



Title	電子顕微鏡による海霧の凝結核及び海洋性 : エアロゾルの物理的ならびに化学的性質の研究
Author(s)	黒岩, 大助; KUROIWA, Daisuke
Citation	低温科学. 物理篇, 16, 79-117
Issue Date	1957-12-13
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/17931">https://hdl.handle.net/2115/17931</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	16_p79-117.pdf



Daisuke KUROIWA 1957 Studies on Physical and Chemical Properties of Sea-Fog Nuclei and Maritime Aerosols by Means of an Electron Microscope. *Low temperature Science, Ser. A, 16.* (With English résumé p. 114)

## 電子顕微鏡による海霧の凝結核及び海洋性エアロゾルの物理的ならびに化学的性質の研究\*

黒 岩 大 助

(低温科学研究所 純正物理学部門)

(昭和32年7月受理)

### 序

最近の雲物理学の発展に伴ない、われわれは大気凝結核に関するより多くの、しかも正確な知識を必要とするようになった。凝結核について先ず問題になるのは、核は化学的に如何なる組成の粒子であるか、その質量、大きさ、濃度はどのくらいのものか、またその起源は何であるかというようなことであろう。このような命題は何も今に始まつた新しいものではなく、古くからそれらの線に沿つて多くの研究がなされてきた。1922年、H. Köhler<sup>1)</sup>が樹氷を分析して雲の凝結核は $10^{-14}$ gのオーダーの質量をもつ“海塩核”であることを提唱し、また、1940年、H. L. Wright<sup>2)</sup>が Valentia の海岸で大気こんだく度と相対湿度との関係から、大気中には質量が $10^{-13}$ ~ $10^{-14}$ gの程度の大きさをもつ“海塩粒子”が約63個/cc存在すると推論したのはすでに周知のことである。

海霧は陸地を遠くはなれた洋上で発生し、陸地に向つて移流してくる点で、下層大気中に発生する凝結現象のうちでも特に興味をひくものである。それ故、海霧の凝結核についてその物理的、化学的性質を研究しておくことは広く一般大気中におこる凝結現象の理解に役立つであろう。最近、特に凝結核に関する知識をより深く、かつ豊富にしたのは、電子顕微鏡によつて個々の凝結核の検出が可能になつたこと、電子顕微鏡、又は化学分析法の進歩が micron 又は submicron-size の粒子の組成の決定を可能にしつつあることである。われわれは1944年以来、主として電子顕微鏡をつかつて、北海道東部海岸に移流してくる海霧の凝結核について研究をすすめてきた。そして結果の一部は部分的に発表してきたが<sup>3)-6)</sup>、ここでは凝結核の物理的、化学的性質を更に深く掘り下げて研究し、上記の方法によつてどの程度の知識が得られつつあるかを検討してみたいと思う。

この報告は3つの部分に分かれている。第I部は、凝結核の物理的性質と関連して、電子

\* 北海道大学低温科学研究所業績 第347号 1955年度 日本気象学会賞

この研究は主として1955年、1956年の日本気象学会総会及び1955年、9月 Woods Hole, の Mass. Woods Hole Oceanographic Institution において開かれた“Conference on the Physics of Cloud and Precipitation Particles”に発表したものをとりまとめたものである。

線の作用、個々の粒子への凝結、電子顕微鏡と isopiestic 法とを併用した核の凝結能力の測定などについてのべる。第 II 部は、凝結核の化学的性質の研究として電子廻折及び micro-manipulator による化学的処理の結果をのべる。第 III 部は、凝結核の起源としての海洋性エアロゾルの研究及び、不活性凝結核の研究についてのべる。内容は次の通りである。

#### 第 I 部 凝結核の物理的性質

- I 凝 結 試 験
- II 水にとける核ととけない核
- III 混 合 核
- IV ガラス状態にある凝結核
- V 海霧凝結核と海洋性エアロゾルの chlorinity の測定とそのスペクトル

#### 第 II 部 凝結核の化学的性質

- I 電子顕微鏡による化学分析
- II 凝結核の顕微化学分析
- III 電子顕微鏡からみた海霧核の構成

#### 第 III 部 凝結核の起源としての海洋性エアロゾル及び不活性凝結核 (inactive nuclei) の研究

- I エアロゾルに関する Junge の最近の研究
- II インパクターの構造
- III インパクターで分別捕捉された粒子のスペクトル
- IV 分別捕捉されたエアロゾルの電子顕微鏡による観察
- V 不活性凝結核の電子顕微鏡による観測

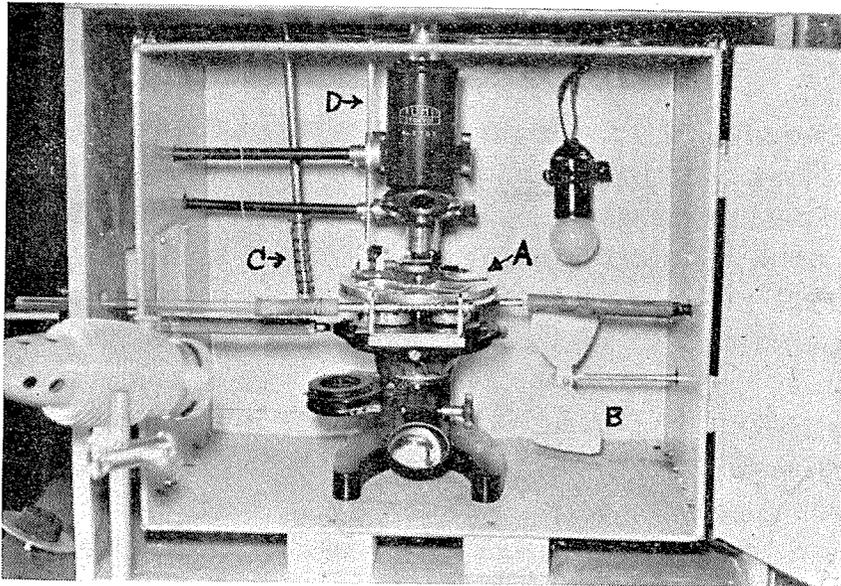
文 献

### 第 I 部 凝結核の物理的性質

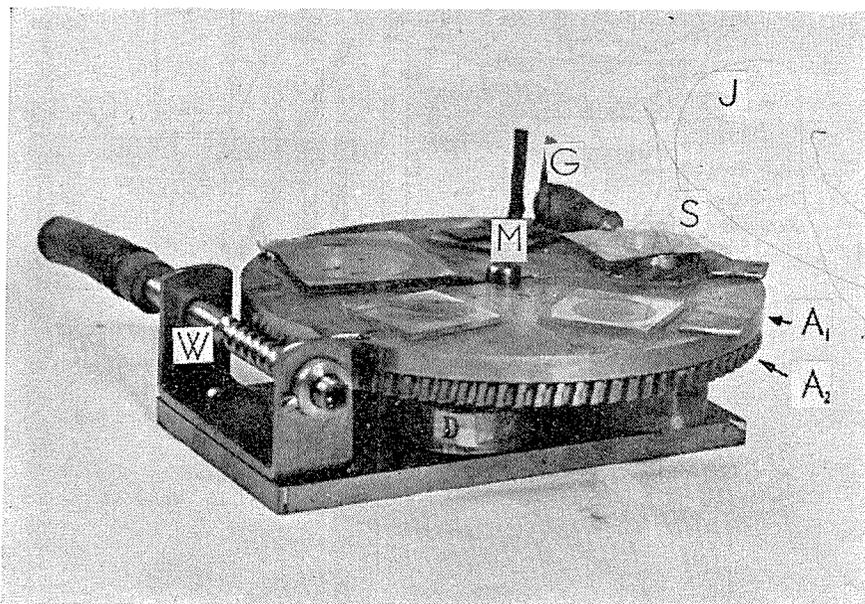
#### I. 凝 結 試 験

われわれの凝結核に関する研究の特徴は、従来のそれと異なつて天然の霧粒 1 個 1 個に含まれている凝結核について直接研究をすすめてゆく点にある。すなわち、霧粒を電子顕微鏡用試料支持台 (以下トレーガーと呼ぶ) のコロチオン膜、又はフォルムパール膜に附着させる。霧粒は蒸発して膜面に残渣を残す。これを電子顕微鏡で調べるのである。この残渣のことをとくに“核残渣—nucleus residue”と名づける。霧粒の蒸発したあとの膜面に残された物質は、大ていの場合水蒸気の凝結をひきおこした核物質そのものであるが、ときには霧粒が空気中を浮遊しつつある間に 2 次的に捕捉した大気懸垂粒子が含まれていることもあり、また、霧粒同志が衝突合体した場合には、2 個以上の凝結核が同時に検出される可能性もある。しかしいずれにしても、霧粒が蒸発したあとの残渣のなかには、必ず、凝結核が含まれていなければならない。

霧粒を附着させたトレーガーを電子顕微鏡にかけるまえに、水蒸気張力制御液—vapor pressure controlling solution (通常、硫酸の水溶液) を入れた容器に密閉し、相対湿度 (以下 R. H. とかく) をいろいろに変えて核残渣のうえに水蒸気の凝結をおこさせてみる。これを



第1図 恒温恒湿槽の外観

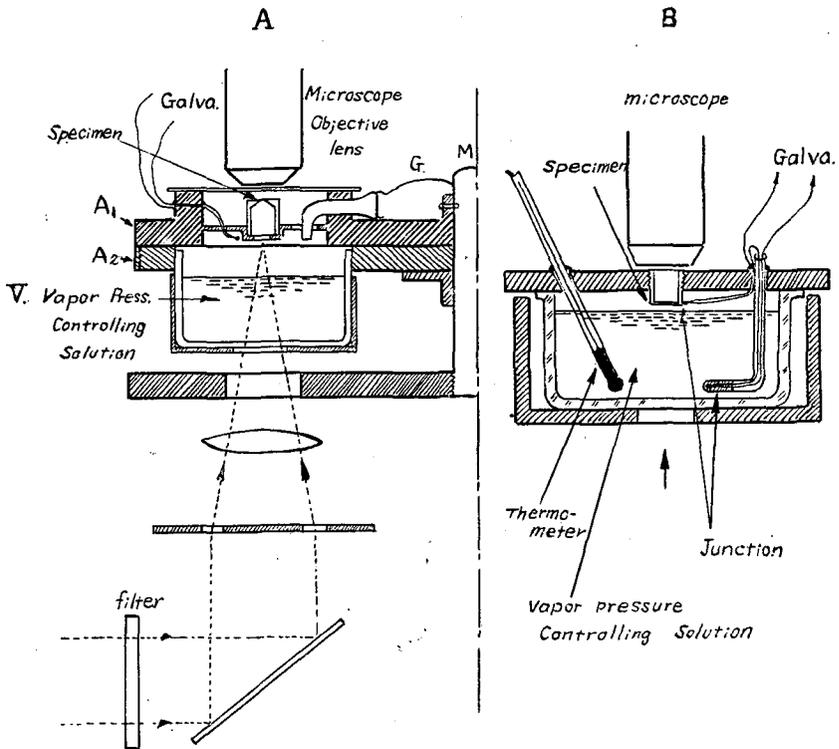


第2図 恒湿槽外観

“凝結試験”とよぶことにする。

第1図は凝結試験用の恒温恒湿槽を示す。水蒸気の凝結過程を観察するための光学顕微鏡が2重の箱になつた恒温槽の内箱のなかに置かれている。内箱は金属製で、その外側に電熱線が巻いてある。外箱は木製で鉄板が裏張りしてある。図において、顕微鏡の載物台にのせられたAが試料を入れる恒湿槽で、これは5段階にR.H.を切替えることができる(第2図)。Bは電動機に連結された攪拌用の扇、Cは温度調節器、Dは外から恒湿槽の内部を攪拌する棒である。試料への凝結過程は顕微鏡の上部におかれたカメラによつて撮影される。顕微鏡の焦点調節、R.H.の切替、載物台(試料)の移動などはすべて恒温槽の外側から操作できる。

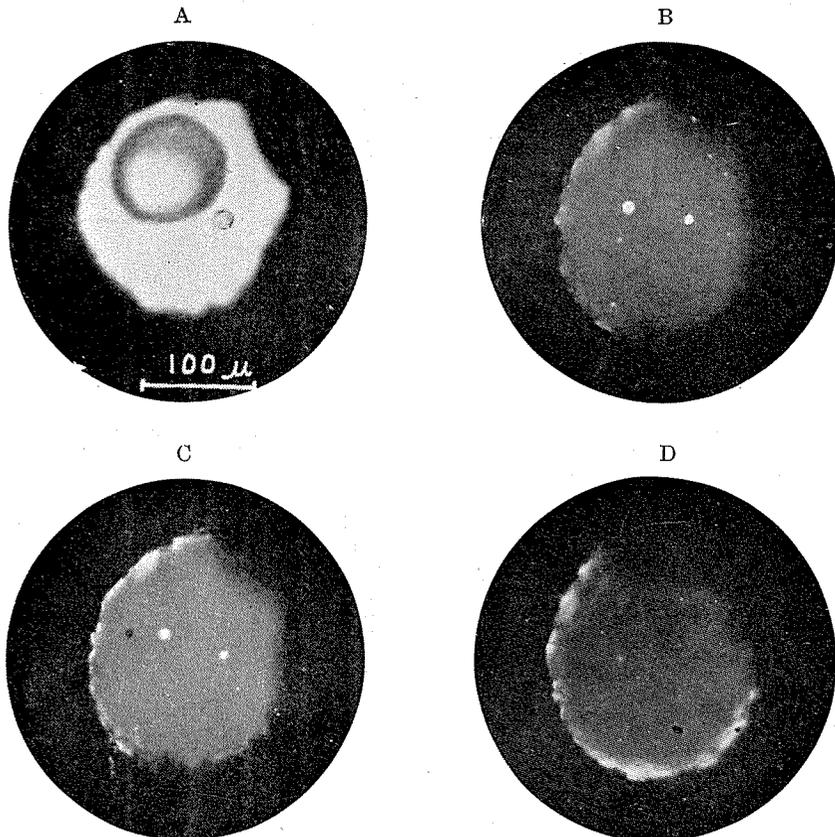
第2図は、トレーガーを入れる恒湿槽の外観である。全体は顕微鏡の載物台(stage carrier)にのる大きさである。直径12 cm, 厚さ0.5 cmの真鍮製の円板A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>が2枚すり合せになつていて中央の回転軸Mで水平にささえられている。上側の円板A<sub>1</sub>がMにピンで固定され、A<sub>2</sub>は外周にきつてある歯車とウォームWによつて、A<sub>1</sub>に対し相対的に回転する。A<sub>2</sub>には直径3 cmのガラス製シャーレ(第3図A参照)が合計5個とりつけてあり、これにそれぞれ異なる濃度をもつ硫酸の水溶液が入れてある。トレーガーは、常に顕微鏡の対物レンズの直下に位置した観察孔Sの中に保持されている。Wを廻すとSの真下にそれぞれの湿度をもつ



第3図 2つの恒湿槽と光学系

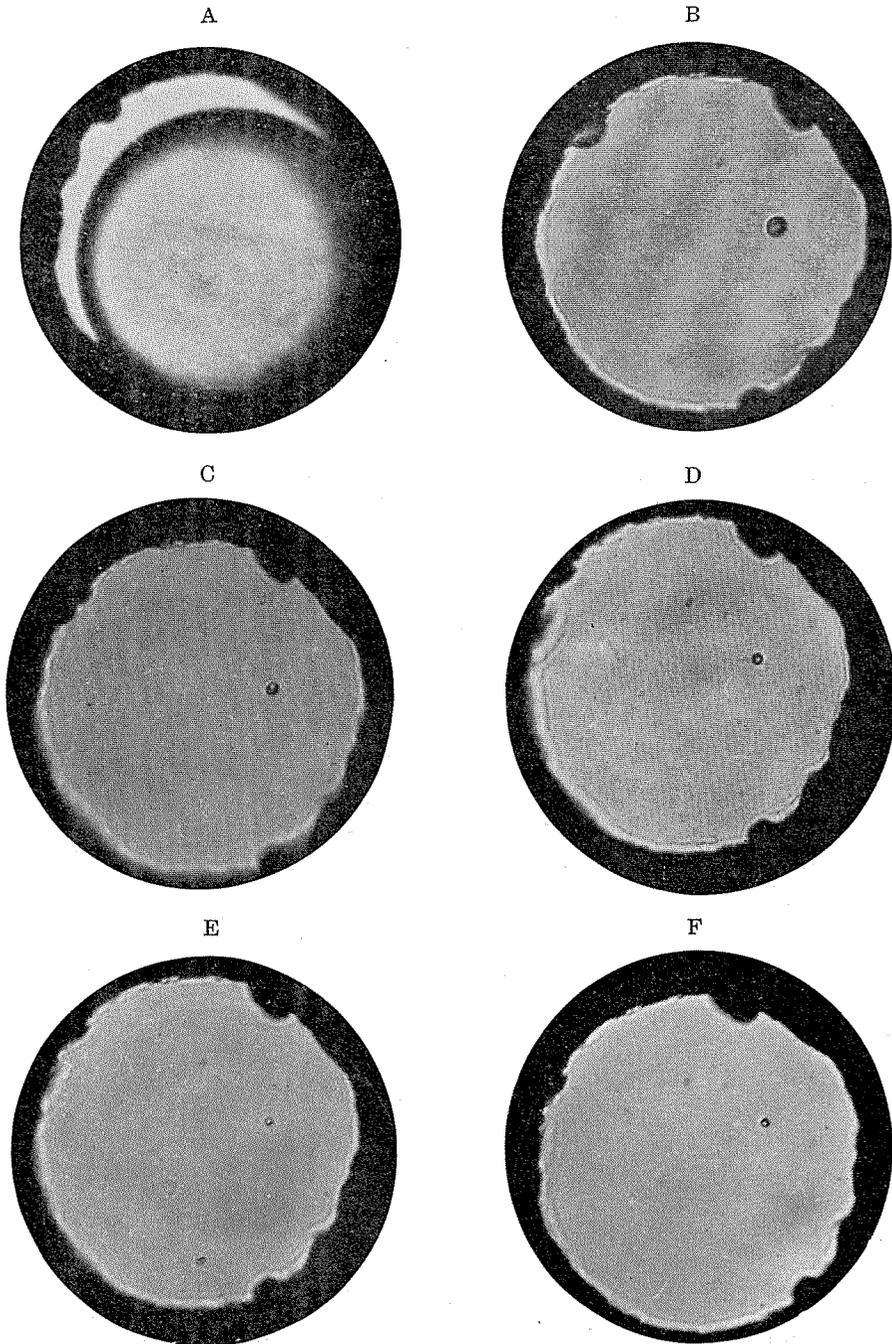
た容器がづぎづぎに回転してくることになる(第3図A)。Gは、Sの内部をかきまわすためのゴム製のプッシュでGを押すと空気が出たり入ったりして内部が攪拌される。Jは、Sの内部の温度を測るための熱電対である。

第3図で、(A)は恒湿槽の観察孔S及び光学系を示す略図である。Vは硫酸液の入ったガラス製シャーレでワックスでA<sub>2</sub>に固定され、外側は温度を一様に保つための金属ケースで覆われている。ウォームを廻すとA<sub>2</sub>がA<sub>1</sub>に対して回転し、Sの下には異なつたR.H.をもつびんVが入替る。観察孔は、トレーガーを入れたあとでグリースをぬつたカバーガラスで密封する。写真をとるための照明用の光は、吸収フィルターとVの硫酸水溶液を通してトレーガーを照す。照明は、暗視野、明視野何れにも切替えが可能である。第3図(B)は(A)に比べてより簡単な恒湿容器で、トレーガーは金属製の容器のフタに試料面を下にして直接とりつけられる。試料面と硫酸水溶液の自由表面との距離は1~1.5 mm 位にきわめて接近して保たれ、空气体積をできるだけ小さくするよう工夫されている。ガラス管で保護された熱電対が1個硫酸



第4図 凝結試験I

- A …… コロチオン膜に附着した霧粒 (明視野)  
 B …… R.H. 100% C …… R.H. 90% D …… R.H. 73% (暗視野)



第5図 凝結試験 II

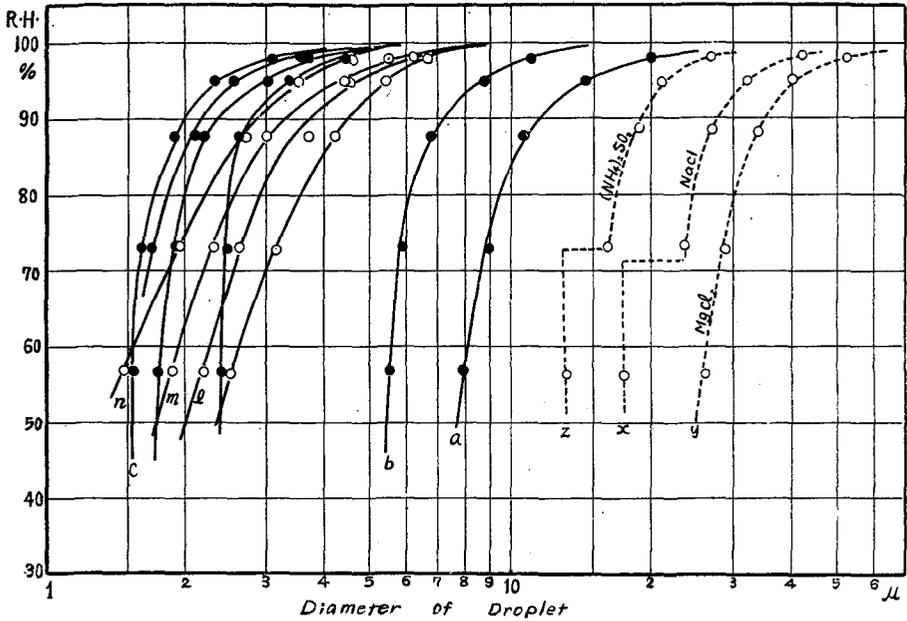
A	..... 附着した霧粒 (直径 90 $\mu$ )	B	..... R.H. 98 %
C	..... R.H. 95 %	D	..... R.H. 88 %
E	..... R.H. 75 %	F	..... R.H. 50 %

水溶液の中にひたつていて、いま一つの熱電対がトレーガーに接触しておかされている。両者の起電力の差が4回—反射型の精密ガルバで観察される。両方の温度差が零になつたとき溶液の水蒸気圧力とトレーガーの試料面附近の水蒸気圧力が平衡に達したと考えてよい。かくて硫酸水溶液の温度と濃度とからそれと平衡する水蒸気圧が求められる。

第4図、Aはトレーガーの孔に張られたコロチオン膜上に大小2個の霧粒が同時に捕えられた瞬間の写真である。これを実験室で上記の装置に入れR.H.を100%にしてしばらく放置しておいたのがBである。もと霧粒が附着していた同じ場所に2個の水滴が凝結している。照明は暗視野になつているので水滴は白いスポットになつて輝いている。このことから、もとの霧粒が附着していたあとの膜面には凝結核が残渣として残されていることがわかる。ここで興味あることは、人工的に凝結させた水滴はもとの霧粒の大きさとは無関係にほとんど同じ大きさに凝結している点である。このことは、この霧粒の核は、水蒸気を凝結させるという能力においてはほぼ同じ大きさをもつてゐることを示す。次にBは、試料をR.H.90%の容器に移し暫く放置したあとの写真である。水滴の直径は2個とも小さくなつた。次に、これを更にR.H.が73%の容器に移したのがDである。水滴はほとんど蒸発して暗視野照明でもほとんどその存在は検出し得ない。これは、光学顕微鏡の分解能と収差によつて $1\sim 2\mu$ 以下の微粒子は検出不能になつてしまうからである。あとは電子顕微鏡にたよる外はない。

第5図は、同じような核残渣への凝結試験であつて、Aはトレーガーに直径が約 $90\mu$ ぐらゐの巨大な霧粒が附着した瞬間の写真である。この核残渣をR.H.が98%の容器に入れて凝結をおこさせたのがBである。次にR.H.を95%, 88%, 75%, 50%と下げていつたときそれぞれの水蒸気張力のもとで平衡を保ちつつ直径を減じてゆく過程がC→D→E→Fである。この核はR.H.が50%でもまだ液滴のままであるのが観測された。

第6図は、多くの凝結試験の測定例のうちから、R.H.に対する水滴直径のdecay曲線を数例ピックアップして示したものである。R.H.は98%, 95%, 88%, 73%, 56%の5段階に切替えられた。水滴直径の減衰の様子には2種類あることがわかる。すなわち、R.H.を下げると直径が急に減少して、R.H.が75~70%以下になるとほとんどR.H.に無関係になるもの(曲線a, b, c……)と、R.H.の減少と共に直径がなだらかに減つてゆくもの(曲線l, m, n)とである。前者はR.H.が75~70%以下では固態化して結晶となるもの、後者はおそらく過飽和の液滴のままであるものと考えられる。吾々の測定では、R.H.はとびとびの5段階に不連続的に変えたのであるから、液態→固態への相変化がおこる湿度の値を正しく測ることができなかつた。また、たとえ結晶化がおこつていたとしても天然の霧核のそれはあまり小さいため光学顕微鏡では確認がむづかしい。そこで純粹のNaClの大きな結晶について同じような測定を試みたのが曲線xである。R.H.73%で水滴の内部に結晶が折出し始めたが完全には結晶化しなかつた。しかし、R.H.56%では完全な立方状結晶になつてゐた。従つてこの場合decay曲線はxのような形をとることになる。MgCl<sub>2</sub>の場合は曲線yとなりこのものはR.H.を下げて結晶化はみられなかつた。zは(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のdecay曲線を示す。



第 6 図 R.H. と平衡にある海霧凝結核の大きさ (20°C)

一般に、容積の小さい溶液の droplet の場合、R.H. を下げてゆくと、直径は小さくなってゆくが、大いの場合過飽和の状態をとると考えられる。それ故、相変化のおこる R.H. の値は多分一義的にはきまらないであろう。したがって、ここに示した 2 種類の decay 曲線が核物質そのものによる差異を示すかどうかは疑わしいが、次に示すように電子顕微鏡にかけてみるとこれらの核の写真是かなり違った様相を呈することがわかる。

## II. 水にとける核ととけない核

大気中に懸垂している微粒子のなかで、もつとも active に凝結核として働くものは低湿度でも容易に水蒸気を吸収して液滴化しうる水溶性の核であろう。しかし、粒子自身は水にとけなくても水蒸気に対して吸着力の強いもの、または少量でも吸湿性のつよい物質を混合している場合には、水溶性核と同様に active に作用するであろう。それ故、天然の凝結核を (1) 水にとける核、(2) 水にとけない核、(3) 両者の混合核の 3 つに分けることができる。

先づ水にとける核は次のような条件を満すものとする。核残渣の電子顕微鏡写真をとつたあとで、これに水蒸気を凝結させ再び写真をとつて前後 2 枚の写真を比較する。もし核が水溶性の物質ならば、凝結した水にとけて再結晶するので外形が初めとあとで変つてくる筈である。逆に変わらないものは水にとけない核である。

われわれは、前節で R.H. に対する霧核の decay 曲線に 2 つの型があり、それらの電子顕微鏡写真が異なつた様相を呈することを述べた。次にこれらの核の電子顕微鏡写真を示そう。附図、Plate I は R.H. が 75~70% 以下で結晶化するような核の代表的なもので、(1), (3), (5)

はそれぞれ第6図の decay 曲線 (a), (b), (c) を与えた核残渣の写真である。また, (2), (4), (6) は各々の核に水蒸気を凝結させいつたん液滴化してのち再び電子顕微鏡でとつた写真である。何れも初めと2度目とでは外形は全く変つていて水に溶けたことを示す。(1)は NaCl によく似た3個の結晶が円形の“しみ”のなかにみえる。2度目の再結晶では(2)の如く内容物は黒い一かたまりとなつてしまつた。しかし(2)で面白いのは、最初の3つの結晶の輪郭だけが白くはつきりと膜面にのこつている点である。これはおそらく電子線の照射によつて結晶の表面が水にとけないある物質に変質したものか、又は電子顕微鏡の鏡体内部に残留している油其他の異物分子が電子線によつて結晶表面にスパッタされて、水にとけない膜を形成したのではないかと考えられる。すなわち一種のレプリカを生じたのである。(3)はうすい deposit のなかにはつきりと四角な立方状の結晶がみえ、海塩核であることを予想せしめる。水蒸気を凝結したあとでは(4)のように変化し sharp な縁辺をもつた四角な結晶を析出した。(5)も海塩核と思われるものであるが、このものは立方状とちがつて hexagonal な結晶形を示している。これも水蒸気の再凝結により(6)のように変化したのである。ここにかけた(1)及び(3)の核の電子顕微鏡写真は、海水のうすい溶液を人工的に spray して得た水滴の残渣と非常に類似している。

Plate II は、第6図で  $l$ ,  $m$ ,  $n$  の decay 曲線をあたえた核を示す。(7)は曲線  $l$  の核、(9)は曲線  $m$  の核、(11)は曲線  $n$  の核である。何れもきわめてうすくコロチオン膜のうえに拡がつている。これに水蒸気を凝結させ再び写真をとつたのが(8), (10), (12)である。形は全く変形しているが Plate I に示した核残渣と異なつて凝結と再結晶をくりかえしても十字形又は立方状の結晶は示さなかつた。とくに、(9), (11)の核は、海水滴の残渣とは全く異なつている。しかし、われわれは、のちに示す核の分類では、一応海塩核の部に入れた。

水蒸気の凝結によつても変形しない核の代表的な写真は Plate VII の (42) VIII の (46) に示されている。

### III. 混 合 核

大気中の懸垂粒子のなかには完全に水をはじく、いわゆる hydrophobic な物質はおそらく一つも存在しないであろう。粒子自身水にとけない物質であつても吸湿性のつよい物質を僅かでも混入している場合には、それは水にとける核と同様に active な凝結核として働く筈である。このような混合核と思われる核残渣の写真を Plate III に示す。図で(13)はカーボンブラック状の粒子が3個みえ、2個は互に接近して、1個ははなれて見出される。これは水蒸気の凝結をくりかえしても全く形を変えなかつた。それ故、水にとけない物質である。ところが明視野写真では、はつきりわからないが、これを暗視野写真に切替えてみると、いままでみられなかつた薄い沈澱物が2重~3重に3つの粒子をとりまいて deposit しているのがわかつた。(14)の写真がそれである。Plate III の (15) 及び (17) も同じような例で、(16) 及び (18) がそれぞれの暗視野写真である。これらの核は水蒸気の凝結によつて全く形態を変えないから、定義に

従えば水にとけない固態の核の部類に入れなければならないことになる。しかし、暗視野にして始めて検出された円形、または楕円形の固態粒子をとりまくうすい“しみ”—halo はおそらくこれらの粒子に混入していた吸湿性のつよい硫酸のような水溶性の物質ではないかと想像される。それならば、これらの“しみ”は水蒸気の凝結によつて多少外形を変えてもよいはずである。ところが大抵の場合は変形をみなかつた。これは多分うすいため電子線の作用で膜面に強く焼付けられたか、又はコロチオン膜と作用して水にとけないしみを作つたものと思われる。これらは、Junge のいういわゆる“混合核”とみてよいであろう。われわれは、核の組成の分類ではこれらは燃焼核のカテゴリーに入れた。

#### IV. ガラス状態 (vitreous state) にある凝結核

われわれは、前節で水溶性凝結核に対する電子線の作用について2,3の注意をした。その一つは、原因ははつきりとわかつていないが、多分電子ビームの作用で結晶表面が contaminate され水にとけない薄膜ができ、そのため凝結、再結晶させたときもとの結晶の形がレプリカとしてそのままのこつたことであつた。

水溶性凝結核を電子線で調べる際に、いま一つ問題になるのは核の乾燥速度の問題である。すなわち、電子顕微鏡にかける前迄は、核は当然ある湿度をもつた実験室の空気中におかれている。もし、電子顕微鏡のおいてある部屋の空気の R.H. が 70% 以上だつたとすると、吸湿性のつよい核は多かれ少なかれ水蒸気を凝結して液滴になつていていると考えられる\*。このような核を電子顕微鏡にかけるとき、トレーガーは試料室で予め真空ポンプによつて排気される。そうして電子顕微鏡の鏡体に入れて写真がとられるのである。だから液滴の状態にある核は真空ポンプで急速に蒸発せしめられることになる。この蒸発速度が水溶性凝結核の析出状態にいろいろ影響をあたえるであろうと想像される。一般に溶液から結晶を析出させる際に、ゆっくり蒸発させるか急速に蒸発させるかによつて、同じ物質でもみかけの結晶形はいろいろに変わることはよく知られた事実である。それ故、核が電子顕微鏡にかけられる前に R.H. 何%の空気にさらされていたか、真空ポンプの排気速度はいくらであつたかなどによつて凝結核の電子顕微鏡写真はいろいろな変態を示すことになるであろう。われわれは、電子顕微鏡で凝結核の写真をとつている際、しばしばガラス状態 (vitreous state) にあると思われる凝結核の写真を得たのでここに報告しておきたいと思う。

Plate IV の (19) がその 1 例であつて、核は写真にみられるように、電子顕微鏡の真空の中にあつて液態の状態にある。(20) は同じものを暗視野で撮影したもので、光を一様に散乱して内部構造を示さない。もし内部に構造の不均一があれば電子の異常散乱がおこるので暗視野写真に構造がとれるはずである。また、この核の電子廻析写真もとつてみたがシャープな廻析環は得られず、液態に特有な diffused ring が得られた。だからこの核は液態の状態にあるといえる。但し、ここで液態といつたのは、この核が濃度の濃い溶液であるという意味ではない。

\* デシケーターにしまつてあつても電子顕微鏡にかけるときは当然部屋の空気にふれる。

おそらく構造的にはガラス状態にあると考えてよいであろう。このような状態は、真空ポンプで急速に核を蒸発させたために、溶質が結晶化するひまがなくて *vitreous* な状態になつたとして説明できる\*。このような核は *meta-stable* の状態にあると考えられるので水蒸気を凝結させゆつくり乾燥させると再結晶して固態となり廻折環もシャープな像を示すようになることがある。そのような1例が Plate VII (37), (38), (39) に示されている。

これと逆の場合を Plate IV の (21)→(22)→(23)→(24) の写真に示す。最初は (21) のように細い結晶と無定形なガラス状物質が混在して析出していたものが、これに水蒸気を凝結させ真空ポンプでやや速く蒸発させると (22) のように変化した。次にこれを再び外に出して水蒸気をいま一度凝結させ、今度は真空ポンプのコックを全開して急激に蒸発させてみたら (23) のように変形した。内容物はすべて *vitreous* な状態に変形したのである。(24) はこれに Cr の蒸気を *shadow* したものである。この写真から、卵型にはみ出していたガラス状の物質は非常に *viscous* であつたことが了解される。

このように水溶性凝結核は、電子線、乾燥速度などによつて核残渣の形態はいろいろに変化してゆくことに注意しなければならない<sup>9)</sup>。山本・大竹<sup>10)</sup> 等はこのような核の電子線による *modification* を積極的に利用して核物質の組成の判定を試みている。

## V. 海霧凝結核と海洋性エアロゾルの Chlorinity の測定とそのスペクトル

核が水蒸気の凝結をひきおこし、それがやがて霧粒に成長してゆくためには核をふくむ水滴の水蒸気圧が周囲の空気のそれに比べてより低く保たれているからに他ならない。水蒸気張力を下げる作用は、表面の強い吸着力とか電荷の作用とかいろいろあるが、水に可溶性の物質が凝結した水にとけこんで溶液となり、水蒸気圧を下げるというプロセスがもつとも一般的である。われわれは電子顕微鏡によつて核の実態と大きさ、水に対する溶解性の有無を知ることができた。そこで、次にはそれらの天然の核が一体どのくらい水蒸気の凝結能力をもっているかを知つておかねばならない。

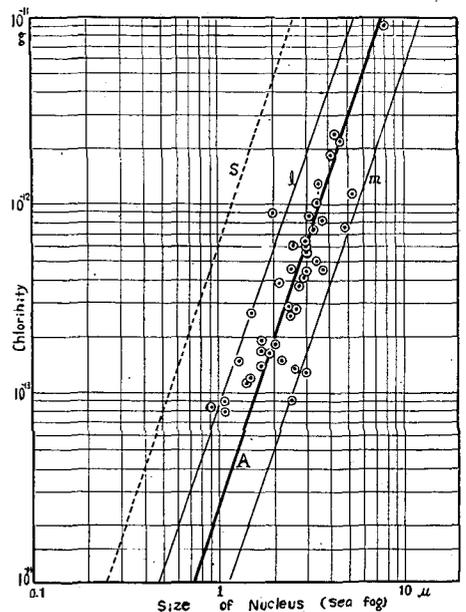
水蒸気を凝結させる能力——いいかえれば水蒸気圧を下げる能力を知るためには、凝結核1個1個の正確な化学的組成と質量と水に対する溶解度などがわかればよい。しかし、現在のところ精密に核物質の化学的性質を知ることは成功していないし、核残渣は大てい不規則な形でうすく膜面に拡がっているのでその質量を精確に測ることもできない。ただわかっているのは、それらが水蒸気を吸収しやすいという性質だけである。それで個々の凝結核の凝結能力の大小をあらわす一つの手段として次のようなことが考えられる。それは、核物質が実際にどのような化学的組成をもつていようとも、それはひとまず不問にして、すべてを海塩粒子であると仮定して *chlorinity* で表現してみることである。このために、われわれは“*isopiestic* 法——等圧法”を併用することにした。

\* 同様な *vitreous* な核の写真は Dessens, Lafargue, Stahl<sup>7)</sup> 及び Facy<sup>8)</sup> 等も得ており、彼等はこれらを“*gouttelete solidifie*”とよんでいる。

isopiestic 法というのは、先ず核を第1図の恒温恒湿槽に入れ、既知の水蒸気圧力のもとで凝結核のうゑに水蒸気を凝結させる。やがて水滴の水蒸気圧がまはりのそれと平衡したところで水滴の成長はとまる。顕微鏡で水滴の大きさを測り容積を求めると、同じ条件で水蒸気圧をあたえるために水滴が溶かしていなければならない海塩の量が出せる\*。Woodcock と Gifford<sup>11)</sup> はこの方法によつて海塩と仮定したときの大気中の比較的大きな吸湿性粒子の chlorinity を測定し、そのスペクトルを求めた。しかし粒子のうゑに形成される液滴の大きさは、光学顕微鏡で測定されるから分解能の制限を受け、半径が  $1\mu$  以下の滴 (chlorinity にすれば  $10^{-13}$  g 以下の粒子) は測定できなかつたのである。ところで海霧の場合、その凝結核の大部分は非常に小さくて通常 R.H. 90% 位にすると光学顕微鏡ではほとんどその直径が測れなくなつてしまう。それ故、isopiestic 法では直接に巨大凝結核しか chlorinity を測ることができないのである。そこで、われわれは電子顕微鏡を併用することにした。

先ず、凝結核のなかで isopiestic 法で測定可能な比較的大きな核をもつトレーガーを選んで恒温恒湿槽に入れその chlorinity を測定する。この際、与えられた R.H. において核の上に形成された水滴の大きさが正しく測られなければならない。このため通常凝結した水滴を正しい半球にするためにシリコン油のような排水性の油を塗つておくなどの手段がとられている。しかし、電子顕微鏡の場合、トレーガーのコロチオン膜にこのような油をぬることはゆるされない。それ故、凝結した水滴はすべて半球であると仮定して測定をすすめることにする。コロチオン膜の膜面に凝結した水滴の直径が  $10\mu$  以下の小さいものであるときは、表面張力のため大体半球になつていとみてよいであろう。このことは水滴に合せた顕微鏡のピントを上下にずらしてみると大体正しいことがわかる。かくてトレーガーに附着した核の chlorinity を測り、次に電子顕微鏡にかけ、1つ1つその核残渣の写真を撮る。この残渣はこれまで写真に示したように膜面に2次元的に拡がつて deposit しているが、この拡がりとは元の溶質の chlorinity と比例関係があるに違いない。

第7図はこのようにして測つた核残渣の大きさとその chlorinity との関係を示す図である。電子顕微鏡でみた核残渣の形態は複雑であつてその大きさを正確に表現することは出来ないけれども



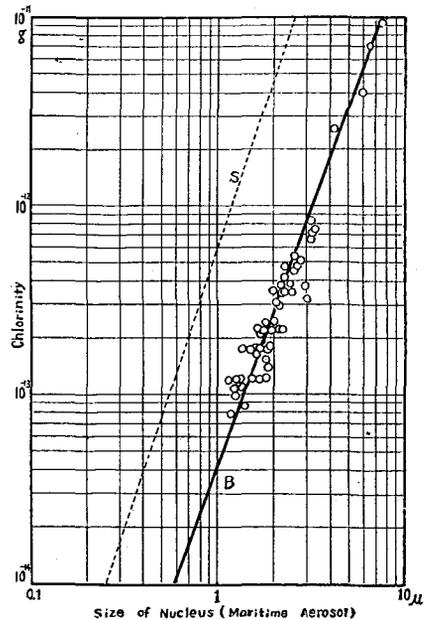
第7図 海霧凝結核の残渣の大きさと chlorinity との関係

\* この方法の詳細は論文11)にくわしいのでここでは省略する。

残渣が円形の場合はその直径を、楕円形に近いときは長軸と短軸の平均をとつてあらわすことにする。図で点線 *S* は、密度が 2.16, salinity と chlorinity との比が 1.8 の海塩が正確に半球になつて膜面に沈澱したと仮定したときの直径と chlorinity との関係を示すものである。実際の核の測点はすべてこの直線 *S* の右側に分散してその平均は、大体 *S* に平行な直線 *A* であらわされる。この直線は、たとえば chlorinity が  $10^{-12}$  g の核があつたとしてそれが蒸発したとき完全な半球状に deposit したとするとその直径は  $1.14 \mu$  となるはずのものが膜面では平均として  $3.4 \mu$  の大きさに拡がつてしまうということをあらわしている。

電子顕微鏡内部での核残渣の析出の様子は、多分溶質の化学的性質、質量、蒸発のさせかたなどによつて異なるであろう。いま、組成のはつきりわかっている海水の稀薄溶液と化学的に純粋な  $MgCl_2$  のうすい水溶液とをそれぞれ吹霧してこれをトレーガーに受け、同じような実験を行なつて得られた残渣と chlorinity との関係を示すと直線 *l*, *m* のようになる。*l* は海塩, *m* は  $MgCl_2$  である。何れも十数個の測定値の平均がとつてある。これで見ると、同じ chlorinity をもつ海塩と  $MgCl_2$  とではその核残渣の広がり方がかなり異なつていて、 $MgCl_2$  の方が海塩に比べてはるかに大きく拡がることわかる。なお一般の霧核が *l*, *m* 両直線にはさまれて分布しているのは興味深い。

第 8 図は、霧のないとき、海風のなかに含まれている海洋性エアロゾルを捕集し、それについて同じような実験をしてその残渣と chlorinity との関係を探つてみたものである。海洋性エアロゾルは海霧の凝結核の起源とみられるから、実際の凝結核が海洋性エアロゾルのスペクトルのどの範囲を占めているかを知つておくことが大切になるからである。エアロゾルは、特殊なインパクターを試作し(第 III 部参照)、0.5 mm 幅のスリットを通じて空気を吸引し、トレーガーの上に粒子をたたきつけ附着させた。トレーガーは細い目の金網にコロチオン膜を張つた“メッシュトレーガー”を使用した。捕捉した日は曇り日の霧のない静穏な日で、海面状態は 0~1 の程度であつた。湿度は 90% であつたからインパクターでトレーガーの膜面に附着させた粒子の大部分は、R.H. 90% で activate されすでに液滴化してしまつている水溶性エアロゾルであると考えられる。吸引した空気の量は 1500 cc であつた。(捕捉速度についてはのちに述べる。) 実験室で、このトレーガーを恒温恒湿槽に入れ R.H. をもとの 90% に復元してみると、トレーガーの上にはスリットの幅と同じ幅をもつて 1 列に無数の微水滴がならんで附着しているのがみえる。その数は



第 8 図 海洋性エアロゾルの核残渣と chlorinity との関係

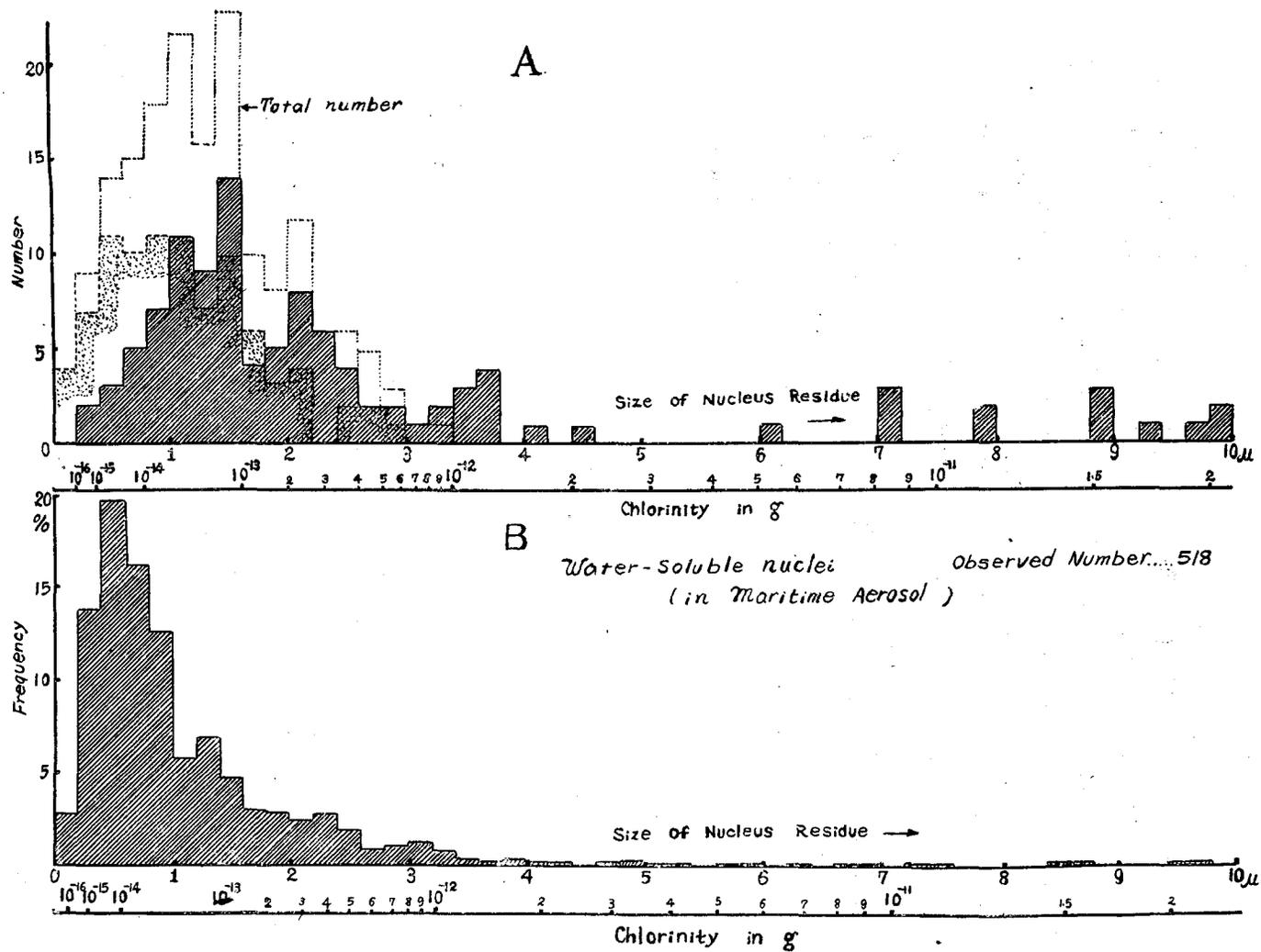
およそトレーガーの1つの孔に90~150個もあつた。このなかで比較的直径の大きい粒子の chlorinity を測つておき、あとで電子顕微鏡でトレーガーの孔の全視野を連続写真にとる。かくて chlorinity を測つておいた粒子の残渣の大きさを測り両者の関係を図示したのが第8図である。その関係は第7図の場合とよく似ているが測点のばらつきは非常に少ない。天然の核の場合は1個のトレーガーにせいぜい霧粒は数個しか附着しないので第7図のような測点をとるためには多くのトレーガーを取替えている。そのため乾燥条件がまちまちになりがちである。これがデーターのばらつきの一つの原因になつているものと思われる。しかし、海洋性エアロゾルの場合は、インパクトでメッシュトレーガーのうえに粒子を捕捉したのであるから、トレーガーには一度にたくさんの粒子が捕捉されている。それ故、凝結試験も、電子顕微鏡による検鏡も、多数の粒子について同一条件で行なうことができたのである。

次に参考のため Plate I 及び Plate II に示す凝結核の chlorinity の実測値と核残渣の平均の大きさの値をかかげておこう。

Plate I の核			Plate II の核		
番号	chlorinity	核残渣の大きさ	番号	chlorinity	核残渣の大きさ
(1)	$9 \cdot 10^{-12} \text{ g}$	8 $\mu$	(7)	$5 \cdot 10^{-13} \text{ g}$	3.2 $\mu$ (縦横の平均)
(2)	$4.5 \cdot 10^{-13} \text{ g}$	3 $\mu$ (縦, 横の平均)	(9)	$7.5 \cdot 10^{-13} \text{ g}$	5 $\mu$ ( " )
(5)	$9.1 \cdot 10^{-14} \text{ g}$	1 $\mu$	(11)	$1.7 \cdot 10^{-13} \text{ g}$	2 $\mu$

さて、海霧の凝結核及び海洋性エアロゾルのなかでその大部分を占める、“isopiestic”で直接 chlorinity を測ることのできない微粒子の chlorinity はどうして測ればよいであろうか。そのためには次のことを仮定しなければならない。それは第7図及び第8図の核残渣の大きさと chlorinity との関係をあらかず直線 A 及び B が、残渣の大きさでいえば1  $\mu$  以下、chlorinity では  $10^{-13} \text{ g}$  以下の粒子においてもそのままなりたつものとする。すなわち、直線 A 及び B はずつと下の方まで延長できるものとする。そうすると、電子顕微鏡では核の残渣の大きさが1~0.01  $\mu$  位のものまで正確に測ることは十分可能だから、これから逆に、そのような大きさをもつ核の chlorinity が見積れるわけである。たとえば、第7図でいえば、残渣の大きさが1  $\mu$  のものは chlorinity は平均して  $2.5 \times 10^{-14} \text{ g}$ 、0.5  $\mu$  ならば図には画かれていないが  $3.5 \times 10^{-15} \text{ g}$ 、0.1  $\mu$  ならば  $3.5 \times 10^{-17} \text{ g}$  と見積ることができるわけである。海洋性エアロゾルの場合は第8図の関係をそのまま下方に外捜すればよい。

第9図は、このようにして表現した海霧の凝結核(A)及び海洋性エアロゾル(B)の粒子の chlorinity のスペクトルである。横軸は残渣の大きさを0.2  $\mu$  間隔できざみ、縦軸には個数と頻度とをあらわした。横軸に平行して記入した chlorinity の軸が、それぞれ第7図及び第8図の A, B 2直線からひき移したものである。(A)のスペクトルで斜線を引いたグラフは1)水蒸気の凝結によつて形を変える水溶性凝結核で観測個数は107個、そのうちの大部分は海塩核と推定されるもの。また、破線に点々を打つたグラフは2)凝結と再結晶で形は変えなかつたが溶質の折出物とみられる円形のしみ——haloをもつ核(Plate IIIのような)で総数は87個、混合



第 9 図 海霧凝結核及び海洋性エアロゾルの chlorinity のスペクトル

核と考えられるものである。この場合、核の大きさは halo の外径を測つて求めた。1) 及び 2) のカテゴリーに入らないカーボン粒子や土壌核は除外されている。この図をみると、海上で発生して陸地に向つて移流してくる海霧の凝結核のうち、海塩核を主とする水溶性凝結核は chlorinity でいえば  $10^{-12} \sim 10^{-14}$  g の範囲のものが大部分を占め、円形の halo をもつ混合核はそれより 1 桁小さい  $10^{-13} \sim 10^{-16}$  g のものが大部分を占めていることがわかる。この両者を合計したいわゆる “hygroscopic nuclei” の chlorinity の分布は点線のようになつてほぼ  $10^{-12} \sim 10^{-14}$  g のところに山をもつことがわかる。われわれが 1 個 1 個の凝結核について電子顕微鏡で観測してきた結果と、かつて H. L. Wright が大気混濁度と相対湿度との関係から求めた値とがここにはほぼ一致をみたというのはきわめて興味深いことである。尚、海洋性エアロゾルについてのスペクトルは (B) に示されているが、縦軸は観測総数 518 個についての頻度が示されている。この場合、1) 及び 2) のカテゴリーの粒子をとくに分離しなかつたが  $1 \mu$  以下の範囲に 2) のカテゴリーに属する粒子が多いのは (A) の場合と同様であつた。また、その頻度曲線で  $0.4 \mu$  以下が急に小さくなつていゝのは、われわれの使用したインパクターでは空気の吸引速度を大きくすると、スリットを通る空気流の衝撃でトレーガーの支持膜がやぶれてしまつたので、捕捉速度を大きくすることができなかつたからである。従つて粒子直径の小さいものは、捕捉率が悪くなり頻度が小さくなつたものと考えられる。A, B 両図から海霧の核は海洋性エアロゾルのスペクトルのどの範囲を占めているかが了解されるであらう。

## 第 II 部 凝結核の化学的性質

### I. 凝結核の電子顕微鏡分析法による化学分析

電子顕微鏡の使用によつて天然の凝結核は水にとけるもの、水にとけないもの、両者の混合核などがあり、粗い方法であるが凝結核個々の chlorinity も見積ることができた。しかし、凝結核の化学的組成は何か？という問題は依然としてのこされている。この問題は凝結核の研究において最も重要な課題の一つでもあるが、また、最も困難な仕事の一つでもある。

電子顕微鏡によつて凝結核個々の鮮明な写真がどんどんとれるよつになつたとき、まず手始めにとられた手段は、既知物質の電子顕微鏡写真と比較してその形態の類似性から核が何であるかを推定することであつた。しかし、この方法は研究がすすむにつれ、とくに、水溶性凝結核に対する電子線の作用や蒸発速度に伴う析出物の多様性などが明らかにされ、形態だけから核物質の組成を判定することには多くの曖昧さを伴うことがわかつた。それ故、この要請にこたえるには凝結核一つ一つについて正確な化学分析がなされなければならない。その一つの方法がここへの電子顕微鏡分析法による化学分析であり、他の一つは次節へのマイクロマンニプレーターを利用して核に直接試薬を反応させる分析法である。ここではまず電子顕微鏡分析法による 2~3 の研究結果をのべ、この方法が核物質の組成の決定にどの程度の information を与えうるかを検討してみよう。

電子顕微鏡分析法というのは、電子顕微鏡で視野のなかに写し出された試料の希望する部分

をピックアップして電子廻折による分析を行なう方法である。まず試料の調べようとする部分を残して他の部分は全部視野制限絞りでマスクし、電子顕微鏡をそのまま廻折装置に切替えて試料に平行電子ビームをあてる。電子線は核を構成する原子格子によつて廻折され、背後の乾板のうえにいわゆるデバイ・シエラー型の廻折環を生ずる。廻折をおこす結晶の面間隔を  $d$ 、廻折角を  $\theta$ 、電子線の波長を  $\lambda$  とすればこれらの間には衆知のように、Bragg の式  $2d \sin \theta = \lambda$  になりたつ。試料と乾板との距離を  $L$ 、乾板のうえに生じた廻折環の半径を  $r$  とすれば  $\sin \theta = r/2L$  で与えられるから  $d \cdot r = L\lambda = \text{const}$  となる。廻折環の中心に近い方からそれぞれの環の半径を  $r_1, r_2, r_3, \dots$  とし、それぞれの廻折環を与える面間隔をそれぞれ、 $d_1, d_2, d_3, \dots$  とすれば  $d_1 r_1 = d_2 r_2 = d_3 r_3 = \dots = L\lambda = \text{const}$  になりたつ。それ故、あらかじめ面間隔が知れている物質を標準物質として廻折写真をとり、環の半径を測つて定数  $L\lambda$  の値を決めておく。次に同じ波長の電子線を使つて調べようとする凝結核の廻折環の写真をとり、それぞれの環の半径を実測して  $L\lambda$  の値を割れば求める物質の面間隔の一連の系列が得られる。これと各々の廻折環の強度の比を参考にして、既に調べられている多くの化合物の分析結果と比較し一致するものを選び出すのである。

Plate V~VII に海霧について得た多くの廻折写真から代表的なものをかかげる。

Plate V の (25) は電子顕微鏡の視野にあらわれたこれから調べようとする凝結核の写真である。ここにみられる核は水溶性凝結核であつて細長い楕円形の deposit のなかに無定形な物質で覆われた massive な黒い結晶とそれにつづく樹枝状の結晶とがみえる。これを更に暗視野照明で写真をとつたのが (26) である。明視野でみられた一かたまりの黒い massive な結晶は実は 2 個の十字形の結晶からなりたつており、その上を黒い無定形の物質が覆つていることがわかる。視野制限絞りを小さく絞つてこの massive な結晶の部分にまず電子ビームをあててみた。しかし、この場合には結晶をつつんでいる無定形の物質のためか又は結晶が厚すぎるためか解析に必要な程度の廻折環は得られなかつた。そこで試料をずらしてこれにつづくうすい樹枝状結晶の部分に絞りを移し廻折像をとつてみたのが (27) である。この場合は、分析に十分な程度の廻折環が得られた。いま、この環に中心に近い方から番号をつけ、その半径を測り、

第 1 表 Plate V (27) の実測値

廻折環 No.	(hkl)	面間隔 $d$	面間隔 $d$	NaCl 強度比 $I/I_0$
1	(111)	3.3 Å	3.25 Å	0.09
2	(200)	2.92	2.81	1.00
3	(220)	2.05	1.99	0.73
4	(311)	2.01	1.626	0.21
5	(222)	1.74	1.407	0.08
6	(400)	1.64	1.258	0.02
7	(331)	1.41	1.149	0.13
8	(420)	1.29	0.995	0.05
9	(422)	1.15	0.938	0.09

各々の廻折環を与える面間隔  $d$  を測定してみると第1表のようになる。

同じ第1表にかかげた NaCl に対する X 線廻折による分析結果と比較してみると大体よく一致していることがわかる。従つてこの核は NaCl を主成分とする海塩核であると判定してよいであろう。とくに暗視野写真で検出された十字形の結晶は更にこれが海塩であることを裏付けるものである。

Plate V. (28)→(29)→(30) も海塩核と判定される 1 例である。(28) が最初の核の写真である。これに水蒸気を凝結させ、変形をおこさせたあとの写真が (29) である。この結晶は (26) のような十字形又は dendrite な結晶を示していないが、それにもかかわらずその電子廻折写真は (30) のようになり、この写真から求めた面間隔の実測値を NaCl のそれに比べると大体一致する。その値が第2表にかかげられている。

第2表 Plate V (30) の実測値

廻折環 No.	面間隔 $d$
1 (111)	?
2 (200)	2.83
3 (220)	2.00
4 (311)	1.57
5 (222)	?

この場合、最初の (111) 面からの廻折環は弱くて back ground のために消されているが、これは第1表の NaCl の  $I/I_0$  の比からわかるように第1番目の廻折環の強度は第2番目のそれに比べると約 1/10 で非常に弱いからである。2, 3, 4 番目の  $d$  の値はよく一致している。しかし5番以上の環がはつきりしないので NaCl と断定するのは多少の曖昧さをともなっている。

Plate VI. (31) は巨大な水溶性凝結核の 1 例で、(32) は同じ核を暗視野照明で撮影したもので、(33) はその電子廻折環を示す。この核の面角  $d$  の測定値と、これによく似ている  $d$  の値を与える物質を X-線分析表からさがしてみると、第3表に示すように、 $\text{KHSO}_3$  があげられる。同

第3表 Plate VI (33) の実測値

廻折環 No.	面間隔 $d$	$\text{KHSO}_3$	
		面間隔 $d$	$I/I_0$
1	5.04 Å	5.1 Å	0.03
2	4.15	4.19	0.27
3	3.72	3.78	0.07
4	3.10	3.10	0.13
5	3.07	3.00	1.00
6	2.865	2.89	1.00
7	2.52	2.50	0.17
8	2.35	2.52	0.17
9	2.21	2.2	0.2
10	2.06	2.07	0.33

じ表にかかげた実測値と比べてみると比較的よく一致していることがわかる。但し、ここに得た廻折環は (32) の暗視野写真でいつて中心の楕円形 (矢印で示す) に白くかがやいている部分のそれである。左上部の黒い massive な部分は厚さが厚いために判定に有効な廻折環をうることができなかつた。しかし、この核の質量の大部分は常識的にみて最上部と最下部の二つの黒い massive な部分にあるであろう。それ故、電子廻折の結果、この核から  $\text{KHSO}_3$  が検出されたとしても、それは、この核のごく一部にすぎないわけである。

Plate VI. (34) は核残渣の大きさからいえばもつともしばしば海霧のなかに観測される大きさのもので、典型的な水溶性凝結核の一種である。(35) はその暗視野写真であつて (36) は、矢印の部分の廻折写真である。もつとも massive な部分は分析に有要なほど鮮明な廻折像を与えなかつたし、またきわめてうすい上方の“しみ”の部分はコロチオン膜のそれと全く区別のつかない diffused pattern しか示さなかつた。

(36) の廻折像から測定された面間隔  $d$  と、これによく似た  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の値とを第 4 表にかかげる。この場合も、核残渣の質量の大部分が集つていてみられる部分の有効な廻折像が得られていないので、結果としては、一部に  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を混入している水溶性凝結核であるということがいえるだけである。

Plate VII. (37) は vitreous な状態にある水溶性凝結核である。同種のもの、すでに、Plate

第 4 表 Plate VI (36) の実測値

廻折環 No.	面間隔 $d$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	
		面間隔 $d$	$I/I_0$
1	4.65 Å	4.66 Å	0.40
2	3.88	3.84	0.13
3	3.15	3.18	0.33
4	2.98	3.08	0.27
5	2.78	2.78	1
6	?	2.64	0.40
7	1.90	1.87	0.53

IV (19) で示した。このような核残渣は暗視野照明でも光を一様に散乱して内部構造を示さないし、電子廻折をとつてみても液態型の diffused pattern しか示さない。換言すれば、vitreous な核である。しかし、これに水蒸気を凝結させ、再結晶させてみると、写真 (38) のように変形し、vitreous であつた内容物は立方状に結晶化してあらわれたのである。このような状態になつたとき再び電子廻折写真をとつたのが (39) である。廻折像は diffused pattern に重なつて単結晶によるラウエスポットがあらわれている。このものは十分な解析を行なえなかつた。(40) 及び (41) は Plate VI の (31), (33) と同じ廻折像をあたえる物質であつて、一部に  $\text{KHSO}_3$  を含むものである。残渣の析出の形も、細長い楕円形の部分をもつていて (31) とよく似ていることがわかる。

以上のほか、Plate III に示したような混合核、又は Plate VIII (46) のような燃焼成生物についても電子廻折を行なつてみた。しかし、それらはほとんど sharp な廻折環を与えなかつたので電子廻折からはその組成について有要な知見をうることはできなかつた。水溶性凝結核については約 40 例の廻折写真がとられた。そのうちわけは次の通りである。

1. 明瞭に  $\text{NaCl}$  を含むと判定できたもの 6 例
2.  $\text{KHSO}_3$  を含むもの 2 例
3.  $\text{NaSO}_4$  を含むもの 3 例
4. 残りは廻折環は出たがその数が少なかつたり、該当する物質が見当たらないため解析が困難なもの。

すでに知られている既知化合物の X-線廻折による資料と比較対照して核物質の組成を十分な精度をもつて固定するためには、少なくとも sharp な廻折環が 5~10 本位検出される必要がある。われわれが海霧の水溶性凝結核について行なつた結果は以上の通りで、十分満足すべき結果は得られなかつた。sharp な廻折環が得られるためには、析出物が適当な厚さに deposit してあげることが必要で、“しみ” のように非常にうすいものや、逆に massive な厚みをもつ場合には成功せず、核物質のうちで適当な厚さをもつた一部分が検出できるに過ぎない。また、数種類の化合物が同じような割合で混在している場合には廻折環は重なるので電子線廻折による解析は更に困難になる。但し、雪の中心核のごとく、比較的単一成分の固態物質が核になつていような場合には、電子廻折法はかなりな成功をおさめているようである<sup>(2)(15)</sup>。

## II. 凝結核の顕微化学分析

電子顕微鏡によつて凝結核を水溶性物質と非水溶性物質とに分けることができ、電子顕微鏡によつてある程度、核物質の化学組成に対する知識を得た。しかし、これでもまだ十分なものではない。残されている方法は、凝結核 1 個 1 個に直接試薬を作用させ化学分析を行うという方法である。最近の雲物理学の発展は大気中に懸垂している micron— 又は submicron size の微粒子そのものを直接化学分析する技術を発達せしめた。Clozier, Seely<sup>4)</sup> は、数種類の化学試薬を入れたゼラチン膜に大気中の粒子を附着させ、化学反応によつて生じた deposit を位相差顕微鏡で検出して粒子の組成と定量を行うことを試みた。試薬と反応して生じた deposit はもとの粒子に特有な色を呈してゼラチン膜に 2 次的に拡がり halo を生ず。この halo の大きさはもとの粒子のもつイオンの量に比例する。この方法を“halo 法”という。この方法は粒子の定性、定量分析を同時に可能にする。彼等は halo 法によつて大気中に懸垂している塩化物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、其の他の重金属粒子までも検出した。しかし、この方法は光学顕微鏡によつて halo の直径を測るのであるから当然顕微鏡の分解能と収差による制限を受け、1~2 $\mu$  以下の粒子は検出出来ないことになる。J. Lodge, B. Tufts<sup>5)</sup> 等はこの方法を発展させ、電子顕微鏡をつかつて halo の直径を測り、更に細かい微粒子の化学分析を行なうことを試みた。電子顕微鏡の場合、ゼラチン膜は支持膜として使えないので特別な試薬が考案された。すなわち、Cl<sup>-</sup> に対しては珪弗化水銀が、硫酸塩に対してはバリウムと硝酸鉛の飽和水溶液がそれぞれ使用された。これらの試薬によつて生じた特有な反応生成物を電子顕微鏡で検鏡するのである。しかし、現在のところまだこれらの方法は“試み”の段階にあり、尚将来の研究結果を待たねばならない。

著者は、J. Lodge, B. Tafts 等とは独立に、数年前より micromanipulator を使用して凝結核に試薬を直接作用させ、電子顕微鏡下でそれらが試薬に対しどのような化学反応を呈するかを調べてきた。ここではそれらの 2, 3 の結果を報告しておこう。

Plate VII の (42) は水蒸気の凝結によつても変形せず、また電子線廻析によつても環を示さない典型的な水にとけない核である。形から判断しても燃焼生成物とみられる物質である。

上方の黒い縁は支持台(トレーガー)の孔の周縁である。このトレーガーを電子顕微鏡から取出して光学顕微鏡の載物台にのせる。そしてレンズをのぞきながら micromanipulator をつかつて 10% の硝酸を核の上に加える。勿論、この際、核そのものは光学顕微鏡ではみることができない。しかし、われわれは、トレーガーの膜面にこの核を含んでいた霧粒が附着した瞬間の写真がとつてあるのでそれを参考にして、その霧粒が附着していたと思われる場所に霧粒とはほぼ同じ大きさの硝酸の滴をかけてやればよい。この操作のできる装置が micromanipulator である。硝酸の滴は尖端を細く引いたガラスの毛細管から注射器によつて押出される。硝酸の滴をかけ十分反応させてから再びこれを電子顕微鏡にかけてみたのが Plate VIII の (43) である。2 つの写真を比べてみると、核物質の外形は全く変化していないが、硝酸をかけたあとの核

の周辺のコロチオン膜の上には一面に無定形な斑点模様の析出物が広がっている。この析出物は、硝酸の滴があやまつてトレーガーの孔の周縁にふれたためにトレーガーを造っている金属(真鍮)の一部が硝酸にとけて膜面に広がったものである。硝酸は金属を溶解したが、核物質はとかさなかつたのである。Plate VIII の(44)はやはり水にとけない核の一種であつて、小さな黒い粒子が楕円形の環状にならびその周囲にうすい halo のしみが deposit している。これに10%の硝酸を作用させたのが次の(45)である。環状にならんでいる粒子群は硝酸には全く反応を示さないがうすい halo 状の deposit は完全に消失してしまつた。この halo 状の deposit は水蒸気の凝結によつて全く変化を受けなかつたものである。膜面には硝酸と反応した物質が一面に分散している。

Plate VIII (46) は典型的な水にとけない燃焼核である。多分カーボン粒子が主成分である。これに硝酸を作用させたのが同図(47)である。核の大部分は硝酸には溶解されなくてもそのままであるが、核の一部に何か硝酸にとける物質が含まれていたとみえてその部分だけが劇しく反応し、とけた物質が膜面にしみ出している。

以上は、主に水にとけない燃焼核の硝酸に対する反応を調べたのであるが、次に水にとける核は硝酸にはどのような反応を示すのであろうか。

Plate VIII (48) は典型的な水溶性凝結核で海塩核とみられるものである。これに硝酸滴をかけたのが Plate IX の(49)である。核物質はほとんど完全に硝酸にとけ、膜面にうすく拡がりあとには僅かにもとの deposit の形を示す輪郭だけがのこつている。われわれはまさに水溶性凝結核に対して強い電子線があたるとその表面に contamination によつて水にとけない膜ができ、あたかもレプリカに似たものを生ずることがあることを注意した。この輪郭はまさにそれであつて、この膜はかなり安定で内容物は完全にとけているのに、この輪郭だけは硝酸にほとんど浸されていない。

Plate IX (50) は vitreous な状態にあると考えられる水溶性凝結核である。このものに硝酸を作用させたのが同図(51)である。円形の halo の周縁にある黒いカーボンブラック状の粒子だけをのこしてあとは完全に硝酸にとけてしまつた。膜面には反応生成物が広くうすくひろがつている。

Plate IX (52) はこれまでの核と異つて土壌物質とみられる非水溶性核である。これに硝酸をかけて反応させたのが同図の(53)であつて、核の周辺部は硝酸にとけ、溶解した物質が長くすそをひいて膜面に広がっている。また(54)はカオリン系の粘土物質とみられるもので硝酸によりその表面がエッチされているのがわかる。

### III. 電子顕微鏡からみた海霧の凝結核の構成

これまで大気凝結核の主要な起源として考えられてきたものは、海洋と、自然または人為的な燃焼生成物及び地球の表土である。以上のような実験的研究を基礎にして電子顕微鏡で検出してきた凝結核を、大ざつぱであるが海塩核、燃焼核、土壌核の3つに分類してみよう。分

類に際して考慮した条件は次のとおりである。

海塩核 [例 Plate I, II, V, ……]

1. 水蒸気の凝結によつて形を変えるもの。凝結，再結晶のくりかえしで残渣が海塩に特徴的な立方状または十字形の orientation をとるもの。
2. 電子廻折環が NaCl に近い面間隔を与えるもの。
3. 核に凝結した水滴の R.H. に対する decay 曲線が，75~70% 以下で一定になるもの。

燃焼核 [例 Plate III 及び VII の (42), VIII の (43~47)]

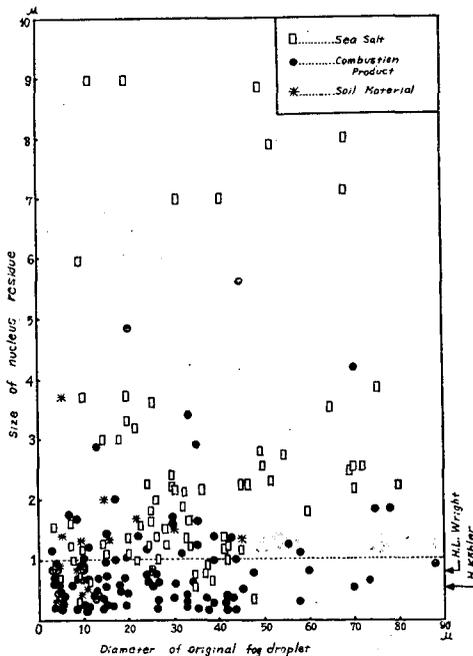
1. 水蒸気の凝結によつて形を変えないもの。
2. 外觀が一見してカーボンブラックまたはタール状に見えるもの。
3. 硝酸にほとんどおかさされないもの。

土壌核 [例 Plate IX (52)]

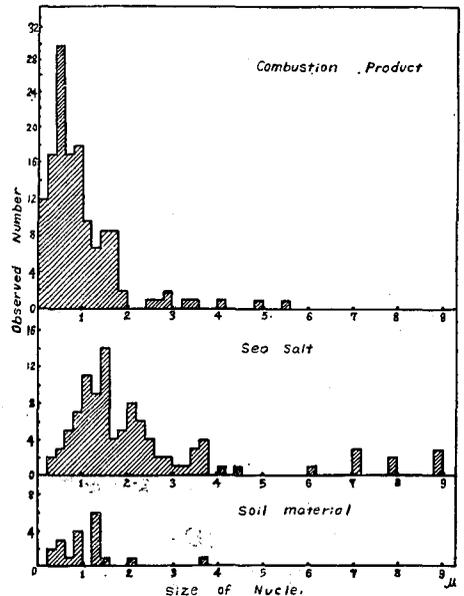
1. 水蒸気の凝結で形を変えず外形が岩石，粘土鉱物のようにするどい輪郭を示すもの。
2. 硝酸におかさされるもの。

以上のことがらを考慮して，合計 255 個の凝結核の観測結果を分類してみたのが第 10 図及び第 11 図である。

第 10 図で，横軸には凝結核を含んでいたもとの霧粒の直径，縦軸にはその霧粒の蒸発残渣の大きさが  $\mu$  であらわしてある。点は一様にちらばつていて，核の大きさと，もとの霧粒の大きさとの間には一義的な関係がないように思われる。このような事実は，すでに第 4 図の凝結試験で明らかにされているが，これに，捕捉した瞬間の霧粒の大きさは核の大小によるのでなく



第 10 図 もとの霧粒の直径と核残渣の大きさ



第 11 図 海霧の凝結核の構成

霧粒が生れて現在までに経過した時間—Life time—に関係することを意味している。第10図で、核の大きさが $1\mu$ のところ横線を入れてみると、一見して、海塩核のカテゴリーに入れた水溶性凝結核は $1\mu$ 以上のものが多く、燃焼核に属するものは $1\mu$ 以下のものが多いことがわかる。右下に、参考のために、H. L. Wright と H. Köhler の観測した核の大きさを矢印で示した。

第11図は、第10図の結果を集積しヒストグラムにかき直したものである。分類は燃焼核、海塩核、土壌核の3種類にした。ここにかけた試料は、われわれが1956年までに調査した核の総数255個についてのものである。これらの核については、水蒸気の凝結による再結晶、マイクロマニピュレーターによる化学処理の変態、暗視野撮影、シヤドーイングその他の写真を加えると撮影された電子顕微鏡の写真乾板の総数は合計1021枚に達した。255個の核の内訳は次の通りである。

総数 255個

1. 燃 焼 核 130個 (水蒸気の凝結で形を変えない核)
  - { 87個 …… カーボンブラック又はタール状粒子とそのまわりに halo 状のしみをもつもの。
  - { 43個 …… しみを持たないカーボンブラック又はタール状の粒子、硝酸にとけない。
2. 海 塩 核 107個 (水蒸気の凝結で形を変えるもの)
  - { 30個 …… 再結晶によつて立方状結晶又は十字形結晶を折出したもの。
  - { 6個 …… 電子廻析で確実に NaCl の pattern の出たもの。
  - { 71個 …… 無定形のもの。
3. 土 壌 核 18個

このように手をつくしても、これらの分類法はまだ多少の曖昧さをふくんでいる。しかしながら将来、やがてより確実な試料の集積によつて改めてゆきたいと思う。

### 第 III 部 凝結核の起源としての海洋性エアロゾル及び 不活性凝結核 (inactive nuclei) の研究

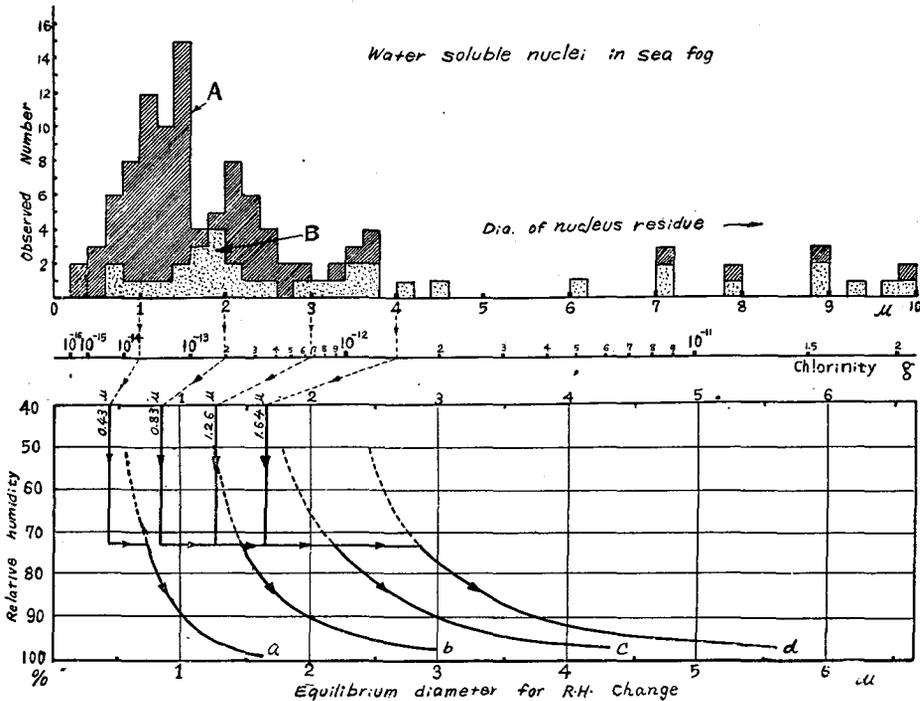
#### 1. エアロゾルに関する C. Junge の最近の研究

大気凝結核が $10^{-14}$ g 程度の海塩粒子でまかなわれているという“海塩核説”に対しては、Simpson の有名な反対論がある。その論旨の一つは、もしそのような大きさの海塩粒子が海水の disintegration によつてつくられているとすると、もとの海水滴の大きさは $1\mu$ 又はそれ以下の大きさでなければならないことになる。そのような微滴を海面からひきちぎるに必要なエネルギーは表面張力のため非常に大きくなるから、自然風力ではそのような微滴はつくり得ないという点にあつた。其の後、海水泡が破裂するとき $1\mu$ 又はそれ以下の微滴が大気中に放出されるという説が出されたが、まだ実証されるにいたっていない。また、海水の蒸発に伴う海塩微粒子の大気中への離脱も完全に否定されたし、また、大きな海水滴が空中で蒸発乾固するとき細分化して $1\mu$ 以下の海塩微粒子をつくるとする分裂説も確認されていない。このよ

うなことを考え合せると、現在のところ、 $1\mu$ 以下の海塩粒子は大気中に存在し得ないよう  
にみえる。最近、この考えを更に裏付けるような実験が C. Junge<sup>(10)</sup> によつて行なわれた。  
Junge は、大気中のエアロゾル粒子を特殊なカスケードインパクトを使用して、これを大き  
きによつて分別捕捉し、その各々について化学分析を行なつたのである。Junge のインパクト  
ーは、2つのスリットが直列にならんでいて、第1のスリットは巾  $0.85\text{ mm}$ 、第2のスリット  
は巾  $0.2\text{ mm}$ 、長さは何れも  $11\text{ mm}$  であつた。夫々のスリットのすぐうしろには捕集用の清浄  
なガラス板がおかれる。空気は第1スリットから吸込まれ、第2スリットを通つて外に排出さ  
れる。空気の流量を  $400\text{ cc/sec}$  にすると直径が  $1.6\mu$ 以上の大きい粒子は第1スリットで、直  
径が  $1.6\mu$ 以下の小さい粒は第2スリットに捕捉される。彼はこれらの試料を蒸溜水でとかし  
て化学分析を行なつてみた。その結果、直径が  $1.6\mu$ 以下の小粒子だけを集めたグループはほ  
とんど硝酸アンモニウムからできていて NaCl は含まれていなかったが、直径が  $1.6\mu$ 以上の  
大粒子を集めたものには、硝酸アンモニウムの他に NaCl が特徴的に見出されたのである。こ  
のような結果は大陸性気団についても海洋性気団についても全く同じであつた。このとから  
Junge は、海水が風で吹きちぎられて大気中に搬出されてゆく海塩粒子の大きさは、直径が  
ほぼ  $1.6\mu$ 以上の大きいものだけに限定されるだろうという説を出した。

われわれは、第9図の A において、水溶性凝結核の残渣の大きさは  $1\sim 2\mu$ のところに分  
布の山があり、円形のしみをもつ混合核では  $0.5\sim 1\mu$ のところに山があつてそれより1桁小  
さいことを示した。この二つのグループは電子顕微鏡的には Plate I~II、及び Plate III に示  
すごとく一見して全く違つた様相を呈するものであつた。また、第11図の分類で、われわれ  
はこのような水溶性凝結核を一応海塩核であると定義した。この定義は勿論便宜的なものであ  
つて総ての核が真に海塩粒子であることを意味していない。なぜならば燃焼によつて生成され  
る核のなかにも水溶性核は存在しうるからである。ここでわれわれが、Junge の考えを一応承  
認するとすれば、われわれがこれまで電子顕微鏡で観測してきた水溶性凝結核のうちどの大き  
さまでを海塩核とみなしうるかを考察してみることにしよう。

第12図で、A (斜線で示す) は、これまでわれわれが観測してきた107個の水溶性凝結核  
の核残渣の大きさに対する分布曲線で、横軸の chlorinity のスケールと共に第9図にすでにか  
かげたものである。107個の試料は全部最初の核の写真と同時に水蒸気を凝結させたあとの変  
形の写眞がとつてあるので、このなかから特に次のようなものを選び出す。すなわち、最初か  
ら残渣が NaCl のもつ特徴的な立方状の (100) の結晶面、または十字形の結晶を示しているも  
の、最初は無定形であつても、水蒸気の凝結と再結晶でそのような結晶を析出したもの、電子  
廻折環が確実に NaCl の pattern を与えたものなど前頁の表の2のうちから36個の試料を選  
び出し、それを大きさ別にして書き入れたのが第12図の曲線 B (点々を打つて示す) である。  
斜線の部分は残りの71個で、再結晶させても結晶を析出しない無定形の組成は明らかでない  
が、水に溶ける性質をもつた凝結核である。その大きさは  $1\sim 3\mu$ のものが多い。しかし、こ  
の大きさはトレーガーの膜面上で測つた残渣の大きさで真の大きさではない。このような核が湿



第12図 凝結核の残渣の大きさとそれが湿つた大気中で示す液滴の大きさ

つた大気中に懸垂しているときはどれくらいの大きさになつていようか？これは大体次のようにして見積ることができる。例えば、電子顕微鏡の視野で核残渣の大きさが $1\mu$ の水溶性核があつたとする。その大きさは、chlorinityのスケールに換算すると $2.5 \times 10^{-14}g$ である。これが球形で、 $\rho = 2.16$ , salinity/chlorinity = 1.8の海塩結晶であつたとするとその直径は約 $0.43\mu$ になる。この粒子は、空気のR.H.が40%→70%まで上昇してもほとんど大きさに変化はないがR.H.が73%になると急に activate され液滴化して直径が $0.75\mu$ の droplet になる。更にR.H.が増えてゆくとその直径はますます大きくなり第12図の下の曲線(a)のような経過をたどるだろう。同様に、核残渣が $2\mu$ のものは、chlorinityのスケールで $2 \cdot 10^{-13}g$ であるから、球形の海塩結晶だとすればその直径は $0.83\mu$ となる。このものもR.H.が73%で activate され液滴化して、其の後はR.H.の増大と共にその成長曲線は(b)の経過をたどるのである。核残渣が $3\mu$ ,  $4\mu$ の場合も同様にして同じ図の曲線(c), (d)にR.H.に対する成長経過が示されている\*。ところで Junge は、海塩粒子は直径が $1.6\mu$ 以上の大きなものに限ると

\* この成長曲線は荻原、大喜多<sup>17)</sup>の式によつて計算した。即ちある相対湿度  $H$  で平衡にある海塩滴の半径  $r$  とそれが結晶化したときの半径  $r_0$  との比は

$$\frac{r}{r_0} = \left\{ \frac{0.52 \rho_0 + (1-H)}{1-H} \right\}^{1/3}$$

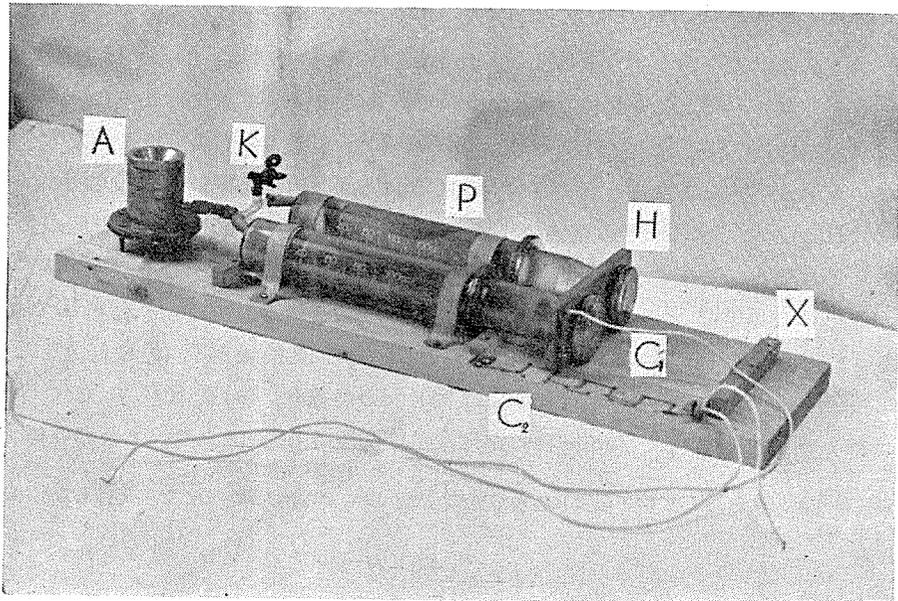
で与えられる。ここに  $\rho_0$  は海塩結晶の密度である。

云つた。Junge がエアロゾル粒子を捕捉したときの大気の R.H. はおよそ 80% くらいであつたから、同じ図から R.H. 80% で直径が  $1.6\mu$  の液滴になつている海塩のものとの結晶の大きさを逆にたどると  $0.83\mu$  である。これは、われわれの電子顕微鏡で測つた残渣でいえば  $2\mu$  の大きさに相当する。Junge の結論に従うとすれば電子顕微鏡で観測された残渣が  $2\mu$  以下の小さな凝結核のなかには海塩粒子は全く含まれていないと考えなければならない。勿論、この  $2\mu$  という限界値は問題の性質からいつて、そう sharp なものでなく、かなり巾があるとみるべきである。しかしながら、Junge が化学分析から引出したうへの結論は、われわれがこれまですすめてきた凝結核の組成の判定に大いに参考になるであろう。

われわれは、C. Junge とほぼ同じインパクトターを試作して、われわれがこれまで海霧の観測をつづけてきたと同じ場所（北海道厚岸海岸）で、海洋性エアロゾルを分別捕集し、その電子顕微鏡の観測を計画したのは、これらの特徴的な組成の差が電子顕微鏡の視野でどのようにあらわれるかを明らかにせんとしたからである。また、同時に、同じインパクトターによつて海霧がかかっているとき、霧粒を全部取除いた空間のなかに霧粒になりえないで浮んでいる不活性核 (inactive nuclei) を捕えその電子顕微鏡的観察も行なつた。これは、霧粒に成長し得た核と、成長し得なかつた核との間にどのような差違があるかを知つておくことが海霧の発生機構や凝結現象の解明に重要であると考えたからである。

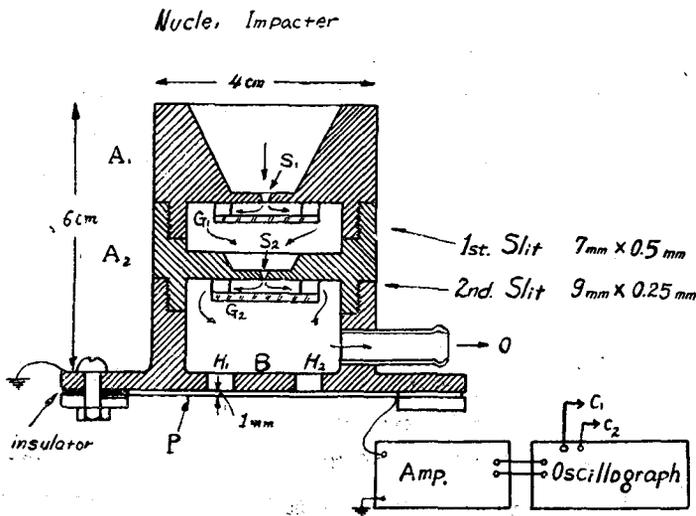
## II. インパクトターの構造

大氣中に懸垂している大きさが  $1\mu$  又はそれ以下の微粒子は捕捉率が極端に小さい。それ



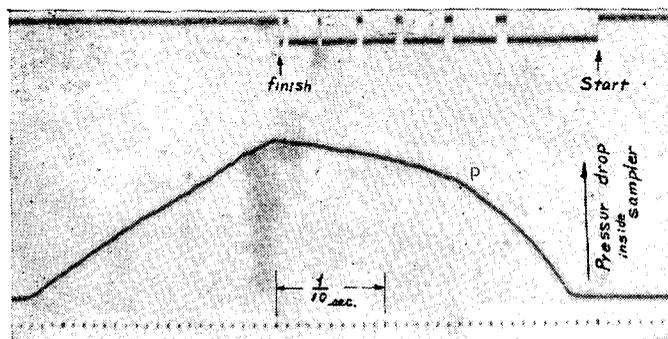
第13図 携帯用インパクトター

故、それらを能率よく捕捉するためには粒子を含んだ空気を高速度で捕捉面にたたきつけなければならない。これがインパクトターである。第13図は著者が試作した携帯用インパクトターの外観を示す。 $A$ が2段スリットをもつ捕集器、 $P$ は空気を吸引するためのポンプで、容量100 ccの注射器2本が並列に取付けられていて、ハンドル $H$ により同時に動かされる。ピストンは最初の位置から手によつてできるだけ急速に“止め” $X$ まで引抜かれる。その際空気は $A$ のスリットを通つて約234 ccが吸込まれる。引抜いたピストンはコック $K$ を開いて手早くもとの位置に戻され、再び引抜かれる。ハンドル $H$ の一端にはブラッシュ電極 $C_1$ が、台の上には固定電極 $C_2$ がとりつけられていて、ピストンの引抜きに要する時間が電氣的に測定され、これによつてストロークに要する時間を一定に保つよう練習することができる。



第14図 インパクトターの構造

第14図は、捕集器 (Nuclei impacter)  $A$  の構造を示す。 $A_1$ 、 $A_2$  は夫々直列に連結された第1スリット、第2スリットで別々に取外すことができる。第1スリット  $S_1$  は巾0.5 mm、長さ7 mm、第2スリット  $S_2$  は巾0.25 mm、長さ9 mm が2本あけられている。 $S_1$ 、 $S_2$  の直後にはそれぞれ0.5 mmの間隙をおいて清浄にされたガラス板  $G_1$ 、 $G_2$  が取付けられている。吸込口  $O$  はゴム管でポンプに連結される。エアロゾル粒子はスリット  $S_1$ 、 $S_2$  を通つて、 $G_1$ 、 $G_2$  の上にたたきつけられる。第2スリットの下部屋  $B$  の裏面と1 mmの間隙をおいて、うすい鋼鉄板  $P$  が電氣的に絶縁してとりつけられているが、これはピストンを引抜いた瞬間に生ずる  $B$  の内部の圧力降下を測定するためのものである。 $P$  の内側は小孔  $H_1$ 、 $H_2$  を通じ  $B$  とつながっている。 $P$  と  $B$  とは電気蓄電器を形成しているので  $B$  の内部の圧力が下ると  $P$  はへこみ電気容量が増える。この電気容量の変化は直ちに増巾されてオシログラフに記録される。オシログラフには、同時に第12図で示したピストンの動く速さを測定するための電極



第15図 インパクトター内部の圧力降下とピストンの吸引速度を示すオッシログラム

$C_1$ ,  $C_2$  が連ながれている。それ故、オッシログラムにはピストンを引抜いた瞬間の impacter 内部の圧力降下と同時にピストンの動く速度が記録される。

第15図は、そのオッシログラムを示す。オッシログラムは、第1スリット、第2スリットが直列に連結された使用状態における  $B$  の内部の圧力降下の模様を示す。オッシログラムの一番上の記録はピストンの動きを示すが、start がピストンの引始め、finish が止め  $X$  まで引抜いた終点を示す。一番下の点の列は時間の表示で1間隔が  $1/100$  秒である。従つて、ピストンは約  $3/10$  秒で引抜かれたことになる。それに対応する第2スリット内部の圧力降下の様子が曲線  $P$  によつて示されている。すなわち、ピストンが引抜かれ始めると同時に内部の圧力は下り始めピストンが最後の止め  $X$  に到達した瞬間に最大値に達し、その後はなだらかに減少してゆく。すなわち、ピストンが止つてから約  $2/10$  秒おくれて圧力降下は零になつたのである。したがつて1回の引抜きによつて  $234$  cc の空気が約  $5/10$  秒間でスリットを通過したことになる。われわれは現地へ観測に出かける前に、この装置によつて充分練習を重ね、ピストンの引抜きに要する時間を一定に保つことができた。

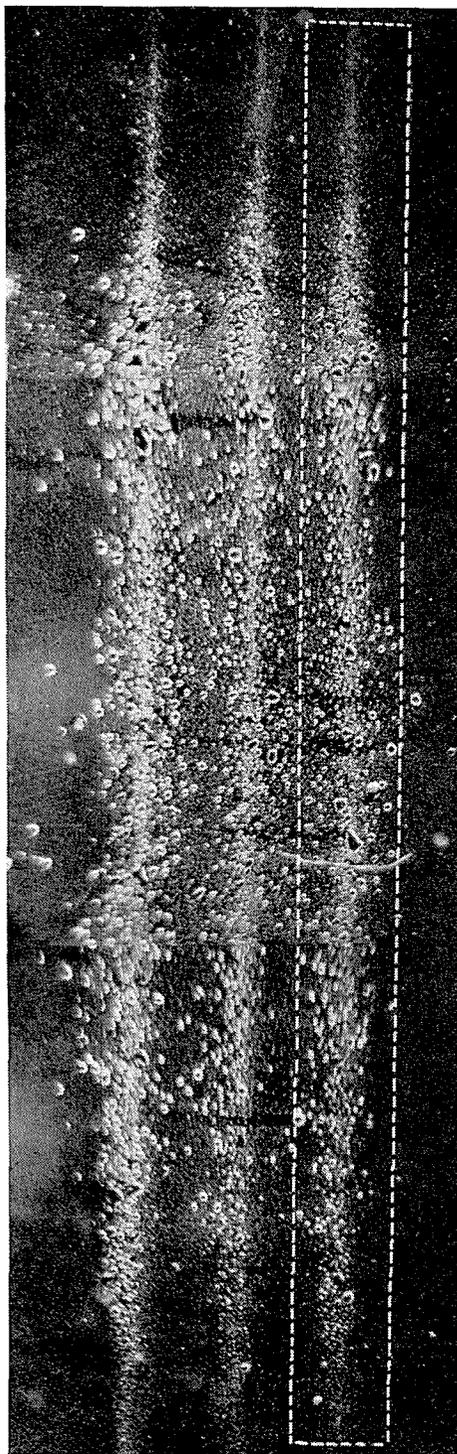
### III. インパクトターで分別捕捉された粒子のスペクトル

スリットを通り抜けた空気流は高速度でガラス板に衝突し急に流れの向きを変える。その時大気中に懸垂していた粒子は慣性のためガラス面にたゞきつけられる。R.H. が  $80\%$  以上だと大ていの粒子は多かれ少なかれ液滴化しているので、はねかえることなく大部分ガラス面に粘着する。どの位の大きさの粒子まで捕捉されるかは Junge の簡単な考察に従えば、空気の吸引量を  $\phi$   $\text{cm}^3/\text{sec}$ , スリットの巾を  $s$   $\text{cm}$ , 粒子の密度を  $d$  とすると  $\sqrt{s/\phi \cdot d}$  に比例して与えられる。Junge は  $\phi = 400$   $\text{cm}^3/\text{sec}$  とすると、巾  $0.85$   $\text{mm}$  の第1スリットでは直径  $1.6 \mu$  以上の粒子、巾  $0.2$   $\text{mm}$  の第2スリットでは  $1.6 \sim 0.2 \mu$  の粒子を分別捕捉できた。われわれのインパクトターでは第1スリットとして巾  $0.5$   $\text{mm}$ , 第2スリットとして巾  $0.25$   $\text{mm}$  が使用され、空気は  $5/10$  秒間に  $234$   $\text{cm}^3$  が吸込まれたから平均流速は  $468$   $\text{cm}^3/\text{sec}$  であつた。本節ではこのインパクトターの分別捕捉性能を検討してみよう。

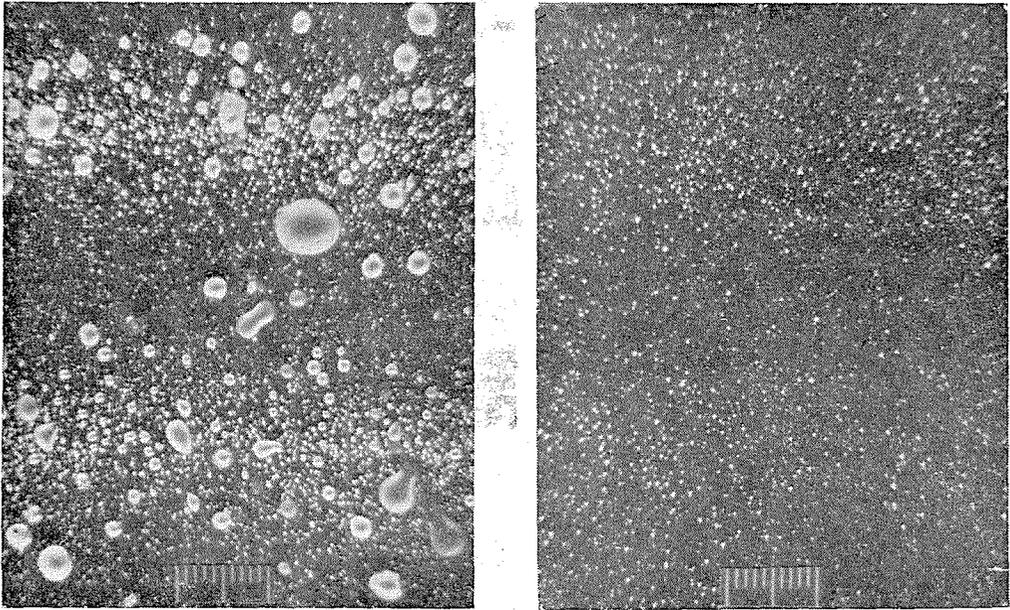
第16図は、厚岸海岸で霧のない曇天の日 R.H. 95% のときサンプリングした試料で、第1スリットのガラス板を実験室で第1図の恒温恒湿槽に入れ、もとの R.H. 95% にしてしばらく放置したときの写真である。暗視野照明がほどこされているから R.H. 95% で activate され液滴化した粒子は白く輝いて一列に並んでいる。白い点線で囲んだ細長い矩形は巾 0.5 mm、長さ 9 mm の第1スリットの寸法を画き入れたものである。ガラス面に衝突捕捉された粒子は、スリットを通過する空気流のくびれと粒子自身の慣性のために実際のスリットの寸法よりは小さな面積に集中して捕捉されている。これだけの粒子を捕捉するためにピストンは10回、合計 2340 cm<sup>3</sup> の空気が吸込まれた。写真にみられる他の2本は、ガラス板を少しずらして夫々 impact したものである。

第17図、Aは第16図の第1スリットの一部分を更に拡大したもの、Bは、同時にえた第2スリットの捕捉粒子を同じ倍率で拡大したものである。(スケール1目盛=10 $\mu$ ) 一見してわかることは第1スリットには R.H. 95% で大きな水滴にまで成長しうるような粒子が捕捉されているのに、第2スリットにはそのような巨大粒子は全く捕捉されていないという点である。写真は暗視野照明で撮影されているからコントラストは明瞭である。われわれは倍率を上げ、直径が1 $\mu$ の大きさのものまで正しく計測することができた。

第18図は、第1スリット及び第2スリットの捕捉粒子の大きさの分布曲線を示すものである。横軸は粒子の直径を1 $\mu$ の



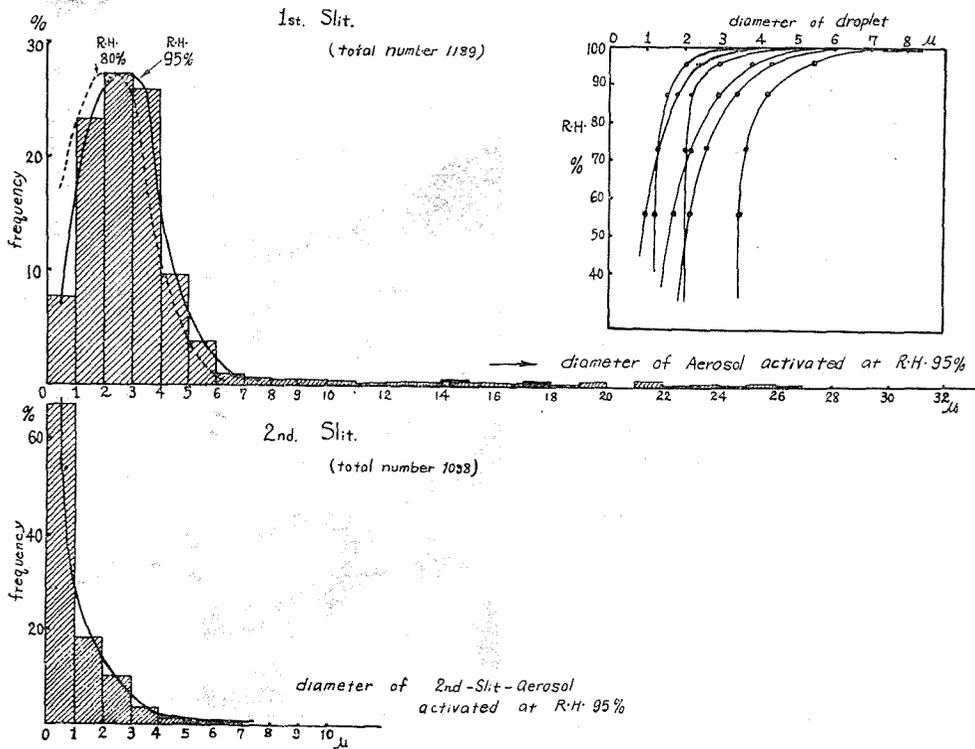
第16図 第1スリットに捕捉されたエアロゾル粒子、点線はスリットの寸法を示す。



(A)

(B)

第17図 第1スリット(A), 第2スリット(B)に捕捉された粒子の拡大写真



第18図 第1スリット及び第2スリットの捕捉粒子の分布曲線

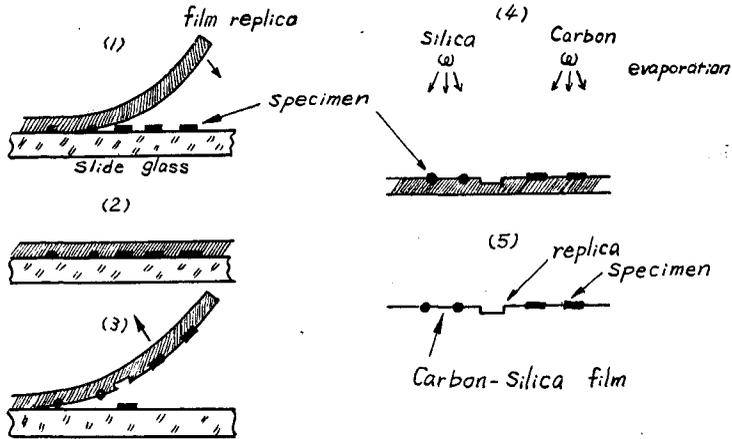
間隔でくぎつて示す。縦軸は、第1スリットでは全計測粒子数 1189 個、第2スリットでは計測総数 1038 個についての頻度を百分率で示してある。第1スリットは直径が  $2\sim 4\mu$  の粒子が最大頻度を持ち、直径の大きいものは 20 数  $\mu$  にまで及んでいる。これに反し、第2スリットでは、直径が  $1\mu$  以下の粒子が圧倒的に多く  $1\mu$  以上の粒子の頻度は急速に小さくなり、 $5\sim 6\mu$  以上の粒子は全く捕捉されていない。この図から分布曲線のすそは多少重なっているが、第1スリットでは主に直径が  $2\sim 3\mu$  以上の粒子が捕捉され、第2スリットでは直径が  $1\sim 2\mu$  以下の粒子が圧倒的に多く捕捉されていて分別効果がわかるであろう。第1スリットの粒子群に対しては、われわれは、等圧法によつて R.H. と平衡を保つエアロゾル粒子の直径を観測した。その1例が同じ図に示されているが、これから判断すれば、もし R.H. 80% になったときの第1スリットの分布曲線は、点線で示したように全体として直径の小さい方へずれてゆくであろう。

#### IV. 分別捕捉されたエアロゾルの電子顕微鏡による観察

本節では、第1スリット及び第2スリットによつて分別捕捉されたエアロゾル粒子の電子顕微鏡による観察ならびにその結果についてのべる。試料は普通のスライドガラスの上に捕捉されているのであるから、これはそのままでは電子顕微鏡にかけるわけにはゆかない。それでレプリカフィルムによる転写法がとられた。この方法を説明するまえになぜこのような手段が選ばれたかについて簡単にのべておこう。

通常、電子顕微鏡用の試料をつくるには、これまでのべてきたようにトレーガーの上にコロチオン膜又はフォルムパールの薄膜を張つてこのうゑに試料をのせるのが普通のやり方である。しかし、エアロゾル粒子を捕捉するためには高速度で空気を吸込んで粒子を impact させなければならないので、支持膜を張つたトレーガーでは空気流の衝撃のために膜がやぶれてしまう。その結果、捕捉速度をあまり大きくすることができなかつたことは第I部、第V節でのべた。そこで、高速度で粒子を安全にコロチオン膜の上にサンプリングする一つの方法として次のような手段が考えられた。先ず、清浄にされたガラス板のうゑに予めコロチン液をぬつてうすい膜をつくつておきこのうゑに粒子を impact させる。コロチオン膜はガラス板に密着しているのでやぶれる心配はない。次にこの膜の端の一部にきずをつけ蒸溜水に静かに浸してゆくと膜はガラス板からきれいにはがれて水面に浮ぶ。これをトレーガーですくい上げればよいわけである。ところが非常に工合の悪いことは、海洋性エアロゾルのごとく水溶性粒子が多い試料では、コロチオン膜がガラス板からはがれて水面に浮んだ瞬間に、大部分の粒子は膜を通して蒸溜水のなかに diffuse out してしまいトレーガーで膜をすくい上げ乾燥させたときには水に溶けない粒子だけしかのこつていないことになる。このような理由のためにわれわれは転写法を採用することにしたのである。

スライドガラスのうゑに捕捉された粒子を電子顕微鏡で観察可能な厚さの膜に転写するには次のようにする。まず、市販の醋酸セルローゼ系のレプリカフィルムを適当な寸法に切り、



第19図 エアロゾル粒子のレプリカフィルムによる転写法

これを醋酸メチル液に瞬時浸して直にスライドガラスの試料面にはりつける。第19図(1)及び(2)がこれを示す。暫くすると醋酸メチルは蒸発するのでレプリカフィルムを静かにガラス面からはがす。このとき、ガラス面に附着していた試料の大部分はレプリカフィルムの方へ移行するが、ガラス面と強固に粘着している試料はとれないでそのまま残る。しかしこの場合には、その外形が **negative pattern** となつて **film** の方にレプリカされる(3)。次に、このフィルムを真空蒸着装置に入れ、先ずカーボンを蒸着させ次にシリカを蒸着させる(4)。すなわち、レプリカフィルムの試料面は **carbon-silica** のうすい膜で覆われたことになる。次にこれを取り出して醋酸メチルに入れると、醋酸セルロースは完全に溶け、あとには丈夫な **carbon-silica** の支持膜だけが残る。この膜には勿論もとのスライドガラスのうえの試料が完全に転写されている(5)。次にこれをトレーガーですくい上げ電子顕微鏡にかければよい。この方法では水を全く使わないから水溶性エアロゾルが失われるおそれはない。

i) 第1スリットのエアロゾル

Plate X の(55)及び(56)は、第1スリットに附着した巨大な海塩粒子のレプリカ写真である。典型的な十字形結晶を示す。結晶を除いた地肌の不規則な小さい突起や凹みはおそらくサンプリングに使ったスライドガラスの表面の構造を示すものと思われる。

Plate XI の(57)~(62)までは同じスライドガラスに捕捉された第1スリットのエアロゾルの写真で、(57)は、(55)、(56)と同じく巨大な海塩の十字形結晶のレプリカ写真である。おそらくこれらの結晶はガラス面にしつかりと粘着していたとみえて、レプリカフィルムをはがしたときその外形だけがフィルムに忠実に転写されたのである。したがってこれらの結晶の写真はすべて **negative pattern** になつている。ところが(58)~(62)の写真は、ガラス面に附着している粒子がレプリカフィルムをはがすとき、もとのままの形でフィルム側に移行したものであつて粒子そのものを示すものである。(58)は四角な(100)の結晶面を示す海塩粒子であると思われる。黒い四角な結晶の周囲に円形に無数の微粒子が **deposit** している。試料には  $20^\circ$  の角度でシ

ヤドウィングがほどこしてあるが、不思議なことにこの四角な結晶は周囲の微粒子に比べて陰影がほとんどみとめられない。換言すればこの結晶の厚さは極めてうすいものと言えるであろう。(59)はガラス状態—vitreousな状態にある粒子である。同様のものは海霧の凝結核にも見出されることはすでに示した。(60)はきわめて薄い円形のしみのなかに、一見して hexagonal にみえる細かい結晶が2個ずつ対になつて析出していることがわかる。(61)も中央にほとんどシャドーのかからない薄い粒子をもつ deposit の写真である。周囲に円形に分散している粒子は何れもかなりな高さをもっていることがシャドーの長さから推定される。(62)はうすい円形の halo を持つ粒子であつて混合核の一種ではないかと想像される。以上はすべて第1スリットで捕捉されたエアロゾルの代表的写真であつて、その形態から判断してこれらはほとんど水溶性物質であろうと考えられる。

## ii) 第2スリットのエアロゾル

Plate XII の(63)~(68)までは、第2スリットで捕捉されたエアロゾルの代表的な写真を示す。(64)を除きどれも水にとけない燃烧成生物であることは異論はないであろう。(64)は組成は明らかでないが dendrite な結晶を示す核である。このなかで(65)と(66)の粒子は、その周囲にこれらの粒子から溶出したと思われるうすい“しみ”をもっている。(68)の写真はさきに示した海塩の十字形結晶の場合と同じく negative pattern の写真で、この球形粒子は強固にガラス面に粘着していたため、フィルム側に移行できず外形だけがレプリカされたものである。かなり厚みのある粒子であつて、negative pattern の中央部はやぶれて孔があいている。

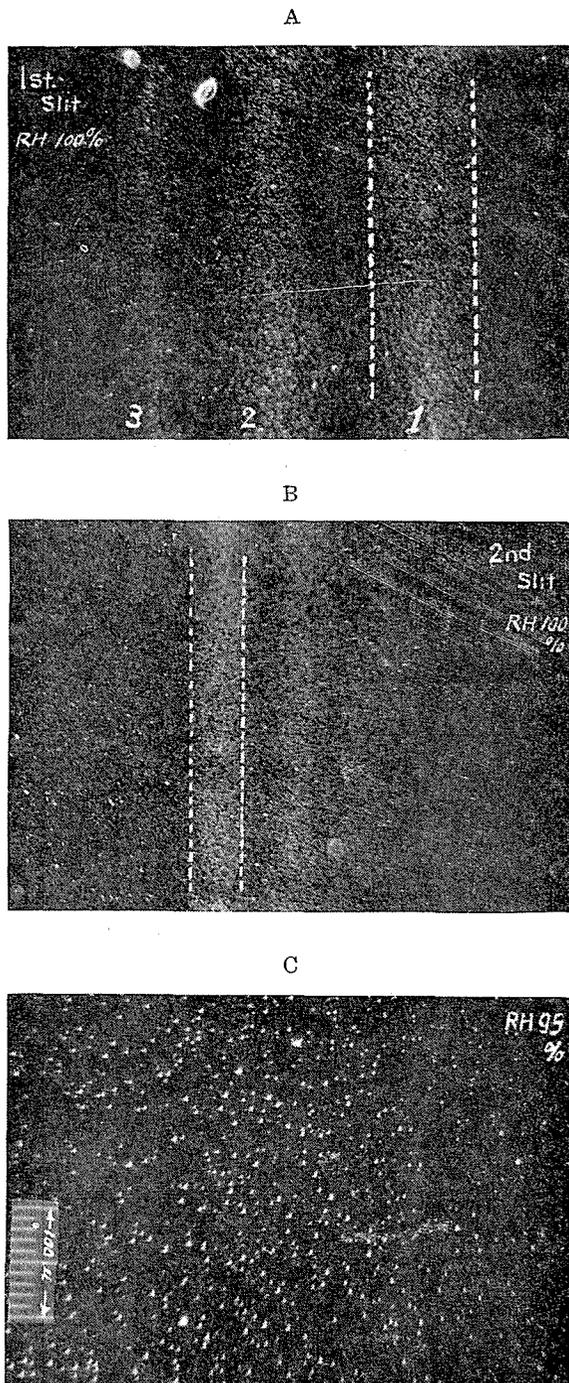
以上のごとく、第1スリットに捕捉された粒子と、第2スリットに捕捉された粒子との電子顕微鏡写真を比較してみると、その様相は疑いもなくはつきりと異なっていることがわかるであろう。すなわち第1スリットに捕捉された粒子はその deposit は明に水溶性のものが多く、かつ残渣の大きさもまた大きい。これに反し、第2スリットに捕捉された粒子群には燃烧成生物が多く、その大きさは小さい。とくに、第1スリットに見られたような海塩の十字形結晶は全く観測されなかつたのである。これらの事実は Junge の考えをある程度裏付けているように思われる。

## V. 不活性凝結核 (inactive nuclei) の電子顕微鏡による観測

以上の各章、節にわたつて、われわれは海霧の凝結核及びそれらの核の source とみられる海洋性エアロゾルについて種々比較研究を行い、両者の相互関係を知るための若干の資料をえてきた。しかしこれらの資料はまだ十分に完全なものであるとはいえない。なぜならば、われわれは、海霧がかかっているとき、その霧粒と霧粒との空間に、霧粒に成長しえないでうかんでいる粒子—inactive nuclei は如何なる性質をもつものであるかについてまだ何の知識も得ていないからである。本節ではこれらの粒子の実体を明かにして本論文の結びにしたいと思う。

不活性核のサンプリングは次のような方法で行なつた。先ず第13図のインパクトのAの外側に目の細かいハンカチを2枚重ねてかぶせ、外側から固くしばる。更にその外側にガーゼを4枚重ねてしばる。これを濃い霧がかかつてきたとき(夜間の充分湿つたときがよい)外に出して、エアロゾルを捕捉したときと同じ要領で霧を含んだ空気を強く吸込む。霧粒はほとんど完全にガーゼとハンケチで濾過されるから、インパクトの第1スリット及び第2スリットのガラス板のうえにはガーゼやハンケチを通り抜けてきた不活性核だけがとらえられる。目の細かいハンケチ2枚、ガーゼ4枚重ねれば普通の霧粒は完全に濾過できることは別の方法で予め確かめておいた。

第20図の写真は、ガラス板に impact した不活性核の試料を実験室で恒温恒湿槽に入れ湿度をもとの100%に保つて約1時間放置したときの写真である。図においてAは第1スリット、Bは第2スリットに捕えられた不活性核を示す。無数の微粒子が細い帯状にならんでいるのがみえる。濃度の濃い方から番号をつけて1, 2, 3とすると、1は合計7320 cm<sup>3</sup>の空気を吸引したときのもの、2は4900 cm<sup>3</sup>、3は2340 cm<sup>3</sup>の空気を吸込んだときのものである。捕捉された粒子数は吸引空気量に比例して増大している。同図Cは、不活性核の第1スリットの粒子を拡大したもので、R.H. 95%に保たれているが、ほとんど水蒸気の凝結はみ



第20図 第1スリット及び第2スリットに捕捉された不活性凝結核

られず同じ湿度の第17図の粒子に比べると直径は、あまり変わらないことがわかる。更に R.H. を 100% に保つて長時間放置してみたが直径は僅かに増大しただけで霧粒への成長はみられずその直径はほとんど不変に保たれた。Plate XIII の (69)~(74) は、前節にのべたのと同じ方法で第1スリットに捕えられた不活性核をレプリカフィルムに転写して得た電子顕微鏡写真である。(69) は、かなり厚みのある燃焼成生物 (シャードーの角度は 20°) と、ガラス状態にあると思われる円形の物質とがみられる。この円形の vitreous な物質の周囲が丸く凹んでいるのは転写の際、試料の厚みでレプリカフィルムとガラス板との間に空間を生じたためと思われる。(70), (71) は不活性核のうちでもつとも普通にみられた燃焼成生物の写真である。(72) と (73) はこれもしばしば検出された vitreous な状態にある核である。両方とも内部構造をもつていて、半透明なガラス状物質のなかに結晶らしきものが析出し始めている。(74) はカオリン又は粘土鉱物の微粒子ではないかと想像される。

Plate XIII に示した不活性核の写真をみると、Plate X, XI に示した海洋性エアロゾルの第1スリットに捕えられた巨大粒子とは様相の上ではつきりした差があるが、Plate XII に示した第2スリットのエアロゾルやまたは、われわれがこれまでに海霧の凝結核のなかにしばしば見出してきた燃焼核とはそう本質的な差はないように思われる。むしろ、Plate XIII の (72), (73) のような核は吸湿性にとんでいて当然凝結核として働きうるもののように思われる。それではなぜ、このような核が海霧のなかで不活性のままにとどまつていたかということが問題になるであろう。これに対しては、われわれはまだ完全なる解答を与えることはできない。しかし、次のような想像はゆるされてよいであろう。すなわち、大気湿度が高くなつてゆくと、先づ第1スリットの巨大核が液滴化して霧粒になる。しかしこれらの粒子の大気中における濃度は少ないため湿度の上昇を喰止めるに至らない。湿度が少しでも過飽和になると、数多く存在すると考えられる Plate XII~XIII 示す如き粒子のうち何割りかが chance で activate されて霧粒になる。水蒸気はどんどんこれらの粒に凝結して水滴は成長し湿度は 100% に下つて所謂ここに霧が形成される。そうなると残りの何割りかの粒子は霧粒になりえず inactive nuclei として霧粒と霧粒の間の空間にとどまるわけである。しかし、このような考えは、電子顕微鏡的にみた核の類似からみた単なる結論にすぎない。これらの資料が大気凝結現象の解明のうゑに少しでも役立つてゆくものとすれば著者の喜びはこれに過ぎるものはない。

この研究をすすめるにあつて常に多くの激励と御援助をいただいた次の方々、すなわち北海道大学低温科学研究所教授堀健夫博士、北大理学部中谷宇吉郎教授、孫野長治教授、熊井基講師、降水機構研究班 (班長東北大学山本義一教授) ならびに北大電子顕微鏡研究室佐藤義一氏に心からの感謝をささげる。とくに電子顕微鏡写真の大部分は佐藤氏によるもので、著者の研究に対する理解とすぐれた技術がなかつたならばこの研究はほとんど達成されなかつたであろう。この研究は主として文部省科学研究費並びに総合研究費によるものである。なお、著者はこの研究に関連して、1955年度日本気象学会賞を受けた。文部当局、並びに日本気象学会

及び北海道厚岸町北大臨海実験所に対し心からの謝意をあらわす次第である。

### 文 献

- 1) Köhler, H. 1922 Zur Kondensation des Wasserdampfes in der Atmosphäre. *Geophys. Pub.*, **2**, 6.
- 2) Wright, H. L. 1940 Atmospheric opacity at Valentia. *Quat. J. R. Meteor. Soc.*, **66**, 66.
- 3) 黒岩大助・只野文哉 1944 超電子顕微鏡による霧核の研究. 千島及び北海道の霧の研究, 48.
- 4) Kuroiwa, D. 1951 Electron-microscope study of fog nuclei. *J. of Meteor.*, **8**, 151.
- 5) ————— 1953 Electron-microscope study of atmospheric condensation nuclei. *Studies on Fogs, Hokkaido Univ.*
- 6) ————— 1956 The composition of sea-fog nuclei as identified by electron-microscope. *J. of Meteor.*, **13**, 408.
- 7) Dessens, H., C. Lafargue, H. Stahl 1952 Nouvelles recherches sur les noyaux de condensation. *Ann. de Geophys.*, **8**, 1.
- 8) Facy, L. 1952 Forme des microcristaux les noyaux de condensation. *J. Sci. de la Meteor.*, **4**, 9.
- 9) 内藤康雄・高橋昭一郎 1954 電子顕微鏡内における試料変化について. *電子顕微鏡*, **3**, 26.
- 10) Yamamoto, G. and T. Ohtake 1953 Electron microscope study of cloud and fog nuclei. *Sci. Rep. of Tohoku Univ. 5 Ser.* **5**, Geoph., 141.
- 11) Woodcock, A. H. and M. M. Gifford 1949 Sampling atmospheric sea-salt nuclei over the ocean, *J. Marine Res.*, **8**, 177.
- 12) Kumai, M. 1951 Electron microscope study of snow crystal nuclei. *J. of Meteor.*, **8**, 151.
- 13) Isono, K. 1955 On ice-crystal nuclei and other substances found in snow crystals. *J. of Meteor.*, **12**, 456.
- 14) Crozier, W. D. and B. K. Seely 1949 Some techniques for sampling and identifying particle matter in the air. *Research and Dev. Divi. Tech. Rep. No. 3-NR.*
- 15) Lodge, J. P. and B. J. Tufts 1956 Techniques for the chemical identification of micron and submicron particles. *Tellus*, **8**, 2.
- 16) C. Junge 1953 Die Rolle der Aerosole und der gasförmigen Beimengungen der Luft in Spurenstoffhaushalt der Troposphäre. *Tellus*, **5**, 1.
- 17) 荻原晰二・大喜多敏一 1951 海塩滴の大きさの分布及び湿度と視度との関係. *気象集誌*. **29**, 119.

### Résumé

Up to present we have been carrying on various measurements with respect to individual nuclei of sea fogs by means of an electron microscope. In electron microscope study of condensation nuclei, it is of primary importance how one determines the nature of the nucleus residue obtained from each fog droplet. An inference drawn only from the appearance of the residue always involves some ambiguities. But if some subsidiary measures are taken to inquire into physical and chemical properties of the nuclei, they can be classified into certain groups, at least in a broad way, according to their similarity in character.

The first procedure utilized was to examine the relative humidity at which the nuclei

will be activated to form droplets. Comparison between the two electron-micrographs of nucleus residue taken before and after the condensation test enables one to discriminate between water-soluble and water-insoluble nuclei. If the nucleus in question is water-soluble, the two pictures will come out different; the water-insoluble nucleus will undergo no appreciable change during the condensation process. The typical figures of water-soluble nuclei are shown in Plates I-II. We found, sometimes, a kind of nucleus consisting of water-soluble part and water-insoluble parts. The nucleus of this kind is the so-called mixed nucleus. The typical figures of such nuclei are given Plate III. The thin circular stain which can clearly be revealed by the dark field illumination indicates the water-soluble portion. The observation of electron microdiffraction was made for 40 specimens of water-soluble nuclei. The results of this test were as follows: the number of nuclei having sharp diffraction rings from NaCl,  $\text{KHSO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  was 6, 2, and 2, respectively, while the remaining nuclei manifested no sharp pattern. Various examples of diffraction patterns are illustrated in Plates V-VII. In the category of water-soluble nuclei, some sorts of combustion products may possibly be included. The water-soluble nuclei found in sea fog, however, are for the most part to be considered as consisting of sea salt. These nuclei which have been found to be water-insoluble by the condensation test may will be attributed either to combustion products or soil materials. Rigorous discrimination between these two is almost impossible as long as recourse is had only to electron microscope inspection. As a first approach to solution of this problem, the writer attempted to examine whether the nucleus in question is acted upon by a 10 per cent solution of nitric acid. The micromanipulator is used for this purpose. After the reaction has proceeded substantially, the specimen is redried and again put under electron microscope examination. By comparison of the pictures taken before and after the chemical treatment, one can differentiate acid-soluble nuclei from acid-insoluble ones. Plates VII-IX show the figures of the nuclei which were treated with acid.

The size of the nucleus residue deposited on collodion film regarded as a measure of the content of water-soluble substance in each nucleus, whose significance in relation to the activity for condensation is important from meteorological stand point. With a view to determining the activity of hygroscopic nuclei identified by the electron microscope, we carried out the measurement of their equivalent chlorinity as a function of size by the isopiestic method. It is true, the isopiestic method enables one to determine the chlorinity only of soluble nuclei having masses more than  $10^{-13}$  g, which is the limit attainable through photomicroscope observation. But at least down to this limit, the relationship between the chlorinity and the size of nucleus residue as observed by electron microscope could be established (see Figs. 7, 8), so that this chlorinity for size less than  $1\mu$ , (corresponding to  $10^{-13}$  g in mass) was determined through extrapolation. Thus, the nuclei less than  $1\mu$  in size were expressed in terms of chlorinity, and, as a consequence, it was found that the water-soluble nuclei in sea fogs have maximum value of chlorinity ranging from  $10^{-13}$  g to  $10^{-14}$  g as has already been reported by H. Köhler and H. L. Wright. (see Fig. 9 A...sea fog nuclei, B...maritime aerosols)

Recently Junge reported that there is great difference in chemical nature between the nuclei having diameter above  $1.6\mu$  and these having diameter less than  $1.6\mu$ . We also have been taking much interest in the same problem; especially it seemed quite interesting to see whether or not the electron microscope figure of the nuclei depends on their size range. We designed an impactor, by means of which we obtained the specimen on condensation nuclei separated into two size ranges mentioned above. The impactor contained two slits in series; behind each of a cleaned slide glass was fixed with some clearance, to which the impinging nuclei adhered. The specimen of nuclei brought back to the laboratory was placed into a glass vessel containing vapor pressure controlling solution. The photographs of the droplets condensed on the maritime aerosol at relative humidity 95% are illustrated in Fig. 17 of which (A) shows the particles captured by the first slit, and (B) those captured by the second slit. To obtain the specimen for electron microscope investigation, a replica method was applied to the surface of these slide glasses. When the replica film was peeled off from the slide glass, most of the particles were transferred onto its surface. Thus we get on the surface the actual particles plus the replica in its literal meaning (see Fig. 19). Plates X-XI show the electron micrographs of larger particles captured by the first slit, and Plate XII smaller particles captured by the second slit. It is obvious that there is great difference in appearance between them. We also obtained by same impactor the specimen of those nuclei that had not yet been activated in atmosphere of a dense fog, when the impactor provided with the filter composed of sheets of cloths with fine mesh, was operated in the fog, they filtered through the cloths and were captured on the slide. The pictures of such nuclei while put in a glass vessel with saturated water vapor are shown in Fig. 20, and their electron microphotographs are given in Plate XIII. It was found that there was no clear difference in the electron-microscope figures between the second slit-nuclei of aerosols and the inactive nuclei.

## 図 版 説 明

## Plate I

(1)~(6) R.H. 70~75% で結晶化する核及びその吸湿による変形

## Plate II

(7)~(12) R.H. 70~75% で結晶化しない核及びその吸湿による変形

## Plate III

(13)~(18) 円形のしみをもつ混合核とその暗視野写真

## Plate IV

(19)~(24) vitreous 状態にある核とその吸湿による変形

## Plate V

(25)~(27) NaCl を含む核とその電子廻析写真

(28)~(30) 同 上

## Plate VI

(31)~(33)  $\text{KHSO}_3$  を含む核とその電子廻析写真

(34)~(36)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を含む核とその電子廻析写真

## Plate VII

(37)~(39) vitreous 状態にある核とその再結晶及び電子廻析

(40)~(41)  $\text{KHSO}_3$  を含む核とその電子廻析

(42) 燃 焼 核

## Plate VIII

(43) (42) の核を硝酸 (10%) で処理したもの

(44)~(45) 混合核とその硝酸 (10%) による反応

(46)~(47) 燃焼核とその硝酸 (10%) による反応

(48) 海 塩 核

## Plate IX

(49) (48) の核を硝酸 (10%) で処理したもの

(50)~(51) vitreous 状態にある核と硝酸 (10%) による反応

(52)~(53) 土壌核と硝酸 (10%) による反応

(54) 土壌核 (粘土粒子) に硝酸 (10%) を反応させたもの

## Plate X

(55)~(56) インパクターの第1スリットで捕えられた巨大な海塩核の結晶 (レプリカ)

## Plate XI

(57)~(62) インパクターの第1スリットで捕捉した海洋性エアロゾル

## Plate XII

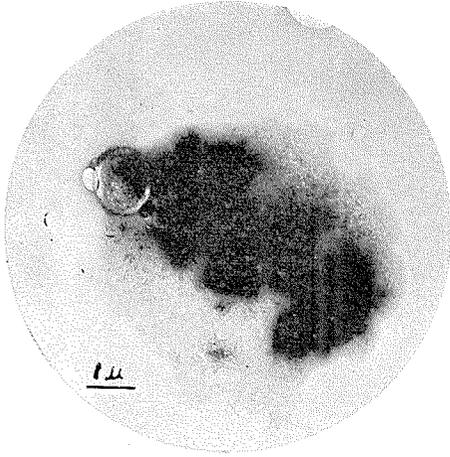
(63)~(68) インパクターの第2スリットで捕捉した海洋性エアロゾル

## Plate XIII

(69)~(74) インパクターで捕えた海霧中の不活性核 (inactive nuclei) の写真



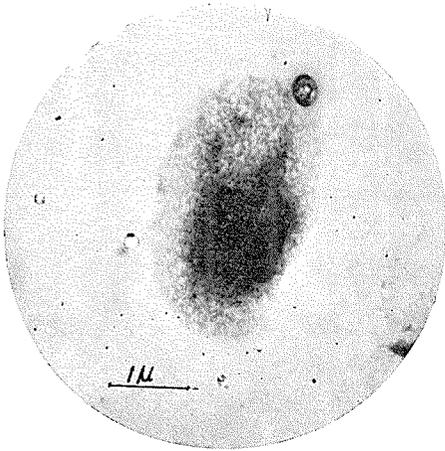
(1)



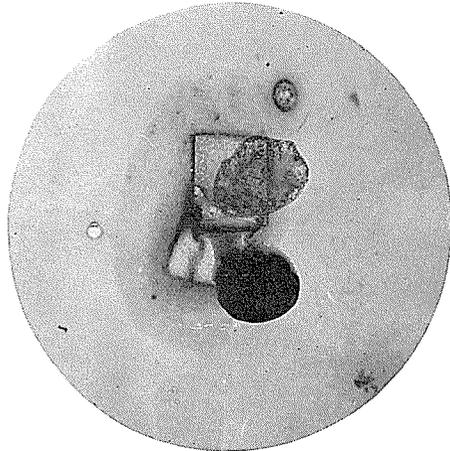
(2)



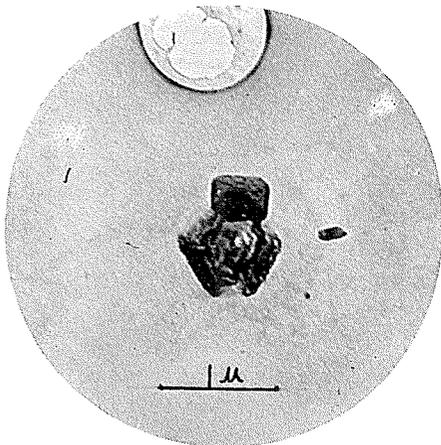
(3)



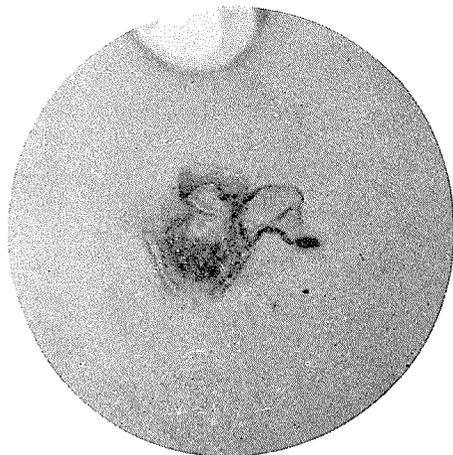
(4)



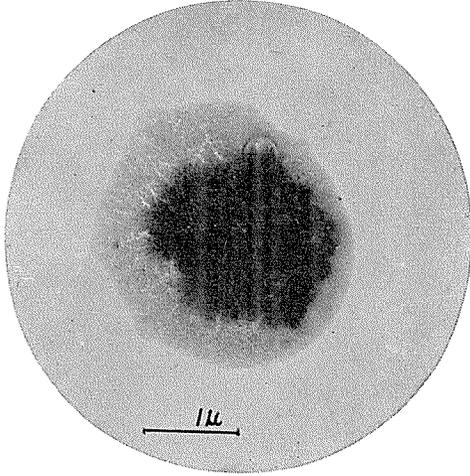
(5)



(6)



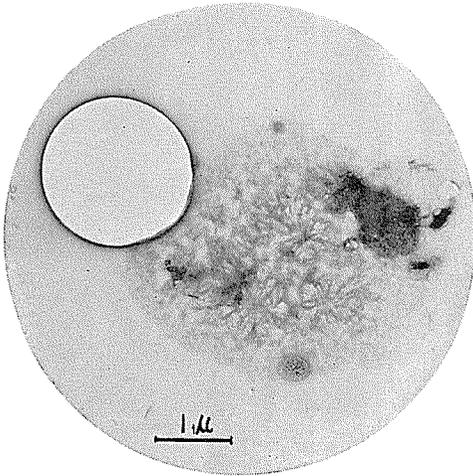
(7)



(8)



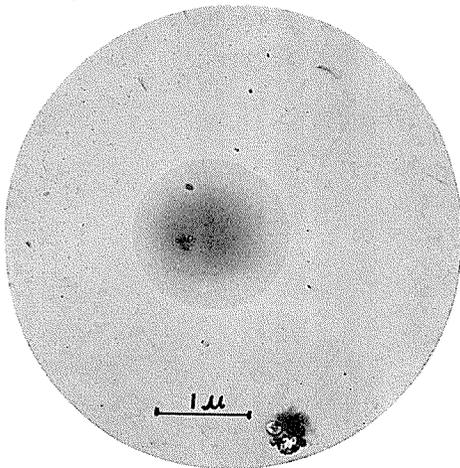
(9)



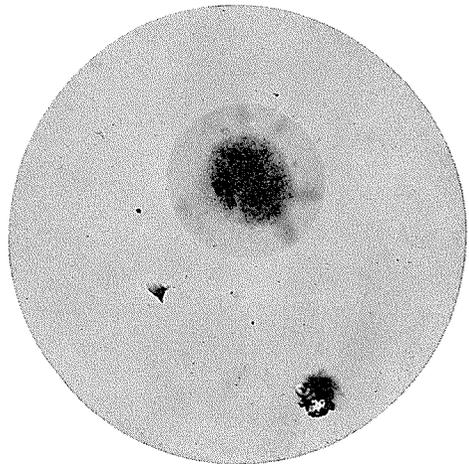
(10)



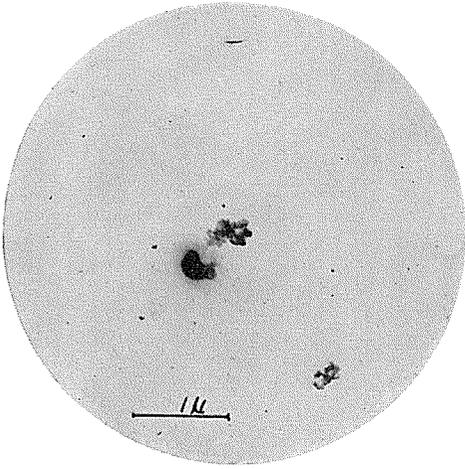
(11)



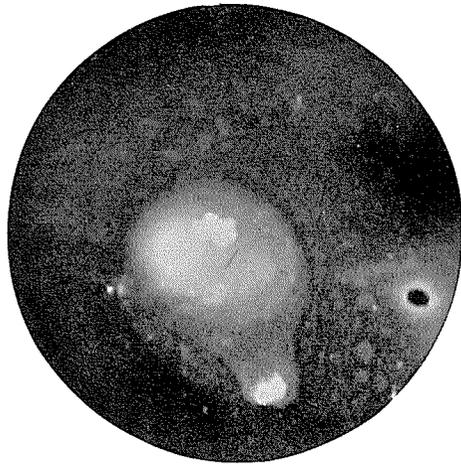
(12)



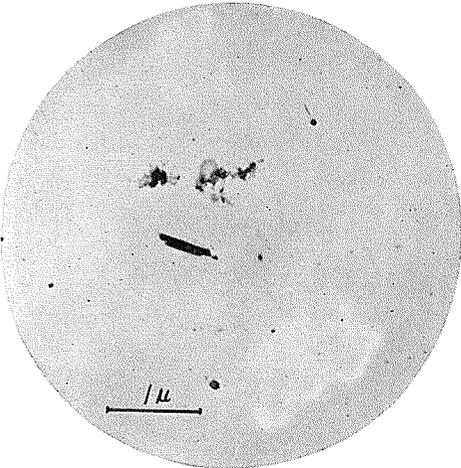
(13)



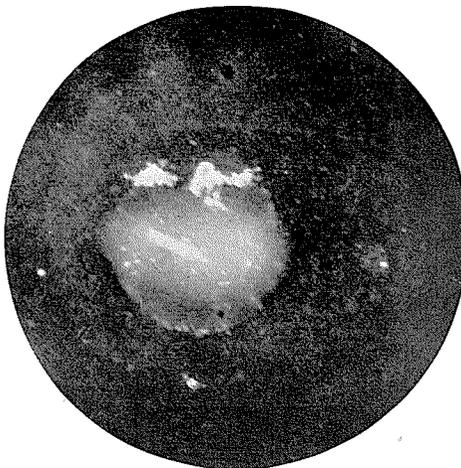
(14)



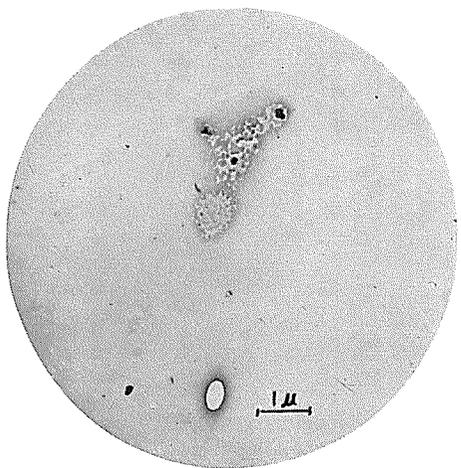
(15)



(16)



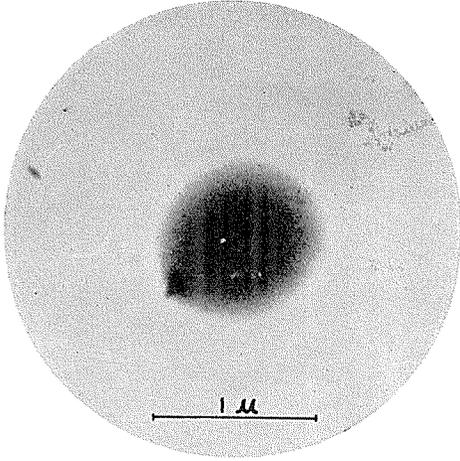
(17)



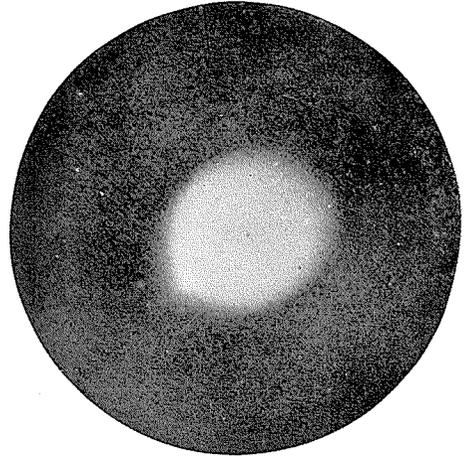
(18)



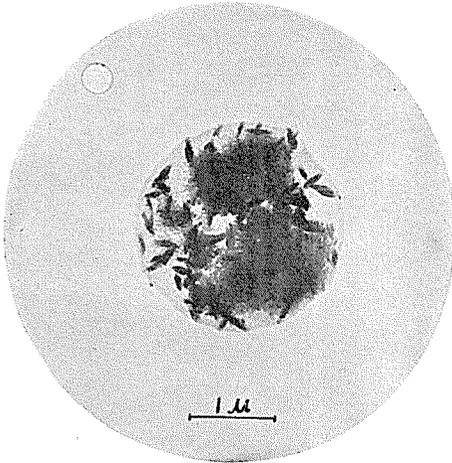
(19)



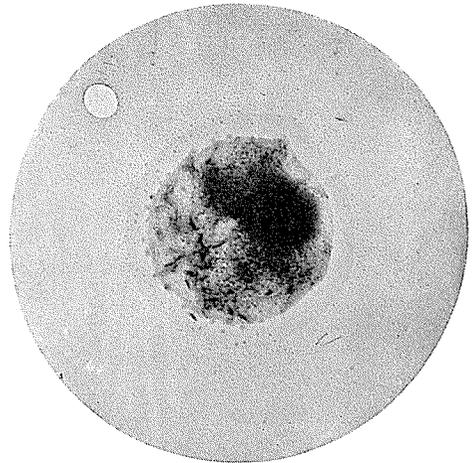
(20)



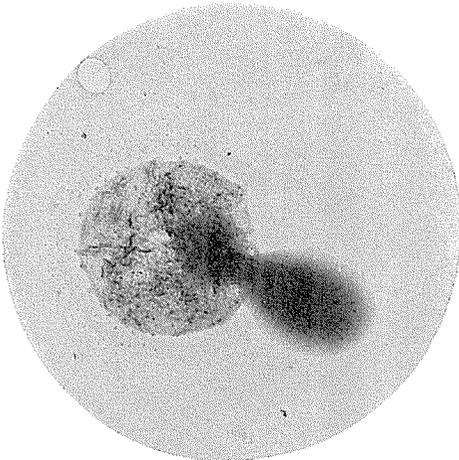
(21)



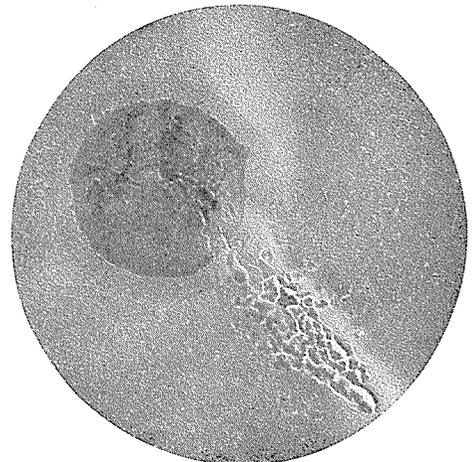
(22)



(23)



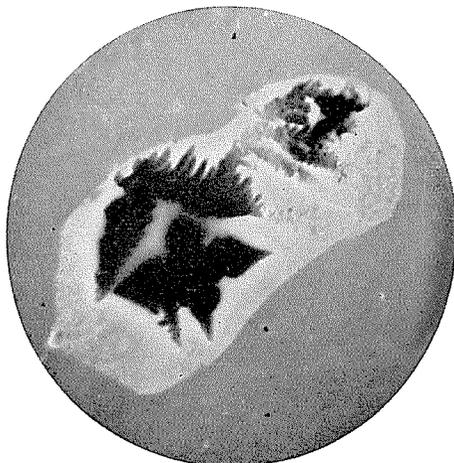
(24)



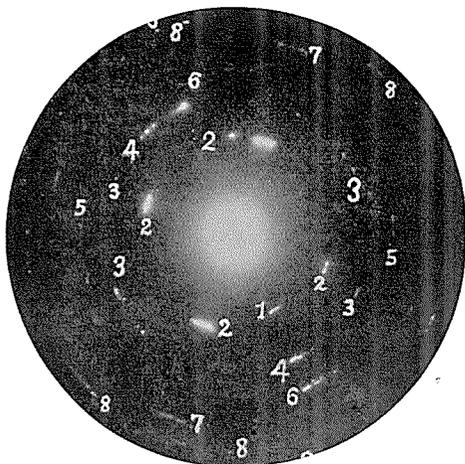
(25)



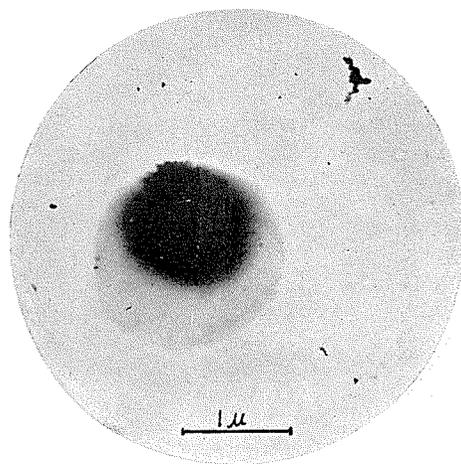
(26)



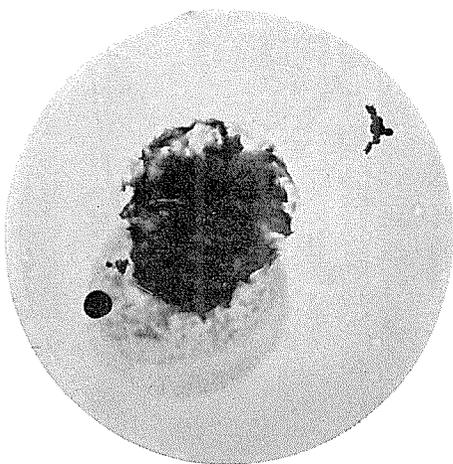
(27)



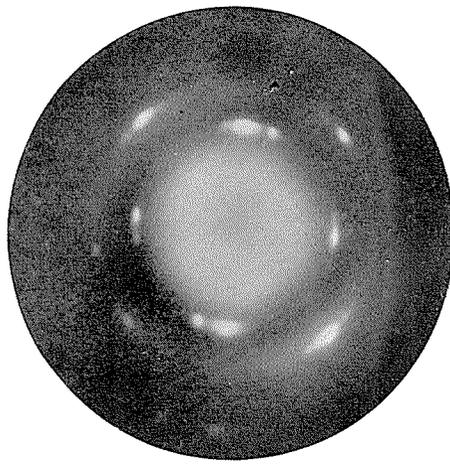
(28)



(29)



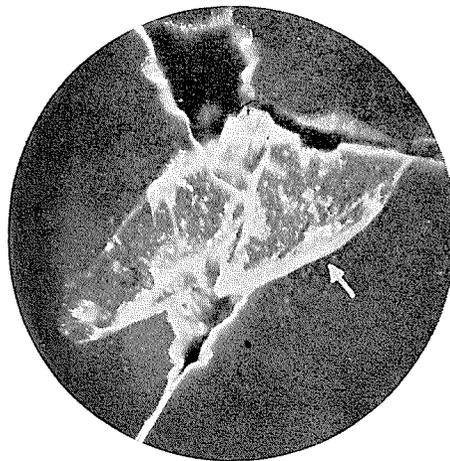
(30)



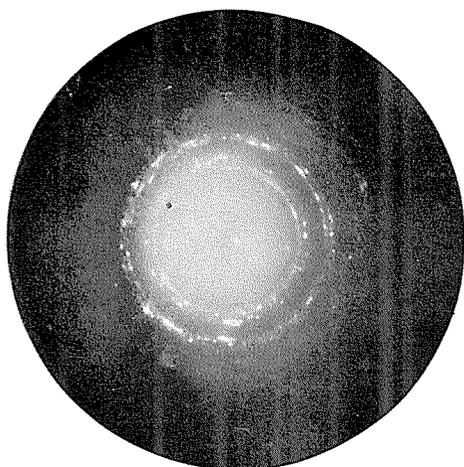
(31)



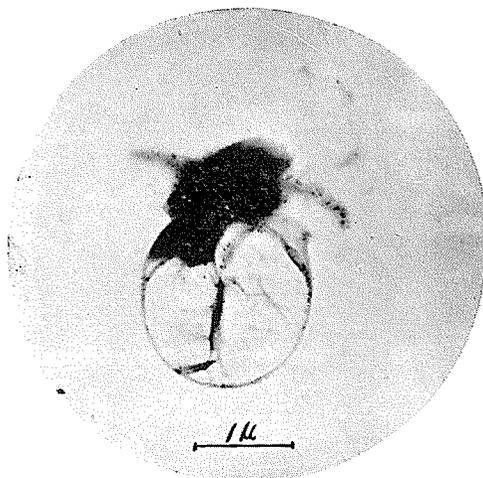
(32)



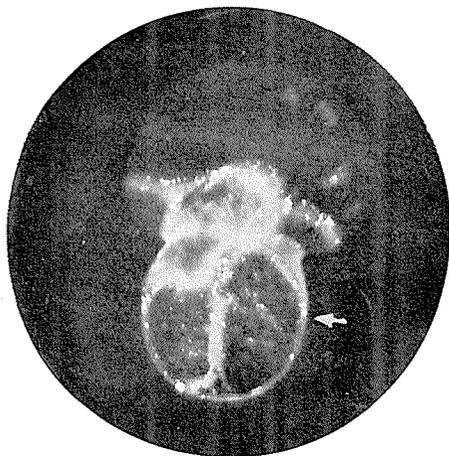
(33)



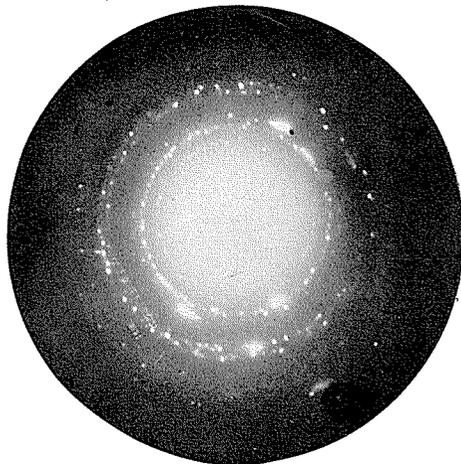
(34)



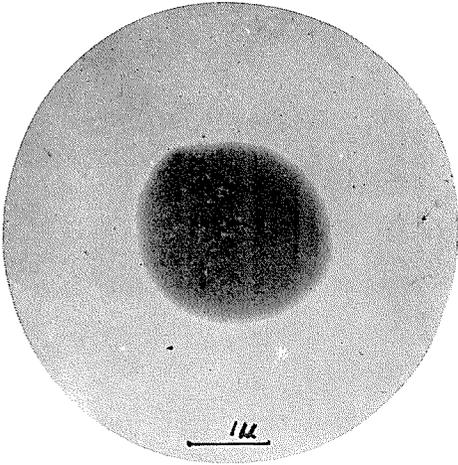
(35)



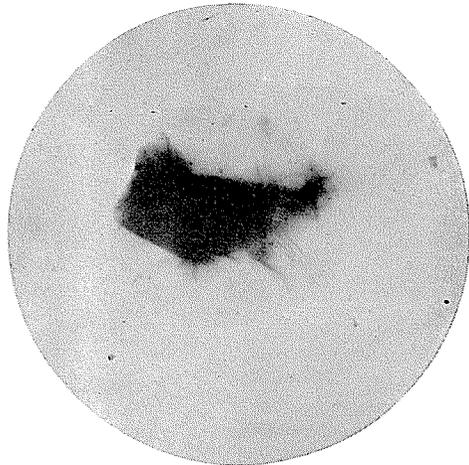
(36)



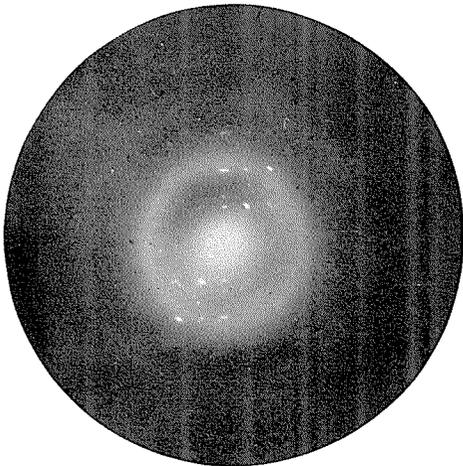
(37)



(38)



(39)



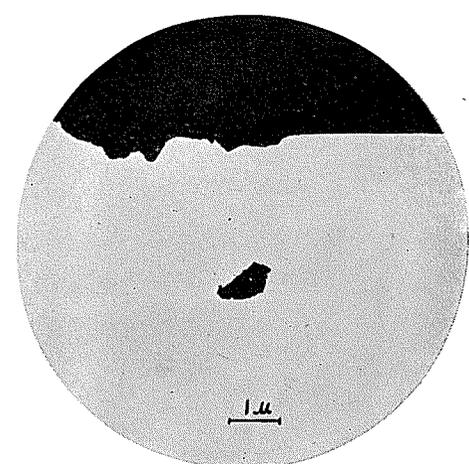
(40)



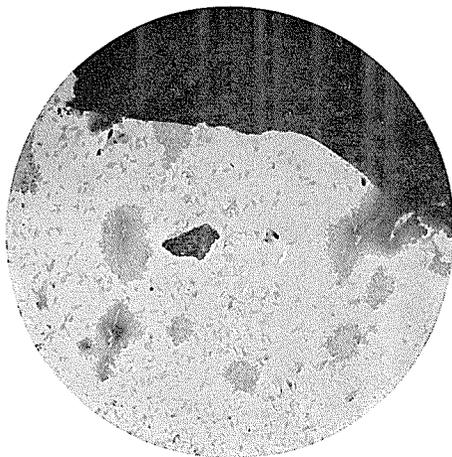
(41)



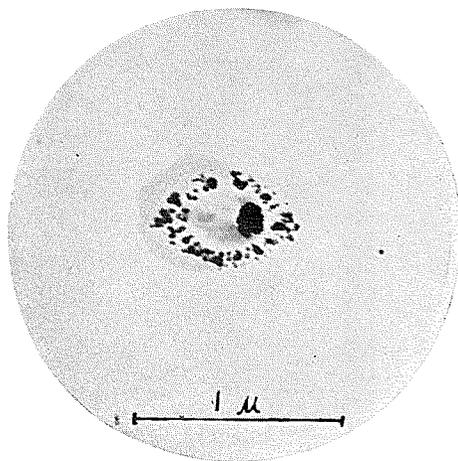
(42)



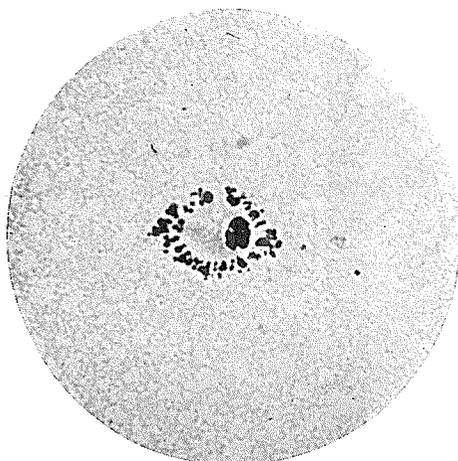
(43)



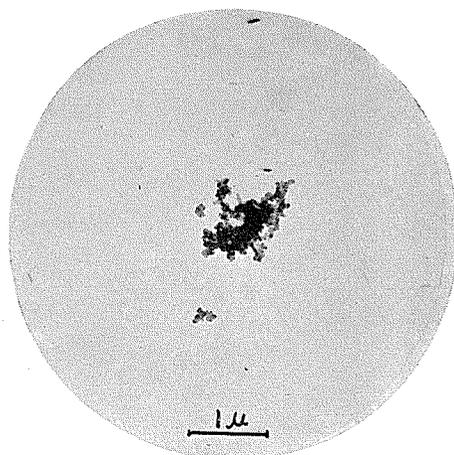
(44)



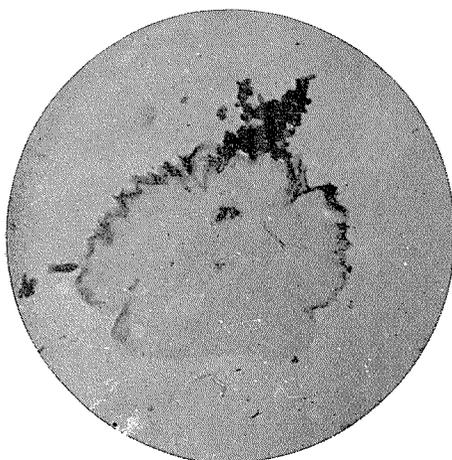
(45)



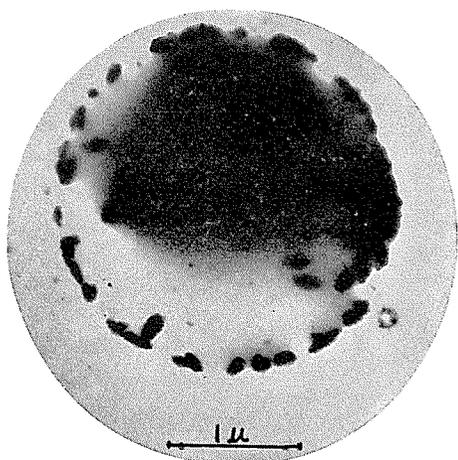
(46)



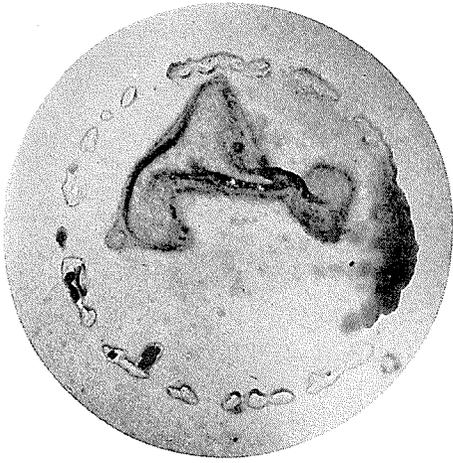
(47)



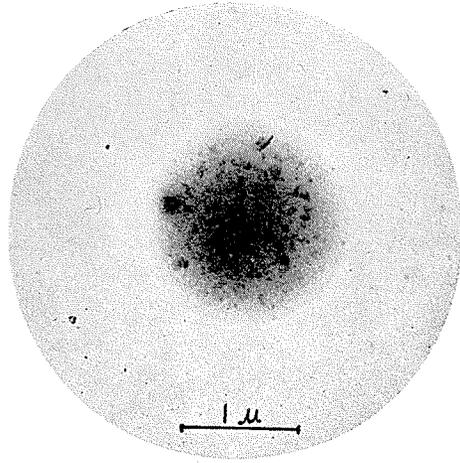
(48)



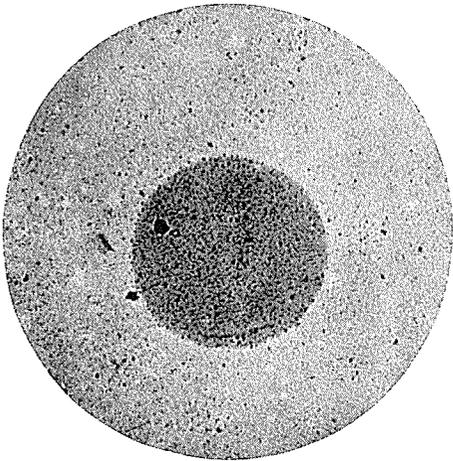
(49)



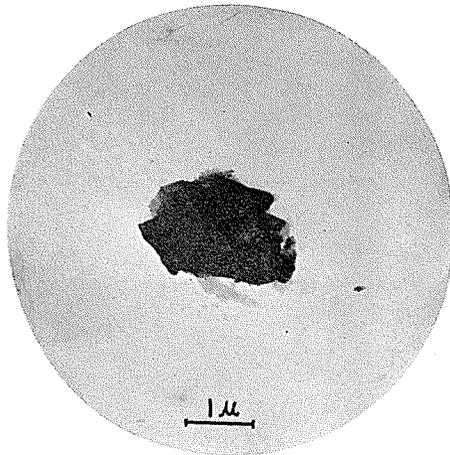
(50)



(51)



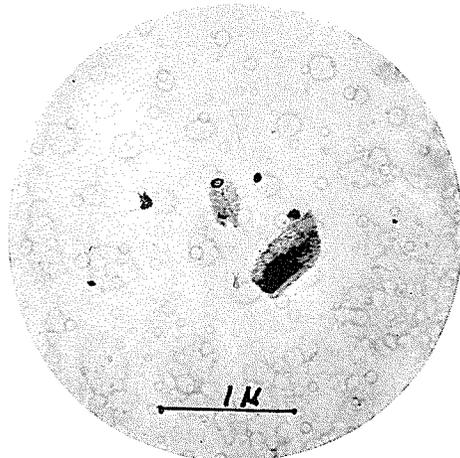
(52)



(53)



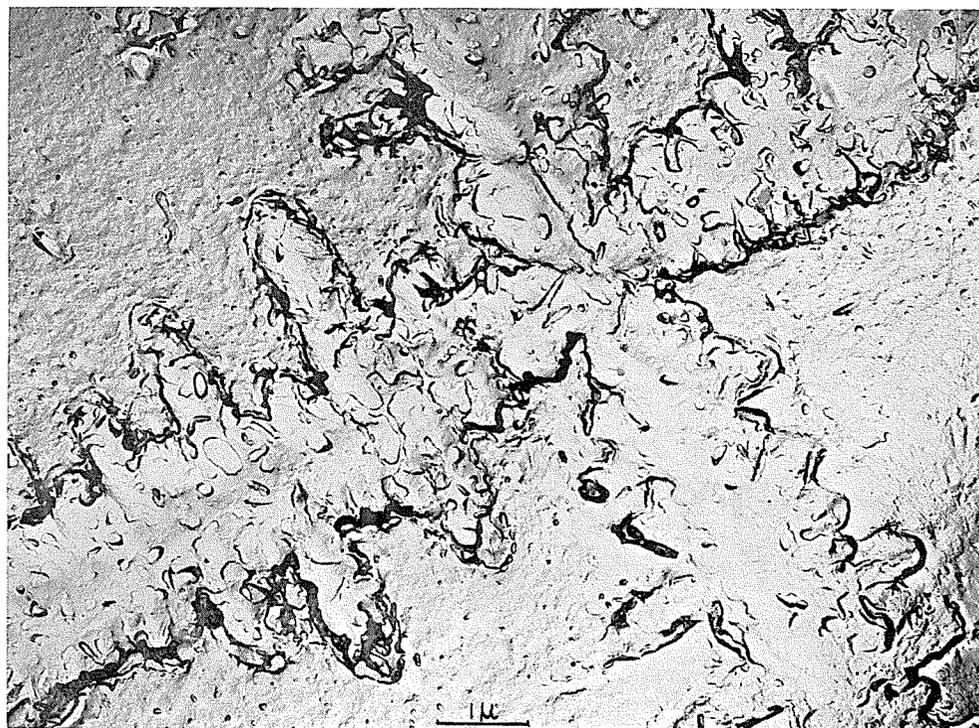
(54)



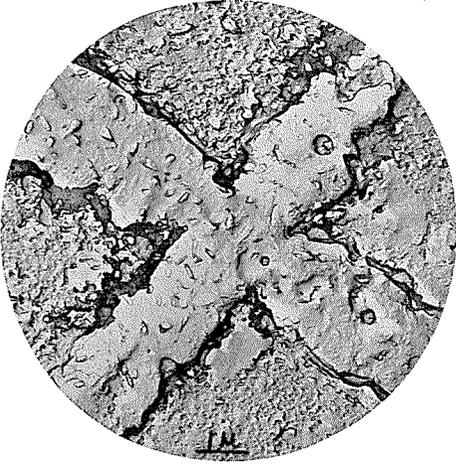
(55)



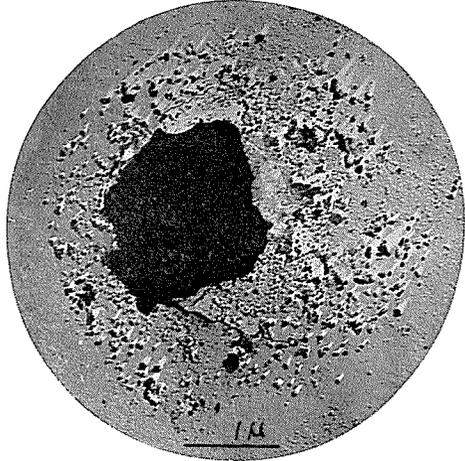
(56)



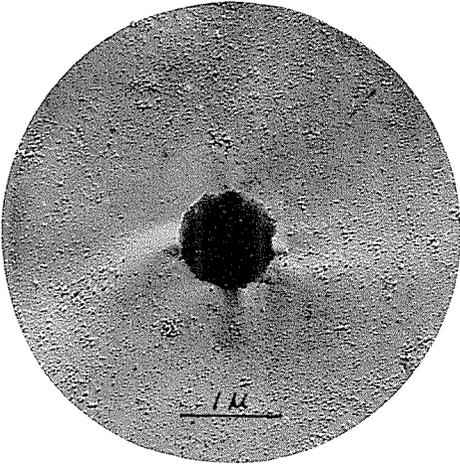
(57)



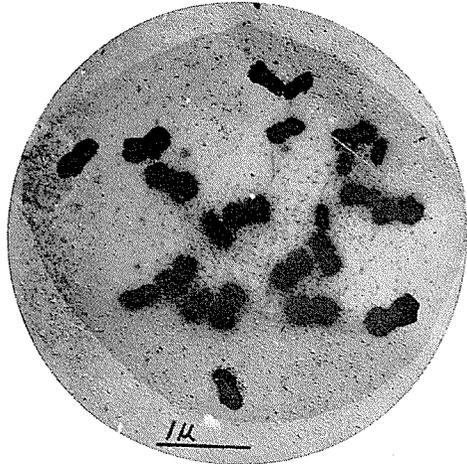
(58)



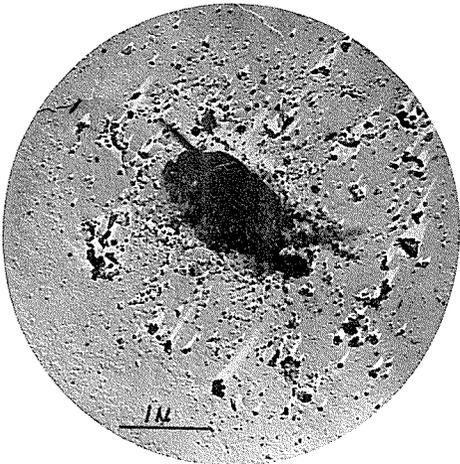
(59)



(60)



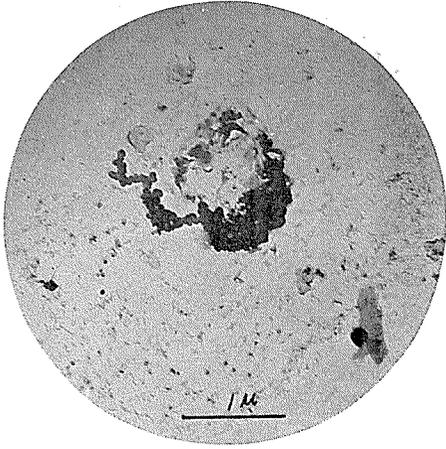
(61)



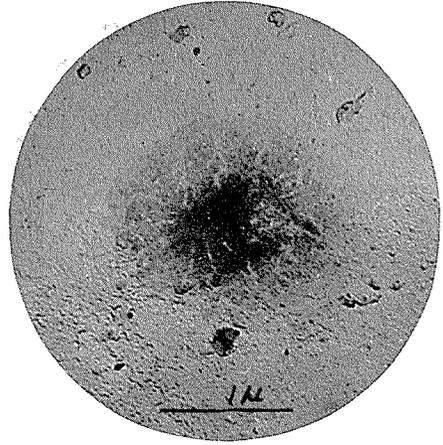
(62)



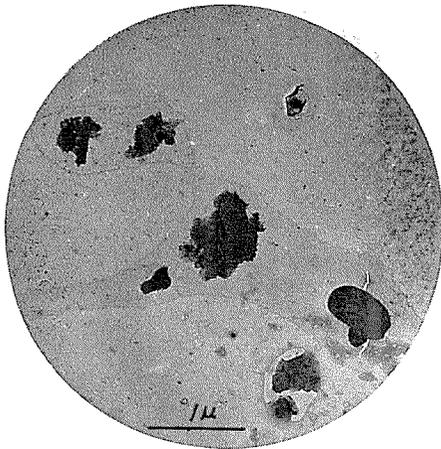
(63)



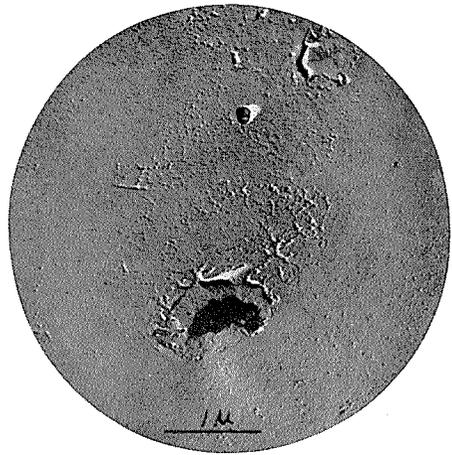
(64)



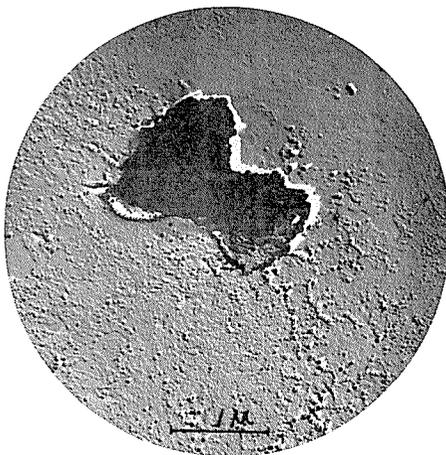
(65)



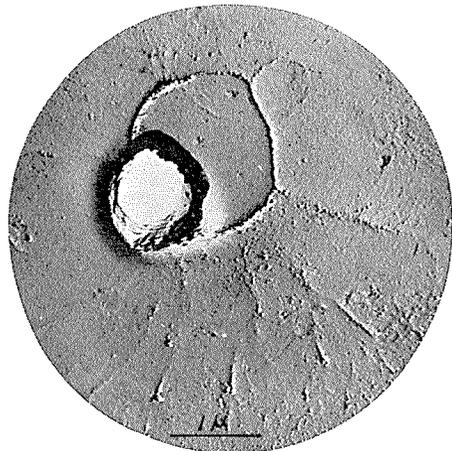
(66)



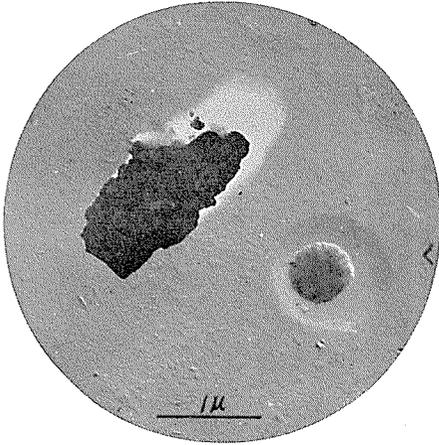
(67)



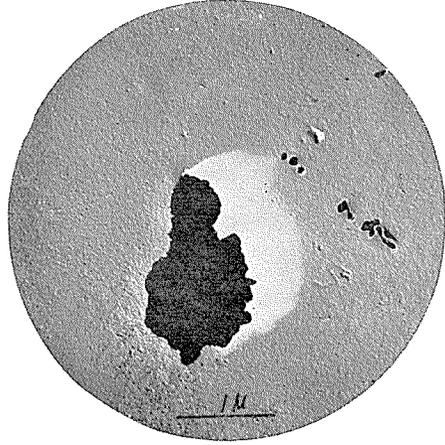
(68)



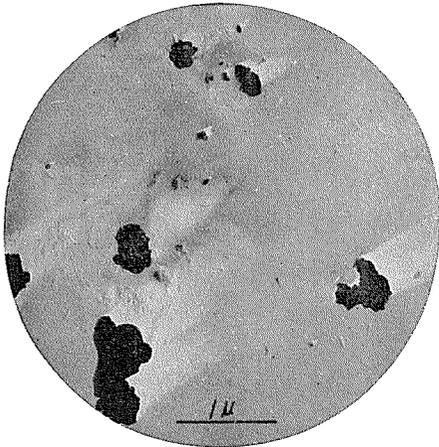
(69)



(70)



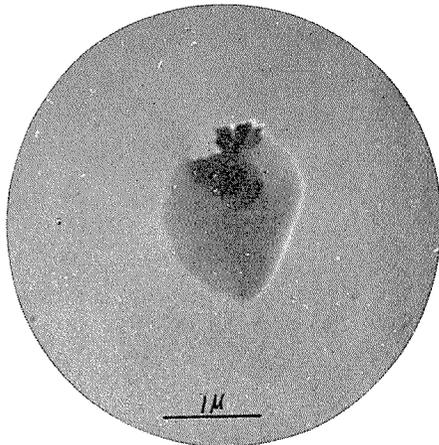
(71)



(72)



(73)



(74)

