

2005・2006年に東大阪市で捕集された 黄砂粒子の個別粒子分析

中 口 譲*・濱 田 寛*・須 山 祐 樹*
佐 野 到*・向 井 苑 生*

(2007年5月14日受付, 2007年10月24日受理)

Individual particle analysis of Asian dust-storm particles over Higashiosaka in 2005 and 2006

Yuzuru NAKAGUCHI*, Hiroshi HAMADA*, Yuki SUYAMA*,
Itaru SANO* and Sonoyo MUKAI*

* School of Science and Engineering, Kinki University
3-4-1 Kowakae, Higashiosaka, Osaka 577-8502, Japan

The particle samples over Higashiosaka were collected by personal air sampler during asian-dust storms in April of 2005 and 2006. The size and elemental composition of individual particles were investigated by scanning electron microprobe equipped energy-dispersive X-ray analyzer. From the results of individual particle analysis of Asian dust storm particles, Si-rich particles occupied 76.0% in 2.5-10.0 μm diameter particles and 93.0% in $<2.5 \mu\text{m}$ diameter particles in April of 2005. In April 2006, Si-rich particles occupied 97.0% in 2.5-10.0 μm diameter particles and 99.7% in $<2.5 \mu\text{m}$ diameter particles. Anthropogenic sulfur contaminated particles without sea salt were occupied by 2.2% in 2.5-10.0 μm diameter particles and 3.6% in $<2.5 \mu\text{m}$ diameter particles in April 2005, and those were occupied by 0.4% in 2.5-10.0 μm diameter particles and 2.9% in less than 2.5 μm diameter particles in April 2006. From these results we confirmed that the degree of adsorption of anthropogenic sulfur oxides on to Asian dust storm particles during transport process from China to Japan was small in 2005 and 2006 over Higashiosaka.

Key words: Asian dust-storm, individual airborne particle, scanning electron microprobe, energy-dispersive X-ray analyzer, Higashiosaka

1. はじめに

東大阪市は大阪府の東部に位置し、中央環状線、近畿自動車道、阪神高速道路など主要な幹線道路が通っており、自動車排気ガスなど移動型人為起源物質の影響を強く受けている。東大阪地域の窒素酸化物(NO_2)の平成17年度の年平均濃度は一般局で0.021 ppm, 自排局で0.033 ppmであり、浮遊粒子状物質

(PM)の年平均濃度は $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と大阪府内でも比較的高い値となっている(大阪府環境白書 平成18年度版)。このように東大阪市の大気中には自動車排ガスなど人為起源粒子の他に、自然起源粒子も存在する。自然起源粒子のなかには周辺環境からの土壌粒子や海塩粒子も含まれるが、特に毎年3月下旬から4月上旬に観測される黄砂現象は多量の土壌粒子を東大阪市に運び込む。黄砂はアジア大陸、中華人民共和国のゴビ砂漠、タクラマカン砂漠、黄土高原などの乾燥地帯から舞い上がった黄土が、強い季節風と共に海を越え日本にもたらされるものである。

* 近畿大学理工学部
〒577-8502 大阪府東大阪市小若江3-4-1

近年、経済発展がめざましい中国においては大気汚染、水質汚染など有害物質の環境への負荷が著しく、中国国内において汚染物質を吸着した黄砂が日本にもたらされる可能性が指摘されている（成田・植松，2007）。従って日本に飛来する黄砂の起源、経路の解明は東大阪のみならず日本の大気環境を考える上でも重要な課題である。黄砂など浮遊粒子状物質の起源解析する方法には拡散モデルとレセプターモデルがある。このなかでレセプターモデルは捕集した浮遊粒子状物質の化学組成からその起源を解明し、環境濃度に対する発生源別の寄与を求める方法である（Hople, 1985）。レセプターモデルを作り上げる1つの方法として粒別分析法があるが、粒別分析法では捕集された個々の粒子の形状、大きさ、構成元素を調べることにより発生源、発生過程、輸送過程に関する有用な情報を得ることができる（富安ら，1996）。個々の粒子の個別粒子解析には走査型電子顕微鏡—エネルギー分散型X線分析装置（SEM-EDX）が有効とされ、都市大気やディーゼル排気微粒子の粒別起源解析に用いられてきた（劉ら，1994；富安ら，1996；2001）。一方、この方法はこれまで黄砂粒子の発生起源、輸送過程に関する研究にも適用されてきた。Iwasaka *et al.* (1988) らは航空機により日本上空4400 m で採取した黄砂粒子と硫酸イオンの反応過程から、黄砂粒子の輸送過程における変成過程について解析を行った。Okada *et al.* (1990) らは日本の長崎、名古屋、太平洋上で採取した黄砂粒子について、EDX による個別粒子解析を行い、粒子中の S/Ca 比から黄砂粒子の輸送過程における CaCO_3 から CaSO_4 の変成過程について言及している。黄砂起源である中国本土の鉱物粒子について EDX 分析が行われた研究では、鉱物粒子中の Si-rich 粒子は全体の70～85%を占め、Si-rich 粒子の中ではアルミノケイ酸塩が70%を占めていたこと、また Ca-rich 粒子は10～20%占めており、その大部分がカルサイト (CaCO_3) で占められていることなどが報告された（Okada and Kai, 1995）。また Zhou *et al.* (1996) は、輸送過程の黄砂粒子の変成過程をより詳細に解明するため、黄砂時に中国および日本で採取した黄砂粒子の EDX 分析結果の比較を行った。このなかで粒子中の硫黄は輸送途中よりむしろ輸送される前の中国上空の都市大気中に含まれる硫黄が粒子に吸着する可能性を指摘した。このように、粒子の個別起源解析法は黄砂の起源ならびに輸送過程における変成作用を解明するのに有効な手法として用いら

れてきた。

本研究では、2005、2006年に大阪府東大阪市で観測された黄砂について、黄砂エアロゾルを粒径別（2.5 μm 以下、2.5～10.0 μm ）に採取し、それぞれの個別粒子について SEM-EDX による電子顕微鏡撮影ならびに元素分析を行った。さらに、黄砂起源の一つである黄土についても SEM-EDX 分析を行い、黄砂粒子の中国から日本へ輸送過程における人為汚染の可能性について言及するとともに、黄砂粒子が東大阪市の大気環境に与える影響を調査した。

2. 実験

2.1 試料採取、 PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ の測定

試料採取点を Fig. 1(D)に示したが、試料採取は大阪府東大阪市小若江近畿大学理工学部33号館屋上（地上高30 m）にて行なった。この建物の周辺には同程度の高さの校舎が立ち並んでいるが、試料採取には特に問題とならない。また、近畿大学東大阪キャンパスより約1 km 東の位置に大阪中央環状線および近畿自動車道が、また約3 km 北の位置に阪神高速道路東大阪線が通っている。

浮遊粒子状試料はパーソナルエアースンプラー（柴田科学製 NWPS-35 H）に PTFE バインダーガラス繊維ろ紙をセットして、ポータブルサンプリング用ポンプ（柴田科学製 MP-Σ 300）の吸引流量を2.5 l/min に設定し、ポンプのタイマー機能を利用し、0時から翌日の0時まで24時間採取を行った。この実験に使用したパーソナルエアースンプラーの分粒特性は、 PM_{10} （10 μm ）は50%カット、 $\text{PM}_{2.5}$ （2.5 μm ）は50%カットである。なお、個別粒子解析には、2005年は4月22

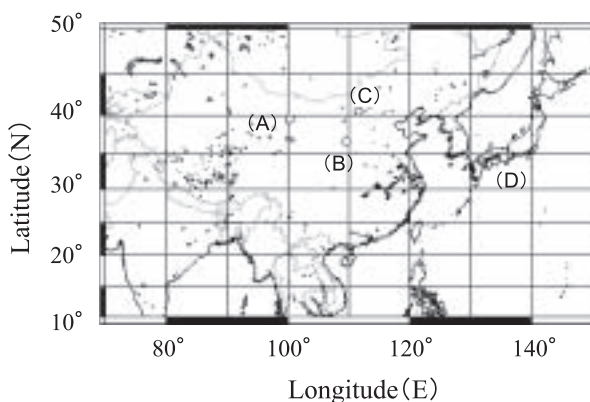


Fig. 1 Location of sampling stations (A) Zhangye, (B) Yanan, (C) Hohhot and (D) Higashi-osaka.

日および9月13日、2006年は4月8日に採取した捕集試料を用いた。また、黄土試料は中華人民共和国陝西省延安の表層土を440メッシュ ($32\mu\text{m}$) のふるいにかけて、通過したものを用いた。 $\text{PM}_{2.5}$ および PM_{10} は β 線式粉じん計(紀本電子工業製SPM-613D型)にて測定間隔を60分にセットし連続測定した。

2.2 浮遊粒子の元素組成分析

黄土試料はそのまま、また捕集試料は試料採取後のフィルターを5 mm 角にカットし、導電性カーボン両面テープにより試料台に貼り付け、オスミウムコーターによりオスミウムを20 nm の厚さとなるよう蒸着を行なった。その後、試料ごと $2.5\mu\text{m}$ 以上、以下の粒子を任意に選び、走査型電子顕微鏡(SEM:日立製作所製S-4800型)にて電子顕微鏡像を撮影した。次に主要化学成分分析をエネルギー分散型X線分析装置(EDX:堀場製作所製EX-420型)にて行った。

フィルターブランクの影響を調査するため、事前に20枚のフィルターについてEDX分析を実施し、ノイズの影響を調査した。その結果、C, F, O, Na, Si, Kが検出された。この中でC, F, Oについては、 $P(X)$ を計算する際は除外しているので問題とはならない。またNaは1.8%, Alは0.7%, Kは0.2%程度であり問題とならない。Siは7.0%含有していることがわかったが、EDX分析の際はフィルターからの影響をできるだけ除外するため、粒子の中心にX線を照射した(面分析)ので問題とならない。その際加速電圧は20 kV, 分析時間は60秒で行った。なお、重量濃度(%)の標準偏差が 3σ を下回った場合はデータを削除した。

また、オスミウム蒸着が粒子表面の硫酸塩に影響しないか調査するため、硫酸カリウム(K_2SO_4)を用いて検討した結果K, S, Oに由来するX線スペクトルが認められ、オスミウム蒸着が硫酸塩のEDX分析に問題とならないことがわかった。

粒子の直径は、粒子の長径(a) μm とそれに直交する長さ(b) μm を $y = (a+b)/2$ に入れ、もとめた。

2.3 後方流跡線解析

後方流跡線解析にはアメリカ海洋大気管理局(NOAA)より公開されている、HYSPLIT 4 modelを用いた。

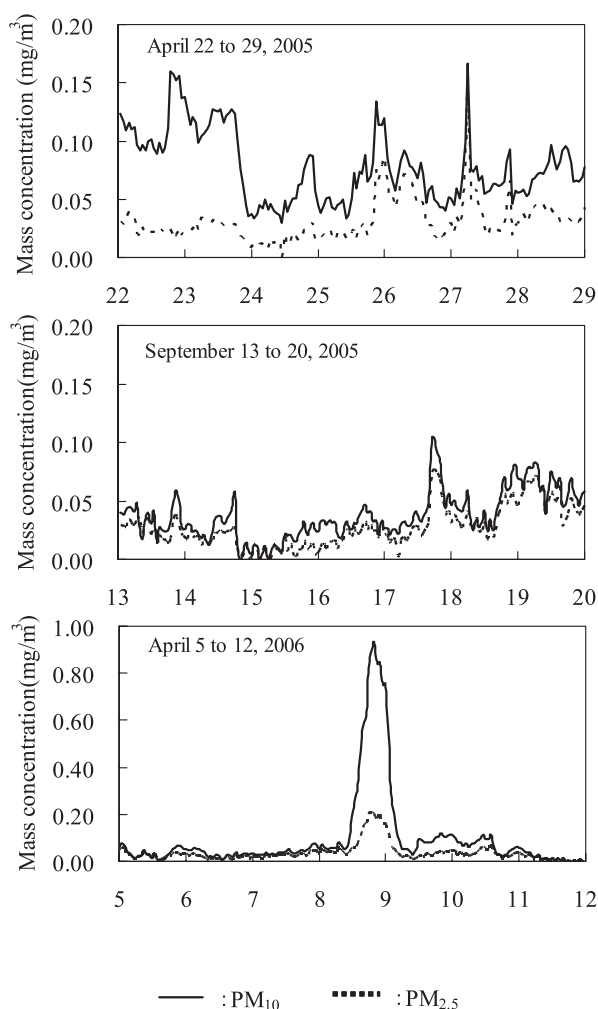


Fig. 2 Changes of mass concentration of PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ over Higashiosaka in 2005 and 2006.

3. 結果および考察

3.1 PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ の日変動および後方流跡線

本文中においては粒径サイズ $0.5\sim 2.5\mu\text{m}$ の粒子成分は $\text{PM}_{2.5}$ 、 $2.5\sim 10.0\mu\text{m}$ の粒子成分は $\text{PM}_{\text{coarse}}$ (PMc)、また粒径サイズ $10.0\mu\text{m}$ 以下の粒子成分は PM_{10} と表記することとする。

日本における黄砂現象は毎年3月下旬から4月下旬にかけて多く観測されている。2005年4月22~29日、9月13~20日および2006年4月5~12日の PM_{10} および $\text{PM}_{2.5}$ の日変動をFig. 2に示した。Fig. 3に2005年4月22日、2005年9月13日、および2006年4月8日の後方流跡線を示した。なお、後方流跡線は東大阪市1500 m 上空大気の3~5日遡ったものである(図中の▲は24時間毎のプロット)。

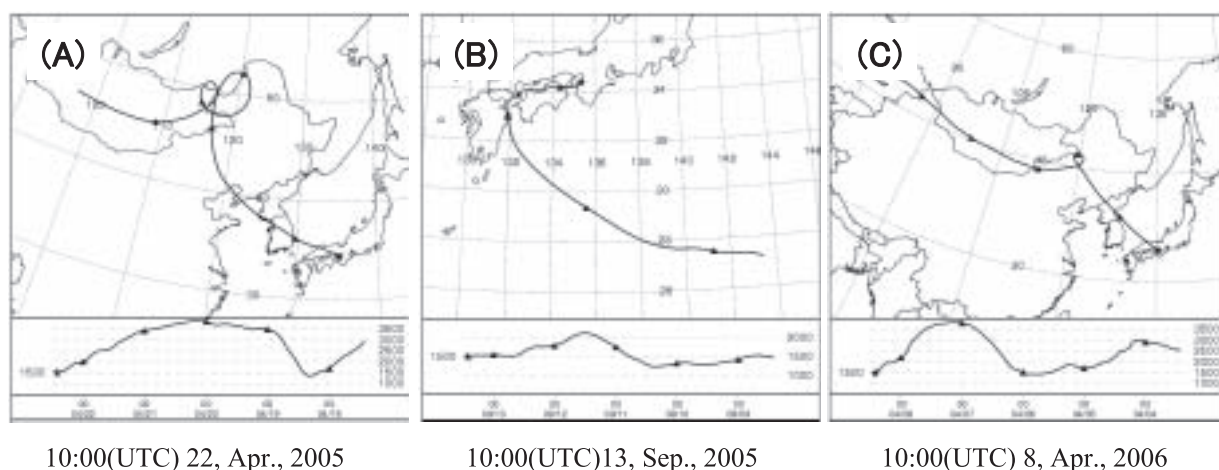


Fig. 3 Backward trajectory started at 1500 m over Higashiosaka (A) April, 2005, (B) September, 2005 and (C) April, 2006.

3.1.1 2005年4月のPM₁₀とPM_{2.5}の日変動および後方流跡線 2005年4月22日の後方流跡線の結果をFig. 3(A)に示したが、この日の東大阪市上空の気象はモンゴルのゴビ砂漠上空の気象を通過した気団がもたらされた可能性がある。

PM₁₀およびPM_{2.5}の結果 (Fig. 2) からは、2005年4月22日7:00 (UTC 21日22:00) から23日19:00 (UTC 22日10:00) にかけて、PM₁₀ならびにPM_{2.5}が比較的高い値 (PM₁₀: 0.12 mg/m³, PM_{2.5}: 0.03 mg/m³) を示した。また、24日21:00 (UTC 24日12:00), 25日21:00 (UTC 25日12:00), 27日06:00 (UTC 26日06:00) そして28日18:00 (UTC 28日09:00) にPM₁₀にピークが認められ、PM₁₀とPM_{2.5}の間に有意な差が認められた。日本に到達する黄砂の粒子径は0.43~30 μm の範囲にあり、重量基準の濃度分布からは4 μm 付近にもっとも多く粒子が存在する (石坂隆, 1991)。従って、先のPM₁₀とPM_{2.5}の濃度差は黄砂に起因するものと考えられた。以上の結果より、4月22日から23日にかけては連続的に黄砂が、また24日から28日にかけては小規模な黄砂が断続的に東大阪に到達しているものと考えられる。それに対し2005年9月13日から20日にかけては、PM₁₀とPM_{2.5}の間にあまり大きな差は認められず (Fig. 2), また、9月13日の後方流跡線の結果をFig. 3(B)に示したが、この日の東大阪市上空の気象は太平洋上から瀬戸内海に入ってきた可能性が高い。また、この期間には黄砂は報告されていない。

3.1.2 2006年4月のPM₁₀とPM_{2.5}の日変動および後方流跡線 2006年4月8日にはこれまでにない大規模な黄砂が東大阪市で観測された。この日は大気全体

が白く霞がかかった状態となり、視程が極端に悪くなった。4月8日の後方流跡線の結果をFig. 3(C)に示したが、この日の東大阪市上空の気象は、モンゴルゴビ砂漠上空の気象が数日で東大阪市に到達した可能性を示した。またPM₁₀およびPM_{2.5}の結果 (Fig. 2) からは、この日のPM₁₀とPM_{2.5}の最大値はそれぞれ0.93 mg/m³, 0.20 mg/m³, 1時間値の平均値はそれぞれ0.35 mg/m³, 0.10 mg/m³であり、PM₁₀については浮遊粒子状物質の環境基準 (TSP: 1時間値の1日平均値0.20 mg/m³) を上回っていた。

3.2 粒子の粒径別個別粒子分析

パーソナルエアースンプラーのフィルターに捕集された粒子をEDXにより元素分析を行った。なお、粒子は任意に選択し、2005年4月の試料は、PM₁₀を100個、PM_{2.5}を300個、2005年9月はPM₁₀, PM_{2.5}ともに300個、2006年4月についてはPM₁₀, PM_{2.5}ともに300個を分析した。粒子の電子顕微鏡写真およびEDXのスペクトルの一例をFig. 4に示した。

分析結果より重量濃度 (%) を求め、Okada and Kai (2004) の方法に従い、粒子のタイプ別分類を行った。この方法では、C, O, F, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Fe の重量濃度のうち C, O, F の濃度を除外し、以下に示した式により自然起源粒子の分類を行っている。

$$P(X) = X / (Na + Mg + Al + Si + S + Cl + K + Ca + Ti + Fe)$$

例えば、“Si-rich” に分類される粒子はP(Si)値が他の元素に比べ高いものを指し、Si-rich 粒子の中で

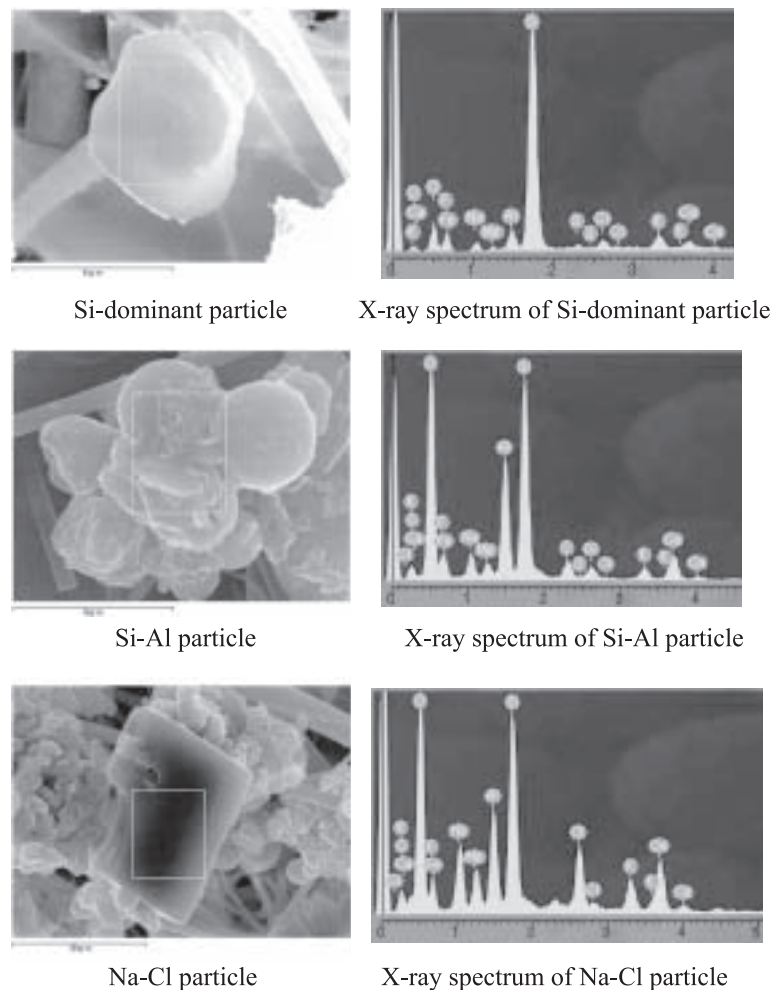


Fig. 4 Morphological features and X-ray spectra of dust particles collected over Higashiosaka.

も、 $P(\text{Si}) \geq 0.65$ は Si-dominant 粒子と位置づけられる。 $P(\text{Si}) < 0.65$ でしかも、 $P(\text{X}) \geq 0.20$ の粒子は“Si-X”粒子に、また $P(\text{Si}) < 0.65$ で、しかも他の元素の重量濃度比が $P(\text{X}) < 0.20$ の粒子は Si-other 粒子と分類される。Si 以外の元素についても同様に計算した。このような分類法に従い、2005年4月、9月、2006年4月に採取した粒子を元素の重量濃度により分類した結果を Table 1に示した。

3.2.1 2005年4月および9月の粒子のタイプ別分類

2005年4月に採取した PMc の分類では Si-rich 粒子が全粒子の76.0%を占めており、ついで Na-rich 粒子は14.0%を占めていた。これ以外の粒子では Fe-rich 粒子、Cl-rich 粒子、そして Ca-rich 粒子が存在していた。一方、PM_{2.5}については Si-rich 粒子が大部分を占めており、その他の粒子としては Ca-rich 粒子や Na-rich 粒子が存在していた。2005年4月の黄砂時は

PMc および PM_{2.5}ともに Si-rich 粒子が占める割合が多いものの、その存在割合は異なっており、その大きな原因として Na-rich 粒子の存在量の違いがあげられる。Na-rich 粒子でも PMc に見出される Na は主に海塩粒子起源と考えられるが、Mohnal *et al.* (1993) や Yabuki *et al.* (1998; 2002) はタクラマカン砂漠に由来する Na-rich, Cl-rich 粒子は岩塩 (Halite) の風化による影響を指摘しており、これら土壌起源の Na の存在も考慮する必要がある。東大阪市で2005年4月に観測されたエアロゾル粒子には PMc, PM_{2.5}ともに Na-rich 粒子は見出されているが、その存在割合は異なっており、特に PMc については Na-dominant 粒子 (6.0%), Na-Cl 粒子 (4.0%), Na-Si 粒子 (3.0%) で PM_{2.5}については Na-Cl 粒子 (0.7%), Na-Si 粒子 (1.3%) であった。比較対照として非黄砂時の2005年9月の試料について同様な分類を行なった。PMc の

Table 1 Types of aerosol particles over Higashiosaka evaluated by EDX analysis.

Type of particles	(Number of particle X/ total number of particles)×100(%)					
	April, 2005		Sep., 2005		April, 2006	
	PMc	PM _{2.5}	PMc	PM _{2.5}	PMc	PM _{2.5}
Si-rich	76.0	93.0	17.0	80.3	97.0	99.7
Si-dominant	8.0	16.3	0.7	7.3	15.7	9.3
Si-Al	15.0	10.0	1.0	2.7	32.7	6.7
Si-Ca	1.0	3.7	0.3	0.7	1.3	0.7
Si-Fe	1.0	1.3	0.3	0.3		1.3
Si-K				0.3		0.3
Si-Mg		0.7		0.3	0.3	
Si-Na	13.0	9.0	10.7	42.3	8.3	22.7
Si-Ti		0.3	0.3	0.7		
Si-Zn				0.7		
Si-Fe					1.7	
Si-other	38.0	51.7	3.7	25.0	37.0	58.7
Al-rich	1.0			0.3		
Al-Si		1.0		0.3		
Ca-rich	2.0	3.7	1.3	1.3		0.3
Ca-dominant			0.7	0.3		
Ca-Cl				0.3		
Ca-Si	1.0	3.0	0.3	1.3		0.3
Ca-other	1.0		0.3			
Na-rich	14.0	2.3	78.7	16.0		
Na-dominant		6.0		24.0	1.0	
Na-Al				0.3		
Na-Cl	4.0	0.7	29.7	2.3		
Na-Mg				0.3		
Na-Si	3.0	1.3	13.3	12.3		
Na-Ti				0.3		
Na-other	1.0	0.3	10.7	0.3		
Cl-rich	3.0		1.3			
Cl-Na		3.0		1.3		
Fe-rich	4.0	1.0	1.3	1.0	1.0	0.3
Fe-dominant		2.0	0.3			
Fe-Na				1.0		
Fe-S	1.0					
Fe-Si	1.0	0.7		0.7	0.3	
Fe-Zn			0.3			
Fe-other				0.3	0.3	
Ni-rich				0.3		
Ni-Si				0.3		
Zn-rich				0.7		
Zn-dominant				0.3		
Zn-Si				0.3		
S-rich					0.3	
S-Ca					0.3	
Ti-rich					1.6	
Ti-Si					1.3	
Ti-other					0.3	
Number of particles	100	300	300	300	300	300

分類では Si-rich 粒子が17.0%, Na-rich 粒子が78.7%を占め, 4月の結果とは異なり, Na-rich 粒子が優占種であった。これら以外の粒子としては Cl-rich 粒子, Ca-rich 粒子, Fe-rich 粒子の存在が確認された。PM_{2.5}の試料については Si-rich 粒子が最も多く80.3%を占めており, ついで Na-rich 粒子が16.3%を占めていた。これら以外の粒子では Ca-rich 粒子, Fe-rich 粒子の存在が認められた。非黄砂時は PMc および PM_{2.5}で粒子の優占種が大きく異なり, PMc では海塩粒子が, PM_{2.5}では土壌粒子が大きな存在割合を示していると考えられる。

3.2.2 2006年4月の粒子のタイプ別分類 2006年4月8日に観測された黄砂の規模は桁外れに大きく,

PM₁₀が0.93 mg/m³, PM_{2.5}が0.20 mg/m³であった。PMc の分類ではその97.0%が Si-rich 粒子で占められていた。さらに Si-rich 粒子の中でも Si-other 粒子 (37.0%), Si-Al 粒子 (32.7%) が比較的高い割合で存在し, それ以外では Si-dominant 粒子, Si-Na 粒子も存在していた。PM_{2.5}の分類では, Si-rich 粒子が大部分を占めていた。Si-rich 粒子の中で最も多く存在したのは Si-other 粒子で, Si-Na 粒子 Si-dominant 粒子, Si-Al 粒子も比較的多く存在していた。2005年の黄砂時に比べると, 2006年は PMc ならびに PM_{2.5}ともに Si-rich 粒子が占める割合が大きいのが特徴であった。また黄砂時と非黄砂時の比較においては, 非黄砂時は, PMc は一次粒子と考えられる海塩起源粒子が多く存在する。黄砂時でも, PM₁₀が0.1 mg/m³程度であれば, PMc に海塩粒子が比較的多く存在するが, PM₁₀が0.9 mg/m³程度までなると粒子径に関係なく Si-rich 粒子が大部分を占めることがわかった。

3.2.3 中国大陸土壌との比較 前述の黄砂粒子のタイプ別分類結果を, その起源である中国大陸の土壌の結果と比較した。用いた試料は中華人民共和国陝西省延安市 (36°59'N, 109°48'E) で採取した黄土で, Table 2では“Yanan”と表記した。また, 中国大陸で採取された大気エアロゾル粒子の元素組成とも比較することとし, 中国内蒙古自治区呼和浩特市 (“Hohhot” と表記, 40°51'N, 111°49'E), 張掖市 (“Zhangye” と表記, 39°52'N, 100°23'E) で得られた試料のタイプ別分類結果を Table 2に, またそれぞれの位置を Fig. 1に示した (Okada *et al.*, 2005, Okada and Kai, 2004; Okada and Kai, 1995)。

Si-rich 粒子については黄土ならびに砂漠地帯のエアロゾル粒子の重量濃度は70から83%であり, 2005年4月の黄砂時 PMc (76.0%), 2005年9月の黄砂時の PM_{2.5} (80.3%) とほぼ同じ値である。しかし, 2006年4月の PMc では Si-rich 粒子が97%を占め, 黄砂の起源である砂漠地帯の粒子の値よりも約10%以上高い値を示した。先の粒子のタイプ別分類の結果からは東大阪市大気中の浮遊粒子中の Si-rich 粒子の占める割合に影響するのは Na-rich 粒子と Ca-rich 粒子であるが, この中でも特に Na-rich 粒子の影響は大きく, 非黄砂時の9月の PMc を見ると79%が海塩由来の Na-rich 粒子で占められている。それに対し黄土ならびに砂漠地帯の試料中に占める Na-rich 粒子の割合をみると, Yanan の黄土試料からは検出されず, Hohhot や Zhangye の試料中でも1.3~1.7%とごく僅かであ

Table 2 Types of loess and aerosol particles in China evaluated by the EDX analysis.

Type of particles	(Number of particle X / Total number of particles)×100(%)				
	Loess		Aerosol		
	Yanan *1		Hohhot *2	Zhangye*3	
Si-rich	72.0		69.6	83.2	
Si-dominant	22.0		12.5	5.0	
Si-Al	20.0		42.3	58.8	
Si-Ca	5.0		3.6		
Si-K	1.0				
Si-Mg			0.8	10.1	
Si-Na					
Si-Ti					
Si-Zn					
Si-Fe	1.0		8.6	5.0	
Si-other	23.0		1.8	4.2	
Al-rich			1.3		
Al-dominant					
Al-Si				1.3	
Ca-rich	23.0		17.7	12.6	
Ca-dominant	2.0		9.9	5.9	
Ca-Mg	2.0		1.0	4.2	
Ca-Al					
Ca-Si	17.0		4.9	1.7	
Ca-P					
Ca-Fe					
Ca-Cu					
Ca-S			0.8	0.8	
Ca-other	2.0		1.0		
Na-rich			1.3	1.7	
Na-dominant				0.8	
Na-S				0.3	1.7
Na-Si				0.3	
Cl-rich			0.5		
Cl-Na				0.3	
Cl-Si				0.3	
K-rich				0.8	
K-Si					0.8
Mg-rich			1.0		
Mg-other					
Mg-Si				1.0	
Fe-rich	2.0		5.2	1.7	
Fe-dominant	1.0		1.3		
Fe-Al					
Fe-Ca	1.0				
Fe-Si			3.6	0.8	
Fe-S			0.3	0.8	
Fe-other					
Ti-rich	3.0		1.0		
Ti-dominant	1.0		1.0		
Ti-Si	1.0				
Ti-Ca					
Ti-other	1.0				
Cu-rich					
Cu-Al					
S-rich			2.3		
S-dominant				0.8	
S-Si				0.5	
S-Na				1.0	
S-Mg					
S-Ca					
Number of particles	100		385	119	

*1: This work; *2: Okada et al.,(2005); *3: Okada and Kai (1995)

り、黄土および砂漠地帯からの Na-rich 粒子の寄与は極めて小さい。また、Si-rich 粒子の中でも、Si-Na 粒子についてみると、東大阪市では2005年9月の非黄砂時の PM_{2.5}には42.3%、2006年4月の黄砂時の PM_{2.5}には22.7%と比較的高い割合で存在しているが、黄土や砂漠地帯の浮遊粒子中には検出されていない。これは日本に到達する黄砂に含まれる Na の起源は土壌起源の Halite より、むしろ、海塩起源の Na ならびに中国からの輸送途中における海塩—土壌複合粒子の形成がその原因と考えられる (Niimura, 1998)。

日本においては PM_{2.5}で Si-rich 粒子が占める割合が高いことは既に述べたが、Si-rich 粒子でも特に Si-other 粒子の占める割合が大きく2005年4月の PM_{2.5}では51.7%、2006年の4月の PM_{2.5}では58.7%と、黄砂時の PM_{2.5}の50~60%がこのタイプの粒子で占められていた。黄土や砂漠地帯のエアロゾル中の粒子についてみると、砂漠地帯のエアロゾル中では1.6~4.2%、黄土試料では23.0%であり、日本で観測される黄砂に占める割合に比べるとその割合は低い。従って、2006年4月に観測された黄砂の起源については、今回比較対照として用いた地域以外からもたらされた可能性も考えられる。

3.3 Al, S, Ca の相対重量比

土壌起源の粒子に含まれる Ca の起源としては CaCO₃や CaSO₄などが考えられる。ゴビ砂漠に近い Hohhot で採取されたエアロゾル試料4つのうちの3つについては、Ca を含む粒子の存在割合は小さく、なおかつ S/Ca 比は0.1以下と CaSO₄の S/Ca 比0.8よりも低いため、エアロゾル中の Ca の起源物質は CaSO₄ではなく、主に CaCO₃と指摘されている (Okada *et al.*, 2005)。また、北京市で滞留した黄砂粒子の S/Ca は0.1よりはるかに大きく、エアロゾル中の S の起源として北京市内の大気汚染による硫酸化合物が原因と考えられた (Okada and Kai, 1995; Zhou, *et al.*, 1996)。一方、日本の福岡において採取されたエアロゾル中には Na-dominant 粒子が見出され、この粒子の EDX 分析の結果からは Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca などのピークも確認されていることから、この粒子は輸送途中の雲形成時に海塩が混入した粒子と考えられた (Okada and Kai, 1995)。さらに、この粒子の S/Ca 比は1.1と CaSO₄の S/Ca 比0.8よりも大きく、このような海塩粒子中にも S が多く含まれており、海塩由来の S の影響を取り除くためには、Na-dominant 粒

子や Cl-rich 粒子をデータから除外する必要性が彼らにより指摘された。

そこで、北京市など中国東部河北省上空において人為的起源と考えられる硫黄酸化物が吸着した粒子が、どの程度東大阪市に到達したかを評価することとし、得られたデータから Na-dominant 粒子, Cl-rich 粒子を除外し、残りの粒子について Al, S, Ca の相対重量比を求めた。結果を Fig. 5 に示した。延安の表層土の Al, S, Ca の相対重量比においては S の存在は確認されず、そのほとんどがアルミノケイ酸や CaCO_3 で占められているのがわかった。それに対し、2005年4月の $\text{PM}_{2.5}$ および PMc では S を含む粒子が認められている。それぞれの試料について S/Ca を調べたところ、人為的影響の指標とされる S/Ca 比が 0.8 以上を示す粒子数は $\text{PM}_{2.5}$ では全粒子に占める割合は 3.6%, PMc では 2.2% であった。また非黄砂時の 2005年9月は $\text{PM}_{2.5}$ で S を含む粒子が多数存在したが、PMc ではほとんど含まれておらず、S/Ca 比が 0.8 以上を示す粒

子数は $\text{PM}_{2.5}$ では、全粒子に占める割合は 33.0%, PMc では 3.2% であった。9月の $\text{PM}_{2.5}$ に比較的多く検出された人為汚染粒子 ($\text{S/Ca} > 0.8$) は東大阪周辺大気からの人為起源硫黄酸化物 (SO_x) からの寄与と考えられる。2006年4月8日の試料については PMc に比べ $\text{PM}_{2.5}$ で S を含む粒子が多く存在している。それぞれの試料について S/Ca 比が 0.8 を越える粒子数を調べてみると、 $\text{PM}_{2.5}$ では全粒子中に占める割合は 2.9%, PMc では 0.4% であった。以上の結果より、2005年4月および2006年4月に東大阪市で観測された黄砂時には、中国から日本への輸送過程で人為的起源と推測される硫黄酸化物が黄砂粒子とともに到達するのは 2~4% 程度であり、この時期の黄砂は硫黄酸化物の輸送という観点で見れば、東大阪市の大気にそれほど大きな影響を及ぼさないことがわかった。特に PM_{10} が 0.9 mg/m^3 の大規模な黄砂時には 0.1 mg/m^3 規模の黄砂に比べ硫黄酸化物の寄与は小さくなる傾向を示した。

4. ま と め

2005年4月ならびに2006年4月に大阪府東大阪市で観測された黄砂時に採取した粒子状物質について粒子径を $2.5 \mu\text{m}$ 以下および $2.5 \sim 10.0 \mu\text{m}$ に分級捕集し、SEM-EDX を用いて元素分析を行った。得られたデータを Okada and Kai (2004) の方法を用いて粒子のタイプ別分類を行った。その結果、2005年4月の粒子については、 $\text{PM}_{2.5}$ の主要な粒子は Si-rich 粒子 (76.0%), Na-rich 粒子 (14.0%) Fe-rich 粒子 (4.0%) であった。それに対し PMc は Si-rich 粒子 (93.0%), Ca-rich 粒子 (3.7%), Na-rich 粒子 (2.3%) であった。2006年4月の粒子については $\text{PM}_{2.5}$ および PMc はともに Si-rich 粒子がほとんどを占めており、 $\text{PM}_{2.5}$ および PMc の Si-rich 粒子はそれぞれ 99.7%, 97.0% であった。海塩由来の S の影響を取り除くため Na-dominant 粒子や Cl-rich 粒子のデータを除外し、残りの粒子の Al, S, Ca の相対重量比を求めたところ、2005年4月は S/Ca 比が 0.8 以上の自然起源由来以外の粒子の存在割合は $\text{PM}_{2.5}$ で 3.6%, PMc で 2.2%, そして2006年4月は $\text{PM}_{2.5}$ で 2.9%, PMc で 0.4% であり、2005, 2006年に東大阪市に到達した黄砂粒子に限ってみれば、中国から日本に輸送される過程での硫黄酸化物の吸着が顕著ではないと示された。

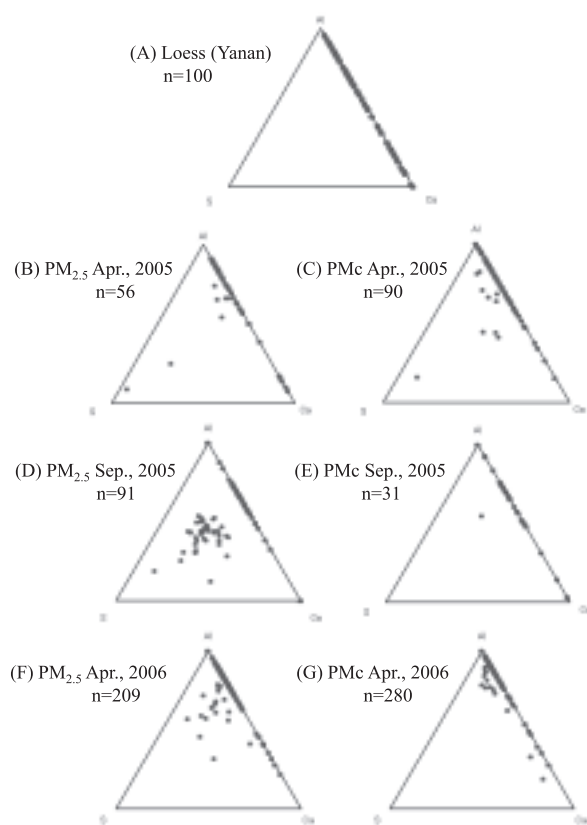


Fig. 5 Relative weight ratios of Al, S and Ca for (A) Loess, (B) $\text{PM}_{2.5}$ April, 2005, (C) PMc April, 2005, (D) $\text{PM}_{2.5}$ September, 2005, (E) PMc September, 2005, (F) $\text{PM}_{2.5}$ April, 2006 and (G) PMc April, 2006.

謝 辞

中華人民共和国陝西省延安の表層土を提供していただいた、富山大学理学部張勁准教授に謝意を表します。この研究の一部は科学研究費補助金・特定領域研究(A)「東アジアにおけるエアロゾルの大気環境インパクト」ならびに近畿大学オープンリサーチセンター研究費「マルチスケール都市環境計測システムの開発」により行った。本論文を査読し、貴重なご意見を多数頂いた2名の査読者の方に謝意を表します。

引用文献

- 劉国林, 富安文武乃進, 尾張真則, 二瓶好正, 杉本信行, 内山俊一 (1994) 粒別分析による都市人工空間における浮遊粒子状物質の起源解析. 環境科学会誌, **7**, 53-58.
- Hople, P. K. (1985) Receptor Modeling in Environmental Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., New York, 319 p.
- 石坂隆 (1991) 化学物質としての黄砂, 大気水圏の科学 黄砂 第3章 名古屋大学水圏科学研究所編. 東京, 古今書院, pp. 109-123.
- Iwasaka, Y., Yamato, M., Imasu, R. and Ono, A. (1988) Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles. *Tellus* **40B**, 494-503.
- Molnar, A., Makra L., Yaning C. and Borbley-Kiss I. (1993) Some data on the elemental composition of atmospheric aerosol particles in Xinjiang, NW China, Ido'ja'ra's **97**, 173-177.
- 成田祥, 植松光夫 (2007) 海を越える大気汚染. 日本海水学会誌, **61**, 95-101.
- Niimura, N., Okada, K., Fan, X-B, Kai, K., Arao, K., Shi, G-Y. and Takahashi, S. (1998) Formation of Asian dust-storm particles mixed internally with sea salt in the atmosphere. *Journal of Meteorological Society of Japan* **76**, 275-288.
- Okada, K. and Kai, K. (1995) Features and elemental composition of mineral particles collected in Zhagye, China. *Journal of Meteorological Society of Japan* **73**, 947-957.
- Okada, K. and Kai, K. (2004) Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan Desert, China. *Atmospheric Environment* **38**, 6927-6935.
- Okada, K., Qin, Y. and Kai, K. (2005) Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot China. *Atmos. Res.* **73**, 45-67.
- Okada, K., Naruse, H., Tanaka, T., Nemoto, O., Iwasaka, Y., Wu, P. -M., Ono, A., Duce, R. A., Uematsu, M., Merrill, T. and Arao, K. (1990) X-ray ethodrometry of individual Asian dust-storm particles over the Japanese islands and the North Pacific Ocean. *Atmospheric Environment* **24A**, 1369-1378.
- 大阪府環境白書 平成18年度版.
- 富安文武乃進, 荒井直昭, 小山英樹, 劉国林, 尾張真則, 二瓶好正 (1996) 電子線マイクロアナライザーを用いた地下街浮遊粒子状物質の粒別起源解析. 日本化学会誌, 500-507.
- 富安文武乃進, 小倉郁史, 竹内勇人, 尾張真則, 二瓶好正 (2001) ディーゼル排気粒子などを含む大気環境微粒子のキャラクタリゼーション法の開発. 分析化学, **50**, 237-245.
- Yabuki, S., Kaneyama, S., Fu, F. -G., Honda, M., Yanagisawa, F., Wei, W. -S., Zeng, F. -J., Liu, M. -Z., She, Z. -B. and Liu, L. (2002) Physical and chemical characteristics of aeolian dust collected over Asian dust source region in China-comparison with atmospheric aerosols in an urban area at Wako, Japan. *J. Arid Land Studies* **11**, 273-289.
- Yabuki, S., Okada, A., Ueda, A., Chang, Q. and Fan, Z. -L, (1998) Sulfur isotope study of salt materials in saline lands and salt deposits around the desert areas in Xinjiang, China-implications to the study of the source of the aeolian dust of inland Asia. *J. Arid Land Studies* **7**, 127-138.
- Zhou, M., Okada, K. Qian, F., Wu, P. M., Su, L. Casareto, B. E. and Shimohara, T. (1996) Characteristics of dust-storm particles and their long range transport from China to Japan -case studies in April 1993-. *Atmos. Res.* **40**, 19-31.