

黄砂粒子が日本付近の大気環境に与える影響の研究

高橋けんし (名古屋大学 太陽地球環境研究所)

1. はじめに

中国のタクマラカン砂漠、ゴビ砂漠、黄土高原などから砂嵐によって巻き上げられた黄砂は、自由対流圏まで上昇して、偏西風に乗って長距離輸送され、韓国、日本、太平洋まで運ばれて沈降する。黄砂エアロゾルは、砂塵障害となる、気候変動に関連して放射収支に影響を与える、雲核形成物質となるなどの役割をはたしている。特に、地表や海への沈着により、東アジアにおける化学物質の輸送の担い手として注目されている。そのため沈着する黄砂エアロゾルの化学的な組成を解明することは非常に重要である。黄砂エアロゾルは、発生源から輸送される過程で化学的な変質を起こしながら輸送されていることが、これまでの先駆的な研究によりわかってきている。日本に飛来して沈着する黄砂エアロゾルは、中国や韓国の都市域や工業地帯の上空を通過するので、汚染大気中の微量成分分子やエアロゾルを吸着したり、あるいはそれらと化学反応を引き起こしたりしていると考えられる。このような背景から、黄砂現象が日本付近の大気環境に与える影響を解明することは、科学的にも社会的にも重要な課題となっている。本研究では、我々の研究室において独自に開発したレーザーイオン化個別粒子質量分析装置を、茨城県つくば市にある国立環境研究所に設置し、中国大陸から飛来する黄砂粒子の化学的特性を調べたので報告する。また、その組成の解析や時間変動から、黄砂粒子が日本付近の大気化学過程に及ぼす影響を調べた。

2. レーザーイオン化個別粒子質量分析装置

従来、エアロゾルの化学組成を調べる方法として、インパクターやフィルターにエアロゾル粒子を集めた後実験室で分析する、という方法が行われてきた。しかしこれらの方法では、サンプルの採取から測定までにタイムラグが存在し、成分の変質の怖れがあること、また図1のように、黒と白が個々の粒子内で混合している内部混合のAと独立に存在している外部混合のBと見かけ上同じに見えてしまい、多くの粒子の平均的な組成しか得られないことが問題となる。また、エアロゾル成分の時間変化を調べるためには、長時間のサンプリングも必要となる。そこで我々は、レーザーイオン化個別粒子質量分析装置を開発した。この装置では、エアロゾル一つ一つの個別の質量スペクトルをリアルタイムで測定し、その化学成分を解明することができる。故に、この2つの粒子を区別することができる。

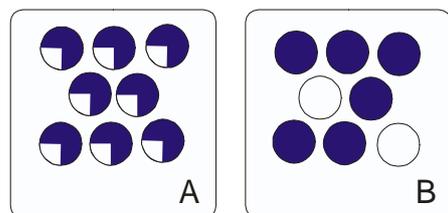


図1 同じ化学組成を持つ2つの粒子群
A)内部混合 B)外部混合

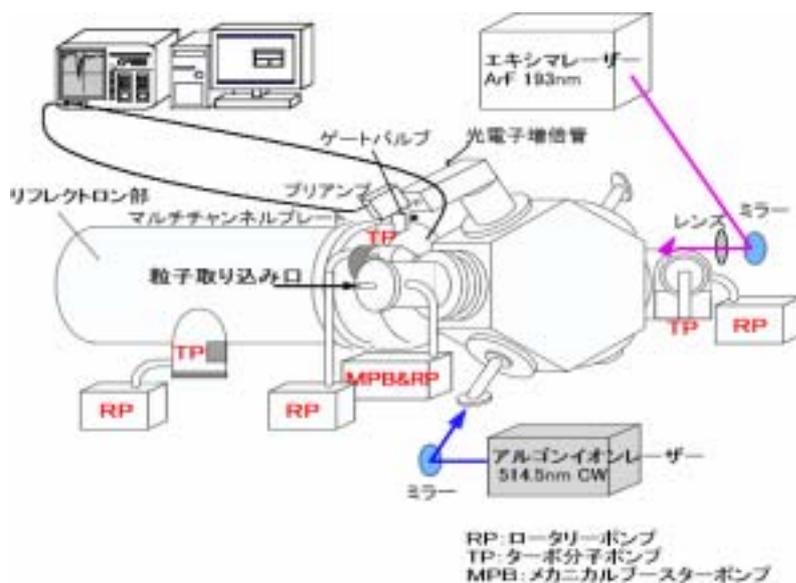


図2 当研究室で開発した個別粒子質量分析装置の全体図

図2に今回開発したエアロゾル個別粒子分析装置の全体図を示す。この装置の原理は光散乱式粒径分析法とエキシマレーザーをイオン化光源とした飛行時間式質量分析法に基づいている。エアロゾル粒子は3段階の差動排気によりチャンバー内に導入される。真空チャンバー内に導入されたエアロゾルは、アルゴンイオンレーザー(514.5 nm)の連続光と交差し散乱光を生じる。この散乱光を光電子増倍管によって捉え、エキシマレーザー(248 nm)のトリガーとする。同時に、この散乱光は粒径の情報にもなる。エキシマレーザーはレンズにより集光され、粒子をアブレーション・イオン化する。

生じたイオンは電極によって加速され、直線型のリフレクトロン飛行時間型質量分離器を通して、穴あきタイプのマルチチャンネルプレート(MCP)で検出される。MCPからの信号をデジタルオシロスコープにより記録する。MCPまでのイオンの飛行時間の差により質量を分離し、スペクトルを得る。加速電圧の極性を変えることにより、プラスおよびマイナスイオンの質量スペクトルを得ることができる。装置の主要部分は0.75 m × 1.1 m × 1.0 mの大きさで、車輪付で移動も可能なように設計されている。

3. 日本に飛来してくる黄砂エアロゾルの観測 結果と考察

上記のレーザーイオン化個別粒子質量分析装置を、茨城県つくば市にある国立環境研究所内のライダー塔8階に設置した。2004年、2005年とも4月から5月の春季にほぼ連続運転を行い、粒子のレーザーイオン化質量スペクトルを多数測定した。1分おきにイオンの加速電極の極性をプラスおよびマイナスに交代で変化させて、粒子のレーザーアブレーションで生成するプラスおよびマイナスイオンの測定を行った。また、レーザーイオン化個別粒子質量分析装置の計測と平行して光学式パーティクルカウンターで粒径別の粒子濃度を測定した。常時モニターしているライダーによる大気エアロゾルの計測結果と比較して解析を行った。比較のために中国で採取された標準黄砂粒子をエアロゾル化してレーザーイオン化個別粒子質量分析装置で質量スペクトルを測定した。図3(a)に黄砂の標準サ

ンプルのマイナスイオンの質量スペクトルを示す。この装置では、粒子を 248nm のエキシマーレーザーパルスでアブレーション・イオン化するので、様々なフラグメンテーションが起こる。標準黄砂の質量スペクトルでは、 SiO_2^- および SiO_3^- のピークが顕著に現れている。

2004 年春の計測で、一万個以上の粒子の質量スペクトルを計測した。質量スペクトルの特徴的なパターンにより粒子を分類することができる。その中で代表的な質量スペクトルを図 3(b)-(d) に示した。すべてマイナスイオンのスペクトルである。図 3(b) は黄砂粒子と考えられる質量スペクトルである。黄砂標準試料で見られた SiO_2^- および SiO_3^- のピークに加えて NO_2^- および HSO_4^- のピークが存在する。これは、黄砂粒子が中国から日本へ飛来してくる途中で硝酸塩や硫酸塩を粒子のなかに取り込んでいることを示す。図 3(c) は、Cl の成分を多く含んだ粒子で海塩粒子と考えられる。図 3 (d) は、一連の C_n^-

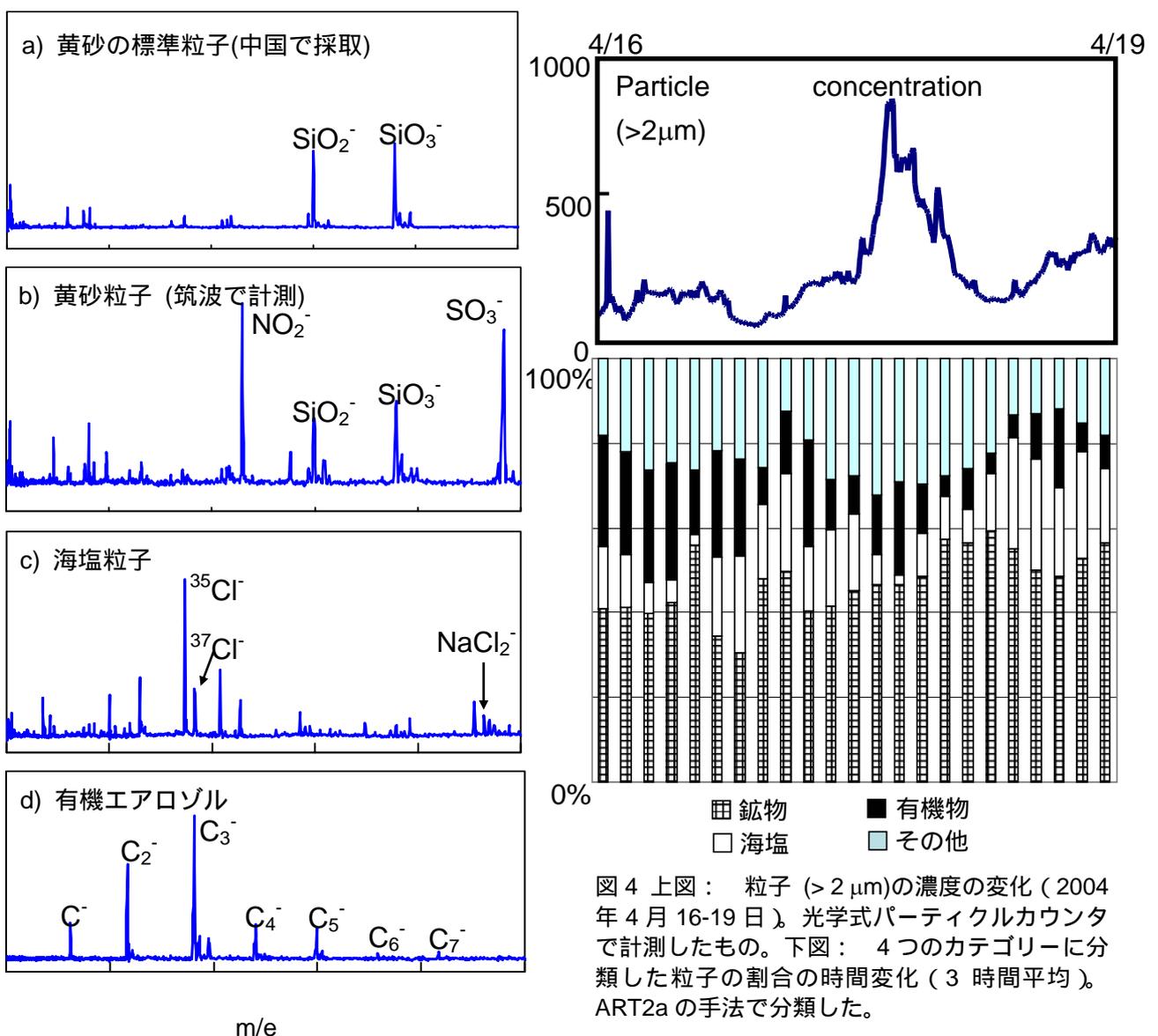


図 3 つくば市において開発したレーザーイオン化個別粒子質量分析計で測定した大気エアロゾル粒子の質量スペクトルの例。

のピークを示しており、有機エアロゾル粒子もしくは元素状炭素粒子であると考えられる。

数万個の質量スペクトルに対しては、特長により分類するのに目視による検査では追いつかない。多数の質量スペクトルからいくつかの典型的なスペクトルのクラスをすばやく抽出して分類するデータ処理計算方法が必要となる。個別粒子レーザーイオン化質量装置の質量スペクトルのデータ処理に、適応共鳴理論(Adaptive Resonance Theory, ART)が応用されている。ARTは自己組織化クラスタリング法の一つであり、極めて多数のデータセットの中から典型的なクラスを抽出し分類するのに優れた方法である。我々は、この方法の一つであるART-2a法を得られた質量スペクトルのデータセットに適用し、粒子を分類した。図4下に2004年4月16日から19日の3日間に得られた粒子スペクトルの分類を示した。鉱物(黄砂)粒子、海塩粒子、有機物粒子およびその他に分類して、3時間おきの粒子の組成の変化を表した。図4上には、同時に光学式パーティクルカウンターで計測した2 μ m以上の粒子の濃度を示した。2 μ m以上の粒子が多量に検出される時期は、黄砂エアロゾルが地上付近に大量に下りてきていると思われる。その時期に海塩粒子の割合が減り、黄砂粒子の割合が増大することがわかる。

4. まとめ

黄砂エアロゾルの粒子一粒ずつをリアルタイムにサンプリングし、個別の化学組成を解析した研究は、我々のグループがはじめてである。標準粒子との比較により、黄砂粒子には多くの人為起源物質および海塩などの自然起源物質が付着していることが示された。また、組成の時間的変化も詳細に明らかにされつつある。今後は、さらなる観測によるデータの取得と解析、および、化学組成の時間的変動と気象場との対応などを調べる予定である。それにより、東アジア地域の大気環境場における黄砂エアロゾル粒子の影響を詳しく知ることができると考えている。

5. 成果発表

「2004年春季黄砂エアロゾルのリアルタイム化学組成分析」 竹内厚裕、高橋けんし、松見豊(名古屋大学太陽地球環境研究所) 杉本伸夫、松井一郎、清水厚(国立環境研究所) 第15回大気化学シンポジウム、2005年1月5-7日、豊川市民プラザ

「2004年春季に観測された黄砂エアロゾル組成変化の解析」 松本淳、竹内厚裕、高橋けんし、松見豊、杉本伸夫、松井一郎、清水厚、2005年6月15-17日、奈良市男女共同参画センター“あすなら”