

2007・2008年に東大阪市で捕集された 黄砂粒子の個別粒子分析

山口 和 宏*・中 口 謙*・向 井 苑 生*

(2009年1月13日受付, 2009年7月4日受理)

An analysis of individual Asian-dust particles collected at Higashiosaka, Japan in 2007 and 2008

Kazuhiro YAMAGUCHI*, Yuzuru NAKAGUCHI* and Sonoyo MUKAI*

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

Particulate samples were collected by dust sampler during the Asian dust storm events in May 2007 and March 2008 at Higashiosaka, Japan (34°39'N, 135°35'E) to research modification of the Asian dust during transportation. The elemental composition of individual particles was determined using a scanning electron microprobe equipped with an energy-dispersive X-ray analyzer (SEM-EDX). According to the elemental compositions of the 2.5 to 10 μm particles, 94.4% of the particles in the May 2007 samples were Si-rich. The March 2008 samples were also Si-rich but showed Ca- and Na-rich particles of 8.2% and 6.9%, respectively. Surface soil samples, collected at Saynshand and Han Uul, Mongolia, where are the ones of the recent possible Asian dust source areas, were also analyzed. The results were similar to those found in the samples collected at Higashiosaka. Of special note was the similarity found in the ratio of Si-Al particles. The number of Asian dust storm particles adsorbing sulfur oxides was especially high in 2008. This could be explained by influences from the industrial areas in China. Other explanations would include consideration of the relationships between the ratio of modified particles and particle size and humidity during transport.

Key words: Asian dust, Individual particulate analysis, SEM-EDX, atmospheric transport, Higashiosaka

1. はじめに

黄砂は、3月下旬から5月上旬にかけてアジア大陸の砂漠地帯で舞い上がった黄土が偏西風で日本に輸送される現象である。近年、大気汚染物質が黄砂と共に輸送されている可能性が指摘されている(成田・植松, 2007)。すなわち、中国上空の都市大気中に含まれる硫黄酸化物が黄砂粒子に吸着して輸送されている可能性がある(Zhou *et al.*, 1996)。

そこで我々は先に大阪府東大阪市において2005年4月と2006年4月に黄砂粒子を捕集し、個別粒子の元素組成を調査した(中口ほか, 2007)。その結果、高濃度の黄砂時は海塩粒子など土壌起源以外の粒子の割合が比較的低いこと、硫黄酸化物を含んだ黄砂粒子が一定割合存在し、その割合は大規模黄砂時には減少することが示唆された(中口ほか, 2007)。また、東大阪で捕集された黄砂の元素組成は中国の黄土や中国で捕集されたエアロゾル(Okada and Kai, 1995; Okada *et al.*, 2005)の元素組成と一致した結果を示さなかった。これらのことから、東大阪市に到達した黄砂は、おそらく他の地域を起源とするものであり、また輸送

* 近畿大学理工学部
〒577-8502 大阪府東大阪市小若江3-4-1

途中で変質していることが示唆された(中口ほか, 2007)。

以上のように, 黄砂の輸送途中での変質についての研究は始まったばかりであり, まだ報告例が少ない。そこで本研究では, 2007, 2008年に大阪府東大阪市で黄砂粒子を粒径別(2.5 μm 以下, 2.5~10.0 μm)に捕集し, それぞれ約300個の個別粒子について電子顕微鏡による形態観察ならびに元素分析を行い, 粒子の元素組成による分類を行った。また, 黄砂の起源の1つと考えられるモンゴルの表層土についても同様に粒子の分類を行い, 既に報告した中国の3つの地点の黄土およびエアロゾルの粒子の分類結果と比較した。さらに, 硫黄化合物を含んだ黄砂粒子の個数割合の年々変化についても議論した。

2. 方法

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

エアロゾルおよび表層土の試料採取地点を Fig. 1 に示す。試料採取は東大阪市小若江近畿大学屋上(34°39'N, 135°35'E, 地上高30 m)にて行なった。黄土試料はモンゴル南戈壁・ハンオール(43°28'N, 104°39'E)とサインシャンド(43°58'N, 111°29'E)で採取された表層土を用いた。なお, 試料は加熱処理等の前処理は行わずそのまま用いた。浮遊粒子状試料は慣性衝突方式で PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ を分粒捕集するパーソ

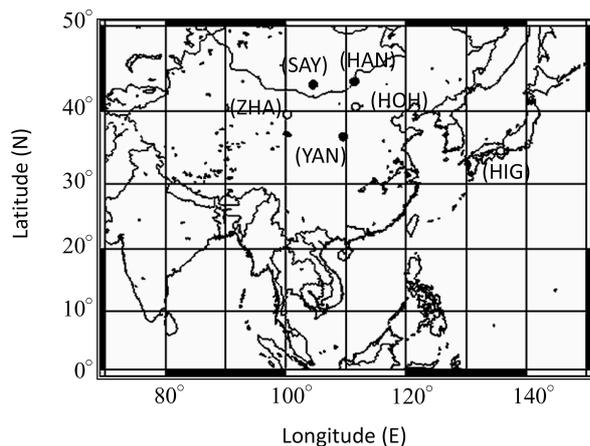


Fig. 1 Location of sampling sites in the present study: Saynshand (SAY), Han Uul (HAN) and Higashiosaka (HIG). Reference sites of Zhangye (ZHA), Hohhot (HOH) and Yanan (YAN) are also shown.

- : Soil sampling point,
- : Aerosol sampling point

ナルダストサンプラー(柴田科学製 NWPS-35H)とポータブルサンプリング用ポンプ(柴田科学製 MP- Σ 300)を用いてフィルター上に捕集した。フィルターは PTFE バインダーガラス繊維ろ紙を使用し, ポンプは吸引流量を 2.5 L/min に設定し, 0時から翌日の0時まで24時間捕集を行った。この実験に使用したパーソナルダストサンプラーの分粒特性は, PM_{10} は粒径 10 μm の粒子を 50% カット, $\text{PM}_{2.5}$ は粒径 2.5 μm の粒子を 50% カットする。なお, 個別粒子解析には, 2007年5月26日0:00~24:00, 2008年3月3日0:00~24:00及び5月27日0:00~24:00に採取した試料を用いた。 $\text{PM}_{2.5}$ および PM_{10} の重量濃度は β 線式粉じん計(紀本電子工業製 SPM-613D 型)を用いて測定間隔 60分で連続測定した。

2.2 浮遊粒子の元素組成分析

捕集した浮遊粒子状試料は試料採取後のフィルターを 5 mm 角にカット, 黄土試料は導電性カーボン両面テープ上に撒いた後, それぞれ試料台に貼り付けその上に, 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した。その後, 各試料から粒径 2.5 μm 以上と 2.5 μm 以下の粒子を無作為に選び, 走査型電子顕微鏡(SEM; 日立製作所製 S-4800型)を用いて形態観察した。次に主要元素組成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。X 線の加速電圧は 20 kV, 分析時間は 60秒で行い, 粒子全体に X 線が当たるよう照射領域を選んだ。

なお, 粒子の直径は, 長径とそれに直交する長さの平均値として定義した。

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。なお, 初期高度には乱流の影響が小さい 1500 m 及び 2000 m (AGL) を選んだ。また鉛直輸送計算は 3次元法(Model vertical velocity)により行った。

3. 結果及び考察

3.1 各サンプル採取日における PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ の変動および後方流跡線

本稿においてはサイズ 0.5~2.5 μm の粒子を $\text{PM}_{2.5}$, 2.5~10.0 μm の粒子を $\text{PM}_{\text{coarse}}$ (PM_{c}), また粒径サイズ 10.0 μm 以下の粒子を PM_{10} と表記する。一般的に黄砂の粒径は 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の

粒子が存在する（石坂隆，1991）ため、 PM_{10} と $PM_{2.5}$ の濃度増加は黄砂に起因することが多い。

2007年は3月28日，4月2，3日，5月26，27日に，2008年は3月3日に大阪で黄砂が観測された（気象庁，2007，2008a）。分析を行った3種類のサンプルのうち2007年5月26日と2008年3月3日には黄砂が観測されているが2008年5月27日には黄砂は観測されていない。各サンプル採取時の $PM_{2.5}$ ， PM_{10} の変動をFig. 2に，また過去5日間の後方流跡線および相対湿度の変化をFig. 3に示す。

3.1.1 2007年5月

2007年5月の黄砂は2007～2008年に観測された黄砂の中では一番規模が大きく， PM_{10} ， $PM_{2.5}$ （Fig. 2（A））は5月26日0:00（UTC: 25日15:00）から27日10:00（UTC: 27日1:00）にかけて，高い値を示した。最大値はそれぞれ 0.30 mg/m^3 ， 0.10 mg/m^3 ，日平均値はそれぞれ 0.16 mg/m^3 ， 0.06 mg/m^3 であった。

また，後方流跡線（Fig. 3（A））によれば，5月26日の東大阪上空2000 mの気塊は3日前にロシア上空にあった気塊が，カザフスタン，モンゴルそして中国を通過してもたらされたと考えられる。特にゴビ砂漠及びモンゴル高原の上空約2500 m，内モンゴル自治区の上空約2000 m，遼寧省の上空約1500 mを通過している。ゴビ砂漠は黄砂の起源と考えられている地域であり，遼寧省は，石油・石炭等の地下資源に恵まれている中国国内最大級の重工業地帯である。また東大阪上空1500 mの気塊も類似したルートを経ている。相対湿度については東大阪上空2000 mの気塊は，モンゴル上空では80%以上であったが，日本に近づくに従い湿度は徐々に低下していた。東大阪上空1500 mの気塊もモンゴル上空で湿度は約50%であり，その後20～30%に低下し，そのままの湿度を維持しながら東大阪に到達したと考えられる。したがってこの気塊中のエアロゾルは汚染の影響を受けた後，比較的乾燥した状態で輸送されたものと推定される。

3.1.2 2008年3月

2008年3月の黄砂の規模は2007年5月に比べると小さく，3月3日の15:00（UTC: 3日6:00）に PM_{10} のピーク（ 0.097 mg/m^3 ）が認められる（Fig. 2（B））。

また，後方流跡線（Fig. 3（B））によれば，3月3日の東大阪上空2000 mの気塊はモンゴルおよび中国を通過してきたものと考えられる。タクラマカン砂漠では上空約2500 m，ゴビ砂漠・モンゴル高原では上空約1500 m，内モンゴル自治区では上空約2500 m，遼

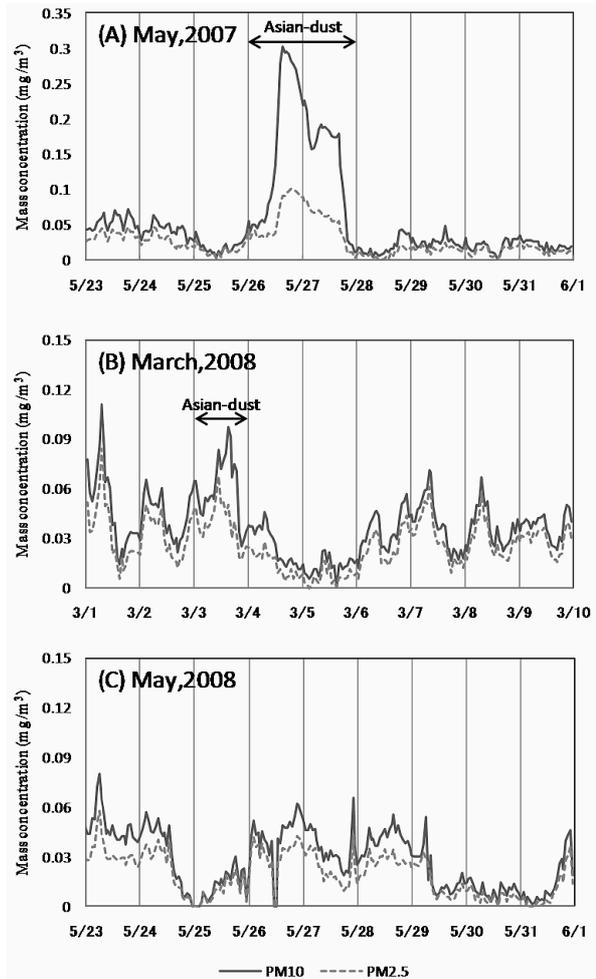
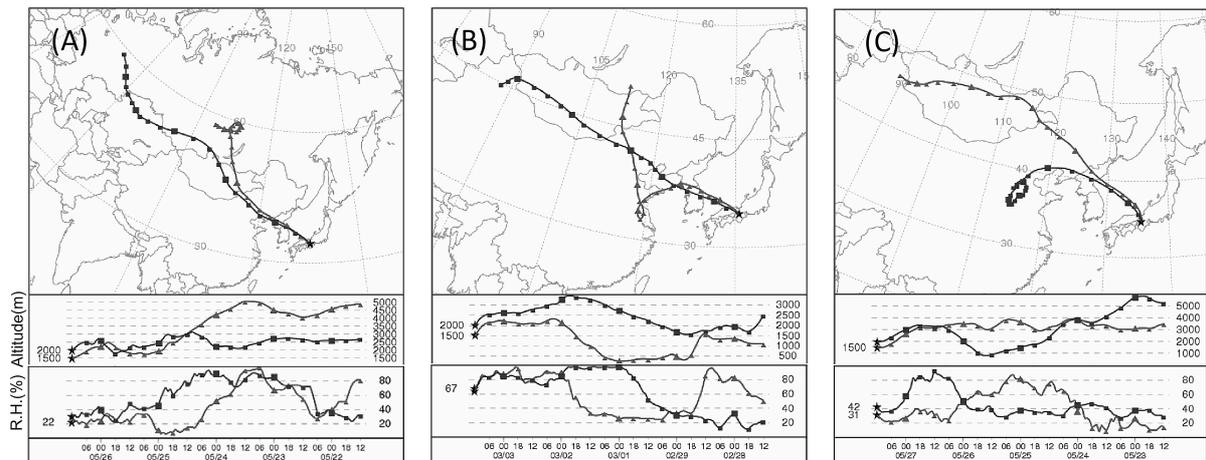


Fig. 2 Temporal change of mass concentration of PM_{10} and $PM_{2.5}$ over Higashiosaka in 2007 and 2008.

寧省では上空約3000 mをそれぞれ通過してきたものと考えられる。東大阪上空1500 mの気塊も同様にモンゴルおよび中国を通過してきたと考えられ，特に中国では河北省，山東省，安徽省，江蘇省上空500 m付近を通過している。山東省，江蘇省は2007年省内総生産において第2次産業が1兆元を超え，華東工業地帯を有している。また河北省には渤海沿岸工業地帯が存在している。安徽省東部には1950年代より急速に発展した馬鞍山があり，硫黄，石灰石，石油化学，セメント工場が多い都市である。従って，2008年3月の東大阪上空1500 mの気塊はこれらの工業地域の影響を強く受けている可能性が高い。相対湿度については，3月3日に東大阪上空2000 mに到達した気塊は内モンゴル自治区から黄海にかけては高い湿度（80%以上）の高度を通り，高い湿度を維持したまま東大阪



Altitude(m) = meters AGL; R.H.(%) = Relative Humidity

Fig. 3 Backward trajectories from 1500 m and 2000 m altitude above Higashiosaka and their relative humidity started at (A) 12:00 (UTC), 26, May, 2007, (B) 12:00 (UTC), 3, March, 2008 and (C) 12:00 (UTC), 27, May, 2008.

に到達してきたものと考えられる。また東大阪上空1500 mに到達した気塊はモンゴルでは高い湿度(約80%)の高度から内モンゴル自治区から黄海にかけては比較的湿度の低い高度を通過するが、黄海上空から湿度は急激に増加し高い湿度を維持したまま東大阪に到達したと考えられる。また、気象庁によると2008年3月3日の大阪府下の天候は1 mm以下の降雨が6~18時にかけて認められている(気象庁, 2008b)。従って、この気塊中のエアロゾルは汚染の影響を受けた後、高い湿度を経験していると推定できる。

3.1.3 2008年5月

黄砂の観測されていない5月27日の13:00 (UTC: 27日4:00)にPM₁₀のピークが認められ、その最大値は0.066 mg/m³であった。また5月27日におけるPM₁₀とPM_{2.5}の日平均値はそれぞれ0.036 mg/m³, 0.023 mg/m³であった。

また、後方流跡線 (Fig. 3(C)) から、5月27日の東大阪上空2000 mの気塊はモンゴル、中国を經由してもたらされたと考えられる。タクラマカン砂漠・ゴビ砂漠では上空約3000 m, 内モンゴル自治区では上空約3000 m, 吉林省では上空約3000 mをそれぞれ通過している。また東大阪上空1500 mの気塊は中国山東省の上空1000~5000 mを約36時間滞留し、その後、河北省上空約2000 m, 江蘇省上空約3000 mを經由してもたらされたと考えられる。相対湿度については、5月27日に東大阪市上空2000 mに到達した気塊は、モンゴルでは湿度の低い高度から徐々に湿度が高い高度

に移行する。中国国内のモンゴル自治区上空では徐々に湿度が低下する高度に移行し、低い湿度を維持したまま東大阪に到達したと考えられる。東大阪市上空1500 mの気塊は中国国内では3000~3500 mの高度(湿度約60~80%)を移動し、その後、湿度が低下する日本海上空を通過し東大阪に到達したと考えられる。以上のことから、この気塊中で黄砂が変質しているとすれば、モンゴルや中国内陸部で発生した黄砂が重力沈降し、中国沿岸域において低層の高湿度の汚染気塊と混合した可能性が考えられる。

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浮遊粒子をSEMによる観察の後EDXにより元素分析を行った。なお、粒子は無作為に選択し、2007年5月26日はPM_cを285個、PM_{2.5}を268個、2008年3月3日はPM_c, PM_{2.5}共に291個、2008年5月27日はPM_cを292個、PM_{2.5}を276個分析した。粒子の電子顕微鏡写真およびEDXのスペクトルの例をFig. 4に示した。

個別粒子の元素別重量割合を求め、Okada and Kai (2004)の方法に従い、分類を行った。以下のように元素(X)の重量割合を定義する。

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

Siを例にすると、“Si-rich”に分類される粒子はP(Si)値が他のどの元素のP(X)よりも高い粒子であり、Si-rich粒子の中でも、P(Si) ≥ 0.65の場合は“Si

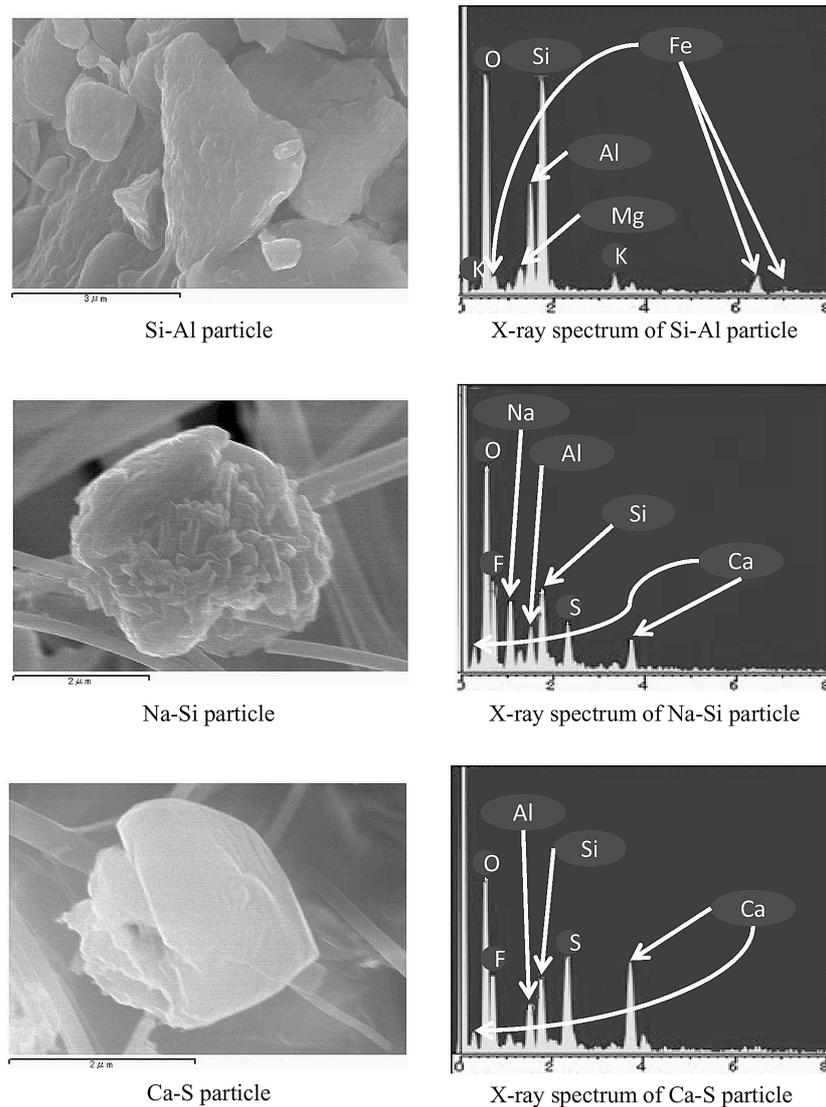


Fig. 4 Morphological features and X-ray spectra of dust particles collected at Higashiosaka.

-dominant 粒子”と定義する。また、 $P(\text{Si}) < 0.65$ かつ、 $P(\text{X}) \geq 0.20$ の粒子は“Si-X 粒子”と定義する。さらに $P(\text{Si}) < 0.65$ で、他のどの元素についても $P(\text{X}) < 0.20$ である粒子は“Si-other 粒子”と定義する。Si 以外の元素についても同様である。この分類法に従い、2007年5月26日、2008年3月3日、5月27日に採取した粒子を分類した結果を Table 1に示す。

3.2.1 2007年5月26日に採取された粒子

PMc では Si-rich 粒子が全粒子の94.4%を占めており、他に Ca-rich 粒子が1.8%、Na-rich 粒子が1.1%存在していた。大部分を占めている Si-rich 粒子の中でも Si-Al 粒子 (50.9%) が最も高い割合であり、Si-

Na 粒子は8.8%存在した。一方、PM_{2.5}も PMc と同様に Si-rich 粒子が大部分 (95.1%) であり、他に Fe-rich 粒子 (1.9%)、Na-rich 粒子 (1.1%) がわずかに存在していた。PM_{2.5}の Si-rich 粒子の内訳は、PMc と同様に Si-dominant 粒子 (28.4%) と Si-Al 粒子 (25.4%) の割合が高く、Si-Na 粒子 (21.3%) も比較的多く存在していた。Na についてみると、PMc、PM_{2.5}ともに Na-rich 粒子が占める割合は小さく、Na は主に Si-Na 粒子として存在していた。

3.2.2 2008年3月3日及び5月27日に採取した粒子

2008年3月3日の PMc 中には Si-rich 粒子が81.4%を占めていた。これは2007年5月の値より低いが Ca-

Table 1 Number of particles categorised using elemental composition (%).

Elemental composition	May, 2007		March, 2008		May, 2008	
	PMc	PM _{2.5}	PMc	PM _{2.5}	PMc	PM _{2.5}
Number of particles	285	268	291	291	292	276
Si-rich						
Si-dominant	15.1	28.4	13.1	23.4	22.3	22.5
Si-Al	50.9	25.4	42.3	23.7	28.4	22.5
Si-Ca	1.4	3.7	3.1	5.2	1.7	1.1
Si-Cl			0.7			
Si-Fe	2.5	0.7	1.4	2.4	0.3	0.7
Si-K			0.3	0.3	0.7	0.4
Si-Mg	0.4	0.7	0.3	0.7		
Si-Mn				0.3		
Si-Na	8.8	21.3	11.3	24.7	21.2	35.1
Si-S		1.1		1.4		1.8
Si-Ti	0.4			0.3	0.7	
Si-other	15.1	13.8	8.9	13.4	10.3	12.7
Total	94.4	95.1	81.4	95.9	85.6	96.7
Ca-rich						
Ca-dominant	0.7		1.4		1.0	
Ca-Fe			0.3			
Ca-Mg	0.4					
Ca-P					0.3	
Ca-S			0.7			
Ca-Si	0.7	0.4	5.5	0.7	1.4	0.7
Ca-other			0.3	0.3		
Total	1.8	0.4	8.2	1.0	2.7	0.7
Na-rich						
Na-dominant			0.3		5.1	
Na-Cl			0.3			
Na-S					0.7	
Na-Si	1.1	1.1	5.2		2.4	0.4
Na-other			1.0			
Total	1.1	1.1	6.9		8.2	0.4
Fe-rich						
Fe-dominant	0.4	1.1	0.7	0.7	1.0	0.7
Fe-Al		0.4				
Fe-Si		0.4	0.7	1.4	0.7	
Fe-Ti			0.3			
Fe-other			0.3	0.3	0.3	
Total	0.4	1.9	2.1	2.4	2.1	0.7
Ti-rich						
Ti-dominant					0.3	
Ti-Si		0.7	0.3		0.3	1.1
Total		0.7	0.3		0.7	1.1
Al-rich						
Al-dominant						0.4
Al-Si	0.7	0.4	0.7	0.3		
Total	0.7	0.4	0.7	0.3		0.4
S-rich						
S-Ca					0.7	
S-Si	0.4		0.3	0.3		
Total	0.4		0.3	0.3	0.7	
K-rich						
K-Na		0.4				
K-Si	0.4					
Total	0.4	0.4				
Mg-rich						
Mg-Ca	0.4					
Mg-Si	0.4					
Total	0.7					
Cl-rich						
Cl-Na	0.4					
Total	0.4					

rich 粒子が8.2%, Na-rich 粒子が6.9%それぞれ存在したためである。2007年5月と同様に Si-rich 粒子の中でも Si-Al 粒子が比較的高い重量割合 (42.3%) で存在し、その他に Si-dominant 粒子 (13.1%) や Si-Na 粒子 (11.3%) が比較的多く存在した。PM_{2.5}も Si-rich 粒子が全粒子の95.9%と大部分を占めていた。しかしその内訳は Si-Na 粒子 (24.7%) が多く、Si-Al 粒子 (23.7%) が比較的少なかった。Na に着目すると、Na-rich 粒子は PMc では6.9%で、その中でも

Na-Si 粒子の個数割合 (5.2%) が比較的高かったのに対し、PM_{2.5}では Na-rich 粒子は認められなかった。また、Si-Na 粒子の個数割合は PMc では11.3%, PM_{2.5}では24.7%でどちらにも存在した。粒子中の Na の起源は海塩と土壌の両方が考えられ、特に黄砂時にはタクラマカン砂漠由来の風化した岩塩 (Halite) が起源の1つと考えられる (Mohnal *et al.*, 1993; Yabuki *et al.*, 1998; 2002)。この例では、主成分が NaCl である粒子はほとんどないが、後述するように発生域での土壌やエアロゾルと比べて Si-Na が多いため、Na の多くは海塩起源であると考えられる。すなわち、Na-rich 粒子は主に外部混合の変質した海塩であり、Si-Na 粒子は主に鉱物と内部混合した海塩と考えられる。

非黄砂時の2008年5月は黄砂の規模が小さかった2008年3月とよく似た結果を示した。2008年5月27日に採取した PMc の分類では Si-rich 粒子が全粒子の85.6%を占めており、他に Na-rich 粒子が8.2%, Ca-rich 粒子が2.7%存在した。中国の延安 (36°59'N, 109°48'E) で採取した黄土において、Ca-rich 粒子の重量割合は23.0% (中口ら, 2007)、タクラマカン砂漠試料 (37°01'N, 80°44'E) の黄土試料中の Ca-rich 粒子の重量割合は9.0% (Okada and Kai, 2004) である。従って Ca-rich 粒子は鉱物起源と考えられる。PMc の Si-rich 粒子の内訳をみると、Si-Al 粒子 (28.4%), Si-dominant (22.3%) の他に、Si-Na 粒子 (21.2%) も比較的多く存在していた。一方、PM_{2.5}は Si-rich 粒子が全粒子の96.7%と大部分を占めていたが、その中で Si-Na 粒子 (35.1%) が最も多い。以上のように2008年の規模の小さい黄砂では2007年の黄砂と比べて PMc に外部混合した海塩が比較的多く含まれていた。鉱物と内部混合した海塩と考えられる Si-Na 粒子はどのサンプルにも存在し、PMc よりも PM_{2.5}で割合が高い傾向にあった。

Si-Al 粒子については2007年、2008年共に PM_{2.5}よりも PMc に比較的高い割合で存在していた。金森らは、日本に飛来する黄砂の特徴として、粒径サイズによらず、均一な化学組成の土壌を含むと報告しているが (金森ら, 1991)、粒子サイズの違いにより、元素組成が異なる可能性が示唆される。

3.3 モンゴル表層土の粒子の元素組成による分類

東大阪市に到達した黄砂の起源解明のため、その起源の1つと考えられるモンゴルの表層土の粒子の元素組成による分類を行った。試料はサインシャンド (以

後“Saynshand”と表記), および南ゴビ, ハンオール (以後“Han Uul”と表記) で採取した表層土を用いた。結果を Table 2に示す。なお, EDX 分析を行った粒子の平均粒径サイズは Saynshand が $5.0\ \mu\text{m}$, Han Uul が $4.2\ \mu\text{m}$ である。

Saynshand の表層土は Si-rich 粒子が大部分 (98.3%) を占め, 特に Si-Al 粒子が高い個数割合 (56.3%) で存在していた。その他 Si-dominant 粒子 (29.7%) や Si-other 粒子 (5.7%) の存在を確認することができた。Han Uul も Saynshand 同様に Si-rich 粒子

(95.0%) が大部分を占めていた。Si-rich 粒子では Si-other 粒子が最も多く 31.3%を占めており, その他 Si-dominant 粒子 (23.3%) と Si-Al 粒子 (23.0%) がほぼ同じ重量割合で存在しており, Si-Na 粒子が 12.3%含まれていた。Si-rich 粒子以外では Han Uul, Saynshand とともに Fe-rich 粒子, Ti-rich 粒子, Al-rich 粒子がそれぞれ1%以下とごく僅かではあるがその存在が認められた。Han Uul と Saynshand の違いは Han Uul には Ca-rich 粒子が4.0%含まれているのに対し, Saynshand には Ca-rich 粒子の存在が確認

Table 2 Number fraction of particles categorised using elemental composition (%).

Elemental composition	Soil			Aerosol	
	Saynshand ^{*1}	Han Uul ^{*1}	Yanan ^{*2}	Hohhot ^{*3}	Zhangye ^{*4}
Number of particles	300	300	100	385	119
Si-rich					
Si-dominant	29.7	23.3	22.0	12.5	5.0
Si-Al	56.3	23.0	20.0	42.3	58.8
Si-Ca	0.3	2.3	5.0	3.6	
Si-Fe	0.3	1.3	1.0	8.6	5.0
Si-K	0.3	0.7	1.0		
Si-Mg	1.3	0.7		0.8	10.1
Si-Na	4.0	12.3			
Si-Ti	0.3				
Si-other	5.7	31.3	23.0	1.8	4.2
Total	98.3	95.0	72.0	69.6	83.2
Ca-rich					
Ca-dominant		1.3	2.0	9.9	5.9
Ca-Mg			2.0	1.0	4.2
Ca-S				0.8	0.8
Ca-Si		2.7	17.0	4.9	1.7
Ca-other			2.0	1.0	
Total		4.0	23.0	17.7	12.6
Na-rich					
Na-dominant				0.8	
Na-S				0.3	1.7
Na-Si				0.3	
Total				1.3	1.7
Fe-rich					
Fe-dominant			1.0	1.3	
Fe-Ca			1.0		
Fe-S				0.3	0.8
Fe-Si	0.3			3.6	0.8
Fe-Ti	0.3	0.3			
Total	0.7	0.3	2.0	5.2	1.7
Ti-rich					
Ti-dominant		0.3	1.0	1.0	
Ti-Fe	0.3				
Ti-Si	0.3		1.0		
Ti-other			1.0		
Total	0.7	0.3	3.0	1.0	
Al-rich					
Al-dominant	0.3				
Al-Si		0.3		1.3	
Total	0.3	0.3		1.3	
S-rich					
S-dominant				0.8	
S-Na				1.0	
S-Si				0.5	
Total				2.3	
K-rich					
K-Si					0.8
Total					0.8
Mg-rich					
Mg-Si				1.0	
Total				1.0	
Cl-rich					
Cl-Na				0.3	
Cl-Si				0.3	
Total				0.5	

*1: This work; *2: Nakaguchi, et al. (2007); *3: Okada, et al. (2005); *4: Okada and Kai (1995)

できなかった。

中口ら (2007) は同様の分類法に基づいて、モンゴルと同様に黄砂の起源と考えられる中国の延安 (36°59'N, 109°48'E, "Yanan" と表記) の黄土 (中口ほか, 2007) や中国内モンゴル自治区呼和浩特 (40°51'N, 111°49'E, "Hohhot" と表記) のエアロゾルの個別分析を行った。また, Okada らは, 張掖 (39°52'N, 100°23'E, "Zhangye" と表記) で採取された個別エアロゾル (Okada and Kai, 1995, Okada *et al.*, 2005) の元素組成分析を同様におこなった。これらの結果と比較すると Si-rich 粒子の個数割合は, Yanan (72.0%), Hohhot (69.6%), Zhangye (83.2%) に比べて, Saynshand, Han Uul では高い値を示している。Ca-rich 粒子については逆の傾向を示し, Yanan (23.0%), Hohhot (17.7%), Zhangye (12.6%) に対し, Saynshand, Han Uul では極めて低い

(Han Uul では4.0%, Saynshand では未検出)。Na-rich 粒子については Hohhot (1.3%), Zhangye (1.7%) は僅かに検出されているのに対し, Saynshand, Han Uul および Yanan においては検出されていない。

以上の発生域での分析結果と2007, 2008年に東大阪府で捕集された黄砂の元素組成を, 特に PMc の Si-rich 粒子の組成に着目して比較した。2007, 2008年の黄砂時, 非黄砂時の PMc ならびに Saynshand, Han Uul, Yanan, Hohhot, Zhangye の Si-rich 粒子の個数割合の内訳を Fig. 5に示す。発生域の Si-Al 粒子割合は24.2~70.7%と大きくばらついており, 中国の Hohhot と Zhangye では, 60~70%と高い。また同じ中国の Yanan では27.8%と非常に低い。モンゴルでは Saynshand で57.3%, Han Uul で24.2%である。2007年5月のサンプルと2008年3月のサンプルは

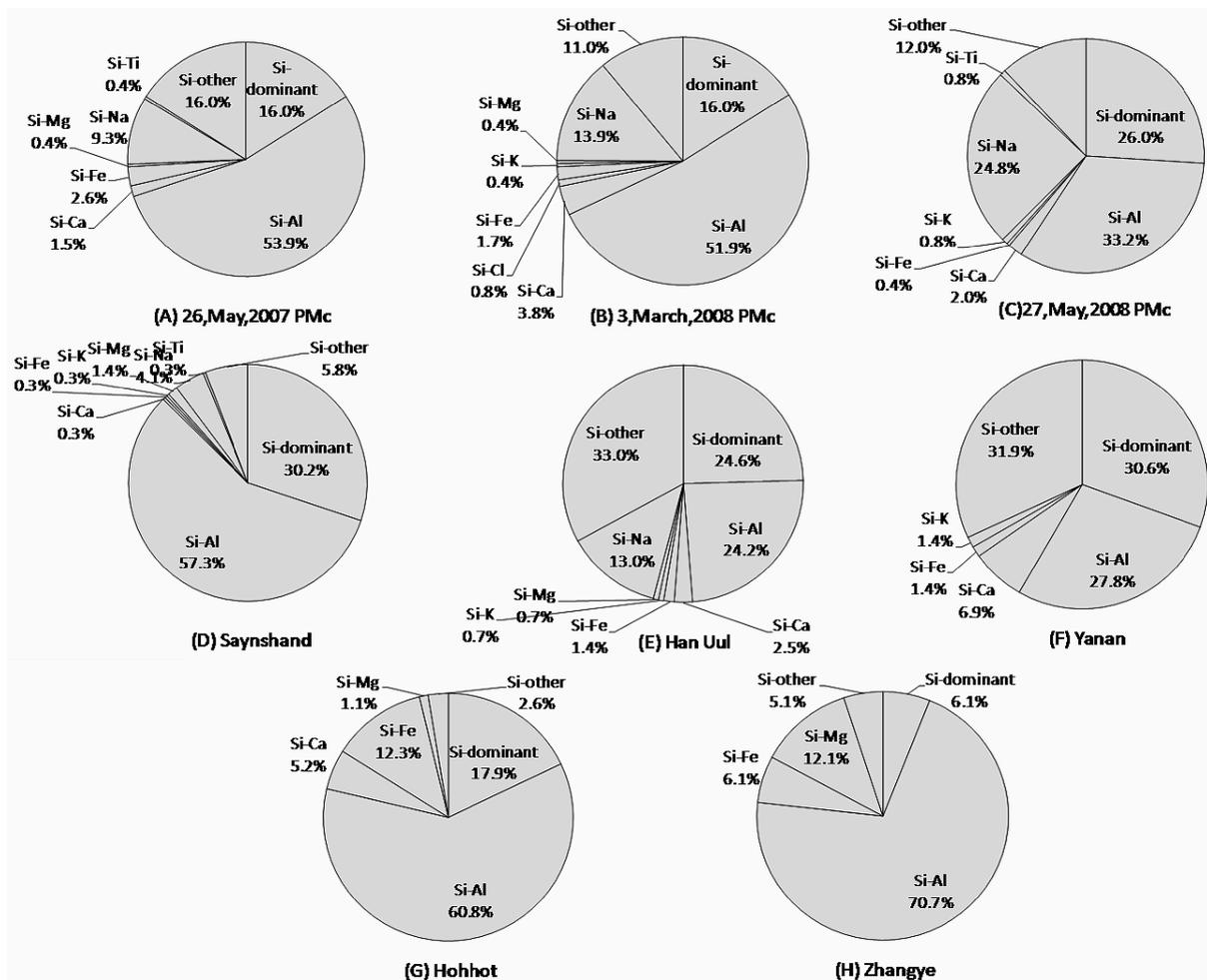


Fig. 5 Composition of Si-rich particles.

両方とも約50%であり、Saynshandの値に近い。また、これらの後方流跡線解析の結果はモンゴル中～南部が発生源である可能性を示している。また、2008年5月のサンプルでの値は約30%であるが、この日の後方流跡線（2000 m）がモンゴル東部のHan Uul付近を通っていることと符合する。また、2008年3月に観測された黄砂に関しては、Si-Al粒子の割合と、先の後方流跡線の結果（Fig. 3(B)）を併せると、Saynshand付近が発生源である可能性が示唆される。発生源におけるSi-Na粒子の割合をみると、Han Uulでの13.0%が最大で、次にSaynshandが4.1%である。他のサンプルでは検出されていない。これに対して、東大阪でのサンプルではSi-Na粒子が9.3～24.8%存在する。このことから、東大阪のサンプルで検出されたNaの大部分は、輸送途中で付着した海塩粒子によるものと推定される。

3.4 Al-S-Caの相対重量比からみた人為起源硫酸化物の寄与

試料中のAl-S-Ca相対重量比から人為起源硫酸化物の寄与率を推定した。一般的にS/Ca比の大きな粒子は、人為起源の硫酸化物を含む粒子と考えられる（Okada and Kai, 1995; Zhou *et al.*, 1996）。つまり、土壌起源のCaはCaCO₃やCaSO₄由来と考えられているが、CaCO₃の場合Sを含まないのでS/Ca比は0であり、CaSO₄の場合S/Ca比は0.8である。従って、ここではS/Ca比が0.8より大きな粒子を人為起源の硫酸化物が輸送途中で吸着した粒子と定義する。ただし、海水中にもCaやSは存在するので、Na-dominant粒子、Cl-rich粒子は海塩起源とみなし除外した。

東大阪市で採取した粒子について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. 6に示した。図中のラインはS/Ca=0.8を示している。Saynshandの表層土（Fig. 6(A)）やHan Uulの表層土（Fig. 6(B)）にはSの存在は確認されないで、そのほとんどはアルミノケイ酸塩やCaCO₃であると考えられる。それに対し2007年の黄砂時に東大阪市で捕集された粒子ではS/Ca比が0.8より大きな粒子の割合は、PM_{2.5}（Fig. 6(C)）では2.6%、PMc（Fig. 6(D)）では2.5%であった。2008年の黄砂時にもPM_{2.5}（Fig. 6(E)）には5.5%、PMc（Fig. 6(F)）には6.6%存在した。2005、2006年の同様の観測結果（中口ほか、2007）を合わせて、全粒子に占める人為起源硫酸

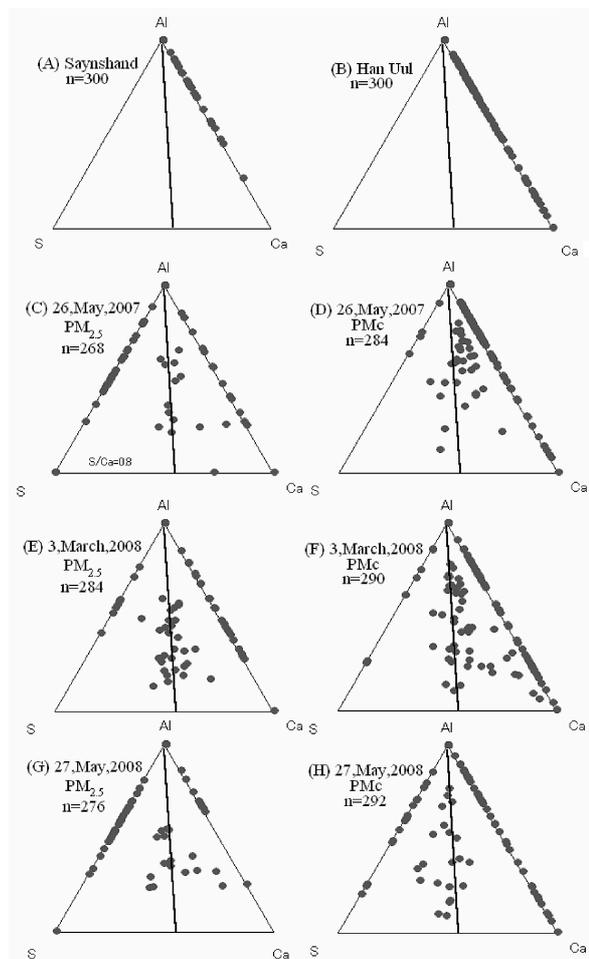


Fig. 6 Relative weight ratios of Al, S and Ca for residual particles after separating Na-dominant and Ca-rich particles.

化物が吸着したと考えられる粒子の割合を年別にFig. 7に示した。PMcでは2005年から2006年にかけて少し減少したが、2007年からは再び増加する傾向を示している。またPM_{2.5}については2005年から2007年にかけてわずかに減少する傾向を示したが、2008年はPMcと同様に増加傾向を示した。2007年5月の後方流跡線（Fig. 3(A)）によると黄砂時の東大阪市1500、2000 m上空の気塊はともに中国遼寧省を通過してきており、この地域には先にも述べたが、中国国内最大の重工業地帯が位置している。従って2007年にPMcの人為起源硫酸化物が増加した原因の一つとしてこれら地域の工業活動に伴う人為起源物質の寄与が考えられた。また、2008年3月の黄砂時の後方流跡線（Fig. 3(B)）によると、東大阪市上空1500 mに到達した気塊はモンゴルと中国上空を通過してきてい

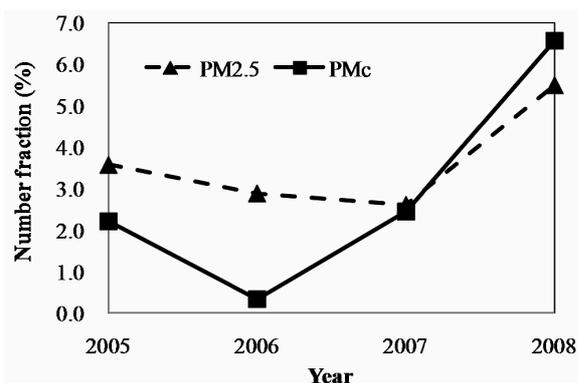


Fig. 7 Change of number fraction (%) of Asian-dust particles adsorbing sulfur compound.

るが、中国国内では特に安徽省付近を通過してきている。この安徽省には馬鞍山という都市があり、ここは化石燃料などのエネルギー資源が豊富な為、重工業が急速に発展した。2008年のPM_cやPM_{2.5}の人為起源硫酸化合物を増加させた原因の一つとして安徽省周辺の工業活動に伴う人為起源物質の寄与が考えられる。さらに、3.1.2項でも述べたが、3月3日の東大阪上空2000 mの気塊はモンゴルから東大阪市にかけて高い湿度の高度を通り、高い湿度を維持したまま移動してきていると考えられる。黄砂観測時に降水が重なると非海塩起源の硫酸化合物濃度が上昇することが報告されている。これは、硫酸化合物が水蒸気と黄砂表面に形成された水膜に溶け込むためであると考えられている(川村ら, 2006)。2008年3月の黄砂観測時は、黄砂飛来と高い湿度の条件が重なったことにより、人為起源硫酸化合物濃度が増加したと考えられる。

4. まとめ

2007, 2008年, 東大阪市に到来した黄砂時に捕集した粒子について個別粒子のEDXによる元素分析を行った。各試料共, Si-rich粒子が最も多く存在した。2008年3月の試料については, PM_cのSi-rich粒子が占める割合が2007年に比べて低く, Ca-richやNa-rich粒子の占める割合が大きかった。これは2008年の黄砂は外部混合の海塩や鉄物と内部混合した海塩が多かったことによると考えられる。またSi-rich粒子の細分類によれば, 2007年のPM_cについてSi-Al粒子, Si-dominant粒子, Si-other粒子の順で多く存在したのに対し, PM_{2.5}ではSi-dominant粒子, Si-Al粒子, Si-Na粒子の順であった。2008年のPM_cはSi-Al粒子, Si-dominant粒子, Si-Na粒子の順で多く

存在したのに対し, PM_{2.5}ではSi-Na粒子, Si-Al粒子, Si-dominant粒子がほぼ同じ割合で存在している。このことから, PM_cには外部混合の海塩が比較的多いのに対し, PM_{2.5}では鉄物と内部混合した海塩が多いことが示唆された。黄砂の起源の一つと考えられるモンゴルSaynshandとHun Uulの表層土の元素組成による分類を行った結果, 両サンプル共Si-rich粒子が最も多く存在した。しかしそのうちのSi-Al粒子の個数割合は地域毎に異なっており, 東大阪市で採取された試料中のSi-Al粒子の割合と比較した結果, 後方流跡線結果で一致する点が認められた。例えば, 2008年3月の黄砂はSi-rich粒子の組成および後方流跡線の結果からSaynshand付近で巻き上げられた黄土が到達した可能性が示唆された。Al-S-Caの相対重量比から中国から日本に運ばれる人為起源硫酸化合物を吸着したと考えられる黄砂粒子の割合は, 2005年から2006年にかけて一旦減少したが, 2007年からは増加する傾向を示し2008年は特に高かった。黄砂粒子に内部混合した人為起源硫酸化合物が増加した原因の一つとして, 中国の遼寧省や安徽省に位置する国内有数の工業地帯から排出される人為起源物質の寄与が考えられた。また, この原因の一つとして輸送中の湿度の影響も考えられる。

謝辞

本研究の一部は近畿大学オープンリサーチセンター整備事業研究費(平成18年度~平成20年度)「マルチスケール都市環境計測システムの開発」により行われた。本論文を査読していただき, 貴重なご意見をいただいた2名の査読者の方に謝意を表します。

引用文献

- 石坂隆(1991) 3.1黄砂の性状と発源地の推定, 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.
- 金森悟, 金森暢子, 西川雅高, 溝口次夫(1991) 3.2黄砂の化学像, 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.124-156.
- 川村知裕, 原 宏(2006) 日本の降水化学に対する黄砂の影響. 大気環境学会誌, **41**, 335-346.
- 気象庁(2007) 2007年黄砂観測日および観測地点一覧
<http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/>

- kosa_table_2007.html
気象庁 (2008a) 2008年黄砂観測日および観測地点一覧
http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/kosahp/kosa_table_2008.html
- 気象庁 (2008b) 気象統計情報・過去の気象データ検索・1時間毎の値
http://www.data.kishou.go.jp/obd/stats/etrn/view/hourly_s1
- 三浦和彦 (2007) 海塩粒子の生成と化学・物理的性質. 日本海水学会誌, **61**, 102-109.
- Molnar, A., Makra, L., Yaning, C., Borbly-Kiss, I., (1993) Some data on the elemental composition of atmospheric aerosol particle in Xinjiang, NW China. *Ido'ja'ra's* **97**, 173-177.
- 中口譲, 濱田寛, 須山祐樹, 佐野到, 向井苑生 (2007) 2005年・2006年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の個別粒子分析. 地球化学, **41**, 155-163.
- 成田祥, 植松光夫 (2007) 海を超える大気汚染. 日本海水学会誌, **61**, 95-101.
- NOAA <http://www.ready.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>
- Okada, K. and Kai, K. (1995) Features and elemental composition of mineral particles collected in Zhangye, 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. *Atmospheric Research* **73**, 45-67.
- Yabuki S., Okada A., Ueda A., Chang Q., 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. *Journal of Arid Land Studies* **7**, 127-138.
- Yabuki, S., Kaneyama, S., Hu, F. -G., Honda, M., Yanagisawa, F., Wei, W. -S., Zeng, F. -J., Liu, M. -Z., She, Z. -B., Liu, L. (2002) Physical and chemical characteristics of aeolian dust collected over Asian dust source regions in China - comparison with atmospheric aerosols in an urban area at Wako, Japan. *Journal of Arid Land Studies* **11**, 273-289.
- 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-. *Atmospheric Research* **40**, 19-31.