

AAMP 98 で行われた航空機によるエアロゾル中  
イオン成分測定

山形 定\*・庄司和弘\*・村尾直人\*・太田幸雄\*

Airborne measurement of ionic components  
in aerosol particles during AAMP 98

Sadamu Yamagata\*, Katsuhiro Shoji\*, Naoto Murao\* and Sachio Ohta\*

**Abstract:** During the Arctic Airborne Measurement Program 1998 (AAMP 98), atmospheric aerosols were collected onto PTFE filters from the inlet of Gulfstream II through a diffuser installed in the cabin. During the sampling the number concentrations of aerosol particles with diameters larger than  $0.3\ \mu\text{m}$  were continuously monitored with an optical particle counter (OPC) connected to the diffuser in parallel to the filter sampling line. The data from the OPC were transferred by serial communication to a computer and recorded. The filter samples were brought back to the laboratory, then extracted with ion exchanged water and the concentrations of anions and cations were analyzed by ion chromatography. Detected ions were as follows:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . Even at high altitudes  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Ca}^{2+}$  were frequently detected, in addition to  $\text{SO}_4^{2-}$ , which is known as a major ionic component in the stratosphere.

**要旨:** 北極圏航空機観測 1998 (AAMP 98) 中, 大気エアロゾルをガルフストリーム II のインレットから機内に導入し, ディフューザーで減速した後, テフロンフィルター上に捕集した. ディフューザー内の  $0.3\ \mu\text{m}$  以上の粒径を持つ粒子数濃度をフィルターサンプリングのラインと並列につないだ光学粒子カウンタ (OPC) でモニターした. OPC のデータはシリアル通信でパソコンに転送, 記録した. フィルターサンプルは実験室に持ち帰り, イオン交換水で抽出後イオンクロマトグラフを用い, 陽・陰イオン濃度を測定した.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  のイオンが検出された. 成層圏には  $\text{SO}_4^{2-}$  を含んだエアロゾル層が知られているが, 本観測では, これに加え  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  が上空でしばしば検出された.

## 1. はじめに

大気中のエアロゾル粒子は, さまざまな成分から構成されている (太田, 1990). このことはエアロゾル粒子の発生源が多岐にわたることを反映している. 自然起源のものを考えても, 微

\*北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻, Division of Environment and Resource Engineering, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-13, Nishi-8, Sapporo 060-8628.

小さな海水滴が乾燥してできる海塩粒子，乾燥地域から巻き上げられる土壌粒子や火山活動に伴って放出される鉱物粒子，生物由来の有機物粒子などがあげられる．さらに大気中において自然起源のガスから，反応によって生成する二次粒子も存在する．このような自然起源粒子に加え，人間活動によって大気に直接もたらされる粒子，そして人為起源のガスが反応して生成する粒子が混合された状態で大気エアロゾルは存在している．

これらのエアロゾル粒子は，地球上の物質循環の一部を担うとともに，大気の放射特性を左右する．とくに後者の観点では，地球温暖化との関連で近年環境問題として大きな関心を持たれている (IPCC, 1996)．一方，物質循環的な視点での環境問題では，エアロゾルによる汚染物質の輸送が主なテーマである．いずれの環境問題においてもエアロゾルの分布を地球規模で把握することが必要であるが，CO<sub>2</sub>などの温暖化ガスと違いエアロゾルの滞留時間は短いため，エアロゾルの全体像を明らかにするには世界各地でモニタリングすることが不可欠である．近年，人工衛星によるエアロゾルのモニタリングが実用化に向けて進展しており，将来的に地球上のエアロゾル分布が，衛星データとして得られる可能性が高い．地上および上空で大気をサンプリングし，その組成を明らかにすることは，衛星データの検証を行うためにも必要不可欠である．

北極域では，1950年代から冬～春季に極めて視程が低くなるアークティックヘイズと呼ばれる現象が知られている．この現象の主たる原因は中緯度から輸送された汚染気塊であり，太陽放射のない冬季極域で大気の大気対流活動が抑制され降水量が減り，大気から地表へのエアロゾル輸送量が減少するためと考えられている (Shaw and Khalil, 1989)．冬季極域では氷結により地表，海表面の発生源強度が弱くなることも考え合わせると，地表で大気エアロゾル濃度が低くとも上空では高濃度である可能性が高い．そこで北極圏航空機観測 98 (以下 AAMP 98) キャンペーン (Shiobara *et al.*, 1999) では，北極域上空のエアロゾル鉛直分布とともにエアロゾル粒子に含まれる化学物質を明らかにすることを目的とし，エアロゾルのサンプリング，水溶性イオンの分析を行った．なお，エアロゾル粒子の鉛直分布については他の報告 (渡辺ら，2002) で詳述されているのでここでは触れない．

## 2. 観測方法

### 2.1. サンプリング方法

図1にサンプリングシステム概要図を示す．試料用大気をガルフストリーム II 型双発ジェット機 (G-II) 天井部につけられた，進行方向に開口部を持つ直径 9.52 mm ステンレス製の外気導入口より機内に導入後，直径 (内径) 100 mm のディフューザーで減速し，粒子数モニタリング用パーティクルカウンタ (MetOne 237B) および化学分析用フィルターホルダーに導いた．

パーティクルカウンタは一定時間ごとにディフューザー内に存在する 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0

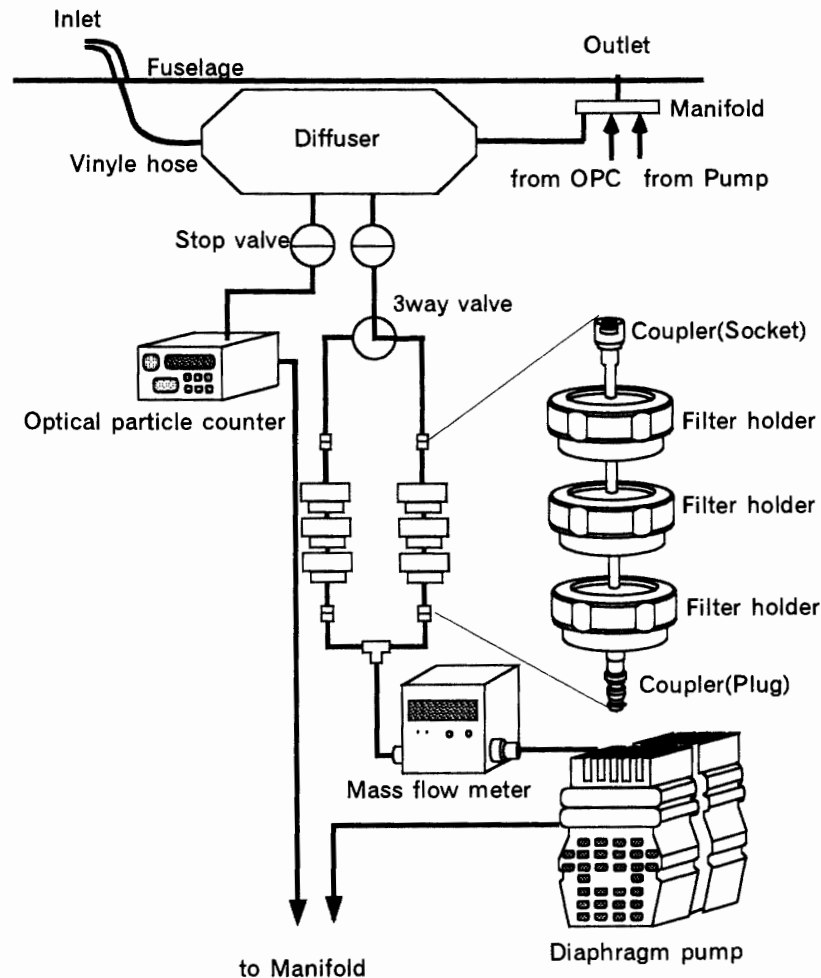


図1 AAMP 98 中エアロゾルサンプリングシステム。粒子数は常時オプティカルパーティクルカウンターでモニターし、フィルターサンプリングは飛行計画にしたがって適宜フィルターホルダーを交換して行った。

Fig. 1. Aerosol sampling system during AAMP 98. The particle number concentration was monitored continuously by optical particle counter; filters in holders were changed manually according to the flight schedule.

$\mu\text{m}$  以上の粒子数を計数し、そのデータを小型パーソナルコンピュータ (Epson, 286 Book) に転送、記録した。上空では気圧低下により、パーティクルカウンタの採気流量が減少する。そこで、フィルターサンプリングの流量測定に用いたマスフローメーター (STEC, SEF-51) で、採気流量の高度 (気圧) 依存性を測定し、すべてのサンプリングでこの依存性から採気量を求めた。以後、体積はすべて 1 気圧、 $25^{\circ}\text{C}$  での値である。

フィルターサンプリングは飛行経路に応じて適宜フィルターホルダーセットごとと交換した。フィルターホルダーセットは図 1 のように 3 段のフィルターホルダーから構成した。最上段はエアロゾル用フィルター、2 および 3 段目は  $\text{SO}_2$  ガス捕集用フィルターである。エアロゾル用フィルターには住友電工 WP-500-50 を用い、 $\text{SO}_2$  ガス捕集用のフィルターはろ紙 (アドバン

テック東洋 51A) を洗浄後、炭酸ナトリウムを含浸させたものを用いた。機内で高度変更などの情報に応じ、ストップバルブによりサンプリングラインをディフューザーから切り離した後、新しいフィルターをあらかじめ装填した次の採気用フィルターホルダーセットにカプラー(日東工器, BC3PH・3SH)を用いて交換した。交換時に与圧してある客室内のエアロゾルがカプラーからバルブの間に侵入し、ストップバルブを開放した時ディフューザー内にエアロゾルが逆流するため、パーティクルカウンターの測定値が大きくなる場合が見られた。そこで、新しいフィルター上へのエアロゾルサンプリングはパーティクルカウンターの指示値が下がってから行った。サンプリングにはダイヤフラムポンプ(真空機工, DA120D)を用いた。

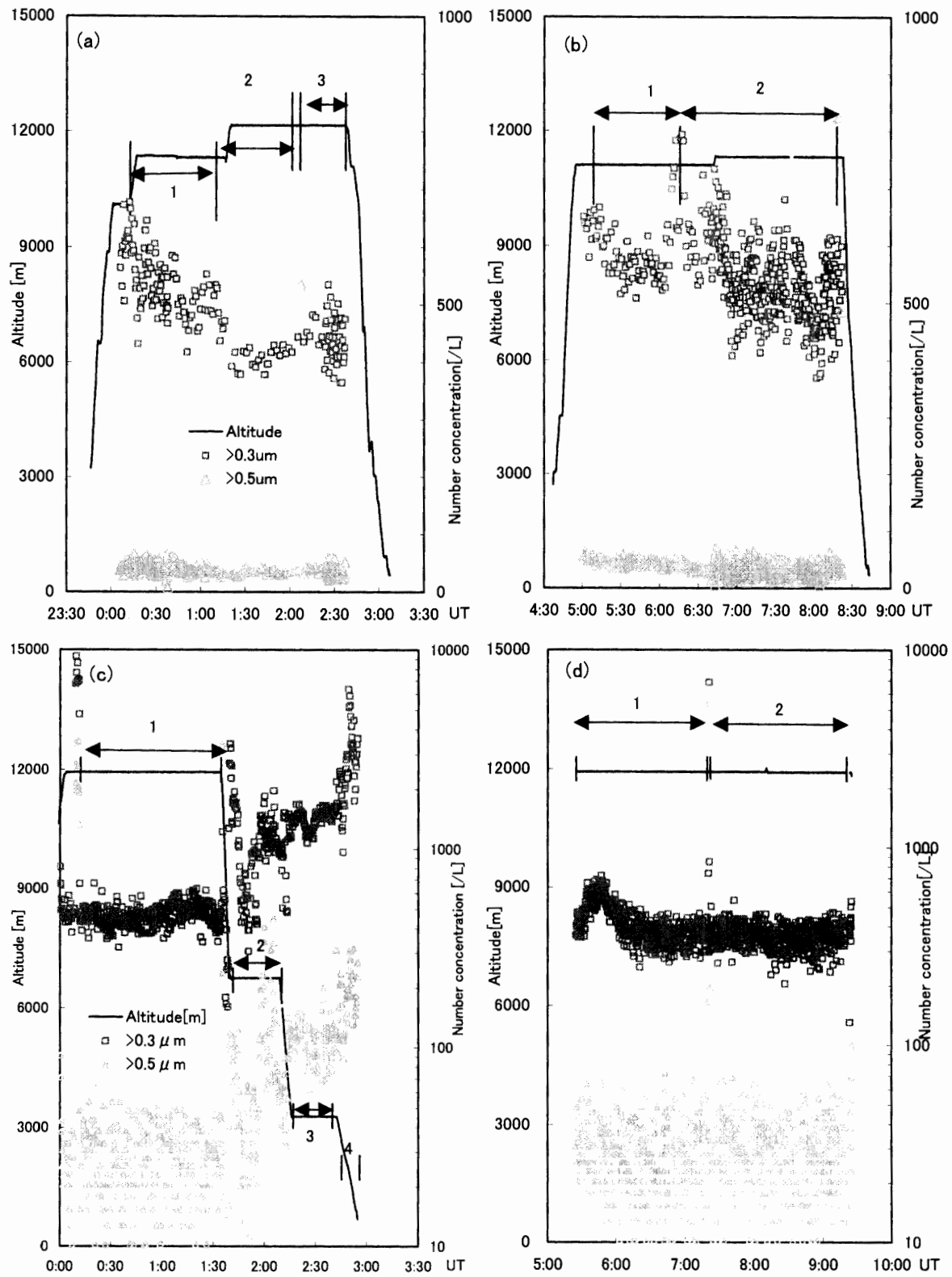
フィルターサンプリングの採気量はフィルターホルダー下流に設置した前述のマスフローメータで測定した。エアロゾル用フィルターは飛行後回収し、実験室で超音波洗浄器を用い、イオン交換水で片面 15 分ずつ抽出した。抽出した無機イオンを、イオンクロマトグラフ(Dionex DX500, 濃縮カラム TAC-LP1 (陰イオン), TCC-LP1 (陽イオン), 分離カラム AS12A (陰イオン), CS12A (陽イオン)) で分析した。各成分の検出限界は、ブランクフィルター分析値の標準偏差の 3 倍とした。ガス用フィルターは過酸化水素水溶液で抽出し、 $\text{SO}_4^{2-}$  に酸化後にエアロゾルと同様イオンクロマトグラフで分析した。

### 3. 結 果

#### 3.1. エアロゾル粒子数

観測期間中サンプリングを行ったすべてのフィルターについて、そのサンプリング区間をサンプリング高度および  $0.3 \mu\text{m}$  および  $0.5 \mu\text{m}$  以上の粒径粒子個数とともに図 2.1-2.3 に示す。客室内に設置したディフューザー内温度は外気温よりも高くなっているため、相対湿度が低下している。したがって OPC によって計測された粒径は、外気に浮遊している状態での実際エアロゾル粒子が持つ粒径よりも小さくなっていると考えられる。この粒径変化は水分の蒸発によるものが主であり、化学分析の結果には大きな影響を与えていないと考えられる。ただし、硝酸やアンモニアが気化している可能性は否定できない。したがってここで得られたイオン成分の結果はディフューザー内で観測された粒子に関するものであり、実大気中でどうであった

図 2.1 (opposite) 高度, 粒子数濃度 ( $\square$ :  $>0.3 \mu\text{m}$ ;  $\triangle$ :  $>0.5 \mu\text{m}$ ) および化学分析用フィルターサンプリング期間. 5 NP(a), 6 PA(b), 6 AB(c), 6 BL(d). はじめの数字が出発日(UT)を, 後の 2 つのアルファベットが出発地, 到着地を表す. 略記は以下の通り N: 名古屋, P: ペトロパブロフスク, A: アンカレジ, B: バロー, L: ロングイヤービーン.  
Fig. 2.1 (opposite). Altitude (—), aerosol number concentration ( $\square$ :  $>0.3 \mu\text{m}$ ;  $\triangle$ :  $>0.5 \mu\text{m}$ ), and aerosol sampling periods on filters for chemical analyses during 5 NP(a), 6 PA(b), 6 AB(c), 6 BL(d) March 98. The first figure indicates the date of departure (UT) and the succeeding two letters indicate the places of departure and arrival respectively as follows: N: Nagoya, P: Petropavlovsk, A: Anchorage, B: Barrow, L: Longyearbyen.



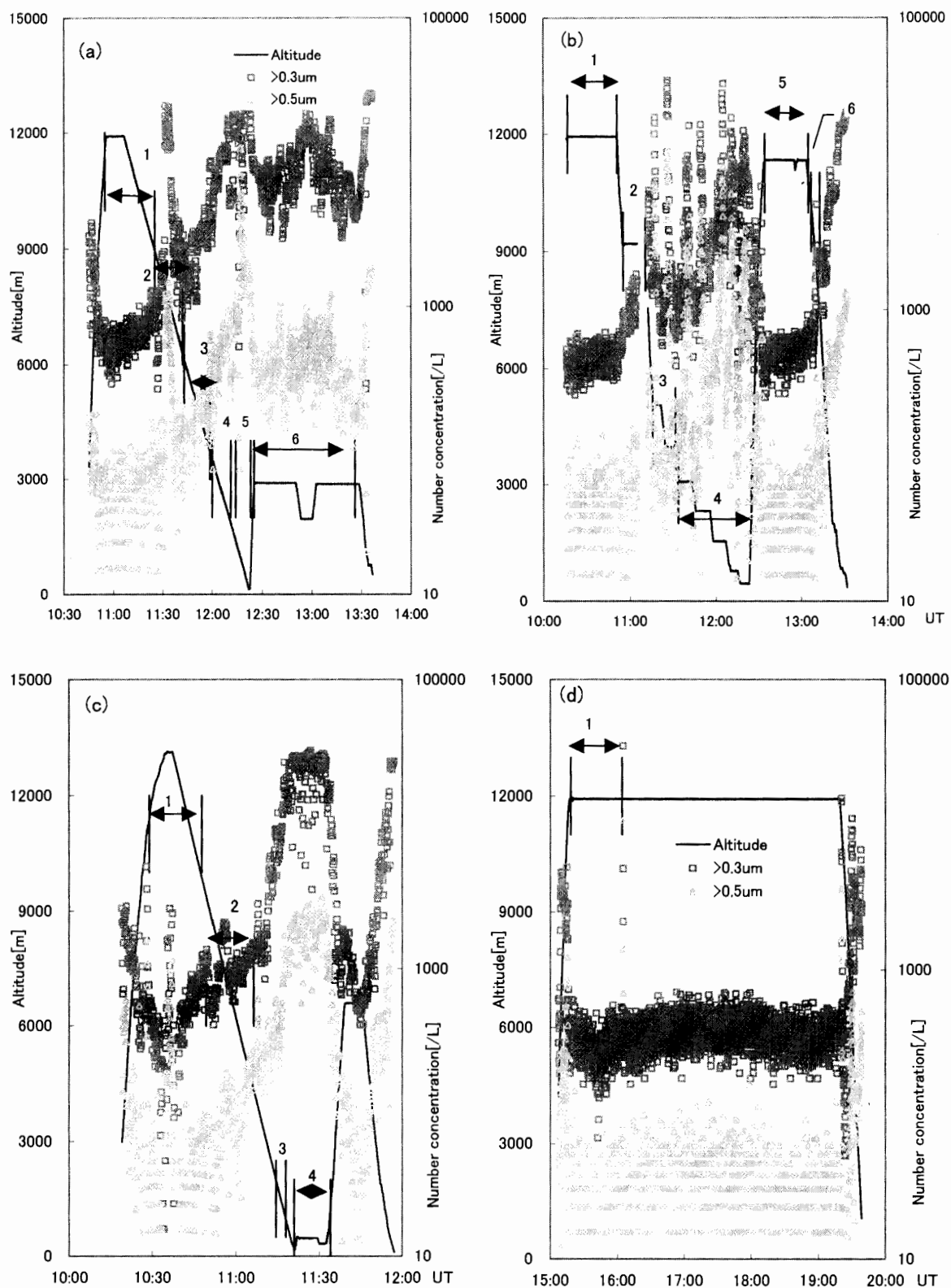


図 2.2. 8 LL(a), 9 LL(b), 10 LL(c), 12 LB(d) March 98 を除き他は図 2.1 に同じ。  
 Fig. 2.2. Same as Fig. 2.1 except 8 LL(a), 9 LL(b), 10 LL(c), 12 LB(d) March 98.

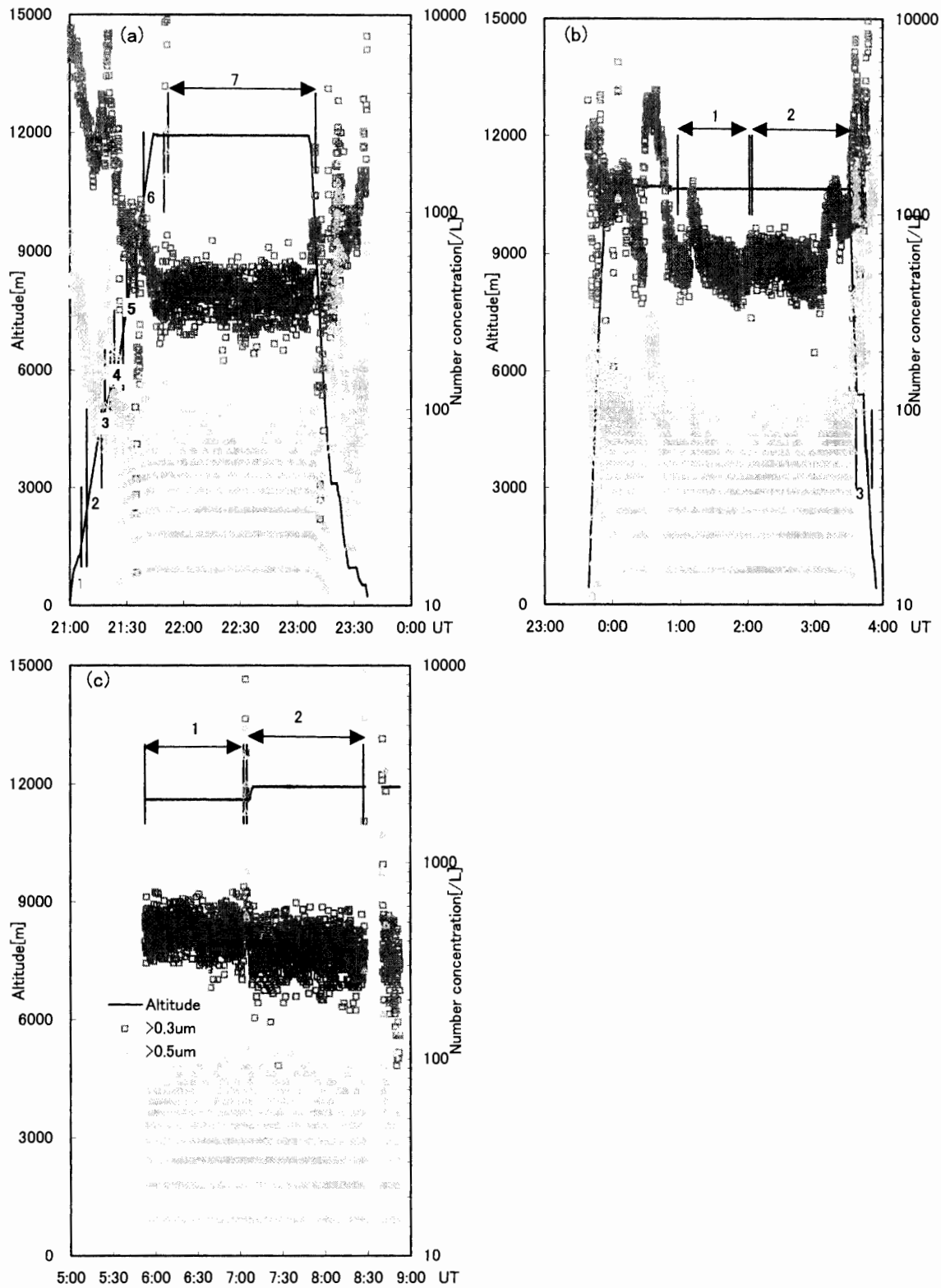


図 2.3. 13 BA(a), 13 AP(b), 14 PN(c) March 98 を除き他は図 2.1 に同じ。  
 Fig. 2.3. Same as Fig. 2.1 except 13 BA(a), 13 AP(b), 14 PN(c) March 98.

かについては翼端に設置し実大気条件下で粒子を観測している FSSP などの結果と比較検討することが必要である。

観測期間全体を通して高度が上昇すると粒子数が減少しており、10000 m 以上の高度では  $0.3\ \mu\text{m}$  以上の粒径を持つ粒子数はほとんど 1000 [個/L] 以下であった。唯一の例外は 3 月 12 日の Anchorage-Petropavlovsk 間で、ここでは  $0.3\ \mu\text{m}$  以上の粒子数が 4 度にわたり 1000 [個/L] を越えた。AAMP 98 の期間カムチャッカ半島では Shivelunch, Kliuchevskoi, Bezymianny, Karymsky などの火山が噴火している。これらの火山から放出されたエアロゾル粒子、ガスが成層圏まで到達したため、他の地域よりも高濃度のエアロゾル粒子が高高度においても観測された可能性が考えられる。

### 3.2. エアロゾル中イオン成分

各フィルターで検出されたすべてのイオン濃度を表 1 に示す。

検出された陽イオンは  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  の 6 種である。これらのイオンは通常、海塩粒子、生物起源、土壌などが起源であると考えられている。たとえば、海水中の  $\text{Na}^+$  イオンに対する各陽イオン濃度比は海塩起源の粒子では  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの重量比はそれぞれ 3.69/30.61, 1.16/30.61 である。 $\text{Mg}^{2+}$  濃度は 2 つのサンプルを除いて海塩の重量比で説明可能である。しかし、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度は場合によっては  $\text{Na}^+$  濃度よりも高く、海塩由来では、説明できなかった。サンプリング高度が 10 km よりも高いことを考慮すると、以下のような発生源が考えられる。① 火山噴火などを含め直接地表から上空に運ばれた鉱物粒子、② 航空機排ガス中に含まれる汚染物質 (Twohy and Grandrud, 1998), ③ 惑星間浮遊物質より形成されている高度 80 km 付近の種々の金属原子層から輸送されてくる物質 (Brownlee, 1985)。

本観測の分析対象が水溶性成分のみであり、この結果だけから  $\text{Ca}^{2+}$  の起源が上のいずれかを結論づけることは困難である。今後同様の観測に際しては、上にあげた 3 つの可能性を判別するのに必要な情報として、各種金属元素の分析、さらに同位体別濃度測定などを行う必要性があると考えられる。

陰イオンでは  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  の 4 種が検出された。このうち  $\text{Cl}^-$  イオンは  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンと同程度かそれ以上の濃度であった。 $\text{Na}^+$  とのイオンバランスがとれ、海塩粒子と推定できるものは 12BA3 のみで、それ以外のサンプルでは  $\text{Na}^+$  イオンが過剰にある場合と  $\text{Cl}^-$  イオンが過剰にある場合の両方があった。前者は海塩由来のエアロゾルが硫酸ミストなどと反応し  $\text{Cl}^-$  イオンが  $\text{HCl}$  ガスとして気化してしまったため、あるいは先に述べた惑星間浮遊物質から生成した  $\text{Na}$  が下方輸送されたためと考えることができる。一方、後者は地表から輸送されたクロロフルオロカーボンガスが成層圏でオゾンと反応して生成した結果の可能性も考えられる。



表 1 AAMP 98 中にフィルター上に捕集されたエアロゾル中イオン濃度。

Table 1. The concentrations of ionic components in aerosol particles collected on filters during AAMP 98.

Filter ID	Date*	Flight**		Altitude[m]		Atmospheric concentration [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]								
		from	to	highest	lowest	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
5NP1	5-Mar	N	→ P	11311	10214	0.23	0.56	0.41	0.18	0.25	0.16	0.07	0.04	0.61
5NP2	6-Mar	N	→ P	12152	11304	0.18	0.64	2.23	0.12	0.19	—***	1.19	0.02	0.37
5NP3	6-Mar	N	→ P	12158	12156	0.85	25.9	8.22	0.77	1.06	—	—	0.10	1.86
6PA1	6-Mar	P	→ A	11114	11110	0.27	6.87	2.41	0.45	0.20	—	—	0.43	0.62
6PA2	6-Mar	P	→ A	11112	11110	0.18	—	—	—	0.46	0.08	0.06	—	0.14
6AB1	6-Mar	A	→ B	11939	11930	0.13	—	—	—	0.18	—	—	—	0.15
6AB2	6-Mar	A	→ B	6753	6130	0.24	3.52	2.33	0.16	0.32	—	—	—	0.09
6AB3	6-Mar	A	→ B	3287	3283	0.09	—	—	—	0.15	—	—	—	0.10
6AB4	6-Mar	A	→ B	2712	698	0.14	—	—	0.15	0.24	—	—	—	0.34
6BL1	6-Mar	B	→ L	11929	11928	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6BL2	6-Mar	B	→ L	11929	11918	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8LL1	8-Mar	L	→ L	11911	8949	—	—	—	0.30	—	—	—	—	—
8LL2	8-Mar	L	→ L	8936	6277	0.08	—	—	—	—	—	—	—	—
8LL3	8-Mar	L	→ L	6101	3730	0.10	—	—	—	—	—	—	—	0.14
8LL4	8-Mar	L	→ L	3536	1839	—	—	—	0.37	—	—	—	—	—
8LL5	8-Mar	L	→ L	1384	624	—	—	—	0.98	—	0.47	—	—	—
8LL6	8-Mar	L	→ L	2900	1950	0.19	0.68	0.26	0.11	0.19	—	0.08	0.01	0.17
9LL1	9-Mar	L	→ L	11931	11927	0.14	—	—	—	—	—	—	—	0.26
9LL2	9-Mar	L	→ L	9197	9150	0.30	—	—	—	—	—	—	—	0.23
9LL3	9-Mar	L	→ L	5199	3739	0.30	—	—	0.62	—	—	—	—	0.49
9LL4	9-Mar	L	→ L	3061	456	0.11	—	—	0.19	—	0.10	—	—	0.04
9LL5	9-Mar	L	→ L	11342	10845	0.23	—	—	—	—	—	—	0.11	1.42
9LL6	9-Mar	L	→ L	10193	7515	0.11	—	—	—	—	—	—	—	0.42
10LL1	10-Mar	L	→ L	13133	9850	0.40	2.06	0.64	0.49	0.50	—	—	1.00	0.92
10LL2	10-Mar	L	→ L	9407	4346	0.40	8.14	3.17	0.67	0.58	—	—	0.06	0.94
10LL3	10-Mar	L	→ L	1991	969	0.46	3.93	3.02	1.17	0.67	—	—	0.16	2.21
10LL4	10-Mar	L	→ L	1247	179	0.10	3.69	1.77	0.71	0.12	0.36	—	—	0.20
12LB1	12-Mar	L	→ B	11996	11925	—	—	—	—	—	—	—	—	0.27
12BA1	12-Mar	B	→ A	2415	1513	0.86	2.39	—	0.57	—	—	—	—	1.25
12BA2	12-Mar	B	→ A	4709	2446	0.13	—	—	—	—	—	—	—	0.14
12BA3	12-Mar	B	→ A	5463	4992	2.80	—	—	—	1.88	—	0.79	—	—
12BA4	12-Mar	B	→ A	6952	5779	0.55	—	—	—	—	—	—	—	—
12BA5	12-Mar	B	→ A	9160	7585	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12BA6	12-Mar	B	→ A	11927	10324	0.43	—	—	—	—	—	—	—	0.65
12BA7	12-Mar	B	→ A	11922	9365	—	—	—	0.10	—	—	—	—	0.14
13AP1	13-Mar	A	→ P	10653	10650	0.15	—	—	—	0.25	—	—	—	0.14
13AP2	13-Mar	A	→ P	10652	10631	0.08	0.46	—	—	0.11	—	—	—	0.13
13AP3	13-Mar	A	→ P	5975	1482	—	—	—	—	—	—	—	—	—
14PN1	14-Mar	P	→ N	11597	11596	—	—	—	—	—	—	—	—	0.16
14PN2	14-Mar	P	→ N	11936	11604	—	—	—	—	0.26	—	0.04	—	—

\*: according to Universal Time

\*\*: abbreviated as follows N:Nagoya; P: Petropavlovsk; A: Anchorage; B: Barrow; L: Longyearbyen

\*\*\*: "—" indicates "not detected"

### 3.3. SO<sub>2</sub> ガス

エアロゾルと同時に SO<sub>2</sub> ガスのサンプリングを行ったが、濃度が測定できたのは以下の 4 サンプルである。フィルターID, 捕集効率とともに大気濃度を示す。6PA4: 3.4 ppbv (62%), 6PA5: ca 2 ppbv (20%), 6AB4: ca 0.4 ppbv (35%), 13AP1: ca 0.4 ppbv (36%)。上空で客室内空気をサンプリングしたものや空港駐機場内でサンプリングしたものは捕集率が 80% 以上あった。このことから大気 SO<sub>2</sub> ガスが測定できなかったのは、濃度が低いことに加え、外気と客室内ディフューザー温度差が大きく試料大気湿度が下がり、捕集効率が低下したためと考えられる。このような条件の中で上記のサンプルで SO<sub>2</sub> ガスが測定できたのは、先に述べたようにカムチャッカ半島で火山活動が活発であったため、SO<sub>2</sub> ガスが放出され高濃度であったためと考えられる。

### 文 献

- Brownlee, D.E. (1985): Cosmic dust: collection and research. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, **13**, 147-173.
- IPCC (1996): *Climate Change 1995*, ed. by J.T. Houghton *et al.* New York, Cambridge University Press, 572 p.
- 太田幸雄 (1990): 大気エアロゾル. 化学総説 (大気の化学), **10**, 123-145.
- Shaw, G.E. and Khalil, M.A.K. (1989): Arctic Haze: The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 4/Part B, ed. by O. Hutzinger. Berlin, Springer, 69-111.
- Shiobara, M., Fujii, Y., Morimoto, S., Asuma, Y., Yamagata, S., Sugawara, S., Inomata, Y., Watanabe, M. and Machida, T. (1999): An overview and preliminary results from the Arctic Airborne Measurement Program 1998 campaign. *Polar Meteorol. Glaciol.*, **13**, 99-110.
- Twohy, C.H. and Grandrud, B.W. (1998): Electron microscope analysis of residual particles from aircraft contrails. *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1359-1362.
- 渡辺征春・岩坂泰信・長谷正博・中田 滉・山形 定・猪股弥生・酒井 哲 (2002): 航空機搭載光散乱式粒子計数器によるエアロゾル粒子数混合比の観測. *南極資料*, **46 (1A)**, 177-229.

(2001 年 4 月 1 日受付; 2001 年 12 月 28 日受理)