

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19510022  
 研究課題名（和文） 黄砂の変質による吸湿特性の変化と、その光散乱・雲生成への影響についての研究  
 研究課題名（英文） Water-solubility of modified Kosa particles and the influences on light scattering and cloud formation

## 研究代表者

財前 祐二 (ZAIZEN YUJI)  
 気象庁気象研究所・環境・応用気象研究部・主任研究官  
 研究者番号：70354496

研究成果の概要（和文）：2008年から2009年の春季に、石川県宝達山、福岡などにて黄砂粒子を採取し電子顕微鏡（TEM, SEM）を用いて分析した。内部混合した黄砂粒子の割合は、約23-93%であり黄砂イベント毎に大きな変化がみられた。変質の主因は大気汚染物質であることが示唆された。変質した黄砂粒子は、高湿度において、液滴に変化することがわかった。人工粒子を用いた化学反応実験から、鉱物中の炭酸カルシウムは二酸化イオウとは反応しにくく、主に気体硝酸との化学反応により水溶性成分が生成されることが示唆された。光散乱式パーティクルカウンター（OPC）とライダーによる測定から、黄砂の散乱光強度は非球形性に大きく影響されること、黄砂の偏光解消度は、粒径に依存することが示唆された。

研究成果の概要（英文）：Kosa particles collected at Mt. Hodatu, Fukuoka etc. in spring during 2008 - 2009 were analyzed using electron microscopes (TEM and SEM). Number fraction of internally mixed Kosa particles were very variable (23.3 - 93.3 %) among Kosa events. It was observed that internally mixed Kosa particles changed to droplets at high relative humidity. The dominant contributor of internal mixing was assumed to be air pollution. Experiments using artificial Kosa particles suggested that calcium carbonate is less reactive with sulfur dioxide and the modification of Kosa is mainly caused by reaction with gaseous nitric acid. Measurements using an OPC and a lidar system suggested that the optical parameter of Kosa particles remarkably depend on the nonsphericality and that depolarization ratio of Kosa depends its size.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	0	1,300,000
2008年度	900,000	270,000	1,170,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	600,000	3,900,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：物質循環、黄砂

### 1. 研究開始当初の背景

アジア大陸から運ばれる黄砂は、太陽光を散乱・吸収することにより、気候に影響を及ぼす。一方、黄砂は輸送中に様々なプロセスでその物理・化学特性が変化することが、近年、明らかになってきた。中央アジア等の乾燥地域で発生した黄砂は、近年著しく発展した東アジアの工業地域上空を経て日本や太平洋上空へと輸送される。工業地域から放出される大気汚染物質は、本来非水溶性である鉱物から成る黄砂粒子を水溶性へと変化させる。その変化は、黄砂の光散乱や雲生成能力を変えることにより、気候変化に影響すると考えられる。しかし、そのような黄砂の変質の実態は未解明である。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、日本に飛来する黄砂を詳細に分析することによって、本来非水溶性の鉱物を主成分としている黄砂粒子が、輸送中に大気汚染による化学反応や海塩粒子との内部混合などによって、その一部が水溶性へと変化している実態を把握し、またその変質による光散乱特性の変化や雲生成への影響を評価することである。

### 3. 研究の方法

- (1) 日本に飛来した黄砂を、石川県宝達山、福岡、つくば等で採取し、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)及びX線分析装置(EDX)による元素組成分析、水透析前後の形態変化の観察などにより、水溶性成分との内部混合状態を調査した。
- (2) 環境型走査型顕微鏡(ESEM)を用いて、黄砂の湿度膨張・雲活性特性を調査した。
- (3) 人工的な標準黄砂、炭酸カルシウム粒子を用いて、高濃度の二酸化硫黄および硝酸ガスにさらし、形態変化について電子顕微鏡を用いて観察した。また、高湿度下での形態について光学顕微鏡を用いて観察した。
- (4) 光散乱式パーティクルカウンター(OPC)を用いて、黄砂粒子の非球形性が散乱光強度に与える影響を評価した。また、ライダーを用いて黄砂の粒径分布と偏光解消の関係の評価を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 黄砂粒子の分析

図1は、つくばで採取された黄砂粒子である。図中の粒子は、不規則形状をしており、周囲に多数の小さな結晶が存在する。この粒子は、

空気中では液滴であったものが、電子顕微鏡内の真空環境下で、水分が蒸発し、結晶が析出したものと考えられる。この粒子の主要元素は珪素、アルミニウム、カルシウム、イオウであることから変質した黄砂であると考えられる。

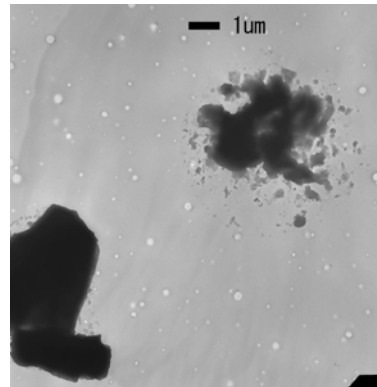


図1 変質した黄砂の電子顕微鏡写真

表1は、石川県宝達山麓で採取された黄砂粒子のうちこのように変質により水溶性物質との内部混合となった粒子の個数割合を示す。内部混合した黄砂粒子の割合は、23.3%から93.3%であり、採取日によって大きく異なっていた。内部混合の原因としては、大気汚染のほか海塩粒子との混合などが考えられるが、S>Caである粒子が非常に多かったことから、ほとんどが、大気汚染による変質であると推定される。

試料の採取日	3/3	3/16	3/17	3/18	3/19	3/20
全黄砂粒子に占める						
内部混合粒子	51.4	23.3	48.4	62.5	83.3	93.3
全黄砂粒子に占める						
大気汚染物質の内部混合粒子	51.4	16.7	29.0	56.3	83.3	83.3
黄砂現象の観測(金沢)	有	無	有	有	無	無

表1 内部混合した黄砂粒子の個数割合

図2は、2008年4月4-6日の黄砂イベントにおいて、宝達山頂で採取された黄砂粒子について、その水透析後の体積減少率を主要な構成元素別に示したものである。黄砂粒子は、珪素がバックグラウンドレベルの3倍以上検出される粒子と定義した。横軸は、水溶性元素比で、MwをNa、S、Mg、Ca、K、Clの和、McをSi、Al、Fe、Ni、Mn、Znの和とした場合のMw/(Mw+Mc)\*100で定義される。Na-richの粒子は海塩との内部混合と考えられ、S-richの粒子は大気汚染による変質と考えられる。海塩との内部混合による変質の場合は粒子体積の95%以上が水溶性となるが、大気汚染による変質の場合は、20-80%が水溶性となっていた。

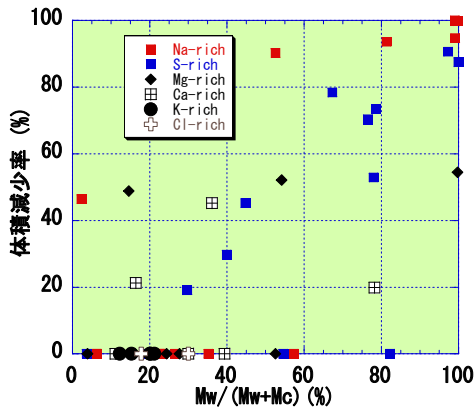


図2 黄砂粒子の元素組成と水透析による体積減少率の関係

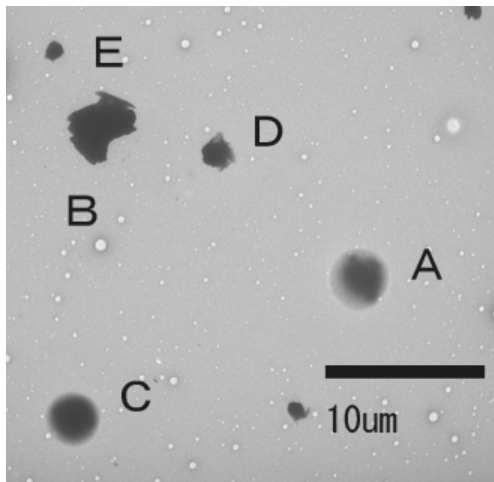


図3 黄砂粒子の電子顕微鏡写真

図3は、2009年3月に福岡で黄砂イベント中に採取された粒子の写真である。BおよびEは変質していない黄砂で、主要元素は珪素である。Aも鉱物粒子であるが、カルシウムが珪素よりも多く含まれていた。このようにカルシウムが多く含まれている黄砂は液滴状であることが多く、黄砂の変質においてカルシウムの存在が大きな意味を持つことが示唆される。また、Cにもカルシウムが含まれているが、珪素よりは少ない。カルシウムが最主要元素でなくても、液滴状になっている粒子も多かった。Dは海塩粒子である。海塩は、Sの含有量などによって液滴の場合と結晶の場合があり、形状のみから、変質した鉱物と海塩を見分けるのは困難である。

## (2) 黄砂の湿度特性

図4は、2009年春に宝達山で採取した黄砂粒子をESEMで、湿度条件を変えながら撮影した画像である。乾燥状態(左)と湿度100%の状態(右)を比較すると、Siを主成分とする鉱物粒子(左上)は、ほとんど変化がないのに比べ、海塩粒子および、汚染物質粒子は

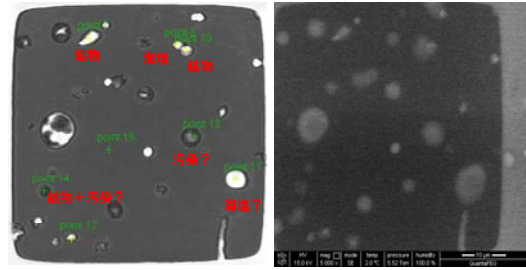


図4 加湿による黄砂粒子の膨張

高湿度において大きく膨張した。また、同程度の海塩粒子が付着した鉱物も大きく膨張した。鉱物に少量の汚染物質が内部混合したと考えられる粒子については、大きな変化は見られなかった。

## (3) 黄砂の変質実験

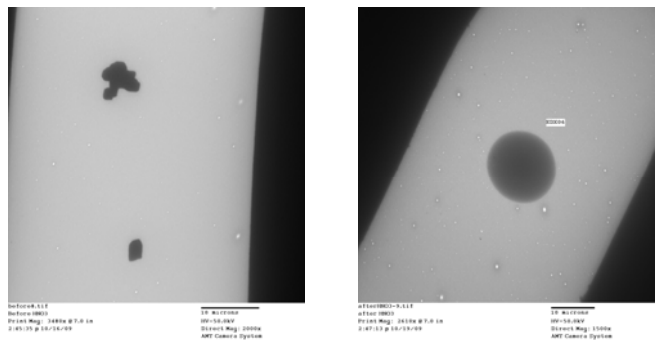


図5 硝酸曝露前後の炭酸カルシウム粒子の形態変化

標準黄砂粒子及び炭酸カルシウム粒子を高濃度の二酸化硫黄及び硝酸ガスに曝露する実験を行った。標準黄砂を加湿した濃度10ppbのSO<sub>2</sub>ガスに1時間曝露したところ、粒子の形態変化はみられず、また元素組成の変化も検出できなかった。しかし、さらに紫外線(184.9nm)を照射したところ粒子表面の変化が確認された。炭酸カルシウムの微粒子を高湿度下で50ppmの硝酸ガスに20時間曝露したところ、完全に液滴となった(図5)。また、標準黄砂粒子も同様の条件で、表面が液化した。以上の結果から、黄砂粒子は二酸化イオウとは反応しにくい、硝酸ガスとは比較的反応が速いことが示唆された。二酸化硫黄と炭酸カルシウムの反応は遅いが、吸着速度は二酸化硫黄の濃度減少率から測定することができた。その速度は湿度が高いときに速くなる傾向がみられた。黄砂中にSが多く検出されることから、現実の大気中では、硝酸と硫酸の両方が作用していると推定される。硝酸との反応で表面が液化することによって、硫酸との反応が促進される可能性も考えられる。

## (4) 黄砂の光散乱

黄砂の光学特性を明らかにするため、標準黄砂を粒子化し、チャンバー内に浮遊させて、

ライダーを用いてその散乱特性を測定した。ここでは、主に偏光解消度に着目した。図6に測定された黄砂粒子の粒径分布と偏光解消度を示す。黄砂の偏光解消度は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が多い場合  $28 \pm 3\%$  (平均および標準偏差)、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が多い場合  $15 \pm 2\%$ であった。サイズが大きい場合の偏光解消度は、過去に報告されている自由対流圏のダスト層を対象とした観測値 (21~26%) とほぼ一致することがわかった。今後の課題は、硝酸アンモニウム水溶液でコーティングするなどして変質した黄砂粒子を作成し、その偏光解消度と後方散乱係数の波長依存性を測定することである。

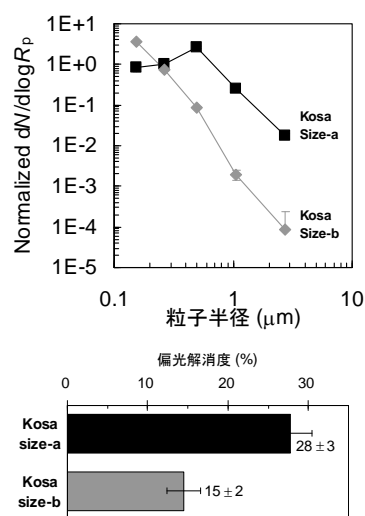


図6 光散乱式パーティクルカウンターで測定した黄砂のサイズ分布(上)とライダーで測定した偏光解消度(下)

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① Yasuhito Igarashi, Yoyoi Inomata, Michio Aoyama, Katsumi Hirose, Hiroshi Takahashi, Yoshihiro Shinoda, Nobuo Sugimoto, Atsushi Shimizu, Masaru Chiba, Possible change in Asian dust source suggested by atmospheric anthropogenic radionuclides during the 2000s, *Atmospheric Environment*, 査読有, vol. 43, 2009, 2971-2980
- ② 皆巳幸也, 酸性雨対策調査における遠隔調査地点での湿性沈着量に対する黄砂の影響、*日本農業気象学会北陸支部会誌*, 査読無、33巻、2008、15-17
- ③ Tetu Sakai, Yuji Zaizen, Chiharu Nishita, Atsushi Matsuki, Yuzo Mano and Kikuo Okada, Influence of

particle nonsphericity on the size distribution measurement of submicrometer mineral dust by use of optical particle counter, *エアロゾル研究*, 査読有, vol. 23 (4), 2008, 269-277

- ④ Issei Suzuki, Kazuhiko Hayashi, Yasuhito Igarashi, Hiroshi Takahashi, Yousuke Sawa, Noriko Ogura, Tasuku Akagi, Yukiko Dokiya, Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji, *Atmospheric Environment*, 査読有, vol. 42, 2008, 8027-8035
- ⑤ 皆巳幸也, いしかわの水環境—降水・溪流水—湖沼水—, *日本農業気象学会北陸支部会誌*, 査読無、32巻、2007、12-19
- ⑥ Izumi Noguchi, Kentaro Hayashi, Masahide Aikawa, Tsuyoshi Ohizumi, Yukiya Minami, Moritsugu Kitamura, Akira Takahashi, Hiroshi Tanimoto, Kazuhide Matsuda and Hiroshi Hara, Temporal trends of non-sea salt sulfate and nitrate in wet deposition in Japan, *Water, Air, and Soil pollution: focus*, 査読有, vol. 7, 2007, 67-75
- ⑦ 船倉崇弘、大河内博、名古屋俊士、稲津晃司、皆巳幸也、五十嵐康人、太陽電池駆動小型自動雨水採取装置の開発と富士山麓の湿性沈着量の観測、*分析化学*, 査読有、56巻、2007、805-811

[学会発表] (計17件)

- ① 財前祐二、不揮発性エアロゾルの内部混合比率と揮発性シエルの厚さについて、2010年度日本気象学会春季大会、2010年5月24日、国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都)
- ② 高橋宙、複数山岳におけるエアロゾル同期観測、2010年度日本気象学会春季大会、2010年5月23日、国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都)
- ③ 皆巳幸也、能登・宝達山で見た不溶性粒子の“湿性”沈着、大気沈着研究会、2010年3月10日、電力中央研究所(東京都)
- ④ 酒井哲、室内実験によるエアロゾル偏光解消度の測定—ライダーデータの定量解釈に向けて—、2009年度日本気象学会秋季大会、2009年11月26日、アクロス福岡(福岡市)
- ⑤ 酒井哲、エアロゾル偏光解消度の測定—エアロゾルチャンバーを用いた室内実験—、第35回リモートセンシングシンポジウム、2009年11月16日、日大文理学部(東京都)

- ⑥ Takahashi, H., Y. Igarashi, H. Naoe, H. Kobayashi, Diurnal changes of wind and aerosol concentration at Mt. Fuji, Japan, Fourth Japan-China-Korea Joint Conference on Meteorology, 2009年11月8日、つくば国際会議場(つくば市)
- ⑦ 財前祐二、黄砂粒子のガス成分による変質の再現実験、第15回大気化学討論会、2009年10月20日、つくば国際会議場(つくば市)
- ⑧ 皆巳幸也、能登半島における降水による黄砂粒子の洗浄、大気環境学会年会、2009年9月16日、慶応大学(横浜市)
- ⑨ 酒井哲、室内実験によるエアロゾル偏光解消度の測定、第27回レーザーセンシングシンポジウム、2009年9月3日、ホテルエピナール那須(栃木県那須町)
- ⑩ 高橋宙、榛名山における山岳大気観測と平野観測の比較、第26回エアロゾル科学・技術研究討論会、2009年8月19日、岡山大学(岡山市)
- ⑪ 財前祐二、乾燥大気中における煤と硫酸塩の内部混合エアロゾル粒子、2009年度日本気象学会春季大会、2009年5月29日、つくば国際会議場(つくば市)
- ⑫ 高橋宙、黄砂時における粗大エアロゾル粒子の混合状態と吸湿特性、2009年度日本気象学会春季大会、2009年5月29日、つくば国際会議場(つくば市)
- ⑬ 財前祐二、サーモデニューダーによる煤の混合状態の測定、第13回大気化学討論会、2007年11月29日、名古屋大学(名古屋市)
- ⑭ 皆巳幸也、酸性雨対策調査における遠隔調査地点での湿性沈着量に対する黄砂の影響、日本農業気象学会北陸支部大会、2007年11月28日、富山県民会館(富山市)
- ⑮ 皆巳幸也、富士山の西側斜面における降水およびエアロゾルの化学組成、第48回大気環境学会年会、2007年9月6日、岡山理科大学(岡山市)
- ⑯ 酒井哲、黄砂粒子のサイズ測定：光散乱式カウンターと電子顕微鏡測定データの比較、第24回エアロゾル科学・技術討論会、2007年8月10日、国立保健医療科学院(東京都)
- ⑰ 財前祐二、揮発特性による大気エアロゾル粒子の混合状態の測定、日本気象学会2007年度春季大会、2007年5月13日、国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都)

[図書] (計4件)

- ① 財前祐二 (分担執筆)、古今書院、黄砂、2009年、278-282

- ② 酒井哲 (分担執筆)、古今書院、黄砂、2009年、61-66
- ③ 岡田菊夫 (分担執筆)、古今書院、黄砂、2009年、87-100
- ④ 皆巳幸也 (分担執筆)、京都大学出版会、大気と微粒子の話、2008、196-199

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

財前 祐二 (ZAIZEN YUJI)

気象庁気象研究所・環境・応用気象研究部・主任研究官

研究者番号：70354496

### (2) 研究分担者

高橋 宙 (TAKAHASHI HIROSHI)

気象庁気象研究所・環境・応用気象研究部・研究官

研究者番号：80354497

酒井 哲 (SAKAI TETU)

気象庁気象研究所・気象衛星・観測システム研究部・研究官

研究者番号：00377988

皆巳幸也 (MINAMI YUKIYA)

石川県立大学・生物資源環境学部環境科学科・准教授

研究者番号：90290080

岡田菊夫 (OKADA KIKUO)

気象庁気象研究所・環境・応用気象研究部・室長

研究者番号：20111859

(H19)