

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Research from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR—43—2001

大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究

(開発途上国環境技術共同研究)

International cooperation research on the methodological development for urban aerosol characteristics in China

平成8～12年度

FY 1996 ~ 2000

NIES



独立行政法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

国立環境研究所特別研究報告

Report of Special Reserch from the National Institute for Environmental Studies, Japan

SR 43 2001

大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究

(開発途上国環境技術共同研究)

International cooperation research on the methodological
development for urban aerosol characteristics in China

平成 8 ~ 12 年度

FY 1996 ~ 2000

開発途上国環境技術共同研究「大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究」

(期間 平成8～12年度)

特別研究責任者：森田昌敏

特別研究幹事：西川雅高

報告書編集担当：西川雅高

序

本報告書は平成8年度から12年度にかけて実施した開発途上国環境技術共同研究「大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究」の研究成果をまとめたものである。

中国は約960万km²の国土面積と12億の人口を抱える東アジア最大の国である。中国国内の人為汚染の現状把握と将来予測を考慮せずに東アジア地域の環境研究を行うことは、あまり意味がない。中国は1996～2000年に第9次5カ年計画を実施し、8%前後の高い経済成長率を達成した。この経済成長を支えた一次エネルギーは、90%が自国内で消費される石炭に因る。経済発展の陰の部分として環境汚染が進行することは、かつて日本が1960年代の高度成長時に経験しており、四日市や川崎等では大気汚染によるぜん息などの人的被害も発生した。中国も例外ではない。1990年代前半、北京の大気汚染は、世界の首都の中で最も深刻なレベルにあると指摘されていた。酸性雨で有名な重慶と比べても、二酸化硫黄濃度は約半分（約140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、窒素酸化物濃度は約2倍（約100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、浮遊粉塵濃度は約1.5倍（約340 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）とあらゆる成分が憂慮せざるえない濃度であった。8年前に2000年オリンピックの招致活動でシドニーに軍配が上がり、北京が次点に甘んじた理由の一つに、大気汚染が挙げられたことは有名な話である。それ以来、中国政府は、経済成長と大気環境の改善という相反する目標を掲げ、北京市の都市整備、特に石炭から天然ガスへの転換を行ってきた。首都の中で最も高濃度と指摘された北京の大気エアロゾル濃度を低めることが、環境案件の最重要課題であった。

折しも1996年に開所式を迎えた日中友好環境保全センターでは、北京の大気エアロゾル汚染の原因解明とその化学組成的特徴を明らかにするモニタリング研究を計画し、日本との共同研究を模索していた。首都北京の大気エアロゾルのモニタリング研究を通じて測定技術や分析技術の移転を行うことは、日中間の国際貢献に寄与するだけでなく、日本で見ることの出来ないエアロゾル動態機構を探る機会でもあり、それがエアロゾルに関する学問の進展にも大いに寄与することが期待された。国際共同研究の面白さの一つに予期せぬ成果が生まれることもある反面、言葉や制度の違いから共同研究そのものが頓挫する危険性も少なくない。ともあれ、本プロジェクトは、そのような社会的状況の中でスタートしたわけである。

本年7月13日、2008年のオリンピック開催が北京に決まった。その北京オリンピックのスローガンに「緑色」という言葉が入っている。この「緑色」は環境を意味しており、オリンピック施設周辺の緑化や環境保全に力を注ぐことを全面に押し出したスローガンとなっている。本プロジェクトのモニタリング結果は、オリンピック決定に至るまでの北京の大気環境の質的变化を示すものであると同時に、今後の課題も映し出している。2008年のオリンピック開催に向けて行われる都市整備によって北京の大気質がさらにどのように変化するのか、今後も日中友好環境保全センターとの研究交流を進展させながら注視したい。

なお、本プロジェクト研究は、北京の共同研究グループだけでなく、蘭州、銀川の地方環境保護局等多くの研究者、北京の国際協力事業団や民間の駐在事務所の方々に支えられてきた。ここに深く感謝申し上げるとともに、今後とも、より一層のご支援をお願いする次第である。

平成13年9月

独立行政法人 国立環境研究所
理事長 合志陽一

目 次

1 研究の目的と経緯	1
1.1 研究の目的	1
1.2 研究の構成	1
2 研究の成果	3
2.1 大気エアロゾルと乾性降水物の同時モニタリング	3
2.1.1 各都市のモニタリング定点と概要	3
2.1.2 大気エアロゾルの多年変動	3
2.1.3 乾性降水物の多年変動	6
2.2 化学成分の長期変動と発生源寄与	6
2.2.1 無機化学成分	6
2.2.2 CMB法による発生源寄与の推定	12
2.2.3 土壌基準の元素濃縮係数による評価	17
2.2.4 化学形態別粒径分布	19
2.3 有機化学成分	27
2.3.1 アルカン類とPAH類の季節変動	27
2.3.2 MBG試験法による質的評価	30
2.4 発生源特定のための高度分析手法と指標元素の特定	34
2.4.1 炭素同位対比	34
2.4.2 ストロンチウム同位対比	35
2.5 黄土標準物質、黄砂エアロゾル標準物質の作製	35
2.6 土壌起源系（黄砂）エアロゾルの化学的変質	39
2.6.1 ガス 粒子反応	39
2.6.2 粒子 粒子反応	42
2.7 総括と今後の展望	45
[資料]	
研究の組織と研究課題の構成	49
1 研究の組織	49
2 研究課題と担当者	50
研究成果発表一覧	51
1 誌上発表	51
2 口頭発表	53
受賞一覧	59

1 研究の目的と経緯

1.1 研究の目的

中国の都市大気汚染は、中国の工業化の進展に伴い年々増加傾向にあることが1990年代半ばに指摘されていた。World Resources 1998-1999によれば、大気エアロゾルによる汚染が激しい世界の上位10都市中に、中国の9都市が入り、北京の濃度は $377 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で4番目にランクされた。ちなみに、東京は $49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、大気汚染で激しいバンコクでも $223 \mu\text{g}/\text{m}^3$ でしかない。加えて、中国の都市大気中の二酸化硫黄や窒素酸化物の濃度も高いことが知られている。この都市大気汚染の主原因は、一次エネルギーに占める石炭消費量の多さによることは、早くから指摘されてきた。1995年当時、一次エネルギーに占める石炭の割合は、日本で約18%、世界最大の産炭国である米国で24%であったが、中国では75%であった。1998年でも72%を占め、その国内消費量は年間約10億トン強である。まさに石炭は、約8%の経済成長を支える一次エネルギー源として、重要な役目を果たしてきた。そのほか、家庭や事業所の熱源ボイラーからの排気ガスと、農業用トラクターや未整備の自動車排気ガス、防塵対策の不備な建築工法による粉塵公害などが複合的に絡み、1990年代半ばの首都北京の大気汚染は深刻な状況にあった。中国政府は、その対策として北京の都市機能の整備とエネルギー構造の転換、工場の排煙規制や自動車規制などの大気汚染防止策を打ち出した。近年、大気中の二酸化硫黄濃度が漸減してきたが、大気エアロゾル汚染はなかなか改善の兆しが見えず、石炭燃焼に伴い発生する一次エアロゾル以外の、都市大気中の二次生成エアロゾルや土壌起源系エアロゾルの寄与に関する科学的情報の必要性が指摘されてきた。

中国の大気汚染は、中国国内の問題であると同時に東アジア全体の問題であるという認識に立ち、我が国の東アジアにおける環境協力が、1990年代に入ってから急速に進展してきた。大気関係においても、例えば、1995年に大気汚染物質長距離移動に関する日中韓共同研究プロジェクト(LTP)が発足し、1998年に東アジア酸性雨ネットワーク(EANET)が試行稼働し新潟県に暫定ネットワークセンターが開設された。一方、中国では、1988年に竹下元首相が中国訪問した折、当時の李鵬総理と協議し、中国の環境改善の重要性を認め、「日中友好条約締結十周年記念事業」として設立支援することに合意した

日中友好環境保全センター(中日友好環境保護中心)は、1996年5月に開所式を迎えた。このセンターは、環境分野における科学技術及び政策のための調査研究、計測やデータ処理の手法開発、環境分野の人材育成を目的とし、中国の環境改善に資する役割が期待されている。

そのような状況の中で、本研究プロジェクトは、北京の大気エアロゾルの質的評価と発生源の探求を行うことを目的として、日中友好環境保全センターと共同研究を行うことにした。特に、北京における土壌起源系エアロゾルの寄与推定と大気中でのふるまいに関する機構解明を行い、中国政府の環境政策のみならず東アジアの環境改善に資する科学的情報の提供を目指した。

1.2 研究の構成

特別研究は、次のサブテーマに分けて行われた。

(1) 都市大気エアロゾルの化学成分別挙動に関する研究

北京および銀川、蘭州の大気エアロゾルについて、長期連続捕集した。その試料の多成分分析から、大気エアロゾルの化学的特徴を明らかにすることを試みた。人為起源系エアロゾルのうち、二次生成粒子は、微小粒子として存在する割合が高く、土壌起源系粒子は粗大粒子側に多く存在することから、粒径別化学成分の測定も併せて行った。

(成果の内容: 2.1.2, 2.1.3, 2.2.1, 2.2.4, 2.3.1)

(2) 都市大気エアロゾルの評価手法に関する研究

大気エアロゾルは、重量濃度による規制が行われている。土壌起源系エアロゾルと人為起源系エアロゾルが高濃度で混在する都市大気において、重量濃度以外の評価手法を加えることが、都市大気エアロゾルの特徴を明らかにする上で有効と考えた。パイオアッセイ法による大気エアロゾルの質的評価の導入を試みた。

(成果の内容: 2.3.2)

(3) 土壌起源系エアロゾル特定のための標準物質の作製と高度測定手法の開発

土壌起源系エアロゾル、特に黄砂エアロゾルの都市大気中での寄与について特定する有効な手法がなかった。その化学的特徴を明らかにするため、世界初の黄砂エア

ロゾル標準物質の作製を目指した。その化学組成を基に、人為起源物質との違いを明らかにする分析手法の開発を試みた。

(成果の内容：2.2.1, 2.4, 2.5)

(4) 都市大気における土壌起源系エアロゾルの化学動態に関する研究

土壌起源系(黄砂)エアロゾルが関与する都市大気中の化学動態機構を明らかにするため、黄砂エアロゾル標準物質を使った検証実験を行った。それによって、北京など都市大気中での酸性ガス成分と黄砂粒子との反応機構に関する特徴を明らかにした。

(成果の内容：2.6)

(5) 土壌起源系エアロゾルの寄与率および沈着量の推定に関する研究

土壌起源系エアロゾルの寄与について、統計学的解析による推定を試みた。土壌沈着量は、乾性降水物のモニタリングを行い、その実測値から推定した。また、土壌起源系元素であるアルミニウムを基準として土壌含有量に対する濃縮率を計算し、土壌由来の高い成分とそうでないものとに分類した。

(成果の内容：2.2.2, 2.2.3)

【謝辞】

中国は広大であり、試料採取、地元環境保護局との連絡調整等、われわれ日本側研究チームだけでは活動に限りがあ。本研究を実施するにあたり、日中友好環境保全センター内のJICA(国際協力事業団)専門家チームによる支援、連携が非常に重要であった。ここに、深甚なる謝意を表し、関係各位に御礼申し上げます。

2 研究の成果

2.1 大気エアロゾルと乾性降水物の同時モニタリング

2.1.1 各都市のモニタリング定点と概要

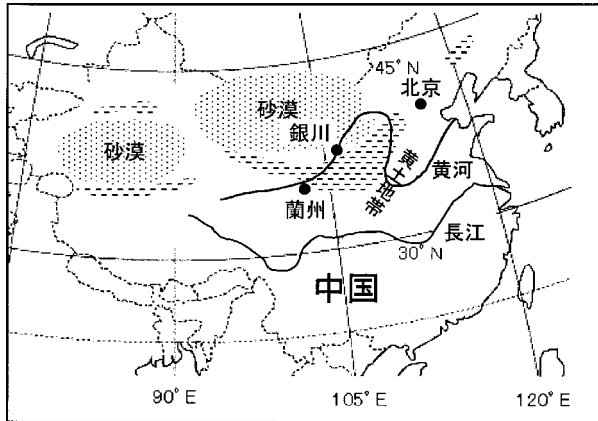


図1 対象都市および砂漠・黄土地帯の概略図



北京



銀川



蘭州

写真1 サンプル風景

北京および銀川、蘭州の大気エアロゾルを1996年から多年継続モニタリングした。中国における各都市の位置関係の概略を図1および写真1に表す。首都である北京のモニタリングは、市街地北西四環路傍に位置する日中友好環境保全センター屋上（地上高54m）で行った。大きな人為発生源は、北京市南西10km離れた石景山にあり、石炭火力発電所、鉄鋼業、セメント工業、石炭ガス製造業からなる。北京市内には大きな工場がなく供熱局ボイラーが最大の排出源である。風は、秋から春にかけて万里の長城方面から優先し、夏季は南東の風が優先し、石景山方向から市内に吹く風が優先することはほとんどない。市内で消費する石炭は、主に大同炭である。近年、内モンゴル、陝西省から天然ガスを導入し、市街地のアパート型住宅のエネルギー源は完全に転換されている。銀川は、人口500万人を抱える寧夏回族自治区の省都であり約110万人が住む。黄土地帯と砂漠地帯に挟まれた地点に位置し、市内は商業地区である旧城区、開発区と中小工場がある新城区、新市区に分かれている。銀川のモニタリングは、開発区にある寧夏環境保全研究所屋上（地上高20m）で行った。開発区内の大きな排出源は、北京と同じく供熱局ボイラーである。近くに石嘴市を初め多くの採炭場があり、そこから供給される石炭を使用している。蘭州は、人口2500万人を抱える甘肅省の省都であり約200万人が住む。新疆砂漠乾燥地帯から河西回廊を通る風下に位置し、市の東から北東側に代表的な黄土地帯が広がる。工業は重化学工業が発達しているほか、煉瓦工場、セメント工場も多い。白銀等採炭地が近くに多く、市内の消費石炭は、これら地元で産出する石炭で十分に足りている。蘭州のモニタリングは、市内中心部にある甘肅省環境保全局屋上（地上高60m）で行った。

2.1.2 大気エアロゾルの多年変動

北京に飛来する土壌起源系（黄砂）エアロゾルは、内モンゴルおよび寧夏回族自治区から発生する沙塵暴由来と新疆および河西回廊で発生する沙塵暴由来の両ルートがあり、銀川と蘭州は北京に飛来するルートの風上側省都として位置づけられる。

図2にこれら三都市で行った長期モニタリング結果を示す。大気エアロゾル濃度は、北京、銀川、蘭州ともに夏季に極小値となる年変動を示した。冬季を中心とする

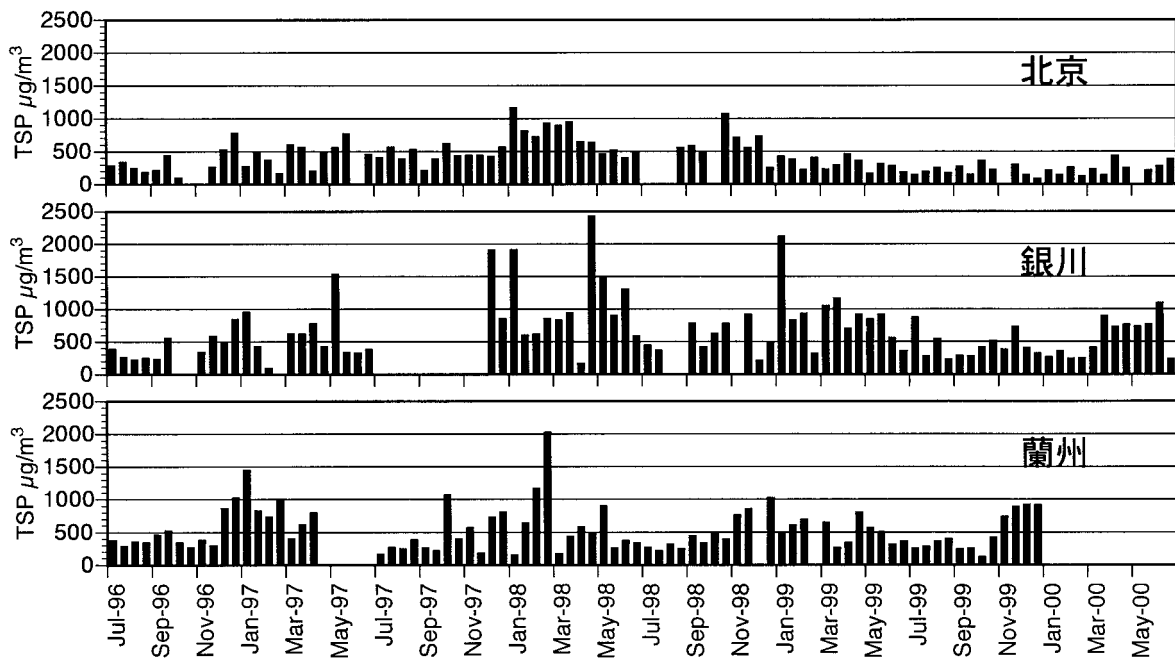


図2 大気エアロゾル濃度の経年変化

暖房期に高いエアロゾル濃度を示すほか、非暖房期である春季にも高いエアロゾル濃度を示した。この傾向は、内陸部の省都である銀川、蘭州で大きく現れ、土壌起源系エアロゾルの影響が強いものと思われる。北京と銀川、蘭州で、明らかな違いを見せたのは、1999年以前と以降である。この年を境に、北京の大気エアロゾルは明らかに減少傾向を示したのに対し、銀川、蘭州ではそうなら

なかった。なお、1998年および1999年に北京市街地と郊外で3点同時観測したが、北京市内の定点観測点が他点と大きく異ならず、1999年以降の減少が特異でないことを確認している。北京市内の大気汚染を低減するために、1998年末から北京市を対象とするいくつかの環境政策が順次実行されてきた。その効果が現れた可能性がある。北京を対象としたその政策について新聞報道を基に、表

表1 北京市を対象とする4段階の大気汚染防止政策

施行年月	政策レベル	内 容
1998年12月	第1段階	低硫黄炭、無煙炭への転換 自動車の走行規制、排ガスチェック 建築現場での防塵の徹底 緑化推進、 など19項目
1999年3月	第2段階	天然ガス使用の推進 石炭ボイラーの規制 日中の市内へのトラック乗り入れ禁止 自動車規制の強化、 など28項目
1999年10月	第3段階	大気汚染モニタリングの強化 石炭ボイラー規制強化 建築現場の防塵強化 環境行政監査の徹底、 など22項目
2000年4月	第4段階	監視行政の強化 小型タクシーを含む軽自動車規制強化 SO ₂ 排気ガス総量規制の強化 科学的データに基づく防止策の提案、 など25項目

1にまとめた。個々の政策の有効性については確認できないが、中国政府は、北京市の大気汚染を発生源別に、移動発生源由来、固定発生源由来、煤煙由来、揚塵由来に分類し、その対策に取り組んでいる。無機成分の項で説明するように、1999年以降、暖房期の大気エアロゾル

中の無機系炭素濃度の季節的高まりが顕著でないことから、石炭から天然ガスへの転換（年間7億 m^3 ）、低硫黄石炭への転換等のエネルギー転換の効果が現れたものと思われる。銀川、蘭州では、暖房期の無機系炭素濃度が相変わらず高く、北京の都市環境変化の大きいことが際立った。反面、北京市内の自動車台数は10年で約3倍、2000年には140万台にまで増えたと指摘されるとおり自動車の増加が著しく、今後の NO_x 濃度の増加が予想される。中国環境年鑑に報告されている SO_2 、 NO_x 値を基に作成した経年変化グラフ（図3）が示すように、北京では SO_2 の斬減と NO_2 の斬増傾向が見える。しかし、東京（国設新宿局）に比べるとまだ SO_2 濃度が依然として高く、 SO_2 と NO_x が高濃度で存在するという大きな特徴を持っている。一般家庭等での石炭使用がほとんどなくなったけれども、 SO_2 の主原因が、北京市で年間に消費される2700万トン（中国全体の年間消費量約8億トン）の石炭に因ることを中国政府は認めている。しかし、表2中の中国の2級環境基準値（1日平均値）は、 SO_2 が $0.15mg/m^3$ （52ppb）、 NO_2 が $0.08mg/m^3$ （36ppb）で

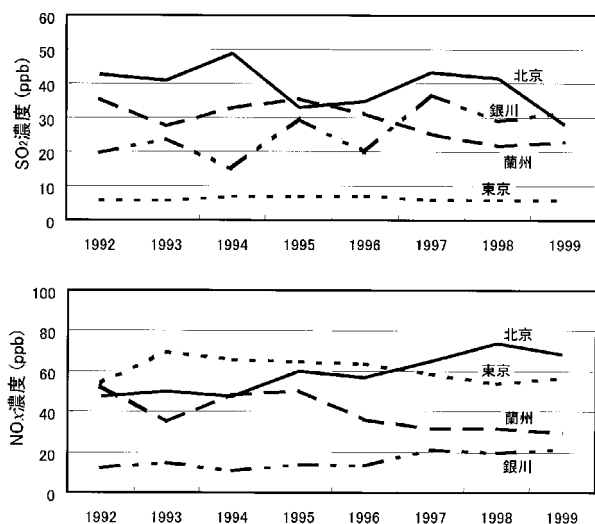


図3 SO_2 、 NO_x 濃度の経年変化

表2 大気環境基準

大気環境基準(GB 30965-1996)					
汚染物質名称	算出期間	濃度限界値			濃度単位
		一級基準	二級基準	三級基準	
二酸化硫黄 (SO_2)	年平均	0.02	0.06	0.10	mg/ m^3 (標準状態)
	日平均	0.05	0.15	0.25	
	1時間平均	0.15	0.50	0.70	
全浮遊粉じん (TSP)	年平均	0.08	0.20	0.30	
	日平均	0.12	0.30	0.50	
浮遊粒子状物質	年平均	0.04	0.10	0.15	
	日平均	0.05	0.15	0.25	
窒素酸化物 (NO_x)	年平均	0.05	0.05	0.10	
	日平均	0.10	0.10	0.15	
	1時間平均	0.15	0.15	0.30	
二酸化窒素 (NO_2)	年平均	0.04	0.04	0.08	
	日平均	0.08	0.08	0.12	
	1時間平均	0.12	0.12	0.24	
一酸化炭素 (CO)	日平均	4.00	4.00	6.00	
	1時間平均	10.00	10.00	20.00	
オゾン (O_3)	1時間平均	0.12	0.16	0.20	
鉛 (Pb)	季節平均	1.50			$\mu g/m^3$ (標準状態)
	年平均	1.00			
ベンゾ(a)ピレン	日平均	0.01			
フッ化物(F)	日平均	7 注1)			$\mu g/(dm^2 \cdot d)$
	1時間平均	20 注1)			
	月平均	1.8 注2)		3.0 注3)	
	植物成長季平均	1.2 注2)		2.0 注3)	

注)

- 1) 都市部に適用する。
- 2) 牧畜地区と牧畜を主な産業とする農・牧畜混合産業地区、蚕養殖地区に適用する。
- 3) 農業・林業地区に適用する。

あり、基準値超過はそれほど深刻ではない。それに対し、北京の大気エアロゾル濃度は、最近でも、世界の首都の中でトップ3に入るほど高い。本プロジェクトの長期モニタリング結果でも、改善の兆しは見えるものの夏季を除き $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を下回る日はほとんど見られず、2級環境基準値 $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることが多かった。

2.1.3 乾性降下物の多年変動

大気エアロゾルの長期モニタリングに並行して、15日単位で1998年より連続して乾性降下物をモニタリングした。捕集方法は、ハイボリュームサンプラーの捕集面と同じ条件にし、 $18\text{cm} \times 22\text{cm}$ （開口部） $\times 20\text{cm}$ （高さ）のステンレス製捕集装置を考案した。底面はハイボリューム用石英濾紙を敷く構造で、粗面状態になっている。降雨中は閉蓋し、乾性降下物のみを採取するようにした。底面に水を張る方式もあるが、その方法では、ガス成分の水層への溶解、沈着粒子の再飛散がないため、実態よりも過大評価するという問題が指摘されている。本捕集装置は、土壌表面で起きる再飛散による損出現象も含めた方が乾性沈着の実態を現すという考えの基に設計され

ている。本装置を使った乾性降下物の連続モニタリング結果を図4に示す。乾性降下物は、大気エアロゾル中の粗大粒子の沈着が主である。乾性降下物の季節変動は、冬季よりも春季に高い傾向を示し、大気エアロゾルの季節変動と異なった。乾性降下物量は、黄砂エアロゾルが多く発生する春季に多くなり、その寄与の高いことが推察された。

2.2 化学成分の長期変動と発生源寄与

2.2.1 無機化学成分

北京および銀川、蘭州の大気エアロゾルの多年連続モニタリング結果は前節の図2に示した。その主要化学成分についてまとめたのが、図5、図6である。ただし、銀川と蘭州は、大気エアロゾルの類型が似ているので銀川のみを例示する。

ハイボリューム試料から直径5～20 μm の試料片をランダムに10試料片以上採取し、以下の分析に供した。試料片2～4枚を硝酸 過塩素酸 フッ化水素酸による全分解を行い、含有量をICP発光分析法により測定した。試料片2～4枚を蒸留水10～20mlを加え超音波抽出後、

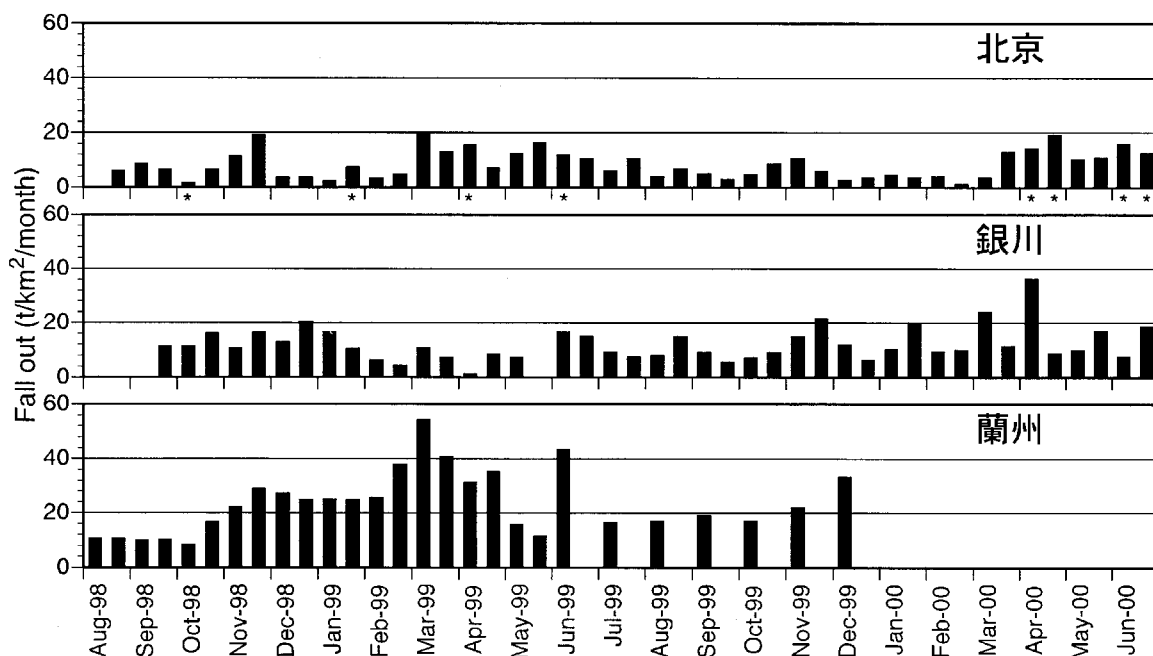


図4 乾性降下物量の経年変化

：北京市北西約30kmにある定点の乾性降下物量で代用

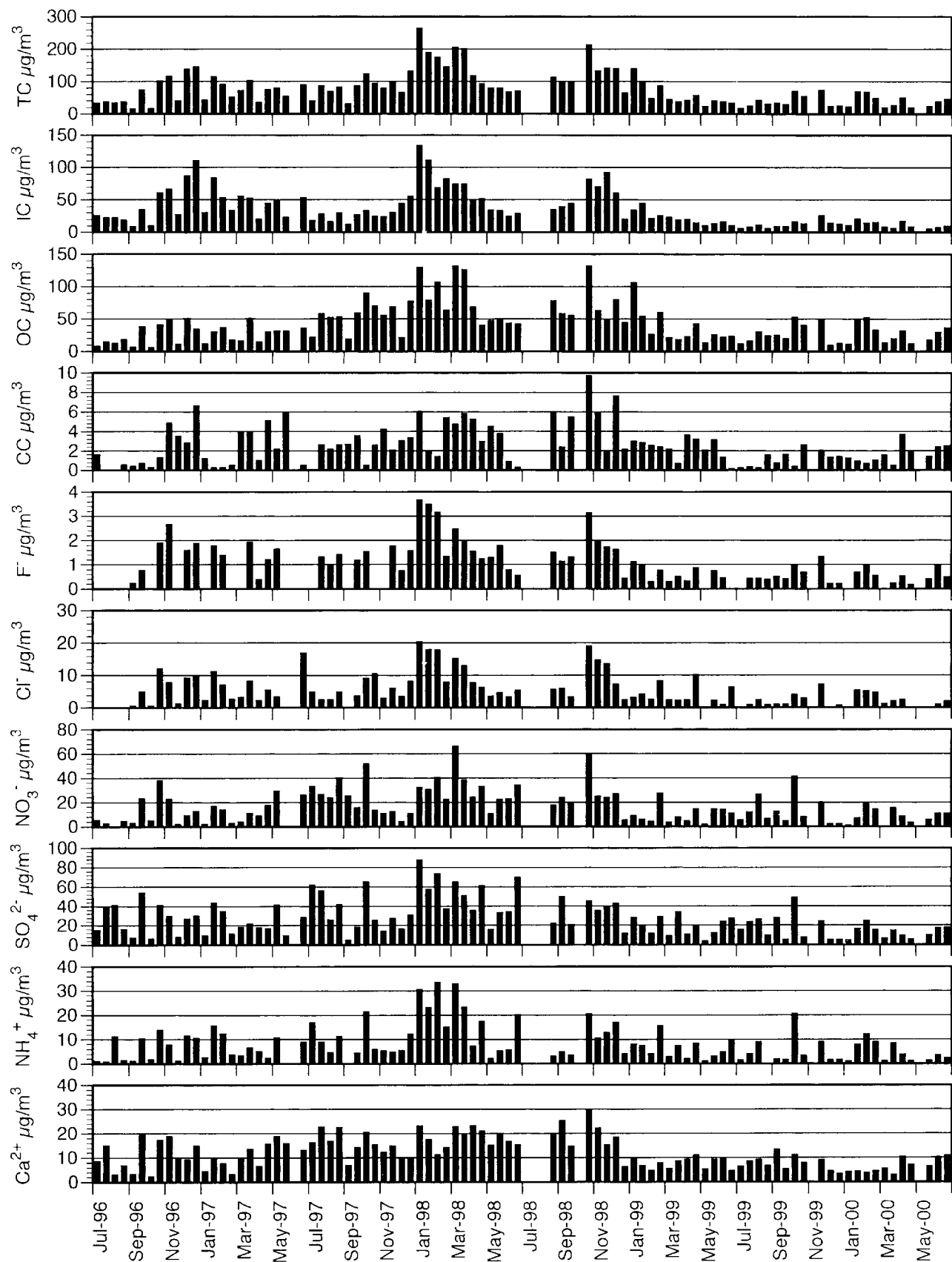


図5 北京で採取されたエアロゾル中の化学成分濃度の経年変化

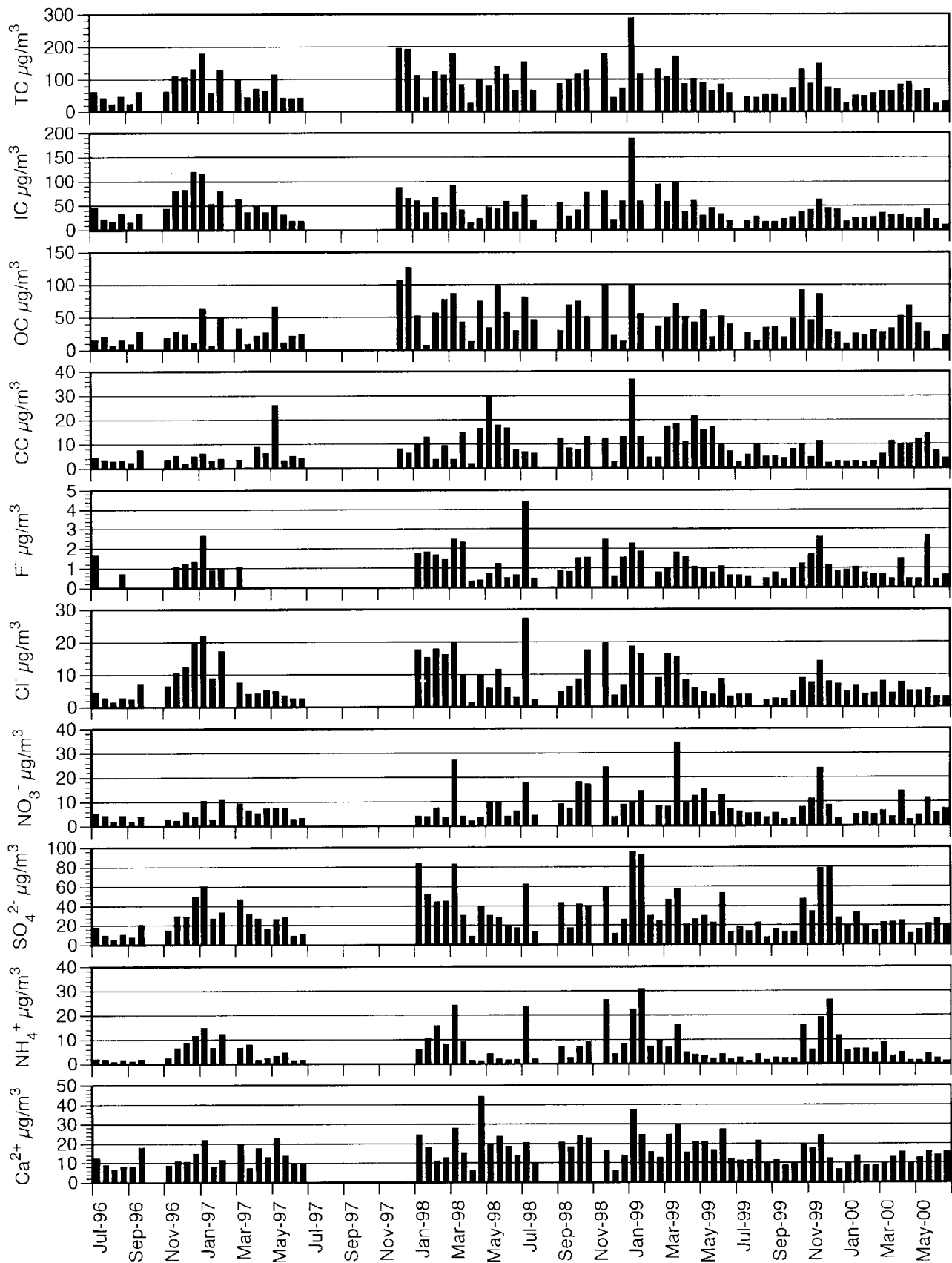


図6 銀川で採取されたエアロゾル中の化学成分濃度の経年変化

イオンクロマトグラフ法およびICP発光分析法で水溶性成分量を測定した。

図7に示す自作の熱分離法による炭素分別システムを用い、有機溶媒抽出物のガス化温度(図8)の結果を基に、炭素分別法を規定した。He気流中600で測定される炭素分を有機系炭素(OC)とし、残り試料片をHe気流中酸素存在下1000で測定される炭素分を無機系炭素(IC)とした。また、試料片2枚を2%リン酸溶液に浸漬した時放出されるCO₂を測定し、炭酸塩炭素(CC)とした。

都市大気エアロゾル中の全炭素(TC)やIC, OCは、一般的に人為汚染源から排出される量が圧倒的に多い。化石燃焼の寄与を見るとき、ICとOCは重要な指標となる。一方、CCは、黄砂エアロゾル中に5~15%含まれており、土壌起源系(黄砂)エアロゾルの指標成分の一つである。北京、銀川ともに、TC, CCは暖房期(11~3月)に濃度が高くなる明確な季節変動を示した。OC

は、同様の傾向が見られたもののTC, ICほど明確でない。ICとOCの関係を調べると、北京、銀川の両都市とも、暖房期(11~3月)、非暖房期(4~10月)を問わず、明確な相関関係はなかった。つまり、同じ季節変動が認められるけれども、発生源や粒子化機構が全く異なっていることを示唆している。北京は、1999年以降、TC, IC濃度の暖房期の高まりが大きくなり、大気汚染防止政策の効果が現れているように見える。銀川、北京の両都市において、TC, IC, OCの各濃度は、あまり差がなかったが、CC濃度は、銀川が北京の2倍量以上高い値で季節変動した。砂漠・乾燥地帯、黄土地帯から発生する黄砂エアロゾルは、春季に多く発生する。両都市の大気エアロゾル中のCCは、春季に高濃度となることから、黄砂エアロゾルの寄与が高いことを示し、発源地より近い銀川の方が高濃度を示した。北京では、11月前後にもCC濃度の高まりが観測されており、銀川とは異なる土壌起源系エアロゾルの寄与があることを示し

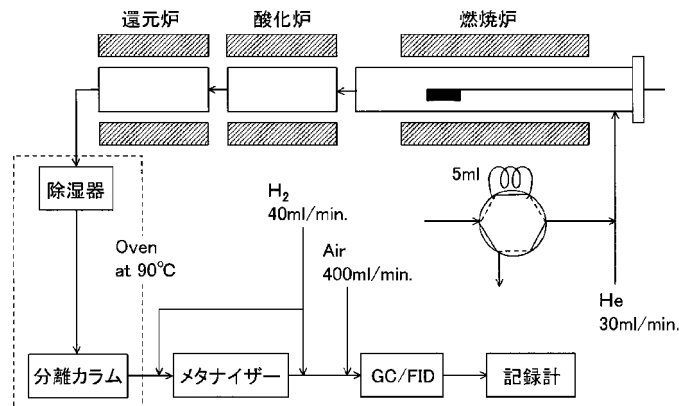


図7 炭素成分の熱分離測定システム

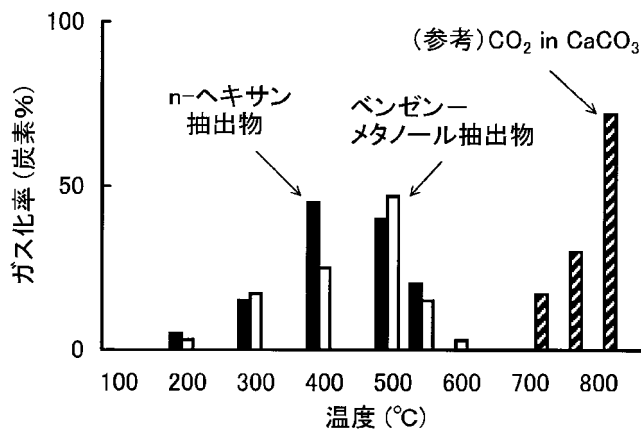


図8 大気エアロゾル中の有機系化合物のガス化

た。北京市内の土壌も黄砂エアロゾルと化学組成がよく似ており、市内土壌の揚塵現象による可能性もある。

陰イオン成分は、人為汚染源の良い指標である。特に、フッ素イオンや硫酸イオンは、石炭中に含まれているフッ素および硫黄が主原因物質と言われている。

銀川では、暖房期に両成分濃度の高まりが観測され、同時に塩化物イオンと硝酸イオンも同じ変動をした。これら4種の陰イオン成分はいずれも石炭燃焼による寄与が高いことを示している。北京では、フッ素イオン、塩化物イオンが同様の動きをしており、発生源がやはり石

炭燃焼であることを示したが、硝酸イオンや硫酸イオンの季節変動がフッ素イオンほど明確でなく、他起源の寄与も無視できない大きさであることを示唆した。これら陰イオン種が大気エアロゾル中にどのような形態で存在するのかを明らかにすることは、エアロゾルの化学的特徴を考える手がかりとなる。図9、図10に、水溶性主成分によるイオンバランスをまとめた。主要3イオン種以外は1桁以上濃度が小さいので無視した。日本では、強酸性陰イオン種 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) のモル当量率は、化学形態が海塩粒子とアンモニウム塩粒子であると

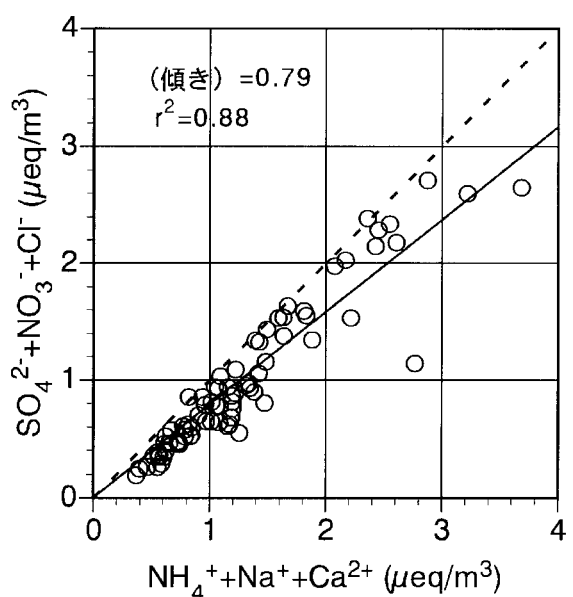
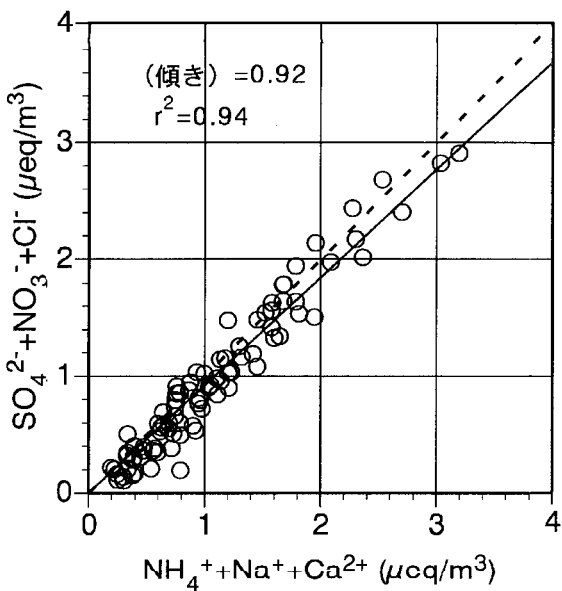
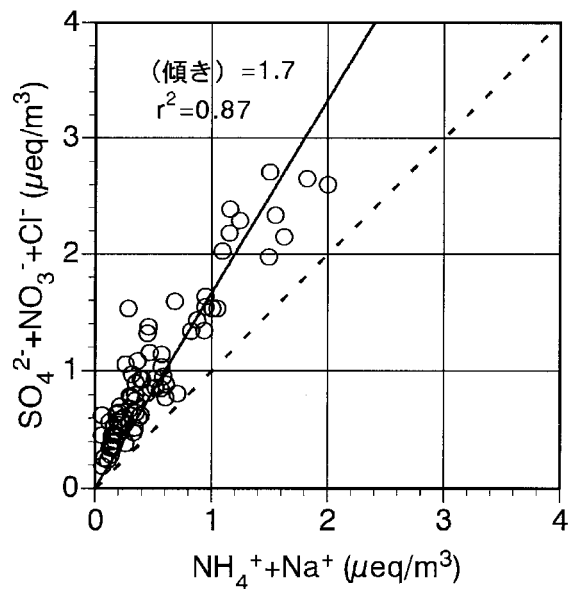
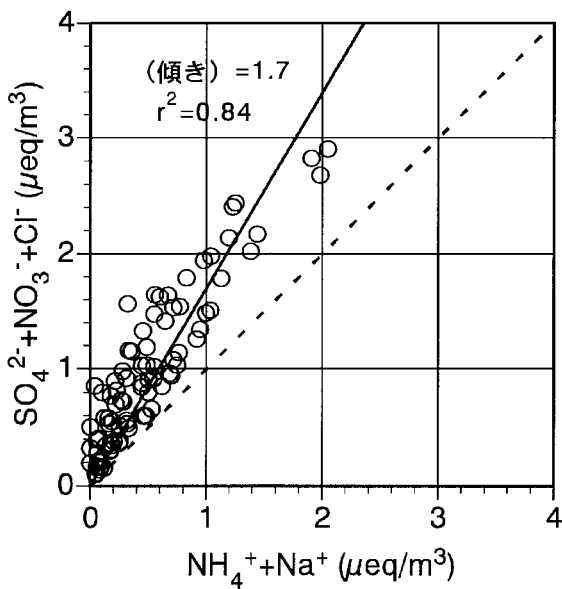


図9 陰イオン成分と陽イオン成分の当量濃度の関係(北京)

図10 陰イオン成分と陽イオン成分の当量濃度の関係(銀川)

説明できるほど陽イオン2種 (Na^+ , NH_4^+) の和でおおまかに均衡がとれることが多い。図9, 図10の上图にその関係を表したが, 北京, 銀川ともに, それら2種類の陽イオン種だけで説明がつかず, 陰イオン側にバランスが偏った。水溶性Caまで入れると, イオンバランスは逆に陽イオン側に偏り, その程度は銀川の方が大きかった。水溶性Caを多く含む黄砂等土壌起源系エアロゾルの寄与が年間を通じてかなりあることを示すものであ

る。

多年継続モニタリングによって得た北京, 銀川の大気エアロゾル中化学成分について表3, 表4にまとめた。各成分の濃度範囲は元素によらず広い。平均値よりもむしろ中央値が, 北京および銀川の大気エアロゾルの平均的組成を表していると考えてよい。表5は, 1996年度における国設新宿局のTSP濃度と主成分イオン, およびSPM (粒径 $10\mu\text{m}$ 以下) 中の微量元素濃度を表したも

表3 北京の大気エアロゾルの化学組成 (1996-2000年)

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	n	平均値	中央値	範囲
TSP	87	405	379	80 - 1150
T-C	89	75	67	14 - 263
O-C	89	41	36	5 - 131
I-C	89	34	25	5 - 134
C-C	86	2.49	2.12	0.12 - 9.69
F	69	1.15	0.99	0.16 - 3.65
Cl^-	77	5.7	4.4	0.4 - 20.2
NO_3^-	86	16.7	13.3	0.9 - 65.6
SO_4^{2-}	89	26.7	23.7	3.6 - 87.2
NH_4^+	86	8.1	5.6	0.6 - 33.3
Na	54	3.1	2.5	0.5 - 13.7
Mg	54	4.3	3.4	0.9 - 12.2
Al	54	15.8	11.3	2.8 - 58.1
P	54	0.51	0.35	0.06 - 2.09
K	54	6.5	5.0	1.6 - 19.4
Ca	54	20.6	15.5	4.2 - 61.1
Sc	13	0.0067	0.0068	0.0024 - 0.0138
Ti	54	0.91	0.55	0.15 - 3.61
V	52	0.028	0.022	0.007 - 0.104
Cr	49	0.0272	0.0177	0.0060 - 0.0935
Mn	54	0.33	0.22	0.06 - 1.11
Fe	54	9.3	7.1	1.9 - 29.3
Co	34	0.0125	0.0088	0.0055 - 0.0402
Ni	52	0.033	0.022	0.007 - 0.138
Cu	54	0.70	0.37	0.13 - 3.23
Zn	54	0.76	0.62	0.08 - 2.42
Sr	54	0.164	0.126	0.030 - 0.644
Y	7	0.0084	0.0092	0.0060 - 0.0106
Mo	17	0.0343	0.0289	0.0125 - 0.0683
Cd	22	0.0075	0.0067	0.0025 - 0.0157
Ba	54	0.36	0.31	0.07 - 1.04
Pb	51	0.41	0.32	0.06 - 1.37

表4 銀川の大気エアロゾルの化学組成 (1996-2000年)

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	n	平均値	中央値	範囲
TSP	80	664	578	85 - 2410
T-N	78	10.3	7.5	1.1 - 36.8
T-C	78	86	73	22 - 285
O-C	78	41	33	1 - 125
I-C	78	45	36	10 - 187
C-C	80	8.4	6.3	0.3 - 36.5
F	64	1.17	0.98	0.30 - 4.38
Cl	76	8.0	5.9	1.3 - 27.1
NO ₃ ⁻	76	7.6	5.6	1.8 - 34.1
SO ₄ ²⁻	78	30.8	25.5	5.6 - 94.6
NH ₄ ⁺	78	6.6	4.1	0.5 - 30.6
Na	54	6.9	4.6	1.2 - 24.8
Mg	54	8.8	6.9	1.7 - 25.9
Al	54	32.1	22.3	6.3 - 92.5
P	54	0.73	0.58	0.15 - 2.01
K	54	11.3	10.3	2.3 - 29.1
Ca	54	45	41	11 - 133
Sc	15	0.0110	0.0113	0.0032 - 0.0176
Ti	54	1.86	1.34	0.39 - 5.58
V	53	0.048	0.036	0.009 - 0.142
Cr	54	0.040	0.034	0.006 - 0.111
Mn	54	0.41	0.36	0.08 - 1.15
Fe	54	16.8	14.9	3.8 - 48.3
Co	31	0.0143	0.0139	0.0048 - 0.0351
Ni	53	0.0322	0.0286	0.0070 - 0.0919
Cu	54	0.177	0.141	0.024 - 0.476
Zn	54	0.661	0.422	0.097 - 2.719
Sr	54	0.243	0.183	0.055 - 0.719
Y	21	0.0120	0.0098	0.0054 - 0.0373
Mo	11	0.0129	0.0181	0.0011 - 0.0269
Cd	7	0.0091	0.0083	0.0050 - 0.0163
Ba	54	0.356	0.304	0.091 - 0.877
Pb	53	0.41	0.32	0.05 - 2.12

のである。重金属類は、圧倒的に微小粒子側に存在するため、SPMとTSPの重量濃度比(約2倍)ほど異なることはない。東京では硝酸イオン濃度が硫酸イオン濃度よりも1.7倍高いが、北京では0.6倍でしかなく、硫酸イオンが圧倒している。また、北京では1998年1月に有鉛ガソリンの使用を禁止する政策が取られたのだが、鉛濃度は東京に比べ相変わらず4~5倍高い。同様に、その他の重金属類も数倍高い傾向が見られる。北京に比べ、自動車台数が1/5である銀川でも重金属類濃度が高いこと

から、これら重金属の発生源について、自動車排気粒子だけで説明がつかない。

2.2.2 CMB法による発生源寄与の推定

北京、銀川の大気エアロゾルの化学組成と主要発生源粒子の化学組成の比較をし、その多成分の最小自乗近似から発生源寄与率を推定するCMB(Chemical Mass Balance)法の適用を試みた。ここでは、早狩等のCMBプログラムを利用した。CMB法は、1970年代に、ロサ

表5 東京の大気エアロゾルの化学組成 (1996年4月-1997年3月)

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	n	平均値	範囲
TSP	11	85	44 - 112
NO_3^-	11	9.1	3.2 - 14.4
SO_4^{2-}	11	5.5	3.0 - 11.6
SPM	12	36	25 - 49
Na	12	0.500	0.220 - 0.960
Al	12	0.280	0.140 - 0.500
Cl	12	0.300	0.087 - 0.770
K	12	0.290	<0.200 - 0.650
Ca	12	0.29	0.19 - 0.46
Sc	12	0.000060	0.000019 - 0.00011
Ti	12	0.024	<0.020 - 0.043
V	12	0.0048	0.0030 - 0.0090
Cr	12	0.0038	0.0022 - 0.0063
Mn	12	0.024	0.016 - 0.030
Fe	12	0.580	0.330 - 0.840
Co	12	0.00026	<0.0002 - 0.00042
Ni	12	0.0041	0.0023 - 0.0066
Cu	12	0.035	0.024 - 0.042
Zn	12	0.180	0.110 - 0.260
Cd	12	0.0029	0.0009 - 0.0067
Ba	12	0.021	<0.010 - 0.033
Pb	12	0.081	0.043 - 0.130

注 環境庁(当時)大気規制課による国設大気測定局(新宿)の報告値
TSPは月1回のハイボリューム試料, SPMは月1回の10 μm カッター付
ローボリュームの分析値である。

ンゼルス等米国の都市大気汚染の解明に適用された。日本でも, 1980年代に大阪の都市大気粉塵の発生源推定に用いられたほか, 福岡や東京等, 多くの都市で応用されている。CMB法では, 都市大気汚染に寄与する発生源エアロゾルの多成分化学組成と, 指標元素の特定, 主要発生源をもれなく把握することが, この推定精度を上げる因子である。解析において, 発生源に特徴的な元素が含まれていることが最も重要である。海塩起源系粒子ではNa, 土壌起源系粒子ではAl, 自動車排気系粒子ではPb(無鉛ガソリン車が増えたので, 今では無意味な国が多い)や無機系炭素と有機系炭素, 石油燃焼系粒子で

はV, 廃棄物焼却系粒子ではK, 鉄鋼業ではMnを指標元素とされているケースが多い。

北京と銀川の大気エアロゾルについて, これら6種類の元素を含む多成分組成データによる発生源推定を試みた。ただし, 北京および銀川とも, 海から遠く離れており海塩粒子寄与が高くない, 廃棄物焼却炉および鉄鋼業が近くにないので, 主要発生源を, 石炭燃焼由来のフライアッシュ, 土壌粒子, 自動車排気粒子の3種に単純化して推定することにした。それ以外の発生源があれば, 元素のヒット率は100%から離れていく。表6に, 北京と銀川の表層土壌, フライアッシュ, 自動車排気粒子の

化学組成を示す。後節に黄砂エアロゾルの化学組成を記述したが、それと比較し、銀川、北京市の土壤粒子の化学組成はいずれも大きく変わらない。黄砂を区別しないで土壤系発生源として一緒に扱うことにした。フライアッシュは、各市の主要供熱局から排出されるフライアッシュで代表した。自動車は、排気口から採取した煤で代表した。また、北京では、トラック乗り入れ制限を厳守しており、ガソリン車の比率が高い。それゆえ、ガソリン車排気煤の分析値を採用した。フライアッシュの化学組成は、AlとCa濃度が他発生源に比べ高いこと、硫酸イオンが高いことが上げられる。北京と銀川のフライアッシュ

では、塩化物イオン濃度が大きく異なっていた。自動車排気粒子は、全炭素（主に煤）が約50%を占める特徴がある。アンモニウムイオンは、ガソリンの燃焼生成物とは考えられず、硫酸イオンの中和作用として外気から取り込まれた成分と考えられる。また、Al、Feなどは自動車本体を構成する素材由来、Pbは燃料由来（ディーゼル排気粒子中では不検出）と思われる。これら発生源化学組成を用いて推定した北京、銀川の発生源寄与率を表7に、各成分のヒット率と平均値をそれぞれ表8、表9にまとめた。表7に示す発生源寄与率は、実態を正確に反映しているわけではないが、土壤由来が多い傾向を

表6 発生源の化学組成一覧

μg/g	土壤系		フライアッシュ		自動車	
	北京	銀川	北京	銀川	ガソリン車	ディーゼル車
F	9	8	9	14	n.d.	n.d.
Cl	120	116	5570	10	39	n.d.
NO ₃ ⁻	138	75	15	n.d.	145	259
SO ₄ ²⁻	714	288	9490	5560	5830	9970
NH ₄ ⁺	4	9	n.d.	3	1260	750
T-C	20200	23200	19800	41500	488000	662000
CO ₃ -C	7640	13100	2400	590	n.d.	n.d.
Na	15500	12200	2310	6480	177	97
Mg	11500	14900	2730	14900	2010	267
Al	53300	60500	173000	95200	31400	533
P	735	848	1210	587	2480	582
K	18400	19700	5220	9760	1530	130
Ca	51500	54700	29800	58600	1970	3050
Sc	7	9	12	12	2	n.d.
Ti	3430	3730	7320	4920	352	30
V	72	75	101	119	27	2
Cr	42	77	39	62	650	21
Mn	539	627	365	701	920	17
Fe	24600	28700	32500	51000	18100	1210
Co	14	16	24	50	13	n.d.
Ni	22	33	31	55	53	n.d.
Cu	30	23	45	46	63	23
Zn	86	67	95	53	296	1100
Sr	330	264	936	1460	24	8
Y	13	18	50	32	3	n.d.
Ba	602	493	423	1210	115	6
La	23	31	84	44	7	n.d.
Pb	54	23	70	54	13500	9

示し、この発生源を抑えることが、北京、銀川の大気エアロゾル濃度を低めるのに効果的であることを示唆した。塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンのヒット率がほとんど0に近いのは、これら3成分が初めから一次粒子として排出される割合がほとんどないことを表している。重金属の中でCu、Znのヒット率が最も低く、選んだ3発生源の一次粒子で説明ができない。表6の組成比を超える量が大気中に放出されているか、別発生源からの供給を考える必要がある。北京市内で最近使用されている低硫黄炭を分析した結果、Al、Cu、Znの含有量は、それぞれ、6230、0.94、4.0ppmである。Alに対する比は、Cu (1.5×10^{-4})、Zn (6.4×10^{-4})となる。同様に、銀川の石炭では、Al、Cu、Zn含有量が5890、3.5、4.3ppm、Al比は、Cu (5.9×10^{-4})、Zn (7.3×10^{-4})である。表6中の北京フライアッシュのAl比は、Cu (2.6×10^{-4})、Zn (5.5×10^{-4})、銀川のフライアッシュでは、Cu (4.8×10^{-4})、Zn (5.6×10^{-4})である。石炭とフライアッシュのAl相対濃度比が同じ程度であることから、石炭燃焼過程でCu、Znが他元素に比べて特に大気中への放出率が高くなったと考えられない。大気エアロゾルへの寄与が高い別起源があると思われるが、それが何か今のところ特定できていない。Pbについては、表9に示すように、銀川の寄与推定のヒット率が126% (平均)、20~161% (範囲)であり、想定した3起源で十分説明ができた。北京の場合、173% (平均)、125~1115% (範囲)と常に高めになり、3起源で推定できる量が過剰となる。自動車排気粒子中のPb濃度が、北京では表6中の組成比よりも低下してきているのかもしれない。

乾性降水物は、大気エアロゾルの粗大粒子の沈着が支配的に寄与する。北京を例に挙げて、その寄与推定を試みた。前節図4に示した乾性降水物について、その平均的組成像を表10に表す。CMBの発生源データは、先の表6の値を利用した。表11、表12で示すように、土壌粒子の寄与が圧倒的に多く、自動車排気粒子の寄与

表7 CMB法から推定した発生源寄与率 (1998-2000年)

	(%)	平均	中間値	範囲
北京エアロゾル	土壌	76	78	0 - 94
	フライアッシュ	9	8	0 - 26
	自動車排出物	15	11	4 - 100
銀川エアロゾル	土壌	82	86	0 - 98
	フライアッシュ	14	6	0 - 100
	自動車排出物	7	6	0 - 27

表8 CMB法による化学成分別ヒット率 (北京エアロゾル)

(%)	平均	範囲
T-C	41	16 - 180
CO ₃ -C	119	0 - 821
Cl ⁻	7	0 - 28
NO ₃ ⁻	0	0 - 1
SO ₄ ²⁻	4	1 - 15
Na	146	2 - 207
Mg	79	29 - 110
Al	144	65 - 176
P	78	47 - 145
K	84	6 - 121
Ca	75	7 - 115
Ti	126	12 - 155
V	94	30 - 124
Mn	70	31 - 92
Fe	96	79 - 117
Cu	4	0 - 15
Zn	6	2 - 17
Pb	173	118 - 1155

表9 CMB法による化学成分別ヒット率 (銀川エアロゾル)

(%)	平均	範囲
T-C	42	15 - 134
CO ₃ -C	76	3 - 131
Cl ⁻	1	0 - 2
NO ₃ ⁻	1	0 - 3
SO ₄ ²⁻	4	1 - 32
Na	110	47 - 154
Mg	103	84 - 129
Al	131	99 - 195
P	83	33 - 129
K	93	52 - 132
Ca	75	28 - 113
Ti	130	90 - 164
V	107	83 - 154
Mn	107	39 - 149
Fe	119	80 - 185
Cu	14	2 - 49
Zn	11	1 - 48
Pb	126	20 - 161

表10 北京の乾性降水物の化学組成 (1998-2000年)

t/km ² /月	n	平均値	中央値	範囲
乾性降水物量	38	7.6	6.2	1.1 - 19.9
T-C	35	0.80	0.74	0.31 - 1.58
F	38	0.0102	0.0095	0.0041 - 0.0228
Cl	38	0.035	0.025	0.008 - 0.181
NO ₃ ⁻	38	0.066	0.051	0.015 - 0.244
SO ₄ ²⁻	38	0.37	0.28	0.09 - 1.31
NH ₄ ⁺	34	0.0177	0.0131	0.0001 - 0.0632
Na	38	0.085	0.077	0.026 - 0.207
Mg	38	0.097	0.084	0.021 - 0.210
Al	38	0.290	0.260	0.072 - 0.732
P	38	0.0064	0.0058	0.0020 - 0.0152
K	38	0.089	0.074	0.021 - 0.204
Ca	38	0.49	0.45	0.10 - 1.10
Sc	26	0.000030	0.000026	0.000003 - 0.000102
Ti	38	0.0175	0.0154	0.0049 - 0.0433
V	38	0.00043	0.00037	0.00011 - 0.00109
Cr	38	0.00050	0.00044	0.00008 - 0.00259
Mn	38	0.00402	0.00341	0.00100 - 0.00903
Fe	38	0.175	0.156	0.048 - 0.428
Co	38	0.000137	0.000128	0.000039 - 0.000292
Ni	38	0.00047	0.00036	0.00006 - 0.00229
Cu	38	0.000398	0.000364	0.000077 - 0.000734
Zn	38	0.0087	0.0059	0.0001 - 0.0232
Sr	38	0.00258	0.00240	0.00088 - 0.00590
Y	20	0.000116	0.000113	0.000039 - 0.000191
Mo	38	0.00074	0.00065	0.00021 - 0.00202
Cd	20	0.0000178	0.0000180	0.0000022 - 0.0000465
Ba	38	0.0113	0.0087	0.0017 - 0.0318
Pb	38	0.00112	0.00100	0.00013 - 0.00245

はほとんどなく、大気エアロゾルと大きな違いを見せた。それゆえ、重金属類のヒット率は、大気エアロゾルと比べて高くなった。陰イオン成分と全炭素はヒット率が低く、一次粒子以外の沈着機構が働いていることを示した。後述する基礎的反応実験が示すように、ガス 粒子反応による沈着機構が大きなウェートを占める可能性がある。

前節図4のモニタリング結果において、月間の最低降水量が北京では約5トン/km²、銀川では約10トン/km²、蘭州で約15トン/km²であった。そのベースライン量に、季節に応じて各発生源からの負荷の大小が加わる。黄砂現象が頻繁に観測される北京の春季では、乾性降水物量

表11 CMB法から推定した発生源寄与率 (1998-2000年)

	(%)	平均	中間値	範囲
北京乾性降水物	土壌	84	83	72 - 100
	フライアッシュ	15	17	0 - 27
	自動車排出物	1	1	0 - 2

表12 CMB法による化学成分別ヒット率 (北京乾性降水物)

(%)	平均	範囲
T-C	20	7 - 49
Cl ⁻	26	0 - 68
NO ₃ ⁻	2	0 - 3
SO ₄ ²⁻	4	1 - 10
Na	105	40 - 153
Mg	72	47 - 105
Al	164	136 - 186
P	83	50 - 101
K	123	87 - 150
Ca	68	44 - 95
Ti	154	116 - 188
V	117	98 - 138
Mn	87	41 - 110
Fe	98	71 - 115
Cu	57	21 - 88
Zn	27	2 - 493
Pb	109	99 - 126

が約20トン/km²，銀川で20～40トン/km²，蘭州で40～50トン/km²であった。乾性降水物の寄与推定結果を基に，春季における高沈着現象は，土壌起源系物質（ほとんど黄砂）によることが裏付けられた。その差が全て黄砂による負荷と考えると，北京での春季沈着量は月間約15トン/km²となる。

2.2.3 土壌基準の元素濃縮係数による評価

北京，銀川の大気エアロゾルでは，土壌起源系粒子の寄与の高いことが明らかとなった。土壌の化学組成を基

準にした元素濃縮率（EF値）は，各元素の土壌寄与を理解する尺度の一つである。EF（Enrichment Factor）値は，以下の式で求めた。

$$EF値 = (X/AI) / (X/AI)$$

ここで，分子は大気エアロゾル中の各元素のAI相対濃度比，分母はその地域における土壌中の各元素のAI相対濃度比である。EF値が，1に近い元素は土壌由来の占める比率が高く，1から離れるに従って土壌への他成分からの負荷が多いことを意味する。その結果を図11，図12にまとめた。濃縮係数の大きさによる元素配列順

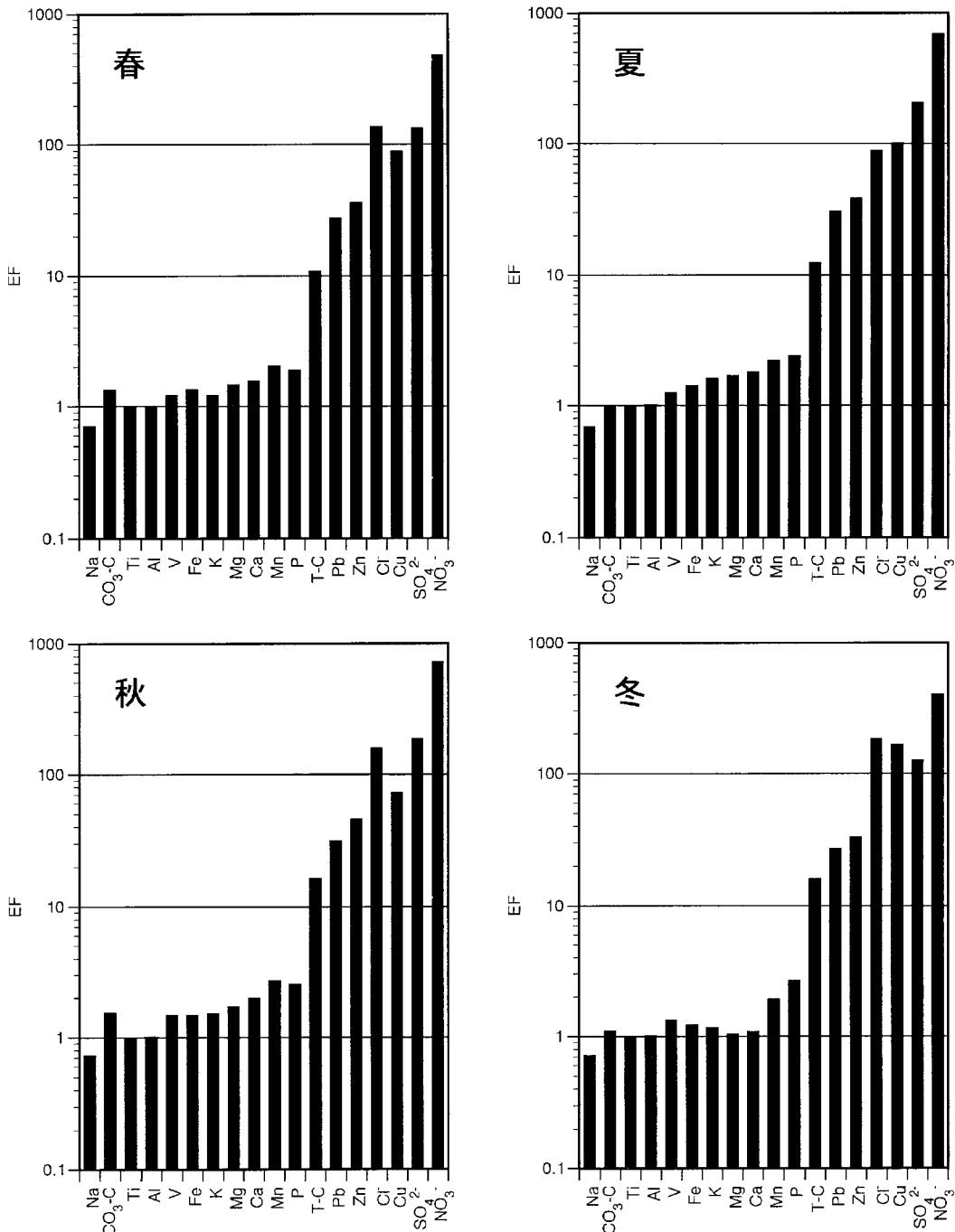


図11 北京のエアロゾルの季節別濃縮係数（EF値）

や棒グラフのパターンは、両都市とも、季節によらず類似していた。棒グラフパターンを見ると、北京ではPを境にしてEF値が大きく変わっている。全炭素、Pb、Zn、Cu、陰イオン3種の濃縮率が高く、他起源からの高濃度負荷があることを示している。銀川も同様に、Caを境にしてEF値が明らかに大きく変わっており、全炭素、Pb、Zn、Cu、陰イオン3種の濃縮率が高かった。つまり、Na~P（北京）、Ti~Ca（銀川）の各元素は、土壌起源の割合の高い元素と見なすことができ、V、Mn等

もその範疇に入る。このグループの元素が、土壌起源系エアロゾルの指標となる可能性がある。このグループの元素について、表6中の発生源別濃度組成を比較すると、フライアッシュや自動車排気粒子中に多く存在しない炭酸塩炭素が土壌起源系指標元素の有力な候補の一つであることが明らかである。本プロジェクト研究では、前述したように、北京では地上高54mの地点、銀川では地上高20mでモニタリングを行った。したがって、道路ダストの影響はほとんどないと考えられる。黄砂のような風

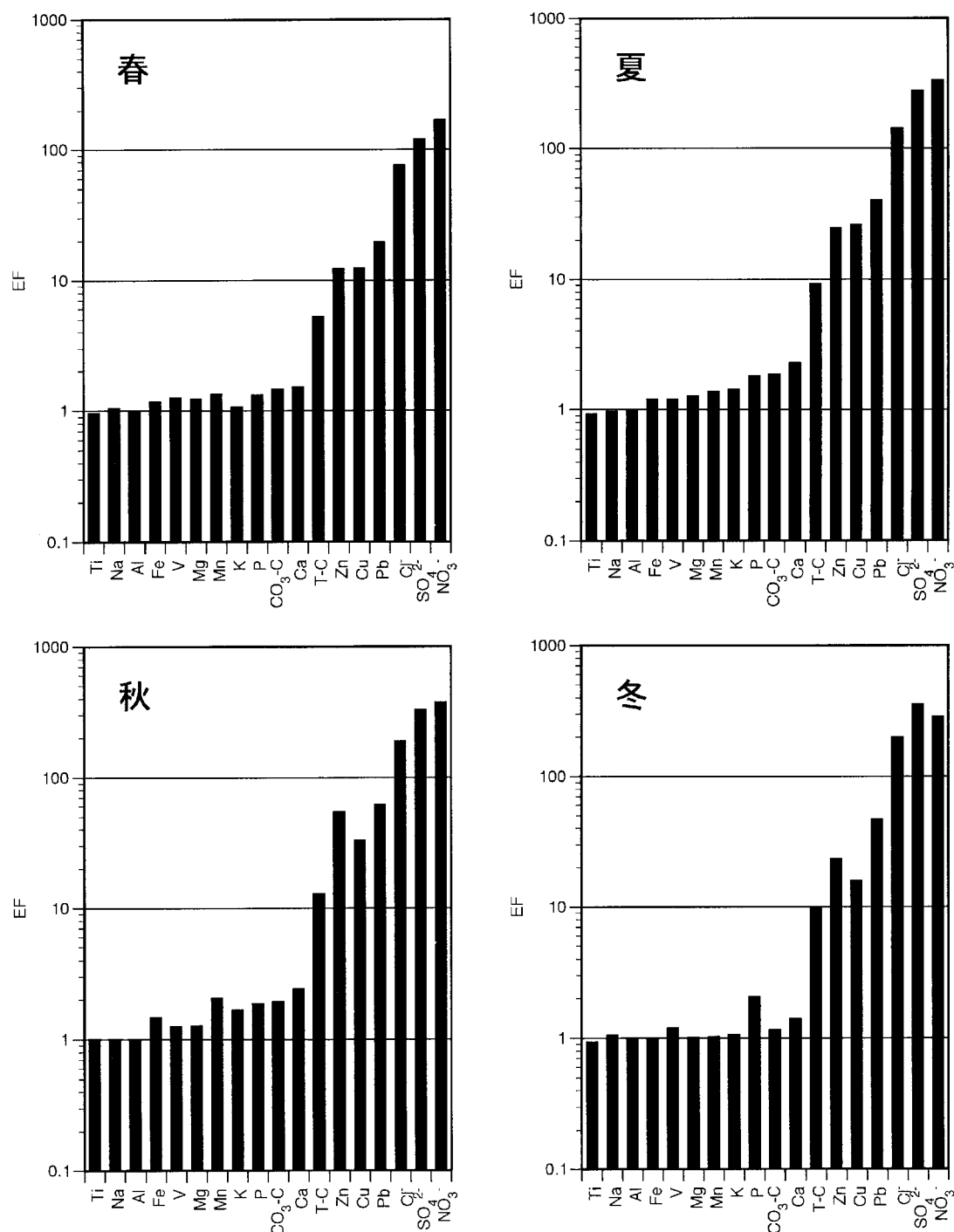


図12 銀川のアεροゾルの季節別濃縮係数 (EF値)

送土壌粒子と道路巻き上げダストとも炭酸塩が主成分であることから、地上付近でのモニタリングを行う場合、他の指標成分による区別も必要となろう。

前節の寄与率推定で比較的ヒット率の良かったPbが、土壌からの濃縮率が数十倍であることは、起源の説明因子が土壌でなく自動車排気粒子とフライアッシュであることを裏付けている。当然のことながら、ガスからの粒子化による寄与が高い SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等も、濃縮率が高い。

2.2.4 化学形態別粒径分布

大気エアロゾル中の元素の起源は、CMB法や元素濃縮係数などによって統計解析されるほか、粒子径によっても区別することができる。もし、粒子径ごとにCMB法を適用することができれば、さらに信頼性の高い推定が可能となろう。しかし、試料数が期待できない場合でも、その粒径別のエアロゾル特性を見ることによって元素の由来を推定する情報となる。一般に、ガスからの二次生成粒子や物の燃焼によって生成する粒子はサブミク

ロンに多く存在し、土壌起源系エアロゾル等、機械的摩擦や砕裂作用によって生じる粒子は数ミクロンの粒径に多く存在することが知られている。

大気エアロゾルの季節ごとの粒径分布を図13にまとめた。日本の東京や大阪等の都市域では、一般的に微小粒子側(約 $2\mu m$ 以下)に存在する割合が、粗大粒子側(約 $2\mu m$ 以上)と同じか上回ることが多い。中国首都である北京では、微小粒子側の存在割合が粗大粒子側を上回るほどではないが、微小粒子側と粗大粒子側の両ピーク濃度比が約3:4であった。銀川では粗大粒子側の存在割合が圧倒し、両ピークの濃度比は約1:3であり、春季にその比が大きくなる傾向があった。粗大粒子側には、土壌起源系粒子をはじめとし自然起源系粒子が多く存在する。中国の黄砂エアロゾルも例外でなく、図14に示すように、粗大粒子側に圧倒的に多くの重量割合が存在する。その粗大粒子側のピークは、北京も銀川も粒径 $5\mu m$ 付近にあり、図13で例示した非黄砂時の粗大粒子側ピーク粒径と区別がつかない。黄砂現象時ほど顕著

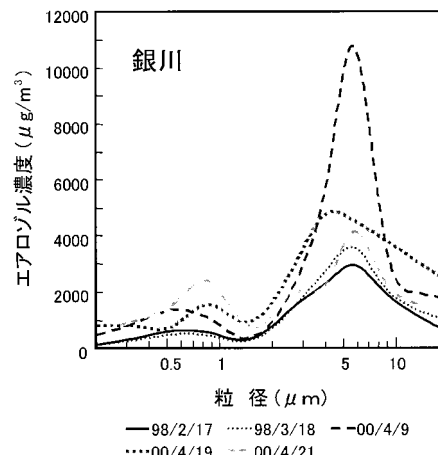
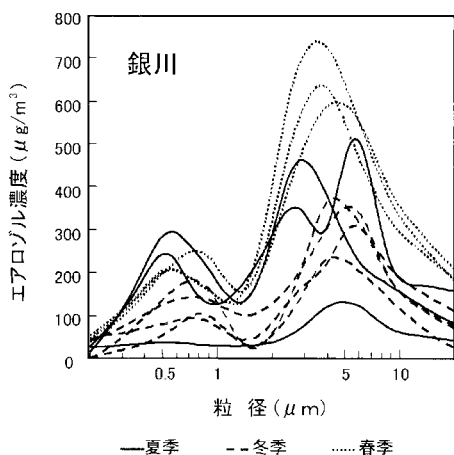
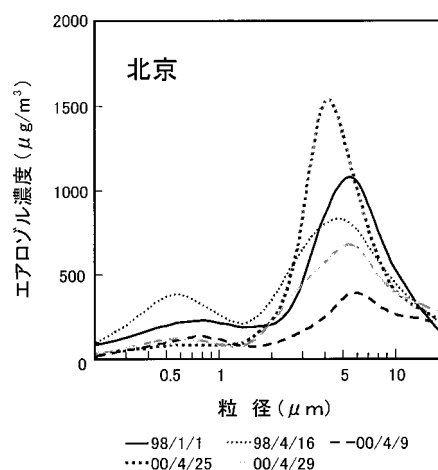
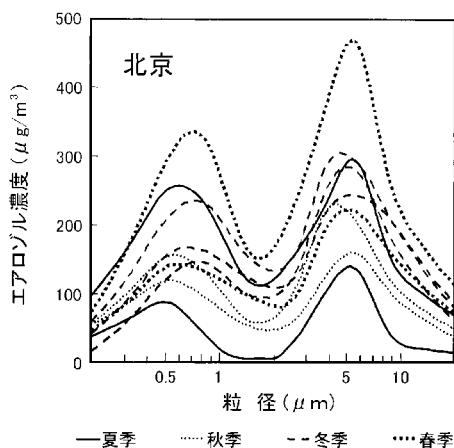


図13 大気エアロゾルの粒径分布

図14 黄砂エアロゾルの粒径分布

北京

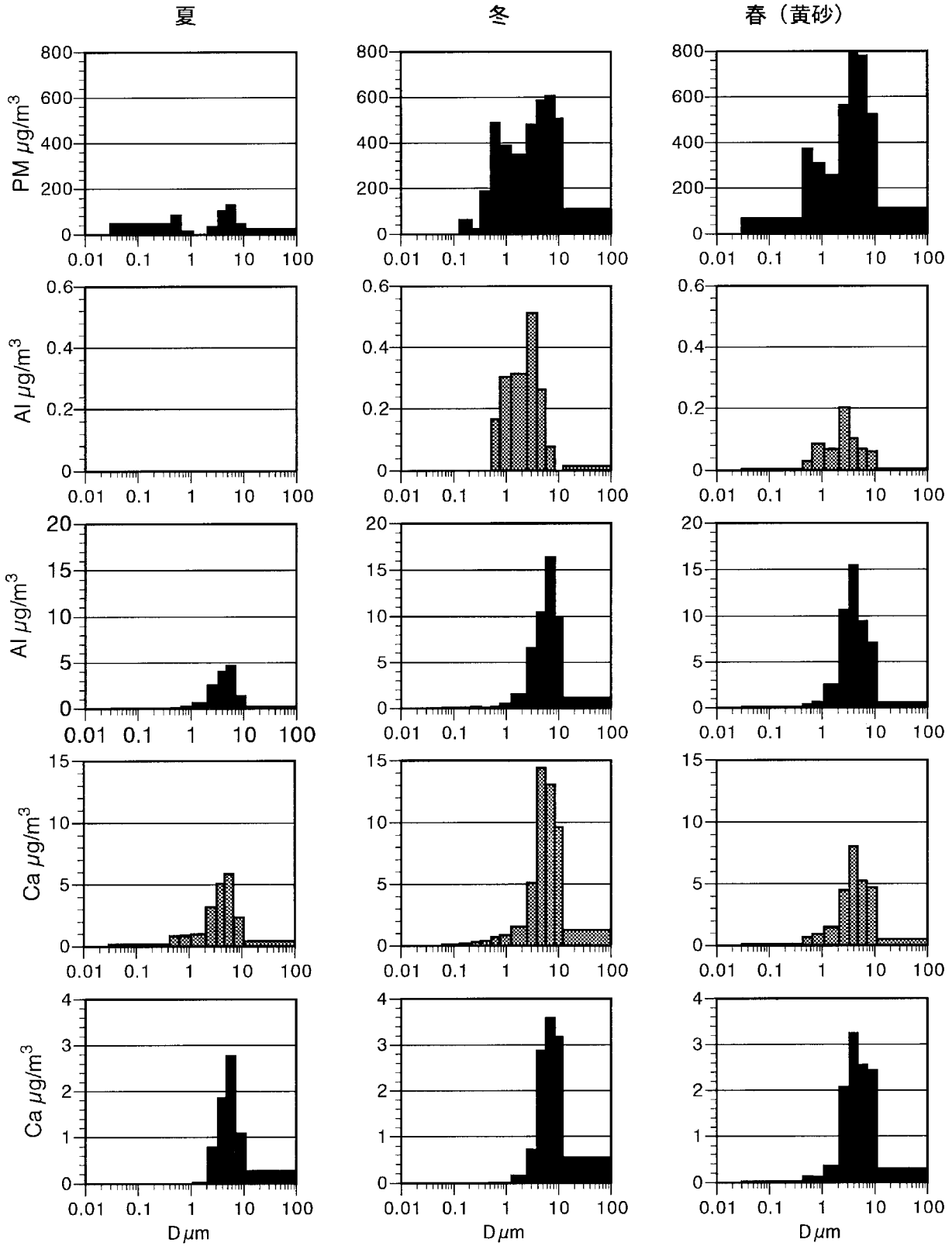


図15 北京で採取されたエアロゾルの化学成分別粒径分布
 黒い棒グラフ (PMを除く) は不溶性成分を, 灰色の棒グラフは水溶性成分を示す。

北京

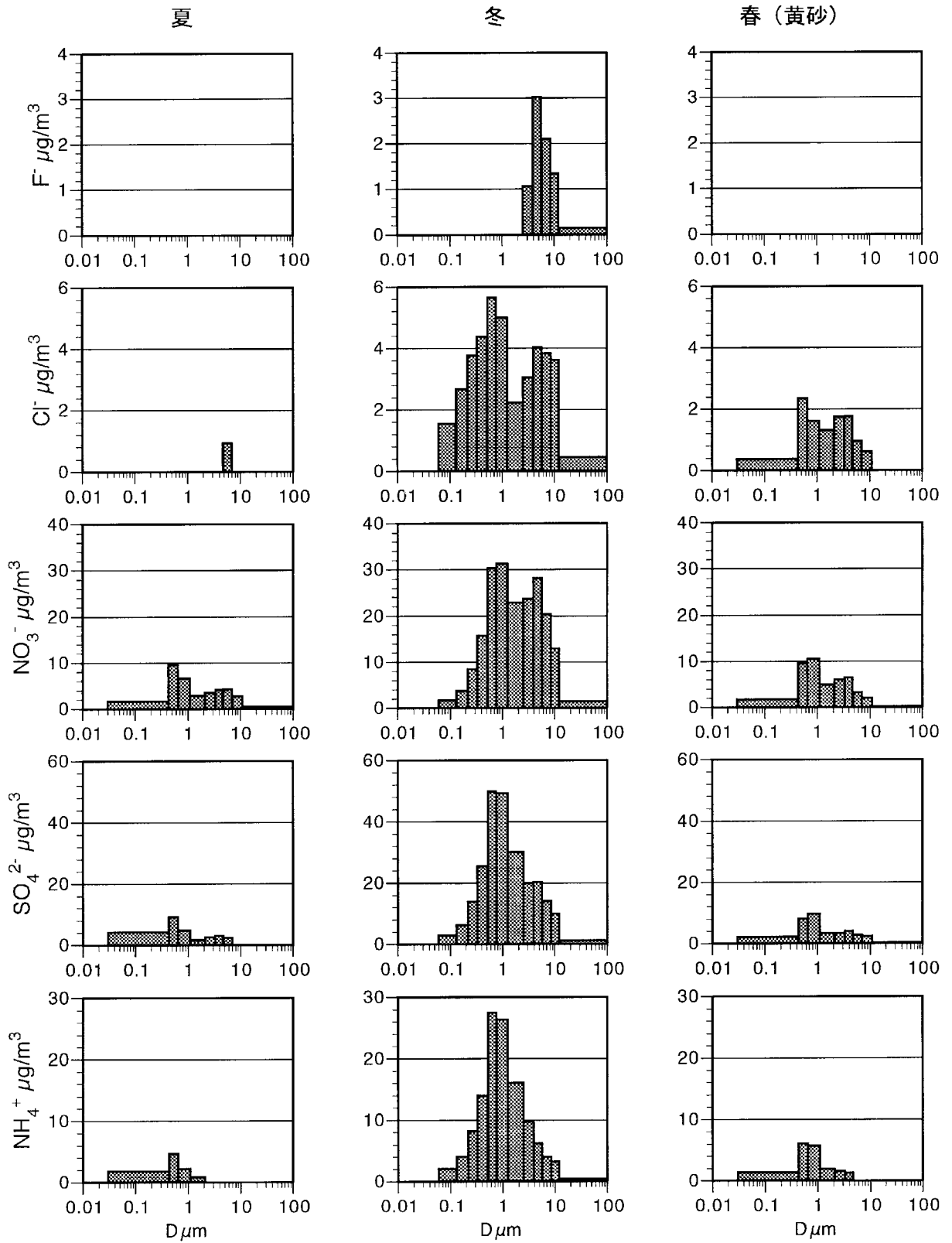


図15・2 (つづき)

北京

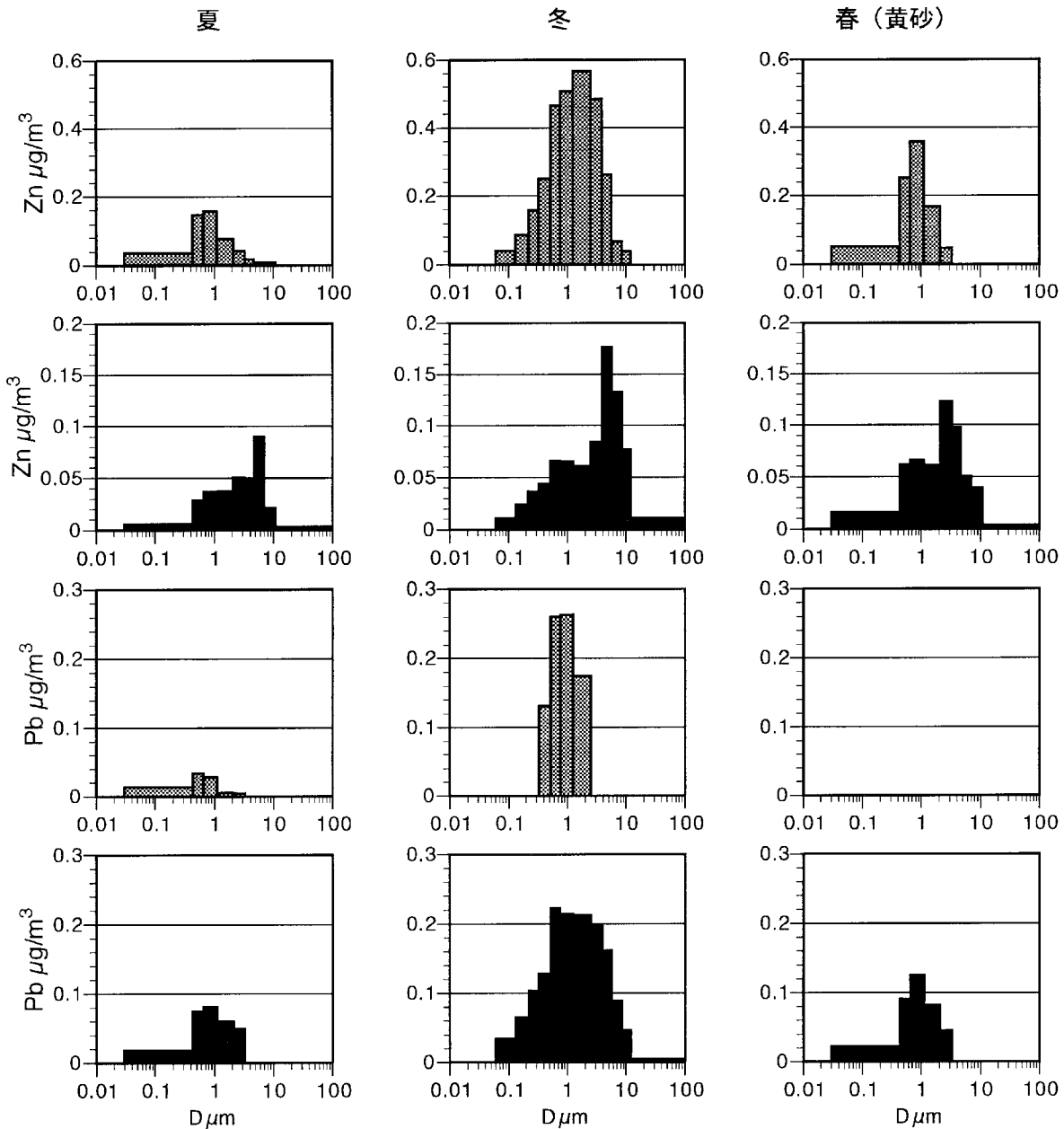


図15-3 (つづき)

ではないが、平常時でも土壌起源系エアロゾルの存在について考慮すべきことを示唆している。

その化学成分について、暖房期、非暖房期および黄砂時の粒径分布を調べた。図15、図16にいくつかの成分を例示した。石炭燃焼由来物質として特徴的なフッ素イオンは、冬季の粗大粒子側に存在した。一般的に、硫酸イオン、硝酸イオンをはじめ、酸性イオン種がガスから粒子化する場合、酸として存在するかアンモニウム塩となることが知られている。それら二次生成粒子は、微小

粒子側に支配的に存在する。フッ素イオンが粗大粒子側に多く存在することは、その粒子形態がアンモニウム塩ではなく他のアルカリ物質塩として存在することを意味する。相手イオンは、粗大粒子側で圧倒的に濃度が高いカルシウムイオンしか考えられない。おそらくその経路は、石炭燃焼で放出されたフッ素はフッ化水素ガスとして大気中に存在し、アルカリ性の性質を持つ土壌起源系粒子（例えば黄砂エアロゾル）と反応し粒子化したと考えられる。同じことが他の酸性イオン種（硫酸イオン、

銀川

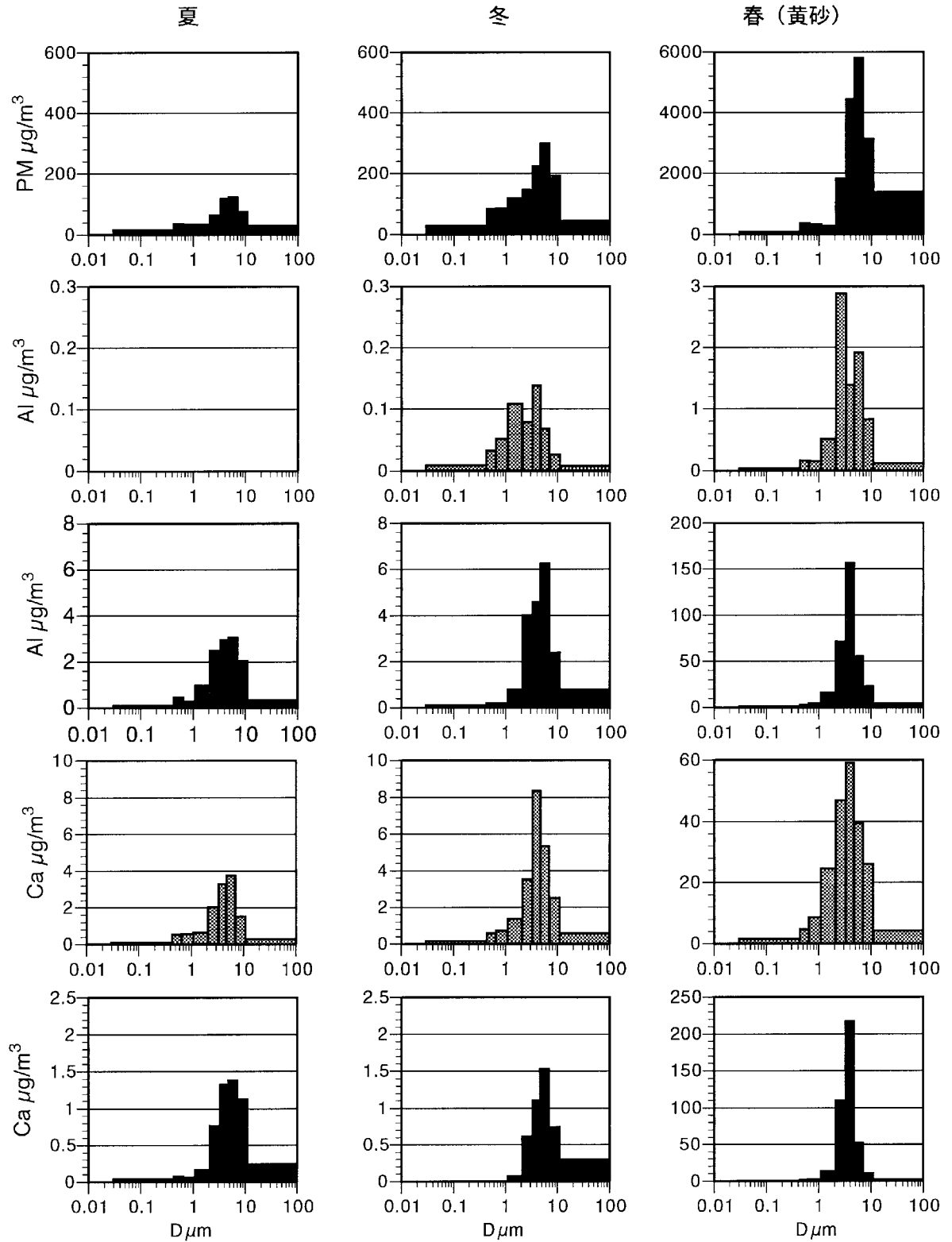


図16 銀川で採取されたエアロゾルの化学成分別粒径分布
 黒い棒グラフ (PMを除く) は不溶性成分を, 灰色の棒グラフは水溶性成分を示す。

銀川

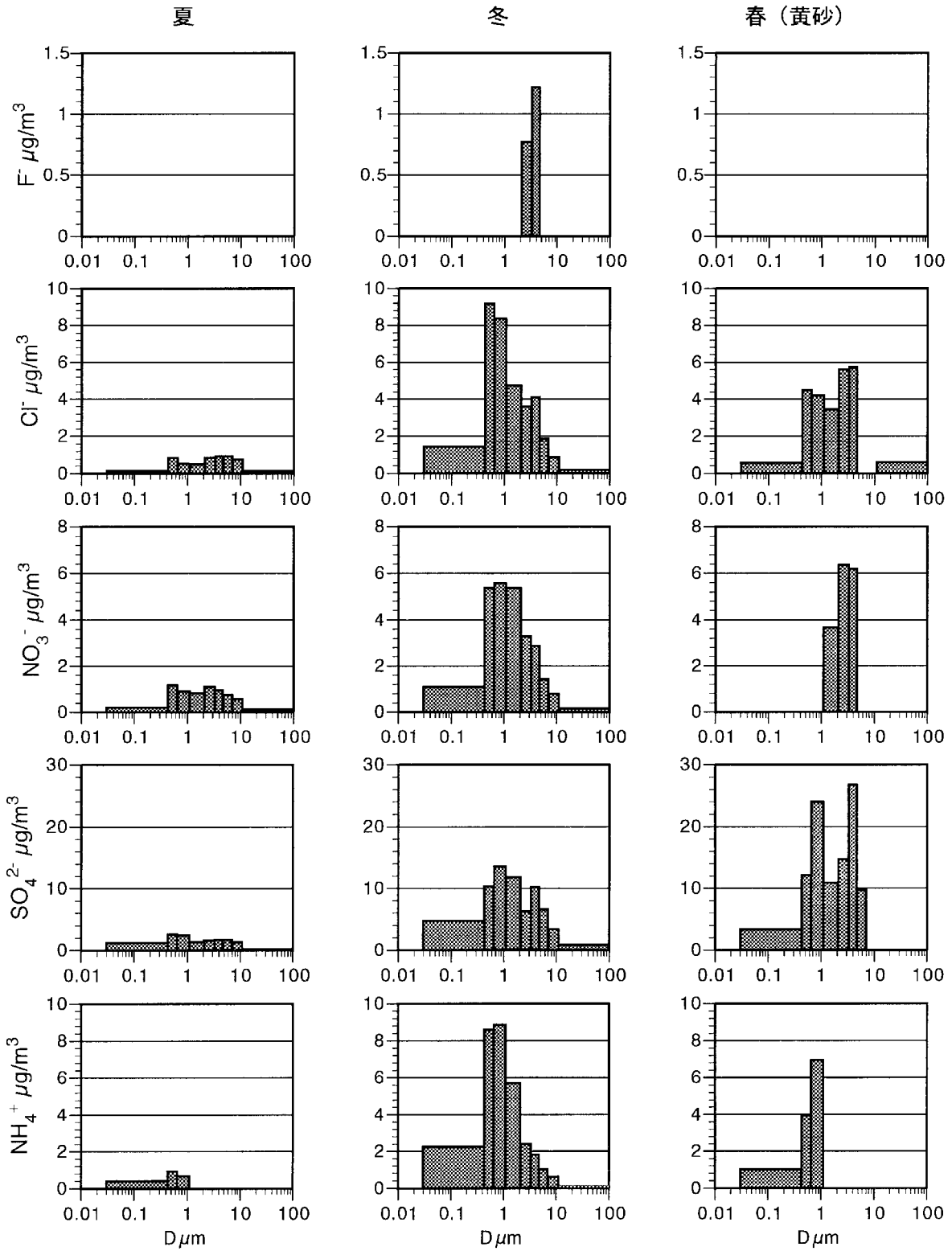


図16・2 (つづき)

銀川

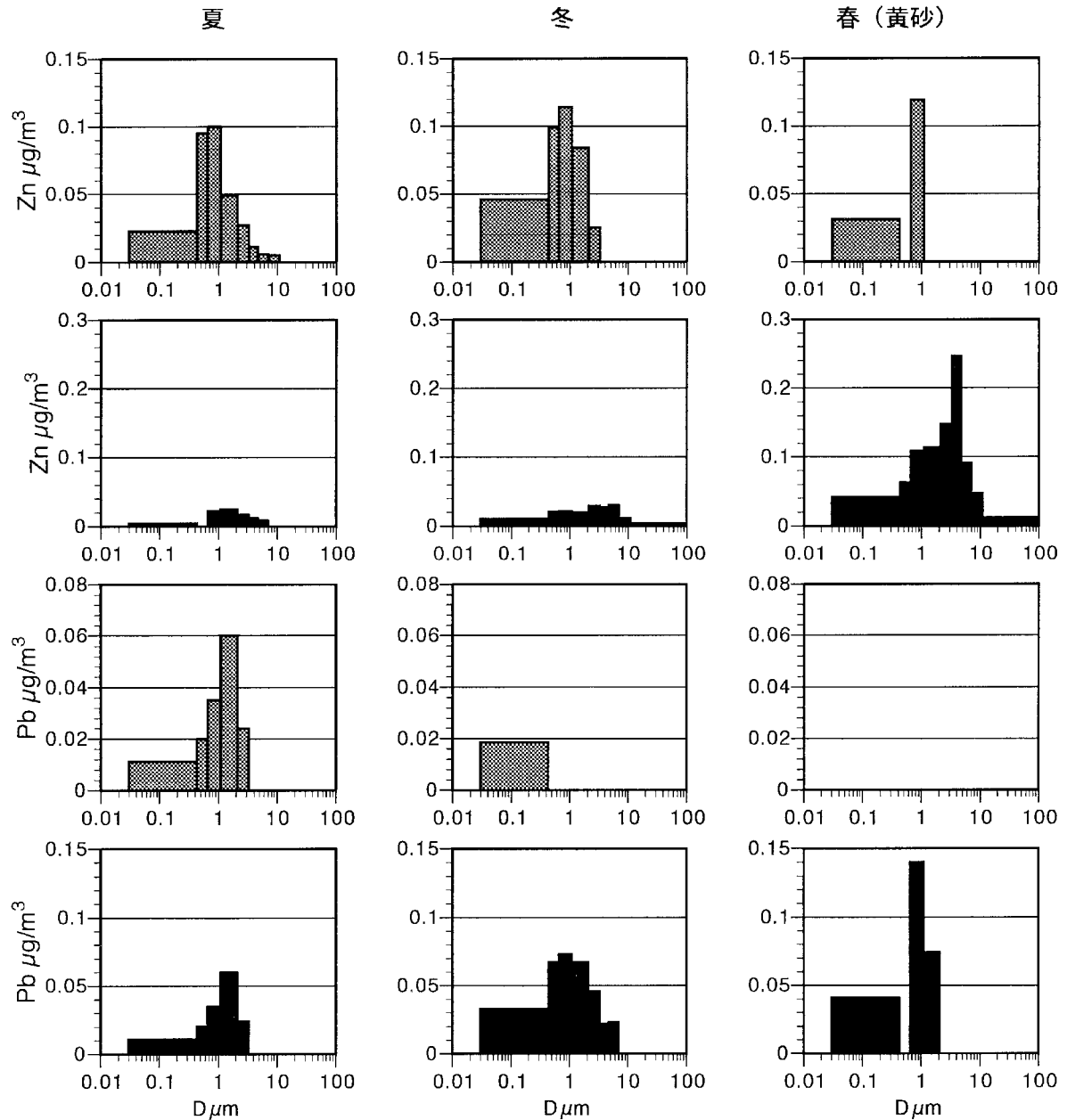


図16・3 (つづき)

硝酸イオン，塩化物イオン)についても考えられる。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， NH_4HSO_4 ， NH_4NO_3 ， NH_4Cl として存在するとすると， $(\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+)$ ， $(\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+)$ ， $(\text{Cl}^-/\text{NH}_4^+)$ のそれぞれの濃度比が2.7(NH_4HSO_4 の場合5.3)，3.4，2倍となるはずである。アンモニウムイオンは，粒径 $0.5\sim 0.8\ \mu\text{m}$ に最大濃度を示す一山分布形を成し， $2\ \mu\text{m}$ 以下の微小粒子側に多く存在した。微少粒子側における硫酸イオン，硝酸イオン，塩化物イオンの3種の陰イオン総量とアンモニウムイオンの間の濃度比は約3

であり，大略イオンバランスがとれている。粗大粒子側では，アンモニウムイオン量だけでは陰イオン量に対し圧倒的に不足する。イオンバランスを考えると，粗大粒子側の水溶性カルシウムイオン量を加える必要がある。ゆえに，これら3種の酸性ガス成分も，フッ素イオンと同じく，その成分別粒径分布形は，土壌粒子との反応による粒子化機構を考慮する必要性を示唆している。銀川でも，同様の傾向を示した。

重金属類の場合，土壌由来の割合が高いアルミニウム

は、粗大粒子側に圧倒的に多く存在する。一方、土壤基準の濃縮係数が高かった鉛、亜鉛は、季節を問わず、微小粒子側に多く存在した。微小粒子側における不溶性イオン量に対する水溶性金属イオンの比率が高いことから、この領域の金属は、水に溶けやすい形態（例えば、酸性イオン種との化合物）で存在する割合が高いことを示した。つまり、燃焼によって大気中に放出された重金属系エアロゾルは、酸化物として存在する割合が低いこ

とを意味している。

北京の暖房期と非暖房期の化学組成を例に上げて、その微小粒子側と粗大粒子側の濃度比を表13にまとめた。先の土壤濃縮係数が高い成分は、微小粒子側に多く存在する成分であることがわかる。夏季、冬季とも、その比の値がAlと近似するMg, Ca, Ti, Fe, Srは、粗大粒子側に多く存在し、常に土壤起源の比率が高い元素であった。

表13 大気エアロゾル中の微小エアロゾルと粗大エアロゾルの化学組成例（北京，1998年）

($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	夏 季			冬 季		
	微小 (F) ($< 2 \mu\text{m}$)	粗大 (C) ($> 2 \mu\text{m}$)	F/C	微小 (F) ($< 2 \mu\text{m}$)	粗大 (C) ($> 2 \mu\text{m}$)	F/C
NH ₄ ⁺	3.62	n.d.	-	20.9	4.5	4.7
SO ₄ ²⁻	8.27	1.40	5.9	37.8	12.4	3.1
NO ₃ ⁻	5.96	3.08	1.9	24.7	16.0	1.5
Cl ⁻	n.d.	0.16	-	5.35	2.90	1.8
F	n.d.	n.d.	-	n.d.	1.4	-
Na	n.d.	0.21	-	0.98	1.34	0.73
Mg	0.11	0.87	0.13	0.18	1.91	0.095
Al	0.31	2.46	0.12	0.86	8.58	0.10
P	0.053	0.080	0.66	0.311	0.290	1.1
K	1.25	0.57	2.2	3.33	1.90	1.8
Ca	0.83	4.69	0.18	1.0	10.5	0.099
Ti	n.d.	0.072	-	0.077	0.556	0.14
V	n.d.	n.d.	-	n.d.	0.013	-
Mn	0.0050	0.045	1.1	0.129	0.133	0.97
Fe	0.35	1.74	0.20	0.99	5.71	0.17
Ni	0.0091	0.0096	0.94	0.0027	0.0150	0.18
Cu	0.026	0.004	6.7	0.041	0.028	1.5
Zn	0.156	0.055	2.9	0.54	0.25	2.2
As	0.0110	0.0038	2.9	0.0325	0.0195	1.7
Sr	0.0040	0.0274	0.14	0.009	0.132	0.067
Pb	0.099	0.010	9.4	0.395	0.092	4.3
IC (無機系炭素)	5.0	2.2	2.3	8.7	12.0	0.73
OC (有機系炭素)	6.3	8.1	0.77	30.6	11.8	2.6

2.3 有機化学成分

2.3.1 アルカン類とPAH類の季節変動

炭素成分は、有機系炭素と無機系炭素に分けられ、無機系炭素は、不定形黒色炭素（いわゆる煤）と炭酸塩炭素に分けられる。その長期経年変化については既に述べた。その有機系炭素中の化学成分について調べた。

大気エアロゾル試料からの有機化学成分の注出は、後述する毒性評価試験結果との関連を追及するために、図17で示す前処理方法を採用した。ハイボリューム試料およびアンダーセン試料の一部（直径30mmあるいは47mm）をジクロロメタン10mlに浸し、20分間の超音波抽出を行う。遠心分離操作後、残渣について、さらに10mlのジクロロメタンを使って繰り返し抽出する。1回目と2回目の溶媒を合わせ、その一部を窒素雰囲気中で常温濃縮する。その濃縮液について、GC/MS分析装置による有機化合物測定を行った。残り残渣については、窒素雰囲気中で常温乾燥後アセトン溶液に再溶解し、マイクロトックスによる急性毒性試験、発光細菌遺伝毒性評価試験（MBG）に用いた。GC/MS（島津製QP-5000，J&W社製DB-5キャピラリー使用）を使って、炭素数12から36までのn-アルカン類を分析，芳香族炭化水素（PAH）類については、USEPA標準溶液で同定できる16成分について分析した。測定した16成分のPAH類は、以後の図表において、次に対応する記号で表すことにする。分子量の小さい種から，A:naphthalene, B:acenaphthylene, C:acenaphthene, D:fluorene, E:phenanthrene, F:anthracene, G:fluoranthene, H:pyrene, I:benzo (a) anthracene, J:chrysene, K:benzo (b) fluoranthene, L:benzo (k) fluoranthene, M:benzo (a) pyrene, N:indeno (1,2,3-cd) pyrene, O:dibenzo (ah) anthracene, P:benzo (ghi) perylene。これらPAH類を環数で分類すると，2環：A 3環：B, C, D, E, F 4環：G, H, I, J 5環：K, L, M, O 6環：N, Pとなる。

図18，図19は，1998年の北京大気エアロゾル中のアルカン類とPAH類の月別変化を示したものである。それぞれ分布形が季節によって変化した。アルカン類は，秋季～冬季～春季に炭素数の軽い方に分布形を成し，春季～夏季～秋季には炭素数の重い方に分布形を成していた。PAH類も，夏季よりも冬季に分子量の小さい種の存在が目立った。この傾向は，同時観測した銀川や蘭州においても変わらず，また他の年においても同様であった。前述したように，北京のモニタリング定点に影響を

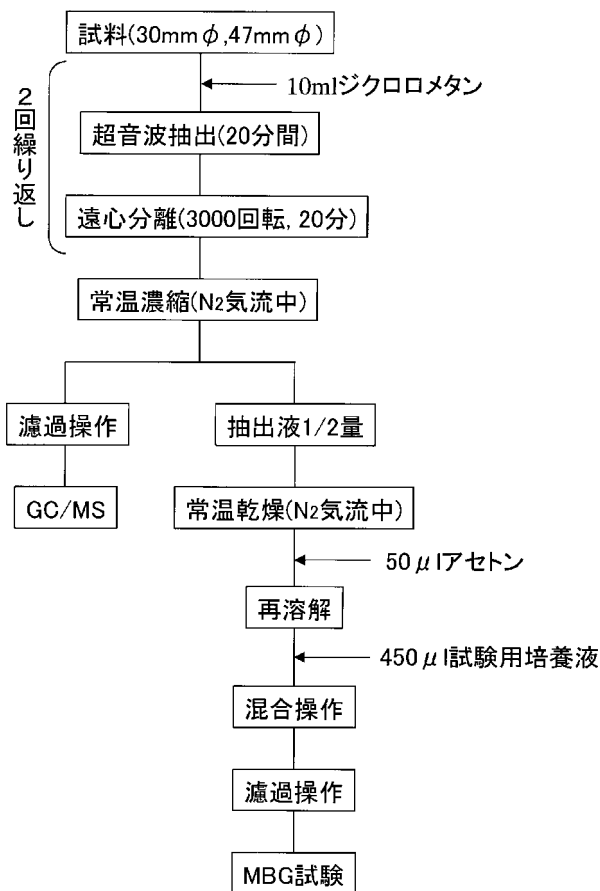


図17 有機化合物分析および毒性試験の前処理手順

及ぼすような大きな工場群が近くにない。夏季に南成分の風向が優先する。その方向にある天津工業地帯からは約100km離れている。北京市都市大気エアロゾル中の有機化学成分濃度は夏季に低いので，天津からの影響はそれほど大きくない。ゆえに，1年を通して北京市内の人為発生源の主なものは，市内の石炭を熱源とする中小ボイラー等と中央の供熱局由来，自動車排気成分由来と単純化してもそう間違いではないと考えられる。炭素成分は非暖房期と暖房期で明確な周期変動が見られた。

図18は，上段4カ月が冬季，中段4カ月が春季と秋季，下段4カ月が晩春から夏季になるように配列した。

n-アルカン類において，冬季は炭素数20～25の分子量が最大濃度となるような分布をしているが，気温が高い季節に移行するに従って，ガス状での存在比が高い低炭素数のn-アルカン類がエアロゾル中に極端に存在しなくなる。ところで，n-アルカン類は，化石燃焼由来と植物由来の両方がある。炭素数が奇数のアルカン類総和を偶数のアルカン類総和で除した値（Carbon Preference

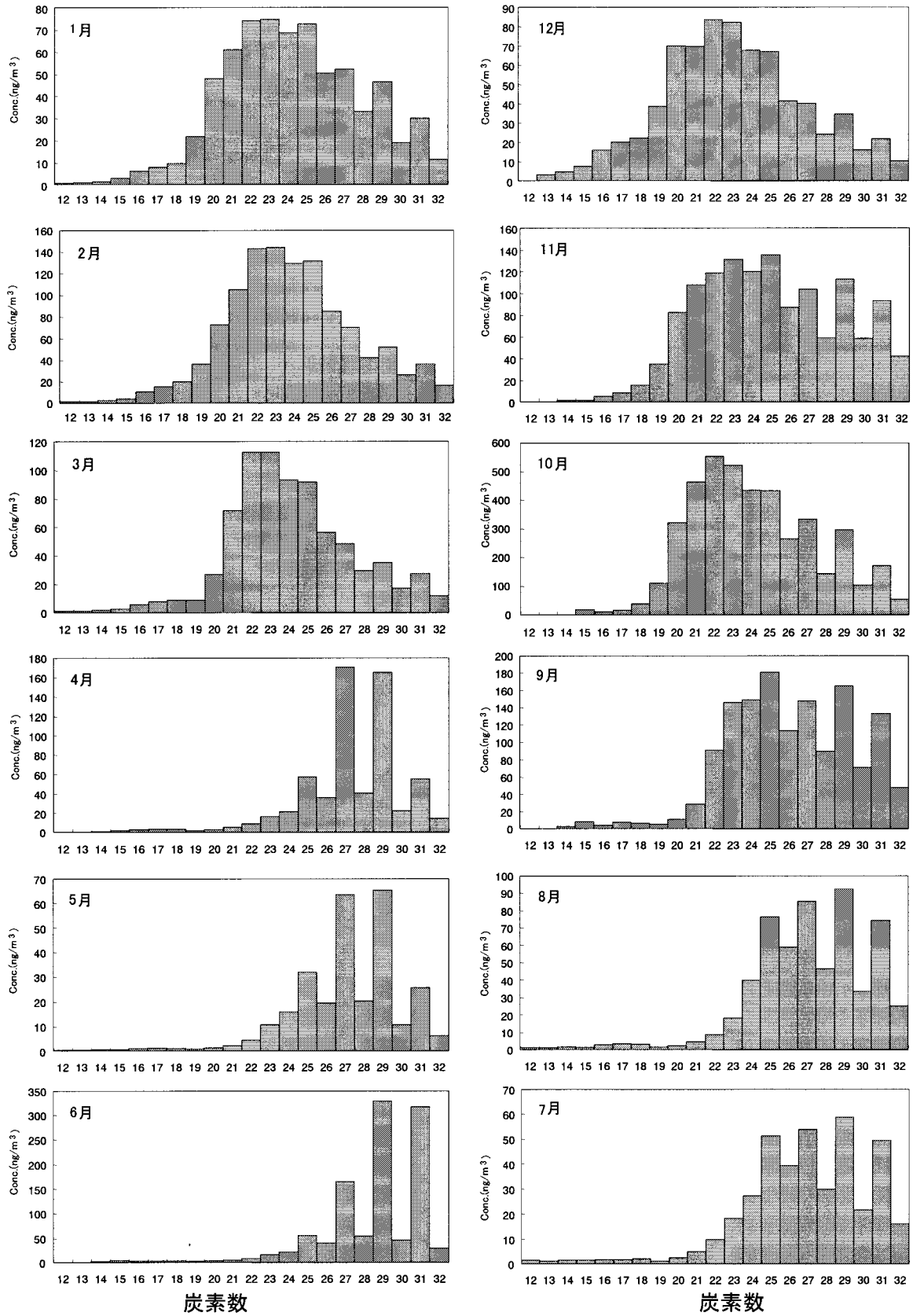


図18 大気エアロゾル中のアルカン類の成分分布月別変化（北京，1998年）

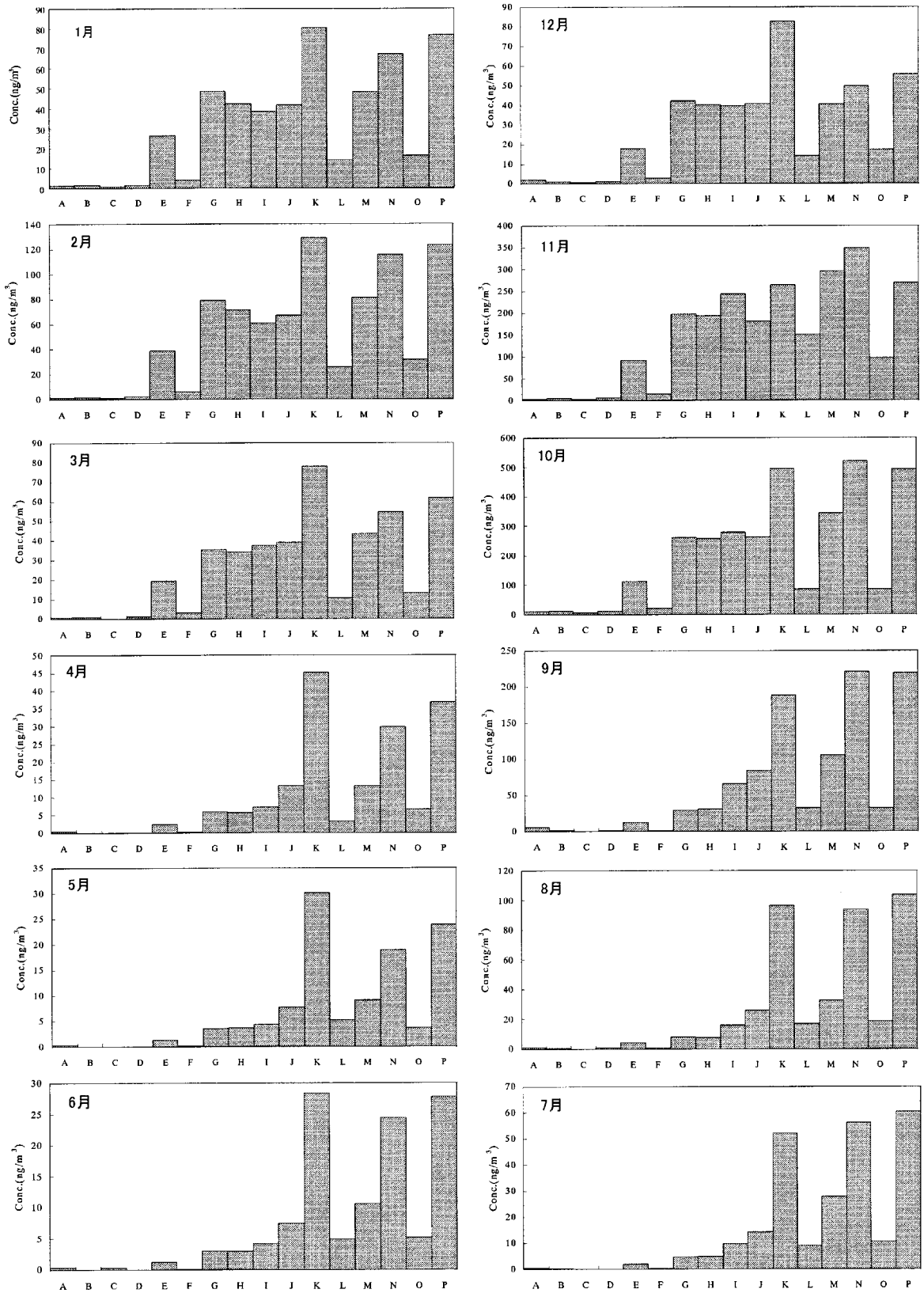


図19 大気エアロゾル中のPAH類の成分分布月別変化（北京，1998年）

Index, CPIと略す)が化石燃料と植物由来の目安と言われ、CPIが1に近ければ化石燃料由来が多く、3よりも大きいとワックス等植物由来の比率が高いとされている。図18に示すアルカン類のCPIは、4~6月にかけて3前後、冬季は1に近い値であった。CPIが高い場合の特徴は、典型的な田園地帯の報告例と同じく、炭素数27,29,31のアルカン類の存在が際だったパターンを示した。ディーゼル排気粒子等化石燃料由来のアルカン類の特徴は、植物由来に比べ、炭素数20~22が多く存在するという報告がある。図18の冬季において、この炭素数のアルカン類の存在が目立っており、化石燃料由来が多いことを示した。

図19に示すように、PAH類もn-アルカン類と同様であり、気温が高くなる夏季に、環数の少ないPAH類の濃度が極端に少ない。PAH類は、発生源によって特徴的なパターンがあると報告されている。高速道路トンネル粉塵中には、3,4環のPAH類が多く存在し、ディーゼル車排気粒子中のPAH類は、ガソリン車に比べ環数が小さい傾向がある。微粉炭中のPAH類は、4環の存在比が際だって高い。田園地帯の大気エアロゾル中には、4-6環のPAH類が多く存在すると言われている。北京市内の石炭燃焼ボイラーの煤を分析すると、ジクロロメタン抽出された全PAH量の50%以上が4環類であった。図19のPAH類について環数で見ると、冬季と比べ、5環(K, L, M, O)に対する4環(G, H, I, J)の比が夏季に著しく低下するが、2(A), 3(B, C, D, E, F), 6環(N, P)との比は季節変動が少なかった。夏季に、石炭燃焼由来のPAH類が極端に少ないのか、あるいは、夏季冬季の気温差による粒子存在比変化が4環のPAH類に強く反映するのかもしれない。

2.3.2 MBG試験法による質的評価

エアロゾルおよび化学成分は、ともに重量濃度によって規制されている。ところが、大気エアロゾル中の全有機化合物は多種にわたり、図17で示す前処理操作で全種類が測定されるわけではない。不明の物質も含めて大気エアロゾルの新たな評価指標を持つことは、エアロゾルによる環境影響を複眼的にとらえる可能性を与える。不明の化学物質を含め抽出成分の総合評価という観点から、エームズ試験等の毒性評価試験も有効な手法の一つと言われている。本研究では、埋立地浸出水の毒性評価手法の一つとして開発された海洋発光細菌(Vibrio fis-

cheri (M169))による遺伝毒性試験(MBG)法の大気エアロゾル試料への応用を試みた。

MBG法は、無菌操作を必要とせず、非常に高感度で微量試料で短時間判定が可能な方法である。MBG法の直接試験(-9試験)と代謝活性によるMBG法(+9試験)を並行して行った。両試験のうち、+9試験による感度が高く、しかも再現性が良かったので、以後の結果はすべて+9試験による。図20は、北京、銀川の大気エアロゾル中のアルカン類各成分、PAH類各成分を総和した類ごとの濃度およびMBG強度の月別変化を比較したものである。アルカン類、PAH類濃度およびMBG強度とも、夏季に極小となるパターンを示した。MBG値(Potency/m³)は、0~10, 10~100, 100~1000, 1000以上、の4段階で区分される指数的評価が可能である。それら有機化学成分とMBG強度との相関関係について調べた。図21, 図22は、3都市の1998~2000年にわたる大気エアロゾル中アルカン類およびPAH類濃度とMBG強度の関係をまとめたものである。MBG強度は、アルカン類と全く関係(R²=0.24)が見られず、PAH類と相関関係(R²=0.61)が認められた。図23は、粒径別の全炭素成分、有機化学成分、MBG強度をまとめたものである。全炭素含有量は、粒径約2μmを境にし、微小粒子側と粗大粒子側で同程度存在していた。これは、有機系炭素は微小粒子側に、無機系炭素は粗大粒子側に多く存在し、その合成として炭素成分の分布パターンが形成されていることを表している。この有機系炭素のうち、アルカン類は2山分布を成し、PAH類は主に微小粒子側に存在した。図中、MBG強度の色別分布が示すとおり、MBG強度の強い化学成分も微小粒子側に多く存在した。これらの結果は、MBG強度の強弱と対応する化学成分の一つがPAH類である可能性を示唆している。有機系炭素は、不活性ガス中で600の加熱温度によって分離測定できると規定した。北京の暖房期の試料(MBG強度+++)について、100~600まで、100刻みの温度で加熱処理し、MBG試験を行った。その結果、100で急速にMBG強度が低下(+)し、200以上ではMBG強度(-)は全くなくなった。MBG強度が強い化学物質は、200以上の高温で簡単に分解あるいは気化しやすいことがわかった。北京、銀川における大気エアロゾルは、いずれも秋季~冬季~春季にかけてMBG強度が強い化学成分が多くなる。この期間は両都市とも暖房期にあたり、その熱源施設から

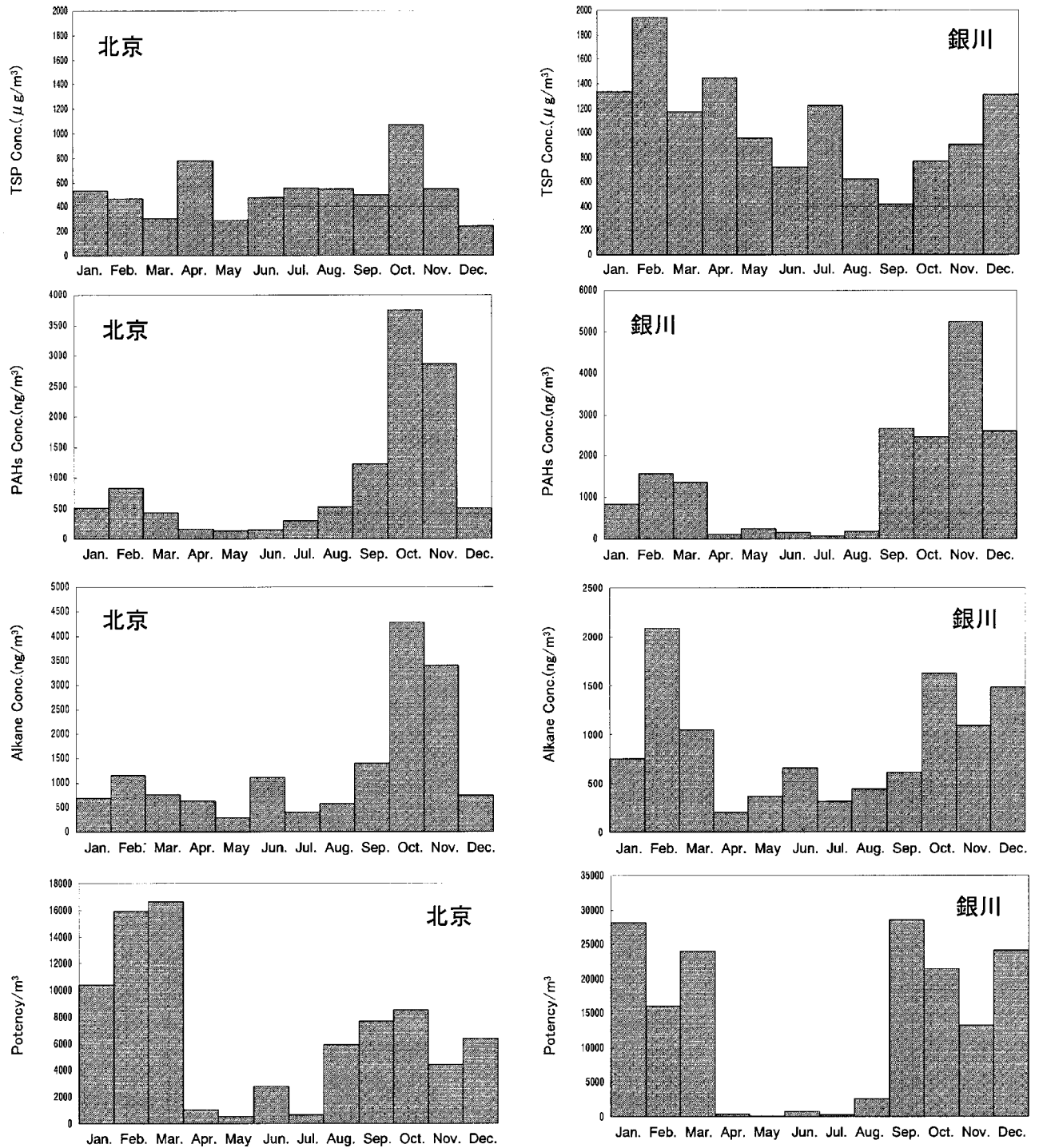


図20 大気エアロゾル濃度，アルカン類およびPAH類濃度とMBG強度の経月変化（北京，銀川，1998年）

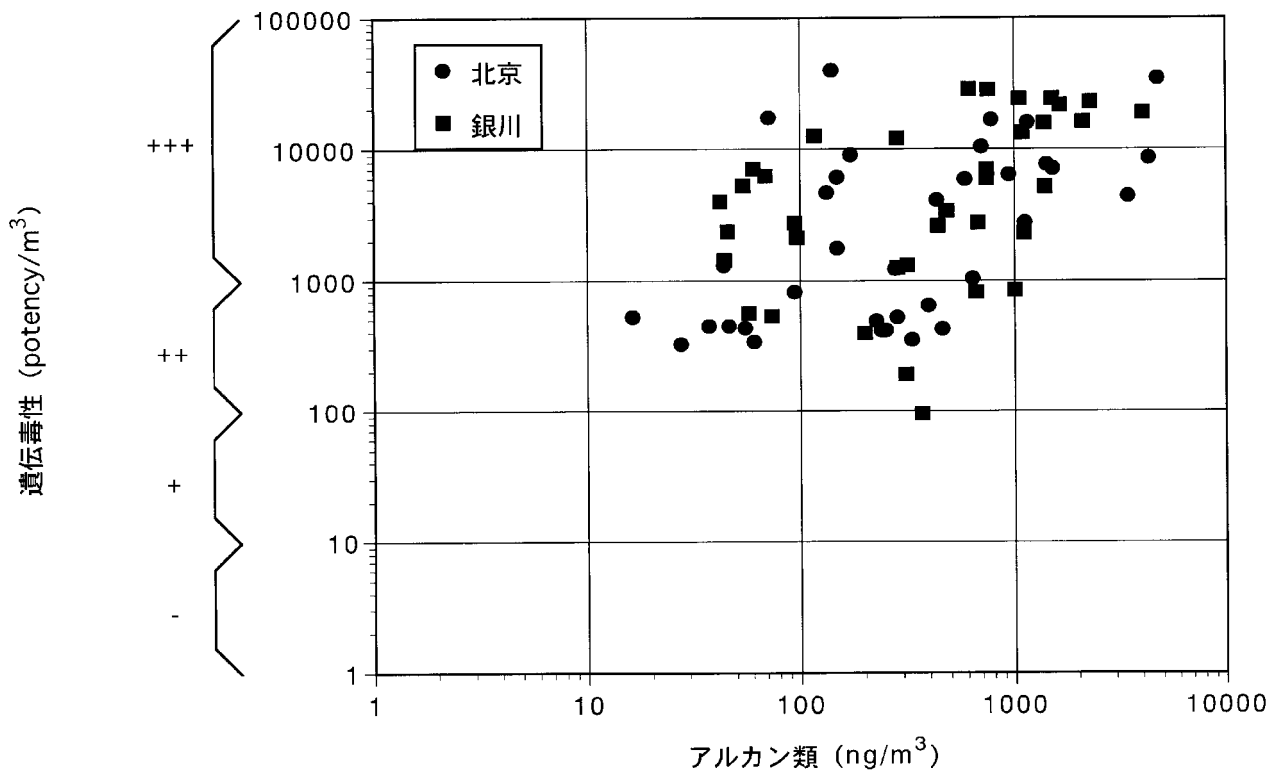


図21 大気エアロゾル中のアルカン類濃度と遺伝毒性強度の関係

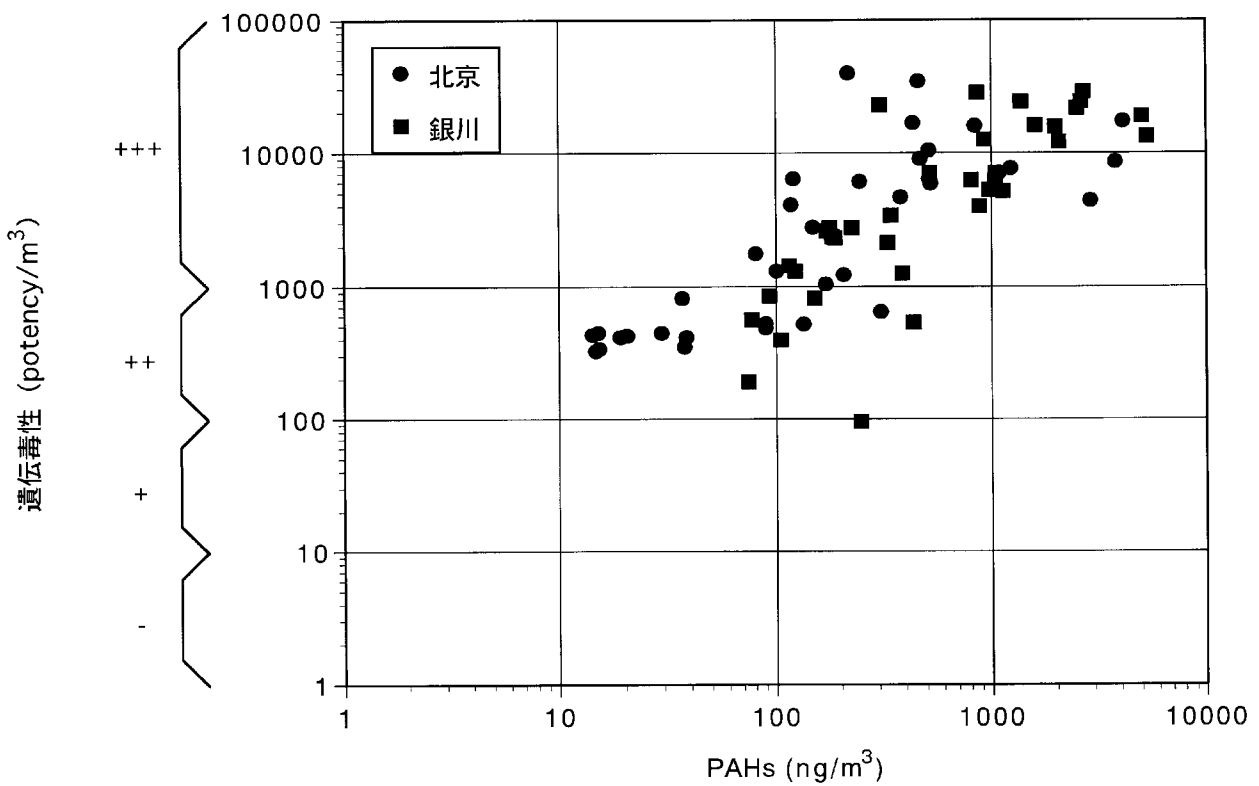


図22 大気エアロゾル中のPAHs濃度と遺伝毒性強度の関係

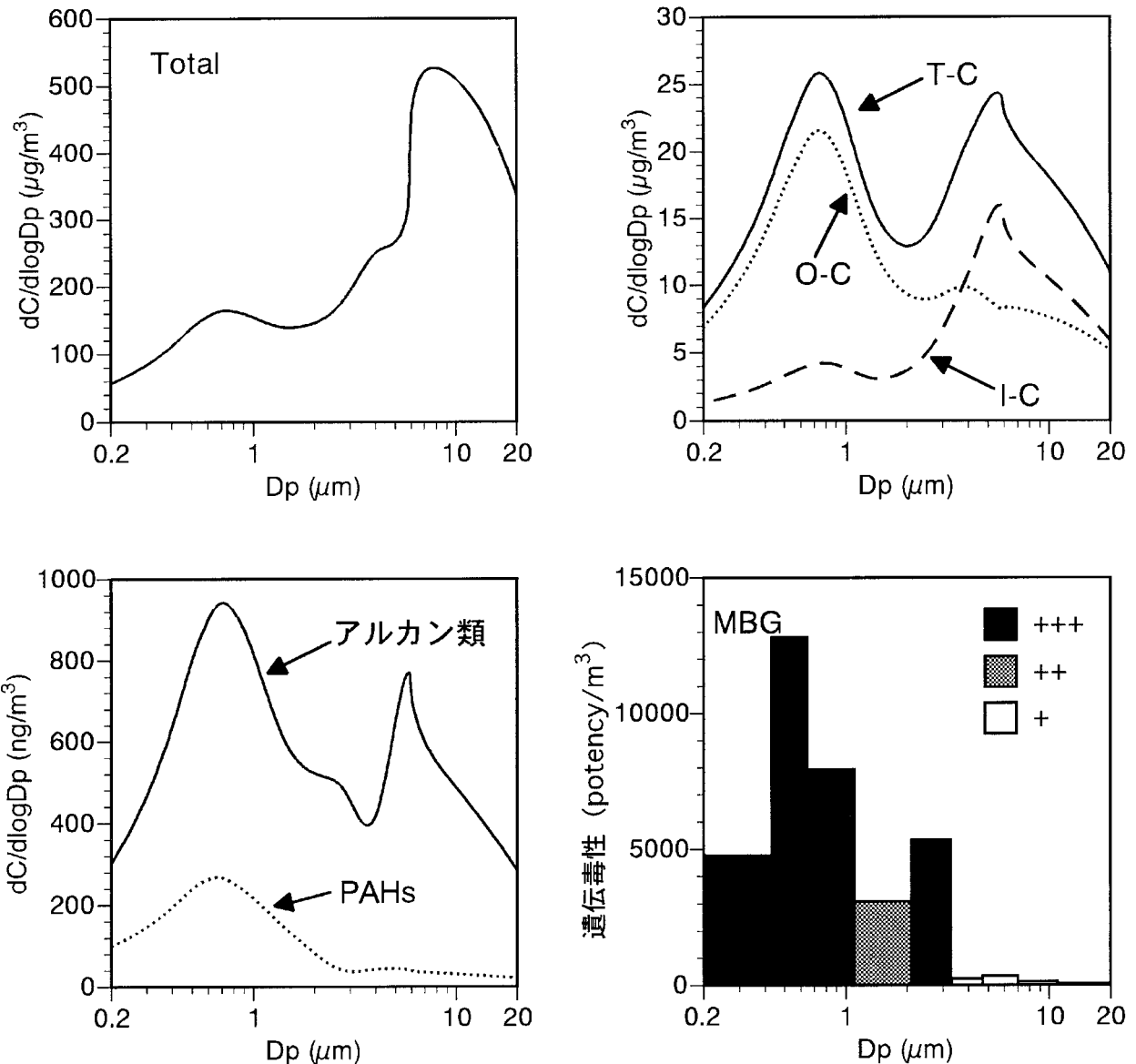


図23 大気エアロゾル濃度，エアロゾル中の有機化学成分濃度，およびMBG強度の粒経別変化（北京，1999年1月5～12日）

の排出成分が多くなるほか，自動車排気成分が冬季逆転層の形成によって地上付近に貯まりやすくなっている。また，気温が低く，有機系化合物が粒子化しやすい。いろいろな条件が重なって，MBG強度が高まったと考えられる。ちなみに，東京で冬季に測定した大気エアロゾルの場合，MBG強度は（+）を示すことが多い。

北京で採取したビル用ボイラーの燃焼煤（石炭用）およびガソリン自動車，ディーゼル自動車排気煤のMBG結果を表14にまとめた。ボイラーからの煤も自動車排気粒子も，ともに強いMBG強度を示した。燃焼過程で発生する2次生成粒子や排気粒子等，実態を正確に反映した煤でないけれども，表の値は中国都市大気エアロゾル中のMBG強度変化を理解するための参考データである。

表14 各発生源からの煤の毒性評価試験結果

	マイクロトックス試験 IC ₅₀ (Conc. mg)	MBG試験			
		-9		+9	
		Potency/mg	レベル	Potency/mg	レベル
ボイラーの排出煤					
A	3.8	7	-	689	+++
B	2.7	18	+	3300	++++
自動車排気煤					
ガソリン車	4.9	<10	-	902	++
ディーゼル車	1	<10	-	15300	++++

- 1) 試験に用いた各煤の重量は，全て100mg（一定）とした。
- 2) 各レベルは，MGB値範囲によって規定した。
- : <10, + : 10~100, ++ : 100~1000, +++ : 1000以上

2.4 発生源特定のための高度分析手法と指標元素の特定

北京、銀川、蘭州の大気エアロゾル中には、土壌由来成分と石炭燃焼由来成分が主成分として存在する。両発生源由来の無機系炭素、有機系炭素、炭酸塩炭素の総和は、図5、6に例示した通り、3都市の大気エアロゾル重量において10～30%を占める。石炭燃焼や自動車排気成分等人為発生源由来が多ければ、有機系炭素や煤が増える。土壌由来成分が多ければ、炭酸塩炭素が増える。有機系炭素と無機系炭素の分別測定には熱分離法システムを開発し、その分離温度(600)を規定した。炭酸塩炭素についても、自作した分析システムで測定した。特に炭酸塩炭素は、3都市域の表層土中や砂漠・乾燥地帯等から発生する黄砂エアロゾル中に主成分として入っている。炭酸塩炭素は、土壌起源系エアロゾルの指標成分の一つと考えられ、その長期モニタリング結果は、無機成分の項で明らかにしたように、冬季から春季にかけて明確な極大値があり、土壌起源系エアロゾルの寄与がこの期間に高いことを示した。

特定元素濃度、形態別濃度のほか、近年同位体比の違いを利用した発生源へのアプローチが注目されている。同位体比を利用した発生源特定法の確立を試み、今後の発生源特定研究に有用かどうか検討した。

2.4.1 炭素同位体比

大気エアロゾル中の炭素について、同位体比分析法による発生源特定を試みた。分析は、元素分析計でガス分離した二酸化炭素を質量分析計(FinniganMAT, MAT252)に導入する分析システムにて直接測定した。石炭や石油中の炭素成分は、化石燃料である。その同位体比($\delta^{13}\text{C}$)は、土壌起源系炭酸塩炭素と同位体比が大きく異なると考えられる。中国では、石炭の流通は、地域的に限定されており、北京、銀川、蘭州で使用されている石炭の産地が決まっている。北京では主に大同炭、銀川では石嘴産を含む近郊の石炭、蘭州は白銀産を含む近郊の石炭が使用されている。それら産地ごとの石炭中の炭素同位体比を測定し、表15にまとめた。その炭素同位体比は、 $-24.6 \sim -22.6\%$ と驚くほど狭い範囲に入った。一方、土壌起源系炭素の同位体比は、表16に示すように、石炭に比べ、かなり重い値を示した。この炭素同位体比の大きな違いは、各都市の大気エアロゾルの発生源特定に利用できる可能性がある。図24は、3都市

の大気エアロゾル中の炭素濃度と同位体比の関係を示したものである。多くの試料は、石炭中の炭素同位体比に近似しているが、銀川、蘭州では時々非常に重い値を示すことがある。試料の捕集日を確認すると、激しい黄砂現象がこれら都市で観測された日と一致した。

表15 中国の石炭の炭素同位体比一覧

産炭地	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
大同	-22.5 ± 0.1
大連	-22.6
蘭州	-23.3 ± 0.4
白銀	-23.0 ± 0.1
銀川	-23.9 ± 0.1
太原	-24.4
石嘴	-23.5 ± 0.5
靈武	-23.2

表16 黄土の炭素同位体比一覧

地名	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
張家口	-6.9 ± 0.2
蘭州	-7.5 ± 0.5
西安	-14.7 ± 1.1
銀川	-11.2 ± 2.4
和田	-0.3 ± 0.1
葉城	-0.5 ± 0.01
標準物質 (CJ-1)	-1.7

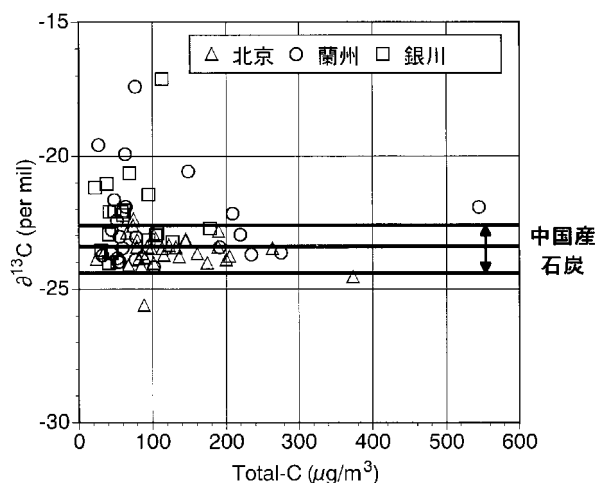


図24 粒子状炭素濃度に対する $\delta^{13}\text{C}$

2.4.2 ストロンチウム同位体比

黄砂エアロゾルは、中国大陸の砂漠・乾燥地帯から発生した風成塵が直接、あるいは黄土地帯に堆積した土壌系エアロゾルが再び巻き上げられて、北京等に風送されたものである。日本でも、春季にしばしば観測される。 ^{87}Sr は、 ^{87}Rb の壊変によって生じる同位体であり、他3種のSr同位体とは異なり、大陸土壌の成り立ち過程を反映している同位体である。例えば、海水中のSr同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)は、世界中一定(0.70917)であり、新しい火山性陸地である日本の土壌は 0.705 ± 0.001 の範囲に入る。ゆえに、中国内陸部など古い大陸を構成する土壌中(黄砂を含めて)のSrは、その同位体比が石炭フライアッシュ中のSr同位体比と明らかに異なる可能性がある。Srの分析は、イオン交換樹脂によってSr分離処理した溶液をさらに濃縮し、表面電離型質量分析計(FinniganMAT, MAT262RPQ)によって測定した。その結果を表17にまとめた。中国の石炭中のSr同位体比は、

表17 石炭および発生源土壌(黄土)中のSr同位体比

発生源	産炭地	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
		水溶性	不溶性
石炭	大同(一般)	—	0.7092
	大同(低硫黄)	—	0.7117
	石嘴市	—	0.7098
	白銀市	—	0.7110
土壌 (標準物質)	銀川	0.7114	0.7146
	蘭州	0.7113	0.7143
	和田	—	0.7140
	葉城	0.7109	0.7134
	黄砂(CJ-1)	—	0.7145
	黄砂(CJ-2)	—	0.7148

表18 大気エアロゾル中のSr同位体比(1998年4月)

都市名	特徴	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	
		水溶性	不溶性
北京	平常時	0.7092	0.7127
	黄砂時	0.7098	0.7155
銀川	平常時	0.7111	0.7219
	黄砂時	0.7112	0.7158
蘭州	平常時	0.7116	0.7137
	黄砂時	0.7110	0.7180

注) 水可溶性Srと6N塩酸による処理後の不溶性Srの値である。

0.7092~0.7117の範囲に入り、中国各地の黄土0.7134~0.7146よりも小さい値を示した。

表18は、1998年4月の黄砂時と平常時の大気エアロゾル中のSr同位体比をまとめたものである。他起源との分離を行うために、水溶性形態と不溶性形態に分けて測定した。6N塩酸に不溶性な分画中のSrは、炭酸塩や有機物中のSrを排除した土壌粒子を構成する安定な形態のSrである。平常時も黄砂時も4~6割のSrが不溶性であった。その不溶性Sr同位体比は、石炭よりも中国黄土粒子に近く、土壌粒子由来のSrがエアロゾル中に多く存在することを裏付けた。

2.5 黄土標準物質, 黄砂エアロゾル標準物質の作製

中国北京や銀川などの都市大気エアロゾルは、土壌起源系(黄砂)エアロゾルの占める割合が高い。黄砂エアロゾルと都市大気汚染物質との大気動態を解明するためには、発生直後の“汚れていない黄砂エアロゾル”を用いた検証が望まれる。

世界初の黄砂エアロゾルおよび黄土に関する標準物質の作製を試みた。銀川、北京に飛来する黄砂発源地の一つである寧夏回族自治区のトングリ砂漠(4万km²)および典型的な黄土堆積層(厚さ約250m)が発達している甘粛省会寧で、原料となる表層砂と黄土を採取した(図25参照)。作製後の黄土標準物質をCJ-1(China Loess)、人工の黄砂エアロゾル標準物質をCJ-2(Simulated Asian Mineral Dust)と名付けた。

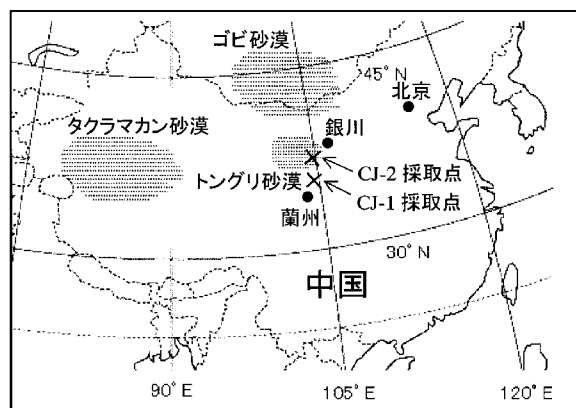


図25 標準物質(CJ-1, CJ-2)の原料採取地点の概略図

CJ-1の作製方法：会寧の堆積黄土は、深度2mで約7000年、深度3.5mで約12000年前の黄土が堆積していると報告されている。表層から1.5m近くまでは均一な黄土の採取が困難であることから、深さ約2mの黄土を原料とした。採取した50kgの黄土は、現地で16メッシュの粗篩を通し小石や木片などを除いた。その原料は、日中友好環境保全センターで、さらに100メッシュの篩を通した後、Vブレンダーによる4時間の均一混合操作をした。その均一試料は、15gずつ、硬質褐色瓶に封入し、コバルト60による滅菌操作をした。全部で2000本の試料を得た。

CJ-2の作製方法：寧夏回族自治区中衛近くのトングリ砂漠南東端で、0～6cm深さまでの表層砂を25トン採取した。現地において60メッシュの粗篩を行い、800kgの2次原料を得た。さらに、250メッシュの中間篩を行い、33kgの3次原料を得た。蘭州砂漠研究所所有の長さ25mの風洞試験装置を用いて、初期風速2m/秒の強さで3次原料を風送分級し、4kgの最終原料を得た。それを日中友好環境保全センターに運びVブレンダーによる均一混合操作後、硬質褐色瓶に2gずつ封入しコバルト60による滅菌操作をした。全部で1800本の試料を得た。その製造過程と砂漠土壌粒子の色変化を写真2に示した。

CJ-1およびCJ-2の全試料瓶からランダムに抜き取った30瓶を用いて均一性試験を行い、瓶間のばらつき（相対標準偏差%で示す）が、CJ-1についてFe(1.1%)、K(1.8%)、Mn(1.5%)、Cu(3.0%)、CJ-2についてFe(1.6%)、K(2.2%)、Mn(1.7%)、Cu(3.9%)と小さく、均一であることが確認できた。作製した試料の粒径分布を、図26に示す。50%平均粒径は、CJ-1が38.1 μ m、CJ-2が24.1 μ mであった。作製した黄沙エアロゾル標準物質の粒径が、風成塵堆積土壌である黄土の粒径と大きく変わらないことが確認された。

CJ-1およびCJ-2の保証値は、各分析参加機関から集計した分析値の統計解析により得た。各分析参加機関からの報告値一覧を、表19、表20に示す。これら報告値について、次の条件を満たす元素のみ、保証値を与えることにした。

- (1) 各機関の報告値は、同じ重みで扱う。
- (2) Grubbs法による棄却検定操作を行い、棄却されなかった報告値のみ採用する。
- (3) 棄却検定後の報告値のばらつき（相対標準偏差、

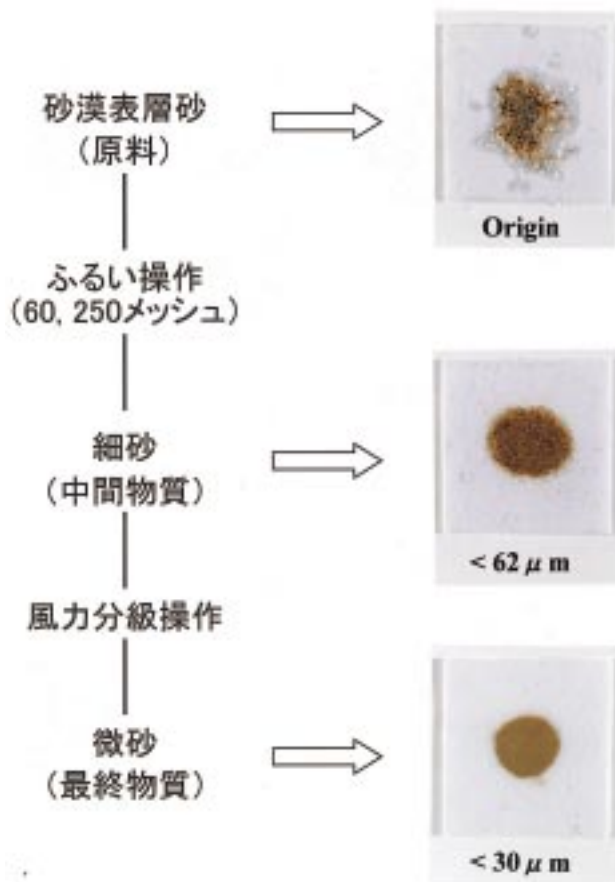


写真2 黄沙エアロゾル標準物質作製手順と材料の色変化

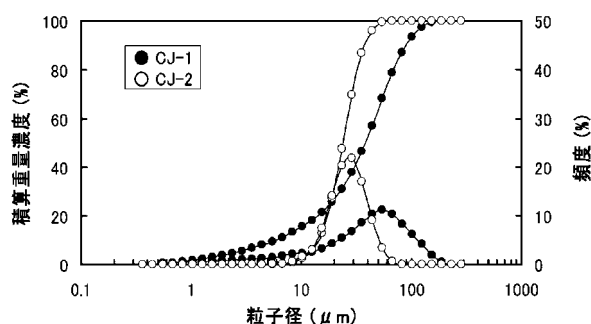


図26 黄土標準物質 (CJ-1) および黄沙エアロゾル標準物質 (CJ-2) の粒径分布

RSD値)によって、次のカテゴリーに分類する。

- 1) RSDの2倍値が10%以上となる元素は、除外する。
- 2) RSDの2倍値が5～10%の範囲に入る元素には、参考値を与える。
- 3) RSDの2倍値が5%以内であり、かつ、異なる2種類以上の分析方法によって報告された元素には、保証値を与える。

表21 CJ-1とCJ-2の保証値

CJ-1(China Loess)			CJ-2(Simulated Asian Mineral Dust)		
元素	保証値	分析方法	元素	保証値	分析方法
Na	1.33±0.06 (%)	a,b,c,d,f	Na	1.38±0.08 (%)	a,b,c,d,f
Mg	1.57±0.06	a,b,c,e,f	Mg	1.57±0.06	a,c,d,f
Al	6.01±0.17	a,c	Al	5.88±0.16	a,c,d,e
Si	27.7±0.6	a,c,g	Si	28.0±0.4	a,c,g
K	1.94±0.10	a,b,c,d,f	K	1.70±0.08	a,b,c,e,f
Ca	5.83±0.23	a,c,d,f	Ca	5.33±0.22	a,c,d,f
Ti	(0.36)	a,c,d,e	Ti	(0.46)	a,c,d,e
Fe	2.94±0.09	a,c,d	Fe	3.02±0.12	a,c,d,e
P	(640) (μ g/g)	a,c	P	(930) (μ g/g)	a,c
Sc	(11)	d	Sc	(11)	d
Mn	633±44	a,c,d	Mn	638±31	a,c,d,e
Ni	31±3	a,c	Ni	34±3	a,c
Cu	21±3	a,c	Cu	28±2	a,b,c
Zn	59±5	a,b,c	Zn	79±6	a,b,c
Sr	277±11	a,c,d	Sr	244±12	a,c
Ba	504±27	a,d	Ba	469±14	a,c,d

注:()の値は参考値

- a : プラズマ発光分光分析法(ICP/AES)
- b : 原子吸光分析法(AAS)
- c : 蛍光 X 線分析法(XRF)
- d : 中性子放射化分析法(NAA)
- e : 荷電粒子励起 X 線分析法(PIXE)
- f : イオンクロマトグラフ法(IC)

表22 CJ-2と黄砂エアロゾルの文献値との比較 (Al相対濃度比)

	CJ-2	大阪1)	屋久島2)	山口3)	北京4)
Al	1	1	1	1	1
Na	0.23	0.24	0.39	0.14	0.13
Mg	0.27		0.31	0.34	
K	0.29	0.35	0.37	0.3	0.19
Ca	0.91	0.97	0.71	1	0.96
Fe	0.51	0.55	0.52	0.64	0.44
Mn	0.011	0.017	0.014	0.02	0.014
Ni	0.00058		0.00087		0.0007
Cu	0.00048		0.0029	0.0025	0.0026
Zn	0.0013	0.016	0.0022	0.029	0.017
Sr	0.0041		0.0049	0.0064	
Ba	0.008	0.0081	0.0077		0.013

- 1) 溝畑 朗, 他: 大気汚染学会誌, 13, 289-297 (1978)
- 2) Nishikawa, M., et al.: Anal. Sci., 7(suppl.), 1127-1130 (1991)
- 3) 西川雅高: 環化, 3, 673-682 (1993)
- 4) 関根嘉香, 他: エアロゾル研究, 7, 325-332 (1993)

完成品 (CJ-2) の色と非常によく似ている。

この標準物質 (CJ-1とCJ-2) は, 中国の国家標準局によって, 2001年春に国家1級標準物質 (GBW物質) として認定を受けた。それぞれ, GBW08305, GBW08306の規格番号が新しく与えられ, 世界標準物質データベース (COMAR) に登録申請された。



写真3 平常時と黄砂時の大気エアロゾルの色比較

2.6 土壌起源系（黄砂）エアロゾルの化学的変質

日本の都市大気中では、 SO_2 、 NO_2 、 HNO_3 、 HCl ガスと NH_3 ガスによる粒子化現象、いわゆるGas-to-particle反応によって生成する $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NH_4Cl の存在割合が非常に高いのだが、中国の都市大気エアロゾル中の硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン量は、アンモニウムイオンだけで説明しきれない量が存在している。水溶性成分のイオンバランスを見ると、それら強酸性イオン量の中和に対し、カルシウムイオンの寄与が無視できない。北京等中国北東地域の都市大気エアロゾル中には、10%前後の炭酸カルシウムを含む土壌起源系エアロゾルが占める割合が大きいことが、本プロジェクトでの長期モニタリング結果から明らかになった。また、化学成分別粒径分布を見ると、日本においては微小粒子側に圧倒的に多く存在する硫酸イ

オンや硝酸イオンが、黄砂粒子が多く存在する粗大粒子側にも相当な量が存在していることも明らかになってきた。図27中に、黄砂エアロゾルの大規模発生源の一つであるタクラマカン砂漠において、砂塵暴発生時に捕集した、表層砂、跳躍（サルテーション）粒子、降下塵の化学組成を調べ、そのAl 相対濃度比を示した。降下塵の化学組成は、発生したばかりの黄砂粒子の値と見なすことができる。それに対し、北京、銀川、蘭州で捕集した黄砂時の大気エアロゾルは、硫酸イオン、硝酸イオンの相対濃度比が、降下塵に比べ、著しく高い。他の元素の比が、降下塵と近似していることから、積極的に取り込まれた成分と考えられる。

このような観測結果から、北京や銀川など都市大気中に存在する土壌起源系エアロゾル粒子表面において様々な化学反応が生じている可能性が否定できない。

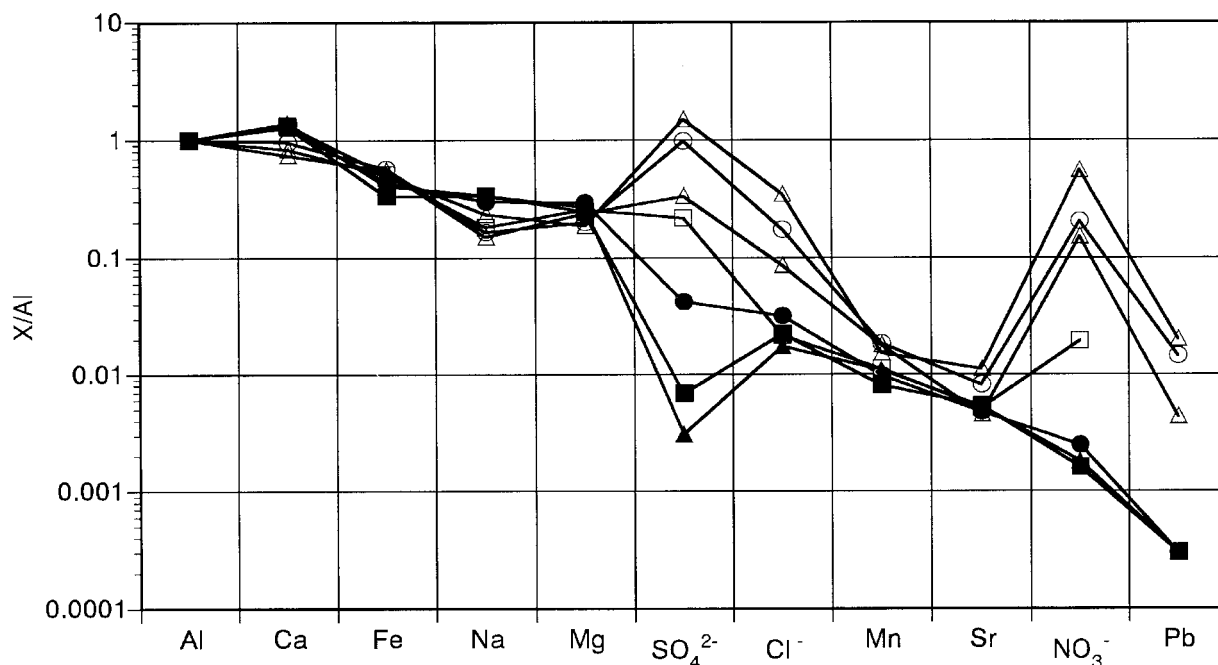


図27 砂漠土壌および黄砂時のエアロゾル中のAl相対濃度比
 タクマカラン砂漠：降下物（○）、サルテーション粒子（□）、表層土（△）
 黄砂時エアロゾル：蘭州（●）、銀川（■）、北京（▲）

2.6.1 ガス-粒子反応

SO_2 ガスおよび NO_2 ガスと黄砂エアロゾルとの反応を検証するため、図28で示す実験装置を作製した。反応器は、内壁がスリ状になっているシリンダー（内径0.7cm、長さ2cm）を10個直列につないだ構造になっている。各シリンダー内壁に黄土標準物質（CJ-1）および黄砂エアロゾル標準物質（CJ-2）を塗布し、流速1ℓ/分の層流状態で希釈した SO_2 ガスおよび NO_2 ガスを流し

た。いずれのガスも濃度（100～400ppb）によらず吸着率に差が見られなかったことから、基礎実験は400ppbを基本として行った。

図29は、 SO_2 および NO_2 濃度とも400ppbの乾きガス（相対湿度10%以下）による反応実験結果を示したものである。 SO_2 ガスだけの場合、初期において90%が反応管内の黄土粒子に捕そくされた。 SO_2 - NO_2 混合ガス系の場合も、 NO_2 による妨害がほとんど見られず、暴露時間

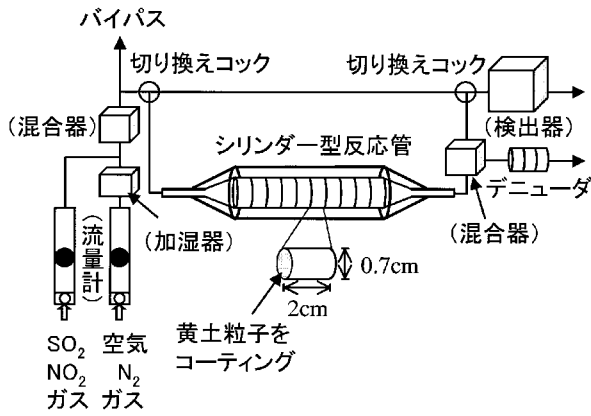
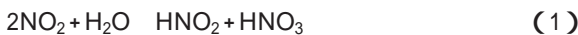


図28 ガス-粒子反応実験装置の概略図

に対するSO₂濃度の変化は単独ガスの場合と大差なかった。それに対し、NO₂の場合は、単独の場合でも約50%の捕そく率であり、SO₂による反応妨害も大きかった。粒子表面へのSO₂やNO₂の捕そくは、どのような形態で固定されるのかについて調べた。反応終了後、反応管内の黄土粒子を塗布したシリンダーを超純水による抽出後、亜硝酸イオン、硝酸イオンをイオンクロマトグラフで分析した。SO₂の場合、抽出操作時の亜硫酸イオンの硫酸イオンへの酸化を抑制するため、トリエタールアミン(10mM)溶液で抽出後、イオンクロマトグラフにてそれぞれのイオンを分析した。SO₂ガスの場合、その粒子上での捕そく率は90%以上と高く、その化学形態は単純で、亜硫酸イオンが30%、硫酸イオンが70%の割合であった。SO₂とNO₂混合ガスの場合、粒子上には圧倒的に硫酸イオンが存在(約90%)し、硫黄の4価から6価への酸化が促進されていることが明らかとなった。

NO₂の黄土粒子上への捕そく(反応機構)は、SO₂ほど単純でなく、実験結果は、粒子上での反応後、ガス状のまま存在する含窒素系生成物についても考慮する必要性を示した。NO₂は、大気中で気-液反応によって、硝酸や亜硝酸を生成することが知られている。



黄砂粒子表面において気-固反応において同様の反応が生じ、それが亜硝酸イオンおよび硝酸イオンとして固定されるのであれば、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンが同量生成しているはずである。図30に示すように、反応管(入り口-出口)濃度差から計算した総捕そくNO₂量は、約0.18 μmol/gであった。このときの、抽出液中の硝酸イオンと亜硝酸イオンの総和は、約0.18 μmol/gとなり、収支がよく一致した。形態としては、硝酸イオ

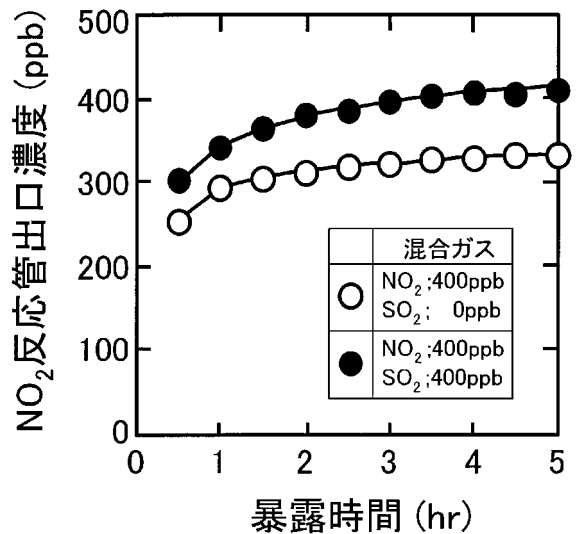
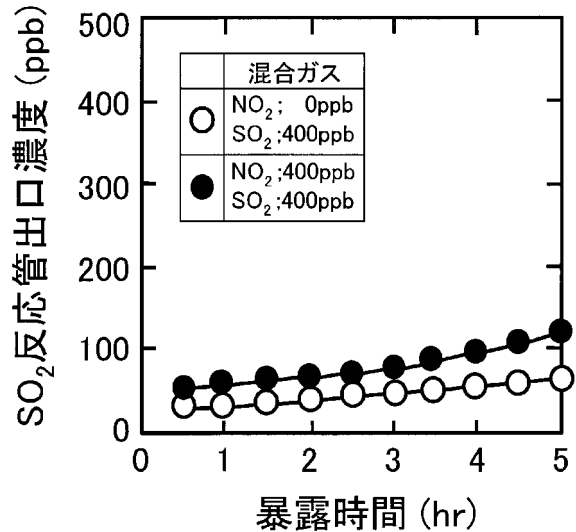


図29 黄土粒子とSO₂, NO₂ガスの反応実験結果

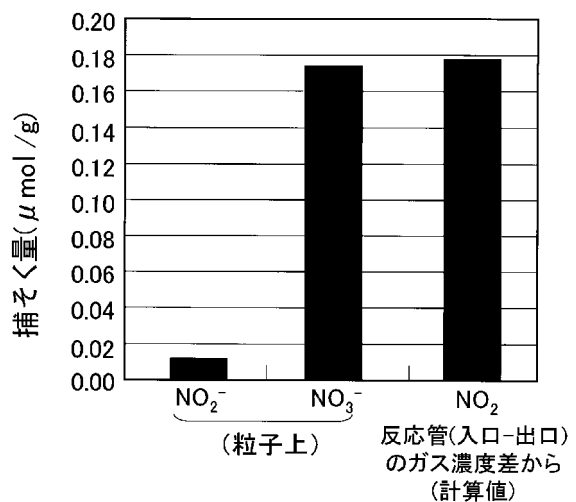


図30 黄土粒子上に捕そくされたNO₂ガスの形態

ンとして存在するのが圧倒的に支配的であった。図30の結果は、黄土粒子上での反応機構が、気-液反応機構とは異なるか、あるいは粒子表面からの亜硝酸や硝酸イオンの固定化効率が異なる機構が生じていることを推察させた。

そこで、反応実験システムのシリンダー型反応管後に環状デニューダを連結し、シリンダー反応部を通過したガスをトラップし、その化学形態を調べてみた。環状デニューダは、初段に塩化ナトリウムコーティング（ガス状硝酸を捕そく）したもの、2段目に炭酸ナトリウムコーティング（ガス状亜硝酸を捕そく）したもの、3段目に炭酸ナトリウムコーティング（コントロール）からなる3連式で構成されている。各デニューダで捕そくされた成分は、超純水抽出後、イオンクロマトグラフィーで分析した。その結果が、図31である。シリンダー反応管後の気体中（左側の棒グラフ）成分比は、亜硝酸ガスが9割、硝酸ガスが1割であった。シリンダー反応管内の黄土粒子（右側の棒グラフ）補足成分は、硝酸イオンがほとんどであった。そのガス態と粒子態の亜硝酸の和とガス態と粒子態の硝酸の和を比較すると、表23に示すように、ほぼ1:1になった。(1)式で示す化学量論的關係が成立することがわかった。つまり、NO₂ガスと

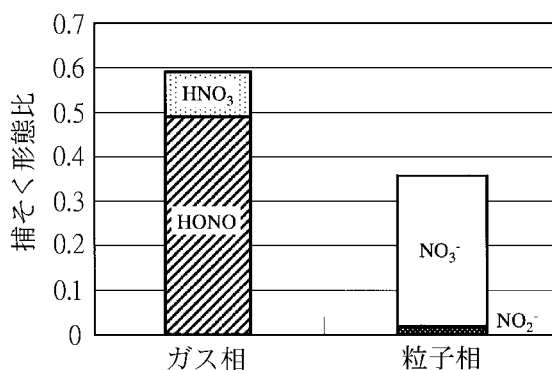


図31 黄土粒子に捕そくされたNO₂の化学形態比

表23 NO₂ガスと黄土粒子の反応による化学形態別収支
単位: μmol

	気相	粒子	合計
亜硝酸態	HONO 0.0981	NO ₂ ⁻ 0.0041	0.1022
硝酸態	HNO ₃ 0.0204	NO ₃ ⁻ 0.0672	0.0876

実験条件; NO₂ガス: 200ppb, 暴露時間: 3hr

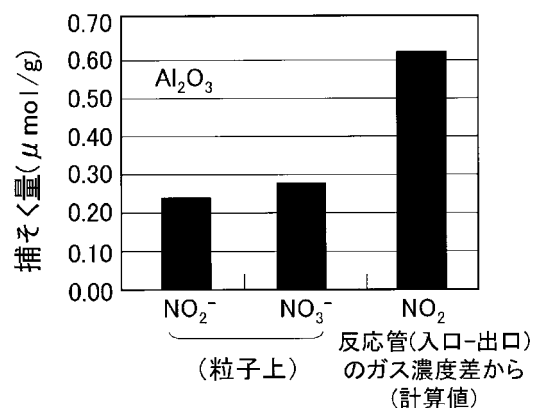
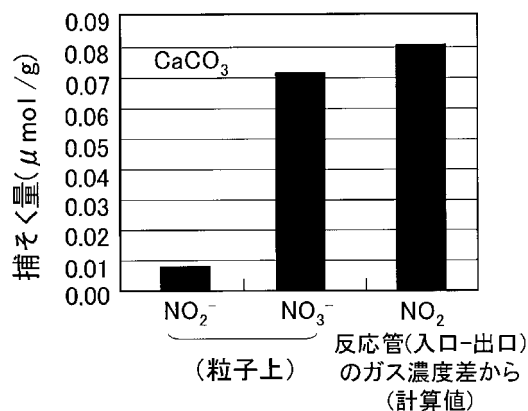


図32 CaCO₃粒子, Al₂O₃粒子上に捕そくされたNO₂ガスの形態

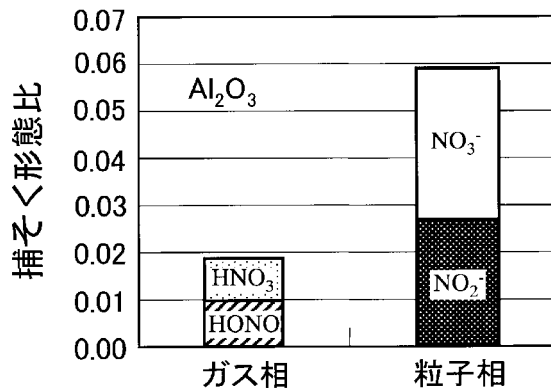
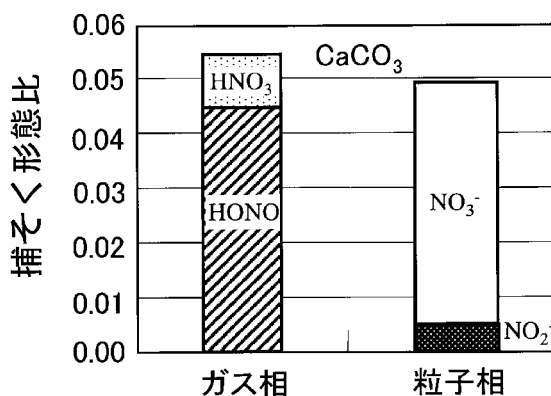


図33 CaCO₃粒子, Al₂O₃粒子上に捕そくされたNO₂ガスの化学形態比

黄砂粒子の反応機構は、粒子上で(1)式で表すような化学量論的反応が進み、一部はガス態となって気体中に放出され、一部は粒子上に固定されると考えられる。

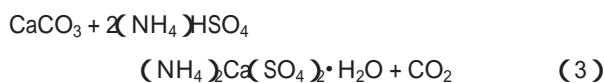
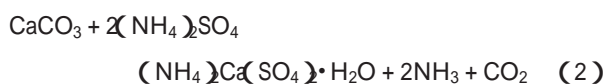
この反応機構が、黄砂中の主成分である炭酸カルシウムあるいは酸化アルミニウムに代表される酸化物のいずれによって促進されるのかを検討した。図32、図33および表24に実験結果をまとめた。いずれも(1)式で示す化学量論的収支がとれ、同じ反応機構が生じていることがわかった。炭酸カルシウム粒子の場合、酸化アルミニウム粒子に比べて、気相中の亜硝酸ガスの割合が圧倒的に多かった。また、粒子上に捕そくされた亜硫酸イオンと硝酸イオンの割合は、炭酸カルシウムの方が圧倒的に硝酸が高かった。平均的な炭酸カルシウム含有量が約1割である黄砂粒子の場合、炭酸カルシウム粒子よりも、

粒子上で生成・捕そくされる硝酸の割合が高く、かつ、気相中の亜硝酸の割合が高くなった。その理由は、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムによる検証実験では説明できず、今のところ不明である。

いずれにせよ、黄砂粒子は、炭酸カルシウムや酸化アルミニウム等の純物質よりも、この反応機構を一層促進する触媒的效果を持っていることがわかった。

2.6.2 粒子-粒子反応

中国の都市大気中には、人為起源由来のSO₂ガスが高濃度で存在する。その反応生成物として、(NH₄)₂SO₄やNH₄HSO₄粒子も多量に存在する。それらgas-to-particle現象で生成した微小エアロゾルは、これまで、それ自体が最終生成物とされてきた。中国の都市大気エアロゾルのX線回折法による分析を行うと、図34中に見られるようなコクタイト((NH₄)₂Ca(SO₄)₂・H₂O)鉱物がしばしば検出される。この成因過程について考察した。硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム粒子と黄砂粒子が次式で表す反応が生じれば、コクタイト粒子が生成すると考えた。



(NH₄)₂Ca(SO₄)₂・H₂O = CaSO₄・2H₂O + (NH₄)₂SO₄ (4)
黄砂粒子中には、約10%の炭酸カルシウムが含まれており、上式で示す反応が北京等都市大気中において進行する可能性が十分にある。硫酸水素アンモニウムと硫酸ア

表24 NO₂ガスとCaCO₃粒子、Al₂O₃粒子の反応による化学形態別収支

単位: μmol

		気相	粒子	合計
CaCO ₃	亜硝酸態	HONO 0.0456	NO ₂ ⁻ 0.0048	0.0504
	硝酸態	HNO ₃ 0.0084	NO ₃ ⁻ 0.0441	0.0525
Al ₂ O ₃	亜硝酸態	HONO 0.0097	NO ₂ ⁻ 0.0272	0.0369
	硝酸態	HNO ₃ 0.0085	NO ₃ ⁻ 0.0317	0.0402

実験条件; NO₂ガス: 200ppb, 暴露時間: 3hr

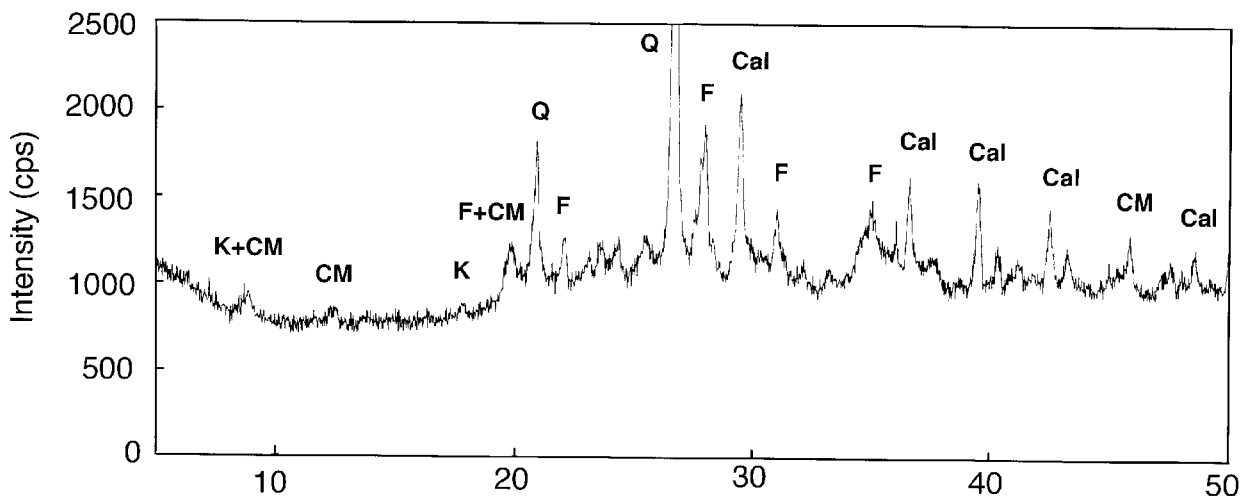


図34 1997年5月6日に北京で採取されたエアロゾルのX線回折分析結果
Cal: 炭酸カルシウム, CM: 粘土鉱物, F: 長石, K: Koktaite, Q: 石英

ンモニウムのうち、硫酸アンモニウムエアロゾルの方が一般的に支配的であるため、硫酸アンモニウムについての検証実験結果を以下に述べる。コクタイト成因過程を解明するため、黄砂粒子および炭酸カルシウム粒子と硫酸アンモニウム粒子の反応実験を行った。

まず、図35で示す反応実験システムを作製した。黄砂粒子と硫酸アンモニウム、炭酸カルシウムと硫酸アンモニウムの微小粒子を、それぞれ、等量均一混合した試料をシャーレに入れ恒温反応チャンバー内に放置した。湿度調整した不活性ガス（アルゴン）を定流速（4 cm/分）で、2週間連続で流した。暴露時間に対する反応の有無は、X線回折装置で測定した。また、暴露試料中の硫酸イオンおよびアンモニウムイオン等量変化を調べるため、試料を水抽出し、イオンクロマトグラフ法で測定した。

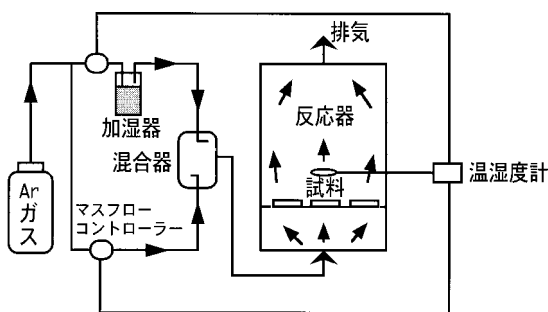


図35 粒子 - 粒子反応実験装置の概略図

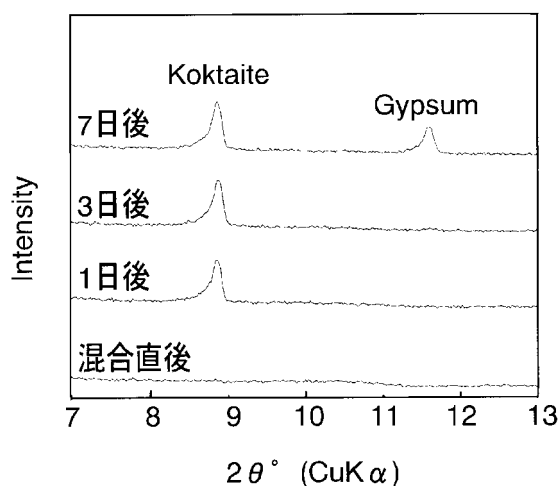


図36 湿度70%の不活性ガス中に1～7日間放置した炭酸カルシウム粒子と硫酸アンモニウム粒子の混合物のX線回折分析結果

図36、図37は、湿度70%で行った反応実験の結果である。炭酸カルシウムと硫酸アンモニウムの粒子 - 粒子反応は、暴露1日後にはコクタイトが生成し、7日後にはコクタイトと同時にジブサム（硫酸カルシウム）が生成し、(2),(4)式で示す反応が確認された。図38は、暴露前の炭酸カルシウム粒子表面と暴露1日後の炭酸カルシウム粒子表面の局所元素分析を行った結果を示したものである。暴露前には、粒子構成元素であるCa, C, Oの強いピークがあったが、暴露後にはSが加わり、粒子表面にS化合物らしきものが生成していることが明らかである。黄砂粒子と炭酸カルシウムの反応実験の場合、黄砂中に含まれる粘土鉱物とのX線回折スペクトル（約9°の位置）の重なりがあり、炭酸カルシウムの場合ほどははっきりとしないけれども、暴露時間の経過とともにスペクトル形がコクタイトの生成によって歪んでいくのが判る。また、実験開始時に存在しなかった硫酸カルシウムのピークも暴露経過時間に従って徐々に見えてきている。このことは、黄土粒子上でコクタイト、ジブサムの生成反応が起きていることを強く示唆した。この反応は、湿度に大きく依存し、湿度50%以下でははっきりと検証できなかった。

粒子 - 粒子反応は、ガス - 粒子反応よりも反応進行速度が緩慢であるが、黄砂エアロゾルの長距離輸送の時間スケールと湿度が高い海上を輸送されることを考えると無視できない反応機構である。

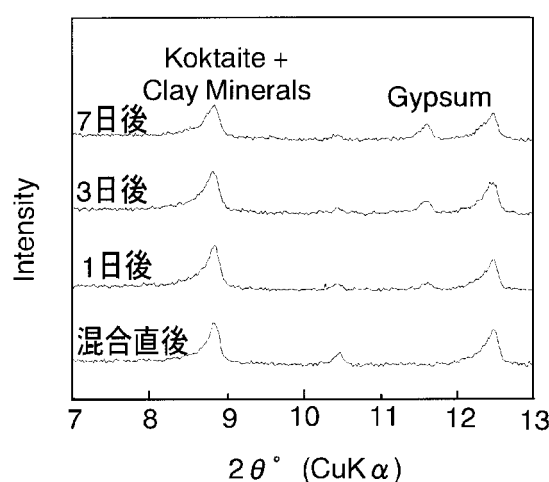
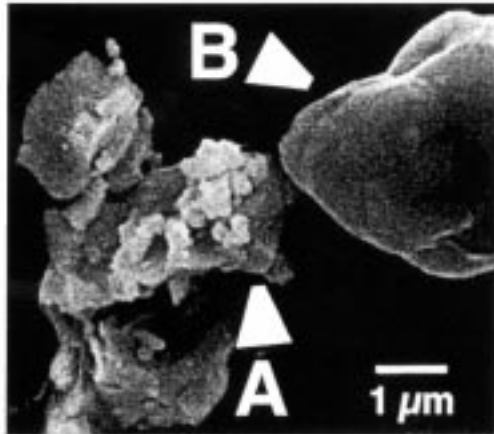


図37 湿度70%の不活性ガス中に1～7日間放置した黄砂粒子と硫酸アンモニウム粒子の混合物のX線回折分析結果

混合直後



湿度70%中に1日放置後

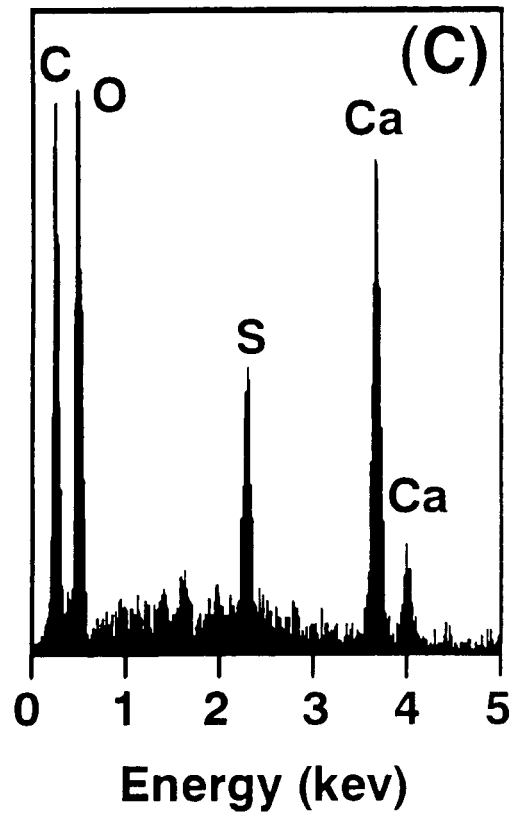
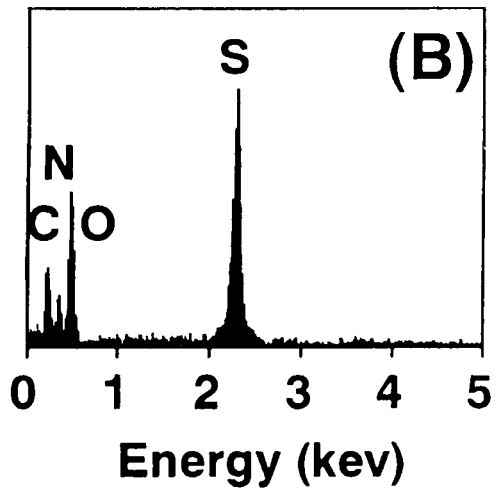
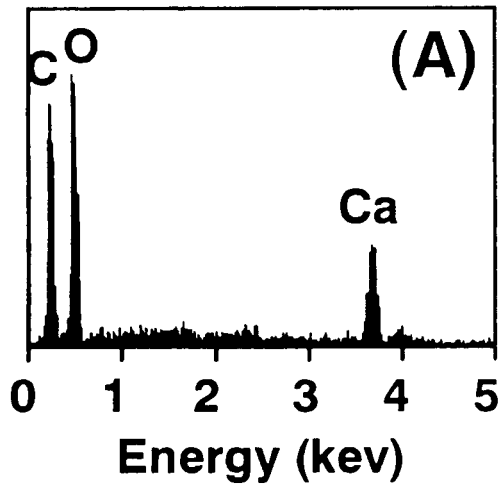
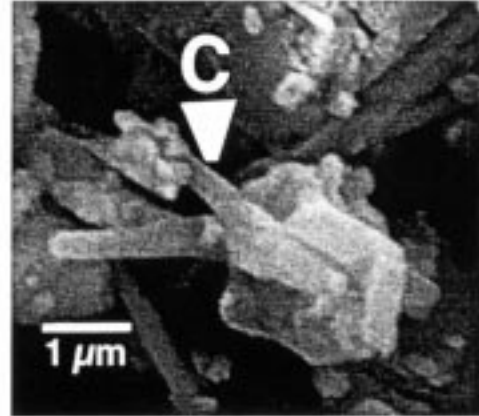


図38 湿度70%の不活性ガス中に放置前後の炭酸カルシウムと硫酸アンモニウム粒子の混合物の形態と粒子中に含まれる元素の比較

2.7 総括と今後の展望

中国との国際共同研究では、国状の違い、研究の進め方、成果の取り扱い等、すべてが著しく異なり、相互理解と信頼関係を維持することが最も重要であった。1996～2000年に行った長期モニタリング結果と解析結果は、中国の環境政策だけでなく、東アジアの環境変動を理解するときの有益な科学情報になると確信している。

本モニタリング分析データは、黄砂標準物質を用いて精度管理が行われた。そのために作製した世界初の黄砂エアロゾル標準物質は、希望者に広く配布することが可能となり、今後、中国大気エアロゾルの分析に利用されるだけでなく、室内実験材料への応用も期待できる。

北京および銀川、蘭州の大気エアロゾルの長期モニタリング研究から、土壌起源系エアロゾル、特に黄砂の寄与が高いことが明らかとなった。粒子状物質による乾性沈着では、北京で春季に15トン/km²/月程度の沈着量となることが推定されたが、年間でも黄砂様の土壌起源系粒子の寄与分が大半を占め、沈着量の90%がそれで説明できた。

中国における沙塵暴(激しい黄砂現象)の発生回数は、昨年から急速に増えてきた。中国の新聞報道においても、黄砂に関する記事が多く掲載されるようになった。例えば、中国内陸部で発生する大規模沙塵暴の回数は、過去



平常時の北京



黄砂時の北京

写真4 平常時と黄砂時の北京の様子

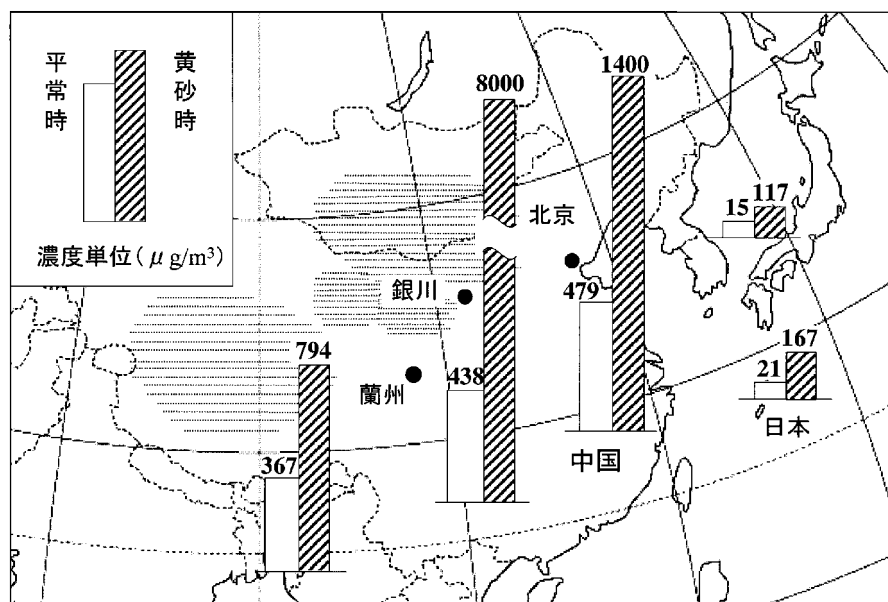


図39 黄砂時と平常時の大気エアロゾル濃度(1998年4月)

50年間で年1回程度であったが、1995～1999年では年間3回であった。2000年だけで、北京に飛来した回数は9回であったと報道されている。写真4で示すように、北京の黄砂現象は、日本と異なりかなり激しく、生活環境に著しい影響をもたらす。本プロジェクト期間中に日本と中国で同時に観測した黄砂現象時の大気エアロゾル濃度例を図39に示す。環境基準値 $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える大気エアロゾル濃度が日本各地で観測されたが、北京では $1400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、銀川では $8000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と日本の10～100倍近い濃度であった。黄砂現象そのものとのらえ方が違うと言わざるをえない。黄砂現象は、中国内陸部の砂漠化や土地荒廃化の進行程度を反映した現象と言われている。したがって、中国では黄砂の発生防止を目的とした植林や土地利用の転換政策を試みている。中国政府は、その政策の効率化を図るために、2000年秋以来、沙塵暴や黄砂の発源地を絞り込むことを本プロジェクトに参加している中国側研究者に期待してきた。本プロジェクトでは、当初の目的である都市大気エアロゾルの発生源寄与の推

定は行ったが、黄砂エアロゾルの発生源を絞り込むような研究を十分に行っておらず、今後の重要課題として研究を進展させる必要がある。

黄砂エアロゾルが、人為起源系ガス成分やそのアンモニウム塩エアロゾルと反応することを室内実験により検証した。東アジア地域まで視点を広げると、黄砂エアロゾルが他成分のキャリアーとなっているのが大気浄化を行っているのか評価できるようなレベルにまで反応機構に関する研究を進展させることが望まれる。併せて、東アジアスケールでの黄砂エアロゾルの輸送機構や輸送量を明らかにすることも、今後の重要な研究課題であろう。黄土粒子は、酸性ガスを取り込む性質がある。その沈着速度は、 $0.1 \sim 1 \text{ cm}/\text{s}$ の範囲にあることを明らかにした。黄土粒子は、中国内陸部に膨大な量が黄土層として堆積している。中国内陸部の工業化に伴って発生する二酸化硫黄や窒素酸化物などを低減化するために、それを資源として積極的に活用するような研究も今後望まれる。

研究の組織と研究課題の構成

1 研究の組織（当時）

[A 研究担当者]

地域環境研究グループ

統括研究官	森田昌敏
開発途上国環境改善（大気）研究チーム	西川雅高
有害廃棄物対策研究チーム	吉永 淳*

化学環境部

動態化学研究室	瀬山春彦
計測技術研究室	久米 博
化学毒性研究室	白石不二雄

大気圏環境部

大気動態研究室	福山 力・内山政弘
---------	-----------

国際室

国際共同研究官	植弘崇嗣
---------	------

*現在の所属・東京大学

[B 客員研究員等]

森 育子	（名古屋大学太陽地球環境研究所）	（平成8～9年度）
森 育子	（科学技術振興事業団科学技術特別研究員）	（平成9～11年度）
金森 悟	（名古屋大学）	（平成8～11年度）
豊田恵聖	（東海大学海洋学部）	（平成8～11年度）
皆巳幸也	（石川県農業短期大学生物生産学科）	（平成8～11年度）
岩坂泰信	（名古屋大学太陽地球環境研究所）	（平成8～12年度）
安部喜也	（中央大学経済学部）	（平成9～11年度）
張 代洲	（熊本県立大学）	（平成11～12年度）
坂本和彦	（埼玉大学工学部）	（平成12年度）
坂東 博	（大阪府立大学工学部）	（平成12年度）

[中国側共同研究機関]

中日友好環境保護中心

全 浩	（開放実験室）
黄業茹	（開放実験室）
狄一安	（開放実験室）
陳 岩	（開放実験室）
唐 莉	（開放実験室）
張 煙	（開放実験室）
張 穎	（開放実験室）
殷惠民	（開放実験室）
董旭輝	（中日合作項目公室）

2 研究課題と担当者（*客員研究員等）

（1）都市大気エアロゾルの化学成分別挙動に関する研究

西川雅高・吉永 淳・瀬山春彦・森 育子・岩坂泰信・金森 悟・豊田恵聖・皆巳幸也

（2）都市大気エアロゾルの評価手法に関する研究

西川雅高・白石不二雄・森 育子

（3）土壌起源系エアロゾル特定ための標準物質の作製と高度測定手法の開発

西川雅高・瀬山春彦・吉永 淳・森 育子・安部喜也

（4）都市大気中における土壌起源系エアロゾルの化学動態に関する研究

西川雅高・福山 力・内山政弘・森 育子・坂本和彦・坂東 博・張 代洲

（5）土壌起源系エアロゾルの寄与率および沈着量推定に関する研究

西川雅高・森 育子・安部喜也

研究成果発表一覧

1 誌上発表

発表者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
H.Quan, Y.Huang, M.Nishikawa, X.Liu, I.Mori, Y.Iwasaka, Q.Weil, S.Qiao	Preparation of Artificial Kosa Aerosol with Two Original Desert Sands	J. Environ. Chem.	6(2)	225-231	1996
森 育子, 岩坂泰信, 西川雅高, 全 浩	エアロゾルの非海塩性(Sr^{2+}/Ca^{2+}): 黄砂エアロゾル飛来の指標としての有効性	環境化学	6(4)	567-573	1996
H.Quan, Y.Huang, M.Nishikawa, X.Liu, I.Mori, Y.Iwasaka, Q.Weil, S.Qiao	Preparation of Artificial Kosa Aerosol with Two Original Desert Sands	J. Environ. Chem.	6(2)	225-231	1996
H.Akimoto, H.Mukai, M.Nishikawa, K.Murano, S.Hatakeyama, C.-M.liu, M.Buhr, K.L.Hsu, D.A.Jaffe, L.Zhang, R.Honrath, J.T.Merril, R.E.Newell	Long-term transport of ozone in the EastAsian Pacific rim region	J. Geophy. Res.	101	1999-2010	1996
M.Nishikawa, I.Mori, Y.Iwasaka, Q.Hao, Y.Yokoo	Indicator Elements of Kosa Aerosol having Alkaline Property	J. Aerosol Science	28 Suppl.	S109-S110	1997
M.Nishikawa, I.Mori, Y.Iwasaka, H.Quan, Y.Huang, J.Ren	Characterization of carbonaceous aerosols in China	J. Aerosol Science	29 Suppl.	233-234	1998
I.Mori, M.Nishikawa, Y.Iwasaka	Possible particle-particle reaction between soil and ammonium sulfate aerosols	J. Aerosol Science	29 Suppl.	417-418	1998
I.Mori, M.Nishikawa, Y.Iwasaka	Chemical reaction during coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere	The Science of the Total Environment	224	87-91	1998

発 表 者	題 目	掲 載 誌	巻(号)	ページ	刊年
I.Mori, Y.Iwasaka, K.Matsunaga, M.Hayashi, M.Nishikawa	Chemical characteristics of free tropospheric aerosols over the Japan Sea coast: aircraft-borne measurements	Atmospheric Environment	33	601-609	1999
Y.Huang,M.Nishikawa, Y.Di, F.Shiraishi, H.Quan, I.Mori	Genotoxic Assay by Bioluminescent Bacteria for Urban Aerosols in China and Japan and Pollutant Determination by GC-MS	J. Aerosol Science	30 Suppl.	651-652	1999
Y.Kelsall, M.Allinson, G.Allinson, N.J.Turoczy, F.Stagnitti, M.Nishikawa,M.Morita	Leaching of Copper, Chromium and Arsenic in a Soil of South West Victoria, Australia	Toxicological and Environmental Chemistry	70	375-384	1999
G.Allinson, N.J.Turoczy,Y.Kelsall, M.Allinson,F.Stagnitti, J.Lloyd-Smith, M.Nishikawa	Mobility of the constituents of chromated copper arsenate in a shallow sandy soil	New Zealand Journal of Agricultural Research	43	149-156	2000
豊田恵聖, 西川雅高, 森 育子, 吉岡由美子	三保半島で捕集した大気エアロゾル中の水溶性成分の季節変動	環境化学	10	337-343	2000
M.Nishikawa, I.Mori, M.Morita, Q.Hao, H.Koyanagi, K.Haraguchi	Characteristics of Sand Storm Dust Sampled at an Originating Desert - Case of the Taklamakan Desert -	J. Aerosol Science	31 Suppl.	S755-S756	2000
M.Nishikawa, Q.Hao, M.Morita	Preparation and Evaluation of Certified Reference Materials for Asian Mineral Dust	Global Environmental Research	4(1)	103-113	2000
Y.Yokoo, T.Nakano, M.Nishikawa,H.Quan	The importance of Sr isotopic compositions as an indicator of acid-soluble minerals in arid soils in China	Water, Air and Soil Pollution	印刷中		2001

2 口頭発表

発表者	題目	学会等名称	開催都市名	年月
西川雅高	化学成分の測定と精度	第6回酸性雨問題研究会 シンポジウム	東京	8.6
森 育子, 岩坂泰信, 西川雅高, 宇都宮彬, 谷村俊史	大気エアロゾルの水溶性nss(Sr/Ca) 黄砂エアロゾルにみられる特徴	第13回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	金 沢	8.8
西川雅高, 全 浩, 黄 業茹	砂漠土壌より作製した人工黄砂エアロゾル	第13回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	金 沢	8.8
Cox A.G., McLeod C.W., Nishikawa M., Wiederin D.	Rapid on-line separation and determination of arsenic () and () in waters by induc- tively coupled plasma mass spectrometry	The 5th International Conference on Plasma Source Mass Spectrometry	Durham	8.9
森 育子, 西川雅高, 豊田恵聖, 岩坂泰信	西日本における春期エアロゾルの化学的特 徴()	第14回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	北九州	9.8
豊田恵聖, 吉岡由美子, 森 育子, 西川雅高	西日本における春期エアロゾルの化学的特 徴()	第14回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	北九州	9.8
横尾頼子, 中野孝教, 西川雅高, 全 浩, 任 劍璋	中国黄土のリーチング実験とSr・Nd同位 体組成	日本地球化学会年会1997	東京	9.9
西川雅高	環境大気質の輸送とモニタリング	第38回大気環境学会年会	つくば	9.9
西川雅高, 平野聡子, 肥後桂子, 溝口次夫	つくばにおける大気汚染成分の長期変動	第7回環境化学討論会	京 都	10.6
西川雅高, 兼保直樹, 古賀聖治, 大江勝信, 辻 知章	UVインターフェロメーター装置による有 害大気汚染物質のリモートセンシング	第7回環境化学討論会	京 都	10.6
森 育子, 西川雅高, 豊田恵聖, 河野裕美, 吉岡龍馬	西日本における大気エアロゾルの化学的特 徴	第7回環境化学討論会	京 都	10.6
豊田恵聖, 吉岡由美子, 森 育子, 西川雅高	清水における大気エアロゾル中の化学成分 の季節変動と起源	第7回環境化学討論会	京 都	10.6

発表者	題目	学会等名称	開催都市名	年月
溝口次夫, 坂本和彦, 新井哲也, 皆川直人, 王青躍, 西川雅高, 佐藤幸弘	大気エアロゾル用簡易サンプラーの研究 中国工業都市での利用	第15回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	浦和	10.8
松本光弘, 殷惠民, 全浩, 西川雅高, 溝口次夫	蛍光X線分析法による中国・北京市のエア ロゾル, 黄砂, 黄土および石炭の元素分析	第15回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	浦和	10.8
森育子, 西川雅高, 岩坂泰信, 全浩	黄砂エアロゾルの粒子 粒子反応の証拠	第15回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	浦和	10.8
董旭輝, 坂本和彦, 王偉, 劉紅傑, 全浩	中国砂漠地域における大気エアロゾル汚染 特性及び化学組成の解析	第15回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	浦和	10.8
董旭輝, 坂本和彦, 全浩, 鄭春江	中国土壤中Caの分布特徴と大気エアロゾ ルや降水の酸性度	第15回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	浦和	10.8
高世東, 坂本和彦, 王軍, 董旭輝, 島山史郎, 全浩, 松本光弘	石炭燃焼エアロゾルの化学特性及びその酸 性雨への関与	第15回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	浦和	10.8
M.Nishikawa, I.Mori, S.Matoba, Y.Fujii, A.Eroglu, P.Krause, C.W.McLeod	Determination of Elemental Contents in Arctec Ice Core Layers by ICP-MS with a Desolvated Micro-Concentric Nebulizer.	The 6th International Conference on Plasma Source Mass Spectrometry	Durham	10.9
吉田佳弘, 竹中規訓, 坂東博, 前田泰昭, 西川雅高	黄砂粒子, エアロゾル粒子表面での窒素酸 化物の反応の研究	第39回大気環境学会年会	札幌	10.9
M.Nishikawa, H.Quan, I.Mori, Y.Huang, J.Ren,	Seasonal Contribution of Carbonaceous Aerosol in Beijing	ASAAQ'98 Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality 6th International	北京	10.11
Y.Di H.Quan, Y.Huang, M.Nishikawa	The Certification of the Contents of Constituent Elements in Simulated Aerosol of Yellow Sand and Loess	ConferenceASAAQ'98 Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality 6th International	北京	10.11

発 表 者	題 目	学 会 等 名 称	開催都市名	年月
Y.Iwasaka, Y.Okuhara, G.Shi, J.Zhou, K.Hara, I.Mori, S.-A.Kwon, M.Watanabe, K.Matsunaga, M.Nagatani, Z.Gong	Soil Particles in the Asian Continental Atmosphere: Balloon-Borne Measurements at Beijing, China	ConferenceASAAQ'98 Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality 6th International Conference	北 京	10 . 11
松居正巳, 西川雅高	環境中のほう素の微量分析法	第 8 回環境化学討論会	北九州	11 . 7
西川雅高, 森 育子, 全 浩, 森田昌敏	中国大気エアロゾル中の炭素成分の季節変 動について	第 8 回環境化学討論会	北九州	11 . 7
森 育子, 西川雅高, 全 浩, 森田昌敏	中国のエアロゾル中の無機成分の粒径分布	第 8 回環境化学討論会	北九州	11 . 7
西川雅高, 全 浩, 小柳秀明, 原口清史, 久我典克	1999年4月22 ~ 24日に発生したタクラマカ ン砂塵暴	第16回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	名古屋	11 . 7
森 育子, 西川雅高, 全 浩, 岩坂泰信	タクラマカン砂漠で発生した砂塵系大気エ アロゾルの化学組成	第16回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	名古屋	11 . 7
反町篤行, 坂本和彦, 石谷 治, 西川雅高	黄砂粒子上におけるSO ₂ -NO _x の乾性沈着に 関する研究	第16回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	名古屋	11 . 7
内山政弘, 福山 力, 泉 克幸, 坂本和彦, 関口和彦, 金 元植, 小山彩子, 青木正敏, 原 宏	畑地での微小粒子の乾性沈着	第16回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	名古屋	11 . 7
Y.Huang, F.Shiraishi, M.Nishikawa, Y.Di, H.Quan, H.Shiraishi, M.Morita	Particle Size Distribution of Genotoxicity Potential and Organic Compounds of Urban Aerosol in China	First Asia Aerosol Confernce	名古屋	11 . 7
I.Mori, M.Nishikawa, M.Morita, H.Quan	Stable carbon isotope ratios of aerosol col- lected in China	First Asia Aerosol Confernce	名古屋	11 . 7
Y.Huang, M.Nishikawa, Y.Di, F.Shiraishi, J.Shi, H.Quan, M.Morita	Seasonal Dependence of Genotoxicity Potential and Organic Compounds of Urban Aerosol in China	First Asia Aerosol Confernce	名古屋	11 . 7

発表者	題目	学会等名称	開催都市名	年月
Y.Yoshida, T.Suzue, N.Takenaka, Y.Maeda, M.Nishikawa	Heterogeneous Reaction of NO ₂ on the Surface of “ Kosa ” (The Yellow-Sand) and Other Particle	First Asia Aerosol Confernce	名古屋	11 . 7
M.Nishikawa, Y.Di, I.Mori, Y.Huang, H.Quan, M.Morita	Contribution of Kosa Aerosol to Particle Carbon in China	First Asia Aerosol Confernce	名古屋	11 . 7
M.Nishikawa, H.Quan, Y.Huang, M.Morita	Preparation of the Certified Reference Materials for Asian Mineral Dust	Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXI	Ankara	11 . 9
反町篤行, 坂本和彦, 石谷 治, 西川雅高	中国土壌へのNO _x -SO ₂ の乾性沈着に関する 研究	第40回大気環境学会年会	津	11 . 9
西川雅高, 全 浩, 小柳秀明, 原口清史, 森 育子, 久我典克	黄砂発生源地で捉えた砂塵ダストの特徴 タクラマカン砂漠の場合	第40回大気環境学会年会	津	11 . 9
森 育子, 西川雅高, 全 浩, 岩坂泰信	炭素同位体比からみた中国大気エアロゾル の地域的特徴	第40回大気環境学会年会	津	11 . 9
西川雅高, 森田昌敏, 全 浩	黄砂標準試料(CJ-1, CJ-2)の作製方法とその 評価	第40回大気環境学会年会	津	11 . 9
石原日出一, 坂本和彦, 茂木貴美代, 岩本一星, 福山 力, 内山政弘, 皆川直人, 高橋克行, 田野中武志, 全 浩, 王 偉	初冬期の中国北京市内の大気中ガス状およ び粒子状硫酸化物の濃度	第40回大気環境学会年会	津	11 . 9
内山政弘, 坂本和彦, 全 浩, 王 青躍, 石原日出一, 茂木貴美代, 高橋克行, 田野中武志, 福山 力	北京市における二酸化硫黄の乾性沈着速度	第40回大気環境学会年会	津	11 . 9
白石不二雄, 白石寛明 黄 業茹, 後藤純雄 西川雅高	発光細菌遺伝毒性試験を用いた簡便な大気 モニタリング手法について	第40回大気環境学会年会	津	11 . 9

発 表 者	題 目	学 会 等 名 称	開催都市名	年月
M.Nishikawa	Initiative Study on Chemical Characteristics of Kosa Aerosol for 21st Century	第10回漢陽大学国際学術講演会	ソウル	11 . 11
M.Nishikawa, I.Mori, Q.Hao, M.Morita	Preparation and evaluation of certified reference materials (CJ-1 and CJ-2)with Chinese desert sand and loes for Asian mineral dust monitoring	CITAC'99 分析信頼性国際会議	つくば	11 . 11
西川雅高, 森 育子, 森田昌敏, 全 浩	炭素同位対比から見た中国大気エアロゾルの特徴	第 9 回環境化学討論会	札 幌	12 . 6
坂本和彦 政田啓太郎, 反町篤行, 石原日出一, 石谷 治, 西川雅高	土壌粒子状における硫黄酸化物の光触媒酸化	第17回エアロゾル科学・技術研究討論会	東広島	12 . 8
石原日出一, 坂本和彦, 茂木貴美代, 岩本一星, 福山 力, 内山政弘, 皆川直人, 高橋克行, 田野中武志, 全 浩, 王 偉	フィルターパック法による初冬期北京市内における水溶性無機・有機エアロゾルの観測結果	第17回エアロゾル科学・技術研究討論会	東広島	12 . 8
反町篤行, 石谷 治, 坂本和彦, 西川雅高	黄土へのNO _x -SO ₂ の乾性沈着に対する湿度影響	第41回大気環境学会年会	浦 和	12 . 9
内山政弘, 坂本和彦, 全 浩, 石原日出一, 茂木貴美代, 高橋克行, 田野中武志, 福山 力	北京市における二酸化硫黄の乾性沈着	第41回大気環境学会年会	浦 和	12 . 9
A.Sorimachi, M.Sakai, O.Ishitani, M.Nishikawa K.Sakamoto	Study on Dry Deposition of SO ₂ -NO _x onto Loess	Acid rain 2000, 6th International Conference on Acidic Deposition	つくば	12 . 12
Y.Yokoo, T.Nakano, M.Nishikawa, H.Quan	Areal Variation in Sr Isotopic Compositions of Acid-Soluble Minerals in Acid Soils in China	Acid rain 2000, 6th International Conference on Acidic Deposition	つくば	12 . 12

発 表 者	題 目	学 会 等 名 称	開催都市名	年月
M.Utiyama, T.Fukuyama, S.Yamagata, S.Ohta, K.Izumi, T.Harimaya, Y.Fujjyoshi, T.Yamada, M.Inage	Artificial Cloud Experiments Utilizing a Long Vertical Shaft	Acid rain 2000, 6th International Conference on Acidic Deposition	つくば	12 . 12
M.Aoki, K.Takano, H.Suzuki, T.Fukuyama, M.Utiyama, H.Hara, K.Izumi	Seasonal Dry Deposition Fluxes and Velocities of O ₃ and NO ₂ in a Pine Forest	Acid rain 2000, 6th International Conference on Acidic Deposition	つくば	12 . 12
M.Utiyama, T.Fukuyama, K.Izumi, K.Sakamoto, H.Hara K.Sekiguchi, W.Kim, A.Koyama, M.Aoki,	Fine Particle Dry Deposition onto a Cropland	Acid rain 2000, 6th International Conference on Acidic Deposition	つくば	12 . 12
西川雅高, 森田昌敏, 森 育子, 谷村俊史, 全 浩	日本 中国同時観測した黄砂エアロゾルの 特徴	第10回環境化学討論会	松 山	13 . 5
西川雅高, 森 育子, 森田昌敏, 全 浩, 狄 一安	北京における大気エアロゾルの季節変動	第18回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	東 京	13 . 7
森 育子, 西川雅高, 森田昌敏, 谷村俊史, 全 浩	中国・日本で同時採取された黄砂エアロゾ ルの化学的特徴	第18回エアロゾル科学・ 技術研究討論会	東 京	13 . 7

本プロジェクトに関わる受賞一覧

受賞者	受賞名およびタイトル等	学会名等	受賞年月
西川雅高	第6回環境化学学術賞 「大気エアロゾルおよび降水の環境化学的研究」	日本環境化学会	1997年6月
全 浩	第7回環境化学特別賞 「環境化学における日中共同研究の推進」	日本環境化学会	1998年6月
森 育子 西川雅高 岩坂泰信 全 浩	井伊谷賞特別賞 「黄砂エアロゾルの粒子 粒子反応の証拠」	日本エアロゾル学会	1998年8月
西川雅高	荣誉证书	中日友好環境保護中心	1998年10月
Masataka NISHIKAWA	POSTER PRIZE 「Characteristics of sand storm dust sampled at an originating desert-case of the Tallamakan Desert」	EUROPEAN AEROSOL CONFERENCE 2000	2000年9月

REPORT OF SPECIAL RESEARCH FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

国立環境研究所特別研究報告

SR 43 2001

平成13年9月28日発行

編集 国立環境研究所 編集委員会

発行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16番2

電話 0298-50-2343 (ダイヤルイン)

印刷 朝日印刷株式会社

住所 〒309-1117 茨城県真壁郡協和町向川澄82-1

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

September 2001