

エアロゾル：マイクロとマクロの会うところ

東京農工大学・農学部 原 宏

1. はじめに

エアロゾルは空気と粒子からなる系である。この系は多様な切り口があり、また関わる現象も多い。キーワードだけでもつぎつぎに思いつく：気候変動、酸性雨、健康影響、ナノテクノロジー、プロセシング、材料科学、集塵、クリーンルーム、などなど。

今回のシンポジウムには、「大気エアロゾルとその植物・人間へのインパクト」という大型プロジェクトによる研究の最前線の話が並ぶ。ここでは、それらを基本的なところで理解するため、エアロゾルというものの本質をじっくりと考えてみたい。

2. 水溶液 (aqueous solution)

塩でおなじみの物質、塩化ナトリウム (NaCl) は常温で、気体でもなく、液体でもなく、固体である。固体の NaCl は塊りであり、小さい粒子であるが、十分目で見える大きさある。この固体を、水 (H_2O) という液体の中に入れてみよう。最初は固体が見えているが、すぐに溶けて透明な液体になる。固体の NaCl は NaCl という「分子」の集合体と言えるが、水の中ではイオンに解離し、ナトリウムイオン (Na^+) と塩化物イオン (Cl^-) とに分かれる。これらのイオンの周囲を水の分子が取り囲み (イオンは水和したという)、結晶中では規則正しく交互に配列していた Na^+ と Cl^- はそれぞれの水和物となりバラバラになる。つまり、 Na^+ の水和物、 Cl^- の水和物、そして水分子の3種類がランダムに混合している状態ができる。これを溶液という。

溶けているもの (NaCl) を溶質、溶かしているもの (H_2O) を溶媒といい、溶液のことを英語で solution という。特に水溶液のときは、溶かしているのは水であることを示すため、aqueous という「水の」という意味の語をつけて、aqueous solution と呼ばれる。液体の水と固体の NaCl が別々にあるときは、特に分子としての性質見えてこない。しかし、溶液の状態になるとイオンや分子のレベル、つまりマイクロなレベルでランダムに混合している。

3. エアロゾル (aerosol)

今度はうんと細かい粉末の状態の固体 NaCl を考えてみよう。固体を頑張ってすりつぶしてもなかなか小さくはならない。しかし、今作った水溶液を小さな液滴にして空気中に吹き出すと非常に細かい NaCl 固体の「粉末」ができる。海水の飛沫が空気中に飛び出し、風に乗って流されると、水分が蒸発し次第に濃厚な水溶液になる。水がすっかり蒸発すると、 NaCl の粒子になり、空気中を浮遊し、海塩粒子と呼ばれるものになる。この粒子は空気分子とランダムに混合している。水溶液と比較すると、 NaCl の粒子が溶質であり、空気が溶媒に相当しているランダムな混合状態ができる。この粒子と空気のランダムな混合系をエアロゾル、aerosol という。水ならぬ空気が粒子を「溶かしている」として solution。空気のという語、aero- をつけると aero solution。この solution の語の後半を略して「sol」としたものが、aerosol である。

これから分かるようにエアロゾルは粒子と空気がセットになった概念であるが、エアロゾル状態になっている粒子を表すときも「エアロゾル」といわれる (aerosol)。

大気とは惑星を構成する気相部分である。空気とは地球の大気であり、窒素 79%、酸素 21% などの組成を持つ気体の混合物である。空気は瓶に詰めることもできるし、地球外に持ち出すこともできる。空気が地球大気の場合、そのエアロゾルは大気エアロゾルと呼ばれる。大気中にあ

る様々な粒子のことで、英語では、空気に背負われているという表現、air-borne をつけて、air-borne particle と呼ばれることもある。これは浮遊粒子（浮かんで遊ぶ？）と訳されるが、大気エアロゾルとは大気中に浮いている粒子ともいえる。

その大きさ、粒子直径（粒径と略す）は概略、0.01 μm から 10 μm 程度（1/100,000 mm から 1/100 mm）で、粒径の範囲は3－4桁に及び。

4. 大気中での浮遊（1）終末速度

食卓で塩を振るとパラパラとふりかかる。ちっとも浮遊しない。密度が 2.16 g cm⁻³ もあるので当然であろう。ではどうして、粒子が大気中で浮いていることができるのだろうか。

基本に戻り、真空中の重力場にある粒子の挙動から考えてみよう。重力場にある粒子はニュートンの法則に従って自由落下する。下向きの加速度による重力がかかり、等加速度運動する。そのときの速度は時間の1次に比例して増大し、落下距離は時間の2次に依存する。しかし、粒子の大きさや質量には依らず、大きな粒子も小さな粒子も同じ時間をかけて同じ距離を落下する。

さて空気があるとどう違って来るだろうか。粒子にかかる重力は真空中と同じなので、等加速度運動が開始される。しかし、空気があるので空気の粘性が抵抗となり粘性による上向きの力が発生してくる。この力は重力に比べると、そう大きくないので多少、落下速度は小さくなるが落下速度そのものは増加する。そうすると速度が大きくなった分、粘性による抵抗も大きくなり、落下速度の増加は減って来る。こうして粘性による力が重力にくらべてだんだん大きくなり、ある所まで行くと二つの力が釣り合ってくる。この段階で速度が増加することが無くなり、つり合いが生じたときの落下速度のまま、つまり等速で、落下を続ける。このときの速度を終末速度 (terminal velocity) という。身近な例では、雨粒が終末速度で落下している。

重力は粒子の大きさによらず一定であるが、空気の粘性による抵抗は大きな粒子の方が大きいことが理解されるであろう。雨滴の範囲より小さい領域の粒子に作用する粘性による抵抗は落下速度と落下方向に垂直な粒子の断面積に比例する。いま空気による浮力が無視できるとすると終末速度、 v は式(1)で表すことができる。ここで D_p : 粒径、 ρ : 粒子の密度、 g : 重力加速度、 η : 空気の粘性係数である。

$$v = \frac{D_p^2 \rho g}{18\eta} \quad (1)$$

この式を使って種々の粒径に対する静止空気中での終末速度を求めた（表1）。1 μm の粒子で 0.004 cm s⁻¹ 10 μm になると 0.28 cm s⁻¹ (0.01 km h⁻¹)、100 μm になって 30.3 cm s⁻¹ (1.09 km h⁻¹)となる。いま風が全くないとき1000 m 落下する時間でみると、0.1 μm で約 40 年、1 μm で 10 か月、10 μm で 4 日となる。実際の空気は運動しているので、この程度の落下速度であると落下しているとはいいい難く、事実上、落ちないで、空気中で浮遊することになる。つまり、空気と一緒に運動するとみなすことができる。

| 粒径 | 拡散係数 | 1 secにブラウン運動する水平距離 /μm | 0.1 secにブラウン運動する水平距離 /μm | $\Delta x / D_p$ |
|-------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------|------------------|
| $D_p/\mu\text{m}$ | $D/\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ | | | |
| 0.1 | 6.82E-06 | 36.9 | 11.7 | 117 |
| 1.0 | 2.74E-07 | 7.4 | 2.3 | 2.3 |
| 10.0 | 2.38E-08 | 2.2 | 0.7 | 0.07 |

5. 大気中での浮遊(2): ブラウン運動

花粉を水浸けておくと、花粉が割れ小さな粒子がたくさん出てくる。これらの粒子のひとつひとつは目には見えないが、全体に水が濁って見えるので存在が認識される。顕微鏡を使うとこれらの粒子がピコピコ動いているのが分かる。こうして見つかったのがブラウン運動で、複数の水分子が多方向から粒子に衝突するためにおこる。

これと同じ現象が空気中に浮遊している粒子にも起こる。窒素や酸素の分子が粒子に衝突するので粒子はランダムな運動をする。多数の粒子のブラウン運動は拡散として見えてくる。拡散、(拡がって散る?)は粒径に依存する。小さい粒子の方が拡散しやすい。拡散しやすいの指標を拡散係数といい、アインシュタインの式、式(2)、で理論的にも計算できる。式(2)で空気に対する拡散係数を計算し、式(3)で平均二乗変位を求め、その平方根を取ればよい。時間 1 sec、0.1 sec に対する平均二乗変位の平方根、 Δx をあわせて示す(表2)。

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta D_p} \quad (2)$$

$$\overline{x^2} = 2Dt \quad (3)$$

0.1 μm の粒子は 1 sec に対して 36.9 μm 変位し、1 μm 、10 μm の粒子はそれぞれ 7.4 μm 、2.2 μm 変位する。粒径が小さいほど変位が大きく、0.1 μm の粒子は粒径の 100 倍以上は変位することになる。

いま、直径 10 μm の円筒状の細孔を空気が流れている系を考える。そして、その空気これら 3 種の大きさの粒子が含まれて(背負われて?)おり、空気は 1 sec 程度で通過する速度で流れているとする。10 μm の粒子は細孔の直径と同じであるから、通り抜けることができない。1 μm の粒子は細孔直径の 1/10 であるので悠々通過しそうである。しかし、通過するとき速度に垂直な方向に平均で 7.4 μm 程度変位する。細孔の中心を流れているとしても 5 μm 変位すれば細孔の壁と接触し、細孔に捕捉される。したがって 1 μm の粒子のかなりの部分が捕捉されるであろう。0.1 μm の粒子は細孔直径の 1/100 の大きさであるので問題なく通過しそうである。しかし、平均変位が 36.7 μm もあるのでほとんどが捕捉されてしまう。

粒子が水の中にある場合と比較するとおもしろい。水の粘性率は空気のそれより 50 倍程度大きい。水の中で浮遊している粒子の変位は、式(2)からずっと小さくなることがわかる。0.1 μm の粒子は、捕捉されることなく細孔を通過するであろう。

インフルエンザなどで知られるウイルスの大きさは 0.02-0.2 μm 程度である。これが空気中に浮遊していると当然ブラウン運動をする。ウイルスの粒径を 0.02 μm とすると 1 sec に対する変位は 140 μm 、つまり 0.14 mm となる。これだけの変位であれば最近のマスクなら捕捉することが可能であろう。細菌の大きさは 0.5-10 μm 程度であるので、空気中に浮遊する細菌に比べるとウイルスははるかに捕捉しやすいことがわかる。

6. エアロゾルの生成

エアロゾルの粒径は 0.01 μm から 10 μm と広い範囲にわたるので、生成メカニズムも多様である。しかし、これより大きい粒子、あるいは「かたまり(bulk)」が細くなるメカニズムと、さらにスケールの小さいガスから粒子になるメカニズムの二つに分けられる。つまり、もっと小さいものからエアロゾルに成長するという「ガスから粒子への変換」と、もっと大きなものが細

かくなってエアロゾル化するという「機械的破碎」とがある。

「ガスから粒子への変換」の典型例が硫酸 (H_2SO_4) の液滴、硫酸ミストである。エアロゾルは固体や液体の粒子である。気体が化学反応により蒸気圧の低い物質に変換すればエアロゾルが生成する。硫酸ミストのもとになるガスは二酸化硫黄 (SO_2) である。このガスが大気中でヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) と反応して H_2SO_4 分子が生成する。これはまだエアロゾルではなく、ガスである。この硫酸ガスは数個から数百個集まってクラスターといわれる集合体を形成する。このクラスターはもとのガスに戻ることもできるが、さらに成長して、大きなクラスターを経て、硫酸ミストになる。また、ジーゼル排ガスからの黒い煙に象徴されるブラックカーボンは、燃焼という化学反応から生成する粒子で微小領域にある。こうした「ガスから粒子への変換」で生成する粒子は $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$ の程度であり微小粒子 (fine particle) とされる。

もうひとつの「機械的破碎」とは乳鉢ですりつぶすというような機械的な過程である。自動車のタイヤが道路表面を削ってできるアスファルト粉塵や、工業的な過程で生成する金属粒子などはこうして生成する。黄砂、火山灰からの粒子もこの領域の大きさの粒子である。「機械的破碎」には水滴から水が蒸発して溶解していた塩が析出して固体粒子となるような過程も含まれる。海塩粒子がその例であり、ミリメートルレベルの液滴から生成する。

こう見ていくと粒径の領域と化学成分はかなり対応することが期待される。大まかにはそのとおりではある。しかし、ガスから粒子に転換するとき、クラスターを経ないでガス分子が既存の粗大粒子表面に凝縮することもある。また、粗大粒子の表面に二酸化硫黄が吸着し、さらに硫酸への化学反応がその表面で進行することもあるので、注意したい。

7. エアロゾルの粒径

エアロゾル濃度の粒径分布は生成メカニズム、空気力学的挙動、など基本的な特性を考察するための基礎情報である。まず、エアロゾルの粒径を表すには粒径自体ではなく、粒径の対数が用いられる。粒径は $0.01\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ 程度の範囲にあるので、その対数は -2 から 1 の範囲にわたる。

スケールはこのように対数で取るが、表示はもとの数値を使うことが多い。

一方、エアロゾルの濃度といっても少なくとも3種類の濃度が考えられる。単位体積中に、当該粒径のエアロゾルの濃度は次の3種などがある。個数はいくつあるのかという「個数濃度」 (particles m^{-3} など)、面積はどうかという「面積濃度」 ($\mu\text{m}^2\ \text{m}^{-3}$)、もうひとつ体積はどうかという「体積濃度」 ($\mu\text{m}^3\ \text{m}^{-3}$) である。図1に一般的な分布を示す。体積濃度は $0.1\ \mu\text{m}$ から $10\ \mu\text{m}$ のオーダーにあり、数 μm のところに谷を持つ二山型の分布で、粗大粒子と微小粒子に対応する。体積濃度で表す粒径分布では、 $10\ \mu\text{m}$ の粒子1個と $0.1\ \mu\text{m}$ の粒子 10^6 個が同等である。物資の量がどれだけあるかの考察に有用な粒径分布である。体積濃度だけでなく、質量濃度や重量濃度もほとんど同じ分布に従う。個数濃度のピークは $0.01\ \mu\text{m}$ 付近にありガスから粒子への変換でできる粒子に対応する。粒子の数は多いが、細かい粒子なので体積で評価するとほとんど効かない。面積濃度のピークは $0.1\ \mu\text{m}$ 付近にあり、ひと山型の分布である。ガスが既存

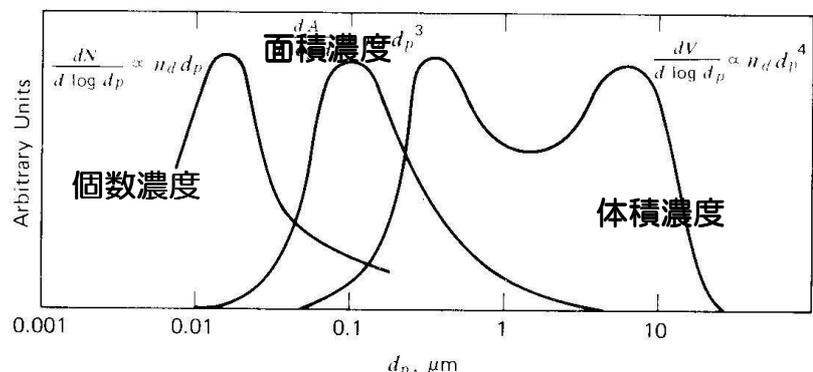


図1 エアロゾルの粒径分布(Friedlander)

粒子の表面に吸着するようなときは、標準的な表し方である。

8. 気流中のエアロゾル：乾性沈着のメカニズム

乾性沈着については松田和秀准教授が詳しい説明をされることになっている。ここでは、その大雑把なメカニズムを説明しておきたい。

乾性沈着する粒子は上からではなく横から来る。いまエアロゾル粒子を含む空気塊が層流状態で平坦な平面を水平方向に運動しているとしよう。そしてその先に障害物としての森林がある。

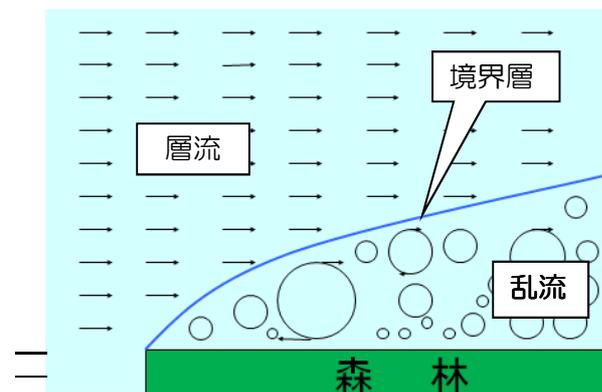


図2 層流気塊の森林縁部での乱流境界層の発達

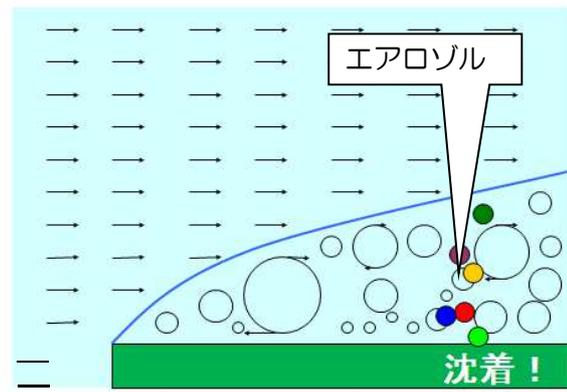


図3 乱流境界層内でのエアロゾルの乾性沈着

空気塊の先端が森林に達すると、森林と同じ高さの部分までの気塊は運動を止められる。樹冠に相当する面と空気塊との摩擦により、層流だった気塊は乱流が発達し境界層ができる。乱暴な言い方であるが、境界層の外側は層流のまま、内部に乱流ができ、渦の生成、合同、消失などが起こる。気塊に含まれていた粒子が乱流の部分に入ると、空気の運動に追従する。渦に巻き込まれ激しい不規則な運動をしながら、基本的には水平方向の運動を保つと言える。そういった粒子が森林樹冠に接触すると、樹冠部分の葉面などに吸収・吸着される。樹冠表面で沈着するから樹冠表面では粒子濃度はゼロ。一方、境界層の外での濃度はある値をもつ。したがって鉛直方向に濃度勾配が生じ、乱流拡散すると扱うことができる。沈着フラックスを境界層の外での濃度で除すと速度の次元をもつ量が得られる。これが乾性沈着速度とされる量である。この沈着速度は樹冠に垂直な方向を持つが、粒子の軌跡は、基本的に横から樹冠へと向かう斜め方向をとるので、概念と用語のきちんとした整理と理解が必要である。

9. まとめにかえて： エアロゾル：ミクロとマクロが会うところ

エアロゾルという系は空気とそこに浮遊する粒子からなる。粒子が浮遊するかどうかは、空気の粘性との関係で決まり、これから粒径の上限が決まる。

浮遊する粒子には空気分子が多方向から衝突するのでブラウン運動をする。気体は分子レベルで孤立している物質であり、気体分子の大きさは $0.0005 \mu\text{m}$ 程度であり、ミクロスケールのものである。一方、粒子の方は液体や固体であり分子が凝縮した集合体で、粒径は $0.01 \mu\text{m}$ — $10 \mu\text{m}$ という範囲からマクロスケールのものである。ここで粒子はその大きさだけが問題で化学組成などによらない。エアロゾルはミクロとマクロが相互作用する系である。

式(2)もこのことを表している。式(2)は3つの項の積、空気と粒子の相互作用の場の項、気体の物性の項と、粒子の長さの項の積になる。

$$D = \frac{kT}{\pi \rho v l \cdot D_p} = \left(\frac{kT}{\pi}\right) \left(\frac{1}{\rho v l}\right) \left(\frac{1}{D_p}\right)$$

ここでブラウン運動の本質が浮かびあがる。空気を分子と見る、分子運動論に関するミクロの項と、化学組成などは一切問わず、粒子をただ長さだけで見るマクロの項との積で表される。

自然はミクロでもありマクロでもある。歴史的に考えるとマクロな現象をミクロな見方で説明・理解しようとする大きな流れがある。熱的な現象もその例である。現象を熱力学というマクロなレベルで考察し、熱力学という体系が作られた。原子・分子の概念が近代的に研究されるようになると、この熱力学を原子・分子のレベルで理解しようとする人たちが出た。その努力は統計力学として結実した。こうしてみると本質はミクロであるという主張さえ垣間見える。確かに、現代科学の成果の本質は、従来の認識レベルからずっとミクロな方向に行っている。

こうした中で、エアロゾルの系、そして科学としてのエアロゾル科学はミクロとマクロの量法の観点で見えていかねばならない珍しい領域である。

エアロゾル、それはミクロとマクロが出会うところ。その科学は美しい。そして、それだけわくわくして、楽しくなってくる。

参考文献

本稿を書くのに参考にしたものを挙げる。

日本エアロゾル学会編、エアロゾル用語集、pp. 271, 京都大学出版会、2004.

米沢富美子、ブラウン運動、pp. 147, 共立出版、1986.

S. K. Friedlander, “*Smoke, Dust and Haze: fundamentals of aerosol behavior*,” pp. 317, John Wiley & Sons, 1977, (現在は第2版がある)

B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., “*Upper and Lower Atmosphere: theory, experiments, and applications*,” pp. 969, Academic Press, 2000.

W. Hobbs, “*Atmospheric Science: an introductory survey*,” 2nd ed., pp. 483, Academic Press, 2006.

M. C. Jacobson, R. J. Charlson, H. Rodhe, and G. H. Orians, “*Earth System Science: from biogeochemical cycles to global change*,” pp. 516, Academic Press, 2000.

M. Z. Jacobson, “*Atmospheric Pollution: history, science and regulation*,” pp. 399, Cambridge University Press, 2002.

J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, “*Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change*,” 2nd ed., John Wiley & Sons, 2006.

R. P. Turco, “*Earth Under Siege: from air pollution to global change*,” 2nd ed., pp. 530, Oxford University Press, 2002.