

資 料

黄砂中の陰イオン・陽イオン成分濃度とその粒径分布について

大平武俊, 角田 寛, 三原利之 *

要 旨

日本に飛来する黄砂の物理的, 化学的な性状やその広域的な分布を明らかにするため, 福井・岐阜・三重・滋賀の四県が連携して調査を実施し, 岐阜県では陰イオン・陽イオン成分濃度とその粒径分布に関する検討を行った.

平成17年4月15日~18日にかけて飛来した黄砂における調査の結果, 浮遊粉じんの粒径別の濃度は, いずれの県でも平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の微少粒子側と $4.8\mu\text{m}$ の粗大粒子側で高い値を示した. 黄砂時において, 平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ では硫酸アンモニウムの存在が, また平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ では硝酸イオン濃度が高く, 硝酸カルシウムや硝酸ナトリウムとしての存在が推察された.

また, 前述の調査と平成18年4月7日~10日にかけて行った調査の後方流跡線解析結果から, 飛来する黄砂の経路により粒子中の大気汚染物質の濃度が異なり, 特に黄砂が中国北東部経済圏上空を經由した場合, 硫酸塩や硝酸塩などの大陸からの大気汚染物質の輸送に関わることが示唆された.

キーワード: 黄砂, 陰イオン, 陽イオン, 粒径分布, 後方流跡線解析

1 はじめに

黄砂は, 中国大陸内陸部のタクラマカン砂漠, ゴビ砂漠や黄河流域など乾燥地域で, 巻き上げられた土壌, 鉱物粒子が偏西風に乘って日本に飛来する自然現象としてとらえられてきた. しかし, 森林の減少, 砂漠化等の問題と関連して, 近年では黄砂による環境影響が増大しているといわれている¹⁻³⁾.

一方, 国内の大気環境測定局では浮遊粒子状物質(SPM)が, 黄砂飛来により春先に環境基準を超過する要因となっている^{4,5)}. さらに, 近年中国での大気汚染が深刻であることから大気汚染物質の沈着した粒子状物質の輸送が憂慮されている^{1,6)}.

そこで, 日本に飛来する黄砂の物理的, 化学的な性状やその広域的な分布を明らかにするため, 福井・岐阜・三重・滋賀の四県が連携して調査を実施した. 本報告では, 岐阜県が担当したイオン成分濃度とその粒径分布について報告する.

2 調査方法

2.1 試料採取地点

福井・岐阜・三重・滋賀におけるアンダーセンハイボリウムエアサンプラーによる試料採取地点を図1に

示した.



図1 試料採取地点

岐阜県保健環境研究所 : 504-0838 岐阜県各務原市那加不動丘 1-1

* 岐阜県研究開発課 : 500-8570 岐阜市藪田南 2-1-1

2.2 大気環境測定局

大気環境の状況を把握するため、試料採取地点に近い大気環境測定局を選定し、これらを表1に示した。

各県の大気環境測定局において測定されている大気質としては、浮遊粒子状物質 (SPM)、二酸化硫黄 (SO_2)、二酸化窒素 (NO_2)、光化学オキシダント (Ox) のデータを用いた。

表1 大気環境測定局

測定局名	住 所
福井局	福井県福井市豊島2丁目5-26
岐阜北部局	岐阜市福光東3-19
四日市商業 高校局	三重県四日市市尾平町字永代寺
堅田局	滋賀県大津市本堅田25-26

2.3 調査時期

平成17年4月15日13時から4月18日13時にかけて黄砂飛来時(以下「黄砂時(I)」という)として、平成17年10月21日13時から10月24日13時にかけて対照時期(以下「対照時(I)」という)として、四県同時に試料採取を行った。

なお、気象庁の黄砂情報によれば、平成17年4月15日から16日にかけて沖縄、九州、中国、四国、近畿、北陸、東海の広い範囲で黄砂が観測されている⁷⁾。

また、当県のみ平成18年4月7日13時から10日13時にかけて黄砂飛来時(以下「黄砂時(II)」という)として、平成18年5月8日13時から11日13時にかけて対照時期(以下「対照時(II)」という)として試料採取を行った。

2.4 試料採取方法

アンダーセンハイボリウムエアーサンプラー(柴田科学AH-600型)に、あらかじめ恒量にした円形の穴あき石英繊維ろ紙(AHO-630:PALLFLEX)を4段、更にバックアップフィルター(2500QAT-UP:PALLFLEX)を取り付け、566 L/minで約72時間大気を捕集した。

サンプリングしたろ紙は、実験室に持ち帰り、恒温恒室(温度20℃、湿度50%)で24時間放置後及び48時間放置後の重量を測定した。重量測定後は試料を1/4に切り取り、それらを半紙で包み、更にアルミホイルで包んで冷凍室に保存した。

なお、アンダーセンハイボリウムエアーサンプラーの分級範囲は、第1段が7.0 μm 以上(平均粒径22.1 μm)、第2段が3.3~7.0 μm (平均粒径4.8 μm)、第3段が2.0~3.3 μm (平均粒径2.6 μm)、第4段が1.1~2.0 μm (平均粒径1.5 μm)、バック

アップフィルターが1.1 μm 以下(平均粒径0.6 μm)である。

2.5 分析方法

採取した円形の穴あき石英繊維ろ紙は1/4、バックアップフィルターについては1/8を短冊状に切り、50 mLの円形のプラスチック容器に入れ、イオン交換水30mLを加え、20分間振とうし、3000rpmで2分間遠心分離した。この上澄液を孔径0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの陰イオン及びナトリウムイオン、カルシウムイオン、アンモニウムイオンの陽イオンについてイオンクロマトグラフにより分析を行った。

なお、イオンクロマトグラフによる分析条件を表2に示した。

表2 イオンクロマトグラフの分析条件

装 置	島津製作所 HIC-SP super	
	陰イオン	陽イオン
分離カラム	SHIM PACK IC-SA	SHIM PACK IC-SC1
溶離液	0.6mM Na_2CO_3 /12mM NaHCO_3	3.3mM 硫酸
流量	1.0mL/分	1.0mL/分
カラム温度	30℃	30℃
注入量	50 μL	200 μL

2.6 後方流跡線解析

黄砂時(I)・(II)および対照時(I)・(II)における後方流跡線解析には、METEX(METeolorological Data Explorer、地球環境研究センターhttp://cgermetex.nies.go.jp/metex/index_jp.html)のNCEP再解析データを用いて流跡線解析を行った⁸⁾。解析条件は、座標:北緯35度・東経136度、高度:500m、算出方法:三次元法、垂直座標系:シグマ、流跡線長さ:168時間とし、時刻は各採取開始日の15時から6時間毎のデータを用いた。

3 結果および考察

3.1 各県における大気質

各県における大気質の状況を把握するため、各大気環境測定局での浮遊粒子状物質 (SPM)、二酸化硫黄 (SO_2)、二酸化窒素 (NO_2)、光化学オキシダント (Ox) の4月と10月の月間平均濃度、また黄砂時(I)と対照時(I)の期間内平均濃度もあわせて表3に示した。

3.1.1 浮遊粒子状物質 (SPM)

各県の大気環境測定局におけるSPMの経月変化

表3 各県における大気質

	4月の月間平均濃度				10月の月間平均濃度			
	福井県	岐阜県	三重県	滋賀県	福井県	岐阜県	三重県	滋賀県
S P M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	26 (32)	24 (24)	31 (35)	36 (44)	21 (14)	17 (13)	26 (24)	22 (14)
S O ₂ (ppb)	6 (6)	7 (8)	6 (8)	— (—)	4 (2)	4 (3)	3 (3)	— (—)
N O ₂ (ppb)	14 (11)	13 (11)	18 (15)	14 (14)	16 (14)	14 (12)	19 (21)	10 (8)
O x (ppb)	32 (35)	35 (46)	38 (43)	41 (48)	18 (22)	19 (19)	24 (18)	27 (28)

注：() 内は調査期間内の平均濃度である

は、いずれの地点においても夏季での光化学反応により高くなり、冬季に低くなる傾向がみられた。また、S P Mは夏季に次いで黄砂が飛来する春先にも高い傾向がみられた。

各県の大気環境測定局における黄砂時(I)、対照時(I)のS P Mの経時変化は、平成17年4月15日から16日にかけての黄砂飛来時において各県とも50～70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と高くなっており、表3に示した4月の月間平均濃度24～36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に対して、S P M濃度は4月の中でも特に高かった。また、対照時(I)はおおむね20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度かそれ以下で推移しており、黄砂時(I)期間内は対照時(I)に比べて高かった。

3.1.2 ガス状物質

各県の大気環境測定局における黄砂時(I)と対照時(I)のS O₂の経時変化は、黄砂時(I)の期間内の平均濃度が6～8 ppbで、対照時(I)は2～3 ppbであり、各県とも黄砂時(I)が対照時(I)に比べて高いレベルにあった。4月の月間平均濃度は6～7 ppbであり、黄砂時(I)期間内の濃度は特に高いものではな

かった。

次に、N O₂の経時変化は、黄砂時(I)の濃度範囲が2～40 ppb、期間内の平均濃度11～15 ppbで、対照時(I)の濃度範囲が1～52 ppb、期間内の平均濃度12～21 ppbであり、各県とも黄砂時(I)が対照時(I)に比べて大きな差は見られなかった。また、4月の月間平均濃度は13～18 ppb、10月の月間平均濃度は10～17 ppbで、黄砂時(I)期間内の平均濃度と大きな差は見られなかった。

O xの経時変化は、黄砂時(I)の濃度範囲が9～81 ppb、期間内の平均濃度37～48 ppbで、対照時(I)では0～53 ppb、平均18～28 ppbであり、黄砂時(I)が対照時(I)に比べて高く、両者とも高い傾向が見られた。

4月の月間平均濃度は32～41 ppbであり、10月の月間平均濃度17～27 ppbに比べて、4月はかなり高かった。

3.2 浮遊粉じん濃度およびイオン成分

各県の黄砂時(I)と対照時(I)における粒径別の浮

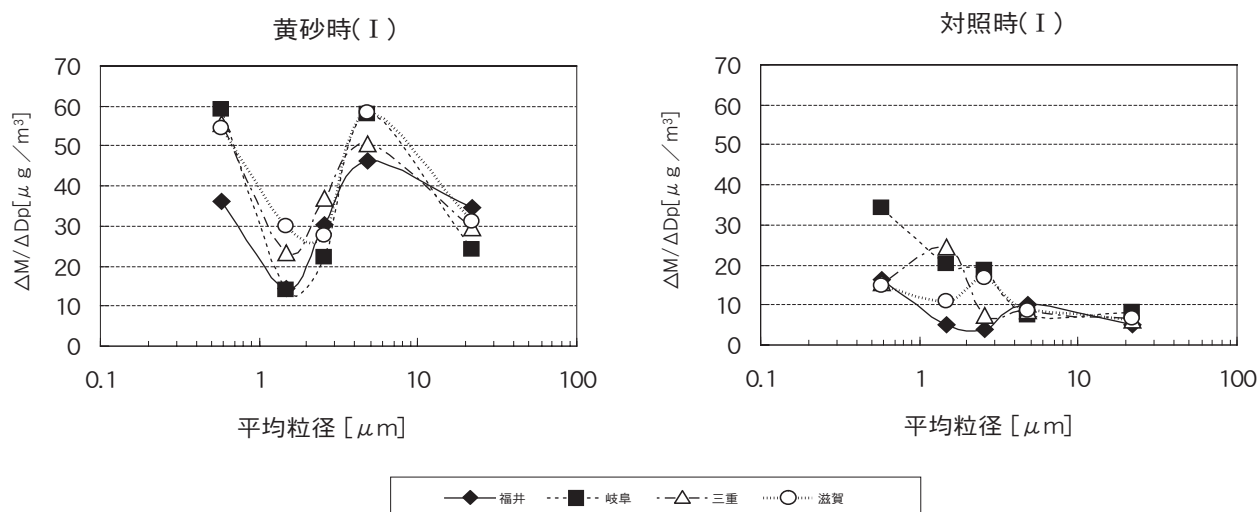


図2 各県における粒径別粉じん濃度

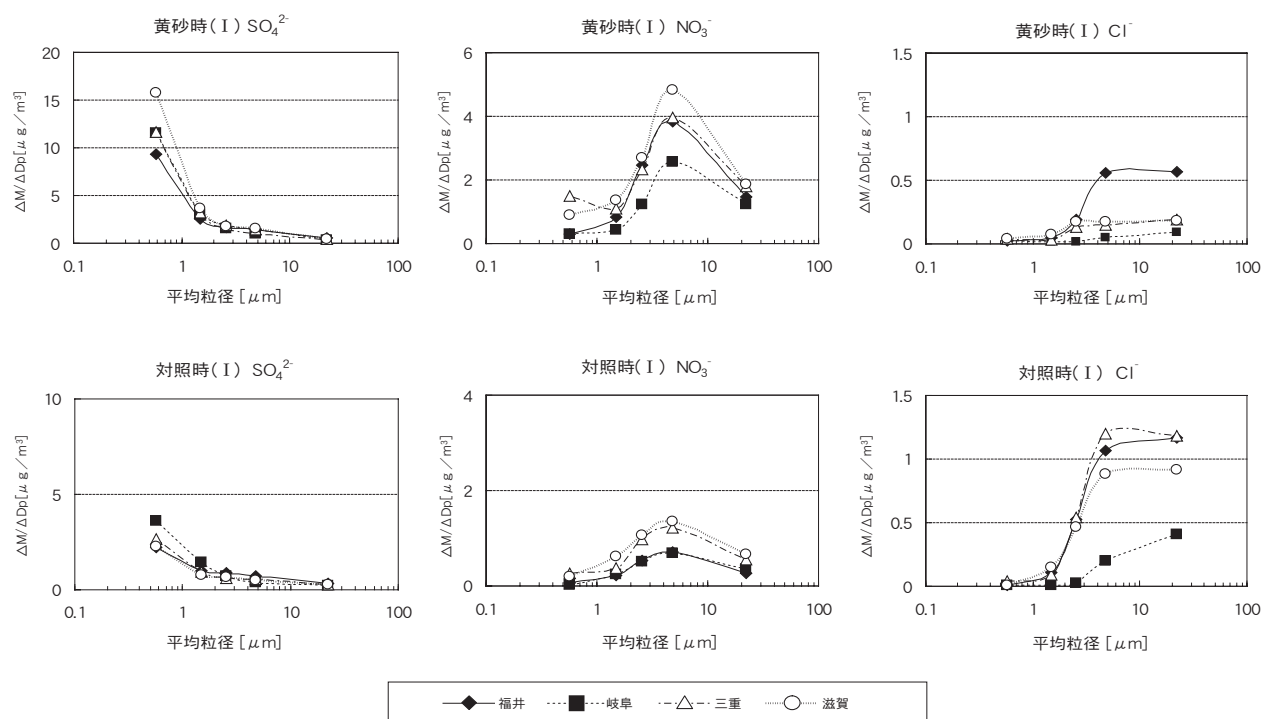


図3 各県における陰イオン成分

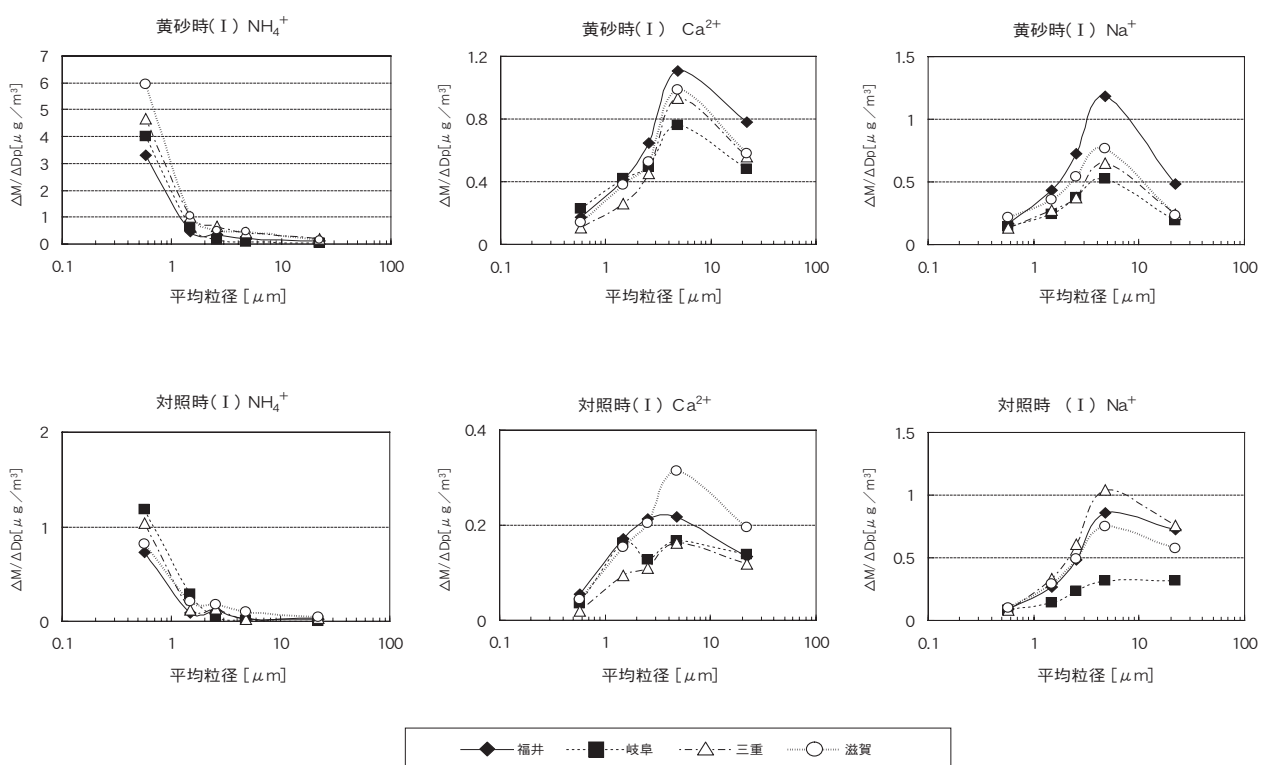


図4 各県における陽イオン成分

遊粉じん濃度を図2に示した。

採取した浮遊粉じんの粒径別の濃度は、黄砂時(I)に、いずれの県でも平均粒径 $4.8 \mu\text{m}$ の粗大粒子側と $0.6 \mu\text{m}$ の微小粒子側で高い値を示したのに対して、対照時(I)では低かった。

黄砂時(I)と対照時(I)に採取した浮遊粉じん中

の塩素イオン (Cl^-)、硝酸イオン (NO_3^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-}) の陰イオン及びナトリウムイオン (Na^+)、カルシウムイオン (Ca^{2+})、アンモニウムイオン (NH_4^+) の陽イオンについて、各県における両イオン濃度の粒径分布をそれぞれ図3および図4に示した。

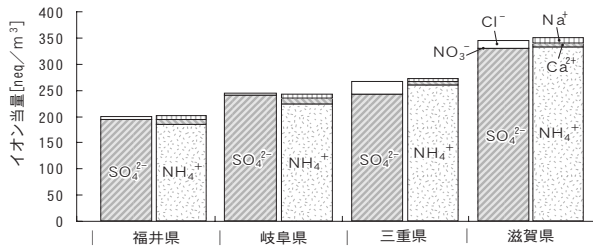


図5 平均粒径0.6 μm の当量比

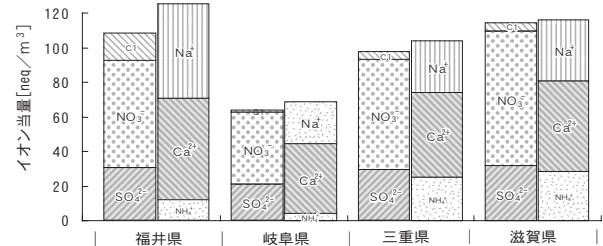


図6 平均粒径4.6 μm の当量比

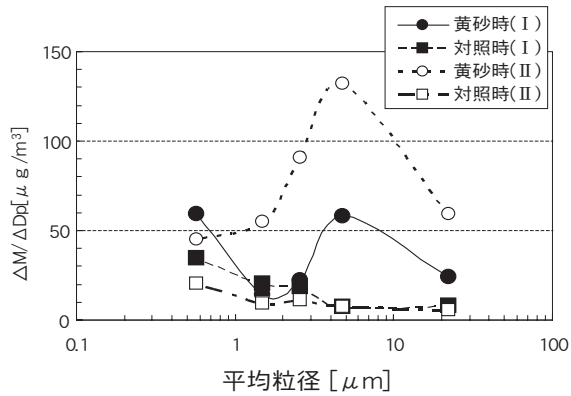


図7 岐阜県における粒径別浮遊粉じん濃度

この結果、黄砂時(I)は平均粒径1.5 μm 以下の微小粒子側で硫酸イオン、アンモニウムイオンがいずれの県でも高く、平均粒径4.8 μm 以上の粗大粒子側では、硝酸イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオンが高かった。

一方、対照時(I)においては、黄砂時(I)同様に平均粒径1.5 μm 以下の微小粒子側で硫酸イオン、アン

モニウムイオンが高く、平均粒径4.8 μm 以上の粗大粒子側では、特にナトリウムイオンが高かった。

黄砂時(I)において硫酸イオン濃度が特に高かった平均粒径0.6 μm の陰イオンと陽イオンの当量比を図5に示した。

一般に、硫酸イオンは光化学反応によりアンモニウムイオンと反応して、硫酸アンモニウムを生成するといわれており、硫酸イオンとアンモニウムイオンの当量比はいずれの県でも約1:1であり、硫酸アンモニウムの存在が推察された。

黄砂時(I)において硝酸イオンが高かった平均粒径4.8 μm の陰イオンと陽イオンの当量比を図6に示した。

この結果、いずれの県でも、陰イオンでは硝酸イオンが高く、陽イオンでは、カルシウムイオン、ナトリウムイオンが高く、硝酸カルシウムや硝酸ナトリウムとしての存在が推察された。

次に、岐阜県で2回試料採取した黄砂時(I)・(II)

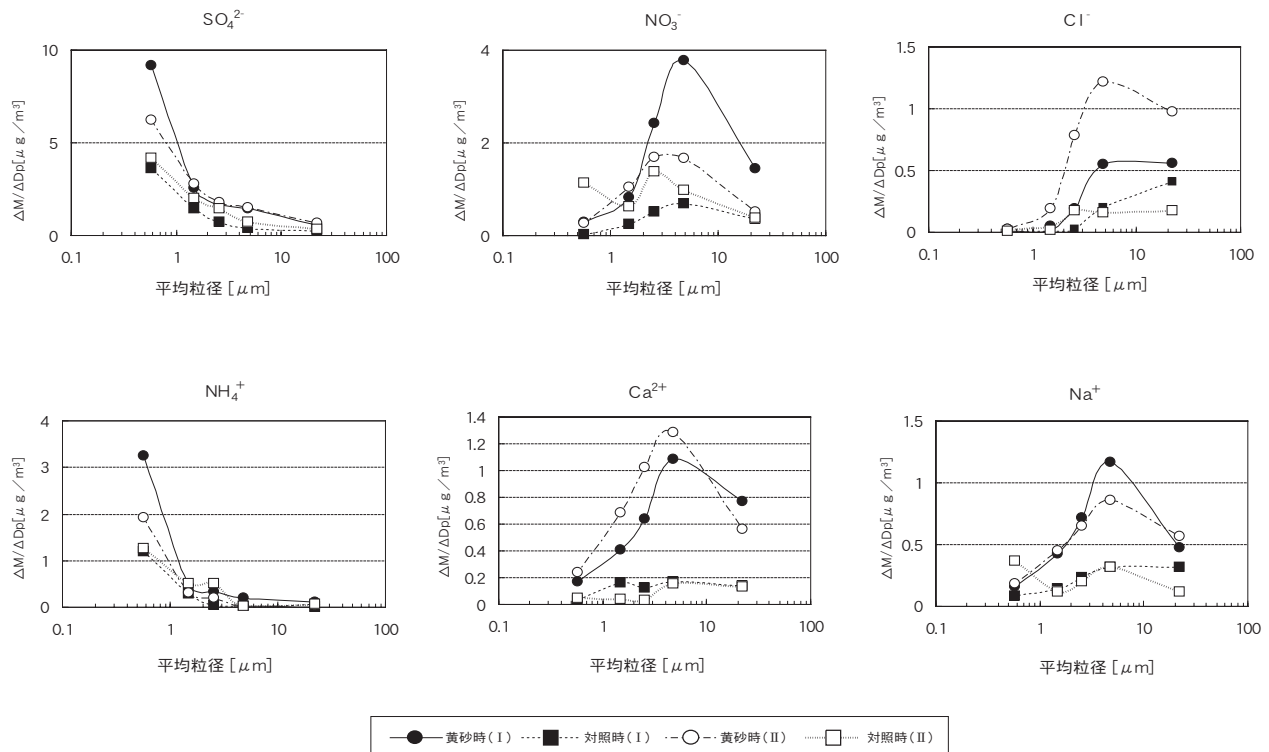


図8 岐阜県におけるイオン成分

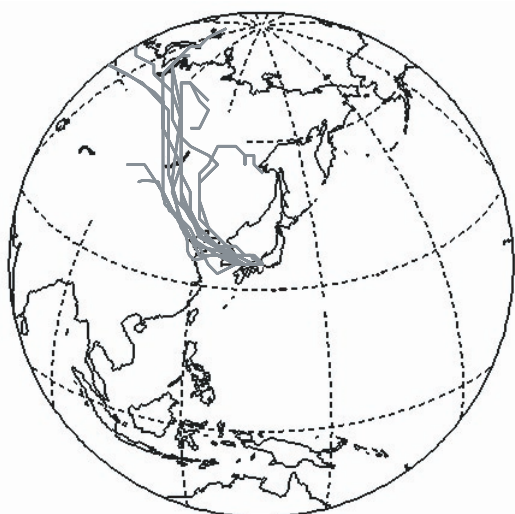
および対照時(I)・(II)における浮遊粉じんの粒径分布を図7に示した。

黄砂時(II)における浮遊粉じんの粒径別の濃度は、平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ の粗大粒子側で黄砂時(I)の約2倍と高い値を示し、黄砂時(I)と同様にピークが見られた。しかし、平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の微小粒子側では高い値ではなかった。また、対照時(II)は、対照時(I)と同じように平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ の粗大粒子側でのピークは見られなかった。

黄砂時(I)・(II)および対照時(I)・(II)に採取した

試料における陰イオンと陽イオンの成分濃度の粒径分布を図8に示した。

黄砂時(II)は黄砂時(I)と同じように平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ の粗大粒子側でカルシウムイオンのピークが見られ、これは黄砂飛来によるものと考えられた。しかし、対照時(I)・(II)は同じようなピークは見られなかった。これに対し、硝酸イオンにおいては、平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ で黄砂時(I)にかなり高いピークがみられたが、黄砂時(II)ではその約1/2で、対照時(I)・(II)と大差がなかった。



黄砂時(I) 2005.04.15-18



黄砂時(II) 2006.04.07-10



対照時(I) 2005.10.21-24



対照時(II) 2006.05.08-18

図9 岐阜県における後方流跡線解析結果の概略図

地球環境研究センターMETEX(METeologicalData Explorer) http://cgermetex.nies.go.jp/metex/index_jp.html
 解析条件 座標:北緯35度東経136度、高度:500m、算出方法:三次元法、垂直座標系:シグマ、流跡線長さ:168時間、
 時刻:岐阜県各採取期間中の3,9,15,21時

3.3 後方流跡線解析

黄砂時(I)・(II)および対照時(I)・(II)における試料採取時の後方流跡線解析結果を図9に示した。黄砂時(I)および対照時(I)の後方流跡線解析結果では、黄砂時において中国内陸部の乾燥地帯方面から、大気汚染が問題とされている中国北東部経済圏上空を通過しているため、硝酸イオン成分や硫酸イオン成分が黄砂に沈着され、平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ の粗大粒子側で硝酸イオンが、また平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ の微少粒子側で硫酸イオンが高くなったものと推察された。これに対し、対照時は同上空は通過していないことから、大陸からの大気汚染物質の輸送に関与していなかったものと考えられる。

黄砂時(II)および対照時(II)の後方流跡線解析結果では、中国内陸部の乾燥地帯方面からきているものの、中国北東部経済圏上空をほとんど通過していない。また、前項で述べたとおり、黄砂時(II)は黄砂時(I)より平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ の粗大粒子側で浮遊粉じん量が多く、カルシウムイオン成分が高いにもかかわらず硝酸イオン成分は逆に低くなっている。

これらのことから、黄砂時(II)は黄砂時(I)と異なり、黄砂の飛来経路が大気汚染が問題とされている中国北東部経済圏上空をほとんど通過しなかったため、黄砂中の硝酸イオン成分や硫酸イオン成分の濃度が低くなったものと推察される。したがって、黄砂の飛来経路が大陸からの大気汚染物質の輸送に大きく関わっていることが示唆された。

4 ま と め

日本に飛来する黄砂の物理的、化学的な性状やその広域的な分布を明らかにするため、福井・岐阜・三重・滋賀の四県が連携して調査を実施し、陰イオン・陽イオンの成分濃度とその粒径分布に関する検討を行い、次の結果を得た。

平成17年4月15日～18日にかけて飛来した黄砂における調査の結果、①浮遊粉じんの粒径別の濃度は、いずれの県でも $0.6\mu\text{m}$ の微少粒子側と平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ の粗大粒子側で高い値を示した。②黄砂時の平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ では、硫酸アンモニウムの存在が推察された。③黄砂時の平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ では、硝酸イオン濃度が高く、硝酸カルシウムや硝酸ナトリウムとしての存在が推察された。④後方流跡線解析から、中国内陸部の乾燥地帯から中国北東部経済圏上空を経て移流してきたため、微少粒子側の硫酸塩や粗大粒子側の硝酸塩が大陸からの黄砂粒子によつて輸送されたものと推

察された。

平成18年4月7日から10日にかけて飛来した黄砂における調査の結果、①浮遊粉じんの粒径別の濃度は、平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ で大きなピークがみられた。②黄砂時の平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ では、硝酸イオン濃度は特に高くはなかった。③後方流跡線解析から、今回の黄砂はゴビ砂漠方面から中国北東部経済圏を経ず移流してきたものと推察され、大陸からの大気汚染物質の輸送は比較的少なかったものと考えられる。

以上のように、黄砂は飛来する経路により、大陸の大気汚染物質の輸送に関与する場合としない場合がみられ、特に黄砂が中国北東部経済圏上空を経由した場合、硫酸塩や硝酸塩などの大陸からの大気汚染物質の輸送に関わることが示唆された。

謝 辞

本研究に際し、共同研究を推進してくださいました福井県・三重県・滋賀県の関係各位に感謝の意を表します。

文 献

- 1) 黄砂問題検討会：黄砂問題検討会報告書，2005年9月。
- 2) 環境省地球環境局環境保全対策課：黄砂，環境省パンフレット，2007。
- 3) 気象庁：黄砂に関する基礎知識，気象庁ホームページ。
- 4) 早崎将光，菅田誠治，大原利真，若松伸司，宮下七重：1992－2004年度のSPM環境基準達成率に対する黄砂現象の影響，大気汚染学会誌，42，188-199，2007。
- 5) 環境省水・大気環境局：平成17年度大気汚染状況報告書，36-53，2006年12月。
- 6) 渡部博之，東野達，曹仁秋：春期宇治において観測された硝酸塩・硫酸塩粒子の粒径別濃度変動の解析，大気汚染学会誌，42，16-27，2007。
- 7) 気象庁：2005年黄砂観測日および観測地点一覧，気象庁ホームページ。
- 8) 独立行政法人国立環境研究所，地球環境研究センター：トラジェクトリ解析・気象場表示ツール，地球環境研究センターホームページ。

Size Distribution of Anion and Cation Components in Asian Dust

Taketoshi OHIRA, Hiroshi SUMIDA, Toshiyuki MIHARA*

Gifu Prefectural Research Institute for Health and Environmental Sciences:

1-1 Naka-fudogaoka, Kakamigahara, Gifu 504-0838, Japan

**Research and Development Division, Department of Prefectural Policy Planning, Gifu Prefectural Government: 2-1-1 Yabutaminami, Gifu City, 500-8570, Japan*