

[資 料]

兵庫県に飛来した黄砂中成分に関する調査

藤原 拓洋* 平木 隆年 藍川 昌秀 吉村 陽 坂本 美徳

Studies on Chemical Components of Asian Dust in Hyogo

Takuhiro FUJIWARA*, Takatoshi HIRAKI, Masahide AIKAWA,
Akira YOSHIMURA and Minori SAKAMOTO*Atmospheric Environmental Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and
Environmental Sciences, 3-1-27, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, 654-0037, Japan*

Chemical analysis of TSP (Total Suspended Particles) was carried out when Asian Dust episodes were observed, in order to study the Asian Dust in Hyogo Prefecture. TSP concentration was 272 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at maximum, and the average was 119 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ during the period of Asian Dust. Large correlation was observed between the concentrations of 7 metals (Mg, Al, Ca, Fe, Mn, Ni, Cr), 6 water-soluble components (SO_4^{2-} , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Sr^{2+}) and the TSP concentration. The rate of the particle whose diameter is larger than $2.5 \mu\text{m}$ was large when high concentration of Asian Dust was observed. The enrichment factor (EF) suggests that Ca, Fe and Mg originated from Asian Dust itself, while Ni and Zn originated from other sources except Asian Dust.

I はじめに

黄砂はタクラマカン砂漠やゴビ砂漠、黄土地帯などの乾燥・半乾燥地域において、低気圧の発生などにより数千メートルの上空にまで巻き上げられた鉱物・土壌粒子が偏西風に乗って拡散し、東アジア・西太平洋地域を中心に広く対流、降下する現象である。日本において黄砂の飛来は2月から増加し始め、4月にピークを迎える¹⁾。

黄砂の飛来は、精密機器工場への侵入、海洋表層のプランクトンへのミネラルの供給など、社会活動や生態系に対してさまざまな影響を及ぼすと考えられている²⁾。また近年の研究により、黄砂中には重金属などの有害大気汚染物質が含まれている可能性が指摘されている³⁾。環境省の調査で日本海側を中心とした一部の地域で黄砂の観測が行われているが、兵

庫県内での実態調査はほとんど行われていない。よって、兵庫県に飛来する黄砂の輸送状況や化学成分の解明は、人の健康影響の評価のためにも重要である。本報告は兵庫県に飛来する黄砂の実態を把握することを目的として、黄砂時の大気中の浮遊粉じん（以下TSPとする）の粒径や化学的性質について調査したので、その結果を報告する。

II 方法

1. 試料の採取

1.1 ハイボリュームエアサンプラーによる捕集

調査期間は環境省の「黄砂実態解明調査」に合わせて、2007年5月8～10日、12～14日、26～28日を黄砂日とし、また独自に7月18～20日を非黄砂日と設定した。捕集場所は兵庫県立健康環境科学研究所（神戸市須磨区、北緯34度38分57.232秒、東経135度7分55.243秒）屋上とし、TSPをハイボリュームエアサンプラー（紀本電子工業社製 MODEL-120B）を用いて、流量1000L/minで24時間、石英繊維ろ紙（Pallflex社製 2500QAT-UP）上に捕集した。TSP

大気環境部

* 別刷請求先: 〒654-0037 神戸市須磨区行平町3-1-27
兵庫県立健康環境科学研究所センター
大気環境部 藤原 拓洋

を捕集する前後の石英繊維ろ紙は、気温20℃、湿度50%のデシケーター内に24時間以上静置した後、電子天びん (METTLER TOLEDO社製 AE240) を用いて重量を測定し、重量法によってTSP濃度を求めた。

1.2 ローボリュームエアサンプラーによる捕集

インパクトを装着したローボリュームエアサンプラー (新宅機械製作所製 S2型) を用いた2段ろ紙法によって、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 超、 $2.5\mu\text{m}$ 以下のそれぞれの粒子を流量 $20\text{L}/\text{min}$ で分級捕集した。捕集はハイボリュームエアサンプラー捕集と同時に行った。捕集後のろ紙は、ハイボリュームエアサンプラー捕集したろ紙と同様の方法で秤量し、各粒径別粒子量を求めた。

2. 前処理

金属分析に供するろ紙は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁴⁾にしたがって前処理を行った。その方法を以下に示す。

ハイボリュームエアサンプラーによってTSPを捕集したろ紙から必要量 (49.28cm^2) を分取した。分取したろ紙はテフロン製圧力容器に入れ、硝酸 10ml 、過酸化水素 1ml 、ふっ化水素酸 2ml を加えた後、マイクロウェーブ分解装置 (CEM社製 MDS2000) を用いて分解した。分解試料をホットプレート上で乾固後、超純水で50倍希釈した硝酸溶液に溶解させ、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のディスポーザブルフィルターでろ過し、上記の硝酸溶液で 10ml にメスアップしたものを金属分析用試料とした。

水溶性成分分析に供するろ紙については、直径 47mm のポンチでくりぬき、超純水を加え振とう後、孔径 $0.45\mu\text{m}$ のフィルターでろ過したものを水溶性成分分析用試料とした。

3. 化学分析

10種の金属 (Mg, Al, Ca, Fe, Sr, Mn, Ni, Zn, Pb, Cr) は原子吸光分光光度計 (日立 Z-8200) を用いて分析した。10種の水溶性成分 (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) については、イオンクロマトグラフ (ダイオネクス DX-300) を用いて分析した。

III 結果

1. 大気中の金属濃度

ハイボリュームエアサンプラー捕集によって得られたTSP濃度を Fig.1, 金属濃度を Fig.2 に示す。

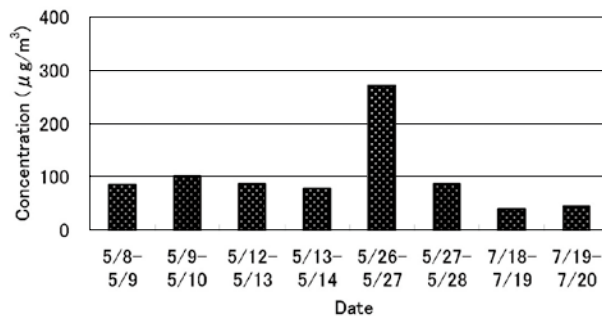


Fig.1 Concentration of TSP during Asian Dust events (5/8-9,5/9-10,5/12-13,5/13-14,5/26-27,5/27-28) and non Asian dust events (7/18-19,7/19-20).

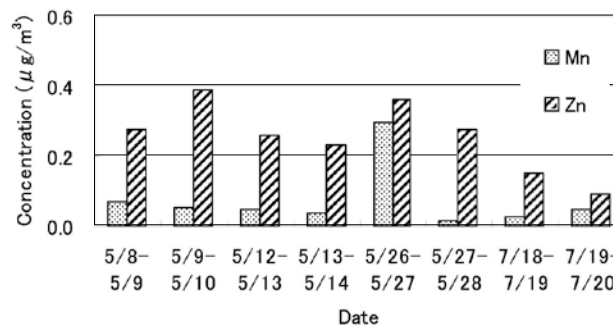
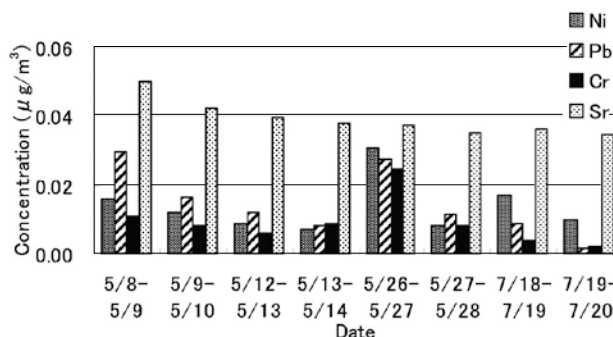
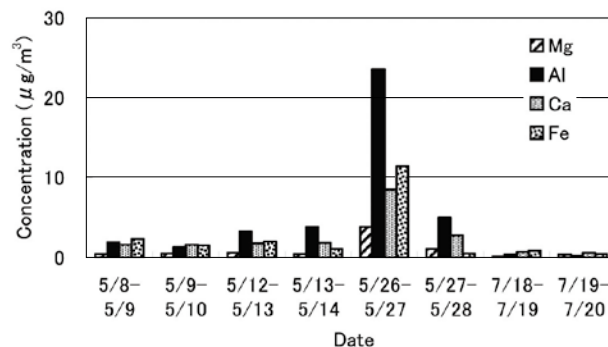


Fig.2 Concentration of metals during Asian Dust events (5/8-9,5/9-10,5/12-13,5/13-14,5/26-27,5/27-28) and non Asian dust events (7/18-19,7/19-20).

黄砂時に捕集された TSP 濃度は 78~272 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 119 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) で、調査期間中でもっとも TSP 濃度が高かったのは 5 月 26~27 日であった。なお、黄砂時の平均 TSP 濃度は非黄砂時 (43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) の約 2.8 倍、最高 TSP 濃度は非黄砂時の約 6.3 倍であったことから、TSP 濃度は黄砂の規模に比例して上昇すると考えた。各金属濃度は、Mg ; 0.45~3.90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 1.19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Al ; 1.29~23.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 6.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Ca ; 1.60~8.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 3.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Fe ; 0.52~11.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 3.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Sr ; 0.035~0.050 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.041 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Mn ; 0.014~0.296 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.087 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Ni ; 0.007~0.031 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.014 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Zn ; 0.23~0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Pb ; 0.008~0.030 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.018 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、Cr ; 0.006~0.025 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.011 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。各金属濃度が高かった日は成分によって異なり、Mg, Al, Ca, Fe, Sr, Mn, Ni, Cr については 5 月 26~27 日 Zn は 5 月 9 日~10 日、Pb は 5 月 8 日~9 日に最高濃度を示した。

2. 粉じん中の水溶性成分濃度

ハイボリュームエアサンプラー捕集によって得られた水溶性成分濃度を Fig.3 に示す。黄砂時の水溶性成分濃度の変動範囲は、 F^- ; N.D.~2.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 2.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Cl^- ; 0.35~1.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 NO_3^- ; 3.91~17.47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 5.72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 SO_4^{2-} ; 4.5~27.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 12.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Na^+ ; 0.6~3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 NH_4^+ ; 1.5~5.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 3.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 K^+ ; 0.4~1.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Mg^{2+} ; 0.2~1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Ca^{2+} ; 1.3~8.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 2.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 Sr^{2+} ; N.D.~0.088 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (平均 0.046 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) であった。各水溶性成分濃度が高かった日は、 F^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} は 5 月 26 日~27 日、 Cl^- は 5 月 27 日~28 日、 Na^+ は 5 月 9 日~10 日であった。

3. 粒径別浮遊粉じん量

ローボリュームエアサンプラー捕集によって得られた TSP の粒径別粒子量の割合を Fig.4 に示す。割合は各粒径の粒子重量を総粒子重量で除して算出した。その結果、高濃度の TSP が観測された 5 月 26 日~27 日は、粒径 2.5 μm 超の粒子の割合が 2.5 μm 以下の粒子に比べて多く 66%であったのに対し、その他の日では、2.5 μm 超の粒子の割合は 50%未満であった。

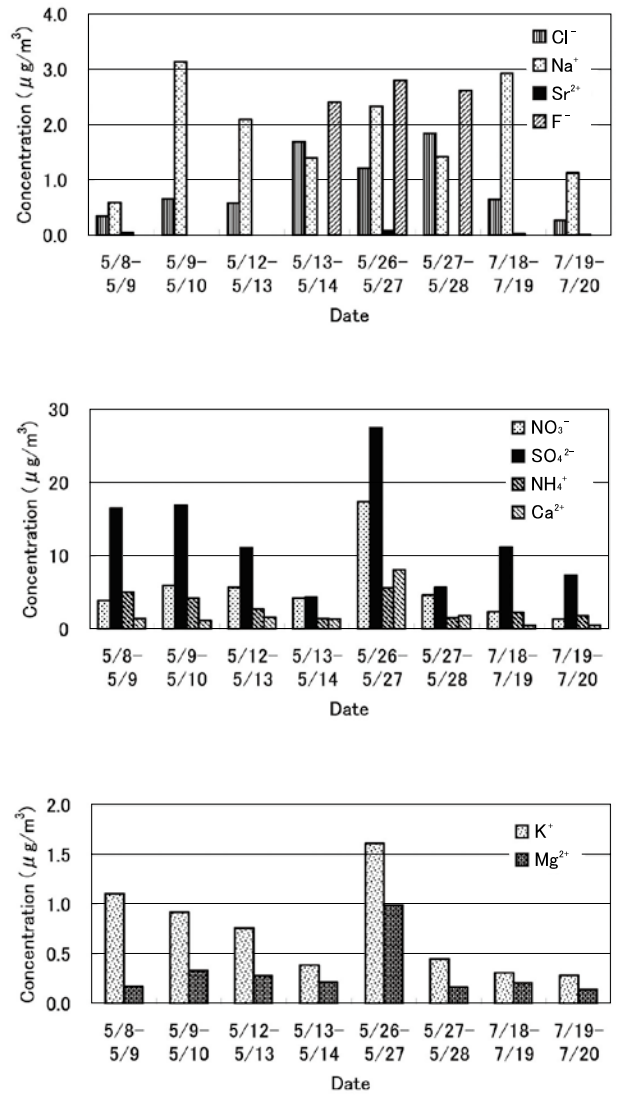


Fig.3 Concentration of water-soluble components during Asian Dust events (5/8-9,5/9-10,5/12-13, 5/13-14,5/26-27,5/27-28) and non Asian Dust events (7/18-19,7/19-20).

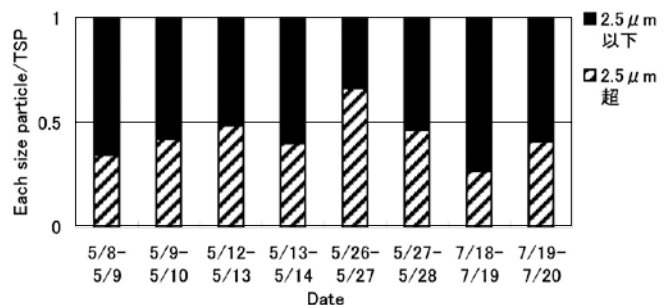


Fig.4 The rate of each size particle in TSP during Asian Dust events (5/8-9,5/9-10,5/12-13,5/13-14, 5/26-27,5/27-28) and non Asian Dust events (7/18-19,7/19-20).

Table 1 Correlation coefficient between chemical components concentration during Asian Dust events.

	TSP	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Ni	Sr	Zn	Pb	Cr	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	
TSP	1																					
Al	0.97**	1																				
Ca	0.98**	1.00**	1																			
Fe	0.98**	0.96**	0.95**	1																		
Mg	0.98**	0.99**	1.00**	0.95**	1																	
Mn	0.98**	0.95**	0.94**	1.00**	0.94**	1																
Ni	0.94**	0.88**	0.89*	0.96**	0.90*	0.97**	1															
Sr	-0.26	-0.39	-0.39	-0.15	-0.37	-0.12	0.07	1														
Zn	0.56	0.38	0.44	0.49	0.48	0.51	0.58	0.04	1													
Pb	0.56	0.46	0.48	0.63	0.50	0.65	0.81	0.61	0.43	1												
Cr	0.96**	0.95**	0.95**	0.97**	0.94**	0.97**	0.96**	-0.13	0.45	0.67	1											
F ⁻	0.46	0.62	0.61	0.38	0.58	0.37	0.25	-0.74	-0.12	-0.16	0.51	1										
Cl ⁻	0.08	0.26	0.25	-0.02	0.21	-0.04	-0.17	0.82*	-0.27	-0.52	0.10	0.90*	1									
NO ₃ ⁻	0.99**	0.97**	0.97**	0.98**	0.98**	0.97**	0.91*	-0.32	0.56	0.50	0.93**	0.45	0.08	1								
SO ₄ ²⁻	0.83*	0.69	0.72	0.85*	0.74	0.87*	0.93**	0.26	0.75	0.83*	0.80	-0.07	-0.45	0.81	1							
Na ⁺	0.35	0.22	0.25	0.26	0.27	0.28	0.19	-0.35	0.75	-0.16	0.13	-0.11	-0.10	0.42	0.38	1						
NH ₄ ⁺	0.63	0.47	0.50	0.69	0.52	0.71	0.83*	0.55	0.66	0.93*	0.66	-0.29	-0.64	0.59	0.95**	0.19	1					
K ⁺	0.83*	0.70	0.72	0.87**	0.74	0.88*	0.95**	0.30	0.65	0.88*	0.82*	-0.06	-0.46	0.80	0.99**	0.25	0.95**	1				
Mg ²⁺	0.99**	0.95**	0.95**	0.97**	0.95**	0.97**	0.91*	-0.28	0.59	0.50	0.92**	0.40	0.04	1.00**	0.83*	0.46	0.62	0.82*	1			
Ca ²⁺	0.99**	0.99**	0.99**	0.98**	0.99**	0.97**	0.92*	-0.32	0.45	0.53	0.96**	0.54	0.16	0.98**	0.76	0.26	0.56	0.77	0.97**	1		
Sr ²⁺	0.83*	0.80	0.80	0.89*	0.80	0.89*	0.95**	0.22	0.36	0.88*	0.92**	0.25	-0.18	0.78	0.84*	-0.11	0.81	0.90*	0.78	0.83*	1	

*:p<0.05 **:p<0.01

4. 各成分濃度間の相関係数

黄砂時における各成分濃度間の相関係数を Table 1 に示す。黄砂の飛来と各成分濃度との間に関係があるかどうか調べるため、TSP と各成分濃度間の相関係数を算出した結果、TSP と金属成分の Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Ni, Cr の間で高い相関が認められた。また、TSP と水溶性成分の SO₄²⁻, NO₃⁻, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ との間にも高い相関が見られた。

5. 各成分の濃縮係数

黄砂発生源の土壌と黄砂時に捕集した TSP の金属成分の組成の違いを明らかにするため、7 種の金属について黄砂標準試料 (CJ-2) の値⁵⁾を元に濃縮係数 (Enrichment Factor:EF) を算出した。この EF は(1)式で算出した。

$$EF = ([X]_{\text{Aerosol}} / [Al]_{\text{Aerosol}}) / ([X]_{\text{Reference}} / [Al]_{\text{Reference}}) \quad (1)$$

X は対象元素、[X]_{Aerosol} は試料中の X 成分濃度、[X]_{Reference} は黄砂標準試料 CJ-2 中の X 成分濃度である。Al は地殻中における存在量が金属元素の中で最も多く、地殻の主要構成成分であることから⁶⁾、本調査では、Al 濃度を基準として EF を算出した。EF が 1 に近い場合、その対象元素は黄砂起源、1 から大き

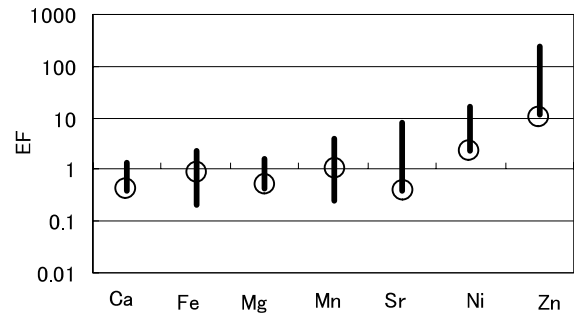


Fig.5 Enrichment Factor (EF) of 7 metals. ○:EF when the highest concentration TSP was observed.

く外れた場合は黄砂以外の起源による付加が起きていると考えられる⁷⁾。

Fig.5 に 7 種の金属元素の EF を示し、最高濃度の TSP が観測された 5 月 26~27 日のデータを○印で示した。これをみると、Ca, Fe, Mg は EF が比較的 1 に近く、Ni, Zn については EF が 1 から離れており、黄砂以外の起源からの付加が示唆された。尚、Cr, Pb については黄砂標準試料のデータが得られていないため、EF は算出していない。

IV 考察

兵庫県に飛来する黄砂の実態を把握するため、黄砂時のTSPを捕集し、化学分析をおこなった。本調査期間中において最高で $272 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のTSP濃度が観測され、黄砂時の平均TSP濃度は $119 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。最高濃度の黄砂時には、TSP量中の粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 超の割合が高く、大規模な黄砂時には粗大粒子が多く飛来していることが示された。粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 超の粗大粒子には土壌や海塩などの自然起源の粒子、粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子にはディーゼル排ガスなど燃焼過程から排出される粒子や二次生成粒子が多く含まれていると考えられており⁸⁾、大気汚染物質の黄砂による影響を評価するために、今後は粒径別の成分分析を行うこと及び黄砂標準試料を独自に詳細に分析することで、各成分について由来を明らかにする必要がある。

また、化学分析を行った結果、Al, Caなど7種の金属濃度、 NO_3^- , SO_4^{2-} など6種の水溶性成分濃度について、黄砂時のTSP濃度との間に高い相関性が見られた。この結果から、黄砂の影響によってこれらの成分濃度が上昇したことが示唆された。また、7種の金属についてEFを算出した結果、Ca, Fe, Mgは黄砂起源であり、Ni, Znは黄砂以外の起源による付加が起きていることが考えられた。

V 要旨

兵庫県に飛来する黄砂の実態を把握するため、黄砂時のTSPを捕集し、化学分析をおこなった。最大で $272 \mu\text{g}/\text{m}^3$ のTSP濃度が観測され、黄砂時の平均TSP濃度は $119 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。Al, Caなど7種の金属濃度、 NO_3^- , SO_4^{2-} など6種の水溶性成分濃度について、黄砂

時のTSP濃度との間に高い相関性が見られた。TSPの粒径別捕集を行った結果、高濃度の黄砂時には、粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 超の粗大粒子の割合が高くなることが示された。また、EFを算出した結果、Ca, Fe, Mgは黄砂起源であり、Ni, Znは黄砂以外の起源に由来することが示唆された。

文献

- 1) 環境省地球環境局環境保全対策課：黄砂問題検討会報告書（2005）
- 2) 岩坂泰信：黄砂その謎を追う。p. 49, 紀伊國屋書店（2006）
- 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) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル（1997）
- 5) Nishikawa, M., Hao, Q., Morita, M. : Preparation and Evaluation of Certified Reference Materials for Asian Mineral Dust. *Global Environmental Research.*, **4**, 103-113(2000)
- 6) 岩田進午, 吉田大三監修：土の環境圏。p182-183, フジ・テクノシステム, 東京（1998）
- 7) 成田祥, 宇井剛史, 植松光夫：2001年春季におけるアジア大陸から西部北太平洋への地殻起源元素および人為起源元素の大気輸送。地球化学, **39**, 1-15(2005)
- 8) 杉山英俊, 齊藤剛：環境大気中における多環芳香族炭化水素の粒径別濃度分布と季節変動。神奈川県環境科学センター研究報告, **27**, 70-76(2003)