Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

5-1801 「革新的モデルと観測・室内実験による有機エアロゾルの生成機構 と起源の解明」 (JPMEERF20185001) _{平成30年度~令和2年度}

Model, Field, and Laboratory Studies on Source Apportionment of Anthropogenic and Biogenic Organic Aerosol

<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> 群馬県衛生環境研究所 高崎経済大学

<研究協力機関> 名古屋市環境科学調査センター 東京都環境科学研究所

○図表番号の付番方法について
 「I.成果の概要」の図表番号は「0.通し番号」としております。なお、「Ⅱ.成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。
 「Ⅱ.成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号.通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和3年5月

••••• 1

T.	成果の概要
T •	

- 1. はじめに (研究背景等)
- 2. 研究開発目的
- 3. 研究目標
- 4. 研究開発内容
- 5. 研究成果
 - 5-1. 成果の概要
 - 5-2.環境政策等への貢献
 - 5-3.研究目標の達成状況
- 6. 研究成果の発表状況
 - 6-1. 査読付き論文
 - 6-2. 知的財産権
 - 6-3. その他発表件数
- 7. 国際共同研究等の状況
- 8. 研究者略歴
- Ⅱ.成果の詳細
 - Ⅱ-1 室内実験に基づく有機エアロゾルの速度論モデル開発と起源推計・・・・・・・ 17(国立研究開発法人 国立環境研究所)

要旨

- 1. 研究開発目的
- 2. 研究目標
- 3. 研究開発内容
- 4. 結果及び考察
- 5. 研究目標の達成状況
- 6. 引用文献
- Ⅱ-2 有機マーカー大気観測に基づく有機エアロゾルの起源別時空間分布の解明 ・・・・・ 35 (群馬県衛生環境研究所)
- 要旨
- 1. 研究開発目的
- 2. 研究目標
- 3. 研究開発内容
- 4. 結果及び考察
- 5. 研究目標の達成状況
- 6. 引用文献
- Ⅱ-3 レセプターモデルによる有機エアロゾルの起源推計と手法間相互比較に基づく信頼性評価・・ 48
 (高崎経済大学)

要旨

- 7. 研究開発目的
- 8. 研究目標
- 9. 研究開発内容
- 10. 結果及び考察
- 11. 研究目標の達成状況
- 12. 引用文献

Ⅲ.	研究成果の発表状況の詳細	•			•	•	•	•	•	•	, ,	,	61
IV.	英文Abstract	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	66

I. 成果の概要

課題名 5-1801 革新的モデルと観測・室内実験による有機エアロゾルの生成機構と起源の解明 課題代表者名 森野 悠 (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 主任研究員)

重点課題 主:【重点課題⑮】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び 評価・解明に関する研究

副:【重点課題⑭】化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究

行政要請研究テーマ(行政ニーズ) (5-6) 有機エアロゾルの起源解明に基づくPM_{2.5}シミュレー ションの精度向上に関する研究

(5-7)凝縮性ダストを含む燃焼排気由来の二次粒子生成能の評価手法に関する研究

研究実施期間 平成30年度~令和2年度

研究経費

(千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	35, 457	33, 650
令和1年度	39, 042	40, 855
令和2年度	37, 437	37, 470
合計額	111, 936	111, 975

本研究のキーワード 有機エアロゾル、起源推計、指標成分、PM2.5、凝縮性粒子、揮発性有機化合物

研究体制

(サブテーマ1)室内実験に基づく有機エアロゾルの速度論モデル開発と起源推計(国立研究開発 法人 国立環境研究所)

森野悠、茶谷聡、菅田誠治、佐藤圭、伏見暁洋、藤谷雄二、近藤美則

(サブテーマ2) 有機マーカー大気観測に基づく有機エアロゾルの起源別時空間分布の解明(群馬 県衛生環境研究所)

熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫

(サブテーマ3)レセプターモデルによる有機エアロゾルの起源推計と手法間相互比較に基づく信 頼性評価(高崎経済大学)

飯島明宏

研究協力機関

国立研究開発法人 国立環境研究所 Sathiyamurthi Ramasamy、木村知里、田邊潔、高見昭憲、大 原利眞

名古屋市環境科学調査センター 池盛文数

東京都環境科学研究所 星純也、齊藤伸治

群馬県衛生環境研究所 梅田真希(2018年度)、木村真也(2019~2020年度)

高崎経済大学 渡邊雅子

1. はじめに(研究背景等)

わが国では依然としてPM2.5環境基準の未達成の地域が残されており、その健康影響が懸念されることから、有効な対策が必要とされている。PM2.5の対策立案にはその排出・生成過程の正確な理解に基づく数値モデルによる発生源寄与推計が不可欠であるが、順解析モデル(フォワードモデル)・逆解析モデル(レセプターモデル)とも、特に有機エアロゾル(0A)の計算に大きな課題を抱えている。発生源から直接排出される一次有機エアロゾル(POA)と大気中の化学反応で生成される二次有機エアロゾル(SOA)からなる0Aは、PM2.5質量濃度の20~50%を占める主要成分であるが、数万以上の化学種からなり、その発生源や

生成過程は非常に複雑である。フォ ワードモデルでは、半揮発性有機化 合物 (SVOC) の一次排出やエージング 反応による蒸気圧低下を考慮するこ とで、OAの計算精度が改善されてき たものの、依然としてPM_{2.5}成分の中 で再現性が最も低い。その主たる原 因は、①SOAの蒸発時のガス粒子分配 を再現できていないことと、②凝縮 性粒子(CPM)の排出・変質過程をモデ ルに導入できていないことであると 考えられる(図1)。一方、レセプター モデルでは有機マーカーの分析技術 の発展によってOAの発生源解析が可 能となりつつあるが、依然として人 為起源SOAの寄与の定量的な推計に は至っていない。その最大の原因は、 ③人為起源SOAの指標となる有機マ ーカーの選定およびそのフィールド 観測を基にしたレセプター解析手法 の確立が立ち遅れているためである



図1 本研究課題の問題意識となっている有機エアロゾルモ デルの問題点(上)と本研究課題の構成(下)

と申請者らは認識している。このように信頼性の高いPM2.5の起源推計が困難なことはPM2.5対策における 大きな障壁である。上記3つの課題をブレイクスルーした『革新的な有機エアロゾルモデル』を開発で きれば、2005年以降に実施されてきた揮発性有機化合物(VOC)排出規制がPM2.5に与える影響や、現在は未 規制のCPMがPM2.5に与える影響などについて定量的に推計することで、これまで導入してきた政策効果の 評価や新たな対策立案の必要性についての検討が可能となる。

2. 研究開発目的

本研究では、PM2.5の中でも特に動態・発生源が未解明でモデル予測の困難なOAに着目し、室内実験・ フィールド観測に基づいて、OAの生成機構と起源解明を可能とする有機エアロゾルモデルを開発する。 第一に、SOAの生成時と蒸発時とでガス粒子分配が異なる履歴効果を再現するために、オリゴマー生成等 を考慮した速度論モデルを開発する(サブテーマ1)。現在のガス粒子平衡モデルではSOAの蒸発速度を 大きく過大評価しているが、新たに速度論モデルを開発・導入することで、SOA寿命の再現性を向上させ る。第二に、現在のモデルで考慮されていないCPM(煙道ではガス態で排出直後に粒子化する成分)の排出 量データとその変質過程をモデルに導入する(サブテーマ1)。燃焼発生源での排出調査の測定条件を 精査して、蒸気圧ごとのCPMの排出量データを推計するとともに、フロー反応装置でのCPM酸化実験を基 にその変質過程をモデル化・検証する。第三に、人為起源SOAの有機マーカーを含む大気観測を行い、そ のデータを基にレセプターモデルによってOAの起源を推計して、フォワードモデルにおけるOA計算モジ ュールの検証・高度化につなげる(サブテーマ1、2および3)。人為起源SOAの有機マーカーは、これ までほとんどレセプターモデルで利用されていないが、ここ数年で有機酸やアルコールなどいくつかの 指標成分が提案されている。これらの分析・観測手法を確立するとともに、チャンバーを用いたSOA生成 実験で指標性を評価して、起源推計に利用する成分を絞り込む。さらに、POAとSOAの有機マーカーを実 大気で観測し、レセプターモデルを用いてOAの起源推計を実施して、POA・SOA別にフォワードモデルを 検証・改良する。

3. 研究目標

全体目標	固定蒸発発生源からの人為起源二次有機エアロゾル(SOA)、及び固定燃焼発生源
	からの凝縮性粒子の寄与評価を可能とする大気モデルシステムを構築する。合
	わせて、人為起源SOAの有機マーカーの分析・観測手法を確立し、室内実験・大
	気観測・レセプターモデルによりその発生源寄与を定量化することで、PM2.5の
	中でも特にモデル予測の困難な有機エアロゾルに対する全主要発生源からの起
	源推計を可能とする。

サブテーマ1	室内実験に基づく有機エアロゾルの速度論モデル開発と起源推計
サブテーマリーダー /所属機関	森野悠 / 国立研究開発法人国立環境研究所
目標	スモッグチャンバーを用いた人為起源・生物起源VOCの酸化実験を様々な反応条件において実施して、SOAマーカーとして分析すべき有機成分を提言するとともに、レセプターモデルでの不確実性評価のための基礎データを提供する。また、新たにSOAの速度論モデルと凝縮性粒子の排出・変質過程を計算可能な大気モデルシステムを構築するとともにサブテーマ3のレセプターモデル計算結果と比較・検証することで、有機エアロゾルの起源を明らかとする。

サブテーマ2	有機マーカー大気観測に基づく有機エアロゾルの起源別時空間分布の解明
サブテーマリーダー /所属機関	熊谷貴美代 / 群馬県衛生環境研究所
目標	人為起源二次生成有機マーカーを含む各種起源の有機マーカー分析法を確立す る。関東地域内の都市、郊外、森林地点における各季節・昼夜別の大気観測お よび化学分析を実施し、サブテーマ3のレセプターモデル解析に必要なPM2.5成分 データセットを取得する。さらに観測結果から有機エアロゾルの地域特性およ び時空間分布を明らかにする。

サブテーマ3	レセプターモデルによる有機エアロゾルの起源推計と手法間相互比較に基づく
	信頼性評価
サブテーマリーダー /所属機関	飯島明宏 / 高崎経済大学
目標	異なる3地点において観測されたPM2.5成分分析データ(サブテーマ2から提供)
	を活用し、レセプターモデルによって発生源の寄与推計を行う。化学質量収支
	モデル(CMB)に入力する発生源プロファイルの再構築、SOAトレーサー法に用い
	る有機マーカー係数の再評価、正値行列因子分解モデル(PMF)に入力する有機マ

ーカー成分の選別を実施し、レセプターモデルによる推定の信頼性を向上させ
る。サブテーマ1の大気モデルシステムによる計算結果と比較・検証すること
で、有機エアロゾルの起源を明らかにする。

4. 研究開発内容

(1) 室内実験に基づく有機エアロゾルの速度論モデル開発と起源推計

(1) - 1 室内実験について

1) チャンバー実験によるトレーサー/SOA重量比の決定

新たな人為起源SOA (ASOA) トレーサーを有機エアロゾル(OA)の発生源解析に利用する目的で、国立環境研究所の6 m³チャンバーを用いてトレーサー/SOA重量比 (*f*soa) を実験的に決定した。トレーサー法においては、観測された大気中のトレーサー濃度にチャンバー実験により求められた*f*soaを乗じて、対象とするVOCから発生したSOA濃度を決定する。

国立環境研究所にある6m³スモッグチャンバーを利用してトルエン、ナフタレン、α-ピネン、イソプ レンの酸化実験によって0Aを生成させ、各VOCからの0Aに固有のトレーサーについてf_{soa}の値を測定した。 トレーサーの候補として分析されたのは、以下の28種である。ASOAトレーサーとして21種すなわち、2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸(DHOPA)、フタル酸(PhA)、4-ニトロカテコール(4NC)、3-メチ ル-4-ニトロカテコール (3M4NC)、3-メチル-5-ニトロカテコール (3M5NC)、4-メチル-5-ニトロカテコ $-\nu$ (4M5NC)、4-ニトロフェノール(4NP)、2-メチル-4-ニトロフェノール(2M4NP)、3-メチル-4-ニ トロフェノール (3M4NP) 、3-ニトロサリチル酸 (3NSA) 、4-ニトロサリチル酸 (4NSA) 、5-ニトロサリ チル酸(5NSA)、3,5-ジニトロサリチル酸(35DNSA)、2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコール (2H5NBA1c)、4-ニトロ-1-ナフトール(4N1NPT)、2,4-ジニトロ-1-ナフトール(24DN1NPT)、5-ヒド ロキシ-2-ニトロベンジルアルコール (5H2NBA1c)、2-メチル-4-ニトロレゾルシノール (2M4NR)、4-ニ トログアイアコール (4NG)、5-ニトログアイアコール (5NG) および4-ニトロフタル酸 (4NPhA) を分析 した。また、生物起源SOA(BSOA)として7種すなわち、ピノン酸(PNA)、ピン酸(PA)、3-ヒドロキシグ ルタル酸(3HGA)、3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸(MBTCA)、2-メチルグリセリン酸(2MG)、 2-メチルトレイトール(2MT)および2-メチルエリトリトール(2ME)を分析した。トレーサーの質量濃 度は、チャンバー内で生成したSOAをフィルタ上に捕集し、捕集されたエアロゾル試料中に含まれるトレ ーサーを液体クロマトグラフタンデム質量分析法または誘導体化ガスクロマトグラフ質量分析法で分析 することによって決定された。定量には内部標準法を用いた。0A質量濃度は、走査型モビリティ粒子計 測器によって決定されたエアロゾル体積濃度とエアロゾル密度の文献値によって決定された。トレーサ ーの飽和濃度は構造活性相関に基づくSPARCオンライン計算機を用いて計算された。凝縮相として液体 を仮定して飽和濃度の計算を行った。

分析した28のトレーサーのうち、4NSA、5H2NBA1c、2M4NR、4NG、5NGの5種のトレーサーは検出下限と 同程度かそれ以下の信号しか検出されなかった。したがって、残りの23種のトレーサー(人為起源16種、 生物起源7種)に関してf_{50A}の値を測定した。16種のASOAトレーサーのf_{50A}の値のうち、DHOPAおよびPhAの 値に関しては、VOC/NOx比に対する有意な依存性は見られなかった。それに対し、その他のASOAトレーサ ーのf_{50A}の値は、1/(VOC/NOx)が増加するほど増える傾向が見られた。f_{50A}の値がVOC/NOx比の関数になる としても、VOC/NOx値が季節や観測サイトごとに固有な値と仮定できる場合には、ニトロ芳香族化合物を 発生源解析のトレーサーとして利用可能である。分析した16種のASOAトレーサーのうち、NP、2M4NP、 3M4NPは飽和濃度が30µg/m³以上であり、これらのトレーサーでは、大気中のOA濃度が15µg/m³の場合に トレーサーの67%以上がガス相に分配される。したがってこれら3種のトレーサーは候補から外し、ASOA トレーサーを13種に絞り込んだ。さらに、既往研究におけるASOAトレーサーに関する最近の名古屋での 大気観測での結果を利用して、ASOAトレーサーであるDHOPAとの相関が良いトレーサーに絞り込むこと によって、推奨するASOAトレーサーを決定した(表(1)-2)。バイオマス燃焼の影響が強いとされるニト ロカテコール類は推奨から排除した。 ASOAトレーサーとしてDHOPA、PhA、5NSA、35DNSA、4NPhAを推奨し、ASOAトレーサーに適す可能性があ るものとして3NSA、4N1NPT、24DN1NPTも参考値としての観測を推奨することとした。また、本研究で行 われた実験のうち各VOCの日中における典型的な酸化条件において測定されたトルエン、ナフタレン、α -ピネン、イソプレン由来のトレーサーのf_{SOA}値を発生源解析のための推奨値として、サブテーマ3に提 供した。

2) 有機エアロゾル中の高分子量有機化合物の測定

既往研究において粒子内拡散および二量体化を組み込むことにより開発されたSOA生成モデルを検証 する目的で、二量体化によって生成する高分子量有機化合物が、様々なVOCを前駆体とするSOAや、野外 のPM_{2.5}中に検出されるかを調べた(本報告書では分子量が200以上1000以下程度の分子を高分子量有機化 合物と呼ぶ)。分析試料として、チャンバー実験のSOA試料およびサブテーマ2で行われた関東における 冬季と夏季の野外観測で採取された微粒子試料を用いた。試料中の高分子量有機化合物は、超音波法に よって溶媒抽出された。抽出物を分析溶媒に転溶して分析試料とした。チャンバー実験および野外観測 の分析試料は、それぞれ電子スプレイイオン化飛行時間型質量分析計および電子スプレイイオン化質量 分析計によって分析された。

トルエン、ナフタレン、α-ピネン、イソプレンのチャンバー実験で採取されたSOAに関して分析を行った。いずれの前駆物質からのSOAに関しても、SOA内に一量体と二量体が普遍的に存在することが示された。既往研究においては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NOx光酸化に関する飽和濃度分布を調べたのみであった。本研究によって、酸化条件や前駆物質を変えて実験した場合についても、二量体の生成が確認された。

本課題の冬季および夏季観測期間中に東京、前橋、赤城で採取されたPM2.5中に検出された高分子量有 機化合物の時系列変化を決定した。m/z 201-600およびm/z 601-1000の質量数範囲に検出された高分子 量有機化合物の信号の合計値の時系列変化を決定した。また、イソプレンおよびモノテルペン由来有機 硫酸にそれぞれ対応しているm/z 215およびm/z 249の信号の時系列変化も決定した。高分子量有機化合 物の中には、SOA生成モデルで想定した有機物のみからなる二量体のみならず、硫酸と有機物のエステル 化反応によって粒子中で生成した有機硫酸が生成していると考えられる。いずれの高分子量有機化合物 および有機硫酸の結果でも夏季に生成が顕著であった。また、8月の観測期間中は昼間の濃度が夜間の 濃度に対して卓越する傾向が見られた。以上の結果から高分子量有機化合物および有機硫酸は二次生成 していることが示唆される。高分子量有機化合物および有機硫酸は、都市部、郊外、山間部の区別なく 検出されることが示された。

3) 野焼き由来有機エアロゾルの排出係数に対するエージングの効果

野焼きガスの0Hラジカルが関与する酸化実験を行い、SOA生成能の評価とエージングに対する野焼き 由来有機エアロゾル(BBOA)の組成の変質の評価を行った。乾燥および湿潤稲わら(水分量それぞれ12%、 27%)、乾燥もみがら(水分量10%)を各3-7gmin⁻¹で燃焼させ、排気の一部をエジェクタ等で吸引およ び清浄空気で希釈(150-1200倍)した上で、流通式反応器(PAM, Aerodyne)に導入し、様々な条件で反 応させた。十分な希釈かつ相対湿度50%程度を保つよう加湿することは対流圏での反応を模擬するため の必須条件であることからその点に留意して反応させた。本稿では排気とともに03 10-20 ppmを導入し 254 nmの紫外線による反応系(0_3 + h ν (254 nm) --> 0_2 + $0(^{1}D)$; $0(^{1}D)$ + H_2O + h ν (254nm) --> 20H)の結果を報告する。反応器の水銀ランプに印加する電圧等を変化させ、エージング時間を調整した。 高NO条件(RO_2 +NO/ RO_2 +H O_2 >1)時はNOソースとしてN₂Oを5-10%添加した。未反応および反応後の排気 はエアロゾル質量分析計(AMS, Aerodyne)等により測定した。

測定から、OH曝露量(反応時間)変化に伴うSOA生成量(=バイオマス燃焼量あたりの排出係数(EF) で表現する)を決定した。なおPOAのEF(POA_EF)はそれぞれ約6(乾燥稲わら)、約8(湿潤稲わら)、 約9(乾燥もみがら)mg/kg-dry weightであった。OH曝露量やエージング時間によりSOA生成量が変化 し、POA_EF以上の値となる場合もみられた。NO添加による影響はOAに関しては顕著ではなかった。一方、 有機組成はエージングの程度によりBBOAの指標物質であるレボグルコサンのフラグメントイオン(f60) が減少し、含酸素有機物の割合(f44)が増大することが確認された。本課題の酸化実験結果を野焼きが盛 んに行われていた2015年10月つくばにおける既往研究での大気観測結果と比較すると、大気観測で得ら れたエージングBBOAのPMF因子は、4-5日程度のエージングを受けた因子であったことが明らかになった。 また、その程度のエージングの場合、本酸化実験で得られたSOA_EFはPOA_EFの1.2倍ほどとなり、既往研 究の大気観測によって得られたエージングBBOAと排出直後のBBOAの濃度比の期間平均値(1.16)と整合 した。本酸化実験によって、BBOAのSOA生成量や変質等の環境中の挙動が再現された。

表(1)-2 分析した28種のトレーサーならびにその略号、分析法等

SOA トレーサー	略号	分析法	飽和濃度	検出の	野外での	SOA トレ
			$(\mu g/m^3)$	有無	DHOPA と	ーサーと
					の相関	して推奨
2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸	DHOPA	GC-MS	3.3	有	-	有
フタル酸	PhA	GC-MS	8.3	有	-	有
4-ニトロカテコール	4NC	LC-MS/MS	0.83	有	中	無
3-メチル-4-ニトロカテコール	3M4NC	LC-MS/MS	0.28	有	未検討	無
3-メチル-5-ニトロカテコール	3M5NC	LC-MS/MS	0.66	有	未検討	無
4-メチル-5-ニトロカテコール	4M5NC	LC-MS/MS	0.36	有	弱	無
4-ニトロフェノール	NP	LC-MS/MS	3.0×10 ³	有	無	無
2-メチル-4-ニトロフェノール	2M4NP	LC-MS/MS	2.0×10 ³	有	弱	無
3-メチル-4-ニトロフェノール	3M4NP	LC-MS/MS	1.3×10 ³	有	弱	無
3-ニトロサリチル酸	3NSA	LC-MS/MS	16	有	中	参考值
4-ニトロサリチル酸	4NSA	LC-MS/MS	8.3	無	未検討	無
5-ニトロサリチル酸	5NSA	LC-MS/MS	7.6	有	中	有
3,5-ジニトロサリチル酸	35DNSA	LC-MS/MS	0.51	有	強	有
2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコール	2H5NBAlc	LC-MS/MS	20	有	無	無
4-ニトロ-1-ナフトール	4N1NPT	LC-MS/MS	9.0	有	弱	参考值
2,4-ジニトロ-1-ナフトール	24DN1NPT	LC-MS/MS	2.9	有	弱	参考值
5-ヒドロキシ-2-ニトロベンジルアルコール	5H2NBAlc	LC-MS/MS	7.8×10 ⁻²	微弱	未検討	無
2-メチル-4-ニトロレゾルシノール	2M4NR	LC-MS/MS	8.5	微弱	未検討	無
4-ニトログアイアコール	4NG	LC-MS/MS	4.8×10^{2}	微弱	無	無
5-ニトログアイアコール	5NG	LC-MS/MS	1.0×10^{2}	微弱	未検討	無
4-ニトロフタル酸	4NPhA	LC-MS/MS	未計算	有	中	有
ピノン酸	PNA	GC-MS	1.8×10^{2}	有	未検討	無
ピン酸	PA	GC-MS	0.18	有	未検討	有
3-ヒドロキシグルタル酸	3HGA	GC-MS	0.33	有	未検討	有
3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸	MBTCA	GC-MS	0.37	有	未検討	有
2-メチルグリセリン酸	2MG	GC-MS	1.2×10 ³	有	未検討	無
2-メチルトレイトール	2MT	GC-MS	26	有	未検討	有
2-メチルエリトリトール	2ME	GC-MS	26	有	未検討	有

(1) - 2 大気モデルについて

大気モデルによる0Aの取り扱いを抜本的に改善するにあたり、本研究課題では1) S0A蒸発過程の速度 論モデリング、2) 凝縮性粒子(CPM)の排出量推計、および3) 実大気中における有機エアロゾルの起源 推計を実施した。

1) SOA蒸発過程の速度論モデリング

大気モデルによりSOAの大気濃度を正確に再現するためには、その生成・消失過程を共に正確にモデル 化する必要がある。ただ、現在広く使われているガス粒子平衡を仮定したOAモデルでは、チャンバー実 験などで実測された蒸発速度を適切に再現できないことが報告されつつある。本研究では、SVOCとモノ マー及びダイマーの粒子を飽和蒸気圧ごとにグルーピングした揮発性基底関数法(VBS)のフレームワー クの下でOAモデルを構築し、粒子の凝縮成長・蒸発過程の動力学計算、ダイマーの生成・消失過程、粒 子内拡散、及びサイズ分布を新たに計算可能とした。比較対象の実験データには、α-ピネンのオゾン酸 化、及び1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB)の光化学酸化により生成されたSOAの生成・希釈実験の結果を 利用した。このOAモデルを用いたシミュレーションによって、BSOA・芳香族VOC起源のASOAともに、乾燥 条件では粒子内拡散とダイマー生成が蒸発の律速要因となっていることが示された(粒子内拡散係数 (*D*,)=10^{-15.0}~10^{-17.8} [m² s⁻¹])。一方で、湿潤条件(RH=40%)の場合には、粒子内拡散係数が高く((*D*,)= 10^{-15.3}~10^{-13.3} [m² s⁻¹])、拡散律速にないことが示唆された。この結果は、実大気でも大気境界層内な どの湿潤条件では粒子内拡散の寄与は小さいが、上部対流圏を含む乾燥条件の実大気では粒子内拡散の 影響も考慮する必要があることを意味している。また、希釈に伴うOA濃度減少に対して、乾燥条件では モノマーの蒸発速度が律速となるのに対して、湿潤条件ではダイマーの分解とその後のモノマーの短時 間での揮発がOA濃度の減少速度を支配していることが明らかとなった。

2) 凝縮性粒子の排出量推計

従来の発生源調査では、工場や発電所など固定燃焼発生源から排出される半揮発性成分(CPM)を測定 できておらず、排出規制・発生源データベース・大気PM2.5に対する寄与評価などにおいてもCPMが抜け落 ちていた。筆者らは先行研究において、東京都などが先駆的に実施した発生源調査のデータを利用して CPM排出量の初期推計を実施し、OA排出に対するOAの重要性を示した。ただ、この初期推計では、 Filterable PM(従来調査で測定されているフィルタ捕集可能な粒子,FPM)の濃度が高いほどCPMの寄与 が小さいという関係性を考慮しておらず、特に大規模発生源での推計に問題があった。そこで、本研究 ではCPMの排出特性を考慮したCPM排出量推計を実施した。ここでは、①初期推計と同様、発生源種ごと にFPM/TPM(=FPM+CPM)比をそのまま利用する手法1、および②FPM/TPM比とFPM濃度の関係式を利用した 手法2に基づいてOAのTPM排出量を推計した。その結果、OA(FPM)の年間排出量が18 Tgであるのに対し て、手法1ではTPM/FPM比が3.2、手法2ではTPM/FPM比が1.18と推計された。CPM排出量比のFPM濃度に対 する依存性を考慮することでCPM排出量の推計値が大きく減少することが分かる。また、FPMや発生源規 模を考慮した手法2では固定燃料と液体燃料が主要な発生源で気体燃料の寄与は20%以下であるのに対 して、CPMの排出特性を考慮していない手法1では気体燃料の寄与が60%以上で支配的と推計された。こ の結果は、手法1ではPM排出量の低い発生源でCPMの割合を過大に評価していることを示唆している。

3) 実大気中における有機エアロゾルの起源推計

これまでわが国では、有機マーカーを活用したOAの網羅的な発生源解析結果を基にフォワードモデル を検証した研究例が非常に限られている。そこで本研究では、有機マーカーを活用したレセプターモデ ルの計算結果(サブテーマ3)を基に、フォワードモデルによるOAの発生源解析結果を検証した。本研 究の特徴は、ニトロ芳香族化合物を含めたASOAの有機マーカーを測定して、その寄与を精緻に評価した こと、現代炭素割合(pMC)の実測データを用いて炭素起源別の寄与を検証したこと、BSOA(特に液相反応 起源)や中間揮発性有機化合物(IVOC)・半揮発性有機化合物(SVOC)起源SOAやCPMなど不確実性の大きな 計算モジュールに対する感度実験を行ったこと、が挙げられる。

生物起源VOC排出量は、米国で開発された推計モデル(MEGAN)を基に、排出係数を日本の樹種の測定値 に変更した結果、実測された生物起源VOC濃度をより適切に再現していた。BSOAの生成モジュールは、イ ソプレンの酸化生成物であるエポキシジオール(IEPOX)のヘンリー定数、およびIEPOXの酸化生成物 (IETET)の揮発性を変更することで、レセプターモデルの推計値をより適切に再現した。IVOC起源SOAに 関して、CMAQの標準設定ではその蒸気圧とIVOC/POAの排出比に関する設定根拠が曖昧である。そこで本 研究では、IVOC/非メタン炭化水素比の排出プロファイルを新たに収集してIVOC排出量を推計するとと もに、ナフタレンをIVOCの代理指標物質としてSOA生成を計算した。CPMの寄与に関して、従来の過大推 計ではCPMを考慮することで東京におけるOC濃度が冬季・夏季にそれぞれ170%・79%増大したのに対して、 今回の新規推計ではそれぞれ8%・4%の増大に留まり、pMCも実測値とより整合していた。

上記のモデル評価を基に決定したCMAQの標準事例(FM1, FM2)におけるOCの発生源寄与推計結果を図(1)-17に示す(実測値との比較のためOAではなく有機炭素(OC)を解析対象とした)。冬季において、東京では国内の自動車・固定燃焼・バイオマス燃焼(調理・喫煙含む)が55%~68%と主要な寄与を持ち、国外の燃焼発生源が26%~33%の寄与を持っていた。それに対して、前橋・赤城では国外の燃焼発生源が56%~84%の寄与を持ち、特に家庭部門が主要な発生源であった。夏季には、BSOAが30%~54%と主要な寄与を持ち、国内の燃焼発生源も18%~34%ほどの寄与があった。一方で、人為蒸発発生源起源のASOAの寄与は限定的であり、夏季に7%~17%程であった。



図(1)-17. CMAQで計算された有機炭素エアロゾル(0C)濃度の発生源寄与解析結果。



図(1)-18. CMAQの2事例(FM1, FM2)、およびレセプターモデル(CMB, PMF, SOAトレーサー法)で 計算されたOC濃度の発生源寄与解析結果。

CMAQで計算された主要な発生源の寄与率をレセプターモデル(サブテーマ3)と比較した結果を図 (1)-18に示す。個別に見ると不一致を示す地点・項目もあるが、自動車の寄与は東京・前橋で夏・冬と もに10%~20%であること、バイオマス燃焼+調理の寄与は冬に顕著で、東京・前橋では20%~60%ほどと なること、BSOAの寄与が夏季に30%~60%ほどの寄与になること、ASOAは夏季に5%~20%ほどの寄与である ことなど、多くの点で整合する結果が得られた。このことから、CMAQは有機マーカーの実測によって精 緻に推計された0Cの主要発生源の寄与を適切に計算でき、人為燃焼発生源、バイオマス燃焼(調理含む)、 生物起源VOC、人為蒸発発生源がいずれも0Cの重要な発生源であることが示された。

(2) 有機マーカー大気観測に基づく有機エアロゾルの起源別時空間分布の解明

PM_{2.5}の主要成分の一つでありながら発生源寄与や生成過程の解明が十分ではないOAについて、人為 および植物起源の揮発性有機化合物(VOC)から二次生成する二次有機エアロゾル(それぞれASOA、 BSOA)を主な研究対象として新たな知見の取得と寄与評価を目的に、発生源の指標となる有機マーカ 一の多成分測定手法を確立した。この手法を用いて、都市・郊外・森林地点において昼夜別大気観測を 行い、サブテーマ3のレセプターモデル解析に資するPM_{2.5}成分データセットを取得した。

(2) -1 分析法検討および大気観測概要

対象としたASOAマーカーは、トルエン由来の2.3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸(DHOPA)およ びナフタレン由来のフタル酸 (PhA)、BSOAマーカーは、 α -ピネン由来のピノン酸 (PNA)、ピン酸 (PA)、 3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸(MBTCA)、3-ヒドロキシグルタル酸(3HGA)、イソプレン由来 の2-メチルトレイトール (2MT) および2-メチルエリトリロール (2ME) とした。このほかにバイオマ ス燃焼マーカーのレボグルコサン(Lv)などの一次有機エアロゾル(POA)のマーカーも対象にした。 これらの分析は、誘導体化GC/MS法による多成分同時分析を検討した。観測地点は、関東地域の前橋(郊 外)および赤城(森林)と東京(都市)とし、プレ観測を2018年夏および秋に、本観測を2018年冬、2019 年夏に実施した。前橋は、関東平野の最深部に位置し、市街地郊外で周辺は住宅や農地である。赤城は、 前橋北にそびえる赤城山の山頂付近で、周辺は森林である。東京は、東京湾岸地域で工業地域と人工密 集地域の境界に位置する。本研究ではPM2.5の試料採取量を確保するためにハイボリュームタイプのサン プラーを用いた。使用した機種は、PM2.5インパクター (Tokyo Dylec Corp. HVI-2.5WELL)を装着したHigh volume air sampler (Sibata HV1000F)、またはHigh volume aerosol sampler (DIGITEL DHA-80) である。 採取フィルタには350℃で1時間加熱処理をした石英フィルタを用いた。またサブテーマ3において発生 源寄与解析を実施するため、PM2.5質量濃度と無機元素成分の測定用にローボリュームサンプラーを用い てPTFEフィルタ(サポートリング付き)でも同時サンプリングを行った。PM2.5の成分分析は、有機マー カーの多成分分析のほかに、イオン成分、炭素成分(有機炭素OC、元素状炭素EC)、水溶性有機炭素成 分(WSOC)、無機元素成分、多環芳香族炭化水素、現代炭素割合(pMC)なども測定した。

(2) - 2 プレ観測(2018年夏季)の結果

前橋で実施した2018年夏のプレ観測では、 PM_{2.5}中の有機炭素(OC)は日中>夜間となる 変動を示した。これと同期して、ASOAマーカ ーのDHOPAおよびPhA、α-ピネンBSOAマーカ ーのうちMBTCA、3HGA、PAは日中>夜間と なる傾向が見られた。PNAは昼夜変動に関し て一定の傾向は見られなかった。イソプレン 由来BSOAマーカーの2MTや2MEの濃度が上 昇するタイミングはPhAやMBTCAなどと一 致していたものの、昼夜の差は明確でなかっ た。光化学反応で生成するジカルボン酸は、 リンゴ酸、マロン酸、コハク酸など低級成分



図(2)-4(抜粋) Ox平均濃度とPhA (ASOAマーカー) およびMBTCA (α-ピネンBSOAマーカー)
 の関係 D:日中、N:夜間

の濃度が高く、PhAなどと同様に日中>夜間となる周期的な変動を示した。図(2)-4にASOAおよびBSOA マーカーと光化学オキシダント(Ox)平均濃度との関係を示す。DHOPA、PhA、MBTCAとOxには正の 相関が見られ、特に日中において強い相関関係であった。しかし、α-ピネンBSOAマーカーのうち、PNA は相関関係が見られなかった。この要因の一つとして、サブテーマ1の検討結果(表(1)-2)からガス粒 子分配の影響などが可能性として考えられた。PNAをマーカーとして扱うには注意を要するが、その ほかのSOAマーカーの挙動から、日中の光化学酸化によりASOA成分、BSOA成分が増加する様子を捉 えることができた。

(2) - 3 本観測(2018年冬季、2019年夏季)の結果

本観測は東京、前橋、赤城で2018年冬季と2019年夏季に実施した。冬季のPM_{2.5}濃度は東京(平均 11.3 µg/m³)、前橋(7.0 µg/m³)の順に高く、赤城(2.7 µg/m³)では極低濃度であった。冬季は北風が 主風向になるため、風上側の赤城は平野部の大気汚染の影響を受けにくい。PM_{2.5}中のOC濃度は、東 京、前橋の順に高く、昼夜別平均値では前橋で昼夜の差があったが、東京も含め変動パターンに昼夜 の特徴は見られなかった。夏季は、前橋(平均14.1 µg/m³)でPM_{2.5}濃度が最も高く、次いで東京

(12.4 µg/m³)、赤城(10.8 µg/m³)であった。OC濃度も同様に前橋が最も高く、赤城でも東京に近い 濃度レベルとなっていた。冬季とは違い、南風が卓越する夏季は、単純にその地点の周辺発生源の多 寡だけで粒子濃度が決まるものではないことが分かる。夏季のOC、WSOCは、日中>夜間となる明確 な変動パターンを示し(図(2)-7)、その傾向は赤城も東京も同じであった。

有機マーカーの測定結果の一部を図(2)-13に示す。POAマーカーのうち、バイオマス燃焼マーカーのLvは、冬季に前橋と東京で高濃度が検出された。前橋では周辺に農地が広がっているためLv濃度は

高いと予想されたが、東京でも前橋と同レベルの 値であった。人口密集地域の東京では野焼きの発 生源は考えにくく、Lvが高いときの主風向は北風 であったことから、野焼き発生源の存在が考えら れる関東内陸地域からの流入影響を受けている可 能性がある。また、自動車マーカーのホパンは、 Lvと同様に冬季の方が濃度は高かったが、両季節 とも東京>前橋>赤城と地点差がみられ、また日 中>夜間となる傾向が見られた。

SOAマーカーに関しては、人為起源、植物起源 にかかわらず夏季の方が冬季よりも高く、また一 部例外はあるが日中>夜間となる規則的な変動傾 向が見られた。地点間で比較すると、夏季はASOA 成分(DHOPA、PhA) · BSOA成分(2MTs = 2MT +2ME、PNA、MBTCA) 共に、東京よりも前橋や 赤城の方が高い濃度となっていた。この観測期間 中のOx濃度は、東京よりも前橋や赤城の方が高濃 度となっており、内陸の2地点の方が光化学反応は 盛んで二次生成しやすい環境下であったと考えら れた。東京では夏季のDHOPA濃度が3地点で最も 低かったが、前駆物質のトルエン濃度は東京と前 橋でほぼ同じであった。この要因として、光化学 活性の程度の違いもあるが、サブテーマ1のチャ ンバー実験で高NOx条件下ではDHOPA生成量が少 なくなる結果が得られており、NOx濃度レベルが DHOPA生成量に関係している可能性がある。赤城 では、2MTsの増加が顕著でイソプレン放出量が多



図(2)-7(抜粋) 2019年夏季における前橋の OC、WSOC濃度の変動



図(2)-13(抜粋) 有機マーカーの昼夜別平均 濃度(バーは標準偏差を示す)

い森林地点の特徴が見られた。本研究ではVOC測定も行っており、赤城でイソプレン濃度が高いこと を確認している。その一方で、赤城で同時にDHOPAやPhAも検出されたのは、平野部からの汚染物質 の移流が考えられ、ASOAの影響は広範囲に及ぶことが示唆された。これらのマーカーの観測結果か ら、前橋や赤城のOC、WSOC濃度が東京よりも高い原因はSOA生成の影響である可能性が示された。 関東地域においては人間活動が盛んな沿岸部より内陸部の方が二次生成の影響を強く受けることが明 らかとなった。

(3) レセプターモデルによる有機アロゾルの起源推計

フィールド観測データを起点とした逆推計(レセプターモデル)により、有機アロゾルの起源推計を 行った。レセプターモデルとは、ある地点で測定された成分濃度を基に、その濃度に影響を及ぼしたで あろう各種発生源の寄与濃度を統計的に推定する手法である。本研究では、①実測値の再現性が良く、 発生源プロファイルを必要としないPMF(正値行列因子分解)法、②二次有機エアロゾルの寄与推計に 特化したSOAトレーサー法、③一次発生源の寄与推計に特化したCMB(化学質量収支)法の3つのレセプ ターモデルを併用し、手法間比較による信頼性評価を経て寄与率の推計を行うこととした。

(3) -1 PMF法による寄与推計

PMFモデルとして、EPA-PMF5.0を用いた。PMFモデル解析に投入した観測データセットは、サブテーマ2から提供されたデータのうち71成分である。

計算の結果、14因子(因子1:バイオプライマリ(BPOA)、因子2:土壌、因子3:船舶・重油燃焼・ 海塩、因子4:鉄鋼・道路粉塵、因子5:自動車排ガス、因子6:調理、因子7:バイオマス燃焼、因子8: 燃焼(A)、因子9:燃焼(B)、因子10:半揮発性無機エアロゾル、因子11:硫酸塩(石炭燃焼)、因子 12:ナフタレン由来ASOA、因子13:α-ピネン由来BSOA(トルエン由来ASOA含む)、因子14:イソプ レン由来BSOA(トルエン由来ASOA含む))を分解することができた。冬季のOCは、大部分が人為起源 の一次粒子の寄与によるものであった。特に、広域汚染の寄与を示唆する燃焼Bの寄与はいずれの地点 でも高かった(東京:18%、前橋:35%、赤城32%)。東京では、自動車(21%)と調理(24%)の寄与 率も高かった。SOAの寄与率は総じて小さく、ナフタレン由来ASOA、α-ピネン由来BSOA*、イソプレン 由来BSOA*(*トルエン由来ASOAを含む)を合計しても、東京で3%、前橋で5%、赤城で20%であった。 夏季の寄与率には大きな地点差がみられた。東京では人為起源POAの寄与が多く、特に船舶・重油燃焼・ 海塩(36%)および自動車(14%)の寄与率が高かった。一方、前橋および赤城では生物起源SOAの寄与 が多く、前橋ではα-ピネン由来BSOA*(35%)、赤城ではイソプレン由来BSOA*(*トルエン由来ASOA を含む)(53%)の寄与率が高かった。SOAの寄与率は冬季よりも顕著に高く、ナフタレン由来ASOA、 α-ピネン由来BSOA*、イソプレン由来BSOA*(*トルエン由来ASOAを含む)を合計すると、東京で14%、 前橋で57%、赤城で75%を占めた。

(3) -2 SOAトレーサー法による寄与推計

SOAトレーサー法は、前駆体炭化水素から生成するSOAの質量濃度に対する各トレーサー成分の割合 を予め求めておき、これをファクターとしてフィールド観測で得られたトレーサー成分濃度からSOA寄 与濃度を推定する手法である。本研究では、サブテーマ1のチャンバー実験から提供されたデータを用い て、トルエン由来ASOA、ナフタレン由来ASOA、α-ピネン由来BSOA、イソプレン由来BSOAの寄与を推 計した。

冬季はOAに占めるSOAの寄与率は小さく、トルエン、ナフタレン、α-ピネン、イソプレンのそれぞれ に対応するSOAを合計しても、東京で5%、前橋で4%、赤城で11%であった。BSOAの寄与は極めて小さ く、ASOAのほうが優勢であった。以上の結果はPMF法による推計と整合的であった。夏季はSOAの寄与 が増大し、特に前橋と赤城ではBSOAが主要な寄与体であった。森林地帯に位置する赤城では、イソプレ ン由来BSOAの寄与だけでOAの37%を占めた。4種の前駆体VOCに対応するSOAを合計すると、東京で 14%、前橋で31%、赤城で66%を占めた。PMF法による結果よりもやや過小推計となったが、傾向はよく 一致した。 (3) - 3 CMB法による寄与推計

CMB法は、1組のデータセットと想定される発生源の排出成分組成(発生源プロファイル)をモデル に投入し、両者の質量収支から発生源寄与を推定する手法である。信頼性のある発生源プロファイルを 構築するために、本研究では米国環境保護庁(USEPA)が公開するAir Emission Modelingに付随する発生 源データベース(SPECIATE Version 4.5)を活用し、発生源プロファイルを再構築した。

冬季はOCに占める一次発生源の寄与率が大きく、ディーゼル排気、調理、バイオマス燃焼、廃棄物焼 却の寄与が目立った。割り当てられた一次発生源の寄与率の合計は、東京で67%、前橋で53%、赤城で 45%であった。CMB法の特性上、予め想定していない発生源の寄与は推計できないため、一般にPMF法 による一次発生源の寄与の合計より過小推計となることが多い。夏季は冬季よりも一次発生源の寄与率 が小さく、東京で32%、前橋で20%、赤城で8%であった。PMF法による一次発生源の寄与の合計より過 小推計となる傾向は冬季と変わらないが、季節差および地点差の変化の傾向はPMF法と整合的であった。 (3) - 4 SOAの寄与推計結果のモデル間比較

PMF法では3つのSOA関連因子(因子12:ナフタレン由来ASOA、因子13:α-ピネン由来BSOA(トルエン由来ASOAを含む)、因子14:イソプレン由来BSOA(トルエン由来ASOAを含む))が分解されたが、 トルエン由来ASOAの寄与については因子13および14に混在する結果となった。そこで、因子13および 14に割り当てられたDHOPA(トルエン由来ASOAのトレーサー成分)濃度から、各因子に混在するトル エン由来ASOAの寄与濃度をSOAトレーサー法の考え方に基づいて分離することを試みた。この補正を 踏まえて、PMF法とSOAトレーサー法によって推計された各SOA寄与濃度を比較したところ、いずれも 有意(p<0.01)な正の相関関係が見られたことから、互いに比較可能な精度で寄与を推計できたと総括 できた(図2)。

(3) - 5 POAの寄与推計結果のモデル間比較

PMF法とCMB法に共通する発生源(自動車排気、調理、バイオマス燃焼)の寄与濃度の推計値は、フ アクター2(1/2倍から2倍)の範囲でおおむね整合的であった。一方、両モデルで比較可能な発生源のう ち、重油燃焼関連発生源(PMF法では因子3(船舶・重油燃焼・海塩)、CMB法では重油燃焼)の推計値 は両モデルで大きく異なった(図2)。両者のプロファイルを比較すると、両者のプロファイルを比較し た結果、PMF法による推計には海洋エアロゾル由来のOCが含まれることが示唆された。手法間比較によ る信頼性評価に基づき、今までよりも精緻な有機エアロゾルの起源推計が可能となった。



図2 異なるレセプターモデルを用いた手法間相互比較に基づく有機エアロゾル起源推計

- 5. 研究成果
 - 5-1. 成果の概要

・チャンバー実験:人為起源・生物起源SOAマーカーの生成収率係数を決定するとともに、反応条件 ごとの収率係数の安定性、飽和蒸気圧、大気濃度などを基に、発生源解析に利用するトレーサーを決 定した。日中における典型的な酸化条件において測定されたトルエン、ナフタレン、α-ピネン、イソ プレン由来のトレーサーの生成収率係数を発生源解析のための推奨値として、サブテーマ3に提供し た。また、チャンバー試料・大気試料中の高分子量有機化合物を分析し、フォワードモデルの検証・ 改良に活用された。

・大気モデル:ボックスモデル上でSOA速度論モデルを構築してSOA蒸発過程の支配要因を解析した。 また、煙道条件依存性を考慮して固定燃焼発生源からのCPM排出量を推計することで、条件依存性を考 慮していない従来推計手法ではCPM排出量を顕著に過大評価することを明らかとした。これらのモデ ル解析・推計データを反映し、生物起源SOAやIVOCの計算モジュールを改良したうえで大気モデル計算 を実施した。その結果、主要発生源のOA濃度への寄与割合がレセプターモデル推計結果と整合するこ とを示した。

・大気観測:誘導体化GC/MS法を用いた、人為起源SOAを含む有機マーカーの分析手法を確立した。 関東地域内の都市、郊外、森林地点において、夏季と冬季に昼夜別のPM2.5観測を実施し、有機マーカ ー、主要成分、無機元素成分、pMCなど9手法の化学分析により、サブテーマ3のレセプターモデル解析 に必要なPM2.5成分の観測データセットを取得した。また、POAマーカー濃度は夏季よりも冬季、赤城よ りも東京や前橋で高いこと、SOAマーカー濃度は夏季に増加し、東京よりも前橋や赤城の方が高いこ と、人為起源SOAの影響が広範囲に及ぶことなど、POAマーカーとSOAマーカーの季節・地点別の特徴を 明らかとした。

・レセプターモデル:第一に、CMBモデルに入力する発生源プロファイルを再構築した。大気観測デ ータとチャンバー実験で得られたSOAマーカーの生成収率係数を用いるとともに、3つの異なるレセ プターモデル(PMF法、SOAトレーサー法、CMB法)を適用して、有機エアロゾルの起源推計を行った。 冬季には自動車・調理・バイオマス燃焼、夏季には生物起源SOAが主要な寄与を持つことを明らかとす るとともに3つのレセプターモデルを相互検証することで、推計結果の信頼性を示した。

5-2.環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

- ・環境省のPM2.5対策に係るばい煙排出抑制対策等検討会において、本研究で実施した凝縮性粒子の排 出量推計結果が先行研究例として用いられており、凝縮性粒子に関するデータ解析や政策検討に役 立てられた。
- ・環境省と国立環境研究所による大気汚染予測シミュレーションモデルにおける高度化業務において、 本研究成果である有機エアロゾルモデルについての技術的知見を提供し、大気汚染予測システム (VENUS)の改良に貢献した。
- ・環境省「令和3年度道路沿道における非排気粒子の調査委託業務」に対し、本研究で構築した有機
 マーカーの測定手法に関する情報やCMBモデル用の発生源プロファイルを提供した。沿道環境における大気エアロゾル発生源寄与の推計に貢献した。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

・行政による常時監視業務の一環として、PM2.5成分分析調査が実施されており、PM2.5による汚染実態の把握と対策のための発生源解析が実施されている。ただ、この行政調査項目にSOAトレーサーとして唯一参考記載されているピノン酸は、本研究によって不適切なトレーサーであることが示された一方で、本研究でトレーサーとして適切であると評価されたSOAトレーサーはいずれも調査項目に含まれていない。今後、本研究で得られたPOA・SOAトレーサーの指標性評価などの成果を行政調査

に活用することで、正確なPM2.5発生源解析の実現に貢献することが見込まれる。

・本研究で実施したSOA蒸発速度の正確なモデル化、凝縮性粒子の排出インベントリ構築、人為起源 SOAマーカーの提案と実態調査、CMB用発生源プロファイルの新規構築などの成果は「微小粒子状物 質の国内における排出抑制策の在り方について 中間とりまとめ(中央環境審議会 微小粒子状物質 等専門委員会、2015)」で明示されている中長期的課題(SOA 生成能に関する科学的知見の充実や SVOC 排出実態の解明に基づくPM2.5抑制対策の検討、レセプターモデルやシミュレーションモデル による起源推計に基づく効果的なPM2.5対策の検討)の解決に直接貢献するものである。

5-3.研究目標の達成状況

・サブテーマ1:チャンバー実験では、人為起源・生物起源SOAマーカーとして測定すべき成分(推 奨10成分、参照3成分)をサブテーマ2に提言するとともに、不確実性を考慮した生成収率係数をサブ テーマ3に提供した。また、SOA速度論モデルでSOA蒸発速度の相対湿度依存性や人為起源・生物起源 SOAの特徴を明らかとするとともに、煙道条件依存性を考慮したCPM排出量を推計した。合わせて、サ ブテーマ3で得られたレセプターモデル計算結果を基に大気モデルを改良するとともに、OAの主要発 生源の寄与推計結果がフォワードモデルとレセプターモデルとで整合することを示した。これにより、 本研究における研究目標をすべて達成した。また、チャンバー試料・大気試料の高分子量有機化合物 を分析するとともに、これらのデータなどを活用して、BSOAの液相反応やIVOC起源SOAの計算モジュー ルを改良した点においては目標を上回る成果を上げた。

・サブテーマ2:人為起源SOAマーカーを含む各種起源の有機マーカーの分析法を確立するととも に、関東地域内の都市、郊外、森林地点において、サブテーマ3のレセプターモデル解析に必要なPM_{2.5} 成分の観測データセットを取得した。観測結果からPOAマーカーとSOAマーカーの季節・地点別の特徴 などを明らかにすることができ、当該サブテーマの研究目標はすべて達成した。また、pMC、PAH、VOC など観測項目の拡充により、フォワードモデル・レセプターモデルの検証・改良に貢献した点におい ては目標を上回る成果を上げた。

・サブテーマ3:これまでの研究では推計することができなかった人為起源SOA(トルエン由来ASOA、 ナフタレン由来ASOA)の寄与も含めて、有機エアロゾルの起源を定量的に評価することができた。独 自の研究として、SPECIATEデータベース解析によりCMBモデルに入力する発生源プロファイルを再構 築した。サブテーマ1と連携してSOAトレーサー法に用いる有機マーカーの生成収率係数を独自に導出 したことで、PMF法による結果と比較可能な精度の高い寄与推計ができた。異なる3つのレセプターモ デルによる解析結果を比較することによって、モデルの特性に起因する不確実性を考察することがで き、推定結果の信頼性を相互に検証することができた。個々の推計結果をフォワードモデルにフィー ドバックすることで、有機エアロゾルの起源推計の精緻化に貢献できた。これにより、当該サブテー マの研究目標はすべて達成した。この中で、SPECIATEデータベースを用いて再構築した発生源プロフ ァイルは、国が検討会を設置して進めているPM2.5発生源情報の整備に直接貢献する成果物であり、既 に「令和3年度道路沿道における非排気粒子の調査委託業務」でも活用された。この点においては目標 を上回る成果を上げた。

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

7 件

<主な査読付き論文>

- Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Takahashi K., Sato K., Sugata S.: Environmental Science & Technology, 52 (15), 8456-8466 (2018) (IF=7.864), Contributions of Condensable Particulate Matter to Atmospheric Organic Aerosol over Japan.
- 2) 茶谷聡, Penwadee Cheewaphongphan, 小林伸治, 田邊潔, 山地一代, 高見昭憲: 大気環境学会 誌, 54 (2), 62-74 (2019), 日本国内大規模固定発生源の業種別・施設種別・燃料種別大気汚 染物質排出インベントリの構築
- 3) Morino Y., Sato K., Jathar, S.H., Tanabe K., Inomata S., Fujitani Y., Ramasamy S., Cappa, C.D.: ACS Earth and Space Chemistry, 4 (11), 1931-1946 (2020) (IF=3.418), Modeling the Effects of Dimerization and Bulk Diffusion on the Evaporative Behavior of Secondary Organic Aerosol Formed from α-Pinene and 1,3,5-Trimethylbenzene.
- Fujitani Y., Sato K., Tanabe K., Takahashi K., Hoshi J., Wang X., Chow J.C., Watson J.G.: Environmental Science and Technology, 14235-14245 (2020) (IF=7.864), Volatility Distribution of Organic Compounds in Sewage Incineration Emissions.
- 5) Fujitani Y., Fushimi A., Saitoh K., Sato K., Takami A., Kondo Y., Tanabe K., Kobayashi S.: Atmospheric Environment, 238, 117729 (2020) (IF=4.039), Mid carbon(C6+-C29+)in refractory black carbon aerosols is a potential tracer of open burning of rice straw:Insights from atmospheric observation and emission source studies.
- 6) Ramasamy S., Nakayama T., Nakayama T., Morino Y., Imamura T., Kajii Y., Kajii Y., Enami S., Sato K.: Atmospheric Environment: X, 9, 1-10 (2021) (IF=4.039), Nitrate radical, ozone and hydroxyl radical initiated aging of limonene secondary organic aerosol.
- 7) Ikemori, F., Nishimura, R., Saito, S., Akiyama, M., Yamamoto, S., Iijima, A., Sugata, S.: Atmosphere, 12, 579 (2021) (IF=2.397), Organic Molecular Tracers in PM_{2.5} at Urban Sites during Spring and Summer in Japan: Impact of Secondary Organic Aerosols on Water-Soluble Organic Carbon.

6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表(査読なし)	7件
口頭発表(学会等)	29件
「国民との科学・技術対話」の実施	18件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	0件

6-3. その他発表件数

7. 国際共同研究等の状況

国立環境研究所では、米国ウィスコンシン大学マディソン校のJames J. Schauer教授およびBrandon R. Shelton氏と共同研究を行っている。共同研究の一環として、本研究におけるチャンバーサンプル のGC/MS分析に必要な標準試料の提供を受けた。また、コロラド州立大学のShantanu Jathar助教授や カリフォルニア大学デイヴィス校のChristpher Cappa教授と共同研究を実施して、SOAモデルの構築 やパラメータ推計において技術支援を受けるとともに、計算結果についての議論を進めた。US EPAの CMAQ開発に従事するBenjamin Murphy博士やHavala Pye博士とCMAQ計算結果について議論するととも に、CMAQのプログラム修正について助言を受けた。

8. 研究者略歴

研究代表者

森野 悠

東京大学大学院理学系研究科修了、博士(理学)、現在、国立研究開発法人 国立環境研究所 主任研究員

研究分担者

1) 佐藤 圭

東京工業大学理学部卒業、博士(理学)、現在、国立研究開発法人 国立環境研究所 室長

- 2) 熊谷 貴美代 埼玉大学大学院理工学研究科修了、博士(工学)、現在、群馬県衛生環境研究所 大気環境 係長
- 3)飯島 明宏 中央大学理工学部卒業、博士(工学)、現在、高崎経済大学 教授

Ⅱ. 成果の詳細

Ⅱ-1 室内実験に基づく有機エアロゾルの速度論モデル開発と起源推計

国立研究開発法人 国立環境研究所

森野悠、茶谷聡、菅田誠治、佐藤圭、伏見暁洋、藤谷雄二、近藤美則 その他の研究協力機関等

国立環境研究所 Sathiyamurthi Ramasamy、木村知里、田邊潔、高見昭憲、大原利眞 名古屋市環境科学調査センター 池盛文数

[要旨]

PM2.5の対策立案にはその排出・生成過程の正確な理解に基づく数値モデルによる発生源寄与推計が不 可欠であるが、数値モデルは特に有機エアロゾル(0A)のモデル計算に大きな課題を抱えている。そこで 本研究では0Aのモデリング精度向上を目的として、チャンバー実験とフォワードモデル計算を実施した。 チャンバー実験では、国立環境研究所の6 m³のスモッグチャンバーを用いて人為起源・生物起源の揮発 性有機化合物(VOC)の酸化実験をVOC/NOx比などの反応条件を変更しながら計34回実施した。各酸化実験 では28種の有機トレーサー濃度を測定して生成収率係数を決定するとともに、反応条件ごとの収率係数 の安定性や飽和蒸気圧、大気濃度などを基に、発生源解析に利用する有機トレーサーとして人為起源二 次有機エアロゾル(SOA)の5成分と生物起源SOAの5成分を選定した。本研究で行われた実験のうち日中に おける典型的な酸化条件において測定されたトルエン、ナフタレン、α-ピネン、イソプレン由来のトレ ーサーの生成収率係数を発生源解析のための推奨値として、サブテーマ3に提供した。また、チャンバ ー試料・大気試料中に存在する高分子量有機化合物の定性分析および野焼き由来有機エアロゾルの酸化 に伴う組成変化の測定を行い、フォワードモデルの検証・改良に役立てられた。

大気モデルでは、SOAの速度論モデルを構築してSOAの蒸発速度制御要因を解析するとともに、凝縮性 粒子(CPM)排出割合の条件依存性を考慮して、CPMの排出量データを作成した。従来推計ではCPMを考慮す ることでOA排出量が3.2倍となったのに対して、条件依存性を考慮した新規推計では同OA排出量は18%増 となった。これらのモデル解析・推計データを反映した大気モデル計算を実施するとともに、サブテー マ3のレセプターモデル計算結果と比較・検証することで、生物起源SOAや中間揮発性有機化合物(IVOC) の計算モジュールを改良した。大気モデルで計算されたOA濃度に対する発生源寄与は、自動車、バイオ マス燃焼、生物起源SOA、人為起源SOAなどの主要発生源においてレセプターモデルと整合しており、人 為燃焼発生源、バイオマス燃焼(調理含む)、生物起源VOC、人為蒸発発生源がいずれもOAの重要な発生 源であることが示された。

1. 研究開発目的

PM_{2.5}の対策立案にはその排出・生成過程の正確な理解に基づく数値モデルによる発生源寄与推計が不可欠であるが、順解析モデル(フォワードモデル)・逆解析モデル(レセプターモデル)とも、特に有機エアロゾル(0A)の計算に大きな課題を抱えている。フォワードモデルでは、半揮発性有機化合物(SVOC)の一次排出やエージング反応による蒸気圧低下を考慮することで、0Aの計算精度が改善されてきたものの、依然としてPM_{2.5}成分の中で再現性が最も低い。その原因として、二次有機エアロゾル(SOA)の蒸発時のガス粒子分配を再現できていないことと、凝縮性粒子(CPM)の排出・変質過程をモデルに導入できていないことが考えられる。一方、レセプターモデルでは有機マーカーの分析技術の発展によって0Aの発生源解析が可能となりつつあるが、依然として人為起源SOA(ASOA)の寄与の定量的な推計には至っていない。その原因として、特にASOAの指標となる有機マーカーの選定およびその生成収率に関する理解が立ち遅れていることが挙げられる。

以上の背景を踏まえて、本サブテーマでは、まず室内実験によってASOAと生物起源SOA(BSOA)の生成収 率を明らかとする。また、室内実験データを基にSOAの生成・蒸発に関する新たな速度論モデルを開発す るとともに、フォワードモデルにCPMの排出・変質過程を導入する。これらの要素モデルを改良したフォ ワードモデルを用いてOAの起源推計を実施するとともに、有機マーカーデータに基づくレセプターモデ ルと相互検証を実施することで信頼性の高いOAの起源推計を実施することを本研究の目的とする。

2. 研究目標

スモッグチャンバーを用いた人為起源・生物起源VOCの酸化実験を様々な反応条件において実施して、 SOAマーカーとして分析すべき有機成分を提言するとともに、レセプターモデルでの不確実性評価のた めの基礎データを提供する。また、新たにSOAの速度論モデルとCPMの排出・変質過程を計算可能な大気 モデルシステムを構築するとともにサブテーマ3のレセプターモデル計算結果と比較・検証することで、 OAの起源を明らかとする。

3. 研究開発内容

(1) 室内実験について

1) チャンバー実験によるトレーサー/SOA重量比の決定

新たなASOAトレーサーをOAの発生源解析に利用する目的で、国立環境研究所の6 m³チャンバーを用いてトレーサー/SOA重量比(f_{SOA})を実験的に決定した。トレーサー法においては、観測された大気中のトレーサー濃度にチャンバー実験により求められた f_{SOA} を乗じて、対象とするVOCから発生したSOA濃度を決定する。実施した実験の条件を表(1)-1に示す。人為起源VOC(AVOC)としてトルエンおよびナフタレンを、生物起源VOC(BVOC)として α -ピネンおよびイソプレンを用いた。特にAVOCに関しては、VOC/NO_x濃度比の関数として f_{SOA} を決定した。ほかに、BVOCに関しては、夜間に起こるO₃およびNO₃酸化の f_{SOA} も決定した。

チャンバーは内表面をテフロンで被覆したステンレス製で、25±1℃に制御された。希釈ガスには、空 気精製器(HORIBA-STEC製)によって精製された乾燥空気(RH < 1%)を用いた。チャンバー内のVOC、NO_x、 SO₂、O₃等ガス状の物質は長光路FT-IRによって測定された。また、チャンバー内の微粒子の体積濃度およ びSOA/全微粒子質量比は、それぞれ走査型モビリティ粒子計測器(SMPS)およびエアロゾル質量分析計

(AMS)の測定結果から決定された。SMPSの測定結果により決定された体積濃度を、密度の文献値(1.2-1.4g/cm³)^{1),2)}を用いて質量濃度に変換し、さらにAMSの測定結果から決定したSOA/全微粒子質量比を用いてSOA濃度を決定した。決定したSOA濃度は、 f_{SOA} の計算に用いられた。トレーサー分析のため、生成したSOAをローボリウムエアサンプラ(SIBATA, 16.7 L/min)を用いてテフロンフィルタ上に採取した。

フィルタに採取されたトレーサーの定量を内部標準法による化学分析によって実施した。定量された 28種のトレーサーを表(1)-2に示す。トレーサーのうちニトロ芳香族化合物は、超音波法によって溶媒抽 出された。抽出物を分析溶媒へ転溶して得られた分析試料を、高速液体クロマトグラフ電子スプレイイ オン化タンデム質量分析計(LC-MS/MS)で分析した。また、その他のトレーサーは超音波法による溶媒 抽出後にシリル化処理され、トレーサーのシリル化誘導体がガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)で 分析された。トレーサーの定量には、抽出前にフィルタに添加された内部標準の分析結果およびあらか じめ測定した内部標準の校正曲線を用いた。定量されたトレーサーの質量濃度をSOA濃度で割ることに よってfsoaが計算された。トレーサーの飽和濃度は構造活性相関に基づくSPARCオンライン計算機³¹を用 いて計算された。凝縮相として液体を仮定して飽和濃度の計算を行った。 2) 有機エアロゾル中の高分子量有機化合物の測定

既往研究において粒子内拡散および二量体化を組み込むことにより開発されたSOA生成モデルを検証 する目的で、二量体化によって生成する高分子量有機化合物が、様々なVOCを前駆体とするSOAや、野外 の微粒子中に検出されるかを調べた。分析試料として、チャンバー実験のSOA試料およびサブテーマ2で 行われた関東における冬季と夏季の野外観測で採取されたPM2.5試料を用いた。試料中の高分子量有機化 合物は、超音波法によって溶媒抽出された。抽出物を分析溶媒に転溶して分析試料とした。チャンバー 実験および野外観測の分析試料は、それぞれ電子スプレイイオン化飛行時間型質量分析計および電子ス

表(1)-1	チャンパ	バー実験の初期条件、	SOAへのOH暴露量及び生成したSOAの濃度(C	\mathcal{I}_{SOA})
--------	------	------------	--------------------------	-----------------------

	前駆体	VOC	O ₃	СО	N ₂ O ₅	H_2O_2	NO	CH ₃ ONO	SO_2	光照	VOC/NO _x	OH 暴露	SOA 濃度
run	VOC	ppm	ppm	mmHg	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	射	ppbC/ppb	10 ¹⁰ molec cm ⁻³ s	$\mu g/m^3$
1	トルエン	0.97	-	-	-	20	-	-	-	有	>6790	5.83	29
2	トルエン	3.76	-	-	-	20	-	-	-	有	>26320	3.48	80
3	トルエン	0.94	-	-	-	-	0.20	0.01	-	有	33	7.16	35
4	トルエン	1.85	-	-	-	-	0.19	0.01	-	有	68	5.24	54
5	トルエン	3.76	-	-	-	-	0.19	0.01	-	有	139	3.47	77
6	トルエン	0.95	-	-	-	-	0.10	0.01	-	有	67	5.71	20
7	トルエン	0.95	-	-	-	-	0.46	0.01	-	有	14	13.7	25
8	トルエン	0.96	-	-	-	-	0.46	0.5	-	有	15	16.0	106
9	トルエン	0.96	-	-	-	-	0.47	1	-	有	14	14.6	233
10	トルエン	0.96	-	-	-	-	0.47	1	-	有	14	18.4	123
11	トルエン	0.93	-	-	-	-	0.19	0.01	0.10	有	34	6.35	129
12	トルエン	0.96	-	-	-	-	0.18	0.01	0.22	有	37	5.70	200
13	ナフタレン	0.49	-	-	-	20	-	-	-	有	>4900	2.17	142
14	ナフタレン	0.21	-	-	-	20	-	-	-	有	>2100	2.90	46
15	ナフタレン	0.52	-	-	-	-	0.09	0.01	-	有	58	3.58	19
16	ナフタレン	0.98	-	-	-	-	0.09	0.01	-	有	109	2.74	44
17	ナフタレン	1.80	-	-	-	-	0.10	0.01	-	有	180	1.55	48
18	ナフタレン	0.99	-	-	-	-	0.05	0.01	-	有	198	1.86	55
19	ナフタレン	1.00	-	-	-	-	0.19	0.01	-	有	53	3.66	51
20	ナフタレン	0.51	-	-	-	-	0.10	0.5	-	有	51	6.51	735
21	ナフタレン	0.50	-	-	-	-	0.10	1	-	有	50	10.9	935
22	ナフタレン	0.47	-	-	-	-	0.10	0.01	0.10	有	47	3.02	58
23	ナフタレン	0.49	-	-	-	-	0.10	0.01	0.20	有	49	4.41	123
24	α-ピネン	0.10	0.5	0.14	-	-	-	-	-	無	>1000	-	96
25	α-ピネン	0.19	0.5	0.27	-	-	-	-	-	無	>1900	-	306
26	α-ピネン	0.09	-	-	0.5	-	-	-	-	無	>900	-	12
27	α-ピネン	0.09	-	-	-	20	-	-	-	有	>900	-	29
28	α-ピネン	0.20	-	-	-	-	0.10	0.01	-	有	20	-	62
29	α-ピネン	0.19	-	-	-	-	0.10	0.01	0.11	有	19	-	264
30	イソプレン	1.99	3	13	-	-	-	-	-	無	>9950	-	22
31	イソプレン	1.91	3	-	-	-	-	-	-	無	>9550	-	104
32	イソプレン	1.95	-	-	1.5	-	-	-	-	無	>9750	-	158
33	イソプレン	1.85	-	-	-	-	0.46	0.01	-	有	20	-	29
34	イソプレン	1.85	-	-	-	-	0.46	0.01	0.10	有	20	-	396

プレイイオン化質量分析計によって分析された。

チャンバーのSOA試料に関して測定された質量スペクトルは、SOA生成モデルの参考になるように飽和 濃度分布に変換された。計算はSato et al.の方法に従った⁴⁾。飛行時間型質量分析計のイオン透過率の m/z依存性(透過率 $\propto \sqrt{m/z}$)を考慮して信号強度を補正した。また、SOAのMolecular corridor (log *C** vs. m/zをプロットしたグラフ)^{4),5)}の関係を利用して各信号のm/zの値を飽和濃度に変換した。

野外試料に関しては、m/z 201-600およびm/z 601-1000の高分子量有機化合物、m/z 215のイソプレン 由来有機硫酸、およびm/z 249のモノテルペン由来有機硫酸の濃度の時系列変化を決定した。外部標準法 によって、m/z 201-600およびm/z 601-1000の全信号強度をアジピン酸当量濃度に変換した。また、m/z 215の信号強度をエチル硫酸ナトリウム当量濃度に変換し、m/z 249の信号強度を依頼合成して入手した

表(1)-2 分析した28種のトレーサーならびにその略号、分析法等

SOA トレーサー	略号	分析法	飽和濃度	検出の	野外での	SOAトレ	
			$(\mu g/m^3)$	有無	DHOPA と	ーサーとし	
					の相関の	て推奨	
2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸	DHOPA	GC-MS	3.3	有	-	有	
フタル酸	PhA	GC-MS	8.3	有	-	有	
4-ニトロカテコール	4NC	LC-MS/MS	0.83	有	中	無	
3-メチル-4-ニトロカテコール	3M4NC	LC-MS/MS	0.28	有	未検討	無	
3-メチル-5-ニトロカテコール	3M5NC	LC-MS/MS	0.66	有	未検討	無	
4-メチル-5-ニトロカテコール	4M5NC	LC-MS/MS	0.36	有	弱	無	
4-ニトロフェノール	NP	LC-MS/MS	3.0×10 ³	有	無	無	
2-メチル-4-ニトロフェノール	2M4NP	LC-MS/MS	2.0×10 ³	有	弱	無	
3-メチル-4-ニトロフェノール	3M4NP	LC-MS/MS	1.3×10 ³	有	弱	無	
3-ニトロサリチル酸	3NSA	LC-MS/MS	16	有	中	参考值	
4-ニトロサリチル酸	4NSA	LC-MS/MS	8.3	無	未検討	無	
5-ニトロサリチル酸	5NSA	LC-MS/MS	7.6	有	中	有	
3,5-ジニトロサリチル酸	35DNSA	LC-MS/MS	0.51	有	強	有	
2-ヒドロキシ-5-ニトロベンジルアルコール	2H5NBAlc	LC-MS/MS	20	有	無	無	
4-ニトロ-1-ナフトール	4N1NPT	LC-MS/MS	9.0	有	弱	参考值	
2,4-ジニトロ-1-ナフトール	24DN1NPT	LC-MS/MS	2.9	有	弱	参考值	
5-ヒドロキシ-2-ニトロベンジルアルコール	5H2NBAlc	LC-MS/MS	7.8×10 ⁻²	微弱	未検討	無	
2-メチル-4-ニトロレゾルシノール	2M4NR	LC-MS/MS	8.5	微弱	未検討	無	
4-ニトログアイアコール	4NG	LC-MS/MS	4.8×10^{2}	微弱	無	無	
5-ニトログアイアコール	5NG	LC-MS/MS	1.0×10^{2}	微弱	未検討	無	
4-ニトロフタル酸	4NPhA	LC-MS/MS	未計算	有	中	有	
ピノン酸	PNA	GC-MS	1.8×10^{2}	有	未検討	無	
ピン酸	PA	GC-MS	0.18	有	未検討	有	
3-ヒドロキシグルタル酸	3HGA	GC-MS	0.33	有	未検討	有	
3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸	MBTCA	GC-MS	0.37	有	未検討	有	
2-メチルグリセリン酸	2MG	GC-MS	1.2×10 ³	有	未検討	無	
2-メチルトレイトール	2MT	GC-MS	26	有	未検討	有	
2-メチルエリトリトール	2ME	GC-MS	26	有	未検討	有	

α-ビネン由来有機硫酸を用いてα-ビネン由来有機硫酸当量濃度に変換した。

3) 野焼き由来有機エアロゾルの排出係数に対するエージングの効果

野焼き由来ガスの0Hラジカルが関与する酸化実験を行い、SOA生成能の評価とエージングに対する野焼き由来有機エアロゾル(BBOA)の組成の変質の評価を行った。乾燥および湿潤稲わら(水分量それぞれ12%、27%)、乾燥もみがら(水分量10%)を各3-7gmin⁻¹で燃焼させ、排気の一部をエジェクタ等で吸引および清浄空気で希釈(150-1200倍)した上で、流通式反応器(PAM, Aerodyne)に導入し、様々な条件で反応させた。十分な希釈かつ相対湿度50%程度を保つよう加湿することは対流圏での反応を模擬するための必須条件であることからその点に留意して反応させた。本稿では排気とともに03 10-20 ppmを導入し254 nmの紫外線による反応系($0_3 + h\nu$ (254 nm) --> $0_2 + 0(^1D)$; $0(^1D) + H_20 + h\nu$ (254nm) --> 20H)の結果を報告する。反応器の水銀ランプに印加する電圧等を変化させ、エージング時間を調整した。高NO条件(RO_2+NO/RO_2+HO_2 >1)時はNOソースとしてN₂0を5-10%添加した。未反応および反応後

の排気はエアロゾル質量分析計(AMS, Aerodyne)等により測定した。測定結果は粒径別の粒子透過率 (粒径10 nm粒子で約60%、100 nm以上で約90%以上)の補正をした上で結果を示す。

(2) 大気モデルについて

1) SOA蒸発過程の速度論モデリング

大気モデルによりSOAの大気濃度を正確に再現するためには、その生成・消失過程を共に正確にモデル 化する必要がある。ここで、SOA消失速度の支配要因である蒸発速度について、現在広く使われているガ ス粒子平衡を仮定したOAモデルでは、チャンバー実験などによる実測値を適切に再現できないことが報 告されつつある。本研究では、SVOCとモノマー及びダイマーの粒子を飽和蒸気圧ごとにグルーピングし た揮発性基底関数法(VBS)のフレームワークの下でOAモデルを構築し、粒子の凝縮成長・蒸発過程の動力 学計算、ダイマーの生成・消失過程、粒子内拡散、及びサイズ分布を新たに計算可能とした(図(1)-1)。 ダイマーの生成・消失過程はTrump and Donahue⁷⁷、粒子内拡散はZaveri et al.⁸⁰の手法に基づいてモ

デル化した。また、ダイマーの生成・ 分解速度とSOA粒子内拡散係数のパ ラメータ推計を実施した。手法に は、非線形計画法ソルバーである Nelder-Meadシンプレックスアルゴ リズムを利用して、実測されたSOA の生成・蒸発速度と揮発性分布を制 約関数、モデルパラメータであるダ イマーの生成・分解速度(それぞれ $k_f \geq k_r$) とSOA粒子内拡散係数(D_b)を 目的関数とした。比較対象の実験デ ータには、 α -ビネンのオゾン酸 化、及び1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB)の光化学酸化により生成され たSOAの生成・希釈実験の結果を利 用した4,9)。



図(1)-1. SOA速度論モデルで考慮しているSOA生成過程のダイア グラム。ここで、 a_i は成分iの生成収率、 C^* は飽和濃度($\mu g m^{-3}$)、 α は適応係数、 D_b は粒子内拡散係数、 $k_f \ge k_r$ はそれぞれダイマー の生成・分解速度を表す。

2) 凝縮性粒子の排出量推計

従来の発生源調査では、工場や発電所など固定燃焼発生源から排出される半揮発性成分(CPM)を測定できておらず、排出規制・発生源データベース・大気PM_{2.5}に対する寄与評価などにおいてもCPMが抜け落ちていた。著者らはこれまでに、東京都などが実施したCPMを含むPM_{2.5}の発生源調査(以下、行政調査)のデータを利用して、CPMを含む全粒子の排出量の初期推計を実施した¹⁰⁾。その結果、大気中のOAに対してCPMが重要な寄与を持つことが示唆された。ただ、この初期推計においてはCPMの排出特性を考慮しておらず、特に大規模発生源での推計に問題があった。そこで、本研究ではCPMの排出特性を考慮したCPM排出量推計を実施した。

煙道の高温条件下でフィルタ捕集可能な粒子をFilterable
 PM (FPM)、FPMとCPMの合計をTotal PM (TPM)と記す。本研究では、①行政調査で得られたFPM/TPM比をそのまま利用する手法1

(初期推計と同様の手法)、および②行政調査で得られた FPM/TPM比とFPM濃度の関係式を利用した手法2により0AのTPM



図(1)-2. 行政調査で得られた、 FPM/TPM濃度比とFPM濃度の関係

排出量を推計した。FPM排出量は2012年大気汚染物質排出量総合調査(通称、マップ調査)で集計された ばいじん排出量、および先行研究¹¹⁾に記されたPM_{2.5}/ばいじん比とPM_{2.5}成分の組成分解を用いて推計した。 ①では行政調査データから燃料種別に一律に集計したFPM/TPM比を基にTPM排出量を推計した。②では行 政調査データに基づくFPM/TPM濃度比とFPM濃度の関係式(図(1)-2)を基にTPM排出量を推計した。

3) 実大気中における有機エアロゾルの起源推計

これまでわが国では有機マーカーを活用したOAの網羅的な発生源解析結果を基にフォワードモデル を検証した研究例が非常に限られている。そこで本研究では、有機マーカーを活用したレセプターモデ ルの計算結果(サブテーマ3)を基に、フォワードモデルによるOAの発生源解析結果を検証した。本研 究の特徴は、ニトロ芳香族化合物を含めたASOAの有機マーカーを測定して、その寄与を精緻に評価した こと、現代炭素割合(pMC)の実測データを用いて炭素起源別の寄与を検証したこと、BSOA(特に液相反応 起源)や中間揮発性有機化合物(IVOC)・半揮発性有機化合物(SVOC)起源SOAやCPMなど不確実性の大きな 計算モジュールに対する感度実験を行ったこと、が挙げられる。

気象モデルにはWRF v4.1.5、化学輸送モデルにはCMAQ v5.3.2を利用して大気シミュレーションを実施した。境界条件は全球化学輸送モデルCHASERの計算結果、気象要素の境界条件・ナッジングにはNCEP-FNL (ds083.3)を用いた。計算期間は2018年冬季(2018年11月2日 ~12月31日)と2019年夏季(2019年7 月2日~8月31日)とした。CMAQの化学反応メカニズムにはSAPRC07、エアロゾルモジュール:AER07iを利 用した。計算領域は、東アジア域を45kmメッシュ、日本域を15kmメッシュとして設定した。利用した排 出量データは表(1)-3にまとめた。

	日本以外	日本国内		
1 24 +1 25	REAS v3.1 (ロシア以外)	環境省 EI (自動車)		
人為起源	HTAP v2.2 (ロシア)	J-STREAM (自動車以外)		
舟台舟白	HTAP v2.2	OPRF		
バイオマス燃焼	GFEDv4.1	J-STREAM		
生物起源 VOC	MECAN v2 10	MEGAN v2.10		
生物起源 VOC	MEGAN V2.10	Chatani et al. ¹²⁾		
火山	AeroCom	気象庁		

表(1)-3. 大気モデル計算に利用した排出量データ

また、CMAQのデフォルト設定での計算に加えて、BSOA、IVOC・SVOC起源SOA、CPMの計算過程を変更し た感度実験を実施した(表(1)-4)。生物起源VOCの排出量データに対して、デフォルト計算(BO)ではMEGAN をそのまま利用し、感度計算(B1)では日本の樹種で測定された排出係数に変更した(Chatani et al.¹²⁾)。 BSOAに対して、イソプレンの酸化生成物であるエポキシジオール(IEPOX)のヘンリー定数、およびIEPOX の酸化生成物(IETET)の揮発性を変更した(B3, B4)。また、CMAQデフォルト(P0)では燃焼起源のSVOCと

LVOC (低揮発性有機化合物) に全てRobinson et al ¹³⁾のプロファイル (R_{LS} (= $\frac{[LVOC]+[SVOC]}{[POA]}$)=1) を利用し

ているのに対して、感度計算(P1, P2)では先行研究¹⁰⁾を参考に*RLS*=3とし、バイオマス燃焼¹⁴⁾と重油燃焼 ¹⁵⁾にそれぞれ個別の揮発性分布を与えた。IVOC起源SOAに対しては、デフォルト(P0)ではIVOCをpotential combustion VOC(pcVOC)、そこから生成されるSOAをpotential combustion SOA(pcSOA)と与え、IVOC/POA 比を仮定するとともに、IVOC起源SOAが不揮発性と仮定している。一方、本研究ではIVOC/非メタン炭化 水素(NMHC)比の排出プロファイルを新たに収集してIVOC排出量を推計した。P2では、移動発生源・バイ オマス燃焼・重油燃焼・固定蒸発発生源のIVOC/NMHC排出量比を収集して与えたのに対して、P1では先行 研究でのSOA生成能の評価が不十分な重油燃焼・固定蒸発発生源のIVOC排出を除いた。IVOC排出係数の妥 当性は、本研究で実施したCPM酸化実験のモデル解析によっても検証されている(紙幅の制約のため非掲載)。

各計算設定にて推計した日本における有機化合物の排出量を図(1)-3にまとめた。人為起源VOCは蒸発 発生源が70%ほどと主要な寄与を持ち、固定燃焼発生源と自動車が次ぐ。生物起源VOCは、夏季には全VOC の主要な発生源であるが、冬季にはその寄与は小さい。BOと比べてB1では関東の都市域でのイソプレン・ モノテルペン排出量が低く、日本全国の総排出量でも夏季にイソプレンが35%、モノテルペンが6%低かっ た。IVOC, SVOC, LVOCの排出量は、合計してもVOCより一桁ほど低い。McDonald et al.¹⁶⁾の係数を用い て固定蒸発発生源のIVOCを計算したP1の事例では、固定蒸発発生源がIVOCの主要な発生源となる。一方 で、CMAQ v5.3.2のデフォルト設定(P0)では、POAの6.6倍としてpcVOC排出量が与えられているため¹⁷⁾、 IVOCは主に燃焼発生源を起源とする。なお、P1, P2では*RLs*=3と設定しているため、CMAQデフォルト設定 の場合(P0)と比べて、SVOC・LVOC排出量が高い。なお、主要な解析対象事例にB4/P1/C1、B4/P2/C1、B4/P1/C2 を選定し、以後それぞれFM1, FM2, FM3と表記する。

発生源寄与計算にはbrute-force法を採用し、各発生源からの全大気汚染物質排出量を20%減じた計算 を実施するとともに、線形性を仮定して発生源寄与を推計した。解析対象の発生源は、国内の移動発生 源、固定燃焼発生源、バイオマス燃焼起源(調理・喫煙含む)、固定蒸発発生源、国外の化石燃料起源 と人為バイオマス燃料起源、バイオマス燃焼起源、全域のBVOCとした。なお、OA濃度ではなく有機炭素 (0C)濃度を実測値との比較対象とし、濃度換算にはCMAQで設定しているOA/OC比を利用した。

設定項目	記号	変更内容									
BSOA	B0	BSOA 生成過程は CMAQ デフォルト、BVOC 排出は MEGAN。									
	B1	BSOA 生成過程は CMAQ デフォルト、BVOC 排出は Chatani et al. (2018)									
	B3	B1 に加えて、IEPOX のヘンリー定数を 3×10 ⁷ (M atm ⁻¹)から 2×10 ⁶ に変更。									
_	B4	B3 に加えて、IETET の蒸気圧を 10 ⁻¹⁰ (μg m ⁻³)から 5 に変更。									
IVOC	P0	CMAQ デフォルト:pcSOA を利用、 $R_{LS}(=\frac{[LVOC]+[SVOC]}{[POA]})=1$									
	P1	燃焼発生源の IVOC を導入。 $R_{LS} = 3$ 。									
	P2	燃焼発生源・蒸発発生源の IVOC を導入。R _{LS} = 3。									
СРМ	C0	CPM オフ									
	C1	CPM 計算手法2 (3. (2) (B) 参照)									
	C2	CPM 計算手法1 (3. (2) (B) 参照)									

表(1)-4. 本研究で実施した大気モデルの感度計算のリスト



図(1)-3. 12月と8月における各計算事例の有機化合物排出量。定義は、VOCが $C^* > 10^6 \mu \text{g m}^{-3}$ 、IVOCが $C^* = 10^4 \sim 10^6 \mu \text{g m}^{-3}$ 、SVOCが $C^* = 1 \sim 10^3 \mu \text{g m}^{-3}$ 、LVOCが $C^* < 1 \mu \text{g m}^{-3}$ 。

4. 結果及び考察

(1) 室内実験について

1) チャンバー実験によるトレーサー/SOA重量比の決定

分析した28のトレーサーのうち、4NSA、5H2NBA1c、2M4NR、4NG、5NGの5種のトレーサーは検出下限と 同程度かそれ以下の信号しか検出されなかった。図(1)-4に、これら5種を除いた23種のトレーサーの f_{SOA} の値が34回の実験でどのように変化したかを示す。DHOPAはトルエンの実験(run 1-12)でのみ検出され た。DHOPAの低NO_x条件(run 1および2)における f_{SOA} の値は、高NO_x条件よりも高い傾向が見られた。同様 に、PhA、4N1NPT、24DN1NPTおよび4NPhAはナフタレンの実験(run 13-23)でのみ、PNA、PA、3HGAおよ びMBTCAは α -ピネンの実験(run 24-29)でのみ、2MG、2MTおよび2MEはイソプレンの実験(run 30-34) でのみ検出された。

ニトロ芳香族化合物のトレーサーについてはトルエンとナフタレンの両方で観測されたが、特に3NSA および5NSAについてはナフタレン由来のfsoa値の方がトルエンよりも高くなった。したがって、3NSAおよ び5NSAの前駆物質はトルエンかナフタレンのいずれかに決定することが困難であり、ASOAトレーサーと の位置づけが適切であると考えられる。

トルエンおよびナフタレン由来のトレーサーのうち飽和濃度が30 μg/m³以下のものについて、

1/(VOC/NO_x)に対する f_{SOA}値の変化をセミロ グプロットしたもの を図(1)-5に示す。セ ミログプロットによ る解析においては、 DHOPA および PhA に 関 して、1/(VOC/NO_x)比に 対する有意な依存性 は見られなかった。他 方、その他のニトロ芳 香族化合物トレーサ ーの*f*_{SOA}値は、 1/(VOC/NO_x)が高くな るほど増加する傾向 が見られた。f_{SOA}値が 1(VOC/NO_x)比の関数に なるとしても、 1/(VOC/NO_x)値が季節 や観測サイトごとに 一定値と仮定できる 場合、ニトロ芳香族化 合物を発生源解析の トレーサーとして利 用可能と考えられる。



図(1)-4 34回のチャンバー実験で得られた*f*_{SOA}の値。横軸の番号は表(1)-1 の番号に対応する。



詳細化学反応モデルの改良に役立てるため、トルエンおよびナフタレンの酸化実験で検出されたトレーサーの生成機構(それぞれ図(1)-6および図(1)-7)を提案する。トルエンのOH酸化は、OHのベンゼン 環への付加またはメチル基からの水素引き抜き反応によって開始される。OHトルエン付加体の後続酸化 から生成する4-オキソ-2-ペンテナールの後続OH酸化によってDHOPAが生成すると考えられる。また、OH トルエン付加体からは*o*-クレゾールが生成する。*o*-クレゾールの後続OH酸化によって3M5NCが生成する。 水素引き抜き反応によってベンズアルデヒドが生成する。ベンズアルデヒドの後続OH酸化によって5NSA が生成し、5NSAの後続OH酸化によって35DNSAが生成すると考えられる。

ナフタレンの酸化はOHナフタレン付加体の形成によって開始される。OHナフタレン付加体とO₂の後続 反応によって1-ナフトールが生成し、1-ナフトールの後続OH酸化によって4N1NPTが生成すると考えられ る。OHナフタレン付加体とO₂の後続反応からはO2架橋型ラジカルを経由して*o*-フタルアルデヒドが生成 する。*o*-フタルアルデヒドの後続OH酸化によって無水フタル酸が生成し、無水フタル酸の粒子相加水分 解によってフタル酸が生成すると考えられる。また、無水フタル酸の後続OH酸化によってニトロ無水フ タル酸が生成し、その粒子相加水分解によって4NPhAが生成すると考えられる。さらに、*o*-フタルアルデ ヒドの後続OH酸化の別の経路によって5NSAが生成すると考えられる。

最後に、推奨するASOAトレーサーおよびf_{SOA}値について述べる。本課題で議論したトレーサーの飽和濃度、チャンバー実験での検出の有無、夏季野外観測におけるDHOPAとの相関⁶⁾を表(1)-2に示す。この表の記載およびニトロカテコール類はバイオマス燃焼の影響が強いことを考慮し、ASOAトレーサーとしてDHOPA、PhA、5NSA、35DNSA、4NPhAを推奨し、ASOAトレーサーに適す可能性があるものとして3NSA、4N1NPT、24DN1NPTも参考値としての観測を推奨することとした。他方、BSOAトレーサーとして、PA、3HGA、MBTCA、



図(1)-6 トルエンの光酸化におけるトレーサーに対して提案された生成メカニズム



図(1)-7 ナフタレンの光酸化におけるトレーサーに対して提案された生成メカニズム

2MT、2MEを推奨することとした。また、本研究で行われた実験のうち各VOCの日中における典型的な酸化 条件として、run 3-10(トルエン)、run 15-21(ナフタレン)、run 27および28(α -ピネン)、run 31 および33(イソプレン)で測定された f_{SOA} 値を発生源解析のための推奨値としてサブテーマ3に提供した。

2) 有機エアロゾル中の高分子量有機化合物の測定

図(1)-8にSOA中に存在する有機物の飽和濃度分布の結果を示す。いずれの前駆物質からのSOAに関しても、飽和濃度の対数値log Cが-1以上の有機物は概ね一量体であり、log Cが-7以上-2以下の有機物は 概ね二量体である。全ての実験で、SOA内に一量体と二量体が普遍的に存在することが示された。既往研 究においては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NOx光酸化に関する飽和濃度分 布を調べたのみであった。本

研究によって、酸化条件や前 駆物質を変えて実験した場合 についても、二量体の生成が 確認された。

図(1)-9に、本課題の冬季お よび夏季観測期間中に東京、 前橋、赤城で採取されたPM_{2.5} 中に検出された高分子量有機 化合物の時系列変化を示す。 図の左側が冬季、右側が夏季 の結果を表している。緑、青お よび赤い点はそれぞれ、東京、



図(1)-8 (a)トルエン、(b)ナフタレン、(c)α-ピネンおよび(d)イ ソプレンSOA中有機物の飽和濃度分布

前橋および赤城における結果で ある。本測定ではカラムによる分 離を行っておらず、定量に代替標 準を使用しているため、図の縦軸 の相対値に意味はあるものの、絶 対値は不正確である。m/z 201-600 およびm/z 601-1000の結果は指定 した質量数範囲に検出された高 分子量有機化合物の信号の合計 を表している。m/z 215およびm/z 249は、それぞれイソプレンおよ びモノテルペン由来有機硫酸の 質量数に対応している。高分子量 有機化合物の中には、SOA生成モ デルで想定した有機物のみから なる二量体のみならず、硫酸と有 機物のエステル化反応によって 粒子中で生成した有機硫酸が生 成していると考えられる。いずれ の高分子量有機化合物および有 機硫酸の結果でも夏季に生成が 顕著であった。また、8月の観測 期間中は昼間の濃度が夜間の濃 度に対して卓越する傾向が見ら れた。以上の結果から高分子量有 機化合物および有機硫酸は二次



生成していることが示唆される。高分子量有機化合物および有機硫酸は、都市部、郊外、山間部の区別 なく検出されることが示された。



図(1)-10 SOA生成量(凡例は図(1)-11と同じ)図(1)-11 エージングによるOA組成の変化

3) 野焼き由来有機エアロゾルの排出係数に対するエージングの効果

図(1)-10に0H曝露量(反応時間)変化に伴うSOA生成量(=バイオマス燃焼量あたりの排出係数(EF) で表現する)を示す。なおPOAのEF(POA_EF)はそれぞれ約6(乾燥稲わら)、約8(湿潤稲わら)、約9 (乾燥もみがら)mg/kg-dry weightであった。図(1)-10に示すように、OH曝露量やエージング時間によ りSOA生成量が変化し、POA_EF以上の値となる場合もみられた。NO添加による影響はOAに関しては顕著で はなかった。一方、有機組成はエージングの程度によりBBOAの指標物質であるレボグルコサンのフラグ メントイオン(f60)が減少し、含酸素有機物の割合(f44)が増大することが確認された(図(1)-11)。 図(1)-11中に示している本酸化実験と野焼きが盛んに行われていた2015年10月つくばにおける大気観測 ¹⁸⁾の結果を比較すると、大気観測で得られたaged BBOAのPMF因子は、4-5日程度のエージングを受けた因 子であったことが明らかになった。また、その程度のエージングの場合、本酸化実験で得られたSOA_EF はPOA_EFの1.2倍ほどとなり、Fujitani et al.によって得られたaged BBOA/freshly emitted BBOAの 濃度の期間平均値(1.16)と整合した¹⁸⁾。本酸化実験によって、BBOAのSOA生成量や変質等の環境中の挙 動が再現された。

(2) 大気モデルについて

1) SOA蒸発過程の速度論モデリング

希釈実験に伴うOA濃度変化の例を図(1)-12に示した。実測データを見ると、乾燥条件では20~80倍ほどの希釈に伴い、2時間ほどかけてOA濃度が2割ほど減衰して、その後はOAの蒸発は非常に遅い。一方、

湿潤条件(RH~40%)では、乾燥条件よ りも顕著に蒸発が速く、3時間で4割ほ ど0Aが蒸発していた。

モデルパラメータの最適化である が、実測されたSOA蒸発速度を再現す るSOA揮発性分布(a_i)と D_b , k_f , k_r の組 み合わせは複数あり、一意には決まら ない。この結果は、先行研究の結果と 整合的である¹⁹⁾。ただ、 D_b が高い場合 (粒子内拡散が律速にならない場合) や k_f が低い場合(ダイマーが生成され ない場合)は、モデルで推計された揮 発性分布が実測推計値⁹⁾と大きく異な り、低揮発性成分側に偏っていた。

 $\alpha - ピネンSOAの揮発性分布は$ 様々な先行研究で推計されている。それらの先行研究で得られた $<math>a_i を基に[D_b, k_f, k_r]をパラメータ$ 推計した。それぞれのパラメータ での蒸発速度のモデル再現性指標 を図(1)-13に示した。その結果、 D_b が低く、ダイマー比が高い場合に 実測再現性が高かった。実測から 推計されたダイマー濃度やOAの揮 発性分布⁹⁾をパラメータ推計の制 約条件に用いることで、得られた 最適値は $log_{10}(k_r [s^{-1}])$ が-2.8、 $log_{10}(k_r [s^{-1}])$ が-5.9~-5.1、



図(1)-12. 乾燥条件(左)と湿潤条件(右)における、希釈 に伴うα-ピネン起源SOAの残存濃度。実測値と最適化された モデル計算結果を示す。



図(1)-13. SOA速度論モデル計算で前提となる揮発性分布を変更 した場合における α-ピネン起源SOAの残存濃度に対する再現性指 標(二乗平均平方根誤差、RMSE)。横軸はダイマー割合とD_b(粒 子拡散係数)を表す。

log₁₀(*D_b*[m² s⁻¹])が-18.0~-17.8であった。この結果から、BSOA・芳香族VOC起源のASOAともに、粒子内 拡散とダイマー生成が蒸発の律速要因となっていることが示された。一方で、湿潤条件(RH=40%)の場合 には、log₁₀(*D_b*[m² s⁻¹])が-15.4~-13.3で粒子内拡散係数が高く、拡散律速にないことが示唆された。 この結果から、実大気でも湿潤条件においては粒子内拡散の寄与は小さいが、上部対流圏を含む乾燥条 件の実大気においては粒子内拡散の影響も考慮する必要があることが示唆される。最適パラメータを基 にシミュレーションしたOAの希釈応答を図(1)-12に示した。希釈に伴うOA濃度減少に対して、乾燥条件 ではモノマーの蒸発速度が律速となるのに対して、湿潤条件ではダイマーの分解とその後のモノマーの 短時間での揮発がOA減少速度を支配していることが分かる。

2) 凝縮性粒子の排出量推計

本研究で集計したFPMとTPMのOA排出量を図(1)-14(左)に示す。OA(FPM)の年間排出量が18 Tgであるの に対して、手法1ではTPM/FPM比が3.2、手法2ではTPM/FPM比が1.18と推計された。CPM排出量比のFPM濃 度に対する依存性を考慮することでCPM排出量の推計値が大きく減少することが分かる。なお、CPMの排 出量推計値は組成分解の扱いによっても大きく変化する。現時点では、測定条件が統一されていない組 成分解データ(米国のSPECIATE)ではなく、測定条件が確かな日本の行政調査データに基づく推計を、 より信頼性の高い標準事例と考えている。ただ、日本の行政調査データでは測定した発生源数が限られ ており、また後処理装置の影響なども十分考慮出来ていない。今後、PM_{2.5}の組成分解やCPM排出特性に関 して更なるデータの取得や精査が求められる。

FPM・CPM排出量の燃料別の内訳では、手法間の特徴な違いが見られた(図(1)-14(右))。手法1では 気体燃料の寄与が60%以

上と支配的であるのに 対して、発生源規模を考 慮した手法2ではFPMと 同様に固定燃料と液体 燃料が主要な寄与を持 っており、気体燃料の寄 与は20%以下だった。こ の結果は、手法1がPM排 出量の低い発生源でCPM の割合を過大に評価す る可能性を反映してい る。この点、手法1と手 法2で推計したCPMを基 に大気シミュレーショ ンを実施して、大気OA濃 度の再現性を比較した 結果を次節に示す。





3) 実大気中における有機エアロゾルの起源推計

サブテーマ2で実施したPM2.5成分濃度やVOCの大気観測のデータを基にシミュレーション結果を検証 した(紙幅の制約のため図は非掲載)。PM2.5成分濃度について、イオン成分・元素状炭素(EC)とも先 行研究²⁰⁾と同程度の再現性であり、SO4²⁻濃度は概ね良好に再現していたが、夏季にはNO3⁻濃度を過大評価 していた。VOCについて、ASOAの主要な前駆物質である芳香族VOC濃度は概ね適切に再現されていた。一 方で、生物起源VOCは寿命が短く空間的な不均一性が高いため、その正確な再現は困難である²¹⁾。ただ、 全体的な傾向として、MEGANを用いた事例(B0)では夏季に東京・埼玉・群馬の観測地点におけるイソプ レン濃度を顕著に過大評価するのに対して、日本の排出係数を利用した事例(B1)ではイソプレン濃度 の過大評価が解消されていた。また、α-ピネン濃度については両モジュールとも東京で過小評価してお り、埼玉ではB0、群馬ではB1が良好に再現していた。以後は、日本を対象とした排出係数を用いたB1を 標準事例とした。

冬季と夏季におけるOC濃度の再現性を図(1)-15に示した。CMAQのデフォルト設定(BO/PO/CO)では、夏 季の前橋におけるOC濃度を概ね再現し、東京で過小評価、赤城で過大評価していた。一方で、BOで計算 された生物SOC濃度はPMF(サブテーマ3)の推計値を全地点で過大評価しており、特に東京で過大評価 傾向が強かった。デフォルト設定では、特に液相反応起源のIEPOX-SOAと有機硫酸の寄与が大きかった。 この点、IEPOXのヘンリー定数を下げるとともにIETETを不揮発性から半揮発性に変更したB4では、液相 反応起源BSOAが減少し、よりPMF推計値と整合していた。また、計算された有機硫酸濃度は、実測された 経時変化(図(1)-9)と整合していた。なお、冬季にはBSOAの寄与は小さいことから、BSOA計算モジュー ルへの感度も小さかった。



図(1)-15. 冬季と夏季の各計算事例における0C各成分濃度、及び0Cと生物S0Cの実測と計算の相関 係数。

冬季にはP1(FM1)・P2(FM2)ともに東京・前橋でOC濃度を過小評価していたが、重油燃焼施設や蒸発発 生源においてもIVOC排出を与えたFM2の方がOC濃度を良好に再現していた。夏季には、前橋でFM2がFM1よ りもOC濃度を良好に再現していたのに対して、東京・赤城ではFM2がOC濃度を過大評価しているのに対し てFM1はより良好に再現していた。一方、pMCを用いて炭素起源別にモデルを検証したところ、FM2ではFM1 と比べて冬季の東京・前橋におけるpMCを過小評価しており、実測値との解離が大きくなった(図(1)-16)。この結果は、FM1、FM2は冬季の生物起源炭素を過小評価しており、FM2では化石燃料OCが増大する ことで実測との不一致が拡大したことを意味する。なお、夏季にはCMAQは実測されたpMCを不確実性の範 囲で概ね再現していた。重油燃焼・蒸発起源のIVOCの排出量推計に必要な基礎データは不十分であり、 これまでそのSOA生成能も実測的に十分評価されていない。そのため、このIVOC生成に関わる設定をシミ ュレーションの不確実性の範囲と考え、本研究ではFM1、FM2をともに標準事例として以後の解析対象と している。

CPMの寄与は特に東京で顕著であり、CPMを過大に推計するC2(FM3)ではCPMを考慮することでOC濃度が 冬季・夏季にそれぞれ170%・79%増大したのに対して、今回の新規推計(C1, FM1))ではそれぞれ8%・4%の 増大に留まった。冬季にはFM1と比べてFM3がOC濃度を良好に再現していたものの、C2に基づくFM3では化 石燃料起源OCの寄与が増大するために、pMCの実測値と解離する結果となった。このことから、本研究で はC1を標準事例とする。

上記のモデル評価を基に決定したCMAQの標準事例(FM1, FM2)におけるOCの発生源寄与推計結果を図(1)-17に示す。冬季には、東京では国内の自動車・固定燃焼・バイオマス燃焼(調理・喫煙含む)が55% ~68%と主要な寄与を持ち、国外の燃焼発生源が26%~33%の寄与を持っていた。それに対して、前橋・赤城では国外の燃焼発生源が56%~84%の寄与を持ち、特に家庭部門が主要な発生源であった。夏季においてCMAQではBSOAが30%~54%と主要な寄与を持ち、国内の燃焼発生源も18%~34%ほどの寄与があった。一方で、人為蒸発発生源起源のASOAの寄与は限定的であり、夏季に7%~17%程であった。

CMAQで計算された主要な発生源の寄与率をレセプターモデル(サブテーマ3)と比較した結果を図 (1)-18に示す。個別に見ると不一致を示す地点・項目もあるが、自動車の寄与は東京・前橋で夏・冬と もに10%~20%であること、バイオマス燃焼+調理の寄与は冬に顕著で、東京・前橋では20%~60%ほどと なること、BSOAの寄与が夏季に30%~60%ほどの寄与になること、ASOAは夏季に5%~20%ほどの寄与である



図(1)-16. Total carbon (EC+OC) に対するpMCの観測値、およびPMFとCMAQの各事例の計算結果。



図(1)-17. CMAQで計算されたOC濃度の発生源寄与解析結果。



図(1)-18. CMAQの2事例(FM1, FM2)とレセプターモデル(CMB・PMF・SOAトレーサー法。詳細はサ ブテーマ3)で計算されたOC濃度の発生源寄与解析結果。

ことなど、多くの点で整合する結果が得られた。このことから、CMAQは有機マーカーの実測によって精 緻に推計されたOCの主要発生源の寄与を適切に計算でき、人為燃焼発生源、バイオマス燃焼(調理含む)、 生物起源VOC、人為蒸発発生源がいずれもOCの重要な発生源であることが示された。

5. 研究目標の達成状況

国立環境研究所の6m³チャンバーを用いて人為起源・生物起源VOCの酸化実験を様々な反応条件において計34回実施するとともに、28種の有機トレーサー濃度を測定して、トレーサー/SOA重量比(f_{SOA})を測定した。合わせて、トレーサー濃度や条件ごとの安定性、飽和蒸気圧を基に、発生源解析に利用するトレーサーを決定した。本研究で行われた実験のうち各VOCの日中における典型的な酸化条件において測

定されたトルエン、ナフタレン、α-ビネン、イソプレン由来のトレーサーの生成収率係数を発生源解析 のための推奨値として、サブテーマ3に提供した。

大気モデルでは、新たにSOAの速度論モデルを構築してSOAの蒸発速度制御要因を解析するとともに、 CPMの排出量データを構築して大気モデルの入力データに利用して実大気における寄与を推計した。ま た、大気モデルとサブテーマ3のレセプターモデル計算結果と比較・検証することで、大気OAの主要発生 源を明らかとした。これにより、本研究における研究目標をすべて達成した。また、チャンバー試料・ 大気試料の高分子量有機物を分析するとともに、これらのデータなどを活用して、BSOAの液相反応やIVOC 起源SOAの計算モジュールを改良した点においては目標を上回る成果を上げた。

6. 引用文献

1) Ng et al., 2007. Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene. Atmos. Chem. Phys. 7, 3909–3922.

2) Kautzman et al., 2010. Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene. J. Phys. Chem. A 114, 913-934.

3) Hilal et al.,2003. Prediction of the vapor pressure, boiling point, heat of vaporization and diffusion coefficient of organic compounds. QSAR Comb. Sci. 22, 565-574.

4) Sato et al., 2019. A study of volatility by composition, heating, and dilution measurements of secondary organic aerosol from 1,3,5-trimethylbenzene. Atmos. Chem. Phys., 19(23), 14901-14915.

5) Shiraiwa et al., 2014. Molecular corridors and kinetic regimes in the multiphase chemical evolution of secondary organic aerosol. Atmos. Chem. Phys., 14(16), 8323-8341.

6) Ikemori et al., 2019. Characterization and possible sources of nitrated mono- and diaromatic hydrocarbons containing hydroxyl and/or carboxyl functional groups in ambient particles in Nagoya, Japan. Atmos. Environ., 211, 91-102.

7) Trump, E. R.; Donahue, N. M., Oligomer formation within secondary organic aerosols: equilibrium and dynamic considerations. Atmos. Chem. Phys. 2014, 14 (7), 3691-3701.

8) Zaveri, R. A.; Easter, R. C.; Shilling, J. E.; Seinfeld, J. H., Modeling kinetic partitioning of secondary organic aerosol and size distribution dynamics: representing effects of volatility, phase state, and particle-phase reaction. Atmos. Chem. Phys. 2014, 14 (10), 5153-5181.

9) Sato, K.; Fujitani, Y.; Inomata, S.; Morino, Y.; Tanabe, K.; Ramasamy, S.; Hikida, T.; Shimono, A.; Takami, A.; Fushimi, A.; Kondo, Y.; Imamura, T.; Tanimoto, H.; Sugata, S., Studying volatility from composition, dilution, and heating measurements of secondary organic aerosols formed during alpha-pinene ozonolysis. Atmos. Chem. Phys. 2018, 18 (8), 5455-5466.

10) Morino, Y.; Chatani, S.; Tanabe, K.; Fujitani, Y.; Morikawa, T.; Takahashi, K.; Sato, K.; Sugata, S., Contributions of Condensable Particulate Matter to Atmospheric Organic Aerosol over Japan. Environ. Sci. Technol. 2018, 52 (15), 8456-8466.

11) 茶谷聡, Penwadee Cheewaphongphan, 小林伸治, 田邊潔, 山地一代, 高見昭憲: 大気環境学会誌, 54 (2), 62-74 (2019), 日本国内大規模固定発生源の業種別・施設種別・燃料種別大気汚染物質排出インベントリの構築

12) Chatani, S.; Okumura, M.; Shimadera, H.; Yamaji, K.; Kitayama, K.; Matsunaga, S. N., Effects of a Detailed Vegetation Database on Simulated Meteorological Fields, Biogenic VOC Emissions, and Ambient Pollutant Concentrations over Japan. Atmosphere 2018, 9 (5).

13) 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 2007, 315 (5816), 1259-1262.

14) May, A. A.; Levin, E. J. T.; Hennigan, C. J.; Riipinen, I.; Lee, T.; Collett, J. L.; Jimenez, J. L.; Kreidenweis, S. M.; Robinson, A. L., Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: 3. Biomass burning. J. Geophys. Res. Atmos. 2013, 118 (19), 11327-11338.

15) Fujitani, Y.; Sato, K.; Tanabe, K.; Takahashi, K.; Hoshi, J.; Wang, X. L.; Chow, J. C.; Watson, J. G., Volatility Distribution of Organic Compounds in Sewage Incineration Emissions. Environ. Sci. Technol. 2020, 54 (22), 14235-14245.

16) McDonald, B. C.; de Gouw, J. A.; Gilman, J. B.; Jathar, S. H.; Akherati, A.; Cappa, C. D.; Jimenez, J. L.; Lee-Taylor, J.; Hayes, P. L.; McKeen, S. A.; Cui, Y. Y.; Kim, S. W.; Gentner, D. R.; Isaacman-VanWertz, G.; Goldstein, A. H.; Harley, R. A.; Frost, G. J.; Roberts, J. M.; Ryerson, T. B.; Trainer, M., Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. Science 2018, 359 (6377), 760-764.

17) Murphy, B. N.; Woody, M. C.; Jimenez, J. L.; Carlton, A. M. G.; Hayes, P. L.; Liu, S.; Ng, N. L.; Russell, L. M.; Setyan, A.; Xu, L.; Young, J.; Zaveri, R. A.; Zhang, Q.; Pye, H. O. T., Semivolatile POA and parameterized total combustion SOA in CMAQv5.2: impacts on source strength and partitioning. Atmos. Chem. Phys. 2017, 17 (18), 11107-11133.

18) Fujitani et al., 2020. Mid carbon (C6+-C29+) in refractory black carbon aerosols is a potential tracer of open burning of rice straw: Insights from atmospheric observation and emission source studies. Atmos. Environ., 238, 117729.

19) Yli-Juuti, T.; Pajunoja, A.; Tikkanen, O. P.; Buchholz, A.; Faiola, C.; Vaisanen, O.; Hao, L. Q.; Kari, E.; Perakyla, O.; Garmash, O.; Shiraiwa, M.; Ehn, M.; Lehtinen, K.; Virtanen, A., Factors controlling the evaporation of secondary organic aerosol from alpha-pinene ozonolysis. Geophys. Res. Lett. 2017, 44 (5), 2562-2570.

20) Morino, Y.; Nagashima, T.; Sugata, S.; Sato, K.; Tanabe, K.; Noguchi, T.; Takami, A.; Tanimoto, H.; Ohara, T., Verification of Chemical Transport Models for PM2.5 Chemical Composition Using Simultaneous Measurement Data over Japan. Aerosol Air Qual. Res. 2015, 15 (5), 2009-2023.

21) Bash, J. O.; Baker, K. R.; Beaver, M. R., Evaluation of improved land use and canopy representation in BEIS v3.61 with biogenic VOC measurements in California. Geosci. Model. Dev. 2016, 9 (6), 2191-2207.

Ⅱ-2 有機マーカー大気観測に基づく有機エアロゾルの起源別時空間分布の解明

群馬県衛生環境研究所

大気環境係/係長 熊谷貴美代

大気環境係/独立研究員 齊藤由倫

水環境係/主席研究員 田子 博

〈研究協力者〉

群馬県衛生環境研究所 梅田真希(2018年度)、木村真也(2019~2020年度) 東京都環境科学研究所 星純也、齊藤伸治 高崎経済大学 渡邊雅子

[要旨]

PM_{2.5}の主要成分の一つでありながら発生源寄与や生成過程の解明が十分ではない有機エアロゾル (OA)について、人為起源、植物起源の揮発性有機化合物から二次生成する二次有機エアロゾル(そ れぞれASOA、BSOA)を主な研究対象として新たな知見の取得および寄与評価を目的に、発生源の指 標となる有機マーカーの多成分測定手法を確立した。この手法を用いて、都市・郊外・森林地点におい て昼夜別大気観測を行い、サブテーマ3のレセプターモデル解析に資するPM_{2.5}成分データセットを取 得した。

対象としたASOAマーカーは、トルエン由来の2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸(DHOPA)およ びナフタレン由来のフタル酸(PhA)、BSOAマーカーは、α-ピネン由来のピノン酸(PNA)、ピン酸 (PA)、3-メチルブタン-1,2,3-トリカルボン酸(MBTCA)、3-ヒドロキシグルタル酸(3HGA)、イソ プレン由来の2-メチルテトロール類(2MTs)とした。このほかに一次発生源のマーカー(例えばバイ オマス燃焼由来のレボグルコサン(Lv)など)も対象にし、誘導体化-GC/MS法により測定した。観測 地点は、前橋(郊外)、赤城(森林)、東京(都市)とし、プレ観測を2018年夏と秋に、本観測を2018 年冬、2019年夏に実施した。PM_{2.5}の採取は昼夜別に実施し、有機マーカーのほかイオン成分、炭素成 分、無機元素成分なども測定した。

前橋で実施した2018年夏のプレ観測では、PM_{2.5}中の有機炭素 (OC) は日中>夜間となる変動を示し、 これと同期して、ASOA成分のDHOPA、PhA、BSOA成分のMBTCA、3HGA、PAも日中>夜間となる傾 向が見られた。これらの成分と光化学オキシダントには正の相関があり、夜間よりも日中の方が強い 相関関係であった。Ox上昇とともにASOA成分、BSOA成分が増加する様子を捉えることができた。

3地点で実施した本観測では、冬季のOC濃度は東京、前橋の順に高く、周辺に人為発生源がない赤城 では極低濃度であった。Lvや自動車由来のホパンなど一次発生源の有機マーカーは冬季の方が夏季よ りも高い濃度で、東京や前橋で多く検出された。夏季のOC濃度は、東京よりも前橋の方が高い濃度で、 赤城でも東京に近い濃度レベルであった。OCは日中>夜間となる規則的な変動傾向が見られ、同様に ASOA、BSOAマーカーともに日中>夜間となる変動を示し、それらの濃度レベルは前橋や赤城の方が 東京よりも高かった。赤城では2MTsの増加が顕著で森林地点の特徴が見られたが、同時にDHOPAや PhAも検出されたことから、平野部からの汚染物質の移流が考えられ、ASOAの影響は広範囲に及ぶこ とが示唆された。BSOAも含めると都市部よりも関東内陸地域の方が二次生成の影響を強く受けている と考えられた。

1. 研究開発目的

PM_{2.5}の対策立案にはその排出・生成過程の正確な理解に基づく数値モデルによる発生源寄与推計が 不可欠であるが、順解析モデル(フォワードモデル)・逆解析モデル(レセプターモデル)とも、特に 有機エアロゾル(OA)の計算に大きな課題を抱えている。OAには、発生源から直接排出される一次有機エ アロゾル(POA)と揮発性有機化合物(VOC)から二次生成する二次有機エアロゾル(SOA)がある。 さらにSOAは、人為起源VOCと植物起源VOCのそれぞれから生成し得るため、人為起源SOA(ASOA) と植物起源SOA(BSOA)に細分化される。数値モデルのOAの計算精度を向上させるためには検証用の 実測データが必須であるが、SOAなどを直接的に測定する方法はないため、実測データに基づく起源別 OAの評価値が必要になってくる。しかしながら、起源別の評価も含め、OAに関する知見は十分とは言 えない。我々はこれまでに先行研究(環境研究総合推進費研究課題5-1403)において有機マーカー多成 分分析手法¹⁾を確立し、主要成分と無機元素を用いる従来のレセプターモデルに複数種の有機マーカー を加えることで、発生源の寄与をより詳細に分解できる有用性を見いだした²⁾。しかし、この先行研究で 着目した有機マーカーだけではASOAの寄与評価に課題が残ったため、ASOAのマーカーを中心にさらに 多くの有機マーカーに着目することが必要と考えられた。

そこで、本研究では、ASOAを含むOAの新たな知見の取得および寄与評価を目的とし、ASOAマーカ ーの測定手法を確立するとともに、都市・郊外・森林のフィールド観測によってレセプターモデルに資 するPM_{2.5}観測データセットを取得することとした。

2. 研究目標

人為起源二次生成有機マーカーを含む各種起源の有機マーカー分析法を確立する。関東地域内の都市、 郊外、森林地点において大気観測およびPM_{2.5}試料の成分分析を実施し、サブテーマ3のレセプターモデ ル解析に必要なPM_{2.5}成分データセットを取得する。さらに観測結果からOAの地域特性および時空間分 布を明らかにする。

3. 研究開発内容

PM_{2.5}の挙動把握および発生源寄与評価には、PM_{2.5}の成分情報が必須である。レセプターモデルの中でもPMFモデルによる寄与評価を行う場合には、指標成分の種類と観測データのバリエーションの豊富さが鍵となる。また光化学反応によって生成するSOAの挙動を詳しく知るためには、昼夜別のデータを取ることが有用と考えられる。このため、本研究では、新たな有機マーカーとしてASOAのマーカーを加え、立地環境が異なる3つの地点を選択し、夏季と冬季において昼夜別のフィールド観測を計画した。

(1) 有機マーカーの分析法検討

有機マーカーの分析には、溶媒抽出-誘導体化GC/MS法を用いた。既存手法¹⁾では、代表的なマーカー であるレボグルコサン(バイオマス燃焼の指標)と同時にC₃~C₉ジカルボン酸(光化学生成)、BSOA マーカーの2-メチルトレイトール(2MT)および2-メチルエリトリトール(2ME)(イソプレン由来 BSOA)、ピノン酸(PNA)(α-ピネン由来BSOA)などが測定できる。本研究では、この手法をベー スに新規成分を追加して分析法の検討を行った。新たに検討した成分は、ASOAマーカーでは、トルエ ン由来成分である2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸(DHOPA)およびナフタレン由来成分のフタ ル酸(PhA)、BSOAマーカーでは、α-ピネン由来SOA成分として、PNAの他にピン酸(PA)、3-メチ ルブタン-1,2,3-トリカルボン酸(MBTCA)、3-ヒドロキシグルタル酸(3HGA)を追加した。その他に イソフタル酸(iPhA)、テレフタル酸(tPhA)、オクタデカン酸(C18A)も対象にした。分析手順 は、試料をジクロロメタン:メタノール(2:1)混合溶媒で超音波抽出後、ディスクフィルタでろ過 し、ろ液にN₂ガスを吹き付けて溶媒を揮発させた後、シリル化剤(BSTFA+10%TMCS)を添加して 70℃で2時間加熱し、目的成分を誘導体化した。その後、検液をジクロロメタン: ヘキサン溶媒で定容 し、GC/MSで分析した。新規成分については添加回収試験を行い測定対象成分を決定した。

(2) プレ観測の実施

本研究ではSOAの挙動を把握するために昼夜別でのPM2.5成分データの取得を目指しており、上述の

(1)で検討した手法の実試料への適用性と本観測の諸条件を確認するため、前橋と赤城においてプレ 観測を実施した(図(2)-1)。観測地点の詳細は次節で述べる。プレ観測の期間は、2018年夏季(採取時 間は7:00を基点に12時間毎)と秋季(6:00を基点に12時間毎)に実施した。本研究では昼夜別に採取を行 うこと、ターゲットとなる有機成分が微量であることから、PM_{2.5}の試料採取量を確保するためにハイボ リュームタイプのサンプラーを用いた。使用した機種は、PM_{2.5}インパクター(Tokyo Dylec Corp. HVI-2.5WELL)を装着したHigh volume air sampler(Sibata HV1000F)、またはHigh volume aerosol sampler (DIGITEL DHA-80)である。吸引量は、前者が740 L/min、後者が500 L/minである。採取フィルタには 350℃で1時間加熱処理をした石英フィルタを用いた。夏季プレ観測は有機マーカー分析検討、秋季プレ 観測は主として本観測の作業確認を目的に実施した。

有機マーカー分析について、フィルタ供試量は16分の1枚とし、前述の手順で目的成分を誘導体化し、 GC/MSで分析した。炭素成分(有機炭素OC、元素状炭素EC)については、試料フィルタを8 mmφに切り 出し、熱分離光学補正法(IMPROVEプロトコル)により測定した。イオン成分については、超純水で抽 出したものをイオンクロマトグラフにより、無機陽イオン、無機陰イオン、シュウ酸を測定した。また 同じ超純水抽出液を用いて、水溶性有機炭素(WSOC)をTOC計により測定した。



図(2)-1 本研究の観測地点

(3) 本観測の実施概要

プレ観測の実施結果をふまえ、前橋(郊外地点)、赤城(森林地点)、東京(都市地点)の3地点(図 (2)-1)で、2018年12月および2019年7~8月に本観測を実施した。観測地点は、前橋(群馬県衛生環境研 究所(前橋一般局)、群馬県前橋市)および赤城(国設赤城酸性雨測定所、赤城山)、東京(東京都環 境科学研究所、東京都江東区)とした。前橋は、東京から約100kmで関東平野の最深部に位置し、市街 地郊外で周辺は住宅や農地である。赤城は、前橋から16km北の山岳地に位置し、標高は約1500mであ る。周辺は森林で人為発生源はほとんどない。東京の観測地点は、東京湾岸地域で、工業地域と人工密 集地域の境界に位置する。東京湾岸には発電所や石油化学工場など大規模な事業所が多数ある。

観測概要を表(2)-1に示す。サンプリング時間は、6~18時、18~翌6時の12時間毎とした。また、サブ テーマ3において発生源寄与解析を実施するため、ハイボリュームサンプラーによる石英フィルタ採取 と合わせて、PM_{2.5}質量濃度と無機元素成分の測定用にローボリュームサンプラー(FRM2025iまたは FRM2025、流速16.7L/min)を用いてPTFEフィルタ(サポートリング付き、47mmφ)でもサンプリング を行った。

測定項目および手法を表(2)-2に示す。PM_{2.5}濃度はサンプリング前後のフィルタの秤量を行い、捕集 された粒子量を求めた。PM_{2.5}の成分分析については、プレ観測と同様に、石英フィルタ試料を用いて、 イオン成分(水抽出—イオンクロマトグラフ法)、WSOC成分(水抽出-TOC計)、炭素成分(熱分離光 学補正炭素分析法)をそれぞれ測定した。無機元素成分(A1、Feなど64元素)は、PTFEフィルタ試料 を用いて、酸分解-ICP-MS法で測定した。有機マーカーについては、石英フィルタ(1/16枚)を用いて、 レボグルコサンなどの極性成分は前述と同様の誘導体化-GC/MS法で分析した。また有機成分のうち非 極性成分(ホパン類(HPN29、HPN30)、多環芳香族炭化水素(PAHs))は石英フィルタ(1/8枚)を ジクロロメタンで抽出し、抽出液をホパン分析用とPAHs分析用に分け、前者は濃縮後、GC/MSでホパ ンを測定し、後者は濃縮後、アセトニトリルに転溶してからHPLC-FLDを用いてPAHsを測定した。炭 素量の多かった試料については、加速器質量分析法により放射性炭素(¹⁴C)濃度を測定し、現代炭素 割合(pMC)のデータも取得した。

本観測では、PM_{2.5}の成分分析の他に、VOCの測定も行った。表(2)-1に記載したとおり1週間連続で空気をキャニスターに採取し、トルエンやベンゼン、イソプレンなどのVOC成分をGC/MSで測定した。

表(2))-1	本観測	の実施概要
	_ /		1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	

属性	都市	郊外	森林						
地点名	東京	前橋	赤城						
場所	東京都環境科学研究所 (東京都江東区)	群馬県衛生環境研究所 (群馬県前橋市)	国設赤城酸性雨測定所 (群馬県前橋市,赤城山)						
期間	冬: 2018年12月4日6:00~2 夏: 2019年7月18日6:00~8	: 2018年12月4日6:00~21日6:00 : 2019年7月18日6:00~8月7日6:00							
時間	Day 6:00~18:00(12h) /	Day 6:00~18:00(12h) / Night 18:00~6:00(12h)							
PM2.5採取装置	DHA80	PM _{2.5} HVI - HV	DHA80						
(High volume type) ^a		(2台を交互に稼働)							
PM2.5採取装置	FRM2025 i	FRM2025	FRM2025i						
(Low volume type) b									
	VOC(キャニスター採取)	week×2回							
その他項目	冬:①2018年12月4日6:004	~11日 6:00、②11日6:00~18	3日6:00						
	夏:①2019年7月19日6:004	~26日 6:00、②26日6:00~8.	月2日6:00						
a) 石英フィルタ使用	: 有機成分、炭素成分、イオ	ン成分分析用 b) PTFEフィル	レタ使用: 質量濃度、無機元素						

a) 石英フィルタ使用; 有機成分、炭素成分、イオン成分分析用 b) PIFEフィルタ使用; 質量濃度、無機元素 成分分析用

表(2)-2 本研究で実施したPM2.5成分の主な測定項目と分析方法

測定項目	供試料 種別※	分析方法	備考
PM _{2.5} 質量濃度	P, Q	秤量法	恒量条件:(P)21.5±1.5℃、 RH35±5%、(Q)20℃、RH50%
イオン成分	Q	水抽出-IC	
炭素成分	Q	熱分離光学補正法	
無機元素成分	Р	酸分解-ICP-MS	
水溶性有機炭素成分	Q	水抽出-TOC	
有機成分	Q		
極性成分(レボグルコサン、有機酸等)		溶媒抽出-誘導体化-GC/MS	
非極性成分(ホパン)		溶媒抽出-GC/MS	
多環芳香族炭化水素(PAHs)		溶媒抽出-HPLC-FLD	
放射性炭素同位体分析	Q	加速器質量分析法	炭素量の多いサンプルに限定

※種別 P:PTFEフィルタ,Q:石英繊維フィルタ

本研究では、このほかにサブテーマ1でニトロ芳香族炭化水素および高分子量有機化合物も測定している.

4. 結果及び考察

(1) 分析条件の検討結果

新規対象成分であるDHOPA、PA、3HGA、MBTCAなどについて、標準品を用いて分析条件(誘導体 化条件、リテンションタイム、MSスペクトル、検量線など)を検討した。添加回収試験も行い、誘導体 化GC/MS法で測定対象とする成分を表(2)-3のように決定した。マンノサン、ガラクトサン、フルクトー スも検討したが、回収率がばらつくため対象外とした。定量は内部標準法とし、内部標準は化合物の性 状に合わせて表(2)-3に示す5成分を選択した。プレ観測で得た実試料の分析において、分析に供したフィ ルタ試料は1/16枚とし誘導体化分析法での同時測定を試みたが、ホパンに関しては検出感度が十分では なかったため、フィルタの量を1/8枚に増やし、3(3)で述べたとおりジクロロメタン抽出液を用いた 別法の分析値を採用した。

Compound		Compound		Compound		
ASOA(toluene)		Biomass Burning		IS		
2,3-dihydroxy-4-oxopentanoic acid	DHOPA	Levoglucosan	Lv Levoglucosan-d7			
ASOA(naphthalene)		BPOA		Ketopinic acid		
Phthalic acid	PhA	Arabitol		M alonic acid-13C2		
BSOA(isoprene)		Glucose		Succinic acid-d4		
2-methylthreitol	2MT	Fatty acid		Tetracosane-d50		
2-methylerythritol	2ME	Dodecanoic acid	C12A			
meso Erythritol		Tridecanoic acid	C13A			
BSOA(α-pinene)		Tetradecanoic acid	C14A			
Pinonic acid	PNA	Hexadecanoic acid	C16A	PAHs		
Pinic acid	PA	cis-9-hexadecenoic acid	C16:1A	Fluorene		
3-hydroxyglutaric acid	3HGA	Octadecanoic acid	C18A	Phenanthrene		
3-methy lbutane-1,2,3-tricarboxy lic acid	MBTCA	Oleic acid	Ole	Anthracene		
Dicarboxylic acid		Linoleic acid	Lin	Fluoranthene		
Malonic acid	DA3	Sterol		Pyrene		
Maleic acid	ML	Cholesterol	Chol	Benzo[a]anthracene	BaA	
Succinic acid	DA4	β-sitosterol	Sito	Chrysene		
Glutaric acid	DA5	Other organic compo	unds	Benzo[b]fluoranthene	BbF	
Adipic acid	DA6	Isophthalic acid	iPhA	Benzo[k]fluoranthene	BkF	
Pimelic acid	DA7	Terephthalic acid	tPhA	Benzo[a]pyrene	BaP	
Suberic acid	DA8	Hopane		Dibenzo[a,h]anthracene	DahA	
Azelaic acid	DA9	17α(H),21β(H)-30-norhopane	HPN29	Benzo[g,h,i]perylene	BghiP	
Malic acid	hDA4	$17\alpha(H), 21\beta(H)$ -hop ane	HPN30	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	IcdP	

表(2)-3 分析法検討により決定した本観測の対象有機成分(マーカーおよび多環芳香族炭化水素)

(2) プレ観測(2018年夏季)の結果

プレ観測の結果から、図(2)-2に2018年夏季のPM_{2.5}濃度、イオン、炭素成分の濃度推移を示す。なお、 7/18D全成分と7/13DのOCは欠測である。ここで示したPM_{2.5}濃度は前橋一般局のPM_{2.5}自動測定機データ を利用した。2018/7/14~22にPM_{2.5}濃度の上昇イベントが見られ、増加した成分はOCとSO₄²⁻であり、OC は日中>夜間となることが多かったのに対し、SO₄²⁻は昼夜の差は明確でなく数日単位で徐々に増加した。 この期間中、前橋では連日猛暑日で、光化学オキシダント(Ox)も日最大値は80ppbを連日超え、Oxの 最大値は126ppb(2018/7/19 17:00)となるなどOx濃度は高い状況であった。



図(2)-2 プレ観測(2018年7月)の前橋におけるPM_{2.5}組成(イオン・炭素成分)の変化 (D:日中、N:夜間) 713DのOCおよび718D全成分は欠測

このときの前橋におけるSOAに関連する有機マーカーの濃度推移を図(2)-3に示す。ASOAマーカーの DHOPAおよびPhA、α-ピネンBSOAマーカーのうちMBTCA、3HGA、PAは日中>夜間となる傾向が見ら れた。同じα-ピネンBSOAマーカーであるPNAは、昼夜変動に関して一定の傾向は見られなかった。イソ プレン由来BSOAマーカーの2MTや2MEは濃度が上昇するタイミングはPhAやMBTCAなどと一致してい たものの、昼夜の差は明確でなかった。ジカルボン酸はhDA4が最も高く、次いでDA3、DA4と低級成分 の濃度が高く、SOA成分と同様に日中>夜間となる周期的な変動を示した。図(2)-4にこれらのSOA有機 マーカーと対応する期間のOx平均濃度との関係を示す。DHOPA、PhAともOxとの正の相関が見られ、特 に日中において強い相関関係となっていた。α-ピネンBSOAマーカーに関しては、MBTCAはOxと相関が 見られたが、PNAは相関関係が見られなかった。この要因としては、PNAがPAやMBTCAに変化した可 能性や、サブテーマ1の検討結果(表(1)-2)からPNAはガス粒子分配により一部はガスとして存在して いる可能性、または石英繊維フィルタへのガス吸着のサンプリングアーティファクト³によるばらつき などの可能性が考えられる。PNAをマーカーとして扱うには注意を要するが、そのほかのSOAマーカー の挙動から日中の光化学酸化によりASOA成分、BSOA成分が増加する様子を捉えることができた。



図(2)-3 プレ観測における有機マーカーの濃度変動(前橋:2018/7/11~25)D:日中、N:夜間



図(2)-4 Ox平均濃度とASOAマーカー(DHOPA, PhA)およびα-ピネンBSOAマーカー(MBTCA, PNA)の関係(D:日中、N:夜間)

秋季プレ観測の結果については、図示はしないがOC濃度の上昇とともにレボグルコサンが高濃度で検 出された(最大値420 ng/m³)。SOA成分に関しては、夏季に比べると全般的に低い値となっており、昼 夜別の差も小さかった。ただしPNAに関して夏季と同レベルの濃度で昼夜差(日中に増加)が比較的は っきりしている点が特徴的であった。

以上から、プレ観測において各地点の昼夜別の有機成分の挙動把握が可能であることが確認された。 2018年7月の観測では、光化学反応が盛んな大気条件下において、Ox上昇とともにASOA成分、BSOA成 分が増加する様子も捉えることができた。

(3) 本観測(2018年冬季、2019年夏季)の結果

1) PM_{2.5}主要成分および無機元素成分

図(2)-5と表(2)-4に赤城、前橋、東京における2018年冬季および2019年夏季のPM_{2.5}中のイオン成分および炭素成分の平均濃度を示す。

冬季においては、PM_{2.5}濃度は都市部の東京が最も高く(平均11.3 μg/m³)、次いで郊外の前橋(7.0 μg/m³)、 森林地点の赤城(2.7 μg/m³)となっていた。赤城では周辺に人為発生源がない上に期間中降雪もあり、 最大値でも6.4 μg/m³と極低濃度で推移した。冬は北風が主風向になるため、風上側の赤城は人間活動が 盛んな平野部の大気汚染の影響を受けにくかったと考えられる。PM_{2.5}組成では東京、前橋とも有機炭素

(OC)の濃度が最も高く(それぞれ3.8、2.6 μ g/m³)、ついでNO₃であった(それぞれ2.6、1.3 μ g/m³)。 また地点間の特徴として、いずれの成分とも前橋よりも東京の方が高かった。赤城ではOCとSO₄²⁻の割合 が高かった。

夏季は、最もPM_{2.5}濃度が高かったのは、前橋(平均14.1 μg/m³)であり、次いで東京(12.4 μg/m³)、 赤城(10.8 μg/m³)であった。冬季とは違い、南風が卓越する夏季のPM_{2.5}の濃度レベルは単純に周辺発生 源の多寡だけで決まるものではないことが分かる。赤城でも前橋の7割程度の濃度レベルとなっていた。 PM_{2.5}成分は3地点ともOCとSO₄²が高い割合を占めていた。前橋、東京、赤城におけるOC濃度はそれぞれ 4.5、2.9、2.5 μg/m³、SO₄²濃度はそれぞれ3.8、4.3、2.9 μg/m³であった。冬季に比べてSO₄²濃度が高いの は、光化学反応によるSO₂からの生成が盛んであることが要因の一つとして考えられる。一方で冬季に 高い値だったNO₃が夏季に低かったのは、半揮発性成分であるため気温が高い夏は粒子として存在しに くいためである。ただし、常に低濃度で推移していた東京とは異なり(最大値1.1μg/m³)、前橋では最大 値5.3 μg/m³となるなど夏季であっても比較的高い濃度が観測された。NO₃の原因物質であるNOxの濃度 レベルは東京よりも前橋の方が低いにも関わらずNO₃が高いのは、粒子形成の相手方となるNH₃ガス濃 度が前橋で高いことが影響している可能性が考えられ⁴、これは前橋のPM_{2.5}特性の一つである。

主な無機元素の濃度を図(2)-6に示す。赤城ではほとんどの成分で前橋や東京よりも低い濃度であった。 海が近い東京では、海塩由来と考えられるNaの濃度が内陸の前橋や赤城よりも高い。またV、Fe、Znな ども東京が最も高く、これらは重油燃焼や鉄鋼業などの指標元素であるため、地域周辺の固定発生源の 影響を受けていると考えられた。特にVに関しては、東京の夏において高い濃度で推移し(平均14 ng/m³)、 前橋(1.8 ng/m³)との濃度差は顕著であった。土壌指標のAlや廃棄物焼却や道路粉じんの指標であるSb は前橋と東京で濃度レベルは概ね同じであった。



図(2)-5 赤城(森林)、前橋(郊外)、東京(都市)におけるPM_{2.5}中のイオン、炭素成分の平均濃 度(上)と割合(下)

表(2)-4 2018年冬季、2019年夏季における各地点のPM2.3濃度およびイオン成分、炭素成分濃度

測	定地点		赤城			前橋			東京	
20)18冬	Ave ^{***}	Max	Min	Ave	Max	Min	Ave	Max	Min
PM2.5 ^{**} [µ	g/m ³]	2.7	6.4	0.3	7.0	24.9	<0	11.3	34.0	2.2
イオン成分	Na ⁺	0.015	0.072	< 0.016	0.039	0.076	<0.028	0.10	0.27	0.017
[µa/m ³]	NH_4^+	0.22	1.0	< 0.017	0.78	3.1	0.058	1.2	4.3	0.17
1.0	K^+	0.011	0.043	< 0.0061	0.052	0.19	< 0.011	0.066	0.23	< 0.0061
	Mg ²⁺	0.0080	0.024	< 0.015	0.014	< 0.027	_	0.019	0.058	< 0.015
	Ca ²⁺	0.034	0.40	< 0.014	0.11	0.31	< 0.025	0.35	1.2	0.066
	Cl	0.010	0.065	< 0.0034	0.23	1.0	0.020	0.51	2.2	0.042
	SO42-	0.50	2.0	0.013	0.82	2.7	0.076	1.2	3.2	0.21
	NO ₃	0.15	1.1	0.011	1.3	6.4	< 0.0087	2.6	11.9	0.23
	OC	0.43	1.6	<0.2	2.6	8.3	0.33	3.8	10.5	1.2
	EC	0.23	0.61	0.0083	1.1	2.7	0.060	1.6	4.5	0.45
	WSOC	0.40	1.2	0.079	1.5	4.9	< 0.34	2.2	5.6	0.69
20)19夏	Ave	Max	Min	Ave	Max	Min	Ave	Max	Min
PM2.5 ^{**} [µ	g/m ³]	10.8	25.1	0.8	14.1	30.4	1.8	12.4	29.4	3.9
イオン成分	Na ⁺	0.013	0.030	0.002	0.037	0.16	< 0.0026	0.21	0.68	0.026
[µq/m ³]	NH_4^+	1.2	3.3	0.030	2	4.7	0.20	1.3	3.7	0.036
	K^+	0.013	0.11	< 0.0033	0.032	0.34	< 0.0057	0.040	0.12	0.0076
	Mg ²⁺	0.004	0.011	< 0.0026	0.010	0.033	< 0.0045	0.023	0.058	< 0.0026
	Ca ²⁺	0.014	0.033	< 0.0069	0.063	0.14	0.013	0.42	1.1	0.041
	CI	0.0080	0.031	< 0.0037	0.048	0.31	< 0.0065	0.076	0.36	0.0081
	SO42-	2.9	7.7	0.093	3.8	9.3	0.29	4.3	12.7	0.71
	NO ₃ ⁻	0.24	1.2	< 0.022	1.1	5.3	0.18	0.32	1.1	< 0.022
	OC	2.5	5.3	< 0.48	4.5	8.6	0.78	2.9	6.4	1.2
	EC	0.65	1.3	0.053	1.3	2.2	0.34	1.3	2.7	0.36
	WSOC	2.4	5.1	< 0.35	3.8	7.6	0.88	1.6	4.6	0.55

※秤量法による測定値(ローボリュームサンプラーで採取したPTFEフィルタを使用) ※※平均値は、検出下限未満データには検出下限値の1/2の値を与えて算出した。

> 2018冬 1000 100 [∈u/Bu]_1 0.1 0.01 ак ме тк ак ме тк ак ме тк ак ме т v Cr Fe 2019夏 1000 100 10 [ng/m³] 1 Ţ 0.1 0.01 АК МЕ ТК АК МЕ ТК АК МЕ ТК к ме ти 7n

図(2)-6 無機元素成分の濃度(AK:赤城, ME:前橋, TK:東京)

2) 有機炭素濃度の季節特性

図(2)-7に冬季、夏季のOCおよびWSOCの濃度変動、図(2)-8に昼夜別のOC、WSOC平均濃度および WSOC/OC比を示す。

冬のOC、WSOC濃度は都市地点の東京、郊外地点の前橋の順に高く、人為発生源のない赤城では極低 濃度で推移した。赤城の低濃度は、冬の主風向は北風で赤城は前橋の風上になるため、平野部の大気汚 染の影響を受けにくかったと考えられる。3地点とも昼夜別の濃度変動傾向は見られなかった(図(2)-7)。 冬季では、濃度が上昇するときには風速が弱い傾向があり、濃度の増減は気象条件が大きく影響してい ると推察される。

これに対し、夏は3地点とも日中>夜間となる明確な変動傾向が見られ、観測期間後半は昼夜の変動を 繰り返しながら、日を追う毎に濃度の増加も見られた。南風が主風向になる夏は、地点間の濃度差は冬 とは異なり、都市地点の東京よりも前橋の方がOC、WSOC濃度は高く、また赤城でも東京に匹敵する濃 度が観測された。赤城のWSOCに関しては、東京よりも高い値であった(図(2)-8)。夏季観測期間の気 象概況は、7月27日に台風6号が熱帯低気圧となって関東付近を通過しており、その後7月29日に梅雨が明 けて太平洋高気圧に覆われている状況であった。7月27日以降の濃度増加は、台風によって大気汚染がリ セットされた後に安定的な高気圧の下で汚染物質が蓄積していったのであろう。Oxの状況を見ると、図 (2)-9に示すように期間後半に濃度増加がみられており、光化学活性が高い状況であったことがうかがえ る。Ox濃度は東京よりも関東内陸の前橋や赤城の方が高い値であった。

図(2)-8に示したWSOC/OC比は、冬は東京も前橋も0.6程度であった。これに対し夏のWSOC/OC比は、 赤城、前橋で0.8以上、東京では0.5程度で、関東内陸2地点と東京とでWSOC/OC比には明確な差が見られ た。SOAは水溶性であるため⁵⁾、WSOCとして測定される。WSOCの発生源はSOA以外にもあるので、各 種有機マーカーの結果も合わせて考察することが重要ではあるが、夏季のWSOC濃度、WSOC/OC比の結 果から、前橋と赤城の2地点では二次生成の寄与が東京よりも大きいことが推察される。一方、東京では WSOC/OC比が相対的に低いが、これは逆に言えば非水溶性有機炭素(WIOC=OC-WSOC)の割合が大 きいということである。WIOCは一次発生源に関連する成分であり、人為発生源の多い東京の特徴と言 える。



図(2)-7 2018年冬季(左), 2019年夏季(右)における各地点のPM2.5中のOC, WSOC濃度の変動



図(2)-8 季節別,昼夜別のOC,WSOC平均濃度とOCに占めるWSOCの比率



3) 各種有機マーカーの挙動

・バイオマス燃焼および自動車

図(2)-10上段にバイオマス燃焼マーカーのレボグルコサン(Lv)の濃度変動を示す。レボグルコサン (Lv)は、冬季に高い濃度となっており、この傾向はこれまでの観測^{2,6)}でも見られている。最大値は東 京で396 ng/m³、前橋で306 ng/m³であった。昼夜の変動傾向は見られなかった。前橋では周辺に農地が広 がっており野外焼却が行われることがあるため、Lv濃度は高いと予想されたが、本研究の観測では東京 と前橋で概ね同レベルであった。人口密集地域の東京都心部では野焼きの発生源は考えにくく、Lv濃度 が高い値となったとき(図(2)-10の12/16D、Nなど)は北風が吹いていたことから、野焼き発生源のある 埼玉県以北の地域からの影響を受けている可能性がある^{6,7)}。前橋では夏季においても数10ng/m³の濃度 が観測された。東京、赤城では低濃度で推移した。

図(2)-10下段に自動車マーカーであるホパン(HPNs; HPN29+HPN30)の濃度変動を示す。HPNsの大 気中濃度は、東京、次いで前橋の順で、赤城では検出下限未満が多かった。夏においては東京も前橋も 日中>夜間となる傾向が見られており、日中の交通量の増加を反映していると考えられた。



・ASOAマーカー

図(2)-11にDHOPAとPhAの濃度変動を示す。トルエン由来SOAマーカーのDHOPAは、前橋と赤城の2地 点では昼夜の増減を繰り返しながら全体的に濃度が増加していた。東京では低濃度であったが、日中> 夜間となる傾向は見られていた。本研究でPM_{2.5}観測と同時期に実施したVOC1週間連続測定では、ASOA の前駆物質であるトルエン濃度は、前橋も東京も同レベルであり(トルエン濃度;東京 1200ppt、前橋 1200ppt、赤城 290ppt)、東京のトルエン濃度が低いわけでもなく、赤城で高いわけでもなかった。前橋 や人為発生源のない赤城でDHOPAが高い濃度であったのは、図(2)-9に示すようにOx濃度が前橋や赤城 で高く二次生成しやすい環境であったこと、地域外からSOAが移流してきた影響を受けたことなどか可 能性としてあげられる。また、サブテーマ1のチャンバー実験において、トルエンからのSOA生成実験 で高NOx条件では低NOx条件よりもDHOPAの生成量が相対的に低いという結果が得られている(図(1)-5)。現時点では推測の域を出ないが、NOx濃度が高い東京では(前橋のおよそ3倍)、DHOPAの生成が 抑制されているのかもしれない。ナフタレン由来のASOAマーカーであるフタル酸に関しても東京の濃 度が相対的に低かったが、DHOPAほどの地点差ではなかった。



図(2)-11 DHOPAとフタル酸(PhA)の濃度変動

・BSOAマーカー

α-ピネン由来マーカーについては、本研究では4成分を測定したが、冬季と夏季でマーカーの存在比に 違いが見られた。特に違いが大きかったのはMBTCAであった(図(2)-12上)。冬季はほとんどのサンプ ルが1ng/m³以下と低かったのに対し、夏季のMBTCAの増加が顕著であり、前橋では最大値30 ng/m³とな り、前橋に次いで赤城、東京の順に濃度が高かった。また昼夜の変化も明確であった。同様に3HGAも季 節差が大きく夏季>冬季となっていた。MBTCAは、α-ピネンマーカーの中で最も酸化が進んだ成分であ り、PAやPNAに比べてMBTCAの濃度が高いことは、それだけ粒子のエージングが進んだ状態であるこ とを示唆している。

イソプレン由来BSOAマーカーである2MTs (2MT+2ME) は、冬季には検出されないこともあったが、 夏季の期間後半に濃度増加が見られ、特に赤城で顕著に高い濃度が検出された(図(2)-12下)。赤城で突 出した高濃度になることは、これまでの観測でも確認されている²⁾。他のSOAマーカーのように昼夜の規 則的な変動は明確でなく(ただし東京は除く)、数日間にわたる濃度増加であった。赤城で高濃度とな る要因は、周辺樹木からのVOC放出量が多いことが挙げられる。実際に本研究のVOC測定では、赤城の イソプレン濃度は、第1週目(7/19~26)は480pptだったのが、第2週目(7/26~8/2)は1270pptと大幅に 増加していた。植物起源VOCの増加と光化学活性が相まって2MTsの増加につながったと考えられる。



図(2)-12 MBTCA (α -ピネンBSOAマーカー)と2MTs (イソプレンBSOAマーカー)の濃度変動

(4) 有機マーカーの季節、地域特性

図(2)-13に昼夜別の有機マーカー平均濃度を示す。図(2)-13のA~Dは、それぞれバイオマス燃焼、自動 車排ガス、燃焼、調理のPOAマーカーである。LvもHPNs(HPNs; HPN29 + HPN30)も冬の方が濃度は 高かった。燃焼系発生源から排出されるPAHsについては(本稿では代表的なBaPを図示する(図(2)-13C))、 前橋は冬季の方が濃度は高く、東京の季節差は小さかった。東京において夏の夜のBaP濃度範囲が大き いが、これは2019/8/1夜に突出した濃度が検出されたためであり、近傍の発生源の影響を受けた可能性が 考えられた。調理マーカーであるオレイン酸(Ole)は、全体的には冬季の方が高めで、東京の濃度が最 も高かった(図(2)-13D)。東京では夜>昼となる傾向が見られており、同じ調理マーカーのコレステロ ール(Chl)も同様の傾向が見られていたことから、観測地点近傍の飲食店などの影響を受けている可能 性がある。

図(2)-13のE~Kは二次生成に関するマーカーである。これらの成分濃度は、人為起源、植物起源にか かわらず夏季>冬季となり、また一部例外はあるが日中>夜間となる規則的な変動傾向が見られた。地 点間で比較すると、夏季はASOA成分(DHOPA、PhA)もBSOA成分(2MTs、PNA、MBTCA)も共に東 京よりも前橋や赤城の方が高い濃度となっていた。光化学反応で生成するマロン酸(DA3)コハク酸(DA4) も同様であった。この結果は、先述したOC、WSOCが前橋や赤城で東京よりも高い濃度となっていた原 因はSOA生成の影響であることを裏付ける結果である。

以上、二次生成マーカーの測定結果から、前橋・赤城の郊外地点の方がASOA、BSOAの存在量が大きいと考えられた。周辺に人為発生源のない赤城でもDHOPAやPhAが検出されたのは、平野部からの汚染物質の移流が考えられ、ASOAの影響は広範囲に及ぶことが示唆された。関東地域においては人間活動が盛んな沿岸部より内陸部の方が二次生成の影響を強く受けることが明らかとなった。



図(2)-13 有機マーカーの昼夜別平均濃度(A~Dは一次発生源系のマーカー、E~Kは二次生 成系のマーカー).バーは標準偏差を示す.

5. 研究目標の達成状況

PM_{2.5}中の発生源寄与解析に重要と考えられる人為起源二次生成有機マーカー(DHOPAなど)を含む 各種起源の有機マーカー(極性成分)について、誘導体化GC/MS法による分析法を確立した。関東地域 内の都市、郊外、森林地点において、夏季と冬季に昼夜別のPM_{2.5}観測を実施し、有機マーカー、主要成 分、無機元素成分など8手法の化学分析により、サブテーマ3のレセプターモデル解析に必要なPM_{2.5}成分 の観測データセットを取得した。レボグルコサンやホパンなど一次発生源のマーカーの濃度は冬季の方 が夏季よりも高い濃度で、東京や前橋で高く、赤城では低濃度であった。ASOA、BSOAは夏季に濃度が 増加し、前橋や赤城の方が東京よりも高い濃度であった。周辺に人為発生源のない赤城でもDHOPAや PhAが検出されたのは、平野部からの汚染物質の移流が考えられ、ASOAの影響は広範囲に及ぶことが示 唆された。これらの観測結果から有機エアロゾルの地域特性および時空間分布を明らかにすることがで き、当該サブテーマの研究目標はすべて達成した。また、pMC、PAH、VOCの測定など観測項目の拡充によ り、フォワードモデル・レセプターモデルの検証・改良に貢献した点においては目標を上回る成果を上 げた。

6. 引用文献

1) 熊谷貴美代,田子博, 齊藤由倫, 工藤慎治, 飯島明宏, PM_{2.5}発生源寄与解析の高度化を目指した誘 導体化-GC/MS法による有機マーカー多成分測定法の確立, 全国環境研会誌42, 53-58, (2017)

2) Kimiyo Kumagai and Akihiro Iijima, Characterization and Source Apportionment Studies of PM_{2.5} using Organic Marker -based Positive Matrix Factorization, Global Environmental Research, 22: 13–20 (2018)

3) 池盛文数,山神真紀子,菅田誠治,石英繊維ろ紙に捕集したPM_{2.5}中の有機トレーサー成分における ガス吸着の影響,大気環境学会誌,53,70-78,2018

4) 熊谷貴美代、田子博、梅田真希、PM_{2.5}と前駆ガス状物質の昼夜別同時観測、クリーンテクノロジ ー, 30, 29-32, (2020)

5) Y. Miyazaki, Y. Kondo, N. Takegawa, Y. Komazaki, M. Fukuda, K. Kawamura, M. Mochida, K. Okuzawa and R. J. Weber, Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 111, D23206 (2006)

6) 星純也, 齊藤伸治, レボグルコサンと放射性炭素同位体比を用いた東京都内の大気有機粒子に対す る野焼きの寄与推定, 大気環境学会誌, 55, 204-220, 2020

7) 長谷川就一, 野外焼却の実態とPM2.3濃度への影響に関する考察, 大気環境学会誌, 52, 40-50 (2017)

Ⅱ-3 レセプターモデルによる有機エアロゾルの起源推計と手法間相互比較に基づく信頼性評価 高崎経済大学

飯島明宏、渡邊雅子

その他の研究協力機関等

名古屋市環境科学調査センター 池盛文数

[要旨]

室内実験によって検討・選定された各種前駆体VOCに対応する有機マーカーに着目し、フィールド観 測データセットに3つの異なるレセプターモデル (Positive Matrix Factorization (PMF:正値行列因子分解) 法、SOAトレーサー法、Chemical Mass Balance(CMB:化学質量収支)法)を適用して、有機エアロゾ ルの起源推計を行った。各発生源寄与率の全体傾向を概観すると、冬季はPOA関連発生源の寄与率が高 く、夏季はSOA関連発生源の寄与率が高くなる明瞭な季節変化が検出された。POAの寄与率は東京>前 橋>赤城の順に高く、SOAの寄与率は赤城>前橋>東京の順に高くなる地域勾配も顕著で、これらはす べてのモデルが示す共通の傾向であった。以下、PMF法による推計結果を中心に、SOAトレーサー法お よびCMB法との相互比較に言及しながら有機エアロゾルの起源推計結果を整理する。冬季のPOA関連発 生源に着目すると、東京および前橋では自動車(東京:21%、前橋:13%)、調理(東京:24%、前橋: 4%)、バイオマス燃焼(東京:10%、前橋:13%)の寄与率が高かった(いずれもPMF法によるOCへの 割り当て)。これらはCMB法による推計結果とファクター2の範囲で整合的であった。また、PMF法では 3地点に共通する広域的な燃焼発生源の存在(東京:18%、前橋:35%、赤城32%)も示唆された。一方、 夏季のSOA関連発生源に着目すると、前橋では α -ピネン由来BSOA(トルエン由来ASOAを含む)(35%)、 赤城ではイソプレン由来BSOA(トルエン由来ASOAを含む)(53%)の寄与率が高かった。すべてのSOA 関連発生源の寄与率を合計すると、東京で14%、前橋で57%、赤城で75%を占めた(いずれもPMF法によ るOCへの割り当て)。SOAトレーサー法と比較すると、両モデルによる推計結果はいずれも有意(p<0.01) な正の相関関係にあり、信頼性の高い起源推計ができた。以上の推計結果をフォワードモデルにフィー ドバックし、有機エアロゾルの起源推計の精緻化に貢献した。

1. 研究開発目的

有機マーカーの分析技術の発展によって、レセプターモデルを活用した有機エアロゾル(OA)の発生源 解析が可能となりつつあるが、依然として人為起源SOAの寄与の定量的な推計には至っていない。人為 起源SOAの指標となる有機マーカーの選定およびその生成収率に関する理解が立ち遅れていることが原 因として挙げられる。

本サブテーマでは、室内実験によって検討・選定された各種前駆体VOCに対応する有機マーカーを活 用し、フィールド観測によって得られたデータセットをレセプターモデル解析することによって、OAの 起源推計を行うことを目的とする。解析結果の信頼性を確保するため、本研究では異なる3つのレセプタ ーモデルを併用し、手法間の相互比較によって、人為起源SOA、生物起源SOA、人為起源POA、生物起 源POAのそれぞれについて不確実性評価を踏まえた寄与推計を行う。

2. 研究目標

異なる3地点において観測されたPM_{2.5}成分分析データ(サブテーマ2から提供)を活用し、レセプター モデルによって発生源の寄与推計を行う。化学質量収支モデル(CMB)に入力する発生源プロファイルの 再構築、SOAトレーサー法に用いる有機マーカー係数の再評価、正値行列因子分解モデル(PMF)に入力 する有機マーカー成分の選別を実施し、レセプターモデルによる推定の信頼性を向上させる。サブテー マ1の大気モデルシステムによる計算結果と比較・検証することで、OAの起源を明らかにする。

3. 研究開発内容

レセプターモデルとは、ある地点で測定された成分濃度を基に、その濃度に影響を及ぼしたであろう 各種発生源の寄与濃度を統計的に推定する手法である。本研究では、OAの発生源寄与推計に3つの異な るレセプターモデル(PMF法、SOAトレーサー法、CMB法)を適用し、比較検討を行った。以下に各レ セプターモデルによる解析条件の詳細を記す。 (1) Positive Matrix Factorization (正値行列因子分解) モデルによる寄与推計

PMF法では、[3-1]式のような質量保存式により、観測点の成分濃度は因子寄与と因子プロファイルに 分解される。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \qquad \cdots [3-1]$$

ここで、 x_{ij} は観測点における試料i (i = 1, ..., n)中の成分j (j = 1, ..., m)の観測濃度(μ g/m³)、 g_{ik} は 試料iに対する因子k (k = 1, ..., p)の相対寄与(単位なし)、 f_{kj} は因子kのプロファイルにおける成分jの 濃度(μ g/m³)、 e_{ij} は試料i中の成分jの観測値とモデル化された計算値の残差である。PMF法では、 x_{ij} を 再現できる g_{ik} 、 f_{kj} 、および因子数pを見出すことを目的とする。解析者はモデルにpを与え、[3-2]式で 定義されるQを最小にする解(g_{ik} および f_{kj} マトリックス)を繰り返し計算によって求める(Paatero et al., 1994)¹)。

$$Q = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}}\right)^2 = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}}\right)^2 \qquad \cdots [3-2]$$

ここで、 u_{ij} は観測点における試料i中の成分jの測定に伴う不確実性である。また、 g_{ik} および f_{kj} は共に 負の値にならないように制約される。本研究では、PMFモデル(EPA-PMF5.0)を用いた。PMFモデル解 析に投入した観測データセット(x_{ij} マトリックス)は、サブテーマ2から提供されたデータのうち表(3)-1に示す71成分である。ここで、WIOCはOCとWSOCの差分として定義した。

質量濃度	元素成分	有机	機成分
PM _{2.5} 質量	Na	極性成分	ホパン類
	Mg	Arabitol (Arb)	17a(H)21b(H)-30-norhopane (HPN29)
炭素成分	AI	Glucose (Glc)	17a(H)21b(H)-hopane (HPN30)
EC	К	Levoglucosan (Lv)	多環芳香族炭化水素類(PAHs)
(OC) *1	Ca	Oleic acid (Ole)	Pyrene (Pyr)
WSOC	Ti	Cholesterol (Chl)	Benzo[a]anthracene (BaA)
WIOC ^{*2}	V	β_Sitosterol (B_Sito)	Chrysene (Chr)
	Mn	Dodecanoic acid (C12A)	Benzo[b]fluoranthene (BbF)
水溶性イオン成分	Fe	Hexadecanoic acid (C16A)	Benzo[k]fluoranthene (BkF)
NH4+	Ni	Octadecanoic acid (C18A)	Benzo[a]pyrene (BaP)
Cľ	Cu	Malic acid (hDA4)	Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)
SO42-	Zn	Azelaic acid (DA9)	Indeno[1,2,3-cd]pyrene (I-123-cd-P)
NO ₃	As	Tartaric acid (Trt)	ニトロ芳香族類
C ₂ O ₄ ²⁻	Cd	2-Methylthreitol (2MT)	p-Nitrophenol (NP)
	Sb	2-Methylerythritol (2ME)	2-Methyl-4-nitrophenol (2M4NP)
	Ba	3-Methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)	4-Nitrocatechol (4NC)
	La	3-hydroxyglutaric acid (3HGA)	4-Methyl-5-nitrocatechol (4M5NC)
	Ce	Pinic acid (PA)	3-Methyl-5-nitrocatechol (3M5NC)
	Pb	2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoic acid (DHOPA)	3-Nitrosalicylic acid (3NSA)
		Phthalic acid (PhA)	5-Nitrosalicylic acid (5NSA)
		isophthalic acid (i_PhA)	3,5-Dinitrosalicylic acid (3,5DNSA)
		terephthalic acid (t_PhA)	2-Hydroxy-5-nitrobenzyl alcohol (2H5NBAlc)
			2,4-Dinitro-1-naphthol (2,4DN1NPT)
			4-Nitro-1-naphthol (4N1NPT)
			4-Nitrophthalic acid (4NPhA)

表(3)-1 PMFモデル解析に用いた成分

*1: OCはPMFモデルに投入しないが、WIOCの導出およびOCに対する発生源割り当ての評価に用いる *2: WIOC= OC-WSOC

不確実性データセット(*u_{ij}*マトリックス)は、Polissar et al. (1998)²⁾の方法に従って求めた。ここで、 誤差フラクションは15%とした。ダブルカウントによるモデル計算のバイアスを回避するため、個々の 成分濃度データと重複するPM_{2.5}質量、WSOC、WIOCの3項目については、「Weak (PMFモデルに実装さ れた重み調整機能で、不確実性を3倍に調整することで解に与える影響を小さくすることができる)」に 設定した。また、S/N比が小さい項目や再現性が悪い項目は因子の分離に寄与しないため、Chl、La、Ni、 i_PhA、NP、2M4NP、3,5DNSA、2H5NBAlcの8成分についても「Weak」に設定した。さらに、モデル計 算全体にかかる不確実性(Extra modeling uncertainty)として10%を与えた。

(2) SOAトレーサーモデルによる寄与推計

SOAトレーサー法は、前駆体炭化水素から生成するSOAの質量濃度に対する各トレーサー成分の割合 を予め求めておき、これをファクターとしてフィールド観測で得られたトレーサー成分濃度からSOA寄 与濃度を推定する手法である(Kleindienst et al., 2007)³⁾。つまり、SOAの寄与推計に特化したレセプタ ーモデルといえる。[3-3]式の[tr_i]_{chamber}は、チャンバー実験によって生成したSOAトレーサー成分iの質量 濃度を、[SOA]_{chamber}は、チャンバー実験によって生成したSOAの質量濃度である。f_{SOA}を導出するための データはサブテーマ1から提供を受け、トルエン、ナフタレン、α-ピネン、イソプレンを前駆体とする 各SOAの寄与推計のためのファクターを求めた。サブテーマ2から提供されたSOAトレーサー成分iの質 量濃度[tr_i]_{measured}より、[3-4]式を用いて各前駆体に由来するSOA寄与濃度を推計した。

$$f_{SOA} = \frac{\sum_{i} [tr_{i}]_{chamber}}{[SOA]_{chamber}} \cdots [3-3]$$
$$[SOA]_{estimate} = \frac{\sum_{i} [tr_{i}]_{measured}}{f_{SOA}} \cdots [3-4]$$

本研究では、サブテーマ1から提供を受けたトレーサー成分の指標性に関する情報と、PMF法による分 解因子のプロファイル情報を参考に、トルエン由来のトレーサー成分としてDHOPAを、ナフタレン由来 のトレーサー成分としてPhA、5NSA、4N1NPT、2,4DN1NPTの4成分を、α-ピネン由来のトレーサー成分 としてPA、3HGA、MBTCAの3成分を、イソプレン由来のトレーサー成分として2MT、2MEの2成分を対 象として計算を行った。

(3) Chemical Mass Balance (化学質量収支) モデルによる寄与推計

CMB法では、観測点と発生源の間の物質収支は[3-5]式のような質量保存式により表現される。

$$x_{j} = \sum_{k=1}^{p} c'_{jk} s_{k} = \sum_{k=1}^{p} \alpha_{jk} c_{jk} s_{k} \qquad \cdots [3-5]$$

ここで、 x_j は観測点における成分j (j = 1, ..., m)の観測濃度($\mu g/m^3$)、 c'_{jk} は発生源k(k = 1, ..., p)からの排出粒子が観測点に到達したときの成分jの含有率(%)、 s_k は発生源kが観測点に及ぼす寄与濃度($\mu g/m^3$)である。また、 c_{jk} は発生源kからの排出粒子に含まれる成分jの含有率(%)(発生源 r^2 ロファイル)、 a_{jk} は発生源kと観測点の間における成分jの変化率(フラクショネーション係数)であり、 c'_{jk} は c_{jk} に a_{jk} を乗じて導出されるものである。ただし、個々のケースについて a_{jk} を求めるのは現実には困難であることが多く、発生源と観測点の間で変化しない($a_{jk} = 1, c'_{jk} = c_{jk}$)とみなせる成分(例えば金属元素や元素状炭素など)について方程式を立てるのが一般的である。つまり、一次発生源の寄与推計に特化したレセプターモデルであるといえる。[3-6]式が残差 e_j を考慮したCMB法のの一般式である。

$$x_j = \sum_{k=1}^p c_{jk} s_k + e_j \qquad \cdots [3-6]$$

本研究では有効分散最小二乗法(Watson et al., 1984)⁴⁾により、[3-7]式で計算される χ^2 を最小にする s_k を繰り返し計算によって求めた。

$$\chi^{2} = \sum_{j=1}^{m} \frac{\left(x_{j} - \sum_{k=1}^{p} c_{jk} s_{k}\right)^{2}}{\sigma_{x_{j}}^{2} + \sum_{k=1}^{p} \sigma_{c_{jk}}^{2} s_{k}^{2}} \qquad \cdots [3-7]$$

ここで、[3-7]式右辺の分母を有効分散といい、 σ_{x_j} は観測点における成分jの測定に付随する不確実性、 $\sigma_{c_{ik}}$ は発生ikのプロファイルにおける成分jの測定に付随する不確実性である。本研究では、観測データ

の不確実性データセット (σ_{x_j} マトリックス) は、PMF法と同様にPolissar et al. (1998)²⁾の方法に従って 求めた。発生源プロファイルの不確実性データセットの構築については後述する。

CMB法は、1組のデータセットと想定される発生源の排出 成分組成(発生源プロファイル)をモデルに投入し、両者の 質量収支から発生源寄与を推定する手法である。よって、 信頼性のある発生源プロファイルを構築することが極めて 重要となる。本研究では、米国環境保護庁(USEPA)が公 開するAir Emission Modelingに付随する発生源データベー ス(SPECIATE Version 4.5)を活用し、発生源プロファイル を再構築することとした(図(3)-1)。当該データベースに は、発生源の粒子組成、VOC組成に関する5728レコードの プロファイル(主に1990年代から2000年代にかけて測定さ れたデータ)が個票データとして収録されている。まず、本 研究において想定される発生源セクターとして17発生源、 解析に用いる化学種として41成分を定義した(表(3)-2、(3)-3)。



図(3)-1 発生源プロファイルの構築手順

表(3)-2 抽出プロファイル

表(3)-3 発生源プロファイルを構成する化学種

No	発生源セクター	レコード数	質量濃度	元素成分		有機成分
1	ディーゼル排気	168		Na	極性成分	ホパン類
2	ガソリン排気	218	EC	К	Levoglucosan (Lv)	17a(H)21b(H)-30-norhopane (HPN29)
3	ブレーキダスト	30	OC	Ca	Malonic acid (DA3)	
4	タイやダスト	12		Cl	Succinic acid (DA4)	多環芳香族炭化水素類(PAHs)
5	船舶	4	水溶性イオン成分	AI	Glutaric acid (DA5)	Benzo[a]pyrene (BaP)
6	石炭燃焼	74	NH_4^+	V	Azelaic acid (DA9)	Benzo[k]fluoranthene (BkF)
7	ガス燃焼	8	SO42-	Mn	Malic acid (hDA4)	Benzo[g,h,i]perylene (BghiP)
8	重油燃焼	26	NO ₃	Fe	Phthalic acid (PhA)	
9	バイオマス燃焼	195		Cu	Pinonic acid (PNA)	
10	調理	33		Zn	isophthalic acid (i_PhA)	
11	セメント工業	20		As	terephthalic acid (t_PhA)	
12	鉄鋼	67		Cd	β_Sitosterol (B_Sito)	
13	廃棄物焼却	101		Sb	Cholesterol (Chl)	
14	道路粉塵	93		Ba	Linoleic acid (Lin)	
15	土壌	165		Pb	Oleic acid (Ole)	
16	海塩	1			Dodecanoic acid (C12A)	
17	植物粒子	1			Hexadecanoic acid (C16A)	
					Octadecanoic acid (C18A)	

次に、VBAを作成し、各レコードのPM_PROFILE_NAMEを参照して上記の17発生源に分類できるレ コードを選択した後、41成分の組成情報を抽出した。SPACIATEに収録されているレコードの中には、 いくつかの個票データが統合されたComposite、Average等の処理済プロファイルが存在する。本研究で は、元の個票データとの重複処理を回避するため、これらの処理済プロファイルを除外した。また、有 鉛ガソリン自動車からの排出粒子組成など、現状に合致しない個票データも除外した。SPECIATEに収 録されている個票の成分組成には大きなばらつきがある。正規分布とみなせるケースは少なく、多くは 高値側にテーリングした対数正規分布であった。このことから、中央値を代表値とみなすことが適当で あると判断した。また、各プロファイルデータの不確実性係数は、レコード数とデータの分散が反比例 する関係に着目し、レコード数100以上の成分には25%を、レコード数50~99の成分には50%を、レコ ード数10~49レコードの成分には75%を、レコード数10以下の成分には100%を与えた(不確実係数が 大きくなるほど解に与える影響が小さくなる)。ただし、各発生源セクターの指標成分については、モ デル解析への重みづけとしてレコード数によらず不確実性係数を25%とした。

4. 結果及び考察

(1) Positive Matrix Factorization (正値行列因子分解) モデルによる寄与推計

(A) 因子分解および発生源の割り当て

本研究では、14因子への分解を最適解と判断した。100回繰り返し計算により採用したRunのQtrue値は 期待値Qexpとよく整合(Qtrue/Qexp=1.02)しており、この計算条件におけるPM2.5質量濃度の再現性は良好 (r²=0.95)であった。また、ブートストラップによる不確実性評価(100回繰り返し計算)でも、ブート 因子の79~100%がベース因子と対応した(目安は80%以上)ことから、概ね堅牢なモデルを構築するこ

とができたといえる。

分解された各因子の指標成分に着目して発生源の割り当てを行った。サマリーを表(3)-4に示す。

分解因子	発生源割り当て	指標成分
因子1	バイオプライマリ(BPOA)	Arb, Glu
因子2	土壌	Mg,Al,Ca,Ti
因子3	船舶 重油燃焼 海塩	Na,Mg,V,Ni
因子4	鉄鋼·道路粉塵	Mn,Fe,Cu,Zn,As,Cd,Sb,Ba,La,Ce,Pb
因子5	自動車排ガス	HPN29, HPN30
因子6	調理	Ole, Chl, C12A, C16A, C18A, DA9
因子7	バイオマス燃焼	Lv, B_Sito, 4NC, 4M5NC, 3M5NC
因子8	燃焼A	PAHs
因子9	燃焼B	NP, 2M4NP
因子10	半揮発性無機エアロゾル	NO ₃ ⁻ ,Cl ⁻
因子11	硫酸塩(石炭燃焼)	NH4 ⁺ ,SO4 ²⁻ ,As
因子12	ナフタレン由来ASOA	PhA, 3NSA, 5NSA, 3,5DNSA
因子13	α-ピネン由来BSOA*	MBTCA, 3HGA, PA, DHOPA, hDA4, Trt
因子14	イソプレン由来BSOA*	2MT, 2ME, DHOPA, hDA4, Trt

表(3)-4 分解因子の発生源割り当て

* トルエン由来ASOAおよび硫酸塩を含む

因子1(バイオプライマリ(BPOA))はArbとGluに指標性が見られ、夏季の昼に寄与率が高くなる傾 向であった。因子2(土壌)はMg、Al、Ca、Tiに指標性が見られ、季節間や地点間の寄与率に大きな差 異は見られなかった。因子3(船舶・重油燃焼・海塩)はNa、Mg、V、Niに指標性が見られ、東京の夏季 に寄与が増大する傾向が顕著であった。因子4(鉄鋼・道路粉塵)はMn、Fe、Cu、Zn、As、Cd、Sb、Ba、 La、Ce、Pbに指標性が見られ、東京の冬季に寄与が増大する傾向であった。因子5(自動車排ガス)は HPN29とHPN30に指標性が見られ、東京、前橋の順に寄与が高く、赤城ではほとんど寄与を示さなかっ た。季節別にみると冬季に寄与が増大し、昼夜別では昼の方が高くなる傾向であった。因子6(調理)は Ole、Chl、脂肪酸類(C12A、C16A、C18A)、DA9に指標性が見られ、特に東京の冬季夜間に寄与が増 大した。因子7(バイオマス燃焼)はLv、B_Sito、ニトロカテコール類(4NC、4M5NC、3M5NC)に指標 性が見られ、東京および前橋の冬季に寄与が増大する傾向であった。因子8(燃焼A)はPAHsに指標性が 見られ、東京、前橋、赤城の順に寄与が高かった。東京では季節を問わず寄与が見られたが、前橋では 冬季に高く夏季に低くなる傾向で、赤城では季節を問わずほとんど寄与は見られなかった。このことか ら、都市の規模に比例したローカルな燃焼源の寄与を示す因子であると考えられる。因子9(燃焼B)は ニトロフェノール類(NP、2M4NP)に指標性が見られ、冬季に寄与が増大し夏季に減少するという季節 変化が3地点に共通していた。このことから冬季に現れる広域的な燃焼源の寄与を示す因子であると考 えられる。因子10(半揮発性無機エアロゾル)はNO3とCIに指標性が見られ、東京および前橋の冬季に 寄与が増大する傾向であった。前橋では、夏季の夜間に寄与がみられるケースが散見された。因子11(硫 酸塩(石炭燃焼)はNH4+、SO42、Asに指標性が見られ、季節別に見ると夏季のほうが冬季よりも寄与が 大きくなる傾向であった。地点別に寄与を比較すると、夏季では東京と前橋が同程度、赤城がその半分

程度であったが、冬季では顕著な地点差が見られなかった。因子12(ナフタレン由来ASOA)はPhAとニ トロサリチル酸類(3NSA、5NSA、3,5DNSA)に指標性が見られ、寄与は前橋、東京の順に高く、特に 夏季の昼間に寄与が増大する傾向であった。因子13(α-ピネン由来BSOA*(*トルエン由来ASOAを含 む))はMBTCA、3HGA、PA、DHOPA、hDA4、Trtに指標性が見られた。夏季に寄与が増大し冬季には ほとんど寄与を示さないという、明瞭な季節変化が確認された。地点別に比較すると、夏季では前橋、 赤城、東京の順に寄与が大きく、前橋では特に昼間の寄与の増大が顕著であった。因子14(イソプレン 由来BSOA*(*トルエン由来ASOAを含む))は2MT、2ME、DHOPA、hDA4、Trtに指標性が見られた。 因子13と同様に、夏季に寄与が増大し冬季にはほとんど寄与を示さないという、明瞭な季節変化が確認 された。地点別に比較すると、夏季では赤城、前橋、東京の順に寄与が大きく、森林から発生するBVOC を前駆体としたBSOAが主たる寄与体であると示唆された。

(B) OCに対する発生源寄与推計

図(3)-2にOCに対する因子寄与濃度および寄与率をまとめる。観測結果の再現性は良好であった。



(a) 因子寄与濃度の推移

図(3)-2 OCに対する因子寄与濃度の推移および期間平均因子寄与率(PMF法)

冬季のOCは、大部分が人為起源の一次粒子の寄与によるものであった。特に、広域汚染の寄与を示唆 する燃焼Bの寄与はいずれの地点でも高かった(東京:18%、前橋:35%、赤城32%)。東京では、自動 車(21%)と調理(24%)の寄与率も高かった。SOAの寄与率は総じて小さく、ナフタレン由来ASOA、 α-ピネン由来BSOA*、イソプレン由来BSOA*(*トルエン由来ASOAを含む)を合計しても、東京で3%、 前橋で5%、赤城で20%であった。

夏季の寄与率には大きな地点差がみられた。東京ではPOAの寄与が多く、特に船舶・重油燃焼・海塩 (36%)および自動車(14%)の寄与率が高かった。一方、前橋および赤城では生物起源SOAの寄与が多 く、前橋ではα-ピネン由来BSOA*(35%)、赤城ではイソプレン由来BSOA*(*トルエン由来ASOAを含 む)(53%)の寄与率が高かった。SOAの寄与率は冬季よりも顕著に高く、ナフタレン由来ASOA、α-ピネン由来BSOA*、イソプレン由来BSOA*(*トルエン由来ASOAを含む)を合計すると、東京で14%、 前橋で57%、赤城で75%を占めた。

(2) SOAトレーサーモデルによる寄与推計

(A) ファクターの導出および寄与濃度の推計

サブテーマ1から提供されたチャンバー実験の結果のうち、典型的な都市環境(high NOx AVOC condition)および森林環境(high and low NOx BVOC condition)を想定した条件における各トレーサー成分のマスフラクションを表(3)-5にまとめる。このデータを基に、実験条件ごとに[3-3]式によって*f*soaを 導出した。

表(3)-5 チャンバー実験から得られた各トレーサー成分のマスフラクション

		NOx/HC	DHOPA	PhA	5NSA	4N1NPT	24DN1NPT	PA	3HGA	MBTCA	2MT	2ME	
Expt. run #*	Reaction system	ppm/ppm	w/w%in	w/w% in	w/w%in	w/w% in	w/w%in	w/w% in	w/w% in	w/w%in	w/w%in	w/w% in	f _{SOA}
		С	SOA	SOA	SOA	SOA	SOA	SOA	SOA	SOA	SOA	SOA	
3	toluene/NO/CH3ONO+hv	0.030	0.464	-	0.017		-	0.010	0.027	-	-	-	0.00464
4	toluene/NO/CH3ONO+hv	0.014	0.523	-	0.010	-	-	0.009	0.013	-	-	-	0.00523
5	toluene/NO/CH3ONO+hv	0.007	0.497	-	0.009	-	-	0.013	0.011	-	-	-	0.00497
6	toluene/NO/CH3ONO+hv	0.014	0.437	-	0.008	-	-	0.016	0.009	-	0.003	-	0.00437
7	toluene/NO/CH3ONO+hv	0.070	0.589	-	0.017	-	-	0.006	0.011	-	-	-	0.00589
8	toluene/NO/CH3ONO+hv	0.069	0.562	-	0.024	-	-	0.005	0.011	-	-	-	0.00562
9	toluene/NO/CH3ONO+hv	0.070	0.470	-	0.035	-	-	0.006	0.007	-	-	-	0.00470
10	toluene/NO/CH3ONO+hv	0.070	0.799	-	0.025	-	-	0.007	0.007	-	-	-	0.00799
15	nanhthalana/NO/CH3ONO+by	0.017		2 204	0 131	0 717	0.032	_	0.006		0.002	_	0 0308
16	naphthalene/NO/CH3ONO+hv	0.017	-	2.204	0.131	0.250	0.032	0.002	0.000	-	0.002	-	0.0300
17	naphthalene/NO/CH3ONO+NV	0.009	-	2.302	0.078	0.339	0.014	0.002	-	-	-	-	0.0363
19	hapithalene/NO/CH3ONO+NV	0.005		1 764	0.091	0.419	0.017		0.002		0.002		0.0299
10	naphthalene/NO/CH3ONO+NV	0.005		2 1 2 6	0.003	0.330	0.010	-	0.002	-	0.002	-	0.0219
19	naphthalene/NO/CH3ONO+NV	0.019	-	3.120	0.239	0.062	0.034	0.001	-	-	-	-	0.0417
20	naphthalene/NO/CH3ONO+NV	0.019	0.001	3.303	0.100	0.003	0.000	0.002	0.001	-	0.001	-	0.0304
21	haphthalene/NO/CH3ONO+NV	0.020	0.001	3.130	0.192	0.055	0.106	0.001	0.001	-	-	-	0.0349
27	α-pinene/H2O2+hv	0.000	-	-	-	-	-	2.744	0.243	0.196	-	-	0.0318
28	α-pinene/NO/CH3ONO+hv	0.049	-	-	-	-	-	2.380	0.493	3.115	-	-	0.0599
04	iconrene/O2	0.000						0.000	0.025		1 905	0.770	0.0466
31	isoprene/03	0.000	-	-	-		-	0.068	0.025	-	1.695	2.170	0.0466
	isoprene/INU/CH30N0+hv	0.049	-	-	-	-	-	-	-	-	1.031	1.968	0.0300

* 表 (1)-1と対応

サブテーマ2から提供された観測データセットのうち、該当するトレーサー成分濃度に着目して [3-4] 式によって各前駆体VOCに対応するSOAの寄与濃度を推計した。本研究では、*f_{soa}の*最大値(青)と最小 値(黄)を用いて推計値の範囲を求めた。表(3)-6に、冬季および夏季の期間平均として、それぞれの寄 与濃度の推計結果をまとめる。

季節	地点 -	トルエン	由来ASOA	ナフタレン	由来ASOA	αピネン目	由来BSOA	イソプレン由来BSOA		
		最小値	最大値	最小值	最大値	最小値	最大値	最小値	最大値	
冬期	東京	0.030	0.054	0.088	0.167	0.036	0.068	0.010	0.015	
	前橋	0.023	0.042	0.083	0.158	0.038	0.072	0.003	0.005	
	赤城	0.020	0.037	0.055	0.105	0.010	0.018	0.001	0.001	
	東京	0.044	0.081	0.121	0.230	0.113	0.212	0.068	0.106	
夏期	前橋	0.353	0.646	0.238	0.451	0.512	0.962	0.610	0.949	
	赤城	0.329	0.601	0.191	0.364	0.358	0.674	1.312	2.040	

表(3)-6 SOAトレーサー法による寄与濃度(期間平均)の推計(単位:μg/m³)

(B) OAに対する発生源寄与推計

図(3)-3に各前駆体VOCに対応するSOAの寄与濃度(最大予測濃度)の推移とOAに対する寄与率をまと める。ここで、各地点におけるOA濃度は、Turpin and Lim (2001)⁵⁾を参考に観測されたOC濃度に係数を 乗じて推計した。係数は、発生源の近傍にあると考えられる東京では1.6とし、移流拡散によるエージン グが進んでいると考えられる前橋および赤城では2.1とした。この推計により求めたOA濃度から、SOA トレーサー法で推計された各種SOA寄与濃度を差し引いた部分を「その他」とし、全体の割合を導出し た。



図(3)-3 各種SOA最大予測寄与濃度の推移およびOAに対する期間平均寄与率(SOAトレーサー法)

冬季はOAに占めるSOAの寄与率は小さく、4種の前駆体VOCに対応するSOAを合計しても、東京で5%、 前橋で4%、赤城で11%であった。BSOAの寄与は極めて小さく、ASOAのほうが優勢であった。以上の結 果はPMF法による推計と整合的であった。

夏季はSOAの寄与が増大し、特に前橋と赤城ではBSOAが主要な寄与体であった。森林地帯に位置する赤城では、イソプレン由来BSOAの寄与だけでOAの37%を占めた。4種の前駆体VOCに対応するSOAを合計すると、東京で14%、前橋で31%、赤城で66%を占めた。PMF法による結果よりもやや過小推計となったが、傾向はよく一致した。

(C) SOAの寄与推計結果のモデル間比較

PMF法では3つのSOA関連因子(因子12(ナフタレン由来ASOA)、因子13(α-ピネン由来BSOA*(* トルエン由来ASOAを含む))、因子14(イソプレン由来BSOA*(*トルエン由来ASOAを含む))が分 解されたが、トルエン由来ASOAの寄与については因子13および14に混在する結果となった。そこで、 因子13および14に割り当てられたDHOPA(トルエン由来ASOAのトレーサー成分)濃度から、各因子 に混在するトルエン由来ASOAの寄与濃度を[3-8、9]式で分離することを試みた。ここで試算に用いた $f_{soA_{toluene}}$ は、表(3)-5のExpt. Run #3(最小値)と6(最大値)の平均値とした。その後、[3-10]式により 得られる推計値をPMF法で推計されるトルエン由来ASOAと定義した。

$$[トルエン由来ASOA]_{ B \neq 13} = \frac{[DHOPA]_{ B \neq 13}}{f_{soA_{toluene}}} \cdots [3-8]$$

[トルエン由来ASOA] _{B \neq 14} = $\frac{[DHOPA]_{ B \neq 14}}{f_{soA_{toluene}}} \cdots [3-9]$

[トルエン由来ASOA]_{PMF} = [トルエン由来ASOA]_{*B*+13} + [トルエン由来ASOA]_{*B*+14} …[3-10]

PMF法で推計されたOC寄与濃度と、SOAトレーサー法で推計されたSOA寄与濃度を比較するため、 各因子のOCに対する寄与濃度を前記の係数(ここでは、すべて二次生成の因子であることから地点に よらず2.1とした)でOA濃度に換算した。ナフタレン由来ASOA、α-ピネン由来BSOAおよびイソプレ ン由来BSOAの寄与濃度については、それぞれ[3-11、12、13]式により導出した。

[ナフタレン由来BSOA]_{PMF} = $2.1 \times [OC]_{\mathcal{B} \neq 12}$ … [3 – 11]

$$[\alpha - ピネン由来BSOA]_{PMF} = 2.1 \times [OC]_{\mathcal{B} \neq 13} - [トルエン由来ASOA]_{\mathcal{B} \neq 13} \cdots [3 - 12]$$

$$[\mathcal{A} \vee \mathcal{I} \vee \mathcal{I} \vee \mathcal{I} + \mathbb{R} \text{BSOA}]_{PMF} = 2.1 \times [OC]_{\mathcal{B} \neq 14} - [\mathcal{I} \vee \mathcal{I} \times \mathcal{I} + \mathbb{R} \text{ASOA}]_{\mathcal{B} \neq 14} \quad \cdots [3 - 13]$$

紙面の制約上、図(3)-4では夏季・前橋における推計結果の比較のみ図示する。両モデルによって推計 された各SOA寄与濃度(全期間・全地点)は、いずれも有意な正の相関関係にあり(トルエン由来ASOA: r=0.93、ナフタレン由来ASOA:r=0.63、α-ピネン由来BSOA:r=0.87、イソプレン由来BSOA:r=0.97)、 互いに比較可能な精度で推計できたと考えられる。PMF法で推計されたトルエン由来ASOAの寄与濃度 は、SOAトレーサー法による推計結果よりもやや過小傾向であるものの、最大値と最小値の範囲に半 数以上のデータが入った。ナフタレン由来ASOAおよびα-ピネン由来BSOAの寄与濃度は、PMF法によ る推定結果がやや過大になる傾向であった。イソプレン由来BSOAの寄与濃度は、PMF法とSOAトレー サー法でよく一致した。



図(3)-4 PMF法とSOAトレーサー法によるSOA寄与推計の比較

PMF法とSOAトレーサー法の推計結果の差異について、ここでは2つの要因に触れる。まず、PMF法が 過大推計となる可能性に言及する。PMF法では共通する濃度変動に着目して因子分解するため、個々の 発生源の寄与を完全に分離することができず、1つの因子に複数の発生源が割り当てられることがある (例えば、因子13および14)。この場合、寄与濃度をやや過大に推計する傾向につながる。次に、SOA トレーサー法が過小推計となる可能性に言及する。推計に用いたトレーサー成分は、チャンバー実験に よっていずれも大気中での安定性が確かめられたものであるが、実大気においては反応の過渡状態が時 間や場所によって変化しうるため、対象とするトレーサー成分の一部がその前駆体や分解物として存在 している可能性もある。本研究ではできるだけ複数のトレーサー成分を評価に加えるようにしているが、 すべての反応生成物を網羅しているわけではない。この特性は、寄与濃度をやや過小に推計する傾向に つながる。両モデルに潜在する以上のような不確実性を考慮したうえで、両モデルによる推計結果を評 価する必要がある。

(3) Chemical Mass Balance (化学質量収支) モデルによる寄与推計

(A) 発生源プロファイルの構築およびフィッティング条件

SPECIATEデータベース解析をもとに再構築した発生源プロファイルを表(3)-7、(3)-8に示す。フィッ ティングは、発生源と観測点の間で生成や分解が生じないとみなせる成分(Na、K、Ca、Cl、Al、V、Fe、 Cu、Zn、As、Cd、Sb、Ba、Pb、EC、Lv、HPN29、B_Sito、Chl、Ole、C12A、C14A、C18A)を選択し た。また、多重共線性を回避するために変数選択を検討し、最終的にディーゼル排気、ブレーキダスト、 船舶、重油燃焼、バイオマス燃焼、調理、鉄鋼、廃棄物焼却、土壌、海塩の10発生源で計算した。負の 寄与をもつ発生源を除去しながら、有効分散最小二乗法により解を求めた。

表(3)-7 SPECIATEから構築した発生源プロファイル(濃度、単位:%)

化学種	ディーゼ ル排気	ガソリン 排気	ブレーキ ダスト	タイヤ ダスト	船舶	石炭 燃焼	ガス 燃焼	重油 燃焼	バイオマス 燃焼	調理	セメント 工業	鉄鋼	廃棄物 焼却	道路 粉塵	土壌	海塩	植物 粒子
Na	1.4E-01	1.8E-01	2.2E-01	1.0E-02	0.0E+00	1.6E-01	2.1E+00	1.0E+00	6.3E-02	1.4E-01	1.6E+00	1.1E+00	3.7E-01	1.5E-01	1.2E-01	4.0E+01	5.0E-02
K	2.3E-02	2.4E-02	1.2E-01	1.4E-02	0.0E+00	5.0E-01	5.0E-01	1.0E-01	9.2E-01	2.1E-01	5.1E+00	8.8E-01	1.2E+00	1.4E+00	2.0E+00	1.4E+00	1.7E+00
Ca	2.1E-01	4.1E-01	3.2E-01	4.1E-02	2.6E-01	4.2E+00	1.9E+00	3.1E-01	6.4E-02	5.7E-02	2.2E+01	5.8E-01	2.4E+00	4.2E+00	3.5E+00	1.4E+00	2.3E+00
CI	2.3E-02	5.6E-02	6.8E-01	2.2E+01	0.0E+00	5.6E-02	2.0E+00	4.0E-02	3.4E-01	1.1E-01	4.0E-01	1.0E+00	1.4E+01	1.6E-01	9.9E-02	4.0E+01	9.0E-02
AI	4.0E-02	9.2E-02	1.3E-01	8.2E-03	8.5E-01	5.2E+00	1.2E+00	4.0E-01	3.6E-02	2.5E-02	1.2E+00	7.5E-01	1.2E+00	5.2E+00	8.4E+00	0.0E+00	2.6E+00
V	4.8E-05	2.1E-03	4.0E-03	5.1E-04	1.5E+00	3.0E-02	1.9E-02	9.8E-01	2.0E-04	1.0E-04	1.2E-02	1.7E-02	2.1E-03	1.7E-02	1.4E-02	0.0E+00	1.8E-02
Mn	1.2E-03	3.9E-03	1.4E-01	5.8E-03	0.0E+00	3.5E-02	3.3E-02	1.9E-02	2.0E-03	5.7E-03	4.7E-02	3.5E-02	5.2E-02	7.6E-02	8.8E-02	0.0E+00	6.1E-02
Fe	1.3E-01	3.7E-01	2.1E+01	1.3E-01	5.3E-01	2.9E+00	2.2E+00	5.5E-01	2.0E-02	6.2E-02	1.2E+00	9.5E-01	1.6E+00	3.7E+00	4.8E+00	0.0E+00	2.8E+00
Cu	4.2E-03	2.4E-02	3.6E-01	1.0E-02	6.6E-03	2.3E-02	1.0E-01	2.6E-02	1.0E-03	5.6E-03	2.0E-02	2.0E-01	8.0E-02	2.1E-02	1.0E-02	0.0E+00	2.3E+00
Zn	1.1E-01	2.9E-01	3.7E-01	5.9E-02	3.5E-02	4.8E-02	4.5E-01	7.6E-02	2.1E-02	1.1E-02	1.6E-01	5.8E-01	7.8E-01	1.3E-01	3.0E-02	0.0E+00	1.3E+00
As	3.0E-04	7.4E-04	2.9E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	2.0E-02	3.0E-03	2.0E-04	1.4E-04	1.5E-03	3.2E-01	1.5E-02	4.0E-04	1.2E-03	0.0E+00	2.0E-03
Cd	2.5E-03	5.1E-03	0.0E+00	2.0E-02	4.0E-03	1.1E-03	5.0E-02	0.0E+00	6.0E-04	0.0E+00	1.5E-03	8.1E-02	1.2E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
Sb	4.2E-03	9.8E-03	9.0E-02	0.0E+00	1.9E-02	2.0E-03	0.0E+00	2.0E-03	0.0E+00	3.7E-04	3.0E-03	3.7E-01	1.8E-02	1.1E-03	2.0E-03	0.0E+00	0.0E+00
Ba	4.1E-02	6.4E-02	1.8E+00	1.0E-04	1.8E-02	2.6E-01	4.0E-01	2.0E-02	8.0E-04	1.1E-02	3.9E-02	1.1E-01	1.8E-02	1.0E-01	6.8E-02	0.0E+00	3.1E-01
Pb	3.6E-03	2.4E-02	6.0E-04	1.0E-04	0.0E+00	1.5E-02	1.0E-02	3.2E-02	2.5E-03	0.0E+00	2.6E-02	6.7E-01	2.0E-01	5.0E-02	1.1E-02	0.0E+00	1.8E-01
NH4 ⁺	3.6E-01	2.1E-01	3.0E-03	1.8E+01	0.0E+00	5.7E-01	2.7E+00	7.6E-01	1.5E-01	0.0E+00	1.1E+00	0.0E+00	8.2E+00	1.0E-01	7.8E-02	0.0E+00	1.9E-02
SO42-	1.0E+00	1.1E+00	3.3E+00	2.5E+01	3.5E+01	1.1E+01	1.1E+01	3.6E+01	5.1E-01	1.9E-01	2.3E+01	1.2E+01	1.1E+01	5.5E-01	2.6E-01	1.0E+01	3.9E-01
NO ₃ ⁻	2.2E-01	1.9E-01	1.6E-01	1.1E+00	0.0E+00	1.7E-01	2.5E+00	0.0E+00	2.2E-01	1.1E-01	2.5E+00	5.5E-01	1.4E+00	9.2E-02	2.3E-02	0.0E+00	3.8E-01
OC	3.7E+01	4.8E+01	6.8E+00	6.2E+01	9.3E+00	2.0E+01	6.2E+01	2.6E+00	5.6E+01	7.6E+01	1.2E+01	3.6E+00	1.5E+01	1.2E+01	3.8E+00	0.0E+00	3.2E+01
EC	4.9E+01	2.9E+01	2.8E+00	9.3E-01	3.8E-01	2.0E+00	6.3E+00	3.6E+00	8.0E+00	4.0E+00	1.5E+00	1.2E+00	3.5E+00	1.4E+00	1.7E-01	0.0E+00	9.4E-01
Lv	5.8E-03	2.7E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	7.5E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
DA3	0.0E+00	1.7E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
DA4	1.3E-02	7.7E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	5.4E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
DA5	2.6E-03	3.9E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	1.1E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
DA 9	3.0E-03	3.3E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	2.1E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
hDA4	4.9E-02	8.6E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
PhA	3.1E-02	5.1E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	4.3E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
PNA	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	2.5E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
i_PhA	4.8E-02	9.8E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
t_PhA	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	3.1E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
HPN29	6.1E-03	1.7E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
B_Sito	1.7E-03	1.1E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	1.0E-01	2.8E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
Chl	2.2E-04	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	1.4E-03	4.1E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
BkF	2.7E-04	1.3E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	5.9E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
BaP	1.2E-03	1.5E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	7.2E-03	1.2E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
BghiP	6.3E-04	3.7E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	3.6E-03	1.3E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
Lin	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	1.2E-01	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
Ole	8.2E-03	5.8E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	6.3E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
C12A	1.1E-01	7.5E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	1.7E-02	6.8E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	3.1E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
C14A	3.2E-02	2.2E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	2.1E-02	4.0E-01	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	5.9E-03	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00
C18A	3.5E-02	3.9E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	4.1E-02	5.8E+00	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00	1.6E-02	0.0E+00	0.0E+00	0.0E+00

表(3)-8 SPECIATEから構築した発生源プロファイル(不確実性、単位:%)

		1%		F (1).			1*		111					14.05			Lake d.C.
化学種	ティーセ ル排気	カソリン 排気	フレーキ ダスト	タイヤ ダスト	船舶	石反 燃焼	カス 燃焼	重沺 燃焼	ハイオマス 燃焼	調理	セメント 工業	鉄鋼	廃乗物 焼却	追路 粉塵	土壌	海塩	植物 粒子
Na	3.4E-02	4.6E-02	1.7E-01	1.0E-02	1.0E-05	7.9E-02	2.1E+00	7.5E-01	1.6E-02	1.0E-01	1.2E+00	8.6E-01	3.7E-01	7.6E-02	3.0E-02	1.0E+01	5.0E-02
K	5.8E-03	6.0E-03	8.6E-02	1.1E-02	1.0E-05	2.5E-01	5.0E-01	7.5E-02	2.3E-01	1.5E-01	1.3E+00	4.4E-01	1.2E+00	6.9E-01	4.9E-01	1.4E+00	1.7E+00
Ca	5.2E-02	1.0E-01	2.4E-01	3.1E-02	2.6E-01	2.1E+00	1.9E+00	2.3E-01	1.6E-02	4.3E-02	5.5E+00	2.9E-01	2.4E+00	1.1E+00	8.8E-01	1.4E+00	2.3E+00
Cl	5.7E-03	2.8E-02	6.8E-01	2.2E+01	1.0E-05	2.8E-02	2.0E+00	3.0E-02	8.5E-02	7.9E-02	3.0E-01	7.5E-01	1.4E+01	8.2E-02	2.5E-02	1.0E+01	9.0E-02
AI	9.9E-03	2.3E-02	9.4E-02	6.2E-03	8.5E-01	2.6E+00	1.2E+00	3.0E-01	8.9E-03	1.9E-02	8.7E-01	5.6E-01	1.2E+00	1.3E+00	2.1E+00	1.0E-05	2.6E+00
V	2.4E-05	5.2E-04	3.0E-03	3.8E-04	3.8E-01	1.5E-02	1.9E-02	2.5E-01	5.0E-05	7.5E-05	9.3E-03	1.2E-02	1.6E-03	8.4E-03	3.6E-03	1.0E-05	1.8E-02
Mn	2.9E-04	9.7E-04	3.5E-02	4.3E-03	1.0E-05	1.7E-02	3.3E-02	1.4E-02	5.0E-04	4.2E-03	3.5E-02	8.8E-03	2.6E-02	3.8E-02	2.2E-02	1.0E-05	6.1E-02
Fe	3.2E-02	9.3E-02	5.3E+00	9.9E-02	5.3E-01	1.4E+00	2.2E+00	4.1E-01	5.1E-03	4.7E-02	9.0E-01	2.4E-01	1.6E+00	1.9E+00	1.2E+00	1.0E-05	2.8E+00
Cu	1.0E-03	6.1E-03	9.0E-02	7.5E-03	6.6E-03	1.2E-02	1.0E-01	2.0E-02	2.5E-04	4.2E-03	1.5E-02	1.0E-01	6.0E-02	5.3E-03	2.5E-03	1.0E-05	5.8E-01
Zn	2.7E-02	7.2E-02	2.8E-01	1.5E-02	3.5E-02	2.4E-02	4.5E-01	5.7E-02	5.3E-03	8.4E-03	1.2E-01	2.9E-01	2.0E-01	3.3E-02	7.5E-03	1.0E-05	3.3E-01
As	7.5E-05	3.7E-04	2.2E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	2.0E-02	2.3E-03	5.0E-05	1.0E-04	1.1E-03	8.0E-02	7.4E-03	2.0E-04	3.0E-04	1.0E-05	2.0E-03
Cd	6.4E-04	2.6E-03	1.0E-05	2.0E-02	4.0E-03	5.5E-04	5.0E-02	1.0E-05	1.5E-04	1.0E-05	1.1E-03	2.0E-02	3.0E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
Sb	1.1E-03	2.4E-03	2.3E-02	1.0E-05	1.9E-02	1.0E-03	1.0E-05	1.5E-03	1.0E-05	2.8E-04	2.2E-03	9.3E-02	4.6E-03	2.8E-04	5.0E-04	1.0E-05	1.0E-05
Ba	1.0E-02	1.6E-02	4.5E-01	7.5E-05	1.8E-02	1.3E-01	4.0E-01	1.5E-02	2.0E-04	8.0E-03	2.9E-02	8.3E-02	8.9E-03	2.5E-02	1.7E-02	1.0E-05	3.1E-01
Pb	9.0E-04	5.9E-03	4.5E-04	1.0E-04	1.0E-05	3.8E-03	1.0E-02	2.4E-02	6.3E-04	1.0E-05	2.0E-02	1.7E-01	5.0E-02	2.5E-02	2.7E-03	1.0E-05	1.8E-01
NH4 ⁺	9.0E-02	1.6E-01	3.0E-03	4.5E+00	1.0E-05	4.2E-01	2.7E+00	5.7E-01	3.8E-02	1.0E-05	7.9E-01	1.0E-05	8.2E+00	5.2E-02	2.0E-02	1.0E-05	1.9E-02
SO42-	2.6E-01	2.7E-01	3.3E+00	2.5E+01	3.5E+01	5.5E+00	1.1E+01	9.0E+00	1.3E-01	1.4E-01	1.7E+01	8.8E+00	1.1E+01	2.7E-01	6.5E-02	1.0E+01	3.9E-01
NO ₃ ⁻	5.4E-02	4.8E-02	1.6E-01	1.1E+00	1.0E-05	8.4E-02	6.3E-01	1.0E-05	5.6E-02	8.6E-02	6.3E-01	4.1E-01	1.4E+00	4.6E-02	5.6E-03	1.0E-05	3.8E-01
OC	9.2E+00	1.2E+01	5.1E+00	4.6E+01	9.3E+00	9.9E+00	6.2E+01	1.9E+00	1.4E+01	1.9E+01	8.9E+00	2.7E+00	1.5E+01	5.8E+00	9.5E-01	1.0E-05	3.2E+01
EC	1.2E+01	7.1E+00	2.1E+00	7.0E-01	9.5E-02	1.5E+00	6.3E+00	9.0E-01	2.0E+00	3.0E+00	1.1E+00	9.0E-01	3.5E+00	7.0E-01	4.3E-02	1.0E-05	9.4E-01
Lv	5.8E-03	2.7E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.9E+00	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
DA3	1.0E-05	4.3E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
DA4	9.8E-03	5.8E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.4E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
DA5	1.9E-03	9.8E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.1E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
DA9	2.3E-03	2.5E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	5.3E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
hDA4	3.7E-02	2.2E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
PhA	2.3E-02	1.3E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	4.3E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
PNA	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	6.3E-04	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
i_PhA	3.6E-02	2.5E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
t_PhA	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	7.8E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
HPN29	1.5E-03	4.3E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
B_Sito	1.2E-03	5.5E-04	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	2.5E-02	2.8E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
Chl	1.6E-04	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.1E-03	1.0E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
BkF	2.7E-04	3.3E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	4.4E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
BaP	2.9E-04	3.8E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	3.6E-03	1.2E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
BghiP	3.2E-04	9.3E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.8E-03	1.3E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
Lin	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	3.0E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
Ole	6.2E-03	4.4E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.6E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
C12A	2.8E-02	5.7E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.3E-02	1.7E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	3.1E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
C14A	2.4E-02	1.6E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.6E-02	1.0E-01	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	5.9E-03	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05
C18A	2.6E-02	2.9E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	3.1E-02	1.5E+00	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05	1.6E-02	1.0E-05	1.0E-05	1.0E-05

(B) OCに対する発生源寄与推計

図(3)-5にOCに対する発生源寄与率をまとめる。

冬季はOCに占める一次発生源の寄与率が大きく、ディーゼル排気、調理、バイオマス燃焼、廃棄物焼 却の寄与が目立った。割り当てられた一次発生源の寄与率の合計は、東京で67%、前橋で53%、赤城で 45%であった。CMB法の特性上、予め想定していない発生源の寄与は推計できないため、一般にPMF法 による一次発生源の寄与の合計より過小推計となるのが一般的である。

夏季は冬季よりも一次発生源の寄与率が小さく、東京で32%、前橋で20%、赤城で8%であった。PMF 法による一次発生源の寄与の合計より過小推計となる傾向は冬季と変わらないが、季節差および地点差 の変化の傾向はPMF法と整合的であった。





(C) POAの寄与推計結果のモデル間比較

PMF法では9つのPOA関連因子(因子1(バイオプライマリ(BPOA)、因子2(土壌)、因子3(船舶・ 重油燃焼・海塩)、因子4(鉄鋼・道路粉塵)、因子5(自動車排ガス)、因子6(調理)、因子7(バイ オマス燃焼)、因子8(燃焼A)、因子9(燃焼B))が分解された。一方、CMB法では土壌、海塩、重油 燃焼、鉄鋼、ブレーキダスト、ディーゼル排気、調理、バイオマス燃焼、廃棄物焼却の10発生源の寄与 を推計し、このうちOCの寄与体として主要な寄与をもつ発生源はディーゼル排気、調理、バイオマス燃 焼、廃棄物焼却の4発生源であった。両モデルで比較可能な3発生源(自動車排気、調理、バイオマス燃 焼)について、表(3)-9に推計結果をまとめる。

			自動車排気	調理	バイオマス燃焼
	市古	PMF	0.83	0.96	0.41
	木朩	CMB	0.98	0.41	0.66
久田	前场	PMF	0.35	0.10	0.34
~ 77	HU 1向	CMB	0.38	0.06	0.82
	ᆂᄖ	PMF	0.01	0.04	0.00
	小功	CMB	0.08	0.01	0.06
	市市	PMF	0.40	0.21	0.01
	木木	CMB	0.51	0.18	0.04
百田	前场	PMF	0.06	0.33	0.01
支州	日小作同	CMB	0.30	0.37	0.10
	去城	PMF	0.01	0.02	0.00
	小小	CMB	0.09	0.03	0.02

表(3)-9 PMF法とCMB法によるOCに対する寄与推計の比較(単位: μg/m³)

全く異なるアルゴリズムで計算した推計値であるが、ファクター2(1/2倍から2倍)の範囲を目安に比 較すると両モデルの推定結果はおおむね整合的であった。このことから、両モデルとも互いに比較可能 な精度で推計できたと考えられる。

図(3)-3と(3)-5を比較すると、CMB法によるOAの推定結果(10発生源の累積寄与濃度)はPMF法による 結果(POA関連9因子の累積寄与濃度)よりも低い。この相違点について4点考察したい。1点目は土壌の 寄与についてである。PMF法では季節・地点を問わず土壌がOCに対して数%(冬季の赤城では23%)の 寄与率を占めていたが、CMB法ではOCに対してほとんど寄与を示さなかった。土壌粒子の組成には地域 性があり、SPECIATEデータベースから構築した当該プロファイルが本研究に合致しなかった可能性が ある。2点目は、植物粒子の寄与についてである。PMF法では特に夏季においてバイオプライマリ(BPOA) がOCに対して10~25%の寄与率を占めていた。SPECIATEデータベースには当該プロファイルが1レコー ドしかなく、本研究では信頼性不足からこのプロファイルを解析に用いることができず、CMB法での寄 与推計に至らなかった。3点目は、PMF法において冬季に顕著な寄与を示した燃焼(B)についてである。 この因子はOCに対して20~35%の寄与率を占める主要な寄与体であり、寄与率には地点差が少なく、人 為発生源の少ない赤城においても相応の寄与が見られたことから広域的な汚染源の存在を示唆する結果 である。CMB法では具体的な発生源を想定しなければならないため、このような広域的な汚染の寄与を 推計することは困難であった。4点目は、PMF法において夏季の東京で顕著な寄与(36%)を示した船舶・ 重油燃焼・海塩についてである。CMB法ではOCに対して2%程度の寄与率となり、双方の推計結果は大 きく異なった。OCと当該発生源の指標となるVの比について、PMF法で分解された因子3(船舶・重油燃 焼・海塩)のプロファイル(OC/V≒89.9)と、CMB法で計算に用いた重油燃焼の発生源プロファイル(OC/V ⇒2.7)を比較すると大きな差異が見られた。これが推計結果の差の要因と考えられる。PMF法で分解さ れた因子3(船舶・重油燃焼・海塩)には、海塩の寄与が混在していることに留意する必要がある。三浦 (2000)のによれば、海洋性エアロゾルの主成分は海塩粒子と硫酸塩とOCであるとされており、特に低

分子ジカルボン酸が高い割合で存在することを報告している。松本と植松(2004)^のは、海洋性エアロゾ

ルに含まれるOCの起源として、海洋生物圏から放出されたVOCに由来する可能性に言及しており、 Yokouchi et al. (1999)⁸⁾の研究を引用しつつ海洋生物圏からのイソプレン放出の可能性も指摘している。 以上を踏まえると、PMF法により因子3(船舶・重油燃焼・海塩)に割り当てられたOCには、海洋生物 圏由来のBSOAの寄与が混在している可能性が考えられる。

5. 研究目標の達成状況

これまでの研究では推計することができなかった人為起源SOA(トルエン由来ASOA、ナフタレン由 来ASOA)の寄与も含めて、有機エアロゾルの起源を定量的に評価することができた。本サブテーマ独自 の研究として、SPECIATEデータベース解析によりCMBモデルに入力する発生源プロファイルを再構築 した。これは既に環境省の「令和3年度道路沿道における非排気粒子の調査委託業務」で活用されてい る。また、サブテーマ1と連携してSOAトレーサー法に用いる有機マーカーの生成収率係数を独自に導出 したことで、PMF法による結果と比較可能な精度の高い寄与推計ができた。異なる3つのレセプターモデ ルによる解析結果を比較することによって、モデルの特性に起因する不確実性を考察することができ、 推定結果の信頼性を相互に検証することができた。個々の推計結果をフォワードモデルにフィードバッ クすることで、有機エアロゾルの起源推計の精緻化に貢献できた。これにより、本研究の目標をすべて 達成できた。この中で、SPECIATEデータベースを用いて再構築した発生源プロファイルは、国が検討会 を設置して進めているPM2.5発生源情報の整備に直接貢献する成果物であり、既に「令和3年度道路沿道 における非排気粒子の調査委託業務」でも活用された。この点においては目標を上回る成果を上げた。

6. 引用文献

- 1) Paatero P. and Tapper U. (1994) Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, **5**, 111-126.
- Polissar A.V., Hopke P.K., Paatero P., Malm W.C., and Sisler J.F. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska
 Elemental composition and sources. J. Geophys. Res., 103, 19045-19057.
- Kleindienst T.E., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J.H., Lewis C.W., Bhave P.V., and Edney E.O. (2007) Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location. *Atmos. Environ.*, 41, 8288-8300.
- 4) Watson J.G., Cooper J., and Huntzicker J. (1984) The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. *Atmos. Envion.*, **18**, 1347-1355.
- 5) Turpin B.J. and Lim H.J. (2001) Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.*, **35**, 602-610.
- 6) 三浦和彦 (2000) 海洋大気境界層内エアロゾルの物理・化学的性質. エアロゾル研究, 15(4), 327-334.
- 松本潔, 植松光夫 (2004) 海洋観測船みらいによるPre ACE-Asia航海におけるエアロゾルの化学的 特性. エアロゾル研究, 19(2), 117-121.
- 8) Yokouchi Y., Li H.J., Machida T., Aoki S., and Akimoto H. (1999) Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, Eastern Indian Ocean, and Southern Ocean): Comparison with dimethyl sulfide and bromoform. *J. Geophys. Res.*, **104**, 8067-8076.

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Takahashi K., Sato K., Sugata S.: Environmental Science & Technology, 52 (15), 8456-8466 (2018) (IF=7.864), Contributions of Condensable Particulate Matter to Atmospheric Organic Aerosol over Japan.
- 茶谷聡, Penwadee Cheewaphongphan, 小林伸治, 田邊潔, 山地一代, 高見昭憲: 大気環境学会 誌, 54 (2), 62-74 (2019), 日本国内大規模固定発生源の業種別・施設種別・燃料種別大気汚 染物質排出インベントリの構築
- 3) Morino Y., Sato K., Jathar, S.H., Tanabe K., Inomata S., Fujitani Y., Ramasamy S., Cappa, C.D.: ACS Earth and Space Chemistry, 4 (11), 1931-1946 (2020) (IF=3.418), Modeling the Effects of Dimerization and Bulk Diffusion on the Evaporative Behavior of Secondary Organic Aerosol Formed from α-Pinene and 1,3,5-Trimethylbenzene.
- 4) Fujitani Y., Sato K., Tanabe K., Takahashi K., Hoshi J., Wang X., Chow J.C., Watson J.G.: Environmental Science and Technology, 14235-14245 (2020) (IF=7.864), Volatility Distribution of Organic Compounds in Sewage Incineration Emissions.
- 5) Fujitani Y., Fushimi A., Saitoh K., Sato K., Takami A., Kondo Y., Tanabe K., Kobayashi S.: Atmospheric Environment, 238, 117729 (2020) (IF=4.039), Mid carbon(C6+-C29+) in refractory black carbon aerosols is a potential tracer of open burning of rice straw: Insights from atmospheric observation and emission source studies.
- 6) Ramasamy S., Nakayama T., Nakayama T., Morino Y., Imamura T., Kajii Y., Kajii Y., Enami S., Sato K.: Atmospheric Environment: X, 9, 1-10 (2021), Nitrate radical, ozone and hydroxyl radical initiated aging of limonene secondary organic aerosol.

【サブテーマ1・3】

7) Ikemori, F., Nishimura, R., Saito, S., Akiyama, M., Yamamoto, S., Iijima, A., Sugata, S.: Atmosphere, 12, 579 (2021) (IF=2.397), Organic Molecular Tracers in PM_{2.5} at Urban Sites during Spring and Summer in Japan: Impact of Secondary Organic Aerosols on Water-Soluble Organic Carbon.

< 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)>

【サブテーマ1】

- 1) 佐藤圭:現代化学、580,42-45 (2019) 「有機物と大気中の粒子状物質 SPMからクラスターまで」
- 2) 永島達也, 森野悠: エアロゾル研究, 34 (2), 91-97 (2019) 「気候変動が大気質に与える影響に関する数値モデル研究」
- 3)森野悠:国立環境研究所ニュース、38(6),6-8(2020) 「有機エアロゾルの発生源解明に向けて」
- 4) 佐藤圭:国立環境研究所ニュース、38(6),9-11(2020) 「有機化合物の揮発性と粒子化のメカニズム」

5) 佐藤圭:エアロゾル研究, 35(3), 225 (2020)

Book Review [Atmospheric Multhiphase Chemistry]

6)伏見暁洋、中山智喜、佐藤圭、高橋克行:日本エアロゾル学会編,中西印刷,京都,2020. 「9.エアロゾルの炭素成分分析」pp. 81-92, in. エアロゾル学基礎講座集―計測編―

【サブテーマ1・2・3】

7) 森野悠、佐藤圭、熊谷貴美代、飯島明宏、藤谷雄二:クリーンテクノロジー,2020,7,19-23. 「有機エアロゾルの起源解明に向けた成分分析の活用」

(2) 口頭発表(学会等)

【サブテーマ1】

- Morino Y., Sato K., Jathar S., Tanabe K., Inomata S., Fujitani Y., Cappa C., 10TH INTERNATIONAL AEROSOL CONFERENCE, (2018)
 "Modelling the Evaporative Behaviour of Secondary Organic Aerosol Formed from αpinene."
- 2)茶谷聡, Cheewaphongphan Penwadee, 小林伸治, 田邊潔, 山地一代, 高見昭憲: 第59回大気環境 学会年会(2018)「固定発生源の業種別・施設種別・燃料種別汚染物質排出インベントリの構築」
- 3) Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Takahashi K., Sato K., Sugata S.: joint 14th iCACGP Symposium and 15th IGAC Science Conference, (2018) "Contributions of condensable particulate matter to atmospheric organic aerosol over Japan."
- Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Takahashi K., Sato K., Sugata S., 17th Annual CMAS Conference (2018)
 "Contributions of condensable particulate matter to atmospheric organic aerosol over Japan."
- Sato, K.: 2018 East Asia Forum on Particulate Air Pollution and Health 2018 (invited) (2018) "Formation of highly oxygenated molecules and dimers during α-pinene ozonolysis"
- 6) 森野悠,熊谷貴美代,中山智喜,山本祐志,清水厚,櫻井元樹,高見昭憲,田邊潔,菅田誠治, 佐藤圭 第60回 大気環境学会年会(2019)「大気質モデル検証のためのPM2.5立体観測」
- 7) Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Takahashi K., Sato K., Sugata S.: European Aerosol Conference 2019 (2019) "Simulation of Condensable Particulate Matter from stationary combustion sources"
- 8) Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Takahashi K., Sato K., Sugata S. International Aerosol Modeling Algorithms Conference (2019) "Condensable particulate matter emitted from stationary combustion sources"
- 9) 森野悠,佐藤圭,田邊潔,猪俣敏,藤谷雄二:第24回大気化学討論会(2019)「有機エアロゾル 蒸発速度の数値モデリング」
- 10) 池盛文数,中山智喜,長谷川瞳,森野悠,佐藤圭, Ramasamy S.,伏見暁洋:第60回大気環境学 会年会(2019) 「ニトロ芳香族炭化水素類の大気観測と人為起源二次有機エアゾルマーカーとし ての有効性評価」
- 11) 池盛文数,中山智喜,長谷川瞳,森野悠,佐藤圭, Ramasamy S.,伏見暁洋 第36回エアロゾル 科学・技術研究討論会(2019)「名古屋市におけるPM2.5中ニトロ芳香族炭化水素類の観測」
- 12) Ikemori F., Nakayama T., Hasegawa H., Morino Y., Sato K., Ramasamy S., Fushimi A. European Aerosol Conference 2019: (2019) "Observations of nitrated aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} at day and night in summer and fall in Nagoya city, Japan"
- 13) 佐藤圭, RAMASAMY Sathiyamurthi, 池盛文数, 伏見暁洋, 森野悠: 第60回 大気環境学会年会 (2019) 「スモッグチャンバーによる人為起源二次有機エアロゾルのマーカー収率評価」

- 14) 藤谷雄二, 佐藤圭, 高橋克行 第36回エアロゾル科学・技術研究討論会(2019)「重油ボイラー における凝縮性ダストの測定」
- 15) Fujitani Y., Fushimi A., Saitoh K., Sato K., Takami A.: 15th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality (2019) "Source Apportionment of Refractory Black Carbon in Aerosols during Period of The Harvest Season in Suburban Area in Japan"
- 16) Fujitani Y., Sato K., Tanabe K., Takahashi K., Hoshi J., Wang X., Chow J.C., Watson J.G.: European Aerosol Conference 2019 (2019) "Intermediate and Semi-volatile Organic Compound Emissions from Sludge Waste Combustion by Fuel Oil"
- 16) Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Takahashi K., Sato K.: 19th Annual CMAS Conference (2020) "Emissions of condensable particulate matter from stationary combustion sources"
- 17) 森野悠,茶谷聡,田邊潔,藤谷雄二,高橋克行,佐藤圭:第61回大気環境学会年会(2020)「固 定燃焼発生源からの凝縮性粒子の排出量推計」
- 18) 森野悠 第4回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(2020)「有機 エアロゾルの発生源解析」
- 20) 佐藤圭、池盛文数、Sathiyamurthi Ramasamy、伏見暁洋、森野悠: 第37回エアロゾル科学・技術 研究討論会(2020) 「スモッグチャンバーを用いた人為および生物由来二次有機エアロゾルのマ ーカ/有機エアロゾル質量比の測定」

【サブテーマ2】

- 21) 熊谷貴美代, 田子博, 齊藤由倫:第59回大気環境学会年会(2018)
 「PM_{2.5}中の人為・植物起源二次有機成分の測定-関東平野部と山岳部の比較」
- 22) 熊谷貴美代, 齊藤由倫, 田子博, 渡邊雅子, 飯島明宏: 第60回大気環境学会年会 (2019) 「PM_{2.5}の有機マーカーの観測研究~バイオマス燃焼と二次有機エアロゾルを中心に」
- 23) 熊谷貴美代, 齊藤由倫, 田子博: 第46回環境保全・公害防止研究発表会(2019) 「夏季におけるPM2.5中の人気起源・植物起源二次生成有機マーカーの挙動」
- 24) 飯島明宏,渡邊雅子,熊谷貴美代,田子博,齊藤由倫,第60回大気環境学会年会(2019) 「SPECIATE データベース解析に基づく発生源プロファイルの再構築」
- 6)森野悠,熊谷貴美代,中山智喜,山本祐志,清水厚,櫻井元樹,高見昭憲,田邊潔,菅田誠治, 佐藤圭:第60回大気環境学会年会(2019)
 - 「大気質モデル検証のためのPM_{2.5}立体観測」
- 25) 熊谷貴美代,齊藤由倫,田子博,渡邊雅子,飯島明宏,星純也,齊藤伸治,森野悠:第61回大気 環境学会年会(2020)

「関東地域の都市、郊外、森林地点におけるPM2.5有機マーカーの昼夜別観測」

- 26) 飯島明宏,渡邊雅子,熊谷貴美代,齊藤由倫,田子博,星 純也,齊藤伸治,佐藤 圭,森野 悠: 第61回大気環境学会年会(2020) 「PMFモデルを用いた有機エアロゾルの寄与推計関東地域の都市、郊外、森林地点におけるPM2.5
 - 昼夜別観測をもとに」
- 27) 熊谷貴美代, 齊藤由倫, 田子博: 第47回環境保全・公害防止研究発表会(2020)
- 「昼夜別観測から得られたPM2.5成分および有機マーカーの特徴」

【サブテーマ3】

- 24) 飯島明宏、渡邊雅子、熊谷貴美代、池盛文数:第59回大気環境学会年会(2018)「有機マーカー に着目したSOA 観測およびレセプターモデリングの動向~文献調査を中心に~」
- 28) 飯島明宏、渡邊雅子、熊谷貴美代、田子博、齊藤由倫:第60回大気環境学会年会(2019)「SPECIATE データベース解析に基づく発生源プロファイルの再構築」
- 29) 飯島明宏:第60回大気環境学会年会(2019)「レセプターモデルによるPM2.5発生源寄与解析の進

展」

- 21) 熊谷貴美代、齊藤由倫、田子博、渡邊雅子、飯島明宏:第60回大気環境学会年会(2019)「PM_{2.5} の有機マーカー観測研究~バイオマス燃焼と二次有機エアロゾルを中心に~」
- 26) 飯島明宏、渡邊雅子、熊谷貴美代、齊藤由倫、田子博、星純也、齊藤伸治、佐藤圭、森野悠:第 61回大気環境学会年会(2020)「PMFモデルを用いた有機エアロゾルの寄与推計~関東地域の都市、 郊外、森林地点におけるPM2.5昼夜別観測をもとに」

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 【サブテーマ1】
 - 国立環境研究所夏の大公開2018において、PM_{2.5}に関する催しを開催(2018年7月21日 国立 環境研究所、来場者約200名)
 - 2) つくばグローバルサイエンスウィーク 2018、大気汚染の環境科学と生物影響、筑波大学主催 (2018年9月22日,参加者50名程度)
 - エアロゾル学会若手フォーラム「はじめてのエアロゾルシミュレーション」における講演 「PM_{2.5}の大気シミュレーション -手法とその活用」(2019年2月4日、参加者約30名、つくば市 産業総合研究所)
 - 国際公開シンポジウム「 Model development and application contributing to effective strategy making for better air quality 」における講演「Model, Field, and Laboratory Studies on Source Apportionment of Anthropogenic and Biogenic Organic Aerosol」 (2019 年2月18日、東京国際フォーラム、参加者35名)
 - 5) 国立環境研究所夏の大公開2019において、大気環境に関する催し「エアー博士になろう」を 開催(森野悠、佐藤圭、国立環境研究所(茨城県つくば市)、2019年7月20日、来場者約200名)
 - 6) 国立環境研究所夏の大公開2019において、大気環境に関する催し「展示・研究紹介「粒子を みてみよう!」」を開催(藤谷雄二、国立環境研究所(茨城県つくば市)、2019年7月20日、来 場者約400名)
 - 7) 国際公開シンポジウム「2019 East Asia Forum on Particulate Air Pollution」において、
 推進費成果の講演(2019年10月10日 韓国環境技術院、来場者約100名)
 - 8) 「エコプロ2019」において、推進費成果に関するポスターの掲示(2019年12月5日~7日 東京 ビッグサイト)
 - 9) NIESレターふくしま2020年12月号「数値シミュレーション結果は、モデルごとにどのぐらい 異なるの?」、 https://www.nies.go.jp/fukushima/jqjm1000000a3pasatt/NIES_letter_fukushima-31.pdf
 - TBSラジオ「アシタノカレッジ」におけるスタジオ出演「空気はキレイになったのか?大気汚 染の今と未来。」(2020年12月2日)、https://www.tbsradio.jp/542703
 - 11) IIAE大気環境総合センター特別セミナー「未知のPM発生源」 ~凝縮性粒子とその大気環境 影響~(2021年4月14日、オンライン、参加者約50名)にて講演

藤谷雄二、「燃焼発生源から排出される有機物質を対象とした揮発性分布の測定」

- 茶谷聡、「固定燃焼発生源からのPM排出量推計と凝縮性粒子の考慮」
- 森野悠、「揮発性を考慮した有機エアロゾルの数値モデリング」
- 【サブテーマ2】
- 1) 平成30年度群馬県衛生環境研究所・食品安全検査センター業績発表会(2019年3月14日、来場者約60名)、ポスターセッション「PM_{2.5}中の人為・植物起源二次有機成分の測定-関東平野部と山岳部の比較」
- 2) 群馬県衛生環境研究所設立70周年記念講演会(2020年2月13日、来場者約120名)、ポスター発表 による研究紹介「関東地域の都市・郊外・森林地点におけるPM2.5中有機マーカー成分の特徴」
- 3) 群馬県立前橋高等学校における環境学習「大気汚染について(PM2.5と光化学オキシダント)」

(2020年9月12日、参加者約30名)にて研究紹介

- 4) 群馬県渋川市エコ・リーダーズセミナー,「大気汚染について(PM_{2.5}と光化学オキシダント)」 (2020年12月13日、受講者約30名)にて研究紹介
- 5) 群馬計量協会環境分科会研修会(2021年1月21日)「有機マーカー測定からPM_{2.5}の発生源を明らかにする」、新型コロナ感染症拡大防止のため紙面での研究紹介
- 【サブテーマ3】
 - 1) 公益社団法人自動車技術会第2回大気環境技術・評価部門委員会講演会、「レセプターモデル を用いた二次有機エアロゾルの起源探索」(2020年7月16日、Web開催、参加者約30名)
 - 2) プラズマ分光分析研究会第111回講演会、「PM_{2.5}の起源を探る20年の歩み~計測から解析へ、 解析から政策へ~」(2021年3月19日、Web開催、参加者約100名)
- (4) マスコミ等への公表・報道等>

特に記載すべき事項はない。

(5) 本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

IV. 英文Abstract

Model, Field, and Laboratory Studies on Source Apportionment of Anthropogenic and Biogenic Organic Aerosol

Principal Investigator: Yu MORINO Institution: National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, ibaraki, JAPAN Tel: +81-29-850-2544 / Fax: +81-29-850-2580 E-mail: morino.yu@nies.go.jp

Cooperated by: Kei SATO, National Institute for Environmental Studies Kimiyo KUMAGAI, Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences Akihiro IIJIMA, Takasaki City University of Economics

[Abstract]

Key Words: Organic aerosol, Source apportionment, Organic marker, PM_{2.5}, Condensable particulate matter, Volatile organic compounds

Organic aerosol (OA) represents a large fraction (20–90%) of PM_{2.5}; thus, accurate knowledge of the contributions of OA sources is crucial for effective control strategies to reduce ambient $PM_{2.5}$ concentrations. However, sources and formation pathways of OA are complicated, and not yet well characterized. For accurate source apportionment of OA, we conducted smog-chamber experiments, field measurements, and forward and receptor model simulations. Production yields of 28 organic markers for anthropogenic and biogenic secondary organic aerosol (SOA) were determined by the smog-chamber experiments. By careful evaluation of these production yields with the vapor pressures and ambient behaviors of these compounds, five and five markers were identified as suitable for application to source apportionment of anthropogenic and biogenic SOA, respectively. PM_{2.5} chemical composition, including the SOA markers, were observed at urban, suburban, and forest sites in the Kanto Area during winter and summer. Concentrations of primary OA markers were higher in winter, and higher at the urban site than at the other two sites. In contrast, SOA markers were higher in summer and at the suburban and forest sites. We estimated the source contributions of OA by conducting simulations with three receptor models (positive matrix factorization, SOA-tracer, and chemical mass balance models) using the ambient concentrations (field measurements) and the production yields (chamber experiments) of the OA markers. The receptor model results indicate that motor vehicles, cooking, and biomass burning contributed dominantly to ambient OA in winter, whereas in summer biogenic SOA had the largest contributions. These estimates are supported by the general agreement among the results of the three models. The forward model was modified by including condensable particulate matter emission and SOA formation from intermediate volatility organic compounds. Source contributions estimated by the forward model are consistent with those of the receptor models for the major OA sources. These results show that stationary combustion sources, biomass burning, cooking, biogenic VOC, and stationary evaporative sources contribute significantly to ambient OA in the Kanto Area.

66