

2001年春季におけるアジア大陸から西部北太平洋への 地殻起源元素及び人為起源元素の大気輸送

成 田 祥*・宇 井 剛 史*・植 松 光 夫*

(2004年7月12日受付, 2004年12月24日受理)

Atmospheric transport of crustal and anthropogenic elements in aerosols from the Asian continent to the western North Pacific during the spring, 2001

Yasushi NARITA*, Takeshi Ui* and Mitsuo UEMATSU*

* Ocean Research Institute, the University of Tokyo,
1-15-1 Minamidai, Nakano-ku, Tokyo 164-8639, Japan

In this study, we measured aerosol particles along the 140°E line at Rishiri, Hachijo, and Chichi-jima simultaneously during the spring (March to May) in 2001 as a part of the collaborative experiment, ACE-Asia. During the Asian dust events, the concentrations of crustal elements, *e.g.* Al, Ca, were high and the enrichment factors of anthropogenic elements, *e.g.* Pb, Zn, were low.

The source regions of crustal elements were estimated by a backward trajectory analysis. The enrichment factor of non sea salt Ca in the coarse mode was a better indicator of source regions of the dust than of crustal total particles. The Ca enrichment factors in the coarse mode were about twice when the air masses originated in Gobi desert and to the north of it.

Lead mostly occurred in the fine mode. However, substantial fraction of Pb was transported in the coarse mode during the Asian dust event, which indicates that anthropogenic metals can significantly be transported by particles of both sizes, during the dust season.

Key words: Asian dust, atmospheric transport, trace metals, enrichment factor, crustal elements

1. はじめに

春季に日本で出現する「黄砂」は、KosaあるいはAsian dustなどとも呼ばれ、アジア内陸部の砂漠地帯（タクラマカン・ゴビ砂漠など）や黄土地帯のダストが巻き上げられ、季節風に乗って運ばれてくる現象である。風によって輸送されるダストは風送ダストと呼ばれ、その直径が0.06 mm以下であるため、広範

囲に広がり、地球環境にさまざまな影響を及ぼしている（上田・岩田, 1991）。風送ダストが与える影響は、太陽放射や地球放射などのエネルギー収支（Liao and Seinfeld, 1998）、大気中の酸性物質の除去や中和（Avila *et al.*, 1997）、生物地球化学的な物質循環（Duce, 1986; Martin and Fitzwater, 1988; Martin *et al.*, 1990）など広範囲にわたる。しかし、ダストはアジア特有の現象ではなく、サハラ砂漠に代表される世界各地の乾燥地帯で発生する。現在、地球上の陸地面積の約30%（ $50 \times 10^6 \text{ km}^2$ ）がダストの発生源となるとの試算もある（Sokolik and Toon, 1999）。

現在、一年間に大気中に放出される鉱物エアロゾル

* 東京大学海洋研究所 海洋科学国際共同研究センター
〒164-8639 東京都中野区南台1-15-1

の量は、全球で $2,000 \text{ Tg yr}^{-1}$ 程度であり、これは自然・人為起源の両方を含めた対流圏エアロゾルの生成量の半分である (IPCC, 2001)。また、北太平洋全域へのダスト降下量は 300 Tg yr^{-1} (Prospero *et al.*, 1989)、アジアからの西部北太平洋域へは約 64 Tg yr^{-1} と見積もられている (Uematsu *et al.*, 2003)。アジアからのダストが地球環境に与える影響は大きく、ダストの降下量や季節・経年変動を正確に見積もる必要がある。

黄砂の化学組成は、主成分であるケイ素の含有量が多く、長石や粘土鉱物などに由来するアルミニウム、方解石などに由来するカルシウムやイライトなどに由来するカリウムが多く含まれており、ほとんどの場合、ナトリウムよりもカリウムの方が多い (金森ほか, 1991; Zhang *et al.*, 1993)。カルシウムの含有割合は、日本各地の表層土 ($\sim 1\%$) と比較して、黄砂は数%以上である (金森ほか, 1991)。Ca/Al 重量比は地殻平均組成 0.37 (Taylor and MacLennan, 1985)、日本の約 0.2 に対し、中国の土壌: 0.6 $\sim$ 1.3, 黄土: 1.3, バダインジャラン砂漠: 1.2, タクラマカン・ゴビ砂漠: 2.0 (金森ほか, 1991) と高くなる。このように、発生源により化学組成が異なる。日本においては、人為起源 Ca の影響があるため、Ca/Al 重量比は 0.55 $\sim$ 2.2 と報告されており (角脇, 1991)、人為起源 Ca の影響を受けるような場合、Ca/Al 重量比は変化する。また、Ca/Al 重量比は輸送途上における変質の指標とされており、鉱物粒子の発生源の推定を行う場合、Sr 同位体を併用した推定が行われている (Kanayama *et al.*, 2002)。

これまで黄砂について多くの研究が行われているが、西部北太平洋への輸送によって生じる自然起源エアロゾルと人為起源エアロゾルとの混合や組成などを基に、輸送されたエアロゾルの発生源の推定などを広域ネットワークで連続観測を行った研究は少ない。本研究では、西部北太平洋において、黄砂現象が頻発する春季に観測点を都市から離れた離島に設置、集中観測を行った。そして、大気エアロゾル元素組成より、鉱物粒子の発生源やその輸送過程を明らかにすることを目的とした。

2. 観測と元素分析

2.1 観測地点と観測期間

2001年春季 (3 $\sim$ 5月) に実施された ACE-Asia (Aerosol Characterization Experiment in Asian

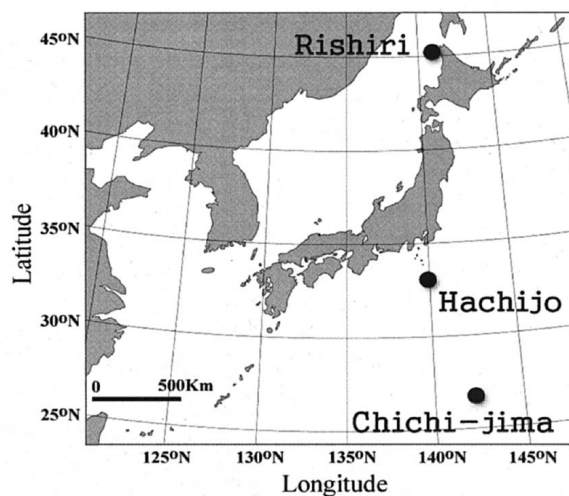


Fig. 1 Map showing the locations of VMAP stations.

Region) の大気エアロゾル集中観測計画の一環として (Huebert *et al.*, 2003)、VMAP (Variability of Marine Aerosol Properties) 大気観測網を設置した。観測地点は、北から順に、利尻島 (45.12°N , 141.20°E , asl. (above sea level) 35 m)、八丈島 (33.15°N , 139.75°E , asl. 80 m)、父島 (27.07°N , 142.22°E , asl. 240 m) の東経140度線にほぼ沿った3島とし、それぞれの観測点で大気エアロゾル観測を行った (Fig. 1)。これら観測点が設置された島嶼は周辺地域から直接、人為起源物質の影響を受けない場所にあり、通常は清浄な海洋大気の影響下にある。観測期間は、各観測点とも2001年3月29日から5月31日であるが、利尻島: 5月18 $\sim$ 27日, 30日, 八丈島: 3月29日, 5月9 $\sim$ 10日, 14 $\sim$ 20日, 父島: 4月10 $\sim$ 20日が欠損となった。

2.2 試料採取と分析

各観測点において、エアロゾル試料の採取には HVDVI (High Volume Dichotomous Virtual Impactor, ACS-21, 紀本電子工業) を用い、微小粒子 ($d < 2.5 \mu\text{m}$) と粗大粒子 ($d > 2.5 \mu\text{m}$) に分け、テフロンフィルタ (PF 040, 90 mm ϕ , 東洋濾紙) 上に捕集した。捕集時間は日本時間で9時から翌日9時の24時間とし、捕集流量は 200 L min^{-1} とした。ただし、父島のみは日本時間で6時から翌日6時までとした。捕集後、フィルタを回収し、分析時まで冷暗所保管した。捕集した試料フィルタは、1/4を元素分析に、1/4を水溶性イオン成分分析に用いた。

元素分析は、マイクロ波/密封容器内部加熱分解法

と ICP-AES を組み合わせた方法で行った（皆川・植松, 2001）。試料フィルタを硝酸, 過酸化水素, フッ化水素酸にてマイクロ波 / 密封容器内部加熱分解法により全分解, 溶液化した後, ICP-AES (IRIS Advantage™ ICAP, サーマエレクトロン) にて元素を分析した。分析対象元素は, 検出下限等を考慮して17元素 (Mg, Al, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Sr, Zr, Cd, Sn, Ba, Pb) とした。

エアロゾル中水溶性イオン成分分析には, 超純水 (比抵抗率 > 18 MΩcm) によって超音波抽出した試料を用いた。抽出した試料をイオンクロマトグラフ (DX-120, Dionex) によって分析し, 主要水溶性無機イオンである Na⁺ を分離定量した。分離カラムには, CS12A (Dionex) を, 溶離液には 20 mM メタン

スルホン酸溶液を用いた。

海塩粒子の影響が考えられる元素である Ca, K,

Mg, Sr は, イオンクロマトグラフによって分析した水溶性 Na⁺ がすべて海塩起源であるとし, 対象元素濃度から水溶性 Na⁺ 濃度と対象元素の海水存在比の積を引いたものを非海塩性元素濃度とした。非海塩成分を計算して表示する際は asterisk を添字とし, Ca^{*} と表した。

3. 結果と考察

3.1 島嶼における各元素濃度

2001年3～5月の利尻島, 八丈島, 父島における元素濃度の微小粒子 (< 2.5 μm) と粗大粒子 (> 2.5 μm) の平均値及び微小粒子, 粗大粒子をあわせた全粒子 (Total) の平均濃度を Table 1 に示す。各観測点において, 鉱物起源の Al, Ca, Fe, K が微小粒子, 粗大粒子ともそれぞれ数百 ng m⁻³ であり, 人為起源とされる Cr, Zn, Pb は数 ng m⁻³ である。

Table 1 Mean aerosol compositions (ng m⁻³) of total, coarse and fine mode particles at Rishiri, Hachijo, and Chichi-jima, Japan, from March to May 2001.

Element	Rishiri(45.12°N, 141.20°E)			Hachijo(33.15°N, 139.75°E)		
	Coarse (>2.5 μm)	Fine (<2.5 μm)	Total	Coarse (>2.5 μm)	Fine (<2.5 μm)	Total
Al	952±1575 (n=51)	349±828 (n=46)	1266±233 (n=51)	542±618 (n=54)	181±183 (n=54)	722±742 (n=54)
Ba	9.0±15.0 (n=46)	4.8±9.8 (n=42)	11.9±22.8 (n=52)	5.5±6.3 (n=54)	2.7±3.0 (n=51)	8.1±7.9 (n=54)
Ca	521±678 (n=48)	193±377 (n=42)	676±1009 (n=49)	518±472 (n=48)	211±377 (n=41)	644±572 (n=52)
Cd	0.3±0.2 (n=21)	0.4±0.2 (n=18)	0.5±0.4 (n=25)	0.2±0.1 (n=16)	0.3±0.3 (n=24)	0.4±0.3 (n=27)
Co	2.7±1.9 (n=8)	1.2±1.0 (n=8)	2.6±2.4 (n=12)	0.3±0.3 (n=24)	0.5±0.6 (n=8)	0.5±0.5 (n=25)
Cr	9.0±20.7 (n=30)	18.8±51.0 (n=19)	17.4±41.5 (n=36)	4.5±1.9 (n=47)	4.6±2.7 (n=47)	7.9±3.6 (n=54)
Fe	639±1196 (n=49)	260±730 (n=48)	859±1876 (n=51)	362±393 (n=54)	132±132 (n=54)	494±489 (n=54)
K	493±851 (n=45)	237±484 (n=50)	654±1271 (n=52)	377±380 (n=53)	157±336 (n=54)	527±524 (n=54)
Mg	356±321 (n=51)	118±148 (n=50)	463±448 (n=52)	441±343 (n=54)	115±134 (n=54)	556±381 (n=54)
Mn	13.0±24.2 (n=51)	6.1±15.7 (n=50)	19.0±39.5 (n=51)	7.4±8.3 (n=54)	4.3±6.0 (n=54)	11.7±11.4 (n=54)
P	62.1±52.2 (n=21)	30.0±40.1 (n=29)	58.7±74.6 (n=37)	24.3±16.6 (n=54)	12.8±8.0 (n=33)	32.1±20.8 (n=54)
Pb	5.9±3.8 (n=32)	9.2±9.8 (n=33)	12.3±12.4 (n=40)	8.8±3.0 (n=6)	31.8±36.2 (n=13)	35.8±36.3 (n=13)
Sn	0.6±0.2 (n=7)	1.6±1.1 (n=28)	1.6±1.1 (n=30)	1.2±1.5 (n=22)	0.8±0.4 (n=24)	1.4±1.5 (n=32)
Sr	5.3±6.6 (n=34)	4.5±5.3 (n=9)	6.5±9.6 (n=34)	4.6±4.3 (n=44)	2.9±4.9 (n=13)	5.1±5.3 (n=47)
Ti	75±141 (n=50)	100±149 (n=11)	97.4±220.4 (n=50)	38.6±41.4 (n=51)	13.3±13.8 (n=54)	49.7±50.8 (n=54)
Zn	6.6±6.1 (n=40)	13.3±13.7 (n=39)	17.4±18.3 (n=45)	8.5±4.8 (n=35)	13.2±19.1 (n=52)	18.9±19.7 (n=52)
Zr	5.4±6.7 (n=25)	7.0±6.7 (n=14)	7.8±8.5 (n=30)	2.4±1.7 (n=25)	1.2±1.2 (n=22)	2.6±2.2 (n=34)

Element	Chichi-jima(27.07°N, 142.22°E)		
	Coarse (>2.5 μm)	Fine (<2.5 μm)	Total
Al	215±344 (n=54)	134±215 (n=39)	312±518 (n=54)
Ba	2.2±2.3 (n=30)	1.8±3.8 (n=40)	3.2±4.3 (n=43)
Ca	340±113 (n=12)	58±48 (n=42)	155±186 (n=42)
Cd	0.6±0.3 (n=4)	1.0±0.1 (n=3)	0.8±0.3 (n=7)
Co	0.6±0.4 (n=7)	0.5±0.7 (n=9)	0.5±0.6 (n=16)
Cr	0.9±0.5 (n=15)	25.4±38.5 (n=6)	8.8±24.4 (n=19)
Fe	116±232 (n=52)	133±244 (n=9)	136±326 (n=53)
K	108±112 (n=33)	54±44 (n=36)	134±136 (n=41)
Mg	265±153 (n=31)	60±36 (n=16)	286±161 (n=32)
Mn	2.3±3.4 (n=52)	1.5±2.0 (n=50)	3.6±5.1 (n=54)
P	88.8±31.9 (n=7)	4.3±3.2 (n=36)	20.4±37.0 (n=38)
Pb	29.0±4.0 (n=2)	11.0±10.5 (n=10)	14.0±11.8 (n=12)
Sn	15.9 (n=1)	8.0±5.2 (n=14)	9.1±6.3 (n=14)
Sr	2.2±1.0 (n=14)	1.8±0.5 (n=7)	2.3±1.2 (n=19)
Ti	13.4±19.4 (n=40)	7.2±9.1 (n=21)	16.3±24.6 (n=42)
Zn	15.3±2.6 (n=2)	17.2±11.4 (n=5)	19.4±12.8 (n=6)
Zr	5.2±2.2 (n=3)	5.0±0.7 (n=3)	5.1±1.7 (n=6)

* all data sets mean ± one standard deviation (values without SD are for single samples since others were below detection limits).

Al の微小粒子, 粗大粒子をあわせた Total の平均濃度は, 利尻島, 八丈島, 父島では, 1 267, 722, 312 ng m^{-3} である。各観測点の Total Al 平均濃度は, 日本の主要都市 (1994~1996年) の 300~500 ng m^{-3} (Var *et al.*, 2000) と比較すると高濃度である。Tsunogai *et al.* (1985) が報告した 1981~1983 年の黄砂期間の平均値は奥尻島, 八丈島, 父島でそれぞれ約 3 620, 約 1 100, 約 480 ng m^{-3} であった。

本観測が行われた期間, 東アジアの広範囲において黄砂現象が見られ, アジア大陸から鉱物粒子が輸送された (Jordan *et al.*, 2003)。同様に輸送されてくる粒子濃度は発生源からの距離によって減少するため (Tsunogai *et al.*, 1985b), 発生源であるアジア大陸に近い利尻島の Total Al 平均濃度が最も高く, 八丈島, 父島の順に減少している。

また, 微小粒子の Al 濃度に比べて粗大粒子の Al 濃度が高く, 粗大粒子中 Al 濃度は全体の約 70% を占めた。これは, 日本で観測される黄砂の大部分が粗大領域に存在し, 黄砂の指標とされている Al も 90% 程度が粗大領域に存在していることにも矛盾しない (溝畑・伊藤, 1995)。

Pb は人為起源の指標元素であり, 石炭燃焼などから放出されるといわれている (Lupu and Maenhaut, 2002)。Total Pb 平均濃度は, 黄砂期 (1989~1996 年) において, 松江, 宇部, 筑後小郡, 大牟田では 32.0~73.6 ng m^{-3} である (Var *et al.*, 2000)。同様に春季のペキンでは微小粒子の Pb 平均濃度が 260 ng m^{-3} であった (He *et al.*, 2001)。また, 2001 年 3 月 21 日の黄砂イベントの影響を受けた壱岐, 隠岐 (以下, 両島の平均値) においては, 70 ng m^{-3} であった (Mori *et al.*, 2003)。それに対して, 利尻島, 八丈島, 父島の Total Pb の平均濃度は, それぞれ 12.3, 35.8, 14.0 ng m^{-3} であり, Var *et al.* (2000) が報告した黄砂期 (1989~1996 年) の日本の小都市 (松江, 筑後小郡) と同様の低い濃度レベルである。利尻島においては, 微小粒子, 粗大粒子の両方に Pb が存在していたが, 八丈島, 父島では, 主として微小粒子に多く存在していた。

Zn は Pb 同様に人為起源とされ, 焼却炉を含む工業過程のトレーサーとして用いられる (Marcazzan *et al.*, 2003)。松江・宇部・筑後小郡・大牟田における黄砂期の Total Zn 濃度 (1989~1996 年) は約数十~数百 ng m^{-3} と報告されている (Var *et al.*, 2000)。また, 2001 年 3 月 21 日の黄砂イベントで壱岐, 隠岐にお

いて観測された値は 116 ng m^{-3} であった (Mori *et al.*, 2003)。それに対して, Total Zn の最大濃度は, 利尻島で 4 月 18 日に 89.5 ng m^{-3} , 八丈島で 4 月 21 日に 110.0 ng m^{-3} , 父島で 4 月 28 日に 37.5 ng m^{-3} となる。利尻島, 八丈島では 3 月 21 日の黄砂イベントの影響を受けた壱岐・壱岐の Zn 濃度である 116 ng m^{-3} (Mori *et al.*, 2003) に近い値を示す。しかし, 観測期間中の利尻島, 八丈島, 父島の Total Zn 平均濃度はそれぞれ 17.4, 18.9, 19.4 ng m^{-3} となり, 鉱物粒子濃度に関係なくほぼ一定濃度を示した。

また, Total Zn/Pb の平均値は, 利尻島, 八丈島, 父島において, 1.4, 0.5, 1.4 となり, 八丈島で Pb 濃度が高いため低くなる。Var *et al.* (2000) は, 首都圏における Pb, Zn 平均濃度 (1974~1996 年) を東京: 124.7, 298.7 ng m^{-3} , 川崎: 146.1, 190 ng m^{-3} と報告している。特に Pb 濃度は, 東日本の太平洋側において東京, 川崎は仙台などの採取地点と比較すると約数倍高くなっていた。これらのことから, 八丈島は, アジア大陸以外に日本, 特に首都圏の影響を受けたと考えられ, その結果 Zn/Pb 比の値が異なると推測される。

3.2 黄砂現象にかかわる特徴的な Al, Ca* のイベント

黄砂現象時には鉱物粒子の輸送が卓越するため, 鉱物に含まれる Al と Ca について考察する。なお, Ca については, 海塩粒子の影響を考慮し, 海水起源の Ca を除いた Ca* を用いた。海水起源の Ca は利尻島では平均で全体の約 5%, 八丈島や父島では, 平均で全体の約 30% であった。

Fig. 2 に利尻島, 八丈島, 父島の微小粒子, 粗大粒子とそれぞれをあわせた Total Al と Total Ca* の濃度変化について示す。利尻島においては, Al と Ca* の明瞭な濃度変化があり, 特徴的な濃度ピークが 4 月 10 日や 5 月 14 日などに見られる (Fig. 2a)。Al は 4 月 10 日に最大値 12.9 $\mu\text{g m}^{-3}$ と Ca* 濃度は 4 月 11 日に最大値 5.1 $\mu\text{g m}^{-3}$ を示す。1.0 $\mu\text{g m}^{-3}$ 以上の濃度ピークは, 他に 4 月 16 日, 18 日, 26 日, 28 日, 5 月 8 日, 14 日, 17 日である。八丈島では, 利尻島同様に Ca* が Al と同じ濃度変動を示し, 4 月 13 日に Al, Ca* とともに最大値となり, 4.0, 2.5 $\mu\text{g m}^{-3}$ となる (Fig. 2b)。また, 利尻島とは異なり, 高い濃度の期間が長く, ゆるやかに濃度が変化する。父島は, 3 島でもっとも Al と Ca* の濃度が低く, 4 月 27 日に Al, Ca* は 2.9, 0.57 $\mu\text{g m}^{-3}$ と最大値を示す (Fig. 2c)。Al 濃度が 1

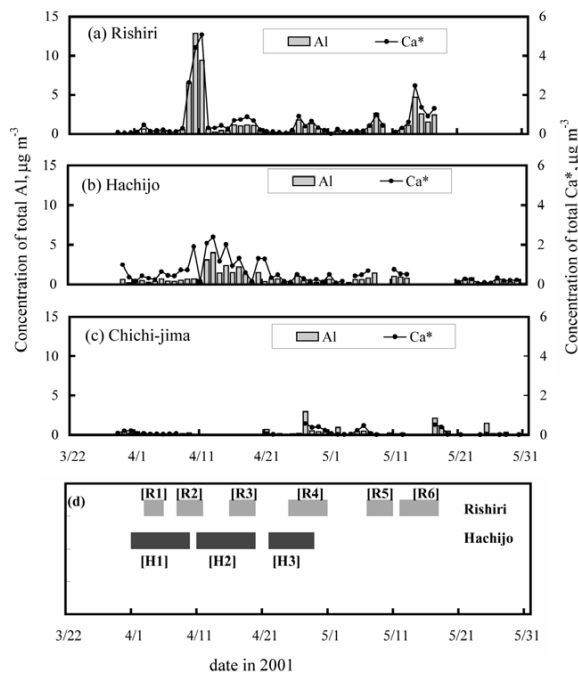


Fig. 2 Concentration variations of total Al and total non sea salt Ca at (a) Rishiri, (b) Hachijo and (c) Chichi-jima stations. Classification of events at Rishiri and Hachijo (d) was determined by peaks in concentrations.

μg m⁻³以上であった日数は、利尻島、八丈島、父島でそれぞれ17, 11, 4日間であり、利尻島や八丈島が多い。

利尻島と八丈島では、特徴的な濃度変化が見られるので、イベントに分類した。なお、父島に関しては濃度が低くサンプル数も少ないため、議論から除いた。利尻島においては、特徴的なAlやCa*濃度変化から次の6つのイベントに分けた(R1: 4月3~5日; R2: 4月8~11日; R3: 4月16~19日; R4: 4月25~30日; R5: 5月7~9日; R6: 5月12~17日)。八丈島においては、最大濃度を示した期間を中心にその前後の4つのイベントに分けた(H1: 4月1~9日; H2-1: 4月12~14日; H2-2: 4月15~19日; H3: 4月22~27日)(Fig. 2d)。また、Table 2に各イベント期間及び参照となる期間について平均値をまとめた。

3.3 各元素の濃縮係数

次に各島嶼の元素の特徴を濃縮係数から考察する。各元素の濃縮係数は、式(1)を用いて求めた。

$$EF = ([Z]_{\text{sample}}/[Al]_{\text{sample}}) / ([Z]_{\text{rust}}/[Al]_{\text{rust}}) \quad (1)$$

Zは対象元素, $[Z]_{\text{sample}}$ は試料中のZ濃度, $[Z]_{\text{rust}}$ は平均地殻中Z濃度である。地殻の平均組成の値は, Taylor and MacLennan (1985)を用いた。濃縮係数が1に近いとき, その対象元素は地殻起源であることを示し(植松, 2002), 濃縮係数が1から大きく外れた場合, 人為起源と考えられる。

Fig. 3に、利尻島、八丈島、父島における各元素の濃縮係数の値を示す。利尻島における各元素の濃縮係数を基準とし、粗大粒子と微小粒子をそれぞれ、濃縮係数の低い元素順にあらわした。濃縮係数が10未満の地殻組成に近い元素には、粗大粒子ではFe, Ti, Ca, Kなどの鉱物起源元素やMn, Li, Ba, Zr, Vが、微小粒子でも鉱物起源元素のFe, Ti, Ca, Kがある。一方、濃縮係数が10以上の元素は、人為起源とされているPb, Zn, Cd等がある。

Total PbとTotal Znの濃縮係数の平均値(最小値~最大値)は利尻島で84(8~251), 93(6~884), 八丈島で316(63~875), 123(5~1,118), 父島で249(23~894), 347(3~734)と北太平洋での報告値である 10^2 , $10^1 \sim 10^2$ (Arimoto and Duce, 1987)と同程度になっている。PbやZnの粒径別の平均濃縮係数は、微小粒子が粗大粒子の2~4倍大きく、利尻島と比較して発生源から遠い八丈島や父島において高くなる傾向を示す。

また、Total Ca*の濃縮係数の平均値(最小値—最大値)は利尻島で1.6(0.2~5.6), 八丈島で2.6(1.1~11), 父島で1.8(0.1~18)となり、人為起源のPbやZnと同じように発生源から遠い八丈島では、利尻島と比較して大きな値をとる。しかしながら、父島においては、利尻島で観測した値に近くなる。

利尻島では黄砂の影響が強かった4月8~11日において、Total Al, Total Pb, Total Zn濃度の平均値は7,335, 30, 42 ng m⁻³であるが、黄砂の影響が弱いと思われる5月1~4日には、211, 2, 8 ng m⁻³となる。一方、黄砂の影響が強い時期に対して、Al濃度が黄砂期の約1/30であり、PbとZn濃度はそれぞれ約1/15, 1/5である。八丈島においても同様の傾向があり、黄砂の影響が強かった4月12~14日においてTotal Al, Total Zn濃度の平均値は、2,829, 30.5 ng m⁻³であるが、黄砂の影響が弱いと思われる4月28~30日には、255, 4.1 ng m⁻³となり、黄砂の影響が強い時期に対して、Al濃度が黄砂期の約1/10, Zn濃度

Table 2 Statistical summary of mean concentrations of some elements in aerosols (ng m^{-3}) at Rishiri and Hachijo, Japan during the study.

		Al			Ca*		
		Coarse	Fine	Total	Coarse	Fine	Total
[R1]	4/3 - 4/5	95±23	131±18	226±37	191±19	80±44	272±46
[R2]	4/8 - 4/11	4,852±2,917	2,483±1,639	7,335±4,540	2,049±1,137	1,076±736	3,126±1,850
[R3]	4/16 - 4/19	894±83	229±93	1,123±56	691±69	153±70	844±126
[R4]	4/25 - 4/30	816±477	108±34	924±505	419±257	61±25	470±278
	5/1 - 5/4	160±59	52±13	211±66	105±30	60±49	124±88
[R5]	5/7 - 5/9	1,442±585	255±84	1,697±668	513±211	100±55	613±263
[R6]	5/12 - 5/17	1,849±1,061	325±258	2,174±1,306	1,027±529	227±134	1,255±647
[H1]	4/1 - 4/9	358±98	102±53	460±139	474±115	97±108	571±171
[H2-1]	4/12 - 4/14	2,225±921	604±247	2,829±1,068	1,678±492	294±105	1,972±548
[H2-2]	4/15 - 4/19	1,251±695	263±107	1,514±737	863±657	224±159	1,087±629
[H3]	4/22 - 4/27	451±271	100±26	551±285	326±172	61±9	387±167
	4/28 - 4/30	181±6	71±31	252±36	232±84	59	251±70
		Pb			Zn		
		Coarse	Fine	Total	Coarse	Fine	Total
[R1]	4/3 - 4/5	2.5±2.3	5.5±2.1	8.0±4.4	3.0±1.6	7.7±0.0	6.9±5.4
[R2]	4/8 - 4/11	10.6±4.2	19.2±8.1	29.8±11.3	16.2±3.0	25.8±5.3	42.0±7.8
[R3]	4/16 - 4/19	7.0±2.5	21.6±17.7	28.6±19.9	14.5±9.2	29.3±18.0	43.8±27.0
[R4]	4/25 - 4/30	6.5±1.7	8.3±2.4	14.8±4.0	5.1±3.6	9.9±6.4	15.1±9.4
	5/1 - 5/4	-	2.3±1.1	2.3±1.1	2.1±1.7	6.7±8.5	7.8±8.2
[R5]	5/7 - 5/9	4.8	-	4.8	4.7±1.2	2.2±0.4	5.3±2.2
[R6]	5/12 - 5/17	5.8±2.6	8.8±4.5	14.6±5.5	8.6±3.1	13.1±8.3	21.7±9.9
[H1]	4/1 - 4/9	7.2	11.4	18.5	8.7±3.4	6.8±3.2	12.6±8.2
[H2-1]	4/12 - 4/14	-	-	-	14.9±5.8	15.5±3.0	30.5±8.8
[H2-2]	4/15 - 4/19	6.6	11.9	18.5	10.9±6.0	15.9±3.5	26.8±8.0
[H3]	4/22 - 4/27	-	-	-	-	-	-
	4/28 - 4/30	-	8.2	8.2	-	4.1±3.1	4.1±3.1

* all data sets mean $\pm$ one standard deviation (values without SD are for single samples since others were below detection limits).

はそれぞれ約1/6である。

人為起源である Pb, Zn 並びに鉱物起源の Al は大陸から輸送されてくるため、両者とも濃度が上昇し、その濃度比によって人為起源である Pb, Zn の濃縮係数が決定される。期間 R2 のように黄砂現象が卓越する場合、鉱物起源である Al 濃度が高くなるが、人為起源である Pb, Zn の濃度が相対的に高くないため、人為起源元素の濃縮係数は黄砂時に低くなると考えられる。この結果は、以下のことによって支持される。

松江 (1989 ~ 1996年) では、Total Al, Total Pb, Total Zn の濃度は黄砂期 (3 ~ 5月) には 665, 32, 50 ng m^{-3} であったものが非黄砂期 (7 ~ 8月) には 189, 15, 29 ng m^{-3} と、Total Al 濃度が約1/4になったのに対し、Total Pb と Total Zn 濃度はそれぞれ約

1/2になっていた。これに対応して、Total Pb と Total Zn の濃縮係数は、黄砂期には 320, 90 であったものが、非黄砂期には 530, 180 となり、同様に非黄砂時期に高くなっていた (Var *et al.*, 2000)。

また、微小粒子だけを見てみると、Kim *et al.* (2003) によって 2001 年の黄砂期にソウルで測定された微小粒子の Al, Pb, Zn 濃度は、黄砂期には 1,514, 107, 187 ng m^{-3} であったものが、非黄砂期には 258, 91, 150 ng m^{-3} と、非黄砂期には Al 濃度が黄砂期の約1/6になったのに対し、微小粒子の Pb と Zn 濃度はそれぞれ 4/5 になっていた。これに対応して、微小粒子の Pb と Zn の濃縮係数は、黄砂期には 470, 150 であったものが、非黄砂期には 2,320, 680 となり、非黄砂期に高い値を示した。

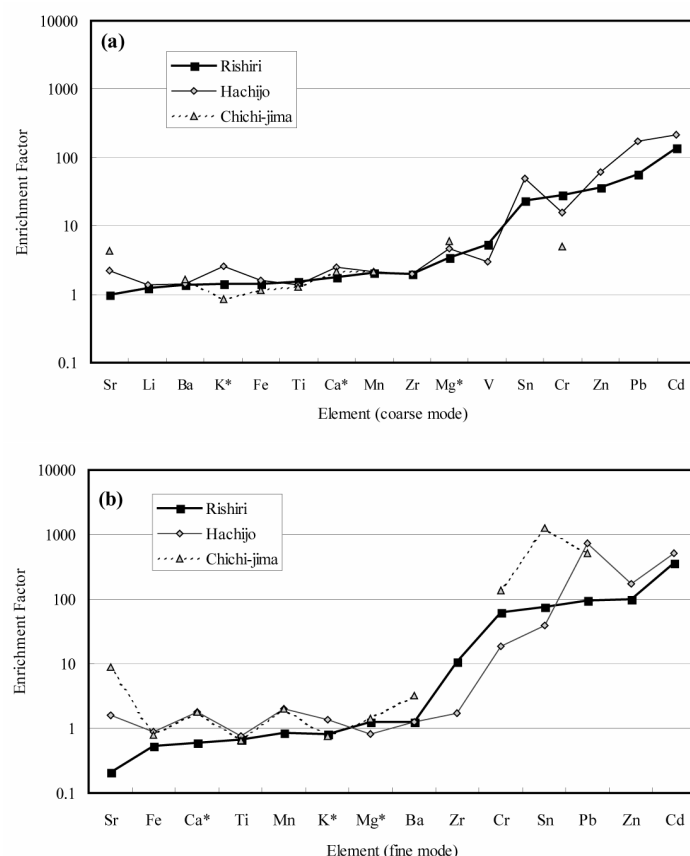


Fig. 3 Comparison of enrichment factors of chemical components between (a) coarse mode ($> 2.5 \mu\text{m}$) and (b) fine mode ($< 2.5 \mu\text{m}$). Elements with asterisk mark were presented only in non sea salt concentrations.

3.4 黄砂の輸送と Ca^* 濃縮係数

利尻島及び八丈島では黄砂の影響を受けており、黄砂の発生源やAl並びに Ca^* の発生源を特定するため、Alを基準とした Ca^* 濃縮係数及び後方流跡線解析を用いて発生源の検討を行った。空気塊の輸送経路の計算には、NOAA Air Resources Laboratoryの後方流跡線解析HYSPLIT 4モデル (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>)を用いた。後方流跡線の開始高度は観測点付近のポテンシャル温度の鉛直分布から判断し1,000 mとし、開始時間から7日間遡った地点まで計算した。開始時は、各観測日も日本時間で09:00とした。各イベント中の典型的な後方流跡線を利尻島、八丈島について、Fig. 4 a, Fig. 4 bにそれぞれ示す。

Fig. 5に、利尻島及び八丈島におけるTotal Ca^* 濃縮係数の変化と各イベント期間における Ca^* 濃縮係数の平均値を示す。観測期間中のTotal Ca^* 濃縮係

の平均値は、利尻島、八丈島で、それぞれ 2.1 ± 1.4 , 3.0 ± 1.9 となり、八丈島が大きい。利尻島における各イベントのTotal Ca^* 濃縮係数の平均値は、 3.23 ± 0.23 (R1), 1.28 ± 0.28 (R2), 2.01 ± 0.24 (R3), 1.35 ± 0.11 (R4), 0.96 ± 0.03 (R5), 1.64 ± 0.19 (R6)であり、八丈島においては、 3.39 ± 0.50 (H1), 1.97 ± 0.27 (H2-1), 1.88 ± 0.27 (H2-2), 1.98 ± 0.27 (H3)である。

Table 3に全粒子、粗大粒子、微小粒子の各イベント期間の Ca^* 濃縮係数の平均値を示す。 Ca^* 濃縮係数は、微小粒子より粗大粒子がやや値が大きくなる傾向がある。また、Alと Ca^* は粗大粒子が全体に占める割合は大きい、観測期間中の利尻島では Ca^* はAlと比較して粗大粒子の割合の変化が少なく、Alより全粒子の濃縮係数に与える影響が小さい (Fig. 6)。しかし、期間R1とR2では、Alは微小粒子の割合が多くなっており、微小粒子の全粒子の濃縮係数へ与え

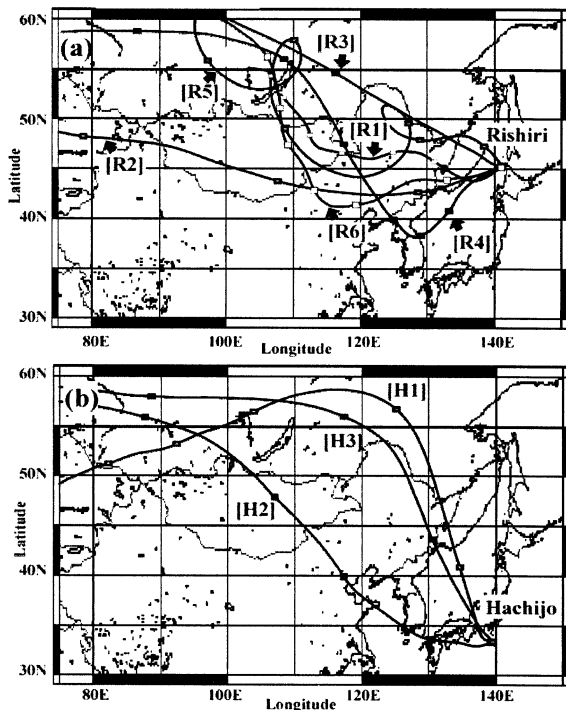


Fig. 4 Seven-day backward trajectories reach Rishiri or Hachijo at the end height of 1,000 m on the 0:00 UTC. Backward trajectories of isentropic model were calculated from the Hysplit model 4 (NOAA Air Resources Laboratory; <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). R 1-R 6 and H 1-H 3 correspond to the typical trajectories for episodes of R 1-R 6 at Rishiri and H 1-H 3 Hachijo, respectively. The starting dates of R 1, R 2, R 3, R 4, R 5, R 6, H 1, H 2, and H 3 are 4/3, 4/9, 4/17, 4/29, 5/8, 5/13, 4/5, 4/14, and 4/23, respectively. The square symbols indicate the trajectories for every 24 h.

る影響が無視できないと考えられる。

利尻島の期間 R2は、Perfect Dust Storm (PDS) と呼ばれる大規模な黄砂がゴビ砂漠から中国地方東北地方において発生し (Iino *et al.*, 2002), これを観測していた。Single particle の分析においては、黄砂期の粗大粒子の Ca^* 濃縮係数は非黄砂時よりも高いと報告していた (Ma *et al.*, 2001)。また、 Ca^* 濃縮係数は、黄砂や黄砂標準試料 CJ-2の2.29~2.46 (Nishikawa *et al.*, 2000; Ding *et al.*, 2001; Makra *et al.*, 2002) に対して、黄砂の発生源のひとつであるタクラマカン砂漠においては8.24と高い値が報告されていた (Makra *et al.*, 2002)。しかしながら、PDS の

期間 R2において Total Ca^* 濃縮係数は平均で1.28となり、黄砂や黄砂標準試料 CJ-2の値2.27~2.46と比べて低い、2001年3月に観測したペキンにおける Total Ca^* 濃縮係数1.23 (Mori *et al.*, 2003) とほぼ同じ値である。

利尻島の期間 R5では、全粒子、粗大粒子、微小粒子の Ca^* 濃縮係数の平均値は同じとなり、約1.0である。期間 R5に観測された Ca^* 濃縮係数は、ペキンから北西の内モンゴル地区で観測された黄砂期間の値である0.92 (Mori *et al.*, 2003) と同程度である。後述するが、Pb の濃縮係数は期間 R5において地殻組成に近い値をとる。このことから、期間 R5においては粗大粒子、微小粒子とも地殻起源元素が多くを占めると考えられる。また、同期間、後方流跡線解析や天気図から低気圧が中国東北部を移動し、鉱物粒子が低気圧に引き込まれながら空気塊が輸送された。このことから、粗大粒子、微小粒子の組成が等しくなるのは、砂嵐などによって地表から地殻起源のエアロゾルが供給されるためと考えられる。以上のことから R5は地殻起源であり、中国東北部の値を反映しており、期間 R2も同様であると考えられる。

しかしながら、期間 R6の微小粒子の Ca^* 濃縮係数は、利尻島の期間 R1~R5と比較して、高い値をとる。ペキンでは、観測した微小粒子の Ca^* 濃縮係数は4.6と高く (He *et al.*, 2001), 微小粒子に人為的なCaを多く含んでいた (Zhang and Iwasaka, 1999) と報告されている。期間 R6の後方流跡線はペキンなどの都市を通過しており、都市の影響を受けた可能性が考えられる。このように、期間 R2, R5, R6の微小粒子の Ca^* 濃縮係数は、輸送途上の中国東北部の値や人為起源の値を反映している可能性を示唆している。

一方、粗大粒子の Ca^* 濃縮係数は、期間 R2, R4, R6で1.37~1.55となり、PDS の Total Ca^* 濃縮係数に近くなり、期間 R3と H3の中国以北の後方流跡線経路と粗大粒子の Ca^* 濃縮係数がほぼ同じである。また、R3, H2-1, H3の平均 Ca^* 濃縮係数が2.08~2.15であり、3月21日の黄砂イベントにおいて山口や壱岐、隠岐で観測された1.73~1.99 (Mori *et al.*, 2003) と同程度であり、黄砂標準試料やタクラマカンの土壌の2.41 (Nishikawa *et al.*, 2000), 2.56 (Makra *et al.*, 2002) により近い値を持つ。このことは、人為起源の影響などをもつ微小粒子と比較して、粗大粒子は微小粒子の付着などの効果があるもの

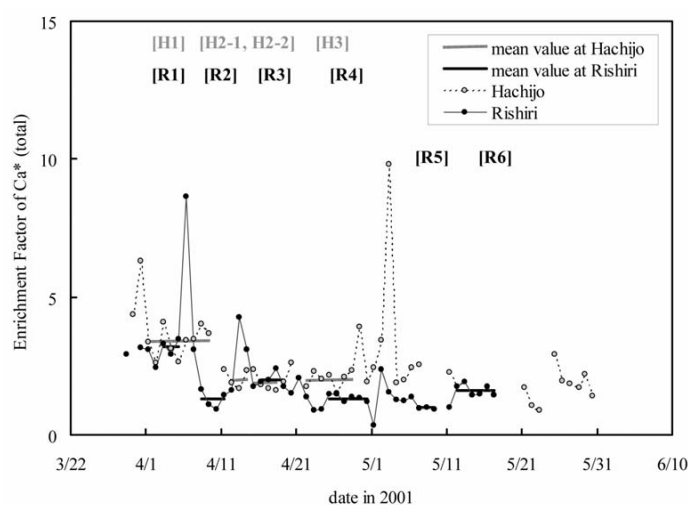


Fig. 5 Variations of total non sea salt Ca enrichment factors at Rishiri and Hachijo. Horizontal bars are mean values during the classified events (see Fig. 2d).

Table 3 Mean Ca enrichment factors of total, fine and coarse modes at two stations (Rishiri and Hachijo) and East Asia.

	Total	Coarse ($>2.5 \mu\text{m}$)	Fine ($<2.5 \mu\text{m}$)	Event	References
Rishiri*				March-May, 2001	
	3.23 ± 0.23	5.63 ± 1.07	1.57 ± 0.66	[R1] (4/3 - 4/5)	This work
	1.28 ± 0.29	1.37 ± 0.43	1.04 ± 0.24	[R2] (4/8 - 4/11)	
	2.01 ± 0.24	2.10 ± 0.36	1.79 ± 0.31	[R3] (4/16 - 4/19)	
	1.35 ± 0.11	1.37 ± 0.17	1.36 ± 0.30	[R4] (4/25 - 4/30)	
	0.96 ± 0.03	0.96 ± 0.07	1.01 ± 0.35	[R5] (5/7 - 5/9)	
	1.64 ± 0.19	1.55 ± 0.11	2.25 ± 0.82	[R6] (5/12-5/17)	
	1.54 ± 0.01	2.73 ± 1.86	1.38 ± 0.72	(5/1 - 5/4)	
Hachijo*				March-May, 2001	
	3.39 ± 0.50	3.62 ± 0.54	2.26 ± 1.41	[H1] (4/1 - 4/9)	This work
	1.97 ± 0.27	2.15 ± 0.30	1.36 ± 0.17	[H2-1] (4/12 - 4/14)	
	1.88 ± 0.27	1.66 ± 0.57	2.16 ± 0.70	[H2-2] (4/15 - 4/19)	
	1.98 ± 0.27	2.08 ± 0.33	1.69 ± 0.30	[H3] (4/22 - 4/28)	
	2.73 ± 0.86	3.47 ± 1.36	1.42	(4/28 - 4/30)	
China					
Northwest to Beijing	0.92			March, 2001	Mori et al., 2003
Beijing	1.23			March, 2001	
			4.60	July, 1999 - September, 2000	He et al., 2001
Shanghai			3.11	March, 1999 - March, 2000	Ye et al., 2003
Xian	2.56	(PM10)		July, 1998	Zhang et al., 2002
	10.00	(PM10)		Spring, 1997	
Takla makan	8.24			1994	Makra et al., 2002
	2.46	(Soil)			
Jiaxian red clay	2.29	(Soil)			Ding et al., 2001
Korea					
Seoul			1.98	March-May, 2001	Kim et al., 2003
	2.19	(PM10)			
Japan*					
Iki, Oki	1.99			March, 2001	Mori et al., 2003
Yamaguchi	1.73			March, 2001	
Asian mineral dust certified reference material (CJ-2)	2.41	(Soil)			Nishikawa et al., 2000

* the sea salt contribution was subtracted only for sample from the asterisk marked regions

** all data sets mean $\pm$ one standard deviation (values without SD are for single samples since others were below detection limits).

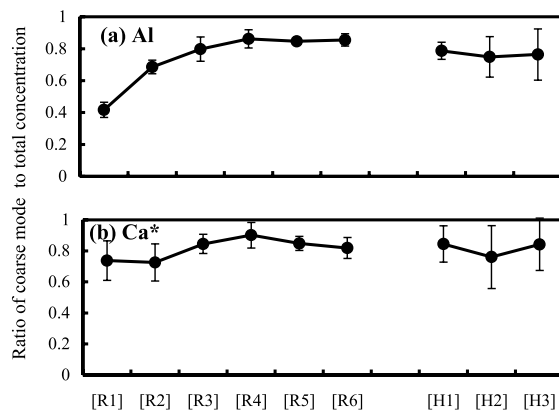


Fig. 6 Ratio of coarse mode concentrations to total concentrations of (a) Al and (b) Ca^* . Ca^* represents nss- component only. R 1-R 6 and H 1-H 3 correspond to the episodes of R 1-R 6 at Rishiri and H 1-H 3 Hachijo, respectively. The average value is represented together with error bar (2σ) for each episode.

の、発生源の Ca^* 濃縮係数に近い値を持つためと推測される。そのため、粗大粒子の Ca^* 濃縮係数は、他の指標の補助が必要とはなるが、地殻起源粒子の発生源推定の指標となる可能性が示唆され、黄砂の影響を受ける場合は約 2 程度になることが考えられる。

3.5 黄砂と人為起源物質の輸送

中国の砂漠地帯において発生する黄砂を含む空気塊が人為起源物質を取り込み、さらに移動する。そのため、日本において人為起源元素濃度は 3 ~ 5 月に高くなり、特に、松江などでは 7 ~ 8 月と比較して Total Pb は 2 倍程度濃度が高くなったとの報告がある (Var *et al.*, 2000)。ここでは黄砂現象と同時に起こる人為起源物質の輸送について考察する。人為起源元素としては、Fig. 3 から Pb, Zn, Cd が挙げられるが、黄砂の影響が粗大粒子に非常に大きく現れるため、微小粒子や粗大粒子で濃縮係数の大きい Pb を選択する。また、3 つの観測点のうち最も黄砂の影響を受けている利尻島について検討を行う。

利尻島における Al, Pb 濃度変動を微小粒子および粗大粒子について、それぞれ Fig. 7 a, b に示す。Fig. 3 のイベント期間に対応した各観測期間における微小粒子と粗大粒子の Pb 濃縮係数の平均値を Table 4 に示す。

Pb は Al や Ca といった地殻起源元素で分類したイベントに対応した濃度変動を示し、微小粒子に匹敵す

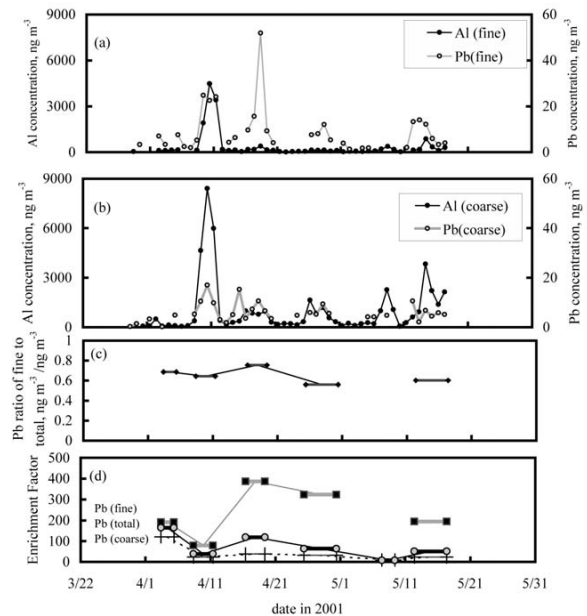


Fig. 7 Concentration variations of Al and Pb at Rishiri in (a) fine mode and (b) coarse mode particles. Shown also are (c) ratio of fine mode concentration to total concentration of Pb and (d) mean Pb enrichment factors for fine mode and coarse mode and total mode particles. Each mean value was calculated from the Pb enrichment factors during the episode corresponding to R 1-R 6 (see Fig. 2d).

る濃度が粗大粒子にも認められる。Pb はソウルやペキンでは、主に微小粒子に存在し (Kim *et al.*, 1997; Mori *et al.*, 2002), 焼却炉など発生源では二山形で存在した (Chang *et al.*, 2000)。利尻島においては、各イベント期間とも微小粒子中 Pb が全粒子の 6 ~ 8 割程度と、粗大粒子にも無視できない割合で存在している (Fig. 7c)。このことから、黄砂現象で人為起源物質が輸送される場合、利尻島においては、むしろ二山形であると考えられる。

Pb 濃縮係数を微小粒子、粗大粒子、全粒子について求めると、PDS があった期間 R 2 (期間 R 5 は粗大粒子の値しかないため議論から除く) は、最も Pb 濃縮係数が低い (Fig. 7d)。しかしながら、期間 R 2 の Total Pb 濃縮係数 39 は、黄砂期間のペキンの 2.3 (Mori *et al.*, 2003) や黄土の 1.2 (Ding *et al.*, 2001) と比較すると高い濃縮係数である。

ペキンでは、微小粒子の Al, Pb の年間平均濃度と Pb 濃縮係数の年間平均値が 800, 320 ng m^{-3} , 2,600

Table 4 Mean Pb enrichment factors of Total, fine and coarse modes at Rishiri and East Asia.

	Total	Coarse ($>2.5 \mu\text{m}$)	Fine ($<2.5 \mu\text{m}$)	Event	References
Rishiri				March-May, 2001	
	165 $\pm$ 67	121 $\pm$ 108	191 $\pm$ 44	[R1] (4/3 - 4/5)	This work
	39 $\pm$ 35	24 $\pm$ 25	79 $\pm$ 69	[R2] (4/8 - 4/11)	
	119 $\pm$ 79	39 $\pm$ 17	387 $\pm$ 150	[R3] (4/16 - 4/19)	
	64 $\pm$ 17	32 $\pm$ 11	324 $\pm$ 55	[R4] (4/25 - 4/30)	
	9	10		[R5] (5/7 - 5/9)	
	51 $\pm$ 48	24 $\pm$ 26	194 $\pm$ 155	[R6] (5/12-5/17)	
	67 $\pm$ 56		275 $\pm$ 194	(5/1 - 5/4)	
China					
Northwest to Beijing	1.7			March, 2001	Mori et al., 2003
Beijing	2.3			March, 2001	
			1909	July, 1999 - September, 2000	He et al., 2001
Shanghai			2762	March, 1999 - March, 2000	Ye et al., 2003
Xian	551	(PM10)		July, 1998	Zhang et al., 2002
	574	(PM10)		Spring, 1997	
Jiaxian red clay	1.2	(Soil)			Ding et al., 2001
Korea					
Seoul			334	March-May, 2001	Kim et al., 2003
	111	(PM10)			
Japan					
Iki, Oki	27.6			March, 2001	Mori et al., 2003
Yamaguchi	51.1			March, 2001	

* all data sets mean $\pm$ one standard deviation (values without SD are for single samples since others were below detection limits).

であったのに対し (He *et al.*, 2001), Mori *et al.* (2003) によって報告された黄砂イベント時のペキンにおける Al, Pb 濃度から計算すると, Pb 濃縮係数は2.3と地殻組成に近い値となる。黄砂時においては, 人為起源物質よりも鉱物の影響が強くなり, Pb 濃縮係数が低くなったと考えられた。また, 現地性 Pb の影響から Pb 濃縮係数への影響も考えられるが, Table 4 の Pb 濃度から黄砂イベント時には数倍以上高く, 現地性 Pb の影響は少ないものと考えられる。

それに対して, 同様な黄砂時における R2 期間の粗大粒子の Pb 濃縮係数は, 平均で24である。この値は, Mori *et al.* (2003) が3月21日の黄砂イベントで壱岐や隠岐, 山口で観測した Pb 濃縮係数とほぼ同じであるが, ソウルで観測された111 (Kim *et al.*, 2003) よりは低い。一方, 微小粒子の Pb 濃縮係数の平均値は, R3, R4では, 黄砂の輸送経路上にあるソウルで観測した値334 (Kim *et al.*, 2003) とほぼ同じであり, また, 他の期間も70以上である。

長距離輸送において, 一般的に粒径が大きな粒子は小さなものに比べて除去されやすく, 結果として Pb が人為起源であり微小粒子に主に存在するため, 鉱物

粒子の Al を基準とした Pb 濃縮係数は上昇する。微小粒子の濃縮係数は利尻島では黄砂期のソウルの値に近く, 人為起源の Pb の影響を受けている。それに対して, 粗大粒子の濃縮係数は, 地殻の値に近づいているが, 黄土の1.2 (Ding *et al.*, 2001) よりも高いため, 同様に人為起源の Pb の影響を受けていると考えられる。微小粒子中 Ca*濃縮係数が黄砂輸送時に通過地域の影響を受けることから, 同様に利尻島で観測された R2 期間の Pb も黄砂の発生源ではなく, 輸送途上の中国東北地方に発生源を持つと考えられる。

微小粒子中 Pb 濃縮係数の平均値は, 特に, PDS があつた期間 R2 と R6 は低く, 他の期間とは異なっている (Fig. 8)。これは期間 R2 と R6 は, 通常よりも鉱物粒子の濃度が高くなり, それによって Pb 濃縮係数が下がったものと考えられる。さらに, 発生源から離れた場所であるにもかかわらず, Pb が二山形で粗大粒子や微小粒子にもかなりの量が存在した。この結果, 黄砂の発生や輸送過程において Pb が微小粒子だけでなく粗大粒子に微小粒子の付着が生じ, 輸送されていたことが推測される。

次に, 輸送が Pb と Al の濃度に与える影響を考え

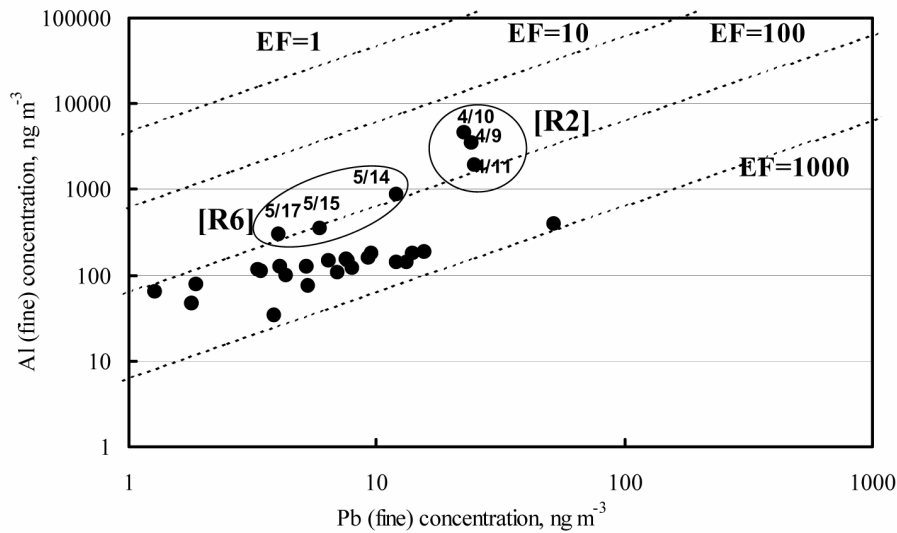


Fig. 8 Relation between Pb and Al in fine mode at Rishiri. Dash lines indicate different Pb enrichment factors. Two groups R 2 and R 6 represent dust events on the dates shown in the figure.

る。Tsunogai *et al.* (1985b) は、その輸送による濃度を距離の関数として式(2)にあらわしている。

$$[Z] = a \cdot \exp(kx) \quad (2)$$

Z は対象元素, a, k はその元素に特有の定数。X は距離である。

Pb と Al について式(2)について表すと,

$$[Al] = a_1 \cdot \exp(k_1 x) \quad (3)$$

$$[Pb] = a_2 \cdot \exp(k_2 x) \quad (4)$$

式(3)を式(4)に代入することより, 式(5)となる。

$$[Pb] = \left\{ a_2 \times \left(\frac{1}{a_1} \right)^{k_2/k_1} \right\} \times [Al]^{k_2/k_1} = a [Al]^{k_2/k_1} \quad (5)$$

利尻島における粗大粒子と微小粒子の Al と Pb の濃度から k_2/k_1 (以下, 減衰比と呼ぶ) の値を求め, 各元素の挙動を検討した。ただし, 期間 R 2 と R 6 は後方流跡線解析の結果, 同じ発生源であり, また, 大規模な黄砂現象であるため, これらの期間の試料を同一とし, 他の期間の試料を分けてそれぞれの Pb-Al 減衰比を求めた。Pb-Al 減衰比が 1 に近い場合, Pb と Al は同一の挙動を示し, また Pb-Al 減衰比が 1 より小さい場合, Pb より Al が早く除去され, Pb-Al 減衰比が 1 より大きい場合, Al より Pb が早く除去されていることを意味する。また, 微小粒子と粗大粒子の Pb-Al 減衰比が等しい場合, Pb と Al 濃度減少率が同じであることから, 微小粒子と粗大粒子の挙動や輸送

過程が似通っていることを意味する。

Pb-Al 減衰比は, 平常時で, 微小粒子と粗大粒子それぞれ 1.28 ($r=0.83$), 0.48 ($r=0.56$) である。通常, 微小粒子において Pb の濃度減少率が高く, 粗大粒子においては, Al の濃度減少率が大きいの。すなわち, 微小粒子においては, そのまま輸送され続けられ, 地殻起源の Al が残り, 粗大粒子においては, 人為起源の Pb が残ることを意味する。

期間 R 2 と R 6 では粗大粒子と微小粒子が 0.31 ($r=0.54$), 0.41 ($r=0.75$) という同じ Pb-Al 減衰比を持つため, 微小粒子と粗大粒子の挙動が似ていること, 微小粒子も鉱物起源物質の影響が大きいことを示す。さらに, 微小粒子と粗大粒子のどちらにも人為起源物質である Pb が存在することから, 粗大粒子表面に, 微小粒子の Pb が付着していたと考えられる。

以上のことより, 黄砂現象時には, 粗大粒子にも微小粒子中濃度と匹敵する Pb があり, 粗大粒子と微小粒子の Pb 濃度の減少率が同じであることから平常時と異なる粒子間の相互作用が働いていることが考えられる。このように, 黄砂現象における人為起源物質の輸送においては, 微小粒子だけでなく, 粗大粒子の除去機構も考慮し, その輸送過程を解明する必要がある。

4. ま と め

利尻島, 八丈島及び父島における黄砂期間のエアロ

ゾルの観測から，以下の事が明らかとなった。

(1)2001年3～5月に行われたACE-Asiaの観測期間中のTotal Al濃度は，利尻島，八丈島，父島では，数百 ng m^{-3} であり，日本の主要都市での濃度以上であった。また，人為起源元素であるPb，Zn濃度は，平均濃度は3島ともあまり変わらず，アジア大陸から輸送される人為起源物質や鉱物起源物質の影響を大きく受けていることが分かった。黄砂期間においては，Al，Caなどの鉱物粒子の濃度が高く，相対的に，Pbなどの人為起源元素の濃縮係数が低くなることが分かった。

(2)粗大粒子のCa*濃縮係数は，他の指標の補助が必要とはなるが，地殻起源粒子の発生源推定の指標となる可能性が示唆され，黄砂の影響を受ける場合は約2程度になることが考えられた。

(3)黄砂現象時には通常と異なり，人為起源物質が微小粒子と比較して粗大粒子に多く混合もしくは付着して運ばれることが考えられた。微小粒子だけでなく，粗大粒子も考慮して，輸送過程を考慮する必要があると考えられる。

本研究によって，春季の西部北太平洋の黄砂の輸送では，エアロゾル中CaやAlなどの鉱物粒子とPbに代表される人為起源物質の存在形態の違いなどの特徴が明らかになった。今後，無機イオン成分，元素炭素，有機炭素，またガス成分などの大気成分を含めた総合的な解析を行うことが必要である。特に，人為起源物質の黄砂への影響を考慮した上で，粒径分布ごとの輸送メカニズムの解明が必要と考えられる。さらに，近年，黄砂が地球環境に大きな影響を与える可能性が指摘されてきており，今後，大気分野のみならず，海洋学，生物学など多領域にまたがって黄砂の影響を評価する必要がある。

謝 辞

本研究は，科学技術振興機構（JST）・戦略的創造研究推進事業（CREST）・研究領域「地球変動のメカニズム」による研究プログラム「海洋大気エアロゾル組成の変動と影響予測（Variability of Marine Aerosol Properties）」で援助を受けた。また2名の匿名の査読者よりいただいたコメントは論文を改訂する上で有益でした。記してここに感謝する。

参考文献

Arimoto, R. and Duce, R. A. (1987) Air-sea transfer

of trace elements, In: *Sources and Fates of Aquatic Pollutants* (ed. Hites, R. A. and Eisenreich, S. J.), Am. Chem. Soc.

Avila, A., Queralt-Mitjans, I. and Alarcon, M. (1997) Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *J. Geophys. Res.* **102** (D18), 21977–21996.

Chang, M. B., Huang, C. K., Wu, H. T., Lin, J. J. and Chang, S. H. (2000) Characteristics of heavy metals on particles with different sizes from municipal solid waste incineration. *J. Hazard. Mater.* **79** (3), 229–239.

Ding, Z. L., Sun, J. M., Yang, S. L. and Liu, T. S. (2001) Geochemistry of the Pliocene red clay formation in the Chinese Loess Plateau and implications for its origin, source provenance and paleoclimate change. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** (6), 901–913.

Duce, R. A. (1986) The impact of atmospheric nitrogen, phosphorus, and iron species on marine biological productivity. In: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* (ed. P. Buat-Menard), Reidel, Norwell, MA, pp. 497–529.

He, K., Yang, F., Ma, Y., Zhang, Q., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S., Chan, T. and Mulawa, P. (2001). The characteristics of PM 2.5 in Beijing, China. *Atmos. Environ.* **35** (29), 4959–4970.

Huebert, B. J., Bates, T., Russell, P. B., Shi, G., Kim, Y. J., Kawamura, K., Carmichael, G. and Nakajima, T. (2003) An overview of ACE-Asia: Strategies for quantifying the relationships between Asian aerosols and their climatic impacts. *J. Geophys. Res.* **108** (D23), 8633, doi: 10.1029/2003 JD 003550.

Iino, N., Kinoshita, K., Iwasaki, R., Masumizu, T. and Yano T. (2002) NOAA and GMS observations of Asian dust events during 2000–2002. *Proceeding of SPIE's Third International Asia - Pacific Environmental Remote Sensing Symposium 2002: Remote Sensing of the Atmosphere, Ocean, Environment, and Space*, 23–27 October 2002, Hangzhou, China.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2001). *Climate Change 2001: The Sci-*

- entific Basis - A Report of Working Group I of the IPCC. Cambridge University Press, U. K.
- Jordan, C. E., Dibb, J. E., Anderson, B. E. and Fuelberg, H. E. (2003) Uptake of nitrate and sulfate on dust aerosols during TRACE-P. *J. Geophys. Res.* **108** (D21), 8817, doi:10.1029/2002JD003101.
- Kanayama, S., Yabuki, S., Yanagisawa, F. and Motoyama, R. (2002) The chemical and strontium isotope composition of atmospheric aerosols over Japan: the contribution of long-range-transported Asian dust (Kosa). *Atmos. Environ.* **36** (33), 5159–5175.
- 金森悟, 金森暢子, 西川雅高, 溝口次夫 (1991) 名古屋大学水圏科学研究所編, 黄砂・古今書院, pp. 124–156.
- Kim, K. H., Kim, D. S. and Lee, T. J. (1997) The temporal variabilities in the concentrations of airborne lead and its relationship to aerosol behavior. *Atmos. Environ.* **31** (20), 3449–3458.
- Kim, K. H., Choi, G. H., Kang, C. H., Lee, J. H., Kim, J. Y., Youn, Y. H. and Lee, S. R. (2003) The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian Dust events. *Atmos. Environ.* **37** (6), 753–765.
- Liao, H. and Seinfeld, J. H. (1998) Radiative forcing by mineral dust aerosol sensitivity to key variable. *J. Geophys. Res.* **103** (D24), 31637–31645.
- Lupu, A. and Maenhaut, A. (2002) Application and comparison of two statistical trajectory techniques for identification of source regions of atmospheric aerosol species. *Atmos. Environ.* **36** (36–37), 5607–5618.
- Ma, C. J., Kasahara, M., Holler, R. and Kamiya, T. (2001) Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust-storm period. *Atmos. Environ.* **35** (15), 2707–2714.
- Makra, L., Borbely-Kiss, I., Koltay, E. and Chen, Y. (2002) Enrichment of desert soil elements in Takla Makan dust aerosol. *Nucl. Instrum. Meth.* **B189**, 214–220.
- Marcazzan, G. M., Ceriani, M., Valli, G. and Vecchi, R. (2003) Source apportionment of PM 10 and PM 2.5 in Milan (Italy) using receptor modeling. *Sci. Total Environ.* **317** (1–3), 137–147.
- Martin, J. H. and Fitzwater, S. E. (1988) Iron-deficiency limits phytoplankton growth in the Northwest Pacific subarctic. *Nature* **331** (6154), 341–343.
- Martin, J. H., Gordon, R. M. and Fitzwater, S. E. (1990) Iron in Antarctic Water. *Nature* **345** (6271), 156–158.
- 皆川昌幸, 植松光夫 (2001) マイクロ波 / 誘導結合プラズマ発光分析法による地球化学的試料中の多元素迅速定量. 分析化学, **50**(4), 273–279.
- 溝畑朗, 伊藤憲男 (1995) 黄砂粒子の化学成分の変質. エアロゾル研究, **10**(2), 127–134.
- Mori, I., Nishikawa, M., Quan, H. and Morita, M. (2002) Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosols. *Atmos. Environ.* **36** (29), 4569–4575.
- Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T. and Quan, H. (2003) Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport. *Atmos. Environ.* **37** (30), 4253–4263.
- Nishikawa, M., Hao, Q. and Morita, M. (2000) Preparation and Evaluation of Certified Reference Materials for Asian Mineral Dust. *Global Environ. Res.* **4** (1), 103–113.
- Prospero, J. M., Uematsu, M. and Savoie, D. L. (1989) Mineral aerosol transport to the Pacific Ocean, In: *Chemical Oceanography* (ed. Riley, J. P., Chester, R., and Duce, R. A.), Academic Press, London, pp. 188–218.
- Sokolik, I. N. and Toon, O. B. (1999) Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths. *J. Geophys. Res.* **104** (D8), 9423–9444.
- Taylor, S. R. and McLennan, S. M. (1985) The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford.
- Tsunogai, S., Suzuki, T., Kurata, T. and Uematsu, M. (1985a) Seasonal and areal variation of continental aerosol in the surface air over the western North Pacific region, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* **41**, 427–434.

- Tsunogai, S., Shinagawa, T. and Kurata, T. (1985b) Deposition of anthropogenic sulfate and Pb-210 in the western North Pacific Area. *Geochem. J.* **19** (2), 77–90.
- 角脇 怜 (1991) 名古屋大学水圏科学研究所編, 黄砂. 古今書院, pp 256–267.
- 上田 豊, 岩田 修二 (1991) 名古屋大学水圏科学研究所編, 黄砂. 古今書院, pp 3–8.
- Uematsu, M., Wang, Z. and Uno, I. (2003) Atmospheric input of mineral dust to the western North Pacific region based on direct measurements and a regional chemical transport model. *Geophys. Res. Lett.* **30** (6), 1342, doi:10.1029/2002 GL 016645.
- 植松 光夫 (2002) 学会出版センター編, 対流圏大気の化学と地球環境. pp 169–182.
- Var, F., Narita, Y. and Tanaka, S. (2000) The concentration, trend and seasonal variation of metals in the atmosphere in 16 Japanese cities shown by the results of National Air Surveillance Network (NASN) from 1974 to 1996. *Atmos. Environ.* **34** (17), 2755–2770.
- Ye, B., Ji, X., Yang, H., Yao, X., Chan, C. K., Cadle, S. T., Chan, T. and Mulawa, P. A. (2003) Concentration and chemical composition of PM 2.5 in Shanghai for a 1-year period, *Atmos. Environ.* **37** (4), 499–510.
- Zhang, D. and Iwasaka, Y. (1999) Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in Spring of 1995 and 1996. *Atmos Environ.* **33** (19), 3213–3223.
- Zhang, X. Y., Arimoto, R., An, Z. S., Chen, T., Zhang, G., Zhu, G. Y. and Wang, X. F. (1993) Atmospheric trace elements over source regions for Chinese dust: concentrations, sources and atmospheric deposition on the loess Plateau. *Atmos. Environ.* **27** (13), 2051–2067.
- Zhang, X. Y., Cao, J. J., Li, L. M., Arimoto, R., Cheng, Y., Huebert, B. and Wang, D. (2002) Characterization of Atmospheric Aerosol over XiAn in the South Margin of the Loess Plateau, China. *Atmos. Environ.* **36** (26), 4189–4199.