

A-1 オゾン層変動の総合的観測及び解析に関する研究

(3) 成層圏エアロゾルがオゾン層に及ぼす影響に関する研究

③エアロゾル粒子の物理過程及び計測技術に関する実験的研究

研究代表者 機械技術研究所エネルギー部環境技術研究室 綾 信博

通商産業省 工業技術院 機械技術研究所

エネルギー部

環境技術研究室

綾 信博

斎藤敬三

千阪文武

平成5-7年度合計予算額 25,036千円
(平成7年度予算額 7,831千円)

[要旨]

成層圏エアロゾルのオゾン層への影響の定量的評価に向けて、その物理過程の解明のためのモデル実験技術の確立、すなわち極成層圏雲のモデルエアロゾル粒子のための低温実験・計測装置及び技術を、理論的な解析を通じて設計し実現することを目指した。

モデルエアロゾル粒子の物理的変化を調べるための実験/計測用チャンバーを、粒子の状態を安定化するための条件についての検討に基づき、設計試作した。粒子の沈着・沈降を防ぐため、チャンバー内部で粒子の位置を制御するための手法として、電場及び超音波の適用について検討して、装置を実現した。

モデルエアロゾル粒子に適用できる計測技術として、従来低濃度エアロゾルへの適用が不可能であった動的(準弾性)光散乱に基づく測定法について適用領域の拡大を図り、評価した。これを静的散乱法と併用して計測することでサイズその他、密度、屈折率が同時に解析可能となった。また、粒子の荷電状態の制御装置・測定装置を開発した。

[キーワード] オゾン層、極成層圏雲、エアロゾル粒子挙動、エアロゾル粒子計測、低温エアロゾル粒子

1. 序

成層圏オゾンの減少は、生物に致命的な影響を与えるものとして危惧されているが、成層圏に浮遊するエアロゾル粒子がその表面上での不均一反応等を通じてオゾン変動に深く関与していること、中でも特に極域成層圏に冬期に大量に出現する極成層圏雲エアロゾル粒子(PSCs)はオゾンホール形成に不可欠な役割を果たすことが、明らかになっている。

こうした成層圏エアロゾル粒子の影響を定量的に評価予測するためには、エアロゾル粒子の時間的空間的な変化を支配する物理過程を記述する必要がある。この定式化のためには実験室レベルでの詳細な研究が必要となるが、低温下のエアロゾル実験の技術、特に極成層圏エアロゾルが生成し存在するような温度領域における実験技術は従来殆ど研究されてこなかった。また、エア

ロゾル粒子の計測技術は、こうした物理過程の解明に不可欠であるのみならず、実際の成層圏エアロゾルの動態を把握するためにも、非常に重要であるが、こうした低温の粒子に適用して精度を保証できる信頼性のある計測技術も殆ど開発されていなかった。

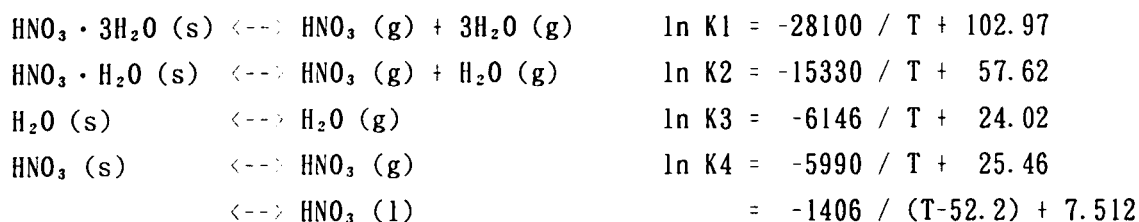
筆者らは、平成2-4年度において、地球環境研究総合推進費「成層圏オゾン層の物理的・化学的変動機構の解明とオゾン層変動の予測に関する研究（サブテーマ：オゾン層破壊に関与するエアロゾル粒子の生成・消滅過程等の解明に関する研究（サブサブテーマ：エアロゾル粒子の生成・消滅過程等の実験的解明）」において、極成層圏雲モデルエアロゾル粒子の発生装置／手法と、その粒径の光散乱法による臨場計測装置の開発を行った。

本研究は、これに引き続き、モデルエアロゾル粒子を用いて成層圏エアロゾル粒子の凝縮／蒸発、沈降等の物理過程を解明するためのモデル実験技術、すなわち極成層圏雲モデルエアロゾル粒子に適用できる実験・計測装置及び技術を、理論的な解析を通じて設計・実現することを目的として、地球環境研究総合推進費により平成5年度から3年間にわたって実施された。

2. モデル実験のコンセプト

1) 極成層圏雲モデルエアロゾル粒子

PSCsの正体は氷と硝酸水和物であると考えられている。水-硝酸系で存在する凝縮性化学種には、水($mp=273.2K$)、硝酸($mp=231.9K$)それぞれの固体の他、硝酸1水和物(NAM, $mp=235.5K$)、硝酸3水和物(NAT, $mp=254.6K$)が挙げられる。これらの気相-固相間の相変化の平衡関係とその平衡定数($K1:Torr^4$ 、 $K2:Torr^2$ 、 $K3, K4:Torr$)は、以下の通りである。



例えば硝酸3水和物(NAT)のみが生成する条件は、次の様にまとめることができる。

$$P(\text{H}_2\text{O}) < K3, P(\text{HNO}_3) < K4, P(\text{H}_2\text{O}) \cdot P(\text{HNO}_3) < K2, P(\text{H}_2\text{O})^3 \cdot P(\text{HNO}_3) > K1$$

南極上空の成層圏では、 $P(\text{H}_2\text{O})=3 \times 10^{-4}$ Torr、 $P(\text{HNO}_3)=4 \times 10^{-7}$ Torr程度であり、 -75°C 付近でこの条件が整う。冷却の進行により、平衡蒸気圧が低下し、過飽和蒸気が凝縮して雰囲気中の蒸気圧は低下する。十分に冷却速度が遅ければ、雰囲気中の蒸気圧はほぼ平衡条件を満たして推移すると考えられ、この場合、約 -82°C に達した段階で、氷とNATが同時に凝縮する条件となる。

(ただしここで、量的に圧倒的に氷としての水蒸気の凝縮が大きい。) 前者の条件、つまり早い段階で硫酸エアロゾル等を核として生成すると考えられるNAT粒子をType I PSCs、後者の条件でType I 粒子の表面へ主として氷が凝縮し大きく成長すると想定される混合物(硝酸-氷の固溶体)粒子がType II PSCsとされている。

同様な条件を実験室に作り出すことで、硝酸蒸気及び水蒸気を核粒子に凝縮させ、これらと同様のPSCsのモデル粒子の生成が可能なことになる。

2) 極成層圏雲モデル実験のコンセプト

平成2-4年度に開発したモデル粒子発生装置は、水蒸気、硝酸蒸気、核粒子を予混合して過飽和雰囲気を作りだし、これを一定温度に保った円筒内において層流流れ中で凝縮成長させる方

法のものである。実際のPSCsは温度のゆっくりとした低下により徐々に成長するが、発生装置中では、壁面への拡散沈着が影響するため長時間の滞留時間を確保することは困難であり、このため、成層圏条件より高い蒸気分圧の元で、凝縮量を増加させるようにしているが、例えばNATのみの粒子（Type I モデル粒子）を生成させる条件では、100nmを超える粒子を得ることはできなかった。発生装置中で、流れに沿って起こる成長に応じて、温度を低下させること、或いは蒸気分圧を高めることも、不可能であった。

発生装置の下流に、もう一段の成長室を置き、発生モデル粒子を核として、更に蒸気を凝縮させることで、粒子をより大きく成長させうる。この時、適当な条件を選ぶことにより、発生装置で生成させたType I 粒子のモデル粒子を核として、Type II 粒子のモデル粒子を成長させられる可能性がある。

また、粒子の空間位置を制御し、或いは空間中に保持することが理論的には可能であり、これを適用すれば、更に長時間にわたる変化を観測することが可能となるものと考えられる。こうした粒子の凝縮、凝集、蒸発或いは沈降等による変化を、粒子の挙動についての数値モデルと比較することで、粒子の物理過程の詳細を解析することができる。

更に、こうして生成したモデル粒子の性状、特に粒径と密度及び光物性値を、光散乱法、電気移動度測定等を用いて測定することで、モデル粒子の組成に関する情報や、実際のPSCsの観測値と比較しうる情報を得ることができる。これらの結果の比較から各種測定技術の精度等について検討することも可能となる。

3) 本研究における技術開発課題

前節で述べた実験を実現するために、本研究においては、安定な雰囲気を実現できる成長室及び測定空間となるチャンバー、電場及び超音波による低温粒子の保持技術、低温エアロゾルに適用できる光散乱法及び荷電量／電気移動度法による計測技術について研究開発を行った。それぞれについて、以下に詳述する。

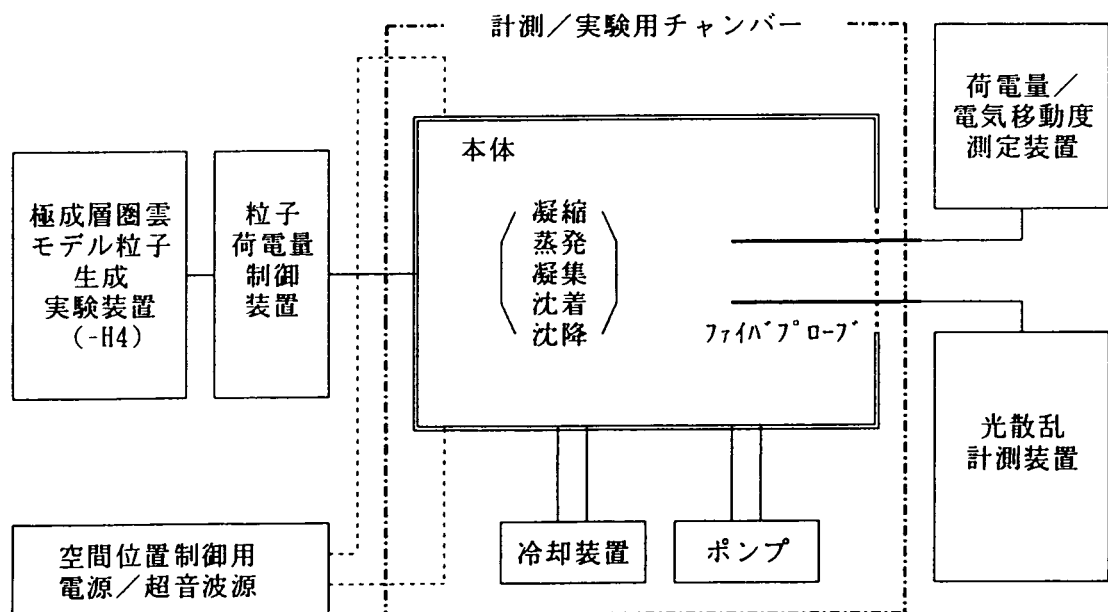


図1 研究の概念図

3. 低温エアロゾル粒子の実験技術

1) 実験／計測用チャンバー

エアロゾル粒子は、雰囲気の変化に非常に敏感であるため、エアロゾルの物理過程を詳細に解析するためには、可能な限り雰囲気を制御し定常に保つことが重要となる。

内部の、流れ、温度、圧力などを制御でき、更に次項で述べる内部粒子の位置制御を可能とする以下のような成層圏エアロゾルモデル粒子の実験／計測用チャンバーを、設計開発した。

エアロゾル室は、内径25cm、高さ30cmの円筒状とし、接ガス部の材質にはSUS-304及びPTFEを用いた。必要に応じて回転可能な外径15cmの内筒を挿入し内部に定常な旋回流を生じさせる構造とした。温度制御は冷媒を壁面内部に流して行う。冷媒は冷却能力150kcal/h (at-80℃) の2元冷凍方式による外部冷凍機によって冷却し、これを1.5kWのシースワイヤ式ヒータと併用し、温度範囲-20~-80℃、精度±0.05℃に制御して、吐出／吸引型2系統のポンプによって循環させる。

圧力は、ダイヤフラム式の真空ポンプを用い、範囲 50Torr～1気圧で制御可能とした。ファイバプローブ、サンプリングプローブ及び内部温度の測定用ポートを、外筒側面に設けた。

2) 粒子の空間位置の制御技術

長い時間を要する凝縮や蒸発のプロセスを限られた空間内で計測・評価・解析するためには、重力による沈降やブラウン拡散等による壁面への沈着の影響を軽減することが重要となるため、チャンバー内部で粒子の位置を制御するための機構について検討した。

・静電気力浮遊法

静電気力を作用させてこれと流体抵抗力や重力と拮抗させることで粒子を保持することが可能である。電場Eの元で、粒径d、荷電量cの粒子に加わる力は次式で表される。

$$F = c E + m g - 3 \pi \mu d v$$

静的な電場による保持は、ミリカンの油滴の実験として知られている。例えば、上下に設置した電極により、面内に保持することが可能である。これに対して、不均一電場を動的に加えることによって、粒子を振動させながら空間中の一点に保持することが可能となる。

ここでは、側面にリング状の電極を3組挿入し、これに交流電圧を加え、不均一電場を実現することとした。また、上下に電極を設置して、これに直流電圧を加えて、粒子の導入初期の安定化を図ることとした。粒子軌跡を解析して、電源の仕様を決定した。電圧：0～10kV可変、周波数：1Hz～2.5kHz可変。これにより、5～40μmの粒子を、この方法で保持することが可能となった。なお、保持のために必要な粒子荷電量制御については4. 2) で別途述べる。

・超音波浮遊法

超音波の定在波による音響放射圧と重力を拮抗させて、粒子を保持できる。上下方向に対向した振動板と反射板を設置すると、上下方向に規則的な音響放射圧力分布が生じ、また中心軸に対象なベルヌイ応力分布が生じるため、粒子を中心軸上の一点に保持することができる。力の釣り合いは、圧力の粒子表面における積分により、次式のように表される。

$$F = C \rho v^2 \pi d^2 / 8 - m g$$

ドイツDANTEC/Invent社のUltrasonic Levitatorを用いて、粒子導入装置等の付加装置を試作し、チャンバー内において粒子を保持できるようなシステムを構成した。発振周波数を100kHzとし、高周波出力及び、反射板間隔を調整し、最適操作条件を調べた。

これにより、 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の粒子を、この方法で保持することが可能となった。

なお、以上2種の保持装置は、それぞれ単独で保持動作が可能であるが、これを多重化したのは、これらの保持するための電場ないし超音波が粒子の物理過程に影響する影響を評価するためである。すなわち、静電気法の場合には、粒子の凝縮、凝集の促進効果、超音波法では、音の吸収による温度上昇及びアコースティックストリーミングの効果がある。しかし、これらの検証は今後の課題である。

4. 低温エアロゾルの計測技術

1) 光散乱法

光散乱法は、測定空間においてその場の状態を解析可能であるため、測定操作による粒子の変質が殆どない。また、実際の観測においても光散乱式のパーティクルカウンタや、レーザーレーダが測定に用いられており、モデルエアロゾルの計測技術として最も重要なものである。

既に、平成2～4年度においても、粒子の相対運動（拡散）による散乱光の揺らぎから、粒子の拡散係数－ひいてはサイズ－を求める動的光散乱法について、高周波領域のデータサンプリング法の開発を行って、適用範囲の拡大を図ってきたが、ここでは、更に低濃度のエアロゾルへの適用、精度の向上を図り、広い周波数領域のデータを効率よくサンプリングする手法と、そのデータの解析法の改良を試みた。高周波領域のデータ解析においては、従来の時系列データからのソフトウェアによるフーリエ変換に替え、ハードウェア的に、高周波領域でサンプリングしたデータをスロー再生して解析する技術を開発した。信号系のブロック図を図2に示す。またこれに加え、最近開発された、最大カウントレート80Mpps、最小サンプリング時間12.5nsのリアルタイム相関器、ドイツALV社製ALV-5000/FAST IIを設備した。これらを併用することで、5ns - 200msの相関遅延時間の領域を、同時に効率よく測定することが可能となった。

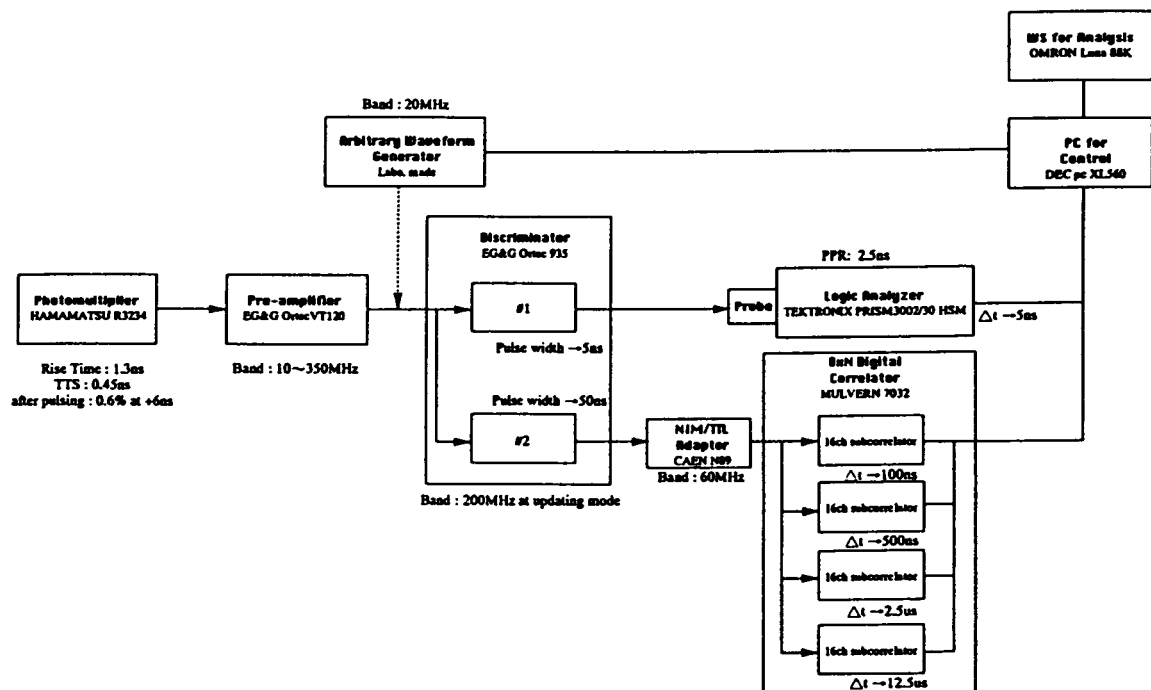


図2 動的光散乱測定装置の信号処理システム

こうして得られる広範囲の相関曲線データの解析法においては、データの解析法において、従来用いてきた光強度揺らぎの自己時間相関曲線 $g^2(n \Delta t)$ を直接解析し指数関数（の和）にフィッティングする方法に替え、 $n \Delta t \gg t_p$ （粒子の力学的緩和時間）の部分において、この自己相関曲線から導出される Y 関数を解析・フィットすることにより、拡散係数、流速と濃度揺らぎ成分をそれぞれ求め、 $n \Delta t \sim t_p$ においては $g^2(n \Delta t)$ について Y 関数から求めた拡散係数から t_p の影響を評価することにした。

これらにより、流れの中での測定、濃度揺らぎが問題となる低濃度粒子の測定において、測定精度が大幅に改善できることが明かになった。また、粒子の力学的緩和が与える誤差を抑制でき、更に力学的緩和時間の情報から粒子密度を含む情報を得られることがわかった。

また、散乱光の絶対的な強度とその散乱角依存性から粒子のサイズと屈折率を測定する静的光散乱法において、屈折率測定の高精度化と、従来動的散乱法に比して困難であった微小粒子への適用を意図して、観測光学系を改善して角度分解能の向上を図るとともに、光子計数法による強度分解能の改善を図った。

以上の改善により、動的散乱法と静的散乱法それぞれの適用範囲を拡大し、精度を向上させることができた。両法は、測定の原理は異なるが、ほぼ同じ光源・観測系を用いて観測が可能であり、併用して計測し、光散乱径と抵抗径、ストークス径を同時に求めることで、サイズの他、密度、屈折率が解析可能となった。

2) 粒子の帯電量分布及び電気移動度測定法

(1) 粒子荷電状態の制御

粒子の荷電状態の制御は、前述した粒子の位置制御とともに、測定においても重要となるため、粒子のサイズ・流量・温度と荷電状態についての検討結果に基づいて、荷電ユニットと、荷電量測定器からなる粒子荷電量制御計測装置を設計試作した（図 3）。

荷電ユニットは、平衡荷電粒子を得るための中和器、単極荷電粒子を得るための単一極性荷電器、無荷電粒子を得るためのコンデンサ、の 3 種のユニットで構成している。荷電法としては、安定性のよい、放射性同位元素を用いてイオンを電離させ、これを拡散荷電させる手法を採用した。なお、それぞれのエアロゾル接触部を冷媒により低温に保てるように設計した。①中和器では、放射線源 ^{241}Am (2.2MBq) により電離したイオンを用い、粒子を平衡荷電状態にする。内径 50mmφ の内筒の軸方向中央部に放射線源を設置した。②単一極性荷電器は、放射性源で電離されたイオンに直流電場を引加し、放射線の飛程外 (4cm) に、単一極性のイオンだけを取り出し、粒子を単一極性に荷電する装置である。電極間隔は 70mm とした。③コンデンサでは、電位差を与えた平行平板間で、荷電粒子／イオンを極板に捕捉し、無荷電粒子を得る。電極板は 50mm×100mm、電極間隔は 15mm とした。

荷電ユニットによって得られる粒子の荷電状態について、理論的検討を行った。①中和器及び②単一極性荷電装置に関しては、イオンと粒子の衝突についての出生死滅過程方程式を解いて、出口粒子の荷電量分布を、粒径及び流量を変えて計算した。但し、装置内の速度分布は無視した。③コンデンサに関しては、平衡帯電状態にある粒子が流入する場合について、粒子軌跡を求めることで、出口粒子のうち、無荷電粒子の占める割合を粒径、流量、電圧の関数として求めた。但し、流れは 2 次元流れとして扱った。以上の検討の結果より、荷電ユニットの各部のサイズを前記のように決定し、また、粒径に応じた流量及び印加電圧の実験範囲を把握した。

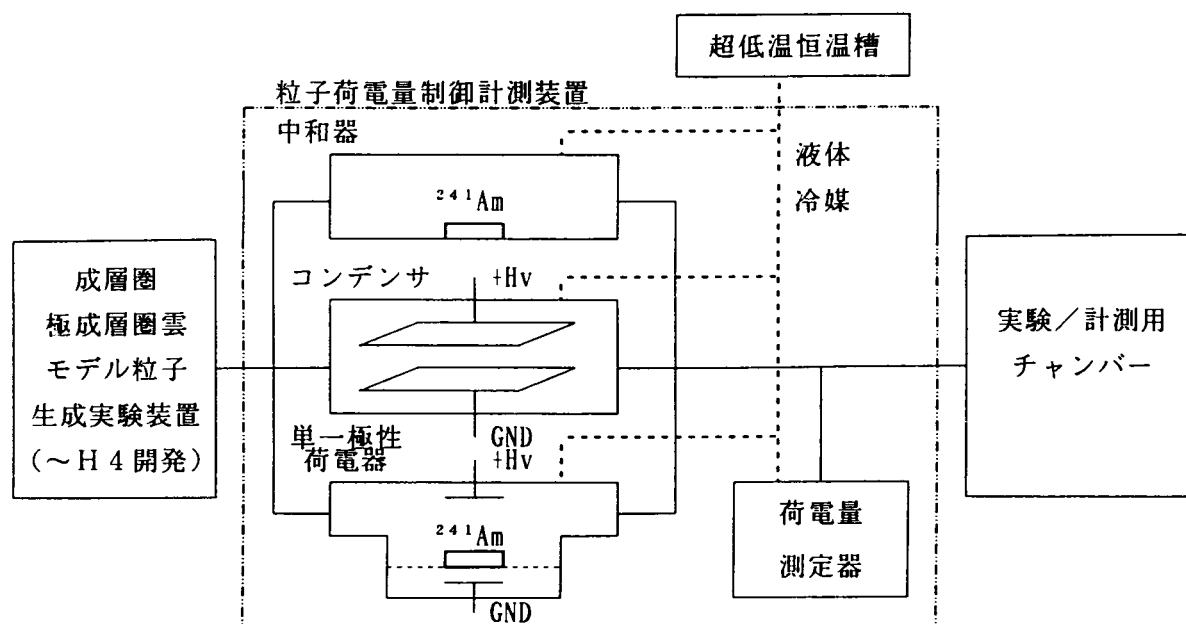


図3 粒子荷電量制御計測装置

(2) 粒子帯電量分布／電気移動度測定法

荷電量測定器では、荷電粒子を電気移動度により分級し、捕集してその電荷を計測する。ここでは、電気移動度による分級はDMAを、電荷測定にはファラデーケージと振動容量型エレクトロメータを用いることとした。DMAは、Wien型DMAを元に、金沢大学において改良されたタイプのものを設備した。振動容量型エレクトロメータは、ADVANTEST社製TR8401/8411を用いた。この電荷測定分解能は 10^{-16} クーロンである。これらにより、低温粒子の帯電量分布及び電気移動度の測定が可能となった。

5. まとめ

成層圏エアロゾル粒子のモデル実験技術について、研究を行った。低温エアロゾル用の実験／計測用チャンバーを、測定空間で粒子の状態を安定化するための条件についての検討に基づき、設計開発した。粒子の沈着・沈降を防ぐため、チャンバー内部で粒子の位置を制御するための手法として、電場及び超音波の適用について検討して、装置を実現した。

低温粒子に適用できる計測技術として、従来低濃度エアロゾルへの適用が不可能であった動的（準弾性）光散乱に基づく測定法について適用領域の拡大を図り、評価した。これを静的散乱法と併用して計測することでサイズその他、密度、屈折率が同時に解析可能となった。また、粒子の荷電状態の制御装置・測定装置を開発した。

本研究により、成層圏エアロゾルのオゾン層への影響の定量的評価のための、実験室レベルの研究の基礎技術を確立した。今後、本研究で開発した装置・技術を用いて、エアロゾル粒子の性状及びその沈着、沈降、蒸発、凝縮、凝集等による変化の詳細を明らかにしていきたい。

研究発表

・学会発表

- 1) N. Aya & F. Chisaka: Generation of model particles of polar stratospheric clouds, 4th International Aerosol Conference: Abstracts (1)105, 1994.8
- 2) N. Aya: In-situ measurement system by dynamic light scattering for low concentration ice particles, 4th International Aerosol Conference: Abstracts (1)416, 1994.8
- 3) N. Aya: In-situ Measurement of Fine Aerosol Particles Growing in a Flow by Dynamic Light Scattering with a Fast Correlator System, Preprints of 4th International Congress Optical Particle Sizing, 539, 1995.3

・その他発表

- 1) 綾 信博:極成層圏雲モデル粒子の生成実験,極域大気水圏の化学組成変動に関する研究会, H6. 4. 6
- 2) 綾 信博:低濃度微小エアロゾル粒子のその場測定システム,機械技術研究所所内研究発表会, H6. 11. 17
- 3) 気中浮遊微粒子の光子相関法によるその場測定,綾 信博,計測・分析、標準研究総合推進会議平成7年度総会, H8. 1. 25

・報告書

- 1) 綾 信博,千阪文武:エアロゾル粒子の物理過程及び計測技術に関する実験的研究,地球環境研究総合推進費研究成果報告集,平成5年度版(1), H6. 9
- 2) 綾 信博,千阪文武:エアロゾル粒子の物理過程及び計測技術に関する実験的研究,地球環境研究総合推進費研究成果報告集,平成6年度版(1), H7. 9