

34. アリゾナにおける自由対流圏エアロゾルの組成分析と光学的特性の評価

CHEMICAL CHARACTERIZATION AND OPTICAL PROPERTIES OF FINE PARTICLES IN THE FREE TROPOSPHERE IN ARIZONA

太田幸雄* ・ 堀 雅裕* ・ 村尾直人*

* Sachio OHTA, * Masahiro HORI, * Naoto MURAO

ABSTRACT; Fine particles (aerosols less than $2\ \mu\text{m}$ in diameter) were chemically characterized at Mt. Lemmon (2791m height) in Arizona from September 1992 through September 1994. Monthly mean concentrations of the fine particles ranged from 0.64 to 3.49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, which increased in summer and decreased in winter. The fine particles in the free troposphere in Arizona were made up of 8 components such as elemental carbon, organics, sulfate, nitrate, chlorine, ammonium, sea-salt cations and soil particles. Monthly mean single scattering albedos of the fine particles were calculated based on the chemical characterization. They ranged from 0.84 in winter to 0.87 in spring at $0.55\ \mu\text{m}$ in wavelength.

KEYWORDS; Arizona, Tropospheric aerosol, Chemical characterization, Optical properties, Climatic change

1. はじめに

大気エアロゾル（大気浮遊微粒子）は、太陽放射（日射）を散乱吸収することにより地球—大気系の日射反射率（プラネタリーアルベド）を変え、地球の熱収支を変化させて気候に大きな影響を与えている。実際、近年の二酸化炭素等の温室効果気体の増加に伴う地表気温の上昇量の予測計算値に対して、過去 100 年間に測定された地球平均気温の上昇量は約半分程度であり、この理由として、フロンガス等による下部成層圏・上部対流圏のオゾン量の減少と、さらに近年の世界的な大気汚染の激化・進行に伴う大気エアロゾルの増加が上げられている（IPCC, 1992）。このように、大気エアロゾルの気候影響の評価はますます重要な課題となりつつある。

ところでこの大気エアロゾルによるプラネタリーアルベドの変化を正確に評価するためには、大気エアロゾルの地球規模分布と、各地域における大気エアロゾルの光学的特性（太陽放射の吸収係数と散乱の角度分布）を把握することが重要である。特に大気エアロゾルの光学的特性については、これまで都市域においてはかなり測定されているものの、郊外あるいはバックグラウンド域における特性値は定まっておらず、大気エアロゾルの気候影響評価に際しての大きな問題点となっている。

* 北海道大学工学部衛生工学科

* Department of Sanitary and Environmental Engineering, Hokkaido University

これまで我々は、札幌、東京、北海道ニセコ山麓、八丈島および米国アラスカ州フェアバンクス市郊外エスタードーム等において、大気境界層内のエアロゾルの捕集・測定を行ってその化学組成を決定し、その組成分析結果に基づき大気エアロゾルの光学特性値を算出して来た。ただしこれまでのところでは、大気境界層よりも上空に存在するいわゆる自由対流圏エアロゾルの光学特性については、航空機により瞬時的な測定が行われているのみであり、その化学組成や光学特性値の季節変化等についてはほとんど明らかにされていない。そこで現在我々は、この自由対流圏エアロゾル特に大陸域自由対流圏エアロゾルの化学組成および光学特性を明らかにすることを目的として、米国アリゾナ州ツーソン市郊外の Mt. レモン山頂（標高2791m）において大気エアロゾルの捕集・測定を行っている。本稿では、この観測により1992年9月から1994年9月までの2年間に捕集された大気エアロゾル、特に粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の微小粒子の組成分析結果とそれに基づいて得られた光学特性値について報告する。

2. 大気エアロゾルおよびガス成分の捕集および分析法

米国アリゾナ州ツーソン市郊外のレモン山山頂にあるアリゾナ州立大学宇宙線観測所において大気エアロゾルの内で特に粒径が $2\mu\text{m}$ 以下のいわゆる微小粒子と、ガス状成分の測定を行った。測定項目は、微小粒子の総重量濃度 (TPM)、黒色純炭素 (Elemental carbon)、粒子状有機炭素、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、Al、Si成分、および Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn成分と、ガス状の SO_2 、HCl、 HNO_3 および NH_3 成分である。

図1に大気捕集系を示す。微小粒子については (A) の捕集系を三系統設置し、二系統には各々直径47mmのテフロンフィルター（住友電工AF07P）と石英繊維フィルター（PALLFLEX2500QA ST-UP）を装着し、50%分離径が $2\mu\text{m}$ のサイクロン分離器を通して流量毎分20ℓで一ヵ月間毎に空気を吸引した。残りの一系統には直径47mmのニュークリポアフィルターを装着し、流量毎分5ℓで一ヵ月間毎に空気を吸引した。ガス状物質の捕集については、(B) に示すように SO_2 および HCl の同時捕集系と、 HNO_3 捕集系、 NH_3 捕集系の三系統の捕集系を設置し、各々流量毎分5ℓで一ヵ月間毎に空気を吸引した。各系ではまず最初にテフロンフィルターによりエアロゾルを除去した後、 SO_2 および HCl については Na_2CO_3 含浸ろ紙、 HNO_3 捕集用については NaCl 含浸ろ紙、 NH_3 についてはシュウ酸含浸ろ紙を用いた。

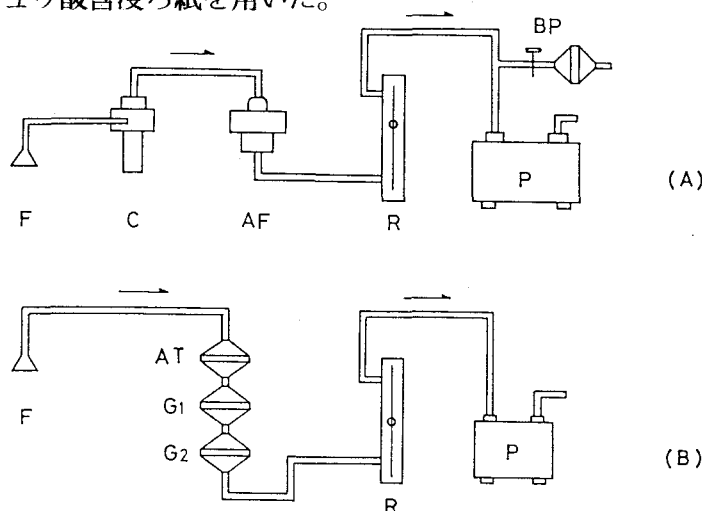


図1. (A) 大気エアロゾル捕集系、および (B) ガス状成分捕集系

F : 漏斗、 C : サイクロン分離器、 AF : エアロゾル捕集フィルター、
AT : テフロンフィルター、 G1, G2 : ガス捕集ろ紙、 R : 流量計、 P : ポンプ

分析法としては、まず相対湿度30%以下の乾燥状態において、採気したテフロンフィルターを電子天秤により秤量し、TPM を求めた。さらにこのテフロンフィルター上に捕集されたエアロゾル成分を蒸留水で超音波抽出した後、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 成分はイオンクロマトグラフ法、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 成分は原子吸光法、 NH_4^+ 成分はインドフェノール比色法で分析した。また、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターにおいて、テフロンフィルター上に捕集されたエアロゾル中のSiとAl成分およびニュークリポアフィルター上に捕集された金属成分（Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn）を、PIXE法（荷電粒子励起X線放射化分析法）により分析した。さらに、燃焼法を用いたカーボンアナライザーにより、石英繊維フィルター上に捕集された黒色純炭素（E.C.）および有機炭素を分析した。

ガス成分については、 SO_2 成分は、蒸留水抽出後、過酸化水素を加えて亜硫酸を硫酸に酸化し、イオンクロマトグラフ法で分析した。 HCl は蒸留水抽出後、やはりイオンクロマトグラフ法で分析、 HNO_3 および NH_3 については蒸留水抽出後、各々ヒドラジン還元NEDR法およびインドフェノール法で比色分析した。

3. 測定結果

図2に、微小粒子（粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下のエアロゾル）の組成分析結果を示す。図中のTPM は総重量濃度、ss.C. は海水中の陽イオン濃度、Org. は有機物、E.C. は黒色純炭素粒子濃度である。アリゾナ州レモン山山頂における対流圏微小粒子の総重量濃度は $0.64\sim3.49\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、冬季に低濃度、夏季に高濃度を示した。太陽放射吸収に最も大きく寄与する黒色純炭素粒子の濃度は $0.05\sim0.29\text{ }\mu\text{gC}/\text{m}^3$ であった。また微小粒子中の成分としては硫酸、アンモニウム、有機物の占める割合が多いことから、大陸域における自由対流圏微小粒子の主成分は、黒色純炭素粒子、有機物粒子および硫酸アンモニウム粒子と考えてよいと思われる。

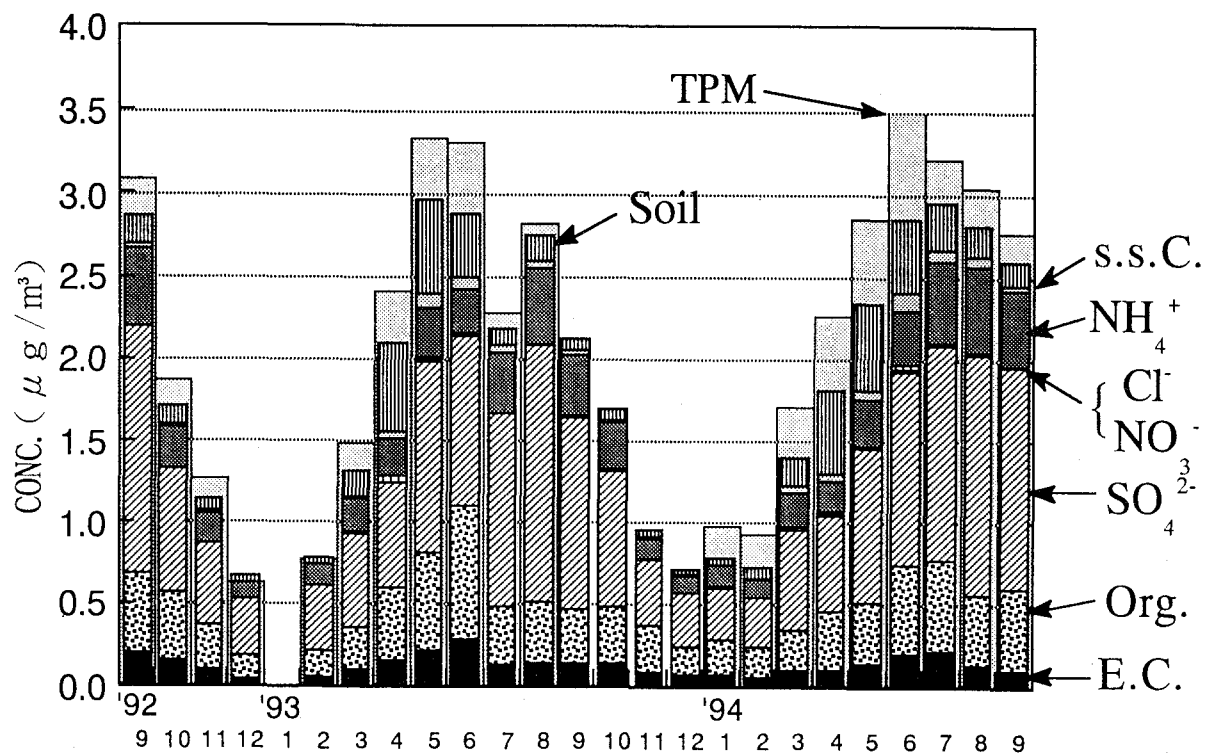


図2. アリゾナ州レモン山山頂における微小粒子の組成分析結果

これまで当研究室で測定されて来た大気境界層内の微小粒子の総重量濃度は、札幌で $11\sim35\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、東京(新宿)で $25\sim48\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、北海道ニセコ山麓で $5\sim10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、米国アラスカ州フェアバンクス郊外のエスタードーム観測所(標高 700m)で $0.8\sim2.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ であることから、アリゾナ州レモン山山頂での微小粒子の濃度は、アラスカ・フェアバンクス郊外のエスタードームにおける濃度とほぼ同じであることが分かった。

図3に、1993年9月から1994年9月までに測定された微小粒子中の鉄を基準とした各種重金属成分の濃縮係数の季節変化を示す。この場合の濃縮係数とは、大気中に存在するある金属の濃度と鉄の濃度との比を、地殻中に存在するその金属の含有量と鉄の含有量との比の値で割ったものであり、その値が1以上であればその金属成分は地殻から発生している他にさらに燃焼等の人間活動によっても大気中に放出されていることを示す。図より、V, Cu, Znの濃縮係数が冬季および6月に、1よりもはるかに大きくなっている。V, Cuは重油燃焼排煙の指標金属、Zn, Cuは塵芥焼却排煙の指標金属であり、かつ付近に銅の精錬所が存在している。これらの点を考慮して、今後気象解析を行い、これら汚染成分の挙動を明らかにしていく予定である。

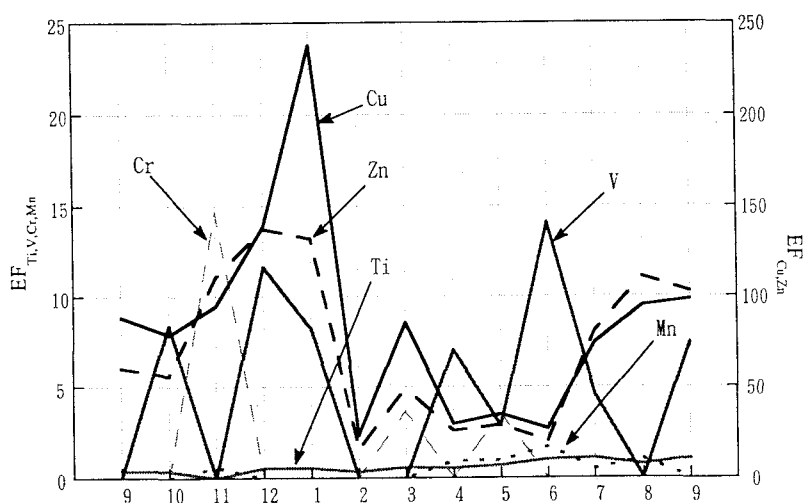


図3. レモン山山頂において1993年9月～1994年9月に測定された微小粒子中の金属成分の濃縮係数

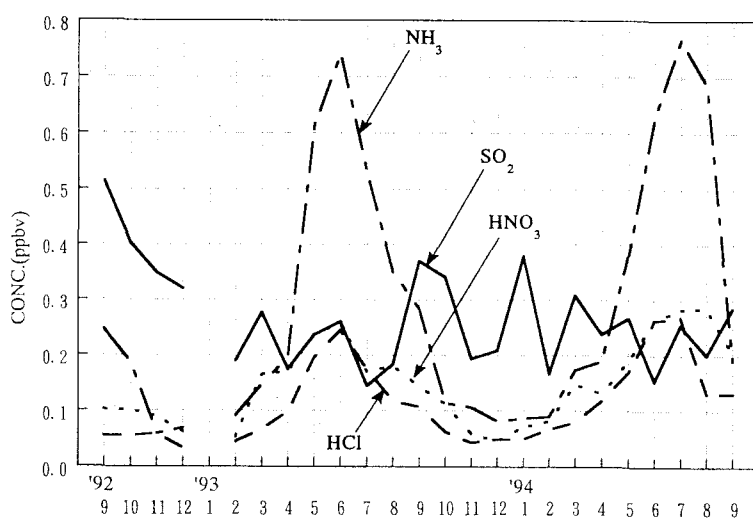


図4. レモン山山頂におけるガス状成分濃度

次に図4に、レモン山山頂で測定された大気中の SO_2 、 HCl 、 HNO_3 および NH_3 濃度の季節変化を示す。 NH_3 、 HNO_3 および HCl については5～7月に高濃度になっている。これは、この時期に NH_3 が山腹から発生すること、および HNO_3 が光化学反応により生成されること等によるものである。一方 SO_2 濃度は、年間0.2～0.3 ppbv程度であり、大きな季節変化は見られない。

4. 自由対流圏微小粒子の光学的特性の検討

アリゾナ州レモン山山頂における微小粒子の組成分析結果を基にその光学的特性を検討した。図1の組成分析結果から、この微小粒子は成分的には黒色純炭素、有機物、硫酸、硝酸、塩素、アンモニウム、海塩起源陽イオンおよび土壌粒子成分から成っていることが分かる。そこで、微小粒子を構成している粒子種として、黒色純炭素粒子、有機物粒子、硫酸アンモニウム粒子、硝酸アンモニウム粒子、海塩粒子および土壌粒子と、さらに煤粒子を核としてその周りが硫酸アンモニウムで覆われているいわゆる混合粒子を考え、アリゾナにおける自由対流圏微小粒子は、この7種類の粒子から構成されているものと仮定した。ただし、この混合粒子の存在割合については我々は測定を行っていない。そこで今回は、岡田(1985)の実測に基づき、黒色純炭素成分の半分と硫酸成分の半分とが混合して混合粒子を形成しているものと仮定した。

これら7種類の成分粒子に対して、粒径分布として次の対数正規分布を仮定した。

$$dN/d\ln D = [N_0 / (\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g)] \exp \{ -(\ln D - \ln D_g)^2 / (2 \ln^2 \sigma_g) \}. \quad (1)$$

ここで、 D は粒子の直径、 dN は、粒径が D から $D+dD$ の間にある単位体積当たりの粒子数、 N_0 は全粒子数、 D_g は幾何平均径、 σ_g は幾何標準偏差である。本研究においては、黒色純炭素粒子、有機物粒子、硫酸アンモニウム粒子、硝酸アンモニウム粒子および混合粒子に対しては、 $D_g = 0.11 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_g = 2.10$ 、海塩粒子および土壌粒子については、 $D_g = 1.0 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_g = 2.15$ と仮定した。

これらの粒径分布に、さらに各成分毎の複素屈折率を与え、Mie散乱の理論から、各成分粒子例えば*i*成分粒子の体積散乱係数 σ^i_{sca} および体積消散係数 σ^i_{ext} を計算し、その総和としての大気微小粒子全体の体積散乱係数 σ_{sca} 、体積消散係数 σ_{ext} を求めた。

$$\sigma_{\text{sca}} = \sum \sigma^i_{\text{sca}}, \quad \sigma_{\text{ext}} = \sum \sigma^i_{\text{ext}}. \quad (2)$$

さらにこれらの比から、単一散乱アルベド ω を求めた。

$$\omega = \sigma_{\text{sca}} / \sigma_{\text{ext}} \quad (3)$$

この単一散乱アルベドは、ある方向から入射した光がエアロゾルによる散乱および吸収過程を通して消散されていくうち、散乱によりどの程度消散されるかを示すものであり、大気エアロゾルの光吸収の強さの指標となるものである。この単一散乱アルベド ω の値が1.0の場合はエアロゾルは透明で光吸収をまったく起こさない。単一散乱アルベド ω が1よりも小さくなるほど吸収性が強くなる。

図5に以上の方法で計算されたレモン山山頂における自由対流圏微小粒子の季節毎の体積消散係数 σ_{ext} の波長分布を示す。体積消散係数は入射光の波長が $2 \mu\text{m}$ よりも短い波長側では波長が短くなるほど大きくなる。また微小粒子の総重量濃度は夏季に冬季よりも3.2倍ほど高いが体積消散係数も夏季の方が冬季よりも大きく、例えば波長 $0.55 \mu\text{m}$ では約3.8倍になっている。

次に、このアリゾナ州レモン山山頂における各季節ごとの微小粒子の単一散乱アルベド ω の波長別分布を図6に示す。単一散乱アルベド ω は波長 $3 \mu\text{m}$ までは波長が長くなるにつれて小さくなる。また、季節的には ω の値は春に大きく冬に小さくなり、波長 $0.55 \mu\text{m}$ における ω の値は春に0.87、冬に0.84であった。一般に大気エアロゾルの単一散乱アルベドが0.85よりも大きい場合にはそのエアロゾルが増加すると地球は寒冷化し、一方0.85よりも小さい場合には地球は

温暖化するといわれており、単一散乱アルベドは、大気エアロゾルが増加した場合に地球を寒冷化させるか、または温暖化させるかを定める重要な因子である。

これまで自由対流圏エアロゾルの単一散乱アルベドはほとんど測定されておらず、今回の我々の測定により始めて0.85程度という値が得られた。ただし、もしも混合粒子が全く存在せず、黒色純炭素粒子、有機物粒子、硫酸アンモニウム粒子等はおのおの単独の成分粒子として存在していると仮定して計算すると、波長 $0.55\mu\text{m}$ における単一散乱アルベドは0.05程度大きくなる。しかしこれまでの研究では、このような $\omega=0.90$ というような大気エアロゾルが増加すると地球はかなり寒冷化すると考えられ、この ω の0.05の相違は気候影響評価を行う場合に、結果を大きく左右することになる。以上のように、大気エアロゾル中の混合粒子の存在割合の決定は、大気境界層および自由対流圏を含めた対流圏エアロゾルの気候影響を考える上で、今後非常に重要な課題となると考えられる。

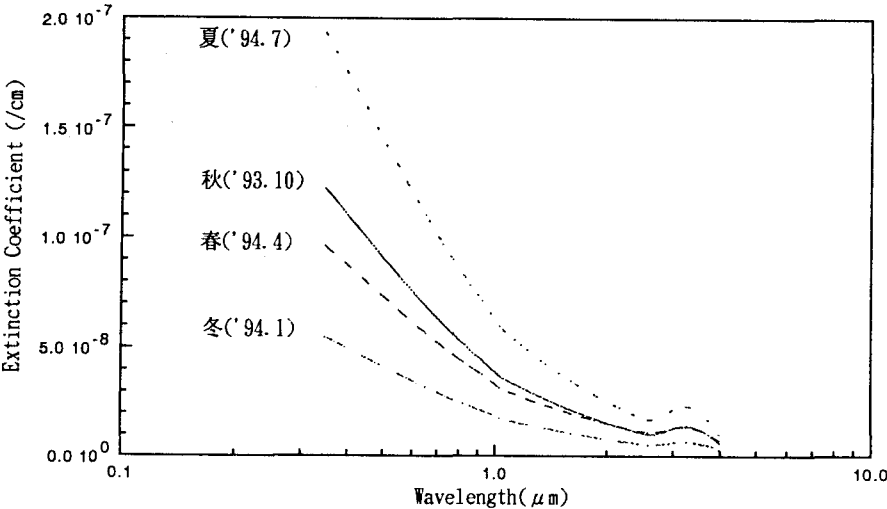


図5. アリゾナにおける自由対流圏微小粒子の体積消散係数

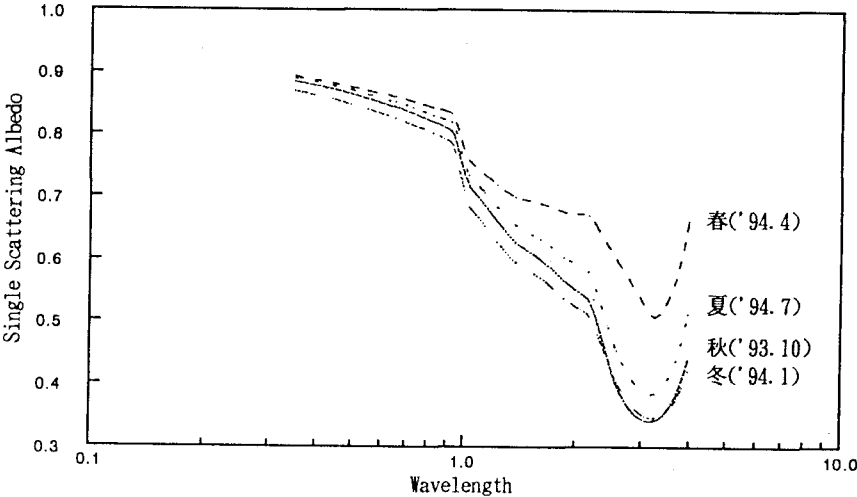


図6. アリゾナにおける自由対流圏微小粒子の単一散乱アルベド