



Title	ダスト粒子と水溶性物質との内部混合
Author(s)	長田, 和雄
Description	I. 雲凝結核・氷晶核特性の測定とモデル化
Citation	低温科学, 72, 15-19
Issue Date	2014-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55013
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS72_003.pdf



ダスト粒子と水溶性物質との内部混合

長田 和雄

大気エアロゾル粒子の水溶性成分含有率 (ϵ) は、粒子の吸湿性や雲粒への活性化に関わる重要なパラメーターであるが、実測例は限られている。そこで、共焦点レーザー顕微鏡を用いた粒子体積の計測と水透析法とを組み合わせた手法により、黄砂粒子標準物質 (CJ1 と CJ2) と名古屋で採取した個別粗大ダスト粒子について、球相当径で約 $1 \sim 8 \mu\text{m}$ の粒子を解析し、 ϵ を求めた。CJ1 と CJ2 の平均 ϵ は、それぞれ 29% と 13% だった。名古屋における 2 回の黄砂時の粗大粒子について、平均 ϵ は 18~42% であり、発生源域での値よりも高い場合があった。 ϵ の高いダスト粒子は、巨大 CCN として働く可能性があるため、日本付近で高 ϵ ダスト粒子が増えれば、巨大 CCN 数も増えるかもしれない。

Internal mixing of water soluble salts with dust particles

Kazuo OSADA

The volume fraction (ϵ) of water soluble material in atmospheric aerosol particles is an important parameter related to their hygroscopicity and activation processes to form cloud and ice particles. To estimate ϵ of coarse dust particles, confocal scanning laser microscope was applied to measure the volume difference of individual particles before and after water dialysis directly. Individual particles (sphere equivalent diameter approx. $1\text{--}8 \mu\text{m}$) of Asian reference dusts (CJ1 and CJ2) and atmospheric coarse particles during four Asian dust events were analyzed to ascertain ϵ . Median values of ϵ for CJ1 and CJ2 were, respectively, 29% and 13% with no size trend. Median values of ϵ for coarse aerosol particles during two dust events were 18–42%. Dust particles with high ϵ are potentially important for acting as giant CCN. Therefore aging of dust particles during transport might enhance the number of giant CCN over the North Pacific.

1. はじめに

大気エアロゾル粒子は、日射の散乱や雲の形成を通じて、地球の気候形成に関与している。近年、日射の散乱による気候影響については理解が進みつつあるものの、雲の形成を通じた気候影響については、知見不足のままである。化学組成や粒径分布と共に、エアロゾルの混合状態も雲の形成に影響すると言われている。水溶性の硫酸塩や非水溶性のケイ酸塩鉱物が、それぞれ別個の粒子として存在するのか (外部混合)、あるいは 1 つの粒子中に混じって存在しているのか (内部混合) という情報は、エアロゾル粒子を核とした雲粒や氷晶の形成、あるいは吸湿・膨潤に関わる表面反応の観点からも重要であ

る。例えばエアロゾル粒子が氷晶核として機能する際に、カオリナイトやイライトのような非水溶性の鉱物粒子では、水溶性物質と混合しているか否かにより、活性化温度や氷晶化様式が異なると考えられている (Diehl & Wurzler 2004; Cozicz et al. 2009; Eastwood et al. 2009; Hoose and Mohler 2012)。ダスト粒子が水溶性物質と内部混合する機会としては、乾燥地での塩類集積による水溶性物質との混合 (Abuduwallia et al. 2008; Liu et al. 2011; Wang et al. 2012) や、輸送中に大気汚染物質や海塩成分と混合する例が報告されている (Levin et al., 1996; Niimura et al. 1998)。このような、水溶性物質と内部混合したダスト粒子は、凝結核としても機能する (Twohy et al. 2009)。加えて、巨大凝結核として存在する場合には、降水の形成を促すことが示唆されている (Levin et al. 1996; Rudich et al. 2002)。

北太平洋での大気現象を特徴付ける現象の一つとして、黄砂がある。黄砂粒子は中国〜モンゴルの内陸部から南下・東進して太平洋北部へと輸送されるが、中国沿岸部や日本の大気汚染地帯を通過する際に、硫酸アンモニウムの付着など水溶性物質による変質を受ける可能性

連絡先

名古屋大学環境学研究科

Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University

Tel. 052-788-6049

e-mail: kosada@nagoya-u.jp

がある (Ooki and Uematsu 2005; Sullivan et al. 2007). あるいは, 海洋大気境界層内の輸送中に海塩粒子との混合もあり得る (Niimura et al. 1998; Zhang and Iwasaka 2004).

以上のように, 日本付近～西部北太平洋地域でのエアロゾル雲過程を考える上で, 粗大ダスト粒子が水溶性物質を含むか否か, 含んでいる場合にはどれだけ含んでいるのかを調べることは, 黄砂のようなダスト粒子の持つ大気科学的な機能を考える上で重要である. 乾燥粒子の総体積のうち, 水溶性物質が占める割合 (ϵ ; Junge and McLaren 1971) については, Kandler and Schütz (2007) のレビューで述べられているように, 黄砂粒子のような粗大粒子についての測定例は世界的に見ても少ない.

水溶性物質含有率 (ϵ) を測定するには, いくつかの方法がある (Kandler and Schütz 2007). ある粒径区分に含まれる粒子中の平均的な様相を測るバルク的な手法 (Eichel et al. 1996) や, 電子顕微鏡を用いた個別粒子解析による手法 (Okada 1983) などが報告されている. バルク的な手法では個別粒子の混合状態を区別できない. 電子顕微鏡を用いた手法には, 多大な労力と時間がかかるものの, 個別粒子の混合状態を区別できる利点がある. Okada (1983) は, 水溶性物質を水透析法により溶解させ, 非水溶性物質を残し, 水透析前後の粒子形態の変化をシャドーイングにより観察する手法を述べている. この方法では, シャドーイングにより粒子に影を付け, その影の長さから粒子の高さを見積もり, 粒子の投影面積と高さから粒子の体積を見積もっている. その際, 水透析の前後でシャドーイングの方向を変えることで, 水透析前後の個別粒子体積の変化を見積もり, 水溶性物質の混合割合を推定した.

近年, 種々の用途に利用されている共焦点レーザー顕微鏡は, マイクロメートルサイズの物体の高さ分布を計測できる. 共焦点レーザー顕微鏡による高さ計測は, Okada (1983) の手法と異なり, 粒子の形を仮定する必要がないので, 現実に近い粒子体積が求められることが期待できる. このような観点から長田ら (2011) は, 粗大粒子の非水溶性ダスト粒子と水溶性物質との内部混合状態を知るために, 水透析法と共焦点レーザー顕微鏡を組み合わせた手法を開発した. ここでは, 手法の概要を示すと共に, 黄砂標準物質や黄砂時に採取した粗大粒子の ϵ の測定例 (Osada 2013) を紹介する.

2. 水溶性物質体積率の測定

個別粒子体積の計測には, 共焦点レーザー顕微鏡 (Keyence 社製: VK8700) を用いた. この装置は波長 658 nm の赤色レーザーを用いており, 高さ方向の分解能が $0.01 \mu\text{m}$ である. 3次元計測は 100 倍の対物レン

ズを用いて, 直径 8 ないし $10 \mu\text{m}$ より小さい粒子には光学ズーム 6 倍で, $10 \mu\text{m}$ より大きな粒子の場合には光学ズームを 1 倍でおこなった. 本装置の体積計測の精度を知るために, 大きさが既知のポリスチレンラテックス粒子 (PSL 粒子, Duke Scientific Corp. 製: 直径 1.53, 1.99, 3.01, $10.00 \mu\text{m}$) をスライドガラス上に散布し, 体積計測を行った. 粒子の透明度を下げるために厚さ 150Å 程度のカーボンを粒子上にコートした後に繰り返し体積計測を行ったところ, 直径約 $2 \mu\text{m}$ 以上の粒子であれば, 繰り返し相対誤差が $\pm 2.5\%$ であった.

個別粒子の ϵ を水透析法で知るためには, 粒子から水溶性成分を溶解させた後に, 再度, 同一粒子についての体積を計測する必要がある. Okada (1983) の手法ではコロジオン膜を用いているが, 粗大粒子をインパクトで捕集する際に, 粗大粒子がコロジオン膜へめり込み, 水透析後には粒子が膜から浮き上がるという欠点があり, 捕集面からの高さを測定する本研究には不向きであった. 長田ら (2011) は, 孔径 $0.05 \mu\text{m}$ のニュクリポアフィルター (空隙率 4.7%) をインパクトの捕集面として検討し, 良好な結果を得た. ニュクリポアフィルターは, フィルター表面の凹凸が少なく, しかも孔径が顕微鏡の平面空間解像度 ($0.25 \mu\text{m}$) 以下であるために, 本研究での体積計測に適している. 水透析方法は, 岡田 (2004) を参考に, 捕集面を上にして純水の水滴上に試料を浮かべ, 常温で 3 時間静置した. 水透析の後, フィルター試料を清浄な雰囲気下の紙フィルター上で一晚乾燥させ, さらに相対湿度 10% 以下の条件で 6 時間乾燥させた.

図 1 に示したのは, 後述する黄砂時に名古屋で採取した粗大粒子の水透析例である (Osada 2013). 図 1 の左のカラムは, レーザー光反射強度分布を示している. 粒子表面で傾斜の急な部分からの反射光量が弱くなるので, 粒子を黒く縁取るように写る. 右のカラムは高さ分

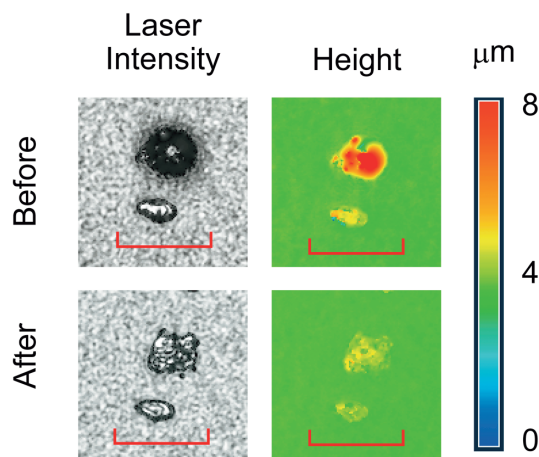


図 1: 水透析前後でのレーザー光反射強度分布 (左カラム) と高さ分布 (右カラム). 図中の赤い横棒は $10 \mu\text{m}$ を示す (Osada 2013).

布を示しており、暖色ほど捕集面からの高さが高い。上の行が水透析前で、下の行は水透析後の様子である。図1の大きい方の粒子の体積は、水透析前後でそれぞれ $22.8 \mu\text{m}^3$ と $7.1 \mu\text{m}^3$ であり、 ϵ としては69%であると見積もられる。同様に、小さい方の粒子では ϵ が32%であった。ここで、水溶性物質の含有率 (ϵ) は、水透析前の粒子体積に対する水透析前後の体積差をパーセントで示したものである。

$$\epsilon = \frac{(V_{\text{before}} - V_{\text{after}})}{V_{\text{before}}} \times 100 [\%], \quad (1)$$

V_{before} と V_{after} は、水透析前後に測定した粒子体積である。

図1の大きい粒子の例で見ると、水透析前後での球相当径の差としては $3.52 \mu\text{m}$ から $2.32 \mu\text{m}$ への変化であり、粒子の大きさの違いとしてはさほど大きくないように感じるが、体積の変化量としては大きい (69%)。

形状が単純なPSL粒子での繰り返し相対誤差は $\pm 2.5\%$ であったが、形状が複雑で不規則なダスト粒子の場合には繰り返し測定誤差が大きくなる。長田ら (2011) は、模擬黄砂粒子としてグラウンドの砂塵を用いて検討した結果、 ϵ が10%を越えれば、有意に水溶性物質を含んでいたと推定している。

3. 粗大粒子の測定例

大気中のダスト粒子を測定する前に、黄土標準物質 (CJ1 粒子; Nisikawa et al. 2000) と黄砂エアロゾル標準物質 (CJ2 粒子; Nisikawa et al. 2000) について ϵ の測定を行った。図2にその結果を示す。図2は、CJ1 と CJ2 についての粒径別 ϵ を示し、水透析前の粒子体積についての球相当径で整理した結果である。それぞれの粒径区分での計測粒子数をカラムの上に示した。測定した粒径範囲での平均値としては、CJ1 が29%でCJ2 が13%と、CJ1 の方が若干高かった。CJ1 粒子とCJ2 粒子の両方で、 ϵ は粒径によらずほぼ一定の傾向を示した。

発生源地域での比較対象としては、バルクでの測定例がある。内モンゴルや中国内陸部で採取された風送ダスト粒子の沈着物について見ると、1~25%程度という結果が報告されている (Wang et al. 2012; Liu et al. 2011; Abuduwallia et al. 2008)。塩類の多いプラヤでは、高めの数値が報告されていた。我々の結果と合わせると、黄砂発生源地域での風送ダスト粒子の ϵ は、1~30%程度と推察され、発生源の場所によりかなり ϵ が異なるようである。

図3に示したのは、2009年10月18日と2010年5月21日、2011年5月13日に、名古屋で採取した粗大粒子の解析結果である。2009年10月18日の試料採取時には、名古屋で黄砂は観測されていない。2010年5月21

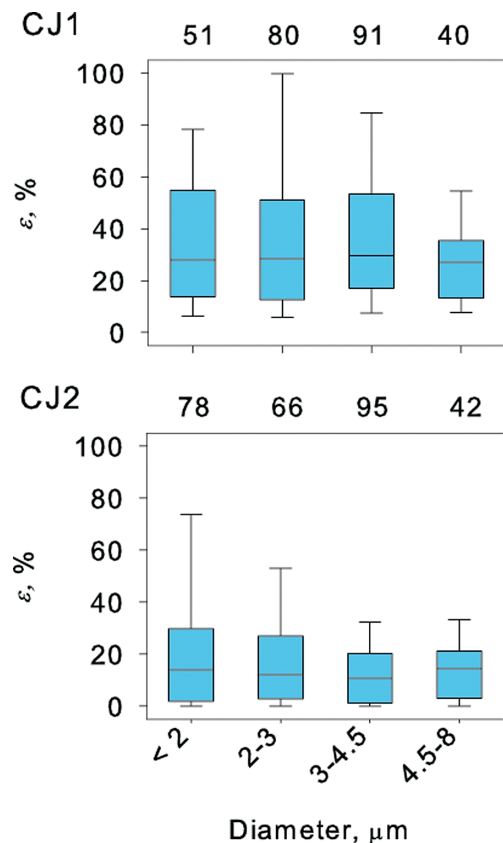


図2: CJ1 と CJ2 についての粒径別 ϵ の箱ひげ図。箱の上下が75%と25%を、箱内の黒横線が中央値をそれぞれ示す。縦棒の上端と下端は90%と10%を示しており、横軸は球相当の直径である (Osada 2013)。

日と2011年5月13日には中部地方で黄砂が観測されていた。まず、2009年10月18日の試料については、名古屋で黄砂が観測されていないことから、この試料の粗大粒子に占めるローカルダストの割合が高い可能性がある。しかしこの試料の採取時には北北西の風であり、名古屋大学の南側に多く位置する工業活動などの影響があるとは考えにくい。この試料の ϵ は、粒径が増すにつれて大きくなる傾向が顕著であり、特に $3 \mu\text{m}$ 以上の粒径では80%を越えていた。2010年5月21日と2011年5月13日の解析例でも、粒径が増すにつれて ϵ は僅かながら大きくなる傾向を示していたが、中央値は50%以下に留まった。これら黄砂期間中の試料の ϵ は、発生源 (CJ1 と CJ2) での値と比べて、ほぼ同程度か若干高めの値 (10~45%) であった。

発生源での値よりも名古屋での値が高い場合には、輸送途中で水溶性物質が加わった可能性がある。Niimura et al. (1988) や Zhang and Iwasaka (2004) で報告されているように、日本よりも風上の輸送途中で、海塩成分のような水溶性物質を含む粒子と混合したのかもしれない。また、イベントによって ϵ の高低の傾向が異なるのは、もともと ϵ の異なる発生源からの輸送によるのか、あるいは、イベントにより輸送途中で変質の度合いが異なるためかもしれない。前者については、北京で

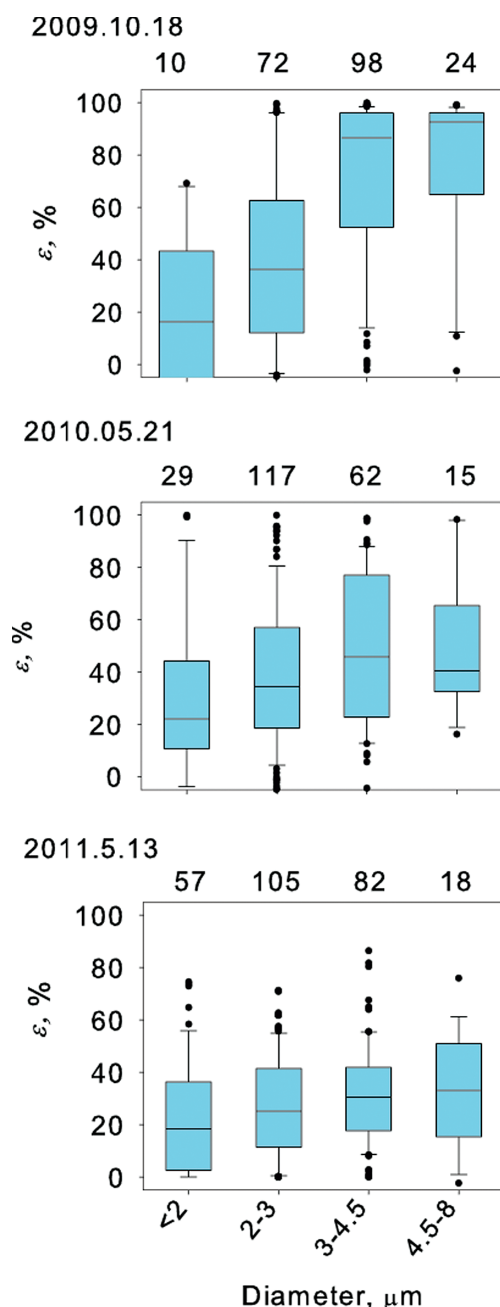


図3：名古屋で採取した粗大粒子の解析結果の例：箱ひげ図の表し方は図2と同様。

得られたエアロゾル化学成分の時系列変化について Zhao et al. (2007) が示したように、汚染物質の混じるダスト発生源から、ダストのみの発生源へと10時間のうちに移り変わった事例がある。後者については、大気安定度の違いにより、汚染物質との混合度合いの異なる可能性が示唆されている (Itahashi et al. 2010)。

4. まとめにかえて

名古屋で黄砂時に採取した粗大粒子の ϵ が、CJ1 や CJ2 の ϵ よりも高い場合のあることや、粒径が大きくなるにつれて ϵ が高くなる場合のあることがわかった。粗大な粒子ほど ϵ が大きくなる要因については、今後、

事例を増やしつつ検討を重ねる必要がある。

ここで紹介したような事例は、氷晶核あるいは雲核としての黄砂ダスト粒子の機能を考える上で重要であろう。Yamashita et al. (2011) は、直径 $2\mu\text{m}$ 以下の CJ1 粒子について吸湿性パラメータ (κ) を測定し、パーセルモデルを用いて雲形成過程のシミュレーションを行った。その結果、CJ1 の単独粒子では難しいが、海塩成分と CJ1 粒子が内部混合した粒子であれば、衝突-併合過程のきっかけを作る巨大 CCN として作用することを示唆した。我々の解析結果は、このような巨大 CCN として作用する可能性のある高変質ダスト粒子が、日本付近の大気中にある程度存在することを示唆しており、存在頻度等の実態解明が待たれる。

5. 謝辞

本稿で紹介したデータは、解析を手伝ってくれた高木彩さんの他、大学院生だった川北康介さん、水野祐貴さん、浦幸帆さん、上田紗也子さんの協力により得られた。記して深く感謝する。本研究は、文部科学省科研費補助金（基盤研究（B）：20310009；基盤研究（A）：20244078）と、環境省環境研究総合推進費（5B-1202）の助成を受けた。

6. 文献

- Abuduwallia, J., Gabchenkob, M. V., Junronga, X. (2008) Eolian transport of salts — A case study in the area of Lake Ebinur (Xinjiang, Northwest China). *J. Arid Environ.*, **72**, 1843–1852.
- Cziczo, D. J., Froyd, K. D., Gallavardin, S. J., Moehler, O., Saathoff, H., Murphy, D. M. (2009) Deactivation of Ice Nuclei due to Atmospherically Relevant Surface Coatings, *Environ. Res. Lett.*, **4**, 044013 (9pp).
- Diehl K. and Wurzler, S. (2004) Heterogeneous Drop Freezing in the Immersion Mode: Model Calculations Considering Soluble and Insoluble Particles in the Drops, *J. Atmos. Sci.*, **61**, 2063–2072.
- Eastwood, M. L., Cremel, S., Wheeler, M., Murray, B. J., Girard, E., and Bertram, A. K. (2009) Effects of Sulfuric Acid and Ammonium Sulfate Coatings on the Ice Nucleation Properties of Kaolinite Particles, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L02811, doi:10.1029/2008GL035997.
- Eichel, C., M. Krämer, L. Schütz, and S. Wurzler (1996) The water-soluble fraction of atmospheric aerosol particles and its influence on cloud microphysics, *J. Geophys. Res.*, **101(D23)**, 29499–29510, doi:10.1029/96JD02245.
- Hoose, C., Möhler, O. (2012) Heterogeneous ice nucleation on atmospheric aerosols: a review of results from laboratory experiments. *Atmos. Chem. Phys.* **12**, 9817–9854.
- Itahashi, S., Yumimoto, K., Uno, I., Eguchi, K., Takemura, T., Hara, Y., Shimizu, A., Sugimoto, N., Liu, Z. (2010)

- Structure of dust and air pollutant outflow over East Asia in the spring. *Geophys. Res. Lett.* **37**, L20806, doi:10.1029/2010GL044776.
- Junge, C., McLaren, E. (1971) Relationship of cloud nuclei spectra to aerosol size distribution and composition. *J. Atmos. Sci.* **28**, 382-390.
- Kandler, K., Schütz, L. (2007) Climatology of the Average Water-Soluble Volume Fraction of Atmospheric Aerosol. *Atmos. Res.* **83**, 77-92.
- Levin, Z., Ganor, E., Gladstein, V. (1996) The effect of desert particles coated with sulfate on rain formation in the eastern Mediterranean. *J. Appl. Meteorol.*, **35**, 1511-1523.
- Liu, D., Abuduwaili, J., Lei, J., Wu, G. (2011) Deposition Rate and Chemical Composition of the Aeolian Dust from a Bare Saline Playa, Ebinur Lake, Xinjiang, China, Water, *Air, & Soil Pollution*, **218**, 175-184.
- Niimura, N., Okada, K., Fan, X.-B., Kai, K., Arao, K., Shi, G.-Y., Takahashi, S. (1998) Formation of Asian Dust-Storm Particles Mixed Internally with Sea Salt in the Atmosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.*, **76**, 275-288.
- Nishikawa, M., Hao, Q., Morita, M. (2000) Preparation and Evaluation of Certified Reference Materials for Asian Mineral Dust. *Global Environ. Res.* **4**, 103-113.
- Okada, K. (1983) Nature of Individual Hygroscopic Particles in the Urban Atmosphere. *J. Meteorol. Soc. Jpn.* **61**, 727-736.
- 岡田菊夫 (2004) 電子顕微鏡による大気エアロゾル粒子の組成と混合状態の分析法について. *エアロゾル研究*, **19**, 21-27.
- Ooki, A., and M. Uematsu (2005) Chemical interactions between mineral dust particles and acid gases during Asian dust events, *J. Geophys. Res.*, **110**, D03201, doi:10.1029/2004JD004737.
- 長田和雄, 川北康介, 上田紗也子, 水野祐貴 (2011) テストダスト粒子に含まれる水溶性物質の体積割合, *エアロゾル研究*, **26**, 147-151.
- Osada, K. (2013) Water soluble fraction of Asian dust particles. *Atmos. Res.*, **124**, 101-108.
- Rudich, Y., Khersonsky, O., Rosenfeld, D. (2002) Treating Clouds with a Grain of Salt. *Geophys. Res. Lett.*, **29**, 2060, doi:10.1029/2002GL016055.
- Sullivan, R. C., Guazzotti, S. A., Sodeman, D. A., Prather, K. A. (2007) Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 1213-1236.
- Twohy, C. H., Kreidenwies, S. M., Eidhammer, T., Browell, E. V., Heymsfield, A. J., Bansemer, A. R., Anderson, B. E., Chen, G., Ismail, S., DeMott, P. J., Van Den Heever, S. C. (2009) Saharan Dust Particles Nucleate Droplets in Eastern Atlantic Clouds, *Geophys. Res. Lett.*, **36**, L01807, doi:10.1029/2008GL035846.
- Wang, X., Hua, T., Zhang, C., Lang, L., Wang, H. (2012) Aeolian salts in Gobi deserts of the western region of Inner Mongolia: Gone with the dust aerosols. *Atmospheric Research*, **118**, 1-9.
- Yamashita, K., Murakami, M., Hashimoto, A., Tajiri, T. (2011) CCN Ability of Asian Mineral Dust Particles and Their Effects on Cloud Droplet Formation. *J. Meteorol. Soc. Jpn.* **89**, 581-587.
- Zhang, D. and Iwasaka, Y. (2004) Size change of Asian dust particles caused by sea salt interaction: Measurements in southwestern Japan, *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L15102, doi:10.1029/2004GL020087.
- Zhao, X., Zhuang, G., Wang, Z., Sun, Y., Wang, Y., Yuan, H. (2007) Variation of sources and mixing mechanism of mineral dust with pollution aerosol-revealed by the two peaks of a super dust storm in Beijing. *Atmo. Res.* **84**, 265-279.