

# 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

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  
田邊 潔、高見 昭憲、大原 利真

群馬県衛生環境研究所

○熊谷 貴美代、田子 博、齊藤 由倫

高崎経済大学

○飯島 明宏

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

課題番号: 5-1801

体系的番号: JPMEERF20185001

研究実施期間: 平成30年度～令和2年度

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

行政ニーズ: (5-6)有機エアロゾルの起源解明に基づくPM<sub>2.5</sub>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

# 1. はじめに(研究背景等)

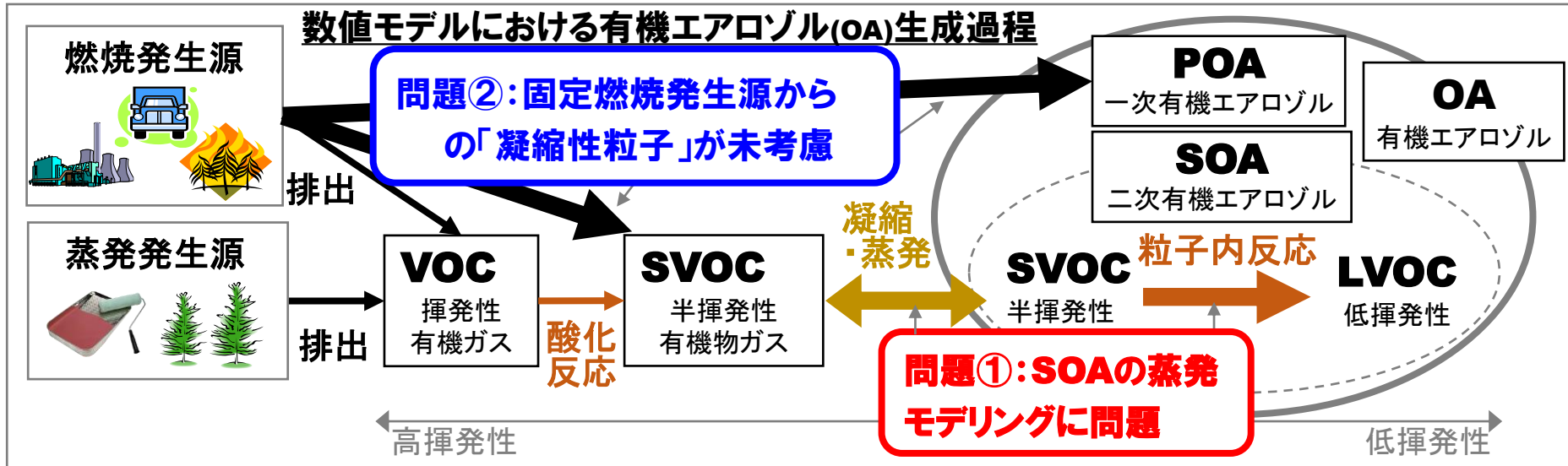
- ✓ わが国ではPM<sub>2.5</sub>の環境基準未達成の測定局が存在しており、有効な対策が必要
- ✓ 一方で、これまでに産業界の協力のもとで実施した対策の有効性評価も必要

	対策	科学的な課題
移動燃焼発生源 (自動車・船舶など)	自動車NO <sub>x</sub> ・PM法 <sup>など</sup>	
固定燃焼発生源 (工場・発電所)	ばい煙排出規制 /総量規制	<u>凝縮性粒子が未把握</u> ←行政ニーズ(5-7)
固定蒸発発生源 (溶剤・石油取扱い施設など)	VOC排出規制	] <u>二次有機エアロゾル(SOA)の</u> 数値モデルに問題 ←行政ニーズ(5-6)
その他(植物・野焼きなど)	未規制	

- ✓ PM<sub>2.5</sub>の対策立案には数値モデルによる正確な起源推計が不可欠だが、特に主要成分の一つである有機エアロゾルの計算が不確実(排出・粒子生成過程とも)。

- ✓ PM<sub>2.5</sub>対策に向けて、下記2点を達成する必要がある。
  - 有機エアロゾルの生成機構と起源を解明すること
  - 有機エアロゾルの対策効果を評価できるモデルを開発すること  
←行政ニーズ(5-6)

## 2. 研究開発目的



問題① 従来の平衡モデルはSOA蒸発速度を過大評価しており、寿命を過小評価

↓

ミッション① SOA蒸発速度再現のためのSOA速度論モデル開発

問題② 固定燃焼発生源の調査では、高温で揮発する凝縮性粒子が未把握

↓

ミッション② 凝縮性粒子の排出・変質過程モデリング

問題③ レセプターモデルで人為SOA(VOC規制対象)の寄与が評価できない

↓

ミッション③ 人為SOAマーカーの測定法確立による人為VOCの寄与解明

↓

ミッション④ モデル相互検証に基づく有機エアロゾル起源推計の信頼性向上

研究目的: 人為SOAや凝縮性粒子を含む全主要発生源に対する有機エアロゾルの生成機構と起源の解明

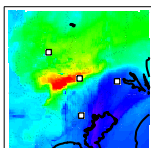
# 3. 研究目標

## ミッション

- ① SOA蒸発速度再現のためのSOA速度論モデル開発
- ② 凝縮性粒子の排出・変質過程モデリング
- ③ 人為SOAマーカの測定法確立に基づく人為VOCの寄与解明
- ④ モデル相互検証に基づく有機エアロゾル起源推計の信頼性向上

### サブ1： 国立環境研究所

フォワード  
モデル



チャンバー  
実験



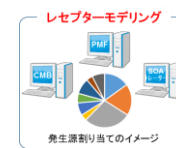
### サブ2： 群馬県衛生環境研究所

大気観測



### サブ3： 高崎経済大学

レセプター  
モデル



#### ミッション①

SOA速度論モデル  
開発・検証

データ  
提供

SOA生成実験・  
オリゴマー等測定

試料  
提供

人為SOAマーカの  
大気測定

情報提供

#### ミッション③

人為SOAの起源推計  
の精緻化

#### ミッション②

凝縮性粒子の排  
出・変質モデリング

データ  
提供

凝縮性粒子からの  
粒子二次生成実験

指標性  
の提示

有機マーカの指  
標性評価

有機マーカの大気観測・  
時空間分布の解明

データ  
提供

有機エアロゾルの起源  
推計・手法間相互検証

#### ミッション④

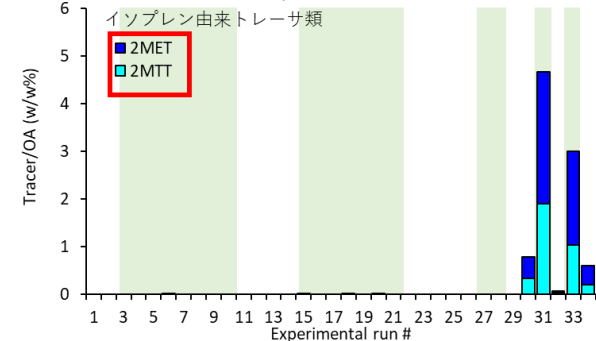
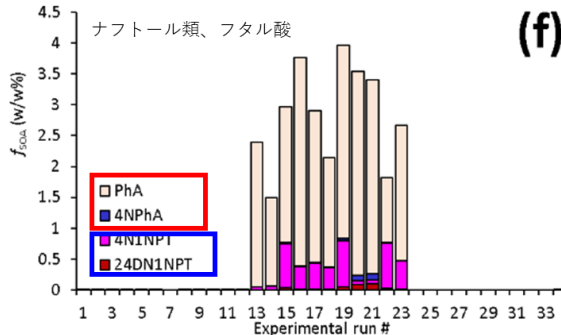
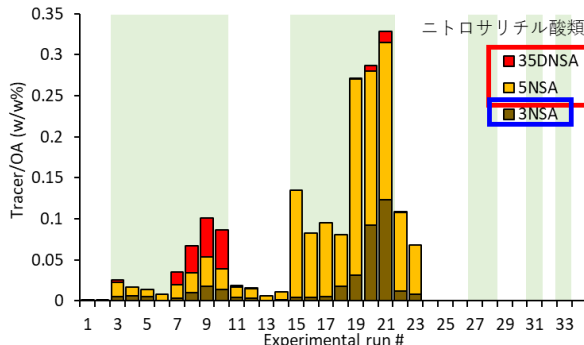
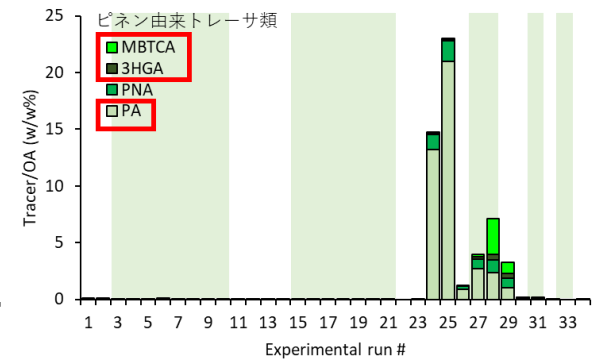
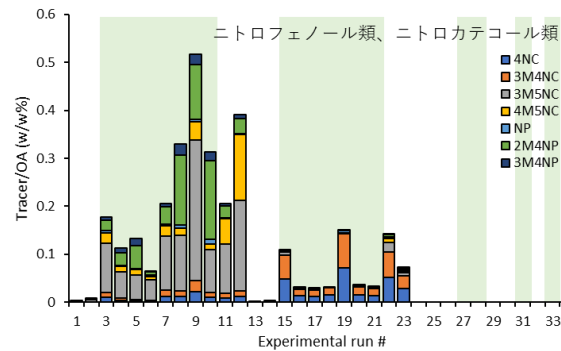
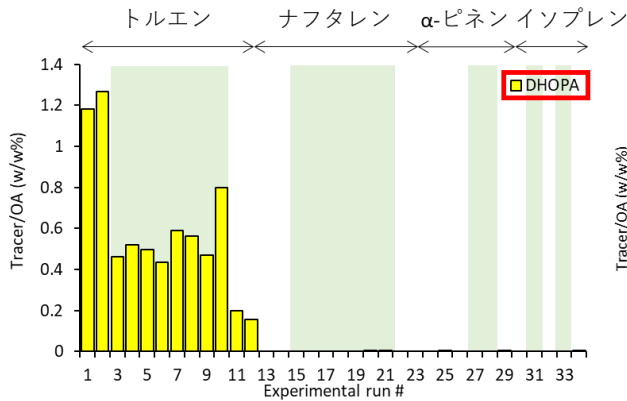
新規モデルによる  
OA起源解明

モデル相互検証→起源推計の信頼性向上

- 人為起源・生物起源SOAマーカークの生成収率係数を決定
- 【①生成収率係数の安定性、②大気濃度、③飽和蒸気圧、④他発生源の影響】を基に、発生源解析に利用するトレーサーを決定した(人為起源SOAは**推奨5成分**、**参考3成分**)、生物起源SOAは**推奨5成分**)
- 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、 $\alpha$ -ピネン、イソプレン由来のトレーサーの生成収率係数をサブ3に提供
- 高分子量有機物の大気試料分析を実施→サブ1の液相反応モジュール改良に活用

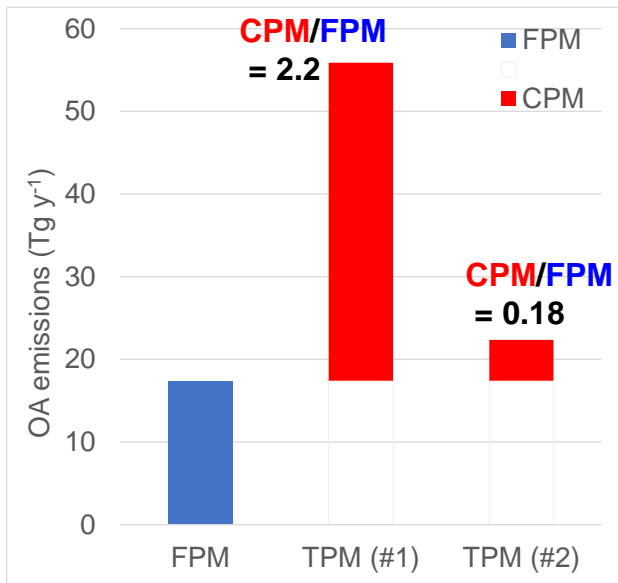
## チャンバー実験SOAのトレーサ収率

$$\text{Tracer/OA} = [\text{Tracer}] / (\rho [\text{PM}_{\text{vol}}] f_{\text{Org}})$$



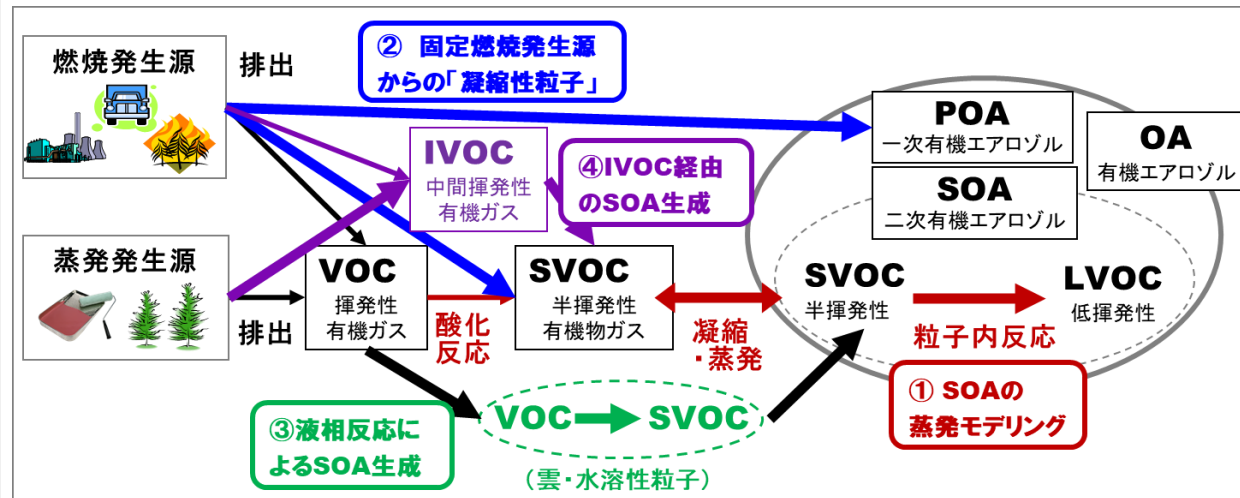
- ① ボックスモデル上でSOA速度論モデルを構築し、SOA蒸発過程の支配要因を解析
- ② 固定燃焼発生源からの凝縮性粒子(CPM)排出量の推計において、新たに煙道条件依存性を考慮。過大評価を解決し、現代炭素割合(pMC)も実測値とより整合。
- ③ 液相反応による生物SOAの過程(検証に高分子量有機物データを利用)、④ 中間揮発性有機化合物の排出・酸化過程を改良した大気モデル計算を実施

CPMを考慮したOA排出量(日本)



filterable PM (FPM)    FPM+CPM 従来推計①    FPM+CPM 新規推計②

本研究におけるOAモデルの改良点



- 誘導体化GC/MS法による有機マーカー(人為SOA含む)の分析手法の確立  
→合わせて、分析手法を環境省業務に情報提供
- 関東地域内の3地点(都市/郊外/森林)、夏/冬に昼夜別のPM<sub>2.5</sub>成分の観測を実施  
→サブ3のレセプターモデル解析、サブ1のフォワードモデル検証用に提供

## ＜有機マーカー対象成分＞

### 二次生成

＜ASOA＞		
トルエン由来	2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸 (DHOPA)	<chem>CC(O)C(O)C(=O)C(=O)O</chem>
ナフタレン由来	フタル酸 (PhA)	<chem>O=C(O)c1ccccc1C(=O)O</chem>
＜BSOA＞		
イソプレン由来	2-メチルトレイトール (2MT) 2-メチルエリトリートール (2ME)	<chem>CC(O)C(O)C(O)C(O)O</chem>
α-ピネン由来	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)	<chem>CC1=CC(=O)C(C)C1C(=O)O</chem> <chem>CC1=CC(=O)C(C)C1C(=O)O</chem> <chem>CC(C)(C)C(=O)C(=O)C(=O)O</chem> <chem>CC(O)C(C)C(=O)C(=O)O</chem>
＜ASOA and/or BSOA＞	ジカルボン酸 (DA3～DA9) リンゴ酸 (hDA4) シュウ酸 (C2O2)	

### 一次排出

バイオマス燃焼	レボグルコサン, β-シトステロール
BPOA	アラビトール, グルコース
調理	リノール酸, オレイン酸, コレステロール
化石燃料燃焼	ホパン(HPN29, HPN30), PAHs (BaP, BkFなど)
その他	脂肪酸(C12～C18), イソフタル酸, テレフタル酸

## ＜大気フィールド観測＞



プレ観測の実施

【本観測】  
2018冬季/2019夏季  
昼夜別サンプリング (12hrs毎)

- ✓PM<sub>2.5</sub>採取 → 有機分析用にはハイボリュームエアサンプラーを使用
- ✓VOC測定も実施

主要成分と  
無機・有機指標成分

### ＜PM<sub>2.5</sub>分析項目と手法＞

- 質量濃度 → 秤量法
- イオン成分 → 水抽出-IC
- 炭素成分 → 熱分離光学補正法
- 水溶性有機炭素 → 水抽出-TOC
- 無機元素成分 → 酸分解-ICP-MS

#### [有機成分]

- 極性成分 (ASOAマーカーなど) → 溶媒抽出-誘導体化GC/MS
- 非極性成分 (ホパン、HC) → 溶媒抽出-GC/MS
- PAHs → 溶媒抽出-HPLC-FLD
- ダイマー → 溶媒抽出-LC/MS
- ニトロ化合物 → 溶媒抽出-LC/MS/MS
- <sup>14</sup>C分析 (炭素量の多いサンプルのみ)

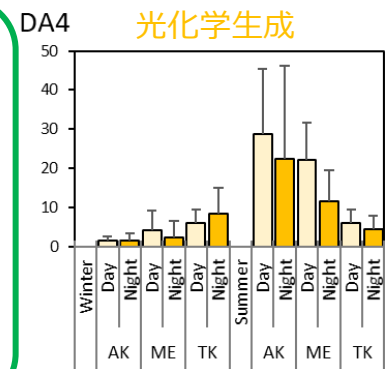
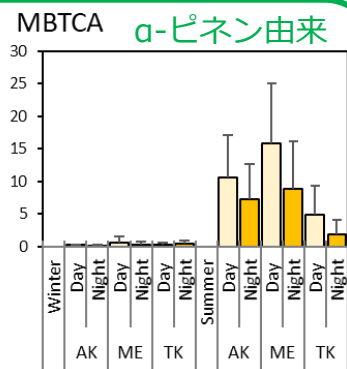
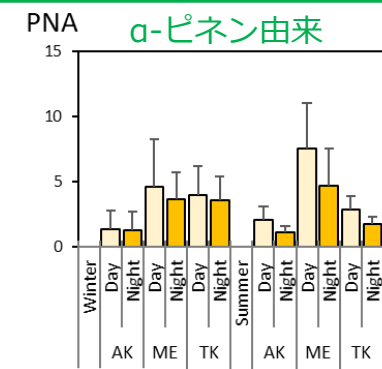
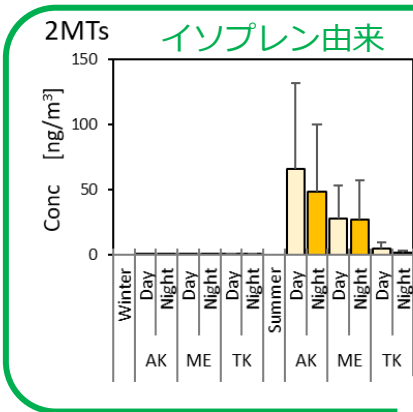
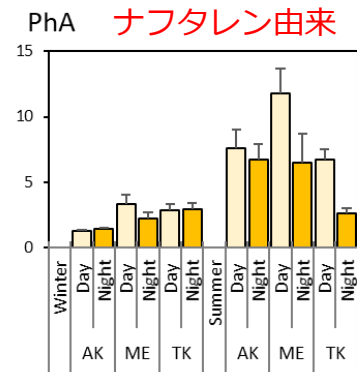
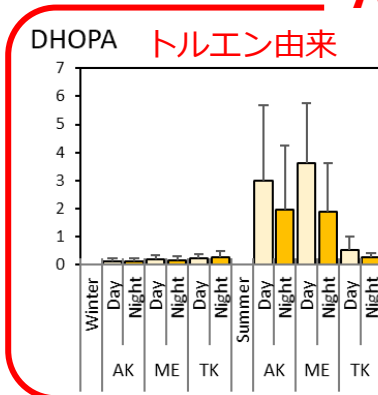
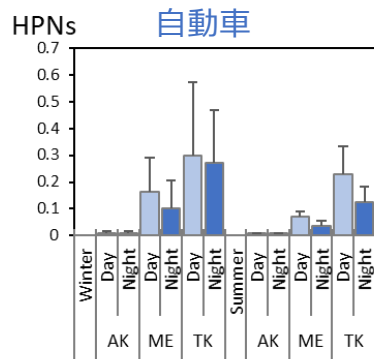
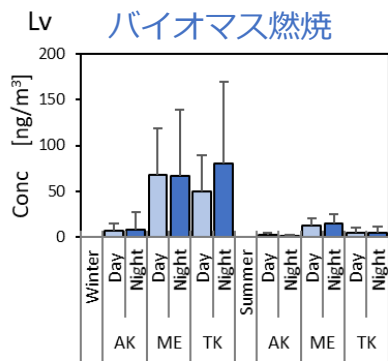
- PTFEフィルタを使用,
- 石英フィルタを使用

サブ3、サブ1へデータセット提供

# 4. 研究開発内容 サブテーマ2(大気観測)

- POA・SOAマーカークの季節・地点別の特徴を解明  
→人為起源SOAの影響が広範囲に及ぶことなどを示した

青 : POA    黄 : SOA    **ASOA**



**BSOA**

AK : 赤城, ME : 前橋, TK : 東京

SOAマーカークに関しては、夏は **昼>夜** となる傾向が見られ、  
人為・植物起源ともに東京よりも前橋や赤城の方が濃度レベルが高い (**内陸部>沿岸部**)



- CMBモデルに入力する発生源プロフィールを再構築した  
→レセプターモデル解析に適用。また、環境省業務にも情報提供

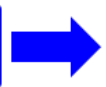
### ■ 発生源プロフィールの問題点:

- 現存する発生源プロフィールは1970年代の測定データをもとに構築されたものが多く、燃料組成や排ガス処理の改変が反映されていない
- 有機成分の組成情報も不足

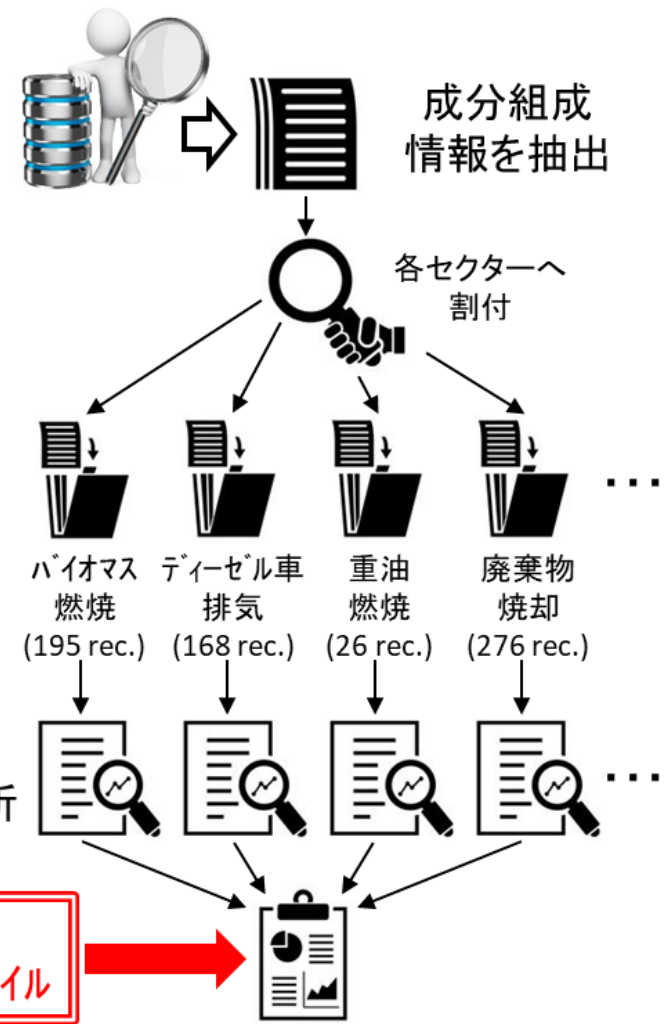
### ■ 発生源プロフィール構築手順:

- SPECIATE (発生源データベース: 1990~2000年代の測定データで構成)を解析し、発生源プロフィールを更新

サブ2: 観測データ



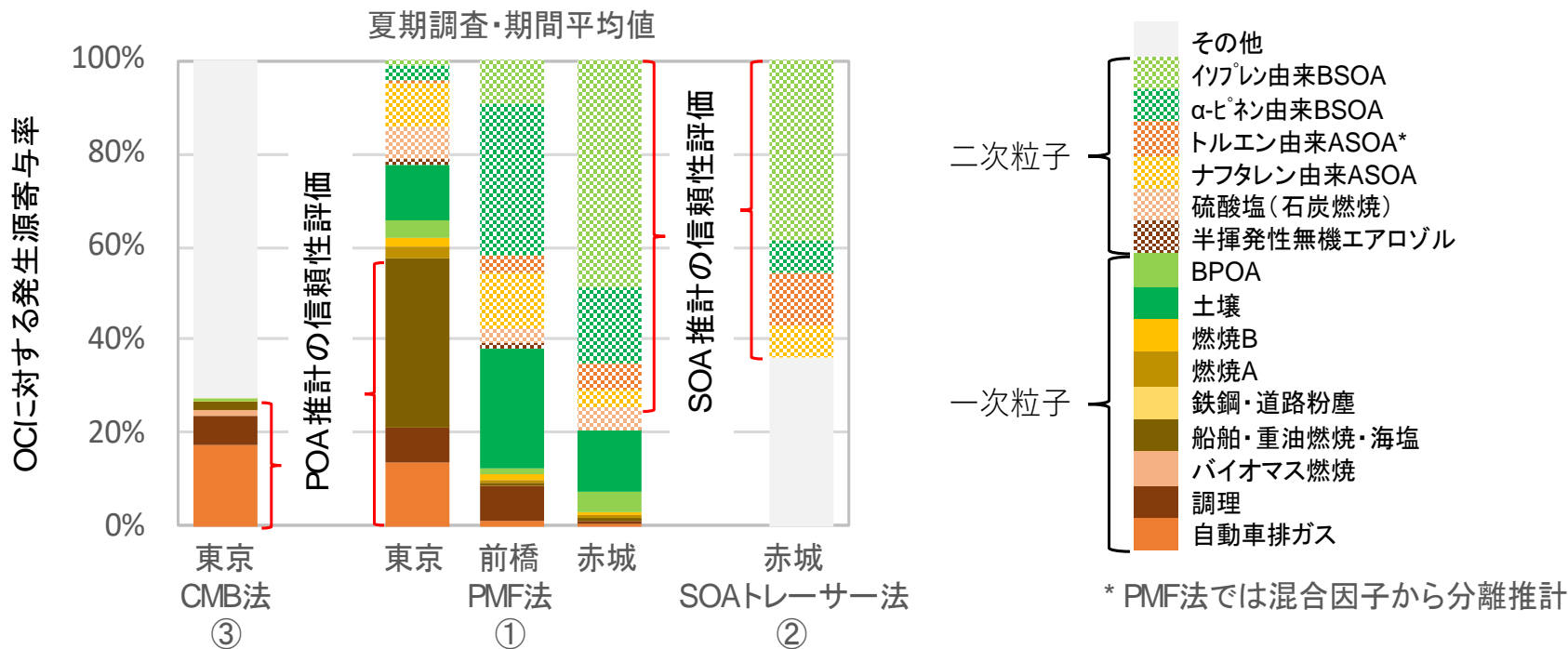
新しい  
発生源プロフィール



発生源寄与推計

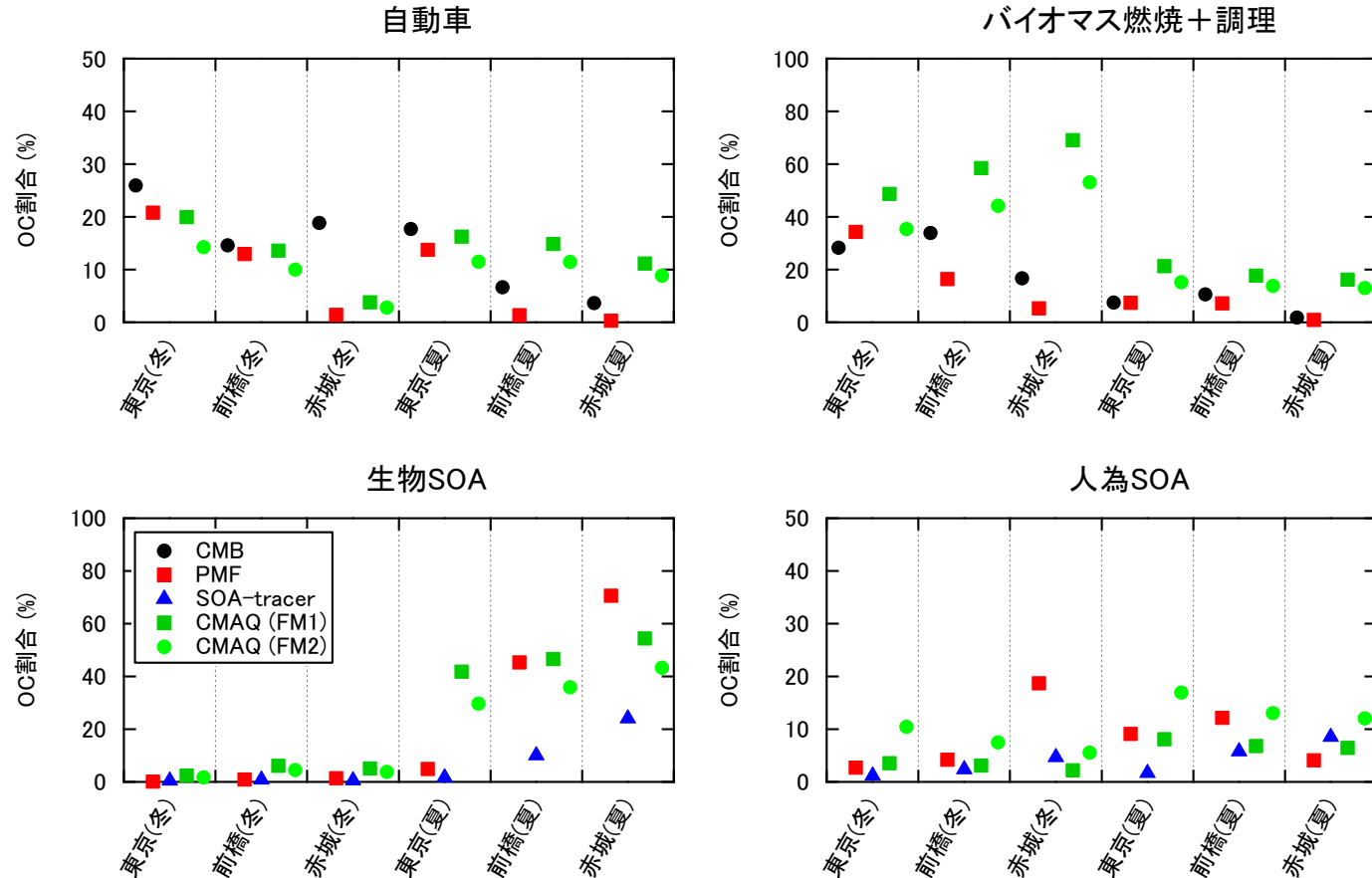


- サブ2の大気観測データとサブ1のチャンバー実験結果(SOAマーカ―収率)を基に、3つの異なるレセプターモデル(PMF法、SOAトレーサー法、CMB法)を計算して、有機エアロゾルの起源推計。
  - 相互検証により、POA・SOAの寄与推計の信頼性が向上。冬季には自動車・調理・バイオマス燃焼、夏季には生物起源VOCが主要な発生源
- 発生源解析結果をサブ1に提供



- ① PMF法: 実測値の再現性に優れたモデル。発生源プロフィールを必要とせず、潜在する発生源を分解できる。
- ② SOAトレーサー法: 二次有機エアロゾルの寄与推計に特化したモデル。PMF法の推計結果の信頼性を検証できる。
- ③ CMB法: 一次発生源の寄与推計に特化したモデル。PMF法の推計結果の信頼性を検証できる。

- 改良したフォワードモデルとレセプターモデルを相互検証  
→ OA濃度に対する主要発生源の寄与割合が両モデルで整合
- 冬季には国内の自動車・固定燃焼・バイオマス燃焼(調理含む)と国外の燃焼発生源、夏季には生物SOAと国内の燃焼発生源が主要な寄与を持つことを示した。
- 固定蒸発発生源は夏季に7%~17%程の寄与を持っていた。



- 
- サブ1  
- チャンバー実験
- 人為起源・生物起源SOAマーカークの生成収率係数や条件ごとの安定性、飽和蒸気圧などを基に、発生源解析に利用するトレーサーを決定
  - トルエン、ナフタレン、 $\alpha$ -ピネン、イソプレン由来のトレーサーの生成収率係数をサブテーマ3に提供
- 
- サブ1  
- フォワードモデル
- SOA速度論モデルにより、SOA蒸発過程の支配要因を解析
  - 煙道条件依存性を考慮した固定燃焼発生源からのCPM排出量を推計
  - 改良後の大気モデルにより、主要発生源のOA濃度への寄与割合を推計。結果がレセプターモデルと整合
- 
- サブ2  
- 大気観測
- 誘導体化GC/MS法を用いた有機マーカーク分析手法を確立
  - 関東地方におけるPOA・SOAマーカーク等の大気観測。データをサブ3・サブ1に提供するとともに、季節・地点別の特徴を解明
- 
- サブ3  
- レセプターモデル
- CMBモデルに入力する発生源プロフィールを新規構築
  - 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)が整合。→信頼性の高い起源推計を実現
  - 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解明

## <行政等が既に活用した成果>

### ■PM<sub>2.5</sub>対策に係るばい煙排出抑制対策等検討会（環境省）

← 本研究による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、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。

### ■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（環境省と国立環境研究所）

← 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。

### ■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（環境省）

← 有機マーカークの測定手法や、本研究で構築したCMB用発生源プロフィールを情報提供。

## <行政等が活用することが見込まれる成果>

### ■PM<sub>2.5</sub>成分分析調査（行政による常時監視業務）

← 本研究では、人為起源SOAの有機指標成分の分析手法を開発し、その指標性を明らかにして、今後の調査項目に加えることを提案する。この成果は、今後の正確なPM<sub>2.5</sub>発生源解析の実現に貢献する。

### ■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）

← 本研究による成果（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マーカークの提案と実態調査、CMB用発生源プロフィールの新規構築）を提供することで、PM<sub>2.5</sub>に関する中長期的課題（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PM<sub>2.5</sub>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PM<sub>2.5</sub> 対策の検討）の解決に貢献する。

## 査読付論文:7件

### ①SOA蒸発モデル・チャンバー実験

- 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  $\alpha$ -Pinene and 1,3,5-Trimethylbenzene.
- 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.

### ②凝縮性粒子関連

- Morino Y., Chatani S., Tanabe K., Fujitani Y., Morikawa T., Takahashi K., Sato K., Sugata S.: **Environmental Science & Technology**, 52 (15), 8456-8466 (2018), Contributions of Condensable Particulate Matter to Atmospheric Organic Aerosol over Japan.
- 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.

### ③大気観測・SOAマーカ

- 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<sub>2.5</sub> at Urban Sites during Spring and Summer in Japan: Impact of Secondary Organic Aerosols on Water-Soluble Organic Carbon.

### ④OA発生源解析

- 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
- 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.

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

成果の例:

## ■口頭発表:

- 第60回 大気環境学会年会にて特別集会「大気エアロゾル研究における有機成分分析を活用した研究展開」を主催。参画者3名が推進費成果について講演

## ■「国民との科学・技術対話」の実施

- 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
- 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」にて研究成果の紹介

