

博士（工 学） 堀 雅 裕

学 位 論 文 題 名

水溶性有機エアロゾルの地球温暖化抑制効果
に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

近年、二酸化炭素等の温室効果気体の増加による地球の温暖化が危惧されており、将来の地表面気温の予測が人間生存にかかわる重要な課題となってきている。ただし、この地表面気温の予測のためには、温暖化の主原因である温室効果気体による昇温効果に加え、大気浮遊微粒子（大気エアロゾル）による冷却効果を考慮することが不可欠である。大気エアロゾルは、それ自身、太陽放射（日射）を散乱することにより、地表気温を冷却する上に（これを、大気エアロゾルの気候に対する直接効果という）、さらに水溶性のエアロゾルは、雲粒が生成される際の核（雲核）となることにより、雲の粒径分布をより小さい雲粒がより多くなるものに変化させ、雲の日射反射率を増加させて地表面気温の冷却をもたらすこと（気候に対する間接効果）が指摘されている。これまで、この間接効果としては、硫酸粒子及び硫酸アンモニウム粒子によるものが議論されてきたが、近年の地球規模での光化学大気汚染の激化に伴い、大気中の有機浮遊微粒子（有機エアロゾル）が増加しており、この中のかなりのものが水溶性であることから、その間接効果の評価が地球温暖化の予測の上で重要な課題となってきている。本研究では、この水溶性有機エアロゾルの間接効果を評価することを最終的な目的として、野外観測による水溶性有機エアロゾルの濃度分布の把握、及び熱拡散型チャンバーを用いた実験による水溶性有機エアロゾルの凝結成長特性（雲粒生成能）の評価を行い、さらに数値計算により水溶性有機エアロゾルが雲の日射反射率に及ぼす影響の評価を行った。本論文では、第1章で序論、第2章で大気中の有機エアロゾルについて、第3章で低分子ジカルボン酸エアロゾルの雲粒生成能の実験的検証について、第4章で水溶性有機エアロゾルが層雲の放射特性に及ぼす効果に関する数値計算について論じた。以下に本論文の要旨を述べる。

第2章では、過去の国内外で行われた大気中の水溶性有機エアロゾルの観測結果をまとめた。さらにこれまで水溶性有機エアロゾルが長期的に観測されたことがない北アメリカ大陸内部アリゾナ州において、2年間にわたり大気エアロゾルの野外観測を行い、エアロゾルに含まれる水溶性有機物の主成分であるジカルボン酸の濃度及び季節変動を明らかにした。その結果、同定したジカルボン酸類の濃度は6~120 ng/m³であり、シュウ酸、マロン酸、リンゴ酸、コハク酸の順に多く、全有機物中の10%程度占め、主要な雲核物質である硫酸エア

ロゾルの6%程度の濃度であった。また、捕集したエアロゾルが光化学的に酸化をうけたものであり長距離輸送の過程を経たものであること、アリゾナ州での水溶性有機エアロゾルは、他地域と比較すると、東京などの都市域の10分の1であり、北太平洋の外洋域と同等の濃度であることを明らかにした。

第3章では、水溶性有機エアロゾルの雲粒生成能を検証するため、雲核測定用熱拡散型チャンバーを用いて雲核活性化実験を行った。ここでは、各種の水溶性有機エアロゾルを人工的に発生させ、粒径分布を特定するとともに、相対湿度を100%以上の過飽和状態で変化させ、雲粒に活性化する粒子数を計数し、発生させたエアロゾルについての「雲粒に活性化できる最低の過飽和度（臨界過飽和度）と粒子径の関係（以下、雲核活性化特性）」を明らかにした。その結果、等粒子径で比較した場合、水溶性有機エアロゾルのうちシュウ酸アンモニウム、リンゴ酸、フタル酸は、水溶性無機エアロゾルの主要成分である硫酸アンモニウムに近い臨界過飽和度を持ち、通常の大気中で起こりうる0.2~0.4%程度の過飽和度で十分雲核となり得ることを初めて実証した。また、本研究での実験結果を従来からの理論的な計算による予測と比較検討した結果、有機酸のような比較的溶解度が小さいエアロゾルの雲核活性化特性には、従来からいわれている雲核物質の溶解により溶液滴の蒸気圧が下がる効果（ラウール効果）の他に、低溶解度水溶性粒子の結晶形状の非球形性が大きな影響を及ぼしている可能性があることを明らかにした。

第4章では、凝結成長モデルを用いた数値計算により、大気中での層雲形成過程において、これまで考慮されてこなかった水溶性有機エアロゾルを雲核物質として加えた場合に、生成される雲粒の粒径分布の変化を見積もった。計算の対象地域として、今後東アジアからの大気汚染物質の流れ出しが増加すると考えられる北太平洋上空の海洋性層雲を選び、①清浄時、②汚染A：大気汚染により多量に生成された硫酸塩エアロゾルが流入した場合、③汚染B：大気汚染により硫酸塩とともに同量の水溶性有機エアロゾルが生成され流入した場合、の三つのシナリオについて計算を行った。また、Mie散乱理論にもとづき、雲の体積散乱係数の算出、および $\delta P3$ 近似法による放射伝達計算により雲層上端での日射反射率の算出を行い、水溶性有機エアロゾルによる雲の光学的特性の変化を評価した。その結果、水溶性有機エアロゾルの増加に伴い、雲粒の平均粒径が小さくなることが明らかになった。また、上記の汚染Bの場合に、汚染Aの場合に比べて、雲の体積散乱係数は、波長 $0.5 \mu\text{m}$ の光に対して17%大きくなり、雲層上端での日射の反射率が3%増加することが明らかとなった。

第5章では、本研究結果の意義と今後の課題について総括した。

以上のように、本研究は、これまで不明であった水溶性有機エアロゾルの大陸内部での濃度及び季節変動を明らかにするとともに、その雲粒生成能を初めて実験的に明らかにしたものであり、今後の水溶性エアロゾルによる間接効果を通しての地球温暖化抑制効果を評価する際に不可欠な知見となるものである。

学位論文審査の要旨

主査 教授 太田 幸雄
副査 教授 田中 信寿
副査 教授 前 晉爾

学位論文題名

水溶性有機エアロゾルの地球温暖化抑制効果 に関する基礎的研究

近年、二酸化炭素等の温室効果気体の増加に伴う地球の温暖化が危惧されているが、これまでの気候モデルによる地表気温の予測には大きな不確定性が内在しており、特に大気エアロゾル（大気浮遊微粒子）による気候影響の評価が不十分である。大気エアロゾルは、それ自身が日射を直接散乱・吸収することにより気候に影響を与える（これを直接気候影響と呼ぶ）が、さらに水溶性のエアロゾルは、雲粒が形成される際の水蒸気の凝結の核（雲核）として作用し、雲粒数および粒径分布を変化させ雲の日射反射率を変化させて、気候に大きな影響を及ぼす（これを間接気候影響と呼ぶ）。

本論文は、この水溶性大気エアロゾルのうちで、特に将来の地球規模での大気汚染の進行に伴い濃度の急増が予想されるジカルボン酸エアロゾルの間接気候影響について、その定量的な評価を行うことを目的として研究されたものである。

本論文ではまず、米国アリゾナ州のレモン山（標高2791m）山頂において2年間にわたり大気中のジカルボン酸エアロゾルの測定を行い、これまで観測例のない雲生成高度におけるそれらの濃度と季節変動を明らかにしている。観測の結果では、レモン山山頂におけるジカルボン酸の大気中濃度はロサンゼルスや東京等の大都市域の1/10であり、太平洋中央部の海上と同程度の濃度である。レモン山山頂において測定されたジカルボン酸の中では、シュウ酸が最も多く、次いでマロン酸、リンゴ酸、コハク酸の順に存在しており、またジカルボン酸成分の硫酸成分に対する重量比は2～13%という結果を得ている。

次に、実験室において、各種のジカルボン酸エアロゾルを溶液噴霧法により人工的に発生させ、熱拡散型雲核測定装置を用いて、雲粒生成時の臨界過飽和度を実測している。実験の結果、大気中での濃度が最も高いシュウ酸のアンモニウム塩粒子は、代表的な雲核物質である硫酸アンモニウム粒子に匹敵する低い臨界過飽和度を示し、雲粒生成能力が高いことが示された。しかし、シュウ酸アンモニウムは、溶解度が低いことから従来の凝結平衡理論では臨界過飽和度が高くなることが予想され、この実験結果を説明できない。著者はこの点について、シュウ酸アンモニウムの結晶が非球形であるために液滴表面の曲率が小さくなり、ケルビン効果が抑制されることにより臨界過飽和度が低下したため、と述べ

ている。この、低溶解度でしかし非球形の水溶性エアロゾルが、むしろ低い臨界過飽和度を持ち高い雲粒生成能を持っているという事実は、著者により初めて見い出されたものであり、さらにそれに対する上述の見解も、著者により初めて提示されたものである。なお、溶解度が大きいリンゴ酸粒子は、従来の理論通りに臨界過飽和度が低く、高い雲粒生成能を示し、一方溶解度が小さく結晶が球形に近いアジピン酸粒子も、従来の理論による予測通りに臨界過飽和度は高く雲粒になりにくいという実験結果を得ている。

次に、著者は、将来の地球規模での大気汚染の進行に伴い、シュウ酸アンモニウム粒子と硫酸アンモニウム粒子の濃度が増加した場合を想定し、海洋性層雲の雲粒数と粒径分布の変化について、雲粒凝結成長モデルを用いて数値計算を行い、その結果、層雲の粒径分布は雲核数が増加するにつれて小さくなり、生成する雲粒数が増加することを確認している。さらに、生成された層雲の光学的特性を Mie散乱理論に基づき計算し、放射伝達方程式を解くことにより、層雲上端での日射反射率と、対流圏界面における正味の下向き放射フラックス（放射強制力）を算出している。硫酸アンモニウム粒子の濃度が現在のバックグラウンド濃度の 3 倍に増加した場合と、さらにシュウ酸アンモニウム粒子も硫酸アンモニウム粒子と同じ濃度に増加した場合との計算結果を比較すると、層雲の日射反射率は 3 % 増加し、放射強制力は 20W/m^2 減少しており、シュウ酸アンモニウム粒子の増加が、過去 100 年での温室効果気体増加による正の放射強制力 ($+2.5\text{ W/m}^2$) に比べて、大きな負の放射強制力、すなわち温暖化抑制効果を及ぼすことを明らかとしている。

これを要するに、著者は、これまで不明であった大陸内部の雲生成高度での大気中各種ジカルボン酸エアロゾルの濃度および季節変動を明らかにし、さらに実験によりそれらの粒子を核とした雲粒生成時の臨界過飽和度を決定して、雲粒生成能を定量的に予測評価することを初めて可能にし、今後の水溶性有機エアロゾルによる間接気候影響を通しての地球温暖化抑制効果の評価における新知見を得たものであり、大気環境保全工学の発展に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。