

## 論文内容の要旨

### Studies on transformation and transport of submicron aerosols in urban atmosphere

( 都市大気中における微小エアロゾルの変質・輸送過程  
に関する研究 )

宮川 拓真

本研究ではエアロダイナミクス質量分析計(AMS)を用いて、東京大都市圏内とそこから輸送される微小粒子(粒径 $<1\mu\text{m}$ )の生成・消失過程に関する研究を行った。AMSは分の時間分解能で微小粒子の粒径別化学組成を測定可能である。AMSによる無機、有機エアロゾル(OA)測定と他の独立した測定器による測定の相互比較を行った。AMSの粒子捕集効率(CE)を0.5と仮定すれば、AMSにより測定された硝酸塩、硫酸塩( $\text{SO}_4^{2-}$ )、塩酸塩、アンモニウムは粒子液化捕集-イオンクロマトグラフ(PILS-IC)で測定されたそれらと $\pm 26\%$ 以内で一致した。また、無機成分と同じCEを仮定し、AMSで測定されたOAの質量濃度を加熱分離-光透過法に基づく有機炭素(OC)測定と相互比較した。2003年の7月(10月)において、平均的な有機炭素重量に対する有機成分全量の比率(OM/OC比)は1.8(1.6)であった。これらの値は先行研究で見積もられている1.6-2.1という値と整合的である。

実験室内で生成した有機エアロゾル粒子の質量スペクトルをAMSによって測定した。実大気中のOAのAMS質量スペクトル( $\text{MS}_{\text{AMS}}$ )を解釈するために、 $\text{MS}_{\text{AMS}}$ 中の信号強度と官能基情報を利用した統計解析を行った。質量電荷比( $m/z$ )55、60、61、73の信号は様々な有機成分中で検出された。しかしながら、 $m/z$  60+61+73/ $m/z$  55比は糖類においてのみ1以上の値をとり、それ以外の炭化水素骨格を持つ成分や、チェンバー内で生成された二次有機エアロゾル(SOA)、ディーゼル排気内の一次有機エアロゾル(POA)では1よりも小さい値をとった。 $m/z$  44信号は低分子量のジカルボン酸や多官能基酸中のカルボキシル基と密接に関係していた。 $m/z$  44信号の相対強度は、都市大気中であれば、OM/OC比や、有機炭素重量に対する有

機成分全量の比率、全OC中の水溶性成分の割合の良い指標となりえることがわかった。2003年夏季の2日間(8/4 - 8/6)において、実大気中のOA質量スペクトルと実験室内で測定を行ったそれと比較を行った。大気中の低分子量のジカルボン酸、ヒドロキシル酸、ケト酸のバルク濃度から推定される  $m/z$  45 の信号強度はAMSで測定される  $m/z$  45 信号と非常に類似した時間変動を示した。日中にその信号強度が高くなる傾向にあった。今回比較を行ったシュウ酸(それ以外の成分)は全量に対して平均的に 20% (2%)寄与していた。 $m/z$  44 だけでなく、 $m/z$  45 信号も低分子量のジカルボン酸中のカルボキシル基のよい指標となりえることが示唆された。これらの結果は実大気やチェンバー内で測定される  $MS_{AMS}$  の解釈に対して有用な知見を与えるものである。

2003年4月から2004年2月の間に東京で行った4回の地上観測で得られた二酸化硫黄( $SO_2$ )、 $SO_4^{2-}$ 、一酸化炭素(CO)濃度のデータを用いて、都市近傍での  $SO_4^{2-}$  の生成過程と硫酸化物( $SO_x$ )の消失過程に関する研究を行った。 $SO_x$  の消失を定量化するために、観測された  $SO_x$ -CO 相関と東京における  $SO_2$  と CO の放出比から  $SO_x$  の残存率を見積もった。平均的な  $SO_x$  の残存率は夏季で 0.4、冬季で 0.2 であった。平均的な  $SO_x$  中の  $SO_4^{2-}$  の比と  $SO_x$  の残存率を用いて、 $SO_4^{2-}$  の生成効率を見積もった。得られた生成効率は夏季に 0.18 であり、冬季の 0.03 と比べ、大きな値を示した。観測された  $SO_x$  消失の時定数を見積もるため、簡略化したボックスモデルを構築した。見積もられた  $SO_x$  の寿命は夏季において約 1 日であり、冬季の半日程度と比べ、2 倍長かった。これらの値から観測期間中の東京では 1 日以内の時定数で約 60%以上の  $SO_x$  が混合層内から除去され、放出された  $SO_2$  の約 20%以下が  $SO_4^{2-}$  を生成していたことを示している。これらの値の季節変化は混合層高度と  $SO_2$  の酸化速度の季節変化に起因する。これらの結果は都市域から輸送される  $SO_x$  の生成・消失過程に関する有用な知見を与える。

2004年夏季の関東平野上の2点観測(都市と郊外)から得られたデータから、光化学スモッグ時の都市起源空気塊中での微小エアロゾル(特にOA)の時間発展に関して研究を行った。観測期間中は両観測点でOAと  $SO_4^{2-}$  が微小粒子中の主要成分であった(それぞれ 20-30%と 40-50%)。空気塊の時間経過で微小エアロゾル化学組成に大きな変化はなかった。もともと光化学酸化プロセスを経た気塊中では黒色炭素エアロゾル(BC)に対して、OAと  $SO_4^{2-}$  はそれぞれ約 3 倍、2 倍の増加を示した。これらの成分の二次生成は微小エアロゾル総濃度の支配要因として重要であることが示唆される。OA全量だけでなく、BCに対する質量スペクトル信号は概ね増加した。しかしながら、その増加傾向は異なる  $m/z$  信号によって異なっていた。 $m/z$  57 信号は先行研究では統計解析から得られる炭化水素様OA(HOA)の質量スペクトルに分類されていた。本研究は典型的にHOAと分類される  $m/z$  信号( $m/z$  41、55、57 など)が、SOAから寄与を受ける場合があることを示した。カルボキシル基の良い指標である  $m/z$  44 と 45 信号は他の  $m/z$  信号と比べ、突出した増加を示した。このことは数時間という時間スケールでカルボキシル基を含む成分が効率的に生成していたことを示している。

2004年夏季の関東平野上の2点観測(都市と郊外)から得られたデータから、光化学スモ

ング中での OA の生成と輸送過程を調べた。OA の輸送フラックスを CO の放出インベントリと OA-CO 相関の傾きから推定した。典型的な場合(光化学経過時間が 2~4 時間)では 25 Mg d<sup>-1</sup>、最大ケース(光化学経過時間が~12 時間)では 63 Mg d<sup>-1</sup> であった。最大ケースでは SOA の寄与が約 70%であることがわかった。本研究で示された発生源近傍での SOA 生成とその輸送量から、SOA 前駆気体にとって人為的発生源が重要であるということが示唆される。OA と CO の相関は、光化学経過時間や発生源からの距離などと組み合わせることによって、OA の生成・消失、輸送過程に関して有用な知見を与えることが示された。