

山口市における黄砂現象時の雨水成分の特徴

山口県衛生公害研究センター

大堀 智弘・谷村 俊史・楊井 正和

原田 芳郎

Characteristics of Chemical Compositions of Precipitation during Yellow Sand Period in Yamaguchi City

Tomohiro O'HORI, Toshifumi TANIMURA, Masakazu YANAI, Yoshio HARADA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

はじめに

冬季から春季にかけて中国大陸から黄砂の飛来がしばしば観測される。この黄砂粒子は輸送中に大気汚染物質と反応することが報告され¹⁻⁴⁾、その化学特性⁵⁻⁸⁾及び環境科学的影響^{6,9)}が非常に注目されている。また、黄砂現象は主に寒冷前線と共に認められることから、飛来する際に降雨を伴う場合が多く、雨水成分に対する影響も調べられつつある¹⁰⁻¹⁴⁾。ただし、このような報告は、一降雨に対する影響のみをみたもので、全国的に配置されているろ過式採取装置により比較的長期間の採取を行った雨水成分に対する影響を調べた報告はいまだなされていない。山口県では1986年度からろ過式採取装置による調査を開始しており、昨年度までに10年間に及ぶデータの蓄積がある。そこで、これまでの調査結果を再考し、ろ過式採取装置で採取した雨水成分について黄砂現象時の雨水成分について検討を行った。

方法

1 調査期間及び調査地点

調査は、1986年度から1995年度までの10年間、山口市で実施した。山口市は県中央部に位置し、人口12万人の商業都市である。測定地点は、県総合庁舎（1986年度～1987年度）及び県衛生公害研究センター（1988年度～1995年度）で行った。なお、測定地点は、市街地の中心部から北西約1.5km（県総合庁舎）及び南西約5km（県衛生公害研究センター）に位置している。

2 試料採取及び分析方法

試料は、ろ過式雨水採取装置を用いて採取し、半月毎（毎月2回）に（1986及び1987年度は毎月4回）回収した。

試料の測定項目及び分析方法を表1に示す。

3 データ解析

データの分類方法を図1に示す。各過去10年間のモニタリングにおける全測定結果の平均値（Average）を算出した。また、過去10年間に山口市において黄砂現象が認められた期間（2月～5月）を黄砂期とし、その対照期間として温暖期（6月～9月）を設定した。なお、黄砂期の試料については、採取期間中に一度でも黄砂現象が認められた試料（Yellow Sand; YS）と黄砂の飛来が認められなかった試料（Control）とに分類し、さらに、YSの中から黄砂現象が認められてから24時間以内に降雨が認められた試料（Yellow Sand And Precipitation; YSP）を抜粋した。なお、黄砂の飛来及び降水は、山口県気象月報¹⁵⁾に基づいて判断した。

各測定項目の平均値は、降水量で重み付けした加重平均値により算出した。また、大気汚染由来の酸性化をより詳細に把握するために、非海塩性成分（non sea salt; nss-）を算出した。

表1 測定項目及び分析方法

測定項目	分析方法
pH	ガラス電極法
EC	導電率計
SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻	イオンクロマトグラフ法
NH ₄ ⁺	インドフェノール法 イオンクロマトグラフ法
Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺	原子吸光法
Na ⁺	イオンクロマトグラフ法

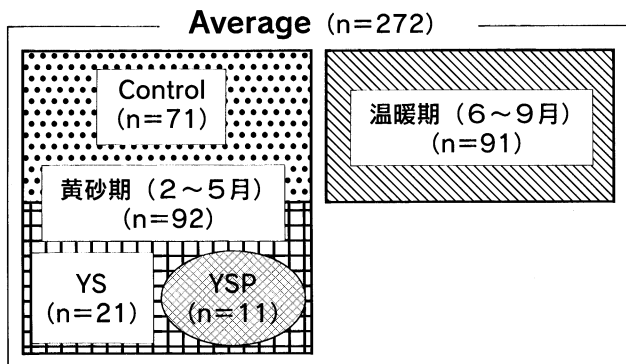


図1 データの分類方法

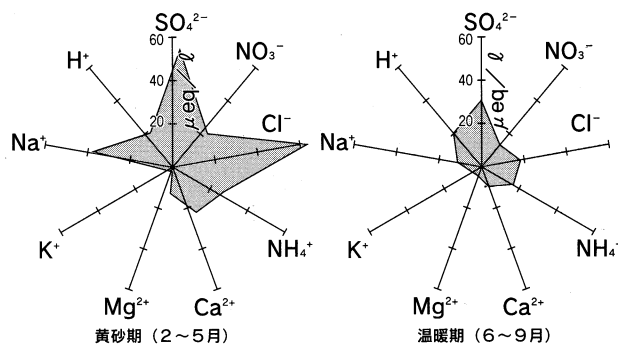


図2 黄砂期と温暖期における雨水成分

結果及び考察

1 黄砂の発生状況

1986年度から1995年度の期間、山口市において認められた黄砂現象の発生状況を表2に示す。黄砂現象は過去10年間で39回認められており、2月から5月の4か月間に集中していた。また、月別には4月が最も多く、全体の40%以上を占めた。

表2 山口市における黄砂の発現状況

期間	発現回数
4月	17
5月	7
6月～1月	0
2月	4
3月	11
計	39

2 雨水成分

(1) 黄砂期における雨水成分の特徴

黄砂期及び温暖期の降水量と雨水成分濃度を表3及び図2に示す。温暖期と比較して黄砂期の雨水成分には海塩由来成分をはじめとして、全イオンが高濃度であり、成分構成が大きく異なっていた。このような濃度及び成分構成の相違は降水量、気象条件などの季節変動的な要因が大きく寄与していると思われる。また、非海塩性成分を比較したところ、全イオン成分共黄砂期が高濃度であり、特にnss-Ca²⁺ (3.03倍) の濃度差がnss-SO₄²⁻ (1.66倍)、NO₃⁻ (1.58倍)、NH₄⁺ (1.4倍) と比較して非常に大きかった。

(2) 黄砂現象による雨水成分の変化

Average, Control, YS, YSPのイオン成分濃度を表4に、Averageに対するイオン成分濃度の増減率を図3にそれぞれ示す。Averageと比較すると、Controlは全イオン成分で高濃度となっており、季節変動を反映したものと思われる。YS及びYSPに関しては、AverageばかりでなくControlと比較してもH⁺を除く全てのイオン成分で高濃度となっており、黄砂現象の影響が示唆された。また、塩基性成分(NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺)の増加率が、酸性成分(SO₄²⁻, NO₃⁻)の増加率よりも高いという特徴が認められた。このように黄砂飛来時には、様々なイオン成分の増加が認められ、おそらく、黄砂粒子が飛来途中に大気汚染物質と反応あるいは吸着することで化学組成が変化したのではないかと考えられる。一方、唯一減少したH⁺の減少率は、黄砂現象の無いControlと比較するとYSでは約86%、YSPでは約80%となり、黄砂の飛来により雨水の酸性度の15~20%が中和されたものと考えられる。また、この中和作用は濃度及び増減率から判断してCa²⁺の寄与が大きいと考えられる。

今回認められた中和能は、西川らにより報告されている結果⁶⁾と比較すると低い結果となった。ただし、西川らの提唱している中和能は、黄砂が土壤に降下した場合のものであり、換言すれば黄砂自身の持つ総(最大)中和能である。これに対して、今回の調査で検討された黄砂の中和能の大部分はRain-out, Wash-out時に限定されたものと考えられる。このように、これまでの報告例と単純な比較はできないが、Rain-out, Wash-out時だけでも、ある程度の中和能が認められたことから、黄砂粒子の環境に対する影響の大きさが示唆される。

表3 黄砂期及び温暖期における雨水成分

	降水量 mm/month	pH	EC μS/cm	μeq/L							
				SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
黄砂期	163	4.6	26.3	56 (50)	20	58	24	24 (22)	12	3	42
温暖期	217	4.7	14.0	32 (30)	12	18	17	8 (7)	3	3	10

() 内の数値は非海塩性濃度

表4 全調査期間及び黄砂期における雨水成分濃度

	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	H ⁺
(μeq/L)									
Average	46.1	16.9	47.5	20.9	17.1	9.9	3.3	35.9	23.5
Control	53.5	18.5	51.2	22.1	21.3	11.0	2.8	38.6	26.5
YS	61.3	23.0	74.0	29.1	32.6	15.4	3.4	50.3	22.8
YSP	71.6	25.8	114.7	33.7	41.3	23.7	4.8	78.9	20.8

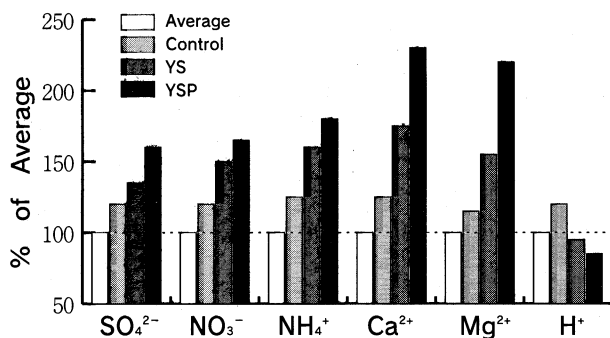


図3 黄砂現象による主要雨水成分濃度の増減率

(3) 成分間の相関関係

黄砂現象により増加したイオンが、どのような形態(イオン対)で存在していたのかを雨水のpHを決定する主要イオン間の相関関係を求めて検討した(表5)。NO₃⁻はnss-Ca²⁺との相関関係がControlと比較してYSで非常に高くなっていた。また、NH₄⁺とはControl及びYSのいずれも高い相関関係が認められた。一方、nss-SO₄²⁻はnss-Ca²⁺及びNH₄⁺とのいずれの相関関係もYSで上昇していた。以上の結果から、黄砂現象によりCa(NO₃)₂、CaSO₄及び(NH₄)₂SO₄の形態で主要イオン成分が増加することが示唆された。

これまでの調査で、坂本ら³⁾により黄砂現象による雨水中のCa(NO₃)₂及び(NH₄)₂SO₄の増加が示唆されている。同時に、Ca(NO₃)₂は黄砂粒子表面上のCa²⁺とNO₃⁻が反応したことで、(NH₄)₂SO₄は大気中の微小粒子に含まれていたものが黄砂粒子に凝集したことが示唆されている。今回の結果から増加に寄与していると思われる成分の形態が

坂本らの報告と一部類似していた。その一方で、今回の調査では、CaSO₄としての増加も示唆されており、これは黄砂粒子表面上のCa²⁺とSO₄²⁻が反応したものである。

表5 黄砂現象による相関関係の変動

Control		
	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺
nss-SO ₄ ²⁻	0.795	0.588
NO ₃ ⁻	0.905	0.456
YS		
	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺
nss-SO ₄ ²⁻	0.938	0.862
NO ₃ ⁻	0.964	0.862

まとめ

1 1986年度から1996年度までに山口市において39回の黄砂の飛来が認められ、飛来は2月から5月に集中していた。

2 黄砂現象時の雨水成分は、黄砂が飛来していないときの成分と比較して、H⁺を除く全てのイオン成分で高濃度となっており、なかでも塩基性成分の増加率が高かった。

3 黄砂現象による雨水成分の変質が認められ、中でも塩基性物質の増加率が高く、黄砂現象により約20%の酸性度の中和が認められた。

4 黄砂粒子は飛来途中に大気汚染物質と反応あるいは吸着することで、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 を含むことが示唆された。

文 献

- 1) Nishikawa, M. et al: Sci. Total. Environ., 107, 13~27 (1991)
- 2) 西川雅高: 環境化学. 3 (4), 673~682 (1993)
- 3) 坂本和彦ほか: 環境化学. 5 (2), 466 (1995)
- 4) 溝畑 朗, 伊藤憲男: エアロゾル研究. 10 (2), 127 (1995)
- 5) 田中 茂: ぶんせき. 10, 777 (1991)
- 6) 西川雅高ほか: エアロゾル研究. 6 (2), 157 (1991)
- 7) 全 浩ほか: 環境化学. 4 (3), 677~682 (1994)
- 8) HUANG, Y. et al: 環境化学. 4 (2), 448~449 (1994)
- 9) 西川雅高ほか: 天気. 38 (4), 204~228 (1991)
- 10) 平井英二ほか: 衛生化学. 37 (5), 347~354 (1991)
- 11) 福岡義隆: 環境と測定技術. 19 (8), 59 (1992)
- 12) 伊藤正敏ほか: 大気汚染学会要旨集. 34, 463 (1993)
- 13) 平井英二ほか: 大気汚染学会要旨集. 34, 462 (1993)
- 14) 平井英二ほか: 大気環境学会要旨集. 36, 279 (1995)
- 15) 下関地方気象台: 山口県気象月報1986年4月~1996年3月