

平成 21 年 5 月 15 日現在

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19710004
 研究課題名(和文) 大気中における水溶性フミン状有機エアロゾルの高速自動測定法の開発
 研究課題名(英文) Development of an online measurement system of water-soluble humic-like organic compounds in the atmospheric aerosols

研究代表者
 宮崎 雄三 (MIYAZAKI YUZUO)
 北海道大学・低温科学研究所・助教
 研究者番号：60376655

研究成果の概要： 粒子液化捕集装置と有機炭素分析装置、樹脂吸着分離法を用いて、フミン状高分子有機成分を中心とする高時間分解能での有機エアロゾル自動分画連続測定システムの開発を行った。自動連続捕集・検出システムによる測定の不確定性を 7%以内に抑えることに成功し、検出下限値は $0.05 \mu\text{gCm}^{-3}$ を達成した。都市域郊外にて実大気測定を行い、測定システムの精度検証を行った。さらに全水溶性有機エアロゾルに占めるフミン状物質の寄与を定量化し、都市域における二次有機エアロゾル生成機構に関する検討を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	0	2,000,000
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	360,000	3,560,000

研究分野：大気化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境計測、有機エアロゾル、大気化学

1. 研究開始当初の背景

(1) 対流圏エアロゾル(浮遊微粒子)は地球温暖化等の気候変動や大気質変動において極めて重要な役割を果たす。特に太陽光を散乱・吸収する効果(直接効果)に加えて、雲凝結核として雲粒の形成に寄与する効果(間接効果)により地球の放射収支や降水過程に大きな影響を与えると考えられている。なかでも有機成分は質量比で全エアロゾル中の重要な割合を占める。有機エアロゾルは大気中に直接放出されるものに加え、大気中で光化学反応により極性の官能基を持つ、より不揮

発性の物質へと変化し二次的に生成されるものがある。二次生成される有機エアロゾルはいくつかの極性官能基をもち、最近の実験的研究で無機塩と同程度に高い雲凝結能を持つことが示唆されている。

(2) これまでの実大気における観測研究から、エアロゾルの発生源として重要な都市域において、二次有機エアロゾル総量は水溶性有機エアロゾル総量とほぼ等価であることが明らかになってきた[Miyazaki et al., *JGR*, 2006; Kondo et al., *JGR*, 2007]。最近になり、

二次的に生成される有機エアロゾルは大きく分けて 中性・塩基性、モノジカルボン酸、ポリ酸に分類されることが提唱されている。なかでもポリ酸に相当する高分子有機化合物が二次有機エアロゾルの質量の多くを占めることが最近の室内実験による研究から明らかになってきている [Kalberer et al., *Science*, 2004]。この高分子有機化合物は特性がフミン状物質（疎水性の高分子酸）に類似しており、有機エアロゾル全体への寄与の重要性が示唆されている。質量比の重要性に加えて、フミン状有機エアロゾルが気候変動に与える影響として、その重要性を以下に挙げる。

① 高分子有機化合物は液滴の表面張力低下に寄与するため [Facchini et al., *Nature*, 1999]、雲粒生成に重要な役割を果たすと考えられている。

② フミン状有機エアロゾルは褐色から黒色に近いため、ブラックカーボンと同様に光吸収性のエアロゾルとして地球の放射収支に重要であると考えられる。

(3) しかしながら実大気中における組成割合、その排出源、分子量分布、生成反応経路についてなど、その量・物性ともに大半が未解明である。したがって、実大気中の有機エアロゾルを溶解度（親水性・疎水性）に応じて分類して高分子化合物を選択的に抽出・測定することは、有機エアロゾルとその気候影響を理解する上で必要不可欠である。

2. 研究の目的

(1) 粒子液化捕集装置 (Particle-into-Liquid Sampler; PILS) と全有機炭素 (TOC) 分析装置、多孔性樹脂 (DAX-8) を用いたフミン状高分子有機エアロゾルの炭素質濃度の自動連続分画測定システムを製作する。

(2) 室内実験を系統的に行うことにより、長時間分解能での有機エアロゾル自動連続捕集・検出システムの精度・確度について評価し、その向上のための改良を行う。

(3) 都市域やその周辺にて実大気測定を行い、測定システムの精度検証を行う。さらに全水溶性有機エアロゾルに占めるフミン状物質の寄与を定量化し、都市域における二次有機エアロゾル生成機構に関する検討を行う。

3. 研究の方法

(1) 粒子捕集部の改良と精度・確度の評価
PILS によるエアロゾルの捕集と濃縮、及び

検出器への連続抽出に関する基礎実験と最適化を行った。既知の有機成分について標準粒子発生装置とモビリティ粒径分級器を用いて、粒径ごとの捕集効率について調べた。また、揮発性有機化合物が水溶性有機エアロゾル測定に与える影響 (干渉) を低減させるために、捕集前の導入ラインにカーボンデニューダーを用いた。揮発性有機化合物を除去すると同時に、テフロンフィルターをバイパスしたブランク値自動測定を行い、その影響を評価した。

(2) サンプルの前処理・組成分画部 (連続自動化) の製作

DAX-8 カラムによる樹脂吸着分離法を用いて、捕集した溶存液中のフミン状有機エアロゾルを選択的に自動連続分別するシステムを構築した。PILS によって捕集したエアロゾル溶解液を連続的に固相抽出カラムに通水させた。ここでフミン状有機物を吸着させたのち、透過溶液 (親水性有機エアロゾル溶解液) を全有機炭素検出器にて検出した。固相抽出カラムは使用するたびごとに塩基 (水酸化ナトリウム)・酸 (塩酸) でのコンディショニングが必要であるが、この間には捕集した全水溶性有機エアロゾルの測定を行う (分画部をバイパスする) よう装置を設計した。これらの測定シーケンスを自動制御するプログラムを作成した。

大気エアロゾルを PILS で捕集後 pH=2 の条件下で DAX-8 を透過し TOC 計で測定される水溶性有機炭素 (Water-Soluble Organic Carbon; WSOC) を $WSOC_{HPI}$ (Hydrophilic WSOC) と定義し、DAX-8 をバイパスして測定される WSOC 全量を $WSOC_T$ と定義した。各々の検出時間分解能は 6 分で、サンプル流路の自動切り替えにより $WSOC_T$ の測定を 2.5 時間、 $WSOC_{HPI}$ の測定を 3.5 時間行い、これを 1 測定サイクルとした。また両者の質量濃度の差、すなわち DAX-8 カラムに保持された WSOC を $WSOC_{HPO}$ (Hydrophobic WSOC) と定義した。

(3) オフラインにて、フミン状物質の標準溶液を用いることで、樹脂カラムによる吸着効率を通水時間 (試料捕集溶液の流速) の関数として調べた。フミン状有機物の標準物質としては国際フミン物質学会 (IHSS) のフミン酸、フルボ酸を用いた。さらに代表的な親水性有機成分 (中性・塩基性物質、低分子カルボン酸) の標準溶液を通水し、樹脂カラムによる透過効率を様々な条件下で詳細に調べた。

(4) 検出器の改造による検出時間の高速化
湿式酸化法による全有機炭素計は溶存有機物を紫外光および酸化剤により二酸化炭

素に変換したのち、電気伝導度により全有機炭素量を5分間の平均値として検出している。これは測定対象の濃度が最大50 ppm(1ppmは混合比 10^{-6})までの場合、検出器の感度が保証されている上限値である。一方で濃度が5 ppm以下では時間応答を3秒まで早めて検出しても測定精度に変わりがないことを確認する。実大気中の水溶性有機エアロゾルを溶解させた場合、水溶液では濃度がおよそ0.01-0.2 ppm相当であるため、従来の検出精度を変えることなく応答時間を早めることが可能である。本研究では、数秒の瞬時値を検出するように検出回路を改造した。その後、標準物質(シュウ酸カリウム等)を用いることで、検出感度を検証した。オンラインでの時間分解能、測定感度、実大気の連続測定に対する安定性向上等、最適化を行った。実験室内において様々な有機成分の標準粒子を発生させ、本装置で測定試験を行うことで測定システム全体での粒子の捕集・検出効率を調べた。

(5) 実大気の実時間連続測定による測定精度の検証

開発した測定システムを用いて、東京大学・先端科学技術研究センター構内(目黒キャンパス)にて精度評価のための実大気有機エアロゾルの質量濃度測定を行った。また本測定装置を用いて中国・都市部近郊での実大気観測を行った。

4. 研究成果

(1) 粒子液化捕集装置によるエアロゾルの捕集と濃縮、及びDAX-8カラムを介した検出器への連続抽出に関する基礎実験と最適化を行った。図1に本研究で製作した測定システムの模式図を示す。本研究では湿式酸化法による全有機炭素計について3秒の瞬時値を検出するように検出回路の改造を行い、濃度が5 ppm以下では時間応答を3秒で検出しても従来(6分)と比較して測定精度に変わりがないことを確認した。本測定システムによる測定値の不確定性を7%以内に抑えることに成功し、検出下限値は $0.05 \mu\text{gCm}^{-3}$ を達成した。この測定実験では標準溶液を通水するキャリブレーションを2-3日に1度の頻度で行い、有機成分ごとの透過率の再現性を確認したところ、フミン状有機エアロゾルのカラムへの吸着効率は現状の設定測定時間内(3.5時間)では有意に変化しないことがわかった。本研究で行った有機組成成分・検出部の自動化により、従来法と比べ測定の再現誤差や干渉を低減することができ、測定精度を飛躍的に高めることができた。

(2) 本装置による測定条件下で、室内実験として親水性有機成分、及びフルボ酸などの疎水性有機成分の標準物質水溶液をDAX-8樹脂カラムに通水し、DAX-8樹脂カラムによる透過・吸着効率を詳細に調べた。ここで捕集溶液の樹脂カラムへの通水は装置通水ラインの自動切替えにより行い、フミン状有機エアロゾルの質量濃度は1分でデータを取得するよう設定した。特に各部位の送液流量と測定感度との関係を系統的かつ丹念に調べ、装置としての最適条件を明らかにした。その結果、本研究の使用条件下では炭素数4以下の低分子カルボン酸、アミン、糖類などの有機成分はほぼ100%の透過効率で検出された(WSOC_{HPI})。炭素数5以上のカルボン酸、芳香族炭素、フルボ酸、フミン酸などの相対的に高分子成分は透過効率が0%で本装置では WSOC_{HPO} に分類されることが明らかになった。またこれらの実験から本研究の対象成分についてDAX-8は従来型のXAD-8とほぼ同等の吸着特性をもつことが確認できた。

(3) この測定装置を用いた中国・都市部近郊での観測から、親水性・疎水性の質量割合が排出源の影響を受けてからの時間に大きく依存することが明らかになった。排出源から輸送される空気塊中、光化学過程に伴って WSOC_{HPI} と WSOC_{HPO} の質量濃度は増大し WSOC_{T} の生成が観測された。特に、およそ12時間の時間スケールで WSOC_{HPO} 平均質量濃度は約5倍増加し WSOC_{HPI} の増加(2-3倍)と比べて顕著であったことから、光化学過程に伴う WSOC_{T} の生成には WSOC_{HPO} 質量の寄与が大きいことがわかった。これら実大気観測と室内キャリブレーションの結果から、光化学過程に伴って炭素数のより大きい水溶性有機物が多く生成され、この領域の有機エアロゾル質量に大きく寄与していることが示唆された。一方、非水溶性有機物(Water-Insoluble Organic Carbon; $\text{WIOC} = \text{OC} - \text{WSOC}_{\text{T}}$)の質量は光化学過程に伴う有意な変化は見られず、この観測領域での WSOC の生成過程として WIOC の酸化過程の寄与は小さいことが示唆された。

(4) 本研究では、粒子液化捕集法を用いて実大気中の水溶性有機エアロゾル濃度を分オーダーという飛躍的に高い時間分解能で自動分画・連続測定することを可能にした。大気中のフミン状高分子有機化合物は、河川水や土壌中のそれとは、分子構造、化学的性質、光吸収特性等が異なると考えられている。本研究では、この組成成分画法を大気中の有機エアロゾルの分析に適用し、有機エアロゾルの組成・生成過程の理解を推し進める強力な実時間測定法を確立した。

本測定システムにより得られる実大気中の高分子有機エアロゾルの理解を通して、二次有機エアロゾルの生成過程等の解明が可能となる。大気中の水溶性有機エアロゾルの化学特性の理解が飛躍的に進み、有機エアロゾルの雲粒子生成に対する影響の理解を通して、間接効果への役割解明に発展していくことが期待される。

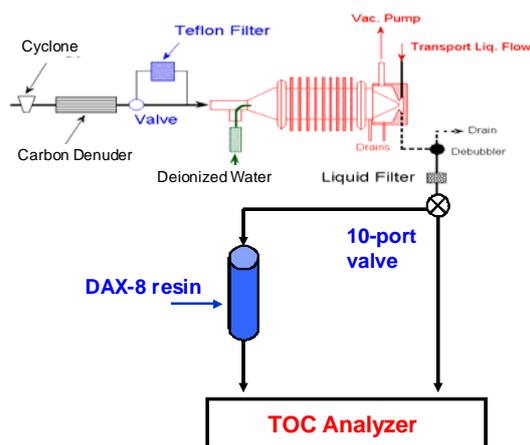


図1. 本研究で製作した PILS/DAX-8/TOC 測定システムの模式図

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)

- ① Miyazaki, Y., Y. Kondo, M. Shiraiwa, N. Takegawa, T. Miyakawa, S. Han, K. Kita, M. Hu, Z. Deng, Y. Zhao, N. Sugimoto, D. R. Blake, and R. J. Weber (2009), Chemical characterization of water-soluble organic carbon aerosols at a rural site in the Pearl River Delta, China, in the summer of 2006, *J. Geophys. Res.*, 査読あり, doi:10.1029/2009JD011736.
- ② Sahu L. K., Y. Kondo, Y. Miyazaki, M. Kuwata, M. Koike, N. Takegawa, H. Tanimoto, H. Matsueda, S. C. Yoon, Y. J. Kim (2009), Anthropogenic aerosols observed in Asian continental outflow at Jeju Island, Korea, in spring 2005, *J. Geophys. Res.*, 査読あり, 114, doi:10.1029/2008JD010306.
- ③ Miyazaki, Y., Y. Kondo, L. K. Sahu, J. Imaru, N. Fukushima and M. Kano, Performance of a newly designed continuous soot monitoring system (COSMOS) (2008), *J. Environ. Monit.*, 査読あり, 10, 1195-1201.

- ④ Miyazaki, Y., Y. Kondo, S. Han, M. Koike, D. Kodama, Y. Komazaki, H. Tanimoto, and H. Matsueda (2007), Chemical characteristics of water-soluble organic carbon in the Asian outflow, *J. Geophys. Res.*, 査読あり, 112, D22S30, doi:10.1029/2007JD009116.

[学会発表] (計5件)

- ① 宮崎 雄三, 夏季の中国・広州郊外における水溶性有機エアロゾルの化学特性と変動要因, 大気化学討論会, 2008年10月31日, 横浜・海洋研究開発機構
- ② 宮崎 雄三, インド都市部における水溶性有機エアロゾルの化学特性, 大気化学討論会, 2008年10月29日, 横浜・海洋研究開発機構
- ③ Miyazaki, Y., Chemical characteristics of water-soluble organic carbon in the Asian outflow, American Geophysical Union/Fall Meeting, 2007年12月10日, アメリカ・サンフランシスコ・モスコーンサウス会議場
- ④ 宮崎 雄三, PILS/XAD-8による水溶性有機エアロゾルのオンライン測定, 第13回大気化学討論会, 2007年11月27日, 名古屋大学・野依記念学術交流館
- ⑤ 宮崎 雄三, 韓国済州島における水溶性有機エアロゾルの化学特性, 日本気象学会春季大会, 2007年5月13日, 東京・国立オリンピック記念青少年総合センター

[その他]

ホームページ

http://environ.lowtem.hokudai.ac.jp/miyazaki/miyazaki_top.htm

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 雄三 (MIYAZAKI YUZO)

北海道大学・低温科学研究所・助教

研究者番号：60376655