4</sub>.

#### 2.3.2 気象データの収集

大気現象の黄砂や煙霧の観測日と気象データは福岡管区気象台の観測記録を気象庁のホームページ (<http://www.jma.go.jp/jma/index.html>) で参照した。後方流跡線解析は米国 National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) の HYSPLIT のホームページで、National Centers for Environmental Prediction (NCEP) 再解析データを用いてオンライン計算した。 (<http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>)

### 3 結果および考察

#### 3.1 日平均値

##### 3.1.1 各項目の相関

SPM, Ox, 各イオン成分の相関を Table 2 に示す。上段から全データ、黄砂も煙霧も観測されない日 (以後、通常日)、煙霧が観測された日 (以後、煙霧日)、黄砂が観測された日 (以後、黄砂日) で、相関係数が 0.9 以上を太字で示した。

SO4 と NH4 はどの区分でも非常に強い相関があり SO4

と NH4 のイオン当量比の期間平均は 1.17 であった。これは 畠山ら<sup>7)</sup> が報告した長崎県福江島上空での航空機観測の結果とほぼ一致し、ほとんどが硫酸アンモニウムのエアロゾルとして存在していると思われた。また、煙霧日と通常日は SPM と SO4、NH4 に強い相関があり、福岡市で観測される煙霧は硫酸アンモニウムのエアロゾルと密接な関係があることを示している。黄砂日は SPM と土壌由来成分といわれる Ca に強い相関があった。

Fig.4 には SPM と SO4 の関係を示す。黄砂現象の日を除くと  $r=0.95$  で非常に強い相関があり、SPM の高濃度現象に SO4 が深く関わっていることが判る。

一方、SO4 と Ox の相関係数は SO4 と SPM ほど高くなく、SO4 は Ox に対する指標とはなり難い。これは、一度生成した SO4 は寿命が長いのに対し、Ox は相対的に寿命が短いからだと思われる。

##### 3.1.2 日平均値の推移

調査期間中の SPM と SO4 の日平均値および黄砂日、煙霧日を Fig.5 に示す。黄砂日は 4 月 1, 2 日, 5 月 14~18, 26~28, 30 日であった。煙霧日は 4 月 26, 27 日, 5 月 1~3 日, 6 月 22, 24~27, 30 日, 7 月 18, 19, 24, 29 日, 8 月 1, 3 日

Table2 Correlation matrix between daily average of ionic substances, SPM and Ox

	SPM	Ox	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
SPM		0.521	-0.066	0.244	0.728	0.375	0.645	0.786	0.702	0.790
Ox	0.592		-0.350	0.094	0.525	0.263	0.478	0.670	0.474	0.368
Cl <sup>-</sup>	-0.305	-0.347		0.402	-0.268	0.256	-0.276	-0.193	0.071	0.038
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.201	0.129	0.446		-0.208	0.576	-0.268	-0.007	0.493	0.450
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	<b>0.918</b>	0.538	-0.333	-0.309		0.188	<b>0.989</b>	0.774	0.289	0.278
Na <sup>+</sup>	0.230	0.109	0.376	0.593	0.161		0.100	0.262	0.648	0.420
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	<b>0.900</b>	0.524	-0.342	-0.347	<b>0.996</b>	0.098		0.709	0.150	0.146
K <sup>+</sup>	0.837	0.615	-0.184	-0.103	0.759	0.060	0.744		0.605	0.557
Mg <sup>2+</sup>	0.483	0.493	0.142	0.555	0.364	0.690	0.302	0.519		<b>0.908</b>
Ca <sup>2+</sup>	0.583	0.471	-0.239	0.167	0.436	0.217	0.399	0.570	0.620	

	SPM	Ox	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
SPM		0.408	-0.250	-0.431	<b>0.956</b>	-0.095	<b>0.945</b>	0.747	0.013	0.556
Ox	-0.129		-0.343	-0.125	0.300	0.263	0.270	0.629	0.677	0.727
Cl <sup>-</sup>	0.771	-0.536		0.439	-0.216	0.165	-0.207	-0.319	-0.157	-0.350
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.218	-0.696	0.704		-0.358	0.515	-0.368	-0.453	0.240	-0.352
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.188	0.697	-0.400	-0.792		-0.192	<b>0.998</b>	0.571	-0.154	0.391
Na <sup>+</sup>	-0.208	-0.032	-0.101	0.323	-0.230		-0.245	0.011	0.723	0.127
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0.013	0.677	-0.480	-0.793	<b>0.946</b>	-0.306		0.545	-0.206	0.365
K <sup>+</sup>	0.301	0.668	-0.309	-0.692	0.875	-0.353	0.738		0.434	0.769
Mg <sup>2+</sup>	0.634	0.348	0.109	-0.218	0.551	0.131	0.266	0.714		0.537
Ca <sup>2+</sup>	<b>0.928</b>	0.077	0.531	0.018	0.395	-0.144	0.139	0.559	0.851	

whole day  
n=153  
normal day  
n=125

smoke fog day  
n=17  
Kosa day  
n=11

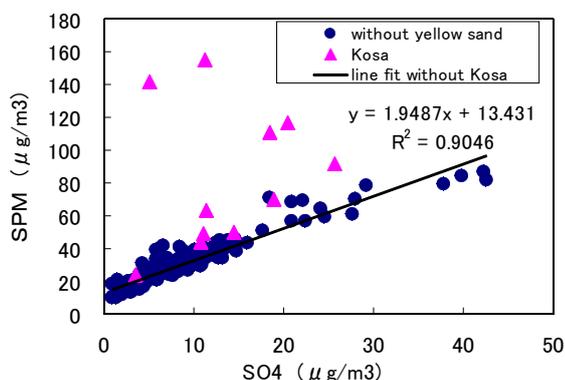


Fig.4 Correlation graph between daily SPM and SO4.

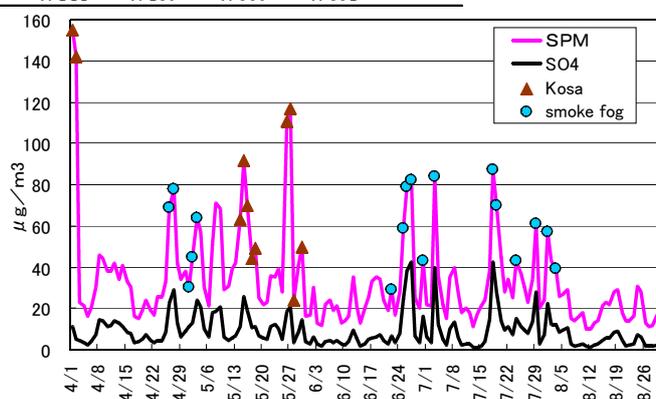


Fig.5 Daily change of SPM and SO4.

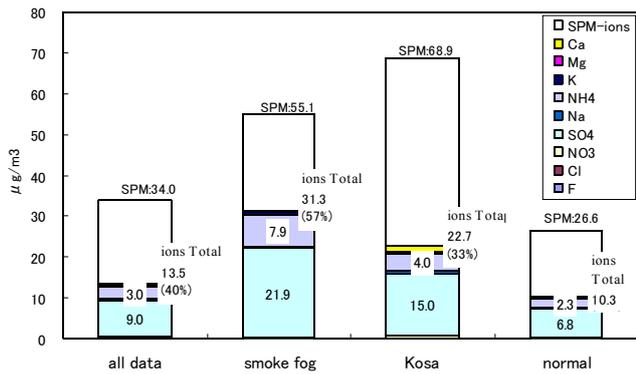


Fig.6 The concentrations of ionic substances and the ratios in SPM. The numbers in the bar graph are average concentration of ammonium ion and sulfate ion.

であった。SPMは黄砂日の4月1、2日に155、142 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達し、環境基準の短期的評価基準である日平均100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を2日連続して超過したため、平成19年度は早々とSPMの環境基準非達成となった。

SPMの高濃度ピークは黄砂日、煙霧日とほぼ一致し、SO4の変動パターンは4月1、2日の黄砂日を除いてSPMと非常に良く同期していた。

### 3.1.3 SPM中のイオン成分

SPM中のイオン成分の割合を大気現象別に区分したものをFig.6に示す。SO4は煙霧日には通常日に対して濃度で3.2倍、組成比で1.6倍に増加している。イオン成分の合計は通常日の39%が煙霧日は57%、SO4とNH4だけで54%に達し、煙霧日のSPMは半分が硫酸アンモニウムであった。黄砂日の硫酸塩の組成比は22%で通常日の27%より低かったが、濃度では2.2倍あり、Ca等の土壌由来成分だけでなく硫酸塩も多く含まれていた。

### 3.1.4 SO4とSO2の比

硫酸塩はSO2から生成される二次生成粒子であり、時間の経過と共にSO2からSO4へと酸化される。酸化反応が完全に進行した場合、1ppbのSO2は約4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のSO4となる。最終SO4濃度は、SO2の濃度、共存物質濃度、経過時間、温度、湿度、日射量等の関数といえるが、大雑

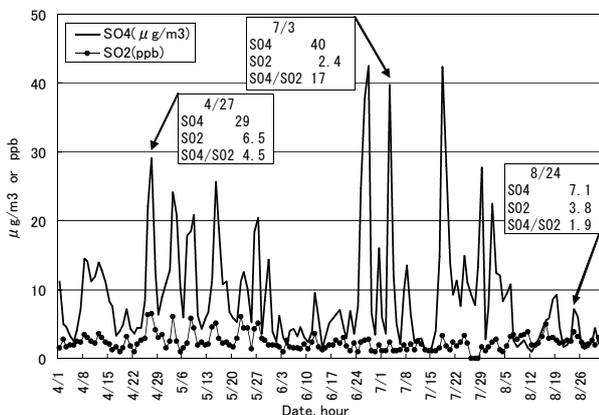


Fig.7 Daily change of SO4 and SO2.

把にいえばSO4とSO2の比は、酸化反応があまり進行していない「新鮮な」SO4か、酸化反応が十分進行した「古い」SO4かの目安になると考えられる。

両者の日平均濃度の推移をFig.7に示す。SO2は通常2~3ppb以下であり、このレベルが国外や火山活動の影響を受けていないベースラインと考えられる。SO2のピークがみられる時は、ほとんどSO4のピークに同期していた。SO4のピーク時のSO4/SO2比に着目すると、

(1)4月~5月はSO4が20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を度々超過すると共に、SO2も5ppbを超えていた。SO4/SO2=4であった。

(2)6月下旬~8月初旬まではSO4が40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達することがあったが、SO2はせいぜい3ppb程度で、SO4/SO2 $\geq$ 10であった。

(3)6月中旬、8月中旬以降はSO4は10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下でありSO4/SO2=2であった。

先程の表現を使えば(2)は「古い」SO4、(3)は「新鮮な」SO4、(1)はその中間の状態であると考えられる。このようにある期間同じ傾向が続く理由は、その期間に同じ様な気象条件、移流経路になることが多いためと考えられる。

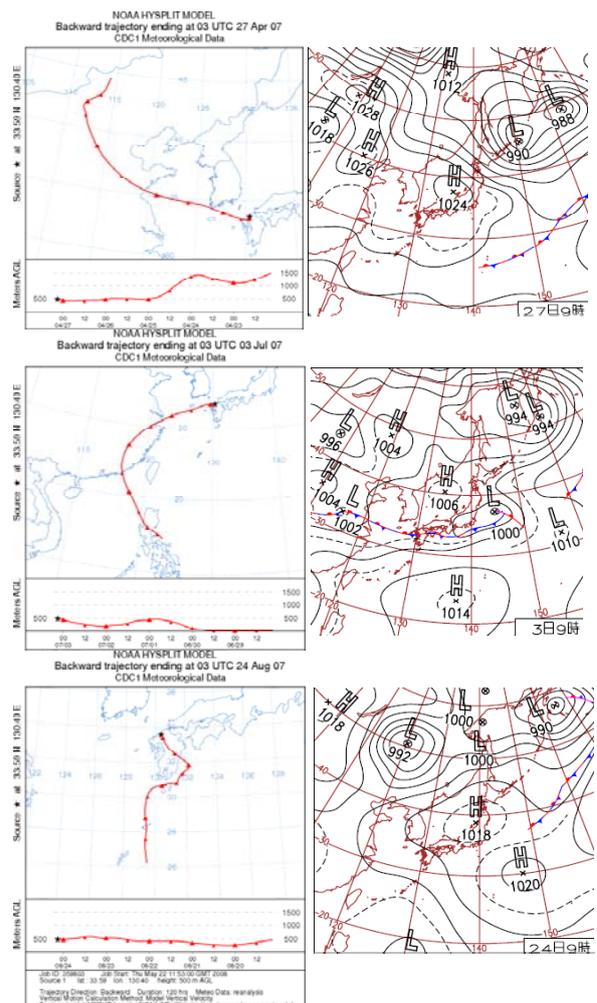


Fig.8 Five days backward trajectories and the weather charts in 27th Apr., 3rd Jul. and 24th Aug. 2007.

Fig.8には(1)の代表例として4月27日, (2)の代表例として7月3日, (3)の代表例として8月24日の12時から5日間の後方流跡線および9時の地上天気図を示す. (1), (2)の事例はいずれも中国の人口密集地から東シナ海上の低空を通過しているが, (1)は移動性高気圧と低気圧が交互に来る時期で, (2)は梅雨期で梅雨前線の位置により西や南西から交互に来ていた時期であった. (2)の方が大陸東岸を離れてからの時間が短いにも関わらず「古い」SO4になっていた. フィリピンは日本と同程度のSO2発生量があり(アイオワ大学 CGRER: [http://www.cgrer.uiowa.edu/EMISSION\\_DATA/index.htm](http://www.cgrer.uiowa.edu/EMISSION_DATA/index.htm)), フィリピン由来の「古い」SO4が加算されている可能性もあるが, いずれにしてもSO2はほとんどSO4へ酸化されていた.

(3)では沖縄南方の太平洋から九州本土を經由して到達している. この方向にあるSO2の主要な発生源としては阿蘇山や桜島, 硫黄島などの火山があり, その影響を受けている可能性がある. 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/>)のデータでも, 鹿児島県ではこの時SO2の1時間値が20ppbを超えた測定局があった. SO4/SO2比が低いのは, 国内

近傍発生のSO2のため, SO4への酸化が十分進行していなかったものと考えられる.

### 3.2 1時間値

日平均値では, 黄砂飛来時を除いてSPMとSO4に強い相関がみられた. 次に, 時間分解能を上げて特徴的な3事例について各48時間分を1時間毎に分析し, 他の項目との関係を解析した.

#### 3.2.1 事例1: 黄砂飛来時

##### 3.2.1.1 事例の概要

4月1~2日は黄砂が観測された. Fig.9には, この時のSPM, SO4, Ox, SO2の経時変化, SPMとSO4の相関図, 4月1日2時と4月2日4時(線グラフの矢印)での後方流跡線および4月1, 2日9時の天気図を示す. この期間の風は前線が九州の南にあることから, 一日中西~北の方向が卓越していた. 福岡管区気象台では, 3月31日午後5時の雨の後23時から翌朝, 1日7時から煙霧が観測され, その後7時30分から2日14時まで継続して黄砂が観測された.

##### 3.2.1.2 測定項目の推移

4月1日に入った時からSPMは上昇し, 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後を推移していたが, 2日に入ると急激に上昇して5時に最

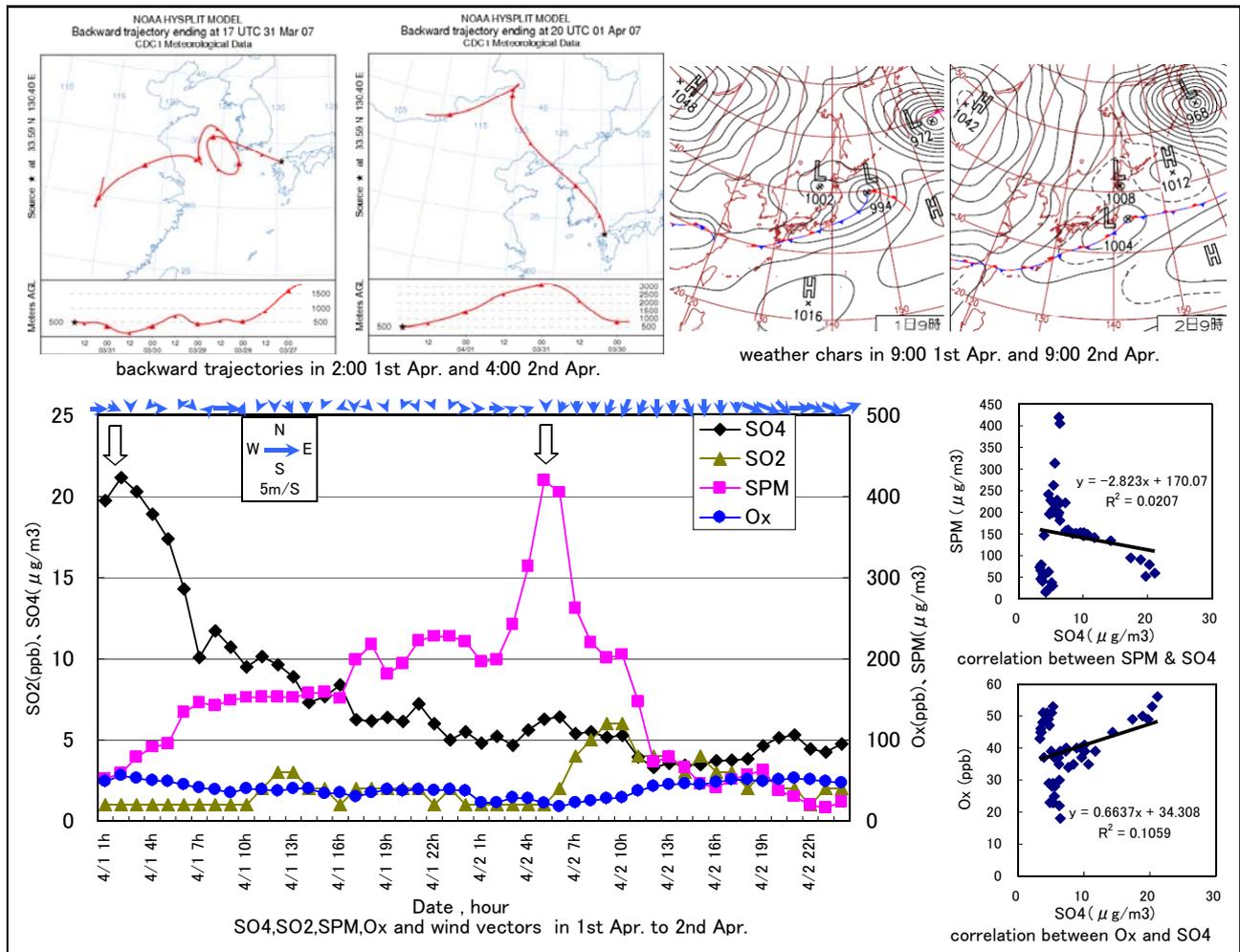


Fig.9 Air pollutants and weather data in the Kosa event.

高値 $420\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達した。SO<sub>4</sub>は逆に1日2時に最高値 $21\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達した後減少傾向であった。SPMの最高値が記録された同じ時刻には $6.4\mu\text{g}/\text{m}^3$ のわずかなピークがみられた。Oxは1日1時に深夜にもかかわらず環境基準値に迫る56ppbであったが以後緩やかに減少し、昼間の最高値は40ppb止まりであった。2日もSPMが高濃度になった明け方6時に最低値の18ppbであり、SPMとは負の相関であった。SO<sub>2</sub>は低濃度で2日朝に6ppbの小さなピークがあったのみでSO<sub>4</sub>との相関はなかった。このように、SO<sub>4</sub>とSPMは黄砂現象の時は全く相関がなかった。また、SO<sub>4</sub>とSO<sub>2</sub>の相関もなかった。

### 3.2.1.3 後方流跡線解析結果

SO<sub>4</sub>とSPMの最大値を示した時刻に到達した大気の後方流跡線を比較すると、前者の方が人口密集地を長時間通過し、最低高度も低かった。天気図では、停滞前線が九州南岸にあり、大陸の汚染された大気が前線の北側に閉じこめられた状態に到達し、その後さらに前線が南下し大気の経路が内蒙古で巻き上げられた北寄りからのものになり、濃密な黄砂が移流してきたものと思われる。この時の黄砂は衛星写真でも確認できた。

([http://kuroshio.eorc.jaxa.jp/ADEOS/mod\\_nrt\\_new/index.html](http://kuroshio.eorc.jaxa.jp/ADEOS/mod_nrt_new/index.html))

この事例は、大陸平野部の人為汚染を受けた大気の後方に黄砂を含んだ大気が到達した例といえる。

## 3.2.2 事例2：光化学オキシダントの上昇時

### 3.2.2.1 事例の概要

福岡市では、5月8日に西区、早良区で光化学オキシダント濃度が120ppbを超え、光化学スモッグ注意報が発令された。Fig.10にはその時間帯を含む2日間のデータを示す。

この期間、発達した低気圧が日本の北東海上へ去った後、勢力の強い移動性高気圧が北緯28度付近を東進した。晴天で大気は霞んだ感じであったが視程は10km以上あり、煙霧としては観測されていない。風はおおむね3m/秒以下で弱かったが、8日の11時～20時まで西～北西の5m/秒程度の風が吹いた。祖原局での海風の主風向は北～北北西であり、海風とは異なる風であった。この事例で大陸由来のOxが西日本に到達し、次第に東進する様子は、大原らが数値計算からも明らかにしている。(平成19年7月26日環境省第1回光化学オキシダント・対流圏オゾン検討会配付資料)

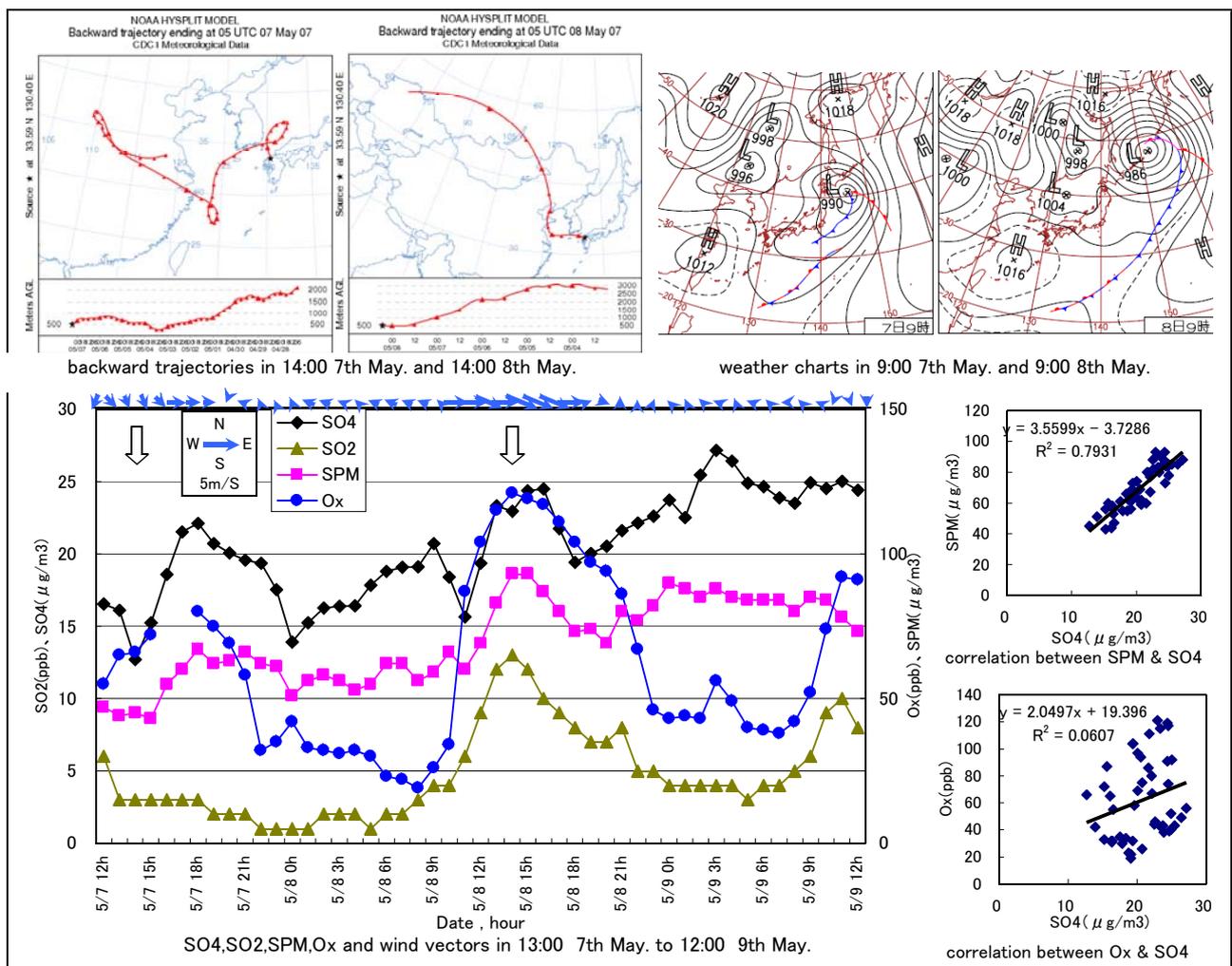


Fig. 10 Air pollutants and weather data in high oxidant event.

### 3.2.2.2 測定項目の推移

SO4は13~27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度で推移し、期間後半の方が高くなる傾向にあった。SPMはSO4と似た挙動を示し $r=0.89$ の強い相関があった。Ox, SO2はSO4とは相関がなかった。一方、OxとSO2は線グラフからも判るように $r=0.83$ の強い相関があった。Oxは7日の日中も60ppbを超えてはいたが、8日10時以降急激に濃度が上昇し、14時に121ppbに達した後、減少に転じた。期間全体の相関とは別にOxの濃度ピークに着目すると、7日18時はSO4とSPMが、8日14時はSO4, SPMとSO2が、9日3時はSO4が、9日11時はSO2が同期してピークになっていた。8日のピーク時は、SO4/SO2が2に満たず、酸化反応が十分進行していなかったことが推察された。

### 3.2.2.3 後方流跡線解析結果

5月7日14時から5日間の後方流跡線ではほとんど韓国、東シナ海を通過しているが、さらに5日間遡ると大陸の平野部を通過していた。通過高度と混合層高さを比較すると、混合層内を通過したのは大陸平野部の昼間であった。一方5月8日14時の後方流跡線は、大陸平野部を通過した後東シナ海を横切って到達した。混合層内を通過し

たのは大陸東岸を通過した時であった。両者では発生源地域を通過した後の経過時間が異なっており、前者ではSO2からSO4への酸化反応が十分進行していた「古い」SO4であるのに対し、後者では「新鮮な」SO4であったと思われる。

この事例は、大陸由来の「新鮮な」汚染大気が高気圧の北面の西風に押し出され、1日程かかって光化学反応でOxを生成しながら到達したのが昼間であったため、さらに光化学反応が進行して注意レベルに至ったものと考えられた。

### 3.2.3 事例3：煙霧によるSPMの上昇

#### 3.2.3.1 事例の概要

6月以降煙霧が度々観測され、日平均SPMが80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度まで上昇し、SO4も40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達する高濃度になった。その中で7月3日は1日だけの高濃度で、濃度変化が追跡しやすいと考えた。Fig.11にその時のデータを示す。

前日の7月2日は活発化した梅雨前線の影響で60mmの降雨があったが、3日未明のうちに雨は上がって朝から晴れ、明け方からのもやが9:30~17:30まで煙霧、その後は湿度の上昇により再びもやと観測された。視程は明

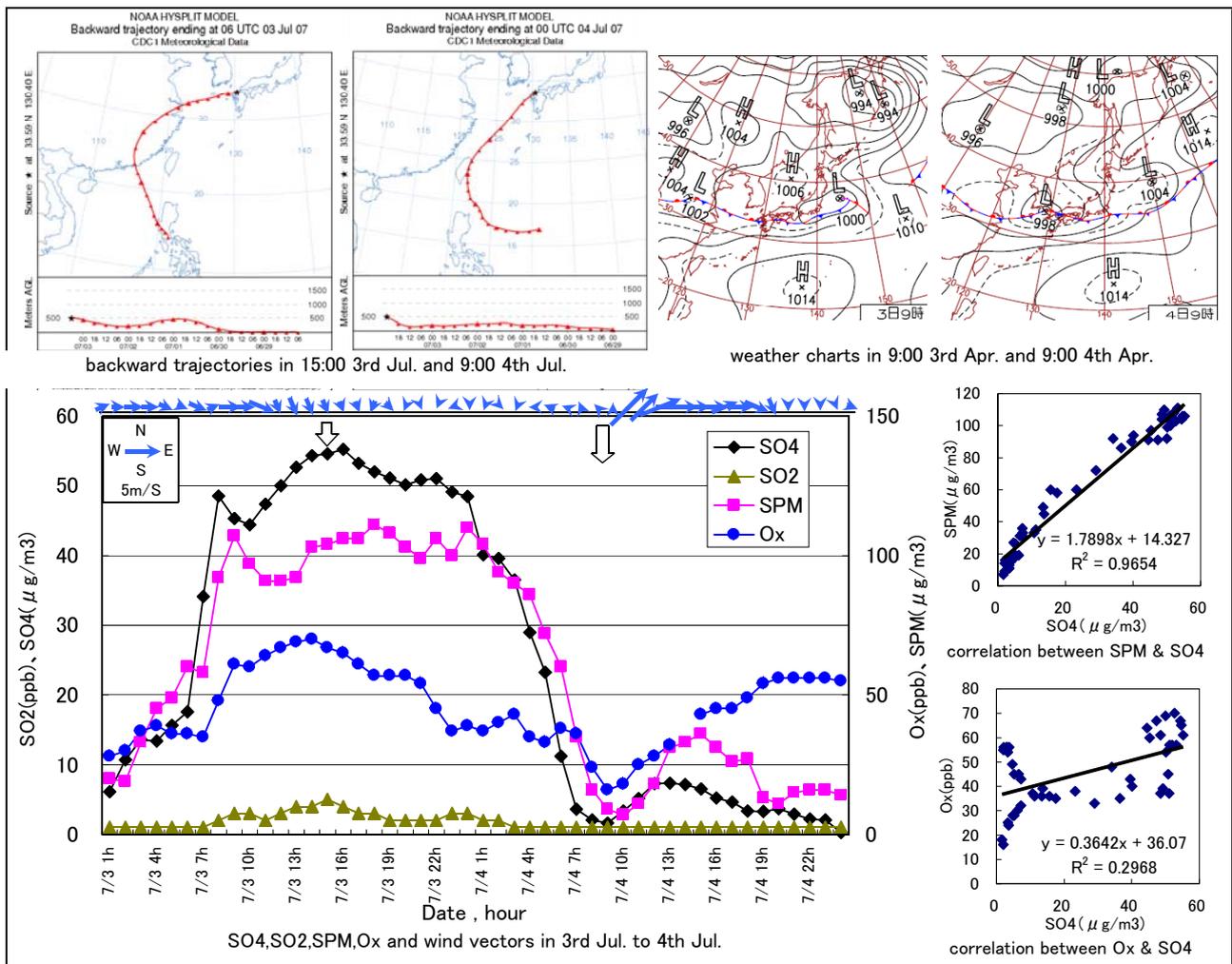


Fig. 11 Air pollutants and weather data in smoke fog event.

け方から4日9時まで5km以下であった。梅雨前線は九州中部にあったものが低気圧の接近と共に北上し、福岡を通過したのは風向と雷の記録から4日2～3時頃と推察された。雨は4日1:40頃から断続的に降り始めSO<sub>4</sub>、SPMとも急激に濃度が低下した。気圧と風向の変化から、低気圧は10時頃福岡市の北側を通過した模様で、梅雨前線の通過に伴い風向が東～南寄りに変化すると共に8～10時までに13mmの雨が降り各成分共9～10時に最低値となった。

### 3.2.3.2 測定項目の推移

SPM、SO<sub>4</sub>共に7月3日に入ると上昇を始め、最高濃度はSO<sub>4</sub>が16時に55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、SPMが18時に111 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ で、特にSO<sub>4</sub>は異常な高濃度であった。特に3日8時頃から24時頃までの15時間高濃度が続いた。Oxは14時に70ppbであったが、SO<sub>2</sub>は15時に5ppbと低濃度であった。SO<sub>4</sub>とSPMは似通った挙動を示し、 $r=0.98$ の強い相関があった。3日9時～4日1時のSO<sub>4</sub>とNH<sub>4</sub>の合計は、SPMの68%を占め、SO<sub>2</sub>がほとんど酸化された、「古い」硫酸アンモニウムのエアロゾルを主成分とする煙霧であった。各成分とも濃度が急激に低下し9～10時に最低値となった。SO<sub>4</sub>とOxの相関は48時間全てでは $r=0.54$ 程度であったが、事例の境界とみられる4日9時以前では、 $r=0.80$ と強い相関があり、Oxも移流の影響を受けていることが伺われた。

### 3.2.3.3 後方流跡線解析結果

高濃度の7月3日15時と低濃度の4日9時の後方流跡線は経路の違いはわずかであるが、3日はフィリピンから中国を低い高度を通過し、東シナ海に出て約1日で到達していた。それに対して4日はほとんど海上を通過していた。フィリピンや中国で発生したSO<sub>2</sub>が速やかに酸化されてSO<sub>4</sub>エアロゾルを形成しSPMが高濃度になったが、強い降雨による洗浄効果と通過経路が変わったため急速に濃度が減少したものと考えられた。

この事例ではSPMとOxが環境基準レベルを上回ったがSO<sub>2</sub>は5ppb止まりだったため、測定局データからだけでは原因が地域発生なのか移流なのか判りにくいが、高濃度のSO<sub>4</sub>が捉えられたことで、移流の影響が大きいと考えられた。

経過時間が短い割にSO<sub>4</sub>への酸化が進んだ理由としては、流跡線の出力結果によれば経路上の気温が25～26℃と高かったことと、湿度が80%以上あったことから、硫酸ミスト生成反応が速く進んだのではないかと推察される。

## 4 まとめ

祖原局に導入されたPTFEテープろ紙に捕集されたエ

アロゾルのイオン成分を測定し、他の大気常時監視測定項目や気象データと比較検討することによって、次のことが明らかになった。

### 4.1 分析手法

・PTFEのスポットの一部を切り取り、1日分まとめて分析したSO<sub>4</sub>と、1スポット毎に分析し日平均を算出したものは良く一致し、日単位の解析と時間単位の解析に両用可能であった。

### 4.2 日平均値の解析

- ・SO<sub>4</sub>の日平均値は、大規模な黄砂が観測された日以外はSPMと非情に強い相関があった。
- ・SO<sub>4</sub>とNH<sub>4</sub>は常に強い相関があり、当量比はほぼ1:1で、硫酸アンモニウムのエアロゾルとして存在していた。
- ・SPM中のSO<sub>4</sub>は煙霧日には通常日に対し濃度で3.2倍、構成比で1.6倍に増え、硫酸アンモニウムが半分を占め、福岡で観測される煙霧はSO<sub>4</sub>と密接な関係があった。
- ・SO<sub>4</sub>のピーク時に、SO<sub>2</sub>との比が、6月下旬～8月上旬は10以上、4月～5月は4程度、6月中旬、8月中旬以降は2程度と、時期により差があった。この原因は発生からの経過時間、気温、湿度によるものと推察された。

### 4.3 1時間値の解析

- ・4月の事例では、人為汚染による煙霧の影響から黄砂の影響への移り変わりが明瞭に示された。
- ・5月の事例では、大陸からの到達時間によりSO<sub>4</sub>/SO<sub>2</sub>比に差があり、Ox注意報発令の時は「新鮮な」汚染大気が移流してきていた。
- ・7月の事例では、温度と湿度が高い経路を通過してきた大気は酸化が進行しSO<sub>4</sub>/SO<sub>2</sub>比が大きかった。
- ・1回の事例の範囲では、SO<sub>4</sub>とOxが強い相関を示すこともあった。

SPM計のテープろ紙を利用したSO<sub>4</sub>測定は、測定局データ確定作業後でなければ分析ができない。そのため最短一月のタイムラグが発生しリアルタイム性に欠けるという欠点はあるが、大陸からの大気汚染物質の移流の様子を捉えるための有効な手段といえる。

## 謝辞

この解析のため試料を提供して頂いた環境保全課およびイオン成分を分析して頂いた嘱託職員の皆川孝子氏に感謝します。

## 文献

- 1) 山崎誠：アジア大陸から移流した硫酸塩エアロゾルの煙霧による高SPM事例の解析，福岡市保健環境研究所報，29，101～104，2004
- 2) 山田大介他：テープろ紙を用いた2006年初夏における川崎市内の高濃度SPM解析，全国環境研会誌，33，1，27～34，2008
- 3) 石井達三他：高濃度浮遊粒子状物質中の元素状炭素と水溶性イオンについて，埼玉県公害センター研究報告，17，15～21，1990
- 4) 奥村秀一他：SPM測定機のテープろ紙中の黄砂成分について，全国環境保全公害防止研究発表会講演要旨集，38-39，2004
- 5) 奥村秀一他：SPM測定機のテープろ紙中の黄砂成分の挙動について，全国環境保全公害防止研究発表会講演要旨集，22-23，2005
- 6) 横田久司他：三宅島におけるSPMおよび硫酸ミストの環境濃度，東京都環境科学研究所報2003，32～39，2003
- 7) 畠山史郎他：中国から東シナ海を経て沖縄まで輸送されるエアロゾル中の主要イオンの関係，J. Aerosol Res.，21，2，147-152，2006

## 要約

一般環境大気測定局である祖原局のSPM計に使用されたPTFEテープろ紙に捕集されたエアロゾルの硫酸塩を測定し、硫酸塩と測定局データと気象データの関係を解析した。その結果、黄砂の時を除きSPMと硫酸塩は $r=0.95$ の非常に強い相関があり、SPMの高濃度現象に硫酸塩が深く関わっていることが判った。また、煙霧の時には硫酸塩がSPMの半分を占めていた。高濃度の硫酸塩は大陸からの移流を示していると考えられるが、二酸化硫黄との濃度比は時期により大きく異なっていた。一方、硫酸塩と光化学オキシダントには日平均レベルでは $r=0.54$ で相関はあまり強くなかったが、1時間値では高い相関を示す事例もあった。