

氏名	工藤 慎治
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 874 号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 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	大気中超微小粒子の粒子組成ならびにその動態に関する研究
論文審査委員	委員長 教授 吉門 洋 委員 准教授 王 青躍 委員 准教授 藤野 毅 委員 連携准教授 三輪 誠

## 論文の内容の要旨

大気中に浮遊する粒径  $0.1 \mu\text{m}$  以下の粒子状物質は、一般に超微小粒子と称され、近年、その環境動態や健康影響に注目が集まっている。超微小粒子は個数濃度として浮遊粒子状物質の大部分を占めているが、呼吸により肺の奥深くまで到達し、人体に悪影響を与えるといわれている。また、今後発展するナノ材料の大気中への意図しない流出等を評価する上でも、その捕集技術や継続的なモニタリングに関する研究は重要であるといえる。しかし、大気中の超微小粒子は質量濃度が低く、減圧過程を伴う捕集装置による成分揮発の問題が指摘されている。

そこで、本研究では新しく開発された大気圧下で超微小粒子 ( $\text{PM}_{0.1}$ ) を分級可能なナノサンプラー (IF および INF) にて、粒子成分濃度の観点から大気中  $\text{PM}_{0.1}$  の動態を把握することを目的とした。本論文では、都市部で主要な  $\text{PM}_{0.1}$  の発生源と見られている自動車排ガスに由来した成分濃度を把握するために、IF サンプラーを用いて高層ビルおよび郊外で広域観測を行い、 $\text{PM}_{0.1}$  の空間濃度ならびに大気挙動について考察した。次に、IF サンプラーの改良型である INF サンプラーを用い、明らかに道路環境の異なる日本ならびにドイツの道路近傍大気にて  $\text{PM}_{0.1}$  の観測を行い、同時に捕集した微小粒子 ( $\text{PM}_{2.5}$ ) の粒子組成と比較することで  $\text{PM}_{0.1}$  の化学組成や成分濃度の把握を試みた。さらに、 $\text{PM}_{0.1}$  の特性化を行うために Positive Matrix Factorization (PMF) 解析にて日本の道路近傍大気中での発生過程の分類を行い、発生源指標物質群の推定を行った。

都市部の  $\text{PM}_{0.1}$  発生源のひとつとされている自動車排ガスに着目し、 $\text{PM}_{0.1}$  の空間濃度ならびに粒子挙動を把握するために、IF サンプラーを用いて都市部高層ビルにて鉛直方向の  $\text{PM}_{0.1}$  成分と濃度を明らかにした。また、道路から離れた郊外にて同様に観測を行うことで、 $\text{PM}_{0.1}$  成分ならびに濃度を明らかにし、一般環境中の  $\text{PM}_{0.1}$  の動態について言及した。どの地点においても  $\text{PM}_{0.1}$  中では有機炭素が支配的な化学種であり、イオン成分が粒子成長に寄与する結果が得られた。また、夏季および冬季では  $\text{PM}_{0.1}$  の粒子生成や成長機構が異なることが確認された。鉛直方向の  $\text{PM}_{0.1}$  の元素状炭素成分の結果より、 $\text{PM}_{0.1}$  は季節によらず上空に存在し、高度に関係なく平均的な濃度になることが示唆された。さらに夏季における高層ビル観測と郊外観測で  $\text{PM}_{0.1}$  の全濃度（炭素成分とイオン成分を足し合わせたもの）が似通っていたことから、発生源から離れた  $\text{PM}_{0.1}$  濃度は空間的（鉛直ならびに水平方向）に拡散し、観測期間によらず一様になる可能性が示唆された。

また、IF サンプラーを用いたことで  $PM_{0.1}$  に特有な粒子挙動を明らかにすることができたが、IF サンプラーの特性により大粒径側の粒子成分濃度が高くなるため、実際の粒径  $0.1 \mu m$  以下の粒子濃度については、さらなる調査が必要となった。そこで、IF サンプラーを改良した INF サンプラーを用いて、自動車を対象とした道路近傍大気における  $PM_{0.1}$  の組成を把握するとともに、同時に捕集した  $PM_{2.5}$  との比較を行い粒径による粒子組成の差異を確認した。観測地点としては、自動車の走行台数の違いだけでなく、車種、燃料、走行条件等、様々な因子で自動車から排出される粒子の組成が変わることを踏まえ、道路環境の明らかに異なる 2 地点（日本およびドイツ）を選定した。道路近傍大気の  $PM_{0.1}$  および  $PM_{2.5}$  ではそれぞれ炭素成分が主要成分であることが分かったが、揮発温度別炭素成分に違いが見られた。また、両粒径ではイオン成分の二次生成の影響が見られ、 $PM_{0.1}$  よりも  $PM_{2.5}$  中でイオン成分の割合が高いことから、不均一核形成によるイオン成分の粒子成長への寄与が示唆された。微量元素成分については、 $PM_{2.5}$  が  $PM_{0.1}$  と比べて炭素成分と良い相関を示し、かつ、相関を示す化学種の数が増加していた。これは、 $PM_{0.1}$  が低濃度であることや大気中での寿命が短いことに加え、観測地点の局所的な影響を示すことから、移流や成長した二次粒子の影響を受け、2 成分間の濃度相関による評価方法では  $PM_{0.1}$  の一次排出の影響を明らかにすることが難しいと考えられる。

そこで、 $PM_{0.1}$  の一次排出の影響について明らかにする方法として、日本の道路近傍大気中の  $PM_{2.5}$  ならびに  $PM_{0.1}$  成分の自動車に起因する発生過程を PMF 解析にて分類した。把握できていない発生源や移流の影響があるが、観測地周辺に特有な発生源（製鉄工場や焼却施設、石炭燃焼、海塩粒子）は無いと仮定して解析を行い、両粒径の発生源因子数をそれぞれ 4 とした結果、両粒径でともに似たような発生過程の因子を抽出できた。各因子におけるプロファイルに関しては、 $PM_{2.5}$  および  $PM_{0.1}$  とで異なる成分の寄与が確認でき、両粒径の発生過程のプロファイルが異なることが明らかとなった。また、 $PM_{0.1}$  観測結果に PMF 解析を行うことにより指標物質群を推定し、2 成分間の相関による評価方法では困難であった発生源からの一次排出の影響を明らかにする評価方法を提案した。

# 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 24 年 2 月 8 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。

本論文では、都市部で主要な超微小粒子 ( $PM_{0.1}$ ) の発生源と見られている自動車排ガスに由来した成分濃度を把握するために、インパクトフィルター (IF) を用いた  $PM_{0.1}$  捕集システムにより高層ビルおよび郊外で広域観測を行い、 $PM_{0.1}$  の空間濃度ならびに大気挙動について考察している。次に、改良型である慣性フィルターサンプラー (INF) を用いて明らかに道路環境の異なる日本ならびにドイツの道路近傍大気にて  $PM_{0.1}$  の観測を行い、同時に捕集した  $PM_{2.5}$  の粒子組成と比較することで  $PM_{0.1}$  の化学組成や成分濃度の把握を試みている。さらに、 $PM_{0.1}$  の特性化を行うために Positive Matrix Factorization (PMF) 解析にて日本の道路近傍大気中での発生過程の分類を行い、発生源指標物質群の推定を行っている。

以下に論文内容を示し、学位論文審査の結果を要約する。

## 第 1 章 序論

大気汚染として粒子状物質に関心が寄せられているが、特に粒径  $0.1\mu m$  以下の粒子である  $PM_{0.1}$  は健康影響が懸念されている。 $PM_{0.1}$  は大気中で個数濃度が高く、粒子個数濃度の計測が主として行われてきたが、その化学組成に関する知見は不十分であった。そこで、本研究では新しく開発された大気圧下で  $PM_{0.1}$  を分級可能なナノサンプラー (IF および INF) にて、粒子成分濃度の観点から大気中  $PM_{0.1}$  の動態を把握しようとするものである。

## 第 2 章 広域観測

IF サンプラーを用いて、都市部の  $PM_{0.1}$  発生源のひとつとされている自動車排ガスに着目し、道路近傍大気観測を行うとともに、 $PM_{0.1}$  の空間濃度ならびに粒子挙動を把握するために、都市部高層ビルにて鉛直方向の  $PM_{0.1}$  成分と濃度を明らかにした。また、道路から離れた郊外にて同様に観測を行うことで、 $PM_{0.1}$  成分ならびに濃度を明らかにし、一般環境中の  $PM_{0.1}$  の動態について言及した。

鉛直方向の  $PM_{0.1}$  の EC 成分の結果より、 $PM_{0.1}$  は季節によらず拡散の影響を大きく受け、高度に関係なく平均的な濃度になることが示唆された。さらに夏季における高層ビル観測と郊外観測で  $PM_{0.1}$  の全濃度 (炭素成分とイオン成分を足し合わせたもの) が似通っていたことから、発生源から離れた  $PM_{0.1}$  濃度は空間的 (鉛直ならびに水平方向) に拡散し、観測期間によらず一様になる可能性が示唆された。

## 第 3 章 道路近傍大気観測

第 2 章の空間濃度調査により、 $PM_{0.1}$  の粒子挙動については明らかとなったが、観測で使用した IF サンプラーの特性により、大粒径側の粒子成分濃度が高くなるため、捕集した粒子濃度が高濃度であった。そこで、IF サンプラーを改良した INF サンプラーを用いて、自動車を対象とした道路近傍大気における  $PM_{0.1}$  の組成を把握するとともに、 $PM_{0.1}$  の特性化を行うために、同時に捕集した微小粒子 ( $PM_{2.5}$ ) との比較を行った。観測地点としては、自動車の走行台数の違いだけでなく、車種、燃料、走行条件等、様々な因子で自動車から排出される粒子の組成が変わることを踏まえ、本研究では道路環境の明らかに異なる 2 地点 (日本およびドイツ) で観測を行い、それぞれの地点における  $PM_{0.1}$  ならびに  $PM_{2.5}$  の差異を確認した。

道路近傍大気の  $PM_{0.1}$  および  $PM_{2.5}$  ではそれぞれ炭素成分が主要成分であることが分かったが、揮発温度別炭素成分に違いが見られた。また、両粒径ではイオン成分の二次生成の影響が見られ、 $PM_{0.1}$  よりも

PM<sub>2.5</sub> 中でイオン成分の割合が高いことから、不均一核生成によるイオン成分の粒子成長への寄与が示唆された。

微量元素成分については、PM<sub>2.5</sub> が PM<sub>0.1</sub> と比べて炭素成分と良い相関を示し、かつ、相関を示す化学種の数が増加していた。これは、PM<sub>0.1</sub> が低濃度であることや大気中での寿命が短いことに加え、観測地点の局所的な影響を示すことから、移流や成長した二次粒子の影響も受け、二成分間の濃度相関による評価方法では一次排出の影響を明らかにすることが難しいことが考えられる。

#### 第4章 道路近傍大気中の PM<sub>2.5</sub> ならびに PM<sub>0.1</sub> 成分の PMF 解析

日本の道路近傍大気中の PM<sub>2.5</sub> ならびに PM<sub>0.1</sub> 成分の自動車に起因する発生過程を PMF 解析にて分類した。把握できていない発生源や移流の影響があるが、観測地周辺に特有な発生源（製鉄工場や焼却施設、石炭燃焼、海塩粒子）は無いと仮定して解析を行い、両粒径の発生源因子数をそれぞれ4とした結果、両粒径でともに似たような発生過程の因子を抽出できた。各因子におけるプロファイルに関しては、PM<sub>2.5</sub> および PM<sub>0.1</sub> とで異なる成分の寄与が確認でき、両粒径の発生過程のプロファイルが異なることが明らかとなった。また、PM<sub>0.1</sub> 観測結果に PMF 解析を行うことにより指標物質群を推定し、二成分間の相関による評価方法では困難であった発生源からの一次排出の影響を明らかにする評価方法を提案した。

#### 第5章 総括

道路近傍大気ならびに高層ビル上層、一般環境における PM<sub>0.1</sub> 成分を調査することで、道路から離れた PM<sub>0.1</sub> 濃度が観測期間によらず一様になっていることが明らかとなり、大気中の PM<sub>0.1</sub> は拡散の影響を強く受け空間的に平均化されている可能性が示された。また、PM<sub>2.5</sub> と PM<sub>0.1</sub> では粒子挙動ならびに粒子組成が異なることが明らかとなり、両粒径を分けた評価が必要であることを示した。さらに、低濃度である PM<sub>0.1</sub> の一次排出の影響に関して、PMF 解析を用いた指標成分群による評価手法を提案した。

以上に要約したように、本論文では、従来の PM<sub>0.1</sub> の減圧捕集装置とは異なり、大気圧下で PM<sub>0.1</sub> 分級が可能なナノサンプラーを用い、高度別観測による PM<sub>0.1</sub> の粒子挙動、広域観測による PM<sub>0.1</sub> の空間濃度、道路近傍大気中の PM<sub>0.1</sub> ならびに PM<sub>2.5</sub> の粒子組成の把握を試み、PM<sub>0.1</sub> の特性化ならびに PMF 解析を用いた発生過程による指標物質群の分類という評価手法の提案を行っている。

本論文に関わる内容を2編の学術誌（大気環境学会誌、Atmospheric Environment）に公表し、3編目の論文を投稿（Atmospheric Environment）し、審査中である。この3編の論文により、学位論文の4章を残してほぼ公表されることになるが、第4章についてもさらに考察を加え、学術誌への投稿が検討されている。当学位論文審査委員会において、このような状況ならびに論文を慎重に審議し、論文内容により相応しいタイトルへの変更等を踏まえたうえで、本論文は博士（工学）の学位を授与するに相応しいと判断し、合格と判定した。