

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05465

研究課題名(和文) 大気中のブラックカーボン粒子の複素屈折率の観測手法の開発

研究課題名(英文) Development of a method for measuring complex refractive index of black carbon aerosols

研究代表者

茂木 信宏 (Moteki, Nobuhiro)

東京大学・大学院理学系研究科(理学部)・助教

研究者番号：20507818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,600,000円

研究成果の概要(和文)：当初の予定では、単一粒子光散乱法と単一粒子レーザー白熱法を用いてブラックカーボン粒子の散乱断面積、吸収断面積を同時測定し、そこから複素屈折率を導出する方法論を構築する予定であった。予備実験の過程で、自動車や製鉄所から発生する人為起源の酸化鉄粒子を、ブラックカーボンや自然起源の酸化鉄粒子と区別して検出できることを発見し、その手法を確立した。人為起源酸化鉄粒子の多地点の観測データと数値シミュレーションを用いて、全球大気中の濃度および放射強制力を世界で初めて評価した。また、より複素屈折率の虚部に感度の高い測定原理である、単一粒子消散法を新たに考案し、その計測の理論モデルおよび実験系を完成させた。

研究成果の概要(英文)：In the initial schedule, we plan to simultaneously measure the scattering and absorption cross sections of black carbon particles using the single-particle light scattering method and the single-particle laser incandescence method to derive the complex refractive index of black carbon aerosols. In the course of preliminary experiments, we discovered that anthropogenic iron oxide particles generated from automobiles and steel works can be detected separately from black carbon and iron oxide particles of natural origin, and established a method. Using global observation data and numerical simulation of anthropogenic iron oxide aerosols, we evaluated global concentration and radiative forcing for the first time. In addition, a single particle dissipation method, which is a highly sensitive measurement principle for the imaginary part of the complex refractive index, was devised anew and a theoretical model and experimental system of the measurement were completed.

研究分野：エアロゾル

キーワード：大気化学 放射強制力 エアロゾル 地球温暖化

1. 研究開始当初の背景

化石燃料やバイオマスの燃焼で放出される炭素性エアロゾルの一種であるブラックカーボン (BC) は、大気中のエアロゾルや雲粒の太陽放射に対する吸収断面積を増大させる主要な物質であり、人為起源物質の中で BC は CO₂ の次に強い (CH₄ に匹敵する) 正の放射強制力をもつと推算されている。そのため、BC による光吸収の定量的理解は現在の大気放射学における重要課題の一つとされている。個々の BC 含有粒子 (雲粒を含む) の吸収断面積は、BC 質量 (BC 粒径)、可視波長帯における BC の複素屈折率、BC と他の成分 (水や硫酸塩など) との混合状態という3つの物理特性に依存する。そのため、BC の気候影響を定量的に解明するためには、BC 含有粒子の3つの物理特性全てについて観測データを取得し、その観測結果を気候モデル計算で正しく考慮することが重要である。個々の BC 含有粒子の吸収断面積を支配する3つの物理特性のうち、BC 質量と混合状態の2つについては、単一粒子レーザー誘起白熱法という定量的かつ高速な観測手法が既に確立されている。その手法による観測データは実大気の放射計算へ反映され始めている。今後、BC 含有粒子の3つの物理特性を全て考慮したより高精度な放射計算を可能にするためには、観測できていない残る1つの物理特性である可視波長帯における BC の複素屈折率についても測定法を確立し、観測データを取得する必要がある。BC の複素屈折率は、分子レベルの構造に依存し、含炭素物質の燃焼における BC の生成メカニズムに依存すると考えられている。そのため、巨大都市や森林火災など、様々な放出源からの BC の複素屈折率を観測する事が重要である。

2. 研究の目的

本研究で開発する可視波長帯における BC の複素屈折率の測定法は、可視波長に比べて BC 粒径が小さくなるように粒子質量で分級した後、個々の BC 粒子について可視波長帯における散乱断面積と吸収断面積を同時に測定し、その測定値と整合する複素屈折率を光学理論から決定するという方法である。研究期間内にこの測定原理を確立して観測装置を開発し、様々な放出源についての BC の複素屈折率の観測データを取得し、気候モデル研究者に利用できるようにする。

3. 研究の方法

研究開始当初、上記の目的を達成するため、以下の5つの課題に順番に取り組む予定であった。

- (1) 非球形微粒子の光散乱理論に基づいて、計測される散乱・吸収断面積から、複素屈折率を誤差評価付きで推定するための理論モデルを開発する。
- (2) 波長に比べて小さな BC 粒子の可視波長帯の散乱断面積を測定するために、可視波長

レーザー光源を用いた、高 S/N 比の単一粒子光散乱検出装置を開発する。

- (3) 可視波長帯における BC 粒子の吸収断面積を測定するために、BC 粒子の可視波長帯の熱輻射光 (白熱光) の射出断面積を測定する手法を確立する (これは、単一粒子レーザー誘起白熱法と、キルヒホッフの法則「吸収断面積 = 射出断面積」を利用した測定法である)。
- (4) 個々の BC 粒子について散乱断面積と吸収断面積を両方向同時に測定するために単一粒子光散乱検出部と単一粒子レーザー誘起白熱光検出部を直列に接続してタンデム式単一粒子分析装置を構成し、BC の複素屈折率の測定装置を完成させる。
- (5) 主要な BC 放出源 (巨大都市、森林火災地帯) の近傍における降水試料を研究室に集め、その試料中の BC の複素屈折率を測定し、気候モデル計算に利用可能な BC の複素屈折率のデータベースを構築する。

(1)(2)を完了し、(3)についての予備実験の過程で、検出波長帯とデータ解析アルゴリズムを改良した単一粒子レーザー白熱法により、自動車や製鉄所から発生する人為起源の酸化鉄粒子 (FeOx) を BC や自然起源 FeOx と区別して検出できることを偶然発見した。その手法で観測を行ったところ、大気中に豊富に存在することが分かった。地球惑星科学の観点から BC の複素屈折率決定と比肩するかそれ以上に重要である可能性が示唆されたため、当初の研究計画とは異なるもの的人為起源 FeOx の観測研究にも並行して取り組むことにした。

また、BC だけでなく一般のエアロゾルについて複素屈折率の実部と虚部に感度があり、より安価に実現可能な単一粒子計測原理である、単一粒子消散法を新たに考案し、計測の理論モデルおよび測定系を完成させた。

そのため研究成果は、上述の課題(1)(2)、人為起源酸化鉄、新たな複素屈折率の観測手法、の3項目に分けて記述する。

4. 研究成果

4-1. 課題(1)(2)

大気中の BC 粒子は数十～数百個の炭素微小球の凝集体からなっている。大気中に存在する BC 含有粒子はその凝集体の表面に硫酸塩や有機物が付着したものである。このような付着物の影響を加味した光散乱吸収特性の推定を行うために、任意形態の BC 含有粒子の散乱問題を高精度に解くためのアルゴリズムを考案し、その計算コードのベンチマークテストを行った (図 1、表 1)。本成果は、電磁気・光散乱分野の国際誌 Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer に出版された (Moteki 2016)。

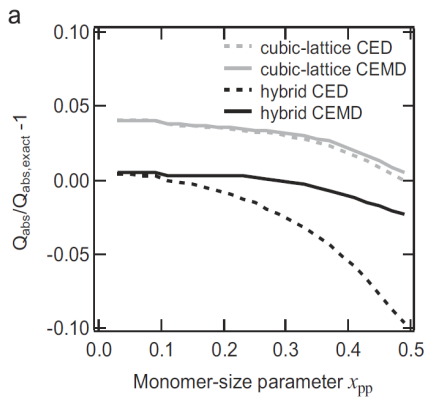


図 1. BC 含有粒子の吸収効率の計算誤差について、従来法(灰色線)と開発した方法(黒色線)の比較(Moteki 2016)。横軸は凝集体を構成する BC 小球のサイズパラメータ。

Table 2
Computational costs in different DDAs for the BC-containing aerosol.

DDA methods	Number of dipoles (N)	FFT length ^a $\sim f^2 M N_{CL}$	CPU time (s)	Memory (GB)
Cubic-lattice CED	2914	1,389,555	28	0.2
Cubic-lattice CEMD	2914	5,558,220	104	0.8
Hybrid CED	21 + 1720	268,119	3.8	0.07
Hybrid CEMD	21 + 1720	1,072,476	13	0.2

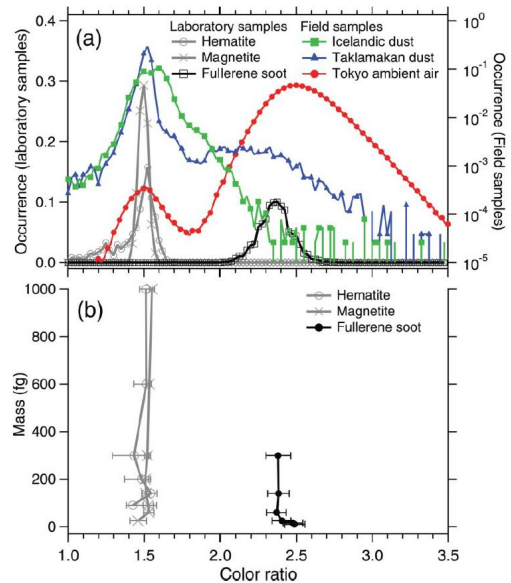
^a Memory requirement and CPU time are approximately proportional to the FFT length. Parameter f denotes the dimension of smallest building block of the DDA matrix ($f=3$ for CED, $f=6$ for CEMD), M is the dimension of space ($=3$), N_{CL} is the number of lattice sites in the R_{CL}^3 .

表 1. BC 含有粒子の散乱問題の計算コストについて、従来法(cubic-lattice)と開発した方法(Hybrid)の比較(Moteki 2016)。

さらに、近年、数値解析学の分野で研究開発が進んでいる、ブロック型の線型方程式向けの反復解法を光散乱問題に初めて応用し、非球形粒子の散乱問題を、多方位について一括して効率的に解く数値計算コード block-DDA を開発した(GitHub にて公開)。また、任意形状・任意サイズの単一粒子の光散乱断面積を正確に測定するため、光散乱強度の角度依存性を単一粒子ごとに、広い角度範囲(10-90°)にわたり、高分解能(0.25°)で測定できる装置を、株式会社ジェネシアと共同して設計・開発した(単一粒子広角散乱測定装置)。

4-2. 人為起源酸化鉄

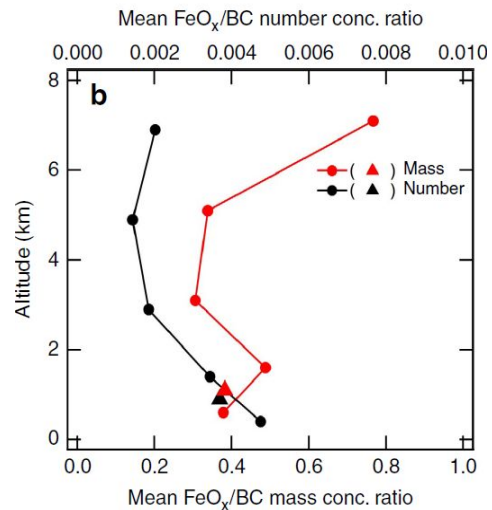
熱輻射光の検出波長帯を色温度の測定分解能が高くなるように選択し、またレーザービーム中での時間依存の散乱断面積を測定できるように光検出器・解析アルゴリズムを改良した単一粒子レーザー白熱法により、人為起源の FeOx 粒子(主にマグネタイトからなる黒色の酸化鉄)を、BC や鉱物粒子に含まれる FeOx 粒子と区別して検出・定量する方法を開発した(Yoshida et al. 2016, Moteki et al. 2017)。手法開発の成果の一つとして、図 2 に、単一粒子の色温度の測定データから酸化鉄と BC を明確に区別した実験・



観測の例を示す。

図 2. 単一粒子レーザー白熱法の色温度の指標(color ratio)の測定データにより、粒子の大きさに(mass)に依存せず、酸化鉄と BC が区別できることを示す結果(Yosida et al. 2016)。

この酸化鉄粒子の同定・定量手法を用いて、本研究グループにより 2013 年に行った東アジア上空の航空機観測の生データを再解析したところ、東アジア上空の対流圏大気中に、人為起源 FeOx が BC の少なくとも 40% という高い質量濃



度で存在していることが分かった(図 3)。

図 3. 2013 年 2-3 月の航空機観測で単一粒子レーザー白熱法により取得された黄海、東シナ海上空における FeOx と BC の濃度の比(Moteki et al. 2017)。

単一粒子レーザー白熱法における時間依存光散乱断面積の測定と、インパクター採集資料の電子顕微鏡観察により、これらの FeOx 粒子の 9 割が、黄砂のような鉱物粒子ではなく、高温環境で生成したマグネタイトの凝集体であることを示した(Moteki et al. 2017)。この結果を用いた放

射計算から、人為起源 FeOx が正の放射強制因子である可能性を示した。この研究成果は Nature Communications 誌に出版され、新聞にも大きく取り上げられた。

さらに東京の都市大気や、北極圏のスピッツベルゲン諸島ニーオルスンにおける観測でも、少なくとも 20~40% という人為起源 FeOx/BC 質量濃度比が観測され、グローバルに普遍的に存在する人為起源エアロゾルの一つであることが明らかになった。

これらの多地点の人為起源 FeOx/BC 質量濃度比の観測データを説明できるように、人為起源鉄エアロゾルの放出量を調節した全球大気数値シミュレーションを用いて、全球大気中の濃度および放射強制力を世界で初めて評価した (Matsui et al. 2018)。その結果、人為起源 FeOx が、光吸収性の有機エアロゾル (ブラウンカーボン:BrC) と匹敵する正の放射強制力を持つことが分かった (図 4)。

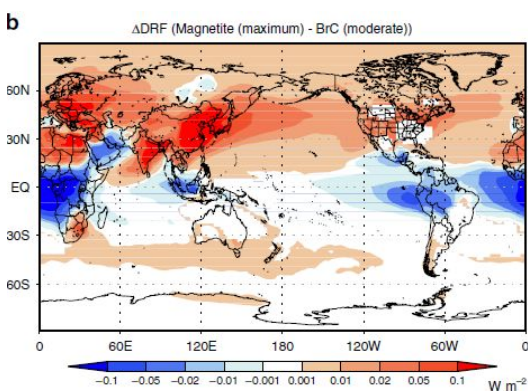


図 4. 人為起源 FeOx(magnetite)と光吸収性有機エアロゾル (BrC)の放射強制力の差。赤い領域では、BrCよりもFeOxの放射強制力のほうが大きい。(Matsui et al. 2018)。

特に東アジアやヨーロッパなどの巨大な人為エアロゾル発生源付近では、人為起源 FeOx は +0.2~0.3 Wm⁻² と、CO2(+1.7 Wm⁻²)の 10~20% という、IPCC ですでに考慮されている他の放射強制因子に比べても無視できない大きさの放射強制力を持つことが分かった。また温室効果ガスと異なり、光吸収性のエアロゾルは雪氷融解を促進し降水量の抑制効果をもつため、単位放射強制力当たりの温暖化効果・水資源への影響は温室効果ガスよりも一般に大きい。これらの結果は、これまで気候変動の研究分野では重要視されてこなかった人為起源 FeOx が有意な放射強制因子であり、産業革命以降の気候変化の要因分析や将来予測で考慮すべき項目であることを新たに示すものである。

4-3. 新たな複素屈折率の観測手法
光吸収率を決める基本物理量である複素屈折率と数濃度粒径分布を直接測定できるようにするため、当初の研究計画よりも性能や製造・運用・コストに優れた、単一粒子消散法を開発した。この測定法では、入射レーザ

ー光のビームを横断する粒子による散乱波と入射波の干渉強度分布を CCD で観測する。その干渉強度分布から、入射波に対する散乱波の振幅と位相が高精度で決定される。非球形粒子の光散乱理論によれば、粒子体積が既知の条件下での散乱波の振幅・位相の測定値から、構成物質の複素屈折率の実部と虚部を推定することができ、波長に比べて粒径が小さいほどその推定値は真値に近づきかつ粒子形状に依存しなくなる。開発した測定シミュレーションのモデルによれば、粒子の複素屈折率の実部と虚部それぞれに選択的に感度を持つ測定信号が得られる (図 5)。

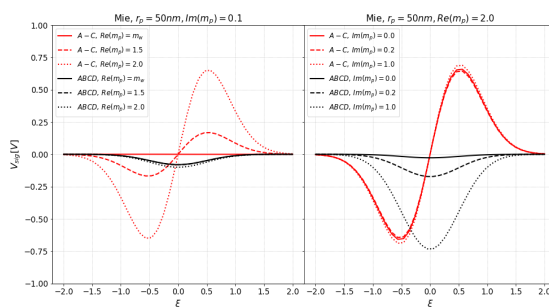


図 5. 単一粒子消散法の測定信号波形のシミュレーション。半径 50nm の球形粒子の場合。左図は屈折率の実部への依存性。右図は屈折率の虚部への依存性。

実際の装置では、波長よりも十分小さな粒径まで粒子を観測できるように、粒子にあたるビームを強く収束させ、また電子回路ではレーザーノイズを除去する高精度差動増幅を採用し、S/N 比を高める独自の工夫を施している。現在、光学系の性能について、実験と理論の整合性の確認と修正を繰り返して完成に近づいている段階であり、実験・観測データを発表するのにはもう少し時間がかかる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Matsui, H., N. M. Mahowald, N. Moteki, D. S. Hamilton, S. Ohata, A. Yoshida, M. Koike, R. A. Scanza, and M. G. Flanner, Anthropogenic combustion iron as a complex climate forcer, *Nature Communications*, 査読あり, Vol. 9, 2018, pp. 1593, doi:10.1038/s41467-018-03997-0.

Moteki, N., K. Adachi, S. Ohata, A. Yoshida, T. Harigaya, M. Koike, Y. Kondo, Anthropogenic iron oxide aerosols enhance atmospheric heating, *Nature Communications*, 査読あり, Vol. 8, 2017, pp. 15329; doi:10.1038/ncomms15329.

Moteki, N., Discrete dipole

approximation for black carbon-containing aerosols in arbitrary mixing state: A hybrid discretization scheme, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 査読あり, Vol. 178, 2016, pp.306-314, <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.01.025>

Ohata, S., N. Moteki, T. Mori, M. Koike, Y. Kondo, A key process controlling the wet removal of aerosols: new observational evidence, 査読あり, *Scientific Reports*, Vol. 6, 2016, pp. 34113; doi: 10.1038/srep34113.

Adachi, K., N. Moteki, Y. Kondo, Y. Igarashi, Mixing states of light-absorbing particles measured using a transmission electron microscope and a single-particle soot photometer in Tokyo, Japan, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 査読あり, Vol. 121, 2016, pp. 9153-9164, doi:10.1002/2016JD025153.

Yoshida, A., N. Moteki, S. Ohata, T. Mori, R. Tada, P. Dagsson-Waldhauserová, and Y. Kondo, Detection of light-absorbing iron oxide particles using a modified single-particle soot photometer, *Aerosol Science and Technology*, 査読あり, Vol. 50, 2016, pp. i-iv, <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1146402>.

〔学会発表〕(計 3 件)

Yoshida, A., N. Moteki, S. Ohata, K. Adachi, T. Mori, M. Koike, A. Takami, Single-particle measurements of light-absorbing iron oxide aerosols and their radiative effects, JpGU-AGU Joint Meeting 2017, abstract id. AAS07-P11.

Yoshida, A., N. Moteki, S. Ohata, Classification and Quantification of light-absorbing iron oxide particles using a modified single-particle soot photometer, American Geophysical Union, Fall General Assembly 2016, abstract id. A51H-0155.

Moteki, N., A reliable light scattering computing for black carbon-containing particles: Hybrid discrete-dipole approximation, American Geophysical Union, Fall General Assembly 2015, abstract id. A33D-189.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

個人 HP

<http://www-sys.eps.s.u-tokyo.ac.jp/~moteki/>
開発したソフトウェアの公開リポジトリ(GitHub)
<https://github.com/nmoteki>

新聞掲載

2018年5月6日掲載、日経新聞(30面)
「人間が排出する鉄微粒子 温暖化促進も抑制も」

2018年4月24日掲載、中日新聞(朝刊26面)「車排出の鉄粒子 温暖化加速か」

2017年5月16日掲載、共同通信、四国新聞、静岡新聞、高知新聞、長崎新聞、山形新聞、愛媛新聞、西日本新聞、(電子版)「製鉄所の酸化鉄、温暖化の一因 中国からの大気分析で判明」

2017年5月17日掲載、朝日新聞デジタル、「温暖化物質に新たな難敵 車から排出の酸化鉄が影響」

2017年5月17日掲載、朝日新聞(7面)「PM2.5の酸化鉄、新たな温暖化物質」

2017年5月17日掲載、財経新聞(電子版)「待機中のマグネタイトが温暖化の一因? 東大の研究」

2017年5月23日掲載、朝日小学生新聞(3面)「空をただよう黒いつぶつぶ、新たな温暖化原因物質か?」

2017年5月24日掲載、毎日新聞(東京朝刊)「微粒子に地球温暖化効果、東京大など発表」

2017年5月26日掲載、科学新聞(6面)「人為起源の黒色酸化鉄、大気加熱する効果あり」

6. 研究組織

(1)研究代表者

茂木 信宏 (MOTEKI Nobuhiro)
東京大学・大学院理学系研究科・助教
研究者番号: 20507818

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

(4)研究協力者
なし