

令和元年6月3日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (海外学術調査)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H05620

研究課題名(和文) エアロゾル複合分析と個別粒子解析に基づくアジア低緯度域の粒子混合状態の解明

研究課題名(英文) Studies on the mixing state of aerosol particles in low-latitude Asian regions based on an online aerosol composition analyzer and offline single particle analysis

研究代表者

竹川 暢之 (Takegawa, Nobuyuki)

首都大学東京・理学研究科・教授

研究者番号：00324369

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,400,000円

研究成果の概要(和文)：エアロゾルのうち化石燃料やバイオマス等の燃焼により生成する黒色炭素(BC)は、太陽光を効率的に吸収し大気の加熱(温暖化)に寄与する。本研究では、レーザー誘起白熱光検出-質量分析計(LII-MS)と電子顕微鏡解析を合わせ、アジア低緯度域(台湾、タイ)において大気観測を実施し、BC混合状態に関する新しいデータを得ることに成功した。特に台湾の観測において、大陸から輸送された領域スケールの汚染空気中に、コア・シェル型や付着型など多様な混合状態を有する粒子が存在することが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エアロゾルは太陽光の散乱・吸収(直接効果)および雲凝結核としての作用(間接効果)により地球の気候に影響を及ぼす。このうち黒色炭素(BC)の気候影響については非常に不確実性が大きい。BC混合状態は、観測および数値モデル含めて多くの研究者が着目している研究テーマであるが、実大気観測データは限られている。本研究においてアジアにおけるBC混合状態に関する新しいデータが得られたことで、3次元気候モデルの検証・改良に貢献することが期待される。

研究成果の概要(英文)：Black carbon (BC) aerosols are emitted from incomplete combustion of carbon-containing materials including fossil fuel and biomass. BC aerosol particles strongly absorb solar visible radiation and contribute to heating of the atmosphere. We used an online laser-induced incandescence - mass spectrometric analyzer (LII-MS) and offline electron microscopic analysis, and successfully obtained the mass concentrations and mixing state of BC-containing aerosols in low-latitude Asian regions (Taiwan, Thailand). The key point obtained from the Taiwan data is that there were a variety of aerosol mixing states, including core-shell and attached type particles, in widespread regional pollution exported from the Asian continent.

研究分野：大気化学

キーワード：環境計測 ブラックカーボン エアロゾル 混合状態 アジア

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

エアロゾルは太陽光の散乱・吸収 (直接効果) および雲凝結核としての作用 (間接効果) により、地球の気候に大きな影響を及ぼす。特に、化石燃料やバイオマスの不完全燃焼により生成する黒色炭素 (Black carbon: BC) は、太陽光を効率的に吸収し大気の加熱に寄与する。さらに、BC が長距離輸送されて極域やヒマラヤ等の雪氷に沈着することで、雪氷の融解を加速する可能性がある。このような観点から、BC は短寿命気候因子 (Short-Lived Climate Pollutant: SLCP) の一つとして、国内外の研究者が注目している (Bond *et al.*, 2013 等)。

発生直後の BC は単独で存在するか、疎水性の有機物と内部混合していることが多い。光化学反応が活発な場合、数時間程度の時間スケールで硫酸塩、硝酸塩、有機物が生成し、これらの一部は BC と内部混合する (Shiraiwa *et al.*, 2007)。この過程で、BC の光学特性と雲凝結核特性は大きく変化し、領域規模の放射収支と長距離輸送効率の両方に大きな影響を与える。したがって、発生源近傍における BC と硫酸塩等の混合状態とその支配要因を解明することが必要である。特に、中国とインドはグローバルなエアロゾル供給源として重要であるが、その実態はよく分かっていない。

研究代表者の竹川は、レーザー誘起白熱光検出法 (LII) と粒子トラップ-レーザー脱離質量分析計 (PT-LDMS) をタンデムに結合した LII-MS 装置を開発した (Takegawa *et al.*, 2012; Miyakawa *et al.*, 2014)。この装置によれば、硫酸塩、硝酸塩、有機炭素のうち、BC と内部混合している割合を定量的に測定することが可能である。研究分担者の足立は、電子顕微鏡の最新技術 (3次元トモグラフィ、加熱観察システム等) を用いて、都市や森林火災など多様な発生源における個別エアロゾル粒子の混合状態解析を行っている。LII-MS との相乗効果により、従来の測定では得られない混合状態に関する新しい知見が得られる。以上の背景により、アジアの BC 混合状態に着目した観測を計画するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究の主な目的は、独自に開発したレーザー誘起白熱光検出-質量分析計 (LII-MS) によるオンライン分析と、電子顕微鏡を用いた最新の個別粒子解析を統合して、アジア低緯度域 (華南、インド) における BC の濃度変動と混合状態を解明することである。これらの領域でできるだけ空間代表性のあるデータを取得するために、発生源の中心からやや離れた地点で観測を行う。オンライン観測装置として LII-MS および炭素エアロゾル分析計、CO 計、CO<sub>2</sub> 計を用い、オフライン個別粒子解析用に自動サンプラーを用いる。具体的には次の5つの目標を設定する。

- (1) 珠江デルタとインド北東部それぞれにおいて、集中観測と連続観測を1回ずつ行い、BC 濃度変動を明らかにする。
- (2) LII-MS と個別粒子解析により得られる混合状態データを比較・統合し、両観測点における BC 混合状態の特徴を明らかにする。
- (3) 炭素性エアロゾル分析計と個別粒子解析により tar ball の動態を明らかにする。
- (4)  $\Delta\text{CO}/\Delta\text{CO}_2$  比を燃焼効率の指標としてデータを分類し、その種別ごとの BC 濃度、混合状態、tar ball などの特徴を明らかにする。
- (5) CO<sub>2</sub> 排出統計に基づき、珠江デルタおよびインド北東部の BC 排出量の推定を試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) レーザー誘起白熱光検出-質量分析計 (LII-MS)

LII-MS の概念図を図1に示す (Miyakawa *et al.*, 2014)。LII 部は波長 1064 nm のレーザーキャビティ、光検出器、独自開発したタンデム型ノズルから構成される。サンプル空気とシース空気を導入して粒子ジェットを生成する。粒子がレーザーキャビティを通過する際に、光吸収性の粒子 (主に BC) は瞬時に加熱されて可視域の熱放射を発する。その白熱光強度により BC 質量濃度を定量し、散乱光強度の波高分布から総粒子数濃度を求める。

MS 部では、サンプル空気をエアロダイナミックレンズによって粒子ビームとして真空中に導入する。粒子ビームは 100 m s<sup>-1</sup> 程度の速度を持つため、そのまま捕集板に衝突させると跳ね返りを生じる。微細加工技術を駆使した特殊な3次元格子 (粒子トラップ) により、粒子跳ね返りを抑えることに成功している。捕集した粒子に CO<sub>2</sub> レーザーを照射し熱脱離した後に電子イオン化質量分析計で脱離ガスを定量し、硫酸塩、硝酸塩、有機炭素の質量濃度を導出する。ここで、LII 部のレーザーを ON にすると、BC と内部混合する成分は気化するため、BC と外部混合する成分のみが MS 部に到達する。LII 部のレーザーを OFF にすると、全粒子が分析できる。この差分をとることで、BC と内部混合する成分を定量することができる。

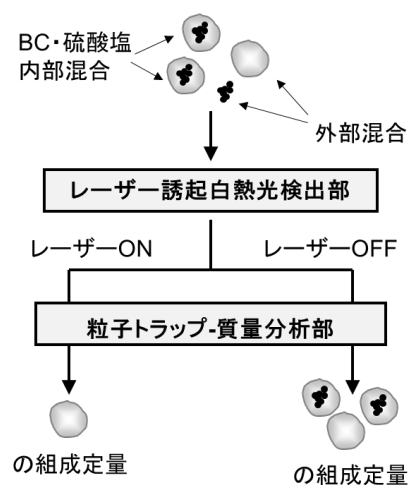


図1. レーザー誘起白熱光検出-質量分析計 (LII-MS) の概念図。レーザーを ON/OFF することで BC 混合状態別のエアロゾル成分を定量する。

## (2) 個別粒子解析

個別粒子解析用の試料は、自動タイマーで採取できるサンプラーを用いて、観測期間中一定間隔で捕集を行う。現地協力者が定期的に試料セットのディスクを交換することで、観測期間をカバーする試料捕集が可能となる。試料の変質を最小限に抑えるため、個別粒子解析のサンプルは観測期間内に適宜日本に返送し解析を行う。試料は、気象研究所の TEM を用いて分析を行う。個別粒子の混合状態を画像解析や3次元トモグラフィーで測定し、その BC 混合状態ごとのフラクションを測定するとともに、エネルギー分散型 X 線装置で個別粒子の化学組成を分析し、被覆成分を個別粒子単位で分析する (Adachi et al., 2010, 2014)。

当初計画では、アジア低緯度域の重要な BC 発生源である中国南部の広州近郊およびインド北東部のラクノウにおいて実施する予定であった。しかしながら、観測サイトの状況変化や安全確保の観点から再検討を行い、台湾北部およびタイ・バンコク郊外の観測サイトを新たな場所として選定した。台湾やタイは東アジア低緯度域に位置しており、気象条件に応じて人為発生源の影響を強く受ける。このため、当初の目的であるアジア低緯度域における BC の濃度変動と混合状態の研究を行う上で適した場所であると判断した。

## 4. 研究成果

### (1) LII-MS 校正方法の開発

LII-MS を含むオンライン質量分析法では、定量性を確保するための現場校正法が重要である。実験室では、電気移動度分級装置 (DMA) と凝縮粒子カウンタ (CPC) を利用する方法が一般的である。組成既知の多分散粒子を DMA で分級して単分散粒子とし、CPC で個数濃度を測ることで校正粒子の値付けを行う。ただし、荷電中和のために放射線源を用いる必要があり、機器輸送が必要となるフィールド観測には必ずしも適さない。また、DMA と CPC の品質管理や設置コストも課題となる場合がある。

本研究で考案した校正方法では、LII 部の粒径分布測定を利用し、多分散粒子として値付けを行う。このため、LII 部の粒径決定精度が重要となる。ポリスチレンラテックス (PSL) 標準粒子を定期的に導入し、その光散乱信号のパルス波高分布を測定することで補正を行った。さらに、MS 部の校正に実際に用いる硫酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  や硝酸カリウム  $\text{KNO}_3$  粒子のパルス波高分布との違いについて評価を行い、補正係数を決定した。

従来法 (単分散) と新しい方法 (多分散) を複数日にわたって評価した結果、両者は 30% 程度以内で一致するという結果が得られた (図 2)。この数値は、現在実用化されているオンライン質量分析法の誤差と同程度である。今後は、レーザー光散乱で測定されない小粒子の寄与を低減することで、信頼性を向上させることができると期待される。本成果について国際学会で発表を行うとともに、学術誌に論文を発表した (Sun and Takegawa, 2019)。

### (2) 台湾におけるフィールド観測とデータ解析

台湾における集中観測は 2017 年の 2~3 月に実施した。LII-MS を用いて硫酸塩、硝酸塩、有機炭素のうち BC と内部混合している割合を測定するとともに、透過型電子顕微鏡 (TEM) により粒子混合状態解析を行うためにエアロゾル捕集を行った。当該観測サイトでは、 $\text{PM}_{2.5}$  組成 (イオン成分、炭素性成分) や気体成分 ( $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_3$  等) の常時観測が行われており、そのデータを活用した。

図 3 に観測期間中に得られた各成分の時系列変化を示す。低気圧通過などの気象条件の変化に応じて、大陸起源の汚染空気塊と海洋起源の清浄空気塊のコントラストが明確に捉えられた。特に、アジア大陸から長距離輸送された空気塊では、BC および硫酸塩が高濃度となる傾向が見られた。その長距離輸送イベントを幾つか選び出し、TEM による個別粒子解析を行って LII-MS のデータと比較した。図 4 に TEM による解析例を示す。BC 混合状態 (コア・シェル型や付着型) の詳細な解析を行ったところ、領域スケールの汚染空気中であっても、多様な混合状態を有する粒子が存在することが明らかになった。

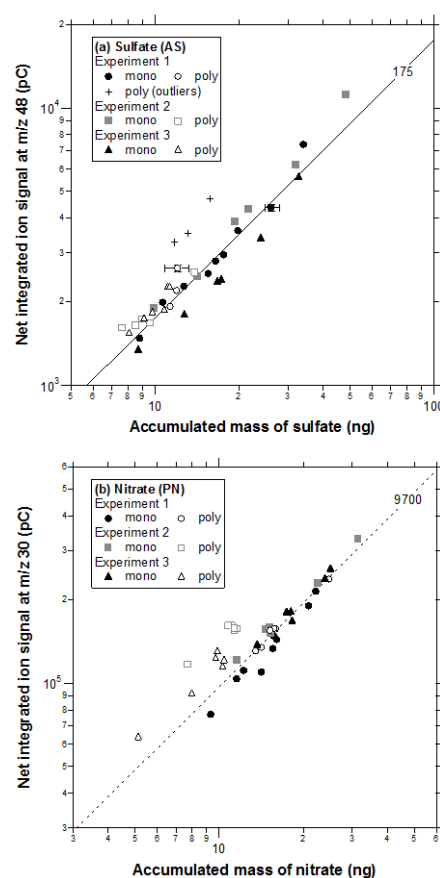


図 2. 硫酸塩 (a) および硝酸塩 (b) の粒子について、従来の単分散校正法 (塗りつぶし) と、新たに考案した多分散校正法 (白抜き) の比較。縦軸は MS 部のイオン信号、横軸は粒子質量であり、傾きが MS 部の感度を表す。印の形の違いは実験日の違いを表す。

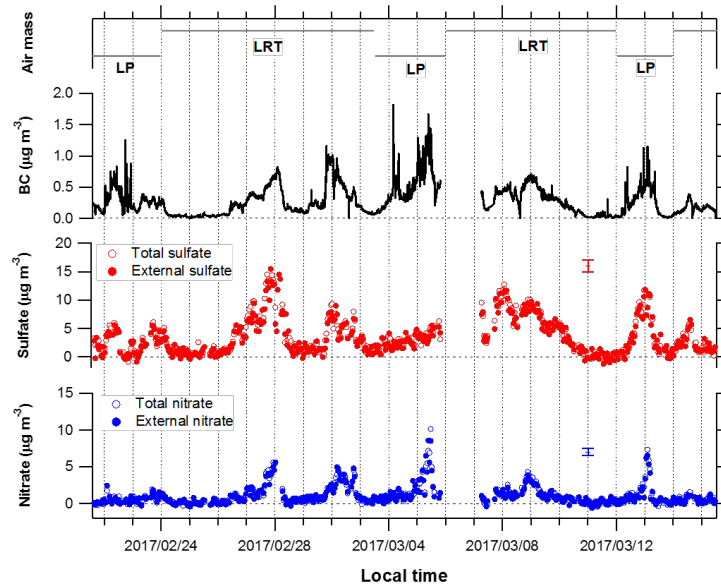


図3. 台湾北部における観測で得られたエアロゾル成分の時系列図。LRTは大陸からの長距離輸送を表す。黒がBC、赤が硫酸塩、青が硝酸塩であり、白抜きは全量、塗りつぶしはBCと外部混合する分を表す。

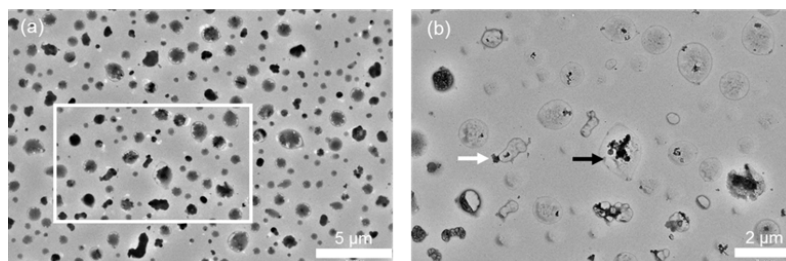


図4. 台湾北部において、2017年2月27日の21:03 LTに採取された試料のTEM画像。(a)は電子ビーム照射前、(b)は照射後を現す。電子ビーム照射によってBC以外の成分を揮発させることで混合状態を解析する。黒矢印はコア・シェル型、白矢印は付着型の例である。

### (3) タイにおけるフィールド観測とデータ解析

タイにおける観測に先立ち、LII-MS分析部の改良を行った。反応セル内に白金メッシュ構造体を装着することで触媒機能を強化し、有機物由来粒子のイオン信号を $m/z$  44 ( $\text{CO}_2$ )へより集約させることができるようになった。これにより、エアロゾル中の有機炭素成分の定量性が向上すると見込まれる。

2019年2月に、タイのバンコク近郊(ナコンパトム)においてLII-MSを用いた集中観測を実施した。観測期間の直前には、バンコク市内で高濃度の $\text{PM}_{2.5}$ が出現し、大きな社会問題となっていた。観測期間中の前半では、領域スケールで汚染空気が滞留することでBCや硫酸塩が高濃度となるケースが見られた。図5にそのデータを示す。TEM解析からBCとともにカリウムを含む粒子が存在することが明らかになり、広域バイオマス燃焼の寄与が示唆された。期間全体では概ね南から空気が流入していたため、比較的低い濃度で推移していた。ただし、濃度が低いながらも広域の二次生成の影響を強く受けたと見られる粒子が観測され、領域スケールのエアロゾルの特徴を理解する上で有用なデータが得られた。今後、バイオマス燃焼由来のtar ballについても解析を進める。

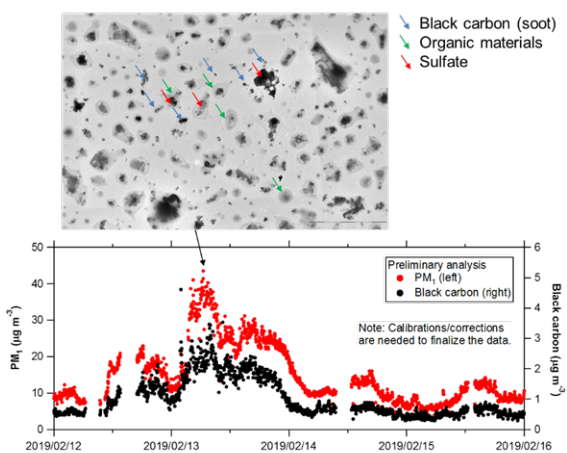


図5. タイ郊外の観測で得られたエアロゾル高濃度イベントの事例解析。時系列図において、黒はBC濃度、赤は $\text{PM}_1$ 濃度、写真はTEM画像を表す。

以上で示した全体の成果についてまとめる。本研究では、オンラインのLII-MS測定とオフラインのTEM解析を組み合わせ、アジア低緯度域のBCの濃度変動および混合状態に関する新しい観測データを取得した。研究期間内に解析および論文執筆を全て完了するには至らな

ったものの、BC 混合状態に関する幾つかの重要な知見を得ることに成功した。今後も解析を継続的に行い、アジア低緯度域における BC 混合状態の特徴を明らかにすることを目指す。

#### <引用文献>

Adachi et al., *J. Geophys. Res.*, 2010, 2014; Bond et al., *J. Geophys. Res.*, 2013; Miyakawa et al., *Aerosol Sci. Technol.*, 2014; Shiraiwa et al., *Geophys. Res. Lett.*, 2007; Sun and Takegawa, *Aerosol Sci. Technol.*, 2019; Takegawa et al., *Aerosol Sci. Technol.*, 2012.

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

- ① Cuizhi Sun, and Nobuyuki Takegawa, Calibration of a particle mass spectrometer using polydispersed aerosol particles, *Aerosol Sci. Technol.*, 53, 1-7, doi:10.1080/02786826.2018.1532071, 2019.

〔学会発表〕(計 5 件)

- ① Nobuyuki Takegawa, Yuya Ozawa, Makoto Koike, Tomotaka Oizumi, Kwangyul Lee, Heeju Cho, and Kihong Park, Variability in the mixing state of black carbon aerosols observed in Asian outflow in the spring of 2016, 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium/15th IGAC Science Conference, Takamatsu, Japan, September 25-29, 2018.
- ② Cuizhi Sun, Nobuyuki Takegawa, Laboratory evaluation of the particle trap laser desorption mass spectrometer (PT-LDMS): quantification of ammonium nitrate aerosols, 2018 joint 14th iCACGP Quadrennial Symposium/15th IGAC Science Conference, Takamatsu, Japan, September 25-29, 2018.
- ③ Cuizhi Sun, Kouji Adachi, Kentaro Misawa, Joe H.C. Cheung, Charles C.K. Chou, and Nobuyuki Takegawa, Mixing state of aerosol particles in Asian outflow observed in the spring of 2017, AAAR 10th International Aerosol Conference, St. Louis, Missouri, USA, September 4, 2018.
- ④ Cuizhi Sun, and Nobuyuki Takegawa, Calibration of the laser induced incandescence-mass spectrometric analyzer (LII-MS) using polydisperse aerosol particles, AAAR 36th Annual Conference, Raleigh, North Carolina, October 16-20, 2017.
- ⑤ 大泉 智隆, 竹川 暢之, 小澤 優哉, 粒子トラップ-レーザー脱離質量分析計を用いた硝酸アンモニウム粒子の定量, 第 33 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 大阪, 2016 年 8 月 31 日.

〔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〕特記事項なし。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：三澤 健太郎  
ローマ字氏名：MISAWA, Kentaro  
所属研究機関名：首都大学東京  
部局名：理学研究科  
職名：助教  
研究者番号 (8 桁)：10431991

研究分担者氏名：足立 光司  
ローマ字氏名：ADACHI, Kouji  
所属研究機関名：気象研究所  
部局名：環境・応用気象研究部  
職名：主任研究官  
研究者番号 (8 桁)：90630814

##### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：ZHAO, Jun  
研究協力者氏名：SAHU, Lokesh  
研究協力者氏名：CHOU, Charles C.-K.  
研究協力者氏名：POCHANART, Pakpong

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。