

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

燃焼発生源における希釈法による凝縮性一次粒子揮発特性の評価法の確立
(5-1506)

平成 27 年度～平成 29 年度

Development of Measurement Method of Semi-volatile Primary Aerosols by Isothermal Dilution at
Combustion Sources

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人国立環境研究所

〈研究分担機関〉

一般財団法人日本環境衛生センター

公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所

平成 30 年 5 月

目次

I. 成果の概要	 1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発の方法	
4. 結果および考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II－1 希釈法および組成情報からの一次発生源の揮発性分布の導出	 13
（国立研究開発法人国立環境研究所）	
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果および考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II－2 発生源における粒子およびガス状成分の捕集	 34
（一般財団法人日本環境衛生センター）	
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	
3. 研究開発方法	
4. 結果および考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II－3 粒子およびガス状成分の有機物の網羅的分析	 54
（公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所）	
要旨	
1. はじめに	
2. 研究開発目的	

3. 研究開発方法
4. 結果および考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

III. 英文 Abstract

..... 70

I. 成果の概要

課題名	5-1506 燃焼発生源における 希釈法による凝縮性一次粒子揮発特性の評価法の確立
課題代表者名	藤谷 雄二（国立研究開発法人国立環境研究所 環境リスク・健康研究センター主任研究員）
研究実施期間	平成 27～29 年度
累計予算額	109,208 千円（うち平成 29 年度：34,552 千円） 予算額は、間接経費を含む。
本研究のキーワード	PM _{2.5} 、凝縮性ダスト、揮発性分布、揮発性基底関数（VBS）モデル、 燃焼発生源、有機エアロゾル

研究体制

- （１）希釈法および組成情報からの一次発生源の揮発性分布の導出
（国立研究開発法人国立環境研究所）
- （２）発生源における粒子およびガス状成分の捕集（一般財団法人日本環境衛生センター）
- （３）粒子およびガス状成分の有機物の網羅的分析
（公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所）

1. はじめに（研究背景等）

凝縮性ダストは、ばいじんと比較して無視できない量として、1990 年代には環境庁をはじめ、いくつかの試験機関で測定法の検討がなされ、1995 年改正の排ガス濃度測定法を規定した JIS Z 8808 では凝縮性ダストを測定することが考慮された。1990 年代における凝縮性ダストで問題視された成分は主に硫酸塩であり、燃料中の低硫黄分化や重油からガス燃料への燃料変換が進み、2013 年改正の JIS Z 8808 では凝縮性ダストは測定の対象外となるなど、重要視されなくなった。ところが、近年、PM_{2.5}の未把握の発生源として凝縮性ダストの重要性が再認識され、特に有機成分の凝縮性ダストの把握が急務となっている。1990 年代に主流だった凝縮性ダストの測定法である水冷による凝縮法は、微量な有機成分の把握が難しいと言われているため、新たな測定手法を開発する必要がある。

一方で、Robinson ら（2007）の指摘をきっかけとし、一次有機エアロゾルとともに排出される半揮発性有機化合物（SVOC）や中間揮発性有機化合物（IVOC）も二次有機エアロゾル（SOA）の前駆物質になりうることで、これらが SOA の前駆物質として大きく寄与していることが認知されてきた。また、新たな大気モデルとして、凝縮性ダストの主体となる SVOC や IVOC を含む揮発性物質から超低揮発性物質を対象として発生源から大気中の酸化過程を包括して取り扱う VBS モデルが提案されており主流になりつつある。そのモデルに必要な発生源データは物質の揮発性に依拠して分類された排出係数（揮発性分布）である。揮発性分布は、測定条件によって各揮発性ビンでの粒子ガスの分配は変わるものの、粒子とガスの合計値は測定条件によらず一定となる考え方である。

2. 研究開発目的

凝縮性ダストは測定条件によって凝縮量が変化するため、凝縮性ダストの凝縮量を測定するのみでは汎用的な情報が得られない。一方、最新の大気モデルの入力データとして活用されている揮発性分布とは、各排出物質を、そのものが持つ揮発性（飽和濃度）で分類した上で、一定の飽和濃度の範囲でグルーピングし、飽和濃度グループ（揮発性ビン）毎の物質の排出係数を粒子とガスを合わせた総量で表現する。そのため各揮発性ビンでの排出係数は粒子ガス分配に左右されないという特徴を持つ。そこで、本課題は燃焼発生源における凝縮性ダストを含めた一次有機エアロゾルの排出係数を揮発性分布で表現することとし、揮発性分布を得るための方法を確立して手法の提言を目的とする。

3. 研究開発の方法

(1) 希釈法および組成情報からの一次発生源の揮発性分布の導出

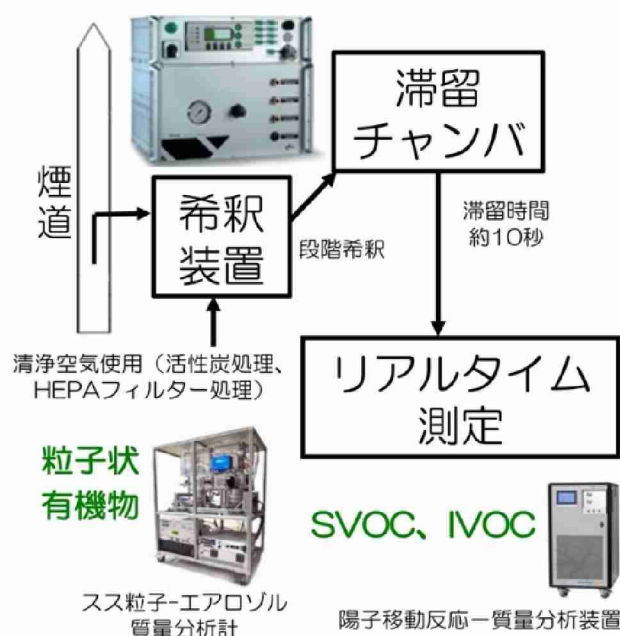
表(1)-1に測定対象の発生源および特徴をまとめる。初年度は希釈法を確立するため、実験条件をある程度制御できる発生源で実施した。燃焼発生源として、ディーゼル貨物車(定常運転 20 km/h と過渡運転(JC08 冷氣始動))を使用し、国立環境研究所の低公害実験棟のシャシーダイナモ施設で実験を行った。二年目、三年目は一年目に確立した手法を活用し、実際の固定発生源で測定を行った。二年目の一般廃棄物焼却施設はストーカー型炉であり、ダイオキシン類特別措置法施行以前に設置されている。浄化槽汚泥焼却乾燥施設は浄化槽汚泥をA重油で乾燥燃焼する施設である。

図(1)-1に測定系を示す。煙道に採取プローブを差し込んで排ガスを極力等速吸引で引き込んだのち、外部の希釈装置(FPS-4000 および DI-1000)を用いて清浄空気で希釈した。希釈の目的は結露防止と、段階的に希釈することにより粒子ガス分配をずらして揮発性分布を得るためである。試料空気の温度は室内気温や外気温に左右されないように、二段希釈以降は測定・捕集部や希釈用温度を調温(本研究では 25℃を目標)した。希釈後の試料空気は滞留チャンバ(容積約 15 L)に導入し、約 10 秒ほど滞留させた。滞留させる理由は粒子ガス分配を平衡化させるためであり、滞留時間は ISO25597 に準じた。その後試料空気を連続測定装置に分配した。連続測定装置としては主にスス粒子—エアロゾル質量分析計(SP-AMS)、陽子移動反応—質量分析装置(PTR-TOFMS)を用い、それぞれ PM1.0 主成分濃度、VOC から SVOC までのガス状有機物が計測される。

サブテーマ 1 では精緻法として、次の二通りの方法を確立した。すなわち、先端的リアルタイム測定法による揮発性分布導出法の確立および有機成分情報に基づく揮発性分布導出法の確立である。これらの利点は H28 年度で対象としたような低濃度の発生源でも揮発性分布が得られることである。欠点は比較的費用がかかること、リアルタイム測定装置を設置する場合は適度な広さの設置場所と、安定した電源を確保し、そこまでの搬入が容易である必要もある。

表(1)-1 発生源の情報

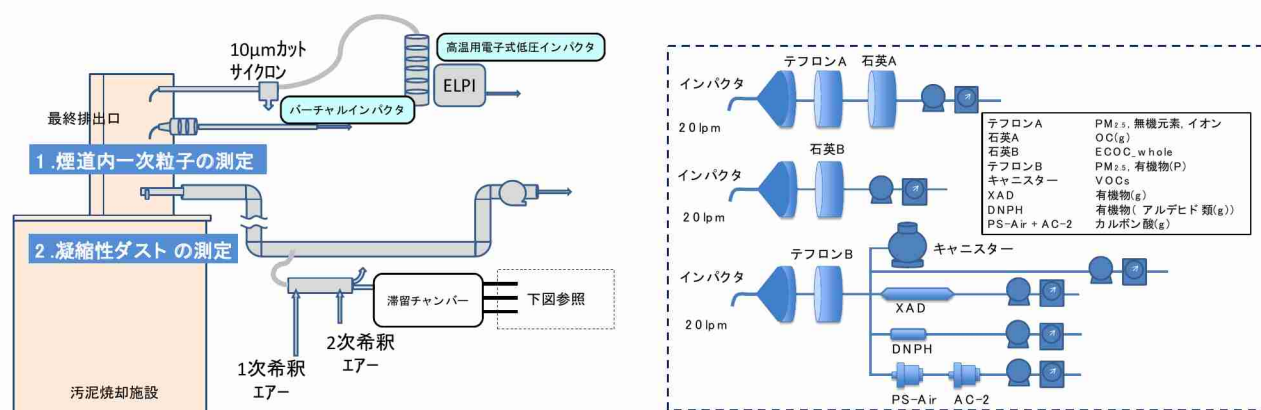
	H27年度 ディーゼル貨物車	H28年度 一般廃棄物焼却施設	H29年度 浄化槽汚泥乾燥焼却施設
燃料	軽油	一般廃棄物	し渣・汚泥+A重油
処理規模	-	200 トン/日	110 kl/日
炉内温度 [°C]	2000	1000	700-800
後処理	酸化触媒	消石灰・バグフィルタ	サイクロン
煙道内流速 [m/sec]	1.8	13.0	16.0
煙道内水分量 [%]	-	19.8	8.4
煙道内排ガス温度 [°C]	25	200	160
煙道内PM ₁₀ [μg/m ³]	213.9	38.0	19507
希釈後試料空気温度 [°C]	25	25	25



図(1)-1 測定系と主な測定装置

(2) 発生源における粒子およびガス状成分の捕集

サブテーマ2では排ガスの等温希釈法や凝縮性ダスト生成チャンバ内での適切な滞留時間を確立した。年度毎に異なる燃焼発生源において、希釈倍率を段階的に変化させ、希釈排気ガス中の粒子およびガスの捕集を行った。捕集した試料は、粒子質量濃度、炭素成分、イオン成分、無機元素の分析を行い、凝縮性ダストの化学組成やPM生成量を得た。さらに、同時に捕集したPTFEフィルタ試料および有機ガス成分試料については、サブテーマ3の有機分析用としてサブテーマ3に提供した。また、公定法であるJIS Z 7152に基づいた煙道内におけるサンプリング(PM_{2.5}、PM_{2.5-10}、PM₁₀)を実施して、質量濃度、炭素成分、イオン成分、無機元素について分析し、煙道内一次粒子の化学組成やPM排出量を得たほか、公定法におけるPM_{2.5}測定値と25℃における凝縮性ダストの存在比を得た。さらには、フィルタ捕集や炭素分析を中心とした簡易法による揮発性分布の導出方法を開発した。図(2)-1に煙道内および凝縮性ダストの測定系の一例を示す。



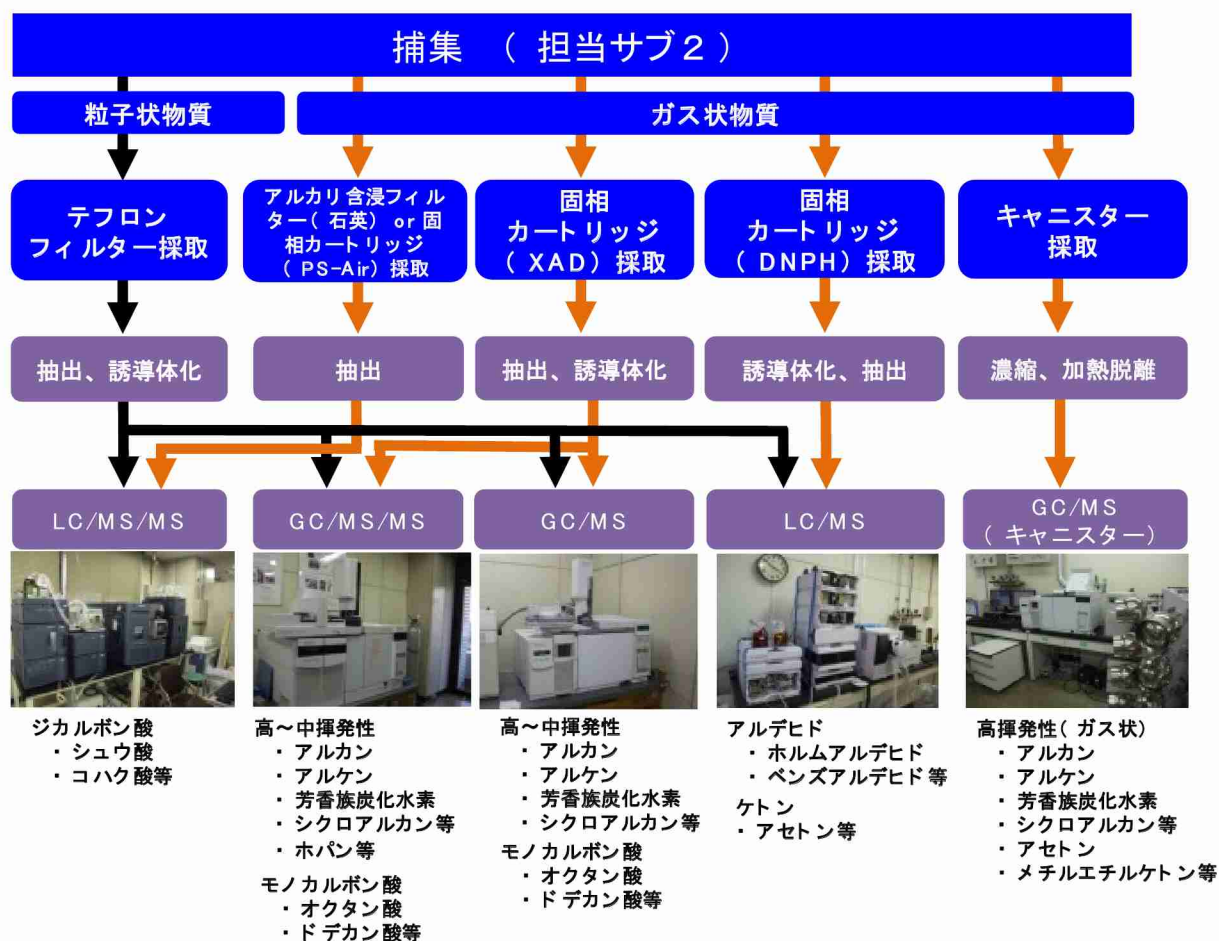
図(2)-1 測定方法の例（浄化槽汚泥焼却乾燥施設での測定系）

(3) 粒子およびガス状成分の有機物の網羅的分析

サブテーマ3では脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ホパン類、アルデヒド、ケトン、アルコール、エステル、有機酸類（モノカルボン、ジカルボン）、塩素化合物等を分析対象物質とした。ガス状物質はキャニスタ採取あるいは捕集材を充填した固相カートリッジで採取された試料について、GC/MSによる分析を実施した。粒子状物質中の有機化合物は、フィルタにより採取された試料について、GC/MS

による分析を実施した。また、アルデヒドやカルボン酸のように極性の高い有機化合物はガス状、粒子状物質とも LC/MS あるいは LC/MS/MS による測定法を行った。分析方法の検討の概略を図(3)-1 に示した。

平成 27 年度に測定方法を検討し、この手法を用いて、ディーゼル貨物車、一般廃棄物焼却施設、浄化槽汚泥乾燥焼却施設の三種の燃焼発生源排気を行った。ディーゼル貨物車排気ではガス状物質 253 物質、粒子状物質が最大 132 物質、一般廃棄物焼却施設排気ではガス状物質 265 物質、粒子状物質が最大 151 物質、浄化槽汚泥乾燥焼却施設排気ではガス状物質 260 物質、粒子状物質が 138 物質の分析を行った。試料は燃焼発生源排気を段階的に希釈したものでサブテーマ 2 から提供を受けた。また、同時に測定した非メタン炭化水素 (NMHC) 濃度、粒子中の有機炭素 (OC) 濃度もサブテーマ 1 およびサブテーマ 2 から提供を受けた。



図(3)-1 有機物の網羅的な分析方法の概要

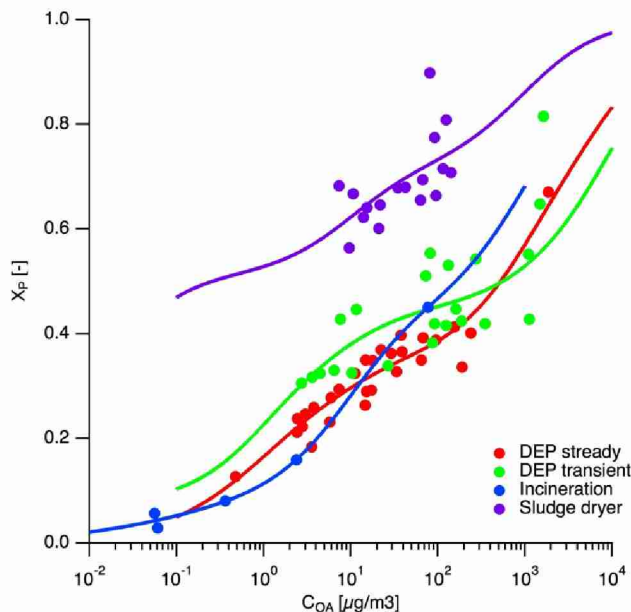
4. 結果および考察

(1) 希釈法および組成情報からの一次発生源の揮発性分布の導出

各年度の SP-AMS で測定された排ガス中の PM 組成をみるとディーゼル排気は有機物が多くを占めていた。一般廃棄物焼却炉は塩化物イオン、浄化槽汚泥焼却乾燥炉は硫酸塩が多くを占めていた。それぞれの組成は一般的に言われている通りであり、浄化槽汚泥焼却乾燥炉の硫酸塩は A 重油中の硫黄分と考えられる。また、濃度をみると有機物濃度はディーゼル排気と浄化槽汚泥焼却乾燥炉が同程度の濃度であり、一般廃棄物焼却炉が二桁ほど低い濃度であった。揮発性分布は有機物を対象とするが、

ディーゼル排気は有機物濃度が高く、他の共存物質が少ない、一般廃棄物焼却炉は濃度が極端に低い、浄化槽汚泥焼却乾燥炉はディーゼル排気と同程度の濃度であるが、他の共存物質の濃度も高いことが分かった。このように三年間で様々な状況の発生源を測定対象とすることが出来た。

まず先端的リアルタイム測定法による揮発性分布導出法について説明する。希釈倍率毎に半揮発性有機物の全量に対する粒子態存在比 X_p を算出し、 C_{OA} と X_p の関係を求める。 C_{OA} が低下すると粒子態としての割合が減少していた（図（1）-2）。



図（1）-2 各発生源の有機エアロゾル濃度（ C_{OA} ）と X_p の関係

次に式（1）-1により C_{OA} と X_p のデータをフィッティングし、揮発性分布を求めた（ $\log_{10} C^* = -4$ から 4）。

$$X_p = \sum_{i=1}^n f_i \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}} \right)^{-1} \quad Eq.(1)-1$$

ここで、 C_i^* は各揮発性ビンの飽和濃度、 f_i はフィッティングパラメータであり、各ビンの合計は1とした。

一方、PTR-TOFMSの質量スペクトルはイオンのフラグメントの影響を無視すると、分子量ごとの発生物質の分布とみなすことができる。有機物の分子量と飽和濃度の直線関係を用いてPTR-TOFMSの質量スペクトルのシグナルを各ビンの存在量に割り当てることでガス態の揮発性分布に変換した。両装置で得られた揮発性分布（濃度）を合成して、一つの揮発性分布（全体の合計は1となるように相対化）を求めた。

有機成分情報に基づく揮発性分布導出法では、まず、各分子の C^* は飽和蒸気圧 P を用いて式（1）-2から算出した。

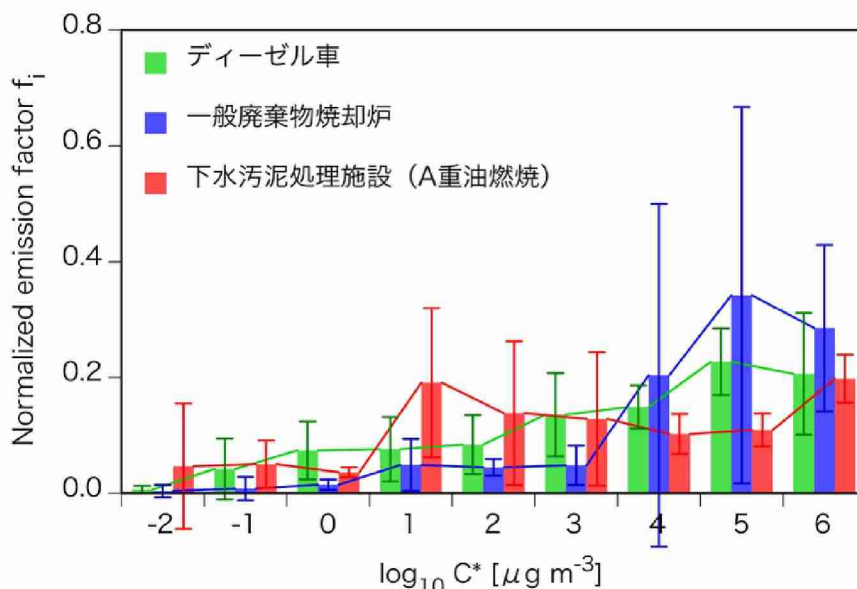
$$C_i^* = \frac{C_i^{vap} C_{OA}}{C_i^{aer}} = \frac{M_i 10^6 \xi_i P_{L,i}^\circ}{760 RT} \quad Eq.(1)-2$$

ここで M_i は分子量、 ξ は活量係数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。本研究では理想溶液を仮定して $\xi=1$ とした。この式から分子、温度が決まれば、その分子が属する揮発性ビンが決まる。そしてサブテーマ3で分析された各分子の濃度を各分子が属する揮発性ビンに割り振って、積み上げるこ

とにより揮発性分布を得る。本研究では蒸気圧を三通り整備し、有機成分情報に基づく揮発性分布導出法では三通りの揮発性分布が得られた。

図(1) -3に各手法で得られた結果を燃料種別に平均して得られた揮発性分布を示す。連続測定法と分析結果から求めた揮発性分布は全く独立した手法であるが、傾向は似ていた。また、全般的に揮発性の高い物質の排出係数が高い傾向にあったが、燃料種により分布が異なることが分かった。以上のように、精緻法により揮発性分布を得ることが出来た。いずれの手法にも不確かさがあるため、出来るだけ複数の手法を組み合わせることで手法間のばらつきを得ることが望ましい。

なお、サブテーマ1では凝縮性ダストを大気質モデルの入力データに考慮してPM_{2.5}中有機エアロゾルの予測改善効果も確認した。



図(1) -3 四通りの精緻法で得られた結果を燃料種別に平均して得られた揮発性分布
(エラーバーは手法間のばらつき)

(2) 発生源における粒子およびガス状成分の捕集

サブテーマ2では、燃焼発生源において、公定法によるPM_{2.5}および凝縮性ダストの測定を実施し、その結果を元に簡易法による揮発性分布の導出を行った。図(2) -2に煙道排気および希釈後試料空気の測定で得られた排出係数と化学組成を示す。本研究の凝縮性ダストの対象となる有機炭素について着目すると、ディーゼル貨物車とA重油を使用している浄化槽汚泥乾燥焼却施設では同程度の排出係数であったが、両者は組成が大きく異なることが分かる。また一般廃棄物焼却炉は著しく排出係数が小さい発生源であった。また、煙道の一次粒子(図中DR = 1)と凝縮性ダストの排出係数を比較すると一般廃棄物焼却炉では凝縮性ダストの方が多いが、A重油を使用している浄化槽汚泥乾燥焼却施設における相違は日々の測定値の変動の範囲内であった。

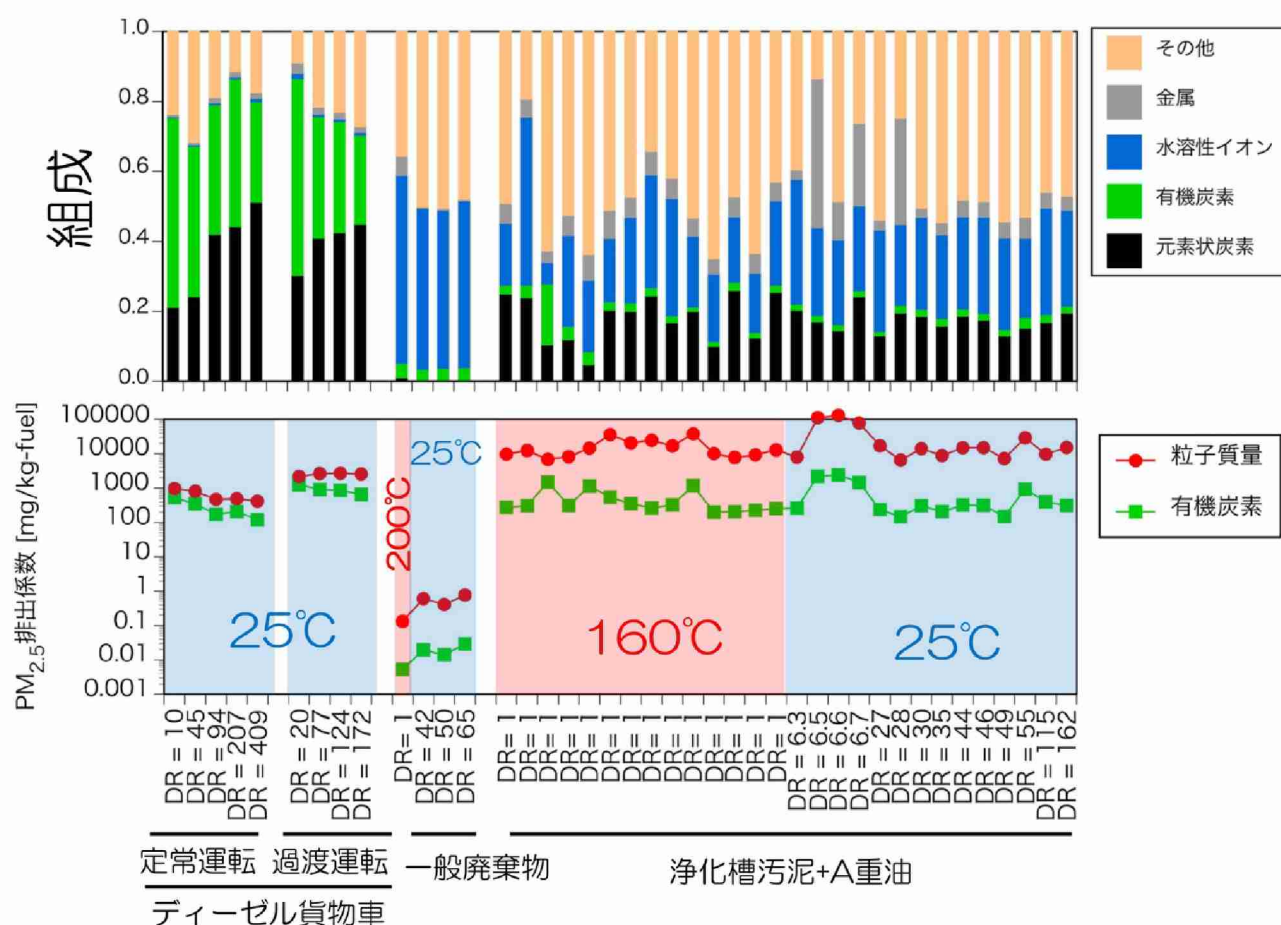
以下、各年に得られた成果について述べる。一年目はディーゼル貨物車の排気ガスを対象に、JISに定められたバーチャルインパクトによる一次粒子の測定を繰り返し実施して、再現性が高い採取方法であることを確認した。また、凝縮性ダストのPM_{2.5}を分級捕集する方法としてNILUインパクトを採用し、バーチャルインパクトと同等の測定結果が得られたことを確認した。

二年目で対象とした一般廃棄物焼却炉では、煙道内の一次粒子濃度は非常に低かったが、大量の希釈空気を混合することにより、凝縮性ダストが生成していることを示した。またハイボリウムエアサンブラにより採取空気量を多くすることで、低濃度の粒子状物質の排出実態を明らかにできた。また、酸性の腐食ガスにより、凝縮性ダスト測定ラインに用いていた、ステンレス鋼の中でも耐性が高いステンレス SUS316BA チューブでも腐食した。凝縮性ダストの中にその成分が入りこみ、見かけの凝縮性

ダスト量が増えた。元素成分を分析することにより見かけの量を差し引くことが可能となり、成分分析の重要性が認識された。なお、図(2)-2のデータはその分の補正をしている。

三年目の測定施設であるA重油を使用している浄化槽汚泥乾燥焼却施設では、一次粒子濃度が非常に高いことから質量濃度による凝縮性ダストの生成と希釈率との関係は明確ではなかったが、成分濃度に着目することで、凝縮性ダストが生成していることを示した。

一年目と三年目で実施した炭素成分の分析結果から、簡易法による揮発性分布を算出し、精緻法で得られた揮発性分布と概ね同等であることを確認した。本研究で確立した簡易法を多くの事業所等の燃焼発生源に適用し、精緻法で得られる各燃料種発生源の代表性やばらつきを得る必要がある。



図(2)-2 煙道排気および希釈後試料空気の測定で得られた排出係数と化学組成

(3) 粒子およびガス状成分の有機物の網羅的分析

三種の燃焼発生源排気を段階的に希釈して採取した試料の分析を行った。有機物の網羅的な分析を行った試料はディーゼル貨物車がガス状物質、粒子状物質とも7試料(希釈倍率10~409倍)、一般廃棄物焼却施設ではガス状物質4試料(希釈倍率17~65倍)、粒子状物質3試料(希釈倍率42~65倍)、浄化槽汚泥乾燥焼却施設ではガス状物質、粒子状物質とも14試料(希釈倍率6.3~162倍)であった。希釈倍率が高くなると採取した試料は低濃度となるが、測定結果は全て希釈倍率を乗じて算出し、異なる希釈倍率で採取した試料による測定結果が元の排気濃度をどのように表現しているかという視点で整理した。

ディーゼル貨物車は定常モードと過渡モードの二種の条件での試料採取を行った。ガス状物質の排気濃度は定常モードで約70,000~80,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、過渡モードで約40,000~45,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に高い濃度であった。有機物組成を成分群別に見ると、脂肪族炭化水素とアルデヒド・ケトンが主要成分となっていた。粒子状物質では定常モードの希釈倍率10倍では合計で約1,600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だった排気濃度が409倍希釈では303 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで低下しており、希釈倍率が上がるとともに濃度が低下し、粒子ガス分配の平

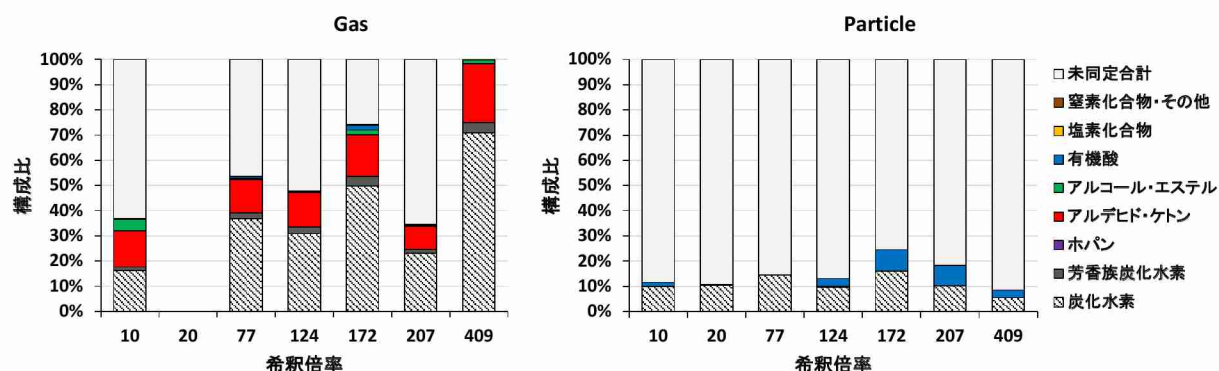
衡がずれて粒子態からガス態に移行していることが伺えた。一方、過渡モードでは希釈倍率による明確な濃度変化は見られなかった。粒子状物質では脂肪族炭化水素と有機酸（モノカルボン酸、ジカルボン酸）が主要成分であった。

一般廃棄物焼却施設の排気濃度はディーゼル貨物車に比べ非常に低濃度であり、ガス状物質で約 700～950 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、粒子状物質で 0.7～3.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。粒子は特に低濃度で、脂肪族炭化水素と有機酸類以外はほとんど検出されなかった。希釈倍率と有機物濃度との関係を見ると、ガス状物質は希釈倍率と濃度に一定の傾向は見られなかったが、粒子状物質は希釈倍率が上がると濃度が減少する傾向が見られた。

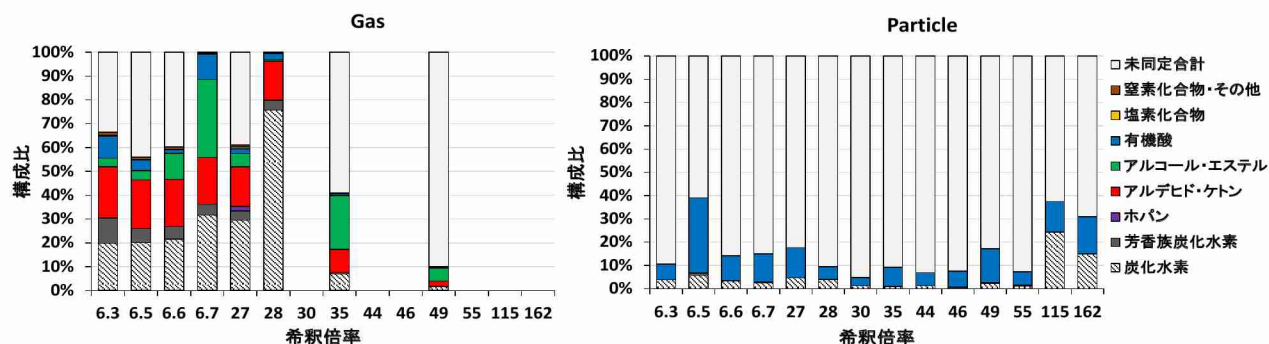
浄化槽汚泥乾燥焼却施設の排気濃度はガス状物質では約 1,400～4,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ とばらつきがあり、排気濃度の高低と希釈倍率の間に明瞭な傾向は見られなかった。排気には脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルデヒド・ケトン、アルコール・エステル、有機酸など多様な成分が検出されているが、それらの成分の比率は試料（希釈倍率）によって異なり、一定の傾向は見られなかった。粒子状物質の排気濃度も約 90～940 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と、ディーゼル貨物車や一般廃棄物焼却施設の排気に比べ、ばらつきが大きい結果となった。粒子成分では他の二種の発生源と同様にほとんどが脂肪族炭化水素と有機酸であったが、浄化槽汚泥乾燥焼却施設では有機酸類が多いという特徴が見られた。粒子状物質も測定成分合計濃度としては希釈倍率と排気濃度の明瞭な傾向は見られなかった。

サブテーマ 3 で測定対象とした有機成分のうちの炭素分が全炭素濃度（ガス状物質は非メタン炭化水素（NMHC）、粒子状物質は有機炭素（OC））に対して占める割合を算出した（図（3）-2 および図（3）-3）。ガス状物質については測定対象有機物質合計で NMHC 濃度の 35%～100% 超（ディーゼル貨物車）、9.9%～100% 超（浄化槽汚泥乾燥焼却施設）となった。一方、粒子状物質については全有機炭素濃度に対してディーゼル貨物車で 9～25%、浄化槽汚泥乾燥焼却施設で 4.9～38% に留まった。今後、燃焼発生源から排出される有機物質の挙動を詳細に把握していくためには有機物全体の組成についてさらに把握率を上げていく必要がある。

粒子状物質の成分群ごとに排気濃度および OC 比（有機成分群合計濃度/OC 濃度）の希釈倍率による変化を検討した。ディーゼル貨物車の脂肪族炭化水素では排気濃度は希釈倍率と共に減少する傾向があるが、OC 比は大きく変化せず、粒子成分の濃度が減少する過程で、脂肪族炭化水素が他の OC と同じ挙動でガス側に分配していくことを示していると考えられる。このような挙動を示すことから、脂肪族炭化水素は有機成分全体の揮発性分布を代表する成分であることが考えられた。



図(3)-2 有機物質の希釈倍率別の排出濃度組成（ディーゼル貨物車）



図(3)-3 有機物質の希釈倍率別の排出濃度組成（浄化槽汚泥乾燥焼却施設）

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究では揮発性分布の導出に関して、複数の新規手法を開発した。すなわち、精緻法として、各希釈倍率において、粒子およびガスを高感度のオンライン測定装置で測定し、揮発性分布を得る方法、あるいは粒子相、ガス相に存在する様々な有機物を同時にフィルタ、吸着材、キャニスタ等で採取し、有機物の成分分析結果と有機物のもつ飽和蒸気圧の情報を組み合わせて揮発性分布を得る方法、である。さらには国際的にも一般廃棄物焼却炉やA重油燃焼による浄化槽汚泥焼却乾燥炉の排気についての揮発性分布が初めて得られた。

(2) 環境政策への貢献

燃焼排出源由来の凝縮性ダストはPM_{2.5}等に含まれる一次粒子の未把握の発生源としてだけでなく、SOAの前駆物質として大きく寄与していると考えられている。ISO 25597では凝縮性ダストの測定法が規定されているものの、その方法で得られる情報は、最新の大気質モデルの発生源データとして不十分である。また、凝縮性ダストを含めた揮発性分布の測定法は確立されていないことから明らかなように、国内では一次発生源の揮発性分布の情報は全く整備されていない。したがって、凝縮性ダストは、従来の排出インベントリや大気質モデルの発生源データとしても考慮されていないため、PM_{2.5}排出量推計やPM_{2.5}濃度予測とそれに基づく対策策定のスキームから全く抜け落ちている部分である。本研究により、凝縮性ダストを含む揮発性分布の取得法が確立されたが、今後、本研究で確立した手法を実際の燃焼発生源に適用し、凝縮性ダストに関するデータを蓄積していくことが必要である。

本研究で開発した精緻法と簡易法の今後の適用および使い分けについて提言する。固定発生源は国内に約20万施設存在するが、施設、業種、燃料種、排出低減化対策（後処理装置）の項目で大別できる。その中でも特に燃料種類が燃焼起源の成分プロファイルに影響する項目として挙げられ、国内では燃料種は約30種に分類される（平成25年度PM_{2.5}排出インベントリおよび発生源プロファイル策定委託業務報告書）。従って、精緻法は、費用はかかるが、低濃度でも適用可能であり、必要な範囲の分布が得られることから、一通りの燃料種に適用する必要があると考えられる。一方、簡易法は、適用濃度範囲が限られ、求まる揮発性ビンの範囲は限られるものの、費用は精緻法に比べて抑える事ができる。よって上記の項目に関わらず、簡易法はできるだけ多くの発生源で測定し、精緻法で得られた揮発性分布の各燃料種発生源の代表性やばらつきを得るために実施する必要がある。あるいは、自治体等の調査で、希釈・冷却して凝縮性ダストを捕集する場合もあると考えられるが、凝縮量とともに捕集時の試料空気温度を併記することが最低限望まれる。これらの情報により、揮発性分布の検証用のデータとして使用することが可能になる。さらには、このようなデータの集約化・共有化をする実効性のある仕組みを作る必要もあると考えられる。

以上の方法を通じ、排出インベントリの精緻化を通して大気モデルによる PM_{2.5} の予測精度が向上することが期待され、未把握の凝縮性ダストを含めた粒子状物質対策の施策に貢献することが可能となる。

直接的な貢献としては、環境省水・大気環境局「平成 28 年度 PM_{2.5} 排出インベントリおよび発生源プロフィール策定検討会」において委員、行政に対して本推進費の成果、進捗を報告した。さらに、平成 28 年度および平成 29 年度の環境省水・大気環境局「ばい煙排出抑制対策に関する検討会」において、委員、行政に対して本推進費の成果、進捗を報告した。また、中央環境審議会大気・騒音振動部会微小粒子状物質等専門委員会「短期的・中長期的課題に関する検討・実施状況」において、本研究課題で提案した案が報告された。

＜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＞

環境省の業務や自治体の立ち入り調査において、本研究で確立した精緻法や簡易法を実施推進することが見込まれる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

＜査読付き論文＞

- 1) 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”
- 2) 藤谷雄二, 足田利秀, 下野彰夫 (2017) Soot Particle-AMS によるブラックカーボン測定の性能評価, エアロゾル研究, 32, 20-28

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) 藤谷雄二： 国立環境研究所-日本自動車工業会共同大気環境・健康影響コンファレンス (2015) 「燃焼発生源由来の一次粒子と二次粒子に関する最新課題」
- 2) Fushimi A., Saitoh K., Hayashi K., Ono K., Kajiura M., Fujitani Y., Villalobos A.M., Shelton B.R., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J. : The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Abstracts, (3-8), 82 (2015)
“Chemical composition and redox activity of particulate matter emissions from open burning of crop residues”
- 3) 藤谷雄二： 第 11 回エアロゾルシンポジウム (2016) 「燃焼発生源由来の一次粒子と二次粒子に関する最新課題」
- 4) Nakayama T., Fujitani Y., Sato K., Inomata S., Morino Y., Fushimi A., Kondo Y., Takami A., Tanabe K., Kobayashi S., Matsumi Y. (2016) Optical properties of secondary organic aerosol from diesel and gasoline engine exhaust. The 26th Goldschmidt Conference, Abstracts, 2242
- 5) 藤谷雄二 (2016) 直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響. 第 2 回大気環境技術・評価部門委員会開催
- 6) 藤谷雄二 (2016) 直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響. NIES-JAMA 連絡会

- 7) 藤谷雄二, 疋田利秀, 下野彰夫 (2016) Soot Particle-AMS によるブラックカーボン測定の性能評価. 第 33 回エアロゾル科学・技術研究討論会
- 8) 伏見暁洋, 齊藤勝美, 古山昭子, 佐藤圭, 藤谷雄二, 田邊潔, 高見昭憲 (2016) 野焼きシーズンにおける大気 $PM_{2.5}$ 中の野焼きマーカー濃度と酸化ストレス強度. 第 57 回大気環境学会年会, 336
- 9) 藤谷雄二, 佐藤圭, 田邊潔, 高橋克行, 星純也 (2016) ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定 その 3 揮発性分布の導出. 第 57 回大気環境学会年会, 422
- 10) 藤谷雄二 (2016) ナノ粒子をはじめとするエアロゾルの測定およびエアロゾル化手法の開発. 第 57 回大気環境学会年会, 46-47
- 11) 高橋克行, 加藤昌彦, 吉村有史, 星純也, 藤谷雄二 (2016) ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 1 凝縮性ダストの測定. 第 57 回大気環境学会年会, 420
- 12) 星純也, 石倉淳二, 加藤みか, 高橋克行, 藤谷雄二 (2016) ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 2 有機物の網羅的測定. 第 57 回大気環境学会年会, 421
- 13) 藤谷雄二 (2017) 凝縮性ダストの揮発性分布およびその導出方法について. 第三回 $PM_{2.5}$ 排出イベントおよび発生源プロファイル策定検討会
- 14) 藤谷雄二 (2017) 燃焼発生源における希釈法による凝縮性一次粒子揮発特性の評価法の確立. 国立環境研究所と地方環境研究所との II 型共同研究「 $PM_{2.5}$ の環境基準超過をもたらす地域的/広域的汚染機構の解明」都市汚染グループ会合
- 15) 山口 良介, 関口 和彦, 三小田 憲史, 熊谷 貴美代, 藤谷雄二 (2017) ベトナム、ハノイにおける粒子成長の特徴. 第 34 回エアロゾル科学技術研究討論会
- 16) 高橋克行, 加藤昌彦, 吉村有史, 星純也, 藤谷雄二 (2017) 一般廃棄物焼却炉排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 1 凝縮性ダストの測定. 第 58 回大気環境学会年会
- 17) 星純也, めで島智恵子, 加藤みか, 高橋克行, 藤谷雄二 (2017) 一般廃棄物焼却炉排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 2 有機物の網羅的測定. 第 58 回大気環境学会年会
- 18) 藤谷雄二, 佐藤圭, 田邊潔, 高橋克行, 星純也 (2017) 一般廃棄物焼却炉排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 3 揮発性分布の導出. 第 58 回大気環境学会年会
- 19) 森野悠、茶谷聡、田邊潔、藤谷雄二、森川多津子、佐藤圭 (2017) 凝縮性ダストを考慮した有機エアロゾルの大気シミュレーション. 第 58 回大気環境学会年会
- 20) 森野悠、茶谷聡、田邊潔、藤谷雄二、森川多津子、佐藤圭 (2017) $PM_{2.5}$ に対する固定燃焼発生源起源の半揮発性化合物の寄与評価, 大気化学討論会
- 21) Fushimi A. (2017) Contribution of automobiles and other sources to $PM_{2.5}$ in Japan: PM mass and oxidative potential. International Seminar on Source Apportionment of Ambient Particulate Matter and Its Health Effects
- 22) Fujitani Y., Sato K., Tanabe K., Takahashi K., Hoshi J. (2016) Measurement of the volatility distribution of emission factor of diesel automobile by isothermal dilution. 35th Annual Conference of the American Association for Aerosol Researches.
- 23) Chetiyakornkul T., Janta R., Yamaguchi R., Sekiguchi K., Kumagai K., Fujitani Y. (2017) Characteristic Evaluation of Chemical Components in $PM_{0.1-2.5}$ and $PM_{0.1}$ Collected in Chiang Mai, Thailand During Biomass Burning Season. The 10th Asian Aerosol Conference 2017.
- 24) Fujitani Y., Sato K., Fushimi A., Tanabe K., Kondo Y., Morino Y., Kobayashi S., Takami A. (2017) Measurement of the volatility distribution of emission factor from biomass burning. European Aerosol Conference 2017.
- 25) Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Sato K. (2017) Contributions of semi-volatile compounds from combustion sources in Japan. 36th Annual Conference of the American Association for Aerosol Researches.
- 26) 藤谷雄二 (2018) 燃焼発生源における凝縮性ダスト観測と揮発性分布の導出について, 日本エアロゾル学会エアロゾル先端計測技術開発研究会

- 27) 藤谷雄二 (2018) 凝縮性ダストの大気挙動, 大気環境総合センター第一期 (2017) 定期セミナー
 28) 星純也 (2018) 国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究「PM_{2.5}の環境基準超過をもたらす
 地域的/広域的汚染機構の解明」都市汚染グループ会合

7. 研究者略歴

研究代表者:

藤谷 雄二

北海道大学工学研究科修了、博士（工学）、現在国立研究開発法人国立環境研究所・環境リスク・健康研究センター・統合化健康リスク研究室・主任研究員

研究分担者:

1) 高橋 克行

埼玉大学大学院理工学研究科修了、博士（工学）、現在一般財団法人日本環境衛生センター東日本支局環境事業第二部次長

2) 星 純也

東京都立大学大学院理学研究科修了、博士（理学）、現在公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所環境資源研究科副参事研究員

II. 成果の詳細

II-1 希釈法および組成情報からの一次発生源の揮発性分布の導出

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康研究センター

地域環境研究センター

地域環境研究センター

地域環境研究センター

地域環境研究センター

環境計測研究センター

環境計測研究センター

統合化健康リスク研究室

広域大気環境研究室

広域大気環境研究室

大気環境モデリング研究室

反応化学計測研究室

藤谷雄二

高見昭憲

佐藤圭

近藤美則

森野悠

伏見暁洋

田邊潔

平成 27～29 年度累計予算額：55,308 千円（うち平成 29 年度：17,852 千円）

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

近年、PM_{2.5}の未把握の発生源や新たな二次有機エアロゾルの前駆物質として有機成分の凝縮性ダストの重要性が再認識されている。また、新たな大気質モデルとして、凝縮性ダストの主体となる半揮発性有機化合物 SVOC や中間揮発性有機化合物 IVOC を含む揮発性物質から超低揮発性物質を対象とした発生源から大気中の酸化過程を包括して取り扱う VBS モデルが提案されており主流になりつつある。凝縮性ダストは共存する粒子濃度や排気温度によって、凝縮量が変わったり再揮発するため、粒子態やガス態の排出係数として表現しても不十分である。一方、最新の大気モデルの入力データとして活用されている揮発性分布とは、排出物質を、物質が持つ揮発性(飽和濃度)で分類した上で、特定の飽和濃度の範囲で束ねた飽和濃度グループ(揮発性ビン)毎の物質の排出係数を、粒子とガスを合わせた総量で表現する。測定条件により各揮発性ビンでの粒子ガスの分配は変わるものの、粒子とガスの合計値は一定である。よって状況に左右されない普遍的な表現法となる。本研究では燃焼発生源における凝縮性ダストを含めた一次有機エアロゾルの排出係数を揮発性分布で表現することとし、揮発性分布を得るための方法を確立して手法の提言を目的とする。

本研究では揮発性分布を得るための精緻法として、次の二つの方法を確立した。すなわち、先端的リアルタイム測定法による揮発性分布導出法の確立および有機成分情報に基づく揮発性分布導出法の確立である。これらの手法をディーゼル車排気で確立し、その手法を一般廃棄物焼却炉、および A 重油で焼却乾燥する浄化槽汚泥焼却乾燥炉に適用した。さらに凝縮性ダストのデータを大気質モデルの入力データに用いて PM_{2.5} 中有機エアロゾルの予測改善効果を確認した。

【キーワード】

凝縮性ダスト、揮発性分布、揮発性基底関数（VBS）モデル、燃焼発生源、有機エアロゾル、大気質モデル

1. はじめに

近年、PM_{2.5}の未把握の発生源や新たな二次有機エアロゾルの前駆物質として有機成分の凝縮性ダストの重要性が再認識されている。凝縮性ダストの測定手法が確立されていないため、排出の実態が不明であるが、凝縮性ダストは共存する粒子濃度や排気温度によって、凝縮量が変わったり再揮発するため、粒子態やガス態の排出係数として表現しても一意に決まらない問題がある。一方で、新たな大気質モデルとして、凝縮性ダストの主体となる SVOC や IVOC を含む揮発性物質から超低揮発性物質を

対象として、発生源から大気中の酸化過程を揮発性分布で表現するVBSモデルが主流になりつつある。揮発性分布は、測定時の粒子ガス分配の結果に左右されない排出データの表現法である。

2. 研究開発目的

本課題は燃焼発生源における凝縮性ダストを含めた一次有機エアロゾルの排出係数を揮発性分布で表現することとし、揮発性分布を得るための方法を確立して手法の提言を目的とする。本サブグループでは精緻法により揮発性分布を得る方法を確立して三燃料種の排気に適用した。

3. 研究開発方法

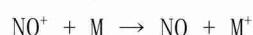
(1) リアルタイム測定装置による測定

表(1) -1に測定対象とした発生源の情報を記す。初年度は希釈法を確立するため、実験条件をある程度制御できる発生源で実施した。燃焼発生源として、ディーゼル貨物車(定常運転 20 km/h と過渡運転(JC08 冷氣始動))を使用し、国立環境研究所の低公害実験棟のシャシーダイナモ施設で実験を行った。二年目、三年目は一年目に確立した手法を活用し、実際の固定発生源で測定を行った。二年目の一般廃棄物焼却施設はストーカー型炉であり、ダイオキシン類特別措置法施行以前に設置されている。浄化槽汚泥焼却乾燥施設は浄化槽汚泥をA重油で乾燥燃焼する施設である。

図(1) -1に、実験系とデータを取得するために使用した主な測定装置を示す。接続には、ステンレス SUS316BA チューブあるいは銅チューブを用いた。煙道に採取プローブを差し込んで排ガスを極力等速吸引で引き込んだのち、外部の希釈装置(FPS-4000 および DI-1000、TD190HSS)を用いて清浄空気で希釈した。希釈倍率は連続測定用や捕集用の目的の違い、あるいは煙源濃度によるが、約6倍から約10000倍の範囲で行った。希釈の目的は結露防止と、段階的に希釈することにより粒子ガス分配をずらして揮発性分布を得るためである。また場合によっては、希釈排ガスの流量を増やして滞留時間を短くし、輸送管の粒子の壁面沈着によるロスを減らす事、さらには試料空気の採気流量に対して不足しないようにするためにも行った。一段希釈の希釈用空気は加熱して煙道内と同程度の温度で希釈し、その後二段希釈、場合によっては三段希釈を行い、室温に近づけていった。希釈用の清浄空気はコンプレッサーエアーを使用し、HEPA フィルター、活性炭フィルターを通気させた空気を用いた。フィルター法等の捕集分も含めると、毎分 100-300 L ほどの希釈用清浄空気の供給量が必要である。試料空気の温度は室内気温や外気温に左右されないように、二段希釈以降は測定・捕集部や希釈用温度を調温(本研究では 25℃ を目標)した。すなわち恒温ブースや部屋ごと調温し、さらにはリボンヒーターや恒温水槽を利用して間接的に熱交換することにより流路を温調した。湿度は成り行きとしたが、最低倍率でも希釈後の流路中では結露が起きていないことを確認した。

希釈後の試料空気はガラス製滞留チャンバ(容積約 15 L)に導入し、約 10 秒ほど滞留させた。滞留させる理由は粒子ガス分配を平衡化させるためであり、滞留時間は ISO25597 に準じた。その後試料空気を連続測定装置に分配した。連続測定装置としては SP-AMS、SMPS、EEPS、dusttrak、エサロメータ、PTR-TOFMS、ガス分析計により行った。それぞれ PM_{1.0} 主成分濃度、粒径別個数濃度、粒径別個数濃度、PM_{2.5} 等の PM 質量濃度、ブラックカーボン(BC)、VOC から SVOC までのガス状有機物、無機ガスが計測される。SP-AMS データは精密質量数のデータを利用し、難燃性ブラックカーボン(rBC)の値はレーザーオン時のデータ、他の成分はレーザーオフ時の値を用いた。また、捕集効率は 1.0 として濃度の解析をした。PTR-TOFMS では、直前にフィルターによって粒子成分をろ過した試料空気を流し、質量数 50~700 の領域についてガス成分の質量スペクトルを調べた。アルカン類に加え、アルケン類、芳香族炭化水素類、および含酸素有機化合物類の検出が可能である。

ディーゼル排気ではアルカン類を検出するため、試薬イオンとして NO⁺を用いて分析を行った：



NO⁺によるイオン化では分子イオン M⁺が得られることが特徴である。

一般廃棄物焼却施設では PTR-TOFMS 分析で一般的に用いられる H₃O⁺と NO⁺を併用した。

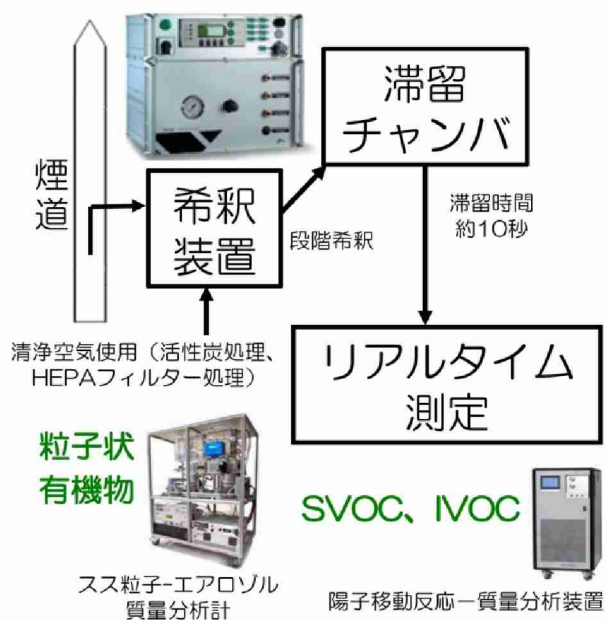


H_3O^+ によるイオン化では分子の質量数に H^+ が付加した形で得られる。なお、 H_3O^+ と NO^+ の測定で質量スペクトルを比較した結果、両者のスペクトルは似た形状であった。揮発性分布の算出には H_3O^+ の方を使用した。浄化槽汚泥焼却乾燥施設では H_3O^+ を使用した。

また、無機ガスは NO 、 NO_2 、 CO 、 CO_2 を計測した。中間報告書でも記したが、希釈装置で表示される流量を元にした希釈倍率と無機ガスや不揮発性粒子などの汚染物質濃度を元にした希釈倍率には差異があり(図(1)-2)、汚染物質濃度から算定した方が整合性があった。本研究では無機ガスをトレーサーとして採用し、希釈前と希釈後にそれぞれ無機ガス濃度を測定し、これらの濃度を用いて希釈倍率を算定した。浄化槽汚泥焼却乾燥施設では、トレーサーとなる無機ガス濃度が低かったため、排ガスに CO を添加して濃度を上げて希釈倍率が算定できるような工夫をした。さらにバックグラウンドの濃度を差し引くために、大気濃度も同時に計測した。また、トレーサーガスを添加する場合は対象となるガス種の分析計が準備でき、かつ、排ガスと反応性がない、あるいは反応性が低いガス種を使用する必要がある。

表(1)-1 発生源の情報

	H27年度 ディーゼル貨物車	H28年度 一般廃棄物焼却施設	H29年度 浄化槽汚泥乾燥焼却施設
燃料	軽油	一般廃棄物	し渣・汚泥+A重油
処理規模	-	200 トン/日	110 kl/日
炉内温度 [°C]	2000	1000	700-800
後処理	酸化触媒	消石灰・バグフィルタ	サイクロン
煙道内流速 [m/sec]	1.8	13.0	16.0
煙道内水分量 [%]	-	19.8	8.4
煙道内排ガス温度 [°C]	25	200	160
煙道内 PM_{10} [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	213.9	38.0	19507
希釈後試料空気温度 [°C]	25	25	25



図(1)-1 測定系と主な測定装置

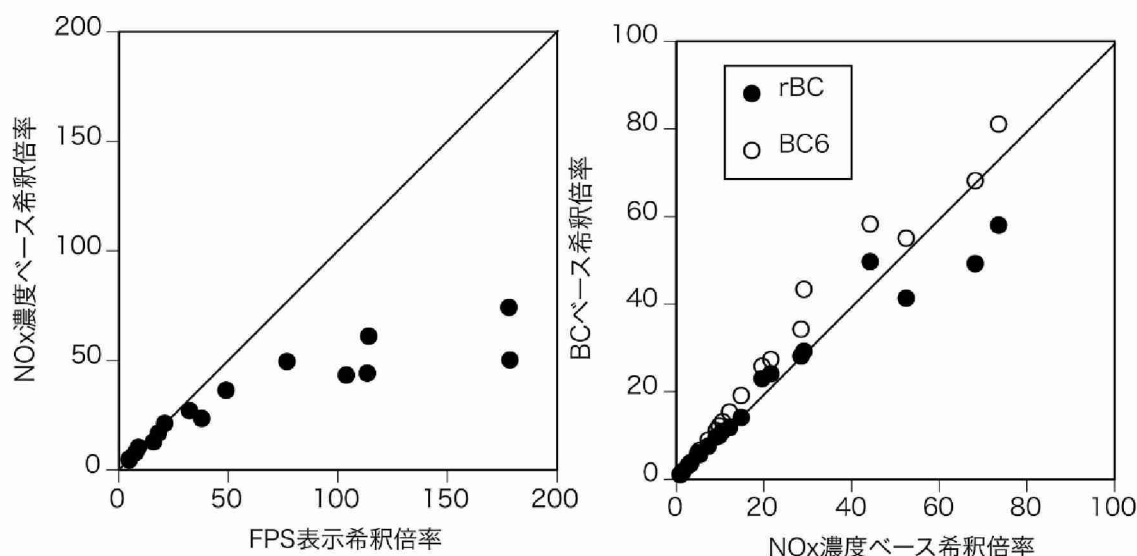
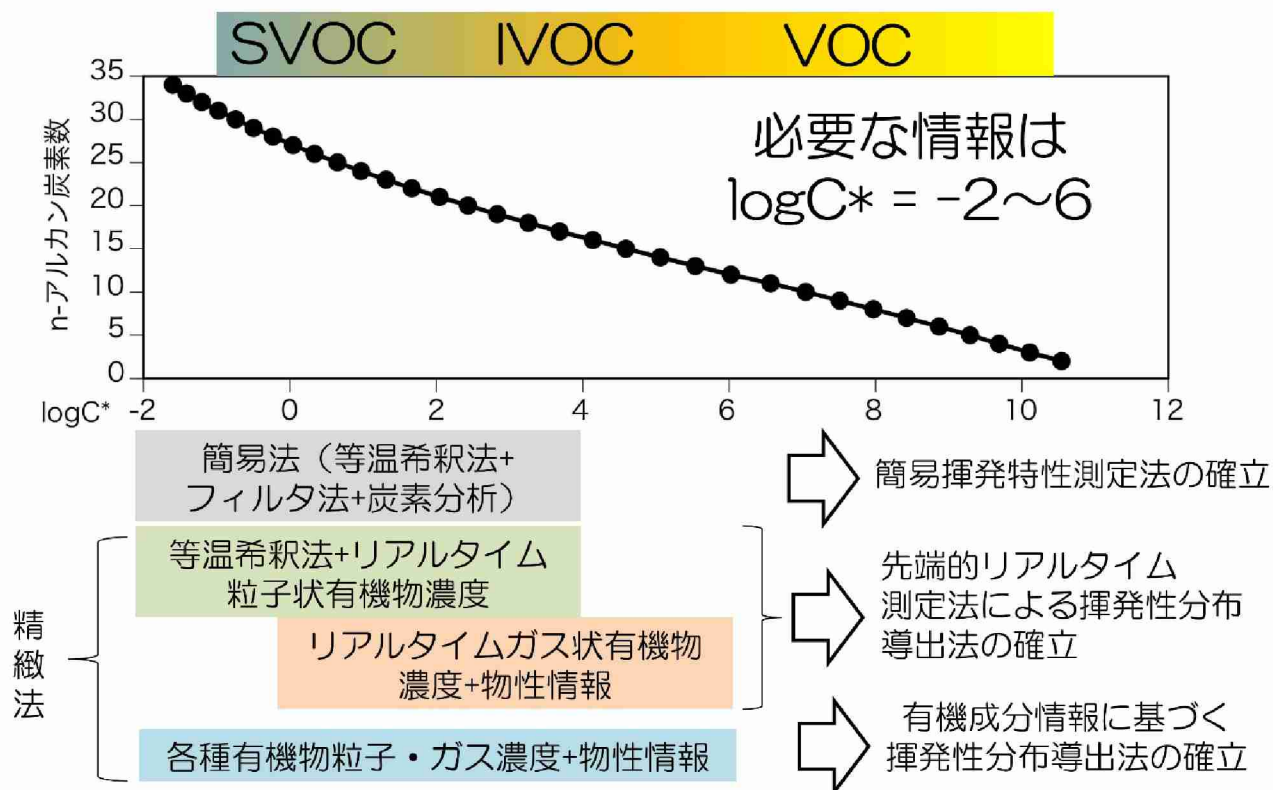


図 (1) -2 希釈倍率算出法の比較

(2) 精緻法による揮発性分布の導出

本研究では精緻法として、次の二通りの方法を確立した。すなわち、先端的リアルタイム測定法による揮発性分布導出法の確立および有機成分情報に基づく揮発性分布導出法の確立である。これらの利点はH28年度で対象としたような低濃度の発生源でも揮発性分布が得られることである。欠点は比較的费用がかかること、リアルタイム測定装置を設置する場合は適度な広さの設置場所と、安定した電源を確保し、そこまでの搬入が容易である必要もある。

図に飽和濃度 C^* と n -アルカンの炭素数との関係性を示す。また、それぞれの手法で得られる揮発性ビンの範囲も示す。具体的な手順は結果の箇所在具体例を挙げて説明する。また、簡易法についてはサブテーマ2で記す。

図 (1) -3 飽和濃度 C^* と n -アルカンの関係。およびそれぞれの手法で得られる揮発性ビンの範囲

(3) 大気質モデルによる改善効果の確認

本研究では、実大気中の有機エアロゾル (OA) 濃度に対する固定燃焼発生源から排出される凝縮性粒子の寄与を評価するために、凝縮性粒子の排出インベントリを構築するとともに、大気シミュレーションを実施した。

凝縮性粒子の排出インベントリ構築にあたっては、東京都(2016)¹⁾と環境省(2015)²⁾の発生源調査による希釈無での測定に基づく filterable particulate matter (FPM) と希釈後の測定に基づく condensable particulate matter を含む粒子 (FCPM) の排出係数比を基に式(1)-1 で補正した。

$$E_{OA}(FCPM) = E_{PM_{2.5}}(FPM) \times \frac{E_{OA}(FCPM)}{E_{PM_{2.5}}(FPM)} = E_{PM_{2.5}}(FPM) \times \frac{C_{OA}(FCPM)^*}{C_{PM_{2.5}}(FPM)} \quad \text{Eq. (1)}$$

ここで、 $E_x(FPM)$ と $E_x(FCPM)$ はそれぞれ FPM と FCPM 中の成分 x の排出量、 $C_x(FPM)$ と $C_x(FCPM)$ は同様に FPM と FCPM 中の成分 x の排出直後の濃度を表す。また、ベースとなる日本の排出インベントリ³⁾では、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考えて、 $E_{PM_{2.5}}(FPM)$ に与えた。

なお、FPM 中の 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粒子排出量の推計の不確実性が大きくなることが懸念される。そこで式(1)-1 の通りに、FPM 中でより安定である $PM_{2.5}$ 濃度を指標として凝縮性粒子の排出量を計算した。

大気シミュレーションには、気象モデル WRF v3.3.1 と化学輸送モデル CMAQ v5.0.2 を利用し、有機エアロゾルモジュールには揮発性基底関数法 (VBS) を用いた。排出インベントリの更新を除いて、計算条件は Morino et al. (2015)⁴⁾ に準拠した。解析対象期間は 2012 年 1-2 月、4-5 月、7-8 月で、それぞれ 10 日間のスピニアップ計算を実施した。

4. 結果および考察

(1) リアルタイム測定装置による測定

図(1) - 4 に、希釈後試料空気 (低倍率時) を SP-AMS で計測した結果を示す。組成をみるとディーゼル排気は有機物が多くを占めている。一般廃棄物焼却炉は塩化物イオン、浄化槽汚泥焼却乾燥炉は硫酸塩が多くを占めている。それぞれの組成は一般的に言われている通りであり、浄化槽汚泥焼却乾燥炉の硫酸塩は A 重油中の硫黄分と考えられる。また、濃度をみると有機物濃度はディーゼル排気と浄化槽汚泥焼却乾燥炉が同程度の濃度であり、一般廃棄物焼却炉が二桁ほど低い濃度であった。揮発性分布は有機物を対象とするが、ディーゼル排気は有機物濃度が高く、他の共存物質が少ない、一般廃棄物焼却炉は濃度が極端に低い、浄化槽汚泥焼却乾燥炉はディーゼル排気と同程度の濃度であるが、他の共存物質の濃度も高いことが分かった。このように三年間で様々な状況の発生源を測定対象とすることが出来た。

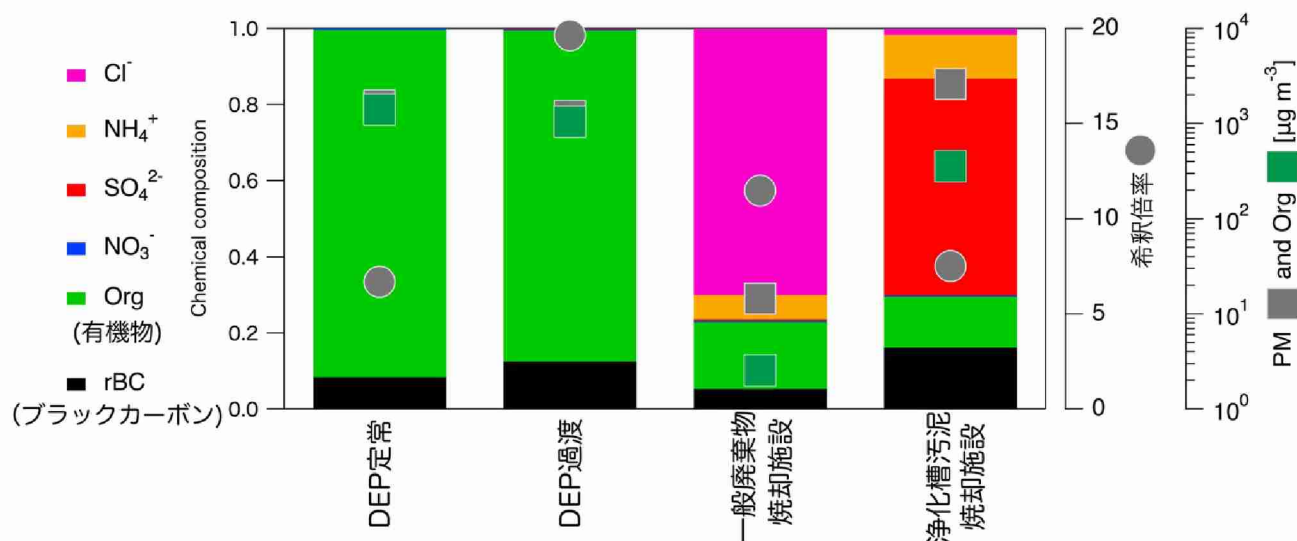


図 (1) -4 各発生源の PM1.0 の化学組成と希釈空気中濃度 (低希釈倍率時)

AMS データ解析時に考慮しなければならない点として有機エアロゾルに対する CO_2 ガスによる干渉がある。特に一般廃棄物焼却炉の試料空気は有機物濃度が低く、一方で CO_2 ガス濃度が高い (例えば 12 倍希釈時で約 6500ppm) ため、有機エアロゾル由来の CO_2^+ ($m/z = 44$) への干渉が大きかった。そこで、SP-AMS 導入の前に HEPA を通して粒子を除去して測定した場合と、HEPA 無の場合で測定し、両者のシグナルの差分が有機エアロゾル由来であるという前提での測定を行った。また、SP-AMS と同じ測定試料空気中の CO_2 ガス濃度も測定し、その濃度から CO_2 ガスの寄与を計算で除去した場合の有機エアロゾル濃度の算出も行った。図 (1) -5 に各種濃度および希釈倍率の時系列データを示す。HEPA を通気しても有機エアロゾル濃度がゼロまで下らないが、このベース分が CO_2 ガスの影響である。また CO_2 ガス濃度を元に計算で有機エアロゾル濃度を補正すると補正前濃度と差が生じるが、この差分が CO_2 ガスの寄与分である。また HEPA 測定時は試料空気中に粒子が存在しないため、補正後の有機エアロゾル濃度はゼロになる。これらの二つの手法で得られた有機エアロゾル濃度同士で比較した結果が図 (1) -6 である。この図に示すように、両者の方法で同等の値が得られたことから、最も正しい濃度が得られたと考えられる。解析では HEPA の有無の差分のデータを用いた。他の発生源の解析では測定した CO_2 濃度から計算により CO_2 ガスの干渉分を除去した。

表 (1) -2 から表 (1) -4 に PTR-TOFMS で検出された精密質量数から同定した化合物の一覧を示す。検出した化合物は、ディーゼル排気では炭化水素類、一般廃棄物焼却炉では主にアルコール、カルボン酸、含塩素化合物であった。また浄化槽汚泥焼却乾燥炉では酸無水物や硫黄化合物、重油由来と思われる芳香環が検出された。

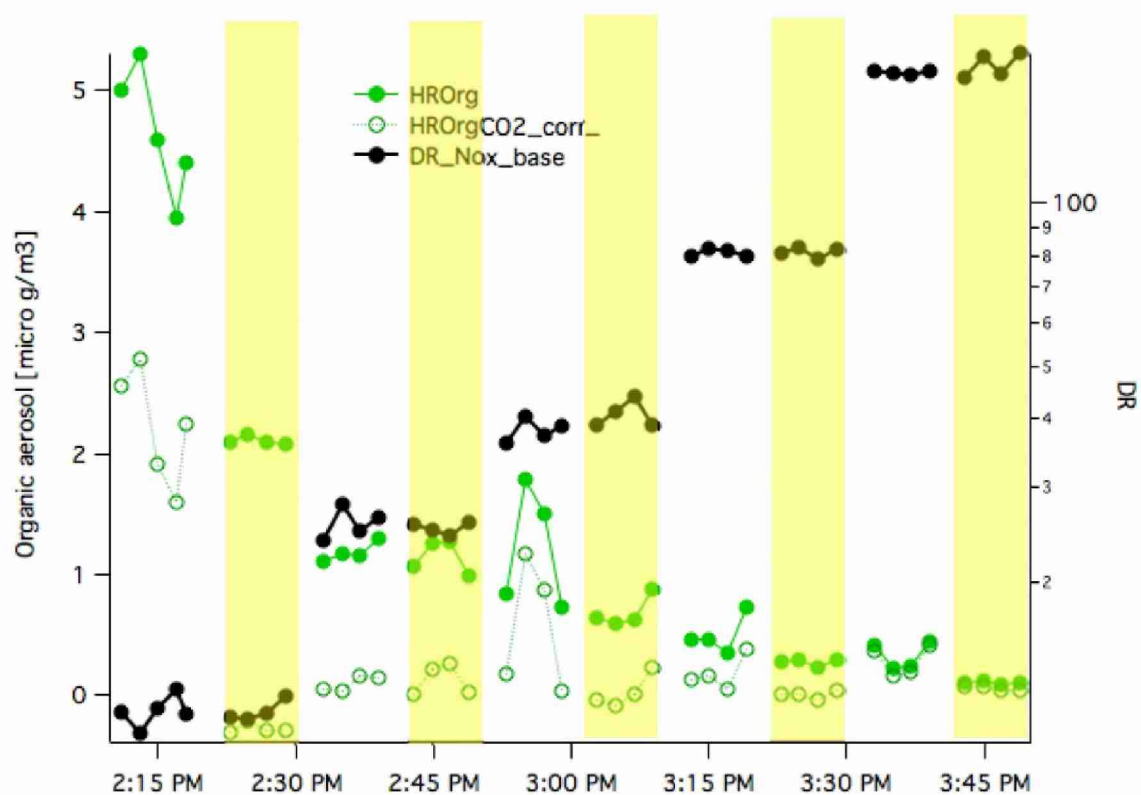


図 (1) -5 有機エアロゾル (HROrg) 濃度と希釈倍率を変化させた場合の時系列データ
一般廃棄物焼却炉における 2016 年 11 月 14 日の測定の例
黄色の時間帯は HEPA フィルタを通気させて計測した

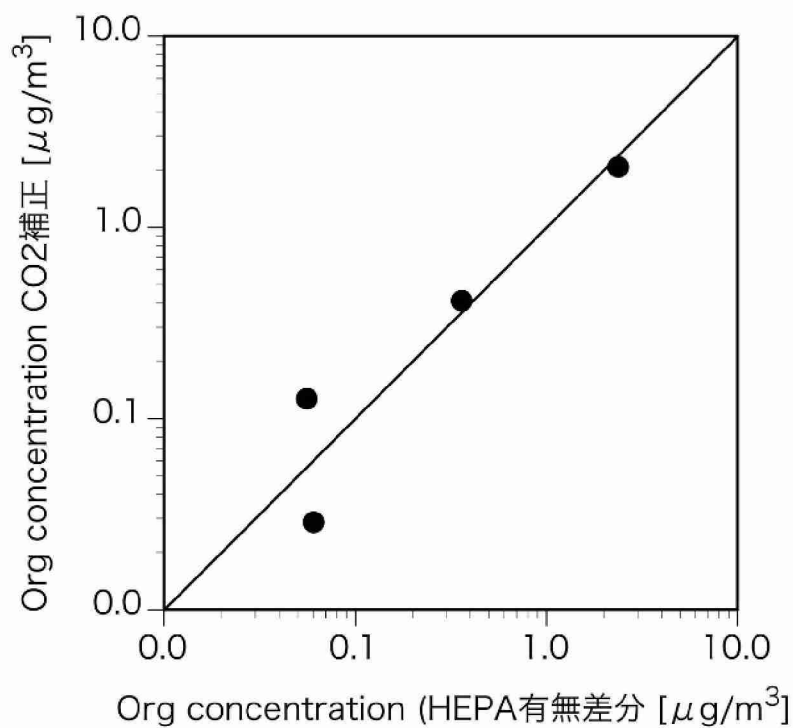


図 (1) -6 異なる導出法で得られた有機エアロゾル (Org) 濃度の比較

表 (1) -2 PTR-TOFMS で検出された主な物質 ディーゼル排気

SMILES	物質名	分子量	実測orSPARC C*	log10(c*)	ガス ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	粒子 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	合計 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
CCCCCCCCC=O	デシルアルデヒド	156.27	945471.51	5.98	3.71		3.71
CCCCCCCCCCC=O	Undecanal	170.30	576708.60	5.76	3.44		3.44
CCCCCCCCCCCC=O	Dodecanal	184.32	249357.55	5.40	1.59		1.59
O=Cc1c(C)ccc(O)c1	2,5-ジメチルベンズアルデヒド	134.18	885999.13	5.95	5.43		5.43
O=C(O)c1ccccc1	Benzoic acid	122.12	46684.50	4.67	1.67		1.67
O=C(O)c1ccc(C)cc1	Methylbenzoic acid	136.15	16489.44	4.22	1.02	0.04	1.06
CCCCCCCCCCCCC=O	Tridecanal	198.35	65642.36	4.82	2.65		2.65
C(CCCCCCCCCCCCCC)C	n-ヘプタデカン	240.48	3220.65	3.51	0.81	0.01	0.82
C(CCCCCCCCCCCCCCCC)C	n-オクタデカン	254.50	5442.52	3.74	0.80	0.00	0.80
CC(C)CCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)C	2,6,10,14-Tetramethylpentadecane	268.53	2232.25	3.35	0.59		0.59

表 (1) -3 PTR-TOFMS で検出された主な物質 一般廃棄物焼却炉排気

m/z測定値	化学式	予想される化合物 ^{a)}	log ₁₀ (C* / $\mu\text{g m}^{-3}$) 実測値
55.039	(H ₂ O) ₂ H ₃ O ⁺	水クラスター(イオン源由来)	
57.07	C ₄ H ₉ ⁺	1-ブタノール(分解イオン)	7.26
59.0491	C ₃ H ₇ O ⁺	アセトン	8.77
60.0548	-		
61.0285	C ₂ H ₅ O ₂ ⁺	酢酸	7.55
62.0293	-		
62.9999	C ₂ H ₄ [³⁵ Cl] ⁺	塩化ビニル	9.94
64.9968	C ₂ H ₄ [³⁷ Cl] ⁺	同上	
71.0857	C ₅ H ₁₁ ⁺	1-ペンタノール(分解イオン)	6.75
73.0649	C ₄ H ₉ O ⁺	2-ブタノン	8.44
73.028	C ₃ H ₅ O ₂ ⁺	メチルグリオキサール	
75.0262	-		
75.0438	C ₃ H ₇ O ₂ ⁺	プロピオン酸	6.98
77.0605	C ₃ H ₉ O ₂ ⁺	ジメトキシメタン	9.13
81.0093	-		
81.0358	C ₅ H ₅ O ⁺	フルフリルアルコール(分解イオン)	
81.0684	C ₆ H ₉ ⁺	シクロヘキサジエン	
87.0448	C ₄ H ₇ O ₂ ⁺	ジアセチル	8.38
89.004	C ₄ H ₈ O ₂ ⁺	酪酸	6.60
90.0632	-		
93.0378	-		
103.0408	C ₄ H ₇ O ₃ ⁺	無水酢酸	7.34
107.0279	C ₄ H ₈ [³⁵ Cl]O ⁺	塩化ブチリル	7.93
109.0247	C ₄ H ₈ [³⁷ Cl]O ⁺	同上	
125.0388	C ₄ H ₁₀ [³⁵ Cl]O ₂ ⁺	メトキシエトキシメチルクロリド	
127.0366	C ₄ H ₁₀ [³⁷ Cl]O ₂ ⁺	同上	

^{a)} リストアップされていない異性体も含む

表 (1) -4 PTR-TOFMS で検出された主な物質 浄化槽汚泥焼却乾燥炉排気

No.	m/z測定値	m/z予測値	化学式	飽和濃度の参照物質	$\log_{10}(C^*/\mu\text{g m}^{-3})$
1	59.0855	-	-		
2	71.0128	71.0128	$\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2^+$	プロピオル酸	7.12
3	75.0263	75.0268	$\text{C}_3\text{H}_7\text{S}^+$	アリルメルカプタン	9.32
4	77.0056	77.0061	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}^+$	チランオキシド	6.13
5	98.0237	98.0242	$\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2^+$	マレイミド	4.62
6	99.0077	99.0082	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3^+$	無水マレイン酸	6.34
7	109.0284	109.0290	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2^+$	p-ベンゾキノン	5.76
8	115.0390	115.0395	$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3^+$	無水グルタル酸	4.56
9	119.0491	119.0497	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}^+$	ベンゾフラン	6.45
10	119.0855	119.0861	$\text{C}_9\text{H}_{11}^+$	インダン	6.97
11	135.0441	135.0446	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2^+$	フタリド	4.21
12	137.0233	137.0239	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3^+$	1,3-ベンゾジオキソール-2-オン	6.40
13	141.1638	141.1643	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}^+$	1-デセン ^{a)}	7.10
14	147.1168	147.1174	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}^+$	1,6-ジメチルインダン	6.27
15	149.1325	149.1330	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}^+$	ベンチルベンゼン	6.54
16	151.0390	151.0395	$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3^+$	ビペロナール	4.91
17	153.1638	153.1643	$\text{C}_{11}\text{H}_{21}^+$	ヘキシルシクロペンテン	6.76
18	155.1794	155.1800	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}^+$	1-ウンデセン ^{a)}	6.61
19	157.0859	157.0865	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3^+$	2-オキシシクロペンタンカルボン酸エチル	5.79
20	157.1223	157.1229	$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2^+$	γ -ノナラク톤	4.88
21	161.0961	161.0966	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}^+$	3-メチル-4-フェニル-3-ブテン-2-オン	4.78
22	161.1325	161.1330	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}^+$	4,5,7-トリメチルインダン	5.50
23	163.0390	163.0395	$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3^+$	無水ホモフタル酸	3.33
24	165.1638	165.1643	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}^+$	1,3,5-ドデカトリエン	6.17
25	167.0637	167.0643	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_2\text{S}^+$	エチオナミド	3.65
26	167.1067	167.1072	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2^+$	4-tert-ブチルカテコール	3.72
27	167.1794	167.1800	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}^+$	1,11-ドデカジエン ^{a)}	6.23
28	201.1121	201.1127	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_4^+$	(+)-カンファー酸	3.11

^{a)} PTRでは検出されない異性体(蒸気圧参照用)

(2) 精緻法による揮発性分布の導出

はじめに先端的リアルタイム測定法による揮発性分布導出法について説明する。

希釈倍率毎に、式 (1) -2 で示す半揮発性有機物の全量に対する粒子態存在比 X_p を算出する。

$$X_p = \frac{C_{OA}}{C_{OA} + C_{svoc}} \quad Eq.(1)-2$$

ここで C_{OA} は粒子態の有機エアロゾル濃度、 C_{svoc} はガス態の半揮発性有機物の濃度である。有機エアロゾル濃度 C_{OA} は SP-AMS のデータから、その時の C_{svoc} は式 (1) -3 に示すように、次の手順で算出した。まず PTR-TOFMS の各希釈倍率の SVOC 濃度を用いて希釈倍率 1 倍時の SVOC 濃度を外挿して得る。また、SP-AMS の各希釈倍率の C_{OA} 濃度の結果を用いて希釈倍率 1 倍時の C_{OA} の濃度を外挿して得る。次に、ある希釈倍率の SVOC 濃度 ($C_{svoc, DR}$) は次の手順で求める。1 倍時の C_{OA} の濃度を希釈倍率で割り、その希釈倍率での実際の C_{OA} 濃度測定値を差し引く。これにより希釈することで粒子ガス分配平衡がガス側に傾いて揮発した分が求まる。さらに元々の排気 (希釈倍率 1 倍時) に含まれていた SVOC 濃度を希釈倍率で割り、先の揮発分に足し合わせることで $C_{svoc, DR}$ が計算される。

$$C_{svoc, DR} = \frac{C_{OA, DR=1}}{DR} - C_{OA, DR} + \frac{C_{svoc, DR=1}}{DR} \quad Eq.(1)-3$$

図 (1) -7 に C_{OA} と X_p の関係を示す。 C_{OA} が低下すると粒子態としての割合が減少していく様子が分かる。次に式 (1) -4 で図 (1) -7 のデータをフィッティングし、揮発性分布を求めた ($\log_{10} C^* = -4$ から 4)。

$$X_p = \sum_{i=1}^n f_i \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}} \right)^{-1} \quad Eq.(1)-4$$

ここで、 C_i^* は各揮発性ビンの飽和濃度、 f_i はフィッティングパラメータであり、各ビンの合計は 1 とした。

一方、PTR-TOFMS の質量スペクトル (図 (1) -8) はイオンのフラグメントの影響を無視すると、分子量ごとの発生物質の分布とみなすことができる。有機物の分子量と飽和濃度の直線関係 (図 (1) -9) を用いて PTR-TOFMS の質量スペクトル (図 (1) -8) のシグナルを各ビンの存在量に割り当てることでガス態の揮発性分布に変換した。粒子態の揮発性分布は粒子ガス分配平衡計算で求めた ($\log_{10} C^* = 0$ から 9) 。次に PTR-TOFMS と SP-AMS の共通する粒子態の揮発性ビンの範囲 (C^* の範囲で $\log_{10} C^* = 0$ から 4) の比較から、SP-AMS の粒子態揮発性ビン濃度を濃度に変換する。さらに、両装置で得られた揮発性分布 (濃度) を合成して、一つの揮発性分布 (全体の合計は 1 となるように相対化) を求めた。

次に有機成分情報に基づく揮発性分布導出法による揮発性分布導出法について説明する。図 (1) -10 に有機分析対象物質の各物質の C^* と質量数の関係を示す。各分子の C^* は飽和蒸気圧 P を用いて式 (1) -5 から算出した。

$$C_i^* = \frac{C_i^{vap} C_{OA}}{C_i^{aer}} = \frac{M_i 10^6 \xi_i P_{L,i}^\circ}{760 RT} \quad Eq.(1)-5$$

ここで M_i は分子量、 ξ は活量係数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。本研究では理想溶液を仮定して $\xi=1$ とした。この式から分子、温度が決まれば、その分子が属する揮発性ビンが決まる。そしてサブテーマ 3 で分析された各分子の濃度を各分子が属する揮発性ビンに割り振って、積み上げることで揮発性分布を得る。本研究では蒸気圧の情報は SPARC、アントワン式、および、蒸気圧の実測データをそれぞれ整備し、それぞれのデータから C^* と分子の関係を求めた。蒸気圧の実測値データは限られていること、物質によっては推定法により飽和蒸気圧の値のオーダーが異なる場合があるため、複数の情報で算出した。

図 (1) -11 に精緻法（連続測定法および分析値×三種の蒸気圧を元にした手法）で得られた各発生源の揮発性分布、また、図 (1) -12 にそれらを燃料種別に平均して得られた揮発性分布を示す。連続測定法と分析結果から求めた揮発性分布は全く独立した手法であるが、傾向は似ていた。また、一般的に揮発性の高い物質の排出係数が高い傾向にあったが、燃料種により分布が異なることが分かった。表 (1) -5 に SPARC から得た飽和蒸気圧の情報および有機分析結果を元にした各揮発性ビンにおける主要な物質を示した。ディーゼル排気は n -アルカン類、一般廃棄物焼却炉および浄化槽汚泥焼却乾燥炉の排気は含酸素物質が占めていた。

以上のように、精緻法により揮発性分布を得ることが出来た。ただし表 (1) -5 に示したように、特定の物質の寄与が高い場合があり、有機物全体に占める同定種の割合が決して高くないことを示唆している。GC-MS 等による同定定量可能な分子種は濃度ベースで全体の 20-30% と言われており⁵⁾、現在の科学技術の水準では全量を知ることは難しい。また理想溶液を仮定して C^* の計算をしていること、さらには蒸気圧データも推定法により異なり不確かさが残る。一方でリアルタイム測定装置のデータによる導出の方は全量を押さえることが可能であるが、途中の計算プロセスで仮定が入っている（例えば希釈倍率 1 倍を外挿して得る等）等の仮定がある。いずれの手法にも不確かさがあるため、出来るだけ複数の手法を組み合わせることで手法間のばらつきを得ることが望ましい。

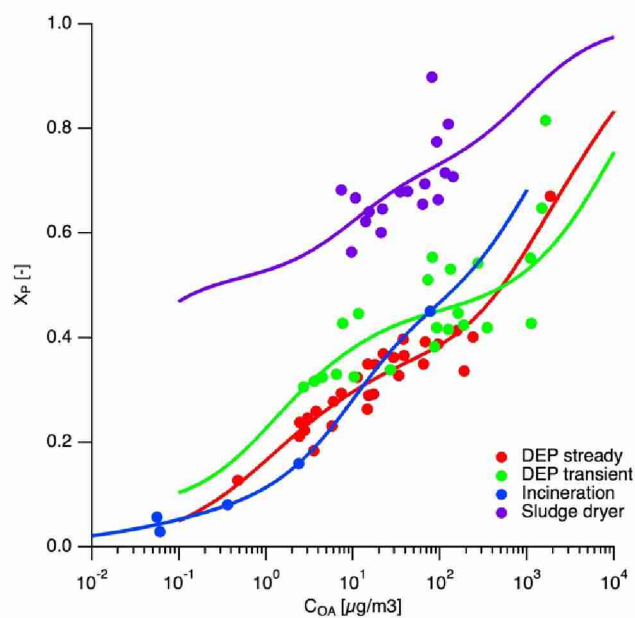


図 (1) -7 各発生源の有機エアロゾル濃度 (C_{OA}) と X_p の関係

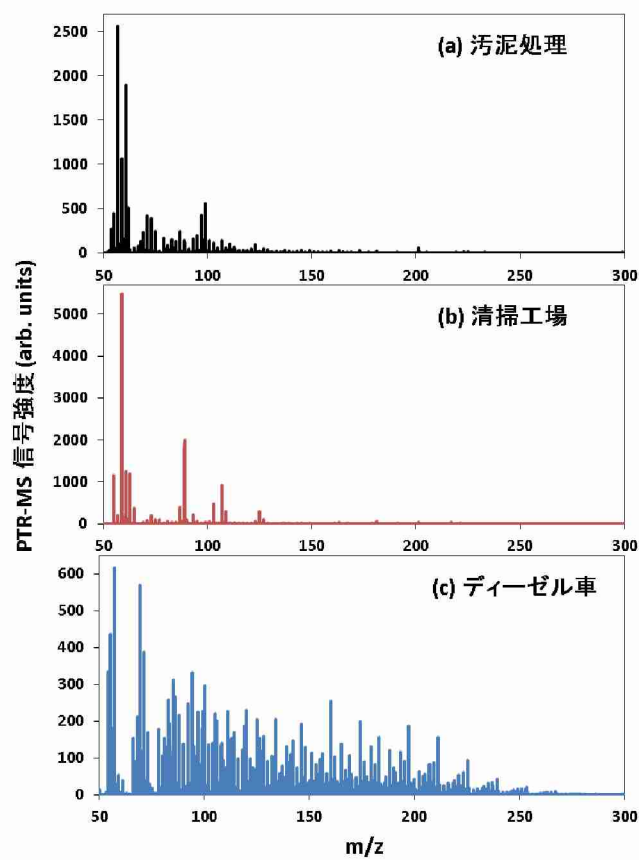


図 (1) -8 各発生源の有機ガスの質量スペクトル

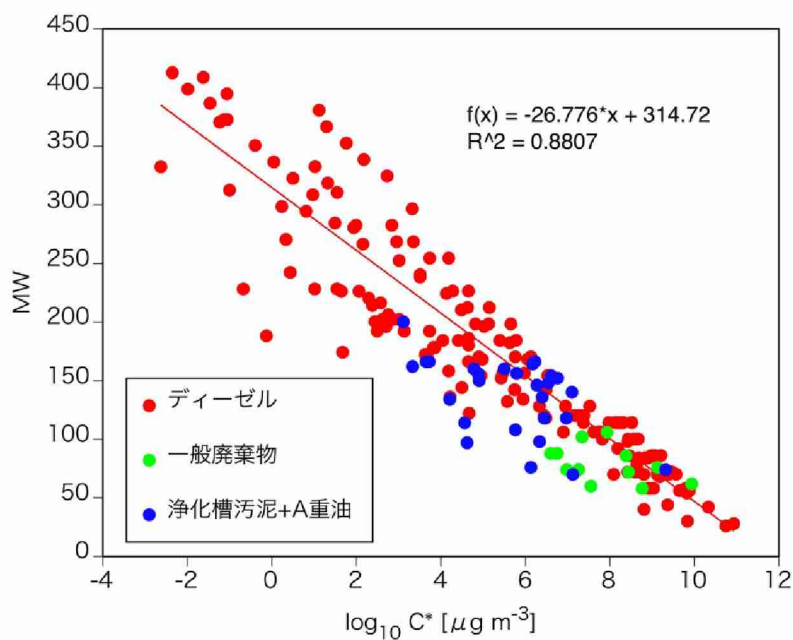


図 (1) -9 各発生源に含まれる主要物質の C*と質量数の関係

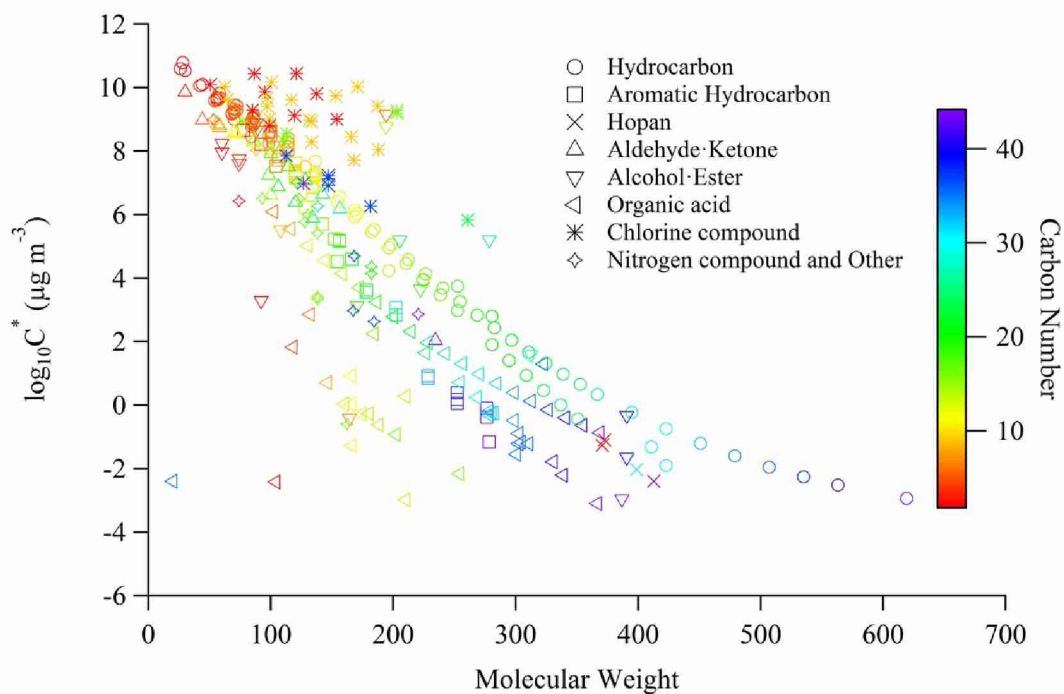


図 (1) -10 有機分析対象物質の各物質の C*と質量数の関係

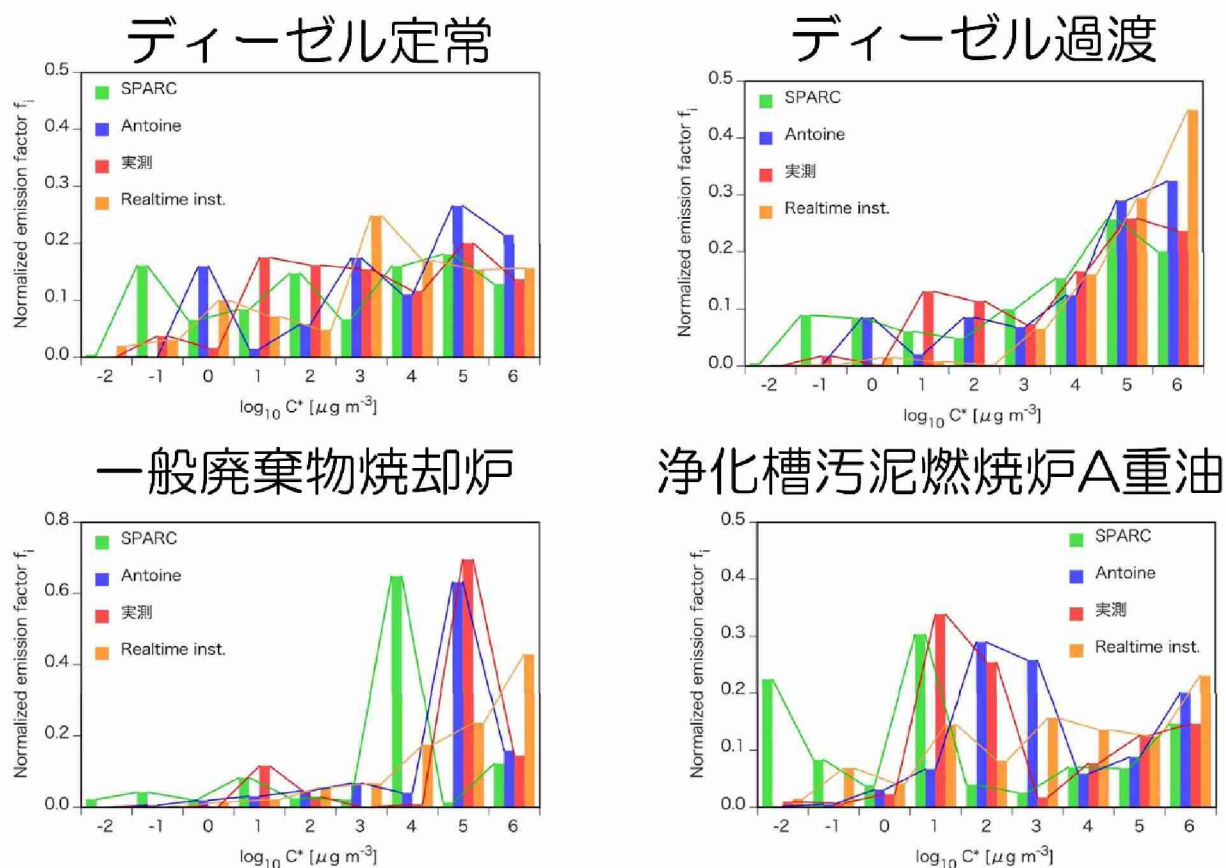
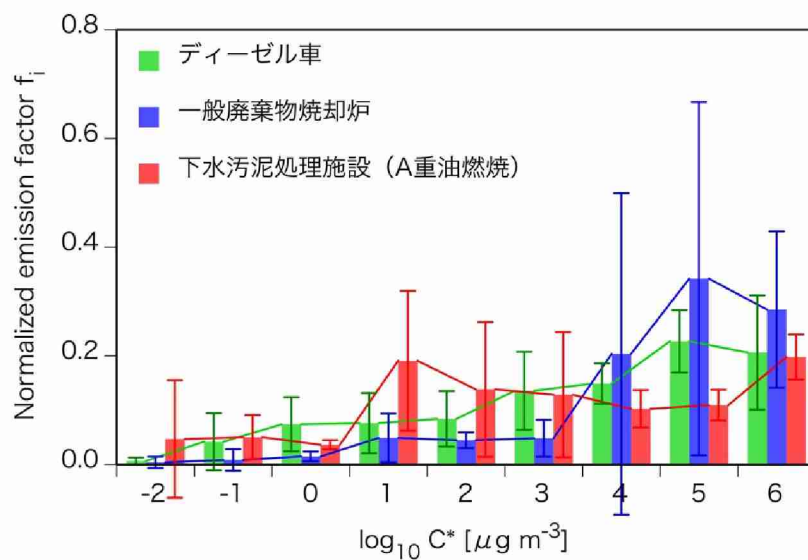
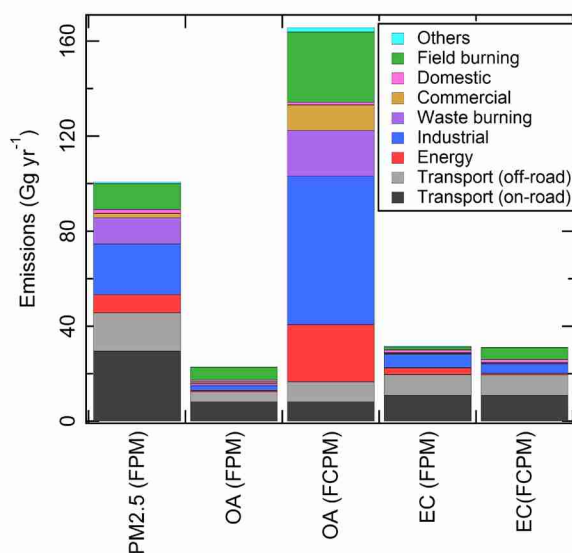


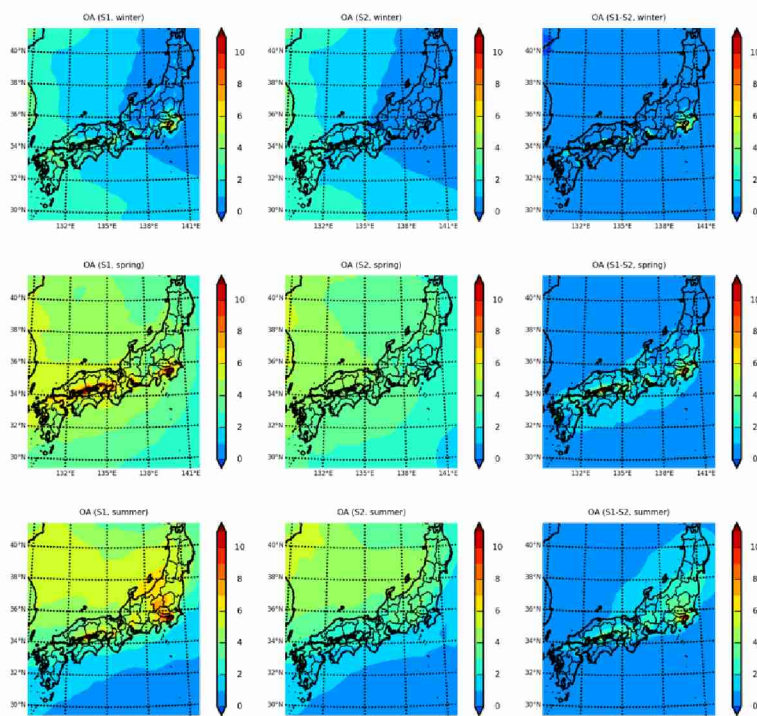
図 (1) -11 精緻法で得られた各発生源の揮発性分布

図 (1) -12 各発生源の4通りの精緻法で得られた揮発性分布
(エラーバーは手法間のばらつき)

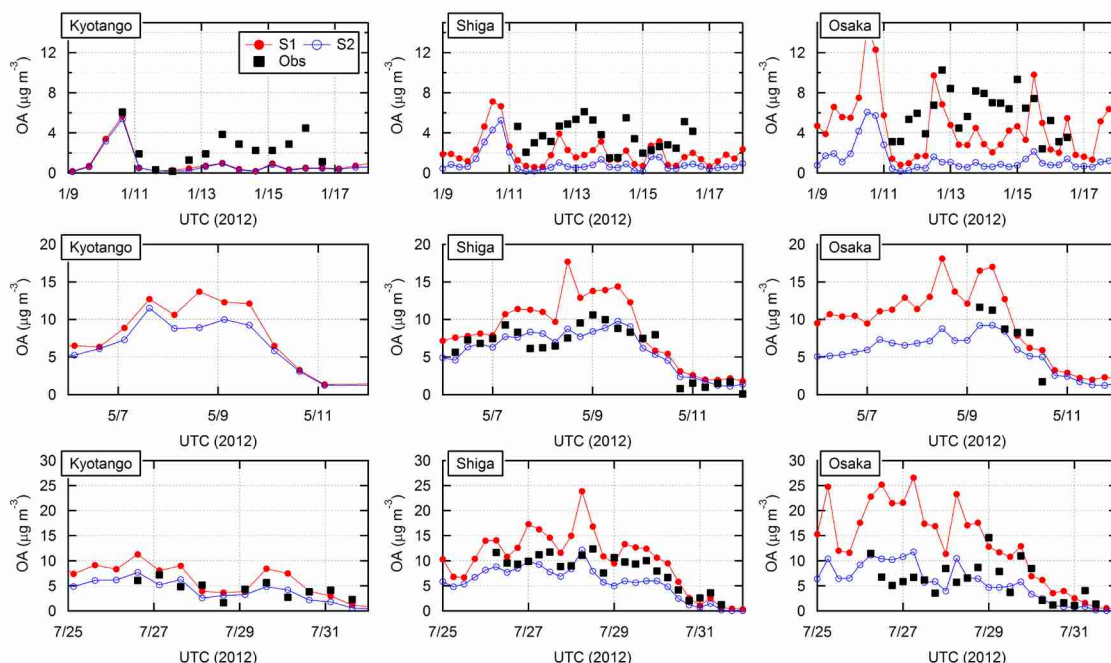
今回のシミュレーションは、限られた発生源調査に基づいており、上記の通り酸化反応過程のモデル化にも大きな不確実性が含まれることに注意が必要である。ただ、OA 濃度に対する凝縮性粒子の寄与は大きく、PM_{2.5} の発生源寄与推計結果にも大きな影響を持つと考えられることから、今後さらに大規模燃焼発生源の寄与をより詳細に評価する必要がある。



図(1)-13 日本域における PM_{2.5}、有機エアロゾル(OA)、および元素状炭素エアロゾル(EC)の排出量(g/yr)



図(1)-14 冬季(上)、春季(中)、および夏季(右)における OA 濃度の気象モデル計算結果。左が凝縮性粒子を考慮した場合、中が考慮しない場合で、右が考慮した場合と考慮しない場合の差分を示す



図(1)-15 冬季(上)、春季(中)、および夏季(右)における OA 濃度の観測値(黒)とモデル計算値(赤が凝縮性粒子を考慮した場合、青が凝縮性粒子を考慮しない場合)。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では揮発性分布の導出に関して、複数の新規手法を開発した。すなわち、精緻法として、各希釈倍率において、粒子およびガスを高感度のオンライン測定装置で測定し、揮発性分布を得る方法、あるいは粒子相、ガス相に存在する様々な有機物を同時にフィルター、吸着材、キャニスタ等で採取し、有機物の成分分析結果と有機物のもつ飽和蒸気圧の情報を組み合わせて揮発性分布を得る方法、である。さらには国際的にも一般廃棄物焼却炉や A 重油燃焼による浄化槽汚泥焼却乾燥炉の排気についての揮発性分布が初めて得られた。

(2) 環境政策への貢献

燃焼排出源由来の凝縮性ダストは $PM_{2.5}$ 等に含まれる一次粒子の未把握の発生源としてだけでなく、SOA の前駆物質として大きく寄与していると考えられている。ISO 25597 では凝縮性ダストの測定法が規定されているものの、その方法で得られる情報は、最新の大気質モデルの発生源データとして不十分である。また、凝縮性ダストを含めた揮発性分布の測定法は確立されていないことから明らかなように、国内では一次発生源の揮発性分布の情報は全く整備されていない。したがって、凝縮性ダストは、従来の排出インベントリや大気質モデルの発生源データとしても考慮されていないため、 $PM_{2.5}$ 排出量推計や $PM_{2.5}$ 濃度予測とそれに基づく対策策定のスキームから全く抜け落ちている部分である。本研究により、凝縮性ダストを含む揮発性分布の取得法が確立されたが、今後、本研究で確立した手法を実際の燃焼発生源に適用し、凝縮性ダストに関するデータを蓄積していくことが必要である。

本研究で開発した精緻法と簡易法の今後の適用および使い分けについて以下のように提言する。固定発生源は国内に約 20 万施設存在するが、施設、業種、燃料種、排出低減化対策(後処理装置)の項目で大別できる。その中でも特に燃料種類が燃焼起源の成分プロファイルに影響する項目として挙げられ、国内では燃料種は約 30 種に分類される⁶⁾。従って、精緻法は、費用はかかるが、低濃度でも適用可能であり、必要な範囲の分布が得られることから、一通りの燃料種に適用する必要があると考えられる。一方、簡易法は、適用濃度範囲が限られ、求まる揮発性ビンの範囲は限られるものの、費用は精緻法に比べて抑える事ができる。よって上記の項目に関わらず、簡易法はできるだけ多くの発生源

で測定し、精緻法で得られた揮発性分布の各燃料種発生源の代表性やばらつきを得るために実施する必要がある。あるいは、自治体等の調査で、希釈・冷却して凝縮性ダストを捕集する場合もあると考えられるが、凝縮量とともに捕集時の試料空気温度を併記することが最低限望まれる。これらの情報により、揮発性分布の検証用のデータとして使用することが可能になる。さらには、このようなデータの集約化・共有化をする実効性のある仕組みを作る必要もあると考えられる。

以上の方法を通じ、排出インベントリの精緻化を通して大気モデルによる PM_{2.5} の予測精度が向上することが期待され、未把握の凝縮性ダストを含めた粒子状物質対策の施策に貢献することが可能となる。

直接的な貢献としては、環境省水・大気環境局「平成 28 年度 PM_{2.5} 排出インベントリおよび発生源プロフィール策定検討会」において委員、行政に対して本推進費の成果、進捗を報告した。さらに、平成 28 年度および平成 29 年度の環境省水・大気環境局「ばい煙排出抑制対策に関する検討会」において、委員、行政に対して本推進費の成果、進捗を報告した。また、中央環境審議会大気・騒音振動部会微小粒子状物質等専門委員会「短期的・中長期的課題に関する検討・実施状況」において、本研究課題で提案した案が報告された。

＜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＞

環境省の業務や自治体の立ち入り調査において、本研究で確立した精緻法や簡易法を用いて凝縮性ダストの測定を実施推進していくことが見込まれる。

6. 国際共同研究等の状況

発生源の共同測定

Wang Xiaoliang, Desert Research Institute (DRI), USA

H29 年度の観測を共同で実施した。Desert Research Institute は米国ネバダ州にある研究機関であり、発生源測定に関して先進的な知識、技術、実績を有している。本研究で開発した揮発性分布の測定結果と DRI の測定システムで得られる結果の比較が行われる予定である。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

＜論文（査読あり）＞

- 1) 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”
- 2) 藤谷雄二, 疋田利秀, 下野彰夫 (2017) Soot Particle-AMS によるブラックカーボン測定の性能評価, エアロゾル研究, 32, 20–28

＜その他誌上発表（査読なし）＞

- 1) 伏見暁洋, 齊藤勝美, 近藤美則, 藤谷雄二, 後藤忠夫, 速水修二, 小林伸治, 田邊潔, 世良耕一郎 (2015) LPG 乗用車の排気粒子の組成と起源. NMCC 共同利用研究成果報文集 22 (2015), 22, 111–119
- 2) 佐藤圭 (2015) 有機エアロゾルの分析法および大気中での反応過程. ぶんせき, 2015 (10), 455–458
- 3) 高橋克行, 山田丸, 藤谷雄二 (2016) 2. 質量濃度測定. エアロゾル研究, 31, 298–305

- 4) 藤谷雄二 (2017) 燃烧発生源における新たな課題. 大気環境学会誌, 52, 1-11

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 藤谷雄二: 国立環境研究所-日本自動車工業会共同大気環境・健康影響コンファレンス (2015) 「燃烧発生源由来の一次粒子と二次粒子に関する最新課題」
- 2) Fushimi A., Saitoh K., Hayashi K., Ono K., Kajiura M., Fujitani Y., Villalobos A.M., Shelton B.R., Takami A., Tanabe K., Schauer J.J.: The 13th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Abstracts, (3-8), 82 (2015)
“Chemical composition and redox activity of particulate matter emissions from open burning of crop residues”
- 3) 藤谷雄二: 第 11 回エアロゾルシンポジウム (2016) 「燃烧発生源由来の一次粒子と二次粒子に関する最新課題」
- 4) Nakayama T., Fujitani Y., Sato K., Inomata S., Morino Y., Fushimi A., Kondo Y., Takami A., Tanabe K., Kobayashi S., Matsumi Y. (2016) Optical properties of secondary organic aerosol from diesel and gasoline engine exhaust. The 26th Goldschmidt Conference, Abstracts, 2242
- 5) 藤谷雄二 (2016) 直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響. 第 2 回大気環境技術・評価部門委員会開催
- 6) 藤谷雄二 (2016) 直噴ガソリン車および最新ディーゼル車からの粒子状物質の排出実態と大気環境影響. NIES-JAMA 連絡会
- 7) 藤谷雄二, 疋田利秀, 下野彰夫 (2016) Soot Particle-AMS によるブラックカーボン測定の性能評価. 第 33 回エアロゾル科学・技術研究討論会
- 8) 伏見暁洋, 齊藤勝美, 古山昭子, 佐藤圭, 藤谷雄二, 田邊潔, 高見昭憲 (2016) 野焼きシーズンにおける大気 PM_{2.5} 中の野焼きマーカー濃度と酸化ストレス強度. 第 57 回大気環境学会年会, 336
- 9) 藤谷雄二, 佐藤圭, 田邊潔, 高橋克行, 星純也 (2016) ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定 その 3 揮発性分布の導出. 第 57 回大気環境学会年会, 422
- 10) 藤谷雄二 (2016) ナノ粒子をはじめとするエアロゾルの測定およびエアロゾル化手法の開発. 第 57 回大気環境学会年会, 46-47
- 11) 高橋克行, 加藤昌彦, 吉村有史, 星純也, 藤谷雄二 (2016) ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 1 凝縮性ダストの測定. 第 57 回大気環境学会年会, 420
- 12) 星純也, 石倉淳二, 加藤みか, 高橋克行, 藤谷雄二 (2016) ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 2 有機物の網羅的測定. 第 57 回大気環境学会年会, 421
- 13) 藤谷雄二 (2017) 凝縮性ダストの揮発性分布およびその導出方法について. 第三回 PM_{2.5} 排出インベントリおよび発生源プロファイル策定検討会
- 14) 藤谷雄二 (2017) 燃烧発生源における希釈法による凝縮性一次粒子揮発特性の評価法の確立. 国立環境研究所と地方環境研究所との II 型共同研究「PM_{2.5} の環境基準超過をもたらす地域的/広域的汚染機構の解明」都市汚染グループ会合
- 15) 山口 良介, 関口 和彦, 三小田 憲史, 熊谷 貴美代, 藤谷雄二 (2017) ベトナム、ハノイにおける粒子成長の特徴. 第 34 回エアロゾル科学技術研究討論会
- 16) 高橋克行, 加藤昌彦, 吉村有史, 星純也, 藤谷雄二 (2017) 一般廃棄物焼却炉排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 1 凝縮性ダストの測定. 第 58 回大気環境学会年会
- 17) 星純也, んで島智恵子, 加藤みか, 高橋克行, 藤谷雄二 (2017) 一般廃棄物焼却炉排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その 2 有機物の網羅的測定. 第 58 回大気環境学会年会

- 18) 藤谷雄二, 佐藤圭, 田邊潔, 高橋克行, 星純也 (2017) 一般廃棄物焼却炉排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その3 揮発性分布の導出. 第58回大気環境学会年会
- 19) 森野悠, 茶谷聡, 田邊潔, 藤谷雄二, 森川多津子, 佐藤圭 (2017) 凝縮性ダストを考慮した有機エアロゾルの大気シミュレーション. 第58回大気環境学会年会
- 20) 森野悠, 茶谷聡, 田邊潔, 藤谷雄二, 森川多津子, 佐藤圭 (2017) PM_{2.5}に対する固定燃焼発生源起源の半揮発性化合物の寄与評価, 大気化学討論会
- 21) Fushimi A. (2017) Contribution of automobiles and other sources to PM_{2.5} in Japan: PM mass and oxidative potential. International Seminar on Source Apportionment of Ambient Particulate Matter and Its Health Effects
- 22) Fujitani Y., Sato K., Tanabe K., Takahashi K., Hoshi J. (2016) Measurement of the volatility distribution of emission factor of diesel automobile by isothermal dilution. 35th Annual Conference of the American Association for Aerosol Researches.
- 23) Chetianukornkul T., Janta R., Yamaguchi R., Sekiguchi K., Kumagai K., Fujitani Y. (2017) Characteristic Evaluation of Chemical Components in PM_{0.1-2.5} and PM_{0.1} Collected in Chiang Mai, Thailand During Biomass Burning Season. The 10th Asian Aerosol Conference 2017.
- 24) Fujitani Y., Sato K., Fushimi A., Tanabe K., Kondo Y., Morino Y., Kobayashi S., Takami A. (2017) Measurement of the volatility distribution of emission factor from biomass burning. European Aerosol Conference 2017.
- 25) Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Sato K. (2017) Contributions of semi-volatile compounds from combustion sources in Japan. 36th Annual Conference of the American Association for Aerosol Researches.
- 26) 藤谷雄二 (2018) 燃焼発生源における凝縮性ダスト観測と揮発性分布の導出について, 日本エアロゾル学会エアロゾル先端計測技術開発研究会
- 27) 藤谷雄二 (2018) 凝縮性ダストの大気挙動, 大気環境総合センター第一期 (2017) 定期セミナー

(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) 藤谷雄二 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開、展示・研究紹介 「燃焼発生源における希釈法による凝縮性一次粒子揮発特性の評価法の確立」 (27年7月18日(土)、国立環境研究所環境リスク研究棟、見学者200名以上)
- 2) 森野悠 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開、展示・研究紹介 「PM_{2.5}を測ってみよう」 (27年7月18日(土)、国立環境研究所研究本館I棟、見学者200名以上)
- 3) 国立研究開発法人国立環境研究所・公開シンポジウム、研究紹介 「東アジアの大気・海洋汚染」 (28年6月17日(金)、京都市ロームシアター京都、参加者250名以上)
- 4) 高見昭憲 国立研究開発法人国立環境研究所・公開シンポジウム、研究紹介 「東アジアの大気・海洋汚染」 (28年6月24日(金)、東京都メルパルクホール、参加者500名以上)
- 5) 高見昭憲 出張講義 「越境大気汚染とPM_{2.5}とその影響」 (28年7月8日(金)、茨城県つくば市私立茗溪学園・高校1年生、聴講者約100名)
- 6) 藤谷雄二 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開、展示・研究紹介 「燃焼発生源における希釈法による凝縮性一次粒子揮発特性の評価法の確立」 (28年7月23日(土)、国立環境研究所環境リスク研究棟、見学者500名以上)
- 7) 藤谷雄二 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開、展示・研究紹介 「粒子をみてみよう！」 (28年7月23日(土)、国立環境研究所ナノ粒子健康影響実験棟、見学者400名以上)

- 8) 森野悠 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開、展示・研究紹介「PM_{2.5}を測ってみよう」(28年7月23日(土)、国立環境研究所研究本館I棟、見学者200名以上)
- 9) 藤谷雄二 大気汚染とPM_{2.5}を考える～PM_{2.5}を正しく知ることで見えてくるもの～第7回低炭素まちづくりフォーラム in 埼玉～つながろう広がろうエコの輪～(平成28年12月10日(土)、埼玉大学、聴講者約20名)
- 10) 森野悠 国立研究開発法人国立環境研究所・公開シンポジウム、研究紹介「PM_{2.5}等による大気汚染ー今後の対策に向けてー」(29年6月16日(金)、滋賀県びわ湖ホール、参加者250名以上)
- 11) 森野悠 国立研究開発法人国立環境研究所・公開シンポジウム、研究紹介「PM_{2.5}等による大気汚染ー今後の対策に向けてー」(29年6月23日(金)、東京都メルパルクホール、参加者500名以上)
- 12) 藤谷雄二 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開、展示・研究紹介「燃烧発生源における希釈法による凝縮性一次粒子揮発特性の評価法の確立」(29年7月22日(土)、国立環境研究所環境リスク研究棟、見学者500名以上)
- 13) 藤谷雄二 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開、展示・研究紹介「粒子をみてみよう!」(29年7月22日(土)、国立環境研究所ナノ粒子健康影響実験棟、見学者400名以上)

(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

- 1) エアロゾル学会奨励賞、2016年9月1日、日本エアロゾル学会、藤谷雄二
- 2) 大気環境学会進歩賞、2016年9月8日、大気環境学会、藤谷雄二
- 3) NIES 賞、2018年3月15日、国立環境研究所、藤谷雄二

8. 引用文献

- 1) 東京都環境局、PM_{2.5}発生源プロファイルデータ、2016
(http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/air/air_pollution/torikumi/pm2_5/pm2_5.files/PM-purofairingu.xlsx)
- 2) 環境省、平成26年度PM_{2.5}排出インベントリおよび発生源プロファイル策定に係る固定発生源測定調査委託業務、2015
- 3) JATOP (Japan Auto-Oil Program). Emission estimates from sources other than motor vehicles; JPEC-2011AQ-02-07, Tokyo, Japan, 2012.
- 4) Morino, Y., T. Nagashima, S. Sugata, K. Sato, K. Tanabe, T. Noguchi, A. Takami, H. Tanimoto, T. Ohara, 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) Hallquist et al., 2009, The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 5155-5236
- 6) 環境省平成25年度PM_{2.5}排出インベントリおよび発生源プロファイル策定委託業務報告書

Ⅱ－２ 発生源における粒子およびガス状成分の捕集

一般財団法人 日本環境衛生センター
東日本支局環境科学部環境調査課

高橋 克行
吉村 有史
加藤 昌彦
飯野 翔太（研究協力者）

平成 27～29 年度累計予算額：28,600 千円（うち平成 29 年度：8,600 千円）

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】

本サブテーマでは、燃焼発生源における凝縮性ダストの測定法を確立するために、1 年目はディーゼル貨物車、2 年目は一般廃棄物焼却施設、3 年目は浄化槽汚泥焼却乾燥施設を選定して、希釈方法や試料捕集方法を検討するとともに、サブテーマ 3 に試料を提供するための粒子および有機ガス成分の捕集を行った。さらに、捕集した粒子試料の質量濃度およびイオン成分、炭素成分、無機元素の分析を行い、とくに炭素成分の分析結果からは簡易法による揮発性分布の導出を行った。また、公定法である JIS Z 7152 に基づいた煙道内における捕集(PM_{2.5}、PM_{2.5-10}、PM₁₀)および分析を行い、発生源に関する基本的な情報も取得した。

【キーワード】

燃焼発生源、凝縮性ダスト、一次粒子、揮発性分布、希釈倍率

1. はじめに

凝縮性ダストは、ばいじんと比較して無視できない量として、1990 年代には環境庁をはじめ、いくつかの試験機関で測定法の検討がなされ、1995 年改正の排ガス濃度測定法を規定した JIS Z 8808 では凝縮性ダストを測定することが考慮された。1990 年代における凝縮性ダストで問題視された成分は主に硫酸塩であり、燃料の低硫黄分化や重油からガス燃料への燃料変換が進み、2013 年改正の JIS Z 8808 では凝縮性ダストは測定の対象外となるなど、重要視されなくなった。ところが、近年、PM_{2.5}の未把握の発生源として凝縮性ダストの重要性が再認識され、特に有機成分の凝縮性ダストの把握が急務となっている。凝縮性ダストの測定法として 1990 年代に主流であった水冷による凝縮法は、微量な有機成分の把握が難しいと言われていたため、新たな測定手法を開発する必要がある。

一方で、Robinson *et al.* (2007)の指摘をきっかけとし、一次有機エアロゾルとともに排出される半揮発性有機化合物(SVOC)や中間揮発性有機化合物(IVOC)も二次有機エアロゾル(SOA)の前駆物質になりうること、これらが SOA の前駆物質として大きく寄与していることが認知されてきた。また、新たな大気モデルとして、SVOC や IVOC を含む不揮発性物質から揮発性物質について、発生源から大気中の酸化過程を包括して取り扱う VBS モデルが提案されており主流になりつつある。そのモデルには揮発性に応じた物質の存在比(揮発性分布)のデータが必要である。

2. 研究開発目的

凝縮性ダストは揮発性分布の範囲に含まれるが、凝縮性ダストを測定するのみでは大気モデルに導入する発生源データとしては不十分であり、測定結果を最新の大気モデルに生かすためには揮発性分布を得る必要がある。そこで、本課題は燃焼発生源における一次粒子の揮発性分布を得るための方法を確立して手法の提言を目的とする。

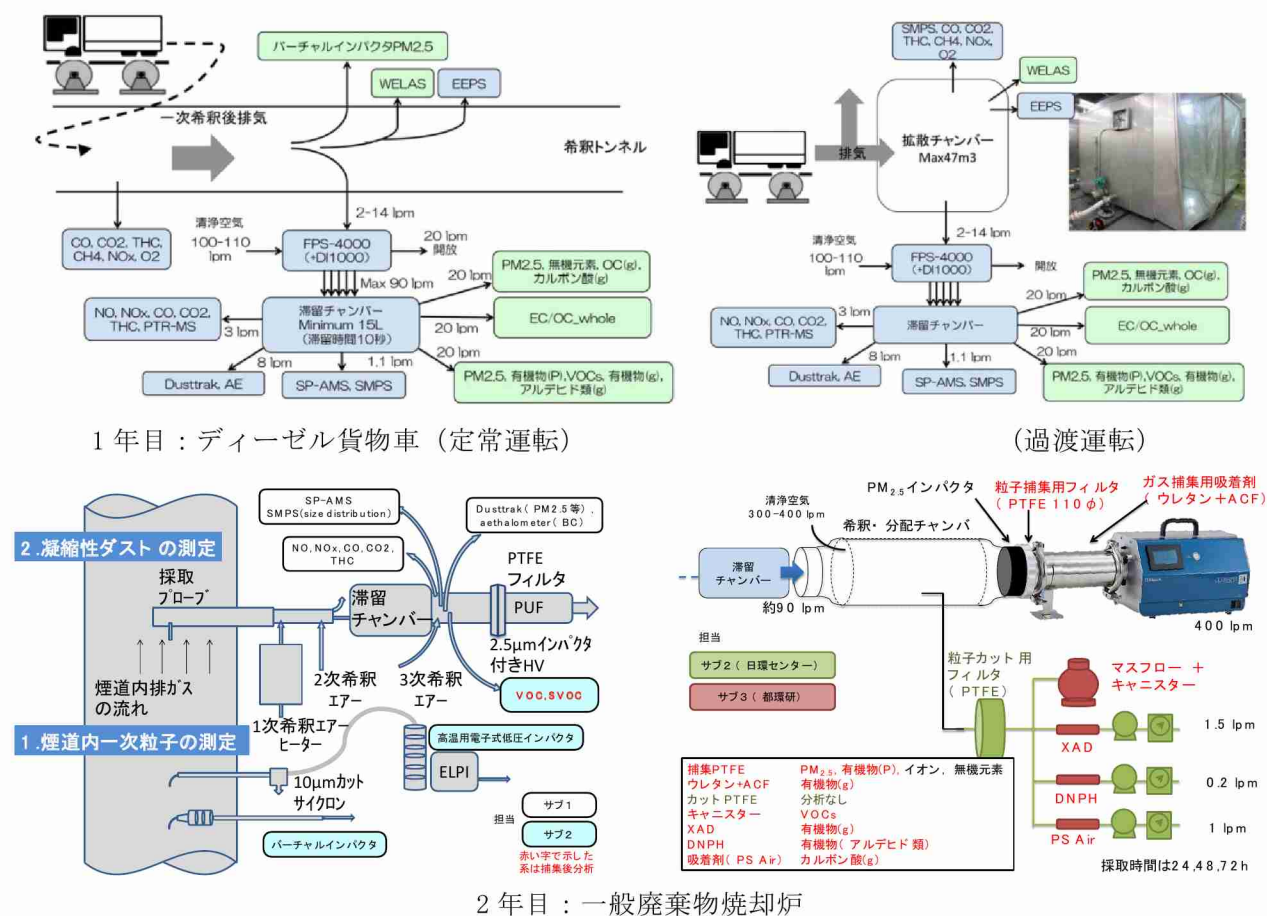
現在、日本では凝縮性ダストの測定法は確立されていない。そこで本研究では、複数の発生源について凝縮性ダストを含む揮発性分布の測定法を確立するために、凝縮性ダスト量を、揮発性分布に基づいて、温度や希釈条件などを与えて算出した。また、揮発性分布をVBSモデルに導入してPM_{2.5}濃度を算出し、従来の発生源データによる結果との比較を行い、揮発性分布の導入の効果を確認した。本研究では(サブテーマ1)揮発性分布取得のための手法開発、(サブテーマ2)発生源における捕集・測定、(サブテーマ3)網羅的な有機分析の3つのサブグループの連携で行った。

サブテーマ2では、燃焼発生源の確保、希釈法の確立、各希釈倍率における粒子およびガスの捕集を行い、またJIS法に準じたPM_{2.5}等の捕集、ISO規格に準じた凝縮性ダストの捕集も行った。捕集した粒子の質量濃度および成分濃度の分析を行い、発生源に関する基本的な情報を取得した。

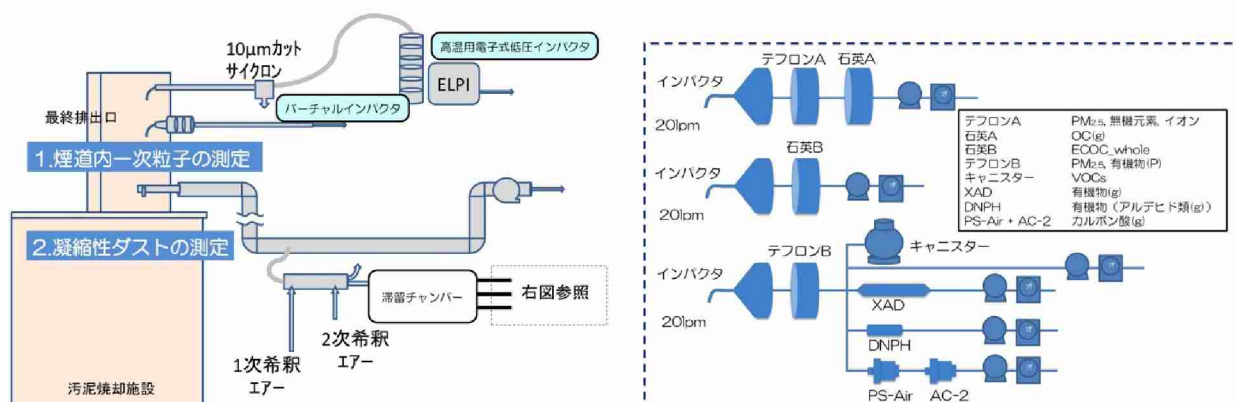
3. 研究開発方法

年度毎に異なる燃焼発生源において、希釈倍率および滞留時間を設定して粒子およびガスの捕集を行った。具体的な燃焼発生源は、1年目はディーゼル貨物車(定常運転および過渡運転)、2年目は一般廃棄物の焼却炉、3年目は浄化槽汚泥焼却乾燥施設であり、各施設の詳細は、サブテーマ1の表(1)-1を参照のこと。捕集した試料のうち、PTFEフィルタでは粒子質量濃度、イオン成分および無機元素の、石英繊維フィルタでは炭素成分の分析を行った(年度によって分析対象は異なる)。さらに、同時に捕集したPTFEフィルタ試料および有機ガス成分試料については、サブテーマ3の分析用とした。また、公定法であるJIS Z 7152に基づいた煙道内におけるサンプリング(PM_{2.5}、PM_{2.5-10}、PM₁₀)を実施して、質量濃度、イオン成分、炭素成分、無機元素について分析したほか、公定法におけるPM_{2.5}と凝縮性ダストの存在比を得た。また、これらの結果から簡易法による揮発性分布の導出方法を検討した。

採取方法の概略を図(2)-1に示す。



図(2)-1-1 測定方法の概略 (1年目、2年目)



3 年目：汚泥焼却施設

図(2)-1-2 測定方法の概略 (3 年目)

(1) 発生源における粒子の測定

発生源の $PM_{2.5}$ を測定する手法は JIS Z 7152 「バーチャルインパクトによる排ガス中の $PM_{10}/PM_{2.5}$ 質量濃度測定方法」に規定されたバーチャルインパクトによる方法がある。バーチャルインパクト (VI- $PM_{2.5}$, 東京ダイレック株式会社製) は固定発生源の $PM_{2.5}$ を測定するために開発された手法であり、粒子状物質を $10\mu m$ 以上、 $2.5\sim 10\mu m$ 、 $2.5\mu m$ 以下の 3 つの粒径区分で捕集することができる。本研究でもこれを使用し、PTFE フィルタ (POREFLON WP-500-50, 住友電気工業製) および石英繊維フィルタ (2500QAT-UP, PALLFLEX 製) で捕集して、質量および成分の分析を実施した。

煙道内の粒径分布の測定には、1 年目はエアロゾルスpektロメータ (Welas-2000, Palas GmbH 製)、2 年目および 3 年目は高温用電子式低圧インパクト (HT ELPI+, DEKATI 製、以下 ELPI と略す) を使用した。表(2)-1 および表(2)-2 にそれぞれの装置の仕様を示す。

表(2)-1 エアロゾルスpektロメータの仕様

センサー部	welas® digital 2000
粒径範囲	0.2 ~ 40 μm
個数濃度	最大 10^6 個/cc
分級能	256 チャンネル
コインシデンス検出	可能
吸収量(標準)	5 LPM
白色光源	キセノンランプ 35W
光源寿命	約 2000 時間
インターフェイス	USB
時間分解能	10 msec
耐熱	~250°C
コントローラー寸法	W480 x H200 x D435 mm
重量	18 kg
電源	115V / 230V , 50/60 Hz

表(2)-2 高温用電子式低圧インパクト (ELPI) の仕様

粒径範囲	0.006-10 μm
チャンネル数	14 チャンネル
サンプル流量	10 LPM
寸法	ELPI+ : H407 x W454 x D242 mm
	External Heating Unit : H350 × W240 × D240 mm (without Impactor)
捕集板径	25mm
重量	インパクト無し : 15 kg
	インパクト装着時 : 22 kg
ポンプ要求仕様	20 cm^3/h @40 mbars
動作温度	10~180 $^{\circ}\text{C}$
動作湿度	0~90%RH (結露がない事)
データ収集速度	10 Hz
電源	100-250V、50-60 Hz、200W : for ELLPI+
PC 要求仕様	MS - Windows 7、8
PC 接続 (オプション)	RS - 232 または Ethernet

(2) 発生源における凝縮性ダストの捕集

発生源の凝縮性ダストを測定する手法はわが国では確立されていないが、ISO25597 では希釈倍率 20 倍以上、滞留時間 10 秒と規定されている。本研究では希釈倍率を変化させたときの凝縮性ダストの生成量の変化や、成分組成の変化を測定した。希釈倍率は、1 年目は 10 倍から 400 倍程度、2 年目は 40 倍から 60 倍程度、3 年目は 6 倍から 160 倍程度とした。凝縮性ダストを 2.5 μm で分級して捕集する方法は、1 年目と 3 年目はノルウェイ大気研究所が開発した NILU インパクト (東京ダイレック株式会社製) を、2 年目は PM_{2.5} インパクトを装着したハイボリウムエアサンプラ (HV500、柴田科学株式会社製) を用い、吸引流量は前者で 20 L/min、後者で 400 L/min とした。

(3) 質量濃度および成分濃度の分析

PTFE フィルタ又は石英フィルタ上に捕集された PM_{2.5} のイオン成分、無機元素および炭素成分等の分析は「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」(環境省水・大気環境局) に準拠して行った。

1) 質量濃度の測定

捕集前後の PTFE フィルタの秤量は「環境大気常時監視マニュアル第 6 版」(平成 22 年 3 月環境省) に準じて行った。フィルタのコンディショニングは温度 21.5 $^{\circ}\text{C}$ $\pm$ 1.5 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 35% $\pm$ 5% で 24 時間以上とした。

2) 炭素成分

炭素成分の分析は石英繊維フィルタを使用して、「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」(平成 25 年 7 月 環境省) に準じて行った。分析はサーマルオプティカル・リフレクタンス法で行い、分析条件は IMPROVE プロトコルとした。表(2)-3 に炭素成分の分析温度と分析雰囲気の状態を示す。

表(2)-3 炭素成分の分析温度と分析雰囲気の条件

炭素 フラクション	設定温度	分析雰囲気
OC1	120 $^{\circ}\text{C}$	He
OC2	250 $^{\circ}\text{C}$	He
OC3	450 $^{\circ}\text{C}$	He
OC4	550 $^{\circ}\text{C}$	He
EC1	550 $^{\circ}\text{C}$	98 % He + 2 % O ₂
EC2	700 $^{\circ}\text{C}$	98 % He + 2 % O ₂
EC3	800 $^{\circ}\text{C}$	98 % He + 2 % O ₂

3) イオン成分

イオン成分の分析は PTFE フィルタを使用して、「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」(平成 25 年 7 月 環境省)に準じて、イオンクロマトグラフ法により行った。表(2)-4 にイオンクロマトグラフの分析条件を示す。

表(2)-4 イオンクロマトグラフの分析条件

	アニオン成分	カチオン成分
使用カラム	イオン交換樹脂(内径 4.0 mm、長さ 25 cm)	
移動相	水酸化カリウム溶液 (1 mmol/L→35 mmol/L)	メタンスルホン酸溶液 (30 mmol/L)
流速	1.5 mL/min	1.0 mL/min
試料注入量	50 μ L	
カラム温度	30℃	40℃
サプレッサ	電気透析形	
サプレッサ電流値	130 mA	90 mA
検出器	電気伝導度検出器	

4) 無機元素

無機元素の分析は PTFE フィルタを使用して、「大気中微小粒子状物質 (PM_{2.5}) 成分測定マニュアル」(平成 25 年 7 月 環境省)に準じて、ICP-MS 法で行った。表(2)-5 に ICP-MS の分析条件を示す。

表(2)-5 ICP-MS の分析条件

設定項目	設定値
RF パワー	1600 W
キャリアガス	アルゴン 0.8 L/min
リアクションガス	水素 2.5 mL/min (Ca, Sc, Ti, Se, Rb, Smの分析に使用)
積分時間	質量数毎 0.3 秒(0.1 秒×3回) ～ 3.0 秒 (1.0 秒×3回)
繰り返し測定回数	繰り返し測定回数 : 3 回
モニターイオン	Na: 23, Al: 27, K: 39, Ca: 44, Sc: 45, Ti:49, V: 51, Cr: 52, Mn: 55, Fe: 56, Co: 59, Ni: 60, Cu: 63, Zn: 66, As: 75, Se: 78, Rb: 85, Mo: 95, Sb: 121, Cs: 133, Ba: 137, La: 139, Ce: 140, Sm: 147, Hf: 178, W:182, Ta: 181, Th: 232, Pb: 208 (内標準) In: 115

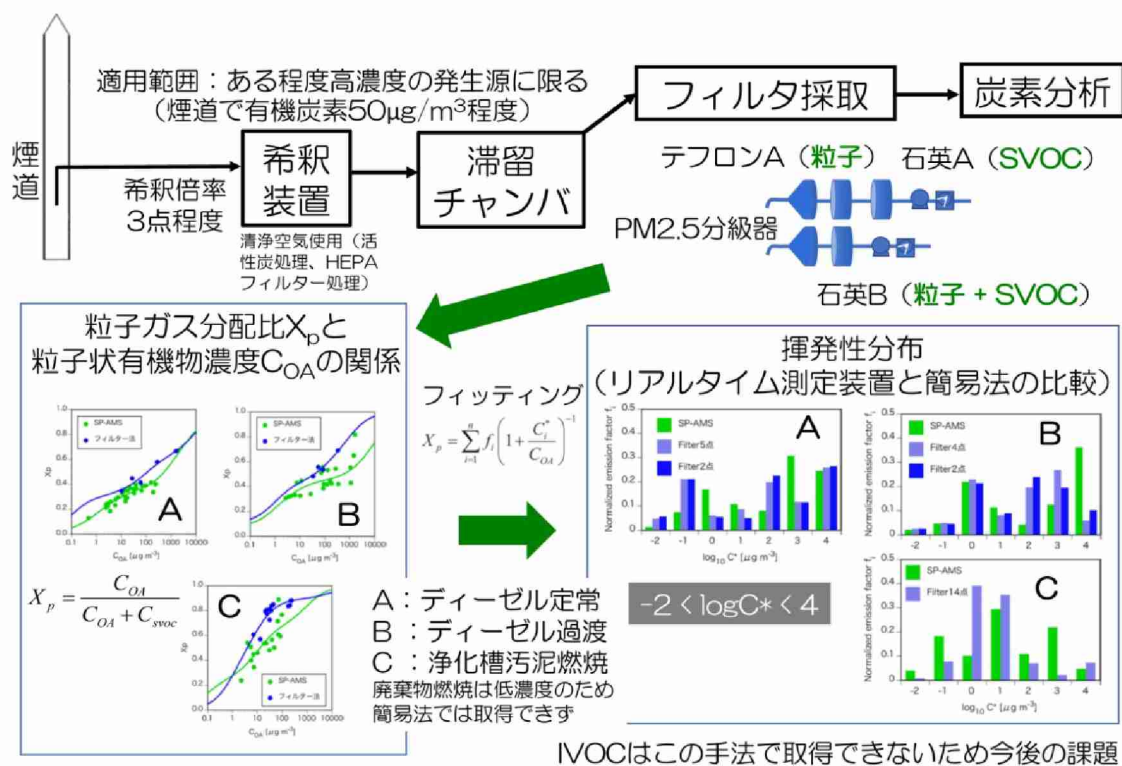
(4)簡易法による揮発性分布の導出

1 年目と 3 年目の凝縮性ダストの測定結果を使用して、簡易法による揮発性分布の導出を行った。

図(2)-2 に導出の流れを示す。図(2)-2 のようにテフロンフィルタ(テフロン A とする:粒子を捕集)の下流に設置した石英繊維フィルタ(石英 A とする:SVOC を吸着捕集)、また別の捕集ラインの石英繊維フィルタ(石英 B とする:粒子を捕集)を用いて炭素分析計により有機炭素(OC)および元素炭素を定量した。有機炭素(あるいは有機物)濃度を横軸に、縦軸に式(2)-1 で求められる半揮発性有機物の全量に対する粒子態存在比 X_p をプロットした。ここで、 C_{OA} には、石英 B フィルタの OC 定量値から石英 A フィルタの OC 定量値を差し引いた値とした。 C_{SVOC} は石英 A フィルタの OC 定量値を用いた。このデータを式(2)-2 の関数でフィッティングすることにより、各揮発性ビンの存在量 f_i が得られる。この値を必要な範囲で相対化して揮発性分布を得た。

$$X_p = \frac{C_{OA}}{C_{OA} + C_{SVOC}} \quad \text{式(2)-1}$$

$$X_p = \sum_{i=1}^n f_i \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}} \right)^{-1} \quad \text{式(2)-2}$$



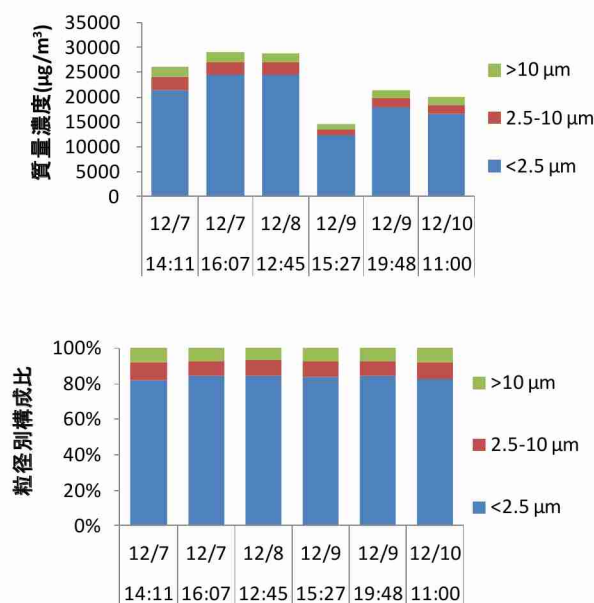
図(2)-2 簡易法の流れ

4. 結果および考察

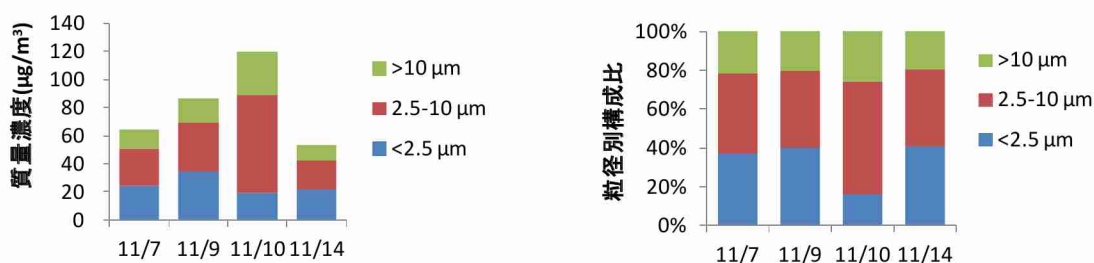
(1) 発生源における粒子の測定

1) 質量濃度

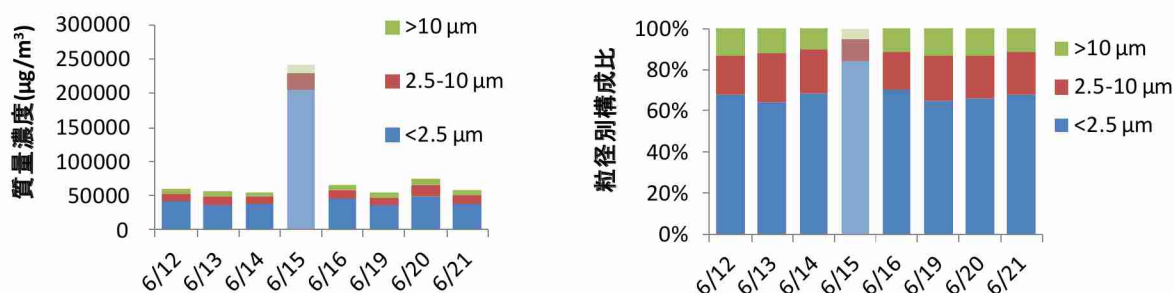
図(2)-3～5 にバーチャルインパクトによる各燃焼発生源のPM_{2.5}等の一次粒子の測定結果を示す。一部の試料を除き、測定した日により多少の濃度変化があるものの、10 μm 以上、2.5～10 μm 、2.5 μm 以下の構成比はほぼ一定していた(一般廃棄物焼却施設の11月10日の構成比が他の日と異なるのは、この日のフィルタのみ10 μm 以上、2.5～10 μm の採取フィルタに褐色の付着物があり、この粒径では他の日と比べて異なる粒子が採取されたためと考えられる)。各燃焼発生源の粒子状物質中のPM_{2.5}の割合は、ディーゼル貨物車(シャシーダイナモ施設の希釈トンネル)では80%程度、一般廃棄物焼却施設では40%程度、浄化槽汚泥乾燥焼却施設では60～70%程度であることが確認された。また、PM_{2.5}濃度レベルには施設ごとに大きな違いがあり、ディーゼル貨物車では12000～25000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、一般廃棄物焼却施設では20～30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度、浄化槽汚泥乾燥焼却施設では40000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であった。



図(2)-3 ディーゼル貨物車定常運転排ガスの一次粒子の測定結果



図(2)-4 一般廃棄物焼却施設の一次粒子の測定結果

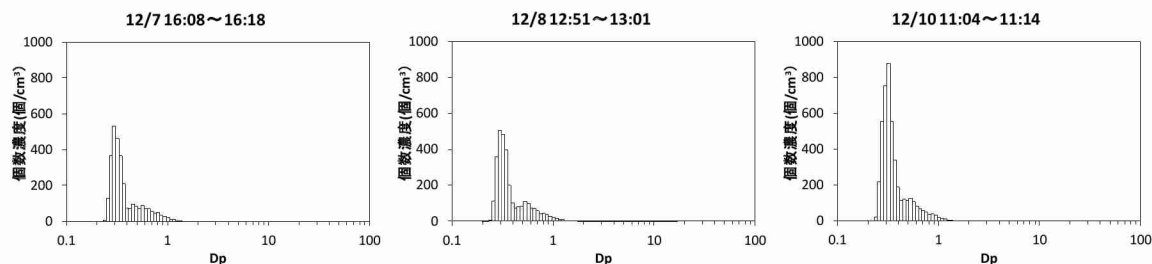


図(2)-5 浄化槽汚泥乾燥焼却施設の一次粒子の測定結果

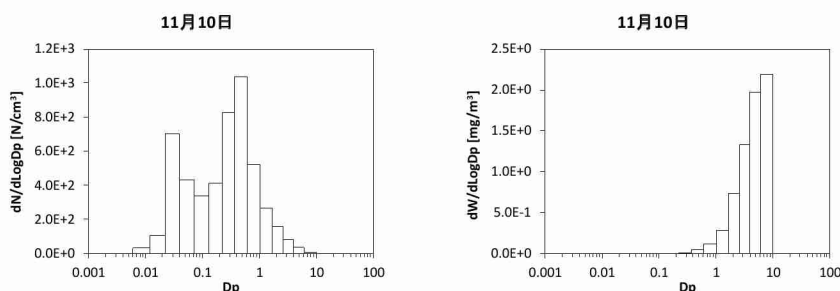
2) 粒径分布

図(2)-6～8に各燃焼発生源において測定された代表的な粒径分布を示す。なお、ディーゼル貨物車ではエアロゾルスpektロメータにより個数濃度を、一般廃棄物焼却施設および浄化槽汚泥乾燥焼却施設ではELPIにより個数濃度または質量濃度の分布を測定した。シャシーダイナモ施設では煙道中の個数濃度の粒径分布は $0.3\ \mu\text{m}$ 付近の鋭いピークと、 $0.5\ \mu\text{m}$ 付近のブロードなピークをもつ二つの分布が合成された形状であった。測定期間中はこの分布にほとんど変化はなかった。一般廃棄物焼却施設の個数濃度の粒径分布は $0.03\ \mu\text{m}$ 付近と、 $0.5\ \mu\text{m}$ 付近に二つのピークが見られた。これを質量濃

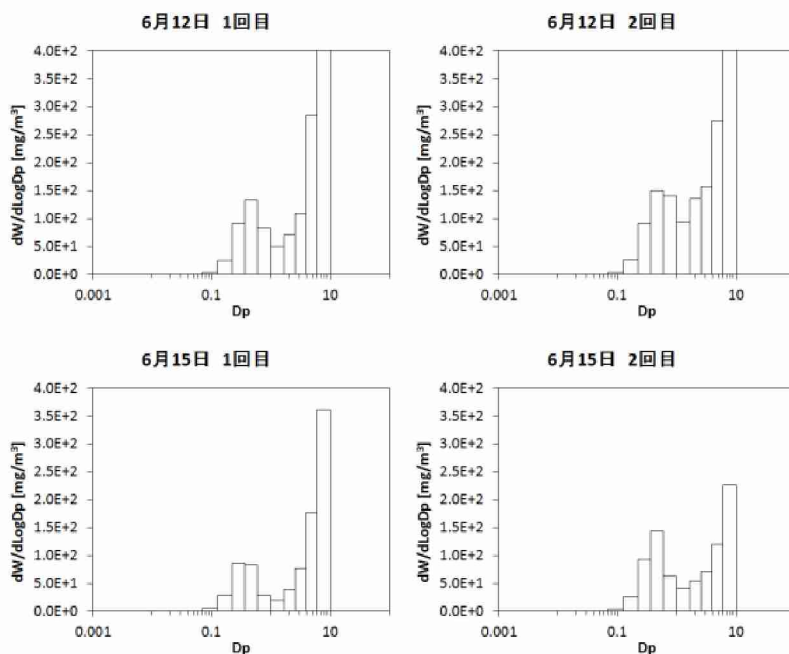
度に換算すると、右肩上がりの濃度分布となった。また、浄化槽汚泥乾燥焼却施設の質量濃度の粒径分布は、右肩上がりの分布の中に $0.3 \mu\text{m}$ 付近のピークが見られた。



図(2)-6 ディーゼル貨物車のエアロゾルスpektロメータによる粒径分布測定結果（個数濃度）



図(2)-7 一般廃棄物焼却施設の ELPI による粒径分布測定結果（左：個数濃度，右：質量濃度）

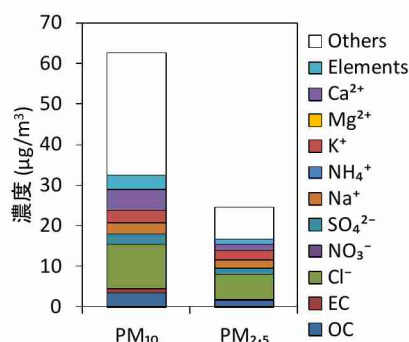
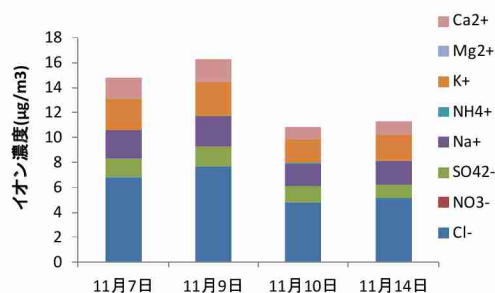
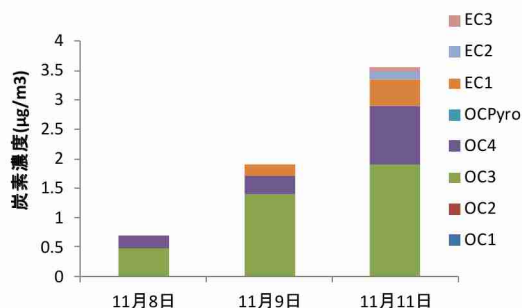
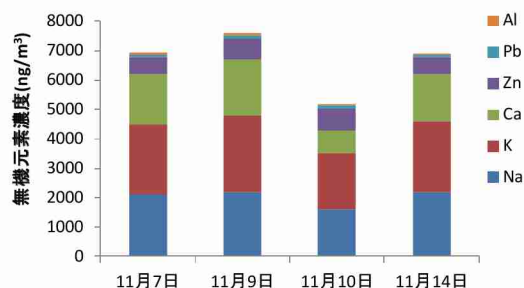


図(2)-8 浄化槽汚泥乾燥焼却施設の ELPI による粒径分布測定結果（質量濃度）

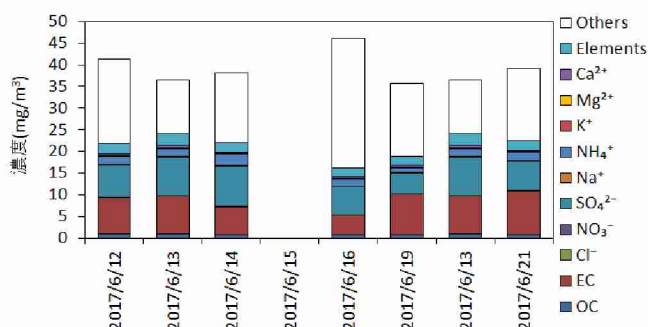
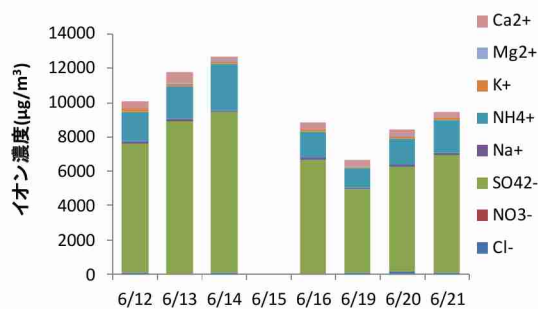
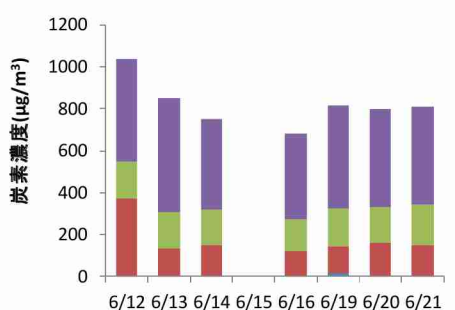
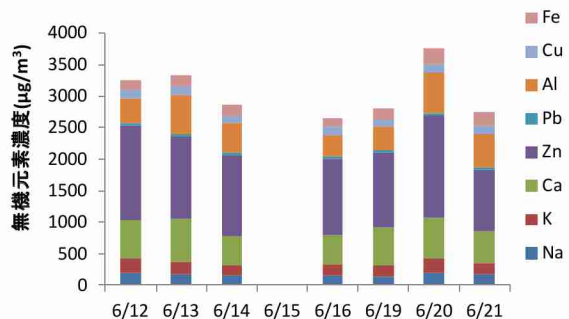
3) 成分濃度

図(2)-9(a)に一般廃棄物焼却施設の PM_{10} および $\text{PM}_{2.5}$ の成分分析結果（平均値）を示した。 $\text{PM}_{2.5}$ では質量濃度のおよそ 50%をイオン成分が占め、そのうち塩化物イオンが最も多く、質量濃度の約 25%となっていた。測定期間中のイオン成分の構成比はほぼ一定していた（図(2)-9(b)）。炭素成分は濃度の変動が大きく、有機炭素と元素炭素のフラクションの比も一定していなかった（図(2)-9(c)）。有機炭素はほとんどが OC3 であった。主要な無機元素は Na、K、Ca、Zn、Pb、Al 等であった（図(2)-9(d)）。

図(2)-10(a)には浄化槽汚泥乾燥焼却施設のPM_{2.5}成分分析結果を示した。主要な成分は元素状炭素と硫酸イオンであった。その他のイオンはアンモニウムイオンやカルシウムイオンがあり、測定期間中のイオン成分の構成比はほぼ一定していた(図(2)-10(b))。OCではOC4が最も多く、測定期間中のOCフラクションの構成比はほぼ一定していた(図(2)-10(c))。主要な無機元素はNa、K、Ca、Zn、Pb、Al、Cu、Fe等であった(図(2)-10(d))。

(a) PM₁₀ および PM_{2.5} の成分構成 (平均値)(b) PM_{2.5} のイオン成分(c) PM_{2.5} の炭素成分(d) PM_{2.5} の代表的な元素

図(2)-9 一般廃棄物焼却施設の一次粒子の成分測定結果

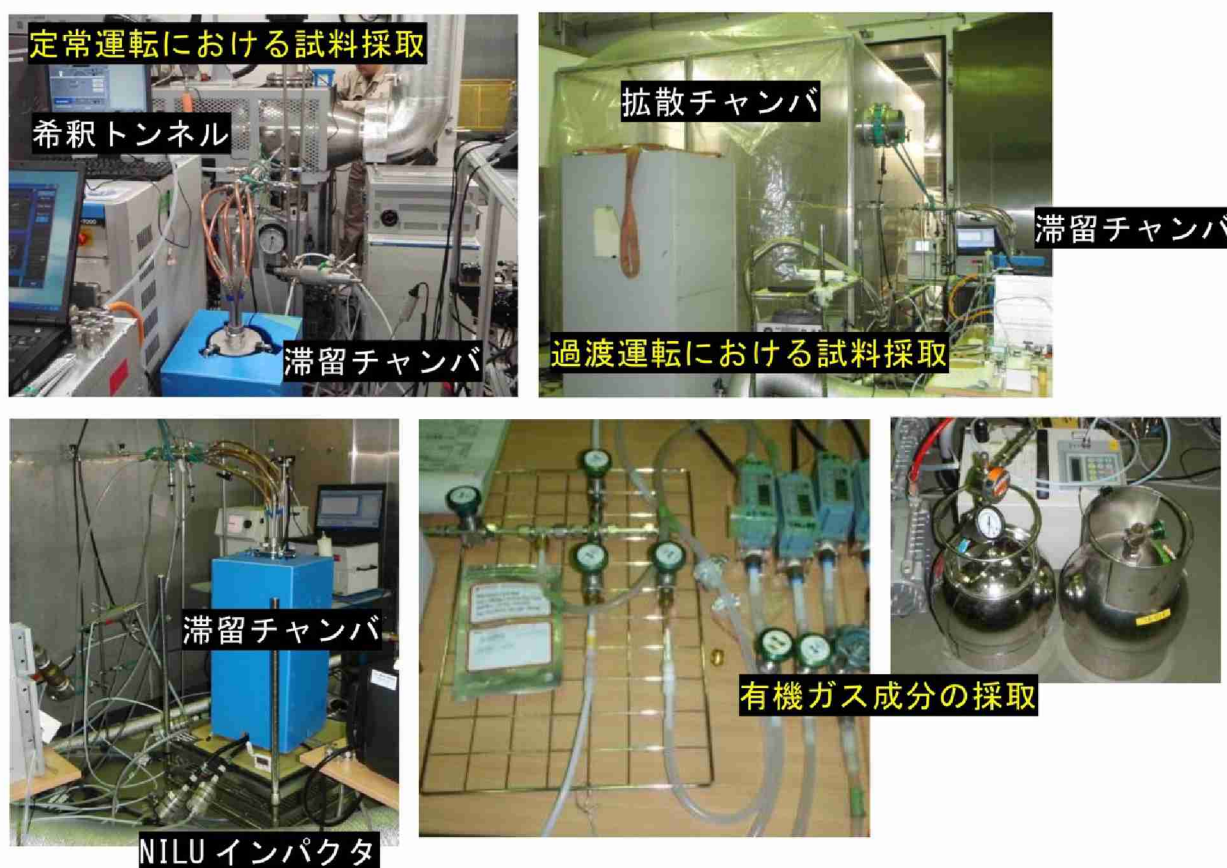
(a) PM_{2.5} の成分構成(b) PM_{2.5} のイオン成分(c) PM_{2.5} のOC成分(d) PM_{2.5} の代表的な元素

図(2)-10 浄化槽汚泥乾燥焼却施設の一次粒子の成分測定結果

(2) 発生源における凝縮性ダストの測定

1) ディーゼル貨物車

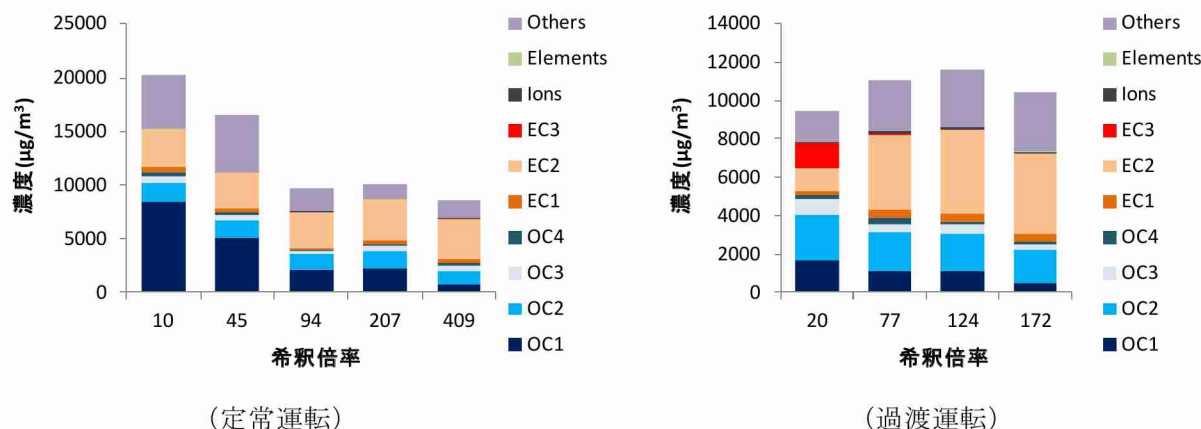
凝縮性ダストは、定常運転の場合、ディーゼル貨物車からの排ガスを国立環境研究所のシャシーダイナモ施設の希釈トンネルで一次希釈(約 10 倍)した後、微粒子サンプラ (FPS-4000, DEKATI Ltd. 製) とダイリュータ (DI-1000, DEKATI Ltd. 製) を組み合わせて希釈率を等倍から約 40 倍に変化させ、滞留チャンバー内(容積 15 L)で滞留時間を 10 秒に制御して生成させた(総希釈倍率は約 10~400 倍となる)。過渡運転の場合は、約 20 分間の運転に排出される排気を一通り導入できるよう分配管を作成し、およそ 40%の排気を最大 47 m³の拡散チャンバーに導入し、そこから定常運転の場合と同様に希釈して凝縮性ダストを生成させた(総希釈倍率は約 20~170 である)。NILU インパクトで 2.5 μm 以上の粒子をカットして、PTFE フィルタ (Teflo, PALL 社製) および石英繊維フィルタ (Pallflex 2500 QAT-UP) に捕集した。また測定系統を分岐し、ガス状物質の測定も行った。



図(2)-11 ディーゼル車排ガスからの凝縮性ダストの捕集

図(2)-12 に NILU インパクトで採取した凝縮性ダストの質量濃度および主成分と希釈倍率の関係を示す。ここで示す濃度は、フィルタに捕集された PM_{2.5} 濃度に希釈倍率を掛けたものである。定常運転では、94 倍までは希釈倍率の増加とともに凝縮性ダスト濃度は低下し、94 倍以上ではほぼ同等であった。過渡運転では、希釈倍率によらず、凝縮性ダスト濃度は同程度であった。

凝集性ダストの主成分は炭素成分 (OC および EC) であり、イオン成分や無機元素成分は存在比率としては、わずかであった。OC では OC1 および OC2 の存在比率が高く、EC では EC2 の存在比率が高かったが、過渡運転の 20 倍希釈では、EC3 の存在比率も高かった。OC 濃度は、定常運転および過渡運転ともに、希釈倍率の増加とともに濃度が低下したが、EC では、過渡運転の 20 倍希釈を除き、4000 μg/m³ 程度の濃度で概ね一定していた。

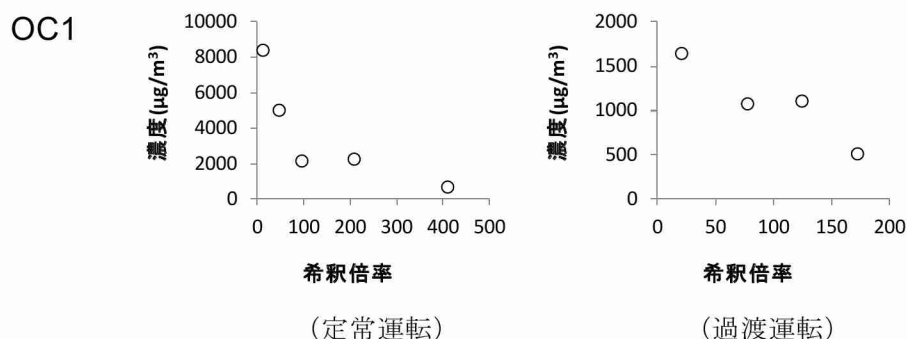


図(2)-12 凝縮性ダスト濃度と希釈倍率の関係

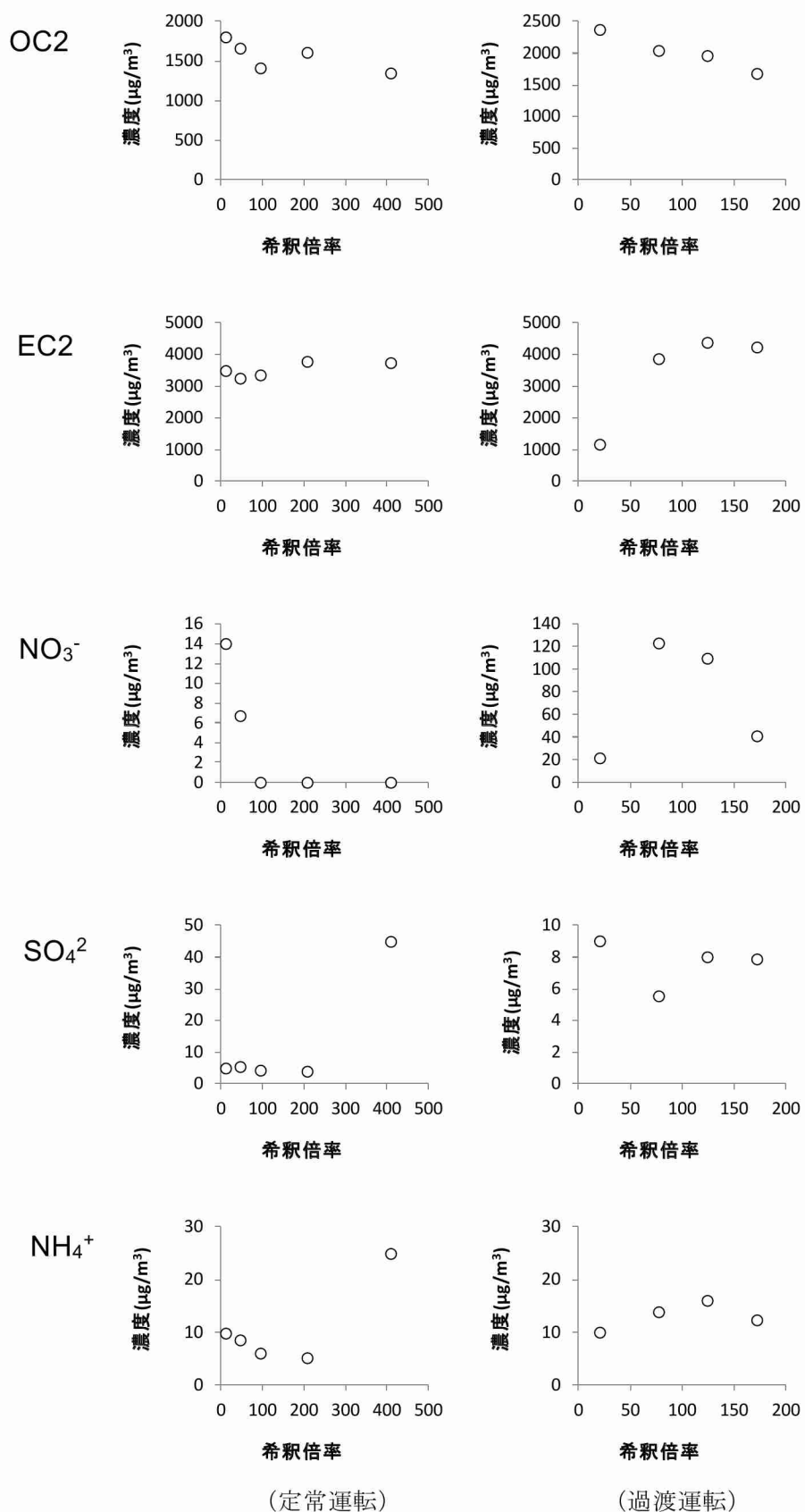
定常運転および過渡運転時に捕集した粒子状物質を分析した結果のうち、代表的な構成成分と総希釈倍率の関係を図(2)-13に示す。

OC1は定常運転、過渡運転ともに総希釈倍率の増加に伴い濃度の低下が見られた。OC2も同様の傾向であったが、その低下率は小さかった。EC2は過渡運転の20倍希釈を除くと、 $4000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で概ね一定であった。イオン成分の NO_3^- は定常運転時には総希釈倍率が200倍を超えるとほとんど検出されなくなったが、過渡運転では総希釈倍率が50～150倍のときに比較的高い濃度が検出された。 SO_4^{2-} は定常運転では総希釈倍率が200倍程度までは一定の濃度であったが総希釈倍率が400倍を超えた条件では高濃度となった。一方、過渡運転では総希釈倍率が変わっても濃度に大きな変化がなかった。同様の傾向は NH_4^+ でもみられた。 Ca^{2+} は減少傾向にも見えるが、明確ではなかった。金属成分はほとんどの成分が定量下限値未満であったがZnは検出され、定常運転では概ね一定の濃度であり、過渡運転の場合は明確な傾向が見られなかった。

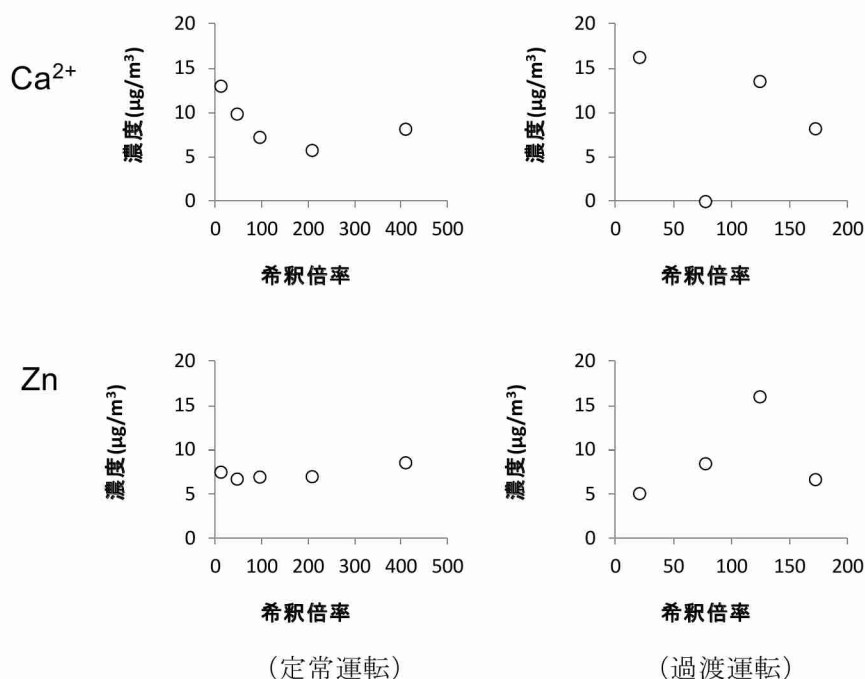
炭素成分は石英繊維フィルタ上に直接捕集した試料のほかに、別の採取系でPTFEフィルタと石英フィルタを重ねてガス状成分のみを石英繊維フィルタに捕集した試料の採取、分析も行った。この結果を図(2)-14に示す。OC1は希釈倍率が増加すると、粒子状の成分は希釈されて低下するが、逆にガス状の炭素成分が増加する傾向が見られた。10倍のときにはガス状成分は20%程度であるが、409倍ではその割合が40%にまで増加した。一方OC3ではやや異なる傾向であり、希釈倍率が94倍までは希釈が進むにつれて粒子状成分が低下するとともにガス状成分が増加するが、200倍以上では希釈率の変化とガス・粒子の存在比率に変化はなかった。



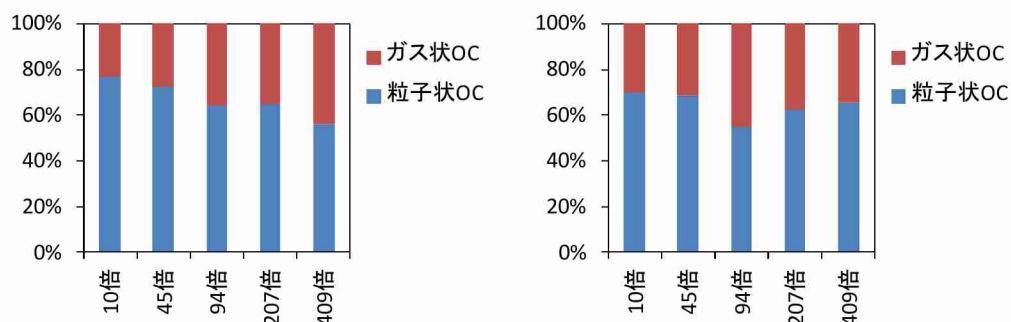
図(2)-13-1 凝縮性ダスト中の主な構成成分と総希釈倍率との関係



図(2)-13-2 凝縮性ダスト中の主な構成成分と総希釈倍率との関係



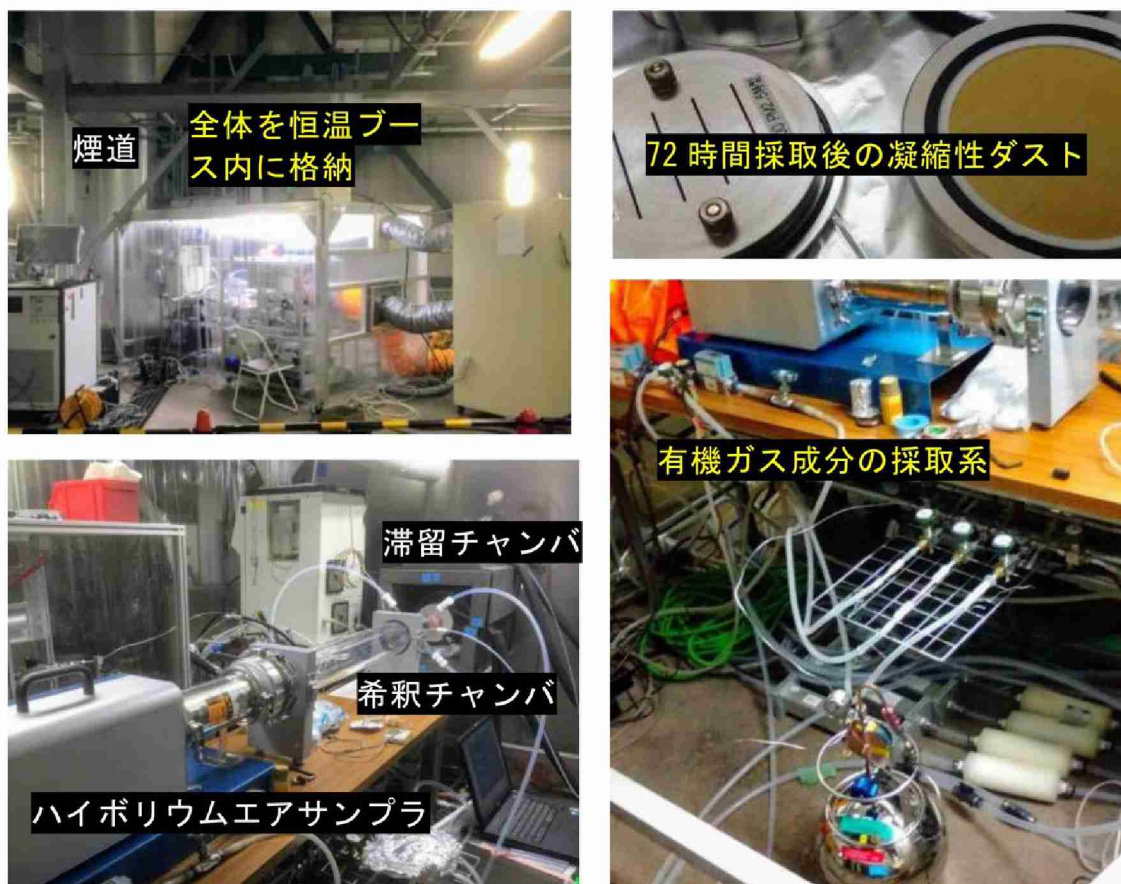
図(2)-13-3 凝縮性ダスト中の主な構成成分と総希釈倍率との関係



図(2)-14 定常運転時に捕集された有機炭素(左：OC1、右：OC3)のガス/粒子の存在比と総希釈倍率との関係

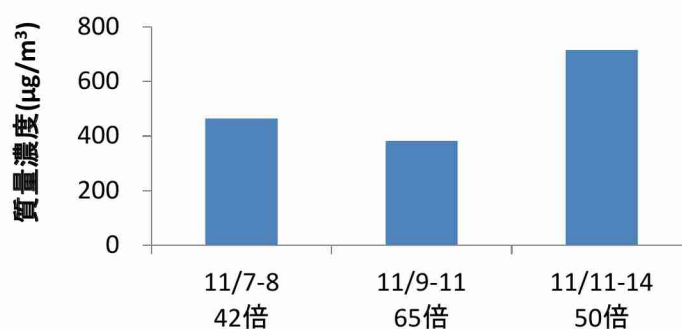
2) 一般廃棄物焼却炉

凝縮性ダストは一般廃棄物焼却炉の煙道排ガスを、微粒子サンプラ (FPS-4000, DEKATI Ltd. 製) により滞留チャンバに導入し、さらに接続したガラス円筒 (希釈チャンバ) に希釈空気を 300~400 L/min 混合させて生成させた。希釈率は 42 倍から 65 倍に調整した。希釈空気中の凝縮性ダストを、PM_{2.5} インパクタを装着したハイボリウムエアサンプラ (以下、HV と略す) により 2.5 μm 以上の粒子をカットして、PTFE フィルタ (POREFLON WP-500-50, 住友電気工業製) に捕集した。また測定系統を分岐し、ガス状物質の採取も行った。この試料はサブテーマ 3 に提供した。(図(2)-1 および図(2)-15 参照)



図(2)-15 一般廃棄物焼却炉における凝縮性ダストおよびガス成分の採取

図(2)-16 に HV で採取した凝縮性ダストの質量濃度（希釈倍率による補正済み）を示す。この凝縮性ダストの質量濃度から、バーチャルインパクトで測定した煙道内の一次粒子を差し引いたものが生成した凝縮性ダストと考えることができる。(1) より一般廃棄物焼却施設の一次粒子濃度は $20 \sim 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度であったので、生成した凝縮性ダストは一次粒子の 10 倍以上と見積もられた。

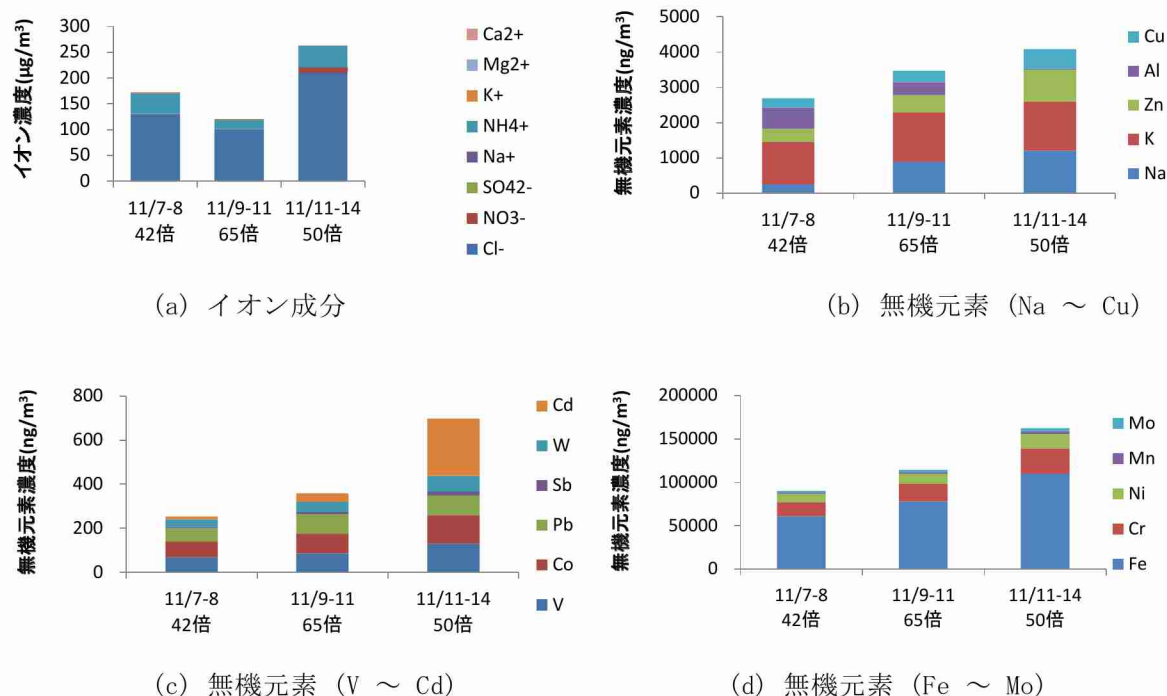


図(2)-16 一般廃棄物焼却炉における各希釈倍率の凝縮性ダスト濃度

凝縮性ダスト中のイオン成分および無機元素の分析結果を図(2)-17 に示す。

イオン成分は塩化物イオンが主成分であり、質量濃度の約 30% を占めている。また希釈倍率を考慮すると凝縮して生成する塩化物塩は 10 倍以上と見積もられた。煙道の一次粒子からはほとんど検出されなかったアンモニウムイオンが比較的多く存在しており、塩化物イオンのカウンターイオンになっていると考えられる。硝酸イオンは煙道の一次粒子からはほとんど検出されなかったが、50 倍希釈で少量ながら検出された。硫酸イオンはほとんど見られなかった。

無機元素は Na、K、Ca が主な成分であるが、希釈倍率を考慮すると一次粒子とほぼ同等の濃度レベルと見積もられた。これらの成分は希釈過程を経て凝縮する粒子はあまり存在しないと考えられる。一方、希釈して採取した粒子から多く検出された無機元素に Fe、Cr、Ni がある。しかしながら、これらは凝縮して生成したのではなく、希釈に使用した微粒子サンプラ (FPS4000) を構成する部材や配管に用いたステンレス管に由来する可能性が強い。



図(2)-17 一般廃棄物焼却炉における凝縮性ダストの成分分析結果

3) 浄化槽汚泥乾燥焼却施設

浄化槽汚泥乾燥焼却施設の煙道排ガスを、TD190HSS ejector により精製空気により一次希釈し、さらに微粒子サンプラ (FPS-4000, DEKATI Ltd. 製) により二次希釈して滞留チャンバー内 (容積 15 L) に送り、凝縮性ダストを生成させた。希釈率は 6~160 倍程度である。この凝縮性ダストを、NILU インパクトで 2.5 μm 以上の粒子をカットして、PTFE フィルタ (Teflo, PALL 社製) および石英繊維フィルタ (Pallflex 2500 QAT-UP) に捕集した。また測定系統を分岐し、ガス状物質の採取も行い、サブテーマ 3 に提供した。(図(2)-2 および図(2)-18 参照)

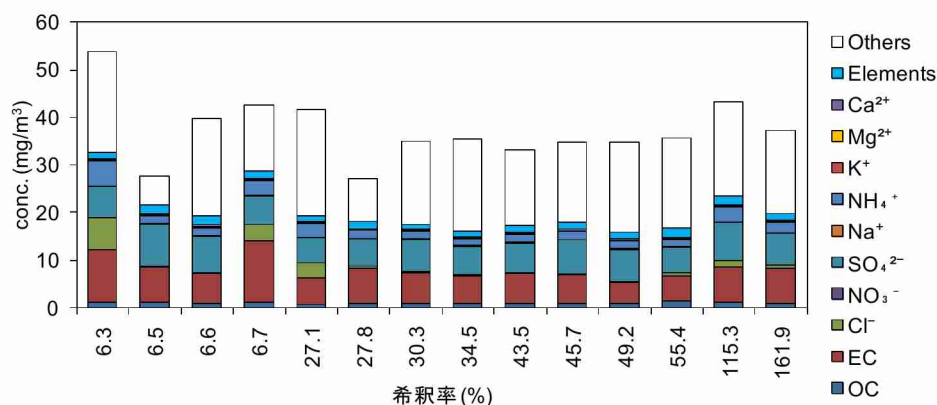


図(2)-18 浄化槽汚泥乾燥焼却施設における凝縮性ダストおよびガス成分の採取

図(2)-19 に採取した凝縮性ダストの質量濃度（希釈倍率による補正済み）を示す。この凝縮性ダスト濃度から、バーチャルインパクトで測定した煙道内の一次粒子を差し引いたものが生成した凝縮性ダストと考えることができる。今回の結果では、凝縮性ダストの生成量は1次粒子に対して1%程度であるが、希釈倍率との関係は明確ではなかった。これは、一次粒子濃度の変動が大きいことも要因と

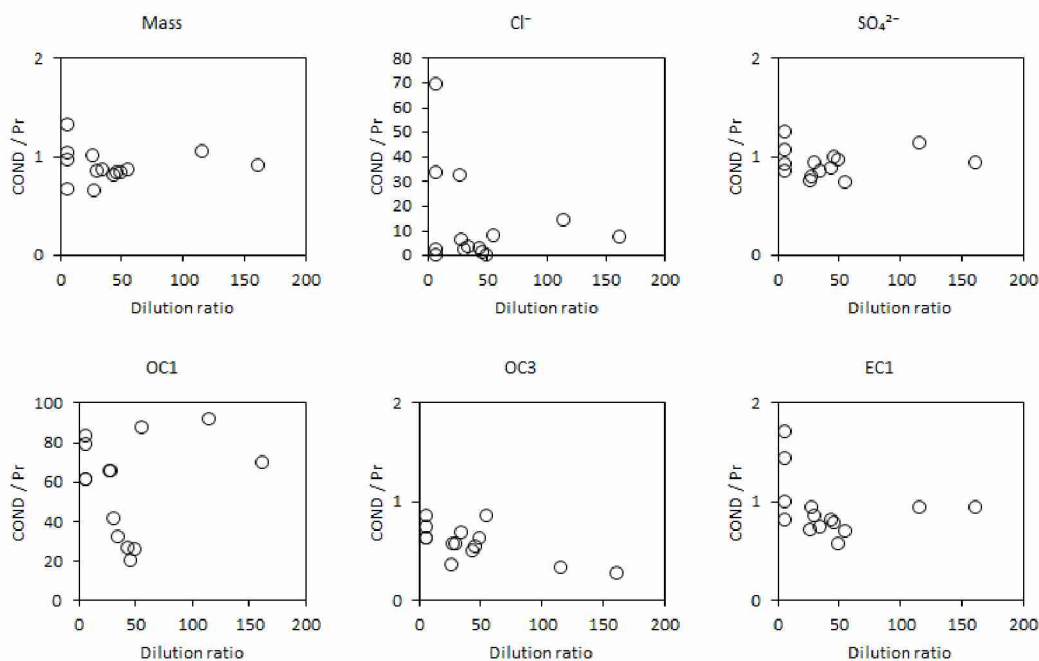
考えられ、凝縮性ダストの生成が希釈率との関係よりも一次粒子の変動の影響を大きく受けたものと思われる。

しかし、成分構成では、一次粒子中にはわずかしかな存在しなかった塩化物イオンが比較的大きな割合で検出される試料がいくつか見られ、凝縮性ダストとして生成していることが伺える。



図(2)-19 浄化槽汚泥乾燥焼却施設における凝縮性ダストおよびその成分濃度

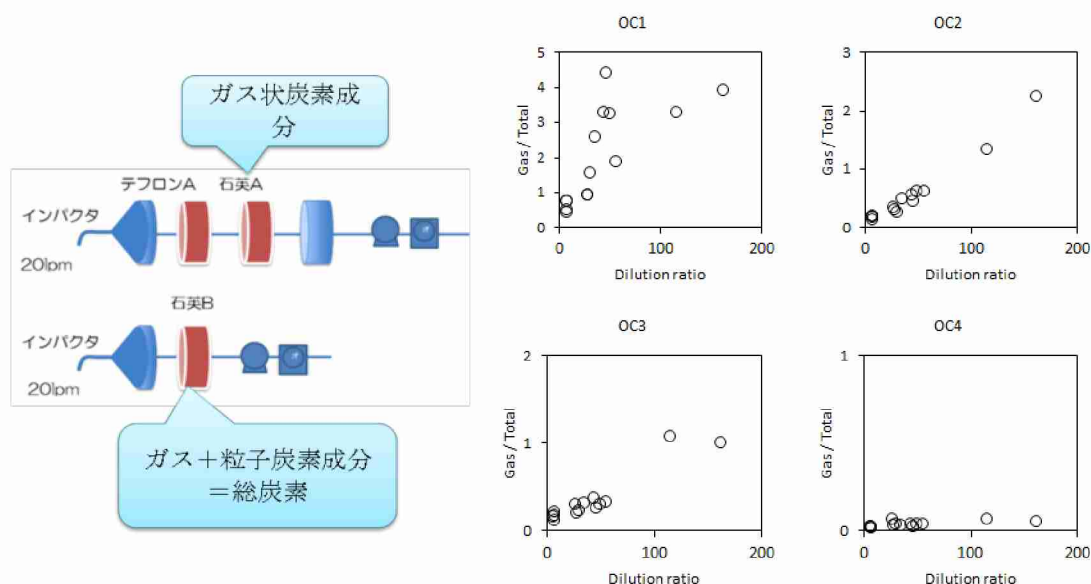
上記の塩化物イオンのように、質量濃度では凝縮性ダストの生成は分かりにくい、成分でわかる例もある。図(2)-20には、質量や成分について、一次粒子と凝縮性ダストの濃度比を縦軸にとり、希釈率に対してプロットした。質量濃度と主成分である SO_4^{2-} 、EC1 は希釈倍率にかかわらずほぼ凝縮性ダストと一次粒子の比が1付近であるのに対し、 Cl^- やOC1は凝縮性ダスト濃度が一次粒子濃度よりも10倍以上高く、希釈および冷却により生成していることが分かる。



図(2)-20 浄化槽汚泥乾燥焼却施設における凝縮性ダスト／一次粒子比と希釈倍率との関係

次に、有機炭素(OC)のガス状および粒子状の合計量に対するガス状成分の割合について、希釈倍率との関係を散布図として図(2)-21に示した。希釈倍率の上昇とともにOC1～OC4のガス分配比が増加す

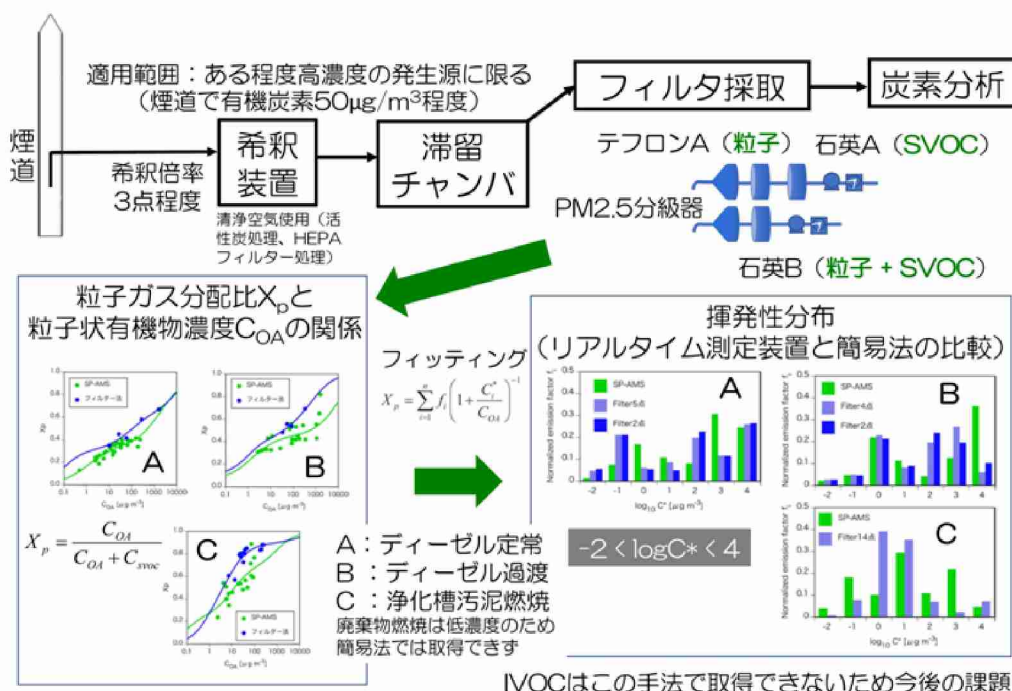
る。また、OC1 および OC2 でガス成分濃度が合計濃度よりも高くなる ($\text{Gas}/\text{Total} > 1$) のは、採取後に粒子が揮発している可能性もある。



図(2)-21 浄化槽汚泥乾燥焼却施設におけるガス分配比と希釈倍率との関係

(3)簡易法による揮発性分布の導出

図(2)-22 に、簡易法と連続測定装置である SP-AMS データ（精緻法）との比較した結果を示す。おおむね両者の X_p の値、分布が一致した。簡易法は炭素分析法によってデータを得るため、分析感度以上の試料量を捕集する必要がある。捕集流量や採取に使用するフィルタ径にもよるが、現実的な捕集時間（最大 8 時間）、希釈倍率を希釈する方向に複数点で振ることを考慮すると、煙源中の OC 濃度が約 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上であることが簡易法適用可能な濃度の一つの目安と考えられる。ただし、この手法のみでは揮発性の高い IVOC の情報が取得できないため、精緻法と合わせて揮発性分布のデータを蓄積していく必要がある。



図(2)-22 簡易法と精緻法との比較結果（図(2)-2 の再掲）

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では、公定法による燃焼発生源の PM_{2.5} および凝縮性ダストの測定を実施した。

1 年目はディーゼル貨物車の排気ガスを対象に、JIS に定められたバーチャルインパクトで繰り返し実施した測定において、捕集した試料の粒径区分はほぼ一定しており再現性が高い採取方法であることが確認できた。また、凝縮性ダストの PM_{2.5} を分級捕集する方法として本試験で採用した NILU インパクトは、バーチャルインパクトと同等の測定結果が得られており今後の測定についても妥当性があることを確認できた。

2 年目で対象とした比較的規模の大きな一般廃棄物焼却炉はバグフィルタ等により排ガス処理が行われており、厳しい排出基準により管理されているため、煙道内の一次粒子濃度は非常に低かった。しかし本研究で大量の希釈空気を混合することにより、凝縮性ダストが生成していることが示された。またハイボリウムエアサンプラにより採取空気量を多くすることで低濃度の粒子状物質の排出実態を明らかにできることが示された。

3 年目は一次粒子が高濃度である浄化槽汚泥乾燥焼却施設で測定を行った。一次粒子濃度が高い場合には質量濃度での凝縮性ダストの生成が分かりにくい、成分濃度に注目することで、凝縮性ダストが生成していることを確認できた。

1 年目と 3 年目で実施した炭素成分の分析結果から、簡易法による揮発性分布を算出し、精緻法と概ね同等であることを確認した。簡易法による測定方法から揮発性分布の算出方法を整理して示し、今後同様の事例が増えることで、現行の大気シミュレーションモデルで再現できない一部の項目の計算結果を改善することが期待できる。

(2) 環境政策への貢献

本研究で検証した採取方法を実際の事業所等の燃焼発生源に適用し、希釈率の変化と測定値の関係から簡易的に揮発性分布を求めることができれば、使用燃料や後処理装置により異なる PM_{2.5} の排出実態が整備され、PM_{2.5} の国内発生源の対策を効果的に推進することが可能となる。

<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>

環境省の業務や自治体の立ち入り調査において、本研究で確立した精緻法や簡易法を用いて凝縮性ダストの測定を実施推進していくことが見込まれる。

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

<論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない。

<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)>

1) 高橋克行, 山田丸, 藤谷雄二 (2016) 2. 質量濃度測定. エアロゾル研究, 31, 298-305。

(2)口頭発表(学会等)

1) 高橋克行, 加藤昌彦, 吉村有史, 星純也, 藤谷雄二 (2016) ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その1 凝縮性ダストの測定. 第 57 回大気環境学会年会, 420

2) 高橋克行, 加藤昌彦, 吉村有史, 星純也, 藤谷雄二 (2017) 一般廃棄物焼却炉排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その1 凝縮性ダストの測定. 第 58 回大気環境学会年会

(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

特に記載すべき事項はない。

(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

特に記載すべき事項はない。

Ⅱ－3 粒子およびガス状成分の有機物の網羅的分析

公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所

環境資源研究科（平成 28 年度に調査研究科から名称変更）

星 純也

環境リスク研究科（平成 28 年度に分析研究科から名称変更）

加藤みか

環境資源研究科

櫛島智恵子（平成 28 年、29 年度）

調査研究科

石倉淳士（平成 27 年度）

平成 27～29 年度累計予算額：25,300 千円（うち平成 29 年度：8,100 千円）

予算額は、間接経費を含む。

〔要旨〕

燃焼発生源における凝縮性ダストを含めた一次有機エアロゾルの排出係数を揮発性分布として表現するため、揮発性分布を得るための方法確立して手法を提言することを目的に研究を行った。本サブテーマでは凝縮性ダストの揮発性分布をより詳細に理解することを目的に、希釈倍率が異なる状況において排気中の個々の有機成分の挙動を明らかにするための測定を行った。測定対象物質は脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、多環芳香族炭化水素、アルデヒド・ケトン、アルコール・アステル、ホパン類、カルボン酸類等で、3 種の燃焼発生源においてガス成分で約 250 物質、粒子成分で約 150 成分の測定を行った。各々の燃焼発生源において、希釈倍率の異なる試料を 4～14 試料ずつ測定し、希釈倍率の違いによる有機成分の組成やガス・粒子分配を把握した。その結果、いずれの発生源においても有機成分は粒子濃度に比べ、ガス濃度が非常に高い値となった。希釈倍率の上昇とともに粒子中の有機成分濃度が減少してガス側に移行していることが示唆されたが、粒子濃度に比べガス濃度が高いため、粒子の揮発によるガス成分の上昇は明確には見られなかった。また、粒子成分において、排気濃度の希釈倍率による変化と OC 中の有機成分比率の希釈倍率による変化を比較考察した。その結果、脂肪族炭化水素や有機酸などの粒子の主要成分では希釈倍率が上昇しても OC 中の有機成分比率はあまり変化せず、これらの成分が希釈によって全体の有機成分に対して特異的にガス・粒子分配が変化することはなく、有機成分全体の揮発性分布を代表する成分であることが示唆された。

〔キーワード〕

有機エアロゾル、ガス状有機物質、ガス・粒子分配

1. はじめに

凝縮性ダストはばいじんと比較して無視できない量があり、PM_{2.5}についても未把握の発生源として凝縮性ダストの重要性が再認識され、特に有機成分の凝縮性ダストの把握が必要となっている。一方、一次有機エアロゾルが排出源から大気解放時に希釈されると排気中のガス粒子分配の平衡が変化し、凝縮成分の再揮発が起こることも明らかになってきた。凝縮性ダストの揮発性分布をより詳細に理解するためには、希釈倍率が異なる状況において排気中の個々の有機成分の挙動を明らかにしていく必要がある。

2. 研究開発目的

本研究では燃焼発生源における凝縮性ダストを含めた一次有機エアロゾルの排出係数を揮発性分布として表現することとし、揮発性分布を得るための方法確立して手法を提言することを目的としている。研究は（サブテーマ 1）揮発性分布取得のための手法開発、（サブテーマ 2）発生源における捕集・測定、（サブテーマ 3）網羅的な有機分析の 3 つのサブグループの連携で行った。

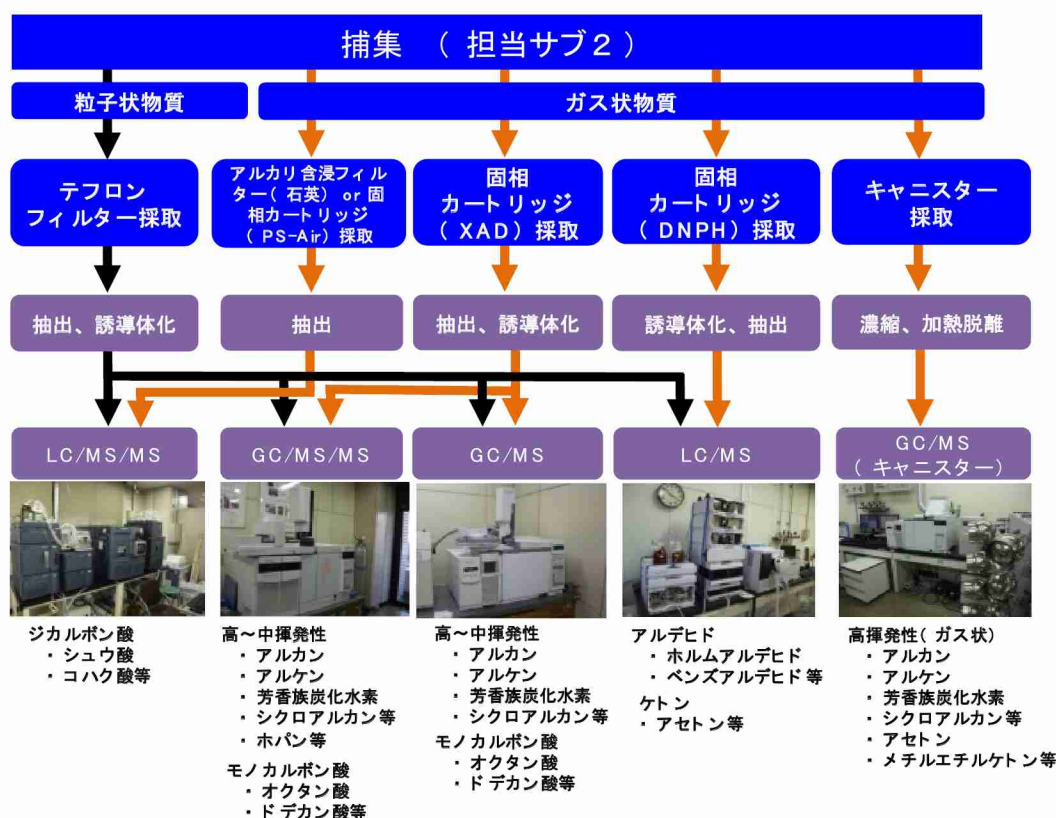
本サブテーマではサブテーマ2から提供される粒子およびガス試料の有機分析を300種程度行うことを目的とした。分析に先立ち、物性の異なる多種の成分を出来るだけ少ない試料、測定回数で分析する手法を検討した。検討した手法を用いて3種の燃焼発生源の排気のガス状有機物質、粒子中の有機物質の測定を網羅的にを行い、希釈倍率を変化させた場合の各成分の濃度とガス粒子分配の情報を得て、サブテーマ1における揮発性分布導出のためのデータとした。

3. 研究開発方法

本サブテーマでは脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルデヒド、ケトン、カルボン酸等を分析対象物質とした。揮発性有機化合物はキャニスター採取あるいは捕集材を充填した固相カートリッジで採取された試料について、GC/MSによる分析を実施した。半揮発性の有機化合物および粒子状物質中の有機化合物は、フィルターおよび固相カートリッジにより採取された試料について、GC/MSによる分析を実施した。また、アルデヒドやカルボン酸のように極性の高い有機化合物はLC/MSあるいはLC/MS/MSによる測定法を検討した。分析方法の検討の概略を図(3)-1に示した。

(1) ディーゼル貨物車排気中の有機成分の測定

平成27年度に測定方法を検討し、この手法を用いて、ディーゼル貨物車排気中のガス状及び粒子状の有機成分の測定を行った。測定した物質は炭化水素類、芳香族炭化水素類、ホパン類、アルデヒド類、モノカルボン酸類、ジカルボン酸類でガス状物質は253物質、粒子状物質が最大132物質を定量した。定量に用いた測定装置として、アルデヒド類はLC/DADとLC/MSの併用、ジカルボン酸類はLC/MS/MS、ホパン類はGC/MS/MSを用いた。その他の物質の分析にはGC/MSを用いた。試料は定常モードと過渡モードのそれぞれで運転された際の排気を希釈して採取したもので、サブテーマ2から提供された。また、同時に測定したNMHC濃度、粒子中のOC濃度はサブテーマ1及びサブテーマ2から提供を受けた。図(3)-2～図(3)-5にガス状物質の各々の物質群の分析フローを、図(3)-6～図(3)-9に粒子状物質の分析フローを示した。



図(3)-1 分析方法の概略

キャニスター：炭化水素（高揮発性）、ケトン、有機塩素化合物分析用

キャニスター採取
↓
濃縮 400 ml
↓
IS 添加（トルエン-d8 等3成分：100 mL）
↓
GC/MS分析

図(3)-2 高揮発性有機成分（VOC）の分析フロー（ガス状物質）

DNPH含浸カートリッジ：アルデヒド分析用

吸着管採取
↓
アセトニトリル 5 ml
↓
定容
↓
LC/DAD/MS分析

図(3)-3 アルデヒド類の分析フロー（ガス状物質）

XAD捕集管：炭化水素（中揮発性）、カルボン酸類分析用

吸着剤採取 ↓ Hex 5 ml ↓ 超音波 15 min ↓ ろ過（フィルターカートリッジ） ↓ DCM/MeOH（2：1） 5 ml ↓ 超音波 15 min ↓ ろ過（フィルターカートリッジ） ↓ 定容（10 mL） ↓ 5 mLずつに2分割（抽出液A、抽出液B）	IS 添加 （アルカン酸-d体：100 μL，アルケン酸-d体：100 μL） ↓ N₂ パージ（45℃） 乾固直前まで ↓ TMS化（70℃ 2 H） ↓ Hex 添加（約200 μL） ↓ ろ過（ミニバイアル） ↓ GC/MS分析
--	---

↓

N₂ パージ（常温） 約1 mLまで
↓
定容
↓
FID 分析
↓
IS 添加（HC-d体：100 μL，PAHs-d体：100 μL）
↓
GC/MS分析

図(3)-4 中揮発性炭化水素、有機酸（モノカルボン酸）類の分析フロー（ガス状物質）

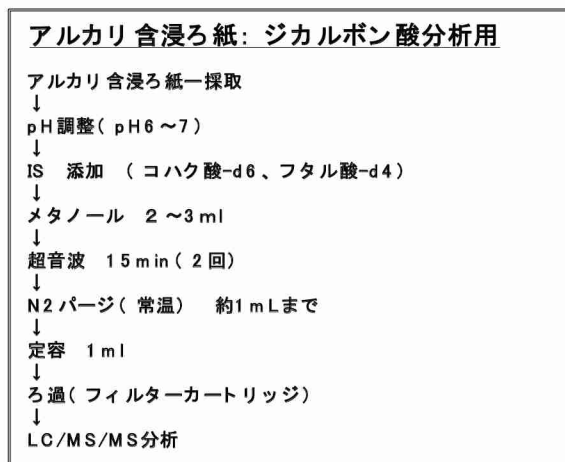


図 (3)-5 ジカルボン酸類の分析フロー (ガス状物質)

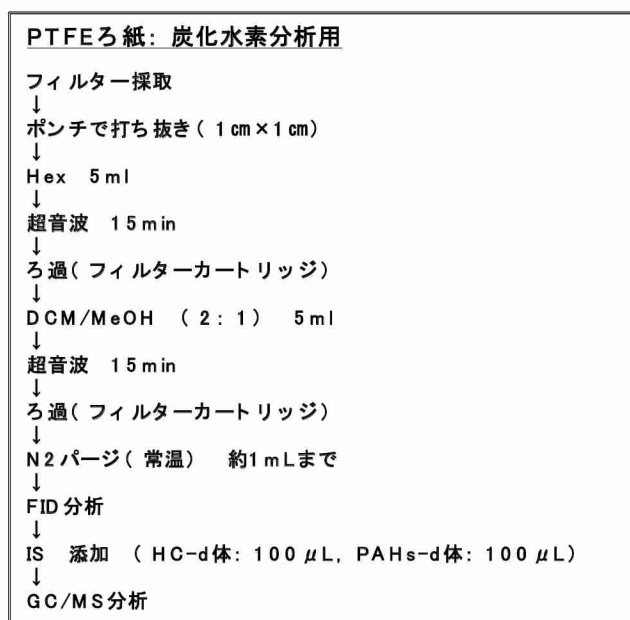


図 (3)-6 炭化水素類の分析フロー (粒子状物質)

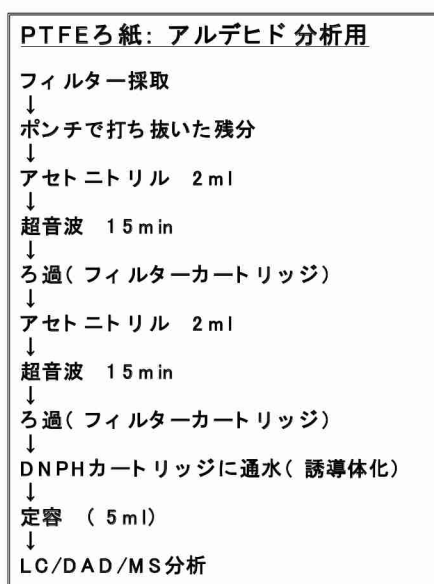
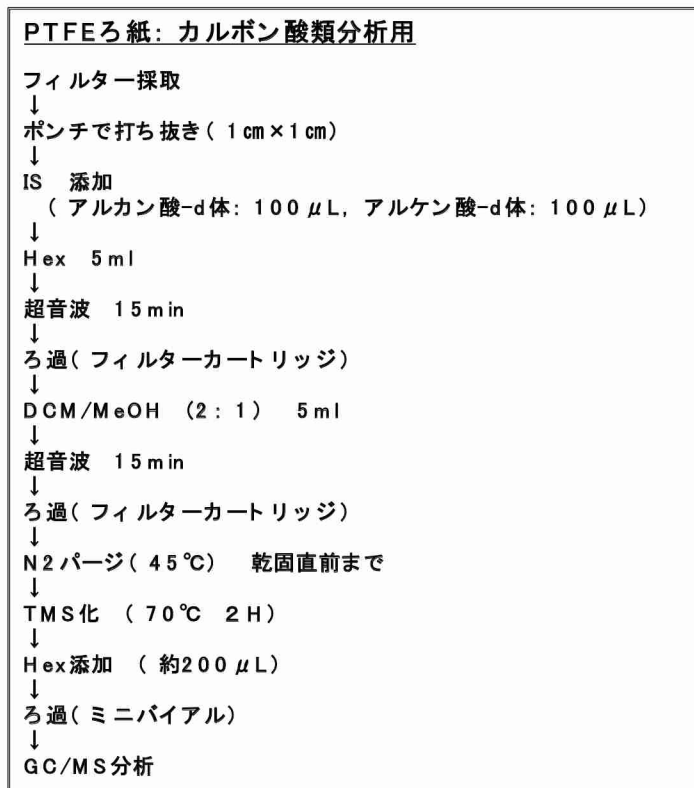
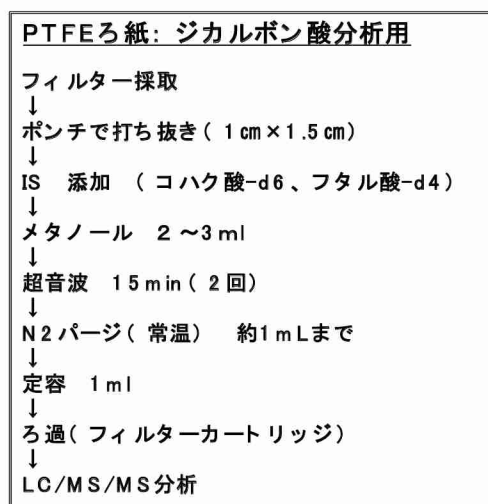


図 (3)-7 アルデヒド類の分析フロー (粒子状物質)



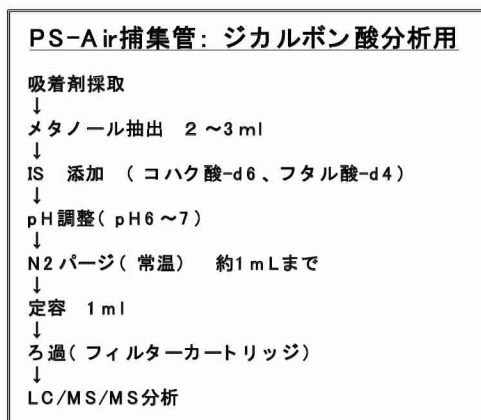
図(3)-8 カルボン酸類の分析フロー (粒子状物質)



図(3)-9 ジカルボン酸類の分析フロー (粒子状物質)

(2) 一般廃棄物焼却施設排気中の有機成分の測定

一般廃棄物焼却施設排気で測定した物質は炭化水素類、芳香族炭化水素類、ホパン類、アルデヒド類、モノカルボン酸類、ジカルボン酸類でガス状物質は 265 物質、粒子状物質が最大 151 物質を定量した。試料は一般廃棄物焼却施設の排気を 4 段階に希釈して採取したもので、サブテーマ 2 から提供された。試料の分析には基本的には平成 27 年度のディーゼル貨物車排気の測定と同じ測定法を用いているが、一般廃棄物焼却施設排気はディーゼル貨物車排気に比べ濃度が低いことが想定されたため、炭化水素 (中揮発性) やモノカルボン酸類は GC/MS/MS を GC/MS モードで用いて測定を行った。また、ジカルボン酸類 (ガス状物質) の採取はアルカリ含浸フィルターから固相カートリッジ (PS-Air) に変更した。変更したジカルボン酸類の分析フローを図(3)-10 に示した。



図(3)-10 ジカルボン酸類の分析フロー (ガス状物質)

(3) 浄化槽汚泥乾燥焼却施設排気中の有機成分の測定

浄化槽汚泥乾燥焼却施設の排気についても H28 年度と同様の方法で分析を行った。測定した物質数はガス状物質が 260 物質、粒子状物質が 138 物質であった。H28 年度まで対象としていた物質のうちホパン類は GC/MS/MS の不調のため、H29 年度は分析を行わなかった。試料は浄化槽汚泥乾燥焼却施設の排気を 14 段階に希釈して採取したもので、サブテーマ 2 から提供された。また、同時に測定した NMHC 濃度、粒子中の OC 濃度はサブテーマ 1 及びサブテーマ 2 から提供を受けた。

4. 結果および考察

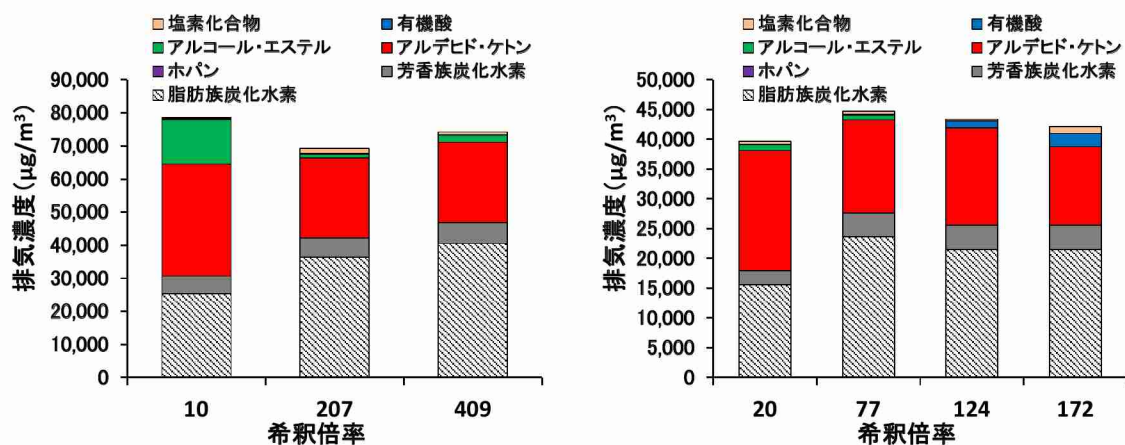
(1) 希釈倍率の違いによる燃焼発生源排気中の有機物質濃度の変化

1) ディーゼル貨物車排気

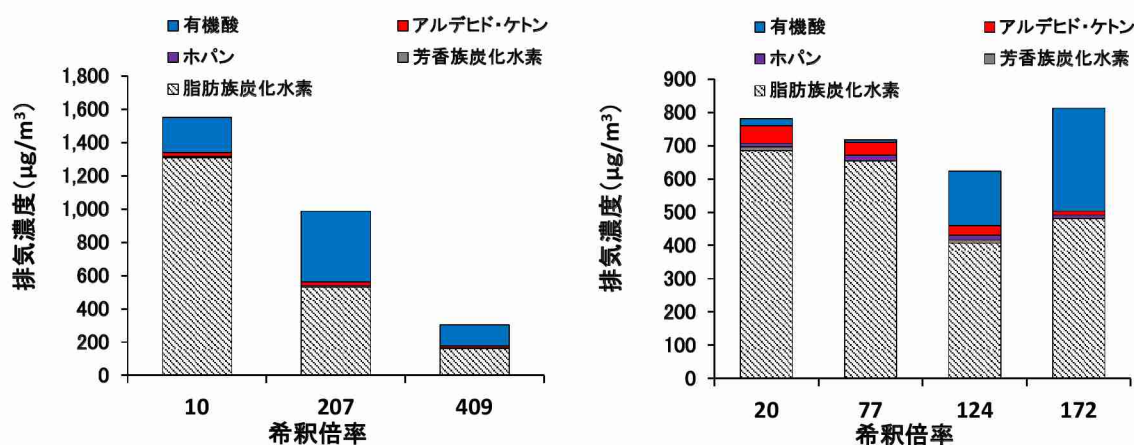
図(3)-11 に試料の希釈倍率とガス成分の有機物濃度の関係を示した。ここで示した濃度は、希釈する前の濃度に換算し、希釈倍率によって排気濃度、成分がどのように変化しているかを比較できるように示した。排気濃度は定常モードで約 70,000～80,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、過渡モードで約 40,000～45,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に高い濃度であった。また、測定成分群ごとに見ると脂肪族炭化水素とアルデヒド・ケトンの比率が高くなっていた。希釈倍率による排気濃度（希釈前濃度）の変化や成分組成の顕著な変化は定常モード、過渡モードともに見られなかった。

図(3)-12 に試料の希釈倍率と粒子成分の有機物濃度を示した。ここでも排気濃度は希釈する前の濃度に換算して示した。定常モードでは希釈倍率 10 倍では合計で約 1,600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ だった排気濃度が 409 倍希釈では 303 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ まで低下しており、希釈倍率が上がるとともに濃度が低下し、ガス側に移行していることが伺えた。一方、過渡モードでは希釈倍率による明確な濃度変化は見られなかった。また、粒子の有機物成分は脂肪族炭化水素と有機酸（モノカルボン酸、ジカルボン酸）が主要成分で、アルデヒド・ケトン類も多少検出された。定常モードで粒子成分濃度が希釈倍率とともに低下しているのに対応して、ガス成分の上昇が見られなかったのは、ガス側の濃度が粒子に比べ非常に高い値であったため、粒子の揮発の影響はガス側では見られなかったと考えられる。

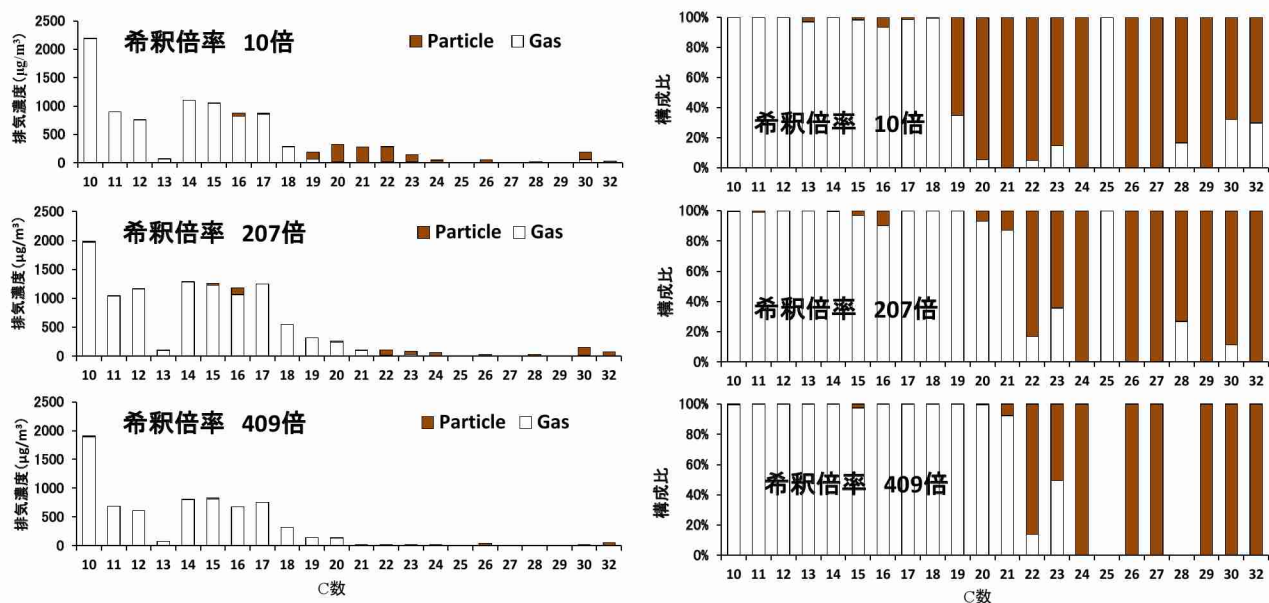
図(3)-13、14 にガス、粒子共に検出された成分である C10-32 の直鎖アルカンのガス・粒子分配を示した。定常モードでは希釈倍率が高くなるにつれ C19 より炭素数の多いアルカンが減少しており、ガス側に移行したことが伺えた。しかし、同じ C 数のアルカンのガス状物質の増加は確認できなかった。今後、ガス側に移行する際に異なる物質に変化した形で気化している可能性も検討する必要がある。一方、過渡モードでは希釈倍率の増加によるガス・粒子分配の顕著な変化は見られなかった。



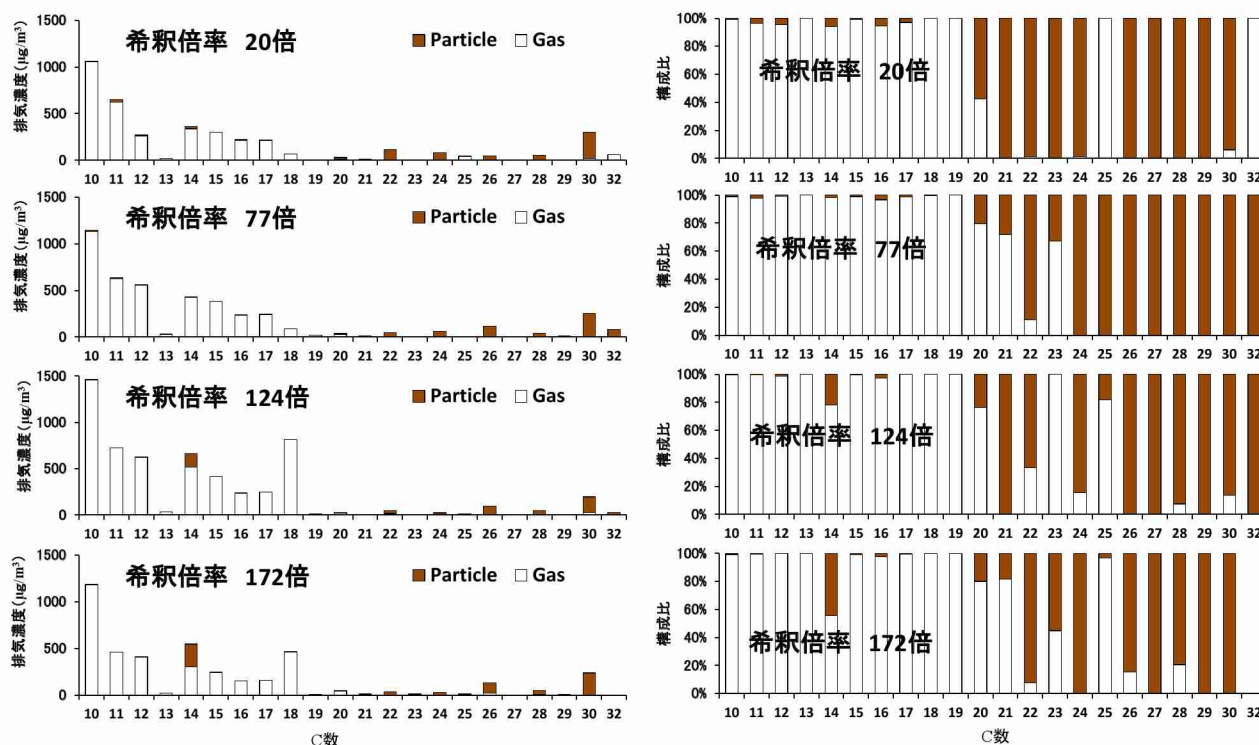
図(3)-11 ディーゼル貨物車排気（ガス成分）の排気濃度（左：定常モード，右：過渡モード）



図(3)-12 ディーゼル貨物車排気（粒子成分）の排気濃度（左：定常モード，右：過渡モード）



図(3)-13 ディーゼル貨物車排気中の直鎖アルカン類（C10-32）の排気濃度（定常モード）

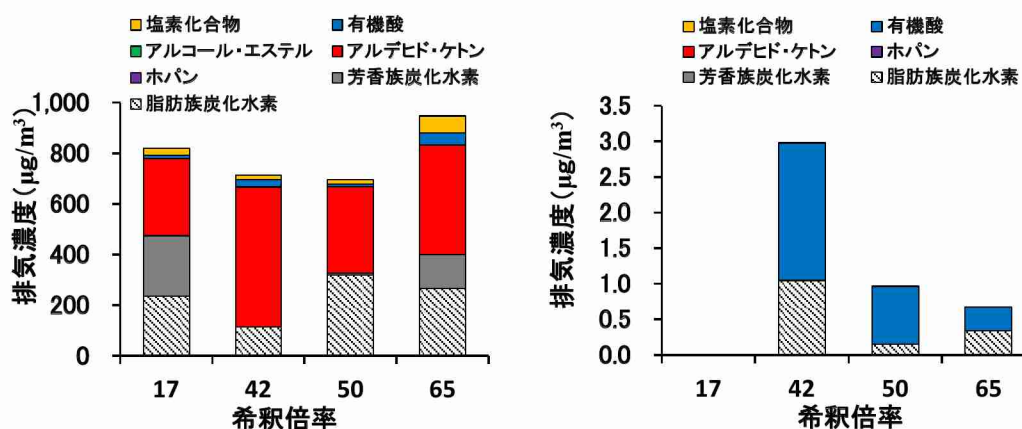


図(3)-14 ディーゼル貨物車排気中の直鎖アルカン類 (C10-32) の排気濃度 (過渡モード)

2) 一般廃棄物焼却施設排気

図(3)-15 に試料の希釈倍率とガス成分及び粒子成分の有機物濃度の関係を示した。ここでも希釈する前の濃度に換算し、希釈倍率によって排気濃度、成分がどのように変化しているかを比較できるように示した。排気濃度はディーゼル貨物車に比べ非常に低濃度であり、ガス成分で約 $700 \sim 950 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、粒子成分で $0.7 \sim 3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。粒子成分濃度は特に低濃度で、脂肪族炭化水素と有機酸類以外はほとんど検出されなかった。希釈倍率と有機物濃度との関係を見ると、ガス状物質は希釈倍率と濃度に一定の傾向は見られなかったが、粒子状物質は希釈倍率が上がると濃度が減少する傾向が見られた。しかし、希釈倍率毎に組成が変化していた。

表(3)-1、2 に検出率の高かった脂肪族炭化水素類を蒸気圧順に並べ(表の上の方が蒸気圧が高い)、希釈倍率ごとの濃度を示した。にガス、粒子で共通に測定した物質をC数毎に整理し、希釈倍率による濃度の変化を示した。個々の成分では希釈倍率と排気濃度の関係が明確に表れなかったが、全体としては表(3)-1 のガス成分では蒸気圧の高い成分の濃度が相対的に高くなり、表(3)-2 の粒子成分では蒸気圧の低い成分の濃度が高い傾向が見られた。



図(3)-15 一般廃棄物焼却施設の排気濃度 (左: ガス成分、右: 粒子成分)

表(3)-1 一般廃棄物焼却施設の脂肪族炭化水素の排気濃度 (ガス成分)

物質名	C数	希釈倍率			
		17	42	50	65
1-デセン	10	0.77	ND	ND	ND
n-デカン	10	7.5	ND	ND	1.9
n-ウンデカン	11	4.6	ND	ND	1.9
ペンチルシクロヘキサン	11	2.5	ND	ND	1.7
1-ドデセン	12	ND	ND	ND	ND
n-ドデカン	12	ND	ND	ND	ND
ヘキシルシクロヘキサン	12	0.45	ND	ND	ND
n-トリデカン	13	ND	2.4	7.1	21.4
ヘプチルシクロヘキサン	13	0.49	ND	0.13	0.93
n-テトラデカン	14	ND	1.6	ND	ND
オクチルシクロヘキサン	14	0.18	ND	ND	0.83
n-ペンタデカン	15	0.08	0.80	ND	ND
ノニルシクロヘキサン	15	ND	0.23	ND	ND
1-テトラデセン	14	ND	0.12	ND	ND
n-ヘキサデカン	16	ND	3.9	ND	ND
デシルシクロヘキサン	16	ND	0.12	ND	ND
1-ヘキサデセン	16	3.0	ND	5.4	8.0
1-オクタデセン	18	ND	0.23	ND	ND
n-ヘプタデカン	17	0.07	0.66	ND	ND
ウンデシルシクロヘキサン	17	ND	ND	ND	ND
n-オクタデカン	18	0.11	ND	ND	ND
ドデシルシクロヘキサン	18	ND	ND	ND	ND
n-ノナデカン	19	ND	ND	ND	ND
1-エイコセン	20	ND	ND	ND	ND
n-エイコサン	20	ND	1.3	ND	ND
n-ヘンエイコサン	21	0.09	0.49	ND	ND
テトラデシルシクロヘキサン	20	0.09	0.17	ND	ND
n-ドコサン	22	0.04	0.28	ND	ND
ペンタデシルシクロヘキサン	21	0.51	1.12	1.3	0.6
n-トリコサン	23	0.04	0.11	ND	ND
n-テトラコサン	24	ND	ND	ND	ND
ヘキサデシルシクロヘキサン	22	ND	ND	ND	ND
n-ペンタコサン	25	ND	ND	ND	ND
ヘプタデシルシクロヘキサン	23	ND	ND	ND	ND
n-ヘキサコサン	26	ND	ND	ND	ND
オクタデシルシクロヘキサン	24	ND	ND	ND	ND
n-オクタコサン	28	0.48	ND	ND	ND
ノナデシルシクロヘキサン	25	ND	ND	ND	ND
n-トリアコンタン	30	0.19	1.3	ND	ND
n-ドトリアコンタン	32	ND	1.5	ND	ND
スクアレノ	30	ND	ND	ND	3.8
n-テトラトリアコンタン	34	3.0	2.9	0.71	ND

(μg/m³)

-0.2
 0.2-0.5
 0.5-1
 1-2
 2-5
 5-10
 10-50
 50-

表(3)-2 一般廃棄物焼却施設の脂肪族炭化水素の排気濃度（粒子成分）

物質名	C数	希釈倍率		
		42	50	65
1-デセン	10	ND	ND	ND
n-デカン	10	ND	ND	ND
n-ウンデカン	11	0.0079	ND	ND
ベンチルシクロヘキサン	11	ND	ND	ND
1-ドデセン	12	ND	ND	ND
n-ドデカン	12	0.019	ND	ND
ヘキシルシクロヘキサン	12	0.0025	0.0042	0.0025
n-トリデカン	13	0.0010	ND	0.0010
ヘプチルシクロヘキサン	13	ND	ND	ND
n-テトラデカン	14	0.0011	ND	0.0011
オクチルシクロヘキサン	14	0.0007	ND	ND
n-ペンタデカン	15	0.0014	ND	0.0018
ノニルシクロヘキサン	15	ND	ND	ND
1-テトラデセン	14	ND	ND	ND
n-ヘキサデカン	16	ND	ND	0.0042
デシルシクロヘキサン	16	ND	ND	ND
1-ヘキサデセン	16	ND	0.0012	0.0012
1-オクタデセン	18	ND	ND	0.0036
n-ヘプタデカン	17	0.0052	ND	0.014
ウンデシルシクロヘキサン	17	ND	ND	ND
n-オクタデカン	18	0.0032	ND	0.0022
ドデシルシクロヘキサン	18	ND	ND	ND
n-ノナデカン	19	ND	ND	0.0038
1-エイコセン	20	ND	ND	0.0011
n-エイコサン	20	0.0033	ND	0.0038
n-ヘンエイコサン	21	0.0037	ND	ND
テトラデシルシクロヘキサン	20	ND	ND	ND
n-ドコサン	22	0.0071	ND	ND
ペンタデシルシクロヘキサン	21	0.0029	ND	ND
n-トリコサン	23	0.0024	0.0018	0.0023
n-テトラコサン	24	0.030	0.022	0.027
ヘキサデシルシクロヘキサン	22	ND	ND	ND
n-ペンタコサン	25	ND	0.019	0.019
ヘプタデシルシクロヘキサン	23	ND	ND	0.0029
n-ヘキサコサン	26	ND	0.018	0.051
オクタデシルシクロヘキサン	24	ND	ND	ND
n-オクタコサン	28	0.036	0.082	0.12
ノナデシルシクロヘキサン	25	ND	ND	ND
n-トリアコンタン	30	0.028	ND	0.012
n-ドトリアコンタン	32	ND	ND	ND
スクアレノ	30	ND	ND	ND
n-テトラトリアコンタン	34	0.051	ND	0.026

(μg/m³)

-0.002

0.002-0.005

0.005-0.01

0.01-0.02

0.02-0.05

0.05-0.1

0.1-0.5

0.5-

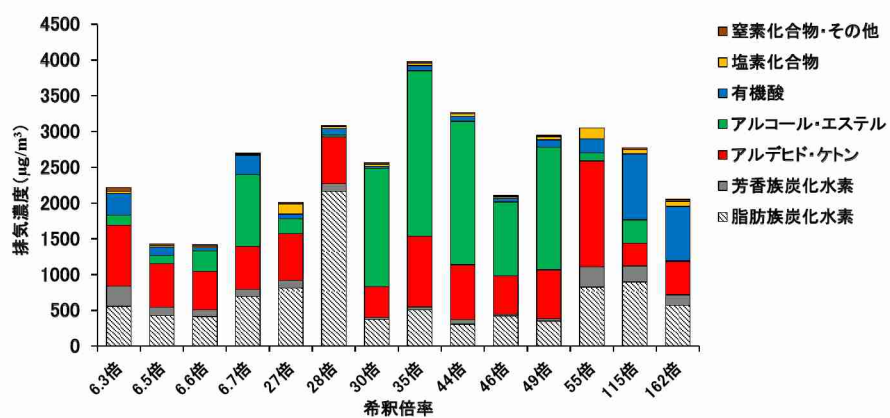
3) 浄化槽汚泥乾燥焼却施設排気

図(3)-16 に試料の希釈倍率とガス成分の有機物濃度の関係を、図(3)-17 に粒子成分の有機物濃度との関係を示した。ここでも希釈する前の濃度に換算して示した。排気濃度はガス成分では約 1,400～4,000 μg/m³ とばらつきがあり、排気濃度の高低には希釈倍率による明瞭な傾向は見られなかった。排気には脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルデヒド・ケトン、アルコール・エステル、有機酸など多様な成分が検出されているが、それらの成分の比率は試料（希釈倍率）によって異なり、一定の傾向は見られなかった。

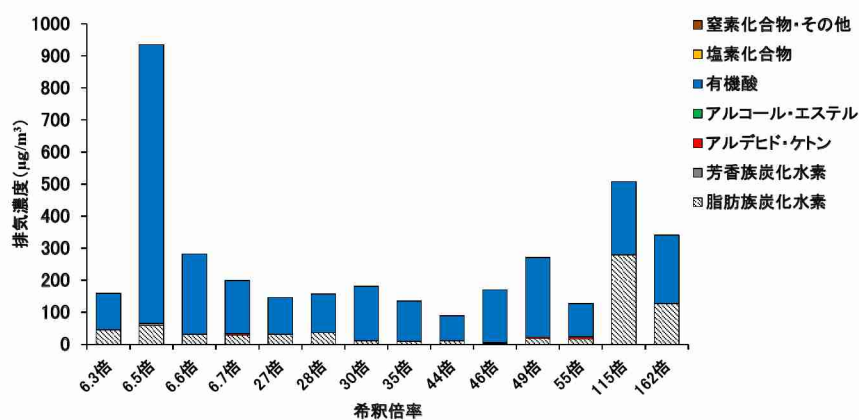
粒子成分の排気濃度も約 90～940 μg/m³ と、ディーゼル貨物車や一般廃棄物焼却施設の排気に比べ、ばらつきが大きい結果となった。粒子成分では他の 2 種の発生源と同様にほとんどが脂肪族炭化水素と有機酸であったが、浄化槽汚泥乾燥焼却施設では有機酸類が多いという特徴が見られた。粒子成分も測定成分合計濃度としては希釈倍率と排気濃度の明瞭な傾向は見られなかった。

図(3)-18 にガス、粒子ともに検出率の高かった直鎖アルカン（ガス成分：C2-35、粒子成：C10-35）の排気濃度を希釈倍率ごとに示した。直鎖アルカンのガス成分では希釈倍率が高くなると検出成分数

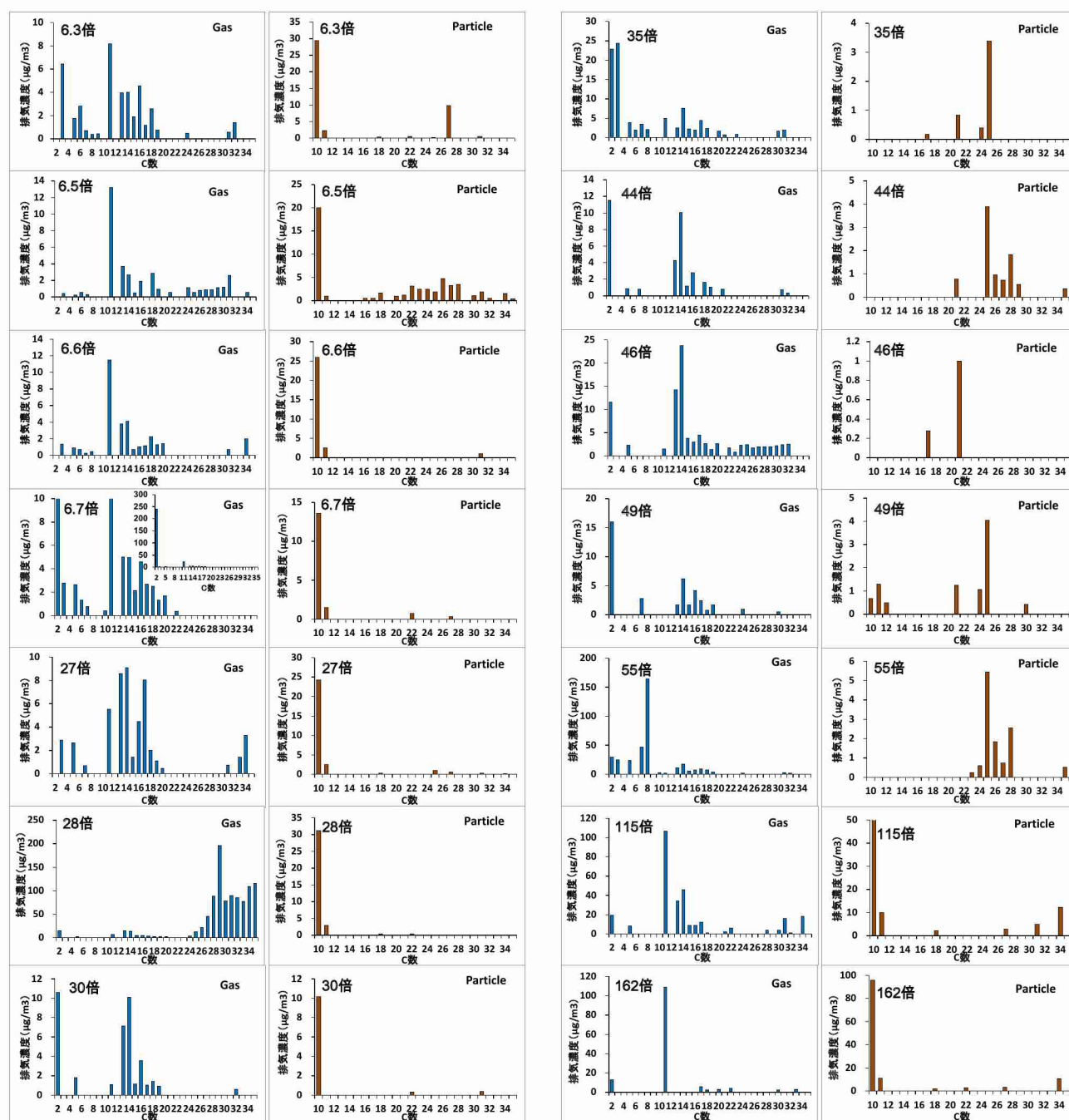
が少なくなる傾向は見られたが、排気濃度そのものは希釈倍率との間に一定の傾向は見られなかった。直鎖アルカンの粒子成分はC10(n-デカン)の濃度が高い試料が多かった。希釈倍率との関係を見ると、ガス成分と同様に排気濃度との間に一定の傾向は見られなかった。



図(3)-16 浄化槽汚泥乾燥焼却施設の排気濃度（ガス成分）



図(3)-17 浄化槽汚泥乾燥焼却施設の排気濃度（粒子成分）



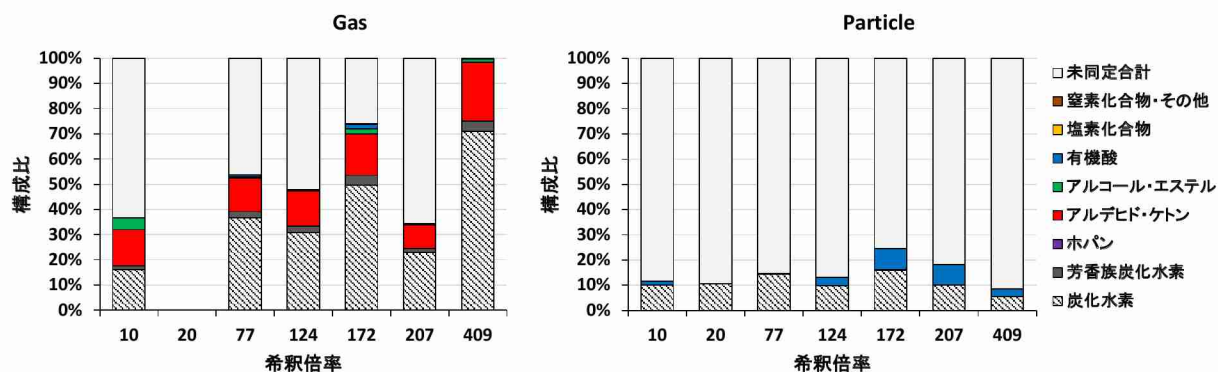
図(3)-18 直鎖アルカン類の希釈倍率別の排出濃度組成

(2) 非メタン炭化水素(NMHC)及び有機炭素(OC)に対する測定対象有機物濃度の構成比

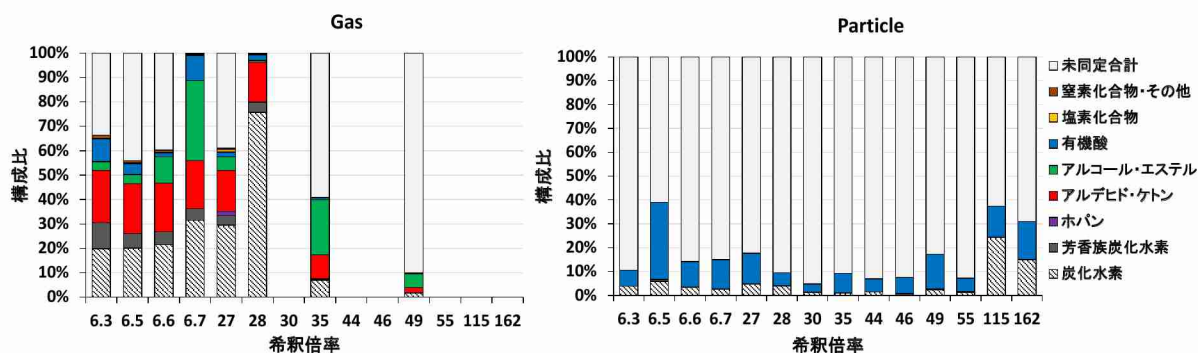
本研究で既報^{1)~3)}やこれまでの燃焼発生源の有機物質測定実績⁴⁾を参考に測定対象の成分を決定し、測定法を整備した。これらの測定対象物質の全有機成分に対する割合の希釈倍率による変化について検討した。NMHCに対する構成比は、測定した各々の排気濃度を体積濃度(ppm)に変換し、各成分のC数を乗じて、別に測定していたNMHC濃度と比較してその構成比を求めた。ディーゼル貨物車の20倍希釈試料(過渡モード)と一般廃棄物焼却施設ではNMHC濃度が得られず、浄化槽汚泥乾燥焼却施設の30倍、44倍、46倍、55倍、115倍、162倍希釈試料では濃度が低く、得られたNMHC濃度の信頼性が低かったため、有機物濃度の構成比を算出しなかった。

粒子成分については各測定対象物質の排気濃度に各々の物質の全質量数に対するC質量の割合を乗じ、別途測定した有機炭素(OC)濃度に対する構成比を求めた。ここでも一般廃棄物焼却施設でOC濃度が測定できなかったため、構成比を算出しなかった。

結果を図(3)-19、図(3)-20に示した。ガス成分については測定対象有機物質合計でNMHC濃度の35%～100%超（ディーゼル貨物車）、9.9%～100%超（浄化槽汚泥乾燥焼却施設）を説明できた。粒子成分については全有機炭素濃度に対してディーゼル貨物車で9～25%、浄化槽汚泥乾燥焼却施設で4.9～38%に留まった。既報^{1)～3)}においてもOCに対して個別成分の測定値は10%程度しか説明できず、現状の個別物質分析手法では技術的な限界があると考えられる。今後、燃焼発生源から排出される有機物質の挙動を詳細に把握していくためにはOC全体の組成についてさらに把握率を上げていく必要がある。

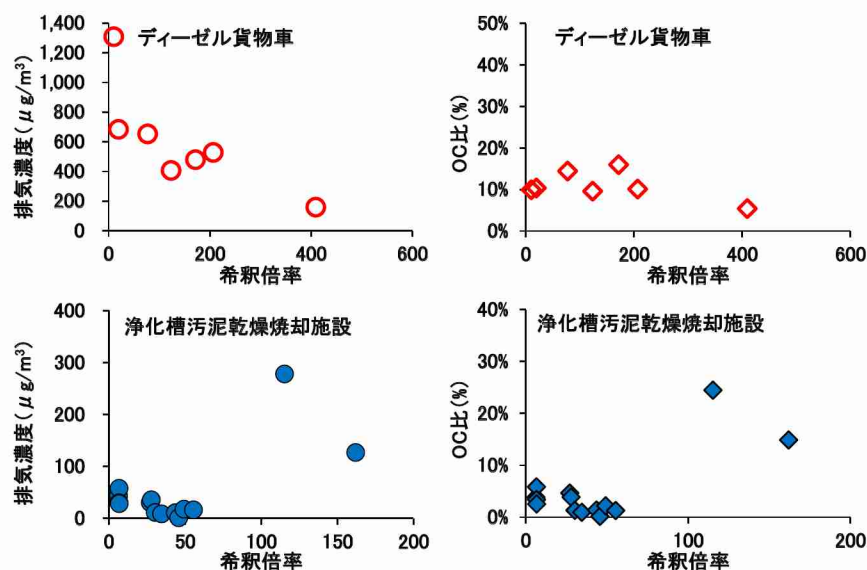


図(3)-19 有機物質の希釈倍率別の排出濃度組成（ディーゼル貨物車）

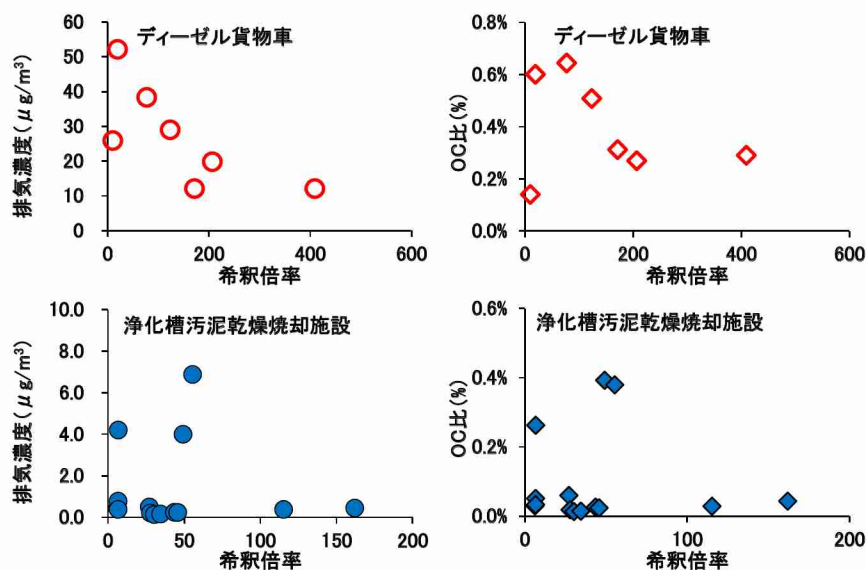


図(3)-20 有機物質の希釈倍率別の排出濃度組成（浄化槽汚泥乾燥焼却施設）

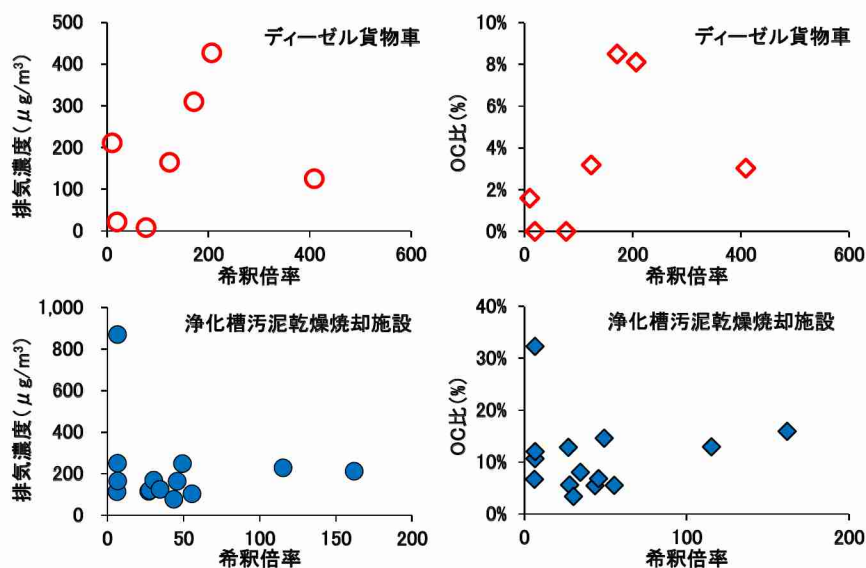
図(3)-21～図(3)-23に粒子成分の成分群ごとに排気濃度とOC比の希釈倍率による変化を示した。脂肪族炭化水素のディーゼル貨物車の結果を見てみると、排気濃度は希釈倍率と共に減少する傾向があるが、OC比は大きく変化していない。これは希釈倍率が高くなり、粒子成分の濃度が減少する課程で、脂肪族炭化水素が他のOCと同じ挙動でガス側に分配していくことを示していると考えられる。すなわち、このような挙動を示す成分は有機成分全体の揮発性分布を代表しうる成分であることが考えられる。同様の傾向は浄化槽汚泥乾燥焼却施設の有機酸のうち、極端に濃度が高い6.5倍希釈試料を除いた試料についても見られた。一方、アルデヒド・ケトンについては、ばらつきは大きいものの、希釈倍率が上昇するとOC比も低下する傾向が見られた。これは希釈倍率が上がる際に特異的に多くガス側へ移行しやすい成分であることが考えられる。しかし、今回の結果からはこれらの成分の粒子中の構成比は小さく、全体の揮発性分布導出の精度に大きな影響を与えるものではないと考えられる。



図(3)-21 粒子成分の排気濃度と OC 比の比較 (脂肪族炭化水素)



図(3)-22 粒子成分の排気濃度と OC 比の比較 (アルデヒド・ケトン)



図(3)-23 粒子成分の排気濃度と OC 比の比較 (有機酸)

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

本研究では3種の燃焼発生源排気中の有機成分をガス成分で約250物質、粒子成分で約150物質の測定を行った。排気中の有機成分組成を詳細に把握したことにより、燃焼発生源からのインベントリ改良にも貢献が期待でき、今後の発生源対策に繋がる貴重なデータを収集できた。さらに、希釈倍率を変化させて詳細な有機成分組成を測定し、個々の成分ごとに揮発性分布を把握する基礎データを整備した。これにより、サブ1において有機成分情報の基づく揮発性分布導出が可能になった。

(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>

本研究のデータを基に実用的な簡易揮発特性の測定法が開発されることにより、一次発生源からの有機成分の排出量データが整備、精緻化されていくことが期待できる。本サブテーマで得られた有機成分情報は実用的な簡易揮発特性測定法の精度を担保するためのデータであり、本サブテーマの成果も含めた本研究テーマ全体の成果により、大気モデルの精度が向上し、大気中PM_{2.5}の濃度低減のために対策が必要な発生源とその削減必要量を明らかにすることができる。

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) 星純也，石倉淳士，加藤みか，高橋克行，藤谷雄二（2016）ディーゼル排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その2 有機物の網羅的測定．第57回大気環境学会年会
- 2) 星純也，髙島智恵子，加藤みか，高橋克行，藤谷雄二（2017）一般廃棄物焼却炉排気中凝縮性ダストの等温希釈法による揮発性分布の測定その2 有機物の網羅的測定．第58回大気環境学会年会
- 3) 星純也（2018）国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究「PM_{2.5}の環境基準超過をもたらす地域的/広域的汚染機構の解明」都市汚染グループ会合

(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

特に記載すべき事項はない

(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) James J. Schauer, Michael J. Kleeman, Glen Cass and Bernd R. T. Simoneit (1999) Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C1 through C29 Organic Compounds from Meat Charbroiling. Environ. Sci. Technol., 33, 1566-1577
- 2) James J. Schauer, Michael J. Kleeman, Glen Cass and Bernd R. T. Simoneit (1999) Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks. Environ. Sci. Technol., 33, 1578-1587
- 3) James J. Schauer, Michael J. Kleeman, Glen Cass and Bernd R. T. Simoneit (2002) Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. Environ. Sci. Technol., 36, 1169-1180
- 4) 岡田めぐみ・門屋真希子・陸田雅彦・秦 寛夫・舟久保千景・大谷明義・柳井孝一 (2016) 使用過程車走行時に発生する炭化水素組成に関する調査. 東京都環境科学研究所年報 8-9

III. 英文Abstract

Development of Measurement Method of Semi-volatile Primary Aerosols by Isothermal Dilution at Combustion Sources

Principal Investigator: Yuji FUJITANI

Institution: National Institute for Environmental Studies (NIES)

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, JAPAN

Tel: +81-29-850-2014 / Fax: +81-29-850-2014

E-mail: fujitani.yuji@nies.go.jp

Cooperated by: Japan Environmental Sanitation Center, Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Studies

[Abstract]

Key Words: PM_{2.5}, Condensable particle, Volatility distribution, Volatility basis set, Combustion source, Organic aerosols

To obtain the emission factors of condensable organic compounds including semi volatile organic compound (SVOC) and intermediate volatile organic compounds (IVOC) at combustion sources is important to elucidate PM_{2.5} emission inventory in detail as well as to improve of predicting concentrations atmospheric organic aerosol by air quality model. In this study, the measurement method has developed to obtain the emission factors of condensable organic compounds and their emission factors are presented as volatility distribution which is emission factor as a function of saturation concentrations of the emission material.

The method was applied for diesel automobile exhaust, incineration plant, and sludge dryer combustion by bunker A oil. The exhaust was diluted with HEPA and charcoal filtered air and dilution ratios were isothermally controlled at ranging from 10 to 10000 times. Temperature in diluted exhaust was kept at 25°C for any dilution ratio and online measurements and sampling were conducted.

Aerosols were measured by SP-AMS, DustTrak, Aethalometer, and SMPS. SVOC, IVOC, and VOC were measured by PTR-TOFMS. Also, aerosol was collected with Teflon filters and quartz fiber filters, and SVOC, IVOC, and VOC were sampled with adsorbents and canister. These monitoring and sampling were conducted under isothermal dilutions at various dilution ratios. Offline analysis for OC, EC, ions, metals, and up to 300 organic species were conducted. From these data, we obtained volatility distributions by two sophisticated methods and one simplified method.

One of the sophisticated methods was using data measured by SP-AMS and PTR-TOFMS and the other was using measured concentrations of each organic species and their saturation concentration. Simplified method is using OC data in particle and gas phases. The volatility distribution obtained each method was compared and similar distributions were obtained in spite of various uncertainly in each method.

To elucidate Japanese PM_{2.5} inventory including condensable organic compounds in detail, we recommend to apply sophisticated methods at least to combustion sources of each fuel type (there is about 30 type of fuels used in Japan) and apply simplified method to

combustion sources as much as possible to obtain representativeness and variety in the combustion sources within the same fuel type.