

氏名	萩野 浩之
博士の専攻分野の名称	博士（学術）
学位記号番号	博理工乙第174号
学位授与年月日	平成20年3月24日
学位授与の条件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	都市近郊大気における炭索性微小粒子の特性化
論文審査委員	委員長 教授 坂本 和彦 委員 准教授 王 青躍 委員 准教授 大塚 壮一 委員 客員准教授 三輪 誠

論文の内容の要旨

地球環境影響や人への健康影響を与えうる大気中の微小粒子は、有機物、元素状炭素、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩、塩化物、重金属類、その他のミネラル成分などで構成され、それらは時間や空間、形状（粒径）に不均一に分布する。このうち、有機物や元素状炭素などの炭素成分は世界的に偏在する主要な構成要素であり、特に都市域ではその寄与が大きい事が知られている。日本国内の都市域、わが国における自動車排ガス規制や八都府市で実施された排ガス規制により元素状炭素の寄与が急激に低下しているが、有機物の占める割合が相対的に増加し、バイオマス燃焼の影響も無視しえなくなっている。このような状況下で有機エアロゾルに対して考うる発生源を推定し、その相対寄与率を求めることがますます重要になっている。本研究では都市およびその近郊の環境における炭索性微小粒子の動態把握ならびに特徴づけを行うことに焦点をあて、以下の4つの項目に関する研究を行った。

- (1) 大気中における炭索性微小粒子の性状分析と動態把握
- (2) 初冬季における炭素成分と含酸素有機化合物、特にバイオマス燃焼起源の指標であるレボグルコサンの動態調査とそれを用いた起源推定
- (3) 微小粒子中の主要成分の粒径分布と組成の高時間分解な大気観測、ならびに有機物の特徴と化学指標を用いた起源の推定
- (4) 統計的な解析手法を用いた有機物の複数起源の高時間分解な推定

これらの研究を行うことで、以下に述べる研究成果を得た。

都市近郊に位置する埼玉大学で、2004年初秋における炭索性微小粒子の性状分析(OC、EC、WSOCの観測)を行った。特に有機物濃度はSPM濃度の変動に伴って変化することが観測され、風速が高い時期には濃度が減少した⁽¹⁾。この傾向は無機イオンなどの多成分分析を行った2000年と2001年の初冬季⁽²⁾、および高時間分解な観測を行った2004年の冬季⁽³⁾においても同様の結果が得られており、本研究における観測地点では、炭素成分が微小粒子の重量濃度に影響を与えうる主要な構成要素として含まれていることが明らかになった。

2004年初秋の観測でOCに占めるWOSCの占める割合は30–50%程度であり、水溶性の有機物は有機成分に対して無視できない割合で存在することが分かった⁽¹⁾。言い換えると、都市近郊大気中の微小粒子は、ディーゼル排気粒子のようにほぼ非水溶性の有機物のみで構成されているわけではなく、実験により発生したWSOCが30–40%程度含まれるバイオマス燃焼起源、もしくはWSOCが約90%程度含まれるSOAが混入している可能性が示唆された⁽¹⁾。

バイオマス起源の寄与推定の試みは、レボグルコサンを指標とする分子種の分析により行われ、その影響は全炭素に対して平均で31%程度であった⁽²⁾。また、AMSのデータをPMFによって解析することでもバイオマス燃焼の寄与は有機物に対して20%程度であることが見積もられ⁽⁴⁾、いずれも無視できない寄与率であることが示唆された。

SOAおよびエイジッド粒子の寄与については、AMSデータの解析を行うことで試みた。OOAとHOAの2種類に分けたデコンポリューション法では、HOAは57%、OOAは44%であり、ここでもWSOCと類似すると考えられる含酸素の有機物が多く含まれることが明らかであった⁽³⁾。OOAは日中の増加などから二次生成が主流である可能性が示唆されたが、バイオマス燃焼由来の有機物も混入している可能性は否定できない。そこで、PMFによる統計的な解析を用いたより細かく起源の推定を行ったところ、二次生成（OOA type 1）で平均25%、エイジッド粒子（OOA type 2）で平均25%、バイオマス燃焼で平均20%、含酸素–炭化水素系有機エアロゾルで平均15%、HOAで平均15%であった。各々の起源はかなり変動幅があり、単一の起源で最大80%近く寄与する場合もあることも分かった⁽⁴⁾。

以上の一連の結果より、本研究で行った都市近郊大気中の炭素性微小粒子は、平均して有機物が主要な構成要素であることが分かり、有機物は冬季であるにも関わらず酸化された成分（二次生成、エイジング、バイオマス燃焼による排出を含む）が無視できない量で寄与していることが推定された。また、時間分解能を向上することでその寄与率は日内で劇的に変化することも明らかとなった。

論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該学位請求論文の公聴会を平成20年2月15日（金）9時より、環境制御工学専攻会議室において公開で開催した。発表後、詳細な質疑応答に基づき審査を行った。以下に審査の結果を要約する。

日本国内において環境基準が設定されている浮遊粒子状物質は、都市域、八都府市で実施された排ガス規制により減少傾向にあるものの、日本国内では環境基準が設定されていない微小粒子については、米国の環境基準である年平均 $15 \mu\text{g m}^{-3}$ と比較すると十分に基準値を到達しているとはいえない。また、化石燃料燃焼由来の元素状炭素（EC）が急激に低下し、有機成分の占める割合が相対的に増加することから、バイオマス燃焼の影響や二次生成粒子も無視しえなくなる。そのため、有機成分を含む炭素性微小粒子に対する特性化や有機成分について考える発生源の推定を行うことがますます重要になっている。しかし、日本国内の都市大気粒子中の有機成分の理解は乏しく、特にその起源解析に関する研究事例は限られている。今後の規制などの対策を考えてゆくためにも、主要な発生源を同定した情報を提供することは重要である。

このような状況下で、本研究では大気微小粒子中の炭素成分の特性化を行うことを目的とし、都市近郊地域に位置する埼玉大学における観測・調査を実施し、炭素成分の性状分析、微小粒子中の無機成分と炭素成分の同時観測および炭素分のバイオマス燃焼起源の寄与率、エアロゾル質量分析計を用いた微小粒子中の主要成分のリアルタイムな濃度変動、多変量解析による有機物の発生源寄与率を明らかにしている。

これらの結果を用いて、都市近郊大気における炭素性微小粒子の特性化に関して、以下の4つに要約される結果をまとめている。

① 炭素成分の性状分析

都市近郊に位置する埼玉大学で、2004年初秋における炭素性微小粒子の性状分析を実施した。2004年初秋の観測で有機炭素（OC）に占める水溶性有機炭素（WSOC）の占める割合は30–50%程度であり、WSOCはOCに対して無視できない割合で存在していた。都市近郊大気中の微小粒子はディーゼル排気粒子のようにほぼ非水溶性の有機物のみで構成されているのではなく、それらにはWSOCを含むバイオマス燃焼起源もしくは二次生成有機エアロゾル（SOA）が含まれている可能性を示唆した。

② 含酸素有機物と炭素成分の動態

無機成分と炭素成分の同時観測を実施した2000年と2001年の初冬季において、炭素成分が微小粒子の重量濃度に影響を与えうる主要な構成要素として含まれていることを明らかにした。

レボグルコサンを指標とする分子種の分析を行い、微小粒子と挙動が一致していることを示し、また、バイオマス燃焼起源のOCが全炭素に対して平均で31%程度であることを推定し、微小粒子濃度は無視できない寄与をしていることを明らかにした。

③ エアロゾル質量分析計を用いた高時間分解観測

最新の分析技術であるエアロゾル質量分析計を用いて、高い時間分解能で、リアルタイムな粒子組成の観測を実施し、2004年の冬季においても炭素成分が微小粒子の重量濃度に影響を与えうる主要な構成要素として含まれていることを明らかにしている。また、気象要因と粒子組成の関係から、国内の太平洋側の都市域としては初めて中国大陸からの移流や越境汚染の可能性のあることを示唆する結果を得ている。

④ PMF 法を用いた有機エアロゾルの起源推定

これまで起源推定が困難であった有機成分に対して、近年開発されたPMF (Positive Matrix Factorization) 法といった統計モデルにより起源解析ができること、寄与率が日内で劇的に変化することを明らかにしている。また、二次生成有機エアロゾル (OOA type 1) が 21%、エイジッド有機エアロゾル (OOA type 2) が 21%、バイオマス燃焼起源有機エアロゾルが 25%、含酸素-炭化水素系有機エアロゾルが 18%、炭化水素系有機エアロゾル (HOA) が 16 %と推定した結果から、含酸素有機物が有機エアロゾルの主要な構成要素であることを示した。

以上の4つの結果から、本研究で行った都市近郊大気中の炭素性微小粒子は有機物が主要な構成要素であり、有機物は冬季であるにも関わらず酸化された成分 (二次生成、エイジング、バイオマス燃焼による排出を含む) が無視できない量で寄与していることを推定した。また、時間分解能を向上させた測定により、有機エアロゾルの起源別寄与率も日内で劇的に変化することを明らかにしている。

以上のように、本論文は最新の分析技術や統計モデル解析を利用して、都市近郊大気における炭素性微小粒子の特性を解析し、含酸素有機物が主要な構成要素であることを示しており、行政的な施策効果の判定にも応用しうる解析方法を提案している。また、これらの成果は既に国際誌を含む2編の査読付き学術論文として公表されており、さらに1編の査読付き学術論文が印刷公表予定となっている。

よって、当審査委員会は、本論文は学術的な面での成果も高く評価でき、博士 (学術) の学位を授与するに値する論文であると判断し、合格と判定した。