

中国西安市及び北京市における 大気粉塵中水溶性イオン成分濃度の特徴

奥田 知明*・中尾 俊介*・田中 茂*・Zhenxing SHEN**
Kebin HE***・Yongliang MA***・Yu LEI*** and Yingtao JIA***

(2007年5月9日受付, 2007年9月21日受理)

Characterization of water-soluble ionic composition of aerosols in Xi'an and Beijing, China

Tomoaki OKUDA*, Shunsuke NAKAO*, Shigeru TANAKA*, Zhenxing SHEN**,
Kebin HE***, Yongliang MA***, Yu LEI*** and Yingtao JIA***

- * Department of Applied Chemistry Faculty of Science and Technology,
Keio University
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan
- ** Department of Environmental Science and Engineering Xi'an Jiaotong University
XianNing West Road 28#, Xi'an, 710049, People's Republic of China
- *** Department of Environmental Science and Engineering Tsinghua University
Beijing 100084, People's Republic of China

A yearlong field observation of water-soluble ionic composition in TSP and PM_{2.5} was carried out in Xi'an and Beijing, China from September 2005 to August 2006 with the aim of characterizing the atmosphere in Xi'an. Concentrations of water-soluble ions (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, and SO₄²⁻) were determined by ion chromatography for approximately 250 samples. The concentrations of the sum of 9 ions were TSP: 81.8 ± 64.8 μg/m³ (n = 80), PM_{2.5}: 46.0 ± 31.7 μg/m³ (n = 68) in Xi'an, and TSP: 60.8 ± 27.2 μg/m³ (n = 44), PM_{2.5}: 33.6 ± 20.1 μg/m³ (n = 45) in Beijing. The concentration of each ion in Xi'an was 1-3 times higher than that in Beijing. SO₄²⁻ was the dominant ionic component of the aerosols in both cities. SO₄²⁻ concentrations in PM_{2.5} in both cities in summer was 1.3-1.9 times higher than those in winter while SO₂ concentrations in both cities in winter were 4-8 times higher than those in summer. These facts suggest that sulfate concentrations in both cities were not mainly controlled by SO₂ concentration but the intensity of gas- or liquid-phase reaction in the atmosphere.

Key words: Xi'an, Beijing, East Asia, TSP, PM_{2.5}, water-soluble ionic composition

1. はじめに

人為的または自然発生源から大気中に放出された物質が形成する大気粉塵は、健康影響、視程障害、気候

変動など、環境に大きな悪影響をもたらす可能性がある (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)。特に中国を筆頭とした東アジアでは、昨今の著しい経済発展に伴い大気粉塵による環境問題が深刻化している (坂本, 1990; 溝口, 1999; Wang, G. *et al.*, 2006)。

中国西安市は中国の内陸部に位置する陝西省の省都であり、北方の黄土高原などから季節風によって大量に飛来する土壌粒子に加えて、観光地としての発展に

* 慶應義塾大学理工学部応用化学科
〒223-8522 横浜市港北区日吉3-14-1
** 西安交通大学環境科学工学科
*** 清華大学環境科学工学科

伴って増加した人為的大気粉塵による深刻な大気汚染が指摘されている都市である (Zhang *et al.*, 2002)。大気粉塵を削減するには、大気粉塵中化学成分濃度を測定し発生源を推定する必要がある。中国における大気粉塵の観測は北京市や上海市などの沿岸部の都市では多く行われてきた (Okuda *et al.*, 2004; He *et al.*, 2001; Zheng *et al.*, 2005; Yao *et al.*, 2002) が、西安市などの内陸部の都市では非常に少ない (Zhang *et al.*, 2002; Cao *et al.*, 2005) ため、西安市において大気粉塵の観測を行うことが求められている。

大気粉塵中の主要な化学成分には水溶性イオン成分があり、一般に都市域における大気粉塵の重量濃度の約3分の1～半分程度を占めると言われている (He *et al.*, 2001; Yao *et al.*, 2002; Wang, Y. *et al.*, 2006)。そのため、大気粉塵による汚染の現状を把握し発生源を推定するためには水溶性イオン成分を測定することが重要である。

さらに大気粉塵中水溶性イオン成分の全濃度だけでなく、その粒径分布を知ることが重要である。岩石が風化侵食などの機械的過程によって細分化されたものは主に粒径約10 μm 前後の粗大側に分布し、気体から粒子に変換されたものは主に粒径約0.5 μm 前後の微小側に分布する (秋元ほか, 2002; 浮遊粒子状物質対策検討会, 1997)。よって、大気粉塵中化学成分の発生過程を検討するためには大気粉塵中化学成分の粒径分布を知ることが重要である。また粒径が大きい程大気粉塵は沈着しやすいため、大気粉塵の粒径は沈着による生態系への影響などを評価する際にも非常に重要なパラメーターである (Yeatman *et al.*, 2001)。また、大気粉塵の粒径の違いや化学組成はその光学特性にも大きく影響することから、全球ないし地域レベルでの放射計算を行う際にも大気粉塵の粒径別化学組成の実測値は大いに有用である (秋元ほか, 2002)。

また、近年、大気中化学成分の濃度分布や輸送をシミュレートする全球モデルや地域モデルの開発および高精度化が進んで来ているが、こうしたモデル構築の際にはモデルによる計算結果と実際の観測結果との照合が必須であり、特に時間分解能が高く、かつ粒径別の化学成分データが求められている (Uno *et al.*, 2003; 2004; Zhang *et al.*, 2004)。こうしたモデルへのデータ提供の観点からも、これまでになかった中国内陸部である西安市における大気粉塵中イオン成分濃度の粒径別データは極めて有用であると言える。

そこで、本研究では、2005年9月から2006年8月の

約一年間において、西安市の西安交通大学及び北京市の中国科学院における TSP (Total Suspended Particle) 及び PM_{2.5} (Particulate Matter with aerodynamic diameter < 2.5 μm) 中水溶性イオン成分濃度を測定し、比較することで、西安市における大気粉塵の特徴について検討を行った。現在までに西安市において水溶性イオン成分濃度を粒径毎に測定した研究例は他に無く、また西安市と北京市で同時に観測を行ったことから、本研究は中国内陸部に位置する西安市の大気粉塵中水溶性イオン成分濃度、また粒径分布の特徴を把握するために非常に重要である。

2. 実験方法

2.1 大気粉塵の捕集地点

西安市 (人口: 703万人, 面積: 10,108 km², Xi'an Online Investment Fair, China, 2006) は陝西省の省都で中国北西部の最大の都市である。北方には黄土高原が、南方には秦嶺山脈があり、冬には北方からの季節風により砂漠地帯や黄土高原から輸送されてくる土壌粒子が飛来すると言われている (Zhang *et al.*, 2002)。近年では西安市はその歴史的遺産から観光地として有名であり、また中国東部から西部への交通の重要な中間地点として急速に発展を進めている (Zhang *et al.*, 2002)。大気粉塵の捕集を行った西安交通大学環境科学工学科は西安市の中心部であるダウンタウンの南東に位置しており、さらに南東約100メートル先には高速道路がある (南二環路東段)。捕集地点の北および東側には住宅街や西安交通大学の校舎があり、南及び西側は交通量の多い道路に面しており、捕集地点近辺は西安市の都市部における典型的な区域である。

北京市 (人口: 1,493万人, 面積: 16,800 km², 中華人民共和国国家統計局, 2005) は中国北東の沿岸部に位置する中国の首都であり、中国科学院地理科学資源研究所は北京市の中心部から北に約15 km に位置している。また、中国科学院は2006年現在では片側三車線の道路 (北四環中路) に近接しており、隣接した北側の土地ではビルが建設中である。道路を挟んで東側、南東側では北京オリンピック選手村や競技場が建設中であり、中国科学院近辺も北京市の都市部における典型的な区域である。

観測地点の地図を Fig. 1に示す。ここで、本研究における観測地点の空間代表性について述べる。まず西安については、Zhang *et al.* (2002) の中で4地点 (概

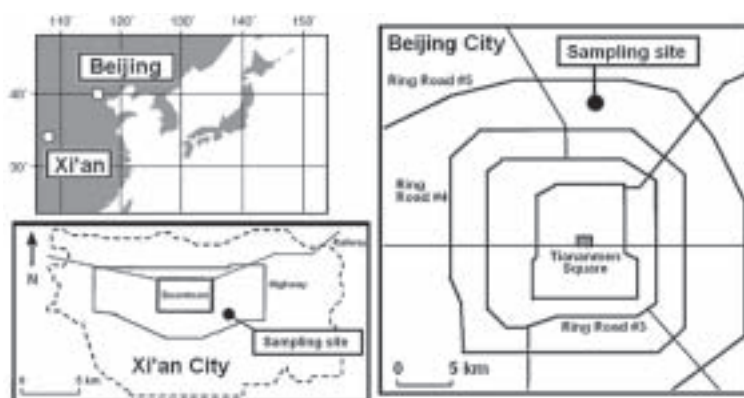


Fig. 1 Map of sampling sites

ね東西20 km, 南北10 km の範囲内に位置する West, South, Center, East の各地点) における観測結果が報告されている。本研究における観測地点はちょうどこの South と Center の中間あたりに位置するが, Zhang らによれば大気粉塵中イオン成分濃度は上記4地点でほぼ同様の値を示していたことから, 本研究による観測地点も西安市の上記範囲においてある程度の空間代表性はあると考えることができる。また北京市では, Okuda *et al.* (2004) の中で清華大学(本研究における観測地点である中国科学院から西へ約5 km の地点)における PM_{10} 濃度が, 北京市環境保護局(BJEPB, 2006)が公表している市内13地点(2003年当時, 東西50 km, 南北50 km の範囲内に位置する)の PM_{10} 濃度の平均値と値も挙動もほぼ一致していたことから, 本研究による観測地点も北京市の上記範囲においてある程度の空間代表性があると考えることができる。

2.2 大気粉塵捕集方法

大気粉塵の捕集に用いた二流路ローボリュームエアサンプラー(東京ダイレック社製)は西安交通大学の屋上(地上15 m)及び中国科学院の建物の屋上(地上20 m)にて吸引流量5 L/min で運転し, 直径47 mm のニトロセルロースフィルター(Millipore 社製 AAWP04700, ポアサイズ0.8 μm) 上に大気粉塵を捕集した。両地点ともサンプラーの設置場所は地上15~20 m の高さにあることから, グラウンドレベルの極めてローカルな粉塵の巻き上がりによる影響は避けることができていると言える。大気粉塵の捕集の際には, インパクターを用いて分級した粒径2.5 μm 以下の大気粉塵である $PM_{2.5}$ と, 全粒径の大気粉塵である TSP, 及びそれぞれのトラベルブランクを同時に採取

した。なお, インパクターには $PM_{2.5}$ 用マルチノズルカスケードインパクター(MCI, 東京ダイレック社製 NL-20-2.5A)を用いた(井上ほか, 2002; 奥田ほか, 2007)。西安交通大学における1試料あたりの吸引時間・捕集間隔は, 24時間・3日間に1日(2005.9.24から12.12までは168時間・7日毎, 2005.12.12から2006.2.13までは72時間・3日毎), 中国科学院では168時間・7日毎である。

2.3 水溶性イオン成分分析方法

中国西安市・北京市において捕集した大気粉塵試料は, 慶應義塾大学理工学部上空輸以下の手順により分析した。

大気粉塵を捕集した直径47 mm のフィルター及びトラベルブランクフィルターから, 直径12 mm の範囲をくり抜き, 超純水(比抵抗値18.2 $M\Omega cm^{-1}$)中で15分間振とうさせることで, 大気粉塵中の水溶性成分を抽出した。抽出液はフィルター(ADVANTEC 社製 DISMIC-25cs, 25cs020AN, ポアサイズ0.20 μm , Cellulose Acetate)でろ過し, 分析を行うまで冷蔵庫中に保存した。5種類のカチオン(Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})と4種類のアニオン(F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})をイオンクロマトグラフ(島津製作所社製)により分析した。なお, 分離カラムはカチオン用, アニオン用, それぞれ CS12A 及び AS12A (DIONEX 社製)を, ガードカラムはそれぞれ CG12A 及び AG12A (DIONEX 社製)を, サプレッサーはそれぞれ CSRS ULTRA II-4 mm 及び ASRS ULTRA II-4 mm (DIONEX 社製)を用いた。全ての水溶性イオン成分分析において相対標準偏差は0.3~5.7% (0.25 及び0.50 $\mu g/mL$ に調整された標準試料の繰り返し測定結果, $n=5$), 標準偏差の3倍とした検出限界はカ

チオンについては $0.10 \mu\text{g/mL}$ 以下、アニオンについては $0.14 \mu\text{g/mL}$ 以下であり、十分な精度・感度で分析を行えることを確認した。

3. 結果及び考察

3.1 観測期間中の SO_2 , NO_2 , PM_{10} データ

観測対象地域である西安市と北京市における大気汚染物質濃度の基礎データとして、Table 1に、2005年9月から2006年8月までの期間の西安市（市内5地点の平均値、西安市環境観測場西安市環境保護研究所、2006）、北京市（市内16地点の平均値、北京環境保護局、2006）の SO_2 , NO_2 , PM_{10} 濃度を示す。なお、これらの観測値は、中華人民共和国国家環境保護局が制定している「環境空気質量標準（GB 3095-1996）」（中華人民共和国国家環境保護局、1996）および「環境空気質量自動観測技術規範（HJ/T 193-2005）」（中華人民共和国国家環境保護局、2006）に基づき観測・公開されているものである。Table 1より年平均値を見ると、 SO_2 濃度は両都市でほぼ変わらず、 NO_2 , PM_{10} 濃度については北京市の方が西安市と比較してそれぞれ1.5, 1.3倍高いと言える。季節変動を見ると、 SO_2 濃度に関しては両都市で同様の挙動を示し、冬期の方が夏期に比べ4~8倍高濃度であった。一方、 NO_2 , PM_{10} 濃度に関しては両都市における挙動はやや異なり、西安市では冬期に最大の濃度を示したが、北京市では春期や秋期にむしろ濃度が高くなる現象が見られた。

また、工業 SO_2 排出量を見ると西安市9.1万トンに対して北京市12.5万トン（中華人民共和国国家統計局、2005）であり、年間を通じて SO_2 濃度や SO_2 排

出量は両都市でほぼ同じか北京市の方がやや高い程度となっている。

これらの基礎データをふまえ、本研究による実験結果と考察を以下に示す。

3.2 全期間における各水溶性イオン成分濃度の平均値について

西安市、北京市におけるTSP, $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性イオン成分濃度と両都市間の濃度比をTable 2, Table 3, Fig. 2, Fig. 3に示す。2005年9月から2006年8月までの期間の西安市における大気粉塵中水溶性イオン成分濃度は、TSP: $81.8 \pm 64.8 \mu\text{g/m}^3$ ($n=80$), $\text{PM}_{2.5}$: $46.0 \pm 31.7 \mu\text{g/m}^3$ ($n=68$)であり、また北京市では、TSP: $60.8 \pm 27.2 \mu\text{g/m}^3$ ($n=44$), $\text{PM}_{2.5}$: $33.6 \pm 20.1 \mu\text{g/m}^3$ ($n=45$)であった。西安市におけるTSP, $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性イオン成分濃度は全てのイオン成分において北京市の約1~3倍と高濃度であった。両都市において、大気粉塵（TSP, $\text{PM}_{2.5}$ ）中のイオン成分濃度の質量比で最も大きい割合を占めたのは SO_4^{2-} であった。一次エネルギー源の約7割を石炭に依存している中国（中華人民共和国国家統計局、2005）においては、 SO_4^{2-} は主に石炭燃焼に由来する SO_2 が酸化することで生成すると考えられている（Wang, Y. *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2002）。また、このようなガス状前駆体から大気中の酸化反応により生成する二次粒子は、一般にサブミクロン以下の微小な粒径を持つ（秋元ほか、2002）。そこで両都市の $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 濃度を比較すると、西安市の方が北京市の1.3倍と有意に高濃度であった（有意水準5%）。また、この差は主に夏期（2006年6~8月）の SO_4^{2-} 濃度の違いに起因していた（西安市： $35 \pm 18 \mu\text{g/m}^3$, 北京市： $21 \pm 8 \mu\text{g/m}^3$ ）。こ

Table 1 SO_2 , NO_2 , and PM_{10} concentrations [$\mu\text{g/m}^3$] in Xi'an^a and Beijing^b

	The entire period 2005/9 - 2006/8			Autumn 2005/9 - 11			Winter 2005/12 - 2006/2			Spring 2006/3 - 5			Summer 2006/6 - 8		
Xi'an ^a	Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n	
SO_2	53 $\pm$ 45	342		35 $\pm$ 9	68		106 $\pm$ 56	90		40 $\pm$ 25	92		27 $\pm$ 3	92	
NO_2	44 $\pm$ 16	342		28 $\pm$ 7	68		53 $\pm$ 18	90		48 $\pm$ 15	92		41 $\pm$ 10	92	
PM_{10}	126 $\pm$ 52	223		145 $\pm$ 66	54		147 $\pm$ 50	21		121 $\pm$ 54	74		110 $\pm$ 27	74	
Beijing ^b	Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n	
SO_2	53 $\pm$ 53	333		45 $\pm$ 37	67		107 $\pm$ 63	90		42 $\pm$ 28	91		14 $\pm$ 7	85	
NO_2	66 $\pm$ 27	333		85 $\pm$ 33	67		68 $\pm$ 29	90		63 $\pm$ 22	91		53 $\pm$ 15	85	
PM_{10}	162 $\pm$ 108	341		187 $\pm$ 108	68		150 $\pm$ 93	90		210 $\pm$ 134	92		106 $\pm$ 47	91	

a Xi'an Environmental Monitoring Center (2006) <http://www.xianemc.gov.cn/>

b Beijing Environmental Protection Bureau (2006) <http://www.bjepb.gov.cn/>

Table 2 Ion concentrations [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] in TSP and $\text{PM}_{2.5}$ in Xi'an and Beijing

<Xi'an>											
	The entire period 2005/9 - 2006/8			Autumn 2005/9 - 11		Winter 2005/12 - 2006/2		Spring 2006/3 - 5		Summer 2006/6 - 8	
<i>TSP</i>	Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n
F ⁻	1.20 $\pm$ 0.83	27		0.85 $\pm$ 0.70	9	1.36 $\pm$ 0.93	15	0		1.44 $\pm$ 0.03	3
Cl ⁻	6.07 $\pm$ 4.66	62		5.46 $\pm$ 4.57	10	8.13 $\pm$ 6.85	18	6.19 $\pm$ 3.16	16	4.26 $\pm$ 1.68	18
NO ₃ ⁻	18.6 $\pm$ 16.2	79		25.5 $\pm$ 18.6	10	24.8 $\pm$ 23.3	20	12.5 $\pm$ 10.8	24	16.8 $\pm$ 9.49	25
SO ₄ ²⁻	36.1 $\pm$ 29.1	80		39.2 $\pm$ 26.8	10	43.6 $\pm$ 45.3	20	26.3 $\pm$ 17.8	24	38.1 $\pm$ 20.3	26
Na ⁺	1.06 $\pm$ 0.74	25		0.97 $\pm$ 0.69	8	1.13 $\pm$ 0.84	11	1.20 $\pm$ 0.69	5	0.36	1
NH ₄ ⁺	12.6 $\pm$ 10.3	51		9.69 $\pm$ 6.02	9	19.9 $\pm$ 14.9	14	5.47 $\pm$ 6.49	8	11.5 $\pm$ 5.71	20
K ⁺	2.86 $\pm$ 2.08	78		2.76 $\pm$ 2.19	10	4.06 $\pm$ 3.24	20	2.71 $\pm$ 1.15	23	2.09 $\pm$ 0.82	25
Mg ²⁺	0.86 $\pm$ 0.46	71		0.87 $\pm$ 0.53	10	0.86 $\pm$ 0.50	20	0.96 $\pm$ 0.51	23	0.73 $\pm$ 0.29	18
Ca ²⁺	10.3 $\pm$ 5.92	80		11.5 $\pm$ 7.32	10	9.10 $\pm$ 7.36	20	11.6 $\pm$ 5.97	24	9.65 $\pm$ 3.73	26
Total	81.8 $\pm$ 64.8	80		95.6 $\pm$ 66.4	10	105.3 $\pm$ 100.8	20	60.0 $\pm$ 39.0	24	78.4 $\pm$ 39.7	26
<i>PM_{2.5}</i>	Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n
F ⁻	0.56 $\pm$ 0.26	8		0.27 $\pm$ 0.06	2	0.65 $\pm$ 0.22	6	0			0
Cl ⁻	4.07 $\pm$ 3.73	35		2.99 $\pm$ 2.44	8	4.65 $\pm$ 5.18	15	4.78 $\pm$ 1.98	8	2.65 $\pm$ 0.46	4
NO ₃ ⁻	10.1 $\pm$ 7.94	66		12.0 $\pm$ 9.35	10	12.2 $\pm$ 8.49	19	6.60 $\pm$ 7.45	17	10.2 $\pm$ 6.50	20
SO ₄ ²⁻	22.4 $\pm$ 15.8	68		18.2 $\pm$ 13.1	10	18.7 $\pm$ 10.8	19	15.4 $\pm$ 11.4	19	34.9 $\pm$ 18.2	20
Na ⁺	0.70 $\pm$ 0.57	9		0.58 $\pm$ 0.52	5	0.85 $\pm$ 0.67	4	0			0
NH ₄ ⁺	9.01 $\pm$ 6.62	57		8.60 $\pm$ 5.42	9	9.84 $\pm$ 7.64	17	5.68 $\pm$ 4.59	11	10.3 $\pm$ 6.91	20
K ⁺	2.05 $\pm$ 1.30	62		2.25 $\pm$ 1.78	9	2.08 $\pm$ 1.75	18	2.17 $\pm$ 0.83	17	1.81 $\pm$ 0.85	18
Mg ²⁺	0.35 $\pm$ 0.23	38		0.20 $\pm$ 0.12	9	0.26 $\pm$ 0.12	16	0.59 $\pm$ 0.26	11	0.41 $\pm$ 0.01	2
Ca ²⁺	1.93 $\pm$ 1.35	64		1.11 $\pm$ 0.80	9	1.21 $\pm$ 0.88	16	2.77 $\pm$ 1.69	19	2.07 $\pm$ 0.98	20
Total	46.0 $\pm$ 31.7	68		43.9 $\pm$ 33.1	10	46.9 $\pm$ 33.5	19	31.6 $\pm$ 25.0	19	59.7 $\pm$ 31.0	20
<Beijing>											
	The entire period 2005/9 - 2006/8			Autumn 2005/9 - 11		Winter 2005/12 - 2006/2		Spring 2006/3 - 5		Summer 2006/6 - 8	
<i>TSP</i>	Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n
F ⁻	0.48 $\pm$ 0.21	35		0.53 $\pm$ 0.14	9	0.55 $\pm$ 0.31	12	0.41 $\pm$ 0.10	11	0.28 $\pm$ 0.03	3
Cl ⁻	3.40 $\pm$ 2.49	39		2.91 $\pm$ 1.50	9	5.00 $\pm$ 3.53	12	3.07 $\pm$ 1.35	13	1.28 $\pm$ 0.64	5
NO ₃ ⁻	15.7 $\pm$ 9.81	44		21.8 $\pm$ 13.7	10	14.0 $\pm$ 10.6	12	15.3 $\pm$ 6.35	13	11.5 $\pm$ 4.35	9
SO ₄ ²⁻	24.1 $\pm$ 12.5	44		22.0 $\pm$ 12.5	10	23.1 $\pm$ 14.8	12	20.5 $\pm$ 6.94	13	33.1 $\pm$ 13.2	9
Na ⁺	0.79 $\pm$ 0.57	36		0.59 $\pm$ 0.32	9	1.04 $\pm$ 0.79	11	0.87 $\pm$ 0.41	13	0.19 $\pm$ 0.20	3
NH ₄ ⁺	4.65 $\pm$ 3.64	41		4.59 $\pm$ 2.89	9	7.23 $\pm$ 5.20	11	3.12 $\pm$ 1.82	13	3.64 $\pm$ 2.41	8
K ⁺	2.70 $\pm$ 1.20	44		2.60 $\pm$ 1.16	10	2.95 $\pm$ 1.68	12	2.58 $\pm$ 0.75	13	2.65 $\pm$ 1.18	9
Mg ²⁺	0.86 $\pm$ 0.27	44		0.93 $\pm$ 0.38	10	0.68 $\pm$ 0.20	12	0.96 $\pm$ 0.20	13	0.87 $\pm$ 0.18	9
Ca ²⁺	9.11 $\pm$ 3.31	44		10.8 $\pm$ 4.74	10	5.98 $\pm$ 1.71	12	10.5 $\pm$ 1.99	13	9.30 $\pm$ 1.36	9
Total	60.8 $\pm$ 27.2	44		65.9 $\pm$ 34.0	10	59.9 $\pm$ 38.1	12	57.2 $\pm$ 17.0	13	61.6 $\pm$ 14.0	9
<i>PM_{2.5}</i>	Ave. $\pm$ S.D.	n		Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n	Ave. $\pm$ S.D.	n
F ⁻	0.33 $\pm$ 0.09	9		0.28 $\pm$ 0.04	4	0.37 $\pm$ 0.10	5	0			0
Cl ⁻	2.13 $\pm$ 2.22	26		0.54 $\pm$ 0.28	4	4.23 $\pm$ 2.20	10	1.11 $\pm$ 0.99	7	0.61 $\pm$ 0.30	5
NO ₃ ⁻	6.30 $\pm$ 6.33	45		4.60 $\pm$ 2.95	10	11.0 $\pm$ 8.42	12	5.28 $\pm$ 5.93	13	3.64 $\pm$ 3.35	10
SO ₄ ²⁻	17.2 $\pm$ 9.58	45		19.5 $\pm$ 10.1	10	16.9 $\pm$ 11.8	12	12.5 $\pm$ 6.10	13	21.3 $\pm$ 8.47	10
Na ⁺	0.32 $\pm$ 0.31	14		0.19 $\pm$ 0.09	4	0.69 $\pm$ 0.40	4	0		0.17 $\pm$ 0.06	6
NH ₄ ⁺	5.33 $\pm$ 4.05	43		5.07 $\pm$ 3.23	9	8.04 $\pm$ 5.18	11	3.01 $\pm$ 2.90	13	5.59 $\pm$ 3.05	10
K ⁺	2.14 $\pm$ 1.13	45		2.51 $\pm$ 0.76	10	2.50 $\pm$ 1.53	12	1.56 $\pm$ 0.66	13	2.08 $\pm$ 1.19	10
Mg ²⁺	0.21 $\pm$ 0.07	45		0.23 $\pm$ 0.06	10	0.21 $\pm$ 0.10	12	0.19 $\pm$ 0.06	13	0.22 $\pm$ 0.04	10
Ca ²⁺	1.31 $\pm$ 0.58	44		1.21 $\pm$ 0.41	10	0.70 $\pm$ 0.22	11	1.64 $\pm$ 0.57	13	1.63 $\pm$ 0.49	10
Total	33.6 $\pm$ 20.1	45		33.0 $\pm$ 15.8	10	42.5 $\pm$ 30.0	12	24.8 $\pm$ 14.7	13	34.9 $\pm$ 10.6	10

Table 3 Relative ratio of ion concentrations in TSP and PM_{2.5} in Xi'an to those in Beijing

[Xi'an] / [Beijing]	
TSP	
F ⁻	2.5
Cl ⁻	1.8
NO ₃ ⁻	1.2
SO ₄ ²⁻	1.5
Na ⁺	1.3
NH ₄ ⁺	2.7
K ⁺	1.1
Mg ²⁺	1.0
Ca ²⁺	1.1
Total	1.3
PM_{2.5}	
F ⁻	1.7
Cl ⁻	1.9
NO ₃ ⁻	1.6
SO ₄ ²⁻	1.3
Na ⁺	2.2
NH ₄ ⁺	1.7
K ⁺	1.0
Mg ²⁺	1.6
Ca ²⁺	1.5
Total	1.4

のことは、夏期の SO₂濃度が西安市で $27 \pm 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、北京市で $14 \pm 7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり (Table 1), 夏期においては西安市の方が北京市と比較して約2倍 SO₂濃度が高かったことが原因として考えられる。加えて、光化学反応速度は主に紫外線強度に依存していると考えられるが、ここで北京市は北緯約40°, 西安市は北緯約35°に位置しており、この緯度差より南に位置する西安市の方が北京市に比べ夏季で約20%, 冬期では約40%光化学酸化速度が増す可能性がある (Endlich *et al.*, 1984)。さらに液相酸化を考える場合、相対湿度は SO₂の酸化速度に大きな影響を与えるため (Kadowaki, 1986), 夏期における両市の相対湿度を比較したところ、それぞれ西安市で $61 \pm 11\%$ (n=6), 北京市で $64 \pm 6\%$ (n=6) とそれほど違いが見られなかった (2004~2005年, 中華人民共和国国家統計局, 2005; 2006)。また, 西安市の方が大気中の酸化性化学種濃度が高い可能性もあるが, 現在のところ, これを裏付けるデータはなく, 今後さらなる観測が必要である。

一方, 両市における年間を通した季節変動に着目すると, 冬期 (2005年12月~2006年2月) の SO₂濃度は西安市で $106 \pm 56 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 北京市で $107 \pm 63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり (Table 1), SO₂濃度そのものは冬期の方が夏期に比べ4~8倍も高いにもかかわらず, 両都市の

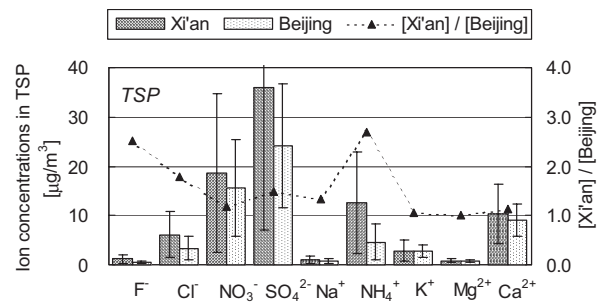


Fig. 2 Annual mean ion concentrations in TSP in Xi'an and Beijing, and their ratio (Xi'an/Beijing, by weight)
(Xi'an: 2005.9.24-2006.8.23, n=80, Beijing: 2005.9.23-2006.8.11, n=44)

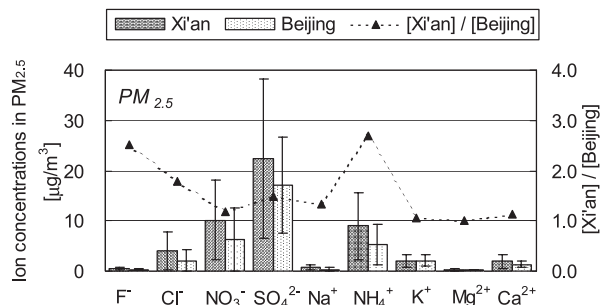


Fig. 3 Annual mean ion concentrations in PM_{2.5} in Xi'an and Beijing, and their ratio (Xi'an/Beijing, by weight)
(Xi'an: 2005.9.24-2006.8.23, n=80, Beijing: 2005.9.23-2006.8.11, n=45)

PM_{2.5}中 SO₄²⁻濃度は夏期の方が冬期に比べ1.3~1.9倍高かった。これは年間を通した季節変動に着目した場合, 両都市において微小粒子として生成される硫酸塩の濃度が, 大気中 SO₂濃度ではなく, 気相または液相における酸化反応速度に依存していることを示唆している。

次に両都市における TSP 中 SO₄²⁻濃度を見てみると, 北京市では夏期において他の季節に比べて高濃度となり, PM_{2.5}中 SO₄²⁻濃度の挙動を反映していた。一方, 西安市では逆に冬期において最も高濃度となり, PM_{2.5}中 SO₄²⁻濃度とは異なる挙動を示した。次節において, この原因について考察を行った。

3.3 TSP と PM_{2.5}中の SO₄²⁻濃度及び濃度比の経月変化

本節では, 西安市における大気粉塵中 SO₄²⁻の生成過程について検討するために, TSP, PM_{2.5}中 SO₄²⁻濃

度の経月変化に注目した。

TSP, PM_{2.5}中 SO₄²⁻濃度の経月変化を Fig. 4に示す。Fig. 4より、特に西安市の2005年11月～2006年1月において粗大粒子中に SO₄²⁻が多く存在しており、約6割が粒径2.5 μm 以上の粒子中に存在していたことがわかった。

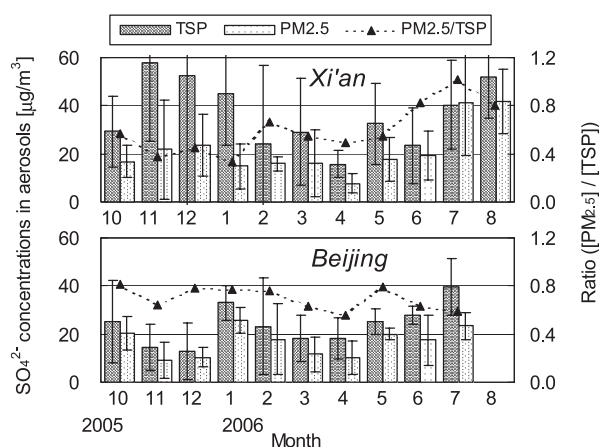
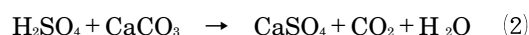


Fig. 4 Monthly mean concentrations of sulfate in TSP and PM_{2.5} in Xi'an and Beijing and their ratio (PM_{2.5}/TSP, by weight) (Xi'an: 2005.9.24-2006.8.23, TSP; n=80, PM_{2.5}; n=68, Beijing: 2005.9.23-2006.8.11, TSP; n=44, PM_{2.5}; n=45)

大気粉塵中 SO₄²⁻は、一般的には微小な粒子中において式(1)に示すように SO₂が大気中で酸化されて生成する H₂SO₄と地表から放出される NH₃との中和反応による (NH₄)₂SO₄などのアンモニウム塩として存在すると考えられている (Yeatman *et al.*, 2001)。



一方、粗大粒子中 SO₄²⁻の生成過程の一つには、式(2)に示すような H₂SO₄と土壌粒子中の CaCO₃との中和反応が挙げられている (Zhuang *et al.*, 1999)。



式(1), (2)からわかるように、生成過程の違いが SO₄²⁻のカウンターイオンの違いに反映される。そこで、西安市において粒径2.5 μm 以上の粗大粒子に分布していた SO₄²⁻の生成過程について検討を行うために、SO₄²⁻のカウンターイオンの確認を行った。あるイオン成分のカウンターイオンを確認するには重量濃度ではなく当量濃度が重要であるので、以下では各水溶性イオン成分の当量濃度をもとに検討を行った。

Fig. 5に TSP, PM_{2.5}中水溶性イオン成分当量濃度を示す。また、TSP 中水溶性イオン成分濃度から、PM_{2.5} 中水溶性イオン成分濃度を引いた値を、粒径2.5 μm 以上の粗大粒子中の水溶性イオン成分濃度として、西

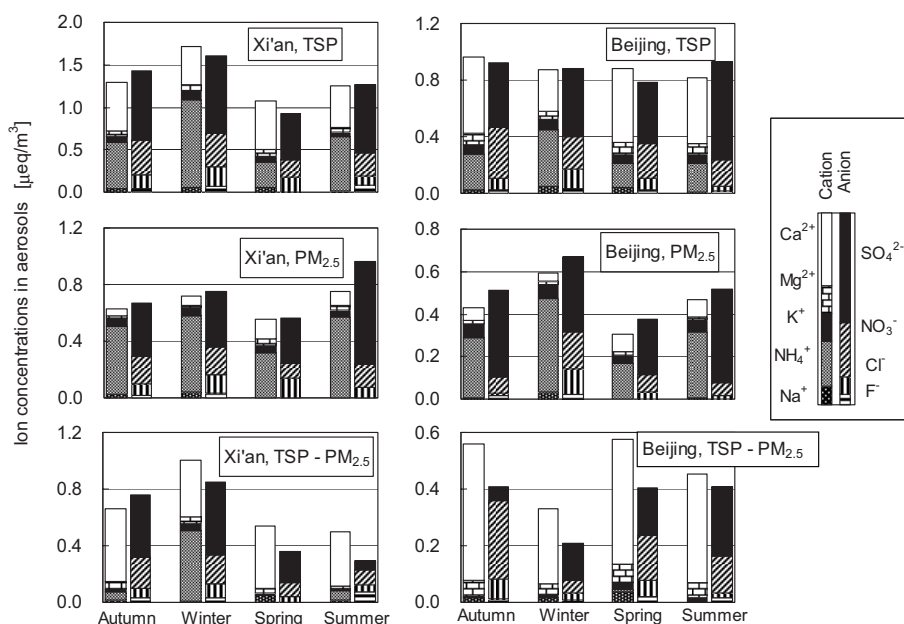


Fig. 5 Seasonal variation of ion concentrations [μeq/m³] in TSP, PM_{2.5}, and coarse-mode (>2.5 μm) aerosol in Xi'an and Beijing ([Ion in coarse mode aerosol] = [Ion in TSP] - [Ion in PM_{2.5}])

安市と北京市における粗大粒子 (coarse-mode aerosol) 中水溶性イオン成分濃度の季節変動を合わせて Fig. 5 に示す。両都市における主要なアニオンは SO_4^{2-} と NO_3^- 、主要なカチオンは Ca^{2+} と NH_4^+ であった。大気粉塵中 Ca^{2+} の発生源としては、土壌粒子や都市域における建材粒子などが考えられる (Wang *et al.*, 2006; Zhang and Iwasaka, 1999)。また、中国全域では NH_3 の人為的発生源のうち約 7~9 割は肥料と家畜であると推計されており (Streets *et al.*, 2003; Zhao and Wang, 1994)、特に西安市における大気粉塵中 NH_4^+ の主な発生源には、西安市周辺の平原 (Guanzhong Plain) で用いられている肥料などが挙げられている (Zhang *et al.*, 2002)。両都市とも、全粒径の粒子である TSP ではアニオンとカチオンのバランスは、ほぼ 1:1 であることがわかる。微小粒子である $\text{PM}_{2.5}$ 中においては、 SO_4^{2-} と NH_4^+ が主要なイオン種であることがわかる。一方、粗大粒子 ((coarse-mode aerosol)) における主要なカチオンは Ca^{2+} であるが、西安市の冬期においてのみ NH_4^+ が卓越していた。西安市の夏と冬における粗大粒子中の SO_4^{2-} 濃度を比べると、冬の方が夏よりも $0.45 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ 高く、また NH_4^+ について同様に比較すると冬の方が夏よりも高く、その差は SO_4^{2-} の場合とほぼ同程度の $0.43 \mu\text{eq}/\text{m}^3$ であった。よって、西安市冬の粗大粒子中 SO_4^{2-} は CaSO_4 ではなく、主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在していることが考えられた。

3.4 粗大粒子中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の生成過程の検討

大気粉塵中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ や $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ といったアンモニウム塩は主に微小な二次粒子として存在していると言われている (Yeatman *et al.*, 2001) が、西安市冬の測定結果では粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子に多く存在していた。

粗大粒子中アンモニウム塩の生成過程は主に以下の 2 通りがあると考えられており (Yeatman *et al.*, 2001)、それぞれの生成過程について考察した。

- (1) 粗大粒子表面における NH_3 による酸の中和反応 (化学的過程) (Zhuang *et al.*, 1999; Yeatman *et al.*, 2001; Parmar *et al.*, 2001)
- (2) 粗大粒子表面への微小な NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子の凝集 (物理的過程) (Yeatman *et al.*, 2001; Lun *et al.*, 2003)

まず一つ目に示した粗大粒子表面における NH_3 と酸の中和反応によるアンモニウム塩生成過程の妥当性について検討した。大気中に微小粒子、粗大粒子及び

NH_3 が存在する際には、 NH_3 は一般的に微小粒子に対して優先的に取り込まれる (Zhuang *et al.*, 1999)。その理由としては、微小粒子の方が粗大粒子に比べて数密度が高く、粒子の体積に対する表面積の割合が大きいということや、微小粒子の方が粗大粒子に比べて一般に酸性度が高いということが挙げられる (Zhuang *et al.*, 1999)。そのような状況下で、 NH_3 が粗大粒子表面で中和反応を起こすには、微小粒子が十分に塩基性で大気中に NH_3 が余分に存在する必要がある (Zhuang *et al.*, 1999; Yeatman *et al.*, 2001; Parmar *et al.*, 2001)。

よって、粗大粒子中 NH_4^+ が中和反応によって生成されたものであるという仮説が正しければ、粗大粒子中 NH_4^+ 濃度と、微小粒子の塩基性度には正の相関が見られると考えられる。そこで、この仮説を検証する為に、大気粉塵の塩基性度を式(3)に示すように全カチオン濃度から全アニオン濃度を引いた値と定義し、 $\text{PM}_{2.5}$ の塩基性度と粗大粒子中 NH_4^+ 濃度の関係を Fig. 6 に示す。

$$[\text{塩基性度}] (\text{Basicity}) = [\text{Cation}] - [\text{Anion}] \quad (3)$$

Fig. 6 より、西安市の $\text{PM}_{2.5}$ の塩基性度と粗大粒子中 NH_4^+ 濃度には有意な相関は無かった ($R^2 = 0.004$, $n = 29$) ことから、西安市の粗大粒子中 NH_4^+ の生成は微小粒子の塩基性度とは無関係に起こっていたことがわかった。よって、西安市の場合は中和反応による粗大粒子中 NH_4^+ 生成過程は妥当ではないと考えられ

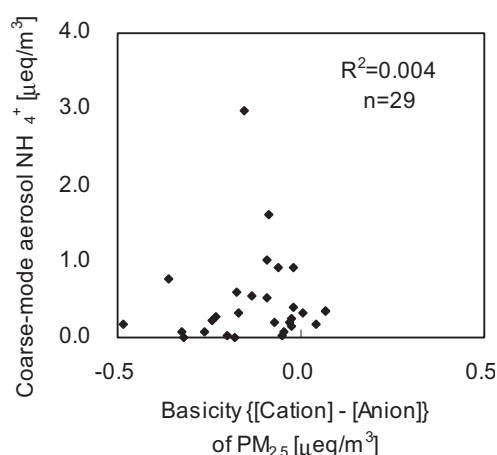


Fig. 6 Relation between the basicity of $\text{PM}_{2.5}$ and coarse-mode ($>2.5 \mu\text{m}$) aerosol NH_4^+ in Xi'an (2005.9.24-2006.8.23, $n = 29$)
 $([\text{Coarse-mode aerosol } \text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4^+ \text{ in TSP}] - [\text{NH}_4^+ \text{ in } \text{PM}_{2.5}])$

た。

次に、粗大粒子中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の生成過程として、粗大粒子表面への微小な二次粒子の凝集について検討した。Yeatman *et al.* (2001) は、1996～1997年のイギリスおよびアイルランドの沿岸部2箇所において大気粉塵を捕集し、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子を粗大粒子とした。彼らは、粗大粒子中に NH_4^+ 、 SO_4^{2-} が測定された要因の一つとして、粗大な海塩粒子に対して $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ などの微小な二次粒子が凝集したことを挙げた。Yeatman *et al.* (2001) の観測地点は沿岸部であったが、中国西安市は内陸部である。さらに西安市の冬において大陸から海への季節風が吹く (Zhang *et al.*, 2002) と、海塩粒子ではなく土壌粒子が飛来すると考えられる。そこで、本研究に Yeatman *et al.*

(2001) の概念を適用すると、西安市の冬において粗大粒子中に存在した $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は、西安市の北方の黄土高原から飛来した土壌粒子に対して微小な $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が物理的に凝集したものである可能性が考えられる。しかしながら、土壌起源と考えられる Ca^{2+} 濃度は西安市の冬期において特別高くはなっておらず、観測事実との整合性に欠ける。従ってこの理由は現在のところ不明であり、今後は各試料に対して電子顕微鏡などを用いた個別粒子解析を行い、より詳細な考察を進めることが必要である。

4. ま と め

中国西安市及び北京市において、2005年9月から2006年8月の約1年間、TSP, $\text{PM}_{2.5}$ を捕集し、水溶性イオン成分濃度を測定したところ、西安市におけるTSP, $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性イオン成分濃度は全てのイオン成分において北京市の約1～3倍と高濃度であった。両都市において、大気粉塵 (TSP, $\text{PM}_{2.5}$) 中のイオン成分濃度の質量比で最も大きい割合 (3～6割) を占めたのは SO_4^{2-} であった。両都市とも、微小粒子である $\text{PM}_{2.5}$ 中においては SO_4^{2-} と NH_4^+ が主要なイオン種であった。一方、粗大粒子における主要なカチオンは Ca^{2+} であったが、西安市の冬期においてのみ NH_4^+ が卓越していたことから、西安市の冬期の粗大粒子中 SO_4^{2-} は主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在していることが考えられた。季節変動をみると、両都市における SO_2 濃度そのものは、冬期の方が夏期に比べ4～8倍も高かったにもかかわらず、両都市の $\text{PM}_{2.5}$ 中 SO_4^{2-} 濃度は、夏期の方が冬期に比べ1.3～1.9倍高かった。このことより、年間を通した季節変動に着目した場合、両都市

において微小粒子として生成される硫酸塩の濃度は、大気中 SO_2 濃度ではなく、気相または液相における酸化反応速度に依存していることが示唆された。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費 (基盤研究(B): 課題番号13480160, 16404002, 若手研究(B): 課題番号16710008, 18710014, 特定領域研究「微粒子の環境影響」: 課題番号14048220, 16030209), 平和中島財団アジア地域重点学術研究助成, 鉄鋼業環境保全技術開発基金, および慶應義塾学事振興資金の補助を受けて行われた。ここに記し感謝の意を表します。

引用文献

- 秋元肇, 河村公隆, 中澤高清, 鷲田信明編 (2002) 対流圏大気の化学と地球環境. 学会出版センター, p. 171.
- 北京市環境保護局 (BJEPB) (2006): <http://www.bjepb.gov.cn/> (2007年9月19日)
- Cao, J. J., Wu, F., Chow, J. C., Lee, S. C., Li, Y., Chen, S. W., An, A. S., Fung, K. K., Watson, J. G., Zhu, C. S. and Liu, S. X. (2005) Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China. *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**, 3127–3137.
- 中華人民共和国国家統計局 (2005) 中国統計年鑑 2005, 中国統計出版社.
- 中華人民共和国国家統計局 (2006) 中国統計年鑑 2006, 中国統計出版社.
- 中華人民共和国国家環境保護局 (1996) 環境空気質量標準 (GB 3095-1996).
- 中華人民共和国国家環境保護局 (2006) 環境空気質量自動観測技術規範 (HJ/T 193-2005).
- Endlich, R. M., Nitz, K. C., Brodzinsky, R. and Bhumralkar, C. M. (1984) A long-range air pollution transport model for eastern north America-I. Sulfur oxides. *Atmospheric Environment* **18**, 2345–2360.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (2000) *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, p. 349.
- 浮遊粒子状物質対策検討会 (1997) 浮遊粒子状物質

- 汚染予測マニュアル. 東洋館出版社, p. 18.
- 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. *Atmospheric Environment* **35**, 4959–4970.
- 井上浩三, 曹仁秋, 本間克典, 白井忠 (2002) マルチノズルカスケードインパクト (MCI) による $PM_{2.5}$ の測定評価. 環境と測定技術, **29**, 42–47.
- Kadowaki, S. (1986). On the nature of atmospheric oxidation processes of SO_2 to sulfate and of NO_2 to nitrate on the basis of diurnal variations of sulfate, nitrate, and other pollutants in an urban area. *Environmental Science and Technology* **20**, 1249–1253.
- Lun, X., Zhang, X., Mu, Y., Nang, A. and Jiang, G. (2003) Size fractionated speciation of sulfate and nitrate in airborne particulates in Beijing, China. *Atmospheric Environment* **37**, 2581–2588.
- 溝口次夫 (1999) 中国の大気環境の現状と将来. *JARI Research Journal* **21**, 6–12.
- Okuda, T., Kato, J., Mori, J., Tenmoku, M., Suda, Y., Tanaka, S., He, K., Ma, Y., Yang, F., Yu, X., Duan, F. and Lei, Y. (2004) Daily concentrations of trace metals in aerosols in Beijing, China, determined by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation analysis, and source identification of aerosols. *Science of the Total Environment* **330**, 145–158.
- 奥田知明, 勝野正之, 田中茂, 近藤豊, 竹川暢之, 駒崎雄一 (2007) マルチノズルカスケードインパクトを用いて捕集された都市域 $PM_{2.5}$ 及び PM_{10} 中微量金属濃度の測定と発生源の推定. エアゾル研究, **22**, 126–134.
- Parmar, R. S., Satsangi, G. S., Kumari, M., Lakhani, A., Srivastava, S. S. and Prakash, S. (2001) Study of size distribution of atmospheric aerosol at Agra. *Atmospheric Environment* **35**, 693–702.
- 坂本和彦 (1990) 中国の大気汚染の現状. 燃料協会誌, **69**, 246–257.
- Streets, D. G., Bond, T. C., Carmichael, G. R., Fernandes, S. D., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S. M., Tsai, N. Y., Wang, M. Q., Woo, J. -H. and Yarber, K. F. (2003) An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *Journal of Geophysical Research* **108**, D21, 8809, doi:10.1029/2002 JD 003093.
- Uno, I., Carmichael, G. R., Streets, D. G., Tang, Y., Yienger, J. J., Satake, S., Wang, Z., Woo, J. -H., Guttikunda, S., Uematsu, M., Matsumoto, K., Tanimoto, H., Yoshioka, K. and Iida, T. (2003) Regional chemical weather forecasting system CFORS: Model descriptions and analysis of surface observations at Japanese island stations during the ACE-Asia experiment. *Journal of Geophysical Research* **108**, D23, 8668, doi: 10.1029/2002 JD002845.
- Uno, I., Satake, S., Carmichael, G. R., Tang, Y., Wang, Z., Takemura, T., Sugimoto, N., Shimizu, A., Murayama, T., Cahill, T. A., Cliff, S., Uematsu, M., Ohta, S., Quinn, P. K. and Bates, T. S. (2004) Numerical study of Asian dust transport during the springtime of 2001 simulated with the Chemical Weather Forecasting System (CFORS) model. *Journal of Geophysical Research* **109**, D19S24, doi:10.1029/2003 JD 004222.
- Wang, G., Kawamura, K., Lee, S., Ho, K. and Cao, J. J. (2006) Molecular, seasonal, and spatial distributions of organic aerosols from fourteen Chinese cities. *Environmental Science and Technology* **40**, 4619–4625.
- Wang, Y., Zhuang, G., Zhang, X., Huang, K., Xu, C., Tang, A., Chen, J. and An, Z. (2006) The ion chemistry, seasonal cycle, and source of $PM_{2.5}$ and TSP aerosol in Shanghai. *Atmospheric Environment* **40**, 2935–2952.
- 西安市環境観測場西安市環境保護研究所 (2006): <http://www.xianemc.gov.cn/> (2007年9月19日)
- Xi'an Online Investment Fair, China (2006): <http://www.xianonlineinvest.org/doce/showp.asp?class=461> (2007年9月19日)
- Yao, X., Chan, C. K., Fang, M., Cadle, S., Chan, T., Mulawa, P., He, K. and Ye, B. (2002) The water-soluble ionic composition of $PM_{2.5}$ in Shanghai

- and Beijing, China. *Atmospheric Environment* **36**, 4223–4234.
- Yeatman, S. G., Spokes, L. J. and Jickells, T. D. (2001) Comparisons of coarse-mode aerosol nitrate and ammonium at two polluted coastal sites. *Atmospheric Environment* **35**, 1321–1335.
- Zhang, D. and Iwasaka, Y. (1999) Nitrate and sulfate in individual Asian dust-storm particles in Beijing, China in spring 1995 and 1996. *Atmospheric Environment* **33**, 3213–3223.
- Zhang, M., Uno, I., Yoshida, Y., Xu, Y., Wang, Z., Akimoto, H., Bates, T., Quinn, T., Bandy, A. and Blomquist, B. (2004). Transport and transformation of sulfur compounds over East Asia during the TRACE-P and ACE-Asia campaigns. *Atmospheric Environment* **38**, 6947–6959.
- 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. *Atmospheric Environment* **36**, 4189–4199.
- Zhao, D. and Wang, A. (1994) Estimation of anthropogenic ammonia emissions in Asia. *Atmospheric Environment* **28**, 689–694.
- Zheng, M., Salmon, L. G., Schauer, J. J., Zeng, L., Kiang, C. S., Zhang, Y. and Cass, G. R. (2005) Seasonal trends in PM_{2.5} source contribution in Beijing, China. *Atmospheric Environment* **39**, 3967–3976.
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M. and Wexler, A. S. (1999) Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong. *Atmospheric Environment* **33**, 843–853.