超微小エアロゾルに関する O. Preining 教授講演から*

“Ultrafine Aerosols-Sizing, description and descriptors”

笠原 三紀夫**

Mikio KASAHARA

高橋 幹 二**

Kanji TAKAHASHI

1. はじめに

「エアロゾル」とは、気体に微粒子が分散している系を意味し、第1次大戦中にイギリスで、ヒドロゾルに対応する言葉として生れた。そして、今日では広く使用されているが、なお多くのあいまいさを含んだ概念的な言葉であるといえよう。

「気体とはいったい何ですか？」と問われれば、「多量の構成分子が熱的運動として自由に運動する系である」とちゅうちょなく答えるであろう。しかし、この説明には、本来多くの仮定があり明確に述べたものではないと懸念するのではないだろうか。「気体」を明確に規定するキーワードとしては、「衝突時間」、「平均自由行程」、「体積要素のサイズ」、「平衡」、「速度分布」といったものがあり、これらによってより明確に表現することができるのであるが、先の簡単な表現であっても、定性的にも定量的にも十分な表現であるといえよう。

こういった気体中に粒子が混在したエアロゾル分散系では、系がより複雑なものとなっているのであり、「particle」または「particulate」といった言葉の定義一つとっても問題が生ずるのである。エアロゾル粒子として最小限必要な事項は、粒子は各々独立して存在する、すなわち粒子表面といった境界面をもつサブシステムを形成しているのである。そしてこのサブシステムは、少なくとも原理的には一つ一つ分子としてではなく粒子として検出され、時間的には分子の衝突時間に比べ長時間存在し、そして大さき的には、観測時間中に慣性や

重力によってそれらの性状が支配されない程度に小さいものであるといえることができるであろう¹⁾。

エアロゾルは、ガスならびに粒子成分よりなり、それは比較的均一で、熱的平衡、少くとも熱的擬似平衡、擬似安定、擬似均一状態にある。この特性は、特に対象容積“volume”について維持される必要がある。したがってこの volume 要素は大き過ぎても小さ過ぎてもよくない。volume 要素が余りに小さいと、ポアソン分布に従うような統計的なゆらぎが、また逆に余りに大きいと、空間的、時間的不均一性に起因するゆらぎがあるためである。Fig. 1²⁾ はこの状況を示している。

2. エアロゾルの粒子径

粒子径は、粒子の性状を表わすもっとも重要な因子である。粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の粒子よりなるエアロゾルを“超微小エアロゾル, ultrafine aerosol = UFA”と呼び、ここではおよそ $0.001 \sim 0.1 \mu\text{m}$ 範囲のものを対象とする。この範囲の粒子は光の波長（地表における太陽光最短波長 $\approx 0.29 \mu\text{m}$ ）より小さく、またその多くはガス分子の平均自由行程よりも小さいので、分子運動論的考察が必要となる。

大ざっぱにいうと、固体や液体の破碎では、 $\leq 1 \mu\text{m}$ の粒子は直接的には作られないし、逆に、核生成、凝縮それに引続く凝集では、 $\geq 1 \mu\text{m}$ の粒子はでき難い。

Fig. 1 対象容積の大きさと測定値のゆらぎ

昭和56年5月6日受付

*昨年10月3日、粉体工学会および大気汚染研究協会エアロゾル分科会共催で「エアロゾル講演会」が開催された。本報は、この講演会におけるウィーン大学 O. Preining 教授の講演内容を、同教授がさらに補足しまとめた論文の全訳である。ただし、訳者の責任において、一部割愛（11の図、文献の一部等）し、また内容より判断の上、便宜的に1～6の項目に分け項目名を付してまとめた。なお、“descriptor” “fractal” など、訳すことにより著者の意図する意味を誤解したり、あるいは意味があいまいになる恐れがある言葉は原語のままとした。

**京都大学原子エネルギー研究所（〒611 宇治市五ヶ庄）

TEL 0774-32-3111

Fig. 2 (大気) エアロゾル粒子の動態プロセス模式図

Whitby³⁾ は、大気中エアロゾル粒子の動態プロセスを Fig. 2 のように表わした。自然界における UFA の生成は、光化学反応が主となった核凝縮・凝集による生成が主体である。最近の推計によれば、地球規模でのこのプロセスによる粒子生成は年間 10^{12} kg に達し⁴⁾、いま、粒子直径を $0.02 \mu\text{m}$ 、密度を 1 g/cm^3 と仮定すれば、およそ 2.4×10^{32} 個/year = 7.6×10^{24} 個/sec となる。また、これは 1.5×10^{10} 個/ $\text{m}^2 \cdot \text{sec}$ に相当し、対流圏(高さ 10 km とする)中でこの反応が一様に起こっているとすれば 1.5 個/ $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ となる。この値は、エアロゾル全体からみるときわめて大きな値であり、それゆえにエアロゾルに占める UFA の重要性を示しているといえる。

3. UFA の生成とその機構

実験室的には UFA は、光化学反応や熱的反応・凝縮反応^{5,6)}あるいは exploding wire 法⁷⁾、electric arc 法⁸⁾、plasma torch 法⁹⁾ などによって作られる。しかしながら、粒子生成、凝縮、凝集などの過程を包含した

Fig. 3 H_2S の光分解による粒子生成, 生成粒子の粒子数濃度変化; GE-CNC により測定

結果として測定される粒子数濃度は、理論的に導かれるものと必ずしもよい一致をみせているとはいえない。この違いは、粒子成長にあたり核が分子を単量体の形としてでなく、重合体の形で取り込んでいくことを暗示している。

ガスの光分解により UFA を生成する方法がある。たとえば、 H_2S の紫外線照射により UFA は生成されるが、Fig. 3¹⁰⁾は、流動式光化学反応槽におけるこの実験結果で、生成エアロゾルの粒子数濃度を反応時間(反応槽滞留時間)の関数として示したものである。 H_2S が低初期濃度の場合、生成粒子の粒子数濃度は反応時間、すなわち凝縮成分 S 原子の増加とともに増大するが、高初期濃度の場合には、最初減少しその後増大する傾向を示している。これより、光化学反応、単量体生成、核形成、凝縮、凝集といった現象が複雑に錯綜し、さらにはこれらの現象が反応槽の流れ場にも影響されることが明らかとなる。このような状況に加え、反応槽内の粒度分布は、サンプリング場所にも、また反応槽の形状によっても影響されるのである。

金属酸化物粒子を電子顕微鏡で観察した場合、鎖状粒子をよくみかける。この凝集粒子の基になる個々の粒子の粒径分布を求めると、次の二つの結果が見い出される⁸⁾。第 1 は、Fig. 4 にみられるように、粒度分布は小粒径側程増大し、その分布は指数分布として表わせる。第 2 は、凝集している個々の粒子の多くは同程度の粒径をもち、異なる粒径のものの割合はきわめて低いことである。これは、発生粒子はほぼ単分散に近く、発生後直ちに凝集し鎖状になっていくためである。

Fig. 4 銅電極アーク法による粒子発生、発生1次（非凝集）粒子の粒度分布；電子顕微鏡により測定

CNC=Condensation nuclei counter, OP=Optical counter, EMA=Electrical mobility analyzer, SANC=Size analyzing nuclei counter, CI=Vienna cascade impactor

Fig. 5 各種エアロゾル粒子測定器の対象粒径範囲

4. UFA の粒度分布測定

UFA の粒度分布測定では、問題点が多々あるが、その中でも重要なのは、機器の性能の偏りとサンプリング中におけるその変化である。電子顕微鏡法は安定な固体粒子に対してはすぐれた方法であるが、液体粒子や不安定粒子には適さない。静電型粒度分布測定器（Electrical Mobility Analyzer, EMA）がミネソタ大グループにより実用化された¹¹⁾。EMA の問題点は、 $0.01 \mu\text{m}$ 程度以下の粒子では、荷電される粒子の割合が小さく、しかも不確かであるという点にある^{12,13)}。拡散バッテリー法（Diffusion Battery Method）は、原理的には小粒子の測定に適しているが、やや面倒な方法であるとい

EXP=Expansion chamber, PT=Pressure transducer, CHA=Charge amplifier, OPT=Integrated opto element (including amplifier), PM=Photomultiplier, STM=Stepping motor, HV=High voltage supply, PAMP=Programmable amplifier, TR=Transient recorder, VC=Computer PDP 15/30.

Fig. 6 SANC 測定システム

Pressure=Pressure in expansion chamber, L. P.=Light passing the chamber (inverted signal), L. S.=Light scattered by the growing particles in the sensing volume at 15° scattering angle

Fig. 7 SANC による測定1次データ

えよう¹⁴⁾。

最近、UFA 粒径測定法として SANC (Size Analyzing Nuclei Counter) ならびに低圧カスケードインパクト (CI) が開発されている¹⁵⁾。SANC, CI および前述の EMA など、各種エアロゾル測定機器の測定対象範囲を、大気エアロゾルの各モードとともに Fig. 5 に示した。

Fig.8 粒径パラメータ α を関数としたMie散乱量 i_1 (散乱角 15°)

SANC SANCは、調温($\pm 0.01^\circ\text{K}$)、調湿された 70 cm^3 の瞬間(5~7 ms)膨張セルを中心に、Fig.6で示されたシステムよりなる。液滴の成長過程は、光散乱法(散乱角 15°)によりモニターされ、セル内の圧力とともにデジタルメモリーに記憶されていく。その結果の一例をFig.7に示す。一方、 15° 前方散乱光強度を、粒径パラメータ $\alpha = \pi D/\lambda$ (D : 粒子径、 λ : 光の波長)の関数としてMie理論により計算Fig.8のようになる。ある過飽和度における散乱光測定データを理論値のそれと比較することにより、その過飽和度に対応した粒径(Kelvin相当径)以上の総粒子数濃度が求まる¹⁶⁾。したがって、過飽和度を順次変えていくことにより粒度

Fig.9 SANCによる大気エアロゾル(ウィーン)の測定例; 粒径はKelvin相当径で、粒径 d における粒子数濃度値は、 $>d$ なる粒子の累積粒子数濃度を意味する。湿潤器中での粒子損失の補正はしていない。(以下SANCによる粒度分布は同様な条件に対するものである)

分布を求めることができる。Fig.9は、上記の方法で測定した都市大気エアロゾルの累積粒度分布(Kelvin相当径)測定例である。

CI インパクターの測定下限粒径は、従来 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ と考えられてきた。この下限値は、慣性力と抗力との関係から決まるのであるが、いまインパクターを低圧で操作し抗力を減少させることにより、UFA領域にまでインパクターの使用を可能にすることができる。UFAのように粒子が平均自由行程より小さい場合、抗力は圧

表1 測定値の比較

aerosol	nucleation mode				accumulation mode			
	DGN nm	N cm^{-3}	DGV nm	V $\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$	DGN nm	N cm^{-3}	DGV nm	V $\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$
grand average (continental)	13	77000	31	0.33	69	13000	310	22
marine ^{*)}	10	340	19	0.0005	71	60	300	0.1
continental ^{*)}	16	1000	30	0.006	67	800	350	1.5
urban	14	10^5	38	0.63	54	32000	320	38.4
freeway	13	$2 \cdot 10^6$	32	9.2	62	37000	250	37.5
aged urban	14	6600	28	0.03	120	9600	360	44
Vienna	40	60000					640 ^{**)}	55 ^{**)}
	19	14000					510	70
							380	40

DGN geometric mean number diameter

DGV geometric mean volume diameter

N number concentration

V volume concentration

^{*)} background

^{**)} calculated from aerodynamic diameters assuming a density $\rho = 2\text{ g/cm}^3$

力の減少に伴い小さくなる。たとえば、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子に対しては、圧力を1000から500 mbar に下げた場合、抗力は減少し、慣性力/抗力比は約2倍となる¹⁵⁾。このように低圧にすることにより、EMA とほぼ同程度の下限值 $0.04\text{ }\mu\text{m}$ まで捕集可能なインパクターを作製することができる。SANC および CI による都市大気エアロゾルの測定結果を、ミネソタ大エアロゾル計測システムによるそれと比較すると、表1に示されているように一致がみられた¹⁵⁾。

5. 測定器の検定

エアロゾルの粒度分布測定や濃度測定は、一般に原理の違う異なった測定器を用い行なわれるのであるから、性状のよくわかったテストエアロゾルを用い、機器相互の検定を行なうことは非常に大切なことである。Fig. 10 は、最近行なわれたこの種の研究¹⁷⁾の流れ図を示したものである。テストエアロゾルとしては、NaCl 水溶液、DOP アルコール溶液を噴霧乾燥し、静電型粒子分級器 (Electrical Aerosol Classifier, EAC) により分級して得られた単分散粒子を用いた。この方法により発生させた粒子は、同符号の電荷を各々1つ持ち¹⁸⁾、したがって粒子数濃度は、粒子を捕集し、その電荷を電位計 (Aerosol Electrometer, AE) で計測することにより容易に測定される。実験中粒子数濃度は常時モニターされた。

テストエアロゾルは、Kr-85 により平衡荷電状態とされた後、SANC, TSI-CNC^{19,20)}、および JAE-CNC²¹⁾ に同時に導入され、検定が行なわれた。なお、TSI-CNC は、媒介用液体として、従来の水の代わりに *n*-ブタノールを用い、個々の粒子を測定するカウントモードと測光方式によるフォトメトリックモードを兼備えた核凝縮測定器、また JAE-CNC は、目で直接計数する手動式 Aitken タイプの核凝縮測定器である。

SANC SANC は経路中に湿潤器があり、ここでの

TSI-EAC=TSI-electrical aerosol classifier, NEUTR=Neutralizer, AE=Aerosol electrometer, SANC=Size analyzing nuclei counter, JAE-CNC=Jaenicke condensation nuclei counter, TSI-CNC=TSI-condensation nuclei counter

Fig. 10 各種エアロゾル測定器検定のための実験概要図

Fig. 11 SANC 湿潤器中での粒径別粒子損失

Fig. 12 SANC による $0.013\text{ }\mu\text{m}$ NaCl 粒子の測定結果

Fig. 13 SANC による $0.018\text{ }\mu\text{m}$ DOP 粒子の測定結果

粒子損失を調べておく必要がある。Fig. 11 は、湿潤器内における粒径別粒子損失実験結果であり、NaCl と DOP 粒子ではかなり異なった結果を示している。すなわち NaCl 粒子は湿潤器内で成長し大きくなるが、これは Fig. 12 の SANC による NaCl 粒子測定結果の累積粒度分布図にもみられる。Fig. 12 の例では、 $0.013\text{ }\mu\text{m}$ の NaCl 粒子は湿潤器内で成長し、およそ $0.050\text{ }\mu\text{m}$ として測定されている。一方、Fig. 13 は $0.018\text{ }\mu\text{m}$ の DOP 粒子を用いた同様の結果であるが、湿潤器内での DOP 粒子の成長は認められない。Fig. 14 は、この DOP の 2 分散 (0.018 および $0.056\text{ }\mu\text{m}$) 系に対し、SANC の

Fig. 14 SANCによる2分散系 DOP 粒子の測定結果

分解能を調べた結果である。

これらの結果、粒子の電気移動度に基づき EAC で分級された粒子径と、Kelvin 相当径として SANC で測定された粒子径とは、DOP についてはよく一致するが、NaCl 粒子については、SANC 内における粒子の成長のために、SANC によっては正しい粒径測定ができないことがわかる。

粒子数濃度 次に粒子数濃度の検定結果を Fig. 15 に示す。これは、AE, TSI-CNC, JAE-CNC および SANC の個々の測定結果を、全機器の平均値に対しプロットしたもので、個々の機器の平均値からの偏差を示している。SANC が若干小さ目の結果を示しているが、検定濃度範囲内では、全機器ともよい一致を示しているといえよう。

6. おわりに

従来から用いられてきた UFA “descriptors” は、元来不均一的なエアロゾルシステムを、システム内のミクロ的、マクロ的ゆらぎ——それは、先の光化学反応や金属酸化物粒子の例にみられるように、エアロゾルの動態に大きな影響を及ぼすと思われるのであるが——を情報中に含んでいない粒子数、表面積、体積、質量濃度あるいは粒度分布といった因子で、均一的に表現した、い

AE=Aerosol electrometer, TSI-CNC=TSI-condensation nuclei counter, JAE-CNC=Jaenicke condensation nuclei counter, SANC=Size analyzing nuclei counter

Fig. 15 単分散 NaCl 粒子を用いた各種粒子数濃度測定器の検定結果

わば “gross descriptor” であり、現象を正しく記述しようとすれば、より良いエアロゾル descriptor を見出す必要があろう。たとえば、個別粒子カウンターで次々とカウントされるその時間間隔分布、あるいはその分布とエアロゾルシステムとの関連性を統計的に検討すれば、乱流構造に似た「エアロゾル構造」ともいふべき概念が得られるかもしれない。

あるいは、このエアロゾル構造は、Mandelbrot²²⁾ によって科学的に導入された “fractal dimension” の概念で記述できるかもしれない。SANC 内の液滴の分布を見つめていると、エアロゾルの本質的かつ系統的な不均一性に対して、やはり fractal dimension の概念が頭を横切るのである。

このように考えてみると、すでに得られたエアロゾルの知見のあるものは、将来再検討する必要が生じるかもしれないし、また、現在理論的にはとても説明のできない現象でも、説明が可能となるときがきっとやってくるであろう。

Prof. Dr. Q. Preining: Institut für Experimentalphysik, Universität Wien.

文

- 1) O. Preining: in Aerosole in Naturwissenschaften, Medizin und Technik, Jahreskongreß 1974, V. Böhlau and H. Straubel ed., GAF Bad Soden/Ts, see also Staub-Reinhaltung der Luft 35 (1975) 3, 102
- 2) S. K. Friedlander: Smoke, Dust and Haze, John Wiley, 1977
- 3) Subcommittee on airborne particles: Airborne Particles, University Park Press, 1979

献

- 4) Umweltbrief: Bericht über die Auswirkungen von Luftverunreinigungen auf das globale Klima, Bundesminister des Inneren, Bonn 1980, ISSN o 343-1312, BRD
- 5) K. Takahashi, M. Kasahara: in Fine Particles, page 276 ff., B. Y. H. Liu ed., Academic Press 1976
- 6) M. Kasahara, K. Takahashi, S. Tohno: in Atmospheric Pollution 1980, M. M. Benarie ed., Elsevier

1980

- 7) J. E. Wegrzyn:in Fine Particles, page 253, B. Y. H. Liu ed., Academic Press 1976
- 8) H. Reichelt:Untersuchungen an Lichtbogen-aerosolen Thesis, U. of Vienna, 1968
- 9) C. V. Boffo, A. Marro, D. M. Rosso:in Fine Particles, page 111, B. Y. H. Liu ed., Academic Press 1976
- 10) F. Scholz:Die Herstellung eines Testaerosols durch Photolyse von H_2S , Thesis, U. of Vienna, 1970
- 11) K. T. Whitby, B. Y. H. Liu, R. B. Husar, N. J. Barsic J. Colloid and Interface Science 39, 1972, 136
- 12) K. T. Whitby:in Fine Partices, page 581, B. Y. H. Liu ed., Academic Press 1976,
- 13) E. O. Knutson:in Fine Particles, page 746, B. Y. H. Liu ed., Academic Press 1976,
- 14) IAEA-Technical Reports Series No. 179, Particle Size Analysis in Estimating the Significance of Airborne Contamination chapter 6, page 139, IAEA, Vienna 1978
- 15) A. Berner, Ch. Lürzer, F. Pohl, O. Preining, P. Wagner:The Science of the total Environment 13, 1979, 245
- 16) P. Wagner:Untersuchung des Tröpfchenwachstums in einer schnellen Expansionskammer, Thesis, U. of Vienna, 1974
- 17) B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui, R. L. McKenzie, J. K. Agarwal, R. Jaenicke, F. G. Pohl, O. Preining, G. Reischl, W. Szymanski, P. E. Wagner:in Aerosols in Science, Medicine and Technology-The Biomedical Influence of Aerosols-Düsseldorf 1979, page 245 ff., W. Stöber, R. Jaenicke ed's, GAF-Mainz, 1980. see also: Journal of Aerosol Science 11 (1980) 261
- 18) B. Y. H. Liu, D. Y. H. Pui: J. Colloid Interface Science, 47, 1974, 155
- 19) J. Bricard, P. Delatire, G. Madelaine, M. Pourprix: in Fine Particles, B. Y. H. Liu ed., Academic Press 1976
- 20) J. K. Agarwal, G. J. Sem: to be published in J. Aerosol Science
- 21) R. Jaenicke:J. Aerosol Science 22 (1980) 263
- 22) B. B. Mandelbrot: Fractals, Form, Chance and Dimension, Freeman 1977

京の四季シリーズ7

石畳を占拠し、石燈籠に鎮座し、羽音もたかく頭上に羽ばたく。門を入ると鳩の世だった。

訪れる人間どもは鳩の群をぬって時おりぼたりと落下してくる白い物体を気にしながらお堂に辿り着く。

舞い上る羽毛とほこり（エアロゾル！）に我知らず呼吸を控えめにして、鳩ってなんでこんなに臆面ないんだ

六角堂（紫雲山頂法寺）京都市中京区六角通り東洞院西入ル堂の前町

ろうと一人ごちて六角形の堂を一周する。さすがにお堂の北側には鳩の姿はなくひんやり日陰が心地よい。汗が引いてきたら思わず苦笑いしてしまった。人間が常に万物の中心だなどと奢るなかれ。

申し遅れましたが今日訪れたのは紫雲山頂法寺、俗の名を六角堂といひます。聖徳太子が四天王寺建立の材木を求めて、京の地に入った時、靈夢にしたがって建て、守護仙の観音像を安置したのがはじまりのこと。

西国巡礼第18番札所として古えより上下の信仰を集め、親鸞は当寺に百日間参りをして靈告を受け、真宗を開いた。かつて京の中心地を示したというへそ石も境内にある。

へそ石

(F.O.)