

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26610147

研究課題名(和文)湿性沈着エアロゾルに含まれる水溶性微粒子の組成分析

研究課題名(英文)Chemical compositions of soluble inclusions in cold snowfall

研究代表者

飯塚 芳徳 (Iizuka, Yoshinori)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：40370043

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、氷昇華法を厳寒地の北海道占冠・トマム地域の降雪に応用し、海塩・硫酸塩などが固体微粒子として存在する寒冷な降雪とともに湿性沈着したエアロゾルの粒子状物質の化学組成を分析し、湿性沈着エアロゾルの粒子状物質を明らかにすることを目的とした。分析の結果、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、降雪中の不揮発性粒子には塩化物塩が多く見つかった。しかしながら、ダイヤモンドダストに含まれる不揮発性粒子には塩化物塩が含まれておらず、エアロゾルの組成分布とよく似ていた。

研究成果の概要(英文)：In this study, we had aerosol and snow precipitation sampling at same time in Tomamu basin, and then measured chemical compositions of solid particles both of insoluble and soluble materials. This study produce a first approach that direct comparison of chemical components between dry and wet depositions at same time in same place. We will discuss the difference of chemical components between dry and wet depositions. As a result, the chemical components between inclusions in snow and aerosols are different. Especially, inclusions in snow have many NaCl not but aerosols have less NaCl particles. Also, inclusions in diamond dust have less NaCl. These differences are probably due to the difference of origins of inclusion.

研究分野：雪氷学

キーワード：降雪 エアロゾル 個別微粒子 化学組成

1. 研究開始当初の背景

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、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。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、化学形態に関する議論はほとんどされてこなかった（表1）。

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、新雪やアイスコア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。

申請者（飯塚）は南極やグリーンランド氷床コアに含まれる過去のエアロゾルを抽出する手法を開発した。この手法は、雪氷に付

表1 水溶性エアロゾルに関する分析の現状

	粒子状物質の組成分析	水溶物中のイオン濃度分析
乾性沈着	○	○
湿性沈着	×	○

着した水溶性エアロゾルを融解させずに抽出することができる。申請者（中村）は北海道占冠・トマム地域において気象観測を行い、占冠・トマム地域が最低気温-30 以下になる日本有数の厳寒地であり、日本海側の特徴である冬の季節風による降雪と太平洋側の特徴である低気圧による降雪がもたらされる特徴的な地域であることを解明した。

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。

2. 研究の目的

本研究では、氷コア解析で培ってきた氷昇華法を厳寒地の北海道占冠・トマム地域の降雪に応用し、海塩・硫酸塩などが固体微粒子として存在する-25 以下の降雪とともに湿性沈着したエアロゾルの粒子状物質の化学組成を分析し、湿性沈着エアロゾルの粒子状とガス状物質の違いを明確化する。同時に大気エアロゾルを採取し、降雪を採取した同時期の乾性沈着の粒子状物質の組成も分析する。乾性と湿性沈着粒子の組成を比較し相違点・類似点を解析する。

本研究の意義は世界で初めて湿性沈着エアロゾルに含まれる固体水溶性微粒子の組成分析を行い、水溶性エアロゾルの沈着メカニズムの理解をより高度化することである。これまで、水溶性エアロゾルの化学組成については乾性沈着のみで議論されてきた。湿性沈着粒子の化学組成を得ることで、水溶性エアロゾルが大気中でどのように化学変化し

てきたのかを大気中と降雪中微粒子という 2 つの環境媒体から追跡できるようになり、エアロゾルが大気・地表環境に与える影響についての知見や予測の向上に貢献できる。

3. 研究の方法

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 日に観測した。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 μm 、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。

4. 研究成果

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 CaSO_4 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．

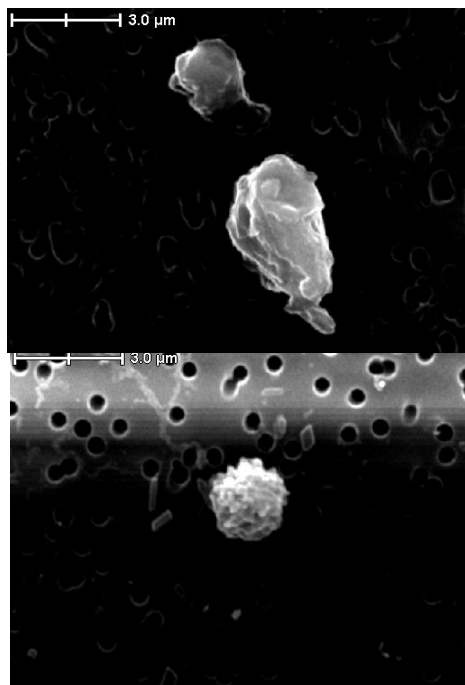


図2 エアロゾル粒子(上),降雪中の不揮発性粒子(下)の電子顕微鏡写真

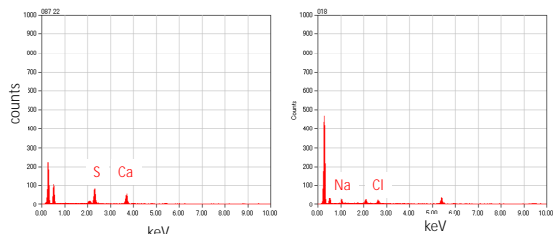


図3(下) エアロゾル粒子(左),降雪中の不揮発性粒子(右)の元素組成分析．

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に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．

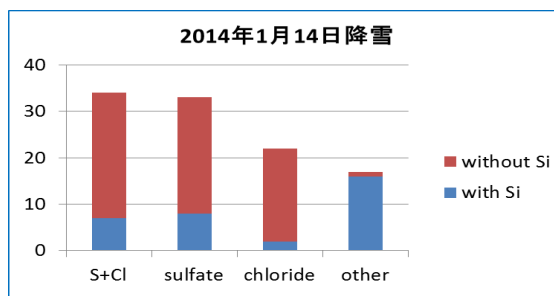
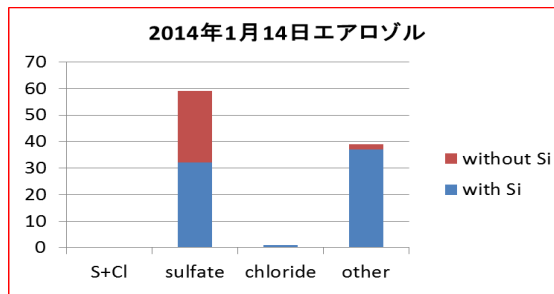


図4 エアロゾル粒子(左),降雪中の不揮発性粒子(右)の内訳．縦軸は粒子数，横軸は左から硫酸塩と塩化物塩が含まれている粒子，硫酸塩が含まれている粒子，塩化物塩が含まれている粒子，どちらも含まれていない粒子．図中の赤色の棒グラフはケイ素を含まない粒子数，青色の棒グラフはケイ素を含む粒子数を示す．

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．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．

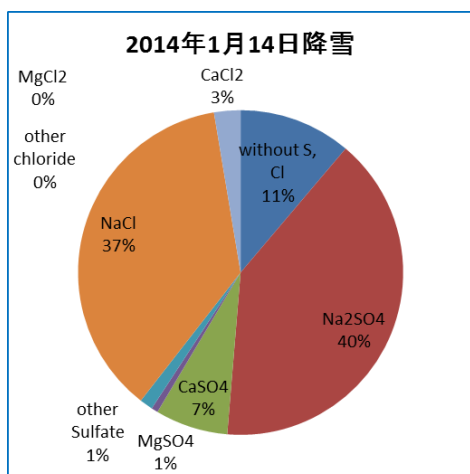
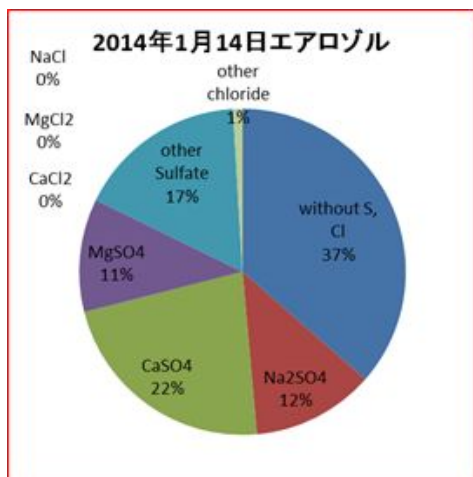


図 5 エアロゾル粒子(左),降雪中の不揮発性粒子(右)の硫酸塩,塩化物塩の構成元素分布．

現時点では、未発表のため、上記のように 1 日の比較のみの報告であるが、本課題期間中に 7 日分のデータを取得し、すでに分析を終えている。今後、これらのデータを公表する予定である。

5．主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

飯塚芳徳, 中村一樹, 佐藤友徳, 山中康裕, 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、「北海道の雪氷」第 33 号 129-132 (2014 年 9 月)(査読無)

〔学会発表〕(計 2 件)

飯塚芳徳, 中村一樹, 佐藤友徳, 山中康裕, トマム地域における水溶性の乾性・湿性沈着エアロゾル組成分布、日本雪氷学会雪氷研究大会、八戸工業大学、青森県八戸市、2014 年 9 月 22 日

飯塚芳徳, 中村一樹, 佐藤友徳, 山中康裕, トマム地域における水溶性の乾性・湿性沈着エアロゾル組成分布、日本雪氷学会北海道支部研究発表大会、北海道大学、北海道札幌市、2014 年 5 月 10 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

飯塚 芳徳(lizuka Yoshinori) (北海道大学・低温科学研究所・助教)

研究者番号：40370043

(2)研究分担者

中村 一樹(Nakamura Kazuki) (防災科学技術研究所・イノベーション推進室・室長補佐)

研究者番号：52725231

(3)連携研究者

佐藤 友徳 (Sato Tomonori) (北海道大学・大学院地球環境科学研究院・准教授)

研究者番号：10512270