HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	大気汚染物質の海洋への輸送 (そのI) : 日本列島北東部太平洋沿岸海上の凝結核と巨大海塩粒子の測定
Author(s)	遠藤, 辰雄; 村上, 正隆
Citation	環境科学 : 北海道大学大学院環境科学研究科紀要, 4(2), 173-183
Issue Date	1982-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/37126
Type	bulletin (article)
File Information	4(2)_173-183.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

環境科学（北海道大学）	4 (2)	173～183	1981・9月

大気汚染物質の海洋への輸送（その I）

―― 日本列島北東部太平洋沿岸海上の凝結核と巨大海塩粒子の測定 ――

遠藤辰雄・村上正隆
北海道大学大学院環境科学研究科気象学研究室

Transport of Air Pollutant to the Ocean: Part I

— Concentration of Condensation Nuclei and Giant Sea-Salt Particles Measurered along the Pacific Coast of Nort-eastern part of Japan Island —

Tatsuo Endoh and Masataka Murakami
Laboratory of Meteorology, Graduate school of Environmental Science, Hokkaido University, Sapporo, Japan, 060

はじめに

大気から海洋への汚染物質の輸送は平均寿命の長いサブミクロンエーロゾルの形で輸送されると考えられており，この機構の解明は海洋環境の汚染の見積りと，全地球上の大気中のエーロゾルの存在量を推定する上で重要と考えられている。

海洋上の観測は竹田ら (1978) の報告にあるように相模湾内及びその南方洋上において，また，遠藤，菊地 (1978) による三陸沖海上での観測を行ってきた。遠藤・菊地によると，陸上から海上へ出たエーロゾルの濃度変化は，海岸を出てからは供給がなくなるため，陸上における平衡状態ではなくなり減少の項のみが働くため，吹走距離がふえるにしたがってエーロゾルの凝集が進み，数が減少して粒径が大きくなることがあげられた。また一方，同時に測定された海塩粒子との関係から，陸上から海上へ出たエーロゾルは海上の海塩粒子に付着して，本来よりも寿命が短くなるという消滅過程が期待された。また遠藤・孫野 (1981) は日本海におけるエーロゾルの分布を調べた。このような日本列島近海の大気環境のエーロゾルの分布を機会あるたびに測定しておくことは，我国の大気環境のバックグラウンドを知る上で重要と考えられる。

今回は日本列島北東部の太平洋沿岸に沿った海上のエーロゾルの地域分布を得ることと，あわせて海塩粒子とエローゾルの相互作用を調べることを主なねらいとした。

観測方法

観測は北海道苫小牧から仙台経由名古屋までの定期カーフェリーを利用した。その航路と観測点と時刻は Fig. 1 に示すとおりである。自船からの影響をさけて，測定は船首ブリッヂの上のフロアに測定器をとりつけて行った。

1981年7月17日受理
Received 17 Jul. 1981

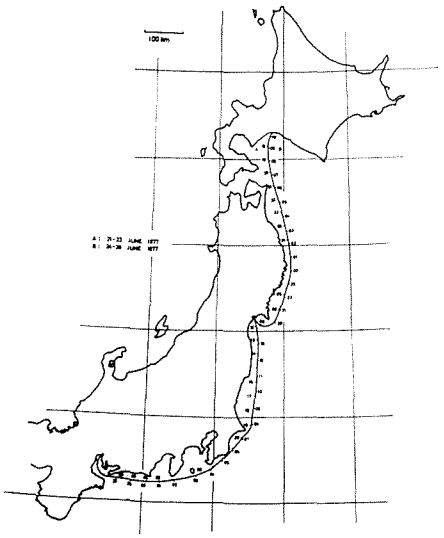
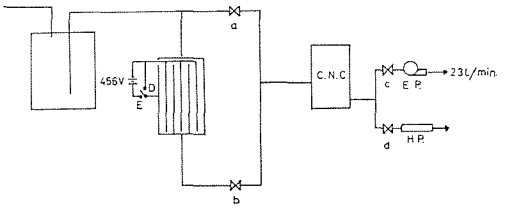


Fig. 1. Observation point and time along the courses.



$Z_0 - Z_D$	small	size	10^{-7} — 1.5×10^{-6}
Z_E	medium	size	1.5×10^{-6} — 4×10^{-6}
$Z_0 - Z_E$	large	size	4×10^{-6} — $\times10^{-5}$

Fig. 2. Measuring system of concentration of condensation nuclei in the three degrees of size. D: diffusion battery. E: ion denuder. CNC: condensation nuclei counter. E.P.: electric pump. H.P.: hand pump.

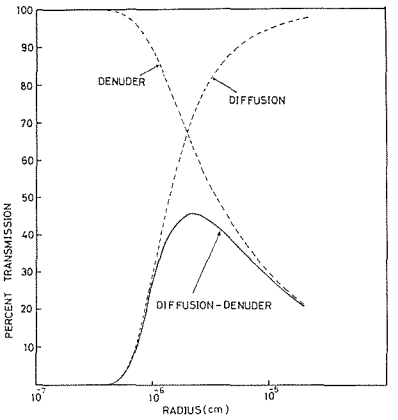


Fig. 3. Transmission characteristics of the diffusion-denuder.

凝結核はガードナーカウンタを用いたが，測定のときの過飽和度を 1, 10, 50, 200, 525% の五段階のものを計った。また凝結核の粒径分布を大きく三段階に分けてとるように，Fig, 2 に示す，diffussion battery と ion denuder を通したものの差を計った。これらの計測には5分程要したので，Fig. 2 の左端のようなリザーブァに空気をとり込んでそれらを測定した。図の中央は diffusion battery で幅 7 cm 長さ 30 cm で厚さ 0.5 mm のアルミ板を 1 mm の間隔で 20 枚重ねそれを電気的に厚さ 1 mm のベーク板をはさんで絶縁し，さらにアラルダイトで接着して空気のもれないものとしたものである。これらのアルミ板を1枚毎に電気的につなぎ，一方をアースにまとめてつなぎ他方には充分な高圧の直流として 456 V を印加するようにしてある。そこで図のスイッチを D につなぐと，この box は diffusion battery として働き，またスイッチを E へつなぐと，diffusion battery で，かつ ion denuder となるものである。この方法は Rich (1960) によるもので，この原理に基づいて携帯用につくり南極で Hogan *et al.* (1975) が用いた例がある。図の CNC はガードナーカウンタであり，その測定のときは手動ポンプ (図の H. P.) を使うが，battery 側で分別するときは，その空気の流速を一定にするため手動ではなく電動ポンプ (図の E. P.) を使った。この流量は 2.3 ℓ/min. である。この測定系における粒子の粒径に対する通過率は Fig. 3 に示すとおりである。box が diffusion battery または ion denuder としてのみ働くときの粒径に対する通過率は図の破線のようになるが，これが同時に働くときはこれらの積となり，図の実線のようになる。したがってスイッチを D につないだときは，図の破線の diffusion と示したものが通過することになり，これを Z_D とする。スイッチ E にたおしたときのものは，図の実線のように中間の粒径のものが測られる。これを Z_E とする。この他に，これらを通さないときの値 Z_0 を測り，それらの差から Fig. 2 の下端に示すようにエーロゾルを 10^{-7}～1.5×10^{-6} cm, 1.5×10^{-6}～4×10^{-6} cm,

4×10^{-6}～10^{-5} cm までの大きく三段階の粒径に分けることができ，夫々をここでは small size, medium size, large size と呼び，図では S. M. L. の文字で表わす。

巨大海塩粒子は Toba and Tanaka (1967) によるインパクター法を用いた。またこの他に，カスケードインパクターも臨時に使用した。

観測は 1977 年 6 月 21 日 17 時に苫小牧を出発し同 23 日 08 時に名古屋に着くまでと，6 月 24 日 19 時に名古屋を出て 26 日 11 時に苫小牧に着くまでの一往復の間に行った。そのコースは Fig. 1 に示すとおりで，1時間毎の測定は海上での 40 km に相当する。

結　　果

得られた観測結果は Figs. 4, 5 に示すとおりである。図の横軸は測定時刻であるが，同時にこれは Fig. 1 のコースに沿った海上での位置に相当するものである。図の三段目が凝結核の数濃度であり，それぞれ五段階の過飽和度毎に測られている。通常の凝結核の濃度は，この装置による 525% の値に相当する。四段目は巨大海塩粒子の数濃度である。これは通常，凝結核よりは 3～4 桁低い濃度のものである。二段目は Fig. 2 に示してある diffusion-denuder で分別した凝結核の粒径を，大きく三段階に分けた夫々の数濃度である。実線，破線及び点線が夫々 large-size, medium-size, small-size を示し，夫々の粒径の範囲は Fig. 2 の下端に示すとおりである。一段目は，先の Z_0 と Z_D の値を使って，Morita *et al.* (1971, 1973) が求めたように，Nolan and Nolan (1938) の方法に従って凝結核の拡散係数から求めた相当粒径である。図の下端は測定時の天候を示し，日本式天気図記号に従っている。W. D. と示したものは，風向の海岸に垂直な成分の向きである。このコースはほぼ海岸線に平行であるため，船の進行方向に対して偽風が左舷よりの風か，右舷よりの風かで判断したものである。図の縦棒が上と下が夫々陸風と海風に相当する。

Fig. 4 は往路のものである。苫小牧から名古屋に進むにつれて，凝結核の濃度が増加していくトレンドがみられる。それに対して，巨大海塩粒子の濃度のトレンドはやや減少気味である。一方，このコースの前半では海風で，後半には陸風が夫々卓越していることも注目される。粒径別の凝結核の濃度をみると，前半側では small-size の粒子がこれより大きな粒径のものにくらべて低濃度であること，またこれに対して後半側では，この差がほとんどなくなっていることが対照的である。

Fig. 5 は復路のものである。ここでは名古屋から苫小牧に進むにつれて，凝結核の濃度が減少していくトレンドがみられる。このときははじめから降雨があり，特に 25 日 12 時から 26 日 3 時まで海霧に遭遇した。この霧に対応して巨大海塩粒子が激減しているのが注目される。また，このときも凝結核濃度の高い前半側で陸風であることが多く，濃度の低い後半側で海風であることが多かった。またこの海風のところに対応して small-size の粒子が他にくらべて低い値となっているのがみられ，これに平行して相当平均粒径は，苫小牧側へ進むにつれて増加するトレンドがみられる。

これらの凝結核濃度に対して，その測定点の海岸からの距離に対する関係をみたのが Figs. 6, 7 である。Fig. 6 は往路 A のもので，図の丸印と十字印は夫々海風と陸風のときのものである。全体的には海岸からの距離が離れる程，凝結核の濃度が減少していく傾向がみられる。Fig. 7 は復路 B のものであるが，先の傾向は一応みられるがより弱い傾向である。

遠藤・菊地 (1978) が解析した方法に従って凝結核の濃度の過飽和度に対するスペクトラムから 50% 以上のものに対する 1% のものの比・$Z_1/(Z_{525}-Z_{50})$ を求め，これに対して同時に測られた巨大海塩粒子の濃度との関係をみたものが Fig. 8 である。図の丸印と十字印は，夫々海風と陸風のときのものである。図の実線は，遠藤・菊地 (1978) による三陸沖海上で求めた関係であるが，それに比べると，値は平均すると一致しているがかなりの分散がみられる。その分散の広がりには図の破線で示す境目がみられる。さらに海風のものは図の

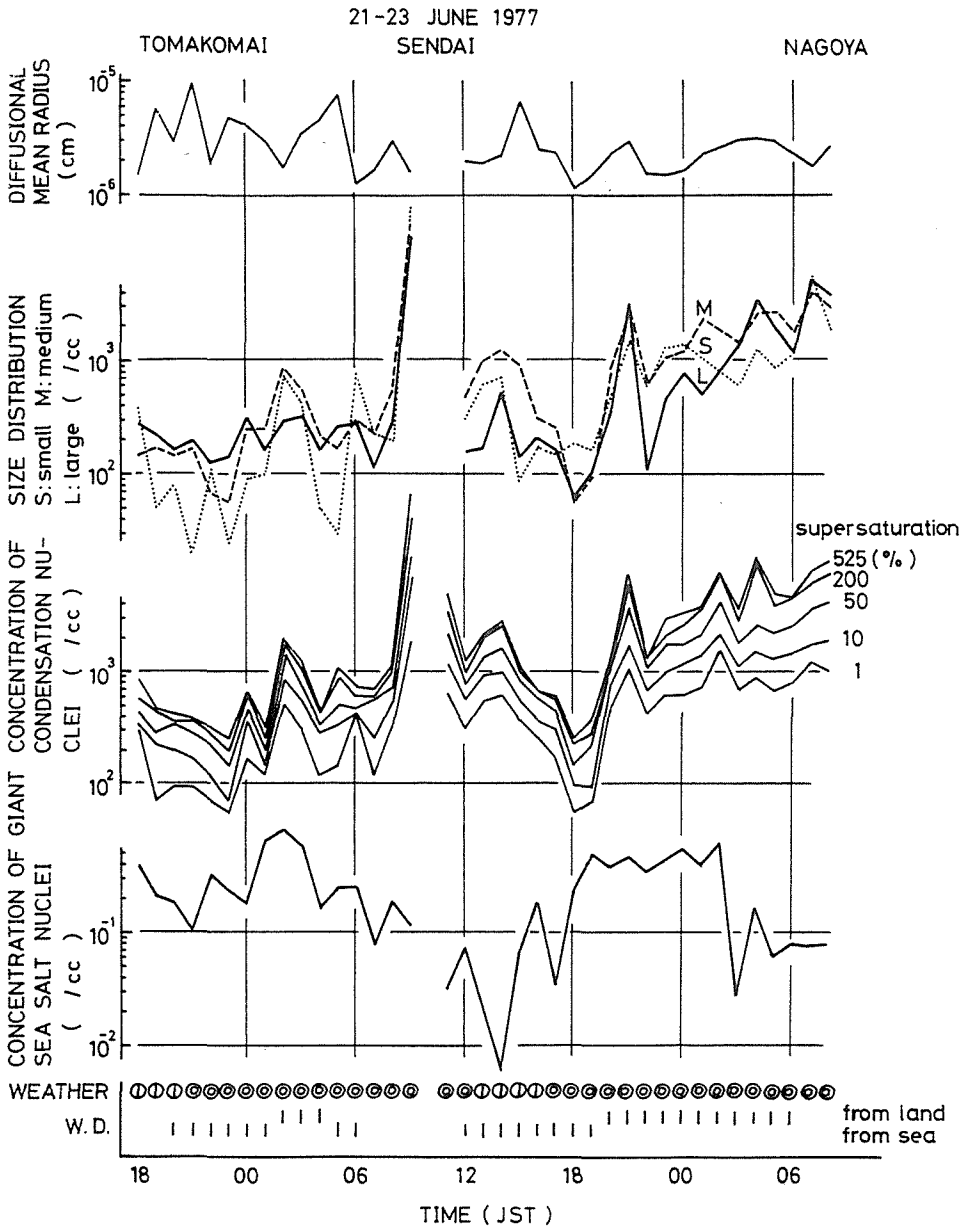


Fig. 4. Mean radius of condensation nuclei, the concentration of condensation nnclei in three degrees of size, those in five degrees of supersaturation and the concentration of giant sea-salt particles measured along the course A.

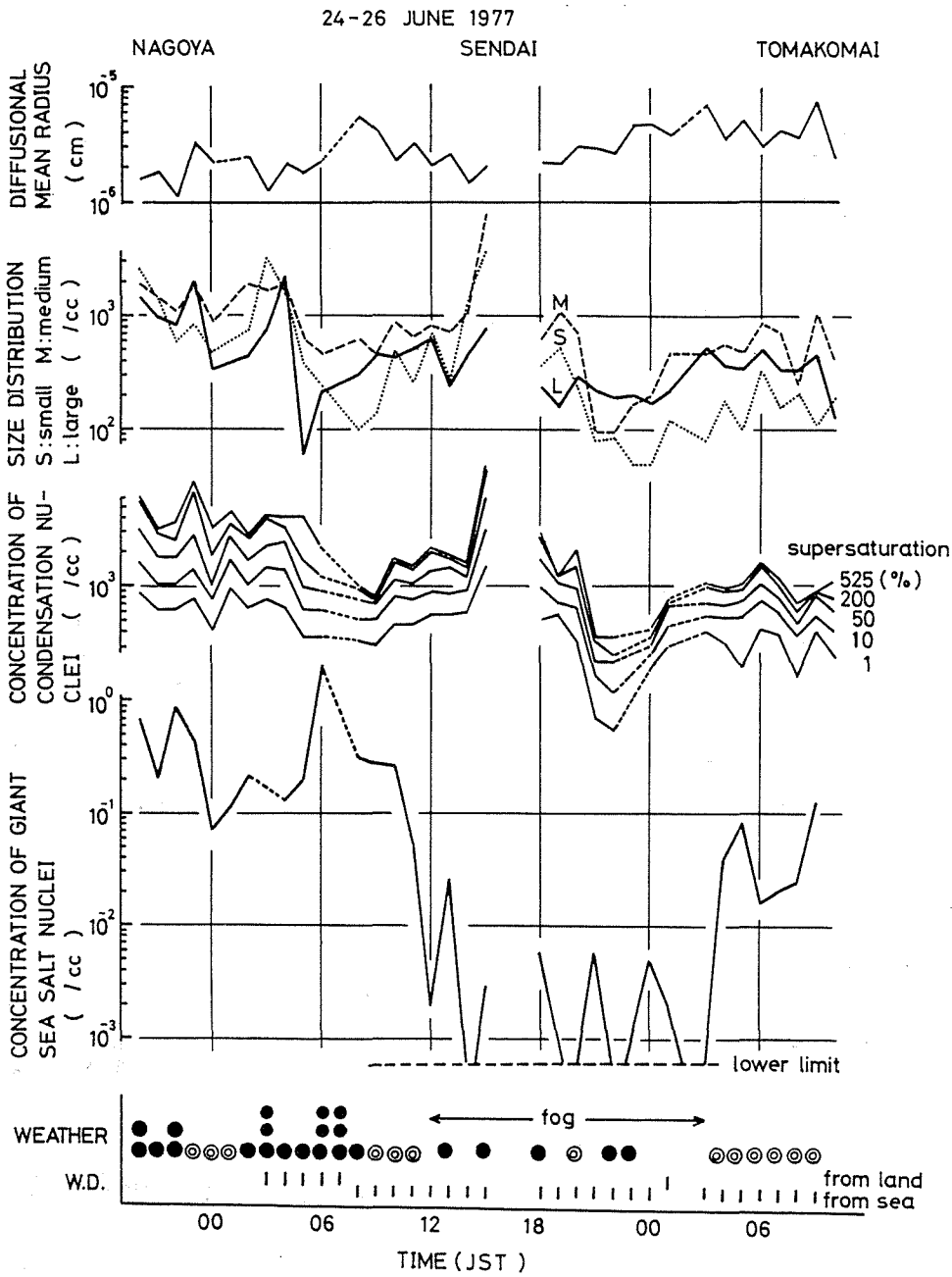


Fig. 5. Same as Fig. 4 except the course B.

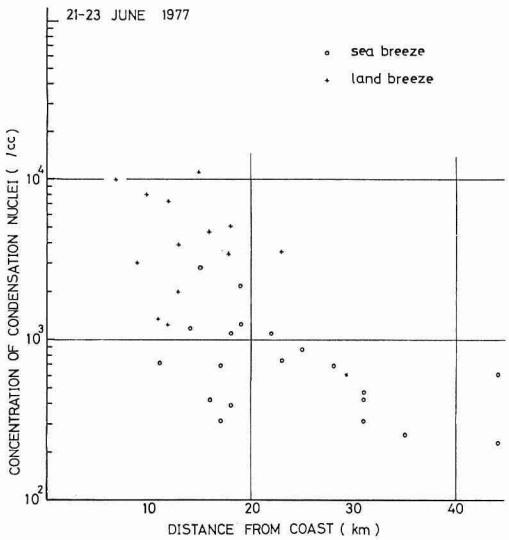


Fig. 6. Concentration of condensation nuclei versus the distance of observation point from the coast: along the course A.

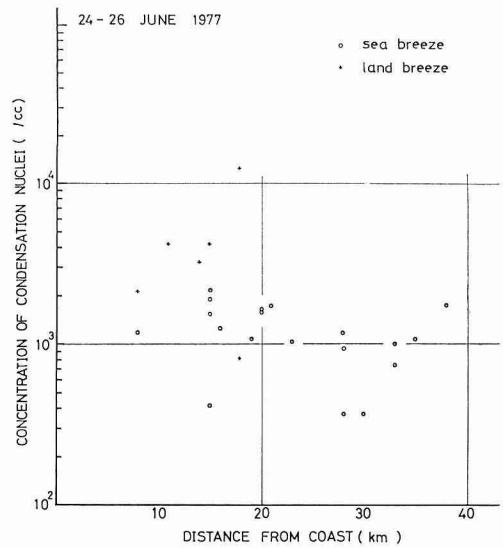


Fig. 7. Same as Fig. 6 except the course B.

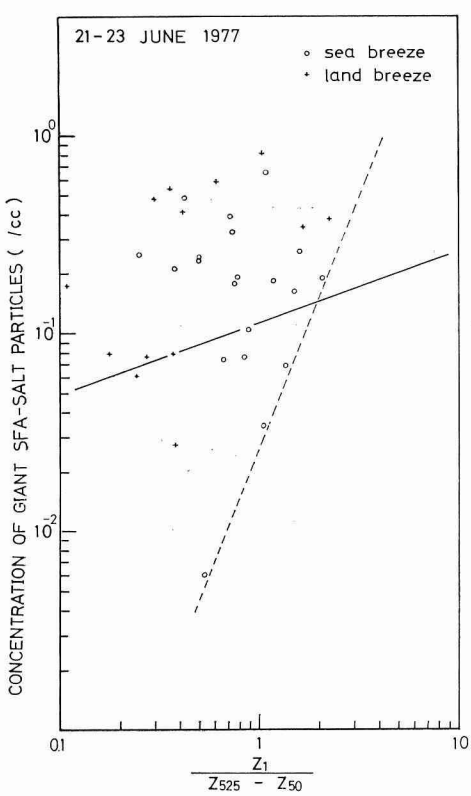


Fig. 8. Concentration of giant sea-salt particles versus $Z_1/(Z_{525}-Z_{50})$.

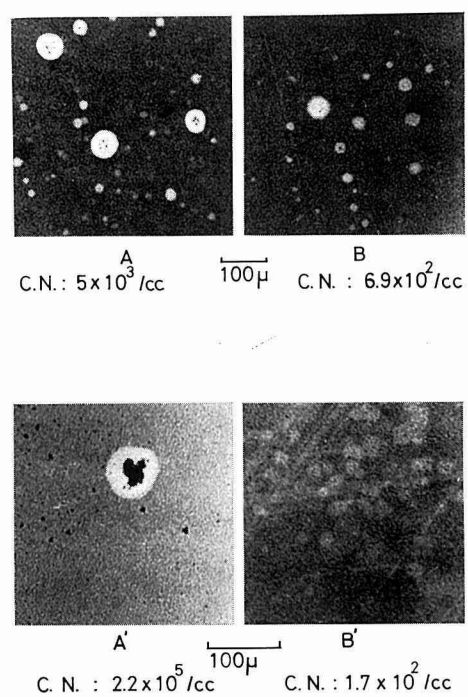


Fig. 9. Halos of giant sea-salt particles on the chloride reagent film: sampled in the marine air (A, B) and in the aerosol chamber (A′, B′). The con centrations of condensation nuclei are shown under the photographs.

右よりに多く，陸風のものは左に多く分布しているのが対照的である。

Fig. 9 は巨大海塩粒子を反応フィルム上に採集し，これに加湿したとき得られる Halo 状の斑点 (以後ハローと呼ぶ) を示したものである。上の二枚は，この観測中に得られた例で，A のハローの中心には不透明な残溜物の存在がみとめられる。しかし B にはそれらがみられない。また夫々の下に記した CN の値は，同時に測定された凝結核の数濃度を示す。A は濃度の高いときにあたり，B は比較的低いときに相当する。図の下半分の A′B′ は，後に室内実験で，採集した海水に気泡を送り込んでつくった海塩粒子のものである。A′ は車の排気ガスを充満させたもとでの海塩粒子のハローで，中心に残溜物がみられる。また B′ は，フィルターを通した清浄な空気の中でつくったものであり，ハローには何もみとめられない。

観測で得られた海塩粒子のハローの写真の中で，中心に不透明体のみられる割合を 2～5%，と 5～10% 及び 10% 以上の三段階に分けて凡例のように示し，2% 以下は白丸として，そのときの凝結核濃度と巨大海塩粒子濃度を表わしたのが Fig. 10 である。これによると 2% 以上の印のあるものは，多少の例外を除いて，まず第一に凝結核濃度の高いときにみられている。さらにそれらは巨大海塩粒子濃度が低い側に寄って分布していることが挙げられる。

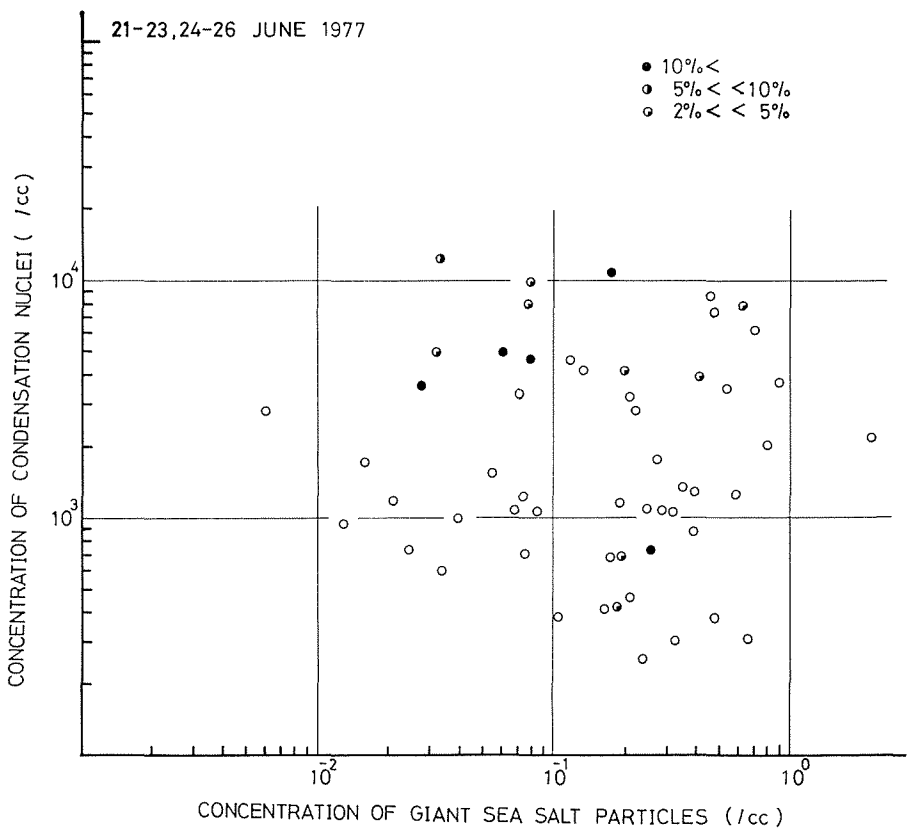


Fig. 10. Corelations of concentrations between giant sea-salt particles and condensation nuclei.

考　　察

観測された凝結核濃度のコースに沿った分布をみると Figs. 4, 5 の双方の場合とも，苫小牧寄りの北側程低く，名古屋寄りの南側程高くなるというトレンドがみられる。また，この観測時には偶然にも名古屋側では陸風であることが多く，苫小牧よりのところでは海風であることが多いこともみとめられる。これらの傾向の差をみるとき，まず第一に人口密度や産業活動は南の方が高いので，人為的な汚染物質の発生量における地域的差が表われているものと考えることができる。国司ら (1979) の報告にみられる以前の観測結果によると，太平洋側ではこの季節には海岸から数 100 km 沖まで陸の影響が及んでいることがあり，それらは風向によって大きく変ることがないと考えることもできる。しかし，海風にのったエーロゾルと陸風にのってくるエーロゾルとは，夫々の発生源からの距離または発生してからの時間経過に統計的な差があることが推定される。すなわち，海風のエーロゾルの方が陸風のエーロゾルより長距離を長時間輸送されていると考えるべきである。このとき期待されるちがいは，エーロゾルの凝集による数濃度の減少とその結果生ずる粒径の粗大化である。村上・遠藤 (1981 b) の計算によると，ここで測定された small-size のエーロゾルの寿命は5時間から1日ぐらいである。また medium-size は数日から1週間，さらに large-size のものは1カ月ぐらいということになる。Figs. 4, 5 の粒径別のエーロゾルの数濃度の変化をみると，海風のときは例外なく small-size のものが他の粒径のものに比べ，40～70% ほど低くなっているのがみられる。これはまた拡散係数から求めた平均相当粒径においても，はっきりしたトレンドとなってみとめることができる。一方 M 及び L の粒子の寿命は充分長いので地域的なトレンドはこれら L と M の平均の形で表わすことができるといえる。これをすべて陸風の条件にそろえて比較するためには，海風側の値を small-size の減少分だけ補正して，1.15～1.30 倍するとよいことになる。その結果は各図の三段目の 525% のトレンドと大差はなく，これが地域的な差を示していると考えてよいことになる。

海岸からの距離の効果は，遠藤・孫野 (1981) による日本海での例と同様に Fig. 6 において Fig. 7 より顕著にみられる。特に Fig. 6 では海風による吹き寄せと陸風による吹き出しの効果が加わって，距離による濃度の減少の勾配が強調されている。Fig. 7 では降雨や海霧があったので複雑な要素が入り，前者ほど単純な傾向がみられなくなったものと考えられる。これら降水等の擾乱の効果は Fig. 5 にみられるように巨大海塩核の激減となってみられるが，にもかかわらず凝結核の特に large-size のものには大きな変化はみられず，むしろ上述の地域的なトレンドが歴然とみられる。この降雨や霧による効果についての詳しい考察は，村上・遠藤 (1981 a) によってなされている。

凝結核は五段階の過飽和度で測定したが，過飽和度の低いところで出てくるものは，それより高い過飽和度で出てくるものに比べて，核になりやすい性質がより強いといえる。この核になりやすい性質とは，含まれている粒子の吸湿性が高いこと，または粒径が大きいことに対応し，核になりにくい性質とは粒子が非吸湿性であるか，または粒径が小さいことに対応する。実際にはそれらの性質をもつ粒子の含まれる割合が反映されると考えられる。後者に対する前者の比として 50% 以上の過飽和度で出てくる凝結核の数濃度に対する 1% で出てくるものの比：$Z_1/(Z_{525}-Z_{50})$ を求め，これと巨大海塩粒子の数濃度との関係を示したのが Fig. 8 である。図の実線は遠藤・菊地 (1978) による三陸沖での測定の代表値である。それと比べるとかなり分散していて，特に上方にずれているのが目だつ。これは巨大海塩粒子の濃度が 2～3 倍高いことを示している。これらの分散の下方の境界が図の破線に沿っているのがみとめられる。図では陸風のものは左に多く分布し，海風のときのものは，それに比べると右に分布しているのがみられる。この横軸は凝結のしやすさの程度を示すので，陸風で運ばれてきた凝結核は凝結しにくく，海風のものより非吸湿性が強く，粒径が小さいことを示す。一方海風のものは粒子の性質が吸湿性でかつ粒径の大きいものが占める割合の大きいことを示している。これは

陸上からの粒子は発生後まもないものが多く粒径が小さいものが卓越しているのに対し，海風のものは発生後の時間経過が長いため平均粒径が大きくなっていることに対応していると考えられる。さらに海風のときの凝結核には，海洋起源の吸湿性の高い成分を含む粒子が陸風のものより多く含まれていることが期待され，上の結果を説明することができる。また図にみられる正相関関係は核化しやすい凝結核が多いときほど巨大海塩粒子の濃度が高いことを示し，このことは，遠藤・菊地 (1978) が指摘するように，この測器で測定されない程，粒径の小さい海塩粒子が相当多く共存していることが期待される。このことを支持するものとして，Radke *et al.* (1976) が flame photometer で Na を含む粒子が相当粒径で 0.06 μm まで測定した例が挙げられる。

インパクターで試薬フィルム上に捕捉された巨大海塩粒子に加湿すると，フィルム上にハローができる。このハローの中心に不透明な固体の粒子が残ることがよくみられた。これらは周囲の凝結核の数濃度の高いときによくみられることが Fig. 9 及び Fig. 10 によって示された。Fig. 10 では凝結核と巨大海塩粒子の数濃度の関係をみることができるが，遠藤・菊地 (1978) の場合のような強い逆相関はみとめられない。しかし，Blanchard and Syzdek (1972) の例でも相関のみとめられない例がある。しかしこの図ではハローの中心に残溜物のみとめられる割合が 2% をこえるものが凝結核濃度の高いときと，海塩粒子の数濃度の低いときによくみられることが示されている。

以上のことから海上へ流出した発生直後のエーロゾルは互いの凝集により併合成長して粒径が大きくなり数濃度が減少していく。しかしこれが自然に落下するまでには 1 カ月程かかるといわれている。一方，海上では波浪によりたえず海塩粒子がつくられ，これらは蒸発したり凝結成長して沈降するなど水蒸気の交換を行っている。この過程の粒子に併合または付着したエーロゾルは，海塩粒子の寿命に従っていずれ速かに海面に沈降する。しかもこの併合に際し降水粒子の働きと同様な数多くの泳動力が期待されるので，その効率は良いと考えられる。

ま と め

この観測に使用した凝結核の粒径の分別系は特別に作製したものであり，海洋上にて短時間に三段階の分別測定することに成功した。以下に得られた結果をまとめる。

(1) 苫小牧から仙台を経て名古屋に至る太平洋沿岸海上での凝結核数濃度の分布を調べたところ，北ほど低く，5×10^2 個/cc であるが，南では高く 5×10^3 個/cc ほどであり，その間に一様に増加する傾向がみられた。これは地域的差によるものと考えられ，5～10 倍の差に及んでいた。

(2) 海風，陸風の効果もこれに重なっていたが，それらは寿命が数日ほどの粒径の小さい (1.5×10^{-6} μm 以下) 粒子に顕著であった。

(3) 凝結核数濃度は海岸からの距離が離れるにつれて減少し，その割合は 40 km で 2 ケタも減少した例がある。しかしこれは，海風による吹き寄せと陸風による吹き出しによるもので強調されたものである。

(4) 五段階の過飽和度毎に測定された凝結核数濃度のスペクトラムから，測定された凝結核の凝結しやすさの程度を求めたところ，その性質の大きいものが海風のときのものに，また小さいものが陸風のときのエーロゾルに夫々対応することがみとめられた。これは，陸風に運ばれてくるエーロゾルは相対的に非吸湿性で粒径が小さいことに対応し，また海風のエーロゾルは逆に吸湿性が高く粒径が大きいことに相当すると考えられた。

(5) 測定された海塩粒子に，他の異物質が含まれていることがしばしばみられ，これらはその周囲の凝結核数濃度の高いときによくみられることがわかった。

(6) これらは実験的にも確かめられ，海上へ流出した陸上起源のエーロゾルが海塩粒子と併合することによって，海面へとりこまれて消滅する機構があり，その結果平均寿命が短くなるという可能性を示すものである。

謝　辞

この観測に際し，太平洋沿海フェリー株式会社の多くの方々より好意的な御協力を賜った。また研究費は文部省科学研究費補助金（特定研究「海洋環境保全の基礎的研究」課題番号 210504）によって行なわれ，研究代表者の東京大学海洋研究所の浅井冨雄教授の御指導と御援助を賜った。これらのことに対し筆者らは心からの謝意を表す。

文　献

Blanchard, D. C. and L. Syzdek (1972): Variation in Aitken and giant nuclei in marine air. *J. Phys. Ocean.*, **21**, 255–262.

遠藤辰雄・菊地勝弘 (1978): 本州北東部の太平洋側沿岸海上におけるエイトケン核と巨大海塩粒子の測定. 北海道大学地球物理学研究報告, **37**, 9–18.

遠藤辰雄・孫野長治 (1981): 日本海沿岸海上における凝結核の測定. 北海道大学地球物理学研究報告, **40**, 99–111.

Hogan, A. W., W. Winters and G. Gardner (1975): A portable aerosol detector of high sensitivity. *J. Appl. Meteor.*, **14**, 39–45.

国司秀明・浅井冨雄・鳥羽良明 (1979): 沿岸海域における物質の分散と物理過程. 文部省研究報告集録（昭53 海洋保全）最終報告書「海洋環境保全の基礎的研究」堀部純男編, 67–107.

Morita, Y., H. Ishikawa, J. Nagasaka and M. Kanada (1973): The land-to-ocean transitional behavior of atmospheric parameters and their relation to atmospheric pollution. *J. Meteor. Soc. Japan*, **51**, 294–306.

Morita, Y., H. Ishikawa and N. Toriyama (1971): Some experimental results elaborating the equilibrium conditions of small ions in the atmosphere over the Pacific Ocean. *Proc. Res. Inst. Atmospheric, Nagoya Univ.*, **18**, 11–18.

村上正隆・遠藤辰雄 (1981 a): 大気汚染物質の海洋への輸送（その II）—海上における降水洗浄の観測—. 環境科学, **4**, 185–190.

村上正隆・遠藤辰雄 (1981 b): 大気汚染物質の海洋への輸送（その III）—海洋上へ流出したエーロゾルの除去過程に及ぼす海塩粒子の効果に関する数値実験—. 環境科学, **4**, 191–196.

Nolan, J. J. and P. J. Nolan (1938): Diffusion and fall of atmospheric condensation nuclei. *Proc. Roy. Irish Acad.*, **45** (A 4), 47–63.

Radke, L. F., P. V. Hobbs and J. E. Pinnos (1976): Observations of cloud condensation nuclei, sodium containing particles, ice nuclei and the light-scattering coefficient near Barrow, Alaska. *J. Appl. Meteor.*, **15**, 982–995.

Rich, T. A. (1966): Apparatus and method for measuring the size of aerosols. *J. Rech. Atmos.*, **2**, 79–86.

竹田　厚・三沢信彦・石川浩治・鶴田治雄・前田裕行・鈴木英世・遠藤辰雄・長利富勝 (1978): 相模湾および伊豆諸島近海における大気中の汚染物質と「その輸送過程」に関する観測. 天気, **25**, 33–42.

Toba, Y. and M. Tanaka (1967): Sample technique for the measurement of giant sea-salt particles by use of a hand-operated impactor and a chloride reagent film. *Special Cont. Geoph. Inst. Kyoto Univ.*, **7**, 111–118.

Summary

Some processes are considered to be effective for the anthropogenic aerosols which are produced over the land and spread over the ocean. Especially the attachment of aerosol particles to the sea-salt particles is expected to be one of the most effective processes. With this view, the concentrations of the condensation nuclei and the giant sea-salt particles were measured along the Pacific coast of Japan aboard a coast linear. The results are summarized as follows:

(1) Opaque residues were frequently found in the center of halos which were developed on the reagent film by the giant sea-salt particles. The residues were more frequently found in the samples obtained in the polluted air than in the clean air. This may be considered as evidence that the condensation nuclei attach to the giant sea-salt particles.

(2) The concentration of condensation nuclei in the southern part of the coast course was about 7×10^3 particles/cm^3 and was one order higher than that in the northern part. The diffusional mean equivalent radius in the southern part was smaller than that in the northern part.

(3) The size distribution of condensation nuclei was dependent upon the wind direction. The concentration of the small size particles ($10^{-7}<r<1.5\times10^{-6}$ cm) decreased when the wind blew from sea to land. This may be attributed to the coagulation of aerosol particles.