

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：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21710007

研究課題名（和文）

光吸収性エアロゾルの光学特性の湿度依存性の解明

研究課題名（英文）

Humidity dependence of aerosol optical properties of light absorbing aerosols

研究代表者

中山 智喜 (NAKAYAMA TOMOKI)

名古屋大学・太陽地球環境研究所・助教

研究者番号：40377784

研究成果の概要（和文）：大気エアロゾルは水蒸気を取り込み吸湿成長すると、粒径や化学組成が変化し、その光学特性(消散・散乱・吸収)が大きく変化する。そのため、エアロゾルの放射収支への影響を評価するためには光学特性の湿度依存性の理解が重要である。本研究では、レーザー分光法を用いた消散係数の湿度依存性計測装置を開発し、実大気観測や室内実験に応用した。その結果、消散係数の湿度依存性を決定する上で、粒子の複素屈折率や化学組成、混合状態が重要なファクターとなっていることが判明した。

研究成果の概要（英文）：Understanding of relative humidity (RH) dependence of optical properties of atmospheric aerosols is essential to estimate their effects on radiation balance in the Earth's atmosphere. In this work, we have developed a cavity ring-down spectrometer to measure RH dependence of aerosol extinction coefficients. By applying the instrument to observational and laboratory studies, it is found that the refractive index, chemical compositions, and mixing states of aerosols play important roles to determine the RH dependence of extinction coefficients.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

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：気候変動、エアロゾル、光学特性、消散係数、湿度依存性、キャビティリングダウン法、ブラックカーボン、有機エアロゾル

1. 研究開始当初の背景

大気中には、様々なエアロゾルが存在しており、太陽光を吸収もしくは散乱することにより、地球大気を加熱もしくは冷却する。代表的な光吸収性エアロゾルであるブラックカーボン(BC)粒子による放射強制力は全球平均で $0.20 \pm 0.15 \text{ Wm}^{-2}$ であり、二酸化炭素による放射強制力 $1.66 \pm 0.17 \text{ Wm}^{-2}$ に比べて、無視できない重要な寄与を持つ。さらに、エアロゾルの空間分布は、偏りが非常に大きい

ため、発生源近傍の放射バランスへの影響は全球平均の10倍以上になる。しかし、エアロゾルの放射への影響評価には、大きな不確定性が存在する。

不確定性の要因の一つとして、エアロゾル光学特性の湿度依存性の理解が不十分であることが挙げられる。大気エアロゾルは、存在する湿度環境により水蒸気を吸収して成長したり、逆に水分が蒸発して縮小したりするため、光学特性が刻々と変化する。湿度変

化に伴い、粒径だけでなく形状や組成・複素屈折率も変化することから、光学特性の湿度依存性を直接測定することが重要となる。

従来、エアロゾルの光学特性は、散乱係数はネフエロメータ、吸収係数はフィルター光吸収法(PSAP やエサロメータ)により測定されてきた。ネフエロメータが粒子が浮遊した条件で散乱係数を直接測定できるのに対し、フィルター光吸収法では、捕集時にエアロゾル中の水分がフィルターに浸透してしまうため、乾燥条件で測定を行う必要があり、湿度依存性の測定は困難であった。一方、吸収と散乱の和である消散係数の測定については、市販の装置は存在していなかった。

このため、エアロゾル光学特性の計測は、一般的に外気を乾燥させた上で行われており、湿度依存性の計測はネフエロメータを用いた散乱係数の湿度依存性計測が一部でなされているのみであった。しかしながら、散乱と吸収の湿度依存性は独立に変化することから、光吸収性エアロゾルの放射への影響を正確に評価するためには、散乱係数だけでなく消散係数の湿度依存性を理解する必要があった。

2. 研究の目的

上記のような背景を踏まえ、本研究では、エアロゾルが浮遊した状態で、消散係数を高感度に計測することが可能なキャビティリングダウン分光(CRDS)法を用いた消散係数の湿度依存性計測装置を独自に開発し、実大気観測および室内実験に応用することで、消散係数の湿度依存性を決定づけている要因を明らかにすることを目的とした。

実大気観測においては、粒子の吸湿成長に伴う粒径変化(吸湿成長因子)や化学成分を同時に計測し、消散係数の湿度依存性との関係について調べることで、消散係数の湿度依存性を決定づけている要因について詳細に調べることが目指した。一方、室内実験においては、代表的な有機エアロゾルの消散係数の湿度依存性と化学成分の同時計測を行い、粒子の生成過程や化学成分との関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 消散係数の湿度依存性計測装置の開発

開発したCRDS法による消散係数の湿度依存性計測装置の概略図を図1示した。CRDS法では、2枚の高反射率ミラーで構成した光学キャビティ内にレーザー光を導入し、キャビティのもう一方から漏れ出した光の強度の時間変化を計測する。キャビティ内にエアロゾルが存在するとエアロゾルによる散乱や吸収により、キャビティからの漏れ出し光の減衰速度が速くなるため、エアロゾルの有無での減衰速度の変化から消散係数(b_{ext})を

計測できる。

検出用の光源には、YAGレーザーの第二高調波(532 nm)を用い、ビームスプリッターを用いて2つの分割したレーザービームをそれぞれ、高反射率ミラーで構成した光学キャビティ(測定セル)に導入した。消散係数の計測には、エアロゾル無しでのバックグラウンド測定が必要であるため、ある一定時間毎に、サンプルガスを粒子除去フィルターに通し、エアロゾルを取り除いた。その後2つの流路に分け、片方を加湿システム、もう一方を拡散ドライヤーに通わせることにより、加湿もしくは乾燥させ、消散係数の湿度依存性を計測できるようにした。加湿はチューブ外部に湿度をコントロールした空気を流したパーミエーションチューブを用いて行い、湿度センサと連動して、加湿ガスの湿度をコントロールし、測定気体の相対湿度を80-85%程度の一定に保つシステムを構築した。乾燥および高湿度条件下で測定した消散係数の比から、消散係数の湿度依存性ファクター(F(RH)) = $b_{ext,wet}/b_{ext,dry}$ を決定した。

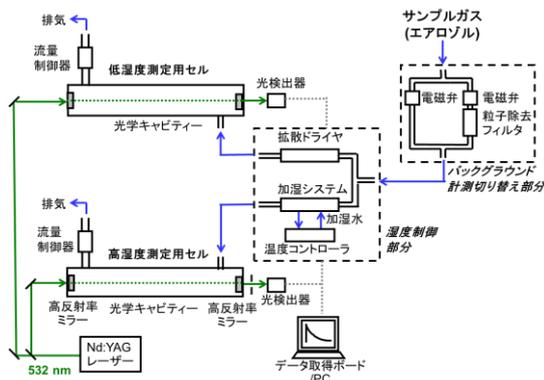


図1: 開発した消散係数の湿度依存性計測装置の概略図

(2) 消散係数の湿度依存性と吸湿成長因子の同時観測

名古屋大学東山キャンパスにおいて、実大気観測を行った。観測システムの概略図を図2に示した。観測では、1 μm以下の大気エアロゾルを拡散ドライヤーで乾燥させた後、CRDS装置により消散係数の湿度依存性(F(RH=85%))を測定するとともに、吸湿特性測定用タンデム静電分級器(HTDMA)により吸湿成長因子の分布を測定した。さらに、走査型電気移動度粒径計測器(SMPS)により乾燥粒子の粒径分布を測定した。

HTDMA装置では、拡散ドライヤーを用いて乾燥させたエアロゾル粒子から、1台目の静電分級器(DMA)により100, 200, 300, 400 nm(粒径は5分毎に切り替え)のいずれかの直径の粒子を選択的に取り出した後、高湿度の環境下(RH=85%)で吸湿成長させる。吸湿成長したエアロゾルの粒径分布を、2台目のDMA

および凝縮性粒子計数器(CPC)により測定した。2台目のDMAで測定した加湿後の粒径を、加湿前の粒径で割ることにより、各乾燥粒径の粒子が持つ吸湿成長因子の分布を得た。1台目のDMAで分級する粒径を5分毎に切り替えることにより、4つの異なる粒径で吸湿成長因子の分布を測定した。

粒子の屈折率および混合状態を仮定して、得られた吸湿成長因子および乾燥粒子の粒径分布から、Mie散乱理論を用いて、消散係数の湿度依存性を見積もり、観測されたF(RH)と比較することで、吸湿成長因子から消散係数の湿度依存性が、どの程度正確に再現できるか、また消散係数の湿度依存性の決定に重要なファクターは何であるか詳細に調べた。

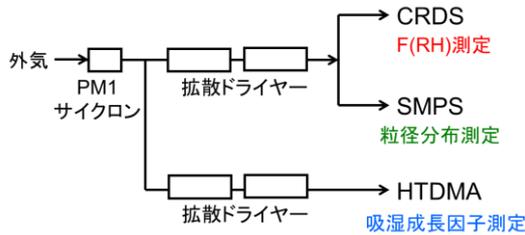


図2：名古屋におけるエアロゾル観測システムの概略図

(3) 消散係数の湿度依存性と化学成分との同時観測

東京大学本郷キャンパスにおいて、エアロゾル消散係数の湿度依存性(F(RH)=85%)と化学組成および粒径分布の同時測定を行った。観測システムの概略図を図3に示した。化学組成は、飛行時間型エアロゾル質量分析装置(ToF-AMS)および熱分離光学補正法(元素状炭素(EC)および有機性炭素(OC)の重量濃度を計測)により、粒径分布はSMPSにより計測した。観測では、1μm以下の大気エアロゾルを400°C、180°C、非加熱と20分毎に異なる温度で加熱した後、各装置に導入した。本観測では、CRDS装置の低湿度測定用のセルの温度を50°C程度にすることにより乾燥条件下での消散係数計測を行った。

得られた消散係数の湿度依存性を化学組成の測定結果と比較して、両者の関係について定量的に調べた。

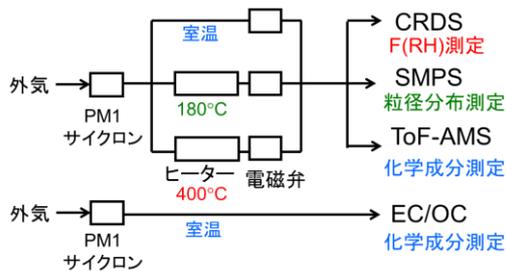


図3：東京におけるエアロゾル観測システムの概略図

(4) 室内実験による二次有機エアロゾルの消散係数の湿度依存性の解明

主要な大気エアロゾルの1つである有機エアロゾルには、バイオマス燃焼などにより大気中に直接放出される一次有機エアロゾル(POA)と、産業活動や植物により気体として大気中に放出された揮発性有機化合物が大気中での酸化反応を経て粒子化し、生成する二次有機エアロゾル(SOA)があり、近年、その一部が光吸収性を有することがわかってきている。しかしながら、SOAには様々な生成過程が存在し、組成も多種多様であることから、その光学特性の湿度依存性については、よくわかっていない。

本研究では、実験室内で、様々な生成過程により、SOAを生成し、その消散係数の湿度依存性の計測を行った。実験システムの概略図を図4に示した。実験は、国立環境研究所の光化学スモッグチャンバーを用いて行い、チャンバー内に前駆気体と酸化剤を導入して大気化学反応を再現し、SOAを生成した。前駆気体として、植物などから放出されるテルペン類(アルファピネン)や産業活動による放出される芳香族炭化水素類(トルエンおよび1,3,5-トリメチルベンゼン)を用いた。生成したSOAをCRDS装置に導入し、消散係数の湿度依存性を計測した。また、ToF-AMSで化学特性を、SMPSで粒径分布をリアルタイムに計測した。また、気相成分の濃度はフーリエ変換赤外分光計でモニターした。

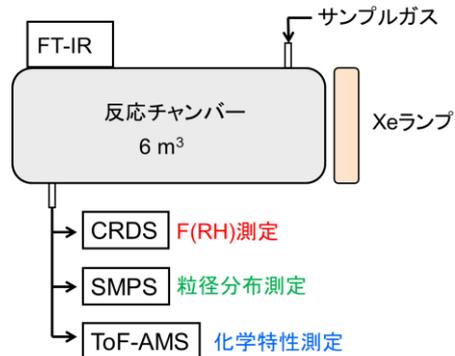


図4：二次有機エアロゾルの消散係数の湿度依存性に関する実験システムの概略図

4. 研究成果

(1) 消散係数の湿度依存性計測装置の開発

開発したCRDS法による消散係数の湿度依存性計測装置の性能評価を行うために、吸湿成長因子や屈折率が既知の硫酸アンモニウム(AS)をアトマイザによりエアロゾル化し、その消散係数の湿度依存性を測定した。その結果、得られた消散係数の湿度依存性ファクターF(RH)は、文献値から見積もった結果と5%以内でよく一致し、開発した装置が、実大気観測や室内実験において十分な性能を有することが確認できた。

(2) 消散係数の湿度依存性と吸湿成長因子の同時観測

名古屋における観測で、SMPS および HTDMA 装置で得られた乾燥粒子の粒径分布および吸湿成長因子の分布の時間変化データから、粒子の屈折率を仮定して消散係数の湿度依存性ファクター($F(RH)_{HTDMA}$)を見積もり、CRDS 装置による観測値($F(RH)_{CRDS}$)と比較した。

まず、吸湿成長因子もしくは粒径分布の時間変化のどちらかのみを考慮して、 $F(RH)_{HTDMA}$ を見積もり、 $F(RH)_{CRDS}$ を比較したところ、粒径分布の時間変化の寄与は比較的小さく、吸湿成長因子の時間変化を考慮することにより、 $F(RH)_{CRDS}$ を概ね再現できることがわかった。次に、全粒子の屈折率を AS と H₂O の混合物で仮定した場合(Case-A)と、低吸湿性粒子(吸湿成長因子<1.1)の屈折率を BC と H₂O の混合物で仮定した場合(Case-B)を比較したところ、BC の屈折率を考慮した場合には、特に $F(RH)_{HTDMA}$ の絶対値が小さい時に $F(RH)_{HTDMA}$ が減少し、 $F(RH)_{CRDS}$ に近づくことが判明した(図 5(a))。しかし、BC の屈折率を考慮した場合でも、 $F(RH)_{HTDMA}$ と $F(RH)_{CRDS}$ の絶対値が一致しない時があった。そこで、両者の比 $F(RH)_{HTDMA} / F(RH)_{CRDS}$ と化学成分の時間変化を比較したところ、EC や OC の割合が大きい時に、 $F(RH)_{HTDMA}$ と $F(RH)_{CRDS}$ の相違が大きくなる傾向が見られた。高い吸湿性を有する粒子中にも BC が内部混合して存在しているとして、BC の屈折率を考慮したコア・シェルモデルを用いた場合(Case-C)、 $F(RH)_{HTDMA}$ と $F(RH)_{CRDS}$ の相違がより小さくなることが判明した(図 5(b))。

本研究の結果、エアロゾルの吸湿過程が大気放射収支に及ぼす影響を推定する上で、吸湿成長に伴う粒径の変化に加えて、粒子の屈折率(化学組成)や混合状態の理解が重要となることが明らかとなった。

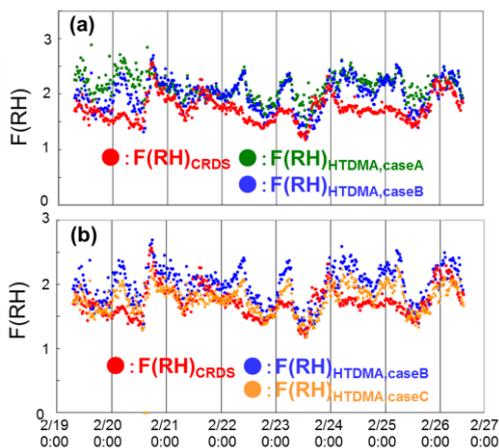


図 5：消散係数の湿度依存性ファクター($F(RH=85\%)$)の時間変化(CRDS の測定値と HTDMA で得た吸湿成長因子からの推定値)

(3) 消散係数の湿度依存性と化学成分との同時観測

東京における観測で、CRDS 装置により得られた高湿度および低湿度条件における消散係数、ToF-AMS により得られた有機物(Org)、硫酸塩(SO₄)、アンモニウム塩(NH₄)、硝酸塩(NO₃)、塩化物(Cl)の重量濃度、および熱分離光学補正法により得られた EC および OC の重量濃度を図 6 に示した。

得られた消散係数の湿度依存性ファクター($F(RH)$)から、次式を満たす RH に依存しない湿度依存性ファクター γ を導出し、同時に測定した化学成分と比較した。

$$F(RH) = \{(100 - RH_{low}) / (100 - RH_{high})\}^{\gamma}$$

ここで、 RH_{high} および RH_{low} は高湿度および低湿度条件下における相対湿度である。

得られた γ 値と、有機物、硫酸塩、および EC の重量分率との相関プロットを図 7 に示した。その結果、 γ は、有機物とは相関がない一方、硫酸塩とは正の相関が、EC とは負の相関があることがわかった。この結果から、本観測条件において、硫酸塩はエアロゾル全体の吸湿性を増加させ、EC は吸湿性を低下させる方向に寄与を及ぼしていることが示唆された。また、有機物、硫酸塩、EC の相対量を考慮したパラメータとして、 $(0.9 \times [EC] + 0.1 \times [Org]) / [SO_4]$ を用いると、観測された化学成分から実大気エアロゾルの吸湿特性をよく再現することができることが分かった(図 8)。

エアロゾルの光学特性の湿度依存性に関しては、これまでに、硫酸塩と有機物の割合から、散乱係数の湿度依存性を推定する試みがなされた例があったが、本研究の結果、特に都市大気環境においては、加湿に伴う消散係数の増加率を抑える成分として、有機物よりもむしろ EC が重要な寄与を持っており、硫酸塩や有機物に加えて、EC の割合を考慮することで、消散係数の湿度依存性がより正確に推定できることが明らかとなった。

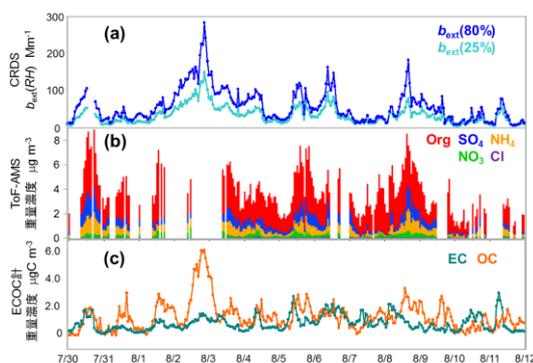


図 6：(a)高湿度および低湿度条件における消散係数、(b)有機物(Org)、硫酸塩(SO₄)、アンモニウム塩(NH₄)、硝酸塩(NO₃)、塩化物(Cl)の重量濃度、(c)EC および OC の重量濃度の時間変化(室温条件での観測データ)

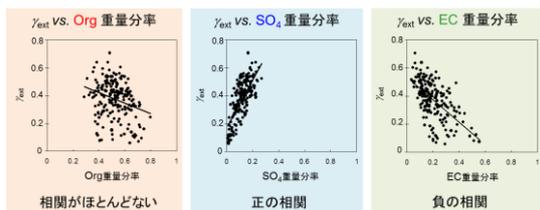


図 7：消散係数の湿度依存性ファクター(γ)と有機物、硫酸塩、EC の重量分率の相関プロット

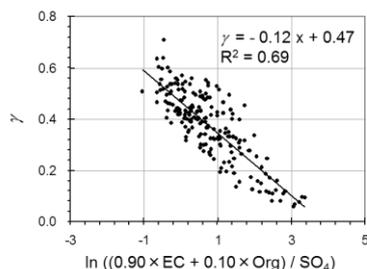


図 8：消散係数の湿度依存性ファクター(γ)と EC、有機物、硫酸塩の相対量を考慮したパラメータ $((0.9 \times [EC] + 0.1 \times [Org]) / [SO_4])$ の関係

(4) 室内実験による二次有機エアロゾルの消散係数の湿度依存性の解明

実験室内で生成した SOA の消散係数の湿度依存性を測定した結果、相対湿度 80% に加湿した時の F(RH) は、アルファピネンのオゾン酸化反応で生成した SOA では、1.05 程度でほぼ一定の値になることがわかった。一方、トルエンの光酸化反応で生成した SOA では、時間とともに F(RH) が増加し、最大で 1.13 程度になることが判明した(図 9)。同時に測定した化学特性から、トルエンの光酸化反応で生成した SOA の場合、時間とともに SOA 中の酸素原子と炭素原子の比(O/C 比)も増加することが判明したことから、SOA の酸化が進むと、カルボン酸などの極性官能基が増え、SOA の吸湿性が増加することが示唆された。

また、得られた消散係数の湿度依存性を、同時に測定した複素屈折率(光学特性)や粒径分布と比較した結果、消散係数の湿度依存性が、吸湿に伴う粒径の変化(吸湿成長因子)だけでなく、SOA と水が混合することによる複素屈折率の変化にも大きく依存していることがわかった。

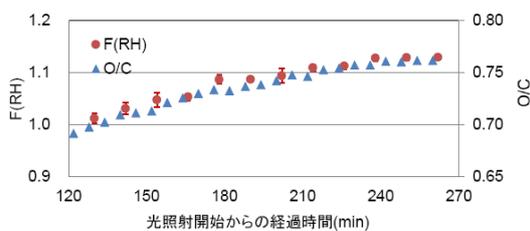


図 9：トルエンの光酸化反応(窒素酸化物存在下)により生成した SOA の F(RH=80%)および O/C 比の時間変化

本研究で実施した実大気観測および室内実験により、エアロゾルの消散係数を決定づけている要因が明らかになったことで、エアロゾルの光散乱や光吸収が大気の放射収支や将来の気候変動に及ぼす影響評価の不確定性の低減につながると考えられる。

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 18 件)

- ① Y. Sakamoto, T. Nakayama (他 3 名), Optical properties and chemical compositions of iodine-containing aerosols produced from the atmospheric photolysis of methylene iodide in the presence of ozone, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 82, 2009, 910-913.
- ② Y. Kondo, T. Nakayama (他 11 名), Stabilization of the mass absorption cross section of black carbon for filter-based absorption photometry by the use of a heated inlet, *Aerosol Sci. Technol.*, 査読有, 43, 2009, 741-756.
- ③ Y. Sakamoto, T. Nakayama (他 4 名), Buffer-gas pressure broadening for the third overtone band of NO measured with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy, *Chem. Lett.*, 査読有, 38, 2009, 1000-1001.
- ④ Y. Sakamoto, T. Nakayama (他 7 名), Atmospheric Chemistry of BrO Radicals: Kinetics of the Reaction with $C_2H_5O_2$ Radicals at 233-333 K, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 113, 2009, 10231-10237.
- ⑤ T. Nakayama (他 6 名), Size-dependent correction factors for absorption measurements using filter-based photometers: PSAP and COSMOS, *J. Aerosol Sci.*, 査読有, 41, 2010, 333-343.
- ⑥ N. Moteki, T. Nakayama (他 6 名), Radiative transfer modeling of filter-based measurements of light absorption by particles: Importance of particle size dependent penetration depth, *J. Aerosol Sci.*, 査読有, 41, 2010, 401-412.
- ⑦ T. Nakayama (他 10 名), Measurements of aerosol optical properties in central Tokyo during summertime using cavity ring-down spectroscopy: Comparison with conventional techniques, *Atmos. Environ.*, 査読有, 44, 2010, 3034-3042.
- ⑧ T. Nakayama (他 5 名), Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of α -pinene, *J.*

- Geophys. Res.*, 査読有, 115, 2010, doi:10.1029/2010JD014387.
- ⑨ Y. Matsumi, T. Nakayama (他 4 名), Fluorescence detection of atmospheric nitrogen dioxide using a blue light-emitting diode as an excitation source, *Appl. Opt.*, 査読有, 49, 2010, 3762-3767.
- ⑩ E. Iwasaki, T. Nakayama (他 3 名), PLP-LIF Study of the reactions of chlorine atoms with C₂H₂, C₂H₄, and C₃H₆ in 2-100 Torr of N₂ diluent at 295 K, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, 494, 2010, 174-178.
- ⑪ 中山智喜, 松見豊, レーザーを用いた大気微量成分のリアルタイムその場計測、月刊オプトロニクス、査読無、11、2010、128-133.
- ⑫ J. -H. Xing, T. Nakayama (他 11 名), Characterization of aerosol particles in the Tokyo metropolitan area using two different particle mass spectrometers, *Aerosol Sci. Technol.*, 査読有, 45, 2011, 315-326.
- ⑬ R. Wada, T. Nakayama (他 5 名), Observation of carbon and oxygen isotopic compositions of CO₂ at an urban cite in Nagoya using Mid-IR laser absorption spectroscopy, *Atmos. Environ.*, 査読有, 45, 2011, 1168-1174.
- ⑭ H. Suzuki, T. Nakayama (他 6 名), Comparison of laser-induced fluorescence and chemiluminescence measurements of NO₂ at an urban site, *Atmos. Environ.*, 査読有, 45, 2011, 6233-6240.
- ⑮ 中山智喜, 有機エアロゾルの光吸収特性、エアロゾル研究、査読有、27、2012、13-23.
- ⑯ T. Nakayama (他 6 名), Measurements of light absorption enhancement of black carbon using a photoacoustic spectrometer in Nagoya, Japan, *Technical reports of the meteorological research institute, No. 68*, 査読無, 印刷中.
- ⑰ T. Nakayama (他 6 名), Particle effective density measurements using a DMA-APM-CPC system in Nagoya, Japan: Estimation of mixing state and shape, *Technical reports of the meteorological research institute, No. 68*, 査読無, 印刷中.
- ⑱ T. Nakayama (他 5 名), Wavelength and NO_x dependent complex refractive index of SOAs generated from the photooxidation of toluene, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 査読有, 掲載決定.

[学会発表] (計 32 件)

- ① T. Nakayama (他 8 名), Development of cavity ring-down aerosol extinction spectrometer and application to the ambient observations in central Tokyo,、Workshop on

Chemistry in the Earth's Atmosphere、2009 年 9 月 7-8 日、東京工業大学

- ② 中山智喜 (他 4 名)、エアロゾル光学特性の湿度依存性と吸湿特性の関係、日本地球惑星科学連合 2010 年大会、2010 年 5 月 23-28 日、幕張メッセ 国際会議場(千葉県)
- ③ T. Nakayama (他 3 名)、Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of alpha-pinene、2010 iCACGP-IGAC Conference、2010 年 7 月 11-16 日、ハリファックス(カナダ)
- ④ 鏡谷聡美, 中山智喜 (他 4 名)、東京都心におけるエアロゾル消散係数の湿度依存性と化学成分の同時観測、第 27 回 エアロゾル科学・技術研究討論会、2010 年 8 月 3~5 日、名古屋大学
- ⑤ 中山智喜 (他 4 名)、大気エアロゾルの光学特性の湿度依存性と吸湿特性の関係、第 27 回 エアロゾル科学・技術研究討論会、2010 年 8 月 3-5 日、名古屋大学
- ⑥ T. Nakayama (他 8 名)、Applications of cavity ring-down aerosol extinction spectrometer to laboratory and field studies, User meeting and summer school "Cavity Enhanced Spectroscopy, 2011 年 6 月 26-29 日、キングストン(カナダ)
- ⑦ T. Nakayama (他 4 名)、Determination of refractive index of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of alpha-pinene、AAAR 30th Annual Conference、2012 年 10 月 3-7 日、オーランド(米国)
- ⑧ T. Nakayama (他 6 名)、Measurements of light absorption enhancement of black carbon using a photoacoustic spectrometer in Nagoya, Japan、International symposium on aerosol studies explored by electron microscopy、2012 年 2 月 16-17 日、気象研究所(茨城県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中山 智喜 (NAKAYAMA TOMOKI)
名古屋大学・太陽地球環境研究所
研究者番号：40377784

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし