

P-07: 富士山頂で捕集した大気エアロゾルのバルク／個別粒子分析

土井瀬菜¹, 岩本洋子¹, 三浦和彦¹, 服部祥平², 大河内博³

1. 東京理科大学, 2. 東京工業大学, 3. 早稲田大学

1. はじめに

エアロゾル粒子の放射特性や雲凝結核能はその化学的、物理的性質に依存するので、個々のエアロゾル粒子の形状や混合状態を解明することが重要である。エアロゾル粒子は長距離輸送されることで、発生源付近だけでなく、より広範囲の地域に影響を及ぼす。また、長距離輸送過程においてエアロゾル粒子の形状や組成は変化する。長距離輸送されたエアロゾル粒子の性質を調べるために、ローカルな発生源の影響を受けにくい富士山頂で 2014 年、2015 年の夏季に観測を行った。また、富士山頂において捕集したガス・エアロゾル試料について初めて同位体分析を試みた。観測では図 1 (a) の様なクラスター状の粒子 (*Cluster*) が捕集された。*Cluster* の存在は、これまで沖縄県辺戸岬¹⁾、石川県能登半島²⁾において報告されている。また、*Cluster* は低湿度下において、固体状の硫酸塩が凝集して生成するとされている¹⁾。エアロゾル粒子の凝集過程は、粒径や形状を変化させ、放射特性や雲凝結核能に影響するため重要である。しかしながら、*Cluster* の生成機構に関する知見は少ない。本研究では、同位体分析、個別粒子分析を用いて長距離輸送されたエアロゾル粒子の性状を調べるとともに、*Cluster* の生成機構を明らかにすることを目的とした。

2. 手法

2.1. 観測方法

富士山測候所の一号庁舎二階で観測を行った。屋外から導電チューブを伸ばし、室内に設置した低圧カスケードインパクターで大気エアロゾルを捕集した。先端に粗大粒子カット用のカットオフ径 $4.0\ \mu\text{m}$ のインパクターを接続し、粒子の捕集にはカットオフ径 $0.25\ \mu\text{m}$ と $1.0\ \mu\text{m}$ のインパクターを用いた。粒子はインパクター内のステージ上に炭素補強を施した銅グリッド上に捕集した。流量は $0.55\ \text{Lmin}^{-1}$ に設定し、1 時間捕集を行った。また、雲中の硫酸塩を捕集するために、早稲田大学大河内研究室の雲水サンプラーを用いて雲水の捕集を行った。

2.2. 分析方法

雲水の pH の測定は早稲田大学大河内研究室の MA235 Advanced pH/Ion/°C Meter を用いて行った。また、雲水中の硫酸塩の同位体比の測定は東京工業大学吉田・山田研究室のガスクロマトグラフィー (GC) を用いて行った。

個々の粒子の形状、化学組成を、エネルギー分散型 X 線分析器 (EDX) を搭載した透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて分析した。さらに、電子線照射前後の写真から、揮発性と不揮発性の粒子を判別し、混合状態

を調べた。

後方流跡線解析を用いて、大陸由来と海洋由来の気塊に分類した。

3. 結果と考察

3.1. 捕集状況

大気エアロゾルの捕集によって、11 試料が得られた。そのうち 6 試料において *Cluster* が見られた。また、その場の気象状況と比較することで、高湿度下でも *Cluster* が存在していることが分かった。

3.2. 雲水中の硫酸塩の同位体分析

GC を用いて雲水中の硫酸塩の $\Delta^{17}\text{O}$ を測定することで、富士山頂における硫酸塩の酸化過程を特定することを試みた。その結果、 $\Delta^{17}\text{O}$ は pH と正相関があり (図 2)、富士山頂における硫酸塩の酸化過程には O_3 による寄与が大きいことが分かった。本研究では個別粒子分析の結果と雲水中の硫酸塩の同位体比との比較を行うことはできなかった。TEM-EDX 分析によって富士山頂において遷移金属の存在が明らかになったので、今後、雲水の同位体分析に加え、個別粒子分析を用いて個々の粒子の遷移金属との混合状態を調べることで、遷移金属を触媒とした酸化反応について理解を深めることができる可能性が示唆された。

3.3. TEM による個別粒子分析

富士山頂に存在する粒子の種類、化学組成を調べるために、TEM-EDX を用いた元素分析を行った。その結果、

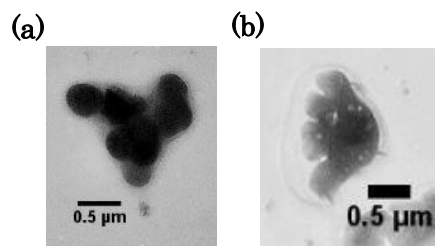


図 1 TEM 画像. (a) *Cluster*. (b) *Eroded*

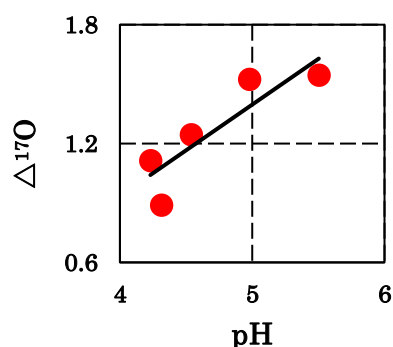


図 2 $\Delta^{17}\text{O}$ と pH の相関図

硫黄含有粒子の割合が 80%となり、人為起源の粒子が他の地域と比較して多く存在する北京の 85%以上³⁾および長距離輸送の影響があるシャングリラ(中国)の 70%以上⁴⁾と同程度であった。また、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ や *Fly-ash* などの人為起源粒子が存在していたことから、富士山頂は長距離輸送してきた人為起源の気塊の影響を受けていたことが分かった。

続いて、捕集した個々の粒子を Ueda *et al.*, 2010¹⁾を参考に形状ごとに分類し、大陸由来と海洋由来の気塊別に割合を示した(図 3)。その結果、水溶性有機物を含む硫酸塩(*Eroded*)(図 1 (b))および *Cluster*の割合は海洋由来よりも大陸由来で多く観察され、これらの粒子は粒子数濃度の高い地域で多く生成されることが分かった。更に、*Cluster* は凝集によって他の形状の硫酸塩よりも粒径が大きい粒子を形成していることが分かった。

*Cluster*の混合状態をもとに粒子を分類した。その結果、全体の 40%は他の粒子と内部混合しており、その中でも特に鉱物との内部混合の割合が最も高く 57%であった。*Cluster*の内部混合割合は他の形状の硫酸塩と比較して最も高かった。鉱物の様な疎水性の粒子は、硫酸塩との内部混合により雲凝結核能が向上する効果が期待される。したがって、*Cluster*は粒子成長だけでなく、内部混合という点でも重要な粒子であるといえる。また、電子線照射後に *Cluster*の周囲に不揮発性の被膜が残存したことから、*Cluster*の形状が高湿度下においても保たれている要因として、非水溶性の有機物の被膜の存在が示唆された。

3.4.凝集速度関数を用いた計算

*Cluster*の生成機構を明らかにするために、単分散粒子に対して、フラクタル次元を考慮した凝集速度関数を用いた計算を行った。その結果、硫酸塩の粒子数濃度が高い地域でより多くの *Cluster*が生成することが示唆された(図 4)。また、計算によって得られる *Cluster*の割合は、初期条件として多分散性を増加させるほど、観測結果に近づく可能性が示唆された。

4.まとめ

GC による雲水内の硫酸塩の同位体分析と TEM-EDX による個別粒子分析を行うことで、長距離輸送されたエアロゾル粒子の性状を調べた。同位体分析から、 O_3 による酸化過程が優位である可能性が示唆された。個別粒子分析の結果から、富士山頂は人為起源の気塊の影響を受けている可能性が示唆された。また、海洋由来よりも大陸由来の気塊の方が、*Eroded*と *Cluster*の全体に対する割合が高かった。さらに、電子線照射前後の写真を比較することで、*Cluster*の形状が高湿度下においても保たれている要因として、非水溶性の有機物の被膜の存在が示唆された。また、フラクタル次元を考慮した凝集速度関数を用いた計算を行うことで、*Cluster*は粒子数が高い地域で生成する可能性が示唆された。また、多分散性を増加させるほど、観測結果に近づくことが示唆された。

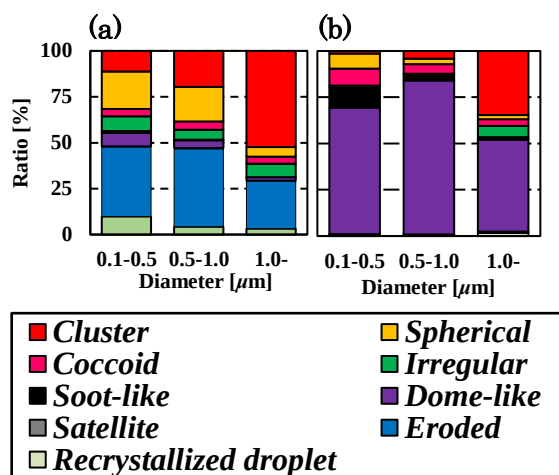


図 3 各粒径範囲における粒子の形状割合。(a)大陸由来の気塊。(b)海洋由来の気塊。

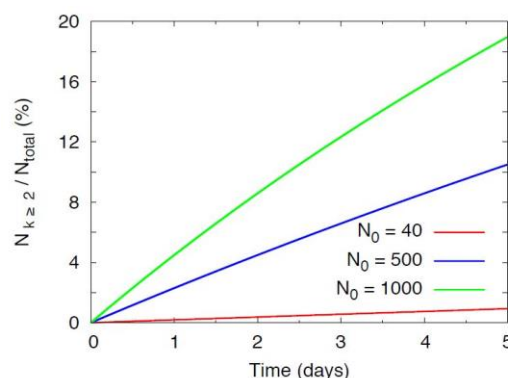


図 4 粒径 $0.3 \mu\text{m}$ を初期値にした場合の全体に対する *Cluster*の割合の時間変化。 N_0 は粒子数濃度[$\#/\text{cc}$]を示して。

謝辞

本観測は認定 NPO 法人「富士山測候所を活用する会」が富士山頂の測候所施設の一部を気象庁から借用管理運営している期間に行われた。本研究の一部は科研費基盤研究 C(24340017, 代表、三浦和彦)の助成を得て行われた。共同研究者である早稲田大学の大河内博先生、東京工業大学の服部祥平先生には観測・分析方法など、細部にわたるご指導をいただきました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) Ueda S., Osada K., and Takami A. (2011). *Journal of Geophysical Research*, **116**, D17207, doi: 10.1029/2010JD015565
- 2) Ueda S., Nakayama T., Taketani F., Adachi K., Matsuki A., Iwamoto Y., Sadanaga Y., and Matsumi Y. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**, 25089–25138
- 3) Weijun L. and Longyi S. (2009). *Journal of Geophysical Research*, **114**, D09302, doi: 10.1029/2008JD011285
- 4) Jingsen F., Longyi S., Ying H., Jianying W., Jing W., and Jianzhong M. (2016). *Atmospheric Pollution Research*, **7**, 833–842