

第10章 黄砂ーその起源と環境影響

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/2481

第 10 章

黄砂—その起源と環境影響

北海道大学大学院工学研究科環境循環システム専攻
佐藤 努
email: tomsato@earth.s.kanazawa-u.ac.jp

1. はじめに

地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨といった地球環境問題は、人間活動によって地球の大気組成が長期間にわたって変化することによって引き起こされる。したがって、こうした地球環境問題を解決するためには、これらの現象に関わる大気成分の濃度が、将来の地球大気中においてどのように空間的、時間的に変化するかを定量的に予測することが必要になる。そのためには、問題となる大気成分が、自然起源・人為起源を含めて、どこからどれだけ大気中に放出され、どのように大気中で拡散・輸送・変質され、最終的にどのように大気中から除かれるのか、といったプロセスを明らかにする必要がある。

地球規模のグローバルな大気組成の変化が問題視される一方で、環日本海諸国での地域環境問題としての大気汚染も、年々深刻化している。日本海を挟んで対岸に位置する中国、韓国、ロシア諸国は、大きな人口を抱えて産業や経済が急速に発展しつつあり、この地域から排出される二酸化炭素や酸性物質、燃焼粉塵は、近年の地球規模の環境変動を誘発する大きな要因と考えられている。特に中国の都市大気汚染は深刻で、World Resources 1998-1999 によれば、大気エアロゾルによる汚染が激しい世界の上位 10 都市中に中国の 9 都市が入り、二酸化硫黄や窒素酸化物の濃度も高いことが知られている。しかし、上述のように、それら問題物質の大気中へのインプット、拡散、輸送、変質、除去といったプロセスを明らかにしない限りは、本質的な問題解決に到達することはできない。

大気成分は、窒素、酸素に代表される気体成分と海塩粒子、土壌粒子、火山灰に代表される固体のエアロゾル成分に分けられる。近年、中国の大気中の二酸化硫黄濃度は漸減してきたが、大気エアロゾルによる汚染はなかなか改善の兆しが見えず、石炭燃焼に伴い発生する一次エアロゾル以外に、二次生成エアロゾルや土壌起源系エアロゾルの寄与に関する科学的裏づけの整備が望まれている。国立環境研究所を中心としたプロジェクトチームの調査による

と、北京のエアロゾルは、石炭燃焼由来よりも土壌由来の割合が非常に高く(表 1)、そのほとんどが黄砂である可能性が指摘されている[1]。

近年では、日本に飛来する黄砂の被害が年を追うごとに深刻化しているため、黄砂それ自身の環境影響について功罪両面から盛んに議論されている。また、黄砂自身は自然起源のエアロゾルであるが、黄砂エアロゾルが他の人為起源の汚染物質のキャリアとなるのか浄化を行っているのかについても評価が必要となってくる。特に、風上に当たる西方に広大な砂漠地帯を有し、黄砂の輸送過程で湿度の高い日本海を経由するという特殊環境における黄砂粒子の振る舞いを理解することは、環日本海研究において第一級の研究テーマと言っても過言ではない。そこで、本章では、黄砂の起源、運搬、性状について述べ、環境物質としての黄砂粒子の性質と挙動の基礎的知識、およびその環境影響について概説する。

表 1. 北京における乾性降下物の発生源寄与率(1998-2000 年)
(CMB 法による推定)

(%)	平均	中間値	範囲
土壌	84	83	72-100
フライッシュ	15	17	0-27
自動車排出物	1	1	0-2

CMB (Chemical Mass Balance) 法は、都市大気粉じんの発生源の推定に用いられる手法で、1970 年代に米国で開発された。

2. 黄砂の起源

黄砂とは、中国大陸のゴビ・タクラマカン砂漠や黄土高原などから風によって舞い上げられた砂(風送じん)のことをいう。黄砂はレス (loess) とも呼ばれ、微細な粒子であり地球上の風成堆積物を構成するものの中で最も顕著なものである。サハラ砂漠から発生するエアロゾルとあわせて、世界の二大鉱物性ダストといわれている。サハラのは赤みが強く、上述の東アジアの乾燥地帯からのものは黄土色

をしているので黄砂と呼ばれている。

風送じんのもとになるダストには、火山灰、海塩粒子、花粉、孢子、珪藻、バクテリア、燃焼物質、宇宙じんなど様々なものが含まれるが、最も多量なのは地面から生じた細砂、シルト、粘土などの表土粒子である。表土粒子は、植生に覆われず、水分の少ない、細粒物質がむき出しになった地面ほど舞い上がりやすいため、乾燥地域をおもな発生地としている。世界の乾燥域は図1のように分布し、その面積は世界の陸地の34%に当たり、その中で砂漠は陸地全体の19%とされている。その中でもダストの発現が顕著な地域は、アフリカのサハラ砂漠と中国北部からモンゴルへかけての砂漠域である。乾燥域からの風送じんは、主に図1に示されたように運ばれ、遠くアメリカ大陸でも観測されている。中央アジアからのダストは、偏西風に乗って遠距離まで運ばれ、ハワイや西欧アルプスでも確認されている。

風送じんが堆積したものは、ヨーロッパではレス(loess)、中国では黄土と呼ばれ、世界の陸地面積の約1/10を覆う(図2)。黄砂の発生域になっている中国の黄土高原も、もとをたせば風送じんが堆積して形成された平原なのである。

最終氷期から現在までの間に、気候変動に伴って世界の乾燥地分布も大きく変化してきた。この間の気候の両極端は、約18,000年前の氷床最拡大期と約6,000年前の高温期である。現在までの詳細な研究により、現在乾燥地となっている場所では、前者は乾燥の時代、後者は多雨の時代とされている。中国黄土高原のレスには、上記の期間を含む長期の乾燥—



図2. 世界の主なレスの分布[3]

湿潤のサイクルが記録されており、乾燥期には厚い黄土色のレスが堆積し、湿潤期には降雨による堆積物からの鉄の溶脱・沈殿により赤色の土壌が堆積している(図3)。気候変動に伴う乾燥地分布の変化は、当然、ダストの発生、うに、風送じんは乾燥域の広がりや風送にかかわる気象条件の変化など、古気候を復元する上での貴重な指標になりうる。また、後に述べるように、風送じんは、様々な物理的・化学的過程を通して地球の環境に独特の影響を及ぼしている。したがって、時間とともに量や堆積分布を変化させてきた風送じんの環境変動への影響は、計り知れないほど大きいかもしれない。風送じんの輸送・堆積量に反映される。最終氷期での風送じんの堆積速度は、サハラ砂漠から北西アフリカの沖合に運搬されたもので現在の6倍、中国から日本では現在の3-4倍程度速いことが知られている。

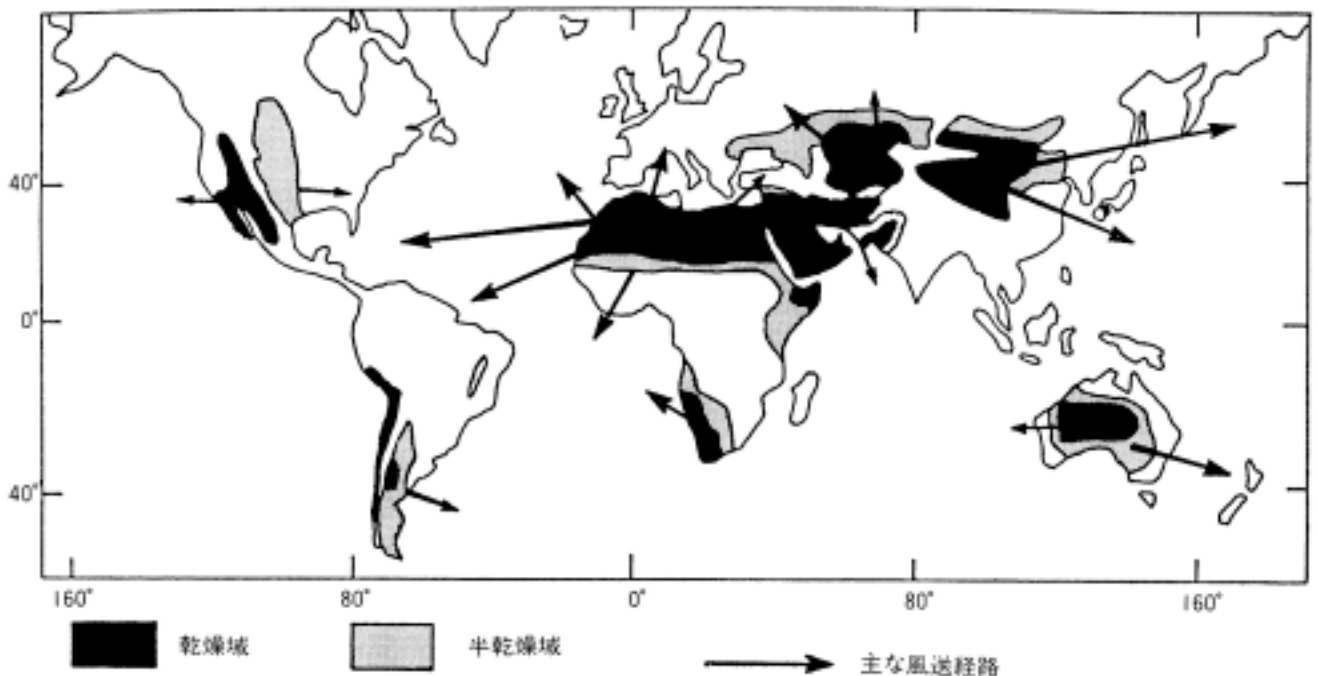


図1. 世界の乾燥域分布とダストの輸送経路[2]

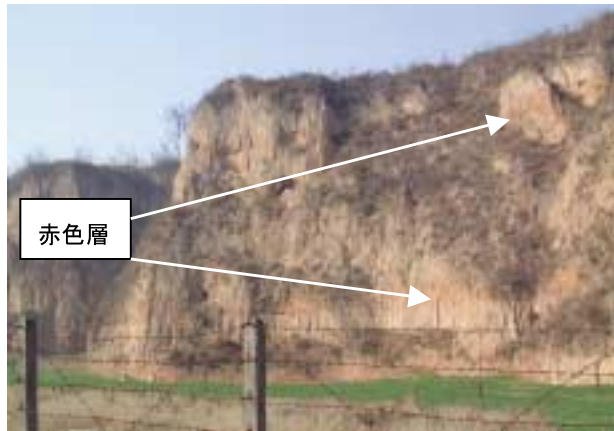


図3. 中国黄土高原の露頭写真
(厚い黄土色の層の中に赤色層の存在が確認できる)

3. 黄砂の輸送

黄砂現象とは、中国大陸北西部の黄土（おうど）地帯や、その西側の砂漠地帯から、強い風によって吹き上げられた多量の砂塵が偏西風に乗って日本までやってきて、そのまま空中を舞っている現象を言う。黄砂現象は、気温が上がって土壤の乾燥が進み、低気圧や前線に伴う強風が吹く春（3月～5月ごろ）に多く発生する。図4には、年別黄砂観測日数と月別平均観測日数を示す。他の季節に比べて、明らかに、ここ数年、黄砂観測日数が増加傾向にあるのは、黄土高原の砂漠化と地球温暖化が原因と指摘されているが、その詳細についてはわかっていない。

黄砂を含めた地球表層大気中のエアロゾル物質が地球規模で輸送されるためには、以下の3つの条件を満たす必要がある。①地表から高く舞い上げられること、②偏西風やジェット気流などによって輸送されること、③大気中から降水現象などで除去さ

れにくいことである。黄砂粒子の水平方向の長距離輸送について、日本上空の高度別平均風速をもとに、密度 3.0g/cm^3 の土壤粒子がどれくらい遠くまで運ばれるか、粒子の重力落下による除去だけを考える単純モデルを用いて計算が試みられた。その結果、粒子がどの程度の高さまで舞い上げられるかが大きな要因であることがわかった。アジア大陸の乾燥地帯で発生する砂嵐により舞い上がった土壌粒子は、日本でも黄砂現象としてライダーレーダーにより5-7km上空を通過するのが観測されている。これくらいの高さでの輸送であれば、黄砂粒子は発生源から数千 km はなれた太平洋中央部の深海堆積物の起源となりうる。

大気中からの除去の度合いは、主に粒子の大きさによる。粒径によるエアロゾルの分類を図5に示す。一般にエアロゾルは、半径が $1\text{nm}(10^{-9}\text{m})$ から $20\mu\text{m}(20 \times 10^{-6}\text{m})$ の範囲で大気中に存在する粒子である。 10^{-7}m よりも小さなエアロゾル粒子は、粒子どうしの衝突によって凝集し、 $10^{-7}\text{-}10^{-6}\text{m}$ 程度の大粒子に数時間で変化し、大気中から除かれていく。 10^{-6}m 以上の巨大粒子は、速やかに地表に重力落下し、大気中から除かれる。エアロゾルが大気圏中にどれくらい長く滞留するかを図6で粒径別に示す。最も長い平均滞留時間をもつ大粒子は、地表から高度10km程度までの対流圏で1週間程度、それよりも高い圏界面から成層圏にかけては、数ヶ月から数年間浮遊することになる。対流圏と成層圏での平均滞留時間の違いは、主に降水による粒子の除去過程の有無にある。黄砂は、その発生から3・4日で日本まで到達するが、その間、黄砂のうち粒径の大きなものは次第に落下し、北京で $4\text{-}20\mu\text{m}$ あった平均粒径が、日本到達時には $4\mu\text{m}$ 程度まで減少する。春先の黄砂シーズンの沈着量で見ると、北京では 1km^2 あたり $10\text{-}20\text{t}$ /月であるのに対して、日本では $1\text{-}5\text{t}$ /月と減少する。

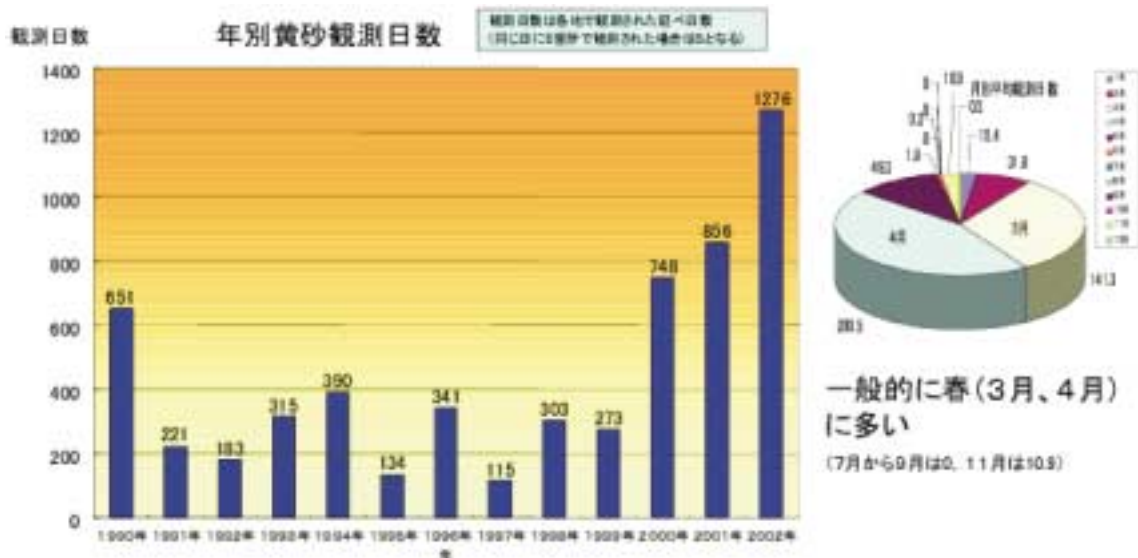


図4. 年別黄砂観測日数の変化と月別平均観測日数（気象庁ホームページより）

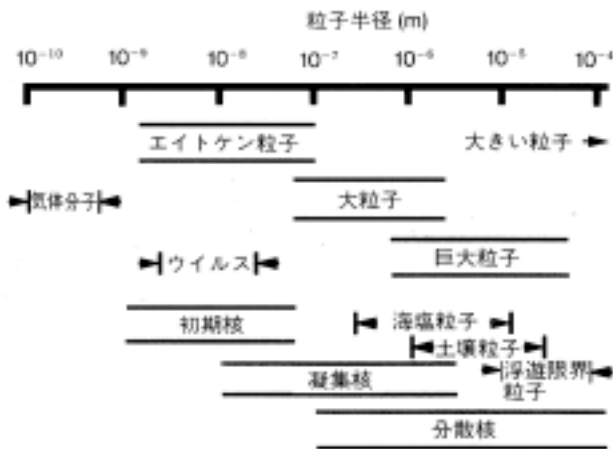


図5. 粒径による大気エアロゾルの分類

4. 黄砂の性状

(1) 粒度分布

大気エアロゾルでは、ガスからの二次生成粒子や物質の燃焼によって生成する粒子はサブミクロン(10分の1ミクロン)に多く存在し、土壌起源系エアロゾル等、機械的磨耗や破碎作用によって生ずる粒子は数ミクロンの粒径に多く存在することが知られている。これらは、アンダーセン・エアロゾル・サンプラーを用いて粒度別に分級採集し、秤量することによって重量基準の粒度分布から確認できる。

北京における大気エアロゾルの季節ごとの粒径分布を図7にまとめた。日本の東京や大阪などの都市域では、一般に微小粒子側(約 $2\mu\text{m}$ 以下)に存在する割合が粗大粒子側(約 $2\mu\text{m}$ 以上)と同じか上回ることが多い。北京では、微小粒子側の存在割合が粗大粒子側を上回るほどではなく、一般的に粗大粒子側の割合が多い。上述のように、粗大粒子側には、土壌起源系をはじめとする自然起源系粒子が多く存在する。中国の黄砂エアロゾルも例外ではなく、図8に示すように、圧倒的に多くの重量割合が粗大粒子側に存在する。

その粗大粒子側のピークは、粒径約 $5\mu\text{m}$ 付近にあり、図7で例示した非黄砂時の粗大粒子側ピークの粒径と区別がつかない。黄砂現象時ほど顕著ではないが、平常時でも土壌起源エアロゾルの存在について考慮しなければならない。

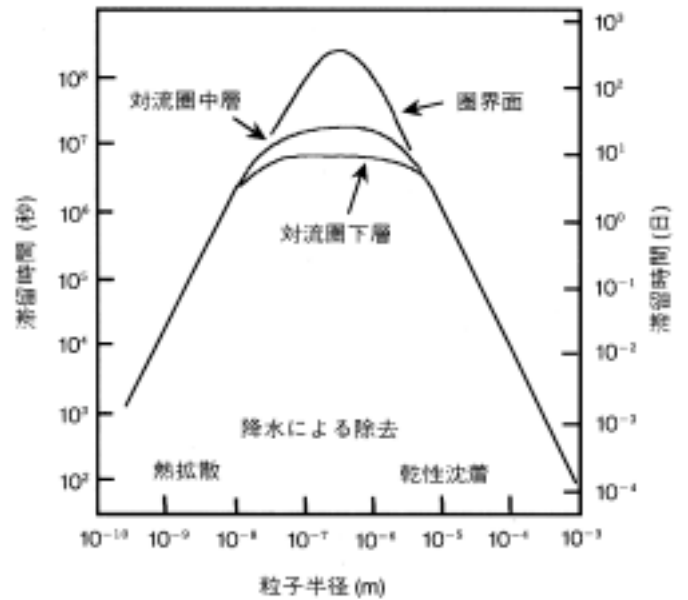


図6. 対流圏内の粒径によるエアロゾルの滞留時間

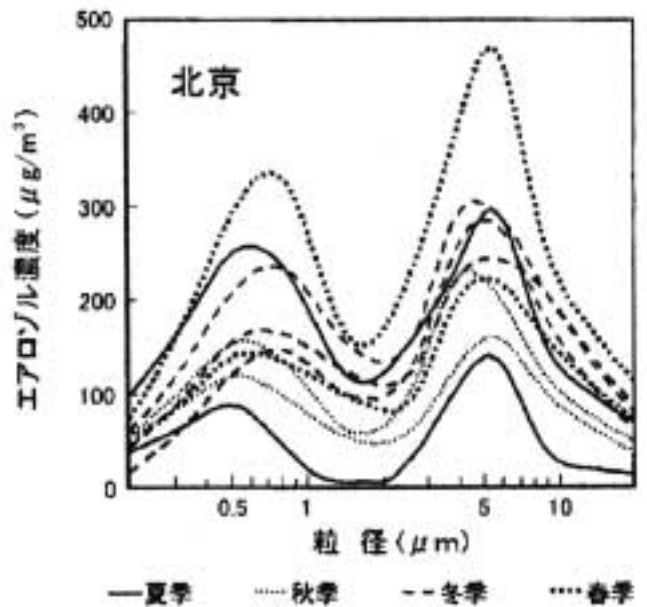


図7. 北京における大気エアロゾルの粒径分布

金沢大学角間キャンパスにおいて捕集されたエアロゾルの存在割合からも、微小粒子と粗大粒子のバイモーダルな粒径分布が確認され、捕集期間によって微小粒子と粗大粒子の存在割合が変化する(図9)。また、図10は、アンダーセン・エアロゾル・サンプラーを用いて粒度別に分級採集した試料の走査型電子顕微鏡写真であるが、捕集された粒径によって明確に構成成分が異なり、粗大粒子側には花粉(図10a)や黄砂の主成分である石英(図10-b)・長石が、微小粒子側には煤(すす)、粘土鉱物(図10-c)、硫酸塩などの存在が認められる。

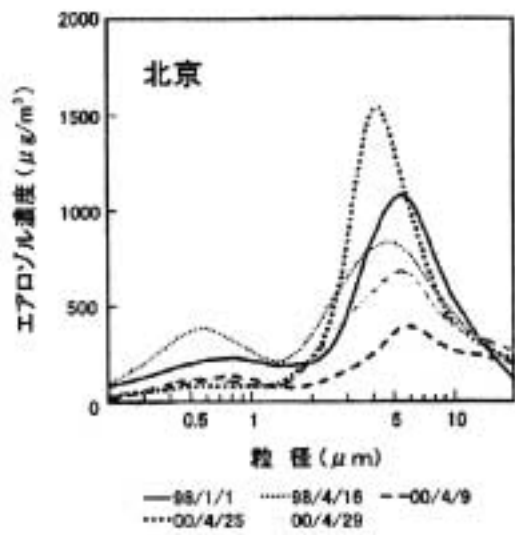
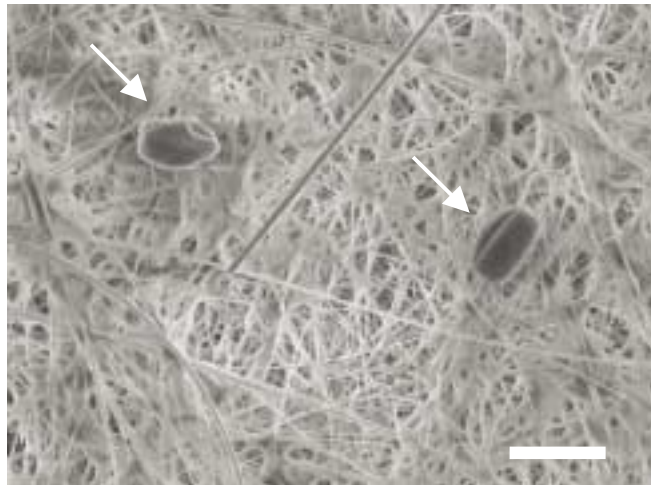


図8. 北京における黄砂エアロゾルの粒径分布

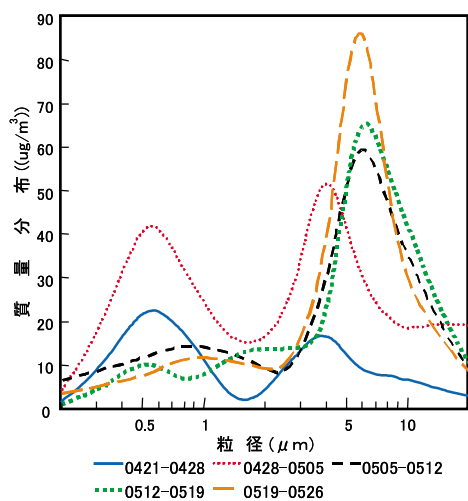


図9. 金沢大学角間キャンパスにおけるエアロゾルの粒径分布

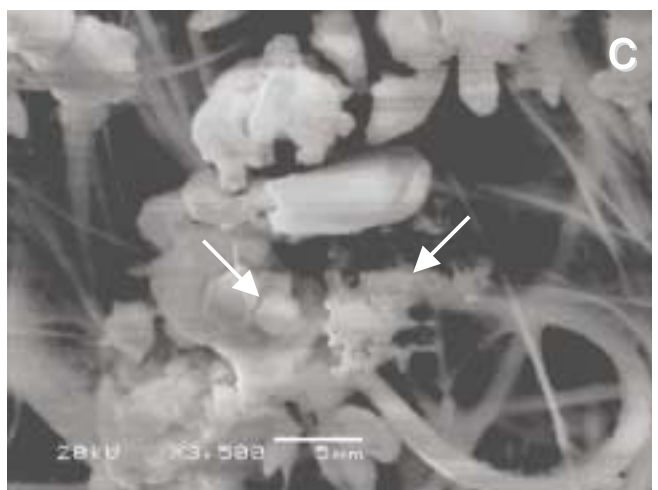


図10. 金沢大学角間キャンパスで捕集されたエアロゾルの走査型電子顕微鏡写真. a: 花粉 (11 μm 以上のフラクション), b: 石英 (11 μm 以上のフラクション), c: すずと粘土鉱物 (4.7-7 μm 以上のフラクション). 繊維状のものはガラスフィルターの繊維

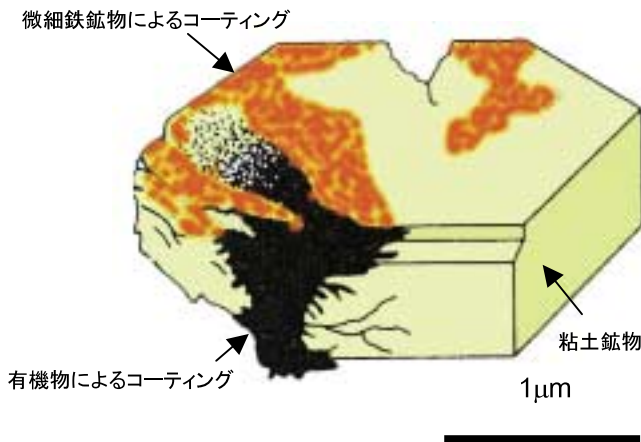


図 11. 黄砂粒子における鉄鉱物と有機物の存在関係 (概念図)

(2) 鉱物組成

黄砂現象が現れている時に増加する鉱物は、重量濃度の高い順からイライト(雲母粘土鉱物)、石英、カオリナイト、緑泥石、石膏、長石、方解石、スメクタイトであり、粘土鉱物(イライト、カオリナイト、緑泥石、スメクタイト)の寄与割合が大きいことが大きな特徴と言える。大気中の風送じんは、その多くが純粋な鉱物粒子からなるのではなく、粘土鉱物の構成粒子が相互に凝集したものか、あるいは石英や長石などの粒度の粗い粒子の表面に粘土鉱物が付着した集合体(図-11)からなることが明らかにされている[4]。その他に、X線回折分析では確認できない、鉄を含む鉱物の存在も示唆されている。鉄は、植物プランクトンの栄養制限物質であり、食物連鎖の基盤を支える生物の成長には欠かせない元素である。予想される鉄鉱物は、鉄の水酸化物であるフェリハイドライトや鉄の酸化水酸化硫酸塩であるシュベルトマナイトであるが、その詳細は明らかではない。これら鉄鉱物は、石英や長石の表面に付着して運ばれることが多いが、有害な物質である鉛、カドミウム、クロム、ヒ素、セレンなどとの親和性が高く[5]、それらの“運び手”としての役割が注目されている。

(3) 化学組成

黄砂の化学組成を論じるとき、上述の鉱物粒子に由来していて、簡単には水に溶け出さない水不溶性の成分と水溶性の成分に分けて考える必要がある。黄砂を主に構成する土壌粒子の主成分である Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Ti, Si などは、黄砂を構成するケイ酸塩鉱物に由来するもので、Ca 以外は水不溶性部分が大部分を占める。水溶性の Ca は、比較的水に溶け

やすい硫酸カルシウムや炭酸カルシウム由来のものが多い。Cl はもちろんすべて水溶性であるが、そのほとんどが海洋起源である。ただし、水溶性の Na との比率を求めてみると、海水中の割合よりも塩素が多く存在し、人為起源のものの存在を示唆している。黄砂現象時には、非黄砂時に比べ Cl 濃度にほとんど変化が見られないが、NO₃ と SO₄ の濃度は増加する傾向にある。これらの物質もそのほとんどが人為起源であると指摘されているが、特に NO₃ は、飛散前の砂漠の砂には認められないことから、大陸や日本海を飛来している最中に、黄砂エアロゾル粒子の表面反応で取り込まれた成分であることを示唆している。

粒子状炭素も大気エアロゾルの主要構成成分であり、有機系炭素と無機系炭素に分類される。無機系炭素はさらに元素状炭素(いわゆるすす)と炭酸塩炭素に分類される。黄砂現象時には炭酸塩炭素濃度が増え、Ca とよい相関があることから、黄砂中の炭酸塩炭素の形態は炭酸カルシウムであることがわかる。一方、燃焼によって発生される元素状炭素は、20-50nm の大きさの指紋のような模様を持った球体として存在する。

5. 粘土鉱物の特性

上述したように、黄砂粒子全体に対する粘土鉱物粒子の寄与割合はかなり大きいですが、その大気環境科学的影響が詳細に議論されることは少ない。自然界に産する多くの粘土鉱物は微細粒子からなり、粒子の大きさはミクロンまたはサブミクロンオーダーで、コロイドとしての挙動を示す。非常に小さく平らな粒子なので、比表面積(単位質量あたりの表面積)が非常に大きい。また、その表面は正または負の電荷を帯びているので、高い表面活性を持っている。粘土鉱物の機能の発現はこの表面活性にあり、粘土鉱物に特徴的な(1)イオン交換性、(2)吸着性などの化学的性質や、(3)分散・凝集に代表されるコロイド性、(4)膨潤性などの物理的性質となって現われる。ここでは、大気中における粘土鉱物、ひいては地球環境問題と密接にかかわる粘土鉱物の化学的役割を考察するために、(1)(2)の特性について概説する。詳しくは、佐藤[5]を参照されたい。

(1) イオン交換性

粘土鉱物の表面は、負または正の電荷を持っているので、その電荷と反対符号を持つ陽イオンまたは陰イオンの吸着が起こる。これらの吸着イオンをもった粘土鉱物が他のイオンを含む溶液と接触すれば、吸着イオンと溶液中の異種イオンとの間で交換反応が瞬時に起こる。この現象をイオン交換と呼ぶ。イオン交換反応によって溶液中に放出される陽イオン

または陰イオンの量を測定すれば、反応に関与する粘土鉱物の正または負の電荷量を見積もることが可能である。この量をそれぞれ陽イオン交換容量(Cation Exchangeable Capacity: CEC)と陰イオン交換容量(Anion Exchangeable Capacity: AEC)といい、普通100g当たりのミリ当量数(meq, 当量はイオンの価数にモル数を乗じたもの)で表現される。

粘土鉱物の基本構造は、Si-O四面体が2次元的につながっている四面体シートとAl-O、Mg-O等の八面体がつながっている八面体シートから構成される。この四面体シートでは、通常1個のSiが4個のOで囲まれているが、Siの代わりにAlも入ることがある(図12)。また、八面体シートでは、Alの代わりにMgも入ることがある。このような置換は通常同じくらいの半径をもつイオン間で起こるので、結晶構造に大きな変化はなく、同形置換と呼ばれている。しかし、上述のような同形置換が結晶構造内で生じることにより電荷の不足を生じ、その負電荷(層電荷)を補うために陽イオンが結晶層間や結晶表面に位置することになる。同形置換による負電荷は、外圍条件の影響を受けることなく一定であるので、永久電荷と呼ばれている。粘土鉱物で永久電荷が卓越しているのは、スメクタイト、パーミキュライト、イライト、緑泥石である。

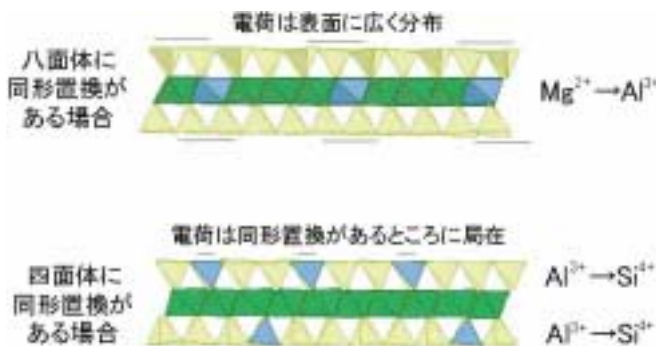


図12. 粘土鉱物の同形置換と電荷分布

もう1つの粘土表面の電荷は、結晶構造末端のOH基によるもので、接触する溶液のpH、イオンの種類と濃度、温度などの外圍条件に影響されて変化するので変異電荷と呼ばれている。図13は、溶液のpHに依存して、代表的な鉱物の表面電荷が変化することを示したものである。例えば、接触している溶液のpHが7の場合、石英、カオリナイト、 α -二酸化マンガンの表面は負に帯電しているのに対して、 γ -アルミナ、ペリクレイスは正に帯電していることになる。

変異電荷の発現機構は、表面水酸基のプロトン化と脱プロトン化によって説明することができる。粘土鉱物の結晶内部では、四面体シートの底面酸素は隣り合った2つの四面体のSiと結合しているが、結晶末端では外側のSiが欠けているために酸素は余った負電荷によってH⁺を引きつけてOH⁻の形になる

(シラノールと呼ばれている)。しかし、pH>3.0の場合は、末端OHからH⁺が離れて溶液中のOH⁻イオンと結合してH₂Oになる割合が大きくなるので、結晶端面に負電荷が現れ、溶液のpHが高くなるほど負電荷量が増大する。また、結晶端面でAlと結合しているOHは(アルミノールと呼ばれている)、pHが9.0以下では溶液中の多くのH⁺を引きつけてOH₂⁺の形になるため、そこには正電荷が現れる。以上のように、粘土鉱物の結晶端面では、接触しているpHが高くなると表面は負電荷が優勢となり、pHが低くなると正電荷が優勢になり、その電荷を持つ部位にひきつけられるイオンの種類が変わる。

(2) 吸着

吸着(adsorption)は、接触している2つの相の境界で二次元的に起こる物質の濃集過程と定義されている。固体と溶液の相互作用を考える場合、溶液の中の任意の成分が固体表面に濃集し、反対にその成分が溶液中から取り除かれる過程と考えることができる。固体表面における濃集は、表面において新しい固相が沈澱(surface precipitation)することによっても起こ

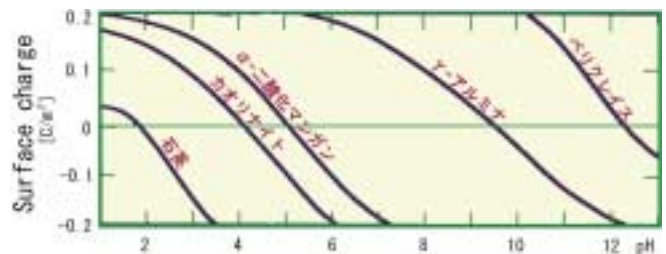


図13. 代表的な鉱物の溶液のpH変化に伴う表面電荷の変化

るが、これは三次元的に起こる物質の濃集過程でメカニズムも異なるので、吸着とは別に取り扱う。しかし、これらの濃集過程を区別することは非常に難しいので、メカニズムを断定することができない場合は、収着(sorption)という用語を用いる。吸着という用語は一般的に用いられているが、その場合は表面沈澱や重合とは区別されてメカニズムが断定できているものとして理解されるので注意が必要となる。

さて、粘土鉱物は二次元的な層構造をしているために、層と層の間まで入り込む分子に対しては、極めて大きな表面積(10-800m²/g)を提供することができる。また前述のように、粘土鉱物の表面は同形置換や結晶端面のプロトン化や脱プロトン化によって帯電しているので、無機・有機イオンや極性分子、有機酸等の物質が吸着することができる。

一般に粘土層間での吸着は、様々な物理的・化学的駆動力によって達成されている。物理的駆動力にはファンデルワールス力や静電的な引力、配位子

交換，共有結合，水素結合等が含まれる。無機イオンに関しては「イオン交換」の項で説明したので，以下に，粘土鉱物表面への有機分子の吸着について解説する。

一般的に粘土表面－有機分子相互作用は，有機分子の大きさ，形，極性，電荷に依存し，その特性によって粘土鉱物の吸着サイトが異なる。ここでは，有機陽イオン，有機塩基，極性・無極性有機分子，有機酸の粘土鉱物表面への吸着について解説する。

有機陽イオン

このグループに分類される有機分子には，陽イオン性界面活性剤（アルキルアンモニウムイオン等），有機染料（メチレンブルー，アクリジンオレンジ等），除草剤（パラコート，ダイオット等），光活性の殺虫剤，不飽和炭化水素の分解生成物などがある。有機陽イオンの吸着は，普通，粘土鉱物の層間無機陽イオンとの交換反応によって起こる。この吸着反応は，粘土鉱物が持つ永久電荷や変異電荷サイトと有機陽イオンの静電的な引力と，有機陽イオンの疎水部と電氣的に中性な表面酸素とのファンデルワールス力との合力によるものと考えられている。有機陽イオンのサイズが大きくなると，ファンデルワールス力の寄与が大きくなり，より強固に粘土鉱物層間と吸着する。

有機塩基

このグループに分類される有機分子には，トリアジン除草剤（アトラジン，サイアナジン，シマジン等），N-複素環化合物（キノリン等），アンモニア，アニリン（染料や合成樹脂の原料），ピリジン，尿素等がある。低い pH ではプロトン化により陽イオンとして振舞うので，この場合有機塩基の主な吸着は，粘土鉱物の層間無機陽イオンとの交換反応による。高い pH でも，ファンデルワールス力により電氣的に中性な結晶端面と吸着する場合があるが，低 pH における陽イオン交換による吸着と比較しても極わずかしかない。その他に，粘土鉱物にもともと存在する交換性無機陽イオンに配位した水分子が有機塩基にプロトンを与えるドナーになって（ブレンステッド酸），有機塩基を有機陽イオンとして吸着させるメカニズムも報告されている。

極性有機分子

このグループに分類される有機分子は，アルコール，アルデヒド，ケトン，ニトリルなどで，粘土鉱物層間の水分子を追い出して吸着する。

無極性有機分子

このグループに分類される有機分子には，ベンゼン，トルエン，キシレンや，ナフタレン等の多芳香族炭化水素，ポリ塩化ビフェニルなどがある。これら無極性有機分子の粘土鉱物表面への吸着量は含水率によって変化し，一般的には含水量が増加するにつれて吸着量が減少する。非常に低い含水量では，無極性有機分子は水で覆われていない粘土鉱物表面

にファンデルワールス力によって吸着する。しかし，含水量が多くなると，水分子が層間や結晶端面で剥き出しになっている陽イオンに水素結合するので，吸着していた無極性有機分子は追い出されることになる。長いアルキル鎖によって粘土鉱物表面を疎水性・有機親和性に修飾されると，無極性有機分子の吸着性が高められるという報告もある。

有機酸

このグループに分類される有機分子には，カテコールやペンタクロロフェノールなどのフェノール類やカルボン酸（フタル酸やサリチル酸など）がある。この種の有機分子の吸着は，接触溶液の pH，含水量，層間陽イオン種により影響されることが知られている。電氣的に中性であれば，有機酸の水酸基が粘土鉱物表面に剥き出しになっている陽イオンや層間陽イオンと直接配位するか，水分子を介してそれらと結合することによって粘土鉱物表面に吸着する。しかし，高 pH では，フェノール酸やカルボン酸は脱プロトン化して陰イオン種となり，電氣的に中性のときに比べてより弱い吸着となってしまう。

6. 黄砂の環境影響

様々な研究者の知的好奇心と努力により，黄砂に関する研究は着実に進歩してきたが，その環境影響を評価するにはデータが十分とはいえない。しかし，多くの研究者によって，黄砂の環境影響に対する功罪両面の側面が指摘されている。「良い点・悪い点」というのは，人間の価値観で判断される場合が多く，価値観の変遷によって反対のものに分類されることもあり，本稿のような教科書で議論する内容としてはふさわしくないのかもしれない。しかし，ここではあえて，現在の価値観から判断される「良い点・悪い点」の列挙を試みる。

表2. 植物プランクトンおよび海水におけるリンに対する各化学成分の相対濃度（原子比）[7]

	植物プランクトン	太平洋深層水
リ ン	1	1
炭 素	106	900
窒 素	16	14
ケ イ 素	0-150	60
カ リ ウ ム	5	4,000
カ ル シ ウ ム	1	4,000
マ グ ネ シ ウ ム	2	20,000
ナ ト リ ウ ム	0.4	180,000
イ オ ウ	1.3	11,000
鉄	0.08	0.01
アルミニウム	0.05	0.03
銅	0.001	0.0015
ニ ッ ケ ル	0.0005	0.004
亜 鉛	0.006	0.003
カ ド ミ ウ ム	0.0002	0.0003

太陽光の吸収と反射

大気中の放射収支には、水蒸気や炭酸ガスをはじめとする様々な赤外活性を持つ気体が関わっているが、下層の大気ではこのような気体の他に粒子状の物質の存在も無視できない。黄砂現象時には、通常の数倍から数十倍の粒子が空气中に浮遊することになり、大気中の放射収支の場が通常時と変わってくる。しかし、黄砂は様々な物質の混合物であるので、それらの物質の混合比や存在状態によって太陽光を吸収する媒体であったり、反射媒体であったりする。いずれにせよ、飛来途中の黄砂が光を吸収したら黄砂層の加熱率は上がり、光を反射したら地表を冷却することになり、地面付近の加熱率が減少するから、地面付近に対して、黄砂は温室効果ではなく、その逆の冷却効果をもつことになる。

植物プランクトンの栄養源

生物体をつくるには、水と二酸化炭素と光エネルギーのほかに様々な物質が必要である。陸上の植物の場合、それらの物質の多くは土壌中であって根から吸収することができる。ただ、窒素、リン酸、カリウムは不足しがちなので、これらを施せば植物は盛んに成長するようになる。一方、海の代表的な植物である植物プランクトンの場合には、海水中の成分から生物体をつくるので、海水の主成分の一つとして存在するカリウムは足りなくなることはない。その代わりに、ケイ酸の殻を持つケイ藻などでは、海水中にケイ酸はあまり溶けていないので、これが不足して繁殖できない場合がしばしば起こる。表 2 は、リン原子を 1 とした場合の生物体と深層水の元素組成の比較である。両者の値を比べて深層水の値のほうが大きい場合、深層水に生体をつくる原料は豊富であって問題にならない。しかし、深層水が低い場合、生物体の合成量を左右することになる。そのような成分としては、鉄を代表とする金属成分が上げられ、これらの金属成分は微量栄養塩と呼ばれている。鉄は、生体中で異なった原子価(2 価と 3 価)をとり、生理作用にとっては必須なものと考えられている。この鉄は、海には少ないが陸には多いので、河川や大気から十分供給されれば植物プランクトンは潤沢に発生することになる。陸に近い沿岸部の場合、河川による供給も期待できるが、陸から遠く離れたところでは、黄砂による運搬が大きな役割を持ち、植物プランクトンを餌にして魚も育つことになる。

酸性雨の中和

表-3 は、黄砂飛来時と数年間の平常時の降水の pH を比較したものである。表から明らかのように、黄砂飛来時の降水の pH が pH7 前後と非常に高い。これは、黄砂に含まれている CaCO_3 のため、全体としてはアルカリが過剰であり、それが水滴に溶け込んで中和するためである。また、粘土鉱物の特性の部分で解説したように、粘土鉱物粒子端面による pH

緩衝作用も影響している。通常、雨水は大気中にある 0.00036 気圧の二酸化炭素が降水と平衡にある場合、pH は 5.6 程度になる。このため、酸性雨の定義はこの 5.6 を下回る pH をもつ雨ということになっている。黄砂は、雨水を中和するだけでなく、雨水が地上に降下後も酸性の汚染物質 (HNO_3 , H_2SO_4 など) を含む土壌水を中和して、酸性化防止に役立っている。黄砂の運ぶ過剰アルカリの量は、年間約 $50\text{kg}-\text{CaCO}_3/\text{km}^2$ に相当し、これは約 $50\text{kg}-\text{HNO}_3/\text{km}^2$ を中和できる[7]。これは日本に降る雨が運ぶ硝酸の約 10%にあたり、日本の酸性雨の影響を和らげるのに役立っている。

表 3. 黄砂飛来時と平常時における降水の pH の比較[7]

地点	長崎		大阪		東京		横浜	
	黄砂	平常	黄砂	平常	黄砂	平常	黄砂	平常
pH	7.40	4.69	7.33	4.51	7.10	4.99	6.85	4.65

平常時の期間は、長崎(1983年9月-1988年3月)、大阪と東京(1984年4月-1986年3月)、横浜(1984年5月-1988年12月)である。

汚染物質の運搬、分解

上述のように、黄砂は反応性の高い粘土鉱物を主成分鉱物として持つため、それらが大気汚染物質の運搬の担い手になる場合が十分予想される。その場合、黄砂の輸送だけでなく、汚染物質移動媒体としての黄砂の環境影響評価が必要となる。 NO_3 や SO_4 の運搬媒体としての黄砂の重要性はよく知られているが、最近では発がん性や環境ホルモン作用を示す PAH (多環芳香族炭化水素; 石炭火力発電所やディーゼルエンジンの排ガスから排出される) や重金属元素の運び手としても注目されている。上述したように、無極性有機分子の PAH の場合、粘土鉱物表面への吸着量は含水率によって変化するので、乾燥した大陸から湿度の高い日本海を通過して日本列島に到達する場合、その輸送経路での粘土鉱物-PAH 相互作用が重要となる。また、粘土鉱物や鉱物の表面が触媒となって、大気中の PAH の光分解が促進されることも知られており、その運搬や分解を理解する上でも、黄砂は無視できない存在である。

7. おわりに

大気中を漂い、時には洗濯物や車に降り注ぐ黄砂。日本ではやっかい者として取り上げられ、中国では実際に深刻な被害をもたらし、年間の被害額は、農作物や家畜を中心に 7,000 億円に上る。これだけの側面から見ると、黄砂や黄砂の発生源の一つとなっている黄土高原は、許しがたい悪者となってしまう。しかし、その悪者「黄土高原」では、人類文明の最古の 1 つがはぐくまれてきたことも事実である。我が日本列島も朝鮮半島も、その直接の影響のもとに

歴史を刻んできた。そして、黄河が運び出す黄土によってつくられた華北平原は、いまでも世界最多の人口を養っている。黄土はまさに母なる黄色い大地とも言うべき宝物とも言える。もし黄砂、黄土がなかったら、それらはなかったか、まったくべつの道筋をたどったものと予想される。環境問題は、ジャーナリスティックに、ややもするとヒステリックに取り上げられ、一つの側面からだけ問題視されることが多い。黄砂は、問題をより総合的に、広い視野でとらえることをトレーニングする上で、また環日本海という様々な国々の国際関係や経済を考える上で、格好の議論の場と機会を与えてくれる対象である。

参考文献

- [1] 独立行政法人国立環境研究所, 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(開発途上国環境技術共同研究), SR-43-2001, 2001.
- [2] K. Pye, *Aeolian dust and dust deposits*, Academic Press, 334p, 1987.
- [3] K. Pye, *Loess*, *Progress in Physical Geography*, 8, 1984.
- [4] D.A.Gillette et al., *Measurements of aerosol size distributions and vertical fluxes of aerosols on land subject to wind erosion*, *J. Appl. Meteor.*, 11, 977-987, 1972.
- [5] 福土圭介・佐藤努, フェリハイドライト・シェベルトマナイトの生成と環境親和物質としての役割, *粘土科学*, 42, 148-153, 2003.
- [6] 佐藤努, 粘土の特性と利用, *粘土科学*, 41, 26-33, 2001.
- [7] 名古屋大学水圏科学研究所編, *大気水圏の科学 黄砂*, 古今書院, 328p, 1991.