

課題名 RF-1008 エアロゾルの放射影響の定量化のための二次有機エアロゾルの光吸収特性に関する研究

課題代表者名 中山 智喜（名古屋大学太陽地球環境研究所大気圏環境部門、助教）

研究実施期間 平成22～23年度

累計予算額 14,955千円（うち23年度 7,286千円）  
予算額は、間接経費を含む。

## 研究体制

(1)エアロゾルの放射影響の定量化のための二次有機エアロゾルの光吸収特性に関する研究(名古屋大学)

## 研究概要

### 1. はじめに(研究背景等)

大気中には、様々なエアロゾルが存在しており大気環境に大きな影響を与えている。硫酸アンモニウムのような非光吸収性エアロゾルは、太陽光を散乱することにより地球大気を冷却する。一方、ブラックカーボン(BC)粒子のような光吸収性エアロゾルは、太陽光を吸収し地球大気を加熱する。しかし、エアロゾルの放射収支への影響の見積もりには、大きな不確実性が存在するのが現状である。

主要な大気エアロゾルの一つである有機エアロゾルは、光吸収性をほとんど持たないと考えられてきたが、近年、一部の有機エアロゾルが光吸収性を有することがわかってきている。これらの光吸収性有機エアロゾルは、特に短波長側で急激に光吸収が大きくなることから、紫外領域における放射収支や、紫外光により駆動される光化学反応への寄与が指摘されており、その大気環境影響が注目されている。有機エアロゾルの存在量は通常、BC粒子に比べて数倍程度大きいことから、有機エアロゾルがBC粒子の1/10程度でも光吸収を有すれば、放射収支に影響を持ち得る。有機エアロゾルには、バイオマス燃焼やディーゼル排ガスなどから大気中にエアロゾルとして直接放出される一次有機エアロゾル(POA)と、産業活動や植物などから大気中に放出された揮発性有機化合物(VOC)が大気酸化反応を経て、低蒸気圧の物質に変化することで粒子化し生成する二次有機エアロゾル(SOA)がある(図1)。しかし、どのような有機エアロゾルが光吸収性を有するか、また、有機エアロゾルによる光吸収の寄与はどの程度あるかについては、よくわかっていなかった。特に、SOAの光吸収に関しては、エアロゾル生成および光吸収測定の実験的な困難さから、ほとんど研究例がなく、SOAの光吸収特性の測定が、エアロゾルの大気放射に対する影響評価のための重要な課題となっていた。

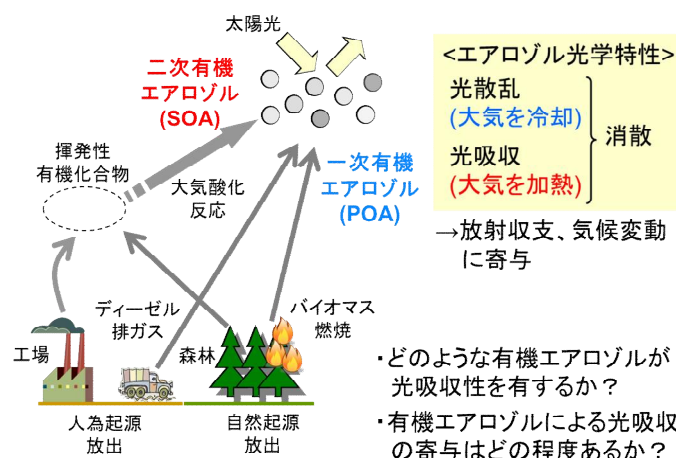


図1 有機エアロゾルの生成過程と気候変動への影響の概念図

有機エアロゾルの存在量は通常、BC粒子に比べて数倍程度大きいことから、有機エアロゾルがBC粒子の1/10程度でも光吸収を有すれば、放射収支に影響を持ち得る。有機エアロゾルには、バイオマス燃焼やディーゼル排ガスなどから大気中にエアロゾルとして直接放出される一次有機エアロゾル(POA)と、産業活動や植物などから大気中に放出された揮発性有機化合物(VOC)が大気酸化反応を経て、低蒸気圧の物質に変化することで粒子化し生成する二次有機エアロゾル(SOA)がある(図1)。しかし、どのような有機エアロゾルが光吸収性を有するか、また、有機エアロゾルによる光吸収の寄与はどの程度あるかについては、よくわかっていなかった。特に、SOAの光吸収に関しては、エアロゾル生成および光吸収測定の実験的な困難さから、ほとんど研究例がなく、SOAの光吸収特性の測定が、エアロゾルの大気放射に対する影響評価のための重要な課題となっていた。

### 2. 研究開発目的

本研究では、室内実験や実大気観測により有機エアロゾルの光吸収特性について詳細に調べ、有機エアロゾルが大気放射に与える影響を明らかにすることを目的とした。この目的を達成するため、まず、エアロゾルの光学特性を粒子が浮遊した状態で直接計測できる計測装置(キャビティリングダウン分光(CRDS)装置および光音響分光(PASS)装置)の開発や校正手法の確立を行い、これらの装置を室内実験や実大気観測に応用した(図2)。

### ① 室内実験による有機エアロゾルの光吸収に関する物理化学的理解

室内実験では、代表的な人為起源および植物起源VOCから生成するSOAの光吸収特性について、前駆気体や共存する窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )濃度などSOAの生成条件による違いを含めて詳細に調べ、SOAの光吸収の大気放射への影響の推定に不可欠な基礎的なデータを得るとともに、SOAの光吸収に関する物理化学的理解を得ることを目的とした。また、ディーゼル排ガス中に含まれる有機炭素成分の光吸収特性について、運転条件による違いを含めて詳細に調べ、有機エアロゾルの光吸収特性のさらなる理解を得ることを目指した。

### ② 実大気観測による有機エアロゾルの大気放射収支への影響評価

都市域におけるエアロゾルの光吸収の波長依存性の観測から、有機エアロゾルによる光吸収がエアロゾル全体の光吸収にどの程度の寄与を有するか評価することを目的とした。実大気には、有機エアロゾルだけでなくBC粒子が存在することから、エアロゾルの取り込み口を定期的に加熱して揮発性成分を除去し、BC粒子のみの光吸収特性を同時に計測するなどの工夫により、BC粒子と有機エアロゾルの寄与を分離することを目指した。また、観測を夏季と冬季に実施し、季節による有機エアロゾルの光吸収特性の違いについても明らかにすることを目指した。

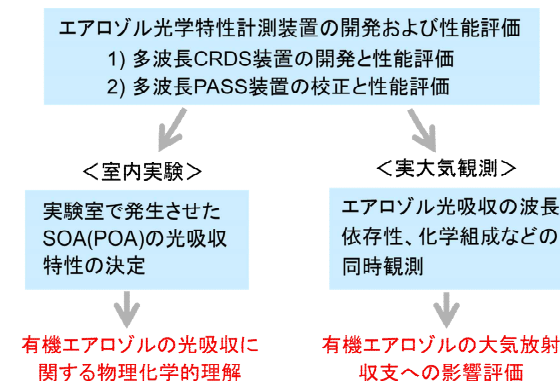


図2 本研究の概要(平成22-23年度の2力年で実施)

## 3. 研究開発の方法

### (1) エアロゾルの放射影響の定量化のための二次有機エアロゾルの光吸収特性に関する研究

従来、エアロゾルの光吸収測定には、エアロゾルをフィルターに捕集し、透過光強度の時間変化を測定するタイプの計測器(フィルター光吸収法)が用いられており、複数の装置が市販されている。しかし、フィルター光吸収法においては、フィルター繊維上での変質、形状の変化や多重散乱の影響により、特に液体の有機エアロゾルの光吸収や有機物等と内部混合したBC粒子の光吸収を正確に測定することは困難であった。そこで、本研究では、エアロゾルの光吸収を粒子が浮遊した状態で測定できる2つの新しい手法を採用した。1つ目は、エアロゾルの消散係数を独自に開発したCRDS装置で計測し、散乱係数を市販のネフェロメータで計測することで、その両者の差から光吸収に関する情報を得る方法である。2つ目は、エアロゾルが浮遊した状態で光吸収を直接計測できるPASS装置を用いる方法である。

本研究では、まず、多波長CRDS装置の開発および性能評価と、多波長PASS装置の校正方法の確立および性能評価を行い、その後、これらの装置を室内実験や実大気観測に応用した。室内実験では、様々な条件下で生成したSOAの光学特性を詳細に調べるとともに、ディーゼル排ガス中に含まれる有機炭素成分の光吸収特性について詳細に調べた。また、都市域(名古屋市市内)における実大気観測を、夏季および冬季に実施し、有機エアロゾルによる光吸収の寄与を評価した。

#### 1) キャビティリングダウン分光法を用いた消散係数計測装置の改良および性能評価

エアロゾルの消散係数と散乱係数の差分から光吸収に関する情報を得るためには、消散および散乱係数を精度よく測定することが必要であるが、エアロゾルの散乱と吸収の和である消散を感度よく測定できる市販の装置は存在しなかった。また、SOAが光吸収性を有する場合、その光吸収は短波長で急激に強くなる可能性が高いため、SOAの放射収支への影響を評価するためには、消散や散乱の波長依存性を測定し、吸収係数の波長依存性の情報を得ることが重要となる。そこで本研究では、研究代表者らがこれまでに開発した532 nmの単一波長でエアロゾル消散係数が測定できるCRDS装置を改良し、355 nmと532 nmの2つの波長で消散係数を計測できる装置を製作した。また、球形で屈折率が既知のポリスチレンラテックス(PSL)粒子を用いて、CRDS装置の測定精度および確度を評価した。

#### 2) 光音響分光法による吸収および散乱係数計測装置の性能評価と校正手法の確立

近年、強度を周期的に変化させたレーザー光をエアロゾルに照射し、光吸収により生じた熱により周囲の空気が膨張・収縮して発生する音波を検出することにより、エアロゾルが浮遊した状態で吸収係数を直接計測できる光音響分光法が注目されており、3波長PASS装置が市販されている。本装置には、測定セルの側面に光検出器が設置されており、405, 532, 781 nmの各波長における吸収係数に加え、散乱係数を同時計測できるのが特徴である。しかしながら、各波長の散乱及び吸収係数の校正手法が十分確立されていないなどの課題があった。そこで、硫酸アンモニウムやPSL粒子、ニグロシン粒子などのモデル粒子を用いた、PASS装置の校正手法

を確立し、性能評価を行った。

### 3) 室内実験による二次有機エアロゾルの光吸収特性の研究

国立環境研究所の光化学スモッグチャンバー内で大気化学反応を再現してSOAを生成し、その光学特性について調べた。実験装置の概略図を図3に示した。スモッグチャンバー内で生成したSOAを各装置に導入し、エアロゾルの光学特性、粒径分布、および化学特性をリアルタイムに計測した。光学特性については、平成22年度の研究では、消散および散乱係数をそれぞれ、CRDS装置(355 および532 nm)およびネフェロメータ(450, 550, 700 nm)を用いて測定した。平成23年度の研究では、3波長PASS装置(PASS-3)を用いて、吸収(405, 532, 781 nm)および散乱係数(405, 781 nm)を、CRDS装置(自作)を用いて消散係数(532 nm)を測定した。粒径分布は、走査型移動度粒径測定器(SMPS)を用いて測定した。また、エアロゾルの化学特性を、高分解能飛行時間型エアロゾル質量分析計(HR-ToF-AMS)を用いて測定した。AMSで得られた質量スペクトルを解析することにより、SOA中の有機窒素酸化物の割合を得た。気相成分(前駆VOC, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)の濃度については、フーリエ変換赤外分光計(FT-IR)を用いてモニターした。

本研究では、代表的な自然起源および人為起源のSOAの光学特性について調べた。自然起源のSOAとして、植物から放出される代表的なVOCであるアルファピネンのオゾン酸化および光酸化反応で生成するSOAを用いた。また、人為起源のSOAとして、有機溶剤や塗料、軽油等から放出される代表的なVOCであるトルエンの光酸化反応(NO<sub>x</sub>存在下)で生成するSOAを用いた。

### 4) 室内実験によるディーゼル排ガス中の有機炭素成分の光吸収特性の研究

ディーゼル車排ガス微粒子(DEP)は、人為活動によるBCの主要な排出源の1つであることが知られているが、DEP中には、黒色の元素状炭素(EC)成分だけでなく有機炭素(OC)成分が含まれている。ECがOCで被覆されると、被覆成分がレンズとして働き光吸収量が増加するなど、その光学特性が変化する可能性がある。しかしながら、ECをOCが被覆することによるレンズ効果や、DEP中に光吸収性を有するOCが存在するかについては、よくわかっていなかった。そこで、本研究では、PASS装置を用いて、DEPの光学特性について調べ、DEP中のOCが、BCを被覆もしくは直接光吸収することにより、DEP全体の光吸収特性に及ぼす影響について調べた。

実験では、交通安全環境研究所のシャシーダイナモ施設でディーゼル車を走行させ、その排気ガスを希釈したうえで各計測装置に導入した(図4)。実験に使用した車両は、新短期規制(2003年規制)を満たした酸化触媒のみが装着されたディーゼルトラックである。用いた燃料は軽油で、ベンゼン、トルエン、キシレンが数ppmから数100 ppm含まれている。実験は、市街地での走行を想定した「過渡走行モード(JE05)」もしくは、車両を一定の速度で走行させる「等速走行モード(アイドリングおよび70 km/h)」で行った。PASS-3装置の上流にヒーターを取り付け、様々な温度条件下で、3波長(405, 532, 781 nm)における吸収および散乱係数を測定した。また、等速走行モード試験においては、ヒーターの上流および下流において、SMPSを用いた粒径分布の測定を行った。さらに、ECおよびOCの重量濃度の測定も行った。

### 5) 実大気観測による有機エアロゾルの光吸収の寄与の推定

実大気観測ではPASS-3装置を用いてエアロゾル吸収係数の波長依存性を測定し、BCの被覆やブラウンカーボンによる光吸収への寄与の推定を試みた。観測は、夏季(2011年8月14-31日)および冬季(2012年1月6-31日)に、名古屋大学東山キャンパスにおいて行った。冬季に用いた観測システムの概略図を図5に示した。観測では、外気を拡散ドライヤにより乾燥させ、サイクロンにより1 μm以上の粒子を取り除いたうえで、インレット加熱

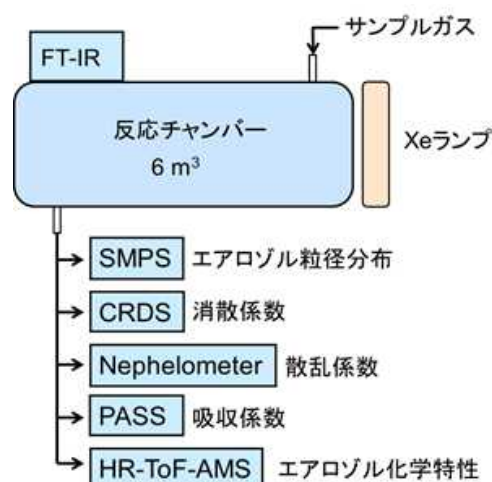


図3 スモッグチャンバー施設を用いたSOAの光吸収特性の実験システムの概略図

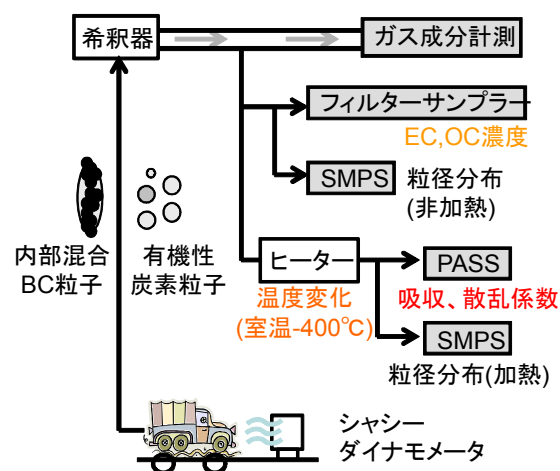


図4 シャシーダイナモ施設を用いたDEPの光吸収特性の実験システムの概略図



用ヒーターを通過させたあと、各種計測装置に導入した。夏季の観測においては、ヒーターの温度を30分毎に、25, 100, 300°Cに変化させて測定を行った。具体的には、100および300°Cに加熱したヒーターを2本用意し、ヒーターを通過しない流路を加えた3つの流路のうち、いずれかの流路を通過するように、一定時間ごとにバルブを切り替えて測定を行った。冬季の観測においては、ヒーターの温度を10分毎に、25, 300, 400°Cに変化させて測定を行った。光学特性をPASS装置で用いて測定し、粒径分布をSMPS、ECおよびOCの重量濃度をEC/OC計を用いて測定した。また、気相成分(CO, CO<sub>2</sub>)濃度の測定も行った。

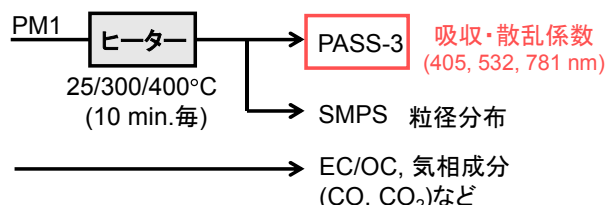


図5 2012年冬季に名古屋大学において行った観測システムの概略図

#### 4. 結果及び考察

##### (1)エアロゾルの放射影響の定量化のための二次有機エアロゾルの光吸収特性に関する研究

###### 1)キャビティリングダウン分光法を用いた消散係数計測装置の改良および性能評価

製作した装置の概略図を図6に示した。本装置では、サンプルを532, 355 nmそれぞれの光学キャビティに導入し、エアロゾルの有無での漏れ出し光の減衰速度の変化を測定することにより、消散係数( $b_{ext}$ )を計測できるようにした。製作したCRDS装置の最小検出限界は、60秒積算条件で、532 nmでは0.08 Mm<sup>-1</sup>、355 nmでは1.3 Mm<sup>-1</sup>(Mm<sup>-1</sup> = 10<sup>-6</sup> m<sup>-1</sup>)と見積もられ、高感度な測定が可能であることが確認できた。

単分散のPSL粒子を用いてCRDS装置の測定精度および確度の評価を行った。測定値のばらつきから装置の精度を評価したところ、消散係数が装置の検出限界よりも十分大きな環境下において、532, 355 nmともに約2%の精度で消散係数を測定できることが判明した。また、CRDSの測定値を、同時に測定した粒子数密度を用いてMie散乱理論により計算した結果と比較したところ、532 nmでは平均0.4%(最大3%)、355 nmでは平均1.2%(最大3%)の範囲で一致した。このことから、本装置により97%以上の確度で消散係数を計測できることが確認された。

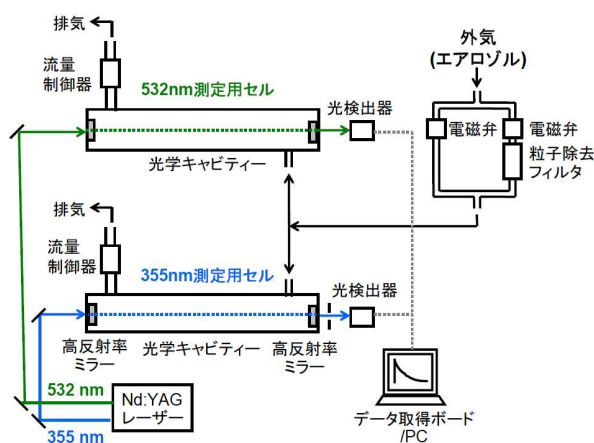


図6 開発した2波長キャビティリングダウン分光装置の概略図

###### 2) 光音響分光法による吸収および散乱係数計測装置の性能評価と校正手法の確立

ニグロシン粒子を用いて、PASS装置の測定精度を評価した。その結果、吸収係数の測定精度(60秒積算)は、吸収係数が $>10$  Mm<sup>-1</sup>の条件下で、405および781 nmでは10%程度、532 nmでは15%程度であり、散乱係数の測定精度(60秒積算)は、散乱係数が $>10$  Mm<sup>-1</sup>の条件下で、全波長で5%程度であると見積もられた。次に、粒径選別した硫酸アンモニウムおよびPSL粒子を用いてPASS-3装置の散乱係数の測定感度の粒径依存性について調べた。PASS装置で測定した散乱係数を、同時に測定した粒子数密度を用いてMie散乱理論により計算した結果と比較したところ、PASS装置の散乱の補正係数(感度)は、特に532 nmで大きな粒径依存性を有することが判明した。この原因として、各レーザーの偏光方向の違いにより、波長により測定できない極前方散乱の寄与が波長により異なることが考えられ、PASS装置が検出可能な最大散乱角度が18-162°であると仮定すると、観測結果が概ね再現できることがわかった。本研究の結果、特に測定粒子の粒径が300 nm程度よりも大きい場合、測定粒子の粒径を考慮した補正係数を用いる必要があることがわかった。また、粒径選別していない高濃度のニグロシン粒子をPASS装置に導入し、吸収係数の測定感度について調べた。測定セルを通過するレーザー光強度の粒子有り無しでの変化から導出した消散係数と散乱係数との差を、PASS装置で得られた吸収係数と比較することにより、吸収係数の補正係数を導出した。以上の実験により、PASS装置の散乱および吸収係数の校正が可能であることが確認された。

###### 3) 室内実験による二次有機エアロゾルの光吸収特性の研究

本研究では、スモッグチャンバー内に反応ガスを導入して大気化学反応を再現し、生成したSOAの光学特性について調べた。実験で得られる消散・散乱・吸収係数は、粒子数密度、粒子の幾何学的断面積、および消散・



散乱・吸収効率の積で表される。そこで、測定した各係数を、同時に測定した粒径分布から求めた全粒子断面積(一粒子の幾何学的断面積と粒子数密度の積)で除することにより、一粒子あたりの消散・散乱・吸収効率を導出した。実験では、粒子の成長とともに光学特性を計測するため、各効率の粒径依存性が得られることになる。得られた消散・散乱・吸収効率の粒径依存性を、Mie散乱理論の計算値が最もよく再現するように、SOAの複素屈折率を決定した。複素屈折率は、 $m = n - ki$ という形で表され、虚部 $k$ が光吸収に対応する。

植物起源SOAに関しては、アルファピネンのオゾン酸化および光酸化反応( $\text{NO}_x$ 存在下)で生成するSOAの両方が、全測定波長において光吸収性を持たないことが分かった。アルファピネンから生成したSOAの複素屈折率の実部( $n$ )の波長依存性を他のグループの報告値とともに、図7(a)および(b)に示した。本研究では、どちらの反応系で生成したSOAについても、 $n$ 値は1.4-1.5の間であり、波長依存性がほぼないか、短波長でわずかに大きくなるという結果を得た。アルファピネンのオゾン酸化で生成

するSOAについては、本研究の結果は過去の報告値とよく一致した。一方、アルファピネンの光酸化で生成するSOAについては、短波長領域において、Yuらの報告値に比べて小さい結果となった。Yuらが報告している大きな波長依存性は、報告されている様々な非光吸収性有機物(純物質)の複素屈折率の実部の波長依存性に比べて5-10倍程度大きく、彼らの結果は、短波長で $n$ 値を過大評価している可能性が示唆された。SOAの屈折率については、実部についても、これまで報告が少なく、本研究により、これまでに測定されていない波長で、アルファピネンのオゾン酸化や光酸化( $\text{NO}_x$ 存在下)で生成するSOAの $n$ 値を決定したことで、屈折率の波長依存性に関する新たな知見を得ることができた。アルファピネンのオゾン酸化や光酸化反応で生成するSOA中には、カルボン酸やアルデヒド、エステル、有機過氧化物、オリゴマー、脂肪族有機窒素化合物などが含まれることが報告されている。本研究でこれらのSOAは光吸収性を有しないことが判明したことから、SOA中のオリゴマーなどの高分子量成分や脂肪族有機窒素化合物は、本研究の実験条件下で有意な光吸収性を持たないことが示された。

人為起源SOAに関しては、 $\text{NO}_x$ 存在下でのトルエンの光酸化反応で生成するSOAが、355, 405, 532 nmにおいても有意な光吸収性を有することが判明した。トルエンから生成したSOAの複素屈折率の実部および虚部の波長依存性を図8に示した。本研究の結果、405 nm以下の短波長で $k$ 値が急激に大きくなり、光吸収が増加することが判明した。一方、 $n$ 値は、短波長になるにつれて徐々に増加することが分かった。 $n$ 値は、理論的に、物質の誘電率が主に寄与しているが、光吸収に対応する電気伝導度も寄与を持つ。光吸収における共鳴波長(中心波長)が、観測している波長域に比べて十分短波長側にある場合、 $k$ 値は共鳴波長に長波長側から近づくと急激に増加するのに対し、 $n$ 値は共鳴波長に長波長側から近づくと徐々に増加すると考えられる。本研究で得られた $n$ 値や $k$ 値の波長依存性は、観測波長範囲に比べて短波長側に光吸収の共鳴波長が存在すると考えると、理論的に予想される結果と整合的であった。

さらに、初期 $\text{NO}_x$ 濃度を変化させた場合に、トルエンの光酸化反応により生成したSOAの光吸収特性がどのように変化するか調べた。図9(a)および(b)に、トルエン光酸化反応で生成するSOAの複素屈折率の実部および虚部の初期 $\text{NO}_x$ 濃度依存性を示した。また、同時に行ったAMSによる測定から得られたSOA中の硝酸塩( $\text{HRNO}_3$ )の全有機物( $\text{HROrg}$ )に対する割合を図9(c)に示した。SOA中の有機窒素化合物の割合が増加すると、 $\text{HRNO}_3/\text{HROrg}$ 比が増加することが知られていることから、初期 $\text{NO}_x$ 濃度が増加すると、有機窒素化合物の割合が増加するとともに、SOAの光吸収が増加することがわかった。トルエンの光酸化反応で生成するSOAには、カルボン酸やアルデヒド、オリゴマーに加え、ニトロフェノール類などのニトロ芳香族化合物が含まれることが知られている。溶液中での光吸収測定において、ニトロフェノール類はフェノール類に比べて、より長波長で光吸収性を有し、350 nm付近を極大とする強い吸収を有することが知られていることから、ニトロフェノール類による光吸収が、観測されたSOAの光吸収の要因として考えられる。ニトロフェ

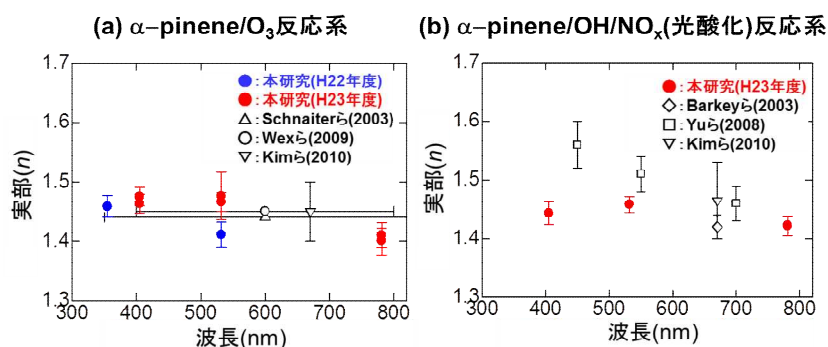


図7 (a)アルファピネンのオゾン酸化および(b)アルファピネンの光酸化反応で生成したSOAの複素屈折率の実部の波長依存性

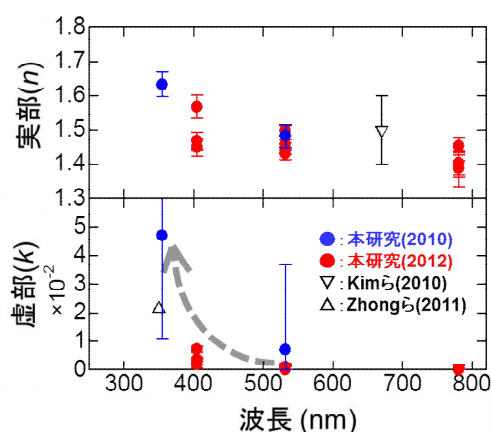


図8 トルエンの光酸化反応で生成したSOAの複素屈折率の実部および虚部の波長依存性

ノール類は、トルエンとOHとの反応で生成したトルエンOH付加体が、 $O_2$ と反応し生成するクレゾール類を経て、生成すると考えられる。例えば、*o*-クレゾールはOHと反応し、H原子が引き抜かれることで、フェノキシラジカルを生成し、フェノキシラジカルと $NO_2$ との反応により、トルエンSOAに含まれることが知られているニトロフェノール類の4-ニトロ-*o*-クレゾールが生成すると考えられる。ここで、フェノキシラジカルは、 $NO_2$ だけでなく $O_3$ なども反応するため、この競争反応により、SOAの光吸収性成分の生成収率が $NO_x$ 濃度に依存すると考えられる。

人為起源SOAの光吸収の放射収支への寄与を推定するために、本研究で得られたトルエンSOAの複素屈折率を用いて、大気中の一般的な $NO_2/O_3$ 比(=0.1-10)における、SOAの単位質量あたりの光吸収量を表す質量吸収断面積を見積もった。その結果、人為起源SOAの355, 405, 532 nmにおける質量吸収断面積は、それぞれ、0.3-5.3, 0.1-0.5, <0.1  $m^2/g$ と見積もられ、ブラックカーボン粒子の3-45%程度、1-5%程度、1%以下と推定された。このことから、人為起源SOAの存在量が、BCに比べて大きな環境下では、400 nm程度より短波長において、人為起源SOAの光吸収が寄与を持ちうることを示唆された。

#### 4) 室内実験によるディーゼル排ガス中の有機炭素成分の光吸収特性の研究

市街地でのディーゼル車の走行を想定した過渡走行モード(JE05)の実験では、DEP粒子の取り込みインレットのヒーターの温度を、室温(18°C)、100°C、300°Cのそれぞれの温度に固定し、車両の加速、減速に伴い、吸収および散乱係数が大きく変動する様子をリアルタイムに計測した。その結果、特に、室温条件下での測定においては、高速走行(80 km/h程度)前後の加減速時に、大きな散乱係数が観測された。300°C条件下では、散乱係数の増加が見られなかったことから、300°Cで揮発する有機炭素成分が排出されたと考えられる。得られた吸収係数から、吸収の波長依存性ファクターであるオングストローム指数(AAE)を見積もったところ、室温条件下での測定において、有機炭素成分の排出が増加した際に、405-532 nm間のAAEが増加することが判明した。300°C加熱時にはECのみが存在し、また781 nmにおいてはOCによる光吸収はないと仮定し、300°C加熱時と室温時の吸収係数の波長依存性を比較することにより、OCが405 nmおよび532 nmの全光吸収に及ぼす寄与を推定した。その結果、532 nmにおいては、光吸収への寄与はほぼない(<5%)のに対し、405 nmにおいては、高速走行時に10-20%程度の寄与を有することが判明した(図10)。

等速走行モードの実験では、アイドリングおよび70 km/h走行時に、室温から400°Cの間の様々な温度条件下で、測定を行った。アイドリング時および70 km/h走行時のいずれの場合でも、405-532 nm間のAAEに有意な温度依存性が見られなかったことから、OCによる光吸収の寄与は小さい(<6%)ことが分かった。一方、すべての波長において、400°C加熱条件に比べて、室温条件では光吸収係数が増加した。光吸収の増加は、OCの被覆によるレンズ効果によるものであると考えられ、0 km/hでは20%程度、70 km/hでは15%程度、光吸収が増加することが分かった。最近、国立環境研究所の猪俣博士らにより、同一車両の排気中の気相および粒子相に存在する化学成分の分析から、ニトロ芳香族化合物が存在することが確認されている。また、気相ニトロ芳香族化合物の濃度は、過渡走行モードにおける高速走行(80 km/h程度)前後の加減速時に、特に高くなることがわかっている。このことから、DEP中のニトロ芳香族化合物が、本研究で観測されたOCの光吸収に寄与している可

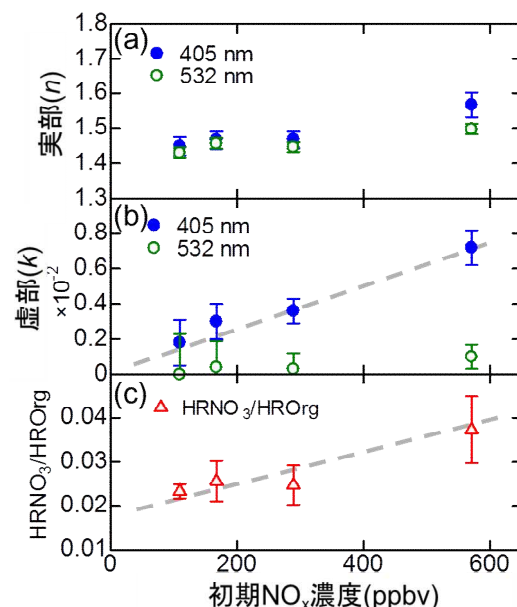


図9 トルエンの光酸化反応で生成したSOAの複素屈折率の(a)実部および(b)虚部、および(c) SOA中の硝酸塩(HRNO<sub>3</sub>)の全有機物(HROrg)に対する割合の初期NO<sub>x</sub>濃度依存性

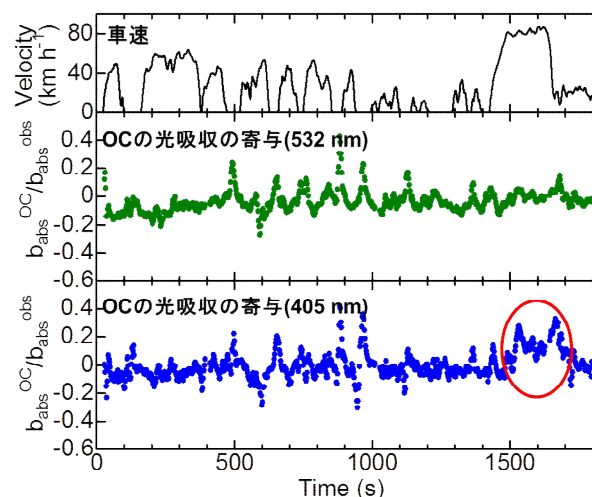


図10 過渡走行モード(JE-05)での走行における、車速および室温条件下でOCの光吸収が405 nmおよび532 nmの全光吸収に及ぼす寄与。高速走行時前後(赤丸)に405 nmにおけるOCの光吸収の全光吸収に対する寄与が大きい。



能性が高いと考えられる。

## 5) 実大気観測による有機エアロゾルの光吸収の寄与の推定

実大気観測では、名古屋市市内において夏季および冬季に、エアロゾル光吸収の波長依存性の測定を行った。本研究では、得られた吸収係数の波長依存性のインレット温度による違いから、BCの被覆に伴うレンズ効果による光吸収の増加率および、OCによる光吸収の寄与を見積もる方法を考案した(図11)。粒子を300(もしくは400)°Cに加熱すると、BC粒子を被覆しているOCや無機塩(硫酸塩や硝酸塩)成分の大部分は揮発すると考えられるため、長波長の781 nmではOCによる光吸収はないと仮定し、室温条件下と300°C加熱時の吸収係数の比( $F_A(781 \text{ nm})$ )から、レンズ効果による光吸収の増加率を見積もった。また、レンズ効果による光吸収の増加率は波長により変化しないとし、300°C加熱時の405 nmの吸収係数に、レンズ効果による光吸収の増加率をかけると、405 nmにおける被覆ありのBCの吸収係数が見積もられる。室温条件下で観測された405 nmの吸収係数から、見積もった405 nmにおける被覆ありのBCの吸収係数を差し引くことで、405 nmにおけるOCの吸収係数を導出した。

その結果、レンズ効果によるBCの光吸収の増加は、夏季は平均26%(300°Cを基準として導出)、冬季は、平均12%(300°C基準)もしくは17%(400°C基準)と推定された。レンズ効果による光吸収の増加率は夏季に比べて冬季に小さい原因として、冬季は光酸化反応が活発ではなく、BCの被覆物質である無機塩(硫酸塩や硝酸塩)や有機物の二次生成が活発でないこと、夏季は冬季に比べて大気中の相対湿度が低く、吸湿過程を介した被覆厚の増加が起こりにくいことなどが考えられる。

その結果、レンズ効果によるBCの光吸収の増加は、夏季は平均26%(300°Cを基準として導出)、冬季は、平均12%(300°C基準)もしくは17%(400°C基準)と推定された。レンズ効果による光吸収の増加率は夏季に比べて冬季に小さい原因として、冬季は光酸化反応が活発ではなく、BCの被覆物質である無機塩(硫酸塩や硝酸塩)や有機物の二次生成が活発でないこと、夏季は冬季に比べて大気中の相対湿度が低く、吸湿過程を介した被覆厚の増加が起こりにくいことなどが考えられる。

図11に示した手法により、夏季および冬季観測におけるOCによる405 nmの光吸収係数を導出し、図12に示した。その結果、少なくとも300°Cで揮発するOCの光吸収の寄与は5%以下と小さいことが分かった。一方、冬季においては、OCによる光吸収が405 nmの全光吸収に対し有意な寄与を持つことが判明し、その寄与は、 $12 \pm 9\%$ (300°C基準)および $20 \pm 12\%$ (400°C基準)程度であることがわかった。夏季に比べて冬季に光吸収性OCの寄与が大きくなる理由として、冬季には植物起源SOAに対する人為起源SOAの割合や暖房などによる木材燃焼起源の有機エアロゾルの寄与が大きくなることが考えられる。

## 5. 本研究により得られた主な成果

### (1) 科学的意義

本研究では、エアロゾルが浮遊した状態で光学特性を直接計測できる装置を室内実験や実大気観測に応用し、これまで実験的な困難さから定量的な研究がなされていない有機エアロゾルの光吸収特性について詳細に調べた。

室内実験においては、様々な生成過程や生成条件において生成するSOAの複素屈折率の波長依存性に関する詳細なデータを初めて得ることができた。その結果、代表的な植物起源VOCであるアルファピネンとオゾンの反応により生成したSOAは、可視および近紫外領域で光吸収を持たないのに対し、代表的な人為起源VOCであるトルエンが窒素酸化物の存在下で光酸化され生成したSOAは、短波長可視から近紫外領域で有意な光吸収を有することを初めて明らかにし、人為起源SOAが有する光吸収性の要因としてニトロ芳香族化合物が寄与している可能性が高いことが判明した。本研究の成果により、SOAの光吸収特性の理解が進んだことは、未解明な点が多く残されているSOAの物理化学的特性を理解するうえで大きな意義がある。

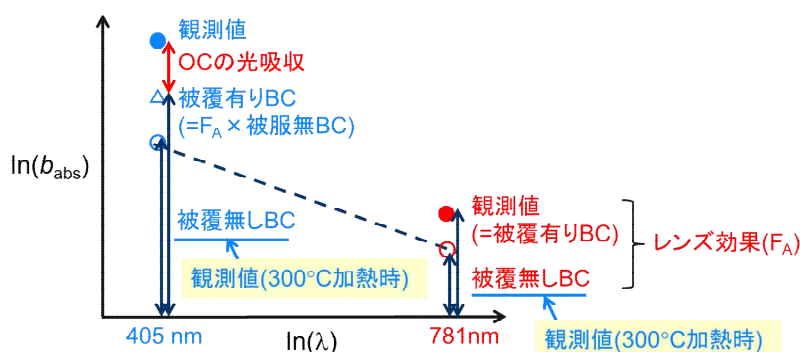


図11 考案したBCの被覆に伴うレンズ効果による光吸収の増加率およびOCによる光吸収の寄与の導出方法の概念図

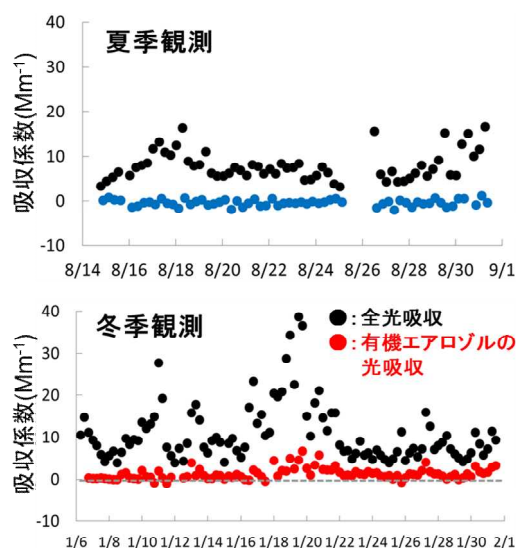


図12 2011年夏季および2012年冬季に405 nmの全光吸収係数とOCによる光吸収係数



また、得られた複素屈折率から人為起源SOAが大気の放射収支に及ぼす影響を見積もり、人為起源SOAの存在量が、BC粒子に比べて大きな環境下では、400 nm程度より短波長において、人為起源SOAの光吸収が寄与を持ちうることを示された。本研究により、気相反応により生成するSOAの光吸収特性の定量的な研究成果が報告されたことにより、現在、欧米の複数の研究グループが異なる手法を用いた研究を開始している。今後、様々な条件下で生成したSOAの光吸収特性が詳細に調べられることで、SOAの光吸収特性のさらなる理解が得られると期待される。

また、ディーゼル排ガス中に含まれるOC成分の光吸収特性について、運転条件による違いを含めて詳細に調べ、過渡走行における高速走行時(特に加減速時)に405 nmで光吸収性を有するOCが排出される一方、等速走行時には、高速走行でも、光吸収性を有する有機炭素成分が排出されないことが明らかになった。過渡走行における高速走行時には、燃料の軽油に含まれるトルエンなどの芳香族炭化水素から、光吸収性を有するニトロ芳香族化合物が生成し、排出されていると考えられ、これらの光吸収性OCが大気放射に寄与を持つ可能性があることが示された。今後、様々な車両や運転条件において排出されるディーゼル排ガス粒子中のOCや、同時に排出された気相のVOCから二次的に生成するSOAの光吸収特性に関する詳細な研究が進むことで、ディーゼル排ガス起源のPOAやSOAの放射影響の定量的な評価が可能になると考えられる。

本研究ではさらに、実大気における有機エアロゾルの寄与の光吸収の導出手法を考案し、都市域における実大気観測により、有機エアロゾルの光吸収特性の季節による違いを定量的に評価することに成功した。名古屋市内で夏季および冬季に観測を実施した結果、夏季には、有機エアロゾルによる光吸収の寄与はほとんどないのに対し、植物起源SOAに対する人為起源SOAの割合や暖房などによる木材燃焼起源の有機エアロゾルの寄与が大きくなると考えられる冬季には、波長405 nmで平均20%程度の寄与があることが判明した。今後、本研究と同様の手法により、様々な環境下で、有機エアロゾルの光吸収特性の観測研究を実施することにより、有機エアロゾルの大気化学的重要性の理解が進むと期待される。

## (2) 環境政策への貢献

SOAは主要な大気エアロゾルの1つであり、その光学特性に関するデータの蓄積は、エアロゾルが大気放射や気候変動に及ぼす効果を見積もる上で大変重要である。本研究により、SOAの光吸収特性に関する詳細なデータが得られたことで、エアロゾルが大気の放射収支に及ぼす影響の理解が進むと考えられる。

また、本研究の成果が地球大気の放射伝達モデルや気候モデルに取り込まれることにより、将来の気候変動予測の精度向上につながると考えられ、IPCC報告書への直接的な貢献が期待される。人為起源の有機エアロゾルは、特に都市域において存在量が多いことから、本研究の成果は、特に大都市近郊や東アジアの領域スケールにおける人為起源エアロゾルの環境影響の評価に貢献すると考えられる。さらに、本研究による大気放射の側面からの有機エアロゾルの大気環境影響の評価は、人間の健康や植物の生育に影響を及ぼす対流圏オゾン生成(光化学スモッグ)の抑制の観点から進められている揮発性有機化合物や窒素酸化物などの大気汚染物質の将来の排出規制や、ディーゼル排ガスの環境影響の評価や排出規制などの環境政策の策定においても、有用な基礎データを提供すると期待される。本研究の成果は、これまでに3報の論文に掲載されており、現在投稿中の論文が1報、投稿準備中の論文が4報ある。本研究の成果が広く利用されるように、これらの論文発表や学会発表を通じて、今後、本研究の成果の広報・普及に努める。

## 6. 研究成果の主な発表状況

### (1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) T. NAKAYAMA, Y. MATSUMI, K. SATO, T. IMAMURA, A. YAMAZAKI, A. UCHIYAMA: J. Geophys. Res., 115, D24204, doi:10.1029/2010JD014387 (2010)  
“Laboratory Studies on Optical Properties of Secondary Organic Aerosols Generated during the Photooxidation of Toluene and the Ozonolysis of  $\alpha$ -Pinene”
- 2) T. NAKAYAMA: Earozoru Kenkyu, 27, 13-23 (2012) (in Japanese with English abstract)  
“Light Absorption Properties of Organic Aerosols”
- 3) T. NAKAYAMA, K. SATO, Y. MATSUMI, T. IMAMURA, A. YAMAZAKI, A. UCHIYAMA: Atoms. Chem. Phys. Discuss., 12, 14551-14589 (2012)  
“Wavelength and  $\text{NO}_x$  Dependent Complex Refractive Index of SOAs Generated from the Photooxidation of Toluene”

**(2) 主な口頭発表(学会等)**

- 1) T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Sato, T. Imamura: 26th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Hiroshima, Japan, 2010  
“Formation processes of light absorbing secondary organic aerosols: Impact on the Earth’s Radiation Balance
- 2) T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Sato, T. Imamura: 12<sup>th</sup> Symposium of the International Commission on Atmospheric Chemistry and Global pollution (iCACGP) and 11<sup>th</sup> Science Conference of the International Global Atmospheric Chemistry (IGAC) Project, Halifax, Canada, 2010  
“Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of alpha-pinene”
- 3) 中山智喜、鈴木博之、鏡谷聡美、後藤祐樹、松見豊: 第16回大気化学討論会(2010)  
「三波長光音響分光装置(PASS-3)によるエアロゾル光学特性計測: 装置の性能評価と屈折率測定への応用」
- 4) 後藤祐樹、鈴木博之、鏡谷聡美、中山智喜、松見豊: 第16回大気化学討論会(2010)  
「三波長光音響分光装置(PASS-3)を用いた名古屋におけるエアロゾル光吸収の波長依存性計測」
- 5) 後藤祐樹、鈴木博之、鏡谷聡美、中山智喜、松見豊: 日本地球惑星科学連合2011年大会(2011)  
「2010年夏季名古屋におけるエアロゾル光吸収の波長依存性の観測」
- 6) T. Nakayama, Y. Matsumi, R. Hagino, S. Kagamitani, K. Sato, T. Imamura, A. Yamasaki, A. Uchiyama: User Meeting and Summer School “Cavity Enhanced Spectroscopy”, Kingston, Canada, 2011  
“Applications of cavity ring-down aerosol extinction spectrometer to laboratory and field studies”
- 7) 中山智喜、松見豊: 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会(2011)  
「新しい計測手法を用いたエアロゾル光学特性の研究」
- 8) 郭雪松、中山智喜、松見豊、山田裕之、戸野倉賢一: 第52回大気環境学会年会(2011)  
「光音響分光法によるディーゼル車排ガス粒子の光学特性の測定」
- 9) T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Sato, T. Imamura, A. Yamazaki, A. Uchiyama: AAAR 30th Annual Conference, Orlando, USA, 2011  
“Determination of refractive index of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of alpha-pinene”
- 10) 郭雪松、中山智喜、松見豊、山田裕之、戸野倉賢一: 第17回大気化学討論会(2011)  
「ディーゼル車排ガス中に含まれる浮遊粒子の光吸収特性」
- 11) 中山智喜、池田裕香、後藤祐樹、松見豊、佐藤圭、今村隆史、山崎明宏、内山明博: 第17回大気化学討論会(2011)  
「トルエンの光酸化反応により生成する二次有機エアロゾルの光吸収特性」
- 12) 中山智喜: 第7回エアロゾル学会若手フォーラム(2011)  
「光音響分光法を用いたディーゼル排ガス微粒子の光学特性の計測」
- 13) X. Guo, T. Nakayama, Y. Matsumi, H. Yamada, K. Tonokura: The 3rd Workshop on Climate and Environment between Nanjing University and Nagoya University, Suzhou, China, 2011  
“Determination of optical properties of diesel exhaust particles using photoacoustic spectroscopy”
- 14) T. Nakayama, Y. Ikeda, Y. Sawada, Y. Matsumi, Y. Setoguchi, K. Kawana, M. Mochida: International Symposium on Aerosol Studies Explored by Electron Microscopy, Tsukuba, Japan, 2012  
“Measurements of light absorption enhancement of black carbon using a photoacoustic spectrometer in Nagoya, Japan”
- 15) T. Nakayama, Y. Sawada, Y. Ikeda, Y. Matsumi, Y. Setoguchi, K. Kawana, M. Mochida: International Symposium on Aerosol Studies Explored by Electron Microscopy, Tsukuba, Japan, 2012  
“Particle effective density measurements using a DMA-APM-CPC system in Nagoya, Japan: Estimation of mixing state and shape”
- 16) 中山智喜、松見豊、佐藤圭、今村隆史: 第92回日本化学会春季年会(2012)  
「二次有機エアロゾルの光吸収特性と化学特性の関係」
- 17) 中山智喜、松見豊、佐藤圭、今村隆史、山崎明宏、内山明博: 日本地球惑星科学連合2012年大会(2012)  
「トルエンの光酸化反応により生成する二次有機エアロゾルの光吸収特性: 波長およびNO<sub>x</sub> 濃度依存性」
- 18) 池田裕香、中山智喜、瀬戸口義貴、澤田祐希、川名華織、持田陸宏、松見豊: 日本地球惑星科学連合2012年大会(2012)

「名古屋におけるエアロゾル光吸収特性の観測：レンズ効果および有機エアロゾルの寄与」

- 19) 中山智喜、松見豊、佐藤圭、今村隆史、山崎明宏、内山明博：第29回エアロゾル科学・技術研究討論会（2012）

「二次有機エアロゾルの光吸収特性」

- 20) X. Guo, T. Nakayama, Y. Matsumi, H. Yamada, S. Inomata, K. Tonokura: 12th IGAC Open Science Conference, Beijing, China, 2012

“Optical property analyses of diesel exhaust particles using a three wavelength photoacoustic soot spectrometer”

## 7. 研究者略歴

課題代表者：中山 智喜

名古屋大学理学研究科博士後期課程修了、博士(理学)、現在名古屋大学太陽地球環境研究所助教

研究参画者

- (1): 中山 智喜 (同上)



**RF-1008 エアロゾルの放射影響の定量化のための二次有機エアロゾルの光吸収特性に関する研究**

**(1) エアロゾルの放射影響の定量化のための二次有機エアロゾルの光吸収特性に関する研究**

名古屋大学

太陽地球環境研究所

大気圏環境部門

中山 智喜

平成22(開始年度)~23年度累計予算額：14,955千円

(うち、平成23年度予算額：7,286千円)

予算額は、間接経費を含む。

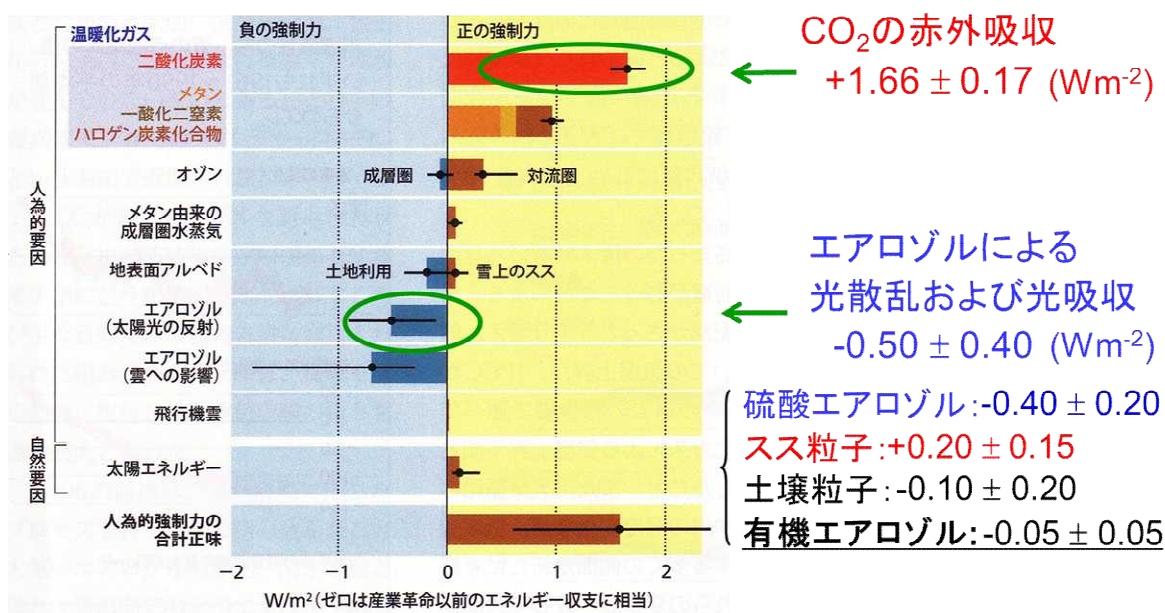
**[要旨]** 大気エアロゾルは、太陽光を散乱もしくは吸収することにより放射収支を変化させ気候変動に重要な影響を与えている。従来、光吸収性エアロゾルとして、ブラックカーボン(BC)粒子が考慮されてきたが、近年、特に短波長で光吸収性を有する有機エアロゾル(ブラウンカーボン)が存在し、短波長領域での放射収支や紫外光により駆動される光化学反応に重要な役割を果たしている可能性が指摘されている。しかし、どのような有機エアロゾルが、どの程度光吸収性を有するかについては、よくわかっていなかった。本研究では、エアロゾルが浮遊した状態で光学特性を直接計測できる装置を用い、有機エアロゾルの光吸収特性について詳細に調べた。まず、装置の開発や校正方法の確立、性能評価を行った後、室内実験や実大気観測に応用した。室内実験では、チャンバー内で大気化学反応を再現して生成した二次有機エアロゾル(SOA)の光学特性について調べた。その結果、様々な前駆気体や反応条件において生成したSOAの複素屈折率の波長依存性を決定することに成功し、代表的な植物起源の揮発性有機化合物(VOC)であるアルファピネンのオゾン酸化や光酸化反応(窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )存在下)により生成したSOAは光吸収を持たないのに対し、代表的な人為起源VOCであるトルエンの光酸化反応( $\text{NO}_x$ 存在下)で生成したSOAは、短波長可視から近紫外領域で有意な光吸収を有することを初めて明らかにした。実大気観測では、名古屋市内において夏季および冬季に、エアロゾル光吸収の波長依存性の測定を行った。エアロゾル取り込み口を加熱するなどの工夫により、BC粒子と有機エアロゾルの光吸収を区別して求めたところ、夏季には、有機エアロゾルによる光吸収の寄与はほとんどないのに対し、植物起源SOAに対する人為起源SOAの割合や暖房などによる木材燃焼起源の有機エアロゾルの寄与が大きくなる冬季には、波長405 nmで平均20%程度の寄与があることが判明した。

**[キーワード]** 地球温暖化、二次有機エアロゾル、光学特性、ブラウンカーボン、分光学的手法

## 1. はじめに

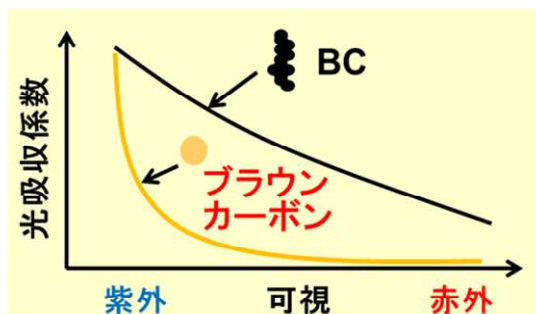
大気中には、様々なエアロゾルが存在しており大気環境に大きな影響を与えている。硫酸アンモニウムのような非光吸収性エアロゾルは、太陽光を散乱することにより地球大気を冷却する。

一方、ブラックカーボン(BC)粒子のような光吸収性エアロゾルは、太陽光を吸収し地球大気を加熱する。BC粒子による放射強制力は全球平均で $0.20 \pm 0.15 \text{ Wm}^{-2}$ とされており、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、無視できない大きな寄与を持つ(図(1)-1)<sup>1)</sup>。また、二酸化炭素などの温室効果気体は大気寿命が長く全球にほぼ一様に分布しているのに対し、エアロゾルはその分布の偏りが大きく、特に、アジア域や大都市近郊など大規模な発生源の近傍においては、エアロゾルによる放射収支への影響が、特に大きくなると考えられている。しかし、エアロゾルの放射収支への影響の見積もりには、未だ大きな不確定性が存在するのが現状である。



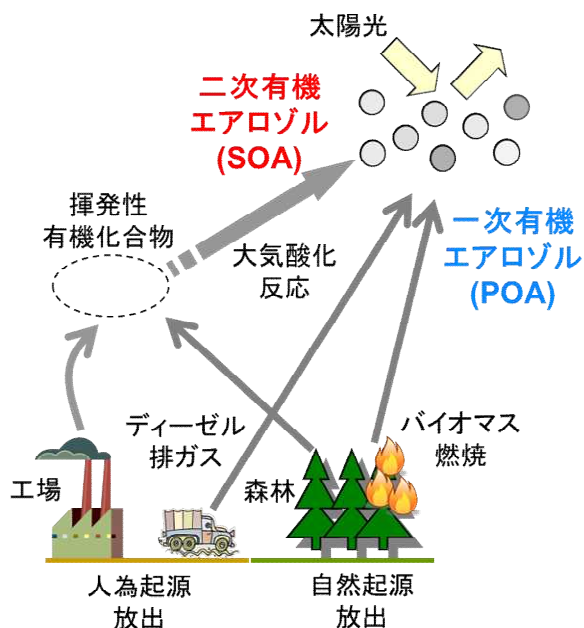
図(1)-1 1750-2005年の放射強制力<sup>1)</sup>。有機エアロゾルについては光吸収性をほとんど持たないとして計算されている。

従来、光吸収性エアロゾルとして、BC粒子が主に考慮されている。一方、主要な大気エアロゾルの1つである有機エアロゾルは、光吸収性をほとんど持たないと考えられてきたが、近年、多環芳香族やフミン様物質などを含む有機エアロゾルが光吸収性を有することがわかってきている<sup>2)</sup>。これらの光吸収性を有する有機エアロゾルは、特に短波長側で急激に光吸収が大きくなることから茶色をしており、「ブラウンカーボン」と呼ばれる(図(1)-2)。近年、「ブラウンカーボン」が紫外から短波長可視領域における放射収支や、紫外光により駆動される光化学反応に対し、重要な寄与を持つのではないかと指摘されており、その大気環境影響が注目されている。有機エアロゾルの存在量は通常、BC粒子に比べて数倍程度大きいことから、有機エアロゾルがBC粒子の1/10程度でも光吸収を有すれば、放射収支に影響を持ち得る。そのため、有機エアロゾルの放射収支への影響を評価するために、どのような有機エアロゾルがどの程度の光吸収性を有するか、定量的に評価することが必要である。



図(1)-2 大気エアロゾルの光吸収の波長依存性の概念図、BC:ブラックカーボン粒子

有機エアロゾルには、バイオマス燃焼やディーゼル排ガスなどから大気中にエアロゾルとして直接放出される一次有機エアロゾル(POA)と、産業活動や植物などから大気中に放出された揮発性有機化合物(VOC)が大気酸化反応を経て、低蒸気圧の物質に変化することで粒子化し、生成する二次有機エアロゾル(SOA)がある。これらが、太陽光を散乱もしくは吸収することにより、放射収支や気候変動に影響を及ぼしていると考えられている(図(1)-3)。しかし、どのような有機エアロゾルが光吸収性を有するか、また、有機エアロゾルによる光吸収の寄与はどの程度あるかについては、よくわかっていなかった。近年、バイオマス燃焼により放出されるPOAの光吸収については、いくつかの研究結果が報告され始めている<sup>3),4)</sup>。しかし、SOAの光吸収に関しては、エアロゾル生成および光吸収測定の実験的な困難さからほとんど研究例がなく、また、ディーゼル排ガス中の有機炭素成分の光吸収特性に関しても定量的な報告がなかった。以上のような状況から、大気エアロゾルの大気放射への影響評価のために、有機エアロゾルの生成過程別の光吸収特性の解明や、実大気環境における有機エアロゾルの光吸収の寄与の評価が重要な課題となっていた。



#### <エアロゾル光学特性>

光散乱(大気を冷却) } 消散  
光吸収(大気を加熱)

→放射収支、気候変動に寄与

- ・どのような有機エアロゾルが光吸収性を有するか？
- ・有機エアロゾルによる光吸収の寄与はどの程度あるか？

図(1)-3 有機エアロゾルの生成過程と気候変動への影響の概念図



## 2. 研究開発目的

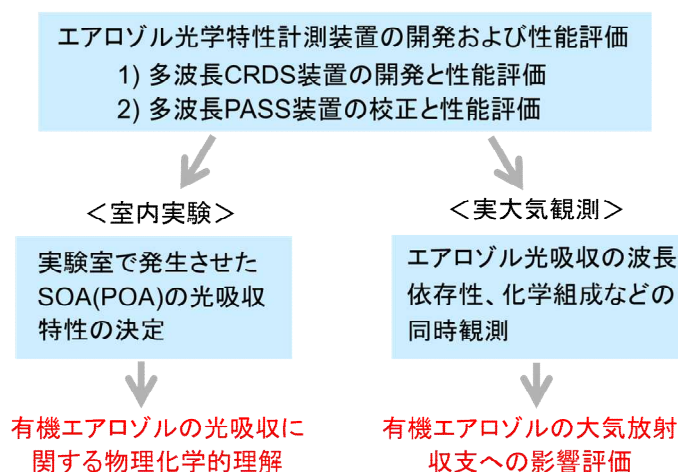
本研究では、室内実験や実大気観測により有機エアロゾルの光吸収特性について詳細に調べ、有機エアロゾルが大気放射に与える影響を明らかにすることを目的とした。本研究課題ではこの目的を達成するため、まず、エアロゾルの光学特性を粒子が浮遊した状態で直接計測できる計測装置(キャビティリングダウン分光(CRDS)装置および光音響分光(PASS)装置)の開発や校正手法の確立を行った。その上で、これらの装置を用いて、観測対象を単純化することでそれぞれのSOA(およびPOA)が有する光吸収性を別々に計測できる室内実験研究と、現実の大気における影響を評価するための観測研究からなる2つアプローチにより研究を行った(図(1)-4)。

### (1) 室内実験による有機エアロゾルの光吸収に関する物理化学的理解

室内実験では、代表的な人為起源や植物起源のVOCから生成するSOAの光吸収特性について、前駆気体や共存する窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )濃度など、SOAの生成条件による違いを含めて詳細に調べることで、SOAの光吸収の大気放射への影響の推定に不可欠な基礎的なデータを得ることに加えて、SOAの光吸収に関する物理化学的理解を得ることを目的とした。また、ディーゼル排ガス中に含まれる有機炭素成分の光吸収特性について、運転条件による違いを含めて詳細に調べ、有機エアロゾルの光吸収特性に関するさらなる理解を得ることを目指した。

### (2) 実大気観測による有機エアロゾルの大気放射収支への影響評価

実大気観測では、都市域におけるエアロゾルの光吸収の波長依存性の観測から、有機エアロゾルによる光吸収がエアロゾル全体の光吸収にどの程度の寄与を有するか評価することを目的とした。実大気には、有機エアロゾルだけでなくBC粒子が存在することから、エアロゾルの取り込み口を定期的に加熱して揮発性成分を除去し、BC粒子のみの光吸収特性を同時に計測するなどの工夫により、BC粒子と有機エアロゾルの寄与を分離することを目指した。また、観測を夏季と冬季に実施し、季節による有機エアロゾルの光吸収特性の違いについても明らかにすることを目指した。



図(1)-4 本研究の概要(平成22-23年度の2カ年で実施)

### 3. 研究開発方法

従来、エアロゾルの光吸収測定には、エアロゾルをフィルターに捕集し、透過光強度の時間変化を測定するタイプの計測器(フィルター光吸収法)が用いられており、複数の装置が市販されている。しかし、フィルター光吸収法においては、フィルター繊維上での変質、形状の変化や多重散乱の影響により、特に液体の有機エアロゾルの光吸収や、有機物等と内部混合したBC粒子の光吸収を正確に測定することは困難であった。そこで、本研究では、エアロゾルの光吸収を粒子が浮遊した状態で測定できる2つの新しい手法を採用した。1つ目は、エアロゾルの消散係数を独自に開発したCRDS装置で計測し、一方、散乱係数を市販のネフェロメータで計測することで、その両者の差から光吸収に関する情報を得る方法である。2つ目は、エアロゾルが浮遊した状態で光吸収係数を直接計測できるPASS装置を用いる方法である。

本研究では、まず、多波長CRDS装置の開発および性能評価と、多波長PASS装置の校正方法の確立および性能評価を行い、その後、これらの装置を室内実験や実大気観測に応用した。室内実験では、様々な条件下で生成したSOAの光学特性を詳細に調べるとともに、ディーゼル排ガス中に含まれる有機炭素成分の光吸収特性について詳細に調べた。また、都市域(名古屋市)における実大気観測を、夏季および冬季に実施し、有機エアロゾルによる光吸収がエアロゾルの光吸収全体に及ぼす寄与を評価した。

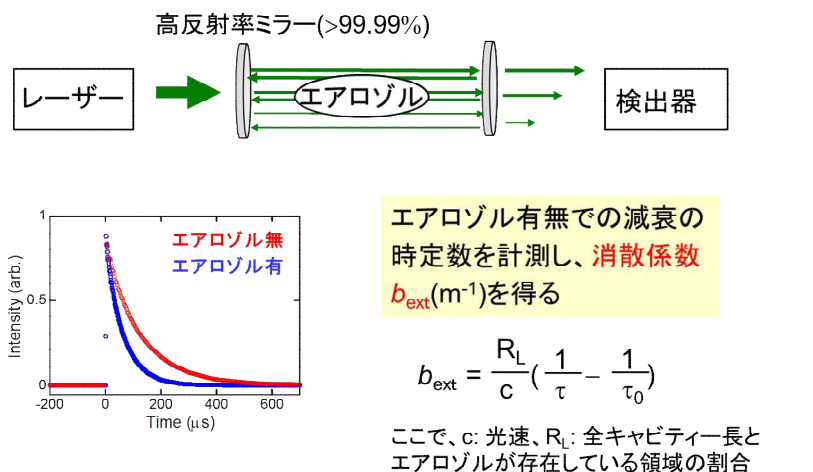
#### (1) キャビティリングダウン分光法を用いた消散係数計測装置の改良および性能評価

エアロゾルの消散係数と散乱係数の差分から光吸収に関する情報を得るためには、消散および散乱係数を精度よく測定することが必要であるが、エアロゾルの散乱と吸収の和である消散を感度よく測定できる市販の装置は存在しなかった。また、SOAが光吸収性を有する場合、その光吸収は短波長で急激に強くなる可能性が高いため、SOAの放射収支への影響を評価するためには、消散や散乱の波長依存性を測定し、吸収係数の波長依存性の情報を得ることが重要となる。そこで本研究では、研究代表者らがこれまでに開発した532 nmの単一波長でエアロゾル消散係数が測定できるCRDS装置<sup>5)</sup>を改良し、355 nmと532 nmの2つの波長で消散係数を計測できる装置を製作した。

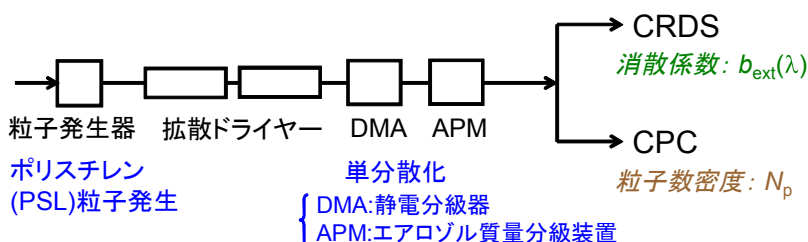
CRDS法では、2枚の高反射率ミラーで構成した光学キャビティ内にレーザー光を閉じ込めることにより、レーザーパルスを50 cm程度の光学キャビティ間を数万回往復させ、数10 kmに及ぶ極めて長い実効光路長を実現する。キャビティ内にエアロゾルが存在すると、エアロゾルによる散乱や吸収により、キャビティからの漏れ出し光の減衰速度が速くなるため、エアロゾルの有無での漏れ出し光の減衰速度の変化から、消散係数を計測できる(図(1)-5)。CRDS法では、減衰速度を測定することでレーザー光強度のふらつきの影響を受けない計測が可能となることから、高い感度とともに、精度、確度の高い計測が可能であるのが特徴である。

本研究では、Nd<sup>3+</sup>:YAGレーザーの第二高調波である532 nmに第三高調波の355 nmを加え、2波長で消散係数を計測できるようにした。532, 355 nmの各波長での反射率が最大となる高反射率ミラーを用いた光学キャビティ(エアロゾル計測セルと一体となっている)および検出系、フローシステムを製作し、1台のYAGレーザーから同時に出力された532 nmと355 nmのレーザー光を、それぞれの光学キャビティに導入した。

球形で屈折率が既知のポリスチレンラテックス(PSL)標準粒子(光吸収を有しない標準粒子)を用いて、製作したCRDS装置の性能評価試験を行った(図(1)-6)。性能評価試験では、サンプル粒子を粒子発生器で発生させ、拡散ドライヤにより乾燥させた後、静電分級器(DMA, TSI社, model 3080)およびエアロゾル質量分析器(APM, Kanomax社, model 3081)を用いて、単一粒径の粒子を取り出した。得られた単分散粒子をCRDS装置および凝縮式粒子計数器(CPC, TSI社, model 3772)に導入し、消散係数( $b_{\text{ext}}$ )と粒子数密度( $N_p$ )を同時に計測した。粒子数密度で規格化した消散係数の測定値のバラつきから、CRDS装置の測定精度を評価した。また、粒子の消散係数は、粒子の幾何学的な断面積と消散効率( $Q_{\text{ext}}$ )、粒子数密度の積で表されることから、CRDSで測定した消散係数とCPCで測定した粒子数密度から消散効率( $Q_{\text{ext}}$ )を計算することができる。そこで、測定で得られた消散効率を、Mie散乱理論による計算値と比較することにより、CRDS装置の確度を評価した。実験は150 - 500 nmの粒径範囲で行った。



図(1)-5 キャビティリングダウン分光(CRDS)法の原理と消散係数の導出方法、 $\tau$ および $\tau_0$ はそれぞれ、エアロゾルの有り無しでの光学キャビティからの漏れ出し光の減衰時定数



- 1) 測定精度:  $b_{\text{ext}}(\lambda)/N_p$ のバラつきから評価
- 2) 確度: CRDSでの測定結果をMie散乱理論による計算値と比較することにより評価

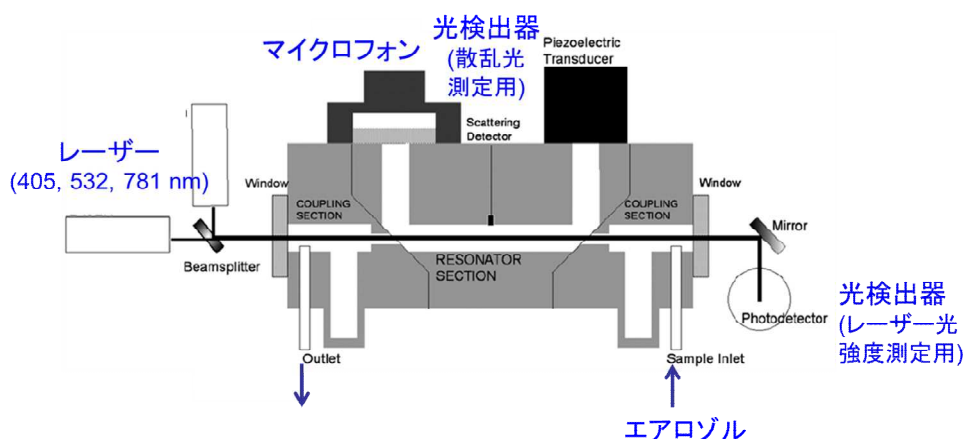
図(1)-6 キャビティリングダウン分光(CRDS)装置の性能評価試験の概略図。DMA: 静電分級器、APM: エアロゾル質量分析器、CPC: 凝縮式粒子計数器

## (2) 光音響分光法による吸収および散乱係数計測装置の性能評価と校正手法の確立

近年、エアロゾルに強度を周期的に変化させたレーザー光を照射し、光吸収により生じた熱により周囲の空気が膨張・収縮して発生する音波を検出することにより、エアロゾルが浮遊した状態で吸収係数を直接計測できる光音響分光法が注目されており、三波長光音響分光装置(PASS-3, DMT社)が市販されている。本装置では、発振波長の異なる3台のレーザーの変調周波数を1500 Hz前後で5 Hz程度ずつずらして発振させ、検出した音は信号から、それぞれの周波数に対応した成分を取り出すことで、3つの異なる波長の吸収係数を同時に測定できる。また、本装置には、測定セルの側面に光検出器が設置されており、405, 532, 781 nmの各波長における吸収係数に加え、散乱係数を同時計測することも可能な設計となっている(図(1)-7)。しかしながら、各波長の散乱及び吸収係数の校正手法が十分確立されていないなどの課題があった。そこで、モデル粒子を用いた室内実験により、PASS装置の性能評価を行った。

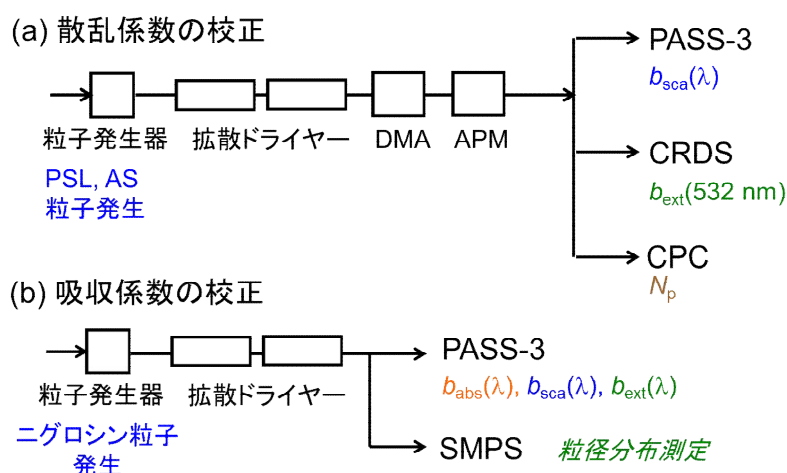
実験では、ニグロシン粒子(球形の黒色粒子)を粒子発生器で発生させ、拡散ドライヤにより乾燥させた後、DMAとAPMを用いて単分散し、PASS装置に導入して吸収・散乱係数を測定すると共に、CPCを用いて粒子数密度を測定した。粒子数密度で規格化した吸収及び散乱係数の測定値のバラつきから、PASS装置の測定精度を見積もった。

また、以下の方法によりPASS装置の吸収および散乱係数の感度校正を行った。まず、粒径選別した硫酸アンモニウム(AS)およびPSL粒子の散乱係数をPASS装置で測定すると共に、CPCで粒子数密度を測定した(図(1)-8(a))。PASS装置で測定した散乱係数とCPCで測定した粒子数密度から見積もった散乱効率を、Mie散乱理論の計算値と比較することにより、PASS装置の散乱係数の感度補正係数( $f_{sca}$ )を得た。次に、粒径選別していない高濃度のニグロシン粒子をPASS装置に導入した(図(1)-8(b))。測定セル出口でのレーザー光強度の粒子有り無しでの変化からランベルト・ベール式から導出した消散係数と、上記で得た散乱の補正係数( $f_{sca}$ )を用いて得た散乱係数との差を、PASS装置で計測された吸収係数と比較することにより、PASS装置の吸収係数の補正係数( $f_{abs}$ )を導出した。また、粒子の粒径分布を走査型移動度粒径測定器(SMPS, TSI, model 3934)を用いて測定した。



図(1)-7 3波長光音響分光装置の概略図

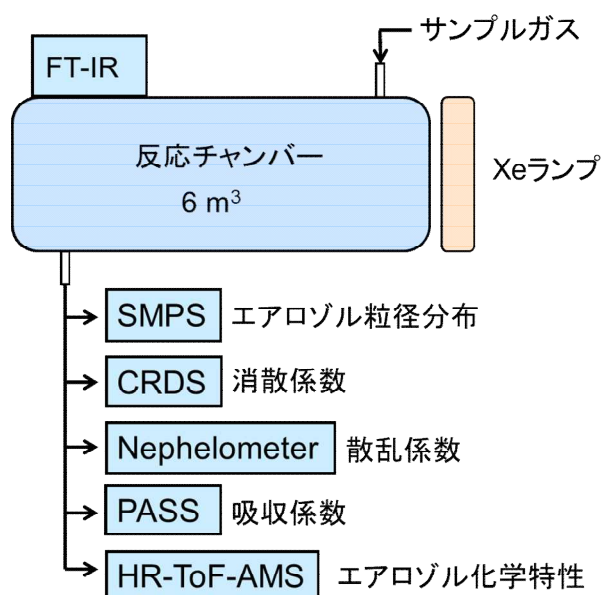




図(1)-8 3波長光音響分光(PASS-3)装置の(a)散乱および(b)吸収係数の感度校正実験システムの概略図。DMA：静電分級器、APM：エアロゾル質量分析器、CPC：凝縮式粒子計数器、SMPS：走査型移動度粒径測定器、PSL：ポリスチレンラテックス、AS：硫酸アンモニウム

### (3) 室内実験による二次有機エアロゾルの光吸収特性の研究

国立環境研究所の光化学スモッグチャンバー(6 m<sup>3</sup>、テフロンコーティングを施したステンレス製)内に反応ガスを導入し、大気化学反応を再現してSOAを生成し、その光学特性について調べた。実験装置の概略図および実験の様子を図(1)-9および図(1)-10に示した。光酸化反応によりSOAを生成する実験においては、キセノンランプ(19 kW)の照射光をパイレックスフィルターに通し、擬似太陽光として使用した。スモッグチャンバー内で生成したSOAを各装置に導入し、エアロゾルの光学特性、粒径分布、および化学特性をリアルタイムに計測した。光学特性については、平成22年度の研究では、消散および散乱係数をそれぞれ、CRDS装置(自作)(355, 532 nm)およびネフェロメータ(TSI社, model 3563)(450, 550, 700 nm)を用いて測定した。平成23年度の研究では、PASS装置(DMT社, PASS-3)を用いて、吸収(405, 532, 781 nm)および散乱係数(405, 781 nm)を測定し、CRDS装置(自作)を用いて消散係数(532 nm)を測定した。粒径分布は、SMPS(TSI, model 3934)を用いて測定した。また、平成23年度の研究では、エアロゾルの化学特性を、高分解能飛行時間型エアロゾル質量分析計(HR-ToF-AMS, Aerodyne社)を用いて測定した。HR-ToF-AMSで得られた質量スペクトルを解析することにより、SOA中の有機窒素酸化物の割合を得た。気相成分(前駆VOC, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)の濃度については、フーリエ変換赤外分光計(FT-IR, Nicolet社, Nexus 670)を用いてモニターした。実験は、室温(298 ± 3 K)、大気圧(1010-1030 hPa)、乾燥([H<sub>2</sub>O] < 1 ppmv)条件下で行った。



図(1)-9 スモッグチャンバー施設を用いたSOAの光吸収特性の実験システムの概略図。SMPS：走査型移動度粒径測定器、CRDS：キャビティリングダウン分光装置、PASS：光音響分光装置、HR-ToF-AMS：高分解能飛行時間型エアロゾル質量分析計、FT-IR：フーリエ変換赤外分光計

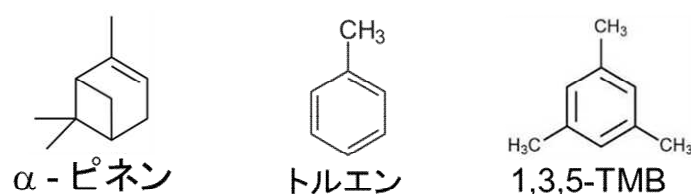


図(1)-10 国立環境研究所におけるSOAの光吸収特性の測定の様子

本研究では、代表的な自然起源および人為起源のSOAの光学特性について調べた。自然起源のSOAとして、植物から放出される代表的なVOCであるアルファピネンのオゾン酸化および光酸化反応で生成するSOAを用いた。また、人為起源のSOAとして、有機溶剤や塗料、軽油等から放出される代表的なVOCであるトルエンの光酸化反応( $\text{NO}_x$ 存在下)で生成するSOAを用いた。

実験に用いた前駆VOCの化学構造式を図(1)-11に示した。また、反応過程および初期濃度条件、光学特性計測に用いたSOAの面積平均直径および重量濃度を表(1)-1に示した。光酸化反応においては、OHラジカルの前駆気体として亜硝酸メチルを用いた。平成22年度の研究では、アルファピ

ネンのオゾン酸化および、トルエンの光酸化反応( $\text{NO}_x$ 存在下)で生成するSOAについて、それぞれ、1つの初期濃度反応条件下で測定を行った(A1, C1)。平成23年度の実験では、H22年度の実験結果を検討し、アルファピネンのオゾン酸化反応で生成するSOAに関しては、初期オゾン濃度を変化させた、2つの条件で測定を行った(A2-3)。また、アルファピネンの光酸化反応で生成するSOAの測定も実施した(B1)。トルエンの光酸化反応で生成するSOAに関しては、平成23年度は、初期 $\text{NO}_x$ 濃度を変化させて、4つの反応条件で測定を行った(C2-5)。また、平成23年度には、前駆VOCの化学構造が光吸収特性に及ぼす影響を評価するために、トルエンのメチル基の2つのメタ位の水素原子がメチル基で置換された構造を持つ1,3,5-トリメチルベンゼン(1,3,5-TMB)の光酸化反応( $\text{NO}_x$ 存在下)で生成するSOAの測定も行った(D1)。



図(1)-11 実験に用いた前駆VOCの化学構造

表(1)-1 実験に用いた反応過程および初期濃度条件、光学特性計測に用いたSOAの面積平均直径および重量濃度

測定番号	反応系	光照射の有無	初期VOC濃度(ppmv)	初期 $\text{NO}_x$ もしくは $\text{O}_3$ 濃度(ppbv)	重量濃度 <sup>a)</sup> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	面積平均直径 <sup>b)</sup> (nm)
A1	$\alpha$ -pinene/ $\text{O}_3$	無	0.10	1930 ( $\text{O}_3$ )	94-141	104-135
A2	$\alpha$ -pinene/ $\text{O}_3$	無	0.10	1090 ( $\text{O}_3$ )	83-123	104-140
A3	$\alpha$ -pinene/ $\text{O}_3$	無	0.10	2570 ( $\text{O}_3$ )	73-116	88-141
B1	$\alpha$ -pinene/OH/ $\text{NO}_x$	有	0.32	180 (NO)	49-171	200-292
C1	Toluene/OH/ $\text{NO}_x$	有	4.0	540 ( $\text{NO}_2$ )	127-216	183-222
C2	Toluene/OH/ $\text{NO}_x$	有	3.9	109 (NO)	31-34	133-149
C3	Toluene/OH/ $\text{NO}_x$	有	3.9	167 (NO)	40-60	119-170
C4	Toluene/OH/ $\text{NO}_x$	有	4.0	289 (NO)	81-113	153-218
C5	Toluene/OH/ $\text{NO}_x$	有	4.0	571 (NO)	119-160	211-270
D1	1,3,5-TMB/OH/ $\text{NO}_x$	有	2.4	571 (NO)	78-117	370-429

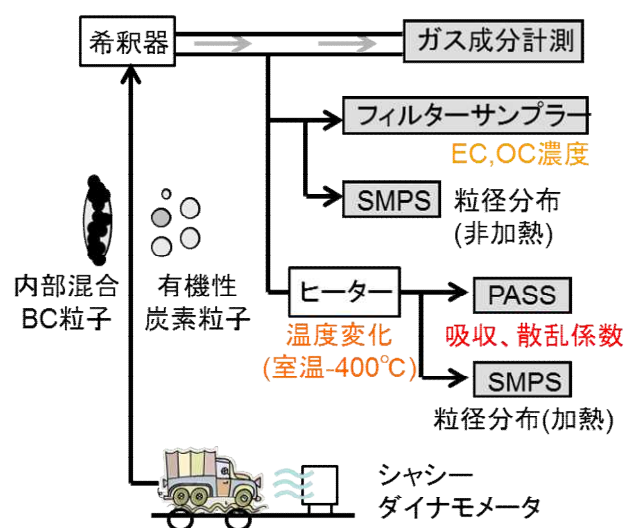
a) 光学特性の解析に使用したSOAの重量濃度の範囲。SOAの密度を $1.4 \text{ g cm}^{-3}$ と仮定して、SMPSで測定した粒径分布データから推定した。

b) 光学特性の解析に使用したSOAの面積平均直径の範囲。SMPSで測定した粒径分布データから得た。

#### (4) 室内実験によるディーゼル排ガス中の有機炭素成分の光吸収特性の研究

ディーゼル車排ガス微粒子(DEP)は、人為活動によるBCの主要な排出源の1つであることが知られているが、DEP中には、黒色の元素状炭素成分(EC)だけでなく有機炭素成分(OC)が含まれている。ECがOCで被覆されると、被覆成分がレンズとして働き光吸収量が増加するなど、その光学特性が変化する可能性がある。しかしながら、排出直後のDEP中のECをOCが被覆することによるレンズ効果について、定量的に調べた例はなかった。また、DEP中に光吸収性を有するOCが存在するか、こういった走行条件の時に、光吸収性を有するOCが排出されるかについては、よくわかっていなかった。そこで、本研究では、PASS装置を用いてDEPの光学特性について調べ、DEP中のOCが、BCを被覆もしくは直接光吸収することにより、DEP全体の光吸収特性に及ぼす影響について調べた。

実験では、交通安全環境研究所のシャシーダイナモ施設でディーゼル車を走行させ、その排気ガスを希釈したうえで各計測装置に導入した(図(1)-12)。実験に使用した車両は、新短期規制(2003年規制)を満たした酸化触媒のみが装着された車両重量4.5 tのディーゼルトラックである。用いた燃料は軽油で、ベンゼンが2 ppm程度、トルエンが60 ppm程度、*o*-キシレンが160 ppm程度、*m*-および*p*-キシレンが67 ppm程度含まれている。実験は、市街地での走行を想定した「過渡走行モード(JE05)」もしくは、車両を一定の速度で走行させる「等速走行モード(アイドリングおよび70 km/h)」で行った。DEPの測定については、計測装置の上流にヒーターを取り付け、様々な温度条件下で、PASS-3装置を用いて3波長(405, 532, 781 nm)における吸収および散乱係数を測定した。また、等速走行モード試験においては、ヒーターの上流および下流において、SMPSを用いた粒径分布の測定を行った。さらに、各走行モードにおいてフィルターサンプリングしたDEP中からOC成分を有機溶媒で抽出し、抽出前後の重量変化からECおよびOCの重量濃度を測定した。



図(1)-12 シャシーダイナモ施設を用いたDEP中の有機炭素成分の光吸収特性の計測システムの概略図(等速走行モード試験時)、PASS：光音響分光装置、SMPS：走査型移動度粒径測定器

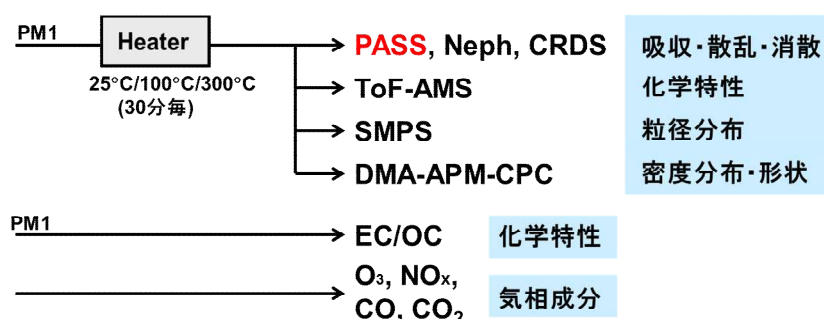


### (5) 実大気観測による有機エアロゾルの光吸収の寄与の推定

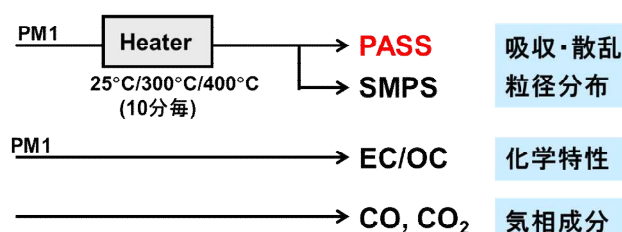
実大気観測ではエアロゾルが浮遊した状態で吸収係数を直接計測できるPASS-3装置を用いてエアロゾル吸収係数の波長依存性を測定し、BCの被覆やブラウンカーボンによる光吸収への寄与の推定を試みた。観測は、夏季(2011年8月14-31日)および冬季(2012年1月6-31日)に、名古屋市内にある名古屋大学東山キャンパスにおいて行った。夏季および冬季に用いた観測システムの概略図をそれぞれ、図(1)-13(a)および(b)に、観測の様子を図(1)-14に示した。観測では、外気を拡散ドライヤにより乾燥させ、サイクロンにより1  $\mu\text{m}$ 以上の粒子を取り除いたうえで、インレット加熱用ヒーターを通過させたあと、各種計測装置に導入した。

夏季の観測においては、ヒーターの温度を30分毎に、25, 100, 300°Cに変化させて測定を行った。具体的には、100および300°Cに加熱したヒーターを2本用意し、ヒーターを通過しない流路を加えた3つの流路のうち、いずれかの流路を通過するように、一定時間ごとにバルブを切り替えて測定を行った。エアロゾルの光学特性をPASS装置、ネフエロメータ、CRDS装置で測定し、粒径分布をSMPS、化学特性をToF-AMS装置、ECおよびOCの重量濃度をEC/OC計(熱分離光学補正法, Sunset Lab.)を用いてそれぞれ測定した。また、粒子の密度分布をDMA(TSI社, model 3081)、APM(Kanomax社, model 3601)、CPC(TSI社, model 3772)を組み合わせたシステムにより計測した。さらに、気相成分(CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>)濃度の測定を行った。冬季の観測においては、ヒーターの温度を10分毎に、25, 300, 400°Cに変化させて測定を行った。光学特性をPASS装置で用いて測定し、粒径分布をSMPS、ECおよびOCの重量濃度をEC/OC計(熱分離光学補正法)を用いて測定した。また、気相成分(CO, CO<sub>2</sub>)濃度の測定も行った。

(a) 2011夏季名古屋観測



(b) 2012冬季名古屋観測



図(1)-13 (a)2011年夏季および(b)2012年冬季に名古屋大学において行った観測システムの概略図。PASS: 光音響分光装置、Neph: ネフエロメータ、CRDS: キャビティリングダウン分光装置、ToF-AMS: 飛行時間型エアロゾル質量分析計、SMPS: 走査型移動度粒径測定器、DMA-APM-CPC: 静電分級器-エアロゾル質量分析器-凝縮式粒子計数器

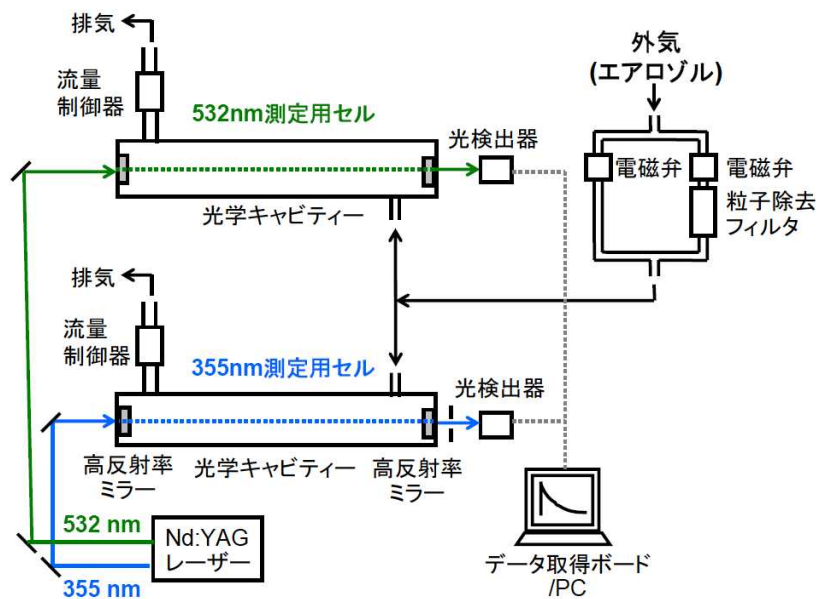


図(1)-14 名古屋大学における観測の様子

#### 4. 結果及び考察

##### (1) キャビティリングダウン分光法を用いた消散係数計測装置の改良および性能評価

本研究では、532, 355 nmの2波長でエアロゾルの消散係数を計測できるCRDS装置を製作した。製作した装置の概略図を図(1)-15に示した。本装置では、サンプルを532, 355 nmそれぞれの光学キャビティに導入し、エアロゾルの有無での漏れ出し光の減衰速度の変化を測定することにより、消散係数( $b_{ext}$ )を計測できるようにした。エアロゾルが無い条件下での測定は、電磁弁を一定時間毎に切り替えて、粒子除去フィルターに通過させた後、測定した。



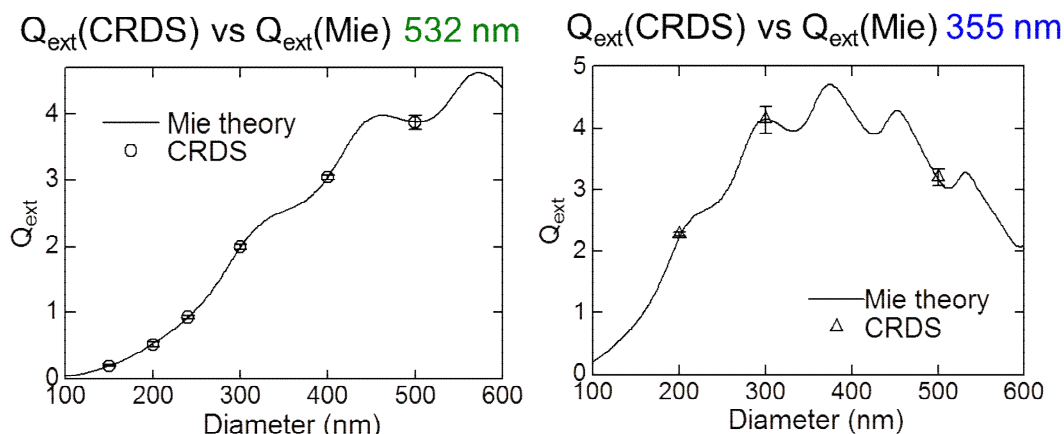
図(1)-15 開発した2波長キャビティリングダウン分光装置の概略図

製作したCRDS装置の最小検出限界は、粒子無しでのリングダウンタイム(532 nm: 45.4  $\mu\text{s}$ 、355 nm: 1.9  $\mu\text{s}$ )とそのバラつき(532 nm: 0.042  $\mu\text{s}$ 、355 nm: 0.0026  $\mu\text{s}$ )から評価することが可能である。その結果、60秒積算条件で、532 nmでは0.08  $\text{Mm}^{-1}$ 、355 nmでは1.3  $\text{Mm}^{-1}$ ( $\text{Mm}^{-1} = 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ )と見積もられ、高感度な測定が可能であることが確認できた。

CRDS装置の測定精度および確度の評価を行うために、単分散のPSL粒子を発生させ、CRDS装置で消散係数を、CPCで粒子数密度の測定を行った。粒子数密度で規格化した消散係数の測定値のバラつきから測定精度を評価したところ、粒子数密度が100個/ $\text{cm}^3$ より大きく、消散係数が装置の検出限界よりも十分大きな環境下において、532, 355 nmともに約2%の精度で消散係数を測定できることが判明した。

次に、CRDSで測定した消散係数とCPCで測定した粒子数密度から得られた消散効率をMie散乱理論による計算値と比較することにより、装置の確度を評価した。532, 355 nmそれぞれの結果を図(1)-16に示した。横軸が粒子直径(nm)、縦軸が消散効率(無次元)である。その結果、実測値とMie散乱理論の計算値は、532 nmでは平均0.4%(最大3%)、355 nmでは平均1.2%(最大3%)の範囲で一致した。このことから、本CRDS装置が97%以上の確度で消散係数を計測できることが確認された。

本性能評価試験により、制作したCRDS装置が室内実験及び実大気観測によるエアロゾル光学特性の評価に十分な性能を有していることが確認された。



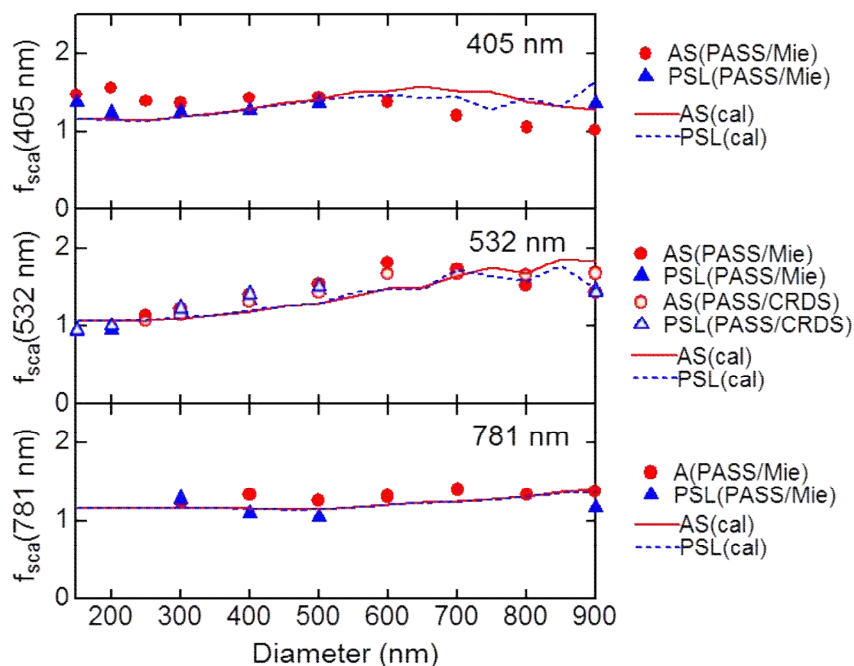
図(1)-16 消散効率の粒径依存性(○: 実測値(532 nm)、△: 実測値(355 nm)、実線: Mie散乱理論による計算値)

## (2) 光音響分光法による吸収および散乱係数計測装置の性能評価と校正手法の確立

単分散のニグロシン粒子をPASS装置に導入して吸収・散乱係数を測定すると共に、CPCを用いて粒子数密度を測定し、粒子数密度で規格化した吸収及び散乱係数の測定値のバラつきから、測定精度を見積もった。その結果、吸収係数の測定精度( $2\sigma$ , 60秒積算)は、吸収係数が $>10 \text{ Mm}^{-1}$ の条件下で、405および781 nmでは10%程度、532 nmでは15%程度であり、散乱係数の測定精度( $2\sigma$ , 60秒積算)は、散乱係数が $>10 \text{ Mm}^{-1}$ の条件下で、全波長で5%程度であると見積もられた。

次に、粒径選別したASおよびPSL粒子の散乱係数をPASS装置で測定すると共に、CPCで粒子数密度を測定し、PASS-3で測定した散乱係数を、Mie散乱理論を用いて粒径および粒子数密度から見

積もった散乱係数と比較し、PASS装置の散乱係数の補正係数( $f_{sca}$ )を得た(図(1)-17)。その結果、PASS装置の補正係数は、特に532 nmで大きな粒径依存性を有することが判明した。観測された粒径依存性の波長による違いの原因として、各レーザー光の偏光方向の違いにより、波長により測定できない極前方散乱の寄与が異なることが考えられ、PASS装置が検出可能な最大散乱角度が18-162°であると仮定すると、観測結果が概ね再現できることがわかった。本研究の結果、特に測定粒子の粒径が300 nm程度よりも大きい場合、測定粒子の粒径を考慮した補正係数を用いる必要があることがわかった。

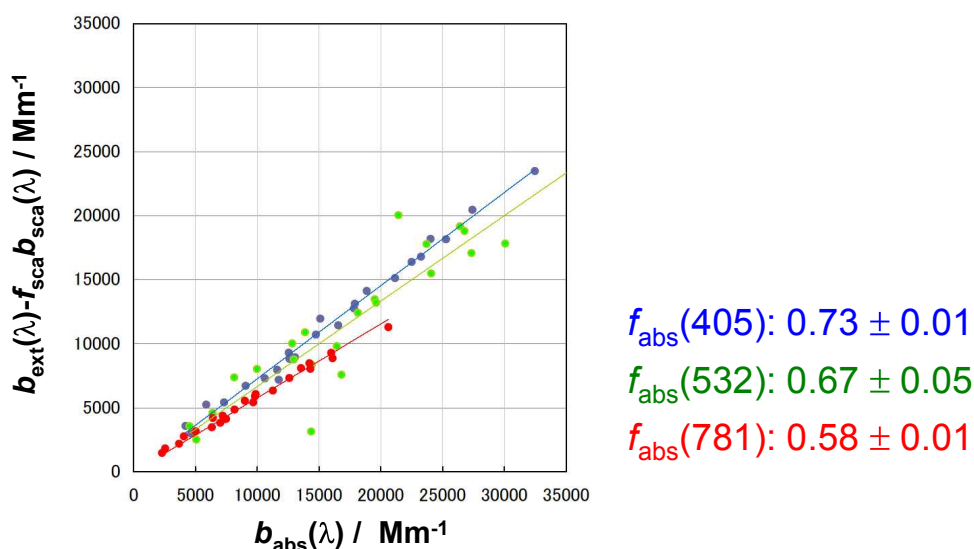


図(1)-17：散乱係数の補正係数の粒径依存性。中塗りは、実測値(PASS装置)/計算値(Mie理論)により、中抜きは、実測値(PASS装置)/実測値(CRDS装置)により導出した。●および○：硫酸アンモニウム(AS)粒子、▲および△：ポリスチレンラテックス(PSL)粒子に対する測定結果、PASS装置が検出可能な最大散乱角度が18-162°であると仮定した場合の理論計算結果を表している。

次に、粒径選別していない高濃度のニグロシン粒子をPASS装置に導入した。測定セル出口でのレーザー光強度の粒子有り無しでの変化からランベルト・ベール則を用いて導出した消散係数と、上記の補正係数を用いて得た散乱係数との差を、PASS装置で得られた吸収係数と比較することにより、吸収係数の補正係数を導出した。図(1)-18に、PASS装置で測定した吸収係数( $b_{abs}$ )(横軸)と消散係数( $b_{ext}$ )と上記で求めた補正係数( $f_{sca}$ )を考慮した散乱係数( $f_{sca} \times b_{sca}$ )の差(縦軸)の相関プロットおよび各波長における吸収係数の補正係数( $f_{abs}$ )を示した。図(1)-18の傾きが吸収係数の補正係数( $f_{abs}$ )に対応する。図(1)-18は、3つの異なる粒径分布(面積平均粒径：153, 170, 190 nm)に対して測定を行ったものをまとめて示しており、粒径分布により吸収係数の補正係数(感度)が変化しないことがわかる。以上の実験により、



PASS装置の散乱および吸収係数の校正が可能であることが確認された。

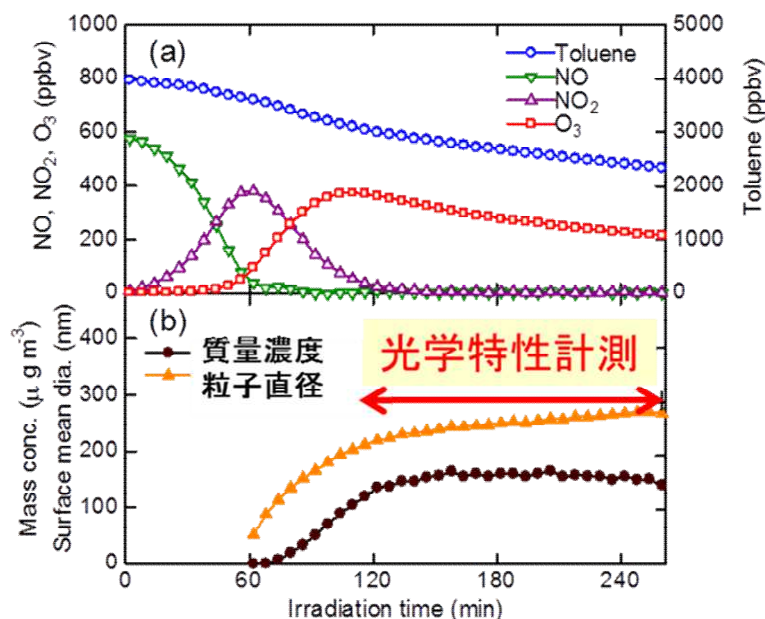


図(1)-18 PASS装置で測定した吸収係数(縦軸)と消散係数と散乱係数の差(横軸)の相関プロット(青：405 nm、緑：532 nm、赤：781 nm)。消散係数は、粒子有り無しでの、PASS装置のレーザー光の強度の減衰から計算した。散乱係数は、粒子の粒径分布を考慮した補正係数( $f_{\text{sca}}$ )を用いて補正した。直線は最小二乗フィッティングの結果を表している。

### (3) 室内実験による二次有機エアロゾルの光吸収特性の研究

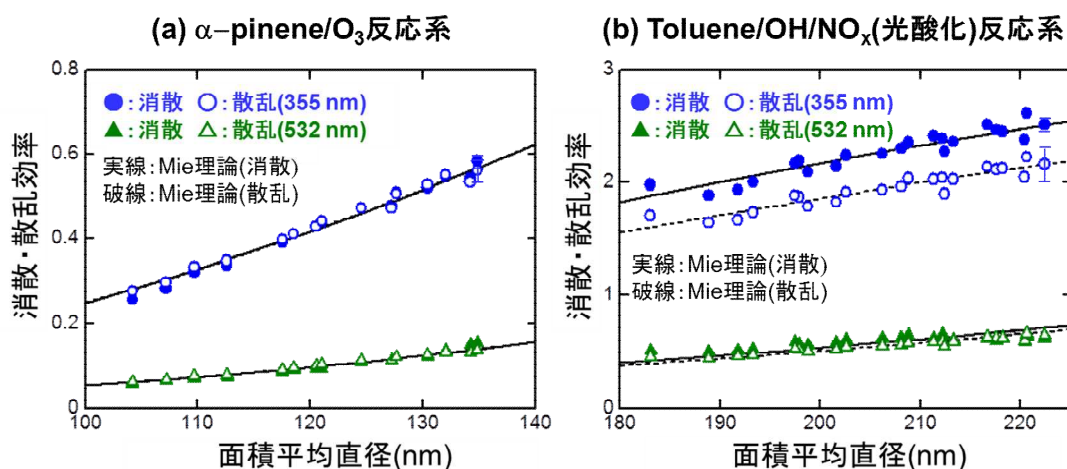
本研究では、スモッグチャンバー内に反応ガスを導入して大気化学反応を再現し、生成したSOAの光学特性について調べた。例として、図(1)-19に、測定番号C5(表(1)-1)の条件下における、トルエン、NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>の各濃度と、生成したSOAの質量濃度および粒子径(面積平均直径)の時間変化を示した。横軸は光照射後の時間である。光照射開始後、VOCおよびNO濃度が減少し、光照射開始から1時間程度経過した後、SOAが生成した。SOAが十分な濃度生成し、光学特性の計測の誤差要因となるNO<sub>2</sub>濃度が十分減少した後、光学特性の計測を実施した。

実験で得られる消散・散乱・吸収係数は、粒子数密度、粒子の幾何学的断面積、および消散・散乱・吸収効率の積で表される。そこで、測定した各係数を、同時に測定した粒径分布から求めた全粒子断面積(1粒子の幾何学的断面積と粒子数密度の積)で除することにより、一粒子あたりの消散・散乱・吸収効率を導出した。実験では、粒子の成長とともに光学特性を計測するため、各効率の粒径依存性が得られることになる。そこで、得られた消散・散乱・吸収効率を面積平均直径に対しプロットした。



図(1)-19 トルエンの光酸化反応(測定番号C5)におけるトルエン(○)、NO(△)、NO<sub>2</sub>(▽)、O<sub>3</sub>(□)および生成したSOAの全質量濃度(●)および面積平均直径(▲)の時間変化

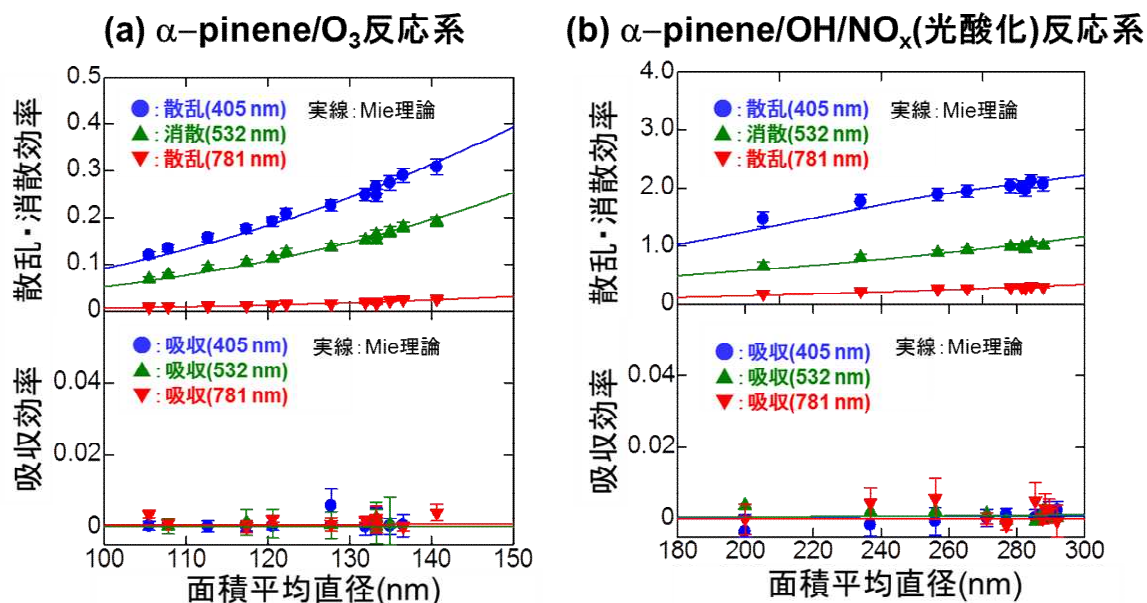
平成22年度に行った研究(測定番号A1およびC1)における消散および散乱効率の測定結果を図(1)-20に示した。その結果、アルファピネンとオゾンとの反応により生成するSOAは、532, 355 nmの両方において、消散効率と散乱効率が誤差範囲内で一致しており、光吸収をほとんど持たないことがわかった((1)-図20(a))。一方、NO<sub>x</sub>存在下でのトルエンの光酸化反応で生成するSOAは、355 nmにおいて、消散効率が散乱効率に比べて有意に大きく、光吸収性を有することが判明した((1)-図20(b))。しかしながら、平成22年度の研究においては、アルファピネンから生成するSOAでも、NO<sub>x</sub>存在下での光酸化反応で生成するSOAについては、光吸収性を有する可能性が残されていた。また、トルエンの光酸化反応で生成するSOAについても、355 nmより長波長側での光吸収の有無や、NO<sub>x</sub>の存在量などSOAの生成条件による光吸収特性の変化などについては、未解明であった。



図(1)-20 (a)アルファピネンのオゾン酸化(測定番号A1)および(b)トルエンの光酸化反応(NO<sub>x</sub>存在下)(測定番号C1)で生成したSOAの消散、散乱、および吸収効率の粒径依存性

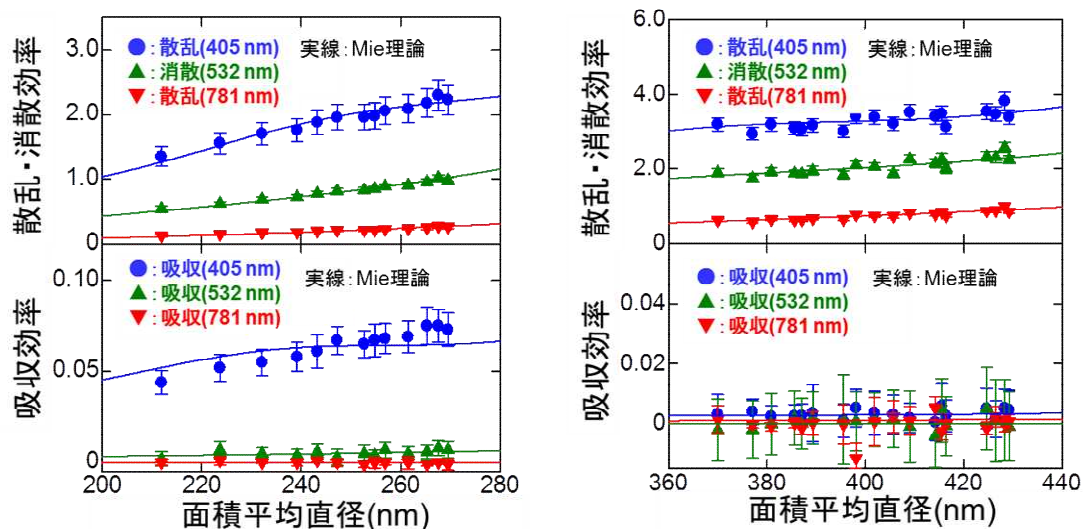
そこで平成23年度には、光吸収を直接計測することで、光吸収が小さな条件下においても、精度の高い測定が可能である三波長PASS装置を用いて、様々なSOAについて波長405, 532, 781 nmにおける光学特性について詳細に調べた。植物起源のSOAに関しては、アルファピネンのオゾン酸化反応で生成するSOAに加えて、アルファピネンの光酸化反応( $\text{NO}_x$ 存在下)で生成するSOAの光学特性についても調べた。一方、人為起源SOAに関しては、トルエンの光酸化反応で生成するSOAについて、反応に用いる初期 $\text{NO}_x$ 濃度を変化させ、生成したSOAの光吸収特性がどのように変化するか調べた。さらに、前駆VOCの分子構造の違いによる光吸収特性への影響を調べるため、1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応( $\text{NO}_x$ 存在下)で生成するSOAの光学特性についても調べた。

平成23年度の研究における、アルファピネンのオゾン酸化および光酸化反応で生成するSOAの消散・散乱・吸収効率の粒径依存性を図(1)-21(a)および(b)に示した。その結果、アルファピネンのオゾン酸化および光酸化反応で生成したSOAはどちらも、405, 532, 781 nmの全波長で光吸収がないことが判明した。



図(1)-21 (a)アルファピネンのオゾン酸化(測定番号A2)および(b)アルファピネンの光酸化反応(測定番号B1)で生成したSOAの消散、散乱、および吸収効率の粒径依存性

次に、人為起源SOAについて、図(1)-22(a)および(b)に、トルエンおよび1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応で生成したSOAの消散、散乱、および吸収効率の粒径依存性を示した。その結果、トルエンの光酸化反応で生成したSOAについては、平成22年度の実験で光吸収が確認された波長355 nmに加えて、405 および532 nmでも光吸収性を有することが判明した。一方で、1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応で生成したSOAについては、どの波長においても光吸収がないことがわかった。

(a) Toluene/OH/NO<sub>x</sub>(光酸化)反応系 (b) 1,3,5-TMB/OH/NO<sub>x</sub>(光酸化)反応系

図(1)-22 (a)トルエンの光酸化反応(測定番号C5)および(b)1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応(測定番号D1)で生成したSOAの消散、散乱、および吸収効率の粒径依存性

これらの実験データをMie散乱理論の計算値が最もよく再現するように、SOAの複素屈折率を決定した。複素屈折率は、 $m = n - ki$ という形で表され、虚部 $k$ が光吸収に対応する。まず、本手法により複素屈折率が正しく導出できることを確認するために、多分散の硫酸アンモニウム粒子(屈折率が既知の非光吸収性粒子)を発生させて、その屈折率を決定した。その結果、得られた屈折率は、文献値と誤差範囲内で一致することが確認できた。そこで、同様の手法を用いて、SOAの複素屈折率を決定し、得られた複素屈折率を表(1)-2および表(1)-3にまとめて示した。計算においては、複素屈折率の実部および虚部が正の値を持つとした。

表(1)-2 平成22年度の研究で得られたSOAの複素屈折率

測定番号	複素屈折率 ( $m = n - ki$ )			
	355 nm		532 nm	
	$n$	$k (\times 1000)$	$n$	$k (\times 1000)$
A1	1.458 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.016</sub>	0 <sup>+21</sup> <sub>-0</sub>	1.411 <sup>+0.040</sup> <sub>-0.040</sub>	0 <sup>+25</sup> <sub>-0</sub>
C1	1.632 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.016</sub>	47 <sup>+41</sup> <sub>-36</sub>	1.483 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.016</sub>	7 <sup>+30</sup> <sub>-7</sub>



表(1)-3 平成23年度の研究で得られたSOAの複素屈折率

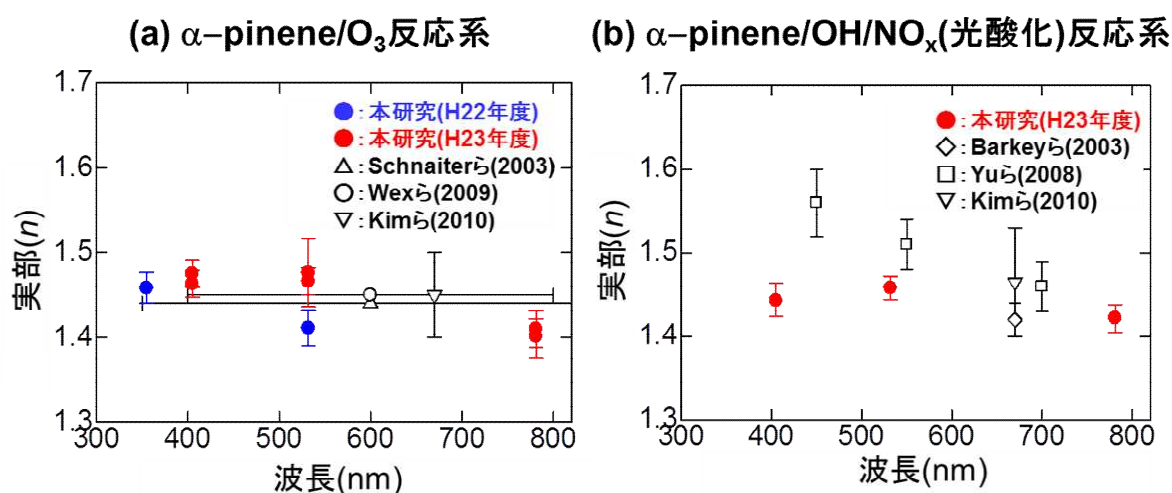
測定番号	複素屈折率 ( $m = n - ki$ )					
	405 nm		532 nm		781 nm	
	$n$	$k (\times 1000)$	$n$	$k (\times 1000)$	$n$	$k (\times 1000)$
A2	1.475 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.016</sub>	0 <sup>+0.5</sup> <sub>-0</sub>	1.476 <sup>+0.040</sup> <sub>-0.040</sub>	0 <sup>+1.8</sup> <sub>-0</sub>	1.410 <sup>+0.021</sup> <sub>-0.022</sub>	0.8 <sup>+2.0</sup> <sub>-0.8</sub>
A3	1.463 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.016</sub>	0 <sup>+0.6</sup> <sub>-0</sub>	1.466 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.016</sub>	0 <sup>+1.7</sup> <sub>-0</sub>	1.401 <sup>+0.021</sup> <sub>-0.025</sub>	0.5 <sup>+1.2</sup> <sub>-0.5</sub>
B1	1.443 <sup>+0.021</sup> <sub>-0.019</sub>	0.1 <sup>+0.2</sup> <sub>-0.1</sub>	1.458 <sup>+0.014</sup> <sub>-0.014</sub>	0.2 <sup>+1.1</sup> <sub>-0.2</sub>	1.422 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.017</sub>	0 <sup>+1.6</sup> <sub>-0</sub>
C2	1.449 <sup>+0.026</sup> <sub>-0.025</sub>	1.8 <sup>+1.3</sup> <sub>-1.3</sub>	1.431 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.017</sub>	0 <sup>+2.3</sup> <sub>-0</sub>	1.389 <sup>+0.049</sup> <sub>-0.054</sub>	0 <sup>+1.5</sup> <sub>-0</sub>
C3	1.467 <sup>+0.026</sup> <sub>-0.027</sub>	3.0 <sup>+1.0</sup> <sub>-1.0</sub>	1.457 <sup>+0.015</sup> <sub>-0.016</sub>	0.4 <sup>+1.5</sup> <sub>-0.4</sub>	1.403 <sup>+0.032</sup> <sub>-0.034</sub>	0 <sup>+1.6</sup> <sub>-0</sub>
C4	1.468 <sup>+0.025</sup> <sub>-0.026</sub>	3.6 <sup>+0.7</sup> <sub>-0.7</sub>	1.447 <sup>+0.014</sup> <sub>-0.017</sub>	0.3 <sup>+0.9</sup> <sub>-0.3</sub>	1.387 <sup>+0.024</sup> <sub>-0.025</sub>	0 <sup>+0.6</sup> <sub>-0</sub>
C5	1.567 <sup>+0.035</sup> <sub>-0.034</sub>	7.2 <sup>+1.0</sup> <sub>-1.0</sub>	1.498 <sup>+0.015</sup> <sub>-0.014</sub>	1.0 <sup>+0.7</sup> <sub>-0.8</sub>	1.452 <sup>+0.027</sup> <sub>-0.025</sub>	0 <sup>+0.6</sup> <sub>-0</sub>
D1	1.485 <sup>+0.025</sup> <sub>-0.024</sub>	0.2 <sup>+0.4</sup> <sub>-0.2</sub>	1.459 <sup>+0.016</sup> <sub>-0.017</sub>	0 <sup>+1.0</sup> <sub>-0</sub>	1.423 <sup>+0.015</sup> <sub>-0.016</sub>	0.2 <sup>+0.7</sup> <sub>-0.2</sub>

得られたデータを合わせ、SOAの複素屈折率の波長依存性に関する考察を行った。アルファピネンのオゾン酸化および光酸化反応により生成したSOAの複素屈折率の実部( $n$ )の波長依存性を過去の報告値とともに、図(1)-23(a)および(b)に示した。本研究では、どちらの反応系で生成したSOAについても、 $n$ 値は1.4-1.5の間であり、波長依存性がほぼないか、短波長でわずかに大きくなるという結果を得た。また、初期オゾン濃度の違い(A2とA3)による $n$ 値の有意な違いは見られなかった。同時にToF-AMSで観測したSOA中の酸素原子/炭素原子(O/C)比は、 $0.434 \pm 0.004$  (A2) および $0.449 \pm 0.005$  (A3)であり、初期オゾン濃度の違いによるO/C比の変化は小さかった。そのため、SOA中の化学成分の組成の違いが小さかったことが、 $n$ 値の有意な違いを生じなかった原因であると考えられる。

アルファピネンのオゾン酸化で生成するSOAについては、本研究の開始までに、Schnaiterら<sup>6)</sup>およびWexら<sup>7)</sup>により、可視域全体における屈折率の実部が報告されているのみであった。本研究では、アルファピネンのオゾン酸化で生成するSOAの複素屈折率の実部の波長依存性を測定することに初めて成功した。本研究の結果、アルファピネンのオゾン酸化で生成するSOAの複素屈折率の実部の波長依存性は小さく、短波長になるに従い、わずかながら増加する傾向が見られた。一方、アルファピネンの光酸化で生成したSOAについては、本研究の開始までに、Barkeyら<sup>8)</sup>が波長670 nm、Yuら<sup>9)</sup>が波長450, 550, 700 nmにおける複素屈折率の実部を報告していた。本研究の結果、アルファピネンのオゾン酸化で生成するSOAと同様に、複素屈折率の実部の波長依存性は小さいことが判明し、短波長領域において、Yuら<sup>9)</sup>の報告値に比べて小さい結果となった。Yuら<sup>9)</sup>が報告している大きな波長依存性は、報告されている様々な非光吸収性有機物(純物質)の複素屈折率の実部の波長依存性に比べて5-10倍程度大きく、彼らの結果は、短波長で $n$ 値を過大評価している可能性が示唆された。また、本研究の結果は、最近Kimら<sup>10)</sup>により報告されたアルファピネンのオゾン酸化および光酸化により生成するSOAの波長670 nmにおける複素屈折率の実部と誤差範囲内

で一致した。さらに、本研究で、これらのSOAの複素屈折率の虚数部を初めて測定し、アルファピネンのオゾン酸化および光酸化により生成するSOAが有意な光吸収性を有しないことを明らかにした。

アルファピネンのオゾン酸化や $\text{NO}_x$ 存在下での光酸化反応で生成するSOA中には、カルボン酸やアルデヒド、エステル、有機過氧化物、オリゴマー、脂肪族有機窒素化合物などが含まれることが報告されている<sup>11-13</sup>。本研究でアルファピネンのオゾン酸化および光酸化反応により生成するSOAは光吸収性を有しないことが判明したことから、これらのSOA中のオリゴマーなどの高分子量成分や脂肪族有機窒素化合物は、本研究の実験条件下においては、十分な光吸収性を有しないことが示唆された。

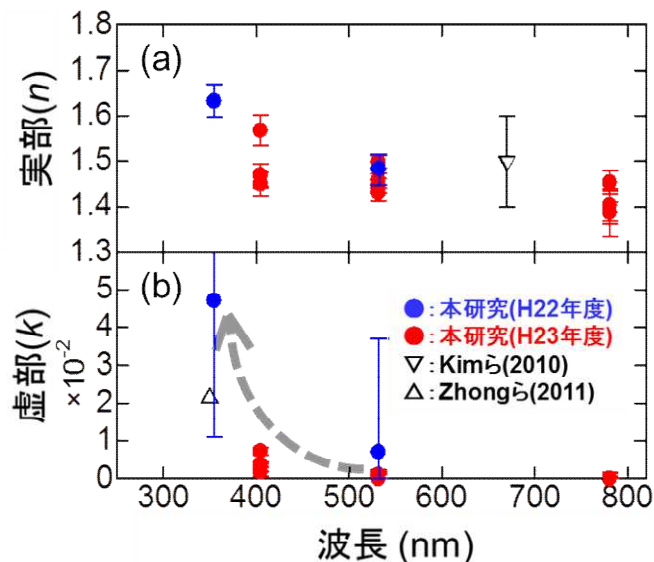


図(1)-23 (a)アルファピネンのオゾン酸化および(b)アルファピネンの光酸化反応で生成したSOAの複素屈折率の実部の波長依存性

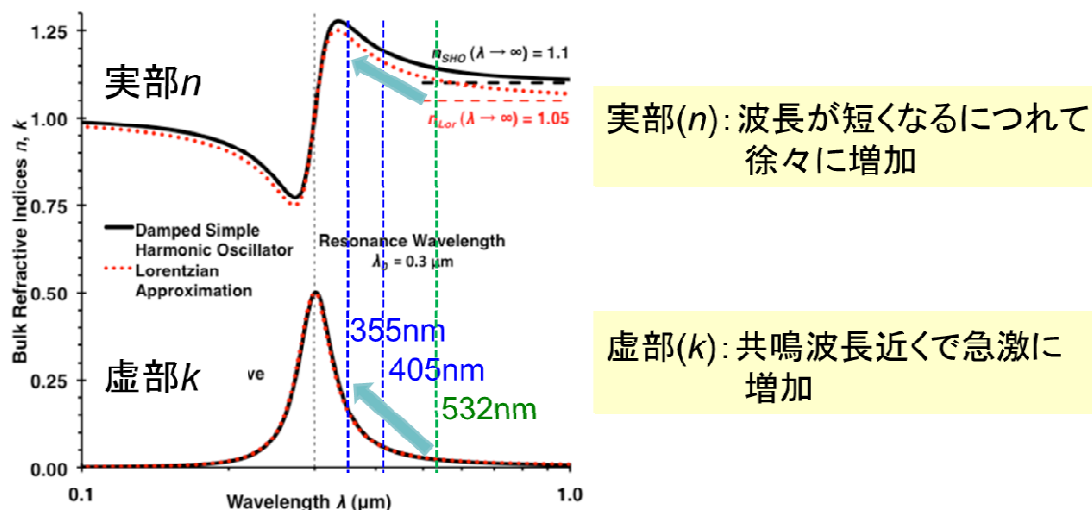
トルエンの光酸化反応により生成したSOAの複素屈折率の実部および虚部の波長依存性を、本研究以外の報告値とともに、図(1)-24に示した。トルエンの光酸化反応で生成したSOAについては、平成22年度の研究により、355 nmで有意な $k$ 値を持つことを初めて見出し、その成果は世界に先駆けて、*J. Geophys. Res.*誌(Nakayama *et al.*, 2010)<sup>14</sup>に発表した(図(1)-24の青丸)。その後、Zhongら<sup>15</sup>が、粒子が浮遊した状態での直接計測の結果ではないものの、サンプリングしたSOAの紫外可視吸収測定を行い350 nmにおける複素屈折率の虚部( $k$ 値)を報告している(図(1)-24(b)の $\Delta$ )。

平成23年度の研究により、405, 532, 781 nmにおいても、複素屈折率を決定することに成功したことから(図(1)-24の赤丸)、平成22年度の結果やZhongら<sup>15</sup>の報告値と合わせて、波長依存性に関する議論を行うことが可能となった。その結果、405 nm以下の短波長で $k$ 値が急激に大きくなり、光吸収が増加することがわかった。一方、複素屈折率の実部については、短波長になるにつれて徐々に増加することが分かった。複素屈折率の実部は理論的に、物質の誘電率が主に寄与しているが、光吸収に対応する電気伝導度も寄与を持つ<sup>16</sup>。光吸収における共鳴波長(中心波長)が、観測している波長域に比べて短波長側(例えば300 nmなど)にある場合、虚部( $k$ 値)は共鳴波長に長波長側から近づくにつれて急激に増加するのに対し、実部( $n$ 値)は共鳴波長に長波長側から近づくにつれて

徐々に増加すると考えられる<sup>16)</sup>。本研究で得られた $n$ 値や $k$ 値の波長依存性は、観測波長範囲に比べて短波長側に光吸収の共鳴波長が存在すると考えると、理論的に予想される結果と整合的である。また、最近Kimら<sup>10)</sup>により波長670 nmにおける複素屈折率の実部(図(1)-24(a)の▽)が報告されたが、本研究で得られた532および781 nmの複素屈折率の実部は、彼らの報告値と誤差範囲内で一致した。

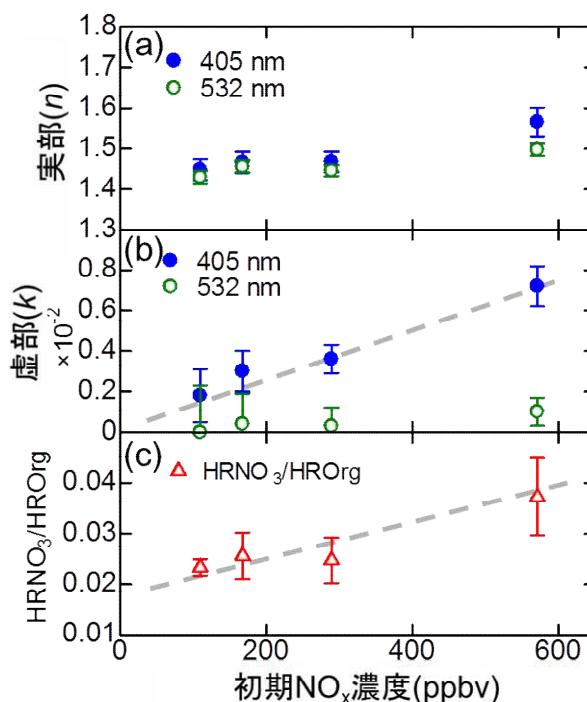


図(1)-24 トルエンの光酸化反応で生成したSOAの複素屈折率の(a)実部および(b)虚部の波長依存性



図(1)-25 光吸収のピーク波長(共鳴波長)が300 nmであると仮定した場合の複素屈折率の波長依存性の概念図(Moosmullerら<sup>16)</sup>より)。共鳴波長よりも十分長波長側の領域においては、複素屈折率の実部は波長が短くなるにつれて徐々に増加する(正常分散)。一方、複素屈折率の虚部は、共鳴波長近くで、波長が短くなるにつれて急激に増加することがわかる。

図(1)-26(a)および(b)に、トルエン光酸化反応で生成するSOAの複素屈折率の実部および虚部の初期 $\text{NO}_x$ 濃度依存性を示した。また、同時に行ったAMSによる測定から得られたSOA中の硝酸塩( $\text{HRNO}_3$ )の全有機物( $\text{HROrg}$ )に対する割合を図(1)-26(c)に示した。SOA中の有機窒素化合物の割合が増加すると、 $\text{HRNO}_3/\text{HROrg}$ 比が増加することが知られていることから、初期 $\text{NO}_x$ 濃度が増加すると、有機窒素化合物の割合が増加するとともに、SOAの光吸収が増加することがわかった。



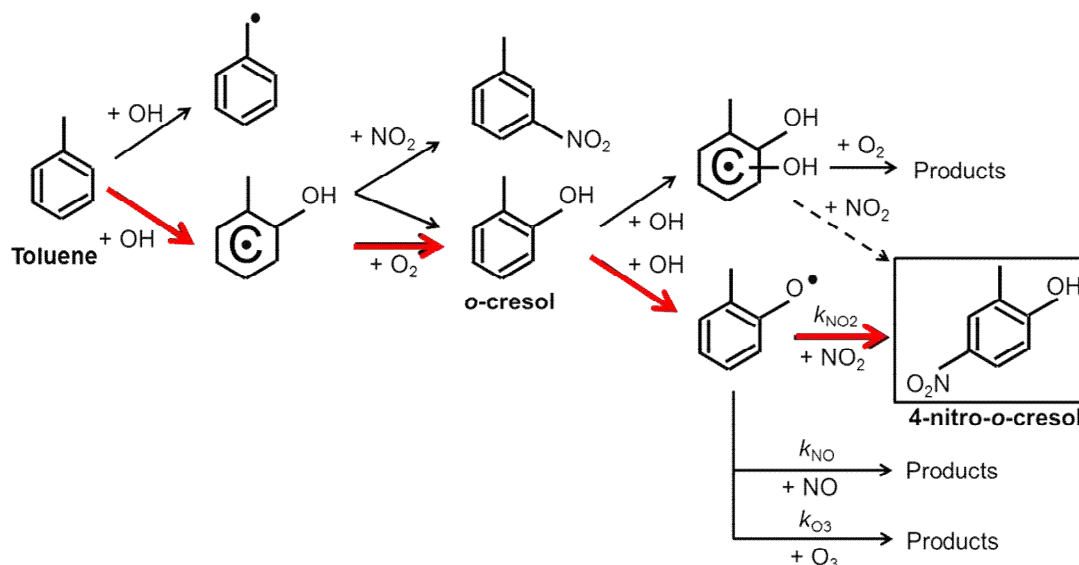
図(1)-26 トルエンの光酸化反応で生成したSOAの複素屈折率の(a)実部および(b)虚部、および(c)SOA中の硝酸塩( $\text{HRNO}_3$ )の全有機物( $\text{HROrg}$ )に対する割合の初期 $\text{NO}_x$ 濃度依存性

本研究で測定されたトルエンの光酸化反応で生成したSOAの光吸収特性と化学成分との関係について考察した。トルエン/ $\text{OH}/\text{NO}_x$ 反応系で生成するSOAには、カルボン酸やアルデヒド、オリゴマーに加え、ニトロフェノール類などのニトロ芳香族化合物が含まれることが知られている<sup>17,18)</sup>。溶液中での光吸収測定において、ニトロフェノール類はフェノール類に比べて、より長波長で光吸収性を有し、350 nm付近を極大とする強い吸収を有することが知られていることから、ニトロフェノール類による光吸収が、観測されたSOAの光吸収の要因として考えられる。

図(1)-27に、トルエンの光酸化反応で生成するSOAから検出されている代表的なニトロフェノール類である4-ニトロ-*o*-クレゾールについて、考えられる生成過程を示した。まず、トルエンと $\text{OH}$ との反応で生成したトルエン $\text{OH}$ 付加体が、 $\text{O}_2$ と反応し、クレゾール類(*o*-, *m*-, *p*-クレゾール)が生成すると考えられる。このうち最も収率の高いと考えられている*o*-クレゾールが、 $\text{OH}$ と反応し、 $\text{H}$ 原子が引き抜かれることで、フェノキシラジカルを生成し、フェノキシラジカルと $\text{NO}_2$ との反応により、4-ニトロ-*o*-クレゾールが生成すると考えられる。ここで、フェノキシラジカルは、 $\text{NO}_2$ だけでなく $\text{NO}$ や $\text{O}_3$ とも反応することが知られている。今回の実験条件では、 $\text{NO}$ の濃度は小さいため、フェノキシラジカルと $\text{NO}_2$ および $\text{O}_3$ との競争反応が、ニトロフェノール類の生成収率やSOA

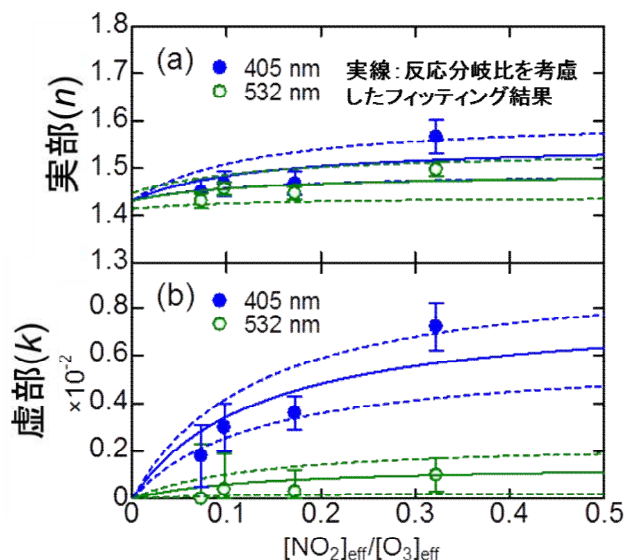


の光吸収特性を決めていると予想される。



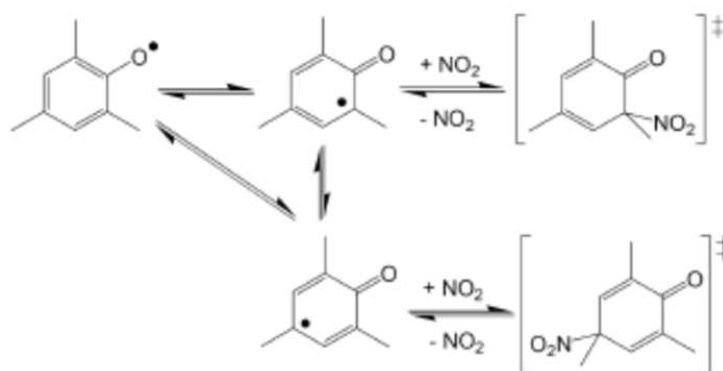
図(1)-27 トルエンの光酸化反応で生成する4-ニトロ-*o*-クレゾールの生成過程。赤色矢印は、考えられる主要な生成過程を示している。

図(1)-28に、本研究におけるSOA生成時のNO<sub>2</sub>およびO<sub>3</sub>の有効濃度の比と、得られた複素屈折率の関係を示した。初期NO<sub>x</sub>濃度が大きくなると、NO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>の濃度比も大きくなるため、光吸収が大きくなったと考えられる。図(1)-28の実線はフェノキシラジカルとNO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>との反応分岐比を考慮したフィッティング結果であり、ここで得られたNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>の濃度比と複素屈折率の関係式を用いて、後述の質量吸収断面積の推定を行った。



図(1)-28 SOA生成時のNO<sub>2</sub>およびO<sub>3</sub>の有効濃度の比と複素屈折率の(a)実部および(b)虚部の関係。実線および破線は、フェノキシラジカルとNO<sub>2</sub>, NO, O<sub>3</sub>との反応分岐比を考慮したフィッティング結果の最尤値および最大/最小値である。NO<sub>2</sub>およびO<sub>3</sub>の有効濃度は、SOAの生成量で重みづけしたNO<sub>2</sub>およびO<sub>3</sub>の加重平均濃度から得た。

一方、1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応においても、同様の反応過程により、フェノキシラジカルが生成すると考えられる。図(1)-29に、Satoら<sup>19)</sup>により最近報告された1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応で生成するフェノキシラジカルの後続反応を示した。1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応で生成するフェノキシラジカルの共鳴構造体は、ラジカル中心にメチル基がついているため、メチル基による立体障害のためNO<sub>2</sub>が付加しにくいと考えられ、またNO<sub>2</sub>が付加した場合も、NO<sub>2</sub>が付加した炭素原子に水素原子がないため、水素原子が移動して、ニトロフェノール類を生成する異性化反応は起こらないと考えられる。そのため、ニトロフェノールの生成が抑制され、1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応により生成したSOAには光吸収性が見られなかったと考えられる。

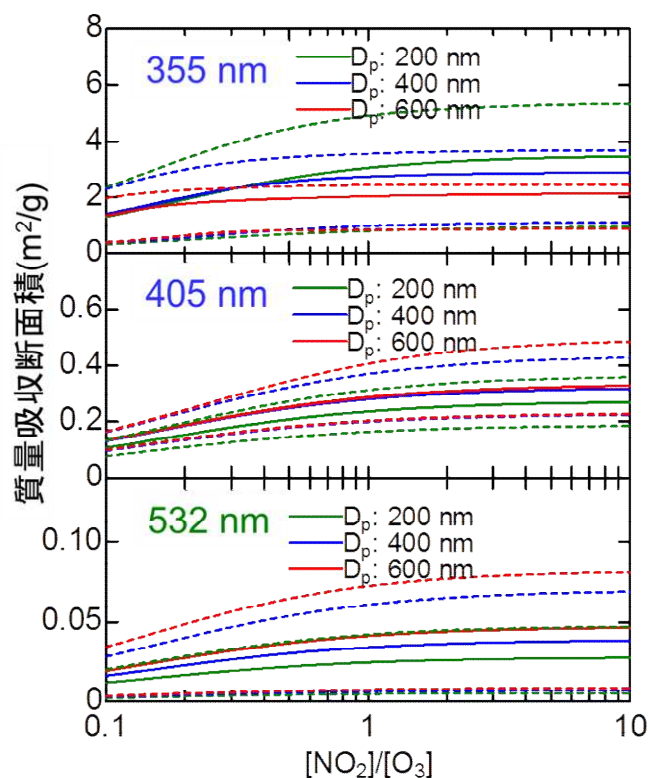


図(1)-29 1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応で生成したフェノキシラジカルとNO<sub>2</sub>の反応 (Satoら<sup>19)</sup>より)

ToF-AMSにより計測された1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応で生成したSOA中の有機窒素化合物の割合は、 $0.019 \pm 0.001$ であり、トルエンの光酸化反応に比べて小さいながら、無視できない収率で有機窒素化合物が生成すると考えられる。しかしながら、アルキルナイトレートやペルオキシナイトレートなど、芳香族を含まないニトロ有機化合物や、芳香族を含んでもフェニル基を含まないものなど、計測波長域で光吸収を持たない有機窒素化合物が主に生成すると考えられる。一方、人為起源により大気中に放出される芳香族炭化水素の大部分については、その光酸化反応で生成するフェノキシラジカルの共鳴構造体には、メチル基のないラジカル中心が少なくとも1つは存在し、ニトロフェノール類が生成すると考えられるため、多くの人為起源SOAが光吸収性を有すると予想される。尚、平成23年度に得られたトルエンおよび1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化反応で生成したSOAの光学特性に関する研究成果は、現在*Atmos. Chem. Phys. Discuss.*誌(Nakayama et al. 2012)<sup>20)</sup>に掲載されている。

本研究で得られたトルエンSOAの複素屈折率を用いて、人為起源SOAの光吸収の放射収支への寄与を推定した。図(1)-28で得たNO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>の濃度比と複素屈折率の関係式を用いて、直径200, 400, 600 nmのSOAについて、SOAの単位質量あたりの光吸収量を表す質量吸収断面積を見積もった。図(1)-30に、大気中の一般的なNO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>比(=0.1-10)における、波長355, 405, 532nmの質量吸収断面積を示した。その結果、人為起源SOAの質量吸収断面積は、355 nmでは0.3-5.3 m<sup>2</sup>/g、405 nmでは

0.08-0.48  $\text{m}^2/\text{g}$ 、532 nmでは $<0.08 \text{ m}^2/\text{g}$ と見積もられ、それぞれ、ブラックカーボン粒子の3-45%程度、1-5%程度、1%以下と推定された。このことから、人為起源SOAの存在量が、BCに比べて大きな環境下では、400 nm程度より短波長において、人為起源SOAの光吸収が寄与を持ちうることが示唆された。



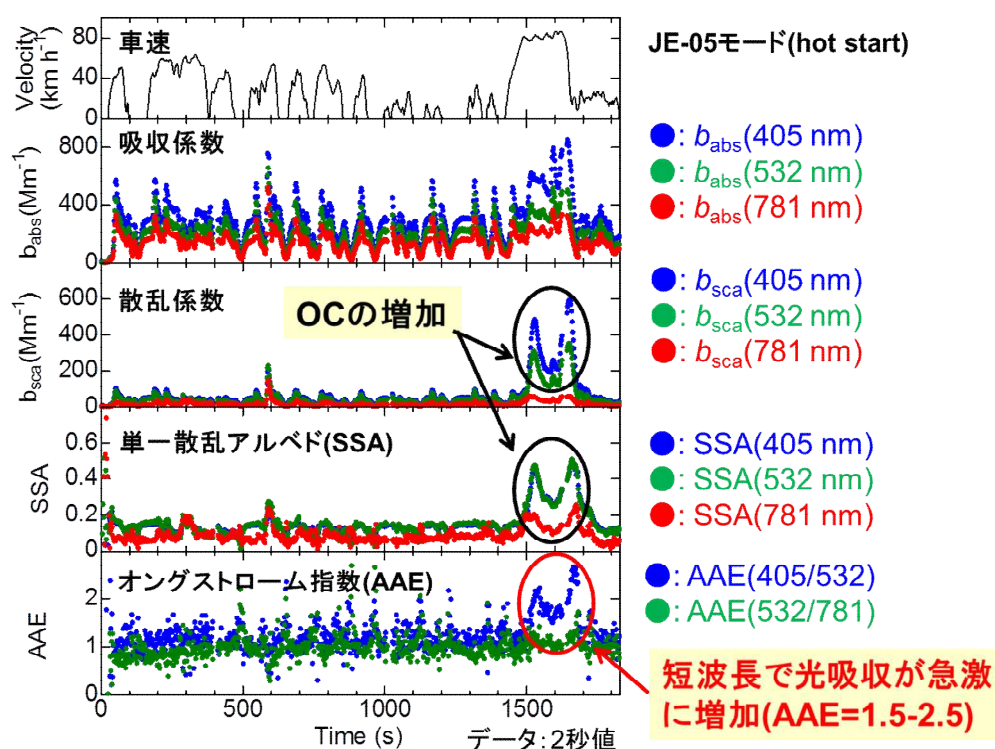
図(1)-30 トルエンの光酸化反応により生成した直径200, 400, 600 nmのSOAの質量吸収断面積の $\text{NO}_2/\text{O}_3$ 濃度比依存性（実線は最尤値、破線は最大/最小値）

#### (4) 室内実験によるディーゼル排ガス中の有機炭素成分の光吸収特性の研究

市街地でのディーゼル車の走行を想定した「過渡走行モード(JE05)」の実験では、DEPの取り込みインレットのヒーターの温度を、室温(18°C)、100°C、300°Cのそれぞれの温度に固定し、測定を行った。図(1)-31に、室温条件下で測定した場合の、DEPの吸収および散乱係数、単一散乱アルベド(SSA)、光吸収のオングストローム指数(AAE)および車速の時間変化を示した。

本研究では、2秒という非常に高い時間分解で、車両の加速、減速に伴い、吸収および散乱係数が変動する様子をリアルタイムにとらえることに成功した。吸収係数については、概ね車速の変化に対応して増減している様子が見られた。一方、散乱係数については、走行開始から1500から1700秒後程度の高速走行時前後にそれ以外の時間単位比べて一桁程度大きな値が観測された。特に加速および減速時に概ね対応して、散乱係数が増加した。SSAは、全消散中の散乱の割合を表したもので、例えば、光吸収性を持たない粒子のみが存在する場合は1に、入射光のうち光散乱と光吸収の割合が同じ場合は0.5となる。走行開始から1500から1700秒後を除き、DEPのSSAは概ね0.1程度であり、吸収が全消散の9割程度を占めた(図(1)-31の上から4段目)。このため、粒径の比較的

小さなBC(EC)粒子がDEP全体の光学特性を決定していると考えられる。走行開始から1500から1700秒後は、散乱係数が非常に大きくなり、SSA(散乱の割合)も405および532 nmで0.3-0.5程度と大きくなったことから、OCの排出が増加したと考えられる。AAEは、光吸収の波長依存性を表すもので、被覆のないBC粒子の場合には、概ね1程度となることが知られている<sup>21)</sup>。一方、光吸収性有機炭素成分の場合、短波長で光吸収が急激に大きくなることから、AAEは大きくなると考えられる。本研究で得られたAAEは、概ね1程度であったが、走行開始から1500から1700秒後程度の高速度走行時前後には、405 - 532 nm間のAAEが1.5-2.5と大きな値となり、波長405 nmで光吸収性を有するOCが排出されたことが示唆された。

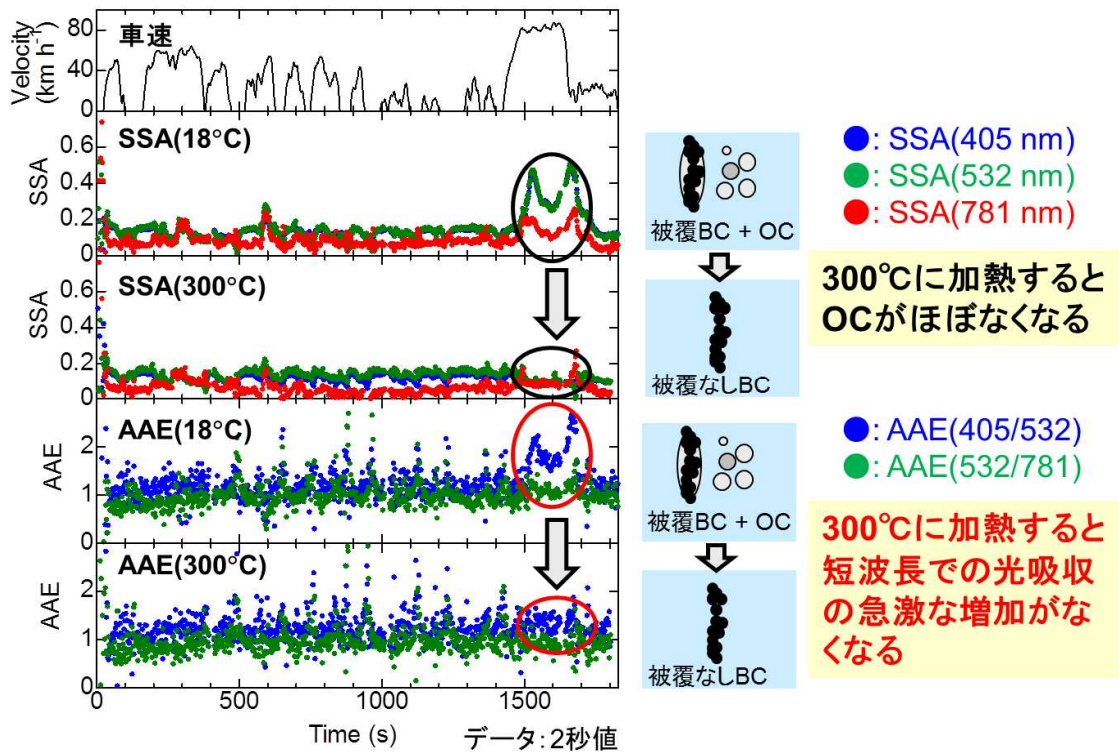


図(1)-31 過渡走行モード(JE-05)での運転における、車速、ディーゼル排ガス微粒子(DEP)の吸収および散乱係数、単一散乱アルベド(SSA)および光吸収のオングストローム指数(AAE)の時間変化(インレット温度: 18°C)

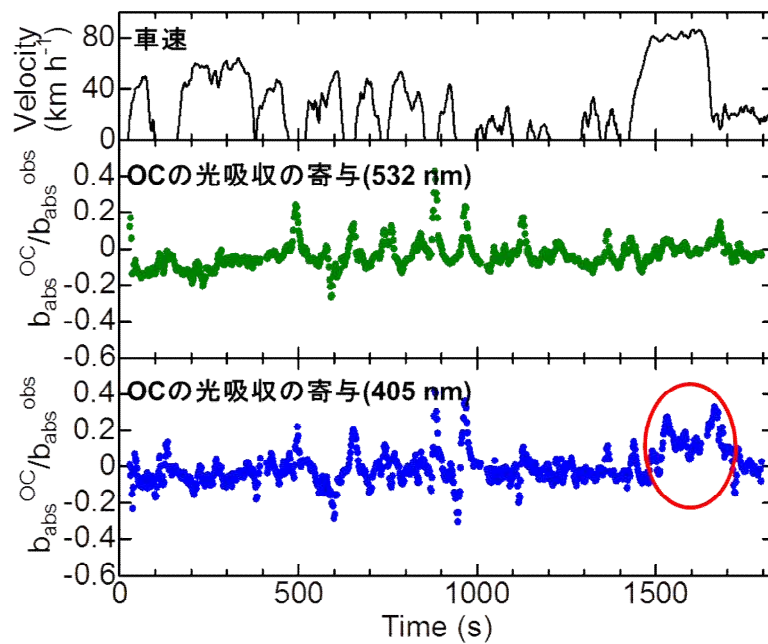
図(1)-32に、過渡走行モード(JE-05)試験における、DEP計測用装置のインレット温度を18°Cから300°Cにした場合のSSAおよびAAEの変化を示した。300°Cの条件下では、走行開始から1500から1700秒後の散乱係数の増加が見られず、室温で見られたSSAやAAEの増加は見られなかった。300°Cでは、短波長で光吸収性を有する有機炭素成分の大部分が揮発し、被覆のないBC粒子の光学特性が観測されたと考えられる。300°C加熱時にはECのみが存在し、また781 nmにおいてはOCによる光吸収はないと仮定し、300°C加熱時と室温時のAAEを比較することにより、室温条件下でOCの光吸収が405 nmおよび532 nmの全光吸収に及ぼす寄与を推定し、その時間変化を図(1)-33に示した。その結果、532 nmにおいてはOCの光吸収の寄与は、走行時間を通してほぼない(<5%)のに対し、405 nmにおいては走行開始から1500から1700秒後の高速走行時前後(図(1)-33の赤丸)に、OCの全光



吸収への寄与が10-20%程度あることが判明した。



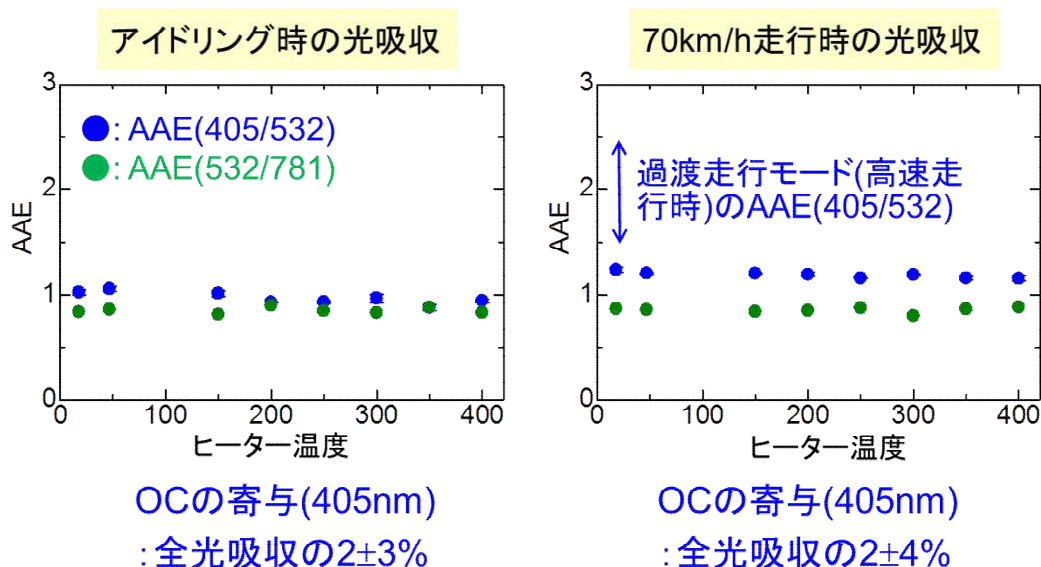
図(1)-32 過渡走行モード(JE-05)での運転における、車速、単一散乱アルベド(SSA)および光吸収のオングストローム指数(AAE)のインレット温度による変化



図(1)-33 過渡走行モード(JE-05)での走行における、車速および室温条件下でOCの光吸収が405 nmおよび532 nmの全光吸収に及ぼす寄与。走行開始から1500から1700秒後の高速走行

時前後(赤丸)に405 nmにおけるOCの光吸収の全光吸収に対する寄与が大きい。

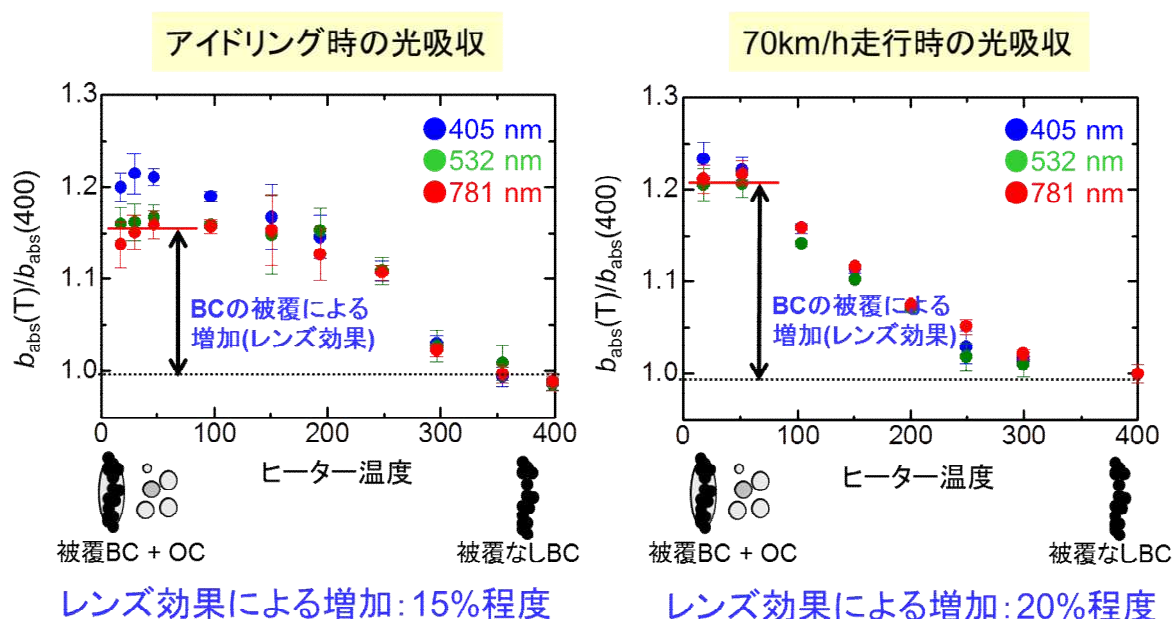
車両を一定の速度で走行させる「等速走行モード」においては、0 km/h(アイドリング)および70 km/h走行時に、室温から400°Cの間の様々な温度条件下で、測定を行った。図(1)-34に、アイドリング時および70 km/h走行時に、各インレットヒーター温度で得られたAAE値を示した。その結果、アイドリング時および70 km/h走行時のいずれの場合でも、過渡走行モード時に室温条件で観測された405-532 nm間のAAE値(1.5-2.0)に比べて小さいAAE値となり、有意な温度依存性が見られなかった。過渡走行モードと同様の解析を行ったところ、OCによる光吸収の寄与は小さい(<6%)ことが分かった。



図(1)-34 (左)アイドリング時および(右)70 km/h走行時に得られた光吸収オングストローム指数(AAE)のインレット温度依存性

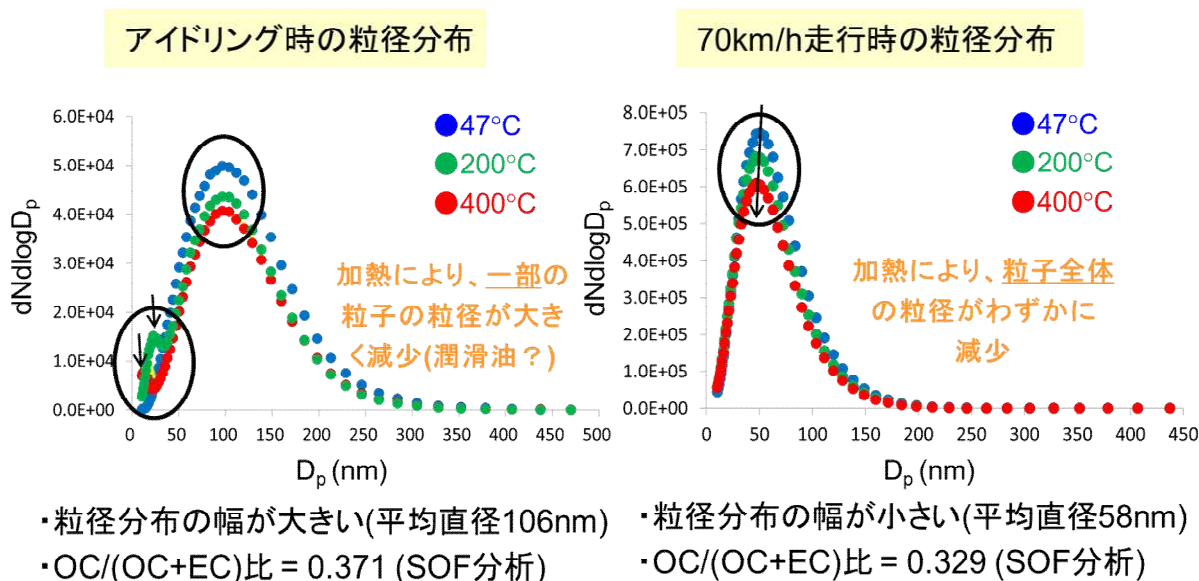
本研究により、過渡走行モードにおいては、高速走行時(特に加減速時)に405 nmで光吸収性を有するOCが排出される一方、等速走行時には、高速走行時の場合でも、光吸収性を有するOCが排出されないことが分かった。最近、国立環境研究所の猪俣らにより、本研究で用いた車両と同一の車両の排気中の気相および粒子相に存在する化学成分の分析から、気相・粒子相のいずれにもニトロ芳香族化合物が存在することが確認されている。また、気相ニトロフェノール類の排出量は、過渡走行モードにおける高速走行(80 km/h程度)前後の加減速時に特に高くなる一方、等速走行時には小さいことが確認されている。このことから、DEP中のニトロフェノール類が、本研究で観測されたOCの光吸収に寄与している可能性が考えられる。軽油には、ベンゼン、トルエンやキシレンなど芳香族炭化水素類が含まれており、またNO<sub>x</sub>濃度も一般大気環境下に比べて高いことから、エンジンや後処理装置内、また排出され検出されるまでの間に、芳香族炭化水素類がNO<sub>x</sub>存在下での酸化反応過程を経て、ニトロフェノール類を生成すると考えられる。このことから、工場等から気相に放出された人為起源VOCが大気酸化反応を経て生成するSOAに加えて、ディーゼル排ガス起源の有機炭素成分も、光吸収性有機エアロゾルとして寄与を持ちうることを示唆された。

一方、ディーゼル排ガス中に含まれるOCは、BCを被覆することで、レンズ効果によりBCの光吸収量を増大させる可能性がある。図(1)-35は、アイドリング時および70 km/h走行時に、各インレット温度条件下で得られた吸収係数と、400°C条件下で得られた吸収係数の比を、インレット温度に対してプロットしたものである。400°Cに加熱すると有機炭素成分の大部分は揮発すると考えられることから、加熱に伴う粒子の形状変化が無視できると仮定すると、400°C加熱時には被覆のないBCの吸収係数が得られると考えられる。そのため、OCの光吸収の寄与がないと考えられる781 nmにおいて、加熱/非加熱時の吸収係数を比較することで、レンズ効果によるBCの光吸収の増大量を見積もることが可能となる。その結果、レンズ効果により、アイドリング時には15%程度、70 km/h走行時には20%程度、光吸収が増加することが分かった。



図(1)-35 (左)アイドリング時および(右)70 km/h走行時に得られた400°C加熱時に対する各インレット温度での吸収係数の比

図(1)-36にアイドリング時と70 km/h走行時の粒径分布をいくつかのインレット温度について示した。アイドリング時は、70 km/h走行時に比べて、平均粒径や粒径分布の幅が大きいことが分かった。70 km/h走行時では加熱に伴い、粒子全体の粒径がわずかに減少するのに対し、アイドリング時には、一部の粒子の粒径が大きく減少することが分かった。加熱とともに粒径が大きくなる粒子の候補として、潤滑油起源の粒子が考えられ、加熱とともに、潤滑油中の有機成分は揮発する一方、カルシウムや亜鉛などの非揮発性成分が残存した可能性が考えられる。DEP中のOCの割合は、アイドリング時が0.371、70 km/h走行時が0.329であり、アイドリング時の方が少し大きい。アイドリング時に排出されるDEP中のOCの一部は外部混合しているために、70 km/h走行時に比べてレンズ効果による光吸収の増大が小さかった可能性が考えられる。



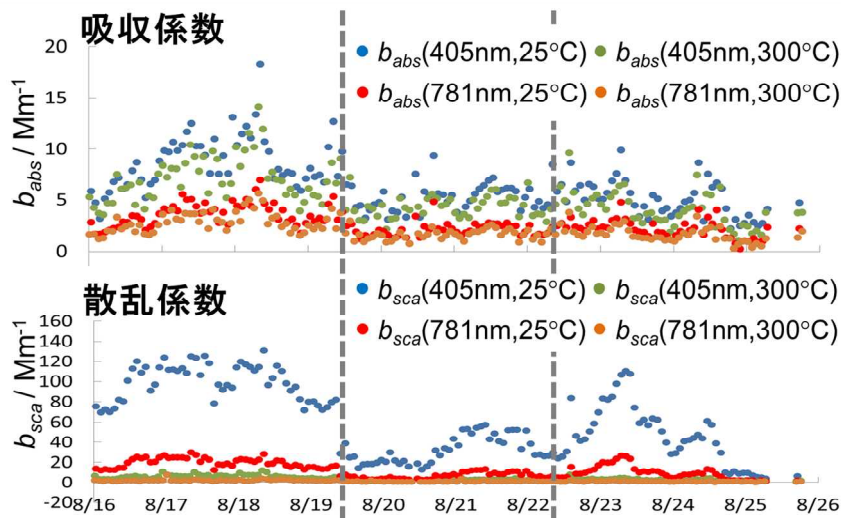
図(1)-36 (左)アイドリング時および(右)70 km/h走行時に得られたディーゼル排ガス微粒子(DEP)の粒径分布および、同時にサンプリングしたフィルターの有機可溶成分(SOF)分析により得られたOCの全DEP(EC+OC)の重量濃度に対する比。

#### (5) 実大気観測による有機エアロゾルの光吸収の寄与の推定

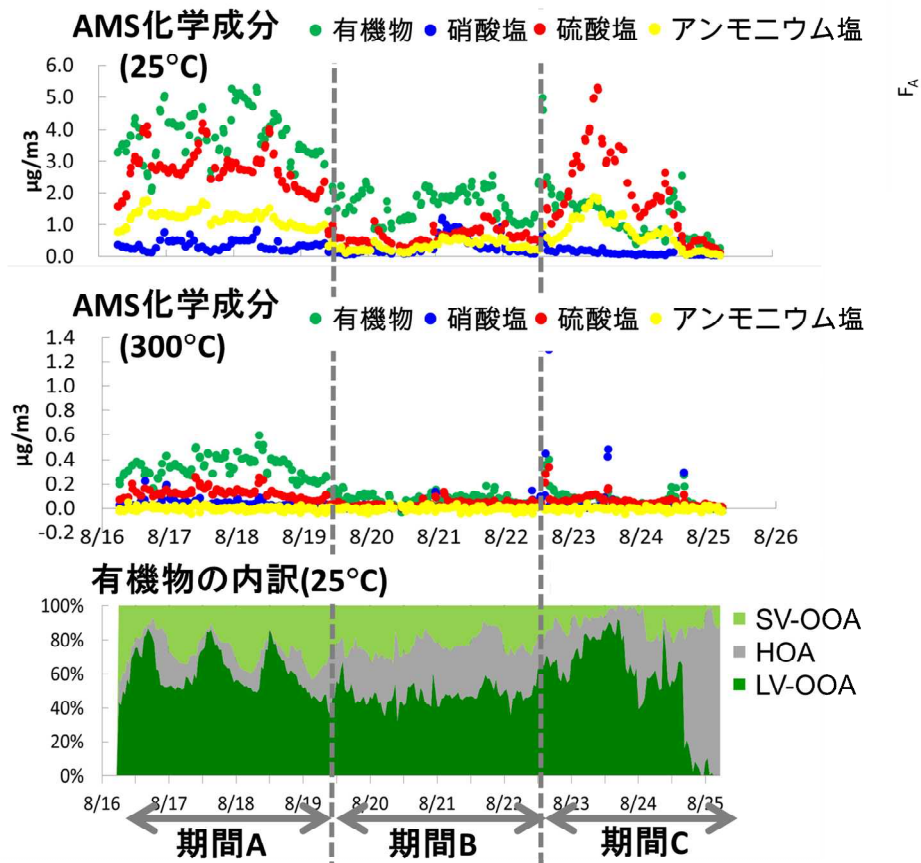
2011年夏季に行った観測で得られた405 nmおよび781 nmの吸収および散乱係数を図(1)-37に、ToF-AMSにより計測された化学特性を図(1)-38にそれぞれ示した。インレット温度が室温(25°C)および300°Cのデータをプロットしている。ToF-AMSでは、有機物、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム、塩化物の重量濃度に加えて、得られた有機物の質量スペクトルに、PMF(Positive Matrix Factorization)分析を適用することにより、有機物を、半揮発性含酸素有機エアロゾル(SV-OOA)、低揮発性含酸素有機エアロゾル(LV-OOA)、炭化水素様有機エアロゾル(HOA)の3つに分類し、その時間変化を求めた。また、観測期間の気温、降水量および相対湿度を図(1)-39に示した。

図(1)-37に示したように、インレット温度を300°Cにすると、吸収係数はわずかに、散乱係数は大きく減少した。また、ToF-AMSで計測した硫酸塩や硝酸塩、有機物の重量濃度も大きく減少したことから、300°Cにすると大部分の無機塩や有機物が揮発し、主にBC粒子が残るため、散乱係数が大きく減少したと考えられる。ただし、インレット温度を300°Cに加熱しても、約10%程度の有機物は、残存することがわかった(図(1)-38)。加熱による吸収係数の減少の要因については、以下で詳細に議論する。図中の破線は、観測期間を気象条件等により3つの期間に分けたものである。期間Aは、晴天で日照時間が長く、有機エアロゾルのうち、LV-OOAが昼間増加する日変化を示した期間、期間Bは、停滞前線による降雨が多く、揮発性粒子(有機物や硫酸塩など)が少ない期間、期間Cは、長距離輸送を経て到達したと考えられる硫酸塩の割合が大きな期間、という特徴がある。

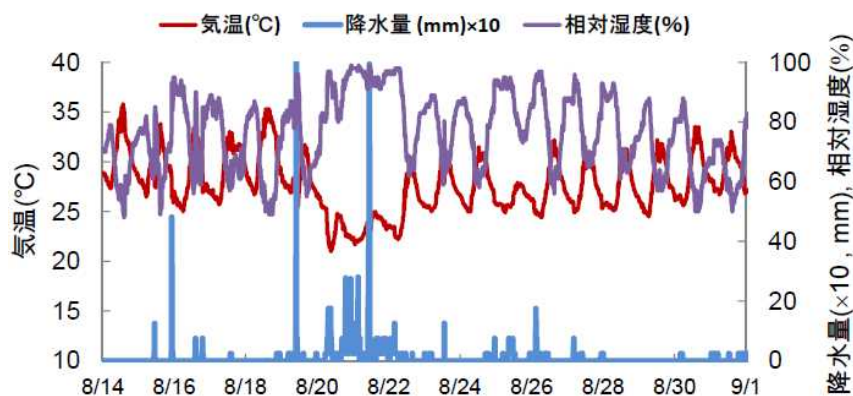




図(1)-37 2011年夏季観測において光音響分光装置により得られた405および781 nmの吸収および散乱係数(インレット温度：25および300°C)

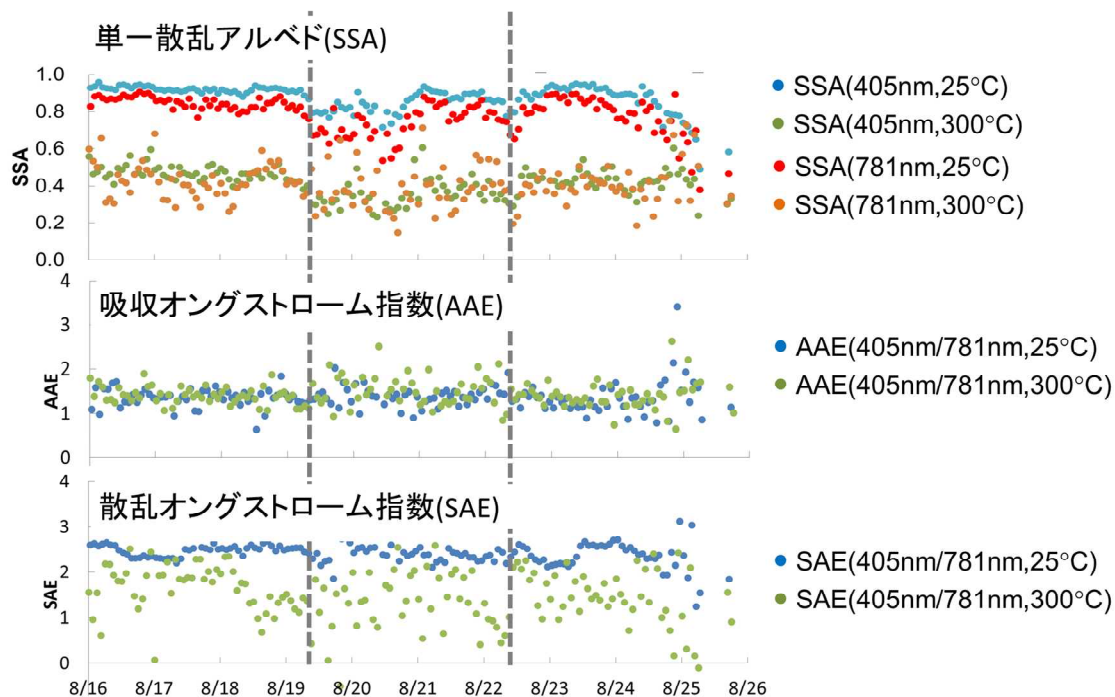


図(1)-38 2011年夏季観測において飛行時間型エアロゾル質量分析計により得られたエアロゾル化学成分の重量濃度および揮発性によって分類された有機成分の割合の時間変化(インレット温度：25および300°C)。SV-OOA：半揮発性含酸素有機エアロゾル、LV-OOA：低揮発性含酸素有機エアロゾル、HOA：炭化水素様有機エアロゾル



図(1)-39 2011年夏季観測期間の気温、降水量および相対湿度(名古屋気象台の観測値より)

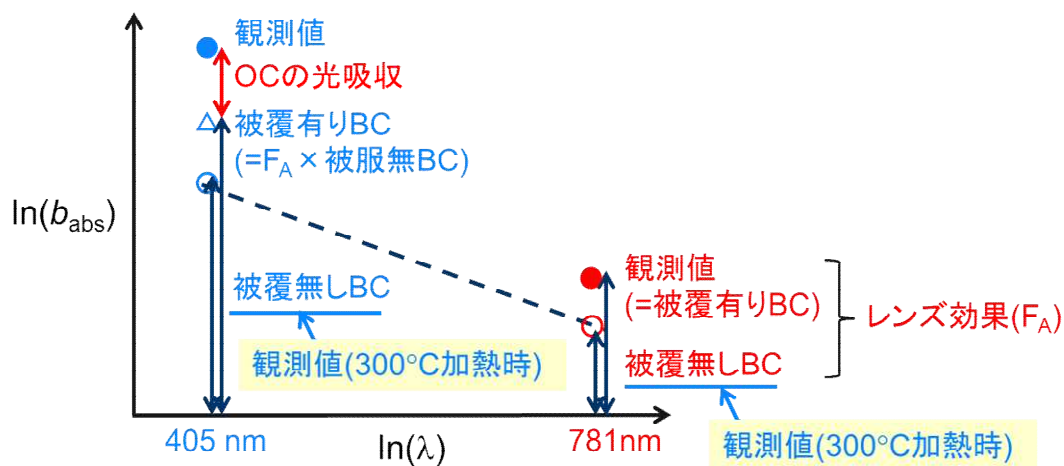
得られた吸収および散乱係数からSSA、AAEおよび光散乱のオンゲストローム指数(SAE)を導出した(図(1)-40)。上述のように、SSAは全消散に対する光散乱の割合であり、光吸収の割合が大きければ、SSAは小さくなる。室温条件下での観測では、有機物や無機塩の重量濃度が小さな期間Bに、SSAが小さくなる傾向が見られた。この原因として、停滞前線による日射の減少により、有機物や無機塩の生成過程として重要な光化学反応による二次生成が抑えられ、一次排出されるBCの割合が相対的に増加したこと、水溶性の有機物や無機塩がより効率よく雲粒に取り込まれ、降雨により大気中から除去されたことなどが考えられる。インレットを300°Cに加熱した場合には、大部分の無機塩や有機物が揮発し、主にBC粒子が残るため、SSAが小さくなると考えられる。



図(1)-40 2011年夏季観測におけるエアロゾルのSSA、AAE、およびSAE(インレット温度: 25 および300°C)

また、本研究の結果、インレットを300°Cに加熱した場合、SAEも小さくなることが確認された。一般的な大気エアロゾルの場合、SAEは、粒径分布の指標として用いられ、粒径が小さくなるとSAEが大きくなるとされている。本研究では、SMPSによる粒径分布の観測結果から、インレットを300°Cに加熱した場合、残存する粒子の粒径は、室温条件下で存在する粒子に比べて小さくなるのがわかっており、粒径分布の変化でSAEの変化を説明することはできない。しかしながら、300°C条件で主に光学特性に寄与していると考えられるBCの複素屈折率を考慮すると、その実部は有機物や無機塩に比べて1.7-2.0程度と大きいことから、本観測条件下では、SAEが小さくなると考えられ、300°C加熱時に観測されたSAEが概ね説明できることが分かった。

本研究では、得られた吸収係数の波長依存性およびインレット温度による違いから、BCの被覆に伴うレンズ効果による光吸収の増加率および、OCによる光吸収の寄与を見積もる方法を考案した(図(1)-41)。粒子を300(もしくは400)°Cに加熱すると、BC粒子を被覆しているOCや無機塩(硫酸塩や硝酸塩)成分の大部分は揮発すると考えられるため、長波長の781 nmではOCによる光吸収はないと仮定し、室温条件下と300(400)°C加熱時の吸収係数の比( $F_A(781\text{ nm})$ )から、レンズ効果による光吸収の増加率を見積もった。また、レンズ効果による光吸収の増加率は波長により変化しないとし、300(400)°C加熱時の405 nmの吸収係数に、レンズ効果による光吸収の増加率をかけると、405 nmにおける被覆ありのBCの吸収係数が見積もられる。室温条件下で観測された405 nmの吸収係数から、見積もった405 nmにおける被覆ありのBCの吸収係数を差し引くことで、405 nmにおけるOCの吸収係数を導出することができる。

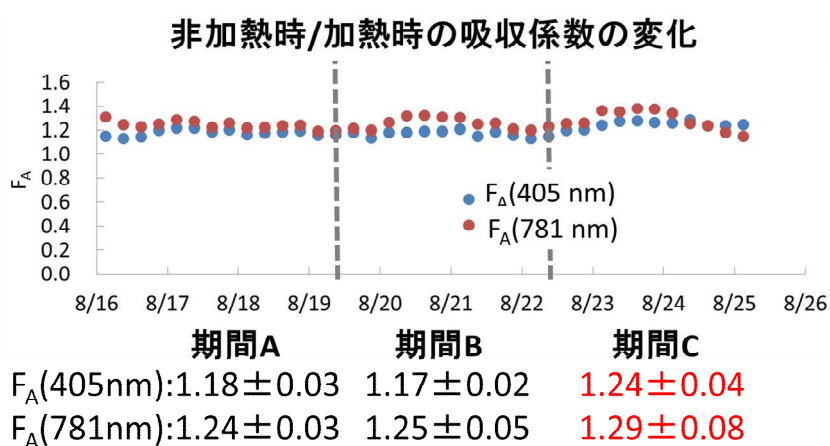


図(1)-41 本研究で考案したBCの被覆に伴うレンズ効果による光吸収の増加量およびOCによる光吸収の寄与の導出方法の概念図

これまでに提案されているレンズ効果による光吸収の増加量やOCによる光吸収の寄与を見積もりでは、被覆のないBCの質量吸収断面積の文献値やECの重量濃度の観測値が必要であった<sup>22)</sup>。しかしながら、BCの質量吸収断面積は、BCの形状や屈折率により変化するため、文献値から、名古屋で観測された被覆のないBCの質量吸収断面積を推定する場合、大きな不確定性が存在すると考えられる。一方、ECの重量濃度は一般的に、熱分離光学補正法などで測定されるが、測定プロト

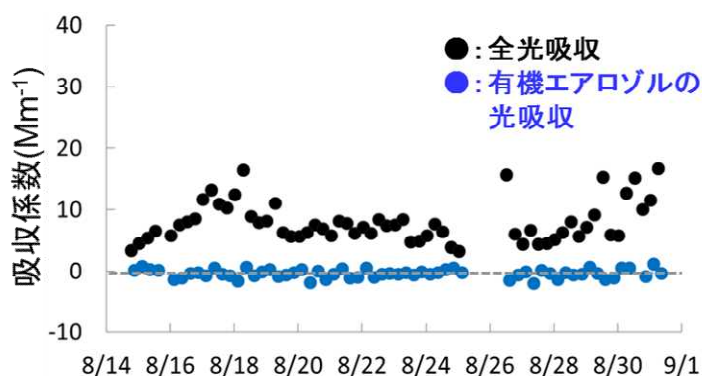
コルにより、ECとOCの分離に大きな違いがあることが知られており、測定の系統誤差が大きいのが現状である。本研究で考案した手法は、加熱・非加熱時の光学特性の変化のみから、レンズ効果による光吸収の増加量やOCによる光吸収の寄与を見積もることができるため、これらの不確定性の影響を排除することができる。また、同一波長の吸収係数の加熱・非加熱時の違いを利用するため、PASS装置の感度校正に系統的な誤差がある場合も、見積もり結果への影響を小さく抑えることができる。そのため、従来に比べて確度の高い見積もりが可能になると考えられる。

室温条件下と300°C 加熱時の吸収係数の比を図(1)-42に示した。その結果、781 nmにおける $F_A$ は、全観測期間平均で $1.26 \pm 0.06$  となり、レンズ効果によりBCの光吸収が平均で26%程度増加することが分かった。また、長距離を輸送されて到達したと考えられる期間Cは、他の期間に比べて、わずかながら大きな $F_A$ を示し、大気酸化過程(Aging)によりBCの被覆厚が増加したことが示唆された。また、日変化に関する解析を行ったところ、二次粒子の生成が活発であると考えられる午後



図(1)-42 : 2011年夏季観測における室温条件と300°C 加熱時の吸収係数の比

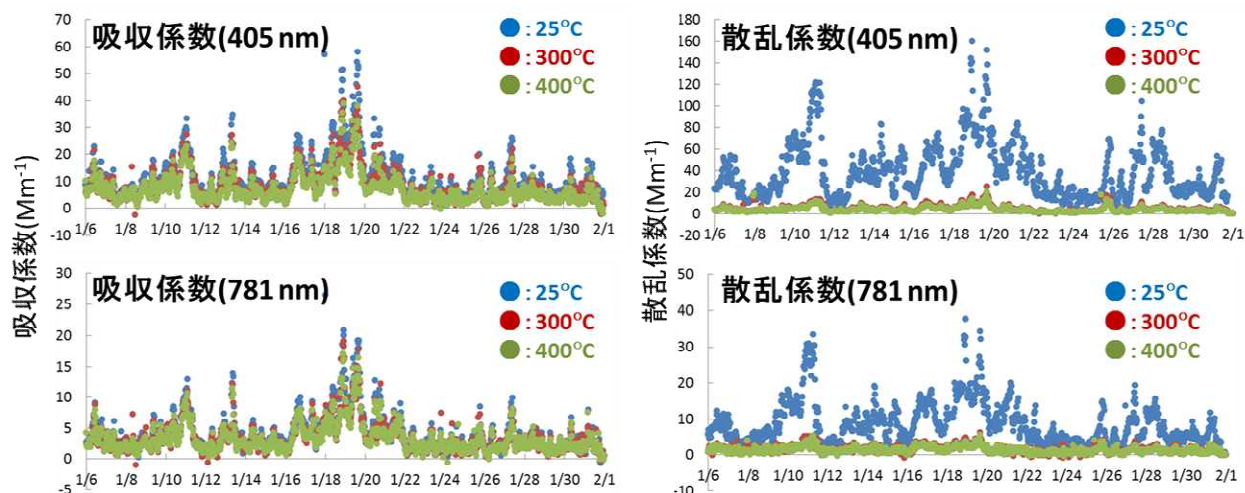
図(1)-41に示した手法により、2011年夏季観測におけるOCによる405 nmの光吸収係数を導出した(図(1)-43)。その結果、2011年夏季観測においては、少なくとも300°Cで揮発するOCの光吸収の寄与は5%以下と小さいことが分かった。また、日変化に関する解析についても実施したが、OCによる光吸収について、有意な日変化は見られなかった。



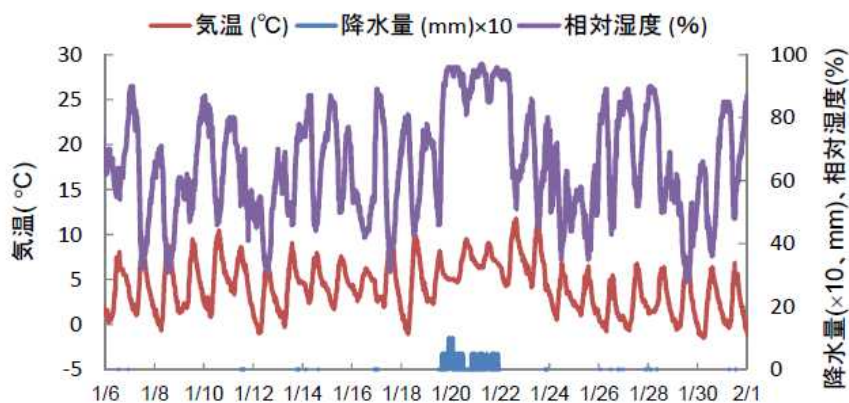
図(1)-43 2011年夏季観測における405 nmの全光吸収係数とOCによる光吸収係数



同様の観測および解析を2012年冬季観測においても実施した。但し、夏季観測において、一部の有機物は300°Cで揮発しないことが判明したため、冬季観測においては、300°Cおよび400°Cに加熱した測定を行い、300°Cで揮発しないが400°Cで揮発する有機物の寄与についても見積もった。図(1)-44に得られた405および781 nmの吸収および散乱係数を示した。冬季は夏季に比べて、吸収係数が大きくなる傾向が見られた。また、観測期間の気温、降水量および相対湿度を図(1)-45に示した。



図(1)-44 2012年冬季観測における405 nmおよび781 nmの吸収および散乱係数(インレット温度：25 および300°C)

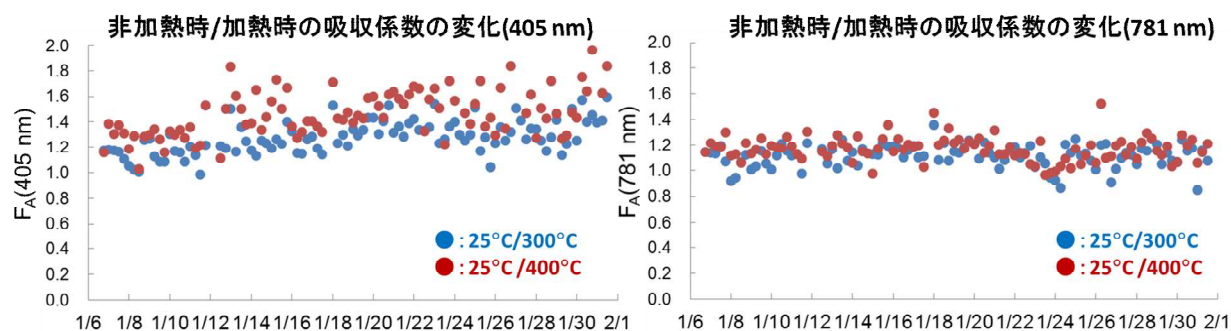


図(1)-45 2012年冬季観測期間の気温、降水量および相対湿度(名古屋気象台の観測値より)

室温条件下と300°Cもしくは400°C加熱時の吸収係数の比を図(1)-46に示した。その結果、405 nmでは、781 nmに比べて大きな $F_A$ が観測された。また、300°Cに対する室温の吸収係数の比に比べ、400°Cに対する室温の吸収係数の比の方が大きな傾向が見られた。これらの結果から、冬季においては、405 nmで光吸収性を有するOCが存在すること、300°Cで揮発しないが400°Cで揮発する有機物が、OCの光吸収に関与していることが示唆された。一方、781 nmにおける $F_A$ は、全観測期間平

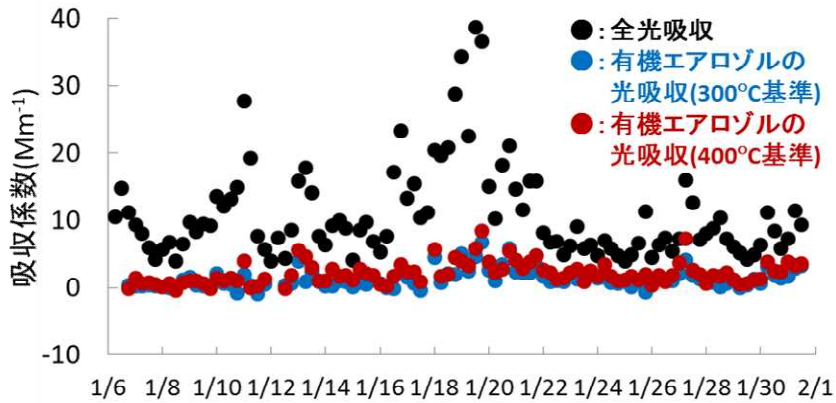


均で、 $1.12 \pm 0.05$ (300°C基準)および $1.17 \pm 0.05$ (400°C基準)となり、レンズ効果によりBCの光吸収が10-20%程度増加することが分かった。レンズ効果による光吸収の増加率は夏季に比べて小さい傾向があることが分かった。その原因として、冬季は、夏季に比べて光酸化反応が活発ではなく、BCの被覆物質である無機塩(硫酸塩や硝酸塩)や有機物の二次生成が活発でないこと、夏季は冬季に比べて大気中の相対湿度が低く、吸湿過程を介した被覆厚の増加が起こりにくいことなどが考えられる。

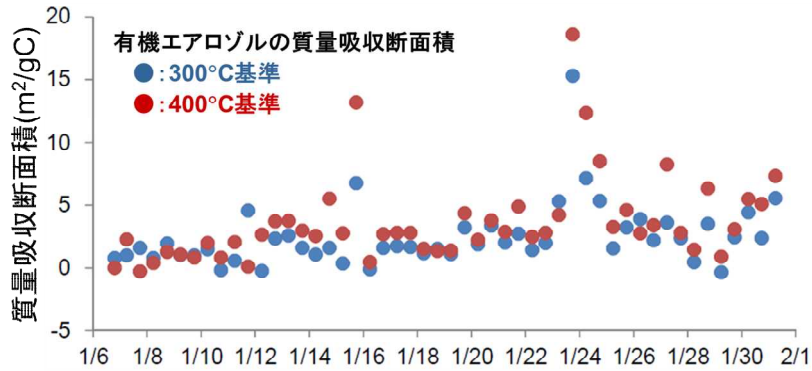


図(1)-46 2012年冬季観測における室温条件下と300°Cもしくは400°C加熱時の吸収係数の比 (左：405 nm, 右：781 nm)

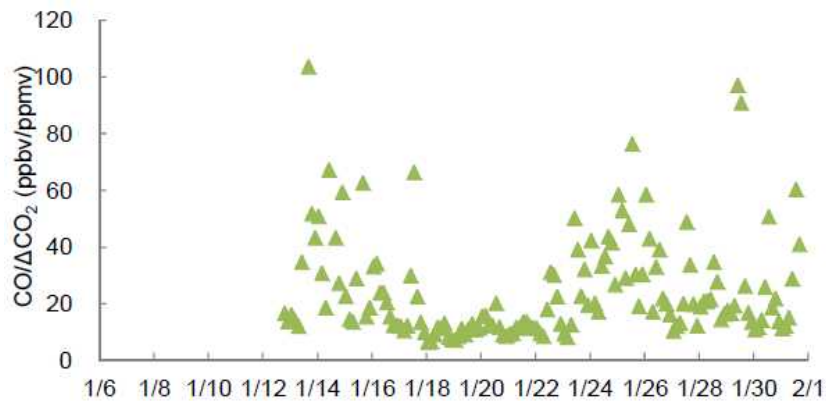
2011年夏季観測と同様の手法を用いて、2012年冬季観測におけるOCによる405 nmの光吸収係数を導出し、結果を図(1)-47に示した。その結果、2012年冬季観測においては、OCによる光吸収が405 nmの全光吸収に対し有意な寄与を持つことが判明し、その寄与は、 $12 \pm 9\%$ (300°C基準)および $20 \pm 12\%$ (400°C基準)程度であることがわかった。夏季に比べて冬季に光吸収性OCの寄与が大きくなる理由として、冬季には植物起源SOAに対する人為起源SOAの割合や暖房などによる木材燃焼起源の有機エアロゾルの寄与が大きくなることが考えられる。次に、得られたOCの光吸収係数( $\text{m}^{-1}$ )をOCの重量濃度( $\text{gC}/\text{m}^3$ )で除することにより、OCの質量吸収断面積を計算し、図(1)-48に示した。その結果、時間とともにOCの質量吸収断面積が大きく変動していることが判明し、実大気中のOCの光吸収特性は、時間とともに大きく変動していることがわかった。図(1)-49に、同時に観測したCOとCO<sub>2</sub>のバックグラウンド濃度からの変化量( $\Delta\text{CO}_2$ )の比の時間変化を示した。冬季には生態系(植物や土壌)によるCO<sub>2</sub>濃度への影響は比較的小さいことから、CO/ $\Delta\text{CO}_2$ 比は、燃焼過程の変化を示していると考えられる。OCの質量吸収断面積が比較的大きな期間は、気温が比較的低く(図(1)-45)、CO/ $\Delta\text{CO}_2$ 比が大きい傾向があった。このことから、暖房などによる木材燃焼起源の有機エアロゾルの寄与が大きいときにOCの単位質量あたりの光吸収量が大きくなることが示唆された。さらに、300°Cを基準とした場合と400°Cを基準とした場合での吸収係数や質量吸収断面積の推定結果の違いから、300°Cで揮発しないが400°Cで揮発する比較的難燃性の有機物が、OCの光吸収の寄与の30-40%程度を占めていることがわかった。特にフミン様物質(HULIS)などの高分子有機化合物は、300°Cに加熱してもその一部は揮発しないため、観測された光吸収性OCの一部に難燃性の高分子有機化合物が寄与している可能性が示唆された。



図(1)-47 2012年冬季観測における405 nmの全光吸収係数とOCによる光吸収係数



図(1)-48 2012年冬季観測における有機エアロゾルの405 nmにおける質量吸収断面積。405 nmにおけるOCによる吸収係数をOCの重量濃度で除することにより得た。



図(1)-49 2012年冬季観測におけるCO/ΔCO<sub>2</sub>比の時間変化。ΔCO<sub>2</sub>はCO<sub>2</sub>の測定値からバックグラウンド値を差し引いて得た。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 科学的意義

本研究では、エアロゾルが浮遊した状態で光学特性を直接計測できる装置を室内実験や実大気観測に応用し、これまで実験的な困難さから定量的な研究がなされていない有機エアロゾルの光吸収特性について詳細に調べた。

室内実験においては、様々な生成過程や生成条件において生成するSOAの複素屈折率の波長依存性に関する詳細なデータを初めて得ることができた。その結果、代表的な植物起源VOCであるアルファピネンとオゾンの反応により生成したSOAは、可視および近紫外領域で光吸収を持たないのに対し、代表的な人為起源VOCであるトルエンが窒素酸化物の存在下で光酸化され生成したSOAは、短波長可視から近紫外領域で有意な光吸収を有することを初めて明らかにし、人為起源SOAが有する光吸収性の要因としてニトロ芳香族化合物が寄与している可能性が高いことが判明した。本研究の成果により、SOAの光吸収特性の理解が進んだことは、未解明な点が多く残されているSOAの物理化学的特性を理解するうえで大きな意義がある。また、得られた複素屈折率から人為起源SOAが大気の放射収支に及ぼす影響を見積もり、人為起源SOAの存在量が、BC粒子に比べて大きな環境下では、400 nm程度より短波長において、人為起源SOAの光吸収が寄与を持ちうることを示された。本研究により、気相反応により生成するSOAの光吸収特性の定量的な研究成果が報告されたことにより、現在、欧米の複数の研究グループが異なる手法を用いた研究を開始している。今後、様々な条件下で生成したSOAの光吸収特性が詳細に調べられることで、SOAの光吸収特性のさらなる理解が得られると期待される。

また、本研究では、ディーゼル排ガス中に含まれるOC成分の光吸収特性について、運転条件による違いを含めて詳細に調べ、過渡走行における高速走行時（特に加減速時）に405 nmで光吸収性を有するOCが排出される一方、等速走行時には、高速走行時でも、光吸収性を有するOCが排出されないことが明らかになった。過渡走行における高速走行時には、燃料の軽油に含まれるトルエンなどの芳香族炭化水素から、光吸収性を有するニトロ芳香族化合物が生成し、排出されていると考えられ、これらの光吸収性OCが大気放射に寄与を持つ可能性があることが示された。今後、様々な車両や運転条件において排出されるディーゼル排ガス起源の有機炭素成分や、排出されたVOCから二次的に生成するSOAの光吸収特性に関する詳細な研究が進むことで、ディーゼル排ガス起源の有機炭素成分の放射影響の定量的な評価が可能になると考えられる。

本研究ではさらに、実大気における有機エアロゾルの寄与の光吸収の導出手法を考案し、都市域における実大気観測により、有機エアロゾルの光吸収特性の季節による違いを定量的に評価することに成功した。名古屋市内で夏季および冬季に観測を実施した結果、夏季には、有機エアロゾルによる光吸収の寄与はほとんどないのに対し、植物起源SOAに対する人為起源SOAの割合や暖房などによる木材燃焼起源の有機エアロゾルの寄与が大きくなると考えられる冬季には、波長405 nmで平均20%程度の寄与を有することが判明した。今後、本研究と同様の手法により、様々な環境下で、有機エアロゾルの光吸収特性の観測研究を実施することにより、有機エアロゾルの大気化学的重要性の理解が進むと期待される。

## (2) 環境政策への貢献

SOAは主要な大気エアロゾルの1つであり、その光学特性に関するデータの蓄積は、エアロゾルが大気放射や気候変動に及ぼす効果を見積もる上で大変重要である。本研究により、SOAの光吸収特性に関する詳細なデータが得られたことで、エアロゾルが大気の放射収支に及ぼす影響の理解が進むと考えられる。

また、本研究の成果が地球大気の放射伝達モデルや気候モデルに取り込まれることにより、将来の気候変動予測の精度向上につながると考えられ、IPCC報告書への直接的な貢献が期待される。人為起源の有機エアロゾルは、特に都市域において存在量が多いことから、本研究の成果は、特に大都市近郊や東アジアの領域スケールにおける人為起源エアロゾルの環境影響の評価に貢献すると考えられる。さらに、本研究による大気放射の側面からの有機エアロゾルの大気環境影響の評価は、人間の健康や植物の生育に影響を及ぼす対流圏オゾン生成(光化学スモッグ)の抑制などの観点から進められている揮発性有機化合物や窒素酸化物などの大気汚染物質の将来の排出規制や、ディーゼル排ガスの環境影響の評価や排出規制などの環境政策の策定においても、有用な基礎データを提供すると期待される。本研究の成果は、これまでに3報の論文に掲載されており、現在投稿中の論文が1報、投稿準備中の論文が4報ある。本研究の成果が広く利用されるように、これらの論文発表や学会発表を通じて、今後、本研究の成果の広報・普及に努める。

## 6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

## 7. 研究成果の発表状況

### (1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) T. NAKAYAMA, Y. MATSUMI, K. SATO, T. IMAMURA, A. YAMAZAKI, A. UCHIYAMA:  
J. Geophys. Res., 115, D24204, doi:10.1029/2010JD014387 (2010)  
“Laboratory Studies on Optical Properties of Secondary Organic Aerosols Generated during the Photooxidation of Toluene and the Ozonolysis of  $\alpha$ -Pinene”
- 2) T. NAKAYAMA: Earozoru Kenkyu, 27, 13-23 (2012) (in Japanese with English abstract)  
“Light Absorption Properties of Organic Aerosols”
- 3) T. NAKAYAMA, K. SATO, Y. MATSUMI, T. IMAMURA, A. YAMAZAKI, A. UCHIYAMA:  
Atoms. Chem. Phys. Discuss., 12, 14551-14589 (2012)  
“Wavelength and  $\text{NO}_x$  Dependent Complex Refractive Index of SOAs Generated from the Photooxidation of Toluene”

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 中山智喜、松見豊、月間オプトロニクス、11, 128-133 (2010)  
「レーザーを用いた大気微量成分のリアルタイム計測」

- 2) 中山智喜、名古屋大学太陽地球環境研究所ニューズレター、27, 1-3 (2010)  
「エアロゾルが地球大気を加熱・冷却する効果を調べる」
- 3) T. NAKAYAMA, Y. IKEDA, Y. SAWADA, Y. MATSUMI, Y. SETOGUCHI, K. KAWANA, M. MOCHIDA: Technical reports of the meteorological research institute No. 68 (in press)  
“Measurements of Light Absorption Enhancement of Black Carbon using a Photoacoustic Spectrometer in Nagoya, Japan”
- 4) T. NAKAYAMA, Y. SAWADA, Y. IKEDA, Y. MATSUMI, Y. SETOGUCHI, K. KAWANA, M. MOCHIDA: Technical reports of the meteorological research institute No. 68 (in press)  
“Particle Effective Density Measurements using a DMA-APM-CPC System in Nagoya, Japan: Estimation of Mixing State and Shape”

## (2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 中山智喜、鏡谷聡美、西田千春、持田陸宏、松見豊：日本地球惑星科学連合2010年大会 (2010)  
「エアロゾル光学特性の湿度依存性と吸湿特性の関係」
- 2) T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Sato, T. Imamura : 26th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Hiroshima, Japan, 2010  
“Formation processes of light absorbing secondary organic aerosols: Impact on the Earth's Radiation Balance
- 3) T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Sato, T. Imamura : 12<sup>th</sup> Symposium of the International Commission on Atmospheric Chemistry and Global pollution (iCACGP) and 11<sup>th</sup> Science Conference of the International Global Atmospheric Chemistry (IGAC) Project, Halifax, Canada, 2010  
“Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of alpha-pinene”
- 4) 中山智喜、鏡谷聡美、西田千春、持田陸宏、松見豊：第27回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2010)  
「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」
- 5) 中山智喜、鏡谷聡美、西田千春、持田陸宏、松見豊：第16回大気化学討論会 (2010)  
「エアロゾル光学特性の湿度依存性と吸湿特性の関係」
- 6) 中山智喜、鈴木博之、鏡谷聡美、後藤祐樹、松見豊：第16回大気化学討論会 (2010)  
「三波長光音響分光装置 (PASS-3) によるエアロゾル光学特性計測：装置の性能評価と屈折率測定への応用」
- 7) 後藤祐樹、鈴木博之、鏡谷聡美、中山智喜、松見豊：第16回大気化学討論会 (2010)  
「三波長光音響分光装置(PASS-3)を用いた名古屋におけるエアロゾル光吸収の波長依存性計測」
- 8) 矢吹正教、宮脇力、高橋けんし、古本淳一、津田敏隆、中山智喜、塩原匡貴、中村卓司：日本気象学会2011年春季年会 (2011)  
「信楽における下部対流圏エアロゾル・微量気体成分の観測」
- 9) 後藤祐樹、鈴木博之、鏡谷聡美、中山智喜、松見豊：日本地球惑星科学連合2011年大会 (2011)  
「2010年夏季名古屋におけるエアロゾル光吸収の波長依存性の観測」



- 10) T. Nakayama, Y. Matsumi, R. Hagino, S. Kagamitani, K. Sato, T. Imamura, A. Yamasaki, A. Uchiyama : User Meeting and Summer School "Cavity Enhanced Spectroscopy", Kingston, Canada, 2011  
"Applications of cavity ring-down aerosol extinction spectrometer to laboratory and field studies"
- 11) 中山智喜、松見豊 : 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2011)  
「新しい計測手法を用いたエアロゾル光学特性の研究」
- 12) 郭雪松, 中山智喜, 松見豊, 山田裕之, 戸野倉賢一 : 第52回大気環境学会年会 (2011)  
「光音響分光法によるディーゼル車排ガス粒子の光学特性の測定」
- 13) T. Nakayama, Y Matsumi, K. Sato, T. Imamura, A. Yamazaki, A. Uchiyama : AAAR 30<sup>th</sup> Annual Conference, Orlando, USA, 2011  
"Determination of refractive index of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of alpha-pinene"
- 14) 後藤祐樹、中山智喜、松見豊、佐藤圭、今村隆史、松見 豊 : 第17回大気化学討論会 (2011)  
「二次有機エアロゾルの密度と化学成分の関係」
- 15) 郭雪松, 中山智喜, 松見豊, 山田裕之, 戸野倉賢一 : 第17回大気化学討論会 (2011)  
「ディーゼル車排ガス中に含まれる浮遊粒子の光吸収特性」
- 16) 中山智喜、池田裕香、後藤祐樹、松見豊、佐藤圭、今村隆史、山崎明宏、内山明博 : 第17回大気化学討論会 (2011)  
「トルエンの光酸化反応により生成する二次有機エアロゾルの光吸収特性」
- 17) 菅原千佳, 北和之, 中山智喜, 松見豊, 山崎明宏, 内山明博, 財前祐二 : 第17回大気化学討論会 (2011)  
「つくばで観測された黒色炭素エアロゾルの光学特性」
- 18) 中山智喜 : 第7回エアロゾル学会若手フォーラム (2011) 「光音響分光法を用いたディーゼル排ガス微粒子の光学特性の計測」
- 19) X. Guo, T. Nakayama, Y. Matsumi, H. Yamada, K. Tonokura : The 3rd Workshop on Climate and Environment between Nanjing University and Nagoya University, Suzhou, China, 2011  
"Determination of optical properties of diesel exhaust particles using photoacoustic spectroscopy"
- 20) 澤田祐希、中山智喜、瀬戸口義貴、池田裕香、川名華織、松見豊、持田陸宏 : 「東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクト」シンポジウム (2012)  
「夏季名古屋におけるエアロゾル密度分布測定と外部混合状態の推定」
- 21) 池田裕香、中山智喜、瀬戸口義貴、澤田祐希、川名華織、持田陸宏、松見豊 : 「東アジアにおけるエアロゾルの植物・人間系へのインパクト」シンポジウム (2012)  
「夏季名古屋におけるエアロゾル光学特性の観測 : レンズ効果および有機エアロゾルの寄与の推定」
- 22) T. Nakayama, Y. Ikeda, Y. Sawada, Y. Matsumi, Y. Setoguchi, K. Kawana, M. Mochida : International Symposium on Aerosol Studies Explored by Electron Microscopy, Tsukuba, Japan, 2012  
"Measurements of light absorption enhancement of black carbon using a photoacoustic spectrometer in Nagoya, Japan"

- 23) T. Nakayama, Y. Sawada, Y. Ikeda, Y. Matsumi, Y. Setoguchi, K. Kawana, M. Mochida :  
International Symposium on Aerosol Studies Explored by Electron Microscopy, Tsukuba, Japan,  
2012  
“Particle effective density measurements using a DMA-APM-CPC system in Nagoya, Japan:  
Estimation of mixing state and shape”
- 24) 中山智喜、松見豊、佐藤圭、今村隆史：第92回日本化学会春季年会（2012）  
「二次有機エアロゾルの光吸収特性と化学特性の関係」
- 25) 中山智喜、松見豊、佐藤圭、今村隆史、山崎明宏、内山明博：日本地球惑星科学連合2012  
年大会（2012）  
「トルエンの光酸化反応により生成する二次有機エアロゾルの光吸収特性：波長およびNO<sub>x</sub>濃  
度依存性」
- 26) 池田裕香、中山智喜、瀬戸口義貴、澤田祐希、川名華織、持田陸宏、松見豊：日本地球惑  
星科学連合2012年大会（2012）  
「名古屋におけるエアロゾル光吸収特性の観測：レンズ効果および有機エアロゾルの寄与」
- 27) 澤田祐希、中山智喜、瀬戸口義貴、池田裕香、川名華織、持田陸宏、松見豊：日本地球惑  
星科学連合2012年大会（2012）  
「夏季名古屋におけるエアロゾル密度分布測定：化学成分との関係」
- 28) 瀬戸口義貴、川名華織、小川修平、中山智喜、池田裕香、澤田祐希、松見豊、持田陸宏：  
日本地球惑星科学連合2012年大会（2012）  
「異なる温度条件における都市エアロゾルの化学組成・粒径分布の解析」
- 29) 小川修平、瀬戸口義貴、川名華織、中山智喜、池田裕香、澤田祐希、松見豊、持田陸宏：  
日本地球惑星科学連合2012年大会（2012）  
「夏季の名古屋において観測されたエアロゾル粒子の吸湿性と低吸湿性エアロゾル粒子の  
CCN活性」
- 30) 郭雪松、中山智喜、松見豊、山田裕之、戸野倉賢一、猪俣敏：日本地球惑星科学連合2012  
年大会（2012）  
「ディーゼル車排ガス中に含まれる浮遊粒子の光学特性」
- 31) 中山智喜、松見豊、佐藤圭、今村隆史、山崎明宏、内山明博：第29回エアロゾル科学・技  
術研究討論会（2012）  
「二次有機エアロゾルの光吸収特性」
- 32) 郭雪松、中山智喜、松見豊、山田裕之、戸野倉賢一、猪俣敏：第29回エアロゾル科学・技  
術研究討論会（2012）  
「ディーゼル車排ガス中に含まれる浮遊粒子の光学特性」
- 33) S. Ogawa, Y. Setoguchi, K. Kawana, T. Nakayama, Y. Ikeda, Y. Sawada, Y. Matsumi, M.  
Mochida : 12th IGAC Open Science Conference, Beijing, China, 2012  
“Size patterns and CCN activity of less hygroscopic aerosol particles observed in the urban  
atmosphere during summer”
- 34) X. Guo, T. Nakayama, Y. Matsumi, H. Yamada, S. Inomata, K. Tonokura : 12th IGAC Open  
Science Conference, Beijing, China, 2012

“Optical property analysis of diesel exhaust particles using a three wavelength photoacoustic soot spectrometer”

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) P. Forster, V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D. W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D. C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz, and R. V. Dorland : Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, in: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller (Eds.), *Climate change 2007: The physical science basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, Cambridge university press, Cambridge and New York, 129-234 (2007).
- 2) M. O. Andreae and A. Gelencsér : Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3131-3148 (2006).
- 3) A. Hoffer, A. Gelencsér, P. Guyon, G. Kiss, O. Schmid, G. Frank, P. Artaxo, and M. O. Andreae : Optical properties of humiclike substances (HULIS) in biomass-burning aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3563-3570 (2004).
- 4) E. Dinar, A. Abo Riziq, C. Spindler, C. Erlick, G. Kiss, and Y. Rudich : The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS), *Faraday Discuss.*, 137, 279-295 (2008).
- 5) T. Nakayama, R. Hagino, Y. Matsumi, Y. Sakamoto, M. Kawasaki, A. Yamazaki, A. Uchiyama, R. Kudo, N. Moteki, Y. Kondo, and K. Tonokura : Measurements of aerosol optical properties in central Tokyo during summertime using cavity ring-down spectroscopy: Comparison with conventional techniques, *Atmos. Environ.*, 44, 3034-3042 (2010).
- 6) M. Schnaiter, H. Horvath, O. Möhler, K. H. Naumann, H. Saathoff, and O. W. Schöck : UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols, *J. Aerosol Sci.*, 34, 1421-1444 (2003).
- 7) H. Wex, M. D. Petters, C. M. Carrico, E. Hallbauer, A. Massling, G. R. McMeeking, L. Poulain, Z. Wu, S. M. Kreidenweis, and F. Stratmann : Towards closing the gap between hygroscopic growth

- and activation for secondary organic aerosol: Part 1 – Evidence from measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3987–3997 (2009).
- 8) B. Barkey, S. E. Paulson, and A. Chung : Genetic algorithm inversion of dual polarization polar nephelometer data to determine aerosol refractive index, *Aerosol Sci. Technol.*, 41, 751-760 (2007).
  - 9) Y. Yu, M. J. Ezell, A. Zelenyuk, D. Imre, L. Alexander, J. Ortega, B. D'Anna, C. W. Harmon, S. N. Johnson, and B. J. Finlayson-Pitts : Photooxidation of  $\alpha$ -pinene at high relative humidity in the presence of increasing concentrations of  $\text{NO}_x$ , *Atmos. Environ.*, 42, 5044-5060 (2008).
  - 10) H. Kim, B. Barkey, and S. E. Paulson : Real refractive indices of  $\alpha$  - and  $\beta$  - pinene and toluene secondary organic aerosols generated from ozonolysis and photo-oxidation, *J. Geophys. Res.*, 115, doi:10.1029/2010JD014549 (2010).
  - 11) M. Jang and R. M. Kamens : Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone. *Atmos. Environ.*, 33, 459-474 (1999).
  - 12) Y. Iinuma, O. Boge, T. Gnauk, and H. Harrmann : Aerosol-chamber study of the alpha-pinene/ $\text{O}_3$  reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products. *Atmos. Environ.*, 38, 761-773 (2004).
  - 13) N. L. Ng, P. S. Chhabra, A. W. H. Chan, J. D. Surratt, J. H. Kroll, A. J. Kwan, D. C. McCabe, P. O. Wennberg, A. Sorooshian, S. M. Murphy, N. F. Dalleska, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld : Effect of  $\text{NO}_x$  level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 5159–5174 (2007).
  - 14) T. Nakayama, Y. Matsumi, K. Sato, T. Imamura, A. Yamazaki, and A. Uchiyama : Laboratory studies on optical properties of secondary organic aerosols generated during the photooxidation of toluene and the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene, *J. Geophys. Res.*, 115, D24204, doi: 10.1029/2010JD014387 (2010).
  - 15) M. Zhong and M. Jang, Light absorption coefficient measurement of SOA using a UV-Visible spectrometer connected with an integrating sphere, *Atmos. Environ.*, 45, 4263–4271 (2011).
  - 16) H. Moosmüller, R. K. Chakrabarty, K. M. Ehlers, and W. P. Arnott : Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: basic concepts, bulk matter, and spherical particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1217-1225 (2011).
  - 17) H. J. L. Forstner, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld : Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition. *Aerosol Sci. Technol.*, 31, 1345-1358 (1997).
  - 18) K. Sato, S. Hatakeyama, and T. Imamura : Secondary organic aerosol formation during the photooxidation of toluene:  $\text{NO}_x$  dependence of chemical composition. *J. Phys. Chem.*, A111, 9796-9808 (2007).
  - 19) K. Sato, A. Takami, K. Kato, T. Seta, Y. Fujitani, T. Hikida, A. Shimono, and T. Imamura : AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of  $\text{NO}_x$ : effects of chemical structure on SOA aging, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 4667-4682 (2012).
  - 20) T. Nakayama, K. Sato, Y. Matsumi, T. Imamura, A. Yamazaki, A. Uchiyama : Wavelength and  $\text{NO}_x$  dependent complex refractive index of SOAs generated from the photooxidation of toluene, *Atmos.*

- Chem. Phys. Discuss., 12, 14551-14589 (2012).
- 21) T. C. Bond and R. W. Bergstrom, Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 27-67 (2006).
  - 22) B. A. Flowers, M. K. Dubey, C. Mazzoleni, E. A. Stone, J. J. Schauer, S. -W., Kim, and S. C. Yoon, Optical-chemical-microphysical relationships and closure studies for mixed carbonaceous aerosols observed at Jeju Island; 3-laser photoacoustic spectrometer, particle sizing, and filter analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10387-10398 (2010).



## Studies of Optical Properties of Secondary Organic Aerosols: Impact on Earth's Radiation Balance

Principal Investigator: Tomoki NAKAYAMA

Institution: Solar-Terrestrial Environment Laboratory, Nagoya University  
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8601, JAPAN  
Tel: +81-52-747-6413 / Fax: +81-52-789-5787  
E-mail: nakayama@stelab.nagoya-ua.c.jp

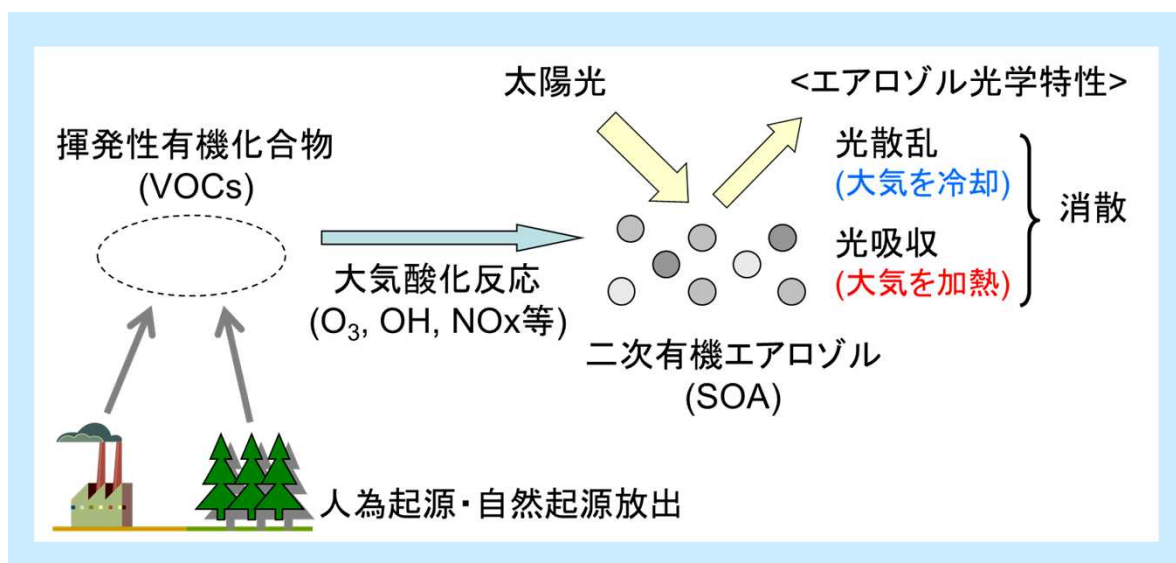
[Abstract]

Key Words: Global warming, Secondary organic aerosol, Aerosol optical property, Brown carbon, Spectroscopic technique

Aerosol particles play an important role in radiation balance in the atmosphere by scattering and absorbing incident light. It has recently been suggested that some organic aerosols can absorb solar radiation, especially at the shorter visible and UV wavelengths. Although quantitative characterization of the optical properties of secondary organic aerosols (SOAs) is required in order to confirm the effect of SOAs on the atmospheric radiation balance, the light absorption of SOAs has not yet been thoroughly investigated. In this study, a cavity ring-down spectrometer (CRDS) and a photoacoustic soot spectrometer (PASS) were applied to laboratory and observational studies of light absorbing organic aerosols. Laboratory studies to measure optical properties (complex refractive index) of SOAs generated during the ozonolysis and photooxidation of  $\alpha$ -pinene, which are major sources of biogenic SOAs, and the photooxidation of toluene in the presence of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), which is a major source of anthropogenic SOAs, have been conducted. As a result, significant light absorption was found at 355, 405, and 532 nm for the toluene SOAs. In contrast, no significant absorption was found for the SOAs generated from  $\alpha$ -pinene. Initial  $\text{NO}_x$  concentration dependence of the light absorbing properties as well as chemical properties suggested that nitro-aromatic compounds, such as nitro-cresols, are major contributors to the light absorption of the toluene-SOAs. Using the obtained refractive index, mass absorption cross section values of the toluene-SOAs were calculated to be 0.3-5.3 and 0.1-0.5  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  at 355 and 405 nm, respectively. The results indicate that light absorption by the SOAs formed from the photooxidation of aromatic hydrocarbons has a potential to influence the total aerosol light absorption, especially at ultraviolet wavelengths below  $\sim 400$  nm, specifically when the mass concentrations of anthropogenic SOAs are significant

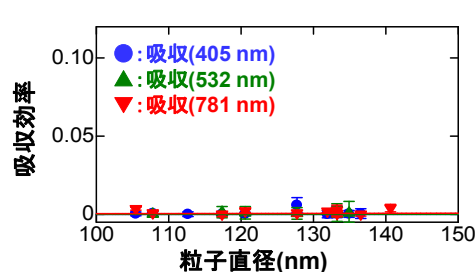
compared with those of black carbon particles. In addition, observational studies of light absorbing properties of organic aerosols were conducted on August, 14-31, 2011 and January, 6-31, 2012 at Nagoya, Japan. By analyzing wavelength-dependent absorption coefficients of aerosols with and without heating (300 or 400°C), contributions of light absorption by OC at wavelength of 405 nm were estimated to be small (<5%) during summer, but significant (~20%) during winter. The results may be explained by larger contributions of anthropogenic SOA compared to biogenic SOA and/or organic aerosols emitted from wood burning during winter.

## 二次有機エアロゾル(SOA)の光吸収特性の解明



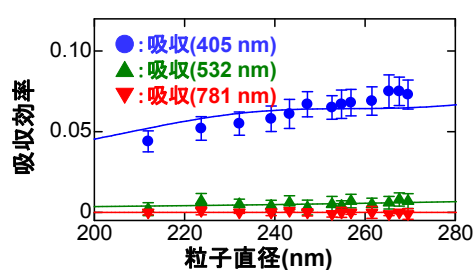
### 室内実験により様々なSOAの光吸収特性の決定

#### 植物起源SOA ( $\alpha$ -ピネンのオゾン酸化)



全波長で光吸収なし

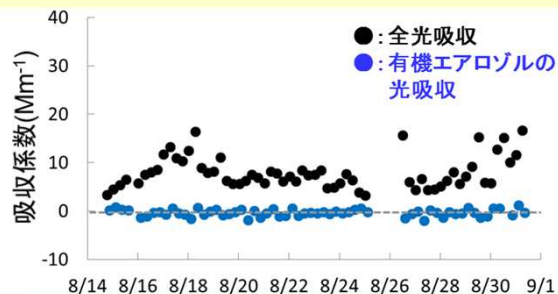
#### 人為起源SOA (トルエンの光酸化)



405 nm: 光吸収あり  
532 nm: わずかに光吸収あり  
781 nm: 光吸収なし

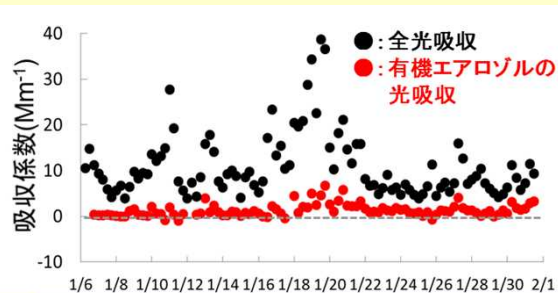
### 実大気観測により有機エアロゾルの光吸収の寄与を評価

#### 夏季観測 (405 nm吸収係数)



有意な寄与なし

#### 冬季観測 (405 nm吸収係数)



有機エアロゾルによる光吸収が全光吸収の20%程度の寄与