

沖縄県南城市大里における硫黄化合物の挙動 (2006–2015 年度)

城間朝彰・岩崎綾・比嘉良作・田崎盛也・友寄喜貴

Study on Non-sea-salt Sulfate at Nanjo-Ozato, Okinawa (FY2006–2015)

Tomoaki SHIROMA, Aya IWASAKI, Ryosaku HIGA, Moriya TASAKI and Nobutaka TOMOYOSE

要旨：沖縄県南城市大里において実施している酸性雨調査結果を用い、過去 10 年間 (2006–2015 年度 (2014–2015 年度は速報値)) の硫黄化合物について検討した結果、年平均値について、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度はほぼ横ばい傾向を示し、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度および $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度は 2012 年度から 2014 年度を除くとほぼ横ばい傾向を示した。 $\text{SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度や $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度および $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度や $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度の差から、湿性沈着では年度による海塩の影響度合いが大きく異なり、乾性沈着では小さいことが示唆された。経月変動について、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度および $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度は秋季から春季にかけて高く、夏季に低くなる概ね同様の挙動を示し、後方流跡線解析による由来割合から、秋季から春季は中国大陸からの越境移流の影響が、夏季は海塩の影響が示唆された。湿性沈着の月平均値と降雨量の関係では、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度は負の相関 ($R = -0.52$) が、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 沈着量は弱い正の相関 ($R = 0.37$) がみられ、同程度の降雨量で濃度や沈着量が異なることから、季節により異なる大気中 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度や降雨量の影響を強く受けることが示唆された。南城市大里は硫黄化合物の発生源となる施設などがほとんどないことから硫黄化合物濃度が高くなる要因は主に中国大陸からの越境移流と考えられ、その影響度合いは季節ごとの気象条件に左右される。本調査期間における年度毎の経月変動は概ね同様の挙動を示し、年平均値は一部を除きほぼ横ばいであった。

Key words：沖縄県、湿性沈着、乾性沈着、 SO_4^{2-} 、 nss-SO_4^{2-} 、 SO_2

I はじめに

硫黄酸化物 (SO_x) や窒素酸化物 (NO_x) などの大気汚染物質が硫酸や硝酸などに変化し、雨・雪・霧などの降水に伴い地表面などに沈着する現象を「湿性沈着」といい、非降水時にガス・微粒子の状態直接地表面などに沈着する現象を「乾性沈着」といい、これらを合わせて「酸性沈着 (酸性雨)」と定義されている。

当研究所では南城市大里 (当研究所屋上) にて、降水時開放型捕集装置 (Wet-only サンプラー) を用いた湿性沈着および 4 段ろ紙フィルターパック法 (以下、「FP 法」という。) による乾性沈着調査を実施している。FP 法では、粒子状成分 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} および Ca^{2+}) およびガス状成分 (SO_2 , HNO_3 , HCl および NH_3 など) の測定が可能である。

近年、中国大陸から飛来した $\text{PM}_{2.5}$ が注目されるなど、越境移流してくる大気汚染物質についてその挙動を把握することは重要である。本報では、過去 10 年間 (2006–2015 年度) の湿性沈着中の硫黄化合物および乾性沈着中の硫黄化合物について検討したので報告する。

周囲にはサトウキビ畑が散在し、南西 300 m に養鶏場、養豚場などがあり、東に小さな集落がある。最も近い海岸線からは南西に約 1.8 km 離れている。大里は農村・郊外地域であり、環境省の酸性雨調査による測定局の分類では Rural (田園・郊外) に該当すると考えられる。

2. 調査期間

2006 年度から 2015 年度 (2014–2015 年度は速報値) のデータを使用した。ただし、全国環境研協議会酸性雨調査研究部会 (以下、「全環研」という。) の実施する全



図 1. 調査地点

II 方法

1. 調査地点

調査地点 (大里) を図 1 に示す。試料採取は、標高約 100 m の小高い丘の上にある当所屋上 (地上約 8 m) にて実

国調査に参加しており、試料回収を原則月曜日に実施しているため、正確には2006年4月1日から2016年4月4日の調査期間となる。また、月区切りについても全環研に合わせて集計した。

3. 試料採取および分析方法

(1) 湿性沈着

湿性沈着試料は、降水試料捕集装置として降水時開放型捕集装置 (Wet-only サンプラー) を用いて原則1週間毎に降雨時の試料を捕集した。なお、2014年7月14日以降は降水試料捕集装置の故障により常時開放での採取 (バルク捕集) となった。同期間の試料は、乾性沈着 (粒子状およびガス状成分) の一部が含まれることや蒸発損失による影響が考えられ、成分濃度が高くなっていると予想されることから参考値とした。

降水量は試料量と捕集口面積から算出した。オーバーフロー等により試料量が不明の場合は近傍アメダス局等のデータを代用した。

(2) 乾性沈着

乾性沈着試料は FP 法により、全環研の試料採取期間に従い、月間2試料を採取した。1試料あたりの採取単位は概ね2週間前後であるが、数試料については3週間前後である。

FP 法は、1段目で粒子状物質を、2-4段目でガス状成分を捕集する4段ろ紙法により、1-2 l/min 程度の吸引速度で連続採取を行い、積算流量計により採気量を求めた。大気中濃度は、試料ろ紙の抽出液中濃度や 20℃で補正した採気量などから換算した。

なお、降水および粒子状成分中の Na⁺を全て海塩由来として Na⁺濃度と海塩組成比から海塩由来 SO₄²⁻濃度について求め、その濃度と降水および粒子状成分中の総 SO₄²⁻濃度との差を非海塩由来 SO₄²⁻濃度とし、non-sea-salt (nss)-SO₄²⁻濃度と表記した。また、湿性沈着中の SO₄²⁻濃度、nss-SO₄²⁻濃度および nss-SO₄²⁻沈着量をそれぞれ SO₄²⁻(wet)濃度、nss-SO₄²⁻(wet)濃度および nss-SO₄²⁻(wet)沈着量とし、乾性沈着中の粒子状 (particle) の SO₄²⁻濃度および nss-SO₄²⁻濃度をそれぞれ SO₄²⁻(p)濃度および nss-SO₄²⁻(p)濃度、SO₂ガス濃度を SO₂(g)濃度と表記した。

(3) 分析方法

分析方法は「湿性沈着モニタリング手引き書」¹⁾ に準じ、pH はガラス電極法、導電率 (EC) は導電率計、イオン成分はイオンクロマトグラフ法により測定した。測定値の信頼性は同手引き書に従い、イオンバランス (R1) および電気伝導率バランス (R2) の検定方法を用いて評価した。R1 または R2 の許容範囲外となったデータにつ

いては参考値として扱い、年平均値や月平均値などからは除外した。また、前述のとおり、2014年7月以降のデータは参考値であるが年平均値の比較に用いた。FP 法によりろ紙に採取した粒子状成分およびガス状成分は、ろ紙に純水 20 ml を加え 20 分間振とうして抽出し、イオンクロマトグラフ法により測定した。

III 結果と考察

1. 経年変動

2006年度から2015年度における SO₄²⁻濃度、nss-SO₄²⁻濃度および SO₂濃度などの年平均値について表1に、湿性沈着における SO₄²⁻(wet)濃度、nss-SO₄²⁻(wet)濃度および nss-SO₄²⁻(wet)沈着量 (nss-SO₄²⁻(wet)濃度×降雨量) の経年変動を図2に、乾性沈着における SO₄²⁻(p)濃度、nss-SO₄²⁻(p)濃度および SO₂(g)濃度の経年変動を図3に示す。SO₄²⁻(wet)濃度は 9.6-34.9 μmol/l、nss-SO₄²⁻(wet)濃度は 5.6-10.5 μmol/l の範囲内で推移していた。nss-SO₄²⁻(wet)濃度の経年変動は比較的小さくほぼ横ばいで推移していたが、SO₄²⁻(wet)濃度は2011年度以降で大幅に変動しており、年度により海塩の影響度合いが異なっていた。特に SO₄²⁻(wet)濃度が高かった2011年度および2014年度は、それぞれ8月および7月と10月に極端な高濃度となっており、気象条件 (主に台風) の影響と考えられる。なお、これらの月のデータを除くと概ね横ばいの経年変動を示した。また、nss-SO₄²⁻(wet)沈着量の経年変動はやや減少傾向を示したが、年間降雨量の経年変動と概ね類似した挙動を示しており、降雨量に左右されたと考えられる。

一方、SO₄²⁻(p)濃度は 41.9-85.0 nmol/m³、nss-SO₄²⁻(p)濃度は 34.8-70.9 nmol/m³、SO₂(g)濃度は 15.8-31.0 nmol/m³ の範囲内で推移し、いずれも同様の経年変動を示した。SO₄²⁻(p)濃度に占める nss-SO₄²⁻(p)濃度の割合 (nss-SO₄²⁻(p)/SO₄²⁻(p)比) は 80%強で推移しており、乾性沈着における海塩の影響は 20%弱で、年度による差が少ないことが示唆された。2012年度から2014年度はいずれも濃度が高くなっており、同期間における冬季の高濃度が影響した。沖縄気象台の「沖縄地方の天候」²⁾によると、同期間における冬季は中国大陸の高気圧に伴う寒気の影響を受けやすかった月が多く、また、2013年度の1月 (2014年1月) の降水量は、1月における平年比の 39%と過去最低を記録するなど、降雨量が少ない月が多くみられた。このことから、同期間では平年よりも大陸の高気圧による移流の影響が多く、かつ、少雨による rainout や washout が少なかったことが影響したと考えら

表 1. 湿性および乾性沈着の年平均濃度等

年度	湿性沈着				乾性沈着			
	降水量 (mm/y)	SO ₄ ²⁻ (μmol/l)	nss-SO ₄ ²⁻ (μmol/l)	nss割合 (%)	粒子状成分			ガス状成分
					SO ₄ ²⁻ (nmol/m ³)	nss-SO ₄ ²⁻ (nmol/m ³)	nss割合 (%)	SO ₂ (nmol/m ³)
2006	1936	16.3	10.5	64.5	42.6	35.7	83.9	19.3
2007	3241	14.0	6.8	48.6	53.7	46.6	86.8	24.6
2008	1563	12.4	8.1	65.5	51.3	44.0	85.8	19.8
2009	2171	12.0	7.8	65.0	52.5	43.7	83.2	17.7
2010	3017	9.6	6.2	64.6	48.7	40.8	83.8	21.2
2011	2195	27.8	7.1	25.6	46.7	38.6	82.7	17.6
2012	2662	15.5	5.6	35.8	64.3	52.4	81.4	24.7
2013	2300	13.2	6.8	51.2	85.0	70.9	83.4	31.0
2014	2053	34.9*	5.8*	16.6*	73.4	62.6	85.3	24.7
2015	1649	21.7*	8.9*	41.0*	41.9	34.8	83.2	15.8

※湿性沈着は2014年7月10日からは常時開放捕集のため参考値

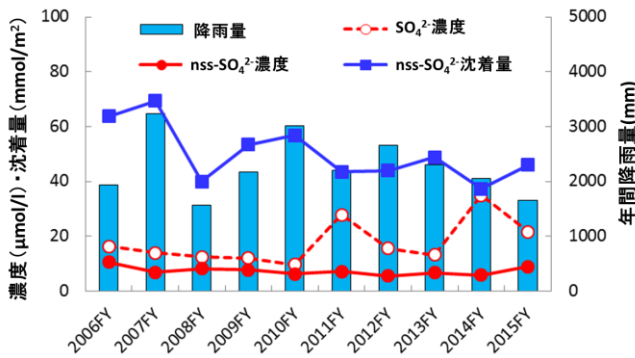


図 2. SO₄²⁻(wet) 濃度, nss-SO₄²⁻(wet) 濃度および nss-SO₄²⁻(wet) 沈着量の年平均値と年間降雨量の経年変動. SO₄²⁻(wet) 濃度は海塩の影響により大きく変動し, nss-SO₄²⁻(wet) 濃度はほぼ横ばいで推移した. nss-SO₄²⁻(wet) 沈着量は年間降雨量の増減と類似した挙動を示しながら, やや減少傾向を示した.

れる. なお, 同期間を除いた経年変動はほぼ横ばいとなっており, 極端な気象条件がなければほぼ横ばいで推移すると考えられる.

2. 経月変動

SO₄²⁻(wet)濃度, nss-SO₄²⁻(wet)濃度および nss-SO₄²⁻(wet)沈着量の経月変動を図 4 に示す. SO₄²⁻(wet)濃度は 8 月および 1 月にピークとなる 2 山型を, nss-SO₄²⁻(wet)濃度は 1 月にピークとなる 1 山型を, nss-SO₄²⁻(wet)沈着量は 4 月および 1 月にピークとなる 2 山型を示し, 単年度毎の経月変動も概ね同様の挙動を示した. 7-10 月を除く SO₄²⁻(wet)濃度および nss-SO₄²⁻(wet)濃度は同様の挙動を示し, nss-SO₄²⁻(wet)/SO₄²⁻(wet)比は平均 71.2% (海塩の

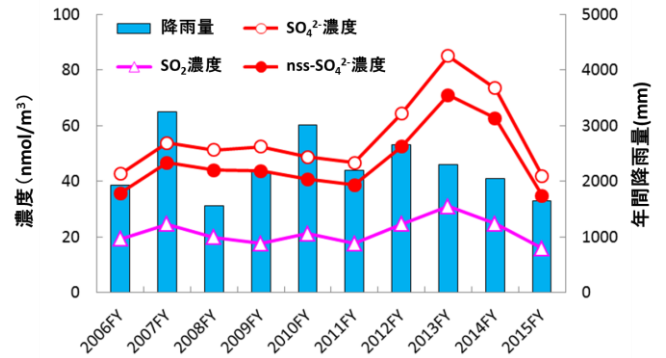


図 3. SO₄²⁻(p) 濃度, nss-SO₄²⁻(p) 濃度および SO₂(g) 濃度の年平均値と年間降雨量の経年変動. SO₄²⁻(p) 濃度, nss-SO₄²⁻(p) 濃度および SO₂(g) 濃度は同様の挙動を示し, 年間降雨量との相関は認められなかった.

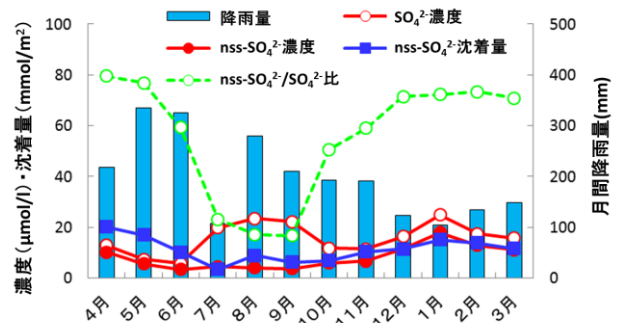


図 4. 湿性沈着の月平均値と月間降雨量の経月変動. SO₄²⁻(wet) 濃度は 8 月および 1 月にピークとなる 2 山型を, nss-SO₄²⁻(wet) 濃度は 1 月にピークとなる 1 山型を, nss-SO₄²⁻(wet) 沈着量は 4 月および 1 月にピークとなる 2 山型を示した.

影響は約 30%) であった。7-10 月における $nss-SO_4^{2-}(wet)/SO_4^{2-}(wet)$ 比は平均 23.7% (最低比率は 9 月の 16.7%) であり、同期間における海塩の影響が大きかったことが示唆された。降雨量が 5-6 月に最も多くなっているとおおり、沖縄では 5-6 月に梅雨となり、平年では 6 月下旬に梅雨明けする³⁾。梅雨前線の北上と共に風向きが南側 (太平洋側) になることから、7-10 月に海塩の影響が顕著になると考えられる。さらに、平年で 7-10 月に最も多く沖縄へ接近する台風⁴⁾も要因の一つと考えられる (ただし、台風が最接近または通過する場合は測定を停止させるため一部欠測となる)。また、 $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 沈着量は $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度と類似した挙動を示したが、4-5 月に最も高くなっており、比較的多かった降雨量の影響を受けたと考えられる。

$SO_4^{2-}(p)$ 濃度、 $nss-SO_4^{2-}(p)$ 濃度および $SO_2(g)$ 濃度の経月変動と $nss-SO_4^{2-}(p)/SO_4^{2-}(p)$ 比、月間降雨量の経月変動を図 5 に示す。 $SO_4^{2-}(p)$ 濃度および $nss-SO_4^{2-}(p)$ 濃度は 11-5 月にかけて高くなり 6-8 月に低くなる、同様の挙動を示し、 $SO_2(g)$ 濃度も類似した挙動を示した。なお、単年度毎の経月変動も概ね同様の挙動を示した。 $nss-SO_4^{2-}(p)/SO_4^{2-}(p)$ 比は多くの月で 90% 弱であったが、6-10 月に 70% 前後となり、同期間における海塩の影響が示唆された。

また、 $nss-SO_4^{2-}(p)$ 濃度および $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度は類似した挙動を示すとともに、後方流跡線解析 (2011 年度全日数分) による中国大陸由来割合⁵⁾の経月変動と概ね同様の挙動を示し、 $nss-SO_4^{2-}(p)$ 濃度および $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度の高濃度要因が主に中国大陸由来であることを示唆した。

3. 降雨量との比較

年間降雨量の経年変動は表 1 および図 2 に示すとおおり、1563-3241 mm/y の範囲内で年度により増減している。降雨量が増加すると僅かではあるが $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度の年平均値は低下し、年間沈着量は増加した。年間降雨量と $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度の年平均値および年間沈着量はそれぞれ負の相関 ($R = -0.58$) および正の相関 ($R = 0.57$) が認められた。一方、年間降雨量と $SO_4^{2-}(p)$ 濃度および $nss-SO_4^{2-}(p)$ 濃度との相関は認められず、 $SO_2(g)$ 濃度では正の相関 ($R = 0.43$) が見られた。

湿性沈着における $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度の月平均値と降雨量の相関関係を図 6(a) に、 $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 沈着量の月平均値と降雨量の相関関係について図 6(b) に示す。なお、前述の経月変動において、 $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 沈着量が多かった 4-5 月 (以降「春季」とする。) 、海塩の影響が多かつ

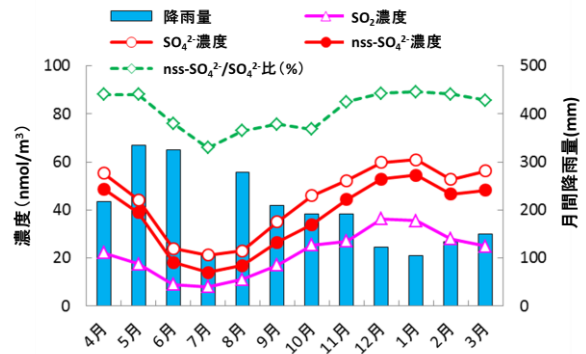


図 5. 乾性沈着の月平均値、 $nss-SO_4^{2-}(p)/SO_4^{2-}(p)$ 比および月間降雨量の経月変動。 $nss-SO_4^{2-}(p)$ 濃度などはいずれも春季および冬季に高くなる、同様の挙動を示し、 $nss-SO_4^{2-}(p)/SO_4^{2-}(p)$ 比は 7-10 月に低くなっていた。

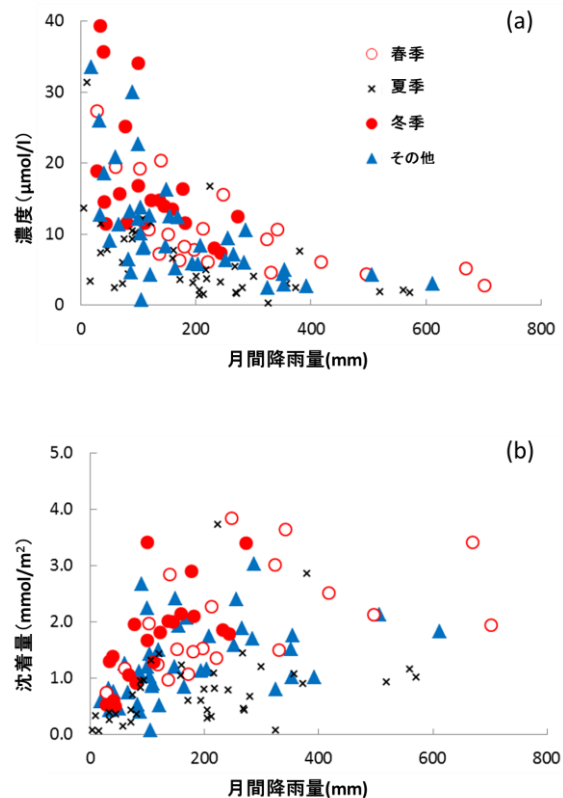


図 6. $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度の月平均値と月間降雨量の相関 (上図 (a)) および $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 沈着量の月平均値と月間降雨量の相関 (下図 (b)). $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度は全体的に少雨量域で高く、多雨量域で低い。同程度の降雨量でも、冬季は高濃度域に、夏季は低濃度域に分布している。 $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 沈着量は全体的に少雨量域で少なく、多雨量域で多くなるが、降雨量が多くなるにつれ沈着量の増加率はゆるやかとなる。 $nss-SO_4^{2-}(wet)$ 濃度と同様、同程度の雨量でも季節による沈着量に差が見られる。

た7-10月(秋季も含むが夏季にピークが在るため、以降「夏季」とする.)、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度が高濃度となった1-2月(以降「冬季」とする.)およびその他の4区分で凶化した。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度は、全体的に降雨量が少ない部分で濃度が高く、多い部分で低くなる傾向を示し負の相関($R = -0.52$)が認められた。夏季は比較的低濃度域に、冬季は比較的低雨量で高濃度域に位置しており、夏低冬高の傾向を示した。同程度の降雨量でも濃度が異なることから、季節ごとの大気中 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度の影響も受けることが示唆された。

$\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 沈着量は、降雨量の増加に伴い増える傾向にあり弱い正の相関($R = 0.37$)が認められるが、降雨量が多くなるにつれ沈着量の増加率はゆるやかとなっている。同程度の降雨量でも、冬季では沈着量が比較的多い部分に、夏季では少ない部分に分布しており、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度と同様、季節ごとの大気中 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度の影響も受けることを示した。

なお、 $\text{SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度と降雨量の関係および $\text{SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 沈着量と降雨量の関係は図に示していないが、夏季以外では $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度および $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 沈着量と類似した傾向を示した。

4. まとめ

経年変動について、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度はほぼ横ばい傾向を、 $\text{SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度は海塩の影響による大幅な増減が見られ、年度により海塩の影響が異なっていた。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 沈着量の経年変動はやや減少傾向であるが、年間降雨量の挙動と類似していることから、その影響と考えられた。 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度は2012年度から2014年度にやや高濃度となり、気象条件の影響と考えられ、同期間を除くとほぼ横ばい傾向を示した。

経月変動について $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 沈着量、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度および $\text{SO}_2(\text{g})$ 濃度は秋季から春季にかけて高く、夏季に低くなる概ね同様の挙動を示し、後方流跡線解析による由来割合から、秋季から春季は中国大陸からの越境移流の影響を、夏季は海塩の影響を示

した。

降雨量との比較では、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 濃度の年平均値および月平均値は降雨量と負の相関が、 $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{wet})$ 沈着量のそれは正の相関がみられ、同程度の降雨量でも季節により濃度および沈着量が異なることから、降雨量および大気中の $\text{nss-SO}_4^{2-}(\text{p})$ 濃度の影響を受けることが示唆された。

今回の調査地点である南城市大里は、周囲に硫黄化合物の発生源となる施設などがほとんどないことから、硫黄化合物濃度が高くなる要因は主に中国大陸からの越境移流であり、その影響度合いは経月変動が示すとおり、季節の気象条件によるものが大きいと考えられる。本調査期間における年度ごとの経月変動は概ね同様な挙動を示し、年平均値は一部を除きほぼ横ばいで推移している。今後も中国大陸における硫黄化合物濃度が現状と大差なく、かつ、極端な気象条件がない限り概ね同様な経月変動となり、年平均値はほぼ横ばいで推移すると予想される。

IV 参考文献

- 1) 環境省地球環境局環境保全対策課・酸性雨研究センター(2011) 湿性沈着モニタリング手引き書(第2版)。
- 2) 沖縄気象台、沖縄地方の天候。
<<http://www.jma-net.go.jp/okinawa/menu/syokai/toukei/enkou.htm>>. 2016年8月アクセス。
- 3) 気象庁、過去の梅雨入りと梅雨明け。
<http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/baiu/kako_baiu01.html>. 2016年8月アクセス。
- 4) 気象庁、台風の平年値。
<<http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/typhoon/statistics/average/average.html>>. 2016年8月アクセス。
- 5) 城間朝彰・岩崎綾・比嘉良作・田崎盛也・友寄喜貴(2014) 2012年度沖縄県における微小粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)。沖縄県衛生環境研究所報, 48: 50-53。