

## 別紙 4

|      |   |   |   |
|------|---|---|---|
| 報告番号 | ※ | 第 | 号 |
|------|---|---|---|

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Hygroscopicity and cloud condensation nucleus activity of atmospheric aerosol particles at urban and forest sites and their contribution to cloud droplet formation

都市・森林域における大気エアロゾル粒子の吸湿性・雲凝結核活性  
およびそれらの雲粒形成への寄与

氏 名 川名 華織

## 論 文 内 容 の 要 旨

大気中のエアロゾル粒子は太陽放射を直接吸収・散乱する事によって、また雲凝結核(CCN)として作用し雲過程を通じて、間接的に地球の放射収支に影響する。エアロゾルの生成、CCNへの成長と雲粒形成、降水除去の一連のエアロゾル・雲相互作用は全球規模の気候変動を考察する上で重要な位置を占める。吸湿性は粒径・組成とともに粒子のCCN活性を決定する重要な特性の一つである。エアロゾル粒子の吸湿性は大気中に滞在・輸送される過程で変化する。例えば放出直後の黒色炭素粒子や炭化水素様化合物は疎水性であるが、凝縮・凝集や光化学的酸化などのエイジング過程を経ることにより吸湿性を上昇させ、CCNとなりうる。都市域において多く存在すると見込まれる、これらの低吸湿性粒子の吸湿成長とそのCCN数濃度への寄与は数的に重要と考えられる。しかしながら、これら低吸湿性粒子を含めた、吸湿性を基準とした粒子のCCN活性、さらに雲粒生成におよぼす影響について、測定データから定量的に考察した研究は少ない。より正確なCCNの挙動の理解とCCN数濃度の予測のために、吸湿性あるいは組成と粒径分布の情報を組み合わせてCCN数濃度を予測し、実測と比較する研究がこれまで試みられてきたが、予測と実測が食い違う事例も多くみられる。食い違いが生じる要因として、有機物の挙動や、組成や吸湿性、混合状態の粒径依存性の不十分な取り扱いが要素として挙げられたが、これらのCCN数予測における重要性は観測事例によって異なり、さらなる探索が求められる。本研究では、(1)上述した不確定要素、大気エアロゾル粒子の吸湿性の粒径依存性、混合状態、有機物の吸湿性の把握、(2)粒子のCCN活性へのこれらの要素の寄与、を明らかにすることを目的とした。これらの目的の達成に向けて、人為発生源が近くに存在し、エアロゾル個数濃度への寄与が大きいと考えられる都市域と、遠隔地に存在し、観測事例がほとんど存在しない森林域において、粒径分布や組成の情報と組み合わせた、高時間分解能な吸湿性とCCN活性の大気測定を行い、それぞれの物理化学的特徴の違いを比較した。

2009年9月に行われた名古屋における都市大気エアロゾルの観測では、相対湿度(RH)85%における吸湿成長度分布は多くの時間帯で、低吸湿性粒子(吸湿成長度  $g < 1.1$ )と高吸湿性粒子からなる二峰性を示し、外部混合状態が示唆された。粒径分布と粒径別化学組成より、名古屋の都

市大気はエイトケンモードに存在する微小粒子に富み、また有機物が主成分であった。85%RHにおける吸湿成長パラメータは24–359 nmで0.15–0.30であり、大きな粒径依存性を示した。有機物の体積割合と粒子の吸湿性から算出された、有機物の吸湿性パラメータは~0.1であり、ある程度の吸湿性を持つことが示唆された。この値は典型的な二次有機エアロゾル粒子の吸湿性パラメータの値に近かった。水蒸気過飽和条件下(RH>100%)における粒子の吸湿性は未飽和条件下(RH<100%)における粒子の吸湿性より47%高く、原因として表面張力低下、吸湿性パラメータの溶質濃度依存性、未飽和条件では不溶な物質の存在、溶質の希釈に伴う水の活量係数の変化、非球形粒子の存在の寄与の可能性がある。47%の差異のうち無機塩の寄与を補正しても37%の差異が存在する。このことは有機物によって、過飽和条件下における粒子の吸湿性の増加がもたらされた可能性を示唆する(表面張力低下、過飽和条件における有機物の溶質の増加)。CCN数予測では、有機物は完全に不溶とした場合、予測されたCCN数濃度は実測より56%過小評価だった。一方、本研究で算出された有機物の吸湿性を用いた場合、予測されたCCN数濃度は実測と30%以内で一致した。また粒子の吸湿性について、単純化された時間・粒径平均値を用いた場合、予測されたCCN数濃度は実測より18%過小評価であり、予測と実測間でばらつきが見られた( $r:0.85$ )。一方、時間・粒径別の吸湿性の違いを考慮した場合、予測と実測の整合性は向上した(14%,  $r:0.98$ )。これらの結果は都市大気エアロゾルの場合、有機物の吸湿性と、時間帯・粒径別の吸湿性を含めた考察が正確なCCN数濃度の予測に重要であることを提示する。

2010年8月に行われた和歌山における森林大気エアロゾルの観測では、85%RHにおける吸湿成長度分布は多くの時間帯で、広がりをもつ一山分布を示し、内部混合状態が示唆された。粒径分布によって示唆された新粒子生成イベント時の日中は、エイトケンモードを中心として吸湿成長パラメータ~0.1の低い吸湿性モードが観測され、24–359 nmの粒径範囲の吸湿成長度の平均は他の期間に比べて30%低下した。またこの期間のCCN活性化割合は極端に低かった(<10%)。同期間は生物起源二次有機エアロゾル(BSOA)が高割合で観測されており、これらの結果から、生成したBSOAがエイトケン~累積モードの粒径領域の粒子の吸湿性及びCCN活性の低下をもたらした可能性が示された。一方、夜間には大きな粒径の高吸湿性粒子が観測され、高いCCN活性化割合で特徴づけられた。NPFイベントで生成したBSOAの吸湿性パラメータは~0.13であり、この値は室内実験および少数の先行研究で報告されたBSOAの吸湿性パラメータの値(0.1–0.2)に近かった。過飽和条件下における粒子の吸湿性は未飽和条件下における粒子の吸湿性と10%以内で一致し、過飽和条件における有機物の吸湿性への寄与は小さいことが示唆された。CCN数予測では、単純化された時間・粒径平均値を用いた場合、予測されたCCN数濃度は実測より10%過大評価であり、NPFの期間を含めて予測と実測はよく一致した。これらの結果は、今回の観測ではBSOAではなくNPF以外の期間で主要だった高吸湿性粒子(無機塩や高酸化された有機物)がCCN数濃度を決定した可能性を示唆する。

吸湿性とCCN活性との結びつきをより詳細に調査するために、2010年7月~8月に名古屋で都市大気エアロゾルの観測を行った。同観測では粒径別吸湿成長度分布に加え、低吸湿性( $g:1.0, 1.1$ )と高吸湿性( $g:1.25, 1.4$ )粒子をそれぞれ選別し、そのCCN活性を測定する試みがなされた。同観測で捕集された都市大気エアロゾルは2009年の名古屋観測時と同様、微小な低吸湿性粒子に富んでいた。85%RHで取得された吸湿成長度から予測されたCCN活性化粒径と実測を比較したところ、高吸湿性粒子の場合両者は12%以内で一致したが、高吸湿性粒子の場合、両者により大きな差異(16–41%)が見られた。この結果は2009年の名古屋観測と同様に、未飽和と過飽和条件下における粒子の吸湿性の差異に低吸湿性粒子が大きく寄与することを示している。さらに吸湿性別粒子のCCNおよび雲粒生成への寄与を調べるため、雲底から断熱上昇させた雲パーセルを用いた雲粒生成シミュレーションを行った。その結果、ある程度上昇速度が高い条件( $>1.0 \text{ ms}^{-1}$ )下で、全ての吸湿性の粒子を考慮した場合は、低吸湿性粒子を含めず高吸湿性粒子( $g \geq 1.25$ )のみが雲粒形成に寄与するとみなした場合に比べて、CCN、雲粒数濃度はそれぞれ平均で28%、18%増加した。雲粒有効半径は5%減少した。この結果は都市で多く存在する低吸湿性粒子のCCN、雲粒活性への寄与は雲粒生成を考える上で重要であることが示された。