

## 大気中の元素状炭素粒子の粒径分布

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2008-01-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 中島, 賢邦, 太田良, 和弘, 鈴木, 款 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.14945/00000389">https://doi.org/10.14945/00000389</a>

## 大気中の元素状炭素粒子の粒径分布

中島賢邦<sup>1</sup>・太田良和弘<sup>2</sup>・鈴木 款<sup>3</sup>

### Size distribution of elemental carbon in the atmosphere

Yoshikuni NAKAJIMA<sup>1</sup>, Kazuhiro OHTARA<sup>2</sup> and Yoshimi SUZUKI<sup>3</sup>

**Abstract** Elemental carbon (EC) is produced by incomplete combustion of fossil fuel and vegetation. In this study, we determined size distribution of EC in the atmosphere. Observation was conducted at Shizuoka Univ., Mizugatsuka Park (the Mt. Fuji), the Mt. Norikura and Shigaraki. Aerosol samples were collected with an Andersen-type high volume air sampler as for the size-range of <1.1  $\mu\text{m}$ , 1.1-2.0  $\mu\text{m}$ , 2.0-3.3  $\mu\text{m}$ , 3.3 - 7.0  $\mu\text{m}$  and >7.0  $\mu\text{m}$  in diameter, respectively. Concentration of EC in <1.1  $\mu\text{m}$ -fraction was the higher than the other fraction on sunny days, suggesting a significant effect of EC in <1.1  $\mu\text{m}$ -fraction on the level of total EC.

Concentration of total EC on foggy days was as same as that of total EC on sunny days at the Mt. Norikura, while concentration of EC in >3.3  $\mu\text{m}$ -fraction on foggy days was higher than that on sunny days. This result implies that EC acts as nuclei of cloud condensation, and its size becomes larger in the clouds compared to the original size. Concentration of EC in <1.1  $\mu\text{m}$ -fraction was remarkably lower on rainy days than those on sunny days, while the difference in the other fractions was relatively small between rainy and sunny days, suggesting EC in <1.1  $\mu\text{m}$ -fraction is dominantly taken into rainwater. Variation of EC in the total and <1.1  $\mu\text{m}$ -fraction was markedly small (10 - 13%) at Midzugatsuka compared to that in the other sites, suggesting that some process would work to keep the level of EC as constant.

**Key Words:** elemental carbon, size distribution, Andersen-type high volume air sampler, fog, rain and daily variation.

#### 緒言

大気中のエアロゾルの1つに炭素質エアロゾルがある。炭素質エアロゾルは有機物粒子、すす粒子、炭酸塩粒子に分けられる。すす粒子は燃焼炉内で燃料油滴が蒸発温度以下の温度で熱分解し、縮重合して生成するもの(cenosphere)や気相状態で燃焼する際に発生するもの(soot)がある。後者は、粒径が0.1-1.0  $\mu\text{m}$ という非常に小さい粒子として発生し(Goldberg 1985)、大気中での滞留時間が長い。この粒子を化学的手法を用いて測定した粒子のことを元素状炭素粒子(elemental

carbon; ECと略す)という。大気中に放出されるECは、工場の燃焼炉、火力発電所あるいは自動車のエンジンなど化石燃料の燃焼に伴う排ガスや、石油化学製品の燃焼及び焼畑、山火事などの植物の燃焼(バイオマスバーニング)といった、主に燃焼に起因した人為起源より発生する粒子であり、その放出量は18 Tg/yrとも言われている(Penner 1994)。

ECは、可視光領域波長の光吸収率が大きい性質を持ち、大気中に放出されると、日射の吸収・散乱に寄与する。地表から放出される赤外線も吸収することから、気候変動に関する政府間パネル、IPCC(1995)はECが地

<sup>1</sup> 静岡大学理学部生物地球環境科学科, 〒422-8529 静岡市大谷836

<sup>2</sup> Department of Biology and Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan

<sup>3</sup> 静岡県環境衛生科学研究所, 〒420-8637 静岡市北安東4丁目27-2

Shizuoka Institute of Environment and Hygiene, 4-27-2 Kita-Ando, Shizuoka, 420-8637 Japan

静岡大学理学部地球科学教室, 〒422-8529 静岡市大谷836

Institute of Geosciences, Shizuoka University, 836 Oya, Shizuoka, 422-8529 Japan

球の温暖化に影響を及ぼすと報告している。また、ECは疎水性であるため、大気中に放出されると凝結核となることや、雨に取り込まれることは考えにくい。しかし、実際には雨水中にECが存在することが報告されている。その原因として考えられることは、1つは化学的性質に関係なく物理的衝突で取り込まれることである。もう1つはECが多孔質構造をもち、吸着性に富んだ粒子であるため、硫酸塩粒子など他の親水性のエアロゾルを吸着(Novakov 2000)、あるいは湿度の高い状態で水分を吸着し、粒子表面を親水性にすることで雲粒を形成する際に雲凝結核となって取り込まれることである(横堀, 1998MS)。

このように、ECは、大気中における諸過程に寄与している。近年アジア地域からのECの放出量の増加が予測されており(Chang & Berner 1999)、地球温暖化への影響が懸念される。加えて、ECの挙動については未だ不確かな部分が多く、放出量の増加による大気環境へ与える影響を考える上で、ECの挙動を探ることは極めて重要なことである。

本研究では、ECの挙動を探るため粒径分布に着目した。ECの大気中での滞留時間あるいは除去過程などは粒径に依存しており(磯野, 1979)、粒径分布はエアロゾルの挙動を探る上で重要な指標の1つであると考えられる。ECは、発生時には非常に小さい粒径であると報告されているが、これまでの研究では数 $\mu\text{m}$ 以上のECも存在していることが報告されている(横堀, 1998MS, Kaneyasu & Murayama 2000)。しかし、そのようなECの粒径の変化がどのようなメカニズムで起こっているかはわかっておらず、ECの粒径分布に関する詳細な研究例が少ないのが現状である。そこで本研究は、ECの粒径分布を調べ、その地域差、時系列変化、気象条件について考察し、大気中におけるECの挙動を明らかにすることを目的として行った。

## 方法

### サンプリング地点

サンプリングは静岡大学、富士山麓水ヶ塚公園、東京大学宇宙線研究所乗鞍観測所、京都大学宇宙電波科学センター信楽MU観測所において行った。サンプリング地点を図1に示した。静岡大学は、静岡市の南東にある有度丘陵西側の斜面に位置し、北側には南アルプスの山々、南側には駿河湾が広がっている。冬は北西方向から南アルプスを越えて乾燥した季節風が卓越する。他の季節は南西方向の海からの湿った風が吹いている。静岡大学周辺は市街地から数km離れているが、近くを東名高速道路が通っており、車の排ガス起源のECが大量に供給されるため、サンプルにも大きく影響を及ぼしていると考えられる。水ヶ塚公園は静岡県裾野市の富士山中腹に位置し、北側に富士山山頂、南側に富士市街地が広がっている。付近には富士山スカイラインと南富士スカイラインが通っているが、普段は自動車の往来が少なく、行楽客の多い時以外は、公園内もレストハウスがある程度で閑散とした場所である。従って、サンプリング地点近辺に人為起源による汚染物質の排出は少なく、その影響は少ないと考えられる。東京大学宇宙線研究所乗鞍観測所は、岐阜県乗鞍岳山頂の剣ヶ峰(標高3026 m)と摩利支天岳の間の谷に位置している。観測地点は森林限界に近いので、背の高い草や木はほとんど見られなかった。乗鞍観測

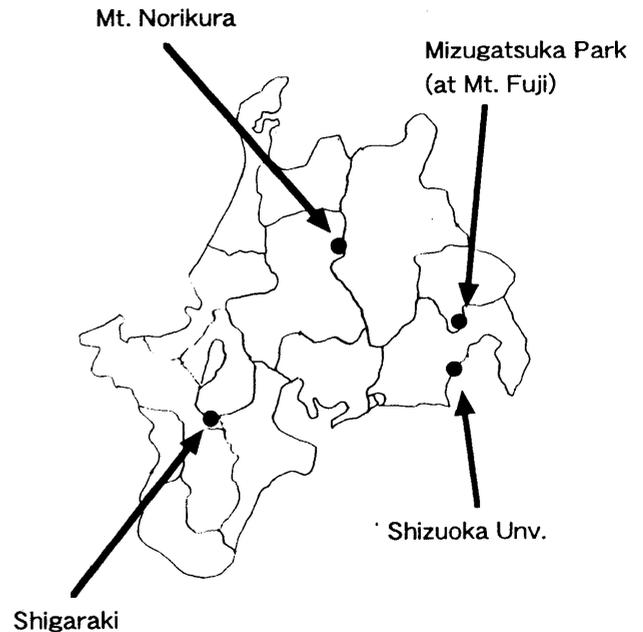


図1 サンプリング地点

Fig. 1 Location of the sampling stations in this study.

所は他の3地点に比べ、人為起源による汚染が非常に少ない非汚染域と言える。京都大学宇宙電波科学センター信楽MU観測所は滋賀県甲賀郡信楽町にある。観測所から1 kmほど離れたところを国道422号線が通っているが、観測所は国道から細い林道を入った小山の上に位置している。付近に民家はほとんどなく、観測所の周囲は高い木々に囲まれている。観測所のある信楽は、3-5月にかけて中国大陸からの黄砂が飛来することが報告されている。

### サンプリング方法

エアロゾルの採取にはアンダーセン型ハイボリュームエアサンプラー(柴田科学器械工業社製HVC-1000A型・AH-600型アンダーセンタイプ)を用い、シリカファイバーフィルター上に採取した。シリカファイバーフィルターは、酸性ガス、硫酸ミストとの反応性がなく、採取サンプルの精密分析に適している。フィルターは予め電気マッフル炉(ADVANTEC社製KM-280)を用いて、500 $^{\circ}\text{C}$ 、1時間で熱処理をし、有機物を除去してからサンプリングに用いた。アンダーセン型ハイボリュームエアサンプラーは、ハイボリュームエアサンプラーにアンダーセン型の分粒装置を装着したもので、捕集部が5段で構成され、最上段から4段目までフィルターホルダーに穴があいており、フィルターにはホルダーの穴に対応して直径5mmの穴が開いている。5段目はバックアップフィルターとなっている。アンダーセン型ハイボリュームエアサンプラーはモーターで空気を吸引し、大気中の粒子を慣性衝突によって捕集し、粒径を7.0 $\mu\text{m}$ 以上、3.3-7.0 $\mu\text{m}$ 、2.0-3.3 $\mu\text{m}$ 、1.1-2.0 $\mu\text{m}$ 、1.1 $\mu\text{m}$ 以下の5つの分級サイズで採取することができる。サンプリングで使用したフィルターは、4段目までが東京ダイレック社製のAHQ-600で、5段目がADVANTEC社製のQR-100である。この機器の特徴は、流量が約566 l/minという大容量で空気を引くことができ、観測地点により異なるが十数時間の稼働で

表 1 静岡における大気中EC濃度.

Table 1 Concentration of EC and its coefficient of variation in the atmosphere at Shizuoka.

Sample	Weather	Concentration of EC( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )					Total
		$>7.0\mu\text{m}$	$3.3-7.0\mu\text{m}$	$2.0-3.3\mu\text{m}$	$1.1-2.0\mu\text{m}$	$<1.1\mu\text{m}$	
12.7,2000	clear	1.09	0.54	0.59	0.86	5.04	8.12
12.9,2000	clear	0.68	0.36	0.35	0.82	3.50	5.71
12.11,2000	clear	0.76	0.39	0.44	0.43	2.47	4.49
12.12,2000	clear	0.49	0.32	0.31	0.49	2.75	4.36
12.13,2000	clear	1.17	0.63	0.77	1.00	5.10	8.66
12.14,2000	clear	1.30	0.64	0.75	1.10	5.63	9.41
12.15,2000	clear	0.87	0.50	0.53	0.80	3.73	6.42
12.17,2000	cloudy	0.54	0.57	0.77	1.09	4.74	7.71
12.18,2000	clear	0.97	1.09	1.07	1.06	4.27	8.46
Average(clear)		0.87	0.56	0.62	0.85	4.13	7.04
Coefficient of variation(clear) <sup>1</sup> (%)		32	41	39	29	27	26

<sup>1</sup>Coefficient of variation=Standard deviation/Average\*100.

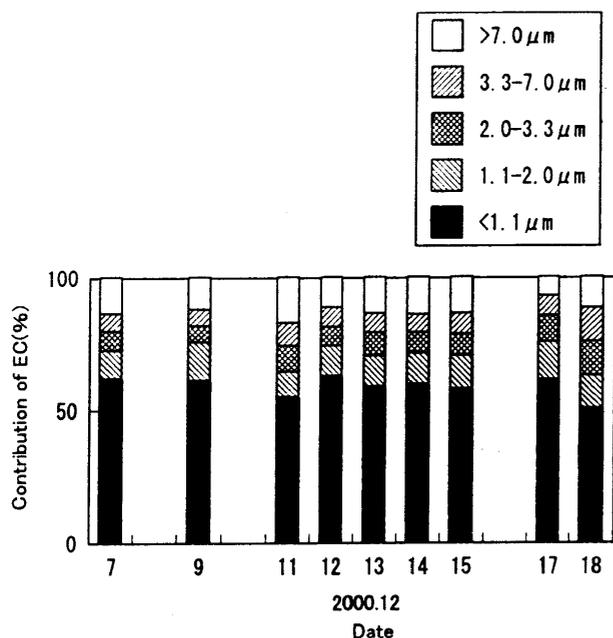


図2 静岡における大気中ECの粒径別の存在比.  
Fig. 2 Ratio of EC concentration in each size fraction to the total collected at Shizuoka.

測定に十分なサンプルを採取することができる。従って、サンプリング時間が比較的短いため、常に変動する大気の状態をより細かく把握することができる。また、フィルターホルダーはシェルター内にあり、雨滴、降下煤塵、地上砂塵は採取されないようになっている。サンプル採取時に天候が霧、雨となった場合は、晴天時のサンプルと比較を行うため、フィルターを交換し、霧時、雨天時のサンプルとして採取を行った。サンプリングしたフィルターは、捕集面を内側にして折りたたみ、チャック付ポリ袋に入れ保存した。

雨水は漏斗を用いて、250 mlのねじ式の蓋つきポリプロピレン製容器に採取した。漏斗は予め10%のアセトンで洗浄し、更に純水500 mlを流して洗浄した。サンプル採取後は容器と蓋の境界にパラフィルムを巻き、

汚染がないようにした。サンプルは採取後直ちに冷暗所で保存した。霧水も同様に、採霧器によって集めた霧水を、漏斗を用いて250 mlのポリプロピレン製容器に移し、直ちに容器にパラフィルムを巻いて、冷暗所で保存した。

また、観測地点の現場大気を把握するため、ポータブル型気象観測ステーション(Phoenix Grant社製Mini-Met03)を用いて気温・相対湿度・風向・風速・雨量・大気圧の測定を行ったが、本研究ではエアロゾルの結果のみを示した。

測定方法

本研究では、ECを測るため有機炭素の除去を横堀(1998MS)を参考にして300℃、1時間で熱処理した。熱処理したサンプルは高感度窒素炭素分析装置(住化分析センター社製SUMIGRAPH NC-90A)により測定した。この装置は、酸化触媒の存在下で酸素循環気流中で試料を完全燃焼させ、窒素成分は窒素ガスに、炭素成分は二酸化炭素に変換し、TCDガスクロマトグラフで検出・定量するものである。測定精度は、±3.0%である。

雨水・霧水中のECは、それぞれ、予め500℃、1時間の熱処理を行ったガラスファイバーフィルター(ADVANTEC製GF-75)に試水200 mlを吸引ろ過して粒子を捕集した後、測定前に300℃、1時間の熱処理を行い、大気中のECと同様に高感度窒素炭素分析装置で測定した。

結果

晴天時の静岡大学における大気中EC濃度

2000年12月の静岡大学における粒径別のECの濃度を表1に、各粒径のECの割合を図2にそれぞれ示した。静岡では、1.1 μm以上の各粒径の平均濃度が1 μg C/m<sup>3</sup>以下であったのに対し、1.1 μm以下の粒径の平均濃度は4.13 μg C/m<sup>3</sup>と他の粒径に比べ高い値を示した(表1)。期間中の日変動の指標として変動係数(観測期間中の平均濃度に対する偏差)を比較すると、全EC濃度の変動係数が26%であるのに対して各粒径では27-41%になり(表1)、各粒径中のEC濃度は全EC濃度の変動とほぼ同じ幅で変化していたことがわかった。各

表2 水ヶ塚における大気中EC濃度及び、雨・霧時の濃度変化率。

Table 2 Concentration of EC, its coefficient of variation and the rate of the difference between rainy (or foggy) and sunny days in the atmosphere at Mizugatsuka.

Sample		Concentration of EC( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )					Total
Sampling date	Weather	$>7.0\mu\text{m}$	$3.3-7.0\mu\text{m}$	$2.0-3.3\mu\text{m}$	$1.1-2.0\mu\text{m}$	$<1.1\mu\text{m}$	
7.13,2000	- <sup>2</sup>	0.97	0.79	0.81	0.76	3.37	6.70
7.14,2000	-	0.70	0.69	0.63	0.91	3.03	5.97
7.15,2000	-	0.40	0.46	0.84	1.18	2.60	5.48
7.16,2000	clear	0.67	0.52	0.65	1.05	4.18	7.07
7.17,2000	clear	0.61	0.62	0.77	1.64	3.47	7.11
7.18,2000	cloudy	0.48	0.41	0.78	0.94	3.62	6.23
Average(clear)		0.64	0.58	0.75	1.08	3.38	6.43
Coefficient of variation(clear) <sup>1</sup> (%)		31	25	11	28	16	10
6.26,2001	cloudy	1.25	1.17	1.36	1.74	3.86	9.39
6.27,2001	clear	1.80	1.42	1.59	1.63	2.98	9.42
6.28,2001	clear	2.04	1.78	1.87	2.13	3.91	11.7
6.30,2001	rain	1.60	1.01	0.88	1.03	1.22	5.74
7.1,2001	clear	2.68	1.74	1.70	1.53	4.20	11.8
Average(Clear)		1.94	1.53	1.63	1.76	3.74	10.6
Coefficient of variation(clear) <sup>1</sup> (%)		31	19	13	15	14	13
Rain		1.60	1.01	0.88	1.03	1.22	5.74
Rate of the difference(%) <sup>3</sup>		-18	-34	-46	-41	-67	-46

<sup>1</sup>Coefficient of variation=Standard deviation/Average\*100.

<sup>2</sup>-; Clear or cloudy.

<sup>3</sup>Rate of the difference in rain=(Average(rain)-Average(clear))/Average(clear)\*

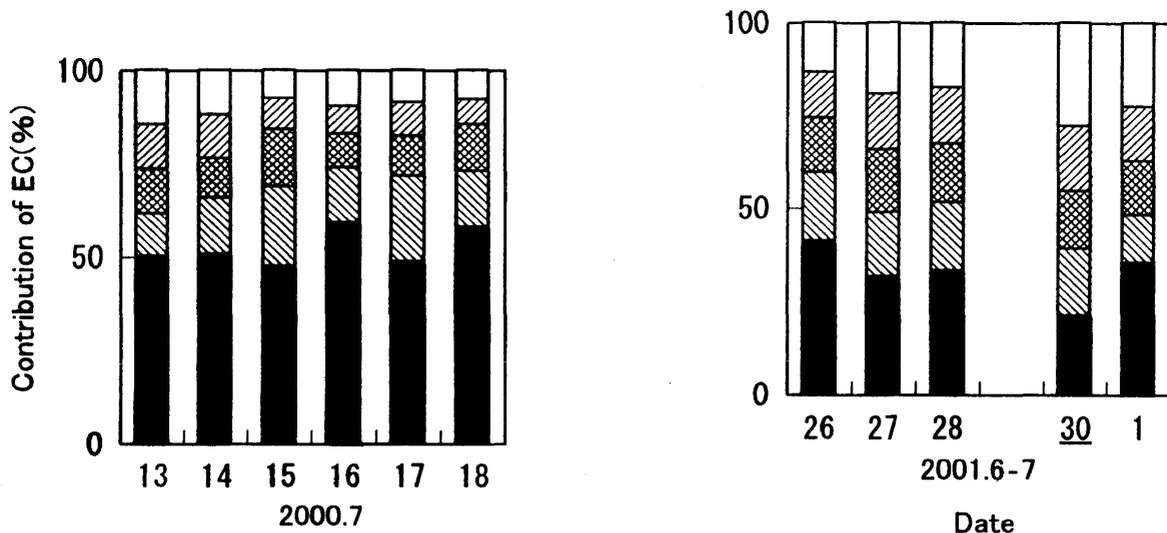


図3 水ヶ塚における大気中ECの粒径別の存在比。下線は雨天時を示す。

Fig. 3 Ratio of EC concentration in each size fraction to the total collected at Mizugatsuka. Dates in letters with underline: rainy day.

粒径のEC濃度が全EC濃度に占める割合についてみると(第2図),  $1.1\mu\text{m}$ 以下の濃度は全EC濃度に対して常に50%以上を占めており, 全ECにおいて $1.1\mu\text{m}$ 以下のECが重要であることが示された。

水ヶ塚公園における大気中EC濃度

水ヶ塚公園における2000年6月と2001年6-7月の観測結果を表2と図3に示した。各粒径の平均濃度についてみると, 全EC濃度が2000年に $6.43\mu\text{g C}/\text{m}^3$ , 2001年に $10.6\mu\text{g C}/\text{m}^3$ であるのに対し,  $1.1\mu\text{m}$ 以下の濃度はそれぞれ $3.38\mu\text{g C}/\text{m}^3$ ,  $3.74\mu\text{g C}/\text{m}^3$ と他の粒径の濃度に比べても比較的高い値を示した(表2)。 $1.1$

表3 乗鞍における大気中EC濃度及び、雨・霧時の濃度変化率。

Table 3 Concentration of EC, its coefficient of variation and the rate of the difference between rainy (or foggy) and sunny days in the atmosphere at the Mt. Norikura.

Sample	Weather	Concentration of EC( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )					Total
		$>7.0\mu\text{m}$	$3.3-7.0\mu\text{m}$	$2.0-3.3\mu\text{m}$	$1.1-2.0\mu\text{m}$	$<1.1\mu\text{m}$	
8.22,2000	cloudy	0.21	0.25	0.32	0.51	0.71	2.01
8.23,2000	fog	1.01	0.39	0.05	0.03	0.45	1.92
8.24,2000	clear	0.25	0.18	0.25	0.52	1.12	2.32
8.25,2000	clear	0.52	0.49	0.65	0.99	2.47	5.11
8.26,2000	clear	0.19	0.26	0.25	0.58	1.44	2.73
Average(Clear)		0.29	0.29	0.37	0.65	1.44	3.04
Coefficient of variation(clear) <sup>1</sup> (%)		51	46	51	36	52	46
Fog		1.01	0.39	0.05	0.03	0.45	1.92
Rate of the difference(%) <sup>2</sup>		243	33	-87	-96	-69	-37
9.12,2000	rain	0.19	0.03	0.15	0.05	0.27	0.69
9.13,2000	clear	0.28	0.33	0.37	0.57	1.27	2.83
9.14,2000	clear	0.32	0.20	0.38	0.32	0.81	2.03
9.15,2000	clear	0.51	0.34	0.48	0.75	2.02	4.10
9.16,2000	rain	0.48	0.30	0.12	0.16	0.18	1.24
Average(clear)		0.37	0.29	0.41	0.55	1.37	2.99
Coefficient of variation(clear) <sup>1</sup> (%)		34	28	14	39	44	35
Average(rain)		0.34	0.16	0.13	0.11	0.22	0.97
Rate of the difference(%) <sup>2</sup>		-9	-43	-67	-80	-84	-68
9.13,2001	clear	0.27	0.02	0.08	0.06	0.35	0.78
9.15,2001	fog	0.28	0.12	0.10	0.03	0.08	0.61
9.16,2001	cloudy	0.74	0.38	0.36	0.38	0.36	2.22
Average(Clear)		0.51	0.20	0.22	0.22	0.36	1.50
Fog		0.28	0.12	0.10	0.03	0.08	0.61
Rate of the difference(%) <sup>2</sup>		-44	-40	-55	-87	-76	-59

<sup>1</sup>Coefficient of variation=Standard deviation/Average\*100.

<sup>2</sup>Rate of the difference=(Average(rain or fog)-Average(clear))/Average(clear)\*100.

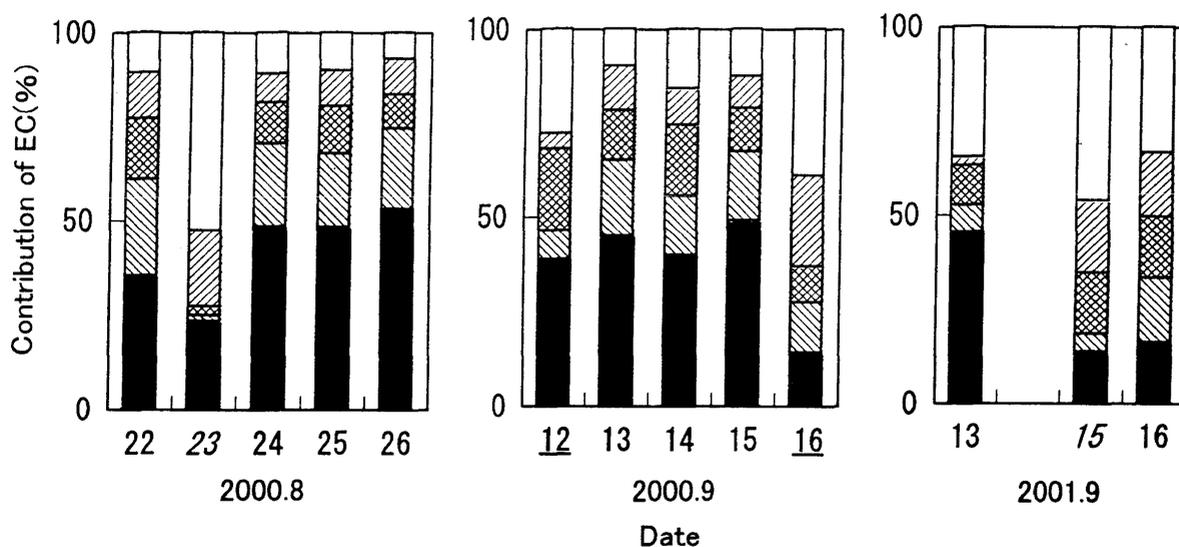


図4 乗鞍における大気中ECの粒径別の存在比。イタリックは霧時、下線は雨天時を示す。

Fig. 4 Ratio of EC concentration in each size fraction to the total collected at the Mt. Norikura. Dates in italic letters: foggy day, dates in letters with underline: rainy day.

表4 信楽における大気中EC濃度及び、雨天時の濃度変化率。

Table 4 Concentration of EC, its coefficient of variation and the rate of the difference between rainy and sunny days in the atmosphere at Shigaraki.

Sample		Concentration of EC ( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )					Total
Sampling date	Weather	>7.0 $\mu\text{m}$	3.3-7.0 $\mu\text{m}$	2.0-3.3 $\mu\text{m}$	1.1-2.0 $\mu\text{m}$	<1.1 $\mu\text{m}$	
5.14,2001	clear	1.25	0.59	0.73	0.81	3.29	6.66
5.15,2001	clear	0.70	0.64	0.45	0.66	2.12	4.56
5.16,2001	clear	2.01	1.24	0.72	0.64	3.16	7.78
5.18,2001	clear	1.88	1.01	0.69	0.82	2.99	7.38
5.19,2001	clear	1.47	0.91	0.76	0.75	2.09	5.97
5.20,2001	clear	1.58	0.89	0.79	0.79	2.41	6.47
5.21,2001	cloudy	1.77	1.60	2.03	1.37	3.13	9.89
5.22,2001	rain	0.40	0.19	0.18	0.31	0.96	2.04
5.23,2001	rain	1.02	1.20	1.00	1.16	0.92	5.31
Average(clear)		1.52	0.98	0.88	0.83	2.74	6.96
Coefficient of variation(clear) <sup>1</sup> (%)		29	36	59	29	19	24
Average(rain)		0.71	0.70	0.59	0.74	0.94	3.68
Rate of the difference(%) <sup>2</sup>		-53	-29	-33	-11	-66	-47

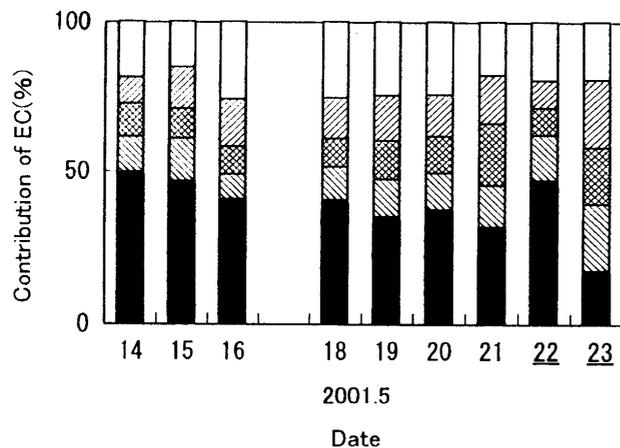
<sup>1</sup>Coefficient of variation=Standard deviation/Average\*100.<sup>2</sup>Rate of the difference in rain=(Average(rain)-Average(clear))/Average(clear)\*100.

図5 信楽における大気中ECの粒径別の存在比。下線は雨天時を示す。

Fig. 5 Ratio of EC concentration in each size fraction to the total collected at Shigaraki. Dates in letters with underline: rainy day.

$\mu\text{m}$ 以下のECが全濃度に占める割合が50%を超える日がほとんどであり(図3), 静岡の観測結果と同じ傾向が確認された。日変動については2000年と2001年で似た傾向を示し, 全ECと1.1  $\mu\text{m}$ 以下で変動係数がそれぞれ10 - 13%, 16 - 14%と近い値になった(表2)。この値は2.0-3.0  $\mu\text{m}$ を除いた他の粒径中のECの変動係数(15-31%)に比べて低かった。これに対して, 2.0-3.0  $\mu\text{m}$ の変動係数は11-13%で, 全ECおよび1.1  $\mu\text{m}$ 以下に近かった。また, 2000年と2001年では平均濃度は全ECおよび何れの粒径とも2001年の方が高かった。しかし, その違いは粒径により異なり, 他の粒径の平均濃度が約60%異なるのに対して全ECと1.1  $\mu\text{m}$ 以下および2.0-3.0  $\mu\text{m}$ では約10-30%の違いしかなく, この傾向は各年における変動係数の傾向とも一致した。年による値の違いに関しては1.1  $\mu\text{m}$ 以下が10%であり,

極めて小さかった。1.1  $\mu\text{m}$ 以下のECの割合は2000年では約50%以上あったが, 2001年では32-41%と低かった(図3)。

2001年6月30日には午前中に雨が降り, 午後は霧が発生するという気象条件のサンプルを採取することができた。この日の濃度は各粒径において晴天時の平均濃度(1.53-10.6  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )より低い値(0.88-5.74  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )を示した(表2)。晴天または曇天時に対する霧時の各粒径中のECの変化率は18-67%であり, 特に1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径で大きな変化(67%)を示した。また, 霧時には1.1  $\mu\text{m}$ 以下のECの割合が21%と, 晴天または曇天時に比べて低くなった(図3)。

#### 乗鞍岳における大気中EC濃度

2000年8月, 9月および2001年9月の乗鞍岳における観測結果を表3と図4に示した。晴天時の全ECの平均濃度は3.04  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ であった。8月25日の濃度が5.11  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ という値であったのを除くと全て4  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ 以下であった。各粒径の濃度を見ると今回も1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径が他の粒径の濃度(0.20 - 0.65  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )に比べ高い(0.36 - 1.44  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )傾向が見られたが, 静岡(4.13  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ ), 水ヶ塚(3.38-3.74  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )ほど顕著でなかった。また, 1.1  $\mu\text{m}$ 以下のECが全ECに占める割合は晴天または曇天時で16-53%と大きく変動していた(図4)。日変動については, 2001年9月の晴天時または曇天時が合計で2回しかなかったために変動係数を算出できなかったが, 2000年8月と9月の結果から乗鞍岳でも1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径濃度の変動係数が44-52%と他の粒径(14-51%)に比べて大きい傾向を示すことが明らかになった(表3)。各粒径のEC濃度は2000年8月と9月でほぼ同じ値(8月; 0.29-3.04  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ , 9月; 0.29-2.99  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )を示したが, 2001年9月の値は0.20-1.50  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ と低くなる傾向を示した。この傾向は全EC濃度において特に顕著で2001年9月の値は2000年の値の約半分であった(表3)。しかし, 7.0  $\mu\text{m}$ 以上の粒径のEC濃度は2000年で0.29-0.37  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$

C/m<sup>3</sup>だったのに対し、2001年9月には0.51 μg C/m<sup>3</sup>で唯一増加していた。

2000年8月23日と2001年9月15日には霧時のサンプルを採取することができた。2001年9月の観測期間中は霧が出ている状態が多かったが、サンプリングが可能な時間帯に霧が発生していた時間は短く、サンプルとして採取できたのは15日のサンプルのみであった。霧時の両試料共、1.1 μm以下の粒径のECの割合は17-23%で、晴天または曇天時の16-53%に比べて低かった。

2000年9月には12日に11.8 mm、16日には21.8 mmの降雨が観測され、雨天時のサンプルを採取することができた。2000年9月の晴天時と雨天時で各粒径毎に平均EC濃度を比較すると、何れの粒径でも雨天時(0.11 - 0.34 μg C/m<sup>3</sup>)は晴天時(0.29 - 1.37 μg C/m<sup>3</sup>)に比べて低かった(表3)。晴天または曇天時に対する雨天時のEC濃度の変化率は1.1 μm以下の粒径で最大の84%を示し、粒径が大きくなるほど減少率が小さくなる傾向が見られた。その結果、雨天時に1.1 μm以下の粒径のEC濃度が全EC濃度に占める割合は22%となり、それに対して7.0 μm以上の粒径のECの割合が高くなった(図4)。

15日の霧時のサンプルは、全EC濃度が0.61 μgC/m<sup>3</sup>であった。粒径別EC濃度を見ると、粒径が大きい方で濃度が高い。その結果、7.0 μm以上の粒径濃度が全EC濃度に占める割合が他の晴天時に比べ非常に高くなった(図4)。

信楽における大気中EC濃度

2001年5月の信楽における観測結果を表4と図5に示した。期間中22日と23日に雨が観測された。期間中の晴天または曇天時の全EC濃度の平均は、6.96 μg C/m<sup>3</sup>で、変動係数は24%に相当した(表4)。これまでのサンプルでは1.1 μm以下の粒径でEC濃度の変動が顕著であったが、2001年5月の信楽では1.1 μm以下の粒径では変動係数は19%であり、他の粒径の変動係数(29 - 59%)に比べて小さかった。1.1 μm以下の粒径のECの割合は32 - 49%(表4)で、他の観測地点における値に近く、1.1 μm以下の粒径のECがEC全体で主要な画分であることを示している。

22日と23日の値から、同じ雨天時でも全EC濃度が2倍以上異なることが判った。しかし、1.1 μm以下の粒径のEC濃度はそれぞれ0.92、0.96 μg C/m<sup>3</sup>で極めて近い値だった。この傾向は他の粒径には見られず、22日と23日で各粒径のEC濃度は最大で1桁異なっていた。

雨水・霧水中の元素状炭素粒子濃度

信楽において2001年5月22と23日に雨が、水ヶ塚において2001年6月30日に雨と霧が観測され、それぞれ雨水と霧水のサンプルを採取した。図6に信楽の雨水の結果を、図7に水ヶ塚の霧の結果を示した。22日の降雨は断続的であったが、23日の未明に一度止み、その後再び降り始め23日の正午まで続いた。雨水中の元素状炭素粒子の濃度は22日の降り始めから徐々に減少し、その後ほぼ100-200 μg C/Lの間で推移した。しかし、23日の未明からはさらに減少を続け、23日の雨水中の平均EC濃度は25.2 μg C/Lになった。水ヶ塚の2001年6月30日では、雨水中の濃度は降り始めから降り終わりまでに253.2-83.3 μg C/Lまで減少した(図7)。その後、霧が発生したが、霧水中の濃度は103.6-206.3 μg C/Lへ増加した(図7)。信楽、水ヶ塚どちらの雨

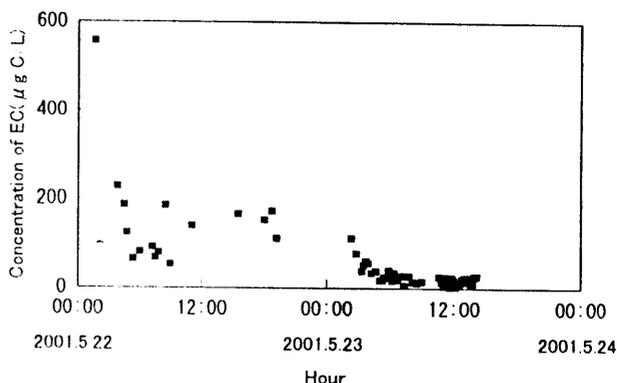


図6 2001年5月の信楽における雨水中EC濃度。  
Fig. 6 Concentration of EC in rainwater in May, 2001 at Shigaraki.

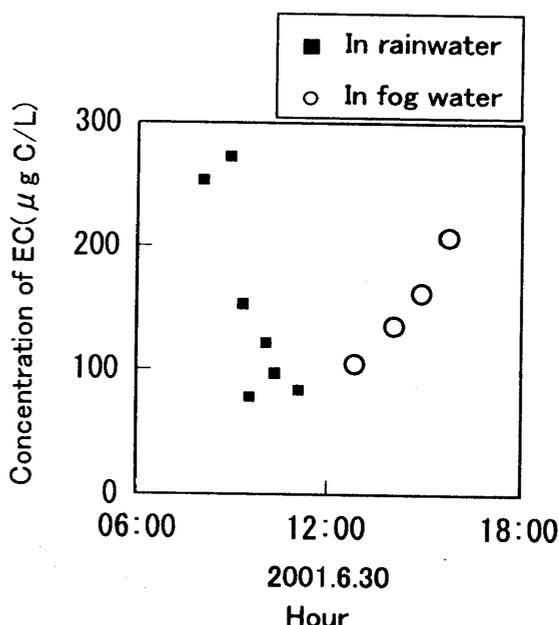


図7 2001年6月30日の水ヶ塚における雨水中及び霧水中EC濃度。  
Fig. 7 Concentration of EC in rainwater and fog water on 30 June, 2001 at Mizugatsuka.

天時の試料でも共通して降り始めからECの濃度が減少する傾向があった(図6、図7)が、雨水中のEC濃度はゼロにはならず、降り終りの間際まで検出できた。

考察

雨天時、霧時の大気中ECの粒径分布

乗鞍における2000年8月23日の霧時のサンプルでは、晴天時と比べて全EC濃度にあまり違いがなかったが、7.0 μm以上の粒径に明らかな濃度の増加と2.0-3.3 μm、1.1-2.0 μm、1.1 μm以下の各粒径に濃度の減少が見られた(表3)。その結果、全ECに占める7.0 μm以上の粒径中のEC割合が晴天または曇天時に比べて顕著に高くなった(図4)。同じ乗鞍における2000年9月12日と16日の雨天時のサンプルや、2001年9月15日の霧時のサンプルでも7.0 μm以上の粒径中のECの割合が晴天または曇天時に比べて高くなった(図4)。乗鞍における2000年9月12、16日及び、信楽における2001年

表5 <1.1 $\mu\text{m}$ と全画分のEC濃度及びその変動係数の観測地点による比較Table 5 Comparison of averaged EC concentration and its coefficient of variation in < 1.1  $\mu\text{m}$  and total fractions among the sampling stations.

Sampling station	<1.1 $\mu\text{m}$		Total fraction <sup>1</sup>	
	Concentration of EC ( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )	Coefficient of variation (%)	Concentration of EC ( $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ )	Coefficient of variation (%)
Shizuoka	4.13	27	7.04	27
Mizugatuka <sup>2</sup>	3.38-3.74	14-16	6.43-10.6	10-13
Norikura <sup>2</sup>	0.36-1.44	45-52	1.50-3.04	35-46
Shigaraki	2.74	19	6.96	24

<sup>1</sup>Total five fractions from <1.1  $\mu\text{m}$  to >7.0  $\mu\text{m}$ .<sup>2</sup>It is noted in order of low average between 2000 and 2001.

5月22, 23日の雨天時のサンプルでは, 全EC濃度が減少し, 各粒径のEC濃度とも減少傾向にあったが, 中でも1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径における濃度の減少が顕著であった. 大気中に放出されたエアロゾルの除去機構として凝結核として働き雲粒として取り込まれる過程 (rain out)や, 雨粒による取り込み(wash out)があり, 凝結核としての取り込みは0.1-1.0  $\mu\text{m}$ , 雨による取り込みは1.0  $\mu\text{m}$ 以上の巨大粒子に対して作用すると報告されている(磯野, 1979). 本研究の結果は, 雨天時と霧時に1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径のECが優先的に除去されることを示しており, ECがまず凝結核として働き, その後雨粒に取り込まれたことを示唆している. ECは疎水性であるが多孔質構造で吸着力に優れているので, 直接または他の親水性粒子を介して水分を吸着して表面を親水性化し, これにより水分の吸着をさらに促進して凝結核として働くのではないかと考えられる. 雨天時および霧時に大型粒子中のECの割合が高くなった現象は, この親水性化のプロセスによりECの見かけの粒径が本来の粒径よりも大きくなったことを示唆している.

晴天時における大気中EC濃度とその日変動の観測地点による比較

表5に各測定期間中の晴天または曇天時における大気中EC濃度の平均値とその変動係数の最大値と最小値を, 1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径と全ECについて観測地点毎にまとめて示した. 全ECの平均値は静岡大学が7.04  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ , 水ヶ塚が6.43-10.6  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ , 信楽が6.96  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ で高い値を示したのに対し, 乗鞍では1.50-3.04  $\mu\text{g C}/\text{m}^3$ で低い値を示した. この傾向は1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径についても見られた(表6). これまで多くの論文で述べられてきたように, 本研究においても静岡のように発生源とされる都市域では濃度が高く, 発生源から離れた乗鞍では濃度が低くなる傾向が確認された. しかし今回の結果では, 水ヶ塚の観測期間が観光シーズンに重なったため車の出入りが多く, 都市部からやや離れた地域であったにもかかわらず結果的に都市部の平均値に近い値となった.

1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径に比べて全ECの濃度は年により大きく異なる傾向にあったが, 変動係数は全EC, 1.1  $\mu\text{m}$ 以下の粒径共に2000年, 2001年とも比較的似通った値になった(表2, 表3, 表6).

## 謝辞

静岡大学理学部の和田秀樹教授, 宗林留美博士には, 原稿に対する適切なコメントを頂き, 心より感謝の意を示す. 本研究を行うにあたり静岡県環境衛生研究所の職員の方々, 東京大学宇宙線研究所乗鞍観測所の職員の方々, 京都大学宇宙電波研究センター信楽MU観測所の職員の方々並びに, 共同研究で参加して頂いた名古屋大学の岩坂泰信先生, 長田和雄先生, 京都大学の堀口光章先生には, 観測時に多岐にわたり御協力を頂き, 感謝の意を表す.

また, 静岡大学鈴木研究室の桃谷辰也氏, 夏目崇匡氏, 小坂敏之氏, 森田理絵さんにも御協力を頂き, 深く感謝の意を表す.

## 引用文献

- Chang S. & Berner R. A. (1999), Coal weathering and the geochemical carbon cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 3301-3310.
- Goldberg E. D. (1985), Black carbon in the environment. John Wiley & Sons, New York, 1-198.
- 磯野謙治 (1979), 大気汚染物質の動態. 東京大学出版会, 東京, 257p.
- Kaneyasu & Murayama (2000), High concentrations of black carbon over middle latitudes in the North Pacific Ocean. *Journal of geophysical research*, **105**, 19881-19890.
- 気象庁編 (1995), 地球温暖化の実態と見通し(IPCC第二次報告書). 大蔵省印刷局, 東京, 598p.
- 三崎方朗 (1992), 微粒子が地球を変える. 中央公論社, 東京, 202p.
- 桃谷辰也 (2001MS), 山岳域における大気中エアロゾルの化学成分の挙動. 静岡大学理学部修士論文, 1-110.
- Novakov T. (2000), Shipboard measurements of concentrations and properties of carbonaceous aerosols during ACE-2. *Tellus*, **52B**, 228-238.
- Penner J. E. (1994), Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: black and organic carbon. *Aerosol forcing of climate*, **5**, 91-108.
- Wagner H. G. G. (1978), Soot formation in combustion. *Seventeenth Symposium on Combustion*. The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 3-19.
- 横堀尚之 (1998MS), 大気・降水中の炭素質エアロゾルの動態. 静岡大学理学部修士論文, 145p.