

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310009

研究課題名（和文）

エアロゾル粒子の変質が内部混合状態に及ぼす影響と氷晶化能力との関係

研究課題名（英文）

Internal mixing state and ice forming capability of atmospheric aerosol particles

研究代表者

長田 和雄 (OSADA KAZUO)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：80252295

研究成果の概要（和文）：大気エアロゾル粒子の水溶性成分含有率（ ϵ ）は、雲粒・氷晶形成のプロセスに関わる重要なパラメーターである。本研究では、個別粗大粒子の ϵ を知るために、共焦点レーザー顕微鏡と水透析法を組み合わせた計測手法を開発した。この手法により、各種テストダストや黄砂時の粗大粒子の粒径別 ϵ を明らかにした。また、連続流型熱拡散チャンバを用いて氷晶化能力を測定するために、数値流体力学解析による検討、実機の整備、大気エアロゾルを対象とした試験を行った。

研究成果の概要（英文）：Volume fraction (ϵ) of water soluble material in atmospheric aerosol particles is an important parameter relating to activation processes to cloud droplets and ice particles. In order to estimate ϵ of individual coarse dust particle, a confocal scanning laser microscope was applied to direct measurement of volume difference of individual particles before and after water-dialysis. Individual particles of reference test dust samples and coarse particles during Asian dust events were analyzed for ϵ . To measure ice forming capability using a Continuous-Flow Diffusion Chamber, assessment of the performance based on a computational fluid dynamics analysis, modification of the instrument, and a test experiment for atmospheric aerosol were performed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

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：環境分析、環境変動、共焦点顕微鏡、大気エアロゾル

1. 研究開始当初の背景

大気中のエアロゾル粒子は、日射の散乱や雲の形成を通じて、直接的あるいは間接的に地球の気候形成に影響している。近年、直接的な効果については知見が増えたものの、雲の形成を通じた間接的な効果については未だに知見が不足している。エアロゾル粒子の

化学組成や粒径分布と共に、エアロゾルの混合状態も雲の形成に大きく影響すると言われてはいるが、混合状態の及ぼす影響については見積もりが難しい。

スス粒子や黄砂粒子は、放出の当初は疎水性の粒子が多くても、大気中を輸送されている間に、粒子表面へ水溶性の物質が付着し、

変質することがある。このような、単一の粒子に複数の成分が混合する状態を内部混合と呼ぶ。内部混合状態と、雲粒あるいは氷晶の形成能力とが、どのような関係にあるのか、特に後者については不明な点が多い。

黄砂粒子のような粘土鉱物は、氷晶核としての機能を有すると言われている。しかし、水溶性の物質（硫酸アンモニウムなど）が表面を覆ってしまうと、気温によっては氷晶ではなく、微水滴となるため、降水粒子への活性化様式を変えてしまう可能性がある。従って、大気中のダスト粒子の水溶性物質との内部混合状態に関する知見は、ダスト粒子の変質や氷晶の形成条件の観点で重要である。

中国から日本への黄砂現象を考える場合、中国沿岸部の大規模汚染地帯を通過する際に、水溶性物質によりダスト粒子が変質を受けやすいと予想される。このため、日本付近～西部北太平洋地域でのエアロゾル-雲過程を考える上で、ダスト粒子の個別粒子体積のうち、水溶性物質が占める割合（ $\varepsilon = \text{水溶性体積} / (\text{水溶性} + \text{非水溶性物質の体積})$ ）を知ることは重要である。

これまで、 ε を測定するには、ある粒径区分に含まれる全粒子中の平均的な様相を示すバルク的な手法や、電子顕微鏡を用いた個別粒子解析による手法などが報告されている。バルク法の欠点は、外部混合か内部混合かを区別できないところがあり、電子顕微鏡を用いた個別粒子解析法の欠点は、解析に多大な労力と時間がかかることにある。

近年、共焦点レーザー顕微鏡の性能が向上し、ミクロンサイズの粒子の形状を三次元的に精度良く計測することが可能になってきた。本研究では、共焦点レーザー顕微鏡による三次元計測と、従来の水透析法とを組み合わせ、個別エアロゾル粒子の体積差を直接計測することにより、 ε を求める手法を開発する。一方、研究分担者は、氷晶化能力の測定装置を開発中であり、本研究で得られる個別粒子の ε と氷晶化能力との関係について探ることを当初の目的とした。

2. 研究の目的

研究代表者は、雲粒・氷晶形成のプロセスに関わるパラメーターとして、個別粒子体積のうち、水溶性物質の含有率（ $\varepsilon = \text{水溶性体積} / (\text{水溶性} + \text{非水溶性物質の体積})$ ）に着目した。電子顕微鏡による従来の手法では、個別粒子の ε を求めるために、シャドウイングを2回おこなう手法が用いられていた。本研究では、水透析法と組みあわせて、共焦点レーザー顕微鏡を用いて個別粒子の体積を直接計測し、簡便に ε を求める手法の確立を第一の目的とした。この手法を用いて、黄砂・黄土標準粒子や黄砂時のダスト粒子の ε を明らかにすることを第2の目的とした。

研究分担者は、エアロゾル粒子の氷晶化能力を測定する装置である連続流拡散チェンバ（CFDC）氷晶計の性能に関する検討を当面の課題として研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) 粒子中水溶性物質の含有率（ ε ）解析手法の確立

①粒子体積の計測

個別粒子体積の計測には、新規購入の共焦点レーザー顕微鏡（Keyence社製：VK8700）を用いた。この装置は波長658 nmの赤色レーザーを用いており、高さ（Z）方向の分解能が0.01 μm である。3次元計測は100倍の対物レンズを用いて、直径8ないし10 μm より小さい粒子には光学ズーム6倍で、10 μm より大きな粒子の場合には光学ズームを1倍でおこなった。本装置の体積計測の精度を知るために、大きさが既知のポリスチレンラテックス粒子（PSL粒子、Duke Scientific Corp.製：直径1.53、1.99、3.01、10.00 μm ）をスライドガラス上に散布し、体積計測を行った。厚さ150 Å程度のカーボン粒子上にコートした後に繰り返し体積計測を行ったところ、直径約2 μm 以上の粒子であれば、繰り返し相対誤差が $\pm 2.5\%$ であった。

②個別粒子の ε 解析手法

個別粒子の ε を知るためには、粒子から水溶性成分を溶解させた後に、再度、同一粒子についての体積を計測する必要がある。そのため、粒子捕集面の材質は、水で透析可能な性質をもつ必要がある。電子顕微鏡による従来の手法では、コロジオン膜を用いた例がある。本研究でも試したところ、インパクトにより粗大粒子を捕集する際に、粗大粒子がコロジオン膜へめり込む一方、水透析後に粒子が膜から浮き上がる欠点が見つかった。次に、孔径0.05 μm のニュクリポアフィルター（空隙率4.7%）をインパクトの捕集面としてテストした。水透析の条件は、岡田（エアロゾル研究, 19, 21-27, 2004）を参考にした。ニュクリポアフィルターを用いて水透析が可能であることは、NaCl粒子を用いた実験により確かめた。

図1に示したのは、ダスト粒子の水透析例である。図1の左のカラムは水透析前、右は水透析後のデータを示し、図中の赤色スケールバーはすべて10 μm である。ニュクリポアフィルターに付けたマーキングと視野内の傷などから、同一の粒子を探しだして計測した。上段はレーザー光反射強度分布を示し、傾斜の急な部分からの反射光量が低いために黒く写ることで、粒子の境界がわかる。図1に示した水透析前の粒子直径は、円相当径で9.9 μm である。下段は、粒子の高さ分布をカラースケールで示しており、暖色ほど基

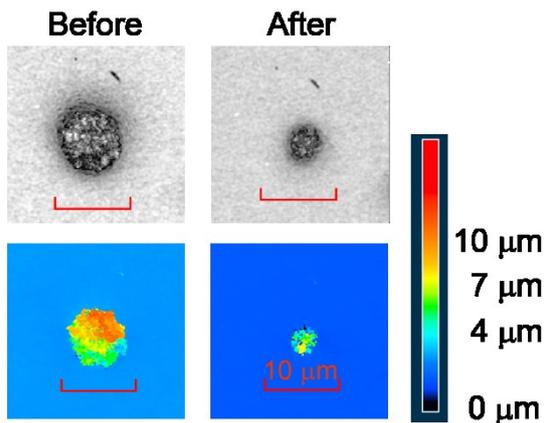


図1 水透析前(左)後(右)の粒子の様子。上段:反射光量、下段:高さ分布

準面からの高さが高い。この例では、水透析前の粒子体積は $210.3 \mu\text{m}^3$ だったが、水透析後には $19.6 \mu\text{m}^3$ へと減少しており、その体積変化から水溶性物質の体積率が 91% であると見積もられる。ここで、水溶性物質の含有率 (ϵ) は、水透析前の粒子体積に対する水透析前後の体積差をパーセントで示したもので、次式のように求めた。

$$\epsilon = ((V1 - V2) / V1) \times 100$$

$V1$ と $V2$ はそれぞれ水透析前後の粒子体積である。 ϵ が大きいほど、水透析前の体積に対して水透析後の体積が小さい(前後の体積差が大きい)ことを示しており、水溶性成分の割合が高いことを示している。

次に、名古屋大学の運動場で採取したダスト粒子を、インパクトによりニュクリポアフィルター上に捕集し、水透析を2回繰り返すことで、水透析状況を確認する実験を行った。直径 $2 \sim 16 \mu\text{m}$ 程度のシルトサイズのダスト粒子 40 個について実験した結果を図2に示す。形状が単純な PSL 粒子での繰り返し

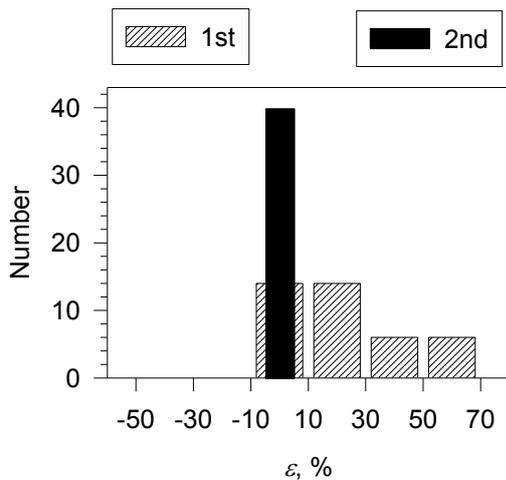


図2 模擬ダストサンプルについて、2回の水透析による ϵ 頻度分布

相対誤差は $\pm 2.5\%$ であったが、形状が複雑で不規則なダスト粒子の場合には繰り返し測定誤差が大きくなる可能性がある。ここでは、 ϵ が 10% を越えれば、有意に水溶性物質を含んでいたと考え、図2の横軸はゼロから $\pm 10\%$ の範囲を基準に、20% 毎に区分した。運動場で採取したダスト粒子の1回目の水透析では、65% の粒子について 10% 以上の体積減少が見られたのに対し、2回目の水透析では全ての粒子が $\pm 10\%$ の範囲にあった。2回目の水透析結果での ϵ が全て $\pm 10\%$ の範囲にあったことは、水可溶性成分が1回目の水透析によりほぼすべて溶出しつくしたことを示している。

(2) 連続流拡散チェンバ (CFDC) 氷晶計の性能に関する検討

① 熱流体解析

本課題で用いる CFDC の性能を評価する目的で、熱流体解析ソフトウェア FLUENT を利用した熱流体解析を行った。この解析では、CFDC 上部からの粒子のトラジェクトリの計算がなされた。計算結果を基に、CFDC に導入する試料エアロゾルおよびシース空気に含まれる水蒸気の影響、氷および過冷却水に対する水蒸気飽和比について検討した。

② CFDC を用いた実験

CFDC の実機を用いた実験を、以下の手順で実施した。なお、この装置は Rogers (Atmos. Res., 22, 149-181, 1988) や Rogers et al.

(J. Atmos. Oceanic Technol., 18, 725-741, 2001) により報告されている装置と類似した構造を持つ。まず、フッ素系液体を循環させる冷凍機 2 台を用いて、チェンバを構成する二重銅管の内外筒をそれぞれ冷却した。そして、装置に装着した氷壁作成用のハウジングを通して CFDC の二重管の間に水を導入し、その後ただちに水を排出した。この操作により、冷却した CFDC の二重管の表面に氷壁を形成させた。続いて、ハウジングを光学式粒子カウンタ (OPC) 接続用のものに交換し、チェンバ下部と OPC を接続した。そして、内外筒の温度を冷凍機で制御した状態で CFDC に空気を導入して検討を行った。粒子は、OPC 内の散乱光の 2 つの偏光成分をそれぞれ異なるセンサで受光し、OPC から出力される 2 チャンネルの信号を波高検出器を用いて処理することで検出した。

4. 研究成果

(1) ϵ の測定結果

① テストダスト粒子

本研究で計測したテストダスト粒子は、ファイン・アリゾナ・テスト・ダスト (ISO 12103-, A2 Fine, Powder Technology Inc., 質量中位径は $8.8 \mu\text{m}$ 、以後、ATD 粒子と略記する) と

黄土標準物質 (Nishikawa et al., Global Environ. Res., 4, 103-113, 2000, 国立環境研究所, 質量中位径は $38\mu\text{m}$ 、以後、CJ-1 粒子)、黄砂エアロゾル標準物質 (同上, 国立環境研究所, 質量中位径は $24\mu\text{m}$ 、CJ-2 粒子) の3種類である。これらは大気中の鉱物質ダスト粒子を模した室内実験に頻りに用いられている。

図3は、CJ2とATDについての測定例を示し、水透析前の粒子体積について球相当径で整理したものである。それぞれの粒径区分での計測粒子数を棒グラフの上に示した。ATD粒子の場合には、粒径が大きくなるにつれて水溶性物質を含む粒子の割合が増えていた。一方、CJ-2粒子の ϵ は、粒径によらずほぼ一定値を示し、平均値は異なるが、CJ-1でも粒径に依らずほぼ一定の傾向を示した。

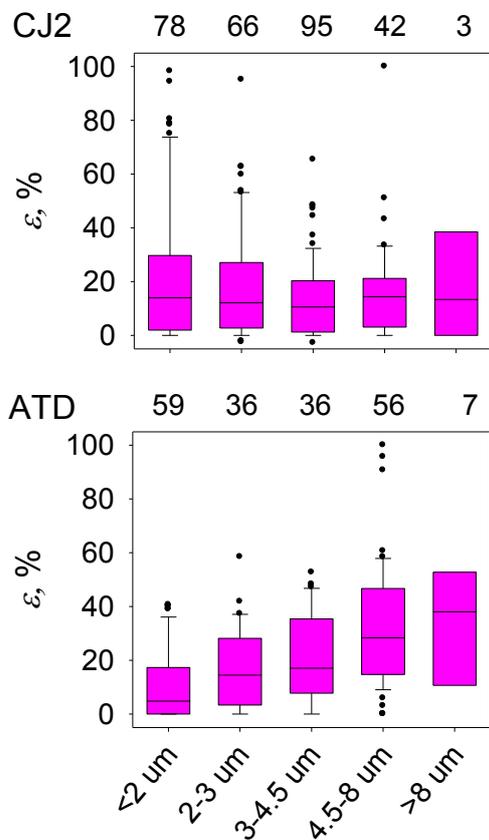


図3 CJ2とATDの粒径別 ϵ

②大気中の粗大粒子

2009年10月と2010年5月、2011年5月に、名古屋で、粗大粒子濃度の高いときに大気エアロゾル粒子を採取した。テストダスト粒子と同様に解析したところ、名古屋での黄砂ダストの ϵ は、発生源(CJ-1とCJ-2)での値と比べて、わずかに高めではあるが、ほぼ同程度(10~40%)の値であった。図4に示したのは、結果の一部である(中部地方で黄砂が報告された2010年5月21日と2011

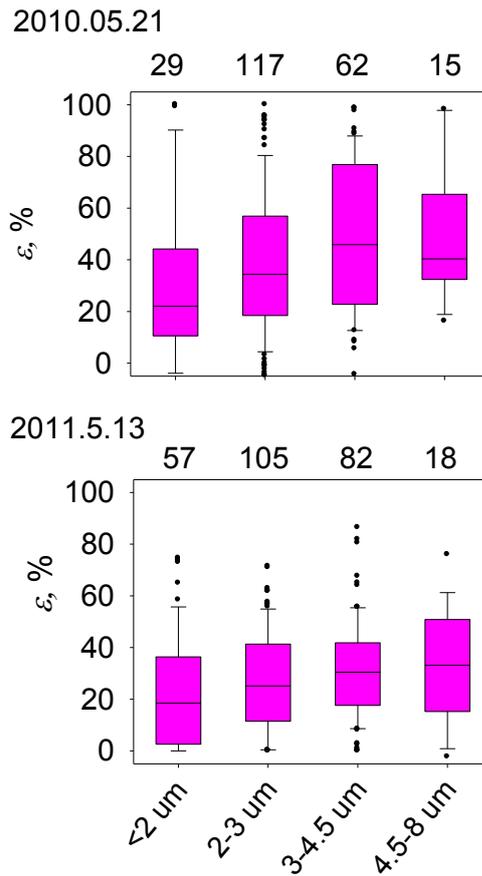


図4 2010年と2011年5月に採取した黄砂時のダスト粒子の粒径別 ϵ

年5月13日)。CJ-1やCJ-2のように、 ϵ が粒径によらずほぼ一定の場合もあれば、粒径が大きいほど ϵ が若干高くなる場合もあった。直径 $2\mu\text{m}$ 程度での ϵ を見ると、10%~40%の範囲であり、一つの黄砂イベント内でも、時刻によって粒径別 ϵ の異なるケースが

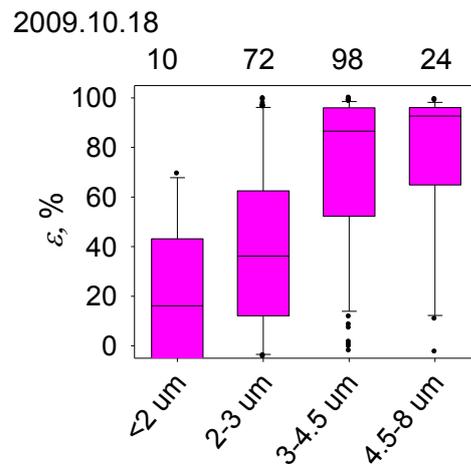


図5 2009年10月に採取したダスト粒子の粒径別 ϵ

あった。

また、名古屋においては黄砂ほどの視程悪化には至らなかった2009年10月18日の試料(図5)では、大きな粒径では ϵ が80%を越えていた。後方流跡線解析の結果などと考え合わせると、この時は発生源からの輸送途中で、海塩粒子などの水溶性物質を含む粒子と混合した可能性がある。

③粗大粒子の ϵ 測定のとまとめと今後の課題

名古屋で採取した粗大粒子の ϵ が、CJ-1やCJ-2の ϵ より高い場合のあることや、粒径が大きくなるにつれて ϵ も高くなるのが何に起因するのか、現時点では不明だが、このような事例を示すことができたことは、氷晶核あるいは雲核としての黄砂ダストの機能を考える上で重要であろう。Kandler & Schütz (Atmos. Res., 83, 77-92, 2007)は、大気エアロゾル粒子の ϵ に関する観測的知見をまとめているが、本研究のように水溶性物質の体積を直接計測しての見積もり例は、本代表者の知る限り見あたらないので、これらのデータは貴重な結果である。

今後、黄砂時の粗大ダスト粒子の ϵ の解析とともに、構成成分の情報も含めて知見を増やしつつ、氷晶化能力との関係についても研究を進めれば、氷晶形成のプロセスについて理解が進むだろう。また、研究計画の申請当初に考えていたように、波長408nmの紫レーザーを用いた共焦点レーザー顕微鏡を用いれば、個数濃度の高いサブミクロン粒子の体積計測もある程度可能であり、CFDC氷晶計との共同観測もやりやすくなると期待される。

(2) CFDC氷晶計の性能に関する検討

① CFDCの性能の検討

CFDCに導入する試料空気およびシース空気に含まれる水蒸気の影響について、熱流体解析による検討を行った結果、CFDCに導入する空気の水蒸気飽和比が高い場合、二重管の両面に氷壁を生成した領域のノズル側において、水蒸気の飽和比がOPC側の定常的な値よりも高くなる可能性が示された。この場合、粒子が経験する最大の飽和比の算出が難しくなる上、飽和比の時間発展が氷晶の生成に影響することになる。このことから、試料エアロゾルおよびシース空気を乾燥し、粒子が経験する最大の飽和比が定常的となる条件で実験を行うことが望ましいことが示唆された。

また、以前に行ったCFDC内の水蒸気飽和比の計算の際と異なる条件で熱流体解析を行い、チェンバを構成する二重銅管の外管の温度を -10°C に、内管の温度を -30°C から -10°C までの 5°C 間隔に設定した条件における、氷および過冷却水に対する水蒸気の飽和比を得た。

②氷晶計の改良

本課題では、これまで開発を進めていた氷晶計の実機の改良を進め、最終的に図6に示す構成の実験装置を組み上げた。前述したように、熱流体解析による検討から、CFDCに導入する試料エアロゾルおよびシース空気の水蒸気飽和比が高いと、氷晶生成の条件にバイパスを与えうる可能性が示されている。最新版の構成では、チェンバに導入するシース空気を乾燥状態にするため、モレキュラシーブを充填した乾燥管を配置する構造となっている。

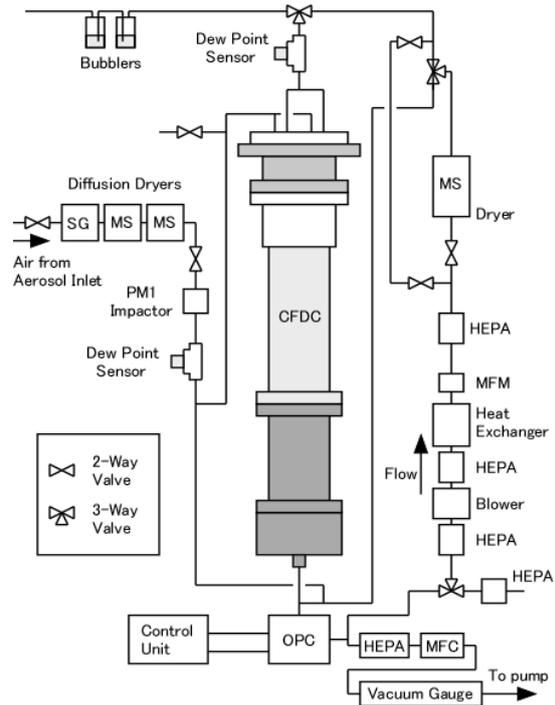


図6 CFDCを含む氷晶計(2011年9月時点)の配管の模式図。SG:シリカゲル、MS:モレキュラシーブ、MFC:マスフローコントローラ、MFM:マスフローメータ、HEPA:HEPAフィルタ。

③試験測定

2011年9月20日(本課題の延長期間)に、試験的に大気測定を実施した。この実験では、CFDCを通過し冷却された空気、また通過せずバイパス管を経由した空気に含まれる粒子を、OPCを用いて計測した。大気エアロゾルの状態の変化が小さいと考えられる短い時間(1時間以内)で比較した場合、一定以上の信号強度を伴う粒子の検出数が、試料エアロゾルがCFDCの通過した場合にバイパス経路を通過した場合よりも増大する傾向が見られた。その一方で、信号強度の低い粒子の場合、検出数の違いは、それほど顕著ではなかった。また、エアロゾルの導入経路に粒子を捕捉するHEPAを取り付けた状態で試料空

気をCFDCに導入したところ、信号強度の弱い粒子の検出数は大幅に減少するが、信号強度の強い粒子については、HEPAの無い場合との差異は明確ではなかった。CFDC内でエアロゾル粒子を核とする氷晶が生成し、その際に水蒸気を取り込んで大きくなった粒子がOPCで検出されている可能性はあるが、それ以外に信号強度の高い粒子の供給源がある可能性がある。二重銅管に付着した霜からの微小な破片の剥離など、氷晶の測定におけるアーティファクトの可能性が、検討すべき課題として残されている。また、時間の経過により氷壁の状態が変化し、信号強度の高い粒子の検出頻度が低下する可能性が考えられ、検討すべき点として残されている。

④氷晶測定に関する研究のまとめ

以上のように、本課題では、CFDCを含む氷晶計を用いて信頼できるデータを取得するための検討を進めた。そして、課題点について対策を行った。同装置を用いた測定を試験的に実施することができたが、取得した測定データの妥当性をどのように判断するのか、あるいはどのようにして連続的な大気エアロゾル測定を実施するのか、今後の装置運用のために解決すべき問題が残されている。なお、水溶性成分の割合などの粒子の諸特性との関係も含め、大気エアロゾル粒子の氷晶化能力の解明は現在においても強く求められるものである。CFDCに関する先行研究を参考にしつつ機器の信頼性をさらに高め、氷晶化能力の測定に向けた研究を推進することが望まれる。

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2件)

- ①長田和雄・川北康介・上田紗也子・水野祐貴, テストダスト粒子に含まれる水溶性物質の体積割合, エアロゾル研究, 26(2), 147-151, 2011 (査読有).
- ②Ueda, S., K. Osada, K. Okada, Mixing states of cloud interstitial particles between water-soluble and insoluble materials at Mt. Tateyama, Japan: effects of meteorological conditions, Atmos. Res., 99, 325-336, 2011 (査読有).

[学会発表] (計4件)

- ①岩本洋子、持田陸宏、廣川淳、連続流型熱拡散チェンバを用いた氷晶核計の性能評価、第16回大気化学討論会、平成22年11月17-18日、首都大学東京(東京都八王子市)
- ②長田和雄・川北康介・上田紗也子・水野祐

貴、テストダスト粒子に含まれる水溶性物質の体積割合、日本気象学会2011年度春季大会、平成23年5月18-21日、国立オリンピック記念青少年総合センター(東京都渋谷区)

- ③川北康介・水野祐貴・上田紗也子・長田和雄、粗大粒子に含まれる水溶性物質の体積割合、第27回エアロゾル科学技術研究討論会・若P17、2010年8月3-5日、名古屋大学(愛知県名古屋市)
- ④川北康介・長田和雄・上田紗也子、水透析法を用いた粗大粒子の個別粒子解析、第26回エアロゾル科学技術研究討論会・P22、2009年8月19日、岡山大学(岡山県岡山市)

[図書] (計1件)

- ①長田和雄(分担執筆) 岩坂泰信・西川雅高・山田丸・洪天祥(編)、黄砂 高地・山岳の利用(p139-145)、古今書院、総ページ数348、2009.

[産業財産権]

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長田 和雄 (OSADA KAZUO)
名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授
研究者番号: 80252295

(2) 研究分担者

持田 陸宏 (MOCHIDA MICHIHIRO)
名古屋大学・高等研究院・特任准教授
(H20~21)
名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授
(H22)
研究者番号: 10333642

(3) 連携研究者

なし ()
研究者番号: