

平成 2 1 年 6 月 5 日現在

研究種目：基盤研究 (B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19310005  
 研究課題名 (和文) 高度質量分析技術を用いたアジア有機エアロゾルの生成・消滅過程の研究  
 研究課題名 (英文) A study on formation and removal processes of organic aerosol in Asia using an advanced mass spectrometry  
 研究代表者  
 竹川 暢之 (TAKEGAWA NOBUYUKI)  
 東京大学・先端科学技術研究センター・准教授  
 研究者番号：00324369

研究成果の概要：エアロゾル質量分析計 (AMS) により得られたアジアの大都市 (東京、広州、北京) におけるデータの解析とそれに関連する実験を行った。AMS の質量スペクトルや粒径分布から有機エアロゾルに関する多くの情報を引き出す方法を考案し、これに基づいてアジアの無機・有機エアロゾルの生成・消滅過程の研究を行った。夏季の北京において無機・有機エアロゾルが領域スケールで多量に生成され、それらが低気圧の通過に伴って広域へ輸送されていることが明らかになった。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	9,600,000	2,880,000	12,480,000
2008 年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
総計	14,700,000	4,410,000	19,110,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：環境計測、エアロゾル、アジア、質量分析計、吸湿特性

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) エアロゾルの気候影響

エアロゾルは、大気中に浮遊する粒径 (直径) 0.01 -10 ミクロン程度の微粒子である。エアロゾルは太陽光線を効果的に散乱または吸収することにより、地球の放射収支を変化させる (直接効果)。また、エアロゾルは雲核として作用し、雲粒数を変化させることで雲の反射率や降水効率に影響を与える (間接効果)。気候変動に関する政府間パネル (IPCC) において、これらのエアロゾル効果は二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の温室効果に競合しうる要素として国際的に重要視されている。

## (2) アジアのエアロゾルの重要性

アジアの大都市 (特に中国やインド) から放出される人為起源エアロゾルやその前駆気体は近年著しく増加しており、アジア広域の大気質を大きく変え、日射や降水など地球温暖化にも深刻な影響を及ぼす可能性が高い。アジアは世界の他の地域と比べて信頼性の高い観測データが大幅に不足しており、いわば観測の空白域である。特に中国南部は発生源と活発な対流域が重なっているため、広域に影響を与えうる。したがって、アジアのエアロゾルの動態解明は世界的な重要課題であると言える。

## 2. 研究の目的

本研究では以下の項目を明らかにすることを目的とした。

### (1) 吸湿特性に応じた有機エアロゾルの新しい分類手法の開発

熱勾配法による吸湿成長チェンバーと AMS を新規に融合させて、有機エアロゾルを吸湿特性に応じて親水モードおよび疎水モードに分離測定する装置を開発する。この成果に基づき、従来の主成分分析による有機エアロゾル分類法を検証・改良し、吸湿特性に応じた有機エアロゾルの新しい分類法を開発する。

### (2) 有機エアロゾル質量スペクトルの高精度抽出アルゴリズムの開発

室内実験に基づいて AMS の有機エアロゾルに対する応答性を再評価する。これらの結果をもとに、AMS 質量スペクトルから有機エアロゾル由来のピークを高精度で抽出し(すなわち干渉成分の寄与を取り除き)、濃度定量の信頼性を高めるための新たな解析アルゴリズムの開発を行う。

### (3) アジア大都市の有機エアロゾル濃度変動とその吸湿特性の研究

2006年7-9月に中国の広州・北京で得た最新のデータを解析し、これらの都市における有機エアロゾルの濃度変動とその吸湿特性を明らかにする。また、2004年7-8月に東京・埼玉で得たデータについても解析し、都市による有機エアロゾルの性質の違いを考察する。

### (4) 3次元モデルを用いたアジア大都市の有機エアロゾル生成・消滅メカニズムの定量化

東京で観測された二次有機エアロゾル(SOA)生成率を3次元化学輸送モデル(CMAQ-MADRID2)により再現し、東京における有機エアロゾルの生成率(各種VOCsの寄与)および消滅率を明らかにする。さらに、中国で観測されたデータについても東京と同様の解析を行い、アジア大都市の有機エアロゾル生成率・消滅率を定量化する。

## 3. 研究の方法

### (1) 吸湿特性に応じた有機エアロゾルの新しい分類手法の開発

熱勾配法による吸湿成長チェンバーを用いたシステムについて検討を行った。その結果、AMSの空力学粒径測定をうまく活用すれば、熱勾配法で水蒸気の過飽和状態を生成しなくても、疎水モードと親水モードの分類が可能であることが分かった。当初計画では、モード分類を明瞭に行うためには過飽和状

態が必要であると考えていたが、湿度が非常に高くなる(室温で100%以上)のために、壁面への凝結による粒子損失のリスクがあった。新しく考案した方法を用いればそのリスクが低減される。そのため、当初の計画を変更し、ナフイオン管によるシステムに変更することとした。

### (2) 有機エアロゾル質量スペクトルの高精度抽出アルゴリズムの開発

北京および広州におけるAMS観測では、これまで見られなかった質量スペクトルパターンが頻繁に観測された。炭化水素の主要なピーク  $m/z$  41 ( $C_3H_5^+$ ) には、AMSのエアロゾル揮発用ヒーターの不純物から表面イオン化で生成するカリウムの同位体( $^{41}K^+$ )が重なる。通常この干渉は非常に小さいが、広州や北京においてエアロゾル濃度が増加した際に、この干渉が著しく増大して無視できなくなることを発見した。この現象のメカニズムを調べるために、実験室において様々な無機物および有機物粒子を発生させ、その質量スペクトルの特徴を調べた。

### (3) アジア大都市の有機エアロゾル濃度変動とその吸湿特性の研究

2006年7-9月に中国の広州・北京で得た最新のデータについて、上記(2)で開発した抽出アルゴリズムに従って解析し、無機・有機エアロゾル粒径別組成の時間変動を調べた。無機塩の主成分である硫酸塩( $SO_4^{2-}$ )については前駆体である二酸化硫黄( $SO_2$ )との関係に着目し、有機エアロゾル総量については前駆体の揮発性有機化合物(VOCs)との関係を調べた。さらに、観測点の気象データや後方流跡線解析を利用し、化学成分の特徴と輸送過程の関係について調べた。

### (4) 3次元モデルを用いたアジア大都市の有機エアロゾル生成・消滅メカニズムの定量化

3次元化学輸送モデル(MM5(WRF)-CMAQ)を用いて無機・有機エアロゾルの濃度の再現を行った。有機エアロゾルスキームには、一般的な収率モデルではなく、より厳密な物理化学則に基づいた新しいモジュールであるMADRID2を導入した。中国の気象場および排出インベントリについては、アメリカの研究者により整備された排出インベントリ(*Streets et al.*)を使用した。ただし、中国の都市は東京に比べて排出インベントリの不確定性は非常に大きいと考えられる。そのため、集中観測で同時に観測された $CO_2$ 、 $CO$ を用いて排出インベントリの比較検証を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 吸湿特性に応じた有機エアロゾルの新しい分類手法の開発

ナフィオン管による加湿システムとエアロゾル質量分析計 (AMS) を融合させて、エアロゾルを吸湿性で分離測定する装置を構築した。室内実験では高濃度を生成できるので、静電分級法を用いて単分散として測定することが可能である。一方、外気観測では S/N 比が充分ではないため、ナフィオン管のみとした。その場合、AMS で観測されるエアロゾル質量濃度分布を二つまたは三つのモードの重ね合わせで表現し、加湿により  $m/z$  18 ( $H_2O^+$ ) の信号が大きく増大するモードを親水モードと定義した。東京における外気観測では、有機物由来の  $m/z$  44 信号 (主に  $CO_2^+$ ) が硫酸塩とともに親水モードに多く存在するという結果が得られた。逆に、硫酸塩は強い吸湿性を持つことから、有機物のうち硫酸塩と強く相関する成分を親水モード有機エアロゾルと考えることができる。

この考えに基づき、2006 年夏季到北京で得られたデータの解析を行った。図 1 に 2006 年夏季の北京郊外における硫酸塩と  $m/z$  44 信号の重量濃度とピーク粒径の時間変化を示す。重量濃度・ピーク粒径いずれについても両者の時間変動パターンは良く似ていることから、両者はほぼ定期的に同一のモードに存在することが示唆される。このような傾向は広州においても見られた。

以上より、場所や発生源が異なる場合でも、 $m/z$  44 信号は親水モード有機エアロゾルの良い指標となることが示された。一方、我々の観測を含む過去の研究から、主成分分析により導出される含酸素有機エアロゾル (OOA) は  $m/z$  44 とほぼ比例関係にあることが示されている。以上に基づき、親水・疎水モード有機エアロゾル分類法として、主成分分析による OOA および炭化水素様有機エアロゾル (HOA) 分類を用いる方法を考案した。

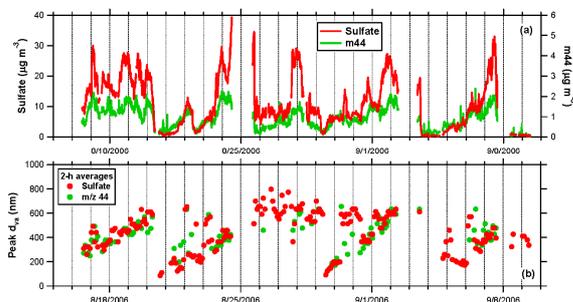


図 1. 2006 年夏季到北京郊外で観測された硫酸塩 (赤) と有機物  $m/z$  44 信号 (緑) の時間変動。(a) 重量濃度、(b) ピーク粒径。

##### (2) 有機エアロゾル質量スペクトルの高精度抽出アルゴリズムの開発

AMS の質量スペクトル特性を評価するために、様々な標準粒子を用いた室内実験を行った。図 2 に硝酸アンモニウム ( $NH_4NO_3$ )、硝酸カリウム ( $KNO_3$ )、炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) に対する AMS の質量スペクトルを示す。イオン信号は  $m/z$  30 ( $NO^+$ ) または  $m/z$  44 ( $CO_2^+$ ) により規格化している。カリウム由来の  $m/z$  39 と 41 ( $K^+$ ) が  $m/z$  30 に比べて 1000 倍も高いことが分かる。これは、アルカリ金属 (Na, K, Rb, Cs) は他成分に比べて電子イオン化の効率が非常に高いことが要因と考えられる。したがって、これらの元素を微量でも含む粒子が存在する場合には、有機物の定量において大きな干渉となる。

以上の実験や解析を踏まえて、AMS の質量スペクトルから有機エアロゾル由来のピークを高精度で抽出するための新しい解析アルゴリズムを考案した。この成果は、国内外の AMS 研究者らによる有機物の定量に関して重要な知見を与えるものである。また、質量分析計を利用した新しい有機エアロゾル測定法の開発に貢献するものと期待される。

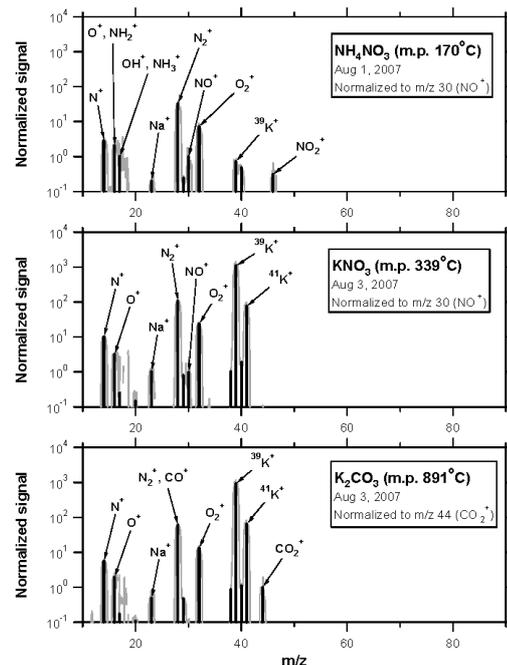


図 2. 硝酸アンモニウム ( $NH_4NO_3$ )、硝酸カリウム ( $KNO_3$ )、炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) に対する AMS の質量スペクトル。

##### (3) アジア大都市の有機エアロゾル濃度変動とその吸湿特性の研究

2006 年 7-9 月に中国の広州・北京で得た最新のデータについて、無機・有機エアロゾル粒径別組成の時間変動を調べた。気象データ

や衛星観測データと組み合わせ、エアロゾル濃度の時間変動を明らかにした。広州・北京いずれにおいても、日中の光化学プロセスの進行に伴って硫酸塩と含酸素有機エアロゾル(OOA)が非常に高濃度になることが分かった。また、同時に行われた吸湿タンデム静電分級器(H-TDMA)による測定結果との比較から、光化学プロセスを受けたエアロゾルが高い吸湿性を示すことが明らかになった。

広州と北京を比較すると、北京では領域スケールの二次粒子生成がより顕著に見られた。夏季の北京は弱い南風が卓越し、汚染空気塊は数百 km スケールの広い範囲で滞留していた。この汚染空気は数日おきに現れる移動性低気圧により吹き流され、北京周辺のエアロゾル濃度は数日周期で増減を繰り返していた。図3に北京郊外でAMSにより観測されたエアロゾル重量濃度、組成比、硫酸塩の粒径分布を示す。エアロゾルが低濃度のときは有機物が支配的成分であるが、濃度増加に伴って硫酸塩の割合が急激に上昇していた。同時に、硫酸塩の粒径分布も大きく変化している様子が明瞭に捉えられた。これは、数日スケールの空気の滞留によって、エアロゾルの量、組成、物理特性が大きく変動していたことを示唆する結果である。このような観測事実は過去に報告例がなく、アジアにおけるエアロゾルの生成過程を特徴付ける重要な成果である。

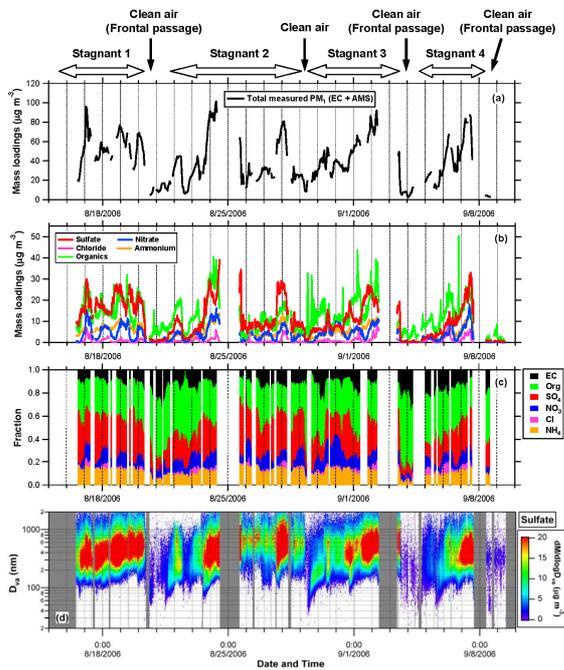


図3. 2006年夏季に北京郊外で観測されたエアロゾルの時間変動。(a) PM<sub>10</sub> 総重量濃度、(b) 組成別重量濃度、(c) 組成比、(d) 硫酸塩の粒径分布。

#### (4) 3次元モデルを用いたアジア大都市の有機エアロゾル生成・消滅メカニズムの定量化 東京におけるモデル計算結果

2003年夏季に行った集中観測について、3次元化学輸送モデル(MM5-CMAQ)、排出インベントリ、気象データを用いて無機・有機エアロゾル濃度の再現を行った。図4に観測値とモデル計算値の比較を示す。モデルで計算される二次有機エアロゾル(SOA)は観測された含酸素有機エアロゾル(OOA)と良い相関を示したが、モデルは観測値を大幅に過小評価した。この要因として、高分子量の揮発性有機化合物の寄与が大きい可能性を世界で初めて提唱した。

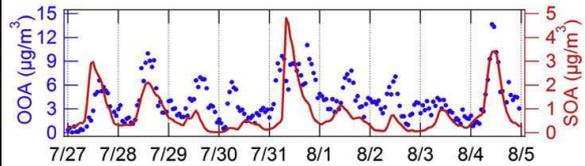


図4. 2003年夏季東京における二次有機エアロゾルの時間変動。観測値(青)とモデル計算値(赤)の比較。

#### 北京におけるモデル計算結果

3次元化学輸送モデル(WRF-CMAQ)、排出インベントリ、気象データを用いて北京における無機・有機エアロゾル濃度の再現を行った。硫酸塩が北京を含む1000 km スケールで生成され(図6)、低気圧の通過により広域に輸送されている様子が再現された。これは、(3)で述べた観測データから示唆される結果を裏付けるものである。二次有機エアロゾルについては、東京と同様の過小評価が見られた。北京では二次有機エアロゾルの前駆気体である揮発性有機化合物の排出インベントリの不確実性が大きく、これが二次有機エアロゾル過小評価の主要な要因であることが示唆された。

以上の成果は、アジアの大都市から放出されるエアロゾルの気候・大気質への影響を評価するうえで重要な基盤となるものである。

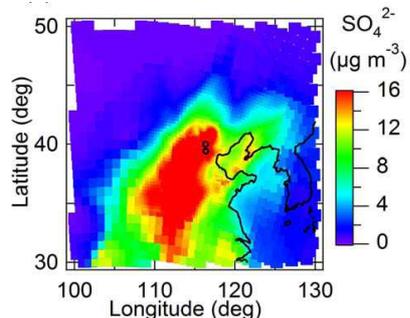


図6. 2006年夏季の華北平原における硫酸塩エアロゾルのモデル計算結果。空気が滞留しているケースの平均場。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)以下は全て査読有り

Matsui, H., M. Koike, Y. Kondo, N. Takegawa, K. Kita, Y. Miyazaki, M. Hu, S. Y. Chang, D. R. Blake, J. D. Fast, R. A. Zaveri, D. G. Streets, Q. Zhang, and T. Zhu (2009), Spatial and temporal variations of aerosols around Beijing in the summer 2006: 1. Model evaluation and source apportionment, *J. Geophys. Res.*, 2008JD010906, in press.

Xiao, R., N. Takegawa, Y. Kondo, Y. Miyazaki, T. Miyakawa, M. Hua, M. Shao, L. M. Zeng, A. Hofzumahaus, F. Holland, K. Lu, N. Sugimoto, Y. Zhao, Y. H. Zhang, Formation of submicron sulfate and organic aerosols in the outflow from the urban region of the Pearl River Delta in China, *Atmospheric Environment* (2009), doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.028, in press.

Achtert, P., W. Birmili, A. Nowak, B. Wehner, A. Wiedensohler, N. Takegawa, Y. Kondo, Y. Miyazaki, M. Hu, and T. Zhu (2009), Hygroscopic growth of tropospheric particle number size distributions over the North China Plain, *J. Geophys. Res.*, 114, D00G07, doi:10.1029/2008JD010921.

Wiedensohler, A., Y.F. Cheng, A. Nowak, B. Wehner, P. Achtert, M. Berghof, W. Birmili, Z. J. Wu, M. Hu, T. Zhu, N. Takegawa, K. Kita, Y. Kondo, S.R. Lou, A. Hofzumahaus, F. Holland, A. Wahner, S. S. Gunthe, D. Rose, and U. Poeschl (2009), Rapid Aerosol Particle Growth and Increase of Cloud Condensation Nucleus (CCN) Activity by Secondary Aerosol Formation and Condensation: a Case Study for Regional Air Pollution in North-Eastern China, *J. Geophys. Res.*, 114, D00G08, doi:10.1029/2008JD010884.

Takegawa, N., T. Miyakawa, M. Kuwata, Y. Kondo, Y. Zhao, S. Han, K. Kita, Y. Miyazaki, Z. Deng, R. Xiao, M. Hu, D. van Pinxteren, H. Herrmann, A. Hofzumahaus, F. Holland, A. Wahner, D.R. Blake, N. Sugimoto, and T. Zhu (2009), Variability of submicron aerosol observed at a rural site in Beijing in the summer of 2006, *J.*

*Geophys. Res.*, 114, D00G05, doi:10.1029/2008JD010857.

Matsui, H., M. Koike, N. Takegawa, Y. Kondo, R. J. Griffin, Y. Miyazaki, Y. Yokouchi, and T. Ohara (2009), Secondary organic aerosol formation in urban air: Temporal variations and possible contributions from unidentified hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, 114, D04201, doi:10.1029/2008JD010164.

Takegawa, N., T. Miyakawa, M. Watanabe, Y. Kondo, Y. Miyazaki, S. Han, Y. Zhao, D. van Pinxteren, E. Brüggemann, T. Gnauk, H. Herrmann, R. Xiao, Z. Deng, M. Hu, T. Zhu, and Y. Zhang (2009), Performance of an Aerodyne aerosol mass spectrometer (AMS) during intensive campaigns in China in the summer of 2006, *Aerosol Sci. Technol.*, 43, 189-204.

Hua, W., Z. M. Chen, C. Y. Jie, Y. Kondo, A. Hofzumahaus, N. Takegawa, C. C. Chang, K. D. Lu, Y. Miyazaki, K. Kita, H. L. Wang, Y. H. Zhang, and M. Hu (2008), Atmospheric hydrogen peroxide and organic hydroperoxides during PRIDE-PRD'06, China: their concentration, formation mechanism and contribution to secondary aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6755-6773.

Miyakawa, T., N. Takegawa, and Y. Kondo (2008), Photochemical evolution of submicron aerosol chemical composition in the Tokyo megacity region in summer, *J. Geophys. Res.*, 113, D14304, doi:10.1029/2007JD009493.

Mochida, M., T. Miyakawa, N. Takegawa, Y. Morino, K. Kawamura, and Y. Kondo (2008), Significant alteration in the hygroscopic properties of urban aerosol particles by the secondary formation of organics, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L02804, doi:10.1029/2007GL031310.

Takegawa, N., T. Miyakawa, K. Kawamura, and Y. Kondo (2007), Contribution of selected dicarboxylic and  $\omega$ -oxocarboxylic acids in ambient aerosol to the  $m/z$  44 signal of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Sci. Technol.*, 41, 418-437.

〔学会発表〕(計 6 件)

松井 仁志, 小池 真, 近藤 豊, 竹川 暢之, 宮崎 雄三, 杉本 伸夫, 北京周辺域におけるエアロゾルとその光学特性の変動過程に関する数値モデル研究, 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 幕張, 2009 年 5 月 20 日.

竹川 暢之, 宮川 拓真, 韓 盛喜, 桑田 幹哲, 宮崎 雄三, 近藤 豊, 2006 年夏季に北京郊外で観測されたエアロゾル濃度の時間変動, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月 30 日.

松井 仁志, 小池 真, 近藤 豊, 竹川 暢之, 宮崎 雄三, 宮川 拓真, 領域 3 次元モデルを用いた北京周辺域におけるエアロゾルの変動過程の再現と排出源の領域別寄与, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月 30 日.

北 和之, 近藤 豊, 竹川 暢之, 宮崎 雄三, 小池 真, 中国都市郊外部、夏季における  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  の挙動, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月 29 日.

桑田 幹哲, 宮川 拓真, 竹川 暢之, 近藤 豊, 中国北京における CCN 粒径スペクトルとエアロゾル混合状態の測定, 日本地球惑星科学連合 2008 年大会, 幕張, 2008 年 5 月 29 日.

松井 仁志, 小池 真, 近藤 豊, 竹川 暢之, 宮崎 雄三, 宮川 拓真, 3 次元モデルを用いた北京周辺域のエアロゾルの変動過程に関する研究, 日本気象学会 2008 年度春季大会, 横浜, 2008 年 5 月 19 日.

〔図書〕(計 1 件)

1. 近藤 豊, 竹川 暢之, 宮崎 雄三, 小池 真, 駒崎 雄一, 気象研究ノート第 218 号「エアロゾルの気候と大気環境への影響」, 第 3 章「人為起源炭素性エアロゾルの生成過程」, 日本気象学会, 総ページ数 178 (該当ページ 29-44).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹川 暢之 (TAKEGAWA NOBUYUKI)  
東京大学・先端科学技術研究センター・  
准教授  
研究者番号: 00324369

(2) 研究分担者

近藤 豊 (KONDO YUTAKA)  
東京大学・先端科学技術研究センター・  
教授  
研究者番号: 20110752

小池 真 (KOIKE MAKOTO)  
東京大学・大学院理学系研究科・  
准教授  
研究者番号: 00225343

(3) 連携研究者

宮崎 雄三 (MIYAZAKI YUZO)  
北海道大学・低温科学研究所・助教  
研究者番号: 60376655