

報 文

## アジア工業都市における黄砂降下物の元素分析並びに 硫黄の化学状態分析

田辺 晃生<sup>®1</sup>, 田中 洋一<sup>1</sup>, 田中 大策<sup>1</sup>, 谷口 祐司<sup>1</sup>, 豊田 仁寿<sup>1</sup>,  
河合 潤<sup>1</sup>, 石井 秀司<sup>1</sup>, 劉 振林<sup>1</sup>, 位不拉音伊里夏堤<sup>1</sup>,  
早川慎二郎<sup>2</sup>, 北島 義典<sup>3</sup>, 寺田 靖子<sup>4</sup>

### Distribution of chemical elements and chemical states of sulfur on kosa particles fallen in Asian industrialized cities

Teruo TANABE<sup>1</sup>, Yo'ichi TANAKA<sup>1</sup>, Daisaku TANAKA<sup>1</sup>, Yuji TANIGUCHI<sup>1</sup>, Masatoshi TOYODA<sup>1</sup>,  
Jun KAWAI<sup>1</sup>, Hideshi ISHII<sup>1</sup>, Chenlin RIU<sup>1</sup>, Yibulayin YILIXIATI<sup>1</sup>,  
Shinjiro HAYAKAWA<sup>2</sup>, Yoshinori KITAJIMA<sup>3</sup> and Yasuko TERADA<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-8501

<sup>2</sup> Hiroshima University, 1-4-1, Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739-8527

<sup>3</sup> High Energy Accelerator Research Organization, KEK-PF, 1-1, Ooho, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0801

<sup>4</sup> Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1, Kohto, Mikazuki-cho, Hyogo 679-5198

(Received 7 July 2004, Accepted 16 September 2004)

Sand particles of Taklamakan Desert, China loess sample CJ-1 prepared by NIES and kosa particles that had fallen in the cities of Harbin and Shenyang were characterized in terms of the distribution of contained elements by the "synchrotron EDX" method at SPring-8, in addition to the familiar SEM-EDX method. To examine the chemical valence state of sulfur on these particles, the X-ray absorption spectra were measured at the KEK-PF in Tsukuba. The kosa particles of Harbin and Shenyang were contaminated with sulfur, chlorine, phosphor or titanium, although the major components of silicon, aluminum and iron were similar to the reference samples of Taklamakan desert and CJ-1. All of the kosa particles in which sulfur or chlorine were detected contained calcium. A comparison of synchrotron- and electron-excited spectra revealed that heavy metals of Cr, Mn, Fe, Ni are very sensitively detectable in synchrotron radiation, in contrast to the fact that EPMA seems to have a superiority in the detection of light elements: Mg, Al, Si. Sulfur on the particles of Harbin or Shenyang is mainly in the form of the 6+ valence; the 4+ valence state of sulfur was also found on a sample of Shenyang. Sulfur of the 6+ valence state was weakly detected in the sand of Taklamakan desert maybe in the adsorbed form on the surface of particles.

**Keywords** : characterization of kosa particles ; synchrotron radiation ; XRF ; EDX ; SEM.

## 1 緒 言

2001年に国連に提出されたIPCC(気候変動に関する政府間パネル)の第3次評価報告書では、21世紀の地球環境(地球温暖化)を適切な状態に戻すため、政治的・経済的・科学的な政策・知見を深める必要性が緊急課題として指摘されている。そのために地球温暖化に関する様々なモ

<sup>1</sup> 京都大学大学院: 606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

<sup>2</sup> 広島大学大学院: 739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

<sup>3</sup> 高エネルギー加速器研究機構 PF: 305-0801 茨城県つくば市大穂1-1

<sup>4</sup> 高輝度光科学研究センター: 679-5198 兵庫県三日月町光都1-1-1

Table 1 Kosa samples

Sample number	Collection site
1	Taklamakan desert
2	Huining loess area (CJ-1)
3	City of Harbin
4	City of Shenyang

デルシミュレーションが試みられているが、まだまだ予測精度の低いことが懸念されている。その主要な原因の一つが温暖化の放射強制力に関する評価が不十分な点であり、なかでもエアロゾルについては「科学的理解の水準が非常に低い」という評価が下されている<sup>1)</sup>。このような指摘を受けて、世界各地でエアロゾルに関する研究が進められている。特に黄砂エアロゾルに関しては、中国の砂漠地帯、黄土地帯を起源とするため、航空機を用いた大規模な共同研究などが行われ、飛来する黄砂粒子の空間分布などが詳細に調べられつつある<sup>2)~7)</sup>。その中で、黄砂エアロゾル粒子の表面は様々な物質を吸着させるため、酸性雨の影響に対する各種の効果について検討がなされ、森林枯死との関係などについても議論が深められている<sup>8)~10)</sup>。

このように黄砂エアロゾルの問題を地球環境の視点からアプローチすることは大切であり、その重要性が認識されつつある。しかし、一方、黄砂エアロゾルは大気浮遊状態から最終的には大地に降り注ぎ、地域の人間・生物に大きな影響を与えている可能性がある。したがって、黄砂エアロゾル粒子の表面状態を正確に把握しておくことは、地域の環境問題を考えるうえでも非常に重要である。黄砂エアロゾル粒子の表面状態といった場合、生体や植生にとって特に問題になると考えられるのは重金属元素と各種の酸成分の分布である。そこで中国で採取された黄砂エアロゾル粒子について、個々の粒子表面における元素分布を測定するとともに、酸成分の中で主要構成物である硫黄の化学状態を調べることにした。硫黄は-2, 0, 4, 6 価と様々な原子価状態をとることが知られており、黄砂エアロゾル粒子における化学状態を明らかにすることは、生物に対する環境科学的な影響を解明する上でも、また、物理化学的な基礎知識としても興味をもたれるところである。

## 2 実験

### 2.1 試料

黄砂エアロゾル試料として、中国東北部の工業都市であるハルビンと瀋陽において採取したものを用意した。いずれも4階建てのビルの屋上に簡易容器を置き、自然落下状態で採取したものである。また、比較試料として、中国の西域にあるタクラマカン砂漠の表面層から採取した砂、及び国立環境研究所が中国と共同で準備した「黄土標準試

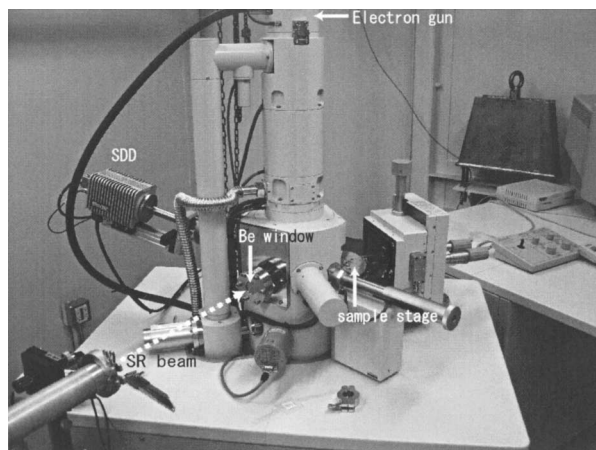


Fig. 1 Synchrotron EDX setup at SPring-8 BL37XU

料 CJ-1」の2種類を採用した。黄土標準試料は、黄河上流域のトングリ砂漠近くにある黄土高原において、深さ2 m 付近の黄土層から採取して均質化したものである<sup>11)</sup>。以上、黄砂エアロゾルに関連する試料として4種類の土壤系粒子を用いることとした。まとめて Table 1 に示す。

### 2.2 実験方法

試料粒子表面の元素分布については、日立製の電子線プローブマイクロアナリシス (EPMA) 装置 S3500H で測定した。更に微量の重金属元素の分布を詳細に調べるため、高輝度放射光施設 SPring-8 のビームライン BL37XU に設置した新しい「Synchrotron エネルギー分散 X 線分光 (EDX)」を利用した<sup>12)</sup>。これは単一粒子を観察しながら電子線励起による X 線スペクトルと放射光励起によるスペクトルを比較検討できるようになっている。分析装置周辺の写真を Fig. 1 に示す。光源リングの放射光取り出し口から約 50 m にあるハッチにおいて、ビームライン上に通常の走査型電子顕微鏡 (SEM) を設置し、アンジュレーターで高輝度に増強された白色 X 線を厚さ 10  $\mu\text{m}$  のベリリウム箔を通してチャンパー内に入射させるようになっている。SEM 試料台に導電性の両面テープをはり、その上に1個だけ試料粒子が存在するように準備してある。入射 X 線に対して試料台を水平に保つ幾何学的配置を選択した。まず SEM 像を観察しながら試料台の位置関係を確認し、その後 Si(111)2 結晶モノクロメーターで 9 keV のエネルギーに単色化され、スリットでほぼ 100  $\mu\text{m}$  径に絞られた放射光を入射させる。シリコンドリフト検出器 (SDD) で蛍光 X 線を検出し、その強度をモニターしながら試料台を前後左右並びに上下に移動させて放射光を確実に試料粒子に照射させていることを確認した後、スペクトルを測定した。

次に、試料表面における硫黄の化学状態を調べるため、

放射光施設 KEK-PF におけるビームライン BL11B を利用して X 線吸収分光を測定した。ここでは硫黄の K 吸収端付近のエネルギーを有する単色 X 線を試料に照射し、発生する蛍光 X 線を測定すると同時に、放出される電子の個数を試料電流として測定できるようになっている<sup>13)~16)</sup>。実験配置の概略図を Fig. 2 に示す。今回は真空 2 結晶分光器として Ge(111) 結晶を用いて軟 X 線領域の単色光を得た。また、窓材による吸収をなくすために光源リングと

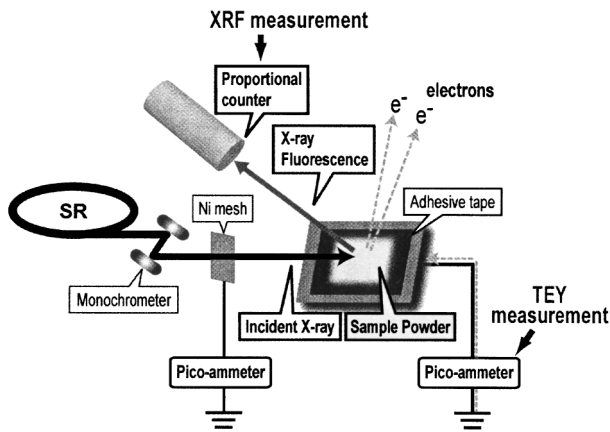


Fig. 2 Schematic illustration of experimental arrangement at KEK-PF BL11B

の間にベリリウム窓がない設計になっている。銅製の試料台に約  $5 \times 10$  mm の導電性両面テープで試料粒子を塗布し、約  $10^{-6}$  torr の真空度に保ったチャンバーに設置する。分光結晶を回転させて入射する放射光のエネルギーを 2450 ~ 2550 eV の範囲で変化させ、発生する蛍光 X 線を比例計数管で、また、試料電流をピコアンメーターで計測した。入射 X 線の強度をチャンバーに入る直前に設置した Ni メッシュを通して計測しており、蛍光 X 線収量 (XRF)、電子収量 (TEY) 共に入射 X 線強度でノーマライズして入射強度の変動による影響を少なくしてある。蛍光 X 線と電子が試料内部から飛来して表面を離脱するまでの距離の違いから、蛍光 X 線は粒子表面から数百 nm 以上の深さの層、試料電流値は数 nm の層をそれぞれ代表する情報を表している<sup>13)</sup>と考えられ、したがって、硫黄の化学状態について試料粒子の深さによる違いを調べることができると期待される。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 SEM-EDX による元素分布測定

3.1.1 SEM 観察 用いた 4 種類の試料粒子の SEM 写真を Fig. 3 に示す。sample 1 の試料は粒径が数十~数百  $\mu\text{m}$  と大きいものが多く、表面は比較的滑らかである。風化があまり進んでおらず鉱物粒子がやや細かく砕けただ

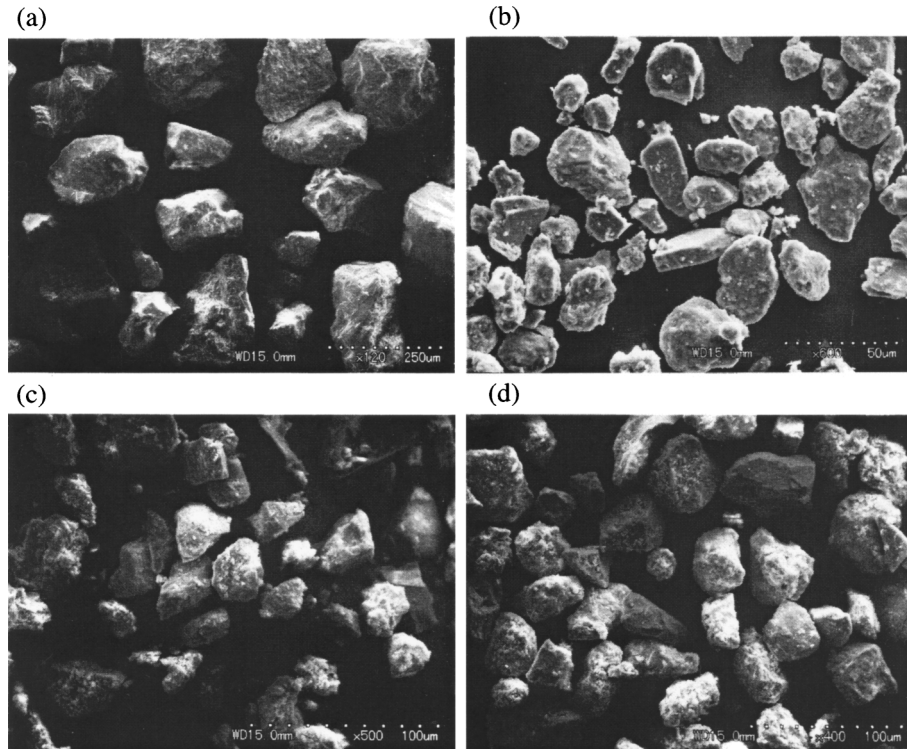


Fig. 3 SEM images of sample particles  
(a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3 and (d) sample 4



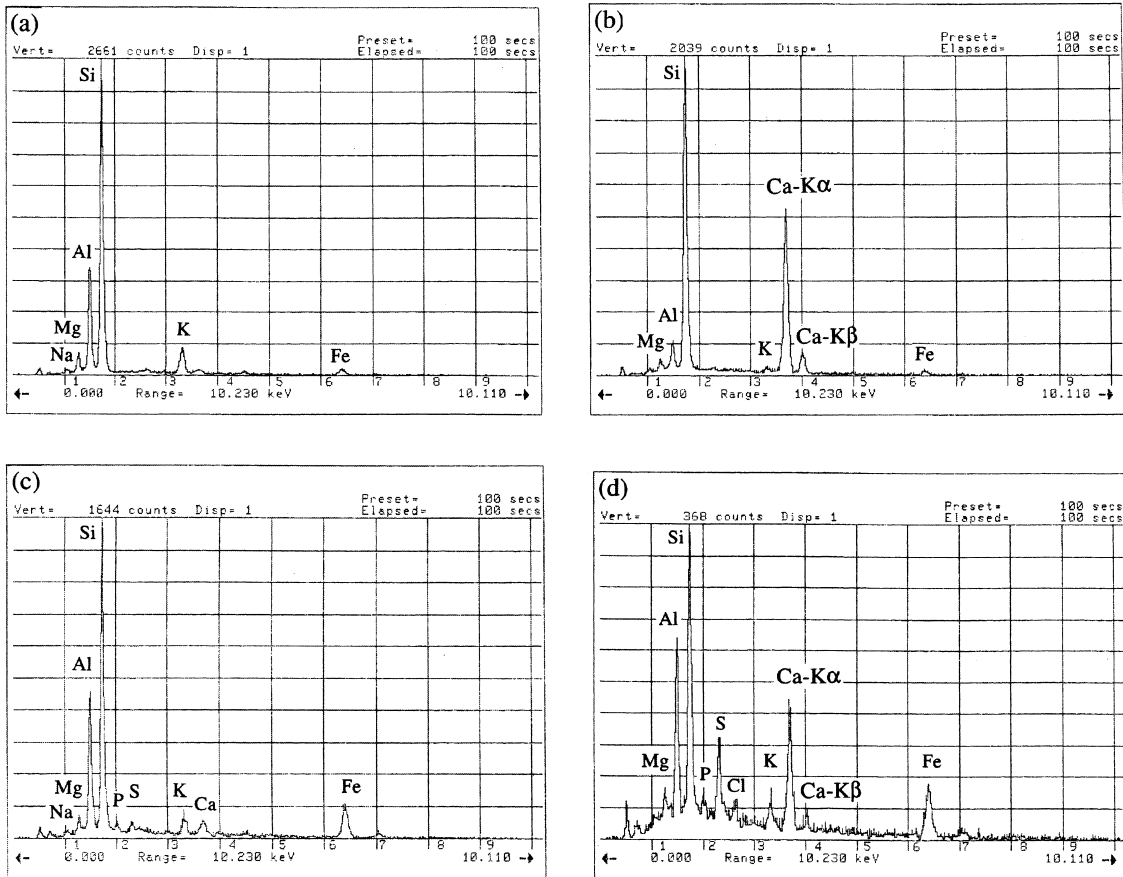


Fig. 4 EDX analyses of samples

(a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3 and (d) sample 4

けの様相を示している。sample 2 の試料は<sup>ふるい</sup>篩にかけてあるため粒径が数十  $\mu\text{m}$  のものが多く、表面は sample 1 に比べてやや粗い。劈開した粒子も見られるように少し風化が進み、粘土質の鉱物が生成しつつあるものと思われる。一方、黄砂エアロゾル粒子として採取した sample 3, sample 4 は粒径がいずれも数十  $\mu\text{m}$  で表面状態もお互いによく似ているが、参照試料 sample 1, sample 2 よりも粗くなっており、自然風化以外の化学反応が一部で進行しているものと推察される。

**3・1・2 EDX 分析** 次いで、これらの粒子について EDX による元素分析を行い、その代表的なスペクトルを Fig. 4 に示す。sample 1, sample 2 は主要成分が Al, Si であり、岩石鉱物の主成分アルミノシリケートであることを示している。その他、K, Ca の含有量に少し差があるように見える。しかし、Fe 以外の重金属は検出されていない。一方、工業都市ハルビン、瀋陽で採取した試料 sample 3, sample 4 には sample 1, sample 2 で検出された元素以外に S や Cl, Ti など存在している。すなわち、大都市における外因的な付加物である酸の成分や Fe 以外の重金属も検出されるようになっている。ただし、Fig. 4

で示したスペクトルは代表的なものである。sample 1, sample 2 と sample 3, sample 4 で大まかな含有元素の違いは明確であるが、同じ試料に属していても分析した粒子によっては検出される元素の種類と強度（濃度）がかなり異なるものがある。そこで、できるだけ多くの粒子を分析し、検出された含有元素の割合によって分類する試みを行った。合計 155 個の粒子を分析し、その結果を Table 2 にまとめて示してある。

sample 1, sample 2 の分析結果から分かるように、主成分である Al, Si 以外に K, Na が頻繁に検出されるのは、アルカリ長石が土壌の基本鉱物であるためである。これはカリ長石  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ 、曹長石  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  を端成分とする固溶体で、一般に  $(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  で表される。sample 1, sample 2 は組成がよく似ているが、しかし決定的な違いは Na と Ca の含有割合である。sample 1 では Na と Ca を検出した粒子の割合はそれぞれ 29% と 6% であるのに対して、sample 2 ではその比が逆転し 9%, 44% となり、Ca を含有する割合がかなり多くなるとともに、Mg と Fe の共存する鉱物が多いのを特徴としている。また、Al が検出されなくて Si, Mg, Fe がみられるときには  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$

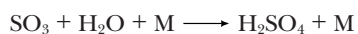
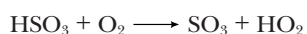
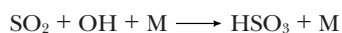
Table 2 Classification of samples in terms of contained elements

Sample number (number of particles examined)	Fraction of particles in which elements are detected		
	80%<	30~70%	<15%
sample 1 (35)	Si, Al	Mg, Fe, Na, K	Ca, S
sample 2 (32)	Si, Al	Mg, Fe, Ca, K	Na
sample 3 (44)	Si, Al, K, Ca	Mg, Fe, Na, S, Cl	Ti
sample 4 (44)	Si, Al, Mg, Ca	Fe, Na, K, S, Cl	Ti, P

と  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  固溶体であるカンラン石などから構成されている粒子であると考えられる。

一方, sample 3, sample 4 は土壌起源の粒子に特有の組成を有しているが, sample 1, sample 2 と異なる点は, 工業都市に特有の汚染物質を起源とする S や Cl, Ti が検出されることである。ただし, シリカやカリ長石と思われる粒子も多く存在しているので, すべての粒子が S などを吸着しているわけではない。sample 3 では, S が検出された粒子の割合は 52% で, Cl は 34% で検出されている。一方, sample 4 では S が検出された粒子の割合は 61% であるが, Cl と P がそれぞれ 36%, 7% で検出されている。しかしいずれの試料においても特筆すべきことは, S や Cl, P が検出される粒子には必ず Ca が存在している点である。特に S と Ca が共存することを考えると, S 含有物質が粒子中の Ca 成分と反応して粒子に付着すると考えられる。

一般に, 大気中の  $\text{SO}_2$  が酸化して水蒸気あるいは雨滴中に溶けて硫酸イオンとなる反応は



と理解されている<sup>17)</sup>ように, OH 基,  $\text{O}_2$  分子並びに触媒としての金属 (イオン) M が関与している。したがって, 硫黄の吸着過程として, 大気中の  $\text{SO}_2$  が酸化して生成した硫酸イオンがカルサイトやアルミノケイ酸塩鉱物中の Ca と反応して粒子表面に  $\text{CaSO}_4$  などの形で存在しているか, あるいは粒子表面の Ca 成分が上記反応の触媒 M として働き, 最終的に粒子表面で硫黄化合物として存在しているのではないかといった推察ができる。しかし一方, 大気中の硫酸アンモニウムとカルサイトが反応するのではないかという研究<sup>18)</sup>が報告されており, 現段階では反応メカニズムについてこれ以上述べることはできない。

また, Ca を含有する粒子の割合が多いことから, タクラマカン砂漠の砂などよりも黄土地帯から飛来してきた黄

砂粒子が降下してきた可能性が高い。また, sample 3, sample 4 では, sample 1, sample 2 では見られなかった元素として Ti が挙げられる。産業活動に依存した現象であると思われるが, それを明らかにするにはより詳細な重金属元素の分析が必要となる。

なお, sample 3 と sample 4 の違いはそれほど多くは見られないが, 瀋陽の試料 sample 4 では P が検出される粒子の割合が多くなっている。これはハルビンと瀋陽における産業構造の違いを反映しているのか, あるいは瀋陽のほうがより日常生活による汚染を反映している可能性がある。また, sample 1 でたった 1 個ではあるが, S の検出された粒子がある。この点に関しては後に結果の 3.3 節で述べる。

### 3.2 Synchrotron EDX

EDX による元素分析によって, 工業都市で採取した試料中には S や Cl, P 以外に, Ti などの重金属がかなり含まれていると思われる。そこで, 高輝度放射光施設 SPring-8 で行ったより詳細な元素分析の結果について検討する。Fig. 5 にハルビンで採取した sample 3 について行った結果が示されている。Fig. 5(a), 5(b) は単一粒子を, Fig. 5(c) は集合した粒子群を, それぞれの試料に対して電子線で励起した場合と放射光で励起した場合に得られた蛍光 X 線スペクトルを比較して示した結果である。放射光を照射して得られた結果を見ると, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni などの重金属元素が明瞭に<sup>りょう</sup>検出されている。EPMA でも Ti や Fe は検出されているが, それに比べて更に高感度に検出されていることが分かる。ところが一方, EPMA では感度よく検出された Mg, Al, Si といった軽元素については, 試料中に大量に含有されていると思われるにもかかわらず放射光ではそれほど検出感度がよくないように見える。S, Cl, K, Ca, Ti 等の元素については両方でそれほど違いは見られない。放射光励起で軽元素の検出感度がよくない点については励起確率や散乱確率など検討すべき問題があるが, この時点での測定はハルビンの試料 sample 3 に限られており, 更に試料台並びに周辺の容器などによ

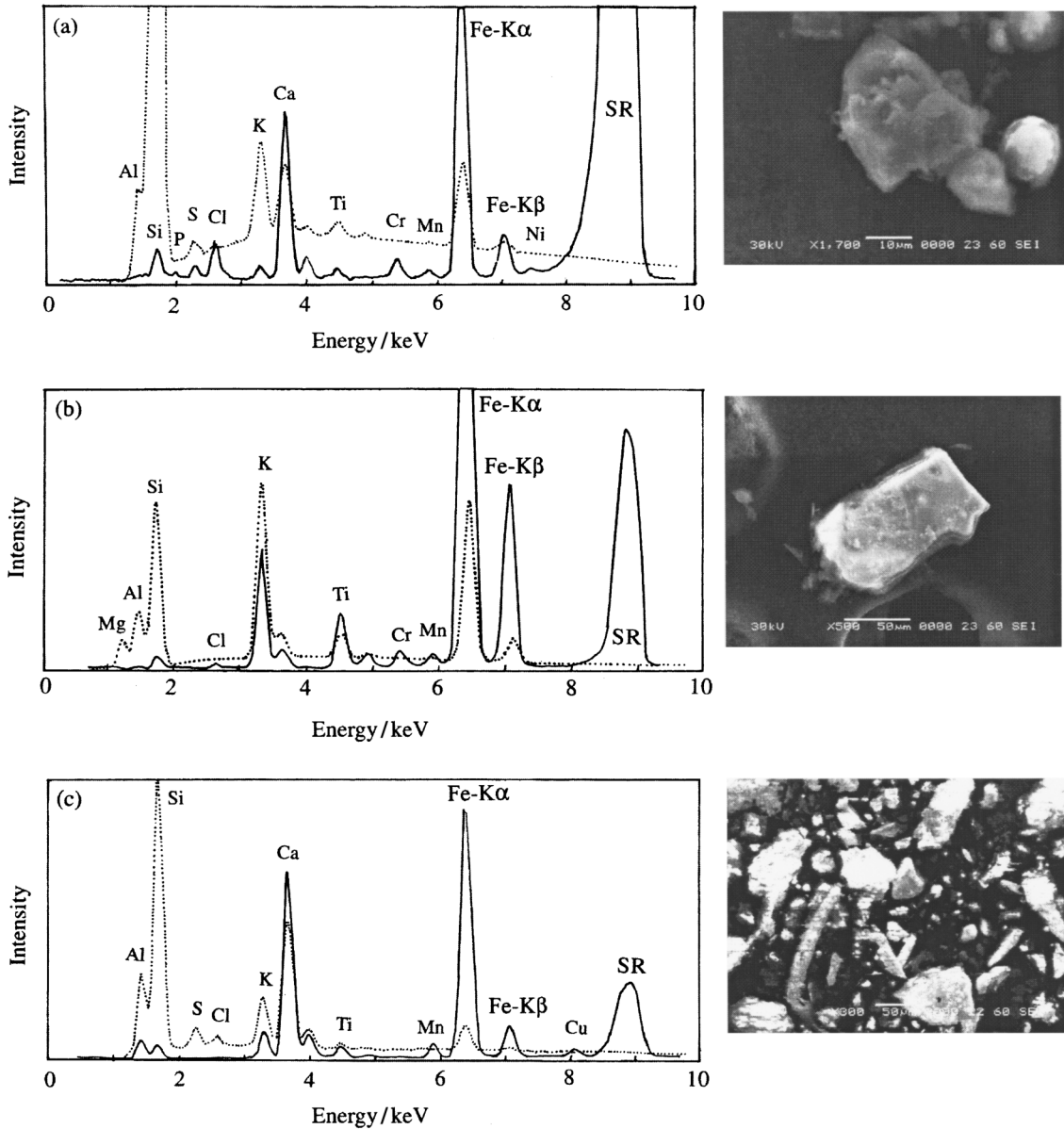


Fig. 5 Comparison of synchrotron- and electron-excited XRF spectra  
 (a) a single particle, (b) another particle and (c) average of many particles; solid and dotted lines denote synchrotron- and electron-excited spectra, respectively.

来すると思われるバックグラウンド測定が明瞭な形で得られていないので、ここではこれ以上この結果に関する定量的な検討を控え、次の機会に述べることにする。

### 3.3 硫黄の化学状態分析

得られた蛍光 X 線強度 XFY, 試料電流強度 TEY を入射 X 線エネルギーに対してプロットし、それぞれ Fig. 6 及び 7 に示す。S の各原子価状態に対応するエネルギー値については文献<sup>19)</sup>を参照させていただいた。蛍光 X 線スペクトルの結果から、タクラマカン砂漠の砂や標準試料には S は検出されていないが、ハルピンと瀋陽の試料には S の鋭いピークが見られる。これらの試料に存在する S は主

として 6 価の S、すなわち硫酸塩の形になって存在しているが、特に瀋陽の試料には 4 価の S も若干ながら存在していることが分かる。

一方、試料電流の測定では、蛍光 X 線測定と同様ハルピンと瀋陽の試料には 6 価の S が明瞭に検出されており、更に瀋陽の試料には 4 価の S も同時に存在している様子が分かる。しかし、蛍光 X 線測定の場合とは異なり、タクラマカン砂漠の砂には 6 価の S に相当するところにピークが見られる。EPMA 分析の結果で述べたとおり、分析したタクラマカン砂漠の砂粒子 35 個のうちたった 1 個であるが S が検出されており、それを反映した結果であると考えられる。すなわち、ハルピンや瀋陽など工業都市で

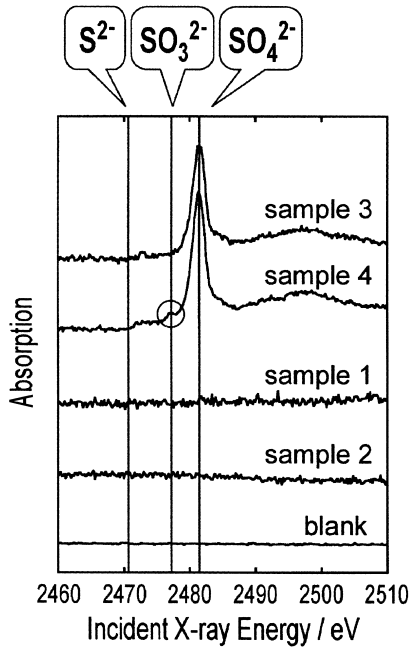


Fig. 6 XRF spectra of samples

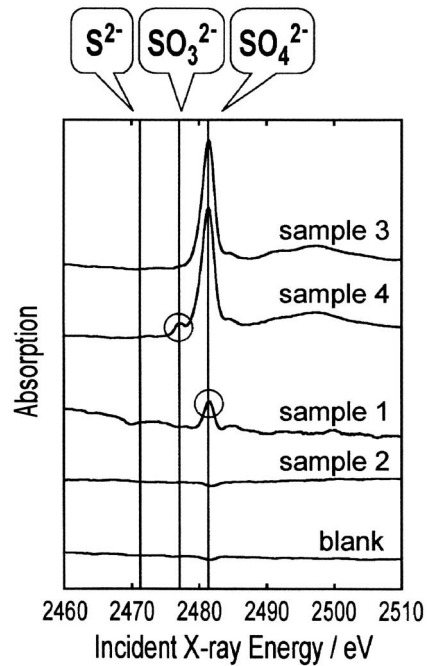


Fig. 7 TEY spectra of samples

採取された試料は、各粒子の表面から内部まで主として硫酸塩の形で、一部では亜硫酸塩の形でSに汚染されている。一方、あまり汚染されていないと考えられるタクラマカン砂漠や黄土高原の試料では、確かに試料粒子内部はSに汚染されていないが、タクラマカン砂漠の砂は粒子のごく表面に硫酸塩が存在していることが分かった。この地域は極めて乾燥しているため、酸性雨で粒子表面が反応して硫酸塩が生成されたというよりも、近年になって盛んに行われるようになった石油採掘あるいは自動車の排気ガスなどから硫酸塩の形で排出された硫黄が粒子の表面に吸着しているという状況ではないかと推察される。

#### 4 結 言

中国の工業都市ハルピンと瀋陽で採取した黄砂降下物粒子について、通常のSEM-EDXによる元素分析、高輝度放射光施設 SPring-8 での Synchrotron EDX による元素分析、並びに放射光施設 KEK-PF での X 線吸収分光による硫黄の化学状態分析を行い、以下の知見を得た。

1) 砂漠の砂や標準試料に比べて S や Cl が多く存在し、P, Ti なども検出された。また、S や Cl の検出された粒子には必ず Ca が存在した。また、比較試料のタクラマカン砂漠と黄土高原の試料粒子は Na と Ca の含有量に顕著な違いが見られた。

2) 放射光による単一粒子の元素分析を行った結果、工業都市ハルピンの試料には Fe 以外に Cr, Mn, Ni などの重金属も検出された。

3) 蛍光 X 線と電子収量の同時測定によって、工業都市

の黄砂粒子は表面とともに内部まで硫酸塩で汚染されていることが明らかになった。また、瀋陽の試料では一部 4 価の S が存在した。更にタクラマカン砂漠の砂はごく表面に硫酸塩が吸着していると考えられる。

以上、本研究において黄砂エアロゾル粒子に関する貴重な情報が得られたので、今後は更に試料採取領域を広げて測定することにより、黄砂エアロゾル飛来源の特定と反応メカニズムの解明に寄与できるものと期待される。

なお、黄土標準試料 CJ-1 については、国立環境研究所の西川氏のご厚意で入手させていただいた。謝意を表す。

(2004年5月, 第65回分析化学討論会において一部発表)

#### 文 献

- 1) IPCC: *Technical summary of the working group 1 report*, UN, p. 37 (2001).
- 2) S. Hatakeyama, K. Murano, H. Mukai, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanabe, M. Yamano, S. Tanaka, H. Akimoto: *J. Aerosol Res. Japan*, **12**, 91 (1997).
- 3) S. Hatakeyama (ed.): *Data of IGAC/APARE/PEA-CAMPOT aircraft and ground-based observations '91-'95 collected volume*, NIES (1998).
- 4) A. Matsuki, Y. Iwasaka, D. Trochkin, D. Zhang, K. Osada, T. Sakai: *J. Arid Land Studies*, **11**, 337 (2002).
- 5) T. Sakai, T. Shibata, K. Hara, M. Kido, K. Osada, M. Hayashi, K. Matsunaga, Y. Iwasaka: *J. Geophys. Res.*, **108** (2003) DOI 10.1029/2002JD003150.
- 6) D. Trochkin, Y. Iwasaka, A. Matsui, D. Zhang, K. Osada: *J. Arid Land Studies*, **11**, 327 (2002).
- 7) M. Uematsu, A. Yoshikawa, H. Muraki, K. Arai, I. Uno: *J. Geophys. Res.*, **107**, (2002) DOI 10.1029/2001



- JD000333.
- 8) C.-J. Ma, M. Ksahara, S. Tohno: *Int. J. PIXE*, **12**, 7 (2002).
  - 9) M. Igawa, T. Kase, K. Satake, H. Okochi: *Environ. Pollution*, **119**, 375 (2002).
  - 10) M. Igawa, K. Okumura, H. Okochi, N. Sakurai: *J. Forest Res.*, **7**, 213 (2002).
  - 11) M. Nishikawa, Q. Hao, M. Morita: *Global Environ. Res.*, **4**, 103 (2000).
  - 12) M. Toyoda, K. Kaibuchi, M. Nagasono, J. Kawai: *Spring-8 user exp. report*, **2003A**, 186 (2003).
  - 13) J. Kawai, H. Adachi, S. Hayakawa, S. Y. Zhen, K. Kobayashi, Y. Gohshi, K. Maeda, Y. Kitajima: *Spectrochim. Acta*, **49B**, 739 (1994).
  - 14) J. Kawai, S. Hayakawa, S. Y. Zheng, Y. Kitajima, H. Adachi, Y. Gohshi, F. Esaka, K. Furuya: *Physica B*, **208/209**, 237 (1995).
  - 15) S. Tohno, J. Kawai, S. Chatani, M. Ohta, Y. Kitajima, K. Yamamoto, Y. Kitamura, M. Kasahara: *J. Aerosol Sci.*, **29**, S235 (1998).
  - 16) J. Kawai, S. Tohno: *J. Trace & Microprobe Tech.*, **19**, 497 (2001).
  - 17) D. J. Jacob: "Introduction to Atmospheric Chemistry", p. 249, (1999), (Princeton Univ. Press, New Jersey).
  - 18) I. Mori, M. Nishikawa, Y. Iwasaka: *Sci. Total Environ.*, **224**, 87 (1998).
  - 19) H. Sekiyama, N. Kosugi, H. Kuroda, T. Ohta: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 575 (1986).

## 要 旨

中国のタクラマカン砂漠において採取した粒子, 国立環境研究所の黄土標準試料 CJ-1, 及びハルビン・瀋陽において採取した黄砂降下物粒子について, 通常の走査型電子顕微鏡-エネルギー分散 X 線分光法とともに SPring-8 のシンクロトン放射光を用いて個別粒子の元素分析を行った. また, 硫黄の化学状態を明らかにするため, 放射光施設 KEK-PF で X 線吸収スペクトルを測定した. ハルビン・瀋陽での降下物粒子は砂漠の砂粒子や黄土標準試料と同じ土壌起源の粒子であるが, S や Cl とともに P や Ti などとも検出された. S や Cl が検出された粒子ではすべて Ca が共存していた. 放射光による分析では Fe 以外に Cr, Mn, Ni などの重金属が感度よく検出されたが, 逆に電子線プローブマイクロアナリシスでは感度よく検出された Al, Si など軽元素の検出感度は低かった. また工業都市の試料では硫黄はほとんど 6 価で, 一部 4 価も存在した. なお, タクラマカン砂漠の表層粒子に 6 価の硫黄が少し検出された.