

エアロゾル質量分析計を用いた大気中微小粒子の挙動調査

Measurements of fine particles with an Aerosol Mass Spectrometer

循環制御研究室

06ME211

窪田 勉 (Tsutomu KUBOTA)

指導教員: 坂本 和彦 教授

Abstract

Atmospheric aerosols are important because of their capacity to scatter and absorb solar radiation, and to act as cloud condensation nuclei, hence affecting radiative balance and global climate of the earth. Potential effects of atmospheric aerosols vary according to their chemical composition, diameter and mixing states.

In order to investigate the different aerosol sources and their effect on aerosol chemical composition, the variation of atmospheric aerosol was measured with an Aerosol Mass Spectrometer (AMS) at a suburban area in winter.

Three trends were observed, under high NO, Ox concentrations and under high WS. When comparing those three variables with gaseous NO and Ox, particulate nitrate, oxygenated organic aerosol (OOA), and hydrocarbon-like organic aerosol (HOA) and with wind speed and direction. High peaks on the m/z 43, 57 corresponded to high NO levels, as a result of increments in the emission from fuel combustion. Meanwhile, a decrease on those peaks corresponded to high Ox levels, on periods with higher photochemical oxidation activity. However, the aerosol size distribution on both, high NO and high Ox levels were similar, indicating that emissions from combustion under high NO periods do not affect the size distribution directly.

The results of back trajectory analyses under high WS conditions suggest that high OOA and sulphate levels are brought by air masses from continental China.

Keywords : Aerosol Mass Spectrometer, suburban area, primary and secondary aerosol

1. はじめに

大気エアロゾルは太陽放射を散乱・吸収することにより地球の放射収支に影響を及ぼす直接効果、あるいは雲凝結核として働き、雲の光化学的性質などを変える間接効果によって地球環境に大きく影響を与えると考えられている。これらの効果は大気エアロゾル中の粒径や成分、混合状態により大きく異なり、適切な粒子除去手法や正確な気候予測モデルの開発のためには、大気エアロゾルの挙動を正確に把握することが重要である。そのため、現在まで数多くの大気調査が行われてきたが、微小粒子の化学組成に関しては、オフライン分析（フィルター捕集分析）によるものが主要であり、短期間での挙動は解明されていなかった。近年、エアロゾル質量分析計（AMS）が開発され、揮発・半揮発性成分の粒径測定と同時に、その化学組成を定量的に高時間分解能で測定できるようになってきている¹⁾。本研究では AMS を用いたリアルタイム計測を中心に各種観測装置を用いて、都

市近郊における大気中の微小粒子の動的挙動に関する調査を行った。リアルタイム計測した微小粒子の組成や粒径変化を主風向・風速ならびに同期して測定した成分濃度等で分類して解析するとともに、後退流跡線を調べ、都市部および遠隔地域からの移流、ならびに近傍道路からの影響、一次排出と二次生成の寄与などが、粒子の構成成分、粒径、成長過程に与える影響を考察した。

2. 実験方法

観測は都市近郊（さいたま市、埼玉大学総合研究棟 10F、主要道路からの距離 > 200 m）にて行った。期間は 2006 年 12 月 14 日から 12 月 27 日であり、観測には AMS、Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) によるリアルタイム計測を行い、10 分間隔で計測した。

AMS で計測されたデータは、粒径と組成については AMS analysis toolkit ver.1.37 を、デコンボリューション法による含酸素有機エ

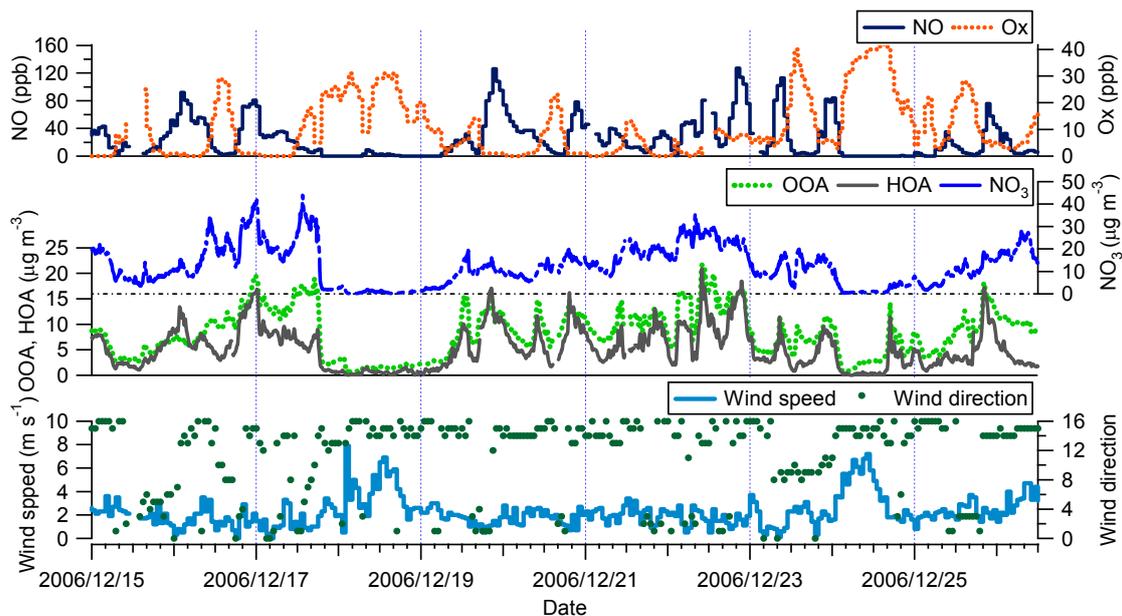


Fig.1. Temporal variation of NO, Ox, NO₃, OOA, HOA, wind speed, and wind direction.

アロゾル (Oxygenated Organic Aerosol ; OOA、炭化水素様有機エアロゾル (Hydrocarbon-like Organic Aerosol ; HOA) の成分別解析に関しては、Organic Analysis Software ver.1.1を用いた²⁾。OOAは二次生成の、HOAは酸化の進んでいない一次粒子のそれぞれ指標となる。

3. 結果と考察

Fig. 1に観測期間中のガス濃度 (NO, Ox)、粒子成分濃度 (OOA, HOA, NO₃)、風向風速の推移を示す。ガス濃度、風向風速のデータは観測地点から約 400 m 北東に位置する、衛生研究所のデータを使用し、それぞれ 1 時間値を、粒子成分濃度は AMS により観測された値を示している。また、風向に関しては 16 方位で 4 : 東、8 : 南、12 : 西、16 : 北を示している。

各成分のうち、期間中に主に存在していた成分は有機物(OOA+HOA)と硝酸塩 (NO₃) であり、約 7 割を占めていた。これらの成分を中心にその他のデータと比較をすると、その濃度の増減にある程度の傾向があることがわかる。

これは①NO の増加にしたがって、HOA, OOA, NO₃が増加し、北風が卓越する期間 (NO term)、②Ox 濃度の上昇に伴って OOA, NO₃の増加が見られ、南風が卓越する期間 (Ox term)、③北方からの風速の上昇に伴って粒子濃度が低下する期間 (High WS term)、にそれぞれ分類できる。

NO and Ox term

NO term においては、濃度上昇は主に夕方から深夜にかけて観測されており、風向は北よりのものが支配的である。また、燃焼起源の指標となる NO の増加、および酸化されていない有機物であり、一次発生の指標となる HOA の上昇を伴っていることから、自動車等の燃焼起源の影響を強く受けていたと考えられる。一方、Ox term では濃度上昇は日中に観測され、風向は南よりとなっている。ま

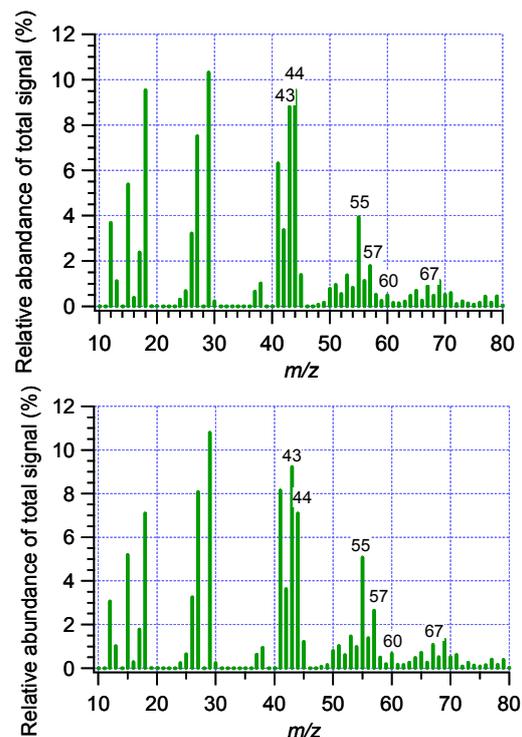


Fig. 2. Mass spectra of NO (up) and Ox term (bottom).

Table 1. Major mass fragment derived from various source

| m/z | Composition | Source |
|-------|---|-----------------------|
| 44 | CO_2^+ | Secondary |
| 43 | C_3H_7^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ | Primary and secondary |
| 55 | C_4H_7^+ , $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}^+$ | |
| 57 | C_4H_9^+ | Primary |
| 60 | | Biomass burning |
| 91 | Aromatics | |

た、HOA に上昇が見られず、酸化された有機物である OOA のみが濃度増加していることから、光化学反応などの二次生成の影響を受けている可能性が考えられる。

Fig. 2 は両期間中の有機化合物の平均マスペクトルを示したものである。有機化合物に関するピークは数多く検出されるが、主要なものは m/z 43, 44, 57, 91 である (Table 1)。 m/z 44 はカルボン酸類を表し、光化学生成による酸化性有機物の指標に、 m/z 43, 55 は飽和炭化水素と、アルデヒド、ケトンといった酸化有機化合物の両方の指標となる。一方、 m/z 57 は飽和炭化水素化合物を表し、一次生成有機物の代表的な指標となる。 m/z 91 は芳香族炭化水素に共通のフラグメントである。また、 m/z 60 が木材、バイオマス燃焼の指標となることも近年の研究結果から示唆されている³⁾。

Fig. 2 から *NO term* においては m/z 57, m/z 43, 55 の強度が相対的に大きくなり、一次生成影響の増加が推察された。一方、*Ox term* においては m/z 44 の強度比が大きくなっていることから、酸化成分の割合が増加していることが示され、二次生成の寄与が大きくなったものと推察される。

また、両期間ともに m/z 60, 67 のピークが同程度微小ながらもみられており、バイオマス燃焼による影響が観測期間全体を通してあった可能性がある。

一方、質量濃度分布は m/z 44, 57 ともに蓄積領域の粒径 (400-500 nm) にピークを有し

ており、個数濃度分布においてもピーク粒径は 90 nm 程度であり、全個数濃度に対する割合で見ても両期間において顕著な差は確認されなかった (Fig. 3)。一般的に、排出直後の一次発生粒子の影響を強く受ける場所では 50 nm 以下の超微小領域に個数濃度の増加が見られることが知られている。しかし、前述のマスペクトルの結果から、燃焼起源の影響を受けていると考えられる *NO term* にもかかわらず、粒径分布からは超微小粒子の増加を確認することは出来なかった。このことから、この期間に観測された粒子は排出直後のものを直接観測しているのではなく、自動車等から排出された後に、既存粒子上に凝縮すること等によりある程度成長した粒子として観測されていたことが可能性として考えられる。

冬季の夜間は大気が安定していることが多く、実際に今回の観測でも夜間から早朝にかけて大気が安定し、逆転層が形成されていたことが確認された。*NO term* は主に夜間であり、また、風向きが北よりであったことから、観測地点の北側に位置する道路 (国道 463 号線) を発生源とする粒子が、大気の安定のために上下の拡散の影響を受けずに蓄積し、既存粒子上への凝縮等を経た後に観測地点に輸送された可能性が考えられる。

一方、*Ox term* は主に昼間に観測され、大気が不安定で上下の拡散が起こりやすい状態であったことから、観測地点近傍ではなく、より広域での他地域からの移流に起因する、時間の経った粒子で構成されていたと考えら

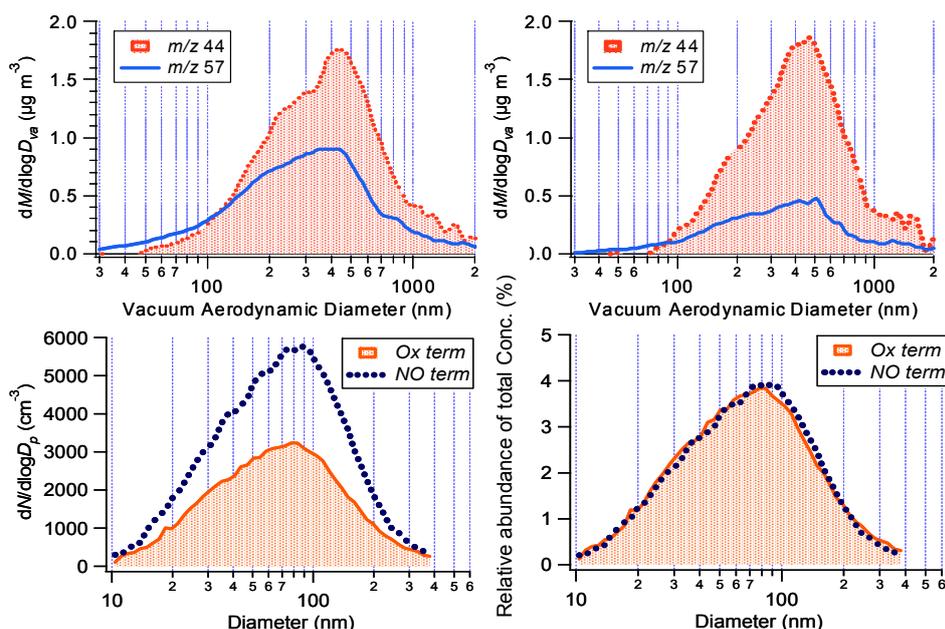


Fig. 3. Mass distribution (top) and number distribution (bottom) of each term.

れる。

High WS term

観測期間中の特徴的な挙動として、風速の上昇に伴って粒子濃度が低下し(Fig.1)、硫酸塩(SO₄)の割合が増加する期間が見られた。この期間は風速の影響を強く受けていることが予測されるため、後退流跡線による解析を行った。

解析の結果(Fig. 4)から、High WS termである12月24日は大陸と日本海の影響を受けていることが分かり、大陸からの

粒子が長距離輸送されていた可能性が示唆された。一方、粒子濃度が高く、今回の観測において一般的な成分割合であったと思われる12月23日の流跡線はほぼ国内を通っており、国内の影響を受けているものと推定された。この傾向は2004年12月に同地点でAMSを用いて観測した際にも観測されていたことから⁴⁾、観測地点において一般的に見られる傾向であると考えられる。

また、このときのSO₄および有機物の質量濃度分布(Fig. 5)を見ると、大陸からの影響を受けていた可能性のある期間においては、*m/z* 44とSO₄のピーク粒径、分布の形状がよく一致しており、これらの成分が内部混合状態にあったことを示唆する結果となった。このことから、同一の空気塊にSO₄と酸化された有機物が存在し、輸送された可能性が示唆された。

4. まとめ

2006年冬季に都市近郊大気においてAMSを中心としたリアルタイム観測を行った。

その結果、NO、O_xなどのガス濃度、風向・風速、大気安定度などの気象条件と粒子中の各成分濃度の推移に関連性が見られる結果が得られ、それぞれの特徴的な期間に存在している粒子は、観測地点付近の道路、広域、国外とさまざまな発生源の影響を受け、構成成分や混合状態などが大きく変化することが推察される結果となった。

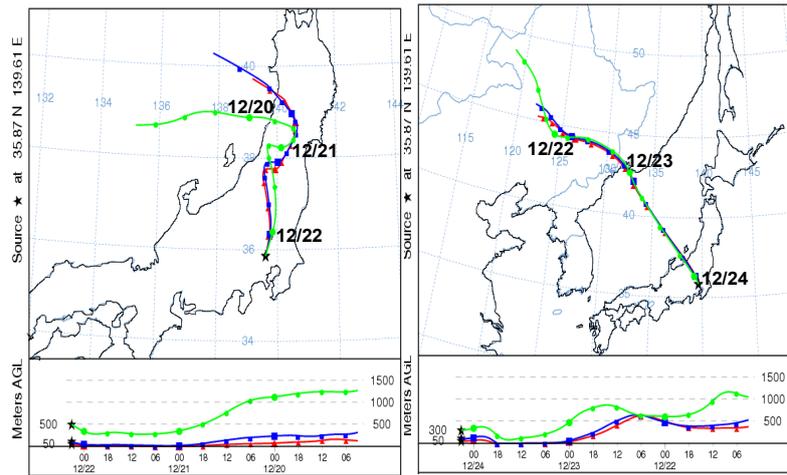


Fig. 4. Backward trajectory of normal day (12/23, left) and High WS term (12/24, left).

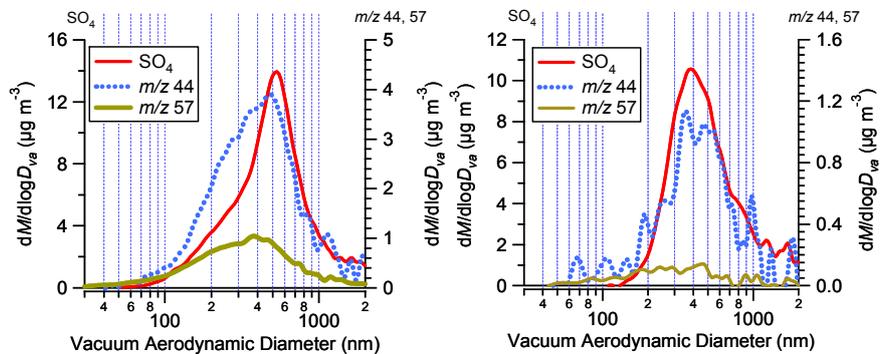


Fig. 5. Mass distribution of normal day (12/23, left) and High WS term (12/24, left)

以上より、AMSによるリアルタイム計測を行うことによって、従来の観測では確認できていなかった、短期間での微小粒子の挙動変化を明らかにすることができた。

【参考文献】

- 1) J. T. Jayne et al., Development of an Aerosol Mass Spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Science and Technology*, **33**, 49 – 70, (2000).
- 2) Q. Zhang et al., Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosol based on Aerosol Mass Spectrometry, *Environmental Science and Technology*, **39**, 4938 – 4952, (2005).
- 3) M.R.Alfarra et al., Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions. *Environmental Science & Technology*, **41**, 5770-5777, (2007).
- 4) H. Hagino et al., Characterization and source presumption of wintertime submicron organic aerosols at Saitama, Japan using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Environment*, **41**, 8834- 8845, (2007).

【講演】

- 1) 窪田, 萩野, 関口, 坂本, 都市近郊大気での微小粒子組成に対する発生源影響調査, 第24回エアロゾル科学・技術討論会, 埼玉, pp. 193 – 194, (2007).
- 2) T. Kubota, K. Sekiguchi, K. Sakamoto, Measurement of fine particles with an aerosol mass spectrometer at roadside and background location, Abstracts of the 5th Asian Aerosol Conference, Taiwan, Volume 2, pp. 221 – 222, (2007)