

## 論文の内容の要旨

論文題目        Studies on hygroscopicity and wet removal of black carbon aerosol

(ブラックカーボンエアロゾルの吸湿特性と湿性除去に関する研究)

氏 名                大 畑   祥

ブラックカーボン (BC) は化石燃料やバイオマスの不完全燃焼によって生じる大気エアロゾルの一種である。BC は太陽光を強く吸収して大気を加熱する効果を持ち、雪氷面に沈着した BC は雪氷面のアルベドを低下させることにより雪氷の融解を促進している。しかしながら、BC の放射効果推定には未だに大きな不確実性がある。その最大不確定要因の一つは、BC の大気からの湿性除去過程の理解が不十分なことである。BC は疎水性であるが、大気中を輸送される過程でガス成分の凝縮や他のエアロゾルとの凝集が起こることにより、親水性の被覆を持つようになる。BC とその被覆成分から成る内部混合粒子 (BC 含有粒子) は吸湿成長して雲粒となり、降水過程を経て大気から除去される。この除去効率は BC 含有粒子の吸湿特性に依存し、大気中の BC の空間分布を強く支配する。本研究では、BC 含有粒子の吸湿特性と湿性除去に着目し、室内実験およびフィールド観測を行った。

まず、エアロゾルの吸湿特性を BC と BC 以外に分離して測定する新しい測定システムの開発を行った。既存の BC 分析装置 Single Particle Soot Photometer (SP2) は、各エアロゾル粒子内の BC 含有量を乾燥状態で測定可能である。この SP2 を改造し、測定空気の相対湿度制御機能を追加した humidified-SP2 (h-SP2) を開発した。h-SP2 は、レーザー内に導入された個々の BC 含有粒子の発する白熱光と散乱光を検出し、任意の相対湿度下における BC 質量と被覆量をオンラインで測定する。既存のエアロゾル質量分級装置と h-SP2 を組み合わせることにより、各エアロゾルの吸湿特性を BC 含有量毎に測定することができる。新たに開発した h-SP2 の評価を行うため、実験室で発生させた硫酸アンモニウム粒子ならびに BC-硫酸アンモニウム混合粒子の吸湿成長率を相対湿度 60-90% の範囲で測定した。データ解析には、BC 含有粒子の形状としてコア-シェル型を仮定し、被覆成分の屈折率が吸湿成長により

減少することを考慮したアルゴリズムを用いた。吸湿成長率の測定値は $\kappa$ -Köhler 理論による理論値と測定誤差内で一致し、h-SP2 を用いた新しい測定法が実大気観測に適用可能であることが確認された。

続いて、雨水・雪サンプル中の BC の質量濃度・数粒径分布を測定する新しい手法の評価を行った。本手法では、ネブライザーにより水サンプルを霧状の液滴に変換し、液滴を気流中で蒸発させることで大気中に取り出した BC を SP2 で分析する。ネブライザーによる水サンプルから大気への粒子の抽出効率やその粒径依存性を、ポリスチレンラテックス粒子 (PSL; 粒径既知) の懸濁液を用いて実験的に決定した (水中における PSL 粒子数濃度はレーザー光の減衰率の測定により決定した)。ネブライザーとして超音波式ネブライザーを用いた場合、粒径 200–500 nm の PSL に対して抽出効率は 10%程度であり、800 nm より大きい粒子に対して効率は大きく減少した。本手法による水サンプル中の BC 質量濃度測定の精度は  $\pm 25\%$  であり、サンプル長期保管後の BC 質量濃度の再現性は  $\pm 35\%$  である。また、サンプル保管中の BC の凝集効果は無視できた。本測定法は沖縄県辺戸岬における雨水中の BC の長期観測に用いられ、中国大陸下流域における雨水中の BC の質量濃度や湿性沈着フラックスの季節変化を明らかにしている。

最後に、開発したこれらの吸湿特性・雨水中 BC の測定法を用い、BC 発生源の近傍である東京において、大気・降水の同時観測を行った。観測期間は 2014 年 7 月 28 日から 8 月 15 日である。h-SP2 により、東京における乾燥粒径約 200 nm の BC 含有粒子・BC 非含有粒子 (BC-free 粒子) の吸湿特性の詳細な時間変化を分離測定することに初めて成功した。被覆の厚い BC ほど吸湿成長率が高く、観測期間を通じて吸湿成長率の低い BC 含有粒子の数が 7 割以上を占めた。また、BC の被覆成分と BC-free 粒子の組成は基本的に同一と見なせた。h-SP2 により得られた BC 被覆成分の組成 (吸湿パラメータ  $\kappa$ ) のデータと、標準的な SP2 により測定された各 BC の乾燥被覆量のデータを用いて、BC 含有粒子の臨界過飽和度を各 BC 粒径毎に推定した。観測サイトが BC 発生源近傍であるため、観測期間を通じてエイジングの進行していない被覆の薄い BC の数割合が多く、結果として BC 粒径の小さな BC 含有粒子ほど臨界過飽和度が高かった。これは降水により BC 粒径に依存した BC の選択的除去が起こりうることを示しており、実際に観測期間中の降水イベントにおける雨水中の BC の数粒径分布は、降水開始 1 時間前の地表付近の大気中の BC の数粒径分布より平均的に大きかった。降水開始前に観測された大気中の BC が、降水除去過程における BC の初期状態を反映していると仮定すると、降水開始前の大気中の BC の粒径分布に対する雨水中の BC の粒径分布の比は、BC の除去効率の BC 粒径依存性を相対的に示す指標となる。降水開始前の大気中の BC 含有粒子の臨界過飽和度の推定値から、BC 含有粒子が大気中で経験した最大過飽和度の中央値が 0.1% (0.05–0.2 %) 程度であったとすれば、相対的な除去効率の BC 粒径依存性を説明できることが分かった。過飽和度 0.1% で雲凝結核として作用する BC 含有粒子の数割合は、BC 粒径 200 nm (350 nm) の粒子の内 27% (45%) にとどまると推定され、東京近傍の粒径の小さな BC (臨界過飽和度の高いエアロゾル) が降水イベント時に効率良く鉛直輸送されたことを示唆している。

本研究で開発したエアロゾル吸湿特性・雨水中 BC 測定法を用いることで、大気・降水の同時観測による BC 湿性除去の研究が初めて可能になり、得られる観測データはエアロゾルの気候影響を推定するモデル内の BC 湿性除去過程を総合的に検証する上で有用である。