

# 2010年12月3日における黄砂現象の1時間毎の化学特性解析

辻 昭博 日置 正

Hourly Chemical Characterization of Kosa (Asian Dust) on December 3, 2010

Akihiro TSUJI Tadashi HIOKI

2010年12月3日の黄砂飛来時に京都市内において大気中エアロゾルを粒径別に採取して化学成分を定量分析した。化学天気予報システム(CFORS)と、気塊の後方流跡線解析を利用して、黄砂と人為起源汚染物質の越境輸送を検討した。 $\beta$ 線式浮遊粉じん計を用いて、エアロゾルを微小粒子( $PM_{2.5}$ )と粗大粒子( $PM_{10-2.5}$ )の2粒径に分けて、1時間毎にPTFEテープろ紙に同時採取した。エアロゾル中のイオン成分と無機元素成分を定量分析した。低気圧から伸びる前線は12月3日3時~6時の間に観測地点を通過した。14時に、 $SO_2$ 、 $PM_{2.5}$ 中の $SO_4^{2-}$ およびPbを多く含む汚染気塊が飛来した。15時に、 $PM_{10-2.5}$ 質量濃度と $PM_{10-2.5}$ 中の非海塩性(nss-)Ca<sup>2+</sup>は最高濃度となり、地殻起源元素の挙動に基づいて、黄砂を含む気塊が到達したことが示された。黄砂粒子と硫酸塩粒子の観測結果とCFORSの予測結果は整合的であった。エアロゾル化学成分の粒径別高時間分解能観測により、大陸から輸送された黄砂と人為起源汚染物質のピーク時刻がおおよそ1時間ずれていたことと、その化学特性が明らかとなった。

Chemical components of size-segregated ambient aerosol were measured in Kyoto City, Japan, on a Kosa day: December 3, 2010. Using a chemical weather forecasting system (CFORS) and backward trajectories, we analyzed the detailed process of transboundary transport of Kosa and anthropogenic substances. Hourly aerosol samples of both the fine ( $PM_{2.5}$ ) and coarse ( $PM_{10-2.5}$ ) fractions were collected simultaneously on a roll of PTFE filter using an automated dichotomous aerosol monitor. Water-soluble components and inorganic elements in aerosols were quantified. The front lengthening from a low pressure system passed through between 3:00 and 6:00 on December 3 (JST). An air polluted with high concentrations of  $SO_2$ , fine sulfate and Pb followed at 14:00. One hour later, coarse mass concentrations and coarse nss-Ca<sup>2+</sup> increased to the maximum concentration of the day, and concentrations of crustal elements in the aerosols indicated that a Kosa plume arrived at 15:00. These results indicated the consistency of our observation with the CFORS forecasting as to both dust and sulfate. Our observation showed that the time lag of Kosa and anthropogenic substances was about an hour, and the chemical properties of anthropogenic substances and Kosa originated in the Asian continent.

キーワード：無機元素、硫酸塩、イオン成分、エアロゾル、 $PM_{2.5}$ 、越境大気汚染、高時間分解能、CFORS  
key words：Inorganic element, Sulfate, Ionic component, aerosol,  $PM_{2.5}$ , Transboundary air pollution, High time resolution, CFORS

## はじめに

平成21年9月9日付で大気中微小粒子状物質( $PM_{2.5}$ )に係る大気環境基準が設定され、1年平均値が $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、かつ、1日平均値が $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であることが定められた\*1。 $PM_{2.5}$ は、空気動力学的等価粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 以上の粒子を50%カットしたエアロゾルとして定義されており\*1、呼吸により肺胞に容易に到達して、ぜんそくや気管支炎等の健康影響との関連が懸念されている<sup>1)</sup>。京都府では、 $PM_{2.5}$ による大気汚染の状況を把握するため、京都府内(京都市を除く)のほぼ全ての大気汚染常時監視測定局に $PM_{2.5}$ 自動測定機を配備して、常時監視を開始したところである。先行調査によると、 $PM_{2.5}$ に

はディーゼル車排ガス中の元素状炭素粒子(すす)や、工場等から排出される $SO_2$ 、 $NO_x$ 、揮発性有機化合物(VOC)等のガス状物質が光化学反応を受けて粒子化した二次生成粒子等の人為起源エアロゾルが含まれるほか、中国大陸に近い西日本や日本海側では黄砂の影響を受けたものも報告されており、その発生源は多岐にわたる\*2。黄砂は、中国大陸の乾燥地域で巻き上げられた土壌性粒子が偏西風により長距離輸送される気象現象である。黄砂粒子が輸送過程で人為起源汚染物質による汚染を受ける事例や<sup>2)</sup>、黄砂飛来と同時にあるいはその前後で中国大陸から工業活動等に伴って排出された人為起源汚染物質が輸送される事例が報告されている<sup>3,6)</sup>。これらの報告は、様々な観測手法を組み合わせ、黄砂と人為起源汚染物質の物理的・化学的性質の違いを上手く捉えて、両

(平成24年7月31日受理)

\*1 平成21年9月9日。環境省告示第33号。

\*2 中環審第517号。平成21年9月3日。微小粒子状物質に係る環境基準の設定について(答申)。

者の複雑な挙動を明らかにしている。

近年では、九州大学 / 国立環境研究所の化学天気予報システム (CFORS)<sup>\*3</sup>等の数値モデルの予報結果がインターネットに常時公開されて、数日先の土壌性ダスト (黄砂) や、硫酸塩エアロゾルの時空間的挙動を予見できるようになった。しかし、実際に観測される黄砂は、規模や輸送経路等がその都度異なるものであり、地上付近では地形や気象要因にも左右され、一過性で再現性が乏しい。人の健康に及ぼすPM<sub>2.5</sub>の影響の評価のうえで、人為起源汚染物質と黄砂の複合的な輸送現象の実態を詳細に把握することは重要な課題と考えられるが、集中観測による高い時間分解能での成分分析が求められるため、報告例は限られている。

一方、日置ら<sup>7)</sup>は、2001年冬季～2002年春季の京都府北部の丹後半島において、12時間毎の粒径別イオン成分および無機元素成分を連続観測している。この観測手法は、β線式浮遊粉じん計を試料採取装置として利用することで、粒径別のエアロゾル質量濃度を参考に、遡って任意の時刻の試料を選択したうえで、効率的な化学成分の定量分析が可能である。

そこで、黄砂と人為起源汚染物質の複雑な挙動や化学特性の実態を明らかにすることを目的とし、この観測装置を京都府保健環境研究所の屋上に設置して、2009年度～2011年度の3カ年の全ての黄砂現象について、エアロゾルを1時間毎に採取して、化学成分を分析してきた。本報告では、研究事例として、2010年12月3日における低気圧通過後の黄砂現象の解析結果を化学天気予報 (CFORS) の予報結果を交えて紹介する。

## 材料と方法

### 1. 観測地点と観測期間

観測地点は、京都市伏見区にある京都府保健環境研究所屋上 (地上高16 m) (34.93° N, 135.76° E) とした (Fig. 1)。南西2.8 kmに清掃工場 (処理能力600トン/day) がある。幹線道路として、西0.6 kmに市道油小路通り、東0.9 kmに国道24号線、西1.2 kmに国道1号線、北2.7 km



Fig. 1 Location of the observation site at Kyoto, Japan

\* 3 <http://www-cfors.nies.go.jp> (2012.6.25 アクセス)

に名神高速道路が通過している。気象条件により、大阪湾沿岸等の工業地帯の影響を受けることも考えられる。解析対象期間は、2010年12月3日0時から24時までの1日間とした。

### 2. 観測方法

エアロゾルの採取は、日置ら<sup>7)</sup>の観測手法の一部を変更して行った。すなわち、USEPA PM<sub>10</sub> インレット及びPM<sub>2.5</sub> パーチャルインパクターを装着したβ線式浮遊粉じん計 (SPM-613D, 紀本電子工業) を用いた。エアロゾル質量濃度は粒径別に1時間毎にβ線吸収法により計測した。吸湿性の低いPTFEテープろ紙 (KFT-30, 紀本電子工業) を使用し、テープ送りは1時間毎に設定した。微小粒子側の流量は15.4 L min<sup>-1</sup>、粗大粒子側の流量は1.3 L min<sup>-1</sup>、全流量を16.7 L min<sup>-1</sup> (20°C, 101.325 kPa) として吸引した。翌朝9時にテープろ紙を回収後、チャック付きポリエチレン袋に入れて密封し、さらにアルミ蒸着パックに入れて密封し、冷凍庫で分析まで-20°Cで保管した。

風向および風速は、風向風速計 (WS-B56H, 小笠原計器製作所) を用いて計測した。気温および湿度は、強制通風式温度・湿度計 (JS-252, 同上) を用いて計測した。降水量は、転倒ます型雨量計 (RS-112, 同上) を用いて計測した。SO<sub>2</sub> 及びNO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>) 濃度は、0.5 km北東の京都市伏見測定局の溶液導電率法 (SO<sub>2</sub>) 及び化学発光法 (NO<sub>x</sub>) による1時間値の確定値を利用した<sup>8)</sup>。質量濃度等の時間表記は、例えば10時のデータは、9時から10時までの1時間値とした。また、風向風速は、早狩進氏から無償提供されたExcel用アドインソフト<sup>\*4</sup>を用いて風向ベクトルとして表示した。

### 3. エアロゾルの成分分析

テープろ紙の採じん面をセラミックハサミでPM<sub>2.5</sub>では扇形に1/4片を切り抜き、またPM<sub>10.25</sub>では半円状に1/2片を切り抜き、PTFE フィルタ付きバイアル (ミニユニ、ワットマン) を用い、超純水 (Milli-Q, 18.3M Ω) 0.5 mL を添加した後に、プランジャー側を液面まで押し込み、テープろ紙が純水と完全に接した状態で、20分間の超音波処理により抽出した。イオンクロマトグラフ (DX-500, ダイオネクス) を用いて水溶性イオン成分 (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) を分析した。陰イオンには、溶離液として2.7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0.3 mM NaHCO<sub>3</sub>、分離カラムとしてIonPacAG12A/AS12A、サプレッサーとしてASRS300を使用した。陽イオンには、溶離液として20 mM メタンスルホン酸、分離カラムとしてIonPacCG12A/CS12A、サプレッサーとしてCSRS300 (いずれもダイオネクス) を使用した。試料注入量は50 μLとした。ろ紙の非採じん面を分析することで、操作ブランク値を得た。本研究における操作ブランク値と方法検出限界値 (MDL) を Table 1 に示す。全項目の操作ブランク値が検出され、

\* 4 <http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/index.html> (2012.6.25 アクセス)

Table 1. Values of blank and methodological detection limit (MDL)

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
Blank	0.04	0.05	0.20	0.05	0.07	0.27	0.04	0.02
MDL	0.04	0.05	0.07	0.05	0.03	0.07	0.01	0.07

(units: μg m<sup>-3</sup>)

MDLは操作ブランク値の標準偏差の3倍値とした。ただし、本研究ではMDL未満の場合も、数値を丸めず、そのまま示した。

イオン成分分析後に、残りのテープロ紙の採じん面を切り抜き、PTFEライナー容器 (HF100、アントンパール) に移した。HNO<sub>3</sub>の5 mL、HFの1 mL、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の1 mL (いずれもTamaPure-AA、多摩化学工業) を添加後、マイクロ波試料調製装置 (Multiwave 3000、アントンパール) を用いて、240℃で20分間の酸分解を行った。分解後、ライナー容器を蒸発用ローター (EVAP8、アントンパール) に再装填し、上記のマイクロ波試料調製装置を用いて乾固直前まで濃縮および溶媒除去を行った。その後、1M HNO<sub>3</sub>により10 mLの定容とした。ろ紙の非採じん面を分析することで操作ブランク値を得た。ICP質量分析装置 (SPQ9400、SII) を用いて絶対検量線法により無機元素成分を測定した。測定対象元素は (Mg, Al, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Nd, Tl, Pb, Bi) の計22元素とした。定量下限値は、有害大気汚染物質測定方法マニュアル\*5に準じて、操作ブランクおよび最低濃度の標準液を5回連続測定して、その標準偏差のいずれか大きい方の10倍値とした。

#### 4. 後方流跡線解析

気塊の後方流跡線解析は、アメリカ海洋大気庁 (NOAA) のHYSPLIT<sup>9)</sup> を利用した。起点時刻は、2010年12月3日の14及び15時 (日本時間、以下「JST」とする。) とした。起点高度は大気境界層の上端となる高度1,500 mとした<sup>10)</sup>。計算時間は72時間とし、気象データはGDASを用いて、3次元法により計算した。

### 結果と考察

#### 1. 気象状況

Fig. 2に、12月2日21時及び3日9時 (JST) の地上天気図<sup>11)</sup> を示す。Fig. 3に、3日の気象データを示す。低気圧が発達しながら日本海を東へ進み、2日21時頃から3日5時頃にかけて降雨があった。低気圧から伸びる前線が3日3~6時の間に近畿地方を通過した。その後は、気圧の傾きが大きくなり、3日夜にかけて西よりの強風が続いた。3日12時すぎに雷を伴う降水 (にわか雨) と、

\* 5 <http://www.env.go.jp/air/osen/manual2/index.html> (2012.6.25 アクセス)

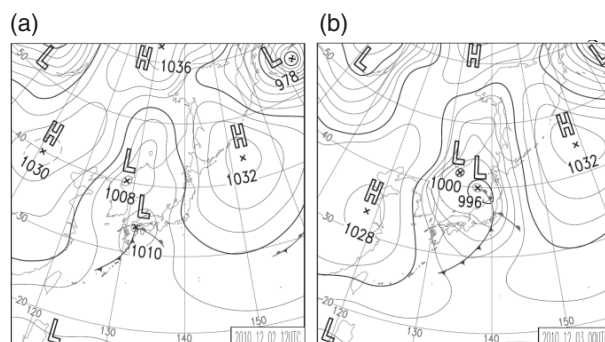


Fig. 2 Surface weather charts at (a) 2100 JST on December 2, and (b) 0900 JST on December 3, 2010

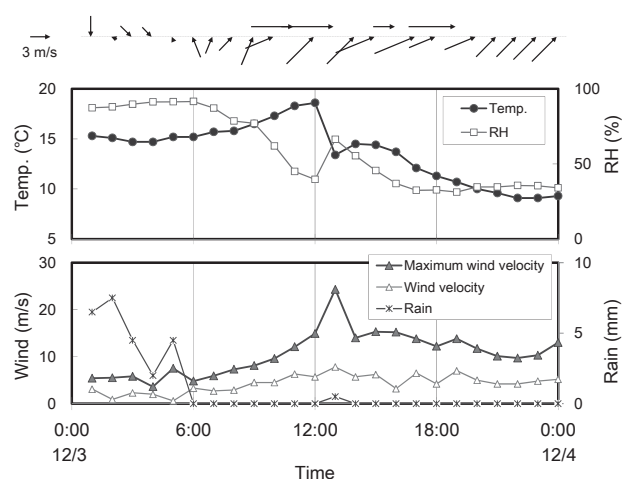


Fig. 3 Hourly variations of wind vectors of wind speed and direction and meteorological observations (December 3, 2010)

日最大風速 (西風、7.8m/s) 及び日最大瞬間風速 (西風、24 m/s) が計測され、これを境に気温及び湿度ともに低下した。後述するように、12時頃にエアロゾルの質量濃度は大きく低下しているが、降水による湿性沈着の影響を受けた可能性がある。

地上実況気象通報式SYNOPによれば、3日3時頃 (JST) にはソウル及び済州島で視程3 kmの砂じんが観測された。3日9時頃 (JST) にはウルルン島で視程6 kmの砂じんが観測された。3日15時頃 (JST) に奄美大島、那覇、宮古島、石垣島、神戸および徳島で視程10 km以下の砂じんが観測された<sup>11)</sup>。京都地方気象台では、視程10 km以上の黄砂が3日14時30分から18時00分に観測された\*6。

#### 2. 化学天気予報

Fig. 4に、12月3日12時の土壌性粒子 (黄砂粒子) と硫酸塩粒子の化学天気予報 (CFORS) の予測図\*3を示す。CFORSによると、低気圧の背面で寒冷前線を追うように黄砂と硫酸塩の分布する様子が認められる。黄砂の時空間分布は、前述のSYNOP報と整合的であった。黄砂は

\* 6 <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php> (2012.6.25 アクセス)

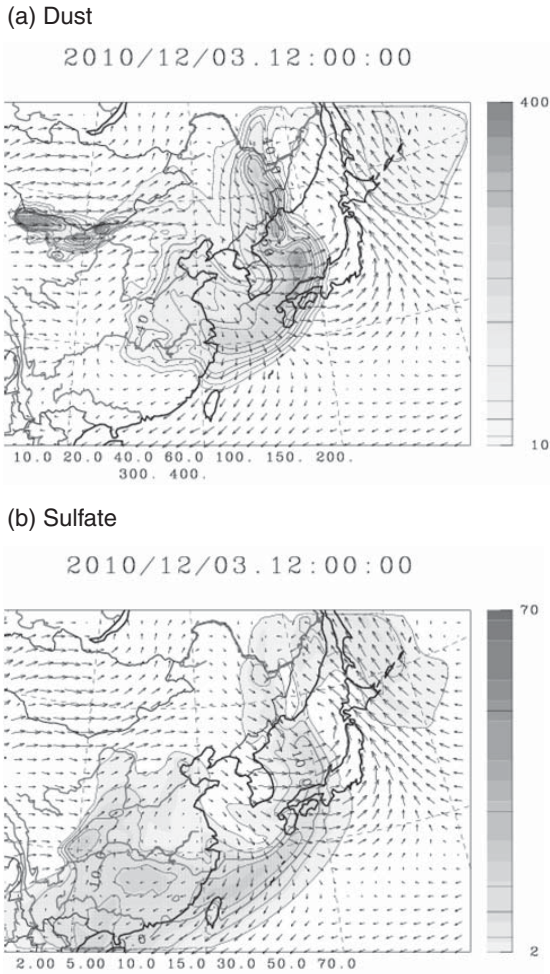


Fig. 4 Forecast for distributions of (a) dust and (b) sulfate in East Asian region at 1200JST on December 3, 2010

鳥取県の沖合から鳥根県付近を中心とした高濃度域が認められ、硫酸塩は兵庫県から四国、沖縄、台湾を結ぶ弓形の高濃度域が認められる。すなわち、黄砂より硫酸塩の方が少し早く輸送されている。

### 3. ガス成分

Fig. 5 (a) に、12月3日の伏見測定局のSO<sub>2</sub>濃度の時系列変化を示す。伏見測定局の2010年度の年平均値は5ppbである。SO<sub>2</sub>濃度は14時及び15時にピークが観測された。

### 4. 粒径別質量濃度

Fig. 5 (b) に、12月3日のPM<sub>2.5</sub> およびPM<sub>10-2.5</sub> 質量濃度の時系列変化を示す。なお、観測地点での2010年度の年平均値はPM<sub>2.5</sub> が19.5 µg m<sup>-3</sup> であり、PM<sub>10-2.5</sub> が10.2 µg m<sup>-3</sup> である。PM<sub>2.5</sub> 質量濃度は、9時頃に小さなピークがあり、一旦低下した後、13時から17時までの5時間に30~40 µg m<sup>-3</sup> のピークが観測された。PM<sub>10-2.5</sub> 質量濃度は、PM<sub>2.5</sub> 質量濃度の上昇から少し遅れて、15時から18時までの4時間に40~50 µg m<sup>-3</sup> のピークが観測された。

### 5. 粒径別イオン成分

Fig. 5 (c) 及び (d) に、12月3日のPM<sub>2.5</sub> 及びPM<sub>10-2.5</sub> 中の主要イオン成分の時系列変化を示す。微小粒子中のNa<sup>+</sup>の起源は海水の他にも存在することが指摘されていることから<sup>12)</sup>、ここではPM<sub>10-2.5</sub> 中のNa<sup>+</sup>が全て海塩成分に由来すると仮定してPM<sub>10-2.5</sub>のみ非海塩成分(nss-Ca<sup>2+</sup>及びnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)を計算した<sup>13)</sup>。

PM<sub>2.5</sub> 中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は、9時頃に小さなピークがあり、一旦低下した後、14時に12.4 µg m<sup>-3</sup>、15時に11.0 µg m<sup>-3</sup>の大きなピークが観測された。14時及び15時のピークは、SO<sub>2</sub>濃度のピークの時刻と一致していた(Fig.5 (a))。PM<sub>2.5</sub> 中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合は、14時が31%であり、15時が26%であったことから、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はPM<sub>2.5</sub>の主要成分であった。PM<sub>2.5</sub> 中のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度は、PM<sub>2.5</sub> 中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度と変動パターンがよく似ており、両者の当量濃度が1:1に近いことから、PM<sub>2.5</sub> 中では主に(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の形態で存在していると考えられる。PM<sub>10-2.5</sub> 中のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は、14時に0.94 µg m<sup>-3</sup>、続いて15時に最高濃度となる2.04 µg m<sup>-3</sup>となったが、いずれもPM<sub>2.5</sub> 中の濃度を下回っており、PM<sub>2.5</sub> への偏在が顕著であった。

PM<sub>2.5</sub> 中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、明瞭な濃度変化はみられず、15時の1.25 µg m<sup>-3</sup>が最高濃度であった。PM<sub>10-2.5</sub> 中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、14時に2.48 µg m<sup>-3</sup>、続いて15時に4.38 µg m<sup>-3</sup>の高濃度となったが、いずれもPM<sub>2.5</sub> 中の濃度を上回った。したがって、14時及び15時にSO<sub>2</sub>及びPM<sub>2.5</sub> 中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>に加え、PM<sub>10-2.5</sub> 中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を含む気塊が輸送されたと考えられる。

PM<sub>2.5</sub> 中のCa<sup>2+</sup>濃度は、14時に0.16 µg m<sup>-3</sup>、続いて15時に最高濃度の0.41 µg m<sup>-3</sup>のピークが観測された。PM<sub>10-2.5</sub> 中のnss-Ca<sup>2+</sup>濃度も、類似の変動がみられ、14時に0.72 µg m<sup>-3</sup>、続いて15時に最高濃度となる1.79 µg m<sup>-3</sup>が観測され、いずれもPM<sub>2.5</sub> 中の濃度を上回った。PM<sub>10-2.5</sub> 質量濃度の最高濃度も、15時に観測されている(Fig. 5 (b))。黄砂の発源地となる中国大陸の乾燥地域では、表層土壌における方解石の割合が高いため、CaCO<sub>3</sub>を多く含み<sup>14)</sup>、日本に飛来する黄砂粒子は、主に4 µm付近を中心とした粒径分布を示すことから<sup>15)</sup>、黄砂の影響を受けて、PM<sub>2.5</sub> よりもPM<sub>10-2.5</sub> において質量濃度とnss-Ca<sup>2+</sup>濃度が大きく上昇したものと考えられる。黄砂は14時から飛来が始まり、15時にピークを迎えたと考えられる。PM<sub>10-2.5</sub> 中のnss-Ca<sup>2+</sup>濃度とnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は、類似の変動パターンを示しており、黄砂粒子がnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>により、汚染(化学的変質)を受けていたことを示唆している。

### 6. 粒径別無機元素成分

Table 2 に、12月3日の10~12時、14時、15時のPM<sub>2.5</sub> 及びPM<sub>10-2.5</sub> 中の無機元素成分濃度を示す。主要なイオン成分濃度も併記している。

22元素のうち、Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Sr、Ba、La、Ce、Ndの10元素は、15時に最も濃度が高く、かつ、2

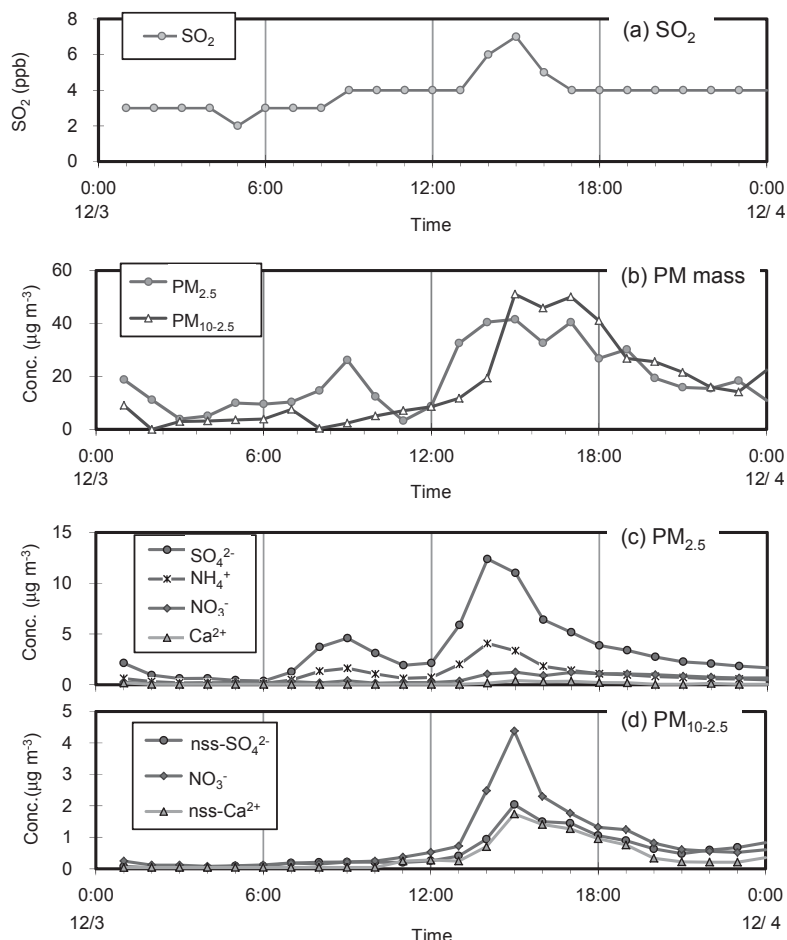


Fig. 5 Hourly variations of (a) SO<sub>2</sub> concentration, (b) mass concentrations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10-2.5</sub>, (c) ionic components in PM<sub>2.5</sub> and (d) ionic components in PM<sub>10-2.5</sub> (December 3, 2010)

粒径のうち PM<sub>10-2.5</sub> への偏在が顕著であった。これらの元素は地球化学的な分類では親石元素に属している共通性がある<sup>16)</sup>。PM<sub>10-2.5</sub> 中の 15 時の Al 濃度は、14 時の Al 濃度の 2.3 倍に増加していたが、これは前述の PM<sub>10-2.5</sub> 中の nss-Ca<sup>2+</sup> 濃度の変化と一致している。黄砂は 14 時から飛来が始まり、15 時にその 2 倍程度の規模へ増大したと考えられる。

22 元素のうち、Ga, Sb, Tl, Pb, Bi の 5 元素は、14 時に最も濃度が高く、かつ、2 粒径のうち PM<sub>2.5</sub> への偏在が明瞭であった。これらの元素は地球化学的な分類では親銅元素に属している共通性がある<sup>16)</sup>。これら 5 元素のうち、最も濃度の高い Pb については、都市廃棄物焼却<sup>17)</sup> や石炭燃焼<sup>18)</sup> などの発生源から排出される代表的な人為起源元素であり、大気中では主に微小粒子に存在することが知られている<sup>17)</sup>。PM<sub>2.5</sub> 中の Pb 濃度は、14 時に最も高い 71 ng/m<sup>3</sup> であった。一方、PM<sub>10-2.5</sub> 中の Pb 濃度は低濃度であり、その濃度変動も小さかった (11 ng/m<sup>3</sup> → 18 ng/m<sup>3</sup>)。PM<sub>2.5</sub> 中のこれらの 5 元素は、人為起源汚染物質の影響が大きく、黄砂の影響は小さいと考えられる。

Pb 濃度に関して、Mukai et al. (1996)<sup>19)</sup> は、隠岐の島での観測結果に基づいて、中国中部を經由した気塊に含

まれる SPM 中の Pb 濃度が最も高い値を示すことを報告している。日置ら (2006)<sup>7)</sup> は、エアロゾル中の Pb は、日本では減少しているが、中国の都市域では依然として高濃度であることや、気塊が中国中部と朝鮮半島を經由すると PM<sub>2.5</sub> 中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と Pb が同時に高濃度を示したことを報告している。本研究でも、14 時に PM<sub>2.5</sub> 中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> と Pb が同時に濃度上昇しており (Table 2)、中国からの人為起源汚染物質の長距離輸送の影響を受けたものと考えられる。

石炭と地殻の元素組成は類似しているが、Coles et al.<sup>20)</sup> は、石炭燃焼飛灰を粒径別に分析して、親石元素は石炭中の濃度と同等またはほとんど濃縮されていないが、Zn, Ga, As, Se, Cd, Sb, Mo, W, Pb 等の親銅元素は微小粒径になるほど石炭中の濃度より濃縮されていたと報告している。日置 (2011)<sup>21)</sup> は、親石元素と親銅元素で元素の粒径分布が異なる点を考慮することで、石炭燃焼由来エアロゾルと黄砂粒子を判別できる可能性を提案している。本研究では、14 時から 15 時にかけて、PM<sub>2.5</sub> の無機元素の挙動は、親石元素は濃度上昇、親銅元素は濃度低下していることから、14 時は石炭燃焼飛灰の影響が強く、15 時は黄砂粒子の影響が強かったと結論できる。

Table 2. Time series variations of size-segregated ionic components and metal elements on December 3, 2010

	10:00~12:00		14:00		15:00	
	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10-2.5</sub>	PM <sub>2.5</sub>
Ionic components						
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	220*	2390	940*	12400	2040*	11000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	380	210	2480	1070	4380	1250
Ca <sup>2+</sup>	190	40	720	160	1790	410
Inorganic elements						
Mg	64	31	380	150	840	280
Al	170	160	1200	420	2600	970
Ca	280	210	1400	450	2400	510
Ti	24	14	80	41	150	58
V	1.1	1.8	3.7	4.3	5.2	5.2
Mn	7.1	4.9	20	29	48	29
Fe	240	140	870	560	1900	710
Cu	8.6	6.1	42	22	55	22
Zn	36	38	100	170	56	140
Ga	N.D.	N.D.	N.D.	1.7	N.D.	1.3
As	N.D.	1.3	N.D.	8.2	1.5	7.1
Rb	N.D.	0.6	1.7	4.1	4.2	3.7
Sr	1.3	1.2	7.2	3.6	15	4.4
Sn	3.1	3.2	7.4	8.5	9.2	7.7
Sb	0.6	0.7	1.1	2.9	1.3	2.0
Ba	6.0	2.4	14	11	26	12
La	0.09	0.07	0.80	0.28	1.5	0.53
Ce	0.17	0.12	1.4	0.71	2.9	1.0
Nd	N.D.	N.D.	0.49	0.15	1.1	0.31
Tl	N.D.	N.D.	N.D.	0.6	N.D.	0.4
Pb	3.7	9.2	11	71	18	51
Bi	N.D.	0.2	0.2	1.7	0.3	1.3

(units: ng m<sup>-3</sup>)

\* The sea salt contribution of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> was subtracted only for the PM<sub>10-2.5</sub> samples.

\*\* N.D. = not determined

Table 3. Comparison of ionic components and element contents of ambient aerosol and surface soils of three arid areas of China

Site	Kyoto City	Yaku Island	Osaka Pref. (Sakai)	Iki Island Oki Island	Gobi desert (Baotou)	Loess area (Taiyuan)	Loess area (Luochuan)
Date	2010/12/3 (15:00)	1988/4/18	1990/4/9	2001/3/1	---	---	---
Aerosol type	PM <sub>10-2.5</sub>	TSP	TSP	TSP	---	---	---
nss-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3.99	4.26	---	4.47	0.01	0.01	0.03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.57	0.73	---	2.52	<0.01	<0.01	<0.01
Al	5.13	6.50	6.70	5.20	6.00	5.34	6.04
Ca	4.68	4.60	4.60	3.90	2.82	4.82	5.08
Ti	0.30	0.32	0.39	0.43	0.37	0.27	0.33
Sr	0.03	---	---	0.02	0.04	0.02	0.02
Ba	0.05	---	---	0.05	0.06	0.05	0.05
References	This work	Ref.2)	Ref. 22)	Ref. 23)	Ref.2)	Ref.2)	Ref.2)

(units:%)

Table 3に、本研究による12月3日15時のPM<sub>10-2.5</sub>中の成分の含有率と、過去に報告された中国の乾燥地域(ゴビ砂漠、黄土地域)の表層土壌、及び、日本国内で観測された黄砂(屋久島、大阪府堺市、壱岐島及び隠岐島)の成分の含有率を示す。15時のPM<sub>10-2.5</sub>中の無機元素(Al、Ca、Ti、Sr、Ba)の含有率は、中国の乾燥地域や、日本国内で観測されたデータと良く一致しており、15時のPM<sub>10-2.5</sub>は、主として黄砂粒子によるものと考えられる。15時のPM<sub>10-2.5</sub>中のnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の含有率は、中国の乾燥地

域より二桁大きい値であるが、遠隔地(屋久島、壱岐島及び隠岐島)とほぼ同レベルであった。同一の黄砂事例で確認していないため断定はできないが、本研究で観測した黄砂粒子は、主に越境輸送過程でnss-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>による汚染(化学的変質)を受けていたと考えられる。一方、15時のPM<sub>10-2.5</sub>中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の含有率は遠隔地を大きく上回っており、黄砂粒子はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>による地域的な汚染(化学的変質)を受けていたと考えられる。

### 7. 気塊の後方流跡線解析

気塊の起源と輸送過程を検討するため、3日14時と15時を起点時刻として、後方流跡線を計算した。結果をFig.6に示す。2本の流跡線は中国沿岸部（山東省）を経由する共通性がある。中国の中でも山東省は最もSO<sub>2</sub>排出量が多いことが報告されている<sup>24)</sup>。14時の流跡線は、中国沿岸部での輸送高度が1,500m付近であり、大気境界層（地表面から高度1,000~2,000m）を通過しているため、人為起源汚染物質の影響を強く受けやすいと考えられる。一方、15時の流跡線は、中国沿岸部では大気境界層より上の高度3,000~4,000mの自由対流圏を通過しているため、人為起源汚染物質の影響を受けにくいと考えられる。また、15時の流跡線は、黄砂発源地と考えられるモンゴルや中国の乾燥地域付近では、高度6,000mの高々度から下降していることから、発源地で自由対流圏まで巻き上げられた黄砂粒子が、寒冷前線の背面の沈降性の大気に輸送され、最終的に前線通過後の地上付近で黄砂現象として観測されたと考えられる。ただし、これらの後方流跡線は気象データGDASの時間分解能（3時間毎）より短い1時間単位で計算したものであり、輸送経路の妥当性や確からしさは、他の観測結果等による確認を要すると考えられる。今回の結果については、14時及び15時の風向・風速（Fig.3）、CFORSの予報結果（Fig.4）、人為起源汚染物質と黄砂の飛来ピークがおおよそ1時間ずれる観測事実（Fig.5, Table 2）を解釈するうえで矛盾はなく、後方流跡線解析で示された輸送経路は妥当なものと結論できる。

### 8. 化学天気予報（CFORS）予報結果及び他の報告との関係

前述のとおり、CFORSによれば黄砂飛来の直前に硫酸塩が飛来する予報が示されている（Fig.4）。一方、観測では、硫酸塩が14時に最高濃度、黄砂は15時に最高濃度という結果が得られ、到達時刻のずれが確認された（Fig.5）。CFORSの予報のとおり、人為起源汚染物質がわずかに先行し、その後で黄砂が飛来していたことが明らかとなった。

環境省は、2008~2010年度の国内に飛来した全ての黄砂を調査した報告書を公開しており、硫酸塩エアロゾルの混在の有無の特徴から、黄砂の輸送パターンを3つに分類しているが、今回の黄砂事例は福岡でSPMの上昇と同時にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>も上昇していることから、黄砂と同時に硫酸塩エアロゾルが到来した混在型であると分類している<sup>25)</sup>。この中で、福岡県太宰府では3日8時にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の鋭いピーク（約18 μg m<sup>-3</sup>）が観測されている。本研究では14時及び15時にSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のピークが観測されているから、太宰府と京都のタイムラグはおおよそ6時間と推定される。両者の直線距離は510 kmであり、単純計算で23.6 m/s（85 km/h）の強風で6時間運ばれたと仮定すると、地表面の摩擦の影響を受けにくい大気境界層の上端や自由対流圏の中を、寒冷前線後面の強い風に乗って輸送されたものと考えられる。前述の14時の後方流跡線（Fig.6）では、

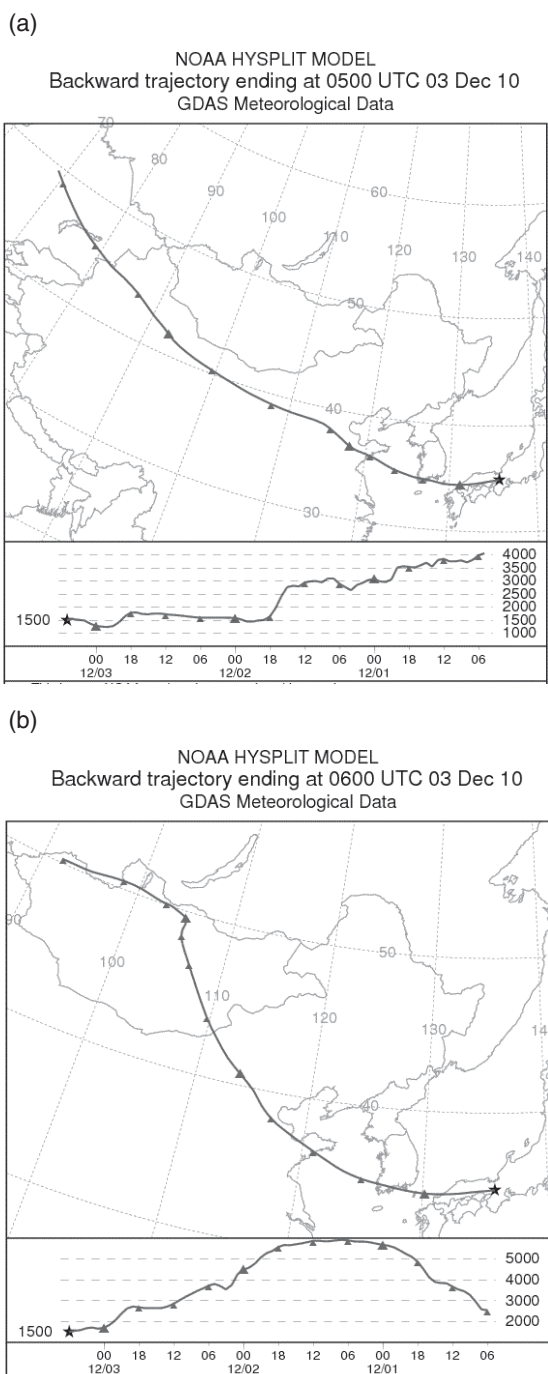


Fig. 6 Backward trajectories of air mass at (a) 1400 and (b) 1500 JST December 3, 2010

気塊は大気境界層の上端付近で水平に輸送されていることと、6時間遡った気塊の位置が太宰府に近い福岡県沖付近であることを示しており、一連の推察が妥当なものであることを裏付けている。中国大陸を起源とする長距離輸送された汚染気塊は、少なくとも九州から近畿までの大気の化学特性に大きな影響を与えていたことが明らかとなった。

### おわりに

本研究における1時間毎に採取された粒径別エアロゾ

ル中のイオン成分と無機元素成分を測定する観測手法は、人為起源汚染物質と黄砂の輸送に代表される複雑な大気現象を明らかにするうえで、効率的で有効であることが示された。これほど高い時間分解能を必要としない大気現象であれば、採取したエアロゾル試料を集約して抽出・定量分析することで、測定対象となる微量元素がさらに増え、様々な微量元素の濃度比を用いた発生源解析への発展も見込まれる。大気現象を解明するための観測手法として、さらに利用が広まることを今後期待したい。

## 引用文献

- 1) 環境省: 微小粒子状物質曝露影響調査報告書 (平成 19 年 7 月) (<http://www.env.go.jp/air/report/h19-03/main/0-0.pdf>) (2012.6.25 アクセス).
- 2) Nishikawa, M., Kanamori, S., Kanamori, N., Mizoguchi, T.: Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material, *Sci. Total Environ.* **107**, 13-27 (1991).
- 3) Uematsu, M., Yoshikawa, A., Muraki, H., Arao, K., Uno, I.: Transport of mineral and anthropogenic aerosols during a Kosa event over East Asia, *J. Geophys. Res.*, **107** (D7), 4059 (2002) doi:10.1029/2001JD000333.
- 4) Matsumoto, K., Uyama, Y., Hayano, T., Tanimoto, H., Uno, I., Uematsu, M.: Chemical properties and outflow patterns of anthropogenic and dust particles in Rishiri Island during the ACE-Asia Experiment, *J. Geophys. Res.*, **108**, 8666, doi:10.1029/2003JD003426, (2003).
- 5) 高見昭憲, 今井孝典, 清水厚, 松井一郎, 杉本伸夫, 畠山史郎: 沖縄辺戸で観測された人為起源エアロゾルと黄砂の輸送, エアロゾル研究, **21**, 341-347 (2006).
- 6) 渡部博之, 東野達, 曹仁秋: 春期宇治において観測された硝酸塩・硫酸塩粒子の粒径別濃度変動の解析, 大気環境学会誌, **42**(1), 16-27(2007).
- 7) 日置正, 中西貞博, 向井人史, 村野健太郎: 日本海沿岸で粒径別連続採取したエアロゾル中の水可溶性イオン種および微量元素成分による長距離輸送現象の解析 - 2002 年春の黄砂イベントを中心に -, エアロゾル研究, **21** (2), 160-175 (2006).
- 8) 京都市衛生環境研究所: 大気常時監視\_1時間値確定値(2010年) <http://www.city.kyoto.lg.jp/hokenfukushi/page/0000103265.html> (2012.6.25 アクセス).
- 9) Draxler, R.R., Rolph, G.D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD (2012). (2012.6.25 アクセス).
- 10) 村尾直人: 大気モデル - 第 6 講 後方流跡線 -, 大気環境学会誌, **46** (5), A61-A67 (2011).
- 11) 気象庁: 気象庁天気図平成 22 年 12 月 (CD-ROM), (財) 気象業務支援センター, 東京 (2011).
- 12) Ooki, A., Uematsu, M., Miura, K., Nakae, S.: Sources of sodium in atmospheric fine particles, *Atmos. Environ.*, **36**, 4367-4374 (2002).
- 13) 国立天文台: 理科年表, p.955, 丸善出版 東京 (2010).
- 14) 董旭輝, 坂本和彦, 王璋, 劉紅傑, 張澄昌, 牛生傑, 陳躍: 中国砂漠地域における粒径別大気エアロゾル化学組成と酸緩衝能力, エアロゾル研究, **14**, 248-256 (1999).
- 15) 環境省: 黄砂実態解明調査報告書, p.25 (2009). (<http://www.env.go.jp/air/dss/torikumi/chosa/rep2.html>) (2012.6.25 アクセス)
- 16) Mason, B.: Principles of geochemistry, John Wiley & Sons, New York (1966).
- 17) 溝畑朗, 真室哲雄: 堺における大気浮遊粒子状物質中の諸元素の発生源の同定 (I), 大気汚染学会誌, **15**, 198-206 (1980).
- 18) Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., Zeng, Y., Hong, Y., Tang, J., Guo, S., Xue, H., Sun, Z., Zhou, J., Xue, D., Zhao, J., Zhai, G., Gu, J., Zhai, P.: Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1064-1071 (2001).
- 19) Mukai, H., Suzuki, M.: Using air trajectories to analyze the seasonal variation of aerosols transported to the Oki Islands, *Atmos. Environ.*, **30**, 3917-3934 (1996).
- 20) Coles, D.G., Ragaini, R.C., Ondov, J.M., Fisher, G.L., Silberman, D. and Prentice, B.A.: Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power plant, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 455-459 (1979).
- 21) 日置正, 国立環境研究所 II 型共同研究グループ: 大気エアロゾル中の無機元素の ICP-MS 分析と元素濃度比による起源の推定, 第 52 回大気環境学会年会講演要旨集, pp200-201, (2011).
- 22) 溝畑朗, 伊藤憲男: 黄砂化学成分の変質, エアロゾル研究, **10**, 127-134 (1995)
- 23) Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T., Quan, H.: Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport, *Atmos. Environ.*, **37**, 4253-4263 (2003).
- 24) Lu, Z., Streets, D.G., Zhang, Q., Wang, S., Carmichael, G. R., Cheng, Y.F., Wei, C., Chin, M., Diehl, T., Tan, Q.: Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 6311-6331 (2010).
- 25) 環境省: 黄砂実態解明調査中間報告書-平成 20~22 年度-, p.91 (2012). (<http://www.env.go.jp/air/dss/torikumi/chosa/rep3.html>) (2012.6.25 アクセス).