

SP2を用いた雨水中のブラックカーボンの測定法の開発

Evaluation of a method for measurement of black carbon particles suspended in rainwater

大畑 祥^{1*}, 茂木 信宏¹, 宮川 拓真¹, 近藤 豊¹
Sho Ohata^{1*}, Nobuhiro Moteki¹, Takuma Miyakawa¹, Yutaka Kondo¹

¹ 東京大学先端科学技術研究センター

¹ RCAST, The University of Tokyo

ブラックカーボン (BC) は化石燃料やバイオマスの燃焼によって大気中に放出されるエアロゾルである。太陽放射を効果的に吸収するため、BC は地球の放射収支および気候変動に影響を与えられている。大気中の BC の空間分布は「発生源からの放出・気象場における輸送・大気からの除去 (主に降水による)」によって支配されるので、降水に含まれる BC の濃度は一連のプロセスを理解する上で重要なパラメーターとなる。また、BC の湿性沈着フラックスの測定データは、3次元化学輸送モデルの湿性沈着に関するパラメタリゼーションの評価においても有用である。

雨水中の BC を測定する従来の手法においては、雨水試料をフィルターで濾過して、そのフィルター上に残留した BC の質量を熱光学法により分析してきた。しかし、この従来法では雨水 1 サンプルにつき少なくとも 100mL を必要とするため、降水量が少ない場合や、一つの降水イベント中において高い時間分解能の測定データを得ることは困難であった。また、従来法では BC の雲凝結核 (CCN) 特性を知る上で重要となる雨水中の BC の粒径を測定することは原理的に不可能であった。本研究では新たに、超音波式ネブライザーとレーザー誘起白熱法による BC 分析装置 (Single Particle Soot Photometer: SP2) を組み合わせることによって、少量 (数 mL) のサンプルから再現性良く BC の質量濃度を測定し、さらに雨水中の BC のおおよその粒径分布を推定できる手法を考案したので報告する。

測定手法は以下の通りである。

採取された雨水はペリスタルティックポンプにより一定の体積流量で超音波式ネブライザーへと送られ、霧状の微小な液滴が一定の個数濃度で発生する。雨水中の成分は個々の液滴に含まれている。その後 140 °C に加熱した配管内において、個々の液滴中の水と揮発性成分は気流中で蒸発し、不揮発性の核として残った粒子が SP2 へと導入される。SP2 ではレーザー誘起白熱法により、BC が選択的に検出され、個々の粒子に含まれる BC の質量が測定される。

はじめに、BC を一定の質量濃度で分散させた標準溶液である AquaBlack001 と AquaBlack162 (Tokai Carbon, Co. Ltd.) を用いてこの手法の較正を行い、この手法により検出される雨水中の BC の質量割合 R を決定した。この効率 R の値は

$$R = M_{SP2} F_{neb} / (m_{samp} V_{pump})$$

と表される。ここで M_{SP2} は SP2 に送り込まれる気相試料中の BC の質量濃度 ($\mu\text{g cm}^{-3}$)、 F_{neb} はネブライザーの空気流量 ($\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$)、 m_{samp} は雨水中の BC 質量濃度 ($\mu\text{g L}^{-1}$)、 V_{pump} はネブライザーに送り込まれる雨水の流量 (L sec^{-1}) である。雨水中の BC 濃度に近い様々な濃度の AquaBlack 水溶液を用意し測定を行った結果、 R の値は約 9% と求まった。 R は溶液中の BC 濃度には依存せず、また実際の雨水に含まれるような他の溶解物の濃度によっても大きく影響を受けることはなかった。この較正值 R の値を用い、雨水中の BC 濃度を

$$m_{samp} = M_{SP2} F_{neb} / (R V_{pump})$$

で求めることができる。

また、同一の降水サンプルを複数回測定することによって、超音波ネブライザーと SP2 の動作の再現性が良いことを確認した。この結果から測定に必要なサンプルは 5ml 以下であることも示された。また、サンプルを冷蔵庫で 2 カ月程度保管した後の解析でもデータの再現性は $\pm 14\%$ であり、長期間の保存によるサンプルの劣化は重要でないことが分かった。

雨水中の BC の粒径分布は、ネブライザーで作られる各液滴に複数個の BC が含まれている場合、液滴が蒸発する際の凝集効果によって変化してしまう可能性がある。雨水中の BC の数濃度が十分に低く、各液滴に 1 個以下の BC が含まれている状態であれば、SP2 で計測される BC の粒径分布は雨水中の BC の粒径分布と等しいと考えられるが、複数個の BC が含まれている場合は雨水中の BC の粒径を過大評価してしまう。そこで我々は、高濃度の BC を含む降水を純水で希釈して測定を行うことにより、雨水中の BC の粒径分布を推定した。2010 年 12 月に東京で採取された雨水中の BC の粒径分布は対数正規分布によって良く近似され、個数中央値 (CMD) と質量中央値 (MMD) がそれぞれ約 98 nm と 190 nm と求まった。

キーワード: ブラックカーボン, エアロゾル, 湿性沈着

Keywords: black carbon, aerosol, wet deposition