

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19340139
 研究課題名（和文） 新しい計測法によるエアロゾルの光学特性の測定と実証観測
 研究課題名（英文） Development and verification of the new system to measure optical property of aerosol
 研究代表者
 内山明博（UCHIYAMA AKIHIRO）
 気象庁気象研究所・気候研究部・室長
 研究者番号：50354460

研究成果の概要：

Cavity Ring-down 分光法（CRDS）を用いたエアロゾル消散係数測定装置を開発した。開発した装置は、1ヶ月以上の連続自動観測が可能であった。CRDS装置による消散係数、ネフエロメーターによる散乱係数、PSAPによる吸収係数を合わせて解析することにより、もっとも不確定性が大きいPSAPの評価を行うことができた。その結果、従来のBond et al.(1999)の補正では吸収係数を過大に評価し、近年提案されているSheridan et al.(2005)やVirkkula et al.(2005)の補正の方が良いことが分かった。CRDS装置を多波長化し、消散係数の波長依存を調べたところ、散乱係数の波長依存（オングストローム指数）に違いがあり、短波長領域で吸収が大きい有機エアロゾル（Brown Carbon）の存在が示唆された。既存のネフエロメーターを改造して角度分解能は低い散乱角20～160度の範囲で角度分布が測定可能となった。多波長のネフエロメーターで測定された散乱係数の波長依存と吸収係数のデータから散乱係数を補正する方法を開発した。大きな粒子を非常に多く含む場合を除けば、一次散乱アルベド（SSA）で誤差が±0.005以下になるように補正できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	11,600,000	0	11,600,000
2008年度	900,000	0	900,000
年度			
年度			
年度			
総計	12,500,000	0	12,500,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球惑星科学、気象・海洋物理・陸水学

キーワード：気候

1. 研究開始当初の背景

地球大気は、太陽放射の入射と地球自身の出す赤外放射のバランス（地球放射収支）で決まっている。太陽放射を吸収・反射したり、赤外放射を吸収・放出したりする過

程は、雲粒子や大気中に浮遊する微小粒子であるエアロゾル、水蒸気や二酸化炭素のような大気微量成分ガスなど様々な物質によって影響を受ける。二酸化炭素が地球表面からの赤外放射が逃げ出すのを抑える温室効果

はよく知られている。エアロゾルは太陽放射や地球放射を吸収・反射したりするほかに雲粒が形成されるときに凝結核として働き、雲の形成と雲の特性の決定に影響を与えることにより地球放射収支に影響を与える。前者をエアロゾルの直接効果、後者を間接効果と呼んでいる。この効果の見積もりの現状は極めて精度が低く改良が望まれている(IPCC(気候変動に関する政府間パネル)報告書)。エアロゾルの直接効果で地球が暖まるか冷えるかは、エアロゾルの一次散乱での全消散に占める吸収(または散乱)の割合(一次散乱アルベド)で決まる。この臨界値は、0.9とされている(Hansen et. al. 1997)。ところが、吸収係数は、従来よく使われているフィルターに採取し透過率を測る方法では、エアロゾルとフィルターの多重散乱の効果の評価が難しく20%くらいの誤差がある(Bond et al. 1999)。また、散乱係数も、ごく前方とごく後方への散乱光が正確に測定できないため、10~20%程度の誤差がある(Andersen et al. 1996)。このため一次散乱アルベドに0.04~0.05程度の大きな誤差がある。このような現状のため、観測から一次散乱アルベドがどの値であるかは断定的に言うことが難しく、結論が定性的になりがちで、定量的な研究が進展しない状況にある。

2. 研究の目的

本研究では、エアロゾルの直接効果に関係する一次散乱特性(個々の粒子に電磁波が照射されたときに電磁波が散乱・吸収される量と散乱の角度分布)の測定のため、野外観測で使える新しい測定システムの開発を行う。新しい観測システムでは、従来の測定では精度が悪かった吸収係数を全消散係数(散乱+吸収)と散乱係数を測定して両者の差から見積もる。この測定システムの有用性を調べるため特徴あるエアロゾル(海洋性エアロゾル、風送ダスト、都市域エアロゾル等)について観測し、新しい測定システムの有用性を実証する。

3. 研究の方法

本研究では、エアロゾルの全消散係数測定装置の開発を行う、また、この装置と散乱係数測定装置を組み合わせ、エアロゾルの一次散乱特性を測定するためのシステムを構築する。

平成19年度では下記のように計画して実施した。

- ・Cavity Ring-down 分光法(CRDS)を利用したエアロゾル全消散係数測定装置の構成を決定する。
- ・散乱係数測定装置(ネフェロメーター)を多波長(3波長)に改造し、測定試験を実施する。検定ガス、標準粒子を用いた装置の検

定方法について検討する。

- ・連続で装置を監視しながら測定できるようにする。
- ・全消散係数測定装置、散乱係数測定装置、従来方式のフィルター型吸収率計、光学式粒子個数計測器(OPC)等を用いて比較観測を行う。

平成20年度では下記のように計画して実施した。

- ・前年度作成した装置の測定試験を続け、装置の改良を行う。
- ・気象研究所が日射計等を設置している観測点において測定を行う。
- ・観測対象は、都市域エアロゾル、海洋性エアロゾル、風送ダストを想定し、それらのエアロゾルが観測される場所で行う。
- ・観測データを解析してそれぞれのエアロゾルの特徴が観測されているか調べ、開発した装置の有用性を検証する。

4. 研究成果

(1)CRDS装置の開発

本研究課題では、CRDS法によるエアロゾル消散係数測定装置の開発を行った。CRDSでは、2枚の高反射率ミラーで構成した光学キャビティ内にレーザー光を閉じ込め、キャビティ間を数万回往復させることにより、数km~数10kmに及ぶ実効光路長を得る。検出用レーザーパルスが光学キャビティへ注入し、もう一方のミラーから漏れ出した光を検出する。漏れ出した光の強度は指数関数的に減衰する。キャビティ内にエアロゾルが存在すれば、エアロゾルによる散乱や吸収により光学キャビティから漏れ出した光の減衰の時定数が短くなることを利用し、消散係数を測定することができる。開発した装置の概観を図1に示した。現在までに、実大気エアロゾルの消散係数計測に十分な測定精度、 $3.2 \times 10^{-7} \text{ m}^{-1}$ (532 nm)および $1.4 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ (355 nm)(60秒積算, S/N=2)程度が得られている。CRDS法は、消散係数を高感度に直接計測可能であり、キャリブレーションや補正の必要が無い利点がある。



図1: 開発したCRDSエアロゾル消散係数計測装置の概観

(2)実証観測

2007年および2008年の夏季に、それぞれ1ヶ月程度、東京大学本郷キャンパスにおいて、従来法であるネフェロメーターによる散乱係数計測、PSAPによる吸収係数計測と、開発したCRDS装置による消散係数計測の同時観測を行った。

2007年の観測では、O₃濃度の計測も同時に行ったところ、光化学スモッグが発生するような130 ppbを超える高濃度O₃発生日(図2の○)には、(散乱(Neph)+吸収(PSAP))が、消散(CRDS)に比べ15-30%大きくなり、ネフェロメーターの過大評価が示唆された(図2)。ネフェロメーターは装置の構造上、極前方散乱が計測できず、ある限られた角度範囲の散乱強度から全方位に対する散乱係数を推定する必要がある。そのため、観測する粒子の粒径分布が大きく変化した場合に、系統誤差を生じる可能性がある。高濃度オゾン発生日には、光化学反応により大気中で二次的に生成した粒子径の比較的小さな粒子の寄与が増加すると考えられるため、高濃度オゾン発生日のネフェロメーターの過大評価を引き起こしたと考えられる。

また、CRDS・ネフェロメーター・PSAPで測定した消散・散乱・吸収の各係数のうち、2つのパラメータから導出した単一散乱アルベド(SSA)を比較することにより、PSAPの測定値の評価を行った。PSAPは、フィルター上に堆積したエアロゾルによる多重散乱などの補正が必要であるが、従来の用いられてきたBond et al.(1999)の補正式では吸収係数を過大評価する一方で、近年提案されているSheridan et al.(2005)やVirkkula et al.(2005)の補正式を用いると、散乱(Neph)+吸収(PSAP)が消散(CRDS)と概ね一致することが判明した。

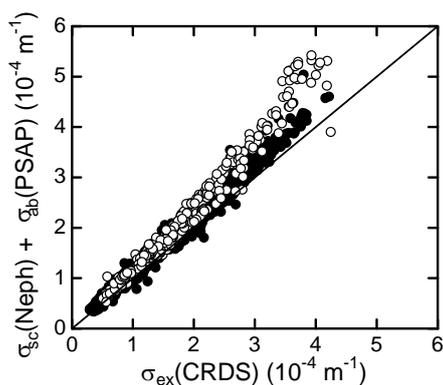


図2: ネフェロメーターにより測定した散乱係数とPSAPにより測定した吸収係数の和と、CRDS法により測定した消散係数の相関プロット(○:130 ppb以上のO₃観測日、●:それ以外の日)。

2008年夏季の観測では、エアロゾルの光学特性の波長依存性の測定も行った。CRDS、TSI社ネフェロメーターで得られた各波長の消散および散乱係数から、355-532 nm間に対する消散、散乱のオングストローム指数を導出した。エアロゾルによる吸収が無視できる場合、消散と散乱のオングストローム指数は一致するはずであるが、観測結果には、消散のオングストローム指数が散乱のオングストローム指数に比べて大きくなる期間が存在することがわかった。460nm以上の3波長PSAPにより測定した吸収のオングストローム指数は1程度と小さく、この差を説明することができないことから、460nm以下の短波長領域に大きな吸収を持つエアロゾルの存在が考えられる。消散と散乱のオングストローム指数の差と、AMSで測定した有機エアロゾル重量分率を比較したところ、両者にはよい正の相関が見られることがわかった。このことから、短波長領域に大きな吸収を持つ有機エアロゾル“Brown Carbon”が、消散係数のオングストローム指数に影響を与えている可能性が示唆された。

また、エアロゾル光学特性の計測とエアロゾル質量分析装置(AMS)による化学成分の同時観測を行った。図3に、光学特性計測装置で計測したSSAと、AMSで計測したエアロゾル中の硫酸塩および有機物の重量分率の相関プロットを示した。その結果、消散係数が大きい時には、SSAが1に近づき、非吸収性のエアロゾルが卓越することが判明した。また、AMSで計測した硫酸塩の重量分率が大きいときにも、同様にSSAが1に近づくことから、消散係数が大きい時には硫酸塩がSSAに大きく寄与していることが示唆された。一方、消散係数が小さい時や、AMSで計測した有機エアロゾルの重量分率が大きいときには、SSAが最小で0.5程度まで小さくなるがあった。カーボンアナライザで計測したOCとECの時間変動には相関が見られることから、消散係数の小さい条件下で、ECのSSAへの寄与が大きくなり、SSAが低下することがあることが示唆された。

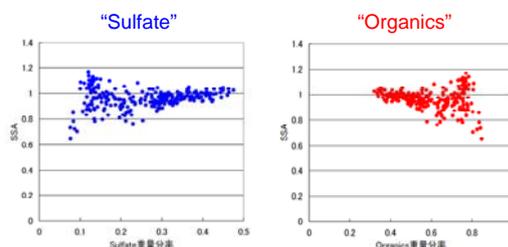


図3: 単一散乱アルベドとエアロゾル成分(硫酸塩、有機物)の重量分率の相関プロット

(3) ネフェロメーターの改造

本研究課題では、エアロゾルの散乱係数を測定する既存の積分型ネフェロメーターの改造を行い、ネフェロメーターの測定精度の向上を図った。また、多波長のエアロゾルの散乱係数、吸収係数データから積分型ネフェロメーターの測定値の補正法を開発した。

積分型ネフェロメーターは、構造上極前方及び極後方へ散乱される光を測定することができない。このため、本研究課題では既存の積分型ネフェロメーター (Ecotech 社 M9003) の光源を改造して角度分布を測定し、測定されていない波長域は、測定されている角度分布から外挿して散乱係数を推定することを試みた。

図4に改造したネフェロメーターで測定した標準粒子 (PSL) に対する散乱光の角度分布の測定例を示す。青い線が Mie 理論に基づく計算値、赤い線が測定値である。赤い線の両端の値は測定値から外挿したものである。概ね、測定値は計算値と同じ傾向にあり、散乱光の角度分布を測定することができた。しかし、直径が約 $1\mu\text{m}$ を越える粒子では前方の散乱光を十分に推定できていないことが分かる。これは、直径 $1\mu\text{m}$ を越える粒子では数度以下の散乱角の前方散乱光が急激に大きくなるが、既存のネフェロメーターでは光が照射できず情報が無いためである。

(4) ネフェロメーター測定値の補正法

既存のネフェロメーターの改造では、十分に測定値だけでは補正できないことが分かったので、多波長の散乱係数のデータから補正することが可能か調べるため計算によりシミュレーションを行った。

エアロゾルのモデルとしては OPAC (Hess et al, 1998) の 10 種類のモデルを用いた。10 種類のそれぞれのデータは湿度によって更に 8 種類に変化する。シミュレーションでは、光源の角度分布を考慮して光が照射されない部分の散乱光を除いて角度分布を積算したものを測定値とした。図5に、一次散乱アルベド (SSA) の測定値 (赤)、補正值 (青)、真値 (緑) を示した。50 番台 (Desert モデル) の低湿度モデルで差があるが、それ以外は ± 0.005 以下で一致している。

(5) まとめ

CRDS 法によるエアロゾル消散係数測定装置を開発した。開発した装置で、1ヶ月以上の自動連続観測が可能であった。

CRDS 装置による消散係数、ネフェロメーターによる散乱係数、PSAP による吸収係数を合わせて解析することにより、もっとも不確定性が大きい PSAP の評価を行うことができた。その結果、従来の Bond et al. (1999) の補正

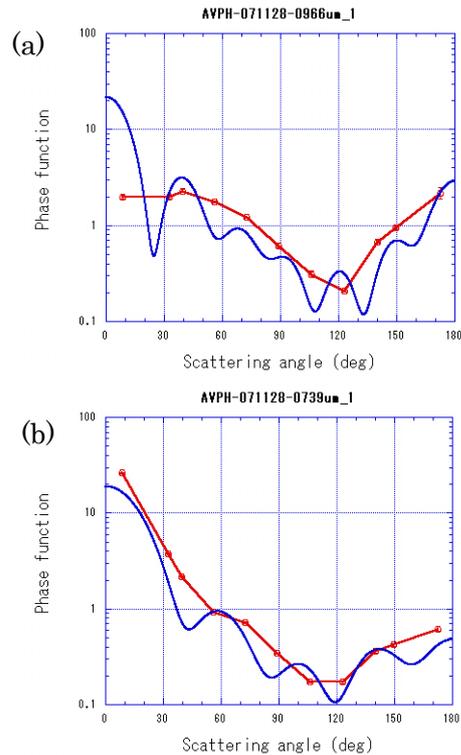


図4 改造したネフェロメーターで測定した標準粒子 (PSL) の散乱光の角度分布。
(a) 直径 $d=0.966\mu\text{m}$, (b) $d=0.739\mu\text{m}$

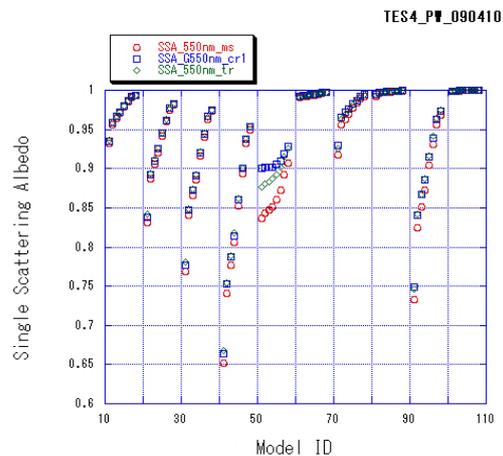


図5 シミュレーションによる多波長ネフェロメーター測定値による補正後の一次散乱アルベド (SSA) の精度確認。赤が測定値、青が補正值、緑が真値である。

では吸収係数を過大に評価し、近年提案されている Sheridan et al. (2005) や Virkkula et al. (2005) の補正の方が良いことが分かった。

CRDS 装置を多波長化し、消散係数の波長依存を調べたところ、散乱係数の波長依存 (オングストローム指数) に違いがあることが分かり、また、その差は有機エアロゾル重量分

率と正の相関があった。このことから、短波長領域で吸収が大きい有機エアロゾル (Brown Carbon) の存在が示唆された。

既存のネフェロメーターを改造して角度分解能は低い散乱角 20~160 度の範囲で角度分布が測定可能となった。しかし、直径 1 μm 以上の粒子では極前方への散乱光を推定することは難しいことが分かった。

多波長のネフェロメーターで測定された散乱係数の波長依存と吸収係数のデータから散乱係数を補正する方法を開発した。大きな粒子を非常に多く含む場合を除けば、一次散乱アルベド (SSA) で誤差が ± 0.005 以下になるように補正できた。

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 14 件)

(査読あり)

- ① T.Nakayama, H. Fukuda, S. Hashimoto, M. Kawasaki, I. Morino, G. Inoue, Buffer-gas pressure broadening for the (00⁰3) ← (00⁰0) band of N₂O measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, Chem. Phys., 334, 196-203 (2007).
- ② S. Enami, T. Yamanaka, T. Nakayama, S. Hashimoto, M. Kawasaki, D.E. Shallcross, Y. Nakano and T. Ishiwata, A gas-phase kinetic study of the reaction between bromine monoxide and methylperoxy radicals at atmospheric temperatures, J. Phys. Chem. A, 111, 3342-3348 (2007).
- ③ S. Enami, S. Hashimoto, M. Kawasaki, K. Tonokura, H. Tachikawa, Formation of Iodine Monoxide Radical from the Reaction of an Iodoalkyl Radical with an Oxygen Molecule, Chem. Phys. Letters, 445, 152-156 (2007).
- ④ M.Andachi, T.Nakayama, M. Kawasaki, S. Kurokawa, H-P. Looock, Fiber-optic ring-down spectroscopy using a tunable picosecond gain-switched diode laser, Appl. Phys. B, 88, 131-135 (2007).
- ⑤ T.Nakayama, H. Fukuda, T. Kamikawa, A. Sugita, M. Kawasaki, I. Morino, G. Inoue, Measurements of the 3 ν_3 band of ¹⁴N¹⁵N¹⁶O and ¹⁵N¹⁴N¹⁶O with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, Appl. Phys. B, 88, 137-140 (2007).
- ⑥ T.Nakayama, H. Fukuda, T. Kamikawa, Y.Sakamoto, A.Sugita and M.Kawasaki, T. Amano, H. Sato and S. Sakaki, I. Morino, G. Inoue, Effective interaction energy of water dimer at room temperature: An experimental and theoretical study, J. Chem.. Phys., 127, 134302 (2007).
- ⑦ S. Enami, T. Yamanaka, S. Hashimoto, M. Kawasaki, K. Tonokura, H. Tachikawa, Formation of the iodine monoxide radical from gas-phase reactions of iodoalkyl radicals with molecular oxygen, Chem. Phys. Lett., 445, 152-156 (2007).
- ⑧ 戸野倉賢一、川崎昌博, キャビティリーングダウン分光手法による微量物質検出, ぶんせき, 7, 336-340 (2007).
- ⑨ A. Uchiyama, A. Yamazaki, K. Matsuse, and E. Kobayashi, Broadband shortwave calibration results for East Asian Regional Experiment 2005, J. Geophys. Res., 112, D22S34, doi:10.1029/2006JD008110 (2007).
- ⑩ T. Takamura, N. Sugimoto, A. Shimizu, A. Uchiyama, A. Yamazaki, K. Aoki, T. Nakajima, B. J. Sohn, and H. Takenaka, Aerosol radiative characteristics at Gosan, Korea, during the Atmospheric Brown Cloud East Asian Regional Experiment 2005, J. Geophys. Res., 112, D22S36, doi:10.1029/2007JD008506 (2007).
- ⑪ R. Kudo, A. Uchiyama, A. Yamazaki, and E. Kobayashi, Retrieval of aerosol single-scattering properties from diffuse and direct irradiances: Numerical studies, J. Geophys. Res., 113, D09204, doi:10.1029/2007JD009239 (2008).
- ⑫ H.Che, G.Shi, A.Uchiyama, A. Yamazaki, H. Chen, P. Goloub, and X. Zhang, Intercomparison between aerosol optical properties by a PREDE skyradiometer and CIMEL sunphotometer over Beijing, China, Atmos. Chem. Phys., 8, 3199-3214 (2008).
- ⑬ H. Naoe, S. Hasegawa, J. Heintzenberg, K.Okada, A.Uchiyama, Y.Zaizen, E.Kobayashi, A. Yamazaki, State of mixture of atmospheric submicrometer black carbon particles and its effect on particulate light absorption, Atmospheric Environment, 43, 1296-1301 (2009).
- ⑭ Y.Sakamoto, A.Yabushita, M.Kawasaki, T. Nakayama, Y. Matsumi, Optical properties and chemical compositions of iodine-containing aerosols produced from the atmospheric photolysis of methylene iodide in the presence of ozone, Bull. Chem. Soc. Jpn. (in press)

〔学会発表〕(計 14 件)

- ① 中山智喜、内山明博 他 5 名、キャビティリングダウン分光法を用いた大気エアロゾルの光学特性の実験的研究、日本地球惑星科学連合 2007 年大会、2007 年 5 月 19-24 日、幕張メッセ 国際会議場
- ② 中山智喜、内山明博 他 16 名、2007 年夏季東京観測：エアロゾル光学特性と気相成分濃度の測定—新しい計測法のチャレンジ、第 13 回大気化学討論会、2007 年 11 月 27-29 日、名古屋大学
- ③ 萩野理恵、中山智喜、内山明博 他 7 名、2007 年夏季東京観測：レーザーキャビティリングダウン法によるエアロゾル消散係数の正確な測定、第 13 回大気化学討論会、2007 年 11 月 27-29 日、名古屋大学
- ④ 内山明博、山崎明宏、工藤玲、Integrating Nephelometer の改造、日本気象学会 2008 年度春季大会、2008 年 5 月 18-21 日、横浜市開港記念館、横浜情報文化センター (2008)
- ⑤ 中山智喜、内山明博 他 7 名、エアロゾル光学特性計測における従来法の問題点：レーザーキャビティリングダウン法との同時観測、日本地球惑星科学連合 2008 年大会、2008 年 5 月 25-30 日、幕張メッセ国際会議場
- ⑥ 萩野理恵、中山智喜、内山明博 他 11 名、2008 年春季福岡におけるエアロゾル光学特性の集中観測、第 14 回大気化学討論会、2008 年 10 月 29 日-31 日、海洋研究開発機構・地球環境フロンティア研究センター
- ⑦ 中山智喜、内山明博 他 3 名、二次生成有機エアロゾルの光吸収特性に関する実験的研究、第 14 回大気化学討論会、2008 年 10 月 29 日-31 日、海洋研究開発機構・地球環境フロンティア研究センター
- ⑧ R. Kudo, A. Uchiyama, A. Yamazaki, and E. Kobayashi, Recent decade variations of aerosol optical properties and radiative forcing inferred from ground-based broadband radiometers at Tsukuba, The 14th CEReS Int'l Symposium and SKYNET Workshop, 2008 年 11 月 13, 14 日, 千葉大学 (2008)
- ⑨ E. Kobayashi, A. Uchiyama, A. Yamazaki, and R. Kudo, The retrieval of the aerosol optical properties based on the spheroids model, The 14th CEReS Int'l Symposium and SKYNET Workshop, 2008 年 11 月 13, 14 日, 千葉大学 (2008)
- ⑩ 山崎明宏, 内山明博, 工藤玲, 中山智喜, 他 8 名、福岡でのエアロゾル光学特性 2008 年春季集中観測中の炭素成分分析結果、日本気象学会 2008 年度秋季大会、2008 年 11 月 19-21 日、仙台国際センター (2008)
- ⑪ 内山明博, 山崎明宏, 工藤玲, 中山智喜, 萩野理恵, 松見豊, 川崎昌博, 他 5 名、福岡でのエアロゾル 2008 年春季エアロゾル集中観測、日本気象学会 2008 年度秋季大会、2008 年 11 月 19-21 日、仙台国際センター (2008)
- ⑫ T. Nakayama, A. Uchiyama 他 7 名、Measurements of optical properties of aerosols by cavity ring-down spectroscopy in mega-city Tokyo, Japan, American Geophysical Union, 2008 Fall Meeting、2008 年 12 月 15-19 日、サンフランシスコ (アメリカ合衆国)
- ⑬ T. Nakayama, A. Uchiyama 他 6 名、Measurements of optical properties of aerosols by cavity ring-down spectroscopy in mega-city Tokyo, Japan, First SELIS International Workshop, 2009 年 1 月 26-27 日、名古屋大学
- ⑭ 久慈 誠、内山明博, 山崎明宏, 他 3 名、エアロゾルの光学特性に関する観測的研究—しらせ船上観測と衛星観測の比較検証—、千葉大学環境リモートセンシング・シンポジウム、2009 年 2 月 24 日、千葉大学 (2009)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内山 明博 (UCHIYAMA AKIHIRO)
気象庁気象研究所・気候研究部・室長
研究者番号：50354460

(2) 研究分担者

山崎 明宏 (YAMAZAKI AKIHIRO)
気象庁気象研究所・気候研究部・主任研究官
研究者番号：40278106
工藤 玲 (KUDO REI)
気象庁気象研究所・気候研究部・研究官

研究者番号：00414508

川崎 昌博 (KAWASAKI MASAHIRO)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70110723

(H19)

(3) 研究協力者

中山 智喜 (NAKAYAMA TOMOKI)
名古屋大学・太陽地球環境研究所・助教
研究者番号：40377784

林 政彦 (HAYASHI MASAHIKO)
福岡大学・理学部・教授
研究者番号：50228590

(H20)