

< 報 文 >

北部九州及び山陰の離島で観測された2017年5月黄砂の粒径別化学特性*

辻昭博** 大曲正祥*** 野田悠介*** 土肥正敬**** 佐藤嵩拓***** 菅田誠治*****

キーワード ①軽希土類元素ランタン ②粗大粒子 ③無機元素 ④黄砂粒子変質 ⑤硝酸カルシウム

要 旨

五島局、壱岐局、肥前局及び国設隠岐局の4局で観測ネットワークを構築し、2017年5月の黄砂現象について、エアロゾル粒子を $2.5\mu\text{m}$ を境に二粒径に分類採取し、イオン成分と無機元素成分を分析した。土壌性元素の二粒径の分配率は、カルシウム (Ca) が唯一異なり、 $\text{PM}_{2.5}$ 分率が低いことがわかった。イオン成分の当量濃度の検討から、粗大粒子中のCaは主に $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ を形成していたと考えられた。潮解性の $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が吸湿膨張し、微小側から粗大側へ移行した粒子が存在したと考えられた。軽希土類のランタン (La) に着目し、La/Sc比やLa/Y比を検討したところ、標準黄砂試料や中国の上部地殻の値と近似し、日本の上部地殻の値と異なることから、大陸から輸送された土壌性粒子の識別法として有望と考えられた。

1. はじめに

中国大陸起源の風成塵である黄砂の飛来は、小児ぜんそくの急性増悪や心筋梗塞の患者の増加を招くことが報告されており^{1,2)}、黄砂の健康影響の解明が進んでいる。黄砂粒子は、方解石 CaCO_3 に富んでおり、輸送経路上の中国上空で酸性ガス (SO_x , NO_x) を吸収し、物理的・化学的に変質することから、酸性物質を長距離輸送する運搬媒体ともいえる。黄砂の成分分析は健康影響の要因解明のうえでも重要だが、主に粗大領域に分布するため、 $\text{PM}_{2.5}$ と比べると測定データが少ないことが課題である。国や自治体の常時監視局で運用されている $\text{PM}_{2.5}$ 自動測定機には $\text{PM}_{2.5}$ のみならず、粗大粒子 ($2.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子、 $\text{PM}_{10-2.5}$) も同時に採取できる機種がある。この機種を利用すれば、中心粒径が $3\sim 4\mu\text{m}$ とされる黄砂粒子に適した二粒径の粒子が採取できる³⁾。

そこで、この機種が運用されている北部九州及び山陰の離島の $\text{PM}_{2.5}$ 常時監視局による観測網を構築することとし、2017年5月上旬に発生した黄砂現象を同時に観測した。二粒径のイオン成分及び無機元素成分の成分分析を行い、黄砂飛来時のエアロゾルの粒径別化学特性を検討した。得られた知見から、元素比による黄砂識別や、黄砂の変質に伴う粒子成長について考察した。

2. 方法

2017年5月6日～9日に飛来した黄砂を対象とした。観測地点は長崎県五島局・壱岐局、佐賀県肥前局及び島根県国設隠岐局の4地点とした (図1)。

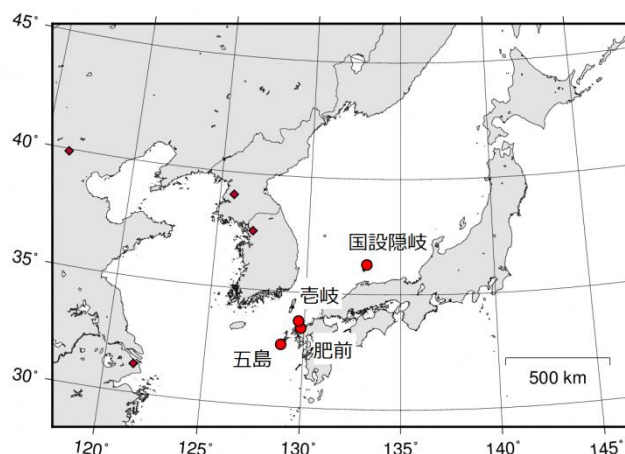


図1 観測地点

試料は $\text{PM}_{2.5}$ 自動測定機 (PM-712C, 紀本電子工業) のテープろ紙とした。カバーテープを装着することで採じん面を保護した。装置点検時に回収したため、半揮発性物質 ($\text{PM}_{2.5}$ 中の硝酸イオン等) は参考値扱いである。二

*Chemical Characteristics of Size-segregated Inorganic Components of Asian Dust Observed at Remote Island Sites in the Northern Kyushu Area and the San-in Region in May 2017

**Akihiro TSUJI (京都府保健環境研究所) Kyoto Prefectural Institute of Public Health and Environment

***Masayoshi OOMAGARI, Yuusuke NODA (佐賀県環境センター) Saga Prefectural Environmental Research Center

****Masataka DOI (長崎県環境保健研究センター) Nagasaki Prefectural Institute of Environment and Public Health

*****Takahiro SATO (島根県保健環境科学研究所) Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

*****Seiji SUGATA (国立環境研究所) National Institute for Environmental Studies

粒径($PM_{2.5}$ 及び $PM_{10-2.5}$)の質量濃度はPM-712Cの1時間値を使用した。イオン及び無機元素成分の分析は、二粒径で一部異なり、 $PM_{2.5}$ では辻と日置⁴⁾に準拠して分析し、 $PM_{10-2.5}$ では同様に得られた分析値にバーチャルインパクトの補正式を適用した³⁾。時間分解能はイオン成分が3時間毎とし、無機元素成分が6時間毎とした。壱岐局及び国設隠岐局は京都府が分析を担当した。以下、本研究では粗大粒子($PM_{10-2.5}$)をPMcと表記する。

3. 結果と考察

3.1 黄砂イベントの概況

既往研究によると、この黄砂の発じん地はゴビ砂漠及び内モンゴル中央部と報告されている⁵⁾。SYNOP報によると、中国・北京市では5月4日に砂塵の影響を受け、視程1km程度まで低下した(www.ogimet.com, web site)。国内 $PM_{2.5}$ 濃度の速報マップによると、黄砂による影響は西日本に集中し、5月6日から上昇し、5月8日に極大に達していた(環境省大気汚染物質広域監視システム, www.cr.chiba-u.jp/~database-jp/wiki/wiki.cgi?page=AEROS_soramame_images, web site)。

図2に、気象庁の地上天気図を示す。まず5月6日に寒冷前線が本州付近を通過し、続いて5月8日にシアライン(潜在的寒冷前線)と移動性高気圧が本州付近を通過した。こうした間欠的な低・高気圧の通過によって黄砂が断続的に輸送されたと考えられる。なお、黄砂期間の降水量は、寒冷前線通過時を含めてゼロであった。

気塊の後方流跡線解析によると、上述の黄砂発じん地上空の自由対流圏から、2～3日間程度の輸送時間で、下降性気流に運ばれて飛来したことが確認できた(図省略)。

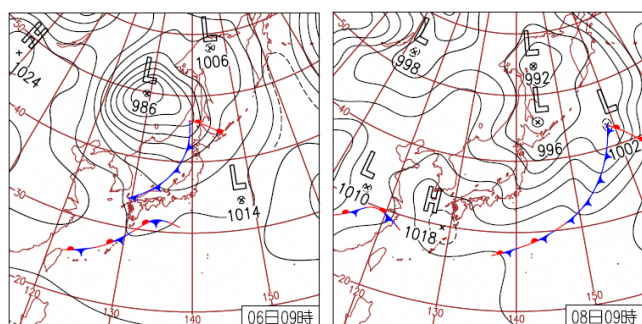


図2 地上天気 (2017年5月6日及び8日)

図3に、五島、壱岐、肥前及び国設隠岐における二粒径($PM_{2.5}$ 及びPMc)の1時間値を示す。5月6日の寒冷前線通過後に、各地で濃度が上昇し、9日に国設隠岐を最後に終息した。黄砂の飛来は濃度変動しながらも途切れることなく、その期間は約65～77時間であった。壱岐では7日の深夜から約24時間にわたって、PMc濃度 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上(PM_{10} 濃度 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上)が継続するという顕著な高濃

度ピークがあった。やや大雑把にみれば、これが国設隠岐へと半日ほど遅れ、さらにPMc濃度が半分程度に減衰しながら到達したようにみえる。

SO_2 濃度については、あまり上昇しておらず、 $PM_{2.5}$ あるいはPMc濃度との連動性も弱かった(図省略)。その最高値は壱岐及び肥前で3ppb、五島で2ppb、国設隠岐で2ppb未満であった。5月上旬は中国の石炭暖房期間ではないものの、中国大陸由来の気塊が飛来しても、最近では SO_2 濃度があまり上昇しなくなっている。

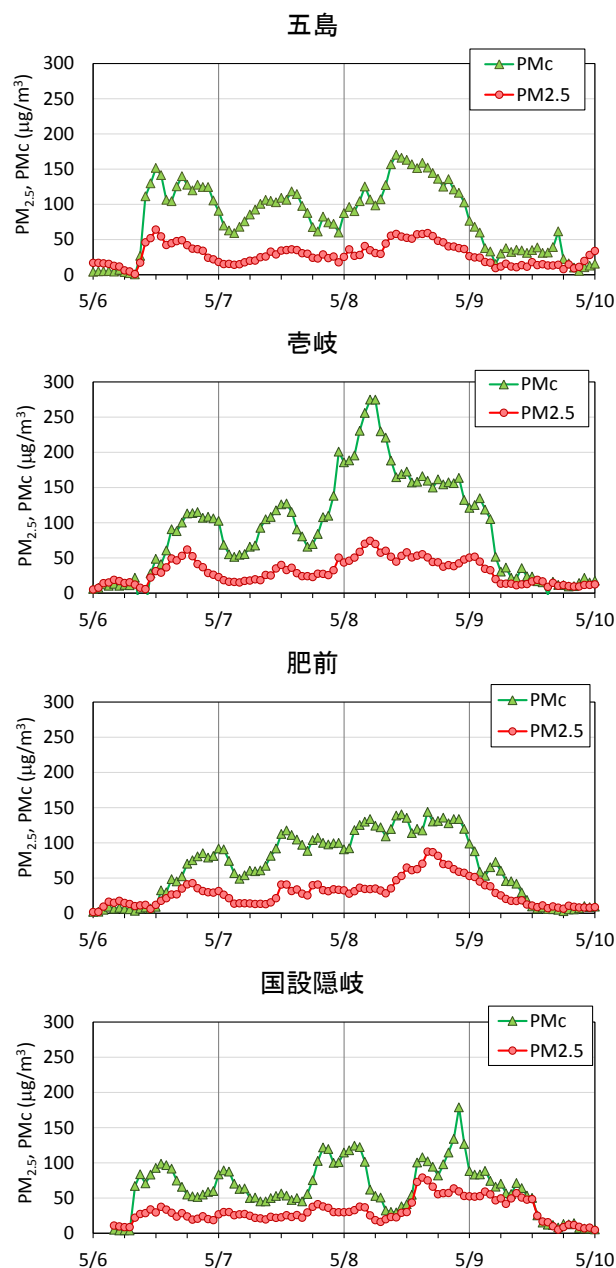


図3 二粒径($PM_{2.5}$ 及びPMc)の1時間値の推移

3.2 硫酸イオンと硝酸イオンの比

表1に、黄砂が顕著であった5月8日における4地点の PM_{10} の質量濃度、硝酸イオン(NO_3^-)及び硫酸イオン(SO_4^{2-})

濃度を示す。壱岐のPM₁₀は258 μg/m³と高く、200 μg/m³を大黃砂の閾値とすると⁶⁾、北部九州が大黃砂に相当した。

各地点ともNO₃⁻/SO₄²⁻比が1より高い。半揮発性のNH₄NO₃は揮散消失してしまうから、なおさらNO₃⁻の方が高濃度であろう。過去の黄砂報告によると⁶⁾、SO₄²⁻濃度の方が高い事例が大半であったことと対照的である。最近の中国では、石炭火力発電所での脱硫装置設置や、脱石炭化と呼ばれるエネルギー政策の転換により、SO_xの削減が進んでいるようであるが⁷⁾、入れ替わりにNO_xが問題となりつつある。各地点ともNO₃⁻/SO₄²⁻比が1より高い結果は、中国のSO_x排出量の低下とNO_x排出量の増加を反映しているかもしれない。

表1 5月8日のPM₁₀の質量、硝酸イオン及び硫酸イオン

	PM ₁₀ 質量	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻
五 島	186	11.3	8.7	1.3
壱 岐	258	15.8	8.8	1.8
肥 前	191	10.0	8.2	1.2
国設隠岐	147	9.3	7.4	1.3

(単位μg/m³)

(※注：PM₁₀は水分補正前のPM_{2.5}とPMcの和である。)

3.3 カルシウム比, ランタン比

中国大陸は日本には存在しないカーボナタイト(炭酸塩鉱物からなる火成岩)鉱床が広く分布しており、カルサイトやバストネサイトが多く含まれている⁸⁾。このため中国の土壌はCaや軽希土類元素の濃集度が高い。

そこで表2に、黄砂期間における3地点の二粒径の元素濃度(アルミニウムAl, カルシウムCa, スカンジウムSc, イットリウムY, ランタンLa)と元素比(Ca/Al比, La/Sc比及びLa/Y比)を示す。まず、Ca/Al比を検討すると、日本の上部地殻⁹⁾の0.36よりも高い。ところが意外なこと

表2 黄砂期間の二粒径及びPM₁₀の元素濃度と元素比

	濃度 (ng/m ³)					元素比		
	Al	Ca	Sc	Y	La	Ca/Al	La/Sc	La/Y
PM _{2.5}								
壱 岐	2450	996	0.49	0.80	1.29	0.41	2.6	1.6
肥 前	1940	1010	0.29	—	0.83	0.52	2.9	—
国設隠岐	2040	920	0.49	0.76	1.28	0.45	2.6	1.7
PMc								
壱 岐	8930	7140	1.76	3.11	5.02	0.80	2.9	1.6
肥 前	3440	2780	0.55	—	1.70	0.81	3.1	—
国設隠岐	4500	3340	0.84	1.43	2.31	0.74	2.7	1.6
PM ₁₀								
壱 岐	11400	8140	2.25	3.91	6.31	0.71	2.8	1.6
肥 前	5380	3790	0.84	—	2.53	0.70	3.0	—
国設隠岐	6540	4260	1.33	2.19	3.59	0.65	2.7	1.6

に、二粒径のうち粗大側の値がより大きく、PM_{2.5}<PMcであった。これは3地点とも同様であった。この疑問は後ほど考察する。

Scは希土類元素ではあるが地殻中に分散された状態で存在し、偏在性が乏しく、前述のカーボナタイト鉱床にも濃集されない¹⁰⁾。そこでScを基準として元素比を算出することとした。La/Sc比は二粒径とも2.6~3.1と高い値を示し、La/Y比は二粒径とも1.6~1.7と高い値を示した。文献によると、La/Sc比は、ゴビ砂漠表層土由来の標準黄砂試料(NIES CRM No. 30ゴビ黄砂)の公式データ¹¹⁾から計算すると3.08となり、また中国東部の上部地殻¹²⁾では2.39となり、日本列島の上部地殻⁹⁾では平均1.36(範囲1.26~1.93)となる。今回の測定結果は、標準黄砂試料や中国東部の上部地殻の値に近く、日本の上部地殻の値とは異なる。これらの知見から、La/Sc比の使用は大陸からの輸送の識別法として有望と考えられる。また、La/Y比も同様の検討を行っており、これも有望と考えられる。なお、PM_{2.5}中に石油の流動接触分解(FCC)由来のLaが含まれることがあり¹³⁾、この影響を避けるために、二粒径に分級の上、PMc中の元素比の使用がより推奨される。また、これらの元素は微量ではあるが、コリジョンガスを使用せずにICP-MS法で精度良く測定できる。

3.4 主要成分の推移

図4に、壱岐及び国設隠岐におけるPMcのAl, Ca, NO₃⁻, 非海塩性(nss-)SO₄²⁻, Na⁺, Cl⁻の6時間値の推移を示す。以下、本論文ではこの2地点に絞って述べる。両地点とも、土壌性元素のAlやCaは、人為汚染物質のNO₃⁻やSO₄²⁻と変動が類似し、両者は輸送過程で反応していたと考えられる。概況として、壱岐から国設隠岐へと黄砂が半日ほど遅れ、さらにPMc濃度が半分程度に減衰しながら到達したようにみえると述べたが(3.1)、Al及びCa濃度も半分程度の濃度に減少しており、整合的であった。またNa⁺とCl⁻は連動しており、海塩由来とみられるが、Al, Ca, SO₄²⁻, NO₃⁻とは連動性が乏しく、黄砂や人為汚染物質とはあまり混合されていなかった。両地点ともnss-SO₄²⁻はPMc質量の1~2%を占めていた。両地点ともNO₃⁻はPMc質量の7~8%を占めていた。鶴野ら¹⁴⁾は、2014年5月の黄砂をACSA-12で測定して、NO₃⁻/PMcの重量比は5~8%に達することを示しており、本研究と整合的である。

また、壱岐及び国設隠岐におけるPM_{2.5}成分の6時間値の推移を調べた(図省略)。国設隠岐では明確ではなかったが、壱岐では黄砂初期にnss-SO₄²⁻及びNH₄⁺の濃度が上昇していた。同時に化石燃料燃焼の指標元素であるV, Ni, As, Se, PbのAl相対濃度比も極大となったが、いずれも時間とともに減少していた。寒冷前線通過後、黄砂に先んじて人為汚染物質が飛来したとみられる。

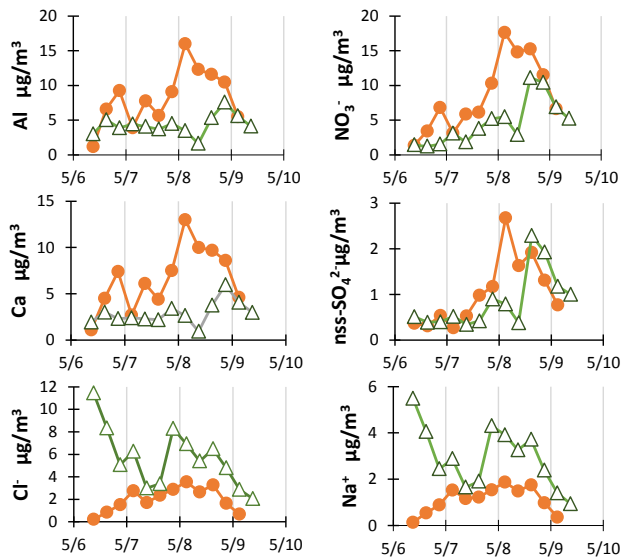


図4 奄岐及び国設隠岐におけるPMc中の主要成分濃度の6時間値の推移 (●: 奄岐; △: 国設隠岐)

3.5 元素組成の特徴

PMcに占める土壌成分の割合は、認証標準物質(NIES CRM No. 30ゴビ黄砂)の認証値 ($Al=7.58\%$)¹¹⁾を用いて計算すると、概数で奄岐は約9割、国設隠岐は約8割が土壌粒子であり、残りが NO_3^- と海塩粒子であったと推定された。

図5に、奄岐及び国設隠岐における二粒径の元素毎のAl相対濃度比の関係を示す。Zn等の人為起源元素は図中では1:1よりも上方に分布しており、すなわち $PM_{2.5}$ 側への偏在が顕著であり、 $PM_{2.5}$ 中に濃縮されていたことがわかる。これらの元素の相関分析を行ったところ、VはNiと連動しており、AsはZn, Se, Sn, Sb, Pbと連動していたことがわかり、黄砂に化石燃料燃焼の影響が加算されていたとみられる。Ca以外の土壌性元素(Al, Ti, Fe等)は二粒径でよく一致(1:1の直線付近に分布)しているが、CaだけはPMc側への偏在が顕著であり、PMc中に濃縮されていた。NaもPMc側への偏在が顕著であったが、土壌よりも周囲の海塩の影響を強く受けたものと考えられる。

図6に、奄岐及び国設隠岐における無機元素の二粒径の分配率を示す。縦軸は $PM_{2.5}$ 分率(= $PM_{2.5}/(PM_{2.5}+PMc)$)を表す。定量値が得られた全ての元素を示しているが、全元素のうちCaやNaが最も低い。つまり、Ca及びNaは微小側に少なく、粗大側に集積している。Naは主に周囲の海塩の影響と解釈できるが、Caは海塩由来の寄与は無視できるほど少なく、海塩では説明できない。

3.6 黄砂粒子の変質

イオン成分のデータから、黄砂粒子に多く含まれる Ca^{2+} の化学形態を検討した。図7に、PMcの Ca^{2+} と $nss-SO_4^{2-}$ あるいは $nss-SO_4^{2-}+NO_3^-$ の当量関係を示す。さらに図8に、5月

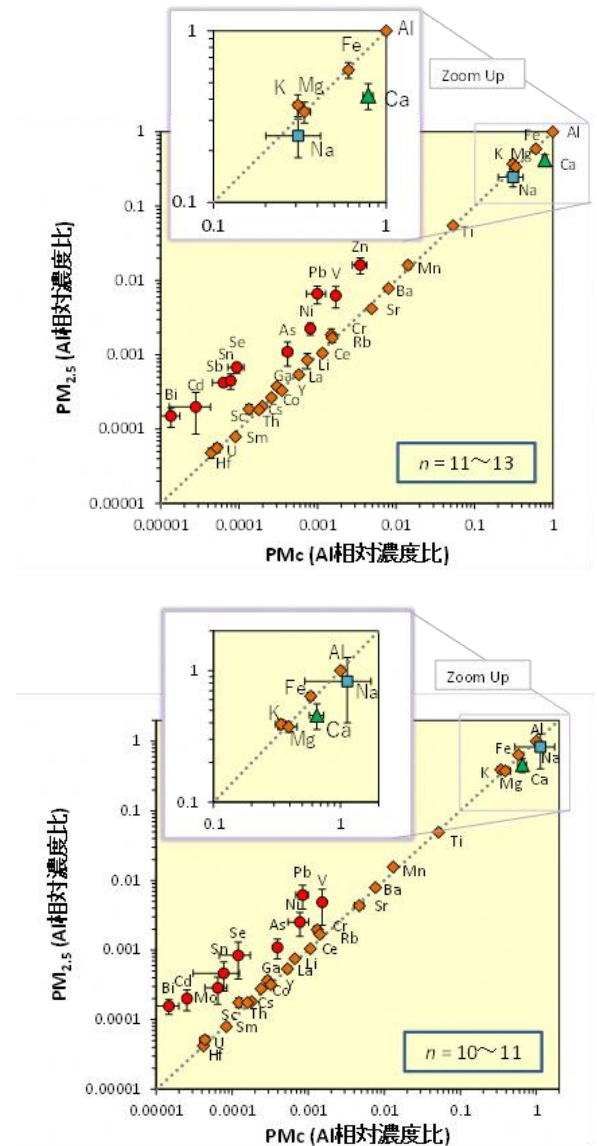


図5 奄岐(上)及び国設隠岐(下)における二粒径の元素毎のAl相対濃度比の関係(点線は1:1を表す。誤差線は標準偏差 σ を表す。)

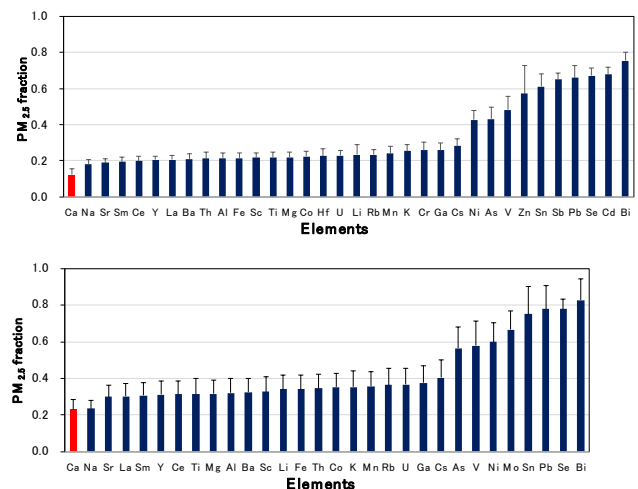


図6 奄岐(上)及び国設隠岐(下)における無機元素の二粒径の分配率(誤差線は標準偏差 σ を表す。)

8日のPM_cのイオンの当量バランスを示す。PM_cの陰イオンは主に海塩由来とみられるCl⁻を除けば、NO₃⁻が多い。PM_cでは、未中和のCaCO₃のほか、CaSO₄とCa(NO₃)₂が形成されていたと考えられ、両者の割合はCaSO₄ < Ca(NO₃)₂と考えられる。黄砂土壌にはカルサイトCaCO₃や石膏CaSO₄・H₂Oがもともと存在しているが、NO₃⁻はほとんど含まれないことから、以下の式のとおり、CaCO₃と硝酸ガスが輸送過程で反応してCa(NO₃)₂を形成したとみられる。

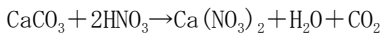


図9に、5月8日のPM_{2.5}のイオンの当量バランスを示す。PM_c(図8)と比べると、PM_{2.5}のイオンはnss-SO₄²⁻が多く、Ca²⁺が少ない。半揮発性のNH₄NO₃は全て消失している可能性を考慮しても、イオンバランスはほぼ揃っており、未中和のCaCO₃の存在は考えにくい。CaSO₄やCa(NO₃)₂が形成されていたとしても、Ca(NO₃)₂はかなり少ないと考えられる。この結果は、森川ら¹⁵⁾が2003年に京都府北部の遠隔地において、黄砂粒子は粗大側でNO₃⁻が多く、微小側でSO₄²⁻が多いと報告していることと整合的である。黄砂はNO₃⁻の安定な輸送媒体といえるだろう。

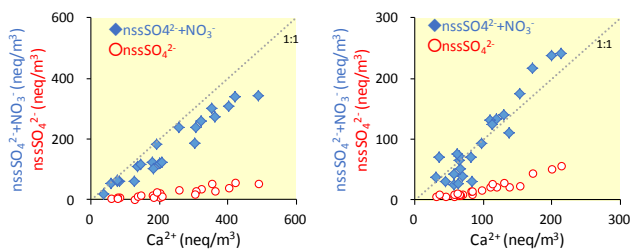


図7 黄砂期間の沓岐(左)及び国設隠岐(右)におけるPM_cのCa²⁺とnss-SO₄²⁻あるいはnss-SO₄²⁻+NO₃⁻の当量関係

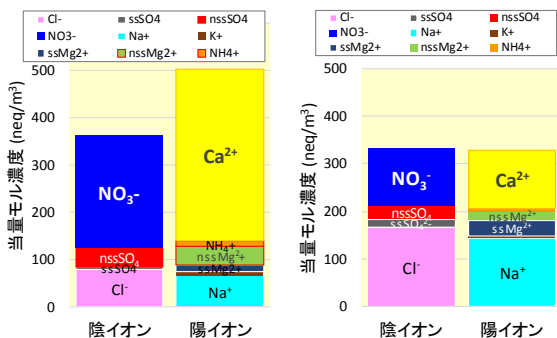


図8 5月8日の沓岐(左)及び国設隠岐(右)におけるPM_cのイオンの当量バランス

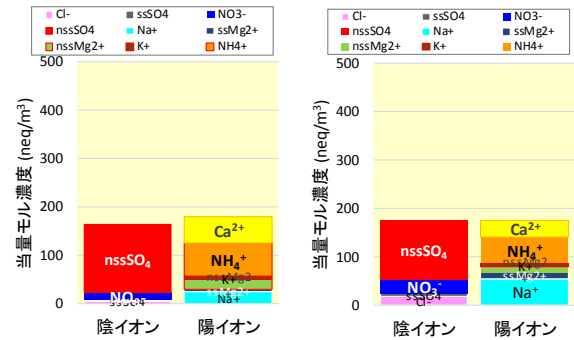


図9 5月8日の沓岐(左)及び国設隠岐(右)におけるPM_{2.5}のイオンの当量バランス

3.7 黄砂粒子の変質による粒子成長の仮説

ここまで得られたCaについての解析結果を結び付けると、次に述べるようなメカニズム仮説が提案できる。CaCO₃やCaSO₄は潮解しないが、Ca(NO₃)₂は高い潮解性を持ち、湿度10~20%程度から潮解する¹⁶⁾。Laskin et al. は、サハラ砂漠由来ダスト粒子を用いた検討において、CaCO₃がCa(NO₃)₂へ変質すると相対湿度に依存した粒子成長がおこり、高湿時(〜90%)には、元のCaCO₃粒子と比べて2.2~2.4倍の大きさになり、5~6倍の重さになることを報告している¹⁷⁾。黄砂土壌のCaCO₃がPM_{2.5}よりもPM_cに濃集していた可能性を完全否定することはできないが、CaCO₃がCa(NO₃)₂となって、粒子成長がおこり、一部がPM_{2.5}からPM_cへ移行したというメカニズムは十分考えられる(図10)。実際、沓岐及び国設隠岐は海に囲まれており、水蒸気量は一般に多く、特に国設隠岐の黄砂ピーク日(5月8日)の相対湿度は80%と高く(沓岐の湿度は未測定)、吸湿膨張に寄与したと考えられる。

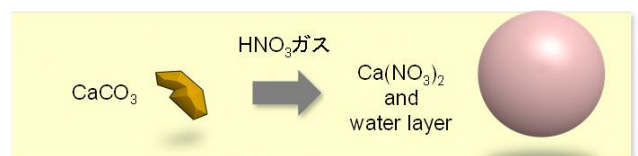


図10 Ca粒子の変質による粒子成長の推定メカニズム

観測データに基づいて、PM_{2.5}からPM_cへ移行したCaの割合(Ca移行率)を計算で推定してから、付随して移行したNO₃⁻がPM_c中に占める割合(NO₃⁻占有率)がどの程度であったか見積もりを試みることにした。まずCa移行率は以下の(1~3)式により求められる。

$$[\text{Ca}^*] = [\text{Ca}]_{\text{PM}_{10}} \times [\text{A1}]_{\text{PM}_{2.5}} / [\text{A1}]_{\text{PM}_{10}} \cdots (1)$$

$$[\text{Ca}^\dagger] = [\text{Ca}^*] - [\text{Ca}]_{\text{PM}_{2.5}} \cdots (2)$$

$$\text{Ca移行率} = [\text{Ca}^\dagger] / [\text{Ca}^*] \cdots (3)$$

ここで、[Ca*]は移行前のPM_{2.5}のCa濃度、[Ca[†]]は

PMcへ移行したCa濃度である(図11の書き込みを参照されたい)。(3)式により6時間毎のCa移行率を求めると、壱岐が $40 \pm 11\%$ 、国設隠岐が $24 \pm 15\%$ (平均 $\pm$ 標準偏差)と計算できる。本来ならPM_{2.5}のCaとなるはずが、それだけPMcへ移行したと推察される。

次に、PMcへ移行したNO₃⁻の占有率は以下の(4、5)式により求められる。

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{Ca}^+] \cdots (4)$$

$$\text{NO}_3^- \text{占有率} = [\text{NO}_3^-] / [\text{NO}_3^-]_{\text{PMc}} \cdots (5)$$

ここで、 $[\text{NO}_3^-]$ は移行したNO₃⁻当量濃度、 $[\text{Ca}^+]$ の単位は当量濃度とする。(5)式により6時間毎の移行したNO₃⁻占有率を求めると、壱岐が $25 \pm 7\%$ 、国設隠岐が $18 \pm 11\%$ (平均 $\pm$ 標準偏差)と計算できる。それだけPMcのNO₃⁻が增量されたと推察される。

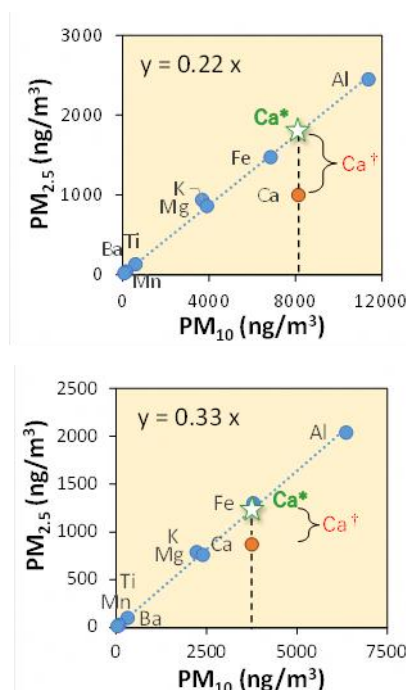


図11 壱岐(上)及び国設隠岐(下)におけるPM₁₀及びPM_{2.5}中の主な土壌性元素の関係(書き込みはPM_{2.5}からPMcへ移行したCaの移行率の計算方法を示す。本文に解説。)

図12にPMcのNO₃⁻とCa²⁺及びCa⁺の当量関係を示す。NO₃⁻とCa²⁺は強い相関があり、PMcのNO₃⁻が主にCa(NO₃)₂として存在することを示唆しているが、NO₃⁻はCa⁺とも強い相関があり、PMcのNO₃⁻の一部がPM_{2.5}から移行したCa(NO₃)₂で占有されたことを示唆している。

過去の黄砂の観測において、PM_{2.5}を境に分級して多元素分析したような報告はそもそも少なく、こうしたCaのふるまいは、我々の知る限り報告されていない。ところ

が、ソウルで採取された2001年の黄砂の元素データ¹⁸⁾を用いて検証したところ、全元素のうちCaのPM_{2.5}分率だけが低く、本研究と整合した結果が得られることがわかり、今回だけの現象でもないようである。なお、黄砂表面のガスの不均一反応に関しては鈴木ら¹⁹⁾の総説が詳しく、本研究の参考とした。Ca(NO₃)₂の形成による黄砂の形態変化過程(表面が角張った形状から液滴に変化する過程)は、最近になって中国・北京での詳細な野外観測で確認されており²⁰⁾、雲・降水過程の変調や気候変化の解析への活用が期待されている注目の研究分野でもある。黄砂時のCaの微小側から粗大側への移行については、まだ仮説であって、たとえば多段階に分級できるアンダーセンサンプラーを用いた粒径分布調査による検証が有効だと考えられる。

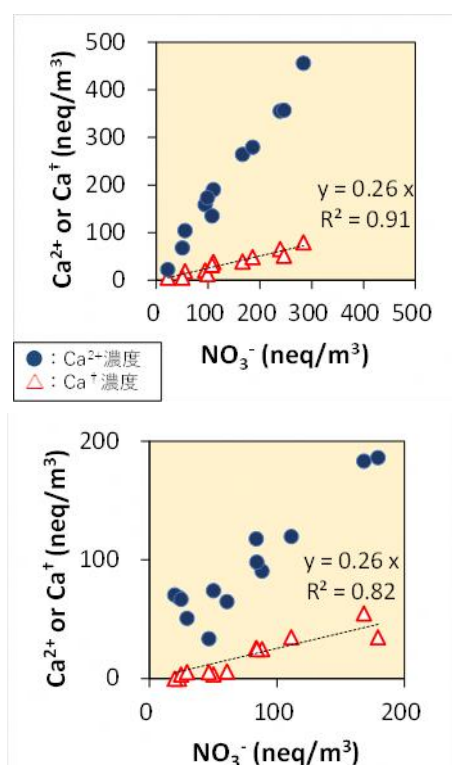


図12 壱岐(上)及び国設隠岐(下)におけるPMc中のNO₃⁻とCa²⁺あるいはCa⁺の当量関係(ここで、 $[\text{Ca}^+] = [\text{Ca}^+] - [\text{Ca}]_{\text{PM}_{2.5}}$)

4. 結論

2017年5月上旬の黄砂時に五島局、壱岐局、肥前局及び国設隠岐局で大気エアロゾル中のPM_{2.5}とPMcを採取し、イオン成分と無機元素の大気濃度を6時間毎に測定した。黄砂の元素組成の特徴や黄砂の変質を検討した。土壌性元素について二粒径の分配率を調べると、Caだけが唯一異なり、PM_{2.5}分率が低いことがわかった。これは黄砂粒子が変質してCa(NO₃)₂を生成すると、その潮解性のために吸

湿膨張して、PM_{2.5}からPM_cへ移行したためと推定された。軽希土類のLaに着目し、La/Sc比やLa/Y比を検討したところ、標準黄砂試料や中国大陸上部地殻の値と近似し、日本の上部地殻の値とは異なることがわかり、大陸から輸送された土壌粒子の識別法として有望と考えられた。

5. 謝辞

本研究は、国環研と地環研のⅡ型共同研究で行われた。京都府保健環境研究所・日置正氏に多くの助言を頂いた。

6. 引用文献

- 1) Kanatani, K., Ito, I., Al-Delaimy, W-K., Adachi, Y., Mathews, W-C., Ramsdell, J-W.: Desert dust exposure is associated with increased risk of asthma hospitalization in children. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, **182**, 1475-1481, 2010
- 2) Kojima, S., Michikawa, T., Ueda, K., Sakamoto, T., Matsui, K., Kojima, T., Tsujita, K., Ogawa, H., Nitta, H., Takami, A.: Asian dust exposure triggers acute myocardial infarction. *Eur. Heart J.*, **38**, 3202-3208, 2017
- 3) 辻昭博, 日置正: 大気エアロゾル中のイオン成分および無機元素成分の粒径別高時間分解能観測による黄砂と人為起源物質の越境輸送の詳細解析. 大気環境学会誌, **48(2)**, 82-91, 2013
- 4) 辻昭博, 日置正: PM_{2.5}自動測定機テープろ紙を用いた成分分析1時間値の分析精度. 全国環境研会誌, **43(1)**, 25-30, 2018
- 5) Zhang, X., Sharratt, B.S., Liu, L., Wang, Z., Pan, X., Lei, J., Wu, S., Huang, S., Guo, Y., Li, J., Tang, X., Yang, T., Tian, Y., Chen, X., Hao, J., Zheng, H., Yang, Y., Lyu, Y.: East Asian dust storm in May 2017: observations, modelling and its influence on Asia-Pacific region. *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 8353-8371, 2018
- 6) 西川雅高, 早崎将光, 森育子, 大西薫, 清水厚, 日下部正和: 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(5)**, 218-229, 2016
- 7) Li, C., McLinden, C., Fioletov, V., Krotkov, N., Carn, S., Joiner, J., Streets, D., He, H., Ren, X., Li, Z., Dickerson, R.-R.: India is overtaking China as the world's largest emitter of anthropogenic sulfur dioxide. *Scientific Reports*, **7**, 14304, 2017
- 8) 渡辺寧: レアメタルテキスト(1)希土類. 資源地質, **60(2)**, 103-122, 2010
- 9) Togashi, S., Imai, N., Okuyama-Kusunose, Y., Tanaka, T., Okai, T., Koma, T., Murata, Y.: Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochem. Geophys. Geosystems*, **1**, 2000GC000083, 2000
- 10) 彌富信義, 南條道夫: レアメタルの精製錬スカンジウム. 東北大学選鑛製錬研究所彙報, **45**, 66-76, 1989
- 11) Nishikawa M., Batdorj D., Ukachi M., Onishi K., Nagano K., Mori I., Matsui I., Sano T.: Preparation and chemical characterisation of an Asian mineral dust certified reference material. *Anal. Methods*, **5**, 4088-4095, 2013.
- 12) Gao, S., Luo, T.C., Zhang, B.R., Zhang, H.F., Ha, Y.W., Zhao, Z.D., Hu, Y.K.: Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in East China. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, **62**, 1959-1975, 1998
- 13) 溝畑朗: 大気エアロゾル粒子中の希土類元素と発生源. エアロゾル研究, **1(4)**, 274-285, 1986
- 14) 鶴野伊津志, 長田和雄, 弓本桂也, 板橋秀一, 桑原昇平, Xiaole PAN, 原由香里, 山本重一: 九州北部で2014年5月下旬から1週間継続した黄砂期間の硝酸塩の越境輸送のモデル解析. 大気環境学会誌, **51(4)**, 181-189, 2016
- 15) 森川敦史, 東野達, 笠原三紀夫: 個別粒子分析法から得た黄砂粒子変質成分の短時間変動. エアロゾル研究, **21(3)**, 239-246, 2006
- 16) Al-Abadleh, H.A. Krueger, B.J., Ross, J.L., Grassian, V.H.: Phase transitions in calcium nitrate thin films. *Chem. Commun.*, 2796-2797, 2003
- 17) Laskin, A., Iedema, M.J., Ichkovich, A., Graber, E.R., Taraniuk, I., Rudich, Y.: Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles. *Faraday Discuss.*, **130**, 453-468, 2005
- 18) Kim, K-H., Choi, G-H., Kang, C-H., Lee, J-H., Kim, J.Y., Youn, Y.H., Lee, S.R.: The chemical composition of fine and coarse particles in relation with the Asian dust events. *Atmos. Environ.*, **37**, 753-765, 2003
- 19) 鈴木一成, 長嶺篤, 赤木右: 大気化学における鉱物ダストの役割. 九大理研報/地球惑星, **22(3)**, 1-8, 2009
- 20) Pan, X.L, Uno, I., Wang, Z., Nishizawa, T., Sugimoto, N., Yamamoto, S., Kobayashi, H., Sun, Y., Fu, P., Tang, X., Wang, Z.F.: Real-time observational evidence of changing Asian dust morphology with the mixing of heavy anthropogenic pollution. *Nature Scientific Reports*, **7**, Article number: 335, 2017