

1. 緒言

大気中のエアロゾルは気候変動や地球環境の変化を検討する際に必要不可欠な要素となっている。地球温暖化を引き起こす放射強制力として温室効果気体の影響が注目されており、多くの研究によりその効果が解明されつつあるが、オゾンの影響や太陽活動の影響、特に負の放射強制力を有する対流圏エアロゾルの効果については不確定なことが多い。エアロゾルは直接太陽放射や地球放射を吸収する効果(直接効果)、雲核になり雲量を増加させる効果(間接効果)をもち、全球規模で0.3程度程度のネガティブフィードバックを有すると推測されている<sup>1)</sup>。しかし、エアロゾルを構成している粒子組成、粒径、形状によりその放射強制力が異なり、またエアロゾルは様々な発生源、動態を有するため定量的な評価が困難である。

本研究では全球規模でのエアロゾル存在量の約半数を占める海洋大気中でのエアロゾルに着目し、その発生要因と動態を把握することにより、エアロゾルによる地球環境影響の定量的評価を行うための基礎的知見を得ることを目的としている。

2. 研究方法

海洋大気中に存在するエアロゾルはエアマス(大気塊)の違いにより陸地と海洋を発生源とした粒子が混合した状態で存在する。対流圏エアロゾルは大気中に数時間から数日間滞留し、沈降、除去されるため、大陸から離れた海域においては海洋性エアロゾルが卓越する。海洋性エアロゾルは海塩粒子と非海塩粒子に大別でき、前者は海水中における気泡の破裂により発生し、後者は海洋から発生したガスから粒子へ変換するものである。

本研究においては、エアロゾルの1次生成、除去過程について知見を得ることを目的とした洋上エアロゾル観測とエアロゾル2次生成に関する知見を得るためのスモッグチャンバー実験を行った。洋上エアロゾル観測においては大気の吸入口をコンパスデッキ上に設置し、OPC (Optical Particle Counter: RION KC-11, KC-18)を用いて計測を行った。気象要素は各観測船から観測値を得た。(Table 1)

スモッグチャンバー実験(Fig. 1)においてはブラックライト(FL40BLB)により波長 300-400nm の紫外線を照射し、実験装置内のテドラフィルム製バック(内容積 200l)内で光化学反応を行わせた。粒子数濃度測定には OPC (KC-18, KC-11)、NO<sub>x</sub> 濃度測定には化学発光法による計測器(SHIMADZU CLM 500)、O<sub>3</sub>濃度測定には紫外線吸収法による計測器(DASIBI DY1500)を用いた。紫外線総量は紫外線熱量計(EPLAB Photometer)、温度、湿度は温湿度計で測定した。H<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>濃度は検知管(ガステック)を用いて計測を行った。

Table1 観測海域と観測項目

R/V Mami	R/V Katsuyo	R/V Tansai
IAMSTEC <sup>*)1</sup>	長崎大学	東大海洋研
2006.2.12	2006.6.12	2006.8.15
2006.3.26	2006.6.19	2006.8.22
太平洋(EN80)	日本海(対馬)	太平洋(西国海盆)
エアロゾル数濃度 <sup>*)2</sup> 、 気温、湿度、風向、風速、照度、日射量等	エアロゾル数濃度 <sup>*)2</sup> 、 気温、湿度、風向、風速、日射量、照度	エアロゾル数濃度 <sup>*)2</sup> 、 <sup>*)3</sup> 、 気温、湿度、風向、風速、日射量、照度

<sup>\*)1</sup> IAMSTEC 環境科学検測センター  
<sup>\*)2</sup> OPC RION KC-11/18 2.5.0 μm の測定値(0.54 μm)を使用  
<sup>\*)3</sup> OPC RION KC-11/18 3.0 μm の測定値(0.35 μm)を使用  
<sup>\*)4</sup> Low Pressure Impactor LP500: 30-0.0 μm の1200 rpmの120 μm径を使用

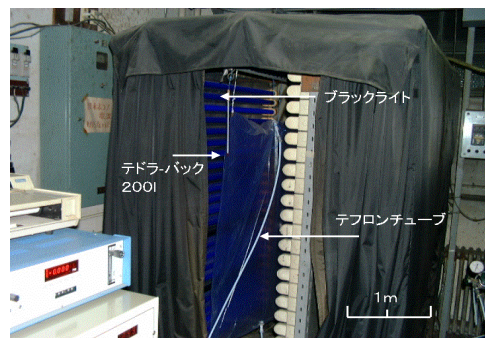


Fig. 1 スモッグチャンバー

### 3.結果と考察

#### 3.1 実海洋上でのエアロゾル観測

##### 3.1.1 西部太平洋域、日本沿岸におけるエアロゾル分布

Table 2 に海域別(緯度別)の平均粒径、平均数濃度を示す。海洋上のエアロゾル数濃度は、陸地から距離が離れるにつれて減少し、日本近海におけるエアロゾル数濃度は太平洋赤道域と比較すると20倍以上高いことがわかった。陸地から離れるほど、平均粒径は大きくなり、粒径分布の指標となる

Junge slope 値<sup>2)</sup>も減少することがわかった。これは陸地から離れるほど、海洋を発生源とする粒子が卓越し、純粋な海洋性エアロゾルが計測できていることを示している。Fig. 2 に緯度別のエアロゾル粒径分布、Fig. 3 に緯度別のエアロゾル質量分布を示す。日本近海では0.3-0.5 μmの粒径をもつエアロゾル数濃度が高く、質量分布は0.3、1.0 μm 付近にそれぞれピークがある。これは海洋大気中に大陸性のエアマスが存在し、大陸起源のエアロゾルが分布しているためと考えられる。赤道付近では質量分布の卓越ピークが1.0 μm 程度に存在することから、この海域での卓越粒子は海塩粒子であると考えられる。

Table 2 海域別(緯度別)の平均粒径、平均数濃度

Location	Date/Range	0.1-0.5 μm / 90-18				0.3-5.0 μm / 90-11			
		D(μm)	ρ	N(1/cm <sup>3</sup> )	β	D(μm)	ρ	N(1/cm <sup>3</sup> )	β
Pacific Ocean									
40N-30N	Mar 2000/Mar0	ND	ND	ND	ND	0.48	0.08	1129	2.99
30N-20N	Mar 2000/Mar0	ND	ND	ND	ND	0.58	0.14	1322	2.44
20N-10N	Mar 2000/Mar0	ND	ND	ND	ND	0.79	0.26	472	1.73
10N-EQ	Mar 2000/Mar0	ND	ND	ND	ND	0.80	0.25	427	1.69
EQ-5S	Mar 2000/Mar0	ND	ND	ND	ND	0.79	0.26	215	1.66
Coastal									
40N-30N	Sep 2000/Texas1	0.17	0.00	97210	1.61	0.48	0.08	43518	2.36
Japan sea									
40N-30N	Jun 2000/Kakuga1	0.21	0.01	161709	1.08	0.43	0.03	5446	3.67

D:平均粒径 ρ:分数量(粒径) N:平均個数濃度  
β:Junge Slope値  $N(d)=Cd^{-β}$  d:粒径 C:定数 β:大陸2~3、海洋1~3  
ND:No Data

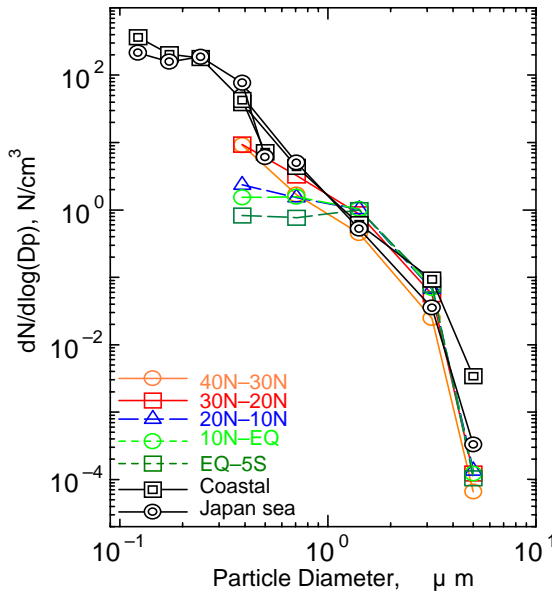


Fig. 2 緯度別の粒径分布

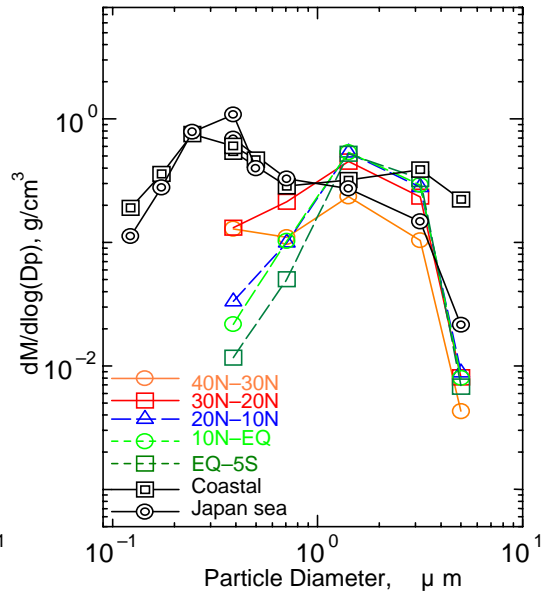


Fig. 3 緯度別の質量分布 (=1.0g/cm³)

##### 3.1.2 海洋大気中におけるエアロゾルの挙動

全観測海域における気象要素、特に風速と粒径別のエアロゾル数濃度との関係(天候、風向別)をTable 3に示す。赤道付近において晴天時のエアロゾル数濃度の増加は全粒径に関して風速と正の相関を持つことがわかった。この海域での卓越因子である海塩粒子の発生は風速に依存し、エアロゾル数濃度と風速との相関係数は0.743であることがわかった。これは既往の研究結果<sup>3)</sup>と近似する値である。

降雨時のエアロゾル数濃度は全粒径ともに晴天時より低い値であることがわかる。これは降雨による Wash Out による影響であると推測される。しかし、風速が 12m/s 以上の時、エアロゾル数濃度は海域平均値の約 5 倍程度に増加することが確認された。降雨時においても強い風によりエアロゾルの生成が促進され、発生している積雲の雲核供給源となっていることが示唆される。海洋性エアロゾルが生成される海域においては、風速、降雨の影響が他の気象要素と比較しても支配的な影響を与えることがわかった。エアロゾル数濃度の日変化および海洋条件による差異を確認することはできなかった。

日本海においては風速との関係は確認することができなかった。日本海では中国大陸や日本の影響を多く受け、陸地を起源とするエアマスが支配的である。エアロゾル数濃度と風向の変化に相関関係があり、この海域においては陸地を発生源とする粒子が卓越し、総量では海洋性エアロゾルの割合が小さく、動態は陸地を起源とするエアロゾルのものと同様であると思われる。

### 3.2 スモッグチャンバーを用いた二次粒子生成実験

非海塩粒子の発生量算定や発生要因検討にはガス状物質からの粒子化(二次粒子生成)について考慮する必要がある。特に海洋表面から放出されるジメチルサルファイド(DMS)は非海塩粒子生成の支配要因と知られている<sup>4)</sup>。DMS は気相反応を経て H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 粒子を生成する。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 粒子の生成量、粒子生成要因に関して知見を得るためにスモッグチャンバー実験を行った。代表的な反応過程を Fig. 4 に

Table 3 粒径別の風速との関係

SW-SS	0.2-0.5(μm)		0.5-1.0(μm)		1.0-2.0(μm)		2.0-5.0(μm)	
	Fine#1	Rain	F	R	F	R	F	R
0-2.0(m/s)	0.448±2	0.356	0.327	0.318	0.231	0.173	0.069	0.005
3.0-5.0(m/s)	1.385	0.571	0.657	0.531	0.382	0.312	0.081	0.014
6.0-8.0(m/s)	0.807	0.378	0.546	0.364	0.332	0.245	0.019	0.011
9.0-11.0(m/s)	1.975	0.854	1.638	0.854	0.973	0.357	0.122	0.012
12.0-15.0(m/s)	3.052	2.428	2.749	1.901	1.754	0.953	0.191	0.061
Japan Sea	0.2-0.5(μm)		0.5-1.0(μm)		1.0-2.0(μm)		2.0-5.0(μm)	
	North#3	South	N	S	N	S	N	S
0-2.0(m/s)	86.138	2.752	8.897	1.924	0.571	0.331	0.042	0.048
3.0-5.0(m/s)	79.316	28.849	7.492	2.209	0.519	0.538	0.042	0.048
6.0-8.0(m/s)	84.921	29.712	9.147	3.256	0.859	1.212	0.046	0.067
9.0-11.0(m/s)	84.636	28.25	8.729	3.375	0.708	1.25	0.031	0.071
12.0-15.0(m/s)	-	-	-	-	-	-	-	-

\*1: 天候 \*2: エアロゾル数濃度 (N/cm<sup>3</sup>) \*3: 風向

Table 4 DMS-NO-Air系実験条件

Conc.	DMS:10-0.5ppm	NO:1.0ppm	note
Temp(°C)	High Temp	20-30(°C)	ファン停止、道風導入
	Low Temp	12-20(°C)	ファン稼働
UV(W/m <sup>2</sup> )	High UV	39.7(W/m <sup>2</sup> )	ブラックライトとの距離30cm
	Low UV	22.6(W/m <sup>2</sup> )	ブラックライトとの距離45cm

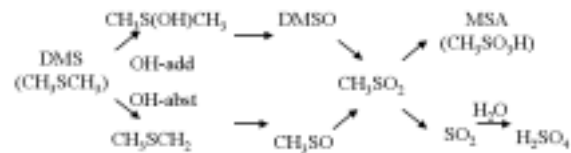


Fig. 4 DMS(CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>)の酸化反応

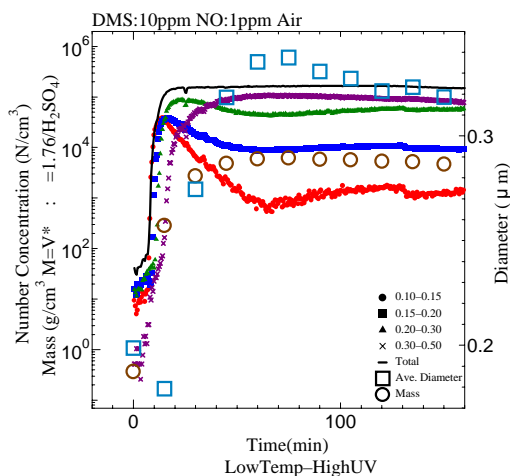


Fig. 5 エアロゾル数濃度、質量、平均粒径の時間変化

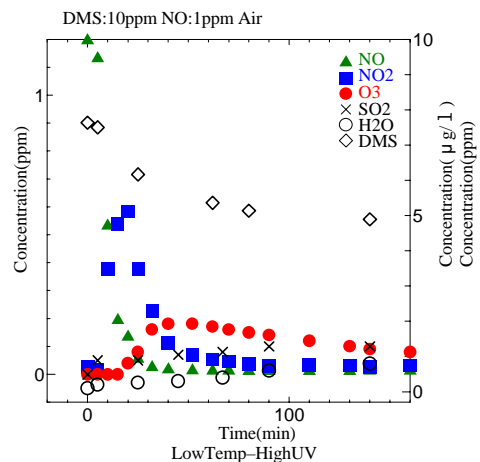


Fig. 6 各測定濃度の時間変化

示す<sup>5)</sup>。実験条件を Table 5 のように設定し、粒子生成に寄与する要因を実験的に検証した。Fig. 5 にエアロゾル数濃度、質量、平均粒径の時間変化を示す。照射後 20min 前後でエアロゾル数濃度が  $10^5$  N/cm<sup>3</sup> まで到達した。約 40min まで新規粒子の生成、それ以降により大きな粒子へ凝結成長することが確認された。生成粒子の平均粒径は 1.0  $\mu$ m 以上に達することはなかった。これは微小粒子が

有する表面の水蒸気が反応過程において過飽和状態になり、単一成長のみでは粒子生成に限界があること(Kelvin 効果)に起因していると考えられる。Fig. 6 に DMS、NO、O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 濃度の時間変化を示した。DMS、NO は UV 照射後 10min 前後で酸化され、エアロゾル前駆体である SO<sub>2</sub> を生成する。H<sub>2</sub>O は時間の経過とともに増加していくことが確認できた。これは照射後 20-40min 程度で DMS 酸化反応が終息し、粒子生成から粒子の凝集過程が粒子形成の支配的要因になっていると考えられる。Table 5 に各条件における最大到達個数(Nmax)、到達時間(Tmax)、Burst Occur Time (Tburst: 粒子数が急激に増加し始める時間: t=1min、N/ t>2)を示す。DMS 濃度が減少するにつれ Nmax は減少し、Nmax は LowTemp-LowUV の時に最大値を取る。

HighTemp 条件での Nmax は LowTemp 条件より少ないことがわかった。これは高温の方が O<sub>3</sub> 等の生成は促進させるが、H<sub>2</sub>O の生成が抑制し粒子生成の抑止効果として働くこと、低温の方が DMS と OH ラジカルとの反応性が促進し Nmax が増加することに起因している。これより海洋起源の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 粒子は高緯度地方のような場所で顕著に生成することを推測できる。

#### 4. まとめ

海洋大気中でのエアロゾルの動態を把握するために洋上観測とスモッグチャンバー実験を行った。エアロゾルの分布は発生源に依存し、赤道付近における粒子数濃度は沿岸域の約 1/20 であり、平均粒径等から海洋性エアロゾル、特に海塩粒子が卓越していることがわかった。海塩粒子の発生量は風速と正の相関をもち相関係数が 0.743 であることがわかった。日本海のような陸地の影響を強く受ける海域においては、風速との相関は見られず、風向の変化により 0.3  $\mu$ m 程度の粒子に変化が見られた。これは、海域によって海洋上のエアロゾル分布の卓越因子は異なり、特に陸地との距離が近いところでの挙動は陸地起源の二次粒子の影響を強く受けることがわかった。

非海塩粒子の発生要因を把握するために海洋から放出される DMS を用いた粒子生成実験を行った。DMS の酸化反応を経た H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 粒子への粒子化は温度に依存し、生成粒子数濃度、成長速度に影響を与えること、粒子の生成は 1.0  $\mu$ m 程度で抑制されることがわかった。

実海洋上においてはエアロゾルの日変化、温度による変動を確認することはできなかった。これは海洋大気中でのエアロゾルの発生が既存粒子への取り込み(不均一生成)、風速等物理的要因に支配されており、海洋を起源とする二次粒子の発生割合が低いことを示唆している。

#### 参考文献

- 1) Houghton, J. T. et al, Global Biochem. Cycles, **12**, 25-34 (1998)
- 2) Junge, C. E., "Air Chemstmy and Radioactivity", Academic Press, New York (1963)
- 3) O'Dowd, C. H. and Smith, M. H., J. Geophys. Res., **98**, 1137-1149 (1993)
- 4) Seinfeld, J. H., Atmos. Environ., **25**, 2491-2500 (1991)
- 5) Koga, S. and Tanaka, H., J. Atmos. Chem., **17**, 201-228 (1993)

Table 5 各実験条件のNmax, Tmax, Tburst

		LTemp-LUV	LTemp-HUV	HTemp-LUV	HTemp-HUV
DMS 10.0	Nmax(10 <sup>5</sup> /cm <sup>3</sup> )	17.2	10.4	10.2	0.4
	Tmax(min)	39.5	108	39.5	21.5
	Tburst(min)	21	7.5	17.5	7.01
DMS 1.0	Nmax(10 <sup>5</sup> /cm <sup>3</sup> )	12.4	0.5	4.0	0.5
	Tmax(min)	68	68.5	68.5	82
	Tburst(min)	42.5	-	33	-
DMS 0.1	Nmax(10 <sup>5</sup> /cm <sup>3</sup> )	ND	2.8	ND	ND
	Tmax(min)	ND	95.5	ND	ND
	Tburst(min)	ND	-	ND	ND

\*DMS10.0: DMS 10ppm NO<sub>2</sub> Open  
 LowTemp: 12-10(°C) HighTemp: 20-30(°C) LowUV: 22.6(W/m<sup>2</sup>) HighUV: 39.7(W/m<sup>2</sup>)  
 ND: NoData Tburst:  $\Delta N/\Delta t > 2 \Delta t = 1(\text{min})$