

無機元素濃度等からみたアジア大陸からの越境大気汚染の影響について

徳島県立保健製薬環境センター

菊野 裕介・河野 明大・玉城 武尚*・三宅 崇仁

The influence of transboundary air pollution from the Asian continent from perspective of the concentration of inorganic elements

Yuusuke KIKUNO, Akihiro KAWANO, Takenao TAMAKI and Takahito MIYAKE

Tokushima Prefectural Public Health, Pharmaceutical and Environmental Sciences Center

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及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、さらに防御対策としてマスクによる大気中浮遊粉じん及び無機元素の吸入防止効果が示唆された。

Key words : 越境大気汚染 transboundary air pollution, 黄砂 yellow sand

I 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「PM2.5」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、我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PM2.5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中の無機元素成分及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及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。

II 方法

1 試料採取地点

* 現 県立三好病院

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）及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。



図1 試料採取地点

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 ろ紙（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 ろ紙 (Whatman 製) 上に連続 96 時間採取を行った。

3 測定項目

採取した試料について、TSP 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) 及びイオン成分 9 項目 (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) の分析を行った。

4 試料の前処理及び分析方法

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⁾ に準じて行った。

試料の前処理はイオン成分及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、採取したろ紙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 7700) を用いて分析を行った。

イオン成分については、採取したろ紙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。

III 結果及び考察

1 黄砂中に含まれる TSP 及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 及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ほう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ほうが高濃度で、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。

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、黄砂日のほう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 及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ほうが高濃度であった。また、Zn, V, Sb についても同様であり、分析した全ての元素で黄砂日のほうが高濃度であった。

表 1 黄砂日、非黄砂日における TSP 及びイオン成分の平均濃度

	試料採取地点	TSP (µg/m ³)	cation (µg/m ³)					anion (µg/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

3 黄砂中無機元素の無機元素比及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及び非黄砂日のPb/Zn比、V/Mn比を示す。

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)

日本においては、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、Pb/Zn比は現在では、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、全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AI相対濃度比/黄砂標準物質中の元素のAI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及び非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に吸着した可能性が推察される。

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

4 防御対策としてのマスクの効果検討について

表1、2に示した結果より、黄砂日試料においてTSPの増加及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挙げるとAsは慢性的に摂取すると皮膚癌、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濃度及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。ただし、検体数が少なく、データの蓄積が必要と思われる。

表6 マスク装着及び非装着時のTSP及び無機元素濃度

	TSP($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	無機元素濃度(ng/m^3)						
		Cr	Mn	Ni	As	Cd	Pb	
マスクなし (N=1)	47.1	4.2	35.2	2.6	3.0	0.59	18.3	
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
	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

IV 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及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及び無機元素の吸入防止に対するマスク装着の効果が示唆された。

今後は得られた成果について、環境教育等を通じて周知、啓発が必要と考えられる。

謝辞

試料採取にあたり、南部総合県民局保健福祉環境部環境担当、西部総合県民局保健福祉環境部生活衛生担当の皆様にご多大な協力を賜りました。記して深く感謝の意を示します。

参考文献

- 1) 環境省：有害大気汚染物質測定方法マニュアル
- 2) 環境省：大気中微小粒子状物質成分測定マニュアル
- 3) 日置正 他：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)