

電子顕微鏡と Isopiestic 法とを併用した Chlorinity 10^{-13} gr 以下の 水溶性凝結核の測定

黒 岩 大 助*

1. はし が き

われわれは大気中の霧粒、とくに毎夏、北海道東部海岸に出現する海霧について、その一粒一粒のなかに含まれている凝結核を電子顕微鏡で研究してきた^{1),2),3),4)}。

電子顕微鏡の試料支持台に張ったコロゾオン膜の上に天然の霧粒を附着させ、それを静かに蒸発させたあとの残渣を電子顕微鏡で調べてみると、いろいろな物質が見出される。ところで問題は、まづ第1にこれらの核物質はいかなる組成と起源をもつものであるかをきめること、第2にはこれらの核の大きさ、とくにその質量は何grであるかを見積ることである。電子顕微鏡でみられる核の形態は非常に千差万別であって、核の写真だけからその組成や起源を正確に判定することはむずかしいが、適当な手段を講ずることにより、凝結核を大別して海塩核、燃焼核、土壌核の3つに分類することができた。すなわち、凝結核のうえに人工的に水蒸気を凝結させ、その前後の電子顕微鏡写真の変化から核が水溶性であるか否かを判定したり、核の電子廻折写真の解析や、マイクロマニプレーションによって核に適当な試薬を反応させ、その前後の形の変化を電子顕微鏡で調べるなどの手段がとられてきた。しかし、第2の核の大きさ、とくにその質量を見積る方法については、電子顕微鏡写真だけではほとんど不可能であった。われわれはこれまで凝結核の大きさとして電子顕微鏡写真にとった核の外径を実測し、その大きさと定義してきた。しかし、これは全く便宜的なものであって核の大きさをだいたいの目安をあてるにすぎない。

しかし、凝結核はそれが海塩核であれ、燃焼核であれ、また水にとけない固体の核であっても、大気中の水蒸気を凝結させる能力、すなわち吸湿能力さえあれば active な凝結核として働きうる。それゆえ、天然の核の水蒸気圧力降下を適当な条件のもとで実測しそれと等しい vapor pressure lowering を与える既知物質の水

溶液、たとえば海水とか稀硫酸とかの溶液と比較して、天然の核の activity を表現することが考えられる。A. H. Woodcock et al⁵⁾はガラス板に空気中の凝結核を附着させ、一定の水蒸気圧力のもとで、もとの核のうえに形成されてゆく液滴の大きさを測り、核が海塩核であると仮定したときの質量を“chlorinity”で表現することを試みた。この方法を“isopiestic”法という。この方法は、光学顕微鏡で核のうえに成長してゆく水滴の大きさを測るのであるから光学顕微鏡の分解能と収差による誤差のため水滴の直径が 1μ 以下になった場合は測定が困難になる。すなわち、chlorinity にして質量が約 10^{-13} gr 以下の核は測定がむづかしい。それゆえ Woodcock はこの方法を chlorinity が 10^{-12} gr 以上の大きさを持つ巨大な吸湿性粒子についてのみ応用したのである。

これに反し、海霧や一般の霧の凝結核は通常 10^{-12} gr よりもずっと小さい質量をもつものと想像される。実際、採集してきた天然の霧の凝結核を相対湿度（以下 R.H. と書く）100%の環境に長時間放置しておいてもそのうえに形成されてゆく水滴の大きさはせいぜい $2\sim 3\mu$ にすぎないものが多い。また、R.H. を 95~90%に下げると水滴の直径は一そう小さくなってほとんどその存在の確認さえむずかしくなってしまう。これは、その chlorinity が 10^{-13} gr 以下の小さな核であることを意味している。しかし、電子顕微鏡をつかうとこのような小さな核でもその大きさを測定することはきわめて容易である。水溶性の凝結核は霧粒の蒸発にともなってコロゾオン膜のうえに一定の大きさの残渣をのこす。この残渣の大きさはもとの核の質量に大体比例するであろう。それゆえ、あらかじめ、天然の霧核のなかで isopiestic 法でその chlorinity が測定できる程度の大きな核をえらび、その chlorinity と、それを電子顕微鏡でみたときの核残渣の膜面での拡がりの大きさととの関係を求めておけば、この関係をつかって逆に、電子顕微鏡で測られた核の大きさからその当価な chlorinity が推定できるわけ

* 北大、低温科学研究所

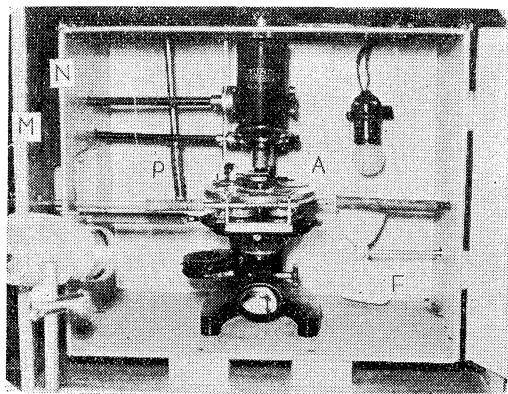
である。この報告は、電子顕微鏡でなければ検出することのできない小さな、一般の霧の凝結核の chlorinity をこのような考えのもとに測定してみた結果の概要である。

2. 実験装置

isopiestic 法で凝結核の chlorinity を測る方法は、A. H. Woodcock と M. Gifford の論文にくわくでているので、ここではその詳細はくりかえさないが、その原理を簡単にのべると次のとおりである。

既知濃度の稀硫酸を入れた容器のなかの空間に試料を密封し、温度を一定に保って長時間放置する。凝結核のうえには水滴が形成されてゆくが、その直径は、水滴の水蒸気圧力が容器の空気のそれと釣り合ったところで平衡する。顕微鏡でその直径を測って容積を求める。(液滴が十数ミクロン以下の場合にはコロジオン膜のうえでも大体半球とみなされる) この液滴は、とけこんだ核物質の化学的組成は不明であるが、ともかく、その温度での容器のなかに入れてある。稀硫酸と等しい蒸気圧をもっている。与えられた温度での一定濃度の稀硫酸の蒸気圧はわかっているので、これと等しい蒸気圧力をもつ海水の濃度を求めると、核が海塩であると仮定したときの chlorinity に換算することができるのである。

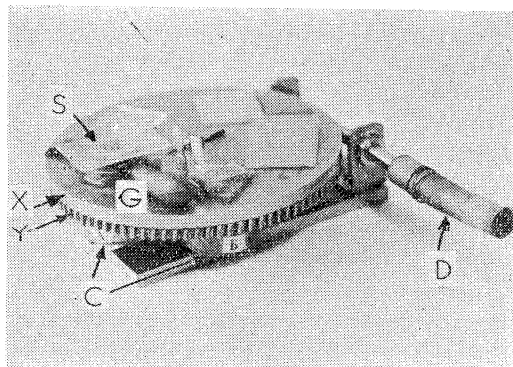
第1図は、筆者の使用した恒温、恒温槽の外観である。図で、M はブリキ板を内張りした恒温槽の外箱、N は外箱の内壁から 4 cm の空隙をおいて支持された金属



第1図 isopiestic 法による凝結核の蒸気圧測定装置

製の内箱で、このなかに顕微鏡と恒温槽がおさまられている。ヒーターは N の外側をとりまいて張っており N 全体が一様な温度にあたたまるように工夫されている。P は温度調節器、F は攪拌器である。顕微鏡の載物台にの

せてある A が恒温槽であってその外観が第2図に示されている。恒温槽は5段階に湿度を切替えることができ

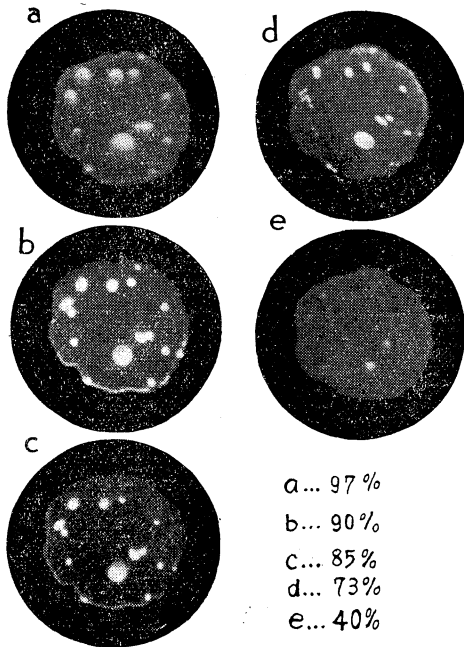


第2図 5段階切替恒温槽

る。第2図で、XおよびYは直径が12cmの金属板の円板だがいれにすりあわせになっている。Dをまわすとウォームとギヤーで円板YがXに対して廻転する。Xはピンで軸に固定されていて動かない。XのうえのSは、試料を入れる室で、グリースをぬったガラス板で密封される。Sの真上に顕微鏡の対物レンズが位置してガラスカバーを透して試料のうえに凝結してゆく水滴を観察できる。廻転円板Yには5個の小さい硫酸ピンCがとりつけてあり、Yの廻転によって試料室Sの真下に任意の濃度の硫酸ピンが接着する。したがって、試料室Sの湿度は5段階に外気と遮断されたままでかえることができる。照明はSの直下の硫酸ピンを通じて供給される。硫酸ピンは中央の光の通路を除きすべて金属ケースで覆われ湿度を一様に保つように工夫されている。Gはゴムスポイトでときどき外から押して試料室Sの内部の空気をかきまぜるためのものである。第1図から明らかなように、顕微鏡の焦点調整、恒温槽の切替え、そのほかの操作はすべて恒温槽の外部から遠隔操作できるようになっている。

3. 実験結果

第3図は、電子顕微鏡用試料支持台の1つの孔のうえに捕えた凝結核を、恒温槽に入れ、R.H. をいろいろに変えて、この上に形成されてゆく水滴の写真をとったものである。外側の大きい円形はコロジオン膜を張った支持台の孔である。そのうえに大小十数個の核がとらえている。暗視野照明がほどこされているのでかなり小さい水滴まで検出することが可能である。R.H. が73%では水滴はかなり小さくなり一部はすでに固化し始めてい

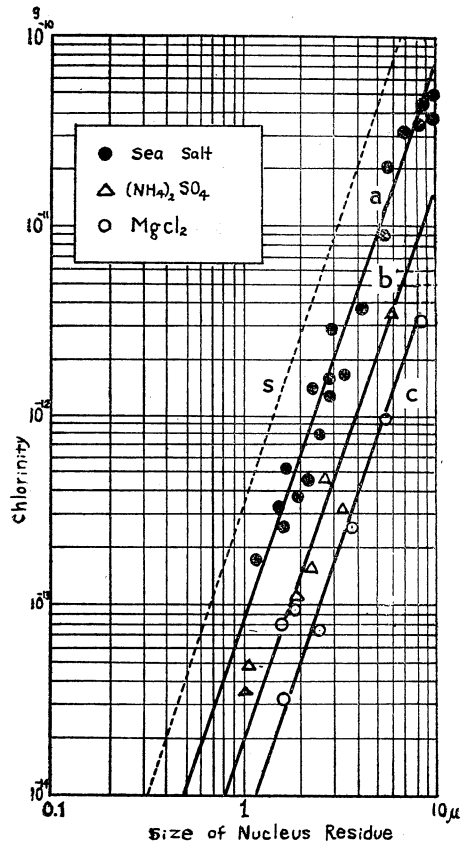


第3図 種々の湿度に於ける凝結過程

る。R.H. 40%ではほとんどすべての核が固化し、小さいものは暗視野照明でもその存在は確認できないぐらいである。このようなテストをした後で、これらは電子顕微鏡にかけられ、その一つ一つが写真にとられてゆくのである。

1) 組成のわかった吸湿性物質を核とする霧粒についてその chlorinity と、その残渣の大きさとの関係。

天然の霧粒を蒸発させ、その残渣を電子顕微鏡で調べてみると、核が水溶性物質の場合は、溶質はほぼ円形に支持膜の上に deposit する。この残渣の形や大きさは霧粒が蒸発してゆくときの条件で多少変るが、ほぼ水滴のなかにとけこんでいた溶質の量に比例するであろう。この deposit—しみ—の大きさと、chlorinity との関係を見つけておいて、逆に電子顕微鏡でなければ検出できないような小さな核の chlorinity を求めようとするのがこの論文の主な目的である。それで、われわれは、まづ手始めに化学的に組成のわかった吸湿性物質、たとえば海水、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MgCl_2 、などの稀薄溶液をつくり、これを噴霧して霧粒にし、電子顕微鏡のトレーガーで受けてその残渣の大きさと chlorinity との関係を探ってみたのである。結果は第4図に示されている。これらの関係は両対数グラフで示すと図のように直線関

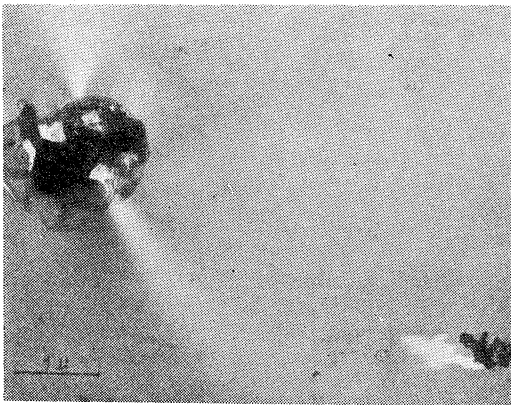


第4図 種々の吸湿性物質に対するトレーガー上の残渣の大きさと当価塩素量との関係

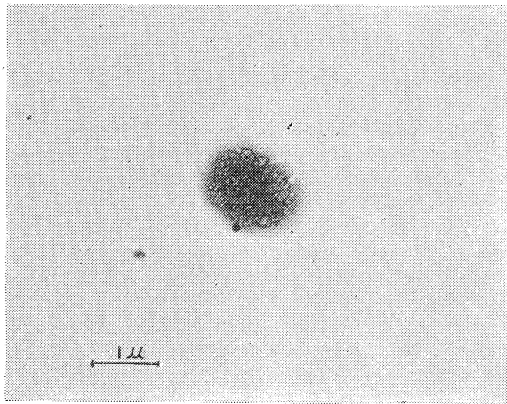
係がなりたつ。(a)は海塩、(b)は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、(c)は MgCl_2 を示す。また点線(S)は海塩の密度を2.16としてそれがコロジオン膜上で理想的に半球状に deposit したものと仮定したときの大きさと chlorinity の関係を示すものである。たとえば chlorinity が 10^{-12} gr の海塩が半球で沈殿したとするとその直径 Dは

$$\frac{D^3}{12} \pi \times 2.16 = \frac{35}{19.4} \times 10^{-12} \quad D=1.5\mu$$

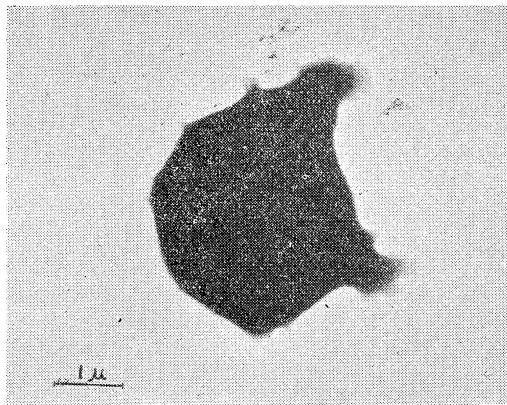
となる。ここに $35/19.4$ は海塩の salinity と chlorinity との比である。しかし、実験の結果は測点はすべて点線(S)から右にずれていて実際の deposit はけっして半球状にかたまらないことを示している。すなわち、chlorinity が 10^{-12} gr の海塩ならば残渣の大きさは平均して 2.5μ 、 MgCl_2 ならば 5.5μ に拡がる。したがって、これらの deposit の厚さは $\frac{1}{100}\mu$ のオーダーのきわめて薄い扁平なものと考えられる。このことは、次のように



(A)



(B)



(C)

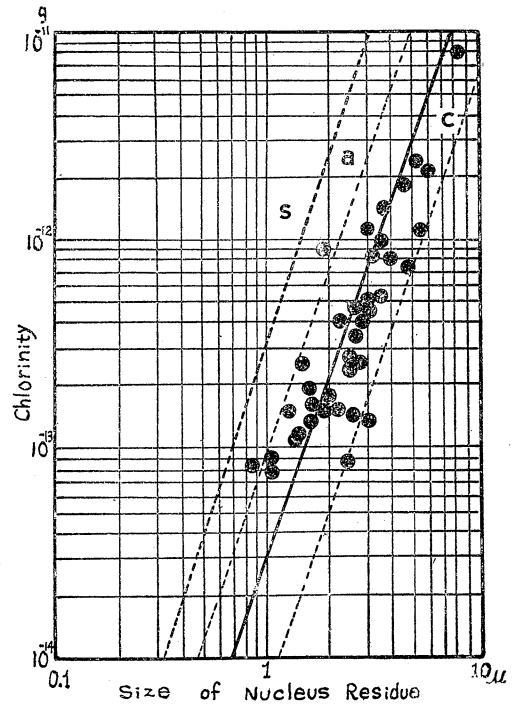
第5図 種々の吸湿性物質の電子顕微鏡写真

- A 海塩 当価直径 1.8μ クロール量 $5.2 \cdot 10^{-13}\text{gr}$
- B 硫酸アンモン 2.4μ $1.6 \cdot 10^{-13}\text{gr}$
- C 塩化マグネシウム 4.5μ $2.7 \cdot 10^{-12}\text{gr}$

して確かめられる。第5図は、これら3つの物質の代表的な電子顕微鏡写真を示すものであるが、そのうち(A)は海塩で楕円形の「しみ」のなかに四角な結晶形がみえる。しかしこれらの残渣はきわめて厚さのうすいものである。なぜかというに、この写真は25°の角度でCrのシャドーイングがほどこしてあるが右下に偶然附着しているカーボン粒子の陰影が白く長くのびているのに比べて海塩の deposit はほとんど陰影を示さない。つまり、海塩は膜面に非常にうすく2次元的に拡がっているのである。この核の大きさは平均 1.8μ と見積られ、その chlorinity は $5.2 \times 10^{-13}\text{gr}$ である。(B)、および (C) はそれぞれ、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、および MgCl_2 の電子顕微鏡写真であるが、いずれも偏平であることがシャドー法でたしかめることができる。

2) 天然の海霧の凝結核の chlorinity と残渣の大きさとの関係

第6図は、天然の海霧の凝結核のなかから isopiestic 法でその chlorinity が測定可能な比較的大きな核を選び、それと残渣の大きさとの関係を示したものである。この場合、測点のばらつきはかなりひどいが、この理由は、天然の霧核には組成と起源が未知のいろいろな吸湿



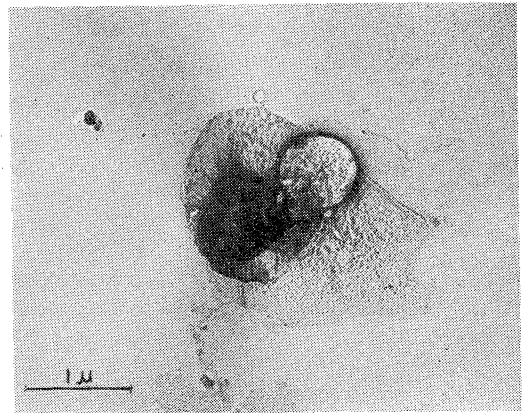
第6図 天然の海霧の水溶性核の塩素量とその残渣の大きさとの関係

性物質が含まれていることと、ここにプロットした試料は、それぞれべつべつの試料支持台に捕えた核について測定したものであって乾燥条件が一定していないために生じたものと思われる。同一試料支持台にとらえた多数の核につき同じ乾燥条件で検鏡した第9図の場合は、chlorinity と残渣の大きさとの関係は比較的良好に直線の上のっている。しかし、乾燥条件は異っていても両者の関係は平均として実線で与えられるとみてよいであろう。こころみに、この図に、第4図の既知物質、sea-salt と MgCl_2 の2つの直線、(a), および (c) を書入れてみると、ほとんどすべての測点は(a), (c), 両直線の間にはさまれてしまうのははなはだ興味深い。点線(s)は、海塩が半球に deposit したと仮定したときの関係を示す。

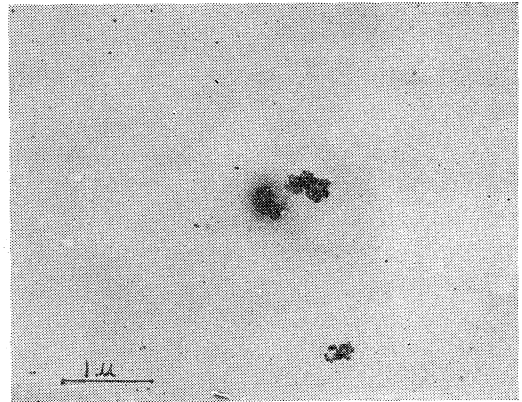
第7図は海霧のなかに見出される典型的な水溶性凝結核の電子顕微鏡写真を示す。(A)は、海塩核であって中央の黒い四角な部分は NaCl 、周囲にうすく拡がっている“しみ”がたぶん MgCl_2 であろう。黒い円形のリングは、焦点調整の際強い電子ビームの照射を受けたために生じたものである。25°の角度で Cr のシャドウイングがほどこされているが、ほとんど陰影を生じていない点からみてこれらの deposit は極めてうすく膜面に拡がっている。(B)は燃焼核のうち、水溶性物質を含んでいると考えられるものの1例である。3個の燃焼生成物——たぶんカーボンブラックと思われる——がみられるだけで一見して(A)とは組成の異なった核であることが了解される。しかもこの核は、これに水蒸気を凝結させてみてもその形はかわらない。それゆえ、水にとけぬ固体の核であると一応判定される。しかし、この写真を暗視野照明に切替えてみると、写真(C)のように、3個の粒子をとり囲んで2重、3重の白い円形の“しみ”が現れたのである。このしみは霧粒のなかに溶けていたある種の溶質が、霧粒の蒸発にもなって円形に析出したものと解釈するのが一番自然である。3個の黒い粒子は水にとけなくてもこのしみは水に溶ける物質であると考えることができる。(C)はいわゆる“mixed nuclei”と名づくべきものであろう。われわれは、これらの核は燃焼核として取扱ったものである。

3) maritime aerosol のなかに含まれる吸湿性粒子の chlorinity と残渣の大きさ

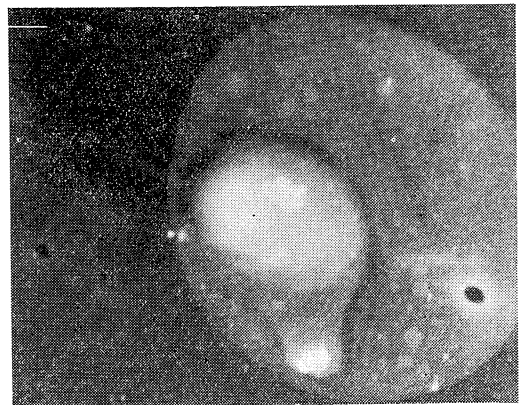
海岸地方では、湿度が高くなると遠景がかすんでみえ、急に大気の水濁度が増えることが知られている。これは、大気中に chlorinity が 10^{-13}gr のオーダーの吸



(A)



(B)



(C)

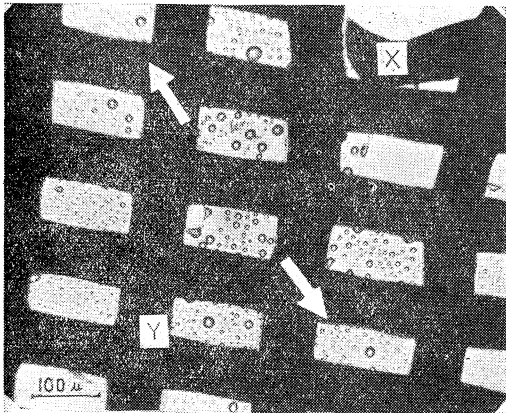
第7図 海霧中に見出される水溶性核の典型的電子顕微鏡写真

- A: 海塩核. 当価直径: 3μ 塩素量: $1.1 \cdot 10^{-12}\text{gr}$.
 B: 燃焼核. " : 5μ " : $7.2 \cdot 10^{-13}\text{gr}$.

湿性粒子が懸垂しているからだと考えられている。これらの粒子は湿度が飽和すれば海霧の凝結核としてはもともと active に働らくであろう。われわれは、天然の海霧に含まれている凝結核と maritime aerosol との関係をはっきりさせるために、海風で運ばれてくる吸湿性粒子の観測を行った。

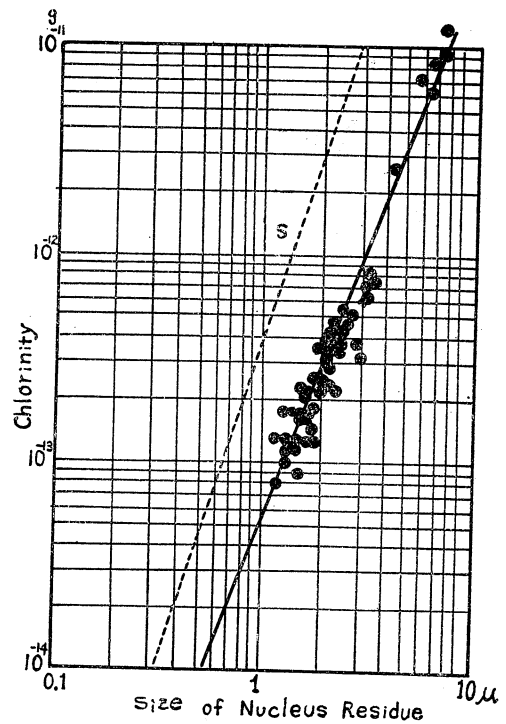
湿度90%、曇った風の弱い日、北海道厚岸海岸でわれわれは maritime aerosol を、幅 0.5mm、長さ 3mm のスリットをもつ impactor を通じ、90cc/sec の速度で吸込んだ。粒子は噴流となって、コロジオン膜を張った電子顕微鏡用試料支持台のうえに吹付けられた。

第8図はこのようにしてメッシュスクリーンのコロジオン膜上に捕えられた吸湿性粒子を示す。写真は、湿度を95%に保ったときの凝結状態を示す。中央の矢印が



第8図 Impactor により網目のコロジオン膜上にとらえた吸湿性粒子

impactor のスリットの真下にあたる所である。慣性の大きい粒子は中央に、小さい粒子は遠くに分布している。われわれは、空気を強く吸引するとコロジオン膜がやぶれるため捕捉速度を 90cc/sec 以上に上げることができなかったため、慣性の小さい粒子の捕捉率はあまり大きくない。各区劃毎に isopiestic 法で比較的大きい粒子の chlorinity を測っておきあとで電子顕微鏡で同じ区劃の全視野を写真にとり各粒子の残渣の大きさと対比させその関係を図示したものが第9図である。第6図の霧核のそれと比べると測点のばらつきは少ない。これは、測定された粒子はすべて同一メッシュのうえのもので乾燥条件が同じであったからであろう。点線 (s) は第4図のそれと同じ意味のものである。電子顕微鏡で第8図のメッシュの任意の区劃、たとえば Y を検鏡しようとするときは、針で一部を傷付けてある X を目印として列



第9図 海洋性エアロゾルの当価塩素量とその残渣の大きさとの関係

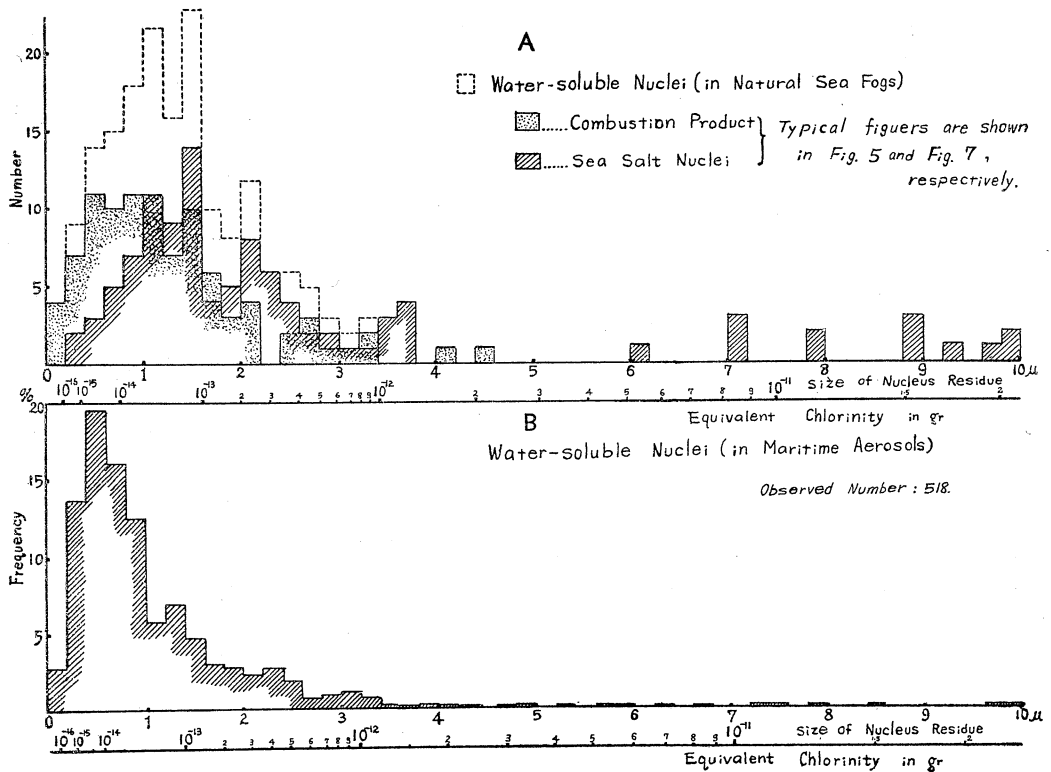
と行とをきめ視野の中央にもってくればよい。

4) 10^{-13} gr 以下の chlorinity をもつ核の測定

まえにのべたごとく、 10^{-13} gr 以下の chlorinity をもつ核は isopiestic 法では正確に質量を測ることはできない。しかし、このように小さな核であっても電子顕微鏡ではその核残渣の大きさを測ることは極めて容易である。このような核は大いの場合「しみ」の大きさが 1μ 以下のものが多い。そこで第6図および第9図に求めた関係が、 1μ 以下の粒子に対しても成立つと仮定すれば、それらの平均の直線を延長して、電子顕微鏡で測ったしみの大きさからただちにその chlorinity が推定できるわけである。われわれはこのようにして海霧および maritime aerosol のなかの水溶性核の質量分布曲線を求めてみたのである。

5) 海霧および maritime aerosol のなかの水溶性凝結核の chlorinity の分布

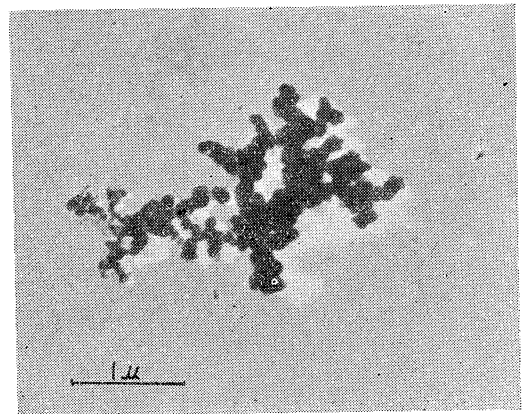
第10図はわれわれがこれまでに電子顕微鏡によって観測してきた水溶性凝結核の chlorinity の分布を示す曲線である。ここに水溶性凝結核といったのは第5図の (A), (B), および第7図の (A), (B) の写真で代表され



第10図 天然海霧及び海洋性エアロゾルの中に見出された水溶性核の質量分布

るように、円形のしみをもつ核のことであり、第11図に示すような水に不溶性の凝結核のことでない。第11図のような燃焼生成物もまた天然の霧核のなかにしばしば見出されるのであり、isopiestic法で測定した結果によるとこの核の chlorinity は測定限界に近い $7 \times 10^{-14}\text{gr}$ と推定された。その大きさに比べ凝結能力は小さい。しみをもつ水溶性核の凝結能力が『化学的』であるのに比べてこの核のそれは『物理的』であるといえるであろう。したがってこのようなしみを持たない核は第10図の分布曲線には入れなかったのである。

第10図の(A)は海霧中の凝結核、(B)は maritime aerosole のなかにふくまれている水溶性核のそれである。横軸には電子顕微鏡のうで測った核残渣の大きさと、第6図および、第9図をつかってそれを chlorinity に換算した大きさが示してある。縦軸は(A)では観測個数を、(B)では maritime aerosol の合計 518 個について測定した頻度が示されている。後者の頻度曲線は、捕捉速度を 90cc/sec 以上に上げることができなかったから、 0.5μ 以下の小さい粒子に対しては捕捉が悪く、そのため頻度曲線が小さくなっていると考えられる。海



第11図 典型的な非水溶性核当価塩素量: $7 \times 10^{-14}\text{g}$.

霧の凝結核で斜線は海塩核を、点を打ったのはしみをもつ燃焼核で点線は両者の合計を画いたものである。全体として電子顕微鏡の視野で測った大きさでは $1 \sim 2\mu$ 、chlorinity にして $10^{-14}\text{gr} \sim 10^{-13}\text{gr}$ のものが圧倒的に多い。この事実は、かつて H. Köhler や H. L. Wright が得た結果とくしくも一致する。(B)に示すように、

maritime aerosol のなかには大きさにして 0.5μ , chlorinity にして 10^{-14}gr 以下の核の頻度が圧倒的に多いのに、海霧の凝結核のそれは $1\sim 2\mu$ ($10^{-14}\sim 10^{-13}\text{gr}$) のところに最大の山をもっている。この図から、天然の海霧の水溶性凝結核は maritime aerosol のなかのどの部分を占めているかがほぼ推測されるであろう。

4. 結 語

電子顕微鏡と isopiestic 法とを併用して、電子顕微鏡で観測した個々の凝結核の残渣の大きさからその chlorinity を 10^{-13}gr 以下の粒子にまで測定することができた。そして、天然の海霧および maritime aerosol のなかの水溶性核の chlorinity の分布について一つの知見を得ることができた。ここに「水溶性凝結核」というのは、その組成および起源は明らかでないが電子顕微鏡の視野で円形のしみを示すものである。それらがほんとうにいかなる組成をもつかは別の方法で確かめなければならぬであろう。

この研究の大部分は文部省科学研究費によったが、その一部は北大地球物理孫野教授を通じ北海道電力株式会社の「降水機構の基礎研究費」により支出された。筆者は、文部省、孫野教授、北海道電力株式会社に対し心から謝意を表わすものである。

参 考 文 献

- 1) Kuroiwa, D., 1951: Electron-Microscope Study of Fog Nuclei. J. of Meteo. **8**, 157~161.
- 2) ——— 1953: Electron-Microscope Study of Atmospheric Condensation Nuclei, Studies on Fogs, 349~382.
- 3) 黒岩大助, 1955: 凝結核に関する最近の研究とその展望, 天気, **2**, 253~259.
- 4) Kuroiwa, D., 1956: The Composition of Sea-fog Nuclei as Identified by Electron-Microscope. J. of Meteo. **13**, 408~410.
- 5) Woodcock, A. H. and M. M. Gifford, 1949: Sampling Atmospheric Nuclei over the Ocean. J. of. Marin Res. **8**, 177~197.