



Title	大気エアロゾル粒子の吸湿性と雲凝結核活性：理論, 測定および展望
Author(s)	持田, 陸宏
Description	I. 雲凝結核・氷晶核特性の測定とモデル化
Citation	低温科学, 72, 41-48
Issue Date	2014-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55016
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS72_006.pdf



大気エアロゾル粒子の吸湿性と雲凝結核活性： 理論，測定および展望

持田 陸宏

大気エアロゾル粒子の吸湿性・雲凝結核 (CCN) 活性は，その雲粒化と密接に関係した重要な因子である．本稿では，エアロゾル粒子の CCN 活性を解析する上で用いられる Köhler 式と，粒子の吸湿性の程度を表すパラメータ κ について簡単に説明する．また，エアロゾル粒子の吸湿性・CCN 活性を理解する上で重要な有機物の吸湿性や，未飽和・過飽和条件における吸湿成長の関係を対象とした研究について，本稿の著者が関わったものを含めてレビューする．そして，エアロゾル粒子の吸湿性・CCN 活性に関連する課題について今後の研究の展望を述べる．

Hygroscopicity and cloud condensation nucleus activity of atmospheric aerosol particles: Theory, observation, and prospects

Michihiro Mochida

Hygroscopicity and cloud condensation nucleus (CCN) activity of atmospheric aerosol particles are important factors that are closely related to their conversion to cloud droplets. In this article, the Köhler equation, which is used to analyze the CCN activity of aerosol particles, and a parameter κ , which represents the degree of particle hygroscopicity, are explained briefly. Then, studies on the hygroscopicity of organics, which are important for understanding the hygroscopicity and CCN activity of aerosol particles, and the relationship of hygroscopic growth under the conditions of water-vapor supersaturation to that under subsaturated conditions are reviewed, including studies in which the author of this article participated. A future outlook of the studies related to aerosol hygroscopicity and CCN activity is also presented.

1. はじめに

大気エアロゾル粒子の雲凝結核 (CCN) としての働きを通じた放射や雲・降水過程への影響は，地球の気候変化を理解するための重要な研究課題である．このエアロゾル粒子の CCN としての作用は，水雲ができる際に空気塊に含まれる水蒸気の過飽和度と，水溶性成分の含有量などのエアロゾル粒子の性状によって左右される．このことは，エアロゾル粒子を構成する物質に注目して，その CCN としての活性度を把握することが重要であることを示している．もし大気エアロゾルに含まれる粒子が球形で組成が一定であれば，そこに含まれる水溶性成分の量は単純に直径の 3 乗に比例し，粒径は粒子の雲凝結核としての活性を支配することになる．しかし，実際の大气では様々な組成を持つ粒子が混在している

上，粒子も球形とは限らない．様々な大気環境下におけるエアロゾル粒子を核とする雲粒生成を理解するためには，各種のエアロゾル粒子の CCN 活性を規定している因子の寄与を定量的に把握し，個々の粒子がどの程度の CCN 活性を持ちエアロゾル全体として CCN をどの程度含むか，さらにはその要因が何かを知ることが重要である．

本稿では，これまでに本著者が取り組んだ研究を紹介しつつ，大気エアロゾル粒子の吸湿性と雲凝結核活性に関する既往研究の動向と現状の理解を整理し，今後の展望を述べる．具体的には，まず始めに，大気エアロゾル粒子の雲凝結核活性を表す Köhler 理論を取り上げ，近年広く利用されている吸湿性パラメータ κ について解説する．続いて，粒子の CCN 活性を規定する主要因子である吸湿性を把握する上で重要な，有機エアロゾル成分の吸湿性を対象とした研究を取り上げる．また，水蒸気未飽和・過飽和の両条件における大気エアロゾル粒子の吸湿成長の関係を調べた取り組みを紹介する．そして最後に，大気エアロゾル粒子の吸湿性・雲凝結核活性に関係する研究の将来的な展望を簡単に述べる．なお，エアロゾル粒子の「吸湿性」と「雲凝結核活性」はいずれも水蒸気の凝縮と結びついているが，本稿では異なる特

連絡先

持田 陸宏

名古屋大学大学院環境学研究科

Graduate School of Environmental Studies, Nagoya University, Nagoya, Japan

e-mail: mochida.michihiro@g.mbox.nagoya-u.ac.jp

性として扱う．大気エアロゾルの吸湿性・雲凝結核活性の既往研究に関する詳細については、他のレビュー (McFiggans et al. 2006; Swietlicki et al. 2008) も合わせて参照されたい．

2. エアロゾル粒子の吸湿性・雲凝結核活性と κ -Köhler 理論

エアロゾル粒子の CCN 活性は、平衡状態における気相の水蒸気の飽和比を、水を取り込んだ粒子（液滴）の直径の関数として表す Köhler 理論 (Köhler 1936) に基づいて評価することができる．複数の溶質で構成される粒子の場合、平衡状態における水蒸気の飽和比 S と液滴の直径 d_{wet} は、

$$S = a_w \exp\left(\frac{2A}{d_{\text{wet}}}\right) \quad (1)$$

$$A = \frac{2\sigma M_w}{\rho_w RT} \quad (2)$$

$$a_w = \exp\left(-\frac{Bd_{\text{dry}}^3}{d_{\text{wet}}^3 - d_{\text{dry}}^3}\right) \quad (3)$$

$$B = \frac{M_w}{\rho_w} \sum_i \frac{\nu_i \phi_i \varepsilon_i m_i}{M_i} / \sum_i \frac{m_i}{\rho_i} \quad (4)$$

の関係で表すことができる (Mochida et al. (2006) の論文に関連した説明がある)．ここで、 a_w は粒子相における水の活量、 σ は液滴の表面張力、 M_w は水の分子量、 ρ_w は水の密度、 R は気体定数、 T は温度、 d_{dry} は乾燥状態における粒子の直径である．また、式 4 の ν_i 、 ϕ_i 、 ε_i 、 m_i 、 M_i 、 ρ_i は、それぞれ成分 i の解離度、浸透係

数、溶解する質量の割合、質量混合比、分子量、密度である．式 1 右辺の a_w は粒子相の水溶性成分が水に溶解することで水分子が粒子相に分配される効果（溶質効果、Raoult 効果）を反映している．また、右辺の指数の部分は、粒子相と気相の界面の表面張力により、バルクの状態と比較して水分子が気相側に分配しやすくなる効果（表面張力効果、Kelvin 効果）を表している．エアロゾル粒子が気相の水分子を取り込んで生成する液滴の平衡状態における直径は、水蒸気の飽和比に応じてこの 2 つの効果により決まる．

大気中において上昇流が生じて水蒸気の飽和比が式 1 の S の極大値を超えると、エアロゾル粒子から雲粒が生成しうる．図 1 に、乾燥時の直径が 100 nm である球形の硫酸アンモニウム粒子の、平衡状態における水蒸気の飽和比と液滴の直径の関係を示す．水蒸気飽和比 S が 1 を下回る条件から徐々に上昇すると、平衡状態にある粒子は図の黒い実線に沿って直径が大きくなる．そして、飽和比 S が曲線の右端（式 1 の極大値）を超えると、粒子は制限されることなく成長して雲粒大の液滴となる．なお、粒子による気相の水分子の取り込みの速度は、気相の分子拡散や界面における適応係数に応じた有限の値を持つため、飽和比 S が上昇した際に粒子が平衡条件と見なせる大きさにまで速やかに成長し続けるとは限らない．実大気における雲粒生成においては、この速度論的な効果が影響しうると考えられる (Nenes et al. 2001)．

これまで、エアロゾル粒子の溶質効果を規定する「吸

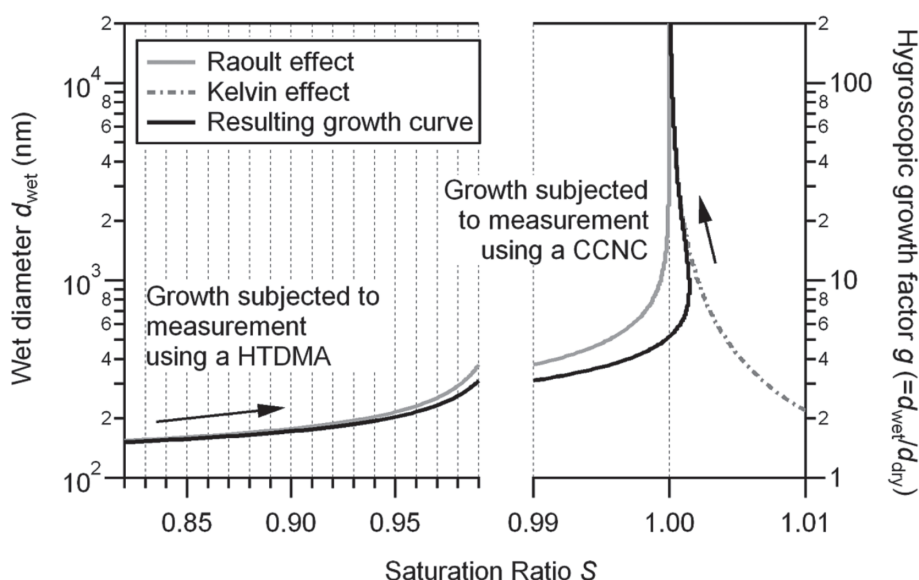


図 1：乾燥直径 100 nm の硫酸アンモニウム粒子が平衡状態にあるときの、水蒸気飽和比 S と湿潤粒径 d_{wet} （もしくは吸湿成長度 g ）の関係．式 1 の中の溶質効果、表面張力効果に相当する部分の値も示す．矢印は、吸湿タンデム微分型電気移動度分析器 (HTDMA)、雲凝結核カウンタ (CCNC) により吸湿成長が調べられる領域をおおまかに表している．

Fig. 1: Relationship between the water-vapor saturation ratio S and the wet diameter d_{wet} (or the growth factor g) under equilibrium conditions, for ammonium sulfate particles with a dry diameter of 100 nm. Further, values corresponding to the solute and surface tension effects in equation 1 are presented. The arrows roughly represent regions where the hygroscopic growth is investigated using a hygroscopicity tandem differential mobility analyzer (HTDMA) and a cloud condensation nuclei counter (CCNC).

湿性」に関して、いくつかの指標が用いられてきた。例えば、水蒸気未飽和の条件において、粒子の乾燥粒径 d_{dry} に対する含水時の粒径 d_{wet} の比である吸湿成長度 g (図1の右軸を参照) を計測し、それをパラメータ γ を用いて相対湿度の関数として表す方法が用いられている (Swietlicki et al. 2000; Gysel et al. 2004)。厳密には吸湿成長度には表面張力の効果も反映されるが、図1の相対湿度の低い領域のような溶質効果の寄与が強く表れる条件では、吸湿性を反映した指標と解釈できるだろう。また、式3や同様の考えに基づく式に表れるパラメータ B を指標とする方法がある (Pruppacher and Klett 1997; Abdul-Razzak and Ghan 2000; Ghan et al. 2001; Mochida et al. 2006)。ほかにも、乾燥した粒子物質に含まれる、溶液に移行し得るイオンの体積あたりの数を表す ρ_{ion} を用いたパラメータ化もなされている (Wex et al. 2007; Ziese et al. 2008)。

このように複数のパラメータ化の方法がある中で、現在広く用いられているのが、Petters and Kreidenweis (2007) によって提唱された、粒子の吸湿性をパラメータ κ によって表す方法である。この方法を取り入れた κ -Köhler 理論では、式3の水の活量 a_w は、

$$a_w = \frac{d_{\text{wet}}^3 - d_{\text{dry}}^3}{d_{\text{wet}}^3 - d_{\text{dry}}^3(1 - \kappa)} \quad (5)$$

として与えられる。詳細は省略するが、これは、乾燥した粒子成分の体積 V_s 、水の体積 V_w を含む次式による κ の定義に基づく (Petters and Kreidenweis 2007)。

$$\frac{1}{a_w} = 1 + \kappa \frac{V_s}{V_w} \quad (6)$$

本稿の著者は、この κ -Köhler 理論の利便性のひとつは、理想溶液を適切に表現することが出来る点にあると考える。これに対して、式3に含まれるパラメータ B の場合、定数として扱うと理想溶液を正確には表現できない。なお、 κ -Köhler 理論は、実在溶液で水の活量係数が溶質のモル濃度に応じて変わり得るのに対し、これを一定として近似的に扱う方法と解釈することができ、これは理想溶液近似よりも条件が緩く広い汎用性を持っている。

実在溶液では、ある溶質の濃度における吸湿成長度から定まる κ の値が、異なる濃度における値と同一とは限らない。そのため、 κ -Köhler 理論の有用性は、実際の粒子における κ 値の濃度依存性により左右される。これについて Petters and Kreidenweis (2007) は、水蒸気未飽和 (水の活量が0.9) と過飽和 (CCN 活性化の際) の条件で算出された κ の値を比較し、ほとんどの化合物の場合に値の変化が小さいことを指摘している。さらに Kreidenweis et al. (2008) は熱力学モデルを用いた解析により、 κ を用いるパラメータ化において、海洋タイプのアロゾルを除き、調べた相対湿度の範囲において概ね実験の不確かさ以内で含水量が表現で

きていると指摘している。

水の活量 (あるいは相対湿度) によらずエアロゾル粒子の κ 値が変化しないものと仮定すると、水蒸気未飽和の条件における吸湿成長度 g と、式1の Köhler 式の極大値に相当する臨界過飽和度 (粒子の雲粒化が起こり得る過飽和度の下限値) の関係を導くことができる。図2には、水蒸気未飽和 (相対湿度 85%) におけるエアロゾル粒子の吸湿成長度 g に応じて、吸湿性パラメータ κ と臨界過飽和度がどのような値を持つかが等値線で表されている (Mochida et al. 2011)。また、この図には、西部北太平洋で観測されたエアロゾル粒子の、乾燥粒径—吸湿成長度を軸とした個数濃度の2次元分布も表されている。図2の等値線は、乾燥粒径 d_{dry} だけでなく、吸湿成長度 g (もしくは吸湿性パラメータ κ) の値に応じて、予測される臨界過飽和度が異なることを示している。このように、CCN 活性の把握においては、粒子の乾燥粒径に加えて吸湿成長度もしくは吸湿性パラメータを知ることが重要である。また、この図は、粒子の個数濃度を乾燥粒径および吸湿成長度 (もしくは

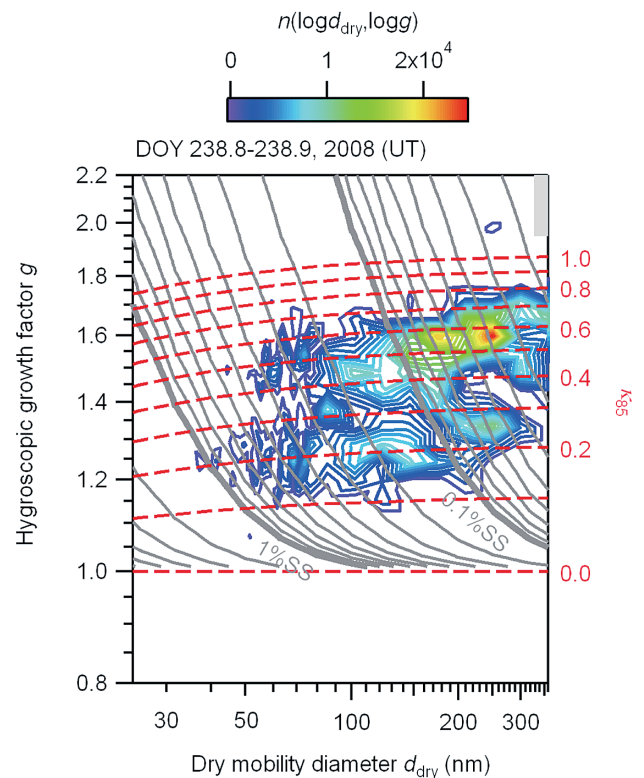


図2：乾燥粒径と吸湿成長因子 g に対する臨界過飽和度 (あるいは吸湿性パラメータ κ) の関係を示す等値線と、西部北太平洋で観測されたエアロゾル粒子の個数濃度を示す2次元分布。Mochida et al. (2011) より American Geophysical Union (AGU) の許諾のもとに転載 (Copyright 2011 AGU)。

Fig. 2 : Contours showing the relationship of critical supersaturation (or hygroscopicity parameter κ) to the hygroscopic growth factor g and the dry diameter, and a two-dimensional distribution of the number concentrations of aerosol particles over the western North Pacific. Modified from Mochida et al. (2011) with permission from the American Geophysical Union (AGU). Copyright 2011 AGU.

吸湿性パラメータ)の関数として得ることで、任意の過飽和度におけるCCN濃度を算出できることを示している。現在ではこのようなデータの報告は少ないが、今後観測例を増やすことで、粒径分布の取得だけでは難しいCCNの動態把握に大きく寄与する可能性がある。なお、この2次元の粒子濃度分布は、エアロゾル粒子を乾燥粒径に応じて選別して吸湿成長度の確率分布を調べる吸湿タンデム微分型電気移動度分析器(HTDMA)と、エアロゾルの個数粒径分布を計測する走査式モビリティパーティクルサイザー(SMPS)で取得されるデータから求めることができる。

3. 有機エアロゾル成分の吸湿性

大気エアロゾル粒子の吸湿性は、それを構成する物質の吸湿性の情報をもとに見積もることができる。エアロゾル粒子を構成する硫酸アンモニウムなどの主要な無機成分については、相平衡を扱う熱力学モデルを利用して吸湿性を推定することができるが、有機物は複雑な組成を持ち、かつその組成の全体像が未解明であるため、有機物全体の吸湿性を正確に見積もることは今なお困難である。しかしこれまでに、水蒸気未飽和の条件において有機物の吸湿成長をHTDMAや電気力学天秤(EDB)を用いて調べる研究や、CCNカウンタ(CCNC)を用いて有機物を含む粒子の雲粒生成を検出し、そこから吸湿性を解析する取り組みが数多く行われ、有機物の吸湿性に関する知見は徐々に充実してきている。以下にこれらの取り組みを簡単にまとめる。

有機物の吸湿性を調べる研究には、第一に、既知のモデル物質で構成される有機物粒子や無機物/有機物の混

合粒子を対象としたものが挙げられる(e.g. Peng et al. 2001; Moore and Raymond 2008)。本稿の著者は、バイオマス燃焼粒子を構成する成分のモデル物質としてレボグルコサン等を取り上げ(図3)、HTDMAを用いてそれらの吸湿成長を調べた(Mochida and Kawamura 2004)。そして、バイオマス燃焼粒子に豊富に存在するレボグルコサンや、その加水分解で生じると考えられるD-グルコースの顕著な吸湿性を示した。レボグルコサンの顕著な吸湿性は、バイオマス燃焼エアロゾルが大気酸化の過程を経る前から吸湿性の有機物を含むことを示している。なお、レボグルコサン、D-グルコースを対象とした測定では、潮解点よりもはるかに低い相対湿度で吸湿成長が見られ、測定時に粒子が準安定な液滴の状態であったことを示している。これは、大気の相対湿度が低い場合に、エアロゾル粒子の含水量に対して有機物の寄与がより重要となる可能性を支持するものである(Dick et al. 2000)。

また、組成が複雑だと考えられる有機物を対象にした吸湿性の測定も行われている。例えば、大気エアロゾルに存在するフミン様物質(HULISと呼ばれる)に似た構造を持つものとして、フルボ酸を対象に吸湿成長を測定した例がある(Chan and Chan 2003)。また、大気エアロゾルに含まれる化学成分を抽出して有機物の吸湿性を調べた例もある(Gysel et al. 2004)。これまでに著者も、札幌においてフィルタに採取した大気エアロゾル成分を水で抽出し、組成の情報をもとに抽出成分の吸湿性を調べた研究に関わった(Aggarwal et al. 2007)。この研究では水溶性有機物の吸湿性のパラメータ化はなされていないが、水溶性有機物の割合と粒子の含水量の関係が解析されているほか、上述したような低相対湿度にお

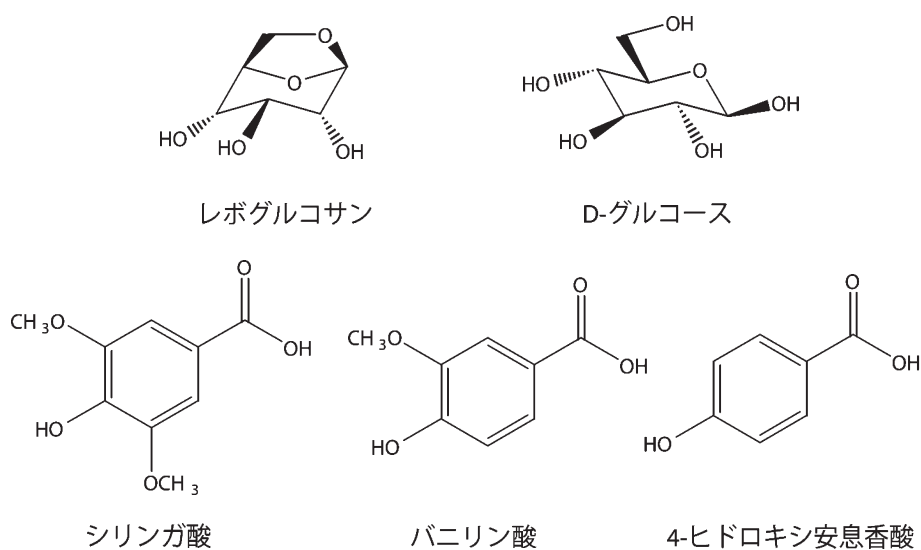


図3: Mochida and Kawamura (2004)の研究における、バイオマス燃焼エアロゾルのモデル物質としての有機物。これらの吸湿成長がHTDMAにより調べられた。Mochida and Kawamura (2004)より American Geophysical Union (AGU)の許諾のもとに改写(Copyright 2004 AGU)。

Fig. 3: Organics as model compounds of biomass burning aerosols in the work by Mochida and Kawamura (2004). Their hygroscopic growth was studied using an HTDMA. Modified from Mochida and Kawamura (2004) with permission from American Geophysical Union (AGU). Copyright 2004 AGU.

ける有機物による水の保持を示唆する結果が得られている。そのほか、二次有機エアロゾル (SOA) を生成させるチェンバ実験に基づいて SOA の吸湿性パラメータ κ が得られており (Duplissy et al. 2011), 最近では SOA を構成する化学成分が複数であることに起因する吸湿性の頻度分布についても報告がある (Suda et al. 2012)。また、他のタイプのエアロゾルを対象としたものとして、バイオマス燃焼エアロゾルに含まれる有機物の吸湿性を調べた例もある (Dusek et al. 2011)。

実大気エアロゾルに含まれる有機物のように組成が複雑な有機物の吸湿性をパラメータ化する方法として、近年、酸素/炭素 (O/C) の比に着目した解析が行われている (Chang et al. 2010; Duplissy et al. 2011; Mihara and Mochida 2011; Mei et al. 2013)。著者のグループでは、名古屋でフィルタ上に採取した大気エアロゾル成分を溶媒抽出してアトマイザで粒子化する手法を用い、エアロゾル質量スペクトルの取得と吸湿成長度の測定を行った (Mihara and Mochida 2011)。図 4 に、水、メタノール、ジクロロメタンのそれぞれに可溶な有機エアロゾル成分、さらには水と酢酸エチルの両方に可溶な有機エアロゾル成分の O/C 比と、それらの κ 値の関係を示す。ここで、有機物の κ 値はアトマイザで生成した抽出物粒子の κ 値と、化学組成およびそこに含まれる硫酸塩・硝酸塩の含水量の計算値をもとに見積もられたものである。酢酸エチルおよびメタノールで抽出された有機成分は、先行研究と同様に吸湿性と O/C 比の間に関係があることが示された。しかし、水抽出物の場合には傾向が大きく異なるものも見られた。この点について、測定誤差や他の誤差が原因である可能性に加え、粒子成分の含水量に加法性が成り立たない可能性を指摘している。なお、Rickards et al. (2013) が文献値をもとに示した有機物の O/C 比と吸湿性の関係は、O/C 比が吸湿性の優れた指標でないことを示唆している。有機物の吸湿性の寄与を正確に見積もるためには、O/C 比を用いた評価に加え、より優れた指標の探索も重要である。

4. 雲凝結核活性に関するクロージャ研究

吸湿性はエアロゾル粒子の CCN 活性を規定する重要な因子であるが、それ以外にも活性度に影響を及ぼす因子は存在する。液滴の表面張力はそのような因子のひとつであり、その正確な値を得ることはエアロゾル粒子の雲粒化の挙動を理解する上で重要である。また、Köhler 式はエアロゾル粒子が球径であることを仮定しているが、乾燥した状態や吸湿成長の初期段階では粒子が非球形であることも考えられ、粒径分布の計測で用いられる相当径に基づいて CCN 活性を適切に表現できるかどうかの検証も重要である。さらに、吸湿性に関しても、

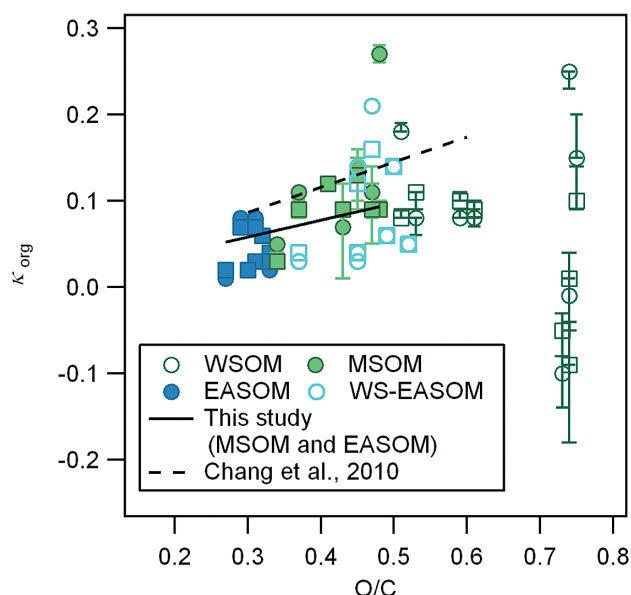


図 4: 名古屋で採取されたエアロゾル試料に含まれる、水、メタノール、酢酸エチルに有機成分 (それぞれ WSOM, MSOM, EASOM), 水および酢酸エチルの両方に可溶な有機成分 (WS-EASOM) の O/C 比と、試料からの抽出物の吸湿成長測定によって見積もられた吸湿性パラメータ κ の関係。破線は Chang et al. (2010) らが大気有機エアロゾルに対して得た回帰線。Mihara and Mochida (2011) より転載。

Fig. 4: Relationship between the oxygen-to-carbon ratios of organic components that are soluble in water (WSOM), methanol (MSOM), ethyl acetate (EASOM) and both water and ethyl acetate (WS-EASOM) in aerosol samples collected in Nagoya, and their hygroscopicity parameter κ estimated from the measurements of hygroscopic growth of extracts from the samples. The dashed line represents a regression line obtained for atmospheric organic aerosol by Chang et al. (2010). Reproduced from Mihara and Mochida (2011).

相対湿度 (水の活量) によらず一定の κ で表す方法の妥当性についての実大気エアロゾルを対象とした評価は重要な課題である。

これらの影響を調べる手段のひとつとして、HTDMA を用いて水蒸気未飽和の条件における大気エアロゾル粒子の吸湿成長度 g を調べ、また同時に CCN カウンタを用いて水蒸気過飽和の条件におけるそれらの CCN 活性化を調べることで、水蒸気未飽和・過飽和の 2 つの条件 (図 1 に 2 つの矢印で示した領域を参照) における吸湿成長の挙動を比較するアプローチがある。本著者ほかの研究グループは、2008 年の春季に沖縄の辺戸岬において、相対湿度 85% における吸湿成長度と、水蒸気過飽和の条件における CCN 活性の関係を調べる大気測定を行った (Mochida et al. 2010)。図 5 に、エアロゾル粒子の吸湿成長度 g の分布から推定した CCN 活性化粒径と、CCN の実測に基づいて得られた活性化粒径の関係を示す。なお、図 5 の結果を得る際には、エアロゾル粒子が水溶性の硫酸アンモニウムもしくは硫酸水素アンモニウムと非水溶性の核からなると仮定しており、 κ -Köhler 理論とは異なり水溶液の水の活量係数の

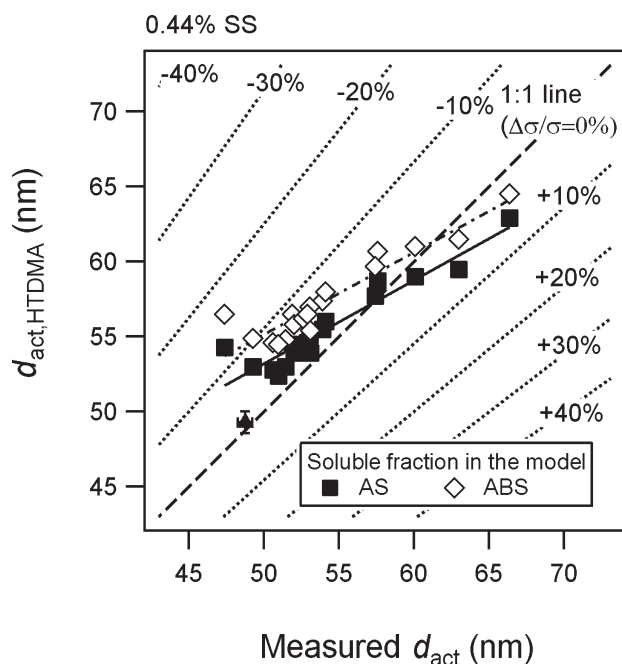


図5：沖縄のエアロゾルを対象に吸湿成長度から推定したCCN 活性化粒径（溶質として（黒四角）硫酸アンモニウム、（白ダイヤモンド）硫酸水素アンモニウムを仮定）と、実測した活性化粒径の関係。点線は異なる表面張力の仮定のもとで予測される関係を表す。（Mochida et al. (2010) より American Geophysical Union (AGU) の許諾のもとに転載 (Copyright 2010 AGU)）。

Fig. 5 : Relationship between the CCN activation diameters predicted from the hygroscopic growth factors, with assumptions of solutes as (solid squares) ammonium sulfate and (open diamonds) ammonium hydrogen sulfate, and those measured for aerosols over Okinawa. The dotted lines represent the relationship expected for different assumptions of surface tension. Reproduced from Mochida et al. (2010) with permission from the American Geophysical Union (AGU). Copyright 2010 AGU.)

濃度依存性が考慮されている。また、粒子の表面張力はこれらの水溶液の値を推定して使用している。この図から判るように、水蒸気未飽和の条件における吸湿成長度から推定される活性化粒径（縦軸の値）は、その実測値（横軸の値）とよく対応している。このことは、測定対象のエアロゾルの場合に、界面活性物質の存在による表面張力の低下や、水溶性の低い有機物が吸湿成長に伴って徐々に溶け出す効果は、粒子のCCN 活性にとってあまり重要ではないことを示唆している。また、図には示さないが、西部北太平洋域における海洋大気エアロゾルを対象とした観測研究においても、同様のクロージャで良好な一致が見られている（Mochida et al. 2011）。これらの結果は、沖縄や西部北太平洋で観測されたエアロゾルのCCN 活性を評価する際に、吸湿性の表面張力の低下や低水溶性の有機物の存在といった複雑な効果を考慮する必要性が高くないことを示唆している。

ただし、図5に示したタイプのエアロゾル粒子の場合に、CCN 活性に対する表面張力の低下や低水溶性の有機物の存在による寄与が本当に小さいのか、結論を下す

には更なる検討が必要である。例えば、仮定した溶液の活量係数の値が実際とは異なり、溶質効果の湿度依存性とこれらの表面張力の効果、および低水溶性の成分の効果とが相殺し、見かけ上、活性化粒径の実測値と推定値の間に1：1の線に沿った良好な対応関係が表れている可能性も考えられる。また、エアロゾルのタイプによっては水蒸気未飽和・過飽和の双方の吸湿成長の挙動の関係が図5のものとは大きく異なる可能性も考えられる。実際、純水の表面張力よりも低い値を仮定した場合にHTDMA, CCNの結果がより整合する例もあり（Irwin et al. 2010）、異なる大気環境下における傾向の違いとその要因を明らかにすることは今後の重要な課題のひとつである。この課題の解決には、エアロゾル粒子や雲・霧粒を採取して水溶性成分を抽出し、実際の溶液の表面張力を計測（Facchini et al. 1999）することが有効かもしれない。

5. まとめと今後の展望

本稿では、エアロゾル粒子の雲凝結核活性を表す Köhler 式と、同式への吸湿性パラメータ κ の適用について解説し、乾燥粒径、吸湿成長度、吸湿性パラメータ、臨界過飽和度の関係について述べた。また、有機エアロゾル成分の吸湿性と、水蒸気未飽和・過飽和の両条件における吸湿成長の関係について、これまでに著者が取り組んだ研究を取り上げつつ論じた。チェンバで生成されたSOA や実際の大気エアロゾルに含まれる有機物を含め、有機エアロゾル成分の吸湿性に関する知見は徐々に蓄積されつつある。今後の課題としては、O/C比を用いて行われているような大気有機エアロゾル成分の化学構造の特徴と吸湿性の関係をさらに良く表現するパラメータ化を推進することが重要である。ある特定のエアロゾルの場合には、水蒸気未飽和・過飽和の両条件における吸湿成長は、共通した吸湿成長モデルによって整合的に表現できている。しかし、幅広い種類の大気エアロゾルに対して吸湿成長を高い精度で見積もるには、大気エアロゾルによる表面張力等の因子について、より深く理解する必要があるだろう。

本稿で取り上げたのは個々のエアロゾル粒子の特性であるが、粒子が分散した空気塊としてのエアロゾルの動態・性状まで視野に入れると、吸湿成長やCCN 化に関する重要な課題の範囲は大きく広がる。例えば、大気エアロゾルに含まれる粒子の吸湿性・雲凝結核活性の不均一性を表現できるモデルの開発は、重要性が高い課題のひとつである。Zaveri et al. (2012) は大気エアロゾルの混合状態とともに粒子のCCN 活性化を扱うモデル研究について報告しており、今後このような粒子のCCN 活性を考慮した大気モデルの開発がさらに進展することを期待したい。なお、このようなモデルシミュレーショ

ン取り組みが進むにつれて、その計算結果の検証も重要な課題となると考えられ、その際には、図2に示した粒径・吸湿成長度の2次元分布のような大気エアロゾルの観測データが有用となる可能性が考えられる。

以上のように、エアロゾルの吸湿性・CCN活性に関する理解は近年大きく深まったとはいえ、まだ多くの課題が残されている。エアロゾルの雲生成への影響を解明するためには、エアロゾル粒子の有するCCN活性の理解に加えて、大気中における雲粒生成の過程そのものの理解を深めていくことが重要となる。Köhler式で表現されない水分子の凝縮の速度論的な効果の評価 (Raatikainen et al. 2013) は、その課題のひとつに挙げられる。また、エアロゾルの雲への関与を理解するためには、エアロゾル粒子の氷晶核としての能力の評価も重要である。さらに、エアロゾル粒子の雲粒化が、雲粒中の物理的過程・化学反応とそれに続く凝縮水の再蒸発によってエアロゾルの変質に結びつく側面も、関連した重要な課題である。本著者は、エアロゾルの吸湿性・CCN活性の解明に取り組む研究者として、CCNの研究とこれらの幅広い対象との関連性に着目し、貢献できる部分を見出して行きたい。

謝辞

本稿で紹介した著者を含む研究グループの成果は、引用元の原著論文の共著者など多くの方の協力により得られました。この場を借りて謝意を表します。

引用文献

- Abdul-Razzak, H. and S. J. Ghan (2000) A parameterization of aerosol activation 2. Multiple aerosol types. *J. Geophys. Res.*, **105**, D5, 6837-6844.
- Aggarwal, S. G., M. Mochida, Y. Kitamori, and K. Kawamura (2007) Chemical closure study on hygroscopic properties of urban aerosol particles in Sapporo, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6920-6925.
- Chan, M. N. and C. K. Chan (2003) Hygroscopic properties of two model humic-like substances and their mixtures with inorganics of atmospheric importance. *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5109-5115.
- Chang, R. Y. -W., J. G. Slowik, N. C. Shantz, A. Vlasenko, J. Liggio, S. J. Sjostedt, W. R. Leaitch, and J. P. D. Abbatt (2010) The hygroscopicity parameter (κ) of ambient organic aerosol at a field site subject to biogenic and anthropogenic influences: relationship to degree of aerosol oxidation. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 5047-5064.
- Dick, W. D., P. Saxena, and P. H. McMurry (2000) Estimation of water uptake by organic compounds in submicron aerosols measured during the Southeastern Aerosol and Visibility Study. *J. Geophys. Res.*, **105**, D1, 1471-1479.
- Duplissy, J., P. F. DeCarlo, J. Dommen, M. R. Alfarra, A. Metzger, I. Barmapadimos, A. S. H. Prevot, E. Weingartner, T. Tritscher, M. Gysel, A. C. Aiken, J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, D. R. Worsnop, D. R. Collins, J. Tomlinson, and U. Baltensperger (2011) Relating hygroscopicity and composition of organic aerosol particulate matter. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 1155-1165.
- Dusek, U., G. P. Frank, A. Massling, K. Zeromskiene, Y. Iinuma, O. Schmid, G. Helas, T. Hennig, A. Wiedensohler, and M. O. Andreae (2011) Water uptake by biomass burning aerosol at sub- and supersaturated conditions: closure studies and implications for the role of organics. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 9519-9532.
- Facchini, M. C., M. Mircea, S. Fuzzi, and R. J. Charlson (1999) Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, **401**, 257-259.
- Ghan, S., N. Laulainen, R. Easter, R. Wagener, S. Nemesure, E. Chapman, Y. Zhang, and R. Leung (2001) Evaluation of aerosol direct radiative forcing in MIRAGE. *J. Geophys. Res.*, **106**, D6, 5295-5316.
- Gysel, M., E. Weingartner, S. Nyeki, D. Paulsen, U. Baltensperger, I. Galambos, and G. Kiss (2004) Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 35-50.
- Irwin, M., N. Good, J. Crosier, T. W. Choularton, and G. McFiggans (2010) Reconciliation of measurements of hygroscopic growth and critical supersaturation of aerosol particles in central Germany. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 11737-11752.
- Köhler, H. (1936) The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1152-1161.
- Kreidenweis, S. M., M. D. Petters, and P. J. DeMott (2008) Single-parameter estimates of aerosol water content. *Environ. Res. Lett.*, **3**, 035002.
- Mei, F., A. Setyan, Q. Zhang, and J. Wang (2013) CCN activity of organic aerosols observed downwind of urban emissions during CARES. *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 12155-12169.
- McFiggans, G., P. Artaxo, U. Baltensperger, H. Coe, M. C. Facchini, G. Feingold, S. Fuzzi, M. Gysel, A. Laaksonen, U. Lohmann, T. F. Mentel, D. M. Murphy, C. D. O'Dowd, J. R. Snider, and E. Weingartner (2006) The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 2593-2649.
- Mihara, T. and M. Mochida (2011) Characterization of solvent-extractable organics in urban aerosols based on mass spectrum analysis and hygroscopic growth measurement. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 9168-9174.
- Mochida, M. and K. Kawamura (2004) Hygroscopic properties of levoglucosan and related organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles. *J. Geophys. Res.*, **109**, D21202, doi:10.1029/2004JD004962.
- Mochida, M., M. Kuwata, T. Miyakawa, N. Takegawa, K. Kawamura, and Y. Kondo (2006) Relationship between hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity for urban aerosols in Tokyo. *J. Geophys. Res.*, **111**,

- D23204, doi:10.1029/2005JD006980.
- Mochida, M, C. Nishita-Hara, Y. Kitamori, S. G. Aggarwal, K. Kawamura, K. Miura, and A. Takami (2010) Size-segregated measurements of cloud condensation nucleus activity and hygroscopic growth for aerosols at Cape Hedo, Japan, in spring 2008. *J. Geophys. Res.*, **115**, D21207, doi:10.1029/2009JD013216.
- Mochida, M, C. Nishita-Hara, H. Furutani, Y. Miyazaki, J. Jung, K. Kawamura, and M. Uematsu (2011) Hygroscopicity and cloud condensation nucleus activity of marine aerosol particles over the western North Pacific. *J. Geophys. Res.*, **116**, D06204, doi:10.1029/2010JD014759.
- Moore, R. H, and T. M. Raymond (2008) HTDMA analysis of multicomponent dicarboxylic acid aerosols with comparison to UNIFAC and ZSR. *J. Geophys. Res.*, **113**, D04206, doi:10.1029/2007JD008660.
- Nenes, A, S. Ghan, H. Abdul-Razzak, P. Y. Chuang, and J. H. Seinfeld (2001) Kinetic limitations on cloud droplet formation and impact on cloud albedo. *Tellus*, **53B**, 133–149.
- Peng, C, M. N. Chan, and C. K. Chan (2001) The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: measurements and UNIFAC predictions, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 4495–4501.
- Petters, M. D, and S. M. Kreidenweis (2007) A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 1961–1971.
- Pruppacher, H. R, and J. D. Klett (1997) *Microphysics of Clouds and Precipitation: Second Revised and Enlarged Edition With an Introduction to Cloud Chemistry and Cloud Electricity*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Raatikainen, T, A. Nenes, J. H. Seinfeld, R. Morales, R. H. Moore, T. L. Latham, S. Lance, L. T. Padró, J. J. Lin, K. M. Cerully, A. Bougiatioti, J. Cozic, C. R. Ruehl, P. Y. Chuang, B. E. Anderson, R. C. Flagan, H. Jonsson, N. Mihalopoulos, and J. N. Smith (2013) Worldwide data sets constrain the water vapor uptake coefficient in cloud formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **110**, 3760–3764
- Rickards, A. M. J, R. E. H. Miles, J. F. Davies, F. H. Marshall, and J. P. Reid (2013) Measurements of the sensitivity of aerosol hygroscopicity and the κ parameter to the O/C ratio. *J. Phys. Chem. A*, **117**, 14120–14131.
- Suda, S. R, M. D. Petters, A. Matsunaga, R. C. Sullivan, P. J. Ziemann, and S. M. Kreidenweis (2012) Hygroscopicity frequency distributions of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.*, **117**, D04207, doi:10.1029/2011JD016823.
- Swietlicki, E, J. Zhou, D. S. Covert, K. Hämeri, B. Busch, M. Väkeva, U. Dusek, O. H. Berg, A. Wiedensohler, P. Aalto, J. Mäkelä, B. G. Martinsson, G. Papaspiropoulos, B. Montes, G. Frank, and F. Stratmann (2000) Hygroscopic properties of aerosol particles in the north-eastern Atlantic during ACE-2, *Tellus*, **52B**, 201–227.
- Swietlicki, E, H. -C. Hansson, K. Hämeri, B. Svenningsson, A. Massling, G. McFiggans, P. H. McMurry, T. Petäjä, P. Tunved, M. Gysel, D. Topping, E. Weingartner, U. Baltensperger, J. Rissler, A. Wiedensohler, and M. Kulmala (2008) Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—a review, *Tellus*, **60B**, 432–469.
- Wex, H, T. Hennig, I. Salma, R. Ocskay, A. Kiselev, S. Henning, A. Massling, A. Wiedensohler, and F. Stratmann (2007) Hygroscopic growth and measured and modeled critical supersaturations of an atmospheric HULIS sample. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L02818, doi:10.1029/2006GL028260.
- Zaveri, R. A, J. C. Barnard, R. C. Easter, N. Riemer, and M. West (2010) Particle-resolved simulation of aerosol size, composition, mixing state, and the associated optical and cloud condensation nuclei activation properties in an evolving urban plume, *J. Geophys. Res.*, **115**, D17210, doi:10.1029/2009JD013616.
- Ziese, M, H. Wex, E. Nilsson, I. Salma, R. Ocskay, T. Hennig, A. Massling, and F. Stratmann (2008) Hygroscopic growth and activation of HULIS particles: experimental data and a new iterative parameterization scheme for complex aerosol particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 1855–1866.