

つくば市で2001年2月から2002年6月に採取した エアロゾル粒子の非水溶性成分の季節変化

太田充恒¹・寺島 滋¹・金井 豊²・上岡 晃²・今井 登¹・松久幸敬¹・
清水 洋³・高橋嘉夫³・甲斐憲次⁴・林 政彦⁵・張 仁健⁶

Atsuyuki Ohta, Shigeru Terashima, Yutaka Kanai, Hikari Kamioka, Noboru Imai, Yukihiro Matsuhisa, Hiroshi Shimizu, Yoshio Takahashi, Kenji Kai, Masahiko Hayashi and Renjian Zhang (2005) Seasonal change of chemical composition of water-insoluble components in aerosol particles collected in Tsukuba from February 2001 to June 2002. *Bull. Geol. Surv. Japan*, vol. 56(3/4), p.99 - 116., 6 figs., 4 tables.

Abstract: Aerosol particles were collected at Tsukuba in Japan from February 2001 to June 2002 and their water-insoluble components were analyzed. Mass concentrations of aerosol particles had three peaks at $>11.0 \mu\text{m}$, $2.1\text{-}7.0 \mu\text{m}$ and $0.43\text{-}0.65 \mu\text{m}$ in diameter. The concentrations of aerosol samples with $2.1\text{-}7.0 \mu\text{m}$ particle size especially increased when a large-scale dust event was observed. Distribution patterns of most elemental concentrations such as Al_2O_3 were well consistent with size-segregated measurements of aerosol concentration in air. These patterns suggest that coarse particles consist mainly of mineral aerosols. However, some elements such as Cu and Pb were highly enriched in small particles (under $1 \mu\text{m}$). These elements are considered to originate in anthropogenic materials. Focusing on the seasonal variation of mass concentrations of aerosol particles, in summer, fall and winter, the mass concentration of fine grains comprised of carbon aerosol was higher than those of coarse grains consisting of mineral aerosol. But their relationship adversely changed in spring. Especially, large-scale dust event supplied coarse grains with mineral aerosol about 10 times than usual case and most elemental concentrations such as Al_2O_3 in the air became extremely high. Seasonal variation of mass concentrations in fine grains did not correspond to the dust event but had the similar trend to that of Al_2O_3 . Nevertheless the Cu and Pb contents in fine grains extremely increased in spring and had different seasonal trends from the Al_2O_3 content in fine grains. These results suggest that local surface materials consisting of mineral aerosol and considerable anthropogenic materials were supplied as a fine aerosol at Tsukuba.

Keywords: Kosa, aerosol, Tsukuba, seasonal change, water-insoluble components, grain-size distribution, mass concentration, chemical composition

要 旨

2001年2月から2002年6月にかけて、つくば市で粒径別に採取されたエアロゾル試料の非水溶性成分の化学組成を測定し、粒径別に見た化学組成の特徴やその季節変化について考察を行った。粒径別に見た化学組成の特徴について調べたところ、大気中エアロゾル濃度は $>11.0 \mu\text{m}$, $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$, $0.43 \sim 0.65 \mu\text{m}$ にピークを持つパターンを示した。ダストイベント(黄砂の飛来)が発生すると、 $2.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ の粗粒粒子に著しい濃度増加が認められた。 Al_2O_3 をはじめとする多くの元素の大気中濃度は、この大気中エアロゾルの濃度変化と

よく似たパターンを示し、粗粒粒子は主として鉱物質エアロゾルから構成されることを示した。ただし、Cu, Pbなどの一部の元素は、 Al_2O_3 とは明らかに異なる濃度変化を示し、人為起源の炭素質エアロゾル由来と考えられた。次にエアロゾル粒子の季節変動について調べたところ、通常時は細粒粒子を構成する炭素質エアロゾルの寄与が粗粒粒子を構成する鉱物質エアロゾルの寄与よりも大きい。春期ではその関係が逆転することが明らかとなった。また、ダストイベントが発生した時は、通常時の10倍にも達する鉱物質エアロゾルの寄与が認められ、それに応じて Al_2O_3 などのほぼ全ての元素に対して非常に高い大気中元素濃度が確認され

¹地質情報研究部門(Institute of Geology and Geoinformation, GSJ, AIST, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567, Japan.)

²深部地質環境研究センター(Research Center for Deep Geological Environments, GSJ, AIST, Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki, 305-8567, Japan.)

³広島大学大学院理学研究科(Hiroshima University, 1-3-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8526, Japan.)

⁴名古屋大学大学院環境学研究科(Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-8601, Japan.)

⁵福岡大学理学部地球圏科学科(Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka, 814-0180, Japan.)

⁶中国科学院大气物理研究所(Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100029, P. R. China.)

た。一方、細粒エアロゾル粒子の大気中濃度変化はダストイベントとは対応しないものの、 Al_2O_3 の濃度変化と良い対応を示した。しかし細粒粒子中のCu, Pbは春期に非常に高い濃度を示すものの、 Al_2O_3 とは異なる季節変化を示した。したがって、細粒粒子には局地的に巻き上げられたダスト粒子と人為起源物質の両方の寄与が認められる事が明らかとなった。

1. はじめに

気体中に浮遊する微粒子はエアロゾルと呼ばれ、主に土壌粒子(ダスト)・海塩粒子・化石燃料の燃焼などで発生する煤・スモッグなどにより形成される。その中で、アジア大陸の乾燥・半乾燥地域から風によって大気中に舞い上がるダスト粒子(風送ダスト)は、発生域の農業生産や生活環境に影響を与えるばかりでなく、全地球的な気候にも重大な影響を及ぼしている。特に、春先に発生し日本へ飛来する大規模な風送ダストは“黄砂”として知られている。これまで、風送ダストの気候への影響を調査する日中共同研究プロジェクト“ADEC (Aeolian Dust Experiment on the Climate impact)”では、アジア内陸部の風送ダストの舞い上がり過程及びその大気中での長距離輸送過程に関する総合的な観測・調査を行ってきた。著者らは、ネットワーク観測グループ(G2)として、輸送途上域の中国(北京・合肥・青島)と日本(沖縄・福岡・名古屋・つくば)に観測機器を設置し、エアロゾルの採取を行い、粒度分析・化学組成分析を行ってきた(Kanai *et al.*, 2002, 2003; Ohta *et al.*, 2003)。

人為起源エアロゾルに比べ、自然起源の鉱物質エアロゾルを主体とするダスト粒子が気候に与える影響評価については未解明な点が多く残されている(国立環境研究所, 2001)。我々の研究グループでは、主としてダスト粒子の物性(主に化学組成)を明らかにすることを主な目標とし、特に以下の3点について検討を重ねてきた。1) 日本及び中国東部においてダストイベントに対応して採取されたエアロゾル(主としてダスト粒子)の化学的特徴を明らかにする、2) 中国から日本への輸送途上における風送ダストの化学組成変化の検討を行う、3) つくば観測点で採取されたエアロゾルの化学組成の季節変動を明らかにする。1)については、2002年4月6～12日にかけて発生した大規模なダストイベントに着目し、日本の4観測点で採取されたエアロゾル試料の化学的な類似点・相違点の議論を行った(Kanai *et al.*, 2003; Ohta *et al.*, 2003)。また、Ohta *et al.* (2005a)では、中国東部の3観測点(北京・青島・合肥)におけるダストイベントに対応した化学組成変化について検討を行っている。2)については、化学分析に加え、放射光施設を利用した風送ダスト粒子中の元素の

酸化還元状態の変化や化学種の特定を行い、輸送途上における化学反応を調べた(Ohta *et al.*, 2004, 2005b)。本研究では、検討課題3)について、つくば市で2001年2月から2002年6月の期間に採取されたエアロゾル試料を用いて、化学分析を行い、その季節変化を調べた結果について報告する。

2. 試料採取法

エアロゾル試料は、アンダーセントaipエアーサンプラー(AN-200: Shibata社製)を用いて、9段階の粒径毎に分割して採取した($>11.0 \mu m$, $7.0 \sim 11.0 \mu m$, $4.7 \sim 7.0 \mu m$, $3.3 \sim 4.7 \mu m$, $2.1 \sim 3.3 \mu m$, $1.1 \sim 2.1 \mu m$, $0.65 \sim 1.1 \mu m$, $0.43 \sim 0.65 \mu m$ 及び $<0.43 \mu m$)。周辺地表から風によって巻き上げられた局地的な物質の混入を防ぐために、エアーサンプラーは地質調査総合センターの3階建て建築物屋上に設置された。エアロゾル試料は、2～4週間の連続運転を行って採取した。ただし、2002年4月は、ADECの集中観測期間にあたり、大規模なダストイベント(黄砂の飛来)も発生したため、採取期間は短く5～7日に設定された(Kanai *et al.*, 2003)。

試料採取においては、粒径が $0.65 \mu m$ 以上の粒子は主として無機元素分析を目的とし、ポリフロンフィルター(PF-050: Advantec社製)上に採取した。一方、粒径が $0.65 \mu m$ 未満の細粒粒子は、主に無機炭素の分析を目的として石英フィルター(2500QAT-UP: Tokyo Dylec社製)上に採取した。採取されたエアロゾル試料の重量データは、Kanai *et al.* (2002, 2003)にまとめている。本研究では、ポリフロン・石英フィルターの両方に採取されたエアロゾル試料について化学分析を行った。

3. 分析手法

回収したフィルターは4分割し、そのうち1分割試料について化学分析を行った。1/4に切り取られたフィルターは、テフロンピーカー内で水(25 ml)とエタノール(1 ml)の混合溶液に浸し、超音波洗浄機を用いて水溶性成分を抽出した。その後、 $0.22 \mu m$ ニトロセルロース製メンブレンフィルター(Millipore社製)で懸濁物を濾過し、水溶性成分をイオンクロマトグラフを用いて測定を行った(上岡・金井, 2002)。水溶性成分の結果報告については、本稿ではなく別紙で行う予定である。メンブレンフィルターとポリフロンまたは石英フィルターに残った残渣試料は、フッ酸(3 ml)、硝酸(3 ml)、過塩素酸(1 ml)の混酸を用いて、120度のホットプレート上で2時間かけて分解した(Imai, 1990; Ohta *et al.*, 2003)。その後、200度で蒸発乾固を行い、乾固物を0.5 mlの7N硝酸に溶かし、Milli-Q(MQ)

水を用いて10 mlに定容した。ポリフロンフィルターはこれらの混酸では分解しないため蒸発乾固前に取り除いた。Al₂O₃などの主成分元素とV, Sr, BaはICP-AESで, CuやZn等の微量元素はICP-MSを用いて濃度分析を行った。マトリックス効果を補正するために, 測定用の標準溶液は, 地質標準試料であるJB-1をエアロゾル試料と同様に分解したものをを用いた (Imai, 1990)。2001年2月16日から11月12日にかけて採取された試料は, 主成分元素とV, Sr, Baを合わせた12元素の分析だけ行われ, 結果は第2表にまとめられている (Kanai *et al.*, 2003)。2001年12月3日から2002年6月11日にかけて採取された試料については, 主成分元素・微量元素を含む51元素の測定結果について第3表に示した。ただし, 2002年4月1日から5月8日までの試料の化学分析結果は, 既にOhta *et al.* (2003) によって公表されているため, 第3表には含まれていない。

4. 結果及び考察

4.1 メンブレン・石英フィルターのブランクテスト

試料回収及び水溶性成分の濾過に用いられるポリフロン・石英・メンブレンフィルターはそれぞれ1枚あたり約1 g, 0.3 g, 0.1 gであるのに対し, 回収されたエアロゾル試料は平均3.3 mg (最小値0.16 mg - 最大値15 mg) と1/100~1/1,000程度である。そのため, フィルターのブランク値を把握することは定量値を得る点において大変重要である。上記3種類のフィルターのブランクテストは, 主成分元素については既に行われているが (Kanai *et al.*, 2003), CuやZn等の微量元素については検討を行っていない。ポリフロンフィルターはフッ酸, 硝酸, 過塩素酸の混酸では分解しないため, 石英・メンブレンフィルターについて, 微量元素のブランクテストを行った。結果は第1表に示した。

主成分元素については, メンブレンフィルターは, Na₂O, P₂O₅をわずかに含むものの主成分元素に対するブランクの影響はほとんど無かった。一方, 石英フィルターは全ての主成分元素に対してブランク値が得られた。石英フィルターは鉱物起源エアロゾルの寄与が少ない細粒粒子の捕捉に用い

第1表 メンブレンフィルターと石英フィルターのブランクテストの結果。

Table 1 Results of blank tests of membrane and quartz filters.

element	Membrane filter (nitrocellulose type)			Quartz filter		
	mean	S.D.	n	mean	S.D.	n
(%)						
Na ₂ O	0.005	26%	3	0.007	5%	3
MgO			0	0.003	12%	3
Al ₂ O ₃			0	0.027	1%	3
P ₂ O ₅	0.0004	25%	2	0.001	12%	3
K ₂ O			0	0.005	1%	3
CaO			0	0.006	21%	3
TiO ₂			0	0.0001	1%	3
MnO			0	0.0002	1%	3
T-Fe ₂ O ₃	0.001	-	1	0.004	2%	3
(ppm)						
Li	0.03	86%	2	0.01	-	1
Be			0	<0.001	1%	3
Sc	0.01	-	1	0.01	30%	3
V	1	-	1	0.8	34%	3
Cr	4	5%	3	3	5%	3
Co	0.01	30%	3	0.02	22%	3
Ni	0.9	5%	3	1.3	6%	3
Cu	0.2	40%	3	0.8	13%	3
Zn	21	2%	3	0.8	6%	3
Ga	0.003	-	1	0.05	5%	3
Rb	0.02	6%	3	0.03	21%	3
Sr	0.08	0%	2	0.7	1%	3
Y	0.005	-	1	0.7	1%	3
Zr	0.1	82%	2	1.0	28%	3
Nb	0.09	100%	2	0.02	83%	3
Mo	0.2	-	1	10	0.3%	3
Cd	0.004	23%	3	0.005	2%	3
Sn			0			0
Sb	0.04	34%	3	0.08	64%	3
Cs	<0.001	17%	3	<0.001	35%	3
Ba			0	3	2%	3
La	0.007	-	1	0.2	4%	3
Ce	0.01	-	1	0.4	3%	3
Pr	0.001	-	1	0.04	3%	3
Nd	0.005	-	1	0.2	2%	3
Sm	<0.001	-	1	0.07	2%	3
Eu	<0.001	-	1	0.02	4%	3
Gd			0	0.1	1%	3
Tb			0	0.02	0%	3
Dy	0.001	-	1	0.1	3%	3
Ho	<0.001	-	1	0.02	4%	3
Er	0.001	53%	2	0.05	1%	3
Tm	<0.001	-	1	0.007	4%	3
Yb			0	0.04	2%	3
Lu	<0.001	-	1	0.005	3%	3
Hf	0.003	100%	2	0.04	14%	3
Ta	0.02	83%	3			0
Tl	<0.001	-	1	<0.001	-	1
Pb	0.1	40%	3	0.4	1%	3
Bi	0.001	62%	3	0.002	1%	3
Th	0.002	-	1	0.1	4%	3
U	<0.001	-	1	0.3	1%	3

S.D.: standard deviation

第2表 つくばで2001年2月16日から11月12日にかけて採取されたエアロゾル粒子の分析結果。

Table 2 Analytical results of aerosol particles collected in Tsukuba from February 16 to November 12 in 2001.

Stage	size (μm)	weight (mg)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	T-Fe ₂ O ₃ (%)	V (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
Tsukuba no.01: 2001/2/16-2/23, total flow = 283 m ³														
0	>11.0	0.89				0.045						32		
1	7.0-11.0	0.78	1.36		1.49						0.33	115		
2	4.7-7.0	1.18				0.034						84		
3	3.3-4.7	1.36			8.40	0.009		0.39	0.020	0.009	1.15	63		
4	2.1-3.3	0.77								0.003	1.09	97		
5	1.01-2.1	1.09									0.08	112		
6	0.65-1.01	2.51	0.22		1.56					0.001		23		
7	0.43-0.65	3.21										5		
8	0.43>	2.28										10		
Tsukuba no.02: 2001/2/26-4/26, total flow = 2394 m ³														
0	>11.0	12.87				0.017			0.019	0.005	0.39	14		
1	7.0-11.0	7.89	0.50	0.17	2.24	0.043			0.069	0.012	1.13	20		
2	4.7-7.0	13.61	1.12	0.54	3.16	0.049	0.66	0.41	0.098	0.014	1.42	30		
3	3.3-4.7	15.12		0.31	2.02	0.032			0.065	0.010	1.04	18		
4	2.1-3.3	9.98	0.75	0.50	3.17	0.029	0.87	0.42	0.075	0.010	1.15	30		
5	1.01-2.1	6.17												
6	0.65-1.01	9.49												
7	0.43-0.65	9.45												
8	0.43>	10.81												
Tsukuba no.03: 2001/4/27-5/21, total flow = 985 m ³														
0	>11.0	-												
1	7.0-11.0	3.28		0.26	1.42	0.039		1.69	0.077	0.056	1.01	45		
2	4.7-7.0	5.51	0.14	0.55	2.95	0.028		1.20	0.072	0.022	1.01	25		
3	3.3-4.7	7.36		0.42	1.62	0.038	0.10	0.64	0.072	0.016	0.99	23		
4	2.1-3.3	5.14		0.65	2.65	0.036		1.06	0.083	0.029	1.15	27		
5	1.01-2.1	2.94												
6	0.65-1.01	4.48												
7	0.43-0.65	5.07												
8	0.43>	4.46												
Tsukuba no.05: 2001/6/12-7/2, total flow = 812 m ³														
0	>11.0	1.73	0.94	1.04	5.09	0.20	0.32	0.78	0.24	0.058	2.34		53	350
1	7.0-11.0	1.43	0.68	0.66	4.27	0.17	0.17	0.19	0.20	0.048	1.28		35	290
2	4.7-7.0	1.63	0.66	0.57	3.91	0.26	0.15	0.18	0.24	0.061	2.33		36	360
3	3.3-4.7	2.01	0.89	0.63	4.27	0.40	0.54	0.18	0.28	0.046	3.41		49	620
4	2.1-3.3	2.20	1.01	0.46	2.03	0.24	0.53	0.10	0.18	0.028	1.80		26	410
5	1.01-2.1	2.81	0.42	0.06	0.61	0.05	0.05		0.06	0.016	0.33		4	63
6	0.65-1.01	5.56	0.33	0.07	0.04	0.01	0.09	0.11	0.01	0.004			8	20
7	0.43-0.65	4.51		0.20					0.01	0.005	0.12			
8	0.43>	2.47												
Tsukuba no.06: 2001/7/2-8/2, total flow = 1247 m ³														
0	>11.0	4.29	0.65	0.96	7.23	0.22	0.38	1.01	0.39	0.080	3.93	45	59	360
1	7.0-11.0	3.50	0.58	0.74	5.71	0.21	0.29	0.47	0.32	0.057	3.16	67	40	230
2	4.7-7.0	3.93	0.53	0.98	6.59	0.26	0.36	0.69	0.35	0.062	4.33	72	56	350
3	3.3-4.7	4.94	0.45	0.67	4.63	0.21	0.28	0.47	0.26	0.042	3.31	50	44	340
4	2.1-3.3	4.57	0.56	0.56	3.13	0.16	0.38	0.22	0.19	0.032	2.31	40	38	360
5	1.01-2.1	3.49	0.38	0.57	1.24	0.06	0.08	0.38	0.09	0.018	0.71	4	34	190
6	0.65-1.01	4.39	0.24	0.06	0.13	0.01	0.03		0.01	0.007		2	6	78
7	0.43-0.65	4.97					0.07			0.003	0.21			42
8	0.43>	3.45												

Italic type indicates that the value is semiquantitative.

られることから、分析結果に対して大きな誤差を与える可能性がある。これらの結果は、Kanai *et al.* (2003) で得られた結論と調和的である。微量元素の含有量については、メンブレンフィルターでは、Li, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Cd, Sb, Hf, Ta, Pb, Biに高いブランク値が認められた。特にZnのブランク値は21 ppmに達するなど、他の元素に比べ著しく濃度が高

かった。石英フィルターでは、Li, Sn, Ta, Tlを除く全ての微量元素に対して高いブランク値を示した。特に、Zr, Mo, Ba, 希土類元素(Y, Ln), Hf, Pb, Biのブランクが著しく高かった。いずれのフィルターも微量元素について大きなブランク値を示し、その取り扱いには十分な注意が必要なが分かった。

エアロゾル試料の測定においては、メンブレンフィ

つくば市で採取されたエアロゾル粒子の非水溶性成分に見られる季節変化(太田ほか)

第2表 (つづき).
Table 2 (continued).

Stage	size (μm)	weight (mg)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	T-Fe ₂ O ₃ (%)	V (ppm)	Sr (ppm)	Ba (ppm)
Tsukuba no.07: 2001/8/2-8/21, total flow = 763 m ³														
0	>11.0	1.28	1.33	0.62	5.43	0.18	0.29	0.46	0.28	0.060	1.53	57	45	190
1	7.0-11.0	0.99	1.54	0.60	6.10	0.23	0.20	0.24	0.33	0.054	1.85	71	51	290
2	4.7-7.0	4.36	0.26	0.12	1.34	0.06	0.02		0.07	0.021	0.69	4	10	85
3	3.3-4.7	1.76	0.99	0.39	3.58	0.23	0.26		0.22	0.048	1.63		27	350
4	2.1-3.3	1.50	1.62	0.45	2.01	0.31	0.47	0.24	0.15	0.036	1.06		28	320
5	1.01-2.1	1.27	1.75	0.09	0.48	0.13	0.62		0.04	0.024		50	11	170
6	0.65-1.01	2.55	0.42			0.02				0.006		30		110
7	0.43-0.65	3.00	0.66									46		
8	0.43>	2.42	0.41											
Tsukuba no.08: 2001/8/23-9/12, total flow = 817 m ³														
0	>11.0	-												
1	7.0-11.0	0.31	5.76	0.74	8.68	0.48	2.56		0.43	0.198	2.11	96	63	370
2	4.7-7.0	1.56	1.00	0.27	2.16	0.21	0.28		0.15	0.039	1.09	80	22	180
3	3.3-4.7	3.00	0.58	0.19	1.29	0.56	0.67	0.08	0.08	0.026	0.70	2	14	140
4	2.1-3.3	2.90	0.30	0.08	0.55	0.13			0.05	0.016	0.23	27	7	90
5	1.01-2.1	2.90	0.61		0.16	0.22	0.44		0.02	0.016	0.14	46	3	16
6	0.65-1.01	2.98	0.34			0.02				0.013		14		
7	0.43-0.65	3.30								0.007		21		
8	0.43>	1.84								0.004				
Tsukuba no.09: 2001/9/12-10/1, total flow = 763 m ³														
0	>11.0	1.23	0.85	0.60	4.17	0.37	0.52	0.90	0.25	0.118	2.65	201	57	150
1	7.0-11.0	0.92	1.61	0.43	3.10	0.15	0.55	0.15	0.16	0.083	1.28		38	180
2	4.7-7.0	2.27	0.45	0.30	2.45	0.18	0.12	0.21	0.17	0.044	1.61	44	27	370
3	3.3-4.7	1.49	0.69	0.42	3.37	0.45	0.20		0.22	0.072	2.54	58	39	560
4	2.1-3.3	0.16	8.11	2.49	13.4	2.33	2.60	0.27	1.16	0.239	15.5		440	3280
5	1.01-2.1	1.47		0.01	0.36	0.09	0.02		0.05	0.016	0.00		3	40
6	0.65-1.01	2.57				0.02	0.01			0.009		51		
7	0.43-0.65	2.26								0.003				
8	0.43>	2.55												
Tsukuba no.10: 2001/10/3-10/22, total flow = 771 m ³														
0	>11.0	1.50		0.44	4.90	0.06	0.13	0.47	0.21	0.056	1.48	173	34	140
1	7.0-11.0	0.49		1.00	8.62	0.17	0.48	0.10	0.44	0.078	1.34	115	47	330
2	4.7-7.0	1.24		0.70	5.18	0.17	0.25	0.08	0.29	0.049	1.16	118	39	390
3	3.3-4.7	1.98		0.42	2.85	0.15	0.19		0.18	0.023	1.19	9	25	340
4	2.1-3.3	1.42		0.36	2.34	0.08	0.09		0.16	0.032	1.29	149	23	430
5	1.01-2.1	1.24		0.02	0.79	0.02			0.081	0.025	0.84	43		140
6	0.65-1.01	2.41		0.01	0.16		0.04		0.061	0.022		122		13
7	0.43-0.65	2.88					0.13			0.005		21		
8	0.43>	4.84					0.05					73		
Tsukuba no.11: 2001/10/22-11/12, total flow = 844 m ³														
0	>11.0	-												
1	7.0-11.0	-												
2	4.7-7.0	1.58		0.63	4.80	0.19	0.26	0.12	0.29	0.044	1.82	159	32	360
3	3.3-4.7	1.26		0.94	6.94	0.43	0.42	0.18	0.46	0.061	2.90	163	55	1020
4	2.1-3.3	-												
5	1.01-2.1	1.41		0.09	1.27		0.03		0.10	0.043	0.65	129		180
6	0.65-1.01	0.91	0.80	0.23	0.92	0.06	0.54	0.20	0.07	0.109	0.86	216	17	43
7	0.43-0.65	4.03					0.16			0.015	0.22	59		
8	0.43>	3.64					0.07			0.002		14		

Italic type indicates that the value is semiquantitative.

ルターまたは石英フィルターを試料と同様に分解したものを、JB-1標準溶液及びブランク溶液に加えて行っている。フィルターブランクの測定で得られたシグナル強度の標準偏差を3倍した強度に相当する濃度変化を検出限界と定め、測定値が検出限界を下回った値については削除した。その結果、V, Cr, Ni, Zn, Cd, Sb, Moなど、フィルターのブランク値が高い元素につい

ては、有意な定量値がほとんど得られなかった。特に石英フィルターを用いて回収された細粒粒子試料(0.65 μm 未満)は、Mo, Zr, Hf, REE, Ba, Th, Uなど鉱物質エアロゾルに多く含まれる元素に対して有意な定量値がほとんど得られなかった。このように、石英フィルターで回収された試料は定量性に乏しいため、第2, 3表には参考値として斜体で値を示した。

第3表 つくばで2001年12月3日から2002年6月11日にかけて採取されたエアロゾル粒子の分析結果.

Table 3 Analytical results of aerosol particles collected in Tsukuba from December 3 in 2001 to June 11 in 2002.

Stage	size (μm)	weight (mg)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	P ₂ O ₅ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	T-Fe ₂ O ₃ (%)	Li ppm	Be ppm	Sc ppm	Cr ppm
Tsukuba no.13: 2001/12/3-12/27, total flow = 969 m³															
0	>11.0	2.61			4.50	0.24	0.51		0.22	0.045	2.79	16	0.6	6.2	230
1	7.0-11.0	1.35			3.46	0.25			0.15	0.039	2.40	13	0.5	4.3	370
2	4.7-7.0	2.39			2.53	0.20			0.15	0.035	2.34	10	0.4	3.3	560
3	3.3-4.7	2.36			2.06	0.20			0.15	0.031	2.20	9	0.4	2.5	320
4	2.1-3.3	2.02			0.85	0.16			0.09	0.030	1.75	5	0.2	1.1	400
5	1.01-2.1	4.63				0.05			0.02	0.020	0.46		0.04		140
6	0.65-1.01	4.21				0.04				0.014	0.54				620
7	0.43-0.65	3.25				0.07	0.28			0.002					
8	0.43>	3.52			0.10	0.01	0.31			0.002					
Tsukuba no.15: 2002/1/21-2/12, total flow = 890 m³															
0	>11.0	1.26		1.11	9.03	0.37	0.82	2.64	0.52	0.089	5.98	33	1.5	25	
1	7.0-11.0	1.70			4.17	0.19			0.25	0.042	2.88	14	0.6	9.4	210
2	4.7-7.0	2.42		0.64	5.79	0.23	0.48		0.38	0.053	4.26	22	0.9	9.4	
3	3.3-4.7	2.58		0.55	4.78	0.22	0.44		0.33	0.042	3.72	19	1.0	7.4	
4	2.1-3.3	2.16		0.44	3.81	0.18			0.28	0.040	3.46	17	0.8	5.9	370
5	1.01-2.1	-													
6	0.65-1.01	4.89							0.02	0.016	0.33		0.08	1.3	
7	0.43-0.65	3.81			2.54	0.13	0.53	0.83	0.03	0.02	0.70				
8	0.43>	3.61			2.53	0.10	0.53	0.74	0.02	0.02	0.46				
Tsukuba no.16: 2002/2/12-3/1, total flow = 687 m³															
0	>11.0	5.11	0.30	0.46	6.16	0.38	0.38	0.97	0.35	0.066	3.81	15	0.7	9.5	190
1	7.0-11.0	2.30		0.56	7.68	0.40	0.43		0.42	0.070	4.67	22	1.0	13	
2	4.7-7.0	3.15		0.49	6.12	0.36	0.38		0.36	0.051	4.11	18	0.9	9.3	
3	3.3-4.7	2.44	0.30	0.55	6.77	0.35	0.41		0.41	0.051	5.00	21	1.1	14	220
4	2.1-3.3	0.53			13.6	0.54			0.90	0.102	11.0	50	2.5	27	
5	1.01-2.1	-													
6	0.65-1.01	4.02								0.010	0.27		0.06	0.9	
7	0.43-0.65	2.78			3.38	0.12	0.65	1.07	0.03	0.03	0.81	25			
8	0.43>	2.32			3.84	0.14	0.76	1.15	0.04	0.02	0.66	29			
Tsukuba no.18: 2002/3/8-4/1, total flow = 482 m³															
0	>11.0	6.62	0.48	0.97	12.0	0.55	0.61	1.30	0.73	0.12	7.89	26	1.2	20	90
1	7.0-11.0	3.18	0.33	0.89	9.34	0.42	0.57		0.55	0.09	6.04	25	1.2	16	
2	4.7-7.0	4.19	0.36	1.17	9.06	0.33	0.80	0.75	0.53	0.08	5.78	29	1.4	14	
3	3.3-4.7	4.63	0.48	1.93	11.1	0.34	1.29	0.89	0.64	0.08	6.97	43	2.1	16	140
4	2.1-3.3	3.86	0.31	1.33	7.46	0.19	0.97		0.44	0.04	4.76	32	1.5	11	100
5	1.01-2.1	2.32		0.86	5.01	0.11	0.64		0.30	0.03	3.23	22	1.1	6.9	
6	0.65-1.01	2.11			0.93				0.06	0.03	1.41	5	0.4	3.7	1020
7	0.43-0.65	0.83													
8	0.43>	0.48													
Tsukuba no.25: 2002/5/21-6/11, total flow = 853 m³															
0	>11.0	4.15	0.33	0.58	6.32	0.34	0.41	1.11	0.38	0.064	4.68	17	0.8	11	210
1	7.0-11.0	1.41	0.50	0.97	11.0	0.51	0.71		0.61	0.100	8.53	34	1.6	18	230
2	4.7-7.0	3.36	0.28	0.67	6.45	0.33	0.48		0.38	0.058	5.50	23	1.2	11	140
3	3.3-4.7	2.73		0.64	6.04	0.32	0.47		0.38	0.052	5.66	24	1.2	10	190
4	2.1-3.3	2.38		0.40	3.82	0.27			0.25	0.038	4.19	18	0.8	6.8	370
5	1.01-2.1	1.32			1.88	0.15			0.13	0.029	2.26	10	0.5	4.4	
6	0.65-1.01	5.03	0.41			0.05				0.009	0.35	2	0.07	0.7	70
7	0.43-0.65	4.52			1.92	0.10	0.32	0.62	0.02	0.02	0.50				
8	0.43>	4.05			2.26	0.12	0.34	0.77	0.02	0.02	0.54				

Italic type indicates that the value is semiquantitative.

4.2 つくば市における大気中エアロゾル濃度の特徴

第1図には、つくば市で2001年2月から2002年6月にかけて採取されたエアロゾル粒子の大気中濃度変化を示した。観測期間中に発生したダストイベントは2002年3月19～22日と2002年4月6～12日の2回あった (Zhang *et al.*, 2002; Kanai *et al.*, 2003)。中国では3

月のダストイベントの方が大規模であったが (Zhang *et al.*, 2002)、日本においては、飛来したエアロゾル濃度の総量から判断する限り4月のイベントの方が規模が大きかった (Kanai *et al.*, 2003)。つくば市における大気中エアロゾル濃度も同様に、2002年4月8～12日に採取された試料で最大値を示した (第1図)。

つくば市で採取されたエアロゾル粒子の非水溶性成分に見られる季節変化(太田ほか)

第3表 (つづき).

Table 3 (continued).

Stage	V	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	Sn	Cs	Ba	La	Ce	Pr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Tsukuba no.13: 2001/12/3-12/27, total flow = 969 m³																			
0	130	11	260	270	940	8	31	32	8	47	3		1	30	2.1	160	9.1	16	1.8
1	210	9	270	430	1330	6	24		5	68			2	40	2.0	160	4.8	8.9	1.1
2	180	12	410	430	1250	4	18		4	63	2		2	30	1.4	240	4.5	7.9	0.9
3	180	9	320	620	1350	4	15		3	110	1	11	2	60	1.3	330	3.4	7.2	0.9
4	210	8	340	660	1590	3	8		2	110	2		3	120	0.9	250	2.0	3.9	
5	93	2	100	330	880	2	1			21			2	130	0.1	30	1.1	2.2	0.2
6	54	5	260	290	420	2				5			3	120	0.04		2.0	5.0	0.4
7				390	460								5	180	1.2				
8				410	350								6	150	1.8				
Tsukuba no.15: 2002/1/21-2/12, total flow = 890 m³																			
0		14		370	940	16	61	141	17	200	18	91	1	40	5.2	450	18	39	4.3
1		12	40	360	780	7	23	36	8	62	3		1	30	1.9	200	8.4	16	1.7
2		10		520	850	10	35	45	12	100	7	14	2	80	2.8	400	13	25	2.5
3		8		590	840	9	31	42	10	130	5	23	2	70	2.5	510	12	25	2.5
4		12	210	710	1040	11	26	36	9	120	4	30	3	140	2.5	490	12	24	2.4
5																			
6	59	1		310	400	4			0.3	11		9	4	120	0.1		2.8	6.3	0.6
7				360	520	11	13	59					7	120	1.5				
8				310	380		12	58					8	110	1.7				
Tsukuba no.16: 2002/2/12-3/1, total flow = 687 m³																			
0	60	14	210	180	260	9	26	42	11	51	4		1	10	2.0	150	9.0	20	2.1
1	140	11		280	410	12	35	46	15	70	5		1	30	2.8	250	12	24	3.0
2	100	10		330	450	10	28	36	12	72	4		1	30	2.4	280	11	21	2.4
3	120	13	50	570	510	13	35	44	15	150	7	56	2	60	2.8	460	15	30	3.1
4	470	17		2120	2440	35	64	92	30	440	16	88	11	440	6.8	1280	42	80	8.5
5																			
6	72			260	340	3			0.3	10			4	110	0.03		2.4	5.0	0.5
7				480	590			78					8	110	2.1				
8				550	470			84					9	100	4.7				
Tsukuba no.18: 2002/3/8-4/1, total flow = 482 m³																			
0	120	21	30	150	190	17	43	62	23	87	7		1	10	3.5	240	17	34	4.2
1	130	15		180	180	15	42	53	20	82	6		1	10	3.5	230	18	35	4.3
2	100	14	140	190	220	15	51	63	19	89	8		1	10	4.1	310	18	39	4.2
3	110	19	110	260	250	20	84	95	24	120	10	6	2	20	6.5	510	28	59	6.4
4	74	12		210	200	15	61	67	17	92	8		2	30	5.1	390	22	48	4.8
5	100	6		290	260	12	43	50	11	70	5		3	100	4.3	260	17	34	3.5
6	140	23		270	240	7	9		3	20	2	12	5	150	0.9	100	9.9	17	1.8
7																			
8																			
Tsukuba no.25: 2002/5/21-6/11, total flow = 853 m³																			
0	100	12	110	250	480	10	30	52	11	82	7	23	1	20	2.1	180	10	22	2.4
1	170	16		540	500	19	56	84	23	120	8	25	2	30	4.2	380	28	46	5.2
2	80	11		410	530	12	39	55	14	82	6	17	2	30	3.1	330	16	31	3.4
3	94	10		530	790	13	41	59	14	110	7	28	2	70	3.5	440	17	34	3.6
4		12	190	500	1500	12	27	45	10	100	6	26	4	120	2.8	420	16	28	3.2
5		4		490	1300	12	12		4	54			6	290	1.6	160			
6		1		200	340	3	1		0.5	10		8	3	120	0.2		2.6	5.0	0.5
7				210	250			46					3	80	1.3	190			
8				210				52					4	70	0.9	210			

Italic type indicates that the value is semiquantitative.

粒径に対する大気中濃度変化の特徴に着目すると、いずれの試料も7.0~11.0 μmと0.65~1.1 μmに極小値を持ち、>11.0 μm, 3.3~4.7 μm, 0.43~0.65 μmにピークを持つパターンを示す事が分かる。ダストイベントが発生すると、1~11 μm (特に2.1~7.0 μm)の粗粒粒子の著しい増加が認められる。中国におけるダスト

イベント時の濃度分布は、7 μm以上の粗粒粒子に著しく富んだパターンを示し、日本で認められるパターンとは大きく異なる (Yabuki *et al.*, 2002; Ohta *et al.*, 2005b)。したがって、中国大陸から日本への輸送途上で7 μm以上の粗粒な粒子が重力による沈降作用 (fallout) によって取り除かれていることが分かる。た

第3表 (つづき).

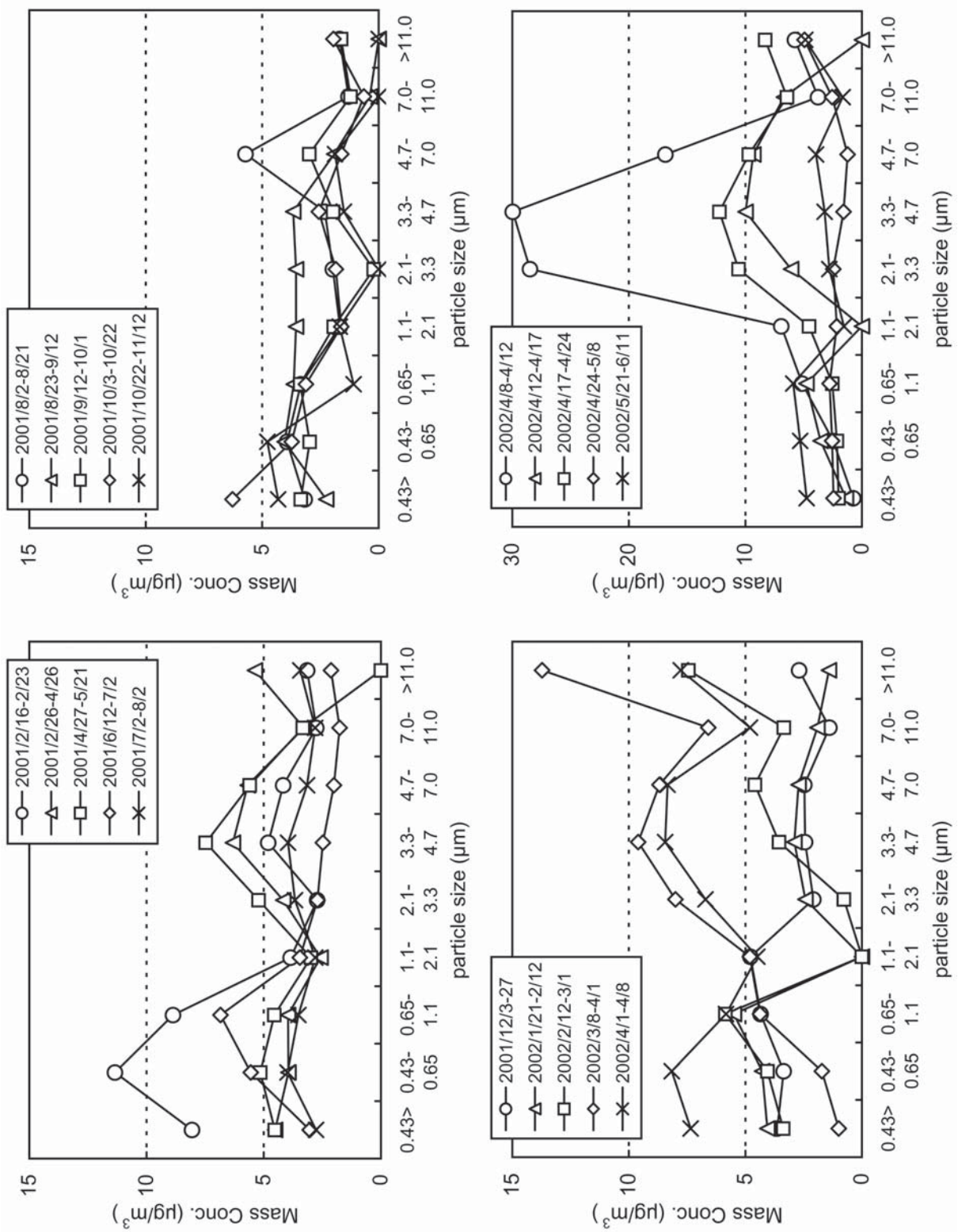
Table 3 (continued).

Stage	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Tl	Pb	Bi	Th	U
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Tsukuba no.13: 2001/12/3-12/27, total flow = 969 m³																		
0	6.8	1.4	0.3	1.5		1.3	0.2	0.5	0.1	0.6	0.08	1.2	2.9	0.2	190	1	2.2	0.8
1	4.3	0.8	0.2	0.9	0.1	0.7	0.2	0.5	0.1	0.4	0.08	1.5	1.9	0.2	280	5	2.4	0.9
2	3.7	0.8	0.2	0.6		0.5	0.1	0.3	0.06	0.3	0.07	1.2	2.3	0.2	300	4	1.6	0.5
3	2.7	0.6	0.1	0.6		0.5	0.1	0.3	0.06	0.3	0.04	2.0		0.3	410	7	1.7	0.6
4												2.7	2.4	0.3	860	15	1.2	0.4
5		0.2										0.4	0.5	0.3	1030	13	0.3	0.1
6	0.5	0.4										0.1	0.7	0.2	970	11	0.2	0.07
7															1550	15		
8															1120	9		
Tsukuba no.15: 2002/1/21-2/12, total flow = 890 m³																		
0	19	4.8	1.1	3.5		2.8	0.5	1.5	0.3	1.9	0.2	4.9		0.5	300	2	14	2.0
1	7.1	1.7	0.4	1.3		1.3	0.3	0.7	0.1	0.6	0.08	1.6		0.2	240	2	4.8	0.8
2	10	1.8	0.6	1.7		1.7	0.3	1.0	0.2	1.0	0.2	2.1		0.5	360	4	4.5	1.3
3	10	1.9	0.5	2.0		1.5	0.3	0.9	0.1	0.8	0.1	2.4		0.6	410	5	4.1	1.1
4	9.1	1.4	0.3	1.6	0.2	1.3	0.3	0.7	0.1	0.7	0.1	2.9		0.7	880	12	3.7	1.0
5																		
6												0.2		0.3	1280	14	0.9	0.2
7															1450	8		
8															1080	6		
Tsukuba no.16: 2002/2/12-3/1, total flow = 687 m³																		
0	8.9	2.0	0.5	1.8		1.5	0.3	0.9	0.1	0.9	0.1	1.3		0.2	120	1	2.9	1.1
1	11	2.6	0.7	2.4		2.2	0.5	1.2	0.2	1.3	0.2	1.7		0.3	220	2	4.0	1.6
2	9.5	2.0	0.6	2.0		1.7	0.3	0.9	0.2	0.9	0.2	1.7		0.4	230	4	3.4	1.3
3	13	2.4	0.6	2.5		2.2	0.4	1.2	0.2	1.2	0.2	3.2		0.7	410	12	6.5	1.6
4	28	6.4	1.4	5.7		4.9	0.9	2.5	0.4	2.4	0.4	10		2.4	2710	120	15	4.1
5																		
6												0.1		0.3	1040	28	1	0.2
7															1670	16		
8															1280	7.8		
Tsukuba no.18: 2002/3/8-4/1, total flow = 482 m³																		
0	18	4.1	1.1	4.0		3.4	0.7	2.0	0.3	1.9	0.3	2.2		0.4	80	1	4.9	2.1
1	17	3.5	1.0	3.5		2.9	0.6	1.9	0.3	1.9	0.3	2.2		0.4	130	1	5.2	1.9
2	17	3.3	0.8	3.2		2.8	0.6	1.6	0.2	1.6	0.2	2.3		0.5	170	1	5.7	2.0
3	25	5.0	1.1	4.6		4.0	0.7	2.1	0.3	2.2	0.3	2.8		0.8	230	3	8.7	2.5
4	19	3.7	0.7	3.2		2.6	0.5	1.5	0.3	1.6	0.2	2.2		0.7	320	5	7.1	2.0
5	13	2.7	0.6	2.3	0.3	1.9	0.4	0.9	0.2	0.9	0.1	1.5		0.9	960	19	5.1	1.2
6	5.6	0.9	0.2	0.7	0.1	0.5		0.2		0.2	0.04	0.4		0.5	1430	17	1.6	0.4
7																		
8																		
Tsukuba no.25: 2002/5/21-6/11, total flow = 853 m³																		
0	9.7	2.0	0.5	2.0	0.3	1.7	0.3	1.0	0.2	0.9	0.1	1.9		0.3	150	1	4.5	1.0
1	22	4.3	1.0	4.4	0.7	3.1	0.6	1.9	0.3	1.7	0.4	2.7		0.6	390	3	7.7	2.1
2	13	2.6	0.7	2.5	0.5	2.1	0.4	1.2	0.2	1.1	0.2	1.7		0.5	300	3	4.2	1.3
3	14	2.5	0.6	2.5	0.5	2.1	0.4	1.3	0.2	1.1	0.2	2.4		0.7	460	5	4.6	1.5
4	11	2.0	0.5	2.1	0.3	1.6	0.3	0.9	0.1	0.8	0.1	2.2		0.8	870	10	3.5	1.1
5												1.0		1.0	2130	27	2.6	0.7
6												0.2		0.3	1090	11	0.4	0.2
7															1270	6		
8															920	5		

Italic type indicates that the value is semiquantitative.

だし, 3月のイベントでは $>11.0 \mu\text{m}$ に最大のピークが, 4月のイベントでは $2.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ にかけて顕著なピークが認められるなど, ダストイベントによって濃度分布に違いが認められる事から, そのときの気象条件(湿度・風速など)によって, 粗粒粒子の沈降率が異なることが考えられる. 一方, 通常時では $1 \mu\text{m}$ よりも細かい

粒子の大気中濃度が粗粒粒子よりも高い傾向を示した. $1 \mu\text{m}$ 未満の細粒粒子は, 燃焼過程によって発生する炭素質エアロゾルや大気中で凝集した硫酸アンモニウムエアロゾルから構成される(名古屋大学水圏科学研究所, 1991; 国立環境研究所, 2001). ダストイベントの影響を強く受ける粗粒粒子と異なり, 細粒粒子は重力によ



第1図 つくば市にて2001年2月から2002年6月にかけて採取されたエアロゾル試料の粒径に対する大気中濃度変化。
 Fig. 1 Distribution of aerosol mass concentrations among particle size at Tsukuba city from February in 2001 to June in 2002.

る沈降の影響を受けにくいいため、中国から飛来した細粒エアロゾル粒子は大気上層にとどまり、観測点においては比較的近傍で発生した粒子を採取していると考えられる。

4.3 非水溶性成分の粒径に対する濃度変化の特徴

つくば市で2001年2月16日から2002年6月11日にかけて採取された試料の測定元素のうち、特徴的な濃度変化を示す Al_2O_3 、 CaO 、Total Fe_2O_3 (T- Fe_2O_3)、 Cu 、 Pb について、第2図に粒径に対する大気中濃度 (ng/m^3) の変化を示した。 Al_2O_3 をはじめとする多くの元素は鉱物質エアロゾル起源であり(西川ほか, 1987; 名古屋大学水圏科学研究所, 1991; Zhang and Iwasaka, 1998; Mori *et al.*, 2003)、第1図に示されたエアロゾル重量分布とよく似た傾向を示す。しかし、主成分元素である CaO の濃度変化は、 Al_2O_3 、T- Fe_2O_3 のそれとやや異なり、2~7 μm 付近のピークが小さく比較的平らなパターンを示す。粒径が細くなるに従って濃度が減少するなどの特徴が認められる。同様の特徴は、 Na_2O や K_2O の濃度変化パターンにも認められる。これらの元素は、方解石・海塩・粘土鉱物中の層間イオンなど、水溶性成分に抽出され易い相に多く存在している。そのため、水溶性成分の抽出作業において、不十分な抽出又は過剰な抽出のために、濃度変化が Al_2O_3 、T- Fe_2O_3 のそれと少し異なると考えられる (Ohta *et al.*, 2003)。

一方、 Cu 、 Zn 、 Cd 、 Sn 、 Pb 、 Bi などの元素は、 Al_2O_3 とは明らかに異なる挙動を示し、鉱物質エアロゾルとは異なる起源を持つ事を示している。例えば、第2図に示された Cu の濃度分布は全体的に平らなパターンを示し、わずかに3.3~4.7 μm 付近に小さなピークを示す。 Pb は粒径が細くなるに従って濃度が指数関数的に増加する傾向を示す。先に述べたとおり、細粒粒子は主として燃焼によって発生した炭素質エアロゾルから構成されているため、例えばガソリンの燃焼などに伴って多くの Pb が大気中に放出されたと考えられる(国立環境研究所, 2001)。しかし、近年では、無鉛ガソリンの使用が主流になったため、全ての原因がガソリン等の化石燃料起源では説明できない。また、化石燃料の燃焼による汚染だけでは、鉛以外の重金属元素の濃集を全て説明することは難しいが、少なくとも鉱物質エアロゾルだけでは細粒粒子における重金属元素の濃集は説明できない。ただし、粗粒粒子側においては、鉱物質エアロゾルの寄与が一部認められる。このことは、2002年3月8日から4月1日の試料では粒径が3.3~4.7 μm と $>11.0 \mu\text{m}$ に大気中 Cu 濃度のピークが、2002年4月8~12日の試料では粒径が3.3~4.7 μm に最大の大気中 Cu 濃度のピークを示すことから分かる。

4.4 粒径に対する Al_2O_3 濃度規格値の特徴

SiO_2 を除くと、 Al_2O_3 は鉱物質エアロゾル中では最も濃度が高く、アルミノシリケート鉱物の違いによる濃度変化に比較的乏しい。そのため、 Al_2O_3 濃度で規格化することで、鉱物組成比の変化、非シリケート鉱物や人為起源の汚染物質の寄与を見積もることができる(名古屋大学水圏科学研究所, 1991)。第3図には、参考として CaO 、T- Fe_2O_3 、 Cu 、 Pb の4元素について、 Al_2O_3 規格値を示した。

その結果、 Al_2O_3 同様に鉱物質エアロゾルに多く含まれる T- Fe_2O_3 の Al_2O_3 規格値は、粒径が細くなるに従ってほぼ一定か緩やかに濃度が増加する傾向を示した。これに対し CaO の Al_2O_3 規格値は、粒径の減少に伴いほぼ一定か又は減少する傾向を示した。 Na_2O 、 K_2O の Al_2O_3 規格値は CaO のそれとほぼ同じ傾向を示し、それ以外の主成分元素・微量元素は T- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比とよく似た粒径依存性を示した。また、粒径が1~2 μm まで減少したときに $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比や T- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が著しく増加する試料がいくつか認められ、1~2 μm を境に鉱物組成が大きく変化している可能性を示している。ただし、一部の試料を除くと、粒径が1~2 μm 以上のエアロゾル試料においては、粒径に対する各元素の Al_2O_3 規格値の変化が比較的穏やかであることから、鉱物組成の変化は穏やかであるかほとんど無いと考えられる。これに対し、 Cu 、 Pb は CaO 、T- Fe_2O_3 に比較すると、粒径の減少に伴い Al_2O_3 規格値が著しく増加する。第3図からは、2 μm を境にその値は急激に増加する傾向が見取れる。特に Pb については、 $>11.0 \mu\text{m}$ の試料から 0.65~1.1 μm の試料にかけて、濃度比が最大1,000倍にも達する。したがって、これらの元素は主として鉱物質エアロゾルよりはむしろ人為的なものを表していると考えられる。一方、春期に採取された試料中の Cu の Al_2O_3 規格値は、7 μm 以上の粗粒粒子と 2 μm 以下の細粒粒子で値が高いU字型のパターンを示す。この点については、4.6章で詳しく議論する。

4.5 粒径別に見た大気中エアロゾル濃度の季節変化

3月19~22日と4月6~12日の2回の大規模なダストイベントを除く試料に対して、ステージ別に大気中エアロゾル濃度の相関係数を計算したところ、大きく二つの傾向が認められた(第4表)。一つは、 $>11.0 \mu\text{m}$ から 2.1~3.3 μm の4ステージの間に認められる非常に強い相関関係であり、もう一つは 0.65~1.1 μm 以下の3ステージ間の強い相関関係である。この二つのグループ間の相関関係はほとんど認められない。また、粒径 1.1~2.1 μm の試料は、 $>11.0 \mu\text{m}$ から 2.1~3.3 μm の4ステージの試料とは弱い正の相関係数しか示さなかった。そのため、粗粒粒子の主要構成成分である鉱物質エアロゾルと、細粒粒子の主要構成成分であ

る炭素質エアロゾルの寄与率は、 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ で逆転すると考えられる。

そこで、大気中エアロゾル濃度の季節変化を調べるために、上記の結果を基にして9ステージから、最も粗粒な $>11.0 \mu\text{m}$ の試料、ダストイベントを最も強く反映する $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ の試料、炭素質エアロゾルの寄与を強く示す $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の試料、エアロゾルの性質が遷移的に変化する $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ の試料の4つの粒径データに着目し、第4図に示した。

粒径が $>11.0 \mu\text{m}$ 、 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ のエアロゾル濃度は春期に高く、特にダストイベントが観測されたときに著しい増加が認められる。例えば、粒径 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ の試料に着目すると、春期の大気中エアロゾル濃度は他の季節の約3倍、2002年4月8～12日のダストイベント時は通常時の約10倍にも達した。大きなダストイベントが観測されない場合でも、春期に粗粒なエアロゾル粒子が多いのは、春期に非常に強い風が吹くため周辺地表から物質が空高くまで巻き上げられたことによると考えられる。サンプラーは周辺地表からの舞い上がり物質の混入を避けるために建物屋上に設置されているが、完全にその影響を除くことは不可能である。第5図に、気象庁によるつくば市における2001年、2002年の月別平均風速変化を示した。いずれの年でも春期、特に4月は最も平均風速が大きく、3月・5月はそれに続くが、2月・6月は平均風速が小さい。この平均風速の変化と粗粒エアロゾル粒子の大気中濃度の変動は非常に調和的である。一方、春期以外では、粗粒粒子の大気中濃度は低く、むしろ $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ や $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の細粒粒子の大気中濃度が相対的に高くなっている。細粒粒子の季節変動はデータのばらつきが大きく、明瞭な傾向が認められない。これは、細粒粒子を構成する炭素質エアロゾルや硫酸アンモニウムエアロゾルの生成率に大きな季節変動がないことや、粗粒粒子と異なり粒径が細いため風速が小さくとも大気中に漂うことができることを反映していると考えられる。

4.6 粒径別に見たエアロゾル粒子中の元素濃度の季節変化

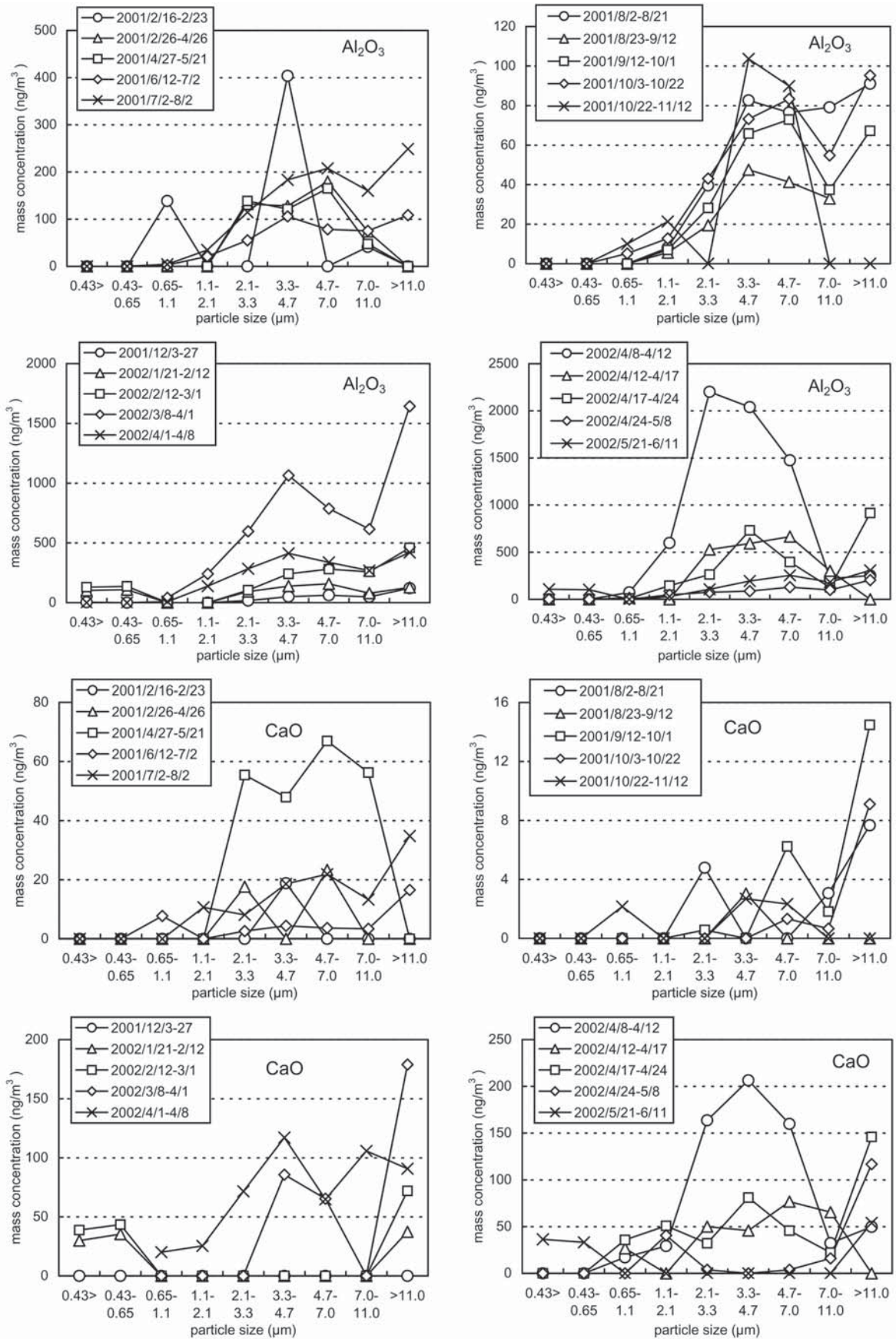
次に、エアロゾル粒子中の元素濃度の季節変化について述べる。代表として、 Al_2O_3 、 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Cu 、 Pb の濃度変化に着目した。第4図と同様に、 $>11.0 \mu\text{m}$ 、 $3.3 \sim 4.7 \mu\text{m}$ 、 $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ 、 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ の4つの粒径別に得られた各元素の濃度値を第6図に示した。鉍物質エアロゾルに多く含まれる Al_2O_3 と $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ は、 $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子において、春に大気中濃度が高かつダストイベント時に著しく濃度が増加するなど、大気中エアロゾル濃度の変化と非常によく似た傾向を示した。しかし、2001年の春に採取された試料中の Al_2O_3 、 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 濃度はその前後の試料に比べさほど高い値を示

さなかった。 $1 \mu\text{m}$ 以下の細粒粒子(第6図中 $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 粒子参照)については、濃度が低くいくつかの試料について定量値が得られなかったが、春期で濃度が高く、粗粒粒子ほど顕著ではないがダストイベント時に対応して最大値を示す。これらの傾向はほとんどの元素に共通して認められた。また、先に示した、 Al_2O_3 、 CaO 、 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ 濃度(第2図)及び CaO 、 $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ の Al_2O_3 規格値(第3図)において、粒径毎の特徴に明瞭な季節変動は認められなかった。ダストイベント時以外は、つくば市周辺から局地的に巻き上げられたダスト粒子を回収したと考えられるが、実際には、ダストイベントと非イベントの間に大きな変化が認められない。すなわち、局所的に巻き上げられた物質と黄砂を化学組成から判断するのは難しいと言える。

一方、 Cu 、 Pb などの元素は、2001年12月以降のみ測定データが得られている。 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Pb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の粒径依存性の特徴から、エアロゾル粒子中の Cu 、 Pb は主に人為物質起源と推測された。しかし、第6図からは、粗粒粒子における Cu 、 Pb 大気中濃度は春期に高く、特に4月6日から8日のダストイベント時に著しく濃度が増加するなど、 Al_2O_3 と $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ とほぼ同じ季節変動を示した。第3図で示したとおり、春期に採取された試料において、粗粒粒子中の $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の増加が認められることから、粗粒粒子中の Cu 、 Pb は鉍物質エアロゾル起源といえる。ただし、3月8日から4月8日にかけて採取された試料のダストイベント(3月19～22日に発生)に対応した粗粒粒子中の Cu 、 Pb 濃度の増加は認められなかった。この原因として、日本では大気中エアロゾル濃度が低いために、サンプリング期間を長くする必要があり、その結果として局地的な物質の混入が増加し、ダストイベントの影響を隠したと考えられる。細粒粒子の濃度変化に着目すると、春期では粒径が $0.65 \sim 1.1 \mu\text{m}$ 及び $1.1 \sim 2.1 \mu\text{m}$ のいずれの試料も、他の季節と比較して大気中エアロゾル濃度が低いにも関わらず(第4図)、 Cu 、 Pb の大気中濃度は非常に高い傾向を示す事が分かる(第6図)。しかし、粗粒粒子と異なり、細粒粒子中のこれらの元素の季節変化は Al_2O_3 や $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$ の変化とは一致しない。したがって、人為起源物質の増減を表していると解釈される。

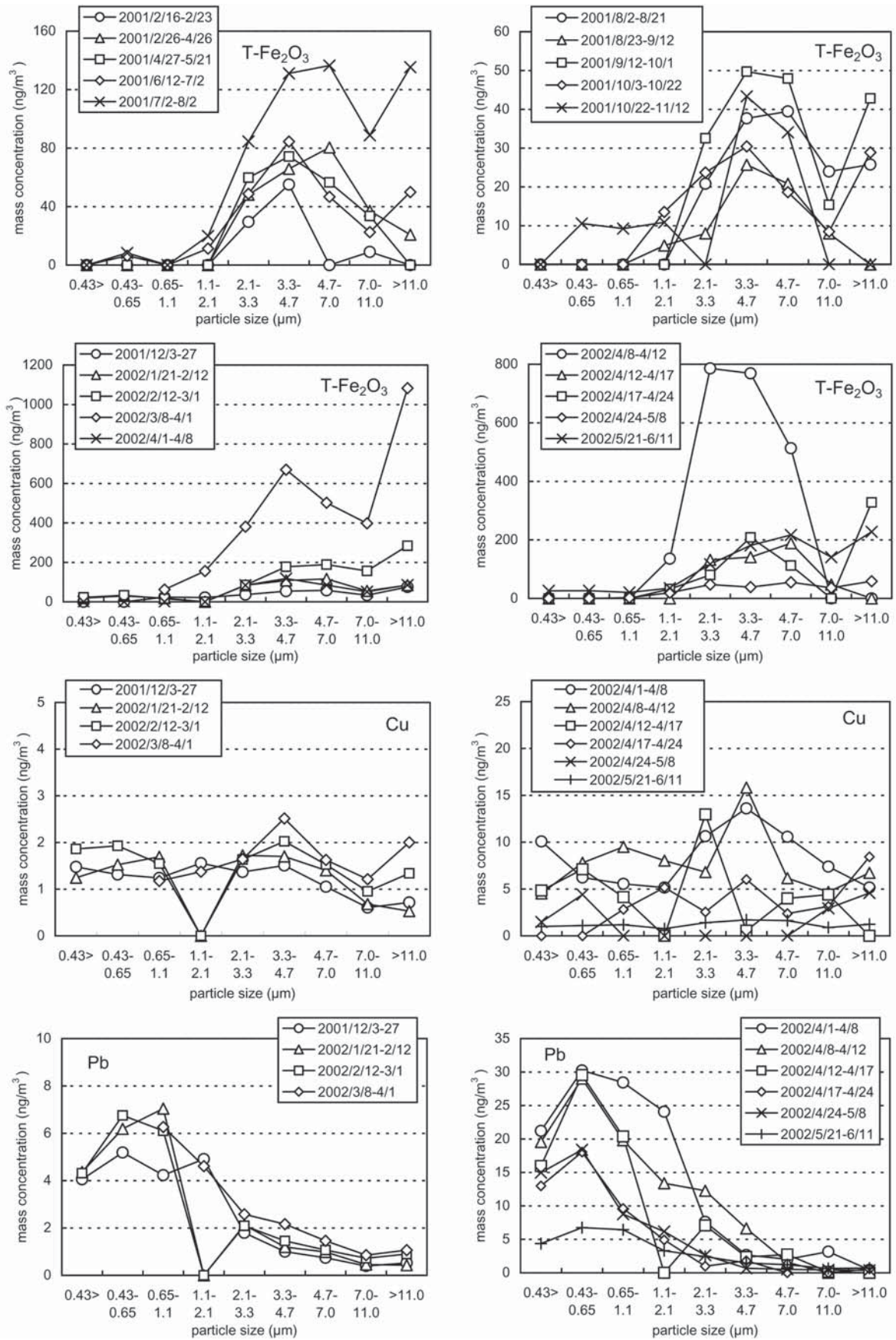
5. まとめ

2001年2月から2002年6月にかけて、つくば市で粒径別に採取されたエアロゾル試料の非水溶性成分中の化学組成を測定し、その季節変化について考察を行った。その結果、 $1 \mu\text{m}$ よりも粗粒なエアロゾル粒子の大気中濃度は、平均風速の増加やダストイベント(黄砂の飛来)の発生と対応して増加することが認められた。粗粒粒子の化学組成比及び化学組成の季節変化は、大気



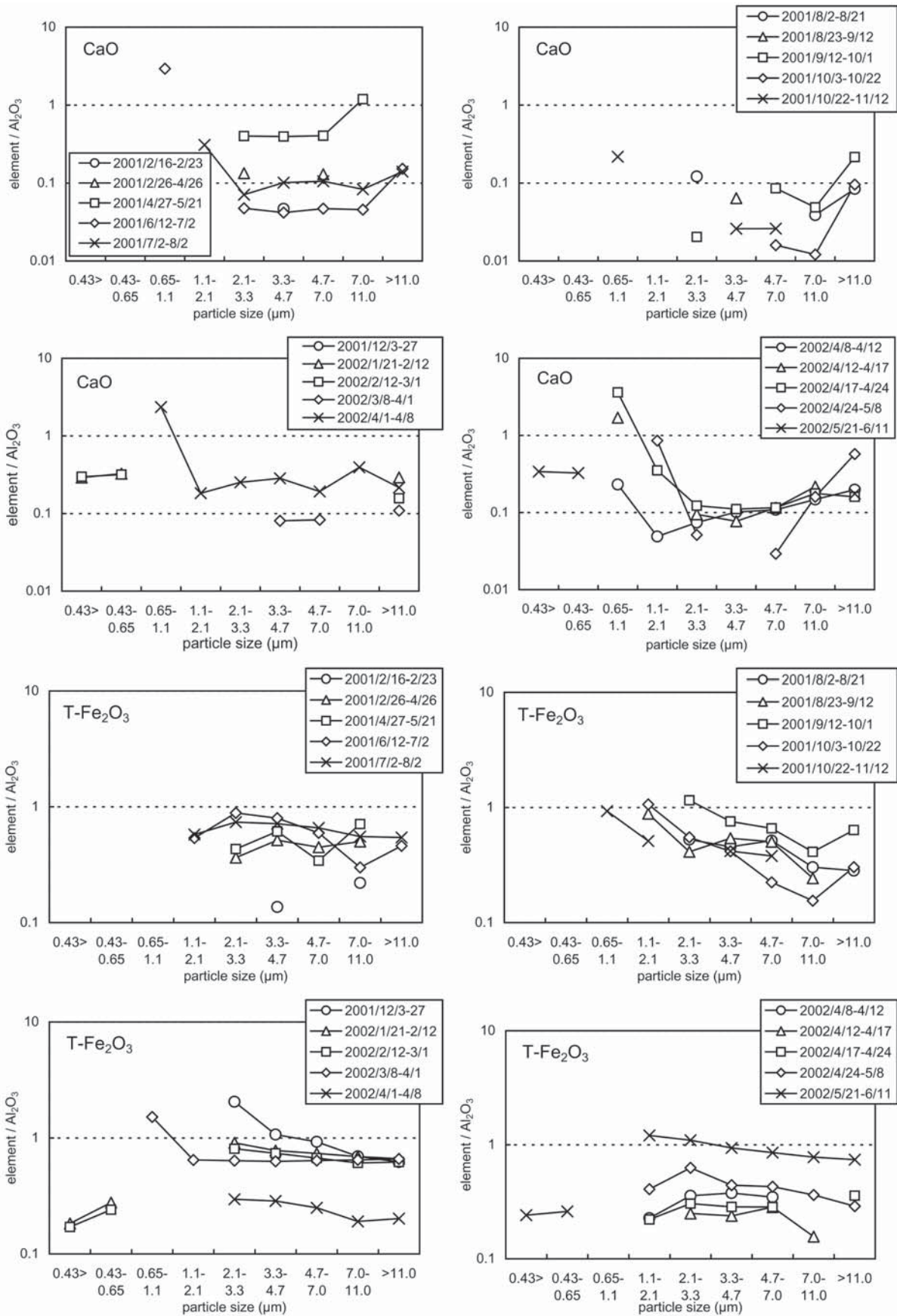
第2図 エアロゾル試料中の Al_2O_3 , CaO , $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$, Cu , Pb 大気中濃度の粒径に対する変化。
 Fig. 2 Distribution of mass Al_2O_3 , CaO , $\text{T-Fe}_2\text{O}_3$, Cu and Pb concentrations in aerosol particles.

つくば市で採取されたエアロゾル粒子の非水溶性成分に見られる季節変化(太田ほか)



第2図 (つづき)

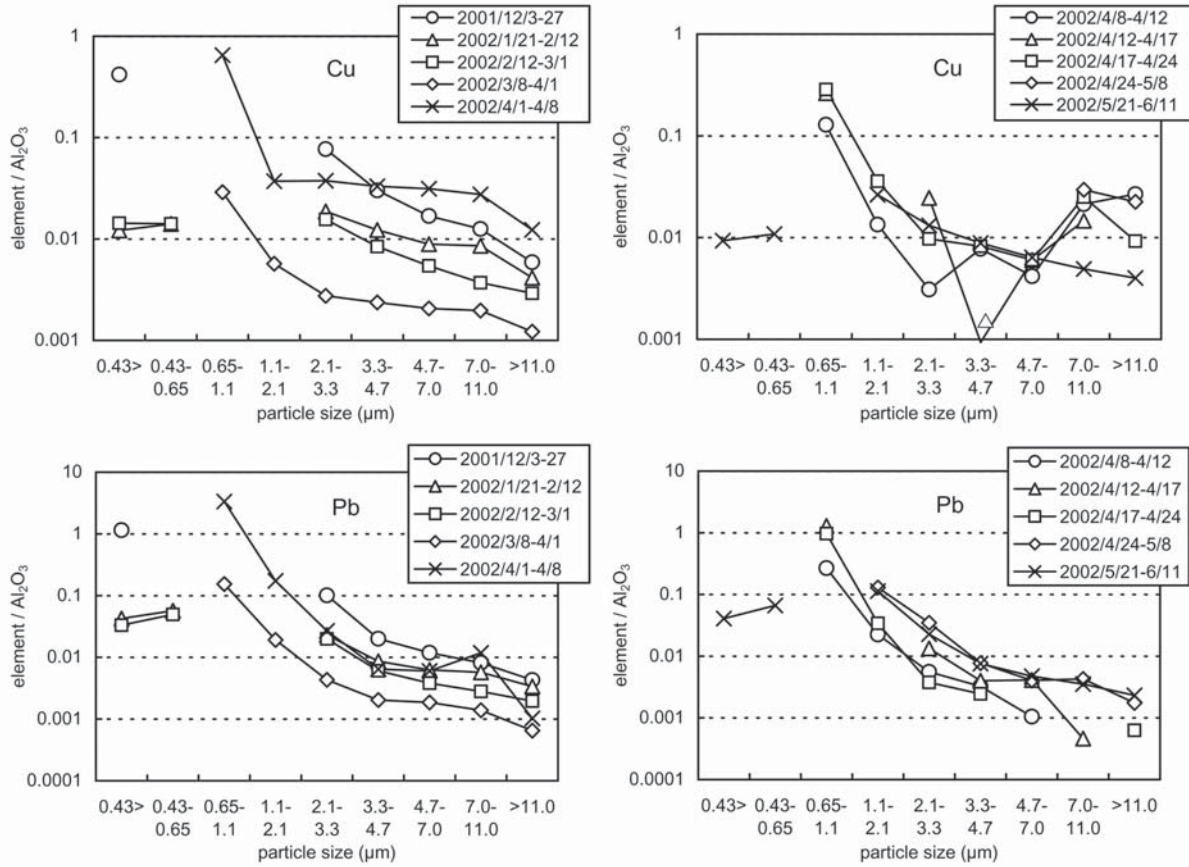
Fig. 2 (continued)



第3図 エアロゾル試料中のCaO, T-Fe₂O₃, Cu, PbのAl₂O₃規格値の粒径に対する変化。

Fig. 3 Distribution of concentration ratios of CaO, T-Fe₂O₃, Cu and Pb to Al₂O₃ in aerosol particles.

つくば市で採取されたエアロゾル粒子の非水溶性成分に見られる季節変化(太田ほか)



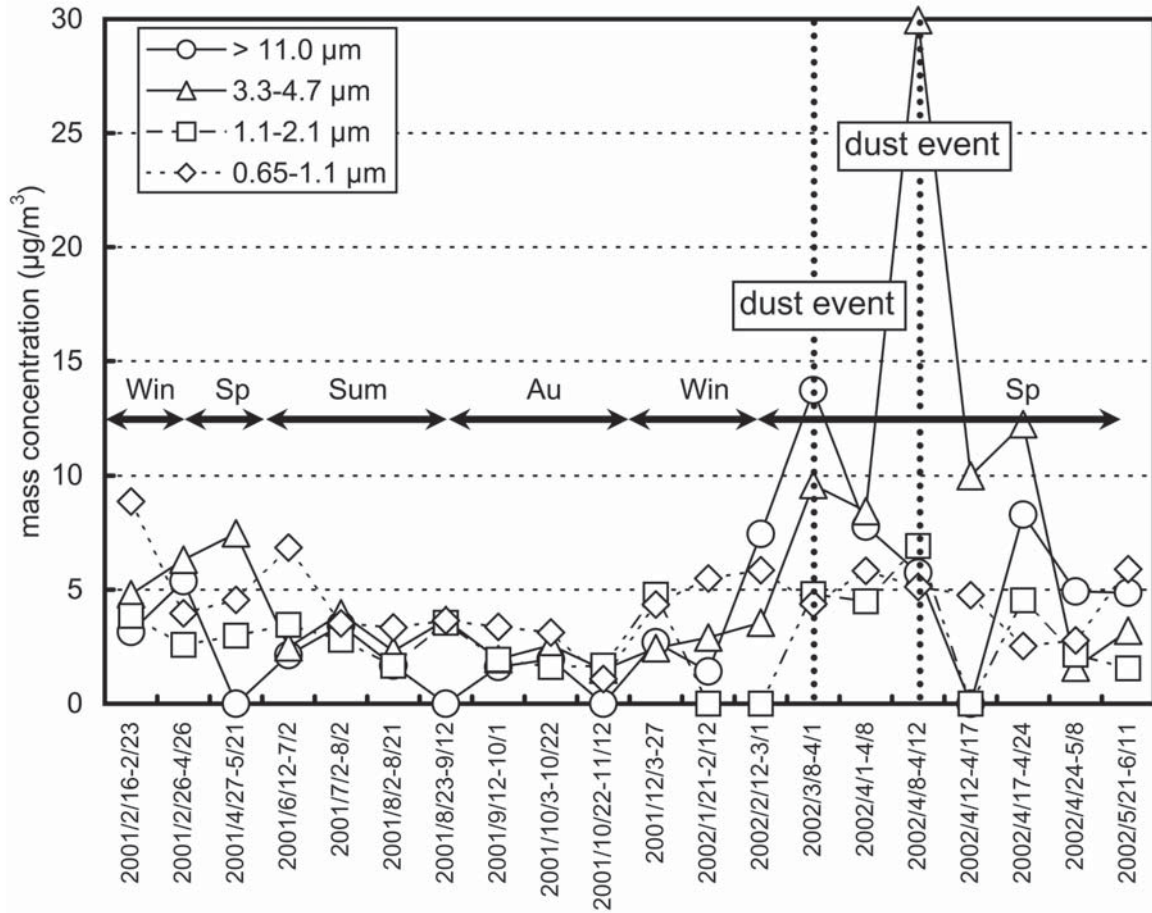
第3図 (つづき)
Fig. 3 (continued)

第4表 エアロゾル濃度の相関係数.

Table 4 Correlation coefficient of aerosol concentrations.

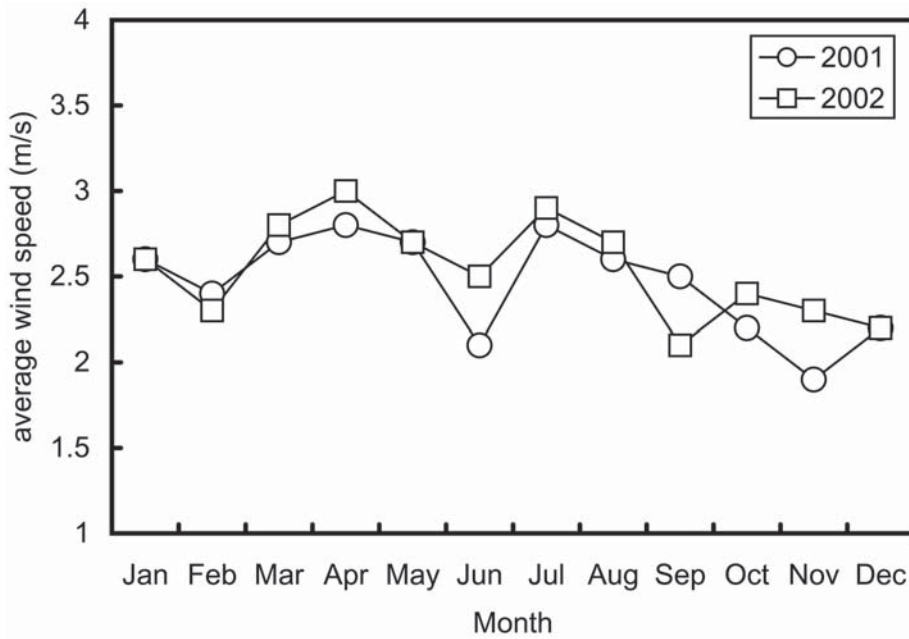
	7.0-11.0 μm	4.7-7.0 μm	3.3-4.7 μm	2.1-3.3 μm	1.1-2.1 μm	0.65-1.1 μm	0.43-0.65 μm	<0.43 μm
>11.0 μm	0.87	0.71	0.74	0.66	0.46	-0.03	0.02	0.00
7.0-11.0 μm		0.87	0.90	0.79	0.51	0.03	0.02	-0.15
4.7-7.0 μm			0.91	0.78	0.43	0.10	0.07	-0.05
3.3-4.7 μm				0.93	0.58	0.08	0.05	-0.06
2.1-3.3 μm					0.57	-0.16	-0.01	-0.12
1.1-2.1 μm						0.38	0.27	0.07
0.65-1.1 μm							0.74	0.47
0.43-0.65 μm								0.80

Bold-face type means that the correlation coefficient is larger than 0.7.



第4図 2001年2月から2002年6月における大気中エアロゾル濃度の季節変化。

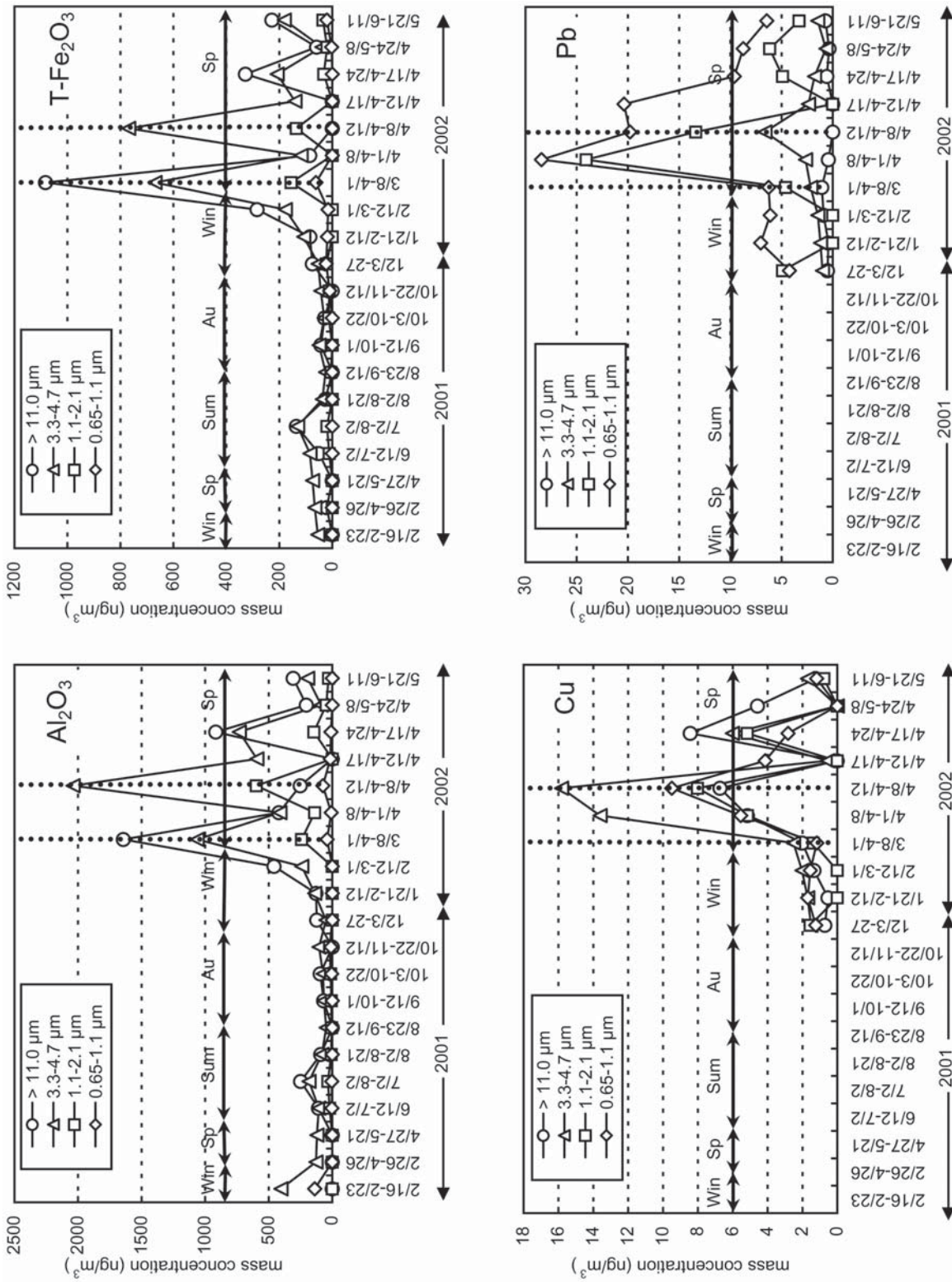
Fig. 4 Seasonal variation of mass concentrations of aerosol particles collected from February in 2001 to June in 2002.



第5図 つくば市における2001, 2002年の月別平均風速。

Fig. 5 Monthly variation of average wind speed at Tsukuba in 2001 and 2002.

つくば市で採取されたエアロゾル粒子の非水溶性成分に見られる季節変化(太田ほか)



第6図 2001年2月から2002年6月における大気中元素濃度(Al₂O₃, T-Fe₂O₃, Cu, Pb)に認められる季節変動。
Fig. 6 Seasonal variation of elemental concentrations (Al₂O₃, T-Fe₂O₃, Cu and Pb) of aerosol particles in the air from February in 2001 to June in 2002.

中エアロゾル濃度変化と非常によく対応を示すことから、粗粒粒子は鉱物質エアロゾルから構成されることが明らかとなった。しかし、化学組成から局所的に巻き上げられた物質と黄砂を区別することはできなかった。1 μm よりも細粒なエアロゾル粒子は、春期に濃度が増加する傾向を示すものの、ダストイベントに対応しないなど、粗粒粒子とは異なった季節変動を示した。また、その大気中濃度変化と Al_2O_3 等の鉱物質エアロゾル起源の元素の濃度変化は良い対応を示すが、Cu, Pb等の人為起源物質起源と考えられる元素の濃度変化とは良い対応を示さなかった。このことから、風送ダスト(黄砂)の寄与が認められる粗粒粒子とは異なり、細粒粒子は局地的な表層物質(ダスト)と人為的な物質から構成されることが明らかとなった。

謝辞: この研究は文部科学省の科学技術振興調整費の援助のもとに行われました。また、つくばにおけるエアロゾル試料採取の手伝いをして頂いた金井三千代氏には感謝の意を表します。

文 献

- 国立環境研究所 (2001) 大気エアロゾルの計測手法とその環境影響評価手法に関する研究. 国立環境研究所特別研究報告. **SR-43-2001**, 59p.
- Imai, N., (1990) Multielement analysis of rocks with the use of geological certified reference material by ICP-MS. *Anal. Sci.* **6**, 389-395.
- 上岡 晃・金井 豊 (2002) つくば市において粒径別に採取された風送塵中の水溶性成分の化学組成. 第49回地球化学学会年会, 136 (要旨).
- Kanai, Y., Ohta, A., Kamioka, H., Terashima, S., Matsuhisa, Y., Shimizu, H., Takahashi, Y., Kai, K., Xu, B., Hayashi, M. and Zhang, R. (2002) Preliminary study on the grain-size distribution and concentration of aeolian dust collected in Japan. *J. Arid Land Studies*, **11**, 307-314.
- Kanai, Y., Ohta, A., Kamioka, H., Terashima, S., Imai, N., Matsuhisa, Y., Kanai, M., Shimizu, H., Takahashi, Y., Kai, K., Xu, B., Hayashi, M. and Zhang, R. (2003) Variation of concentrations and physicochemical properties of aeolian dust obtained in east China and Japan from 2001 to 2002. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **54**, 251-267.
- Mori, I., Nishikawa, M., Tanimura, T. and Quan, H. (2003) Change in size distribution and chemical composition of kosa (Asian dust) aerosol during long-range transport. *Atmospheric Environment*, **37**, 4253-4263.
- 名古屋大学水圏科学研究所 (1991) 大気水圏の科学 — 黄砂—. 古今出版, 328p.
- 西川雅高・金森 悟・金森暢子・溝口次夫 (1987) 大気エアロゾル中の水溶性成分と不溶性成分の粒径別濃度分布とその化学組成. *エアロゾル研究*, **2**, 294-303.
- Ohta, A., Terashima, S., Kanai, Y., Kamioka, H., Imai, N., Matsuhisa, Y., Shimizu, H., Takahashi, Y., Kai, K., Hayashi, M. and Zhang, R. (2003) Grain-size distribution and chemical composition of water-insoluble components in aeolian dust collected in Japan in spring 2002. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **54**, 303-322.
- Ohta, A., Tsuno, H., Kagi, H., Kanai, Y. and Nomura, M. (2004) XAFS analysis of Fe, Mn, and Zn of an aeolian dust during transportation from China to Japan. *KEK Report*, **21B**, 20.
- Ohta, A., Terashima, S., Kanai, Y., Kamioka, H., Imai, N., Matsuhisa, Y., Shimizu, H., Takahashi, Y., Kai, K., Hayashi, M. and Zhang, R. (2005a) Grain-size distribution of chemical composition of water-insoluble components in aeolian dust collected in China in spring 2002. *Bull. Geol. Surv. Japan (submitted)*.
- Ohta, A., Kanai, Y., Terashima, S., Kamioka, H., Imai, N., Matsuhisa, Y., Shimizu, H., Takahashi, Y., Kai, K., Hayashi, M., Zhang, R., Tsuno, H., Kagi, H. and Nomura, M. (2005b) Elucidation of elemental behavior of aeolian dust transported from China to Japan. Proceedings of Forth ADEC Workshop -Aeolian Dust Experiment on Climate Impact, 297-300.
- Yabuki, S., Kanayama, S., Fu, F., Honda, M., Yanagisawa, F., Wei, W., Zeng, F., Liu, M., Shen, Z. and Liu, L. (2002) Physical and chemical characteristics of aeolian dust collected over Asian dust source regions in China-Comparison with atmospheric aerosols in an urban area at Wako, Japan. *J. Arid Land Studies*, **11**, 273-289.
- Zhang, D. and Iwasaka, Y. (1998) Morphology and chemical composition of individual dust particles collected over Wakasa Bay, Japan. *J. Aerosol Sci.*, **29**, S217-S218.
- Zhang, R., Shi, G., Kanai, Y., Ohta, A., Xu, Y., Gong, Y. and Chen, H. (2002) TSP mass concentration and number concentration of particles in dust storm weather in 2002 spring of Beijing. *The Chinese Journal of Process Engineering*, **2**, 289-292. (in Chinese with English abstract).

(受付: 2005年1月14日; 受理: 2005年5月19日)