

(続紙 1)

京都大学	博士（エネルギー科学）	氏名	曹 仁秋
論文題目	都市大気中の粒子状物質濃度の時間変動特性とその要因に関する研究		
(論文内容の要旨)			
本論文は、高時間分解能の各種計測機器による観測データに基づいて、都市大気中における粒子状物質濃度の時間変動特性とそれに関わる要因を論じた結果をまとめたもので、6章からなっている。 第1章は序論で、わが国における粒子状物質（PM）に関わる大気環境問題の推移と一般的な性状特性および発生源、PMの健康影響と環境基準について概観した上で、様々な発生源が混在しPM濃度の時間的変動が激しい都市域におけるPM濃度変動特性とその要因を明らかにする意義を述べ、本論文の構成を示している。 第2章では、本研究の観測等で用いた高時間分解能のPM質量濃度やPM中の硫酸塩、硝酸塩、元素状炭素、有機炭素濃度計測装置および粒度分布計測装置の概要について述べている。 第3章では、都市のPM濃度に影響を与える要因として、自然発生源と越境汚染を取り上げ観測結果に基づいて解析を行っている。まず、三宅島火山噴火が継続した時期に関東地域でのSO₂濃度、PM_{2.5}質量濃度および硫酸塩濃度のリアルタイムでの時間変化観測データ、火山灰の輸送・分散モデルによるシミュレーションから、三宅島火山噴火により火山灰が東京周辺地域に輸送された時期は、関東地域のPM_{2.5}濃度にSO₂濃度が硫酸塩生成を介した変動要因として影響を及ぼしていることを明らかにしている。一方、黄砂の飛来が観測される春期に、宇治市においてPM₁₀とPM₁の粒径別に硝酸塩および硫酸塩濃度変動、さらにはPM_{2.5}黒色炭素（BC）粒子濃度を高時間分解能分析装置で計測し、硫酸塩濃度は常に微小粒子（PM₁）の方が粗大粒子（PM₁₀-PM₁）より高いが、硝酸塩濃度は逆転する場合もあることを明らかにした。また、濃度変動の時系列データに対するスペクトル解析の結果に基づき、微小粒子硝酸塩濃度の平均日変化パターンは自動車に由来すること、粗大粒子硝酸塩の濃度変動から抽出された3.5日の周期成分は、酸性ガスとの反応により変質した黄砂の飛来に対応すること、微小粒子硝酸塩とBCの3.5日周期成分は中国大陸からの長距離輸送の影響を受けている、と述べている。 第4章では、一般都市大気におけるPMや成分濃度変動に関わる要因について分析している。特に、二次生成粒子とも関わるPM_{2.5}揮発性成分と各種成分濃度の変動、硝酸塩・硫酸塩の濃度変動の周期性、前線通過時の気圧変化がPMやその成分濃度に及ぼす影響について考察を加えている。 PM_{2.5}揮発性成分濃度の測定を東京で約1年間にわたって行い、季節別では冬季に最大濃度を示した。次に、揮発性成分濃度と硫酸塩、硝酸塩、含炭素成分濃度と気象因子との相関解析の結果、揮発性成分濃度変動は硝酸塩濃度と最も密接な関係を示すことが分かった。さらに、主成分分析を季節別データについて行ったところ、濃度変動に関与する因子は気象と粒子成分であったが、その構成変数は季節により異なることが明らかとなった。また、揮発性成分濃度の関連要因を説明変数とする重回帰分析			

により、揮発性成分濃度の推定式を提案している。

硝酸塩・硫酸塩の濃度変動の周期性は、宇治市において PM_{10} と PM_1 の粒径別に約1年間高時間分解能分析装置で計測し、気象因子などとの関係について分析を行っている。硝酸塩濃度の日変動パターンは各季節とも午前9時と午後6時ごろにピークを示す二峰性を示し、その温度依存性から PM_1 は HNO_3 ガスと NH_3 の反応による硝酸アンモニウムの生成に由来すること、一方 PM_1 硫酸塩には複数の日変動パターンがみられ、光化学反応による SO_2 からの粒子生成が関与しており、移流による長周期の変動も認められたと述べている。

前線の接近、通過を気圧の降下および上昇で代表させ、PM質量濃度や揮発性および各種成分濃度への影響を検討した結果、冬季ではほとんどの物質で24時間PM濃度平均値は、気圧降下時が上昇時よりも有意に高く、個数濃度分布は気圧上昇時に大粒径側に变化することが示されている。

第5章では、発生源推定のためには使用した自動連続計測器に加えて、粒径別微量金属成分濃度の情報が必要であるが、イオンビーム分析法や熱光学法を利用して1日以下の捕集時間で分析可能なPM捕集用インパクタを開発している。開発された10段のカスケードインパクタは粒子捕集面が10mmφ内に収まるよう設計されており、単分散粒子を用いた校正実験から求めた50%捕集径は、理論値とよく合うことが示されている。また、壁面損失について定量的に評価を行っている。さらに、本装置と従来のインパクタを用いて実大気エアロゾルを並行捕集し、含炭素成分や微量金属成分の粒度分布が従来のインパクタの1/3以下の捕集時間で前処理なしに定量可能であり、その有用性を示している。

第6章は結論であり、結果をまとめるとともに総括を行い、今後の課題について言及している。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、従来よりも高時間分解能の各種計測器を利用した観測データにより、都市大気中の粒子状物質(PM)濃度の時間的な変動特性やその要因を代表的なイベントについて多角的に研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) 自然発生源として、三宅島火山によるPM_{2.5}濃度変動への影響を評価した結果、関東地方におけるSO₂、PM_{2.5}硫酸塩および質量濃度の高濃度出現パターン、気象データ、火山灰輸送モデルによるシミュレーションから、三宅島火山より放出されたSO₂から2次生成した硫酸塩粒子がPM_{2.5}濃度変動に大きく影響していることが明らかとなった。

2) 黄砂が飛来する春期、宇治におけるPM₁₀とPM₁の硫酸塩および硝酸塩濃度変動データのスペクトル解析による周期性の検討から、粗大粒子側硝酸塩の3.5日周期成分は酸性ガスとの反応により変質した黄砂成分に対応し、微小粒子側硝酸塩の同一周期成分は、同時観測したPM_{2.5}黒色炭素成分とともに大陸から長距離輸送されたものであることが示唆された。

3) 東京におけるPM_{2.5}揮発性成分濃度変動の年間データをわが国で初めて取得し、連続観測データの主成分分析から濃度変動には気象因子と化学成分因子が関与しているが、支配要因は季節によって異なり、気象因子でみると冬は絶対湿度、夏は気温であることが分かった。また、揮発性成分濃度の推定のために、硫酸塩、硝酸塩、含炭素成分、気象条件を説明変数とする重回帰モデルを提案し、硝酸塩濃度が季節によらず最も寄与する変数であることが分かった。

4) 東京において前線通過前後で気圧変化以外の変動要因の影響が少ない冬季に、PM_{2.5}や各種成分の24時間平均濃度は、気圧降下時が上昇時より有意に高濃度となり、個数基準粒度分布は気圧上昇時に大粒径側にシフトすることが明らかとなった。

5) 粒子状物質の粒径別分級捕集装置として捕集面を1cm φ以下に狭域化したインパクタを新規に開発し、熱光学法による含炭素成分やPIXEなどのビーム分析による超微量金属成分濃度が従来のインパクタの1/3以下の捕集時間で前処理なしに定量可能となった。

本研究では、都市における代表的なイベントについて大気中のPM濃度の時間変動特性を分析し、その要因について重要な知見を得ている。特に2次粒子と密接に関わるPM_{2.5}の発生源推定や汚染制御・管理のためのシミュレーションモデルの現況再現性・妥当性評価のために、本研究のデータは寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成24年2月3日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

論文内容の要旨及び審査の結果の要旨は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。特許申請、雑誌掲載等の関係により、学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降