

C-061 広域モニタリングネットワークによる黄砂の動態把握と予測・評価に関する研究  
 (3) 黄砂粒子と大気汚染ガス成分の反応機構解明に関する研究

埼玉大学 理工学研究科 環境科学・社会基盤部門 坂本 和彦  
 工学部 応用化学科 石原日出一

<研究協力者> 埼玉大学大学院理工学研究科 高田 尚枝  
 堀田 陽一  
 川島 裕司  
 江原 庸  
 埼玉大学工学部応用化学科 小笠原 聡  
 新井 俊広  
 吉原 理紗

平成 18～20 年度合計予算額 13,921 千円  
 (うち、平成 20 年度予算額 4,560 千円)  
 上記の合計予算額には、間接経費 3,212 千円を含む

[要旨] 黄砂が年間を通じて、韓国、日本、そして太平洋にまで長距離輸送されている。この輸送過程において、塩基性である黄砂粒子と中国国内で大量に放出された  $\text{SO}_2$  との反応が数多くの観測結果から示唆されている。黄砂粒子上への  $\text{SO}_2$  の沈着・酸化過程の広域環境への影響が懸念されているが、その実態は未だ詳しくわかっていない。また、中国国内では、石炭燃焼起因の  $\text{SO}_2$  に加えて、 $\text{NO}_x$  と  $\text{VOC}$  の排出増加に伴い、光化学スモッグも頻発している。石炭燃焼では、 $\text{SO}_2$  とともに微量のフッ化物が排出されており、中国国内での酸性雨やエアロゾルにフッ化物が含まれていることが報告されている。また、 $\text{VOC}$  からの光化学反応生成物である低分子量ジカルボン酸、シュウ酸の比較的高い濃度が観測されている。 $\text{HF}$  やシュウ酸は、 $\text{SO}_2$  と同様に酸性物質であることから、塩基性の黄砂と反応する可能性がある。

そこで、本研究では、円筒型流通式反応器を用いて、黄砂粒子への  $\text{SO}_2$  沈着・酸化に対する  $\text{HF}$  やシュウ酸ガスの影響を調査した。高濃度における  $\text{SO}_2$  と  $\text{HF}$  の沈着実験において、 $\text{HF}$  による  $\text{SO}_2$  酸沈着の抑制効果が見られた。また、シュウ酸の存在により、 $\text{SO}_2$  の沈着は抑制されたが、シュウ酸自身は、その高い反応性から、 $\text{SO}_2$  による沈着は影響を受けなかった。

多くの研究では、Knudsen cell などを用いて低圧条件における鉱物粒子への  $\text{SO}_2$  沈着実験が行われているが、本研究では、円筒型流通式反応器により、常圧のまま、実験流速、反応ガス、湿度等のパラメータを変化させ、より実大気に近い条件で黄砂粒子と  $\text{SO}_2$  との反応を調査した。黄砂の長距離輸送中における、黄砂粒子に対する  $\text{SO}_2$  反応量の予測を可能とするため、大気モデル計算への適用可能な  $\text{SO}_2$  の沈着係数を求めた。

[キーワード] 二酸化硫黄、黄砂粒子、シュウ酸、フッ化水素、沈着

## 1. はじめに

石炭の埋蔵量世界第3位、生産量世界1位を誇る中国では、その一次エネルギー供給を主に石炭に依存している(酒井、2005)<sup>1)</sup>。80年代以降、急速な経済発展にともなってエネルギー消費も急速に拡大し、長年エネルギー供給不足に悩まされた中国政府は、石炭の増産をひたすら追及してきた。96年より、クリーンエネルギーなど、石炭代替を推進するエネルギー開発が進められ、一次エネルギー消費に占める石炭の比率は、78.3% (1990年) から 63.6% (2000年) に下がったものの、その後、発電用石炭需要の急速な拡大により、石炭のシェアは上昇を示しており、未だ、中国国内では石炭が主要な一次エネルギー源である。特に工業地帯を中心とした地域において、硫黄分を多く含む低品位石炭が燃焼されることにより排出される SO<sub>2</sub> による汚染問題があり、2005年には SO<sub>2</sub> 排出は 2549 万トンにまで及んだ(中国年鑑、2007)<sup>2)</sup>。また、石炭には微量のフッ化物が含まれているため、石炭燃焼によって、SO<sub>2</sub> とともに比較的高い濃度のフッ化水素のような気相フッ化物同時に大気中へ排出されうる。WHO<sup>3)</sup> の報告によれば中国におけるフッ化物の人為的発生は自然起源のものを上回ってきており、それにより、住民は飲料水や石炭燃料中のフッ化物による深刻なフッ素症に悩まされている<sup>4)</sup>。

SO<sub>2</sub> は酸性雨の原因物質として知られているが、塩基性土壌(黄砂)が広く分布する中国北西部において、その被害はほとんど報告されていない<sup>5)</sup>。また、黄砂は年間を通じて日本へ長距離輸送されているが、わが国で採取される黄砂粒子には、中国の黄砂発塵地で採取されたものより、多くの硫酸塩、硝酸塩、有機化合物を含んでいる<sup>6)</sup>。もし黄砂粒子が日本へ輸送される途中で中国の工業地域や大都市域からの汚染気塊と混合すれば、黄砂粒子上へ SO<sub>2</sub> や共存する汚染物質が同時に沈着する可能性がある。また、黄砂粒子上では、長距離輸送される過程において、共存汚染物質は SO<sub>2</sub> の沈着・酸化に影響を与えるものと予測される。さらに、SO<sub>2</sub> の沈着・酸化は、黄砂粒子表面の濡れ特性や吸湿性を大きく変化させ、雲粒形成能力を増大させ、地球冷却化を導く可能性をもつ。一方、黄砂への SO<sub>2</sub> 沈着に伴って起こる、地球冷却効果のある硫酸ミスト形成前駆体である SO<sub>2</sub> の消失が、地球温暖化を招くとの見解<sup>7)</sup> もあり、現状では、黄砂粒子への SO<sub>2</sub> 沈着・酸化が、地球温暖化・冷却化のどちらに寄与するかわかっていない。

このように、東アジアにおける黄砂の環境影響を考えると、黄砂と SO<sub>2</sub> との不均一反応に関する知見を得ることは大変重要である。さらに、低品位石炭を大量消費する工業地域やモータリゼーションが急速に進む都市部では石炭燃焼起因の汚染物質に加えて NO<sub>x</sub> や揮発性有機化合物(VOC)の排出もまた増加している。北京など低品位石炭の大量消費地域では SO<sub>2</sub> とフッ化物、光化学スモッグが頻繁に発生している<sup>8)</sup>。そのような地域では、光化学反応により VOC が低分子量カルボン酸に変化し、中でもシュウ酸 ((COOH)<sub>2</sub>) の割合が高くなっている。

日本などでは、春先に度々観測される黄砂現象の発塵地として、タクラマカン砂漠、ゴビ砂漠、黄土高原などが知られている。これらの地域では、レス(黄土)と呼ばれる微細土壌粒子(10~50 μm が主)が堆積している。それらが、空気力学的な力を受け、細かい粒子(数 μm 以下)が、空中に飛び出し、それが接地境界層内の乱流過程により鉛直方向の上向きに輸送される過程によって、巻き上げられる(村山(1991)<sup>9)</sup>、三上ら(2002)<sup>10)</sup>)。こうして巻き上げられた黄砂粒子は、下降・上昇を繰り返し、年間を通じて、韓国、日本、そして、太平洋まで長距離輸送されていることが知られている(岩坂(2006)<sup>5)</sup>)。輸送中における黄砂粒子の変質を予測するためには、SO<sub>2</sub> などの汚染気塊中の大気汚染ガス成分と塩基性土壌である黄砂との反応は極めて重要である。

## 2. 研究目的

石炭燃焼起因の HF、ならびに光化学反応により発生するジカルボン酸である(COOH)<sub>2</sub> もまた、酸性物質であるため、塩基性である黄砂と反応する可能性をもつ。本研究では、モデル黄砂粒子（中国・銀川）への SO<sub>2</sub> 沈着に対する HF の影響、ならびに中国・蘭州で採取した土壌と SO<sub>2</sub> の沈着・酸化に対する、シュウ酸ガスの与える影響を明らかにすることを目的として、円筒型流通式反応器<sup>11)</sup>を用いて、SO<sub>2</sub>/HF ならびに SO<sub>2</sub>/(COOH)<sub>2</sub> に系における沈着実験を実施した。

これまで、鉱物粒子と SO<sub>2</sub> との反応に関する研究が多数行われている (Böke, *et al.* (1999)<sup>12)</sup>; Usher *et al.* (2002)<sup>13)</sup>; Ullerstam *et al.* (2002<sup>14)</sup>, 2003<sup>15)</sup>); Li *et al.* (2006)<sup>16)</sup>; Zhang *et al.* (2006)<sup>17)</sup>; Seisel *et al.* (2006)<sup>18)</sup>; Fu *et al.* (2007)<sup>19)</sup>)。しかし、いまだ鉱物粒子上への SO<sub>2</sub> 沈着の詳細がはっきりとは分かっておらず、さらなる研究が望まれる。多くの研究では、Knudsen cell などを用いて低圧条件における実験が行われているのに対し、円筒型流通式反応器<sup>11)</sup>は、常圧のまま、実験流速、反応ガス、湿度等のパラメータを容易に変化させることができ、非常に簡便で有用な装置であり、より実大気に近い条件で黄砂粒子と SO<sub>2</sub> との反応を調査することが可能である。そこで、黄砂の長距離輸送中における、黄砂に対する SO<sub>2</sub> 反応量の予測を可能とするため、大気モデル計算への適用可能な SO<sub>2</sub> の沈着し易さを示す沈着係数の算出を目的とする研究を行った。

## 3. 研究方法

### (1) 黄砂モデル粒子の SO<sub>2</sub>、HF 含有ガスへの暴露実験

SO<sub>2</sub> や HF の黄砂粒子への暴露実験は、図 1、図 2 にそれぞれ示す HF ガス発生器、円筒流通式反応器を含む装置 (図 3) を用いて行った。SO<sub>2</sub> を含む実験ガスは高圧ガスボンベから必要な濃度に希釈して調製した。

流通反応器の内側には 10 個のガラス製シリンダー (*i.d.* 0.68 cm、長さ 2 cm) が直列に配置出来るようになっている。実験に用いる黄砂粒子は、シリンダーの内側に 20~25 mg 塗布することが出来るようになっている。黄砂粒子は使用する前に瑪瑙乳鉢で十分にすりつぶしたあと、十分に乾燥させてから用いた。暴露実験は SO<sub>2</sub> や HF を直列に並んだシリンダーの内側に流すことによって行った。その時の流通時間は 10 時間、流速は約 1.0 L min<sup>-1</sup>、温度は室温 (約 25 ± 1 °C)、暗条件であった。

暴露実験終了後、反応ガスの代わりに精製空気を 5 時間同様に流通させ、化学的作用無しに黄砂粒子に付着している SO<sub>2</sub>、HF を取り除いた。

暴露実験後に黄砂粒子上に沈着した SO<sub>2</sub> や HF は、25 ml のイオン交換水中に黄砂粒子を懸濁させ、超音波をかけて抽出した。懸濁液は No.5c 濾紙で濾過し、イオンクロマトグラフで硫酸イオン、フッ化物イオンとして定量した。得られた溶液中の濃度から、黄砂単位重量当たりの硫酸イオン、フッ化物イオンのモル数を算出し、沈着量とした。

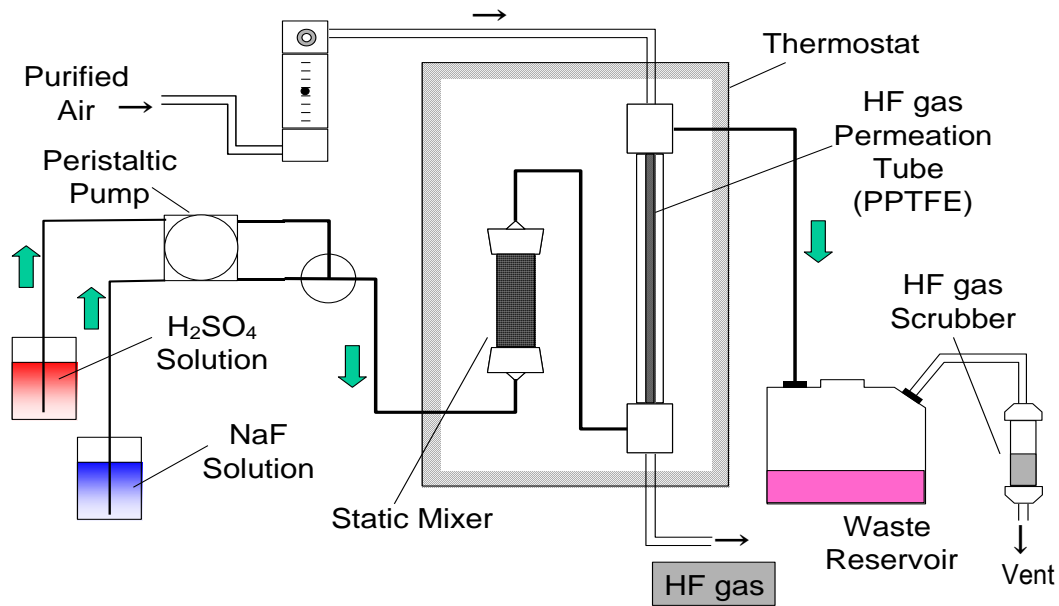


図 1 連続フッ化水素発生装置の概略図

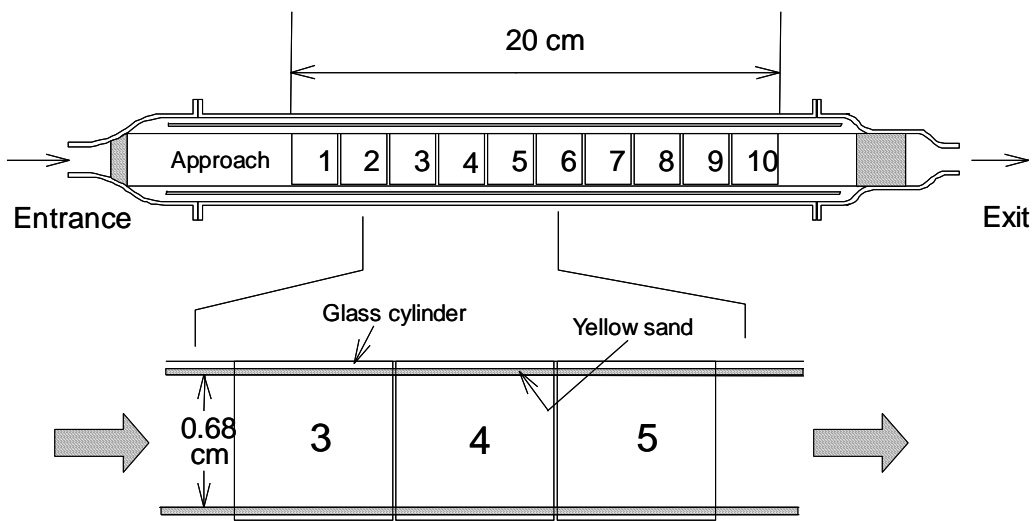


図 2 円筒型流通反応器の概略図

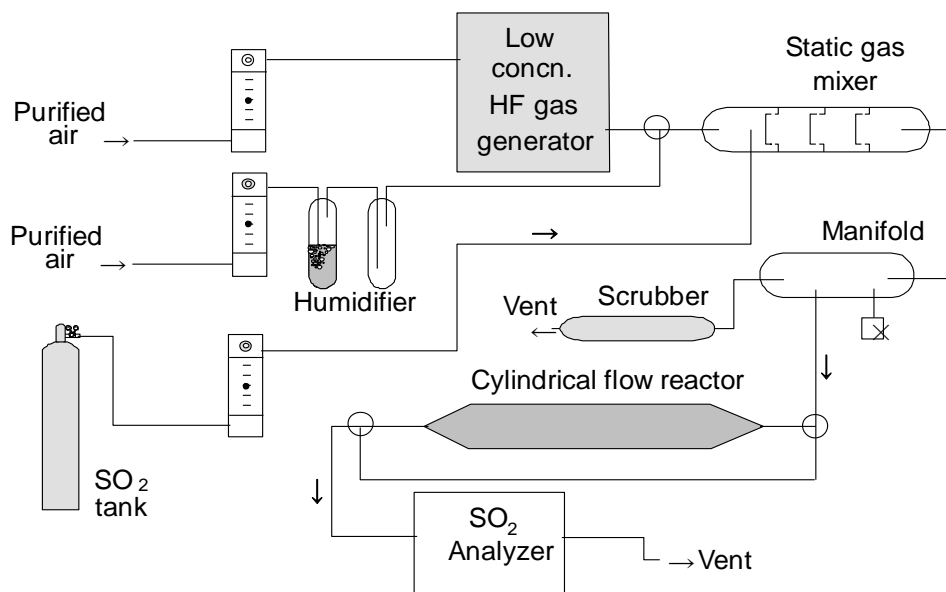


図3 暴露実験装置の概略図

## (2) 黄砂モデル粒子の $\text{SO}_2$ 、シュウ酸含有ガスへの暴露実験

ここでは、中国・蘭州で採取した土壌を、自動瑪瑙乳鉢で 1 g あたり 1 時間すり潰し、 $32 \mu\text{m}$  以下にふるい分けした後、 $105 \text{ }^\circ\text{C}$  で 4 時間乾燥させたものをサンプルとして用いた。これを円筒型流通式反応器内のスリの入ったガラスシリンダー 11 個のうち後段の 5 つにそれぞれ 20 mg ずつ塗布し、実験装置を組み立てた (図 4)。実験は、室温 ( $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ )、乾燥条件 (R.H. < 5%) で行った。反応器内には、精製空気で希釈した実験ガス ( $\text{SO}_2$ 、 $(\text{COOH})_2$ 、 $\text{SO}_2 / (\text{COOH})_2$ ) を任意の濃度 ( $\text{SO}_2$ : 50 ppb、 $(\text{COOH})_2$ : 100 ppb) で、流速  $2.5 \text{ L min}^{-1}$  により導入しており、この時反応器内は、各成分ガスの沈着を黄砂表面上への分子拡散の影響のみで評価できる層流条件となっている。 $\text{SO}_2$  ガス濃度は  $\text{SO}_2$  計を用いて常時観測し、 $(\text{COOH})_2$  ガス濃度については、後段のインピンジャーでイオンクロマトグラフ (IC) 溶離液 (8.0 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  / 1.0 mM  $\text{NaHCO}_3$ ) 15 ml に捕集し、IC で分析した濃度、ならびに黄砂を塗布した各シリンダーの沈着量の合計から算出した。また、シリンダーは暴露実験後、トリエタノールアミン (酸化防止剤) を含む溶離液で 15 分間超音波抽出し、沈着した  $\text{SO}_2$  ならびに  $(\text{COOH})_2$  を、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $(\text{COO})_2^{2-}$  として、IC にて分析・定量した。さらに、 $\text{SO}_2$  ならびに  $(\text{COOH})_2$  の黄砂に対する沈着のしやすさを評価するために、沈着係数  $U_{\text{dep}}$  を (1) 式から、酸化率 (ORS) を (2) 式から、算出した。

$$U_{\text{dep}} = W / (C_0 \times D_{\text{dif}}) \quad (1)$$

$$\text{ORS} (\%) = S (\text{VI}) / \{ S (\text{IV}) + S (\text{VI}) \} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 $W$ : 沈着量 ( $\mu\text{mol mg-soil}^{-1}$ )、 $C_0$ : 導入濃度 (ppb)、 $D_{\text{dif}}$ : 拡散係数 ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) を表す。ただし、 $D_{\text{dif}}$  は、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$  における各成分の空気に対する拡散係数とし、分子量以外のパラメータは一定として算出した。また、 $S (\text{IV})$ 、 $S (\text{VI})$  はそれぞれ、IC により定量した抽出液中の  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度である。

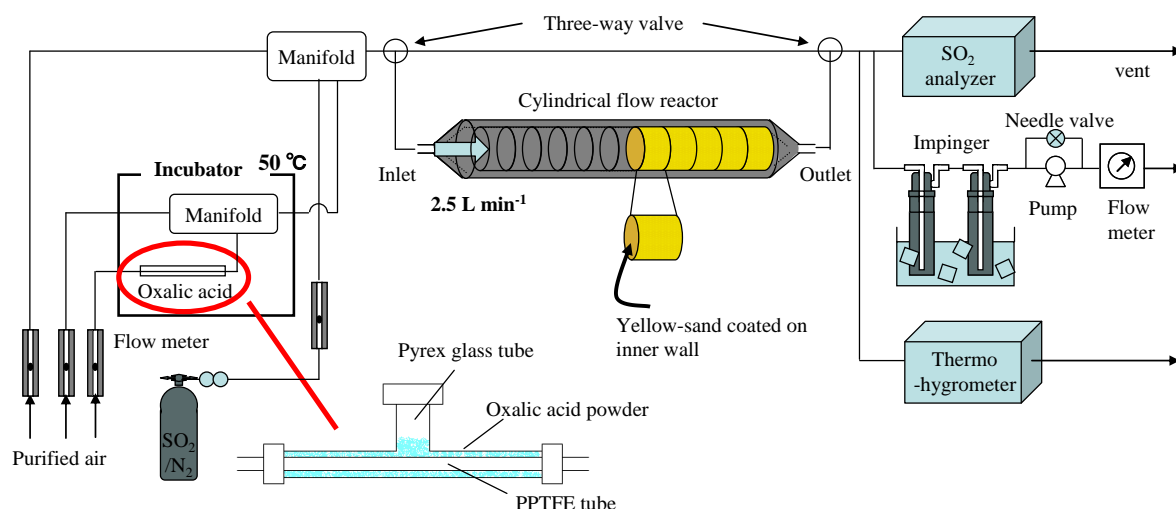


図4 黄砂粒子へのSO<sub>2</sub>/シュウ酸の暴露実験装置の概略図

### (3) 黄砂粒子上のSO<sub>2</sub>沈着への湿度影響

#### 1) 試料調製と暴露実験

黄砂の発生場所として、タリム盆地の底に広がるタクラマカン砂漠、その北側の天山山脈を越えたあたりからずっと東方向に広がるコルパンテュンギド砂漠やバダイジャラン砂漠、黄河が大きく蛇行し北上するあたりから内陸部に広がる黄河台地、中国の内モンゴル自治区からモンゴル国にかけて広がるモンゴル高原のゴビ砂漠などが知られている(岩坂、2006)<sup>5)</sup>。本実験で用いた黄砂粒子は、黄土高原の西に位置している、中国甘肅州蘭州市西北師範大学農場内にて、深さ約10 cmの数地点から採取し混合したものである。

採取した黄砂粒子は、チャック付きポリエチレン袋に入れ、常温暗所で保存している。このうち、必要量を取り、自動瑪瑙乳鉢ですり潰し(1 gにつき1時間)、32 μmのふるいにかけた後、105 °Cの乾燥器で4時間以上乾燥させた。これを、チャック付きポリエチレン袋に入れ、乾燥デシケーター内に保存した。各実験は、この前処理した黄砂試料を必要ときに必要量だけ取り出して行われている。

実験は、円筒型流通式反応器を用いて行った(Sorimachi *et al.* (2001)<sup>11)</sup>)。反応器はすべて、パイレックスガラスで出来ており、同心円状の二重管構造をしている。各実験において、反応器の内側のガラス管内に、内壁にすりの入った長さ2 cmのガラスシリンダーを11個並べて設置してある。後段のガラスシリンダー5つの内壁には、前処理した黄砂を $20.0 \pm 0.5$  mg塗布して、用いている。

この反応器の利点は、反応器へ導入するガス流速をある範囲(約 $2.5 \text{ L min}^{-1}$ )で任意に設定できることである。反応器内に実験ガスを導入する際、黄砂粒子に対する各ガスの取り込みを、流れの向きに対する法線方向の分子拡散の影響のみで評価できるようにするために、実験ガスの流れが層流条件を達成しなければならない。これにより、デニューダーによるガス吸収と同様な解析を行うことが出来る。この層流条件を達成するために、反応器入口に助走区間としてガラス管およびガラスシリンダーで、助走距離を調節しており、その長さは以下の式に準ずる(Ferm (1979)<sup>20)</sup>、

and Possanzini *et al.* (1983)<sup>21)</sup> ) 。

$$l \geq 0.05 d \times Re$$

ここで、 $l$  [cm] は必要な助走距離、 $d$  [cm] は管の内直径、 $Re$  は Reynolds 数である。

本研究では、実験ガスの調整に精製空気を用いた。精製空気は小型空気圧縮機 (Hitachi Industrial Equipment Systems CO., PO-1.5GX) により室内空気を圧縮し、エアードライヤー (Hitachi Industrial Equipment Systems CO., HDN-8BE) により除湿した後、紫外線ランプにより酸化性有機物を除去し、さらに後段で活性炭、モレキュラーシーブス、ライムソーダ (Wako Pure Chemical Industries) により  $O_3$ 、 $SO_2$  などを除去している。 $SO_2$  実験ガスは、高压容器詰め  $SO_2$  標準ガス (4.104 ppm (v/v) in  $N_2$ ; Takachiho Chemical Industrial Co.) を精製空気希釈し、調製した。

実験ガスの温度と相対湿度の測定には、温湿度計 (ROTRONIC Instrument Corp., HygroPalm 2 (本体) + HygroClip S (センサー)) を用いた。

$SO_2$  濃度については、反応器出口側に設置した紫外線パルス発光法  $SO_2$  計 (Shimadzu Co., FLAD-1000、記録計; Yokogawa Electric Corporation, LR4200E) を用いてモニターしている。なお、 $SO_2$  計は測定器内に内蔵されている除湿機が完全に水分を除去できず、クエンチングが起こり、指示値を低下させる恐れがあるため、 $SO_2$  計に通気する前に、実験ガスをパーマピュアドライヤーに通すことで、除湿を行った。パーマピュアドライヤーに使用されているメンブレンは、テフロン系の骨格にスルホン酸基 ( $-SO_3H(H_2O)_n$ ) を持つ側鎖がたくさんついたものである。このスルホン酸基が親水性であるため、水を物理吸着し、サンプルガス中の水分を選択的に膜外へ排出する原理である。このパーマピュアドライヤーを測定器の直前に設け、試験ガスの約 2 倍の流量を逆流させることにより除湿を行った (Takada (2003)<sup>22)</sup> ) 。

実験系を図 5 に示す。実験条件は、反応器導入ガス流量  $0.8$ 、 $1.5$ 、 $2.5 \text{ L min}^{-1}$ 、 $SO_2$  濃度 30、50、100 ppb、常温 ( $25^\circ\text{C} \pm 2$ )、常圧 (1 atm) で行った。相対湿度 ( $R.H.$ ) は 5% 以下または 60% で行った。ただし、 $R.H.$  60% の条件では、黄砂表面の濡れの状態を変えるために、あらかじめ dry- $N_2$  あるいは wet- $N_2$  ( $R.H.$  60%) で反応器をパージした実験を行っている。

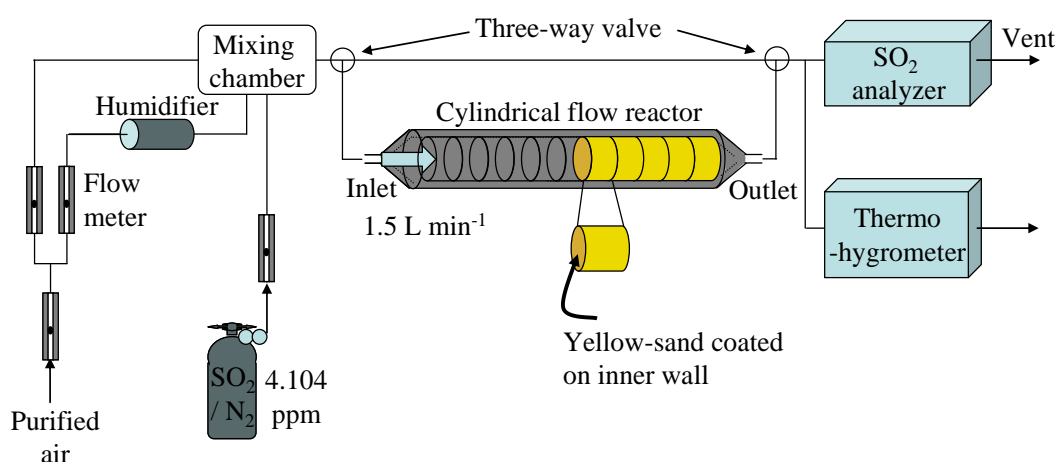


図 5  $SO_2$  沈着係数算出のための暴露実験装置

## 2) 沈着係数導出の理論

黄砂粒子上への  $\text{SO}_2$  沈着速度 ( $V_d; \text{cm s}^{-1}$ ) を、以下の式で算出した。

$$V_d = \frac{f}{C} \quad (3)$$

ここで、 $f$  は暴露開始から最初の 12 分間の平均沈着フラックス ( $\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ; 黄砂粒子が十分に存在し、 $\text{SO}_2$  が沈着するサイトが十分に存在するという前提のため)、 $C$  は反応器入り口側の  $\text{SO}_2$  濃度 ( $\text{g cm}^{-3}$ ) である。ただし、 $f$  は、反応器前後の濃度差  $c = c_{\text{inlet}} - c_{\text{outlet}}$  ( $\text{g cm}^{-3}$ )、黄砂が塗布されたシリンダー内部表面積  $S$  ( $\text{cm}^2$ )、および暴露時間  $t$  (s) から算出した。反応器導入濃度は、反応器ガス導入前の  $\text{SO}_2$  濃度を、後段で測定した値とした。

また、沈着係数  $\gamma$  (-) は以下の速度式から与えられる (Howard, 1979; Davis and Cox, 1998)<sup>23,24)</sup>。

$v$  を平均分子速度 ( $\text{cm s}^{-1}$ )、 $S/V$  を反応容器表面積と体積の比、 $k$  を一次反応速度定数 ( $\text{s}^{-1}$ )、 $[X]$  を  $\text{SO}_2$  濃度とすると、次式が得られる。

$$-\frac{d[X]}{dt} = \gamma \frac{v S}{4 V} [X] = k[X] \quad (4)$$

上式を時間  $t$  で積分すると、以下の式が得られる。

$$\ln[X] = -kt + \text{constant} \quad (5)$$

また、一次反応速度定数  $k$  と沈着係数  $\gamma$  との関係は、以下の式の通りである。

$$\gamma = 2r \frac{k}{v} \quad (6)$$

$\text{SO}_2$  濃度  $[X]$  には連続モニターによる測定値の暴露開始から 12 分平均値を用いる。 $t$  に関しては、{反応時間 = 反応長さ / 平均線速度} ( $t = l/u$ ) を考慮した上で、試料を塗布したシリンダー数 (反応長さ  $l$ ) を変えることによって  $t$  を変化させた。

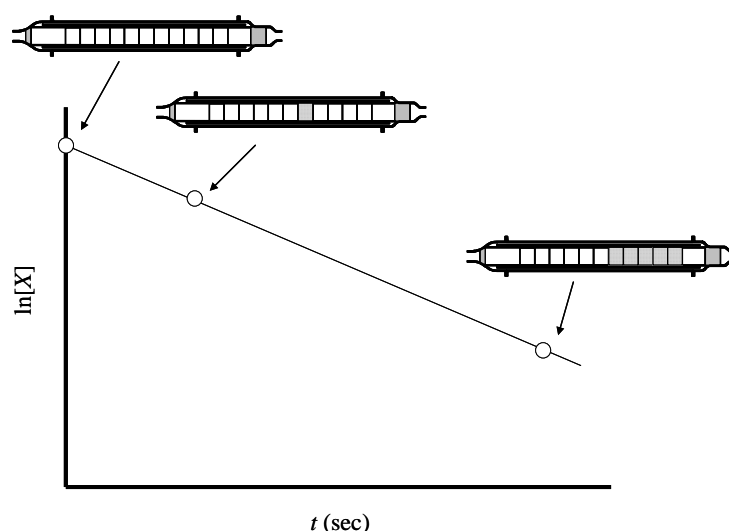


図 6 反応時間変化のイメージ図



## 4. 結果・考察

(1)  $\text{SO}_2$ 、HF 含有ガスへの黄砂モデル粒子（銀川）の暴露

アルカリ度が高く、BET 比表面積も大きい銀川で採取した黄砂モデル粒子を HF や  $\text{SO}_2$  に暴露した結果をそれぞれ図 7(a)、図 7(b)に示す。 $\text{SO}_2$  と HF の沈着量はそれぞれ、反応器内部のガラスシリンダーに沿って明らかに減少する傾向があった。つまり、実験ガス入り口に近いガラスシリンダーに塗布した黄砂粒子への沈着量が最も多く、そこから遠いシリンダーでは距離に応じて沈着量が減少していた。

銀川で採取された黄砂モデル粒子を用いて、 $\text{SO}_2$  と HF の混合ガスへの暴露実験を行った。その結果を図 7(c)に示した。HF の沈着量やその反応シリンダーの数に沿った HF 沈着量の減少傾向は、HF のみ暴露した場合に類似していたが、 $\text{SO}_2$  の場合は大きく変化していた。特に、 $\text{SO}_2$  のみに暴露した場合よりも 2 倍も高い濃度で実験を行ったにもかかわらず、 $\text{SO}_2$  の沈着量はシリンダーの数にそって若干増加し、末尾に向かって再び減少する形を示している。また、 $\text{SO}_2$  の沈着量も HF と混合したときの方が、より少ないという結果が得られた。よって、HF の方が  $\text{SO}_2$  よりも黄砂粒子に沈着する傾向が強いと推察された。

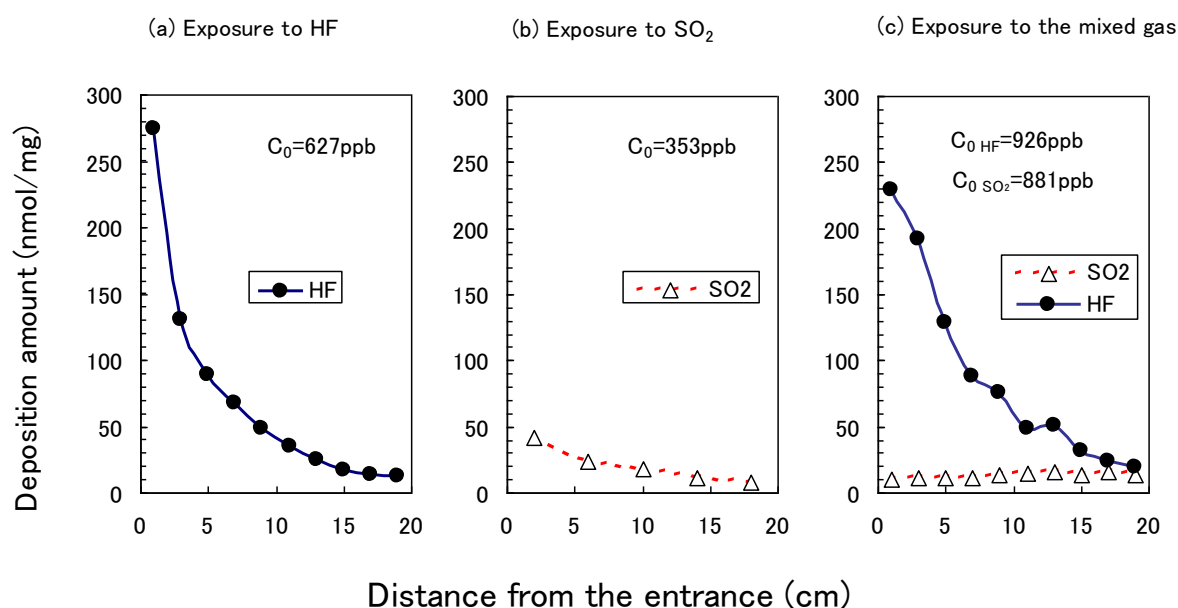


図7  $\text{SO}_2$ 、HF および  $\text{SO}_2$  と HF 混合ガスの黄砂粒子（採取地：銀川）への暴露実験における反応シリンダー列の先頭からの距離に対する  $\text{SO}_2$  と HF の沈着量の分布  
(a) HF への暴露。(b)  $\text{SO}_2$  への暴露。(c) 混合ガスへの暴露

別途行われた黄砂粒子の比表面積と HF 全沈着量との間の関係から、HF 暴露では、全沈着量は表面形状によって影響されると推定されたが、 $\text{SO}_2$  はアルカリサイトにより沈着しやすい傾向があった。そのため、 $\text{SO}_2$  と HF の混合ガスに黄砂モデル粒子を暴露した場合、HF は表面全体に、一方、 $\text{SO}_2$  の沈着量は黄砂粒子表面上のアルカリサイトで主に沈着すると推測される。しかし、 $\text{SO}_2$  と HF はともに酸性ガスであるので、アルカリ性に富んだ物質表面上では競争的に HF も沈着すると期待される。したがって、図 7(c)に示した共存ガスへの暴露結果は、 $\text{SO}_2$  の沈着サイトが拡散係

数のより大きい HF により占拠されたため、 $\text{SO}_2$  の沈着は著しく抑制されたものと解釈された。このような  $\text{SO}_2$  と HF の沈着挙動を確認するためには、 $\text{SO}_2$  と HF の濃度レベルを低濃度に下げ、沈着実験を行う必要があるだろう。

(2)  $\text{SO}_2$ 、シュウ酸含有ガスへの黄砂モデル粒子の暴露

$\text{SO}_2$  単独暴露実験における各シリンダーの S 沈着量に比べ、 $\text{SO}_2+(\text{COOH})_2$  暴露実験における S 沈着量は減少していることがわかる (図 8)。これらを、評価するために、式(1)により沈着係数を算出すると、それぞれ  $0.0167 \pm 0.0018$ 、 $0.0127 \pm 0.0006$  となり、共存する  $(\text{COOH})_2$  が約 24 % の沈着抑制に効いていることが示唆された。

一方、図 9 から、 $(\text{COOH})_2$  単独および  $\text{SO}_2 + (\text{COOH})_2$  暴露実験との間で、 $(\text{COOH})_2$  の沈着量に変化が見られなかった。この結果から、 $\text{SO}_2$  の存在が  $(\text{COOH})_2$  の沈着に関与しないことが考えられる。沈着係数をみてみると、それぞれ  $0.0354 \pm 0.0019$ 、 $0.0353 \pm 0.0028$  となり、双方の間で変化がないことがわかる。従って、ともに酸性ガスであるはずの  $\text{SO}_2$  ならびに  $(\text{COOH})_2$  ガスではあるが、黄砂粒子に対して  $\text{SO}_2$  は  $(\text{COOH})_2$  によって沈着抑制されるものの、 $(\text{COOH})_2$  は  $\text{SO}_2$  によってその沈着に変化がないことが示唆された。

また、 $\text{SO}_2$  単独と  $\text{SO}_2 + (\text{COOH})_2$  共存暴露実験における ORS の変化を図 10 に示した。この結果から、 $(\text{COOH})_2$  の存在の有無にかかわらず、ORS に変化がないことがわかった。

これらの結果を全てまとめたものが表 1 である。 $\text{SO}_2$  と  $(\text{COOH})_2$  の沈着係数を比較すると、 $(\text{COOH})_2$  の沈着係数のほうが約 2.1 倍高かった。鉱物粒子表面には、水分の存在により、水膜が形成されることが示唆されており、本実験条件 (R.H. < 5 %) でも、水膜が形成していることが考えられる。反応時間 3 時間という時間を考慮し、反応ガスと黄砂粒子表面での反応が十分に

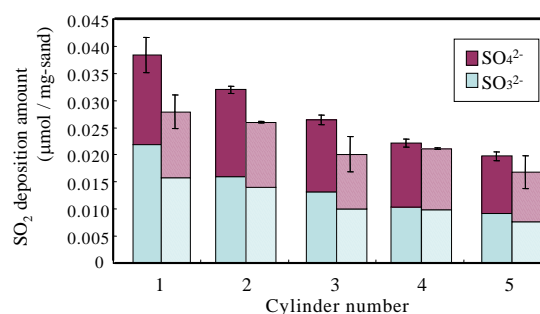


図8 黄砂粒子への $\text{SO}_2$ /シュウ酸の暴露実験における $\text{SO}_2$ 沈着量(反応ガス入り口から1-5番目のシリンダー順)  
 $\text{SO}_2$ への単独暴露(左側)、 $\text{SO}_2$ /シュウ酸共存ガスへの暴露(右側)。

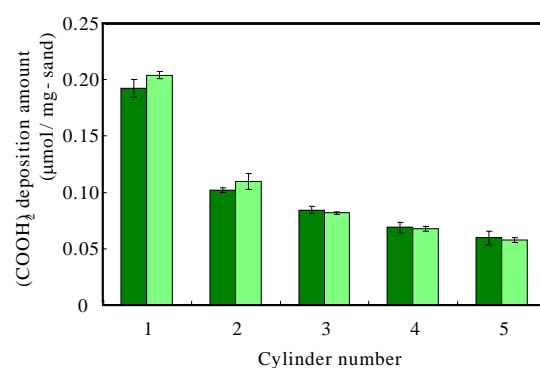


図9 黄砂粒子の $\text{SO}_2$ /シュウ酸への暴露実験における沈着シュウ酸沈着量(反応ガス入り口から1-5番目のシリンダー順)  
シュウ酸への単独暴露(左側)、 $\text{SO}_2$ とシュウ酸共存ガスへの暴露(右側)。

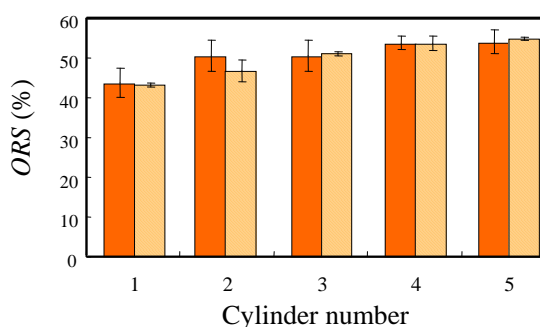
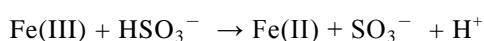
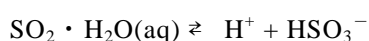
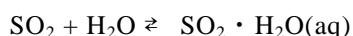


図10 黄砂粒子への $\text{SO}_2$ /シュウ酸の暴露実験における反応シリンダーへ沈着した $\text{SO}_2$ の酸化率(ORS)(反応ガス入り口から1-5番目のシリンダー順)  
 $\text{SO}_2$ への暴露(左側)、 $\text{SO}_2$ とシュウ酸混合ガスへの暴露(右側)。

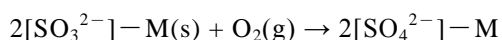
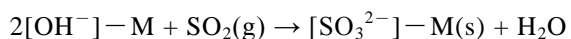
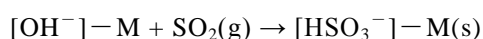
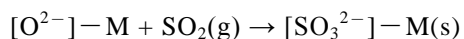
進んで、溶け込みが十分に行われているものと仮定すると、水膜中へ  $\text{SO}_2$  ならびに  $(\text{COOH})_2$  がすでに十分量溶け込んだと考えられる。その量は、25 °C における水への溶解度から、 $\text{SO}_2$ 、 $(\text{COOH})_2$  はそれぞれ 9.8 g、12.5 g であり、水への溶解度に大差がないことから、水膜中への  $\text{SO}_2$ 、 $(\text{COOH})_2$  の溶解量に大差はない。

従って、 $(\text{COOH})_2$  の沈着係数の方が大きくなった理由として、以下のことが考えられる。各々のガスの沈着サイトは、金属酸化物ならびにその表面に形成された水膜の 2 種類が考えられる。黄砂に対する  $\text{SO}_2$  の沈着を考えると、 $\text{SO}_2$  には、沈着し易いサイト（局所的な水膜と数種の金属酸化物 ( $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  etc.)）、ならびに沈着し難いサイト ( $\text{SiO}_2$  etc.) が存在する<sup>17)</sup>。一方、 $(\text{COOH})_2$  の沈着は、いかなるサイトであっても一様に起こり得る。このことが、 $(\text{COOH})_2$  が  $\text{SO}_2$  よりも沈着係数が高くなった理由であり、さらに、 $(\text{COOH})_2$  の存在により  $\text{SO}_2$  の沈着が抑制されたのに対し、 $\text{SO}_2$  の存在が  $(\text{COOH})_2$  の沈着に影響を与えなかった理由であると考えられる。

また、黄砂粒子表面で、沈着した  $\text{SO}_2$  の酸化過程は以下のように起こっていたと考えられる。金属酸化物表面には、水分の存在により、水膜が形成されることが示唆されており、本実験条件 (R.H. < 5 %) でも、少量の水分が存在していることから、水膜が形成していると考えられる。この水膜への  $\text{SO}_2$  溶け込みを考え、その水膜がバルクの液相として考えられるならば、以下の酸化機構 I が進行すると考えられる<sup>25)</sup>。



また、 $\text{SO}_2$  は、金属酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) などと反応し、その表面で酸化される機構 II も提案されている<sup>17)</sup>。



( $\text{O}^{2-}$ : lattice oxygen atom,  $\text{OH}^-$ : adsorbed hydroxyl)

これらの機構によって、沈着された  $\text{SO}_2$  が時間とともに酸化され、暴露実験後の抽出溶液中に、亜硫酸塩と硫酸塩が混在して検出されたのは、酸化過程にある S が存在したためである。

また、 $\text{SO}_2$  計の濃度変動を基準に、各シリンダーへ沈着した量から S の回収率を求めたところ、100 % には達成しなかった。これは、S の酸化機構のうち、IC によって分析できない形態  $\text{SO}_5^-$ 、 $\text{HSO}_5^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  に酸化されてしまったことなどが挙げられる。

表1 黄砂粒子への  $\text{SO}_2$ /シュウ酸の暴露実験における  $\text{SO}_2$  またはシュウ酸の沈着係数と沈着  $\text{SO}_2$  の酸化率

	$U_{\text{dep}} (10^9 \mu\text{mol s mg}^{-1} \text{cm}^{-2})$		ORS (%)
	$\text{SO}_2$	$(\text{COOH})_2$	
$\text{SO}_2$	$0.0167 \pm 0.0018$	-	$48.9 \pm 6.2$
$(\text{COOH})_2$	-	$0.0354 \pm 0.0019$	-
$\text{SO}_2 + (\text{COOH})_2$	$0.0127 \pm 0.0006$	$0.0353 \pm 0.0028$	$46.0 \pm 5.4$

(3) 黄砂粒子上への SO<sub>2</sub> 沈着係数1) 沈着速度 ( $V_d$ )の算出a 沈着速度 ( $V_d$ )へのガラスシリンダーの数や流速の影響

後段5つのシリンダーのうち、黄砂を塗布したシリンダーの数を0、1、3、5と変化させて実験を行った(表2)。表2から、沈着速度  $V_d$  はシリンダー数が少ないほうが大きいという結果が得られた。この理由として、2点考えられる。1つ目は、黄砂を塗布したシリンダーの数の違いにより、黄砂と SO<sub>2</sub> との接触できる時間(反応時間)が異なり、反応時間が長いほど SO<sub>2</sub> 沈着フラックスが大きくなってしまい、沈着速度  $V_d$  に影響を与えた可能性である。

2点目は、導入する反応ガスが、反応器の後段に行くほど相対的に濃度が低くなり、得られる沈着フラックスが、黄砂を塗布したシリンダーの前後で一様ではなくなったことが考えられる。すなわち、シリンダー数が少ないほうが SO<sub>2</sub> 濃度の減衰の影響が小さく、シリンダー数が多くなるにつれて SO<sub>2</sub> 濃度減衰の影響が増し、シリンダー後段ほど実質的には、低濃度の SO<sub>2</sub> を暴露した状態となってしまった。そのため、シリンダー数が少ないほうが、沈着速度  $V_d$  が大きかった。このような沈着フラックスの様子は、円筒型流通式反応器の特性であるため、本実験では、シリンダーごとの反応性の影響が出ないように各シリンダーの反応性を平均化する目的で、特に明記しない限り、シリンダー数5個の結果で比較を行った。

次に、反応器導入ガスの流速を0.8、1.5、2.5 L min<sup>-1</sup>と変化させて、ガス流速が沈着速度  $V_d$  に及ぼす影響を調査した(表3)。表3から、流速が大きくなるほど、沈着速度  $V_d$  は大きくなるという結果が得られた。これは、流速増加に伴い、黄砂粒子上へ SO<sub>2</sub> が衝突する回数が増加し、沈着フラックスが増加したために、沈着速度  $V_d$  の増加に寄与した結果と考えられる。しかしながら、本実験系では、実験ガスが層流条件を達成していることから、流速が増加したとしても、流れ方向と垂直に交わる法線方向の流れは存在していないため、単純に、黄砂に対して実験ガスの接触回数が増加したとは決められない。ひとつの可能性として挙げられるのが、流速の変化によっても、黄砂と SO<sub>2</sub> との接触できる時間(反応時間)が異なる可能性であり、反応時間が沈着速度  $V_d$  に影響を及ぼしたことが考えられるため、反応時間を考慮に入れた、実験結果の比較を試みた。

表2 シリンダー数影響  
(流速: 1.5Lmin<sup>-1</sup>, [SO<sub>2</sub>]: 50ppb, R.H.<5%)

Reaction length (cm)	2	6	10
$C_0(10^{-10} \text{ g cm}^{-3})$	1.33±0.02	1.33±0.01	1.33±0.01
$f(10^{-11} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$	17.45±0.23	10.16±0.35	7.81±0.44
$V_d(\text{cm s}^{-1})$	1.313±0.004	0.766±0.010	0.589±0.030

表3 流速影響 ([SO<sub>2</sub>]: 50ppb, R.H.<5%)

Flow rate (L min <sup>-1</sup> )	0.8	1.5	2.5
$C_0(10^{-10} \text{ g cm}^{-3})$	1.29±0.02	1.33±0.01	1.35±0.05
$f(10^{-11} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$	5.57±0.08	7.81±0.44	9.63±1.29
$V_d(\text{cm s}^{-1})$	0.431±0.000	0.589±0.030	0.712±0.070

表4 滞留時間と沈着速度の関係

Cylinders		Flow rate (L min <sup>-1</sup> )		
		0.8	1.5	2.5
1	$t^*(\text{s})$	0.054	0.029	0.017
	$V_d(\text{cm s}^{-1})$	1.035±0.023	1.313±0.004	1.434±0.139
3	$t^*(\text{s})$	0.163	0.087	0.053
	$V_d(\text{cm s}^{-1})$	0.567±0.012	0.766±0.010	0.927±0.060
5	$t^*(\text{s})$	0.272	0.145	0.087
	$V_d(\text{cm s}^{-1})$	0.431±0.000	0.589±0.030	0.712±0.070

\*Reaction time

黄砂粒子が塗布してある区間（反応場）において、どの程度  $\text{SO}_2$  が黄砂と反応しているのかを比較するために、反応時間による結果の比較を試みた（表 4）。反応時間は、すなわち滞留時間のことであり、 $\text{SO}_2$  が反応場に入ってから出て行くまでにかかる時間を表している。結果の比較のため、同じ反応時間の結果（条件 I、II）と、異なる反応時間の結果（条件 II、III）に分けて紹介する。

条件 I（流速  $1.5 \text{ L min}^{-1}$ 、シリンダー数 3）と条件 II（流速  $2.5 \text{ L min}^{-1}$ 、シリンダー数 5）では、反応時間がともに  $0.087 \text{ s}$  であり、そのときの沈着速度はそれぞれ  $0.766 \pm 0.019$ 、 $0.712 \pm 0.070 \text{ cm s}^{-1}$ 、同程度の値であることが確認された。 $\text{SO}_2$  の沈着サイトが十分あることを考慮すると、黄砂に対して、 $\text{SO}_2$  の拡散による接触回数が同じであるために、このような結果が得られたと考えられる。

また、反応時間が異なる条件 II（流速  $2.5 \text{ L min}^{-1}$ 、シリンダー数 5）、III（流速  $1.5 \text{ L min}^{-1}$ 、シリンダー数 1）では、反応時間はそれぞれ  $0.087$ 、 $0.029 \text{ s}$  であり、反応時間の大きい条件 II の方が沈着速度は小さかった。この傾向は、異なる反応時間の条件において、同様に当てはまることが表 4 から確認できる。このような結果になった理由として、反応時間が長いほうが、黄砂に対するガス拡散による  $\text{SO}_2$  の接触回数が多く、実験ガス中の  $\text{SO}_2$  濃度が相対的に減衰していったためと考えられる。すなわち、先に述べたように、 $\text{SO}_2$  濃度がシリンダー前後で相対的に異なることから、反応時間が長い条件ほど得られる沈着フラックスが一様でなくなり、沈着速度  $V_d$  の減少に寄与したと考えられる。従って、反応時間が短いほうが、 $\text{SO}_2$  濃度の反応場における相対的減衰が起こり難いことがわかった。

いずれにせよ、風速が大きくても、黄砂粒子を含んだ空気塊と  $\text{SO}_2$  を含んだ空気塊とが混合されたときに、その混合された状態の時間（ $\text{SO}_2$  ガスが黄砂近くに滞留している状態）の長さも考慮に入れる必要があると考えられる。

## b 沈着速度 ( $V_d$ )への $\text{SO}_2$ 濃度の影響

実験ガス中の  $\text{SO}_2$  濃度を 30、50、100 ppb と変化させて、 $\text{SO}_2$  濃度変化が及ぼす沈着速度  $V_d$  への影響を調査した（表 5）。表 5 より、沈着速度  $V_d$  は、濃度によらず、一定の値を示している。これまで述べてきたような、 $\text{SO}_2$  濃度の相対的な減衰

表5 濃度影響

（流速： $1.5 \text{ L min}^{-1}$ 、R.H.<5%、100 ppbのみR.H.=10%）

$\text{SO}_2$ conc. (ppb)	30	50	100
$C_0(10^{-10} \text{ g cm}^{-3})$	$0.80 \pm 0.01$	$1.33 \pm 0.01$	$2.69 \pm 0.02$
$f(10^{-11} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$4.97 \pm 0.01$	$7.81 \pm 0.44$	$16.26 \pm 0.30$
$V_d (\text{cm s}^{-1})$	$0.624 \pm 0.001$	$0.589 \pm 0.030$	$0.604 \pm 0.006$

が、 $\text{SO}_2$  濃度が高い場合に起こりそうであるが、実験結果はそうはならなかった。これは、30~100 ppb という濃度範囲では、 $\text{SO}_2$  濃度の相対的減少が、沈着に影響を与えるほど効果がないことが考えられる。また、沈着速度  $V_d$  の定義式を考えてみると、 $V_d$  は以下のように表される。

$$V_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_c} \quad (7)$$

ただし、 $R_a$  は空気力学的抵抗、 $R_b$  は準層流層抵抗、 $R_c$  は表面抵抗である。 $R_a$  は、実大気中における大気安定度などの気象条件によってきまり、 $R_b$  は、分子拡散などの成分ガス自体の性質によって決まり、 $R_c$  は対象物質が、沈着面に取り込まれる過程で生じる相互作用によって決まる。本実験系では、実験ガスは、円筒型反応器内で層流を達成しているため、 $R_a$ 、 $R_b$  は無視できると考え

てよい。今、この沈着速度  $V_d$  の定義式を考慮すると、濃度に関する抵抗の項が含まれておらず、従って、 $V_d$  は反応ガスの濃度に依存しない値であるということが実験結果と一致した。従って、本実験における濃度の範囲内では、沈着速度  $V_d$  は濃度に影響がないことが確認された。

### c 相対湿度 ( $R.H.$ ) の影響

水分の影響を調査するために、乾燥条件 ( $R.H. < 5\%$ )、ならびに加湿条件 ( $R.H. 60\%$ ) で実験を行った (表 6)。ただし、あらかじめ表面の状態を一定にするために、実験前の前処理として乾燥窒素ガスで 1 時間パージしているが、黄砂表面をあらかじめ濡れた条件にするために、 $R.H. 60\%$  に調節した窒素ガスで 1 時間パージした実験 (pre-wetted) も併せて行っている。

まず、 $R.H. < 5\%$  と  $R.H. 60\%$  の実験を比較すると、沈着速度  $V_d$  はそれぞれ、 $0.589 \pm 0.030$ 、 $0.678 \pm 0.016$  であり、加湿条件で沈着速度  $V_d$  が増加したことがわかる。

表 6 湿度影響 (流速:  $1.5 \text{ L min}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_2]$ : 50 ppb)

R.H. (%)	< 5	60	60 (pre-wetted)
$C_0(10^{-10} \text{ g cm}^{-3})$	$1.33 \pm 0.01$	$1.29 \pm 0.02$	$1.34 \pm 0.01$
$f(10^{-11} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$7.81 \pm 0.44$	$8.75 \pm 0.31$	$8.80 \pm 0.08$
$V_d(\text{cm s}^{-1})$	$0.589 \pm 0.030$	$0.678 \pm 0.016$	$0.656 \pm 0.011$

加湿条件では、鉱物粒子表面で水膜が形成することが知られており (Gustafsson *et al.* (2005)<sup>26)</sup> )、その水膜に水溶性の  $\text{SO}_2$  が容易に溶け込むことで、沈着速度  $V_d$  が増加したものと考えられる。

また、同じ  $R.H. 60\%$  の実験でも、 $\text{SO}_2$  暴露する前の黄砂の前処理方法が異なる 2 つの実験では、沈着速度  $V_d$  はそれぞれ、 $0.678 \pm 0.016$ 、 $0.656 \pm 0.011 \text{ cm s}^{-1}$  であり、大きな差が見られなかった。1 時間加湿空気で暴露した条件 (pre-wetted) では、黄砂表面に、水膜が十分に形成していると考えることができ、両実験で差が見られなかった要因として、水膜は、加湿空気を暴露すると、黄砂表面で急速に形成され、黄砂表面の状態が瞬時に変わってしまうという可能性がある。これは、実験系の後段で測定している温湿度計のデータにおいても裏づけできる。すなわち、乾燥窒素あるいは加湿した窒素 (pre-wetted) で前処理した条件において、 $\text{SO}_2$  を含む実験ガスを暴露させたときの湿度のデータは、それぞれ  $60.37 \pm 1.24$ 、 $60.78 \pm 0.73\%$  で同様の挙動を示していた。この 2 条件の間で、相対湿度の変化が大きくないこと ( $R.H. < 5\%$  における  $R.H.$  は、 $2.49 \pm 0.37\%$  であり、 $\sigma = 0.37$  とすると、定量下限である  $10\sigma$  を超えていない) は、黄砂表面に対して非常に高濃度の水を暴露していることに等しく、 $R.H. < 5\%$  の条件よりも  $R.H. 60\%$  で沈着量が増加していることを考えると、黄砂表面への水の吸着がすぐに起こることがわかる。従って、相対湿度 ( $R.H.$ ) の変化が、黄砂表面上への  $\text{SO}_2$  沈着に非常に大きな影響を及ぼすことがわかった。従って、さらに相対湿度 ( $R.H.$ ) の条件を細かく振って、実験を行うことにした。

表 7 相対湿度の変化による  $\text{SO}_2$  沈着速度への影響

Conditions( $R.H.$ )	5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%
$V_d(\text{cm s}^{-1})$	$0.633 \pm 0.030$	$0.608 \pm 0.002$	$0.607 \pm 0.021$	$0.647 \pm 0.002$	$0.621 \pm 0.011$	$0.631 \pm 0.037$	$0.706 \pm 0.001$	$0.699 \pm 0.001$	$0.762 \pm 0.031$

表 7 に、相対湿度  $R.H.$  を細かく振ったときの沈着速度  $V_d$  の結果を示した。沈着速度  $V_d$  は、ある  $R.H.$  を境に、大きく変化することが観察された。すなわち、 $R.H. < 5\% \sim 50\%$  の間では、沈着速度

$V_d$ は、ほとんど同程度の値で変化がないのに対し、 $R.H.$  60 %を超えると、急激に  $V_d$ の値が増加する結果が得られた。これから、 $R.H.$  60 %付近で、黄砂表面における  $SO_2$ が沈着し易い出来事が起こったことが推察される。これを、 $V_d$ の定義 (5)式から考えると、本実験で影響を与える可能性のある抵抗は表面抵抗  $R_c$ のみであり、 $R.H.$  60 %付近で  $R_c$ を大きく変化させたことによって  $V_d$ が増加したと考えられる。これは、先にも述べたように、鉱物粒子上に形成される水膜の影響である可能性が高い。

## 2) 沈着係数 ( $\gamma_0$ ) の算出

文献によって、沈着係数には、反応初期状態あるいは反応定常状態における値、および有効表面積あるいは BET 表面積を用いた値が存在する (Li *et al.* (2006)<sup>15)</sup>)。本実験で算出する、黄砂に対する  $SO_2$ の沈着係数は、黄砂の幾何学的な表面積に対する初期沈着係数  $\gamma_0$  であるとする。

図 11 に、沈着係数算出するために、 $t$  (s)と  $\ln [SO_2]$ との関係の一例を示した ( $R.H. < 5\%$ 、流速  $1.5 \text{ L min}^{-1}$ 、 $[SO_2]$ : 50 ppb、シリンダー数 0、1、3、5)。この結果から、反応時間 ( $t$ )と  $\ln [SO_2]$ との間に、直線関係が得られた。ゆえに、黄砂と  $SO_2$ との反応は擬一次反応であることがわかり、この結果は Li *et al.* (2006)<sup>15)</sup>や Fu *et al.* (2007)<sup>18)</sup>がモデル鉱物粒子と  $SO_2$ との反応を解析した際の結果と一致する。

従って、 $SO_2$ 暴露開始から 12 分間は、大過剰の黄砂を反応場として、 $SO_2$ が黄砂粒子上へ沈着する反応が起こっていると考えられる。

### a 沈着係数( $\gamma_0$ )への流速の影響

図 12 に各流速 (0.8、1.5、2.5  $\text{L min}^{-1}$ ) における、 $t$ と  $\ln [SO_2]$ との関係を示し、得られた直線の傾きを表 8 にまとめた。この結果から、流速上昇とともに直線の傾きが大きくなり、それに伴い、沈着係数も増加していることが確認された。この結果から、流速の影響が、沈着係数の増加に一番大きく寄与することが今回の実験からは言えそうである。しかし、図 12 をもう少し詳しく見てみると、流速が 0.8、1.5、2.5  $\text{L min}^{-1}$ となるにつれて、反応 (滞留) 時間  $t$ が短くなっている。横軸のスケールが流速増加とともに小さくなることで、シリンダー 1 個の際の結果が大きく効き、直線の傾きが、流速増加とともに相対

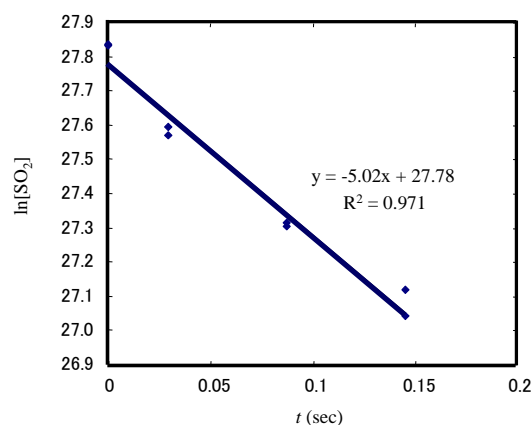


図 11 反応時間  $t$  と  $\ln [SO_2]$  の関係

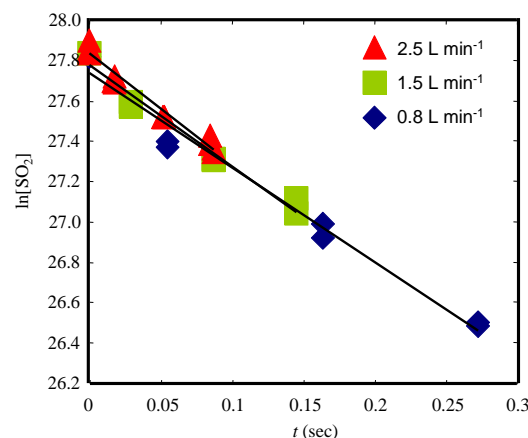


図 12  $\ln [SO_2]$  への流速の影響  
( $R.H. < 5\%$ 、 $[SO_2]$ : 50ppb)

表 8 沈着係数に対する流速の影響

Flow rate ( $\text{L min}^{-1}$ )	0.8	1.5	2.5
Slope $k$	4.70	5.02	5.47
$R^2$	0.979	0.971	0.973
$\gamma_0 (\times 10^{-4})$	1.02	1.09	1.18

的に大きくなってしまった可能性がある。これを調査するために、流速が  $1.5 \text{ L min}^{-1}$  のとき、黄砂を塗布したシリンダーの数を 0、2、5、9 として、流速  $0.8 \text{ L min}^{-1}$  のときの結果と比較を試みた。その結果、流速  $1.5 \text{ L min}^{-1}$  のときの傾きは、シリンダー数が 0、1、3、5 で行ったときの傾きよりも減少することが確認された。黄砂を塗布したシリンダー数を増やすことによって、反応時間が  $0.8 \text{ L min}^{-1}$  のときとほぼ一致し、上で述べた、反応時間のスケールの違いが及ぼす影響が無視できたと考えると、本実験系において、流速が及ぼす沈着係数へ  $\gamma_0$  の影響はないと考えられる。

これは、実験ガスが、流通式円筒型反応器内で層流条件を達成していることが起因していると考えられる（「(3) 1) a 沈着速度  $V_d$  へのガラスシリンダー数や流速の影響」を参照）。

#### b 沈着係数 ( $\gamma_0$ ) への $\text{SO}_2$ 濃度の影響

図 13 に各濃度 (30、50、100 ppb) における、 $t$  と  $\ln[\text{SO}_2]$  との関係を示し、得られた直線の傾きおよび沈着係数  $\gamma_0$  を表 9 にまとめた。沈着係数  $\gamma_0$  は、それぞれ、1.19、1.09、1.15 であり、 $\text{SO}_2$  濃度を変化させても沈着係数  $\gamma_0$  に影響を与えないことが示唆された。この結果は、Knudsen cell を用いて、 $\text{O}_3$  と代表的な鉱物粒子との反応を調査している文献からも、同様の結果が得られている (Michel *et al.* (2003)<sup>27)</sup>)。すなわち、反応セル内における  $\text{O}_3$  の分圧を変化させても、沈着係数  $\gamma_0$  は変化せず、 $\text{O}_3$  分圧依存性が確認されなかったと述べている。そして、この結果から、この  $\text{O}_3$  分圧範囲では、 $\text{O}_3$  と鉱物粒子との反応が一次反応であるということを筆者らは述べており、本研究においても、黄砂と  $\text{SO}_2$  との間に一次反応が成立していることがここからも確認できた。ただし、扱っているガス種が異なることには注意を払わなければならない。

一方、Davis and Cox (1998)<sup>24)</sup> は、 $\text{HNO}_3$  と  $\text{NaCl}$  との反応を、円筒型反応器を用いて沈着係数を算出しており、沈着係数  $\gamma \approx [\text{HNO}_3]^{-(0.5 \pm 0.1)}$  という結果を得ている。すなわち、 $\text{HNO}_3$  濃度が増加するにつれて、沈着係数が小さくなった。同様に、Sullivan *et al.* (2004)<sup>28)</sup> は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{O}_3$  との反応を、特殊なセルを用いて調査しており、 $\text{O}_3$  濃度増加に伴う沈着係数  $\gamma$  の減少を観測している。 $\text{HNO}_3$  と  $\text{SO}_2$ 、あるいは  $\text{O}_3$  と  $\text{SO}_2$  では、鉱物粒子への反応性が異なるが、反応ガス濃度増加とともに沈着係数が減少する可能性も、文献から考えられる。しかし、Davis and Cox (1998)<sup>24)</sup> や Sullivan *et al.* (2004)<sup>28)</sup> が行っている実験では、反応ガス濃度を約 2 桁にわたって変化させているため、本実験で行われた濃度範囲とは大きく異なる。従って、本実験における濃度範囲では、沈着係数  $\gamma_0$  は  $\text{SO}_2$  濃度によって変化しないと考えられる。

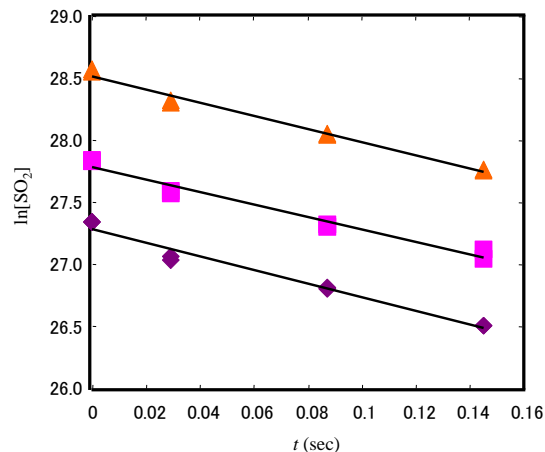


図13  $\text{SO}_2$ 濃度の影響 (流速:  $1.5 \text{ L min}^{-1}$ 、  
R.H.< 5%、濃度: ◆30、■50、▲100ppb)

表9  $\text{SO}_2$ 濃度の影響

$\text{SO}_2$ conc.(ppb)	30	50	100
Slope $k$	5.48	5.02	5.29
$R^2$	0.975	0.971	0.984
$\gamma_0 (\times 10^{-4})$	1.19	1.09	1.15



### c 相対湿度 ( $R.H.$ ) の影響

図 14 に相対湿度を変えたとき ( $R.H. < 5\%$ 、 $60\%$ 、 $60\%$  (pre-wetted)) の、反応時間  $t$  と  $\ln[\text{SO}_2]$  との関係を示した。また、得られた直線の傾きおよび沈着係数を表 10 にまとめた。 $R.H. < 5\%$  と  $R.H. 60\%$  を比較してみると、初期沈着係数  $\gamma_0$  が増加していることがわかった。これは、先にも述べたとおり、加湿条件によって、黄砂粒子表面に水膜が形成され、その水膜に水溶性の  $\text{SO}_2$  の溶け込みが容易となったため、 $\text{SO}_2$  沈着を促進させたと考えられる。これらは、鉱物粒子上での水膜の形成について調査した数多くの研究から裏づけされる (Davis and Cox (1998)<sup>24)</sup>; Al-Abadleh and Grassian (2003)<sup>29)</sup>; Al-Abadleh *et al.* (2005)<sup>30)</sup>; Gustafsson *et al.* (2005)<sup>26)</sup>; Vlasenko *et al.* (2006)<sup>31)</sup>; Prince *et al.* (2007)<sup>32)</sup>; Schuttlefield *et al.* (2007)<sup>33)</sup>)。

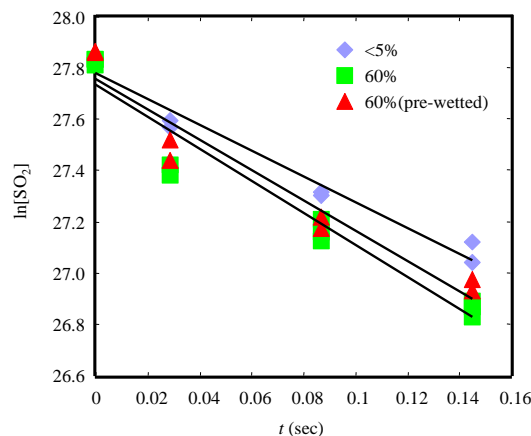


図14  $R.H.$  の影響  
(流速:  $1.5 \text{ L min}^{-1}$ ,  $[\text{SO}_2]$ :  $50 \text{ ppb}$ )

表10  $R.H.$  の影響

$R.H.$ (%)	<5	60	60 (pre-wetted)
Slope $k$	4.70	6.25	5.90
$R^2$	0.979	0.944	0.936
$\gamma_0 (\times 10^{-4})$	1.02	1.35	1.28

また、同じ  $R.H. 60\%$  の実験ガスでも、黄砂に  $\text{SO}_2$  を含む実験ガスを暴露する直前の、反応器の前処理の異なる2つの実験結果を比較した。その結果、あらかじめ wet-  $\text{N}_2$  を暴露させてから  $\text{SO}_2$  に暴露した場合と、dry-  $\text{N}_2$  であらかじめ処理してから  $\text{SO}_2$  に暴露した場合との間には、沈着係数  $\gamma_0$  に差がなかった。黄砂表面の濡れ具合、すなわち水膜の形成を考えると、あらかじめ  $R.H. 60\%$  の wet-  $\text{N}_2$  で暴露した条件において、黄砂表面で水膜が十分に形成していることが考えられ、その水膜へ水溶性の  $\text{SO}_2$  が容易に溶け込むことから沈着係数  $\gamma_0$  が増加することが考えられたが、2実験間において、大した差が得られなかった。これは、 $R.H. 60\%$  の条件では、加湿空気を暴露させるとその直後に、水膜が瞬時に形成される可能性があり、このことが起因して、2実験における沈着係数の差が得られなかったと考えられる。

これらのことから、黄砂と  $\text{SO}_2$  との反応において、 $R.H.$  は重要なファクターであり、 $R.H.$  によって、黄砂表面の状態を大きく変化させることが確認された。そして、 $\text{SO}_2$  の沈着に関しては、 $\text{SO}_2$  暴露の際の  $R.H.$  が黄砂表面の状態を左右し、前処理による影響は小さいと考えられた。従って、黄砂に  $\text{SO}_2$  を暴露する際の  $R.H.$  を変化させ、各々の  $R.H.$  における沈着係数  $\gamma_0$  を算出することが重要であると考えられるため、 $R.H.$  を  $< 5$ 、 $10$ 、 $20$ 、 $30$ 、 $40$ 、 $50$ 、 $60$ 、 $70$ 、 $80\%$  と変化させた時の沈着係数を算出した。

表 11 に、算出した沈着係数  $\gamma_0$  の結果を示した。沈着速度  $V_d$  の結果と同様に、やはり  $R.H. 60\%$  付近の相対湿度が、沈着係数  $\gamma_0$  に急激な影響を及ぼしていることが確認された。これを説明するために、他の研究結果を交えて考察する。

これまで、数多くの研究から、鉱物粒子表面上で形成される水膜の厚さが決定されている。Gustafsson *et al.* (2005)<sup>26)</sup> によれば、アリゾナ砂漠土壌表面上での  $\text{H}_2\text{O}$  の吸着量から、水膜の厚さを算出した結果、 $R.H. 55\%$  で  $\text{H}_2\text{O}$  が 3 分子の水膜を形成していることを述べ、さらに、水膜が

3分子以上の厚さで形成されているとき、水膜がバルクの水として働くことを述べている。他にも、Al-Abadleh *et al.* (2005)<sup>30)</sup> は、透過型 FT-IR を用いて、MgO 上における H<sub>2</sub>O の厚さを決定しており、65% 前後で水膜の厚さが急激に増加する結果を得ている。Vlasenko *et al.* (2006)<sup>31)</sup> もまた、流通式反応器を用いて、アリゾナ試験粉末上での水膜形成を調査しており、*R.H.* 60% 前後で、水膜の厚さが変曲点を持って急激に増加している。

従って、本実験においても、*R.H.* 60% 前後の加湿空気の暴露により、バルクの水として機能する水膜が、黄砂表面上に形成された可能性が考えられ、それにより、水溶性の SO<sub>2</sub> の沈着に大きな影響が現れたものと考えられる。これにより、黄砂は、*R.H.* 60% という値が重要な意味を持つ値であることが示唆された。

表 11 相対湿度の変化による SO<sub>2</sub> 沈着係数への影響

Conditions( <i>R.H.</i> )	5 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %
Slope <i>k</i>	5.35	5.20	5.26	5.48	5.27	5.29	6.22	6.26	6.84
Uptake Coef. $\gamma_0 (\times 10^{-4})$	1.16	1.13	1.14	1.19	1.14	1.15	1.35	1.36	1.48

これまで、本研究室では、黄砂粒子に沈着した SO<sub>2</sub> の酸化率 (*Oxidation Ratio of Sulfur*) を、イオンクロマトグラムにより吸着した SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (S(IV)) と黄砂表面から溶け出した金属の触媒酸化作用によって SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> が変化した SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (S(VI)) とを定量することで、以下の式で算出している。

$$ORS(\%) = S(VI) / \{S(IV) + S(VI)\} \times 100 \quad (8)$$

Takada (2003)<sup>22)</sup> の結果 (図 15) によれば、黄砂表面に沈着した SO<sub>2</sub> の酸化は、(A) *R.H.* < 50% と (B) *R.H.* ≥ 50% の 2 つの湿度範囲で考えられると述べている。すなわち、(A) では、SO<sub>2</sub> の溶解により、黄砂表面上の水分が酸性であるために、金属イオン触媒効果による液相酸化が有利であり、*R.H.* 増加による表面水分量の増加が、金属イオンの溶存量の増加を引き起こした。一方、(B) では、SO<sub>2</sub> 沈着量がほぼ一定であったことから、黄砂表面上の S(IV) 濃度は減少し、さらにアルカリ土類金属が水膜中の酸性度を上回り、金属イオン触媒効果による液相酸化を抑制した。

Takada (2003)<sup>22)</sup> の結果を、本実験結果ならびに水膜の厚さを研究している他文献の結果 (Davis and Cox (1998)<sup>24)</sup>; Al-Abadleh and Grassian (2003)<sup>29)</sup>; Al-Abadleh *et al.* (2005)<sup>30)</sup>; Gustafsson *et al.* (2005)<sup>26)</sup>; Vlasenko *et al.* (2006)<sup>31)</sup>; Prince *et al.* (2007)<sup>32)</sup>; Schuttlefield *et al.* (2007)<sup>33)</sup>) を併せて解釈すると、(I) *R.H.* 0~30% で上昇し、(II) *R.H.* 30~55% では最大値で一定となり、(III) *R.H.* 55% 以降減少するという 3 つの S 酸化段階が発生する

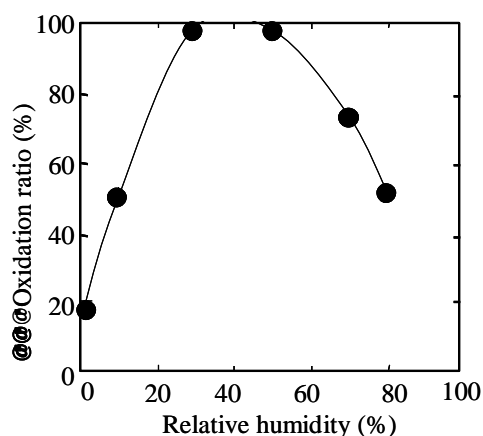


図 15 SO<sub>2</sub> の酸化速度に及ぼす濃度の影響。

SO<sub>2</sub> 濃度 : 30ppbv  
 ガス流量 : 1.0L/min  
 相対湿度 : 2% (乾燥)、80% (湿潤)  
 暴露時間 : 12hr (一定)

と考えられる。(I)段階では、水膜が完全に形成されていなく、薄く未発達な水膜に溶解・酸化される  $\text{SO}_2$  と、黄砂粒子に直接物理吸着する  $\text{SO}_2$  の 2 種類が存在する。従って、*R.H.* 増加とともに水膜が形成される面積の増加とともに  $\text{SO}_2$  が酸化する割合も相対的に増加する。しかし、 $\text{SO}_2$  の沈着は、黄砂表面への物理吸着と、薄い未発達の水膜への溶解では、反応性に大差がなく、 $\text{SO}_2$  の沈着量には、影響が現れない。(II)段階では、黄砂粒子表面上に水膜が完全に形成されており、そこへ  $\text{SO}_2$  が溶解・完全に酸化される。沈着量については、上述した通り、 $\text{SO}_2$  の黄砂表面への沈着と水膜への溶解が同程度であると考えられるため、黄砂表面が薄い水膜で覆われていたとしても、反応性に変化はみられなかった。(III)段階では、バルクの水として役割を果たす水膜が形成されることにより、 $\text{SO}_2$  の溶解量が急激に増加し、酸化される  $\text{SO}_2$  に比べて相対的に溶存している  $\text{SO}_3^{2-}$  の量が増える。

### 3) 沈着係数への相対湿度の影響

研究室オリジナルの円筒型流通式反応器を用いて、前処理した黄砂と  $\text{SO}_2$  との反応を調査した。 $\text{SO}_2$  を含んだガスの流速、濃度、相対湿度 (*R.H.*) を変化させて実験を行ったところ、沈着速度は、流速、濃度の影響は見られず、*R.H.* の影響が顕著であった。沈着係数においても、反応場における実験ガスの反応 (滞留) 時間を考慮すると、実験流速の影響がなく、また  $\text{SO}_2$  濃度の影響もなかった。一方、*R.H.* の影響は顕著であり、*R.H.* 60% 前後で黄砂表面を大きく変えることが示唆された。これは、鉱物粒子表面上に形成されていると言われている水膜の影響である可能性が高い。実大気中における大気モデル計算への応用を考えた場合、*R.H.* を考慮した沈着係数の導入が重要であると考えられる。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

黄砂が長距離輸送される過程で、 $\text{SO}_2$  が沈着し、越境汚染や様々な環境影響が懸念されるが、石炭燃焼排気中のフッ化物 ( $\text{HF}$ ) や大気中で光化学反応により生成したシュウ酸が、それらに影響を及ぼす可能性を秘めていることがわかった。すなわち、 $\text{HF}$  やシュウ酸は、酸性ガスであること、ならびに黄砂粒子への高い反応性を持つことから、 $\text{SO}_2$  の沈着を抑制する。これにより、明らかになった環境影響としては、次の 2 つが上げられる。

- ①  $\text{HF}$  やシュウ酸による  $\text{SO}_2$  の沈着抑制により、 $\text{SO}_2$  がガスのまま存在・移流し、光化学酸化を受けて硫酸となり、酸性雨が降る頻度が増す可能性がある。また、 $\text{HF}$  やシュウ酸の存在が、 $\text{SO}_2$  の沈着量を減少させることから、 $\text{SO}_2$  そのものが  $\text{H}_2\text{SO}_4$  に酸化される  $\text{SO}_2$  量を増加させ、地球冷却化に寄与する可能性がある。
- ② 黄砂粒子上への  $\text{SO}_2$  の沈着・酸化により、表面の濡れ特性が変化し、黄砂粒子が雲凝結核として働く可能性を高くすることも考えられる。

### (2) 地球環境政策への貢献

2006 年 12 月 3~5 日に北京で行われた、International Workshop on Regional Ecology and its Environmental Effect –Dust Sand Storm, its Impact and Mitigation Countermeasure– にて本研究の成果を発表している。

## 6. 引用文献

- 1) 酒井 武史, 2005, 中国年鑑 2005 年版, 創土社, pp. 307-314.
- 2) 中国年鑑, 2007, pp. 343.
- 3) WHO 2002, *Environmental Health Criteria 227 2002: Fluoride*, World Health Organization.
- 4) Zheng B., Ding Z., Huang R., Zhu J. Yu X., Wang A., Zhou D., Mao D., and Su H., 1999, Issues of health and disease relating to coal use in southwestern China, *International Journal of Coal Geology*, 40, 119-132.
- 5) 岩坂 泰信, 2006, 黄砂 その謎を追う, 紀伊国屋書店, 146-157.
- 6) Mori, I., Iwasaka, Y., Matsunaga, K., Hayashi, M., and Nishikawa, M., 1999, Chemical characteristics of free tropospheric aerosols over the Japan Sea coast: aircraft-borne measurements, *Atmospheric Environmet*, 33, 601-609.
- 7) Charlson, R. J., Schwartz, S. E., Hales, J. M., Cess, R. D., Coakley, J. A., Hansen, J. E., and Hofmann, D. J., 1992: Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, 255, 423-430.
- 8) 坂本和彦, 2006, 塩基性土壌への乾性沈着機構の解明と硫酸化物消失量の評価 15254001, 平成 15~17 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (A)) 研究成果報告書.
- 9) 村山 信彦, 1991, 大気水圏の科学—黄砂, 古今書院, pp20-36.
- 10) 三上 正男, 山田 豊, 石丸 民之永, 石塚 正秀, 曾 凡江, 高 衛東, 2002, ダストパーティクルカウンタによる礫砂漠と砂砂漠上におけるダスト飛散過程の観測, 社団法人 国際環境研究協会出版物: 地球環境, 7, 137-147.
- 11) Sorimachi A., Sasaki M., Ishitani O., Nishikawa M., and Sakamoto K., 2001, Study on dry deposition of SO<sub>2</sub>-NO<sub>x</sub> onto loess, *Water, Air, and Soil pollution*, 130, 541-546.
- 12) Böke H., Göktürk E. H., Caner-Saltik E. N., and Demirci S., 1999, Effect of airborne particle on SO<sub>2</sub>-calcite reaction, *Applied Surface Science*, 140, 70-82.
- 13) Usher C. R., Al-Hosney H., Carlos-Cuellar S., and Grassian V. H., 2002, A laboratory study of the heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on mineral dust particles, 2002, *Journal of Geophysical Research*, 107, ACH16-1-ACH16-9.
- 14) Ullerstam M., Vogt R., Langer S., and Ljungström E., 2002, The kinetics and mechanism of SO<sub>2</sub> oxidation by O<sub>3</sub> on mineral dust, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 4694-4699.
- 15) Ullerstam M., Jonson M. S., Vogt R., and Ljungström E., 2003, DRIFTS and Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> on mineral dust, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 2043-2051.
- 16) Li L., Chen Z. M., Zhang Y. H., Zhu T., Li J. L., and Ding J., 2006, Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2453-2464.
- 17) Zhang X., Zhuang G., Chen J., Wang Y., Wang X., An Z., and Zhang P., 2006, Heterogeneous reactions of sulfur dioxide on typical mineral particles, *Journal of Physical Chemistry*, 110, 12588-12596.

- 18) Seisel S., Keil T., Lian Y., and Zellner R., 2006, Kinetics of the uptake of SO<sub>2</sub> on mineral oxides: improved initial uptake coefficients at 298 K from pulsed Knudsen cell experiments, *Journal of Chem. Kinet.*, 38, 242-249.
- 19) Fu H., Wang X., Wu H., Yin Y., and Chen J., 2007, Heterogeneous uptake and oxidation of SO<sub>2</sub> on iron oxides, *Journal of Chemical Physics C*, 111, 6077-6085.
- 20) Ferm M., 1979, Methods for determination of atmospheric ammonia, *Atmospheric Environment*, 13, 1385-1393.
- 21) Possanzini M., Febo A., Liberti A., 1983, New design of a high-performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants, *Atmospheric Environment*, 17, 2605-2610.
- 22) 高田尚枝, 埼玉大学大学院理工学研究科環境制御工学専攻修士論文, 2003.
- 23) Howard C. J., 1979, Kinetic measurements using flow tubes, *The journal of Physical Chemistry*, 83, 3-9.
- 24) Davis J. A. and Cox R. A., 1998, Kinetics of the heterogeneous reaction of HNO<sub>3</sub> with NaCl: Effect of water vapor, *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 7631-7642.
- 25) Brandt C. and van Eldik R., 1995: Transition metal-catalyzed oxidation of sulfur (IV) oxides. Atmospheric-relevant processes and mechanisms, *Chemical Review*, 95, 119-190.
- 26) Gustafsson R. J., Orlov A., Badger C. L., Griffiths P. T., Cox R. A., and Lambert R. M., 2005, A comprehensive evaluation of water uptake on atmospherically relevant mineral surfaces: DRIFT spectroscopy, thermogravimetric analysis and aerosol growth measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 3415-3421.
- 27) Michel A. E., Usher C. R., and Grassian V. H., 2003, Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts, *Atmospheric Environment*, 37, 3201-3211.
- 28) Sullivan R. C., Thornberry T., and Abatt J. P. D., 2004, Ozone decomposition kinetics on alumina: effects of ozone partial pressure, relative humidity and repeated oxidation cycles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1301-1310.
- 29) Al-Abadleh H. A. and Grassian V. H., 2003, FT-IR study of water adsorption on aluminum oxide surfaces, *Langmuir*, 341-347.
- 30) Al-Abadleh H. A., Al-Hosney H. A., and Grassian V. H., 2005, Oxide and carbonate surfaces as environmental interfaces: the importance of water in surface composition and surface reactivity, *Journal of Molecular Catalysis*, 228, 47-54.
- 31) Vlasenko A., Sjogren S., Weingartner E., Stemmler K., Gäggeler H. W., and Ammann M., 2006, Effect of humidity on nitric acid uptake to mineral dust aerosol particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2147-2160.
- 32) Prince P. A., Grassian V. H., Kleiber P., and Young M. A., 2007, Heterogeneous conversion of calcite aerosol by nitric acid, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9, 622-634
- 33) Schuttlefield J. D., David C., and Grassian V. H., 2007, An investigation of water uptake on clays minerals using ATR-FTIR spectroscopy coupled with quartz crystal microbalance measurements, *Journal of Geophysical Research*, 112, D21303.

## 7. 国際共同研究等の状況

なし

## 8. 研究成果の発表状況

## (1) 誌上発表

<論文 (査読あり)>

- 1) A. Sorimachi and K. Sakamoto: *Water Air and Soil Pollution: Focus* **7**, 181–186 (2007)  
“Laboratory measurement of dry deposition of ozone onto northern Chinese soil samples”
- 2) A. Sorimachi and K. Sakamoto: *Atmospheric Environment*, **41**, 2862–2869 (2007)  
“Laboratory measurement of the dry deposition of sulfur dioxide onto northern Chinese soil samples”

<その他誌上発表 (査読なし)>

- 1) 坂本和彦：化学、62(3)、33-37 (2007)  
「黄砂汚染の謎に迫る」

## (2) 口頭発表 (学会)

- 1) 川島裕司、坂本和彦：第23回エアロゾル科学・技術研究討論会、245-246 (2006)  
「黄砂粒子上での硫黄酸化物沈着・酸化に対するオゾンの影響」
- 2) 坂本和彦：環境制御システムコース第3回シンポジウム、4 (2006)  
「黄砂と環境変化」
- 3) Y. Tonegawa, Y. Kawashima, H. Ishihara and K. Sakamoto: International Workshop on Regional Ecology and its Environmental Effect –Dust Sand Storm, its Impact and Mitigation Countermeasure–, Beijing, China, 24-26 (2006)  
“Influence of gaseous oxalic acid on the deposition and oxidization of sulfur dioxide onto yellow sand”
- 4) Tonegawa Y, Kawashima Y., Horita Y., Ishihara H., and Sakamoto K.: Proceedings of the 2007 International Symposium on Environmental Science and Technology (2007 ISEST), 196-199 (2007)  
“Determination of SO<sub>2</sub> deposition velocity and uptake coefficient onto yellow sand particles collected in Lanzhou, China”
- 5) Horita Y., Sorimachi A., Takada H., Sekiguchi K., Wang Q., Ishihara H., Nishikawa M. and Sakamoto K.: Proceedings of the 2007 International Symposium on Environmental Science and Technology (2007 ISEST), 1272-1277 (2007)  
“Influence of nitrogen oxides on heterogeneous uptake and oxidation of sulfur dioxide on yellow sand particles”
- 6) 川島裕司、反町篤行、坂本和彦：第48回大気環境学会年会講演要旨集、418 (2007)  
「硫黄酸化物の土壌への乾性沈着測定手法の検討」

(3) 出願特許

なし

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

なし

(5) マスコミ等への公表・報道等

なし

(6) その他

なし