

## 5. 個々のエアロゾル粒子の物質構成分析法とその応用例

小野 晃\*

### 5.1 はしがき

エアロゾルが関与する大気物理学的諸過程のなかで特に重要と考えられるものは、大気の熱収支過程と雲と降水の形成過程である。

エアロゾルの雲物理学的性質、光学的性質は、その粒径のみでなく物質構成によって大きく異なる。従ってエアロゾルが気象及び気候に与える影響を評価し見積る目的で実施する地球規模での監視観測においては、エアロゾル粒子の粒径分布、個数濃度分布だけでなく、粒径別物質構成を同時に知ることができる観測プログラムを持つことが必要である。

気象学的に意味を持つエアロゾルの粒径は半径  $0.08 \sim 0.1 \mu\text{m}$  以上から  $1 \mu\text{m}$  前後の範囲である。従ってこの粒径範囲の粒子は、光学的顕微鏡で直接観測することは困難であり、粒径測定は間接的な方法で推定している。エアロゾルの代表的な大きさとして半径  $0.1 \mu\text{m}$  のものを考えると、その質量は  $10^{-15} \text{g}$  前後であり、エアロゾル1粒1粒の化学組成を知るために通常の化学分析法を適用することができない。

個々の粒子の化学分析法として、X線マイクロアナライザーによる方法がある。この方法は粒子に含まれている元素を定性又は定量分析することができるが、エアロゾル粒子の性質、機能を考える際には粒子を構成している元素でなく分子としての性質を知ることが必要であるので、この方法には限界がある。

ここでは、新しく個々のエアロゾル粒子の化学組成を知る分析法として、試薬薄膜一蒸気法を開発したので、この方法についてのべることにする。

### 5.2 試薬薄膜一蒸気法の原理

原理は試薬の真空蒸着による薄膜上でエアロゾル粒子1粒1粒が蒸気を吸着して、濃厚溶液の形で試薬薄膜との間に化学反応を進行させ、その反応生成物から化学組成と粒径を同時に知ることである。基本的な機器として電子顕微鏡を利用する。この方法は原理的には大変単純であり、 $0.05 \mu\text{m}$  以上の粒径のエアロゾルに適応することができる。

まず電子顕微鏡用メッシュに試料支持膜としてコロジオン膜をはり、更に炭素の真空蒸着を行なって支持膜を強化する。次に試薬の薄膜(膜厚  $40 \text{ \AA}$  前後のもの)を真空蒸着でこの支持膜の上にはる。試薬薄膜上にエアロゾル粒子を採集する。次にエアロゾル粒子と試薬薄膜との化学反応を進行させるために、試料を一定時間溶媒の役目をする蒸気中に露出する。溶媒剤としての蒸気分子はエアロゾル又は試薬に吸着され、反応に必要な場が粒子を中心に濃厚溶液滴の形で形成され、反応は粒子を中心に外側に向かって同心円的に拡散して進行する。図6.1に、試薬薄膜一蒸気法(Thin film vapor method)によるエー

\* 物理気象研究部

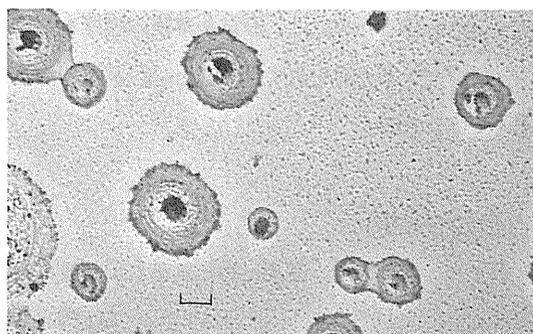


図 5.1 塩化バリウム薄膜上での硫酸ミストの反応(室内実験)(スケールは1 μm)

ロゾル粒子の化学反応の例を示す。写真は、塩化バリウム薄膜の上に硫酸ミストを採集して起こった反応の例で、反応生成物は硫酸バリウムである。反応が薄膜内を同心円的に拡散していった様子がよく出ている。

尚、試薬の大気中での安定性の度合により、試薬薄膜の蒸着はエーロゾル採集前(pre-coating)のみならず、エーロゾル採集後(post-coating)に行なってもよい。

試薬薄膜-蒸気法で再現性のある鮮明な反応を得るためには、①試薬薄膜の膜厚の grain size をできるだけ小さくすること。②試薬薄膜あるいはエーロゾルの溶媒の役目をする蒸気を検出する物質に応じて選定することがポイントになる。

この方法によれば、あらかじめ試薬薄膜の膜厚がわかり、かつ反応が完全に進行するまで十分な時間蒸気中に露出しておけば、反応生成物の痕跡の大きさから、検出の対象となった化学物質の個々のエーロゾル中に含まれている量を求めることも可能である。(Ayers, 1977)

この方法による検出限界は、 $10^{-16}g$  前後である。しかし検出限界は試薬薄膜を構成する grain size の大きさと、膜厚に依存するので、試薬の真空蒸着のしやすさによって異なる。また反応はエーロゾルを中心に外側に向かって拡散して進行するので、もとなるエーロゾルよりも拡大された大きさで検出することができる。

### 5.3 結 果

①各種試薬薄膜について反応特性を調べた。硫酸ミスト、硫酸アンモニウム粒子の検出には、銅及びゲルマニウム薄膜。硫酸ミストの検出には、フタルシアニブル-薄膜がすぐれていることが判った。また、硫酸基の検出には、塩化バリウム薄膜上でオクタノール蒸気処理をすると再現性のある結果が得られた。(図 5.3-(b)参照) ハロゲン化物の検出には、硝酸銀、硫酸銀薄膜が適している。

②これら各種試薬薄膜を、地上附近のエーロゾル粒子に適用する場合、あらかじめベンゼン透析を行なって有機物をとりのぞいておくと、再現性のある鮮明な反応が得られることがわかった。

③この方法は試薬を真空蒸着法で薄膜にするので、使用し得る試薬には一般に次のような制約がある。

① 常温では蒸気圧が小さい。

㊸ 低圧加熱に対して安定である。

④ また、試薬薄膜-蒸気法で再現性のある鮮明な反応を得るためには、① 試薬薄膜の膜厚を $40\text{Å}$  前後の一定膜厚にすること、及び薄膜の grain size をできるだけ小さくすること。㊸ 試薬の溶媒の役目をする蒸気を検出目的に応じて選定することがポイントになる。

#### 5.4 薄膜蒸気法によるエアロゾルの物質同定の例

この方法は試薬を真空蒸着法で薄膜にすることがポイントなので、使用し得る試薬には一般に次のような制約がある。

① 常温では蒸気圧が小さい。

㊸ 低圧加熱に対して安定である。

② 反応の結果、反応沈澱物又は独特な結晶形の沈澱物が形成される。

##### ① 硫酸ミスト及びアンモニウム塩の検出

都市汚染大気に含まれているエアロゾルに硫酸ミストがある。又 $10\sim 25\text{km}$  高度の成層圏エアロゾルは、電子顕微鏡で調べた形態から硫酸粒子と推定されている。

銅や鉄の薄膜を利用して光学顕微鏡で硫酸ミストを検出する方法は、Hayashi 等 (1961) があり、更に電子顕微鏡利用に発展させた Waller 等 (1964) の仕事もすでにある。

我々のテストの結果によれば、銅薄膜は濃度の濃い硫酸、硝酸、塩酸などの無機酸と腐食反応を起こすだけでなく、アンモニウム塩の濃厚溶液と錯塩反応を起こすことが判った。

硫酸と共にアンモニウム塩も大気中のエアロゾル粒子の重要な化学組成の一つと考えられているので、銅薄膜は有力な化学分析法である。

硫酸ミストと銅薄膜との反応は、硫酸ミストが液滴として存在しているのであらかじめ真空蒸着した銅薄膜上に採集すれば、蒸気処理なしで直接反応が見られる。図 5.2 は、気象研究所中野分室の構内にて採集したエアロゾル粒子の、炭素膜上でのものと銅薄膜上でのものを示した。

一方アンモニウム塩の場合は、相対湿度 $80\%$ 以下では固体状粒子として大気中に存在しているので、蒸気処理なしでは銅薄膜上で直接反応を示さない。この試料を相対湿度 $80\%$ 以上の雰囲気中に露出すると、

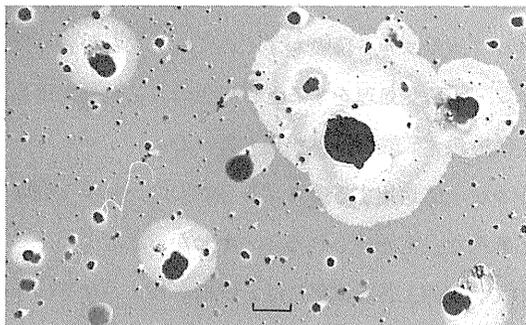


図 5.2 気象研究所中野分室で採集したエアロゾル粒子の銅薄膜上での反応。  
(スケールは $1\mu\text{m}$ )

アンモニウム塩が水蒸気を吸収して濃い溶液状態に相変化し始めて銅薄膜と化学反応をする。

従って銅薄膜を利用し、蒸気処理をするかしないかによって硫酸を始めとする無機酸とアンモニウム塩との分離検出が可能で、検出限界は $10^{-16}$  gである。

### ②硫酸基の検出

Junge, Twomyの研究によると, submicron sizeのエ어로ゾルの大半は硫酸アンモニアであろうと, バルクサンプル分析, 物理的加熱法などから推定している。

塩化バリウムは低圧加熱で安定な物質であり, 真空蒸着で薄膜がうまく出来る。

硫酸塩と塩化バリウム薄膜との反応は相対湿度90%又は高級アルコール(蒸気圧の低い)の飽和雰囲気中で進行させると, 鮮明な反応が得られる。塩化バリウムは吸湿性があり backgroundをあたえるので, 特に粒径の小さいエ어로ゾルを対象とする場合には n-octanol で蒸気処理をするより鮮明な反応が得られる。

図5.3に, 富士山頂で採集した粒子の炭素膜及び塩化バリウム薄膜上での反応を示す。更に反応物が水に対して不溶な硫酸バリウムであるか否かの確認は, 純水による透析を行うことによりできる。(図5.3-(b)参照)

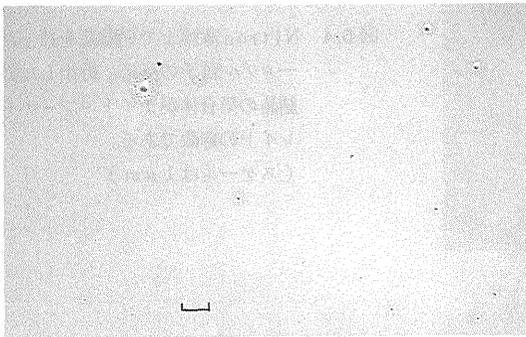
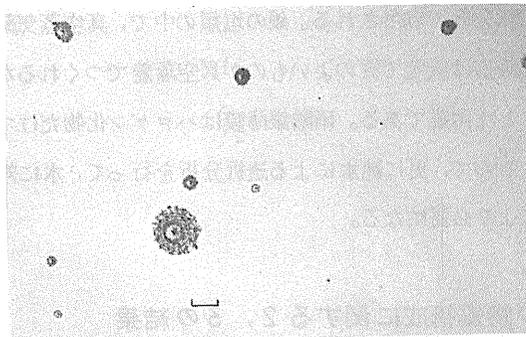


図5.3 1975年8月富士山頂で採集したエ어로ゾル粒子

(a) 炭素膜上に採集した粒子を金-白金でシャドーイングしたものの電子顕微鏡写真



(b) 塩化バリウム薄膜上に採集したエ어로ゾル粒子の反応。純水で透析処理をして, 未反応の塩化バリウムを取り除いた。水に不溶な硫酸バリウムの析出を伴う特徴的な反応が見られる。(スケールは $1\mu\text{m}$ )

### ③薄膜法による他の物質検出

#### Persulphate ( $\text{S}_2\text{O}_8$ )の検出

Friend(1966)は高度20kmの成層圏で集めたバルクサンプルのX線回析を行い, その主成分は

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ と $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  だとしている。薄膜法の当初の目的は、成層圏エアロゾルの物質構成を調べることにあったので、Persulphate 検出法としてBenzidine 薄膜を利用し、アルコール蒸気中で反応を進めると、特長的な針状結晶の集合が得られ、これがPersulphate に特有であることが判った。Sulphate も化学的性質がよく似ていて、Benzidine 薄膜とアルコール蒸気中で反応するが、この場合はだんご状の反応生成物が得られるので、SulphateとPersulphate を区別して検出できる。

#### Nitrate ( $\text{NO}_3$ ) 硝酸基の検出

成層圏を超音速機が飛ぶ場合に大気に与える影響の一つとして、S.S.T. のエンジン排気中の窒素酸化物による $\text{O}_3$  層の破壊が現在問題の焦点になっている。窒素酸化物のSinkとしては硝酸基が考えられるので、従って硝酸基が成層圏エアロゾルとして検出されるか否かがこの問題の鍵になる。硝酸基の検出法をいろいろと検討した結果、有機物のNitron 薄膜をオクタノール蒸気中で処理すると、針状結晶の集合が反応物として得られ、硝酸基に特有な反応であることをつきとめた。(図5.4参照)

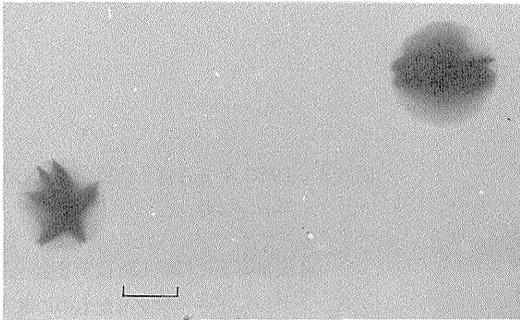


図 5.4 Nitron薄膜上で硝酸基を持ったエアロゾル粒子の反応。析出した針状結晶の集合体がナイトロソナイトレイトの特徴である。(スケールは $1\mu\text{m}$ )

#### ハロゲン化物の検出

ハロゲン化物の検出には、銀イオンが普通の化学分析で利用される。銀の塩類の中で、真空蒸気薄膜を作るのに適しているのは硝酸塩である。金属銀の薄膜は安定で質のよいものが真空蒸着でつくれるが、化学的に極めて不活性なのでこの目的に使用することは困難である。硝酸銀薄膜はハロゲン化物だけでなく硫酸基とも反応して結晶化した反応生成物をつくるので、更に純水による透析分析を行って、水に対する溶解度差を利用して両者を識別することが場合により必要になる。

### 5.5 野外観測で得られたエアロゾルの物質構成に関する 2, 3 の結果

#### ①対流圏中・上部のエアロゾルの種類と物質構成

富士山頂で夏、個々のエアロゾルの形態と試薬薄膜-蒸気法による物質構成に着して、エアロゾルを観測した。興味のある結果として、地上附近の汚染質の直接の影響がないと考えられる対流圏上部からの沈降性気団中で、特に夜間に観測されたエアロゾルは、その大部分が液体状の硫酸粒子であることが明らか

になった。(Ono, 1978)(図5.3参照)

Dinger. et al (1970) は, エーロゾルの加熱による揮発特性から, 沈降性気団中のエーロゾルは, これまでそうであろうと考えられてきた海起源のNaClでなく, 揮発成分を多く含んだ物質が主体で, その揮発特性から類推して, 恐らく, 硫酸又は硫酸塩粒子であろうと結論している。

我々は, 試薬薄膜法による直接観測の結果始めて沈降性気団中に含まれている対流圏中, 上部のエーロゾルは, 硫酸粒子であることを明らかにすることができた。

②海洋性気団中のエーロゾル物質構成

人為的汚染源から遠く離れた洋上・南鳥島におけるエーロゾルの種類と物質構成について, 試薬薄膜一蒸気法を用いて調べた。その結果, 海洋性気団中の主たるエーロゾルは, 海塩粒子と硫酸塩粒子であることが明らかになった。

エーロゾルの持つ機能の一つとして重要な雲核として働き得るエーロゾルの主たるものは, 海起源の海塩粒子ではなく, 大気中での化学反応によって形成される硫酸アンモニウムが全体の70~80%を占めていることが明らかになった。海塩粒子は30~20%前後であった。(図5.5参照)

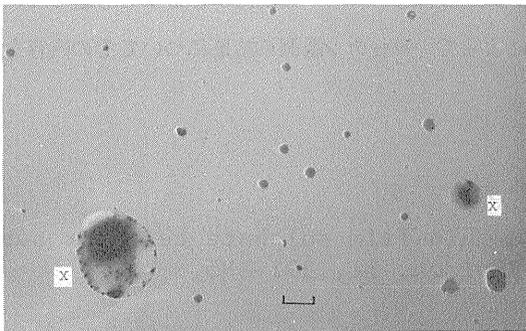
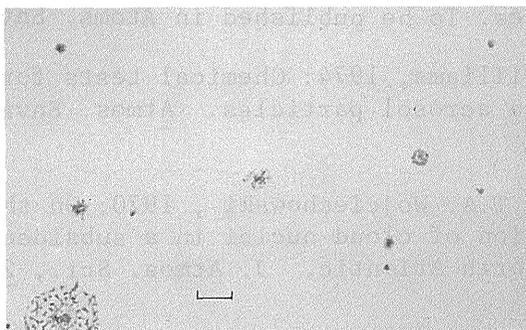


図5.5 マーカス島で採集した海洋性気団中のエーロゾル粒子。

(a)炭素膜上に採集したもの。  
(×印は海塩粒子, 他は硫酸アンモニウム粒子である。)



(b)塩化バリウム薄膜上に採集したものを, オクタノール雰囲気にて24時間露出したところ, 硫酸バリウムの反応が認められた。純水による透析処理をしてある。  
(スケールは1μm)

5.6 試薬薄膜一蒸気法と他のバックグラウンド汚染監視方法との関連

バックグラウンドエーロゾル粒子の監視システムとして広く使用されている方法には, それぞれ長短所がある。

多量空気採集法 大容量サンプラーを使って, 大気中のエーロゾル粒子をフィルターに集め, これを化

学分析する方法は、多量のエアロゾル粒子が集められるので、陽イオンと陰イオンの割合を精度よく得られる長所がある。しかしこの方法は、エアロゾル粒子の平均的組成しか判らず、どの陽イオンと陰イオンが結びついているのか、粒子の物質構成や粒径分布を知ることはできない。

光学的方法 ポラック方式、ロイコ方式による粒子個数カウンターを用いれば、粒子数濃度を求めることができるが、エアロゾル粒子の物質構成や粒径分布についての詳しい情報は得られない。

ライダー法 ライダー法によれば、晴天時エアロゾル粒子の後方散乱を測定することにより、エアロゾル粒子の鉛直個数濃度分布、エアロゾル粒子の個数濃度の変動などを常時連続的に知ることができる利点がある。しかしエアロゾル粒子の物質構成や粒径分布についての情報は直接的には得られない。

大気こんだく度測定 この方法は地上からの観測なので手軽にでき、実際に広く利用されている。しかしライダー法と同じく粒子粒径分布を仮定しなければならず、物質構成についての手がかりは得られない。

このように、これまでの諸方法を眺めてみると、粒子の粒径分布と物質構成のどちらか一方を犠牲にしていることがわかる。この点我々が開発してきたエアロゾルの直接採集と試薬薄膜-蒸気法の組合わせによる方法は、粒径分布と物質構成を同時に知り得る利点がある。

ただし、この方法は結果を得るまでに手間がかかるので、ルーチン観測には必ずしも適していない。しかし強化観測期間にこの方法を併用することによって、ルーチン観測の結果についてその内容を深めることができる。

#### 参 考 文 献

- Ayers, G.P., 1977: An improved thin film sulphate test for submicron particles. Atmos. Environ. II, 391-395.
- Ayers, G.P. 1977: Quantitative determination of sulphate in individual aerosol particles. To be published in Atmos. Environ.
- Bigg, E.K., A. Ono and J.A. Williams, 1974: Chemical tests for individual submicron aerosol particles. Atmos. Environ. 8, 1-13.
- Dinger, J.E., H.B. Howell and T.A. Wojciechowski, 1970: On the source and composition of cloud nuclei in a subsident air mass over the North Atlantic. J. Atmos. Sci., 27, 791-797.
- Friend, J.P., 1966: Properties of the stratospheric aerosols. Tellus, 18, 465-473.
- Hayashi, H., S. Koshi and H. Sakabe, 1961: Determination of mist size by metal coated glass slide. Bull. Nat. Inst. Indust. Health, 6, 35-42.

Ono, A., 1978: Sulfuric acid particles in subsiding air over Japan. Accepted for publication in Atmos. Environ. No.1, 1978.

Waller, R.E. and Biles, B., 1964: The electron microscope in air pollution research. 3rd European Regional Conference on Electron Microscope Publ. House of Czech Acad. Sci. Prague.