

3モードの粒径を考慮した粒子状物質の通年観測と解析

澤田, 有花
九州大学大学院総合理工学府大気海洋環境システム学専攻

<https://hdl.handle.net/2324/2558969>

出版情報：九州大学, 2018, 修士, 修士
バージョン：
権利関係：



平成 30 年度
九州大学総合理工学府
大気海洋環境システム学専攻修士論文

3 モードの粒径を考慮した粒子状物質の
通年観測と解析

2019 年 1 月 30 日

氏 名 : 澤田 有 花
指導教員 : 鵜野 伊津志 教授

目次

第 1 章 緒言	3
1.1 研究背景	3
1.2 研究目的	3
1.3 研究対象物質	4
1.3.1 粒子状物質(Particulate Matter : PM)	4
1.3.2 硫酸塩	5
1.3.3 硝酸塩	5
1.3.4 黒色炭素	6
1.4 大気中の粒子状物質の挙動	7
1.4.1 拡散・移流	7
1.4.2 沈着	9
1.5 黄砂について	10
1.5.1 黄砂の発生メカニズム	11
1.5.2 黄砂粒子の性質	12
第 2 章	13
2.1 測定方法	13
2.2 キャリブレーション方法	15
2.2.1 重量濃度	15
2.2.2 硫酸塩濃度	15
2.2.3 硝酸塩濃度	16

第 3 章 結果および考察	18
3.1 日平均値	18
3.2 月平均値	22
3.3 時間変動	26
3.4 黄砂飛来時	31
第 4 章 結言	40

参考文献

謝辞

第1章 緒言

1.1 研究背景

近年、アジア地域では産業活動の発展や生活レベルの向上に伴い、生態系等へ悪影響を及ぼす様々な種類の化学物質等による国を超えた大気汚染が大きな環境問題となっている。自動車の排ガスや化石燃料の燃焼によって発生する物質には有害な化学物質も含まれている。粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の大気エアロゾルは浮遊粒子状物質(**Suspended Particulate Matter: PM**)として区別され、環境基準が設定されている。PM には、工場から排出されるばいじんなどの人為起源によるものと、火山の噴煙などの自然起源によるものがある。一般的に人為起源の粒子は粒径が微細で、自然起源の粒子は粒径が粗大であると報告されている。特に中国ではエネルギー消費において全体の約 70% を石炭に依存しているが、石炭は石油に比べると燃焼温度が低く、不完全燃焼物の発生量も多い。前述した人為起源によって生成される微細な粒子は PM の中でも特に有害とされ、注目を集めている。粒径が $10\ \mu\text{m}$ 以下の物質が PM₁₀、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下の物質が PM_{2.5}、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の物質が PM₁ である。粒径が $2.5\ \mu\text{m}$ 以上は粗大粒子に分類され、先ほど述べたような火山の噴火による火山灰や黄砂などが含まれる。PM_{2.5} や PM₁ は微小粒子に分類され非常に粒径が小さいことにより肺の奥まで入り込みやすく呼吸器系への影響や肺がん等を引き起こす可能性が懸念されている。日本は中国の近隣国であるのに加え、冬季には中国から日本に向かって吹く季節風によって高濃度での中国からこれらの有害な化学物質等が越境飛来してくることによる影響が確認されている。そのため継続的にモニタリングする必要がある、これまで全国各地で観測が行われてきた。しかし現状として成分ごとの具体的な健康被害等については未解明な部分が多い。

1.2 研究目的

PM_{2.5} については 2009 年に環境基準が定められ、成分ごとの分析については平成 29 年頃から観測環境が整備され始めた。しかし PM₁ についてはこれまでほとんど観測すら行われていない。これらの物質について成分を把握することは削減対策の構築への貢献にもつながることができる。そこで今回、PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁ の 3 モードの粒径における粒子状物質の連続・高時間分解能での観測に基づく動態把握を本研究の目的とした。

1.3 研究対象物質

1.3.1 粒子状物質(Particulate Matter : PM)

粒子状物質とは大気中に浮遊している粒子をさす。これらは粒径や形状、種類、化学組成が異なる。粒径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を 50%除去できる装置を通過した粒子を PM_{10} 、粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を 100%除去する装置を通過した粒子を浮遊粒子状物質(SPM)、粒径が $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を 50%除去できる装置を通過した微小な粒子を $\text{PM}_{2.5}$ という。SPM は PM_{10} などと同じ基準で示した場合、 PM_7 程度である。SPM および $\text{PM}_{2.5}$ に関しては日本で環境基準が定められている。粒子状物質の粒径分布には 3 つのモードと呼ばれるピークが存在する。破碎過程で生成され、ピークが $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ にある粗大粒子モード、凝固や凝縮によって形成され、ピークが $0.15\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ にある累積モード、燃焼過程で主に生成され、ピークが $0.015\sim 0.04\text{ }\mu\text{m}$ にある核形成モードの 3 つである。粒子状物質の質量粒度分布は二峰型となっており、 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 付近が谷となり分かれ、大きい方が粗大粒子、小さい方が微小粒子と呼ぶ。

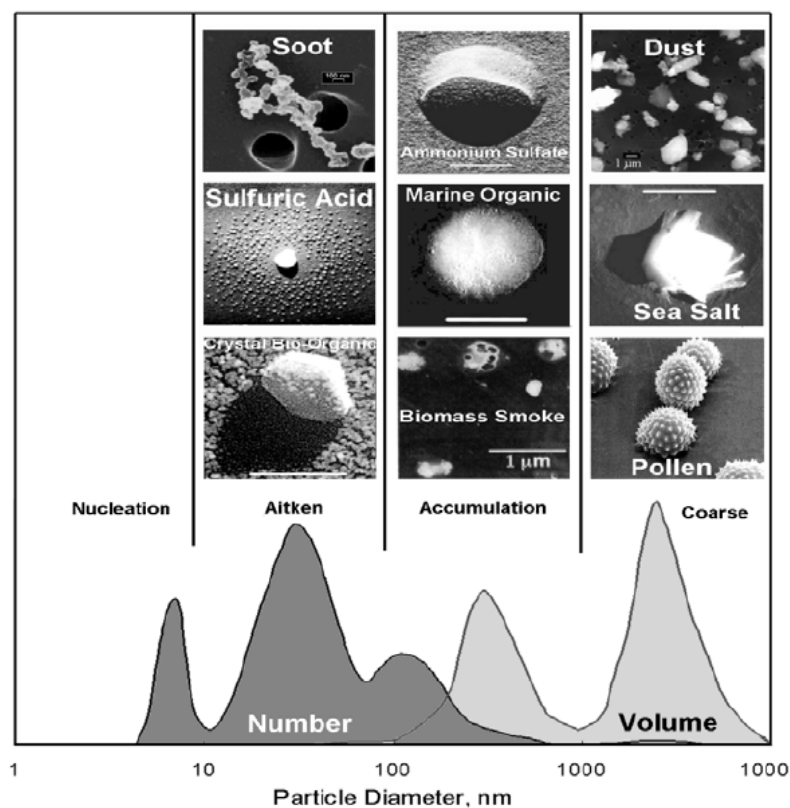


Fig.1.1 粒径分布図

これらの発生源はそれぞれ異なり、粗大粒子は自然起源のものが多い。自然発生源の例としては土壌粒子や海塩粒子、物の粉砕などによる粉塵などが挙げられる。一方、微小粒子は人為起源のものが多く、工場、自動車などや大気中でガスから生成される二次粒子が主体となっており、一般的に有害性が高いとされている。一次粒子は、発生源から直接排出されるものであり、燃料等の燃焼、堆積物の破碎や研磨等により人為的に発生するものと、土壌粒子(黄砂、土砂等)、海塩粒子、火山噴煙、といった自然起源によるものがある。燃焼由来は草木を燃やした場合にも発生し、タバコの煙にも含まれる。二次粒子は硫黄酸化物(SO_x)、窒素酸化物(NO_x)、塩酸(HCl)、アンモニア(NH_3)、揮発性有機化合物(VOC)などのガス状物質が、大気中で化学反応を起こして粒子化したものが含まれる。ガス状物質の発生源も燃料等の燃焼、農業(畜産等)により人為的に発生するものと、植物起源の VOC などといった自然起源によるものがある。これらはおもに大気中での光化学反応を経て生成することから粗大粒子が形成されにくい。

1.3.2 硫酸塩

エアロゾルの下部対流圏における典型的な組成で最も大部分を占めるのが硫酸塩であり、全体の約 37%である⁽¹⁾。エアロゾル生成にあたって硫酸が前駆気体であり、化石燃料の燃焼や火山などから放出される二酸化硫黄(SO_2)の酸化によって生成される。主に海水からの大気への放出や大気中での凝集、雲粒中での反応などでエアロゾル粒子となる。硫酸(H_2SO_4)は蒸気圧が低いためどんな条件下の大気中でも凝結し、硫酸塩粒子を生成する。この硫酸の多くはアンモニアと結合することで硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)として大気中に存在する。さらに硫酸塩は非常に水に溶けやすい性質をもち、雲粒子の核となることが多い。その上この粒子は光を散乱する性質も持つ。

1.3.3 硝酸塩

硝酸塩は自動車の排気ガスなどに含まれている窒素酸化物が光化学反応やオゾンとの反応によって生成される。生成過程は次のとおりである。まず NO は O_3 や RO_2 ラジカルと反応して NO_2 となり、日中は光解離して $\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ の反応で O_3 を発生させる。これとともに OH ラジカルと反応し、 HNO_3 を形成する。 HNO_3 は日中だけではなく夜間にも生成し、これ

が NH_3 と反応することで硝酸アンモニウム塩を生成する。これは粒子だが、温度が上昇することにより HNO_3 と NH_3 に分解する。このようにガスと粒子とで可逆変化が起こる。大気中に NaCl が存在する場合 HNO_3 と反応し、硝酸ナトリウムが形成される。 Cl は反応して HCl になり沈着除去される。このように硝酸エアロゾルの発生には温度や光の影響を大きく受ける。さらに硝酸塩は雲の核形成にも関係しているが、揮発性が高いことなどによりあまり十分な解析は進んでいないのが現状である。

1.3.4 黒色炭素

黒色炭素(BC)も大気中に存在するエアロゾルの中で代表的なものの一つである。BC は不完全燃焼に伴って生成されるもので、人為起源のものと自然起源のものがある。人為起源のものには工場やディーゼルエンジンなどが挙げられ、自然起源のものにはバイオマス燃焼や森林火災が挙げられる。黒色炭素は太陽光を吸収する性質を持つことから大気を温める効果があり、気候に影響を与える物質である。

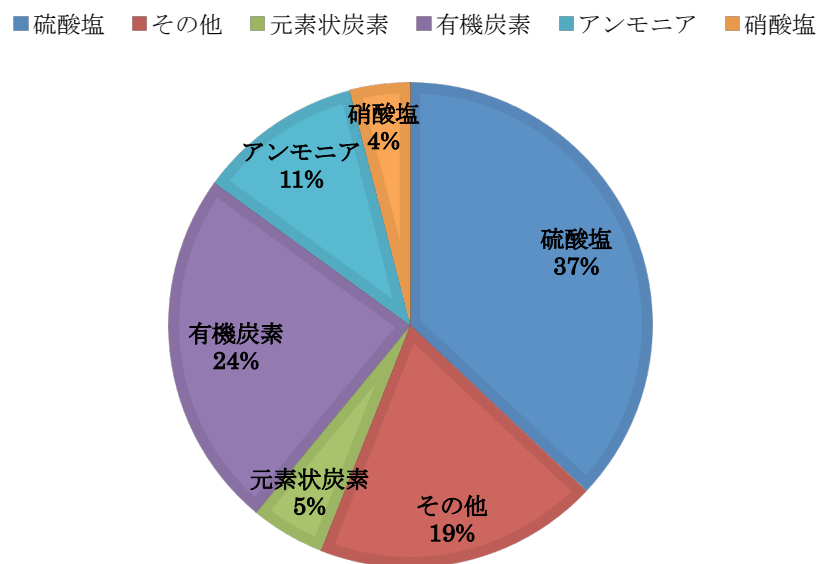


Fig.1.2 大気中のエアロゾルの典型的な組成

(出典 : D.J.Jacob「大気化学入門」東京大学出版社 p.148)

Table 1.1 大気汚染に係る環境基準値

物質	条件
二酸化硫黄(SO ₂)	1 時間値の 1 日平均値が 0.04ppm 以下 1 時間値が 0.1ppm 以下
二酸化窒素(NO ₂)	1 時間値の 1 日平均値が 0.04ppm から 0.06ppm までのゾーン内またはそれ以下
一酸化炭素(CO)	1 時間値の 1 日平均値が 10ppm 以下 1 時間値の 8 時間平均値が 20ppm 以下
光化学オキシダント(O _x)	1 時間値が 0.06ppm 以下
浮遊粒子状物質(SPM)	1 時間値の 1 日平均値が 0.10mg/m ³ 以下 1 時間値が 0.20mg/m ³ 以下
微小粒子状物質(PM _{2.5})	1 年平均値が 15 μg/m ³ 以下 1 日平均値が 35 μg/m ³ 以下

1.4 大気中の粒子状物質の挙動

大気中に放出された汚染物質は拡散、移流、反応、沈着などの過程を通して大気中から除去される。

1.4.1 拡散・移流

移流とは一般的に風による輸送のことを指す。挙動には水平方向と垂直方向がある。水平方向では重力は影響せず、コリオリ力と気圧傾度力によって安定した流れである地衡風が生じる。地表面に近い高度 1 km 付近では地表面との摩擦や温度などの影響を受ける。この層を大気境界層と呼び、影響を受けない層を自由大気と呼ぶ。ほとんどの大気汚染物質は大気境界層の中に留まることが多い。地表の加熱や冷却は大気の安定性に影響を及ぼす。地表面はその上空よりもはるかに放射を効率的に吸収し放射する。日中は地表面の加熱により地表面付近が暖められ気温が上昇し、大気は不安定な状態となる。日没時には地表面が冷えはじめ、安定状態となる。その安定条件により冷えた地表面付近の空気塊が上空へ運ばれること

が妨げられる。風が強ければ地表面付近の冷えた空気塊は乱流によって持ち上げられるため、その安定条件が大気中のある厚さまで広がる。風が弱い日は気温逆転が起こる。日の出後は地表面が再び暖められ、安定していた大気の下から徐々に消滅していき不安定な気温分布に戻る。地表面と接触する不安定な層を混合層(mixing layer)と呼ぶ。その最上端を混合深度(mixing depth)といい、下降逆転層によって蓋をされる効果があるため午後でも最大で 3km 以上には達することはない。

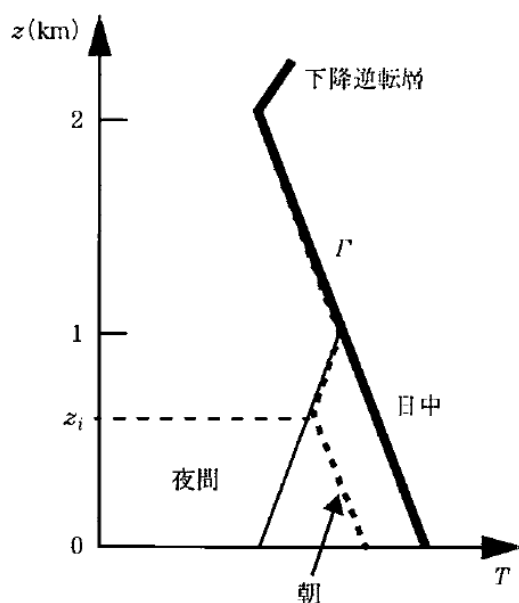


Fig.1.3 陸地表面上での気温の高度分布の日変化

地上付近では、その上層の気温が地表面より高くなることもあり、その気温が逆転している層を逆転層という。逆転層では大気が安定化してしまうため大気の拡散が抑制され、汚染物質が蓄積してしまい深刻な大気汚染が生じる。逆転層には接地逆転層と沈降性逆転層の 2 種類存在する。接地逆転層はよく晴れた高気圧に覆われた日に夜間から朝方にかけて放射冷却によって地表面の温度が下がり下層より上層部の方が暖かくなることでできる。沈降性逆転とは太平洋高気圧などで空気が乾燥断熱的に地表面より暖かい空気塊が下降し温度が上昇することで起こる逆転層である。

1.4.2 沈着

大気中の粒子の除去過程には湿性沈着および乾性沈着がある。湿性沈着には降雨や降雪などが挙げられ、乾性沈着には拡散や重力沈降による除去などが挙げられる。大気中での化学反応などして変質した粒子はこれらの過程を経て大気中から取り除かれる。発生源付近では乾性沈着の割合が高く、発生源から離れるほど湿性沈着の割合が高くなるとされている。乾性沈着は沈着する面の特徴や性質に依存しており、粒子の大きさや気象条件の影響を受けやすいのに対し、湿性沈着は降水中に粒子が取り込まれたのちに除去される過程であるため地表等の影響は受けない。

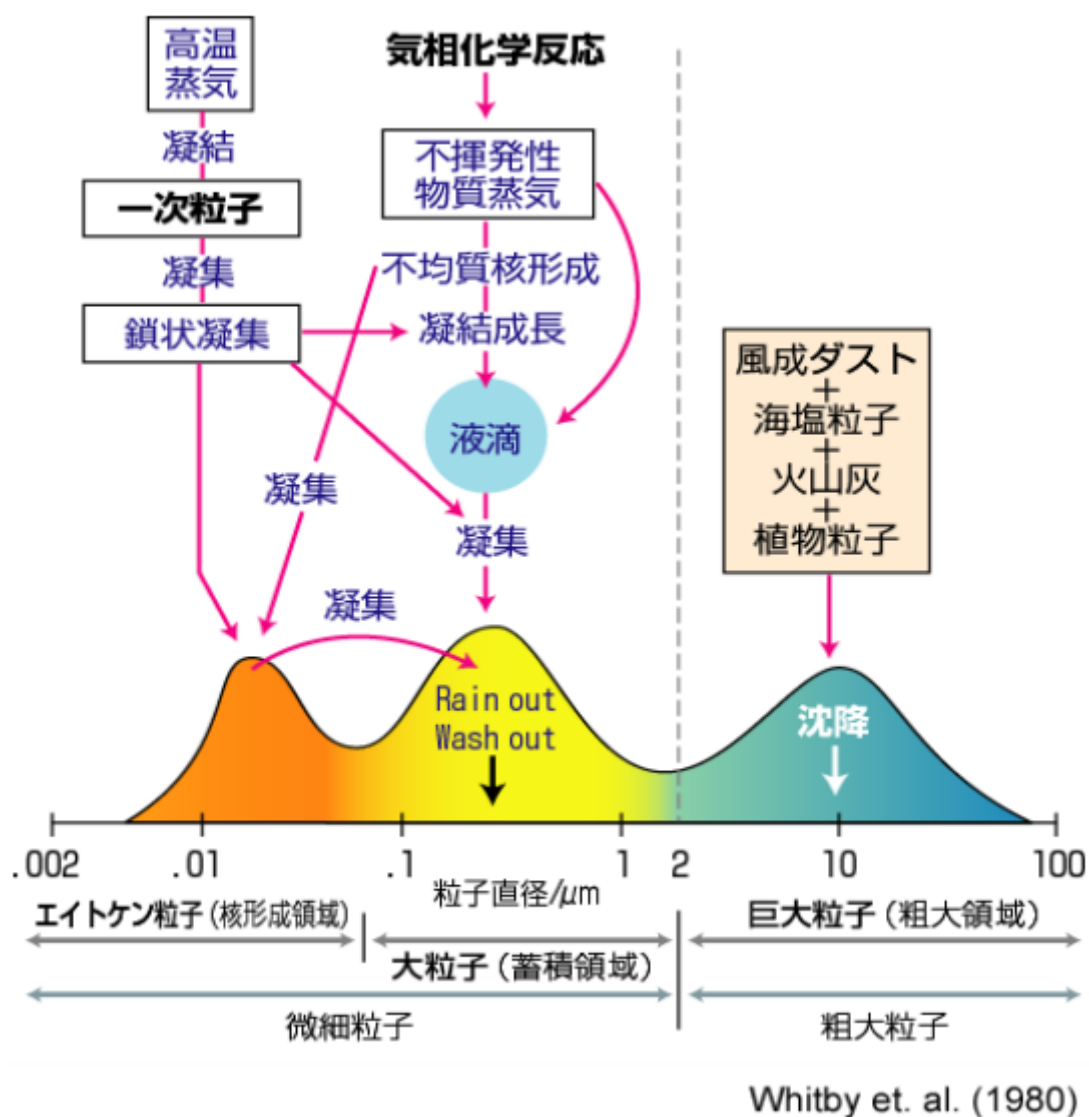


Fig.1.4 粒子状物質の大気中からの除去の過程

1.5 黄砂について

黄砂とは、中国大陸内部のタクラマカン砂漠や黄土地帯、またモンゴルのゴビ砂漠などの乾燥・半乾燥地域で風によって数千メートルの上空にまで巻き上げられた土壌または鉱物粒子が偏西風によって運ばれ、沈降する現象のことをいう。年間を通して日本に飛来してくることが確認されているが、特に2月ころから増加し始め、4月にピークを迎える。西日本ではこの時期に低気圧が通過した後などに、空が黄色がかって霞む様子が見られたりするが、これは中国からの飛来してくる黄砂の影響である。そして雨と同時に沈降してきた黄砂が自動車や窓などを汚す等の被害などを引き起こす。このような生活環境や農業環境などに影響を及ぼすだけでなく、黄砂はエアロゾルの核にもなり得、黄砂粒子を核とした雲の発生などを通して地球全体の気候変動に影響を及ぼす。さらに大気環境だけでなく、大気中に浮遊している黄砂は海洋上にも沈降し、それが海洋の生態系への影響もあるのではないかと懸念されている。また、黄砂はそれに含まれる炭酸カルシウムが酸性雨を中和することができることも注目されている。

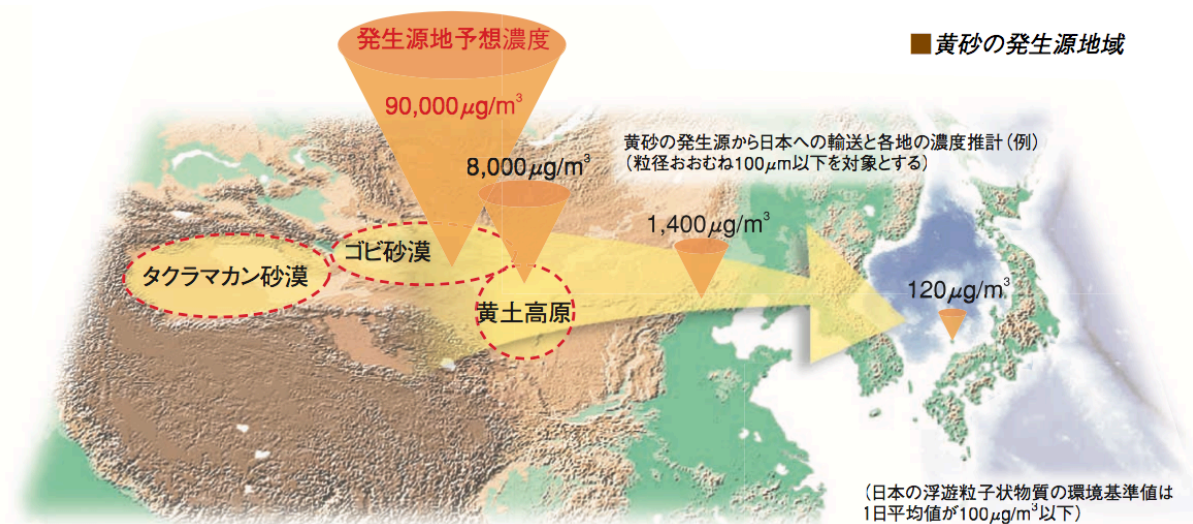


Fig.1.5 黄砂の発生源地域および濃度に関する図

(出典：環境省 HP)

1.5.1 黄砂の発生メカニズム

黄砂は発生源地域である中国などでは砂塵嵐として認識されており、強風によってダストが盛んに巻き上がる現象が頻繁に起こることで黄砂現象が始まる。乾燥地帯などで発生する砂塵嵐であれば強風などが発生の主な要因である。しかし最初に述べたように砂塵嵐は半乾燥地帯でも発生する。半乾燥地帯で発生する砂塵嵐は強風という条件のほかにも表面状態が発生に大きく影響する。たとえば、地形や土壌の水分、さらに地表の植生などが挙げられる。最も発生に適した条件は、冬季に降雨が少なく冬から春まで植生がないことである。

このような条件で発生して巻き上げられたダストは大気中を浮遊していき降水や重力などの影響で地表や海面に沈降するまで輸送されていく。中国国内では最高で高度 7～8km まで拡散されるが沿岸部近くでは特に大きいサイズのダストはすでに沈降している。残ったダストが地表で生成された粒子状物質とともに日本上空に運ばれてくる。

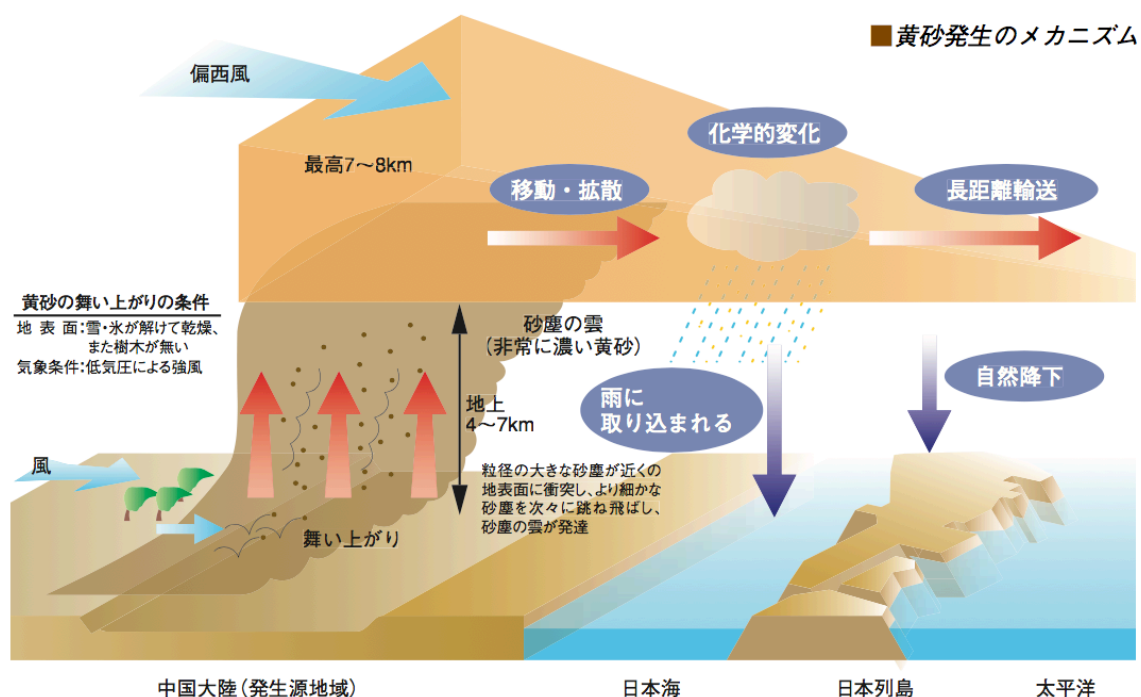


Fig.1.6 黄砂発生メカニズムに関する図

(出典：環境省 HP)

1.5.2 黄砂粒子の性質

日本に飛来してくる黄砂の粒子には石英、長石、雲母、カオリナイト、方解石、緑泥石、カルサイト、石膏などが含まれている。さらに硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンなども検出されていることから、飛来してくる過程でこれらの物質が黄砂中に取り込まれるなどして輸送されてきたと考えられている。中国などの黄砂発生起源付近の地帯では人為的汚染地帯があり、ガス状の酸性物質が黄砂粒子と反応して輸送される。たとえば黄砂中に存在する炭酸カルシウムは硝酸と反応して硝酸カルシウムとなる場合がある。ほかにも中国の産業活動で生成される硫酸アンモニウムも炭酸カルシウムと反応し黄砂の表面に凝集する場合があるとされている。また、黄砂粒子は粒子の総表面積によって硝酸イオンや硫酸イオンの濃度が上昇することなどが実際に採取された黄砂粒子の解析で明らかにされている⁽²⁰⁾。

第2章 方法

2.1 測定方法

観測データとして、エアロゾル化学成分連続自動分析装置Aerosol Chemical Speciation Analyzer (ACSA-12)及びNanoparticle Chemical Speciation Analyzer (NCSA：紀本電子工業製)を用い、1時間ごとのPM₁、PM_{2.5}及びPM₁₀の重量濃度、硫酸塩(SO₄²⁻)濃度、硝酸塩(NO₃⁻)濃度、光学的黒色炭素濃度(OBC)の測定値を使用した。ACSA-12では試料大気が1時間おきにPM₁₀インレットから流入し、それをバーチャルインパクトによって粗大粒子(PMc)と微小粒子(PMf)に分粒する。その後、1m³の大気中のエアロゾルをそれぞれフッ素樹脂フィルターに捕集する。重量濃度は捕集したエアロゾルをベータ線吸収法で測定する。フィルターに捕集したエアロゾルを1mlの水溶液に抽出し、水溶液中の硝酸イオンは紫外線吸収法、硫酸イオンは比濁法で測定。OBCはPMfのみ近赤外線を照射し、フィルターの反射率の減衰を測定することにより測定している。NCSAは粒径モードを改造した装置であり、インレットの形状がACSAとは異なる。

測定場所は九州大学筑紫キャンパス内の応用力学研究所の屋上設置したACSAおよびNCSAを使用した。この場所は福岡県内の閑静な住宅街に位置し付近に工場等はなくローカルな影響はない。測定期間は2016年11月18日～2018年5月31日までである。



Fig.2.1 応用力学研究所屋上に設置した大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置

ACSA-12(奥)および NCSA-13(手前)の写真



Fig.2.2 ACSA-12 の側面および前面の写真

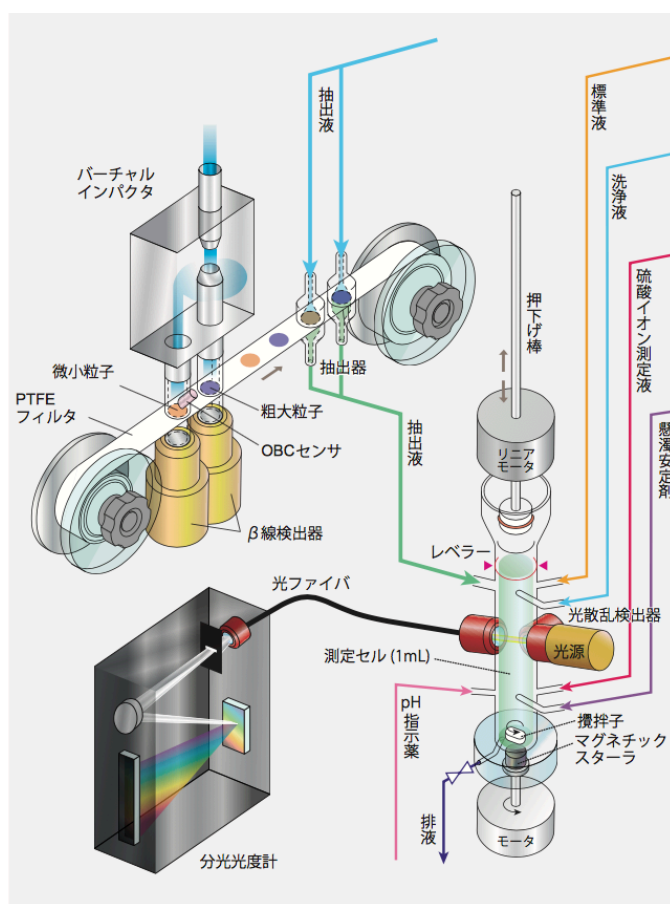


Fig.2.3 ACSA-12 のシステム図

2.2 キャリブレーション方法

2.2.1 重量濃度

ACSA では PM_f、PM_{2.5}(PM_f の湿度補正值)、PM_c、PM₁₀ を測定しており、NCSA では PM₁、PM₁ の湿度補正值、PM_{1-2.5}、PM_{2.5} の湿度補正值を測定した。ACSA および NCSA で共通して PM_{2.5} の湿度補正值を測定していることから、ACSA の PM_{2.5} の値を基準とし、PM₁、PM_{1-2.5}、PM_{2.5-10}、PM₁₀ をそれぞれ相対比で値を補正した。補正の計算方法を以下に示した。

まず実測値全体の異常値をすべて除き、その後それぞれの項目で 90% 値を計算した。その際 90% 値が正の場合は実測値を補正計算式にそのまま代入し、負の場合は値をゼロレベル補正するためにその値を全体に足した。例えば PM_{2.5} の 90% 値が -3 であった場合、すべての実測値に 3 を加えた。それでも値が負になった場合はその値を 0 としている。その後得られた値を次の計算式に代入し、補正值を算出した。

- ① PM₁ : $ACSA_PM_{2.5} \times \frac{PM_{1_RHX}}{PM_{1_RHX} + PM_{1-2.5_RHX}}$
- ② PM_{1-2.5} : $ACSA_PM_{2.5} \times \frac{PM_{1-2.5_RHX}}{PM_{1_RHX} + PM_{1-2.5_RHX}}$
- ③ PM_{2.5} : ACSA_PM_{2.5}
- ④ PM_{2.5-10} : ACSA_PM_c
- ⑤ PM₁₀ : ③+④

ここで RHX は湿度補正值のことをさす。この結果得られた値を重量濃度の最終補正值とした。

2.2.2 硫酸塩濃度

ACSA では fSO₄(PM_{2.5})、cSO₄(PM_{2.5-10}) を測定しており、NCSA では ffSO₄(PM₁)、fcSO₄(PM_{1-2.5}) を測定した。

ACSA および NCSA では毎日 23 時にゼロ濃度の抽出液(ZERO 液)の測定と一定濃度の標準液(SPAN 液)の測定が行われている。まずこれらの ZERO と STD(SPAN)の異常値を取り除いたのちに直近 7 日における毎日の移動平均値を ACSA と NCSA でそれぞれ作成した。

次に実測値および ZERO と STD の移動平均値を用いて硫酸塩濃度の補正を行った。この補正には紀本電子工業株式会社の提供の補正式を用いた。計算式は以下のとおりである。

① 実測値<ZERO の場合：実測値－ZERO

② 実測値>ZERO の場合：(実測値－ZERO)×200/(STD－ZERO)

得られた補正値を重量濃度と同様に 90%値を計算し、正の場合はその補正値をそのまま用い、負の場合はその値をさらに補正値に加えた。それでも値が負になった場合、同様に値を 0 とした。

紀本電子工業株式会社の補正式を用いて得られた補正値を重量濃度と同様に fSO₄ の値を基準として考え各項目を相対比で割り振って計算した。計算式は以下の通りである。

- ① SO₄_PM₁ : fSO₄ × $\frac{ffSO_4}{ffSO_4+fcSO_4}$
- ② SO₄_PM_{1-2.5} : fSO₄ × $\frac{fcSO_4}{ffSO_4+fcSO_4}$
- ③ SO₄_PM_{2.5} : fSO₄
- ④ SO₄_PM_{2.5-10} : cSO₄
- ⑤ SO₄_PM₁₀ : ③+④

この結果得られた値を硫酸塩濃度の最終補正値とした。

2.2.3 硝酸塩濃度

ACSA では fNO₃(PM_{2.5})、cNO₃ (PM_{2.5-10})を測定しており、NCSA では ffNO₃ (PM₁)、fcNO₃ (PM_{1-2.5})を測定した。

硝酸塩濃度も硫酸塩濃度と同様に毎日 23 時に ZERO と STD の測定が行われている。そのため、硝酸塩濃度でも異常値を取り除いたのちに ZERO および STD の移動平均値を作成した。その後得られた値を用いて紀本電子工業株式会社提供の補正式を使用した。計算式は以下のとおりである。

① 実測値<ZERO の場合：実測値－ZERO

② 実測値>ZERO の場合：(実測値－ZERO)×50/(STD－ZERO)

得られた補正值は同様に 90%値を計算し、正の場合はその補正值をそのまま用い、負の場合はその値をさらに補正值に加えた。それでも値が負になった場合、値を 0 とした。最後に 90%値で補正した値を fNO_3 を基準として各測定値を相対比で以下のとおりに割り振った。

$$① \text{ NO}_3\text{-PM}_1 : fNO_3 \times \frac{ffNO_3}{ffNO_3+fcNO_3}$$

$$② \text{ NO}_3\text{-PM}_{1-2.5} : fNO_3 \times \frac{fcNO_3}{ffNO_3+fcNO_3}$$

$$③ \text{ NO}_3\text{-PM}_{2.5} : fNO_3$$

$$④ \text{ NO}_3\text{-PM}_{2.5-10} : cNO_3$$

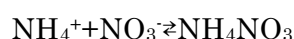
$$⑤ \text{ NO}_3\text{-PM}_{10} : ③+④$$

この結果得られた値を硝酸塩濃度の最終補正值とした。

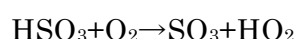
第3章 結果および考察

3.1 日平均値

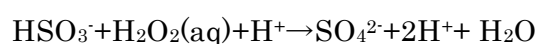
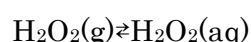
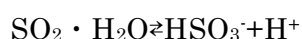
Fig.3.1~Fig3.6 に重量濃度、硝酸塩濃度および硫酸塩濃度の日平均値のグラフおよび重量濃度、硝酸塩濃度および硫酸塩濃度の日平均値を割合で示した図をそれぞれ示した。まず、重量濃度は春に粗大粒子の大きなピークが特徴として見受けられる。これは中国大陸から飛来してくる黄砂の影響が大きいためである。季節変動については日平均値のグラフでは明確に確認できないため、3.2 で詳しく述べる。Fig.3.2 の硝酸塩濃度のグラフより、重量濃度と同様に春に大きなピークがあることに加え冬から春にかけて濃度が上昇し、夏に濃度が減少するという季節変動が見られた。硝酸塩濃度が夏に下がる要因としては、冬に硝酸イオン+アンモニウムイオンで粒子状の硝酸アンモニウムとなっているものが夏に温度が上昇することにより硝酸とアンモニアのガス状となり、ガスと粒子の間で可逆的に変化することが原因であると考えられる。



また、硫酸塩は年間を通してほとんど季節変動がみられなかった。大気中に排出された二酸化硫黄(SO_2)ガス及び三酸化硫黄(SO_3)が酸化されることで硫酸(H_2SO_4)が生成される。冬は超境寄与が大きい、夏は硫酸の生成は水蒸気が多い環境を好むこともあり SO_4 が多く生成される。気相中では次の通りの反応過程となる。



しかし先ほども述べたように SO_2 は液相中での反応が大部分を占めている。液相中での反応過程は次の通りとなる。



つまり年間を通して硫酸が形成されるため、明確な季節変動が見られないと考えた。また硫酸は大気中に存在するアンモニア(NH_3)と中和反応を起こし、硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)を生成する。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 不可逆反応であるため、一度生成されると元に戻らない。

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ は微小粒子に分類されるため、年間を通して硫酸塩の微小粒子の濃度が高い要因であると考えた。同様に NaNO_3 および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ も粗大粒子に分類され、飛来してくる過程でこれらが生成されると元にはもどらない。 NaNO_3 は海塩中に含まれる NaCl と HCl の反応によって生成され、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ は黄砂中に含まれる炭酸カルシウムと硝酸が反応して生成される。この生成の反応式については 3.4 で詳しく述べる。これらの生成物は夏季に硝酸塩濃度の粗大粒子の割合が高くなっている理由の 1 つであると考えられる。

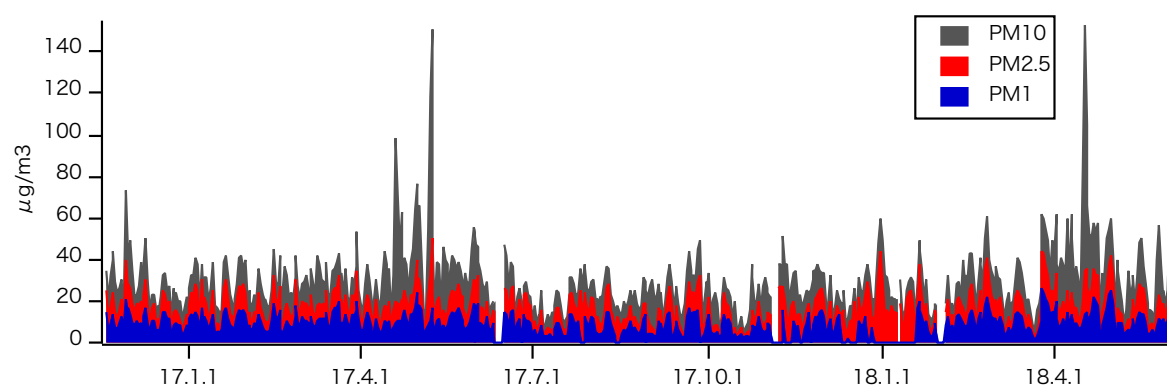


Fig.3.1 重量濃度の日平均値

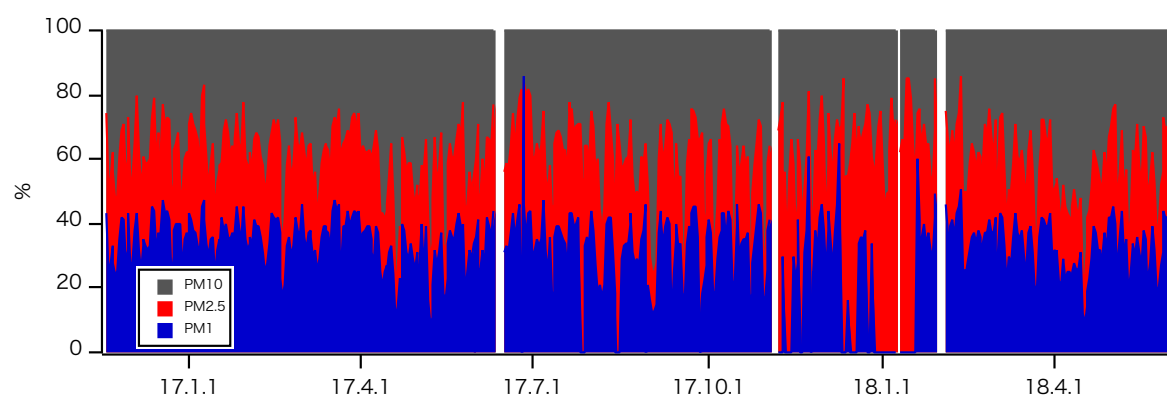


Fig.3.2 重量濃度の日平均値を割合で示した図

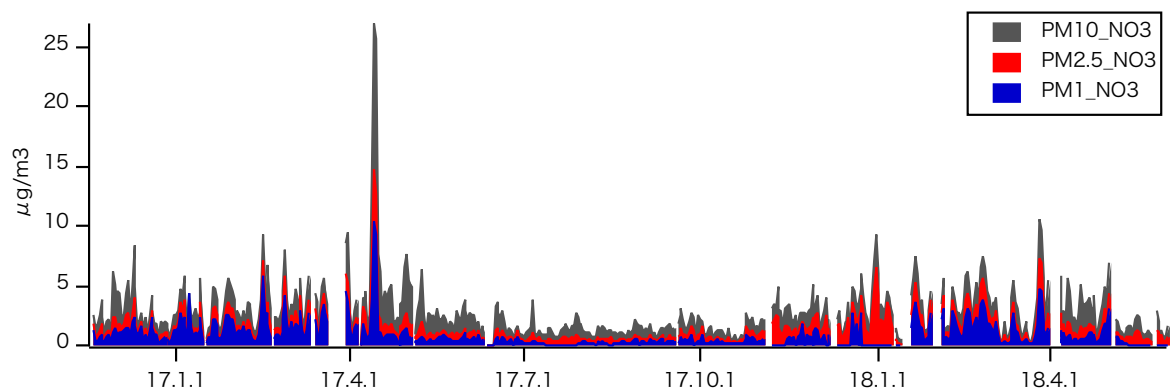


Fig.3.3 硝酸塩濃度の日平均値

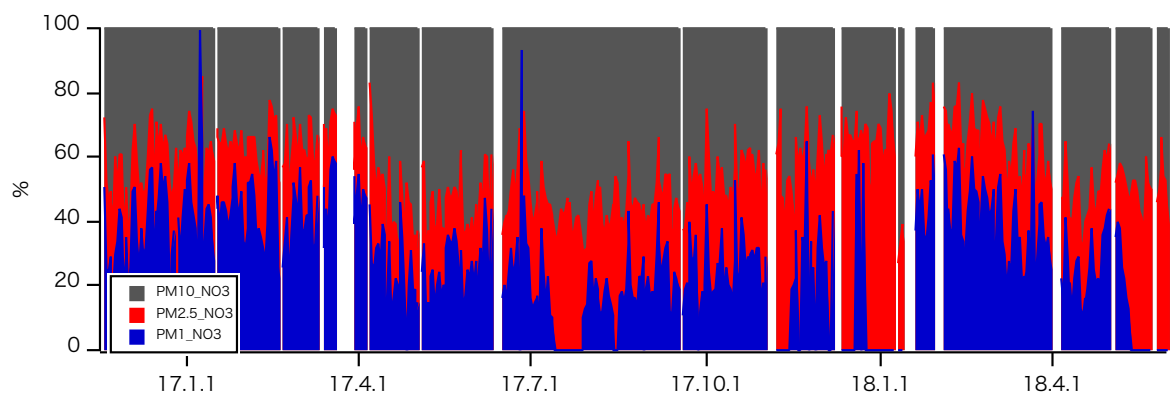


Fig.3.4 硝酸塩濃度の日平均値を割合で示した図

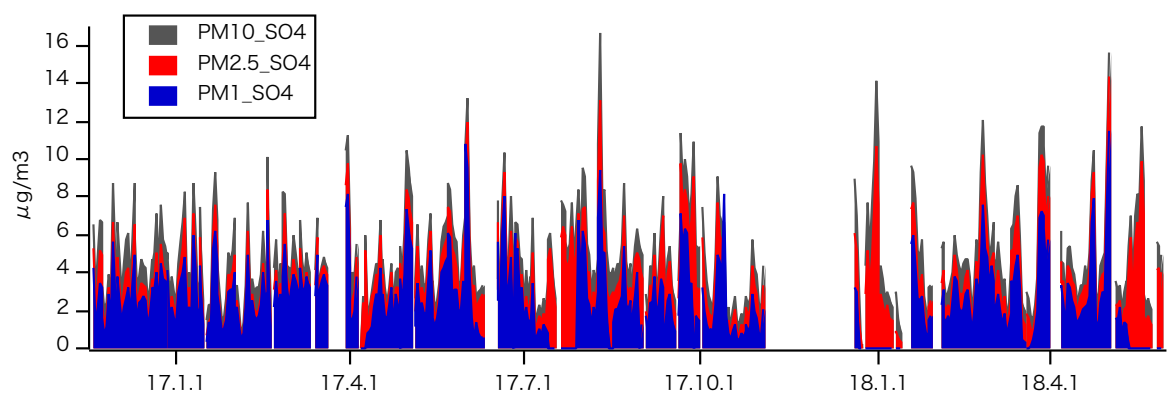


Fig.3.5 硫酸塩濃度の日平均値

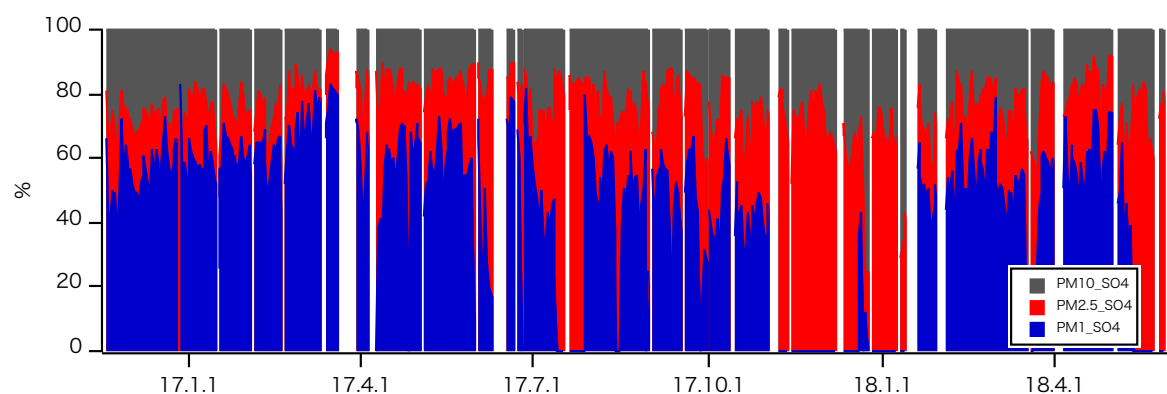


Fig.3.6 硫酸塩濃度の日平均値を割合で示した図

さらに、重量濃度の環境基準値との比較を行った。日本では $\text{PM}_{2.5}$ の日平均値の環境基準値が $35\mu\text{g}/\text{m}^3$ と定められている。これに対し、今回の観測でこの環境基準値を超えた日数は 16 日あった。Table.3.1 に福岡県で観測された黄砂観測日(気象庁)と今回観測で確認された九州大学筑紫キャンパスにおいて $\text{PM}_{2.5}$ の日平均値が環境基準値を超えた日の比較表を示した。

Table 3.1 福岡で観測された黄砂観測日と実測値で基準値を超えた日の比較

	2016 年	2017 年	2018 年
福岡における 黄砂観測日(気象庁)	—	5/6、5/7、5/8	4/6、4/7、4/15、4/16、4/17
九州大学筑紫キャン パスにおいて $\text{PM}_{2.5}$ の基準値を超えた日	11/28	4/30、5/8、12/30	1/19、2/23、2/24、3/25、3/26、3/27、 4/16、4/17、4/21、4/29、4/30、5/31

Table.3.1 より、福岡県における黄砂観測日との比較により筑紫キャンパスで観測された基準値を超えた日が同じ日は筑紫キャンパスで観測されたものが黄砂による影響によるものであると考えられる。それ以外の日はいずれも冬季から春季にかけての期間に観測されたものであり、越境大気汚染の可能性が高いと考えた。2017 年に比べ、2018 年はそれを大幅に上回る日数の大気汚染が観測された。黄砂に関しての考察は後に詳しく述べる。

3.2 月平均値

Fig.3.7～3.12 に重量濃度、硝酸塩濃度および硫酸塩濃度の月平均値のグラフ及び月平均値について PM₁₀ を 100%とした割合で表したグラフをそれぞれ示した。Fig.3.13～Fig.3.15 に重量濃度、硝酸塩濃度および硫酸塩濃度の月平均値の季節別変動についてのグラフ及び月平均値について PM₁₀ を 100%とした割合のグラフで示した。

まず重量濃度は日平均値のグラフでは見受けられなかった、冬から春にかけて濃度が上昇し、夏に濃度が減少するという季節変動が明確に見受けられた。さらに Fig.3.8 より全体に占める PM₁ に占める割合は常に 30%程度で季節変動はほとんどみられなかった。春の 4～5 月は 2017 年も 2018 年も同様に黄砂の影響で全体に占める粗大粒子の割合が 50%以上を占める結果となった。

硝酸塩濃度は日平均値と同様に冬から春に濃度が上昇し、夏に濃度が下がるという季節変動が明確に見受けられた。Fig.3.9 の硝酸塩濃度のグラフより、夏季に硝酸塩濃度が非常に低下しており、さらに重量濃度の月平均値と比較しても全体に占める粗大粒子の割合が大きい傾向がみられた。これは日平均値のグラフでも述べたように気温が上昇することにより硝酸アンモニウムがガス状に変化した結果であると考えられた。硫酸塩濃度も日平均値と同様に全体として明瞭な季節変動は見受けられなかったが、通年で全体に占める微小粒子の割合が非常に大きいことが特徴として挙げられる。Fig.3.12 より、最大で春の 57%、最小で秋の 44% という結果になった。この要因はやはり大気中で硫酸アンモニウムが形成されることによって微小粒子の割合が大きくなっているためである。

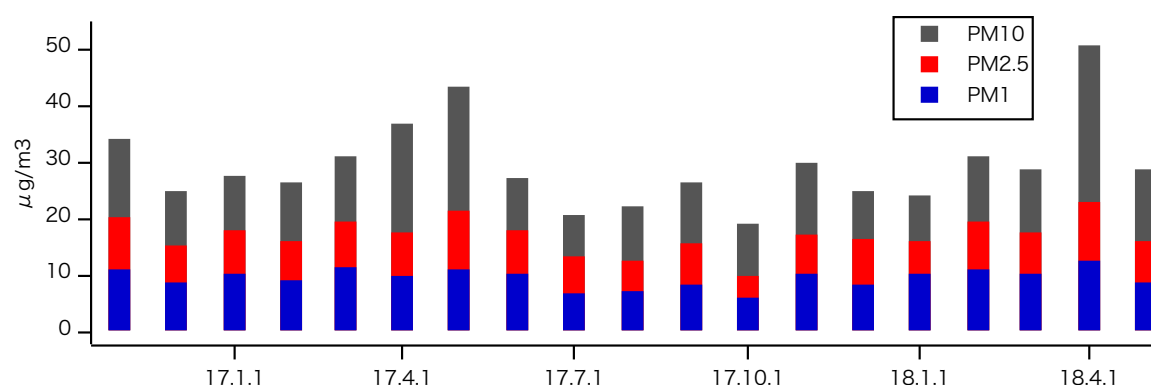


Fig.3.7 重量濃度の月平均値

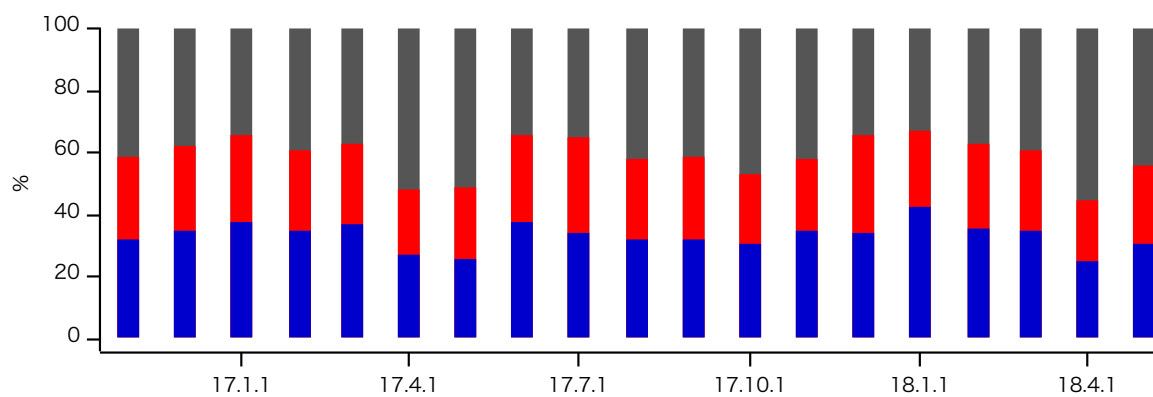


Fig.3.8 重量濃度の月平均値を割合(%)で示したグラフ

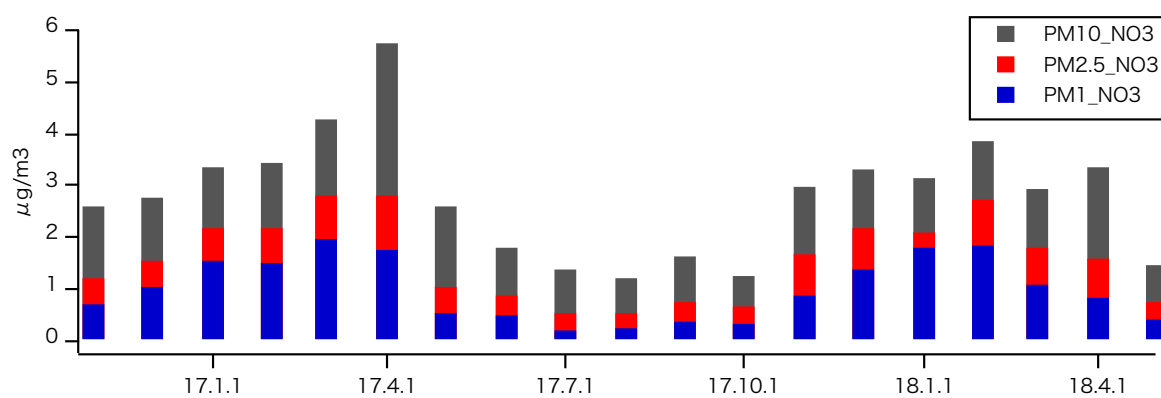


Fig.3.9 硝酸塩濃度の月平均値

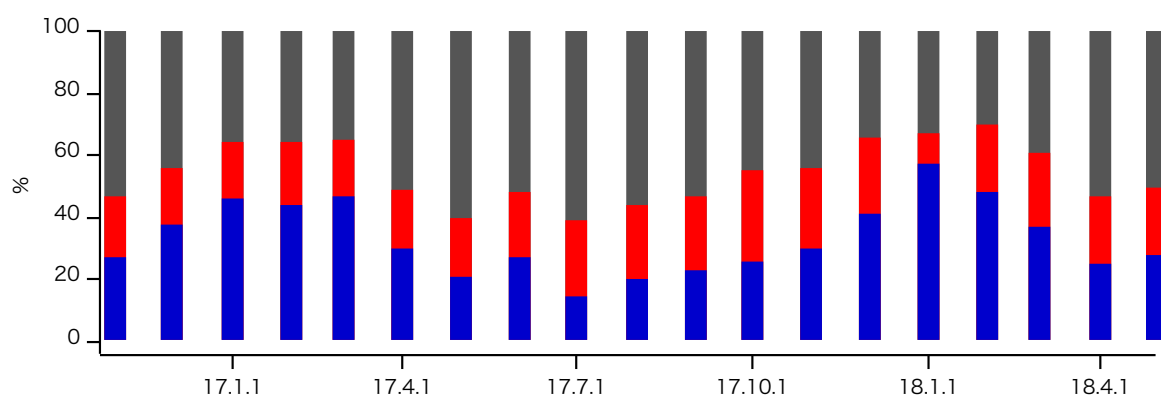


Fig.3.10 硝酸塩濃度の月平均値を割合(%)で示したグラフ

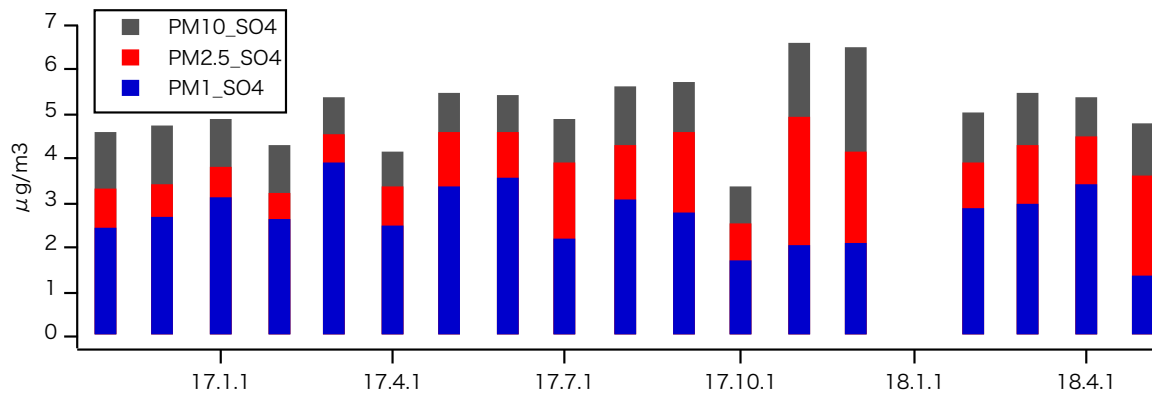


Fig.3.11 硫酸塩濃度の月平均値

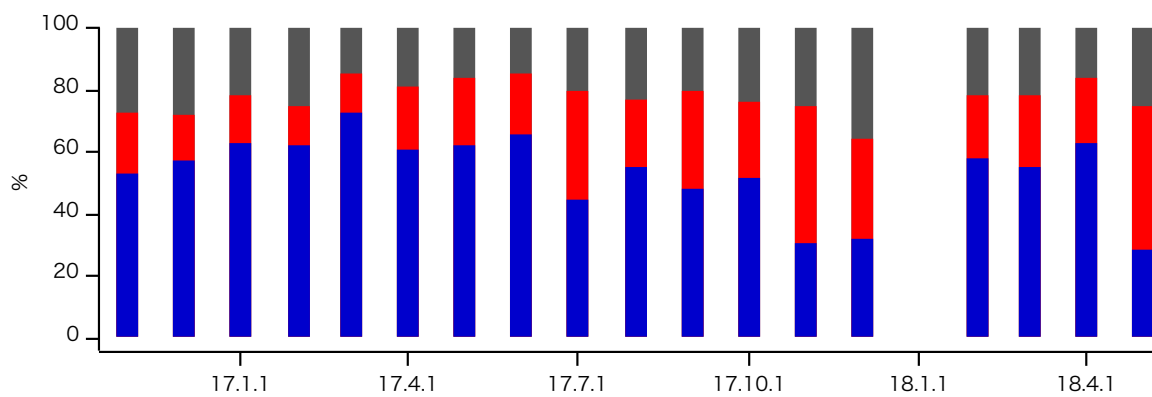


Fig.3.12 硫酸塩濃度の月平均値を割合(%)で示したグラフ

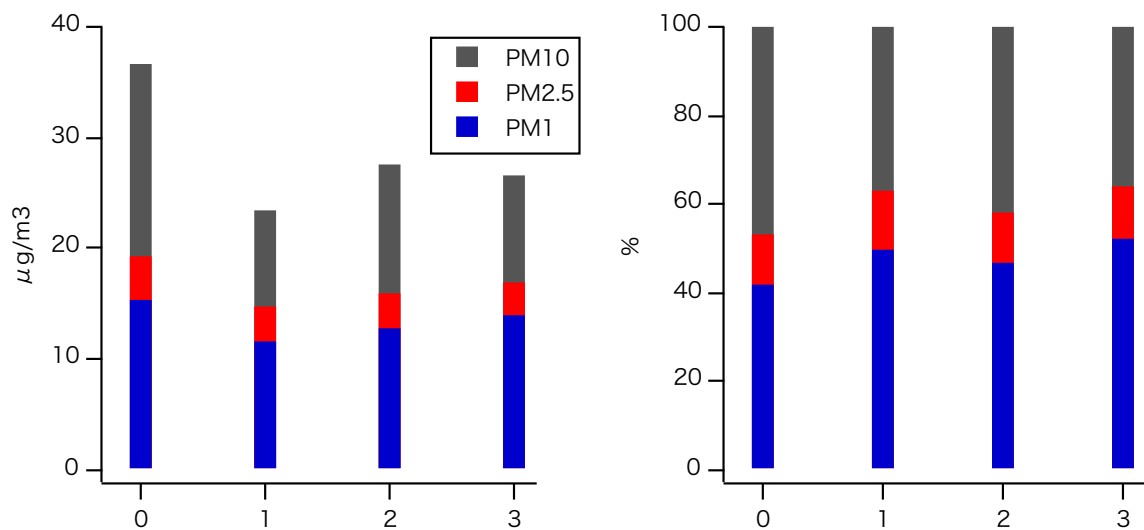


Fig.3.13 重量濃度の月平均値の季節変動(左)

重量濃度の月平均値の季節変動を割合(%)で示したグラフ(右)

(横軸 0:春 1:夏 2:秋 3:冬)

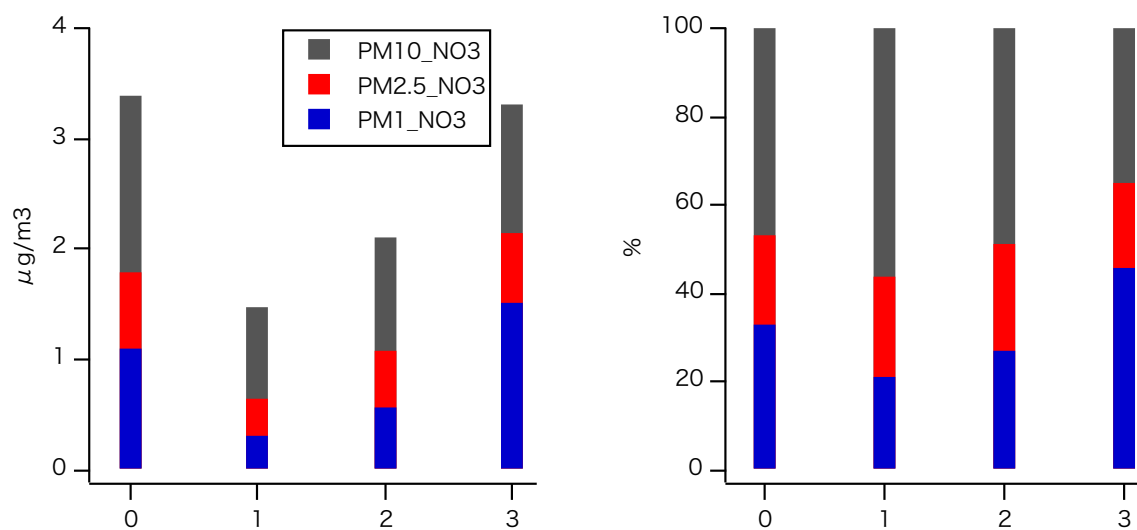


Fig.3.14 硝酸塩濃度の月平均値の季節変動(左)

硝酸塩濃度の月平均値の季節変動を割合(%)で示したグラフ(右)

(横軸 0:春 1:夏 2:秋 3:冬)

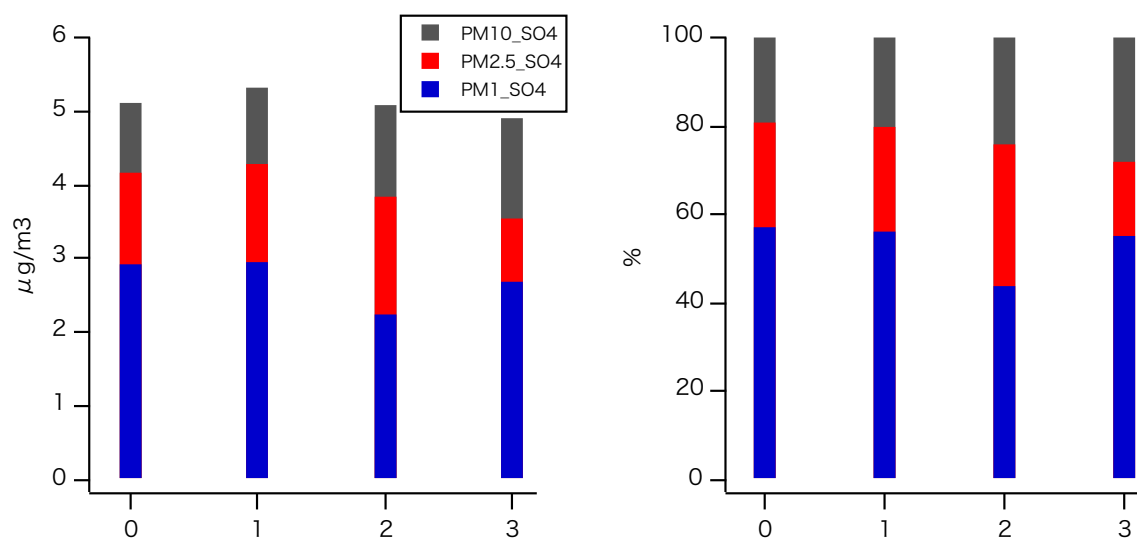


Fig.3.15 硫酸塩濃度の月平均値の季節変動(左)

硫酸塩濃度の月平均値の季節変動を割合(%)で示したグラフ(右)

(横軸 0:春 1:夏 2:秋 3:冬)

3.3 時間変動

Fig.3.16~31 に季節ごとの重量濃度、硝酸塩濃度、硫酸塩濃度、OBC 濃度の時間変動のグラフをそれぞれ示した。

全ての季節で共通して重量濃度及び硫酸塩濃度はほとんど明確な時間変動は見られなかった。これは $PM_{2.5}$ の主成分が硫酸塩であり、微小・粗大粒子及び硫酸塩がともに越境飛来してくるため時間変動が見られなかったと考えた。

硝酸塩濃度については夏を除いて春、秋、冬において朝方から昼頃にかけて濃度が上昇し、14 時ごろに微小粒子の濃度が減少していることが確認できた。これは日平均値及び月平均値のところで述べたように硝酸アンモニウムがガス状に変化した結果濃度が減少したと考えられる。夏においては明確な時間変動は見られなかった。微小粒子は 1 日を通してほとんど濃度の変動はなく、粗大粒子も同様にほとんど変化は見られなかった。

OBC については全ての季節を通して明け方に濃度が上昇し、日中は濃度が減少し、夜になるにつれ濃度がまた濃度が上昇している。これは接地逆転層が形成された影響であると考えた。逆転層が形成されたとき大気が安定化するため大気の拡散が抑制される。これにより汚染物質が蓄積し夜から明け方に濃度が上昇している。日中は日射によって大気が暖められることで逆転層はなくなり、大気の拡散の抑制が解消されるため濃度が減少している。

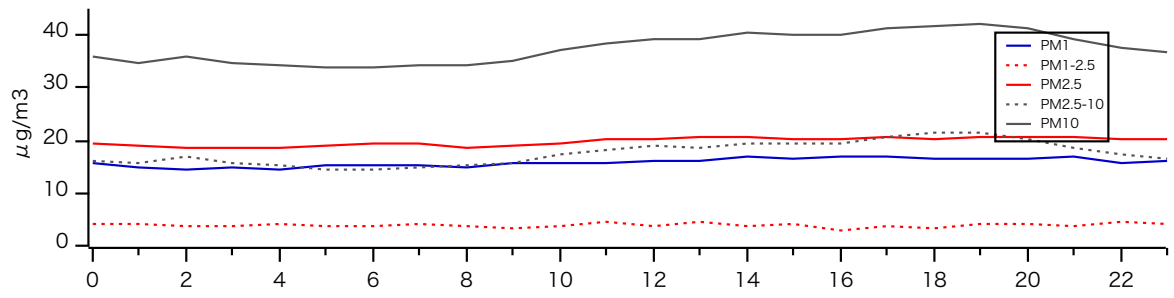


Fig.3.16 春(MAM)における重量濃度の時間変動

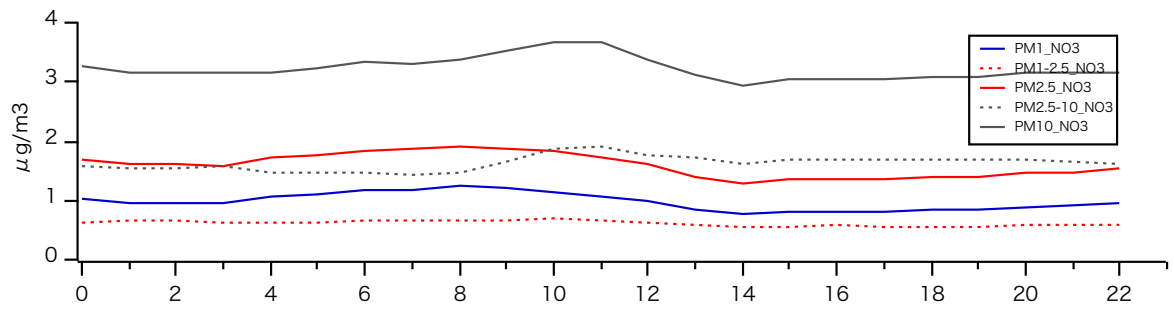


Fig.3.17 春(MAM)における硝酸塩濃度の時間変動

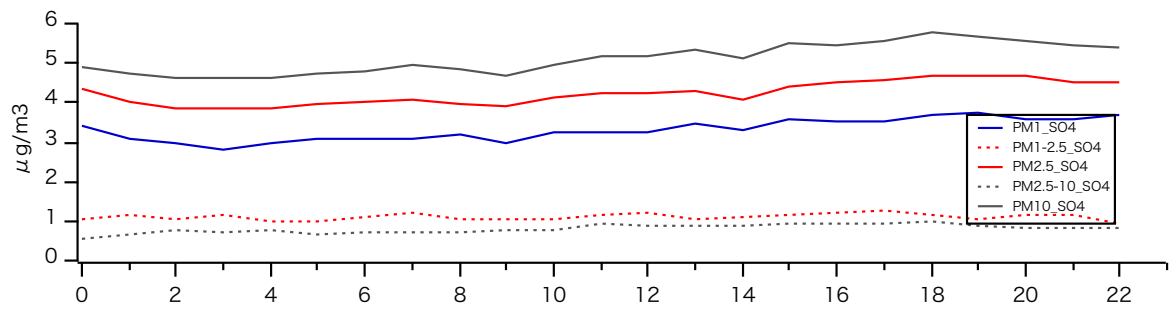


Fig.3.18 春(MAM)における硫酸塩濃度の時間変動

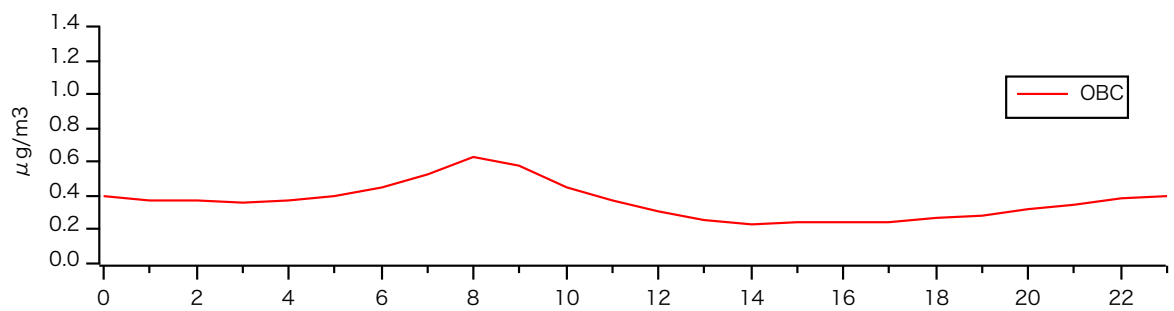


Fig.3.19 春(MAM)における OBC 濃度の時間変動

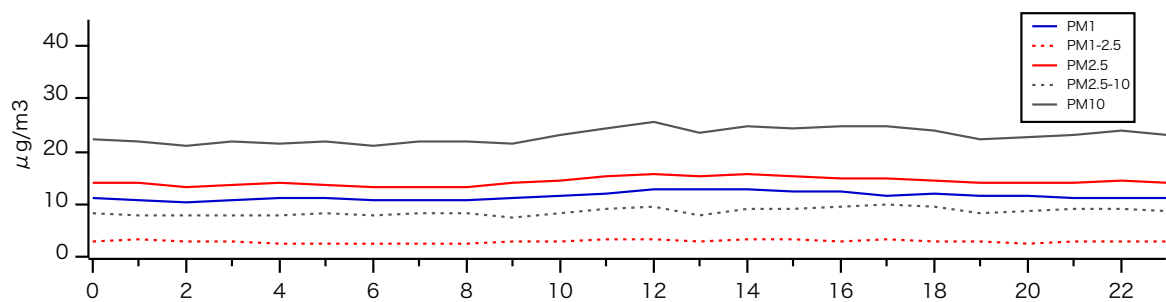


Fig.3.20 夏(JJA)における重量濃度の時間変動

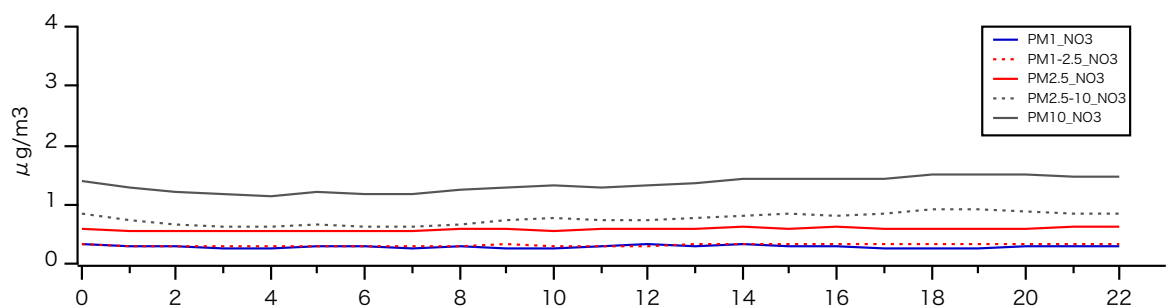


Fig.3.21 夏(JJA)における硝酸塩濃度の時間変動

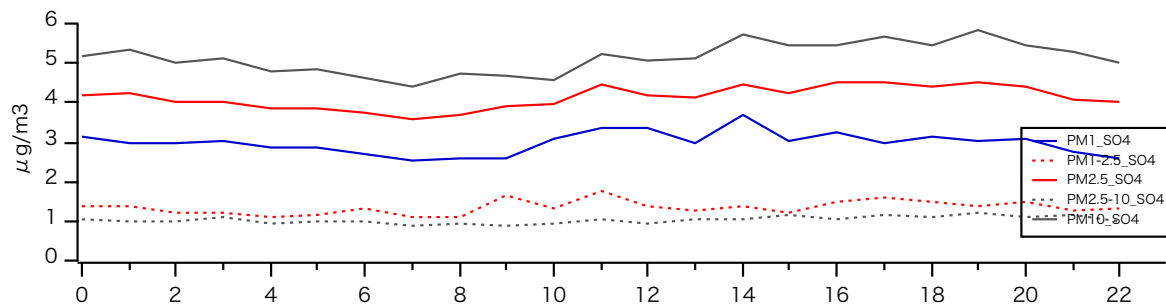


Fig.3.22 夏(JJA)における硫酸塩濃度の時間変動

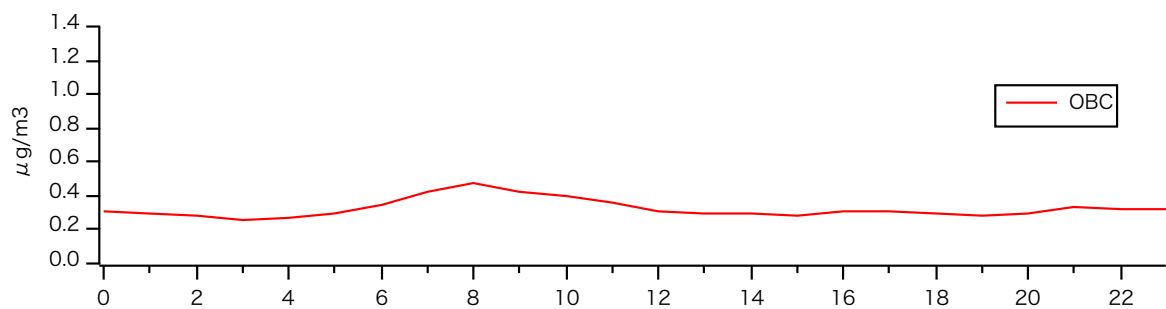


Fig.3.23 夏(JJA)における OBC 濃度の時間変動

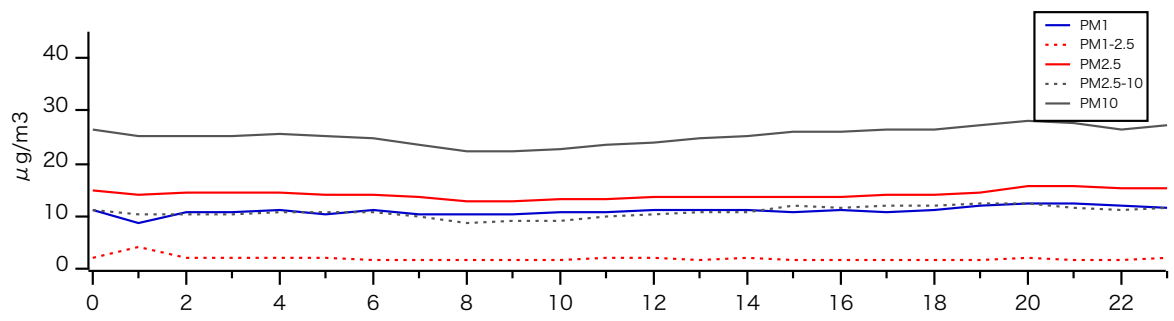


Fig.3.24 秋(SON)における重量濃度の時間変動

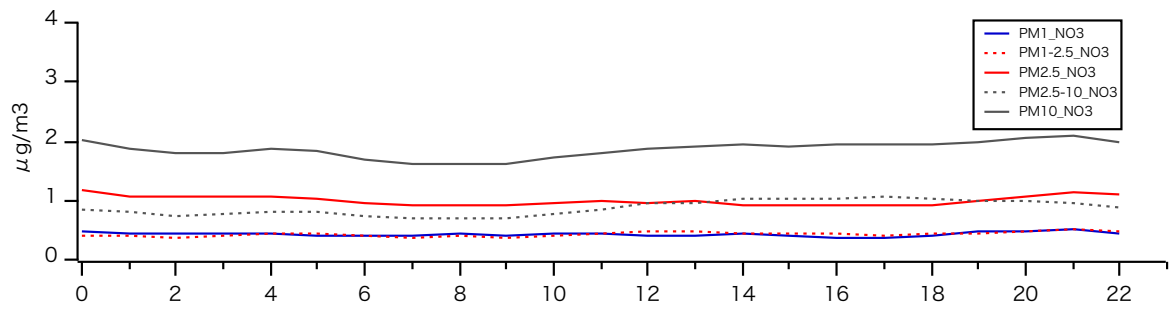


Fig.3.25 秋(SON)における硝酸塩濃度の時間変動

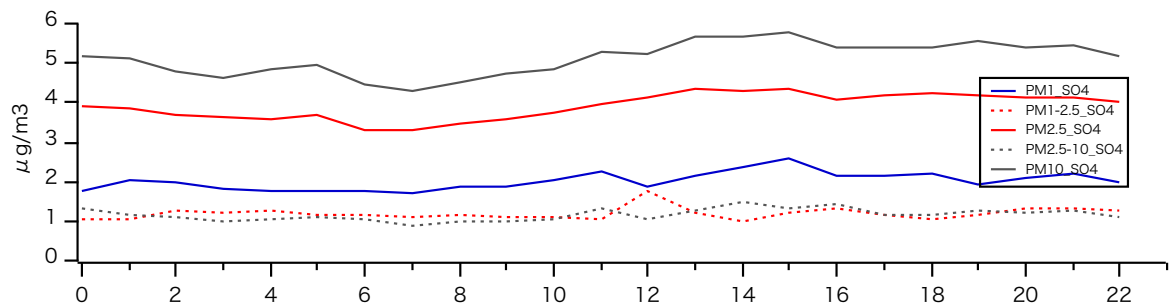


Fig.3.26 秋(SON)における硫酸塩濃度の時間変動

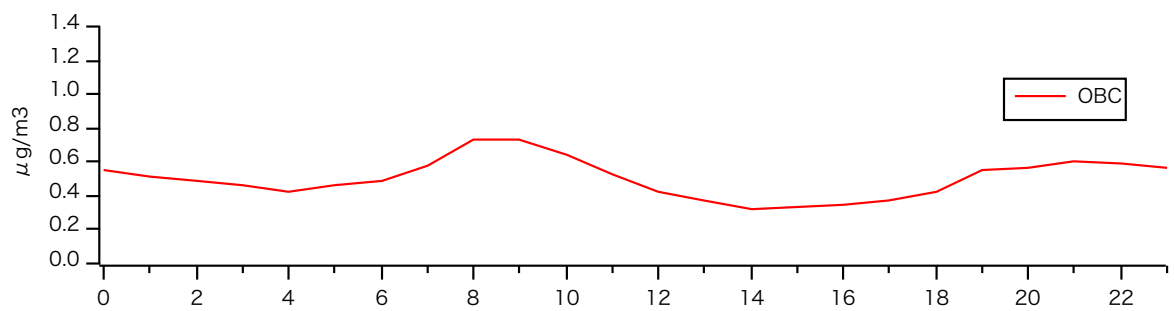


Fig.3.27 秋(SON)における OBC 濃度の時間変動

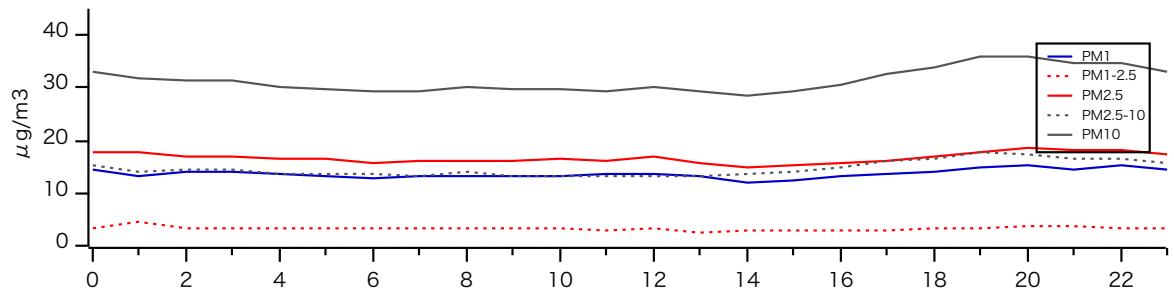


Fig.3.28 冬(DJF)における重量濃度の時間変動

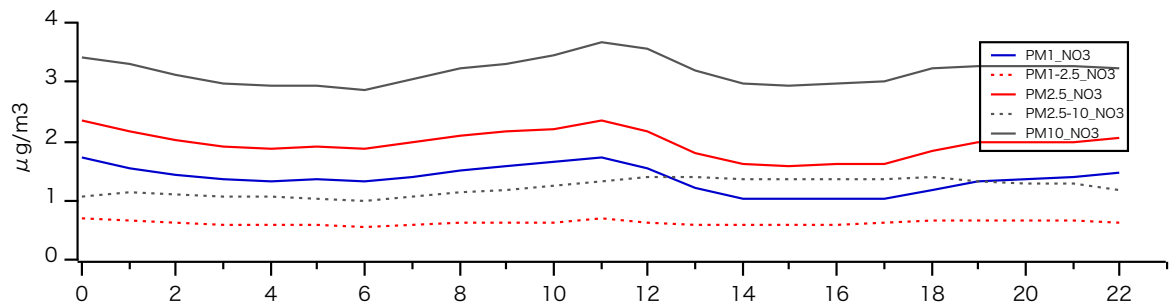


Fig.3.29 冬(DJF)における硝酸塩濃度の時間変動

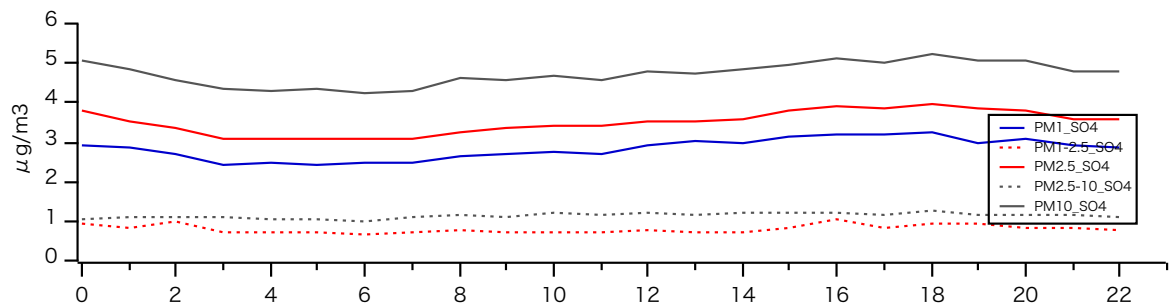


Fig.3.30 冬(DJF)における硫酸塩濃度の時間変動

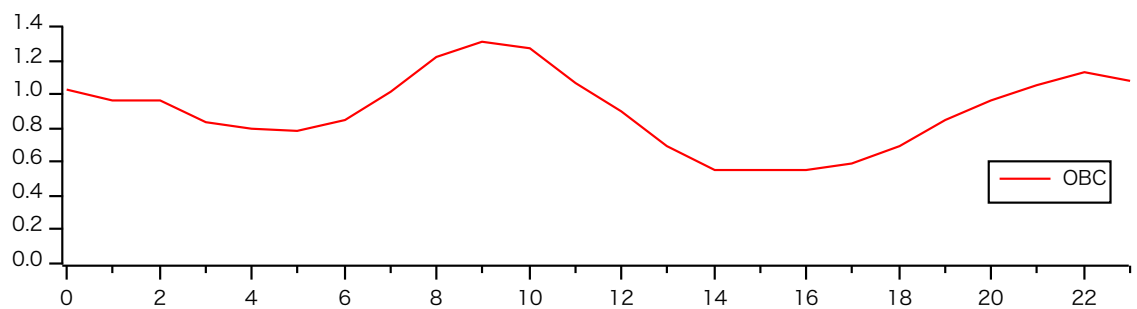


Fig.3.31 冬(DJF)における OBC 濃度の時間変動

3.4 黄砂飛来時

2017 年から 2018 年にかけて大きく 4 回の黄砂イベントを確認することが出来た。各期間において特徴が異なっていたので①～④に分けて検討した。Table 3.2 に各期間における各成分の平均値および全体に占める濃度の割合をまとめた表を示した。さらに各期間における天気図を Fig.3.32～Fig.3.35 に示した。また、Fig.3.36～Fig.3.41 に 2017 年および 2018 年の黄砂期間中における各成分の時間値を示した。

- ① 2017 年 4 月 18 日～22 日にかけて：Fig.3.36、Fig.3.38 より重量濃度および硝酸塩濃度が上昇し、Fig.3.37 より最初の 2 日ほどは硫酸塩濃度が上昇しているが、その後は低くなっている。
- ② 2017 年 4 月 27 日～5 月 3 日にかけて：Fig.3.36 より粗大粒子の重量濃度が大きく上昇し、Fig.3.37、Fig.3.38 より硫酸塩濃度および硝酸塩濃度もともに上昇している。
- ③ 2017 年 5 月 6 日～9 日にかけて：Fig.3.36 より重量濃度が大きく上昇し、特に PM₁₀ の濃度が非常に高くなっており、Fig.3.38 より硝酸塩濃度も同様に上昇している。Fig.3.33 より硫酸塩濃度は①の時と同じく最初の数時間だけ濃度が上昇している。
- ④ 2018 年 4 月 15 日～17 日にかけて：Fig.3.39 より粗大粒子の重量濃度が上昇。Fig.3.41 より硝酸塩濃度も同様の傾向。しかし Fig.3.40 より硫酸塩濃度は低い。その後 3 日ほどに渡って硫酸塩濃度が上昇。

Table 3.2 各期間における各成分の平均値($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM ₁	PM _{2.5}	PM ₁₀	fSO ₄	cSO ₄	fNO ₃	cNO ₃
①2017 年 4 月 18 日～22 日	10.3 (13%)	20.1 (26%)	78.1 (100%)	2.8 (82%)	0.6 (18%)	1.5 (38%)	2.4 (62%)
②2017 年 4 月 27 日～5 月 3 日	17.5 (29%)	29.8 (49%)	60.6 (100%)	6.2 (82%)	1.3 (18%)	2.0 (35%)	3.6 (65%)
③2017 年 5 月 6 日～9 日	13.5 (11%)	40.0 (33%)	122.2 (100%)	3.6 (79%)	0.9 (21%)	1.7 (33%)	3.4 (67%)
④2018 年 4 月 15 日～17 日	14.4 (11%)	34.8 (26%)	133.6 (100%)	2.8 (85%)	0.5 (15%)	1.4 (33%)	2.9 (67%)

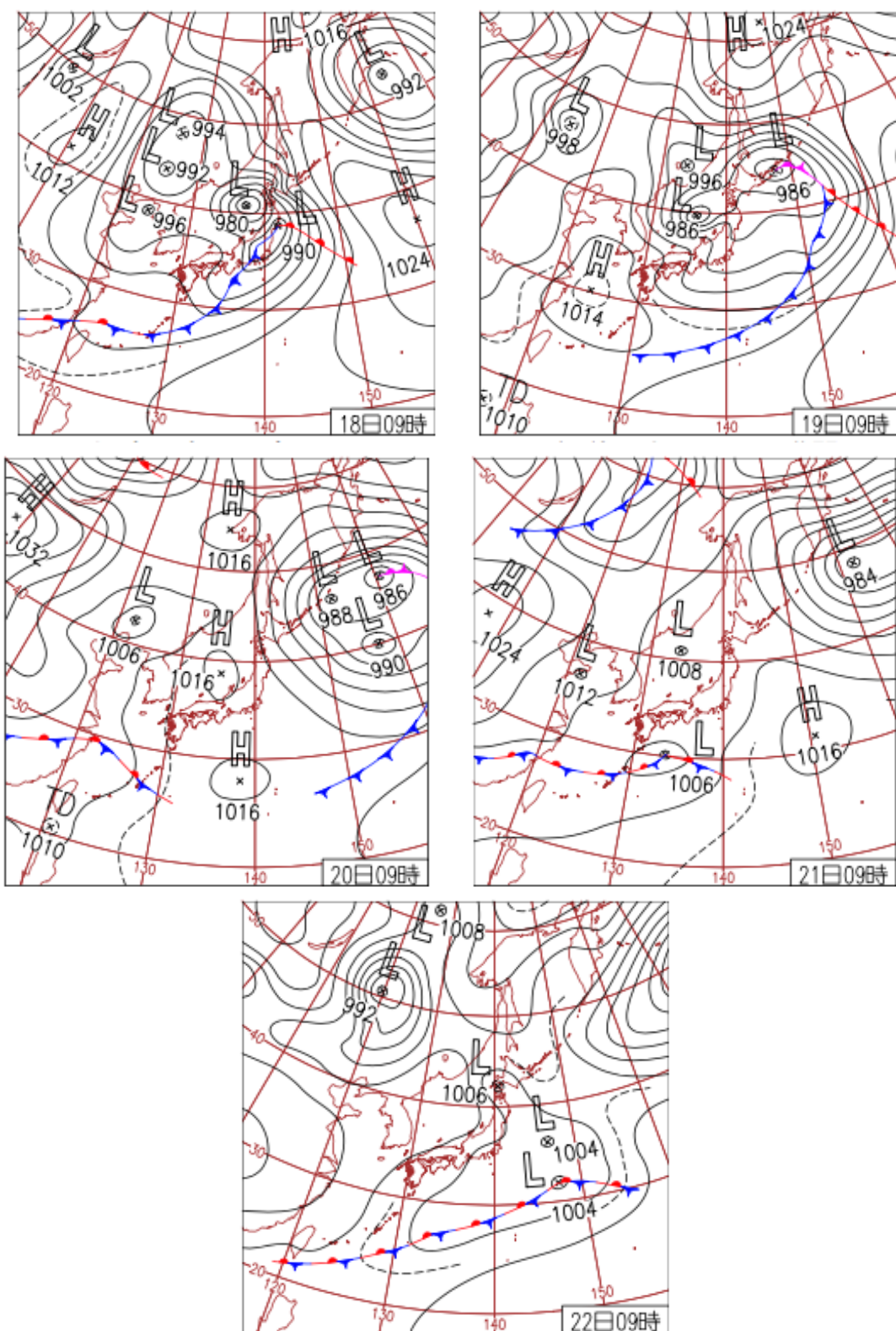


Fig.3.32 2017年4月18日～22日にかけての天気図

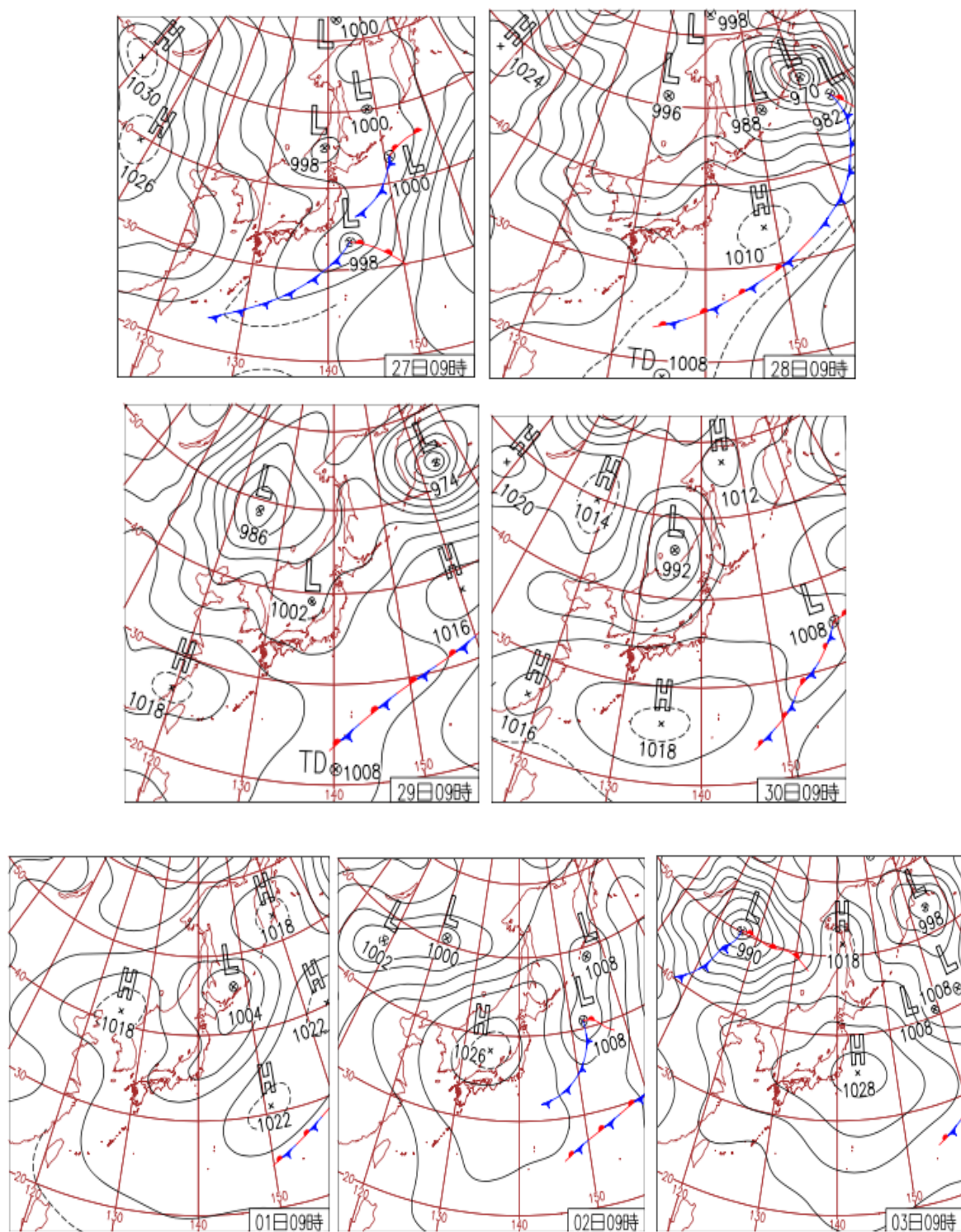


Fig.3.33 2017年4月27日～5月3日にかけての天気図

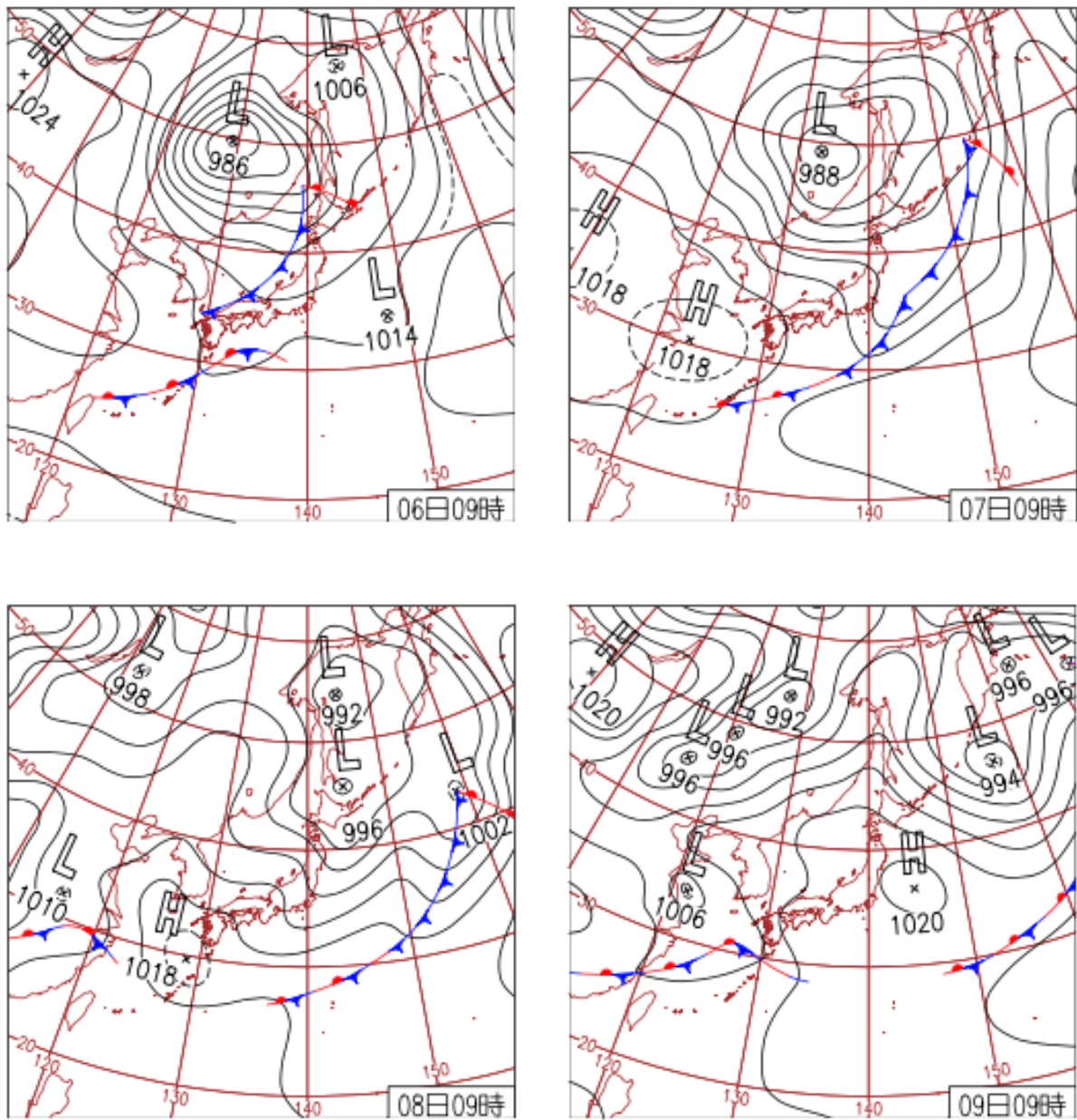


Fig.3.34 2017年5月6日～9日にかけての天気図

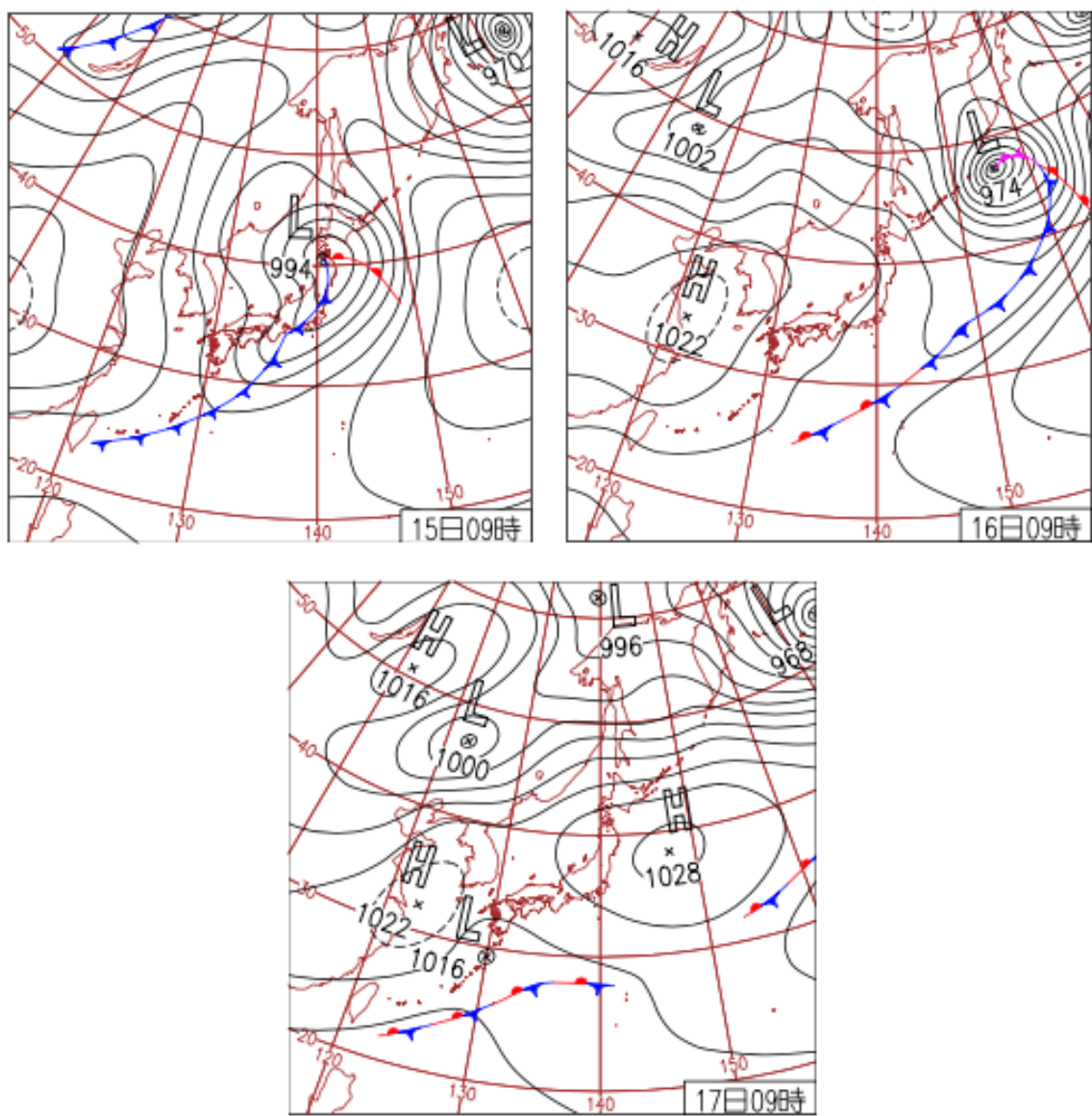
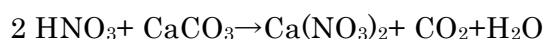


Fig.3.35 2018年4月15日～17日にかけての天気図

まず①について 2017 年 4 月 18 日 17 : 00 頃～4 月 21 日 4 : 00 頃にかけて重量濃度の上昇が見られた。日本海の低気圧が北上し、18 日から 19 日にかけて非常に強い風が吹いた。20 日は高気圧に覆われたが、気圧の谷の接近によって曇りだし次第に雨も降った。PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁ の最大値はそれぞれ 138.9μg/m³、50.5μg/m³、37.6μg/m³であった。PM_{2.5} の日平均値は 18 日 15.5 μg/m³、19 日 20.2 μg/m³、20 日 18.4 μg/m³、21 日 18.2 μg/m³いずれも環境基準値は超えていない。この期間は粗大粒子の重量濃度が大きく上昇していることから黄砂の飛来が確認できる。硫酸塩濃度に関しては黄砂飛来時の最初の数時間だけ濃度の上昇が確認できたが、すぐに濃度が減少していた。中国大陸の沿岸部付近に硫酸塩などの大気汚染物質の高濃度発源地域が存在するが、そこで生成された硫酸塩が黄砂飛来の風下にあったため日本での黄砂観測時に最初の数時間での濃度上昇が確認されたと考えた。また、硝酸塩濃度はこの期間中に重量濃度と同様に濃度上昇が確認できた。硝酸塩は黄砂中に含まれる炭酸カルシウム(CaCO₃)と硝酸ガス(HNO₃)が反応して黄砂の表面に非可逆的に取り込まれ同時に飛来してきたことが要因であると考えた⁽⁴⁾。反応化学式は以下のとおりである。



次に②について、2017 年 4 月 27 日 15 : 00 頃～5 月 3 日 14 : 00 頃にかけて重量濃度の上昇が見られた。4 月 28 日は全国的に高気圧に覆われて晴れたが、29 日に上空約 5500m に-24 度以下の寒気が入り込み大気の状態が不安定となりにはわか雨や雷雨の他に強風や突風被害があった。5 月 2 日に桜島が噴火し、噴煙の高さは 4000m を超えた。3 日は全国的に高気圧に覆われ晴れた。PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁ の最大値はそれぞれ 97.9μg/m³、53.8μg/m³、16.1μg/m³であった。PM_{2.5} の日平均値は 27 日 22.9 μg/m³、28 日 22.4 μg/m³、29 日 28.7 μg/m³、30 日 39.9μg/m³、5 月 1 日 31.7 μg/m³、2 日 30.3μg/m³、3 日 22.9μg/m³であった。4 月 30 日は環境基準値である 35 μg/m³/日を超えていた。①と同様に粗大粒子重量濃度の上昇から黄砂が飛来してきたと考えられる。この期間では①と異なり硫酸塩濃度の上昇が見られたが、詳細はわからなかった。Fig.3.36 よりこの期間中に重量濃度は全体に占める粗大粒子の割合が高くなっているが、Fig.3.37 より硫酸塩濃度を見るとこの期間中には全体に占める微小粒子の割合が大き

いことがわかる。硝酸塩濃度については①と同様に粗大粒子における濃度上昇が確認できたため硝酸カルシウムが形成されたことが原因であると考えた。

次に③について、2017年5月6日14:00頃～5月9日10:00頃にかけて重量濃度の上昇が見られた。5月6日に南西諸島と日本海の前線がそれぞれ東に進み、全国的に激しい雨が降った1日であった。7日は高気圧に覆われたが9日に再び激しい雨が降った。PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁の最大値はそれぞれ238.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、44.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM_{2.5}の日平均値は6日22.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、7日32.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、8日50.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、9日23.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。5月8日は環境基準値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{日}$ を大幅に超えていた。2017年においてこの期間が一番大きな黄砂イベントであり、粗大粒子の大きなピークがみられた。黄砂の傾向としては①の時と似ており、粗大粒子の重量濃度は大きく上昇しているが硫酸塩濃度は最初の数時間だけ濃度が上昇し、硝酸塩濃度は②の時と比較して同程度の濃度上昇が確認できた。硝酸塩は硝酸カルシウムの形成による濃度上昇であると考えた。

次に④について、2018年4月15日10:00頃～4月17日19:00頃にかけて重量濃度の上昇が見られた。15日は低気圧や前線の通過によって全国的に風や雨が強い日になった。そして次第に低気圧が千島近海の方に進み、日本の南に停滞する前線上に低気圧が発生したという天気であった。PM₁₀、PM_{2.5}、PM₁の最大値はそれぞれ209.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、48.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、26.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。PM_{2.5}の日平均値は15日20.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、16日35.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、17日35.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。16日、17日共に環境基準値35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える結果となった。今回の黄砂も③と同程度の大きな黄砂イベントであった。さらに傾向も③と同様に硫酸塩濃度は上昇せず、粗大粒子における硝酸塩濃度の上昇が確認された。

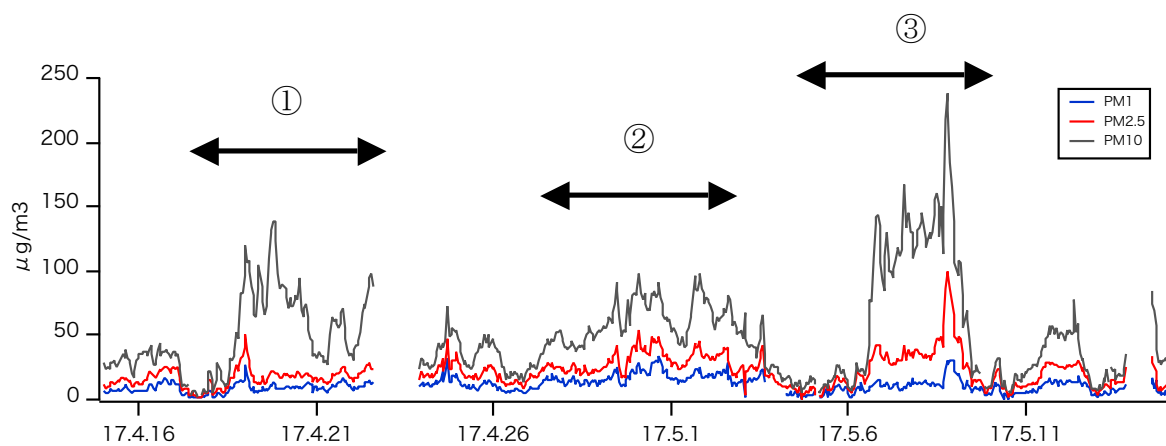


Fig.3.36 2017 年重量濃度の時間値

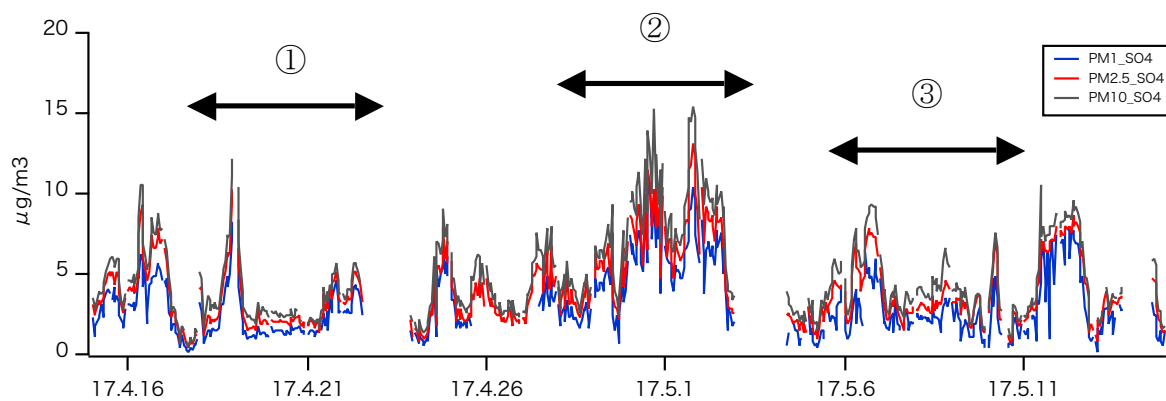


Fig.3.37 2017 年硫酸塩濃度の時間値

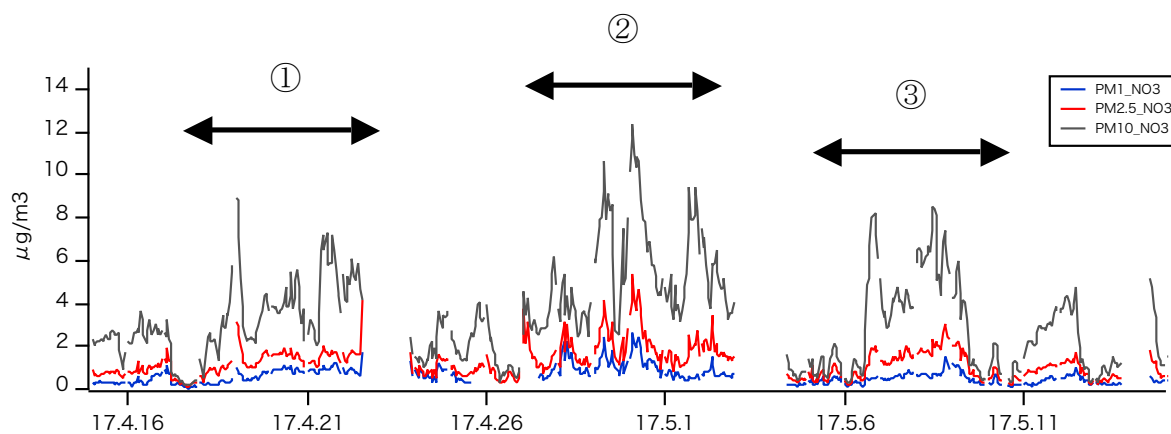


Fig.3.38 2017 年硝酸塩濃度の時間値

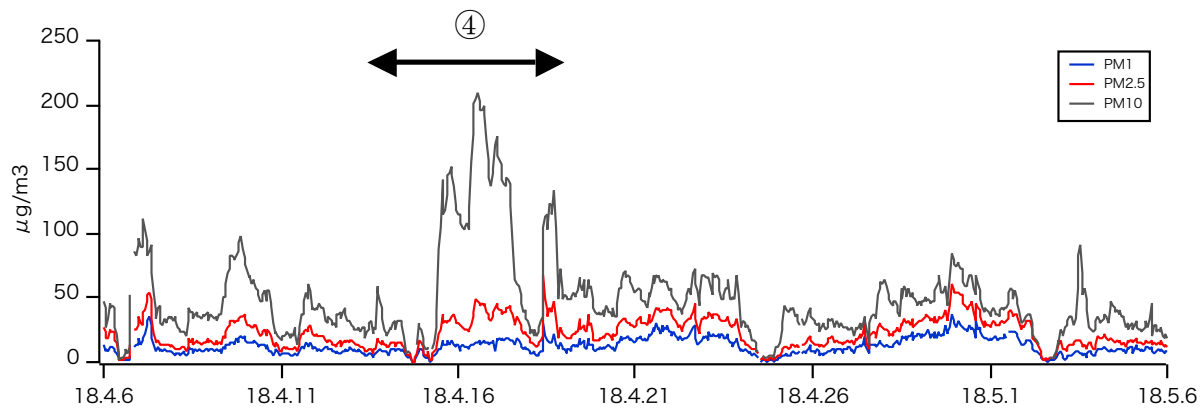


Fig.3.39 2018 年重量濃度の時間値

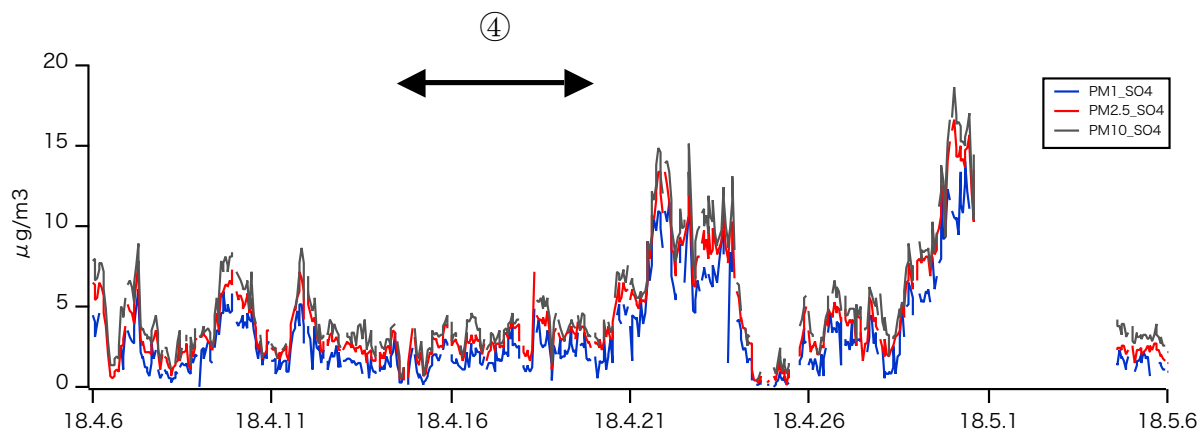


Fig.3.40 2018 年硫酸塩濃度の時間値

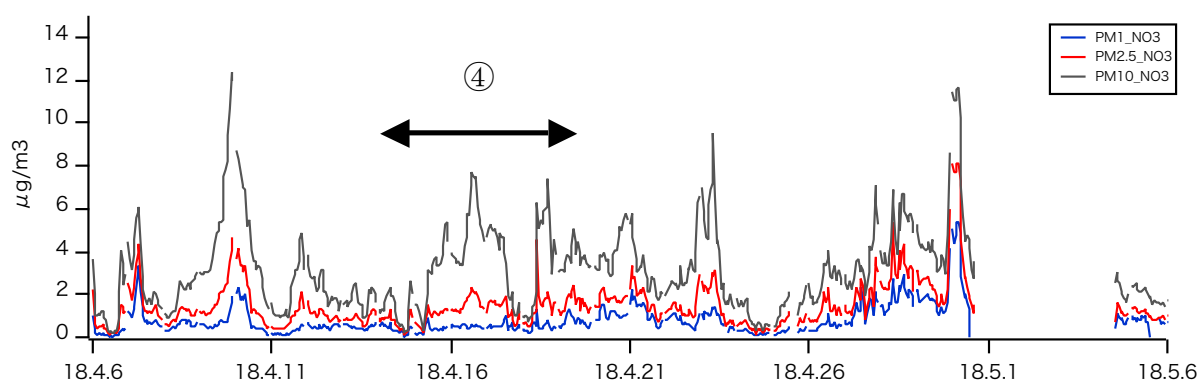


Fig.3.41 2018 年硝酸塩濃度の時間値

第4章 結言

本研究では ACSA および NCSA を用いて PM_{10} 、 $PM_{2.5}$ 、 PM_1 の各モードにおける粒子状物質の動態把握および解析を行った。これまで $PM_{2.5}$ については観測の展開や成分ごとの分析について少しずつ行われてきたが PM_1 についてはこれまでほとんど観測すら行われていなかった。このような状況をふまえ、今回はこれまでほとんど明らかになっていない PM_1 を含む3モードの粒径ごとの解析を行った。以下に得られた結果について要約する。

①日平均値のグラフでは重量濃度は黄砂の影響で春に粗大粒子の大きなピークが見られた。

硝酸塩濃度は夏に濃度が減少し、冬から春にかけて濃度が上昇するという季節変動が見られた。夏に濃度が減少する要因としては粒子状である硝酸アンモニウムが気温上昇によってガス化したためと考えられる。硫酸塩濃度は通年でほとんど季節変動はなく、全体に占める微小粒子の割合が高いことが分かった。冬は越境寄与がほとんどで、大気中で硫酸アンモニウムが形成されたことや、夏は水蒸気が多い大気中で硫酸の生成が促進されたことが原因であると考えられる。

②重量濃度の日平均値と環境基準値との比較では、今回の観測で $PM_{2.5}$ の濃度が環境基準値を超えた日数は2016年では1日、2017年は3日、2018年は12日であった。福岡県における黄砂観測日と比較を行うことで、基準値を超えた日が同じ日は筑紫キャンパスで観測されたものが黄砂による影響で、それ以外の日には越境大気汚染の可能性が高いと考えた。

③月平均値のグラフでは、まず重量濃度において冬から春にかけて濃度が上昇し夏に濃度が減少するという季節変動が明確に見られた。月平均値の割合のグラフでは4・5月に全体に占める粗大粒子の割合が大きいことがわかり、ここでも黄砂の影響を確認できた。

④硝酸塩濃度は月平均値のグラフでも冬から春にかけて濃度が上昇し、夏に濃度が減少するという季節変動がさらに明確に見られた。原因は日平均値と同様で、粒子状である硝酸アンモニウムが夏の気温上昇によってガス化したためであると考えた。

- ⑤硫酸塩濃度は月平均値のグラフでもやはり明確な季節変動は見られなかったが、依然として全体に占める微小粒子の割合が非常に大きく、季節別では最大で春の 57%で最小でも秋の 44%という結果になった。この要因も日平均値のグラフと同様で硫酸アンモニウムの形成によると考えた。
- ⑥時間変動のグラフではすべての季節で共通して重量濃度および硫酸塩濃度はほとんど明確な変動は見られなかった。これは $\text{PM}_{2.5}$ の主成分が硫酸塩であり粗大・微小粒子ともに越境飛来してくるため変動が見られなかったと考えた。
- ⑦硝酸塩濃度は春・秋・冬においては朝方から昼にかけて濃度が上昇し、14 時頃に濃度が減少しているという時間変動が見られた。これは気温が 1 日の中で最も上昇する時間帯に硝酸アンモニウムがガス化した影響であると考えた。
- ⑧OBC についてはすべての季節を通して明け方に濃度が上昇し、日中は濃度が減少し、夜になるにつれ濃度が再び上昇するという時間変動が見られた。これは接地逆転層が形成された影響である。
- ⑨2017 年から 2018 年にかけて大きく 4 回の黄砂イベントが確認された。いずれの場合も粗大粒子の急激な濃度上昇とともに硝酸塩濃度の上昇が確認された。これは黄砂中に存在する炭酸カルシウムと硝酸ガスが反応して非可逆的に黄砂の表面に取り込まれて同時に飛来してきたためである。ほとんどの場合で硫酸塩濃度の上昇は確認されなかったが、2 つ目の黄砂イベントで大幅な硫酸塩濃度の上昇が確認された。

以上のように PM_{10} 、 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} における重量濃度や硫酸塩濃度や硝酸塩濃度などの高時間分解能での動態把握を行うことができた。月平均値や日平均値などを用いて季節変動や成分ごとの特徴などつかむことができたが、時間変動においては特に重量濃度および硫酸塩濃度に関して未解明な部分が多く解明できなかった。これに関してはさらなる観測および解析を行うことで今後明らかにしていく必要があると考えた。黄砂については冒頭で酸性雨との関係についても触れたが、まだ未解明な部分が多いのが現状である。今回の観測では複数回の黄砂の飛来を確認でき、構成成分にはそれぞれ違いがあることが明らかになった。しかし、黄砂飛来時に硫酸塩濃度が上昇する場合などについて詳細まで実態を解明することができなかったため、やはり観測を継続することで解明することが今後の課題になると考えた。

越境大気汚染は東アジアだけでなく地球規模の環境問題となっている。その実態を解明しようとこれまで観測、解析、数値シミュレーション等が行われてきた。近年、その観測および解析そして数値シミュレーションの精度は向上してきたが、本研究のように連続・高時間分解能での観測結果を数値シミュレーションの結果と比較・検討することでさらに信頼性の高い解析および将来予測が可能になってくる。そのため今後引き続きこのような観測や解析等を継続して行うことがこの分野へのさらなる貢献につながると考えられる。

参考文献

- 1) Daniel.J.Jacob 「大気化学入門」 (2002-9-1)
- 2) Itsushi Uno, Kazuo Osada, Keiya Yumimoto, Zhe Wang, Syuichi Itahashi, Xiaole Pan, Yukari Hara, Yugo Kanaya, Shigekazu Yamamoto, and Thomas Duncan Fairlie: 「Seasonal variation of fine- and coarse-mode nitrates and related aerosols over East Asia: synergetic observations and chemical transport model analysis」 *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 14181–14197, 2017
- 3) Zhe WANG, Itsushi UNO, Kazuo OSADA, Xiaole PAN, Shigekazu YAMAMOTO and Yugo KANAYA 「Observations of Aerosols and Trace Gases around the Chikushi Campus of Kyushu University」 九州大学応用力学研究所所報、No.153(113-129),2017-09
- 4) Xiaole Pan, Itsushi Uno, Zhe Wang, Tomoaki Nishizawa, Nobuo Sugimoto, Shigekazu Yamamoto, Hiroshi Kobayashi, Yele Sun, Pingqing Fu, Xiao Tang & Zifa Wang 「Real-time observational evidence of changing Asian dust morphology with the mixing of heavy anthropogenic pollution」 *Nature Scientific Reports* 7, Article number: 335 (2017)
- 5) 鶴野 伊津志、王 哲、弓本 桂也、板橋 秀一、長田 和雄、入江 仁士、山本 重一、早崎 将光、菅田 誠治 「PM_{2.5} 越境問題は終焉に向かっているのか？」 大気環境学会誌 第52巻 第6号(2017)
- 6) 鶴野 伊津志、桑原 昇平、王 哲、板橋 秀一、弓本 桂也、長田 和雄、山本 重一 「ソース・レセプター手法を用いた西日本・日本海沿岸への PM_{2.5} 越境輸送の解析」 *エアロゾル研究*、32(3), 188-198(2017)
- 7) 大原 利眞 「東アジアにおける広域越境大気汚染と日本への影響」 国立環境研究所(2009)
- 8) 環境省:粒子状物質の特性について(微小粒子状物質健康影響評価検討会報告)
<http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y078-02/mat02-1.pdf>
- 9) 環境省:粒子状物質の特性に関する知見の整理
https://www.env.go.jp/air/report/h20-01/mat02_1.pdf

- 10) 菅田誠治:「大気中の物質はどのように運ばれるか」安全工学、52 巻(2013)6 号、p.359-363
- 11) 環境省:「平成 27 年度黄砂飛来状況報告書」(2017-3)
- 12) 溝畑朗、伊藤憲男:「黄砂粒子の化学成分の変質」エアロゾル研究、10(2)、127-134(1995)
- 13) 笠原三規夫、東野達:「大気と微粒子の話—エアロゾルと地球環境—」京都大学学術出版会 (2008-4)
- 14) 日本エアロゾル学会編:「エアロゾル用語集」京都大学学術出版会 (2004-8-1)
- 15) 曹 仁秋、牧野 国義、東野 達、山本 浩平「京都宇治市における硝酸塩、硫酸塩粒子の濃度変動について」大気環境学会誌、第 47 巻 第 6 号 (2012)
- 16) 環境省:「黄砂パンフレット」
<https://www.env.go.jp/air/dss/pamph/pdf/full.pdf>
- 17) 紀元電子工業株式会社 HP:「大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置」
<https://www.kimoto-electric.co.jp/product/pdf/ACSA14.pdf>
- 18) 環境省:「黄砂とその健康影響について」(2018-3)
- 19) 畠山史郎:「長距離越境大気汚染と大気化学反応」ながれ 34(2015) 33-40
- 20) 長田和雄:「黄砂」天気 54(8),697-700,2007-8-31

謝辞

本研究および論文執筆にあたり、指導教員である鶴野伊津志教授より多大なるご協力と懇切丁寧な御指導をしていただきました。心から感謝申し上げます。

また、弓本桂也准教授には適切な御指導や激励をしていただきました。本当にありがとうございました。

王哲助教授にはデータを解析する際に、多大なるご協力いただき、大変お世話になりました。また、原由香里助教授には丁寧な御指導のほか、親身になってアドバイスなどをしていただき精神的にもサポートしていただきました。ありがとうございました。

秘書の檜原さんには研究するにあたって事務手続きなどの面で大変お世話になりました。ありがとうございました。

研究室の皆さん、そしてここまで私を支えてくれた家族にもこの場を借りて感謝の意を表したいと思います。