

C-5 中国北東地域で発生する黄砂の三次元的輸送機構と環境負荷に関する研究

(2) 黄砂の輸送過程中的での化学的動態変化に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

環境研究基盤技術ラボラトリー 環境分析化学研究室 西川雅高・森 育子・的場澄人
筑波大学地球科学系 中野孝教・横尾頼子 (H13-15)
埼玉大学大学院 理工学研究科 坂本和彦・石原日出一

〈研究協力者〉 日中友好環境保全センター 全 浩・董旭輝・狄一安

平成 13～17 年度合計予算額 88,062 千円
(うち、平成 17 年度予算額 15,176 千円)

[要旨] 黄砂エアロゾルの発生から北京、日本への飛来ルートおよびその化学組成変化を調べ、輸送過程中的での化学組成的変質機構を明らかにすること、地球化学的見地から発生源地の絞り込みを行うことを目的とした。そのために、日中友好環境保全センター砂塵暴研究室と共同で、中国国内(延べ15カ所)および日本国内(延べ5カ所)に多点黄砂エアロゾル観測ネットワークを敷いた。観測点は、内モンゴル自治区、寧夏回族自治区、山西省、河北省、山東省にまたがり、北京を要として扇形に配置したほか、風下側の日本でも観測点を配置した。北京で観測した黄砂は、周辺からの舞い上がりおよび北ルートが多く、ついで西ルートから飛来したものであった。

黄砂の発生源の推定と移動に伴う変化を明らかにするため、中国と日本で同時採取した黄砂の Sr 同位体組成比や Sr-Nd 同位体組成比を測定し、中国乾燥地帯の表層土壌の値と比較した。黄砂の Sr-Nd 同位体組成比に見られる全体的な特徴は、その主な発生源が北部中国に近いゴビ砂漠西部であった可能性を示唆した。

飛来黄砂がわりと高い SO₂ に暴露される可能性が高い。そこで、円筒型反応装置を用いて、黄砂粒子への SO₂ の乾性沈着に対する影響因子として温度、湿度、オゾン(O₃)、窒素酸化物(NO₂、HNO₃)を選択し、黄砂粒子への SO₂ の乾性沈着と S の酸化への影響を評価した。その結果、黄砂粒子表面上の水分および O₃ が SO₂ の沈着および酸化を促進することを明らかにした。黄砂粒子上における SO₂ の取り込みと酸化に焦点を当て、水分と NO₂、HNO₃ の共存影響を調べ、SO₂ の取り込みに対して、水分は促進に、HNO₃ は抑制に働き、酸化に関してはすべての共存成分が促進に寄与することを明らかにした。実大気における黄砂粒子の変質に対し、水分や窒素酸化物が重要な支配因子となる可能性を示した。

[キーワード] 黄砂、多点観測網、化学組成、粒子表面反応、Sr 同位体比

1. はじめに

中国国内、特に北京では、黄砂現象の観測回数が最近増加傾向にある。北京に飛来する黄砂エアロゾルの輸送機構を解明することはその風下延長線上にある日本への影響を調査するうえでも貴重な科学情報となる。特に、中国国内での黄砂に関する科学的データは過去においても非常に乏

しく、北京市内で観測する黄砂現象の回数や大きさを定量的に評価したデータは全くないといっても過言ではない。そのような基礎的データがほとんどないため、中国の風下側に位置する日本も黄砂現象の増加が自然環境にどのような影響を与えるのか、また黄砂発生量削減を目的とする政策に有効な科学的提言が出せない状態にある。そこで、東アジア地域に風送される黄砂の連続モニタリングや地表面土壌分布調査データ等を基に、黄砂と汚染物質との関わりについて環境化学的手法による解析、黄砂発生地絞り込みのための地球化学的手法の開発を目指した。

中国ではいまだにエネルギーの約 60%を石炭燃焼に依存しており、その際の二酸化硫黄 (SO_2) の排出に伴う環境汚染が懸念されている。また、都市部を中心としたモータリゼーションに伴って窒素酸化物 (NO_x) や揮発性有機化合物 (VOC) の排出が増加しており、光化学反応によるオゾン (O_3) やガス状硝酸 (HNO_3) の生成も考えられ、都市大気中におけるこれら汚染物質ガスの濃度上昇や共存状態が想定される。このような背景から、中国の大気中では主として黄砂粒子と石炭燃焼由来の SO_2 との不均一反応が起こり、その際の SO_2 の沈着や酸化に対して、 NO_x 、 O_3 、 HNO_3 の共存が影響を与えている可能性は高い。黄砂粒子への SO_2 や HNO_3 の沈着・取り込みは酸性雨の抑制、越境汚染、窒素系栄養塩の海洋への輸送、さらに、黄砂粒子の変質による吸湿性の発現とそれによる氷晶核形成の可能性など大気環境に与えるインパクトが大きく、その評価は重要である。

2. 研究目的

中国内陸部で発生する黄砂エアロゾルについて、その発生源地の特定、北京に飛来するルートの解明、北京市内への沈着量を推定するとともに、黄砂の輸送過程で生じる粒径変化、粒子表面への取り込み作用等について環境科学的解明を行うことを目的とした。多点モニタリング試料の化学組成を明らかにすることによって、輸送過程での化学動態変化を探ることを試みるほか、Sr や Nd の同位体比から黄砂の起源の特定も試みた。また、長距離輸送中ならびに中国黄土地帯における黄砂粒子と SO_2 の反応に対する影響因子を検討することも目的とし、それらの影響因子が SO_2 の乾性沈着や取り込みとその際に起こる S(IV) から S(VI) への酸化反応に及ぼす影響を、室内モデル実験により評価した。

3. 研究方法

本サブテーマは、中国および日本で同一黄砂エアロゾルの地上観測、捕集した黄砂試料の化学分析、黄砂随伴物質の機構解明、地球化学的観点からの発源地の絞り込みを中心に組み立てられている。

(1) 中国の北京を要とし、扇状に黄砂観測網を構築した。同時に、黄砂エアロゾルが頻繁に飛来する日本の九州、中国地方にも観測点を設けた。その概略を図 1 に示す。各観測点では、光散乱式粉塵濃度計やベータ線式粉塵濃度計等による常時監視を行っているほか、ハイボリュームサンプラー、アンダーセンサンプラー、乾性降下物捕集器を設置し、黄砂試料の採取も行っている。捕集した黄砂試料の化学分析は、イオンクロマトグラフィーや ICP 発光分光分析法などによる水溶性と不溶性の形態別分析を行った。

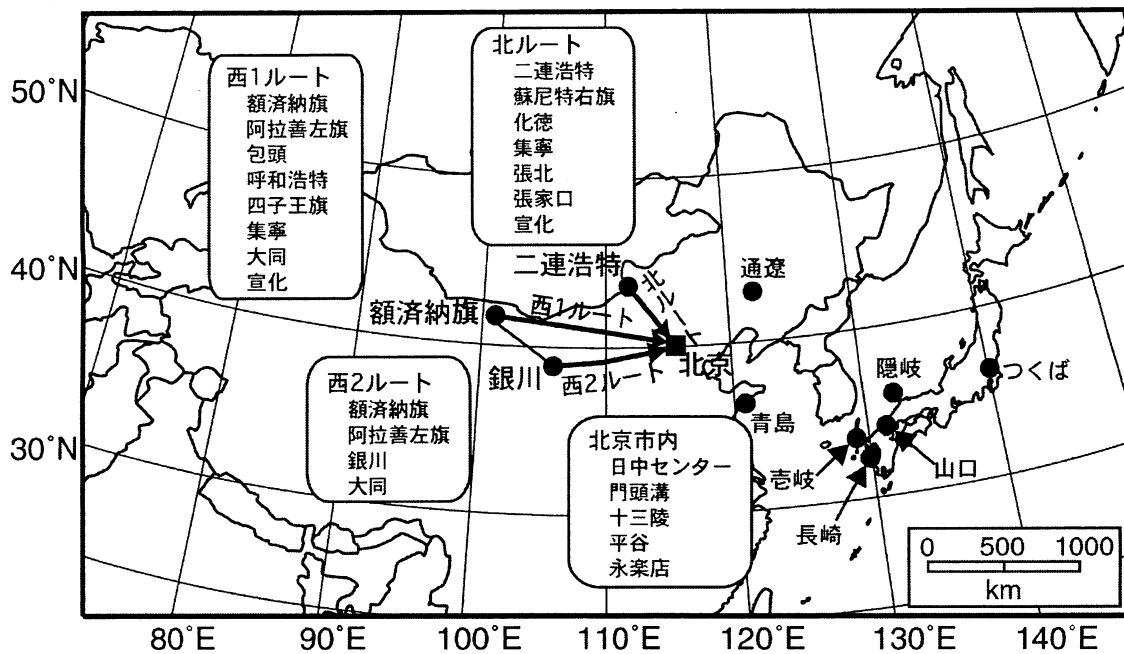


図1 多点モニタリング観測点。

(2) 既に黄砂発生源地を中心に中国内陸部各地(図2)の表層土壌を採取し、そのSrとNdの同位体組成比を調査した。その調査結果を基に、実黄砂試料の発生源解析を地球化学的見地から試

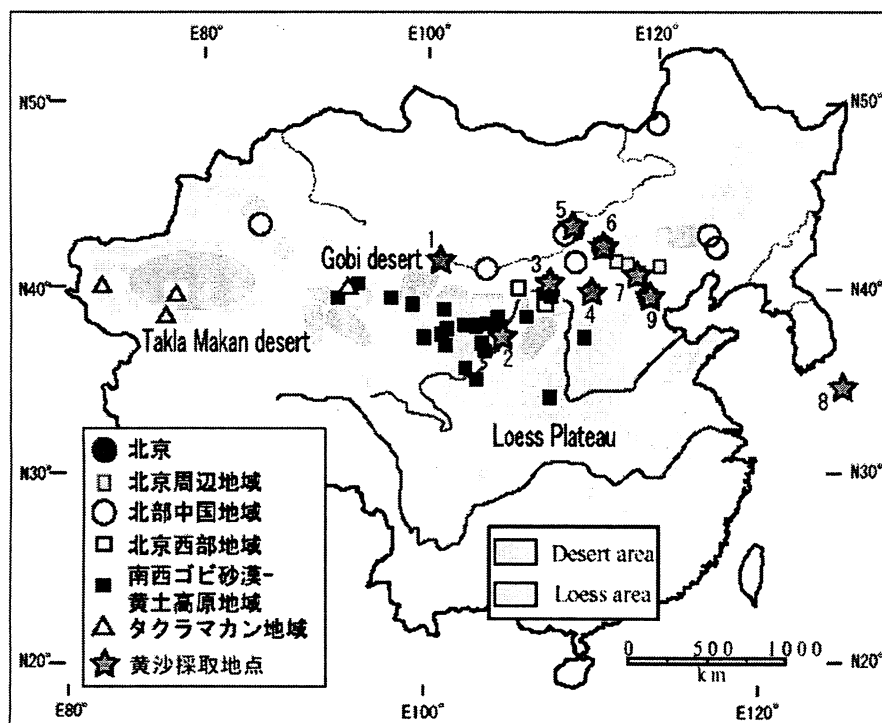


図2 中国の黄砂発生源土壌の調査地点と黄砂捕集地点。

みた。各観測点に設置したハイボリュームサンプラーによる捕集試料について Sr、Nd 同位体比の分析を行った。土壌試料および黄砂試料は、超純水で5分間浸透抽出を行い、溶出成分と不溶成分に分けた。不溶成分は乾燥後、さらに、5%酢酸による分画抽出を行った。その各分画に含まれる Sr と Nd の同位体比を、表面電離型質量分析装置によって測定した。

(3) SO₂、O₃ 沈着実験

円筒型流通式反応器を用いた実験系の概略図を図 3(a) に示す。反応器内部に設置してあるスリが入ったシリンダーの内壁に土壌を塗布し (20mg / cylinder、サンプル塗布するシリンダー数は実験によって異なる)、そこに精製空気または合成空気により目的濃度に調整した SO₂、O₃ ガスを含む実験ガスを 1.0 L min⁻¹ (層流条件) の流量で 12 時間または、40 時間通気し沈着実験を行った。これらの実験中、反応器入口、出口濃度をそれぞれ、紫外パルス蛍光法 SO₂ 計、紫外線吸収法 O₃ 計によりモニターした。

実験結果を解析するために、反応器の入口濃度と出口濃度の差から得られた SO₂ または O₃ 沈着量を暴露時間、反応器壁面積から乾性沈着フラックスを求め、式(1)により乾性沈着速度を算出した。

$$V_d = F / C \quad (1)$$

V_d : 乾性沈着速度 (cm s⁻¹) F : 乾性沈着フラックス (μg cm⁻² s⁻¹) C : 濃度 (μg cm⁻³)

SO₂、NO₂、HNO₃ 共存ガスによる沈着実験のため、図 3(b) に示すような装置改良を行った。SO₂、NO₂、HNO₃、またはそれらの混合ガスを 1.0 L min⁻¹ (層流条件) の流量で通気した。沈着実験時における反応器入口と出口の SO₂ 濃度を紫外線パルス蛍光法 SO₂ 計、NO₂ と HNO₃ の濃度を化学発光法 NO_x 計で連続測定した。

沈着実験後、シリンダーごとバイアル瓶に取り出し、土壌サンプルを 10 mM トリエタノールアミンを含むイオンクロマトグラフ溶離液 (8.0mM Na₂CO₃ / 1.0 mM NaHCO₃) で 15 分間超音波抽出し、イオンクロマトグラフによって土壌サンプルへ取り込まれた SO₂ (SO₃²⁻ (S(IV))、SO₄²⁻ (S(VI)))、NO₂ (NO₂⁻、NO₃⁻) と HNO₃ (NO₃⁻) をそれぞれ定量した。また、抽出中における S(IV) から S(VI) への酸化は起こらなかったことを確認し、式(2)により硫黄酸化率 (ORS: oxidation ratio of sulfur) を算出した。

$$ORS (\%) = \frac{[S(VI)]}{[S(IV)] + [S(VI)]} \times 100 \quad (2)$$

[S(VI)], [S(IV)]: IC により定量された抽出液中の SO₄²⁻、SO₃²⁻ の濃度

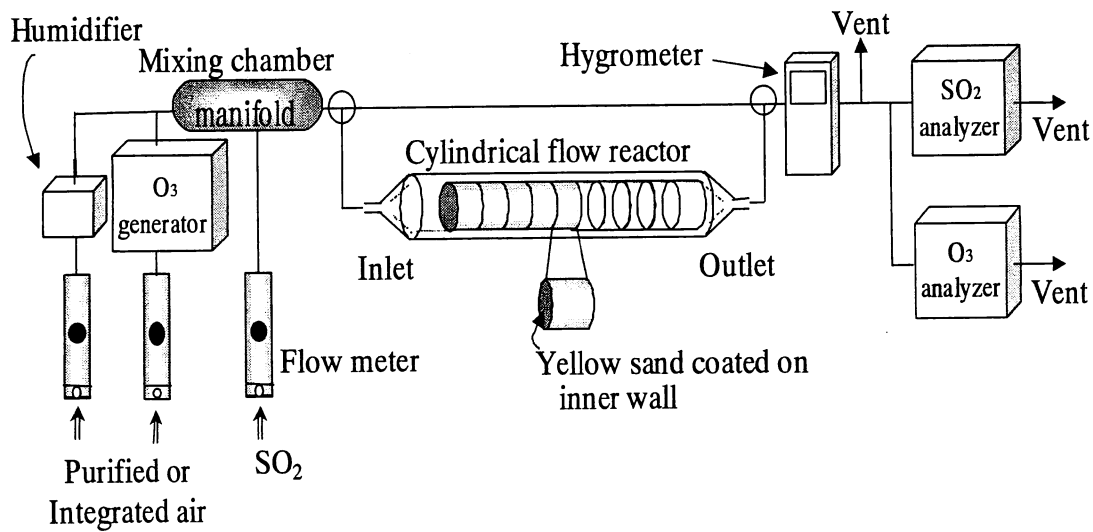


図3(a) 黄砂粒子と酸性ガス成分の反応実験システム (SO₂、O₃共存ガス用)。

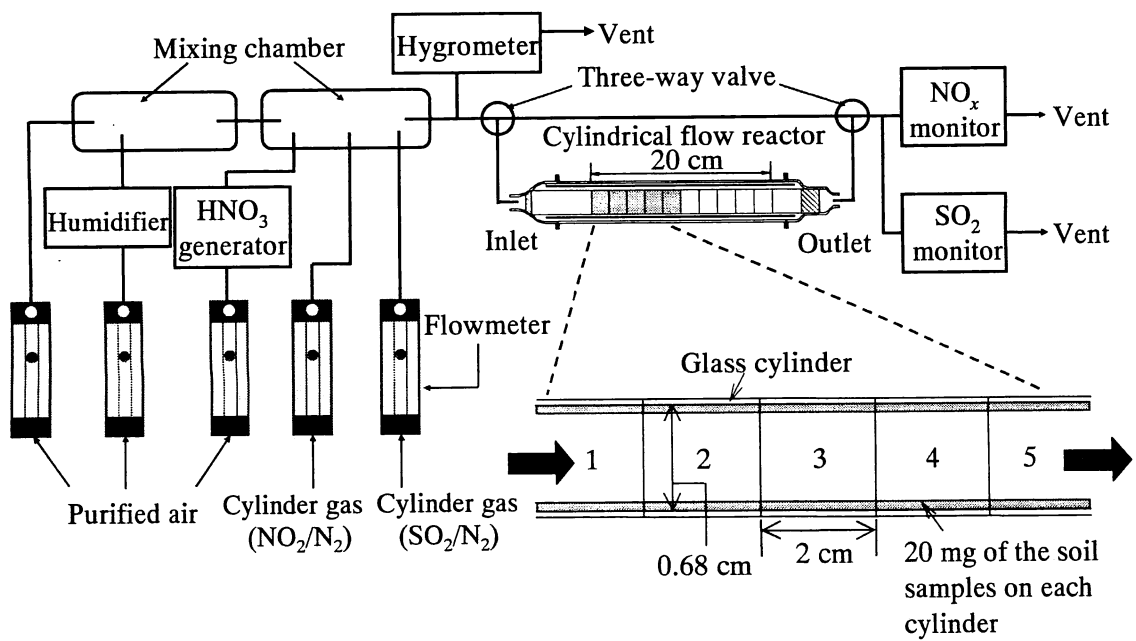


図3(b) 黄砂粒子と酸性ガス成分の反応実験システム (SO₂、NO₂、HNO₃共存ガス用)。

4. 結果・考察

(1) 黄砂多点観測網による黄砂の把握

北京にある日中友好環境保全センターでの5年間にわたる春季(3-5月)の観測結果を図4にまとめる。観測は、光散乱式粉じん計(PM10)による1時間平均値である。北京においてPM10が高濃度を記録したものについて、各年度上覧に、西、北、混(西と北の両方)および不と印した。黄砂の飛来方向は、図1に示したように、西ルートと北ルートに大別される。2001年は3月(5回)、4月(8回)、5月(9回)の合計22回、2002年は3月(9回)、4月(5回)、5月(7回)の合計21回、2003年は3月(11回)、4月(6回)、5月(観測欠)の合計17回(4月まで)、2004年は3月(5回)、4月(5回)、5月(15日まで観測、2回)の合計12回、2005年は3月(4回)、4月(6回)、5月(7回)の合計17回を数えた。5年間で89回の高濃度を記録したのだが、明らかに西ルートから飛来したものは7回、北ルートから飛来したものは4回、両方向から飛来したものは4回、ルート不明が74回あった。不明なものの中には大気汚染による粉じん濃度上昇も完全に排除できていないので全て砂塵天気ということではない。一方、ルートが明らかに特定できたものは、砂塵天気(黄砂)であると考えてよい。日本の気象庁が黄砂天気を公表しており、2005年12月現在の集計(103観測点合計値)から図4に対応する期間の合計値(3-5月)をまとめると、2001年(46日)、2002年(38日)、2003年(15日、3-4月だと13日)、2004年(27日)、2005年(33日)あり、2003年が最も飛来数の少なかった年である。北京は2004年にカウントした数が最も少なく、かつ、激しいレベルの高濃度も少なく、黄砂の飛来が最も少なかったことがわかる。2003年を見てみると、北京でPM10が急激な高濃度となった回数が最多の11回もあったのに対し、日本で観測された黄砂日数は6日しかない。2004年は北京の高濃度回数の割に日本で観測した黄砂回数が少なくないことから、北京を経由しない黄砂が比較的多く飛来したのではないかと推察される。これらのことから、黄砂が日本に到達するかどうかは中国から日本までの気流の方向に影響を受けていると考えられる。

黄砂飛来の多かった2001年を詳細に検討してみた。北京砂塵天気をもとにしてまとめたので、図4の進入解析よりも詳しく特定できたことを、まずことわっておく。2001年に中国側共同研究者がまとめた中国国内の砂塵天気と北京への飛来の有無および日本壱岐島に設置した常時監視装置による高濃度エアロゾル出現記録(34回)を対比させたものを表1にまとめた。中国全土で29回の砂塵天気が記録され、うち北京に飛来したのは17回であった。壱岐島では北京を経由しない黄砂も多数飛来していると考えられる。日本の西南域に飛来する黄砂現象を確実にカウントするためには、更に詳細な多点観測網を敷く必要がある。

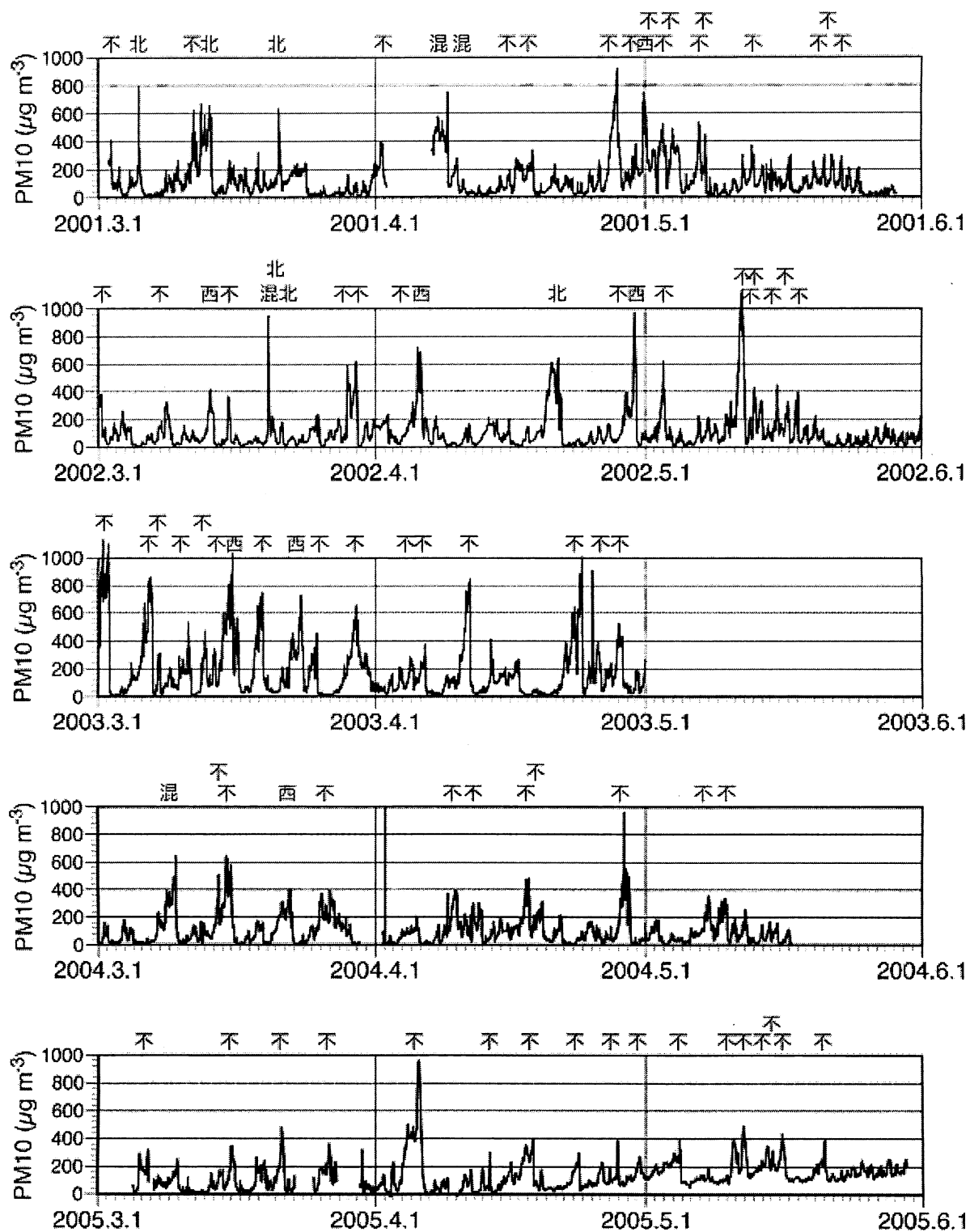


図4 北京における5年間のPM10モニタリング結果 (3~5月)

表 1 毫岐で観測された高濃度エアロゾル期間と中国砂塵天気期間

中国砂塵天気観測期間	北京への進入経路	毫岐粉塵濃度 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ 以上の期間	
2001.2.1 - 2001.2.1	北京へ飛来せず		
2001.2.5 - 2001.2.5	北京へ飛来せず		
		2001.2.7 17:00 - 2001.2.8 3:00	
		2001.2.9 19:00 - 2001.2.10 18:00	
		2001.2.11 17:00 - 2001.2.12 10:00	
		2001.2.14 6:00 - 2001.2.14 9:00	
2001.2.15 - 2001.2.15	北京へ飛来せず		
		2001.2.15 21:00 - 2001.2.16 7:00	
		2001.2.19 10:00 - 2001.2.21 16:00	
		2001.2.23 10:00 - 2001.2.23 17:00	
2001.2.28 - 2001.3.1	北		
		2001.3.1 18:00 - 2001.3.4 13:00	
2001.3.2 - 2001.3.3	西		
2001.3.3 - 2001.3.3	西		
2001.3.4 - 2001.3.5	北京へ飛来せず		
2001.3.5 - 2001.3.7	西、北		
		2001.3.5 1:00 - 2001.3.5 4:00	
		2001.3.6 12:00 - 2001.3.7 18:00	
		2001.3.10 11:00 - 2001.3.10 21:00	
		2001.3.12 13:00 - 2001.3.13 9:00	
2001.3.12 - 2001.3.14	西		
		2001.3.14 4:00 - 2001.3.14 13:00	
		2001.3.15 5:00 - 2001.3.15 21:00	
		2001.3.18 3:00 - 2001.3.23 21:00	
2001.3.18 - 2001.3.20	西		
2001.3.21 - 2001.3.23	北、西		
2001.3.22 - 2001.3.25	西		
2001.3.26 - 2001.3.27	北京へ飛来せず	2001.3.24 8:00 - 2001.3.26 2:00	
		2001.3.27 - 2001.4.7	欠測
2001.4.2 - 2001.4.3	北京へ飛来せず		
2001.4.3 - 2001.4.4	北京へ飛来せず		
2001.4.4 - 2001.4.5	北京へ飛来せず		
2001.4.5 - 2001.4.8	西、北		
2001.4.7 - 2001.4.12	西		
		2001.4.8 3:00 - 2001.4.8 14:00	
		2001.4.10 3:00 - 2001.4.10 21:00	
		2001.4.11 9:00 - 2001.4.12 12:00	
2001.4.11 - 2001.4.13	北京へ飛来せず		
		2001.4.13 7:00 - 2001.4.14 16:00	
2001.4.17 - 2001.4.21	西		
		2001.4.19 11:00 - 2001.4.20 8:00	
2001.4.21 - 2001.4.24	西		
		2001.4.21 4:00 - 2001.4.21 9:00	
2001.4.26 - 2001.4.27	北京へ飛来せず		
		2001.4.27 5:00 - 2001.4.27 10:00	
		2001.4.27 20:00 - 2001.4.29 5:00	
2001.4.28 - 2001.4.30	北		
		2001.4.29 15:00 - 2001.4.30 4:00	
2001.4.30 - 2001.5.2	北		
		2001.4.30 15:00 - 2001.5.1 15:00	
		2001.5.2 20:00 - 2001.5.3 13:00	
2001.5.3 - 2001.5.4	北、西		
		2001.5.3 23:00 - 2001.5.5 10:00	
		2001.5.5 20:00 - 2001.5.8 20:00	
		2001.5.9 3:00 - 2001.5.9 9:00	
		2001.5.11 2:00 - 2001.5.11 14:00	
		2001.5.12 3:00 - 2001.5.13 19:00	
2001.5.12 - 2001.5.15	西		
		2001.5.14 20:00 - 2001.5.17 20:00	
2001.5.16 - 2001.5.19	北京へ飛来せず		
		2001.5.18 19:00 - 2001.5.21 0:00	
2001.5.20 - 2001.5.22	西		
		2001.5.21 -	欠測
2001.5.29 - 2001.5.29	北京へ飛来せず		

(2) 北京に飛来した黄砂の詳細モニタリング

北京に飛来する黄砂の進入方向について、多点モニタリング結果から推定した。図5に示す北京市内4カ所にLD-3Kを設置し、5分ごとのSPM濃度を観測した。その観測例が図6である。3/15-16に北京で観測した強い黄砂現象は、視界が1km以下で砂塵暴と呼ばれるレベルにあった。十三陵に3/15, 20:30に飛来した黄砂は、その30分後に日中友好環境保全センターと平谷に同時到達し、さらに40分後に永楽店に達した。この時の黄砂フロントの地上における移動ベクトルは、西北方向から北京市内に進入し、時速27kmで東南方向に抜けたことが判った。また、この時の北京市内の黄砂沈着量は、約10ton/km²であった。北京市内の面積は1万6800km²であることから、ラフな計算ではあるが、16万8000トンの降砂があったことになる。

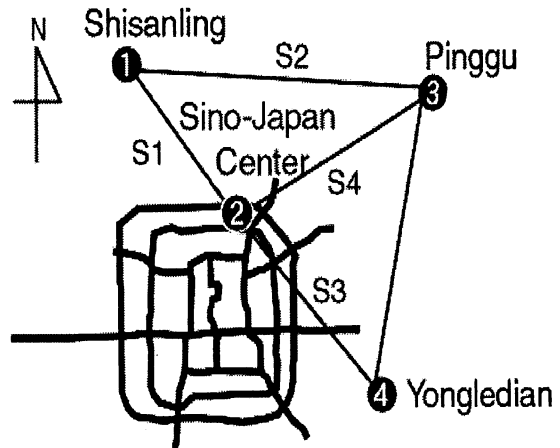


図5 北京市内のモニタリング地点
 ①十三陵 ②日中センター
 ③平谷 ④永楽店

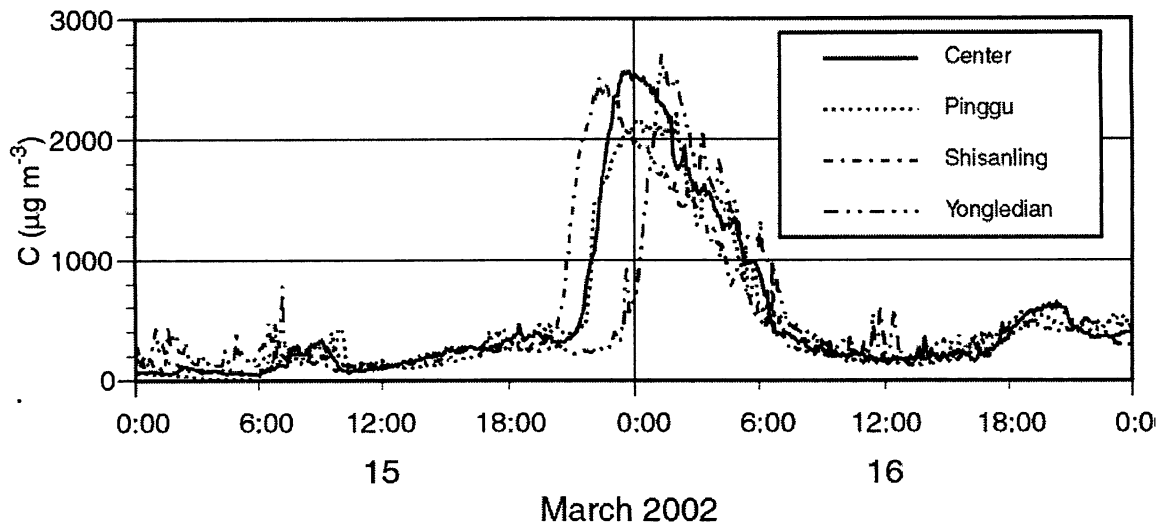


図6 高時間分解能モニタリングによる黄砂観測例。

十三陵(Shisanling)→日中センター(Center)、平谷(Pinggu)→永楽店(Yongledian)の順に黄砂現象が発現。

(3) 黄砂の化学分析結果

図7は、2001年3月21-23日に、中国と日本で捕集した同一黄砂試料の分析結果の1例である。黄砂エアロゾル濃度およびその骨格をなす土壌起源系元素(Al、Fe等)が、発生源地に近い中国内陸部から日本にかけて3桁近い濃度減少を示していることが判る。また、その減衰比もほとんど同じであり、それら成分組成比はほとんど変化しなかった。一方、黄砂エアロゾル中の硫酸イ

オン、亜鉛、鉛濃度は距離減衰が大きくない、硝酸イオンは、むしろ濃度上昇傾向を示し、これら成分は黄砂エアロゾル中にもともと存在した量以上に外部から付加されたことを示している。今後、黄砂に伴伴する化学成分に関するさらなる調査研究が必要である。

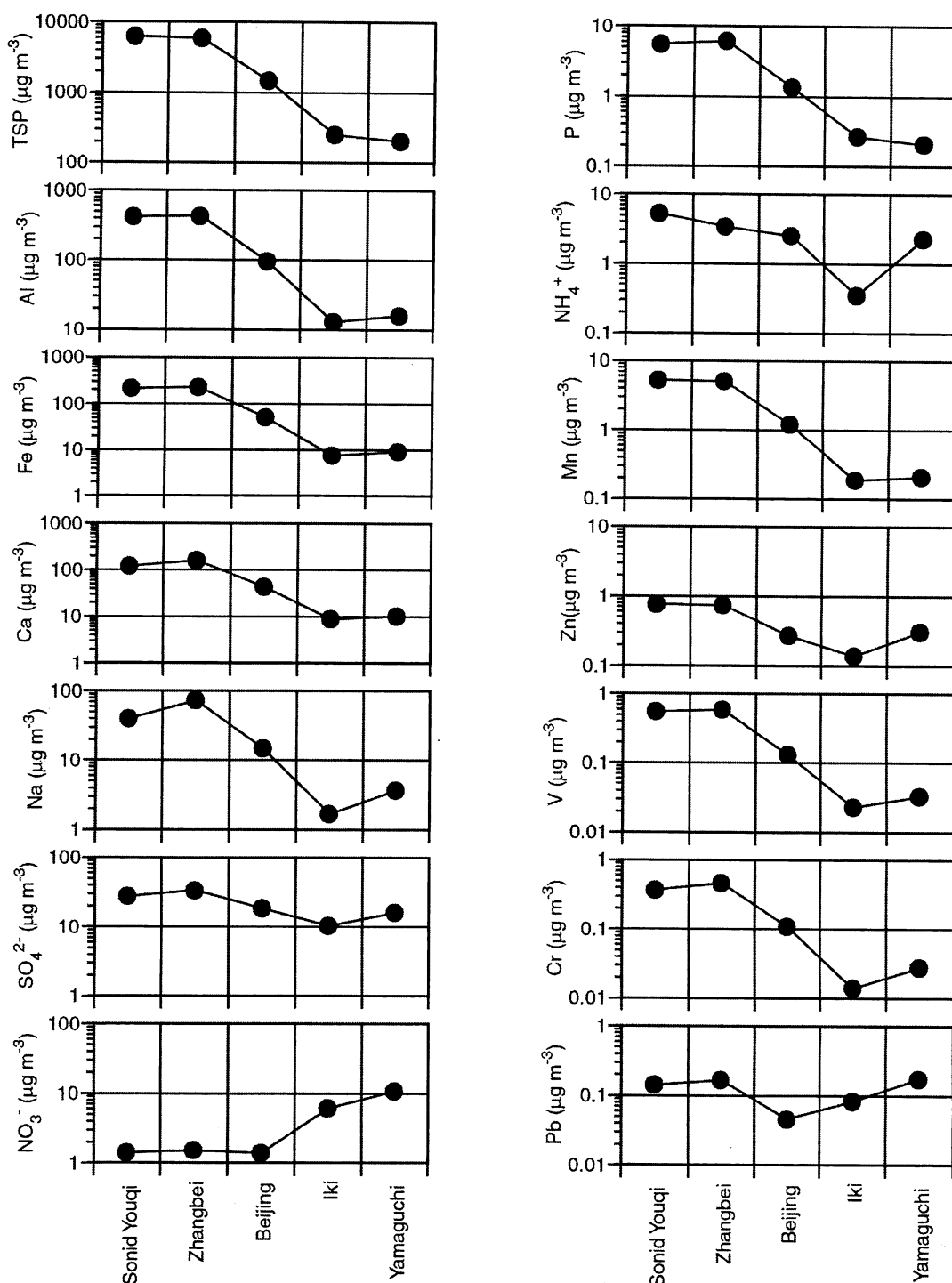


図7 同一黄砂試料中の化学成分濃度の多点比較。

(4) 黄砂および発源地特定のための Sr 同位体比分析手法の応用

Sr 同位体組成 ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) や Nd 同位体組成 ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) は地質環境のわずかな相違に応じて変化すること、更に元素組成に比べると風化などの二次的な変質過程でもその値が余り変化しないことから、後背地の地質環境に応じた相違が期待される。

① 酢酸残渣成分の Sr-Nd 同位体組成

土壌酢酸残渣成分の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と ϵ_{Nd} 値の関係を図 8 に示す。同図に認められるように、中国乾燥地土壌は大きく 5 つの地域に区分することができる。河西廻廊地域から中央黄土高原 (CLP: Central Loess Plateau) およびその東部の土壌は、酢酸溶解成分および残渣成分が共に高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を示し、一つのグループを構成している。これら地域を、ここでは CLP 地域と呼称する。同地域の土壌の酢酸残渣成分は、2 例を除いて 0.717 より高く、多くは 0.720 ± 0.003 である。中央レス地域やその北方の砂漠土と黄土地域とほぼ同一に領域にプロットされ、 ϵ_{Nd} 値の多くは -9 ~ -14 の範囲に入る。CLP 地域において例外的に高い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.736) および ϵ_{Nd} 値 (-21) をもつ土壌が存在する。同地域における $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ と ϵ_{Nd} 値の間には全体として負の相関 (相関係数; -0.945) が認められる。これに対して、中国北部 (満州、北京西部、ウルムチ) の土壌の酢酸残渣成分は、CLP 地域のほぼ延長線上にあるが、それとは明瞭に区別でき低い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7127-0.7160) と高い ϵ_{Nd} 値 (-3 ~ -10) で特徴づけられる。これら中国北部地域をここでは NC (Northern China) 地域と呼ぶ。北京西部地域の土壌の酢酸残渣成分も NC 地域と同じような低い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7122-0.7167) を示すが、 ϵ_{Nd} 値 (-16 ~ -21) が非常に低く、他の地域と区別できる。これら北京西部にある地域を WB (Western Beijing) と呼ぶ。タクラマカン地域 (TM: Taklimakan) は中国最西部にあり、北京からもっとも離れた乾燥地域である。土壌の酢酸残渣成分の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.7151-0.7168) を示すが、 ϵ_{Nd} 値 (-10 ~ -14) はこれら三地域のほぼ中間的な値を示す。このようなケイ酸塩鉱物に見られる Sr-Nd 同位体組成の地域性の存在は、土壌の後背地の地質に由来すると考えられる。一方、北京の土壌の酢酸残渣成分はその周辺の土壌のそれとほぼ同様な値を示し、上記 4 地域と異なる領域にプロットされる。同地域 (BJ) では大規模な砂塵は発生しておらず、従って、こうした同位体的な特徴は、発生源の異なる地域からもたらされたと考えられる。BJ 地域における土壌酢酸残渣の Sr-Nd 同位体組成は NC 地域と W-B 地域の中間にプロットされる。このことは北京や周辺部に降下する黄砂は、主に北部および西部の乾燥地帯を発生源とし、CLP からの寄与は少ないことを示している。

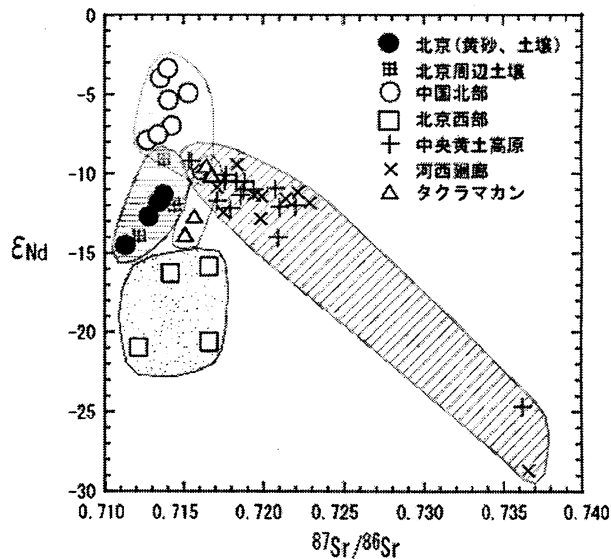


図 8 土壌酢酸残渣成分の Sr と Nd 同位体比による黄砂発生源の区分図。

② 水、酢酸溶解成分と残渣成分の Sr 同位体組成の変化

水で溶解した鉱物は、ハライト (NaCl) などの塩化物、石膏 (CaSO₄·2H₂O) や硬石膏 (CaSO₄) などの硫酸塩鉱物、いっぽう酢酸で溶解した鉱物は主に方解石 (CaCO₃) からなっていると考えられる。これらの鉱物は、酢酸で溶解した成分の方がやや低い ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr を示す傾向があるが、互いに良く似ている (図 9)。こうした良い対応関係は、両者が似た起源を持つ地表水の蒸発作用で生じたという考えを支持している。水、酢酸溶解成分の ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr は 0.7106-0.7128 と比較的狭い範囲に入っているが、詳細にみると地域的な変化が認められる。すなわち、BJ 地域や NC 地域の多くは 0.711 より低いものに対して、他の地域ではこの値より高い。蒸発性鉱物は土壤に堆積後、地表水からの沈殿や溶解により変化する可能性がある。しかしながら、このような明瞭な地域性は、北京に飛来する黄砂には北部の地域からの影響が特に強いことを示している。

酢酸溶出成分と残渣成分の Sr 同位体組成の関係を図 10 に示す。同図上では、図 8 に示した酢酸残渣の Sr-Nd 同位体組成ほど明瞭ではないが、BJ や NC 地域は CLP 地域と明瞭に異なる領域に入っている。⁸⁷Sr/⁸⁶Sr の非常に高い 2 点を除けば、両成分の ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr の間には正の相関 (相関係数: 0.55) が認められる。酢酸残渣が後背地の地質に由来するケイ酸塩鉱物で構成されていることを考えると、こうした相関は、蒸発性鉱物の形成に関与した地表水の Sr 同位体組成が、地質環境に影響されていることを示している。

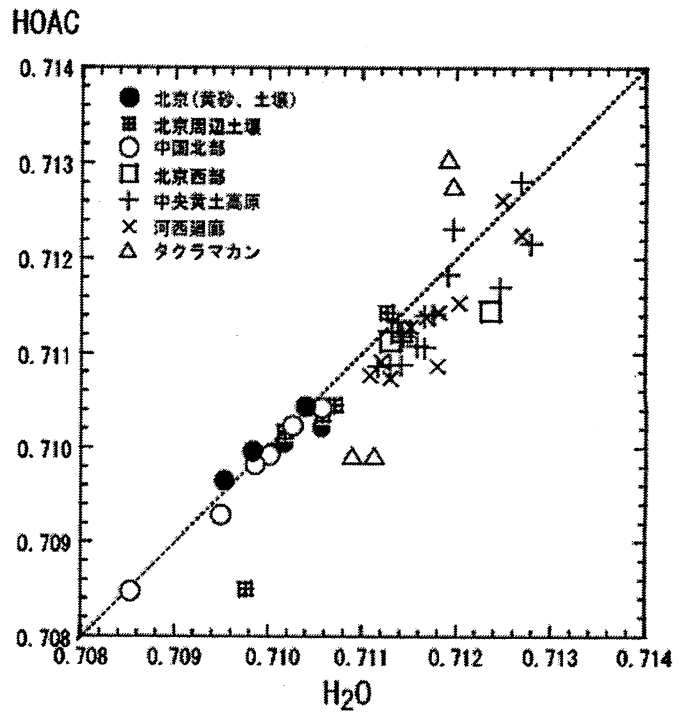


図9 酢酸溶解成分と水溶解成分中の Sr 同位体比の関係。

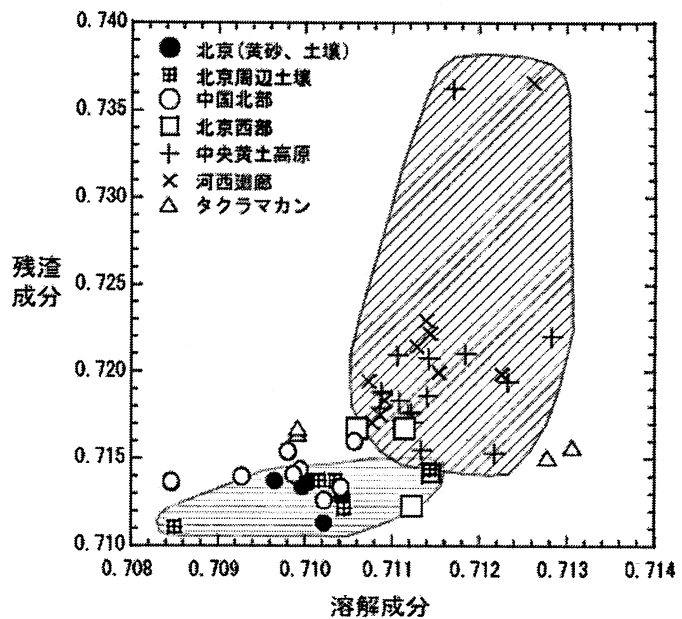


図10 酢酸溶解成分と残渣成分中の Sr 同位体比による黄砂発生源区分と北京で捕集した黄砂の Sr 同位体比。

(3) 同位体組成の地域的变化と黄砂の移動過程における変化

多点捕集した黄砂の同位体組成を表2にまとめた。黄砂の Sr-Nd 同位体組成は全体的に南西ゴビ-黄土地域の土壤に近いものの、地点による変化が明らかに認められる。例えば、包頭の黄砂は同地点の土壤の特徴である低い ϵ_{Nd} 値を示し、他地点と全く異なっている。これに対して、銀川の黄砂は同地点の土壤と似た値を示す。北京の黄砂は、イベントにかかわらずその全てが南西ゴビ-黄土地域の土壤と異なり、北京の土壤に近く北部中国地域の土壤の範囲に入っている。いっぽう、もっとも遠く離れた尕岐の黄砂は額済納旗の黄砂と似た組成を示す。

最も高い可能性として、黄砂がその移動の過程で他地域の土壤から発生した黄砂を取り込みながら、組成を変化させたというモデルが考えられる。中国各地における黄砂が表層土壤の組成と関係しているということは、こうした考えと調和的である。北京の黄砂に見られる比較的均質な組成は、北京では常に北西部にある北部中国からの土壤の寄与をより強く受けていることを示している。しかしながら、日本海にあり周辺地域からの土壤物質の供給が考えられない尕岐の黄砂は、もっとも遠くはなれ発生源にもっとも近いと考えられる額済納旗の黄砂と似ている。こうした相違は、黄砂がその移動過程で取り込む土壤物質が比較的下層に止まり、上層まで持ち込まれないためと考えれば説明可能である。

表2 2001年の黄沙の酢酸溶出成分の Sr 同位体組成と酢酸残渣成分の Sr - Nd 同位体組成

地点番号	試料番号	採取日	採取場所	粉塵濃度 (mg/m ³)	HOAc		HOAc		HOAc
					Leachate ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Residue ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Residue ¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	Residue ϵ_{Nd}	
1	EJ006	1997/3/24	Ejin Qi	額済納旗	2.200	0.711712	0.722106	0.512124	-10.02
1	EJ015	1997/4/28	Ejin Qi	額済納旗	1.900	0.710955	0.720174	0.512221	-8.14
1	EJ009	1997/4/5	Ejin Qi	額済納旗	1.700	0.709714	0.717903	0.512269	-7.21
2	YC014	1997/4/5	Yinchuan	銀川	7.900	0.710889	0.719621	0.512150	-9.51
3	BT020	1997/4/5	Baotou	包頭	9.200	0.711205	0.718394	0.511463	-22.91
4	EL011	1997/4/5	Erenhot	二連浩特	1.900	0.710498	0.717360	0.512125	-10.00
5	DT025	1997/4/6	Datong	大同	2.100	0.711646	0.719830	0.512081	-10.87
6	ZJ031	1997/4/6	Zhangjiakou	張家口	2.100	0.711256	0.720062	0.512147	-9.58
7	IK-017	2001.4.11-12	Iki	尕岐	0.180	0.710200	0.716612	0.512195	-8.63
8	JN027	2001.4.6-7	Jining	集寧	2.600	0.710607	0.718195	0.512223	-8.09
9	ZR032	1997/4/8	Beijing	北京	0.758	0.710283	0.714494		
9	ZR017	1997/3/2	Beijing	北京	0.882	0.710070	0.715002		
9	ZR022	1997/3/20	Beijing	北京	1.462	0.710050	0.715153		
9	ZR026	1997/3/23	Beijing	北京	0.834	0.710400	0.715133		
9	ZR042	1997/5/3	Beijing	北京	1.277	0.710195	0.715823		
9	ZR046	1997/5/14	Beijing	北京	2.870	0.710643	0.715865		

(4) 北京の黄砂の発生源

黄砂は20世紀後半から頻繁に発生し、特に1999-2000年以降多くなっていると報告^{1,2,3,4)}されている。気象学的な研究では、タクラマカンやゴビ砂漠西部での発生が多いと報告⁵⁾されている。一方、中国土壤の Sr-Nd 同位体組成の比較から、北京の黄砂の主な後背地は北京北西部の乾燥地域と考えられ、卓越する風向(北西-南東ないし西北西-東南東)や北京との距離が近いことも、こうした考えと調和的である。本研究で示唆されたように、黄砂が北京のはるか西方で発生する場合でも、黄砂の東方への移動過程で乾燥地域からの土壤物質の取り込みがある。乾燥化した地域に近くかつ風下側の地域ほど、黄砂ストームの到来に伴って取り込まれた土壤の寄与はより強く

なると考えられる。北京の黄砂に認められる北部中国地域の土壌物質の強い寄与は、北京北西部が乾燥化し黄砂の発生源になっているという考えを支持している。

(5) SO₂、O₃ 沈着実験

①温度・湿度影響

黄砂粒子は地表から上空へ輸送され、上空では長距離輸送されることを考慮して、温度を-20～25℃の範囲で変化させて沈着実験を行った。本実験の温度範囲では、乾燥、加湿条件下ともに、SO₂の積算暴露量に対する沈着速度への温度影響は見られなかった。また、沈着速度は温度に関わらず湿度影響を顕著に受け、加湿条件下ではほぼ一定の沈着速度が保たれたのに対し、乾燥条件下では積算暴露量の増加に伴って減少した(図11)。これは、乾燥条件下では黄砂粒子表面が徐々にSO₂によって飽和に近付いたため、沈着速度が減少したのに対し、加湿条件下では表面上の水分に水溶性であるSO₂が溶解することにより土壌のSO₂飽和吸着量が大きくなったため、一定の沈着速度が維持されたのではないかと推定された。

また、沈着したSの酸化率は、加湿した25℃の条件下においてのみ顕著に高くなった(図12)。これは、その他の条件下ではいずれも絶対湿度は極めて低い(0～3.9 g m⁻³)が、この条件下においてのみ絶対湿度が高く(18.5 g m⁻³)、表面に水膜が形成されたことが予測される。そのため、液相酸化が起きた可能性が示唆される。

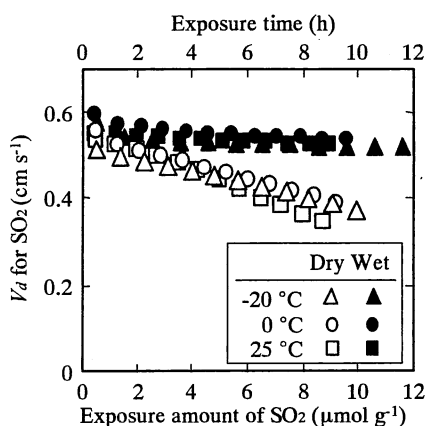


図11 SO₂暴露量と沈着速度の関係。

SO₂濃度：30ppbv
 ガス流量：1.0L/min
 相対湿度：2% (乾燥)、80% (湿潤)

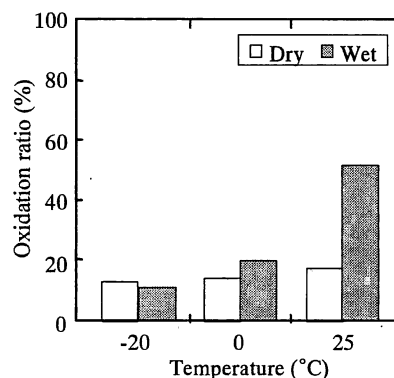


図12 各温度条件下におけるSO₂の酸化速度の違い。

SO₂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)

そこで、Sの酸化反応への表面水分量の影響をより詳細に評価するために、25℃の条件下で相対湿度(R. H.)を約2～80%で変化させて沈着実験を行った。なお、黄砂粒子表面上の水分において起こり得る液相酸化として、表面の水分に溶存した黄砂粒子中のFe³⁺やMn²⁺などの金属イオンを触媒とする酸化反応³⁾が考えられる。この液相酸化は溶液のpHに依存し、酸性側では有利であるが、塩基性側では抑制され、その酸化過程にはS(IV)濃度と金属イオンが関与する。

沈着実験の結果、酸化率は R. H. 30~50 %の時に最大となり、さらに湿度を上げると低下した(図 13)。このような傾向が見られた要因について、表面水分量は相対湿度に依存し、黄砂粒子中の成分の溶解量はその水分量に依存すると仮定すると、以下の2つの湿度範囲に分けて考えることができる。R. H. < 50 %の条件下においては、湿度の増加に伴い酸化率も増加した。この湿度範囲では、表面の水分への SO₂ の溶解によりその水分は酸性であると考えられ、上述した金属イオンを触媒とする液相酸化が有利であったと推測できる。そして、湿度の増加とともに酸化率が増加したのは、表面の水分が増加することにより金属イオンの溶存量が増加したためであると考えられる。一方、R. H. > 50 %の条件下においては、酸化率は湿度の増加に伴って減少した。この湿度範囲では SO₂ の沈着量は湿度に関わらずほぼ一定であったことから、水分中の S(IV) 濃度は減少したものと予測された。また、いずれの湿度範囲においても、表面の水分に黄砂粒子中に含有される Ca や Mg などのアルカリ土類金属成分の溶出が起これると考えられるが、湿度の増加に伴って S(IV) 濃度が減少する後者の湿度範囲においては、水分中の S(VI) 濃度による酸性度を上回る量のアルカリ土類金属成分が溶出し、相対的に塩基性に傾くことが予測される。したがって、後者の湿度範囲では、金属イオンを触媒とする液相酸化が抑制されたのではないかと考えられる。これらのことから、黄砂粒子と SO₂ の酸化反応には表面上の水分量が重要であると推察される。

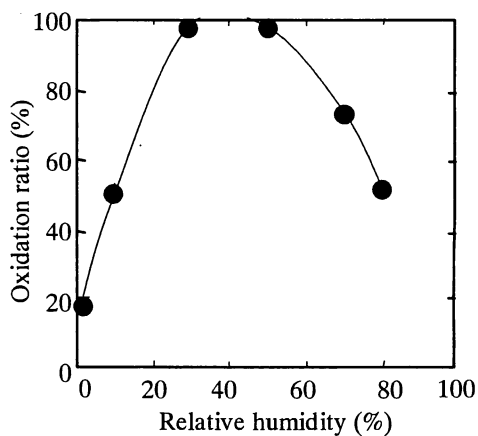


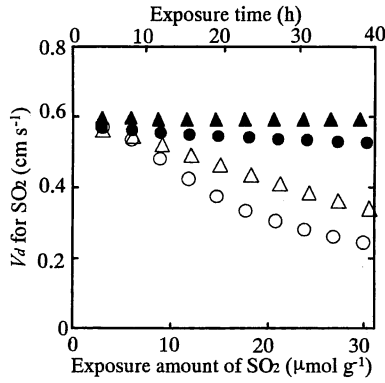
図13 SO₂の酸化速度に及ぼす濃度の影響。

SO₂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)

② O₃ 共存影響

SO₂ の乾性沈着速度の経時変化を図 14 に示す。反応初期においては、SO₂ の沈着速度への O₃ 共存影響はほとんど見られなかった。しかし、反応が進むにつれて、O₃ 共存条件下では SO₂ 単独時と比較し、乾燥および加湿の両条件下において SO₂ の沈着速度は増加した。この要因として、O₃ によって黄砂粒子と SO₂ との反応が促進されたことが考えられる。

また、乾燥および加湿の両条件下において、O₃ の共存によって S の酸化率が増加した(図 15)。さらに、S(VI)の増加量と O₃ の沈着量との間に正の相関が見られ、その直線の傾きがおよそ 0.2 であることから、沈着した O₃ の約 20 %が酸化に寄与したと推測できる。また、黄砂粒子中の SiO₂、α-Fe₂O₃、Al₂O₃ などの成分は O₃ を分解する⁴⁾ことが報告されており、沈着実験後に行った脱離実験においても O₃ は脱離せず、O₃ の沈着速度は SO₂ の影響をほとんど受けなかった。よって、この酸化反応は、黄砂粒子表面に化学吸着した SO₂ と O₃ 分解によって生成した活性種との不均一反応である⁵⁾ことが推察される。



Symbol	SO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)	R.H. (%)
○	ca. 30	0	<10
△	ca. 30	ca. 30	<10
●	ca. 30	0	ca. 70
▲	ca. 30	ca. 30	ca. 70

図14 SO₂暴露量に対する吸着速度の変化。

温度：25℃(一定)
ガス流量：1.0L/min(一定)

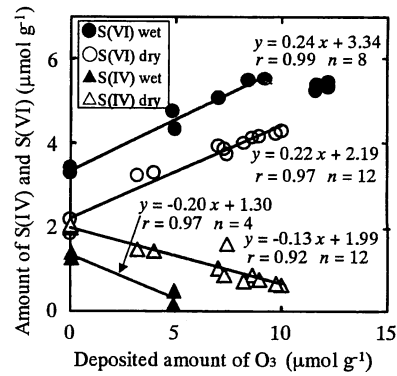


図15 O₃暴露量に対するSO₂の酸化動態変化。

SO₂濃度：30ppbv
O₃濃度：30-150ppbv
温度：25℃(一定)
ガス流量：1.0L/min(一定)
暴露時間：12hr(一定)

(6) SO₂の取り込みと酸化に対する共存成分の影響

① SO₂の取り込みに対する共存成分の影響

黄砂粒子上へのSO₂の取り込みに対する水分、NO₂とHNO₃の影響を評価するため、100 mgの土壌サンプル(シリンダー5個分)を塗布した反応器内に実験ガスを3時間導入し、そのときのSO₂の濃度変化をモニターで連続測定した。実験ガスには、①SO₂、②SO₂+NO₂、③SO₂+HNO₃の3種類を用いた。ガス濃度は約 4.0×10^{-12} molecules cm⁻³である。図16(a)に乾燥条件(相対湿度(RH)10%以下)におけるSO₂濃度比の経時変化を示す。SO₂単独条件において、濃度比は実験開始直後に30%まで減少した。その後、時間の経過に伴って濃度比は上昇し、最終的に70%まで達した。ガスの取り込みは鉱物粒子表面上の微小な液相を反応場に行っていることが推測されており⁶⁾、図16(a)でSO₂の取り込みが減少していることから、SO₂自身の取り込みに伴う液相の酸性化⁷⁾が考えられる。しかし、結果として反応器内に導入したSO₂のおよそ半分程度(0.66 μmol-SO₂/1.3 μmol-SO₂)がサンプルに取り込まれたことになり、黄砂粒子に対するSO₂の高い反応性が明らかになった。HNO₃を共存させた条件ではSO₂の取り込みの低下が加速する傾向が得られた。同実験におけるHNO₃の取り込み量はSO₂に比べて多く(0.82 μmol-HNO₃/1.4 μmol-HNO₃)、HNO₃由来のプロトンの供給によってサンプル表面の酸性化がさらに促進され、SO₂の取り込みが抑制された可能性が考えられる。一方、NO₂による影響は特に見られなかった。

加湿条件(RH 80%) (図16(b))では乾燥条件のような濃度の上昇傾向は現れず、実験の間ほぼ一定の濃度を維持した。取り込まれたSO₂の量は0.86 μmol-SO₂であり、乾燥条件と比べて大幅な取り込みの増加が見られた。また、NO₂やHNO₃の共存影響は観測されなかった。これらの要因として、加湿に伴うサンプル表面上の液相の成長が挙げられる。これによってSO₂の取り込み容量が増え、さらにSO₂取り込みによる酸性化が緩衝された可能性が高い。

② SO₂の酸化に対する共存成分の影響

黄砂粒子上に取り込まれたSO₂の酸化に対する水分、NO₂とHNO₃の影響を評価するため、あらかじめSO₂で暴露処理したサンプルに精製空気、NO₂とHNO₃を1時間暴露する実験を行った。サンプル中のSO₄²⁻とSO₃²⁻を抽出分析し、得られた結果と(2)式を用いて硫黄酸化率(ORS: oxidation ratio of sulfur)を算出した。

表3にORSに関する結果を示す。表中のSO₂(pretreated sample)はSO₂で前処理した土壌サンプルの結果である。まず、ブランク試験として乾燥条件において精製空気へのサンプルの暴露を行った。SO₂(pretreated sample)とSO₂→purified air(<10%RH)のORSを比較すると、有意な差がみられない。つまり、この実験条件では空気中の成分(主にO₂など)や低湿度条件がSO₂のさらなる酸化へほとんど寄与しないといえる。一方、水分、NO₂を共存させたそれぞれの暴露実験では著しいORSの上昇が見られ(SO₂→purified air(80%RH): 52%, SO₂→NO₂(<10%RH): 47%)、特にNO₂と水分の混合条件下ではORSがほぼ100%に達した(SO₂→NO₂(80%RH): 97%)。以上のことから、水分とNO₂がそれぞれSO₂酸化へ寄与し、さらにこれら共存成分によるSO₂酸化への相乗効果の可能性が示された。HNO₃に関して、乾燥条件においてSO₂の酸化に対する有意な影響はみられなかったが(SO₂→HNO₃(<10%RH): 38%)、加湿条件においてORSの大幅な上昇がみられた(SO₂→HNO₃(80%RH): 70%)。

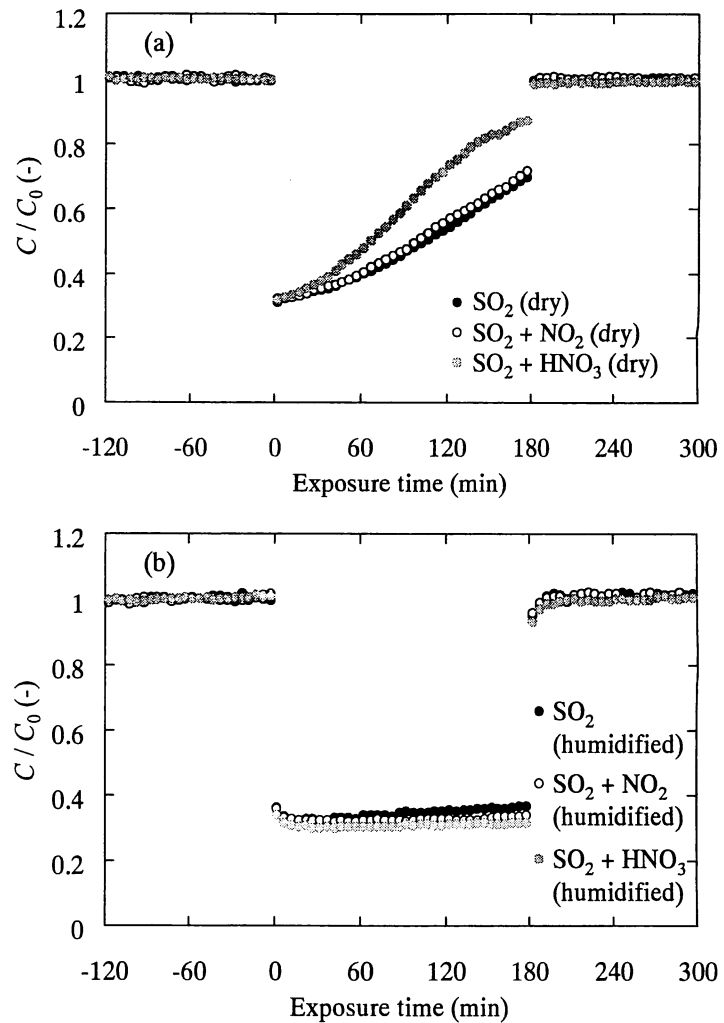


図16 共存ガス成分、濃度の違いによるSO₂吸着比(反応部出口濃度/入口濃度)の暴露経時変化。

【実験条件】

相対濃度：(a) 10% 以下、(b) 80%

黄砂粒子量：100 mg

実験湿度：298 K

入口部設定ガス濃度：SO₂, NO₂, HNO₃とも 4.0×10^{-12} md/cm³ (一定)

表3 各共存ガス (NO₂, HNO₃) が及ぼす粒子表面上に固定された SO₂ の酸化率の違いについて

Conditions	RH (%)	SO ₄ ²⁻ ^b	SO ₃ ²⁻ ^b	TS ^c	ORS ^d (%)	RFS ^e (%)	n
		(μmol g-sample ⁻¹)					
SO ₂ (Pretreated sample)		1.16 ± 0.34	2.92 ± 0.32	4.08 ± 0.03	28 ± 8	94 ± 3	3
SO ₂ → Purified air ^f	< 10	1.32 ± 0.11	2.87 ± 0.32	4.19 ± 0.15	31 ± 1	89 ± 1	2
	80	1.80 ± 0.26	1.62 ± 0.19	3.42 ± 0.06	52 ± 7	82 ± 4	2
SO ₂ → NO ₂ ^f	< 10	1.94 ± 0.19	2.20 ± 0.36	4.14 ± 0.17	47 ± 6	89 ± 2	2
	80	3.74 ± 0.00	0.13 ± 0.18	3.87 ± 0.18	97 ± 4	89 ± 4	2
SO ₂ → HNO ₃ ^f	< 10	1.33 ± 0.33	2.17 ± 0.24	3.51 ± 0.23	38 ± 8	86 ± 3	3
	80	2.09 ± 0.33	0.90 ± 0.11	2.99 ± 0.44	70 ± 1	84 ± 12	2

a. As a preprocess, 20 mg of the fresh soil samples was exposed to ca. 4.5×10^{12} molecules cm⁻³ of SO₂ for 60 min using the cylindrical flow reactor at 298 K and < 10 %RH, which is called "pretreated sample".

b. The blank level of SO₄²⁻ contents in the soil samples was 2.01 ± 0.16 μmol g-sample⁻¹ (n = 52). SO₃²⁻ was not detected in the fresh soil samples. Limit of detection (3σ) of sulfate was 0.49 μmol g-sample⁻¹, which using 3 times the blank standard deviation 3σ.

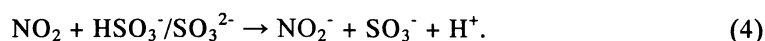
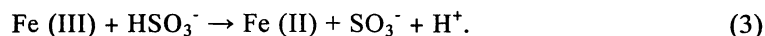
c. Total sulfur = SO₄²⁻ + SO₃²⁻.

d. The ORS values were calculated using Equation 1.

e. Recovery factor of sulfur (%) = [(amount of reaction products deposited onto the soil samples by the ion chromatograph)/(integrated amount of effluent gases from the reactor by the monitor)] × 100.

f. Purified air, ca. 4.5×10^{12} molecules cm⁻³ of NO₂ or HNO₃ were introduced into the reactor right after the preprocess.

硫黄酸化の反応経路として主に以下の2種類が考えられる(3), (4)式⁸⁾。生成した SO₃⁻は SO₅⁻を経て SO₄²⁻へと転換⁹⁾する。加湿条件では、サンプル表面上の水分増加に伴って金属成分の溶出が顕著となり、(3)式が支配的となった可能性が高い。また、HNO₃共存における ORS 上昇は、HNO₃ 取り込みによる酸性化が Fe (III)のさらなる溶出を引き起こしたことが原因と考えられる。



5. 本研究により得られた成果

現在までに得られた成果を以下に列記する。

- (1) 2001年4月6日から9日にかけて中国で生じた大規模な黄砂は、中国表層土との Sr-Nd 同位体組成の比較から、その主要な発生源がゴビ砂漠-黄土地域の北西であることが示唆された。
- (2) 北京の黄砂は、イベントにかかわらず北西部の土壌の寄与が強く、同地域の乾燥化が進行しているという考えを支持している。
- (3) 発生源からもっとも離れた壱岐では、発生源に近い額済納旗の黄砂と似た値を示した。これは、より遠くまで運ばれる上空の空気塊中の黄砂は、発生源の情報を多く保持しているためと考えられた。

- (4) 本年行った混合ガスによる検証実験において、 SO_2 と HNO_3 の総沈着量から見積もったプロトン量と SO_2 沈着減少量の間には正の相関があったことから、 HNO_3 沈着による黄砂粒子表面の pH 低下が SO_2 の沈着を抑制したと考えられた。
- (5) 2002 年の北京に飛来した黄砂は、どれも例年の中規模レベル以下の弱いものであった。
- (6) 北京の黄砂現象時の大気中 SO_2 濃度は、非黄砂時に比べて若干低下するものの、日本の平均濃度以上で存在することが確認された。
- (7) 黄砂粒子への SO_2 の乾性沈着に対する影響因子として温度、湿度および O_3 を選択し、黄砂粒子への SO_2 の乾性沈着速度と S の酸化状態を評価した。その結果、黄砂粒子表面上の水分および O_3 が沈着および酸化を促進すること明らかにした。
- (8) 黄砂粒子における SO_2 の取り込みと酸化に焦点を当て、水分と窒素酸化物の共存影響を調べ、 SO_2 の取り込みに対して、水分は促進に、 HNO_3 は抑制に働き、酸化に関してはすべての共存成分が促進に寄与することを明らかにした。実大気における黄砂粒子の変質に対し、水分や窒素酸化物が重要な支配因子となる可能性を示した。

6. 引用文献

- 1) Iwasaka, Y., Yamato, M., Imasu, R., Ono, A. (1988), Transport of Asian dust (KOSA) particles; importance of weak KOSA events on the geochemical cycle of soil particles. *Tellus*, **40B**, 494-503.
- 2) Mori, I., Nishikawa, M., Quan, H., Morita, M. (2002), Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosols at their origin. *Atmospheric Environment*, **36**, 4569-4575.
- 3) Grgic I., Hudnik V., Bizjak M. and Levec J. (1991), Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metal ions, *Atmospheric Environment*, **25**, 1591-1597.
- 4) 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.
- 5) 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, *Journal of Geophysical Research*, **107**, 10.1029/2002JD002051.
- 6) Erisman, J. W., Pul, A. V. (1994), Parameterization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone. *Atmospheric Environment*, **28**, 2595-2607.
- 7) Jayne, J. T., Davidovits, P., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S., Kolb, C. E. (1990), Uptake of SO_2 (g) by aqueous surfaces as a function of pH: The effect of chemical reaction at the interface. *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 6041-6048.
- 8) Turšič, J., Grgič, I., Bizjak, M. (2001), Influence of NO_2 and dissolved iron on the S (IV) oxidation in synthetic aqueous solution. *Atmospheric Environment*, **35**, 97-104.
- 9) Littlejohn, D., Wang, Y., Chang, S. G. (1993), Oxidation of aqueous sulfite by nitrogen dioxide. *Environmental Science and Technology*, **27**, 2162-2167.

7. 国際共同研究等の状況

- (1) 中国国家環境保護総局公認の「砂塵暴与黄砂对北京地区大気顆粒物影響的研究」プロジェクトグループとの国際共同研究の推進 (2001-2002)
- (2) 中国・日中友好環境保全センターJICAプログラムフェーズⅢ「黄砂・砂塵暴の発生、輸送、沈着及び対策に係る研究」との連携 (2002-2005)

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

〈論文 (査読あり)〉

- 1) I. Mori, M. Nishikawa, H. Quan, M. Morita: *Atmospheric Environment* 36, 4569-4575 (2002)
“Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosols at their origin”
- 2) 西川雅高、森 育子、谷村俊史、小柳秀明、狄 一安、李 燕、全 浩: *地球環境*, 7(2), 181-186 (2002)
「東アジアにおける黄砂現象とその化学的特徴」
- 3) A. Sorimachi, K. Sakamoto, H. Ishihara, T. Fukuyama, M. Uchiyama, H. Liu, W. Wang, D. Tang, X. Dong, H. Quan: *Atmospheric Environment*, 37(22), 3157-3166 (2003)
“Measurements of sulfur dioxide and ozone dry deposition over short vegetation in northern China-a preliminary study”
- 4) 西川雅高、森 育子: *沙漠研究*, 13(1), 31-34 (2003)
「中国の黄沙と日本の黄沙」
- 5) 小田淳子、西川雅高、黄 業茹、全 浩: *環境化学*, 13(3), 653-671 (2003)
「中国3都市における大気中の多環芳香族炭化水素類の汚染特性」
- 6) I. Mori, M. Nishikawa, T. Tanimura, H. Quan: *Atmospheric Environment*, 37, 4253-4263 (2003)
“Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport”
- 7) T. Nakano, and S. Ishihara: *Resource Geology*, 52, 29-36 (2003)
“Geochemical characteristics of the Akiyoshi limestones and their bearing on exploration for blind skarn deposits”
- 8) 中野孝教: *石灰石*, 232, 28-39 (2003)
「石灰岩の地球化学的情報から地球史と資源環境問題を読む」
- 9) Y. Yokoo, T. Nakano, M. Nishikawa, H. Quan: *Chemical Geology* 204, 45-62 (2004)
“Mineralogical variation of Sr-Nd isotopic and elemental compositions in loess and desert sand from the central Loess Plateau in China as a provenance tracer of wet and dry deposition in the northwestern Pacific”
- 10) T. Nakano, Y. Yokoo, M. Nishikawa, H. Koyanagi: *Atmospheric Environment*, 38, 3061-3067 (2004)
“Regional Sr-Nd isotopic ratios of soil minerals in northern China as Asian dust fingerprints”

- 11) Z. Sun, M. Nishikawa, Z. Wu, I. Mori, S. Matoba: Proceedings of China-Japan Joint Symposium on Environmental Chemistry, Beijing, 170 (2004)
“Scientific Prospect of a certified reference Material for study on the urban dust in china”
- 12) I. Mori, S. Matoba, T. Sano, Y. Di, H. Quan and M. Nishikawa: Proceedings of China-Japan Joint Symposium on Environmental Chemistry, Beijing, 207 (2004)
“Comparison of atmospheric particulate pretreatment methods for ICP-AES analysis”
- 13) S. Matoba, I. Mori, S. Hasegawa, K. Tanabe, M. Nishikawa: Proceedings of China-Japan Joint Symposium on Environmental Chemistry, Beijing, 310 (2004)
“Parallel testing of continuous monitoring equipment for PM2.5 and annual variation in PM2.5/SPM ratio”
- 14) X. Dong, H. Quan, Y. Chen, Y. Di, Y. Wang, L. Tang, N. Sugimoto, M. Nishikawa: Proceedings of China-Japan Joint Symposium on Environmental Chemistry, Beijing, 401-402 (2004)
“Application of lidar to sandstorm observation”
- 15) M. Nishikawa, I. Mori, S. Matoba, X. Dong and H. Quan: J. Aerosol Sci. S569-S570 (2004)
“Minutely monitoring of kosa aerosol (Asian mineral dust) in Beijing, China”
- 16) K. Sakamoto, H. Takada, and K. Sekiguchi: Atmos. Environ., 6961-6967 (2004)
“Influence of ozone, relative humidity, and flow rate on the deposition and oxidation of sulfur dioxide on yellow sand”
- 17) T. Ichinose, M. Nishikawa, H. Takano, N. Sera, K. Sadakane, I. Mori, R. Yanagisawa, T. Oda, H. Tamura, K. Hiyoshi, H. Quan, S. Tomura, T. Shibamoto: Environmental Toxicology and Pharmacology, 20, 48-56 (2005)
“Pulmonary toxicity induced by intratracheal instillation of Asian yellow dust (Kosa) in mice”
- 18) 的場澄人、森 育子、西川雅高、早狩 進：エアロゾル研究、20(3), 225-230 (2005)
「SPM を利用した黄砂検出の新たな試み」
- 19) T. Nakano, M. Nishikawa, I. Mori, K. Shin, T. Hosono, Y. Yokoo: Atmospheric Environment 39, 5568-5575 (2005)
“Source and evolution of the "perfect Asian dust storm" in early April 2001: Implications of the Sr-Nd isotope ratios”

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 竹内 均編：地球環境調査計測辞典 陸域編、フジ・テクノシステム、342-345 (2002)
「ストロンチウム同位体（執筆担当：中野孝教）」
- 2) 竹内 均編：地球環境調査計測辞典 陸域編、フジ・テクノシステム、410-414 (2002)
「土壌、火山、森林火災起源の物質の挙動と調査（執筆担当：西川雅高）」
- 3) 不破敬一郎、森田昌敏編：地球環境ハンドブック、朝倉書店、364-369 (2002)
「降水の化学組成（執筆担当：西川雅高）」
- 4) 日本エアロゾル学会編：エアロゾル用語集、京都大学学術出版会、24-25 (2004)
「2 概論「大気中の動態」（執筆担当：西川雅高）」

- 5) 日本エアロゾル学会編：エアロゾル用語集、京都大学学術出版会、156-157 (2004)
「11 気象・地球環境「黄砂，土壤，鉱物エアロゾル」（執筆担当：森 育子、西川雅高）」
- (2) 口頭発表 (学会)
- 1) 西川雅高、森田昌敏、森 育子、谷村俊史、全 浩：第 10 回環境化学討論会、松山 (2001)
「日本-中国同時観測した黄砂エアロゾルの特徴」
 - 2) 西川雅高、森 育子、森田昌敏、全 浩、狄一安：第 18 回エアロゾル科学技術研究討論会、東京 (2001)
「北京における大気エアロゾルの季節変動」
 - 3) 森 育子、西川雅高、森田昌敏、谷村俊史、全 浩：第 18 回エアロゾル科学技術研究討論会、東京 (2001)
「中国・日本で同時採取された黄砂エアロゾルの化学的特徴」
 - 4) 董旭輝、全 浩、狄一安、唐 莉、白雪椿、坂本和彦、穆海林、反町篤行、西川雅高：第 42 回大気環境学会年会、北九州 (2001)
「発生した砂嵐の転送経路と北京への影響」
 - 5) 董旭輝、全 浩、陳 岩、唐 莉、王雁鵬、白雪椿、杉本伸夫、西川雅高、坂本和彦：第 42 回大気環境学会年会、北九州 (2001)
「Lidar で観測した砂塵嵐データの解析」
 - 6) 横尾頼子、中野孝教、西川雅高、全 浩：日本地球化学会第 48 回年会講演要旨集、東京 (2001)
「中国北東地域に分布する砂漠土，黄土の地球化学」
 - 7) 西川雅高、森 育子、久我典克：砂塵嵐観測ネットワークに関する技術交流とセミナー、北京 (2001)
「日中共同研究の成果と今後の課題」
 - 8) 西川雅高：日本沙漠学会 2001 年度冬季公開シンポジウム、福岡 (2002)
「中国の黄砂、日本の黄砂」
 - 9) 小田淳子、西川雅高、黄 業茹、全 浩：第 11 回環境化学討論会、箱根 (2002)
「中国 3 都市における多環芳香族炭化水素類の大気環境での挙動」
 - 10) 森 育子、西川雅高、谷村俊史、董旭輝：第 19 回エアロゾル科学技術研究討論会、京都 (2002)
「砂塵嵐の移動経路上で採取された黄砂エアロゾルの化学的特徴」
 - 11) X. Dong, H. Quan, Y. Di, S. Ma, Y. Wang, K. Zhang, M. Nishikawa, I. Mori, K. Sakamoto: 第 19 回エアロゾル科学・技術研究討論会、京都 (2002)
“Impact of a heavy sandstorm observed in Beijing on 20 March 2002”
 - 12) 坂本和彦、高田尚枝、関口和彦：第 19 回エアロゾル科学技術研究討論会、京都 (2002)
「移流中における二酸化硫黄の黄砂粒子への沈着と酸化に関する研究」
 - 13) 董旭輝、全 浩、狄一安、馬 爽、王 雁鵬、張 坤、西川雅高、森 育子、坂本和彦：第 19 回エアロゾル科学技術研究討論会、京都 (2002)
「2002 年 3 月 20 日に北京に飛来した大砂塵暴の特徴」

- 14) 董旭輝、全 浩、歐陽 訥、陳 岩、孫 殿龍、西川雅高、杉本伸夫、森 育子：第 19 回
エアロゾル科学技術研究討論会、京都 (2002)
「北京における黄砂沈着量」
- 15) M. Nishikawa, I. Mori, X. Dong: Proceedings of International Workshop on Environmental
Problems in East Asia, Kyoto (2002)
“Characteristics of Kosa Aerosol and Urban Aerosol in Beijing”
- 16) M. Nishikawa, I. Mori, Y. Di, and H. Quan: 6th International Aerosol Conference, Taipei, Taiwan
(2002)
“Source Impacts of Fall-out Dust in Beijing”
- 17) I. Mori, M. Nishikawa, X. Dong : 6th International Aerosol Conference, Taipei, Taiwan (2002)
“Chemo-dynamics of Kosa Aerosol in Northeast China”
- 18) K. Sakamoto, Y. Horita, H. Takada, A. Sorimachi, K. Sekiguchi, Q. Wang, H. Ishihara, and M.
Nishikawa, : Third Asian Aerosol Conference, to be holded in Hongkong (2003)
“Study on dry deposition of sulfur dioxide and nitric acid to yellow sand particles”
- 19) 中野孝教：第 61 回石灰石鉱業協会年会（招待講演）(2002)
「石灰岩の地球化学的情報から資源と環境」
- 20) 細野高啓、中野孝教：第 52 回資源地質学会年会 (2002)
「菱刈熱水性金鉱脈の Sr-Pb 同位体的特徴－金の深部フルイドからの寄与について」
- 21) 飯田洋介、中野孝教：67 回陸水学会 (2002)
「花崗岩地域における渓流水の水質形成と陽イオン交換反応」
- 22) 有田真、中野孝教：第 43 回大気環境学会 (2002)
「北岳における酸性雨の地球化学」
- 23) 中野孝教、細野高啓：地震研究所シンポジウム (2003)
「南九州地域の下部地殻の Sr、Nd、Pb 同位体的特徴」
- 24) 中野孝教：第 47 回生態学会 (2003)
「ストロンチウム同位体からみたカルシウム動態」
- 25) 西川雅高、森 育子、的場澄人：第 12 回環境化学討論会、新潟 (2003)
「降水中の化学成分濃度の経月変化」
- 26) 森 育子、西川雅高、的場澄人、荒生公雄、谷村俊史、全 浩：第 20 回エアロゾル科学・
技術討論会、つくば (2003)
「2002 年 3 月の大黃砂時に採取されたエアロゾルの化学的特徴」
- 27) 森 育子、市瀬孝道、全 浩、董 旭輝、西川雅高：第 20 回エアロゾル科学・技術討論会、
つくば (2003)
「黄砂と肺の炎症」
- 28) I. Mori, T. Tanimura, Y. Di, M. Nishikawa: 2nd International Workshop on Mineral Dust, Paris
(2003)
“Size Distribution of Aerosols Collected during Kosa (Asian Dust) Events”

- 29) 西川雅高、市瀬孝道、森 育子、高野裕久、世良暢之、定金香里、柳沢利枝、日吉孝子、全 浩、董 旭輝：第 44 回大気環境学会年会、京都市、423 (2003)
「動物実験に用いた黄砂試料の特徴」
- 30) 市瀬孝道、西川雅高、高野裕久、世良暢之、定金香里、森 育子、吉田成一、柳沢利枝、日吉孝子、川里浩明、安田愛子、全 浩、董 旭輝：第 44 回大気環境学会年会、京都市 (2003)
「黄砂の肺毒性 I. 肺の病理と肺胞洗浄液中の炎症細胞の変化」
- 31) 定金香里、世良暢之、市瀬孝道、高野裕久、西川雅高、森 育子、吉田成一、柳沢利枝、日吉孝子、川里浩明、安田愛子、全 浩、董 旭輝：第 44 回大気環境学会年会、京都市 (2003)
「黄砂の肺毒性 II. 肺胞洗浄液中のサイトカイン・ケモカインの変化と 8-OHdG の生成」
- 32) 市瀬孝道、定金香里、西川雅高、高野裕久、森 育子、柳沢利枝、日吉孝子、全 浩、董 旭輝：第 44 回大気環境学会年会、京都市 (2003)
「黄砂の抗原特異的-IgG1, IgE 抗体産生に及ぼす影響」
- 33) 市瀬孝道、定金香里、高野裕久、西川雅高、森 育子、柳沢利枝、日吉孝子、川里浩明、安田愛子、全 浩、董 旭輝：第 44 回大気環境学会年会、京都市 (2003)
「ダニ抗原誘発性好酸球性気道炎症に対する黄砂の影響 □. 肺の病理と肺胞洗浄液中の炎症細胞の変化」
- 34) 定金香里、市瀬孝道、高野裕久、西川雅高、森 育子、柳沢利枝、日吉孝子、川里浩明、安田愛子、全 浩、董 旭輝：第 44 回大気環境学会年会、京都市 (2003)
「ダニ抗原誘発性好酸球性気道炎症に対する黄砂の影響 □. 肺組織と気管支・肺胞洗浄液中のサイトカイン・ケモカインの変化」
- 35) 堀田陽一、高田尚枝、反町篤行、関口和彦、王 青躍、石原日出一、西川雅高、坂本和彦：第 44 回大気環境学会年会、京都市 (2003)
「黄砂粒子への二酸化硫黄の沈着に対する硝酸の影響」
- 36) 的場澄人、早狩 進、西川雅高、森 育子：第 44 回大気環境学会年会、京都市、570 (2003)
「春期の SPM 濃度変化から抽出した黄砂イベントの経年変化」
- 37) 反町篤行、坂本和彦、石原日出一：第 44 回大気環境学会年会、京都市、446 (2003)
「中国土壤への酸性ガスの乾性沈着に関する研究」
- 38) 西川雅高：ウェザーワールド 2005、品川区 (2005)
「「黄砂」に関する研究史と最近の話題」
- 39) 小田淳子、宮川雅充、西川雅高、今村清：第 14 回環境化学討論会、大阪市 (2005)
「4 か国のの大気粉じん中に観察された多環芳香族炭化水素類の汚染評価－中国・チリ・ベトナム・日本の比較－」
- 40) 森 育子、西川雅高：第 21 回気象環境研究会「黄砂（風送ダスト）問題と農林業」、つくば市 (2005)
「黄砂エアロゾルの化学的性質」
- 41) 森 育子、西川雅高：第 46 回大気環境学会年会、名古屋市 (2005)
「化学成分から見た黄砂の特徴－黄砂実態解明調査結果をもとに－」

42) 市瀬孝道、定金香里、高野裕久、柳澤利枝、西川雅高、森 育子、日吉孝子：第 46 回大気環境学会年会、名古屋市 (2005.9)

「黄砂、 Al_2O_3 及び SiO_2 の気道炎症憎悪作用に関する実験的研究」

(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）

特別集会 I 「黄砂に関する調査・研究の取り組みと最近の動向」、第 46 回大気環境学会、名古屋 (2005)

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) NHK Radio Japan : Japan and World 44Minutes (2001 年 6 月 14 日、14:15～14:59)
- 2) 青森放送：ラジオ番組「エネルギー・サロン」(2001 年 6 月 17 日、17:00～17:30)
- 3) FM 青森：ラジオ番組「エネルギー・サロン」(2001 年 6 月 22 日、15:00～15:30)
- 4) 中国新聞：黄砂はなぜこの時期にやってくるの？(2002 年 2 月 17 日)
- 5) 秋田さきがけ：西風にのって飛来(2002 年 3 月 29 日、P.10)
- 6) テレビ朝日：素敵な宇宙船地球号(2002 年 3 月 31 日、23:25～23:55)
- 7) 朝日新聞：黄砂、3 年連続の「当たり年」中国の乾燥化進み(2002 年 4 月 3 日)
- 8) 日本経済新聞：黄砂の発生源つかめ(2002 年 4 月 7 日)
- 9) NHK 総合テレビ：スタジオパークからこんにちは(2002 年 4 月 11 日、13:05～14:00)
- 10) NHK 衛星放送：黄砂研究最前線(2002 年 4 月 13 日)
- 11) 北日本新聞：黄砂 8 回観測史上最多(2002 年 4 月 13 日)
- 12) 北海道新聞：黄砂 どんどん道内へ(2002 年 4 月 11 日、P.31)
- 13) 日本経済新聞：黄砂観測最多に(2002 年 4 月 16 日)
- 14) 富山新聞：黄砂対策に富山の技術(2002 年 4 月 19 日)
- 15) 産経新聞：黄砂・猛威 航空機発着に影響(2002 年 5 月 8 日、P.1)
- 16) 毎日新聞：黄砂拡大 米にまで(2002 年 5 月 10 日、P.13)
- 17) 読売新聞：黄砂と地球環境(2002 年 5 月 15 日、P.13)
- 18) 北日本新聞：ことしの県内黄砂飛来少なめ？(2003 年 4 月 3 日、P.29)
- 19) 夕刊 読売新聞：「黄砂」激減(2003 年 7 月 24 日、P.3)
- 20) NHK 教育テレビ：「酸性雨を調べる」大気と酸性雨(2004 年 1 月)
- 21) ANN スーパーJチャンネル(2004 年 4 月 17 日、黄砂について 3～4 分ほど紹介)
- 22) スーパーJチャンネル(2004 年 4 月 22 日、黄砂について 3～4 分ほど紹介)
- 23) 東京新聞・中日新聞：ことしは黄砂襲来？(2006 年 2 月 21 日)

(6) 受賞等

- 1) 西川雅高：中国環境科学学会会長賞（2002年3月28日）
- 2) 森 育子、西川雅高：日本エアロゾル学会井伊谷賞（2003年8月）

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

- (1) 東北アジア環境・文化交流連合（日本側組織委員長：馳浩衆議院議員、韓国側組織委員長：姜云太国会議員、中国側組織委員長：高占祥全国政協常任委員）が日中韓三国共同で行う黄砂問題解決のための政策的事業への寄与。
- (2) 環境省が実施する「黄砂実態解明調査」の地点選定やモニタリング手法への貢献。
- (3) 国連組織（UNESCO, ESCAP, UNCCD）が行う ADB/GEF による黄砂モニタリング手法のマスタプラン作りに貢献。