

平成 22年 5月 21日現在

研究種目： 基盤研究 (B)

研究期間： 2006～2009

課題番号： 18310004

研究課題名 (和文) 音響光学的手法による炭素質エアロゾルの放射特性の測定

研究課題名 (英文) Measurement of optical properties of black carbon aerosols with the photoacoustic technique

研究代表者

北 和之 (KITA KAZUYUKI)

茨城大学・理学部・准教授

研究者番号： 30221914

研究成果の概要 (和文)：

気候変動を理解し予測する上で、黒色炭素エアロゾル(BC)の光吸収量＝大気加熱量が重要である。BC光吸収量は、BCが他の物質で被覆されることで増大するが、その効果まで含め高精度で測定することは従来の測定器ではできなかった。本研究では音響光学的手法によりそれを可能にし、人工BC粒子実験により光吸収量とその被覆物質による増大率を測定した。増大率は、被覆厚みとともに1.5倍～2倍まで増大し、この結果は比較的簡単なモデル計算により実用上十分な精度で表すことができた。並行して日本及び中国での都市大気BC光吸収量を測定した。

研究成果の概要 (英文)：

For the understanding and the prediction of the climate change, it is essential to measure the light absorption, or the atmospheric heating, by black carbon aerosols (BC). Although the BC light absorption can be enhanced with the coating of other material, high-precision measurement of BC light absorption and the enhancement with the coating is impossible with conventional techniques. This study succeeded in them by adopting photoacoustic technique measuring. In a laboratory experiment using artificial BC, the BC light absorption and the enhancement with the coating have been precisely measured to show that it increased by a factor between 1.5 and 2.0 with the thickness of the coating. In this study, the BC light absorption and the coating effect have also been measured.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,900,000	2,370,000	10,270,000
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
総計	14,200,000	4,260,000	18,460,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：地球温暖化、黒色炭素エアロゾル、エアロゾル直接効果、音響光学法、エアロゾル放射特性、気候変動

1. 研究開始当初の背景

気候変動は、現在、社会全体として対応すべき最重要な環境問題の一つである。気候変動をもたらす主因は温室効果気体の増加であると考えられているが、気温などの変動を予測する上で現在もっとも不確定な要素と考えられているものとして、大気中のエアロゾルの影響が挙げられる。エアロゾルは、太陽放射を吸収・散乱することによる直接効果、および雲の凝結核としてはたらくことによる間接効果により気候に影響し、その影響は温室効果気体の増加による影響に匹敵すると考えられている。

しかし、エアロゾルの気候影響の推定にはいまだ不確定要素が多く、気候変動予測の精度向上のためのネックとなっている。それは、エアロゾルの濃度分布に変動の大きい上に、その組成が多様かつ複雑なため、その気候への影響が定量的に理解できていないためである。直接効果についてみても、実大気中の複雑な組成をもつエアロゾルの放射特性（エアロゾルによる太陽放射の吸収・散乱量）にはまだ不確定が大きく、また理論的に導出することも困難であり、実験で組成と放射特性の関係を定量化していく必要がある。特に、その光吸収による温暖化効果(放射強制力)が二酸化炭素に匹敵する可能性を持つ元素状(黒色)炭素エアロゾルについては、実大気中ではその表面に有機・無機成分が附着している場合が多く、それによって放射吸収特性が有意に増加すると考えられているが、その定量化は進んでいなかった。

2. 研究の目的

(1) 黒色炭素エアロゾル(BC)など、エアロゾルによる光吸収係数を高精度で測定できると考えられる音響光学的測定手法の確立を行う。特に、音響光学的測定手法の較正法の確立、および従来のフィルター光吸収法との比較による、精度の確認を行う。

(2) まず条件を制御できる実験室において、人工的 BC 粒子を用いて、光吸収係数など放射特性を測定し、理論計算と比較して、光吸収量の定量化を行う。

(3) 同じく実験室で人工的 BC 粒子を用いて、それに散乱性有機物質を被覆させ、それによる光吸収係数の増大を定量化する。さらに、その結果がモデルで説明可能か検証する。

(4) 都市大気中の実際の BC の放射特性を測定し、BC による光吸収量およびそれに占める被覆効果の大きさを定量する。さらに(2),(3)の実験室の結果が実大気に適用できるか考察する。

3. 研究の方法

(1) エアロゾルによる光吸収係数を測定する音響光学法の装置を導入し、その雑音レベルやゼロオフセットの安定性を測定する。すでに提案されている複数の較正方法を実験することによって、最適な較正手法を確立する。従来のフィルター光吸収計 (PSAP, COSMOS など) との比較から、従来法の問題点及び PASS による改善効果を明確にする。

(2) 人工的 BC 粒子として、液敵状で理論計算と定量的に比較が容易な Nigrosin と、大気 BC と構造が類似している Aqua Black を用い、実験的に様々な大きな単一粒径分散の粒子を発生させ、その粒子数と吸収、散乱、消散係数を同時測定することで、放射特性を定量化する。その結果を、Mie 散乱などモデル計算と比較し、それで説明できるか調べる。

(3) 上記実験と同じく、実験室で単一粒径分散の Nigrosin および Aqua Black の 2 つの BC 粒子を発生させ、それぞれに屈折率が既知である有機物質を被覆させ、被覆後の粒径と放射特性を同時測定することで、被覆量と吸収係数や消散係数との関係、つまり被覆による光吸収係数増大効果を定量化する。

(4) 中国や日本の都市域で、BC 粒子数密度や粒径分布および BC への散乱性物質の被覆量などのパラメーターとともに、吸収係数など放射特性を同時観測することで、各地点での BC 濃度のふるまいを理解するとともに、BC 光吸収係数の値およびその変化と、変化に占める被覆による光吸収係数増大効果の割合を明らかにする。それらが、従来のモデルにより、実用的に問題ない程度に定量化できるか調べる。

4. 研究成果

(1) 黒色炭素エアロゾル (BC) による光吸収量の高精度測定のため、音響光学法によるエアロゾル光吸収計測装置 (DMT 社 PASS-1) を導入した。PASS-1 は、波長 532nm の固体レーザー光を、エアロゾルを含む大気を導入した音響共鳴セルに入射させ、レーザー光をセルの共鳴周波数である約 1500Hz で ON/OFF することにより、セル内のエアロゾルがその光を吸収して生じるセル内空気加熱・膨張を音波として検出する装置である。エアロゾルを空气中に浮遊した状態のまま光吸収量を測定することで、従来手法の問題点を解決できると考えられている。ただし、従来法と異なりフィルター上に BC を集積させ吸収量を積算・増大させられないので、検出限界 BC 濃度が高い欠点がある。本研究で用いた PASS-1 は、我々が電気系やゼロ点測定方法を改良し、

検出限界を $2(\text{Mm}^{-1})$ 程度まで向上させたが、のちにレーザー出力の減少により $8(\text{Mm}^{-1})$ 程度まで劣化した。しかし、比較的 BC 濃度が高い時には、良好な特性を示す。PASS-1 など音響光学法装置の絶対感度および直線性を測定する較正には、粒子を使用するほかに、すでに吸収断面積がよく知られている二酸化窒素 (NO_2) やオゾン (O_3) による光吸収を測定する方法が提案されている。メーカーである DMT 社では粒子を用いて較正しているが、粒子量や粒径が変化したときにも光学特性が変化しないことを仮定していたので、本研究では NO_2 および O_3 を用いての較正を実験した。その結果、レーザー発振波長のわずかなずれで大きく吸収断面積が変化する NO_2 では較正結果の再現性が不十分となったのに対し、 O_3 を用いた場合は図 1 に示すように十分な再現性・直線性が得られ、絶対値の系統誤差は 8% 以内と見積もられた。DMT 社の粒子較正結果とは 15% の系統差があるが、双方の系統誤差を考慮するとこの差は有意ではない。

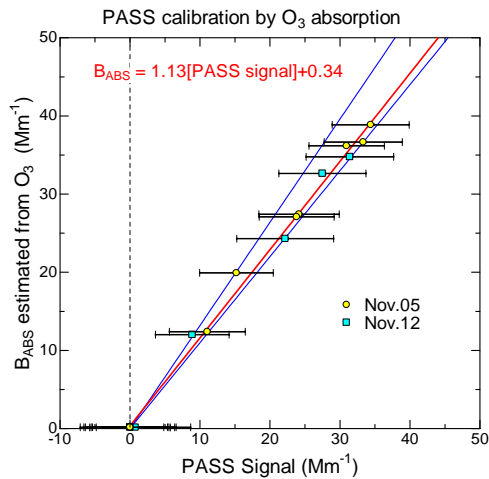


図 1 O_3 による PASS-1 較正実験の結果

また、PASS-1 と従来使用されてきた測定装置 PSAP、COSMOS による同時観測で、その精度を比較した。外気をそのまま計測したときには、従来法での測定は BC 以外の散乱性粒子の干渉により正しく測定できないことが明らかになった。導入した外気サンプルを 400 度に加熱し散乱性粒子成分を揮発させることで、従来法でも比較的安定に BC 光吸収量を測定できることが明らかになったが、その際には BC に被覆している散乱性成分も揮発してしまい、被覆の効果を定量することは不可能になる、さらに、特に BC 粒径が小さい時には、従来法では BC 粒子がフィルター内部に入り込み、フィルター繊維による散乱光をも吸収することになり、系統差が生じてしまうことも明らかになった。よって、正確に BC 光吸収量を測定するには PASS を用いるべきことが明らかになった。

(2) 実験室において単一の組成および粒径の BC 粒子を発生させ、その光学特性を精密に測定し、理論計算値と比較する実験を行った。BC 粒子として、球形で複素屈折率が既知の黒色炭素 Nigrosin 粒子および実大気中の元素状炭素エアロゾルの模擬粒子である Aqua Black を用いた。発生させた BC 粒子を、DMA および APM という原理の異なる 2 つの粒径選別装置を両方とも通過させることで単一粒径の BC 粒子を生成することに成功した。それを SP2 および CPC 装置で粒径および粒子数密度を測定し、PASS-1、ネフエロメーター、CRDS 装置を用いてエアロゾル光学特性の粒径依存性を明らかにした。

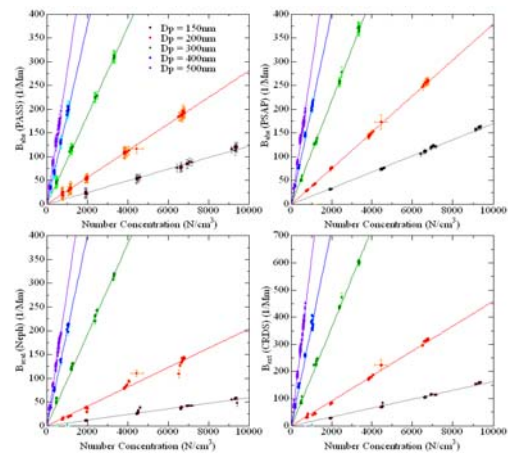


図 2. 粒径 150, 200, 300, 400, 500 nm の Nigrosin 粒子について、PASS-1 (左上) および PSAP (右上) による光吸収係数、ネフエロメーターによる光散乱係数 (左下) および CRDS 装置による消滅係数 (右下) の測定結果

図 2 に示すように、両粒子について、粒子数密度と各光学係数測定値は、各粒径毎に傾きが異なる直線の関係を示し、光吸収・散乱・消滅の各断面積が精度良く決定できた。それらの値を Mie 理論に基づくモデル計算 (BHMIE) と比較した。粒子が球形で、複素屈折率が既知である Nigrosin 粒子に関してはモデルと観測がよく一致し、consistent であることが示された。一方、粒子が不規則な形をしており、複素屈折率も不明な Aqua Black 粒子に関しては、等価的に球形と仮定して、各断面積と consistent になる複素屈折率が存在すれば、実用的にこのような BC 粒子に関してもこのモデル計算が適用できることを示すことになる。

図 3 は、各粒径に対し実験で求められた光吸収・散乱・消滅の各断面積 (粒径因子で規格化し効率因子で表している) といくつかの複素屈折率を仮定してモデル計算して得られた値を比較したものである。

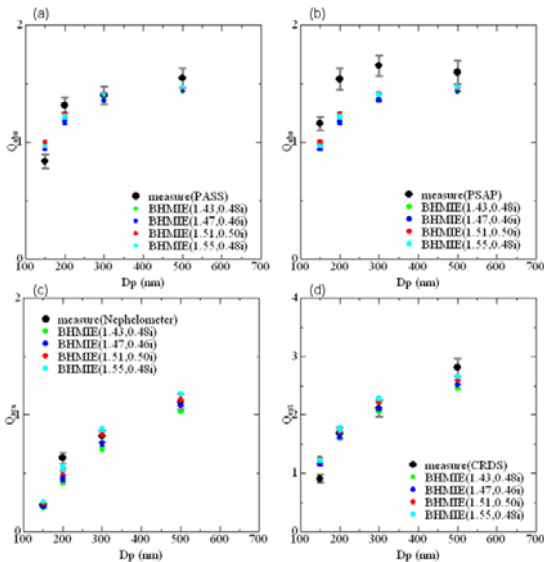


図3. PASS(左上)およびPSAP(右上)測定値から求めた光吸収効率因子、ネフェロメーター測定値から求めた光散乱効率因子(左下)およびCRDS測定値から求めた光消滅効率因子(右下)と、複素屈折率を仮定してBHMIEモデルで計算したそれぞれの理論値の比較

精度がよくない従来法(PSAP)から求めた値以外は、同じ複素屈折率を仮定して各光学断面積測定値が理論と誤差範囲内でよく一致しており、この方式で実用的にモデル計算が可能であることを示している。

(3) (2)の実験で発生させた粒子を、オイルバスで温度を一定に保ったオレイン酸蒸気中に導入することで、オレイン酸で被覆させ、それをさらにDMAで粒径選別することにより、単一粒径BCに対し、被覆厚のそろった粒子を選別し、その光学特性と粒子数および被覆厚を、それぞれPASS・PSAP・ネフェロメーター・CRDS、CPCおよびSP2装置により測定した。この実験では、(2)の実験に比べ測定されるBC粒子数が大幅に減ることから、その精度はやや低くなるが、(2)同様に光吸収・散乱・消滅の各断面積が決定できた。

図4は、各粒子に対し、被覆による粒径増大率に対する、光吸収係数の増大率(Amplification factor)で表してある。この実験の結果、被覆前に比べ、被覆したBCの光吸収は有意な増加を見せ、その増大は被覆厚みとともに大きくなった。つまり、被覆厚の増加につれて、光吸収係数は増加していく。しかしその増大率は、被覆による粒径増加が50%以下のときには、粒径増大率と光吸収係数増大率がほぼ一致して増加しているが、それ以上の増大率では、光吸収率の増大は飽和し、被覆による光吸収係数増大率は1.8~1.9程度までであることが示された。この測定値と、同心球状に被覆物質が被着しているという仮定で、BHC0ATモデルにより計算した

値も赤線で示してある。測定誤差が大きく、測定値は一様な傾向を示さないが、おおよそBHC0ATモデルは、実験結果を説明できている。

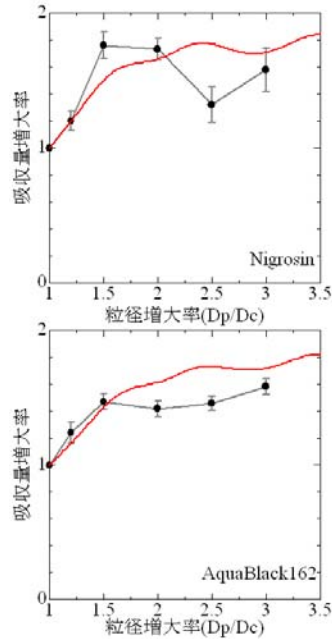


図4. Nigrosin(上)およびAquaBlack(下)に、オレイン酸を被覆した際の、被覆による粒径増大率と光吸収係数増大率の変化。

(4) 中国の都市郊外域(広州および北京の郊外域)および東京において、音響光学法によるBC光吸収係数の測定を実施し、その定量化を試みた。特に東京では、BC光吸収係数のみならず、CRDSによる光消滅係数測定やSP2装置によるBC粒径分布とBC被覆量の測定も同時に行った。特にBC光吸収係数と光消滅係数については、30分おきにサンプル空気を400度に加熱することで、散乱性物質を揮発させ裸のBCのみにして測定することで、(2)の実験と同様にそのデータから複素屈折率を推定でき、それから理論計算で計算した光吸収係数とその被覆による増大を比較し、外気中のBCについても(3)の実験結果の解釈が適用できるか調べた。

東京では、ディーゼル排気など排出源が多いので、郊外域でも光吸収係数は10~30(1/Mm)とやや大きく、排出されてからの時間が短いので被覆の厚みは粒径の10-30%と少なめである。被覆の効果による寄与は、多くの場合で被覆厚と正相関し、大きさも20-30%と実験室の結果と一致する結果が得られた。しかしときに50%を越え、被覆厚の測定値から期待されるよりもかなり光吸収率が大きくなる現象が見つかった。これは、被覆効果以外にも光吸収量を増大させるメカニズムがあることを示唆する注目すべき結果である。今後は、粒径や被覆率の粒子数分布および、外気BC複素屈折率の変動などを考慮に入れて、モデル計算と観測値のより正確な比較を行い、実験室との差がこれらの効果で説明できるか調べ、もしそれでもモデルと一致しないときには、原因についてさらに研究を行うべきである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Nakayama, Y. Kondo, N. Moteki, L. K. Sahu, T. Kinase, K. Kita, and Y. Matsumi, Size-dependent correction factors for absorption measurements using filter-based photometers: PSAP and COSMOS, *Journal of Aerosol Science*, 査読有、41、2010、333-343
- ② M. Shiraiwa, Y. Kondo, T. Iwamoto, and K. Kita, Amplification of light absorption of black carbon by organic coating, *Aerosol Science and Technology*, 査読有、44、2010、46-54
- ③ Y. Kondo, L. Sahu, M. Kuwata, Y. Miyazaki, N. Takegawa, N. Moteki, J. Imaru, S. Han, T. Nakayama, N. T. KimOanh, M. Hu, Y. J. Kim and K. Kita, Stabilization of the mass absorption cross section of black carbon for filter-based absorption photometry by the use of a heated inlet, *Aerosol Science and Technology*, 査読有、43(8)、2009、741-756
- ④ Y. Miyazaki, Y. Kondo, M. Shiraiwa, N. Takegawa, T. Miyakawa, S. Han, K. Kita, M. Hu, Z. Q. Deng, Y. Zhao, N. Sugimoto, D. R. Blake, and R. J. Weber, Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in the Pearl River Delta, China, in the summer of 2006, *Journal of Geophysical Research*, 査読有、114(D14208)、2009、doi: 10.1029/2009JD011736
- ⑤ H. Matsui, M. Koike, Y. Kondo, N. Takegawa, K. Kita, Y. Miyazaki, M. Hu, S-Y. Chang, D. R. Blake, J. D. Fast, R. A. Zaveri, D. G. Streets, Q. Zhang, and T. Zhu, Spatial and Temporal Variations of Aerosols around Beijing in the Summer 2006: 1. Model Evaluation and Source Apportionment, *Journal of Geophysical Research*, 査読有、114(D00G13)、2009、doi: 10.1029/2008JD010906
- ⑥ R. M. Garland, O. Schmid, A. Nowak, P. Achtert, A. Wiedensohler, S. S. Gunthe, N. Takegawa, K. Kita, Y. Kondo, M. Hu, M. Shao, L. M. Zeng, T. Zhu, M. O. Andreae, and U. Pöschl, Aerosol optical properties observed during Campaign of Air Quality Research in Beijing 2006 (CAREBeijing-2006): Characteristic differences between the inflow and

outflow of Beijing city air, *Journal of Geophysical Research*, 査読有、114 (D00G04)、2009、doi:10.1029/2008JD010780

- ⑦ N. Takegawa, T. Miyakawa, M. Kuwata, Y. Kondo, Y. Zhao, S. Han, K. Kita, Y. Miyazaki, Z. Deng, R. Xiao, M. Hu, D. van Pinxteren, H. Herrmann, A. Hofzumahaus, F. Holland, A. Wahner, D. R. Blake, N. Sugimoto, and T. Zhu, Variability of submicron aerosol observed at a rural site in Beijing in the summer of 2006, *Journal of Geophysical Research*, 査読有、114(D00G05)、2009、doi: 10.1029/2008JD010857
- ⑧ R. M. Garland, H. Yang, O. Schmid, D. Rose, A. Nowak, P. Achtert, A. Wiedensohler, N. Takegawa, K. Kita, Y. Miyazaki, Y. Kondo, M. Hu, M. Shao, L. M. Zeng, Y. H. Zhang, M. O. Andreae, and U. Pöchl, Aerosol optical properties in a rural environment near the mega-city Guangzhou, China: implications for regional air pollution, radiative forcing and remote sensing, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 査読有、8、2008、5161-5186

[学会発表] (計 7 件)

- ① K. Kita T. Kinase 他、Increase of light absorption of BC with the coating ~ a laboratory experiment and field measurement in Tokyo, International Workshop "Frontiers of Black Carbon Studies"、2010.1.25、東京都、東京大学先端科学技術研究センター
- ② T. Nakayama, K. Kita 他、Size-dependent correction factors for absorption measurements using filter-based photometers: PSAP and COSMOS, International Workshop "Frontiers of Black Carbon Studies"、2010.1.25、東京都、東京大学先端科学技術研究センター
- ③ 中山智樹、北 和之他、フィルター光吸収法 (PSAP, COSMOS)によるエアロゾル吸収係数測定における系統誤差の実験的評価、大気化学討論会、2009.10.20、つくば市つくば国際会議場
- ④ 木名瀬健、北 和之他、単一粒径のBC光特性および内部混合による変化の定量化実験、大気化学討論会、2009.10.20、つくば市つくば国際会議場
- ⑤ 木名瀬健、北 和之他、単一粒径黒色炭素エアロゾルの被覆による放射特性変化の測定、日本地球惑星科学連合大会、20

- 09.5.20、千葉市幕張メッセ
- ⑥ 北 和之他、PASSを用いた東京における黒色炭素エアロゾルの観測、日本気象学会2008年度春季大会、2008年5月21日、横浜市開港記念会館
 - ⑦ 岩本達志、北 和之他、光音響法を用いた黒色炭素粒子の光吸収特性の測定、第13回大気化学討論会、2007年11月27-29日、名古屋市名古屋大学野依記念学術交流館

[その他]

ホームページ等

茨城大学研究者情報総覧

<http://info.ibaraki.ac.jp/scripts/websearch/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北 和之 (KITA KAZUYUKI)

茨城大学・理学部・准教授

研究者番号：30221914

(2) 研究分担者

野澤 恵 (NOZAWA SATOSHI)

茨城大学・理学部・准教授

研究者番号：10261736

近藤 豊 (KONDOH YUTAKA)

東京大学・先端科学技術研究センター・教授

研究者番号：20110752

(H19→H20：連携研究者)

竹川 暢之 (TAKEGAWA NOBUYUKI)

東京大学・先端科学技術研究センター・准教授

研究者番号：00324369

(H19→H20：連携研究者)

鈴木 睦 (SUZUKI MAKOTO)

宇宙航空研究開発機構・宇宙科学本部・主幹研究員

研究者番号：60142098

(H19→H20：連携研究者)