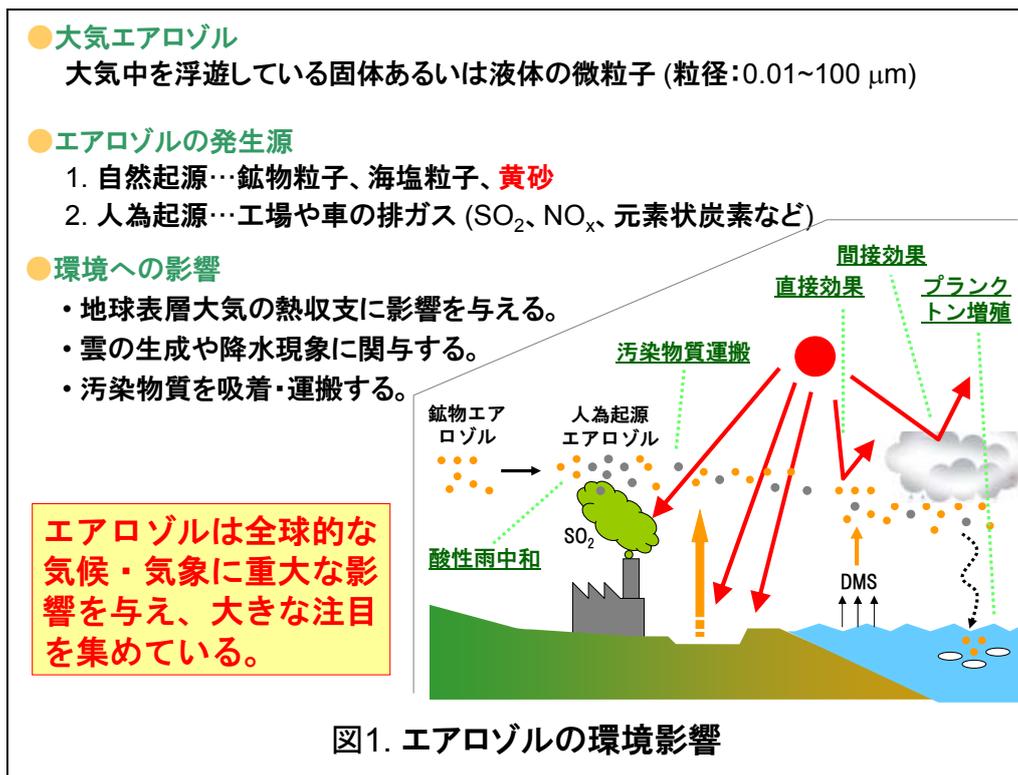


黄砂粒子による酸性雨の中和過程の解明

(「Isotope News」2010年7月号の記事を一部改変)

「黄砂はいい者か悪者か？」

黄砂は、中国の乾燥地域を起源にした鉱物の微細粒子を主としたエアロゾルの一種である（エアロゾルの環境影響については図1を参照）。主に春に発生し東アジア地域に降下するが、その一部は太平洋を横断することはおろか、地球を2周半することが最近の研究では報告されている。黄砂の社会的影響や環境影響は、中国、韓国、日本などではよく報道され、主に「やっかいもの」ととらえられている。例えば、発生源に近い中国や韓国では、黄砂の発生により視程が短くなり、交通機関に大きな影響を与える一方、黄砂の吸引による健康被害も頻発している。また農作物への被害や洗濯物などへの汚れの付着などが取り沙汰される。日本ではこうした直接的な影響以上に、黄砂が汚染物質を運搬する点から、越境環境問題としてとらえられる場合が多い。



一方近年では、黄砂による日射の直接的散乱や雲核形成能力による雲の増加に起因する日射の減少などから、地球冷却に寄与する可能性が指摘されている。また植物プランクトンの増殖が鉄により制限されている遠洋の海域 (High Nutrient - Low Chlorophyll; HNLC 海域) では、黄砂の飛来が重要な鉄の供給源であり、最終的には植物プランクトンによる二酸化炭素の吸収効果に影響を与え、黄砂も含めた鉄に関連する研究が世界的に活発に行われている。また、中国の砂漠は世界の他の砂漠に比べて炭酸カルシウムの含量が多く、酸性

雨を中和する能力があることも知られている。このように、黄砂が持つ影響には悪い点ばかりでなく、良い点もあることが分かる。黄砂自体は自然現象であり、地球システムの中で一定の役割を持って存在していると考えられることもできよう。

「黄砂が関わる化学反応」

しかしながら、これらの黄砂の環境影響は、化学的プロセスが必ずしもはっきりしておらず、そのため実際にどのような影響があるかを定量的に解析するのは必ずしも容易ではない。黄砂の化学的研究にはバルク濃度の分析を用い、元素の相関関係から化学反応を推定している場合が多い。元素分析の機能を持つ電子顕微鏡による研究も多いが、この場合真空系に試料を導入することで化学形が変化する可能性があるし、そもそも黄砂粒子は異なる成分が凝集して粒子を形成しているため、電子顕微鏡によって異なる粒子別に分析できているとは限らない。一方でエアロゾルは、粒径の大小がエアロゾルの起源と直接関係しているため、粒径別に分析することは重要である。

これらの現状から、適切な方法を利用して元素の化学種解析を黄砂粒子に対して行うことは、黄砂の環境影響を化学的に明らかにする上で重要である。利用できる化学種解析法としては、主成分元素であればX線回折法により多くの情報が得られるが、それでも定量性には劣るし、粒径別に分けて採取した試料では試料量が少なく、適用するのが難しい。その他、赤外分析法なども適用可能であろうが、我々はX線吸収微細構造法（XAFS法）による化学種解析をエアロゾル試料に対して進めている（図2）。

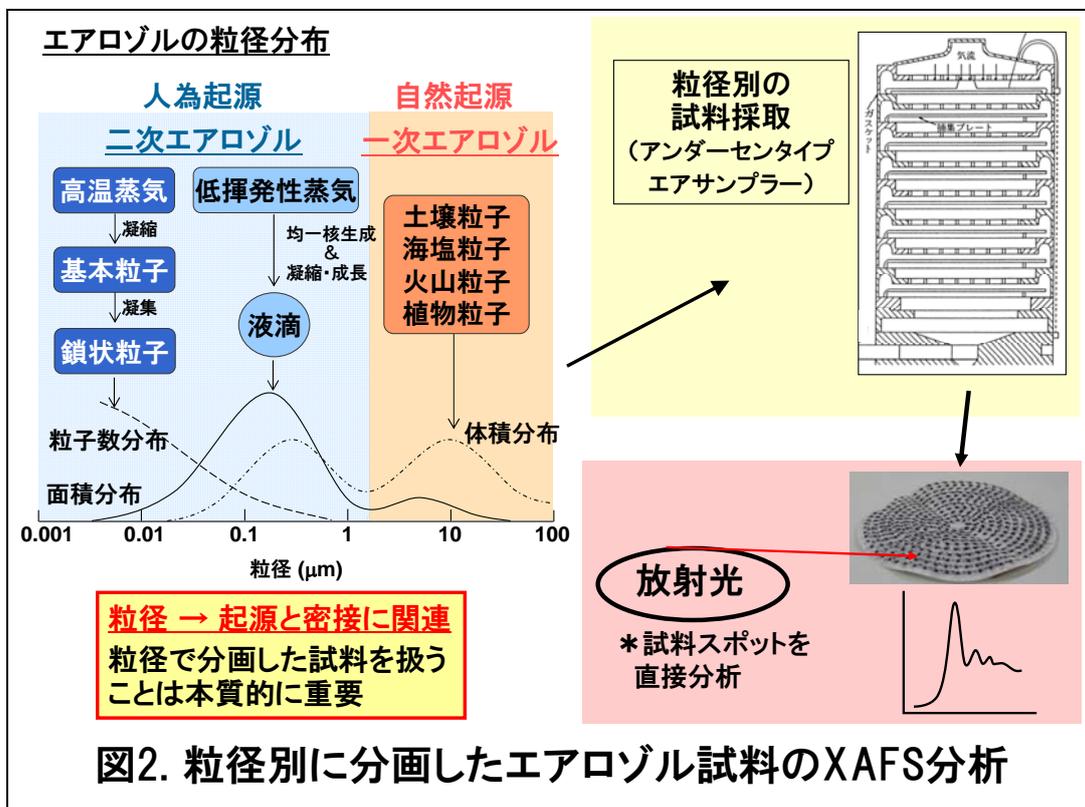
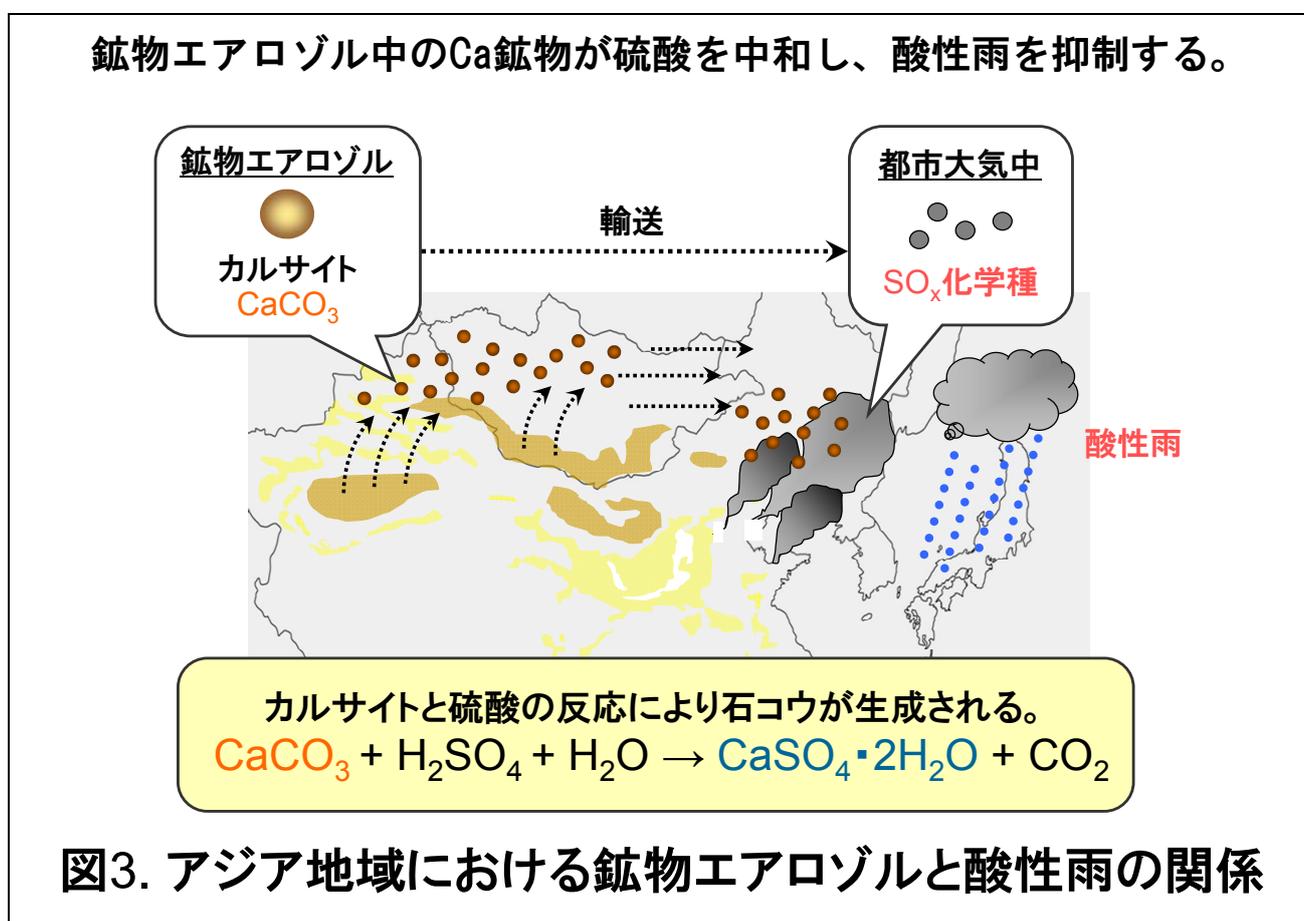


図2. 粒径別に分画したエアロゾル試料のXAFS分析

この方法は、(i) 対象元素の情報が選択的に得られる、(ii) 常温常圧で測定できる、(iii) 必要な試料量が少ない、(iv) スペクトル解析により対象元素の化学種の混合比が分かる、(v) 非晶質でも検出できる、などの特徴がある。粒径別に採取した試料は、試料採取用フィルター上に数 mm のスポット状で得られる。そこで、このスポットに X 線を直接照射し XAFS スペクトルを得れば、粒径別にエアロゾル中の様々な元素の化学種を決定できる。我々は、黄砂や人為起源エアロゾル試料中のイオウ、カルシウム、鉄、亜鉛などの元素に XAFS 法を適用し、エアロゾルの環境影響に関する研究を行っているが、ここではカルシウムとイオウの X 線吸収端構造 (XANES) から得られた情報に基づいて、黄砂による大気中の硫酸の中和過程に関する研究成果を紹介する。なお XANES は、XAFS のうち吸収端近傍の構造のことを指す。

「カルシウム化学種の変化」

カルシウムの K 吸収端 XANES を粒径別に分けたエアロゾル試料に適用した例の一部を示す。試料として、2002 年 3 月に起きた黄砂を含むと考えられる試料を用いた。この時の黄砂はタクラマカン砂漠などで起きた大規模なダストストームが起源と考えられ、試料はタクラマカン砂漠近郊のアクス、中国東部の北京、日本のつくばで連続的に採取されたものである(図 3)。



後方流跡線解析や地殻由来の元素の比（例えばFe/Al比など）などの検討から、これらは同じ黄砂粒子が東に運ばれるに従って採取された一連のものであると考えられた。カルシウムのK吸収端XANESは、カルシウムの化学種に敏感で、同じ炭酸カルシウムでも方解石、アラレ石、ファーテライトを区別することもできる（図4）。

アクスで採取された試料では、1 μm以上の粒子は砂漠起源の鉱物であると考えられ、カルシウムを含む鉱物として灰長石なども含め様々な可能性を考慮したが、スペクトルの類似性から90%以上が方解石であり、残りは石膏（硫酸カルシウム）であると推定された。この石膏は砂漠に元々含まれていたものと考えられる（後述）。この黄砂が東に運ばれたものと考えられる青島の試料では、XANESスペクトルは大きく変化し、カルシウム鉱物に占める石膏の占める割合が（粒径にもよるが）40-60%程度に上昇し、さらに東進したつくばでは、50-70%程度となった。

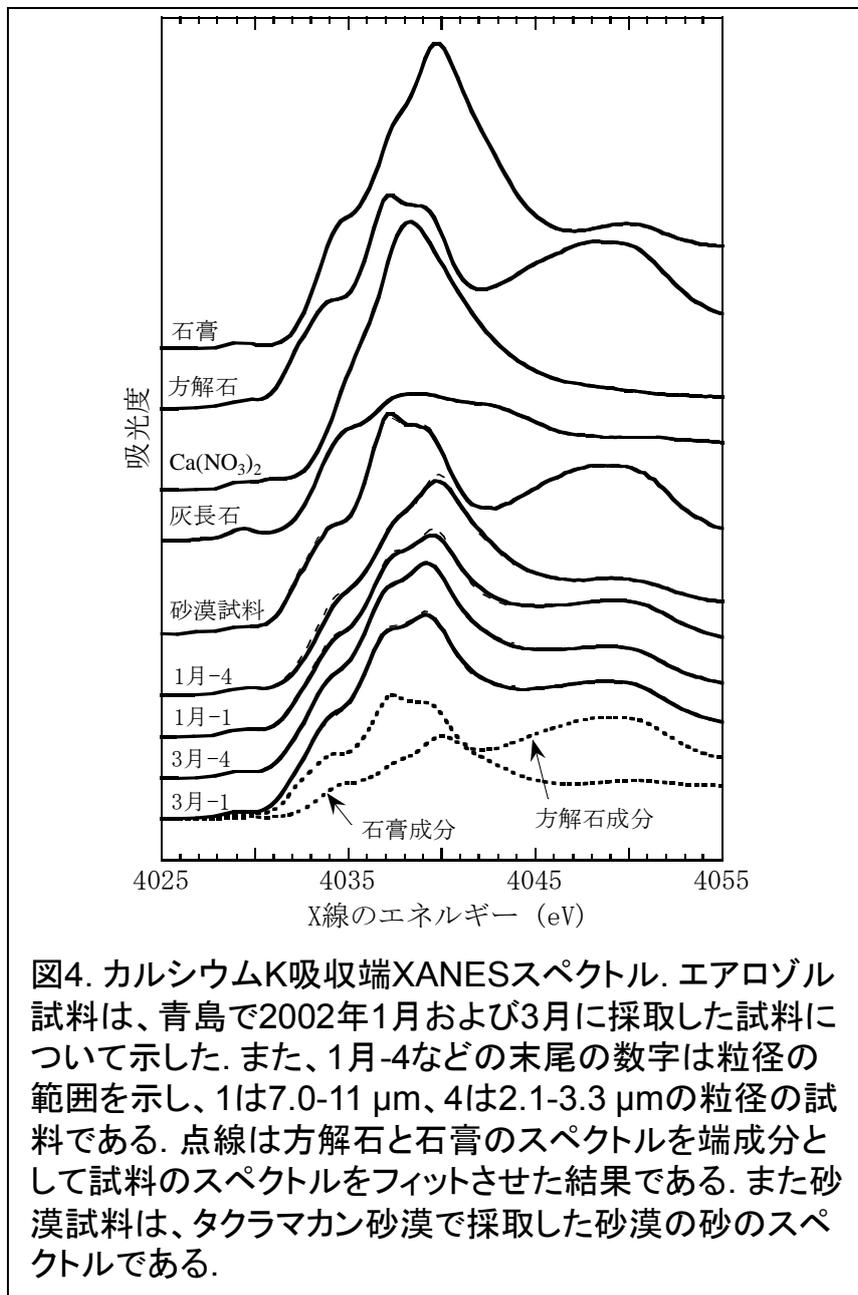
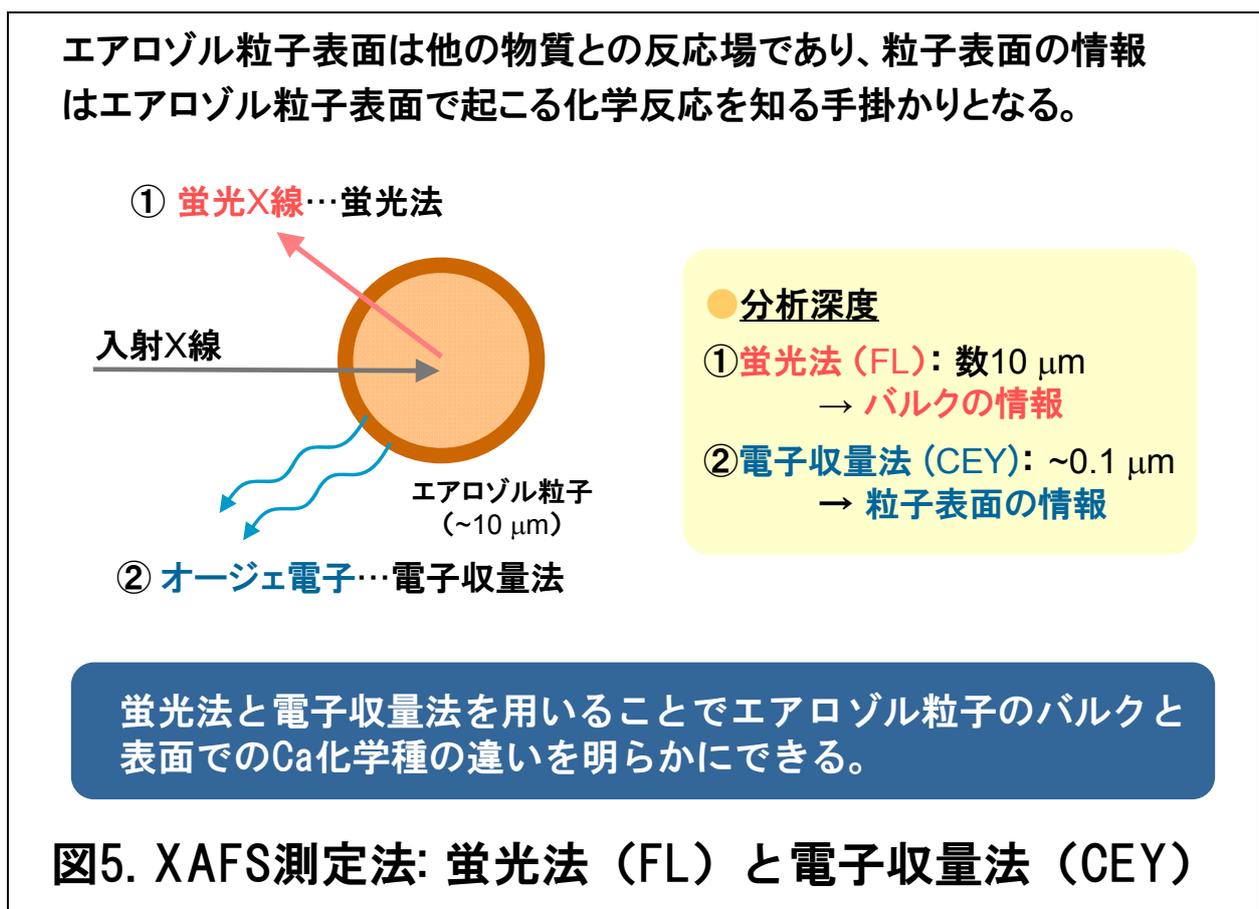


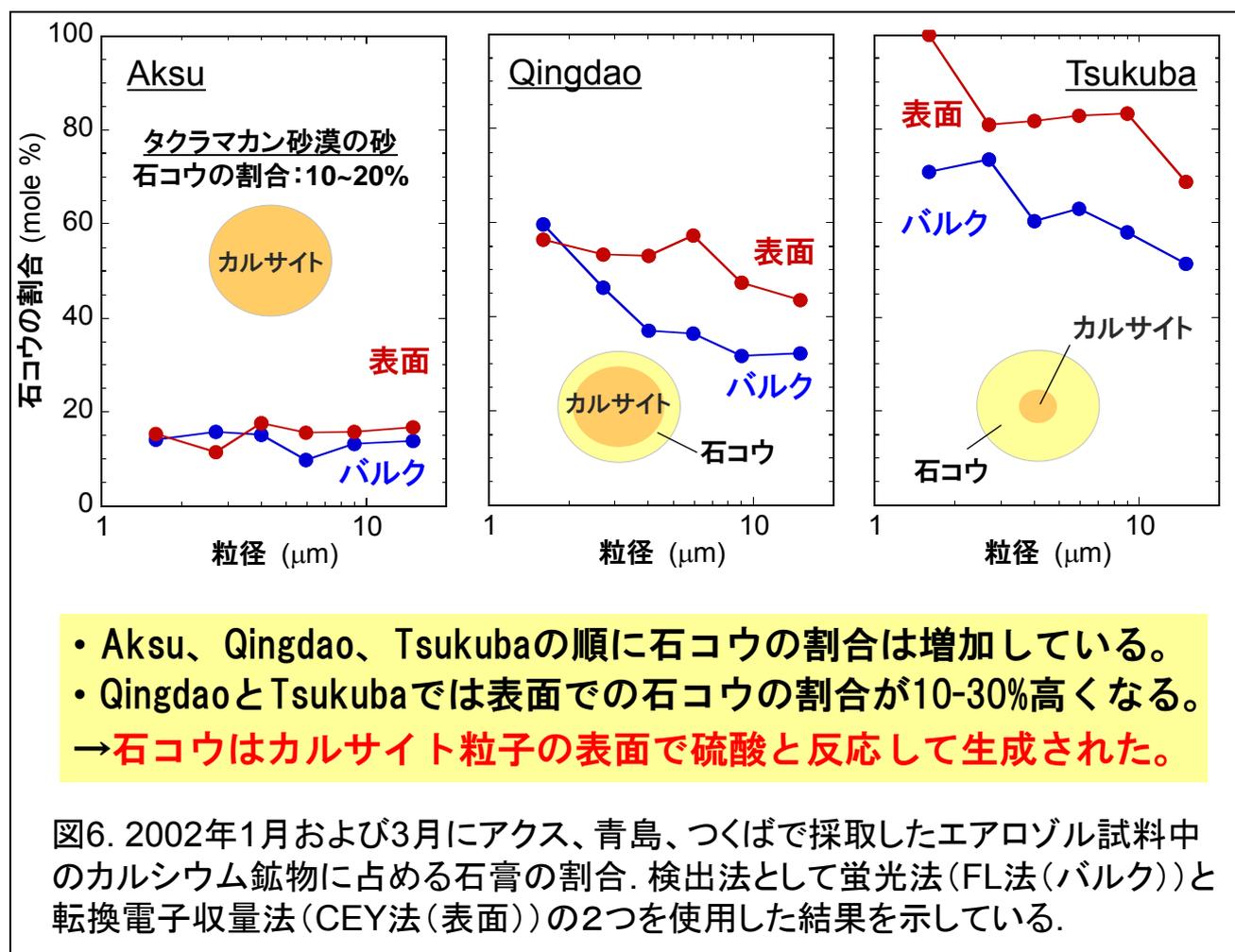
図4. カルシウムK吸収端XANESスペクトル. エアロゾル試料は、青島で2002年1月および3月に採取した試料について示した. また、1月-4などの末尾の数字は粒径の範囲を示し、1は7.0-11 μm、4は2.1-3.3 μmの粒径の試料である. 点線は方解石と石膏のスペクトルを端成分として試料のスペクトルをフィットさせた結果である. また砂漠試料は、タクラマカン砂漠で採取した砂漠の砂のスペクトルである.

「粒子表面から進む中和反応」

これらは、黄砂の長距離輸送途上で方解石が大気中の硫酸と反応して石膏を生成した結果と考えることができる。一方で、各試料採取地で局所的に石膏の粒子が黄砂に着け加わった可能性を否定はできない。そこで XANES 法の検出方法として転換電子収量法 (CEY 法) を用いた。ここまでで述べた結果は蛍光法 (FL 法) で測定したものであり、X 線の吸収に伴って発生する蛍光 X 線を検出することで XANES スペクトルを得ていた。FL 法では、蛍光 X 線の侵入深度は $10\ \mu\text{m}$ 以上で黄砂粒子のサイズよりも深いので、バルク分析である。しかし CEY 法は、オージェ電子に由来する信号を検出するが、この場合電子の分析深度は $0.25\ \mu\text{m}$ より浅いため、表面敏感な手法となる (図 5)。CEY 法で得られた石膏の割合は、FL 法での結果よりも系統的に大きく (図 6)、石膏が方解石表面にできていると考えられる。方解石が大気中で硫酸により中和される場合、粒子表面から反応していくと考えられるので、この CEY 法の結果は、長距離輸送途上の黄砂粒子表面で中和反応が進行したことを示唆するものである。



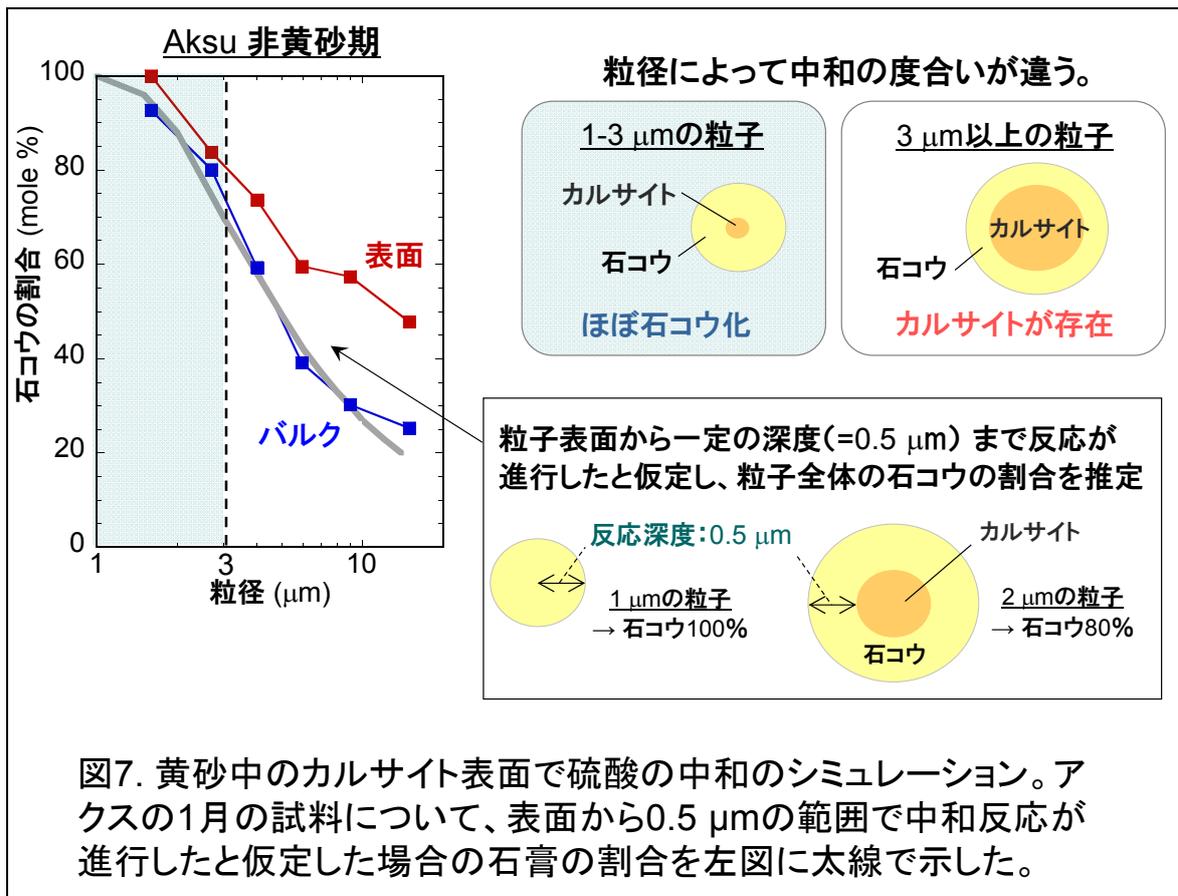
また3地点を比べると（図6）、黄砂の供給が多い黄砂期において、アクスでは石膏がバルクと表面で同じであり、これはアクスのエアロゾル試料は砂漠近傍から供給されており、ここでの石膏の割合はもともと砂漠に含まれていた石膏の割合を示すものと考えられる。FL法とCEY法が同じ石膏の割合を示すことは、表面での反応が進行していないことを示している。一方、青島やアクスでは、CEY法で得られた石膏の割合の方が大きく、この2地点では粒子表面からの中和反応が進行していたことを示す。



- Aksu、Qingdao、Tsukubaの順に石コウの割合は増加している。
- QingdaoとTsukubaでは表面での石コウの割合が10-30%高くなる。
- 石コウはカルサイト粒子の表面で硫酸と反応して生成された。

図6. 2002年1月および3月にアクス、青島、つくばで採取したエアロゾル試料中のカルシウム鉱物に占める石膏の割合. 検出法として蛍光法 (FL法 (バルク)) と 転換電子収量法 (CEY法 (表面)) の2つを使用した結果を示している.

一方、冬期ではアクスでも表面からの中和反応が進行していることを示す結果が得られている。アクスで冬季（2002年1月）に採取された試料では、1 μm付近でほぼ完全に石膏化しているので、表面から0.5 μm（1 μmの粒子の半径）まで方解石の中和が進むと仮定すると、石膏の割合は図7aの太線のようになり、蛍光法で得た実測値のパターンをよく再現している。このことから、方解石表面から中和による石膏化が進行していくと考えられる。一方、先に述べた黄砂期のアクスでの石膏の割合（図4aの3月の結果）は、粒径に対する依存性がないので、これはタクラマカン砂漠から直接もたらされたものと考えられる。



「中和効果の影響」

採取された試料と水を混合して pH を測定すると、非黄砂期の方が pH が低く、採取地点別ではアクス>青島>つくばの順に pH が低下し、黄砂中の炭酸カルシウムによる中和効果が働いていることが分かる。中国から発生する鉱物エアロゾルと硫酸の前駆体である SO₂（人為起源）の発生量を比べると、9割近くの硫酸を中和できる炭酸カルシウムが乾燥地域から供給されている計算になる。黄砂の供給量の時期的な変動や NO_x などの他の酸性物質の寄与

もあるので、上の計算は大雑把なものであるが、黄砂による中和効果は意外と大きいことが分かる。

一方で、イオウの化学種もイオウ K 吸収端 XANES から調べると、石膏と硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が主要な化学種であり、粒径が小さな成分ほど硫酸アンモニウムの割合が高いことが分かった。粒径が小さな成分は大気中で生成したエアロゾルであり、ガス状ないし液滴状のアンモニアと硫酸が反応してエアロゾル化したと考えられる。バルクでの (硫酸アンモニウム)/(石膏) の比は、大気中のカルシウム濃度 (= 初期的には炭酸カルシウムの濃度) が大きいほど減少することも分かった (図 8)。硫酸アンモニウムは代表的な硫酸エアロゾルであり、吸湿性で雲核形成能力があるため、地球寒冷化効果がある。そのため、炭酸カルシウムは中和効果の一方で、硫酸アンモニウムの生成とその地球寒冷化効果を抑制する可能性もある。

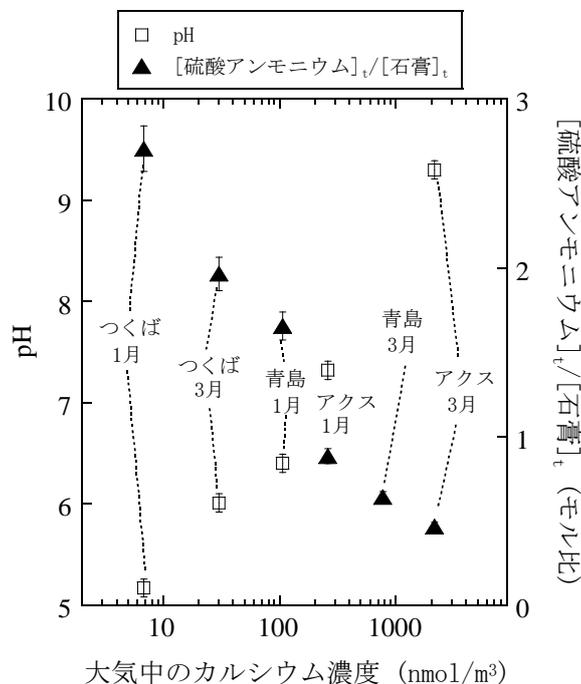


図8. 大気中のカルシウム濃度に対するエアロゾルのpHおよび硫酸アンモニウムと石膏の総濃度(全粒径の総和)のモル比の関係.

以上述べてきたように、XANES 法でカルシウムやイオウの化学種を丹念に調べることにより、エアロゾルが関与する化学的素過程がより詳細に明らかにできることが分かる。我々は他にも、固液界面での元素の化学状態や岩石中の微量元素の化学状態を明らかにすることで、水圏環境問題のメカニズム解明や地球の進化過程の解明などを行っている。こうした分子レベルの情報を蓄積することで地球や環境のマクロな問題を解決する分野は分子地球化学と呼べ、今後の地球化学・環境化学の重要な発展の方向性のひとつであろう。