

## 札幌市における黄砂による湿性水素イオン沈着の減少について

恵花 孝昭 立野 英嗣 五十嵐 正次  
井上 邦雄 藤田 晃三

### 要 旨

黄砂は、中国大陸から偏西風に乗って冬から春にかけて日本に運ばれ、炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )等の塩基成分を含んでいる。札幌市で黄砂が話題になった2002年以外の年でも春先にpHの高い降水がみられたので、黄砂による影響を調べるため、ウェットオンリー採取法を用いて札幌市衛生研究所屋上で採取した湿性沈着調査結果のうち、水素イオン( $\text{H}^+$ )、非海塩由来硫酸イオン( $\text{nss-SO}_4^{2-}$ )、硝酸イオン( $\text{NO}_3^-$ )、非海塩由来カルシウムイオン( $\text{nss-Ca}^{2+}$ )の各沈着量を用いて $\text{H}^+$ 沈着量の動向を検討した。さらに、ダストジャー法による降水中の不溶性粒子状物質沈着量を用いて黄砂量の経年変化を併せて検討したので結果を報告する。

各年の降水のpHは春先に上昇する傾向がみられ、特に2002年と2004年の3月、4月はpH5.1~6.5の範囲にあり、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ 沈着量も同様な傾向がみられ $2000 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ に達した。降水中の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 沈着量および $\text{NO}_3^-$ 沈着量から求めた計算 $\text{H}^+$ 沈着量と実測 $\text{H}^+$ 沈着量を用いることにより、黄砂の塩基成分によって減少した $\text{H}^+$ 沈着量の減少率は、2002年3月で99%、4月で94%、2003年4月で79%、2004年3月で99%、4月で97%程度と推定された。

黄砂量を反映するダストジャー法による乾性不溶性粒子状物質沈着量は、2002年の春先では $5.5 \text{ g}/\text{m}^2$ であったが、2003年以降は $3.0 \text{ g}/\text{m}^2$ で前後であった。札幌に降る黄砂は減少しているかのように見えるが、湿性不溶性粒子状物質沈着量を含めた総不溶性粒子状物質沈着量は2002年以降2003年を除き $6.0 \text{ g}/\text{m}^2$ 程度あり、湿性を含めた黄砂の量は大きく変化していないと考えられる。

### 1. 緒 言

黄砂現象は、空が大陸性の土壌粒子におおわれ、視界が概ね10 km以下になることを指し、土壌粒子は黄砂と呼ばれる黄褐色の粘土質を含む砂質であり、中国黄土高原以西の砂漠地帯から偏西風によって晩冬から春にかけて日本に到達する。発生時には $50 \mu\text{m} \sim 110 \mu\text{m}$ の粒径が多いが、日本に達した時は $20 \mu\text{m}$ 以下<sup>1)</sup>となり、景色がかすむ原因になっている。黄砂沈着量は九州北部、山陰、北陸地方を中心に、年間1~5 t/km<sup>2</sup>と推定<sup>2)</sup>されており、札幌では2002年3月から4月にかけて例年より多い量の黄砂が降り話題となった。

黄砂中には $\text{CaCO}_3$ が10%程度含まれているといわれ、黄砂現象のあった週に採取した降水のpHは高い値を示しており、札幌では黄砂による直接的な市民生活への大きな影響はみられなかった。降水中の $\text{H}^+$ 沈着量に与える影響を調べるため、1999年度から始まった全環研第3次酸性雨調査、さらに2003年度からの第4次酸性雨調査のウェットオンリー採取法を用いた湿性沈着調査結果の $\text{H}^+$ 、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{nss-Ca}^{2+}$ の各沈着量とダストジャー法による降水中の不溶性粒子状物質沈着量等のデータを用いて検討したので結果を報告する。

## 2. 方 法

### 2-1 採取法

採取装置は図1に示した小笠原計器製作所製ウェットオンリー自動採取装置US-330ヒーター付を用いた。図1のは湿性沈着採取部で降水のみを採取する部分であり、試料は冷蔵保存される。

は乾性沈着採取部で主に粒子状物質をダストジャーを用いて採取した。Aでは乾性不溶性粒子状物質を採取し、Bでは湿性沈着と乾性沈着の不溶性粒子状物質を採取し、総不溶性粒子状物質とした。湿性不溶性粒子状物質は総不溶性粒子状物質と乾性不溶性粒子状物質の差とした。

### 2-2 調査地点および調査期間

調査地点は札幌市衛生研究所の屋上とし、全環研第3次酸性雨調査、第4次酸性雨調査を含む1999年度から2004年度までの6年間の月間データを用いた。

### 2-3 前処理、分析項目、分析方法

前処理は降水の体積を測定した後、0.45 μmのメンブランフィルターでろ過をし試料とした。乾性不溶性粒子状物質は純水220mlを加え、また、湿性不溶性粒子状物質は体積を測定し、降水と同条件の風袋既知のろ紙でろ過、乾燥後、重量を求めた。分析項目と分析方法はpHをpH計、硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)はイオンクロマトグラフを、また、カルシウムイオン(Ca<sup>2+</sup>)は誘導結合型プラズマ発光分光光度計(ICP)を用い、詳細は酸性雨分析マニュアル等<sup>3),4)</sup>に準拠した。

### 2-4 データ処理法

pHの月間および年度平均値は降水量による重み

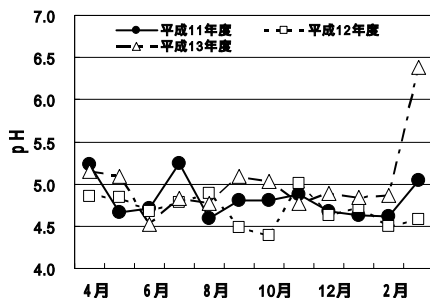


図2 pHの月間平均値(H11~H13)

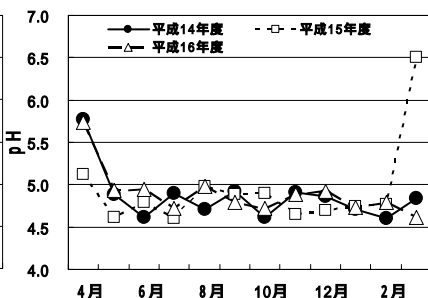


図3 pHの月間平均値(H14~H16)

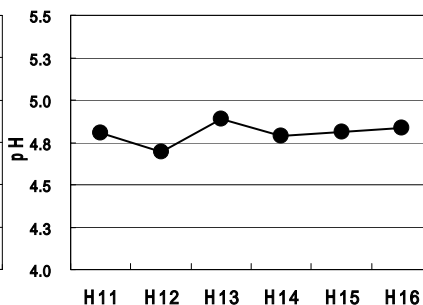


図4 pHの年度平均値

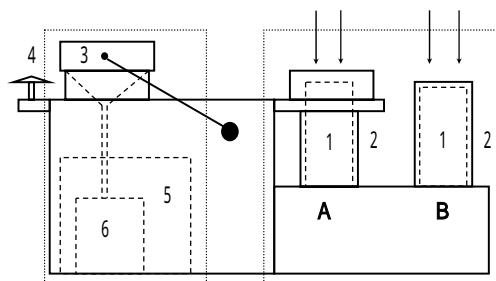
付け平均とし、月間イオン沈着量は各週のイオン濃度と降水量の積の1ヵ月分の和から求め、定量限界以下の値を使用する場合は定量限界値の半分

## 3. 結果と考察

### 3-1 黄砂によるH<sup>+</sup>沈着量の減少について

各年度における降水のpHの月平均値を図2、図3に示した。3月、4月のpH5.1~6.5を除いてpH4.5~5.0の範囲にあり、春先のpHが比較的高い値を示した。また、年平均値はpH4.7~4.9の範囲にあり横ばい状態であり、図4に示した。

pHの高い降水はnss-Ca<sup>2+</sup>やNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度が高い値になることが分かっている。nss-Ca<sup>2+</sup>は黄砂等の大陸由来や地域の土壌由来が、また、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は自動車排ガスや土壌由来が考えられるが、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の各年度の月平均濃度は春先に増加がみられなかった。nss-Ca<sup>2+</sup>濃度では図5、図6に示したとおり各年の春先にピークがみられ、他の季節では沈着量が主に500 μ



- |          |          |              |
|----------|----------|--------------|
| 1 ダストジャー | 4 感雨センサー | 湿性沈着採取部      |
| 2 遮光ケース  | 5 冷蔵庫    | 乾性沈着採取部      |
| 3 可動ぶた   | 6 採雨容器   | A 乾性不溶性粒子状物質 |
|          |          | B 総不溶性粒子状物質  |

図1 採取器

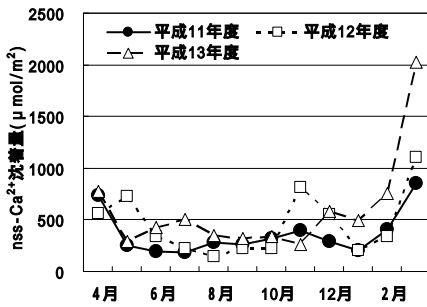


図5 nss-Ca<sup>2+</sup>の月間平均値 (H11～H13)

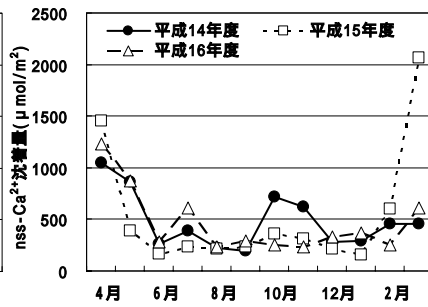


図6 nss-Ca<sup>2+</sup>の月間平均値 (H14～H16)

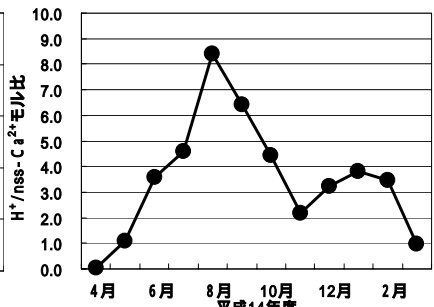


図7 湿性H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量比 (H14)

表1 各年度の湿性H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量比

	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度
4月	0.46	2.7	0.17	0.05	0.29	0.03
5月	2.87	1.5	0.63	1.10	4.07	1.06
2月	5.52	2.2	0.74	3.47	1.28	3.54
3月	0.80	1.3	0.01	0.99	0.003	1.39

mol/m<sup>2</sup>以下であるのに対し2000 μmol/m<sup>2</sup>に達することが分かった。

黄砂は春先に到来しCaCO<sub>3</sub>を含んでおり、雲粒に取込まれた黄砂のCaCO<sub>3</sub>は、雨滴に溶込み地上に達するので、nss-Ca<sup>2+</sup>のピークは黄砂由来と考えられる。また、黄砂が降った週に採取した乾性粒子状物質の可溶成分の中で、H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量比(乾性H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>比)が0.1以下<sup>5)</sup>を示すことが分かっており、各年度の湿性沈着のH<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量比(湿性H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>比)について計算した結果を表1に示した。黄砂で話題になった2002年度の湿性H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>比を図7に示したが、4月は0.05と乾性H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>比の0.1を下回った。nss-Ca<sup>2+</sup>沈着量の春先のピーク等を考えると湿性H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>が1以下では降水に黄砂の影響があったと考えられ、表1に網掛けした部分は黄砂の影響があったと考えられ

る月を示した。

春先のnss-Ca<sup>2+</sup>沈着量の増加は、pHの上昇、すなわちH<sup>+</sup>沈着量の減少を意味しており、図8に2003年度の実測したH<sup>+</sup>沈着量(実測H<sup>+</sup>沈着量)を破線で示した。また、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1モルはH<sup>+</sup> 2モル、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 1モルはH<sup>+</sup> 1モルを発生するので、nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>から計算したH<sup>+</sup>沈着量(計算H<sup>+</sup>沈着量)<sup>5)</sup>を実線で示した。図8の矢印の部分が塩基成分で中和されたH<sup>+</sup>沈着量に相当しており、2003年度は5月から翌年の1月まで実測H<sup>+</sup>沈着量と計算H<sup>+</sup>沈着量の増減のパターンはほぼ一致しているが、4月と2月、3月は黄砂の影響で一致が見られなかった。実測H<sup>+</sup>沈着量と計算H<sup>+</sup>沈着量の差はパターン的一致月では、地域由来(非黄砂由来)塩基性成分で中和されたH<sup>+</sup>沈着量であり、パターンの不一致月では、地域由来と黄砂由来の塩基性成分で中和されたH<sup>+</sup>沈着量の

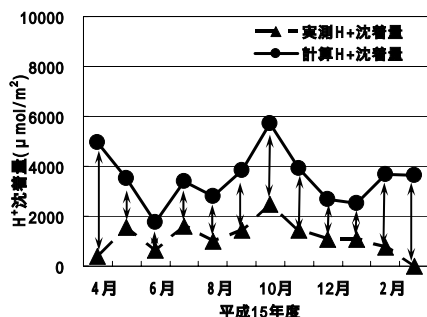


図8 nss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>から計算したH<sup>+</sup>沈着量

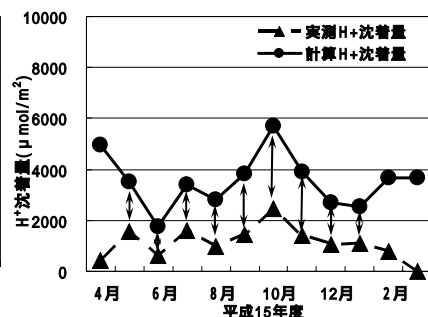


図9 地域由来塩基成分によって中和されたH<sup>+</sup>沈着量

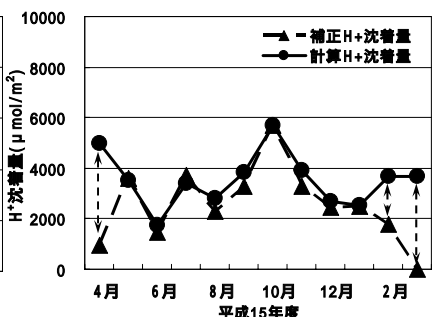


図10 黄砂由来塩基成分によって中和されたH<sup>+</sup>沈着量

各月の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の沈着量から計算した $\text{H}^+$ 沈着量

= 各月の塩基係数

式 1

各月の実測 $\text{H}^+$ 沈着量

非黄砂月の平均塩基係数 × 各月の実測 $\text{H}^+$ 沈着量 = 非黄砂由来塩基成分で中和された

$\text{H}^+$ 沈着量を加えた実測 $\text{H}^+$ 沈着量

式 2

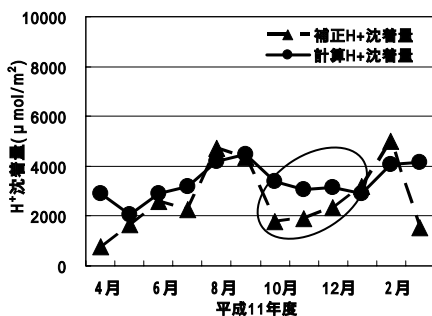


図 11 平成 11 年度の各  $\text{H}^+$ 沈着量

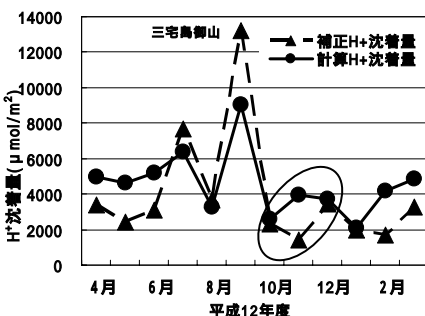


図 12 平成 12 年度の各  $\text{H}^+$ 沈着量

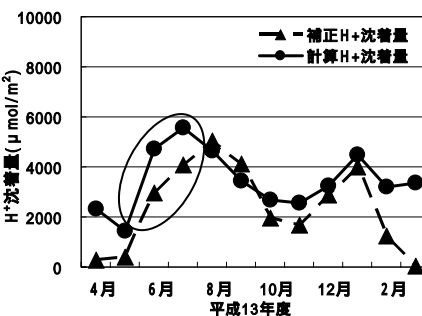


図 13 平成 13 年の各  $\text{H}^+$ 沈着量

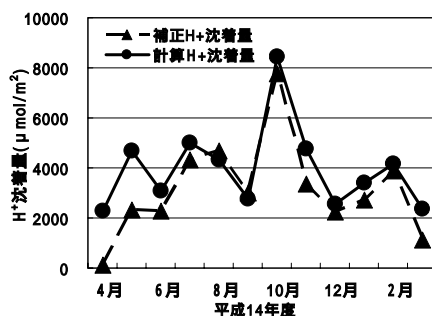


図 14 平成 14 年度の各  $\text{H}^+$ 沈着量

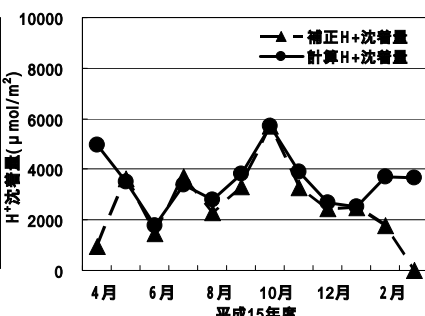


図 15 平成 15 年度の各  $\text{H}^+$ 沈着量

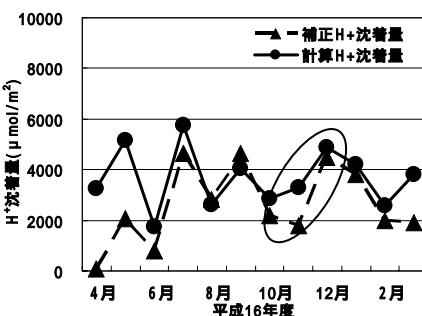


図 16 平成 16 年度の各  $\text{H}^+$ 沈着量

表 2 各年度の  $\text{H}^+$ 沈着量の減少率

(%)

	平成11年度	平成12年度	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度
4月	75	---	88	94	79	97
5月	---	51	72	47	---	55
2月	---	62	61	---	48	---
3月	64	---	99	50	99	44

和と考えた。

図 9 の非黄砂月の矢印で示した地域由来塩基性成分で中和された $\text{H}^+$ 沈着量を推定する方法として、式 1 に示した実測 $\text{H}^+$ 沈着量の何倍で計算 $\text{H}^+$ 沈着量に一致するかの比を求め、この比を各月の塩基係数とした。非黄砂月の塩基係数の多くは2.0~3.0の範囲にあり、式 2 に示した各非黄砂月の塩基係数の平均値を年度の非黄砂月の平均塩基係数とし、各月の実測 $\text{H}^+$ 沈着量を掛けると実測 $\text{H}^+$ 沈着量に地域由来塩基成分によって中和された $\text{H}^+$ 沈着量を加えた沈着量(補正 $\text{H}^+$ 沈着量)となり、図10のように非

黄砂月の計算 $\text{H}^+$ 沈着量とほぼ一致し、破線矢印で示した月の差は黄砂の $\text{CaCO}_3$ によって中和された $\text{H}^+$ 沈着量を示す。

1999年度から2004年度年までの計算 $\text{H}^+$ 沈着量と補正 $\text{H}^+$ 沈着量の計算結果を図11から図16に示した。各年度とも春先は $\text{H}^+$ 沈着量の差があり、黄砂由来塩基成分の影響が表れた。各年度の黄砂による $\text{H}^+$ 沈着量の減少率を表 2 に示した。表中の横線は減少率が40%以下の月を表しており、6年間の3月の減少率は2000年度を除き44%~99%、4月では2000年度を除き75%~97%であり、2月と5月にも

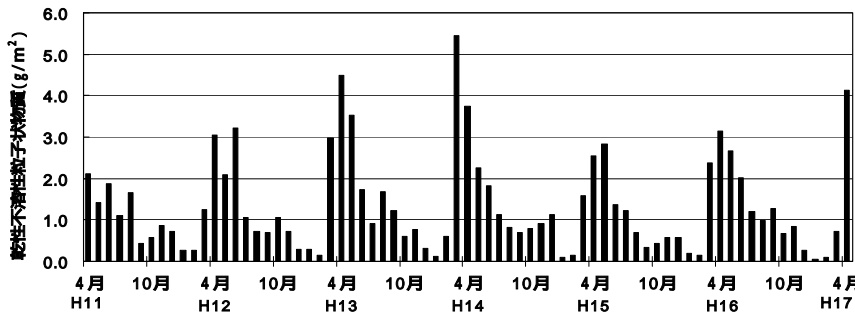


図 17 乾性不溶性粒子状物質の沈着量

高い減少率を示した年度があった。札幌で黄砂が話題になった2001年度の3月は99%、2002年度の4月は94%に達した。また、2003年度の3月にも99%、2004年度の4月に97%の減少があったことが分かった。

図11、図12、図13、図16の実線で囲まれた月の部分の補正H<sup>+</sup>沈着量と計算H<sup>+</sup>沈着量が一致しておらず、地域由来塩基成分以外の他の塩基成分の影響を受けている可能性があると考えられる。気象庁の黄砂予報によると中国大陸では10月、11月にも黄砂が発生し、気圧配置の関係では黄砂現象と発表されない程度の黄砂が日本列島に到達する<sup>6)</sup>といわれており、他の塩基成分が黄砂由来であることが十分考えられる。また、黄砂現象がみられたとき、SPMも高い値を示す<sup>6)</sup>ので、今後は、黄砂予報、天気図、SPMデータ等を用いて検討する必要がある。

### 3-2 黄砂の降る量の平年変化の推定について

図1で示した採取器で乾性沈着採取部のダストジャー法では、黄砂粒子と地域由来粒子の分別が不十分ではあるが、乾性不溶性粒子状物質沈着量(g/m<sup>2</sup>)は黄砂の沈着量を反映していると考えられる。乾性不溶性粒子状物質沈着量について1999年度4月から2005年度4月までを図17に示した。1999年度から2002年度は増加傾向にあり、2002年3月には5.5g/m<sup>2</sup>に達し、以後2年間は3g/m<sup>2</sup>程度であった。晴天時の黄砂の沈着量は2002年に比べ減少しているが、降水に含まれた状態での黄砂を調べるために、湿性不溶性粒子状物質沈着量を2002年度から測定しており、その結果を総不溶性粒子状物

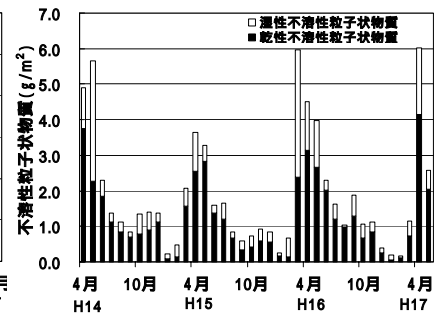


図 18 総不溶性粒子状物質の沈着量

質沈着量として図18に示した。2002年度以降、湿性不溶性粒子状物質は最大で3.5g/m<sup>2</sup>前後であり、総不溶性粒子状物質沈着量は2003年を除いて6g/m<sup>2</sup>前後を示しており、札幌に降る黄砂は2002年の量と大きく変化していないと考えられる。

## 5. 結 語

札幌市衛生研究所屋上所で採取した春先の降水のpHは5.1~6.5の範囲にあり、他の季節より高いpHを示した。Ca<sup>2+</sup>沈着量も春先にピークがあり、2000μmol/m<sup>2</sup>に達した。

湿性H<sup>+</sup>/nss-Ca<sup>2+</sup>比が1以下では、降水は黄砂の影響を受けたと十分考えられる。

黄砂による降水のH<sup>+</sup>沈着量の減少は、札幌で黄砂が話題になった2002年の春先は94%~99%、さらに、2004年も97%~99%に達した。春先のH<sup>+</sup>沈着量の減少は50%以上あるものと推定された。

乾性不溶性粒子状物質沈着量から考えると黄砂は2002年をピークに減少しているように思えるが、湿性不溶性粒子状物質沈着量を調べると降水に含まれた黄砂が多いと思われ、札幌に飛来している黄砂の降る量は大きく変化していないと考えられる。

なお、本論文の一部は、第31回全環研北海道・東北支部環境研研究連絡会議(2005年10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，64-7

- 3, 2002 .
- (2) 環境省環境保全対策課：黄砂問題検討中間報告書，2004 .
- (3) 酸性雨調査法研究会編：酸性雨調査法，123-155, 1993 .
- (4) 環境庁大気規制課：湿性沈着モニタリング手引き書，1-29, 1998 .
- (5) 恵花孝昭, 立野英嗣, 山本優他：札幌市における乾性沈着に対する黄砂の影響について . 札幌市衛生研究所年報，29, 107-112, 2002 .
- (6) 小山田恵, 木下紀正：環境大気データによる黄砂と火山ガスの検出 . 日本気象学会九州支部講演会講演要旨集，13-14, 2000 .

## Decrease of Wet Hydrogen Ion Deposition due to Asian Dust in Sapporo

Takaaki Ebana, Hidetsugu Tatenno, Masatsugu Igarashi,  
Kunio Inoue and Kozo Fujita

In Sapporo, we have Asian dust (yellow sand), which contains alkali components as  $\text{CaCO}_3$ , in every early spring. In 2002, we had heavy haze and fall of Asian dust and rains with high pH. Therefore, in order to investigate its influence on acid rain, we studied on behavior of  $\text{H}^+$  deposition using each deposition amount of  $\text{H}^+$ ,  $\text{nss-SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{nss-Ca}^{2+}$  at the rooftop of our institute. Annual change of the amount of Asian dust was also investigated using insoluble particle substance in the rain which fell at the same place.

The rain pH was higher in every early spring, and the range of pH values were from 5.1 to 6.5 in 2002 and 2004. The amount of  $\text{nss-Ca}^{2+}$  was also higher in that season and the highest level was  $2,000 \text{ umol/m}^2$ . The calculated decreasing rates of  $\text{H}^+$  deposition were 99% and 94% in March and Aril, 2002, respectively. They were also 99% and 97% in March and April, 2004, respectively.

Amount of dry insoluble particle substance measured by the dust jar method was  $5.5 \text{ g/m}^2$  in the early spring, 2002. But its amount has remained to be about  $3.0 \text{ g/m}^2$  every year since 2003. Although we have not experienced marked Asian dust haze and fall in recent years, the amount of insoluble particle substance including the wet one has been remained to be about  $6.0 \text{ g/m}^2$  in the early spring since 2002 except for 2003. Therefore, the quantity of Asian dust including rain with it is considered to be unchanged.

