

論文審査の結果の要旨

氏名 宮川 拓真

本論文ではエアロダイン社製のエアロゾル質量分析計(AMS)を用いた室内実験・実大気観測・解析により、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、特に有機エアロゾル成分の動態に関する研究を論じている。論文は6章からなり、第1章はイントロダクション(エアロゾルの重要性)、第2章は本論文の研究で用いられたエアロゾル測定器(AMS)の性能評価や有機エアロゾル成分に関する室内実験、第3章は硫酸エアロゾルの生成とその前駆気体である二酸化硫黄の消失過程、第4章では実大気中でのエアロゾルの輸送中での生成過程、第5章ではこのような大気の輸送中での有機エアロゾル成分の生成、第6章は全体のまとめを示してある。

本論文の研究ではAMSによる無機エアロゾル成分の測定を、独立な測定手法である粒子液化捕集ーイオンクロマトグラフ(PILS-IC)法による測定と比較を行った。この結果、硝酸塩、硫酸塩(SO_4^{2-})、塩酸塩、アンモニウムは $\pm 26\%$ 以内で一致した。またAMSで測定されたOAの質量濃度を加熱分離ー光透過法に基づく有機炭素(OC)測定と相互比較した結果、東京における平均的な有機炭素重量に対する有機成分全量の比率(OA/OC比)が1.6-1.8という、先行研究で見積もられている値と同程度であることを明らかとした。

本論文では、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によって測定した研究も論じている。実大気中のOAのAMS質量スペクトル(MS_{AMS})を解釈するために、 MS_{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。この結果、 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するなど、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対応関係を明らかとした。

本論文ではまた、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($\text{SO}_x = \text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$)の消失過程に関する研究について論じている。この結果、平均的な SO_x の残存率は夏季で0.4、冬季で0.2であり、また SO_4^{2-} の生成効率は夏季に0.18であり、冬季の0.03と比べ、大きな値を示すことが明らかとなった。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とが明らかとなった。

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。もっとも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)で規格化した場合、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 で規格化した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。この結果、数時間という時間スケールでカルビキシル基を含む成分が効率的に生成していたこと等を明らかとした。

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^{-1} 、最大ケース(光化学経過時間が ~12 時間)では 63 Mg d^{-1} 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た。

以上のように本論文は、大気中の無機成分を高精度で測定することによりその詳細な動態を明らかとするとともに、有機エアロゾルを構成する各種成分の大気中での生成・変容の様相の重要な側面を明らかとするなど、大気中のエアロゾルの理解に対し大きな貢献をしたものと評価できる。

なお、本論文の第 3、4、5 の各章の主要な内容は共同研究に基づいたものであり Journal of Geophysical Research などの学術論文誌に発表済み・あるいは投稿中であるが、いずれの論文も論文提出者が第一著者であり、主体となって解析・解釈を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、博士(理学)の学位を授与できると認める。