

代理表面に沈着した粗大黄砂粒子の元素分析

—2002-2004年における岐阜での大気浮遊土壌粒子の観測—

Elemental composition of deposited coarse Kosa particles

—Observations of airborne soil particles in 2002-2004 at Gifu, Japan—

佐藤節子・土川沙織¹・東 義人²・平塚章寛³

岐阜大学教育学部理科教育講座（化学）

Setsuko SATO, Saori TSUCHIKAWA¹ Yoshihito HIGASHI² and Akihiro HIRATSUKA³

Abstract

Airborne particles had been collected every week from 2002 to 2004 in Gifu (35.46° N, 136.74° E), Japan. These deposited particles were observed by an electron microscope (SEM), equipped with an energy dispersive X-ray (EDX) spectrometer and were classified into soil, pollen, sea-salt and soot. The number proportion of soil particles containing calcium to all the soil particles was high in spring and fall in 2002 in accordance with the meteorological observations of yellow sand (Kosa). This fact indicates that it is possible to detect Kosa by our procedure. The background proportion of soil particles containing Ca originated from soil in Japan is estimated to be about 45 %. The proportion of soil particles containing sulfur tended to increase with the proportion of soil particles containing Ca. This fact suggests that S component is strongly related with Kosa.

キーワード

大気浮遊物, 土壌粒子, 黄砂, 電子顕微鏡観察, X線分析

1. 緒言

近年、日本において黄砂の観測される回数が増え、2002年は1967年からの観測史上最多となり、また過去の最多回数の2倍近い飛び抜けた回数となったことが報告されている¹⁾。その中で2002年3月下旬の黄砂は、太平洋を越え、アメリカ西海岸まで到達する大規模なものであったことが新聞で報じられていた²⁾。黄砂の活発化により中国や韓国では深刻な被害も報告されている³⁾。その一方、この黄砂が、人間活動により生じている酸性雨を中和する役目を果たしていることが報告されている⁴⁾。

この活発化の傾向を示す黄砂の動向を調べることは、地球規模での環境の変化を知り、今後の環境の移行状況を予測するために重要である。

特に近年は、温暖化を予測する上で、黄砂が太陽光の放射収支の見積りへ影響するために重要となっている。このためにこれまで多くの気象衛星データを活用した黄砂の移動拡散研究が報告されている。特に赤外領域の電磁波の水蒸気と土壌粒子における透過率の差の違いを利用して画像化した衛星画像解析^{5), 6)}は、低濃度の黄砂まで検出することができ、日本各地でのライダー観測^{6), 7)}と相補して、黄砂発生域から東シナ海、日本、太平洋に至る黄砂の移動過程の追跡を可能にしている。これらの黄砂の移動流出は、黄砂の発生・輸送過程の数値モデル計算解析と一致することも示され⁶⁾、黄砂の発生とその後の流出拡散過程の検出は確立した観がある。一方、黄砂の成分と長距離移動途中での変質は、中国大陸の土壌の分析や、移動してきた黄砂を日本

岐阜大学教育学部理科教育（化学）〒501-1193 岐阜市柳戸1-1

Faculty of Education, Gifu University, Gifu 501-1193, Japan

¹ 現：愛知県知立市立知立南小学校

² 現：三重県松阪市立久保中学校

³ 現：愛知県豊田市美里中学校

各地でフィルターサンプラーにより採集して分析することにより研究されてきた⁸⁾。これにより日本で採集した黄砂の成分分析結果が詳しく報告されている。しかし、黄砂の発生場所も広範囲であり、どこの土壌がどれだけ舞い上がったかで成分が変わることを考えると、その変質を評価することはかなり難しい。定常的かつ長期に観測を続け、動向を把握することが必要である。

私たちは両面テープを1, 2週間建物屋上に放置して年間を通して毎週、風塵土壌粒子を採集し、これらの走査電子顕微鏡観察とX線分析を行う方法により、長期的な風塵土壌粒子観測を続けてきた。これらの土壌粒子には、長い距離を移動して来たものだけでなく、周辺の土壌粒子も含まれている。本研究では黄砂土壌に特徴的な成分元素を手がかりとして、測定地域周辺あるいは日本土壌に由来するバックグラウンドを決定し、本研究で用いた手法で黄砂粒子の飛来が確認できるのかを検討する。

2. 実験

粒子を採集するために両面テープをスライドガラスに張り付け、それをプラスチック板に固定し、岐阜大学(35.46° N, 136.74° E)教育学部7階建物屋上(地上26m)に垂直に設置した。2002年には塩化ビニル製の両面テープ(住友3M)を用いたが、場合によってテープから塩素成分が検出されるので、2003年以降紙製の両面テープ(ニチバン)に変更した。2002年にはこの両面テープを張ったスライドガラス2枚を1週間ずらして設置した。雨によって大気中から洗い落とされる粒子も期待できるので、雨避けは施さず、それぞれ2週間放置した後取り込んでいたが、1週間の放置で十分な量の浮遊物を採集できることがわかったので、2003年から数枚を1週間の放置で採集した。雨で濡れた場合はシリカゲルを入れたデシケータに数日間保存してテープを乾燥させた。このテープを電子顕微鏡用試料台に張り付け直した後、カーボン蒸着あるいは白金蒸着をして、2002年には岐阜大学生命科学総合研究支援センター機器分析分野の電子顕微鏡(STEM)(日立H-8100)を用いて、試料窓(3mmφ)の中で視野(±1m

m)をずらしながら1枚のテープについて10個程度の粒子を観察し、その画像の写真撮影をした。2003年から用いた新しく導入された走査型電子顕微鏡(日立S-4300)では、20mmφの試料台上にテープを貼り、視野をずらしながら1枚のテープについて10個程度の粒子を観察した。いずれの装置の場合も、それぞれの粒子上に粒子内に納まる大きさの枠を設け、その領域内でエネルギー分散型X線(EDX)(2002年はKeveX Analyst 8000, 2003年からHORIBA EMAX EX-220)による面分析(平均濃度分析)を行い、粒子に含まれる成分を調べた。日立H-8100では電子の加速電圧は35kV、日立S-4300では加速電圧15kVであり、EDXの測定時間はいずれの装置においても100秒である。前者のEDXでは¹¹Naより重い元素が、後者では¹²Bより重い元素が検出可能であるので、CやOが検出されているのは2003年以降のデータである。それぞれのEDXにおける分析ソフトウェアによって定性分析を行い、定量分析は行っていない。

3. 結果と考察

2002年1年間に採集した大気浮遊粒子(490個)は、その形態とEDXの結果から土壌粒子、花粉、海塩、すす等に分類した。観測した土壌粒子の月毎の個数は表1に示すように15個から約40個である。図1(a)に示すように表面に小さい粒子が付着しているような形状のものもあるが、これらの粒径は最小3μmから最大60μmにも及んだ。表1の下段は径が40μm未満の土壌粒子の個数であり、さらに詳しい粒径分布を図2に示す。

日本の表層土ではCaの含有量が低く、黄砂の源となるタクラマカン砂漠、ゴビ砂漠、黄土高原ではCaが日本より数倍高い^{9, 10)}。その点に注目して、これらの観測された土壌粒子について、図3に、月毎の土壌粒子数に対するCaが検出された土壌粒子数の割合を図示した。図3の棒グラフは気象庁が発表した2002年の目視による黄砂観測日数である¹¹⁾。岐阜地方気象台では3月に6日間、4月には10日間、11月に1日の黄砂の飛来を観測している¹²⁾。図3の結果ではCaを含む土壌粒子数の割合が岐阜で黄砂が目視されていない5月に最も高くなっている。特に5月14

Table 1. Number of soil particles observed each month from 2002 to 2004. The numbers of the second row of each year are the ones of soil particles whose diameters are less than 40 μm .

	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec	Sum
2002	26	18	15	28	20	20	20	38	36	28	29	20	298
	24	18	12	21	17	16	15	23	26	18	24	15	229
2003	15	30	36	28	41	32	38	44	35	33	48	21	401
	10	29	23	16	15	22	32	33	26	24	44	18	292
2004	40	38	38	32	41	35	50	38	40	42	38	34	466
	27	28	31	25	31	22	33	21	22	27	36	29	332

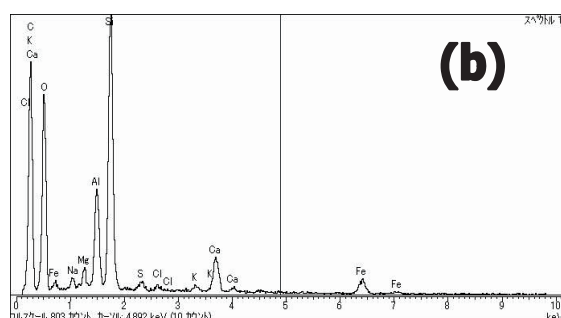
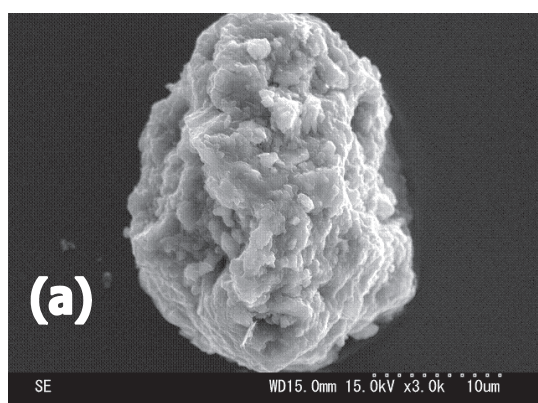


Fig. 1. SEM image (a) of a soil particle collected between Feb. 11 and 17, 2004 and its EDX spectrum (b). All printed chemical elements were given from the analysis by Horiba Emax software.

日から27日と5月21日から6月3日まで放置したテープにおいてCaを含む土壌粒子の数が多かった。5月に黄砂が目視されたことを報告しているのは対馬と隠岐であり、その観測は5月23日である¹³⁾。この黄砂が西風とともに拡散して、目視にはかかっているが岐阜に飛来していた可能性が考えられる。従ってほぼ黄砂の飛来が報じられた時期と一致した時期に割合が高くなっている。図4の岐阜市の雨量記録¹⁴⁾との比較では、雨量が多いために6, 7, 8月にCaを含む土

壌粒子数の割合が低くなったのではないことが明らかである。このことから日本土壌に由来するCaのバックグラウンドと言える割合は40%前後であり、私たちが用いた手法で黄砂の飛来が確認できていると言える。

荒生ら¹⁵⁾は高さ17cmのデシケータの底にグリセリンを塗布したスライドガラスを置いて黄砂時の大気を取り込み、ふたをして放置して(20時間)、降下した粒子の数とその粒径分布を調べた。その結果、全粒子数の75%が5 μm 以下ではあるが、200 μm に及ぶものもあることを報告している。しかし一方、スライドガラスを垂直に風に露出させて採集した松平は、25 μm 付近のものが最も多いことを報告している¹⁶⁾。荒生らの採集は、空気中に漂って沈降しにくい細かい粒子が、風を避けたデシケータ内で降下するのを20時間放置して待った結果であり、大気中の単位体積中の粒子の粒径分布を表わしていると言える。金森らはアンダーセンエアロゾルサンプラーを用いて名古屋で粒径別に採取した黄砂中のCaを主成分とする土壌粒子の水溶性成分の粒径分布曲線が40 μm 付近から増加して4 μm で極大となることを報告している⁸⁾。本研究の採取方法は風にさらした松平の手法に近く、採取した粒子の中で、松平と同様に10から40 μm の粒子が多かった。40 μm 未満の粒径をもつ土壌粒子の数は表1に示した通りであるが、図3のこれらの粒子におけるCaが検出された土壌粒子数の割合の変化を見ると、春と秋の割合の高さがより明瞭になっている。2002年に採集した土壌粒子の径は最小3 μm 、最大60 μm であり、この範囲では全体と40 μm 未満の土壌粒子の間で割合の変化の傾向に大きな相違はないように見える。

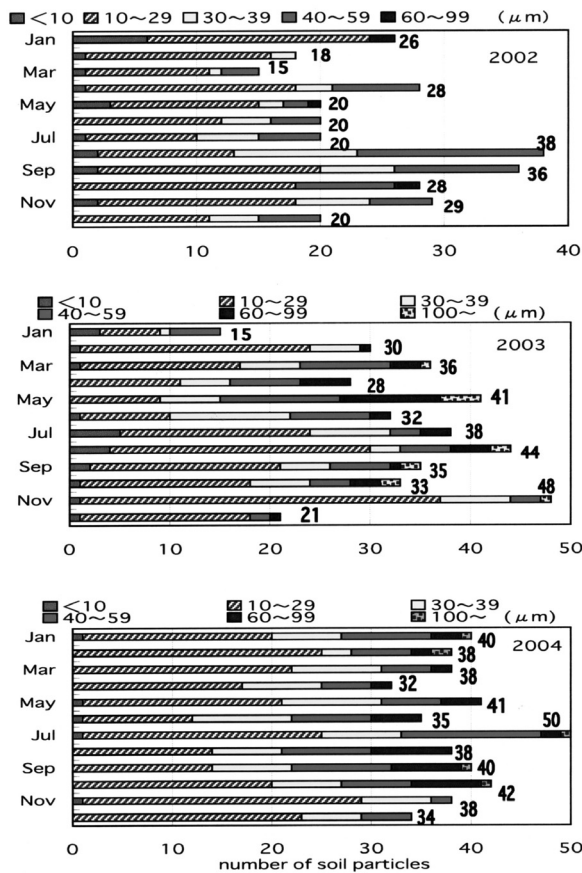


Fig. 2. Size distributions of soil particles of $3 \leq D \leq 60$ (μm) in 2002 (top), $4 \leq D \leq 179$ (μm) in 2003 (middle), and $4 \leq D \leq 117$ (μm) in 2004 (bottom), where D is a diameter of a particle. The number at the right side of each bar indicates the sum of soil particles observed each month.

Caと同様に他の成分元素について、それらを含む土壌粒子数の割合の月毎の変化を調べた。図には示さないが、Siはどの月も85%以上の割合ではありながら、100%にならない月もあった。このことは風塵土壌粒子の中には CaSO_4 や CaCO_3 結晶からなるものもあり、すべてがケイ酸塩とは限らないことと対応する。このことと関連した粒子を図5に示す。図5(a)は2002年に採集したものであり、マツの花粉の間に結晶が付着している。これらを、図6に示した実験室の試薬 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬1級)のSEM画像とそのEDX結果と比較した。この結晶は室温で単斜晶系柱状晶である。図6の測定には日立S-4300を用いたが、X線の強度は加速電圧でかなり変わるので、図5との比較のために加速電圧30kVで測定した。結晶の形状はよく似ている

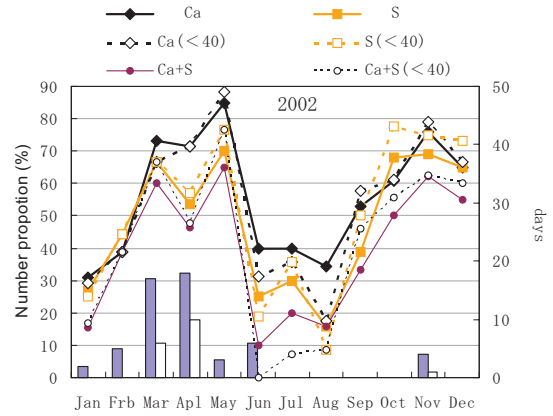


Fig. 3. Number proportions of soil particles containing calcium and sulfur to all the soil particles in 2002. The notation <40 is used for the proportions of the particles whose diameters are less than $40 \mu\text{m}$. The notation Ca+S means (the number of soil particles containing both calcium and sulfur) / (the number of all the soil particles). The columns indicate how many days Kosa was observed each month in Japan (dark) and in Gifu (light).

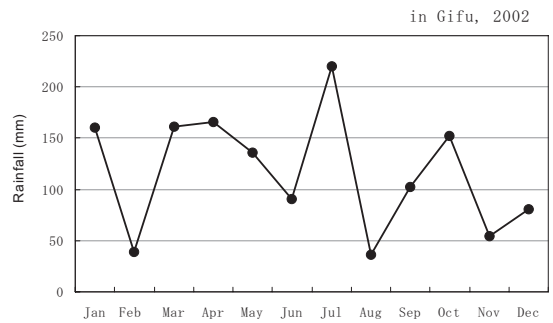


Fig. 4. Rainfall in Gifu, 2002¹³⁾.

が、図5にはKも検出されていて CaSO_4 の他に K_2SO_4 結晶の混在も考えられる。

黄砂が酸性雨の中和の役割を担うという報告⁴⁾と関連して、Sを含む土壌粒子の割合の変化とCaとSを同時に含む土壌の粒子数の割合を図3に示した。Sの割合は、Caを含む土壌粒子と同様の变化傾向を示し、強い相関性が示唆される。CaやSの起源としては、海塩粒子中の CaSO_4 やその他の硫酸塩の存在も考えられる¹⁷⁾。私たちはかなりの数の海塩粒子を観測した。図7(a)はそのうちで塩化ナトリウム結晶の立方晶構造を反映した外形が明瞭でない海塩粒子であり、(b)はそれらのX線分析結果である。このX線分析ではNa, Cl, Mg, Sがはっきり検出されているが、Caは検出されていない。立方晶構造を反

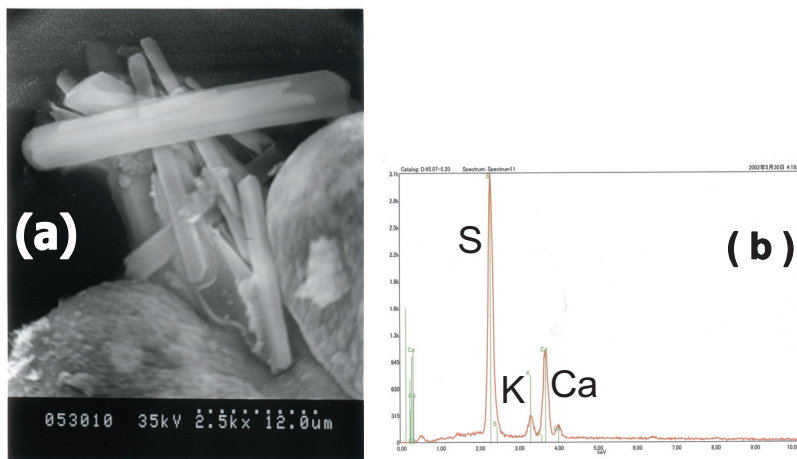


Fig. 5. Airborne crystals attached to pine pollen (a) collected between May 7 and 20, 2002 and those EDX spectrum (b). Since the letters of chemical elements that were given from the analysis by Kevex Analyst were too small to see, we added the letters for those elements in (b). The whole crystals are counted as one soil particle.

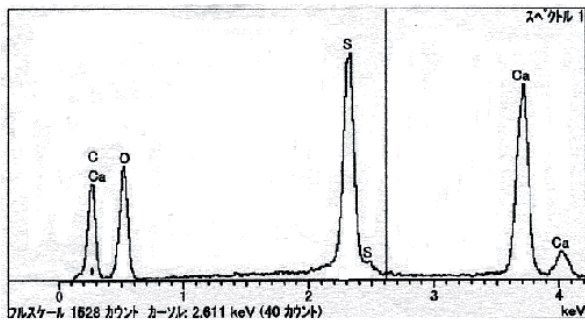


Fig. 6. SEM image of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wako EP) and its EDX spectrum. All printed chemical elements were given from the analysis by Horiba Emax software

映した外形を示す海塩粒子では、MgとSのピークの強度はさらに小さい傾向を示している。2002年から2004年までに35個の海塩粒子を観測したが、このうちCaが検出されたのは3個であ

る。しかしこの3個ではSのピーク強度がNaやClの強度に匹敵するほど大きく、海水中の CaSO_4 成分ではなく、外から付着した CaSO_4 成分が検出された可能性が高い。海塩が土壌粒子に付着した場合、硫酸マグネシウムによるMgとSのピーク以上に強いNaとClのピークが表れることが予想される。例えば図1の土壌粒子では、Clの強度はSより小さく、ここで検出されたSが海塩起源だけであると

は考えられない。図8にMgとNaがそれぞれ検出された土壌粒子の割合の変化を、既に図3に示したCaを含む土壌粒子とSを含む土壌粒子の割合の変化とともに示した。Na成分は土壌成分としても存在するのですべてが海塩起源ではないが、これらをすべて海塩起源とみなしたとしてもその割合は、SやCaを含む土壌粒子の割合よりはるかに小さく、ここで検出されたSの大部分は海塩起源とは考えにくい。Mgを含む土壌粒子の割合はSやCaとは幾分異なっているが、Naより格段に春と秋に高くなっている。Mg成分もCaと同様に黄砂飛来時に高くなることが報告されている⁸⁾ことを考えると、黄砂の影響と言えるであろう。なお、Clは2. 実験に示したように2002年には塩化ビニル製の両面テープの成分が検出された可能性があるので示していない。

HseungとJacksonは18か所の中国の土壌について分析をし、黄砂の発生源となる砂漠土壌においてカルシウム塩を含んでいる8か所のうち2か所だけにおいて硫酸塩も含むことを報告している¹⁸⁾。図3のように黄砂の時期にCaとSを同時に含む土壌粒子の割合は60%程度に達しており、上記2か所の硫酸カルシウムの含有量と8か所の炭酸カルシウムの含有量を考慮すると、CaとSを含む土壌粒子すべてが上記の2か所周辺から飛来したとは考えにくい。Winchester¹⁹⁾やNishikawa¹⁰⁾は、硫酸塩の増加は、黄砂が日本に渡ってくる間に、空気中の亜硫酸(SO_2)ガスや硫酸(H_2SO_4)ミストを吸着したためであると述べている。X. Dongらは、硫酸

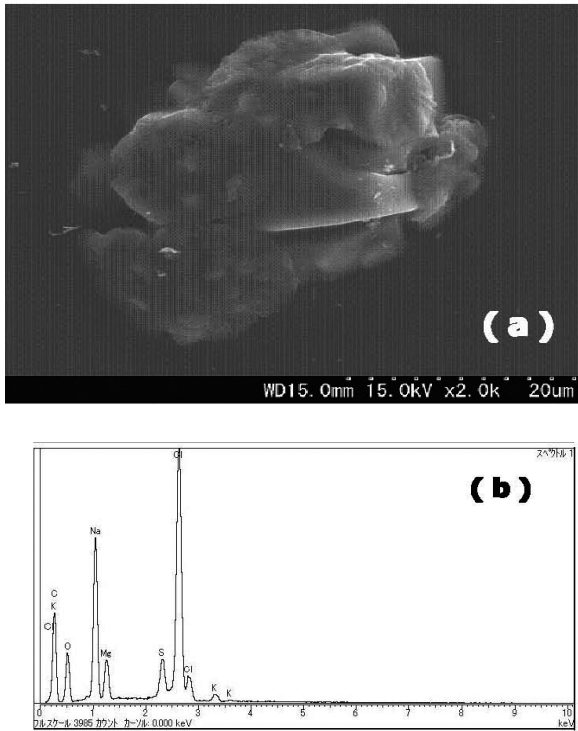


Fig. 7. Airborne sea-salt (a) collected between Dec. 1 and 7, 2004 and its EDX spectrum (b). There exist some crystalline edges in (a). All printed chemical elements were given from the analysis by Horiba Emax software.

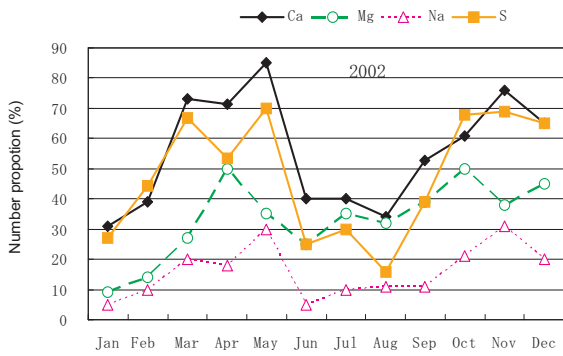


Fig. 8. Number proportions of soil particles containing magnesium and sodium to all the soil particles in 2002. Proportions of calcium and sulfur are the same as those in Fig. 3.

カルシウムが検出されている黄土高原（アラシャン）において、砂嵐発生時に大気エアロゾルを採集して、その化学成分の分析と酸緩衝能力を測定し、この地域の土壌が明らかに硫酸イオンの含有率が他地域にくらべて高いが、同時に炭酸カルシウムも多く、酸を中和する能力の高いことを報告している⁴⁾。これらから考えると、海塩起源ではないSを含む土壌粒子の割合がCaを

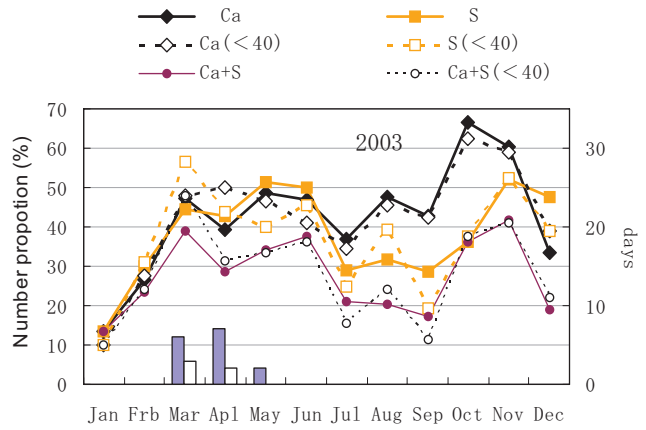


Fig. 9. Number proportions of soil particles containing calcium and sulfur to all the soil particles in 2003. The notation <40 is used for the proportions of the particles whose diameters are less than 40 μm . The notation Ca+S means (number of soil particles containing both calcium and sulfur) / (number of all the soil particles). The columns indicate how many days Kosa was observed each month in Japan (dark) and in Gifu (light).

含む土壌粒子の割合と相関して高くなったのは、広く分布している炭酸カルシウムを含んだ黄砂が、輸送中に部分的に硫酸と化学反応（中和反応）を起こしたためと考えられる。

2003年における同様の粒子の割合を図9に示す。気象庁は2003年の黄砂観測日数が例年に比べて少ないことを報告している¹⁾。春から夏にかけてのCaを含む土壌粒子の割合は、日本土壌に由来したバックグラウンドと考えられる40から50%にとどまり、秋に60から70%になっている。2003年は秋に黄砂の報告はないが、目視にかからない程度の微量の黄砂が飛来していた可能性がある。2003年もやはりSを含む土壌粒子の動向はCaの動向と似ている。2003年に採集した土壌粒子の径は最小4 μm 、最大179 μm であった。ここでは40 μm 未満の土壌粒子において春の黄砂が幾分明瞭になっているようにも見えるが、まだバックグラウンド程度であり、わかりにくい。図10はMg, NaとClをそれぞれ含む土壌粒子の割合の変化である。Mgを含む土壌粒子はCaと同様に秋に高くなっているが、Clを含む土壌粒子は秋に高くなってはいない。Na, Cl, Mgを含む粒子の割合の変化が連動していないので、秋に高いMgは海塩が起源ではなく土壌起源であり、黄砂が飛来していたと考えられる。

代理表面に沈着した粗大黄砂粒子の元素分析

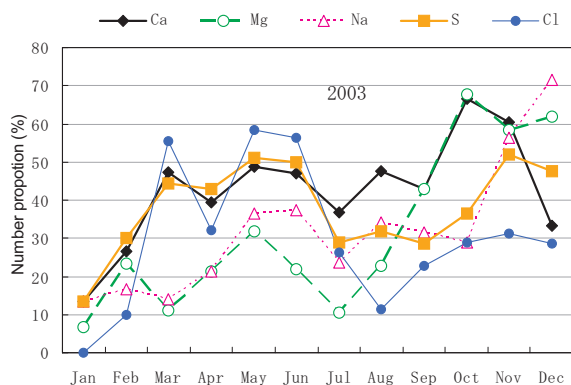


Fig. 10. Number proportions of soil particles containing magnesium, sodium, and chlorine to all the soil particles in 2003. Proportions of calcium and sulfur are the same as those in Fig. 9.

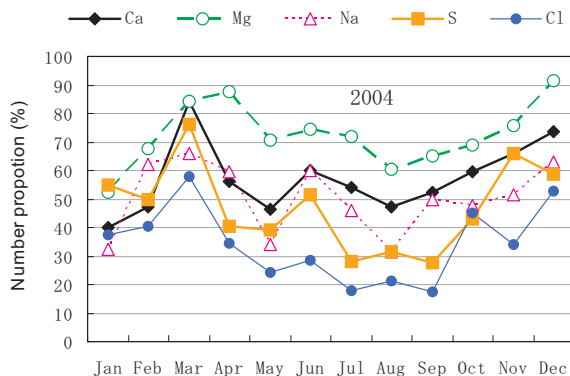


Fig. 12. Number proportions of the soil particles containing magnesium, sodium, and chlorine to all the soil particles in number in 2004. Proportions of calcium and sulfur are the same as those in Fig. 11.

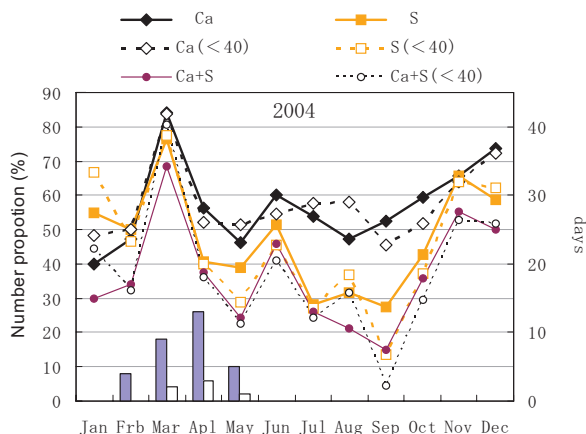


Fig. 11. Number proportions of soil particles containing calcium and sulfur to all the soil particles in 2004. The notation <40 is used for the proportions of the particles whose diameters are less than 40 μm . The notation Ca+S means (the number of soil particles containing both calcium and sulfur) / (the number of all the soil particles). The columns indicate how many days Kosa was observed each month in Japan (dark) and in Gifu (light).

2004年の結果を図11に示す。Caの含まれている土壌粒子の割合は3月と10月から12月に高くなっているほかに6月にも60%となっている。Sを含む土壌粒子の動向は、Caを含む土壌粒子の動向によく似ている。2004年6月には日本において黄砂飛来の報告はない。このような結果が何によるのか今後もデータを積み重ねる必要がある。2004年は台風が多発した年で、6月には台風4号と6号が薩南諸島を通過して四国から上陸し、東シナ海を通過あるいは接近した。台風通過により東シナ海周辺を漂っていた黄砂が

運ばれるというようなことがあるのかあるいはそれ以外の影響があるのか今後も観測を続け、検討していく必要がある。2004年の黄砂観測日数は、2002年ほどではないが2003年の倍以上と報告されている¹⁾。しかし秋冬にも黄砂が目視されたという報告はなかった。図12に示すように、Clを含む土壌粒子の割合はSの動向と似ている。6月同様、10月にも台風が東海地方を通過し、12月には東シナ海で発達した大型の低気圧が通過した。春とともに秋冬にClを含む土壌粒子の割合が増加しており、かなり海塩の影響があるようではあるが、Mgの割合がClやSよりはるかに高いので、冬にも微弱な量の黄砂が飛来していた可能性がある。

2003年の秋には台風の接近はまったくなく、Caを含む土壌粒子の増加に台風の影響はまったく考えられない。しかしながら、東シナ海を通過した台風の接近とCaを含む土壌粒子の割合の増加の関係について今後も観測を続けて検討していく必要がある。

4. まとめ

2002年から2004年まで年間を通して大気浮遊粒子を代理表面に沈着する方法で採集し、その電子顕微鏡 (SEM) 観測とエネルギー分散型X線分析 (EDX) を行った。2002年の観測では、黄砂飛来が報告されている時期にCaを含む土壌粒子が明らかに増加していて、Caを含む土壌粒子の土壌粒子全体に対する割合を求めることに

より黄砂の飛来を確認できることが明瞭になった。2002年から2004年の観測で、日本土壌に由来するCaを含む土壌粒子の土壌粒子全体に対する割合すなわちバックグラウンドは45%程度であり、2002年から2004年のSを含む土壌粒子の動向からSを含む土壌粒子の割合のバックグラウンドは30%とみなしてよいと思われる。Sを含む土壌粒子の割合はCaを含む粒子の増加に伴って増加している。黄砂が黄海や日本海上空を越えてくる時に海塩粒子を取り込み、そこに含まれるMgSO₄によりS成分が増加した可能性もあったが、同時にNaとClが増加することが予想されるにもかかわらずNaを含む土壌粒子の割合ははるかに低く、海塩を起源としない硫黄成分を含んでいることが明らかである。黄砂の飛来によって黄砂が本来含んでいるCaSO₄成分が増えたことと、それ以上に含んでいるCaCO₃の一部が輸送中に硫酸と化学反応（中和反応）を起こして飛来したためであることが強く示唆される。

参考文献

- 1). 気象庁のホームページ：http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/hp/4-4kosa.html
- 2). 朝日新聞，2002年4月9日 朝刊記事
- 3). 朝日新聞，2003年3月12日 朝刊記事
- 4). Dong, X., Sakamoto, K., Wang, W., Liu, H., Thang, C., Niu, S., Chen, Y. : Chemical composition and acid buffering ability for size-segregated atmospheric aerosol in the desert area of China, *J. Aerosol Res., Jpn.*, 14, 248-256 (1999). (in Japanese)
- 5). Imasu, R. : Determination of high concentration area of atmospheric aerosols using 2 channel satellite infrared images, *J. Aerosol Res., Jpn.*, 7, 125-134 (1992). (in Japanese)
- 6). 黄砂解析鹿児島グループ（木下紀正，岩崎亮治他）：黄砂の衛星画像解析，鹿児島大学教育学部，2001.
- 7). 岩坂泰信，今須良一，箕浦宏明，長屋勝博，荒生公雄，甲斐憲次：黄砂のリモート・センシング，「大気水圏の科学－黄砂」，名古屋大学水圏科学研究所編，初版，古今書院，pp. 37-70 (1991).
- 8). 金森 悟，金森暢子，西川雅高，溝口次夫：黄砂の化学像，「大気水圏の科学－黄砂」，名古屋大学水圏科学研究所編，初版，古今書院，pp. 124-156 (1991).
- 9). Tanaka, S., Tajima, M., Sato, S., and Hashimoto, Y. : X-ray fluorescence analysis for major and trace elements in soils of Takla Makan desert and Japan, *Advances in X-ray chemical analysis Japan*, 17, 253-264 (1986). (in Japanese)
- 10). Nishikawa, M., Kanamori, S., Kanamori, N., Mizoguchi, T. : Kosa aerosol as eolian carrier of anthropogenic material, *Sci. Total Environ.*, 107, 13-27 (1991).
- 11). 気象庁のホームページ：http://www.data.kishou.go.jp/obs-env/hp/kosa table 1.html
- 12). 岐阜地方気象台資料閲覧
- 13). 気象庁資料閲覧
- 14). 気象庁のホームページ：http://www.data.kishou.go.jp/etrn/index.html
- 15). 荒生公雄，牧野保美，永木嘉寛：黄砂に関する若干の統計的研究，長崎大学教育学部自然科学研究報告，30, 65-74 (1979).
- 16). 松平康男，海洋気象台彙報，No. 113, 1-5 (1938).
- 17). 角皆静男，山本 宏：大気中の硫黄化合物，季刊化学総説 No. 10 「大気の化学」，日本化学会編，学会出版センター，pp. 76-87 (1990).
- 18). Hseung, Y., Jackson, M. L. : Mineral composition of the clay fraction ; III. of some main soil groups of China, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 16, 294-297 (1952).
- 19). Winchester, J. W., Wang, M. X. : Acid-base balance in aerosol components of the Asia-Pacific region, *Tellus*, 41B, 323-337 (1989).