

黄砂現象時の粗大粒子中の硝酸イオン，硫酸イオン 及び水溶性有機化合物濃度の経時変化： 2019年10月の黄砂の大阪府域における事例解析

Temporal changes of nitrate, sulfate, and water-soluble organic compounds in coarse aerosols collected during the kosa (Asian dust) event on 30–31 October 2019 in Osaka

森 育子^{1*}・清水 厚²・西村 理恵¹・中戸 靖子¹
Ikuko MORI^{1*}, Atsushi SHIMIZU², Rie NISHIMURA¹ and Yasuko NAKATO¹

¹ 地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 環境研究部

² 国立研究開発法人 国立環境研究所 地域環境保全領域

¹ Department of Environmental Research, Research Institute of Environment, Agriculture, Fisheries, Osaka Prefecture

² Regional Environment Conservation Division, National Institute for Environmental Studies

摘 要

ライダーで得られた黄砂消散係数を用いて、2019年秋の大阪府の黄砂現象期間を抽出した。抽出にあたっての黄砂消散係数の閾値は、気象庁黄砂情報との比較により決定した $0.056 \text{ (km}^{-1}\text{)}$ を採用した。2019年10月30日12時から31日15時までの黄砂消散係数の3時間平均値は閾値以上であり、この期間をライダー黄砂現象時（以下、黄砂時）、黄砂消散係数が閾値未満であった10月21日0時から10月29日3時までをライダー黄砂現象前（以下、黄砂前）とした。黄砂時と黄砂前の国設大阪局に設置された微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分自動測定器（ACSA-14）による成分測定結果を比較した。黄砂時の微小粒子状物質（PM_f）濃度・粗大粒子状物質（PM_c）濃度及びそれらに含まれる硝酸イオン・硫酸イオン・水溶性有機化合物の平均濃度は、黄砂前の平均濃度より高かった。それぞれの項目の平均濃度の黄砂前に対する黄砂時の比は、PM_fや同粒子に含まれる成分の場合は3.5程度であったのに対し、PM_cや同粒子に含まれる成分の場合は4～12倍程度と大きかった。酸性度については、PM_fの平均酸性度は黄砂時と黄砂前とで大差はなかった。一方、PM_cの平均酸性度は、黄砂時の方が黄砂前より低かった。黄砂時のPM_c濃度及びPM_c中の硝酸イオン・硫酸イオン・水溶性有機化合物濃度は、ライダーの黄砂消散係数の上昇と同時に上昇し、同調的に変化した。

キーワード：酸性度，硝酸イオン，水溶性有機化合物，
微小粒子状物質（PM_{2.5}）成分自動測定器，硫酸イオン

Key words：acidity, nitrate ion, water-soluble organic compounds,
continuous dichotomous aerosol chemical speciation analyzer, sulfate ion

1. はじめに

黄砂エアロゾルは、鉱物系エアロゾルの一種で、アジア大陸の乾燥地帯（砂漠や黄土地帯）の表層土が強風により巻き上げられることによって生じる（森，2019）。巻き上げられた黄砂エアロゾルは、日本や太平洋にまで長距離輸送され、黄砂現象として観測される。黄砂エアロゾルは、黄砂現象を引き起こすという点のみならず、日射のさえぎりによる日傘効果、雲凝結核として働くことによる雲形成の促進、酸性雨・雪の緩和、遠洋への栄養塩の供給、微生物

・バクテリアの長距離輸送といった環境への影響や、急性心筋梗塞やアレルギー性鼻炎等健康への影響といった点からも関心がもたれている。また、黄砂エアロゾルは、長距離輸送される間に、物理的・化学的な性状の変化（変質）が生じることが報告されている。このような変質は黄砂エアロゾルの環境や健康への影響を変えると考えられている（例えば、Ichinose *et al.*, 2008; 松木ほか, 2020; Ueda *et al.*, 2020; 上田, 2020）。大気汚染物質が粒子表面に付着した黄砂エアロゾルや表面を液相で覆われた黄砂エアロゾル等、変質した黄砂エアロゾルの存在は、電子顕微

受付：2022年10月31日，受理：2022年11月25日

* 〒583-0862 大阪府羽曳野市尺度442, E-mail: MoriIk@knsk-osaka.jp

鏡を用いた個別粒子の観察等により多数報告されており (Zhang *et al.*, 2003), 大気汚染が激しい大都市域の空気塊 (Pan *et al.*, 2017) や降水 (高湿度) との接触 (Ooki and Uematsu, 2005) 等が要因と推定されている。本稿では, ライダーと微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分自動測定器とによって得られた高時間分解能のデータを用いて, 黄砂現象が継続している 27 時間の間のエアロゾルの変質について, 大都市域である大阪において 2019 年 10 月 30 日~31 日に観測された黄砂現象の事例解析結果を紹介する。

2. 解析に用いたデータセット

大阪管区气象台 (以下, 气象台とする) により黄砂現象が報告された 2019 年 10 月 30 日~31 日を含む 2019 年 10 月 21 日~31 日を解析対象期間とした。气象台の黄砂現象の観測日は, 気象庁ホームページから引用した。

ライダーデータは大阪府東大阪市の近畿大学において観測されたものを使用した。観測された後方散乱係数と偏光解消度を用いて高度 120~1,020 m の 3 時間平均黄砂消散係数 (σ_d) を算出した (Shimizu *et al.*, 2004)。なお, σ_d の 3 時間平均値は, 3 時間中 300 個以上 (欠測がない場合の 3 時間のデータ数は 360) のデータがある場合の値のみを採用した。

エアロゾルの質量濃度及びエアロゾル中の化学成分濃度は, ライダーが設置された近畿大学の北西約 7 km に位置する国設大阪局 (大阪府大阪市中央区) に環境省により設置された微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分自動測定器 (ACSA-14, 紀本電子工業株式会社) の 1 時間ごとのデータを使用した。ACSA-14 は, PM_{2.5}[WET] の微小粒子状物質 (PM_f) と PM_{2.5-10}[WET] の粗大粒子状物質 (PM_c) が分離捕集されること及び試料捕集から分析までの時間が短いことから (紀本電子工業株式会社, 2018), 試料捕集時の変質が従来法より抑えられることが期待される。測定法の詳細は環境省の WEB サイトを参照されたい。

ACSA-14 の測定項目のうち解析対象とした項目を表 1 に示す。ACSA-14 のデータは, 今回使用したライダーデータの時間分解能に合わせて, 3 時間平均値に換算して解析に用いた。

3. 黄砂現象の抽出

ライダー観測によって得られた黄砂消散係数を用いて, 黄砂現象期間を抽出した。ライダーデータを用いることにより, 昼夜を問わず, 高時間分解能で, より定量的に黄砂現象を抽出することが可能となる。黄砂現象の抽出にあたって, 黄砂飛来時の黄砂消散係数の閾値は, 森ほか (2020) による気象庁黄砂との比較により決定した $0.056(\text{km}^{-1})$ を採用した。2019 年 10 月 30 日 12 時 (それ以前はライダー欠測) から 31 日 15 時までの黄砂消散係数の 3 時間平均値が閾値以上であり (図 1), この 27 時間をライダー黄砂現象時 (以下, 黄砂時とする) とした。黄砂消散係数が閾値未満であった 10 月 21 日 0 時から 10 月 29 日 3 時までをライダー黄砂現象前の平常状態 (以下, 黄砂前) とした。

4. 2019 年 10 月の大阪における黄砂時と黄砂前のエアロゾル濃度の比較

黄砂時と黄砂前の国設大阪局に設置された微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分自動測定器 (ACSA-14) による成分測定結果を比較した。比較に際して, ライダーもしくは ACSA-14 のいずれかの成分で欠測があった時間帯のデータは全て比較対象から外した。対象としたデータ数は, 黄砂時が 9, 黄砂前が 26 である。ACSA-14 で測定された項目のうち, 酸性度を除く全ての項目の平均値が黄砂時の方が高かった (表 2)。平均濃度の黄砂時の黄砂前に対する比の値は, 微小粒子状物質や同粒子に含まれる成分の場合が 3.5 程度であったのに対し, 粗大粒子状物質や同粒子に含まれる成分の場合では 4~12 の範囲となり, 黄砂時の粗大粒子濃度が黄砂前より顕著に高かった。測定項目の中でも, 硝酸イオンは黄砂発生源地の土壌には含まれていないことから (西川ら, 2002), これまでの報告にあるように, 黄砂エアロゾルに付着して (Mori *et al.*, 2003; 西川ら, 2016) 存在していた可能性が高い。

酸性度については, 黄砂時の微小粒子状物質の酸性度 (fH^+) は黄砂前の平均値とで大差がなかった。一方, 黄砂時の粗大粒子状物質の酸性度 (cH^+) は, 黄砂前の平均値より低く, 黄砂中に含まれる水溶性アルカリ性物質 (Nishikawa *et al.*, 2000) によって PM_c の酸性度が弱められたものと推察された。

表 1 解析対象項目と略称.

解析対象項目	略称
微小粒子状物質濃度	PM _f
粗大粒子状物質濃度	PM _c
PM _f の硝酸イオン濃度	fNO ₃ ⁻
PM _f の水溶性有機化合物濃度*	fWSOC
PM _f の酸性度	fH ⁺
PM _f の硫酸イオン濃度	fSO ₄ ²⁻
PM _c の硝酸イオン濃度	cNO ₃ ⁻
PM _c の水溶性有機化合物濃度*	cWSOC
PM _c の酸性度	cH ⁺
PM _c の硫酸イオン濃度	cSO ₄ ²⁻

*マレイン酸として算出

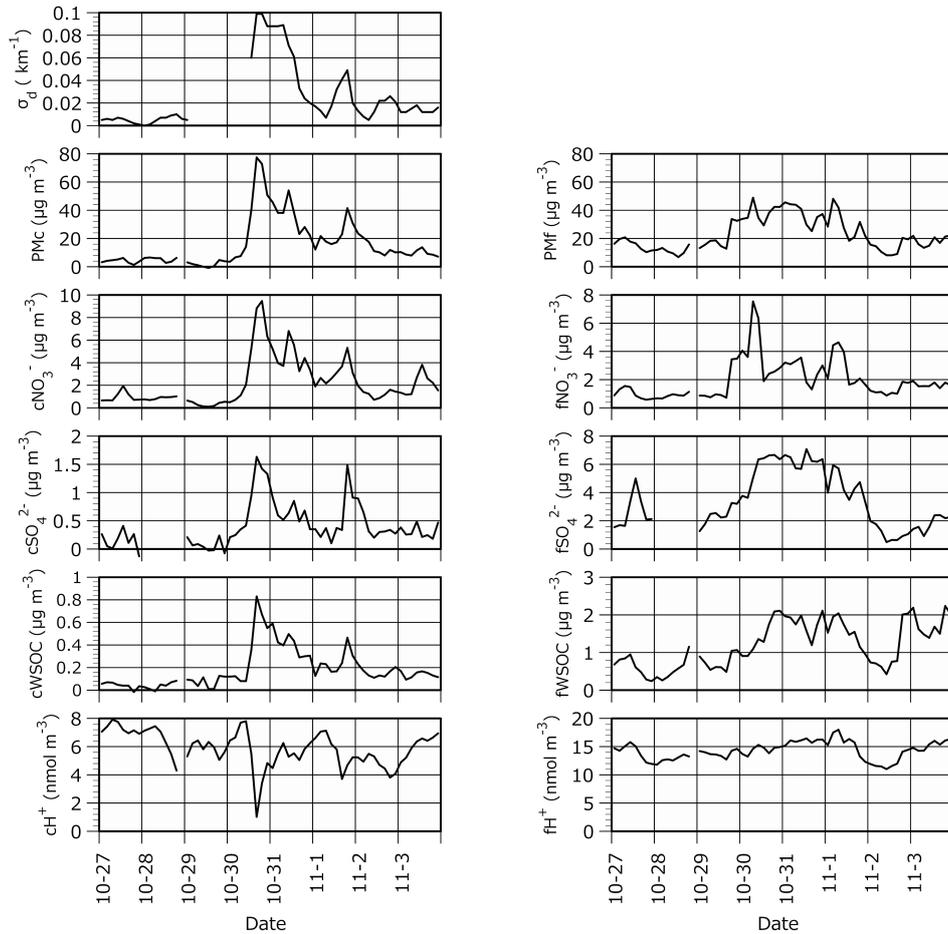


図1 2019年10月27日から11月3日にかけての大阪府における黄砂消散係数、粒子状物質及びその含有化学成分の濃度、酸性度の経時変化。項目の略称は表1参照。

表2 黄砂時と黄砂前のエアロゾル濃度及びエアロゾル中に含まれる化学成分の平均濃度。

項目	微小粒子状物質 (PMf)	粗大粒子状物質 (PMc)
PM(μg m ⁻³)		
黄砂時	40	51
黄砂前	12	5.2
NO ₃ ⁻ (μg m ⁻³)		
黄砂時	2.7	6.1
黄砂前	0.76	0.81
SO ₄ ²⁻ (μg m ⁻³)		
黄砂時	6.4	0.98
黄砂前	1.8	0.23
WSOC(μg m ⁻³)		
黄砂時	1.8	0.53
黄砂前	0.51	0.05
H ⁺ (nmol m ⁻³)		
黄砂時	15	4.6
黄砂前	13	6.5

表3 黄砂時と黄砂前の粗大粒子状物質濃度に対する粗大粒子状物質中の各成分の濃度比(含有率)の平均値と変動率。

項目	黄砂時		黄砂前	
	平均値	変動率 (%)	平均値	変動率 (%)
NO ₃ ⁻	0.12	12	0.19	61
SO ₄ ²⁻	0.019	25	0.055	84
WSOC	0.011	12	0.012	110

標準偏差)は、それぞれ12%、25%、12%で、黄砂前の変動率(61%、84%、110%)と比較すると小さかった(表3)。黄砂現象中の27時間の間の化学組成の変化は黄砂前より極めて小さく、エアロゾルに明確な変質がなかったことを示唆している。

5. 黄砂時の粗大粒子状物質及び同粒子に含まれる化学成分の経時変化

黄砂時の平均濃度が黄砂前より極めて高かったPMc・cNO₃⁻・cSO₄²⁻・cWSOC濃度は、ライダー観測による黄砂消散係数の上昇変化と同調的な変化を示した(図1)。黄砂時のPMcに対するcNO₃⁻・cSO₄²⁻・cWSOCの比の値(含有率)の変動率(相対標

6. おわりに

高時間分解能のライダーと微小粒子状物質(PM2.5)成分自動測定器とを用いて、黄砂時の粗大粒子状物質濃度及び同粒子に含まれる硝酸イオン・硫酸イオン・水溶性有機化合物濃度の経時変化を調べた。2019年10月30日~31日に大阪で観測された黄砂

イベントの場合，ライダーの黄砂消散係数が上昇するとともに粗大粒子状物質濃度及び同粒子に含まれる硝酸イオン・硫酸イオン・水溶性有機化合物濃度が上昇する同調的な経時変化を示した。また，黄砂時に捕集された粗大粒子中のこれら成分含有率に大きな変化は認められず，大阪においては黄砂現象中の27時間にエアロゾルに明確な変質がなかったことが示唆された。

本件は1黄砂現象の解析例にすぎない。複数の黄砂現象について同様の解析を行い，大都市域で黄砂が観測されていた数時間内において，エアロゾルの明確な変質が常に生じないのか，事例によっては変質が生じるのかを確認する必要があると考えている。

謝 辞

本稿の作成にあたり，有益なご助言をいただいた西川雅高国立環境研究所客員研究員・金沢大学客員教授に感謝いたします。本研究は国立環境研究所と地方環境研究所による第I型共同研究「ライダー観測と化学分析結果を用いた黄砂エアロゾルの変質に関する研究」，及び，環境省・(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(JPMEERF20205001)により実施いたしました。

引用文献

- Ichinose, T., Yoshida, S., Hiyoshi, K., Sadakane, K., Takano, H., Nishikawa, M., Mori, I., Yanagisawa, R., Kawazato, H. and Yasuda, A. (2008) The effects of microbial materials adhered to Asian sand dust on allergic lung inflammation. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 55, 328-357.
- 環境省 (HP) <https://www.env.go.jp/content/000048066.pdf> (2022年11月25日確認)
- 紀本電子工業株式会社 (2018) 大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置 ACSA-14. <https://www.kimoto-electric.co.jp/product/pdf/ACSA14.pdf> (2022年11月25日確認)
- 気象庁 (HP) https://www.data.jma.go.jp/gmd/env/kosahp/kosa_data_index.html (2022年11月25日確認)
- 松木 篤・岩田 歩・張 代洲・小島知子・山田 丸・當房 豊 (2020) 黄砂の混合状態が持つ気候学的重要性：個別粒子観察の見地から。エアロゾル研究, 35, 5-13.
- 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.
- 森 育子 (2019) 黄砂. 大気環境の事典, 358-359, 朝倉書店, 東京.
- 森 育子・清水 厚・西村理恵 (2020) 大阪府における黄砂現象観測時のライダー黄砂消散係数及びエアロゾル中の化学成分の特徴. 第37回エアロゾル化学・技術研究討論会要旨集, 80-81.
- Nishikawa, M., Hao, Q. and Morita, M. (2000) Preparation and evaluation of certified reference materials for Asian mineral dust. *Global Environmental Research*, 4, 103-113.
- 西川雅高・森 育子・谷村俊史・小柳秀明・狄 一安・李 燕・全 浩 (2002) 東アジアにおける黄砂現象とその化学的特徴. 地球環境, 7, 181-186.
- 西川雅高・早崎将光・森 育子・大西 薫・清水 厚・日下部正和 (2016) 日本で捕集した典型的な黄砂エアロゾルの化学組成. 大気環境学会誌, 51, 218-229.
- Ooki, A. and Uematsu, M. (2005) Chemical interactions between mineral dust particles and acid gases during Asian dust events. *Journal of Geophysical Research*, 110, D03201. <https://doi.org/10.1029/2004JD004737>.
- Pan, X., Uno, I., Wang, Z., Nishizawa, T., Sugimoto, N., Yamamoto, S., Kobayashi, H., Sun, Y., Fu, P., Tang, X. and Wang, Z. (2017) Real-time observational evidence of changing Asian dust morphology with the mixing of heavy anthropogenic pollution. *Nature*, 335. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00444-w>
- Shimizu, A., Sugimoto, N., Matsui, I., Arao, K., Uno, I., Murayama, T., Kagawa, N., Aoki, K., Uchiyama, A. and Yamazaki, A. (2004) Continuous observations of Asian dust and other aerosols by polarization lidars in China and Japan during ACE-Asia. *Journal of Geophysical Research*, 109 (D19), D19S17. <https://doi.org/10.1029/2002JD003253>.
- Ueda, S., Miki, Y., Kato, H., Miura, K., Nakayama, H., Furutani, H. and Uematsu, M. (2020) Internal structure of Asian dust particles over the Western North Pacific: Analyses using focused ion beam and transmission electron microscopy. *Atmosphere*, 11, 78. <https://doi.org/10.3390/atmos11010078>.
- 上田佳代 (2020) 黄砂および砂漠由来粒子の健康影響. エアロゾル研究, 35, 27-32.
- Zhang, D., Iwasaka, Y., Shi, G., Zang, J., Matsuki, A. and Trochne, D. (2003) Mixture state and size of Asian dust particles collected at southwestern Japan in spring 2000. *Journal of Geophysical Research*, 108, D24, 4760. <https://doi.org/10.1029/2003JD003869>



森 育子 / Ikuko MORI

名古屋大学大学院理学研究科博士課程満了，博士(理学)。国立環境研究所等を経て，2016年4月より地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所に勤務。国立環境研究所で黄砂研究に従事していた時から，大阪は気象庁の黄砂観測日数が多い印象をもっていました，大阪でそれを実感します。



清水 厚 / Atsushi SHIMIZU

1999年3月，京都大学大学院理学研究科博士課程修了，博士(理学)。同年12月より国立環境研究所，現地域環境保全領域広域大気研究室主幹研究員。東アジア域の地上ライダーネットワーク AD-Net のデータ収集・処理・表示システムを開発・運用する他，公開された大気汚染情報(そらまめ，Air Korea 等)の解析も行う。環境省黄砂問題検討会委員(2021年度より座長)，日中韓三カ国黄砂共同研究(TEMM-DSS)ワーキンググループ1 専門家。



西村 理恵 / Rie NISHIMURA

大阪府立大学大学院工学研究科修士課程修了，大阪府に就職。2012年4月より地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所に勤務。大阪府で大気汚染状況の常時監視業務や自動車排出ガス対策に関する業務に従事し，大気環境に関する調査研究に関心を持つ。研究所ではPM2.5や光化学オキシダントの汚染要因の解明に関する調査研究を担当。



中戸 靖子 / Yasuko NAKATO

大阪府立大学工学部応用化学科卒業，大阪府に就職。2020年4月から現職。研究所勤務が最も長く，主に大気環境に関する調査研究に従事。PM2.5や大気中VOC濃度の実態把握等に努める。

