

鳥取県における過去3年間の黄砂飛来実態に関する調査について

【大気・地球環境室】

吉田篤史 盛山哲郎 福田拓 松本範夫 洞崎和徳

A field survey on Yellow dust events past 3years inTottori(Yurihama),Japan

Atsushi YOSHIDA , Tetsuro SEIYAMA , Hiroshi FUKUTA ,
Norio MASTUMOTO , Kazunori HORASAKI

Abstract

We investigated the concentrations of metal elements and ionic components in Tottori's airborne yellow dust over the past 3 years (2005-2007). This survey showed that the average concentrations of Al, Ca, Fe, and heavy metal elements (Mn, Ni, Cr, etc) in the Total Suspended Particles (TSP) collected during the yellow dust events increased as compared to non-yellow dust events, and showed a strong correlation between TSP and Al, Fe, and Mn. In addition, we showed that not only the levels of metal components but also those of water-extracted ionic components increased during yellow dust events. We also found that during yellow dust events the total number of cations exceeded the number of anions. This is caused by calcium ions, which are believed to form CaSO₄ with sulfate ions.

1 はじめに

黄砂は、東アジア大陸の乾燥・半乾燥地帯から巻き上げられた砂が偏西風に乗って風下に運ばれる気象現象のひとつである¹⁾。しかし近年の過放牧、耕地の拡大などでその規模・飛来日数が2000年以降、2003年を除き特に多くなっている²⁾。黄砂は、視程の低下や衣服などへの付着といった生活環境への影響、また大陸の大都市工業地帯上空を通過する際に汚染物質を吸着するのではないかと指摘されており²⁾、健康面への影響も懸念されている。当県は日本海側に位置し、黄砂飛来の多い地域のひとつである。そこでこうした問題に対応するための基礎資料として、黄砂飛来時の浮遊粉じんを分析し、その実態を解明する必要がある。

本報告では2005 - 2007年の春季に飛来した黄砂について採取した粉じん中の金属元素(Al, Fe, Mn, Cr など11種)、水溶性のイオン類(NO₃⁻、SO₄²⁻など8種)について調査・分析したので報告する。

2 方法

2 - 1 浮遊粉じん試料の採取方法と選別

黄砂採取対象期間は、黄砂が観測される各年の2 ~ 5月とした。採取は気象庁提供の黄砂飛来予測情報をもとに、当研究所屋上(鳥取県東伯郡湯梨浜町 N:35.22 E:134.52 中部地域)にて、午前9時~10時頃にハイボリュームエアサンプラー(SHIBATA 製 HV - 1000F、流量900L/min)で石英繊維ろ紙(Pall 製 Pallflex 2500QAT)上に連続24時間採取したものを一次試料とした。

次にこの一次試料から分析に供する試料を以下のように選別した。3年間に採取した黄砂観測日の試料27試料から、県内の2気象官署における黄砂の継続時間(定時観測で大気現象としての黄砂を継続的に確認した時間)を考慮し、12時間以上継続的に観測

された日の19試料を黄砂観測日(以下黄砂日とする)の試料とした。

また、同様の採取方法・条件で2006, 7年に黄砂採取対象期間外(6~1月)に採取した試料を非黄砂観測日の試料とした(15試料)。

2 - 2 分析用試料の前処理と分析

試料重量については採取後湿度50 ± 5%で24時間以上恒量したのち測定し、採取前後の重量差を粉じん重量とした。

試料の前処理は金属類、イオン類別に行った。金属類についてはろ紙を酸によって分解したものを試料とした。ろ紙の分解にはマイクロウェーブ法を用いた。試料ろ紙1/4を細かく裁断してテフロン製分解容器内に入れ、ドラフトにて微量分析用 HNO₃ 6 ml、原子吸光分析用 H₂O₂ 1 ml、微量分析用 HF 3 ml を加え、反応が収まるまで1時間ほど放置した後、マイクロウェーブ分解装置(CEM 製 MARS-X)にて分解を行った。次に分解液に温水を加えてNo5Bろ紙で濾過し、ホットプレート上(170 程度)で乾固直前まで蒸発させた。そこに0.5mlの硝酸を加え、超純水で全量25mlにメスアップしたものを金属類分析用試料とした。

イオン類については、試料を2.3cmのポンチで2枚くり抜き、脱イオン水20ml加え20分間振とうさせ、0.45 μmのフィルター(Millipore 製 millex-LH)でろ過したものを分析用試料とした。

分析は、Asを除く金属類についてはICP発光分析装置(SHIMADZU 製 ICPS-1000)で行い、Asについては原子吸光装置(HITACH 製 Z-8200)、また無機イオン類についてはイオンクロマトグラフィー分析装置(DIONEX 製 DX-320)で分析した。

3 結果及び考察

3 - 1 黄砂中に含まれる粉じん及び金属類元素について

表1に期間における黄砂日・非黄砂日の粉じん(TSP)と金属元素の平均濃度及び最大・最小値を示す。それぞれの項目の平均濃度をみても、粉じん濃度は黄砂日のほうが約5倍、金属類については、Al,Fe,Caが10倍程度、非黄砂日に比べて高濃度であった。次に環境省が定める有害な大気中重金属類であるMn,Ni,Cr,Asとばい煙に対する排出基準があ

るCd,Pbについてみても、この6種の黄砂日と非黄砂日の平均濃度差は、およそMn:15倍、Ni:4.6倍、Cr:5倍、As:3.6倍、Cd:3.5倍、Pb:4倍といずれも黄砂日のほうが高濃度であった。また残りのZn,Cuについても同様で、分析した全ての元素で黄砂日のほうが高濃度であった。このように黄砂飛来の特徴として大気中の粉じん濃度と金属元素の濃度が上昇する。そこで各元素との関係性をみるため、相関関係を検討した。

表1 黄砂日、非黄砂日における金属類濃度の最大・最小値と平均濃度

	Total Suspended Particles (TSP) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	metal elements($\mu\text{g}/\text{m}^3$)											
		Al	Ca	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	
yellow dust events N=19	Avg.	146.6	3.9	3.5	6.7	0.11	0.013	0.011	0.030	0.17	0.0062	0.039	0.0043
	Max.	576.0	21	10	40	0.40	0.034	0.033	0.18	0.77	0.023	0.14	0.017
	Min.	34.3	0.45	0.44	0.44	0.022	0.0030	0.0033	0.0043	0.031	ND	ND	0.0014
Non-yellow dust events N=15	Avg.	23.3	0.39	0.33	0.22	0.0075	0.0028	0.0020	0.0051	0.077	0.0018	0.0095	0.0020
	Max.	50.2	0.88	0.65	0.44	0.0116	0.0043	0.0052	0.0076	0.19	0.0021	0.022	0.0075
	Min.	10.6	0.15	0.13	0.05	0.0023	0.00091	0.00050	0.0029	0.010	ND	ND	ND

表2に黄砂日と非黄砂日の相関表を示す。

これによると黄砂日のTSPと土壌起源の元素であるAl,Fe,Mnとの間に強い相関があることから、これらの元素は同じ挙動を示し、TSPの濃度変化に連動すると示唆された。なお同じく土壌起源元素のCaとの間にも同様の関係が得られると考えていたが、強い関係ではなかった。この理由として、水溶性の成分と

して過度に存在している可能性が考えられる。またNi,Cr,Znの間にも相関が認められ、これらの元素の挙動は似ている可能性がある。

非黄砂日は、特徴的な相関関係はあまりみられず、FeとMn、NiとZnとの間に強い相関がみられた程度であった。

表2 黄砂日、非黄砂日における総粉じんと金属類濃度の相関表

黄砂日												N=19	
	TSP	Al	Ca	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	
TSP	-												
Al	0.926	-											
Ca	0.533	0.525	-										
Fe	0.963	0.930	0.493	-									
Mn	0.936	0.896	0.684	0.903	-								
Ni	0.593	0.616	0.597	0.534	0.580	-							
Cr	0.726	0.573	0.524	0.690	0.789	0.816	-						
Cu	-0.086	-0.177	-0.190	-0.194	-0.194	-0.076	-0.110	-					
Zn	0.096	0.161	0.450	-0.012	0.142	0.878	0.694	-0.089	-				
Cd	0.255	0.342	0.478	0.188	0.425	0.901	0.695	-0.105	0.744	-			
Pb	0.001	0.113	-0.141	0.035	-0.004	-0.201	-0.157	-0.350	-0.307	-0.158	-		
As	0.275	0.233	0.235	0.173	0.323	0.096	0.094	-0.175	0.126	0.085	-0.006	-	

非黄砂日												N=15	
	TSP	Al	Ca	Fe	Mn	Ni	Cr	Cu	Zn	Cd	Pb	As	
TSP	-												
Al	0.489	-											
Ca	0.502	0.642	-										
Fe	0.373	0.461	0.471	-									
Mn	0.174	0.303	0.498	0.865	-								
Ni	0.182	0.503	0.474	0.092	0.026	-							
Cr	0.011	0.067	0.118	0.172	0.162	-0.325	-						
Cu	-0.008	0.071	-0.026	0.470	0.388	0.429	0.155	-					
Zn	0.340	0.535	0.728	0.198	0.293	0.845	-0.025	0.382	-				
Cd	0.545	0.005	0.054	-0.187	-0.328	0.145	0.287	0.038	0.233	-			
Pb	0.066	0.011	0.551	0.503	0.794	0.323	-0.036	0.459	0.665	-0.157	-		
As	0.249	-0.003	0.496	0.243	0.518	0.309	0.030	0.097	0.501	0.249	0.689	-	

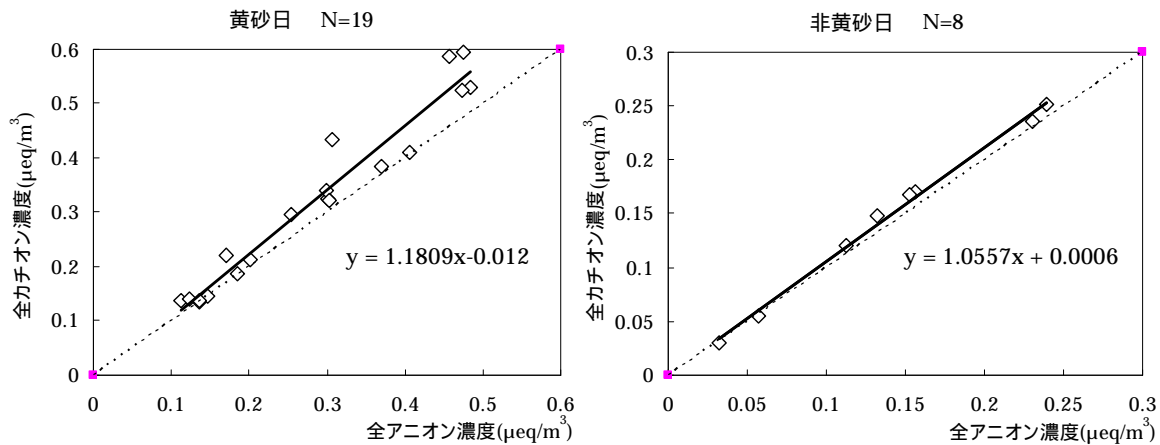


図1 黄砂日、非黄砂における総カチオン濃度と総アニオン濃度の関係

3 - 2 水溶性イオンについて

金属元素の挙動で触れたCaの水溶性イオンについては、カチオン(Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺)・アニオン(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻)のイオンバランスから推測できる。粉じんから抽出した水溶性のイオン成分について黄砂日と非黄砂日におけるイオンバランスをFig.1に示す。なお非黄砂日は、2007年の8試料である。水溶性のイオンは電気的中性を保つため、カチオンとアニオンの当量濃度比は1:1の関係にある。非黄砂日では、回帰直線の傾き1.05であることからほぼバランスが取れているが、黄砂日では、傾きが1.18とカチオンが過剰であり、この過剰なイオンがCa²⁺であるのか検証した。Table3に期間における黄砂日と非黄砂日の水溶性イオン類の平均及び濃度範囲を示す。イオン類の黄砂日の特徴は、金属元素と同様、測定した全てのイオン類で黄砂日のほうが高濃度になるが、Ca²⁺を除く陽イオン類では大きな差(～2倍程度)はなく、Ca²⁺のみおよそ13倍と高濃度であり、

過剰な水溶性Ca²⁺が存在していると考えられる。このCa²⁺のカウンターイオンとしては、後で述べるイオン類の相関関係からSO₄²⁻とCaSO₄を形成し、また未測定HCO₃⁻との間でCaCO₃を形成していることも考えられる³⁾。

また黄砂観測日にフッ素イオンが検出されることがある。フッ素イオンは東アジア域の主燃料である石炭の燃焼により発生し、非黄砂日に検出されないことから、大陸からの燃焼に伴う長距離輸送が示唆される⁴⁾。

表3 黄砂日、非黄砂日におけるカチオンとアニオンの最大・最小値と平均濃度

		cation (μg/m ³)				anion (μg/m ³)			
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻
yellow dust events	Avg.	2.17	0.39	0.38	1.18	7.25	3.38	2.67	0.04
	Max.	7.32	0.76	0.67	2.94	14.16	7.95	8.15	0.09
	Min.	0.39	0.11	0.10	0.04	2.25	1.09	0.07	0.01
Non-yellow dust	Avg.	0.17	0.23	0.16	0.87	4.43	0.74	1.8	ND
	Max.	0.28	0.48	0.42	2.15	9.4	1.7	6.0	ND
	Min.	0.087	0.056	0.079	0.10	2.4	0.13	0.18	ND

次にイオン類の相関をTable4に示す。黄砂日・非黄砂日の共通の特徴として、主に海水に由来すると考えられるMg²⁺とCl⁻の間に強い相関があり、両者はカウンターイオンの関係にあると考えられる。またCa²⁺とNO₃⁻の間にも強い相関が見られた。黄砂日の特徴としては二次粒子であるSO₄²⁻とNO₃⁻間に強い相関があり、同じ挙動を示す可能性が

示唆される。またCa²⁺とSO₄²⁻の間にやや相関が見られることから過剰なCa²⁺はSO₄²⁻と反応しCaSO₄の形態で存在している可能性が示唆された。逆に非黄砂日では、SO₄²⁻はK⁺とNH₄⁺との間に強い相関が見られることから、それぞれK₂SO₄、(NH₄)₂SO₄で存在していると考えられる。

表4 黄砂日、非黄砂日における総粉じんとカチオン、アニオン濃度との相関表

黄砂日								N=19
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	F ⁻
Ca ²⁺	-							
Mg ²⁺	0.636	-						
K ⁺	0.697	0.717	-					
NH ₄ ⁺	-0.022	-0.004	0.428	-				
SO ₄ ²⁻	0.665	0.480	0.726	0.675	-			
NO ₃ ⁻	0.851	0.645	0.818	0.380	0.885	-		
Cl ⁻	0.305	0.862	0.391	-0.326	0.001	0.215	-	
F ⁻	0.823	0.640	0.617	0.176	0.731	0.796	0.266	-

非黄砂日								N=8
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	
Ca ²⁺	-							
Mg ²⁺	0.650	-						
K ⁺	0.810	0.178	-					
NH ₄ ⁺	0.184	-0.521	0.659	-				
SO ₄ ²⁻	0.482	-0.229	0.843	0.945	-			
NO ₃ ⁻	0.882	0.406	0.758	0.257	0.507	-		
Cl ⁻	0.390	0.945	-0.099	-0.708	-0.479	0.0947	-	

4 まとめ

2005 - 2007年に黄砂観測日に実施した粉じんの調査分析結果から以下のことが明らかになった。

1. 黄砂観測日の粉じん濃度は 34 ~ 576 μg/m³ (平均: 147 μg/m³)であった。この濃度は非黄砂観測日のおよそ5倍であった。
2. 黄砂観測日の金属元素について測定したところ、測定した全ての元素で非黄砂観測日と比較して数倍以上の濃度であった。特にAl, Fe, Ca は特に高濃度であった。また元素間で強い相関が見られたAl, Fe, Mn は同じ挙動を示し、それぞれ粉じん濃度とも強い相関があることから、粉じん濃度と連動するものと示唆された。
3. 黄砂観測日のイオン類の特徴として、土壌起源の元素 Ca²⁺がイオンバランスから過剰に存在する。そのCa²⁺はSO₄²⁻と強い相関があることからCaSO₄を形成して存在していると考えられる。またF⁻の存在から石炭燃焼に伴う大陸からの汚染物質の移流が示唆された。

黄砂の飛来は、主に発生地気象条件と表面状態に依存するが、乾燥・半乾燥地域は、長期的に見れば広がっており、緑地事業などの対策をするも今後の行方は不透明である。こういった状況の中で今回の調査では、黄砂飛来日に汚染物質や有害な金属類の濃度上昇が見られている。また韓国などでは、黄砂による健康への影響を示唆する疫学調査もある⁵⁾。今後は、鳥取県でもこういった健康への影響も含めて各機関と連携をとりながら研究に望むことが必要と考えている。

5 参考文献

- 1) 環境省:黄砂問題検討会報告書 p40 (2005)
- 2) 環境省:黄砂(パンフレット) p2 - 4
- 3) 日置 正, 中西 貞博, 向井 人史, 村野 健太郎: 日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可溶性イオン種および微量金属成分による長距離輸送現象の解析 - 2002 年春の黄砂イベントを中心に -, エアロゾル研究, 21, 160-175 (2006)
- 4) 環境省:黄砂実態解明調査 中間報告書 p51 (2007)
- 5) 環境省:黄砂問題検討会報告書 p38 (2005)