

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25740013

研究課題名(和文) レーザ誘起蛍光・白熱光逐次分析法を利用した大気粒子混合状態の解明

研究課題名(英文) Analysis of the mixing state of airborne particles using a tandem combination of laser-induced fluorescence and incandescence techniques

研究代表者

竹谷 文一 (Taketani, Fumikazu)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球表層物質循環研究分野・主任研究員

研究者番号：50377785

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではBC粒子の混合状態の知見をリアルタイムで取得することを目的として、粒子非破壊手法であるレーザー誘起蛍光法とBC検出手法であるレーザー誘起白熱法を逐次的に組み合わせ、同一の単一粒子からの蛍光および白熱光をリアルタイムに検出する装置を開発した。実大気測定において、43,811個の粒子に対して、解析を実施した結果、解析粒子のうち約14%が蛍光性のみを持つ粒子2.3%がBCのみ両方の成分を含む粒子は0.3%であった。

研究成果の概要(英文)：We developed instrument using tandem detection of laser-induced fluorescence and incandescence from single particles in real-time. First, a particle is delivered to optical chamber for detection of fluorescence. After measurement of the fluorescence, the particle is delivered to the incandescence detection chamber. This analysis system can provides the information of fluorescent material and black carbon in the particle. We analyzed 43,881 particles in total at ambient air. The particles having fluorescent composition, black carbon, and both of them are 6213(14.2%), 1010(2.3%), and 122(0.3%), respectively.

研究分野：大気化学

キーワード：エアロゾル粒子 逐次分析 ブラックカーボン 蛍光粒子

1. 研究開始当初の背景

大気中に存在するエアロゾル粒子は、無機化合物や炭素性化合物（ブラックカーボン: (BC)と有機化合物: (OM) などから成る物質であり、直接効果や、間接効果を通して、気候変動へ大きな影響を及ぼすことが指摘されている。しかしながら、エアロゾルの効果には、高い不確実性が存在し、その原因として、構成成分や混合状態により、光学特性(屈折率)や熱力学特性(吸湿性)が変化することが考えられている。特に BC は光を吸収して大気を加熱する効果を有し、放射への影響力が大きいとされているが、混合状態によりその特性が大きく変化するため、その動態解明が急務である。BC 粒子の多成分混合状態の把握は、粒子をフィルター上に採取後、電子顕微鏡で観察する方法（オフライン分析）が主に取られてきた。しかし、この方法は、定性的には粒子の状態を考察できるが、状態保存の問題や、定量性に問題がある。時々刻々と変化する粒子の混合状態を正確に把握するためには、単一粒子のリアルタイム測定(数秒から数分)が非常に重要である。BC の内部混合状態リアルタイム測定は、レーザー誘起白熱光を利用した研究がなされてきたが (Moteki et al. Geophys. Res. Lett. 2007)、BC が内部混合状態にある/なしのみの議論である。近年、エアロダイン社(Onasch et al. Aerosol Sci. Technol. 2012)により開発された SP-AMS(単一粒子でエアロゾル質量分析計と白熱光を利用した BC 測定を組み合わせた装置)が実大気粒子に応用され、内部混合している BC 粒子の光吸収力は実験室の結果に比べ、大きく下回ることを初めて示した (Cappa et al. Science, 2012)。最近になり、実大気測定による BC 粒子の混合状態の光学特性評価が始まってきているが、実験室データと実大気データとでは大きな隔たりがあるのが現状である。この原因として、実大気における粒子内混合成分の複雑さが問題となっている。さらに、現状の SP-AMS 装置では混合成分の定量性に不確かさが多く、リアルタイムの単一粒子の混合状態測定は未だ発展途上であり、様々な角度(方法)から、粒子の多成分混合状態のリアルタイム測定を行い、総合的に粒子の混合状態の知見を得ていく必要があった。

2. 研究の目的

大気中エアロゾル粒子の混合状態に関する情報は、気候変動を考察する上で重要な情報であるが、リアルタイム測定できる装置が少なく、理解が進んでいない。本研究では、申請者が開発してきた単一粒子蛍光測定法と単一粒子白熱検出法を同一の浮遊粒子に対して逐次的に適用することで、リアルタイムに個々の粒子の構成成分に関する情報(蛍光法では有機化合物、白熱法では黒色炭素を

出)を得るための装置を開発し、さらに、その装置を用いて実大気測定を行い、得られた結果から、大気中の粒子の炭素状化合物の混合状態を定量的に把握することを目的としている。

3. 研究の方法

Fig.1 に本研究で開発した蛍光-白熱光測定装置の概略図を示す。

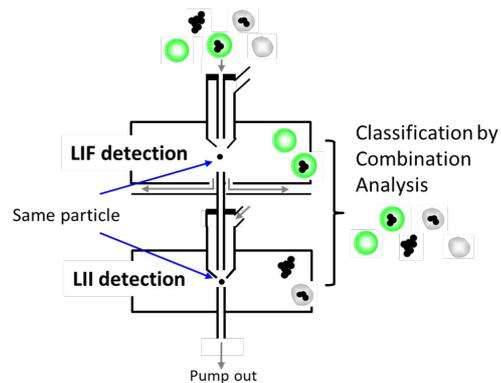


Fig.1 逐次分析装置の概略

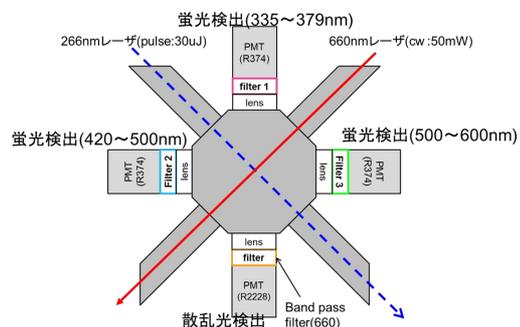


Fig.2 蛍光検出部

初段に蛍光(LIF)検出を行い、そのまま分析に利用された粒子が後段の白熱光(LII)検出を行う逐次分析装置の開発を行った。粒子はシースフローにより拡散を防ぎながら、正確にレーザー光の通る蛍光検出セルに大気圧で導入する。Fig2 に蛍光検出部の概略を示した。粒子の流れに対して2波長のレーザー光を垂直に異なる方向から照射し、粒子からの散乱・蛍光を検出する。粒子検出用のレーザーは波長 660nm (50mW) の連続光、粒子励起用レーザーは波長 263nm (10μJ/pulse) のパルス光を用いた。660nm 連続レーザー中に粒子が侵入することによる散乱光発生によって粒子の存在を確認し、263nm の紫外パルスレーザーを散乱光によって、トリガー発振させ、エアロゾル粒子に照射する。発せられた蛍光を3つの光学フィルター(335 - 380nm(FL1), 420 - 500nm(FL2), and 500 -600nm(FL3))により区分し、光電子増倍管により、検出するシステムを構築した。その後、粒子は白熱光検出セルに一定速度で導入される。白熱光検出セル内では、シースフローで整流された粒

子流に対して、垂直に 1064nm で共振器されたレーザー光があり、粒子侵入とともに、散乱光および白熱光が発せられ、それらを検出する。発せられた白熱光は 420-550nm の光学フィルターを通した後、光電子増倍管により検出する。事前に、サイズ既知の PSL 粒子や BC 粒子に関し、標準粒子を用いて検量船を作成し、装置性能を確認した。同一粒子の検出に対して、PSL 粒子を利用し、それぞれの装置で散乱光を取得した時間(検出時刻)を比較することで、同定を行った。Fig3 に結果を示した。 t は白熱検出装置で散乱光検出時刻に対して蛍光検出装置で同じ粒子サイズが検出された時刻の差を表す。

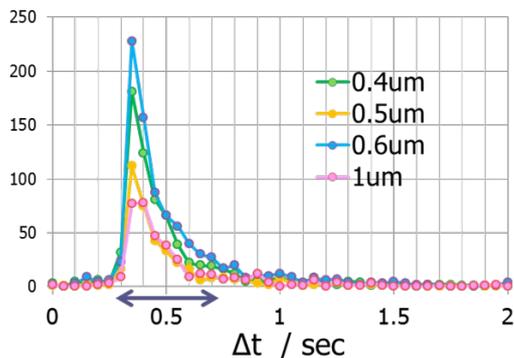


Fig.3 粒子検出遅延時間のサイズ依存性

この結果、遅延時間 0.3-0.7 秒の間に蛍光検出部で検出された散乱光シグナルに対し、白熱検出部で検出された粒子は同一粒子として取り扱うことが可能になった。蛍光・白熱の有無を確認することにより、単一粒子中の構成成分に関する情報を取得する。これにより、4 つの粒子の分類が可能になった。分類を Table 1 に記した。

Table 1 逐次分析装置で得られる粒子情報

分類	蛍光	白熱光	粒子内に存在を確認できる物質
1		×	蛍光物質を含む粒子
2	×		BC を含む粒子
3			蛍光物質と BC を両方含む
4	×	×	蛍光物質および BC を含まない

開発した逐次分析装置を用いて、実大気測定を行い、その結果の解析を行った。

4. 研究成果

東京大学駒場キャンパスにおいて、実大気測定を行った。計 43,881 個の粒子に対して、解析を行なった。検出した粒径の範囲は 0.4-2.6 μm で分布しており、サブミクロンサイズの粒子からの蛍光及び白熱光の情報抽出が可能であることを示した。Fig.3 に単一粒子から蛍光、白熱光の検出結果の一部(14

粒子分)を示した。

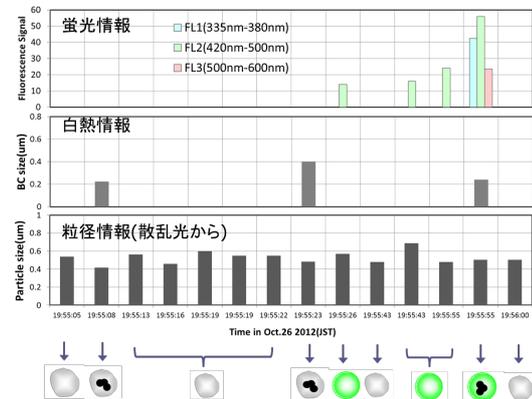


Fig.4 粒子検出遅延時間のサイズ依存性

このように、逐次分析装置を用いることにより、単一粒子のサイズ、蛍光、白熱の各情報をリアルタイムで検出することが可能であることが示された。検出した粒子のうち、蛍光のみを発した粒子(FL)は 6,213 個(14.2%)、白熱のみを発した粒子(BC)は 1010 個(2.3%)、両方(蛍光・白熱)検出した粒子(MIX)は 143 個(0.3%)であった。残りの粒子(NON)は 83.2%であった。

分類された粒子に対して、サイズ分布を作成した(Fig.5)。NON” や “BC” 粒子は小さいサイズの粒子が大部分を占めていることが確認された。一方、”FL” や ”MIX” は NON や BC よりも大きなサイズの粒子に存在していることが示された。蛍光性の物質は大きめの粒子サイズに存在する可能性があることが示唆された。

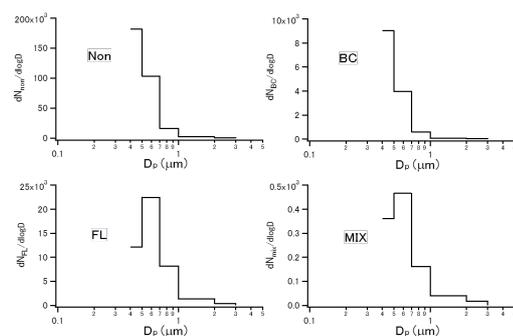


Fig.5 各粒子のサイズ分布

蛍光検出装置で測定した粒径(D_p)と白熱検出装置で測定した BC 径(D_{BC})の比(shell/core 比)について、Fig.6 に示した。 $D_p/D_{BC} > 1$ で被覆を表す。これまで、フィッティングを利用して、BC の被覆厚の推定を行ってきたが、この逐次分析装置の情報を組み合わせることにより、フィッティングを使用せずとも粒子の混合状態、被覆厚の推定が可能になった。この結果、白熱のみが検出された粒子(BC)の約 80%が内部混合していることが示された。蛍光・白熱両方が検出された粒子(MIX)は 90%

以上が内部混合していることが示された。蛍光-白熱両方が検出された粒子(MIX)の殆どが内部混合状態であるということは BC に他の物質が存在すると言う点では結果を支持している。

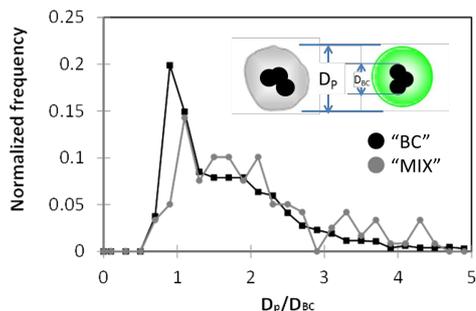


Fig.6 D_p/D_{BC} 比

検出した蛍光性粒子の蛍光パターンについて検討した。蛍光検出チャンネルが3つあるため、その組み合わせにより、7種の蛍光パターンが考えられる。それぞれ、FL1, FL2, FL3, FL12, FL23, FL13, and FL123を生物由来の蛍光性バイオエアロゾルとみなしている(FL123すべてのチャンネルで蛍光が検出)。Fig. 7に蛍光パターンの寄与

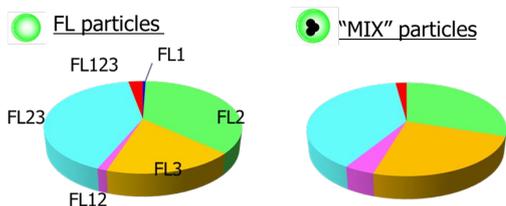


Fig.7 蛍光パターンの寄与率

率を示した。"FL"および"MIX"粒子の蛍光パターンの寄与率はほぼ同じであることが見出された。この結果は、"MIX"粒子は大気中で蛍光粒子とBC粒子が凝集した可能性を示唆しているが、今後、さらなるデータの取得から、検討が必要である。

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 4件)

竹谷文一、金谷有剛、中山智喜、上田紗也子、松見豊、定永靖宗、岩本洋子、松木篤 "レーザー誘起白熱法を用いて観測された春季能登スーパーサイトでのブラックカーボン特性" エアロゾル研究、査読有、印刷中(2016).

F. Taketani, T. Miyakawa, H. Takashima, X. Pan, Y. Komazaki, J. Inoue, and Y. Kanaya "Ship-borne observation of atmospheric black carbon aerosols over the Arctic Ocean, Bearing Sea, and North

Pacific Ocean in September" J. Geophys. Res. -Atmos. 査読有 (2016), 121, 1914-1921, doi:10.1002/2015JD023648

S. Ueda, T. Nakayama, F. Taketani, K. Adachi, A. Matsuki, Y. Iwamoto, Y. Sadanaga, and Y. Matsumi "Light absorption and morphological properties of soot-containing aerosols observed at an East Asian outflow site, Noto Peninsula, Japan" Atmos. Chem. Phys. 査読有, (2016) 16, 2525-2541, doi:10.5194/acp-16-2525-2016

F. Taketani, Y. Kanaya, T. Nakamura, N. Takeda, K. Koizumi, N. Hirayama, T. Miyakawa, X. Pan, N. Moteki, N. Takegawa, "Analysis of the mixing state of airborne particles using a tandem combination of laser-induced fluorescence and incandescence techniques", J. Aerosol. Sci. 査読有, (2015), 87,102-110. doi:10.1016/j.jaerosci.2015.05.002

[学会発表](計 4件)

F. Taketani, K. Ikeda, Y. Kanaya. 「Online measurements for fluorescent airborne particles at Fukue island in fall 2011」 AAAR 34th Annual Conference, Minneapolis (USA) 2015年10月15日

F. Taketani, Y. Kanaya, T. Nakamura, N. Takeda, K. Koizumi, N. Hirayama, T. Miyakawa, X. Pan, N. Moteki, N. Takegawa, 「Analysis of the Mixing State of Suspended Atmospheric Aerosol Particles using a Tandem Combination of Laser-induced Fluorescence and Incandescence Techniques」 AGU fall meeting, San Francisco(USA) 2014年12月12日

竹谷文一、金谷有剛、武田直樹、小泉裕之、宮川拓真、Xiaole Pan、茂木信宏、平山紀友、竹川暢之 「レーザー誘起蛍光-白熱法を利用した大気粒子成分分析装置の開発」 第54回大気環境学会年会 朱鷺メッセ:新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市) 2013年9月18日

竹谷文一、金谷有剛、武田直樹、小泉裕之、宮川拓真、Xiaole Pan、茂木信宏、平山紀友、竹川暢之 「レーザー誘起蛍光-白熱逐次検出による単

一粒子成分分析装置の開発」
第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会 京
都大学(京都府京都市) 2013 年 8 月 27 日

〔その他〕

プレスリリース：船舶を利用した北極海上で
のブラックカーボン粒子の高精度測定に世
界で初めて成功 北極域から全球へ、気候変
動予測の精緻化に貢献

[http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_
release/20160220/](http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20160220/)

6．研究組織

(1)研究代表者

竹谷 文一 (Taketani, Fumikazu)
国立研究開発法人海洋研究開発機構・地球
表層物質循環研究分野・主任研究員
研究者番号：50377785