
自然環境に放出された汚染微粒子 (サブミクロン・エアロゾル)
の滞留時間・粒径分布変化・物質組成変化に関する研究

Studies on residence time, size distribution and composition variation of
submicron aerosols appeared in the natural atmospheric environment

代表研究者	室蘭工業大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Eng., Muroran Inst. of Tech. Sadamu MOCHIZUKI	望 月 定
協同研究者	室蘭工業大学工学部教授 Prof. Faculty of Eng., Muroran Inst. of Tech. Keitaro ORIKASA	織 笠 桂太郎
	室蘭工業大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Eng., Muroran Inst. of Tech. Nobuo MATSUMURA	松 村 信 男
	室蘭工業大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Eng., Muroran Inst. of Tech. Kenichi MUKAIDA	向井田 健 一
	室蘭工業大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Eng., Muroran Inst. of Tech. Tatsuo TANJI	丹 治 辰 男
	室蘭工業大学工学部技官 Tech. Official, Faculty of Eng., Muroran Inst. of Tech. Michio OKINO	沖 野 典 夫

For the more detail evaluation of aerosols which originated from land and dispersed to wide region in the atmosphere over ocean, the studie on the transference trend of aerosols, the residence time, the variation of concentration and its size distribution, and the composition variation have become to be very important.

In this research project, firstly several methodological developments of the instruments have achieved. And secondly several observations and aerosol collections have been made on the land and over ocean by the aid of ship. The sample aerosols collected were analyzed by X ray micro analyzer at Muroran Institute of Technology.

The items mainly achieved and made are as follows;

1. Development of an apparatus for the precise size distribution measurements of submicron aerosols.
2. Improvement of measuring system of very low level radon and its daughters in the atmosphere over ocean.
3. Examination of an automatic particle counter by light scattering method for the size distribution of Mie-particles.
4. Development of the aerosol sampling technique for the composition analysis by X ray micro analyzer.
5. Development of the analysis method for obtaining the more precise air mass trajectory.
6. Several observations and aerosol sample collections in the city of Muroran, Niseko in

Hokkaido, and by the aid of ship in the Pacific Ocean near Japan Islands, the North Pacific and the Eastern Tropical Pacific Ocean.

The instruments developed, observational evidences obtained from the observation cruise and on the land which have been made in this research project are summerized as follows;

1. The instruments developed or introduced for this research project performance, although some problems which should be improved still remain in present, were confirmed to be fairly well worked even in the severe surroundings in such a ship observation.

2. To know the decay time constant or the residence time of aerosols as they moving from land to ocean, the measurements of radon and its daughters in the atmosphere over ocean is thought to be useful as a natural tracer of aerosols.

On the basis of the radon and its daughter measurement results and air mass trajectories, the decay time constants for aerosols due to dilution and mean residence time for aerosols dispersed over ocean were estimated to be 1.3-2.7 days and 0.35-0.68 days, respectively. The results estimated almost agree with the value obtained by Shimo et al. and by Morita et al.. However, for the more detail evaluation of the residence time, it is thought to be necessary to taking account of; a) local anomaly b) vertical profile c) diurnal and seasonal variations of radon concentration and d) the more precise air mass trajectory.

3. With the meteorological variation, the concentration of aerosols and their size distribution were both found to be remarkably varied in the atmosphere over the Pacific Ocean near Japan Islands. However, in the case of the aerosol concentration levels showed to get smoothly lower and lower in their magnitude in proportion to leaving the distance from Japanese main land, the size distribution of aerosols was found to be deformed with time as the peak position of size spectrum is shifted toward smaller size.

For the more detail discussion of size distribution variation, we think the accumulation of the more observational data and especially the measurement of vertical profiles of aerosol concentration and its size distribution are very necessary because the aerosol concentration and its size distribution showed different patterns every time of observation cruise and the patterns obtained in the atmosphere near the sea surface is thought to be directly resulted from their vertical profiles.

4. As reported in the annual report 1982 Nissan Science Foundation and in this report, the shapes of aerosols and their compositions were both found to be very complicated with their sampling positions and their size distributions. For this subject, it is suggested that further advancement of research requires the sampling method and analysis method, for instance, another possible examinations for the aerosol composition analysis should be introduced.

5. Added above, some interesting observational evidences obtained are given as follows: a) From the observation cruise of the North Pacific and the eastern tropical Pacific Ocean, Rn-222 concentration in the atmosphere near the sea surface was found to be considerably varied and to be distributed from 0.05×10^{-17} to 1×10^{-17} Ci/cm³ in mid ocean far from the continents. The lowest concentration of radon obtained during our expedition was found at the spot of 2.3°N-117°W and its value was 0.02×10^{-14} Ci/cm³. Through the full period of the expedition voyage, excepting the cases that sea conditions were rough, apparent inverse correlation between radon concentration and atmospheric conductivity were seen. Widely over ocean, therefore, it seems that land-originated aerosols contribute considerably to the variation of atmospheric conductivity. b) From the observation cruise of the North-West Pacific Ocean near Hokkaido, Japan, radon daughters were found to be extremely decreased in the order of about 1.5 figures in the atmosphere under the condition that a deep sea fog appeared near the sea surface. These two results a) and b) were reported at the First International Aerosol conference held in Minneapolis, MN, U.S.A. 17-21 Sept. 1984. c) From the observation at Niseko, Hokkaido, when the covered snow was about 2 meters and the near surface of covered snow was frozen, Rn-222 was held in the covered snow space and almost not exhaled from the covered snow surface to the atmosphere. The daily variation trend of radon in the atmosphere in winter in Niseko showed an opposite pattern from what was found in the other non-snowfall area.

研究目的

人間活動に伴って汚染物質は主に陸上で排出される。これらの汚染物質は河川水と大気を通して海洋に運ばれる。後者に属する汚染物質には固体または液体として、大気中に懸濁・浮遊する微粒子状物質—エアロゾル—と気体とがある。これら大気中に供給される汚染物質が、洋上大気保全の面から、海上へいかほどの量がどのような淘汰を受けながら、どれほど遠くまで運ばれるかを推定し、また日射量、気候変動に及ぼす影響を精密に推定することは重要な課題である。長期にわたって大気中に滞留し、全地球的に一様に分布するであろう気体成分はさておき、濃度も高く、滞留時間も比較的短いと考えられるサブミクロン・エアロゾル（粒径 $10^{-2} \sim 1 \mu\text{m}$ ）については、大気中における滞留時間と滞留中に起こる変質機構に関する知識が不可欠である。しかし、現在、基礎事項として、その重要性にもかかわらず、これらに関する研究は主に測定の実験に起因してあまり進展していない。ここで、我々はこれまでの経験、培った技術を基に観測を中心とした研究を行ないこれにアプローチしようとするものである。

大気中には自然発生エアロゾルと上記の人為源エアロゾルが混在して浮遊している。そこで発生源が陸上に限定され常時地表面より大気中へ発散している自然の放射性物質ラドン（Rn-222）に着目すると、ラドンは希ガスであり、上記汚染物質と同様な過程を経て大気中に供給され、その娘核は主にサブミクロン・エアロゾルに付着して同時に輸送されるので、大気汚染物質の輸送過程追跡に関する自然の有効なトレーサとなる。ラドンとその娘核の衰変形式、寿命はわかっているので、陸上および洋上大気中で、極低濃度ではあるがラドンとその娘核各々を精密に測定できれば、陸上より洋上へ輸送されるエアロゾルの希釈による減衰時定数、平均滞留時間をかなりの精度をもって推定できる。

そこで、開発中で一部測定可能となっている現在のラドン濃度測定装置を更に改良、完成し陸上および洋上で観測を継続することにより海面近傍大気中におけるラドンの動態を把握するととも

に、それを基にしてエアロゾルの減衰時定数、平均滞留時間を推定する。高分解能を有するサブミクロン・エアロゾル粒径分布測定装置を開発し計測する。さらに各粒径ごとに分級捕集してX線分析装置により粒径ごとの組成分析を行ない、滞留時間、粒径分布変化に伴う組成変化機構を明らかにできれば、大気圏を通して海洋への汚染物質の輸送機構解明、将来予測、汚染防止に至る洋上大気環境に関する基礎的知見として大きく貢献できると考えられる。

研究経過

本研究は大別すると、以下のような主として三つの項目から成立している。

1. a) 目的遂行のための測定装置の改良・開発、b) 市販されている装置のうち本研究目的に適した装置の選定導入。

2. これ等装置を駆使しての陸上および洋上での上観測と分析用試料捕集。

3. 気象解析を含めた観測データ解析と捕集した試料の分析。

以上につき下記のように実施した。

1. 測定器機開発・改良と装置の導入

A. サブミクロン・エアロゾル粒径分布測定装置の試作

大気中に浮遊しているエアロゾルのうち何割かは荷電していることに着目して、その易動度を測定し、イオンモビリティスペクトラムを得て、それを変換して粒径スペクトラムを得る方法（例えば、中谷、角田 1976）に基づく装置の製作を試みた（望月他、日産科学振興財団第8回事業報告書）。試作装置は各種動作試験と冬期海洋上における長期の動作試験の結果、三改良すべき点はあるが、十分な精度をもって作動することが確かめられた。しかし、その後、洋上観測用としては腐食対策など新たに改良すべき点が見いだされ、この点を改良し（望月他、第9回事業報告書）さらに安定性、コンパクト化のため有効対策を追求改良中である。

B. 自然放射能測定分析装置の改良

本研究の最も重要な一端をなすものとして、特にこの装置の改良には重点を置いた。陸上および

海上での過酷な条件下における野外観測に適するよう現有装置 (Mochizuki, 1982) を改良し、加えて小型 (16.5 cm (W) × 21.6 cm (H) × 31.9 cm (D)), 軽量 (5.7 kg), 安定, 高性能のマルチチャンネルアナライザ (多重波高分析器) (NORTH HAVEN, C. T. MODEL-1056 (大栄無線)) の導入を行ない、厳冬期および冬期海洋上における長期の動作状態試験を行なった。その結果、改良装置は十分な精度と安定性をもって作動することが確かめられた。そこで、さらに洋上の極低濃度試料空気に対しても高計数率測定をするために従来使用していたものに替え、表面積が 300 mm² のアルファ線用半導体放射線検出器 (HOLIBA 300 ≤ B 120L) を使用するよう改良した (望月他, 第 8 回事業報告書)。この装置は以後の観測に適用している。さらにベータ線用半導体放射線検出器として、シリコン・リチウムドリフト型ユニット (SCHLUMBERGER, LEC. 200, 2000, 2318) を導入した。この素子を用いる測定装置の試料捕集・検出部の機構は前記と同一規格である。この装置はまだ洋上観測には適用していないが、これら二つの測定分析装置が整った結果、ほぼ同精度で ²¹⁰Po, ²¹⁴Po, ²¹⁸Po, ²¹²Po, ²¹⁴Pb, ²¹⁴Bi, ²¹⁰Pb, ²¹⁰Bi, ²¹²Pb, ²¹²Bi…… など大気中に浮遊する自然放射性物質の同時識別計測が可能となった。なお、現在使用しているフィルターは MEMBRANE FILTER (東洋濾紙 TM-100) である。

C. ミー粒子 (粒径 0.3 μm 以上のエアロゾル) 粒径分布測定装置の導入

試作の粒径分布測定装置は粒径 0.1 μm が測定限界であり、従来の観測結果から更に大きな粒径を有するエアロゾルに注目すべきことが指摘されていたが、特に、重工業地帯を含む室蘭地域における観測結果からその重要性が顕著に判明したので、パーティクルカウンタ (リオン Kdd-01, Kp-02) の導入を行なった。この装置は軽量・コンパクトであり、当研究の目的に沿っての動作状態検討のため、基礎的な各種動作試験、厳冬期の低温状態および降雪時における動作試験、さらに海洋上での長期にわたる動作試験を兼ねた測定結果から、同装置は長期にわたる陸上での野外観測にお

いても、また洋上観測においても十分安定した動作特性を有していることが確かめられ、以後の陸上および洋上での長期観測に適用している。

2. 観測および分析用試料捕集

観測は 3 年間にわたり以下のように実施した。

1) 昭和 56 年 9 月 22 日から 28 日まで、室蘭市内 8 地点における、大気電気導伝率、エアロゾル濃度、ミー粒子濃度と同粒径分布、自然放射能濃度および気象要素の観測。

2) 昭和 56 年 12 月 21 日から 57 年 1 月 10 日まで、北海道ニセコ山麓にある室蘭工大・実験観測所での、各装置のテストを兼ね、1) 項と同項目の観測。

3) 昭和 57 年 1 月 4 日苫小牧発、1 月 5 日東京着、1 月 6 日東京竹芝発、1 月 7 日父島着、1 月 9 日父島発、1 月 10 日東京竹芝着、1 月 14 日東京発、1 月 16 日苫小牧着のコース、日程で船上観測を実施した。項目は各測定装置の洋上試験および大気電気導電率 (10 分間隔)、エアロゾル粒径分布 (20 分間隔)、ミー粒子濃度と同粒径分布 (20 分間隔)、凝結核濃度 (1 時間間隔)、自然放射能 (1 時間間隔) の各測定と分析用試料捕集 (3 時間間隔) である。利用した船舶は民間の定期貨客船 (日本沿海フェリー、小笠原海運) である。

4) 昭和 57 年 3 月 5 日から 12 日まで、室蘭市内 8 地点において 1) 項と同じ観測。

5) 昭和 57 年 6 月 3 日から 9 日まで、ニセコ山麓において、分析用試料捕集を加え、1) 項と同じ観測。

6) 昭和 57 年 7 月 5 日から 15 日にかけて、a) 札幌 (札幌市郊外の手稲山山頂にある北海道大学理学部地球物理学教室の実験観測所) で期間は 7 月 5~9 日、b) ニセコ (室蘭工大ニセコ実験観測所) で期間は 7 月 10~15 日、測定項目は分析用試料捕集を加え、1) と同様の観測。

7) 昭和 57 年 9 月 19 日苫小牧発、東京を経て父島に至り、9 月 28 日苫小牧に帰着するコースでの夏季における観測。実施項目は 3) 項と同様。

8) 昭和 57 年 11 月 22 日東京港発、昭和 58

年 2 月 24 日帰着の 95 日間にわたり東京大学海洋研究所船白鳳丸に乗船して船上観測を実施した。コースは東京→サンフランシスコ→アカプルコ→東部熱帯太平洋→サンディエゴ→ホノルル→東京の北西太平洋, 東太平洋, 東部熱帯・亜熱帯太平洋海域である。この間全航海中, 大気電気導伝率 (10 分間隔), ミー粒子濃度と同粒径分布 (20 分間隔), ラドン娘核濃度 (8 時間間隔), エーロゾル濃度 (12 時間間隔) での連続測定および 24 ~48 時間間隔で分析用試料捕集を行なった。

9) 昭和 58 年 1 月 7 日から 21 日まで, ニセコ (室蘭工大実験観測所) において, 1) 項と同じ観測。

10) 昭和 58 年 3 月 24 日から 4 月 7 日まで, 春季における苫小牧→東京→父島往復の船上観測。実施項目は 3) 項と同様。

11) 昭和 58 年 8 月 11 日東京港発, 9 月 13 日帰着の 34 日間にわたって前記の白鳳丸に乗船して船上観測を実施した。海域は東京→28°N~45°N, 140°E~160°E→東京の日本列島に近い北西太平洋上である。実施項目は 8) 項と同様。

12) 昭和 59 年 1 月 7 日から 14 日まで, ニセコ (室蘭工大実験観測所) において 1) 項と同様な観測を実施した。

3. 気象解析と試料捕集方法および分析

a) 気団の流跡線解析: 自然の放射性気体ラドンとその娘核を利用したエーロゾルの減衰時定数, 滞留時間の推定には気象解析が重要な役割を果たし, 特に流跡線解析の精度が推定時間の精度に直接影響する。我々は初め従来報告されている方法 (Misaki *et al.* 1975, Shimo *et al.* 1982, Mochizuki 1982) により 850 mb 天気図を利用して流跡線を得, それを基に時間を計算したが, その後流跡線の時間精度を検討するため, 気象衛星「ひまわり」による雲写真の画像データに着目して, これを解析して流跡線を得る解析方法と従来の方法を併用する方式, さらに地衡風を考慮した等温位面解析により得た流跡線を適用する方法を試みるべく, 現在各種気象データを入手し解析中である。

b) 分析用試料捕集と分析: 分析用エーロゾル

試料捕集には現有のアンダーセンエアサンプラ (DYLEC, MODEL AN-200) を用い, 各段に張りつけた NUCLEPORE FILTER (野村サイエンス, 0.1 μm , 25 ϕ) 上に捕集し, その一部を切り取り電頭用試料を作成した。分析は室蘭工業大学分析センターの X 線マイクロアナライザ (日本電子, J.X.A.-50 A, X.M.A. 自動制御装置 MICRO-PM) を使用して行なっている。

成 果

本研究を通じて, 短くて約一週間, 長期のものでは 3 ヶ月におよぶ計 12 回の観測, その内 6 回の分析用試料捕集から得られたデータ, 試料は膨大であり, 現在, 改良した方法によるデータの再解析も含め解析, 分析の進行中のものもまだ相当数ある。解析の終わったものから順次, 適時に学会などに報告してきているが, 同種の観測の積み重ねであるので, 解析, 分析が進むにつれて, 初期に得られた結果, 見解, 評価がその度にわずかずつ変わってきているのが現状である。本報告では今まで学会報告などの少なかった分析関係を中心に述べ, 他の項目の詳細については日産科学財団事業報告書, 個々の学会報告などを参照していただくとして, 図面などによる詳細な説明は省き現時点までに得られた成果の大項を記述したい。

1) エーロゾルの減衰時定数, 滞留時間および洋上大気中のラドン

減衰時定数, 滞留時間: 当研究によって実施した観測および以前のデータも含めて, 海上におけるラドン濃度測定と気団の流跡線を基にした解析によって得られた陸上から海洋上へ拡散するエーロゾルの希釈による減衰時定数は 1.3~2.7 日, 平均滞留時間は 0.35~0.68 日というように観測ごとに異なりかなり分散して推定された。

我々が推定したこれらの値は今後さらに解析が進むと修正される可能性は大きい, これらの値を現在までに報告されている値, 減衰時定数 0.48~2.5 日, 平均滞留時間 0.13~0.67 日 (Simo *et al.*, 1982), 平均滞留時間 0.15~0.63 日 (Morita, *et al.*, 1973) と比較すると大きい方でかなり近似しているし, また, 減衰時定数 2.5 日 (Misaki *et al.*, 1975) とも近似している。しかし, 他の方

法で得られた平均滞留時間 10~14 日 (Tsunogai, 1980) とはかなり差がある。さらに Poet ら (Poet *et al.*, 1972) による見掛けの滞留時間が 2~3 日との報告もある。その他各研究者により相当異なる値が報告されているが、滞留時間はエアロゾルの形状、大きさ、密度などにより各々異なるので、三崎ら (Misaki *et al.*, 1975) の値を考慮すると、大きく見積って 0.1~5 日の間には入ってくると推定される。我々の方法は先に述べたように気団の流跡線解析の精度に大きく左右されるので、現在進行中の解析結果を適用した値でもって再検討したい。

洋上大気中のラドン：本研究を通じ、北海道室蘭、ニセコおよび日本近海から北太平洋上の大気中のラドンおよび娘核について種々の測定結果から得られた変動状態、分布に関する要約は以下のようである。

a) 室蘭での日変化は東京や名古屋でみられるような朝方に高く夕方に低くなるというパターンはほとんどみられず不規則に変動している。特に冬期のニセコにおいては、夜半から明け方にかけて低く日中に高くなるという逆の傾向がみられた。また、室蘭における月別変化では春先から冬に向けて濃度が高くなる傾向を示している。冬期のニセコにおける地表面および積雪面からの発散については、ラドン発散と気温変動化との間にはよい相関がみられ、気温の変化が積雪や地表面の状態に大きく影響を及ぼし、それがラドンの発散に大きく影響することが示唆されている。

b) 日本近海においては、苫小牧-東京間では 1 月が $20 \sim 5 \times 10^{-17}$ ci/cm³ (以下濃度単位は $\times 10^{-17}$ ci/cm³ で示す)、3 月末と 9 月はほぼ同濃度で 2~0.6 であり、不規則な変動傾向を示す。東京-父島間では、1 月が 20~2、3 月末が 2~0.4 でいずれも東京から父島に向けて一様な減少傾向を示すのに反し、9 月では 2~0.04 の幅で三宅島以遠では一様あるいは逆に父島付近で増加、三宅島付近まで減少するという傾向を示し、前者においては北西季節風の影響が、後者においては小笠原高気圧の影響が顕著に現われていることが示唆された。また北海道東方洋上で、海霧が発生

している海域では放射性物質が極端に減少してしまふという興味ある現象も見いだされている。

c) 北半球太平洋上では、ラドン濃度はかなりの変動を示しながらも相対的にアジア大陸から北米大陸近くまで減少傾向を示す。その濃度変動は 2~0.05 の範囲であった。北太平洋中央部においても風向と濃度との間に相関があることが見いだされた。北米および南米大陸に近い海域では特有な変動傾向を示し、特に風向と濃度との間に良い相関が見いだされ、かつ陸地起源のラドンが約 1000 km 以遠まで移送されると濃度はほぼ 1/40~1/80 に減少することが見いだされた。最低濃度は東部熱帯海域 2.3°S, 117°W 近辺で得られ、その値は 0.02 であった。また海面が特に荒れていないかぎり、ラドン濃度と大気電気導伝率との間に明確な逆相関が見いだされ、陸地起源のエアロゾルが広く洋上の大気電気導伝率の変動に相当寄与していることが示唆された。なお、粒径変化については、本報告では物質組成分析に関係した領域のみに止め次項で言及する。

2) エアロゾルの物質組成分析

1982 年 1 月 4 日から同 16 日にわたる苫小牧-東京-父島・往復船上 エアロゾル採取試料の物質組成分析について、X 線マイクロアナライザーによるアンダーセンエアサンプラーの各段ステージ上に置かれたニュクリポアフィルターの光沢面に約 0.5 mmφ のエアロゾル微粒子群の斑点として捕集されたエアロゾル粒子群の化学組成分析 (以下 E・P・M・A 分析) を目的として、分析ならびに分析法の確立検討を行なったのであるが、現時点では、本法単独では分析を行なうことが不可能とせざるをえない。次にその検討内容、不可能とせざるをえない理由について述べ、行ないえた X 線マイクロアナライザーの他の機能である走査電子顕微鏡の使用による形状解析について報告する。

(1) 通常、微粉試料の E・P・M・A 分析 (日本電子製 JAX-50A 型 EPMA 装置, X 線取出角 35 度) は倍率 1000 倍, 加速電圧 15 KV, 電子プローブ径 3 μm, プローブ電流 1.5×10^{-9} A 程度の条件により行なわれる。そこで最初は最も捕

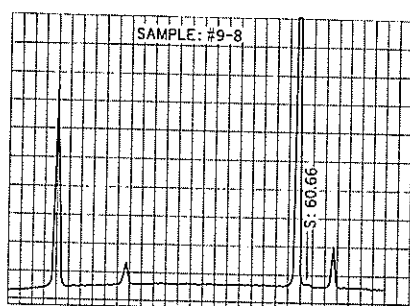


Fig. 1. Fluorescent X-rays spectra for #9-8 (crystal: ADP)

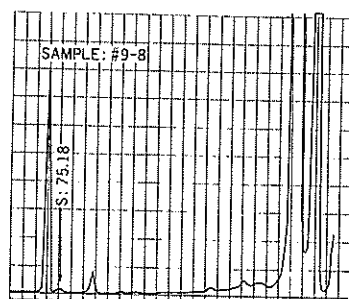


Fig. 2. Fluorescent X-rays spectra for #9-8 (crystal: EDDT)

集粒子の多い試料番号 #9 のうち、アンダーセンエアサンプラー7段目の捕集斑点内の大粒子 (Photo. 1) を分析対象として選び、フィルター紙上の1個の斑点を含むように切り取り試料載台に両面テープで固定し、カーボン蒸着を施し、EPMA 分析試料とした。試料粒子群の中の1個 (40~50 μm の正方晶) に電子ビームを照射するとダメージを受けその粒子は数十秒乃至1分程度で変形あるいは消失した。プローブ電流、加速電圧、プローブ径等を幾通りか変えて、分析に必要な時間だけは消失しない条件があるか否かを見い出そうとしたが、ビームを弱くすると粒子は長持ちするが、発生X線強度が弱くなるため、結局、意味ある強度の特性X線は検知されなかった。そこで、上記の EPMA 分析条件を用いて、同一種類とみられる数個の粒子に対して、変形もしくは消失するまでの短い時間内に何種類かの特性X線の検出を一個づつ順次試み、数個の粒子にわたり追試を行ない、合計 20 元素についてその有無を確認したが、有意な特性X線はみられなかった。分析方法は同アナライザーのプロセッサー MICRO-PM を使用し、20 元素定性分析用プログラムにより行なうものである。分析元素は、Si, Al, Na, K, Fe, S, Cl, P, C, Zn, Zr, Pb, Mg, Ca, Ni, Sn, Li, Cs, Sr, Ti の 20 元素である。

次に、補助的分析手段として電子ビームによる試料損傷のない蛍光X線分析法を室蘭工業大学共同利用施設の蛍光X線分析室に協力を依頼して適用してみた。分析条件は管球 Cr, 印加電圧、電

流は 40 kV, 20 mA で全元素を対象として $2\theta = 4^\circ/\text{min}$ で行なった。分析は最も濃い斑点を示した試料 #9-8 につき、未使用のニュクリポフィルター紙と試料台 (Ti) との組立て品のバックグラウンド (BG) をとり比較した。分析結果を確かめるために分光結晶を2通りの ADP と EDDT とし、それぞれ Fig. 1 と 2 に示した。これらのピーク位置から有意差は硫黄元素のみと判定された。両図とも S ピークは小さいが、これは試料が少量 (フィルター紙面積に対する粒子存在確率は約 1.6~0.8% と考えられる) のためと思われる。この分析では BG の Ti 以外の他の元素は検出されなかった。Photo. 3 (#9-8)においてみられるように、視野内の2種類の物質は、六角板状もしくは立方体状の結晶粒子と、これらに付着している 0.1 μm 以下の極微小ゾルの凝集体とである。硫黄は結晶形をとりやすいのでこれらのうち結晶性粒子の可能性が高いと考えられる。

以上の蛍光 X 線分析結果から S 元素の存在が判明したので再び EPMA 分析を S 元素に注目して行なったが、非常に微弱な特性X線強度しか得られなかった。今後この検討は続行するつもりであるが、現時点で、EPMA 分析単独では多種にわたる微小粒子の化学組成の分析を能率良く行なうことは不可能であり、他の手段を併用しても膨大なエアロゾル粒子を分析するにはかなり長期間を要するものとせざるをえない。なお、最近極微量試料の分析にフレームレス原子吸光装置、ICP などの適用例があり、今後はその点についての検討も必要と考えている。

Table 1. Comparison of the particle size distribution in between Andersen Air Sampler and Particle Counter.

Andersen Air Sampler	Particle Counter	Sampling Area, Day, and Time, and Sample #										
		Tom	→Tok	Tok	→Chi	Chi	→Tok	Tok	→Tok	Tok	→Tok	Tom
Stage Number	Particle Diameter Region (μm)	4/Jan.	5	6	7	9/10	10	10	15	15	15/16	6/Jan.
1	>11	16.00	00.00	14.00	06.00	21.00	04.00	11.00	07.00	13.00	20.00	01.00
2	>5	23.30	06.00	19.00	11.00	02.00	09.00	16.00	17.00	18.00	00.30	05.00
3	4.7~7	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11
4	3.3~4.7	2	0	1	5	1	2	2	0	0	0	0
5	2.1~3.3	6	1	200	350	100	200	100	3	15	15	15
6	1.1~2.1	●	●	1500	2500	500	1000	500	300	250	300	250
7	.65~1.1	●	●	●	●	●	3000	2000	2000	1500	2000	2000
8	.43~.65	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

Note: (1) Tom, Tok and Chi mean Tomakomai, Tokyo and Chichi-jima, respectively.

(2) The figures in each sample in each diameter region are counts of aerosol particles per liter of air, measured by particle counter.

(3) The symbol "●" implies that the spot circles were visible on the filter paper set on the stage of Andersen air sampler, owing to aerosol particles being collected.

(4) The observation and collection of aerosols were carried out by the aid of liner in the Pacific Ocean near Japan Islands at the duration from Jan. 4 to Jan. 16, 1982.

Table 2. Shape analysis of aerosols collected (January 4, 1981-January 16, 1982)

Sampling area	Date	Time	Sample #	Shape and size (μm) of particles collected
Tomakomai ↓	4	16.00	# 1-5	Sq 1.7×2, Sp 0.9~1.2, Sq-r 1.3×7, Irr 3×5
			# 1-6	Th-1 2.5×2.5, Irr 1×2, Clay 10×(1.5×5)
			# 1-7	Irr 0.5×0.8
			# 1-8	Irr 50.
	5	00.00	# 2-6	Sq-r 1.6×3.5 3×50
			# 2-7	Sq-r 1×1.5×1.5
			# 2-8	Irr 0.3~0.4
Tokyo ↓	6	14.00	# 3-7	Clay 0.4×0.8, Coa-sol 1.0 (0.1)
		19.00	# 3-8	Sq 1×1~5×5
Chichi-jima ↓	7	06.00	# 4-6	Wh 0.3×(4~12)
			# 4-7	L-rec 0.2×1~0.3×5, Irr 0.3×1×2
	11.00	# 4-8	Fl-p 1×1	
Chichi-jima ↓	9	21.00	# 5-7	Fl-p .5×.5
	10	02.00	# 5-8	Com 1×1~2×4
	10	04.00	# 6-7	Irr 0.3×0.8, Hex-coa 1.0 (0.1)
		09.00	# 6-8	Irr 0.9~1.1
	10	11.00	# 7-7	Irr 0.5~1
Tokyo ↓		16.00	# 7-8	Irr 0.2~0.5
Tokyo ↓	15	07.00	# 8-8	Irr 0.6×0.9, Coa-sol 2 (0.1)
		12.00		
	15	13.00	# 9-3	Coa-sol 4.7×7 (0.2×0.3), Sq 1×1.5
			# 9-4	Sq-r 0.5×5, Fl-p 1.5×1.5, Cub 0.2×0.5
			# 9-5	Sp 1.5~2, Hal 1.5×5, Irr 2×2
			# 9-6	Sp 1.8~2.3, Sq 3.5×3.5, Irr 1×1.5
			# 9-7	Sq 28×28, L-rec 12×17, 35×40, Coa-sol 2 (0.01~.1)
		18.30	# 9-8	Sp 20, L-rec 6×9, Hex 6×10, Coa-sol <2
	15	20.00	#10-7	Sp 0.4~0.9, Coa-sol 1 (0.1)
	16	00.30	#10-8	Irr 0.7~1.8, Coa-sol 1 (0.2~0.3)
	16	01.00	#11-7	Sp 0.4~0.5, Irr 0.6×1, Coa-sol 2~4 (0.1×0.4)
Tomakomai ↓	16	05.00	#11-8	Sp 0.2~0.4, Irr 0.2×0.3, Coa-sol 3×1 (0.1~0.4)

Abbreviation: Sq: Square, Sp: Sphere, Sq-r: Square rod, Irr: Irregular, Th-1: Thin leaf, Clay: a kind of clays, Coa-sol: Coagulating aerosols, Wh: Whisker, L-rec: Long rectangular, Fl-p: Flat plate, Con: Cocoon like, Hex-coa: Coagulant of micro hexagonal crystals, Cub: Cubic, Hal: Halloysite, Hex: Hexagon.

(2) アンダーセンエアサンプラーとパーティクルカウンターによる粒子径分布の比較を行なった。アンダーセンエアサンプラー (ダイレック社, ノンバーブル型) は 8 段のステージからなり, 各段のノズル孔数, ノズル径により決まる各段ごとの捕集粒子径範囲は, 粒子密度を 1 g/cm^3 と仮定すれば, 空気流量 28.3 l/min として Table 1 のようである。ステージ上の濾紙に肉眼で確認しうる捕集粒子群による斑点が生じる。斑点の有無でその段の粒子径の存否がわかり, 一応の粒径分布が得られる。Table 1 では斑点が存在する段

に●印を付して示した。一方, パーティクルカウンターは一定流量の含エアロゾル空気に対して, 浮遊粒子に当てられた光の散乱光量をパルス化し粒子径に換算すると同時にパルス回数により粒子数を検知するという原理により, 5 段の粒径域の粒子数分布を測定するものである。したがって前者は動力学径を与え, 後者は静的径を与える。Table 1 には両者の測定結果を一括して示した。Table 1 から明らかなように, 両者とも各試料においてサブミクロン粒子が主体をなすという結果はよく一致しているものの, 特定のサンプル, 例

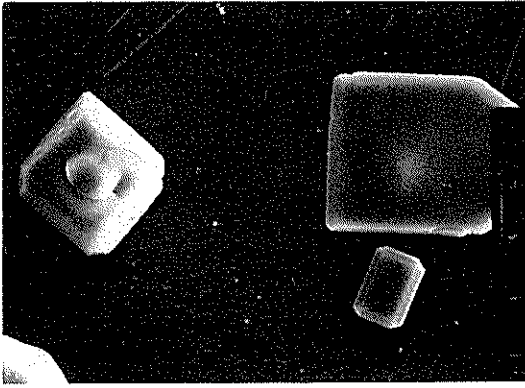


Photo. 1. #9-7 金華山沖海域で捕集したエアロゾルの一例 (1982. 1. 15, $\times 1000$)

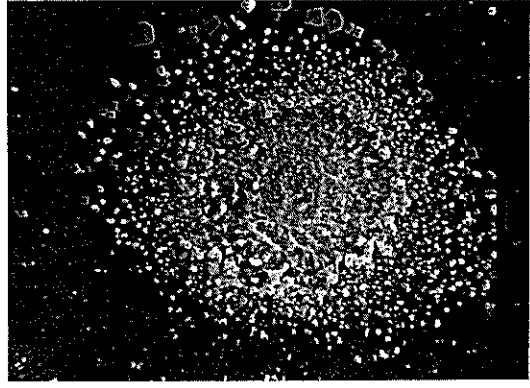


Photo. 2. #9-7 金華山沖海域で捕集したエアロゾルの一例 (1982. 1. 15, $\times 100$)

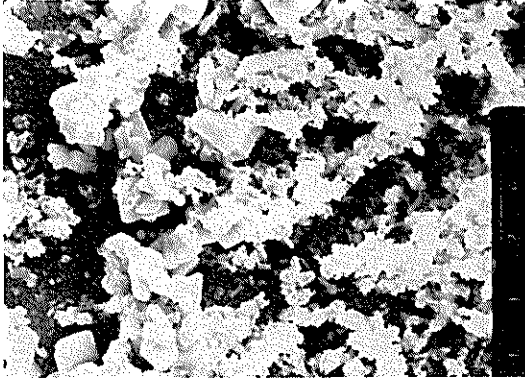


Photo. 3. #9-8 金華山沖海域で捕集したエアロゾルの一例 (1982. 1. 15, $\times 1000$)

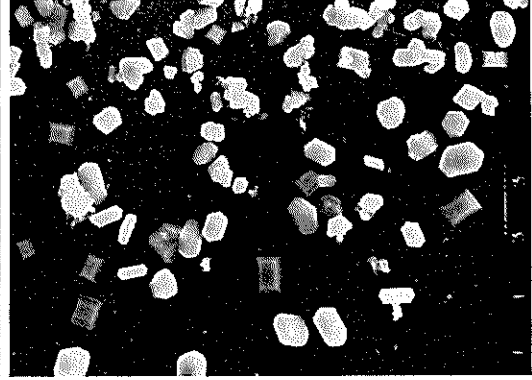


Photo. 4. #9-8 金華山沖海域で捕集したエアロゾルの一例 (1982. 1. 15, $\times 1000$)

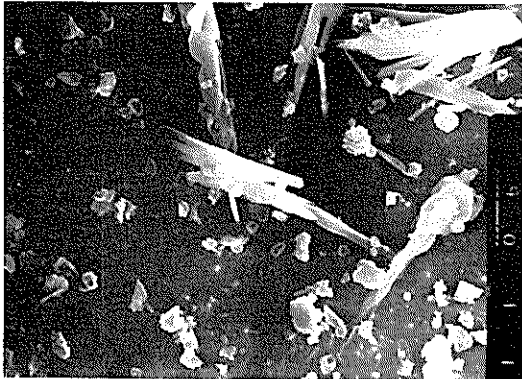


Photo. 5. #1-6 三陸沖海域で捕集したエアロゾルの一例 (1982. 1. 4, $\times 3000$)

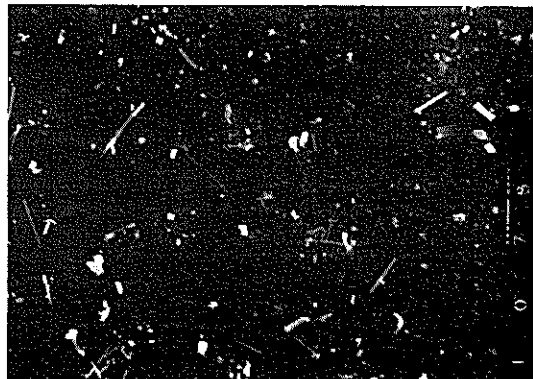


Photo. 6. #4-6 小笠原諸島海域で捕集したエアロゾルの一例 (1982. 1. 7, $\times 1000$)

例えば #1, #8 および #9 の場合に注目すると両者は粒径変化に対してよく一致していない。しかしこの程度の差異は、両者の測定原理の相違に基づくものとしてよい。

(3) X線マイクロアナライザーの他の機能として有益なものは、二次電子走査像観察による粒子形状撮影である。ここに粒子形状の全容をまとめて Table 2 に示した。各試料の形状および寸法(ミクロン)を、形状を記号を用いて示した。形状を不規則形状も含めて 15 種類に分類しているが、中には形状から明らかに粘土鉱物であると判断できるものもあった。同一箇所採取試料について、サンプラーのステージ段間に形状類似性がみられたが、粒子径には理論的相関性(1 段から 8 段に向って小粒子径になる)はみられなかった。これはアンダーセンエアサンプラーの分離粒子径には粒子密度、形状、凝集度が密接に関連しているので、単分散で粒子密度、形状係数一定とした理論計算結果と一致しないのは当然である。これらの相関関係については今後の研究に待ちたい。

(4) 次に、EPMA 分析試料などのいくつかのエーロゾル粒子像の写真を示す。

Photo. 1 #9-7, 1000 倍。EPMA 分析に供したものと同種粒子、視野内に針状結晶もみられる。

Photo. 2 #9-7, 100 倍。Photo. 1 の視野を含む斑点全体像、写真上方に Photo. 1 の粒子がみられる。

Photo. 3 #9-8, 1000 倍。蛍光 X 線分析で硫黄元素が検出された試料。明らかな結晶粒子と微小粒子の凝集体とがみられる。斑点の中心部の像である。

Photo. 4 #9-8, 1000 倍。Photo. 3 と同じ試料の粒子群斑点の外周部に偏析した結晶粒子。

Photo. 5 #1-6, 3000 倍。粘土鉱物の中で特徴ある形状をもつハロイサイトの単粒子。

Photo. 6 #4-6, 1000 倍。針状に成長した粒子で物質組成は未解明である。アスベストに酷似している。

今後の課題

1) 測定器機について: 本研究のような課題を遂行するに当たっては、陸上においてもさることながら、特に海洋上における船上観測という過酷な環境において、安定、高精度で作動する堅牢コンパクトなサブミクロン・エーロゾル粒径分布測定装置を開発することがぜひ必要である。我々はこれをめざして第 1 回の試作を行ない改良を重ねたのであるが、まだ安定性、堅牢コンパクトという面で十分ではない。現在も改良を重ねており、また、安定測定の高精度超微量電流測定に替え、本試作器を基礎とした別方法による安定、高精度で測定できる測定器開発の目安が立ちかけているので、合わせて今後とも開発・試作を継続していく予定である。ラドン娘核濃度測定のみでは改良した装置でまだコンパクト化を含め 2, 3 改良すべき点はあるもののほぼ十分であろうと考えている。

2) 観測について: 全く同一の現象の出現することが稀な千変万化の自然現象を対象としているのであるから、まず観測データを積み重ねることが肝要である。我々の観測は点あるいは線上での観測であり面には至っていない。したがって今後は面で論議できるような立体観測を企画することが重要であり、また個々の要素について a) 地域差, b) そこでの日変化, 季節変化, 年変化, c) 垂直分布, さらに d) 海面からのエーロゾル, ラドンの発生などに関するデータを集積することが重要であると考えている。

3) 解析・データ処理および分析方法について: 流跡線解析においては、まだどの方法によるものが最も適切であるかどうか確立していないので、この点の検討を進めること、データ処理については得られるデータが膨大であるので、さらに良き方法の導入を図ること。本研究課題で一番労力を要し時間のかかる分析については、試料捕集から電顕分析用試料作成に至る技術面の改良を図ること。分析では精度を保ちながら省力化を図ること。さらにエーロゾル個々の組成解析のための技術開発をはじめより良き装置の検討・導入を図ることなどが今後の課題である。これら上記課題

について、我々は今後とも研究を継続していく予定である。

謝 辞

この研究は昭和 56 年から 58 年までの 3 年間にわたる日産科学振興財団の研究助成によるものであります。ここに同財団および選考委員各員に心からお礼申し上げます。本研究はまだ一部進行中であり十分なものとはいえないが、以後も継続し適時、学会などに報告していく予定であります。この 3 年間を通して、特筆すべきことは初期には予定していなかった北半球太平洋という広域な海洋上において観測でき、従来あまり観測例のなかったこの洋上大気中のエアロゾルに関する情報が得られたことであります。観測計画を採択下さり、かつ便宜を図っていただいた東京大学海洋研究所関係各位に深く感謝いたします。また日本沿海フェリー、小笠原海運の関係各位、測定器機の貸与をはじめ、ご支援いただいた電子技術総合研究所中江茂博士にこの紙面をかりて感謝の意を表する次第です。

参考文献

- 中谷 茂, 角田智良: エアロゾル粒径分布の自動測定. 大気電気研究 16 号 (1976).
- Mochizuki, S. and T. Tanji: Radioactive aerosols in the atmosphere over ocean near Japan Islands (in Japanese), *Res. Lett. Atmosph. Electr.*, 1, 9-14, (1981).
- Mochizuki, S.: Radon and its Daughters in the Maritime Atmosphere Near Japan Islands, *J. Meteor. Soc. Japan*, 60, No. 2, 787-796, (1982).
- Shimo, M., Y. Ikebe and H. Ogawa: Short-lived Decay Products of Radon-222 and Radon-220 in Air at Hachijo-jima, Chichi-jima and Nagoya: Application for Determining Aerosol Residence Time, *Res. Lett. Atmosph. Electr.*, 2, 29-33, (1982).
- Morita, Y., H. Ishikawa, J. Nagasaka and M. Kaneda: The land-to-ocean transitional behavior of the atmospheric electric parameters and their relation to atmospheric pollution, *J. Meteor. Soc. Japan*, 51, 294-306, (1973).
- Misaki, M., M. Ikegami and I. Kanazawa: Deformation of the size distribution of aerosol particles dispersing from land to ocean, *J. Meteor. Soc. Japan*, 53, 111-120, (1975).
- Tsunogai, S.: Report of Special Research Projects on Environmental Science, 1980. Poet, S.E., H.

E. Moore and E. A. Martell: Lead-210, Bismuth 210 and Polonium 210 in the atmosphere: Accurate ratio measurement and application to aerosol residence time determination, *J. Geophys. Res.*, 77, 6515-6527, (1972).

研究発表

- 望月定, 丹治辰男, 沖野典夫, 織笠桂太郎, 室住正世, 向井田健一, 松村信男: 室蘭地域に出現するエアロゾルについて [V] 大気電気研究発表会. 昭和 57 年 1 月 12 日.
- 丹治辰男, 望月 定, 沖野典夫, 織笠桂太郎, 室住正世, 向井田健一, 松村信男: 室蘭地域に出現するエアロゾルについて [VI] 大気電気研究発表会, 昭和 57 年 1 月 12 日.
- 望月 定, 丹治辰男, 沖野典夫, 織笠桂太郎: 室蘭とニセコにおける自然放射能測定, 日本気象学会北海道支部研究発表会, 昭和 57 年 3 月 11 日.
- Mochizuki, S., T. Tanji, M. Okino, K. Orikasa, M. Murozumi, N. Matsumura and K. Mukaida: On the Aerosols in Muroran Area III, *Res. Lett. Atmosph. Electr.*, 2, (1982).
- Tanji, T., S. Mochizuki, M. Okino, K. Orikasa, M. Murozumi, N. Matsumura and K. Mukaida: On the Aerosols in Muroran Area IV, —Mie Particle—, *Res. Lett. Atmosph. Electr.*, 2, (1982).
- Mochizuki, S.: Radon and its Daughters in the Maritime Atmosphere Near Japan Islands, *J. Meteor. Soc. Japan*, 60, 787-796, (1982).
- 望月 定, 丹治辰男, 沖野典夫, 織笠桂太郎, 松村信男, 向井田健一: 室蘭およびニセコにおける自然放射能の日変化, 月別変化について, 大気電気学会, 昭和 57 年 7 月 7 日.
- 望月 定, 丹治辰男, 沖野典夫, 織笠桂太郎, 松村信男, 向井田健一: 苫小牧—父島間におけるエアロゾルの船上観測結果, 大気電気学会, 昭和 57 年 7 月 7 日.
- 丹治辰男, 望月 定, 沖野典夫, 織笠桂太郎, 松村信男, 向井田健一: 室蘭地域に出現するエアロゾルについて [7], 大気電気学会, 昭和 57 年 7 月 7 日.
- 丹治辰男, 望月 定, 沖野典夫, 織笠桂太郎, 松村信男, 向井田健一: 室蘭地域に出現するエアロゾル, 日本気象学会, 昭和 57 年 10 月.
- 望月 定, 丹治辰男, 沖野典夫, 織笠桂太郎, 松村信男, 向井田健一: 日本列島沿岸海上および南方洋上のエアロゾル [I] 日本気象学会, 昭和 57 年 10 月.
- 望月 定, 丹治辰男, 沖野典夫, 織笠桂太郎, 松村信男, 向井田健一: 海洋大気中のエアロゾル, エアロゾル科学・技術研究討論会, 昭和 58 年 8 月.
- 丹治辰男, 望月 定, 沖野典夫, 織笠桂太郎: 北太平洋および東部熱帯太平洋上の大気電気導伝率とエアロゾル, 大気電気学会, 昭和 59 年 1 月.
- Tanji, T.: Observation and Sample Collection of Aerosols and Radon in the Atmosphere near the Surface of the Pacific Ocean. Preliminary Report of the Hakuho-Maru Cruise HK-82-5.

Ocean, Res. Inst. Univ. of Tokyo. (1984).
Tanji, T., S. Mochizuki, M. Okino, K. Orikasa:
Atmospheric Electric Conductivity Measurement
over the North Pacific and the eastern tropical
Pacific Ocean, VIIth Intr. Conf. on Atmos-
pheric Electricity, June 4-8 1984, Albany, New
York, U.S.A.

Mochizuki, S., T. Tanji, M. Okino, K. Orikasa
and N. Matsumura: Natural Atmospheric Ra-
dioactive Aerosols in the Atmosphere over the
Pacific Ocean of Northern Hemisphere. First
Intr. Aerosol Conf., Sept. 17-21 1984, Minnea-
polis, Minnesota, U.S.A.