

# 沖縄県南城市における乾性沈着調査について

嘉手納恒・友寄喜貴

## Investigation of Dry deposition in Nanjo-shi, Okinawa pref.

Hisashi KADENA and Nobutaka TOMOYOSE

南城市大里において2006年4月から2007年3月まで4段ろ紙法による乾性沈着調査を行った。得られたデータに対して、サンプリング状況、全環研のデータ採用基準およびイオンバランス等による検証を行った結果、5月と12月の月間値が除外対象となった。粒子状物質については、Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、Mg<sup>2+</sup>およびK<sup>+</sup>に海塩の影響を受けていることが示唆された。また2006年4月に黄砂の影響とみられるCa<sup>2+</sup>濃度の上昇がみられた。粒子状のnssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびNH<sub>4</sub><sup>+</sup>は、冬季および春季に濃度が高く、秋季にも小さなピークを持つことから越境汚染の影響が示唆された。ガス状物質については、SO<sub>2</sub>およびHClで粒子状nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>などと同様の季節変動パターンを示し、越境汚染の影響が示唆された。HNO<sub>3</sub>については、約半数で定量下限以下と低い値であった。NH<sub>3</sub>については、夏季に非常に高濃度となりサンプリング地点周辺の畜産施設からの影響が示唆された。全国的にもNH<sub>3</sub>については濃度が高い地点に属すると思われる。

key words : 乾性沈着 Dry deposition

### I はじめに

酸性沈着とは、化石燃料の使用や火山活動などにより大気中へ放出された硫黄酸化物や窒素酸化物などが、光化学反応等により硫酸、硝酸等へ変化し地上へ沈着するもので、その沈着過程の違いにより2つに大別される。一つは、大気中で雲や水滴に取り込まれ、雨や雪として沈着するもので湿性沈着と呼ばれ、もう一方は、粒子やガスとして沈着するもので、乾性沈着と呼ばれている。これまでの酸性沈着調査では、湿性沈着を中心に行われてきており、当所でもこれまで継続して調査を行ってきた<sup>1), 2)</sup>。乾性沈着については、調査方法や評価方法の複雑さから湿性沈着に比べ遅れを取っていたが、近年、全国的な調査が行われるようになってきている<sup>3)</sup>。当所でも2006年度より乾性沈着の調査を開始しており、今回その結果について報告する。

### II 調査方法

#### 1. 測定地点

調査地点を図1に示す。南城市(人口約4.1万人)は沖縄本島の南部に位置しており、東側に太平洋、西北西約9kmに那覇市(人口約31.6万人)がある。調査地点(沖縄県衛生環境研究所)は、標高約100mの小高い

丘の上に位置し、周辺はさとうきび畑が点在しており、南西約200mの地点および西約500mの地点に養鶏場、南南西約300mの地点に養豚場がある。



図1. 調査地点

#### 2. 測定方法

調査は、全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会酸性雨

全国調査実施要領に基づいて実施した。使用したろ紙、測定成分および捕集成分を表1に、サンプリング装置の概略図を図2に示す。サンプリングは、4段ろ紙部分を当研究所屋上に設置し、約1~2L/minの速度で大気を吸引し、2006年3月27日~2007年3月26日まで原則2週間単位で行った。採取したろ紙は蒸留水(F2のみ過酸化水素水)20mLで抽出後、イオンクロマトグラフィーで分析した。ろ紙のブランク値についてはブランクろ紙を5枚測定し、その中央値をブランク値とした。また、F0についてはイオンバランス確認のため、pHおよびECの測定も行った。

表1. 使用ろ紙および測定成分

使用ろ紙	抽出液	測定成分	捕集成分
一段目(F0) PTFE	蒸留水	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、Na <sup>+</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、K <sup>+</sup> 、Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup>	粒子状成分
二段目(F1) ポリアミド	蒸留水	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ガス成分(HNO <sub>3</sub> 、HCl、SO <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> )
三段目(F2) 6%K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 2%グリセリン含浸セルロース	0.03%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、Cl <sup>-</sup>	ガス成分(HCl、SO <sub>2</sub> )
四段目(F3) 5%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 2%グリセリン含浸セルロース	蒸留水	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	ガス成分(NH <sub>3</sub> )

### III 結果および考察

#### 1. データの評価

2006年度の測定結果を表2に示す。5月の結果については、ろ紙ホルダーにリークのおそれがあったため、欠測とした。F0についてイオンバランス(R1)および電気伝導度(R2)による検定<sup>3)</sup>を行った結果(図3), 2006年12月11日~12月25日の試料で基準から外れたため除外した。他の調査地点との比較を行うため、全国環境研協議会・酸性雨調査研究部会(以下、全環研)のデータ採用基準を用いて<sup>3)</sup>データの完全度および流量を評価したところ、5月、12月の月間値が除外された。定量下限値については全環研の基準に基づき<sup>3)</sup>、粒子状物質0.01  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、ガス状物質0.1ppbに流量(L/min)の逆数を乗じた値を用いた。また調査年度は異なるが比較のために第4次酸性雨全国調査(平成16年度)の結果を併せて表2に示す<sup>3)</sup>。

#### 2. 粒子状物質

##### (1) $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{nssSO}_4^{2-}$

$\text{SO}_4^{2-}$ および $\text{nssSO}_4^{2-}$ の経月変化を図4Aに示す。非海塩成分(nss)は、Naを海塩指標として算出した。両者ともほぼ同様の変化をしていることから粒子状 $\text{SO}_4^{2-}$ の大部分が非海塩性だと考えられる。冬季および春季に濃度が高く、秋季にも小さなピークがみられるこの傾向は越境汚染が示唆されるオキシダントと同様であり、粒子状 $\text{nssSO}_4^{2-}$ でも越境汚染の影響が示唆された<sup>6)</sup>。

##### (2) $\text{NO}_3^-$

$\text{NO}_3^-$ の経月変化を図4Aに示す。 $\text{NO}_3^-$ は $\text{nssSO}_4^{2-}$ に比べ濃度が低かった。経月変化については同様の変化を示しているため、同じく越境汚染の影響が示唆された。 $\text{nssSO}_4^{2-}$ に比べ秋季のピークが小さいが、これは外気温

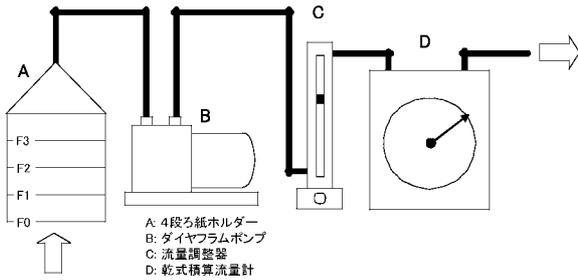


図2. サンプリング装置概略図

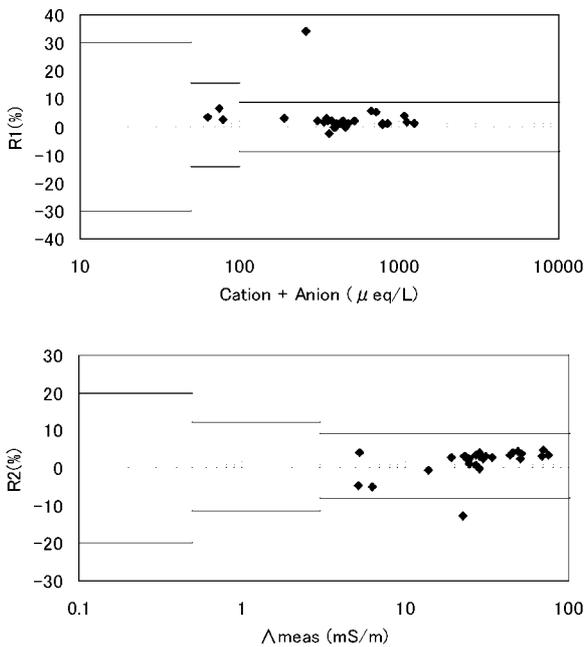


図3. イオンバランス(R1)および電気伝導度(R2)検定結果

表2. 測定結果

粒子状物質 nmol/m <sup>3</sup>										ガス状物質 nmol/m <sup>3</sup>				
	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+$		$\text{SO}_2$	$\text{HNO}_3$	HCl	$\text{NH}_3$	
2006年4月	83.7	53.2	137.4	162.7	71.7	22.9	41.0	10.3	2006年4月	29.9	5.2	31.7	446.7	
5月	—	—	—	—	—	—	—	—	5月	—	—	—	—	
6月	21.7	10.6	94.9	91.7	21.2	10.6	5.9	4.0	6月	10.1	(1.2)	11.8	796.1	
7月	27.8	7.6	302.5	267.9	10.1	30.9	12.3	7.9	7月	6.1	(0.8)	10.0	1061.6	
8月	41.1	12.8	100.9	113.6	31.3	13.3	6.2	3.8	8月	13.8	(3.8)	26.5	602.2	
9月	42.9	14.3	55.5	78.1	43.7	9.5	5.5	3.8	9月	18.3	5.7	19.5	461.0	
10月	25.6	12.4	51.7	64.3	24.4	7.8	4.5	2.8	10月	12.6	(1.6)	13.2	45.1	
11月	27.2	13.7	32.4	49.3	25.1	6.1	6.3	3.0	11月	17.6	2.6	16.2	141.0	
12月	28.4	10.3	64.2	78.3	22.8	9.1	6.2	2.9	12月	14.5	(1.9)	14.6	47.9	
2007年1月	69.0	29.4	96.7	122.5	85.3	14.7	14.8	7.5	2007年1月	36.7	3.8	29.5	120.0	
2月	62.2	27.8	66.5	94.4	79.6	11.7	14.6	6.4	2月	33.9	6.3	30.1	179.5	
3月	19.9	9.8	102.8	101.4	15.3	11.7	6.0	3.3	3月	14.1	(1.3)	9.3	75.8	
最大値	83.7	53.2	302.5	267.9	85.3	30.9	41.0	10.3	最大値	36.7	6.3	31.7	1061.6	
最小値	19.9	7.6	32.4	49.3	10.1	6.1	4.5	2.8	最小値	6.1	0.8	9.3	45.1	
年平均値	42.6	19.4	101.7	113.0	41.3	13.8	11.9	5.3	年平均値	19.3	3.2	19.6	370.6	
第4次酸性雨全国調査(平成16年度)										( )は定量下限以下				
最大値	170.2	69.6	83.5	180.1	163.0	24.2	21.2	17.2	最大値	231.3	55.5	152.4	542.9	
最小値	23.0	6.1	1.5	10.1	18.0	1.1	1.4	2.0	最小値	8.8	2.1	8.2	18.5	
中央値	47.3	24.1	20.3	35.2	76.4	4.5	6.6	4.2	中央値	49.3	18.4	24.9	107.8	

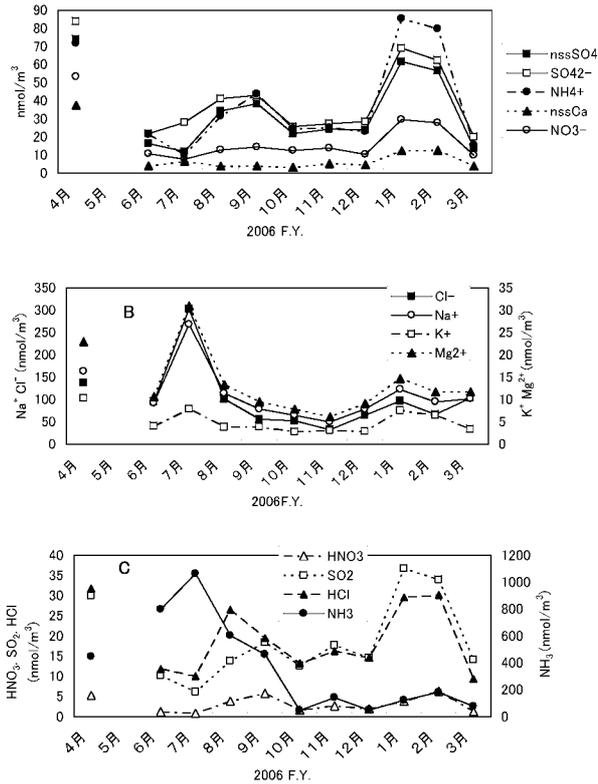


図4. 粒子状物質およびガス状物質の経月変化

の影響で昇華性のある硝酸塩が粒子ではなくガスとして存在している可能性が考えられる<sup>7)</sup>.

(3)NH<sub>3</sub>

NH<sub>3</sub>の経月変化を図4Aに示す。nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>によく似た変動を示しているため、越境汚染の影響が示唆されるとともに硫酸塩での存在が考えられる。また冬季にはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度上昇に伴いnssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>との濃度差が大きくなっているため、冬期には硫酸塩に加えて硝酸塩での存在も考えられる。硝酸塩の影響については今後の検討課題である。

(4)nssCa<sup>2+</sup>

nssCa<sup>2+</sup>の経月変化を図4Aに示す。全体的に10nmol/m<sup>3</sup>程度の値だが、

4月に高い値を示している。2006年4月は那覇でも黄砂が度々観測されているため<sup>8)</sup>、その影響を受けたものだと考えられる。

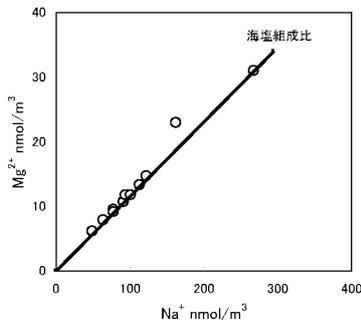


図5. Na<sup>+</sup>とMg<sup>2+</sup>の相関図

(5)Na, Cl, Mg<sup>2+</sup>, K

Na, Cl, Mg<sup>2+</sup>およびKの経月変化を図4Bに示す。Na, Clとも7月に最大となっている。これは台風3号の通過による海塩の影響を受けたためだと考えられる。図5にNaとMg<sup>2+</sup>の相関を示す。粒子状物質のNaとMg<sup>2+</sup>については海塩由来であると考えられており<sup>7)</sup>、今回得られた結果についてもその比からほぼ海塩由来だと考えられる。

3. ガス状物質

(1)SO<sub>2</sub>, HCl

SO<sub>2</sub>およびHClの経月変化を図4Cに示す。SO<sub>2</sub>についても粒子状nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と同様に冬季および春季に濃度が高く、秋季にも小さなピークを持つことから越境汚染の影響が示唆された。HClについてもSO<sub>2</sub>に近い変動パターンであったが、夏季にも濃度上昇がみられた。これについては粒子からガスへの変化や海塩の影響等、様々な要因が考えられるため、今後の検討課題である。

(2)HNO<sub>3</sub>

HNO<sub>3</sub>の経月変化を図4Cに示す。HNO<sub>3</sub>に関しては全体的に濃度が低く、約半数が定量下限以下であった。また、他のガス成分に比べ季節変動も明確ではなかった。

(3)NH<sub>3</sub>

NH<sub>3</sub>の経月変化を図4Cに示す。NH<sub>3</sub>は他のガスと異なり夏季に非常に高濃度となっている。これは、サンプリング地点周辺の畜産施設からの影響と考えられる。調査年度は異なるが、平成16年度の全国調査の結果では、月間最高値として9月に前橋で830.5nmol/m<sup>3</sup>が記録されているが<sup>9)</sup>、今回得られた値はこれに比較しても濃度が高いことから、NH<sub>3</sub>に関しては全国的にみても濃度の高い地点に属すると思われる。

IV まとめ

南城市大里において2006年4月から2007年3月まで乾性沈着調査を行ったところ以下の結果が得られた。

1. 得られたデータに対して、サンプリング状況、全環研のデータ採用基準およびイオンバランス等による検証を行った結果、5月と12月の月間値が除外対象となった。

2. 粒子状物質について、Na, Cl, Mg<sup>2+</sup>およびKについては海塩の影響を受けていることが示唆された。また4月にはCa<sup>2+</sup>に黄砂の影響と思われる濃度上昇がみられた。nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>およびNH<sub>3</sub>は、季節変動より越境汚染の影響が示唆された。

3. ガス状物質について、SO<sub>2</sub> および HCl については粒子状 nssSO<sub>2</sub> と同様にその季節変動パターンより越境汚染の影響が示唆された。HNO<sub>3</sub> については、約半数で定量下限以下と低い値であった。NH<sub>3</sub> については、夏季に非常に高濃度になりサンプリング地点周辺の畜産施設からの影響が示唆された。全国的にも NH<sub>3</sub> については濃度が高い地点に属すると思われる。

## V 参考文献

- 1) 長嶺弘輝, 仲地昌敏, 金城義勝, 与儀和夫, 平良淳誠 (2001) 沖縄県大里村における酸性雨—平成12年度調査結果—。沖縄県衛生環境研究所報第35号: 169-172
- 2) 友寄喜貴, 与儀和夫, 長嶺弘輝 (2003) 沖縄県大里村における湿性沈着調査。沖縄県衛生環境研究所報第37号: 47-50
- 3) 全国環境研協議会(2003)第3次酸性雨全国調査報告書(平成11年～13年度のまとめ)。全国環境研会誌 Vol. 28: 2-72
- 4) 環境省地球環境局環境保全対策課・酸性雨研究センター(2001年)湿性沈着モニタリング手引き書(第2版) 54-55
- 5) 全国環境研協議会(2006)第4次酸性雨全国調査報告書(平成16年度)。全国環境研会誌 Vol. 31: 118-186
- 6) 嘉手納恒, 与儀和夫, 友寄喜貴, 渡具知美希子 (2007) 沖縄県における光化学オキシダントの現況と傾向。沖縄県衛生環境研究所報第40号: 99-102
- 7) 全国環境研協議会(2005)第4次酸性雨全国調査報告書(平成15年度)。全国環境研会誌 Vol. 30: 39
- 8) 気象庁 HP 2006年黄砂観測日および観測地点一覧 [http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa\\_table\\_2006.html](http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_table_2006.html)