

# 論文の内容の要旨

## Studies on chemistry and transport of nitric acid and aerosol nitrate in urban atmosphere

(都市大気中での硝酸及び硝酸塩エアロゾルの化学・輸送過程の研究)

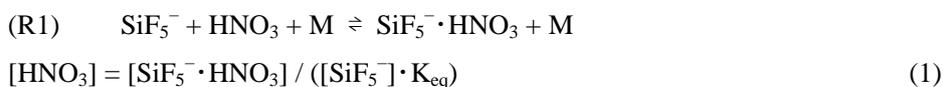
氏名：森野 悠

### 1. はじめに.

硝酸塩エアロゾル( $\text{NO}_3^-$ )は都市における主要なエアロゾル成分の1つであり、大気環境問題における重要性を持つ。また、都市近傍において  $\text{NO}_3^-$ は硫酸塩エアロゾル( $\text{SO}_4^{2-}$ )と同程度の光学的厚みを持つという評価もあり、気候影響という観点からも重要である。ただ、 $\text{NO}_3^-$ は3次元化学輸送モデルによる観測値の再現が最も困難な成分の1つである。その原因の1つは、気象要素・前駆物質の排出量の誤差に加えて、気相反応・液相反応・気相-凝縮相の交換反応の誤差が  $\text{NO}_3^-$ 濃度に大きな影響を及ぼすからである。正確な  $\text{NO}_3^-$ 濃度再現のためには、特に硝酸( $\text{HNO}_3$ )と  $\text{NO}_3^-$ の合計値 ( $\text{TNO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ )、およびその気相-凝縮相の分配の再現が重要となる。また、半揮発性である  $\text{HNO}_3$ と  $\text{NO}_3^-$ は捕集中に凝縮・蒸発が起こりやすいため正確な測定が困難である。そこで本研究では、高精度・高時間分解能での  $\text{HNO}_3$ 測定装置を開発し、 $\text{NO}_3^-$ など関連成分との同時測定を行った。

### 2. $\text{HNO}_3$ 測定用、化学イオン化質量分析計の開発.

本研究では、 $\text{HNO}_3$ 測定装置に化学イオン化質量分析法(CIMS)を採用した。この方法では、あらかじめ作成した試薬イオン( $\text{SiF}_5^-$ )をサンプル大気中の  $\text{HNO}_3$ 分子と反応管中で混合・反応させることで  $\text{HNO}_3$ をイオン化させ(R1)、生成したイオン( $\text{SiF}_5^- \cdot \text{HNO}_3$ )を四重極質量分析器により分離・定量する。(R1)の反応は反応管中で平衡に達するので、(1)式によって  $\text{HNO}_3$ 濃度を定量できる。



本装置のバックグラウンド信号は装置の検出限界に最も影響を与える要素である。このバックグラウンド信号は大気中の相対湿度と  $\text{HNO}_3$  濃度に依存することを見出した。そこで、その影響を取り除くためにサンプル空気の相対湿度と圧力を変化させずに  $\text{HNO}_3$  ゼロ空気を作成する装置を新たに作成した。また、時間応答性のよい濃度較正装置を作成し、自動で1時間に1回のゼロ点較正・濃度較正を実現した。これらの結果、本装置は2秒の時間分解能、50秒平均値に対して23 pptvの低検出限界、1 ppbvの $\text{HNO}_3$ に対して9%の高精度を実現した。図1には、この装置による $\text{HNO}_3$ 測定結果を他の $\text{HNO}_3$ 測定装置(拡散スクラバー/イオンクロマトグラフィー, DS-IC)と比較した結果を示す。両装置の誤差範囲内(30%)で両者は一致していたことが分かる。これらの結果は、大気測定を行うにあたりCIMSによる $\text{HNO}_3$ 測定装置が十分な精度と時間分解能を持っていることを示している。

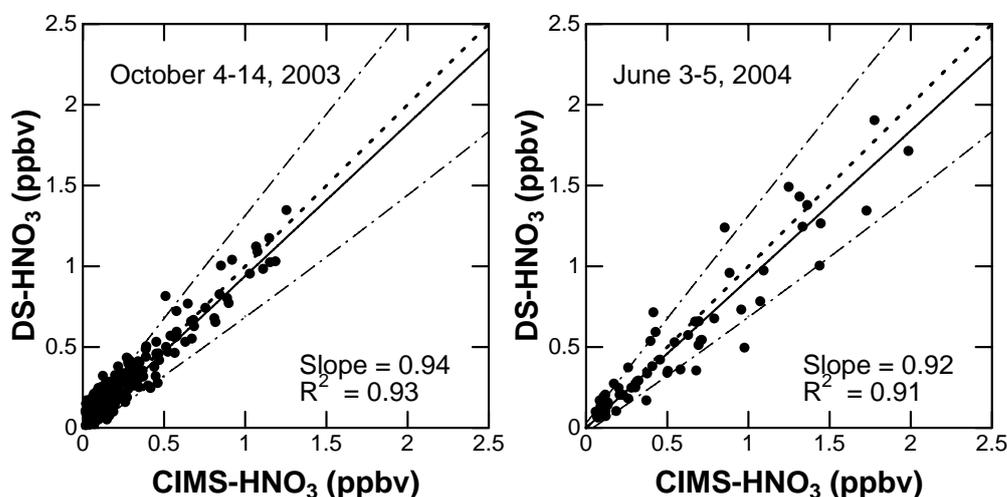


図1 CIMS と DS-IC による  $\text{HNO}_3$  濃度測定結果の相互比較

### 3. 都市大気における $\text{HNO}_3$ と $\text{NO}_3^-$ の分配比に与える鉛直混合の影響。

上記の  $\text{HNO}_3$  測定装置を用いて、東京で2003年5月から2004年8月にかけて計5回の地上観測を行った。この観測では  $\text{NO}_3^-$  を含む関連成分の測定も同時に行われた。これらのデータと2つのモデルの計算結果を比較して、 $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-$  間における熱力学平衡の仮定の妥当性を調べた。まず、熱力学平衡モデルを用いて無機・多成分系における熱力学平衡状態を計算した。次に、大気境界層モデルに気相-凝縮相間の質量移動の計算を組み込んだ1次元モデルを構築して、熱力学平衡状態からのずれを計算した。その結果、熱力学平衡モデルは夏季、および秋季の日中に地上で観測された  $\text{NO}_3^-/\text{TNO}_3$  比を過小評価していたのに対して、1次元モデルの計算結果は熱力学平衡モデルと比較して地上の  $\text{NO}_3^-/\text{TNO}_3$  比が高く、観測結果をより良く再現していた(図2)。この結果は、地表での  $\text{HNO}_3$  と  $\text{NO}_3^-$  の気相

—凝縮相分配に対して境界層内での鉛直混合が重要な役割を果たしていることを示唆している。

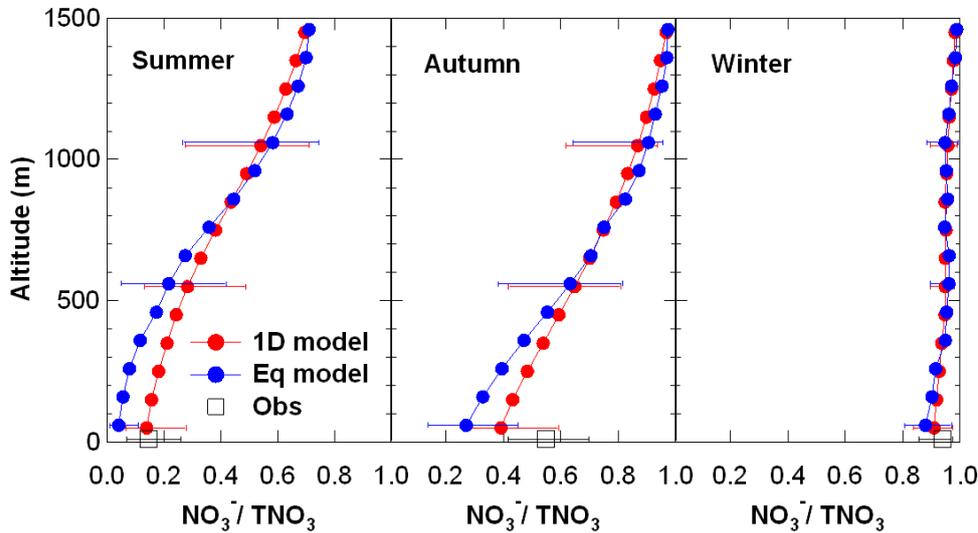
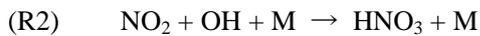


図2. 2003年夏(左), 秋(中央), および2004年冬(右)の9-17時における  $\text{NO}_3^-/\text{TNO}_3$  比の観測値(黒), 熱力学平衡モデル(青), および1次元モデル(赤)の計算結果

#### 4. 都市大気における $\text{HNO}_3$ と $\text{NO}_3^-$ の生成・消失過程

現在のモデルで使用されている  $\text{TNO}_3$  の生成過程・消失過程の計算スキームの妥当性を調べるために, 3次元化学輸送モデルの計算を行い, 観測結果と比較した. ここでは, 気象モデル(RAMS)と化学輸送モデル(CMAQ)を用いて, 2004年の冬季(1-2月)と夏季(7-8月)の期間の計算を行った.  $\text{TNO}_3$  の生成過程は, 日中には(R2)が, 夜間には(R3)が支配的である.



モデルによって, 東京での  $\text{TNO}_3$  濃度に対する不均一反応(R3)の寄与は夏に 6%, 冬に 23% であり, (R2)の気相反応が主要な生成過程であると計算された. ここで, (R3)の速度定数に含まれる実験パラメタ(エアロゾルに対する  $\text{N}_2\text{O}_5$  の取り込み係数)には 25 倍以上の大きな不確かさが報告されている. この取り込み係数の不確かさによって,  $\text{TNO}_3$  濃度には夏に 10-20%, 冬に 40%の不確かさがあると計算された. また,  $\text{TNO}_3$  の消失過程は全窒素酸化物( $\text{NO}_y$ )の除去速度を支配する. そこで,  $\text{TNO}_3$  の消失速度を評価するために  $\text{NO}_y$  の一次排出後の残存率( $\text{R}(\text{NO}_y)$ )を用いた解析を行った. ここでは, 観測された  $d\text{NO}_y/d\text{CO}$  比を  $\text{NO}_x/\text{CO}$

比で標準化することで観測的に  $R(\text{NO}_y)$  を導出している。標準事例の計算(base case)では、観測より導出した  $R(\text{NO}_y)$  の値を夏季に大きく過大評価しているのに対して、 $\text{TNO}_3$  の乾性沈着速度を5倍にした計算(VD5 case)ではよく再現していた(図3)。この結果は、 $\text{TNO}_3$  濃度の数値計算を行う際に、現在における  $\text{TNO}_3$  の除去過程の計算スキームを改善する必要があることを示唆している。

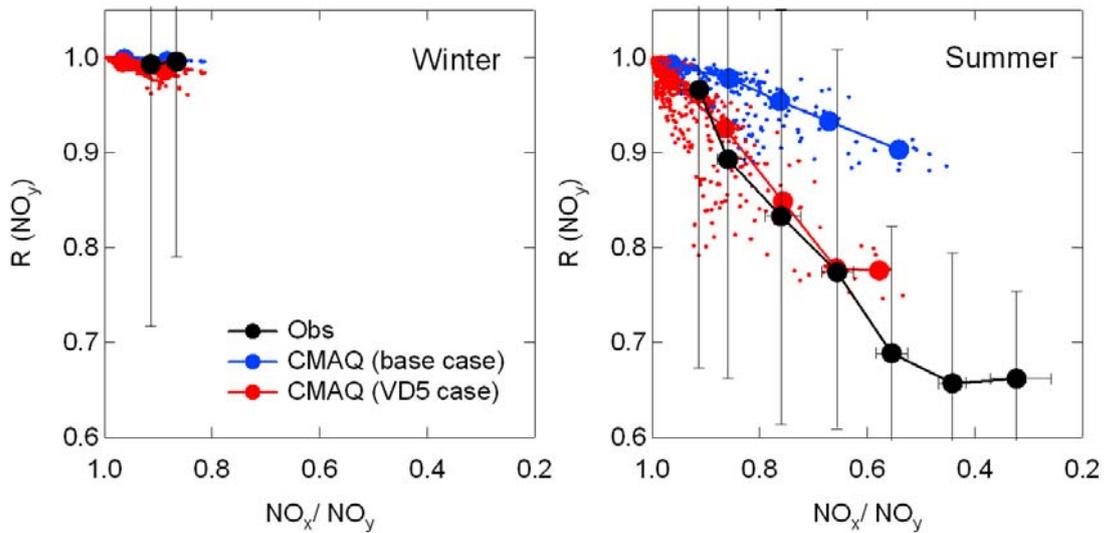


図3. 2004年冬(左), および夏(右)における  $\text{NO}_x/\text{NO}_y$  比に対する  $R(\text{NO}_y)$  の観測値(黒), および標準事例(青)と  $\text{TNO}_3$  の乾性沈着速度を5倍にした場合(赤)におけるモデル計算結果.