

[ノート]

兵庫県に飛来した黄砂による POPs の大気中濃度への影響

鈴木 元治* 松村 千里 中野 武

Influence on the Air Concentrations of POPs
by Asian Dust transported to Hyogo

Motoharu SUZUKI*, Chisato MATSUMURA and Takeshi NAKANO

*Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health and
Environmental Sciences, 3-1-27 Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe 654-0037, Japan*

The air concentrations of POPs were investigated to reveal the transportation of POPs with Asian Dust between May 8th and June 7th in 2007 in *Hyogo*. The breakthrough of POPs could be prevented by sampling with activated carbon filter and polyurethane form. The air concentrations of Chlordanes, Drins, DDTs, PCBs, HCB and HCHs were increased when Asian dust was transported. The air concentrations of those POPs except for PCBs and Endrin were positively correlated with SPM concentration. It was thought that those POPs were transported from China and the Korean Peninsula according to backward trajectory analyses.

I はじめに

黄砂とは、中国大陸内陸部のタクラマカン砂漠や黄土地帯及びモンゴルのゴビ砂漠の土壌などが、偏西風によって運ばれながら沈降する現象である。日本では、3月から4月に西日本や日本海側で黄砂が多く観測されるが、森林伐採や地球温暖化などの人為的な要因が加わり、頻度が増加傾向にあるといわれている¹⁾。黄砂による被害には、視程や光をさえぎることによる植物や交通機関への物理的な影響があり、そのほかにも呼吸器疾患などの健康への影響が指摘されている²⁾。さらに近年では、近隣アジア諸国の発展に伴い、それらの地域の環境汚染物質が黄砂に付着して飛来することが懸念されている。平成14年度から環境省によって行なわれている黄砂実態解明調査によると、硫酸イオンの黄砂による飛来が示唆されている³⁾。

本研究の対象である残留性有機汚染物質 (POPs) は、日本では20年以上前に使用が禁止されている。一方、中国ではクロルデンなどが現在も使用されており、DDTやヘキサクロロシクロヘキサン (HCH) のこれまでの生産量は日本よりもはるかに多く、全世界の20~30%を占める。これらのPOPsは、海流や気流によって地球上を長距離移動することが知られている。このようなことから、黄砂実態解明調査ではPOPsについても調査されているが、黄砂の影響はいまだ明らかになっていない。その原因として、調査対象がろ紙によって捕集されたダスト成分のみであることや、調査期間が黄砂飛来時のみに限定していることが考えられる。POPsは捕集中にろ紙上でダストからの脱着やガス化が生じる可能性がある。また、POPsの大気中濃度は、気温などの様々な要因によって変化するため、黄砂飛来の前後の状態と比較することが必要と考えられる。

そこで、本研究では黄砂飛来が兵庫県の大気中濃度に与える影響を把握することを目的とし、大気中のPOPsの粒子成分とガス成分の両方を調査対象として、黄砂が飛来する時期の1ヶ月間、1日ごとにサンプリングした。

安全科学部

* 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
安全科学部 鈴木 元治

II 方法

1. 対象物質

本研究では、黄砂実態解明調査で調査されている HCHs, DDT類, Endrinに加えて、Table 1 に示す POPs やクロロデン同族体及びその代謝物などの POPs と関連する物質も調査対象とし、これらの関連物質を含めて POPs と呼ぶこととした。

2. 試薬及び標準液

ジクロロメタン (DCM), トルエン及びヘキサンはダイオキシン用, 塩化ナトリウム及び無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用をそれぞれ和光純薬より購入した。精製水は、純水装置 Elix の純水 (>3MQ・cm) (Millipore 社) をヘキサン振とうにより精製したものをを用いた。POPs の標準液には、CIL 社の標準液を混合したものをを用いた。サンプリングスパイクには、¹³C でラベル化されたものをを用い、PCBs では WELLINGTON 社の MBP-MXF, MBP-CG 及び TPCB-CL-B100 をを用いた。シリンジスパイクには、MBP-70 と MBP-101 をを用いた。

3. 試料の採取

試料の採取期間は、当センター屋上 (神戸市須磨区) にて平成 19 年 5 月 8 日～6 月 7 日の 30 日間とした。大気試料のサンプリングは、Fig.1 に示したように、ハイボリュームエアサンプラー (Hi-Vol, SIBATA 社) に捕集材として石英繊維ろ紙 (QR-100, ADVANTEC 社), 活性炭ろ紙 (AC フィルター, 昭和電工社) 及びポリウレタンフォーム (PUF, SIBATA 社) を図に示した順に装着し、流速 700L/min で 24 時間ごとに行った。なお、サンプリングスパイクは石英繊維ろ紙に添加した。

気温及び湿度は、Thermo Recorder TR-72U 「おんどとり」 (T&D 社) により一時間おきに測定した。

4. 試料の前処理

5 月 8 日～16 日の試料は、石英繊維ろ紙, 活性炭ろ紙および PUF を個別に分析し、17 日以降は合わせて分析した。抽出には、高速溶媒抽出装置 (ASE300, DIONEX 社) をを用いた。石英繊維ろ紙及び活性炭ろ紙はジクロロメタン 60mL, PUF はトルエン 60mL により抽出した。抽出液はすべてヘキサンに転溶し、17 日以降の混合抽出液は精製水を加え、超音波により水洗した。試料の 3/10 の量を LC シリカカラム (充填量 500mg, SUPELCO 社) によりクリーンアップした。

試料の残りは、他の物質の分析用に保管した。その後、濃縮してシリンジスパイクを添加し、100 μ L に定容したものを POPs の分析試料とした。

5. GC/MSの分析条件

POPs の分析には、HT8-PCB キャピラリーカラムを装着した HRGC/MS (HP6890/JMS-800D) をを用いた。HT8-PCB による PCBs 及び POPs の分析条件は、当センターの松村らの方法^{4),5)} に従った。

6. バックトラジェクトリ解析

バックトラジェクトリ解析 (後方流跡線解析) には、国立環境研究所地球環境研究センター (NIES-CGER) で開発された METEX (Meteorological Data Explorer) をを用いた。解析の基点は、調査地点 (経度 135 度, 緯度 34.6 度) の高度 1000m と設定し、調査したすべての日について 5 日前までの大気経路を 6 時間ごとに解析させた。

Table 1 Target POPs and POPs-related substances.

HCHs	α -HCH	chlordene
	γ -HCH	Chlordenes α -chlordene
	β -HCH	γ -chlordene
	δ -HCH	β -chlordene
DDTs	o,p'-DDT	Oxy-chlordene
	p,p'-DDT	Heptachlor
DDDs	o,p'-DDD	Exo-heptachlor-epoxide_B
	p,p'-DDD	Endo-heptachlor-epoxide_trans
DDEs	o,p'-DDE	MC-4
	p,p'-DDE	Chlordanes trans-chlordane
Dieldrin		MC-5
Endrin		cis-chlordane
PCBs	Cl1~Cl10	Oxy-chlordane
HCB		MC-6
Mirex		Nonachlors trans-nonachlor
		cis-nonachlor

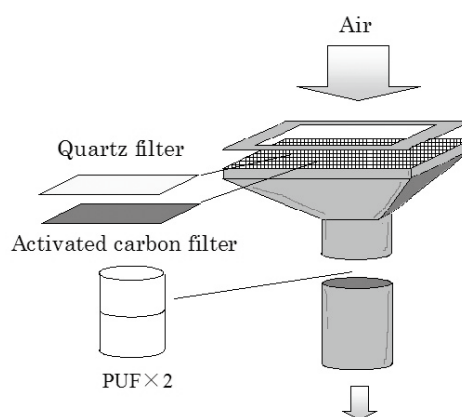


Fig.1 Diagrammatic illustration of High Volume Air Sampler (Hi-Vol).

III 結果および考察

1. 大気状態及び黄砂飛来の状況

5月8日～6月7日の調査期間中の気温、湿度及び降雨量を Fig.2 に示す。気温は、20℃前後で安定していた。5月25日の早朝から夕方にかけて降雨があり、5月24日(5月24日 15:40～25日 15:08)及び5月25日(5月25日 15:23～26日 10:10)に湿度が上昇した。

調査期間中に神戸で黄砂が観測された日は、気象庁によると5月26日と27日の計2日であった。気象庁では黄砂の観測は、主に目視によって行なわれている。本研究では、浮遊粒子状物質(SPM)から黄砂の飛来状況を判断した。SPMは、大気中に浮遊する微小な粒子状の物質のことであり、黄砂粒子の飛来によって濃度が上昇する。そのため、黄砂飛来の判断によく用いられている^{6,7)}。SPM濃度が100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えると風景がぼんやりとかすみだし、大規模な黄砂の飛来時には400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える。

調査期間中のSPM濃度の1日ごとの平均値、中央値、最大値及び最小値を Fig.3 に示す。これらの値は、近隣の一般大気常時監視地点(須磨地点)の1時間値から計算したものである。期間中、SPM濃度が相対的に高かったのは、5月8日及び26日であり、それぞれ60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 及び112 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

黄砂の飛来状況は、大気拡散モデル(CFORS)からも確認した。CFORSは、大気中の化学物質の輸送を計算するシステムであり⁸⁾、SPMなどの時間・空間的変動をインターネット上で閲覧することができる⁹⁾。CFORSにより、5月8日と5月26日のSPMは、黄砂の発生源周辺より飛来してきたことが確認できた。また、CFORSでは5月25日にも黄砂飛来が予測されていたが、神戸に雨が降ったため実際のSPM濃度は低かった。これらのことから、5月8日は目視では観測されない規模であったが黄砂が飛来したと判断し、5月8日と26日の計2日を黄砂の飛来日とした。

2. POPsの捕集状態

Hi-Volでは、POPsが大気中で粒子に付着した状態で存在した場合でも、石英繊維ろ紙に捕集された時に大流量の空気(700L/min)が通過することによって、ろ紙から剥離されたりガス化される可能性がある。そのため本研究では、石英繊維ろ紙の後段に活性炭ろ紙及びPUFを取り付けた。これらの捕集材ごとのPOPs及びPCBsの同族体の捕集割合をそれぞれ Fig.4 及び Fig.5 に示す。図の値は5月8日から16

日の平均値であり、ばらつきは小さかった。POPsの捕集は、活性炭ろ紙が80%以上、PUFが10%程度であり、石英繊維ろ紙は10%以下であった。この結果は、活性炭ろ紙の代わりに活性炭素フェルトを用いた村山らの報告¹⁰⁾と一致する。PCBsの同族体では、塩素数によって違いが見られた。1塩素から7塩素までは、他のPOPsと同様に石英繊維ろ紙に捕集される割合がほとんどなかった。一方、8塩素、9塩素及び10塩素では石英繊維ろ紙に捕集される割合が大きかったが、50%以上は活性炭ろ紙に捕集されていた。これらのことから、Hi-Volによって大気中のPOPsを捕集する場合には、石英繊維ろ紙に加えて活性炭ろ紙及びPUFが必要であることが分かった。

ただし、本方法では大気中にガス状で存在したPOPsも合わせて捕集される。そのため、大気中で黄砂のようなダストにPOPsがどの程度付着していたかを知るには、ろ紙上でPOPsの破過がどの程度起きるかを確かめる必要がある。また、流量の小さいローボリュームエアサンプラーやパッシブエアサンプラーなどにより、ダストに付着していたPOPsとガス状のPOPsを分離して採取できるような方法を利用することも有効と考えられる。

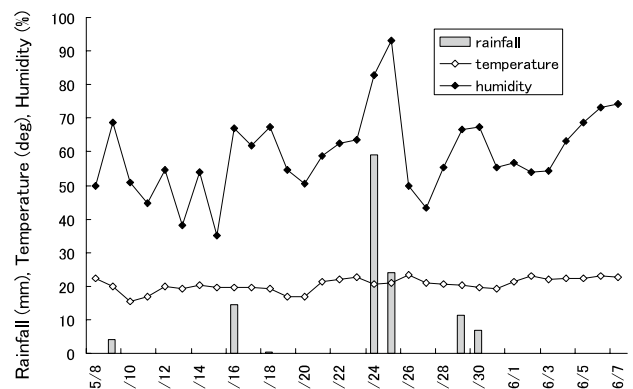


Fig.2 Daily variation of the air temperature, humidity and rainfall during the period.

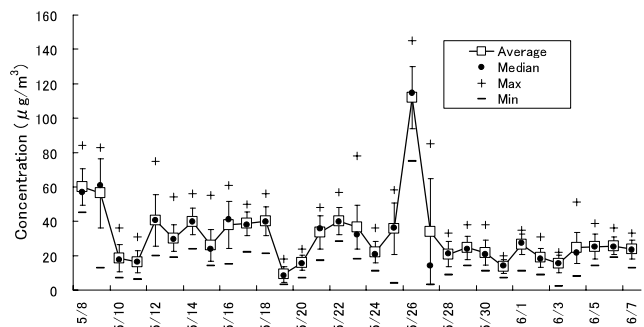


Fig.3 Daily variation of the SPM concentration at nearly monitoring station during the period.

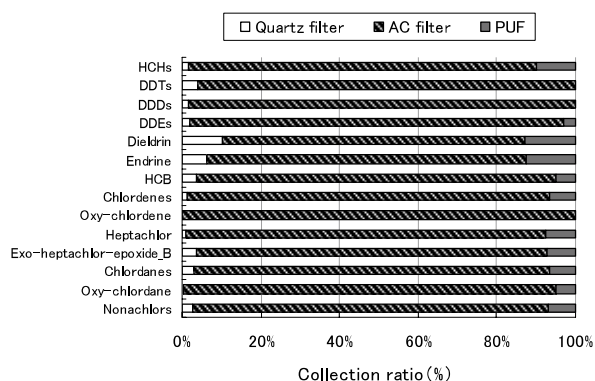


Fig.4 Collection ratio of POPs according to each sampling materials.

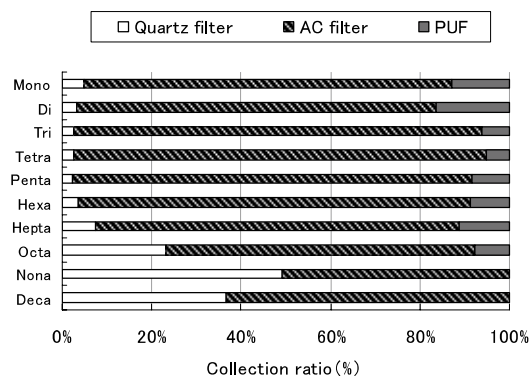


Fig.5 Collection ratio of PCB homolog according to each sampling materials.

3. POPs の大気中濃度

調査期間中の POPs の大気中濃度を Fig.6 に示す。 POPs の大気中濃度は、当センター屋上でこれまでに検出された範囲内であり、全国レベルと比較しても特に高いものではなかった。また、Endo-heptachlor-epoxide_B はすべての日で不検出 (<0.16pg/m³) であった。しかしながら、POPs の大気中濃度が上昇する日がみられ、特に黄砂が飛来した 5 月 8 日は濃度上昇が顕著であった。5 月 8 日では、HCHs、PCBs、DDT 類 (DDTs, DDDs, DDEs)、クロルデン類 (Chlordenes, Heptachlor, Chlordanes, Oxy-chlordane, Nonachlors, Exo-heptachlor-epoxide_B) 及びドリソリン類 (Dieldrin, Endrin) に大気中濃度の上昇がみられた。次に POPs の大気中濃度が高かったのは 5 月 25 日であり、特にクロルデン類とドリソリン類の濃度の上昇が顕著であった。5 月 25 日は雨が降ったため、SPM 濃度の上昇はみられなかったが、黄砂の飛来が予測されていた日である。黄砂が飛来し、SPM 濃度が最も高かった 5 月 26 日では、HCB の大気中濃度の上昇がみられ、クロルデン類及びドリソリン類の上昇もみられたが 5 月 8 日や 25 日ほど顕著ではなかった。また、クロルデン類は黄砂飛来のない 5 月 13 日及び 17 日も 5 月 26 日と同程度の大気中濃度の上昇がみられた。Oxy-chlordene 及び Mirex は、それぞれ 2pg/m³ 以下及び 0.1pg/m³ 以下と他の POPs に比べて低濃度であり、期間中に大気中濃度の上昇はみられなかった。

大気中濃度の上昇がみられた POPs の大気中濃度と SPM 濃度の相関を Fig.7 に示す。R² 値は HCB の 0.38 が最も高く、その他は 0.072~0.31 であった。t 検定では、危険率 5% で PCBs 及び Endrin 以外の POPs と SPM に正の相関が認められた。しかしながら、相関にはばらつきがみられ、特に 5 月 8 日は、図中の近似直線から大きく外れている。このことは、POPs がガス状で存在した割合が高かったか、あるいは

POPs が黄砂粒子に付着する割合が日本の粒子よりも高いことが可能性として考えられる。また、SPM 濃度以外にも POPs の大気中濃度を上昇させる要因があることが考えられる。

4. 大気経路と POPs の大気中濃度との関係

バックトラジェクトリ解析により推定した大気経路を Fig.8 に示す。図中の網掛けは、黄砂の発生源であるタクラマカン砂漠、ゴビ砂漠及び黄土高原を示す。(I) に示す大気経路は、POPs の大気中濃度が上昇した日のものであり、(II) はその他の日の大気経路である。

I-1 (5 月 8 日) 及び I-2 (5 月 26 日) は、黄砂が飛来した日の大気経路である。I-3 (5 月 17 日) は、黄砂の飛来はなかったがクロルデン類やドリソリン類の大気中濃度が上昇した日の大気経路であり、5 月 13 日の大気経路も同様のパターンであった。I-4 (5 月 25 日) は、雨が降ったが黄砂の飛来が予測されていた日であり、クロルデン類及びドリソリン類の大気中濃度が上昇した日である。I-1~4 の大気経路は、すべて中国大陸を横断し、黄砂発生源周辺を経て、黄海周辺及び朝鮮半島を通過していたことが分かる。

一方、POPs の大気中濃度の上昇がなかった日の大気経路は、主に II の 4 つのパターンに分類することができた。II-1 (5 月 10 日) は、ロシア地域を通過する経路であり、同様のパターンが 5 月の前半に多くみられた。II-2 (5 月 16 日) は、黄海周辺を徘徊する経路であり、同様のパターンが 5 月 9 日及び 18 日にもみられた。II-3 (5 月 24 日) は、沖縄や台湾の近海など日本より南の地域を通過する経路であり、調査期間中この日だけにみられた。II-4 (6 月 3 日) は、日本の東側の太平洋を通過しており、黄砂発生源や黄海周辺地域の影響を全く受けない大気経路であった。II-4 と同様のパターンは 5 月 19 日~23 日

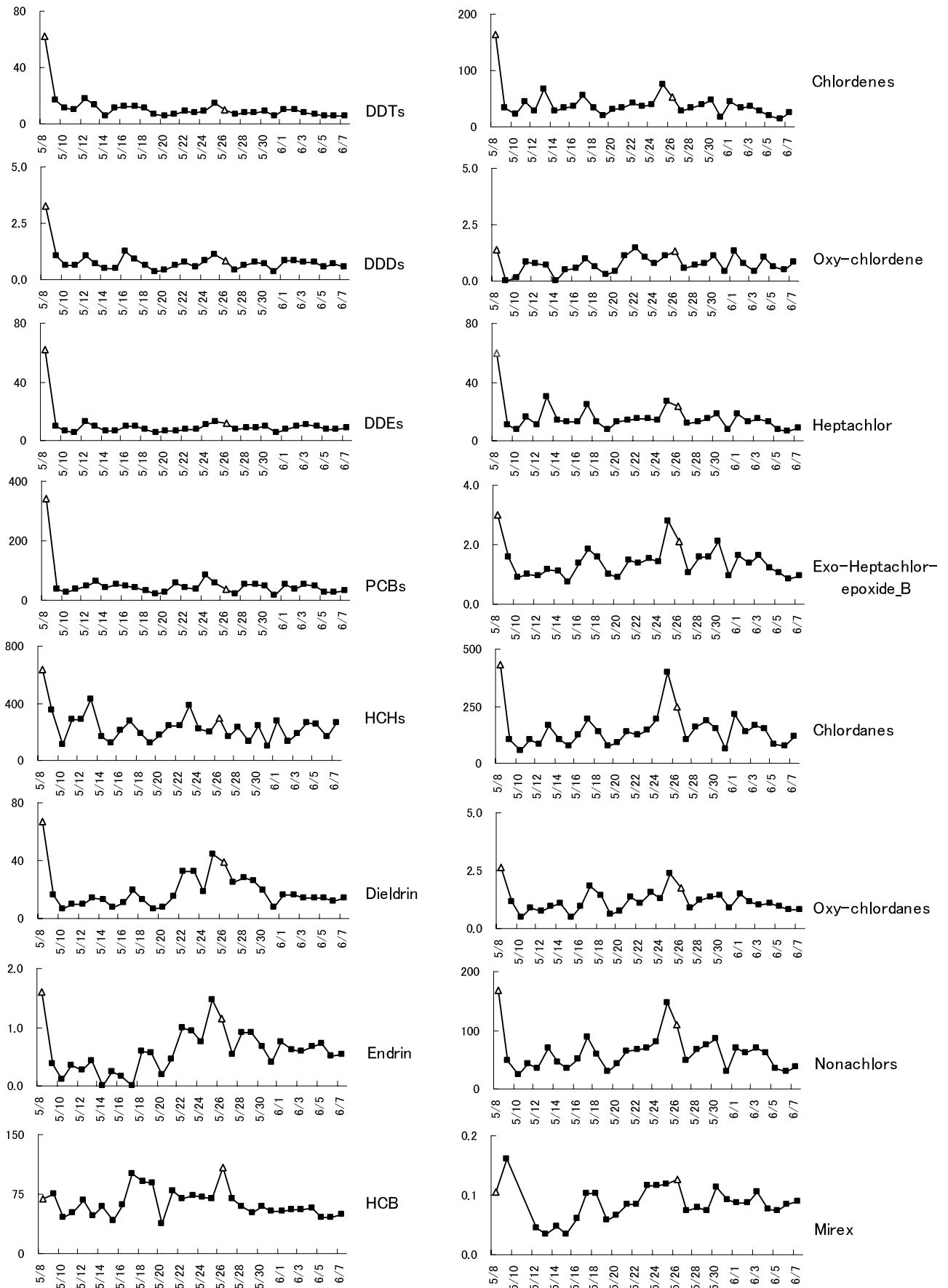


Fig.6 Daily variation of the air concentrations of POPs (pg/m^3) during the period. Triangle points indicate the values when Asian dust was transported.

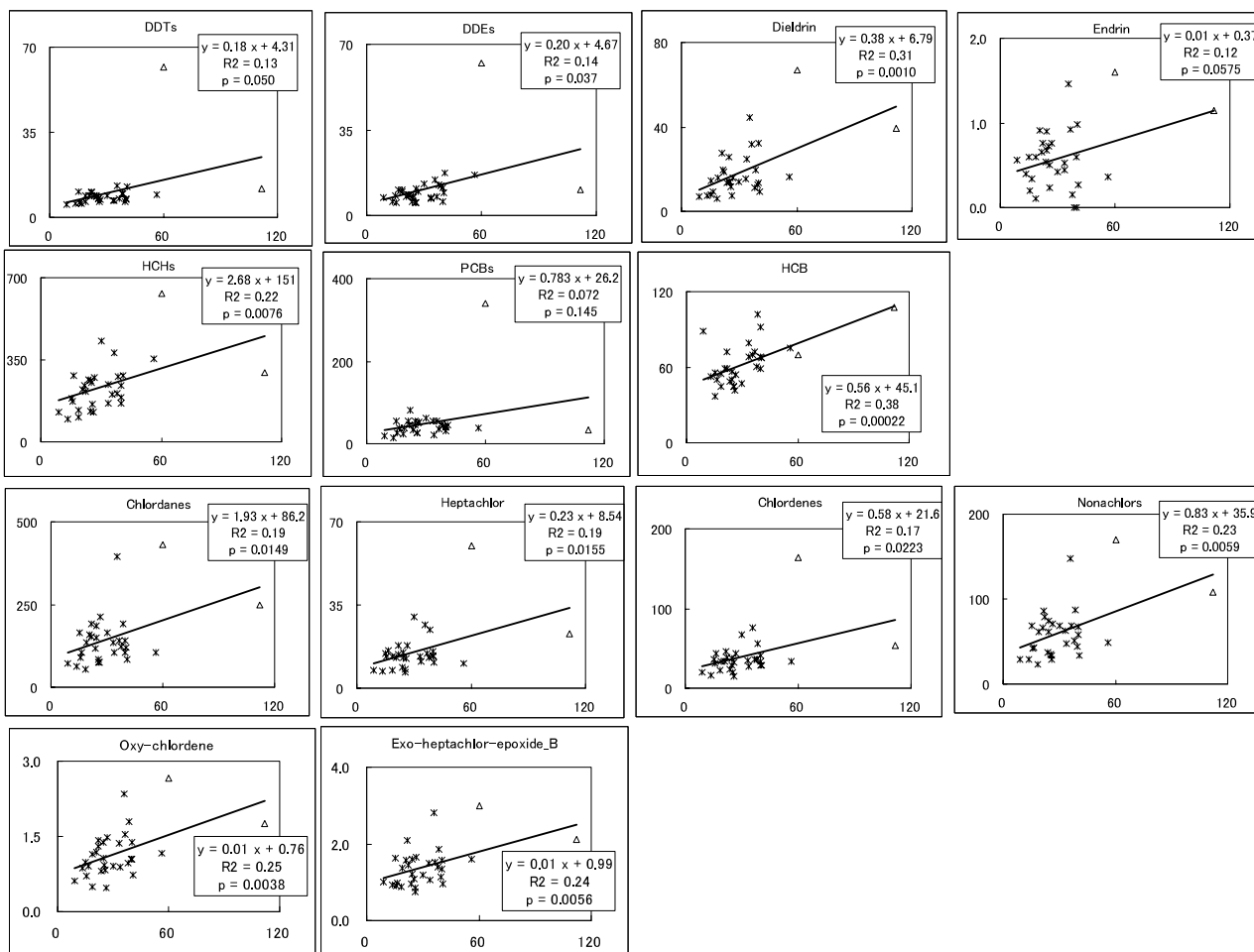


Fig.7 Relationships between the SPM concentrations and the each POPs air concentrations. X-ray indicates SPM concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) and Y-ray indicates air concentration of POPs (pg/m^3). Triangle points indicate the values when Asian dust was transported.

及び5月27日～6月7日にもみられ、5月27日以降は黄砂飛来のシーズンが終わったことが確認された。

このように、POPsの大気中濃度が上昇した日の大気経路（I）は、その他の日の大気経路（II）と明らかに異なることから、大気中濃度が上昇したPOPsは、黄砂が飛来した経路から輸送された可能性が考えられる。

5. HCH及びDDTの異性体パターン

調査期間中のHCHの α 体と γ 体の異性体比をFig.9に示す。日本で殺虫剤として使用されたHCHは α 体の割合が高い。一方、中国では γ 体の割合が99%以上であるLindaneも多く使用されていた。中国の南部ではこのLindane由来のHCH汚染が報告されている^{11, 12)}。同じようにLindaneの使用が多いアメリカのガンベルストンでは、 α/γ 比がおよそ0.6と報告されている^{11, 12)}。ただし、 γ 体は α 体に比べて

長距離を移動しないと言われているため¹⁴⁾、発生源から離れるにつれてその影響は小さくなると考えられる。調査期間中の α/γ 比は2.5付近で変動し、最も低かったのが5月24日の1.7である。5月24日は、バックトラジェクトリ解析から調査期間中に唯一、南西からの大気経路をとっていた日である（Fig.8のII-3）。そのため、5月24日の γ 体の増加は、中国南部などの地域で使用されたLindaneの影響を受けている可能性が考えられる。

調査期間中のDDT及びDDEの o,p' 体と p,p' 体の異性体比をFig.10に示す。殺虫剤として過去に使用されたDDTは約85%が p,p' 体である。しかし、中国ではきょう雑物として o,p' 体が85%程度含まれるDicofolが殺虫剤として綿畑などで現在も使用されている¹⁵⁾。そのため、中国南部^{11, 12)}や北京の河川¹⁶⁾では、Dicofolによる o,p' 体のDDT汚染が報告されている。調査中にDDTs類の大気中濃度が上昇し

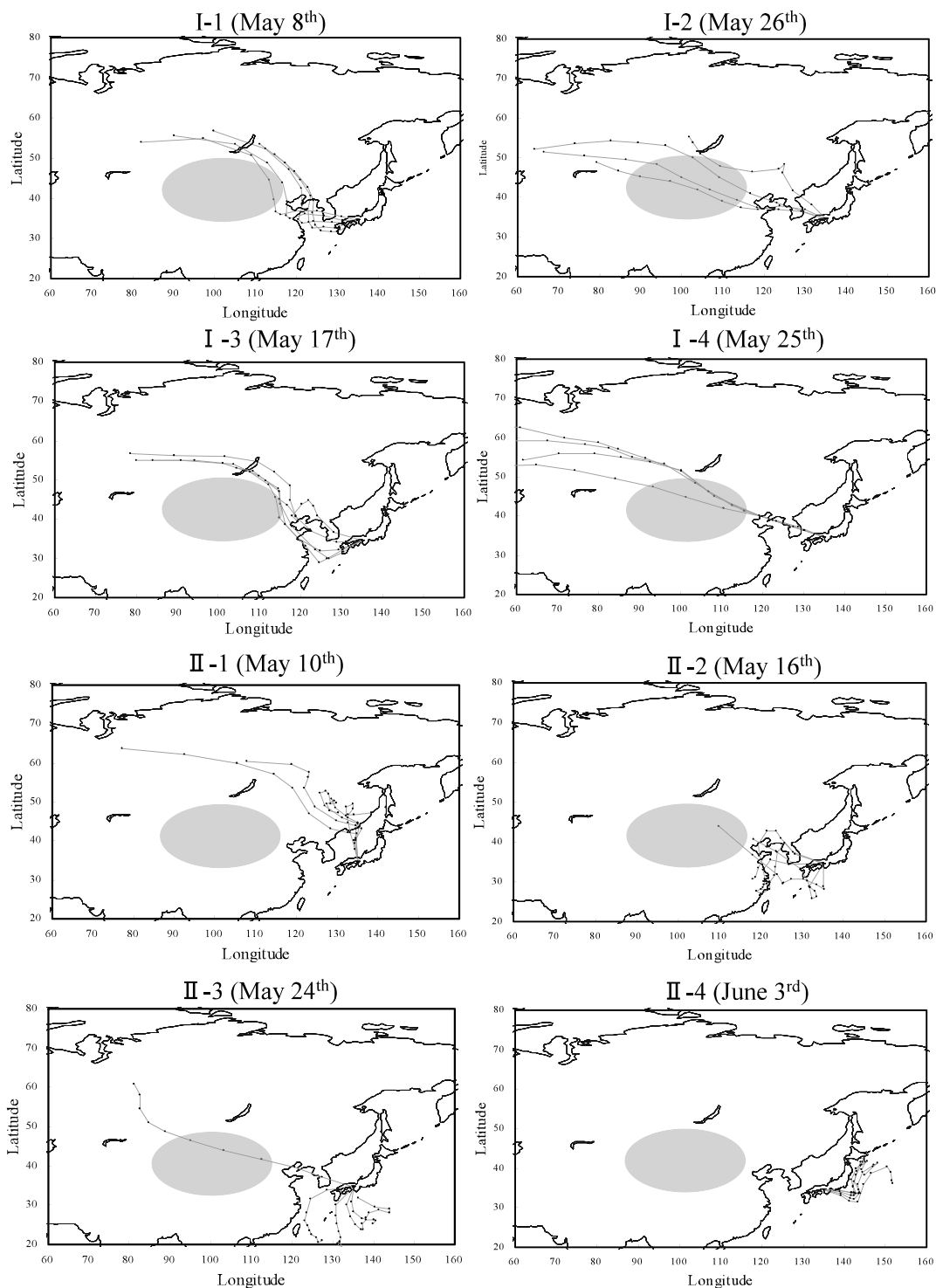


Fig.8 Backward trajectory analyses on the days when the air concentrations of POPs were high(I) and the days when the air concentrations of POPs were not high(II).

た5月8日の $o, p'/p, p'$ 比は 1.23 であり, o, p' 体の割合は他の日の 0.98~1.83 と比べて高くなかった。また, DDT の代謝物である DDE の $o, p'/p, p'$ 比も 0.23 であり, 他の日の 0.20~0.31 と比べて高くなかった。

このように, HCH 及び DDT の異性体パターンには

黄砂飛来による変化はみられなかった。しかしながら, 5月24日に HCH の α/γ 比が低下したように, 飛来源の汚染が異性体パターンに反映される可能性があることから, 今後, 黄海周辺の大気中の DDT や HCH の異性体パターンを確認し, それらと比較する必要がある。

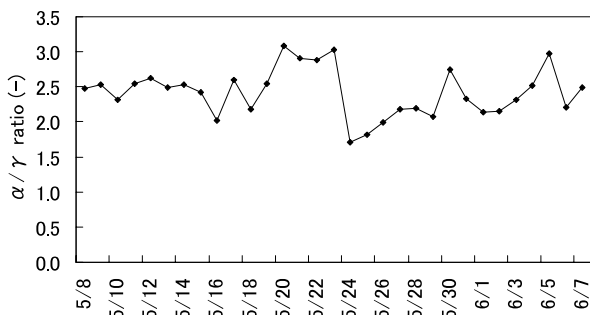


Fig.9 Daily variation of the α/γ isomer ratio of HCH during the period.

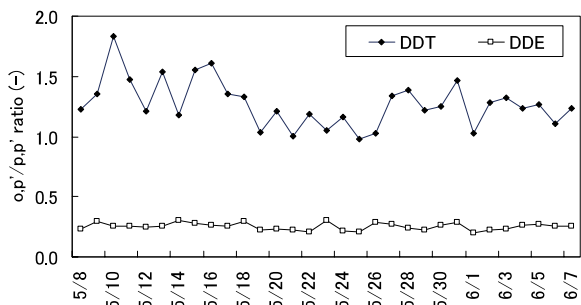


Fig.10 Daily variation of the o,p'/p,p' isomer ratio of DDT and DDE during the period.

IV まとめ

本研究は、黄砂飛来シーズンの大気中 POPs を 1 日ごとに集中調査することにより、黄砂飛来が兵庫県の大気中濃度に与える影響を調査した。その結果、得られた知見は以下のとおりである。

1. 石英繊維ろ紙の後段に活性炭ろ紙及び PUF を取り付けて大気中の POPs を捕集した結果、POPs のほとんどは活性炭ろ紙に捕集され、捕集時の破過を防ぐことができた。
2. 黄砂が飛来した日には、クロルデン類、ドリノ類、DDT 類、PCBs、HCB 及び HCHs の大気濃度が上昇し、PCBs 及び Endrin 以外の POPs の大気中濃度は、SPM 濃度と正の相関がみられた。
3. バックトラジェクトリ解析から、POPs の大気中濃度が上昇した日の大気は、すべて中国大陸を横断し、黄砂発生源周辺を経て、黄海周辺及び朝鮮半島を通過していた。

黄砂が飛来する日には、POPs の大気中濃度が上昇する傾向にあったが、POPs の輸送には大気経路が大きく関わっていることが考えられる。調査中に飛来した黄砂はやや小規模であったことから、黄砂によ

る POPs の輸送の有無を明確にするには、より規模の大きな黄砂飛来時のデータを蓄積し、大陸のデータなどを含めた詳細な解析を行なうことが必要である。

謝辞

本研究にあたり、バックトラジェクトリ解析をご指導頂きました(独)国立環境研究所の高澤嘉一研究員に感謝いたします。

文献

- 1) 森 涼子, 竹野大志, 香月幸一郎, 白井玄爾: 長野県における大気環境の特徴—平成 14 年度大気汚染常時監視結果の解析と長期変動解析—, 長野県衛生公害研究所報, **48**, 1-17 (2002)
- 2) 環境省: 黄砂問題検討会報告書 (2005)
- 3) 環境省: 黄砂実態解明調査中間報告書 (2007)
- 4) 松村千里, 鶴川正寛, 中野武, 江崎達哉, 大橋眞: キャピラリーカラム (HT8-PCB) による PCB 全 209 異性体の溶出順位, 環境化学, **12**, 855-865 (2002)
- 5) 松村千里, 鶴川正寛, 北本寛明, 藤森一男, 中野武, 江崎達哉: HT8-PCB の POPs 分析への応用, 第 13 回環境化学討論会講演要旨集, 676-677 (2004)
- 6) 多田納 力: 島根県における大規模黄砂現象の発生状況と特徴, 環境技術, **36**, 251-257 (2007)
- 7) 森 涼子: 長野県で観測された黄砂の実態, 環境技術, **36**, 258-263 (2007)
- 8) Uno, I., Satake, S., Gregory, R. C., Youhua, T., Zifa W., Takemura, T., Sugimoto, N., Shimizu, A., Murayama, T., Thomas, A. C., Steven, C., Uematsu, M., Ohta, S., Patricia, K. Q. and Timothy, S. B.: Numerical study of Asian dust transport during the springtime of 2001 simulated with the Chemical Weather Forecasting System (CFORS) model. *J. Geophys. Res.*, 109(D19S24), doi:10.1029/2003JD004222 (2004)
- 9) <http://cfors.riam.kyushu-u.ac.jp/%7Ecfors/index.html>
- 10) 村山 等, 鈴木貴博, 家合浩明, 旗本尚樹, 富永泰子, 渋谷信雄: ハイボリウムエアサンプラーによる POPs 及び PAHs の捕集効率, 第 17 回環境化学討論会講演要旨集, 426-427 (2008)

- 11) Yunyun, Y., Deliang, L. and Dehai M.: Levels, seasonal variations and sources of organochlorine pesticides in ambient air of Guangzhou, China. *Atmos. Env.*, **42**, 677-687 (2008)
- 12) Liua, M., Chenga, S., Oua, D., Yangb, Y., Liua, H., Houc, L., Gaoa, L. and Xua, S.: Organochlorine pesticides in surface sediments and suspended particulate matters from the Yangtze estuary, China. *Environ. Pollut.*, **156**, 168-173(2008)
- 13) Park, J.S., Wade, T. L. and Sweet, S.: Atmospheric deposition of organochlorine contaminants to Galveston Bay, Texas. *Atmos. Env.*, **35**, 3315-3324(2001)
- 14) Beyer, A., Mackay, D, Matthies, M., Wania, F. and Webster, E.: Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Tec.*, **34**, 699-703 (2000)
- 15) Yanga, X., Wanga, S., Biana, Y., Chena, F., Yua, G., Gua, C. and Jiang, a, X.: Dicofol application resulted in high DDTs residue in cotton fields from northern Jiangsu province, China. *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 92-98 (2008)
- 16) Wan, Y., Hu, J., Liu, J., An, W., Tao, S. and Jia, Z.: Fate of DDT -related compounds in Bohai Bay and its adjacent Haihe Basin, North China. *Marine Pollution Bulletin*, **50**, 439-445 (2005)