

# 春季の瀬戸内海沿岸部における大気エアロゾルの 化学的特徴

中村 篤博\*

## Chemical Characteristics of Atmospheric Aerosols in the Coastal Area of Seto Inland Sea in Spring

Tokuhiro NAKAMURA

### Abstract

Chemical composition of aerosols and the particle number densities were measured continuously in the coastal area of Seto Inland Sea in spring. Outflows of anthropogenic substances and Kosa were observed and the mean concentrations of nss (non sea salt)  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , nss- $\text{Ca}^{2+}$  were 4.70, 1.41, 1.15 and 0.20  $\mu\text{g m}^{-3}$ , respectively.  $\text{NH}_4^+$  and nss- $\text{Ca}^{2+}$  were used to neutralize nss- $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{NO}_3^-$ . This Kosa event and fixed nitrogen supply to the sea surface causes high biological activity from late spring to summer. Dry deposition fluxes of particulate  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  were estimated in order to assess the effect of atmospheric inorganic nitrogen supply to the surface ocean. Based on the atmospheric concentrations and the area of Seto Inland Sea (23,000 $\text{km}^2$ ), the deposition fluxes of particulate  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  were 2 and 3 Gg N/year, respectively.

*Keywords* : Aerosols, Atmospheric Chemistry, Atmospheric Deposition, Kosa

## 1. はじめに

瀬戸内海は、わが国のみならず世界においても美しさを誇る景勝地であり、また、貴重な漁業資源の宝庫でもある。一方で、全国でも有数の工業地帯が存在するとともに、東アジア大陸からの黄砂や人為起源物質といった大気汚染物質の流入が懸念されている。また、閉鎖性海域であるため、汚染物質が一旦流入すると、滞留しやすく、生態系に影響を与えることが指摘されており、近年、漁獲量の減少、底質の悪化、漂流ゴミの顕在化など、様々な環境の悪化が懸念されている。

しかしながら、瀬戸内海における大気環境の実態は明らかでないと共に、大気汚染物質が海洋環境に及ぼす影響についての知見は、十分に得られていない。

本研究では、春季の瀬戸内海沿岸部における大気エアロゾルの化学的特徴と人為起源物質や鉱物粒子といった大気汚染物質の輸送、大気から海洋に沈着する栄養塩の定量化を目的として観測を行った。

## 2. 観測概要

本研究は、三豊市立大浜小学校（香川県三豊市）において2010年4月から6月にかけて大気の観測を行

った。観測地点を Fig. 1 に示す。

ローボリュームエアサンプラーによって大気エアロゾルを約20L/minで1日から3日の間隔で捕集した。得られたフィルターサンプルのうち、半分を主要無機イオン成分( $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ )、残りの半分を微量金属成分の分析に使用した。今回、微量金属元素は、Fe と Al を測定した。無機イオン成分は、イオンクロマトグラフ (Dionex, DX320)、微量金属元素は、蛍光 X 線分析装置 (Rigaku, Supermini) を使用した。

また、粒子個数濃度を光散乱式パーティクルカウンター (Rion, KC01D)によって測定した。



Fig. 1 Observation point (Kagawa prefecture).

\*香川高等専門学校 詫間キャンパス 一般教育科

### 3. 結果

#### 3.1 粒子個数濃度

Fig. 2 に粒子個数濃度の結果の一部を示す。2.0 $\mu\text{m}$  以上の大粒子の個数濃度は、4/3-6、4/30-5/1、5/3-6、5/9-11、5/20-23、5/24-25 にかけて濃度が上昇していた。4/30、5/4、21、22、25 には、気象庁による香川県での黄砂が観測されている。特に、5/1、5 は、3000  $\text{L}^{-1}$  にまで上昇している。香川県内での黄砂現象の発表はない場合でも、大粒子の個数濃度が大きいときには、他地域での黄砂現象が確認されていた。また、タイムラグはあるものの、大粒子が増加するときには、主に、人為起源物質である微小粒子の個数濃度が増加しており、瀬戸内海沿岸部においても、大陸からの鉱物粒子と人為起源物質の影響を大きくうけていることがわかる。

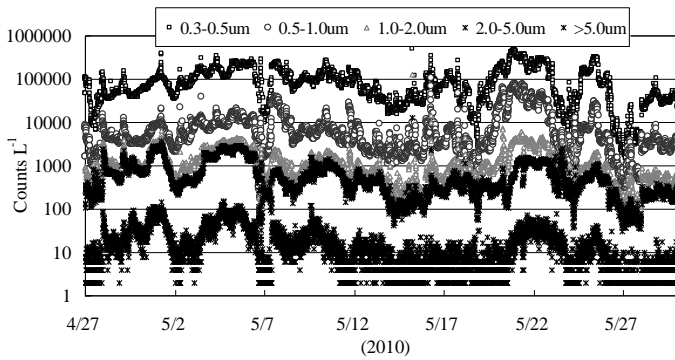


Fig.2 Variations in particle number densities.

#### 3.2 化学成分濃度

Fig. 3 に各化学成分の濃度を示す。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とCa<sup>2+</sup>は、海水中にも含まれているため、次の(1)、(2)式を用いて、海水由来のものを除き、non-sea-salt (nss-)として濃度を求めた。

$$\text{nss-SO}_4^{2-} = \text{SO}_4^{2-} - 0.251 \text{Na}^+ \quad (1)$$

$$\text{nss-Ca}^{2+} = \text{Ca}^{2+} - 0.038 \text{Na}^+ \quad (2)$$

粒子個数濃度とほぼ同じ挙動を示しており、観測開始から5月末までは、人為起源物質(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)と土壌起源物質(nss-Ca<sup>2+</sup>、Fe、Al)の濃度変化と同様の傾向を示している。特に、黄砂が観測されているときには、nss-Ca<sup>2+</sup>、Fe、Alの濃度が上昇している。しかし、6月に入ってから、人為起源物質の濃度上昇はみられるものの、土壌起源物質は、低濃度である。

Fig. 4 に NASA SeaWiFs による衛星写真を示す。(a) は、特に大きな黄砂現象の見られた日で、大陸から日本海、太平洋にかけて、全体的にもやがかかっている。また、(b) は、全ての化学成分の濃度が低いときで、大気全体が澄んでいるのがわかる。

Fig. 5 は化学成分濃度が高いときの代表的な天気図である。大陸付近の高気圧によって吹き出された汚染

物質が低気圧に引っ張られ、汚染空気塊が輸送されることにより、粒子個数濃度や化学成分濃度が上昇したと考えられる。

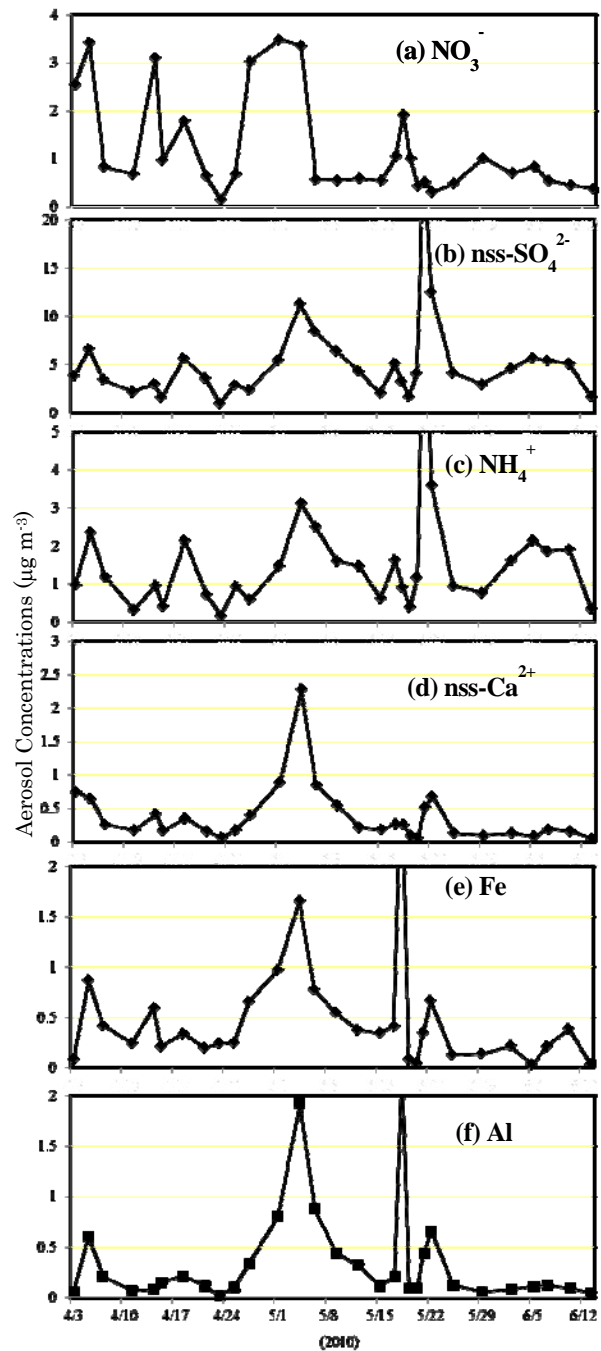


Fig. 3 Variations in particulate (a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (b) nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, (c) NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (d) nss-Ca<sup>2+</sup>, (e) Fe, (f) Al.

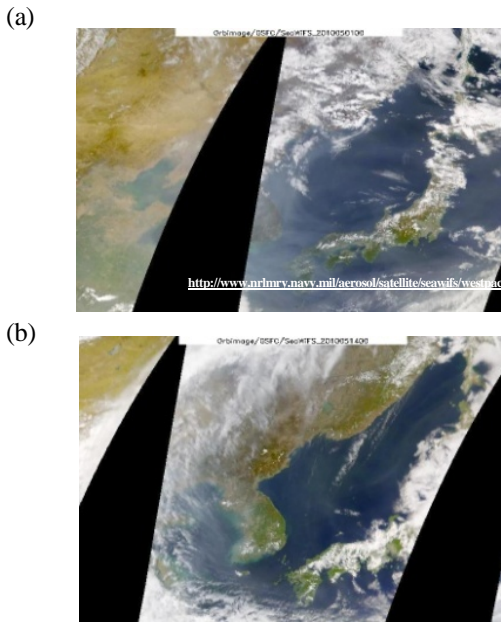


Fig. 4 SeaWiFS NASA Satellite Images (a) during Kosa event on 1 May 2010 (b) clean condition on 14 May 2010.  
URL: <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/satellite/seawifs/westpac/>

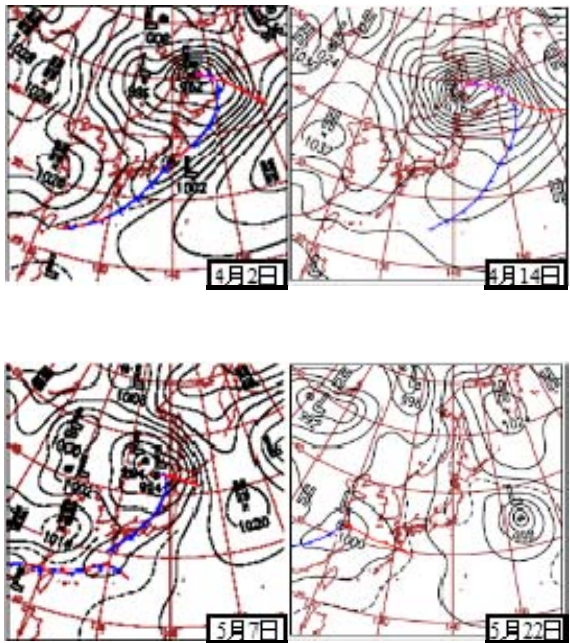
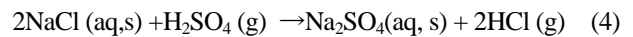
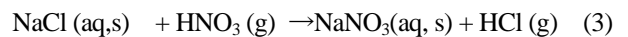


Fig. 5 Weather Charts from Japan meteorological agency  
URL: <http://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/>

### 3.3 無機イオン物質の構成

粒子個数濃度を参考にして、人為起源物質のプルーム時(>0.3 $\mu\text{m}$ の粒子個数濃度 150000  $\text{L}^{-1}$ )と清浄時に分類した。プルーム時と清浄時の平均化学組成を Fig. 6 に示す。

海塩起源である  $\text{Na}^+$ 濃度は、清浄時もプルーム時もほとんど変化がなかった。しかし、 $\text{Cl}^-$ は、清浄時はプルーム時の約 1.8 倍で清浄時のほうが高かった。これは、プルーム時に、次の(3)、(4)式で示されるように酸性物質との反応により  $\text{Cl}^-$  損失が起こったことが考えられる。



プルーム時の  $\text{NO}_3^-$ や  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ は、清浄時と比較して、それぞれ 1.3 倍、2.5 倍高くなっていった。特に  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ の濃度上昇が顕著になっており、長距離輸送による N/S 比に変化がみられた。これは、長距離輸送過程において、 $\text{SO}$  や  $\text{SO}_2$  ガスから硫酸塩粒子に転換したことが考えられる。

また、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ は、プルーム時は清浄時の約 3.5 倍で人為起源物質の輸送とともに鉱物粒子が大陸から輸送されていたことが示唆された。

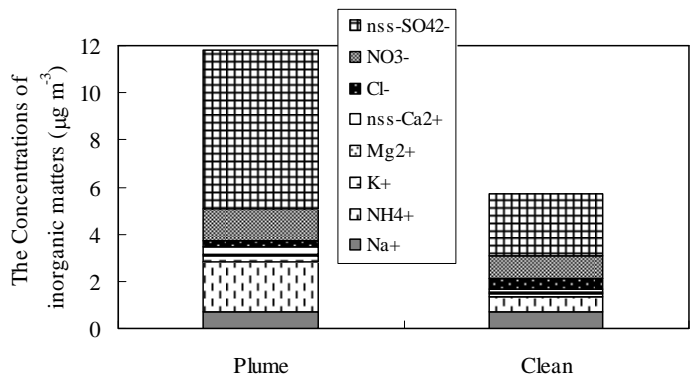


Fig. 6 The fractions of ionic concentrations.

$\text{Nss-Ca}^{2+}$ と  $\text{NH}_4^+$ の粒子の存在状態を見るために、海塩粒子と反応した酸性物質の影響を取り除いたものとプロットした(Fig. 7)。このグラフから、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ や  $\text{NH}_4^+$ は  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ や  $\text{NO}_3^-$ の中和にほぼ全てが使われていることが分かる。

これらのような高濃度イベントによる鉱物粒子や窒素化合物の海表面への供給が、夏にかけて生物生産を活発にすることが予想される。

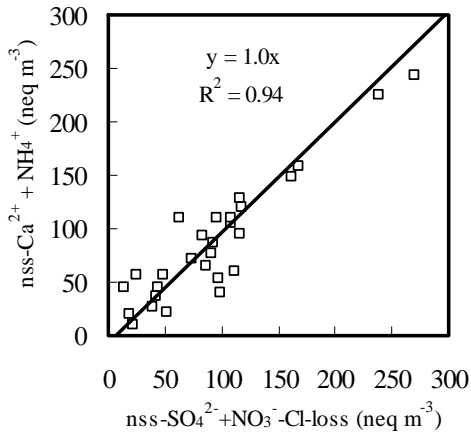


Fig. 7 Relationship between the equivalent concentrations of  $\text{nss-SO}_4^{2+} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$  loss and  $\text{nss-Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ .

### 3.4 窒素化合物の沈着量

これらの大気汚染物質の海表面への影響を予想するために、粒子状  $\text{NH}_4^+$  と  $\text{NO}_3^-$  の沈着量を(5)式で見積もった。

$$F = V_d \cdot C_a \quad (5)$$

ここで、 $V_d$  は沈着速度(cm/s)、 $C_a$  は粒子状物質の濃度を表す。沈着速度は、海洋性大気と同等の粒径分布を仮定し、 $\text{NH}_4^+$  を  $0.20\text{cm/s}$ 、 $\text{NO}_3^-$  を  $1.7\text{ cm/s}^{1,2)}$  を用いた。瀬戸内海の面積は  $23000\text{km}^2$  であることから、大気から、瀬戸内海に沈着する窒素化合物は N 換算で、 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$  は  $2\text{ Gg N/year}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$  は  $3\text{ Gg N/year}$  であった。山本ら<sup>3)</sup>、1996によると、河川から瀬戸内海全域に対する窒素不可は、 $76\text{ Gg N/year}$  である。今回、ガス状物質や雨や霧などによる湿性沈着は考慮していないため、少なくとも見積もっているが、河川から瀬戸内海への窒素負荷に対して、約 7% が大気粒子状物質による負荷であった。

## 4. まとめ

本研究では、瀬戸内海沿岸部において大気エアロゾルの化学成分・濃度、大気からの窒素化合物 ( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ ) の沈着量について検討を行った。

観測期間中、主に4回の高濃度イベントが見られた。これは、大陸付近の高気圧による人為起源物質や土壌起源物質の吹き出しや、低気圧によって吹き込んだものであると考えられた。

エアロゾルによる窒素化合物の沈着量は河川と比較して、割合は小さいが、ガス状成分や、湿性沈着を考慮すると、大気からの沈着が重要なものとなることが予想される。

今後、粒形分布の測定や、ガス状物質、湿性沈着を考慮した観測を行い、大気からの負荷について検討していくことが必要である。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、三豊市立大浜小学校の敷地で大気観測を行いました。また、化学分析には、東京大学大気海洋研究所海洋科学国際連携研究センター、農業・食品産業技術総合研究機構近畿中国四国研究センターの設備を使用しました。関係者の皆様に感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) Nakamura, T. et al., 2005. Chemical properties of aerosols and transport from the Asian continent to the East China Sea in autumn. *Atmos. Environ.* 39, 1740-1758.
- 2) Uematsu, M., et al., 2010. Atmospheric transport and deposition of anthropogenic substances from the Asia to the East China Sea. *Marine Chemistry* 120, 108-115.
- 3) 山本民次, 北村智顕, 松田 治, 1996. 瀬戸内海に対する河川流入による淡水、全窒素および全リンの負荷. *J. Fac. Appl. Biol. Sci., Hiroshima Univ.*, 35, 81-104.