

札幌市における乾性沈着に対する黄砂の影響について

恵花 孝昭 立野 英嗣 山本 優
小塚 信一郎 藤田 晃三

要 旨

平成11年4月から札幌市内の粒子状物質の乾性沈着量を把握するため、比較的簡便なダストジャー法を用いて、不溶性粒子状物質の沈着量や可溶性粒子状物質のイオン成分濃度などについて1週間ごとの調査を続けている。平成11年度から平成13年度のデータを用いて、年度別等の不溶性粒子状物質、可溶性粒子状物質の各イオン沈着量の挙動や春先の水素イオン沈着量の減少と減少率の推定、および、黄砂が降ったことを示す指標について検討を行ったので報告する。

不溶性粒子状物質の年度沈着量の範囲は $13 \sim 19 \text{g/m}^2$ であり、主なイオン沈着量の範囲は、水素イオンで $1.0 \sim 1.3 \text{mmol/m}^2$ 、非海塩由来硫酸イオンで $2.6 \sim 3.6 \text{mmol/m}^2$ 、硝酸イオンで $2.6 \sim 3.6 \text{mmol/m}^2$ 、非海塩由来カルシウムイオンで $3.1 \sim 5.4 \text{mmol/m}^2$ であった。3月と4月の水素イオン沈着量の減少は黄砂の影響によるものと考えられ、減少率は約60%、年間では約20%に達した。

最後に、黄砂が発生したと考えられる週に採取した粒子状物質の可溶性成分を分析すると、水素イオンと非海塩由来カルシウムイオンの沈着量比が0.1以下を示すことが多く、黄砂が降ったことを示す指標として使用できる可能性があると思われた。

1. 緒 言

黄砂は中国黄土高原付近から偏西風によって主に冬から春にかけて日本に到達する黄褐色の粘土質を含む砂質である。発生初期の中国では $50 \mu\text{m} \sim 110 \mu\text{m}$ の粒径が多く分布しており、日本での黄砂の粒径は $20 \mu\text{m}$ 以下¹⁾といわれている。札幌市内でも今年も昨年と同様に3月から4月にかけて黄砂現象が発生し、特に3月21日～22日にかけて発生した黄砂は量が多く市民の注目を集めた。

黄砂は塩基性を示すので乾性沈着、特に水素イオン(H^+)沈着量に与える影響について調査する意義は大きい。平成11年度から札幌市内の粒子状の乾性沈着量を把握するため、比較的簡便なダストジャー法を用いて、不溶性粒子状物質の沈着量や可溶性粒子状物質のイオン成分濃度の調査を1週

間ごとに行っている。今回は、平成11年度から平成13年度のデータを分析して、月別年度別の不溶性粒子状物質沈着量や各イオン沈着量の挙動のほか、黄砂の影響と思われる H^+ 沈着量の減少がみられたので、その減少率の推定、および、黄砂の発生を示す可能性のある指標の検討を行ったので報告する。

2. 方 法

2-1 採取法

非降水時に採取するため、図1に示した第3次酸性雨調査に用いているウェットオンリー型採取装置の乾性沈着物質採取部分を用い、採取期間は1週間とした。受器は開口面積 127cm^2 のガラス製のダストジャーを用いた。この採取法は乾性沈着

物の全てを捕捉できないが、大部分の粒子状物質およびミスト、ガスの一部が捕捉されるので、沈着量の傾向が反映されると考えられている²⁾。また、ダストジャー内の水添加の有無によっても、沈着量がイオン種によって異なるともいわれているが、今回は容器に水添加しない条件で行った。

2-2 調査地点および調査期間

札幌市衛生研究所屋上南側に採取装置を設置し、平成11年度から平成13年度のデータを用いた。

2-3 前処理

ダストジャーの管壁内を約220mlの純水で洗浄し、あらかじめ105 で恒量した0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、体積を測定した後、可溶性成分用の検液とした。さらに、ろ過後のメンブランフィルターを恒量し、前後の重量差を不溶性粒子状物質の沈着量とした。なお、不溶性粒子状物質の成分については分析を行わなかった。

2-4 分析項目、分析方法

分析項目はpH、電気伝導率、硫酸イオン(SO₄²⁻)、硝酸イオン(NO₃⁻)、塩化物イオン(Cl⁻)、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、カルシウムイオン(Ca²⁺)、マグネシウムイオン(Mg²⁺)、ナトリウムイオン(Na⁺)、カリウムイオン(K⁺)とした。

分析法は、金属イオンでは誘導結合型プラズマ発光分光光度計、NH₄⁺はインドフェノール法による吸光分光光度計、陰イオンではイオンクロマトグラフを用い、詳細は酸性雨分析マニュアルに準拠した。

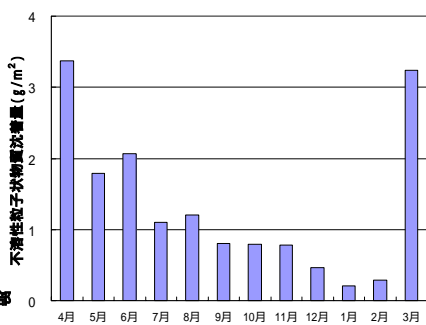
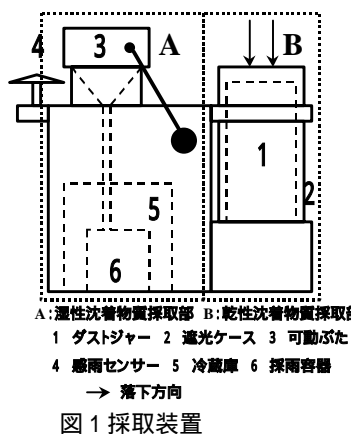


図2 不溶性粒子状物質の沈着量

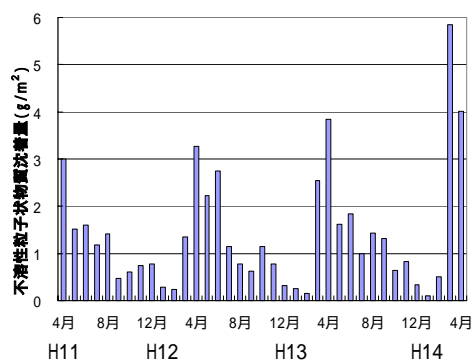


図3 不溶性粒子状物質の沈着量の経年変化

2-5 データ処理法

不溶性粒子状物質の単位は単位面積あたりの重量、イオン沈着量は単位面積あたりのモル数を用いた。定量限界以下の値を使用する場合は、定量限界値の半分の数値を用いた。

なお、沈着量を計算する場合、1ヶ月を30日間とした。

3. 結果

3年間の月平均値を用いた不溶性粒子状物質の月別沈着量を図2に示す。3月、4月に3g/m²を超える高い値を示し、暫時減少し1月には最低値を示した。範囲は0.21~3.6g/m²であった。

さらに、平成11年度から平成13年度までの不溶性粒子状物質沈着量の経年変化を図3に示す。図3では平成14年4月まで示してあるが、明らかに3月、4月の沈着量は高いピークが目立ち、かつ、この3年間では増加する傾向がみられた。各年度の最も高いピークを示した月は、平成11年4月では3.0g/m²、平成12年4月では3.3g/m²、平成13年4月では3.8g/m²、平成14年は3月21日~22日に規模の大きい黄砂が発生したため、3月にピークが現われ5.9g/m²を示した。

3年間の月平均値を用いて、H⁺、非海塩由来硫酸イオン(nss-SO₄²⁻)、NO₃⁻、Cl⁻、Na⁺および非海塩由来カルシウムイオン(nss-Ca²⁺)の各沈着量を図4~図9に示す。図4のH⁺沈着量は春と秋に低い値を示して、範囲は58~134 μmol/m²であった。図5のnss-SO₄²⁻沈着量は夏に低く、冬から4月に高

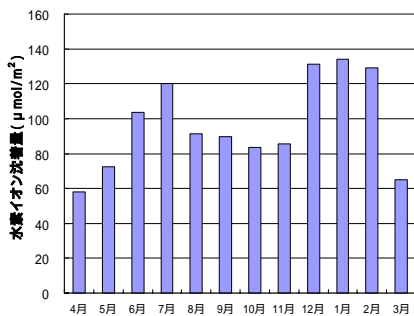


図4 H⁺沈着量の月変化

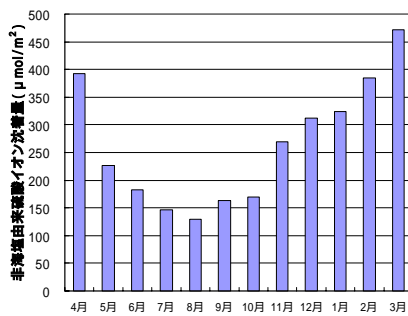


図5 nss-SO₄²⁻沈着量の月変化

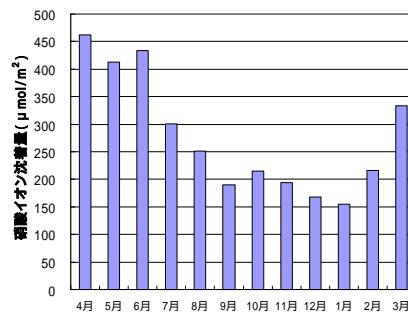


図6 NO₃⁻沈着量の月変化

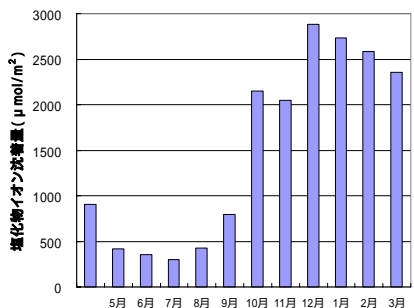


図7 Cl⁻沈着量の月変化

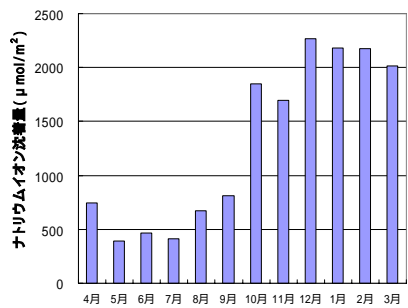


図8 Na⁺沈着量の月変化

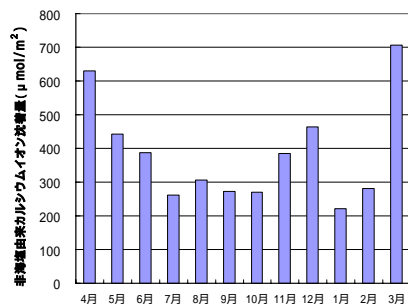


図9 nss-Ca²⁺沈着量の月変化

表1 主なイオンの年沈着量

単位：不溶性粒子状物質 g/m² イオン類 mmol/m²

採取年度	不溶性粒子状物質	H ⁺	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	Ca ²⁺	nss-Ca ²⁺
平成11年度	13	1.3	3.4	2.6	2.6	13.3	3.4	3.1
平成12年度	16	1.2	4.3	3.2	3.5	19.3	5.4	5.0
平成13年度	19	1.0	4.5	3.6	3.6	14.8	5.7	5.4

い値を示し、範囲は129～472 μmol/m²であった。図6のNO₃⁻沈着量は春に高い値がみられ、範囲は155～462 μmol/m²であった。図7のCl⁻沈着量は図8のNa⁺沈着量のパターンとほぼ一致しており、夏に低く秋から冬にかけて高い値を示し、範囲は300～2880 μmol/m²であった。Na⁺沈着量の範囲は390～2270 μmol/m²であった。Cl⁻/Na⁺比を計算すると海塩の比とほぼ一致した値であったが、6月～8月ではアーティファクトによると思われるNa⁺過剰の値を示した。図9のnss-Ca²⁺沈着量は春に高い値がみられ、範囲は222～705 μmol/m²であった。

年度別の不溶性粒子状物質と可溶性粒子状物質のイオンの沈着量を表1に示す。不溶性粒子状物質の範囲は13g/m²～19g/m²であり、平成13年度の沈着量は平成11年度に比べ約1.5倍を示した。主なイオンでは、H⁺は1.0mmol/m²～1.3mmol/m²で平成11年度に比べて約0.78倍、nss-SO₄²⁻は2.6～3.6mmol/

m²で約1.4倍、NO₃⁻で2.6～3.6mmol/m²で約1.4倍、nss-Ca²⁺で3.1～5.4mmol/m²で約1.7倍であった。

なお、夏の間の検液でのNH₄⁺濃度は定量下限値を下回ったが、同時期に行ったフィルターパック法でのF0フィルターでは上回っており、採取期間中に変化している可能性もあるので、月別年度別沈着量については省略した。

4. 考 察

4-1 春先の水素イオン沈着量の減少について

図4のH⁺イオン沈着量において、3月と4月の沈着量の減少が目立っており、同月のH⁺イオン沈着量の減少について検討を加えた。

黄砂には塩基成分である炭酸カルシウム(CaCO₃)が含まれており³⁾、H⁺沈着量が減少することは十分考えられることから、図4のH⁺沈着量と図9におけるnss-Ca²⁺沈着量の3月と4月の挙動は説明が

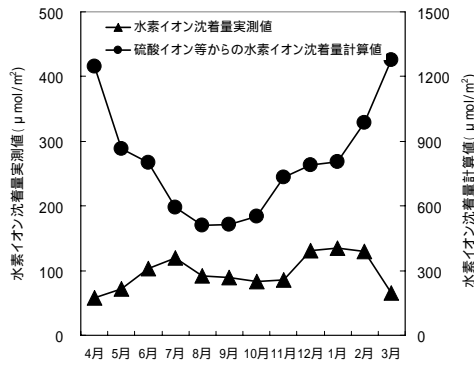


図 10 SO₄²⁻, NO₃⁻等から計算した H⁺沈着量と実測 H⁺沈着量

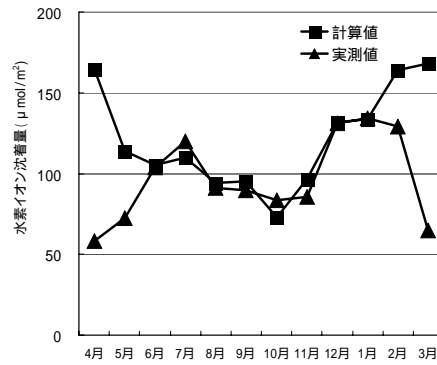


図 11 塩基成分の中和を考慮して計算した H⁺沈着量と実測 H⁺沈着量

表 2 黄砂が降った可能性のある週の H⁺沈着量と nss-Ca²⁺沈着量比

区分	採取年月	採取した週	H ⁺ /nss-Ca	不溶性粒子状物質 (%)	A	B	C
黄砂月	平成 14 年 3 月	3月 4日 ~ 3月11日	0.11	3.1			×
		3月11日 ~ 3月18日	0.050	2.7			
		3月18日 ~ 3月25日	0.004	19.6			
	平成 14 年 4 月	3月25日 ~ 4月 1日	0.083	2.8	×	×	×
		4月 1日 ~ 4月 8日	0.029	(2.5)	×		
		4月 8日 ~ 4月15日	0.037	(3.0)			
		4月15日 ~ 4月22日	0.021	(4.5)			
	4月22日 ~ 4月30日	0.013	(7.8)			×	
非黄砂月	平成 13 年 7 月	7月 2日 ~ 7月 9日	0.40	0.9	×	×	×
		7月 9日 ~ 7月16日	0.37	1.5	×	×	×
		7月16日 ~ 7月23日	0.38	1.1	×	×	×
		7月23日 ~ 7月30日	0.46	1.2	×	×	×

A: 降水の濁りがある週
 B: 降水中の炭酸水素イオンが高い週⁵⁾
 C: 札幌管区気象台による黄砂発生日を含む週
 : 黄砂有、または可能性有
 ×: 黄砂無

付くと思われる。また、図 2 の不溶性粒子状物質沈着量も同様に高い値を示したので断続的に黄砂が発生していたと十分考えられる。

黄砂による H⁺沈着量の減少率を月別年度別に推定を試みた。塩基成分で中和されない場合の H⁺沈着量は、SO₄²⁻と NO₃⁻から計算することができる。つまり、1 モルの SO₄²⁻と NO₃⁻は各々 2 モルと 1 モルの H⁺を発生することとなり、図 10 に nss-SO₄²⁻と NO₃⁻から求めた H⁺沈着量と実測 H⁺沈着量を示した。印が計算値で 印が実測値である。印と 印の差が中和に関係した塩基成分の沈着量に相当する。

通常は道路粉じんなどからの発生する塩基成分による中和によって H⁺沈着量は決まるが、黄砂が発生した月はさらに中和され H⁺沈着量は減少するものと考えられる。

塩基成分の沈着量については式 1、式 2 を用いて間接的に塩基成分の中和を考慮した H⁺沈着量を

計算した。式 1 では各月の計算値と実測値の比を K として、塩基係数とした。つまり、塩基係数(以後、係数と略す)が大きいほど中和に関係した塩基成分が多いことを示す。

式 2 では黄砂の影響が比較的少ない月の係数の平均値を係数の月平均値 K' として、各月の計算値を割り返すと通常の塩基成分を考慮した H⁺沈着量 H' として求め、各月の H' と実測値の差が黄砂の影響による H⁺沈着量の減少量に相当するものと考えた。

6 月、10 月、11 月の係数の平均値を春秋の係数

$$\frac{\text{硫酸イオン等から計算した水素イオン沈着量}}{\text{実測水素イオン沈着量}} = K \quad \text{式 1}$$

$$\frac{\text{硫酸イオン等から計算した水素イオン沈着量}}{K'} = H' \quad \text{式 2}$$

K = 塩基係数
 K' = 塩基係数の月平均値
 H' = 塩基成分の中和を考慮した水素イオン沈着量

として $K'=7.6$ 、7月～9月の係数の平均値を夏の係数として $K'=5.4$ 、12月～1月の係数の平均値を冬の係数として $K'=6.0$ とした。季節ごとに係数を変えることによって、例えば、晩冬のロードダストや春先の強風によるローカルの砂塵の影響などがある程度考慮できると思われる。

2月は冬の係数、3月～5月は春秋の係数を用いて H^+ 沈着量を計算した結果を図11に示す。6月～1月は H^+ 沈着量の計算値と実測値は多少の差があるものの比較的一致しており、3月、4月の差が大きく目立った。 H^+ 沈着量の減少率は2月が21%、3月が61%、4月が64%、5月が37%を示し、さらに、年間 H^+ 沈着量の減少率は20%程度であることが推定できた。

4-2 黄砂現象発生の指標について

札幌管区気象台の観測⁴⁾では、今年の黄砂発生日は3月17日、21日、22日、23日と4月3日、10日、11日、18日であったが、不溶性粒子状物質や H^+ 沈着量から考えると黄砂の発生日を含む週の前後の週にも黄砂が降った可能性があると思われた。黄砂が降ったことを調べるために、 $H^+/nss-Ca^{2+}$ 比が黄砂の指標として使える可能性を気象台の観測データと $H^+/nss-Ca^{2+}$ 比を比較して検討を行った。

黄砂の発生があった月を黄砂月、なかった月を非黄砂月とした。黄砂月として平成14年3月と4月、非黄砂月として平成13年7月のデータを表2に示す。表2には、各週の不溶性粒子状物質沈着量の年度沈着量に対する割合も示した。なお、平成14年度は10月までの沈着量から年度沈着量を推定し各週の値を求めた推定値であるためカッコ表示とした。

$H^+/nss-Ca^{2+}$ 比は黄砂月では0.004～0.11、非黄砂月では0.37～0.46であり、黄砂月と非黄砂月では値が1桁程度異なることが分かった。不溶性粒子状物質沈着量も同様に違いがみられた。 $H^+/nss-Ca^{2+}$ 比が低い週に黄砂の発生が観測されていれば、指標として使える可能性は十分あると考えられる。

Aは当所のデータで湿性沈着量調査の降水採取

の際、降水に強い濁りがあった週を示し、Bは降水中の炭酸水素イオン濃度が高い週⁵⁾を示したもので、ともに、黄砂が降った可能性が高いと思われた週を印で示した。Cは札幌管区気象台が観測した黄砂発生日を含む週を同じく印で示した。

黄砂発生日を含む週での $H^+/nss-Ca^{2+}$ 比は0.004～0.037であり、黄砂発生日を含まない週でも $H^+/nss-Ca^{2+}$ 比の低下がみられた。黄砂発生日を含む週は当然であるが、黄砂発生日を含まない週でも、 $H^+/nss-Ca^{2+}$ 比の低下や通常みられない降水の濁りなどがみられた場合、黄砂現象として目視で確認できない低濃度の黄砂が大気中に存在し、採取期間中に沈着したものと考えらる。

以上ことから、 $H^+/nss-Ca^{2+}$ 比は黄砂現象の指標として利用でき、概ね0.1以下であれば、黄砂が発生、または、降ったと考えてよいと思われた。

5. 結 語

不溶性粒子状物質沈着量の月別の経年変化では、3月、4月の沈着量は高いピークが目立ち、増加する傾向がみられた。

不溶性粒子状物質の年度沈着量の範囲は13～19g/m²であり、イオン沈着量では、 H^+ で1.0～1.3mmol/m²、 $nss-SO_4^{2-}$ で2.6～3.6mmol/m²、 NO_3^- で2.6～3.6mmol/m²、 $nss-Ca^{2+}$ で3.1～5.4mmol/m²であった。 $nss-Ca^{2+}$ 沈着量は年々増加する傾向にあった。

3月と4月の H^+ 沈着量の減少は黄砂の影響によるものと考えられ、3月、4月の減少率は約60%、また、年間では約20%に達するものと推定できた。

黄砂が降ったと考えられる週に採取した粒子状物質の可溶性成分のうち、 H^+ と $nss-Ca^{2+}$ の沈着量比は0.1以下を示すことが多く、黄砂現象を示す指標として利用できる可能性があると思われた。

最後に、札幌市内の黄砂発生日についてご意見を頂いた北海道環境科学研究センターの野口泉氏に深謝いたします。なお、本論文の一部は第54回北海道公衆衛生学会年会（2002年11月札幌）にて発表した。

6 . 文 献

- (1) 全浩：中国における黄砂の研究について，
第43回大気環境学会年会講演要旨集,64-73,
2002
- (2) 酸性雨調査法研究会編：酸性雨調査法,123
-155,1993
- (3) 溝畑朗：黄砂粒子の性状と変質,第43回大気

(4) 札幌管区气象台観測データ

- (5) 野口泉,原宏：重炭酸イオンのイオンバランスに対する影響(2),第43回大気環境学会
年会講演要旨集,378,2002,など

Decrease of Dry Hydrogen Ion Deposition due to Aeolian Dust

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tateno, Masaru Yamamoto,
Shinichiro Kozuka and Kozo Fujita

We have been carrying out an investigation of soluble ion concentrations in particle matter, using the dust jar method to collect dry particle deposition, in Sapporo every week since 1999. Using data from 1999 to 2001, we studied on the annual and monthly amount of deposition of each soluble ion, on the decrease hydrogen ion deposition in the early spring, and on the indicator to detect aeolian dust.

The annual amounts of main ion deposition were 1.0 to 1.3mmol/m²/year in hydrogen ion, 2.6 to 3.6mmol/m²/year in nss-sulfate ion, 2.6 to 3.6mmol/m²/year in nitrate ion, and 3.1 to 5.4mmol/m²/year in nss-calcium ion. The annual amounts of insoluble particle deposition were 13 to 19g/m²/year. The decreasing rate of hydrogen ion deposition was approximately 60% in March and April, and 20% in year. The decrease of hydrogen ion deposition seemed to be influenced by aeolian dust.

Since the ratio of hydrogen ion to nss-calcium ion in dry particle deposition sampled during a week whit aeolian dust showed often less than 0.1, this ratio may be the useful indicator to detect falling of aeolian dust .

