

<報 文>

徳島県における黄砂飛来時の 大気エアロゾルの成分について*

菊野 裕介**・河野 明大**・三宅 崇仁**・玉城 武尚***

キーワード ①黄砂 ②越境大気汚染 ③PM_{2.5} ④イオン成分 ⑤無機元素成分

要 旨

大気中浮遊粉じん試料を県内の3地点(徳島市, 阿南市, 美馬市)にて採取し, 黄砂日, 非黄砂日における大気中浮遊粉じん, 浮遊粉じん中のイオン成分および無機元素成分の各濃度について調査を行った。黄砂時の大気中浮遊粉じんの試料について無機元素成分濃度等の実態把握を行い, 本県においても環境省による黄砂の実態解明調査と同様に, 硫酸イオンや硝酸イオンおよび無機元素成分濃度の上昇が確認された。さらに, 防御対策としてマスクによる大気中浮遊粉じんおよび無機元素の吸入防止効果を検討したところ, その効果が示唆された。

1. はじめに

近年, アジア大陸からの越境汚染として, 光化学オキシダントの濃度上昇や有害大気汚染物質の長距離輸送, 微小粒子状物質(以下「PM_{2.5}」という。)の濃度上昇等が注目されている。黄砂もアジア大陸から輸送されるものの一つであり, 環境省が実態解明調査に取り組むなど, わが国への環境影響が懸念されている。

平成23年3月には大規模な黄砂が確認され, 県内においては浮遊粒子状物質(SPM)がすべての測定地点で環境基準を上回った。またPM_{2.5}については, 中国からの影響が注視されており, これらの実態を解明する必要がある。

本研究では平成24年4月~平成25年3月において黄砂飛来時に大気中浮遊粉じん(以下「TSP」という。)試料を採取し, TSP中の無機元素成分およびイオン成分について調査を行った。また, マスクによるTSPおよび無機元素に対する吸入

防止効果を検討したので, それらの結果について報告する。

2. 方 法

2.1 試料採取地点

試料採取地点を図1に示した。県内東部の保健製薬環境センター屋上(徳島市), 南部の阿南保健所棟屋上(阿南市)および西部の美馬保健所棟屋上(美馬市)の3地点において試料採取を行った。

2.2 試料採取方法

TSP試料はハイボリュームエアサンプラー(SHIBATA製)を用いてPTFE製フィルタ(SUMITOMO ELECTRIC製)上に採取流量1000L/minで連続24時間採取を行った。

気象庁の黄砂飛来予測情報をもとに試料採取を行い, この中から気象庁が黄砂日とした日に該当するものを黄砂日試料とした。また, 試料採取期間中において予測情報等から黄砂飛来がないと考

* About an Atmosphere Aerosol Ingredient at the time of the Yellow Sand coming Flying in Tokushima

** Yuusuke KIKUNO, Akihiro KAWANO, Takahito MIYAKE (徳島県立保健製薬環境センター) Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

*** Takenao TAMAKI (徳島県立三好病院) Tokushima Prefectural Miyoshi Hospital



図1 試料採取地点

出典)国土地理院電子地図

えられる毎月任意の1日に試料採取を行ったものを非黄砂日試料とした。

マスクによる TSP 等の吸入防止効果を検討するため、ろ紙ホルダーに不織布マスク(U社製かぜ・花粉用マスク, S社製ウイルス・花粉用マスク)を装着したものと装着していないものを用意し、平成26年2月24日~28日に保健製薬環境センター屋上でローボリュームエアサンプラー(SHIBATA 製)を用いて採取流量 3L/min で PTFE 製フィルタ(Whatman 製)上に連続96時間採取を行った。さらに、PM_{2.5}についても同様にマスクによる吸入防止効果を検討するため、ろ紙ホルダーに不織布マスク(S社製ウイルス・花粉用マスク)を装着したものと装着していないものを用意し、平成27年1月10日~13日の期間において FRM2000(Thermo Fisher Scientific 社製)を用いて PTFE 製フィルタ(Whatman 製)上に3日間連続で24時間採取を行った。

2.3 測定項目

採取した試料について、TSP, PM_{2.5}の質量濃度の他、無機元素成分12項目(Al, Ca, Fe, Mn, Ni, Cr, Zn, Cd, Pb, As, Sb, V)およびイオン成分9項目(F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)の分析を行った。

2.4 試料の前処理および分析方法

TSP 濃度の算出は有害大気汚染物質測定方法マニュアル¹⁾に準じて行い、PM_{2.5}の質量濃度については「環境大気常時監視マニュアル 第6版」(環境省 平成22年3月)で示される条件(温

度21.5±1.5℃, 相対湿度35±5%)で PTFE 製フィルタを十分にコンディショニングしたのち、採取前および採取後のフィルタを秤量して質量差を求めることで算出した。

試料の前処理はイオン成分および無機元素成分についてそれぞれ大気中微小粒子状物質成分測定マニュアル²⁾に準じて行った。

無機元素成分については、採取したフィルタを定量的に切り取り、圧力分解装置(マイルストーンゼネラル社製, ETHOS1)を用いて、フッ化水素酸-硝酸-過酸化水素分解を行い、乾固・再溶解後、ICP-MS(Agilent 製7700x)を用いて分析を行った。

イオン成分については、採取したフィルタを定量的に切り取り、細断したものを超純水50mlに浸し、20分間超音波抽出を行った後、0.45μmのフィルター(MILLIPORE 製)でろ過したものをイオンクロマトグラフ分析装置(Metrohm 製 850 professional IC)を用いて分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 黄砂中に含まれる TSP およびイオン成分について

表1に各試料採取地点の黄砂日、非黄砂日の TSP およびイオン成分の平均濃度を示した。TSP の平均濃度は黄砂日の方が非黄砂日に比べて3倍程度高濃度であった。イオン成分については Na⁺, Cl⁻以外のイオンでは黄砂日の方が高濃度で、大気汚染の指標とされる SO₄²⁻, NO₃⁻の濃度の上昇も確認され、黄砂の飛来による大陸からの汚染の可能性が考えられた。

3.2 黄砂中に含まれる無機元素成分について

表2に各試料採取地点の期間における黄砂日、非黄砂日の無機元素の平均濃度を示した。土壌起源の金属元素である Al, Fe, Caについては、黄砂日の方が非黄砂日に比べて特に高濃度であった。次に環境省が定める有害大気汚染物質の優先取組物質に該当する無機元素の Mn, Ni, As, Cr およびばい煙に対する排出基準が設けられている Cd, Pb について着目すると、これら元素の黄砂日と非黄砂日の平均濃度差は、Mn, Ni, Cr について約4倍、As について約3倍、Cd, Pb について約2倍といずれも黄砂日の方が高濃度で

表1 黄砂日、非黄砂日における総粉じんおよびイオン成分の平均濃度

	試料採取地点	TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	cation ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					anion ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
			Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
黄砂日 試料	保健製薬環境センター(N=4)	107.6	1.12	2.72	0.48	2.19	0.74	0.03	0.39	4.59	11.45
	阿南保健所(N=3)	82.1	0.90	1.66	0.18	1.14	0.55	0.02	0.48	3.17	6.83
	美馬保健所(N=3)	143.8	0.94	1.64	0.26	2.46	0.69	0.05	0.32	3.04	7.79
非黄砂 日試料	保健製薬環境センター(N=12)	32.8	0.56	1.23	0.14	0.20	0.14	0.01	0.77	1.82	4.11
	阿南保健所(N=11)	28.9	1.23	1.33	0.22	0.34	0.19	0.01	0.81	2.04	4.53
	美馬保健所(N=11)	41.1	0.42	0.84	0.14	0.16	0.12	0.01	0.24	0.92	2.52

表2 黄砂日、非黄砂日における無機元素成分の平均濃度

	試料採取地点	無機元素濃度(ng/m^3)											
		Al	Fe	Ca	Mn	Ni	As	Cr	Cd	Pb	Zn	V	Sb
黄砂日 試料	保健製薬環境センター(N=4)	711.3	2106.3	1267.4	70.2	8.2	6.5	7.8	1.1	38.9	108.0	14.4	4.3
	阿南保健所(N=3)	1762.5	1354.2	1661.6	62.1	9.4	4.2	6.8	0.7	23.3	69.3	13.8	4.4
	美馬保健所(N=3)	1250.2	2835.0	2554.8	91.9	8.6	6.1	8.7	0.8	32.2	92.5	14.0	2.4
非黄砂 日試料	保健製薬環境センター(N=12)	326.2	411.8	432.3	16.5	2.2	1.9	2.2	0.4	12.9	44.4	3.4	1.4
	阿南保健所(N=11)	195.4	298.5	303.4	28.3	1.8	1.8	1.6	0.4	13.6	33.4	3.2	1.1
	美馬保健所(N=11)	400.6	507.5	390.5	18.1	2.3	2.0	2.2	0.4	14.0	45.7	3.4	0.6

あった。また、Zn、V、Sbについても同様であり、分析したすべての元素で黄砂日の方が高濃度であった。

3.3 黄砂中無機元素の無機元素比および濃縮係数について

無機元素比は発生源の影響を示す指標に用いられる。表3、4にそれぞれ各試料採取地点における黄砂日および非黄砂日のPb/Zn比、V/Mn比を示す。

日本では1970年代に有鉛ガソリンの廃止が始まったのに対し、中国での有鉛ガソリンの廃止は1990年代からである。このことからPb/Zn比は国内起源、大陸起源問わず減少傾向にあるが、現在のPb/Zn比は国内起源の場合0.2~0.3程度、大陸起源の場合は0.5~0.6程度といわれている³⁾。また、Vは石油燃焼に係る金属であるが、大陸においてはエネルギー供給が石炭を主としており、石油燃焼によるVの排出の寄与は低いと考えられる。本調査期間中に採取したサンプルについては、すべての測定地点において黄砂日試料のPb/Zn比は0.3程度であり、V/Mn比も黄砂日と非黄砂日で明らかな差は認められず、無機元素比から発生源の影響を推察することは困難であった。

次に、濃縮係数に着目し、試料中の金属元素の由来について検討した。濃縮係数については、「試料中の元素のAl相対濃度比/黄砂標準物質

表3 黄砂日、非黄砂日におけるPb/Zn比

試料採取地点	黄砂日試料	非黄砂日試料
保健製薬環境センター	0.36 (N=4)	0.29 (N=12)
阿南保健所	0.34 (N=3)	0.41 (N=11)
美馬保健所	0.35 (N=3)	0.31 (N=11)

表4 黄砂日、非黄砂日におけるV/Mn比

試料採取地点	黄砂日試料	非黄砂日試料
保健製薬環境センター	0.20 (N=4)	0.20 (N=11)
阿南保健所	0.22 (N=3)	0.11 (N=11)
美馬保健所	0.15 (N=3)	0.19 (N=11)

中の元素のAl相対濃度比」で定義し、値が1に近ければ自然(黄砂)由来であり、値が大きくなるほど輸送中の吸着等による人為的起源によるものと推測される。

黄砂標準物質の値には中国の国家1級標準物質CJ-2の値を用いた⁴⁾。表5に各試料採取地点における黄砂日試料の無機元素の濃縮係数を示す。土壌由来の金属元素であるCa、Feの濃縮係数は10未満であり、黄砂の組成に近く、自然発生源起源と考えられる。Ni、Znについては濃縮係数が10以上であり、人為発生源から排出されたものを輸送中

表5 黄砂日試料における無機元素の濃縮係数

試料採取地点	Ca	Fe	Mn	Ni	Zn
保健製薬環境センター (N=3)	2.0	5.8	9.0	19.8	116.7
阿南保健所 (N=3)	1.0	1.5	3.2	9.2	30.3
美馬保健所 (N=3)	2.2	4.4	6.7	11.9	56.9

表6 マスク装着および非装着時の TSP および無機元素濃度

	TSP ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	無機元素濃度 (ng/m ³)					
		Cr	Mn	Ni	As	Cd	Pb
マスク非装着 (N=1)	47.1	4.2	35.2	2.6	3.0	0.59	18.3
マスク装着 U社かぜ・ 花粉用マスク (N=1)	7.8	ND	ND	ND	0.12	0.02	0.6
マスク装着 S社ウイルス・ 花粉用マスク (N=1)	2.4	ND	ND	ND	0.04	ND	0.13

ND：検出下限値未満

表7 マスク装着および非装着時の PM_{2.5} の質量濃度および無機元素濃度

	試料採取期間	PM _{2.5} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	無機元素濃度 (ng/m ³)					
			Cr	Mn	Ni	As	Cd	Pb
マスク非装着	平成27年 1月10～11日	16	3.1	8.6	3.3	3.3	0.6	20
	1月11～12日	14	ND	4.5	0.59	2.4	0.33	12
	1月12～13日	6.0	0.3	2.2	0.12	0.81	0.11	3.8
S社 ウイルス・ 花粉用マスク装着	平成27年 1月10～11日	2.8	ND	0.39	ND	0.25	ND	1.3
	1月11～12日	2.9	ND	0.43	ND	0.36	ND	1.6
	1月12～13日	1.3	ND	0.42	ND	0.23	ND	0.94

ND：検出下限値未満

に吸着した可能性が推察される。

3.4 防御対策としてのマスクの効果検討

表1, 2に示した結果より、黄砂日試料においてTSPの増加および有害大気汚染物質に該当する無機元素の増加が確認されており、健康への影響が懸念される。有害大気汚染物質に該当する無機元素の人間への影響について例をあげるとAsは慢性的に摂取すると皮膚がん、肝臓障害、貧血等の障害を起こすといわれており、Pbも慢性的な摂取により食欲不振、嘔吐等の消化器症状を引き起こすといわれている。そこで、防御対策としてマスクの装着によるこれらの吸入防止効果を検討した。表6にマスク装着非装着時のTSP濃度および有害大気汚染物質に該当する無機元素濃度を示した。表6に示すようにマスクを装着することでTSP濃度の値は小さくなり、マスクによる吸入防止効果が示唆された。また、それに伴い無機元素についても同様にマスク装着による濃度の低下がみられ、マスクによる吸入防止効果が示唆された。さらに表7に示すようにPM_{2.5}に対してもマスク装着時にはPM_{2.5}の質量濃度の低下およびそれに伴う無機元素の濃度の低下がみられ

た。ただし、これらのデータについては検体数が少なく、データの蓄積が必要と思われる。

4. ま と め

本研究の調査結果から、本県においても環境省による黄砂実態解明調査の結果同様に黄砂飛来時にはTSP濃度が上昇し、それに伴い輸送中に吸着されたと考えられる硫酸イオン、硝酸イオンといった大気汚染の指標となるイオン成分および無機元素成分の濃度上昇が起こることが確認された。

また、黄砂飛来時に濃度上昇が懸念されるTSP、無機元素およびPM_{2.5}の吸入防止に対するマスク装着の効果が示唆された。

一引用文献一

- 1) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル，2011
- 2) 環境省：大気中微小粒子状物質成分測定マニュアル，2012
- 3) 日置正，紀本岳志，長谷川就一，向井人史，大原利真，若松伸司：松山，大阪，つくばで観測した浮遊粉じん中金属元素濃度比による長距離輸送と地域汚染特性の解析，大気環境学会誌，44，91-101，2009
- 4) 「大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究」の概要，環境儀，8，10-11，2003