

## 2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

本章では、二次生成粒子の生成機構や動態を解明するためのフィールド観測手法やその適用例について、まずフィルタ捕集を用いたオフライン法についてレビューし、その後、エアロゾル質量分析計 (AMS) などのオンライン観測についてレビューする。

### 2.1. フィルタ法 (オフライン法) による観測

本項では、フィルタ法により、SOA およびそのトレーサー成分を採取・分析を行ったものについて、人為起源由来 SOA、バイオマス燃焼による SOA、植物由来 SOA、およびそれ以外の発生源由来の SOA に分類し、研究事例を整理した。また、これらに先立ち、採取方法についても整理した。

#### 2.1.1. 試料採取方法

SOA をフィルタ上に捕集する場合、通常、石英繊維フィルタが用いられる。フィルタには、粒子およびガス状有機成分が吸着していると考えられることから、ほとんどの場合、使用前に加熱処理を行うのが一般的であるが、加熱条件は様々である。例えば、本項で取り上げた文献においても、450°C、6 時間 (Aggarwal *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2011)、450°C、終夜 (Wang *et al.*, 2009)、500°C、6 時間 (Pathak *et al.*, 2011)、550°C、4 時間 (Li *et al.*, 2010)、550°C、12 時間 (Fine *et al.*, 2004)、600°C、12 時間 (Kourtchev *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2012)、550°C、12 時間 (Lee *et al.*, 2012) と様々な加熱条件が記されている。また、Yang *et al.*, (2012) は PTFE フィルタについても 60°C で加熱処理をしている。

なお、我が国では、環境省から、PM<sub>2.5</sub> 成分分析法マニュアルにおいて、350°C で 1 時間の加熱という条件が一例として示されている (環境省, 2013)。

粒子試料の採取には、通常フィルタ上にろ過捕集する方法が採用される。表 2.1.1 に本項で取り上げた文献中に記載されている採取装置 (及び文献で分かる範囲で吸引流速) を示す。吸引速度は 1200 ~ 9 L min<sup>-1</sup> と差が大きいが、線速度では 40~9.6 cm min<sup>-1</sup> である。線速度が増すと単位面積当たりの試料量は増える一方で、半揮発性成分の気化が促進されることになるので、注意が必要である。

採取時間は昼夜別採取 (Aggarawal *et al.*, 2013; Kourtchev *et al.*, 2013; Daher *et al.*, 2012、Pathak *et al.*, 2011; Crilley *et al.*, 2013 など)、24 時間採取 (Yang *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2012) を行っている事例が多いが、4 日間の連続採取 (Wang *et al.*, 2011)、高流速で吸引可能な場合には、2~6 時間採取 (Wang *et al.*, 2012)、黄砂等のダストイベント時には 3 時間採取 (Wang *et al.*, 2009) を行っている例もある。また、時間帯に特徴的な試料を得るために、朝、日中、夕方、終夜毎の試料採取行った事例 (Fine *et al.*, 2004) もある。

試料の分析手法は、通常、溶媒抽出を行い、ガスクロマトグラフ質量分析 (GC/MS) 分析を行うが、多くは -OH 基もしくは -COOH 基を有する高極性、低揮発性成分であるため、

表 2.1.1 本報告の引用文献に記載された採取装置と吸引流量の例

採取装置	吸引速度 (L・min <sup>-1</sup> )	線速度 (cm・sec <sup>-1</sup> )	文献
High Volume Air Sampler	1000 ～ 1200	33 ～ 40	Aggarwal <i>et al.</i> (2013), Ding <i>et al.</i> (2011), Wang <i>et al.</i> (2009)
Dekati PM10 impactor	35	33	Kourtchev <i>et al.</i> (2013)
Dichotomas sampler (Graseby andersen G241)	15.03*	23	Yang <i>et al.</i> (2012)
Eight stage non-viable impactor	28.3	7.4	Wang <i>et al.</i> (2011)
URG-2000-30EH	16.7	16	Lee <i>et al.</i> (2012)
URG-2000-30EN	10	9.6	Lee <i>et al.</i> (2012)
Sioutas PCIS	9	14	Daher <i>et al.</i> (2012)
Moudi 110	30	**	Fine <i>et al.</i> (2004)

\*PM2.5捕集流量、\*\*フィルター径未記載のため不明

分析に際して誘導体化を行う。個別の手法については、ここでは省略するが、前報である「平成 24 年度 揮発性有機化合物 (VOC) 由来の二次生成有機粒子分析方法調査業務報告書」(環境省, 2013)を参照されたい。

### 2.1.2. 人為発生源由来の SOA の動態

本項では、まず、都市部の移動発生源、固定発生源に由来する一次、二次有機粒子の動態に関する内容について述べる。

Yang *et al.* (2012) らは、2006 年 3 月～2007 年 2 月に中国済南省の都市部と農村部で PM<sub>2.5</sub> を採取した。年間平均濃度は都市部で 148.71 μg/m<sup>3</sup>、農村部で 97.59 μg/m<sup>3</sup> であり、主要成分は、都市部で (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (29 %)、農村部で有機物 (37 %) であった。都市部の硫黄酸化率 (SOR) と OC/EC 比から、二次無機イオンと SOA が都市部で促進されたことを示し、視程阻害に関係する光減衰係数がそれぞれ 44 %と 41 %であると報告している。

Lee *et al.* (2012) はソウルにて採取した PM<sub>2.5</sub> 中からナフタレンとフェナントレンの 6 種の OH 反応生成物 (2-ホルミルシンナムアルデヒド、フタル酸、ジベンゾピラノン、9-フルオレノン、1,2-ナフタル酸、1,2-無水ナフタル酸) を定量し、これらの年平均濃度が 2.45～49.9 ng/m<sup>3</sup> であり、ソウルの多環芳香族炭化水素 (PAHs) 化合物の平均濃度より高いことを報告している。また、夏よりも冬に濃度が高くなることから、ソウルでは、夏だけでなく、冬の大気光化学反応も重要であるとしている。特に、冬季は、一次排出源の増加と、低温によりガス・粒子分配が粒子側に偏るためであるとしている。

推定された SOA 濃度と、2-ホルミルシンナムアルデヒドおよびジベンゾピラノンには

## 2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

高い相関が見られたことから、実大気では気相における PAHs からの SOA 形成が優位であるとしている。また、同時に、(E)-2-ホルミルシンナムアルデヒドとジベンゾピラノンがナフタレンとフェナントレンの大気酸化反応の指標となりうる可能性を示唆している。

Wang *et al.* (2012) は、2005 年にロスアンゼルスで捕集した PM<sub>2.5</sub> 中の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> レベルが遷移金属と関係しており、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初期生成速度を、 $5.9 (\pm 2.8) \times 10^{-9}$  M/min と見積もっている。また、これは、活性キノンによる H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成および遷移金属によるヒドロキシルラジカル生成の範囲であった。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> レベルは持続的であり、大気微小モード粒子中では、ほぼ 1 週間一定であると報告している。なお、実験室実験では、SOA および diesel、バイオディーゼル排気粒子による、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成速度は、大気中 PM<sub>2.5</sub> による値とほぼ同じかそれ以上であった。

Pathak *et al.* (2011) は、2004~2006 年夏に中国の北京、上海、蘭州、広州にて PM<sub>2.5</sub> 試料を採取し、そのエアロゾル酸性度と水溶性有機炭素 (WSOC) との相関を調べた。有機炭素 (OC) と元素炭素 (EC) の比率は全 4 都市で 2:1 であったが、WSOC は 4 都市間で異なっていた(OC 中の WSOC の割合は北京約 55 %、上海約 35 %、蘭州 40 %、広州 32 %)。

エアロゾル酸性度の高い試料では、OC 中の WSOC の比率は高く、4 都市における WSOC/OC 比は、規格化された強酸濃度 ( $[H^+]/[OC]$ ) と強い正の相関を示した。強酸性条件下での OC 中の高い WSOC 比は、不均一系酸触媒化学反応による OC から WSOC への変換と考えられる。

Daher *et al.* (2012) は、ミラノの PM<sub>2.5</sub> を年間を通して 1 週間単位で採取し、年平均値が  $34.5 \pm 19.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  であり、 $34 \pm 6.3\%$  が有機物であるとしている。細胞に影響を与える酸素やヒドロキシルラジカルなどの ROS (reactive oxygen species) の生成は、WSOC ( $r = 0.75$ ) だけでなく、S ( $r = 0.70$ )、Ni ( $r = 0.71$ )、Cr ( $r = 0.71$ )、Cu ( $r = 0.76$ ) と高い相関が見られ、燃焼や自動車に関係する成分である Fe、Zn、As、*n*-アルカンおよび PAHs とは緩やかな相関 ( $r = 0.62 \sim 0.69$ ) が見られたことを報告している。

### 2.1.3. バイオマス燃焼による SOA の動態

SOA の主要な発生源の一つとして焼き畑、森林火災などのバイオマス燃焼が挙げられる。本項では、バイオマス焼却に伴い発生する、一次、二次有機粒子及びそのトレーサーとの関係から考察される動態研究について整理した。

Aggarwal *et al.* (2013) は、ムンバイにおける PM<sub>10</sub> の発生源寄与を明らかにするために、全炭素 (TC)、OC、EC、WSOC、無機イオンとともに、メタンスルホナート、シュウ酸、アゼライン酸、レボグルコサンを調べ、同市における PM<sub>10</sub> の主たる起源がバイオ燃料/バイオマス燃焼であるとしている。

冬季のエアロゾル濃度は、夏季の 3~4 倍であるが、窒素および炭素の同位体分析を行い、エアロゾル全窒素 (TN) に含まれる <sup>15</sup>N の比率 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) が 18.1~25.4‰であったと報告している。夏季 ( $20.2 \pm 1.2\%$ ) に比べて冬季 ( $22.8 \pm 1.4\%$ ) が高い理由として、発生源

の変化に加えて、光化学活性が弱いためにエアロゾルの滞留時間が長いためであるとしている。 $\delta^{13}\text{C}$  についても、夏季 ( $-26.5\%$ ) < 冬季 ( $-25.9\%$ ) であり、夏季は日内変動が見られる一方で、冬季では見られなかった。

シュウ酸と WSOC には強い相関 ( $r^2 = 0.95$ ) が見られたが、シュウ酸 と  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  には日内変動は見られず、WSOC/OC 比は昼 (0.37)、夜 (0.38) とほぼ一定の値を示したことから、ムンバイでは、冬季の日中の新たな SOA の生成は重要ではないとしている。

Ding *et al.* (2013) は、2003 年に渤海から高緯度北極において船舶を用いた CHINARE2003 を実施し、フィルタ上に採取した全浮遊粒子 (TSP) 中の一次有機エアロゾル (POA)、SOA および WSOC を分析した。個別の成分では、主としてバイオマス燃焼トレーサーであるレボグルコサン ( $476 \pm 367 \text{ pg/m}^3$ )、イソプレン-SOA トレーサーである 2-メチルグリセリン酸 ( $430 \pm 362 \text{ pg/m}^3$ ) が検出された。バイオマス燃焼のトレーサーであるレボグルコサン濃度の増加の原因として、シベリアにおける森林火災の影響が考えられた。また、検出された有機トレーサー濃度は、海洋上のみを通過した気塊の試料よりも、シベリア上空を経由した気塊の試料の方が 1.3~4.4 倍高いことを報告している。

Wang *et al.* (2011) は、中国南京で煙霧イベント中のエアロゾルに含まれる WSOC の分子組成と粒径分布を調べた。煙霧イベント中に測定された WSOC 中ではレボグルコサンが最も高濃度 ( $4030 \text{ ng/m}^3$ ) であり、続いてコハク酸、リンゴ酸、グリセロール、アラビトール、グルコースが検出され、レボグルコサンについては、スクロースやアゼライン酸が多い非煙霧中の試料とは傾向が異なっていた。煙霧中の WSOC 濃度は非煙霧時より 2~20 倍高く、粗大モード ( $D_p > 2.1 \text{ }\mu\text{m}$ ) の化合物ピークには相違は見られなかったのに対し、微小粒子 ( $D_p < 2.1 \text{ }\mu\text{m}$ ) では大きな差が見られた。麦藁燃焼に由来する煙粒子の組成から、煙霧イベント時の微小粒子中のグリセロールとコハク酸およびリンゴ酸の顕著な濃度増加は、主として麦藁の野外燃焼から生成したものであることが示された。麦藁燃焼粒子と比較すると、レボグルコサンに対するコハク酸の相対濃度の増加は、煙プルーム輸送中に SOA が顕著に生成することを示している。

Wang *et al.* (2009) は韓国済州島にて実施したサンプリングキャンペーン中に見られた 2 つのダストイベントのうち、中国東北部およびシベリア方面から飛来した気塊中には、レボグルコサンとデヒドロアビエチン酸が多く含まれていたと報告している。これらは、家庭用暖房および厨房で用いた木材燃焼に由来すると考えられるが、レボグルコサンは特に高濃度 ( $102 \text{ ng/m}^3$ ) であり、シベリアの森林火災の影響を、デヒドロアビエチン酸は針葉樹の松ヤニに由来するとしている。一方、中国沿岸部を通過した気塊中には、グルコースとスクロースが特徴的であり、農業活動による表土に由来するとしている。また、光化学反応によると考えられるリンゴ酸およびフタル酸も、中国東北部から飛来した気塊と比べて濃度が高かったと報告している。

Fine *et al.* (2004) は、ロサンゼルス近傍のダウンタウンとリバーサイドにて、蓄積モードとして粒径  $0.18\text{-}0.25 \text{ }\mu\text{m}$  の粒子を、超微小モードとして粒径  $0.18 \text{ }\mu\text{m}$  以下の粒子を採取し、SOA トレーサーの粒径分布を調べた。その結果、木材燃焼の指標であるレボグル

## 2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

コサンは、蓄積、超微小の両モードで見られたが、特に蓄積モードで多く見られた。一方、自動車排ガスの指標であるホパンは、主として超微小モードに存在した。光化学 SOA 生成の指標である 1,2-ベンゼンジカルボン酸（フタル酸）は超微小モードより蓄積モードに存在し、冬より夏に濃度が高く、夜間より日中に濃度が高いとしている。更に、主としてナフタレン、または他の多環芳香族の酸化によって生成するとしている。また、4-メチル-1,2-ベンゼンジカルボン酸と良い相関 ( $r^2 = 0.92$ ) も見られた。

一方、1,3-ベンゼンジカルボン酸と 1,4-ベンゼンジカルボン酸は 1,2-ベンゼンジカルボン酸とは異なる発生源によるものと考えられるが、ホパン類 (17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H), 29-norhopane, 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) -hopane, 22,29,30-trisnorneopopane の合計) とよい相関 ( $r^2 = 0.71, 0.59$ ) が見られたと報告している。

Kopplin *et al.* (2010) は、ハンガリーおよびカナダの田園地帯において、硫酸エステルが SOA 形成に重要な役割を果たしているとともに、WSOC の主要な成分であるとし、SO<sub>2</sub>、硫酸塩濃度および光化学活性の増加が、硫酸系 SOA の比率を増加させたとしている。気相光化学反応におけるカルボニル誘導体と硫酸間の不均一反応による CHO 前駆物質の硫化反応が、CHOS 分子の生成メカニズムである可能性を提案した。

また、光化学反応が CHOS 分子のオリゴマー化を引き起こし、強い光化学反応により生成させた SOA のメタノール抽出成分より得られたメチルエステルは、硫酸エステルのメタノリシスによる二次生成物質であると考えられた。更に、比較的豊富に存在する含窒素化合物 CHNO、CHNOS 類は、バイオマス焼却などに強く依存している可能性があるとしている。

### 2.1.4. 植物由来 VOC による SOA の動態

本項では、イソプレン等の生物起源有機化合物 (BVOC) から変換された SOA およびそのトレーサーとの関係から考察される動態に関して文献を整理した。

Kourtchev *et al.* (2013) は、フィンランド南部の Hyttiaelae の寒帯森林で夏季に採取した PM<sub>1</sub> 中の有機成分を分析した。Kendick Mass Defect および Van Krevelen 法を用いて、化合物を同定、分類した結果、分子構造は気塊の履歴に強く依存しており、大陸性気団では、有機窒素化合物、有機硫黄化合物および高酸化有機化合物が多いのに対し、大西洋気団では、海洋由来の飽和／不飽和 C<sub>12</sub>～C<sub>20</sub> 脂肪酸が多く存在していた。

Ding *et al.* (2013) は、2003 年に渤海から高緯度北極にて、フィルタ上に採取したエアロゾル試料中の POA、SOA および WSOC を分析した。人為起源の芳香族化合物のトレーサーは、ほとんど検出されなかったのに対して、テルペノイドからの芳香族化合物は常に検出され、イソプレン由来のトレーサー 8 成分の合計値 ( $623 \pm 414 \text{ pg/m}^3$ ) は、モノテルペン由来のトレーサー 3 成分の合計値 ( $63 \pm 49 \text{ pg/m}^3$ ) よりも 1 桁高かった。高 NO<sub>x</sub> 条件下のイソプレン酸化生成物である 2-メチルグリセリン酸が SOA トレーサーを支配し、これら生物起源二次有機エアロゾル (BSOA) は海洋上で生成するのでは無く、森林火災により高 NO<sub>x</sub> 環境にある隣接するシベリアからの長距離輸送であるとしている。し

かしながら、これら測定値は、文献値と比較して1~2桁小さく、長距離輸送中の化学変化に由来すると考えられ、WSOCの4%を説明するに過ぎなかった。

Zhang *et al.* (2012) は、マツから放出されるBVOCである2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBO)を森林地域のSOAの潜在的な前駆物質として着目し、チャンバー実験において、低NO条件下では、エアロゾルの酸性度の増加とともに、MBO由来の分子量200の有機硫酸エステル(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>S)の生成が促進されることを報告しているが、PM<sub>2.5</sub>試料中でも、この有機硫酸エステルが検出され、MBO誘導体としてのSOAトレーサーであることを示していた。更に、有機硫酸エステル濃度は、MBO混合比、気温および酸性度とよい相関が見られた。2009年の観測キャンペーンでは全有機エアロゾルの1%、平均で0.25%であり、低NO条件下で、エポキシド中間体を經由したSOAが生成する機構を提示した。

Ding *et al.* (2011) は、中国南部、珠江デルタの田園地帯で、2007年秋~冬にPM<sub>2.5</sub>を採取し、生物起源のSOAトレーサーを測定した。トレーサーはイソプレン-SOAトレーサー(3-メチル-2,3,4-トリヒドロキシ-1-ブテン、2-メチルグリセリン酸、2-メチルトレイトール、2-メチルエリトリトール)、 $\alpha$ -ピネン-SOAトレーサー(cis-ピノン酸、ピノン酸、3-メチル-1,2,3-ブタントリカルボン酸、3-ヒドロキシグルタル酸、3-ヒドロキシ-4,4-ジメチルグルタル酸)、およびセスキテルペン-SOAトレーサー( $\beta$ -カリオフィレン酸)である。

イソプレン、 $\alpha$ -ピネン及びセスキテルペン-SOAトレーサーの濃度は、平均してそれぞれ $30.8 \pm 15.9 \text{ ng/m}^3$ 、 $6.61 \pm 4.39 \text{ ng/m}^3$ 、及び $0.54 \pm 0.56 \text{ ng/m}^3$ であり、2-メチルテトロール、2-メチルエリトリトール(両者の合計として $27.6 \pm 15.1 \text{ ng/m}^3$ )、及びcis-ピノン酸( $3.60 \pm 3.76 \text{ ng/m}^3$ )が、イソプレン及び $\alpha$ -ピネンの支配的なSOAトレーサーと考えられた。2-メチルテトロールは環境温度と有意な正の相関( $p < 0.05$ )を示したが、この生成は、高温下におけるイソプレン排出強度の増加とトレーサーの生成促進によるものと考えられた。

2-メチルテトロールとエアロゾル酸性度(推定値)には有意な正の相関( $p < 0.05$ )が見られ、エアロゾル酸性度が高まるとイソプレン-SOAの生成増加を反映するものであり、酸触媒による不均一系反応が本地域における2-メチルテトロールの主要な生成経路であるとしている。

2-メチルグリセリン酸は気温やエアロゾル酸性度との相関は弱かったが、これは $\alpha$ -ピネン-SOAトレーサーは気温との相関が弱く、前駆体排出/トレーサー生成および気体/粒子分配への気温の影響による逆反応によるものと思われる。

$\alpha$ -ピネン-SOAトレーサーでは、cis-ピノン酸とピニン酸のみがエアロゾル酸性度と有意な相関を示した。 $\alpha$ -ピネン-SOAトレーサーで負の相関が見られたのは、エアロゾル酸性度の増加とともに、粒子からガスへの変換が進むためと考えられた。cis-ピノン酸 + ピニン酸の3-メチル-1,2,3-ベンゼントリカルボン酸に対する比は、0.28~28.9(平均値7.19)であり、この観測期間中における $\alpha$ -ピネン-SOAトレーサーが比較的新鮮であることを示している。

Li *et al.* (2010) は、イソプレン由来SOAのバイオマーカーである2-メチルテトロール

## 2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

に着目し、中国吉林省および広東省の森林部で採取した  $PM_{2.5}$  の安定炭素同位体の組成を調べ、これらが明瞭に異なっていると報告しており、一次排出、光化学反応および大気中からのイソプレンの除去を理解する上で重要な情報となりうるとしている。

Sun *et al.* (2011) は、24 時間ごとに採取した  $PM_{2.5}$  フィルタ試料中の水溶性有機物を高分解能飛行時間型エアロゾル質量分析計 (HRTof-AMS) で測定し、同じフィルタ試料中の一連の分子マーカーを誘導体化 (ジアゾメタンを使用) ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で測定し、発生源を推定した。HRTof-AMS 測定によって、有機物総量と炭素量との比を直接求めることができ、 $1.93 \pm 0.12$  という値であった。水溶性有機物が  $PM_{2.5}$  の主成分 (26~42 %) で、有機物の大部分 (50~90 %) を占めていた。また、夏季に水溶性有機物濃度が増加して主に BSOA の増加に由来した。水溶性有機物は主に含酸素化合物で構成され、平均 O/C 比は  $0.56 \pm 0.08$  であった。正值行列因子分解 (PMF) の結果から、低酸化含酸素有機エアロゾル (OOA) (O/C 比 0.50) は生物起源 SOA 由来であり、高酸化 OOA (O/C 比 0.60) は木材燃焼由来であると推定された。平均では、夏季には水溶性有機物の 75 % を低酸化 OOA が占める一方、冬季には水溶性有機物の 78 % を高酸化 OOA が占めたことから、アメリカ南東部において、水溶性有機物に対して、夏季には BSOA の寄与が高く、冬季にはバイオマス燃焼の寄与が高いことが示唆された。

### 2.1.5. その他の発生源による SOA

本項では、2.1.2.~2.1.4.に含まれないその他の発生源に由来する SOA について述べる。

Aggarwal *et al.* (2013) は、ムンバイの  $PM_{10}$  中に含まれる、メタンスルホン酸塩とアゼライン酸に明瞭な日内変動が見られたことを報告している。これら化学種の多くは、海洋由来前駆物質である、ジメチルスルフィドおよび海洋プランクトン由来の脂肪酸の光化学酸化によって生成することが知られており、後方流跡線からも海洋からの気塊が流入したことを示している。また、これら 2 成分には相関 ( $r^2 = 0.75$ ) が見られたとしている。

Kourtchev *et al.* (2013) は、フィンランド南部の Hyytiälä の寒帯森林で夏季に採取した  $PM_1$  中の有機成分を分析し、Kendrick Mass Defect および Van Krevelen 法を用いたが、海洋性気団の影響を受けた試料では、海洋由来の飽和/不飽和  $C_{12}$ ~ $C_{20}$  脂肪酸が多く存在していたとしている。

Pohlker *et al.* (2012) は、アマゾン熱帯雨林で、生物相から一次放出されたカリウムリッチな粒子から、有機エアロゾル粒子が成長してきたことを示している。これら粒子は、イソプレンやテルペンから生成した、低揮発性もしくは半揮発性有機化合物の凝縮核として作用し、熱帯雨林における雲形成や降雨に影響するとしている。

Ziemba *et al.* (2011) は、ニューイングランド沿岸部の 2 箇所で測定したイングランドにおいて、採取したエアロゾル試料のプロトン NMR スペクトル解析の結果から、不飽和炭素原子の  $\alpha$  位 ( $[H-C-C=]$ ) の特徴を持つ官能基が 2 地点の WSOC 中で支配的であり、34.43 % を占めており、このうち 89~99 % が ( $[H-C-C=O]$ ) として存在してい

たと報告している。([H-C-C=O]) は、ケトン、エステル、アルデヒドまたはカルボン酸に由来すると考えられる。

### 2.1.6. 有機マーカークの寿命と変質

有機マーカークに関する情報は、有機エアロゾルの起源や動態を考察するうえで重要であるが、その成分の大気中での寿命が短いと解析に向かない。May *et al.* (2012) は、有機マーカークの揮発性を測定し、大気中での寿命について考察した。この目的のため、8種の有機マーカーク (バイオマス燃焼の指標: レボグルコサン、自動車排気の指標: 5 $\alpha$ -コレスタノール、*n*-ヘキサコサン、*n*-トリアコンタン、1,2-ベンゾ[a]アントラセン、コロネン、調理の指標: コレステロール、オレイン酸) のガス粒子分配をサーモデニューダーにより測定した。単一成分エアロゾルの蒸発特性の測定結果に基づき、飽和濃度と蒸発エンタルピーを求めた。その結果、典型的な大気環境条件下 (気温: 25°C、OH ラジカル濃度:  $1 \times 10^6$  molecule/cm<sup>3</sup>) において、対象とした有機マーカークの大半は10%以上がガス状で存在することが示唆された。よって、これらの成分は不揮発性ではなく半揮発性成分として扱うべきである。化学動力学モデルの推定によると、ガス粒子分配は大気中での有機マーカークの寿命に重要な影響を及ぼすと考えられた。ガス相での酸化は粒子成分の揮発を促進するため、半揮発性成分の大気中での消失は、不揮発性成分に比べ、はるかに急速に進行する。例えば、不揮発性成分の大気寿命が5.5日以上なのに対して、5 $\alpha$ -コレスタンは2.0日、レボグルコサンは0.21日と推定された。したがって、半揮発性の有機マーカークを発生源解析に用いる場合には、ガス粒子分配と化学反応の両方を考慮すべきである。なお、Cubison *et al.* (2011) のレビューによれば、典型的な大気条件下でのレボグルコサンの寿命は15時間から10日の間であると推定されている。

### 2.1.7. 現状の課題

ここで整理したSOAおよびSOAトレーサークの多くは、大気中またはフィルタ上で安定的に存在する訳では無い。例えば、酸化、フラグメント化、ポリマー化 (オリゴマー化) などによって変化する。レボグルコサンは、バイオマス燃焼のシミュレーションでは、OHの増加とともに分解し (Hennigan *et al.*, 2010)、水相においても、分解やオリゴマー化が報告されている (Holmes and Petrucci, 2006; Hoffmann *et al.*, 2010)、SOAトレーサークについても、例えば酸性条件下では硫酸エステル (organosulfate) の形成 (Surratt *et al.*, 2008) のような、変化が進行することを報告している。

Crilley *et al.* (2013) は、ブリスベン郊外で、フィルタ上に捕集したSOAを抽出、霧化させてAMSによる分析を試みた。その結果、2年前に採取したフィルタ試料から得たスペクトルが当時、オンライン分析したスペクトルと良い相関 ( $f_{43}$ , 相関係数  $0.84 \pm 0.49$ 、 $f_{44}$ ,  $0.94 \pm 0.04$ 、 $f_{57}$ ,  $0.89 \pm 0.25$ ) が見られたことを報告しているが、フィルタ回収率は、40~115%であり、定性性はあるものの、定量性は見い出せなかったことを報告してい

## 2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

る。

また、長距離輸送中の WSOC に対する個々のトレーサーの比率については、Ding *et al.* (2013) が、2003年に渤海から高緯度北極圏において船舶を用いた CHINARE2003 の中で、レボグルコサン、2-メチルテトラール、*cis*-ピノン酸が WSOC よりも消失速度が速いことを報告している。

May *et al.* (2012) は、バイオマス燃焼のマーカーとしてレボグルコサン、自動車排ガスとして 5 $\alpha$ -コレスタン、*n*-ヘキサコサン、*n*-トリアコンタン、1,2-ベンゾ[*a*]アントラセン、コロネン、肉調理としてコレステロールとオレイン酸のガス・粒子分配を、サーモデニューダーを用いて調べた結果、これらが半揮発性を有し、ガス化することにより、粒子態よりも速く消失が生じるとしている。従って、これらのマーカーを用いる際には、ガス・粒子平衡と化学反応の双方を考慮する必要がある。

### 2.1.8. 引用文献

- Aggarwal, S.G., Kawamura, K., Umarji, G.S., Tachibana, E., Patil, R.S., Gupta, P.K.: Organic and inorganic markers and stable C-, N-isotopic compositions of tropical aerosols from megacity Mumbai: sources of organic aerosols and atmospheric processing, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 4667-4680 (2013).
- Crilley, L.R., Ayoko, G.A., Morawska, L.: Analysis of organic aerosols collected on filters by aerosol mass spectrometry for source identification, *Analytica Chimica Acta*, **803**, 91-96 (2013).
- Cubison, M.J. , Ortega, A.M., Hayes, P.L., Farmer, D.K. , Day, D., Lechner, M.J., Brune, W.H. , Apel, E., Diskin, G.S., Fisher, J.A., Fuelberg, H.E. Hecobian, A. , Knapp, D.J., Mikoviny, T. Riemer, D., Sachse, G.W., Sessions, W., Weber, R.J. , Weinheimer, A.J., Wisthaler, A., Jimenez, J.L.: Effects of Aging on Organic Aerosol from Open Biomass Burning Smoke in Aircraft and Laboratory Studies, *Atmos. Chem.Phys.*, **11**, 12049-12064 (2011).
- Daher, N., Ruprecht, A., Invernizzi, G., Marco, C.D., Schulze, J.M., Heo, J.B., Shafer, M.M., Shelton, B.R., Schauer, J.J., Sioutas, C.: Characterization, sources and redox activity of fine and coarse, *Atmos. Environ*, **49**, 130-141 (2012).
- Ding X., Wang X.M., Zheng M.: The influence of temperature and aerosol acidity on biogenic secondary organic aerosol tracers: observations at a rural site in the central pearl river delta region, south China, *Atmos. Environ.*, **45**, 1303-1311 (2011).
- Ding X., Wang X., Xie Z., Zhang z., Sun L.: Impacts of Siberian biomass burning on organic aerosols over the north pacific ocean and the arctic: Primary and secondary tracers, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 3149-3157 (2013).
- Fine P.M, Chakrabarti M, Krudysz M, Schauer J.J., Sioutas C.: Diurnal variations of individual organic compound constituents of ultrafine and accumulation mode particulate matter in the Los Angeles basin, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1296-1304 (2004).
- Hennigan C.J., Sullivan A.P., Collet J.L., Robinson A.L.: Levoglucosan stability in biomass

## 2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

- burning particles exposed to hydroxyl radicals, *Geophys. Res. Lett.*, **37**, L09806 doi: 10.1029/2010GL043088 (2010).
- Holmes B.J., Petrucci G.A.: Water-soluble oligomer formation from acid-catalyzed reactions of levoglucosan in proxies of atmospheric aqueous aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4983-4989 (2006).
- Hoffmann D., Tilgner A., Iinuma Y., Herrmann H.: Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 694-699 (2010).
- 環境省: PM<sub>2.5</sub> 測定方法マニュアル, 2013.
- Kopplin P.S., Gelencser A., Zlotorynska E.D., Kiss G., Hertkorn N., Harir M., Hong Y., Gebefugi I.: Analysis of the unresolved organic fraction in atmospheric aerosols with ultrahigh-resolution mass spectrometry and nuclear magnetic resonance spectroscopy: organosulfates as photochemical smog constituents, *Anal. Chem.*, **82**, 8017-8026 (2010).
- Kourtchev F., Fuller S., Aalto J., Runskanen T.M., Mcleod M.W., Maenhaut W., Jones R., Kulmala M., Kalberer M.: Molecular composition of boreal forest aerosol from Hyytiälä Finland, using ultrahigh resolution mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 4069-4079 (2013).
- Lee J.Y., Lane D.A., Heo J.B., Yi S.M., Kim Y.P.: Quantification and seasonal pattern of atmospheric reaction products of gas phase PAHs in PM<sub>2.5</sub>, *Atmos. Environ.*, **55**, 17-25(2012).
- Li Q., Wang W., Zhang H.W., Wang Y.J., Wang B., Li L., Li H.J., Wang B.J., Zhan J., Wu M., Bi X.H.: Development of a compound-specific carbon isotope analysis method for 2-methyltetrols, biomarkers for secondary organic aerosols from atmospheric isoprene, *Anal. Chem.*, **82**, 6764-6769 (2010).
- May A.A., Saleh R., Hennigan C.J., Donahue N.M., Robinson A.L.: Volatility of organic molecular markers used for source apportionment analysis: measurements and implications for atmospheric lifetime, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 12435-12444 (2012).
- 環境省: 平成 24 年度 揮発性有機化合物(VOC)の二次生成有機粒子分析方法の調査業務報告書, 平成 25 年 3 月.
- Pathak R.K., Wang T., Ho K.F., Lee S.C.: Characteristics of summertime PM<sub>2.5</sub> organic and elemental carbon in four major Chinese cities: Implication of high acidity for water-soluble organic carbon (WSOC), *Atmos. Environ.*, **45**, 318-325 (2011).
- Pohlker C., Wiedemann K.T., Sinba B., Shiraiwa M., Gunthe S.S., Smith M., Su H., Artaxo P., Chen Q., Cheng Y., Elbert W., Gilles M.K., Kilcoyne A.L.D., Moffet R.C., Weigand M., Martin S.T., Posch U., Andreae M.O.: Biogenic potassium salt particles as seeds for secondary organic aerosol in the Amazon, *Science*, **337**, 1075-1078 (2012).
- Sun, Y., Zhang, Q., Zheng, M., Ding, X., Edgerton, E. S., Wang, X.: Characterization and Source Apportionment of Water-Soluble Organic Matter in Atmospheric Fine Particles (PM<sub>2.5</sub>) with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and GC-MS, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 4854-4861 (2011).
- Surratt J.D., Gomez-Gonzalez Y., Chan A.W.H., Vermeylen R., Shahgholi M., Klendienst T.E.,

## 2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

- Edney E.O., Offenberg J.H., Lewandowski M., Jaouni M., Maehaut W., Claeys M., Flagan R.C., Seinfeld J.H.: Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosols, *J. Phys. Chem.*, **A 112**, 8345-8378 (2010).
- Wang Y., Arellanes C., Paulson S.E.: Hydrogen peroxide associated with ambient fine-mode diesel, and biodiesel aerosol Particles in southern California aerosol particles, *Aerosol Science and technology*, **46**, 394-402 (2012).
- Wang G., Kawamura K., Lee M.: Comparison of organic compositions in dust storm and normal aerosol samples collected at Gosan, Jeju island, during spring 2005, *Atmos. Environ.*, **43**, 219-227 (2009).
- Wang G., Chen C., Li J., Zhou B., Xie M., Hu S., Kawamura K., Chen Y.: Molecular composition and size distribution of sugars, sugar-alcohols and carboxylic acids in airborne particles during a sever urban haze event caused by wheat straw burning, *Atmos. Environ.*, **45**, 2473-2479 (2011).
- Zhang H., Worton D.R., Lewandowski M., Ortega J., Rubitschun C.L., Park J.H., Krinstensen K., Jost P.C., Day D.A., Jimenez J.J., Jaoui M., Offenberg J.H., Kleindienst T.E., Gilman J., Kuster W.C., Gouw J., Park C., Schade G.W., Frossard A.A., Russell L., Kaser L., Jud W., Hansel A., Cappellin L., Karl T., Glasuis M., Gurnther A., Goldstein A.H., Seinfeld J.H., Gold A., Kamens R.M., Surratt J.D.: Organosulfates as tracer for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-Methyl-3-Buten-2-ol(MBO) in the atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 9437-9446 (2012).
- Ziemba L.D., Griffin R.J., Whitlow S., Talbot R.W.: Characterization of water-soluble organic aerosol in coastal New England: implications of variations in size distribution, *Atmos. Environ.*, **45**, 7319-7329 (2011).

## 2.2. エアロゾル質量分析計によるオンライン観測

### 2.2.1. 装置原理

現在市販されているエアロゾル質量分析計 (AMS) のうち、代表的なものはエアロダイナミクス社の AMS である。AMS では測定値 (イオン信号) に対して定量的な値付け (質量濃度への演算) を行うが、捕集効率 (Matthew *et al.*, 2008; Middlebrook *et al.*, 2012) や質量スペクトルの干渉などに注意を払いながら定量値を扱う必要がある。

本節では、AMS による定量的な評価とその応用について解説するため、米国エアロダイナミクス製の AMS に焦点をあて、定量的な計測における原理やその応用例について紹介する。詳しい内容については、総説 (Canagaratna *et al.*, 2007) や開発当初の文献 (Jayne *et al.*, 2000; Allan *et al.*, 2003; Takegawa *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005; DeCarlo *et al.*, 2006)、国内における総説 (桜井ら, 2004; 明星ら, 2004; 萩野, 2011) を参照されたい。

AMS の試料導入部において、臨界オリフィスと空力学レンズにより、エアロゾルは細かい粒子ビームを形成し、真空チェンバに導入される。この空気力学レンズにおける粒子の透過率から  $PM_{10}$  として扱われることが多い。近年では、 $PM_{2.5}$  対応の空気力学レンズが開発、市販化されている (Williams *et al.*, 2013)。粒子ビームはチョッパーの開閉により導入と遮蔽を行い、それぞれ得られた質量スペクトルの差から、粒子としての質量スペクトルを得る。これを MS モードと呼ぶ。周期的に粒子を通過させ、小さい粒子ほど先に検出器へ到達する、粒子の飛行時間 (PToF) から粒径を測定することもでき、これを PToF モードと呼ぶ。粒子は  $600^{\circ}C$  に加熱された抵抗加熱炉上に衝突し、瞬時に蒸発し、電子衝撃 (EI) 法 (70 eV) によりイオン化され、四重極質量分析計 (Q-MS) または飛行時間型質量分析計 (ToF-MS) により検出される。

AMS では、質量スペクトルから得られるイオン信号から定量値が算出される。その方法は、以下の (2.2.1.) 式で記述される。

$$C_i = \frac{1}{CE_i} \frac{MW_i}{IE_i} \frac{10^{12}}{QN_A} \sum_{m/z} I_i^{m/z} \quad (2.2.1.)$$

ここで、 $C_i$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) はヒータにおける気化・熱分解で生成した成分  $i$  の濃度、 $I_i^{m/z}$  (Hz) は成分  $i$  に由来するイオン信号、 $Q$  ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) はサンプル流量、 $N_A$  はアボガドロ数、 $MW_i$  は成分  $i$  の分子量、 $CE_i$  は成分  $i$  に対する捕集効率、 $IE_i$  は成分  $i$  に対するイオン化効率である。

この捕集効率  $CE_i$  は、粒子成分の気化効率 (沸点)、粒子の性状 (液滴/固体)、抵抗加熱炉上でのバウンス、空力学レンズでの粒径に関する透過率に起因する (Canagaratna *et al.*, 2007)。近年では、硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩の成分割合から、捕集効率を補正するアルゴリズムも開発されている (Middlebrook *et al.*, 2012)。

大気中の無機・有機エアロゾル成分  $i$  の定量には以下の仮定 (2.2.2.) が必要である。

$$\frac{IE_i}{MW_i} = RIE_i \frac{IE_{NO_3}}{MW_{NO_3}} \quad (2.2.2.)$$

## 2.2 エアロゾル質量分析計によるオンライン観測

ここで、 $IE_{NO_3}$  は硝酸塩 ( $NO_3^-$ ) に対するイオン化効率、 $MW_{NO_3}$  は硝酸根  $NO_3^-$  の化学式量である。これは、AMS では校正に硝酸塩を用いているためである。相対イオン化効率  $RIE_i$  は、成分  $i$  のイオン化効率が、分子量に比例するという仮定に基づくものである。有機物総量、硫酸塩、アンモニウム塩、塩化物などの定量には、実験結果などに基づくそれぞれ特有の  $RIE_i$  が用いられる。

エアロゾルのように混合物質を定量する場合、イオン干渉を防ぐ工夫が必要であり、AMS では複雑な補正演算が行われている。補正に用いる係数や加算、減算については、イオン干渉となりうる空気や水のフラグメントや、各イオンの同位対比を考慮し、経験や実験から見出されたものが用いられている。このように、空気、水、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩の定量には、それぞれの成分に合わせた補正演算が行われる。しかし、複数の化合物から構成されている有機物については試行の段階であり、AMS における有機物の定量値の概念は、これら無機成分を除いた質量スペクトルの総量である。高質量分解能の ToF-AMS では、半揮発性金属元素も検出可能である (Salcedo *et al.*, 2012)。

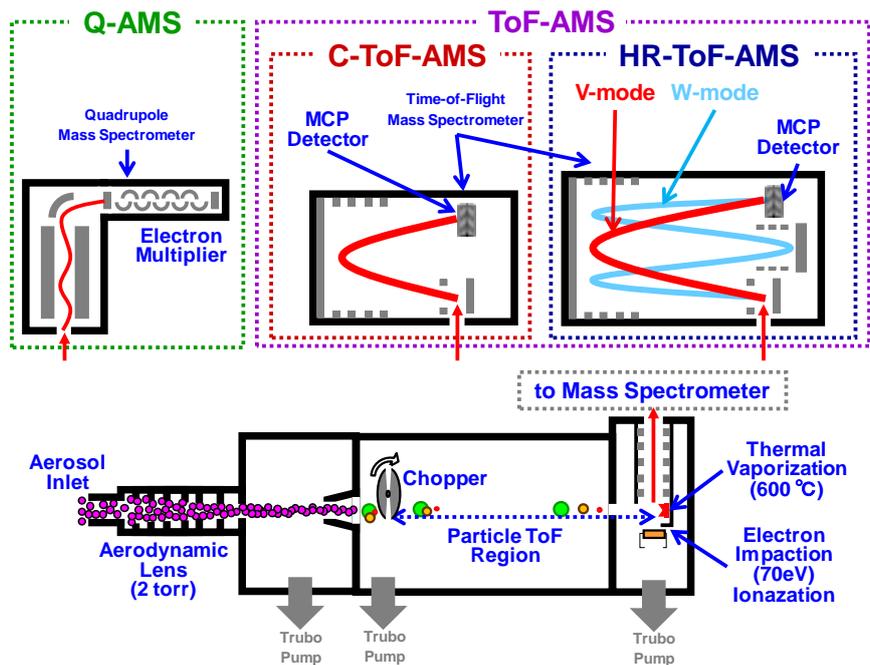


図 2.2.1. エアロゾル質量分析計の概念図。下の真空系は装置の共通部分。上の質量分析計は、四重極型 (Q-AMS、左)、コンパクト飛行時間型 (C-TOF-AMS、中央)、高分解能飛行時間型 (HR-ToF-AMS、右) (Hagino, 2011) (出版社の許可を得て掲載)。

### 2.2.2. 質量イオンピークによる解析

## 2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

AMS の計測で得られる各質量イオンピーク ( $m/z$ ) は、POA である自動車排出ガスや植物燃焼起源有機エアロゾル (BBOA)、SOA の特徴を示す指標として用いられることがある (Mohr *et al.*, 2009)。

$m/z$  43 イオンはカルボニルやアルコールに由来すると考えられており、BBOA や SOA では  $C_2H_3O^+$  イオンが主に検出される。自動車排出ガスでは  $C_3H_7^+$  イオンが支配的に検出され、沿道環境や都市部では炭化水素系有機エアロゾル (HOA) 由来の影響を受ける可能性があることを考慮する必要がある。

$m/z$  44 イオンはカルボン酸に由来すると考えられており、BBOA や SOA では  $CO_2^+$  イオンが支配的であることから、大気観測では  $O_3$  などの他の計測値との相関を確認しながら SOA の指標として用いられることがある (Takegawa *et al.*, 2007)。自動車排出ガスでは  $C_3H_8^+$  イオンが支配的に検出され、 $CO_2^+$  はほとんど検出されないが、自動車排出ガスの影響が大きいと考えられる沿道環境では、 $C_3H_8^+$  イオンはほとんど検出されていないことから、大気環境ではほとんど  $CO_2^+$  によるピークとして考慮できるものと考えられる。ただし、 $CO_2$  ガス濃度が高い環境では、その影響を受ける可能性もあるため、その場合は  $CO_2$  ガス濃度による補正を行う必要がある (Collier and Zhang, 2013)。

$m/z$  57 イオンは炭化水素由来の  $C_4H_9^+$  イオンと考えられており、自動車排出ガスで支配的に検出される。 $C_3H_5O^+$  イオンは SOA や BBOA で検出され、特に SOA の場合は  $C_3H_5O^+$  イオンの寄与が大きい。自動車排出ガスの影響が大きいと考えられる沿道環境でも、 $C_3H_5O^+$  の寄与は無視できないため、Q-AMS や C-ToF-AMS などの単一質量イオンによる計測では、解釈に注意が必要である。

$m/z$  60 について、BBOA の指標として用いられることが多く、おもに  $C_2H_4O_2^+$  イオンが寄与する。SOA では  $C_3H_8O^+$  イオンも微量に検出されることもある。

$m/z$  44 と  $m/z$  43 を用いて、“トライアングルプロット” と呼ばれる視覚的な解析を行う場合もある (Ng *et al.*, 2010)。縦軸に  $f_{44}$ 、横軸に  $f_{43}$  をとり、有機物総量に対する  $m/z$  44 と  $m/z$  43、それぞれの割合を散布図で示すものである。 $f_{44}$  はカルボン酸の割合や酸化の進み具合を示し、 $f_{43}$  はカルボニルやアルコールなど弱い酸化の進み具合を示し、チャンバー実験の比較や野外観測での地域間の比較に用いられる。ただし、 $f_{43}$  は都市部など一次発生源によりアルキル基の影響を受ける場合があるため、解釈には注意が必要である。また、 $f_{44}$  と植物燃焼起源の指標とされる  $f_{60}$  ( $m/z$  60 の割合) をプロットすることで、植物燃焼起源のエージングについても議論が行われている (Cubison *et al.*, 2011)。

## 2.2 エアロゾル質量分析計によるオンライン観測

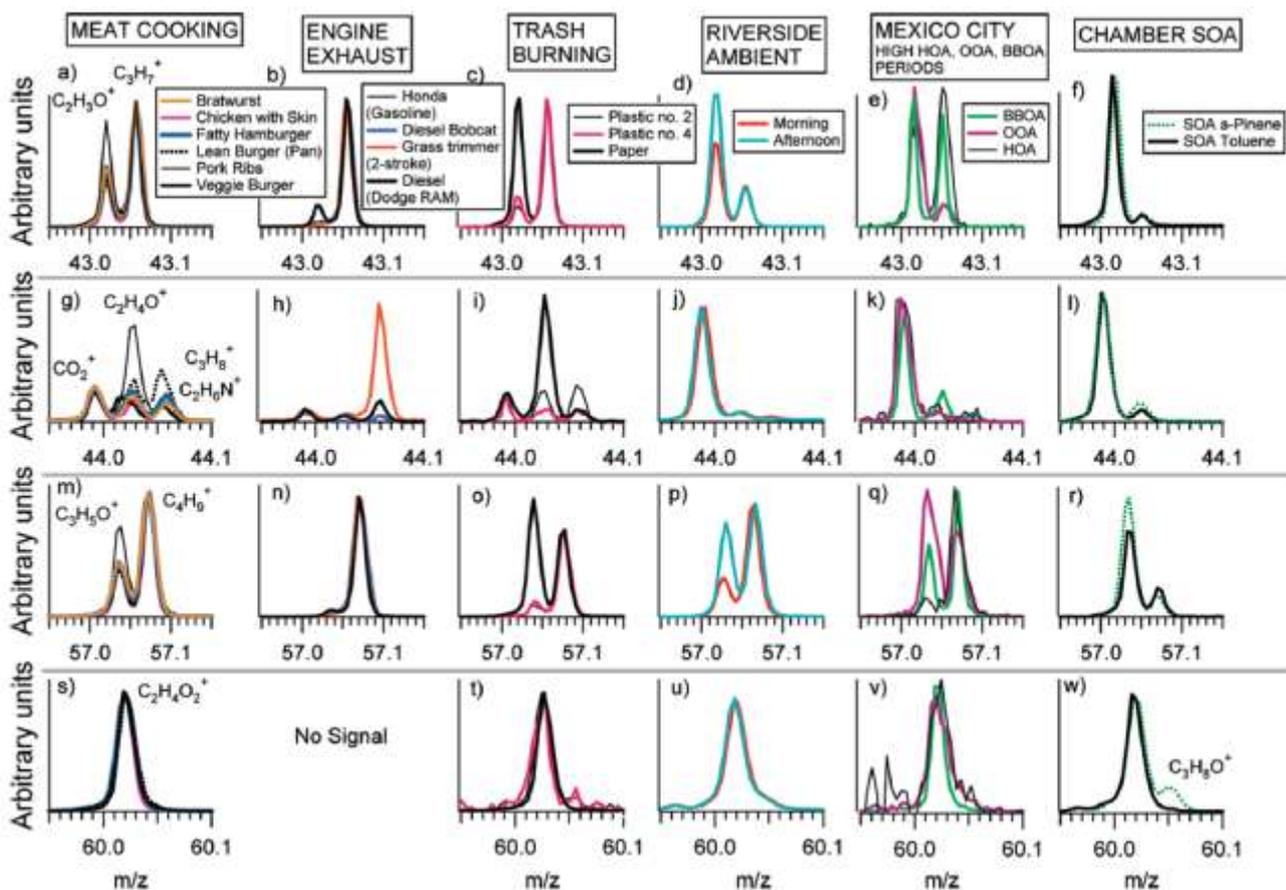


図 2.2.2. 各発生源やチャンバー実験で得られたエアロゾル質量分析計の各質量イオンピーク (Mohr *et al.*, 2009) (Reprinted with permission from Environmental Science & Technology. Copyright (2009) American Chemical Society.)

### 2.2.3. 元素推定による解析

高分解能飛行時間型質量分析計 (HR-TOFMS) を搭載した AMS は、高い質量分解能 ( $m/z$  200 に対して 4300 程度、相対質量精度は  $\pm 7$  ppm) が得られることから、精密質量の推定、すなわち各質量スペクトルに対する元素組成の推定が可能になった (Aiken *et al.*, 2007)。例えば、ディーゼル排出ガスなどで検出される  $m/z$  57 ( $C_4H_9^+$ ) の質量イオンピークは、大気中では  $C_3H_5O^+$  と  $C_4H_9^+$  の両方が存在する。この各質量イオンピークにおいて推定することができる分子式を用い、van Krevelen Diagram による解析が行われている。van Krevelen Diagram は、1950 年に化石燃料の生成機構に関する議論に用いられ (van Krevelen, 1950)、現在では水質や土壌、隕石などの有機物の構造解析で用いられている。van Krevelen Diagram は、縦軸に得られた分子式の酸素 (O) と炭素 (C) の原子数の比 (O/C 比)、横軸に水素 (H) と C の原子数の比 (H/C) をプロットしたものであり、同種の有機分子は一定の範囲の O/C 比と H/C 比を有するため、有機エアロゾルの場合、どのような有機物群が含まれているかを視覚化する目的で用いられる (Heald *et al.*, 2010)。

## 2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

原点は純炭素、炭化水素系有機エアロゾルである HOA は、縦軸上 2 に位置する。酸化された有機エアロゾルが、凝縮過程による生成、もしくは粒子内の酸化により変質した場合、横軸方向の傾き 0 の方向はアルコール性水酸基、傾き -1 の方向はカルボシキル基、傾き -2 の方向はカルボニル基もしくはフォルミル基の官能基を有する構造であると解釈できる。

また、図中右上方向に描かれた斜線は、有機エアロゾルの酸化状態 ( $2 \times \text{O/C}$  比 -  $\text{H/C}$  比) を示す。例えば、炭素数 1 であるメタン ( $\text{CH}_4$ ) の酸化状態過程を考えた場合、 $\text{CH}_4$  は -4、 $\text{CH}_3\text{OH}$  は -2、 $\text{CH}_2\text{O}$  は 0、 $\text{CO}$  は +2、 $\text{CO}_2$  は +4、のように表せる。

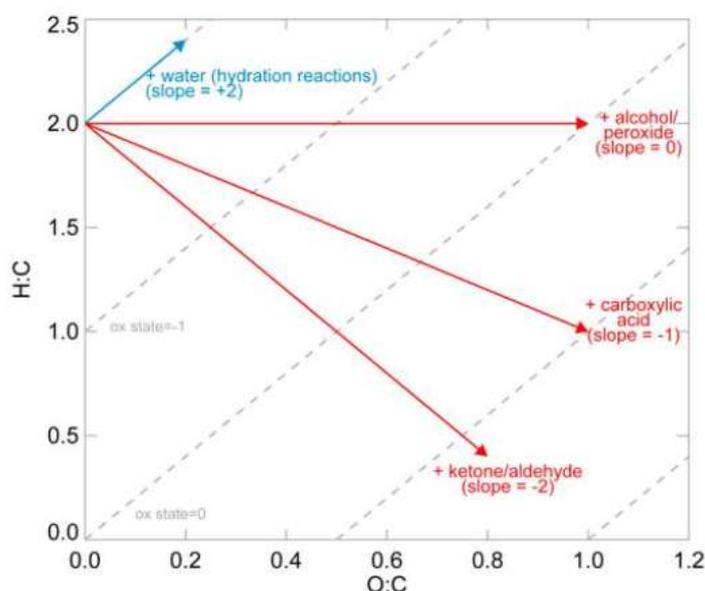


図 2.2.3. van Krevelen Diagram の概念図 (Heald *et al.*, 2010) (出版社の許可を得て掲載)

### 2.2.4. 多変量解析による OA の解析

AMS におけるエアロゾル化学組成の定量について、有機エアロゾル (OA) の中身をいかに分類して定量するかが、大きな課題である。近年では、質量スペクトルを様々なアプローチから解析し、OA の起源解析 (もしくはグループ分け) を行う試みがなされている。代表的なものは、OOA と HOA の二つに区別するデコンボリューション法であり、前者は SOA や BBOA などに含まれる  $m/z$  44 (主に  $\text{CO}_2^+$  イオン)、後者は自動車排出ガスなどの一次粒子に含まれる  $m/z$  57 (主に  $\text{C}_4\text{H}_7^+$  イオン) を指標とした方法に基づく。この手法においては、データマトリクスに対する制限があるため、OA をより細かい区分により評価する試みとして、統計手法を取り入れた PMF 法による応用例が報告されている。この手法は統計解析である因子分析の一種であり、発生源推定などの定量的な評価を行っている (Ulbrich *et al.*, 2009)。しかし、得られる解析結果はあくまでも統計学的に得られた数値であり、結果に対する発生源などを定義する過程は、解析する者が任意に行う

## 2.2 エアロゾル質量分析計によるオンライン観測

ものである。このため、発生源特有の質量スペクトルとの類似度から判断するなど、解釈を定量化するための工夫が必要である。PMF で得られた解は、OOA、HOA の他に、低揮発性含酸素有機エアロゾル (LV-OOA) 、半揮発性含酸素有機エアロゾル (SV-OOA) 、BBOA、調理由来有機エアロゾル (COA (He *et al.*, 2010)) 、イソプレネエポキシジオール起源有機エアロゾル (IEPOXOA (Lin *et al.*, 2012; Budisulistiorini *et al.*, 2013)) 、船舶由来、海洋エアロゾル (Chang *et al.*, 2011) 、大陸由来 (Crippa *et al.*, 2013) など、観測イベントごとに様々な解が得られている。

AMS による OA の起源寄与解析に関して、都市郊外で観測した OA に対し、OC/BC トレーサー法、PMF 法、化学質量収支 (CMB) 法 (Ng *et al.*, 2011a) による解析が試みられ、良く一致した結果が示されている (Hagino, 2011) 。CMB 法では代表的なプロファイルが必要であるため (Zhang *et al.*, 2011) 、AMS の場合は前駆物質ごとの SOA だけでなく、一次排出源の質量スペクトル (CMB 法で用いる発生源プロファイルに相当) が不足しているため、発生源寄与度の信頼性は、現時点ではまだ低いものと考えられる。また、質量分析計の本質的な課題である、質量スペクトルの系統的な偏りが機種ごとに生じるため、標準粒子を用いた観測現場での校正など、計測法の精度向上に関する研究についても、今後の重要な課題である。これらの系統的な研究を行うことによってもたらされるであろう、今後の OA に関する解析の進展に期待が高い。

### 2.2.5. OA の揮発性やエイジング等に関する測定例

#### (a) OA の揮発性分布

Huffman *et al.* (2009) は、高速に段階昇温が可能なサーモデニューダーを HRTOF-AMS に接続し、大都市 2 ヶ所において粒子状物質の成分ごとの揮発性を初めて測定した。2 地点の結果は同様であり、AMS による通常の測定成分のうち、硝酸塩の揮発性が最も高く、硫酸塩の揮発性が最も低かった。全 OA は硝酸塩と硫酸塩の中間の揮発性を示し、外気温付近での揮発速度は 0.6%/K であった。PMF を用いて OA を分類すると、最も酸化が進んだ OA (OOA-1、SOA の指標) が最も揮発性が低く、HOA (一次 OA の指標) と BBOA が最も揮発性が高かった。さらに、Cappa and Jimenez (2010) は、サーモデニューダー-AMS による測定結果に基づき、揮発性基底関数 (VBS) モデルに対応する揮発性分布を OA の種類ごとに示した。

#### (b) エイジングによる OA の組成変化

Ng *et al.* (2011b) は、環境中での AMS 測定に基づくトライアングルプロット (Ng *et al.*, 2010) から、OOA の  $f_{44}$  値が光化学エイジングとともに増加すること、OOA の変質に対するカルボン酸生成の重要性を示唆した。また、Van Krevelen Diagram へのプロットの結果から、大気中でのエイジングによって、OOA の化学組成は、フラグメンテーション(開裂)を伴わない酸とアルコール/ペルオキシドの付加、もしくはフラグメンテーションと酸の付加という変化を最終的に引き起こすことを示唆した。

Holzinger *et al.* (2013) は、AMS と加熱脱着 PTRMS による大気測定の結果から、OA の光化学エイジングが進むにつれて、官能基化よりもフラグメンテーションの重要性が増すことを示した。また、意外なことに、日中に OA の光化学エイジが減少することから、新たな SV-OOA が急速に生成していると考えられた。

Cubison *et al.* (2011) はバイオマス燃焼による POA の物理化学的な変質について研究を行った。第一に、バイオマス燃焼による POA と SOA の変質と寿命について、高緯度地方における AMS の観測結果などから考察した。ここでは、 $f_{60}$  の値 (OA の総シグナルに対する  $m/z$  60 のシグナル強度の比) をバイオマス燃焼 POA の酸化の程度の指標として用いた。SOA が支配的な大気中 OA の場合、 $f_{60}$  のバックグラウンド値として  $0.3 \pm 0.06\%$  程度が適切だと考えられた。バイオマス燃焼プルームのエイジングの程度を把握するための、 $f_{44}$  と  $f_{60}$  を用いた新たなグラフィック法も提案された。エイジングに伴う  $f_{60}$  の減少と  $f_{44}$  の増加傾向が大半の環境及びラボ研究において確認された。第二に、バイオマス燃焼プルームのエイジングに伴う OA 量の増加 ( $\Delta$ OA/POA 比は平均 19%) についても報告された。この数値を用いると、バイオマス燃焼プルームのエイジングによる OA 増加分は全球で  $8 \pm 7$  Tg OA/yr となり、総 OA 量の 5%程度になると推計された。この研究で用いられた  $f_{60}$  値は、質量数 60 のイオン ( $C_2H_4O_2^+$ ) がバイオマス燃焼 OA の指標成分であるレボグルコサン (及びマンノサン、ガラクトサン) で優位なことを利用したものである。そして、 $f_{60}$  値はバイオマス燃焼 OA の光化学エイジングによって、SOA の付加、POA 成分の揮発・反応のため減少する。なお、 $m/z$  60 のシグナルは SOA 中のカルボン酸や調理 POA 中の脂肪酸からも観測されるが自動車排気中の強度は弱い。

三好ら (2013) は沖縄県辺戸における AMS の観測に基づき、全有機物に対する  $m/z$  44 の割合は輸送時間が長くなるほど高くなっており、酸化反応が進んでいることを報告した。また、 $SO_2$  から  $SO_4$  への変換率は相対湿度 50%未満では 1.6%/h、75%以上では 6.5%/h となり、高湿度条件下では硫酸塩への変換が速やかに進むことを示した。

### 2.2.6. まとめと今後の展望

AMS は燃焼発生源やチャンバーでの SOA 生成などに加え、大気環境での適用例も増えてきており、新しい知見を次々と提供している。また、揮発性成分だけでなくススを測定できる Soot Particle-AMS も開発され (Onasch *et al.*, 2012)、市販もはじまり、大気観測などに適用されはじめている。今後ますますの応用・発展が見込まれる。

### 2.2.7. 引用文献

- Aiken, A.C., DeCarlo, P.F. Jimenez, J.L.: Elemental Analysis of Organic Species with Electron Ionization High-Resolution Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **79**, 8350-8358 (2007).
- Allan, J.D., Jimenez, J.L., Williams, P.I., Alfarra, M.R., Bower, K.N., Jayne, J.T., Coe, H., Worsnop, D.R.: Quantitative Sampling Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer 1.

- Techniques of Data Interpretation and Error Analysis, *J. Geophys. Res.*, **108**, doi:4010.1029/2002JD 002358 (2003).
- Budisulistiorini, S.H., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Marth, W.J., Baumann, K.B., Edgerton, E.S., Shaw, S.L., Knipping, E.M., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., Gold, A., Surratt, J.D.: Real-Time Continuous Characterization of Secondary Organic Aerosol Derived from Isoprene Epoxydiols in Downtown Atlanta, Georgia, Using the Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor, *Environ. Sci. Technol.*, **47** (11), 5686–5694 (2013).
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.A., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, F.P., Kolb, C.E., Davidovits, P. and Worsnop, D.R.: Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.*, **26**, 185–222 (2007).
- Cappa, C. D., Jimenez, J. L.: Quantitative estimates of the volatility of ambient organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 5409–5424 (2010).
- Chang, R. Y.-W. Leck, C., Graus, M., Müller, M., Paatero, J., Burkhardt J. F., Stohl, A. Orr, L. H., Hayden, K. Li, S.-M., Hansel, A., Tjernström, M., Leaitch, W. R., Abbatt, J. P. D.: Aerosol composition and sources in the central Arctic Ocean during ASCOS, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 10619-10636 (2011).
- Collier, S., Zhang, Q.: Gas-Phase CO<sub>2</sub> Subtraction for Improved Measurements of the Organic Aerosol Mass Concentration and Oxidation Degree by an Aerosol Mass Spectrometer., *Environ. Sci. Technol.*, **47**(24), 14324-14331 (2013).
- Crippa, M., Haddad, I.E, Slowik, J.G., DeCarlo, P.F., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Marchand, N., Sciare, J., Baltensperger, U., Prevot, A.S.H.: Identification of Marine and Continental Aerosol Sources in Paris Using High Resolution Mass Spectrometry, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **118**, 1-19 (2013).
- Cubison, M.J. , Ortega, A.M., Hayes, P.L., Farmer, D.K. , Day, D., Lechner, M.J., Brune, W.H. , Apel, E., Diskin, G.S., Fisher, J.A., Fuelberg, H.E. Hecobian, A. , Knapp, D.J., Mikoviny, T. Riemer, D., Sachse, G.W., Sessions, W., Weber, R.J. , Weinheimer, A.J., Wisthaler, A., Jimenez, J.L.: Effects of Aging on Organic Aerosol from Open Biomass Burning Smoke in Aircraft and Laboratory Studies, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 12049-12064(2011).
- DeCarlo, P.F., Trimborn, A, Northway, M.J, Jayne, J.T, Aiken, A.C, Gonin, M, Fuhrer, K, Horvath, T, Docherty, K.S, Worsnop, D.R, Jimenez, J.L., Kimmel, J.R: Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Anal. Chem.*, **78**, 8281-8289 (2006).
- 萩野浩之.: エアロゾル質量分析計による微小粒子化学組成の定量とその応用, エアロゾル研究, **26**, 175-182 (2011).
- He, L. Y., Lin, Y., Huang, X. F., Guo, S., Xue, L., Su, Q. Hu, M., Luan, S. J. Zhang. Y. H.: Characterization of High-resolution Aerosol Mass Spectra of Primary Organic Aerosol Emissions from Chinese Cooking and Biomass Burning, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 11535-11543 (2010).

- Heald, C.L. Kroll, J.H., Jimenez, J.L. Docherty, K.S. DeCarlo, P.F., Aiken, A.C. Chen, Q., Martin, S.T., Farmer, D.K., Artaxo, P., Weinheimer, A.J.: A simplified description of organic aerosol composition and implications for atmospheric aging, *Geophys. Res. Lett.*, **37**, L08803 (2010).
- Holzinger, R., Goldstein, A. H., Hayes, P. L., Jimenez, J. L., Timkovsky, J.: Chemical evolution of organic aerosol in Los Angeles during the CalNex 2010 study, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 10125–10141 (2013).
- Huffman, J. A., Docherty, K. S., Aiken, A. C., Cubison, M. J., Ulbrich, I. M., DeCarlo, P. F., Sueper, D., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Ziemann, P. J., Jimenez, J. L.: Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 7161–7182 (2009).
- Jayne, J.T., Leard, D.C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K.A., Kolb, C.E. and Worsnop, D.R.: Development of An Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Sci. Technol.*, **33**, 49–70 (2000).
- Lin, Y.-H., Zhang, Z., Docherty, K.S., Zhang, H., Budisulistiorini, S.H., Rubitschun, C.L., Shaw, S., Knipping, E., Edgerton, E.S., Kleindienst, T.E., Gold, A. Surratt, J.D.: Isoprene Epoxydiols as Precursors to Secondary Organic Aerosol Formation: Acid-Catalyzed Reactive Uptake Studies with Authentic Standards, *Environ. Sci. Technol.*, **46**(1), 250-258, (2012).
- Matthew, B.M., Middlebrook, A.M. Onasch T.B.: Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols, *Aerosol Sci. Technol.* **42**(11), 884-898, (2008).
- Middlebrook, A.M., Bahreini, R. , Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R.: Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Sci. Technol.*, **46**, 258–271, (2012).
- 三好猛雄, 高見昭憲, 下野彰夫, 畠山史郎: エアロゾル質量分析計により沖縄県辺戸岬において観測されたエアロゾル化学組成の特徴, *大気環境学会誌*, **48**, 1-11 (2013).
- Mohr, C., Huffman, J.A., Cubison, M.J., Aiken, A.C., Docherty, K.S., Kimmel, J.R., Ulbrich, I.M., Hannigan, M. Jimenez, J.L.: Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2443–2449, (2009).
- 明星 敏彦, 小野 真理子: 質量分析計を用いたエアロゾル粒子のリアルタイム計測装置, *エアロゾル研究*, **19**, 10-13 (2004).
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Jimenez, J.L., Tian, J., Ulbrich, I.M. Kroll, J.H., Docherty, K.S. Chhabra, P.S., Bahreini, R., Murphy, S.M. Seinfeld, J.H., Hildebrandt, L., Donahue, N.M., DeCarlo, P.F., Lanz, V.A., Prevot, A.S.H., Dinar, E., Rudich, Y., Worsnop, D.R.: Organic Aerosol Components observed in Northern Hemispheric Datasets measured with Aerosol Mass Spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 4625-4641(2010).

- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Chhabra, P. S., Seinfeld, J. H., Worsnop, D. R.: Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 6465–6474 (2011a).
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Zhang, Q., Ulbrich, I.M., and Worsnop, D.R.: Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 910–916(2011b).
- Onasch, T., Trimborn, A., Fortner, E., Jayne, J., Kok, G., Williams, L., Davidovits, P., Worsnop, D.: Soot particle aerosol mass spectrometer: Development, validation, and initial application, *Aerosol Sci. Technol*, **46**, 804-817 (2012).
- Salcedo, D., Laskin, A., Shutthanandan, V. Jimenez, J.L.: Feasibility of the Detection of Trace Elements in Particulate Matter using Online High Resolution Aerosol Mass Spectrometry, *Aerosol Sci. Technol.*, **46**, 1187–1200 (2012).
- 桜井博, 高見昭憲: 100nm 以下の大気エアロゾル粒子のオンライン化学組成分析技術, エアロゾル研究, **19**, 14–20 (2004).
- Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Allan, J.D. and Weber, R.J.: Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with Other Aerosol Instruments, *Aerosol Sci. Technol*, **39**, 760–770 (2005).
- Takegawa, N., Miyakawa, T., Kawamura, K., Kondo, Y.: 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**(4), 418-437 (2007).
- Ulbrich, I., Canagratna, M., Zhang, Q., Worsnop, D.R., Jimenez, J.: Interpretation of Organic Components from Positive Matrix Factorization of Aerosol Mass Spectrometric Data, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 2891–2918 (2009).
- Van Krevelen, D.W.: Graphical - statistical method for the study of structure and reaction processes of coal, *Fuel*, **24**, 269–284,(1950).
- Williams, L.R., Gonzalez, L.A., Peck, J., Trimborn, D. McInnis, J. Farrar, M.R., Moore, K.D., Jayne, J.T., Robinson, W.A. Lewis, D.K. , Onasch, T.B. Canagaratna, M.R., Trimborn, A. Timko, M.T., Magoon, G. Deng, R. Tang, D., de la Rosa Blanco, E., Prévôt, A.S.H. Smith, K.A. Worsnop, D.R.: Characterization of an aerodynamic lens for transmitting particles > 1 micrometer in diameter into the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, **6**, 5033-5063 (2013).
- Zhang, Q., Canagaratna, M.C., Jayne J.T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L.: Time and Size-Resolved Chemical Composition of Submicron Particles In Pittsburgh—Implications for Aerosol Sources and Processes, *J. Geophys. Res.*, **110**, doi:10.1029/2004JD004649 (2005).
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R. Ulbrich, I.M., Ng, S.N., Worsnop, D.R. Sun. Y. : Understanding Atmospheric Organic Aerosols via Factor Analysis of Aerosol Mass Spectrometry: a Review, *Anal. Bio. Chem.*, **401**, 3045-3067 (2011).

### 2.3. その他のオンライン観測

本節では、AMS 以外の手法によるオンライン測定によるフィールド観測例について、二次有機エアロゾルの動態に関するものに焦点をあてレビューする。なお、ここでは、試料捕集を伴う方法であっても、1 時間またはそれより短い時間間隔で連続的に測定できる手法も対象とする。

#### 2.3.1. オンライン TD-GC/MS

オンライン加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計 (TD-GC/MS) 法は、大気粒子を一旦捕集した後、自動で加熱脱着し、粒子中の個別の有機成分の濃度を 1 時間程度の時間分解能で連続的に定量する手法である (Williams *et al.*, 2006, 2007)。

オンライン TD-GC/MS の実大気への適用例としては、例えば、以下のようなものがある。Lambe *et al.* (2009) は 2 時間ごとに都市大気 (Pittsburgh) 粒子中の有機成分を加熱脱着 GC/MS (TAG) により連続測定し、自動車マーカー (例えばホパン) の濃度が明確な日内変動と曜日変動を示すことを明らかにした。さらに、黒色炭素 (BC) と人為起源揮発性有機化合物 (VOCs)、粒子状有機マーカー (ホパン、コレスタン、*n*-アルカン、PAHs、9-フルオレノン、フタル酸等) の起源を CMB と PMF で推定したところ、BC に対する寄与はディーゼル車が 67%、ガソリン車が 20% と大きく、13% が工業または地域発生源の寄与と推定された。

Williams *et al.* (2010) は南カリフォルニアの都市大気中の OA に含まれる 300 以上の半揮発性物質と不揮発性物質を 1 時間ごとに TAG で連続測定した。その結果に基づき PMF 解析を行ったところ、夏季にロサンゼルスを通ってきた気塊の場合、OA の 88% が SOA であり、その大半は人為起源の前駆ガスの酸化によると推定された。一次 OA の発生源として同定されたのは、自動車排気、調理、バイオマス粒子、バイオマス燃焼であった。調理は夏季には OA の約 10% を占めるが、秋季には SOA と区別できなかった。なお、PMF に基づき SOA を 4 種類に分類している。

Goldstein *et al.* (2012) は、TAG の応用型として、活性炭デニューダーと金属メッシュフィルターを用いた半揮発性成分の測定 (SV-TAG)、2 次元ガスクロマトグラフィーの適用 (2D-TAG)、AMS との連結 (TAG-AMS)、オンライン誘導体化 TAG などの手法とその適用例を報告した。そして、VBS モデルで用いられる 15 桁の揮発性ビンに対応した広範囲の有機組成を測定できるようになったと述べた。また、電子イオン化法に比べイオン化強度の弱い真空紫外光を用いた GC×GC/真空紫外飛行時間型質量分析計 (VUV-HRTOFMS) により、*n*-アルカンなどフラグメント化しやすい成分も同定できることを示した。そしてこれらの技術によりガソリンと軽油に含まれる化合物種を炭素数ごとに求め、おのおの SOA 収率を乗じた結果、軽油の燃料消費量あたり SOA 生成収率はガソリンの 15 倍であり、米国全土の燃料消費量から推定すると、自動車からの SOA の 65~90% をディーゼル車起因 SOA が占めると推定した (Gentner *et al.*, 2012)。ただ

### 2.3 その他のオンライン観測

し、これは燃料の組成に基づく推定結果であり、排気の組成ではない点に注意が必要である。

この自動加熱脱着装置は改良を重ねられており、GC×GC-FID (Goldstein *et al.*, 2008)、GC×GC-TOFMS (Worton, *et al.*, 2012) と組み合わせることで、有機成分のより詳細な情報を得ることができるようになってきている。

#### 2.3.2. 単一微粒子質量分析法 (SPMS)

AMS では一般的に数分程度の間の平均的な粒子組成を測定する手法であるが、粒子一粒一粒の組成をオンライン測定できる装置の開発も 1970 年代から試みられてきた (古谷, 2011)。2000 年代初期にはエアロゾル飛行時間型質量分析計 (ATOFMS, Prather *et al.*, 1994) の市販が開始された (古谷, 2011)。ATOFMS は AMS の場合に比べ、強いイオン化法 (レーザーを使用) を適用することで、元素組成を測定できるという特長を有するが、化合物の情報は失われやすい。以下にこの装置による観測例をいくつか示す。

Qin *et al.* (2012) は、カリフォルニアでの夏季から秋季にかけての ATOFMS による測定に基づき、各種発生源 (Aged OC、EC、Dust、ECOC、アミン、バナジウムリッチ、Aged 海塩、バイオマス燃焼、硝酸アンモニウム) の粒径別濃度と経時変化を示した。PM<sub>2.5</sub> 濃度が高い時、吸湿水を含んだ炭素粒子は硫酸塩や硝酸塩と内部混合していた。炭素粒子の混合状態は季節によって異なり、夏季には主に二次の (酸化された) 有機粒子や硫酸塩と混合しており、秋季には主に硫酸アンモニウムと混合していた。

さらに、Zauscher *et al.* (2011) は ATOFMS の前段に、粒子成長チューブを設置することで、最小粒径 38 nm までの小さな単一粒子の化学組成を測定できる方法を開発した。

有機硫酸塩が SOA の重要な構成成分であることが最近示されたが、その大気中での挙動についてはよくわかっていない (Hatch *et al.*, 2011a)。Hatch *et al.* (2011a) は ATOFMS を用いて、大気中の単一粒子に含まれる有機硫酸塩を米国アトランタで測定した。イソプレンから生成された有機硫酸塩は大半がサブミクロン領域に存在し、様々な発生源に由来する粒子中から検出された。有機硫酸塩は、サブミクロン粒子の 65~95% から検出され、都市域においても普遍的に存在することが確認された。さらに Hatch *et al.* (2011b) は、これらの測定に基づき、有機硫酸塩の最大濃度が夜間にあることを明らかにした。よって、ガス粒子の分配と有機物前駆体の液相反応が、有機硫酸塩の生成に重要であることが示唆された。さらに、濃度の日内変動から、酸触媒やラジカルイニシエーションなどの複数の生成メカニズムがあることが示唆された。

ATOFMS 以外にも、同様の装置が開発され大気観測に利用されている。例えば、Matsumoto *et al.* (2006) は、日本 (茨城県つくば) における春季に黄砂が確認された期間の SPMS 観測と流跡線解析の結果、石炭燃焼起源の硫酸塩がダストと内部混合していることを確認した。そして、黄砂が硫酸塩のキャリアーとして重要な役割をもつことを指摘した。また、Xing *et al.* (2011) は、AMS と SPMS の同時測定を夏季に東京で行い、硝酸塩粒子とガス状奇数酸素 (O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) が OOA の指標イオン (*m/z* 44) との相関は良い一

方、HOA の指標イオン ( $m/z$  57) とは相関が悪いことを示した。また、SPMS の観測結果から、含酸素粒子の約 95%は硝酸塩を含むことを報告した。

### 2.3.3. 粒子液化捕集装置 (PILS)

粒子液化捕集装置 (PILS) は、大気粒子を溶液中に自動で連続的に取り込むことができる装置である (Weber *et al.*, 2001)。Xue *et al.* (2011) は、粒子相の化学反応やガス成分の取り込みに影響を及ぼす重要な因子である粒子の液相 pH (水素イオン指数) を求めるため、PILS を二台のイオンクロマトグラフに接続し、香港の郊外で PM<sub>2.5</sub> のイオン成分を現場で 30 分間隔で測定した。その結果、PM<sub>2.5</sub> の pH は -1.87~3.12 (平均 -0.03) と強酸性であり、その主原因は硫酸塩であった。粒子の液相 pH は以下の回帰式で近似できることが示された： $\text{pH} = 4.94 R + 3.11 \text{RH} - 5.70$  ( $R$  は陽イオンと陰イオンの当量濃度の比、RH は相対湿度)。

Sciare *et al.* (2011) は、フランス・パリ郊外において、冬季に WSOC、EC、OC に関するオンライン分析値とフィルター分析値を比較し、良好な結果を得た。この際、EC と OC の 1 時間ごとのオンライン測定には Sunset 社のフィールド型装置を用い、WSOC のオンライン測定には PILS を全有機炭素 (TOC) 計と接続して用いて 4 分間隔で測定を行った。重回帰分析により WSOC の測定値に対する 3 種の OA 発生源 (木質燃焼、化石燃料、その他) の寄与を推定したところ、WSOC の 23%が二次生成起源、77%が木質燃焼起源と推定された。そして、SOA の多くは非水溶性であると推定され、それらは木質燃焼や人為発生源からの一次 OA の半揮発性成分に由来することが示唆された。

### 2.3.4. 元素状炭素 (黒色炭素)、硫酸塩、硝酸塩

微小粒子の主要成分のうち EC (または BC)、硫酸塩、硝酸塩などについては、15 分から 1 時間程度の時間分解能で測定可能なオンライン装置が市販され観測に用いられてきた (Park *et al.*, 2006)。また、最近、これらの成分を同時測定可能な装置も開発された。

### 2.3.5. 引用文献

古谷浩志: 単一微粒子質量分析法による粒径・化学組成の同時実時間計測と物質混合状態, エアロゾル研究, **26**, 183 – 194 (2011).

Gentner, D. R., Isaacman, G., Worton, D. R., Chan, A. W. H., Dallmann, T. R., Davis, L., Liu, S., Day, D. A., Russell, L. M., Wilson, K. R., Weber, R., Guha, A., Harley, R. A., Goldstein, A. H.: Elucidating Secondary Organic Aerosol from Diesel and Gasoline Vehicles through Detailed Characterization of Organic Carbon Emissions, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **109** (45), 18318-18323 (2012).

Goldstein, A. H., Worton, D. R., Williams, B. R., Hering, S. V., Kreisberg, N. M., Panić, O.,

- Górecki, T.: Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography for in-situ measurements of organic aerosols, *J. Chromatogr. A*, **1186**, 340-347 (2008).
- Goldstein, A. H.: Embracing Complexity: Deciphering Origins and Transformations of Atmospheric Organics through Speciated Measurements, *Abstract Book of 31st Ann. Conf. AAAR*, p. 1 (2012).
- Hatch, L. E. Creamean, J. M., Ault, A. P., Surratt, J. D., Chan, M. N., Seinfeld, J. H., Edgerton, E. S., Su, Y., Prather, K. A.: Measurements of Isoprene-Derived Organosulfates in Ambient Aerosols by Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry - Part 1: Single Particle Atmospheric Observations in Atlanta, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 5105–5111 (2011).
- Hatch, L. E. Creamean, J. M., Ault, A. P., Surratt, J. D., Chan, M. N., Seinfeld, J. H., Edgerton, E. S., Su, Y., Prather, K. A.: Measurements of Isoprene-Derived Organosulfates in Ambient Aerosols by Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometry–Part 2: Temporal Variability and Formation Mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 8648–8655 (2011).
- Lambe, A. T., Logue, J. M., Kreisberg, N. M., Hering, S. V., Worton, D. R., Goldstein, A. H., Donahue, N. M., Robinson, A. L.: Apportioning black carbon to sources using highly time-resolved ambient measurements of organic molecular markers in Pittsburgh, *Atmos. Environ.*, **43**, 3941-3950 (2009).
- Matsumoto, J., Takahashi, K., Matsumi, Y., Yabushita, A., Shimizu, A., Matsui, I., Sugimoto, N.: 2006. Scavenging of pollutant acid substances by Asian mineral dust particles, *Geophysical Research Letters*, **33**, L07816 (2006).
- Park, K., Chow, J. C., Watson, J. G., Trimble, D. L., Doraiswamy, P., Arnott, W. P., Stroud, K. R., Bowers, K., Bode, R., Petzold, A., Hansen, A. D. A.: Comparison of Continuous and Filter-Based Carbon Measurements at the Fresno Supersite. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **56**, 474-491 (2006).
- Prather, K. A., Nordmeyer, T., Salt, K.: Real-Time Characterization of Individual Aerosol Particles Using Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **66**, 1403-1407 (1994).
- Qin, X., Pratt, K. A., Shields, L. G., Toner, S. M., Prather, K. A.: Seasonal comparisons of single-particle chemical mixing state in Riverside, CA, *Atmos Environ*, **59**, 587-596 (2012).
- Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Est'ève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., and Gros, V.: Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime, *J. Geophys. Res.*, **116**, D22203 (2011).
- Weber, R. J., Orsini, D., Daun, Y., Lee, Y.-N., Klotz, P. J., Brechtel, F.: A Particle-into-Liquid Collector for Rapid Measurement of Aerosol Bulk Chemical Composition, *Aerosol Sci. Technol.*, **35**, 718–27 (2001).
- Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M., Hering, S. V.: An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal desorption aerosol GC/MS-FID (TAG), *Aerosol Sci. Technol.*, **40**, 627-638 (2006).
- Williams, B. J., Goldstein, A. H., Millet, D. B., Holzinger, R., Kreisberg, N. M., Hering, S. V.,

- White, A. B., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Jimenez, J. L.: Chemical speciation of organic aerosol during the International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004: Results from in situ measurements, *J. Geophys. Res.*, **112**, D10S26, doi: 10.1029/2006JD007601 (2007).
- Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M., Hering, S. V., Worsnop, D. R., Ulbrich, I. M., Docherty, K. S., Jimenez, J. L.: Major components of atmospheric organic aerosol in southern California as determined by hourly measurements of source marker compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 11577-11603 (2010).
- Worton, D. R., Kreisberg, N. M., Isaacman, G., Teng, A. P., McNeish, C., Górecki, T., Hering, S. V., Goldstein, A. H.: Thermal desorption comprehensive two-dimensional gas chromatography: An improved instrument for in-situ speciated measurements of organic aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, **46**, 380-393 (2012).
- Xing, J.-H., Takahashi, K., Yabushita, A., Kinugawa, T., Nakayama, T., Matsumi, Y., Tonokura, K., Takami, A., Imamura, T., Sato, K., Kawasaki, M., Hikida, T., Shimono, A.: Characterization of Aerosol Particles in the Tokyo Metropolitan Area using Two Different Particle Mass Spectrometers, *Aerosol Sci. Technol.*, **45**, 315-326 (2011).
- Xue J., Lau A.K.H., Yu J. Z.: A study of acidity on PM<sub>2.5</sub> in Hong Kong using online ionic chemical composition measurements, *Atmos Environ*, **45**, 7081-7088 (2011).
- Zauscher, M. D., Moore, M. J. K., Lewis, G. S., Hering, S. V., Prather, K. A.: Approach for Measuring the Chemistry of Individual Particles in the Size Range Critical for Cloud Formation, *Anal Chem*, **83**, 2271-2278 (2011).