

氏 名	BAO LINFA
博士の専攻分野の名称	博士（学術）
学 位 記 号 番 号	博理工甲第 755 号
学位授与年月日	平成 21 年 9 月 18 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	Investigation on Formation Mechanism of Water-Soluble Organic Acids in the Atmosphere (大気中における水溶性有機酸の生成機構に関する研究)
論 文 審 査 委 員	委員長 教 授 坂本 和彦 委 員 教 授 吉門 洋 委 員 准 教 授 王 青躍 委 員 連携准教授 三輪 誠

## 論文の内容の要旨

In recent years, much research interest has been focused on water-soluble organic compounds due to their influence on aerosol's hygroscopic and cloud-nucleating properties. As oxidized species, water-soluble organic acids, especially dicarboxylic acids, are very important water-soluble organic fractions. Water-soluble organic acids in aerosols may derive from direct emissions or from photochemical oxidation of organic precursors of both anthropogenic and biogenic origin. However, few investigations of water-soluble organic acids in aerosols at a roadside environment have been conducted. Though recent investigations have shown that dicarboxylic acids display a semivolatile behavior, so far there are very few studies related to gas/particle partitioning of dicarboxylic acids in the atmosphere. To clarify the sources and secondary formation processes of the water-soluble organic acids in atmosphere, their seasonal variation, spatial difference, particulate size distribution, and gas-particle partitioning at a roadside site and a suburban site were investigated.

The seasonal variation of water-soluble organic carbon (WSOC) in Saitama aerosols was larger than the spatial difference between the two sites, with summer WSOC concentrations being 2.5–2.8 times those in the other seasons. The average concentrations of the detected organic acids in SPM were 542 ng/m<sup>3</sup> at roadside site and 670 ng/m<sup>3</sup> at suburban site. Strong correlations were observed between low molecular weight dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic, and glutaric acids) and ambient oxidants, related to atmospheric oxidation processes, which largely control the concentrations of these species in suburban particles. Comparisons between the two sites showed that secondary formation contributed more to the total amount of particulate water-soluble organic acids in Saitama aerosols than direct emissions from anthropogenic and natural sources. However, vehicle exhaust was also an important source of two dicarboxylic acids (phthalic and adipic acid) in Saitama aerosols, especially in the near-roadside environment.

The annular denuder-filter pack system is enough efficient to collect the gaseous and particulate dicarboxylic acids in the atmosphere. Low-molecular-weight dicarboxylic acids exhibit a semivolatile behavior and partition between gaseous and particulate phases in the atmosphere. The average abundances of gaseous phase ( $[\text{Gas}] / ([\text{Particle}] + [\text{Gas}])$ ) were 42% in summer and 33% in winter. Saturated dicarboxylic acids and ketocarboxylic acids had higher abundances in particulate phase due to their relatively low volatility and high solubility ( $> 56\%$ ), but unsaturated dicarboxylic acids exhibited higher abundances in gaseous phase ( $> 88\%$ ). In summer, diurnal variation of gas-particle partitioning showed that the particulate phase abundances increased from the lowest values at deep night or in the morning to the highest values in the afternoon, and exhibited a similar trend to relative humidity. The higher humidity at night may form droplets in which the water-soluble gaseous phases can dissolve, and promote the gas-to-particle conversion. It is suggested that the gas-to-particle partitioning of dicarboxylic acids depends not only on the concentration level of gaseous phase by photochemical oxidation, but also on the atmosphere state (such as temperature, sunlight, and relative humidity) and aerosol characteristics (such as aerosol acidity, alkaline compositions, and water contents).

## 論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成 21 年 8 月 10 日に公開で開催し、約 40 分の発表の後、本論文に関する詳細な質疑を行い、論文内容を審査した。

以下に論文内容を示し、学位論文審査の結果を要約する。

### 序論

第 1 章では、序論として、大気化学における水溶性有機化合物 (WSOC) の重要性、それらの粒子状物質の吸湿性や雲核形成能力への影響、気相ならびに水溶液相におけるそれらの生成過程についてまとめ、本研究の目的と展開について、概略を述べている。

### 都市近郊における粒径別採取試料についての水溶性有機酸濃度の季節変化

第 2 章では、都市郊外であるさいたまにおけるハイボリウムアンダーセンエアサンプラー (HVA) で採取した水溶性有機酸 (WSOA) についての測定結果をまとめている。WSOA、WSOC、有機炭素 (OC)、元素状炭素 (EC)、ならびに主要な水溶性イオン成分の発生源や生成過程を解明するために、HVA 試料中のそれらの成分を分析している。WSOA の分析にはそれらの成分を誘導体化した後に GC/MS で分析する手法が使われている。WSOA 濃度に関する季節変化、個々の WSOA 成分濃度と気温、オキシダント濃度、硫酸塩濃度、硝酸塩濃度、WSOC 濃度との相関関係が調べられており、それらの結果から多くの WSOA は二次生成が主要な生成過程であるとしている。

### 都市近郊と道路近傍における WSOA の挙動比較

第 3 章では、都市近郊と道路近傍で HVA により同時採取した粒径別試料の WSOA 分析結果について、それらの発生源や生成過程に焦点を当てて、検討している。2 地点間の比較は、大部分の WSOA について、人為起源また自然起源からの直接排出よりも二次生成が大きく寄与していることを示している。なお、フタル酸やアジピン酸については、自動車排ガス中の成分からの二次生成ならびに排ガス成分としての一次排出の可能性があることにも言及している。

### 低分子量二塩基酸のガス / 粒子分布について

第 4 章では、微小粒子中の WSOA ならびに気相中の WSOA を正確に採取するために、オゾンを除く KI 塗布デニューダーとガス状の WSOA を採取するためのアルカリ塗布デニューダーと粒子状 WSOA を採取する石英ろしならびに揮発してきた粒子状 WSOA を採取するアルカリ塗布石英ろしからなるアニュラーデニューダー・フィルターパック法 (AD・FP 法) で、ガス状・粒子状 WSOA を採取し、誘導体化後に GC/MS で組成分析を行っている。短時間測定の結果から、WSOA のガス・粒子成分について、オキシダント、水分、粒子成分との関係を調べ、二塩基酸類のガス / 粒子分布に関して、ガス - 粒子吸着平衡モデルによる詳細な解析を行っている。その結果、ガス成分濃度は光化学オキシダントの変化と高い正の相関を持つこと、粒子状成分は相対湿度と高い正の相関を持つことを見出している。それぞれの成分別に解析した結果から、二塩基酸類のガス / 粒子分布は、光化学反応により生成したガス相濃度だけでなく、気温、日射強度、相対湿度などの気象条件や粒子の酸性度、塩基性成分、水分含有量などにも依存していることを示唆している。

## 結論

第5章では、HVAによる粒径別採取試料について求めたWSOAの季節変化、都市近郊と道路近傍での測定濃度比較から求めたWSOAの生成過程や発生源に関する解析結果、さらには、都市近郊でAD・FP法で測定したWSOAトータルのガス・粒子の濃度変化、個別成分のガス・粒子の濃度変化から、それらの分布にどのような気象条件（気温、日射強度、相対湿度など）や粒子の性質（酸性度、塩基性成分、水分含有量など）に依存しているかをまとめている。

上記のように、本論文では、都市近郊一般環境における粒径別粒子状物質について、水溶性有機酸の粒径分布、濃度の季節変化を明らかにし、それらの生成には光化学反応が大きく寄与していることを示した。次に道路近傍と一般環境との水溶性有機酸の濃度比、ならびに自動車排出粒子の指標である元素状炭素に対する個別有機酸の濃度比を比較することにより、一般環境のほうが二次生成の割合が高いことを、またそれぞれの有機酸の組成比から、自動車排ガスからの直接ならびに間接的な排出が無視しえないことを示している。さらに、デニューダー・フィルターパック法により、有機酸のガス／粒子分布を調べ、気象要因や粒子成分組成との関係を調べた。その結果、ガス／粒子分布には相対湿度が大きくかかわっていること、一方ガス濃度には光化学反応の程度だけでなく、気象要因や粒子状物質の特性との関係もかかわっていることを示した。

以上に要約したように、本論文は、学術的価値の高い成果を示しており、これに関わる内容が2編の国際学術誌に公表され、さらにもう一遍が審査の最終段階にあり、博士（学術）の学位を授与するにふさわしい内容を備えていると判断し、当学位論文審査委員会は合格と判定した。