

論文の内容の要旨

Studies on Aerosol Chemical Compositions and Mixing States with Black Carbon

(エアロゾルの化学組成とブラックカーボンとの混合状態に関する研究)

氏名 小澤 優哉

エアロゾルは直接・間接的な放射効果により地球の放射収支に大きな影響を与えている。主要な光吸収性エアロゾルであるブラックカーボン (BC) は、二酸化炭素とメタンに次ぐ 3 番目に大きな正の直接放射強制力を持つと推定されている。一方、主要な無機成分である硫酸エアロゾルは、BC の放射強制力の大きさに匹敵する負の直接放射強制力を持つとされている。しかしながら、これらのエアロゾルの放射強制力の推定値には大きな不確定性がある。BC の光吸収効率や除去効率は BC の混合状態 (硫酸エアロゾル成分などと同じ粒子として内部混合しているのかどうか) に依存するため、BC 放射強制力の推定精度の向上のためには、BC 混合状態の動態とその変動プロセスの理解が必要である。しかし、BC と内部混合しているエアロゾル成分の化学組成を測定することは難しいため、その動態は十分には理解されていない。

レーザー誘起白熱光分析 (LII) と質量分析 (MS) を組み合わせた分析手法 (LII-MS) は、BC 混合状態別に化学組成を定量できる数少ない手法のひとつである。先行研究では室内実験において、LII-MS により、BC と内部・外部混合した硫酸エアロゾルの定量化が可能であることが示された。本研究の目的は、この測定法を実大気観測に使用可能なものとして実用化し、世界的に見ても BC 濃度が高い東アジアにおいて BC 混合状態を BC と内部・外部混合する化学組成の観点からその変動を明らかにすることである。

本研究では第一に、LII-MS を使った実大気観測に必要な MS 部の改良と評価を行った。LII-MS は LII と MS を直列に接続することで、BC 混合状態別にエアロゾルの組成を測定する。前段の LII 部ではレーザーを ON にした状態では、レーザーを通過するエアロゾルのうち BC を含むものだけを選択的に気化させることができるため、後段の MS 部では BC を含まないエアロゾルのみが定量される。一方、LII 部のレーザーを OFF にした状態では、すべてのエアロゾルが MS 部で定量される。LII 部のレーザー

の ON と OFF を切り替えることで、BC を内部に含む粒子（内部混合粒子）と含まない粒子（外部混合粒子）の組成を定量することが可能となる。

エアロゾル組成の定量化を行う MS 部には従来、解決すべき問題点があった。MS 部は粒子を捕集する粒子トラップと質量分析計を組み合わせた、粒子トラップレーザー脱離質量分析計（PT-LDMS）が用いられている。粒子トラップ上に捕集された粒子を CO₂ レーザーの加熱（~600°C）による熱分解で気化させ、後段の質量分析計で化学組成を定量する。硫酸塩（SO₄²⁻）はその分解生成物が分解温度に強く依存するために、熱分解を用いた測定においては不確実性が大きい。実大気中で主要な硫酸塩である硫酸アンモニウムは熱分解プロセスが温度に依存して変化するため、過熱が不十分な場合には粒子トラップ上の SO₄²⁻ を完全に気化しきれない（焼き残しの）可能性がある。また硫酸カリウムや硫酸カルシウムなどの金属塩は、熱分解温度がレーザー加熱温度よりも高温（600-1000°C）であるため気化できず、SO₄²⁻ を過小評価する可能性がある。本研究では、室内実験により SO₄²⁻ を含む各種エアロゾル成分の定量について温度依存性を調べ、粒子を加熱するレーザーの光学系や制御系の改良と最適化を行った。その上で外気観測において時間分解能は悪いが正確な定量が可能なフィルター捕集・化学分析法との比較により、確度・精度の観点から詳細な不確実性評価を行った。これにより SO₄²⁻ の測定における不確実要因を明らかにした。

一方で、硝酸塩（NO₃⁻）は主要成分である硝酸アンモニウムのガス-粒子平衡反応が常温付近に強い温度依存性を持つため、捕集時のトラップ温度を十分に低くしないと捕集中に気化してしまう。本研究では、粒子トラップの冷却効率を改善することで、安定した NO₃⁻ の捕集と測定を可能にした。本研究ではさらに、これらの MS 部の改良・評価に加え、LII 部でのレーザー制御方法の変更や解析方法の整備などを行うことにより、LII-MS が安定して BC 混合状態を定量できることを確認した。また LII-MS の検出下限を評価する指標を設け、総合的な不確実性の評価を行った。

本研究では第二に、2016 年 3-4 月の 2 週間にわたり、韓国の光州科学技術院（GIST）において LII-MS を用いた実大気観測を実施した。この観測地点は韓国の西側に位置しており、後方流跡線解析によると観測期間において卓越していた大気下層の西風により、しばしば大陸起源のエアロゾルとその前駆気体が観測点に輸送されてきた。実際に LII-MS によって測定された無機エアロゾル（二次生成成分）と BC（一次排出）の質量濃度は相関しており、観測された空気塊は中国からの広域輸送の影響を受けていたと考えられる。

この観測により初めて、BC 混合状態別に無機塩（SO₄²⁻ と NO₃⁻）の質量濃度が実大気中において実時間定量された。有機成分についても BC 混合状態別に暫定的な換算濃度を得ることができた。観測期間全体で平均すると、定量されたエアロゾル成分全体に対する各成分の組成比（ G_{SO_4} , G_{NO_3} ）は、内部混合と外部混合とで大きな違いは見られなかった。また硫酸塩、硝酸塩のそれぞれの全量（BC と内部・外部混合したものの和）に対する内部混合したものの質量濃度の比（ F_{SO_4} , F_{NO_3} ）を比較すると、 F_{SO_4} と F_{NO_3} の観測期間平均値は同程度となっていた（0.16 と 0.17）。これらの結果はエアロゾルの凝集・凝縮成長から予想される変動と整合的である。

一方で 1 時間値の F_{SO_4} , F_{NO_3} は 0.05 から 0.4 程度と大きく変動していた。エアロゾルの凝集・凝縮成長だけを考えると、エアロゾル全体に対する BC を含むエアロゾルの数濃度比率が多い場合には、BC と内部混合する質量割合が増加し、 F_{SO_4} と F_{NO_3} の両方が増加することが期待される。実際に F_{SO_4} と F_{NO_3} には弱い相関が見られた。しかしながら、これらの値は BC エアロゾル数濃度比率とは相関していなかつ

た。 F_{SO_4} は硫酸塩の質量濃度と逆相関を示すが、硝酸塩ではそこまで明確な関係は見られず、2つの無機エアロゾル成分で必ずしも並行したエアロゾル成長過程が働いていなかったことを示唆した。これらの結果は凝縮・凝集のみを考慮した単純な成長理論で矛盾なく説明することはできない。このことをより定量的に示すために凝縮成長のみを仮定したボックスモデルを作成した。この結果、さまざまなBCエアロゾル数濃度比を仮定しても、凝縮成長では観測結果を再現できないことが確認された。

本研究では、凝縮・凝集といったエアロゾル成長過程以外のプロセスによるBC混合状態の変化について検討を行った。硫酸塩の質量濃度が高く（高 SO_4^{2-} ）、BC と内部混合するものの質量比率が小さい（低 F_{SO_4} ）空気塊中においては、他の空気塊中のエアロゾル粒径分布と異なり、直径 200nm 以上で濃度が高くなるという特徴的なエアロゾル粒径分布となっていた。先行研究において、このような大きな粒径でエアロゾル濃度が増大する原因として、雲水や霧水中での液相反応による硫酸塩の生成（droplet mode の形成）があることが示されている。液相反応によりBCを含まないエアロゾルの SO_4^{2-} 濃度が増加し、観測された空気塊と混合したとすれば、観測された「高 SO_4^{2-} 」かつ「低 F_{SO_4} 」が実現する。後方流跡線解析によると、本研究で観測されたこれらの空気塊は中国起源で、大気境界層内を輸送されてきており、その途中で高い相対湿度を経験した可能性が示唆された。このことは、観測されたエアロゾルの特徴（化学的な特徴）とその輸送経路上の気象場の特徴（物理的な特徴）とが、大きく矛盾するものではないことを示している。

一方で、硫酸塩の質量濃度が低く（低 SO_4^{2-} ）、BC と内部混合するものの質量比率が大きい（高 F_{SO_4} ）場合は、観測された空気塊は自由対流圏から観測点まで下降流により輸送されてきていた。一般的に、自由対流圏へ空気塊が持ち上げられる際には、降水により雲凝結核特性が高いエアロゾルが選択的に除去される可能性がある。またBCを含まないエアロゾルの方が、雲凝結核特性が高い傾向にある。この結果、降水過程により「低 SO_4^{2-} 」かつ「高 F_{SO_4} 」が実現する可能性がある。実際に単純な湿性除去を仮定したボックスモデル計算を実施したところ、現実的な雲内の過飽和度を仮定すると、観測結果と矛盾しない結果が得られた。この場合でも、観測されたエアロゾルの特徴（化学的な特徴）とその輸送経路の特徴（物理的な特徴）とは、大きく矛盾するものではないことを示している。

以上のように本研究では、BCの混合状態は平均的には凝集・凝縮過程によって生じたものと整合的であったが、1時間値には凝集・凝縮過程のみでは説明できない大きな変動が見られた。その変動要因として液相反応や湿性除去過程なども重要であることが示唆された。これらのプロセスはさまざまな領域・季節・環境においても起こりうる普遍的なものと考えられるが、相対的な重要性はエアロゾル発生源との位置関係や支配的な気象場などによって異なると考えられる。今後は、東アジア以外も含めた地上または航空機観測を展開することで、BC混合状態の実態やメカニズムの理解向上に貢献できると期待される。