

雲の種を探る

財前祐二、直江寛明（気象研究所）

1. はじめに

雲は水や氷でできている。空気中の水蒸気（水分子）が集まって雲粒となるためには核になる粒子が必要である。その粒子を雲凝結核とか氷晶核と呼ぶ。そういうものを含めて空気中に浮いている微粒子を一般に大気エアロゾルと呼ぶ。大気エアロゾルには、良く知られている黄砂粒子（土壌粒子）のほか、海水からできる海塩粒子、硫酸塩粒子、有機物粒子、すす粒子などがある。このうち雲凝結核として特に重要なのは、硫酸、硫酸塩、海塩である。微小なエアロゾルが、雲の性質や雨の降り方を左右する。

2. エアロゾルの粒径分布

一番小さいエアロゾルはどれくらいのサイズだろうか。空気は酸素、窒素、二酸化炭素、水蒸気などの分子からできている。分子は数個のかたまりになることもあるが、安定せずすぐにばらばらになる。しかし約1nm(10⁻⁹m)以上の大きさになると安定して存在できる。これが最小のエアロゾルである。では上限はどのくらいだろうか。石や野球のボールなどは、空中に投げても重力ですぐに落下してしまう。小さい粒子ほど落下速度は小さく、20μmの粒子の落下速度は約1cm/s¹であり（比重1gcm⁻³のとき）、これがエアロゾルの大きい方の限界に近い。これはだいたい雲粒の大きさで、これより大きくなると雨となって落下する。日本まで飛んでくる黄砂粒子の大きさは1~5μmが多く、それより大きいものは遠くまで運ばれにくい。最も小さいエアロゾルと人間の大きさの比は、人間と地球の比と同じくらいであり、黄砂粒子と人間の比は、人間と関東平野の比とだいたい同じである（図1参照）。

nano-aerosol



図1. ナノエアロゾル、人間、地球の関係

エアロゾルのサイズは、小さいものと大きいものでは20000倍の違いがあり、また小さいエアロゾルほど数が多い傾向がある。どのくらいのサイズの粒子がどれくらいあるかを表現するのに、サイズ分布を使う。例えば1μmくらいのエアロゾルが何個くらいあるかなどを表すときに、完全に1μmちょうどの粒子数ではなく、ある粒径範囲（0.9-1.1μmなど）の粒子数で表

す。このとき、粒径範囲の幅が変わっても値が変わらないように、粒子数を粒径の対数幅で割った値を使い、 $dN/d\log D$ と表現する。同様にある粒径幅にある粒子の体積を $dV/d\log D$ で表現できる（図2参照）。各長方形の面積が個数を表すとき、 $dN/d\log r$ は、各長方形の高さに相当する。このようにすると長方形の横の長さがばらばらでも、各長方形の高さを比較することで、サイズ分布の形を知ることができる。

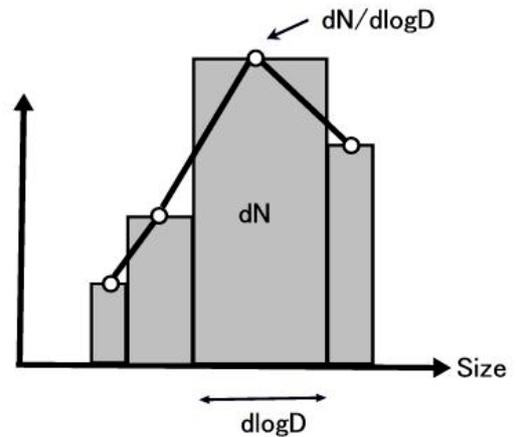


図2. 粒径分布の例

実際の空気で体積粒径分布を測定すると、0.01μm くらいの非常に小さい粒子の山、0.1μm くらいの山、1μm 以上の山が観察される。これらを超微粒子(ultra-fine)モード、集積(accumulation)モード、粗大(coarse)粒子モードと呼ぶ。粗大粒子は主にダスト、海塩、集積モードは硫酸塩、超微粒子は硫酸が代表的である（図3参照）。体積粒径分布の場合は、図の面積が体積に相当する。

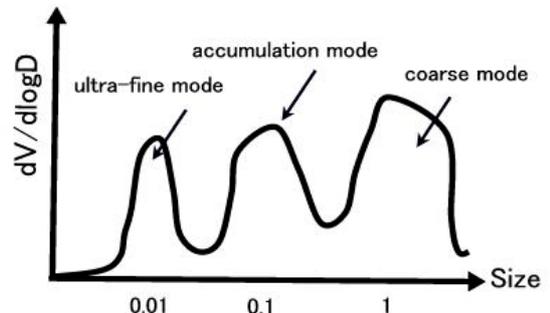


図3. 体積モードの模式図

3. エアロゾルの発生源

エアロゾルの数や組成は測る場所や季節、天候によって大きく変化する。また総量や粒径分布を量ることは比較的易しいが、成分毎の測定はかなり難しい。また、非常に種類が多く多種類のものが一つの粒子に混入していることも多い。こういう事情からエアロゾルの種類別粒径別の存在量は、まだ正確にはわかっていない。

エアロゾルの発生源は、大きく分けて火山などの非生物の自然活動によるもの、生物活動によるもの、人間活動によるものに大別できる。非生物活動からのエアロゾルとしては、黄砂などの土壌粒子（ダストとも呼ばれる）、海水の飛まつからできる海塩粒子の2つが代表的である。火山ガスからつくられる硫酸エアロゾルは、成層圏まで流入し長期的に滞留することがある。また最近話題になった火山灰もある。隕石が破碎されてできるエアロゾルは量は非常に少ないが気体の少ない高い高度に金属などがばら撒かれるので影響は無視できない。

生物起源のエアロゾルとして最も重要なのは、海のプランクトンが放出するDMS（硫化ジメチル）という物質からつくられる硫酸エアロゾルである。硫酸や硫酸塩エアロゾルは、サイズがやや小さいので、数としてはおそらくエアロゾルの中で最も多い。特に大陸から遠く離れた海の上では海塩粒子と共にDMSから作られた硫酸粒子が雲核として重要な役割をしている。森林からは、テルペン類（森の香り成分）や有機酸、アルデヒド類など様々な有機物が放出され、有機エアロゾルとして大気中に滞留する。

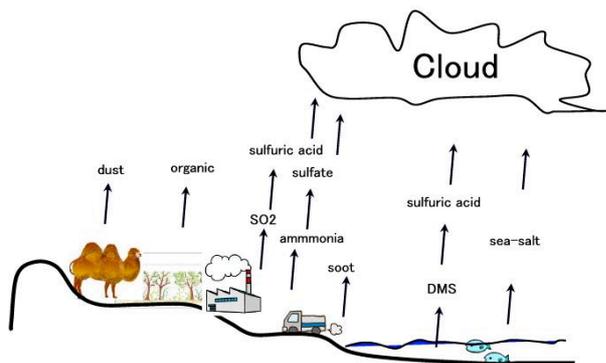


図4. エアロゾルの各種発生源

人間活動を起源とするエアロゾルは非常に多種にわたるが、エアロゾルとして特に重要なのは、硫黄成分である。硫黄は石炭、重油、コークス、軽油のような化石燃料に含まれ、燃焼によって気体として大気中に放出される。その後、化学反応によって硫酸に変わる。このときすでに空気中にあるエアロゾルに付着することもあるし、非常に微小な粒子（超微粒子）を新しく作ることもある。硫酸が大量に雲に溶けると、酸性雨

などの問題を引き起こす。煤は、ディーゼルの排ガスに多く含まれ、黒煙として目に見える。喘息やアレルギーのような健康影響のほか、光を吸収することにより、地球温暖化の原因となる。このほか、都市大気では、硝酸、アンモニア、有機物、金属など、多種多様な物質からなるエアロゾルが観察される。

近年中国などの経済発展に伴って、人為起源エアロゾルやその原料ガスも東アジアから日本へ長距離輸送されており、その実態や影響が調べられている。

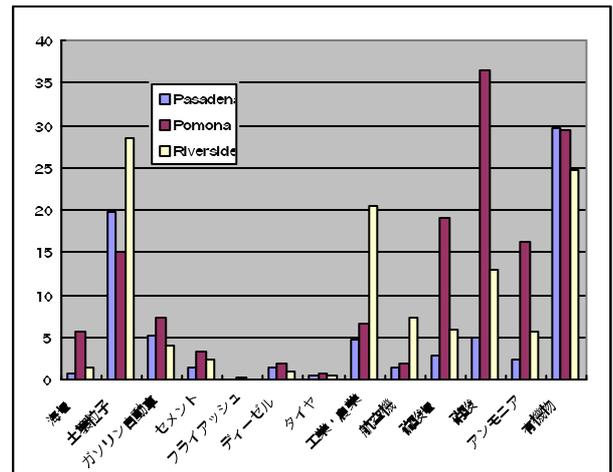


図5. 都市大気中のエアロゾルへの各種発生源の寄与

図に Gartrell and Friedlander, 1975 による都市大気への排出源別寄与割合の例を示す。

4. 電子顕微鏡の特徴

個々のエアロゾル粒子の形態や組成を分析する方法は、今のところ電子顕微鏡しかない。光学顕微鏡の場合、光を試料に照射し、試料で反射した光をレンズで集めて拡大像をつくる。電子顕微鏡は、光の代わりに電子ビームを用い、レンズの代わりに電子レンズ（電場）を用いる。これによって光の波長より小さいものを見ることができる。

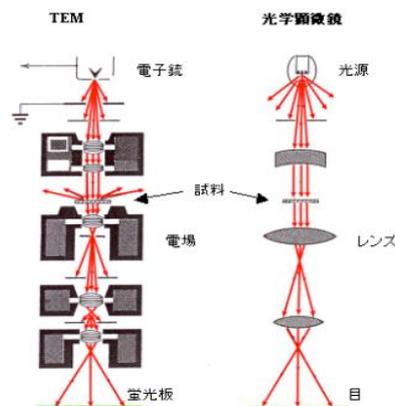


図6. 電子顕微鏡と光学顕微鏡の比較

電子顕微鏡には透過型電子顕微鏡（TEM）と操作型電子顕微鏡（SEM）がある。TEMは薄い試料を透過した電子を蛍光板に投影し、電子を通しやすい部分と通しにくい部分のコントラストによって像を作る。SEMは試料で散乱された電子（正確には2次電子）をスキャンすることで像を作る。このため、TEMは非常に解像度が高い（0.2-0.3nm）反面、電子を透過しない物体は見る事ができない。SEMは、TEMほどの解像度はない（数nm程度）が、電子を透過しないような厚い物体でも、その表面を見ることができる。なお、実際に像として見る事が出来る粒子は H-600

（TEM）で10nm程度以上である。共通する制限事項として、どちらも真空中でしか見る事が出来ない。電子顕微鏡の内部は常に高真空になっており、サンプルを出し入れする場合は宇宙船に出入りするような操作が必要である。またサンプルは高真空に耐えられるようなものである必要がある。エアロゾルに関していえば、硝酸と有機物の一部は蒸発しやすいので、直接観察することはできない。また、硫酸アンモニウムは強い電子線を照射すると蒸発する。TEMの場合、5000倍までは大丈夫だが10000倍以上での観察・撮影はすばやく行う必要がある。SEMの場合、照射した電子が試料上に帯電するのを避ける必要がある。このため、観察前に金属（白金など）でコーティングする必要がある。また、電子顕微鏡では、色の情報は得られない。

エアロゾル粒子の元素組成を調べる方法として、EDX分析がある。EDX分析は、試料に電子線を照射すると含まれている元素に特有の波長のX線を放出することから、X線のスペクトルを調べることによって元素組成を求める分析方法である。

5. 粒子の採取方法

TEMで粒子を観察するには、特殊な方法を使う。ここでは、銅製のTEMグリッドにニトロセルロースの薄膜を張り、さらにカーボン蒸着で補強したものを用いる。このようにして作成したグリッドにジェットインパクトによってサンプル空気を噴きつけ、空気に含まれるエアロゾルを採取する。採取できるエアロゾルのサイズは、ジェットのノズルと流量から計算できる図のグリッドのサイズは約3mmであり、一つのメッシュの大きさは、約50 μ mである（図7）。

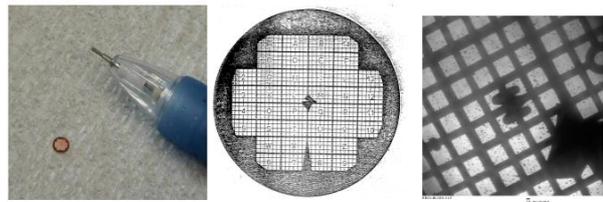


図7. エアロゾル観察に用いるTEM用グリッド

6. 電子顕微鏡で見る粒子の形態

図8に採取されたエアロゾル粒子を電子顕微鏡（TEM）で撮影した写真の例を示す。最初のサンプルは2009年の3月に福岡で黄砂が観測された日に採取したものである。白い点は、薄膜にできた気泡であり、黒い粒上に見えるのが粒子である。ここに写っている粒子はほとんどすべてが鉱物ダストである。

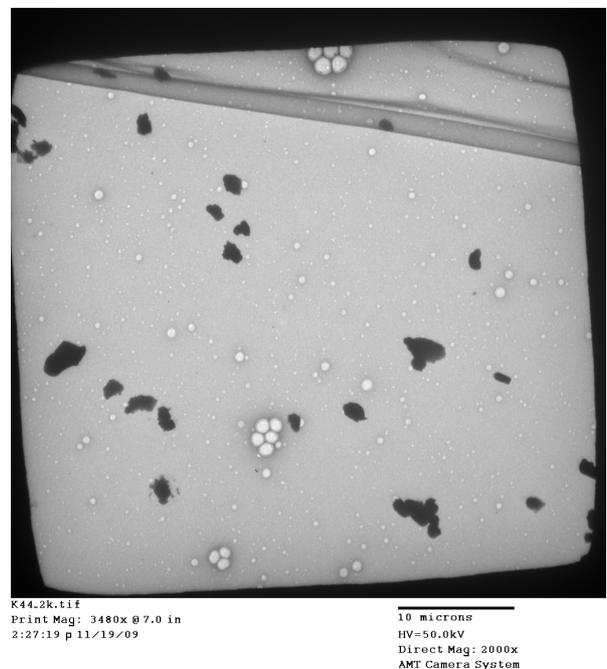


図8. 2009年3月に福岡大学で採取された黄砂粒子

鉱物ダストは、通常このように角ばった形をしており、サイズは1-5 μ m程度のもが多い。電子線を通しにくいので黒く見えている。ダストは水に溶けないので、氷晶核にはなるが、雲核にはならないと考えられていた。しかし、近年ダストに含まれるカルシウムが、大気汚染物質によって硝酸カルシウムなどに変質すると水溶性となることがわかってきた。日本で採取される黄砂のうちかなりの割合が液滴になっていたりと、周辺に結晶が付いていたりしている。なお、この写真で左下にある周囲に小さい粒子が付いている粒子は海塩粒子である。

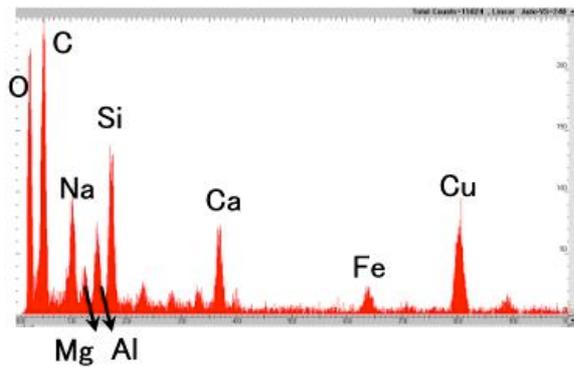


図9. 鉱物ダストのEDX分析結果の例。横軸はX線の波長、縦軸はカウント数。

図9に鉱物ダストのEDX分析例を示す。Si(珪素)、カルシウム (Ca)、アルミニウム(Al)、鉄(Fe)は、鉱物に多く含まれている。ナトリウム(Na)とマグネシウム(Mg)は鉱物中にも存在するが、海塩の影響である可能性もある。

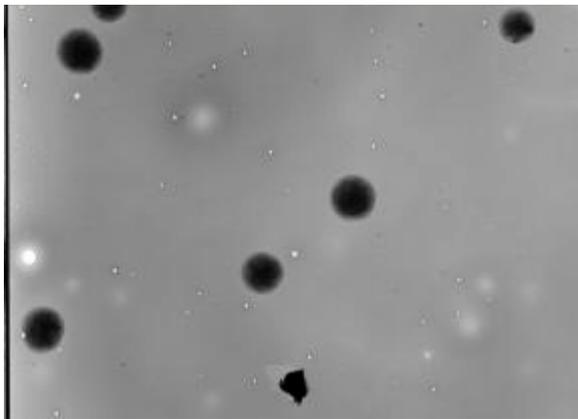


図10. 海塩粒子の例 (その1)

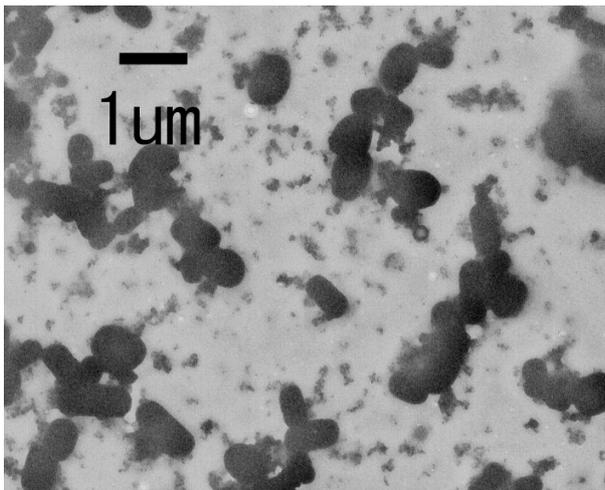


図11. 硫酸アンモニウムとすす

図10に海塩粒子の写真の例を示す。このサンプルは2009年4月に石川県宝達山で採取されたものである。中央下方の角ばった粒子は鉱物ダストであるが、その他の丸い粒子はすべて海塩粒子である。図8中の海塩

は非球形であったが、こちらは球形である。このように海塩粒子には球形なものと同様に非球形なものがある。純粋な塩化ナトリウム (NaCl) 粒子は、電子顕微鏡で見ても立方体の結晶であるが、海塩は不純物が多いので、きれいな結晶はほとんどなく、不規則な形の結晶か、球形であることが多い。NaClは大気中のイオン成分や硝酸と反応して NaHSO_4 や Na_2SO_4 、 NaNO_3 などに変質しやすい。これらの粒子はどれもよく水に溶けるので、雲の凝結核として作用する。

図11に硫酸アンモニウムとすすの写真を示す。これは冬季につくばで採取したものである。長円形の黒い粒子が硫酸アンモニウムで、周囲にあるぎざぎざした感じに見えるのがすすである。硫酸アンモニウムは湿度が40%以下では固体であり、このような形態になる。衝突すると個々の粒子の形を残したまま連結する。高い湿度では、図10の海塩のような液滴になる。硫酸アンモニウムは強い電子線を当てると蒸発する性質がある。硫酸は低温、低湿度でも液体として存在する。硫酸や硫酸アンモニウムは水に溶けやすいので、雲凝結核として作用する。海塩が主に粗大粒子なのに対し、これらの粒子は主に集積モードである。海塩より数が圧倒的に多くまた人為起源の発生源をもつので、濃度に偏りがある。

最後に図12にすす粒子の拡大写真を示す。すすは、

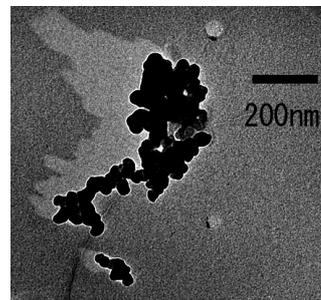


図12. すず粒子の例

グラファイトカーボンに近い分子構造をもつ直径20-50nm くらいの球形粒子(primary particle)が多数連結している(chain-like とよばれる)。一般に衝突しても形がくずれない金属などの粒子はこのような形状をしている場合がある。