

トマム地域における水溶性の乾性・湿性沈着エアロゾルの組成分布に関する初期的結果

Preliminary results on Elemental distribution of dry and wet depositions of soluble aerosols in Tomamu

飯塚芳徳（北海道大学低温科学研究所），中村一樹（防災科学技術研究所雪氷防災研究センター），佐藤友徳，山中康裕（北海道大学環境科学院）

Corresponding author: Yoshinori Iizuka (Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University)

1. 研究目的

水溶性エアロゾルは PM2.5 問題に代表されるように，大気・地表環境変動の解明に重要な研究対象である．エアロゾルが地表環境変動に与える影響を評価するためには，大気から地表にエアロゾルが沈着するメカニズムの解明が求められる．沈着には，降水（雨や雪）とともにエアロゾルが地表に沈着する湿性沈着と降水を伴わない乾性沈着の2種類がある．乾性沈着は主にフィルタリング法で，固体である粒子状とガス（液滴）状の物質に区別され，固体の水溶性エアロゾル微粒子の粒径と組成の分析が国立環境研究所を中心に定期観測レベルで汎用的に行われている¹⁾．しかしながら，降水は主に雨であるため，湿性沈着の評価には雨中に含まれるイオン濃度分析など溶液分析が主であり¹⁾，化学形態に関係する議論はほとんどされてこなかった．

雨ではなく雪であれば，水溶性エアロゾル微粒子を融解させずに”湿性”沈着させると考えられる．ただ，代表的な水溶性エアロゾル微粒子のいくつかは-20℃程度の環境で水和するため，低温環境の降雪であることが望ましい．代表的な低温環境の降雪地域は両極である．近年，南極やグリーンランドの雪氷に含まれる過去のエアロゾル微粒子を抽出する手法が開発され²⁾，新雪³⁾やアイスコア⁴⁾の水溶性エアロゾル組成が報告されてきた．しかし，乾性沈着と湿性沈着の水溶性エアロゾル微粒子の組成分布の違いや湿性沈着エアロゾルのうち固体である粒子状成分と酸などのガス状成分の組成分布の違いなど，エアロゾルの物理的・化学的プロセスの理解を高度化するにあたり，両極域での研究はロジスティックに困難さを伴うことから研究成果を創出するまでに予算と時間がかかりすぎる短所がある．

北海道内陸域は日本を代表する厳寒地であり，母子里・陸別・占冠などは最低気温が-30℃を下回ることもまれではない．このような地域で上述したエアロゾルの物理的・化学的プロセスの理解を高度化させることで，両極を含むエアロゾルに起因する大気・地表環境変動の解明に貢献できる．本研究の目的は-50℃低温室を有する北海道大学にアクセスしやすい占冠村トマム地域において同時期のエアロゾル微粒子と降雪中の粒子状物質の化学組成を分析し，乾性と湿性沈着粒子の組成を比較し相違点・類似点を解明することである．本稿は2014年1月14日に採取した降雪中微粒子とエアロゾル微粒子の元素組成について，初期的な分析結果を報告する．

2. 観測地域と分析方法

占冠村トマム地域のうち，星野リゾートトマム敷地内のゴルフ場を観測地域とした

(図 1)．星野リゾートトマムは占冠村，北海道大学大学院環境科学院と産学官連携協定を締結しており，その一環で星野リゾートから宿泊と観測の場を提供いただいた．星野リゾートゴルフ場周辺は冬期間，人の出入りがほぼなく，トマム地域の中でも低地にあり冬季の気温が低い傾向にある．著者らの気象予報により寒冷でかつ降雪が期待できる日を予測し，2014 年 1 月 14 日を観測日とした．最も気温が低い早朝 2 時から 6 時にかけて，降雪とエアロゾルを採取した．



図 1 観測場所の地図

エアロゾルの採取に際し，観測地点にポールを設置し，ポールの高さ 1.5m 付近にステンレス製の 1 段フィルターパックをセットし，ダイヤフラム式エアポンプ（ユニポンプ UP-2）で 1.5~2.5 L/min の流量で大気を連続吸引した．エアロゾル採取フィルターには孔径 0.4 μ m，直径 13 mm のポリカーボネイトフィルター（ADVANTEC_K040A013A）を使用した．エアロゾルを採取したフィルターはフィルターパックに用いたステンレス容器ごと，-25℃以下の保冷容器に入れた．

降雪は，市販されている 70L の容器にビニール袋を取り付け，ビニール袋に降り積もった雪を採取した．採取後すぐに降雪を 100ml のポリびんに移し-25℃以下の保冷容器に入れた．この保冷容器は断熱性が高く，融点-25℃の保冷剤 5 kg とドライアイス 2 kg が入っており，30 時間程度ドライアイスがなくなることが予め確認されている．今回，-50℃環境で保冷容器にドライアイスを入れてから 24 時間以内に，トマムへの移動，試料採取，試料の-50℃環境（北海道大学の低温室）への輸送を終えた．

持ち帰られた試料は-50℃環境の低温室内で保管された．-50℃環境でステンレス容器からエアロゾル粒子が載っているフィルターを回収した．また，採取した降雪については，すでに確立された手法²⁾を用いて，-50℃環境で雪や酸などの揮発性粒子を昇華除去し，エアロゾル採取に用いたものと同じポリカーボネイトフィルター（ADVANTEC_K040A013A）上に残渣として不揮発性微粒子を抽出した．これらのエアロゾル・不揮発性微粒子が載っているフィルターを白金コーティング（MSP-10 Magnetron Sputter）し，走査電子顕微鏡 JSM-6360LV (JEOL) SEM-X 線蛍光分析装置 JED2201 (JEOL) EDS を用いて個々の微粒子の観察と元素組成の分析をした．SEM-EDS の分析条件は加速電圧 20kV，測定時間約 40 秒である．微粒子由来以外の元素として C, O, Cr, Fe, Pt が検出された．このうち C, O はフィルター，Cr は試料台，Fe はステンレス管，Pt はコーティング由来である．

3. 分析結果と考察

図 2 にエアロゾル微粒子と降雪中不揮発性微粒子の電子顕微鏡写真を示す．両者とも直径サブミクロンから数ミクロン程度の微粒子が数百個程度見つかった．これらの微粒子の元素組成分析をした例を図 3 に示す．フィルターやコーティング由来の元素を除き，検出された元素が Na と Cl であれば，この粒子が NaCl を含んでいると仮定した．同様に Ca と S が検出された元素を CaSO₄ とした．S が検出されたにもかかわらず，金属成分（Na や Ca）が検出されない微粒子についてはその他の硫酸塩を含んでいるとした．

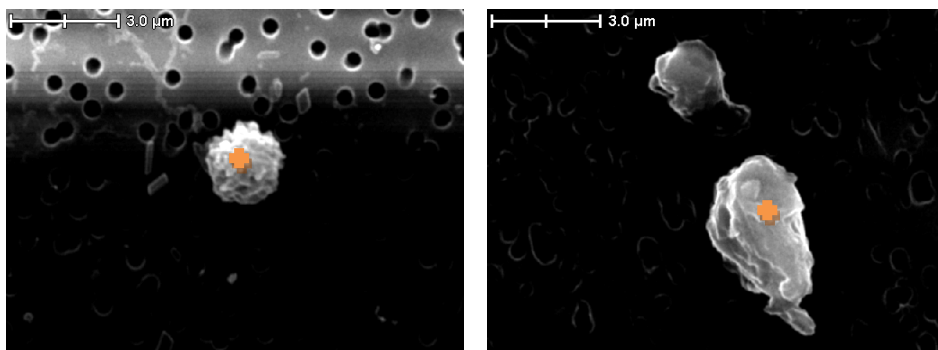


図 2 エアロゾル粒子（左），降雪中の不揮発性粒子（右）の電子顕微鏡写真

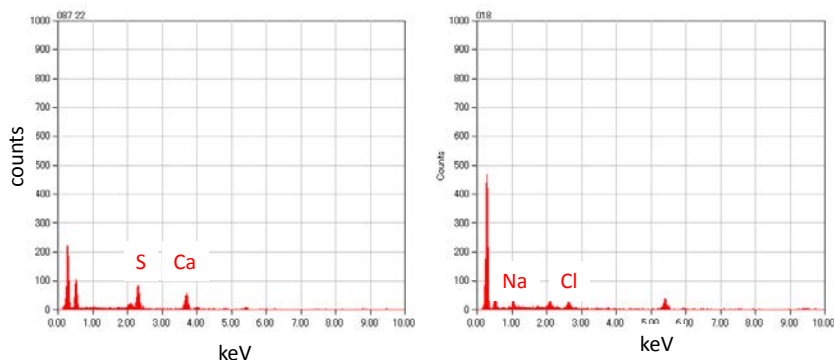


図 3 エアロゾル粒子（左），降雪中の不揮発性粒子（右）の元素組成分析．それぞれ図 2 の橙色のマーカー一点で蛍光 X 線分析をした．

図 4 には Cl（塩化物塩）や S（硫酸塩）が検出された粒子数の内訳が示されている．Cl や S も見つからない粒子のほとんども Si が検出された．Si はシリカ鉱物（不溶性のダスト）と示唆されることから，Cl（塩化物塩）や S（硫酸塩）も見つからない粒子は不溶性の物質から構成されていると考えられる．

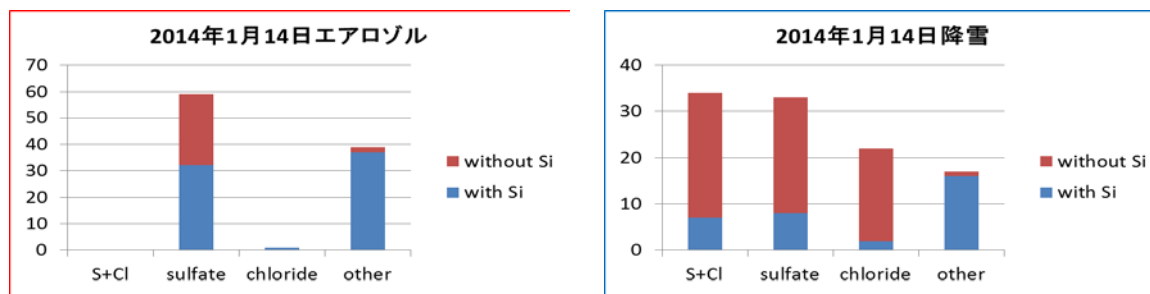


図 4 エアロゾル粒子（左），降雪中の不揮発性粒子（右）の内訳．縦軸は粒子数，横軸は左から硫酸塩と塩化物塩が含まれている粒子，硫酸塩が含まれている粒子，塩化物塩が含まれている粒子，どちらも含まれていない粒子．図中の赤色の棒グラフはケイ素を含まない粒子数，青色の棒グラフはケイ素を含む粒子数を示す．

エアロゾル微粒子 98 個，降雪中不揮発性微粒子 93 個の元素組成を分析し，元素組成分布を調べた（図 5）．エアロゾル微粒子の元素分布は主成分が CaSO_4 （22%）やその他の硫酸塩（17%）である．その他の硫酸塩として代表的なものに硫酸アンモニウムが考えられる⁵⁾．これらの硫酸塩は人為起源や陸域起源物質のエアロゾルである可能性が高い．また，塩化物塩がほとんど検出されず，全粒子中の 1%以下であった（図 4，5）．トマムは北海道内陸域に位置しているので，陸域起源物質が主要なエアロゾルになっていると考えられる．他方，降雪中の不揮発性微粒子の元素分布は主成分が NaCl

(37%) と Na_2SO_4 (40%) であった。 NaCl の起源は海塩（海域起源物質）であり， Na_2SO_4 は大気中で海塩が硫酸塩化したものであると考えられる。 日本気象協会の web サイトによる天気図によれば， 2014 年 1 月 14 日早朝は冬型の気圧配置が強まり， 日本海を起源とする降雪がトマムまで飛来していた。 降雪中には日本海を起源とする物質が多く含まれていると考えられる。 現時点では 1 回の分析データのみの報告ではあるが， エアロゾル微粒子と降雪中の不揮発性微粒子の元素組成分布には違いがみられた。

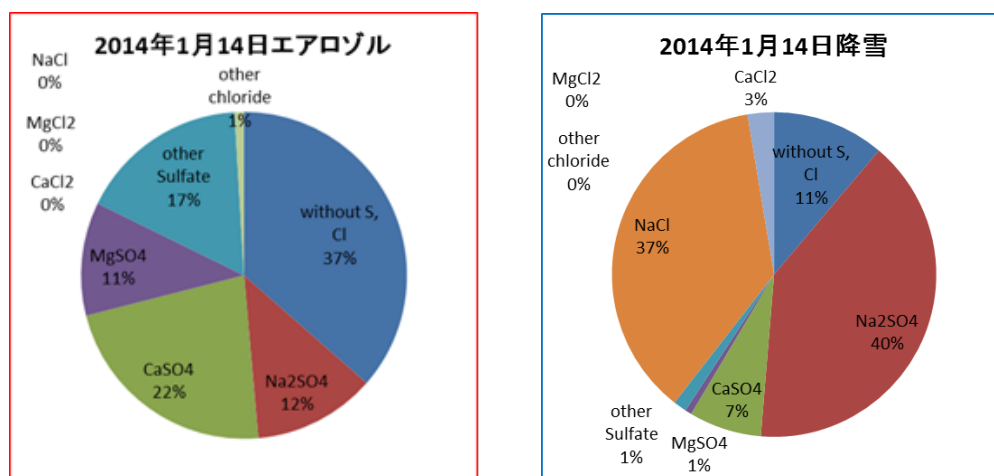


図 5 エアロゾル粒子（左），降雪中の不揮発性粒子（右）の硫酸塩，塩化物塩の構成元素分布。

謝辞

本研究は JSPS 科研費（課題番号 26610147; 23681001; 26257201）の助成を受けたものである。本研究は北海道大学大学院環境科学院・占冠村・株式会社星野リゾートトマム連携協定の一環として実施された。特に，星野リゾートトマム田中 大介氏にお世話になった。図 1 の地図データは国土地理院の電子国土 Web システムから配信されたものである。天気図データは日本気象協会 (<http://www.tenki.jp/past/>) から使用させていただいた。

【参考・引用文献】

- 1) 全国環境研協議会による酸性雨調査
<http://db.cger.nies.go.jp/dataset/acidrain/ja/research.html>
- 2) Iizuka, Y. T. Miyake, M. Hirabayashi, T. Suzuki, S. Matoba and co-authors. 2009. Constituent elements of insoluble and nonvolatile particles during the Last Glacial Maximum of the Dome Fuji ice core. *J. Glaciol.* 55 (191), 552-562.
- 3) Iizuka, Y., A. Tsuchimoto, Y. Hoshina, T. Sakurai, M. Hansson and co-authors. 2012. The rates of sea salt sulfatization in the atmosphere and surface snow of inland Antarctica. *J. Geophys. Res.* 117, D04308, doi:10.1029/2011JD01637.
- 4) Iizuka, Y., R. Uemura, H. Motoyama, T. Suzuki, T. Miyake and co-authors. 2012. Sulphate-climate coupling over the past 300,000 years in inland Antarctica, *Nature*, 490, 81-84, doi; 10.1038/nature11359.
- 5) Buseck, P. R. and M. Posfai, 1999, Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 96, 3372-3379