

第4章 黄砂エアロゾルのたどる化学組成変化と物質収支

4.1節 中国の乾燥地帯および日本の表層土の化学組成の比較

黄砂エアロゾルが中国大陸の乾燥地帯の表層土に由来することは、衛星写真などから確かめられている事実である。黄砂エアロゾル中の化学成分を論じる時、黄砂エアロゾルそのものではないけれども、そのような地域の表層土の化学組成を知ることが、黄砂エアロゾルの材料物質についての情報を得るという意味で重要なことである。また、黄砂エアロゾル観測地点の表層土の化学組成について知ることが、サンプリングの有効性の確認や黄砂エアロゾル中に含まれている土壌起源元素の特徴を見いだすために重要なことである。見方によっては、黄砂エアロゾルは日本の表層に有史以来沈着してきたわけで、その最終的な化学組成を示しているとも考えらる。つまり、中国の乾燥地帯と日本の表層土の元素組成の比較は、“始まりと終わり”の状態を調べることと関係がある。

図13は、黄砂エアロゾルの発源地域を示したものであり、図中の数字で示す地点の表層土の分析結果を表5(a)に示した。黄砂エアロゾルの観測地点における表層土についても、その分析結果を表6(a)に示した。地殻中のAlの存在量を基準とする各元素の濃縮係数(EF値、Enrichment factor)で比べると元素の特徴が一層明確になるので、表5(a)、6(a)に対応するEF値を表5(b)、6(b)にまとめた。日本の表層土中のアルカリおよびアルカリ土類元素のEF値が1よりも小さい値となったのに比べ、中国乾燥地帯の表層土中のそれは1に近い値あるいは1よりも大きい値となった。中国の乾燥地域の表層土中には、アルカリおよびアルカリ土類元素が多量に含まれていることを示している。雨量の少ない乾燥地帯では、雨水による鉱物の化学的風化作用が生じにくいこと、また、鉱物から溶け出したアルカリおよびアルカリ土類元素も石灰集積作用(船引、1977)によって表層土中に蓄積された結果と考えられる。このよ

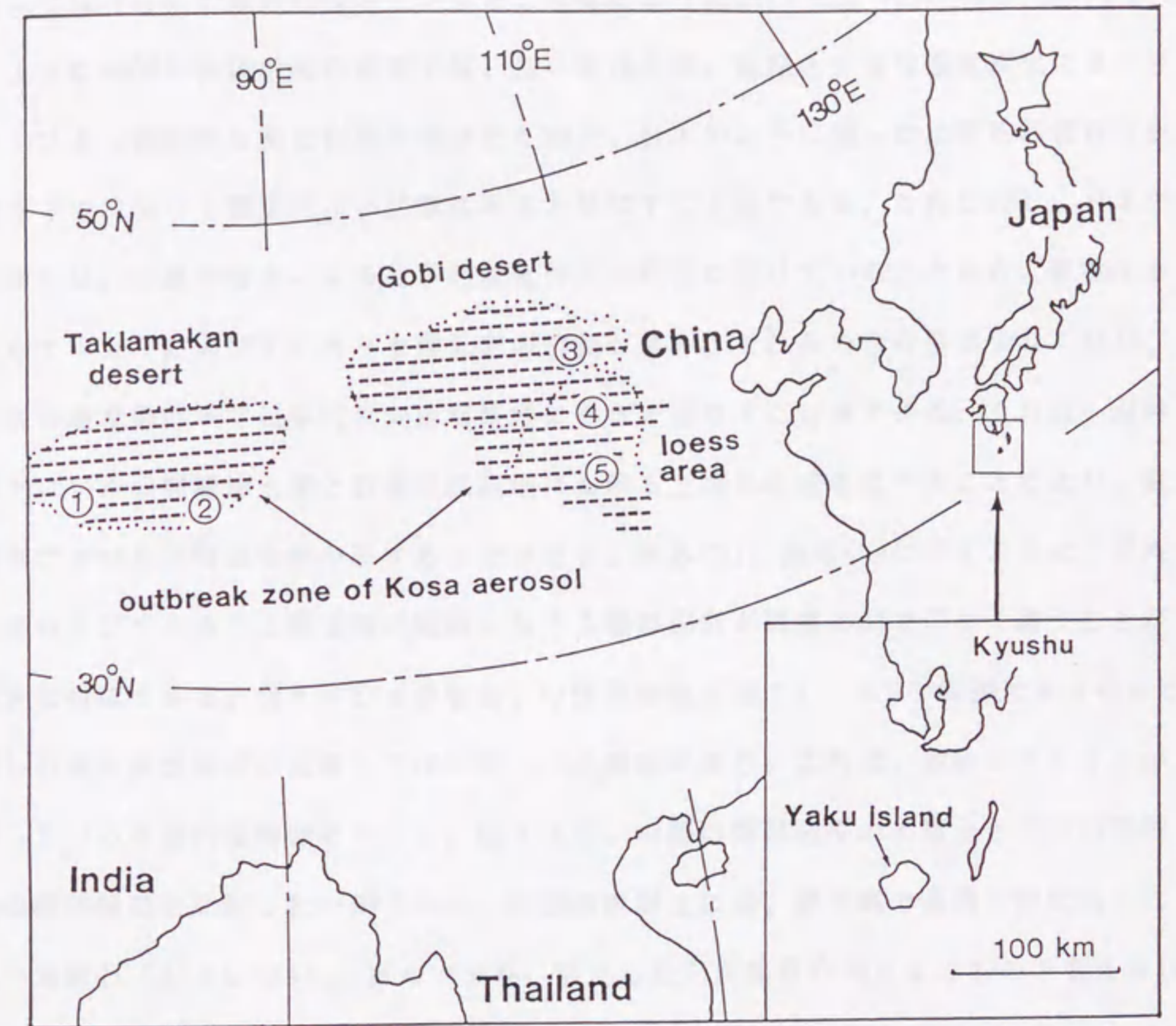


図13 黄砂エアロゾルの発源地

- ① イエチェン ② ホータン ③ バオトウ ④ タイユアン ⑤ ルオチョワン



うな現象による石灰層は、年降水量が600mm程度の半乾燥地帯でも生じ、地域によっては50mの厚みになっているところもある(Goudie and Wilkinson, 1977)。このように中国の乾燥地帯の表層土は、長い年月の間、乾燥と大きな温度変化にさらされてひどく物理的な風化作用を受けたもので、日本のように湿った比較的温暖な気候条件下では決して安定でない状態にあると見なすことができる。これに対し、日本の表層土は、多量の雨水による化学的風化作用を顕著に受けていることから、鉱物中からのアルカリおよびアルカリ土類元素の溶脱が進み、それらの含有量が少なくなり、日本の環境条件下で化学的に安定な状態にあると見なすことができる。それ故、黄砂エアロゾルの発源地土壌と日本の採取地における土壌の組成を比べることにより、黄砂エアロゾルの特徴を明かにすることができ、表5(b)、表6(b)に示すように、アルカリおよびアルカリ土類元素の地殻に対する濃縮係数が両者の間で著しく違うことが大きな特徴である。例えばCaの場合、中国発源地土壌で1.1-2.9の範囲にあったのに対し日本の採取地点の表層土では0.08-0.5の範囲にあり、これは、黄砂エアロゾルが持っている本質的な特徴といえる。図14は、中国の乾燥地帯の表層土と日本の表層土の鉱物組成を比較した一例である。中国の表層土には、屋久島の表層土中に見られない方解石(CaCO_3)に富んでおり、前述した石灰集積作用によるものと考えられる。したがって、中国大陸の乾燥地帯の表層土壌に由来する黄砂エアロゾルは、アルカリおよびアルカリ土類元素の含有量が多いという特徴を有することになる。

4.2節 ”日本の大気で汚れていない”黄砂エアロゾルの化学組成の特徴

4.2.1 黄砂エアロゾルの主な成分

本論文で利用した黄砂エアロゾルの多点観測網は、東シナ海あるいは日本海沿岸の中国大陸と直接向かい合う位置にあるので、日本の大気で汚れる前の黄砂エアロゾルを採取するのに適している。したがって、これらの観測地点で得た黄砂エアロゾルの化学組成は、中国の発源地で発生してから日本に飛来するまでに付加したものを加え

表5(a) 黄砂エアロゾルの発源地における表層土の化学組成

	イエチエン タクラマカン砂漠	ホータン	ルオチョワン	タイユワン 黄土地帯	パオトウ ゴビ砂漠
Total-C	2.0 %	2.0 %	1.4 %	1.5 %	0.45%
Cl ⁻	0.3	0.17	0.02	0.01	<0.01
NO ₃ ⁻	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
SO ₄ ²⁻	0.46	0.10	0.03	0.01	0.01
Si	27	30	30	27	31
Ca	6.32	6.57	5.08	4.82	2.82
Al	5.34	5.00	6.04	5.34	6.00
Fe	2.33	2.08	2.90	2.51	3.01
K	2.20	1.87	1.97	1.96	1.87
Na	1.74	1.65	1.17	1.24	2.13
Mg	1.47	1.32	1.12	1.18	0.93

Ti	2700 μg/g	2700 μg/g	3300 μg/g	2700 μg/g	3700 μg/g
Mn	540	540	650	540	550
Ba	500	510	470	450	640
Sr	270	290	210	240	430
Zn	60	49	63	62	38
Cu	38	53	53	52	35
Pb	20	14	22	15	15

表5(b) 黄砂エアロゾルの発源地における表層土の元素の
E F 値 ((X/Al) surface soil / (X/Al) crust)

	イエチエン タクラマカン砂漠	ホータン	ルオチョワン 黄土地帯	タイユワン	パオトウ ゴビ砂漠
Na	0.93	0.94	0.55	0.66	1.0
Mg	1.1	1.0	0.71	0.85	0.60
Al	1	1	1	1	1
Si	1.5	1.8	1.5	1.5	1.5
K	1.3	1.2	1.0	1.1	1.0
Ca	2.6	2.9	1.9	2.0	1.1
Ti	0.94	1.0	1.0	0.93	1.2
Mn	0.84	0.90	0.90	0.84	0.78
Fe	0.70	0.67	0.77	0.76	0.81
Sr	1.1	1.3	0.76	0.98	1.6
Cu	1.0	1.5	1.2	1.4	0.83
Zn	1.3	1.1	1.2	1.3	0.72
Ba	1.8	2.0	1.5	1.6	2.1
Pb	2.3	1.8	2.3	1.8	1.6

表6(a) 黄砂エアロゾルの採取地における表層土の化学組成

	屋久島	福江島	長崎市	金沢市	輪島市
T-C	2.80 (%)	0.16 (%)	1.38 (%)	1.87 (%)	0.99 (%)
Si	28.9	34.5	28.0	32.2	32.7
Al	8.41	7.10	9.67	6.94	7.84
Fe	4.22	1.56	4.74	3.02	4.24
K	2.05	2.16	0.72	1.71	1.19
Na	1.29	1.43	0.31	1.68	0.86
Ca	1.52	0.27	0.58	1.53	0.75
Mg	0.85	0.17	1.16	0.74	0.78
<hr/>					
Ti	5510 ($\mu\text{g/g}$)	2840 ($\mu\text{g/g}$)	6020 ($\mu\text{g/g}$)	3460 ($\mu\text{g/g}$)	6380 ($\mu\text{g/g}$)
Mn	796	102	1020	539	393
P	816	(30)	798	770	436
Ba	345	500	418	465	333
Sr	116	65.7	62.2	270	101
V	115	52.3	187	87.0	136
Zn	198	24.8	138	137	121
Cu	67.3	68.8	69.8	37.9	56.6
Pb	39	48	19	37	28
Cr	26.8	(6.8)	83.8	43.0	78.4
Ni	12.6	2.61	45.5	14.0	35.8
Y	18	21	23	14	20
Sc	15.6	(5.64)	21.4	(9.3)	(9.0)
Co	(9.1)	(7.3)	24.1	(10.2)	(14.5)
Th	8.4	14.9	3.4	9.7	7.9
U	1.4	1.8	0.84	1.7	2.8
Cd	(0.2)	(0.05)	(0.4)	(0.2)	(0.4)

* 110°C-4hrの乾燥重量基準, ()内は半定量値

表6(b) 黄砂エアロゾルの採取地における表層土の元素の

E F 値 ((x/Al)soil/(x/Al)crust)

	屋久島	福江島	長崎市	金沢市	輸島市
Na	0.43	0.57	0.091	0.67	0.31
Mg	0.38	0.092	0.46	0.42	0.38
Al	1	1	1	1	1
Si	1.0	1.4	0.85	1.4	1.2
P	0.75	0.034	0.64	0.85	0.43
K	0.75	0.94	0.23	0.78	0.47
Ca	0.40	0.087	0.13	0.49	0.21
Sc	0.69	0.30	0.81	0.48	0.41
Ti	1.2	0.74	1.1	0.93	1.5
V	0.82	0.44	1.1	0.71	1.0
Cr	0.27	0.08	0.72	0.52	0.83
Mn	0.78	0.12	0.88	0.65	0.42
Fe	0.85	0.35	0.79	0.69	0.87
Co	0.35	0.32	0.81	0.48	0.58
Ni	0.16	0.04	0.47	0.21	0.50
Cu	1.1	1.4	1.0	0.79	1.0
Zn	2.7	0.41	1.6	2.3	1.7
Sr	0.30	0.20	0.14	0.85	0.28
Y	0.51	0.73	0.59	0.49	0.61
Cd	(0.96)	(0.29)	(1.6)	(1.2)	(2.0)
Ba	0.79	1.3	0.83	1.3	0.81
Pb	2.9	4.3	1.3	3.3	2.3
Th	1.1	2.4	0.39	1.6	1.1
U	0.77	1.1	0.40	1.1	1.6

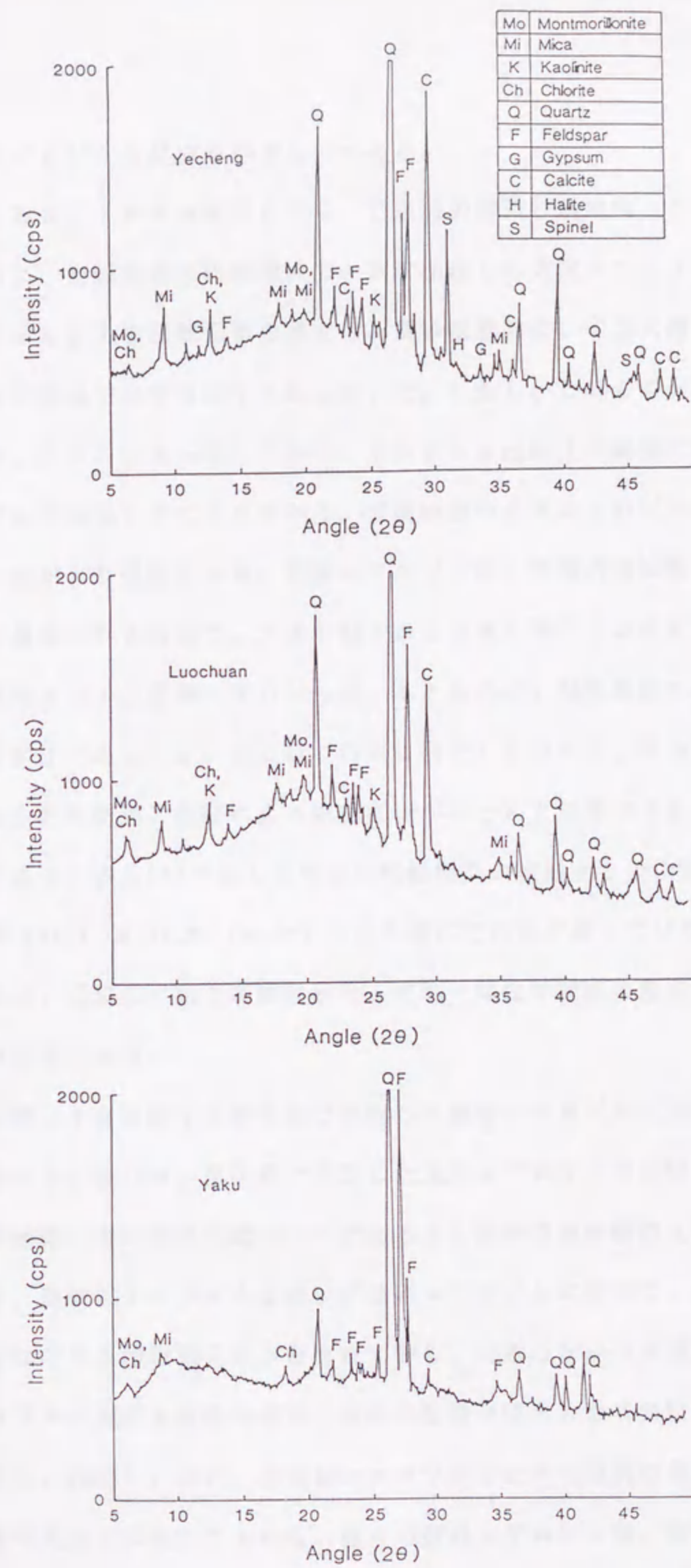


図14 中国の乾燥地帯の表層土と日本の表層土に含まれている鉱物種の比較

た黄砂エアロゾルの組成を示すものである。

表7、8は、1988年3月28-29日の非黄砂現象時と4月18-20日の黄砂現象時に、全国各地の観測地点で一斉に採取した大気エアロゾルの分析結果である。Al、Feなど土壌起源元素の濃度は、黄砂現象時に、中国大陸に近い九州地域で高く、金沢や輪島では半分以下となっていた。しかし、これらの元素について、各地のEF値は、非常によく一致しており、1000km以上の範囲にわたって均一な黄砂エアロゾルが飛来したことがわかる。非黄砂時の大気エアロゾルのEF値と比べると、その均一性がより明瞭となる。黄砂エアロゾルは、中国大陸の乾燥地帯で発生してから日本に風送される過程で、大きい粒子からさきに降下するはずである。これらの結果から類推すると、黄砂エアロゾルは、もともと広い粒径範囲にわたって均一な組成からなる粒子であったか、または、日本に飛来した時には、その輸送過程で機械的な篩にかけられた結果、粒径による組成変化がほとんど無視できるようになったかのいずれかである。表5(b)で示した中国の乾燥地帯の表層土とこの黄砂エアロゾルの土壌起源元素(Mg, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr)のEF値がそれほど違っていないことから、黄砂エアロゾルは、元来広い粒径範囲にわたって均一な化学組成の粒子からなっていると考えるのが妥当である。

次に、東シナ海に面する屋久島で採取した黄砂エアロゾルと非黄砂エアロゾルについて比較する。表9は、屋久島で採取した大気エアロゾルの分析結果である。表10は、土壌起源元素の指標元素の一つであるAl基準の濃縮係数(EF値)を示したものである。黄砂エアロゾル中には、非黄砂エアロゾルに比べて、けた違いのAl、Ti、Feなどの土壌起源元素が含まれており、日本の本州の大都市域で測定された黄砂エアロゾルに関する従来の報告と同様の結果が得られた(角脇、1978; 溝畑ら、1978; 田中ら、1983)。また、非黄砂エアロゾルに比べて数回の黄砂エアロゾルのEF値の変動が大きくはないことから、個々の黄砂エアロゾルは、量的には違うけれども、組成はひどく変化しないことがわかった。これら土壌起源元素以外で濃度増加が認め

表7 1988年に各地で同時採取した大気エアロゾルの化学組成 (ng/m³)

	屋久島		福江島		長崎市		金沢市		輪島市	
	3/28-29	4/18-19	3/29-30	4/18-19	3/29-30	4/18-19	3/29-30	4/19-20	3/29-30	4/19-20
	硫酸イオン カウント	黄砂	硫酸イオン カウント	黄砂	硫酸イオン カウント	黄砂	硫酸イオン カウント	黄砂	硫酸イオン カウント	黄砂
Nil ⁺	1260	753	221	168	831	76	1250	503	1410	200
Cl ⁻	6780	7600	4530	6020	146	3490	1700	2740	5260	2610
NO ₃ ⁻	457	2870	657	2810	1360	3630	1670	3630	1250	2230
SO ₄ ²⁻	5690	16700	6890	12800	6050	14000	6570	9020	5100	5770
CO ₃	-	(20000)	-	(20000)	-	(20000)	-	(10000)	-	(5000)
Li	0.33	18.2	0.35	18.2	(0.1)	17.0	0.91	8.13	0.47	4.60
Na	5770	10000	5750	7630	(850)	9340	2300	4350	4500	3380
Mg	758	7860	(650)	8440	(180)	8450	460	3420	610	1970
Al	(380)	25400	(440)	28500	(320)	30700	(1300)	12500	(930)	7150
P	-	370	-	410	-	459	-	215	-	131
K	360	9380	610	10500	(370)	11200	780	4760	620	2880
Ca	420	18100	(300)	19100	-	19900	1200	9210	810	4890
Sc	-	5.6	-	6.48	-	6.94	-	2.74	-	1.6
Ti	45.3	1250	27.4	1460	48.6	1440	92.7	649	69	404
V	-	52.7	-	62.6	(5)	61.1	(6)	29.6	-	16.5
Cr	-	37.0	-	34.6	-	38.6	-	18.1	-	9.1
Mn	4.8	346	8.9	382	16	421	58	178	13	101
Fe	180	13300	230	15100	390	16000	780	6790	540	3940
Co	-	8.83	-	8.53	-	5.70	-	3.51	-	1.7
Ni	-	22.1	-	20.1	-	21.5	-	7.17	-	7.3
Cu	31	72.8	73	88.6	140	342	20	38.3	15	88.8
Zn	23	56.5	23	53.2	41	91.7	140	90.5	29	43.2
Sr	(6)	127	(7)	134	(2.5)	145	(8)	59.8	(8)	33.1
Y	-	5.3	-	5.5	-	5.7	-	3.5	-	1.7
Cd	-	(0.35)	-	-	-	(0.34)	-	(0.65)	-	(0.27)
Ba	(1.5)	195	(2.4)	202	-	241	15	103	(9)	58.6
La	-	11	-	11	-	13	-	6.6	-	3.8
Pb	21	18.8	13	16.6	9.8	15.8	30	32.3	9.3	14.0
Th	-	3.4	-	3.7	-	3.9	-	1.6	-	0.86
U	-	(0.7)	-	(0.9)	-	(0.9)	-	(0.4)	-	(0.2)

() 内は、半定量値

表8 各地で同時採取した大気エアロゾル中に含まれていた元素の濃縮係数
(EF値)の比較—地殻中のA1の平均存在度を基準として—

	屋久島		福江島		長崎市		金沢市		輪島市	
	3/28-29	4/18-19	3/29-30	4/18-19	3/29-30	4/18-19	3/29-30	4/19-20	3/29-30	4/19-20
Na	43	1.1	37	0.77	7.6	0.87	5.1	0.99	14	1.4
Mg	7.7	1.2	5.7	1.1	2.2	1.1	1.4	1.1	2.5	1.1
P		1.1		1.1		1.2		1.3		1.4
K	3.0	1.2	4.3	1.2	3.6	1.1	1.9	1.2	2.1	1.3
Ca	2.5	1.6	1.5	1.5		1.4	2.1	1.6	1.9	1.5
Sc		0.82		0.84		0.84		0.81		0.82
Ti	2.2	0.91	1.2	0.95	2.8	0.87	1.4	0.96	1.4	1.0
V		1.2		1.3		1.2		1.4		1.4
Cr		1.2		1.0		1.1		1.2		1.1
Mn	1.1	1.1	1.7	1.1	4.1	1.1	3.8	1.2	1.2	1.2
Fe	0.76	0.85	0.85	0.86	2.0	0.84	0.99	0.88	0.94	0.89
Cu	120	4.1	240	4.4	630	16	23	4.4	23	18
Zn	70	2.6	61	2.2	150	3.5	130	8.4	37	7.0
Sr	3.5	1.1	3.5	1.0	1.7	1.0	1.3	1.0	1.8	1.0
Ba	0.76	1.5	1.1	1.4		1.5	2.3	1.6	1.8	1.6
Pb	350	4.6	180	3.6	190	3.2	150	16	62	12
Th		1.5		1.5		1.4		1.4		1.4
U		1.3		1.5		1.4		1.3		1.3

表9 屋久島で採取した大気エアロゾル中の化学組成について(ハイポリ ユーム試料)

採取期間	濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	種類	I-C ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	I-N ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	Na	K	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb
9-10Nov.'87	30	非黄砂	3.6 (1)		1290	1200	5930	1600	1210	246	528	307	442	30	10	495	28.4	28.5	3.43	32.7	15.5
26-27Feb.'88	8	非黄砂	(0.6) <1		1030	377	1010	354	520	77	100	92	87	13	3	51	21.0	7.7	(1.3)	10	(6)
14-15Mar.'88	34	非黄砂	1.9 <1		3850	1090	5460	910	3650	491	534	504	375	57	8	293	32.6	22.2	5.1	36.9	11.2
22-23Mar.'88	23	非黄砂	0.9 <1		2730	536	4470	1190	1990	282	190	197	199	19	4	74	36.2	15.9	2.55	17.0	6.5
28-29Mar.'88	40	非黄砂	2.9 <1		6780	457	5690	1260	5770	758	380	360	420	45	5	180	34.6	81.2	5.89	1.6	20.7
13-14Apr.'88	300	黄砂	17.4 3.0		5460	3790	8220	1350	5980	5370	21400	6510	12300	1220	293	12400	67.0	73.9	76.6	217	30.6
14-15Apr.'88	76	微黄砂	3.9 (1)		7020	1180	6310	1420	4080	1090	3210	1160	2000	197	47	1710	34.6	30.9	13.3	30.1	15.0
18-19Apr.'88	392	黄砂	16.4 2.1		7600	2870	16700	753	10000	7860	25400	9380	18100	1250	346	13300	72.8	56.5	127	195	18.8
23-24Apr.'88	290	黄砂	12.7 3.0		6410	3730	9750	1180	6550	5010	19800	6000	12000	980	276	11200	84.1	70.5	77.1	208	31.5

表10 屋久島の大気エアロゾル中に含まれていた元素の濃縮係数 (E F 値)

— 地殻中の Al の平均存在度を基準として —

採取期間	濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	種類	Na	Mg	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb
9-10Nov.'87	30	非黄砂	6.6	1.8	1.8	1.9	1.1	1.6	1.5	77	62	1.4	12	180
26-27Feb.'88	8	非黄砂	15	3.0	2.9	1.9	2.4	2.4	0.82	300	89	0.3	19	380
14-15Mar.'88	34	非黄砂	19	3.5	2.9	1.6	2.0	1.3	0.89	87	48	2.1	13	130
22-23Mar.'88	23	非黄砂	30	5.8	3.3	2.3	1.9	1.8	0.63	270	97	2.8	17	210
28-29Mar.'88	40	非黄砂	43	7.7	3.0	2.4	2.2	1.2	0.76	130	240	3.5	0.79	340
13-14Apr.'88	300	黄砂	0.8	0.96	0.94	1.3	1.1	1.2	0.94	4.4	4.0	0.78	1.9	8.8
14-15Apr.'88	76	微黄砂	3.7	1.3	1.1	1.4	1.1	1.3	0.85	14	11	0.89	1.8	29
18-19Apr.'88	392	黄砂	1.1	1.2	1.2	1.6	0.91	1.2	0.84	4.1	2.5	1.1	1.5	4.6
23-24Apr.'88	290	黄砂	0.94	0.96	0.94	1.4	0.91	1.2	0.91	6.0	4.1	2.4	2.1	10

(X/Al)aerosol/(X/Al)crust

られた成分は、 NO_3^- や SO_4^{2-} 、および全炭素であった。前述したように、屋久島で採取した黄砂エアロゾルは、日本からの大気汚染の影響を受けてはいないと考えられるので、これらの成分は、大陸および海塩由来と考えられる。また、中国大陸の表層土は、表5(a)に示したように黄砂エアロゾルに比較して非常に少量の NO_3^- や非海塩性 SO_4^{2-} しか含まないので、元来含まれていたとは考えにくい。おそらく中国大陸における人為由来成分であろう。全炭素に関しては、非黄砂エアロゾルの場合、不定形炭素粒子（いわゆる、すす）や有機系炭素粒子が大部分であるのに対し（西川ら、1986）、黄砂エアロゾルの場合、 CaCO_3 由来の炭素量が大半であった。早川、坂本（1989）は、非黄砂エアロゾルと黄砂エアロゾル中の炭酸塩炭素量をリン酸添加-NDIR検出法により測定した結果、炭酸塩炭素濃度は、黄砂飛来時に非常に高くなり、黄砂エアロゾルの指標元素に成り得ることを示唆した。図15に示すように、屋久島での黄砂エアロゾル中には、カルサイト（ CaCO_3 ）が多く含まれており、また、図13で示した中国の乾燥地帯の表層土にも多く存在していることが確認されているので、黄砂エアロゾル中の炭酸塩炭素は、もともとの発源地土壤中に多量に存在するカルサイトに由来すると結論できる。

表7の微量成分の中で、Mn、Sr、Baは、大気中濃度が黄砂現象時に著しく高くなる。表8と表5(b)との比較をすると、黄砂エアロゾルにおけるこれらの元素のEF値は、中国の乾燥地域の表層土におけるEF値とよく近似しているので、黄砂エアロゾルの主要構成物質である大陸起源の土壌粒子中に含まれていた成分であると推定された。それに対し、表7中のCu、Zn、Pbは、黄砂時と非黄砂時でほとんど濃度差がなく、黄砂エアロゾル中に元から含まれていた元素とは考えられない。溝畑ら（1978）は、ZnをはじめAs、Seなども、黄砂エアロゾルと別起源の元素であることを示唆した。表8に示すように黄砂エアロゾル中のCu、Zn、PbのEF値は、土壌由来と考えられないほど大きい値となり、これらの考えを支持している。また、この3元素は、人為由来の割合の高い元素であり、鉄鋼業、都市廃棄物の燃焼および

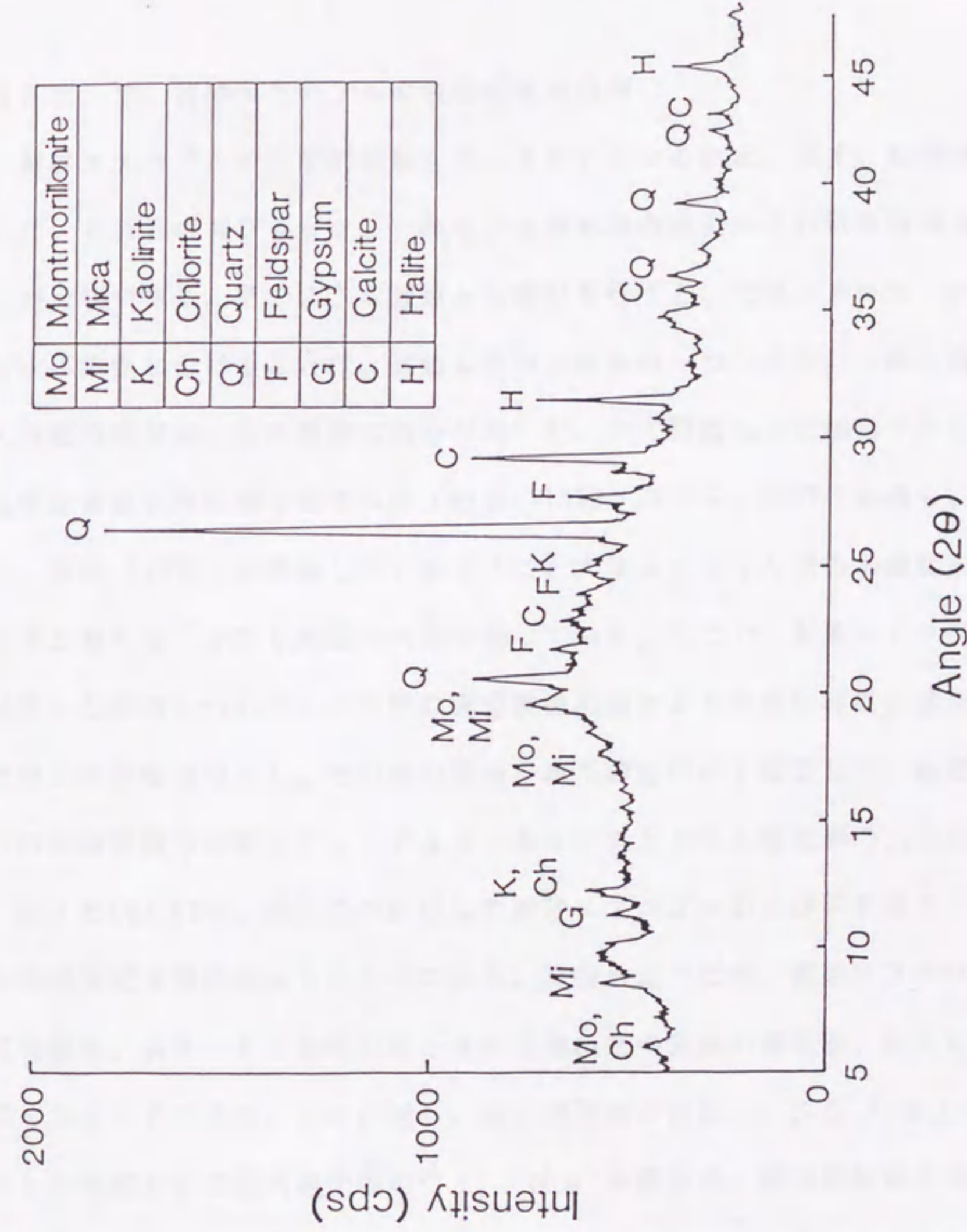


図15 黄砂エアロゾル（1988年4月18-21日の黄砂現象、屋久島で採取したもの）
中に含まれていた鉱物種

自動車排気で、全体の80%が説明できるといわれている(溝畑ら、1980(a),(b))。日本の自動車用燃料は、既に1988年にはPbの添加を中止したが、中国ではまだ規制していないこと、屋久島は日本のバックグラウンド地点の一つと見なせるような所であることを考え合わせると、これらの元素も中国大陸から飛来したものと思われる。

4. 2. 2 黄砂エアロゾルの粒径別濃度分布

黄砂エアロゾルの化学的性質をはっきりとさせるには、まず、粒径別に分離し、さらに、それらの各フラクションから、土壌起源の成分とそれ以外の成分を分離することが大切である。そのような観点から検討を行うと、大気エアロゾルの成分を水溶性と水不溶性に分けることは、有効な分別分析法の一つである。一般に海塩起源元素や人為起源物質は、水に易溶な割合が高いが、ケイ酸塩など土壌粒子中に組み込まれた元素は容易に水に溶け出さない(杉前、1979;西川ら、1987;金森ら、1989)。ただし、杉前(1979)が指摘しているように、大気エアロゾル中の水溶性成分量は、厳密に言うならば、かなり複雑な内容を持っている。そこで、黄砂エアロゾルの粒径別に捕集した試料について、5分間の超音波抽出法により非常に容易に溶出してくる成分だけを水溶性成分とし、その他の成分を水不溶性成分と規定した。後述するように、この水溶性成分は陰イオンとアルカリおよびアルカリ土類元素の大部分を含んでいる。

図16(a)(b)は、屋久島で採取した黄砂エアロゾルおよび平常時の大気エアロゾルの粒径別元素濃度を示したものである。両者を比べた時、黄砂エアロゾルの最も大きな特徴は、Al、Feをはじめとする土壌由来の元素の濃度が、粗大粒子側で非常に高くなることである。それに対し、微小粒子側の NH_4^+ 、 SO_4^{2-} およびCu、Zn、Pbの濃度および粗大粒子側の Cl^- 、 Na^+ の濃度は、黄砂現象時と平常時との間であまり差が見られなかった。つまり、黄砂エアロゾルは、平常時の大気エアロゾルに高濃度の土壌起源エアロゾルが付加したものと言える。前述したように、大気エアロゾル中の土壌由来元素は水に易溶でないのに対し、海塩由来あるいは人為由来の成分

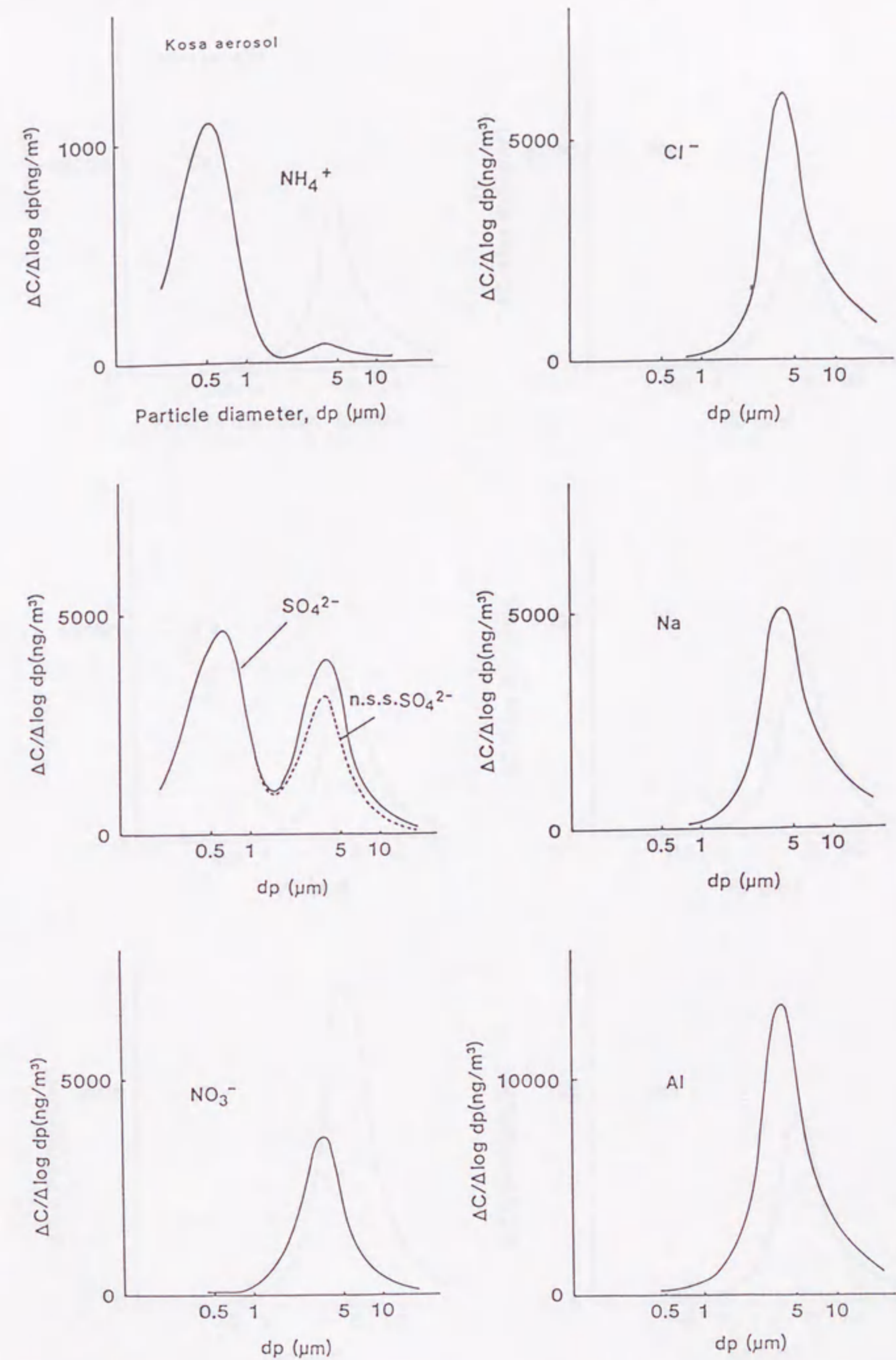


図16(a) 黄砂エアロゾルの粒径別元素濃度 (1988年4月23-25日の黄砂現象、屋久島で採取したもの)

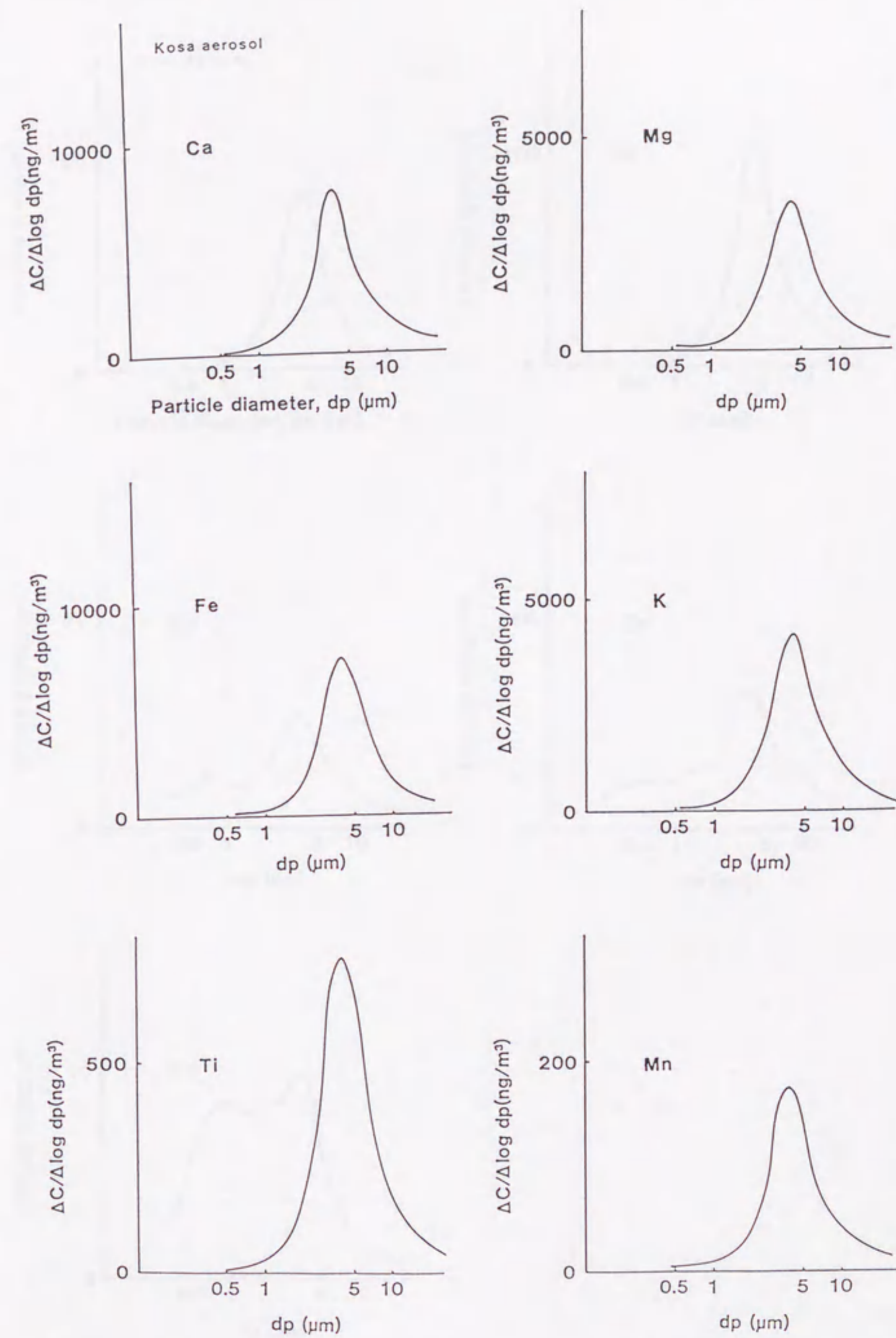


図16(a) 黄砂エアロゾルの粒径別元素濃度 (1988年4月23-25日の黄砂現象、屋久島で採取したもの)

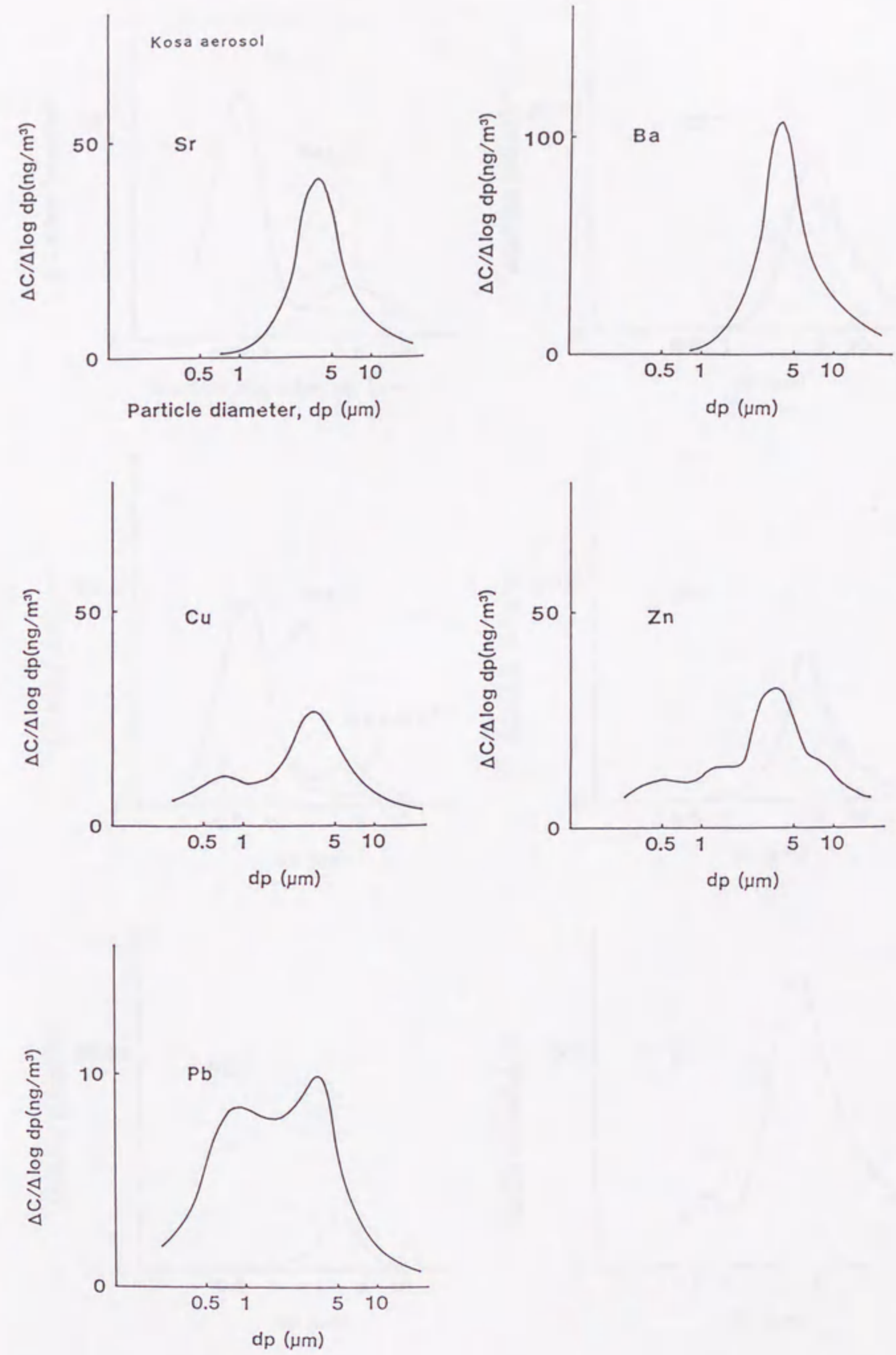


図16(a) 黄砂エアロゾルの粒径別元素濃度 (1988年4月23-25日の黄砂現象、屋久島で採取したもの)

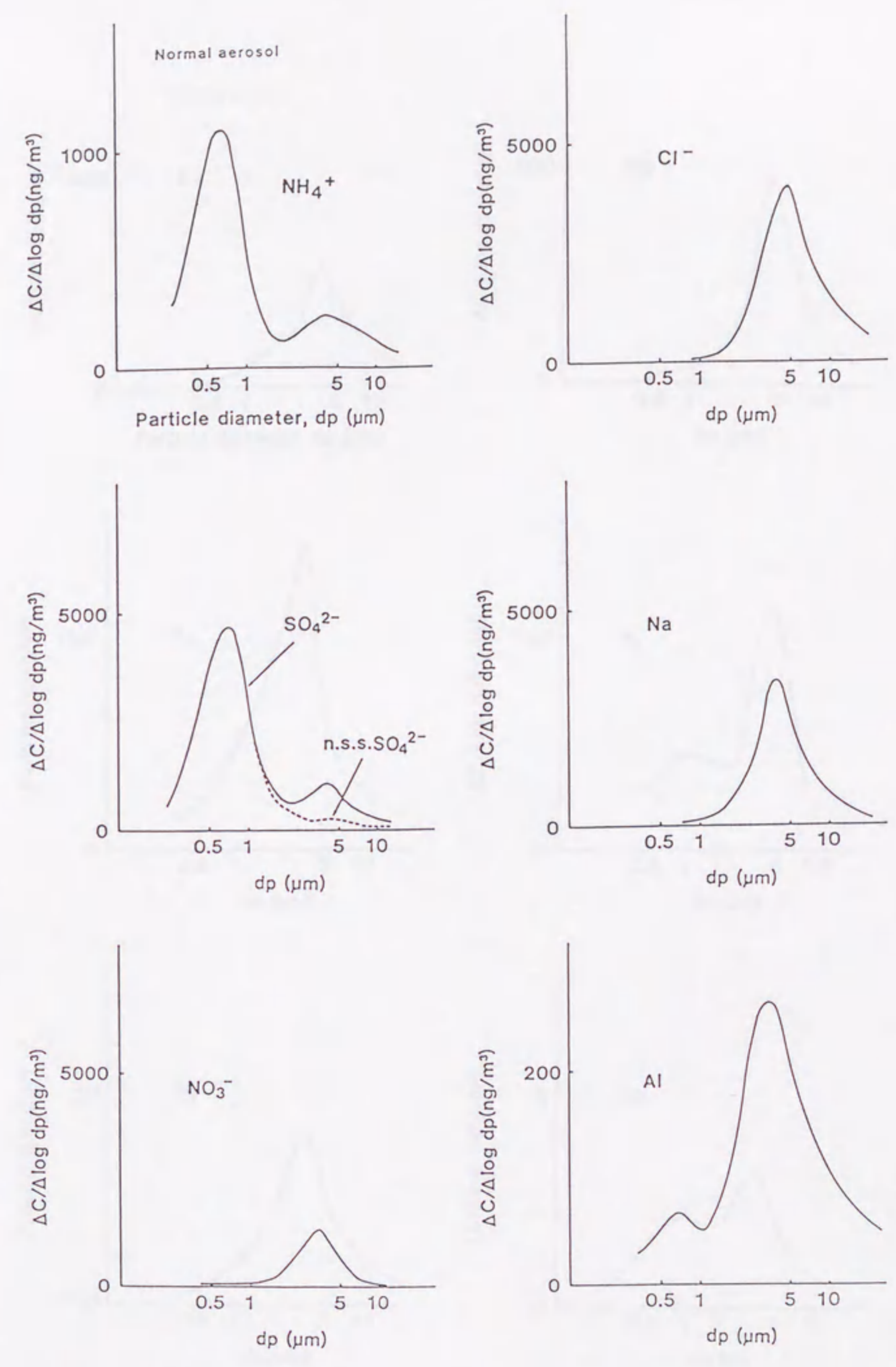


図16(b) 平常時の大気エアロゾルの粒径別元素濃度 (1988年3月28-31日に、屋久島で採取したもの)

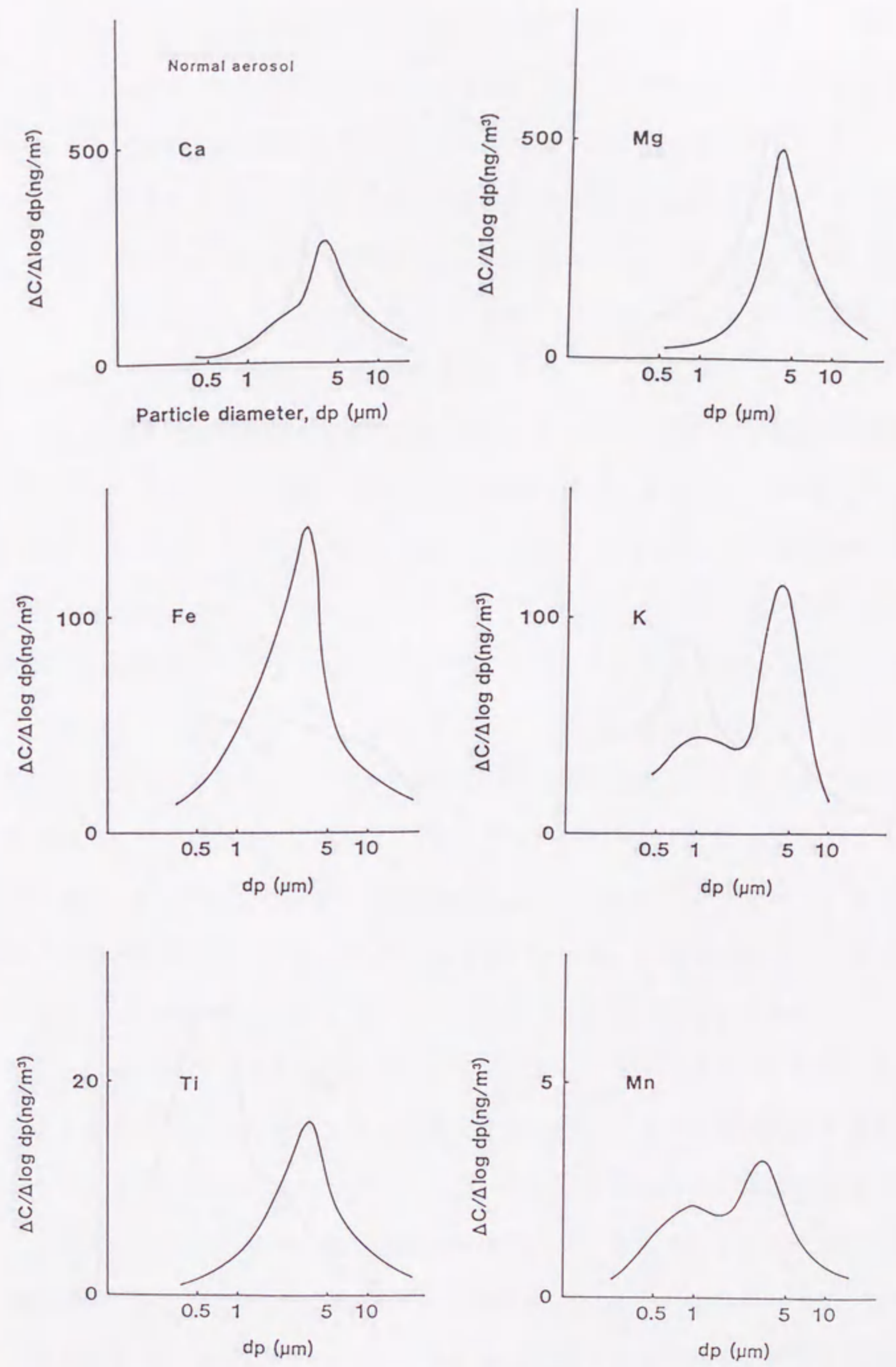


図16(b) 平常時の大気エアロゾルの粒径別元素濃度 (1988年3月28-31日に、屋久島で採取したもの)

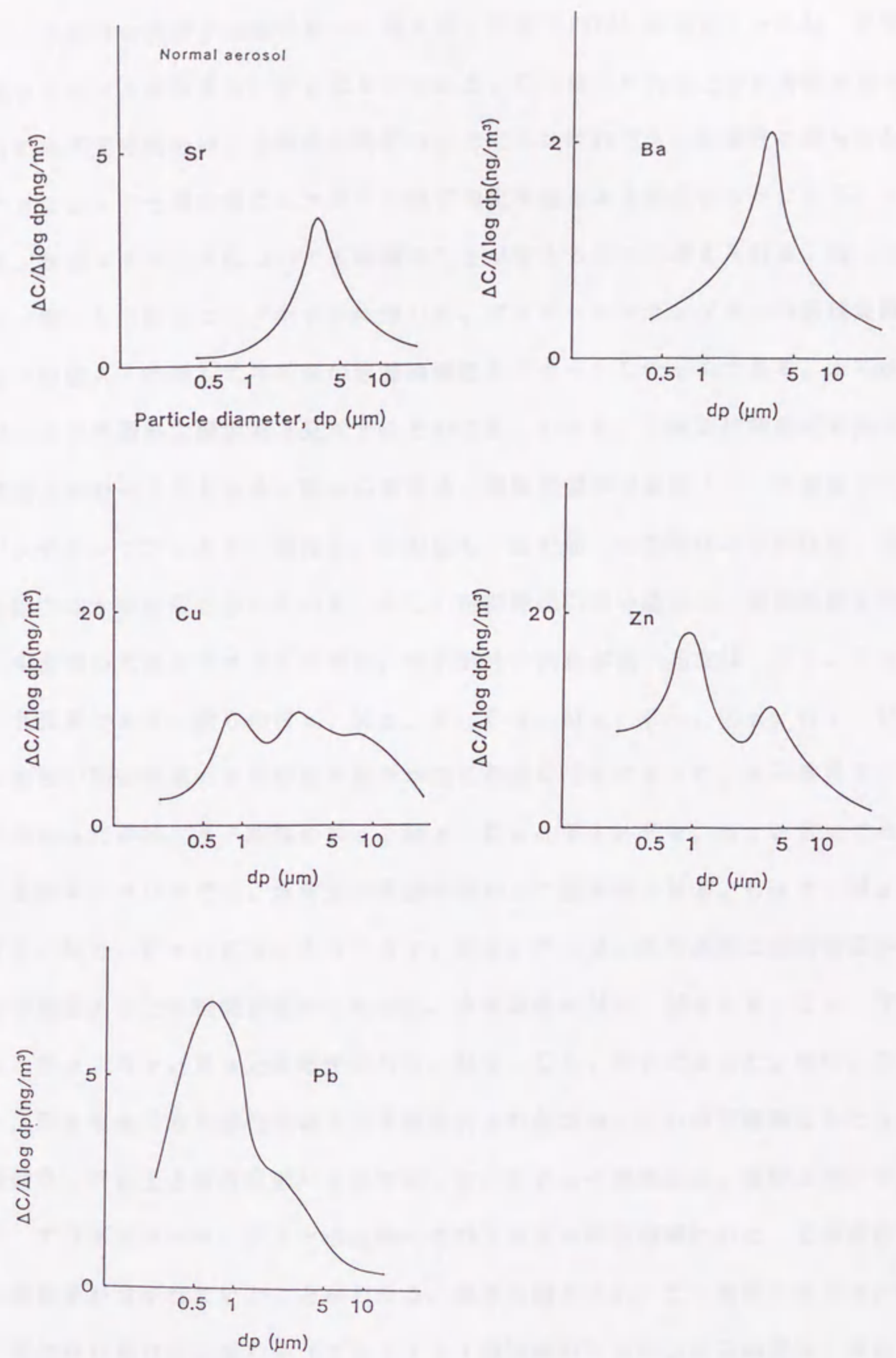


図16(b) 平常時の大気エアロゾルの粒径別元素濃度 (1988年3月28-31日に、屋久島で採取したもの)

は、水溶性の割合が比較的高い。例えば、杉前(1979)の報告によれば、平常時の大気エアロゾル中のZn, Pbは85%以上、Cuは70%以上が水溶性であった。残りの水不溶性成分は、土壌由来物質の全てでないけれども、水溶性の部分を分離することによって土壌由来のエアロゾル粒子の化学像をある程度明らかにすることができる。黄砂エアロゾルについても同様のことが言えるものと考えられる。図17(a)(b)は、図16で示したエアロゾルについて、アンダーセンサンプラーの各捕集段ごとに、水不溶性Alに対して各元素の形態別濃度をプロットしたものである。水不溶性Alは、その全量が土壌由来と見なすことができ、しかも、土壌の化学組成を知るときの指標元素の一つでもある。図中の数字は、捕集装置の分級段(0-7段は0-7で、バックアップフィルター部は8)に対応し、丸で囲った数字は水不溶性量、そのままの数字は水溶性量を示している。また、相関関係の高い場合は、補助直線を引いた。

平常時の大気エアロゾルの場合、水不溶性の割合が高い元素は、Ti, Fe, Baの3元素であり、残りのNa, Mg, K, Ca, Mn, Cu, Zn, Sr, Pbは、水溶性の割合が高いか両形態の割合が同じ程度の元素であった。水不溶性Alと相関の高かったのは、水不溶性のNa, Mg, Ca, Ti, Fe, Sr, Baであった。

黄砂エアロゾルでは、水溶性の割合が高かった元素は、Na, Caで、Mg, K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba, Pbは、水不溶性の割合が高かった。水不溶性Alとの相関が高かったのは、水不溶性のNa, Mg, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Baと水溶性のNa, Mg, Ca, Srであった。特に、Cu, Zn, Pbを除く水不溶性元素と水不溶性Alの相関は、広い粒径範囲にわたって相関係数0.9以上と非常に強いものであった。これらの関係から、黄砂エアロゾル中には、アンダーセンサンプラーの全段に相当する広い粒径範囲にわたって組成の均一な土壌粒子が含まれていたことがわかる。図中の傾きから、この黄砂エアロゾル中の水で洗われた残りの土壌粒子(アルミノケイ酸塩部分)の平均化学組成は、次のように推定される。即ち、水不溶性の主な元素間の相関関係の傾きは、 $Na/Al = 0.$

0.85、 $Mg/Al=0.21$ 、 $K/Al=0.3$ 、 $Ca/Al=0.23$ 、 $Ti/Al=0.055$ 、 $Mn/Al=0.011$ 、 $Fe/Al=0.55$ 、である。

したがって、その平均化学組成は、

$$(Al : Na : Mg : K : Ca : Ti : Mn : Fe) \\ = (1 : 0.09 : 0.2 : 0.3 : 0.23 : 0.055 : 0.011 : 0.55)$$

となる。図16(b)の平常時の大気エアロゾルについて、同じように水不溶性土壌粒子の平均化学組成をもとめると、

$$(Al : Na : Mg : Ca : Ti : Fe) \\ = (1 : 0.2 : 0.2 : 0.2 : 0.06 : 0.5)$$

となる。水で洗うことによって現れてきた黄砂エアロゾルの”安定な核”は、平常時の大気エアロゾル中のそれと化学組成が似ていることがわかった。日本に飛来し、沈着した黄砂エアロゾルの最終的な化学組成は、日本の表層土の化学組成と見分けがつかなくなると思われる。水不溶性Alと相関の高い水溶性Na、Ca、Mg、Srは、一部海塩由来の水溶性量も存在するが、これらの元素は、Clから見積った海水の組成比以上に溶け出している。特に、Ca、Srは、10倍以上高い比率で溶出した。発源地土壌に多く含まれている炭酸塩化合物由来と考えられ、不溶性Alで代表されるような土壌粒子と粒径別に相関が高いことから、その風化過程で黄砂粒子表面あるいは空隙に固定されたものと考えられる。黄砂エアロゾル中のCu、Zn、Pbは、平常時と同じように水不溶性のAlとの関係が認められなかった。これら3元素の特徴は、どのエアロゾル中でも、微小粒子側で水溶性に富んでいることにある。これらの元素の酸化物は、あまり水に易溶ではないため、他の形態で微小粒子側に存在して

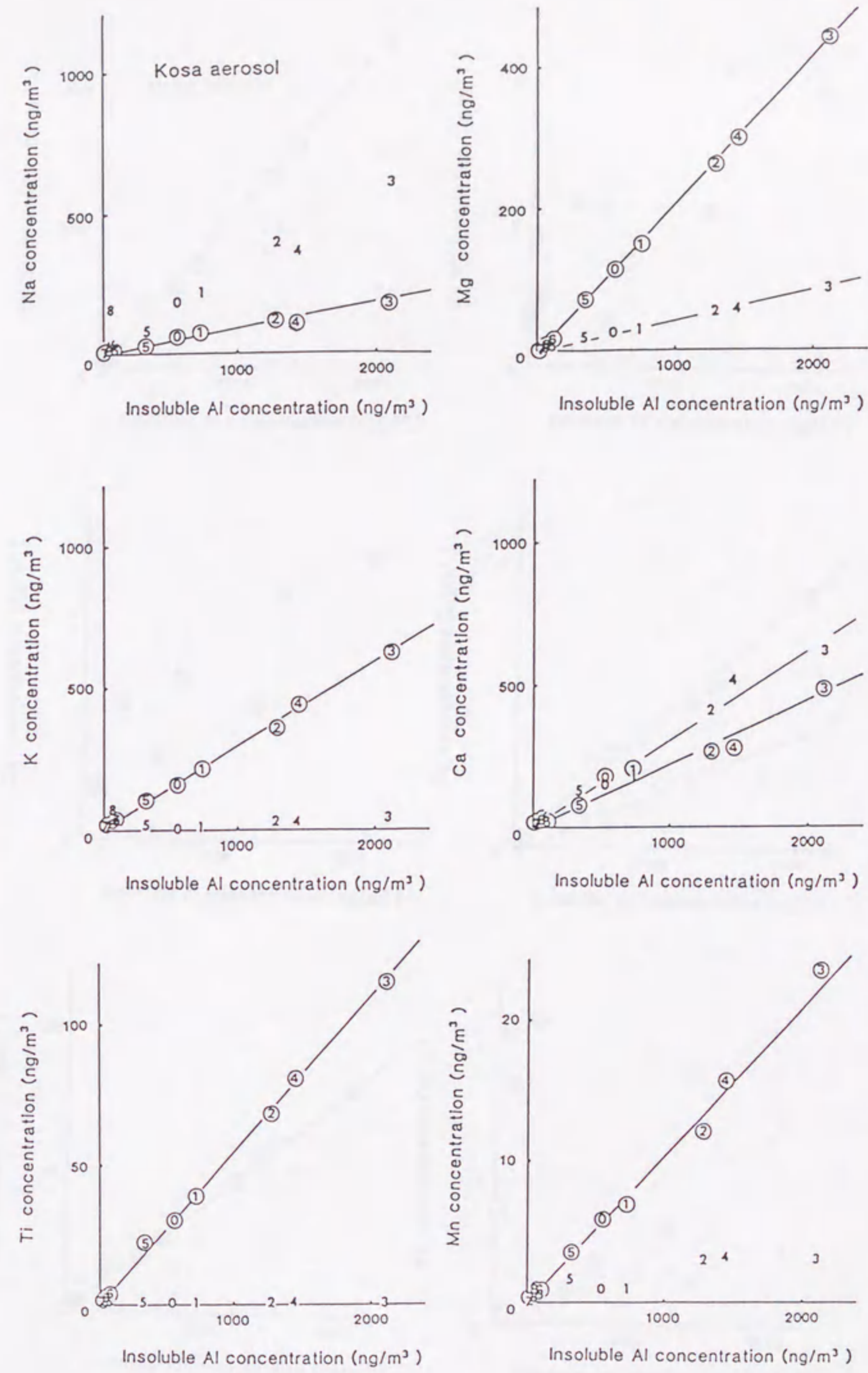


図 17(a) 黄砂エアロゾル中の水不溶性 Al と他元素の形態別 (水溶性と水不溶性) 濃度の関係

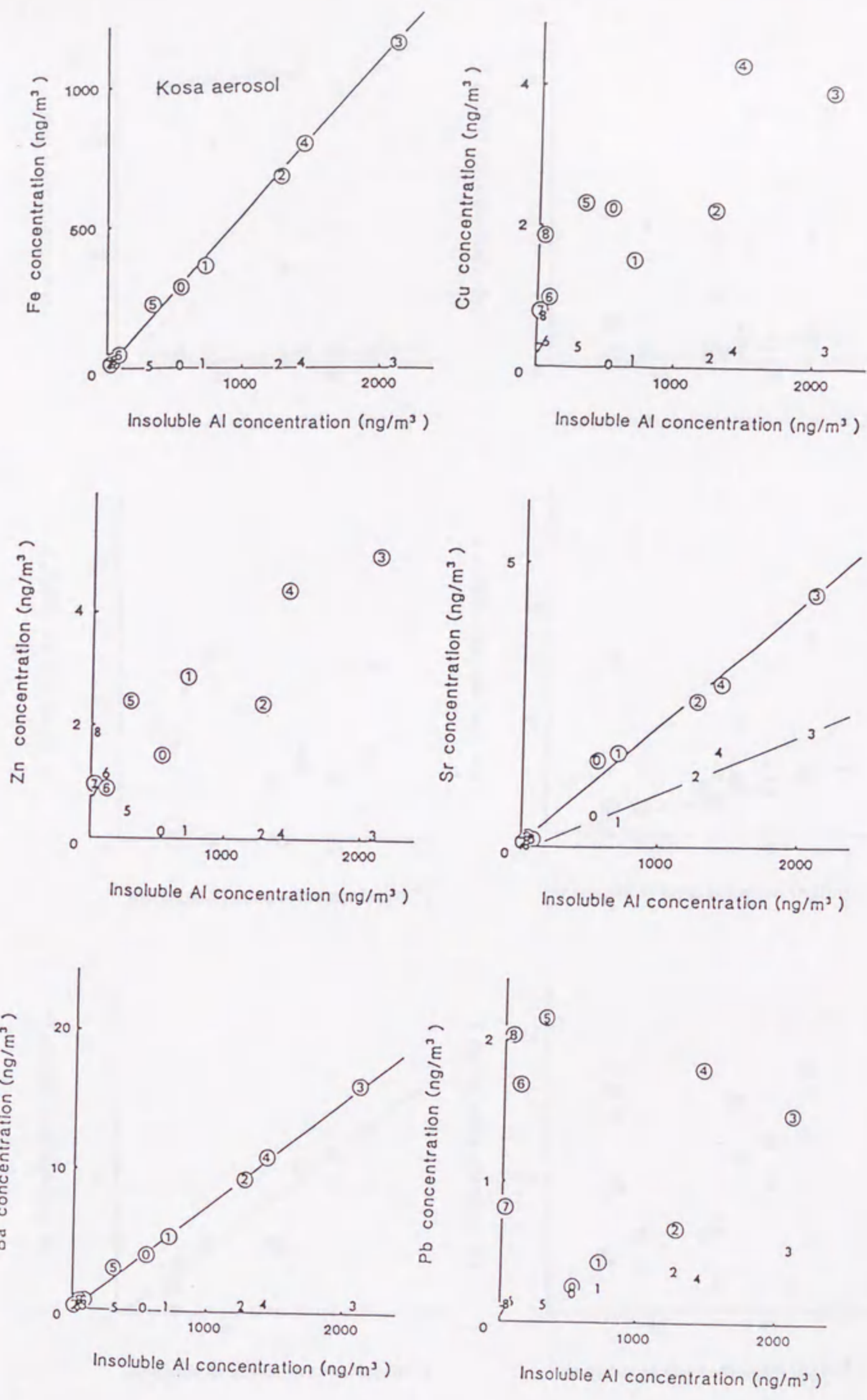


図17(a) 黄砂エアロゾル中の水不溶性Alと他元素の形態別(水溶性と水不溶性)濃度の関係

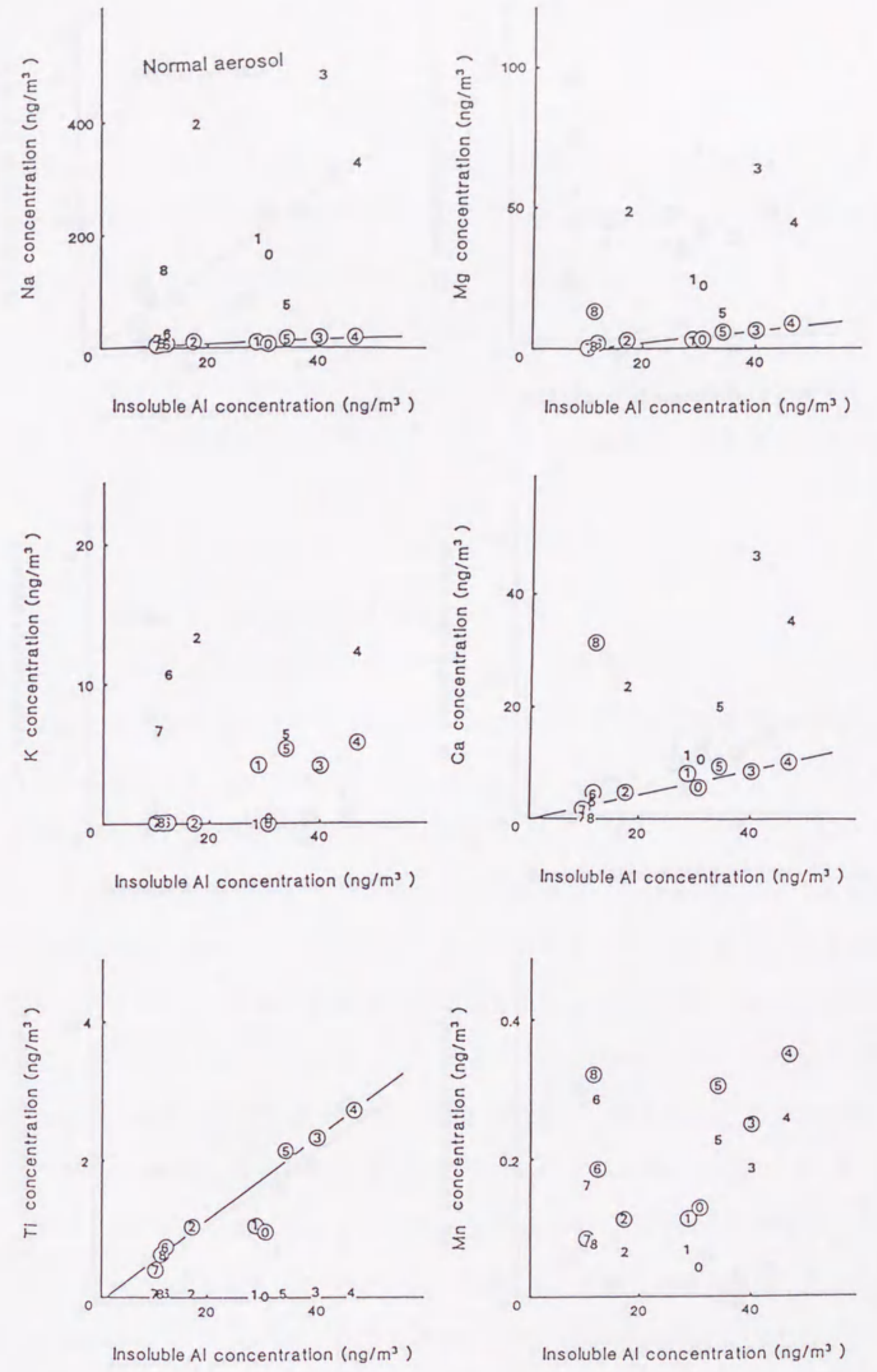


図 17 (b) 平常時の大気エアロゾル中の水不溶性 Al と他元素の形態別 (水溶性と水不溶性) 濃度の関係

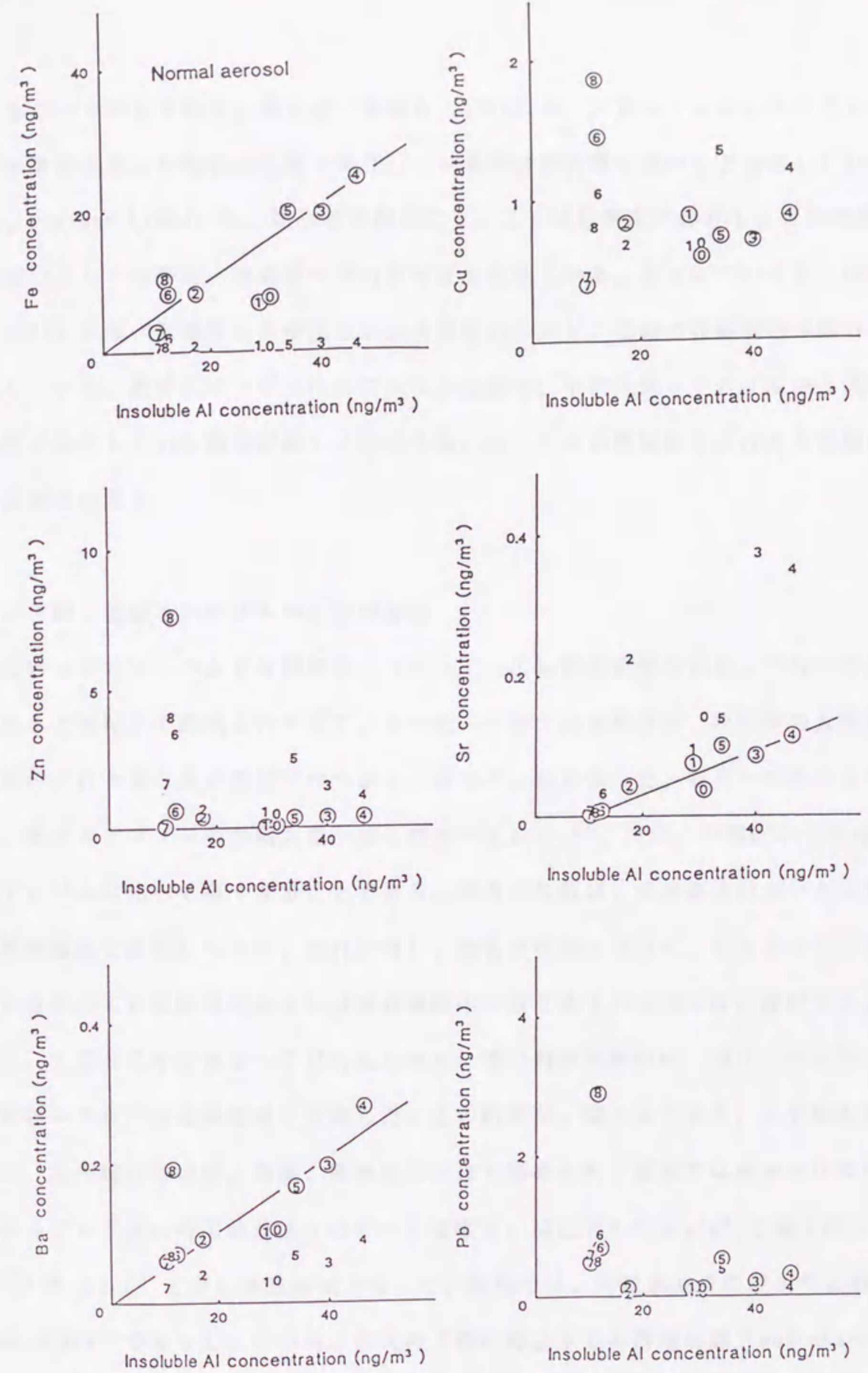


図 17 (b) 平常時の大気エアロゾル中の水不溶性 Al と他元素の形態別 (水溶性と水不溶性) 濃度の関係

いるものと推定される。例えば、金森ら（1988）は、大気エアロゾル中のCu、Znが水溶性に富んだ有機態金属で存在している割合が非常に高いこと報告している。また、Sugimae（1984）も、微小粒子側のCu、Znは低密度で存在し、その理由に有機態成分としての存在、炭素質への付着などをあげている。Pbについても、Ter Haar（1971）らは、自動車から排出される水溶性のハロゲン化鉛の存在割合が高いことを示している。黄砂エアロゾル中のこれら3元素も、平常大気エアロゾル中と同じ様な形態で存在している割合が高いと推定され、もともとの黄砂粒子とはあまり関係のない元素といえる。

4. 3節 黄砂エアロゾルの化学的変質

黄砂エアロゾルの大きな特徴の一つとして、広い粒径範囲にわたって均一な組成からなる土壌粒子で構成されており、水で洗った後の元素組成が、平常時の大気エアロゾルのそれとほとんど見分けがつかなくなることがわかった。もう一つの大きな特徴は、黄砂エアロゾル中の粗大粒子側に存在する SO_4^{2-} 、 NO_3^- の濃度が平常時の大気エアロゾルに比べて高くなることである。前者の特徴は、元来含まれていた土壌粒子の鉱物組成に由来している。それに対し、後者の特徴について、もともとの土壌粒子中に含まれていた成分かあるいは輸送過程に取り込まれた成分かを検討する必要がある。1987年3月5-7日に見られた一連の黄砂現象時に、福江、名古屋、新潟で黄砂エアロゾルを粒径別に採取した。その結果が、図18である。この時の黄砂現象は、九州域から中国、東海、関東域にかけて認められ、新潟では認められなかった。黄砂エアロゾルに特徴的なAlのピーク濃度は、福江で $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と最も高く、名古屋で $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と少し濃度が低くなった。新潟では、両観測地点の値より2桁も低い $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。この時、粗大粒子側に存在する非海塩起源（non-sea-salt, n.s.s.） SO_4^{2-} のピーク濃度は、福江で3、名古屋で $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、新潟では認められなかった。よって、非海塩起源 SO_4^{2-} のAlに対する濃度比は、福江（0.55）、

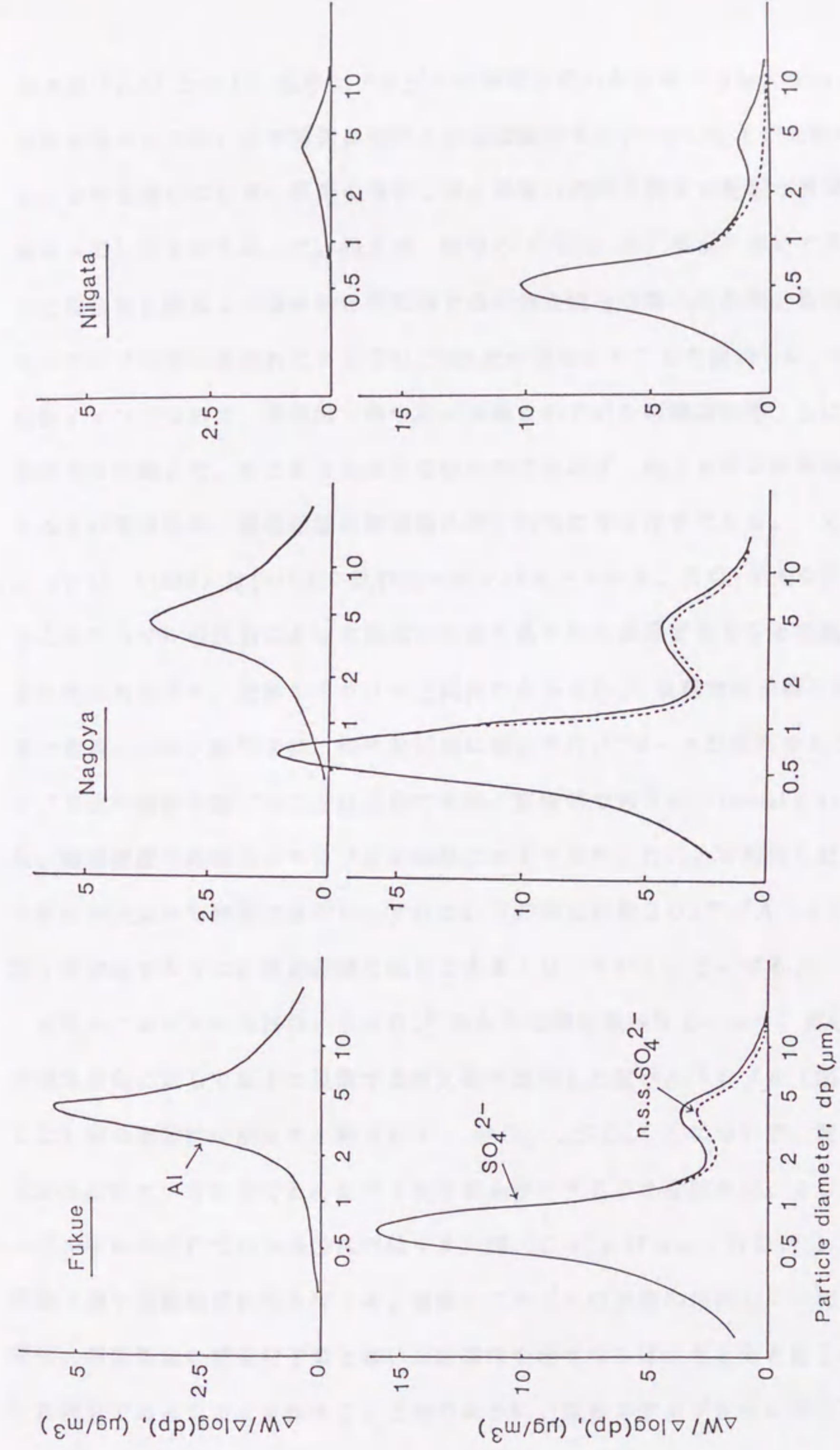


図18 1987年3月5-6日に同時サンプリングした黄砂エアロゾル中に含まれていた

AlとSO₄²⁻の粒径別元素濃度の比較

名古屋(1.1)となり、黄砂エアロゾルの濃度の低い名古屋の方が大きかった。つまり、黄砂エアロゾルが、その輸送過程中に非海塩起源 SO_4^{2-} またはその先駆体を取り込んだことを示唆している。従来の報告では、同様の現象に関する解釈が曖昧であったり、異なっているものもあった。例えば、田中ら(1986)は、横浜において大気エアロゾルを粒径別に採取して黄砂時と平常時との水溶性成分を調べた結果、黄砂現象時に大気エアロゾル中に含まれている SO_4^{2-} 濃度が増加することを指摘した。彼らは、その硫酸イオンについて、発源地土壤中に元来含まれていた硫酸塩鉱物(主に石コウ)に由来すると論じた。もともと含まれていたのであれば、図18中の非海塩起源 SO_4^{2-} とAlの濃度比は、輸送距離に無関係に同じ割合になるはずである。一方、Winchester et al. (1988)は、バルク試料のイオンバランスから、 SO_2 ガスや H_2SO_4 ミストとエアロゾルの反応によって輸送中に取り込まれた成分であることを論じた。図18に示したように、黄砂エアロゾルと関係のある SO_4^{2-} は粗大粒子側に存在している量である。バルク試料では、微小粒径側に別の SO_4^{2-} ピークが存在するため黄砂エアロゾルとの関係を論じることは困難である。定性的であるが、Iwasaka et al. (1988)は、輸送過程中に黄砂エアロゾルが硫酸ミストを取り込むことを報告した。このような反応が大気中で無視できないとすれば、(非海塩起源 SO_4^{2-} /Al)の濃度比は、図18に示すように、輸送距離に応じて大きくなっていくことになる。

大気エアロゾル中の NO_3^- や SO_4^{2-} の大きな発生源がなく、かつ、黄砂エアロゾルの飛来方向に対して風上に位置する屋久島で採取した黄砂エアロゾル(図16(a)で示した)中の強酸性の陰イオン種(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})について、黄砂粒子中に元来含まれていた成分であるかどうかを明らかにすることを試みた。もし、黄砂エアロゾル中に含まれている強酸性の陰イオン種(Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-})が、粒子表面積と強い相関関係にあるならば、黄砂エアロゾルの表面に付着していたことになる。逆に、各捕集段の捕捉粒子量と強い相関関係を示すならば、もともと粒子を構成していた成分であることを意味する。上述のように、黄砂エアロゾル中に取り込まれたと

考えられる強酸性の陰イオン種は、粗大粒子側に存在している。そこで、サンプリングに使用したアンダーセンサンプラーの粗大粒子側に相当する分離径を利用して、各捕集段ごとの捕捉粒子群の総表面積を次式から見積った。

$$N = (Wt / \rho_s) \times (1 / v) = 6Wt / (\rho_s \times \pi d^3)$$

$$A = N \times a = 6Wt / (\rho_s \times d)$$

但し、アンダーセンサンプラーの各捕集段において、

v; 黄砂エアロゾル粒子1個の平均体積 (cm³)、

a; 黄砂エアロゾル粒子1個の平均表面積 (cm²)、

d; 黄砂エアロゾル粒子1個の平均粒径 (cm)、(アンダーセンサンプラーの各段の平均捕集分離径を用いた。0段(11μm)、1段(7μm)、2段(4.7μm)、

3段(3.3μm)、4段(2.1μm)、5段(1.1μm))

ρ_s; 黄砂エアロゾルの平均密度 (g/cm³)、(装置原理から、1(g/cm³)とした。

ただし、実際の黄砂エアロゾル粒子の平均密度は、約2.5 (g/cm³) 程度である)

Wt; 黄砂エアロゾル重量 (g)、

N; 黄砂エアロゾル粒子の総個数 (-)、

A; 黄砂エアロゾル粒子の総表面積 (cm²) である。

したがって、各捕集段における黄砂エアロゾルの総表面積 (N) は、実測したエアロゾル重量とアンダーセンサンプラーの分離径および粒子密度から計算できるわけである。図19(a)(b)(c)に、それらの関係を示す。図より、非海塩起源SO₄²⁻とNO₃⁻は、粒子重量よりも粒子表面と強い相関関係を示し、Cl⁻は、粒子重量の方とより強相関関係を示した。つまり、粗大粒子側に存在する非海塩起源SO₄²⁻とNO₃⁻は、輸送中に、黄砂粒子の表面に取り込まれた物質であり、他方、Cl⁻は黄砂粒子中に存

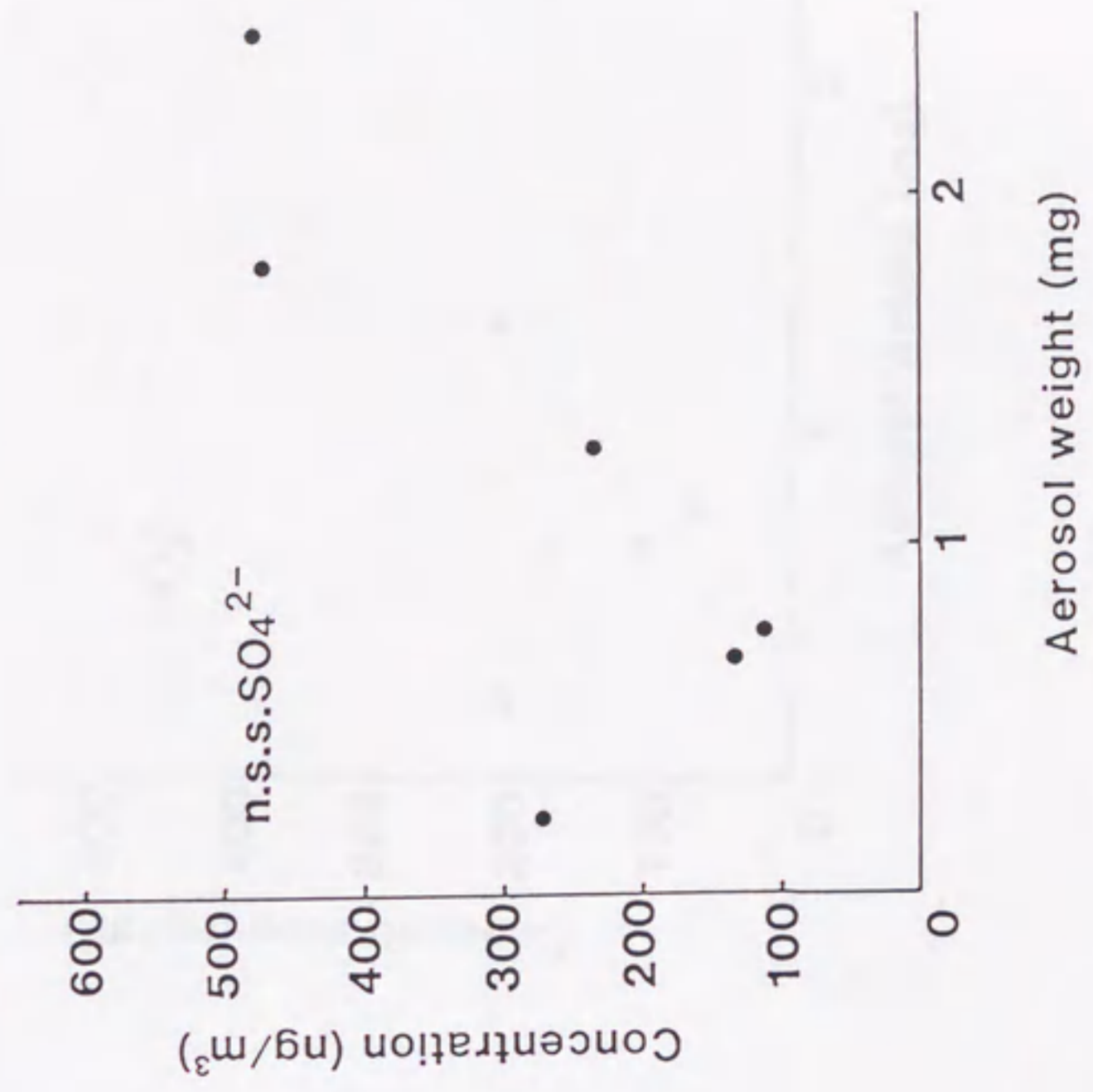
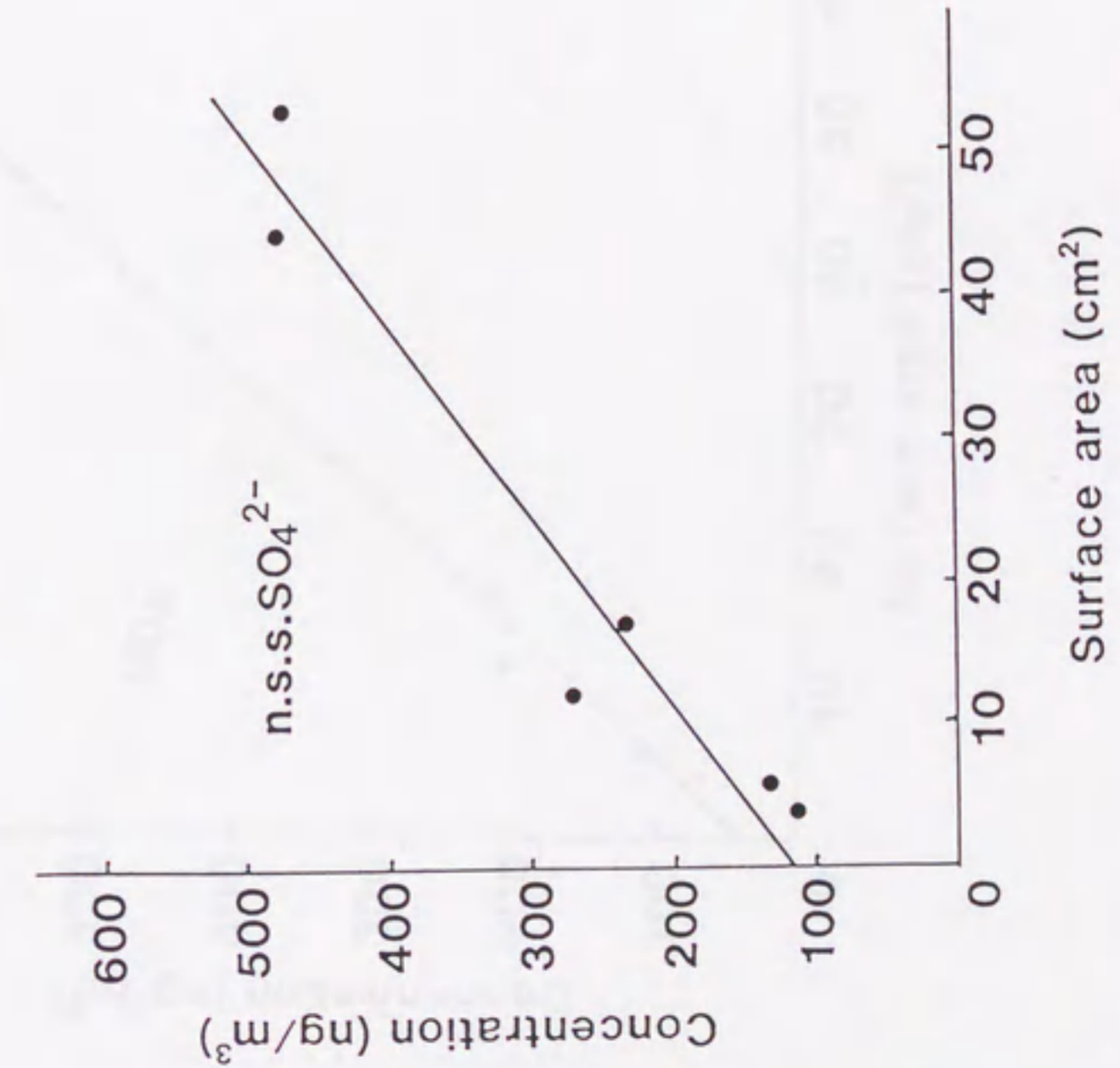


図19(a) 黄砂エアロゾル中に含まれていた非海塩起源SO₄²⁻とエアロゾルの粒径別重量および表面積との関係

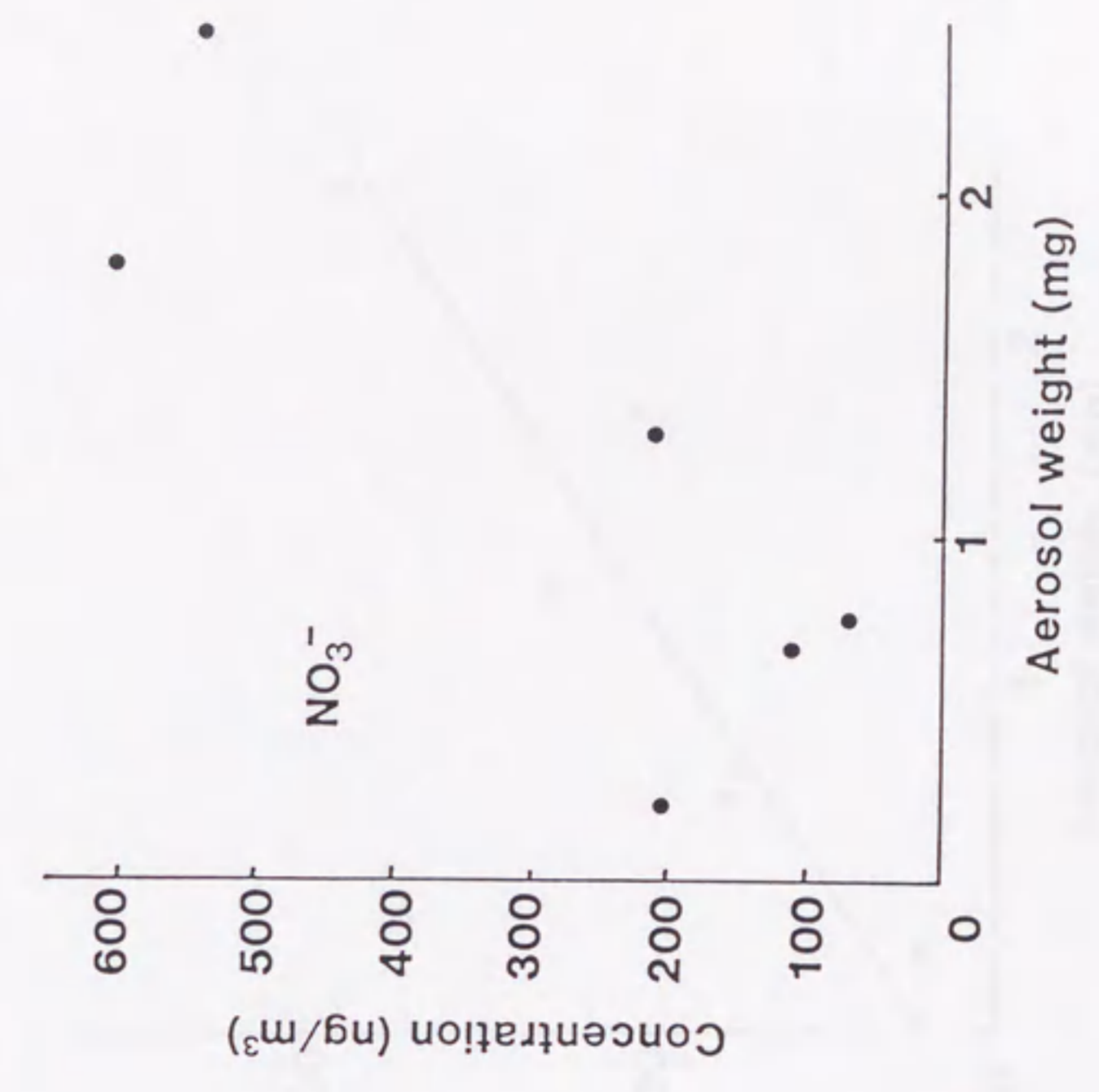
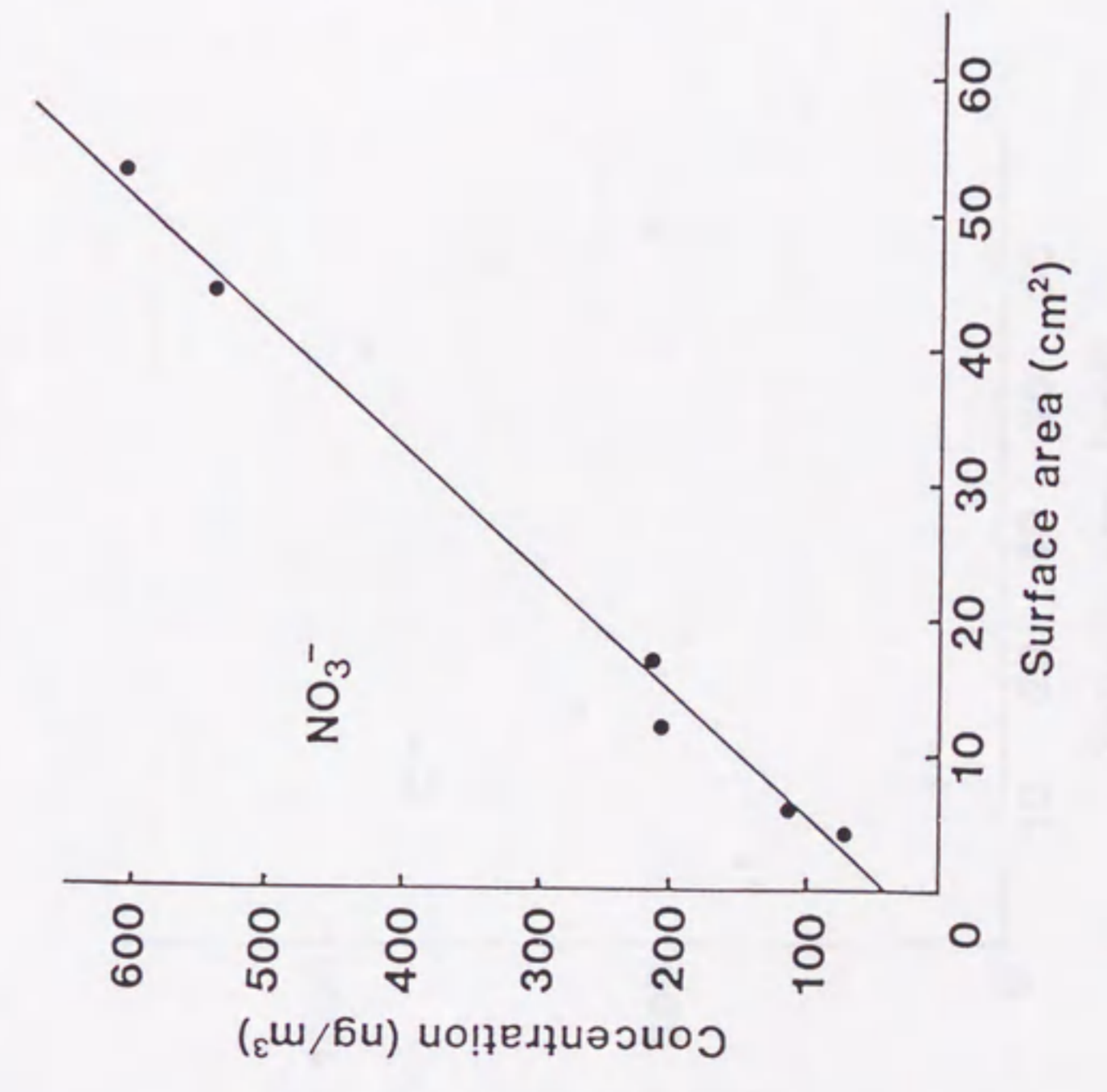
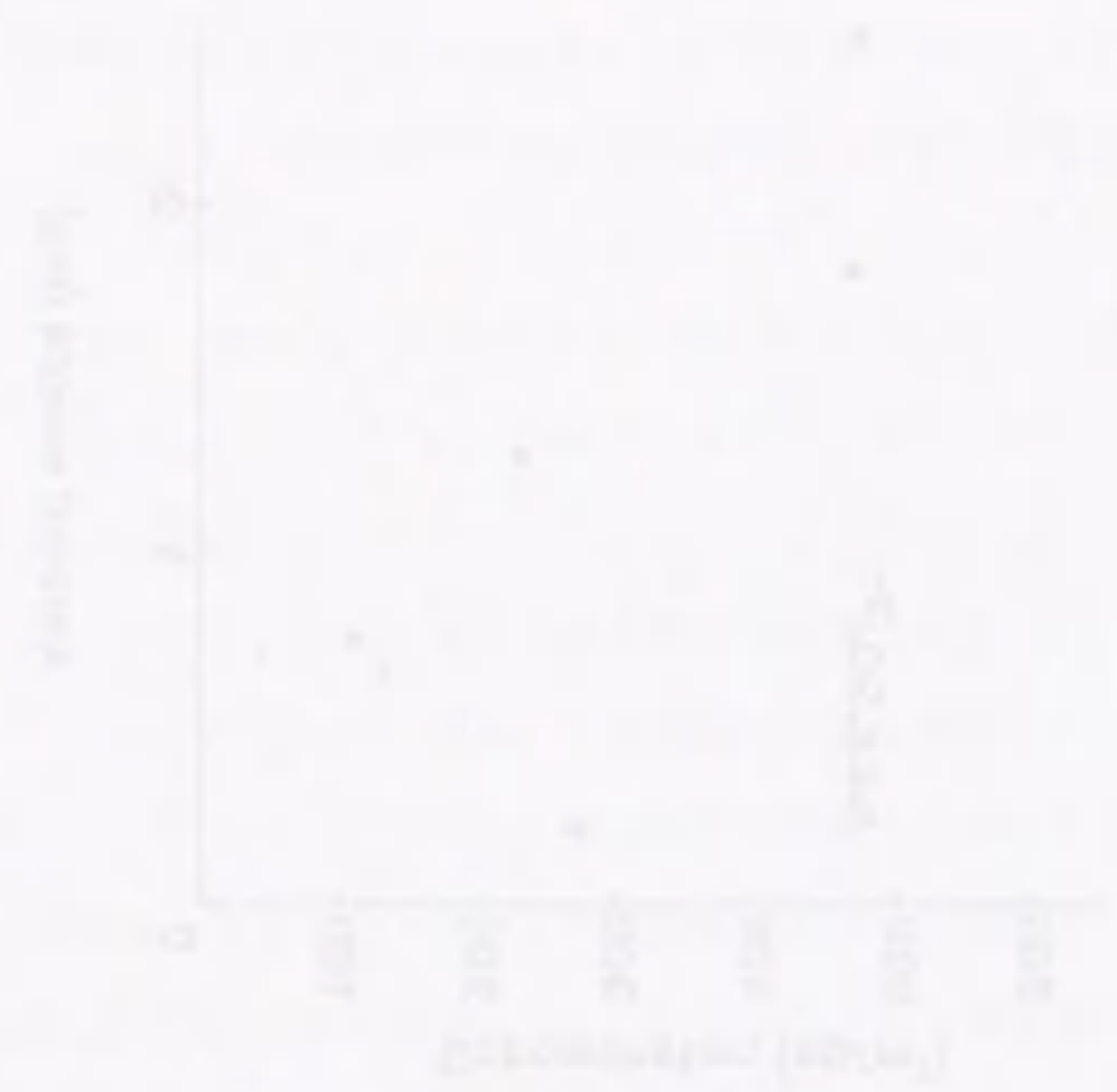


図18(b) 黄砂エアロゾル中に含まれていたNO₃⁻とエアロゾルの粒径別重量および表面積との関係

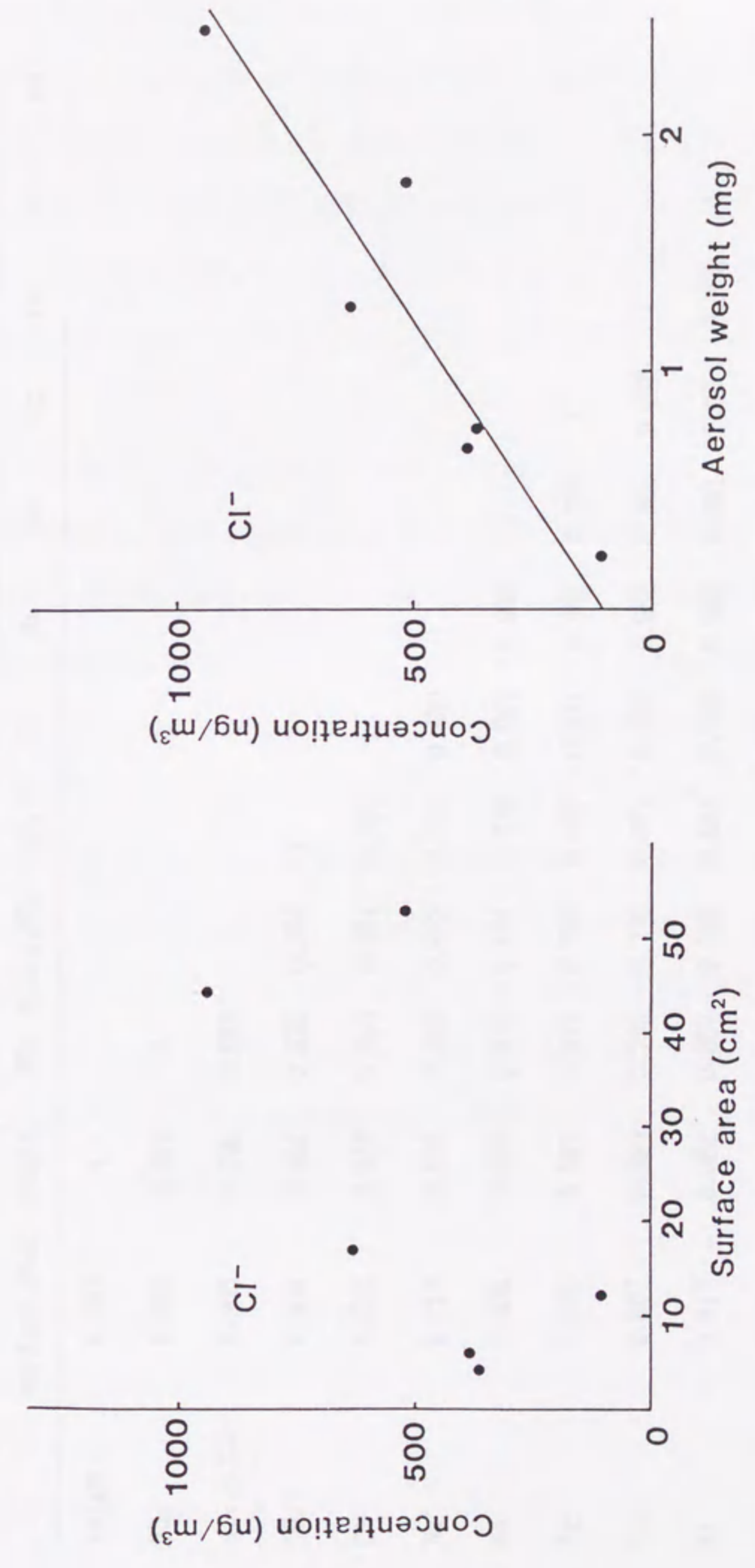


図19(c) 黄砂エアロゾル中に含まれていたCl⁻とエアロゾルの粒径別重量および表面積との関係



表 1 1 黄砂エアロゾルの粗大粒範囲における粒径ごとの各成分、粒子重量、粒子表面積間の相関関係

	surface area	weight	NO ₃ ⁻	n.s.s.	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Na	Mg	Ca	Al	Fe
weight	0.847	1											
NO ₃ ⁻	0.996	0.829	1										
n.s.s.	0.966	0.790	0.982	1									
SO ₄ ²⁻	0.964	0.881	0.975	0.984	1								
Cl ⁻	0.610	0.932	0.590	0.561	0.700	1							
Na ⁺	0.710	0.961	0.696	0.675	0.796	0.987	1						
Na	0.695	0.959	0.679	0.654	0.778	0.992	0.999	1					
Mg	0.821	0.983	0.812	0.793	0.889	0.947	0.984	0.979	1				
Ca	0.807	0.990	0.795	0.770	0.871	0.959	0.988	0.985	0.998	1			
Al	0.817	0.982	0.807	0.786	0.883	0.949	0.986	0.981	1.00	0.998	1		
Fe	0.844	0.983	0.837	0.819	0.908	0.932	0.975	0.969	0.999	0.995	0.998	1	

存在した物質の構成成分であることがわかった。後述するように、NaClの状態が存在していたと思われる。黄砂エアロゾル中の主要成分について同様の相関関係を調べた結果が表11である。Cl⁻と同じようにNa、Mg、Ca、Al、Feは、粒子重量の方と強い相関関係を示した。各成分間では、Cl⁻はNaと最も相関関係がよく、NaCl塩であった可能性が非常に高い。Mg、Ca、Al、Fe間では、相関係数が0.99以上もあり黄砂粒子を元来形成していた主要構成成分であると推定できた。前節で論じたように、これらの元素は発源地土壌の主要構成元素である。

4.4節 黄砂エアロゾルは酸かアルカリか？

自然界の物質は、それが帯電していない限り、陰陽両イオンがバランスしている。それらの中には、強酸・強塩基だけでなく弱酸・弱塩基およびH⁺およびOH⁻が含まれるが、自然界で起きる酸塩基反応をコントロールしているのは強酸・強塩基である。他の化学種は、その強酸・強塩基の不均衡に応じて全体の電気的中性を維持させているに過ぎない。これらの強酸・強塩基は、大気エアロゾル粒子上の限られた状況下では相当な濃度に達しうるので、酸または塩基の過剰分はお互いに作用しあって大気中へ放出されることもある。例えば、海塩粒子中のCl⁻がNO₃⁻やSO₄²⁻と置換する現象が認められている。大気エアロゾルは、大気中に多く存在する強酸性物質（ガスおよびミスト）と接触する機会が多いので、炭酸イオン等の弱酸性成分を除いたCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻とのバランスを考えることが必要である。そのために強酸と強塩基の量を以下のように定義する。

$$\Sigma (\text{total anion}) = \text{Cl}^- + \text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$$

$$\Sigma (\text{total cation}) = \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+}$$

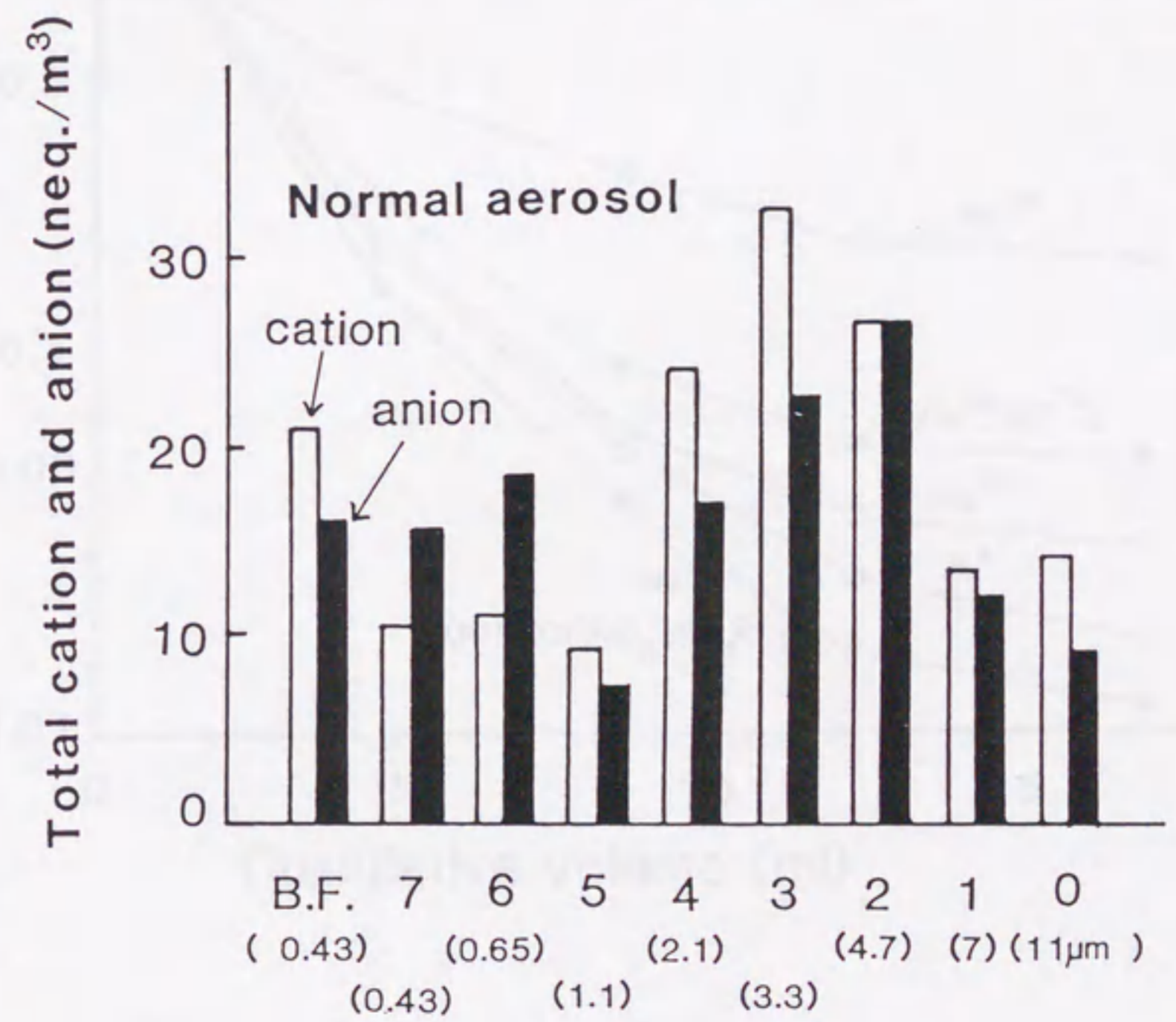
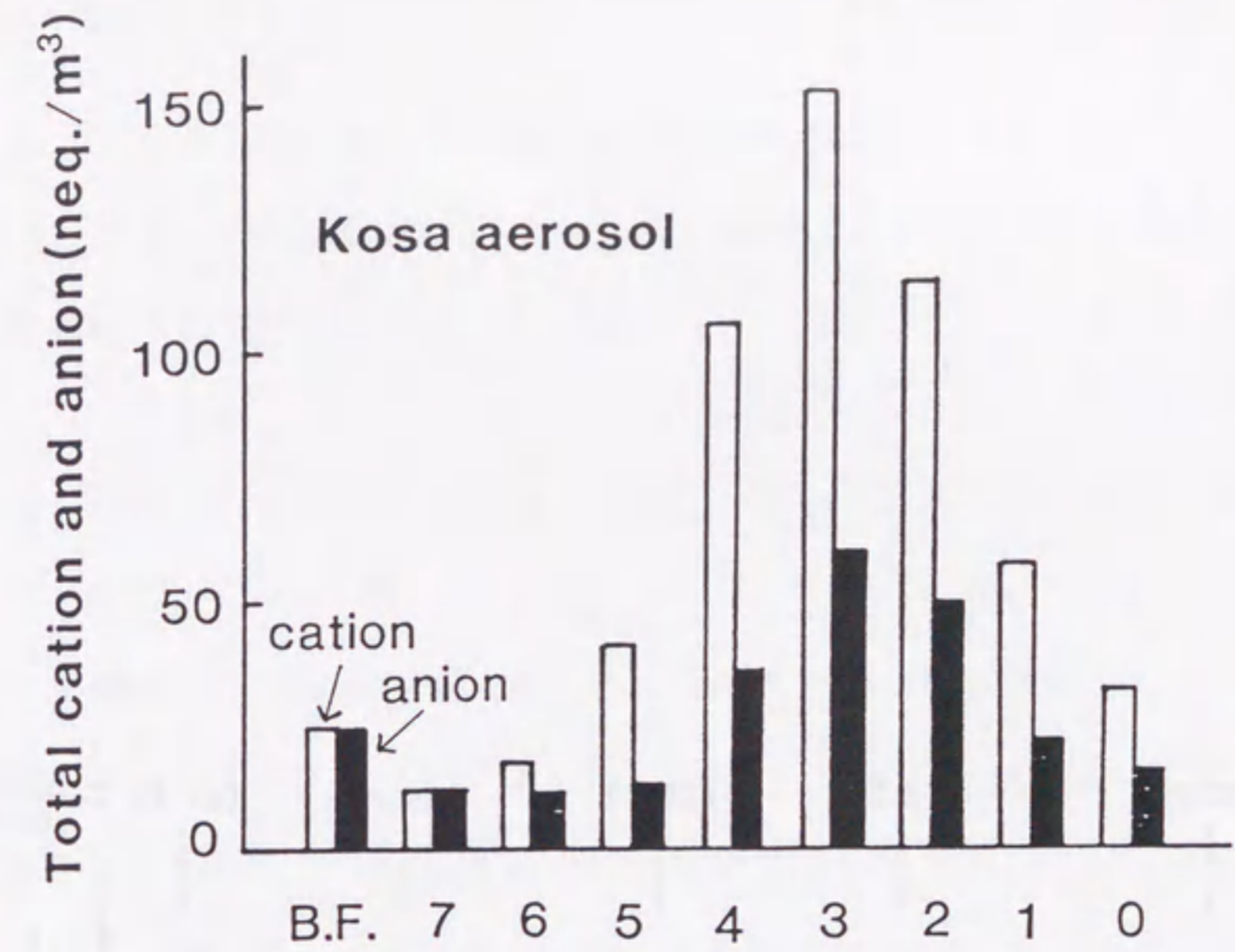
この両者間の収支を以下に論じる。

黄砂エアロゾルに関する従来から指摘されている大きな特徴は、アルカリおよびアルカリ土類元素の含有量が比較的高いことである。しかし、平常時の大気エアロゾルの場合も、海からの風が卓越した時、アルカリおよびアルカリ土類元素が高濃度になる現象がしばしば見られ、黄砂エアロゾルの特徴と区別できないことがある。例えば、表12に、1987年3月5-7日の黄砂現象時のハイボリューム試料に関する分析結果を示す。この時の黄砂エアロゾルは、新潟地方を通過していない。しかし、新潟市から50kmほど離れた海沿いの間瀬では3月6-7日の試料中の Na^+ や Ca^{2+} 濃度が、3月5-6日に比べてけた違いに高かった。これは海塩の影響によるものであり、それ故、上記で定義したエアロゾル中の強酸と強塩基のバランスが衡れていた。それに対し、1988年に全国各地で採取した黄砂時と非黄砂時の大気エアロゾル中のイオンにつき調べた結果によると、平常時の大気エアロゾルでは強酸と強塩基のバランスが均衡していたのに比べ、黄砂エアロゾルの場合、大きく強塩基側に傾いていたことがわかった(坂本ら、1989)。このバランスが強塩基側に偏するという黄砂エアロゾルの特徴は、他の報告でも指摘された(西川ら、1989)。結局、アルカリおよびアルカリ土類元素の含有量だけでなく、強酸と強塩基のバランスを見なければ、黄砂エアロゾルの判別ができない。では、黄砂エアロゾルのバランスが強塩基側に偏ることの原因は、どの粒径のエアロゾルの寄与が大きいのであろうか。黄砂エアロゾルの粒径別にこのバランスを示した例が図20である。黄砂エアロゾルが主に粒径約 $1\mu\text{m}$ 以上のところに分布していることは先に述べた。この粒径約 $1\mu\text{m}$ 以上のところ(ステージ5以下の若い番号の部分)でバランスが極端に強塩基側に偏っており、これは元来の黄砂粒子に由来している。もともとの黄砂粒子中には、乾燥地帯の表層土に顕著にみられる炭酸塩鉱物が多量に含まれており、それらの溶出が原因と見られる。このようなイオン種の溶出割合は一樣でなく、各イオン種によって違いがみられた。図21は、ろ液を分取できるロート型ろ過器に黄砂エアロゾルのハイボリューム試料片をセットし、ろ液を3-4mlごとに分取し、溶出イオンの濃度変化を調べた

表12 ハイボリューム試料(1987)の分析結果

	unit (ng/m ³)					
	間瀬		新潟		福江	
	3/5-6	3/6-7	3/5-6	3/6-7	3/5-6	3/6-7
Cl ⁻	4320	67000	4430	8650	1570	1090
NO ₃ ⁻	205	450	1430	432	5420	1940
SO ₄ ²⁻	3900	11400	6680	4930	15200	7280
Na ⁺	2400	38000	2400	5100	2900	2600
Ca ²⁺	840	2900	1200	1300	5000	1300
Al	500	1300	1700	1100	7000	2100
T-C	1670	5420	5680	4790	12200	6750

(注) 3/5-6'87に、福江で黄砂現象を記録



Stage No. and cut-off size (μm)

図20 黄砂エアロゾルと平常時の大気エアロゾルにおける粒径別の強酸と強塩基のバランス

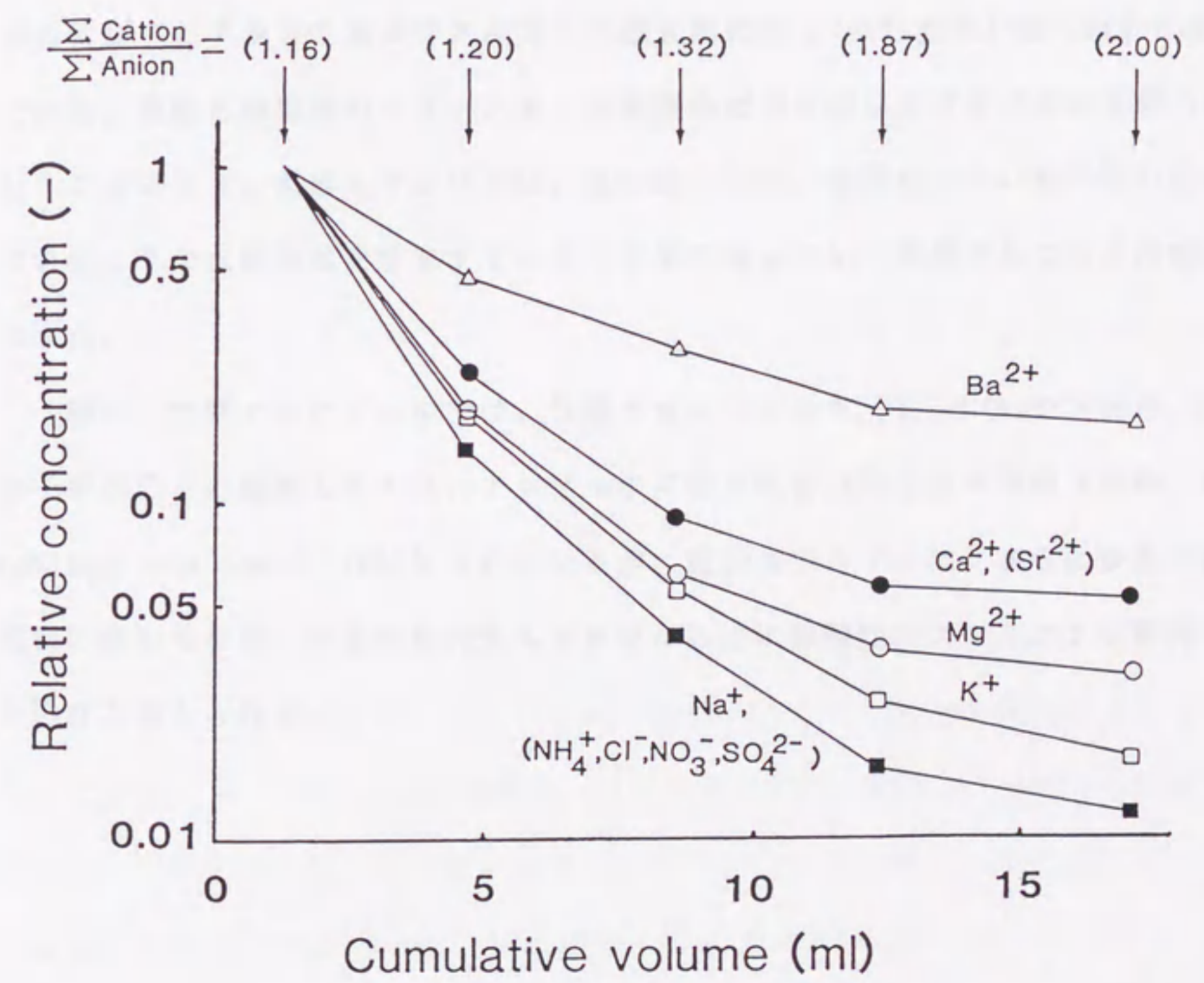
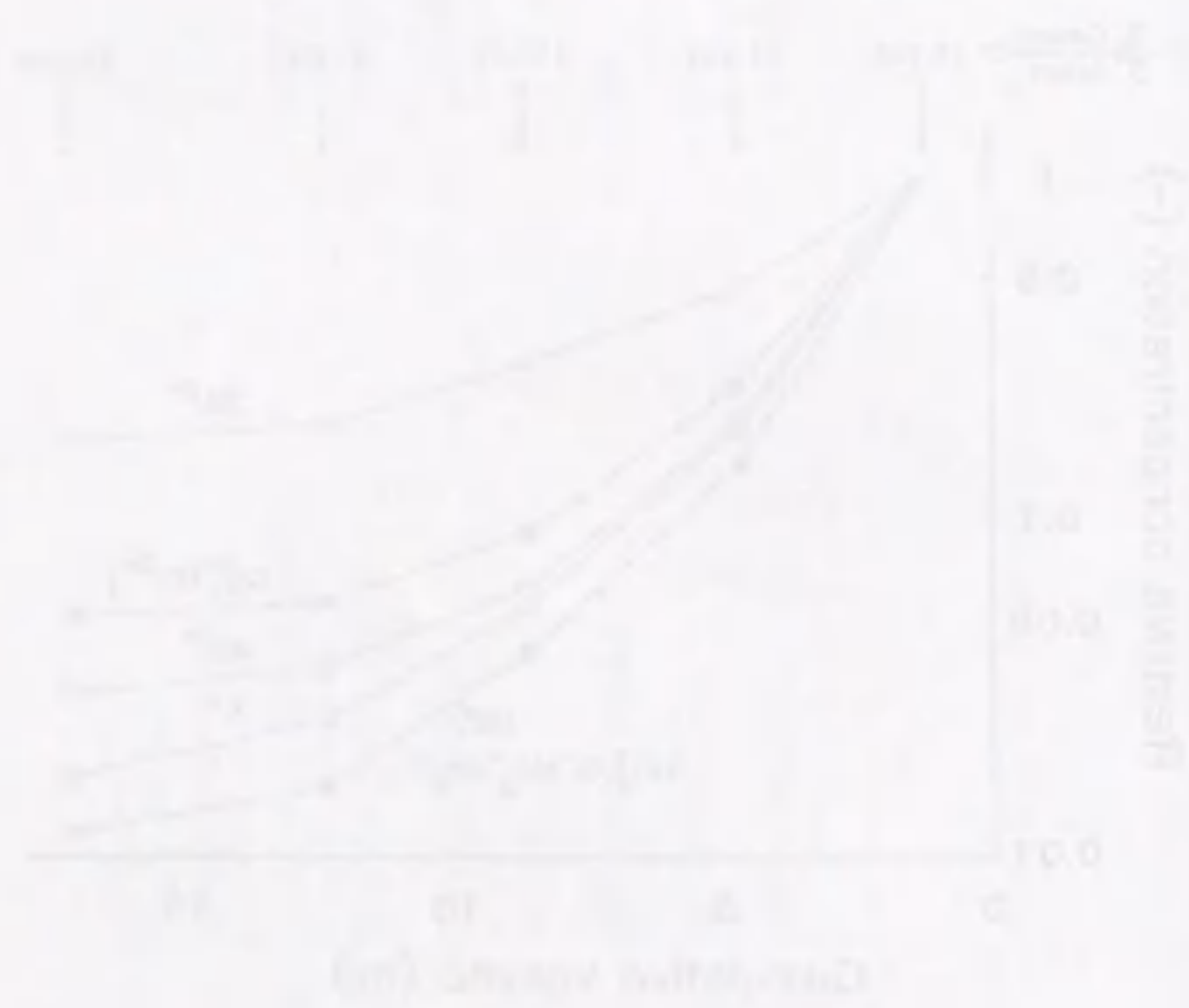
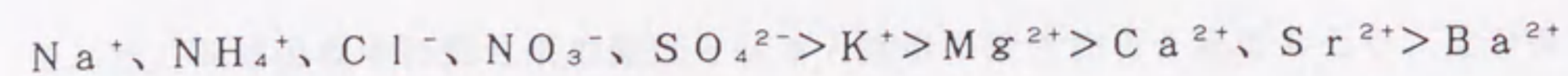


図21 黄砂エアロゾル中に含まれている各水溶性成分の溶出濃度の相対変化



時の図である。各成分を比較するために初溜中の濃度を基準とした比で表した。溶出液量の増加に伴い、その濃度減少割合が大きい成分は、それだけ水に易溶な形態で含まれていたことを示している。したがって、



の順で水に易溶であることがわかった。どの強酸性イオン種もすばやく溶け出しているのに比べ、アルカリおよびアルカリ土類元素はNa⁺以外あまり速く溶け出さない。それ故、強酸と強塩基のバランスも、ろ液量の増加に伴いますます強塩基側に偏っていくことになる。黄砂エアロゾルは、水に濡れた時、強酸性イオン種の取り込みがなければ、その水溶液はますますアルカリ性側に偏っていく特徴をもつことが明らかになった。

一般に、大気エアロゾル中では、強酸性ガスやミスト(H₂SO₄やHNO₃)が海塩粒子中のClと置換して大気エアロゾル中に取り込まれることが指摘(角脇, 1980; Yoshizumi and Hoshi, 1985)されているが、黄砂エアロゾルは、さらに多量の炭酸塩鉱物に富んでおり、平常時の大気エアロゾル以上に強酸性ガスやミストを積極的に取り込むと考えられる。

第5章 黄砂エアロゾルの環境への寄与

5.1節 酸性ガス(HNO₃)の取り込み

黄砂エアロゾルには、前述のように酸性成分と反応して吸収するという特徴がある。それ故、輸送過程中に酸性雨の原因となる大気中の酸性物質と反応したり、沈着後は、酸性被害を緩和する等の効果が期待される。

村尾ら(1987)は、いろいろな土壌粒子とHNO₃ガスとの反応について定量的な実験を行った結果、関東ローム層を形成する土壌粒子や火山灰粒子との反応速度は非常に低かったが、黄砂粒子との反応速度は桁違いに大きいことを示した。例えば、大気中に黄砂粒子が100 μg/m³、その周辺大気中のHNO₃ガス濃度が1 ppbで存在する時、1日暴露された場合0.35 μg/m³の硝酸が黄砂粒子に取り込まれることを明らかにした。1988年4月18-21日の大黃砂現象について、日本各地の平均エアロゾル濃度は、約250 μg/m³であった。周辺大気中のHNO₃ガス濃度、暴露時間などの条件が村尾らの仮定と同じとすると、この時の黄砂エアロゾルは約1 μg/m³の硝酸を取り込んだことになる。表9に示したように、この時の黄砂エアロゾル中のNO₃⁻濃度は、平常時の大気エアロゾル中の濃度よりも1-3 μg/m³も高かったことは、この仮定を支持している。この時の黄砂エアロゾルの飛来量は東経140度あたりで1×10⁶ tonと推定され、4000 tonのHNO₃ガスを大気中から除去したと推定される。自動車の大きさやエンジンの種類さらに走行状態によって排出されるNO_x量が違うけれども、自動車の排出ガス規制値などから判断するとおよそ0.2-2 g/km・台であろう(環境庁大気保全局自動車公害課編、1975;同、1988)。平均的な自動車の走行距離を100 km/日、NO_x排出量を0.5 g/km・台とすると、一台の自動車から排出される一日当りのNO_x量は50 gとなり、年間240日運転した場合、12 kgのNO_xを大気中に放出することになる。大気中に存在する窒素酸化物(NO_x)は、最終的にHNO₃に変換された後、エアロゾル化

したり、あるいは雲水や雨水に取り込まれて大気中から除去されるといわれている（小川、1979）。したがって、上述の4000 ton の NO_3^- 量を、全て自動車から排出された NO_x 由来とすると、約30万台の自動車が1年間に排出した NO_x 量に相当する。

5. 2節 雨水中の陰イオン (NO_3^- 、 SO_4^{2-}) の中和

黄砂エアロゾルが、大気中の酸性物質だけで中和されることはなく、地上に降下した後も、アルカリ性側に偏っている。図22は、 NH_4^+ と SO_4^{2-} でpHを調整した模擬雨水に、1988年4月18-21日の黄砂現象時に屋久島で採取した黄砂エアロゾルを浸した時、溶出してきた陽イオンの濃度変化を示したものである。この時、模擬雨水のpH (4.1-5.1) によらず、浸出液のpHは瞬時に7付近まで中和された。模擬雨水のpHに応じて濃度が大きく変化した陽イオン種は、 Ca^{2+} であった。この Ca^{2+} が陽イオン全体に占める割合は、80%以上であった。炭酸カルシウム鉱物（カルサイト）が豊富にあったことを示している。それ故、黄砂エアロゾルの酸中和能力は、そのCa含有量に依存する。1988年4月18-21日の黄砂エアロゾルの場合、完全に反応すれば2000 $\mu\text{eq./g}$ もアルカリ性側にバランスが偏ることがわかった。黄砂エアロゾルの年間降下量は、第3章に示したように通常は年間に約2 ton/km^2 程度と見なすことができる。塩基側に2000 $\mu\text{eq./g}$ 偏った黄砂エアロゾルが、年間2 ton/km^2 降下すると、日本の表層土に4000 eq./km^2 の塩基容量を負荷したことになる。言い替えると、平均pHが4.7の雨水が200mm降った時に含まれている強酸性の陰イオン（主に SO_4^{2-} と NO_3^- ）を中和できる量に相当する。

1988年4月から5月にかけて長崎県式見ダム監視所で観測した一雨ごとの雨水のpHを測定した報告（長崎県、1988）を表13に示す。雨水の採取地点は長崎市東方の山間部にあるダム監視所であり、市街地の影響はほとんど見られない位置にある。表13より、黄砂現象の認められなかった期間に降った雨のpHは、5.5以

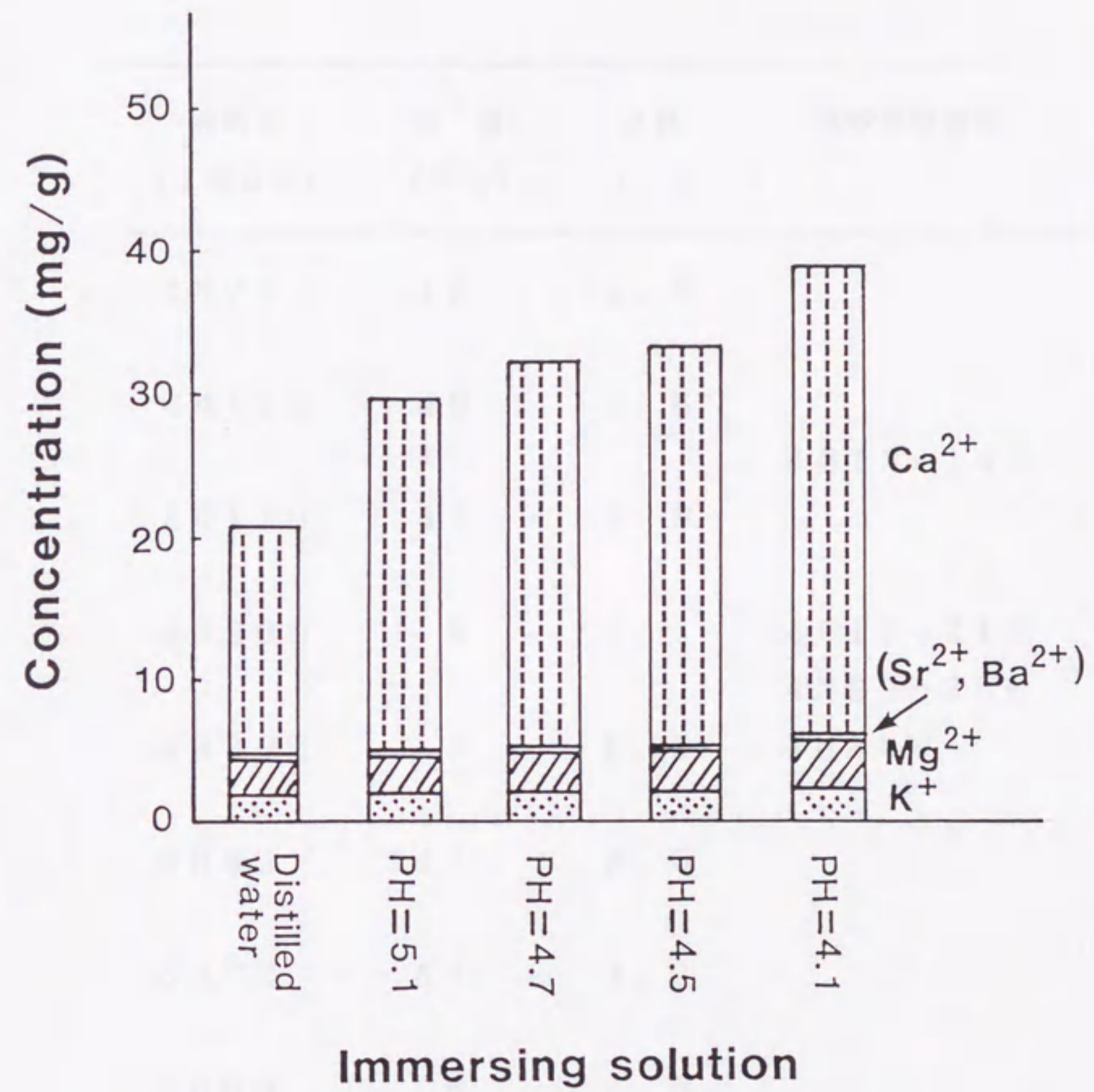


図2.2 黄砂エアロゾルを模擬酸性雨に浸漬したときに溶出した主要な陽イオンの濃度変化

各模擬酸性雨中の SO_4^{2-} 濃度は、 $10 (\mu\text{g/ml})$ で一定とし、 NH_4^+ 溶液を添加して、所定のpHに調製した。

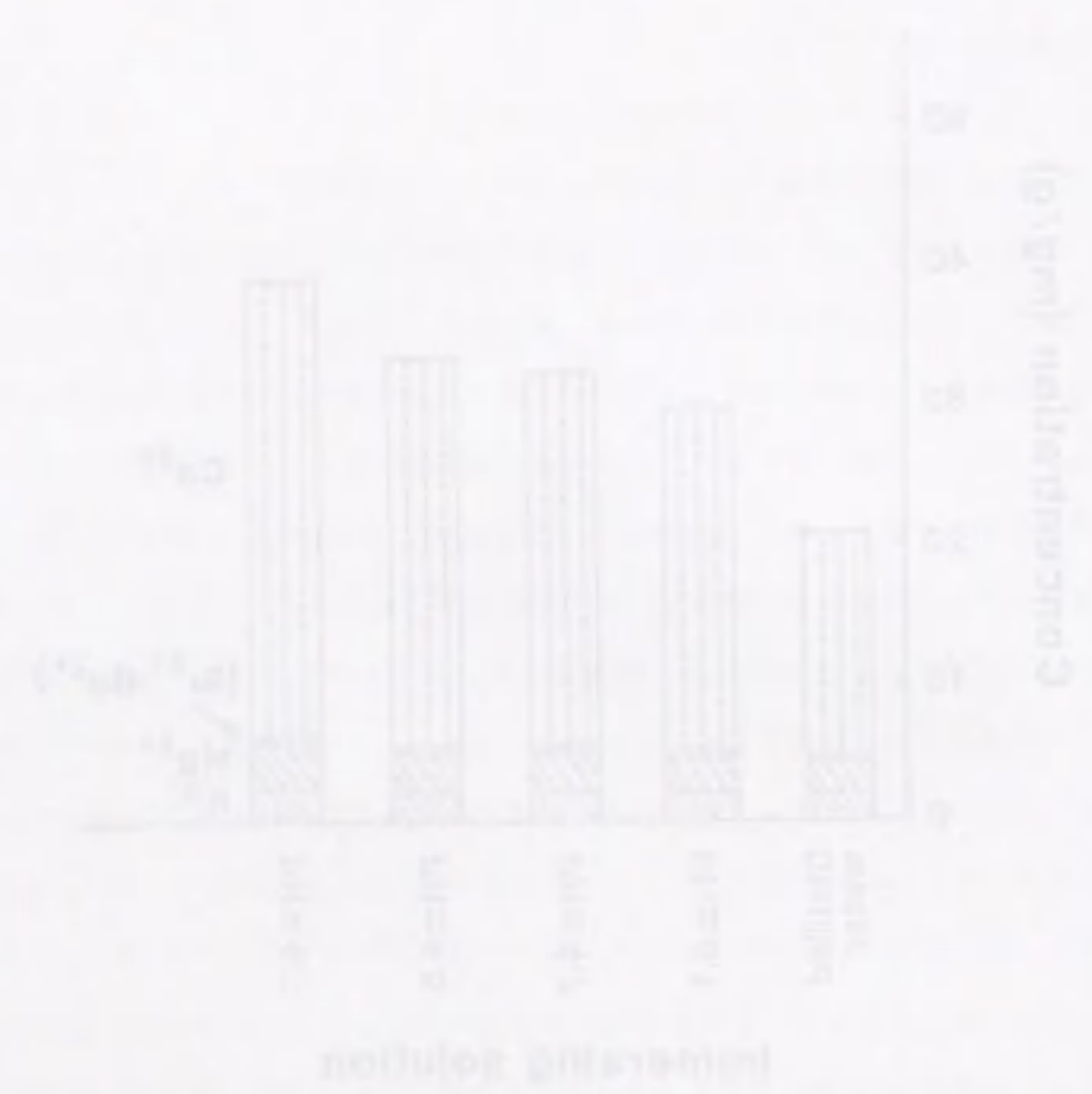


表13 1988年4-5月に長崎県式見ダムで観測した雨水のpHについて

降雨日 (1988)	雨量 (mm)	pH (-)	黄砂現象期間
4月7日	18	4.5	
4月12日	49	4.8	4月13-14日
4月17日	43	4.6	
4月20日	5	6.1	4月18-21日 4月22-25日
4月30日	1	6.5	4月30日
5月3日	111	5.5	
5月7日	87	4.6	
5月9日	6	4.5	5月12-13日
5月14日	21	4.2	

長崎県式見ダムで採取した黄砂現象時と直前に降った雨のpHの比較

採取日時	降水量 (mm)	pH
1988年4月17日	1.2	4.2
1988年4月17日	2.1	4.2
1988年4月17日	3.0	4.5
1988年4月20日	0.5	6.5
1988年4月20日	1.5	5.9
1988年4月20日	3.0	5.5

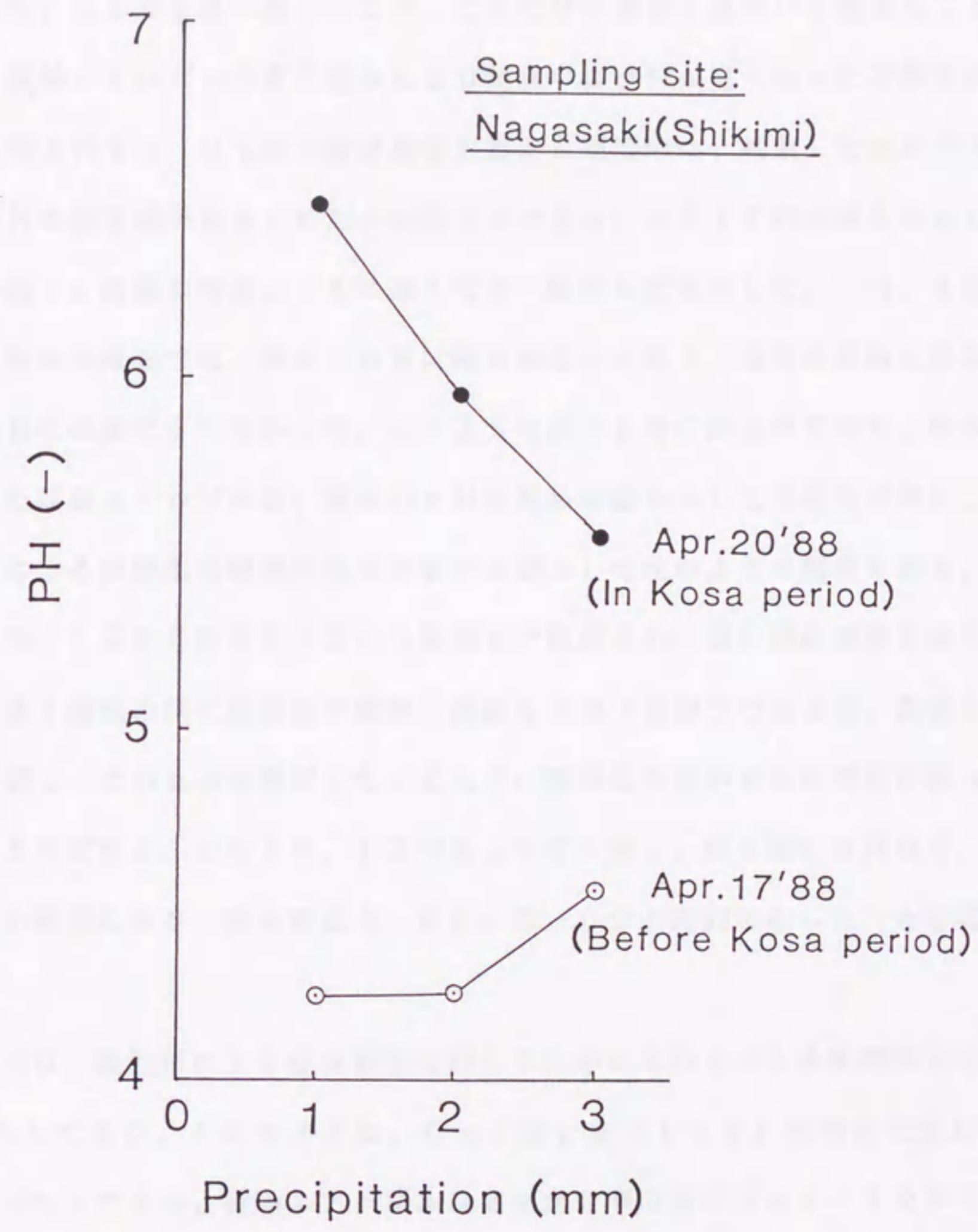


図23 長崎県式見ダムで採取した黄砂現象時と直前に降った雨のpHの比較

下の酸性であったのに対し、黄砂現象期間中に降った雨のpHは、酸性雨の境界とされている5.6よりも高い値を示した。これだけの事実に基づいて確実なことは言えないが、黄砂エアロゾルの取り込みにより雨水中のpHが高くなった可能性が高い。1988年4月18-21日の黄砂現象の直前と期間中に、採取した雨水の1mm降雨毎のpHの測定結果をまとめたのが図23である。4月17日の雨水のpHは、降り始めに低く、雨量の増加とともに高くなる一般的な変化をした。一方、4月20日の黄砂現象中の降雨では、雨水のpHは降り始めから高く、通常の降雨に見られるような低pHには遂に至らなかった。このような高いpHの雨は希であり、雨水中に取り込まれた黄砂エアロゾルが、雨水のpHを高める働きをした可能性が高い。黄砂エアロゾルによる酸性雨の中和作用を示唆する例として次のような報告もある。向井ら(1989)は、1988年3月7日に山陰地方で観測された弱い黄砂現象をはきんで、前2週間後1週間の間に隠岐島で降雪・降雨を9回(黄砂日の前3回、直後2回、後4回)採取し、そのpHを測定した。そして、黄砂日の夜半および翌日に降った雪のpHが、それぞれ5.80と6.12であったのに対し、前3回のpHは4.36-4.65の範囲にあり、後4回は4.60-5.02の範囲にあったことを報告している。

ドイツでは、酸性雨による森林被害を抑えるためにドロマイトを年間約300 ton/km² 散布してきた。ドロマイトは、CaとMgを(1:1)の割合で含む炭酸塩((Ca,Mg)CO₃)である。黄砂エアロゾルはMg含有率の高いカルサイトを多く含んでいるため、その沈着により、ドロマイトを散布したのと同じ効果が期待できる。ドイツなど北ヨーロッパでドロマイトを散布しはじめてから、たかだか20年程度しか経っていない。黄砂エアロゾルは単位面積当りの降下量が少ないけれども、古代中国の黄砂現象に関する記録(Zhang, 1984)からみて、少なくとも3000年以上前から日本に飛来し続けてきた現象であるらしい。したがって、日本本来の表層土への寄与は、以外に大きいものと思われる。また、黄砂エアロゾルが春先に集中的に飛来する

... (faint text) ...

ことは、酸性雨による植物の発芽や発葉期の被害を緩和するうえで、重要な意味を持つと考えられる。

... (faint text) ...

第6章 総括

国家間にわたる汚染物質の流れは、ここ10年来、世界各地で社会問題化してきている。その代表的なものとして、北欧の湖沼の酸性化がドイツ、フランスなどの中欧からの汚染物質に由来するという指摘、また、北米におけるカナダの森林被害がアメリカ合衆国からの汚染物質の移流によるという指摘などが挙げられる。わが国においても例外ではない。中国大陸・朝鮮半島の工業の発達にともなう汚染物質の発生量の増加により、大陸方向から移流する汚染物質について調査する必要性に迫られている。そのような調査目的も含んだ「黄砂エアロゾルに関するプロジェクト」が、環境庁により1987、1988年に実施された。したがって、黄砂エアロゾルは汚染物質の大陸からの流れを解明する時のトレーサーの一つとして位置づけられた。このプロジェクトに参加し、全国9カ所で採取した黄砂エアロゾルの化学分析と全国12カ所のβ線エアロゾル濃度観測データを解析する機会に恵まれた。

そのような機会を利用して行った本研究の目的は、①気象観測で黄砂現象と認識されないような弱い現象を含め、日本に飛来する黄砂エアロゾル量の定量的な見積り方法の検討、②黄砂エアロゾルを構成する本質的な組成成分と取り込まれた成分に関する地球化学的および分析化学的な検討、③黄砂エアロゾルと汚染物質（特に酸性物質）との係わりに関する地球化学的および環境化学的な検討、を行うことにある。

本研究から、以下に示す成果が得られた。

- (1) β線吸収法によるエアロゾル濃度観測では、黄砂エアロゾルの飛来を定量的に捉えていることがわかった。β線吸収法を採用している一般大気測定局は全国に数百カ所あるので、観測網を整備することにより黄砂現象を客観的に評価できる。今回検討した全国12カ所の観測結果から、1988年における東経140度付近での黄砂エアロゾルの年間通過量は260万トンにもなり、年間降下量は約3トン程度と見積ることができた。

(2) 中国乾燥地帯の表層土および九州の西南端にある屋久島で採取した黄砂エアロゾルと採取地点における表層土中の鉱物組成を比較した結果、黄砂エアロゾルは、中国乾燥地帯の表層土に近かった。特に特徴的なことは、採取地点の表層土中にあまり存在しない粘土鉱物とカルサイト (CaCO_3) が多く存在していることであった。黄砂エアロゾル中で必ず確認された石コウ (CaSO_4) は、中国乾燥地帯の各地の表層土では確認できないものもあった。

(3) 日本にまで飛来した黄砂エアロゾルを風上側にあたる東シナ海および日本海に面している各地で一斉に採取し、その組成を比較した結果、黄砂中に元来含まれていた元素の組成比は地域差によらず近似していた。つまり、日本に飛来した黄砂エアロゾルの組成に関するフラクショネーションは、認められなかった。一方、Na、Cu、Zn、Pbの組成比は各地点間でばらつきが見られ、起源の違うエアロゾルの混入が示唆された。Naは海塩粒子の混入割合の違いに基づき、他の重金属類は大陸からの汚染物質に基づくと考えられるけれども、今後の一層の研究が望まれる。

(4) 黄砂エアロゾルは、主に粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子側に存在している。したがって、もともと黄砂粒子中に含まれていた元素の粒径分布も粗大粒子側にある。代表的な元素として、Al、Fe、Ca、Ti、Sr、Baなどが挙げられる。それに対し、Cu、Zn、Pbは、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微小粒子群中に多く存在していたことから、これらの元素がもともと黄砂粒子中に含まれておらず、飛来中に黄砂エアロゾルが捕捉したものと考えられる。

(5) 岩石、土壌を構成する元素は、水不溶性である割合が高い。黄砂エアロゾルの場合も同様で、粒径別に採取した黄砂エアロゾル試料の水不溶性元素量を調べた結果、その平均化学組成は、

$$\begin{aligned} & (\text{Al} : \text{Na} : \text{Mg} : \text{K} : \text{Ca} : \text{Ti} : \text{Mn} : \text{Fe}) \\ & = (1 : 0.09 : 0.2 : 0.3 : 0.23 : 0.055 : 0.011) \end{aligned}$$

: 0.55)

となった。屋久島など黄砂エアロゾルの採取地における表層土の化学組成に近似していた。

(6) 黄砂エアロゾルの大きな特徴の一つは、強酸と強塩基のバランスが強塩基側に偏っていることである。それ故、黄砂エアロゾルは、輸送過程に酸性ガスやミストと反応する。粗大粒子側の NO_3^- や非海塩由来の SO_4^{2-} は、そのような過程で取り込まれたことを明らかにした。

(7) 黄砂エアロゾルの水溶性成分の強酸と強塩基のバランスが、強塩基側に偏っていることの原因物質は、大量に含まれている CaCO_3 であることを明らかにした。黄砂エアロゾルが水に濡れる時、アルカリおよびアルカリ土類元素が多く溶出してくる。黄砂エアロゾルの水浸出液のpH値の大枠を決めているのは、この CaCO_3 であった。

(8) 黄砂エアロゾルは、酸性雨を中和する働きがある。1988年4月18-21日の黄砂現象に飛来した黄砂エアロゾルの場合、pH4.7の雨が200mm降った時に含まれている強酸性の陰イオンを中和できる量に匹敵した。

黄砂エアロゾルの輸送過程での取り込みは、酸性ガス・ミスト成分だけでなく、人為由来の割合の高いCu、Zn、Pbなどの重金属元素も取り込まれる。これらの元素がなぜ取り込まれ易いのであろうか。そのような元素の化学形態と黄砂エアロゾルの粒子表面状態に関する研究など、黄砂エアロゾルに関する興味がつきない。今後、環境化学的な分野をはじめとし、黄砂エアロゾルに関する新たな研究がますます望まれる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、御懇切なるご指導および励ましを賜りました名古屋大学水圏科学研究所金森 悟教授に謹んで深謝致します。同研究所金森暢子助教授からも、貴重なご指導ならびに助言を賜り、衷心より謝意を表します。

黄砂エアロゾルに興味を持ち、それに関する研究を行うことになった大きなきっかけは、1986年名古屋大学水圏科学研究所に国内留学生として滞在しており、現名古屋大学太陽地球環境研究所岩坂泰信教授が中心となって進めておられた「航空機による黄砂エアロゾルの観測に関する特別研究」に参加させていただいたことによる。岩坂泰信教授ならびに共同観測のスタッフの方々に心から感謝致します。

本研究をまとめるにあたり、常に励ましご援助を賜った国立環境研究所化学環境部森田昌敏部長をはじめ、同部計測管理研究室伊藤裕康主任研究員ならびに同研究室の方々に深く謝意を表します。また、国立公害研究所（現、国立環境研究所）に入所以来、地球化学、環境科学分野でご指導賜った安部喜也計測管理研究室前室長（現、東京農工大学農学部教授）や溝口次夫分析室元室長（現、酸性雨プロジェクトチーム総合研究官）には、有益なる助言や指導を賜りました。ここに深甚なる感謝の意を表します。

環境庁の「黄砂エアロゾルに関するプロジェクト」に参加し、熱心な議論をしていただいた各委員の方々ならびに試料採取にご協力頂いた各県の関係者の方々にも改めて感謝の意を表します。

文 献

- Andersen, B., V. Domingo, A. Jimenez, A. Jones, S. Korzennik, P. L. Palle, F. H. Perez, C. Regulo, T. C. Roca and T. T. Tomas, 1988: Diurnal photometric conditions at Teide observatory and long-term solar irradiance variations. *Solar Physics*, 116, 391-399.
- Arao, K. and Y. Ishizaka, 1986: Volume and Mass of Yellow sand dust in the air over Japan as estimated from atmospheric turbidity. *J. Meteor. Soc. Japan*, 64, 79-94.
- Arimoto, R., R. A. Duce, B. J. Ray and C. K. Unni, 1985: Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll: 2. transport to the ocean by wet and dry deposition. *J. Geophys. Res.*, 90, 2391-2408.
- _____, R. A. Duce, B. J. Ray, A. D. Hewitt and J. Williams, 1987: Trace elements in the atmosphere of American Samoa: Concentration and deposition to the Tropical South Pacific. *J. Geophys. Res.*, 92, 8465-8479.
- Bergametti, G., L. Gomes, G. Coude-Gaussen, P. Rognon and M.-N. Le Coustumer, 1989: African dust observed over Canary Islands: source-regions identification and transport pattern for some summer situations. *J. Geophys. Res.*, 94, 14855-14864.
- Betzer, P. R., K. L. Carder, D. K. Costello, R. W. Young, R. A. Duce, J. T. Merrill, N. W. Tindale, M. Uematsu and R. A. Fely, 1988: Long-range transport of giant mineral aerosol particles. *Nature*, 336, 568-571.

Carlson, T. N. and J. M. Prospero, 1972: The long-scale movement of Saharan air outbreaks over the northern equatorial Atlantic.

J. Appl. Meteorol., 11, 283-297.

_____ and S. G. Benjamin, 1980: Radiative heating rates for Saharan dust. J. Atmos. Sci., 37, 193-213.

Coude-Gaussen, G., P. Ragnon, G. Bergametti, L. Gomes, B. Strauss,

J. M. Gros and M. N. Le Coustumer, 1987: Saharan dust on Fuerteventura Island (Canaries): chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories, and probable sources.

J. Geophys. Res., 92, 9753-9771.

D'Almeida, G. A., 1986: A model for Saharan dust transport.

J. Clim. Appl. Meteorol., 25, 903-916.

Desalmand, F., 1987: Observations of CCN concentrations south of the Sahara during a dust haze. Atmos. Res., 21, 13-28.

Duce, R. A., C. K. Unni, B. J. Ray, J. M. Prospero and J. T. Merrill, 1980:

Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical north Pacific: temporal variability.

Science, 209, 1522-1524.

淵 秀隆, 1939: 黄砂に就いて、気象集誌、第二輯, 17, 473-486.

船引真吾, 1977: 土壌学講義, 養賢堂, 194-201.

Ganor, E. and Y. Mamane, 1982: Transport of Saharan dust across the eastern

Mediterranean. Atmos. Environ., 16, 581-587.

Goudie, A. and J. Wilkinson, 1977: The warm desert environment.

Cambridge University Press, 27-29.

早川友邦、坂本和彦, 1989: 炭素成分の分析. 「黄砂エアロゾルに関する調査研究」
大気汚染研究協会, 21-29.

氷高信男、小林好子, 1983: 中国地方における太陽放射特性 I. 太陽放射に及ぼ
すスモッグ及び黄砂の影響. 近畿中国農業研究, 66, 3-8.

Hseung, Y. and M. L. Jackson, 1952: Mineral composition of the clay fraction
: III. of some main soil groups of China.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 16, 294-297.

池本正之, 1915: 天津に於ける黄砂. 気象集誌、第34年第5号、249-258.

井上康明、林久緒、黒沢芳則、早坂孝夫, 1984: 浮遊粒子状物質の自動計測器の検討
(part 1). 大気汚染学会講演要旨集, 531.

石坂 隆、小野 晃、角脇 怜, 1981: 日本上空に飛来した砂塵の性状とその発源地.
天気, 28, 651-665.

磯野謙治、駒林 誠、小野 晃: 日本上空の氷晶核数の変動とその発源地(序報).
天気、5, 273-279.

Isono, K., M. Komabayashi and A. Ono, 1959(a): Volcanoes as a Source of
Atmospheric ice nuclei, Nature, 183, 317-318.

_____, _____ and _____, 1959(b): The nature and origin of ice
nuclei in the atmosphere. J. Meteor. Soc. Japan, 37, 211-233.

_____ and Y. Ikebe, 1960: On the ice-nucleating ability of rock-forming
minerals and soil particles. J. Meteor. Soc. Japan, 38, 213-230.

_____, M. Komabayashi, T. Takeda, T. Tanaka, K. Iwai and
M. Fujiwara, 1971: Concentration and nature of ice nuclei in rim
of the North Pacific Ocean. Tellus, 23, 40-59.

Iwasaka, Y., H. Minoura and K. Nagaya, 1983: The transport and spacial scale of Asian dust-storm clouds: a case study of the dust-storm event of April 1979. *Tellus*, 35B, 189-196.

_____, M. Yamato, R. Imasu and A. Ono, 1988: Transport of Asia dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles. *Tellus*, 40B, 494-503.

Jenkins, M. D., J. I. Drever, R. G. Reider and T. Buchanan, 1987: Chemical composition of fresh snow on Mount Everest. *J. Geophys. Res.*, 92, 10999-11002.

角脇 恰, 1978: 浮遊粉じんによる都市大気汚染にせめる自然発生源からの負荷 (I) *大気汚染学会誌*, 13, 252-257.

_____, 1979: 浮遊粉じんによる都市大気汚染にせめる自然発生源からの負荷 (II) *大気汚染学会誌*, 14, 497-502.

Kadowaki, S., 1979: Silicon and aluminum in urban aerosols for characterization of atmospheric soil particles in the Nagoya area. *Environ. Sci. Technol.*, 13, 1130-1133.

角脇 恰, 1980: 名古屋市大気中における海塩粒子の挙動. *日化誌*, 1, 141-146.

金森 悟、金森暢子、伊佐恵理子、西川雅高, 1988: 大気エアロゾル中の重金属元素の存在状態とその起源. *日本気象学会昭和63年度秋季大会講演要旨集*, 159.

_____, 金森暢子、西川雅高、溝口次夫, 1989: 黄砂エアロゾルの粒径別組成評価. 「黄砂エアロゾルに関する調査研究」大気汚染研究協会, 45-58.

環境庁, 1989: 大気保全局大気規制課編、昭和63年度一般環境大気測定局測定結果報告. 72-83.

環境庁, 1975: 大気保全局自動車公害課編、自動車排出ガス対策の課題. ぎょうせい
, 60-65.

_____, 1988: 大気保全局自動車公害課編、自動車排出ガス測定局測定結果報告.
10-18.

北田敏広, 1991: 私信.

Kobayashi, A., S. Hayashida, K. Okada and Y. Iwasaka, 1985: Measurements of
the polarization properties of Kosa (Asian dust-storm) particles
by a laser radar in spring 1983.
J. Meteor. Soc. Japan, 63, 144-149.

小泉浩吉, 1932: 黄砂の研究 (第一報). 国民衛生, 9, 983-1026.

_____, 1933: 黄砂の研究 (第二報). 国民衛生, 10, 99-118.

Merrill, J.T., R. Bleck and L. Avila, 1985: Modeling atmospheric transport
to the Marshall Islands. J. Geophys. Res., 90, 12927-12936.

Mizohata, A., T. Matsunami and T. Mamuro, 1976: Elemental composition and
size distribution of continental aerosol particles.
Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka, 17, 1-6.

溝畑 朗、真室哲雄, 1978: 黄砂エアロゾルに関する二、三の知見.
大気汚染学会誌, 13, 289-297.

_____, _____, 1980(a): 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(b): 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 (II). 大気汚染学会誌, 15, 225-233.

向井人史、安部喜也、椋 達則、竹下和男、福間常雄、高橋順一、溝田真司, 1989:
隠岐島における大気粉じん成分の長期的変動. 国立公害研究所研究報告
R-123, 7-51.

村尾直人、太田幸雄, 1987: 土壌粒子と硝酸ガスとの反応. 第28回大気汚染学会講演要旨集, 232.

村山信彦、小出 孝、栗田 進, 1983: 黄砂舞い上がりの風どう実験 I. 日本気象学会講演要旨集, 44, 114.

_____, 根元 修、小林隆久、木村富士男、成瀬 弘、蔵重 清, 1984: 輸送される黄砂エアロゾルの粒径について. 日本気象学会講演要旨集, 46, 139.

村山信彦, 1991: 私信.

村山信彦, 1991: 黄砂、古今書院、20-36.

長崎県, 1988: 乾性降下物調査捕捉調査報告書(資料集). 衛生公害研究所編, 7-10.

Nakajima, T., M. Tanaka, M. Yamano, M. Shiobara, K. Arao and Y. Nakanishi,
1989: Aerosol optical characteristics in the yellow sand events
observed in May, 1982 at Nagasaki. Part II. Models.
J. Meteor. Soc. Japan, 67, 279-291.

(財)日本気象協会, 1988: 天気図日記. 気象, 32, 9731-9829.

西川雅高、伊藤裕康、溝口次夫, 1986: 大気粒子状物質中の炭素成分の熱による分別
分析法の検討、エアロゾル研究, 1, 179-185.

_____, 金森 悟、金森暢子、溝口次夫, 1987: 大気エアロゾル中の水溶性成分と
不溶性成分の粒径別濃度分布とその化学組成.
エアロゾル研究, 2, 294-303.

_____, 金森 悟、溝口次夫, 1988: 黄砂エアロゾルの元素組成. 「黄砂エアロゾ
ルに関する調査研究」大気汚染研究協会, 35-44.

Noriki, S. and S. Tsunogai, 1986: Particulate fluxes and major components of
settling particles from sediment trap experiments in the Pacific
Ocean. Deep Sea Research, 33, 903-912.

小川利紘, 1979: 大気汚染物質の動態(磯野謙治編). 東京大学出版会, 211-240.

- Okada, K., A. Kobayashi, Y. Iwasaka, H. Naruse, T. Tanaka and
O. Nemoto, 1987: Features of Individual Asian dust-storm
particles collected at Nagoya, Japan.
J. Meteor. Soc. Japan, 65, 515-521.
- 岡田武松, 1935: 気象学下巻、岩波書店、113-116.
- Prospero, J. M., R. T. Nees and M. Uematsu, 1987: Deposition rate of
particulate and dissolved aluminum derived from Saharan dust in
precipitation at Miami, Florida.
J. Geophys. Res., 92, 14723-14731.
- 坂本和彦、君島克憲、及川紀久雄, 1989: 水溶性イオンの分析。「黄砂エアロゾルに
関する調査研究」大気汚染研究協会, 12-20.
- Sasano, Y. and E. V. Browell, 1989: Light scattering characteristics of
various aerosol types derived from multiple wavelength lidar
observations. Applied Optics, 28, 1670-1679.
- 笹野泰弘、林田佐智子, 1989: レーザーレーダーによる黄砂粒子鉛直分布の観測。
「黄砂エアロゾルに関する調査研究」大気汚染研究協会, 117-130.
- Savoie, D. L. and J. M. Prospero, 1980: Water-soluble potassium, calcium,
and magnesium in the aerosols over the tropical North Atlantic.
J. Geophys. Res., 85, 385-392.
- _____, _____ and E. S. Saltzman, 1989: Non-sea-salt sulfate and
nitrate in trade wind aerosols at Barbados: evidence for
long-range transport. J. Geophys. Res., 94, 5069-5080.
- Schneider, B., 1985: Sources of atmospheric trace metals over the
subtropical north Atlantic. J. Geophys. Res., 90, 10744-10746.

Stein, D., H.-W. Georgii and U. Kamm, 1985: Investigations of the concentration of cloud condensation nuclei in dependency of humidity above southern Bavaria. Meteorol. Rundsch., 38, 15-19.

杉前昭好, 1979: 大気浮遊粒子状物質中の水溶性元素定量のための試料前処理法. 分析化学, 29, 184-189.

Sugimae, A., 1984: Elemental constituents of atmospheric particulates and particle density. Nature, 307, 145-147.

Suzuki, T. and S. Tsunogai, 1988: Origin of Calcium in Aerosols over the western north Pacific. J. Atmos. Chem., 6, 363-374.

高山四郎, 1921: 大正十年四月十三日=十七日の黄砂に就きて. 海と空, 1, 4-8.

高橋幹二, 1982: 基礎エアロゾル工学、養賢堂、pp236.

田中一浩、北田敏広, 1990: 第31回大気汚染学会講演要旨集, 366.

田中 茂、田村定義、橋本芳一、大歳恒彦, 1983:黄砂現象によるアジア大陸からの土壌粒子の移動とわが国に及ぼす影響 (NASNデータによる考察). 大気汚染学会誌, 18, 263-270.

_____, 田島将典、橋本芳一, 1986:黄砂現象時の大気エアロゾルの化学組成の変化. 日本化学会誌, 5, 713-719.

_____, 尾上 勉、橋本芳一、大歳恒彦, 1989:国設大気測定網 (NASN) の10年間の測定結果に基づく黄砂現象によるアジア大陸からの土壌粒子の我が国環境大気に及ぼす影響. 大気汚染学会誌, 24, 119-129.

田中豊顕, 1987: 氷晶核としての黄砂. 天気, 34, 189-194.

Ter Haar, G. L. and M. A. Bayard, 1971: Composition of airborne lead particles. Nature, 232, 553-554.

Tsunogai, S., T. Suzuki, T. Kurata and M. Uematsu, 1985: Seasonal and areal variation of continental aerosol in the surface air over the western north Pacific region.

J. Oceanogr. Soc. Japan, 41, 427-434.

Uematsu, M., R. A. Duce, J. M. Prospero, L. Chen, J. T. Merrill and R. L. McDonald, 1983: Transport of mineral aerosol from Asia over the north Pacific Ocean. J. Geophys. Res., 88, 5343-5352.

_____, _____ and J. M. Prospero, 1985: Deposition of atmospheric mineral particles in the north Pacific Ocean.

J. Atmos. Chem., 3, 123-138.

氏家愛子、仁平 明、佐藤郁子、大金仁一、加藤憲治、加藤謙一、浦山 清、齊藤達夫, 1989: β 線吸収式SPM計のサイクロン分級特性に関する調査. 宮城県保険環境センター年報, 7, 142-146.

Winchester, J.W. and M.-X. Wang, 1989: Acid-base balance in aerosol components of the Asia-Pacific region. Tellus, 41B, 323-337.

Yoshizumi, K. and A. Hoshi, 1985: Size distributions of ammonium nitrate and sodium nitrate in atmospheric aerosol. Environ. Sci. Technol., 19, 258-261.

Zhang Deer, 1983: Analysis of dust rain in the historic times of China. Kexue Tongbao, 28, 361-366.

_____, 1984: Synoptic-climatic studies of dust fall in China since historical times. Scientia sinica B, 27, 825-836.