

2010年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の個別粒子分析

中口 讓^{a,b,c)}、藤原 司^{c)}、武田光市^{c)}、佐野 到^{a,b,c)}

An individual particle analysis of Asian-dust particles collected
at Higashiosaka Japan in 2010

Yuzuru Nakaguchi^{a,b,c)}, Tsukasa Fujiwara^{c)}, Koichi Takeda^{c)}
and Itaru Sano^{a,b,c)}

a)School of Science and Engineering, Kinki University

b)Research Institute for Science and Technology, Kinki University

*c)Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Kinki
University*

(Received 10, December, 2012)

Abstract

Particulate samples were collected by air sampler during the Asian dust storm events in March 2010 at Higashiosaka, Japan. The elemental composition of individual particles was determined by using a scanning electron microprobe equipped with an energy-dispersive X-ray analyzer (SEM-EDX). According to elemental compositions for below 2.5 μm (PM_{2.5}), 85.4% of the particles in March 2010 were Si-rich. For the 2.5 to 10 μm (PM₁₀), 80.9% of the particles were also Si-rich. According to the detail classification of Si-rich particles, the composition of Si-rich particles of surface soil samples collected at Ulaanbaatar and Han Uul in Mongolia were similar to the particles samples collected at Higashiosaka. The origin of Asian dust storm particles collected at Higashiosaka might be transported from the Mongolian desert. The back trajectory analysis supported these results. The number of Asian dust storm particles below 2.5 μm adsorbing sulfur oxides was increased from 2007 to 2010.

Keywords: Individual particle analysis, Asian Dust, PM_{2.5}, Higashiosaka

1. 緒言

黄砂は東アジアの砂漠地帯を舞い上がり、春頃になると毎年のように日本に飛来する大規模な大気塵象で、飛来時には日本の浮遊粒子状物質の環境基準値を超えることが多く、視界不良をもたらしている。近年、この黄砂に環境汚染物質が付着し、その影響を日本にもたらす、いわゆる「越境汚染」が問題となっている。特に、九州地方では黄砂時には浮遊粒子状物質（PM_{2.5}）の濃度が環境基準値を超えることが新聞報道されている。これまで中口らは東大阪市において黄砂粒子を捕集し、個別粒子分析の結果から黄砂粒子のタイプ別分類を行ってきた。2005年の4月に観測された大規模黄砂時には、粒径 2.5 μm 以下の粒子（PM_{2.5}）の主要な粒子は Si-rich 粒子（76.0%）であり、次いで Na-rich 粒子（14.0%）、Fe-rich 粒子（4.0%）が多く存在し、粒子径 2.5~10.0 μm の粒子（PMc）の主要な粒子は Si-rich 粒子（93.0%）であり、次いで Ca-rich 粒子（3.7%）、Na-rich 粒子（2.3%）が多く存在すること、さらに 2006年4月に観測された黄砂では PM_{2.5}、PMc ともに Si-rich 粒子が大部分を占め、それぞれ 99.7%、97.0%であることを報告した¹⁾。山口らは 2007年5月に観測された黄砂では、PM_{2.5}、PMc ともに Si-rich 粒子が占める割合が大きく、それぞれ 95.1%、94.5%であった。2008年

3月には小規模な黄砂が観測され、PM_{2.5}、PMc ともに Si-rich 粒子の占める割合が大きく PM_{2.5} では 95.9%、PMc では 81.4%であった²⁾。Si-rich 粒子をより細分化してその組成比と後方流跡線解析の結果から、2008年4月に東大阪市に飛来した黄砂はモンゴルの Saynshand 付近で巻き上げられた黄土が到達した可能性を指摘した²⁾。また個別粒子分析の結果（Al-S-Ca の相対重量比）から黄砂に付着して日本もたらされる人為起源硫黄酸化物の寄与については年々増加する傾向も報告した。そこで本研究では、引き続き東大阪市に飛来する黄砂粒子を捕集し、個別粒子分析を行い、元素組成分析の結果から起源を、また黄砂粒子に占める人為起源硫黄酸化物吸着粒子の割合について調査した。

2. 実験

2-1 黄砂試料の採取

試料採取点を Fig.1 に示したが、黄砂試料は 2010年3月20日0時~22日0時に大阪府東大阪市の近畿大学本部キャンパス構内の 22号館屋上（34° 39' N、135° 35'E、地上高度 20 m）にてパーソナルエアサンプラー（柴田科学機器社製 NWPS-35H）にガラス繊維フィルター（東京ダイレック社製フッ素樹脂処理）をセットし、ミニポンプ（柴田科学機器社製 MP-Σ 300 型）で吸引し捕集した。パーソナルエアサン

プラーの分粒特性は、PM10 は粒径 $10 \mu\text{m}$ の粒子を 50%カット、PM2.5 は粒径 $2.5 \mu\text{m}$ の粒子を 50%カットする。

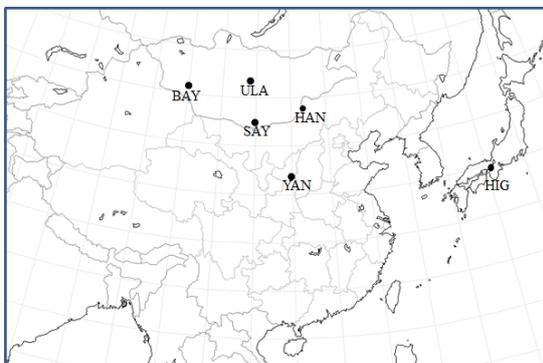


Fig. 1 Location of sampling site

BAY:Bayan Ondor (Mongolia), ULA:Ulaanbaatar(Mongolia)
SAY:Saysand(Mongolia), HAN:Han Uul(Mongolia),
YAN:Yanan(China), HIG:Higashiosaka(Japan)

2-2 個別粒子分析

試料採取後のフィルターはデシケーター内で乾燥保存したのち、 5 mm 角にカットし、導電性カーボン両面テープを用いてアルミニウム試料台に貼り付け、オスミウムコーターにてオスミウムを 20 nm の厚さになるように蒸着した。オスミウムを蒸着した試料台を SEM-EDX にセットし、走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S-4800 型）により無作為に粒子を 300 個選び、形状観察を行った。次にエネルギー分散型 X 線分析装置（堀場製作所製 EX-420 型）により、選んだ粒子の主要元素組成分析を行い、各元素の重量パーセント濃度を算出した。

2-3 粒子の主要構成元素による粒子のタイプ別分類方法

粒子の起源を解析するために、

Okada と Kai (2004) が行った大気エアロゾル粒子の分類法を用いて試料中の粒子の分類を以下の手順で行い³⁾、以下の式より各元素の重量濃度比を求めた。なお、炭素、酸素、フッ素は計算式より削除した。

$$P(X) = X / (\text{Na} + \text{Mg} + \text{Al} + \text{Si} + \text{P} + \text{S} + \text{Cl} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Ti} + \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Cu} + \text{Ba} + \text{Zn} + \text{Pb})$$

求めた重量比を基に粒子の分類を行った。粒子中に最も多く含まれる元素を X とすると、その粒子は X-rich と表記した。さらに“X-rich”粒子の中でも X の重量% $P(X)$ が 65% 以上のものは“X-dominant”と表記した。また、X の次に多く含まれる元素を Y とすると、 $P(X)$ が 65% より小さく、Y の重量% $P(Y)$ が 20% 以上のときは“X-Y”と表記した。さらに、 $P(X)$ 65% より小さく、かつ $P(Y)$ が 20% より小さい場合は“X-other”と表記し分類を行った。

2-4 PM2.5 および PM10 の重量濃度測定

PM2.5 および PM10 の重量濃度の測定は β 線式粉じん計（紀本電子工業社製 SPM-613D）により 1 時間ごとの各重量濃度を測定した。

2-5 後方流跡線解析

後方流跡線解析にはアメリカ海洋大気管理局（NOAA）より公開されている HYSPLIT4 Model を使い、初期高度は 1500 m と 2000 m を選択した。後方流跡線解析は過去 5 日

間について行った。

3. 結果および考察

3-1 大気中浮遊粒子状物質 (PM10, PM2.5) の変動

大気中の PM10 および PM2.5 の時間変化を Fig.2 に示したが、3月21日5時頃から同日15時にかけて非常に大きなピークが見られ、特に7時から8時にかけては PM10 が $0.74\text{mg}/\text{m}^3$ 、PM2.5 が $0.38\text{mg}/\text{m}^3$ 、と PM2.5 は環境基準 ($35\mu\text{g}/\text{m}^3$) を大幅に上回る濃度であった。黄砂の平均粒径は $4\mu\text{m}$ と言われており、PM10 と PM2.5 の差、すなわち PMc が高濃度となっているこの時間帯に大規模な黄砂が飛来していたと考えられる。さらにこの時間帯では目視においても大気中で黄砂が確認でき、視程距離も 2 km 程度になっていた。

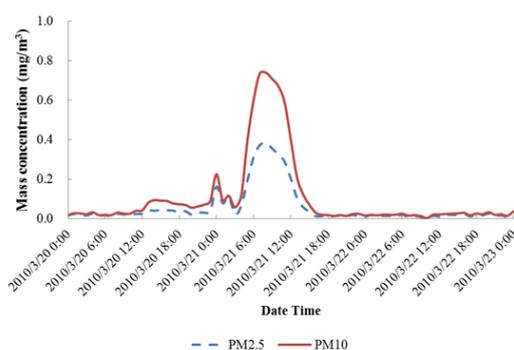


Fig.2 Temporal changes of mass concentration of PM₁₀ and PM_{2.5} over Higashiosaka from March 20 to March 23 in 2010

3-2 元素組成による粒子のタイプ別分類

PM2.5、PMc 粒子の元素組成による粒子のタイプ別分類結果を Table 1 に示した。またそれぞれの円グラ

Table 1 Number of particles categorized using elemental composition (%)

Type of particle		PMc	PM2.5
Number of particles		298	294
Al-rich	Al-Si	1.7	1.7
	Al-other	0.3	-
Total		2.0	1.7
Ca-rich	Ca-dominant	2.4	3.1
	Ca-Mg	0.3	0.3
	Ca-Si	3.7	3.1
	Ca-other	4.7	1.0
Total		11.1	7.5
Fe-rich	Fe-Si	1.0	0.7
	Fe-other	0.7	1.0
Total		1.7	1.7
Mg-rich	Mg-Ca	-	0.7
	Mg-Si	1.7	0.3
Total		1.7	1.0
Na-rich	Na-dominant	0.3	-
	Na-Cl	0.3	-
	Na-S	0.3	1.0
	Na-Si	1.0	-
	Na-other	-	0.7
Total		2.0	1.7
S-rich	S-dominant	-	0.3
	S-Ca	0.3	-
Total		0.3	0.3
Si-rich	Si-dominant	11.1	9.9
	Si-Al	27.5	23.8
	Si-Ba	0.3	0.3
	Si-Ca	1.3	4.8
	Si-Fe	3.4	1.4
	Si-Mg	0.7	0.7
	Si-Na	4.4	7.5
	Si-S	0.3	-
	Si-Ti	-	0.3
	Si-other	31.9	36.7
	Total		80.9
Ti-rich	Ti-dominant	-	0.3
	Ti-Fe	-	0.3
	Ti-other	0.3	-
Total		0.3	0.7

フを Fig.3 に示した。PM2.5 は Si-rich 粒子が 85.4%、次いで Ca-rich 粒子が 7.5%を占めており、PM2.5 粒子の大部分を陸起源の土壌粒子が大部分占めていると考えられる。PMc 粒子でも同様に Si-rich

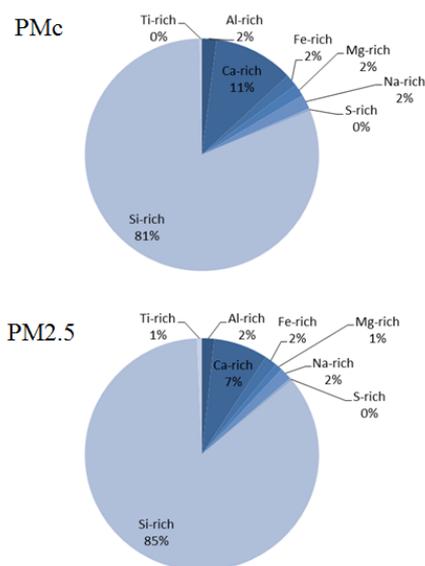


Fig.3 Type of aerosol particles over Higashiosaka evaluated by EDX analysis

粒子が 80.9%、Ca-rich 粒子が 11.1%を占めており、PM2.5 粒子と同様に陸起源の土壌粒子が大部分を占めていると考えられる。また、PM2.5、PMc 粒子の、その他の元素組成についても顕著な差は認められず、黄砂時の微小粒子 (PM2.5) は同一起源の粗大粒子 (PMc) の風化等による小粒子化により生成したものと考えられる。

3-3 Si-rich 粒子細分化による起源の推定

東大阪市に飛来した黄砂の起源を解明するため、中国、モンゴルで採取された表層土の SEM-EDX 分析により粒子のタイプ別分類を行ってきた^{1,2)}。黄砂粒子はタイプ別分類の結果、そのほとんどが Si-rich 粒子が占めることがわかっており、Si-rich 粒子をより詳しく分類することにより起源推定が可能と考えら

れる。

Fig.4 および Table 2 に 2010 年 3 月 21 日に東大阪市で捕集した黄砂粒子 (PM2.5、PMc)、モンゴルの Ulaanbaatar、HanUul、Saysand、Bayan Ondor、中華人民共和国 Yanan の表層土の Si-rich 粒子を詳細に細分化したタイプ別分類結果も併せて示した。PM2.5 の粒子については Si-other 粒子が最も多く、43%を占めており、次いで Si-Al 粒子が 28%、Si-dominant 粒子が 11%と比較的多く存在していた。PMc 粒子については、PM2.5 と同様に Si-other 粒子が最も多く 39%を占めており、次いで、Si-Al 粒子が 34%、Si-dominant 粒子が 14%と、比較的多く存在していた。PM2.5、PMc ともに Na-rich 粒子の存在量は少なく大気中を移動する過程での、海塩の付着による影響は少ないものと考えられた。2010 年 3 月に東大阪市に飛来した黄砂の Si-rich 粒子を細分化し粒子を多い順に並べると、PM2.5、PMc ともに Si-other 粒子 > Si-Al 粒子 > Si-dominant 粒子 > Si-Na 粒子となる。一方、モンゴルや中国の表層度の Si-rich 粒子の分類結果を見ると Ulaanbaatar、Han Uul は Si-other 粒子 > Si-Al 粒子 > Si-dominant 粒子 > Si-Na 粒子の順、Bayan Ondor は Si-other 粒子 > Si-dominant 粒子 \geq Si-Al 粒子 > Si-Na 粒子の順、そして Yanan は Si-other 粒子 > Si-dominant 粒子 > Si-Na 粒子 > Si-Al 粒子の順となっ

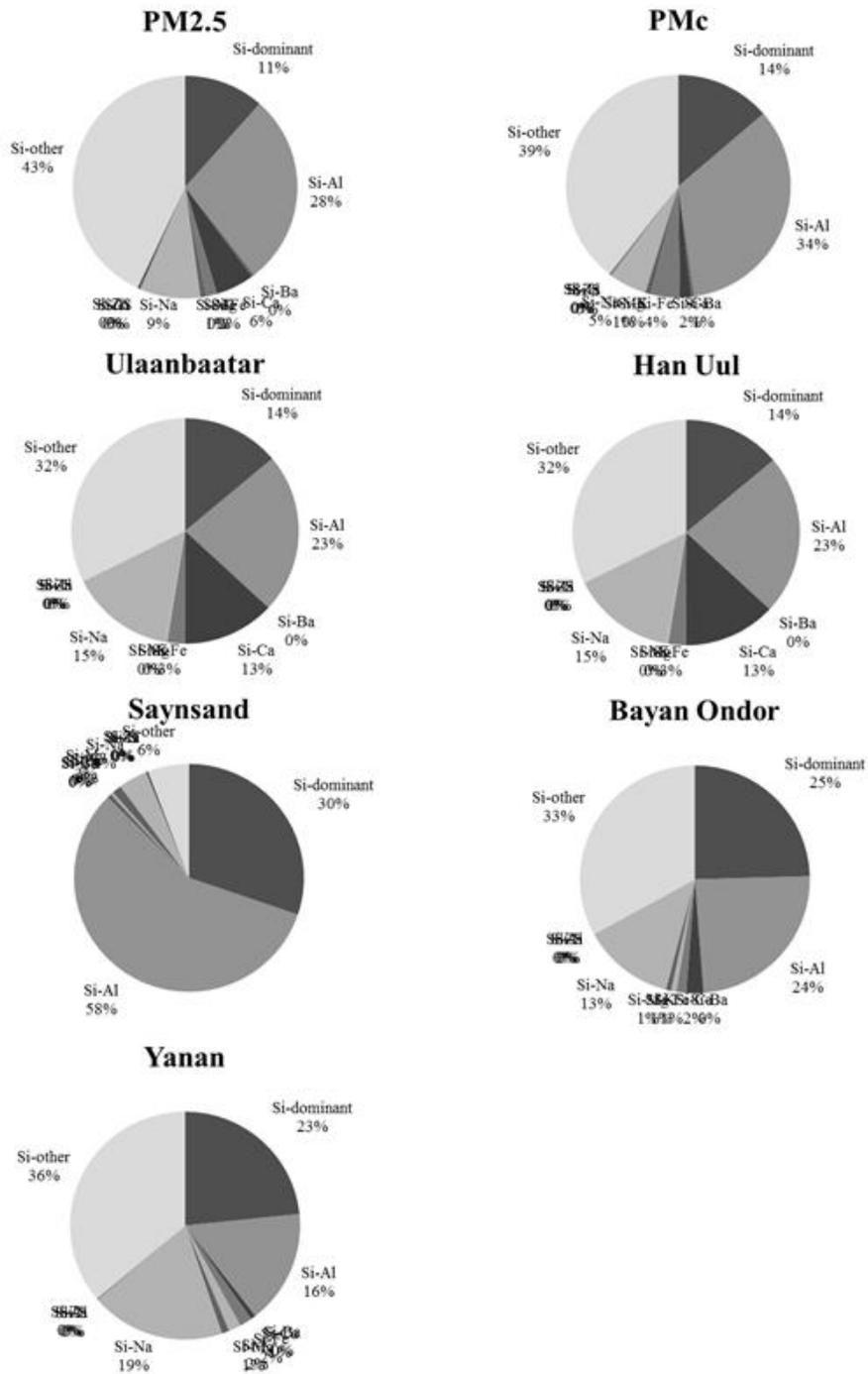


Fig.4 Composition of Si-rich particles

Table 2 Classification of Si-rich particles

Type of Si-rich particle	Aerosol		Soil				
	PM _{2.5} * ¹	PM _c * ¹	Ulaanbaatar* ¹	Han Uul* ²	Saynsand* ²	Bayan Ondor* ¹	Yanan* ³
Si-dominant	11.6	13.7	13.9	13.9	30.2	24.6	23.4
Si-Al	27.9	34.0	23.0	23.0	57.3	24.2	16.2
Si-Ba	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Si-Ca	5.6	1.7	13.2	13.2	0.3	2.4	0.7
Si-Fe	1.6	4.2	2.5	2.5	0.3	1.4	1.8
Si-K	0.0	0.0	0.4	0.4	0.3	0.7	1.8
Si-Mg	0.8	0.8	0.0	0.0	1.3	0.7	1.0
Si-Na	8.8	5.4	14.8	14.8	4.1	13.0	18.8
Si-S	0.0	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Si-Ti	0.4	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0
Si-Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Si-other	43.0	39.4	32.3	32.3	5.8	33.0	36.0
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

*1:This work, *2:Nakaguchi, et al (2007), *3:Y amaguchi, et al (2009)

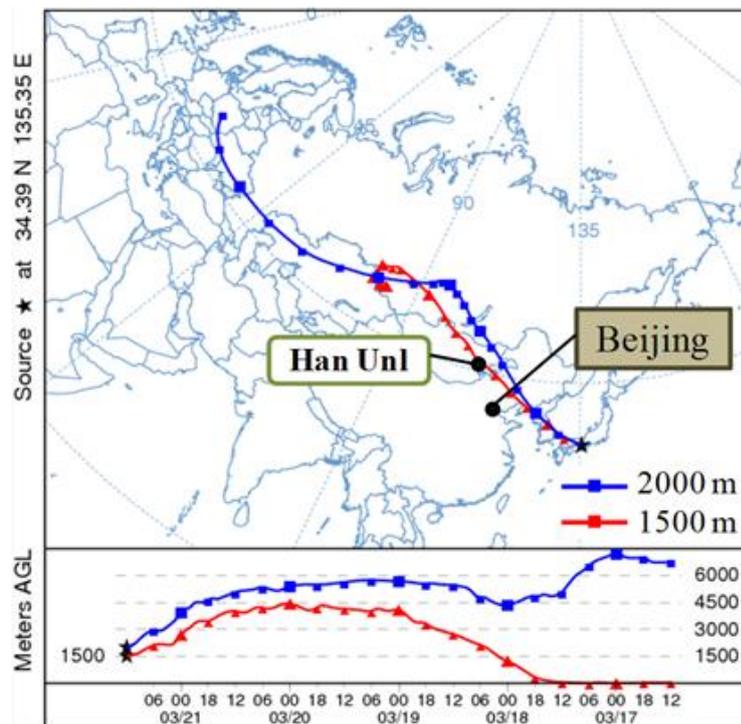


Fig.5 Backward trajectories from 1500 m and 2000 m altitude above Higashiosaka and started 0:00 (UTC), March 21, 2010.

ており、Si-rich 粒子を細分化した粒子の組成や存在量から判断すると2010年3月はモンゴルのUlaanbaatarやHan Uulが起源と推定される。Fig.5に2010年3月21日の東大阪上空1500mと2000mの後方流跡線を示したが、1500m上空大気についてみれば、モンゴルHan UulやUlaanbaatar上空を通過してきており、Si-rich 粒子を細分化したタイプ別分類結果により起源推定の結果を支持していた。

3-4 Si/Ca 比からみた人為起源硫黄酸化物の寄与

EDX 分析の元素存在量から S/Ca の相対重量比をもとめ、黄砂粒子に吸着した人為起源硫黄酸化物の寄与率を推定した。大気中に存在する Ca、S には CaSO_4 などの土壌起源、海塩などの海洋起源のものがある。土壌起源の Ca には CaCO_3 や CaSO_4 を起源とするものが存在するが、 CaCO_3 は S を含んでいないので S/Ca 比は 0、それに対し CaSO_4 の S/Ca 比は 0.8 である。従って S/Ca 比が 0.8 以上の粒子は土壌起源以外の硫黄、すなわち人為起源硫黄酸化物を吸着した粒子となる。また海水中にも Ca や S は存在するが、Na-rich 粒子、Cl-rich 粒子はすべて海洋起源とみなし、これら粒子はデータから除外した。

2010年3月に捕集した黄砂試料で人為起源硫黄酸化物が吸着した粒子数は PM2.5 粒子では 294 個中 40 個

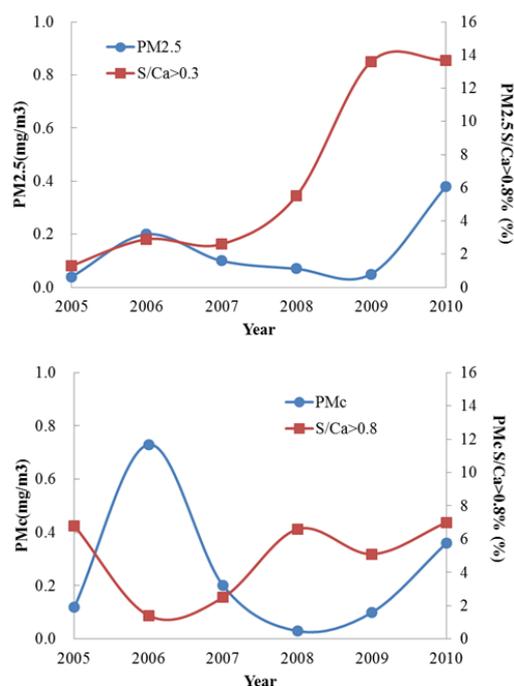


Fig. 5 Change of number fraction(%) of Asian-dust particles adsorbed sulfur compound

(13.7%)、PMc 粒子 298 個中 21 個 (7.0%) であった。Fig.5 に 2005 年から 2010 年かけて日本にもたらされた人為起源硫黄酸化物が吸着した黄砂粒子の割合の変化を PM2.5 と PMc の変化とともに示した。まず、PM2.5 は 2005 年から 2006 にかけていったん上昇したした後、2009 年にかけて徐々に減少し、2009 年から 2010 年で増加する傾向を示した。人為起源硫黄酸化物が吸着した PM2.5 の割合は 2005 年から 2007 年にかけてはごくわずかに増加したが、2007 年から 2009 年にかけて急激に増加し 2009 年から 2010 年にかけてほとんど変化はなかった (約 14%)。PMc については 2005 年から 2006 年にかけては大規模黄砂の影響により急激に増加した。2006 年から 2008 にかけては減少する傾向を

示し、2008年から2010年にかけては増加する傾向を示している。人為起源硫黄酸化物が吸着したPMcの割合は2005年から2006年にかけては減少、2006年から2008年にかけては増加、2009年にはいったん減少するが2010年には再び増加した。以上の結果より、人為起源硫黄酸化物が吸着した黄砂粒子の割合は近年増加する傾向にあることがわかった。

4. 結語

2010年3月に東大阪市に飛来した黄砂粒子をPM2.5、PMcに分級捕集し、それぞれをSEM-EDXを用いて個別粒子分析を行い、元素組成による粒子のタイプ別分類を行った。PM10、PM2.5の時間変動の結果からは3月21日の5時~15時に大規模な黄砂が確認され、PM2.5は0.38mg/m³と環境基準を大幅に超える規模であった。個別粒子分析の結果からは黄砂粒子のPM2.5粒子ではSi-rich粒子が85.4%、次いでCa-rich粒子が7.5%を占めていた。PMc粒子はSi-rich粒子が80.9%、Ca-rich粒子が11.1%を占めており、PM2.5粒子と同様に陸起源の土壌粒子が大部分を占めていると考えられた。Si-rich粒子を細分化し、モンゴルUlaanbaatar、HanUul、Saysand、Bayan Ondor、中華人民共和国Yananの表層土のSi-rich粒子の細分化組成と比較を行った。その結果モンゴルのUlaanbaatarや

Han UulのSi-rich粒子の組成と類似して、2010年3月に東大阪市で観測された黄砂がUlaanbaatarやHan Uulを起源としている可能性が示唆された。さらに後方流跡線の結果もこのことを支持していた。個別粒子のS/Ca比から人為起源硫黄酸化物が吸着した黄砂粒子の割合を見積もった。2010年3月に捕集した黄砂試料のうち人為起源硫黄酸化物が吸着した粒子数はPM2.5粒子では294個中40個(13.7%)、PMc粒子298個中21個(7.0%)であった。

参考文献

- 1)中口譲、濱田寛、須山祐樹、佐野到、向井苑生(2007) 2005・2006年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の個別粒子分析、地球化学、41, 155-163
- 2)山口和宏、中口譲、向井苑生(2009) 2007・2008年に東大阪市で捕集された黄砂粒子の個別粒子分析、地球化学、43, 91-101
- 3)Okada, K. and Kai, K(2004) Atmospheric mineral particles collected at Qira in the Taklamakan Desert, China. Atmospheric Environment 38, 6927-6935