

微小粒子中におけるイオン成分の季節変動

大気環境部 小山恒人

1 はじめに

大気中の浮遊粒子状物質(SPM, 粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子)は、人の気道や肺胞に沈着して呼吸器に影響を及ぼすことから環境基準が設定されている。神奈川県内の一般環境大気測定局におけるSPMの環境基準適合率は、1994年度までは20%を下回っていたが、その後、1998年度までは40%程度まで緩やかに増加し、1999年度には90%を超えるまで改善された。しかし、2000, 2001年度には再び60%程度にまで低下した。当所では、こうしたSPM汚染の変動の原因を明らかにするために、1994年より実施している定点観測の結果を基に、SPMの主要な構成成分である二次生成粒子の濃度及び組成の季節変動について検討したので報告する。二次生成粒子とは大気中に排出された窒素酸化物、硫黄酸化物、塩化水素などのガス状汚染物質の一部が光化学反応や中和反応により微小な粒子に変化したものである。

大気中に浮遊する微小粒子については、ディーゼル排気粒子や二次生成粒子が主体となり、人体への健康影響が懸念されているが、米国におけるPM_{2.5}(粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子)を指標とした環境基準の設定に伴い、国際的にも関心が高まっている。

2 調査の概要

定点観測は、平塚市(当所屋上)で1994年度から2001年度まで、通年継続した。微小粒子(粒径 $2.1\mu\text{m}$ 以下の粒子)の採取は、月～金、金～月の連続した期間毎に実施しており、段構成を三段としたアンダ・センサンプラ(慣性衝突を利用して粒子状物質を分級捕集する)を使用し、3粒径範囲別(>粒径 $11\mu\text{m}$, 粒径 $2.1\sim 11\mu\text{m}$, <粒径 $2.1\mu\text{m}$)に分級捕集した。微小粒子を捕集したろ紙(石英繊維)は秤量後、イオンクロマトグラフィにより、イオン成分(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+)を分析した。

3 調査結果

3.1 微小粒子濃度の経年変化

図1に微小粒子の年間、夏期(7～8月)及び冬期(11～12月)の平均濃度の経年変化を示した。1994年度は夏期、冬期とも濃度が高く、1995年度は前年度と比較して冬期に濃度が減少した。1996～1998年度は毎年よく似た変化パターンであり、年間、夏期及び冬期とも同程度の平均濃度であった。1999年度は前年度と比べ、夏期で濃度がほぼ半減し、年平均濃度が減少した。引き続き2000, 2001

年度では年平均濃度は1999年度と同程度に低く推移したが、夏期の濃度が増加したのに対して、冬期では濃度が減少した。

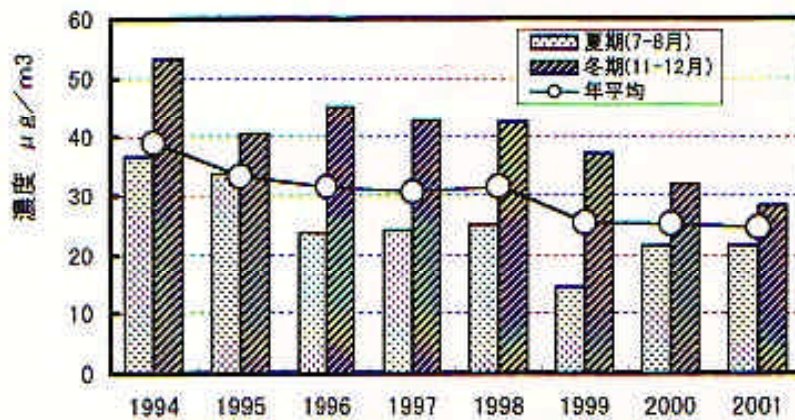


図1 微小粒子の季節別濃度の経年変化

3.2 微小粒子中イオン成分の濃度変化

図2に微小粒子中の3種の陰イオン成分について8年間にわたる濃度変化を月別に示した。Cl⁻及びNO₃⁻は、各年度とも夏期で低く、冬期で高い濃度が観測される変化パターンとなっていた。冬期のピークについてみるとCl⁻濃度は経年的に低くなるのに対して、NO₃⁻濃度はほとんど変化はなかった。SO₄²⁻濃度は夏期で高く、冬期では低くなるもののCl⁻、NO₃⁻濃度の夏期のような著しく低い濃度レベルとはなっていない。この3陰イオンの濃度変化では、季節的な粒子化傾向の違いが反映されているものと考えられた。夏期の高温条件のもとでは、硝酸や塩化水素から形成されるアンモニウム塩は粒子化せずガス状で存在する割合が高くなるのに対して、硫酸はミストやアンモニウム塩粒子として存在することが知られている。

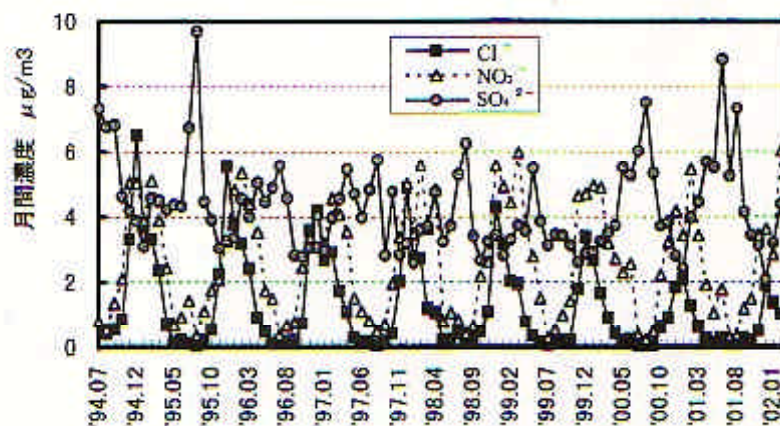


図2 微小粒子中のイオン成分濃度の経月変化

図3には微小粒子中のイオン成分の経年的な濃度変化を示した。Cl⁻濃度は減少，NO₃⁻濃度は横ばい傾向であった。SO₄²⁻濃度は1999年度までは減少傾向であったが，2000年度以降は増加している。二次生成粒子(NH₄⁺と3種の陰イオンの総量)濃度は，9.4～14 μg/m³の範囲であり，1994年度で最も高かった。

なお，微小粒子に占める割合は33～40%であった。

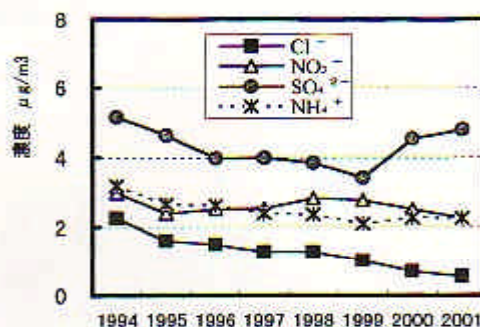


図3 微小粒子中のイオン成分濃度の経年変化

3.3 微小粒子中SO₄²⁻の濃度変化

図4に各年度における微小粒子中のSO₄²⁻について年間，夏期の平均濃度及び平均含有率を示した。SO₄²⁻濃度は1999年を除くと各年度とも年間よりも夏期が高く，上述の夏期の粒子化傾向を反映しているものと考えられた。夏期にはSO₄²⁻が二次生成粒子の主体となるが，8年間の中では1999年度で濃度が低い。

この要因を探るため調査地点近傍の一般環境測定局(平塚市役所)における各年度の夏期の風速とオキシダント濃度を図5に示した。1999年度の夏期では例年と比べ，南からの風を強く受ける気象状況であり，オキシダント濃度も低く，光化学大気汚染物質でもある二次粒子の生成が抑えられたためSO₄²⁻濃度が低かったものと考えられた。

2000年7月に噴火した三宅島雄山は大量の火山性ガスを放出し続けており，これに起因してSO₄²⁻の前駆物質と考えられるSO₂が大量に放出されていることが報告されている。微小粒子中のSO₄²⁻の含有率は三宅島噴火のあった2000年度では1999年度と比べ夏期，年間とも明らかに高くなっていた。さらに2001年度でもこの含有率は高く，今なお三宅島から放出されるSO₂の影響を受けているものと考えられた。

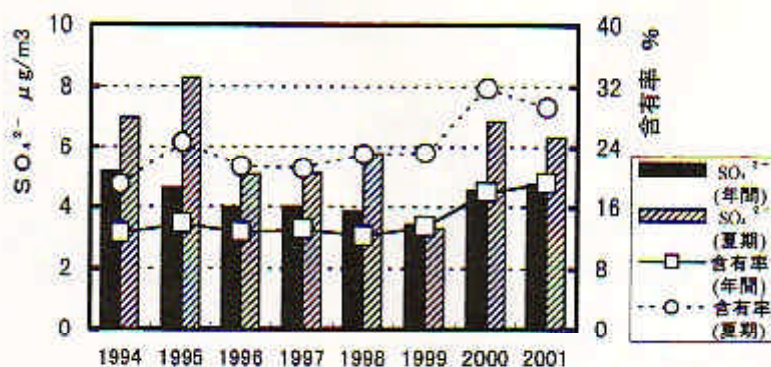


図4 微小粒子中のSO₄²⁻濃度の経年変化

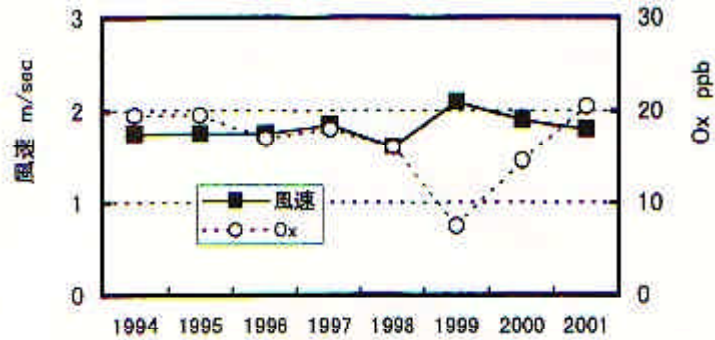


図5 各年度の夏期における風速とオキシダント濃度

3.4 微小粒子中NO₃⁻の濃度変化

図6では、1997～2001年度の5年間の微小粒子中NO₃⁻濃度と一般環境測定局(平塚市役所)における大気中NO_x濃度について月平均値により重ねて示した。両者は各年度とも数ヶ月ずれてはいるが、夏期に低く、冬期に高い同様の濃度変化をしており、NO₃⁻粒子とその前駆物質と考えられるNO_xについては、経年的に類似した濃度変化であることが明らかであった。

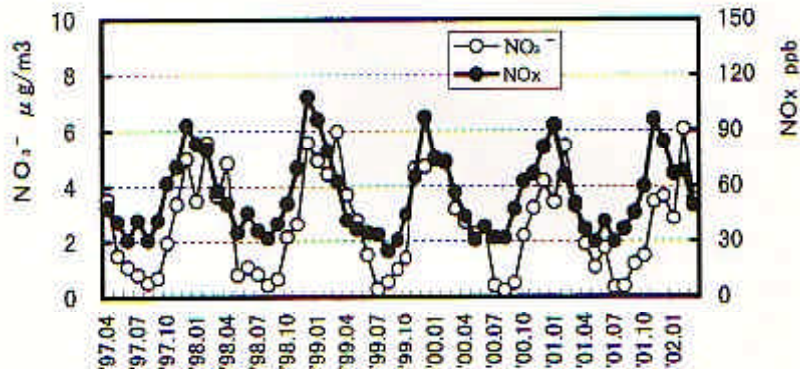


図6 微小粒子中のNO₃⁻と大気中NO_xの経月濃度変化

4 まとめ

微小粒子中におけるイオン成分の濃度変動から、Cl⁻濃度は経年的に減少しており、NO₃⁻濃度は経年的変化が小さかった。SO₄²⁻濃度は1999年の夏期では特に低い濃度で推移し、2000年7月の三宅島噴火以降は以前と比べ微小粒子中への含有率が高くなっている。NH₄⁺はこれらの陰イオン成分の中和物質となり、ほぼその総量とイオンバランスがとれていた。こうしたイオン成分の動向については、前駆物質の排出状況と大気中での変換過程を反映しているものと考えられる。今までの調査で二次生成粒子の微小粒子に占める割合が33～40%にも達することが明らかになった。従って、微小粒子対策には、二次粒子の生成に関する定量的な検討が重要なため本観測を今後も継続していくつもりである。