

2.3. 物理・化学的性状

2.3.1. 物理性状

黄砂粒子の粒径についての最も古い測定としては、1920年に中国で降塵を顕微鏡観察した結果が残されている。また、1934年には、中国から日本にかけての詳細な調査が行われており、これによれば、黄砂粒子の粒径は全体として0.5～0.001mmの範囲であるが、中国、韓国、日本の順に小さくなり、八重山諸島では、0.05mm以下となったことが報告されている。この種の観測は、光学顕微鏡を使ったものであり、検出限界以下の小さい粒径のものは観測できないので、それらについて議論はできない。

浮遊している大気エアロゾルへの関心は、1970年代から急速に高まり、様々な条件下でエアロゾルの採集が行われた。一方で、黄砂への関心もそれにつれて高まり、氷晶核あるいは凝結核としての機能を知るために、鉱物学的研究が行われるようになった。1979年に名古屋でアンダーセンサンプラーを用いて行われた結果は、1 μ m以上の大きな粒子濃度が高く、ピーク粒径は4 μ mであった。通常見られないこの粒径の粒子は黄砂と考えられた。この試料を、X線回折装置により鉱物組成を調べた結果、砂塵中の石英や長石の造岩鉱物、更に雲母(イライト)、カオリナイト、緑泥石などの粘土鉱物が多く、いずれも直径1.0 μ m～30 μ mの粒径範囲に分布し、4 μ m付近に最多直径を示す一山の粒度分布をもつということが判った。粘土鉱物が2 μ m以下の土壌構成粒子中に含まれる特性をもつことを考えると、大気中の黄砂粒子は、その多くが純粋な鉱物粒子から成るのではなく、粘土鉱物の構成粒子が相互に凝集したものか、あるいは石英や長石などの粒度の粗い粒子の表面に粘土鉱物が付着した粒子から成るであろうと推定される(石坂 1991)。

中国の黄砂発源地域であるタクラマカン砂漠でいわゆるダストフロントのダストを40 μ mから600 μ mの32粒径クラスに分級して計測した場合、地表面で球と仮定した場合の相当粒径の平均は103 μ mで最頻値が70～80 μ mと報告されている(Yamada 他 2002)。このように、黄砂粒子あるいは鉱物・土壌粒子のサイズ分布に関する知見は極めて限られていたが、最近の活発な研究を通して、中国東部沿岸地域、韓国、日本等で多くの知見が得られている。また、静穏時にはあるが、タクラマカン砂漠上空での観測が行われ、結果が公表されている。

2.3.2. 化学性状

日本上空に飛来する黄砂粒子の鉱物組成には、主要鉱物として、石英、長石、雲母(イライト)、緑泥石、カオリナイト、方解石、石膏、カルサイト、硫酸アンモニウムなどを含んでいる。これを中国の土壌の性質と比較すると、砂漠土壌には石膏を含むものがしばしば見られることから、黄砂が砂漠土壌に由来していると考えられていた(石坂

1991)。黄砂粒子が大気中を浮遊する間に周辺の大気中のガスと様々な反応をする可能性が、飛行機観測によって指摘されて以来(Iwasaka 他 1988)、多くの関心を集めるようになってきている。表面反応は極めて複雑なプロセスであり、未解決の問題が多い。東アジアの環境に関わる物質循環に影響する可能性が指摘され、非常に初歩的な形ではあるが、このプロセスを数値モデルに取り込みシミュレーションが試みられている(Denterner 他 1996)。また、室内実験では、湿度が大きな役割を果たしていると推察される結果が多く出されている(Mori 他 1998a)。この例として、黄砂粒子と硫酸アンモニウム粒子が湿った大気中で凝集し反応する機構が挙げられている。中国の産業活動に伴う硫黄分を含んだ排気は、硫酸アンモニウムとして大気中に浮遊する。これと、土壌起源の炭酸カルシウム(CaCO_3)が反応し、石膏となる可能性が示唆されている。実験では、数日で中間生成物のコクタイトを生成し、最終的には石膏が生成された。また、黄砂粒子表面での SO_2 ガスの直接酸化捕捉機構を調べた室内実験(Sakamoto 他 2004)では、硫酸塩生成までの過程は乾燥状態ではオゾンの関与が大きく、高湿度条件下では粒子表面の水分含量に左右されることが明らかになっている。

黄砂の飛来中に降水があると、降水の pH は7前後と高くなりアルカリ性を示す場合が多いが、これはカルシウムイオン(Ca^{2+})濃度の増加に因る。黄砂中の主要鉱物であるカルサイト(炭酸カルシウム)が雨水中の過剰な酸性イオン種(硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオン)濃度に対応して中和反応的に溶け出したためである(鶴田 1991、Nishikawa 他 2000)。また、前述のように日本に飛来した黄砂は硫酸イオンを粒子表面に集積している。その硫酸イオンも降水に溶け出しやすく、降水中の硫酸イオン量の増加に寄与しているものと考えられている。

中国北部の表層土の土壌の化学分析を行った結果、ケイ素(Si)の他、長石や粘土鉱物に由来するアルミニウム(Al)、方解石などに由来するカルシウム(Ca)、イライトなどに由来するカリウム(K)が多く含まれるなどの特徴があった。日本各地の表層土の化学組成と比較すると、日本の表層土では、Ca 含有量が低く、特に Ca/Al 比では、中国の 0.6~1.3 に比較して日本では 0.2 以下と低く、一般的には Ca 含有量の高いことが黄砂粒子の特徴であることを示している。

黄砂時にアンダーセンサンプラーによって粒径 0.045~30.5 μm の粒子状物質を採取した試料の化学成分分析の結果によれば、Ca/Al 比は、1.12 と高い値を示している。黄砂を主に形成する鉱物・土壌粒子の主成分である Na、K、Ca、Mg、Al、Ti などはすべて粒径約 4 μm に極大を示し、Ca 以外は水不溶性成分が大部分を占めた。各粒径の水不溶性成分では Al と他の主成分との間に極めて良い直線性が認められた。これは、砂漠鉱物・土壌粒子が、粒径に関わらず同じ化学組成をもっていることを示している(金森他 1991)。それに対し、土壌起源ではないと考えられるアンモニウムイオン(NH_4^+)、硫酸イオン(SO_4^{2-})、硝酸イオン(NO_3^-)などは対 Al 比のばらつきが大きく、黄砂粒子が人為起源の大気汚染物質を取り込んでいることが伺われる。

以上の事例は、地上におけるエアロゾル採集に基づくものであるが、航空機や気球を使って試料の採集を試みた例がいくつかある。航空機にアンダーセンサンプラーを搭載し、試料採集を試みた例では、日本上空においては粗大粒子に NO_3^- がしばしば認

められ、黄砂粒子に窒素化合物が沈着(Deposit あるいは Uptake)した可能性が示唆されている(Mori 他 1998b)。

電子顕微鏡観察あるいはエネルギー分散型 X 線(EDX)分析を目的としたインパクターを航空機に搭載した試みはかなり以前から行われており、最近では黄砂の発源地域で得られた試料との比較が行われており、SO_x の黄砂表面への沈着が、黄砂が上空を輸送されている間に生じていることを示す事例が多く出されている(Iwasaka 他 1988、Trochkin 他 2002、2003a、2003b)。