

Environment Research and Technology Development Fund

環境省環境研究総合推進費終了研究等成果報告書

PM2.5予測精度向上のためのモデル・発生源データの改良と
エアロゾル揮発特性の評価
(5-1408)

平成26年度～平成28年度

Improvement of a Simulation Model and Emission Data and Evaluation of the Aerosol Volatilization
Characteristic for the Improvement of the Accuracy of PM2.5 Forecast

国立研究開発法人国立環境研究所
一般財団法人日本自動車研究所

平成29年5月

環境省
総合環境政策局総務課環境研究技術室
環境保健部環境安全課環境リスク評価室
地球環境局総務課研究調査室

PM2.5予測精度向上のためのモデル・発生源データの改良と

エアロゾル揮発特性の評価

(5-1408)

I. 成果の概要		i
1. はじめに（研究背景等）		i
2. 研究開発目的		i
3. 研究開発の方法		ii
4. 結果及び考察		v
5. 本研究により得られた主な成果		x
6. 研究成果の主な発表状況		xi
7. 研究者略歴		xiii
II. 成果の詳細		
（1）有機エアロゾル揮発特性の計算手法の精緻化によるPM2.5予測モデルの改良 （国立研究開発法人国立環境研究所）		1
要旨		1
1. はじめに		2
2. 研究開発目的		4
3. 研究開発方法		5
4. 結果及び考察		11
5. 本研究開発により得られた成果		28
6. 国際共同研究等の状況		28
7. 研究成果の発表状況		28
8. 引用文献		30
（2）有機エアロゾルの揮発特性および化学性状に関する実験的研究 （国立研究開発法人国立環境研究所）		33
要旨		33
1. はじめに		33
2. 研究開発目的		36
3. 研究開発方法		38
4. 結果及び考察		42
5. 本研究開発により得られた成果		55
6. 国際共同研究等の状況		55
7. 研究成果の発表状況		56
8. 引用文献		58
（3）窒素化合物インベントリ改良および有機エアロゾルの揮発特性データ構築 （一般財団法人日本自動車研究所）		62
要旨		62
1. はじめに		62
2. 研究開発目的		63
3. 研究開発方法		63
4. 結果及び考察		70
5. 本研究開発により得られた成果		77
6. 国際共同研究等の状況		78
7. 研究成果の発表状況		78
8. 引用文献		79
III. 英文Abstract		80

課 題 名 5 - 1 4 0 8 PM2.5予測精度向上のためのモデル・発生源データの改良と
エアロゾル揮発特性の評価

課題代表者名 菅田 誠治 (国立研究開発法人国立環境研究所
地域環境研究センター大気環境モデリング研究室)

研究実施期間 平成26～28年度

累 計 予 算 額 154,734千円(うち平成28年度:47,256千円)予算額は、間接経費を含む。

本研究のキーワード 有機エアロゾル、揮発特性、VBSモデル、オリゴマー、排出インベントリ、凝縮性ダスト、
二次生成、光化学的エイジング、不均一反応

研究体制

- (1)有機エアロゾル揮発特性の計算手法の精緻化によるPM2.5予測モデルの改良
(国立研究開発法人国立環境研究所)
- (2)有機エアロゾルの揮発特性および化学性状に関する実験的研究
(国立研究開発法人国立環境研究所)
- (3)窒素化合物インベントリ改良および有機エアロゾルの揮発特性データ構築
(一般財団法人日本自動車研究所)

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

平成25年初頭以来、国民は微小粒子状物質(PM2.5)に強い関心を向けている。同年2月の環境省PM2.5専門家会合では、PM2.5の日平均値が暫定的指針値70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えると予想される場合に注意喚起を行うこととされた。しかし、その判断手法は自治体間で異なり、また、その後の注意喚起に「見逃し」が数多くあったこと等が指摘され、検証と今後の改良が必要とされる。判断手法には、より定量的な数値予測結果の加味が望まれている(専門家会合報告書)が、現在の数値モデルが予測するPM2.5濃度は、有機エアロゾルの過小評価や、硝酸塩エアロゾルの過大評価等が指摘されている。また、有効なPM2.5対策の策定のためにも、精度良い数値モデルによる解析は必要不可欠である。

有機エアロゾル(OA)については、特に二次生成OA(SOA)の大きな推定誤差が以前から指摘されていたが、揮発性基底関数(VBS)モデルと呼ばれる半揮発性有機炭素(SVOC)の揮発特性と酸化反応を取り入れた計算手法の登場によって精度の向上が期待される状況にある。ただ、VBSモデルはSVOCの酸化反応過程を非常に単純化して計算しているため、モデルにおける反応過程の精緻化や揮発特性の計算結果の検証が必要である。また、VBSモデルの重要な入力データであるSVOCの排出量データはこれまでにわが国で推計されていないため、凝縮性ダスト調査などによるSVOCの発生源調査のデータを基に新たに整備する必要がある。

一方、比較的短時間の反応スケールを持つ硝酸塩エアロゾルの精度向上については、不確実性の大きいアンモニア(NH₃)排出量の改良と、日内変動の考慮による酸化窒素(NO_x)排出量の改良が必要であると考えられる。

2. 研究開発目的

本研究は、最新の有機エアロゾル二次生成スキームの導入と改良、および、関連排出量の更新により、PM2.5予測モデルの精度を向上させることが目的である。具体的には、半揮発性有機炭素(SVOC)による二次生成有機エアロゾル(SOA)生成の予測精度向上のため、最新の計算スキームである揮発性基底関数(VBS)モデルをPM2.5予測モデルに導入する。そのうえで、SVOCおよびSOAの揮発特性パラメータの改良と、排出量データの改良により、PM2.5予測計算の精度を上げる。

これらにより、PM2.5数値予測の大きな誤差要因である有機エアロゾルと硝酸塩エアロゾルの再現精度が向上され、より定量的なPM2.5予測結果を注意喚起の判断材料として活用する等による環境政策への貢献が期待できる

3. 研究開発の方法

(1) 有機エアロゾル揮発特性の計算手法の精緻化によるPM_{2.5}予測モデルの改良

1) OA 濃度再現性に対する VBS モデルの導入効果評価

化学輸送モデル(CTM)に Community Multiscale Air Quality (CMAQ) v5.0.2、気象モデルに Weather Forecast Research (WRF) v3.3.1 を利用して大気シミュレーションを実施した。OA モデルとして SOA 収率モデル(CB05-AERO6)と VBS モデル(CB05-AERO6VBS)を計算した。また、VBS モデルは標準事例(人為起源の揮発性有機化合物(AVOC)起源の SVOC のエイジングを考慮して、生物起源の揮発性有機化合物(BVOC)起源の SVOC のエイジングを考慮しない、AERO6VBS-std)と感度事例(AVOC 起源と BVOC 起源の SVOC のエイジングをともに考慮し、HNO₃と NH₃の乾性沈着速度を 5 倍、AERO6VBS-rev)の 2 事例を計算した。計算領域は、東アジア域(水平分解能 60km)と日本域(水平分解能 15km)を 1-way ネスティングで結合し、日本域の計算結果を解析した。解析対象期間は 2012 年 1-2 月、4-5 月、7-8 月である。CTM 検証には、冬季、春季、夏季における日本全国 13 地点での PM_{2.5} 化学成分濃度データを用いた。

また、AERO6 及び AERO6VBS-rev を用いて計算した PM_{2.5} の発生源寄与推計結果を比較した。発生源は各セクターを対象として、船舶と火山以外に対しては日本とそれ以外の領域の寄与をそれぞれ分離して評価した。発生源寄与評価は感度解析法に基づいており、各発生源の排出量を 2 割減じて計算し、標準実験との差から各発生源の PM_{2.5} に対する寄与を推計した。

2) 凝縮性ダストを考慮した排出インベントリに基づく OA 濃度の再現性評価

VBS モデルを用いて OA 濃度を計算するにあたり、SVOC の排出量は重要な入力条件であるが、これまでにわが国で SVOC の排出量データは推計されていない。そこで本研究では、東京都が実施した凝縮性ダスト(煙道から約 20 倍希釈後に捕集された粒子)の測定データを用いて、半揮発性成分を含む OA+SVOC の排出量を新たに推計した。希釈後の実大気条件での OA+SVOC 排出量は下式より求めた。

$$E_{OA+SVOC}(\text{希釈後}) = E_{PM2.5}(\text{希釈前}) \times \frac{E_{OA}(\text{希釈後})}{E_{PM2.5}(\text{希釈前})} \times \frac{E_{OA+SVOC}(\text{希釈後})}{E_{OA}(\text{希釈後})}$$

$E_{PM2.5}(\text{希釈前})$ には、排出インベントリにおける固定燃焼発生源からの PM_{2.5} 排出量を与えた。 $\frac{E_{OA}(\text{希釈後})}{E_{PM2.5}(\text{希釈前})}$ は、

東京都による実測データを基に各固定燃焼発生源に対して求めた。また、 $\frac{E_{OA+SVOC}(\text{希釈後})}{E_{OA}(\text{希釈後})}$ は OA+SVOC の揮発性分布を反映するため、先行文献における燃焼発生源からの OA の揮発性分布を基に推計した。大気シミュレーションの設定は、1)と同様で、AERO6VBS-rev を基に計算した。

3) 室内実験データに基づく SOA の揮発特性の評価と、OA モデルの改良

OA 濃度を数値モデルで正確に再現するにあたり、ガス粒子分配を決定づける揮発特性の再現が肝要である。本研究では数値モデルで推計される OA の揮発特性を検証するとともにその再現性を向上させるために、サブテーマ2で実施した α ピネンの酸化実験を対象としたモデル計算を実施した。

気相反応モデルとして SAPRC99、有機粒子モデルに 2 次元 VBS モデルを用いた。粒子の凝縮成長・蒸発過程は動力学計算を実施するとともに、ダイマーの生成・分解過程を速度論的にモデル化した。また、粒子の蒸発過程は、粒子内分子拡散に伴う抵抗が一定の時定数(τ_{evap})と仮定して、粒子内分子拡散によって蒸発が妨げられるプロセスをモデル化した。本サブテーマでは、サブテーマ2で実施した収率測定、組成分析、希釈実験、加熱実験のデータを基にモデルの再現精度を評価するとともに、最適なモデルパラメータを評価した。

(2) 有機エアロゾルの揮発特性および化学性状に関する実験的研究

1) SOAの生成とスモッグチャンバー

6m³のスモッグチャンバーで生成したSOA粒子を用いて揮発特性の測定を行った。スモッグチャンバー内の温度は25±2℃、圧力は1 atm、相対湿度は<1%であった。FT-IRを用いてスモッグチャンバー内の前駆体VOCの濃度をモニターし、走査型粒子モビリティ計測装置(SMPS)を用いて生成したSOAの粒径分布をモニターした。FT-IRとSMPSの結果からSOAの収率曲線が得られた。各反応系の実験で得られた収率曲線は、測定の不確実性の範囲内で既往研究の結果¹³⁾と一致した。収率曲線のデータはサブテーマ1のモデルの検証のために用いられた。

2) 加熱測定

サーモデニューダー-エアロゾル質量分析計(TD-AMS)を用いてSOAの加熱測定を行った。サーモデニューダーは、SOAを特定温度に加熱する加熱部と揮発した有機物の再粒子化を防ぐための活性炭デニューダー一部で構成された。加熱によって揮発せずに残った有機エアロゾルの質量濃度をAMSで測定した。特定温度における質量残留率(Mass Fraction Remaining: MFR、 $MFR = \text{特定温度の質量濃度} / 298 \text{ Kの質量濃度}$)を測定した。

3) 希釈測定

希釈測定に用いるためのSOAサンプルは、エジェクターによってろ過精製空気で満たされた6m³の外部テフロンバッグ(External Dilution Chamber: ED、FEPフィルム製、50 μm厚)内に移動した。移動後のSOA粒子の粒径分布の変化を、SMPSを用いてモニターした。希釈後のEDC内での粒子半径の中央値(r_t)と希釈前のスモッグチャンバー内での粒子半径の中央値(r_0)からSOAの体積残留率($=r_t^3/r_0^3$; Volume Fraction Remaining: VFR)を評価した。外部テフロンバッグ内での希釈率は、COをトレースガスとして決定した。

4) 組成分析

粒子の組成分析は、オフラインの液体クロマトグラフ質量(LCMS)分析によって行った。チャンバー内のSOA粒子を47mm φのテフロンフィルターに捕集した。SOA粒子の有機成分を抽出したサンプルを、負イオン電子スプレーイオン化質量分析計を用いて分析した。

チャンバー内のガス状生成物や粒子を加熱して得られるガスをプロトン移動反応質量分析計(PTR-MS)で質量分析した。同じ質量数に検出されたチャンバー内のガス状成分の信号強度と粒子成分の信号強度を用いて、ガス粒子分配の式から特定分子量を持つ分子の飽和濃度を評価した。

5) 加湿系のチャンバー実験

希釈実験の結果が相対湿度に依存するかどうかを調べるためスモッグチャンバーによる乾燥系の実験だけでなく、加湿系のSOA生成実験も行った。加湿系のSOA生成実験には5.5 m³のFEPフィルム製テフロンバッグを用いた。チャンバー内の温度は25±1℃、気圧は大気圧、相対湿度は～40%であった。

6) 各年度の実施内容

初年度は、既往の報告例^{14)~18)}がある植物起源 SOA の実験を行い、同時に本研究で用いる揮発特性測定法の確立を行った。植物起源 SOA としてαピネンのオゾン分解によって生成する SOA を用いた。

二年目は、これまでにあまり報告例がない人為起源 SOA の測定を行った。人為起源 SOA として 1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB)のNO_x光酸化によって生成する SOA を用いた。

三年目は、混合 VOC 系の実験を行った。初年度および二年目の反応系にそれぞれメチルナイトライトを混合して光照射する実験を行い、光化学的エイジングが SOA の揮発特性に及ぼす影響を調べた。さらに、三年目には、αピネンのオゾン分解反応に関してアドバイザーから提案のあった加湿系の実験を行い、希釈実験の結果に湿度が及ぼす効果を調べた。

(3) 窒素化合物インベントリ改良および有機エアロゾルの揮発特性データ構築

1) 窒素酸化物(NO_x)排出量の精度向上

火力発電所からのNO_x排出量は全人為発生源からのNO_xのうち約2割を占めており、大気質への影響が大きい。またその排出は火力発電所の特性上、電力需要に応じて大きく変化するものと考えられるが、適切な指標がなく、これまで一律の値を与えていた。本研究では節電対策のために公開されている大手一般電気事業者(沖縄電力を除く)の1時間毎の電力需要実績を利用し、火力発電所による大気汚染物質の時刻別排出量比を推計した。それら以外の小規模な一般電気事業については需給量が公開されている期間において、月、曜日・祝祭日、時刻、不快指数を説明変数とする線形重回帰により需給量を推計した。火力発電の稼働量に相当する需給量は、資源エネルギー庁「電力調査統計」の発電方式別需給量内訳から推計した。得られたNO_x排出量を用い、CMAQv4.7.1によるNO_x濃度の影響を確認した。

2) アンモニア(NH₃)排出量の精度向上

わが国のNH₃排出の多くを占める農業起因の排出のうち、家畜については空間的な精度向上、施肥については時間的な精度向上を試みた。

A 空間分解能の精度向上(家畜からのNH₃排出)

家畜に関する調査項目および空間分解能的にもっとも詳細であると考えられた2010年度世界農林業センサ

スによりデータ構築した。農林業センサスでは従来の市区町村よりもはるかに細かい、農業集落という特殊な地域区分単位の集計値が収録されている。それにより乳用牛、肉牛、豚、ブロイラー、採卵鶏によるNH₃排出インベントリ構築を試みた。

B 時間分解能の精度向上(施肥からのNH₃排出)

施肥で発生するNH₃はほとんどが10日以内に発生するとされ、施肥によるNH₃揮散を決める最も重要なパラメータは施肥時期と考えられる。しかしながら、施肥の時期は作物によって異なり、また作物はそれぞれの地域により異なる。本研究では、農林水産省が2010年にとりまとめた各都道府県別の施肥基準に着目し、作物統計調査からの市区町村別農業生産物出荷額/作付面積、各農産物の月別出荷量をあわせ、農業産出額が全国2位である茨城県の各作物別の施肥時期および量を整理した。

3) 一次排出される有機エアロゾル(POA)の揮発特性の調査

A 有機エアロゾルの揮発を考慮したPM総量の補正

VBSモデルで用いるPOAインベントリ整備の前に、まず揮発性の高いPOAがPMとして計測されていない可能性の高い発生源(大規模煙源と業務)のPM_{2.5}総量の補正を試みた。それにより、凝縮性ダストの扱いに伴うPM_{2.5}とPOAインベントリに対する不確実性の幅を簡易的に評価することができるものと考えられる。

この時使用した組成プロファイルは、①既存の排出インベントリで用いられてきた米国環境保護庁(EPA)の組成データベースSPECIATEによるものと、②国内での発生源におけるPM_{2.5}計測結果から構築した組成プロファイルである。補正は組成プロファイル側ではPOAが正常に計測されていると仮定し、組成プロファイルからPOAを除いた総和で割り戻すものである。

一方、VBSモデルで用いるためのPOAの排出インベントリ構築のためには、POA成分をその飽和蒸気濃度クラス毎の排出量として直接測定する必要があるが、現状、ほとんどすべての発生源について、総OA成分としての測定にとどまっている。

米国のインベントリでは、総OA成分に飽和濃度1000 µg/m³以下のOA成分が含まれると仮定し、ディーゼル発電機とバイオマス燃焼について求めた飽和蒸気濃度クラス毎の排出量分布を適宜当てはめて、VBSモデルのための飽和蒸気濃度クラス毎の排出量としている。そこで、VBSモデル用のインベントリ整備の第一段階としては、この米国方式を適用してVBSモデルのための飽和蒸気濃度クラス毎の排出量とした。それに並行して、POA組成プロファイルを与えた元データに遡り、飽和蒸気濃度クラス毎の排出量の推定手法について検討した。

B 既存の計測結果を元にした揮発性有機エアロゾルの推計

東京都が実施した発生源調査を解析し、高温の煙道中では気体として存在し、大気中に拡散し冷却された後に粒子態へと変化する、半揮発性のOAの定量化を試みた。この調査は高温の煙道中から直接フィルター上に捕集したPM_{2.5}と、排ガスを清浄空気で20倍程度に希釈して冷却し、10秒以上ガラス製チャンバーを滞留させた後にフィルター上に捕集したPM_{2.5}について、重量濃度の計測と成分分析を行ったものである。

高温の煙道中の条件で計測されたPM_{2.5}(煙道条件)とOA(煙道条件)は、既存の排出インベントリでも考慮されていると想定する。一方、希釈冷却後の条件で計測されたOA(希釈後条件)のOA(煙道条件)に対する増分を、既存の排出インベントリでは考慮されていない半揮発性のOAであるとみなし、そのPM_{2.5}(煙道条件)に対する排出比率を求めた。重油燃焼、ガス燃焼、廃棄物燃焼、船舶、野焼き、廃油燃焼を解析の対象発生源とし、それぞれ複数回の計測における比率を平均した。

4) 推計精度向上が望まれるPM排出インベントリについての検討

調理にともない発生するPM_{2.5}の日別分布を検討するため、食品スーパーマーケットのPOS(販売時点情報管理)データによる地域ブロック別日別生肉販売額、地域ブロック別1人あたりの年間生肉購入額、生肉100gの月別購入平均価格の3種データから地域ブロック別の生肉年間購入重量を推計した。アンケート調査結果による購入日と調理日に対応させる分布、生肉種別の調理方法割合、生肉別・調理方法別に発生するPM_{2.5}排出係数を乗じて、全国5ブロック(北海道・東北、関東、中部、近畿・中国・四国、九州・沖縄)の家庭における生肉(牛肉、豚肉、鶏肉および鮮魚)の調理にともない発生するPM_{2.5}の日別分布を推計した。

5) 大気汚染物質排出インベントリデータ管理システムの構築と改良

本研究では、データ管理の体系化に重点を置いたインベントリデータ管理システムを構築した。本システムでは、排出量推計における主要物質(NO_x、CO、SO_x、VOC、PMなど)別に、排出係数(排出原単位)、活動量、配分係数(地域、時刻)を、発生現象(燃焼、蒸発など)、セクター(業種)、発生過程(ボイラ、溶剤使用など)といったそれぞれの情報を体系的に格納することができる。

4. 結果及び考察

(1) 有機エアロゾル揮発特性の計算手法の精緻化によるPM2.5予測モデルの改良

1) OA 濃度再現性に対する VBS モデルの導入効果評価

全国 13 地点において観測値と CTM 計算値を比較した。いずれの季節においても観測では SO_4^{2-} 、OA、 NH_4^+ が主要成分であった。 SO_4^{2-} は冬季と春季に過小評価が目立つ一方で、 NO_3^- は特に冬季に過大評価されていた。先行研究を受けて、本研究で HNO_3 と NH_3 の乾性沈着速度を増大(5 倍)して CTM 計算を実施したところ、 NO_3^- の再現性が顕著に向上した。乾性沈着速度の設定によって、全国での NO_3^- の再現性が大きく異なることから、今後、乾性沈着速度の妥当性などについてさらなる調査が必要である。

OA 濃度の再現性は、冬季にはいずれの計算設定でも観測値を過小評価しており、SOA と比べて POA の寄与が卓越すると推計された。一方、春季と夏季における OA 濃度の計算値は、全地点において AERO6VBS-rev が最も高く、AERO6 が最も低かった。AERO6VBS-rev では、人為起源 SOA(ASOA) 濃度と生物起源 SOA(BSOA)濃度が増大しており、AERO6VBS-rev が最も適切に観測値を再現していることから、OA 濃度の再現において人為起源 SVOC と生物起源 SVOC のいずれのエイジングも重要性であることが示唆される。

また、PM2.5 濃度の発生源寄与推計はいずれのモデルも概ね似た結果を示したが、その他 NH_3 、生物起源、蒸発発生源の寄与に対してはモデル間の差異が見られた。冬季にはいずれのモデルもその他 NH_3 が主要発生源と推計されたが、AERO6VBS では NH_4NO_3 の過大評価を解消するために沈着速度を増大させたため、国外のその他 NH_3 発生源の寄与が顕著に減少した。春季には、全体として産業部門・発電部門が主要な寄与を持ち、火山・バイオマス燃焼・その他 NH_3 ・交通部門も重要な寄与を持っていた。夏季には、火山が最大の寄与を持っており、交通・産業・発電・生物発生源も重要な寄与を持っていた。春季、夏季ともに、AERO6 と比べて AERO6VBS では、その他 NH_3 の寄与は減少し、生物起源・蒸発起源の寄与が増大していた。成分別の発生源寄与推計より、 SO_4^{2-} は産業、発電部門と火山、 NO_3^- はその他 NH_3 と交通、産業部門、EC は交通、産業部門が主要な発生源であった。OA はもっとも複雑であり、関東では冬季に交通部門、春季と夏季には生物と蒸発発生源が重要な寄与を持っていた。一方で、九州では冬季と春季に国外の家庭部門が重要な寄与を持っていた。このようにモデル改良に伴い実測再現性が改善されるとともに、PM2.5 の発生源推計結果も大きく変化した。一方で、今回の計算は SVOC のエイジングや排出プロファイルの設定における不確実性が非常に大きいことから、今後、エイジング速度や SVOC の排出プロファイルの精緻化を進めるとともに、POA、ASOA、BSOA の寄与濃度などを、有機トレーサーや ^{14}C の測定結果などを基に検証する必要がある。

2) 凝縮性ダストを考慮した排出インベントリに基づく OA 濃度の再現性評価

凝縮性ダストを考慮していない JATOP 排出インベントリにおける OA 排出量は PM2.5 排出量の 2 割程度であったのに対して、希釈補正後の OA 排出量は 5 倍増大して、JATOP 排出インベントリの PM2.5 排出量よりも 14% ほど高い値となった。このことは、大規模固定燃焼発生源での排出量測定が高温条件下で実施されていたために従来の排出インベントリが OA 排出量を著しく過小評価していたことを示唆するとともに、希釈補正後は PM2.5 に対して OA が主要な発生源となることを意味する。今回の排出量推計において、東京都の凝縮性ダスト調査における対象発生源セクターが限られること、仮定する POA の揮発性分布が大きな不確実性を含むことに注意が必要である。

希釈補正前後の OA 排出量を比較すると、補正前の JATOP 排出インベントリでは、移動発生源と野焼きが主要な OA の発生源であった。それに対して、希釈補正の結果、製造業・発電所・その他(廃棄物焼却)などの大規模固定燃焼発生源の寄与が増大して、主要な発生源になると推計された。希釈補正を考慮することで、大規模固定燃焼発生源起源の OA 排出量が 22 倍、OA 排出総量が 5 倍ほど増大している。なお、自動車などの移動発生源については発生源測定の際に希釈をして測定しているために、希釈補正は不要である。

希釈後の OA・SVOC を考慮した大気シミュレーション結果では、冬季、夏季ともに、関東・関西などの都市や工業地帯において OA 排出量が顕著に増大しており、OA 濃度に対する国内発生源の寄与が大きく増大したことが分かる。関東地方では OA 濃度は冬季に 2.0~2.2 倍、夏季に 2.1~3.0 倍増大しており、その増大分は主に POA に起因していた。凝縮性ダストによる OA 濃度増大の効果は特に夏季に顕著であることから、放出された SVOC が大気中の OH ラジカルによって酸化するエイジング反応の効果が重要であることが推察される。都市の観測データと比較すると、福岡・大阪・加須のいずれの地点においても凝縮性ダストを考慮することで OA 濃度は増大していた。冬季の過小評価傾向は、大阪では大きく改善されたものの、いずれの地点においても過小評価の問題は残されている。一方で、SOA の寄与が大きい夏季においては、凝縮性ダストの効果を検討することで実測値を過大に推計することとなった。現在の VBS モデルは SVOC のエイジング過程の取り扱いに大きな不確実性が存在するため、レセプターモデルなどによる検証が必要である。

このように、様々な不確実性要因が含まれるものの、凝縮性ダストが OA 濃度に及ぼす影響は大きく、PM_{2.5} の

発生源寄与推計結果にも大きな影響を持つことから、今後さらに大規模燃焼発生源の寄与をより正確に評価する必要がある。

3) 室内実験データに基づく SOA の揮発特性の評価と、OA モデルの改良

チャンバー実験結果をモデル計算値と比較するにあたり、第一にチャンバー壁面への物質沈着の影響を補正した。ここで、数濃度の減衰率を用いると粒子濃度が高い場合に減衰速度を過大評価することが最近に示されたため、本研究では体積濃度を基にした補正を実施した。

第一に、実測された SOA 生成収率曲線を基に、 α -ピネンからの SVOC の生成収率 α_i (量論係数) を導出した。この α_i は CMAQ など CTM にも利用されているパラメータで、これまで多くの実験がなされているが、同程度の初期濃度条件の実験でもチャンバーごとに値が大きく異なるため、今回の実験条件に対して求める必要がある。ここでは、実測された収率 Y と有機粒子濃度 C_{OA} を制約条件として、 $C_i^* = 1 \mu\text{g m}^{-3}$, $10 \mu\text{g m}^{-3}$, $100 \mu\text{g m}^{-3}$, $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ の 4 成分に対する α_i をフィッティングにより求めた。

次に、成分測定を基に推計した SOA の揮発性分布(サブテーマ2で導出)を基にモデル計算結果を検証した。実測では半揮発性成分として $C^* = 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ 、低揮発性成分として $C^* = 10^{-6} \mu\text{g m}^{-3}$ のピークが見られていたが、モデルはオリゴマーを考慮することでこのダブルピークの傾向を再現した。観測された低揮発性成分($C_i^* \leq 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$)の割合は 40%であった。モデルの設定パラメータに対する感度実験から、この割合を再現するにあたってはダイマー生成速度係数(k_d)が 10 hr^{-1} 程度、 k_f とダイマー分解速度係数(k_r)の比 $K_{eq} (= k_f/k_r)$ が $100 \sim 1000$ 程度とともに高い数字を支持していた。なお、蒸発時定数(T_{evap})に対する感度は小さかった。この結果から、低揮発性成分の割合を再現するにあたってはオリゴマーの速い生成と遅い分解を考慮する必要があることが分かる。

希釈実験では、SOA 生成チャンバー中の空気を 75 倍希釈して外部チャンバーに導入したところ、希釈率補正した OA 濃度は希釈前と比べて 20%ほど減少しているが、平衡モデルで予測されるほど(80%)には下がらず、また濃度減衰も緩やかで数時間かけて減少していた。ダイマー生成を考慮したモデルでは、 k_f と K_{eq} が高い値では OA が緩やかに揮発する実測された傾向を再現していたが、 k_f あるいは K_{eq} のいずれかが低い場合にはこの傾向を再現しなかった。この結果は、成分測定に基づく感度実験結果と整合的であった。一方で、粒子内拡散に基づく蒸発が速い場合(T_{evap} が低い場合)には、最大でダイマーの割合が 40%程度であることも反映して、希釈後に濃度が 20%しか減衰しない結果を定量的には再現できなかった。一方、 T_{evap} を長くすることで、この OA 濃度の減衰率を再現可能となった。感度実験の結果から、希釈に伴う OA 濃度の減衰率を再現するためには、 k_f と K_{eq} が高い値を示すことに加えて、 T_{evap} を長くする必要があることが明らかとなった。現状、エアロゾルの相状態やバルク拡散係数に関する基礎的な情報は非常に限られているが、今回の実験は乾燥条件で実施されており、湿潤条件と比較して粒子内のバルク拡散係数は小さいと考えられる。サブテーマ2で、乾燥条件では湿潤条件と比較して希釈に伴う蒸発速度が顕著に遅いことが示されており、定性的には粒子内拡散が遅いことと整合的である。

サーモデニューダーを用いた加熱実験については、OA の揮発特性を評価する手法として広く用いられているが、一方で蒸発エンタルピー(ΔH_{vap})とダイマーの活性化エネルギー(E_a)が不確実性の要因として加わる。温度依存性に関するパラメータへの感度実験においても、 E_a と ΔH_{vap} の不確実性の範囲で、加熱に伴う OA 濃度の減衰率を再現できる様々な解が存在したため、加熱実験からオリゴマーや粒子内拡散に伴う OA の揮発特性に関する情報を得るのは困難であった。

ここまでの組成分析と希釈実験との比較解析から、オリゴマー生成は速い時定数でほぼ不可逆的に起こることが示された。この結果を基に、オリゴマー生成を考慮して AERO6VBS モデルを計算した。その結果、夏季にはオリゴマーを考慮することで OA 濃度が 14%ほど増大した。今後、粒子内拡散の影響を合わせて評価するとともに、遅い揮発が SOA の越境輸送に及ぼす影響を評価する必要がある。

(2) 有機エアロゾルの揮発特性および化学性状に関する実験的研究

1) 加熱測定の結果

加熱測定で TD の温度の関数として TD-AMS で測定された MFR をプロットした。MFR は、298K における有機エアロゾルの質量濃度を基準とした、加熱後の粒子体積残留率/粒子質量残留率である。

α -ピネン SOA(エイジング無)、 α -ピネン SOA(エイジング有)、TMB SOA(エイジング無)、TMB SOA(エイジング有)の 4 種のいずれの結果でも質量濃度の半減温度は $45 \sim 65^\circ\text{C}$ 程度であり、各温度における MFR の値は誤差範囲内で一致していた。エイジングによる揮発性の変化や植物起源 SOA と人為起源 SOA による揮発性の違いは見られなかった。

噴霧により発生させたピノン酸粒子の場合、半減温度は 35°C であり、SOA 粒子よりも有意に低い温度で質量濃度が半減した。SOA 粒子の揮発性はピネンの代表的なモノマー酸化生成物であるピノン酸よりも低いと考えられる。

2) 希釈測定の結果

A 希釈応答時間のモデルとの比較

SOA 粒子を EDC に移動して以降の SMPS によって測定された VFR の変化をプロットした。VFR は、希釈前の粒子体積を基準とした希釈による粒子体積残留率である。 $(VFR = r_t^3/r_0^3)$ であり、 r_t はある時刻の粒子半径の最頻値、 r_0 は移動前のスモッグチャンバー内での粒子半径の最頻値を表す)。

α ピネンのオゾン分解に関する希釈測定は、エイジング無の実験で生成された SOA に関してのみ行われた。EDC への移動後の希釈倍率 (Dilution Ratio : DR) を 20~75 倍の間で変えて実験を行った。いずれの希釈倍率でも、希釈後の VFR の値が安定するまで 3 時間以上を要した。希釈後の VFR の値は 0.75~0.85 程度であった。DR を大きくするほど、希釈後の VFR の値は小さくなる傾向が見られた。

TMB の NO_x 光酸化についてもエイジング無の実験で生成された SOA のみを用いて実験が行われた。DR を 20~86 倍の間で変えて実験を行った。結果は α ピネンの場合とよく似ていた。希釈してから VFR の値が安定するまで 3 時間以上を要し、希釈後の VFR の値は 0.70~0.90 程度であった。

VBS モデルでは、SVOC がガス粒子吸収分配によって、直ちにガスと粒子の平衡状態に到達すると仮定している。一方で、本研究の実験結果から、 α ピネンからの SOA の場合も TMB からの SOA の場合も、ガス粒子分配の平衡状態に達するまでに 3 時間以上を要することが示された。平衡状態に達するまでに時間がかかるとすれば、モデルによる予測値の誤差要因となり得る。

B 希釈後濃度のモデルとの比較

希釈測定の結果を VBS モデルで採用されている収率曲線 (点線) と比較した。図の横軸は SOA 粒子の質量濃度である。縦軸は希釈倍率を考慮して換算した SOA の生成収率である [規格化収率と呼ぶ。 (規格化収率) = (希釈後の粒子質量濃度) × (希釈倍率) / (反応した前駆体 VOC の質量濃度)]。

VBS モデルでは、ガス粒子吸収分配が可逆的であると仮定している。もしガス粒子吸収分配が可逆的であれば、SOA 粒子を希釈した後にガス粒子平衡に達した後の規格化収率の値は、VBS モデルの収率曲線 (破線) と同じになるはずである。しかし、測定結果は測定誤差を考慮しても破線よりも高い値となった。なお、図の測定値の誤差は、粒子の壁ロスに伴って起こり得る VFR の変化量に対応する。以上の結果は、不均一反応のためにガス粒子分配は可逆的でないか、可逆的だとしても少なくとも測定時間内に平衡状態に達していないことを意味している。

C 加湿条件との比較

加湿条件で測定された α ピネン SOA の希釈測定の結果を、乾燥条件での結果と比較したところ、加湿条件でも、ガス粒子平衡に達するまでには、乾燥条件と同様に時間がかかっており、3 時間以上の時間を要した。一方、加湿条件における SOA の到達体積残留率は乾燥条件より低く、希釈測定の結果は相対湿度に依存することが明らかになった。

希釈測定の結果が相対湿度に依存するのは、乾燥系での SOA 粒子が半固体であるためと考えられる。粒子の反跳係数の測定から α ピネンのオゾン分解で生成する SOA の相状態を調べた研究によると、SOA は半固体であると報告されている²⁰⁾。粒子が半固体である (= 粘性が高い) と、粒子内の拡散に時間がかかるため、粒子内の拡散がガス粒子平衡に達するまでの律速段階になる。相対湿度が高い場合、粒子内水分量の増加により粒子の粘性は低くなり拡散時間が短くなる。

本研究で試した相対湿度よりもさらに高い相対湿度では、体積残留率が VBS モデルの予測値に一致する可能性もある。しかし、乾燥状態においても過湿状態においても粒子の揮発に 3 時間以上の時間がかかっていることを考慮すると、VBS モデルの想定よりも揮発性の低い化合物が少なくとも希釈初期には存在すると考えられる。

3) 組成分析の結果

A SOA 質量スペクトルの Kendrick mass 分析

Kendrick mass 分析は、雑多な有機物の中から固有の繰り返し構造を持つ化合物のグループを見つけ出すための方法である。本研究の解析では、内部に CH₂ の繰り返しパターンを持つ化合物同士では、点が互いに水平に並ぶようになっている。

α ピネン SOA の結果では、主に KM < 500 以下の領域に生成物の信号が見られた。KM 186 の強い信号はピン酸である。また、KM 358 の強い信号はピン酸とジアテルペニル酸のエステルダイマーである。プロットは KM 250 以下と KM 300 以上のグループに分かれているが、KM 300 以上はダイマーのグループであると考えられる。モノマー・ダイマー間の階段状のギャップはダイマーを生成する際の脱水反応のためと考えられている²¹⁾。

TMB SOA の結果では、 α ピネンの場合と同様に主に KM < 500 以下の領域に生成物の信号が見られた。TMB の MW (=120) は α ピネンの MW (=136) に近いのでダイマーかそれ以上のオリゴマーに重合していると考えられる。

しかし、TMB の場合、モノマー・ダイマー間のギャップは見られなかった。この結果は、TMB と α -ピネンの反応の間で、オリゴマーの生成のメカニズムに何らかの違いがあることを示している。TMB の場合、重合の際の脱水がないか、ピネンよりも低分子量の生成物が重合してオリゴマーを生成していると考えられる。

B エイジングによる組成変化

エイジングによる組成変化を Kendrick mass 分析により調べた結果、 α -ピネン SOA では、KM 186 のピン酸が最も減少し、KM 204 の 2-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸 (MBTCA) が最も増加した。モノマーグループの高分子量領域である KM200-250 やダイマーグループの高分子量領域である KM450-500 の生成物が増加する一方、KM50-150 の分解生成物も増加しており、エイジングによって酸化と分解の分岐が起こっていた。生成物の分子量変化に関する明かな傾向は見られなかった。TMB SOA の結果では、KM 88 のビルビン酸が最もエイジングによる減少量が大きかった。TMB の場合、生成物の増減と KM との関連は見られなかった。

C 分子量と飽和濃度の関係 (Molecular corridor)

LCMS で測定された生成物分布を揮発性分布に変換するのに用いるため、酸化生成物の分子量と飽和濃度の関係を調べ直線で近似した。分子の揮発性は、概ね分子量および分子の極性によって決まる。VOC の酸化生成物は、極性が比較的似た化合物のグループであると仮定し、分子量を飽和濃度の関数として調べ直線近似した。 α -ピネンのオゾン分解の生成物について調べた結果、本研究の SPARC による計算結果と以前の研究で異なる蒸気圧予測モデル (EVAPORATION) を用いて計算された結果や、PTR-MS を用いて評価した飽和濃度の結果と一致した。TMB の NO_x 光酸化の生成物について調べた結果、SPARC の予測結果は、PTR-MS で決定した結果と一致した。SPARC の近似直線は、 α -ピネンの近似直線とよく似ていた。

4) 組成分析に基づく揮発性分布

LCMS で測定した生成物分布および分子量と飽和濃度の関係を用いて、揮発性分布を評価した。LCMS で測定された信号は親分子の脱プロトン化イオン ($[M-H]^-$) であると仮定した。フィット直線を用いて分子量から対数飽和濃度 $\log_{10} C^*$ を計算した。 $\log_{10} C^*$ の値は四捨五入して整数値とし、同じビン内の信号強度を合計し分布を計算した。 $\log_{10} C^* = -8 \sim 3$ の区間の総和が 1 になるように分布を規格化した。

α -ピネンオゾン分解の結果を示す。VBS モデルで想定される $\log_{10} C^* = 0 \sim 3$ (半揮発性) の化合物は主要な生成物であったが、VBS モデルで想定していない $\log_{10} C^* < 0$ の生成物も生成していることが示された。エイジング無の場合 $\log_{10} C^*$ の平均値は -1.1 であった。エイジング有の場合 $\log_{10} C^*$ の平均値は 0.0 に増加した。エイジングによって SOA の揮発性が全体として増加した。

TMB の NO_x 光酸化の結果を示す。 α -ピネンの場合と同様に、VBS モデルで想定される半揮発性化合物だけでなく想定よりも低い揮発性を持つ化合物も生成していた。エイジング無の場合 $\log_{10} C^*$ の平均値は -1.3、エイジング有の場合 $\log_{10} C^*$ の平均値は -1.7 であり、エイジングによって SOA の揮発性が全体としてわずかに減少した。

5) 各方法によって評価された揮発性分布

本研究で測定した SOA の揮発特性を VBS モデルで使用されている収率曲線から評価した揮発特性と比較するため、各手法の測定結果に基づいて、生成物のガス成分と粒子成分を合わせたものの揮発性分布を決定した。

本研究の加熱測定 (実線 (黒))、希釈測定 (実線 (青))、および組成分析 (実線 (赤)) から決定した揮発特性と、VBS モデルで採用されている収率曲線に基づく揮発特性 (点線 (黒)) を比較した (図(2)-19)。図(2)-19a は α -ピネンの結果である。収率曲線の揮発特性は、 $\log_{10} C^* = 0 \sim 3$ の半揮発性である。本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果も、 $\log_{10} C^* = 0 \sim 3$ の半揮発性の成分が主要成分であった [$\log_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 75% (26 年度に報告したものと分母が異なることに注意)]。これらの結果は、VBS モデルが第一次近似として正しいことを示している。

一方、本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果には、いずれの場合も $\log_{10} C^* < 0$ の低揮発性成分が存在していた。例えば組成分析の結果によると、 $\log_{10} C^* < 0$ の低揮発性成分は $\log_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 25% を占めていた。加熱測定の $\log_{10} C^* < 0$ の結果は組成分析や希釈測定の結果に比べて高揮発側にシフトし、希釈測定の結果は他の手法に比べて $\log_{10} C^* < 0$ の成分を過大に評価していた。それぞれ、相対湿度の影響および熱分解の影響が疑われる。

図(2)-19b は TMB の結果である。TMB の結果も α -ピネンの結果とほぼ同様であった。本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果は、SOA を構成する有機物として半揮発性成分が主成分である一方で低揮発成分も存在することを示していた。半揮発性成分は、組成分析の結果に基づく $\log_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 27% を占めており、 α -ピネンの結果とほぼ同じであった。

6) モデルへの提案

A VBS モデルの妥当性

上で述べた通り、本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果は、 $\text{Log}_{10} C^* = 0 \sim 3$ の半揮発性の成分が主要成分 [α -ピネンの $\text{Log}_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 75% (26 年度報告書で報告したものと分母が異なることに注意)] であること示唆していた。これらの結果は、VBS モデルが第一次近似として正しいことを示しており、当面利用可能なモデルであると考えられる。

B ダイマー生成の考慮

本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果には、いずれの場合も $\text{Log}_{10} C^* < 0$ の低揮発性成分が存在していた (α -ピネンの $\text{Log}_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 25%)。VBS モデルの近似精度を高めるためには、低揮発成分の考慮が必要である。図(2)-19a の組成分析の揮発特性にある $\text{Log}_{10} C^* = -6$ のピークは α -ピネンの酸化物が重合して生成したダイマーによるものである。低揮発性成分の代表例としてダイマー生成の考慮が必要である。

C ダイマー生成のメカニズム

SOA の揮発には 3 時間以上の時間がかかることが示された。これは加湿した場合にも同じであった。VBS モデルでは、ガス粒子分配平衡が瞬時に成り立つことを仮定している。希釈後の粒子の揮発に 3 時間以上の時間がかかるとすれば、瞬時に揮発が起こるとする現状の VBS モデルでは都市大気中での SOA 濃度を過小評価する可能性がある。ダイマー生成と SOA の遅い揮発の両方を説明するため、現行の VBS モデルに加えて、ダイマー生成メカニズムを考慮することを提案する。

(3) 窒素化合物インベントリ改良および有機エアロゾルの揮発特性データ構築

1) 窒素酸化物(NO_x)排出量の精度向上

推計された 2010 年の事業者別 1 時間単位排出量比には、従来値と比較して事業者別火力発電の稼働状況が反映されていると考えられた。すなわち、経済活動が盛んで、かつ、エアコンの稼働量が高くなる盛夏の高温時には火力発電所の稼働量が高くなり、夜間に比べ排出量比も高く見積もられた。事業者による差異は、そのまま地域特性を考慮した排出量比を反映しており、北海道電力では冬季に暖房のため多くの電力を利用するため相対的に夏季には排出量比が低く、東京電力および関西電力では昼夜に変動する経済活動の規模が大きく排出量比の日内変動幅が大きく見積もられたと考えられる。

CMAQv4.7.1 により NO_x 排出量変化の影響を夏季の関東平野における事例で確認したところ、火力発電所近傍の地上で NO_x 濃度が最大 20ppb ほど増えることが認められた。関東地方全域では、 NO_x が高濃度となる時刻ほど時刻変化を考慮した場合の NO_x 濃度の増分が大きい傾向にあることが確認された。大気汚染対策を必要とする高濃度環境の要因を特定する必要のある地点ほど、時間配分の精緻化による効果が確認されたと言える。

2) アンモニア(NH_3)排出量の精度向上

A 空間分解能の精度向上(家畜からの NH_3 排出)

2010 年世界農林業センサスでは、2005 年版から大きく変更があり、調査項目が減少し簡素化された。また、本調査により特定の農家の情報が漏れないようにとの配慮から、農業集落内の農家数が 1 ないし 2 件の場合にはデータが記載されていない(秘匿値)。2010 年世界農林業センサスの家畜飼養頭羽数データには非常に多くの秘匿値が含まれ、そのままでは使えるデータがほとんどなかったことから、農業集落よりも上位の村単位、市区町村単位、県単位での調査データから按分をおこなった。得られた農業集落単位のデータを GIS(地理情報システム)にてマッピング、3 次メッシュ単位にまで分解して畜産からの NH_3 排出データとした。

B 時間分解能の精度向上(施肥からの NH_3 排出)

農作物別の農作物の作付面積と必要施肥量から求めた肥料量によると、野菜に多くの肥料が使われるため、耕地面積に対して施肥量は比例しないことがわかった。農作物別の肥料および堆肥の使用時期を、施肥基準や月別出荷量をベースに各月の上中下旬に割り振った。それにより、農作物種類による施肥量の違いから、 NH_3 排出量の季節変化について検討することが可能となった。それによると、従来は気温上昇に依存するとして設定されていた NH_3 排出量は、施肥量および時期によりメリハリのついた排出量として考慮できた。

3) 一次排出される有機エアロゾル(POA)の揮発特性の調査

A 有機エアロゾルの揮発を考慮した PM 総量の補正

発生源カテゴリおよび燃料別の POA 排出量について、①既存の排出インベントリで用いられてきた米国環境保護庁(EPA)の組成データベース SPECIATE によるものと、②国内での発生源における PM2.5 計測結果から構築した組成プロファイルによる、それぞれの組成プロファイルから POA に対応する有機炭素(OC)と有機炭素に

含まれる炭素以外の成分(PNCOM)を抜いた成分比で割り戻して、POAの揮発分を最大に見積もった場合のPOA排出量補正を行った。それによるとそもそも補正対象となった発生源の割合がPM_{2.5}総量の31%と少なく、補正の影響は②の組成プロファイルを用いた場合で、POA排出量に対し最大+15%と見積もられた。また①と②の組成プロファイルの違いによるPOA排出量の違いも大きいため、組成プロファイルそのものについての調査がさらに必要と考えられる。

総OA成分量から、飽和蒸気濃度クラス毎のPOA排出量を推定する方法として、飽和蒸気濃度クラス毎の排出量を詳細に測定して得られた分布と、総OA成分にどの飽和蒸気圧クラス範囲の成分が含まれているかを仮定することで、配分と外挿を行って推定する方法が提唱されている。しかしながら、POAの蒸気圧を求めるために必要な排ガス温度はじめ詳細な情報は木材燃焼および船舶以外には得られなかった。そのため別途、次のような計測データに基づいた検討が必要であると考えられた。

- ・日本のインベントリの粒子濃度測定の温度や濃度を勘案して、JIS法で煙道のような高温の排ガスを測定した場合の揮発性成分の喪失などを考慮に入れたより正確な総有機成分量などの推定方法

- ・米国で検討されているディーゼル発電機とバイオマス燃焼以外の発生源について、排出される有機成分の多成分分析結果と各成分の蒸気圧に基づいて飽和蒸気濃度クラス毎の排出量分布を推定し、飽和蒸気濃度クラス毎の排出量分布に用いる手法。

また、大規模固定煙源以外の発生源についても、必ずしも計測は常温で行われているとは限らないため、特にPOA排出量の多い野焼きや自動車排気についての検証や、既存のインベントリおよび組成プロファイルの測定条件の精査なども必要と考えられた。

B 既存の計測結果を元にした揮発性有機エアロゾルの推計

各発生源について算出されたPM_{2.5}(煙道条件)に対するOA(煙道条件)と半揮発性OAの排出比率を確認したところ、煙道条件のPM_{2.5}には、OAが1~6割含まれていた。一方、PM_{2.5}(煙道条件)に対する半揮発性OAの排出比率は高く、比率が1を超える発生源においては、PM_{2.5}(煙道条件)相当分を上回る半揮発性OAが計測されていることを表している。特に、ガス燃焼では比率が約12倍となり、半揮発性OAを考慮することにより、PM_{2.5}排出量が大幅に増加することになる。このように、既存の排出インベントリでは考慮されていない半揮発性OAが、大きな影響を及ぼす可能性が明らかになった。ただし、実際の大气中でのOAやPM_{2.5}の濃度にどの程度影響を及ぼすかは、OA(煙道条件)と半揮発性OAの揮発特性を考慮した大気質モデルで評価する必要がある。

4) 推計精度向上が望まれるPM排出インベントリについての検討

調理にともなうPM排出量

家庭調理に起因するPM_{2.5}排出量を日別値で推計したところ、全国的に、7月後半から8月前半にかけて比較的少ない排出量が推計されたが、これは、夏の行楽期間には自宅での調理回数が減ることを反映した結果と考えられる。秋季は、鮮魚の消費の増加にともないPM_{2.5}排出量が増加した。年末年始の排出量増は、ハレの日として肉類を使う調理が多く行われていることが反映されたものと考えられる。同一週内の分布では、北海道・東北、関東、中部において日曜日に、近畿・中国・四国において火曜日に、九州・沖縄においては木曜日に比較的多くの排出量が推計された。また、北海道・東北では週内変動の振幅が比較的大きいこと、九州・沖縄では週末変動の振幅が比較的小さいことも認められた。

5) 大気汚染物質排出インベントリデータ管理システムの構築と改良

排出量推計のEIMSにおいて、格納された従前の排出インベントリJEI-DBのデータをそれぞれのカテゴリに分類して登録し、排出量推計が実行できることを確認した。今後、EIMSにおいて、排出インベントリの体系的なデータ更新を進めることが可能となった。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

不均一反応で生成すると考えられる大気中二次生成有機エアロゾル(SOA)中のダイマー等低揮発性物質は、これまでにその存在は示唆されながらそのSOA揮発特性への影響は分かっていなかった。本研究では、間接的な従来法よりも正確にSOAの揮発特性を評価するため、SOA粒子を加熱測定、希釈測定、および組成分析することによりSOAの揮発特性を直接的に評価し、その実測データを基に、VBSモデルを含め従来のSOAモデルではほとんど考慮されていない不均一反応による低揮発性物質生成の影響を数値モデル化するとともに、モデルパラメータを評価した。これらにより、SOAの蒸発特性を再現するうえでオリゴマーの速い生成と遅い分解を考慮することが不可欠であることなど、SOAの基礎的な物理化学特性の新たな側面を定量的に理解するとともに、今後PM_{2.5}の長距離輸送を正確にモデリングするうえで必要なSOAモデルの改良項目を

示した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省が主催する微小粒子状物質(PM_{2.5})発生源寄与割合推計に関する検討会において、PM_{2.5}の発生源寄与を推計するにあたり、本推進費研究において修正されたVBSモデルが活用されるとともに、本推進費研究で実施したPM_{2.5}濃度のモデル再現性評価結果が参考情報として活用された。

環境省が主催するPM_{2.5}排出インベントリ及び発生源プロファイル検討会において、本推進費研究において検討されたNO_x排出量推計手法が採用され、PM_{2.5}排出インベントリに活用された。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究で開発したVBSモデルを組み込んだ大気モデルは今後行政に活用される可能性が高い。VBSを組み込んだモデルは、都市部では観測値を5分の1程度に過小評価する場合がある等、予測精度はまだ十分とは言えないが、以前のモデルに比べて格段に有機エアロゾルの予測精度が改善している。さらに高精度なモデルが求められる場合、モデルの改良点として不均一反応による低揮発性成分の生成の考慮が重要であるという本研究で提供された知識が活用されることが見込まれる。

また、本研究で検討した排出量データの精度向上は、大気モデルの再現性向上に寄与すると考えられる。また、大気汚染物質排出インベントリデータ管理システムは、現状、極めて複雑な排出インベントリ構造の理解に役立ち、発生源の分類方法の見直しや、データ構造の整理に貢献するものと考えられる。

6. 研究成果の主な発表状況 (※別添.報告書作成要領参照)

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) Y. Morino, K. Tanabe, K. Sato, and T. Ohara: Journal of Geophysical Research, 119, 13489–13505 (2014)
Secondary organic aerosol model intercomparison based on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo
- 2) Y. Morino, T. Nagashima, S. Sugata, K. Sato, K. Tanabe, T. Noguchi, A. Takami, H. Tanimoto, T. Ohara: Aerosol and Air Quality Research, 15, 2009–2023 (2015)
Verification of Chemical Transport Models for PM_{2.5} Chemical Composition Using Simultaneous Measurement Data over Japan
- 3) Y. Morino, T. Ohara, J. Xu, S. Hasegawa, B. Zhao, A. Fushimi, K. Tanabe, M. Kondo, M. Uchida, K. Yamaji, L. Yang, S. Song, W. Dong, Y. Wu, S. Wang, J. Hao: Atmospheric Environment, 122, 349–356 (2015)
Diurnal variations of fossil and nonfossil carbonaceous aerosols in Beijing
- 4) Brown P.A., Inomata S., Tanimoto H., Sato K., Sakamoto Y., Yajima R., Hirokawa J. (2016)
Dialdehyde production during direct dissociation of energy-rich Criegee intermediates produced by ozonolysis of cycloalkenes. Chemistry Letters, 45 (8), 916–918
- 5) Sato K., Jia T., Tanabe K., Morino Y., Kajii Y., Imamura T. (2016)
Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol. Atmospheric Environment, 130, 127–135

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 森野悠、大原利真、黒川純一、栗林正俊、鶴野伊津志、原宏: 第55回大気環境学会, 松山(2014)
シミュレーションモデルを用いた窒素・硫黄沈着の経年変動解析
- 2) 森野悠、永島達也、菅田誠治、高見昭憲、谷本浩志、大原利真: 第55回大気環境学会, 松山(2014)
化学輸送モデルによるPM_{2.5}成分濃度の再現性と時空間分解能の関係
- 3) Y. Morino, K. Tanabe, K. Sato, and T. Ohara: 13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry, Natal, Brazil (2014) Intercomparison of secondary organic aerosol models based on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo
- 4) Y. Morino, T. Nagashima, S. Sugata, K. Sato, K. Tanabe, A. Takami, H. Tanimoto, and T. Ohara: the 14th Annual CMAS Conference, Chapel Hill, United States (2014) Comprehensive model evaluation of PM_{2.5} species over Japan: comparison among AERO5, AERO6, and AERO6-VBS modules

- 5) Y. Morino, K. Ueda, A. Takami, T. Nagashima: 9th International Conference on Acid Deposition, Rochester, USA (2015) Sensitivities of simulated PM_{2.5} health effects and source contributions to aerosol models
- 6) Y. Morino, K. Sato, K. Tanabe, S. Inomata, Y. Fujitani: The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Kobe, Japan (2015) Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models
- 7) Y. Morino, K. Ueda, A. Takami, T. Nagashima, T. Noguchi: 14th CMAS conference, Chapel Hill, USA (2015)
Sensitivities of simulated PM_{2.5} health effects and source contributions to aerosol modules – Comparison between AERO6 and AERO6-VBS.
- 8) Y. Morino, K. Sato, K. Tanabe, S. Inomata, Y. Fujitani: JSPS-DFG Workshop on Aerosols “Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health”, Mainz, Germany (2015) Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models
- 9) Y. Morino, K. Sato, K. Tanabe, S. Inomata, Y. Fujitani: International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, Beijing, China (2015) Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models
- 10) 森野悠, 佐藤圭, 田邊潔, 猪俣敏, 藤谷雄二: 第56回大気環境学会年会 (2015)
有機エアロゾルモデルにおけるオリゴマー導入の検討
- 11) 佐藤圭, 藤谷雄二, 猪俣敏, 田邊潔, 森野悠, 近藤美則, 伏見暁洋, 高見昭憲, 菅田誠治: 第56回大気環境学会年会 (2015) α -ピネンのオゾン酸化で生成する二次有機エアロゾルの揮発特性に関する実験的研究
- 12) 森川多津子: 第56回大気環境学会年会 (2015) アンモニア排出インベントリの構築について(3)
- 13) Sato K., Jia T., Tanabe K., Morino Y., Kajii Y., Imamura T.: The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality (ASAAQ13) (2015)
Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol
- 14) Sato K., Jia T., Morino Y., Kajii Y., Imamura T.: JSPS-DFG Workshop on Aerosols Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health (2015)
Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol.
- 15) Inomata S., Tanimoto H., Sato K., Fujitani Y., Morino Y., Tanabe K., Yajima R., Sakamoto Y., Hirokawa J.: JSPS-DFG Workshop on Aerosols Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health (2015) A simultaneous and time-resolved measurement of α -pinene ozonolysis products in gaseous and aerosol phases for the determination of gas-aerosol partitioning
- 16) Inomata S., Tanimoto H., Sato K., Fujitani Y., Morino Y., Tanabe K., Yajima R., Sakamoto Y., Hirokawa J.: International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols (2015)
A simultaneous and time-resolved measurement of α -pinene ozonolysis products in gaseous and aerosol phases for the determination of gas-aerosol partitioning
- 17) 森野悠, 上田佳代, 高見昭憲, 永島達也, 野口幸良, 大原利真: 第57回大気環境学会年会 (2016)
PM_{2.5}の発生源寄与評価・健康影響評価における有機エアロゾルモデルへの感度解析
- 18) 森川多津子: 第57回大気環境学会年会 (2016) アンモニア排出インベントリの構築について
- 19) 佐藤圭, 藤谷雄二, 猪俣敏, 森野悠, 田邊潔: 第33回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2016)
1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化で生成するSOAの揮発特性.
- 20) Sato K., Inomata S., Fujitani Y., Morino Y., Tanabe K.: 35th Annual Conference of the American Association for Aerosol Researches (2016) Effect of OH induced aging on the volatility of alpha-pinene ozonolysis secondary organic aerosol particles
- 21) Sato K., Fujitani Y., Inomata S., Morino Y., Shimono A., Hikida T., Imamura T., Takami A., Tanimoto H., Tanabe K.: 32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2016) Volatility of alpha-pinene ozonolysis secondary organic aerosol: Importance of heterogeneous reactions
- 22) Inomata S., Tanimoto H., Sato K., Morino Y., Tanabe K., Brown P., Yajima R., Sakamoto Y., Hirokawa J.: 2016 IGAC Science Conference (2016) Simultaneous and time-resolved measurement of alpha-pinene ozonolysis products in gaseous and aerosol phases for the determination of gas-aerosol partitioning

7. 研究者略歴

課題代表者：菅田 誠治

京都大学理学部卒業、博士（理学）、
現在、国立環境研究所主任研究員

研究分担者：

1) 森野 悠

東京大学理学部卒業、博士（理学）、
現在、国立環境研究所主任研究員

2) 佐藤 圭

東京工業大学理学部卒業、東京工業大学理学部助手、博士（理学）、
現在、国立環境研究所主任研究員

3) 森川 多津子

北海道大学工学部卒業、北海道大学工学部助手、博士（工学）、
現在、一般財団法人日本自動車研究所主任研究員

5-1408 PM_{2.5}予測精度向上のためのモデル・発生源データの改良とエアロゾル揮発特性の評価

(1) 有機エアロゾル揮発特性の計算手法の精緻化によるPM_{2.5}予測モデルの改良

国立研究開発法人国立環境研究所

地域環境研究センター

大気環境モデリング研究室

菅田誠治・森野悠・五藤大輔

<研究協力者>

国立研究開発法人国立環境研究所

大原利真・小林伸治

平成26～28年度累計予算額：50,762千円（うち平成28年度：15,304千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

PM_{2.5}の中でも特に理解の遅れている有機エアロゾル(OA)のモデル再現精度を向上させるため、半揮発性有機炭素(SVOC)の一次排出過程、及び二次生成過程のモデル精度向上に取り組んだ。第一に、SVOCの直接排出とエイジング反応過程を考慮する揮発性基底関数(VBS)モデルをPM_{2.5}予測モデルに導入してOA濃度再現に及ぼす影響を評価した。その結果、SVOCのエイジング過程を考慮することで、特に春季と夏季に二次生成OA(SOA)の生成が促進され、実測再現性が顕著に向上した。その結果として、生物起源や蒸発発生源のOA濃度に対する発生源寄与が顕著に増大した。また、大規模固定発生源における排出量測定で漏れている半揮発性成分を含む一次排出OA(POA)の排出量を、凝縮性ダスト調査結果を用いて推計した。その結果、POA排出量が従来推計の5倍ほどに増大し、従来推計のPM_{2.5}排出量よりも大きくなった。この排出量増大を反映して、関東地方におけるOA濃度は冬季に2.0～2.2倍、夏季に2.1～3.0倍増大しており、これらは主にPOA濃度の増大に起因していた。凝縮性ダストがOA濃度に及ぼす影響は大きいことから、今後さらに大規模燃焼発生源の寄与をより詳細に評価する必要がある。OA濃度を数値モデルで正確に再現するにあたり、ガス粒子分配を決定づける揮発特性の再現が肝要である。そこで本研究では、サブテーマ2で実施した α ピネンの酸化実験を対象としたモデル計算を実施した。組成分析でSOAの4割ほどが低揮発性成分であること、希釈実験で平衡モデルよりもSOAの蒸発が顕著に遅い様子を再現するためには、オリゴマー生成が速く不可逆的に起こること、およびバルク拡散係数が低いことが必要である。揮発特性に着目したモデル解析により、POA排出量やSOAの物理化学特性について新たな知見が得られたが、一方で様々な不確実性要因が明らかとなった。今後は、発生源調査や粒子の化学分析などにより不確実性低減をはかるとともに、レセプターモデル等との比較によるモデル検証が必要となる。

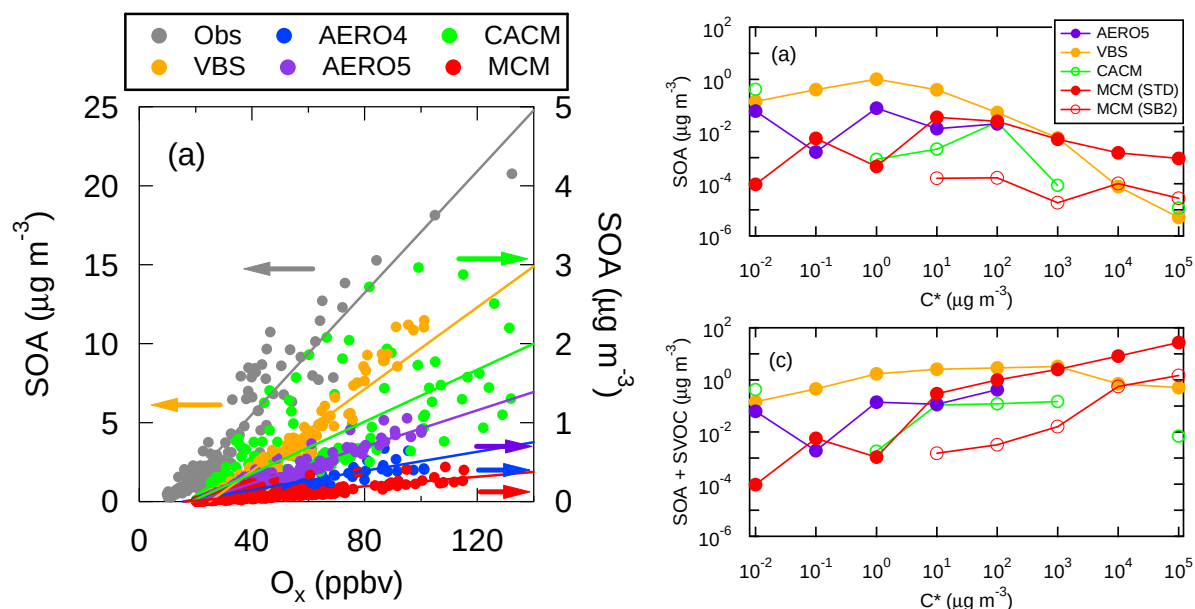
[キーワード]

有機エアロゾル、揮発特性、予測モデル、オリゴマー、凝縮性ダスト

1. はじめに

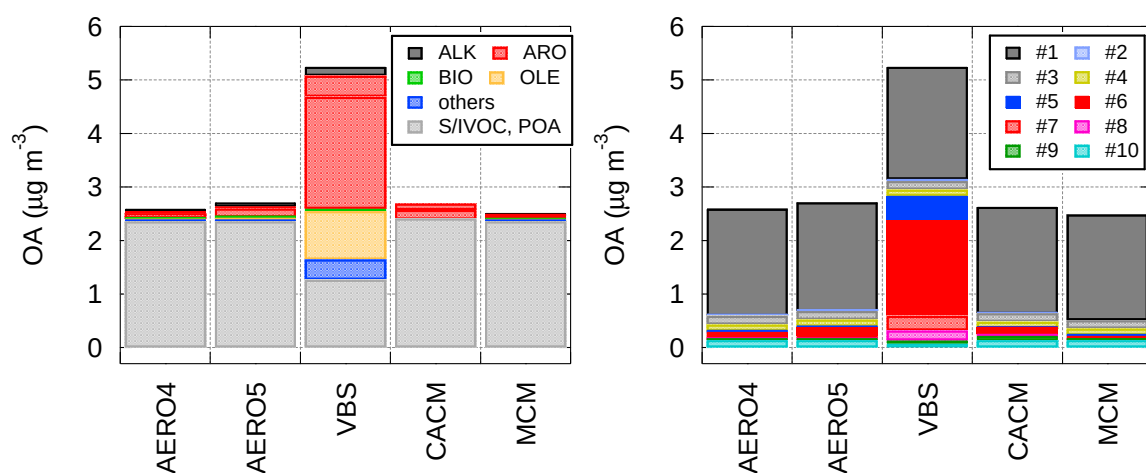
平成 25 年初頭以来、国民は微小粒子状物質（PM_{2.5}）に強い関心を向けている。同年 2 月の環境省 PM_{2.5} 専門家会合では、PM_{2.5} の日平均値が暫定的指針値 70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えると予想される場合に注意喚起を行うこととされた。しかし、その判断手法は自治体間で異なり、また、その後の注意喚起に「見逃し」が数多くあったこと等が指摘され、検証と今後の改良が必要とされる。判断手法には、より定量的な数値予測結果の加味が望まれている（専門家会合報告書）が、現在の数値モデルが予測する PM_{2.5} 濃度は、有機エアロゾルの過小評価や、硝酸塩エアロゾルの過大評価等が指摘されている。また、有効な PM_{2.5} 対策の策定のためにも、精度良い数値モデルによる解析は必要不可欠である。

有機エアロゾル（OA）については、特に二次生成 OA（SOA）の大きな推定誤差が以前から指摘されていたが、揮発性基底関数（VBS）モデルと呼ばれる半揮発性有機炭素（SVOC）の揮発特性と酸化反応を取り入れた計算手法の登場によって精度の向上が期待される状況にある。図(1)-1 に、夏季の東京における SOA 濃度のモデル再現性の例を示す。こちらでは、 $\text{O}_x (= \text{O}_3 + \text{NO}_2)$ を指標として複数の有機エアロゾルモデルの実測再現性を評価している¹⁾。ここでは、全てのモデルが SOA と O_x が良く相関する実測傾向を再現していたが(ともに VOC 律速であることを反映する)、VBS 以外のモデルは SOA 濃度を数分の一から十分の一以下に過小評価していた。VBS モデルは実測された SOA/ O_x 比をよく再現しており、SOA 濃度の揮発性分布を見ると、低揮発性成分($10^{-2} - 10^0 \mu\text{g m}^{-3}$)と半揮発性成分($10^0 - 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$)とともに他モデルと大きく異なっていた(図(1)-1)。SOA の再現性を正確に評価するためには、揮発性分布を含む揮発特性の再現が肝要であるが、揮発特性の実測が困難であるために、現状ではモデルの推計結果はほとんど検証されていない。



図(1)-1 . (左) 2004 年夏季の東京都目黒区における SOA と $\text{O}_x (= \text{O}_3 + \text{NO}_2)$ 濃度の散布図の実測値とモデル計算値。実測と VBS モデル結果は左軸で、その他のモデル結果は右軸。(右) 各モデルで計算された SOA 濃度(上)及び SOA+SVOC 濃度(下)の揮発性分布。

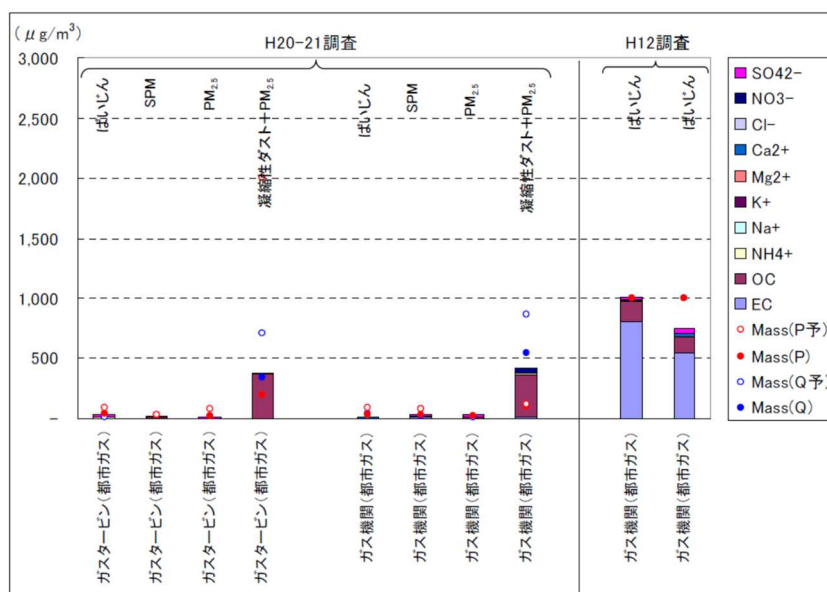
東京における OA 濃度に対する発生源解析結果のモデルごとの例を図(1)-2 に示した。VBS を除く SOA 濃度を再現しないモデルでは POA の主要発生源である自動車排気が支配的であるのに対して、SOA 濃度を再現する VBS モデルでは VOC の蒸発発生源(塗料・印刷など)が重要な寄与を持っていた。このように、選択する SOA モデルによって OA の発生源推計結果は大きく異なるため、PM_{2.5} 発生源対策を講じるにあたって SOA モデルの選択は大変重要である。



図(1)-2 東京都目黒区における、各モデルで計算された OA 濃度の前駆物質ごと(左)、およびセクターごと(右)の発生源寄与。左図の前駆物質は ALK, アルカン; ARO, 芳香族; BIO, 生物起源; OLE, アルケン。右図のセクターは、#1, 自動車(排気); #2, 自動車(蒸発); #3, その他移動発生源; #4, 固定燃焼発生源; #5, 燃料漏洩; #6, 塗料; #7, 印刷; #8, その他固定蒸発発生源; #9, 生物起源; #10, その他。 .

一方、一次排出 OA(POA)のモデリングにおいても重要な問題が残されている。図(1)-3 の例のように、煙道空気を希釈せずに測定する通常の発生源調査では PM_{2.5} 濃度が低いが、冷却・希釈後に測定する凝縮性ダスト測定では PM_{2.5} 濃度が顕著に増大しており、しかもその増大分のほとんどが OA であることが報告されている。このように、高温で揮発する半揮発性の有機成分は現在の排出インベントリや大気モデル計算では考慮されていないが、大気中の OA や PM_{2.5} 濃度に対して重要な寄与を持つ可能性がある。そこで、これら凝縮性ダストの排出量や揮発特性を把握したうえで、適切にモデル化する必要がある。

○ガスタービン・ガス機関



図(1)-3 固定燃焼発生源からの $\text{PM}_{2.5}$ 及び凝縮性ダストの発生源調査結果の例²⁾。

ここまでに示した通り、CTM は $\text{PM}_{2.5}$ 成分のなかでも特に OA の再現に課題を抱えており、一次排出過程・二次生成過程ともに揮発特性の理解に基づくモデル改良が必要とされている。

2. 研究開発目的

本研究は、最新の OA 二次生成スキームの導入と改良、および、排出量データの更新とその揮発特性の推計手法改良により、 $\text{PM}_{2.5}$ 予測モデルの精度を向上させることが目的である。具体的には、SVOC から生成される SOA の予測精度向上のため、最新の計算スキームである VBS モデルを $\text{PM}_{2.5}$ 予測モデルに導入する。そのうえで、SVOC および SOA の揮発特性パラメータの改良と、排出量データの改良により、 $\text{PM}_{2.5}$ 予測計算の精度を上げる。

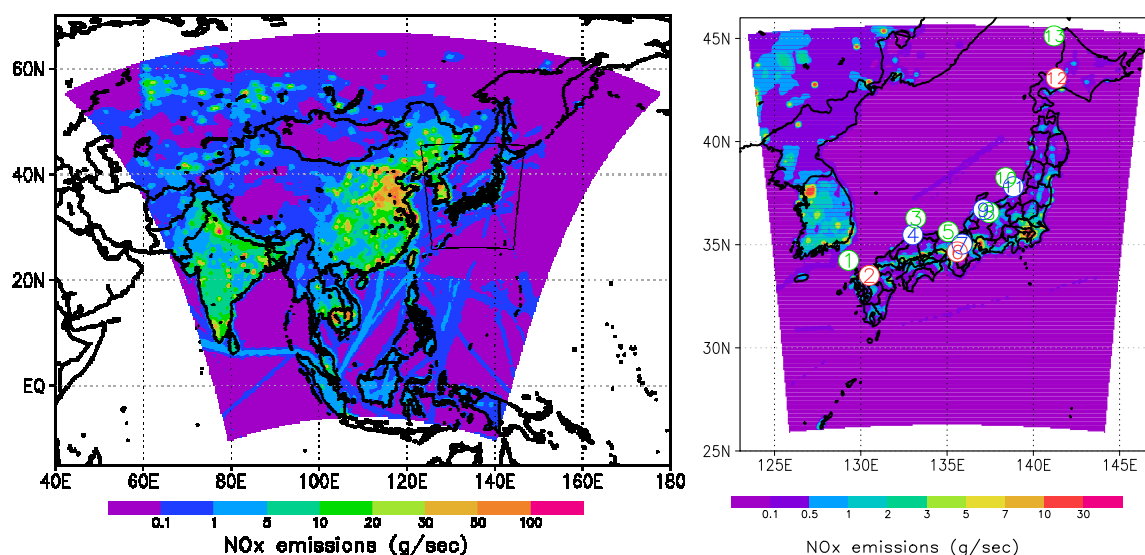
図(1)-4 のモデルフレームワークを基に、本研究の具体的な問題意識を示す。2000 年代前半より利用されてきた収率モデルでは POA は不揮発と考えられてきたが、実際には POA は希釈や加熱によって揮発するため、その過程を考慮する必要がある。また、そもそも燃焼発生源から排出される有機物には半揮発性成分が多く含まれるため、VBS モデルなどにより、粒子と SVOC を一体的に取り扱う必要がある。特に、わが国における $\text{PM}_{2.5}$ や OA の発生源測定は煙道での採取データを用いることが多いが、OA や SVOC のガス粒子分配は粒子濃度や温度に強く依存し^{3,4)}、高温の煙道では半揮発性の OA が揮発しているため、現在の排出インベントリは $\text{PM}_{2.5}$ や OA の排出量を過小評価している可能性が高い。

また、従来モデルではチャンバー実験で測定された SOA 生成収率を基に、VOC から生成される SVOC の生成量を推計するが、生成した SVOC の多段階酸化は考慮されていない。実際には、SVOC の多段階酸化によって SOA 生成が加速されることが分かっており⁵⁾、この酸化過程を適切にモデル化する必要がある。さらに、SOA の生成速度や揮発特性を再現するうえで粒子内の重合反応が重要な寄与を持つ可能性が示唆されている^{6,7)}。

CTM 検証用の観測データには、日本全国 13 地点での $\text{PM}_{2.5}$ 化学成分濃度データを用いた。観測期間は冬季(2012 年 1 月 11 日-25 日)、春季(5 月 9 日-23 日)、夏季(7 月 26 日-8 月 9 日)である。

表(1)-1. 感度実験の計算設定

計算事例	化学メカニズム	エアロゾルモデル	備考
AERO6	CB05	AERO6	
AERO6VBS-std	CB05	AERO6VBS	・ AVOC から生成された SVOCs のエイジングのみを考慮($k_{OH} = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
AERO6VBS-rev	CB05	AERO6VBS	・ HNO_3 と NH_3 の乾性沈着速度を 5 倍 ・ AVOC と BVOC から生成された SVOCs のエイジングをともに考慮($k_{OH} = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)



図(1)-5. 計算対象領域(左が東アジア域、右が日本域)における NO_x 排出量

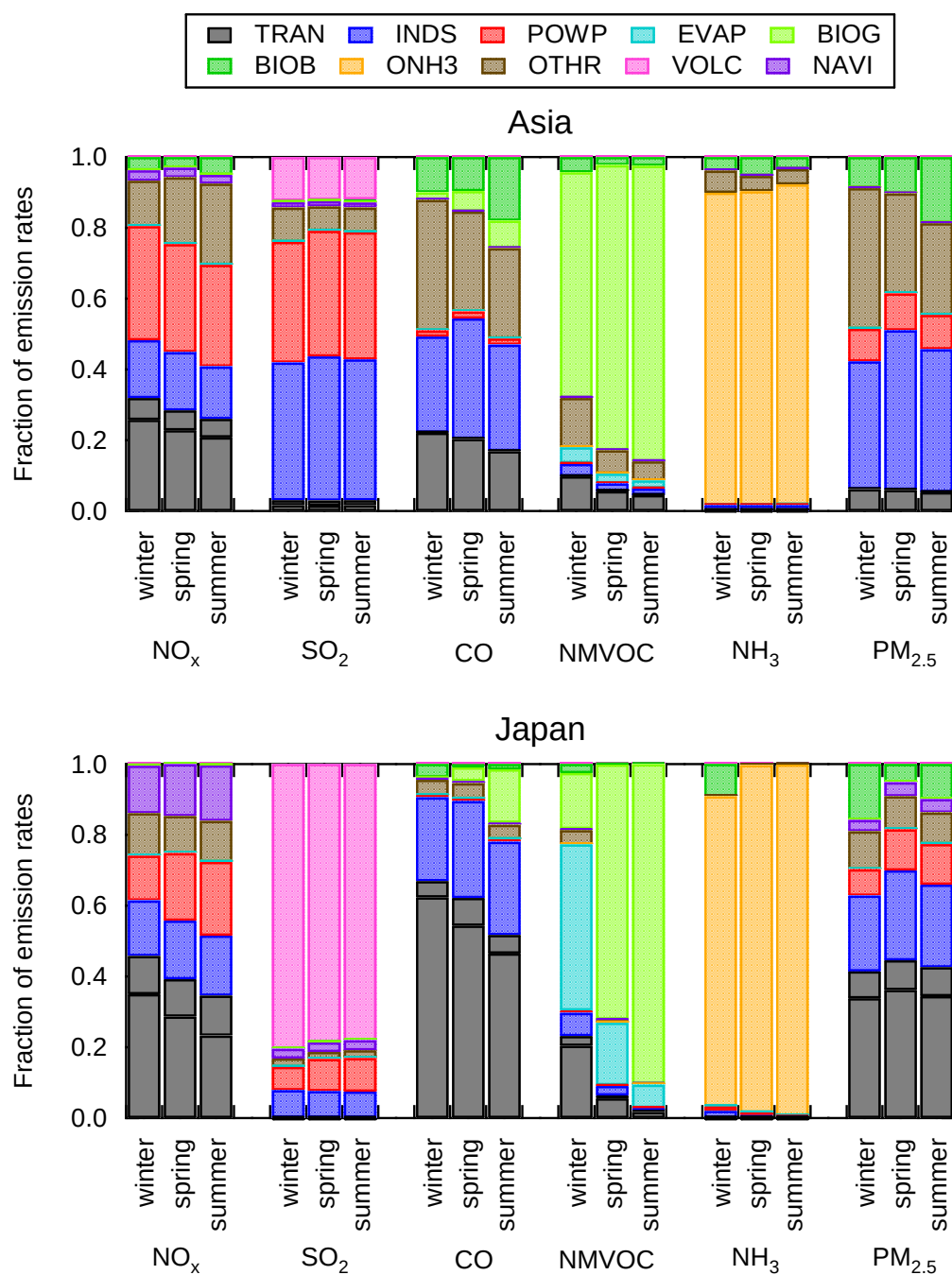
また、AERO6 及び AERO6VBS-rev を用いて計算した $\text{PM}_{2.5}$ の発生源寄与と推計結果を比較した。発生源は表(1)-2 に示したセクターを対象として、船舶と火山以外に対しては日本とそれ以外の領域の寄与をそれぞれ分離して評価した。発生源寄与評価は感度解析法に基づいており、各発生源の排出量を 2 割減じて計算し、標準実験との差から各発生源の $\text{PM}_{2.5}$ に対する寄与を推計した。なお、先行研究⁸⁾において各発生源から 20%削減と 50%削減の感度実験結果で得られた発生源寄与が数%以内で一致していたことから、粒子生成の非線形性がこの発生源寄与評価結果に及ぼす影響は限定的と考えられる。

表(1)-2. 発生源解析を実施したセクター

部門など	略称	REAS (東アジア)	JATOP (日本)	その他データ
交通	TRAN	自動車、航空機、その他	自動車、航空機、オフロード	
産業	INDS	産業	産業	
発電	POWP	発電	発電	
蒸発	EVAP	溶媒、燃料抽出？	燃料漏えい、溶媒	
その他 NH ₃	ONH3	肥料、その他	家畜、肥料、尿、呼吸、ペット、排水処理	
その他	OTHR	家庭、土壌	家庭、商業、廃棄物処理	
バイオマス燃焼	BIOB		野焼き	GFED
生物起源	BIOG			MEGAN
船舶	NAVI	船舶	船舶	
火山	VOLC			AEROCOM JMA

各成分の排出寄与割合を図(1)-6 に示した。アジア領域においては NO_x、SO₂、PM_{2.5}、CO に対して人為発生源が支配的な寄与を持っており、NO_x に対しては交通・発電・産業部門が主要な寄与を持っていたが、SO₂ に対しては発電・産業部門の寄与が大きかった。一方で、PM_{2.5} と CO に対しては、化石燃料起源に加えて、家庭部門やバイオマス燃焼なども重要な寄与を持っていた。VOC と NN₃ に対しては、非燃焼発生源が支配的な寄与を持っていた。VOC に対しては生物起源とその他(家庭部門)、交通部門が重要であり、NH₃ に対しては肥料が主要な発生源であった。一方で、日本における排出寄与割合では、アジア全域の推計といくつか特徴が異なっていた。第一に、SO₂ 排出量に対しては火山が 80%ほどと支配的な寄与を持っていた。また、NO_x、CO、PM_{2.5} の排出量に対する家庭部門の寄与は、アジア全域と比べて日本でずっと小さかった。一方、VOC に対する固定蒸発発生源の寄与が大きいという違いもある。

これらの排出量データを基にした PM_{2.5} の発生源寄与推計結果を 4 (1) に示す。



図(1)-6. 東アジア(上)、および日本(下)における各物質の排出量に対するセクター別発生源寄与 (略語: TRAN, transport; INDS, industry; POWP, power plant; EVAP, stationary evaporative sources; BIOG, biogenic sources; BIOB, biomass burning; ONH3, other NH₃; others, OTHR; VOLC, volcano; and NAVI, navigation).

(2) 凝縮性ダストを考慮した排出インベントリに基づく OA 濃度の再現性評価

VBS モデルを用いて OA 濃度を計算するにあたり、SVOC の排出量は重要な入力条件であるが、これまでにわが国で SVOC の排出量データは推計されていない。特に、わが国での大規模固定発

生源における排出量測定では煙道の空気を希釈せずに採取しているため、半揮発性の OA が高温の煙道でガス態として存在しており、PM_{2.5} や OA の排出量データから漏れている可能性が高い。そのため、大気モデルの入力条件として必要な SVOC 排出量を新たに推計するためには、希釈・冷却条件下で採取された凝縮性ダスト調査などの実測データを用いる必要がある。

そこで本研究では、東京都⁹⁻¹²⁾が実施した凝縮性ダスト(煙道から約 20 倍希釈後に捕集された粒子)の測定データを用いて、半揮発性成分を含む OA+SVOC の排出量を新たに推計した。希釈後の実大気条件での OA+SVOC 排出量は下式より求めた。

$$E_{OA+SVOC}(\text{希釈後}) = E_{PM2.5}(\text{希釈前}) \times \frac{E_{OA}(\text{希釈後})}{E_{PM2.5}(\text{希釈前})} \times \frac{E_{OA+SVOC}(\text{希釈後})}{E_{OA}(\text{希釈後})}$$

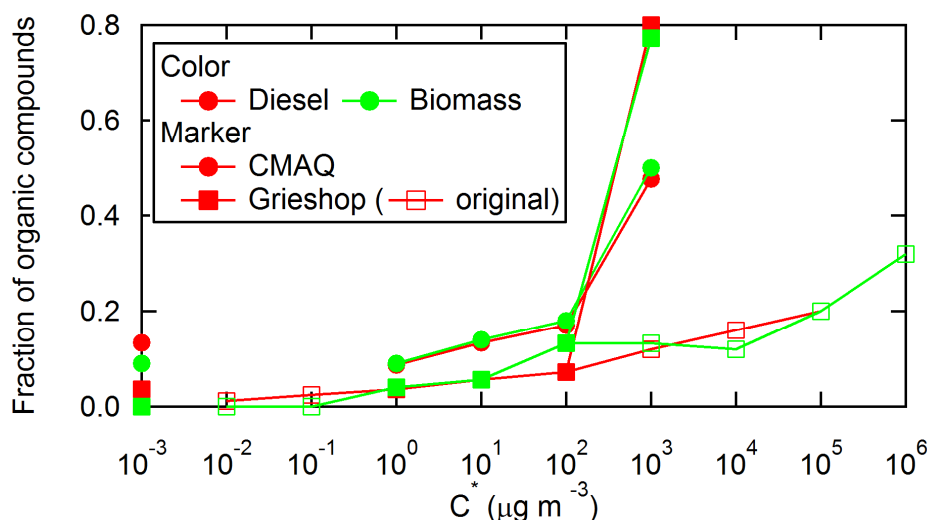
この推計において、日本の排出インベントリ¹³⁾における固定燃焼発生源からの PM_{2.5} 排出量は全て煙道条件での排出係数を用いていると仮定して、 $E_{PM2.5}(\text{希釈前})$ に与える。次に東京都による実測データ(表(1)-3)を基に各発生源における $\frac{E_{OA}(\text{希釈後})}{E_{PM2.5}(\text{希釈前})}$ を求めた。これらのデータを基に、燃料に重油・ガス・廃油を用いている固定燃焼発生源に対して表(1)-3 のデータを適用するとともに、廃棄物、船舶、野焼きの発生源セクターに対しても同データを適用した。また、 $\frac{E_{OA+SVOC}(\text{希釈後})}{E_{OA}(\text{希釈後})}$ は

$1/\sum f_i \frac{1}{(1+C_i^*/C_{OA})}$ と表すことができる (C_{OA} は OA 濃度、 C_i^* は飽和濃度(単位はともに $\mu\text{g m}^{-3}$)、 f_i は C_i^* を持つ各成分の排出量割合)。この f_i が OA+SVOC の揮発性分布を表すが、このデータには Grieshop ら¹⁴⁾及び CMAQ v5.0.2 で利用されている揮発性分布(図(1)-7)を用いた。煙道中(希釈前)の OA 濃度が低い発生源が多いため OA を指標に用いると凝縮性ダスト推計の不確実性が大きくなることが懸念される。そこで上式の通りに、煙道中でより安定である PM_{2.5} 濃度を指標として凝縮性ダストの寄与を計算した。

大気シミュレーションには、前節と同様に CTM に CMAQ v5.0.2、気象モデルに WRF v3.3.1 を利用した。OA モデルとして VBS モデル(CB05-AERO6VBS)を計算した。詳細な計算条件は Morino et al.¹⁵⁾に記している。解析対象期間は 2012 年 1-2 月と 7-8 月で、10 日間のスピニアップ計算を行っている。

表(1)-3. 東京都の発生源調査における煙道(BD)、及び希釈後(希釈率補正有、AD)の PM_{2.5} と OA 濃度 ($\mu\text{g m}^{-3}$)。

	測定数	煙道の温度 (°C)	PM _{2.5} (BD)	PM _{2.5} (AD)	OA(BD)	OA(AD)
重油燃焼	8	208.2	482.5	1400.0	121.7	620.0
ガス燃焼	3	142.1	39.0	715.7	9.5	428.7
廃棄物	5	179.0	903.8	241.6	17.9	384.7
船舶	3	274.7	25333.3	29000.0	36632.0	28364.0
野焼き	2	51.3	9950.0	26000.0	13998.0	23880.0
廃油ボイラ	1	197.0	700.0	2700.0	147.6	492.0



図(1)-7. 一次排出される有機化合物の揮発性分布。

(3) 室内実験データに基づく SOA の揮発特性の評価と、OA モデルの改良

OA 濃度を数値モデルで正確に再現するにあたり、ガス粒子分配を決定づける揮発特性の再現が肝要である。通常、エアロゾルモデルでは室内実験で得られる SOA の生成収率と OA 濃度の関係式を基に、SOA の揮発特性を表わすガス粒子分配係数を決定していた。ただ近年、SOA 生成収率から推計した揮発特性が、OA の揮発や加熱に伴う蒸発速度を再現しないという問題が指摘されている^{4,16)}。本研究では数値モデルで推計される OA の揮発特性を検証するとともにその再現性を向上させるために、サブテーマ 2 で実施した α ピネンの酸化実験を対象としたモデル計算を実施した。

気相反応モデルとして SAPRC99¹⁷⁾、有機粒子モデルに 2 次元 VBS モデル¹⁸⁾を用いた。粒子の凝縮成長・蒸発過程は動力学計算を実施するとともに、ダイマーの生成・分解過程を速度論的にモデル化した⁶⁾。ここで、凝縮・蒸発による SOA 生成の質量フラックスは $j_a = \int_0^\infty N(d)j(d)dd$ ($N(d)$ は粒子の数濃度、 d は粒子直径、 $j(d) = 2\pi d D_{HNO_3} \frac{c_{svoc} - c_{svoc}^{eq}}{\lambda_i \alpha_{svoc} d + 1}$ は単一粒子のフラックス、 c_i は成分 i の濃度、 λ_i は平均自由行程、 α_i は適応係数)、オリゴマーの生成・分解速度はそれぞれ $R_f = k_f w_m^2$, $R_r = k_r w_d$ (k_f と k_r はそれぞれオリゴマーの生成・分解速度定数、 w_m と w_d はそれぞれモノマーとダイマーの質量分率。平衡係数 $K_{eq} = k_f/k_r$) として計算した。また、粒子の蒸発に際して、粒子内分子拡散に伴う抵抗が一定の時定数(T_{evap})と仮定して、粒子内分子拡散によって蒸発が妨げられるプロセスをモデル化した。

本サブテーマでは、サブテーマ 2 で実施した収率測定、組成分析、希釈実験、加熱実験のデータを基にモデルの再現精度を評価するとともに、最適なモデルパラメータを評価した。

4. 結果及び考察

(1) OA 濃度再現性に対する VBS モデルの導入効果評価

観測値と CTM 計算値の比較を図(1)-8に示す。いずれの季節においても観測では SO_4^{2-} 、OA、 NH_4^+ が主要成分であった。 SO_4^{2-} は冬季と春季に過小評価が目立つ一方で、 NO_3^- は特に冬季に過大評価されていた。 NO_3^- は支配要因が複雑であり、過大評価の要因解明は困難であるが、Shimadera ら¹⁹⁾は CTM の感度実験から NO_3^- 濃度の計算値は HNO_3 、 NH_3 の乾性沈着速度に対する感度が高いことを明らかとした。一方で Neuman ら²⁰⁾による米国での発電所プルームの航空機観測から、モデルが乾性沈着速度を過小評価している可能性が指摘されている。これらの先行研究を受けて、本研究で HNO_3 と NH_3 の乾性沈着速度を増大(5 倍)して CTM 計算を実施したところ、 NO_3^- の再現性が顕著に向上した。乾性沈着速度の設定によって、全国での NO_3^- の再現性が大きく異なることから、今後、乾性沈着速度の妥当性などについてさらなる調査が必要である。

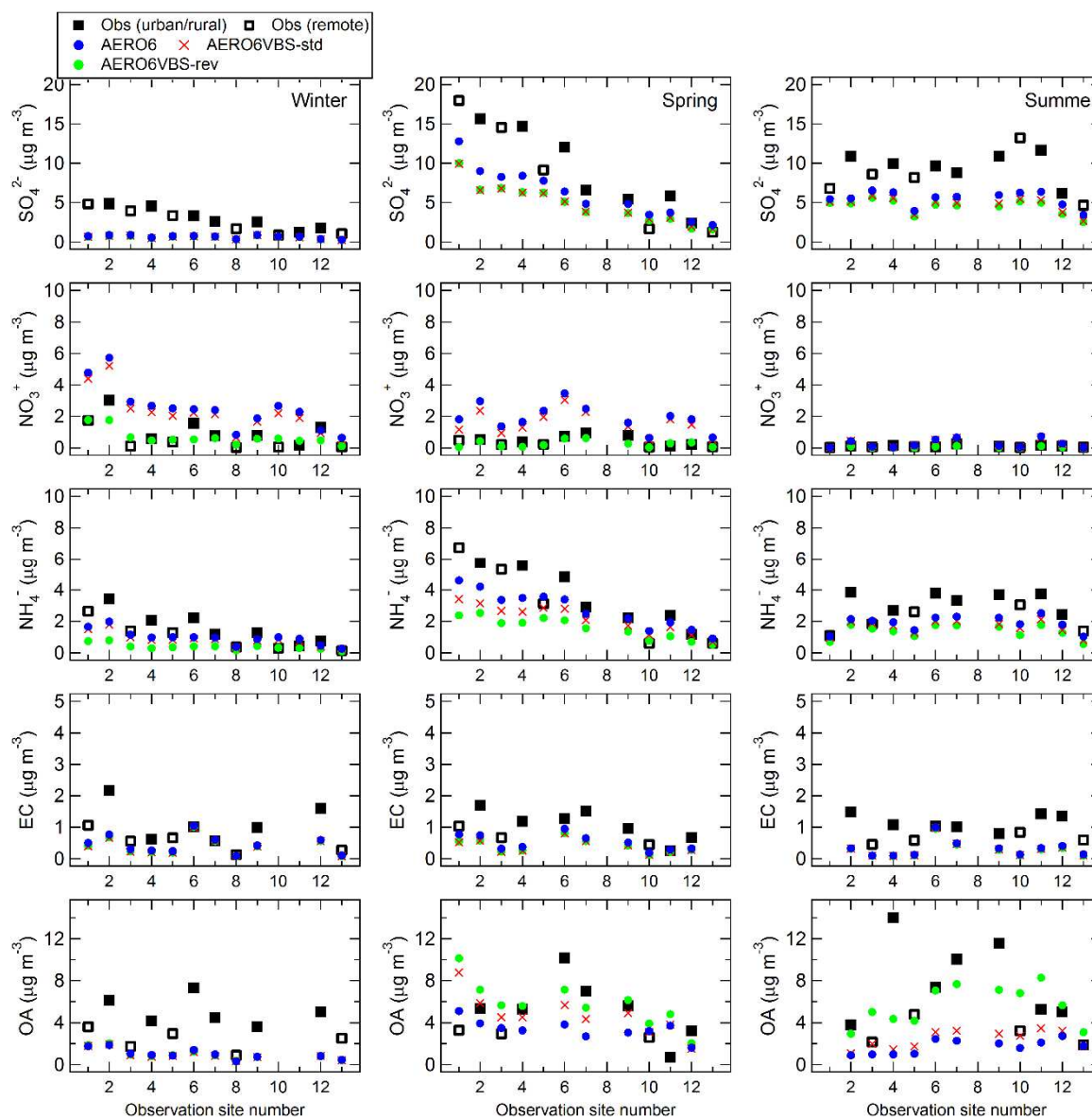
OA 濃度の再現性は季節ごと・計算事例ごとに大きく異なっていた。冬季には、いずれの計算設定でも観測値を過小評価しており(図(1)-8)、SOA と比べて POA の寄与が卓越すると推計されていた(図(1)-9)。特に都市域で過小評価が顕著であることから、都市での濃度増大を 15km グリッドの CTM で適切に分解できていない可能性がある。春季と夏季における OA 濃度の計算値は、全地点において AERO6VBS-rev が最も高く、AERO6 が最も低かった。この差は、人為起源 SOA(ASOA)濃度と生物起源 SOA(BSOA)濃度の差に起因しており(図(1)-9)、SOA 濃度分布の空間スケールは広いいため、日本の広い範囲で OA 濃度が増大していた(図(1)-10)。AERO6VBS-rev と AERO6VBS-std の差が SOA のエイジングの効果、AERO6VBS-std と AERO6 の差が主に ASOA のエイジングの効果を反映していると考え、ASOA と BSOA のいずれのエイジングも春季と夏季の OA 濃度に対して重要な寄与を持つことが分かる。また、AERO6VBS-rev が最も適切に観測値を再現していることから、OA 濃度の再現においてエイジングの重要性が示唆される。

日本の 9 地域における $\text{PM}_{2.5}$ 濃度の発生源寄与推計結果を図(1)-11に示した。冬季と春季にはいずれのモデルの $\text{PM}_{2.5}$ 濃度計算値も関東地方を除いて西から東にかけて減少していた。一方で、夏季には関東で濃度が最大で、そこから離れるにつれて濃度が減少していた。この結果は、偏西風が支配する冬季・春季には越境輸送の影響が大きいものに対して、太平洋高気圧に覆われ南東の海上からの気塊が流れてくる夏季には国内発生源の寄与が大きいことを反映している。

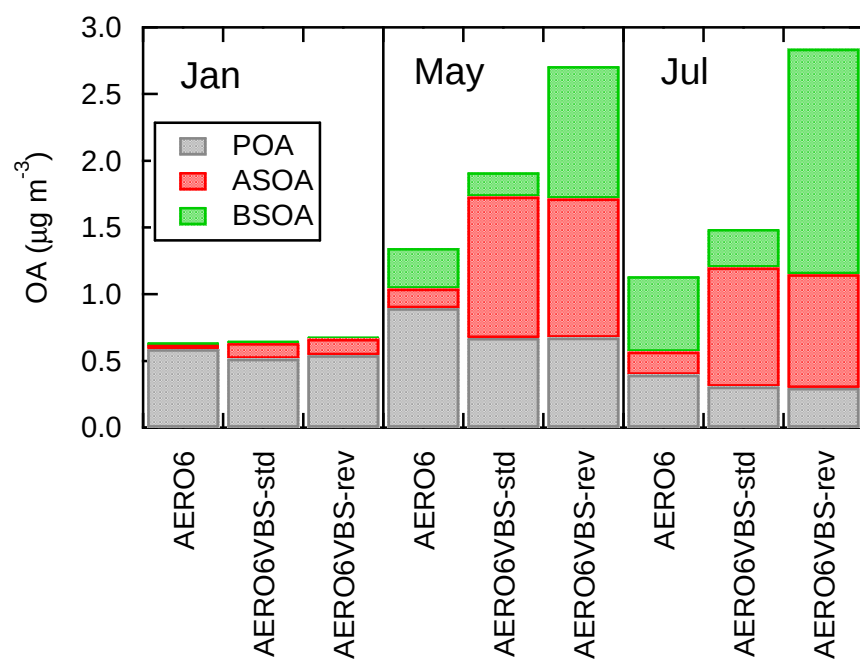
$\text{PM}_{2.5}$ 濃度の発生源寄与推計はいずれのモデルも概ね似た結果を示したが、その他 NH_3 、生物起源、蒸発発生源の寄与に対してはモデル間の差異が見られた。冬季にはいずれのモデルもその他 NH_3 が主要発生源と推計されたが、AERO6VBS では NH_4NO_3 の過大評価を解消するために沈着速度を増大させたため、国外のその他 NH_3 発生源の寄与が顕著に減少した。なお、その他(家庭部門)、交通部門、産業部門、発電部門も $\text{PM}_{2.5}$ 濃度に対する重要な寄与を持っていた。春季には、全体として産業部門・発電部門が主要な寄与を持ち、火山・バイオマス燃焼・その他 NH_3 ・交通部門も重要な寄与を持っていた。なお、AERO6 と比べて AERO6VBS では、その他 NH_3 の寄与は減少し、生物起源・蒸発発生源の寄与が増大していた。夏季には、火山が最大の寄与を持っており、交通・産業・発電・生物発生源も重要な寄与を持っていた。また、関東地方においては AERO6VBS の導入により生物起源や蒸発発生源も重要な寄与を持っていた。

成分別の発生源寄与推計より(図(1)-1)、 SO_4^{2-} は産業と発電+火山、 NO_3^- はその他 NH_3 と交通・産業部門、EC は交通・産業部門が主要な発生源であった。OA はもっとも複雑であり、関東では冬季に交通部門、春季と夏季には生物と蒸発発生源が重要な寄与を持っていた。一方で、九州では冬季と春季に国外の家庭部門が重要な寄与を持っていた。

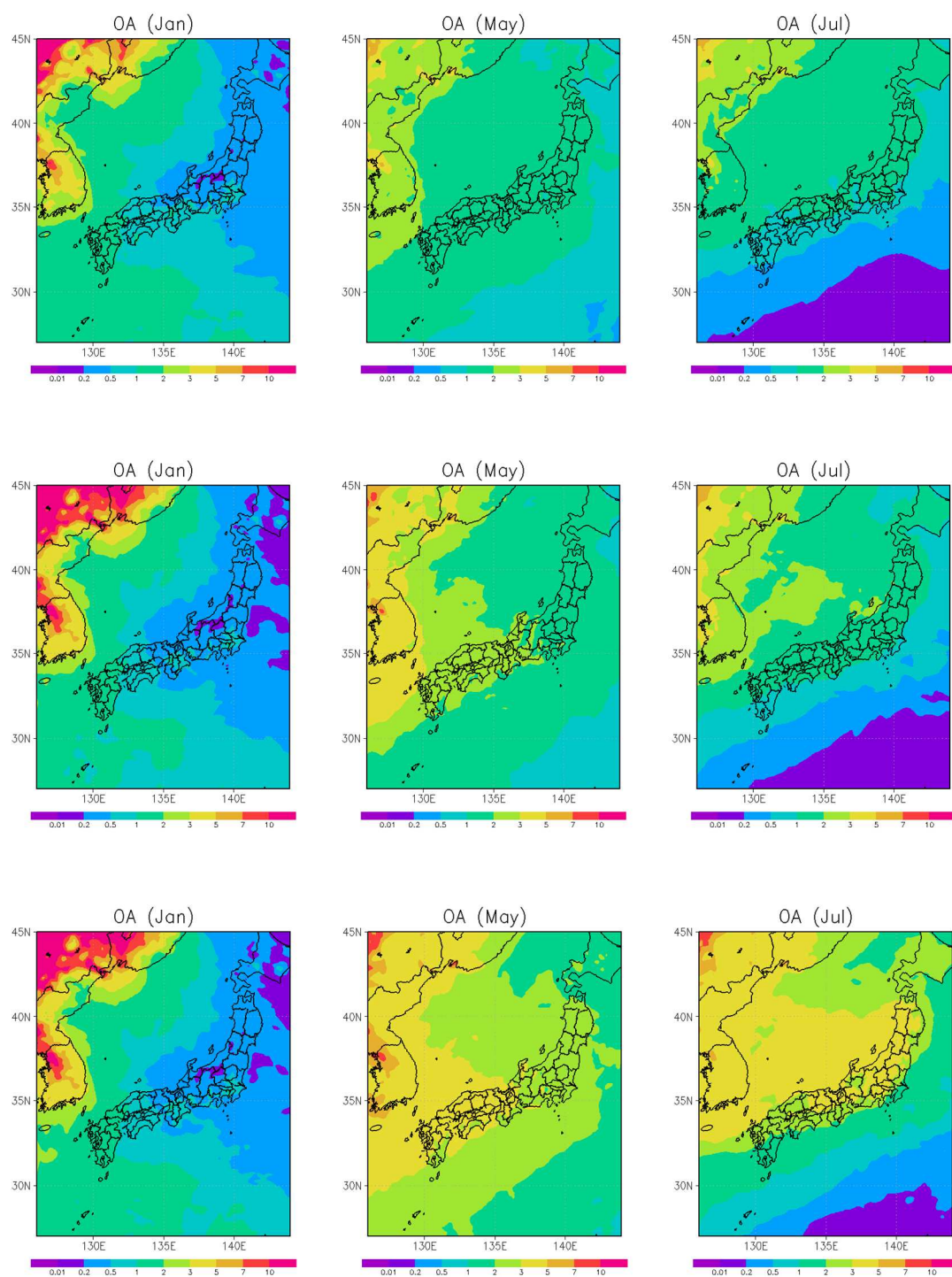
このようにモデル改良に伴い実測再現性が改善されるとともに、PM_{2.5}の発生源推計結果も大きく変化した。一方で、今回の計算は、SVOCのエイジングや排出プロファイルの設定において、不確実性が非常に大きい。今後、エイジング速度やSVOCの排出プロファイルの精緻化を進めるとともに、図(1)-11に示されるPOA, ASOA, BSOAの寄与濃度などを、有機トレーサーや¹⁴Cの測定結果などを基に検証する必要がある。



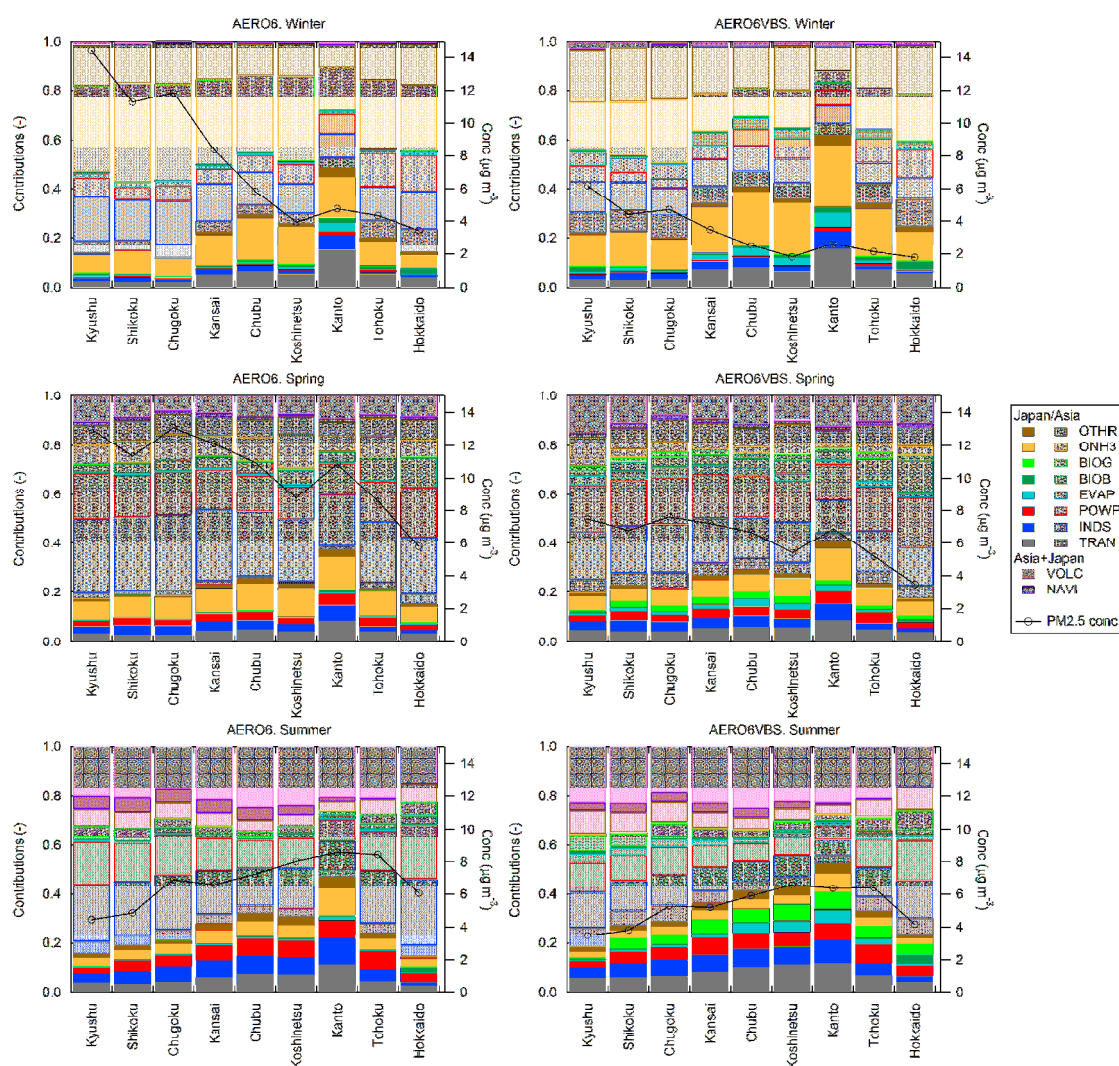
図(1)-8. 観測期間(冬季は2012年1月9~20日(左)、春季は5月6~12日(中央)、夏季は7月24日~8月1日(右))におけるPM_{2.5}成分濃度の観測値とモデル計算値。横軸は観測地点を示す(1:対馬,2:太宰府,3:隠岐,4:松江,5:京丹後,6:東大阪,7:大津,8:立山,9:小杉太閤山,10:新潟巻,11:新潟佐渡関岬,12:札幌,13:利尻)。



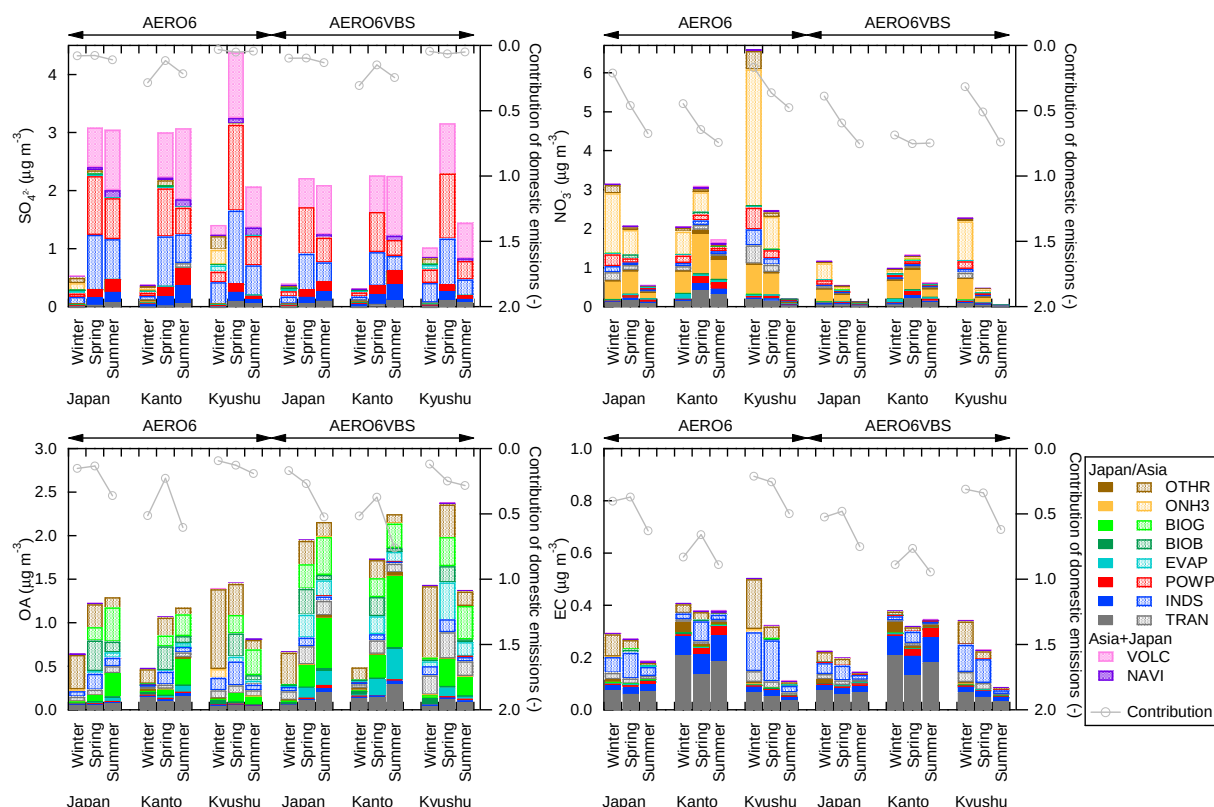
図(1)-9. 1月、5月、7月における日本の陸上での POA, ASOA, BSOA 平均濃度の計算値。



図(1)-10. 1 月、5 月、7 月における AERO6(上)、AERO6VBS-std(中)、AERO6VBS-rev(下)で計算された平均 OA 濃度。



図(1)-11. 冬季(1-2月)、春季(4-5月)、夏季(7-8月)における日本の各地域での PM_{2.5} 濃度に対する発生源寄与と平均 PM_{2.5} 濃度。



図(1)-12. 冬季(1-2月)、春季(4-5月)、夏季(7-8月)における日本全域・関東・九州でのPM_{2.5}成分濃度(SO₄²⁻, NO₃⁻, OA, EC)に対する発生源寄与。

(2) 凝縮性ダストを考慮した排出インベントリに基づくOA濃度の再現性評価

3 (2)の方法に基づいて推計したOA排出量を図(1)-13に示した。凝縮性ダストを考慮していないJATOP排出インベントリにおけるOA排出量はPM_{2.5}排出量の2割程度であったのに対して、希釈補正後のOA排出量は5倍ほど増大して、結果としてPM_{2.5}排出量よりも90%ほど増大した。このことは、大規模固定燃焼発生源での排出量測定が高温条件下で実施されていたために従来の排出インベントリがOA排出量を著しく過小評価していたことを示唆するとともに、希釈補正後はPM_{2.5}に対してOAが主要な発生源となることを意味する。

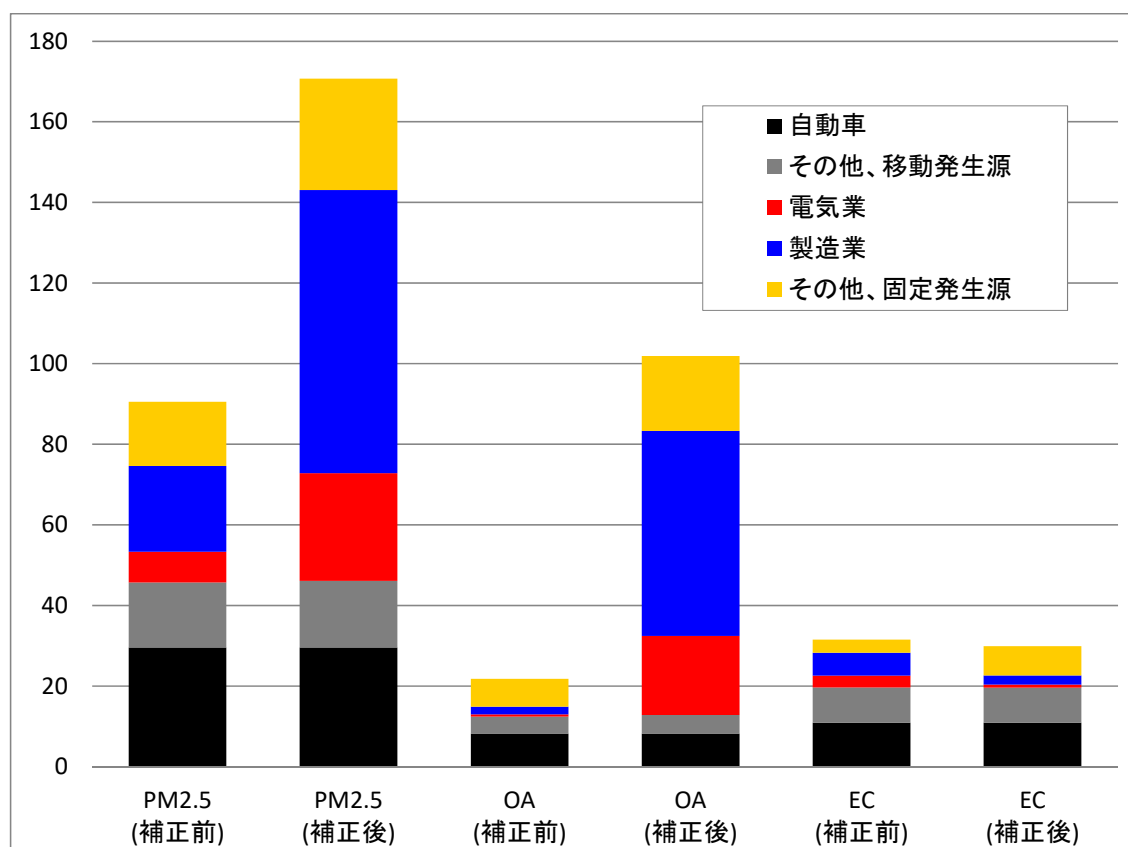
今回の排出量推計においては様々な不確実性要因があるが、ここではそのうちの2項目について考察する。第一に、東京都の凝縮性ダスト調査では調査対象の発生源が限られるために、凝縮性ダストを調査した発生源セクターとJATOPの排出インベントリ($E_{PM_{2.5}}$ (希釈前))における発生源セクターが必ずしも一致しない可能性がある。このことは、東京都のデータ($\frac{EOA(\text{希釈後})}{E_{PM_{2.5}}(\text{希釈前})}$)

を用いて希釈補正したOA排出量を推計すると、JATOPの組成分解データと一致しないために不整合が生じる可能性があることを意味する。この不一致に起因する不確実性を評価するために、不揮発性であるEC排出量をOAと同様の方法で希釈補正して、その前後の排出量を比較した。不揮発性のECは各データにおけるセクターの齟齬などがなければ希釈補正の前後で排出量推計値は変化しないと考えられる。この比較の結果、補正前後でのEC排出総量の差分は5%以内であったことから、本推計による誤差は全体としては大きくないことが示唆された(図(1)-13)。

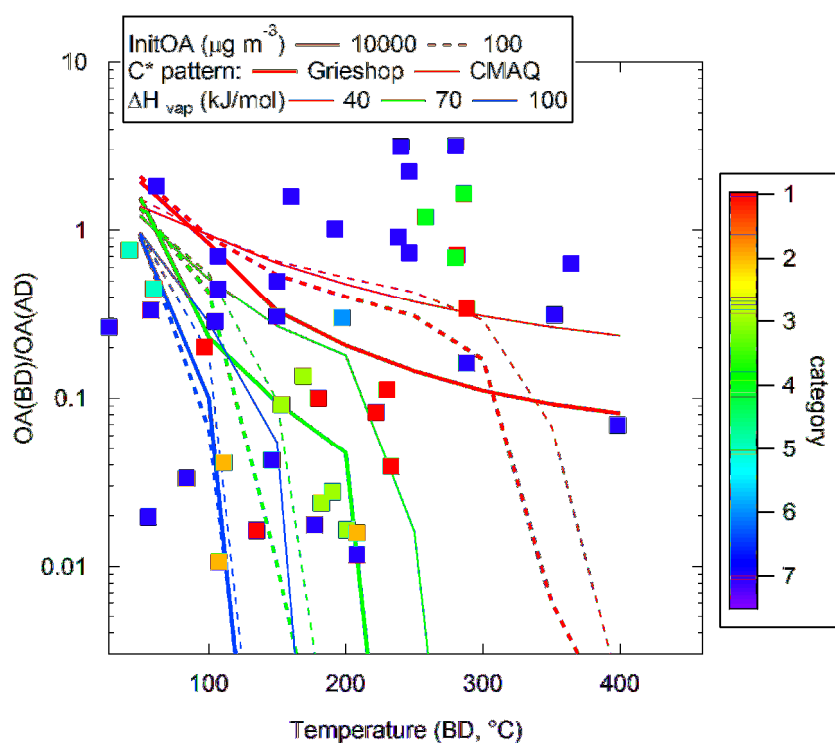
ただ、野焼きの排出量など、PM_{2.5}に対する EC の排出割合が JATOP¹³⁾と東京都調査で異なる発生源では大きな誤差が生じうることに注意が必要である。

第二に、OA の揮発特性のモデル化において、仮定する POA の揮発性分布が大きな不確実性要因である。希釈前後の OA の濃度変化も揮発性分布の影響を強く受けることから、仮定した揮発性分布を基にした推計が、希釈前後の OA 濃度比(OA(BD)/OA(AD))を再現できるか調査した。図(1)-14 には、凝縮性ダスト調査⁹⁻¹²⁾で得られた全データに対して煙道(希釈前)の温度と OA(BD)/OA(AD)の関係を示した。この図から、必ずしも煙道の温度が高い発生源において OA(BD)/OA(AD)が低いわけではないことが分かる。全般に、船舶発生源は煙道温度が 300 度程度と比較的高温であるものの、希釈前後の濃度変化は小さい。それに対して、都市ガス燃料を用いたボイラなどの燃焼発生源では、煙道温度が 100~200 度程度と比較的低温であるものの、希釈前後の濃度変化は大きい。また、廃棄物焼却炉や重油燃料を用いた燃焼発生源はそれらの中間の性質を持つ。OA の揮発性分布(Grieshop ら(2010)と CMAQ)と蒸発エンタルピー($\Delta H_{vap} = 40, 70, 100$ kJ/mol)を仮定して、希釈後の OA 濃度と煙道温度の関数として OA(BD)/OA(AD)を計算した(図(1)-14 の実線と破線)。その結果、同一の入力条件では煙道温度の増大によって OA(BD)/OA(AD)が減少しているが、この変化傾向は揮発性分布や初期 OA 濃度よりも、仮定する ΔH_{vap} に強く依存していた。 ΔH_{vap} が高いと OA の飽和蒸気圧の温度依存性が高いために、希釈前の高温条件下での OA 濃度はより低くなる。OA の ΔH_{vap} に不確実性が大きく(Bilde et al., 2015)、今回の観測データから揮発性分布や ΔH_{vap} を制約することは出来ないが、これらの不確実性の範囲で東京都の発生源調査の結果を再現可能であった。なお、揮発性分布を正確に求めるためには温度変化を伴わない希釈実験が必要であるが、本研究では先行文献の揮発性分布を仮定して計算を進めた。

希釈補正前後の OA 排出量を比較すると(図(1)-13)、補正前の排出インベントリ(JATOP)では、移動発生源と野焼きが主要な OA の発生源であった。それに対して、希釈補正の結果、製造業・発電所・その他(廃棄物焼却)などの大規模固定燃焼発生源の寄与が増大して、主要な発生源と推計された。希釈補正を考慮することで、大規模固定燃焼発生源起源の OA 排出量が 22 倍、OA 排出総量が 5 倍ほど増大している。なお、自動車などの移動発生源については発生源測定の際に希釈をして測定しているために、希釈補正は不要である。



図(1)-13. 日本域における PM_{2.5}, OA, および EC の排出量(Gg/yr)。凝縮性ダストの補正有無の結果をそれぞれ示した。

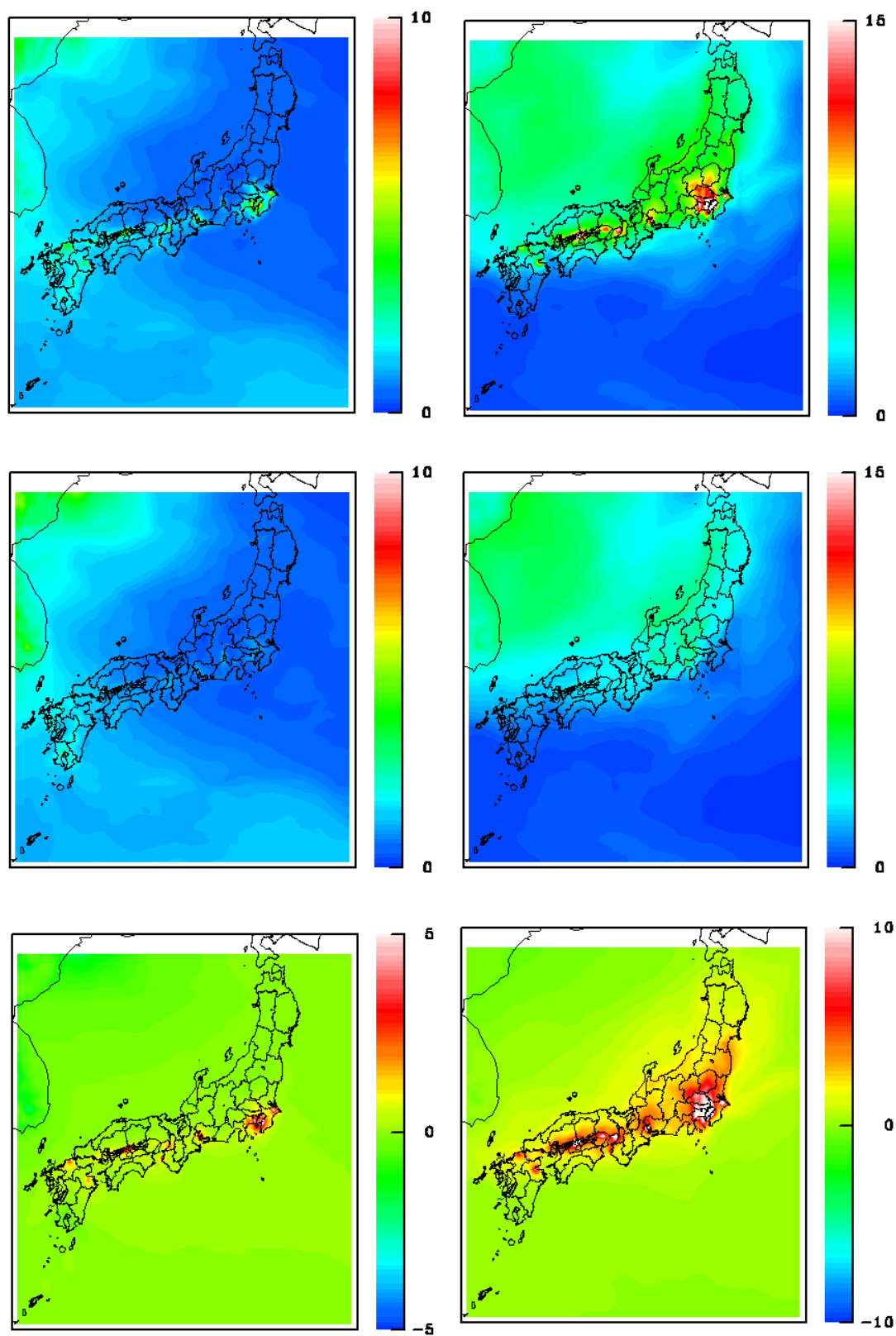


図(1)-14. 東京都調査における煙道(希釈前)の温度と希釈前後の OA 濃度比(OA(BD)/OA(AD))の関

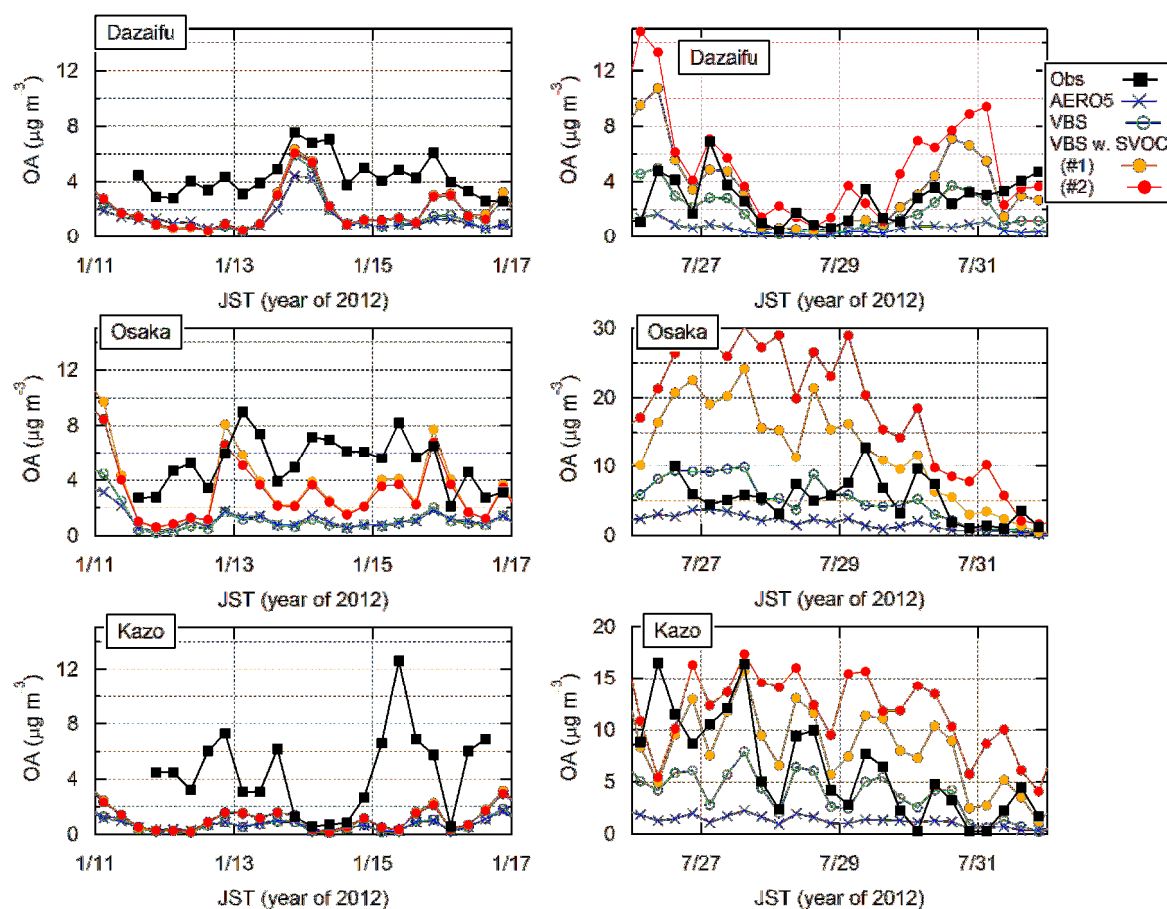
係(OA(AD)は希釈率補正を含む)。数字は各発生源を表しており、色はセクターや燃料種を表す(1, 重油燃焼; 2, ガス燃焼; 3, 廃棄物; 4, 船舶; 5, 野焼き; 6, 廃油ボイラ; 7, その他)。実線及び破線は、OA の揮発性分布と蒸発エンタルピー(ΔH_{vap})を仮定して実施した VBS モデルの計算結果を表す。

希釈後の OA・SVOC を考慮した大気シミュレーション結果を図(1)-15 および図(1)-16 に示した。冬季、夏季ともに、関東・関西などの都市や工業地帯において OA 排出量が顕著に増大しており、OA 濃度に対する国内発生源の寄与が大きく増大したことが分かる。関東地方では OA 濃度は冬季に 2.0~2.2 倍、夏季に 2.1~3.0 倍増大しており、その増大分は主に POA に起因していた(図(1)-17)。凝縮性ダストによる OA 濃度増大の効果は特に夏季に顕著であることから、放出された SVOC が大気中の OH ラジカルによって酸化するエイジング反応の効果が重要であることが推察される。都市の観測データと比較すると、福岡・大阪・加須のいずれの地点においても凝縮性ダストを考慮することで OA 濃度は増大していた。冬季の過小評価傾向は、大阪では大きく改善されたものの、いずれの地点においても過小評価の問題は残されている。一方で、SOA の寄与が大きい夏季においては、凝縮性ダストの効果を考慮することで実測値を過大に推計することとなった。現在の VBS モデルは SVOC のエイジング過程の取り扱いに大きな不確実性が存在するため、今回のシミュレーション結果にも大きな不確実性が含まれる。この点は、モデルにおけるエイジング過程の精緻化を進めるとともに、4 (1) にも記載した通り、POA, ASOA, BSOA の寄与濃度などを、レセプターモデルなどを基に検証することで、より精緻なモデル改良が可能となる。

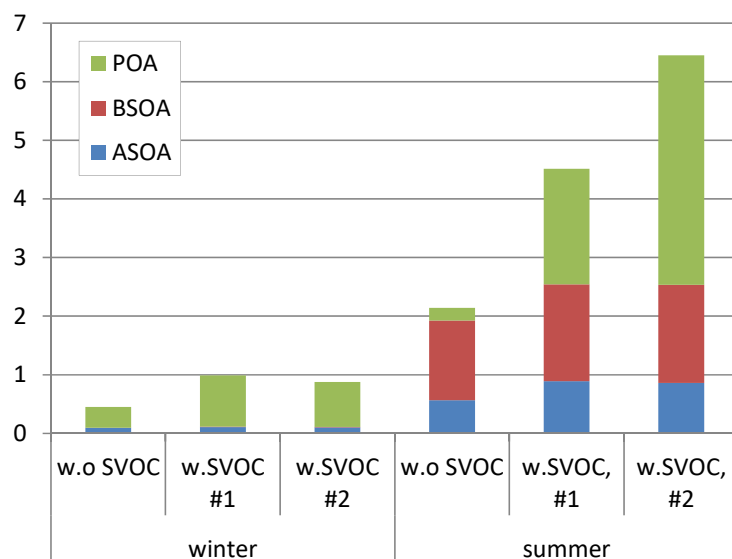
このように、様々な不確実性要因が含まれるものの、凝縮性ダストが OA 濃度に及ぼす影響は大きく、PM_{2.5} の発生源寄与推計結果にも大きな影響を持つことから、今後さらに大規模燃焼発生源の寄与をより詳細に評価する必要がある。



図(1)-15. 2012年冬季(左)と夏季(右)における凝縮性ダスト補正有(上)、補正無(中)のOA濃度分布と、補正有無の差分(補正有－補正無、下)。



図(1)-16. 冬季(左)および夏季(右)における OA 濃度の観測値とモデル計算値。VBS モデルの計算結果は橙(Grieshop の f_i)と赤(CMAQ の f_i)で示した。



図(1)-17. 冬季(左)および夏季(右)の関東地方における VBS モデル(左から凝縮性ダストを未考慮、Grieshop の f_i を基に推計した凝縮性ダストを考慮、CMAQ の f_i を基に推計した凝縮性ダストを考慮)で計算された平均 OA 濃度。

(3) 室内実験データに基づく SOA の揮発特性の評価と、OA モデルの改良

チャンバー実験結果をモデル計算値と比較するにあたり、チャンバー壁面への物質沈着の影響を補正する必要がある。粒子の壁面沈着の補正においては、数濃度の減衰率を用いると粒子濃度が高い場合に減衰速度を過大評価することが示された²¹⁾。そこで、本研究では体積濃度を基にした補正を実施した。その際、 α ピネン酸化後の粒子体積濃度の減少率を基に補正係数(0.128 hr⁻¹)を決定した。なお、1,3,5-TMB の酸化実験では実験中に 1,3,5-TMB が全て消費されずに SOA 生成が続いており、壁面沈着による粒子体積濃度の減少率を求めることが出来なかったため、 α ピネン実験の平均的な粒子沈着速度を基に壁沈着補正を実施した。

近年、SVOC を含むガスの壁面沈着も SOA 生成に影響を及ぼしているとの報告もある²²⁾。ただ、SVOC は濃度の実測値や沈着速度の情報が不足しているため、補正にも大きな不確実性が含まれる。Hildebrandt ら²³⁾は、SVOC が壁沈着をしない場合(Case 1)、及び SVOC が壁に沈着した粒子とガス粒子平衡にある場合(Case 2)の対照的な例を仮定して、SVOC の壁面沈着の効果を下式で補正した。

$$\text{Case 1: } C_{OA}(t) = C_{OA}^{sus}(t) + \int_0^t k_w(t) C_{OA}^{sus}(t) dt$$

$$\text{Case 2: } C_{OA}(t) = \frac{C_{OA}^{sus}(t)}{C_{seed}^{sus}(t)} C_{seed}^{sus}(t = 0)$$

今回の推計結果からは、Case 1 と Case 2 の差異が 10%程度であったこと、Case 2 は極端な例と考えられることから、Case 1 での補正結果を基にモデル出力結果を評価した。

第一に、実測された SOA 生成収率曲線(図(1)-18)を基に、 α ピネンからの SVOC の生成収率 α_i (量論係数)を導出した。この α_i は CMAQ など CTM にも利用されているパラメータで、これまで多くの実験がなされているが、同程度の初期濃度条件の実験でもチャンバーごとに値が大きく異なるため、今回の実験条件に対して求める必要がある。ここでは、実測された収率 Y と有機粒子濃度 C_{OA} を制約条件として、下式を満たす α_i をフィッティングにより求めた。

$$Y = \sum y_i = \sum \frac{\alpha_i}{1 + C_i^*/C_{OA}}$$

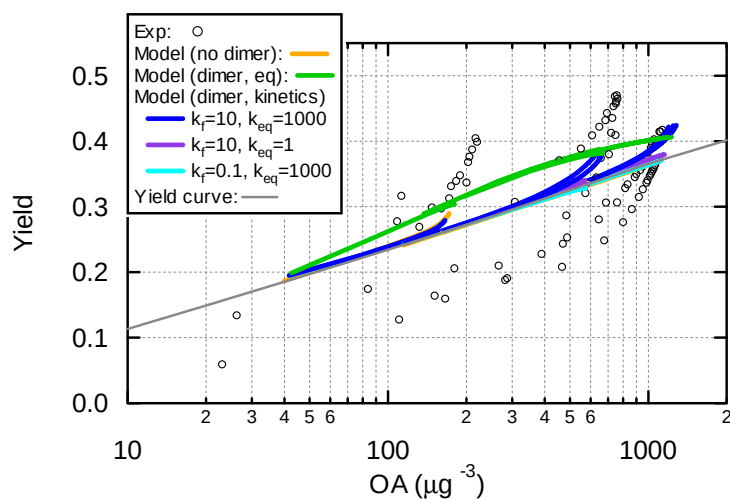
なお、生成される成分としては $C_i^* = 1 \mu\text{g m}^{-3}$, $10 \mu\text{g m}^{-3}$, $100 \mu\text{g m}^{-3}$, $1000 \mu\text{g m}^{-3}$ の 4 成分を仮定した。ここで、実際には $C_i^* < 1 \mu\text{g m}^{-3}$ の低揮発性成分も生成されうるが、収率曲線からのフィッティングでは、それら低揮発性成分の α_i を制約できないため、その推計は困難であることに注意が必要である。今回の実験条件において α ピネン起源 SOA の α_i は($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$) = (0.032, 0.145, 0.107, 0.185)であった。これらの値を基にモデル計算を実施した。

次に、成分測定を基に推計した SOA 生成開始 2 時間後の揮発性分布(サブテーマ 2、図(2)-18)を基にモデル計算結果を検証した(図(1)-19)。実測では半揮発性成分として $C^* = 10^2 \mu\text{g m}^{-3}$ 、低揮発性成分として $C^* = 10^{-6} \mu\text{g m}^{-3}$ のピークが見られていた。オリゴマーを考慮していないモデルでは当然低揮発性成分を考慮していないのでシングルピークとなるが、オリゴマーを考慮することでモデルはダブルピークの実測傾向を再現していた。モデルで見られた半揮発性側のピークは $C_i^* = 10^1 \mu\text{g m}^{-3}$ に現れており、実測されたピーク位置とずれていたが、組成分析結果からの C^* 分布推計やモデルの SVOC 生成収率の不確実性の範囲と考えられる。観測された低揮発性成分($C_i^* \leq 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$)の割合は 40%であった。モデルの設定パラメータに対する感度実験(図(1)-20)から、この割合を再現するにあたっては k_f が 10 hr⁻¹ 程度、 K_{eq} (= k_f/k_r) が 100~1000 程度とともに高い数字を支

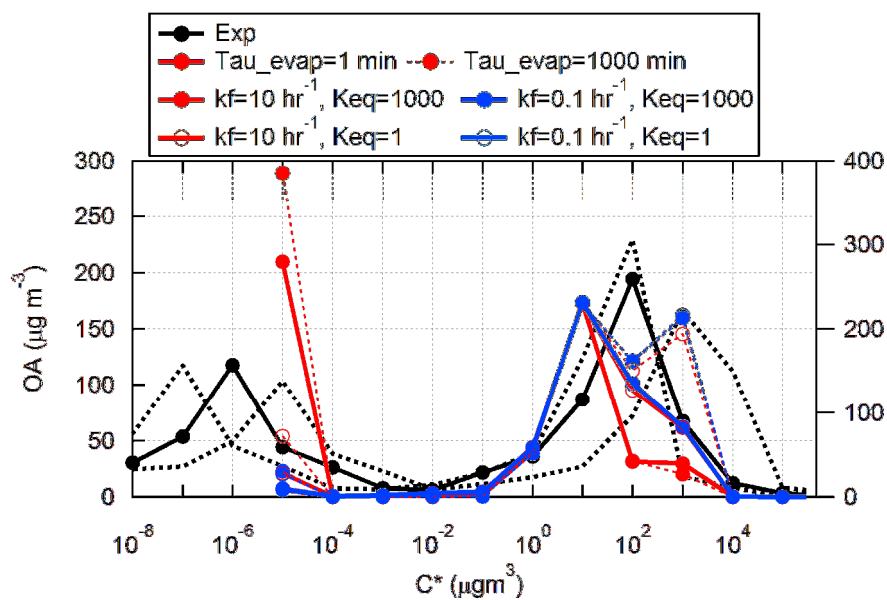
持していた。なお、蒸発時定数(T_{evap})に対する感度は小さかった。この結果から、低揮発性成分の割合を再現するにあたってはオリゴマーの速い生成と遅い分解を考慮する必要があることが分かる。

希釈実験では、SOA 生成チャンバー中の空気を 75 倍希釈して外部チャンバーに導入したところ、希釈率補正した OA 濃度は希釈前と比べて 20%ほど減少しているが、平衡モデルで予測されるほど(80%)には下がらず、また濃度減衰も緩やかで数時間かけて減少していた(図(1)-21)。ダイマー生成を考慮したモデルでは、 k_f と K_{eq} が高い値を示す場合に OA が緩やかに揮発する実測された傾向を再現していたが、 k_f あるいは K_{eq} のいずれかが低い場合にはこの傾向を再現しなかった。この結果は、成分測定に基づく感度実験結果と整合的であった。一方で、粒子内拡散に基づく蒸発が速い場合(T_{evap} が低い場合)には、最大でダイマーの割合が 40%程度であることも反映して、希釈後に濃度が 20%しか減衰しない結果を定量的には再現できなかった。一方、 T_{evap} を長くすることで、この OA 濃度の減衰率を再現可能となった。感度実験の結果から(図(1)-22)、希釈に伴う OA 濃度の減衰率を再現するためには、 k_f と K_{eq} が高い値を示すことに加えて、 T_{evap} を長くする必要があることが明らかとなった。Shiraiwa ら²⁴⁾によると、SOA の揮発速度が 100~1000 時間となるのは、粒子内のバルク拡散係数が $10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度の半固体の場合である。現状、エアロゾルの相状態やバルク拡散係数に関する基礎的な情報は非常に限られているが、今回の実験は乾燥条件で実施されており、湿潤条件と比較して粒子内のバルク拡散係数は小さいと考えられる²⁵⁾。サブテーマ 2 で、乾燥条件では湿潤条件と比較して希釈に伴う蒸発速度が顕著に遅いことが示されており(図(2)-14)、定性的には粒子内拡散が遅いことと整合的である。

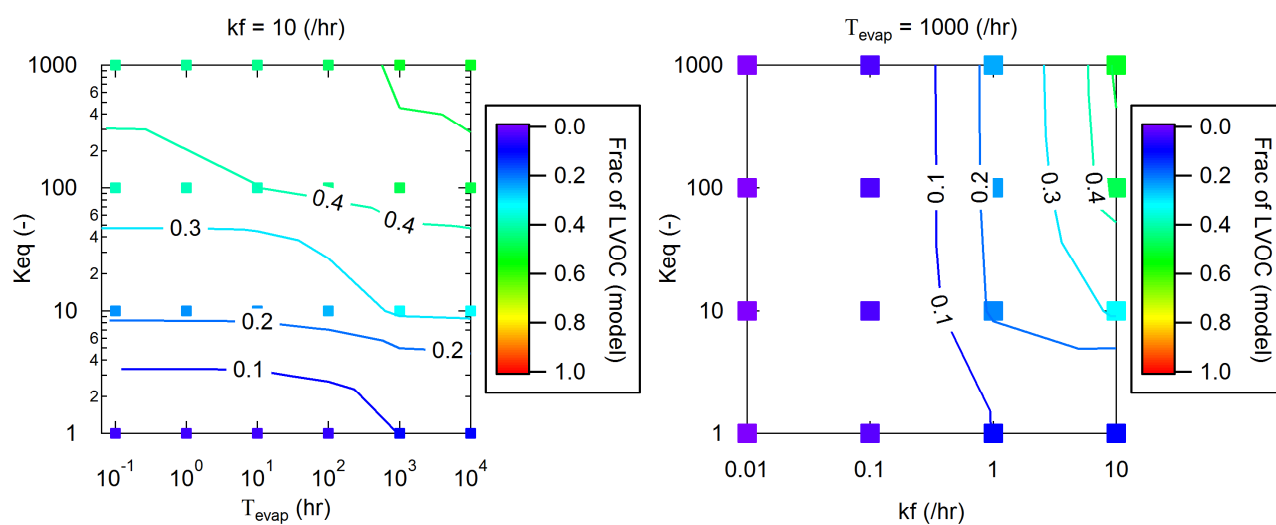
サーモデニューダーを用いた加熱実験については、OA の揮発特性を評価する手法として広く用いられているが²⁶⁾、一方で蒸発エンタルピー(ΔH_{vap})とダイマーの活性化エネルギー(E_a)が大きな不確実性の要因として加わる。 ΔH_{vap} は飽和蒸気圧の温度依存性($C^*(T) = C^*(T_{STD}) \exp\left(\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_{STD}} - \frac{1}{T}\right)\right)$)、 E_a はダイマーの分解速度の温度依存性($k_r = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$)を決定づける要素である。 E_a が低いと、高温時にダイマーの分解が遅くなるために OA の揮発も遅くなる。また、 ΔH_{vap} が低いと、加熱に伴う蒸気圧増加が抑えられるために OA の揮発が遅くなる。そのため、実測データ(図(2)-11 など)に対してパラメータが多く、実測を再現するパラメータの決定が困難である(図(1)-23)。温度依存性に関するパラメータへの感度実験(図(1)-24)からも、 E_a と ΔH_{vap} の不確実性の範囲で、加熱に伴う OA 濃度の減衰率を再現できる様々な解が存在するため、加熱実験からオリゴマーや粒子内拡散に伴う OA の揮発特性に関する情報を得るのは困難である。ここまでの組成分析と希釈実験との比較解析から、オリゴマー生成は速い時定数($k_f \sim 10$)でほぼ不可逆的に起こることが示された。この結果を基に、オリゴマー生成を考慮して AERO6VBS モデルを計算した(図(1)-25)。その結果、夏季にはオリゴマーを考慮することで OA 濃度が 14%ほど増大した。今後、粒子内拡散の影響を合わせて評価するとともに、遅い揮発が SOA の越境輸送に及ぼす影響を評価する必要がある。



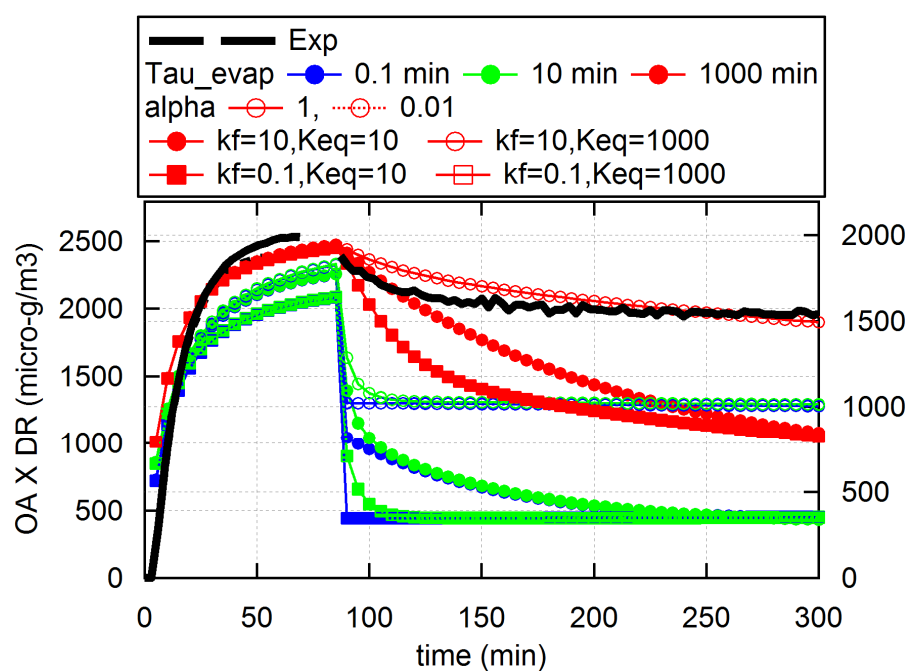
図(1)-18. α ピネン酸化実験に基づく SOA 生成収率と OA 濃度との関係。



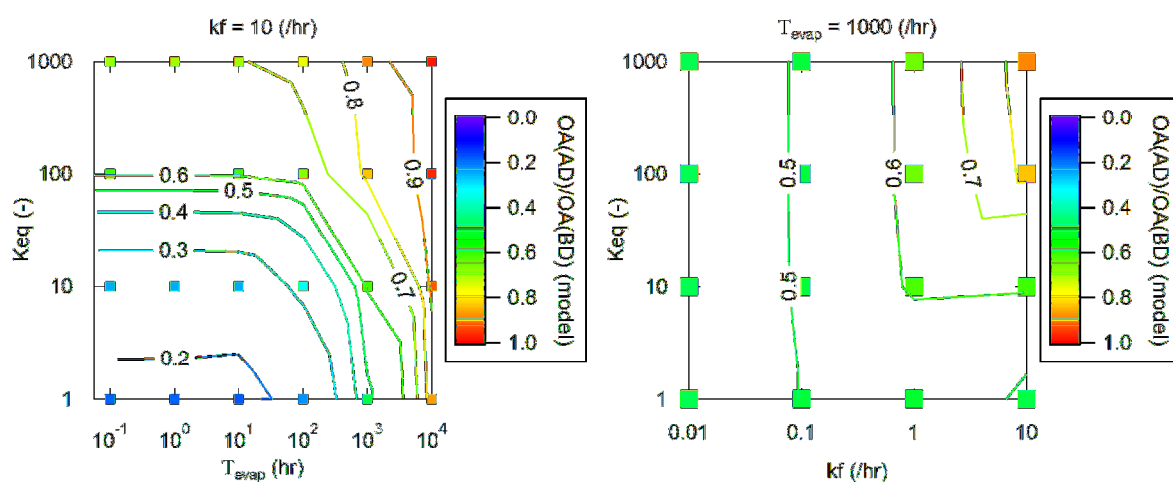
図(1)-19. α ピネンの酸化実験における OA 濃度揮発性分布の実測値とモデル計算値。モデルで計算されたダイマーは全て $C^* = 10^{-5} \text{ micro g m}^{-3}$ に示した。



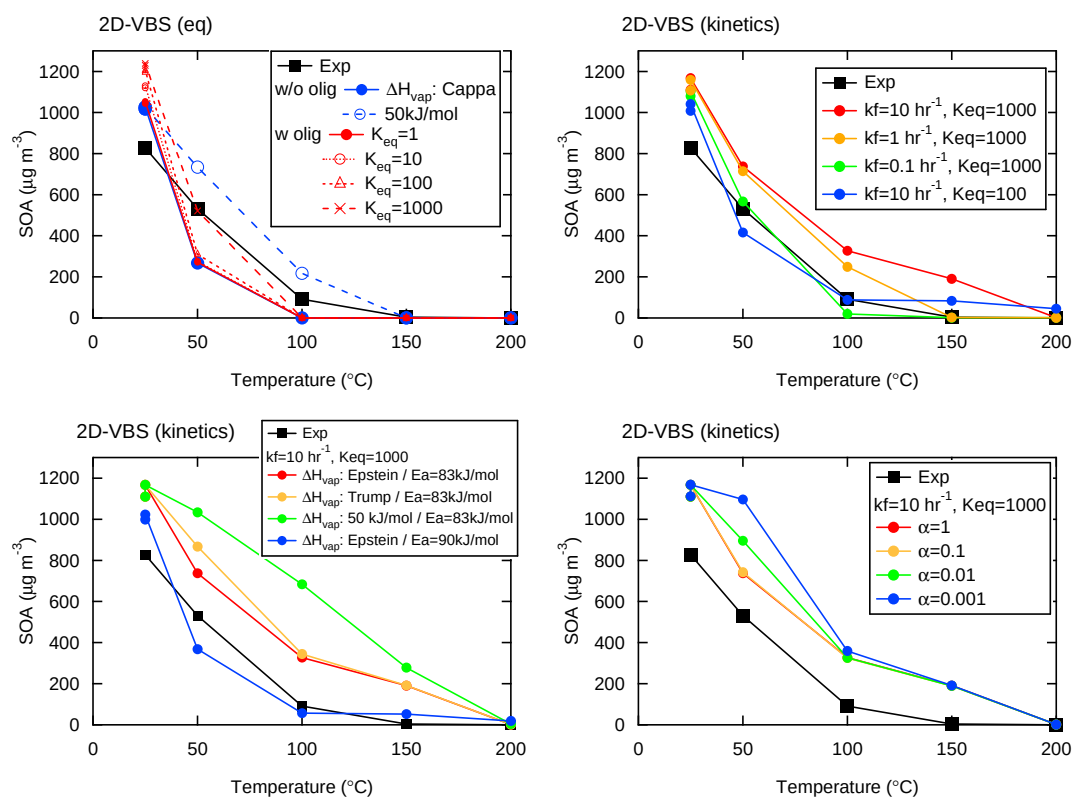
図(1)-20. α ピネンの酸化実験における入力パラメータ(k_f , K_{eq} , T_{evap})と低揮発性成分($C^* \leq 10^{-3} \mu\text{g m}^{-3}$)の割合の関係。実測値は 40%である。



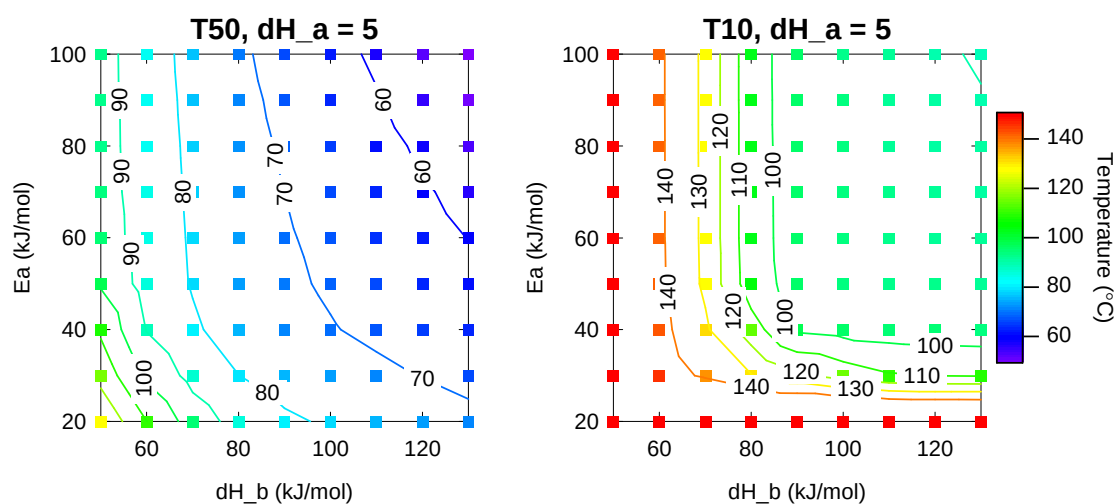
図(1)-21. α ピネン酸化実験における希釈前後の OA 濃度。酸化開始後 90 分に 75 倍希釈したのは、OA 濃度を希釈倍率補正している。



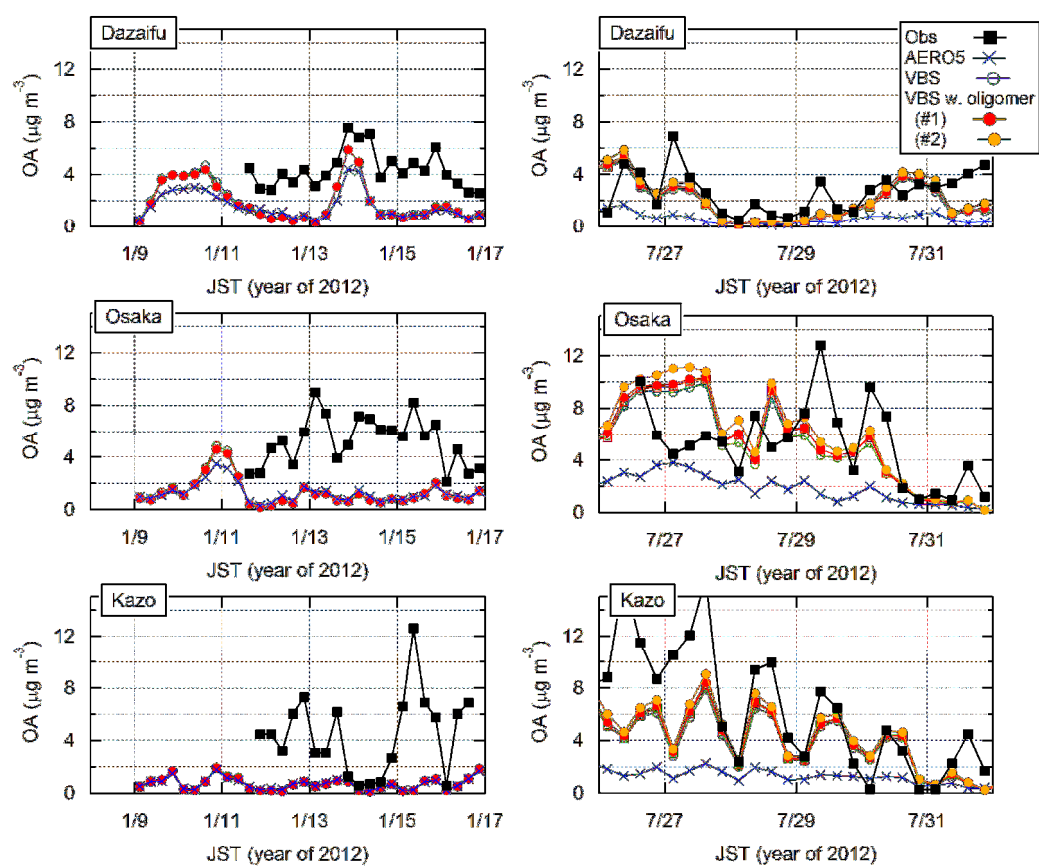
図(1)-22. α ピネンの酸化実験における入力パラメータ(k_f , K_{eq} , T_{evap})と希釈前後(希釈直前と希釈 2 時間後)の OA 濃度比の関係。実測値は 0.8 である。



図(1)-23. α ピネンの酸化実験(#140912)における加熱実験結果とモデル計算値。



図(1)-24. α ピネンの酸化実験(#140912)において OA 濃度が室温時と比べて 50%(左)および 10%(右)に減少した温度の計算値。実測値はそれぞれ 63.2°C と 104.3°C。



図(1)-25. ダイマー生成を考慮した場合の OA 濃度の変化。赤(#1)は $k_f = 1 \text{ hr}^{-1}$ 、橙(#2)は $k_f = 10 \text{ hr}^{-1}$ のケースを示す)

5. 本研究開発により得られた成果

(1) 科学的意義

VBS モデルを導入するとともに、日本全国の同時観測データと比較することで、SVOC エイジング過程の導入に伴い OA 濃度再現性が顕著に向上することを明らかとした。特に、人為起源・生物起源の寄与が大きくなることで、SOA の前駆体である VOC の $PM_{2.5}$ に対する発生源寄与が増大することが明らかとなった。また、大規模固定燃焼発生源からの凝縮性ダストを考慮した OA 排出量データをわが国で初めて構築するとともに、その排出量データを用いて VBS モデルによる大気シミュレーションを実施した。その結果、凝縮性ダストが大気中の OA に対して重要な寄与を持つこと、今後の発生源測定においては、希釈後の $PM_{2.5}$ ・OA を測定することが不可欠であることを示した。合わせて、チャンバーで生成した α ピネン起源 SOA の組成分析や希釈実験の結果と比較することで、オリゴマー生成が速く不可逆的に起こること、およびバルク拡散係数が低い可能性を示唆した。SOA の基礎的な物理化学特性に関する情報を得るとともに、今後 $PM_{2.5}$ の長距離輸送を正確にモデリングするうえで必要な SOA モデルの改良項目を示した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省が主催する微小粒子状物質($PM_{2.5}$)発生源寄与割合推計に関する検討会において、 $PM_{2.5}$ の発生源寄与を推計するにあたり、本推進費研究において修正された VBS モデルが活用されるとともに、本推進費研究で実施した $PM_{2.5}$ 濃度のモデル再現性評価結果が参考情報として活用された。

<行政が活用することが見込まれる成果>

SVOC エイジング過程に伴う SOA 濃度再現性向上、凝縮性ダストの考慮に伴う POA 濃度再現性向上、SOA の揮発特性の解明に伴う蒸発速度の再現性向上により、OA の数値シミュレーション精度を上げ、信頼性の高い $PM_{2.5}$ 発生源解析が可能となった。今後の $PM_{2.5}$ 対策や予測に役立つことが期待できる。また、凝縮性ダストが $PM_{2.5}$ に対して重要な寄与を持つことを示したシミュレーション結果は、今後の行政による発生源調査の手法検討に必要な情報を提供するものである。

6. 国際共同研究等の状況

コロラド州立大学との共同研究「Application of the Statistical Oxidation Model to Study the Chemistry and Thermodynamics of Secondary Organic Aerosol」(代表：森野悠)、カウンターパート Shantanu Jathar assistant professor、コロラド州立大学、我々のチャンバー実験結果を基にコロラド州立大学などで開発している Statistical Oxidation Model にオリゴマー生成過程や粒子内拡散過程などを導入するなどして、モデル改良と SOA の物理化学特性理解に取り組んだ。

7. 研究成果の発表状況 (※別添.報告書作成要領参照)

(1) 誌上発表

- 1) Y. Morino, K. Tanabe, K. Sato, and T. Ohara: Journal of Geophysical Research, 119, 13489–13505

(2014), "Secondary organic aerosol model intercomparison based on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo".

2) Y. Morino, T. Nagashima, S. Sugata, K. Sato, K. Tanabe, T. Noguchi, A. Takami, H. Tanimoto, T. Ohara: Aerosol and Air Quality Research, 15, 2009-2023 (2015) "Verification of Chemical Transport Models for PM_{2.5} Chemical Composition Using Simultaneous Measurement Data over Japan"

3) Y. Morino, T. Ohara, J. Xu, S. Hasegawa, B. Zhao, A. Fushimi, K. Tanabe, M. Kondo, M. Uchida, K. Yamaji, L. Yang, S. Song, W. Dong, Y. Wu, S. Wang, J. Hao: Atmospheric Environment, 122, 349-356 (2015)

"Diurnal variations of fossil and nonfossil carbonaceous aerosols in Beijing"

(2) 口頭発表 (学会等)

1) 森野悠、大原利眞、黒川純一、栗林正俊、鶴野伊津志、原宏: 第 55 回大気環境学 会, 松山 (2014)
「シミュレーションモデルを用いた窒素・硫黄沈着の経年変動解析」

2) 森野悠、永島達也、菅田誠治、高見昭憲、谷本浩志、大原利眞: 第 55 回大気環境 学会, 松山 (2014)

化学輸送モデルによる PM_{2.5} 成分濃度の再現性と時空間分解能の関係

3) Y. Morino, K. Tanabe, K. Sato, and T. Ohara: 13th IGAC Science Conference on Atmospheric Chemistry, Natal, Brazil (2014) "Intercomparison of secondary organic aerosol models based on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo"

4) Y. Morino, K. Ueda, A. Takami, T. Nagashima: 9th International Conference on Acid Deposition, Rochester, USA, 2015 "Sensitivities of simulated PM_{2.5} health effects and source contributions to aerosol models"

5) Y. Morino, K. Sato, K. Tanabe, S. Inomata, Y. Fujitani: The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Kobe, Japan, 2015 "Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models"

6) Y. Morino, K. Ueda, A. Takami, T. Nagashima, T. Noguchi: 14th CMAS conference, Chapel Hill, USA, 2015

"Sensitivities of simulated PM_{2.5} health effects and source contributions to aerosol modules – Comparison between AERO6 and AERO6-VBS.

7) Y. Morino, K. Sato, K. Tanabe, S. Inomata, Y. Fujitani: JSPS-DFG Workshop on Aerosols "Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health", Mainz, Germany, 2015 "Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models"

8) Y. Morino, K. Sato, K. Tanabe, S. Inomata, Y. Fujitani: International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, Beijing, China, 2015 "Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models"

9) 森野悠: NIES-JAMA 共同 大気環境・健康影響コンファレンス (2015) 「大気モデルによる PM_{2.5} の再現性評価と計算精度向上に向けた取り組み」

10) 森野悠: アジア域の化学輸送モデルの現状と今後の展開に関する研究集会 (2015) 「有機エア

ロゾルの揮発特性と発生源推計のモデリング」

11) 森野悠, 佐藤圭, 田邊潔, 猪俣敏, 藤谷雄二: 第 56 回大気環境学会年会 (2015)「有機エアロゾルモデルにおけるオリゴマー導入の検討」

12) Y. Morino, T. Nagashima, S. Sugata, K. Sato, K. Tanabe, A. Takami, H. Tanimoto, and T. Ohara: the 14th Annual CMAS Conference, Chapel Hill, United States (2014) "Comprehensive model evaluation of PM_{2.5} species over Japan: comparison among AERO5, AERO6, and AERO6-VBS modules"

13) 森野悠: アジア域の化学輸送モデルの現状と今後の展開に関する研究集会 (2016)「有機エアロゾルの揮発特性のモデリング」

14) 森野悠, 上田佳代, 高見昭憲, 永島達也, 野口宰良, 大原利眞: 第 57 回大気環境学会年会 (2016)「PM_{2.5} の発生源寄与評価・健康影響評価における有機エアロゾルモデルへの感度解析」

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

1) 麗澤高等学校における講義「PM_{2.5}による越境大気汚染」(平成26年9月27日、聴講者約160名、平成27年10月16日、聴講者約100名)

2) 茗溪高等学校「科学講演会」における講義「大気シミュレーション」(平成26年6月27日、聴講者約40名×2コマ)

3) NIES-JAMA共同 大気環境・健康影響コンファレンスにおける一般聴衆向け講演「大気モデルによるPM_{2.5}の再現性評価と計算精度向上に向けた取り組み」(平成27年6月11日、聴講者約100名)

4) 国立環境研究所夏の大公開 (平成26年7月19日)、PM_{2.5}に関する展示における成果紹介・見学対応、参加者約100名)

5) 国立環境研究所夏の大公開 (平成27年7月18日)、PM_{2.5}に関する展示における成果紹介・見学対応、参加者約100名)

6) 国立環境研究所夏の大公開 (平成28年7月23日)、PM_{2.5}に関する展示における成果紹介・見学対応、参加者約100名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

1) Y. Morino, K. Tanabe, K. Sato, and T. Ohara (2014), Secondary organic aerosol model intercomparison based on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo, Journal of Geophysical Research, 119, 13489–13505.

2) 東京都微小粒子状物質検討会(2011), 東京都微小粒子状物質検討会報告書.

- 3) Robinson, A. L., N. M. Donahue, M. K. Shrivastava, E. A. Weitkamp, A. M. Sage, A. P. Grieshop, T. E. Lane, J. R. Pierce, and S. N. Pandis (2007), Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, 315(5816), 1259-1262.
- 4) Cappa, C. D. and Jimenez, J. L. (2010) Quantitative estimates of the volatility of ambient organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5409-5424.
- 5) Donahue, N. M., et al. (2012), Aging of biogenic secondary organic aerosol via gas-phase OH radical reactions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 109(34), 13503-13508, doi:DOI 10.1073/pnas.1115186109.
- 6) Trump, E. R. and N. M. Donahue (2014). "Oligomer formation within secondary organic aerosols: equilibrium and dynamic considerations." *Atmospheric Chemistry and Physics* 14(7): 3691-3701.
- 7) Kolesar, K. R., C. Chen, D. Johnson, and C. D. Cappa (2015), The influences of mass loading and rapid dilution of secondary organic aerosol on particle volatility, *Atmos. Chem. Phys.*, 15(16), 9327-9343, doi:10.5194/acp-15-9327-2015.
- 8) Ikeda, K., K. Yamaji, Y. Kanaya, F. Taketani, X. L. Pan, Y. Komazaki, J. Kurokawa, and T. Ohara (2015), Source region attribution of PM_{2.5} mass concentrations over Japan, *Geochem. J.*, 49(2), 185-194.
- 9) 東京都環境局「発生源からの微小粒子状物質等の採取及び成分分析調査委託 報告書」, 2009
- 10) 東京都環境局「発生源からの微小粒子状物質等の採取及び成分分析調査委託 報告書」, 2010
- 11) 東京都環境局「発生源の排ガス処理装置等からの微小粒子状物質等の採取及び成分分析調査委託 報告書」, 2011
- 12) 東京都環境局大気中微小粒子状物質検討会（平成20年度～平成23年度）発生源プロファイルデータ http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/air_pollution/PM2.5/index.html (2017.4.30現在)
- 13) JATOP (Japan Auto-Oil Program). *Emission estimates from sources other than motor vehicles*; JPEC-2011AQ-02-07, Tokyo, Japan, 2012.
- 14) Grieshop, A. P., J. M. Logue, N. M. Donahue, and A. L. Robinson (2009), Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(4), 1263-1277.
- 15) Y. Morino, T. Nagashima, S. Sugata, K. Sato, K. Tanabe, T. Noguchi, A. Takami, H. Tanimoto, T. Ohara (2015) Verification of Chemical Transport Models for PM_{2.5} Chemical Composition Using Simultaneous Measurement Data over Japan, *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 2009-2023.
- 16) Vaden, T. D., D. Imre, J. Beranek, M. Shrivastava, and A. Zelenyuk (2011), Evaporation kinetics and phase of laboratory and ambient secondary organic aerosol, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 108(6), 2190-2195.
- 17) Carter, W. P. L. (2000), Documentation of the SAPRC-99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity Assessment.
- 18) Donahue, N. M., S. A. Epstein, S. N. Pandis, and A. L. Robinson (2011), A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(7), 3303-3318.
- 19) Shimadera, H., Hayami, H., Chatani, S., Morino, Y., Mori, Y., Morikawa, T., Yamaji, K., and Ohara, T. (2014) Sensitivity analyses of factors influencing CMAQ performance for fine particulate nitrate. *J. Air Waste Manage.* 64: 374-387.

- 20) Neuman, J.A., Parrish, D.D., Ryerson, T.B., Brock, C.A., Wiedinmyer, C., and Frost, G.J., Holloway, J.S., Fehsenfeld, F.C. (2004) Nitric acid loss rates measured in power plant plumes. *J. Geophys. Res. Atmos.* 109.
- 21) Nah, T., R. C. McVay, J. R. Pierce, J. H. Seinfeld, and N. L. Ng (2017), Constraining uncertainties in particle-wall deposition correction during SOA formation in chamber experiments, *Atmos. Chem. Phys.*, 17(3), 2297-2310.
- 22) Zhang, X., C. D. Cappa, S. H. Jathar, R. C. Mcvay, J. J. Ensberg, M. J. Kleeman, and J. H. Seinfeld (2014), Influence of vapor wall loss in laboratory chambers on yields of secondary organic aerosol, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 111(16), 5802-5807.
- 23) Hildebrandt, L., N. M. Donahue, and S. N. Pandis (2009), High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(9), 2973-2986.
- 24) Shiraiwa, M., and J. H. Seinfeld (2012), Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L24801.
- 25) Yli-Juuti, T., et al. (2017), Factors controlling the evaporation of secondary organic aerosol from alpha-pinene ozonolysis, *Geophys. Res. Lett.*, 44(5), 2562-2570.
- 26) Huffman, J. A., et al. (2009), Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(18), 7161-7182.

(2) 有機エアロゾルの揮発特性および化学性状に関する実験的研究

国立研究開発法人国立環境研究所

地域環境研究センター	広域大気環境研究室	佐藤 圭・近藤 美則
環境リスク・健康研究センター	統合化研究リスク研究室	藤谷 雄二
環境計測研究センター		田邊 潔
環境計測研究センター	反応化学計測研究室	猪俣 敏・伏見 暁洋

<研究協力者>

国立研究開発法人国立環境研究所

地域環境研究センター	高見 昭憲
------------	-------

平成26～28年度累計予算額：77,585千円（うち平成28年度：24,362千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

揮発性基底関数（VBS）モデルでは、二次有機エアロゾルの化学的エイジングを考慮することによって有機エアロゾルの予測精度が改善されたが、まだ有機エアロゾル濃度を過小評価する場合がある。現行のVBSモデルをさらに改良するため、本研究ではスモッグチャンバーを用いて生成した植物起源および人為起源の二次有機エアロゾルの揮発特性を、加熱測定、希釈測定、および組成分析によって評価した。植物起源および人為起源のSOAとして、それぞれ α -ピネンのオゾン分解および1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化によって生成した二次有機エアロゾルを用いた。本研究の実験結果は、 $10^0 - 10^3 \mu\text{g m}^{-3}$ の飽和濃度を持つ半揮発性化合物が生成物質量の73–75%を占めること示唆していた。二次有機エアロゾル前駆体による違いは見られなかった。これらの結果は、VBSモデルが第一次近似として有効であることを示している。本研究の結果は、残りの25–27%の生成物が $10^0 \mu\text{g m}^{-3}$ よりも低い飽和濃度を持つ低揮発性有機化合物であることを示していた。本研究で同定された低揮発性有機化合物は主に酸化生成物が重合して生成するダイマー類であった。乾燥条件および加湿条件における希釈測定から、二次有機エアロゾルの希釈後濃度が安定するまでに3時間以上の時間がかかることが示された。VBSモデルでは、ガス粒子平衡が瞬時に成り立つと仮定している。野外有機エアロゾルの揮発に同程度の時間がかかるとすれば、VBSモデルでは野外の有機エアロゾル濃度を過小評価する可能性がある。現行のVBSモデルをさらに改良するには、ダイマーのような低揮発性有機物の生成と有機エアロゾルの遅い揮発を考慮する必要がある。

[キーワード]

PM_{2.5}、二次生成有機エアロゾル、揮発特性、光化学的エイジング、不均一反応

1. はじめに

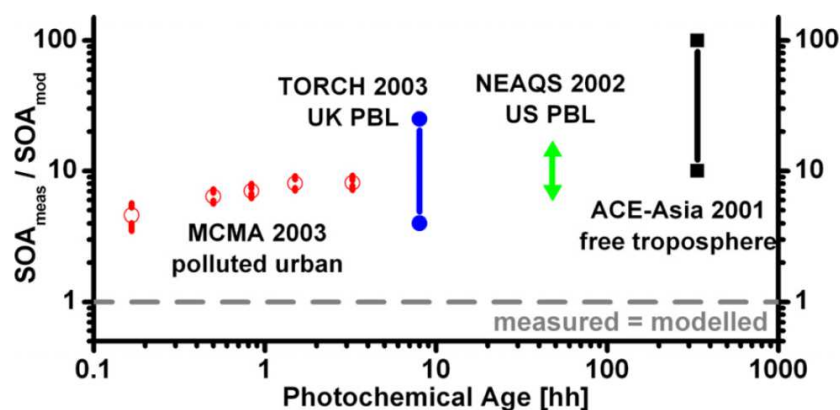
(1) PM_{2.5}モデル改良と有機エアロゾル

有機エアロゾルは、大気中の微小粒子状物質の18～70%を占め、そのうち64～95%を二次生成有機エアロゾル（Secondary Organic Aerosol: SOA）が占める¹⁾。それにも関わらず、古典的なSOA生成モデルの予測精度は低く、モデルは観測されるSOAの濃度を大幅に過小評価することが知られる²⁾。過小評価の度合いを表す指標として観測値／モデル予測値の比を見積もると、その値は都市大気で4～8倍、リモートな地域では10～100倍にも及ぶ（図(2)-1）。有機エアロゾルはPM_{2.5}の主要成分であるにも関わらずその予測精度は低いため、PM_{2.5}を高精度に予測するには、有機エアロゾルの予測精度の高度化が必須である。

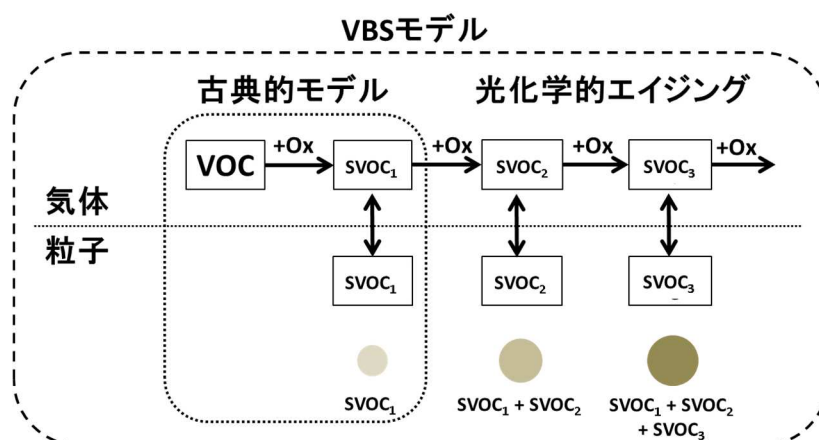
（２）有機エアロゾルモデルーVBSモデルー

古典的な有機エアロゾルモデルでは、揮発性有機物（Volatile Organic Compound: VOC）の酸化によって生成する半揮発性有機物（Semivolatile Organic Compound: SVOC）のガス粒子分配により粒子が生成すると考える（図(2)-2）。しかし、上で述べたように、モデルによる過小評価の度合いは発生から長い時間が経過したリモートな地域で大きくなることから、初期の酸化によって粒子化しなかった気相の生成物がさらに酸化することにより粒子を生成する現象（光化学的エイジング）の考慮が重要と考えられるようになった。

こうして、本研究のサブテーマ1で導入されたVolatility Basis-Set（VBS）モデルが考案された³⁾。VBSモデルでは、古典的なモデルのSOA粒子に加えて、光化学的エイジングにより生成す粒子を考慮することにより、発生源から離れた場所における過小評価の解消を図ろうとしている。



図(2)-1 古典的有機エアロゾルモデルによる観測の過小評価²⁾



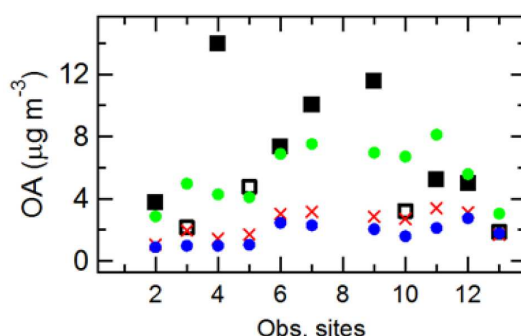
図(2)-2 VBSモデルと光化学的エイジング

(3) VBSモデルによる予測の現状

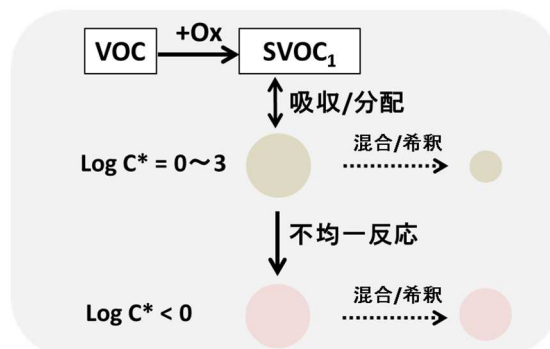
サブテーマ1で、VBSモデルを用いて計算した夏場の有機エアロゾル濃度と先行研究の観測結果を比較した図を図(2)-3に示す⁴⁾。この図については、既にサブテーマ1で説明したところであるが、本サブテーマの背景を理解するために重要なので再度説明を行うことにする。比較に用いた観測は国内13か所で行われ、横軸は観測サイトの番号を表している。図中のシンボル(●)、(■)、および(□)は、それぞれ、光化学的エイジングを考慮して計算された有機エアロゾル濃度、都市部または都市近郊の有機エアロゾル濃度、およびリモート地域の有機エアロゾル濃度を表す。VBSモデルはリモート地域の予測精度が改善されているものの、都市部または都市近郊に関するVBSモデルの計算結果はまだ観測結果を過小評価する場合がある。

(4) 不均一反応の考慮がモデルに及ぼす効果

都市または都市近郊でモデルが過小評価になる理由としては、未知の排出源および未考慮の反応過程が考えられる。未考慮の反応過程としては、不均一反応によるオリゴマーや有機硫酸エステルの生成が考えられる。不均一反応は多相反応とも呼ばれ、ここでは気相、凝縮相およびそれらの界面の間を移動しながら進む反応のことである。VBSモデルでは、都市大気のSOAは光化学的エイジングが進んでおらず、粒子は半揮発性である。発生直後に混合相内で希釈されると粒子の大部分は揮発すると予想される。もし不均一反応により低揮発性有機物(Low-Volatility Organic Compound: LVOC)が生成すると、希釈による粒子の揮発が抑制されるため都市での過小評価を説明できる可能性がある。



図(2)-3 夏季国内13か所の有機エアロゾル濃度 (■：都市／近郊, □：リモート) とVBSモデルの結果 (●) ⁴⁾



図(2)-4 不均一反応の考慮により期待される効果

[Log C*は飽和濃度($\mu\text{g m}^{-3}$)の対数、0~3: SVOC、<0: LVOC]

2. 研究開発目的

(1) 本研究の目的

オリゴマー生成や有機硫酸エステル生成のような不均一反応が起こることは、室内実験の既往研究や⁵⁾⁻⁸⁾、野外観測の既往研究⁹⁾⁻¹²⁾で報告されている。しかし、低揮発性有機物を生成する不均一反応によって粒子全体の揮発性がどの程度低くなり、観測される粒子濃度にどのような影響を及ぼすかは分かっていない。

一方で、VBSモデルでは、不均一反応を無視できると仮定し、SOAの生成収率を粒子の揮発特性と質量濃度の関数で表している。粒子の揮発特性をパラメータとしてこの関数を実験室で生成したSOAの収率曲線（収率を質量濃度の関数として実測した結果）にフィットすることによって、SOA粒子が半揮発性であると結論付けている¹³⁾。

本研究では、実験室で生成したSOA粒子を用い、

- ・VBSモデルで想定するSOAの揮発特性と他の実験手法で測定した揮発特性とを比較し
- ・不均一反応がSOAの揮発特性にどの程度の影響を及ぼすか評価し
- ・評価結果に基づいて現行のVBSモデルをさらに高精度化するための提案を行う

ことを目的とする。

(2) 粒子揮発性測定の背景知識

SOA粒子の揮発特性を測定する手法として、上に述べた収率曲線とVBSモデルの関数を利用した解析方法以外に加熱測定、希釈測定、および組成分析の3種類の方法がある（表(2)-1）。3種類の方法はいずれも生成後のSOAを用いて評価を行うため、収率曲線測定のようにSOAの生成反応に関する仮定を行う必要がない。

1) 加熱測定

加熱測定は、サーモデニューダーを用いてSOA粒子を25～200℃の特定の温度で加熱し、加熱の前後の粒子濃度を比較することにより粒子の揮発特性を評価する方法である。比較的簡便な方法であるためいくつかの既往研究がある¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。VBSモデルで用いられるのは環境温度における粒子の揮発特性であるが、加熱測定で得られるのは高温での揮発特性である。環境温度における揮発特性を推定するには蒸発エンタルピーの情報が必要となる。また、粒子の揮発性だけでなく粒子を構成する分子の熱分解も測定結果に影響を及ぼす。

表(2)-1 粒子揮発特性の測定方法

測定方法	特徴	問題点
収率曲線＋VBS	・豊富なデータ ・VBSに採用	・不均一反応 ・ガス粒子平衡
加熱測定	・簡便	・蒸発エンタルピー ・熱分解
希釈測定	・室温	・相状態 ・混合状態
組成分析＋構造活性相関	・分析化学的アプローチ	・検出感度 ・アーティファクト ・蒸気圧予測精度

2) 希釈測定

希釈測定は、SOA粒子を清浄空気で希釈したときの粒径の減少量を測定し、粒子の揮発特性を評価する方法である。室温での測定が可能なので、蒸発エンタルピーの情報は必要ない。一方で、粒子の揮発性だけでなく粒子の相状態や混合状態も測定結果に影響を及ぼす。希釈測定の既往研究には、収率曲線によるSOA揮発特性の評価結果を支持する研究¹⁷⁾と支持しない研究¹⁸⁾があり、結論が割れている。

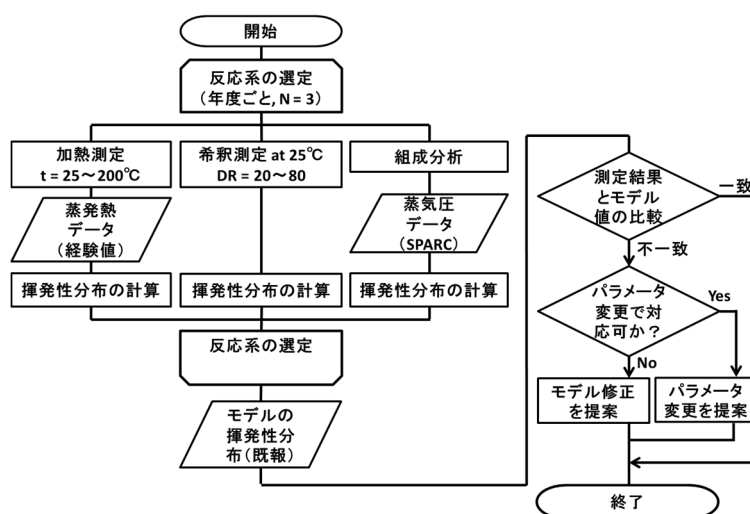
3) 組成分析

SOA粒子の網羅的な組成分析によって粒子の化学組成分布を明らかにし、同定された個々の化合物の蒸気圧を構造活性相間により推定し、化学組成分布と個々の蒸気圧のデータを用いてSOA粒子の揮発特性を評価する。検出感度が低い化合物の見落とし、オフライン分析のアーティファクトによる組成の変質、および蒸気圧予測の誤差などの問題がある。

(3) モデル改良の提案までの計画

本研究ではチャンバー実験によってSOAを生成し、生成したSOAの揮発特性を測定する。まず、SOAを生成する反応系を選定し、その反応系のチャンバー実験で生成したSOAの揮発特性を加熱測定、希釈測定、および組成分析によって評価する。加熱測定の結果から揮発特性を評価するには経験的に決定された蒸発エンタルピーのデータ¹⁶⁾を採用する。また、組成分析の結果から揮発特性を評価するにはSPARCの計算結果を用いる。SPARCモデルについては後述する。加熱測定、希釈測定、および組成分析のそれぞれからSOAの揮発特性を評価する。代表的な反応系を選定し、反応系を変えて評価を行う。

個別の反応系に関して加熱測定、希釈測定、および組成分析から評価された揮発特性を、VBSに採用されている揮発特性と比較する。この比較を全ての反応系について行う。本研究の評価結果がVBSで採用している揮発特性と一致する場合、不均一反応の影響を考慮する必要はない。不一致の場合は、ケースによって改良の方法が異なる。VBSモデルに採用する揮発特性の変更のみで対応できる場合、揮発性のパラメータの変更を提案する。一方揮発特性の修正では対応できない場合、反応モデルの修正を提案する。



図(2)-5 測定からモデル高精度化に関する提案までのフロー図

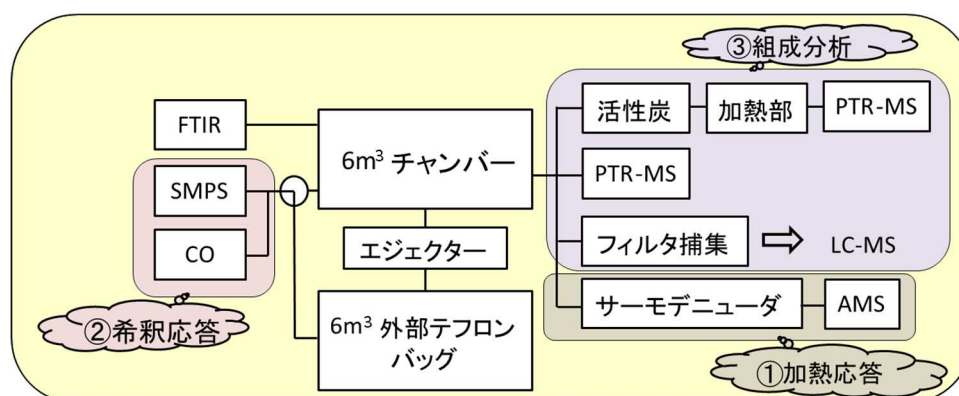
3. 研究開発方法

(1) SOAの生成とスモッグチャンバー

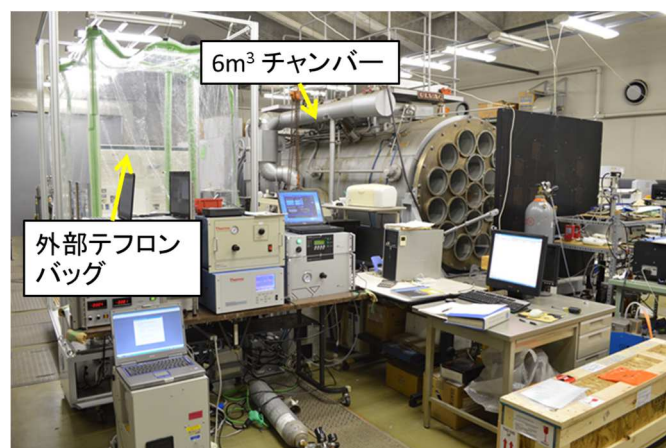
実験装置の概要を図(2)-6に示す。6m³のスモッグチャンバー（図(2)-7）で生成したSOA粒子を用いて揮発特性の測定を行った。スモッグチャンバー内の温度は25±2℃、圧力は1 atm、相対湿度は<1%であった。SOA粒子の生成時にはFT-IRを用いてスモッグチャンバー内の前駆体VOCの濃度をモニターし、走査型粒子モビリティ計測装置（SMPS）を用いてスモッグチャンバー内のSOA粒子の粒径分布をモニターした。FT-IRとSMPSの結果から収率曲線が得られた。各反応系の実験で得られた収率曲線は、測定の不確実性の範囲内で既往研究の結果¹³⁾と一致した。収率曲線のデータはサブテーマ1のモデルの検証のために用いられた。

(2) 加熱測定

SOAを生成し、希釈測定および組成分析用のサンプルを採取したのち（これらについては次節以降で述べる）、サーモデニューダー-エアロゾル質量分析計（TD-AMS）を用いて加熱測定を行った。サーモデニューダーは、加熱部と活性炭デニューダー部で構成された。SOAは加熱部において特定温度で加熱された。加熱部で揮発した有機物は活性炭デニューダー部において吸着され再粒子化しないようにした。TDを通り抜けた（加熱によって揮発しなかった）有機エアロゾルの質量濃度をAMSで測定した。なお、TDは、室温条件の測定を行うためのバイパス管を備えており、電磁バルブでTDとバイパスを切り替えることができるようになっていた。バルブを切り替えるこ



図(2)-6 実験装置の概略図



図(2)-7 SOA生成用スモッグチャンバーとSOA希釈用外部テフロンバッグ

とにより、特定温度における質量残留率（Mass Fraction Remaining: MFR、MFR＝特定温度の質量濃度／298 Kの質量濃度）を測定した。

AMSは、粒子の化学組成を有機物、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩等に分けて測定できる装置である。AMS装置内では、 $1\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の粒子をカットした後、粒子を 600°C に加熱して気化した成分を電子イオン化飛行時間型質量分析計で分析した。高分解能質量分析の結果を解析することによって有機エアロゾル成分のO/C比を決定することも可能である。

（３）希釈測定

希釈測定に用いるためのSOAサンプルは、エジェクターによってろ過精製空気で満たされた 6 m^3 の外部テフロンバッグ（External Dilution Chamber: ED、FEPフィルム製、 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 厚）内に移動した。移動後のSOA粒子の粒径分布の変化を、スモッグチャンバー内をモニターしていたのと同じSMPSを用いてモニターした。希釈後の特定時間のEDC内での粒子半径の中央値（ r_t ）と希釈前のスモッグチャンバー内での粒子半径の中央値（ r_0 ）からSOAの体積残留率（ $=r^3/r_0^3$; Volume Fraction Remaining: VFR）を評価した。外部テフロンバッグ内での希釈率は、COをトレースガスとして決定した。反応に影響を及ぼさない濃度のCOをあらかじめスモッグチャンバー内に混合し、希釈前後のCO濃度をCOモニターで測定した。

（４）組成分析

組成分析は、オフラインの液体クロマトグラフ質量（LCMS）分析によって行った。チャンバー内のSOA粒子を $47\text{ mm } \phi$ のテフロンフィルターに捕集した。捕集速度は 16.7 LPM 、捕集時間は30分あった。テフロンフィルターをメタノール中で超音波抽出した。抽出液を窒素気流下でほぼ乾燥状態まで濃縮したのち、分析溶媒（ギ酸により弱酸性に調整したメタノール水溶液）に溶解し、分析サンプルとして用いた。SOA粒子の分析サンプルを、負イオンモードの電子スプレーイオン化質量分析計を用いて質量分析した。

チャンバー内のガス状の酸化生成物や粒子を加熱して得られるガス状の酸化生成物をプロトン移動反応質量分析計（PTR-MS）で質量分析した。チャンバー内のガス状の酸化生成物を測定する場合には、粒子成分をテフロンフィルターで除去して質量スペクトルの測定を行った。また、粒子成分を加熱して得られるガス状の酸化生成物を測定する場合には、まずチャンバー空気を活性炭デニューダーに通してガス状の有機物を除去したのちに粒子を加熱しPTR-MSで質量スペクトルを測定した。同じ質量数に検出されたチャンバー内のガス状成分の信号強度と粒子成分を加熱により測定された成分の信号強度を、それぞれ特定分子のガス成分および粒子成分の濃度に比例するとし、ガス粒子分配の式から特定分子の飽和濃度を評価した。

（５）SPARCモデルによる蒸気圧計算

蒸気圧の計算にはSPARCモデルを用いた¹⁹⁾。SPARCは、構造活性相関に基づく蒸気圧の予測モデルである。各種の分子間力と分子構造の関係についても考慮して補正を行っている。本研究では、凝縮相が液体であると仮定したときの蒸気圧を計算した。

（６）加湿系のチャンバー実験

希釈実験の結果が相対湿度に依存するかどうかを調べるためスモッグチャンバーによる乾燥系の実験だけでなく、加湿系のSOA生成実験も行った。加湿系のSOA生成実験には 5.5 m^3 のFEPフィルム製テフロンバッグを用いた。チャンバー内の温度は $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、気圧は大気圧、相対湿度は $\sim 40\%$ であった。

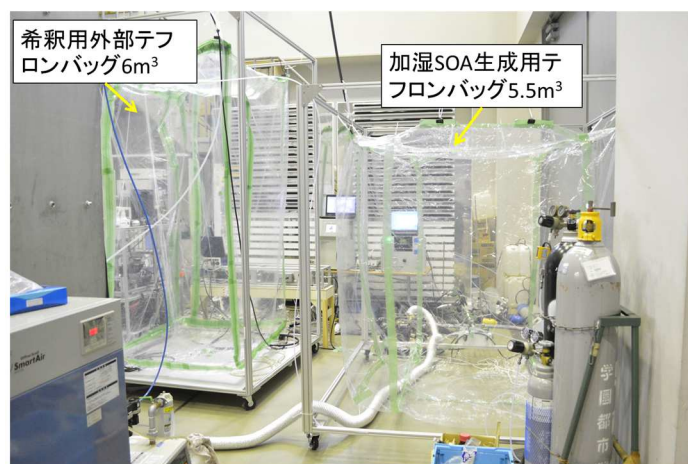
(7) 各年度の実施内容

表(2)-2 に各年度の実験実施内容を示す。初年度は、既往の報告例^{14)~18)}がある植物起源 SOA の実験を行い、同時に本研究で用いる揮発特性測定法の確立を行った。植物起源 SOA として α -ピネンのオゾン分解によって生成する SOA を用いた。

二年目は、これまでにあまり報告例がない人為起源 SOA の測定を行った。人為起源 SOA として 1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB) の NO_x 光酸化によって生成する SOA を用いた。

三年目は、混合 VOC 系の実験を行った。初年度および二年目の反応系にそれぞれメチルナイトライトを混合して光を照射する実験を行った。メチルナイトライトは OH ラジカル発生剤として知られている。メチルナイトライトを混合して光を照射することで、SOA の光化学的エイジングをシミュレートすることができる。一回のメチルナイトライトの混合によって 2~4 日分のエイジングに対応する量の OH ラジカルが生成した。光化学的エイジングが SOA の揮発特性に及ぼす影響について調べた。さらに、三年目には、アドバイザーから提案のあった加湿実験を行った。 α -ピネンのオゾン分解反応に関して加湿系の実験を行い、希釈実験に湿度が及ぼす効果を調べた。

詳細な実験条件、初期濃度条件、SOA 生成濃度、および各実験での測定項目を表(2)-3 にまとめる。光化学的エイジングを測定する場合外の α -ピネンのオゾン分解実験は、基本的に OH ラジカル捕捉剤を添加して行った。OH ラジカル捕捉剤を添加することにより、オゾン分解反応の二次生成物として生成する OH ラジカルの影響を除去して実験を行うことが可能である。TMB の NO_x 光酸化の実験は、反応開始剤として微量のメチルナイトライトを添加して行われた。



図(2)-8 加湿SOA生成用テフロンバッグと希釈用外部テフロンバッグ

表(2)-2 各年度の実験実施内容

年度	計画	内容
H26	測定法の確立・ピネンSOAの揮発特性評価	・4種の測定の比較 ・ピネン実験
H27	人為起源SOAの揮発特性評価	・TMB実験
H28	混合VOC系におけるSOA揮発性評価	・CH ₃ ONO混合実験 (エイジング実験)
		・加湿実験

(8) 参画研究者の役割分担

佐藤は、全体の取りまとめ、チャンバー実験、LCMS 分析、TD-AMS 分析、FT-IR 分析を担当した。藤谷は、EDC を用いた希釈実験および SMPS を用いた粒子計測を担当した。猪俣は、PTR-MS によるガス成分の分析を担当した。田辺は、サブテーマ 1 のモデルグループへのモデル高精度化に関する提案を担当した。近藤は、加湿実験に必要な実験場所および設備の提供を行った。伏見と高見は、モデルグループが検証に用いるための野外観測のデータを必要に応じて適宜提供した。

表(2)-3 本研究で行ったチャンバー実験の初期条件、二次粒子 (SOA) 発生量、測定項目

No.	反応系 ^a	RH	[HC] ₀ ppb	[O ₃] ₀ ppb	[NO] ₀ ppb	[MN] ₀ ^b ppb	[SOA] _{ma} ^x μg m ⁻³	測定項目
1	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	<1%	1,063	1,237	-	-	3,869	TD-AMS
2	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	<1%	839	949	-	-	2,400	TD-AMS, EDC
3	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	<1%	544	1,023	-	-	1,539	TD-AMS, EDC
4	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	<1%	510	1,078	-	-	1,382	TD-AMS, EDC
5	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	<1%	529	1,133	-	-	1,490	TD-AMS
6	α-pinene/O ₃	<1%	107	580	-	-	216	TD-AMS, PTR-MS
7	α-pinene/O ₃ /CO	<1%	309	646	-	-	964	TD-AMS, LC-MS, PTR-MS
8	α-pinene/O ₃	<1%	318	589	-	-	859	TD-AMS, LC-MS, PTR-MS
9	α-pinene/O ₃	<1%	154	622	-	-	303	LC-MS, PTR-MS
10	α-pinene/O ₃ (+ aging)	<1%	163	530	-	-	292 (461 ^c)	LC-MS, PTR-MS
11	TMB/NO/MN + light	<1%	1,479	-	1,085	10	217	LC-MS, PTR-MS
12	TMB/NO/MN + light (+ aging)	<1%	1,484	-	1,191	10	197 (367 ^c)	LC-MS, PTR-MS
13	TMB/NO/MN + light	<1%	1,500	-	1,208	10	155	TD-AMS, EDC
14	TMB/NO/MN + light	<1%	1,526	-	1,214	10	142	TD-AMS, EDC
15	TMB/NO/MN + light	<1%	1,515	-	1,195	10	142	TD-AMS, EDC
16	TMB/NO/MN + light	<1%	1,488	-	1,203	10	131	TD-AMS, EDC
17	TMB/NO/MN + light	<1%	1,513	-	1,184	10	184	TD-AMS
18	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	~40%	未評価	1,091	-	-	189	TD-AMS, EDC, LCMS
19	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	~40%	455	1,091	-	-	1,593	TD-AMS, EDC, LCMS
20	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	~40%	455	1,091	-	-	1,947	TD-AMS, EDC, LCMS
21	α-pinene/O ₃ /Et ₂ O	~40%	455	1,091	-	-	1,671	TD-AMS, EDC, LCMS
22	α-pinene/O ₃	~40%	142	1,091	-	-	426	TD-AMS, EDC, LCMS

^a ジエチルエーテル (Et₂O) および CO を OH ラジカル捕捉剤として用いた。^b 亜硝酸メチル (MN) を反応開始剤として用いた。^c 光化学エイジングを起こすため OH ラジカル発生剤を添加した後の測定値。

4. 結果及び考察

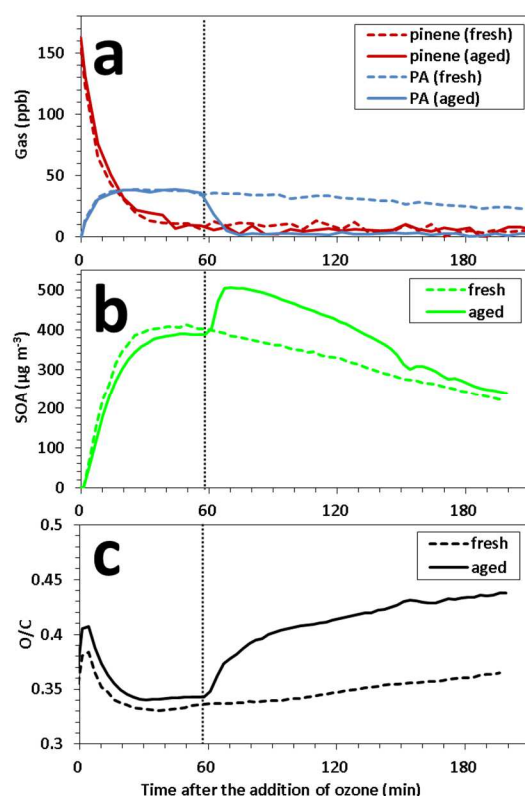
前項目では各年度の実施状況などに分けて記述した。しかし、本項目では、結果をまとめて説明するため、必要に応じて全期間中に実施した実験の結果をまとめて説明することにする。

(1) チャンバー実験の時系列測定

1) α -ピネンのオゾン分解

α -ピネンオゾン分解に関するチャンバー実験における時系列の測定結果を図(2)-9に示す。図(2)-9aはFT-IRで測定したガス成分濃度の時系列を表している。曲線（赤）は α -ピネン濃度の時系列を表している。実線は反応開始後60分にOH発生剤のメチルナイトライトを加えて光照射した場合（エイジング有、aged）の結果であり、破線はメチルナイトライト添加も光照射も行わなかった場合（エイジング無、fresh）の結果である。実線も破線も、オゾン分解によって α -ピネン濃度が単調に減少した。曲線（青）はピノンアルデヒド（PA）の結果である。PAは α -ピネンオゾン分解の生成物である。実線と破線の違いは α -ピネンの場合と同様である。PAはOHラジカルを発生させた後、急激に減少している。OHラジカルによりガス状酸化生成物の後続酸化（すなわち光化学的エイジング）が進んだことを表している。

図(2)-9bはAMSで測定したSOA粒子の質量濃度を表している。SOA濃度は、OHを発生させない場合、 α -ピネンのオゾン分解によって単調に増加した。OHラジカルを発生させた場合、SOA濃度はOH発生後急激に増加した。図(2)-9cはAMSで測定したSOA粒子のO/C比である。SOA粒子のO/C比は、OHを発生させない場合、粒子発生後一旦減少しその後非常にゆっくりと増加した。OHを発生させた場合、SOA粒子のO/C比はOH発生後急激に増加した。

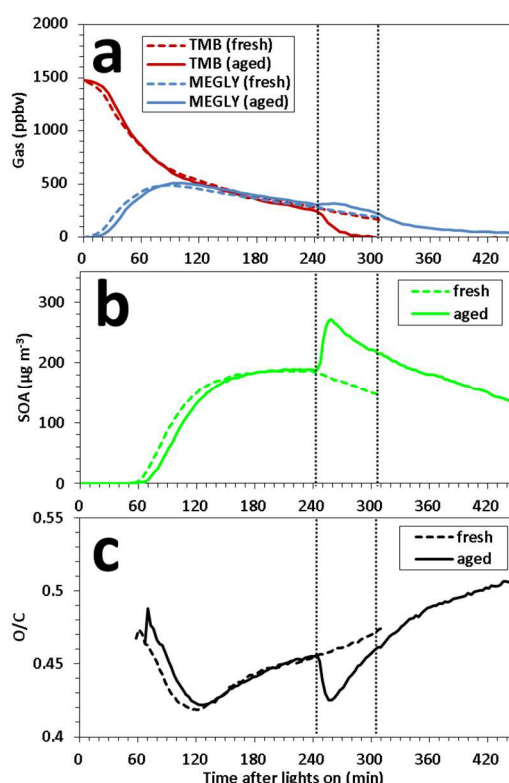


図(2)-9 α -ピネンのオゾン分解実験（破線：エイジング無、実線：エイジング有）

2) TMB の NO_x 光酸化

図(2)-10は、TMBのNO_x光酸化の実験結果である。図(2)-10aはTMB（赤）およびその気相酸化生成物であるメチルグリオキサル（MEGLY、青）の時系列を表している。実線と破線の違いは α -ピネンの場合と同様である。TMBのエイジング有の実験においては、メチルナイトライトの添加を243分と306分の二回に分けて行った。1回目のメチルナイトライト添加時には反応し残ったTMBがまだわずかに残っており、TMBの反応によるSOA生成の影響があったと考えられる。従ってTMBが完全に反応した306分に二度目の添加を行ってTMBの参加の影響がない条件でエイジングを起こさせた。MEGLYは一回目のメチルナイトライト添加の後わずかに増加し、二回目の添加の後には単調に減少した。二回目のメチルナイトライト添加により光化学的エイジングが進んだことを表している。

図(2)-10bはSOA粒子の質量濃度を表している。SOA濃度は、メチルナイトライトを添加しない場合、TMBのNO_x光酸化によって単調に増加した。メチルナイトライトを添加した実験では、一回目の添加を行った後SOA濃度は急激に増えた。しかし、二回目の添加の後にはSOA濃度はほとんど増えなかった。TMBの場合、エイジングによるSOA濃度の増加は α -ピネンほど大きくなかった。図(2)-10cはSOA粒子のO/C比である。SOA粒子のO/C比は、メチルナイトライトを添加しない場合、粒子発生後一旦減少しその後増加した。メチルナイトライトを添加した場合、一回目のメチルナイトライト添加後にO/C比は急激に減少し、その後増加に転じた。二回目の添加後にはカーブの急激な変化はなく、O/C比は単調に増加した。一回目の添加後にはTMBの酸化で直接生成したSOAの影響により一時的にO/C比が減少したと考えられる。



図(2)-10 TMBのNO_x光酸化実験（破線：エイジング無、実線：エイジング有）

（２）加熱測定の結果

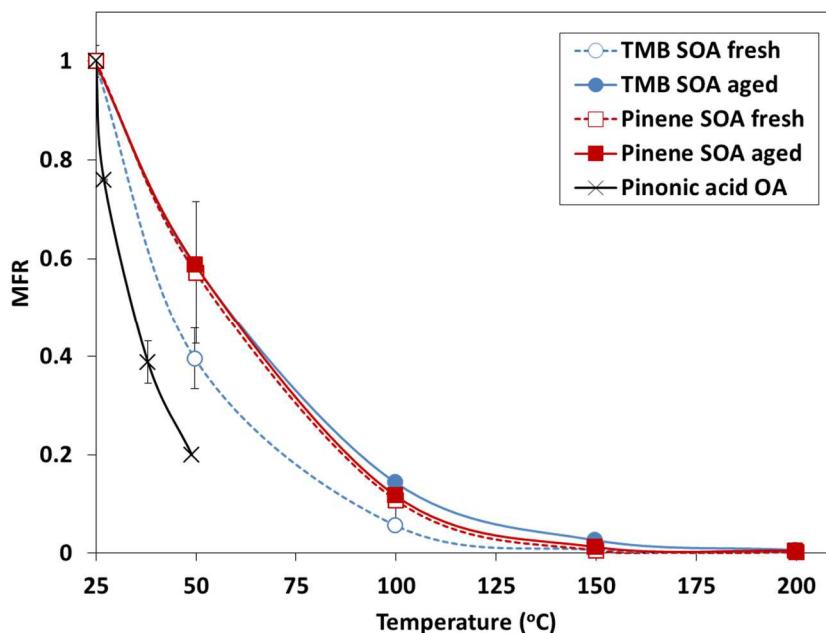
加熱測定の結果を図(2)-11に示す。TDの温度の関数としてTD-AMSで測定されたMFRをプロットした結果である。MFRは、298Kにおける有機エアロゾルの質量濃度を基準とした、加熱後の粒子体積残留率粒子質量残留率である。

α-ピネン SOA（エイジング無、破線（赤））、α-ピネン SOA（エイジング有、実線（赤））、TMB SOA（エイジング無、破線（青））、TMB SOA（エイジング有、実線（青））の結果をまとめてプロットしてある。4種のいずれの結果でも質量濃度の半減温度は45～65℃程度であり、各温度におけるMFRの値は誤差範囲内で一致していた。この結果は、α-ピネン SOAおよびTMB SOAともに、エイジングによる揮発性の変化は見られなかったことを示している。また、この結果は植物起源 SOA（α-ピネン SOA）と人為起源 SOA（TMB SOA）による揮発性の違いは見られなかったことを示している。

実線（黒）は、α-ピネンオゾン分解の粒子状生成物であるピノン酸の標準物質の水溶液の噴霧により、ピノン酸粒子を発生し、TD-AMSで測定した結果を示す。ピノン酸粒子の場合、質量濃度の半減温度は35℃であり、SOA粒子よりも有意に低い温度で質量濃度が半減した。ピノン酸の飽和濃度をSPARCによって計算した。SPARCで計算されたピノン酸の飽和濃度C*は176 μg/m³であった。Log₁₀ C*の値は2.25であった。

VBSモデルでは、α-ピネンの酸化で生成したSOAを構成する有機物は、Log₁₀ C* = 0～3を持つとしている¹³⁾。ピノン酸はVBSモデルが想定するSOA粒子を構成する生成物として平均的な

飽和濃度を持つ物質である。ピノン酸の半減温度が SOA よりも有意に低かった結果から、SOA 粒子の揮発性は VBS モデルの想定よりも低い可能性が高い。



図(2)-11 加熱測定の結果（MFRは、Mass Fraction Remaining（粒子質量残留率）を表す）：(a) α -ピネンのオゾン分解、(b)TMBのNO_x光酸化

（３）希釈測定の結果

1) 希釈応答時間のモデルとの比較

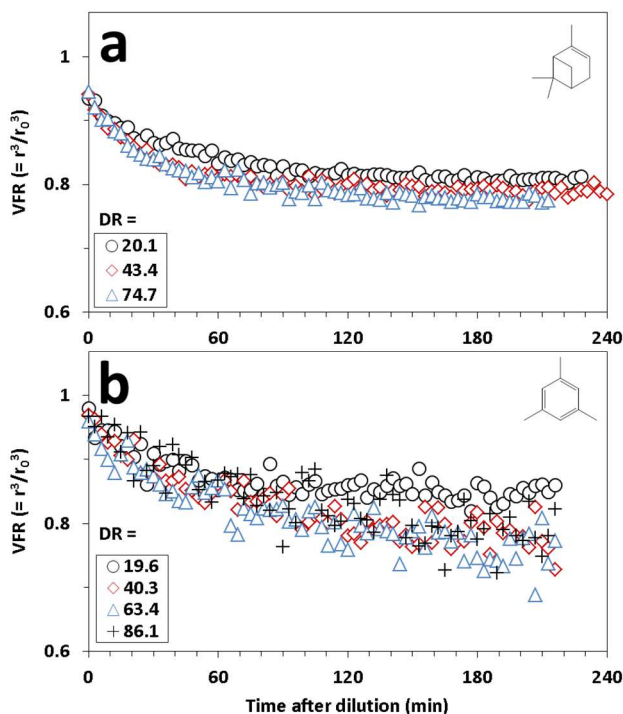
図(2)-12 は SOA 粒子を EDC に移動して以降の SMPS によって測定された VFR の変化をプロットしたものである。VFR は、希釈前の粒子体積を基準とした希釈による粒子体積残留率である。（ $VFR = r_t^3/r_0^3$ であり、 r_t はある時刻の粒子半径の最頻値、 r_0 は移動前のスモッグチャンバー内の粒子半径の最頻値を表す）。

図(2)-12a は、 α -ピネンのオゾン分解に関する結果である。希釈測定は、エイジング無の実験で生成された SOA に関してのみ行われた。EDC への移動後の希釈倍率（Dilution Ratio : DR）を 20～75 倍の間で変えて実験を行った。いずれの希釈倍率でも、希釈後の VFR の値が安定するまで 3 時間以上を要した。希釈後の VFR の値は 0.75～0.85 程度であった。DR を大きくするほど、希釈後の VFR の値は小さくなる傾向が見られた。

図(2)-12b は TMB の NO_x 光酸化に関する結果である。TMB についてもエイジング無の実験で生成された SOA のみを用いて実験が行われた。DR を 20～86 倍の間で変えて実験を行った。結果は α -ピネンの場合とよく似ていた。希釈してから VFR の値が安定するまで 3 時間以上を要し、希釈後の VFR の値は 0.70～0.90 程度であった。

VBS モデルでは、SVOC がガス粒子吸収分配によって、直ちにガスと粒子の平衡状態に到達すると仮定している。一方で、本研究の実験結果から、 α -ピネンからの SOA の場合も TMB からの

SOA の場合も、ガス粒子分配の平衡状態に達するまでに 3 時間以上を要することが示された。平衡状態に達するまでに時間がかかるとすれば、モデルによる予測値の誤差要因となり得る。



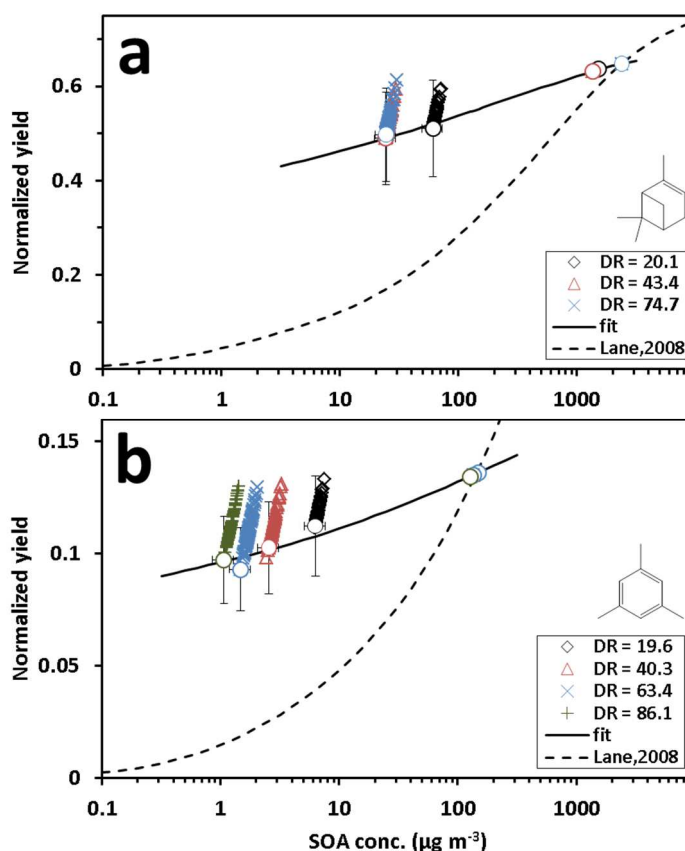
図(2)-12 希釈後の時間の関数として調べた体積残留率 (Volume Fraction Remaining: VFR) : (a) α -ピネンのオゾン分解、(b)TMBの NO_x 光酸化

2) 希釈後濃度のモデルとの比較

希釈測定の結果を VBS モデルで採用されている収率曲線（点線）と比較したものを図(2)-13 に示す。図の横軸は SOA 粒子の質量濃度である。縦軸は希釈倍率を考慮して換算した SOA の生成収率である〔規格化収率と呼ぶ。 (規格化収率) = (希釈後の粒子質量濃度) $\times$ (希釈倍率) / (反応した前駆体 VOC の質量濃度) 〕。

VBS モデルでは、ガス粒子吸収分配が可逆的であると仮定している。もしガス粒子吸収分配が可逆的であれば、SOA 粒子を希釈した後にガス粒子平衡に達した後の規格化収率の値は、VBS モデルの収率曲線（破線）と同じになるはずである。しかし、測定結果は測定誤差を考慮しても破線よりも高い値となった。なお、図の測定値の誤差は、粒子の壁ロスに伴って起こり得る VFR の変化量に対応する。以上の結果は、不均一反応のためにガス粒子分配は可逆的でないか、可逆的だとしても少なくとも測定時間内に平衡状態に達していないことを意味している。

図の実線は、SOA 粒子の揮発性分布をパラメータとして VBS モデルの式を希釈後 3.5 時間の測定結果にフィットした結果である。これはすなわち、希釈後 3.5 時間の値がガス粒子平衡の状態であると仮定して解析したことになる。この仮定の下では、破線と実線の食い違いは、生成時と測定時における SOA の揮発特性の低下として解釈される。このフィットにより得られた揮発特性については、後の節で議論する。



図(2)-13 本研究の希釈測定の結果とモデルに採用された収率曲線（破線）との比較：(a) α -ピネンのオゾン分解、(b) TMBの NO_x 光酸化

3) 加湿条件との比較

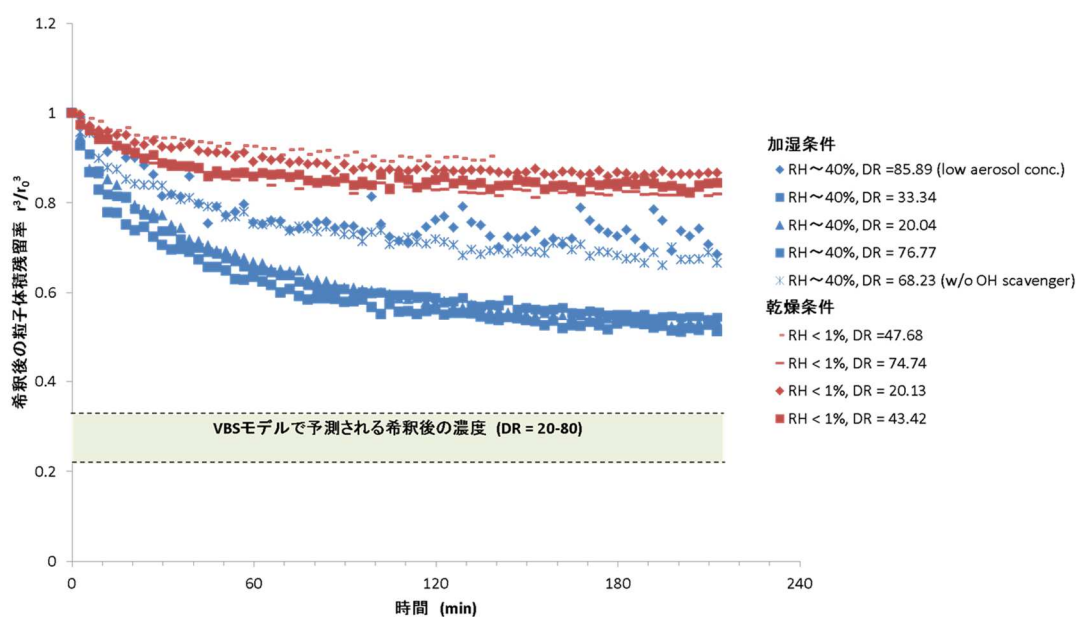
図(2)-14は、加湿条件で測定された α -ピネン SOA の希釈測定の結果（青いシンボル）を、図(2)-12aに示した乾燥条件での結果（赤いシンボル）と比較したものである。加湿条件でも、ガス粒子平衡に達するまでには、乾燥条件と同様に時間がかかっており、3時間以上の時間を要した。一方、加湿条件における SOA の到達体積残留率は乾燥条件より低く、希釈測定の結果は相対湿度に依存することが明らかになった。

加湿条件のデータをもう少し細かく見ると、条件によって希釈後 210 分における体積残留率の値にばらつきがあった。OH 捕捉剤を用いた DR=33、20、および 76 の実験では、希釈後 210 分における体積残留率の値は 0.50～0.55 であった。同じく OH 捕捉剤を用いた DR=86 の実験では、210 分における体積残留率は 0.7～0.8 程度であった。 α -ピネンの導入の失敗により導入量が他の実験よりも少なかったため、希釈後の測定値の誤差が大きかった。OH 捕捉剤を用いない実験では、希釈後 210 分の体積残留率は 0.7 程度となり、OH 捕捉剤を用いた場合よりも高くなった。

希釈測定の結果が相対湿度に依存するのは、乾燥系での SOA 粒子が半固体であるためと考えられる。粒子の反跳係数の測定から α -ピネンのオゾン分解で生成する SOA の相状態を調べた研究によると、SOA は半固体であると報告されている²⁰⁾。粒子が半固体である（＝粘性が高い）と、

粒子内の拡散に時間がかかるため、粒子内の拡散がガス粒子平衡に達するまでの律速段階になる。相対湿度が高い場合、粒子内水分量の増加により粒子の粘性は低くなり拡散時間が短くなる。

本研究で試した相対湿度よりもさらに高い相対湿度では、体積残留率が VBS モデルの予測値に一致する可能性もある。しかし、乾燥状態においても過湿状態においても粒子の揮発に 3 時間以上の時間がかかっていることを考慮すると、VBS モデルの想定よりも揮発性の低い化合物が少なくとも希釈初期には存在すると考えられる。なお、相対湿度 70% 以上の実験をバッチ系のチャンバーで行うと結露等の問題が起こり得る。本研究では、～40% よりも高い相対湿度における実験は行わなかった。



図(2)-14 乾燥条件および加湿条件における α -ピネン SOA の希釈結果

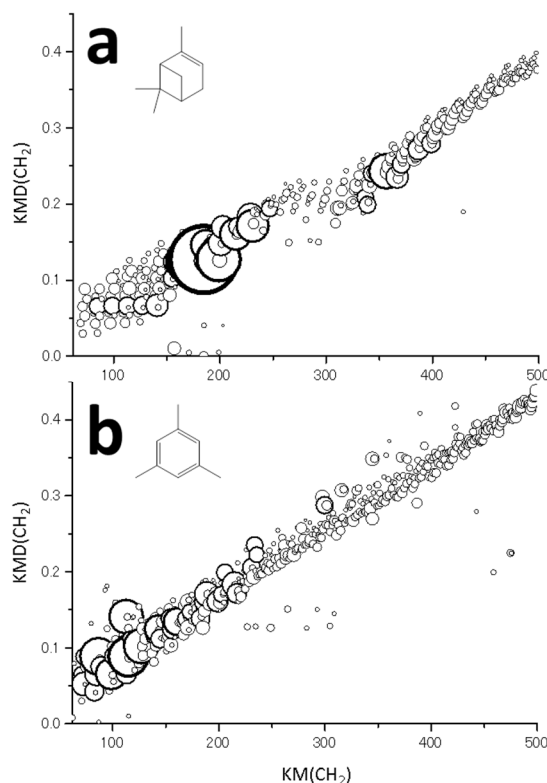
(4) 組成分析の結果

1) SOA 質量スペクトルの Kendrick mass 分析

図(2)-15 に SOA の質量スペクトルを用いた Kendrick mass 分析の結果を示す。Kendrick mass 分析は、雑多な有機物の中から固有の繰り返し構造を持つ化合物のグループを見つけ出すための方法である。図に示した解析の場合、内部に CH_2 の繰り返しパターンを持つ化合物同士では、点が互いに水平に並ぶようになっている。図の各点が個別の質量信号を表す。横軸の KM (Kendrick mass) の値は分子量 (Molecular Weight: MW) とほぼ同じである。縦軸の KMD (Kendrick mass defect) は、同じ KM を持つ分子でも O 原子が多いと大きくなり、H 原子が多いと小さくなる。点の面積は信号強度に比例する。

図(2)-15a は、 α -ピネン SOA の結果である。主に $\text{KM} < 500$ 以下の領域に生成物の信号が見られた。KM 186 の強い信号はピン酸である。また、KM 358 の強い信号はピン酸とジアテルペニル酸のエステルダイマーである。プロットは KM 250 以下と KM 300 以上のグループに分かれているが、KM 300 以上はダイマーのグループであると考えられる。モノマー・ダイマー間の階段状のギャップはダイマーを生成する際の脱水反応のためと考えられている²¹⁾。

図(2)-15b は、TMB SOA の結果である。 α -ピネンの場合と同様に主に $KM < 500$ 以下の領域に生成物の信号が見られた。TMB の MW (=120) は α -ピネンの MW (=136) に近いのでダイマーかそれ以上のオリゴマーに重合していると考えられる。しかし、TMB の場合、モノマー・ダイマー間のギャップは見られなかった。この結果は、TMB と α -ピネンの反応の間で、オリゴマーの生成のメカニズムに何らかの違いがあることを示している。TMB の場合、重合の際の脱水がないか、ピネンよりも低分子量の生成物が重合してオリゴマーを生成していると考えられる。



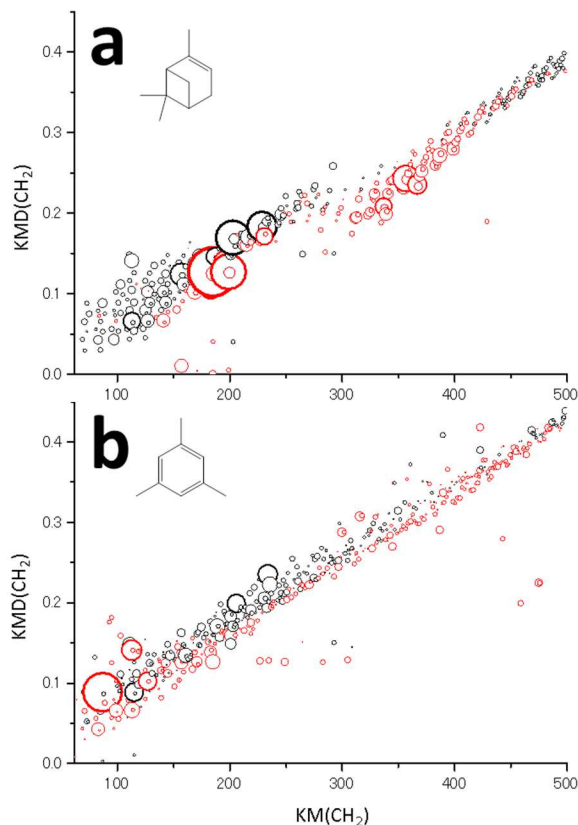
図(2)-15 Kendrick mass分析結果：(a) α -ピネンのオゾン分解、(b) TMBのNO_x光酸化

2) エイジングによる組成変化

エイジングによる組成変化を Kendrick mass 分析により調べた結果を図(2)-16 に示す。エイジング後のプロットからエイジング前のプロットを差し引いた結果である。エイジング前後の信号強度は、それぞれ合計すると 1 になるように規格化され、規格化した強度同士の差を求めた。赤および黒の点はそれぞれ差がプラスおよびマイナスであることを表しており、点の面積は差の絶対値に比例している。

図(2)-16a は α -ピネン SOA の結果を示す。KM 186 のピン酸が最も減少し、KM 204 の 2-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸 (MBTCA) が最も増加した。モノマーグループの高分子量領域である KM200-250 や KM450-500 のそれぞれモノやダイマーグループ内での高分子量領域の生成物が増加する一方、KM50-150 の分解生成物も増加しており、エイジングによって酸化と分解の分岐が起こっており、生成物の分子量変化に関する明快な傾向は見られなかった。

図(2)-16b は TMB SOA の結果である。KM 88 のピルビン酸が最も減少量が大きかった。TMB の場合、増加した生成物と減少した生成物が全 KM の領域に分散していた。



図(2)-16 エイジング後からエイジング前を引いた結果（赤は差がマイナス、黒は差がプラス）
：(a) α-ピネンのオゾン分解、(b) TMBのNO_x光酸化

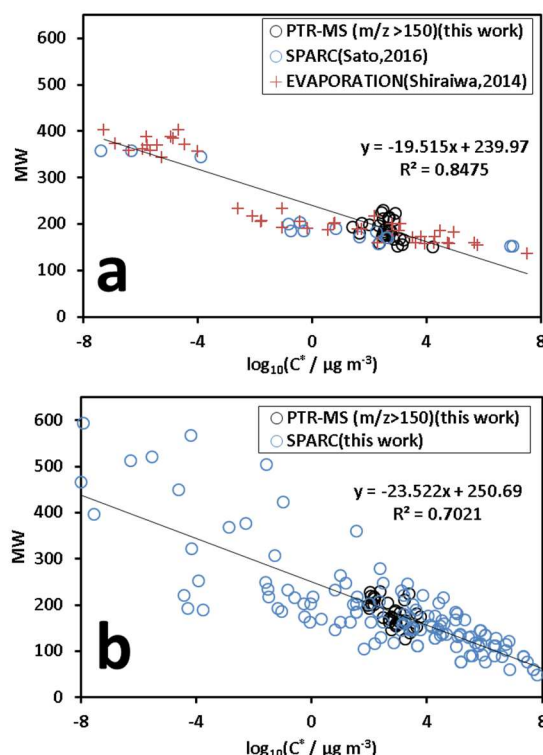
3) 分子量と飽和濃度の関係 (Molecular corridor)

LCMS で測定された生成物分布を揮発性分布に変換するのに用いるため、酸化生成物の分子量と飽和濃度の関係を調べ直線で近似した (図(2)-17) ²²⁾。分子の揮発性は、概ね分子量および分子の極性によって決まると。VOC の酸化生成物は、極性が比較的似た化合物のグループであると仮定し、分子量を飽和濃度の関数として調べ直線近似した。

図(2)-17a は α-ピネンのオゾン分解の生成物について調べた結果である。点（青）は、本研究の一貫として行った SPARC の計算結果である（既報論文 ²³⁾で報告済み）。粒子中に同定された生成物の他、ガス状生成物として知られる化合物に関しても計算した。点（赤）は、異なる蒸気圧予測モデル（EVAPORATION）を用いて他の研究室で計算された結果である。EVAPORATION の結果は、SPARC の結果と近かった。

点（黒）は、PTR-MS を用いて同一質量数に測定されたガス成分濃度と粒子成分濃度から、ガス粒子分配モデルに基づいて生成物の飽和濃度を評価した結果である。質量数が 150 以下の信号では、分解性イオン化の寄与があるため $m/z > 150$ の信号についてのみ解析を行った。SPARC の予測結果は、PTR-MS の結果と一致した。

図(2)-17b は TMB の NO_x 光酸化の生成物について調べた結果である。点（青）は、SPARC を用いて本研究で計算した結果である。ガス状生成物の GCMS 分析で同定された化合物、粒子の LCMS 分析で同定された化合物⁷⁾、および粒子のレーザーイオン化質量分析によって同定された生成物⁵⁾ について計算を行った。点（黒）は α -ピネンの場合と同様に PTR-MS を用いて評価した結果である。SPARC の予測結果は、PTR-MS で決定した結果と一致した。SPARC の近似直線は、 α -ピネンの近似直線とよく似ていた。



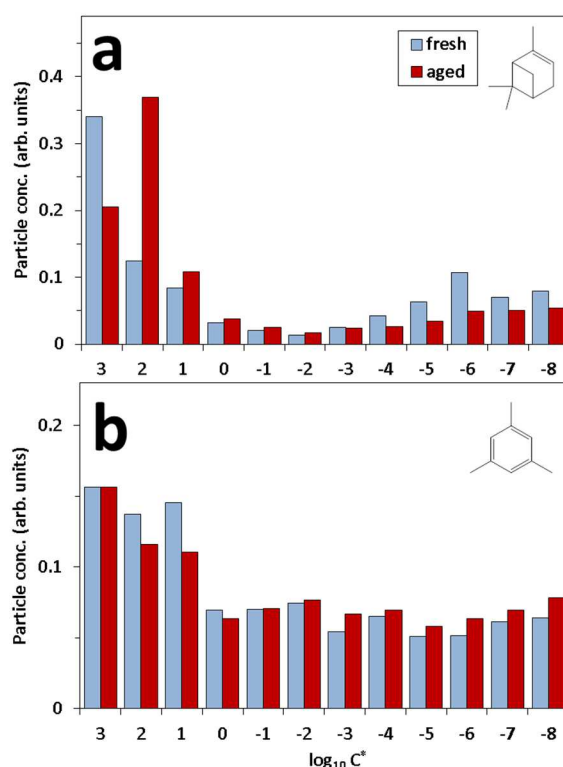
図(2)-17 酸化生成物の分子量と飽和濃度：(a) α -ピネンのオゾン分解、(b) TMB の NO_x 光酸化

4) 組成分析に基づく揮発性分布

LCMS で測定した生成物分布（図(2)-15）および分子量と飽和濃度の関係（図(2)-17）を用いて、揮発性分布を評価した（図(2)-18）。LCMS で測定された信号は親分子の脱プロトン化イオン（[M-H]⁻）であると仮定した。図(2)-17 内に書かれたフィット直線を用いて分子量から対数飽和濃度 $\text{Log}_{10} C^*$ を計算した。 $\text{Log}_{10} C^*$ の値は四捨五入して整数値とし、同じビン内の信号強度を合計し分布を計算した。 $\text{Log}_{10} C^* = -8 \sim 3$ の区間の総和が 1 になるように分布を規格化した。

図(2)-18a は α -ピネンオゾン分解の結果を示す。バー（青）がエイジング無の結果で、バー（赤）がエイジング有の結果である。VBS モデルで想定される $\text{Log}_{10} C^* = 0 \sim 3$ （半揮発性）の化合物は主要な生成物であったが、VBS モデルで想定していない $\text{Log}_{10} C^* < 0$ （低揮発性）の生成物も生成していることが示された。幾つかのビンでエイジングによる分布の変化が見られた。 $\text{Log}_{10} C^* = 3$ および -6 はエイジングにより減少し、 $\text{Log}_{10} C^* = 2$ はエイジングにより増加した。エイジング無の場合 $\text{Log}_{10} C^*$ の平均値は -1.1 であった。エイジング有の場合 $\text{Log}_{10} C^*$ の平均値は 0.0 に増加した。エイジングによって SOA の揮発性が全体として増加した。

図(2)-18b は TMB の NO_x 光酸化の結果を示す。α-ピネンの場合と同様に、VBS モデルで想定される半揮発性化合物だけでなく低揮発性化合物も生成していた。TMB の場合、エイジングによる個別のビンで特に目立った変化は見られなかった。エイジング無の場合 Log₁₀ C*の平均値は-1.3、エイジング有の場合 Log₁₀ C*の平均値は-1.7 であり、エイジングによって SOA の揮発性が全体としてわずかに減少した。



図(2)-18 LCMSで測定した生成物分布から評価した粒子成分の揮発性分布
: (a) α-ピネンのオゾン分解、(b)TMBのNO_x光酸化

(5) 各方法によって評価された揮発性分布

本研究で測定した SOA の揮発特性を VBS モデルで使用されている収率曲線から評価した揮発特性と比較するため、各手法の測定結果に基づいて、生成物のガス成分と粒子成分を合わせたものの揮発性分布を決定した (図(2)-19)。

1) 加熱測定

Faulhaber の方法を用いて加熱測定の結果から揮発性分布への変換を行った¹⁶⁾。Faulhaber らは、本研究で採用したのと同じ規格のサーモデニューダーを採用している。彼らは、単一化学成分の粒子を噴霧により発生し TD-AMS を用いて測定した。有機エアロゾル組成として知られる数種類の有機化合物を用いて TD により MRF が半減するときの温度と化合物の室温における蒸気圧の関係性を調べた。本研究では、この経験を用いて加熱測定の結果を揮発性分布に変換した。熱分解の影響がある場合、決定された揮発特性は実際よりも高揮発側にシフトする。

2) 希釈測定

図(2)-13 に示した乾燥条件の希釈測定の結果に、SOA の揮発特性をパラメータとして VBS モデルの関数をフィットした（実線）。希釈測定の場合、本研究でも議論したように結果が反応系の相対湿度に依存していた。VBS モデルでは、活量係数によって粒子が理想溶液として振る舞わない場合の揮発性を調整し、通常は活量係数を 1 とし粒子を理想溶液として扱う。乾燥条件の測定で活量係数が 1 よりも低い場合、VBS の関数によるフィットで得られる揮発特性は実際よりも低揮発側にシフトする。

3) 組成分析

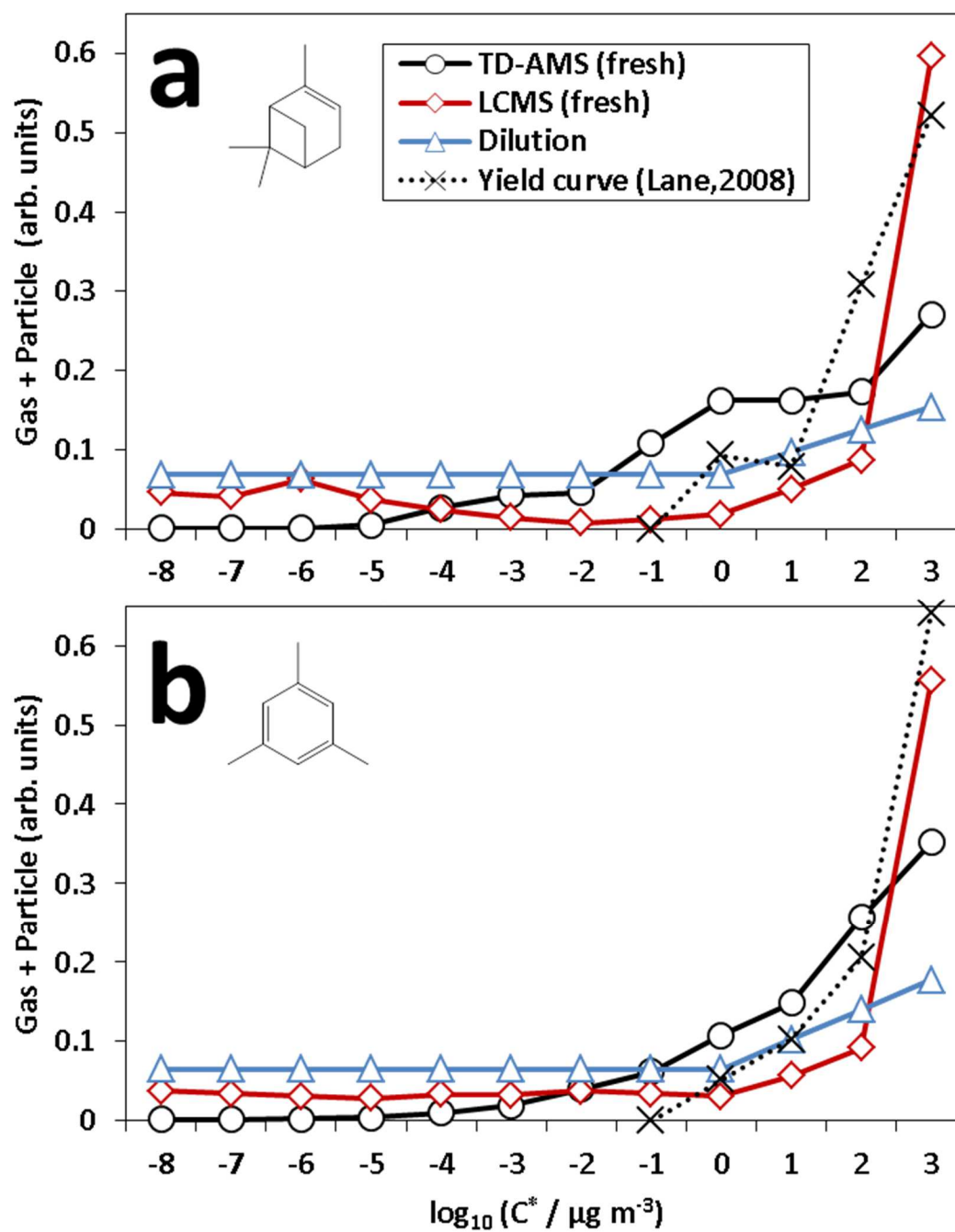
図(2)-18 で求めた揮発性分布は粒子成分のみの結果である。粒子成分とガス成分を合わせたものの揮発特性を評価するため、各 $\text{Log}_{10} C^*$ の成分に関するガス成分の濃度を、ガス粒子平衡を仮定して粒子成分の濃度から求め、結果を粒子成分の濃度に加えて揮発性分布を評価した。

4) 本研究の結果と VBS モデルで想定する揮発特性の比較

本研究の加熱測定（実線（黒））、希釈測定（実線（青））、および組成分析（実線（赤））から決定した揮発特性と、VBS モデルで採用されている収率曲線に基づく揮発特性（点線（黒））を比較した（図(2)-19）。図(2)-19a は α -ピネンの結果である。収率曲線の揮発特性は、 $\text{Log}_{10} C^* = 0 \sim 3$ の半揮発性である。本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果も、 $\text{Log}_{10} C^* = 0 \sim 3$ の半揮発性の成分が主要成分であった〔 $\text{Log}_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 75%（26 年度に報告したものと分母が異なることに注意）〕。これらの結果は、VBS モデルが第一次近似として正しいことを示している。

一方、本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果には、いずれの場合も $\text{Log}_{10} C^* < 0$ の低揮発性成分が存在していた。例えば組成分析の結果によると、 $\text{Log}_{10} C^* < 0$ の低揮発性成分は $\text{Log}_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 25% を占めていた。加熱測定の $\text{Log}_{10} C^* < 0$ の結果は組成分析や希釈測定の結果に比べて高揮発側にシフトし、希釈測定の結果は他の手法に比べて $\text{Log}_{10} C^* < 0$ の成分を過大に評価していた。それぞれ、相対湿度の影響および熱分解の影響が疑われる。

図(2)-19b は TMB の結果である。TMB の結果も α -ピネンの結果とほぼ同様であった。本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果は、SOA を構成する有機物として半揮発性成分が主成分である一方で低揮発成分も存在することを示していた。半揮発性成分は、組成分析の結果に基づく $\text{Log}_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 27% を占めており、 α -ピネンの結果とほぼ同じであった。



図(2)-19 加熱測定、希釈測定、組成分析および収率曲線から決定したSOAの揮発特性：

(a) α -ピネンのオゾン分解、(b) TMBのNO_x光酸化

(6) モデルへの提案

1) VBS モデルの妥当性

上で述べた通り、本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果は、 $\text{Log}_{10} C^* = 0 \sim 3$ の半揮発性の成分が主要成分 [α -ピネンの $\text{Log}_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 75% (26 年度報告書で報告したものと分母が異なることに注意)] であること示唆していた。これらの結果は、VBS モデルが第一次近似として正しいことを示しており、当面利用可能なモデルであると考えられる。

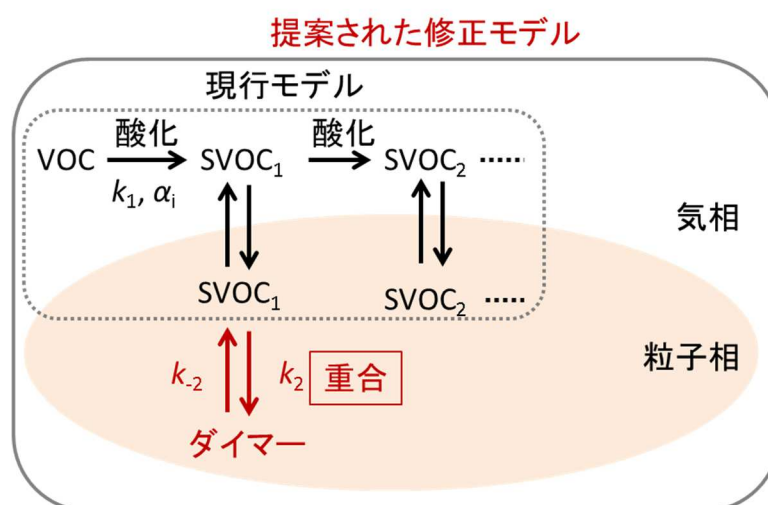
2) ダイマー生成の考慮

本研究の加熱特性、希釈測定、および組成分析の結果には、いずれの場合も $\text{Log}_{10} C^* < 0$ の低揮発性成分が存在していた (α -ピネンの $\text{Log}_{10} C^* = -8 \sim 3$ の生成物の 25%)。VBS モデルの近似精度を高めるためには、低揮発成分の考慮が必要である。図(2)-19a の組成分析の揮発特性にある $\text{Log}_{10} C^* = -6$ のピークは α -ピネンの酸化物が重合して生成したダイマーによるものである。低揮発性成分の代表例としてダイマー生成の考慮が必要である。

3) ダイマー生成のメカニズム

図(2)-12 で示したように、SOA の揮発には 3 時間以上の時間がかかることが示された。これは加湿した場合にも同じであった。VBS モデルでは、ガス粒子分配平衡が瞬時に成り立つことを仮定している。希釈後の粒子の揮発に 3 時間以上の時間がかかるとすれば、瞬時に揮発が起こるとする現状の VBS モデルでは都市大気中での SOA 濃度を過小評価する可能性がある。

ダイマー生成と SOA の遅い揮発の両方を説明するため、現行の VBS モデルに加えて、図(2)-20 に示すようなダイマー生成メカニズムを考慮することを提案する。VOC からの直接酸化生成物 SVOC_1 はガス粒子分配によって、気相から粒子相に吸収される。 SVOC_1 は従来の VBS モデルと同様に、 $\text{Log}_{10} C^* = 0 \sim 3$ の揮発性分布を持つ生成物である。 SVOC_1 の各揮発性成分の凝縮と揮発は速く、それぞれ部分的な平衡が成り立つ。 SVOC_1 のうち、特定の $\text{Log}_{10} C^*$ を持つ成分がダイマーを生成するとする。ダイマーは揮発しない。モノマーの重合とダイマーの分解は可逆的に起こる。ダイマーの生成は SOA の生成の時間スケールよりも短いので 1 時間以内である。一方、ダイマーの分解が SOA の遅い揮発を決定するので、分解の時間スケールは 3 時間以上である。



図(2)-20 ダイマー生成と SOA の遅い揮発を説明可能なメカニズム

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

不均一反応で生成すると考えられる大気中二次生成有機エアロゾル (SOA) 中のダイマー等低揮発性物質は、これまでにその存在は示唆されながらそのSOA揮発特性への影響は分かっていなかった。本研究では、間接的な従来法よりも正確にSOAの揮発特性を評価するため、SOA粒子を加熱測定、希釈測定、および組成分析することによりSOAの揮発特性を直接的に評価し、本研究の結果や従来法の結果を相互に比較することにより、従来法では無視していた不均一反応による低揮発性物質生成の影響が無視できないことを明らかにした。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

サブテーマ1で開発したVBSモデルを組み込んだ大気モデルは今後行政に活用される可能性が高い。VBSを組み込んだモデルは以前のモデルに比べて格段に有機エアロゾルの予測精度が改善しているが、都市部では観測値を5分の1程度に過小評価する場合がある等、予測精度はまだ十分とは言えない。さらに高精度なモデルが求められる場合、モデルの改良点として不均一反応による低揮発性成分の生成の考慮が重要であるという本研究で提供された知識が活用されることが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

- 1) JSPS-DFG 二国間交流事業 セミナー、「大気エアロゾルの物理化学特性ならびにその大気質および健康への影響」(代表: 佐藤 圭)、カウンターパート: Manabu Shiraiwa、マックスプランク化学研究所、ドイツ、参加者日本側14名(本サブ課題関係者のうち佐藤・藤谷・猪俣・伏見・高見が参加)ドイツ側16名・そのほかの国から2名が参加、セミナー開催期間平成27年11月25日~27日、本課題の成果発表を含む大気エアロゾルに関する最新の情報交換を行った。現在ドイツ側カウンターパートと大気エアロゾルの健康への影響に関する総説論文を執筆中(筆頭はShiraiwa、佐藤・藤谷・伏見・高見が共著)
- 2) 国際ワークショップ「2nd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols」主催: 分子科学研究奨励森野基金、国立環境研究所、名古屋大学宇宙地球環境研究所、(代表: 東北大 森田明弘教授)、カウンターパート: Tong Zhu、北京大学、中国、参加者48名(日本・中国・米国等から参加・本サブ課題関係者のうち猪俣は事務局代表・佐藤は事務局担当・ほか伏見・高見が参加)、セミナー開催期間平成28年11月12日~14、本課題と関連した大気エアロゾルに関する最新の情報交換、次回研究会を中国側が準備中、佐藤と猪俣はこの研究会を通して中国科学院との共同研究を計画(下記)
- 3) 中国との共同研究、共同研究資金は申請予定、研究課題「北京、成都、峨眉山におけるエアロゾルおよび霧水中の不均一反応生成物の分析(仮)」、カウンターパート: Pingqing Fu、中国科学院、中国、参加者日本側4名(本サブ課題関係者のうち佐藤・猪俣が参加)・中国側2名、平成29年3月1日にワークショップを開催・中国側から提供を受けたPMサンプルの分析結果に関する情報交換、すでに中国側が観測キャンペーンで捕集したサンプルを今後日本側で分析予定、本課題の科学的成果を観測により検証することが目的

7. 研究成果の発表状況 (※別添報告書作成要領参照)

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Morino Y., Tanabe K., Sato K., Ohara T. (2014) Secondary organic aerosol model intercomparison based on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo. *Journal of Geophysical Research*, 119 (23), 13489-13505
- 2) Morino Y., Nagashima T., Sugata S., Sato K., Tanabe K., Noguchi T., Takami A., Tanimoto H., Ohara T. (2015) Verification of Chemical Transport Models for PM_{2.5} Chemical Composition Using Simultaneous Measurement Data over Japan. *Aerosol and Air Quality Research*, 15, 2009-2023
- 3) Brown P.A., Inomata S., Tanimoto H., Sato K., Sakamoto Y., Yajima R., Hirokawa J. (2016) Dialdehyde production during direct dissociation of energy-rich Criegee intermediates produced by ozonolysis of cycloalkenes. *Chemistry Letters*, 45 (8), 916-918
- 4) Sato K., Jia T., Tanabe K., Morino Y., Kajii Y., Imamura T. (2016) Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, 130, 127-135

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) Morino Y., Tanabe K., Sato K., Ohara T. (2014) Intercomparison of secondary organic aerosol models based on secondary organic aerosol to odd oxygen ratio in Tokyo. IGAC, -
- 2) Morino Y., Nagashima T., Sugata S., Sato K., Tanabe K., Takami A., Tanimoto H., Ohara T. (2014) Comprehensive model evaluation of PM_{2.5} species over Japan: comparison among AERO5, AERO6, and AERO6-VBS modules. CMAS(Community Modeling & Analysis System), なし
- 3) 猪俣敏, 谷本浩志, 佐藤圭, 藤谷雄二, 矢嶋亮次, 坂本陽介, 廣川淳 (2015) α -ピネンのオゾン反応での半揮発性生成物のガス-粒子分配決定に関する実験的アプローチ. 地球惑星科学連合大会2015, 同予稿集
- 4) 森野悠, 佐藤圭, 田邊潔, 猪俣敏, 藤谷雄二 (2015) 有機エアロゾルモデルにおけるオリゴマー導入の検討. 第56回大気環境学会年会, 同予稿集, 386
- 5) 佐藤圭, 賈天宇, 田邊潔, 森野悠, 梶井克純, 今村隆史 (2015) β -ピネンSOAのエイジングにより生成するテルペニル酸およびC9生成物. 第21回大気化学討論会, 同予稿集, 14
- 6) 佐藤圭, 藤谷雄二, 猪俣敏, 田邊潔, 森野悠, 近藤美則, 伏見暁洋, 高見昭憲, 菅田誠治 (2015) α -ピネンのオゾン酸化で生成する二次有機エアロゾルの揮発特性に関する実験的研

究. 第56回大気環境学会年会, 同予稿集, 385

- 7) Sato K., Jia T., Tanabe K., Morino Y., Kajii Y., Imamura T. (2015) Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol. The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality (ASAAQ13), Abstracts
- 8) Sato K., Jia T., Morino Y., Kajii Y., Imamura T. (2015) Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol. JSPS-DFG Workshop on Aerosols Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health, -
- 9) Morino Y., Sato K., Tanabe K., Inomata S., Fujitani Y. (2015) Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models. The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Abstracts
- 10) Morino Y., Sato K., Tanabe K., Inomata S., Fujitani Y. (2015) Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models. JSPS-DFG Workshop on Aerosols Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health, -
- 11) Morino Y., Sato K., Tanabe K., Inomata S., Fujitani Y. (2015) Simulation of dimerization process using secondary organic aerosol models. International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, -
- 12) Inomata S., Tanimoto H., Sato K., Fujitani Y., Morino Y., Tanabe K., Yajima R., Sakamoto Y., Hirokawa J. (2015) A simultaneous and time-resolved measurement of α -pinene ozonolysis products in gaseous and aerosol phases for the determination of gas-aerosol partitioning. JSPS-DFG Workshop on Aerosols Physicochemical Properties of Atmospheric Aerosols and their Effects on Air Quality and Public Health, -
- 13) Inomata S., Tanimoto H., Sato K., Fujitani Y., Morino Y., Tanabe K., Yajima R., Sakamoto Y., Hirokawa J. (2015) A simultaneous and time-resolved measurement of α -pinene ozonolysis products in gaseous and aerosol phases for the determination of gas-aerosol partitioning. International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, -
- 14) 富山一, 田邊潔, 小林伸治, 茶谷聡, 藤谷雄二, 古山昭子, 佐藤圭, 伏見暁洋, 近藤美則, 菅田誠治, 森野悠, 早崎将光, 小熊宏之, 井手玲子, 日下博幸, 高見昭憲 (2016) つくば市における野焼き発生の時間分布調査. 第57回大気環境学会年会, 同予稿集, 392
- 15) 富山一, 茶谷聡, 田邊潔, 小林伸治, 高見昭憲, 菅田誠治 (2016) 稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の地域別時間分布推計. 第57回大気環境学会年会, 同予稿集, 393
- 16) 富山一, 曾我稔, 茶谷聡, 田邊潔, 小林伸治, 高見昭憲, 菅田誠治 (2016) 食品スーパーマーケットPOSデータを用いた調理由来排出量の推計. 第57回大気環境学会年会, 同予稿集, 294
- 17) 富山一, 小林伸治, 田邊潔, 高見昭憲, 菅田誠治 (2015) ソーシャルメディアデータを用いた大気汚染物質排出量の時間分布推計. 第56回大気環境学会年会, 同予稿集, 294
- 18) 佐藤圭, 藤谷雄二, 猪俣敏, 森野悠, 田邊潔, 高見昭憲 (2016) α -ピネンのオゾン分解で生成するSOAの揮発特性の測定と結果の解釈. 日本地球惑星科学連合2016年大会, 同予稿集
- 19) 佐藤圭, 藤谷雄二, 猪俣敏, 森野悠, 田邊潔 (2016) 1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化で生

成するSOAの揮発特性. 第33回エアロゾル科学・技術研究討論会, 同予稿集

- 20) Sato K., Inomata S., Fujitani Y., Morino Y., Tanabe K. (2016) Effect of OH induced aging on the volatility of alpha-pinene ozonolysis secondary organic aerosol particles. 35th Annual Conference of the American Association for Aerosol Researches, Abstracts
- 21) Sato K., Fujitani Y., Inomata S., Morino Y., Shimono A., Hikida T., Imamura T., Takami A., Tanimoto H., Tanabe K. (2016) Volatility of alpha-pinene ozonolysis secondary organic aerosol: Importance of heterogeneous reactions. 32nd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, Abstracts, 82
- 22) Inomata S., Tanimoto H., Sato K., Morino Y., Tanabe K., Brown P., Yajima R., Sakamoto Y., Hirokawa J. (2016) Simultaneous and time-resolved measurement of alpha-pinene ozonolysis products in gaseous and aerosol phases for the determination of gas-aerosol partitioning. 2016 IGAC Science Conference, -

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 国立環境研究所夏の大公開（平成26年7月19日）、PM2.5に関する展示における成果紹介・見学対応、参加者約100名）
- 2) 国立環境研究所夏の大公開（平成27年7月18日）、PM2.5に関する展示における成果紹介・見学対応、参加者約100名）
- 3) 国立環境研究所夏の大公開（平成28年7月23日）、PM2.5に関する展示における成果紹介・見学対応、参加者約100名）
- 4) 茨城県立下館第一高校による光化学スモッグチャンバーの見学対応、PM2.5研究に関する成果紹介、進路に関する対話（平成28年10月6日、参加者40名）

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern

- Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters*, 34, L13801, doi:10.1029/2007GL029979, 2007.
- 2) Volkamer, R., Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J., Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*, 33, L17811, doi:10.1029/2006GL026899, 2006.
 - 3) Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N., Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315, 1259-1262, 2007.
 - 4) Morino, Y., Nagashima, T., Sugata, S., Sato, K., Tanabe, K., Noguchi, Takami, A., T., Tanimoto, H., Ohara, T., Verification of chemical transport models for PM_{2.5} chemical composition using simultaneous measurement data over Japan. *Aerosol and Air Quality Research* 15, 2009-2023, 2015.
 - 5) Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A.S., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., Baltensperger, U., Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science* 303, 1659-1662, 2004.
 - 6) Tolocka, M.P., Jang, M., Ginter, J.M., Cox, F.J., Kamens, R.M., Johnston, M.V., Formation of oligomers in secondary organic aerosol. *Environmental Science & Technology* 38, 1428-1434, 2004.
 - 7) Sato, K., Hatakeyama, S., Imamura, T., Secondary organic aerosol formation during the photooxidation of toluene: NO_x dependence of chemical composition. *Journal of Physical Chemistry A* 111, 9796-9808, 2007.
 - 8) Surratt, J.D., Gomez-Gonzalez, Y., Chan, A.W., Vermeylen, R., Shahgholi, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. *Journal of Physical Chemistry A* 112, 8345-8378, 2008.
 - 9) Alitieri, K.E., Turpin, B.J., Seitzinger, S.P., Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 2533-2542, 2009.
 - 10) Stone, E.A., Hedman, C.J., Sheesley, R.J., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Investigating the chemical nature of humic-like substances (HULIS) in North American atmospheric aerosols by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 43, 4205-4213, 2009.
 - 11) Kristensen, K., Enggrob, K.L., King, S.M., Worton, D.R., Platt, S.M., Mortensen, R., Rosenoern, T., Surratt, J.D., Bilde, M., Goldstein, A.H., Glasius, M., Formation and occurrence of dimer esters of pinene oxidation products in atmospheric aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 3763-3776, 2013.
 - 12) Surratt, J.D., Kroll, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N.L., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol. *Environmental Science & Technology* 41, 517-527, 2007.
 - 13) Lane, T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N., Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model. *Atmospheric Environment* 42, 7439-7451, 2008.
 - 14) Huffman, J.A., Docherty, K.S., Mohr, C., Cubison, M.J., Ziemann, P.J., Onasch, T.B., Jimenez, J.L.,

Chemically-resolved volatility measurements of organic aerosol from different sources. *Environmental Science & Technology* 43, 5351-5357, 2009.

15) Epstein, S.A., Riipinen, I., Donahue, N.M., A semiempirical correlation between enthalpy of vaporization and saturation concentration for organic aerosol. *Environmental Science & Technology* 44, 743-748, 2010.

16) Faulhaber, A.E., Thomas, B.M., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Ziemann, P.J., Characterization of a thermodenuder-particle beam mass spectrometer system for the study of organic aerosol volatility and composition. *Atmospheric Measurement Techniques* 2, 15-31, 2009.

17) Grieshop, A.P., Donahue, N.M., Robinson, A.L., Is the gas-particle partitioning in alpha-pinene secondary organic aerosol reversible? *Geophysical Research Letters* 34, L14810, doi: 10.1029/2007GL029987, 2007.

18) Kolesar, K.R., Chen, C., Johnson, D., Cappa, C.D., The influences of mass loading and rapid dilution of secondary organic aerosol on particle volatility. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 9327-9343, 2015.

19) Hilal, S.H., Karickhoff, S.W., Carreira, L.A., Prediction of the vapor pressure, boiling point, heat of vaporization and diffusion coefficient of organic compounds. *Molecular Informatics* 22, 565-574, 2003.

20) Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannousto, J., Yli-Pirila, P., Leskinen, J., Makela, J.M., Holopainen, J.K., Poschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Laaksonen, A., An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles. *Nature* 467, 824-827, 2010.

21) Reinhardt, A., Emmenegger, C., Gerrits, B., Panse, C., Dommen, J., Baltensperger, U., Zenobi, R., Kalberer, M., Ultrahigh mass resolution and accurate mass measurements as a tool to characterize oligomers in secondary organic aerosols. *Analytical Chemistry* 79, 4074-4082, 2007.

22) Shiraiwa, M., Berkemeier, T., Schilling-Fahnestock, K.A., Seinfeld, J.H., Poschl, U., Molecular corridors and kinetic regimes in the multiphase chemical evolution of secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 8323-8341, 2014.

23) Sato, K., Jia, T., Tanabe, K., Morino, Y., Kajii, Y., Imamura, T., Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of beta-pinene ozonolysis secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 130, 127-135, 2016.

(3) 窒素化合物インベントリ改良および有機エアロゾルの揮発特性データ構築

(一財) 日本自動車研究所

森川 多津子

<研究協力者>

国立環境研究所

富山 一・茶谷 聡(平成27～28年度)

平成26～28年度累計予算額：26,387千円（うち、平成28年度予算額：7,590千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、排出インベントリの改善から化学輸送モデル（CTM）によるPM_{2.5}数値予測精度の向上に向けた取り組みとして、主に、過小評価されている有機エアロゾル(OA)についてはVBSモデルに資するための排出インベントリからの検討、過大評価されている硝酸塩に対しては窒素化合物の時間・空間的排出分布の精度向上を検討した。

VBSモデルに必要な前駆物質の排出量は、米国方式を適用し、一次の有機エアロゾル(POA)排出量をベースにVOC飽和蒸気濃度クラス毎の排出量を見積もった。それに並行して、POA組成プロファイルを与えた元データに遡り、飽和蒸気濃度クラス毎の排出量の推定手法についても検討した。また、東京都が実施した発生源調査を解析し、半揮発性のOAの定量化を試み、既存の排出インベントリでは考慮されていない半揮発性OAが、大きな影響を及ぼす可能性を明らかにした。窒素化合物のうち、NO_xに関しては全人為発生源の約2割を占める火力発電所からの排出について、節電対策のために公開されている大手一般電気事業者の1時間毎の電力需要実績を利用し、火力発電所による大気汚染物質の時刻別排出量比を推計した。得られたNO_x排出量変化の影響をCMAQv4.7.1による夏季の関東平野におけるNO_x濃度で確認したところ、NO_xが高濃度となる時刻ほどNO_x濃度の増分が大きく発現するなど、時間配分の精緻化による効果が確認された。

NH₃排出の多くを占める農業起因の排出のうち、家畜については空間的な精度向上、施肥については時間的な精度向上を試みた。家畜からのNH₃排出は、従来の市区町村ベースの推計から、2010年度世界農林業センサスによる高解像度の農業集落単位のデータを取りまとめ、GIS(地理情報システム)にてマッピング、3次メッシュ単位の排出データとした。また施肥に関しては、従来は気温上昇に依存するとして設定されていたNH₃排出量を、農林水産省がとりまとめた各都道府県別の施肥基準に基づき、作物別の施肥時期および量を整理することにより、施肥量および時期の実態を反映した排出量として構築することができた。

その他の取り組みとして、排出インベントリ構築のための膨大な排出原単位および活動量データを一元的に管理する目的で、データの体系化に重点を置いたインベントリデータ管理システムを構築した。

[キーワード]

排出インベントリ、窒素酸化物、アンモニア、有機エアロゾル、揮発特性

1. はじめに

PM_{2.5}対策の策定のためにも、精度良い数値モデルによる解析は必要不可欠であるが、この数値モデルの入力データのうち、最も重要なものに大気汚染物質の排出量の情報、すなわち排出インベントリがあげられる。現在の数値モデルが予測するPM_{2.5}濃度は、有機エアロゾル(OA)の過小評価や、硝酸塩の過大評価等が指摘されており、それらの課題への対応にはモデル側のみならず、排出インベントリ側からの改善が必須となっている。

環境省においても排出インベントリの整備は、調査研究等による知見の集積を図りつつ総合的に取り組む中長期的課題としてあげられているが、数値モデル自体の精度向上の取り組みも急ピッチで進められており、特に、OA過小評価を改善するため半揮発性有機炭素(SVOC)の直接排出とエイジング反応過程を考慮する揮発性基底関数(VBS)モデルのための発生源情報は手探りの状況である。また、硝酸塩については、比較的反応スケールが早く、化学反応速度に対応する時間分解能と、気象条件の変化も念頭においた発生源の空間分解能が重要な意味を持つと考えられる。

本研究では、OAおよび硝酸塩の予測精度向上のために発生源データの対象を絞り、VBSモデルに資する発生源情報の整理・データ検討、および硝酸塩の原因物質である窒素化合物の時空間分布の改良を実施するものである。

2. 研究開発目的

現状のPM_{2.5}数値モデル予測値において、主な誤差要因となっているOAと硝酸塩エアロゾルの再現精度の向上を目指すため、次の2点を主要目的とする。

- 1) 半揮発性の有機成分の排出について検討し、サブテーマ1の入力データ構築に資する。
- 2) 硝酸塩エアロゾルに影響が大きい窒素化合物であるNO_xおよびNH₃について、比較的短時間の反応スケールに対応するため排出インベントリの解像度を時空間的に上げる。

3. 研究開発方法

(1) 窒素酸化物(NO_x)排出量データの精度向上

火力発電所からのNO_x排出量は全人為発生源からのNO_xのうち約2割を占めており、影響が大きい。またその排出は火力発電所の特性上、電力需要に応じて大きく時刻変化するものと考えられるが、適切な指標がなく、既存の排出インベントリでは排出量は月別にも時刻でも変化のない一律の値となっていた¹⁾。平成23年の東日本大震災以降、節電対策のため全国の一般電気事業者(沖縄電力を除く)より1時間毎の電力需要実績が公開されるようになった。本研究では需給電力データを元に2010年におけるガス火力および石油火力による大気汚染物質の時刻別排出量比を推計した。

需給電力量1時間値には、北海道電力、東北電力、東京電力および中部電力については公開された需給量を利用し、それら以外の一般電気事業については需給量が公開されている期間において、月、曜日・祝祭日、時刻、不快指数を説明変数とする線形重回帰により需給量を推計した。火力発電(ガス火力および石油火力)の稼働量に相当する需給量は、資源エネルギー庁「電力調査統計」の発電方式別需給量内訳から推計した。

東京電力操業の関東領域における火力発電所を図(3)-1に示す。



図(3)-1. 関東領域における火力発電所の位置(●)比の例

ここで得られた排出量を用い、化学輸送モデル（CTM）として米国環境保護庁EPAのCMAQによる大気環境シミュレーションによるNO_x濃度の比較を行った。計算モジュールおよび領域設定は表(3)-1を示す。

表(3)-1. 計算モジュールおよび領域設定

化学輸送モデル	CMAQv4.7.1
気象モデル	WRFv3.3
客観解析データ	JMA GPV MSM
化学モジュール	SAPRC99
粒子モジュール	aero5
水平分解能	5km
グリッド数	水平62×62 鉛直34

（２）アンモニア（NH₃）排出量データの精度向上

わが国のNH₃排出の多くは農業起因のものであり、家畜の飼育に由来するものと、施肥に由来するものに大別できる。既存のNH₃排出量推計では、家畜の飼育、堆肥作成から農地への利用までの一貫した過程を家畜からの排出に含めており、施肥は化学肥料のみを対象にしている¹⁾。

これらのNH₃排出量を、空間的な精度向上と、時間的な精度向上とに分けて考えた場合、空間的には、既存のNH₃排出量推計では、施肥に関しては国土数値地図の土地利用メッシュ（田、その他）を用いているためそれほど大きな乖離はないと考えられるが、家畜に関しては市区町村別の家畜飼養頭羽数データを、国土数値情報の田やその他の区分を用いて詳細配分している。そのため家畜からのNH₃排出の空間配分については検討の余地が残されていると考えられた。

時間的な排出量変化を考えた場合、化学肥料のみならず、堆肥も含め、施肥におけるNH₃放出は大部分が農地に適用して1週間程度で収束する。すなわち、家畜からのNH₃排出にもっとも影響すると思われるのは気温であり、施肥に関しては農地への適用時期と考えられる。現状ではNH₃排出は気温に応じた排出変化のみを用いているため、施肥量と施肥時期によりNH₃排出量および発生時期についての見直しが可能であると考えられた。

以下、家畜については空間的な精度向上、施肥については時間的な精度向上を試みた。

1）空間分解能の精度向上（家畜からのNH₃排出）

家畜に関する調査項目および空間分解能的にもっとも詳細であると考えられた2010年度世界農林業センサスデータからの農業集落の区分を元に、乳用牛、肉牛、豚、ブロイラー、採卵鶏によるNH₃排出インベントリ構築を試みた。

2) 時間分解能の精度向上（施肥からのNH₃排出）

施肥で発生するNH₃は、肥料種類が尿素など利用直後にNH₃が揮散するものから、化学肥料など分解過程を経て排出されるものなど、形態は様々ではあるが、降水によりNH₃排出は激減し、また、ほとんどが10日以内に大きく減少するとされている。すなわち施肥によるNH₃揮散を決める最も重要なパラメータは施肥時期と考えられる。しかしながら、施肥の時期は作物によって異なり、また作物はそれぞれの地域により異なる。本研究では、農林水産省が2010年にとりまとめた各都道府県別の施肥基準²⁾に着目し、作物統計調査からの市区町村別農業生産物出荷額/作付面積、各農産物の月別出荷量をあわせ、農業産出額が全国2位である茨城県の各作物別の施肥時期および量を整理した。

茨城県内の詳細な分布を求めるために、44市町村別に整理された農作物別作付面積のデータを用いた。考慮した農作物種類はデータが入手できる134種である。ただし水稻や大豆など、ごく一部の主要農産物以外は、2006年度の市町村別データしかなかったため、まず2006年度で確認したところ、県全体の耕地面積が176,800ha、田畑作付け延べ面積159,900ha（耕地利用率90.4%）に対し、134種の限られた農作物の作付面積合計が147,094haで、92.0%の農地をカバーできることがわかった。以降、対象年次を2010年度として、県全体の作付面積から市区町村別農作物別の作付面積を補正したが、2010年度の134種の農作物作付面積が県全体の田畑作付け延べ面積に占める割合は、2006年度と同等の全体の91.9%となった。

茨城県の推奨する施肥基準は、205種類の農作物について記述されており、作付面積の情報が得られる134種の農作物をほぼカバーしていた。表(3)-2に農作物別に10aあたりで必要とされる肥料および堆肥量を示す。

表(3)-2. 農作物別10aあたりの肥料および堆肥量

作物名	肥料N kg	堆肥 t	作物名	肥料N kg	堆肥 t	作物名	肥料N kg	堆肥 t	作物名	肥料N kg	堆肥 t
水稲	8	0.5	その他さといも	9	2	夏秋ピーマン	40	2	洋ラン類	?	?
陸稲	8	0	やまのいも	40	5	スイートコーン	18	0	スターチス	17.5	3
小麦	7	1	春はくさい	20	2	さやいんげん	24	0	ガーベラ	30	0
六条大麦	7	1	夏はくさい	4	0	さやえんどう	12	0	トルコギキョウ	12.5	2
二条大麦	8	1	秋冬はくさい	28	2	そらまめ	9	2	ゆり	15	2
裸麦	7	0	こまつな	12	2	えだまめ	8	1.5	チューリップ	10	2
大豆	2.5	1	春キャベツ	25	2	しょうが	20	2	アルストロメリア	54	1
小豆	3.5	0	夏秋キャベツ	15	2	いちご	25	2	その他球根切り花	?	?
いんげん	20	2	冬キャベツ	15	2	メロン	10	2	切り枝	?	?
らっかせい	3	1	ちんげんさい	7	2	すいか	9	1	切り葉	20	5
かんしょ	3	1	ほうれんそう	15	1	みかん	-	-	ゆり	15	0
そば	2	0	ふき	12	0	なつみかん	-	-	チューリップ	10	2
なたね	12	1	みつば	6	0	はっさく	-	-	グラジオラス	10	0
茶	48	2	しゅんぎく	11	2	いよかん	-	-	フリージア	2	2
い	-	-	セルリー	60	7.5	ネーブルオレンジ	-	-	シクラメン	?	?
てんさい	-	-	アスパラガス	30	4	りんご	12.5	1	プリムラ類	?	?
こんにゃくいも	15	1.5	カリフラワー	20	2	日本なし	24	0	ペゴニア類	?	?
さとうきび	-	-	ブロッコリー	22	1.5	西洋なし	-	-	シンビジウム	?	?
葉たばこ	?	?	春レタス	20	2	かき	24	1	デンドロビウム	?	?
青刈りとうもろこし	6	3.5	夏秋レタス	10	2	びわ	-	-	ファレノプシス	?	?
ソルゴー	9	5.5	冬レタス	20	2	もも	-	-	その他洋ラン類	?	?
牧草	13	3.5	春ねぎ	26	2	すもも	-	-	サボテン/多肉植物	?	?
青刈りえん麦	6	3.5	夏ねぎ	15	2	おうとう	-	-	観葉植物	?	?
春だいこん	12	2	秋冬ねぎ	22	2	うめ	20.4	1	花木類	12	2
夏だいこん	20	2	にら	50	4	ぶどう	3	0	パンジー	?	?
秋冬だいこん	14	2	たまねぎ	25	0	くり	16	0	サルビア	?	?
かぶ	15	0	にんにく	30	2	パインアップル	-	-	マリーゴールド	?	?
春夏にんじん	17	2	冬春きゅうり	50	2	キウイフルーツ	20	1	ペチュニア	?	?
秋にんじん	21	2	夏秋きゅうり	30	2	輪ぎく	20	2	にちにちそう	?	?
冬にんじん	21	2	かぼちゃ	15	2	スプレイぎく	15	2			
ごぼう	18	1	冬春なす	50	2	小ぎく	12.5	2			
れんこん	24	1	夏秋なす	29	2	カーネーション	10.6	3			
春植えばれいしょ	12	1	冬春トマト	30	2	ばら	10	0			
秋植えばれいしょ	12	1	夏秋トマト	20	2	りんどう	15	2			
秋冬さといも	9	2	冬春ピーマン	60	2	宿根かすみそう	12.5	0			

肥料には、主に作物を植える前に施す基肥と、育成途中に追加する追肥があるが、その合計を必要肥料量として、農作物別の作付面積から2010年度の県全体の肥料量を算出したところ、窒素(N)ベースで約1.4万t-N/年が必要であると考えられた。従来、施肥からのNH₃排出量を算出するための活動量には、都道府県別化学肥料出荷量が用いられており、茨城県への化学肥料出荷量は約1.0万t-N/年であった。この数値には有機肥料が含まれないことを考慮すると、農作物の作付面積と必要施肥量から求めた肥料量は、妥当な範囲の値ではないかと考えられた。

一方、土壌改良用として使用されている堆肥の使用量も施肥基準に記述されており、作物種類にもよるが、平均的な使用量を1t/10aとし、時期は作物を育てない11～2月のうちに使用する例が多いことがわかった。農作物別に堆肥使用量も算出したところ約126万t/yr、N含有率1.5%として換算すると1.9万t-N/年となった。県内の家畜排せつ物のうち、農地の利用に仕向けられているものが約1.2万t-N/年(2016年度)³⁾という試算より大きめであるが、おおむね妥当な範囲と考えられた。

(3) 一次排出される有機エアロゾル (POA) の揮発特性の調査

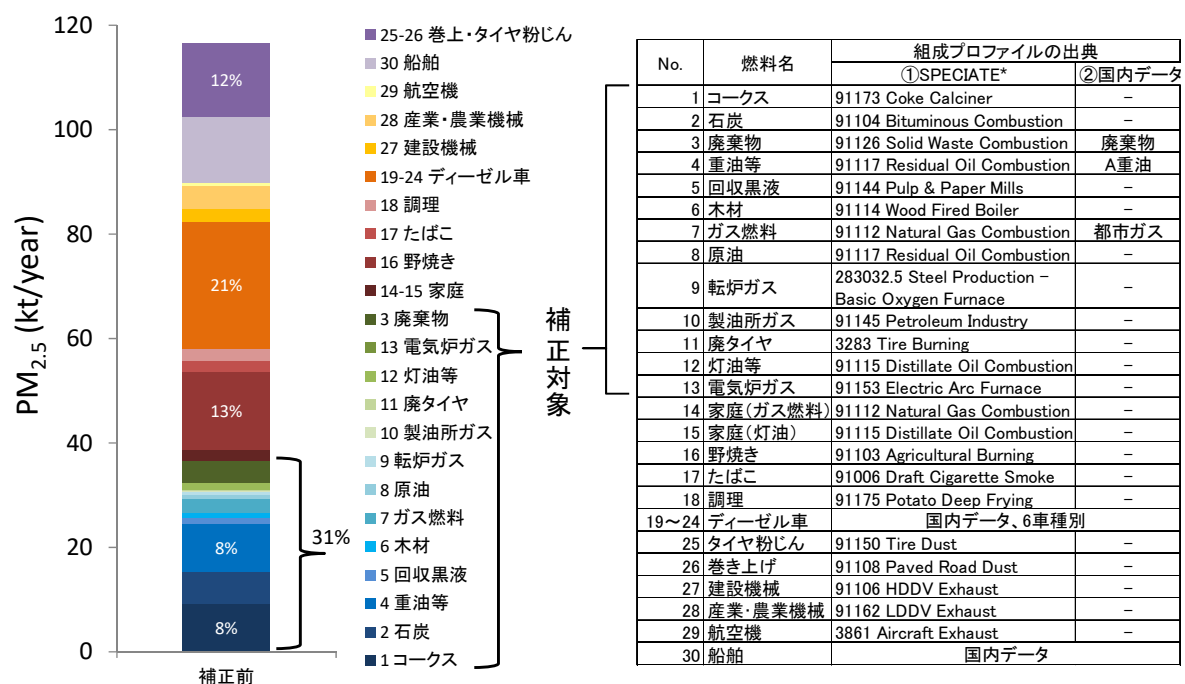
1) 有機エアロゾルの揮発を考慮したPM総量の補正

CTMで用いる成分ごとの粒子状物質 (PM) の排出量は、一次排出されるPM総量に対し、粒径区分とその組成プロファイルデータを後から当てはめ、成分ごとの排出量とする形式が通常とられてきた⁴⁾。ここで一次排出されるPMはほとんどが燃焼起源であり、排出PM濃度は、その測定温

度や濃度によって含まれる揮発性成分が変わる。しかしながら、測定条件によりPM総量も組成も変化することにこれまであまり注意が払われていなかった。既存のインベントリでは固定発生源のうち大規模固定煙源からのPM_{2.5}排出量は、環境省の大気汚染物質排出量総合調査結果から導き出した排出原単位によるが、排出ガス計測は高温の煙道中で行われており、揮発性の高い一次排出される有機エアロゾル（POA）はPMとして計測されていない可能性が考えられる。そのため、VBSモデルで用いるPOAインベントリ整備の前に、まず揮発性の高いPOAがPMとして計測されていない可能性の高い発生源（大規模煙源と業務）のPM_{2.5}総量の補正を試みた。それにより、凝縮性ダストの扱いに伴うPM_{2.5}とPOAインベントリに対する不確実性の幅を簡易的に評価することができるものと考えられる。

この時使用した組成プロファイルは、①既存の排出インベントリで用いられてきた米国環境保護庁（EPA）の組成データベースSPECIATE⁵⁾によるものと、②国内での発生源におけるPM_{2.5}計測結果から構築した組成プロファイル⁶⁾である。組成プロファイルデータは、同一使用燃料であれば同一の組成プロファイルを与えているため、重複を除くと30であった。補正は組成プロファイル側ではPOAが正常に計測されていると仮定し、組成プロファイルからPOAを除いた総和で割り戻すものである。

図(3)-2に、国内の補正前のPM_{2.5}排出総量と補正対象となった発生源カテゴリについて示す。



図(3)-2. 国内の発生源カテゴリ別PM_{2.5}排出総量（2010年度、船舶は国内港湾内のみ対象、燃料種別）と組成プロファイルデータ（①SPECIATEの番号はPM profile number）

一方、VBSモデルで用いるためのPOAの排出インベントリ構築のためには、POA成分をその飽和蒸気濃度クラス毎の排出量として直接測定する必要があるが、現状、ほとんどすべての発生源について、総OA成分としての測定にとどまっている。

米国のインベントリでは、総OA成分に飽和濃度1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下のOA成分が含まれると仮定し、

ディーゼル発電機とバイオマス燃焼について求めた飽和蒸気濃度クラス毎の排出量分布を適宜当てはめて、VBSモデルのための飽和蒸気濃度クラス毎の排出量としている。そこで、VBSモデル用のインベントリ整備の第一段階としては、この米国方式を適用してVBSモデルのための飽和蒸気濃度クラス毎の排出量とした。

それに並行して、POA組成プロファイルを与えた元データに遡り、飽和蒸気濃度クラス毎の排出量の推定手法について検討した。

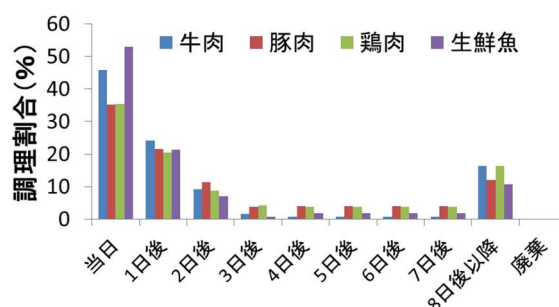
2) 既存の計測結果を元にした揮発性有機エアロゾルの推計

大気質モデルによるPM_{2.5}濃度の予測精度を向上させるためには、PM_{2.5}に多く含まれるOAの揮発特性を考慮することが重要である。しかしながら、既存の排出インベントリでは、高温の煙道中での計測結果に基づいてPM排出量が推計されている発生源が多く、OAの一部が揮発してしまっている可能性がある。そこで、東京都による計測データ^{7,8,9,10)}を解析することにより、高温の煙道中では気体として存在し、大気中に拡散し冷却された後に粒子態へと変化する、半揮発性のOAの定量化を試みた。

本計測は、さまざまな発生源を対象とし、高温の煙道中から直接フィルター上に捕集したPM_{2.5}と、排ガスを清浄空気中で20倍程度に希釈して冷却し、10秒以上ガラス製チャンバーを滞留させた後にフィルター上に捕集したPM_{2.5}について、重量濃度の計測と成分分析を行ったものである。高温の煙道中の条件で計測されたPM_{2.5}（煙道条件）とOA（煙道条件）は、既存の排出インベントリでも考慮されていると想定する。一方、希釈冷却後の条件で計測されたOA（希釈後条件）のOA（煙道条件）に対する増分を、既存の排出インベントリでは考慮されていない半揮発性のOAであるとみなし、そのPM_{2.5}（煙道条件）に対する排出比率を求めた。重油燃焼、ガス燃焼、廃棄物燃焼、船舶、野焼き、廃油燃焼を解析の対象発生源とし、それぞれ複数回の計測における比率を平均した。

（４）推計精度向上が望まれるPM排出インベントリについての検討（調理に伴うPM排出量）

①経営科学系研究部会連合協議会主催「平成27年度データ解析コンペティション」において株式会社アイディーズから提供された食品スーパーマーケットのPOSデータから地域ブロック別日別生肉販売額、②総務省統計局「家計調査報告」¹¹⁾から算出した地域ブロック別に1人あたりの年間生肉購入額、③「家計調査報告」の生肉100gの月別購入平均価格の3種データから地域ブロック別の生肉年間購入重量を推計した。アンケート調査結果による購入日と調理日を対応させる分布（図(3)-3）、生肉種別の調理方法割合（表(3)-3）、「METHODS FOR DEVELOPING A NATIONAL EMISSION INVENTORY FOR COMMERCIAL COOKING PROCESSES: TECHNICAL MEMORANDUM」¹²⁾から概算した生肉別・調理方法別に発生するPM_{2.5}排出係数（表(3)-4）を乗じて、全国5ブロック（北海道・東北、関東、中部、近畿・中国・四国、九州・沖縄）の家庭における生肉（牛肉、豚肉、鶏肉および鮮魚）の調理にともない発生するPM_{2.5}の日別分布を推計した。



図(3)-3. 生肉種別、購入から調理までの日数の分布

表(3)-3. 生肉種別の調理方法割合（単位 %）

生肉種	直火焼き	フライパン（片面）	フライパン（両面）	その他
牛肉	1.9	43.5	0.4	54.3
豚肉	0.0	58.0	0.7	41.3
鶏肉	0.0	46.1	3.6	50.4
鮮魚	24.6	25.5	19.6	30.2

表(3)-4. 生肉種別・調理方法別 PM_{2.5}排出係数（単位g/kg）

生肉種	直火焼き	フライパン（片面）	フライパン（両面）
牛肉	9.465	1.127	0.214
豚肉	9.682	1.153	0.219
鶏肉	9.900	1.179	0.223
鮮魚	3.200	0.381	0.072

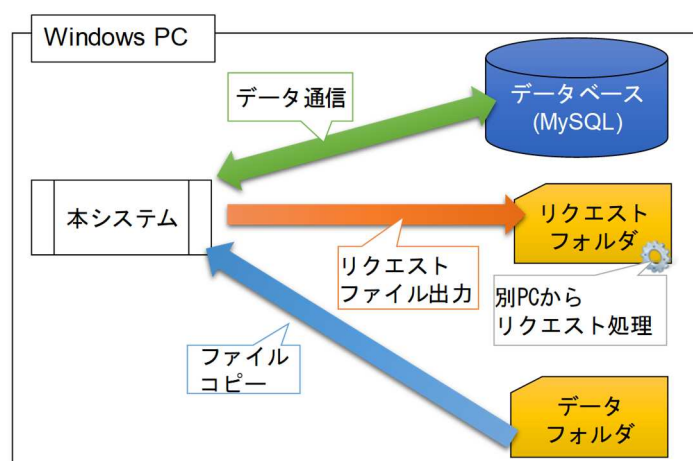
（５）大気汚染物質排出インベントリデータ管理システムの構築と改良

数多くの発生源を網羅する排出インベントリの構築には、基礎データである排出係数と活動量、また、空間的・時間的な排出強度の変化を表現するための各種統計情報といった莫大なデータセットを必要とする。より現実的に即した精緻な排出インベントリを求めようとする、発生源の区分や推計手法も詳細になり、取り扱う情報量も増していく。しかしながら、現行の排出インベントリ構築で用いられているツールやデータ管理状況は、排出インベントリとしての体系的な整理を行わずにデータ整備を進めてきた経緯もあり、煩雑で複雑な構造で、推計手法も限られている。

排出インベントリにさまざまな面からの課題が多く残されている現状では、個々の発生源区分別の検討、データ更新、CTM入力フォーマットへの変換、CTMでの結果確認から排出インベントリ改善へのフィードバック、といった一連の作業を効率良く進めていく必要がある。また、今後の排出インベントリの整備においても、データ管理の体系化が必要である。本研究では、排出インベントリ構築のため、推計手法に柔軟性を持たせ、より多くのデータに対応可能なシステム（EIMS（Emission Inventory Management System）と命名）を構築した。

実際に、より現実的に即した精緻な排出インベントリを求めようとする、取扱うデータセットも詳細になり、取り扱う情報量も増していく。現状では排出インベントリの構造は極めて複雑になっており、改良を加えながら維持していくことは大きな労力を要している。このため、本研究では、データ管理の体系化に重点を置いた更新を実施した。EIMSと取り扱うデータセットの概念図を図(3)-4に示す。

排出量推計において主に必要なデータの項目は物質（NO_x、CO、SO_x、VOC、PMなど）別に、排出係数（排出原単位）、活動量、配分係数（地域、時刻）の3種類であるが、それらを発生現象（燃焼、蒸発など）、セクター（業種）、発生過程（ボイラ、溶剤使用など）といったそれぞれの情報を体系的に格納することができる。

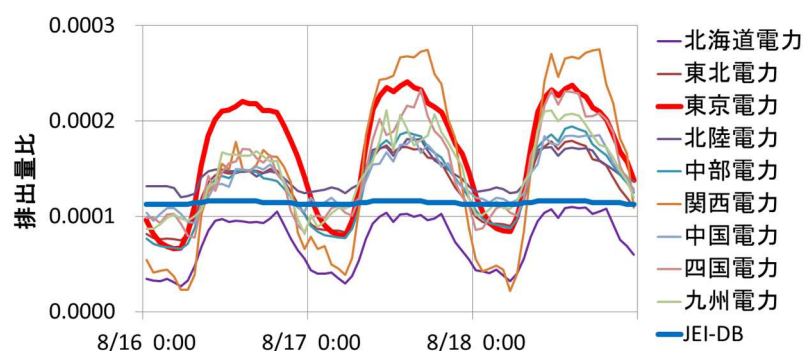


図(3)-4. データ管理システムの概念図

4. 結果及び考察

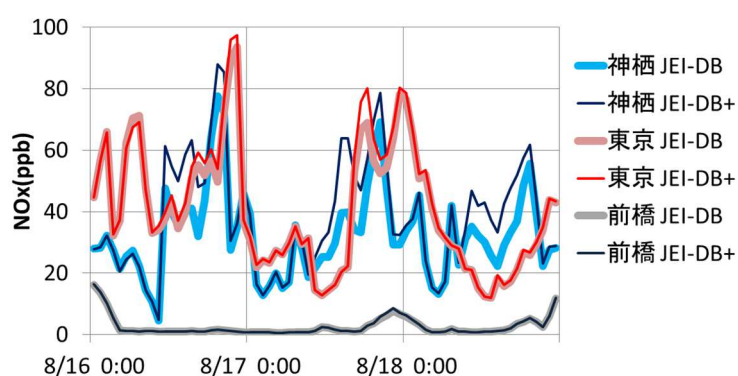
(1) 窒素酸化物（NO_x）排出量データの精度向上

図(3)-5に推計された2010年の事業者別1時間単位排出量比（年間排出量を1とした比）の8月16～18日分を示した。従来値であるJEI-DBと比較して事業者別火力発電の稼働状況を反映した値が算出されていると考えられる。しかし、1日の24時間変動に着目すると、経済活動が盛んで、かつ、高温のためエアコンの稼働量が高くなる日中では火力発電所の稼働量が高くなり、夜間に比べ排出量比も高く見積もられたと考えられる。事業者による差異に着目すると、各事業者操業管区の地域特性を考慮した排出量比が算出されたと考えられる。北海道電力では冬季に暖房のため多くの電力を利用するため相対的に夏季には排出量比が低く、東京電力および関西電力では昼夜に変動する経済活動の規模が大きく排出量比の日内変動幅が大きく見積もられたと考えられる。

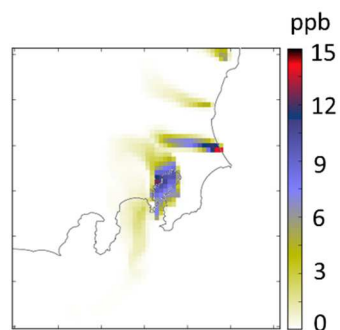


図(3)-5. 事業者別火力発電所の排出量比（年間排出量を1とした比）

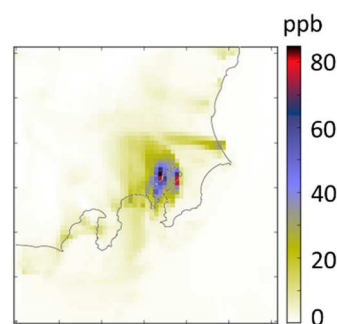
図(3)-6にJEI-DBとJEI-DB+ による3地点（神栖、東京、前橋）におけるNO_x濃度の経時変化（2010年8月16～18日）を示した。JEI-DB+を入力値とすると、火力発電所付近（神栖）の地上でNO_x濃度が最大20ppb ほど増えることが認められた。図(3)-7に関東で広範囲にわたりNO_x濃度の差分（JEI-DBからJEI-DB+での増分）が大きかった時刻（2010年8月17日17時）での差分の分布を、図(3)-8に同時刻でのJEI-DBでのNO_x濃度の分布を示した。それによると、従前入力値（JEI-DB）でNO_xが高濃度となる時刻ほど独自入力値（JEI-DB+）でのNO_x濃度の増分が大きい傾向にあると言える（図(3)-7の神栖および東京）、従前入力値（JEI-DB）でNO_xが高濃度となる場所ほど独自入力値（JEI-DB+）でのNO_x濃度の増分が大きい傾向にあると言える。大気汚染対策を必要とする高濃度環境の要因を特定する上で、時間配分の精緻化による効果が確認されたと言える。



図(3)-6. NO_x濃度算出値（地上）



図(3)-7. NO_x濃度の差分、地上
2010年8月17日17時



図(3)-8. NO_x濃度(JEI-DB)、地上
2010年8月17日17時

（２）アンモニア（NH₃）排出量データの精度向上

１）空間分解能の精度向上（家畜からのNH₃排出）

農林業センサスでは農業集落という特殊な地域区分データが収録されている。例えば茨城県であれば2010年度の市区町村区分が45であるのに対し、農業集落は3963区分にもなっている。茨城県における約1km四方の地域基準メッシュ（3次メッシュ）が5936メッシュであることを考えると農業集落の区分はかなり細かいことがわかる。2010年世界農林業センサスでは、それ以前に実施していた2005年版から大きく変更があり、調査項目が減少し簡素化された。また、本調査により特定の農家の情報が漏れないようにとの配慮から、農業センサスの調査単位である農業集落内の

農家数が1ないし2件の場合にはデータが記載されていない（秘匿値）。2010年世界農林業センサスの家畜飼養頭羽数データには非常に多くの秘匿値が含まれ、そのままでは使えるデータがほとんどなかったことから、農業集落よりも上位の村単位、市区町村単位、県単位での調査データから按分をおこなった（図(3)-9）。

農業集落コード	都道府県名	現在の市区町村区分	旧区分	農業集落	乳用牛飼養農家数	乳用牛飼養頭数	肉用牛飼養実農家数	肉用牛飼養頭数	肉用牛、売る予定の子牛飼養農家数	肉用牛、売る予定の子牛飼養頭数
0800000000	茨城県				544	28297	778	29211	415	2734
0821000000	茨城県	下妻市			6	304	11	570	2	X
0821004000	茨城県	下妻市	上妻村		1	X	3	219	1	X
0821004001	茨城県	下妻市	上妻村	江	-	-	-	-	-	-
0821004002	茨城県	下妻市	上妻村	平方	-	-	-	-	-	-
0821004003	茨城県	下妻市	上妻村	黒駒	1	60.8	2	146	1	30.35
0821004004	茨城県	下妻市	上妻村	尻手	-	-	-	-	-	-
0821004009	茨城県	下妻市	上妻村	大木北部	-	-	1	73	-	-
0821004010	茨城県	下妻市	上妻村	大木田向	-	-	-	-	-	-

茨城県全体のデータ
下妻市全体のデータ
上妻村全体のデータ

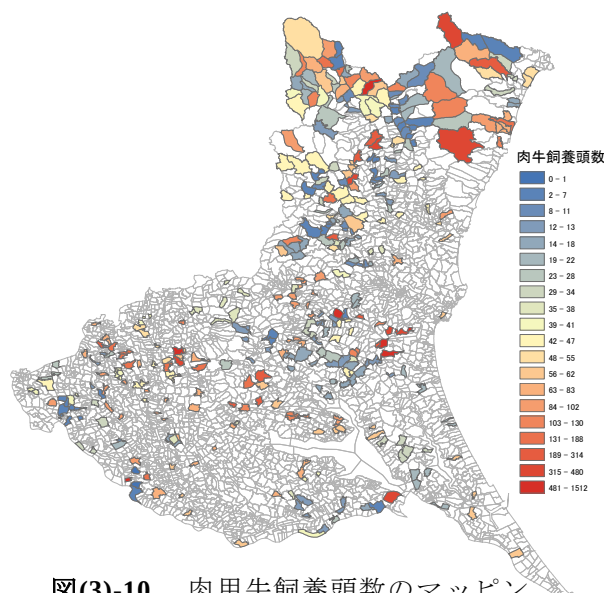
上妻村全体で秘匿値のため
下妻市のデータ使用、
実際のデータは5件しかなかったので
1件あたり304/5=60.8頭飼養

上妻村全体の値が既知のため
上妻村のデータ使用、
1件あたり219/3=73頭飼養

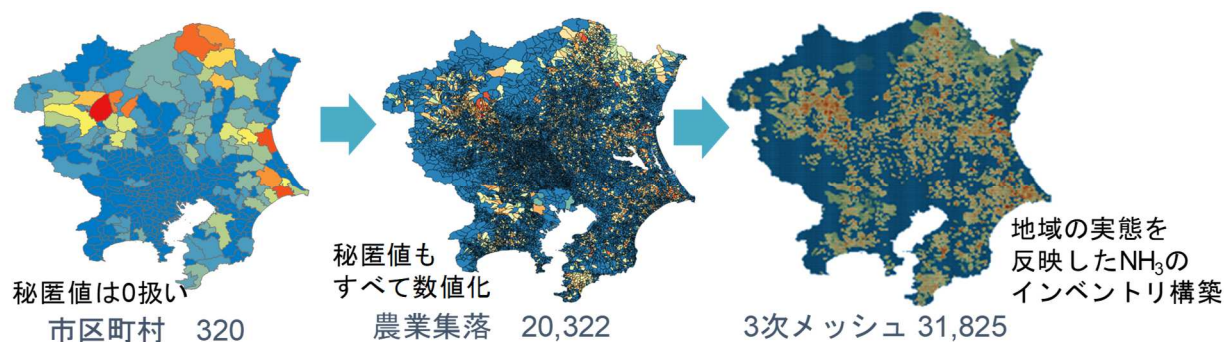
上妻村、下妻市とも秘匿値のため
茨城県全体の値を使用。
市町村単位で既知の頭数を差し引き、
秘匿値の頭数および件数を割り出す(516頭、17件)
1件あたり516/17=30.35頭飼養

図(3)-9. 家畜飼養頭羽数の算出（茨城県下妻市の一例、■は秘匿値で本来値の入っていない箇所）

得られた農業集落単位のデータをGIS(地理情報システム)にてマッピングした。図(3)-10は肉牛の例である。すべての家畜において同様の処理をおこない、さらに3次メッシュ単位にまで分解をおこなった（図(3)-11）。



図(3)-10. 肉用牛飼養頭数のマッピング例（茨城県、行政界は農業集落）

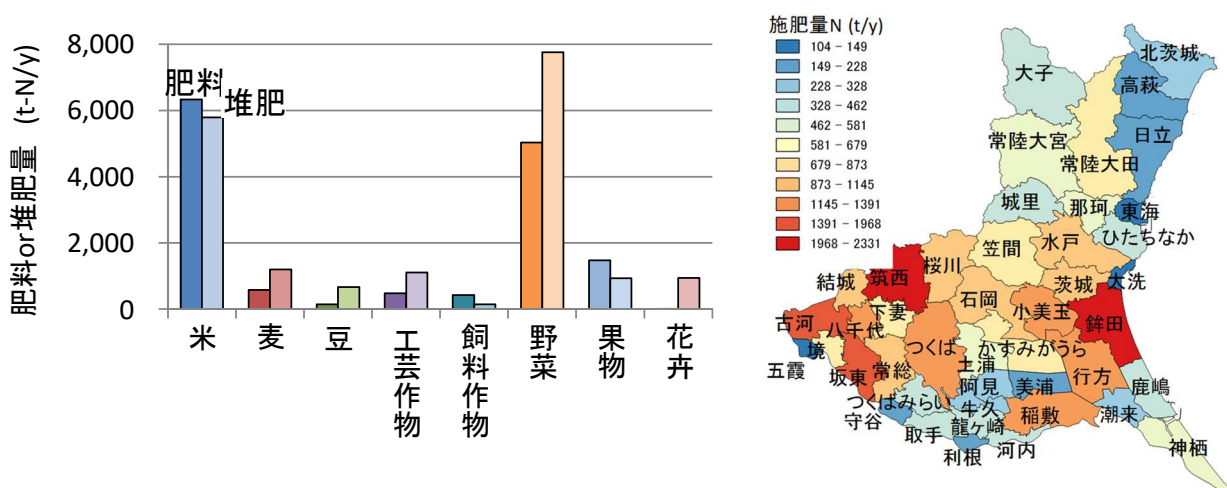


図(3)-11. 農業センサス農業集落データを用いた地域配分の見直し結果

2) 時間分解能の精度向上（施肥からのNH₃排出）

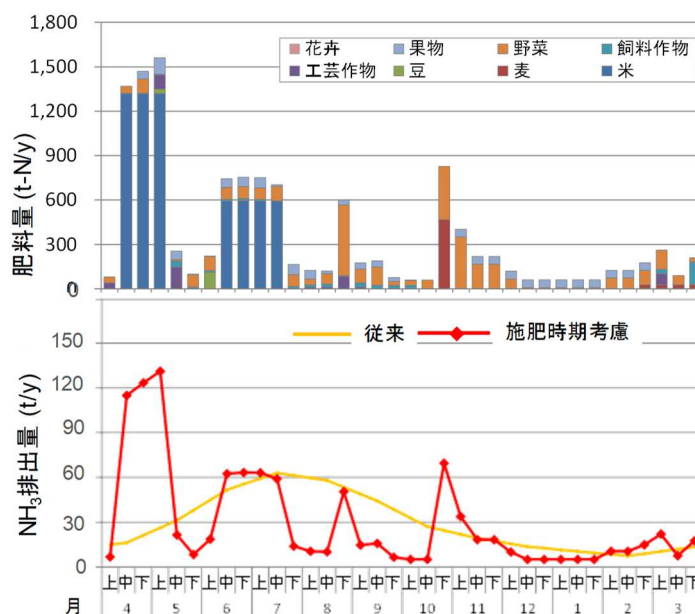
図(3)-12左に農作物の作付面積と必要施肥量から求めた肥料量を農作物別に示す。また茨城県内の施肥量を市町村別に算出したものを図(3)-12右に示す。野菜に多くの肥料が使われるため、米と野菜の肥料量が同程度となっている。そのため耕地面積に肥料量も比例しない。

農作物別の肥料および堆肥の使用時期を、施肥基準や月別出荷量をベースに各月の上中下旬に割り振った（図(3)-13）。



図(3)-12. 作物種類別の肥料および堆肥量（左）と施肥量の分布（右）

それにより、農作物種類による施肥量の違いから、NH₃排出量の季節変化について検討することが可能となった。得られた旬ごとの肥料使用量から、施肥によるNH₃排出量を算出した。それによると、従来は気温上昇に依存するとして設定されていたNH₃排出量は、施肥量および時期によりメリハリのついた排出量として考慮できた。

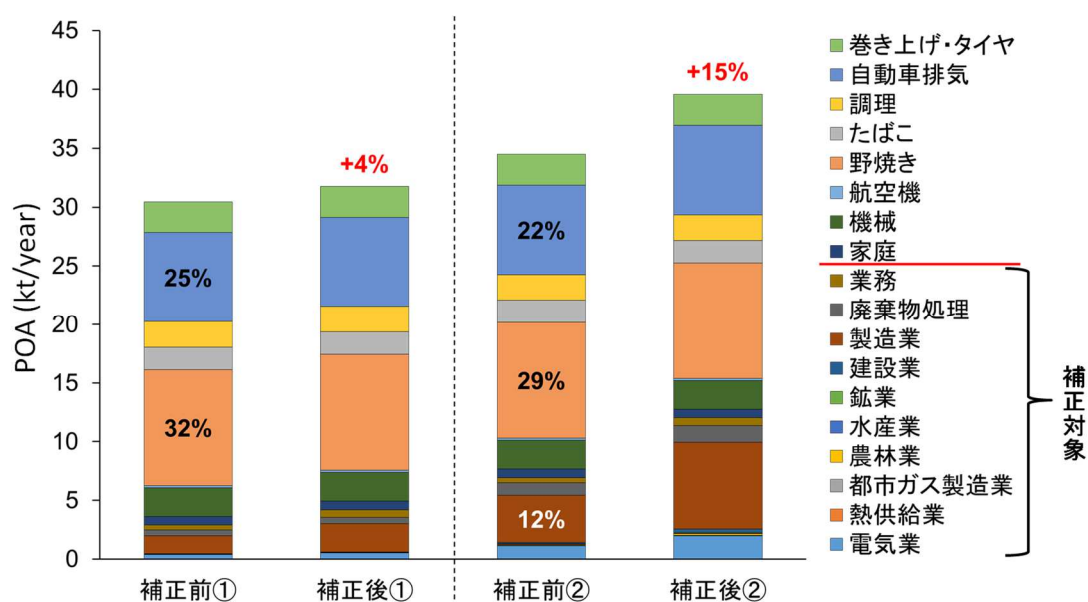


図(3)-13. 作物種類別の施肥量および改良後のNH₃排出量

(3) 一次排出される有機エアロゾル (POA) の揮発特性の調査

1) 有機エアロゾルの揮発を考慮したPM総量の補正

発生源カテゴリおよび燃料別のPOA排出量について、①既存の排出インベントリで用いられてきた米国環境保護庁 (EPA) の組成データベースSPECIATE⁵⁾によるものと、②国内での発生源におけるPM_{2.5}計測結果から構築した組成プロファイル⁶⁾による、それぞれの組成プロファイルからPOAに対応する有機炭素 (OC) と有機炭素に含まれる炭素以外の成分 (PNCOM) を抜いた成分比で割り戻して、POAの揮発分を最大に見積もった場合のPOA排出量補正を行った。結果を図(3)-14に示す。それによるとそもそも補正対象となった発生源の割合がPM_{2.5}総量の31%と少なく、補正の影響は②の組成プロファイルを用いた場合で、POA排出量に対し最大+15%と見積もられた。また①と②の組成プロファイルの違いによるPOA排出量の違いも大きいため、組成プロファイルそのものについての調査がさらに必要と考えられる。



図(3)-14. 組成プロファイルデータから補正したPOA排出量（2010年度、業種別、船舶は除く）
 (① EPA の SPECIATE エラー! ブックマークが定義されていません。)、②国内での発生源における PM_{2.5} 計測結果⁶⁾)

総OA成分量から、飽和蒸気濃度クラス毎のPOA排出量を推定する方法として、飽和蒸気濃度クラス毎の排出量を詳細に測定して得られた分布と、総OA成分にどの飽和蒸気圧クラス範囲の成分が含まれているかを仮定することで、配分と外挿を行って推定する方法が提唱されている。しかしながら、POA測定データの出典をそれぞれ確認したが、POAの蒸気圧を求めるために必要な排ガス測定時の粒子濃度、希釈比、排ガス温度などのデータを考慮して情報が記載されているものは木材燃焼のみであった。また、SPECIATEによらない組成プロファイルのうち、同様の検討がなされているものは船舶のみであった。そのため別途、次のような計測データに基づいた検討が必要であると考えられた。

- ・日本のインベントリの粒子濃度測定の温度や濃度を勘案して、JIS法で煙道のような高温の排ガスを測定した場合の揮発性成分の喪失などを考慮に入れたより正確な総有機成分量などの推定方法

- ・米国で検討されているディーゼル発電機とバイオマス燃焼以外の発生源について、排出される有機成分の多成分分析結果と各成分の蒸気圧に基づいて飽和蒸気濃度クラス毎の排出量分布を推定し、飽和蒸気濃度クラス毎の排出量分布に用いる手法。

また、大規模固定煙源以外の発生源についても、必ずしも計測は常温で行われているとは限らないため、図(3)-14で示したように、特にPOA排出量の多い野焼きや自動車排気についての検証や、既存のインベントリおよび組成プロファイルの測定条件の精査なども必要と考えられる。

2) 既存の計測結果を元にした揮発性有機エアロゾルの推計

各発生源について算出されたPM_{2.5}（煙道条件）に対するOA（煙道条件）と半揮発性OAの排出比率を表(3)-5に示す。煙道条件のPM_{2.5}には、OAが1～6割含まれている。一方、PM_{2.5}（煙道条件）

に対する半揮発性OAの排出比率は高く、比率が1を超える発生源においては、PM_{2.5}（煙道条件）相当分を上回る半揮発性OAが計測されていることを表している。特に、ガス燃焼では比率が約12倍となり、半揮発性OAを考慮することにより、PM_{2.5}排出量が大幅に増加することになる。このように、既存の排出インベントリでは考慮されていない半揮発性OAが、大きな影響を及ぼす可能性が明らかになった。ただし、実際の大气中でのOAやPM_{2.5}の濃度にどの程度影響を及ぼすかは、OA（煙道条件）と半揮発性OAの揮発特性を考慮した大気質モデルで評価する必要がある。

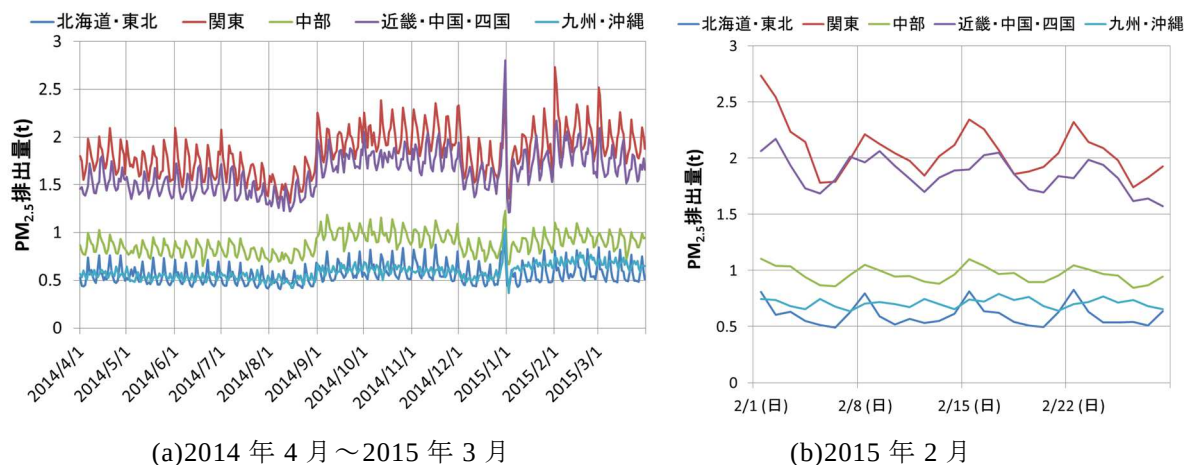
表(3)-5. 各発生源について算出されたPM_{2.5}（煙道条件）に対するOA（煙道条件）と

	半揮発性OAの排出比率	
	OA（煙道条件） /PM _{2.5} （煙道条件）	半揮発性OA /PM _{2.5} （煙道条件）
重油燃焼	0.144	1.608
ガス燃焼	0.374	11.964
廃棄物燃焼	0.101	1.197
船舶	0.469	0.084
野焼き	0.594	0.483
廃油燃焼	0.158	0.454
重油燃焼	0.144	1.608

（４）推計精度向上が望まれるPM排出インベントリについての検討

調理にともなうPM排出量

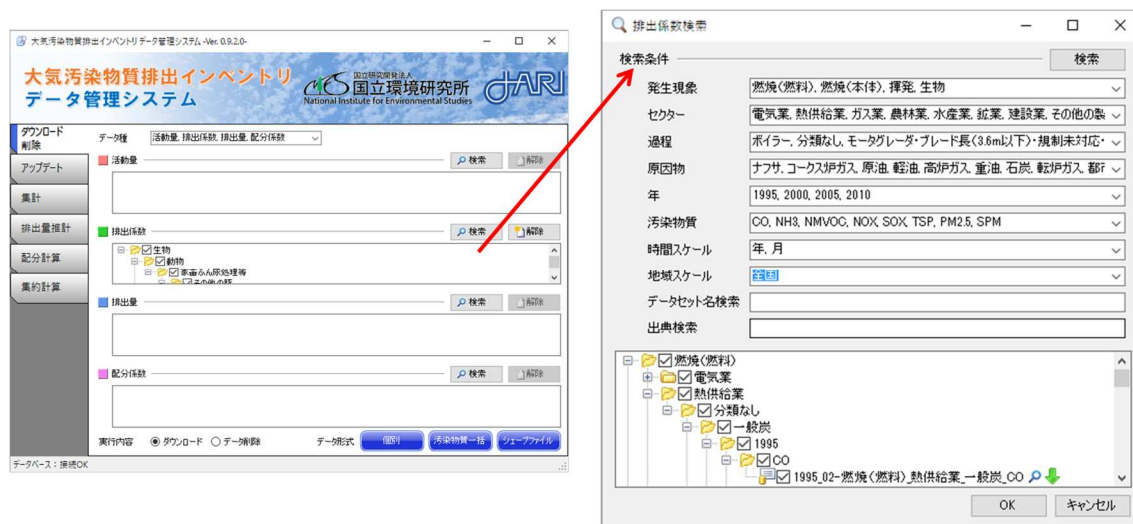
図(3)-15のように家庭調理に起因するPM_{2.5}排出量を日別値で推計した。5つの地域ブロックのいずれにおいても、7月後半から8月前半にかけて比較的少ない排出量が推計されたことは、夏の行楽期間に外出し自宅での調理回数が減ることを反映したと考えられる。秋季には比較的多くの排出量が推計されたが、鮮魚の消費が増えることが要因と考えられる。年末年始に排出量が多いのはハレの日として肉類を使う調理が多く行われていることが反映されたと考えられる。同一週内の分布では、北海道・東北、関東、中部において日曜日に、近畿・中国・四国において火曜日に、九州・沖縄においては木曜日に比較的多くの排出量が推計された。また、北海道・東北では週内変動の振幅が比較的大きいこと、九州・沖縄では週末変動の振幅が比較的小さいことも認められた。



図(3)-15. 2014年度 地域ブロック別 家庭での調理起源NO_x排出量推計値の経日変化

（５）大気汚染物質排出インベントリデータ管理システムの構築と改良

排出量推計のEIMSにおいて、格納された従前の排出インベントリJEI-DBのデータをそれぞれのカテゴリに分類して登録し、排出量推計が実行できることを確認した。図(3)-16にEIMSの実行画面の一部を示す。EMISにおいて、排出インベントリの体系的なデータ更新を進めることが可能となった。



図(3)-16. 大気汚染物質排出インベントリデータ管理システムEIMS

５．本研究により得られた成果

（１）科学的意義

本サブテーマでは、PM_{2.5}数値予測精度を改善するため、予測誤差の大きいOAやNO₃-に關係する成分として、半揮発性有機化合物SVOC、窒素酸化物（NO_x）、アンモニア（NH₃）の排出インベントリ側からの検討を実施した。半揮発性のOAの定量化およびVOC飽和蒸気濃度クラス毎の排出量などの見積り結果は、VBSモデルの入力データ構築の基礎情報として反映することができた。NO_xについては火力発電所からの排出に時刻分布を与えることで、時間分解能を向上し、NH₃については、主に農業起因の発生源の時空間的な解像度を上げることで、より実態を反映した排出量の構築につなげることができた。

また、莫大なデータセットを必要とする排出インベントリの整備のために用いるデータ管理システムを構築し改良した。

（２）環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省が主催する「PM_{2.5}排出インベントリ及び発生源プロファイル検討会」において、本推進費研究において検討されたNO_x排出量推計手法が採用され、PM_{2.5}排出インベントリに活用された。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究で検討された手法が、環境省の整備するPM_{2.5}予測用排出インベントリの精度向上に役立

つものと考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 富山一、小林伸治、田邊潔、森野悠、高見昭憲、大原利眞：第55回大気環境学会年会(2014)「化学輸送モデルによる排出インベントリの時間配分精緻化評価」
- 2) 富山一、小林伸治、田邊潔、高見昭憲、菅田誠治：第56回大気環境学会年会(2015)「ソーシャルメディアデータを用いた大気汚染物質排出量の時間分布推計」
- 3) 森川多津子：第56回大気環境学会年会(2015)「アンモニア排出インベントリの構築について(3)」
- 4) 富山一、曾我稔：経営科学系研究部会連合協議会 平成27年度データ解析コンペティションDB部会、(2016)「家庭での調理を起源とする大気汚染物質PM_{2.5}発生量の地域別時間分布の推計」
- 5) 富山一、田邊潔、小林伸治、茶谷聡、藤谷雄二、古山昭子、佐藤圭、伏見暁洋、近藤美則、菅田誠治、森野悠、早崎将光、小熊宏之、井手玲子、日下博幸、高見昭憲：第57回大気環境学会年会, (2016)「つくば市における野焼き発生の時間分布調査」
- 6) 富山一、茶谷聡、田邊潔、小林伸治、高見昭憲、菅田誠治：第57回大気環境学会年会 (2016)「稲作残渣野焼きによる大気汚染物質排出量の地域別時間分布推計」
- 7) 富山一、曾我稔、茶谷聡、田邊潔、小林伸治、高見昭憲、菅田誠治：第57回大気環境学会年会 (2016)「食品スーパーマーケットPOSデータを用いた調理由来排出量の推計」
- 8) 茶谷聡、富山一、小林伸治、田邊潔、菅田誠治、佐藤圭、高見昭憲：第57回大気環境学会年会、(2016)「野焼き起因排出量推計の改良によるPM_{2.5}濃度予測値への影響評価」
- 9) 森川多津子：第57回大気環境学会年会(2016)「アンモニア排出インベントリの構築について」

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 一般財団法人日本自動車研究所一般公開（平成26年4月19日）、PM2.5に関する展示、成果紹介・見学対応、参加者約100名
- 2) 一般財団法人日本自動車研究所一般公開（平成27年4月18日）、PM2.5に関する展示、成果紹介・見学対応、参加者約100名
- 3) 一般財団法人日本自動車研究所一般公開（平成28年4月23日）、PM2.5に関する展示、成果紹介・見学対応、参加者約100名

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 一般財団法人石油エネルギー技術センター: JATOP技術報告書JPEC-2011AQ-02-07 (2012)「大気改善研究自動車以外排出量推計」
- 2) 農林水産省 http://www.maff.go.jp/j/seisan/kankyo/hozen_type/h_sehi_kizyun/ (2017.4.30現在)
- 3) 茨城県 (2016)「茨城県家畜排せつ物利用促進計画」
- 4) 一般財団法人石油エネルギー技術センター: JATOP技術報告書JPEC-2011AQ-02-08「大気改善研究PM2.5広域大気シミュレーション用発生源組成プロファイル(VOC、PMおよびNOx)」(2012)
- 5) <http://www.epa.gov/ttnchie1/software/speciate/> (2017.4.30現在)
- 6) 一般財団法人石油エネルギー技術センター「PM2.5排出インベントリ及び発生源プロファイル策定委託業務報告書(平成25年度)」(環境省委託業務報告書)(2014)
- 7) 東京都環境局「発生源からの微小粒子状物質等の採取及び成分分析調査委託 報告書」(2009)
- 8) 東京都環境局「発生源からの微小粒子状物質等の採取及び成分分析調査委託 報告書」(2010)
- 9) 東京都環境局「発生源の排ガス処理装置等からの微小粒子状物質等の採取及び成分分析調査委託 報告書」(2011)
- 10) 東京都環境局大気中微小粒子状物質検討会(平成20年度～平成23年度)発生源プロファイルデータhttp://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/air_pollution/PM2.5/index.html
- 11) 総務省統計局「家計調査(家計収支編)調査結果」(2014)
<http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001129456>,
<http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001127358>
- 12) PECHAN “METHODS FOR DEVELOPING A NATIONAL EMISSION INVENTORY FOR COMMERCIAL COOKING PROCESSES: TECHNICAL MEMORANDUM”, (2005)

Improvement of a Simulation Model and Emission Data and Evaluation of the Aerosol Volatilization Characteristic for the Improvement of the Accuracy of PM_{2.5} Forecast

Principal Investigator: Seiji SUGATA

Institution: National Institute for Environmental Studies (NIES)
16-1 Onogawa, Tsukuba-City, Ibaraki 305-8506, JAPAN
Tel: +81-29-850-2457 / Fax: +81-29-850-2569
E-mail: sugatas@nies.go.jp

Cooperated by: Japan Automobile Research Institute

[Abstract]

Key Words: Organic aerosol, Volatility, Volatility Basis-Set (VBS) model, Oligomer, Emission inventory, Condensed dust, Secondary formation, Photochemical aging, Heterogeneous reaction

To improve performance of numerical models to simulate organic aerosol (OA) in the atmosphere, we evaluated volatility of primary-emitted OA (POA) and secondary-produced OA (SOA). In Japan, emission factors of particulate matters (PM) from stationary combustion sources have been measured without dilution or cooling, thus semi-volatile organic compounds (SVOC) were not mostly included in the PM emission inventory. We developed SVOC emission inventory by analyzing measured PM concentrations from stationary combustion sources before and after dilution. Total POA emissions increased by a factor of five, accordingly simulated OA concentrations largely increased both in winter and summer.

Simulated SOA volatility was evaluated from comparison with chamber experiment data. Volatility Basis-Set (VBS) model, in which chemical aging of secondary organic aerosol (SOA) is taken into account, provides better predictions for organic aerosol (OA) levels but still underestimates OA levels. To improve the VBS model, we determined SOA volatility distributions from laboratory chamber experiments combined with heat, dilution, and chemical composition measurements for biogenic and anthropogenic SOA. We examined α -pinene ozonolysis SOA and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation SOA for biogenic and anthropogenic SOA, respectively. According to present results of biogenic and anthropogenic SOA, semi-volatile organic compounds (SVOCs) with the saturated concentration of 100 – 103 $\mu\text{g m}^{-3}$ comprise 73-75% of total

product mass, and remaining 25 – 27% are low-volatility organic compounds (LVOCs) with those less than $100 \mu\text{g m}^{-3}$, while LVOCs identified in this study were mainly the dimers formed from product oligomerizations. The results of dilution measurements showed that it takes more than 3 hours until SOA concentration is stabilized after dilution under both dry and humid conditions, which contradicts to gas/particle equilibrium assumption employed in VBS model. These experimental results showed that low volatility compounds had important contributions to SOA, and their contributions were reproduced by the SOA model with high dimer formation rates and low dimer dissociation rates. In addition, slow dissociation of dimers had significant contributions to reproduce slow SOA evaporation rates as compared to equilibrium model. By including these processes, the model better reproduces observed OA concentrations.

As for emission inventory improvement, nitrogenous compounds, such as NO_x and NH_3 are investigated in detail. According to the previous work, it was found that controlling of gaseous precursors (HNO_3 and NH_3) was most effective for nitrate in $\text{PM}_{2.5}$. HNO_3 is secondary product in the air, NO_x emission is referable. As for NO_x , the hourly emission from thermal power plant was estimated by using publicly released hourly electric power supply and demand. For NH_3 , emitted mainly from agriculture, was revised both spatially and temporally. NH_3 emissions from livestock were revised spatially by using the “agricultural commune” which is a smaller local unit in city and district municipalities. NH_3 emission from fertilization, the fertilizing period was applied as temporally distribution.