

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21848

研究課題名（和文）広域エアロゾル粒子維持機構の鍵となる核生成・遅い成長過程の検出法の探索

研究課題名（英文）Exploring a new method for detecting slow new particle formation events relevant to the sustainment of background aerosols

研究代表者

竹川 暢之（Takegawa, Nobuyuki）

東京都立大学・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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：大気エアロゾル粒子は雲凝結核（CCN）として作用することで大気の放射収支に影響を与える。CCN数濃度を決定する要因として気体分子からの新粒子生成が鍵となる。本研究では、新粒子生成の新しい検出法およびデータ解析法の開発に取り組んだ。超微小凝縮粒子カウンタと凝縮粒子カウンタの性能評価、および粒子径増幅型粒子カウンタと粒子帯電率測定装置の開発を行い、茨城県つくば市において大気観測を実施した。粒子数濃度と帯電率のデータから、本研究で主たる対象とした核生成・遅い粒子成長過程を示唆する結果を得るとともに、イオン誘発核生成の兆候を捉えることにも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新粒子生成がエアロゾル粒子数へ及ぼす影響を明らかにすることは、大気エアロゾルにおける根源的な課題であり、気候変動予測の不確実性低減につながるものである。従来の測定法・解析法では、粒子成長が広域でゆっくり進行する場合には新粒子生成とは認識されないが、広域エアロゾル粒子を維持する機構として鍵となる可能性がある。本研究において上記現象の検出法の初期開発に成功したことは、今後の研究につながる重要な成果である。

研究成果の概要（英文）：Aerosols can significantly affect the regional and global climate by acting as cloud condensation nuclei (CCN). New particle formation (NPF), which includes nucleation of molecular clusters and subsequent growth, could be an important process affecting CCN number. Strong NPF events can be identified by the evolution of the aerosol number size distributions, whereas slow NPF events may not be clearly identified by those approaches. We propose a new method for detecting slow NPF events based on size-segregated particle number concentrations and the charged fraction of nanoparticles. We conducted field observations of aerosols in Tsukuba, Japan in the fall of 2021. We observed significant decreases in the charged fractions of nanoparticles (< 10 nm) in ambient air relative to those in the equilibrium conditions, which was associated with moderate increases in the particle number concentrations. These results suggest the occurrence of slow NPF originating from neutral molecular clusters.

研究分野：大気化学

キーワード：エアロゾル 新粒子生成 核生成 雲凝結核 粒子帯電率

1. 研究開始当初の背景

大気エアロゾル粒子は、雲凝結核 (CCN) として作用することで雲量・降水量を変化させ、大気の放射収支に影響を与える。エアロゾルの雲生成効果 (間接効果) は、気候変動予測の主要な不確定要因である (IPCC, 2013)。CCN 数濃度については雲生成量の将来予測を行う上で、現状で CCN 数濃度を支配するメカニズムを理解することが重要である。エアロゾル粒子および CCN の数濃度を定める要因として、大気中で比較的安定に存在しうる粒径 10 nm 付近のエアロゾル粒子の生成が鍵となる。粒径 10 nm 付近の粒子の供給源には、燃焼起源等の一次排出粒子に加えて、気体分子からの核生成・成長 (新粒子生成) がある。新粒子生成の寄与については様々な推定がなされてきたが、いずれも間接的なものとなっている。特に、都市域などを除くグローバルな対流圏における新粒子生成の寄与は分かっていない。エアロゾル粒子数・CCN 数の起源を明らかにすることは、大気エアロゾルにおける根源的な課題であり、気候変動予測の不確実性低減につながるものである。

従来の大気観測データの解釈において、新粒子生成の寄与率の判定は、比較的短時間 (2-6 h) で起こる粒径成長曲線が拠り所となってきた。しかしながら、明瞭な成長曲線が見られるのは前駆気体濃度が高く、既存粒子表面積濃度が低く、かつ空気塊の入れ替わりが無視できる短時間現象の場合に限られている。核生成が起こったものの、粒子成長が広域でゆっくり進行する場合には新粒子生成とは認識されない。このため、従来法の判別法では核生成・ゆっくり成長の効果が大幅に過小評価されることになる。

研究代表者らの研究を含む過去の航空機観測から、自由対流圏において粒径 10-100 nm 程度の粒子が広域に定常的に存在し、かつ上空ほど濃度が高くなることが明らかになっている (Clarke and Kapustin, 2002; Takegawa et al., 2014)。これらの空気塊の多くは人為的な影響を強く受けた履歴が見られず、いわゆるバックグラウンド濃度として扱われることが多い。研究代表者らは、そのバックグラウンド濃度維持の鍵となる機構が核生成・ゆっくり成長にあり、エアロゾル間接効果の理解において重要であると考えに至った。

2. 研究の目的

図 1 は本研究の提案する概念を模式的に表したものである。粒径 1-2 nm 近傍の粒子数濃度および粒径 10 nm 以下・以上のエアロゾル粒子数濃度を測定するとともに、粒径 1.5-10 nm の粒子帯電率を測定する。そのデータを理論モデルにより解析することで、従来法では見落とされる広域でゆっくり起こる粒子成長を直接的に判定する新しい方法を提案することを目的とする。本研究では地上観測による方法論の実証が目的であるが、将来的にはグローバルな自由対流圏へ応用できると期待される。

本研究で鍵となる装置は、超微小凝縮粒子カウンタ (UCPC)、凝縮粒子カウンタ (CPC)、粒子径増幅型粒子カウンタ (Particle Size Magnifier: PSM - CPC)、粒子帯電率測定装置である。PSM-CPC、UCPC、CPC の差分により、粒径 1-2 nm 近傍の粒子数濃度 (1.5-2.5 nm)、核生成モード粒子数濃度 (2.5-10 nm)、それ以上の大きさの粒子数濃度 (10 nm 以上) を高時間分解能で測定できる。

観測時にその場で新粒子生成が起こっていればクラスター濃度の上昇が見られるが、空気塊は時々刻々入れ替わるため、観測時に適時遭遇するとは限らない。このような場合に、帯電率測定が空気塊の履歴に関する新たな指標を与える。仮に新粒子生成が起こってから長時間経過していれば、大気イオンと粒子群が衝突を多数繰り返した結果、粒子帯電率は Fuchs 理論に基づく平衡状態の値へと漸近的に近づく。一方、ほとんどの新粒子生成において生成直後の粒子は電気的に中性であるため、帯電率は平衡状態の値に比べて大幅に低くなる。この方法は、従来法の判定法のように粒径成長曲線に依存しないため、見かけ上は新粒子生成と認識されない場合 (低濃度、遅い成長速度、空気塊の入れ替わり) であっても捉えることができる。

本研究では分析装置を大気観測用として完成させるとともに、データを解釈するための理論モデルの開発を行う。上記装置を用いて茨城県つくば市の産業技術総合研究所 (以下、産総研) 敷地内で大気観測を実施する。その解析結果によって、将来的に航空機を用いた観測に発展できるかどうかを検討する。本研究は探索的な性質が強いものであるが、成功すれば大気エアロゾル粒子数濃度維持機構としての新粒子生成の役割および新粒子生成がグローバルな CCN 数濃度に及ぼす影響の評価という、大気エアロゾルに関わる根源的な問題の解明に資するものである。

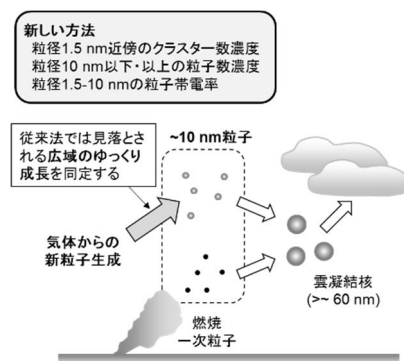


図 1. 本研究の概念図。

3. 研究の方法

(1) 超微小凝縮粒子カウンタ (UCPC) および凝縮粒子カウンタ (CPC)

UCPC はキャピラリー構造の層流型であり、粒径 2.5 nm 以上の粒子数濃度を測定する。CPC は層流型で粒径 10 nm 以上の粒子数濃度を測定する。UCPC と CPC は研究代表者の竹川らが米国 TSI 社製の装置を改造したものであり (Takegawa and Sakurai, 2011; Takegawa et al., 2017)、完全自動化された堅牢なシステムとなっている。

(2) 粒子径増幅型粒子カウンタ (Particle Size Magnifier: PSM)

ジエチレングリコールを作動液として粒径 1.5 nm 以上の粒子を増幅した後に、CPC で計数することで数濃度を測定する。研究分担者の飯田が国内メーカーの司測研とプロトタイプを共同開発しており、本研究において実用化を行う。

(3) ナノ粒子帯電率測定装置

基本構造は荷電中和器、微分型電気移動度分級器、凝縮成長式粒子カウンタから成る粒径分布測定装置であるが、荷電中和器の有無を切り替えて電気移動度を測定することで、大気中で既に帯電している粒子の分布を測定する。新粒子生成後に帯電率の履歴が残りうる粒径 10 nm 以下を対象とする。この測定法は研究分担者の飯田らが提案した方法であり (Iida et al., 2008)、本研究の目的に合わせてシステムを再構築する。本研究では、より一般的である放射性同位体を用いた荷電中和器ではなく、軟 X 線型エアロゾル中和器 (SXR) を用いることとした。これは、SXR 型は電源スイッチでイオン発生を制御できるためである。電源を ON にすれば、エアロゾル粒子群の帯電率は既知である平衡状態の値となる。

4. 研究成果

(1) 装置開発および評価

UCPC および CPC

東京都立大学では、超微小凝縮粒子カウンタ (UCPC) および凝縮粒子カウンタ (CPC) の整備・性能評価を実施した。本研究で対象とする粒径範囲で検出効率の評価を行い、装置仕様およびブラウン拡散から予測される曲線にほぼ一致することが確認された。また、検出効率が一定と見なせる粒径 (50 nm) で UCPC との相互比較を行い、粒子数濃度が誤差の範囲内で一致することを確認した。さらに、長時間の連続測定においてはサンプル流量の変動によって濃度にばらつきが生じることがあるため、流量のモニター値から異常値を除外するアルゴリズムを構築した。

PSM-CPC およびナノ粒子帯電率測定装置

産総研では、粒子径増幅型粒子カウンタ (PSM-CPC) およびナノ粒子帯電率測定装置の開発を実施した。後者については、粒径 1.8 nm から 15 nm の範囲の大気中のナノ粒子の粒子数濃度の帯電率を測定するためのシステムとした (図 2)。流量 3 L min^{-1} でナノ粒子帯電率測定システムに大気エアロゾルを吸引する。サンプルしたエアロゾルは SXR を通過する。中和器内では、軟 X 線源 (Hamamatsu フォトイオンバー L12535) からの軟 X 線 (エネルギー範囲: 3–9.5 keV) により空気分子が電離され、プラスおよびマイナスイオンが発生する。これらの両極イオンは、中和器を通過するエアロゾル粒子群と衝突を繰り返す。そして、エアロゾル粒子群の帯電率は、イオン衝突による粒子荷電と中和器の理論に基づく平衡状態の値に収束する。

この特徴を活用し、SXR の下流で測定したある粒径 d を有する粒子数濃度を、その粒径 d のプラスもしくはマイナスイオンの平衡状態での帯電率 ($f_{ss}^+(d)$ または $f_{ss}^-(d)$; 以下、記号 \pm をプラスおよびマイナスに帯電した粒子を表すために用いる) で割り戻すことで、粒径 d を有する粒子群の総粒子数濃度 $N_{total}(d)$ を算出する。SXR を OFF にすれば大気中で既に帯電したある粒径 d の粒子数濃度 $N_{\pm}(d)$ を測定できる。これらの測定結果より、ある粒径 d におけるエアロゾル粒子群の帯電率 $f_{\pm}(d)$ を $N_{\pm}(d)/N_{total}(d)$ で求める。大気中のイオン濃度は 10^2 cm^{-3} と比較的低いため、理論的にはプラス及びマイナスに帯電したナノ粒子の割合は等しい値に近づく傾向がある (すなわち $f_+(d) \sim f_-(d)$)。観測した濃度の確率論的なばらつきを低減するために、これらの平均を大気ナノ粒子の粒径 d における帯電率 $f(d)$ とする。さらに、 $f(d)$ を平衡状態での帯電率で除して規格化することで、大気中のナノ粒子帯電率の平衡状態との比 $\tilde{f}(d) = f(d)/f_{ss}(d)$ を求める。

SXR の下流は、微分型電気移動度分級器 (DEMC) および粒子数濃度測定システム (PSM-CPC) で構成されている。図 3 に PSM-CPC システムの流路図及び外観を示す。DEMC は帯電したナノ粒子を電気移動度により分級する装置である。DEMC として米国 TSI 社の 3086 型を使用している。DEMC により分級された帯電ナノ粒子は PSM に導入される。作動液としてジエチレングリコールを用いることで、粒子種に依存して粒径 1.0–1.5 nm 程度以上の粒子の核凝縮を誘発することができる。核凝縮により粒径が増大した粒子群は下流の CPC により計数される。

図 4 に UCPC、CPC、および PSM-CPC システムの検出効率の粒径依存性を示す。PSM-CPC の試験粒子として、塩化ナトリウム (NaCl) および銀 (Ag) のナノ粒子を蒸発凝縮法で生成した。検出効率 50% に相当する粒径は NaCl で 1.2 nm、Ag で 1.6 nm であった。TSI 社の Nano-Enhancer (model 3757) と比較しても同等の検出効率を達成しており、新粒子生成の観測で求められる粒径 1.5 nm 以上の粒径分布測定に適した性能を有していることが示された。

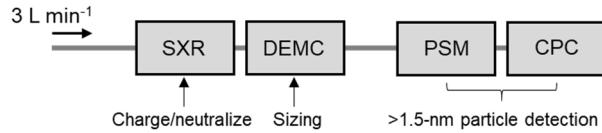


図 2. ナノ粒子帯電率測定システムの模式図 (SXR: 軟 X 線型エアロゾル中和器、DEMC: 微分型電気移動度分級器、PSM: Particle size magnifier、CPC: 凝縮粒子カウンタ)。

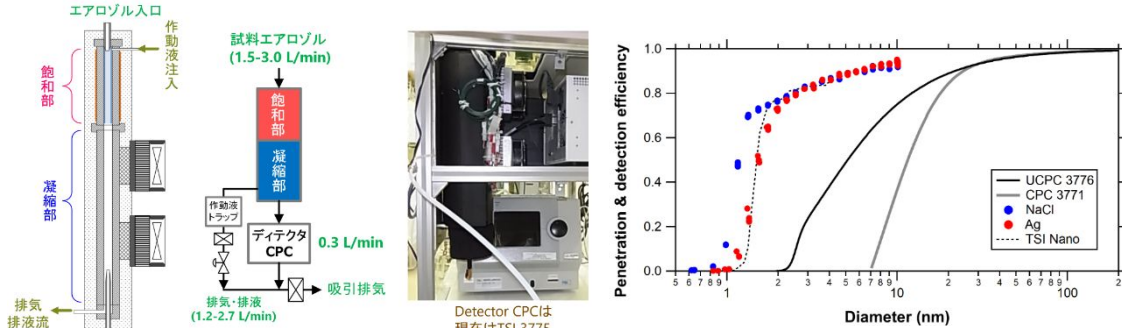


図 3. PSM-CPC システムの流路図と外観。

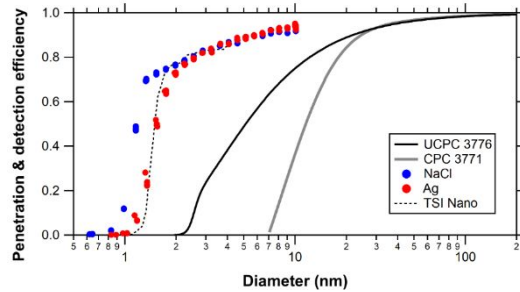


図 4. UCPC、CPC、PSM-CPC (青: NaCl 粒子, 赤: Ag 粒子) の検出効率。TSI 社の Nano-Enhancer の検出効率も比較のために示す。

(2) モデル開発

データを解釈するための粒子成長理論モデルの構築を行った。このモデルは、核生成、凝集、凝縮・蒸発などのプロセスを計算可能であり、化学種は二成分 (硫酸と有機物) を考慮することができる。過去の観測に基づき幾つかのテストケースで計算を実施し、所定の条件において新粒子生成に伴う粒子成長過程を計算できることを確認した。

(3) 実大気観測

最終年度の 2021 年度に、つくばの産総研敷地内において上記装置を用いた実大気観測を行った。UCPC および CPC の測定は 2021 年 9 月 29 日～10 月 12 日に、PSM-CPC および粒子帯電率の測定は 2021 年 9 月 27 日～10 月 12 日に実施した。途中で一部欠損があったものの、概ね良好なデータを得ることに成功した。図 5 に UCPC と CPC で観測された粒子数濃度の時系列を、図 6 にナノ粒子帯電率の時系列を示す。観測期間前半 (9 月 27 日～10 月 6 日) において、粒径 10 nm 以下において粒子数濃度の増加と粒子帯電率の平衡状態からの減少が定常的に見られた。これは、中性クラスターの核生成によるものと推定される。ただし、粒子が 10 nm 以上に急激に成長する様子は見られなかったことから、当初計画で対象とした核生成および遅い粒子成長過程を捉えたものと解釈できる。10 月 1 日にはつくば上空を台風が通過し、バックグラウンドのエアロゾル濃度が大きく低下した。台風通過後には粒径 10 nm 以下で粒子帯電率が平衡状態に比べて有意に高いイベントが観測された (図 7)。この際、UCPC 濃度データが CPC 濃度データに対してスパイク状に増加していたことから、粒径 10 nm 以下の粒子が生成していたことが示唆される。これはイオン誘発核生成によるものと推定される。なお、粒子帯電率は 4 分平均値であるため、この値はあくまで所定の時間内の平均値を表す。一方、UCPC と CPC は 1 秒平均値であるため短時間の変動を捉えることができる。これらを相補的に用いることで多くの情報が得られると期待される。

2020～2021 年度は新型コロナウイルス感染症の影響で人的交流が制限されたために、打合せ等はオンラインで実施し、観測期間も必要最小限とした。このような制約がありつつも、研究期間全体を通じて、粒子計測装置の開発・性能評価、モデル構築、大気観測を実施し、当初掲げた目標を概ね達成できた。観測期間は限られていたが、本研究の主たる対象である遅い粒子成長イベントの検出に成功した点は、今後の研究につながる重要な成果である。今後、データ解析を精緻化することで学会発表および学術誌論文への投稿を目指す。

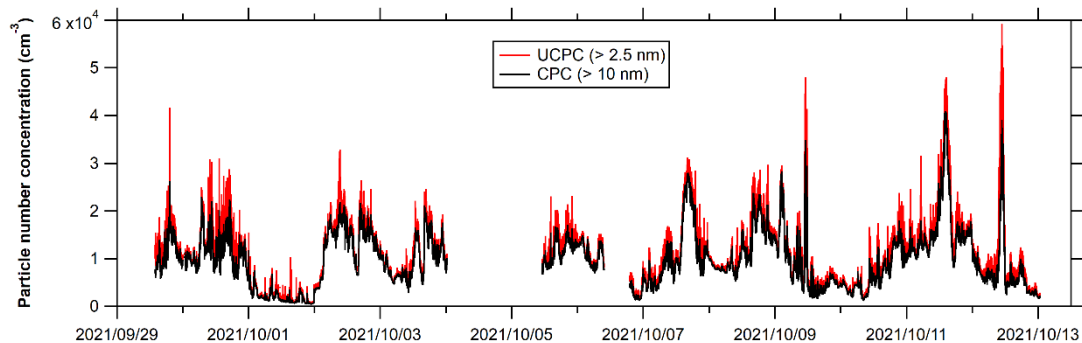


図 5. 産総研敷地内で観測された粒子数濃度の時系列 (赤: UCPC, 黒: CPC)。

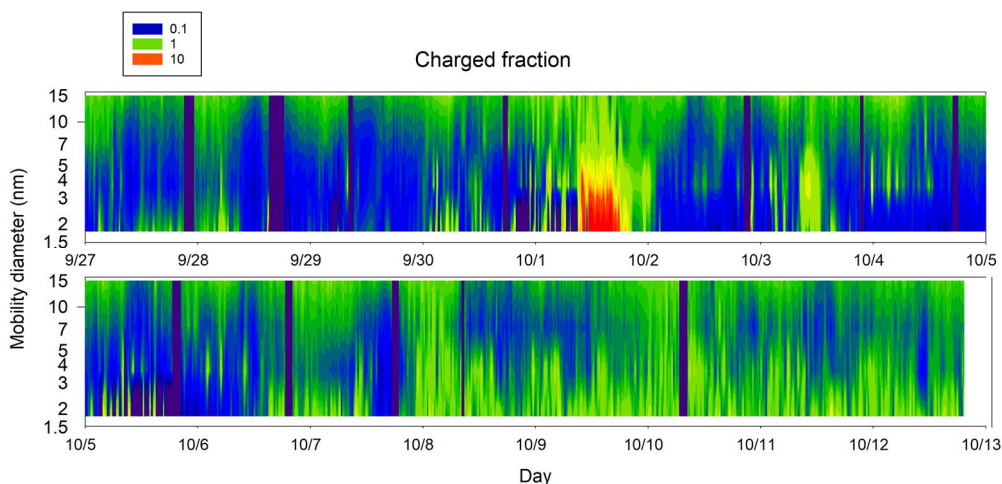


図 6. 産総研敷地内で観測された粒径別のナノ粒子帯電率の時系列。帯電率が 1 付近 (図で緑色) の場合に平衡状態になっていると見なせる。

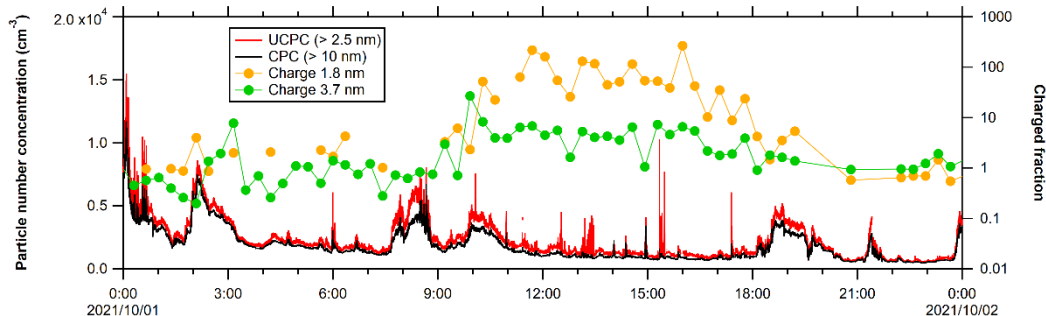


図 7. 観測期間中におけるイオン誘発核生成の事例 (赤: UCPC, 黒: CPC, 橙: 1.8 nm の帯電率, 黄緑: 3.7 nm の帯電率)。UCPC と CPC は 1 秒平均値、粒子帯電率は 4 分平均値である。

参考文献

- Clarke, A. D., and V. N. Kapustin (2002), A Pacific aerosol survey: Part I. A decade of data on particle production, transport, evolution, and mixing in the troposphere, *J. Atmos. Sci.*, 59, 363-382.
- Iida, K., M. R. Stolzenburg, P. H. McMurry, and J. N. Smith (2008), Estimating nanoparticle growth rates from size dependent charged fractions: Analysis of new particle formation events in Mexico City, *J. Geophys. Res.*, 113, D05207.
- IPCC: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Takegawa, N., and H. Sakurai (2011), Laboratory evaluation of a TSI condensation particle counter (model 3771) under airborne measurement conditions, *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 272-283.
- Takegawa, N., et al. (2014), Variability of aerosol particle number concentrations observed over the western Pacific in the spring of 2009, *J. Geophys. Res.*, 119, 13474-13488.
- Takegawa, N., K. Iida, and H. Sakurai (2017), Modification and laboratory evaluation of a TSI ultrafine condensation particle counter (Model 3776) for airborne measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 51, 235-245.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	飯田 健次郎 (Iida Kenjiro) (50540407)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関