

令和 4 年 5 月 12 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K20438

研究課題名（和文）都市大気中非吸湿性スス粒子の表面状態の測定と観察による評価

研究課題名（英文）Measurements and microscopic observation for surface wetting properties of water-insoluble soot particles in urban atmosphere

研究代表者

上田 紗也子（Ueda, Sayako）

名古屋大学・環境学研究科・研究員

研究者番号：00612706

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：化石燃料の燃焼から多く排出されるススは強い光吸収性を有するため、地球温暖化に正の影響を及ぼすと言われている。スス粒子の大気中での寿命に関する粒子表面の濡れ性について、東京観測を実施した。非吸湿性粒子の臨界過飽和度が粒子の表面状態に対して異なることを利用し、雲凝結核計数器を使用した表面状態別粒子の個数測定法を考案した。ラッシュアワー時、疎水性粒子も存在するが、殆どの非吸湿性粒子が微量な水溶性物質を有していることが示唆された。採取したスス粒子を透過型電子顕微鏡で観察した。元素分析と水透析法から、燃料に含まれるNaやKが起因と考えられる水溶性の微量付着物がスス表面に存在することが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年のグローバルモデルでは、遠隔地のスス濃度や上空のスス濃度は実測値と大きな差があるのが現状である。本研究では、スス粒子の濡れ性に燃料に含まれる物質を起因とした付着物の有無により排出時からばらつきが生じ得ること、さらに、このような付着物がスス表面上での二次生成物質の成長をサポートしている可能性を示唆した。本研究での結果は、ススは排出時から、大気中で変質し易く大気から除かれやすい表面性質、および変質し難く長寿命になり易いものが存在することを示した。本研究で得られた知見は、ススの吸湿性獲得と除去に関する理解を深めるものであり、気候モデルを高度化する上で役立つことが期待される。

研究成果の概要（英文）：Soot particles strongly absorb solar radiation and contribute to global warming. Wetting properties of soot at emission can affect its lifetime. We investigated surface conditions related to wetting properties of fresh soot by measurements in Tokyo. A cloud condensation nuclei counter was used to clarify surface conditions of particles composed mainly of water-insoluble (WI) materials. Change of number fractions of inactive particles according to setting supersaturation around critical supersaturation of WI particles at rush hour implied that most of the WI particles included small amounts of water-soluble materials although completely hydrophobic soot also existed minor. Based on transmission electron microscope (TEM) analysis of samples collected during rush hour, most of fresh soot particles had Na or K small domains that are regarded as originating in fossil fuels. Results of TEM observation using water dialysis technique indicated water solubility of some Na and K on soot.

研究分野：大気エアロゾル

キーワード：大気エアロゾル 黒色炭素 都市大気 化石燃料 電子顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の燃焼や森林火災によって排出されるススは、黒色炭素を母体とした強い光吸収性を示す物質である。大気中にエアロゾル粒子として排出されたススは、顕著な大気加熱効果をもたらすため、地球温暖化へ正の影響を及ぼす。さらに、雪氷圏へ長距離輸送されたススは、雪面アルベドの低下や雪解けの加速を促すことで、さらなる温暖化効果を及ぼす可能性がある指摘されている (e.g.1)。化石燃料の燃焼から大気に排出された直後のススは非吸湿性粒子であるが、大気中で硫酸塩など水溶性の二次生成物質が付着すると、粒子としては吸湿性を獲得する。スス含有粒子の光学特性は、ススに付く付着物の量・形態・吸湿性に依存する。加えて、ススの大気中での寿命は、変質後の雲粒形成と降水を介した除去過程に強く影響される。そのため、大気加熱効果と大気輸送量の推定では、スス粒子の変質と除去過程の扱いが結果を大きく左右する。排出源の風下にあたる地域では、ススの多くは吸湿性を獲得しているが、遠隔地でも疎水性のスス粒子がいくらか発見されている (e.g.2)。全てのススが、同じ環境条件を経験した場合に同じ変化をすると考えてよいのか、遠隔地へ運ばれるススとそうではないススに潜在的な違いがあるか否か、このような問いに対する答えは明らかではない。例えば、道路を走行している自動車は、車種やエンジン、使用する燃料、走行距離など多種多様である。そのため、排出されるススも、疎水性や親水性、表面付着物の有無など、表面特性にばらつきが生じる可能性がある。このような実際の大气中におけるスス粒子表面のばらつきの把握し、さらに変質過程との関係を理解することは、スス粒子の吸湿性獲得時間や寿命、遠隔地のスス粒子の濃度の予測をより正確化することに繋がるだろう。しかし、実際の大气中に排出されたスス粒子の表面性質に関する情報は殆ど無いのが現状である。

2. 研究の目的

本研究では、排出源におけるスス粒子について、粒子表面状態のばらつきを評価することを目的とする。非吸湿性粒子の臨界過飽和度 S_c は、粒子表面の水との接触角、および水溶性物質の付着の有無に対して敏感に異なる。このような性質を利用する雲凝結核個数濃度測定器 (CCN 計) を用いた新たな測定手法を提案することで、都市大気中の非吸湿性粒子について表面状態別の個数濃度測定を試みた。さらに、同時に採取した透過型電子顕微鏡 (TEM) 分析用の試料について、粒子形態及び組成分布を調べることで、CCN 測定との整合性、およびスス粒子の表面状態の違いをもたらす要因を明らかにした。

3. 研究の方法

観測は、東京理科大学神楽坂キャンパスで 2019 年 12 月 12 日から 2020 年 1 月 4 日まで実施した。拡散乾燥器を通した後、電気移動度別粒子サイズ分級器 (DMA3081、TSI 社) により分級した直径 203 nm の単分散粒子を、CCN 計 (CCN-100、DMT 社) と凝結核 (CN) 数測定器 (CPC3775、TSI 社) に分岐して導入し、CCN 濃度と CN 濃度を同時に測定した。CCN 濃度は、過飽和度 0.89、1.05、1.18、1.33、1.78%SS で測定した。水との接触角 θ 、水溶性物質の被覆、粒子直径を変数とした S_c の理論計算³⁾に基づく、203 nm 粒子の場合、親水性 ($\theta=0^\circ$) 非吸湿性粒子の S_c は 1.05%SS である。また、本測定下限の 0.89%SS は、非吸湿性粒子に体積の 0.01%硫酸アンモニウムが被覆した粒子の S_c 、上限の 1.78%SS は、 $\theta=6^\circ$ の非吸湿性粒子の S_c に相当する。乾燥粒子の光吸収係数 (PSAP、Radiance Research) と粒径別粒子数濃度 (SMPS3034、TSI、10-500nm) の測定、および透過型電子顕微鏡観察用の試料採取を行った。TEM 用試料は、番地の付いた Cu グリッド (Finder Grid H7、Maxtaform 社) にコロジオン膜を張りカーボンで補強したものを使用した。採取した試料は、陰影をつけるため Pt/Pd を斜め ($\arctan 0.5$) から蒸着した後、TEM (JEM-2100Plus、JEOL) を用いて TEM 像・STEM 像の撮影、およびエネルギー分散型 X 線 (EDS) 分析を行った。さらに、水透析法で水溶性物質を抽出後に同様の TEM 分析を行い、同一粒子の水透析前後の比較を行った。

4. 研究成果

図 1 に全期間とラッシュアワー時の過飽和度別の CCN/CN 比の箱ひげ図を示す。CCN/CN 比の期間平均値は、過飽和度が高いと僅かに高い傾向があった。親水性非吸湿性粒子 S_c 相当の 1.05%SS の CCN/CN 比は 0.987 であった。よって、水溶性物質の付着の無い非吸湿性粒子は 1.3%と見積もられた。光吸収係数と粒径別粒子数濃度個か

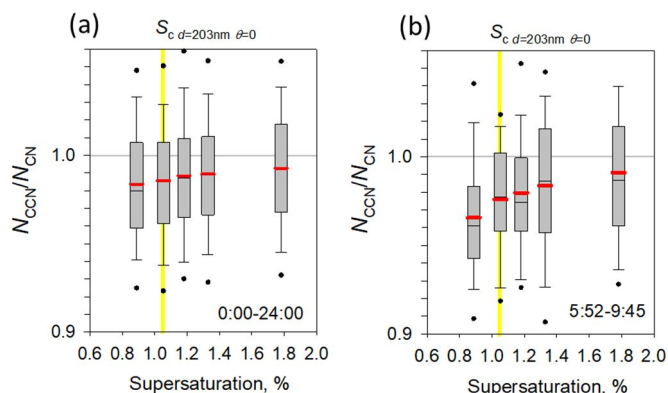


図 1 (a)全期間と(b)ラッシュアワー時の過飽和度別の CCN/CN 比の箱ひげ図。箱中の太線は平均値

ら概算した 500nm 以下粒子に対するススの質量割合は 1~2%程度で、CCN/CN 比による非吸湿性粒子割合と同程度であった。ラッシュアワー時の CCN/CN 比は、期間平均値より低く、特に 1.05%SS 以下の過飽和度で差が顕著であった。これは、ラッシュアワー時、疎水性粒子と比べると、親水性や僅かな水溶性付着物のある非吸湿性粒子の増加が大きかったことを示唆する。

図 2 に、ラッシュアワー時に採取した試料について、水透析により水溶性物質を抽出する前後の同視野 TEM 像を示す。スス粒子に特徴的な鎖型形状の粒子(soot)が多く見られたが、水溶性物質(WS)を付着したスス粒子も見られた。水溶性物質を有さないスス粒子の個数割合は 1%であり、CCN 測定による非吸湿性粒子の割合と同等であった。

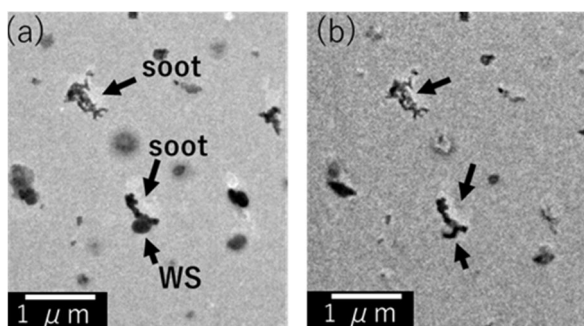


図 2 ラッシュアワー時(午前 8 時)に採取した試料の水透析前(a)と後(b)の TEM 像

図 3 に同試料中スス粒子の STEM 像と EDS マッピングの結果を示す。ススと見られる C-rich な鎖型粒子が観察された。部分的に Na、K、Fe が検出されるスス粒子が 8 割観察された。C、O のみまたは微量の S を含むスス粒子は、スス粒子中 19%であった。Na、K、S はガソリンに含まれることもある成分であり⁴⁾、道路沿いなどの単一粒子の質量分析ではしばしば炭化水素と一緒に検出されている⁵⁾。また、Fe は高温で融解したエンジン部品がススと共に排出される可能性があると言われている⁶⁾。S については、大気中の二次生成によりススに付加され得るが、Na、K、Fe は排出時から付着していた可能性が高いだろう。水透析後の EDS 分析に基づくと、Fe の検出値は水透析前と同等であったが、Na、K、S は水透析前より低下する傾向があり、一部が水溶したと考えられる。水透析前後の形態比較は水溶性物質付着の確認ができないスス粒子では、Na を含む粒子は 3 割であったのに対し、十分な付着のあるスス粒子では 7 割であった。ススに付着する Na の面積は通常小さいが、硫酸塩が多く付着したスス粒子を観察すると、図 4 に示すように、スス粒子の表面の部分的に Na が付着し、その部分を覆うように、硫酸塩が多く付着した粒子が多く観察された。このような構造は、ススに付着する Na 化合物が、それ自体が水溶することに加え、二次生成される硫酸塩の付着面として有能であり、ススの変質を促進する可能性があることを示唆している。

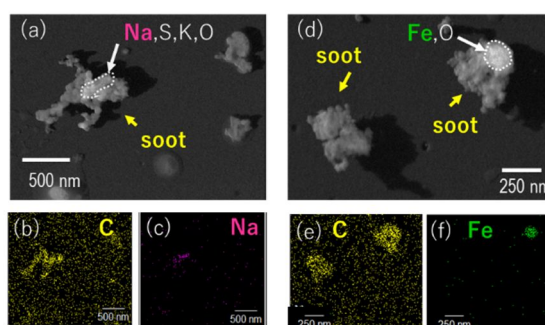


図 3 ラッシュアワー時(午前 8 時)に採取した試料中のスス粒子の(a,d)STEM 像と、(b,c,e,f)主要元素の EDS マッピング

以上の様に、本研究では、CCN/CN 測定と個別粒子観察から、一部のスス粒子には排出初期から微量な水溶性物質が不均質に付着していることを明らかにした。さらに、Na などの付着物がスス粒子の二次生成物質の付着を補助している可能性を示唆した。その一方で、マイナーではあるが、疎水性粒子、および付着物の無いスス粒子も存在していることを示した。ススの寿命を考える上、また長生きし易いスス粒子をより分ける上では、排出源の傾向に応じて、ススの微量付着物の有無・不均質性を考慮する必要があると考えられる。

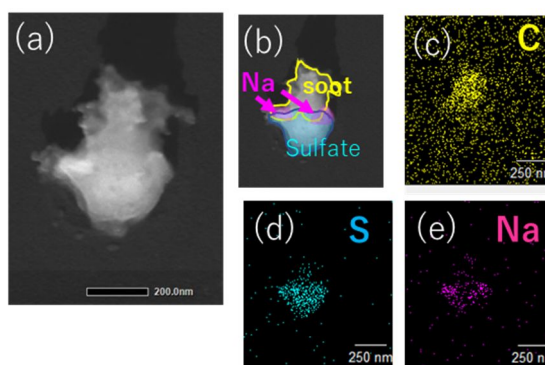


図 4 ラッシュアワー時(午前 8 時)に採取したスス含有粒子の(a)STEM 像、(b)元素分布から推定したスス含有粒子の構造、および(c-e) 主要元素の EDS マッピング

< 引用文献 >

- 1) Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., Zender, C.S. (2013) Bounding the

- role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.* 118, 5380–5552. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>.
- 2) Ueda, S., Osada, K., Hara, K., Yabuki, M., Hashihama, F. and Kanda, J. (2018) Morphological features and mixing states of soot-containing particles in the marine boundary layer over the Indian and Southern Oceans, *Atmospheric Chemistry and Physics*, doi:10.5194/acp-18-9207-2018.
 - 3) Dusek, U., Reischl, G. P., and Hitzenberger, R. (2006). CCN Activation of pure and coated carbon black particles, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1223–1230
 - 4) Spencer, M. T., Shields, L. G., Sodeman, D. A., Toner, S. M. Prather, K. A. (2006). Comparison of oil and fuel particle chemical signatures with particle emissions from heavy and light duty vehicles, *Atmos. Environ.* 40 5224–5235.
 - 5) Vogt, R. Kirchner, U., Scheer, V., Hinz, K.P., Trimborn, A., Spengler, B. (2003). Identification of diesel exhaust particles at an Autobahn, urban and rural location using single-particle mass spectrometry, *Aerosol Sci.* 34 319–337.
 - 6) Liati, A., Pandurangi, S. S., Boulouchos, K., Schreiber, D., Dasilva, Y. A. R., (2015). Metal nanoparticles in diesel exhaust derived by in-cylinder melting of detached engine fragments, *Atmos. Environ.* 101, 34–40

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ueda Sayako, Mori Tatsuhiro, Iwamoto Yoko, Ushikubo Yuta, Miura Kazuhiko	4. 巻 811
2. 論文標題 Wetting properties of fresh urban soot particles: Evaluation based on critical supersaturation and observation of surface trace materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science of The Total Environment	6. 最初と最後の頁 152274 ~ 152274
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.scitotenv.2021.152274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上田紗也子、森樹大、岩本洋子、丑久保裕太、三浦和彦
2. 発表標題 都市大気中非吸湿性スス粒子の表面状態の評価
3. 学会等名 第37回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上田紗也子、森樹大、岩本洋子、丑久保裕太、三浦和彦
2. 発表標題 都市大気中非吸湿性スス粒子の表面状態：臨界過飽和度およびTEM観察による評価
3. 学会等名 第25回大気化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上田紗也子、森樹大、岩本洋子、丑久保裕太、三浦和彦
2. 発表標題 大気中非吸湿性スス粒子の表面接触角と微量付着物に関する研究
3. 学会等名 大気科学研究部門第5回成果報告会
4. 発表年 2021年

〔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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------