

平成 25 年度環境省請負業務結果報告書

平成 25 年度
微小粒子状物質(PM_{2.5})二次生成粒子の
挙動解明に関する文献調査

報告書

平成 26 年 3 月

一般財団法人日本環境衛生センター

目次

1.背景と目的	1
2.二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測	2
2.1.フィルタ法 (オフライン法) による観測	2
2.1.1. 試料採取方法	2
2.1.2. 人為発生源由来の SOA の動態	3
2.1.3. バイオマス燃焼による SOA の動態	4
2.1.4. 植物由来 VOC による SOA の動態	6
2.1.5. その他の発生源による SOA	8
2.1.6. 有機マーカースの寿命と変質	9
2.1.7. 現状の課題	9
2.1.8. 引用文献	10
2.2.エアロゾル質量分析計によるオンライン観測	13
2.2.1. 装置原理	13
2.2.2. 質量イオンピークによる解析	14
2.2.3. 元素推定による解析	16
2.2.4. 多変量解析による OA の解析	17
2.2.5. OA の揮発性やエイジング等に関する測定例	18
2.2.6. まとめと今後の展望	19
2.2.7. 引用文献	19
2.3.その他のオンライン観測	23
2.3.1. オンライン TD-GC/MS	23
2.3.2. 単一微粒子質量分析法 (SPMS)	24
2.3.3. 粒子液化捕集装置 (PILS)	25
2.3.4. 元素状炭素 (黒色炭素)、硫酸塩、硝酸塩	25
2.3.5. 引用文献	25
3.レセプターモデル	28
3.1.はじめに	28
3.2.レセプターモデルの仕組みと特徴	28
3.2.1. CMB 法	28
3.2.2. PMF 法	29
3.3.レセプターモデリングにおける OA の発生源セクターと分子マーカー	30

3.4.OA の発生源寄与解析の事例.....	32
3.4.1. MM-CMB 法による OA の発生源寄与解析.....	32
3.4.2. PMF 法による OA の発生源寄与解析.....	35
3.5. レセプターモデルの課題.....	37
3.6. 引用文献.....	38
4.チャンバー実験と燃焼排気計測.....	43
4.1.個別 VOC からの二次粒子生成.....	43
4.1.1. はじめに.....	43
4.1.2. 二次粒子の生成過程.....	45
4.1.3. 分子レベルの二次粒子組成.....	53
4.1.4. その他の研究.....	56
4.1.5. まとめと今後の展望.....	56
4.1.6. 引用文献.....	57
4.2.発生源からの二次粒子生成.....	65
4.2.1. 発生源からの二次生成研究の背景.....	65
4.2.2. 発生源ごとの光化学スモッグチャンバー実験.....	66
4.2.3. 化石燃料燃焼起源.....	69
4.2.4. 化石燃料蒸発ガス起源.....	71
4.2.5. 植物燃焼起源.....	72
4.2.6. 植物放出ガス起源.....	74
4.2.7. まとめ.....	75
4.2.8. 引用文献.....	75
4.3.凝縮性ダスト.....	80
4.3.1. 凝縮性ダストの重要性.....	80
4.3.2. 凝縮性ダストの測定法.....	80
4.3.3. 水間接冷却法.....	80
4.3.4. 空気希釈法.....	81
4.3.5. 凝縮性ダストと二次生成粒子との関わり.....	83
4.3.6. 今後の課題.....	83
4.3.7. 引用文献.....	84
5.化学輸送モデル.....	86
5.1.二次有機エアロゾルモデルの開発・改良状況.....	86
5.1.1. はじめに.....	86
5.1.2. 収率モデルの開発・改良.....	86

5.1.3. 揮発性基底関数 (VBS) モデル	88
5.1.4. 高次酸化反応モデル	93
5.1.5. 液相反応モデル	94
5.1.6. まとめ	97
5.1.7. 引用文献	97
5.2. SOA を含む 3 次元化学輸送モデルの実大気への適用	102
5.2.1. 3 次元化学輸送モデルとは	102
5.2.2. モデルによる SOA の再現性と生成要因解析	104
5.2.3. モデルによる SOA の発生源寄与解析	107
5.2.4. まとめ	109
5.2.5. 引用文献	110
6. 本調査のまとめ	114
専門用語 (略号) および和訳	118

平成25年度 微小粒子状物質(PM_{2.5})二次生成粒子の挙動解明に関する文献調査検討会
名簿

氏名	所属
飯島 明宏	公立大学法人高崎経済大学 地域政策学部地域づくり学科 准教授
坂本 和彦 (座長)	埼玉県環境科学国際センター 総長
佐藤 圭	独立行政法人 国立環境研究所 地域環境研究センター 広域大気環境研究室 主任研究員
茶谷 聡	株式会社 豊田中央研究所 BR 社会システム研究部 環境・エネルギー研究室 研究員
萩野 浩之	一般財団法人 日本自動車研究所 エネルギー・環境研究部 環境評価グループ 研究員
伏見 暁洋	独立行政法人 国立環境研究所 環境計測研究センター有機計測研究室 主任研究員
森野 悠	独立行政法人 国立環境研究所 地域環境研究センター 大気環境モデリング研究室 主任 研究員
米持 真一	埼玉県環境科学国際センター 大気環境担当 専門研究員
萩野 景規 (オブザーバー) (敬称略)	岡山大学大学院 医歯薬学総合研究科 教授

1. 背景と目的

微小粒子状物質 (PM_{2.5}) は平成 21 年 (2009 年) 9 月に環境基準が設定され、平成 23 年度 (2011 年度)、平成 24 年度 (2012 年度) の環境基準達成率は 3 割程度であった。また、平成 25 年 (2013 年) 2 月には注意喚起のための暫定指針が取りまとめられるなど、その対策の検討を進めることは、社会的ニーズとしても高まっているところである。しかし対策の検討を進めるに当たって、PM_{2.5} の 50% 以上を占めるといわれる二次生成粒子 (前駆物質であるガス状物質が大気中で粒子化したもの) については、その生成機構を含めた挙動は非常に複雑で未だ解明されていない。二次生成粒子については、気象や大気混合状態によって生成条件が変わるため、生成機構の解明を進めることが重要となる。

二次粒子のうち有機成分である二次有機エアロゾル (SOA) について、大気中で前駆物質 (PM_{2.5} が生成する前の段階の物質) となりうる主な揮発性有機化合物 (VOC) は数百種類以上存在し、未解明な部分の多い半揮発性有機化合物 (SVOC) も加わる。このため、SOA の起源や生成機構は極めて複雑である。また、無機成分由来の二次粒子についても硝酸塩や硫酸塩の観測値が季節によっては、シミュレーション結果と乖離している等の課題がある。

これらの課題を改善するためにも、国内外で行われてきた二次生成粒子に関する調査研究の最新の知見を広く収集する必要がある。そこで、本業務では下記に示す内容に焦点を当てて文献調査を行った。

第 2 章ではフィルタ捕集法による観測事例の中から人為起源あるいは生物起源の二次粒子に注目した研究について知見の収集を行った。さらに挙動解明のために重要となる高時間分解能の観測手法についても知見を収集した。

第 3 章では観測結果から発生源寄与割合を推計する手法であるレセプターモデルによる多くの研究事例の中から、分子マーカーを利用して二次有機エアロゾルの起源推定をしている事例に焦点をあてて知見を収集した。

第 4 章ではチャンバー実験による二次粒子の生成過程や組成に関する研究事例を取りまとめた。また実際の排ガスをチャンバー内に導入して反応生成物を調べた研究についても情報を収集した。これらの成果はシミュレーションモデルによる計算値と実際の観測値が乖離するという課題の改善の効果とも連動している。さらに発生源対策を行う上で排出実態には凝縮性ダストも対象とすべきであるが、その測定手法が確立していないこともあり知見が乏しいため、国内外で行われている関連の情報も収集した。

第 5 章では二次粒子の挙動解明に重要な手法である化学輸送モデルについて、最新の知見を収集するとともに、開発にあたっての今後の課題を整理した。さらにフィールド観測値のとの比較結果から見た二次粒子の再現性についても研究事例をレビューした。

2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

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

2.1. フィルタ法（オフライン法）による観測

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

2.1.1. 試料採取方法

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

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

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

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

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

表 2.1.1 本報告の引用文献に記載された採取装置と吸引流量の例

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

*PM2.5捕集流量、**フィルター径未記載のため不明

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

2.1.2. 人為発生源由来の SOA の動態

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

Yang *et al.* (2012) らは、2006 年 3 月～2007 年 2 月に中国済南省の都市部と農村部で PM_{2.5} を採取した。年間平均濃度は都市部で 148.71 μg/m³、農村部で 97.59 μg/m³ であり、主要成分は、都市部で (NH₄)₂SO₄ (29 %)、農村部で有機物 (37 %) であった。都市部の硫黄酸化率 (SOR) と OC/EC 比から、二次無機イオンと SOA が都市部で促進されたことを示し、視程阻害に関係する光減衰係数がそれぞれ 44 %と 41 %であると報告している。

Lee *et al.* (2012) はソウルにて採取した PM_{2.5} 中からナフタレンとフェナントレンの 6 種の OH 反応生成物 (2-ホルミルシンナムアルデヒド、フタル酸、ジベンゾピラノン、9-フルオレノン、1,2-ナフタル酸、1,2-無水ナフタル酸) を定量し、これらの年平均濃度が 2.45～49.9 ng/m³ であり、ソウルの多環芳香族炭化水素 (PAHs) 化合物の平均濃度より高いことを報告している。また、夏よりも冬に濃度が高くなることから、ソウルでは、夏だけでなく、冬の大気光化学反応も重要であるとしている。特に、冬季は、一次排出源の増加と、低温によりガス・粒子分配が粒子側に偏るためであるとしている。

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

2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

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

Wang *et al.* (2012) は、2005 年にロスアンゼルスで捕集した PM_{2.5} 中の H₂O₂ レベルが遷移金属と関係しており、H₂O₂ 初期生成速度を、 $5.9 (\pm 2.8) \times 10^{-9}$ M/min と見積もっている。また、これは、活性キノンによる H₂O₂ 生成および遷移金属によるヒドロキシルラジカル生成の範囲であった。H₂O₂ レベルは持続的であり、大気微小モード粒子中では、ほぼ 1 週間一定であると報告している。なお、実験室実験では、SOA および diesel、バイオディーゼル排気粒子による、H₂O₂ 生成速度は、大気中 PM_{2.5} による値とほぼ同じかそれ以上であった。

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

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

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

2.1.3. バイオマス燃焼による SOA の動態

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

Aggarwal *et al.* (2013) は、ムンバイにおける PM₁₀ の発生源寄与を明らかにするために、全炭素 (TC)、OC、EC、WSOC、無機イオンとともに、メタンスルホナート、シュウ酸、アゼライン酸、レボグルコサンを調べ、同市における PM₁₀ の主たる起源がバイオ燃料/バイオマス燃焼であるとしている。

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

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

シュウ酸と WSOC には強い相関 ($r^2 = 0.95$) が見られたが、シュウ酸 と nss-SO_4^{2-} には日内変動は見られず、WSOC/OC 比は昼 (0.37)、夜 (0.38) とほぼ一定の値を示したことから、ムンバイでは、冬季の日中の新たな SOA の生成は重要ではないとしている。

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

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

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

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

2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

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

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

Kopplin *et al.* (2010) は、ハンガリーおよびカナダの田園地帯において、硫酸エステルが SOA 形成に重要な役割を果たしているとともに、WSOC の主要な成分であるとし、SO₂、硫酸塩濃度および光化学活性の増加が、硫酸系 SOA の比率を増加させたとしている。気相光化学反応におけるカルボニル誘導体と硫酸間の不均一反応による CHO 前駆物質の硫化反応が、CHOS 分子の生成メカニズムである可能性を提案した。

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

2.1.4. 植物由来 VOC による SOA の動態

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

Kourtchev *et al.* (2013) は、フィンランド南部の Hyttiaelae の寒帯森林で夏季に採取した PM₁ 中の有機成分を分析した。Kendick Mass Defect および Van Krevelen 法を用いて、化合物を同定、分類した結果、分子構造は気塊の履歴に強く依存しており、大陸性気団では、有機窒素化合物、有機硫黄化合物および高酸化有機化合物が多いのに対し、大西洋気団では、海洋由来の飽和／不飽和 C₁₂～C₂₀ 脂肪酸が多く存在していた。

Ding *et al.* (2013) は、2003 年に渤海から高緯度北極にて、フィルタ上に採取したエアロゾル試料中の POA、SOA および WSOC を分析した。人為起源の芳香族化合物のトレーサーは、ほとんど検出されなかったのに対して、テルペノイドからの芳香族化合物は常に検出され、イソプレン由来のトレーサー 8 成分の合計値 ($623 \pm 414 \text{ pg/m}^3$) は、モノテルペン由来のトレーサー 3 成分の合計値 ($63 \pm 49 \text{ pg/m}^3$) よりも 1 桁高かった。高 NO_x 条件下のイソプレン酸化生成物である 2-メチルグリセリン酸が SOA トレーサーを支配し、これら生物起源二次有機エアロゾル (BSOA) は海洋上で生成するのでは無く、森林火災により高 NO_x 環境にある隣接するシベリアからの長距離輸送であるとしている。し

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

Zhang *et al.* (2012) は、マツから放出されるBVOCである2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBO)を森林地域のSOAの潜在的な前駆物質として着目し、チャンバー実験において、低NO条件下では、エアロゾルの酸性度の増加とともに、MBO由来の分子量200の有機硫酸エステル(C₅H₁₂O₆S)の生成が促進されることを報告しているが、PM_{2.5}試料中でも、この有機硫酸エステルが検出され、MBO誘導体としてのSOAトレーサーであることを示していた。更に、有機硫酸エステル濃度は、MBO混合比、気温および酸性度とよい相関が見られた。2009年の観測キャンペーンでは全有機エアロゾルの1%、平均で0.25%であり、低NO条件下で、エポキシド中間体を經由したSOAが生成する機構を提示した。

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

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

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

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

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

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

2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

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

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

2.1.5. その他の発生源による SOA

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

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

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

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

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

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

2.1.6. 有機マーカークの寿命と変質

有機マーカークに関する情報は、有機エアロゾルの起源や動態を考察するうえで重要であるが、その成分の大気中での寿命が短いと解析に向かない。May *et al.* (2012) は、有機マーカークの揮発性を測定し、大気中での寿命について考察した。この目的のため、8種の有機マーカーク (バイオマス燃焼の指標: レボグルコサン、自動車排気の指標: 5 α -コレスタノール、*n*-ヘキサコサン、*n*-トリアコンタン、1,2-ベンゾ[*a*]アントラセン、コロネン、調理の指標: コレステロール、オレイン酸) のガス粒子分配をサーモデニューダーにより測定した。単一成分エアロゾルの蒸発特性の測定結果に基づき、飽和濃度と蒸発エンタルピーを求めた。その結果、典型的な大気環境条件下 (気温: 25°C、OH ラジカル濃度: 1×10^6 molecule/cm³) において、対象とした有機マーカークの大半は10%以上がガス状で存在することが示唆された。よって、これらの成分は不揮発性ではなく半揮発性成分として扱うべきである。化学動力学モデルの推定によると、ガス粒子分配は大気中での有機マーカークの寿命に重要な影響を及ぼすと考えられた。ガス相での酸化は粒子成分の揮発を促進するため、半揮発性成分の大気中での消失は、不揮発性成分に比べ、はるかに急速に進行する。例えば、不揮発性成分の大気寿命が5.5日以上なのに対して、5 α -コレスタンは2.0日、レボグルコサンは0.21日と推定された。したがって、半揮発性の有機マーカークを発生源解析に用いる場合には、ガス粒子分配と化学反応の両方を考慮すべきである。なお、Cubison *et al.* (2011) のレビューによれば、典型的な大気条件下でのレボグルコサンの寿命は15時間から10日の間であると推定されている。

2.1.7. 現状の課題

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

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

2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

る。

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

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

2.1.8. 引用文献

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

2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

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

2.1 フィルタ法（オフライン法）による観測

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

2.2. エアロゾル質量分析計によるオンライン観測

2.2.1. 装置原理

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

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

AMS の試料導入部において、臨界オリフィスと空力学レンズにより、エアロゾルは細かい粒子ビームを形成し、真空チェンバに導入される。この空気力学レンズにおける粒子の透過率から PM₁ として扱われることが多い。近年では、PM_{2.5} 対応の空気力学レンズが開発、市販化されている (Williams *et al.*, 2013)。粒子ビームはチョッパーの開閉により導入と遮蔽を行い、それぞれ得られた質量スペクトルの差から、粒子としての質量スペクトルを得る。これを MS モードと呼ぶ。周期的に粒子を通過させ、小さい粒子ほど先に検出器へ到達する、粒子の飛行時間 (PToF) から粒径を測定することもでき、これを PToF モードと呼ぶ。粒子は 600°C に加熱された抵抗加熱炉上に衝突し、瞬時に蒸発し、電子衝撃 (EI) 法 (70 eV) によりイオン化され、四重極質量分析計 (Q-MS) または飛行時間型質量分析計 (ToF-MS) により検出される。

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

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

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

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

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

$$\frac{IE_i}{MW_i} = RIE_i \frac{IE_{\text{NO}_3}}{MW_{\text{NO}_3}} \quad (2.2.2.)$$

2.2 エアロゾル質量分析計によるオンライン観測

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

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

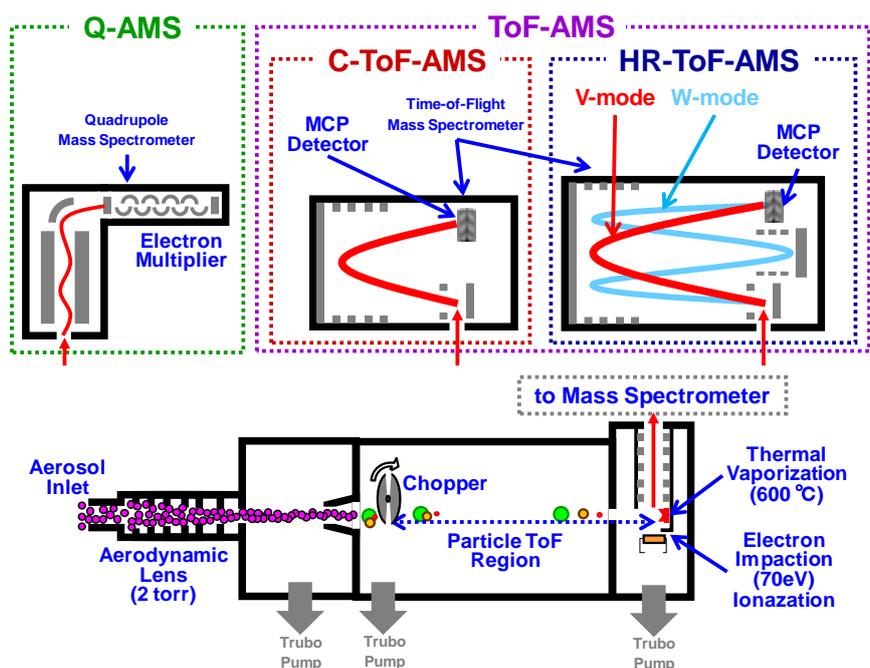


図 2.2.1. エアロゾル質量分析計の概念図。下の真空系は装置の共通部分。上の質量分析計は、四重極型 (Q-AMS、左)、コンパクト飛行時間型 (C-TOF-AMS、中央)、高分解能飛行時間型 (HR-ToF-AMS、右) (Hagino, 2011) (出版社の許可を得て掲載)。

2.2.2. 質量イオンピークによる解析

2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

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

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

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

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

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

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

2.2 エアロゾル質量分析計によるオンライン観測

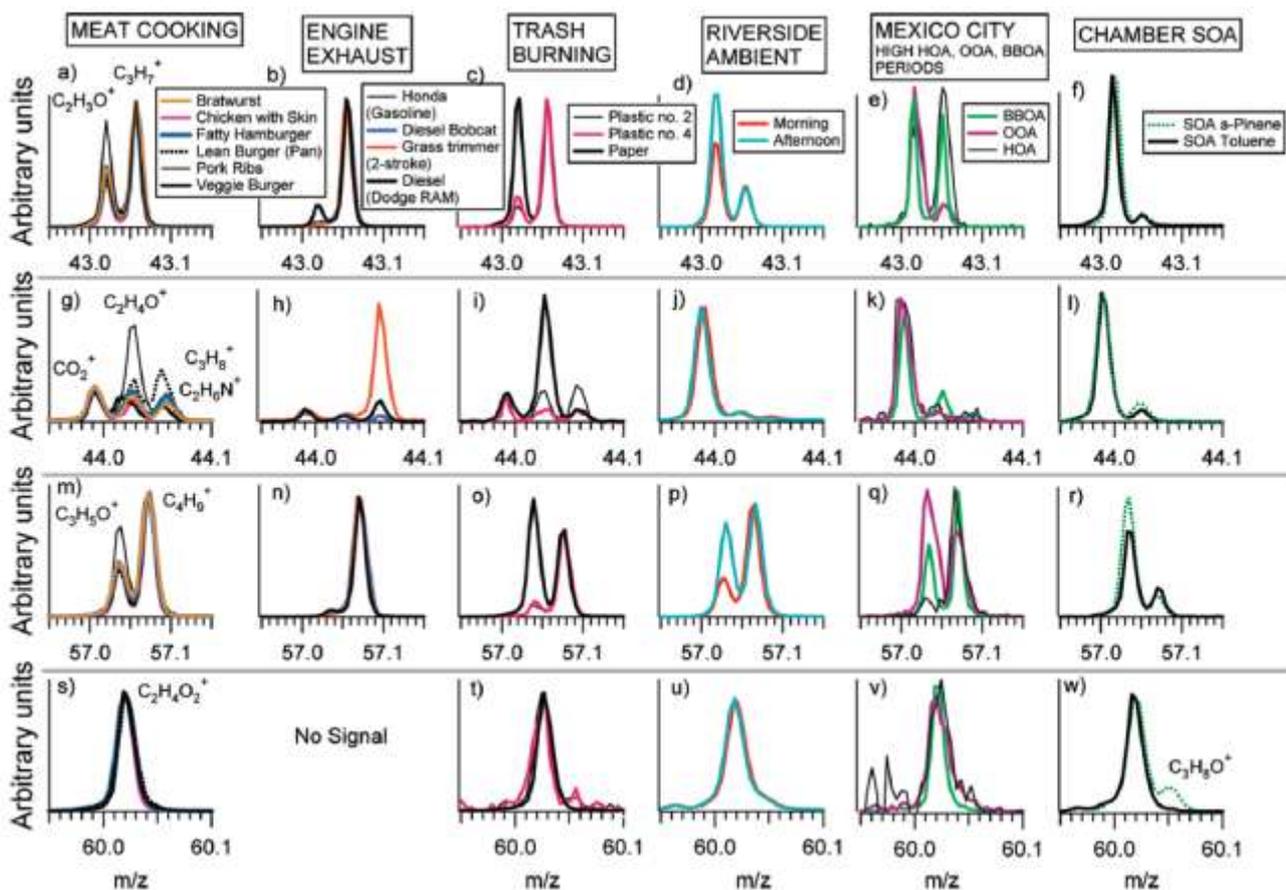


図 2.2.2. 各発生源やチャンバー実験で得られたエアロゾル質量分析計の各質量イオンピーク (Mohr *et al.*, 2009) (Reprinted with permission from Environmental Science & Technology. Copyright (2009) American Chemical Society.)

2.2.3. 元素推定による解析

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

2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

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

また、図中右上方向に描かれた斜線は、有機エアロゾルの酸化状態 ($2 \times \text{O/C}$ 比 - H/C 比) を示す。例えば、炭素数 1 であるメタン (CH_4) の酸化状態過程を考えた場合、 CH_4 は -4、 CH_3OH は -2、 CH_2O は 0、 CO は +2、 CO_2 は +4、のように表せる。

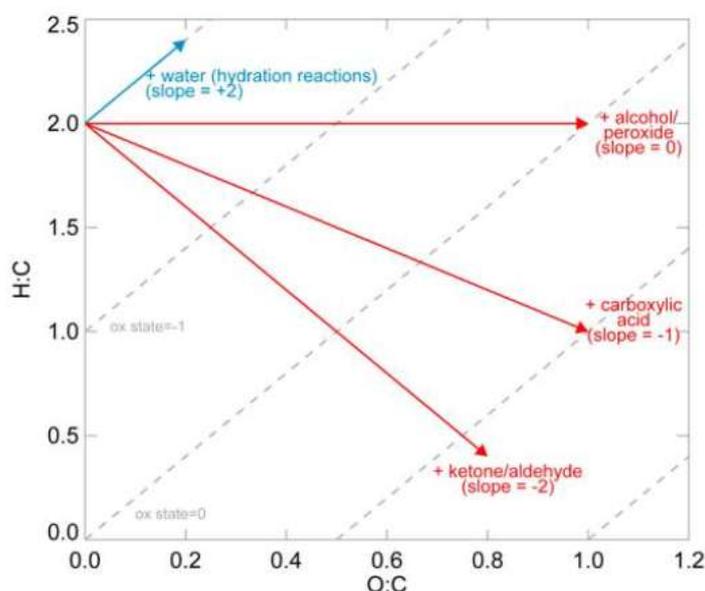


図 2.2.3. van Krevelen Diagram の概念図 (Heald *et al.*, 2010) (出版社の許可を得て掲載)

2.2.4. 多変量解析による OA の解析

AMS におけるエアロゾル化学組成の定量について、有機エアロゾル (OA) の中身をいかに分類して定量するかが、大きな課題である。近年では、質量スペクトルを様々なアプローチから解析し、OA の起源解析 (もしくはグループ分け) を行う試みがなされている。代表的なものは、OOA と HOA の二つに区別するデコンボリューション法であり、前者は SOA や BBOA などに含まれる m/z 44 (主に CO_2^+ イオン)、後者は自動車排出ガスなどの一次粒子に含まれる m/z 57 (主に C_4H_7^+ イオン) を指標とした方法に基づく。この手法においては、データマトリクスに対する制限があるため、OA をより細かい区分により評価する試みとして、統計手法を取り入れた PMF 法による応用例が報告されている。この手法は統計解析である因子分析の一種であり、発生源推定などの定量的な評価を行っている (Ulbrich *et al.*, 2009)。しかし、得られる解析結果はあくまでも統計学的に得られた数値であり、結果に対する発生源などを定義する過程は、解析する者が任意に行う

2.2 エアロゾル質量分析計によるオンライン観測

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

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

2.2.5. OA の揮発性やエイジング等に関する測定例

(a) OA の揮発性分布

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

(b) エイジングによる OA の組成変化

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

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

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

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

2.2.6. まとめと今後の展望

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

2.2.7. 引用文献

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

- Techniques of Data Interpretation and Error Analysis, *J. Geophys. Res.*, **108**, doi:4010.1029/2002JD 002358 (2003).
- Budisulistiorini, S.H., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Marth, W.J., Baumann, K.B., Edgerton, E.S., Shaw, S.L., Knipping, E.M., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., Gold, A., Surratt, J.D.: Real-Time Continuous Characterization of Secondary Organic Aerosol Derived from Isoprene Epoxydiols in Downtown Atlanta, Georgia, Using the Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor, *Environ. Sci. Technol.*, **47** (11), 5686–5694 (2013).
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.A., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, F.P., Kolb, C.E., Davidovits, P. and Worsnop, D.R.: Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.*, **26**, 185–222 (2007).
- Cappa, C. D., Jimenez, J. L.: Quantitative estimates of the volatility of ambient organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 5409–5424 (2010).
- Chang, R. Y.-W. Leck, C., Graus, M., Müller, M., Paatero, J., Burkhardt J. F., Stohl, A. Orr, L. H., Hayden, K. Li, S.-M., Hansel, A., Tjernström, M., Leaitch, W. R., Abbatt, J. P. D.: Aerosol composition and sources in the central Arctic Ocean during ASCOS, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 10619-10636 (2011).
- Collier, S., Zhang, Q.: Gas-Phase CO₂ Subtraction for Improved Measurements of the Organic Aerosol Mass Concentration and Oxidation Degree by an Aerosol Mass Spectrometer., *Environ. Sci. Technol.*, **47**(24), 14324-14331 (2013).
- Crippa, M., Haddad, I.E, Slowik, J.G., DeCarlo, P.F., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Marchand, N., Sciare, J., Baltensperger, U., Prevot, A.S.H.: Identification of Marine and Continental Aerosol Sources in Paris Using High Resolution Mass Spectrometry, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **118**, 1-19 (2013).
- Cubison, M.J. , Ortega, A.M., Hayes, P.L., Farmer, D.K. , Day, D., Lechner, M.J., Brune, W.H. , Apel, E., Diskin, G.S., Fisher, J.A., Fuelberg, H.E. Hecobian, A. , Knapp, D.J., Mikoviny, T. Riemer, D., Sachse, G.W., Sessions, W., Weber, R.J. , Weinheimer, A.J., Wisthaler, A., Jimenez, J.L.: Effects of Aging on Organic Aerosol from Open Biomass Burning Smoke in Aircraft and Laboratory Studies, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 12049-12064(2011).
- DeCarlo, P.F., Trimborn, A, Northway, M.J, Jayne, J.T, Aiken, A.C, Gonin, M, Fuhrer, K, Horvath, T, Docherty, K.S, Worsnop, D.R, Jimenez, J.L., Kimmel, J.R: Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Anal. Chem.*, **78**, 8281-8289 (2006).
- 萩野浩之.: エアロゾル質量分析計による微小粒子化学組成の定量とその応用, エアロゾル研究, **26**, 175-182 (2011).
- He, L. Y., Lin, Y., Huang, X. F., Guo, S., Xue, L., Su, Q. Hu, M., Luan, S. J. Zhang. Y. H.: Characterization of High-resolution Aerosol Mass Spectra of Primary Organic Aerosol Emissions from Chinese Cooking and Biomass Burning, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 11535-11543 (2010).

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

- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Chhabra, P. S., Seinfeld, J. H., Worsnop, D. R.: Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 6465–6474 (2011a).
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Zhang, Q., Ulbrich, I.M., and Worsnop, D.R.: Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 910–916(2011b).
- Onasch, T., Trimborn, A., Fortner, E., Jayne, J., Kok, G., Williams, L., Davidovits, P., Worsnop, D.: Soot particle aerosol mass spectrometer: Development, validation, and initial application, *Aerosol Sci. Technol*, **46**, 804-817 (2012).
- Salcedo, D., Laskin, A., Shutthanandan, V. Jimenez, J.L.: Feasibility of the Detection of Trace Elements in Particulate Matter using Online High Resolution Aerosol Mass Spectrometry, *Aerosol Sci. Technol.*, **46**, 1187–1200 (2012).
- 桜井博, 高見昭憲: 100nm 以下の大気エアロゾル粒子のオンライン化学組成分析技術, エアロゾル研究, **19**, 14–20 (2004).
- Takegawa, N., Miyazaki, Y., Kondo, Y., Komazaki, Y., Miyakawa, T., Jimenez, J.L., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Allan, J.D. and Weber, R.J.: Characterization of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (AMS): Intercomparison with Other Aerosol Instruments, *Aerosol Sci. Technol*, **39**, 760–770 (2005).
- Takegawa, N., Miyakawa, T., Kawamura, K., Kondo, Y.: Contribution of Selected Dicarboxylic and ω -Oxocarboxylic Acids in Ambient Aerosol to the m/z 44 Signal of an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Sci. Technol.*, **41**(4), 418-437 (2007).
- Ulbrich, I., Canagratna, M., Zhang, Q., Worsnop, D.R., Jimenez, J.: Interpretation of Organic Components from Positive Matrix Factorization of Aerosol Mass Spectrometric Data, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 2891–2918 (2009).
- Van Krevelen, D.W.: Graphical - statistical method for the study of structure and reaction processes of coal, *Fuel*, **24**, 269–284,(1950).
- Williams, L.R., Gonzalez, L.A., Peck, J., Trimborn, D. McInnis, J. Farrar, M.R., Moore, K.D., Jayne, J.T., Robinson, W.A. Lewis, D.K. , Onasch, T.B. Canagaratna, M.R., Trimborn, A. Timko, M.T., Magoon, G. Deng, R. Tang, D., de la Rosa Blanco, E., Prévôt, A.S.H. Smith, K.A. Worsnop, D.R.: Characterization of an aerodynamic lens for transmitting particles > 1 micrometer in diameter into the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, **6**, 5033-5063 (2013).
- Zhang, Q., Canagaratna, M.C., Jayne J.T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L.: Time and Size-Resolved Chemical Composition of Submicron Particles In Pittsburgh—Implications for Aerosol Sources and Processes, *J. Geophys. Res.*, **110**, doi:10.1029/2004JD004649 (2005).
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R. Ulbrich, I.M., Ng, S.N., Worsnop, D.R. Sun. Y. : Understanding Atmospheric Organic Aerosols via Factor Analysis of Aerosol Mass Spectrometry: a Review, *Anal. Bio. Chem.*, **401**, 3045-3067 (2011).

2.3. その他のオンライン観測

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

2.3.1. オンライン TD-GC/MS

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

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

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

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

2.3 その他のオンライン観測

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

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

2.3.2. 単一微粒子質量分析法 (SPMS)

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

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

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

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

Atofms 以外にも、同様の装置が開発され大気観測に利用されている。例えば、Matsumoto *et al.* (2006) は、日本 (茨城県つくば) における春季に黄砂が確認された期間の SPMS 観測と流跡線解析の結果、石炭燃焼起源の硫酸塩がダストと内部混合していることを確認した。そして、黄砂が硫酸塩のキャリアーとして重要な役割をもつことを指摘した。また、Xing *et al.* (2011) は、AMS と SPMS の同時測定を夏季に東京で行い、硝酸塩粒子とガス状奇数酸素 (O₃+NO₂) が OOA の指標イオン (*m/z* 44) との相関は良い一

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

2.3.3. 粒子液化捕集装置 (PILS)

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

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

2.3.4. 元素状炭素 (黒色炭素)、硫酸塩、硝酸塩

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

2.3.5. 引用文献

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

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

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

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

2. 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

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

3. レセプターモデル

3.1. はじめに

PM_{2.5}の主要な発生源を同定し、それらの寄与を定量的に導き出すことは、より効果的なPM_{2.5}の低減策を立案していくうえで極めて重要である。特に、PM_{2.5}の主要成分のひとつであるOA成分は、他の無機エアロゾル成分に比べて未解明な部分が多く、その発生源解明は国内外の大気エアロゾル研究において主要なテーマに位置付けられている。発生源寄与の推定を可能とする数理的アプローチは、フォワードモデルとレセプターモデルに大別される。前者については5章の詳説に委ね、本章ではレセプターモデルに焦点を絞り、OAの発生源解析を目的とした研究事例を概観しつつ、解析手法の理論、特徴、課題等を整理していく。

3.2. レセプターモデルの仕組みと特徴

レセプターモデルでは、ある観測点（レセプター）におけるPM_{2.5}の成分濃度データを基に、影響を及ぼしたであろう各種発生源の寄与を統計的に推定する。発生源に関する予見の要否から、レセプターモデルは更に2つのタイプに分類される。レセプターに影響を与える発生源の種別（セクター）および排出物の化学組成（発生源プロファイル）に関する予見が必要な手法としては、トレーサー法やCMB法が、発生源に関する予見が不要な手法としては、主成分分析（PCA）やPMF法などが代表例である。既報（環境省, 2013）と重複する内容を含むが、本節ではOAを対象とした発生源解析に特に適用事例の多いCMB法およびPMF法について、以下にモデルの仕組みと特徴を簡単にまとめておく。なお、OA成分の発生源解明を目的とする場合、個々の発生源の指標となる分子マーカー成分に注目するため、それぞれ分子マーカー化学質量収支（MM-CMB）法、分子マーカー正値行列因子分解（MM-PMF）法と表記されることもある。

3.2.1. CMB法

CMB法は、予め準備した発生源プロファイルと1組の観測データセットをモデルに投入し、両者の質量収支から発生源寄与を推定する手法である（Watson, 1979）。CMB法では、観測点と発生源の間の物質収支は(3.2.1.)式のような質量保存式により表現される。

$$x_j = \sum_{k=1}^p c'_{jk} s_k = \sum_{k=1}^p \alpha_{jk} c_{jk} s_k \quad (3.2.1.)$$

ここで、 x_j は観測点における成分 j ($j = 1, \dots, m$)の観測濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 c'_{jk} は発生源 k ($k = 1, \dots, p$)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

3. レセプターモデル

源 k が観測点に及ぼす寄与濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 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 (%) (発生源プロファイル) 、 α_{jk} は発生源 k と観測点の間における成分 j の変化率 (フラクシヨネーション係数) であり、 c'_{jk} は c_{jk} に α_{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 α_{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 ($\alpha_{jk} = 1, c'_{jk} = c_{jk}$) 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。これに残差 e_j を考慮した (3.2.2.) 式が CMB 法の一般式である。

$$x_j = \sum_{k=1}^p c_{jk} s_k + e_j \quad (3.2.2.)$$

この方程式を解く方法としては、環境濃度と発生源プロファイルの双方の分析に付随する不確かさを考慮することができる有効分散最小自乗法 (Watson *et al.*, 1984) を採用するのが一般的である。

CMB 法は、予め与えた各発生源セクターのプロファイルについて、個々に寄与濃度を定量できるパワフルなツールである。ただし、解析結果の確からしきは、モデルに投入する発生源プロファイルの確からしさに強く依存するため、個々のレセプターを代表する発生源プロファイル (site-specific source profile) を構築できるかどうか解析の成否を決めると言える。一般に発生源プロファイルは既往の論文等から引用・編纂して構築されるが、その場合、地域や年代の不一致による不確かさが常に危惧される (Wang *et al.*, 2012) 。また、有機成分を解析の対象とした場合、発生源と観測点の間で組成変化が起こらないとした (3.2.2.) 式の仮定が成立しない可能性にも留意する必要がある。反応性のある化学種 (大気中で消失したり生成したりする成分) を変数とした場合、個々の発生源寄与は過小評価され不明分が増大する結果となる。レセプターにおいて観測される化学種の組成は、発生源からの距離や大気中での滞留時間に応じてエイジングした状態にあり、フレッシュな状態の組成情報である発生源プロファイルと収支計算することの妥当性については議論の対象となることが多い。

3.2.2. PMF 法

PMF 法は、多数組の観測データセットをいくつかの因子に分解する手法で、因子寄与および因子プロファイルと呼ばれる統計情報を同時に導出することができる (Paatero and Tapper, 1994) 。PMF 法では、(3.2.3.) 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。

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (3.2.3.)$$

ここで、 x_{ij} は観測点における試料 i ($i = 1, \dots, n$) 中の成分 j ($j = 1, \dots, m$) の観測濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 、 g_{ik} は試料 i に対する因子 k ($k = 1, \dots, p$) の相対寄与 (単位なし) 、 f_{kj} は因子 k の

3.2 レセプターモデルの仕組みと特徴

プロファイルにおける成分 j の濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 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 モデルでは、 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、(3.2.4.) 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。

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right)^2 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right)^2 \quad (3.2.4.)$$

ここで、 u_{ij} は観測点における試料 i 中の成分 j の測定に伴う不確かさである。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を受ける。

発生源に関する予見を必要とせず、レセプターにおけるデータセットのみで解析を実行することができる点が CMB 法との決定的な違いであり、PMF 法の魅力である。ただし、堅牢なモデル解を得るには比較的大きな観測データセットを投入する必要がある (Chan *et al.*, 2011)、必然的に長期間または高時間分解での観測フレームが要求される。有機マーカー成分を含まない PMF 法では、一般に OC の起源を合理的に割り当てるのが困難なことが多いが、有機マーカーを含めることによって OC を複数の因子に分解することができ、その起源を推定することが可能になる。また、CMB 法と異なり、大気中における化学種の安定性に関して解析上の制約はなく、精度よく定量できる成分であれば全てを解析に用いることができる。PMF 法では、分解された因子プロファイルに含まれる指標成分の組成情報を手掛かりに各因子の起源を推定していく。この時、因子プロファイルはエイジングした状態の組成情報であることに注意する必要がある。また、各因子は観測データセットに内在する変動要素の類似性から統計的に分解された“グループ”であり、厳密には発生源を直接的に表すものではないことに留意しておく必要がある。例えば、無機エアロゾル成分では NO_3^- と Cl^- が同一の因子に割り当てられることが多いが (Iijima and Kumagai, 2012)、これらの成分が同一の発生源に由来することを示唆しているのではなく、半揮発性という共通の物性により大気中での変動が類似していることを意味しているにすぎない。このように、ひとつの因子に複数の発生源の寄与が混在することが多く、個々の発生源寄与を定量することが困難な場合が多い。結果として、曖昧な結論になりがちである。よりよい因子分解のためには、観測時間分解能の向上、個々の発生源に指標性の高いマーカー成分の分析、風況等のデータの活用など、工夫が必要である。

3.3. レセプターモデリングにおける OA の発生源セクターと分子マーカー

OA は $\text{PM}_{2.5}$ に含まれる多種の有機化合物の総称であり、発生源は極めて多岐にわたる。排出・生成形態の視点から、OA は大気中に直接粒子として排出される POA と、ガス状前駆物質の酸化等によって大気中で粒子化する SOA に大別される。また、起源の視点から、それぞれはさらに化石燃料起源 (人為起源一次有機エアロゾル (APOA)、人為起

3. レセプターモデル

源二次有機エアロゾル (ASOA)) と生物起源 (生物起源一次有機エアロゾル (BPOA) 、BSOA) に区別される。OA を構成する化学種は極めて多様で、個々の物質濃度を網羅的に定量することは困難である。そのため、現実には限定された化学種 (個々の発生源の指標となるマーカー成分) に注目した観測が行われる。本節では、CMB 法を用いた既往研究において構築されている発生源プロファイルを概観し、代表的な発生源セクターおよびマーカー成分について整理する。なお、この知見は PMF 法によって分解される因子の解釈にも参照されるものである。

分子マーカーに注目した CMB 法 (MM-CMB 法) において構築されている発生源プロファイルを参考に、代表的な発生源セクターの分類を表 3.3.1. にまとめた (Subramanian *et al.*, 2007; Yin *et al.*, 2010; Ham and Kleeman, 2011; Miller-Schulze *et al.*, 2011; Daher *et al.*, 2012; Guo *et al.*, 2012; Perrone *et al.*, 2012)。

それぞれの発生源セクターの指標となる分子マーカーについては既報 (環境省, 2013) に詳説されている。以下、要点のみ抜粋する。

APOA の分子マーカーとしては、PAHs、ホパン類、ステラン類、*n*-アルカンなどがあげられる。自動車排ガスのマーカーとしては、ホパン類やステラン類、PAHs、EC が用いられる (Rogge *et al.* 1993; Schauer *et al.*, 2002a; Lough *et al.*, 2007 ほか)。ホパン類は石炭燃焼からも排出される可能性があるが、自動車排ガスのマーカーとしては C30 (17 α (H), 21 β (H)-hopane)、石炭燃焼のマーカーとしては C29 (17 α (H), 21 β (H)-horhopane) により指標性があると報告されている (He *et al.*, 2006)。PAHs は、APOA だけでなくバイオマス

表 3.3.1. MM-CMB 法における代表的な発生源セクター分類

OA の分類		発生源セクター		文献中での表記例
大分類	小分類	大分類	小分類	
POA	APOA	自動車排ガス	ディーゼル車	diesel engines
			ガソリン車	gasoline engines
			高排出車	smoke engines
			モーターオイル	motor oil
		化石燃料燃焼	石炭燃焼	coal combustion
			天然ガス燃焼	natural gas combustion
BPOA	バイオマス燃焼 調理 植物粒子		biomass combustion	
			Cooking	
			vegetative detritus	
SOA	ASOA	トルエン由来 SOA	toluene-derived SOA	
	BSOA	イソプレン由来 SOA	isoprene-derived SOA	
		モノテルペン由来 SOA	α -pinene-derived SOA	
		セスキテルペン由来 SOA	β -caryophyllene-derived SOA	

3.3 レセプターモデリングにおける OA の発生源セクターと分子マーカー

燃焼によっても発生するため燃焼系全般のマーカーと言える。ただし、燃焼のタイプによって生成する異性体が異なるため、比に注目することにより、発生源を区別することができる (Vicente *et al.*, 2012)。*n*-アルカンは、APOA の他に植物ワックスのマーカーでもある。ただし、植物ワックスは、C27 以上の奇数炭素数の存在割合が高いのに対し、化石燃料起源は C23 や C24 などの植物ワックスよりも低級分子が主成分になることから、両者の区別は可能である。

BPOA のうち、バイオマス燃焼の分子マーカーとしてはセルロースの熱分解によって生成するレボグルコサンがもっとも多く採用されている (Simoneit *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2008; Bhat *et al.*, 2007; Wagener *et al.*, 2012 ほか)。他に、マンノサンやガラクトサンも分子マーカーとして知られている (Kourtchev *et al.*, 2011)。調理の分子マーカーとしては、肉調理から排出されるコレステロールが多く採用されている (Kleeman, 2008)。他に、オレイン酸 (C18:1)、リノール酸 (C18:2) なども報告されている (Schauer *et al.*, 1999; Schauer *et al.*, 2002b; He *et al.*, 2006)。植物粒子のうち、菌類胞子の分子マーカーとしてはマンニトールやアラビトール (Bauer *et al.*, 2008; Kourtchev *et al.*, 2005, 2008 ほか)、花粉や微生物のマーカーとしてはグルコースやフルクトースが測定されている (Graham *et al.*, 2003; Medeiros *et al.*, 2006; Kourtchev *et al.*, 2008; Wagener *et al.*, 2012 ほか)。植物性ワックスのマーカーとしては *n*-アルカンがあげられる。前述のように、*n*-アルカンは化石燃料燃焼からも排出されるが、炭素数に着目することで区別することが可能である。

SOA の分子マーカーは、いずれもスモッグチャンバー実験によってそれぞれの前駆体炭化水素から二次生成する成分を用いている (Kleindienst *et al.*, 2007)。レセプターモデルを用いた今日の研究では、ASOA の起源としてはトルエンやキシレンなどトルエンに類似の芳香族炭化水素由来であり、分子マーカーとしては一般に 2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸が用いられている。BSOA の起源としてはイソプレン由来、モノテルペン由来、セスキテルペン由来 SOA の 3 セクターが想定されている。イソプレン由来 SOA の分子マーカーとしては 2-メチルトリートールや 2-メチルエリトリートールなどが測定される。モノテルペン由来 SOA については、 α -ピネンを前駆体とする分子マーカーとして 3-イソプロピルグルタル酸、3-アセチルペンタン二酸、3-ヒドロキシグルタル酸、ピニン酸、ピノン酸などが用いられる。セスキテルペン由来 SOA については、 β -カリオフィレンを前駆体とする分子マーカーとして一般に β -カリオフィレン酸が測定される。

3.4. OA の発生源寄与解析の事例

3.4.1. MM-CMB 法による OA の発生源寄与解析

分子マーカーの指標性を利用した MM-CMB 法による OA の発生源寄与解析の事例は既報 (環境省, 2013) でレビューしているが、本項では最近の研究事例をいくつか加え、SOA (炭素分に対する寄与として SOC と表記する場合もある) の寄与評価の方法別に整理して概観する。

3. レセプターモデル

(a) 一次発生源に割り当てられなかった OC を二次生成と解釈する方法

Ham and Kleeman (2011) の研究では、カリフォルニア州における $PM_{0.1}$ および $PM_{1.8}$ 観測に MM-CMB 法を適用し、7 種の一次発生源 (wood burning, meat cooking, road dust, vegetative detritus, gasoline exhaust, diesel exhaust, motor oil) の寄与を推定している。 $OC_{measured}$ に対しては、Meat cooking および Diesel exhaust の寄与が比較的大きかったが、想定した 7 種の一次発生源で割り当てられた $[POC]_{CMB}$ は $OC_{measured}$ の 30% 程度であった。この結果から、割り当てられなかった $OC_{measured}$ (不明分: 70%) を SOC であろうと考察している。

Subramanian *et al.* (2007) の研究では、ペンシルバニア州での $PM_{2.5}$ 観測に MM-CMB 法を適用し、8 種の一次発生源 (diesel vehicles, gasoline vehicles, road dust, biomass combustion, cooking emissions, coke production, vegetative detritus, cigarette smoke) の寄与を推定している。夏季および冬季における $OC_{measured}$ に対する 8 種の一次発生源の寄与率は、それぞれ $27 \pm 8\%$ および $50 \pm 14\%$ と推定された。また、割り当てられなかった $OC_{measured}$ (不明分) と EC トレーサー法 (Turpin and Huntzicker, 1991a, 1991b, 1995; Strader *et al.*, 1999; Castro *et al.*, 1999; Lim and Turpin, 2002) によって推定された SOC が良い相関を示すことから、SOC は全ての季節において OC の主要な成分であると考察している。

上記の研究例では、いずれも一次発生源に割り当てられなかった $OC_{measured}$ を間接的に SOC と読み替えている。CMB 法ではモデルに投入した発生源プロファイルに対して寄与を求め、想定しなかった発生源からの寄与は全て不明分として出力される。そのため、割り当てられなかった $OC_{measured}$ には発生源プロファイルに含めなかった一次発生源の寄与が含まれている可能性がある。この場合、SOC の寄与濃度を過大評価する危険がある (Robinson *et al.* (2006))。

(b) MM-CMB 法と SOA トレーサー法を組み合わせた解析

Daher *et al.* (2012) の研究では、イタリア・ミラノにおける $PM_{2.5}$ および $PM_{2.5-10}$ 観測に MM-CMB 法を適用し、7 種の一次発生源 (wood-smoke, vegetative detritus, coal soot, natural gas, urban soil, diesel emission, gasoline vehicles) の寄与を推定している。これと並行して、SOA トレーサー法 (Kleindienst *et al.*, 2007 and 2010; Hu *et al.*, 2008; Ding *et al.*, 2012) によって 4 種の SOA (toluene-derived SOA, isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, β -caryophyllene-derived SOA) の寄与を推定している。想定した 7 種の一次発生源で $OC_{measured}$ の 20-34% が説明された。発生源別に見ると、gasoline vehicles および wood-smoke の寄与が主であることを報告している。一方、SOA トレーサー法によって推定された SOA の寄与率には顕著な季節変動が見られている。 $OC_{measured}$ に対して冬では 1% 程度、夏では 30% 程度の寄与に相当するとしている。この研究では、比較的大きな不明分が残されていることについて、割り当てられた POA の寄与から十分に説明することができない非水溶性炭素成分 (WISOC) の存在や、GC/MS のクロマトグラムに見られる無視できないハンプの存在から、化石燃料燃焼に伴う POA の寄与を過小評価している可能性を指摘している。その原因として、用いた発生源プロファイルの地点代表性の問題に言及し

ている。

Guo *et al.* (2012) の研究では、北京における PM 観測に MM-CMB 法を適用し、5 種の一次発生源 (vegetative detritus, biomass burning, coal burning, noncatalyzed gasoline engines, diesel engines) の寄与を推定している。これと並行して、SOA トレーサー法によって 4 種の SOA (toluene-derived SOA, isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, β -caryophyllene-derived SOA) の寄与を推定している。OC_{measured} に対する一次発生源の寄与率は urban site で $39.3 \pm 10.5\%$ 、rural site で $41.2 \pm 11.1\%$ であった。発生源別に見ると、両地点とも diesel engines および noncatalyzed gasoline engines の寄与が重要で、それぞれ OC_{measured} に対して約 15%、約 10%の寄与を示したことを報告している。一方、SOA の寄与は urban site において $34.5 \pm 13.9\%$ 、rural site で $38.4 \pm 14.4\%$ と推定された。また、両地点において最大の寄与を示した SOA は toluene-derived SOA であり、続いて isoprene-derived SOA、 α -pinene-derived SOA、 β -caryophyllene-derived SOA の順であったことも報告している。OC 濃度に顕著な日内変動 (昼に高く夜に低い) が見られることと、同地点における過去の研究成果を踏まえて、20%強の不明分については SOA の寄与であろうと考察しているが、同時に北京における OC の発生源に関する知見不足も指摘している。

SOA トレーサー法では、前駆体となる各種炭化水素から生成する SOA 成分を分子マーカーとしている。予めスモッグチャンバー実験によって、それぞれの前駆体炭化水素から生成する SOA (または SOC) の質量濃度に対する各分子マーカー濃度の割合を求め、これをファクターとしてフィールド観測で得られた分子マーカー成分濃度から SOA (または SOC) 寄与濃度を推定する手法である。ただし、上記の研究で考察されている 4 種類の SOA 前駆体炭化水素の他にも SOA の生成に関与する前駆体は多数あり、それらを考慮していない点に留意しなければならない (Hu *et al.*, 2010)。また、単一の前駆体炭化水素を用いて極めて単純化された実験条件で得られたファクターを、多成分混合系での複雑な化学反応が想定される実大気環境にそのまま適用するため、かなりの不確実性を有することも事実である (Kleindienst *et al.*, 2007)。

(c) SOA の組成情報を発生源プロファイルに含める MM-CMB 法

先に記したように、CMB 法は発生源と観測点の間で変化しないとみなせる成分について物質収支に係る方程式を立てるのが一般的であるが、スモッグチャンバー実験等で得られた SOA の組成情報 (例えば Kleindienst *et al.*, 2007; Lewandowski *et al.*, 2008) を発生源プロファイルとみなして直接的に SOA の寄与濃度を導く事例も多く報告されている。

Miller-Schulze *et al.* (2011) の研究では、キルギスにおける PM_{2.5} 観測に MM-CMB 法を適用し、5 種の一次発生源 (natural gas combustion, gasoline exhaust, diesel exhaust, coal combustion, biomass burning) と 2 種の BSOA (α -pinene-derived SOA, isoprene-derived SOA) を含む発生源プロファイルを構築して解析を行っている。その結果、OC_{measured} に対する 2 種の BSOA の寄与率の和は最大で約 40%と推定され、夏に高くなる季節変動を示したと報告している。また、2 種の BSOA を考慮してもなお、OC_{measured} の約半分が不明分と

3. レセプターモデル

なったことから、他の POA および SOA 発生源の寄与を考慮する必要性を指摘している。

Stone *et al.* (2009) の研究では、アメリカ中西部における PM_{2.5} 観測に MM-CMB 法を適用し、5 種の一次発生源 (diesel engines, gasoline motor vehicles, noncatalyzed engines, biomass burning, vegetative detritus) と 4 種の SOA (toluene-derived SOA, isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, β -caryophyllene-derived SOA) を含む発生源プロファイルを構築して解析を行っている。その結果、OC_{measured} に対する 5 種の一次発生源の寄与率の和は 37 ± 2%、3 種の BSOA の寄与率の和は 16 ± 2%、toluene-derived SOA の寄与率は 30 ± 4% と推定されたことを報告している。不明分は 17 ± 4% に相当し、未知の POA および SOA 発生源の存在を指摘している。

上記の研究例では、いずれも直接的に SOA の寄与率を推定しているが、大気中における SOA トレーサー成分の安定性に関しては、現時点において十分に検証されているとは言い難い。また、単一の前駆体炭化水素を用いたチャンバー実験で得られた SOA の組成情報を、多成分混合系での複雑な化学反応が想定される実大気環境にそのまま適応することは困難かもしれない。以上のような不確かさの存在に留意し、推定結果を取り扱う必要がある。

以上の研究を概観すると、OA に対する POA の寄与率は 30~50% 程度、SOA の寄与率は 30~40% 程度に相当するとの報告が多く、両者の寄与はコンパラブルであるという理解が妥当と言える。また、都市部では POA の中では自動車排ガス (APOA) が、SOA の中ではトルエンを前駆体とする ASOA が相対的に大きい寄与率を占めているとする報告が多い。これらのことから、人為発生源への対策の重要性は多くの研究に共通する見解といえよう。ただし、地域や季節によっては、BPOA や BSOA の寄与が増大するケースもあり、OA の環境動態を理解するためには生物起源の影響も正確に捉えていくことが不可欠であろう。また、MM-CMB 法を用いた多くの研究で、無視できない不明分の存在が指摘されている。この問題を改善するためには、地点を代表する発生源プロファイルの構築が必須である。

3.4.2. PMF 法による OA の発生源寄与解析

PMF 法は発生源に関する予見を必要とせず、レセプターにおける多数組の観測データセットのみで解析を実行することができる。分子マーカーの指標性を利用した MM-PMF 法による OA の発生源寄与解析の事例も既報 (環境省, 2013) でレビューしているが、本項では最近の研究事例をいくつか加えつつ、分解される因子の特徴に注目して整理していく。

Wang *et al.* (2012) の研究では、ニューヨーク州での PM_{2.5} 観測において得られたデータセットに MM-PMF 法を適用し、8 因子 (isoprene SOA, airborne soil, other SOA, diesel emissions, secondary sulfate, wood combustion, gasoline vehicles, secondary nitrate) を分解している。SOA に関連する因子としては isoprene SOA および other SOA が分解され、PM_{2.5} 質量濃度 (OC_{measured} ではない) に対する両者の平均的な寄与率はそれぞれ 6.9% および

7.8%と推定されたことを報告している。

Wagener *et al.* (2012) の研究では、ベルリンでの PM₁ および PM₁₀ 観測において得られたデータセットから、6 因子 (isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, bio primary, bio/urban primary, biomass burning, combustion fossil) を分解した。SOA に関連する isoprene-derived SOA および α -pinene-derived SOA の寄与率は、PM₁ 中の OC に対して最大で 60%程度に及ぶことを報告している。

Zhang *et al.* (2009) の研究では、アメリカ中西部における PM_{2.5} 観測において得られたデータセットから、6 因子 (urban primary sources, mobile sources, other combustion sources, isoprene-derived SOA, α -pinene-derived SOA, β -caryophyllene-derived SOA) を分解している。また、3 つの BSOA 因子の寄与の和は OC_{measured} の 43%を説明することを報告している。

上記の研究例では、いずれも SOA の寄与を示す独立した因子を見出しているが、PMF 法では一般に分解された因子を単独の発生源の影響と判定することは困難なことが多い。現実にはひとつの因子に複数の起源の寄与が混在し、それらを完全に分解することができないケースが多い。

Shrivastava *et al.* (2007) の研究では、ペンシルベニア州での PM_{2.5} 観測において得られたデータセットに MM-PMF 法を適用し、7 因子 (polycyclic aromatic hydrocarbons, hopanes, cholesterol and alkenoic acids, hardwood markers, open burn and primary biogenic markers, unknown, biogenic secondary oxidation products) を分解している。この研究では、各因子を無理に発生源セクターと関連付けることなく、指標成分のプロファイルの特徴から上記のような分類をしている。SOA に関連する因子は biogenic secondary oxidation products であるが、前駆体に応じた分解はされていない。この因子の寄与は夏季には OC_{measured} の 50%以上に及ぶことを報告している。また、この研究は 4.4.1.(a)にて概説した Subramanian *et al.* (2007) と同じデータセットを利用しており、MM-CMB と MM-PMF の結果の比較を行っている。個々の PMF 因子は CMB 法における個々の発生源セクターと相関がみられたが、系統的なバイアスがあったことを指摘している。

Hu *et al.* (2010) の研究では、香港での PM_{2.5} 観測において得られたデータセットから 7 因子 (automobile, SOA/secondary inorganic aerosols/biomass burning, cigarette smoke, dust, sea salt, biomass burning, SOA/biomass burning/vegetative detritus) を分解した。SOA の寄与を示唆する因子は2つ見出されたが、そのひとつの因子には sulfate、nitrate、および biomass burning の寄与が混在し、もうひとつの因子には biomass burning および vegetative detritus の寄与が混在しているように判断された。

Bullock *et al.* (2008) は、ピッツバーグでの PM_{2.5} 観測において得られたデータセットから 7 因子 (biomass, wood, coke oven, gasoline, diesel, SOA/cooking, leaf) を分解した。その結果、SOA の寄与を示唆する因子には cooking の寄与が混在し、分解する因子数を変化させても両者は分離されることはなかった。

上記の例に見られるように、PMF 法では個々の発生源の寄与を完全に分離して定量することが困難なことが多く、ひとつの因子に複数の起源の寄与が混在するケースが多い。また、SOA の寄与を示す因子についても、必ずしも前駆体炭化水素の種別に分解して評

3. レセプターモデル

価できるとは限らない。そのため、SOA 寄与率の推定結果は SOA トレーサー法や MM-CMB 法に比べて曖昧になりやすい。因子の分離を改善するためには、時間分解能を高める、多地点での観測を行う、異なる粒径フラクションを分析する、MM の種類を増やすことなどが有効とされている。

3.5. レセプターモデルの課題

OA の発生源寄与解析を目的としたレセプターモデルによる研究を概観すると、モデルへの分子マーカーの投入により従来法よりも明確な発生源の割り当てが可能になったとする報告が多い。特に、SOA の発生源寄与について知見が得られるようになったことは、OA の動態解明に貢献する重要な成果と言えよう。BSOA については多数の分子マーカー成分の発見により、異なる前駆体ガスへの寄与の割り当てが可能になってきているが、その一方で ASOA の発生源割り当てに関しては今のところトルエン由来の分子マーカーに限定されており、個々の発生源対策に結びつく知見が得られているとは言い難い。VOCs を前駆体とする ASOA の生成メカニズム、および前駆体 VOCs の発生源に関して更なる知見の集積が必要である。

レセプターモデルは VOCs の発生源寄与解析においても広く活用されている (Kim *et al.*, 2005; Xie and Berkowitz, 2006; Buzcu and Fraser, 2006; Niedojadlo *et al.*, 2007; Song *et al.*, 2008; Leuchner and Rappengluck, 2010)。しかし、それらのほとんどが対流圏オゾンへの寄与を評価することを主目的としたものであり、議論の多くはオゾン生成能の高い VOCs の発生源割り当てに割かれている。SOA 生成への影響に関してはそれぞれの研究の動機づけのひとつとして触れられている程度であり、SOA の起源の視点から考察している研究は少ない。PM_{2.5} の組成情報に加え、その前駆体となる VOCs の組成情報も考慮した解析が期待される。

レセプターモデルを用いた解析において、PM_{2.5} と VOCs の組成情報を統合したデータセットを用いることのメリットについては明確に検証されているとは言い難いが、多変量解析の本質に立ち返れば多様なデータセットを統合して解析することは発生源情報を抽出するのに有効に機能するはずである。アメリカ合衆国環境保護庁から公開されている CMB 法および PMF 法の解析ソフトウェアのユーザーマニュアルにおいても、PM_{2.5} と大気動力学的に似た特徴をもつガス状物質のデータを統合することによって、PM_{2.5} の発生源の割り当てが容易になる可能性に触れている (U.S. Environmental Protection Agency, 2004, 2008)。Wu *et al.* (2007) の研究では、PMF 法による PM_{2.5} の発生源解析において、PM_{2.5} の組成情報に VOCs の組成情報を加えることの効果について検討している。VOCs の組成情報の有無によらず主要因子の分解は一貫していたこと、および燃焼系発生源の因子の分解が改善したことを報告している。Chan *et al.* (2011) の研究では、PMF 法による PM_{2.5} の発生源解析において、PM_{2.5} の組成情報に VOCs、O₃、NO、NO₂、SO₂、風向別頻度等のデータを統合し、発生源割り当てに与える影響を考察している。統合データセットを用いることで、PMF モデルの適合度を評価するひとつの診断指標である Q

(3.2.4.式を参照) 値に改善が見られることが報告されており、統計的には明らかなメリットがあると言える。

本章では、OAの発生源寄与解析のための手法としてCMB法およびPMF法を用いた既存研究を中心にレビューしてきた。レセプターモデルは多岐にわたるOAの発生源を同定し、寄与を定量できるパワフルなツールであるが、個別の推定結果については用いる解析手法の特徴や限界を理解したうえで取り扱うことが重要である。フォワードモデルも含めた複数の解析手法による結果を相互に比較し、信頼性を保証していくことが必要である。

3.6. 引用文献

- Bauera, H., Claeysb, M., Vermeylenb, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., Puxbaum H.: Arabinol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, *Atmos. Environ.*, **42**, 588-593 (2008).
- Bhat, S., Fraser, M. P.: Primary source attribution and analysis of α -pinene photooxidation products in Duck Forest, North Carolina, *Atmos. Environ.*, **41**, 2958-2966 (2007).
- Bullock, K.R., Duvall, R.M., Norris, G.A., McDow, S.R., Hays, M.D.: Evaluation of the CMB and PMF models using organic molecular markers in fine particulate matter collected during the Pittsburgh Air Quality Study, *Atmos. Environ.*, **42**, 6897-6904 (2008).
- Buzcu, B. and Fraser M.P.: Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, *Atmos. Environ.*, **40**, 2385-2400 (2006).
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T.: Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, **33**, 2771-2781 (1999).
- Chan, Y., Hawas, O., Hawker, D., Vowles, P., Cohen, D.D., Stelcer, E., Simpson, R., Golding, G., Christensen, E.: Using multiple type composition data and wind data in PMF analysis to apportion and locate sources of air pollutants, *Atmos. Environ.*, **45**, 439-449 (2011).
- Daher, N., Ruprecht, A., Invernizzi, G., Marco, C.D., Miller-Schulze, J., Heo, J.B., Shafer, M.M., Shelton, B.R., Schauer, J.J., Sioutas, C.: Characterization, source and redox activity of fine and coarse particulate matter in Milan, Italy, *Atmos. Environ.*, **49**, 130-141 (2012).
- Ding, X., Wang, X.M., Gao, B., Fu, X.X., He, Q.F., Zhao, X.Y., Yu, J.Z., Zheng, M.: Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, south China, *J. Geophys. Res.*, **117**, D05313 (2012).
- Graham, B., Guyon, P., Taylor, P. E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M. M., Flagan, R. C., Andreae, M. O.: Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: characterization by gas chromatography– mass spectrometry, *J. Geophys. Res.*, **108**, 4766 doi:10.1029/2003JD00399 (2003).
- Guo, S., Hu, M., Guo, Q., Zhang, X., Zheng, M., Zheng, J., Chang, C.C., Schauer, J.J., Zhang, R., Zhang, R.: Primary sources and secondary formation of organic aerosols in Beijing, China,

3. レセプターモデル

- Environ. Sci. Technol.*, **46**, 9846-9853 (2012).
- Ham, W.A., Kleeman, M.J.: Size-resolved source apportionment of carbonaceous particulate matter in urban and rural sites in central California, *Atmos. Environ.*, **45**, 3988-3995 (2011).
- He, L. Y., Hu, M., Huang, X. F., Zhang, Y. H., Tang, X. Y.: Seasonal pollution characteristics of organic compounds in atmospheric fine particles in Beijing, *Sci. Total Environ.*, **259**, 167-176 (2006).
- Hu, D., Bian, Q., Li, T.W.Y., Lau, A.K.H., Yu, J.Z.: Contributions of isoprene, monoterpenes, β -caryophyllene, and toluene to secondary organic aerosols in Hong Kong during the summer of 2006, *J. Geophys. Res.*, **113**, D22206 (2008).
- Hu, D., Bian, Q., Lau, A.K.H., Yu, J.Z.: Source apportioning of primary and secondary organic carbon in summer PM_{2.5} in Hong Kong using positive matrix factorization of secondary and primary organic tracer data, *J. Geophys. Res.*, **115**, D16204 (2010).
- Iijima, A., Kumagai, K.: Changes in fine PM pollution levels with tightening of regulations on vehicle emissions, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **72**, 1200-1203 (2012).
- Kim, E., Brown, S.G., Hafner, H.R., Hopke, P.K.: Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization, *Atmos. Environ.*, **39**, 5934-5946 (2005).
- Kleeman, M. J., Robert, M. A., Riddle, S. G., Fine, P. M., Hays, M. D., Schauer, J. J., Hannigan, M. P.: Size distribution of trace organic species emitted from biomass combustion and meat charbroiling, *Atmos. Environ.*, **42**, 3059-3075 (2008).
- Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Lewis, C.W., Bhave, P.V., Edney, E.O.: Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, *Atmos. Environ.*, **41**, 8288-8300 (2007).
- Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O., Jaoui, M., Zheng, M., Ding, X., Edgerton, E.S.: Contribution of primary and secondary sources to organic aerosol and PM_{2.5} at SEARCH network sites, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **60**, 1388-1399 (2010).
- Kourtchev, I., Ruuskanen, T., Maenhaut, W., Kulmala, M., Claeys, M.: Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2761-2770 (2005).
- Kourtchev, I., Claeys, M., Warnke, J., Hoffmann, T., Maenhaut, W.: Polar organic marker compounds in PM_{2.5} aerosol from a mixed forest site in western Germany, *Chemosphere*, **73**, 1308-1314 (2008).
- Kourtchev, I., Hellebust, S., Bell, J. M., O'Connor, I. P., Healy, R. M., Allanic, A., Healy, D., Wenger, J. C., Sodeau, J. R.: The use of polar organic compounds to estimate the contribution of domestic solid fuel combustion and biogenic sources to ambient levels of organic carbon and PM_{2.5} in Cork Harbour, Ireland, *Sci. Total Environ.*, **409**, 2143-2155 (2011).
- Lee, J.J., Engling, G., Lung, S.C., Lee, K.: Particle size characteristics of levoglucosan in ambient aerosols from rice straw burning, *Atmos. Environ.*, **42**, 8300-8308 (2008).

- Leuchner, M, Rappengluck, B.: VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II, *Atmos. Environ.*, **44**, 4056-4067 (2010).
- Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Jaoui, M., Sheesley, R. J., Schauer, J. J.: Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern United States, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 3303-3309 (2008).
- Lim, H.J. and Turpin, B.J.: Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: results of time-resolved measurements during the Atlanta Supersite experiment, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4489-4496 (2002).
- Lough, G.G., Christensen, C.G., Schauer, J.J., Tortorelli, J., Mani, E., Lawson, D.R., Clark, N.N., Gabele, P.A.: Development of molecular marker source profiles for emissions from on-road gasoline and diesel vehicle fleets, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, **57**, 1190-1199 (2007).
- Medeiros, P. M., Conte, M. H., Weber, J. C., Simoneit, B. R. T.: Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine, *Atmos. Environ.*, **40**, 1694-1705 (2006).
- Miller-Schulze, J.P., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Solomon, P.A., Lantz, J., Artamonova, M., Chen, B., Imashev, S., Sverdlik, L., Carmichael, G.R., Deminter, J.T.: Characteristics of fine particle carbonaceous aerosol at two remote sites in Central Asia, *Atmos. Environ.*, **45**, 6955-6964 (2011).
- Niedojadlo, A., Becker, K.H., Kurtenbach, R., Wiesen, P.: The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modeling, *Atmos. Environ.*, **41**, 7108-7126 (2007).
- 環境省: 平成 24 年度揮発性有機化合物 (VOC) 由来の二次生成有機粒子分析方法の調査業務報告書 (2013).
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, **5**, 111-126 (1994).
- Perrone, M.G., Larsen B.R., Ferrero L., Sangiorgi G., De Gennaro G., Udisti R., Zangrando R., Gambaro A., Bolzacchini E.: Sources of high PM_{2.5} concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling, *Sci. Tot. Environ.*, **414**, 343-355 (2012).
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Rogge, W.F.: Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, *J. Geophys. Res.*, **111**, D03302 (2006).
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavyduty diesel trucks, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 636-651 (1993).
- Schauer, J.J., Kleemann, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T.: Measurement of emissions from air pollution sources: 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1566-1577 (1999).
- Schauer J.J., Kleeman M.J., Cass, G.R., Simoneit B.R.T.: Measurement of emissions from air pollution sources: 5. C1-C32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles,

3. レセプターモデル

- Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1169-1180 (2002a).
- Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass, G. R., Simoneit B. R. T.: Measurement of emissions from air pollution sources: 4. C1–C27 organic compounds from cooking with seed oils, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 567-575 (2002b).
- Shrivastava, M.K., Subramanian, R., Rogge, W.F., Robinson, A.L.: Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment model, *Atmos. Environ.*, **41**, 9353-9369 (2007).
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, **33**, 173-182 (1999).
- Song, Y., Dai, W., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., Goldan, P.: Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China, *Environ. Pollut.*, **156**, 174-183 (2008).
- Stone, E.A., Zhou, J., Snyder, D.C., Rutter, A.P., Mieritx, M., Schauer, J.J.: A comparison of summertime secondary organic aerosol source contributions at contrasting urban locations, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3448-3454 (2009).
- Strader, R., Lurmann, F., Pndis S.N.: Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmos. Environ.*, **33**, 4849-4863 (1999).
- Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., Robinson, A.L.: Insights into the primary-secondary and regional-local contributions to organic aerosol and PM_{2.5} mass in Pittsburgh, Pennsylvania, *Atmos. Environ.*, **41**, 7414-7433 (2007).
- Turpin, B.J. and Huntziker, J.J.: Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations, *Atmos. Environ.*, **25A**, 207-215 (1991a).
- Turpin, B.J. and Huntziker, J.J.: Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1788-1793 (1991b).
- Turpin, B.J. and Huntziker, J.J.: Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmos. Environ.*, **29**, 3527-3544 (1995).
- U.S. Environmental Protection Agency : EPA CMB 8.2 Users Manual, USEPA Office of Air Quality Planning and Standards (2004).
- U.S. Environmental Protection Agency : EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide, USEPA Office of Research and Development (2008).
- Vicente, A., Alves, C., Monteiro, T., Mirante, F., Cerqueira, M., Calvo, A., Pio, C.: Organic speciation of aerosols from wildfires in central Portugal during summer 2009, *Atmos. Environ.*, **57**, 186-196 (2012).
- Wagener, S., Langner, M., Hansen, U., Moriske, H.J., Endlicher, W.R.: Source apportionment of organic compounds in Berlin using positive matrix factorization—Assessing the impact of biogenic aerosol and biomass burning on urban particulate matter, *Sci. Tot. Environ.*, 435-436,

- 392-401 (2012).
- Wang, Y., Hopke, P.K., Xia, X., Rattigan, O.V., Chalupa, D.C., Utell, M.J.: Source apportionment of ambient particulate matter using inorganic and organic species as tracers, *Atmos. Environ.*, **55**, 525-532 (2012).
- Watson, J.G.: Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total particulate matter in Portland, Oregon, Ph.D. dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, OR (1979).
- Watson, J.G., Cooper, J., Huntzicker, J.: The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model, *Atmos. Environ.*, **18**, 1347-1355 (1984).
- Wu, Chang-fu, Larson, T.V., Wu, S., Williamson, J., Westberg, H.H., Liu, L.J.S.: Source apportionment of PM_{2.5} and selected hazardous air pollutants in Seattle, *Sci. Tot. Environ.*, **386**, 42-52 (2007).
- Xie, Y. and Berkowitz, C.M.: The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas, *Atmos. Environ.*, **40**, 3070-3091 (2006).
- Yin, J., Harrison, R.M., Chen, Q., Rutter, A., Schauer, J.J.: Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere, *Atmos. Environ.*, **44**, 841-851 (2010).
- Zhang, Y.X., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O.: Source apportionment of primary and secondary organic aerosols using positive matrix factorization (PMF) of molecular markers, *Atmos. Environ.*, **43**, 5567-5574 (2009).

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

SOAの研究では、個別のVOCからのSOA収率がチャンバー実験によって調べられてきた。しかし、得られた情報を積み上げて予測されるSOA濃度は実際の観測結果よりも低く、その違いが何かを解明することが近年課題となっている。

一方、自動車やバイオマス燃焼などの燃焼排気からのSOA生成を実験で調べることによって排出セクターごとのSOA生成能を評価し、直接対策に役立てようとする取り組みもある。また燃焼排気からのSOA生成と関連して、高温の排ガスが冷却されることによって発生する凝縮性粒子の問題もある。

本章では、主にラボ実験や発生源の測定による研究について記述する。個別VOCのチャンバー実験、燃焼排気のチャンバー実験、および凝縮性粒子の問題に分けて既報の文献を概観する。

4.1. 個別VOCからの二次粒子生成

4.1.1. はじめに

(a) チャンバーの構造と目的

大気中には様々な化合物が混在するため、野外観測の結果だけから複雑な反応過程を理解することは難しい。目的の反応だけを切り分けて研究するため、スモッグチャンバー装置を用いた室内実験が行われてきた。

スモッグチャンバーは、大気化学の研究を目的とする環境チャンバーである。気圧、気温、湿度、照射光スペクトル、および光量などを制御できる。反応容器、空気精製器、試薬注入器、ランプ、排気システム、および温度制御システムなどから構成される。チャンバー内に目的とする化合物を注入し、光化学反応のシミュレーション実験を行う。バッチ実験によってサンプルを反応容器に封入しその時間変化を追うのが一般的である。しかし、フロー実験によってある特定の反応時間に対応する定常状態を調べる場合もある。

スモッグチャンバーは反応機構の解明、生成物の収率評価、および速度論的パラメータの決定に利用される。また、チャンバーで生成した二次粒子の物理化学特性（光学特性、揮発特性、吸湿特性など）の評価、汚染物質の曝露実験による健康影響評価、および新規測定装置の性能評価などにも利用される。

(b) 国内外のチャンバー

表4.1.1.に4章で引用したチャンバーをまとめた。チャンバーには大きく分けて屋外型と室内型がある。ノースキャロライナ大学のチャンバー（120~150 m³）、地中海環境研究センターの欧州光化学チャンバー（EUPHORE、200 m³）およびユーリヒ総合研究機構の大気光化学反応チャンバー（SAPHR、270 m³）は屋外型である。太陽光を利用して光

表 4.1.1. 本報告書で引用したスモッグチャンバー装置

国名	研究機関	材質	体積 (m ³)	光源	参考文献
日本	国立環境研究所	ステンレス	6	Xe ランプ	Akimoto <i>et al.</i> , 1979, Sato <i>et al.</i> , 2007
日本	国立環境研究所	テフロン	1	ブラックライト	藤谷ら, 2012
日本	豊田中央研究所	テフロン	2	ブラックライト	Takekawa <i>et al.</i> , 2003
アメリカ	カリフォルニア工科大学	テフロン	28	ブラックライト	Cocker <i>et al.</i> , 2001, Kroll <i>et al.</i> , 2006
アメリカ	カーネギーメロン大学	テフロン	10	ブラックライト	Robinson <i>et al.</i> , 2007, Presto <i>et al.</i> , 2010
アメリカ	ハーバード大学	テフロン	5	ブラックライト	Kuwata and Martin, 2012
アメリカ	カリフォルニア大学リバーサイド校 CE-CERT	テフロン	90	Xe ランプまたはブラックライト	Carter <i>et al.</i> , 2005, Nakao <i>et al.</i> , 2011
アメリカ	カリフォルニア大学リバーサイド校 APRC	ステンレスおよびテフロン	6~8 (複数のチャンバー)	Xe ランプまたはブラックライト	Lim and Ziemann, 2005, Matsunaga <i>et al.</i> , 2009
アメリカ	アメリカ合衆国環境保護庁	ステンレス	14.5	Xe ランプまたはブラックライト	Offenberg <i>et al.</i> , 2007, Edney <i>et al.</i> , 2005
アメリカ	ノースキャロライナ大学	テフロン	120, 137, 150	太陽光	Jang <i>et al.</i> , 2002, Tolocka <i>et al.</i> , 2004
スペイン	地中海環境研究センター EUPHORE	テフロン	200	太陽光	Becker, 1996, Martin-Reviejo and Wirtz, 2005
ドイツ	ユーリヒ総合研究機構 SAPHIR	テフロン	270	太陽光	Rohrer <i>et al.</i> , 2005
ドイツ	ライプニッツ対流圏研究所	テフロン	19	ブラックライト	Iinuma <i>et al.</i> , 2004
スイス	ポールシェラー研究所	テフロン	27	ブラックライトまたは UVA-340	Paulsen <i>et al.</i> , 2005, Kalberer <i>et al.</i> , 2004

照射するため、壁材に透過性のフッ化エチレンプロピレン (FEP) フィルムを用いる。屋外型は大型化しやすく表面積対体積 (S/V) 比を抑えやすい。これにより壁面での表面反応を抑制できる。また大型化により壁面における粒子の吸着ロス (McMurry and Rader, 1985) を抑制できる。一方、野外型では光量や温度など実験条件の制御は天候次第であるため難しい。

室内型チャンバーでは、照射光として 300 nm 以下の紫外線をカットしたキセノンランプ、350 nm にピークを持つブラックライト、340 nm にピークを持つ UVA-340 ランプなどを利用する。ブラックライトや UVA-340 ランプは地上の太陽光の紫外光領域のスペクトルを再現するが可視光領域の光が太陽光に比べて弱い。一方 300 nm 以下の光をカットしたキセノンランプは紫外および可視光の広い波長領域で地上の太陽光スペクトルを再現する (Carter *et al.*, 2005)。キセノンランプのカットオフフィルターの変更によって照射光の波長依存性を調べることができる (佐藤と今村, 2010)。現在は光量や温度など実験条件を制御しやすい室内型チャンバーが主流である。

室内型チャンバーにはテフロンチャンバーの他に、国立環境研究所 (6 m³) やアメリカ合衆国環境保護庁 (14.5 m³) のようなステンレスチャンバーもある。ステンレスチャンバーでは、壁表面をテフロンでコートして表面反応を抑える。体積一定のため内圧を制御でき、真空排気システムを用いることでサンプルを効率よく交換することができる。

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

一方、ステンレスチャンバーの大型化は難しいため、室内型でもテフロンチャンバーが主流である。

4.1.2. 二次粒子の生成過程

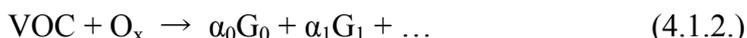
4.1.2節では実験から明らかになった SOA の生成過程に関わる概念をまとめる。既に SOA 生成の化学モデルに取り入れられている概念だけでなく未考慮の概念も含めて紹介する。

(a) 粒子濃度依存性とガス粒子吸収分配

SOA の生成収率 (Y) は、反応した VOC の質量濃度 (ΔVOC) に対する生成した SOA の質量濃度 (M_0) の比として定義される：

$$Y = M_0 / \Delta \text{VOC} = M_0 / ([\text{VOC}]_0 - [\text{VOC}]) \quad (4.1.1.)$$

一般に VOC の濃度はガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器 (GC/FID) またはフーリエ変換赤外分光計 (FT-IR) で測定され、SOA の濃度は走査型モビリティ粒子計測器 (SMPS) で測定される。同じ VOC からの反応でも Y は一定でないため、どのように Y を整理するかが SOA 生成の解明において最初の大きな問題であった。Odum *et al.* (1997a, 1997b) は、芳香族炭化水素を反応物として用いたチャンバー実験によって、 Y は M_0 の関数として整理できることを示した (図 4.1.1)。彼らは、VOC とオキシダント (O_x) の反応によりある収率 (α_i) でガス状の生成物 (G_i) が生成し、 G_i と粒子状の生成物 ($A_{\text{om},i}$) の間には吸収分配平衡が成り立つと仮定した。



そして生成物 i の有機物粒子への吸収に関する分配係数 $K_{\text{om},i}$ が

$$K_{\text{om},i} = A_{\text{om},i} / G_i M_0 \quad (4.1.4.)$$

の関係で表されることを用い、収率 Y を M_0 の関数として表した。

$$Y = M_0 \sum_i \{ \alpha_i K_{\text{om},i} / (1 + K_{\text{om},i} M_0) \} \quad (4.1.5.)$$

生成物 i の総数を 2 とした関数が測定された収率のフィット関数として用いられ、任意の M_0 における Y を評価することが可能になった。

ガス粒子吸収分配モデルによって様々な VOC からの SOA 収率が整理された。しかし、

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

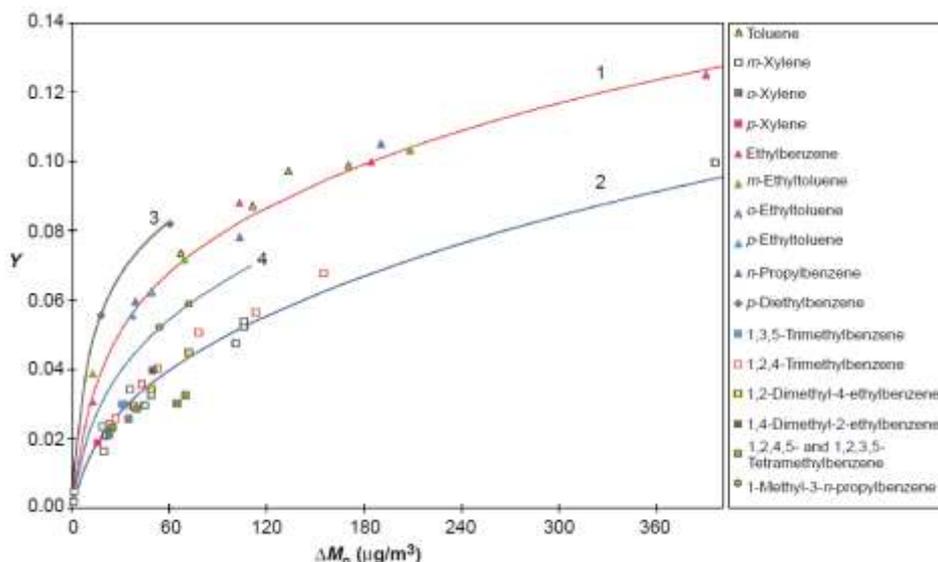
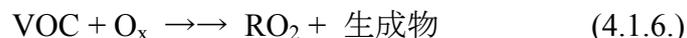


図 4.1.1. エアロゾル濃度の関数として見た芳香族炭化水素からの SOA 収率 (Odum *et al.*, 1997b)。図中の ΔM_0 は本文中の M_0 に対応する。
(出版社の許可を得て掲載)

このモデルを使って様々な VOC についての積み上げによって評価される SOA の濃度は実際に観測される有機エアロゾルの濃度よりも低かった (Volkamer *et al.*, 2006)。この過小評価の理由を明らかにすることがその後の研究の課題になった。

(b) NO_x レベル依存性と RO_2 の化学反応

Johnson *et al.* (2004, 2005) は、芳香族炭化水素のチャンバー実験のデータを整理することによって、SOA の生成に窒素酸化物 (NO_x) が及ぼす影響を調べた。彼らは、酸化の進行によって NO が数 ppbv 以下になると SOA 濃度が増加すると指摘し、VOC から生成する有機過酸化ラジカル (RO_2) の反応経路の分岐によってこの結果を説明した。



NO が高濃度るとき RO_2 は NO と反応して有機オキシラジカル (RO) を生成する。 RO は後続酸化によって気体のカルボニルになる。 NO の濃度が低下すると RO_2 と HO_2 の反応もわずかながら起こる。 RO_2 と HO_2 の反応で気体の有機過酸化水素 (ROOH) が生成する。 ROOH とカルボニルの不均一反応によって過酸化ヘミアセタールが生成し、これが SOA 生成に寄与すると考えられる。彼らは一連の反応をマスター化学機構 (MCM) モデルに組み込んだ。

Ng *et al.* (2007) は、芳香族炭化水素のチャンバー実験を行い NO_x 濃度が SOA 収率に

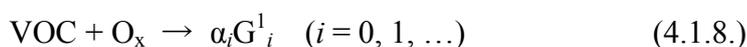
4. チャンバー実験と燃焼排気計測

及ぼす影響を調べた。彼らは低 NO_x 条件 (VOC/H₂O₂ 光照射系) および高 NO_x 条件 (VOC/HONO 光照射系) の実験を比較した。低 NO_x 条件の SOA 収率は高 NO_x 条件の SOA 収率よりも高くなった。

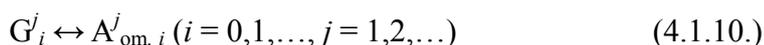
Chan *et al.*, (2010a) は含酸素有機物の光酸化実験によって NO/NO₂ 比が SOA 収率に及ぼす影響を調べた。NO/NO₂ 比が高いほど SOA 収率が減少する傾向が見られた。NO/NO₂ 比が高い系では NO が NO₂ へ変換される間 SOA を生成せずに VOC が消費される。これが SOA 収率を減少させる原因になっていると考えられる。

(c) 気相反応によるエイジング

ガス粒子分配モデルでは、粒子化する SVOC は VOC の酸化により直接生成すると仮定している。しかし、後続酸化の生成物が粒子化する場合も考えられる (Sato *et al.*, 2004)。



...



G¹_i を第一世代生成物、G²_i を第二世代生成物などと呼び、複数世代にわたる酸化過程を多世代酸化と呼ぶ。Ng *et al.* (2006) はテルペン類のチャンバー実験によって多世代酸化がエアロゾル生成に影響を及ぼす顕著な例を報告した。彼らによれば、二重結合を二つ持つテルペン類の酸化では全てのテルペンが反応で消失した後も SOA が生成し続ける。この結果は気相生成物の後続酸化によっても SOA が生成することを示している。

多世代酸化によってガスや粒子の化学組成が変化していくことをエイジングと呼ぶ。エイジングの重要性を示す別な実験的証拠も得られた。AMS によって、様々な VOC からの SOA の質量スペクトルが調べられた (Chhabra *et al.*, 2010, 2011; Sato *et al.*, 2012)。その結果、炭化水素の酸化実験で得られる SOA の O/C のモル比率は 0.9 よりも小さいことが分かった。一方野外で観測される有機エアロゾルは O/C 比が 1.2 に達することもあるなどチャンバー実験で生成する SOA に比べて酸化が進んでいた。

Lambe *et al.* (2011) は、ポテンシャルエアロゾル (PAM) 反応装置と呼ばれる小型のフローセル中で様々な VOC から SOA を生成した。彼らは PAM 反応装置中の OH ラジカルの濃度を大気よりも極めて高い条件に設定してエイジングを加速した。OH ラジカルは O₃/H₂O 混合気へ水銀ランプの光を照射して生成された。そしてエイジングした SOA を AMS で分析した。大気中の 20 日間の OH ラジカル酸化に対応する反応が進んだ後には、SOA の O/C 比が 1~2 に増加した。チャンバーで生成する SOA は 20 日以内に野外のエアロゾル程度まで酸化されることが示された。

Loza *et al.* (2012) は、大気に近い濃度条件で二日間にまたがる *m*-キシレンの光酸化のチャンバー実験を行い、SOA の酸化が常に進んでいたと報告した。SOA の O/C 比の増

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

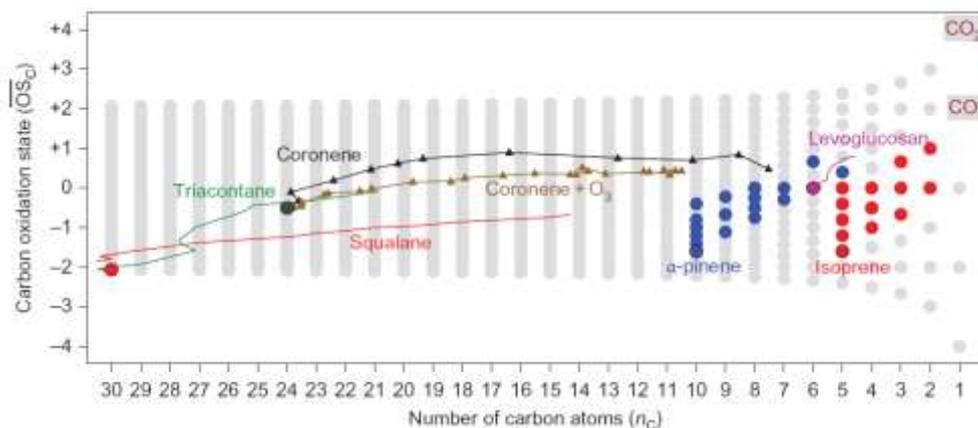


図 4.1.2. 炭素酸化数 (\overline{OS}_c) 対炭素数 (n_c) によるマッピング (Kroll *et al.*, 2011)。

加速度は 0.0012 h^{-1} であり、酸化のスピードは Lambe *et al.* (2011) の報告と同程度であった。

Donahue *et al.* (2012) は、 α -ピネンのオゾン分解のチャンバー実験で SOA を生成した後、チャンバーに OH 供与剤を添加した。SOA は AMS によって測定された。OH 供与剤の添加後 SOA の酸化が進むとともに SOA の濃度自体も増加することが示された。この結果は、エイジングを考慮していないことがモデルの過小評価の原因であることを示唆している。

Robinson *et al.* (2007) はガス粒子吸収分配モデルにエイジングを導入するため、あらかじめ 1、0.1、0.01、および $0.001 \text{ (m}^3/\mu\text{g)}$ など特定の分配係数を持つ多成分の生成物が生じると仮定し、 α_i のみを変数としてモデルの関数を実験値にフィットする手法を提案した。この手法は揮発性基底関数 (VBS) モデルと呼ばれる。VBS モデルでは、異なる VOC から生じた生成物も揮発性ごとに共通の成分として扱えるため、エイジングを導入しやすい。エイジングを導入した VBS モデルを用いると有機エアロゾル濃度の過小評価が改善されることが示された。詳細については 5 章で述べる。

(d) 官能基化および分解

有機物がエイジングするにつれて官能基をもつ有機物が増えるだけでなく、C-C 結合の分解も起こると予想される。Kroll *et al.* (2011) は、ガスや粒子中の有機化合物の組成変化を AMS や他の質量分析装置によって時間分解測定した。スクアレン、トリアコンタン、およびレボグルコサンなどの粒子をフローセルに流通させ、高 OH 条件でエイジングを加速した。SOA 中の生成物の炭素数 (n_c) の関数として SOA の炭素酸化数 (\overline{OS}_c) をプロットしグラフ上の点がどのように移動するかをマッピングした (図 4.1.2.)。図の上方向への移動は官能基化に対応し、図の右上方向への移動は分解に対応する。様々な分析手法を用いて気相および粒子相の生成物を同定し、 n_c を決定した。また SOA の酸化数については AMS で測定した SOA の O/C 比および H/C 比を用いて(4.1.11.)式により計

算した。

$$\overline{\text{OSc}} = 2 \text{ O/C} - \text{H/C} \quad (4.1.11.)$$

いずれの有機化合物を出発物質として用いたときもエイジングの進行とともに炭素酸化数は増加し炭素数は減少した。SOA のエイジングによって官能基化だけでなく分解も同時に進むことが確かめられた。

Lambe *et al.* (2012) は PAM 反応装置を用いて *n*-アルカン類から SOA を生成し、高 OH 濃度での SOA のエイジングを AMS で測定した。エイジングの指標として AMS で測定した O/C 比を用い、SOA の収率を O/C 比の関数としてプロットした。O/C 比が増加するにつれて、SOA の収率は初め増加し後に減少に転じた。SOA 収率が増加から減少に転じる領域は O/C = 0.29~0.74 であった。SOA 収率が増加する領域では官能基化が主要な経路であり、SOA 収率が減少する領域では分解が主要な経路であると考えられる。

(e) 温度依存性とガス粒子吸収分配の可逆性

Takekawa *et al.* (2003) は、 α -ピネン、トルエン、*m*-キシレン、1,2,4-トリメチルベンゼン、および *n*-ウンデカンからの SOA 収率を温度の関数として測定した。高温になるほど SOA の収率は減少した。ガス粒子吸収分配平衡は高温になると気相側に移る。高温ほど SOA 収率が減少するという変化の方向は、ガス粒子吸収分配モデルで説明できる。

SOA の熱応答はサーモデニューダーによっても調べられている。サーモデニューダーは分析装置の前段に装着する加熱式の粒子捕集管である。Huffman *et al.* (2009) は室温のチャンバー実験によって α -ピネンをオゾン分解し生成する SOA をサーモデニューダーを装着した AMS で測定した。SOA の質量残留率 (MFR) をデニューダー温度の関数として測定した。 α -ピネンからの SOA の MFR は 100°C で 0.3 程度であり、野外で観測される OOA の MFR (0.4~0.6) に比べて低かった。彼らは SOA の揮発性が野外の OOA に比べて高いと考察した。

Qi *et al.* (2010) は、*m*-キシレンの光酸化実験を行い SOA の生成後にチャンバー全体を加熱または冷却して SOA 濃度の変化を調べた。278 K で SOA を生成しその後 313 K に加熱した場合 SOA 濃度は顕著に減少した。逆に 313 K で生成した SOA を 278 K に冷却しても SOA の濃度変化は見られなかった。もし SOA の生成がガス粒子吸収分配モデルで表されるなら、熱に対する応答は可逆的なはずである。不可逆的な応答は SOA が熱分解性の化合物を含むためと考えられる。

Grieshop *et al.* (2007) は SOA を室温のまま希釈することによってガス粒子吸収分配の可逆性をチェックした。チャンバーを使って α -ピネンのオゾン分解で生成した SOA を SMPS で測定した。チャンバーの空気を直接測定した場合と希釈した場合を比較した。しかし、希釈後の待ち時間が十分でなかったためガス粒子分配平衡への移動は認められなかった。そこで SOA の発生後にチャンバー内の空気全部を希釈し、希釈後の濃度変化を追跡した。その結果 1~4.8 時間の後にガス粒子吸収分配の平衡が成り立つことが示さ

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

れた。しかし、チャンバー内での粒子のロスによる誤差は比較的大きかった。また粒子の揮発が遅い原因はよく分かっていない。

(f) オリゴマー化

SOA 粒子のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) 分析で同定される生成物の揮発性は、一般にガス粒子吸収分配モデルの予測よりも高い。Jang *et al.* (2002) は粒子内において生成物同士が不揮発性のオリゴマーを生成していると予想した。彼らは、イソプレンのオゾン分解による SOA 生成のチャンバー実験を行い、硫酸シード粒子による触媒作用の効果を調べた。硫酸粒子を添加した系の SOA 収率は添加しない系の 1.75 倍に増加した。結果から、硫酸を触媒とする粒子相反応によって有機物のオリゴマー化が起こることが示唆された。酸触媒によるオリゴマー化の例として、アルデヒド水和、ヘミアセタール生成、およびアルドール反応などが予想される。

予想を受け、オリゴマーを分析しやすいソフトイオン化質量分析技術を用いて SOA の分析が行われた。Iinuma *et al.* (2004) は α -ピネンのオゾン分解で生成する SOA のオフラインサンプルをキャピラリー電気泳動質量分析計 (CE/MS) で分析した。Kalberer *et al.* (2004) は、1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化で生成する SOA をレーザー蒸発イオン化質量分析計 (LDI-MS) によってオンライン分析した。Tolocka *et al.* (2004) は、 α -ピネンのオゾン分解で生成する SOA のオフラインサンプルを液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) によって分析した。いずれの研究でも SOA 中に質量数 1000 以下程度のオリゴマーが見つかった。Kalberer *et al.* (2004) は、1,3,5-トリメチルベンゼンからの SOA に含まれるオリゴマーをメチルグリオキサールオリゴマーに同定した。野外の雨水中にもオリゴマーの生成が報告されている (Ervens *et al.*, 2011)。

チャンバー実験の SOA 収率を用いる限り、オリゴマー生成は既にある程度モデルに考慮されていると言える。しかし、酸触媒効果やエイジングにおけるオリゴマー化はオリゴマー化を明示的にモデルに取り込まないと表現できない可能性がある。オリゴマー化を取り込んだ動力学モデルとチャンバー実験のデータと比較した例もある (Chan *et al.*, 2007)。

(g) 水溶液相反応によるエイジング

4.1.2 (c) では主に有機物の気相の OH ラジカル酸化によるエイジングを議論した。一方、SO₂ からの硫酸エアロゾル生成には気相の酸化だけでなく雲過程と呼ばれる雨滴中での酸化もある。同様に、有機物からの SOA 生成にも雲過程が影響する可能性がある。雨滴に溶解した揮発性の高いカルボニルが水溶液中で酸化されると低揮発性のカルボン酸が生成する。その後もし相対湿度が低下すれば、OA が生成すると予想される。大気エアロゾル中にシュウ酸など低分子のカルボン酸が見つかることが、この仮説の根拠とされる (Blando and Turpin, 2000)。

ラトガス大学のグループは、雲過程によるイソプレンの酸化に関する化学モデルを作成し (Lim *et al.*, 2005)、イソプレンの酸化物であるピルビン酸の水溶液の実験によっ

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

てモデルを検証した (Carlton *et al.*, 2006)。実験はピルビン酸および過酸化水素の水溶液を入れたセルに紫外光を照射して行われた。反応で生成するシュウ酸の濃度変化が電子スプレーイオン化質量分析計 (ESI-MS) を用いて調べられた。彼らは、実験結果を再現したモデルを用いて、イソプレンの雲過程によって大気中で見つかるシュウ酸を説明できると結論付けた。

(h) 粒子の相状態

オリゴマー化や雲過程など粒子相で進む反応については、反応場となる粒子の相状態を理解しなければならない。Virtanen *et al.* (2010) は、植物チャンバー内の松から排出された VOC の酸化実験を行い、生成する SOA を SMPS と電子式低圧インパクター (ELPI) を組み合わせた測定装置を用いて乾燥条件下における SOA の跳ね返り係数を調べた。植物チャンバーで生成した SOA の跳ね返り係数は液滴に比べて高く、SOA は乾燥状態において固体または半固体であると示唆した。

Saukko *et al.* (2012) は PAM 反応装置によってイソペンおよび α -ピネンなどから SOA を生成し、SOA 粒子の跳ね返り係数と湿度の関係を調べた。乾燥状態では SOA の跳ね返り係数が高かったが、相対湿度が高くなると跳ね返り係数が減少した。乾燥状態で固体または半固体であった SOA が、過湿状態では水を吸収して液滴になると考えられる。

粒子内での有機物と酸化剤の反応速度は粒子内の拡散速度に影響されるであろう。固体および半固体粒子中での拡散は液体粒子中に比べて非常に遅いので、粒子相反応の速度は湿度の関数になると予想される。Shiraiwa *et al.* (2011) は、内壁をたんぱく質フィルムでコーティングしたフローチューブ内にオゾンを流し、オゾンの取り込み係数を相対湿度の関数として測定した。相対湿度の増加にともなって取り込み係数が増加することが示された。実験で測定された取り込み係数の相対湿度による変化は、凝縮相内の拡散を表現した速度論的多層膜フラックスモデル (Shiraiwa *et al.*, 2010) によって矛盾なく説明された。高湿度で液状になったフィルム内では拡散が速く、オゾンとたんぱく質の分子が反応しやすい。このため高湿度で取り込み係数が増加すると考えられる。

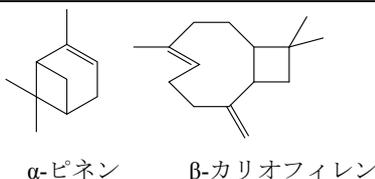
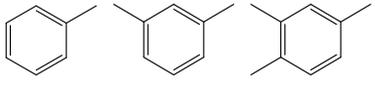
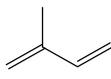
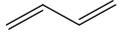
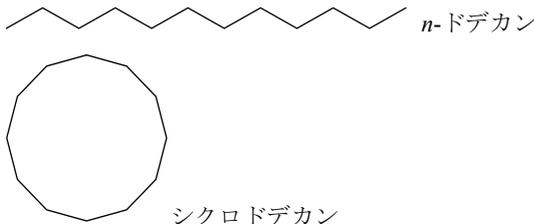
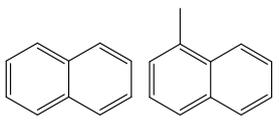
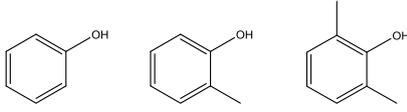
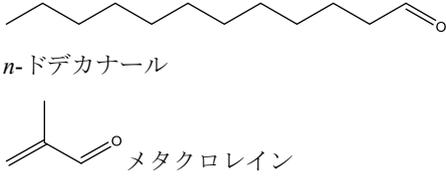
Kuwata and Martin (2012) は、 α -ピネンのオゾン分解のチャンバー実験で SOA を生成し、チャンバー内の空気を別の小型セルに集めて相対湿度を $<5\%$ または $>94\%$ に調節した。その後小型セル内で SOA をアンモニアに暴露し、AMS でアンモニウム粒子を測定した。セルが乾燥しているときにアンモニウム粒子は検出されなかったが、加湿条件ではアンモニアの暴露濃度の増加とともにアンモニウム粒子の濃度増加が見られた。加湿条件では SOA が液滴に変化し、アンモニアが粒子内で反応することによりアンモニウムが生成しやすくなったと考えられる。

(i) 未把握 VOC の解明

モデルによる SOA 濃度の過小評価の理由は、SOA の前駆体となる VOC についての知識が不十分である可能性もある。従来、SOA の生成に関わるのは植物起源のモノおよび

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

表 4.1.2. 二次有機エアロゾル前駆体の有機化合物

前駆体	化合物の例と構造式	発生源	参考文献
テルペン類 (既知)	 α -ピネン β -カリオフィレン	植物起源	Hatakeyama <i>et al.</i> (1989), Griffin <i>et al.</i> (1999)
アルキルベンゼン類 (既知)	 トルエン <i>m</i> -キシレン 1,2,4-トリメチルベンゼン	人為起源	Izumi and Fukuyama (1990)
イソプレン		主に植物起源	Kroll <i>et al.</i> (2005, 2006), Ng <i>et al.</i> (2008)
ベンゼン		人為起源	Martin-Reviejo and Wirtz (2005)
1,3-ブタジエン		人為起源	Sato <i>et al.</i> (2011)
アルカン類	 n -ドデカン シクロドデカン	人為起源	Presto <i>et al.</i> (2010), Loza <i>et al.</i> (2014)
ナフタレンおよびアルキルナフタレン類	 ナフタレン 1-メチルナフタレン	人為起源	Chan <i>et al.</i> (2009)
フェノール類	 フェノール <i>o</i> -クレゾール 2,6-ジメチルフェノール	バイオマス 燃焼	Nakao <i>et al.</i> (2011)
アルデヒド類	 n -ドデカナル メタクロレイン	燃焼、二次 生成物	Chan <i>et al.</i> (2010), Chacon-Madrid <i>et al.</i> (2010a)

セスキテルペンや人為起源のアルキルベンゼンと考えられていた (Hatakeyama *et al.*, 1989; Griffin *et al.*, 1999, Izumi and Fukuyama, 1990)。研究の進展にともなう、SOA 生成に寄与する VOC が他にもあることが分かってきた (表 4.1.2.)。

従来 SOA を生成するのは炭素数 6 以上の VOC と言われていた。しかし、オリゴマー

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

化があることが分かると小さな VOC も SOA を生成すると考えられるようになった。イソプレン由来 SOA のマーカー分子がアマゾンで採取されたエアロゾル中に検出されたことも相まって (Claeys *et al.*, 2004、マーカー分子については 4.1.3. で詳述)、特に植物起源のイソプレンは SOA の前駆体として広く認められるようになった。チャンバー実験によってイソプレンの光酸化からの SOA 収率が再測定された (Kroll *et al.*, 2005, 2006; Ng *et al.*, 2008)。モデルベースの予測によって、現在イソプレンは単一の VOC としては全球規模で最大の SOA ソースと考えられている (Henze and Seinfeld, 2006)。イソプレンからの SOA 生成に関しては佐藤 (2008) による解説がある。

芳香族炭化水素の中でもベンゼンの反応性は低いいため SOA 生成への寄与は無視されていた (Izumi and Fukuyama, 1990)。Martin-Reviejo and Wirtz (2005) はベンゼン光酸化のチャンバー実験を行い、ベンゼンからの SOA 生成収率は他の芳香族炭化水素より高いことを示した。自動車の排ガスには、イソプレンと似た分子構造を持つ 1,3-ブタジエンが含まれる。Sato *et al.* (2011) は、チャンバー実験によって 1,3-ブタジエンからの SOA 生成収率はイソプレンよりも高いことを示した。

Robinson *et al.* (2007) はディーゼル排気のチャンバー実験を行い、光酸化で生成する SOA の収率が芳香族炭化水素からの SOA だけでは説明できないことを指摘した。彼らは、燃焼発生源から発生する中揮発性有機化合物 (IVOC、 $10^3 \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の飽和濃度を持つ有機化合物) が未把握な SOA の前駆体であると示唆した。IVOC は燃焼発生源からの排出後冷却されて一部が凝縮し一次粒子となるが、凝結せずに気相に残った IVOC は酸化されて SOA を生成すると考えられる。

この予想を受け、IVOC からの SOA 生成収率がチャンバー実験で調べられた。Presto *et al.* (2010) や Loza *et al.* (2014) はアルカンの光酸化による SOA の生成収率を、Chan *et al.* (2009) はナフタレンおよびメチルナフタレンの光酸化による SOA の生成収率を測定した。燃焼発生源からの IVOC にはフェノール等の含酸素有機化合物も含まれる。Nakao *et al.* (2011) はフェノールの光酸化からの SOA 収率を、Chan *et al.* (2010a) や Chacon-Madrid *et al.* (2010) は含酸素有機化合物からの SOA 収率を測定した。IVOC からの SOA 生成については 中尾 (2013) による解説がある。

4.1.3. 分子レベルの二次粒子組成

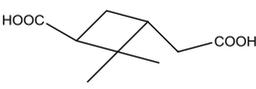
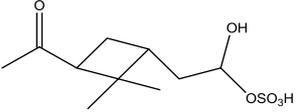
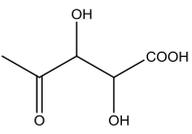
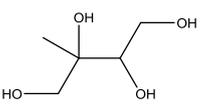
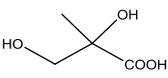
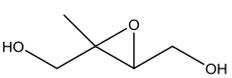
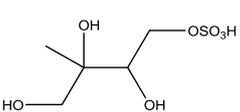
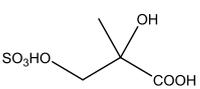
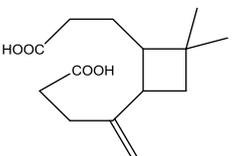
SOA に関する室内実験では、前節で紹介した SOA の生成収率に関する研究以外に、SOA の分子レベルの化学組成を調べる研究もある (表 4.1.3.)。SOA の化学分析の結果は、有機エアロゾル中の分子マーカーの観測における基礎的な情報となる。

(a) α -ピネン

Jaoui and Kamens (2001) は α -ピネン/ NO_x 光酸化のチャンバー実験を行い、生成する SOA のフィルターサンプルを GC/MS で分析した。Gao *et al.* (2004) は α -ピネンのオゾン分解で生成する SOA のフィルターサンプルを LC/MS で分析した。いずれの反応でもピ

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

表 4.1.3. 野外で見つかっている二次有機エアロゾル組成

SOA 組成	構造式	反応過程	参考文献
(a) α-ピネン			
ピノン酸		O ₃ 分解または NO _x 光酸化	Gao <i>et al.</i> (2004), Jaoui and Kamens (2001)
ピン酸		O ₃ 分解または NO _x 光酸化	Gao <i>et al.</i> (2004), Jaoui and Kamens (2001)
ピノンアルデヒド水合物硫酸エステル		硫酸エアロゾル存在 下の NO _x 光酸化	Surratt <i>et al.</i> (2007)
(b) トルエン			
2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸		NO _x 光酸化	Kleindienst <i>et al.</i> (2004)
(c) イソプレン			
2-メチルテトラール		低 NO _x 光酸化	Surratt <i>et al.</i> (2006)
2-メチルグリセリン酸		低 NO _x 光酸化	Surratt <i>et al.</i> (2006)
IEPOX		低 NO _x 光酸化	Paulot <i>et al.</i> (2010)
2-メチルテトラール硫酸エステル		硫酸エアロゾル存在 下の低 NO _x 光酸化	Surratt <i>et al.</i> (2007)
2-メチルグリセリン酸硫酸エステル		硫酸エアロゾル存在 下の NO _x 光酸化	Surratt <i>et al.</i> (2007)
(d) β-カリオフィレン			
β -カリオフィレン酸		O ₃ 分解	Jaoui <i>et al.</i> (2007)

ノンアルデヒド、ピノン酸、ピン酸およびノルピン酸などが生成物として見つかった。これらの生成物は野外のエアロゾルサンプル中にも見つかっている (Jaoui *et al.*, 2005)。

Surratt *et al.* (2007) は、 α -ピネン/NO_x/SO₂ 光酸化のチャンバー実験を行い、SOA 中にピノンアルデヒド水合物硫酸エステルなどの有機硫酸塩生成物を見つけた。有機硫酸塩

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

は SO₂ の光酸化によって生成した硫酸エアロゾルと有機物の反応で生成したと考えられる。これらの有機硫酸塩は野外のサンプル中にも見つかった。

(b) トルエン

Sato *et al.* (2007) は、トルエン/NO_x 光酸化のチャンバー実験を行い生成する SOA を LC/MS で分析した。生成物の大部分は芳香環が開裂した多官能基型の生成物であった。Kleindienst *et al.* (2004) はトルエン/プロピレン/NO_x 光酸化系の実験を行い、生成する SOA を GC/MS で分析した。彼らも様々な環開裂型の生成物を報告している。そのうち 2,3-ジヒドロキシ-4-オキソブタン酸および 2,3-ジヒドロキシ-4-オキソペンタン酸は野外のエアロゾルサンプル中にも見つかるかと報告している。

(c) イソプレン

Surratt *et al.* (2006) は、イソプレン/H₂O₂ 光酸化系のチャンバー実験を行い、生成する SOA を LC/MS で分析した。生成物として 2-メチルテトロールおよび 2-メチルグリセリン酸などが見つかった。Paulot *et al.* (2009) はイソプレン/H₂O₂ 系の光酸化実験の気相生成物を化学イオン化質量分析計 (CI-MS) によって分析し 2-メチルテトロール生成の中間体としてイソプレン由来エポキシジオール (IEPOX) を発見した。2-メチルテトロール、2-メチルエリトリトール、および IEPOX はいずれも野外の有機エアロゾル中にも見つかる (Claeys *et al.*, 2004; Chan *et al.*, 2010b)。

Surratt *et al.* (2006) はイソプレン/NO_x/H₂O₂ 光酸化系のチャンバー実験も行った。NO_x 存在下では、生成物として 2-メチルグリセリン酸オリゴマーなどが見つかった。Edney *et al.* (2005) は、イソプレン/NO_x 光酸化系およびイソプレン/NO_x/SO₂ 光酸化系のチャンバー実験を行い、生成する SOA を GC/MS で分析した。非 SO₂ 存在下では 2-メチルテトロールおよび 2-メチルグリセリン酸がほとんど生成しなかったが、これらの生成物は SO₂ 存在下で生成することが示された。

SO₂ 存在下のイソプレンの光酸化では有機硫酸塩が生成物として見つかった (Surratt *et al.*, 2007)。非 NO_x 存在下では 2-メチルテトロール硫酸エステルなどが、NO_x 存在下では 2-メチルグリセリン酸硫酸エステルなどが見つかった。これらの有機硫酸塩も野外のエアロゾル中に見つかった。

(d) β-カリオフィレン (セスキテルペン)

Jaoui *et al.* (2007) は、β-カリオフィレンのオゾン分解のチャンバー実験を行い生成する SOA を GC/MS で分析した。SOA 中の生成物として β-カリオフィレン酸が見つかった。β-カリオフィレン酸は野外のエアロゾル中にも見つかった。

(e) IVOC

IVOC からの SOA についても組成分析が行われている。カリフォルニア大学リバーサイド校のグループは *n*-アルカン/NO/CH₃ONO 光酸化系のチャンバー実験を行い、生成す

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

る SOA を加熱脱着エアロゾル質量分析計で分析した (Lim and Ziemann, 2005; Matsunaga *et al.*, 2009)。SOA 中の生成物として δ -ヒドロキシナイトレートおよび置換型のテトラヒドロフランなどを見つけた。

Kautzman *et al.* (2010) は、ナフタレンのチャンバー実験を行い、生成する SOA を LC/MS で分析した。フタル酸が主要な生成物であった。IVOC からの SOA 組成のうち野外での分子マーカーとして使えるものがあるかは良くわかっていない。

4.1.4. その他の研究

本稿では、SOA 生成のモデル化や SOA の分子マーカーの観測などに役立つ室内実験の結果を紹介した。しかしその他の目的のために行われた室内実験も多数ある。その他の研究のうち主なものは SOA 粒子の健康影響、光学特性、および吸湿特性など影響評価を目的とする研究である。藤谷ら (2012) は、チャンバー実験で生成した二次粒子の抽出物による細胞曝露から健康影響を評価している。この論文の序論には二次粒子の健康影響評価に関する簡単な解説があり、関連する参考文献が紹介されている。チャンバーで生成した SOA の光学特性については、中山 (2012) による解説がある。またチャンバーで生成した SOA の吸湿特性は Kanakidou *et al.* (2005) による総説の中でまとめられている。

分析装置の開発を行う際にはチャンバー実験による評価を行う場合が多い。最近では、真空紫外光を用いるタイプの AMS や粒子液化捕集装置 (PILS) と質量分析計の組合せなど、粒子状有機物のオンライン質量分析を目指した装置開発が行われている。希ガスランプや放射光を用いた真空紫外 AMS による SOA 分析については佐藤 (2013) による解説がある。Clark *et al.* (2013) は PILS/ESI-MS の開発と SOA への応用について報告している。

4.1.5. まとめと今後の展望

本章では、室内実験による SOA 生成の研究を紹介した。SOA 生成の基本的な考え方としてガス粒子吸収分配モデルが重要である。一方で野外の OOA はチャンバー実験で生成した SOA に比べて酸化が進んでおり、その違いは大気中で進むエイジングのためと考えられるようになった (図 4.1.3.)。また、イソプレンや IVOC のようにこれまで SOA を生成しないと考えられていた化合物も SOA を生成することが分かってきた。分子レベルの SOA の化学組成の知見も集積されつつある。

エイジングの研究が盛んになってからは、チャンバーだけでなく新たな実験手法や反応装置の導入が盛んになってきた。エイジングは 10 日程度の時間スケールで進む現象である。直接的に長時間のチャンバー実験を行ってエイジングを調べる例も見られるが (Loza *et al.*, 2012)、短時間でエイジングを調べるアプローチとして、小型フローセルを用いた実験 (Lambe *et al.*, 2012) や SOA 生成後のチャンバーに OH ラジカルソースを添

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

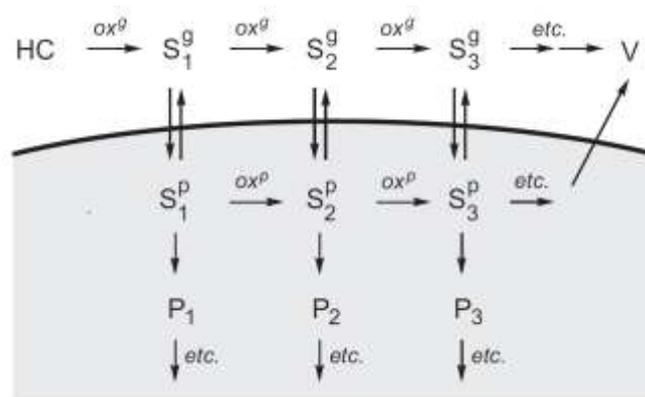


図 4.1.3. SOA 生成の概念図 (Kroll and Seinfeld, 2008)。上半分の白い部分は気相、下半分の灰色の部分は粒子相を表す。HC は反応物、 S_i^g は第 i 世代のガス状生成物、 S_i^p は第 i 世代の粒子状生成物、 P_i は S_i^p のオリゴマーかによって生じる生成物、V は分解によって生じる揮発性物質を表す。(出版社の許可を得て掲載)

加してエイジングを加速する実験 (Donahue *et al.*, 2012) も試されるようになった。

また、水溶液相の反応については古典的なバルクの水溶液による方法 (Carlton *et al.*, 2006)、加湿したフローセルによる方法 (Shiraiwa *et al.*, 2011)、加湿したバッチセルによる方法 (Kuwata *et al.*, 2012) の他、本文では紹介できなかったが Enami *et al.* (2010) のように ESI-MS のイオン化室で生成される液滴を利用して反応を調べようとするアプローチもある。新たな反応装置や反応手法の開発によって、今後エイジング過程の理解が一層深まることが望まれる。

近い将来にはオンライン分析装置の発達により、ガスや粒子状の有機物の時間分解測定が手軽に行えるようになるだろう。野外で観測される分子マーカーを SOA の指標として用いるには、各分子の生成や分解の過程に関する知識が欠かせない。今後詳細な化学種の反応過程の情報も得られるようになれば、分子マーカーの観測や詳細な反応を扱うモデルの開発に役立つであろう。

4.1.6. 引用文献

- Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, F., Okuda, M.: Design and Characterization of the Evacuatable and Backable Photochemical Smog Chamber, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471–475 (1979).
- Becker, K.H.: Design and Technical Development of the European Photoreactor and First Experimental Results, Final Report “EUPHORE” of the EC-Project, European Commission Contract: EV5V-CT92-0059, Brussels, Belgium (1996).
- Blando, J.D., Turpin, B.J.: Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausibility, *Atmos. Environ.*, **34**, 1623–1632 (2000).

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

- Carlton, A.G., Turpin, B.J., Lim, H.-J., Altieri, K.E., Seitzinger, S.: Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L06822 (2006).
- Carter, W.P.L., Cocker, D.R., Fitz, D.R., Malkina, I.L., Bumiller, K., Sauer, C.G., Pisano, J.T., Bufalino, C., Song, C.: A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation, *Atmos. Environ.*, **39**, 7768–7788 (2005).
- Chacon-Madrid, H.J., Presto, A.A., Donahue, N.M.: Functionalization vs. fragmentation: *n*-aldehyde oxidation mechanisms and secondary organic aerosol formation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 13975–13982 (2010).
- Chan, A.W.H., Kroll, J.H., Ng, N.L., Seinfeld, J.H.: Kinetic modeling of secondary organic aerosol formation: effects of particle- and gas-phase reactions of semivolatile products, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 4135–4147 (2007).
- Chan, A.W.H., Kautzman, K.E., Chhabra, P.S., Surratt, J.D., Chan, M.N., Crouse, J.D., Kürten, A., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 3049–3060 (2009).
- Chan, A.W.H., Chan, M.N., Surratt, J.D., Chhabra, P.S., Loza, C.L., Crouse, J.D., Yee, L.D., Flagan, R.C., Wennberg, P.C., Seinfeld, J.H.: Role of aldehyde chemistry and NO_x concentrations in secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 7169–7188 (2010a).
- Chan, M.N., Surratt, J.D., Claeys, M., Edgerton, E.S., Tanner, R.L., Shaw, S.L., Zheng, M., Knipping, E.M., Eddingsaas, N.C., Wennberg, P.O., Seinfeld, J.H.: Characterization and quantification of isoprene-derived epoxydiols in ambient aerosol in the Southeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 4590–4596 (2010b).
- Chhabra, P.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Elemental analysis of chamber organic aerosol using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 4111–4131 (2010).
- Chhabra, P.S., Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Corrigan, A.L., Russell, L.M., Worsnop, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Elemental composition and oxidation of chamber organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 8827–8845 (2011).
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P., Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, *Science*, **303**, 1173–1176 (2004).
- Clark, C.H., Nakao, S., Asa-Awuku, A., Sato, K., Cocker III, D.R.: Real-time study of particle-phase products from α -pinene ozonolysis and isoprene photooxidation using particle into liquid sampling directly coupled to a time-of-flight mass spectrometer (PILS-ToF), *Aerosol Sci. Tech.*, **47**, 1374–1382 (2013).

- Cocker III, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2594–2601 (2001).
- Donahue, N.M., Henry, K.M., Mentel, T.F., Kiendler-Scharr, A., Spindler, C., Bohn, B., Brauers, T., Dorn, H.P., Fuchs, H., Tillmann, R., Wahner, A., Saathoff, H., Naumann, K.-H., Möhler, O., Leisner, T., Müller, L., Reinnig, M.-C., Hoffmann, T., Salo, K., Hallquist, M., Frosch, M., Bilde, M., Tritscher, T., Barmet, P., Praplan, A.P., DeCarlo, P.F., Dommen, J., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U.: Aging of biogenic secondary organic aerosol via gas-phase OH radical reactions, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 13503–13508 (2012).
- Edney, E.O., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenber, J.H., Wang, W., Claeys, M.: Formation of 2-methyl tetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x/SO₂/air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the eastern United States, *Atmos. Environ.*, **39**, 5281–5289 (2005).
- Enami, S., Hoffmann, M.R., Colussi, A.J.: Prompt formation of organic acids in pulse ozonation of terpenes on aqueous surfaces, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**, 2374–2379 (2010).
- Ervens, B., Turpin, B.J., Weber, R.J.: Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 1106–11102 (2011).
- 藤谷雄二, 佐藤圭, 古山昭子, 伏見暁洋, 伊藤智彦, 田邊潔, 平野靖史郎, 今村隆史, 高見昭憲: 二次生成有機エアロゾルの毒性評価を目指した小規模チャンバーによる粒子発生法評価, *エアロゾル研究*, **27**, 350–356 (2012).
- Gao, S., Ng, N.L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J., Yoo, K.Y., Beauchamp, J.L., Hodyss, R.P., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 6582–6589 (2004).
- Griesshop, A.P., Donahue, N.M., Robinson, A.L.: Is the gas-particle partitioning in alpha-pinene secondary organic aerosol reversible?, *Geophys. Res. Lett.* **34**, L14810 (2007).
- Griffin, R.J., Cocker III, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, **104**, 3555–3567 (1999).
- Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T., Akimoto, H.: Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: yields of gaseous and particulate products, *J. Geophys. Res.*, **94**, 13013–13024 (1989).
- Henze, D.K., Seinfeld, J.H.: Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L09812 (2006).
- Huffman, J.A., Docherty, K.S., Mohr, C., Cubison, M.J., Ulbrich, I.M., Ziemann, P.J., Onasch, T.B., Jimenez, J.L.: Chemically-resolved volatility measurements of organic aerosol from different sources, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5351–5357 (2009).
- Iinuma, Y., Böge, O., Gnauk, T., Herrmann, H.: Aerosol-chamber study of the α -pinene/O₃ reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products, *Atmos. Environ.*, **38**, 761–773 (2004).

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

- Izumi, K., Fukuyama, T.: Photochemical aerosol formation from aromatic hydrocarbons in the presence of NO_x, *Atmos. Environ.*, **24A**, 1433–1441 (1990).
- Jang, M., Czoschke, N.M., Lee, S., Kamens, R.M.: Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science*, **298**, 814–817 (2002).
- Jaoui, M., Kamens, R.M.: Mass balance of gaseous and particulate products analysis from α-pinene/NO_x/air in the presence of natural sunlight, *J. Geophys. Res.*, **106**, 12541–12558 (2001).
- Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Offenberg, J.H., Edney, E.O.: Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 5661–5673 (2005).
- Jaoui, M., Lewandowski, M., Kleindienst T.E., Offenberg, J.H., Edney, E.O.: β-caryophyllinic acid: an atmospheric tracer for β-caryophyllene secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L05816 (2007).
- Johnson, D., Jenkin, M.E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M.: Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of toluene, *Environ. Chem.*, **1**, 150–165 (2004).
- Johnson, D., Jenkin, M.E., Wirtz, K., Martin-Reviejo, M.: Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons, *Environ. Chem.*, **2**, 35–48 (2005).
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A.S.H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R., Baltensperger, U.: Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, **303**, 1659–1662 (2004).
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G.: Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1053–1123 (2005).
- Kautzman, K.E., Surratt, J.D., Chan, M.N., Chan, A.W., Hersey, S.P., Chhabra, P.S., Dalleska, N.F., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene, *J Phys Chem A.*, **114**, 913–934 (2010).
- Kleindienst, T.E., Conner, T.S., McIver, C.D., Edney, E.O.: Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient PM_{2.5}, *J. Atmos. Chem.*, **47**, 79–100 (2004).
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO_x conditions, *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L18808 (2005).
- Kroll, J.H., Ng, N.L., Murphy, S.M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1869–1877 (2006).

- Kroll, J.H., Seinfeld, J.H.: Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, **42**, 3593–3624 (2008).
- Kroll, J.H., Donahue, N.M., Jimenez, J.L., Kessler, S.H., Canagaratna, M.R., Wilson, K.R., Altieri, K.E., Mazzoleni, L.R., Wozniak, A.S., Bluhm, H., Mysak, E.R., Smith, J.D., Kolb, C.E., Worsnop, D.R.: Carbon oxidation state as a metric for describing the chemistry of atmospheric organic aerosol, *Nat. Chem.*, **3**, 133–139 (2011).
- Kuwata, M., Martin, S.T.: Phase of atmospheric secondary organic material affects its reactivity, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **109**, 17354–17359 (2012).
- Lambe, A.T., Onasch, T.B., Massoli, P., Croasdale, D.R., Wright, J.P., Ahern, A.T., Williams, L.R., Worsnop, D.R., Brune, W.H., Davidovits, P.: Laboratory studies of the chemical composition and cloud condensation nuclei (CCN) activity of secondary organic aerosol (SOA) and oxidized primary organic aerosol (OPOA), *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 8913–8928 (2011).
- Lambe, A.T., Onasch, T.B., Croasdale, D.R., Wright, J.P., Martin, A.T., Franklin, J.P., Massoli, P., Kroll, J.H., Canagaratna, M.R., Brune, W.H., Worsnop, D.R., Davidovits, P.: Transitions from functionalization to fragmentation reactions of laboratory secondary organic aerosol (SOA) generated from the OH oxidation of alkane precursors, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 5430–5437 (2012).
- Lim, H.J., Carlton, A.G., Turpin, B.J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing: model simulations, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4441–4446 (2005).
- Lim, Y.B., Ziemann, P.J.: Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO_x, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 9229–9236 (2005).
- Loza, C.L., Chhabra, P.S., Yee, L.D., Craven, J.S., Flagan, R.C., and Seinfeld, J.H.: Chemical aging of *m*-xylene secondary organic aerosol: laboratory chamber study, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 151–167 (2012).
- Loza, C.L., Craven, J.S., Yee, L.D., Coggon, M.M., Schwantes, R.H., Shiraiwa, M., Zhang, X., Schilling, K.A., Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Ziemann, P.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Secondary organic aerosol yields of 12-carbon alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 1423–1439 (2014).
- McMurry, P.H., Rader, D.J.: Aerosol wall losses in electrically charged chambers, *Aerosol Sci. Tech.*, **4**, 249–268 (1985).
- Martin-Reviejo, M., Wirtz, K.: Is benzene a precursor for secondary organic aerosol?, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1045–1054 (2005).
- Matsunaga, A., Docherty, K.S., Lim, Y.B., Ziemann, P.J.: Composition and yields of secondary organic aerosol formed from OH radical-initiated reactions of linear alkenes in the presence of NO_x: modeling and measurements, *Atmos. Environ.*, **43**, 1349–1357 (2009).
- Nakao, S., Clark, C., Tang, P., Sato, K., Cocker III, D.: Secondary organic aerosol formation from phenolic compounds in the absence of NO_x, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 10649–10660

- (2011).
- 中尾俊介: 半揮発性有機化合物からの二次有機エアロゾル生成実験, エアロゾル研究, **28**, 21–26 (2013).
- 中山智喜: 有機エアロゾルの光吸収特性, エアロゾル研究, **27**, 13–23 (2012).
- Ng, N.L., Kroll, J.H., Keywood, M.D., Bahreini, R., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2283–2297 (2006).
- Ng, N.L., Kroll, J.H., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Secondary organic aerosol formation from *m*-xylene, toluene, and benzene, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 3909–3922 (2007).
- Ng, N.L., Kwan, A.J., Surratt, J.D., Chan, A.W.H., Chhabra, P.S., Sorooshian, A., Pye, H.O.T., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO₃), *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 4117–4140 (2008).
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Forstner, H.J.L., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1890–1897 (1997a).
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor, *Science*, **276**, 96–99 (1997b).
- Offenberg, J.H., Lewis, C.W., Lewandowski, M., Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Edney, E.O.: Contributions of toluene and α -pinene to SOA formed in an irradiated toluene/ α -pinene/NO_x/air mixture: comparison of results using ¹⁴C content and SOA organic tracer methods, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 3972–3976 (2007).
- Paulot, F., Crouse, J.D., Kjaergaard, H.G., Kürten, A., St. Clair, J.M., Seinfeld, J.H., Wennberg, P.O.: Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene, *Science*, **325**, 730–733 (2009).
- Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prévôt, A.S., Richter, R., Sax, M., Steinbacher, M., Weingartner, E., Baltensperger, U.: Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5-trimethylbenzene-NO_x-H₂O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2668–2678 (2005).
- Presto, A.A., Miracolo, M.A., Donahue, N.M., Robinson, A.L.: Secondary organic aerosol formation from high-NO_x photo-oxidation of low volatility precursors: *n*-alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 2029–2034 (2010).
- Qi, L., Nakao, S., Tang, P., Cocker III, D.R.: Temperature effect on physical and chemical properties of secondary organic aerosol from *m*-xylene photooxidation, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 3847–3854 (2010).
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N.: Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and

- photochemical aging, *Science*, **315**, 1259–1262 (2007).
- Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Bruning, D., Johnen, F.-J., Wahner, A., Kleffmann, J.: Characterisation of the photolytic HONO-source in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2189–2201 (2005).
- Sato, K., Klotz, B., Hatakeyama, S., Imamura, T., Washizu, Y., Matsumi, Y., Washida, N.: Secondary organic aerosol formation during the photo-oxidation of toluene: Dependence on initial hydrocarbon concentration, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 667–671 (2004).
- Sato, K., Hatakeyama, S., Imamura, T.: Secondary organic aerosol formation during the photooxidation of toluene: NO_x dependence of chemical composition, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 9796–9808 (2007).
- Sato, K., Nakao, S., Clark, C.H., Qi, L., Cocker III, D.R.: Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of isoprene, 1,3-butadiene, and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene under high NO_x conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 7301–7317 (2011).
- Sato, K., Takami, A., Kato, Y., Seta, T., Fujitani, Y., Hikida, T., Shimono, A., Imamura, T.: AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of NO_x: effects of chemical structure on SOA aging, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 4667–4682 (2012).
- 佐藤圭, 今村隆史: 大気中での光化学有機エアロゾル生成, *光化学*, **41**, 91–96 (2010).
- 佐藤圭: 二次粒子の生成: イソプレン酸化に関する最近の研究, *エアロゾル研究*, **23**, 172–180 (2008).
- 佐藤圭: 放射光を用いた有機エアロゾル分析, *ぶんせき*, **466**, 633–634 (2013).
- Saukko, E., Lambe, A.T., Massoli, P., Koop, T., Wright, J.P., Croasdale, D.R., Pedernera, D.A., Onasch, T.B., Laaksonen, A., Davidovits, P., Worsnop, D.R., Virtanen, A.: Humidity-dependent phase state of SOA particles from biogenic and anthropogenic precursors, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 7517–7529 (2012).
- Shiraiwa, M., Pfrang, C., Pöschl, U.: Kinetic multi-layer model of aerosol surface and bulk chemistry (KM-SUB): the influence of interfacial transport and bulk diffusion on the oxidation of oleic acid by ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 2673–3691 (2010).
- Shiraiwa, M., Ammann, M., Koop, T., Pöschl, U.: Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, 11003–11008 (2011).
- Surratt, J.D., Murphy, S.M., Kroll, J.H., Ng, N.L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 9665–9690 (2006).
- Surratt, J.D., Kroll, J.H., Kleindienst, T.E., Edney, E.O., Claeys, M., Sorooshian, A., Ng, N.L., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 517–527 (2007).
- Takekawa, H., Minoura, H., Yamazaki, S.: Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, **37**, 3413–3424 (2003).

4.1 個別 VOC からの二次粒子生成

- Tolocka, M. P., Jang, M., Ginter, J.M., Cox, J.F., Kamens, R.M., Johnston, M.V.: Formation of oligomers in secondary organic aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 1428–1434 (2004).
- Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirilä, P., Leskinen, J., Mäkelä, J.M., Holopainen, J.K., Pöschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Laaksonen, A.: An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles, *Nature*, **467**, 824–827 (2010).
- Volkamer, R., Jimenez, J.L., Martini, F.S., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J.: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L17811 (2006).

4.2. 発生源からの二次粒子生成

4.2.1. 発生源からの二次生成研究の背景

大気環境における二次粒子を調査するためには、光化学スモッグチャンバー実験により二次粒子の化学組成や性状の情報を得る必要がある。二次粒子のうち有機成分である SOA について、大気中で前駆物質となりうる主な VOC は数百種類以上存在し、未解明な部分の多い SVOC も加わる。このため、SOA の起源や生成機構は極めて複雑である。現在行われている研究は、個別の VOC から生成する機構や因子を簡素化し、シミュレーションモデルの改良へ展開すること、主要な発生源ごとに大気環境へ与える SOA 生成量の把握とモデル解析による説明率の評価が行われている。

二次粒子の計測法について、AMS を含めた先端技術が大気観測や光化学スモッグチャンバー実験に広く用いられるようになった。AMS が用いられるようになったのは、リアルタイムにより計測するだけでなく、有機成分の化合物をすべて定量することはできず、捕集中におけるアーティファクトも懸念されることがこの背景にある。AMS を用いた観測では、遠隔地ほど有機物のエイジングが進むことで OOA の割合が高くなるが、都市部でも OOA 濃度が高いことが報告されている (Zhang *et al.*, 2007)。Volkamer *et al.* (2006) は、メキシコシティにおける観測値と化学輸送モデルの比較により、計算値よりも 1 桁近く多く SOA が実大気中で観測されることを示している (図 4.2.1.)。また、その大部分が人為起源の VOC からの一次酸化生成物から構成されると推定している。これは、一次排出粒子のエイジング過程が十分理解されていないこと、排出源や二次粒子の前駆物質となる情報が不十分であること、低 NO_x 条件でのエイジング過程の実験的な知見が不十分であることに起因することが予想される。

1900 年代までに行われたスモッグチャンバー実験では、計測法の感度に課題があり、化学組成の情報を得るためには濃度が大気より数百倍高い条件で行う必要があった。2000 年代になると、粒子組成を計測する AMS (Canagaratna *et al.*, 2007) や前駆物質とな

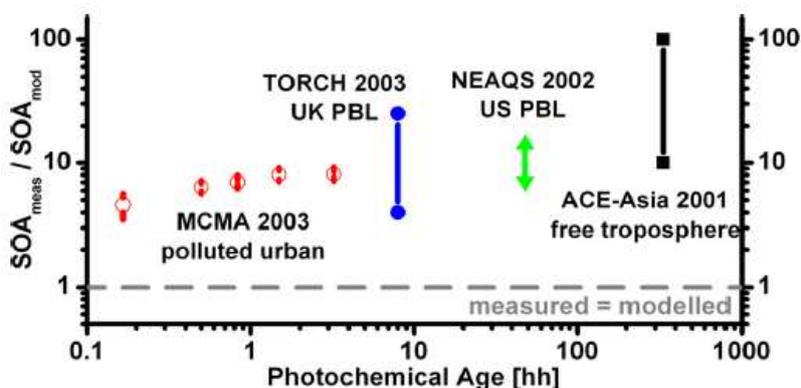


図 4.2.1. 二次有機エアロゾル (SOA) の測定値とモデル計算値の比較 (Volkamer *et al.*, 2006)。(出版社の許可を得て掲載)

4.2. 発生源からの二次粒子生成

る VOC を計測するプロトン移動反応質量分析計 (PTR-MS) (Lindinger *et al.*, 1998) など、低流量で高い感度で計測する機器が普及し、大気実態に近い条件、特に低 NO_x 条件でのエイジング過程の研究が行えるようになった。

本節では、近年行われている光化学スモッグチャンバー実験方法について触れ、発生源ごとの SOA 生成に関する情報を整理する。

4.2.2. 発生源ごとの光化学スモッグチャンバー実験

光化学スモッグチャンバーによる設備や代表的な計測機器は、4.1.1. で述べており、論文 (Akimoto *et al.*, 1979; Cocker *et al.*, 2001; Paulsen *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2013) や書籍 (Finlayson-Pitts and Pitts Jr, 2000; Lee *et al.*, 2009) にも詳しく記載されているので、それらを参照されたい。ここでは、発生源ごとのチャンバー実験の概念を述べる。

発生源ごとの光化学反応実験の一例として、自動車排出ガス測定で用いられているシャーシダイナモメータと室内型の光化学スモッグチャンバーを用いる場合の実験系を図 4.2.2. に、植物プラントを用いた光化学スモッグチャンバーの実験系を図 4.2.3. に示す。室内型の光化学スモッグチャンバー実験は、反応容器に試料ガスを導入する必要があるため、エジェクターを用いて吸引・送気する方法が主に用いられる。自動車排出ガスの測定において、希釈比によって粒子中の有機物の沸点分布が異なること (Fujitani *et al.*, 2012)、希釈方法 (エジェクターや分割希釈) や希釈比によって SOA の比重が異なる (Nakao *et al.*, 2011) ことから、SOA の質や生成量が異なることが予想される。

反応ガスをエジェクターにより導入した排出ガスは、光化学スモッグチャンバー内で 3~6 時間ほど反応させる。このとき、反応開始剤となる OH ラジカルの生成量を確保するため、亜硝酸やプロピレンを導入する。また、オゾンや過酸化水素を導入し、反応を加速させることもある。光化学反応中は、連続的に生成物を計測する。

参考までに、燃焼起源ごとやそれに関連した前駆物質からの二次粒子生成実験に関する既往研究の一覧を表 4.2.1. に示す。光化学反応の強度の目安として、NO₂ 光解離定数と OH ラジカル濃度が挙げられ、NO₂ 光解離係数は、夏の日中で 0.4~0.5 min⁻¹、OH ラジカルは年平均で 10⁶ molecules/cm³ レベルである。

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

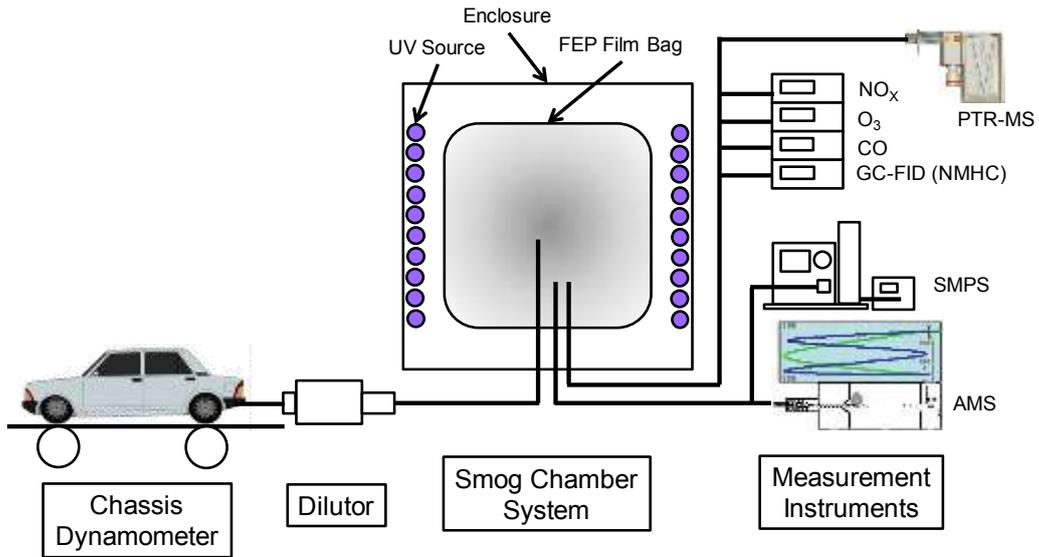


図 4.2.2. 室内型の光化学スモッグチャンバー実験系の参考例

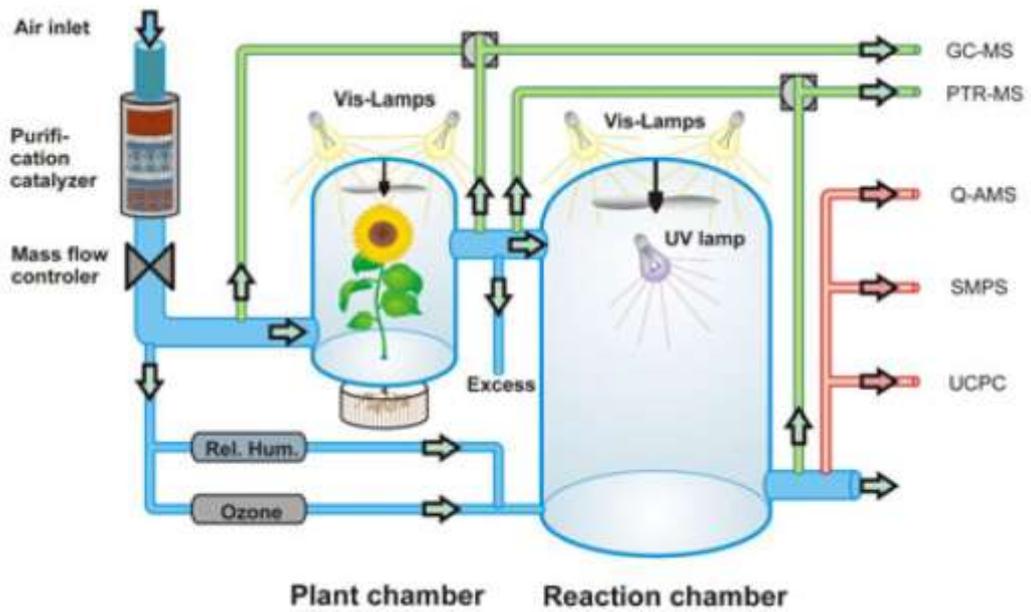


図 4.2.3. 植物プラントとの光化学スモッグチャンバー実験系の参考例 (Mentel *et al.*, 2009)

4.2. 発生源からの二次粒子生成

表 4.2.1. 発生源ごとの光化学スモッグチャンバー実験の参考例

発生源	光源	NO ₂ 光解離 定数 (min ⁻¹)	OH ラジカル 生成量 (molecules / cm ³)	添加物質 (反応促進剤) or (種粒子)	容積 (m ³)	反応時間 (h)	VOC / NO _x 比	SOA 増加率	測定方法	引用文献
オフサイクルエンジン (軽油)	UV	0.6	1.1~1.4×10 ⁶	Ethene or なし	12	~12	—	—	AMS SMPS + APM	Nakao <i>et al.</i> , 2011
ガソリン車	UV	0.47 (25°C)	12 × 10 ⁶	なし	9	~4	—	—	AMS	Platt <i>et al.</i> , 2013
ディーゼル車	UV	0.16 (-7°C)	3~5 × 10 ⁶	なし	7	~4	—	—	AMS	Gordon <i>et al.</i> , 2013b
オフサイクルエンジン (ガソリン、軽油)	UV	0.2	3~5 × 10 ⁶	なし	7	~4	—	—	AMS TD-GC-MS	Gordon <i>et al.</i> , 2013b
ガソリン車	UV	0.2	1~3 × 10 ⁶	(NH ₄) ₂ SO ₄	6	~3	7~64 C6~9 芳香族として	7~510	—	Nordin <i>et al.</i> , 2013
航空タービンエンジン	自然光 or UV	0.2	0.13~1.4×10 ⁶	なし	7	~4.5	0.01~7	2.7~60	AMS	Miracolo <i>et al.</i> , 2011
トンネル環境	UV	0.41	—	粒子+ガス or ガスのみ O ₃ 添加	9 フロー型	3 or 4	—	4.12	SMPS Filter	Papapostolou <i>et al.</i> , 2012
石炭発電所	UV	0.23	—	なし	0.63 フロー型	~3	—	248	Filter	Ruiz <i>et al.</i> , 2007
松、芝など 17 種類	自然光 or UV	0.2	1.4~ 8.22×10 ¹⁰	HONO or なし	7	~4.5	0.05~94.4	0.7~2.9	AMS	Hennigan <i>et al.</i> , 2011
暖房 (木炭燃焼)	キセノン アーク	0.12	—	なし	27	~ 6	—	0.7~5.3	AMS	Heringa <i>et al.</i> , 2011
植物からの VOC	UV + Vis	0.06	—	O ₃	1.45 フロー型	~ 1	—	—	AMS	Mentel <i>et al.</i> , 2009
土壌や植物からの VOC	なし	—	—	O ₃	7.7	5~6	—	—	AMS	Faiola <i>et al.</i> , 2014

4.2.3. 化石燃料燃焼起源

化石燃料燃焼起源には、発電所や工場などの固定発生源、自動車排出ガスや船舶などの移動発生源が挙げられる。近年行われている化石燃料燃焼起源ごとの二次粒子生成実験について、自動車排出ガスを中心としたものが多く、固定発生源については情報が限られる。

自動車排出ガスは、車種 (ガソリンやディーゼル、小型や大型、規制年式)、後処理装置の組合せ、(三元触媒 (TWC)、酸化触媒 (DOC)、ディーゼル粒子除去フィルタ (DPF))、触媒の活性状態 (温度条件や劣化具合)、走行条件 (定速、加速、減速)、排気量 (小型や大型) によって組成比率は複雑に変化する。また、排出ガスの希釈比 (初期濃度) によっても、SOA の生成量に影響を与えることが予想される。このため、これらの条件ごとに情報を整理する必要がある。

(a) ディーゼル排出ガス

ディーゼル乗用車の排出ガスについて、Chirico *et al.* (2010) は後処理 (DOC や DPF) の効果について研究されている。BC、POA、SOA をそれぞれ排出量 (g/kg Fuel) として計測している。アイドリング状態での SOA の排出量について、後処理無しの条件で 0.254 g/kg fuel、DOC のみで 0.461 g/kg fuel、DOC のみで触媒が活性化した条件で 0.047 g/kg fuel、DOC と DPF 付きで 0.012 g/kg fuel と、後処理の効果により SOA 生成量が減少する傾向が得られている。

新型のディーゼル自動車 (2001 年式から 2010 年式) の排出ガスについて、Gordon *et al.* (2013a) は、後処理装置では DOC が活性の状態でも SOA 生成が減少し、DOC と DPF が装着された場合、SOA はほとんど生成しないと報告している。DPF の再生時には、SOA が生成し、同時に硫酸塩の生成が検出されている。DPF の再生について、炭素分の一部は CO₂ などに酸化されると粒子生成しないが、DPF に堆積した硫黄分は SO₂ ガスとして排出されても、光化学反応により硫酸塩を生成しやすい。ディーゼル燃料の組成について、芳香族炭化水素含有量 8.8~23.7% の範囲では、SOA 生成にほとんど影響しなかったと言及している。

(b) ガソリン排出ガス

ガソリン乗用車の排出ガスについて、Nordin *et al.* (2013) の研究では生成した SOA に対し、その生成量の 90% 程度を C6-C10 の芳香族炭化水素 (トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン) の反応量で説明できたと報告している。結果の一例として、光化学スモッグチャンバー内の濃度で POA が反応初期で 0.1 µg/m³ であるのに対し、SOA は 51 µg/m³、硝酸アンモニウムは 71 µg/m³ 生成し、ディーゼル排出ガスの研究では報告されておらず、ガソリン車の三元触媒内で NO_x が還元されて排出される NH₃ (成澤, 2003) が寄与していると予想される。なお、AMS で計測した硝酸塩は有機硝酸塩としても検出

4.2. 発生源からの二次粒子生成

されている場合もあるが、Nordin *et al.* (2013) の研究では、硝酸塩のシグナル ($\text{NO}^+/\text{NO}_2^+$ の比) から (Sato *et al.*, 2010)、得られた粒子は硝酸アンモニウムであると考察している。

(c) 自動車排出ガス

トンネル環境を利用した自動車排出ガスからの二次粒子生成について、Papapostolou *et al.* (2012) の研究ではフロー型のスモッグチャンバーにより反応時間 3~4 時間のエイジング粒子を調査している。一次粒子を含めて反応させた場合 (POA+SOA)、フィルタにより一次粒子を除去して反応させた場合 (SOA) について、滞留のみ (Baseline)、 O_3 添加のみ、UV 照射の順に実験を行っている。粒子中の主要な成分を見てみると (図 4.2.4)、滞留のみ、 O_3 添加、UV 照射の順に OC や硝酸塩、硫酸塩の濃度が増加している傾向が捉えられている。上記の台上試験では、硫酸塩の生成は DPF 再生時以外に報告されておらず、実環境と室内実験で乖離があるものと思われる。また、燃料中の硫黄分も室内実験と異なっていたと考えられる。なお、二次生成する OC について、IMPROVE 法における OC2 (250 °C) と OC3 (450 °C) の成分が顕著に増加する傾向が示されているが、指標物質となりうる詳細成分については報告されてはいない。

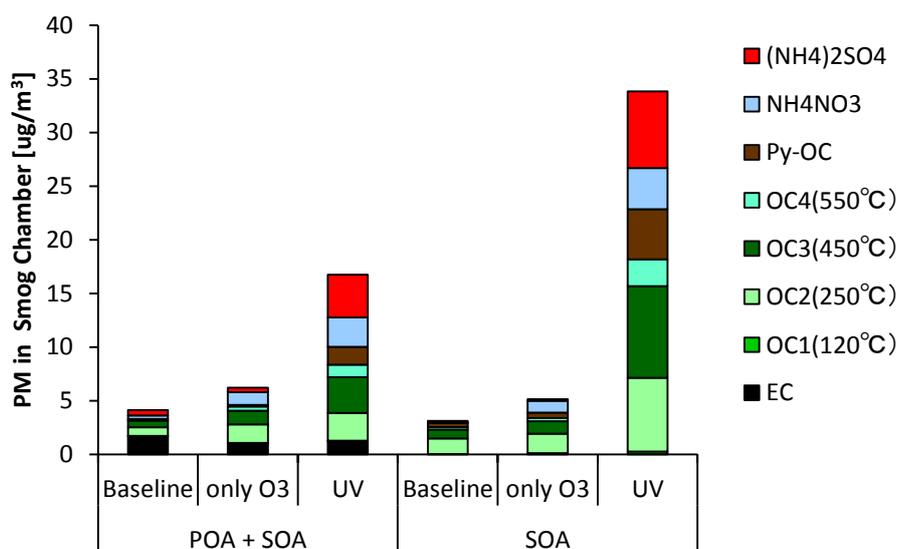


図 4.2.4. トンネル環境を利用したスモッグチャンバー実験とその反応器内の粒子成分濃度 (Papapostolou *et al.*, 2012、Table 2 より作成)

(d) その他の排出ガス

航空タービンエンジン (CFM56-2B、燃料 JP-8) の排出ガスについて、Miracolo *et al.* (2011) の報告では、エンジン負荷の影響と二次粒子生成量を研究している。二次粒子の生成量 (一次粒子との相対比)、低負荷 (4%) の時に最も高く 35 ± 4.1 、高負荷時 (85%) では 2.7 ± 1.1 であった。SOA 以外に硫酸塩が生成し、その生成量は SOA と同様に低負荷

時 (二次粒子に対し 21 %程度) に最も高かった。これは、燃料中の硫黄分 (608 ppmw) に由来する。モデル計算 (SOAM-II) から求めた SOA の前駆ガスの寄与は、低負荷時 (4 %) で芳香族炭化水素 (C6-9) の 20%程度、アルカンで 10 %程度、アルケンで 5 %程度寄与しているが、60 %程度は前駆物質を説明できていない。

石炭火力発電所の排出ガスについて、Ruiz *et al.* (2007) の研究では、フロー型のスモッグチャンバーにより硫酸粒子の二次生成について報告されている。スモッグチャンバー内での SO₂ から硫酸塩粒子への変換率は 19.5~28.7 %/h であり、国内大気で観測された中国大陸からの移流過程 (6.5 %/h、三好ら. (2013))、関東夏季における都心から郊外での移流過程 (8.2 %/h、佐々木ら(1986)) に比べて高い値を示している。スモッグチャンバー環境内の粒子濃度について、反応前で 3.4±3.8 μg/m³、反応後で 854±467 μg/m³ であり、そのうち 350±153 μg/m³ が硫酸塩に相当する。有機成分に関する調査はここでは行われていないが、それら粒子重量濃度の差から SOA が生成しているものと示唆される。

4.2.4. 化石燃料蒸発ガス起源

蒸発ガスについて、自動車の場合では、自動車から発生する燃料蒸発ガスや塗料の溶媒蒸気ガスと定義されている (JIS D 0108)。自動車から発生する燃料蒸発ガスは、燃料タンク中のガソリンが走行に従って高温になり、キャニスタのパージ能力を超えて発生するランニングロス (RL)、エンジン停止後に吸気管に付着したガソリンが発生するホットソークロス (HSL)、駐車中に気温の変化等によりガソリンタンクで発生したガソリン蒸気が破過したキャニスタから大気に放出されるダイアーナルブリージングロス (DBL) がある。また、給油時に燃料タンクから押し出される蒸気の放出 (給油ロス) などもある (経済産業省, 2011)。

ガソリン蒸気と NO_x の反応について、Odum *et al.* (1997) は屋外型スモッグチャンバーを用いた SOA 生成量の研究している。この結果は、SMPS により一定の粒子密度として算出されている測定誤差を含むが、17 種類のガソリン燃料蒸気と NO_x との反応により生成した SOA は、17 種類の芳香族炭化水素を前駆体とした SOA の生成率によって 96 %程度説明できたと報告している。この結果を支持する研究として、ガソリン自動車排出ガス模擬ガス (パラフィン類 (C4~9, 34%)、オレフィン類 (C2~8, 16.9%)、芳香族 (C6~10, 36.6%)、アルデヒド類 (C1~3 (C3 はアクロレイン)、3%)) とガソリン車排出ガスを比較した研究 (Kleindienst *et al.*, 2002) においても、SOA 生成率は概ね芳香族の SOA 収率と概ね一致する結果が得られている。これらの研究は、Nordin *et al.* (2013) のガソリン排出ガスによる研究と整合性の高い結果である。

軽油燃料と潤滑油の混合溶液やアルカン、それぞれの蒸発ガス (一部有機物の既存粒子 (POA) を含む) と NO_x の反応 (Miracolo *et al.*, 2010) では、SOA 生成量と POA の酸化 (変質) 過程が含まれるため (図 4.2.5.)、反応過程は複雑となるものと考えられる。

未燃焼の燃料蒸発ガスについて、軽油、灯油 (ジェット燃料)、ガソリン、石炭、それぞれと NO_x のからの SOA 生成が研究されている (Jathar *et al.*, 2013)。燃料の蒸気圧ご

4.2. 発生源からの二次粒子生成

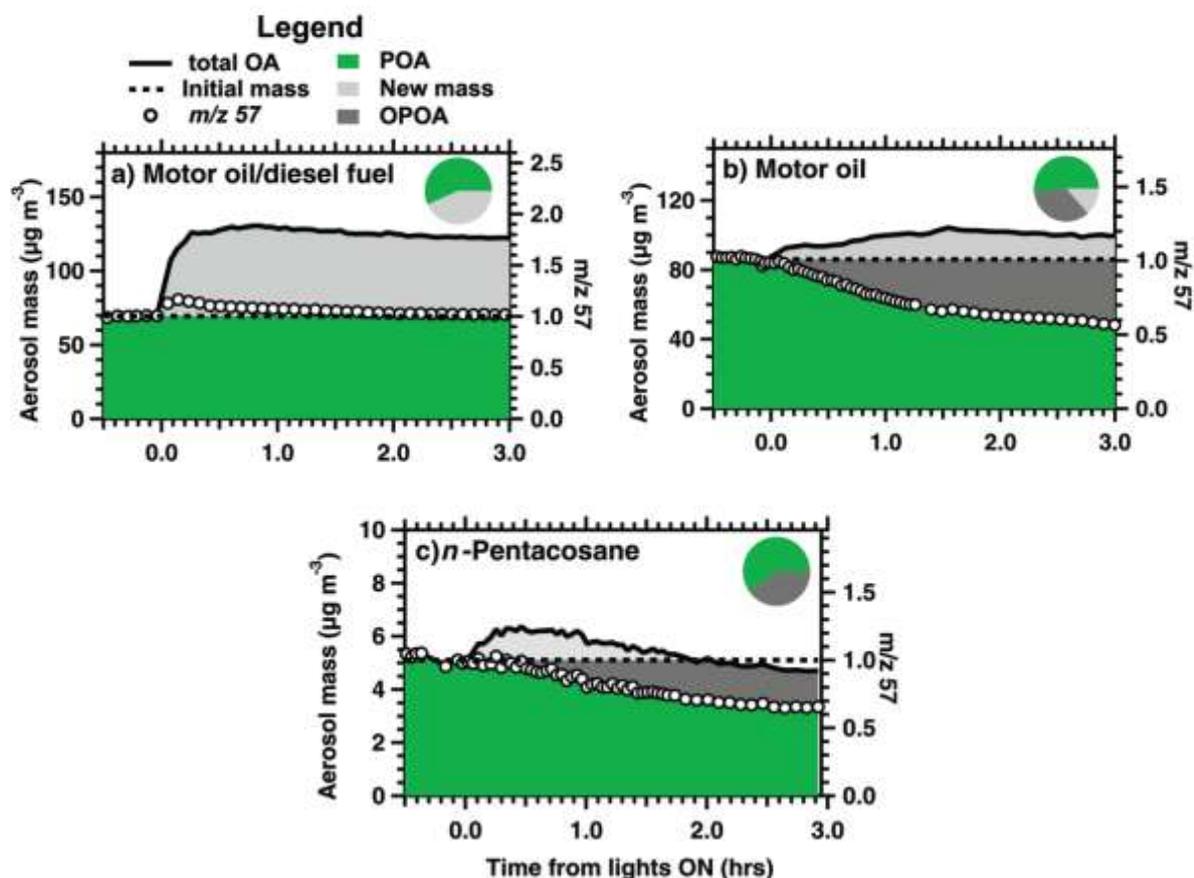


図 4.2.5. 壁面損失を補正した有機エアロゾル濃度(a)自動車潤滑油、(b) 潤滑油と軽油の混合物、(c)–ペンタコサン (Miracolo *et al.*, 2010)。右縦軸は、粒子損失を補正した AMS の m/z 57 シグナルを反応初期 ($t=0$) に対する相対値として示す。一次有機エアロゾル (POA) (緑)、酸化された POA (濃い灰色)、新生成した OA (薄い灰色)。これらの定義は引用文献を参照。円グラフは実験終了時におけるこれらの相対寄与度を示す。(Reprinted with permission from Environmental Science & Technology. Copyright (2010) American Chemical Society.)

とに見た SOA の生成率について、軽油、灯油、ガソリン、石炭の順で高く推移したと報告している。軽油については、SOA 生成は芳香族の含有量との関連がみられず、これより揮発性の高いガソリン燃料は芳香族に対して SOA 生成の感度が高かったと報告している。

4.2.5. 植物燃焼起源

植物燃焼起源には、自然発生した山火事、農業廃棄物などの野外焼却 (野焼き)、木炭を用いた暖房、タバコ、調理などがあげられる。近年行われている植物燃焼起源ごとの二次粒子生成実験について、自然発生した山火事を想定した研究や室内環境を考慮したタバコを対象とした研究が挙げられ、化石燃料燃焼起源に比べて情報が限られている。

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

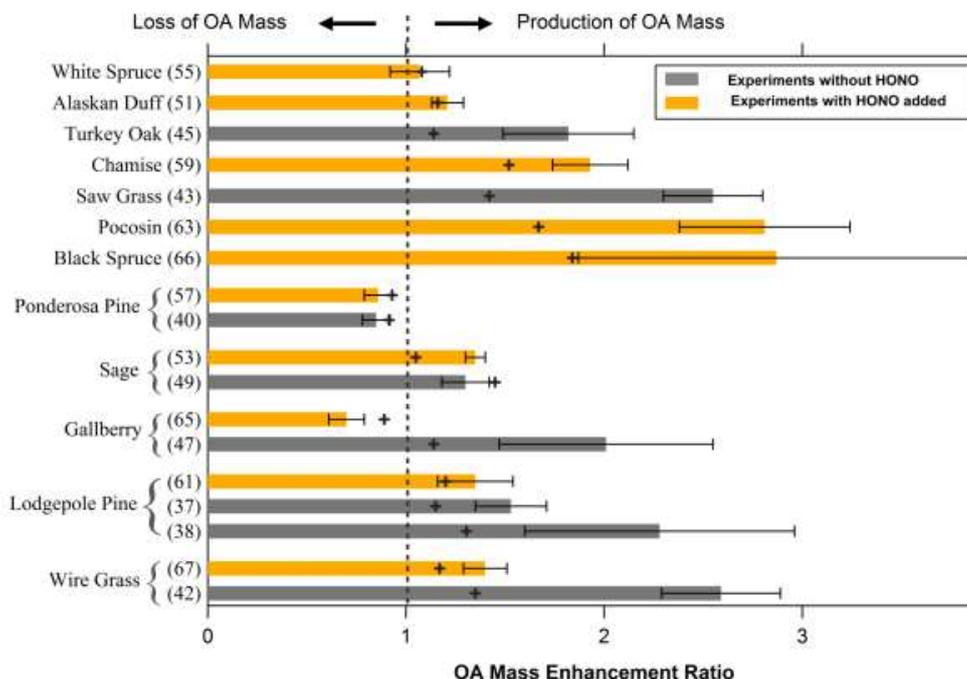


図 4.2.6. 各植物起源燃焼実験における有機エアロゾル (OA) の増幅率。灰色は HONO を添加しなし実験、橙色は HONO を添加して OH ラジカルを増加させた実験結果を示す。誤差範囲は実験の不確かさ、BC 比を用いた OA の増幅率増幅率。十字印は $\omega=0$ (チャンバー壁面への蒸気の損失が無いものとした推計) の OA 増幅率 (詳細は図の出典 (Hennigan *et al.*, 2011) とその引用文献 (Weitkamp *et al.*, 2007) を参照)。

米国での山火事燃焼の対象となる 17 種類の植物燃焼由来の SOA 生成量について、Hennigan *et al.* (2011) は Forest Service Fire Science Laboratory の燃焼実験設備と移動型室内スモッグチャンバーを用いて研究している。図 4.2.6 は、スモッグチャンバー実験前後における有機エアロゾル (OA) の増幅率を示す。SOA が生成する場合は 1 より大きく、反応により OA の量が減少しているものは 1 より小さい。この研究では、OH ラジカルの発生量を増やすために、亜硝酸を添加した場合と添加しなかった場合を比較している。亜硝酸を添加しても SOA 生成量はほぼ変わらず、Gallberry (モチノキ科の植物) を用いた実験ではむしろ減少する傾向にあった。増幅率が 1 を下回り有機エアロゾルの量が減少する要因は、半揮発性の前駆物質が揮発により粒子相から気相にガス粒子平衡が傾いた、前駆物質が反応しにくい反応条件であった、POA が不均一酸化反応により揮発したことが考えられる。この研究では前駆物質の寄与度については議論されていないが、トルエンやキシレン類などの芳香族やイソプレン、テルペン類を PTR-MS で計測しており、反応中に顕著な減少を示したのはイソプレンやテルペン類であった。このため、植物放出起源と同様の VOC から SOA が生成しているものと考えられ、これらの識別は極めて困難であるものと考えられる。

Hennigan *et al.* (2011) の研究では、植物燃焼起源の POA の指標物質となるレボグルコサンやカリウムイオン (K^+) についても測定を行っており、レボグルコサンと K^+ の比は、光化学反応開始前より減少したと報告している。また、AMS で植物燃焼起源の指標とさ

4.2. 発生源からの二次粒子生成

れている m/z 60 についても減少することが報告されている。この一方で、暖房で用いられる木炭燃焼起源に関する研究では (Heringa *et al.*, 2011)、AMS でのレボグルコサンの指標となる m/z 60 ($C_2H_4O^+$) は増加すると報告され、SOA にも含まれることが指摘されている。

木炭燃焼起源に関する研究において (Heringa *et al.*, 2011)、有機エアロゾルの増幅率は 0.7~6.9 (平均で 4.1)、燃料あたりの SOA 生成量は、燃焼開始時では 2 g/kg 程度、燃焼が安定してからは 0.1 g/kg 程度に減少したことが報告されている。燃焼効率を上げるためにペレット状の燃料を用いた場合、燃焼開始時では 0.57 g/kg に対し、燃焼安定時では SOA が検出されていない。このため、植物起源燃焼において、燃焼条件によって排出されるガスに種類によって、SOA 生成量は大きく異なることが示唆された。なお、近年の暖炉では触媒付のものも販売されていることから、排出ガス後処理装置の効果によっても、SOA 生成は変化することが予想される。

植物燃焼起源の一つとなるタバコは、ナス科タバコ属の植物である。喫煙時の主流煙や副流煙として排出されることが良く知られているが、近年では、不均一反応により生じる三次喫煙 (THS) としても議論されている (Sleiman *et al.*, 2010; Petrick *et al.*, 2011)。ここで調査した文献の範囲では、上述のように、原料あたりの SOA 生成量としての情報の整備はされていないようである。

4.2.6. 植物放出ガス起源

植物から放出されるイソプレン、モノテルペン類、セスキテルペン類などの VOC は、気温、光強度、木樹 (e.g. Schuh *et al.*, 1997; Kesselmeier and Staudt, 1999)、植物にかけるストレス (e.g. Heidane *et al.*, 2003) によって排出特性が変化する。植物起源の VOC の放出量は、地球規模で見ると人為起源の VOC の放出量より 10 倍以上多いと推計されている (World Meteorological Organization, 1995; Atkinson and Arey, 2003)。大気中における寿命は、種類や反応経路によって異なるが数十秒から数時間程度と短く、人為起源から排出される NO_x との光化学反応により、 O_3 や SOA を生成することが知られている (Atkinson and Arey, 2003)。

Mentel *et al.* (2009) の研究では、植物チャンバーを組み合わせたフロー型の光化学スモッグチャンバー (滞留時間 5~65 min) を組み合わせた実験により、実際の植物 (樺、松、蝦夷松など) から放出される VOC 組成を PTR-MS や GC-MS で測定し、生成する SOA を AMS や SMPS で計測し、新粒子生成 (核形成) 過程と VOC の関連を研究している。 α -ピネン単独で SOA 生成が最小限の VOC 濃度 (閾値) に比べ、実際の植物はこれより低い濃度で粒子生成し、これは含酸素揮発性素有機化合物 (OVOC) が関与していることを示唆している。Ehn *et al.* (2014) の研究では、同じスモッグチャンバーを用いて、化学イオン化大気圧飛行時間型質量分析計 (CI-API-ToF-MS) による計測を行った結果、OVOC により一量体 (monomer) や二量体 (dimer) が形成され、これらが減少すること

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

で SOA が生成している様子を観察し、OVOC が SOA 生成に関与することを裏付ける結果が得られているものと考えられる。

Faiola *et al.* (2014) の研究では、土壌や落ち葉から放出される VOC とオゾンの反応による SOA の生成を AMS により測定し、ポンデローサマツや α -ピネンから生成する SOA の組成 (質量スペクトル) は良く一致する結果が得られた。また、春季と秋季の森林のキャノピー内において、土壌や落ち葉から放出されるテルペン類が 12~136% 寄与していたと推計し、太陽光強度や気温が減少する春季や秋季において土壌や落ち葉が SOA 生成に大きく寄与していると示唆している。つまり、植物の葉から放出された VOC だけが、SOA 生成に関与しているわけではないことを意味している。

国内における植物から放出される VOC (BVOC) の排出量の実態は、未解明な点が多く、今後は植物や土壌、季節や植物ストレス条件下での測定データの蓄積が必要であると思われる。

4.2.7. まとめ

本節では、光化学スモッグチャンバー実験の方法について触れ、現在行われている発生源ごとの SOA 生成の実態に関する情報を整理した。

発生源からの SOA 生成は、複数の前駆物質から構成されるため、SOA としての有力な指標物質を検索することは困難である。このため、今後の研究の方向は、代表的な前駆物質、あるいは化学輸送モデルで採用されているカテゴリごとに分け (ランピング)、スモッグチャンバー実験において生成した SOA を VBS の情報として整理する、もしくは指標物質の情報を整理し、大気環境における評価や発生源解析へ展開するものと思われる。

SOA の生成量について、自動車、蒸発ガス、野焼きなど、限られた発生源からの燃料あたりの排出量として情報が整備され始めている。現時点では、これらの情報だけでは二次粒子に対する発生源の寄与度を十分に議論できる段階に無い。より正確で中立的な評価を行うためには、植物起源からの SOA 生成、人為起源と植物起源の共存による SOA 生成影響を含めて、多くの科学的な知見を集積させることが重要である。

4.2.8. 引用文献

- Akimoto, H., Hoshino, M., Inoue, G., Sakamaki, F., Washida, F., Okuda, M.: Design and Characterization of the Evacuatable and Bakable Photochemical Smog Chamber, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471-475 (1979).
- Atkinson, R., Arey, J.: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds. A review, *Atmos. Environ.*, **37**, S197-S219 (2003).
- Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P., Worsnop, D.R.: Chemical and Microphysical

4.2. 発生源からの二次粒子生成

- Characterization of Ambient Aerosols With the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Mass Spectrometry Reviews*, **26**, 185–222 (2007).
- Carter, W.P.L., Cocker, D.R., Fitz, D.R., Malkina, I.L., Bumiller, K., Sauer, C.G., Pisano, J.T., Bufalino, C., Song, C.: A new environmental chamber for evaluation of gas-phase chemical mechanisms and secondary aerosol formation, *Atmos. Environ.*, **39**, 7768–7788 (2005).
- Chirico, R., DeCarlo, P.F., Heringa, M.F., Tritscher, T., Richter, R., Prévôt, A.S.H. Dommen, J., Weingartner, E., Wehrle, G., Gysel, M. Laborde, M., Baltensperger, U.: Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 11545–11563 (2010).
- Cocker III, D.R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2594–2601 (2001).
- Ehn, M., Thornton, J.A., Kleist, E., Sipila, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Hilfiker, F.L., Andres, S., Acir, I-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurte'n, T.: A large source of low-volatility secondary organic aerosol, *Nature*, **506**, 476–479 (2014).
- Faiola, C.L., VanderSchelden, G.S., Wen, M., Elloy, F.C., Cobos, D.R., Watts, R.J., Jobson, B.T., VanReken, T.M.: SOA Formation Potential of Emissions from Soil and Leaf Litter, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 938–946 (2014).
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr. J.N, Chapter 5 - Kinetics and Atmospheric Chemistry, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, 130–178 (2000).
- Fujitani, Y., Saitoh, K., Fushimi, A., Takahashi, K., Hasegawa S., Tanabe, K., Kobayashi, S., Furuyama, A., Hirano, S., Takami, A.: Effect of isothermal dilution on emission factors of organic carbon and n-alkanes in the particle and gas phases of diesel exhaust, *Atmos. Environ.*, **59**, 389–397 (2012).
- Gordon, T.D., Presto, A.A. Nguyen, N.T. Robertson, W.H., Na, K., Sahay, K.N., Zhang, M., Maddox, C., Rieger, P., Chattopadhyay, S., Maldonado, H., Maricq, M.M., Robinson, A.L.: Secondary organic aerosol production from diesel vehicle exhaust: impact of aftertreatment, fuel chemistry and driving cycle, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **13**, 24223–24262 (2013a).
- Gordon, T.D., Tkacik, D. S., Presto, A.A., Zhang, M., Jathar, S. H., Nguyen, N.T., Massetti, J., Truong, T., C.-Fernandez, P., Maddox, C., Rieger, P., Chattopadhyay, S., Maldonado, H., Maricq, M., Robinson, A.L.: Primary Gas- and Particle-Phase Emissions and Secondary Organic Aerosol Production from Gasoline and Diesel Off-Road Engines, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 14137–14146 (2013b).
- Heiden, A. C., Kobel, K., Langebartels, C., Schuh-Thomas, G., Wildt, J.: Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plants – part I: Emissions from lipoxygenase activity, *J. Atmos. Chem.*, **45**, 143–172 (2003).
- Heringa, M.F., DeCarlo, P.F., Chirico, R., Tritscher, T., Dommen, J., Weingartner, E., Richter, R., Wehrle, G., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U.: Investigations of Primary and Secondary

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

- Particulate Matter of Different Wood Combustion Appliances with a High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 5945-5957 (2011).
- Hennigan, C.J., Miracolo, M.A., Engelhart, G.J., May, A.A., Presto, A.A. Lee, T., Sullivan, A.P. McMeeking, G.R., Coe, H., Wold, C.E., Hao, W.-M., Gilman, J.B. Kuster, W.C., de Gouw, J., Schichtel, B.A., Collett Jr., J.L. Kreidenweis, S. M., Robinson, A.L.: Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 7669–7686 (2011).
- Jathar, S.H., Miracolo, M.A., Tkacik, D.S., Donahue, N.M., Adams, P.J. Robinson, A.L.: Secondary Organic Aerosol Formation from Photo-Oxidation of Unburned Fuel: Experimental Results and Implications for Aerosol Formation from Combustion Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 12886–12893 (2013).
- JIS D0108, 自動車排出物質の公害防止関連用語 (2010).
- 経済産業省: PRTR 排出量等算出マニュアル 第 4.1 版 第三部 資料編 (2011).
- Kesselmeier, J., Staudt, M.: Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *J. Atmos. Chem.*, **33**, 23–88 (1999).
- Kleindienst, T.E. Corse, E.W., Li W., McIver, C.D., Conver, T.S., Edney, E.O. Driscoll, D.J., Speer, R.E., Weathers, W.S. Tejada, S.B.: Secondary Organic Aerosol Formation from the Irradiation of Simulated Automobile Exhaust, *J. Air . Waste Manage. Assoc.*, **52**, 259-272 (2002).
- Lee, S.B., Bae, G.N., Moon, K.C., Smog Chamber Measurement, Kim, Y., Platt, U., Gu, M.B., Iwahashi, H. (Eds.), *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring*, 105-136 (2009).
- Lindinger, W., Hansel, A. Jordan, A.: Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels, *Chem. Soc. Rev.*, **27**, 347-354 (1998).
- Mentel, Th.F., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A, Kleist, E., Tillmann, R., Dal Maso, M., Fisseha, R., Hohaus, Th., Spahn, H., Uerlings, R., Wegener, R., Griffiths, P.T., Dinar, E., Rudich, Y., Wahner, A.: Photochemical production of aerosols from real plant emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 4387-4406 (2009).
- Miracolo, M.A, Presto A.A, Lambe A.T, Hennigan CJ, Donahue N.M, Kroll J.H, Worsnop D.R, Robinson A.L: Photo-Oxidation of Low-Volatility Organics Found in Motor Vehicle Emissions: Production and Chemical Evolution of Organic Aerosol Mass, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1638-1643 (2010).
- Miracolo, M.A., Hennigan, C.J., Ranjan, M., Nguyen, N.T., Gordon, T.D., Lipsky, E.M., Presto, A.A., Donahue, N. M., Robinson, A.L.: Secondary aerosol formation from photochemical aging of aircraft exhaust in a smog chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 4135-4147, (2011).
- 三好猛雄, 高見昭憲, 下野彰夫, 畠山史郎: エアロゾル質量分析計により沖縄県辺戸岬において観測されたエアロゾル化学組成の特徴、大気環境学会誌, **48**, 1-11 (2013).

4.2. 発生源からの二次粒子生成

- Nakao, S., Shrivastava, M., Nguyen, A., Jung, H., Cocker III, D.R. Interpretation of secondary organic aerosol formation from diesel exhaust photooxidation in an environmental chamber, *Aerosol Sci. Technol.*, **45**, 954-962 (2011).
- 成澤和幸: 自動車からのアンモニア排出と発生係数測定の必要性. 資源環境対策, **39**, 68-72 (2003).
- Nordin, E.Z., Eriksson, A.C., Roldin, P., Nilsson, P.T., Carlsson, J.E., Kajos, M.K. Hellén, H. Wittbom, C., Rissler, J. Löndahl, J., Swietlicki, E., Svenningsson, B., Bohgard, M., Kulmala, M., Hallquist, M. and Pagels J.H.: Secondary organic aerosol formation from idling gasoline passenger vehicle emissions investigated in a smog chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 6101-6116 (2013).
- Odum, J.R., Jungkamp, T.P.W., Griffin, R. J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H.: The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor, *Science*, **276**, 96-99, (1997).
- Papapostolou, V., Lawrence, J.E., Ferguson, S.T., Wolfson, J.M., Diaz, E.A., Godleski, J.J., Koutrakis, P.: Development and characterization of an exposure generation system to investigate the health effects of particles from fresh and aged traffic emissions, *Air Qual. Atmos. Health*, **6**, 419-429 (2012).
- Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prévôt, A.S., Richter, R., Sax, M., Steinbacher, M., Weingartner, E., Baltensperger, U.: Secondary organic aerosol formation by irradiation of 1,3,5-trimethylbenzene-NO_x-H₂O in a new reaction chamber for atmospheric chemistry and physics, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2668-2678 (2005).
- Petrick LM, Svidovsky A, Dubowski Y.: Thirdhand smoke: heterogeneous oxidation of nicotine and secondary aerosol formation in the indoor environment, *Environ Sci Technol.*, **45**, 328-333 (2011).
- Platt, S.M., El Haddad, I., Zardini, A.A., Clairotte, M., Astorga, C., Wolf, R., Slowik, J.G., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Ježek, I., Drinovec, L., Močnik, G., Möhler, O., Richter, R., Barmet, P., Bianchi, F., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H.: Secondary organic aerosol formation from gasoline vehicle emissions in a new mobile environmental reaction chamber, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 9141-9158 (2013).
- Ruiz P.A., Lawrence, J.E., Wolfson, J.M., Ferguson, S.T., Gupta, T., Kang, C.M., Koutrakis, P.: Development and evaluation of a photochemical chamber to examine the toxicity of coal-fired power plant emissions, *Inhal Toxicol.*, **19**, 597-606 (2007).
- 佐々木 一敏, 栗田 秀實, 村野 健太郎, 水落 元之, 植田 洋匡: 大気汚染物質の長距離輸送時における硫酸塩, 硝酸塩等の挙動、大気汚染学会誌, **21**, 216-225 (1986).
- Sato, K., Takami, A., Isozaki, T., Hikida, T., Shimono, A., Imamura, T.: Mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, **44**, 1080-1087 (2010).
- Schuh, G., Heiden, A. C., Hoffmann, T., Kahl, J., Rockel, P., Rudolph, J., Wildt, J.: Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: Dependence on temperature and light intensity, *J. Atmos. Chem.*, **27**, 291-318 (1997).

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

- Sleiman, M., Destailhats, H., Smith, J.D., Liu, C.-L., Ahmed, M., Wilson, K.R., Gundel, L.A.: Secondary organic aerosol formation from ozone-initiated reactions with nicotine and secondhand tobacco smoke, *Atmos. Environ.*, **44**, 4191-4198 (2010).
- Volkamer, R., Jimenez, J.L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L.T., Worsnop, D.R., Molina, M.J.: Secondary Organic Aerosol Formation from Anthropogenic Air Pollution: Rapid and Higher than Expected, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L17811 (2006).
- Wang, X. Liu, T., Bernard, F., Ding, X., Wen, S., Zhang, Y., Zhang, Z., He, Q., Lü, S., Chen, J., Saunders, S., and Yu, J.: Design and characterization of a smog chamber for studying gas-phase chemical mechanisms and aerosol chemistry, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, **B**, 7735–7769 (2013).
- Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Pierce, J.R., Donahue, N.M., Robinson, A.L.: Organic aerosol formation from photochemical oxidation of diesel exhaust in a smog chamber, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6969–6975, (2007).
- World Meteorological Organization, 1995. Scientific assessment of ozone depletion: Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 37, Geneva, Switzerland (Chapter 2), (1995).
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Allan, J.D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M.R., Takami, A., Middlebrook, A.M., Sun, Y.L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P.F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J.T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F. Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Worsnop, D.R.: Ubiquity and Dominance of Oxygenated Species in Organic Aerosols in Anthropogenically—Influenced Northern Hemisphere Mid-latitudes, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L13801, doi:10.1029/2007GL029979 (2007).

4.3. 凝縮性ダスト

4.3. 凝縮性ダスト

4.3.1. 凝縮性ダストの重要性

固定発生源や移動発生源などの燃焼発生源から直接排出される一次粒子のほかに、ガス成分が希釈あるいは冷却されることにより生成する凝縮性ダストが排出される。凝縮性ダストを考慮することは粒子状物質排出実態や $PM_{2.5}$ 濃度への寄与を解明する上で重要である (小暮ら, 1997)。

4.3.2. 凝縮性ダストの測定法

凝縮性ダストの測定法には、大きく分けて2種類が用いられている。一つは水-間接冷却法と呼ばれ、排ガスを冷却管に通し、水分及び凝縮性ダストを凝縮水として回収した後、これを乾固させ秤量する方法である。もう一つは空気希釈法あるいは空気直接冷却法と呼ばれ、排ガスを清浄な空気希釈して冷却し、フィルタに採取するものである。前者は装置が小型・簡便であるが、粒子化しないガス成分まで捕集してしまうため、数値が過大になる傾向にある。後者は排ガスが煙突から排出された状態に近い状態に近いため、より現実に近い値が得られると考えられるが、大量の希釈空気を必要とするため装置が大型かつ高価になる (上野ら, 2009)。

4.3.3. 水間接冷却法

米国環境保護庁では、煙道内でフィルタにより一次粒子を採取した後、水を満たしたインピンジャで冷却・凝縮させる方法 (Method 202) を規定している (U.S. Environmental Protection Agency, 2010)。この手法は PM_{10} あるいは $PM_{2.5}$ を対象にする場合は煙道内に分級装置をとりつける (Method 201A)。しかし、Richards *et al.* (2005) が下記のように指摘しているようにこの手法は凝縮性ダストに対して正や負の誤差を生じる。

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

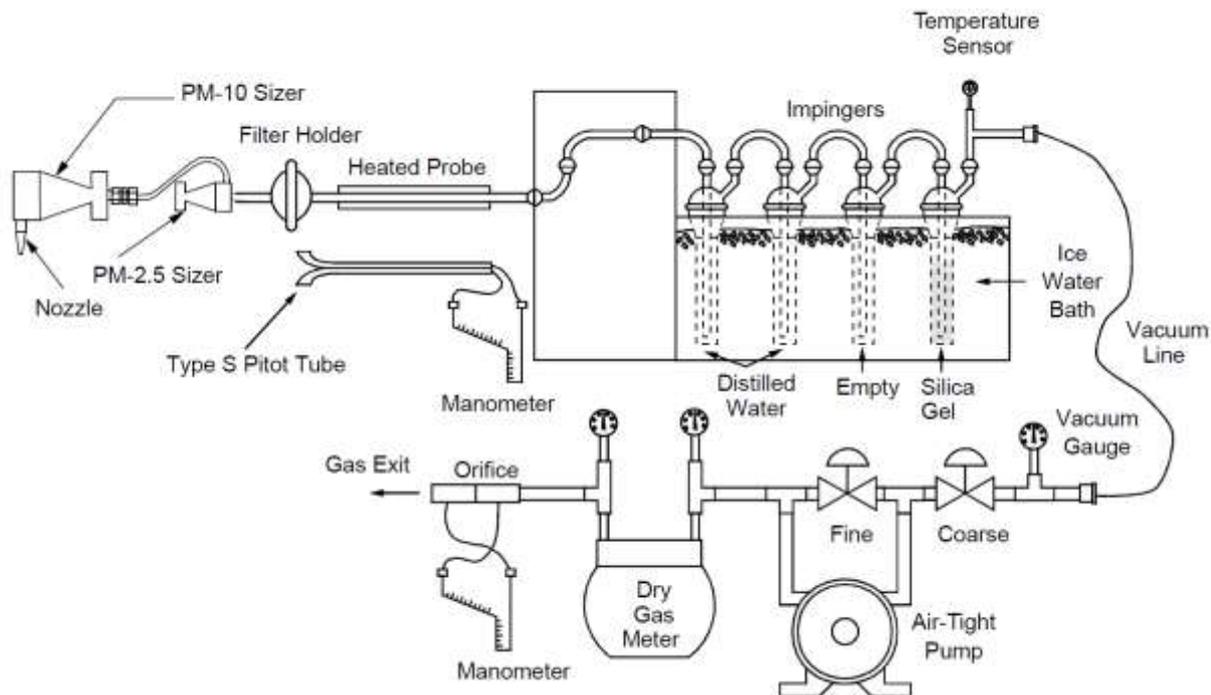


図 4.3.1. 米国環境保護庁 Method 202 のサンプリングシステム EPA Method 201A

- 1) SO_2 や NO_2 が水に溶けて、硫酸塩、硝酸塩を生成する。
- 2) 有機物が水に溶解する。
- 3) サブミクロンの凝縮性ダストがインピンジャでは捕捉されない。
- 4) 捕集システム内での気相のアンモニアと塩酸またはアンモニアと二酸化硫黄との均一反応がおきる。

Richards *et al.* (2005) は Method 202 を最適化する方法として、冷却管と空のインピンジャを取り付け、ガスと水との接触を避ける方法を考案している。その結果、従来法に比べて 15% から 33% のアーティファクト SO_4^{2-} の低減ができたとしている。

わが国でも 1990 年代に水間接冷却法による調査が地方自治体を中心に行われた (井上ら (1995)、石井 (1996))。小暮ら (1997) が凝縮性ダストの測定方法の検討を重ねており、吸引した排ガス温度が低下することにより大量の凝縮性ダストが生成し、その主成分は有機化合物や硫酸であることが報告されている。

4.3.4. 空気希釈法

空気希釈法は Hildemann *et al.* (1989) が排ガス中の OA 測定のために検討をしており、基本的なサンプラに要求される事項を 4 点指摘している。それによれば、排ガスを十分に希釈し温度を低下できること、粒子計測に影響する材質を使わないこと、凝縮性ダストを生成するために十分な滞留時間を保てること、そしてガスや粒子の吸着などがないことである。このようにして考案されたシステムはステンレス製の希釈トンネルであり、その重量は 17 kg と大きなものであった。ここでは従来のフィルタのみを使ったサンプ

4.3. 凝縮性ダスト

リング方法との比較が行われ、さらに希釈率を変化させ OC 成分の捕集量が検討されている。その結果によれば産業用のオイルボイラの排ガスを従来の希釈せずに測定する方法と、希釈して測定する方法で比べたところ、希釈法では粒子状物質の排出量が 8 倍に増加したことが示されている。

わが国でも小暮ら (1997) は凝縮性ダストの測定のためには空気希釈法がよいとしているが、装置が大掛かりになることに懸念を示している。実際に様々な研究機関で表 4.3.1. に示すような測定システムが開発されており、希釈容器の材質、希釈率、滞留時間などが異なる。その後、England *et al.* (2007a) は小型の希釈装置を開発し、検証試験を行っている。さらに England *et al.* (2007b) はこの装置を使用して各種の発生源の測定を行っており、排出量や成分組成の特徴を示した。その結果によれば石炭燃焼のプラントはガス燃焼機関やディーゼル機関に比べて 10 倍から 100 倍の PM_{2.5} の排出となっている。また凝縮性ダストの主要成分は有機物であることが報告されている。

希釈サンプリング装置の応用例として、Wang *et al.* (2012) は希釈サンプリング装置にガス成分 (CO、CO₂、NO、NO₂、SO₂、O₂) の自動測定器やキャニスタ (C2-C12 の炭化水素)、光散乱の粒子状物質の連続測定装置を取り付け、リアルタイムで総合的な排出実態の評価を行えるシステムを開発した。

一方、実験的に凝縮性ダストの生成過程を再現した研究も行われている。

Lipsky *et al.* (2004) は粉炭のボイラ排ガスを希釈サンプリング装置に導入し、希釈率や滞留時間を変化させて、化学種別に粒子中の重量割合を調べている。Se は希釈せずに測定する方法に比べ 20 倍希釈にすると 5 倍に増加するが、希釈率を 80 倍まで変化させても重量割合は増加しないことがわかった。一方、硫酸塩やアンモニウム塩は希釈比の増加にしたがって重量比も増加した。また、バグフィルタの前後で排ガスを採取し希釈率や滞留時間を変えて粒径分布を観察したところ、バグフィルタの前では粒子濃度が高いために凝集が起これば長い滞留時間や低い希釈率で顕著であった。

表 4.3.1 希釈法による凝縮性ダストの採取装置の例

文献	滞留時間 (s)	希釈率	煙道中の PM2.5 サイ クロンの使 用	希釈後の PM2.5 サイ クロンの使 用	希釈チャンバ の材質
Hildemann <i>et al.</i> (1989)	2-180	25:1 - 100:1	あり	あり	ステンレス/ テフロン
Wang <i>et al.</i> (2012)	15	40:1	なし	あり	ステンレス
England <i>et al.</i> (2007a)	10	15:1 - 50:1	あり	あり	ステンレス
Lipsky <i>et al.</i> (2004)	~ 180	~ 80:1	あり	あり	ステンレス

Tsukada *et al.* (2008) は CdCl₂、PbCl₂ の蒸気が冷却されることにより生成する粒子を実験室で再現した。この中で排ガスや後処理装置に使用するバグフィルタの温度条件によ

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

って生成する粒子の粒径分布が異なることや、新品のバグフィルタは使用過程のものよりもこれらの粒子が通過しやすいことを報告した。

また Hama *et al.* (2011) は Na と Cd の 2 成分系での実験を行っており、核が存在することにより粒子の成長がおきることを実験室で再現している。この実験では NaCl 粒子や CdCl 粒子がそれぞれ単独で加熱・希釈されて生成した粒子の粒径よりも、2 成分が共存した時に生成した粒子の方が大きな粒径になることを SMPS により見出しており、さらに電子顕微鏡による形態観察からも粒子成長のために核として寄与したことを裏付けている。

4.3.5. 凝縮性ダストと二次生成粒子との関わり

自動車の排ガス測定には希釈トンネルが使われることが多いが、この希釈率の設定は実際の大気の状態とは異なるため、粒子としての排出量を過大評価している可能性を Robinson *et al.* (2007) が指摘した。実際には気体で排出される SVOC や IVOC がこれまでの見積もりよりも多いとされ、これらが二次粒子生成に寄与することをモデル計算により示した。この Robinson *et al.* のグループは他にも実排ガスを希釈させて OA の揮発性を検討している。Lipsky *et al.* (2006) では希釈率を変化させて SVOC の粒子-ガスの分配を調べている。煙源としては軽負荷及び中規模のディーゼル機関と薪ストーブを対象としており、希釈率は 400 倍まで変化させている。PM_{2.5} の排出量は軽負荷ディーゼルと薪ストーブで希釈率が上がるにしたがって低下しているが、中規模のディーゼルでは変化が小さかった。これは希釈率が上がるにつれて有機物の揮発が進む一方、ススの多い中規模のディーゼルは希釈による揮発の影響が少ないためである。Shrivastava *et al.* (2006) では有機物濃度と温度をパラメータとして研究しており、Grieshop *et al.* (2009) に受け継がれている。Grieshop *et al.* (2009) では希釈サンプリング装置にサーモデニューダを組み合わせて、潤滑油、薪ストーブ及びディーゼル粒子の揮発性を研究しており、それぞれ揮発特性が異なることを見出している。この報告ではディーゼル粒子の方が潤滑油よりも低い温度で蒸発することを示しており、ディーゼル粒子が燃料とオイルの混合物であることや微小粒子で蒸発しやすくなっていることなどを要因としてあげている。さらに Ranjan *et al.* (2004) も排ガスを希釈チャンバーに導入した際、有機物濃度が高いほど SVOC は粒子相にシフトすることを報告している。Fujitani *et al.* (2012) はディーゼル排ガスの希釈率を種々変化させて気相と粒子相の炭化水素類の分配を検討しており、低い希釈率で大気よりも濃い濃度で排出量を得ている場合は、低揮発性有機物 (LVOC) に含まれる物質の気相としての排出量は過小評価され、粒子相の排出量としては過大評価されていることを指摘した。

4.3.6. 今後の課題

これらの研究から総じて言えるのは発生源施設からの排出量の見積もりは実際の大気

4.3. 凝縮性ダスト

状態での希釈を考えないと、その後の粒子-ガスの排出量の見積もりを誤る危険性があるということである。ISO では希釈率 20 倍以上、滞留時間 10 秒を規定しているが、それは実際の大気への放出よりはかなり低い希釈率であり、その結果を評価に使う場合には注意が必要かもしれない。わが国では空気希釈法による凝縮性ダストの測定は東京都が行った事例がある (上野ら (2009)) が、必ずしも全国で排出量の大きな事業所を網羅しているわけではない。凝縮性ダストを含めた煙源からの排出量を精度よく測定することは、シミュレーションモデルの精緻化のためにも重要である。さらにインベントリや粒子の化学組成の情報を体系的に蓄積する体制や、更新するしくみが早期に構築されることが望まれる。

4.3.7. 引用文献

- England, G.C., Watson, J.G., Chow, J.C., Zielinska, B., Chang, M.C., Loos, K.R., Hidy, G.M.: Dilution-Based Emissions Sampling from Stationary Sources: Part 1--Compact sampler methodology and performance, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **57**, 65-78 (2007a).
- England, G.C., Watson, J.G., Chow, J.C., Zielinska, B., Chang, M.C., Loos, K.R., Hidy, G.M.: Dilution-based emissions sampling from stationary sources: Part 2--Gas-fired combustors compared with other fuel-fired systems, *J Air Waste Manag Assoc.*, **57**, 79-93 (2007b).
- Fujitani, Y., Saitoh, K., Fushimi, A., Takahashi, K., Hasegawa S., Tanabe, K., Kobayashi, S., Furuyama, A., Hirano, S., Takami, A.: Effect of isothermal dilution on emission factors of organic carbon and n-alkanes in the particle and gas phases of diesel exhaust, *Atmos. Environ.*, **59**, 389-397 (2012).
- Grieshop, A.P., Miracolo, M.A., Donahue, N.M., Robinson, A.L.: Constraining the volatility distribution and gas-particle partitioning of combustion aerosols using isothermal dilution and thermodenuder measurements, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4750-4756 (2009).
- Hama, N., Takashima, Y., Gen, M., Tsukada, M., Kamiya, H., Lenggoro, I.W.: Measurement of Model Aerosols Containing Two Metal Components Formed via Cooling and Dilution Routes, *Eaorozu Kenkyu*, **26**, 277-285 (2011).
- Hildemann, L.M., Cassa, G.R., Markowskia, G.R.: A Dilution Stack Sampler for Collection of organic Aerosol Emissions: Design, Characterization and Field Tests, *Aerosol Sci. Technol.*, **10**, 193-204(1989).
- International Standard, ISO 25597, Stationary source emissions — Test method for determining PM_{2,5} and PM₁₀ mass in stack gases using cyclone samplers and sample dilution (2013).
- 井上俊明, 安藤仁, 佐藤静雄: 簡易焼却炉における凝縮性ダストの排出状況について, 第 36 回大気汚染学会年会講演要旨集, 340(1995).
- 石井克己: 水-間接冷却法における採取・分析条件が凝縮性ダスト濃度に与える影響について, 第 37 回大気汚染学会年会講演要旨集, 291(1996).
- 小暮信之, 田森行男, 石岡修, 井上俊明, 谷本高敏: 凝縮性ダストを含む排ガス中の粒子

4. チャンバー実験と燃焼排気計測

濃度測定方法の調査研究, 大気環境学会誌, 32, 162 - 173 (1997).

- Lipsky, E.M. and Robinson, A.L.: Effects of Dilution on Fine Particle Mass and Partitioning of Semivolatile Organics in Diesel Exhaust and Wood Smoke, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 155-162 (2006).
- Lipsky, E.M., Pekney, N.J., Walbert, G.F., O'Dowd, W.J., Freeman, M.C. and Robinson, A.: Effects of Dilution Sampling on Fine Particle Emissions from Pulverized Coal Combustion, *Aerosol Sci. Technol.*, **38**, 574-587 (2004).
- Ranjan, M., Presto, A.A., May, A.A. and Robinson, A.L.: Temperature Dependence of Gas-Particle Partitioning of Primary Organic Aerosol Emissions from a Small Diesel Engine, *Aerosol Sci. Technol.*, **38**, 574-587 (2004).
- Richards, J., Holder, T., Goshaw, D.: Optimized Method 202 Sampling Train to Minimize the Biases Associated with Method 202 Measurement of Condensable Particulate Matter Emissions, In Proceedings, Specialty Conference on Hazardous Waste Combustion, Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA, USA, pp.1-9 (2005).
- Robinson, A.L., Donahue, N.M., Shrivastava, M.K., Weitkamp, E.A., Sage, A.M., Grieshop, A.P., Lane, T.E., Pierce, J.R., Pandis, S.N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, **315**, 1259 -1262 (2007).
- Shrivastava, M.K., Lipsky, E.M., Stanier, C.O., Robinson, A.L.: Modeling Semivolatile Organic Aerosol Mass Emissions from Combustion Systems, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2671-2677 (2006).
- Tsukada, M., Nishikawa, N., Horikawa, A., Wada, M., Liu, Y. and Kamiya, H.: Emission potential of condensable suspended particulate matter from flue gas of solid waste combustion, *Powder Technol.*, **180**, 140-144 (2008).
- 上野広行, 秋山薫, 三好猛雄, 横田久司, 石井康一郎, 石井真理奈, 伊藤雄一, 樋口幸弘, PM_{2.5} 発生源調査方法について, 東京都環境科学研究所年報, 114-115 (2009).
- U.S. Environmental Protection Agency, CFR Promulgated Test Methods 202 - Determination of Condensable Particulate Emissions from Stationary Sources (2010).
- U.S. Environmental Protection Agency, CFR Promulgated Test Methods 201A - Determination of PM₁₀ and PM_{2.5} Emission from Stationary Sources (2010).
- Wang, X., Watson, J.G., Chow, J.C., Gronstal, S., Kohl, S.D.: An Efficient Multipollutant System for Measuring Real-World Emissions from Stationary and Mobile Sources, *Aerosol and Air Quality Research*, **12**: 145-160 (2012).

5. 化学輸送モデル

5.1. 二次有機エアロゾルモデルの開発・改良状況

5.1.1. はじめに

大気環境中におけるエアロゾルの動態や発生源を把握するうえで数値モデルは有用な手段であるが、数値モデルを用いて二次生成粒子のシミュレーションを実施するうえでは粒子生成に関わる化学過程・熱力学過程・動力学過程などを適切にモデル化する必要がある。SOA の生成過程のモデル化は、主にチャンバー実験(4.1 節) で得られた知見などを基に行われてきた。一方、近年のフィールド観測 (2 章) での OA・SOA の測定技術の向上に伴い、SOA モデルの精度評価が詳細に実施され、様々な問題が明らかとなるとともに、新たな知見を取り入れた SOA モデル開発が進んできた。本節では、その SOA モデルの開発・改良の経緯をまとめる。ここでは順に、収率モデル (5.1.2 節)、VBS モデルを用いた SVOC の一次排出や OH ラジカルとの酸化反応 (エイジング) の計算 (5.1.3 節)、高次酸化反応モデル (5.1.4 節)、液相反応モデル (5.1.5 節) について示す。

5.1.2. 収率モデルの開発・改良

VOC からの二次的な粒子生成過程は、1980 年代から 1990 年代にかけて Grosjean and Seinfeld (1989)、Pandis *et al.* (1992)、Pankow (1994)、Odum *et al.* (1996) などによってモデル化され、SOA の大気動態の数値シミュレーションが実施されてきた。

Grosjean and Seinfeld (1989) は、チャンバー実験の結果を基に、アルカン、アルケン、芳香族炭化水素、モノテルペンなどからの SOA 生成収率を推計した。Pandis *et al.* (1992) は Grosjean and Seinfeld (1989) が求めた SOA 生成収率を基にした大気シミュレーションモデルを用いて、VOC からの SOA 生成を実大気中で計算した。これらの SOA モデルでは、各前駆 VOC からの SOA 生成収率は条件によらず一定と仮定している。

その後、Pankow (1994) は SOA のガス粒子分配が温度・OA 濃度に依存することを示し、Odum *et al.* (1996) はその分配式を基に 2 生成物モデル (two-product model) を構築した。この 2 生成物モデルでは、各前駆 VOC からの半揮発性生成物を 2 種の仮想的な成分に代表させる。チャンバー実験で測定された OA 濃度 (C_{OA}) と SOA 生成収率 (Y) を制約条件として (5.1.1.) 式にフィッティングさせることで各生成物 i の量論係数 (α_i) と分配係数 ($K_{om,i}$ 、(5.1.2.) 式、単位は $\text{m}^3 \mu\text{g}^{-1}$) を求め、これらの変数を基に SOA 生成に関わる気相反応過程とガス粒子分配を計算する。

$$Y = \sum_i y_i = M_O \sum_i \left(\frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} C_{OA}} \right) \quad (5.1.1.)$$

$$K_{om,i} = \frac{C_{a,i}}{C_{g,i} C_{OA}} \quad (5.1.2.)$$

ここで、 $C_{a,i}$ と $C_{g,i}$ はそれぞれ成分 i の粒子濃度とガス濃度を表す。

この2生成物モデルは、Schell *et al.* (2001) など、多くの大気シミュレーションモデルに組み込まれ、広く活用されている。Schell *et al.* (2001) の構築した SOA 計算モジュールの概要について、図 5.1.1.を基に説明する。気相反応モジュールにおいて、前駆 VOC が酸化体 (OH ラジカル、NO₃ ラジカル、オゾン) と反応して α_i の量論係数で半揮発性生成物 (図中では low volatility condensable products) を生成する。その後、 $K_{om,i}$ を基に (5.1.2.) 式のガス粒子分配式を用いて半揮発性生成物の粒子化 (SOA 生成) を計算する。この Schell *et al.* (2001) のモデルで考慮されている前駆 VOC は芳香族炭化水素、高炭素数のアルカンとアルケン、およびモノテルペンである。

2000 年代以降は、SOA の観測研究や室内実験が精力的に行われ、その結果を受けて SOA モデルの改良も進んだ。それらの改良は、Carlton *et al.* (2010) に示されるように CMAQ (Models-3 Community Multiscale Air Quality, Byun and Schere, 2006) などのコミュニティモデルにも反映されている。Carlton *et al.* (2010) による SOA モデルの改良点について図 5.1.2.を基に説明すると、第一に SOA の前駆 VOC として新たにイソプレン・セスキテルペン・ベンゼンが追加されている。第二に、SOA 生成収率の NO_x 濃度依存性が考慮されている。Carlton *et al.* (2010) では、芳香族炭化水素からの SOA 生成収率の

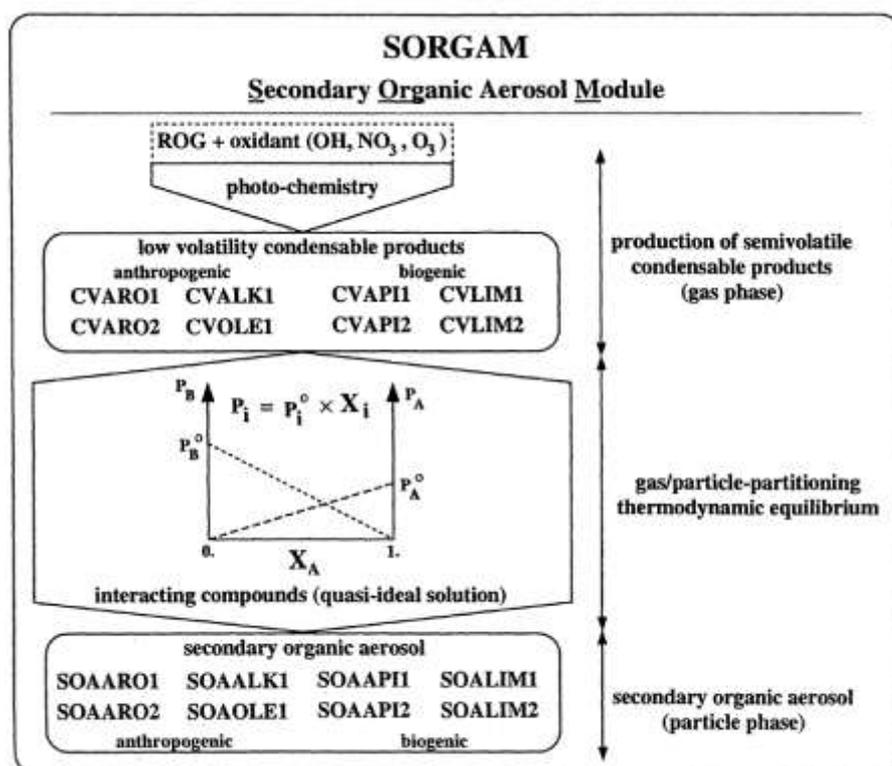


Figure 1. Schematic overview of the Secondary Organic Aerosol Model.

図 5.1.1. Schell *et al.* (2001) による SOA モデルのフレームワーク

5.1. 二次有機エアロゾルモデルの開発・改良状況

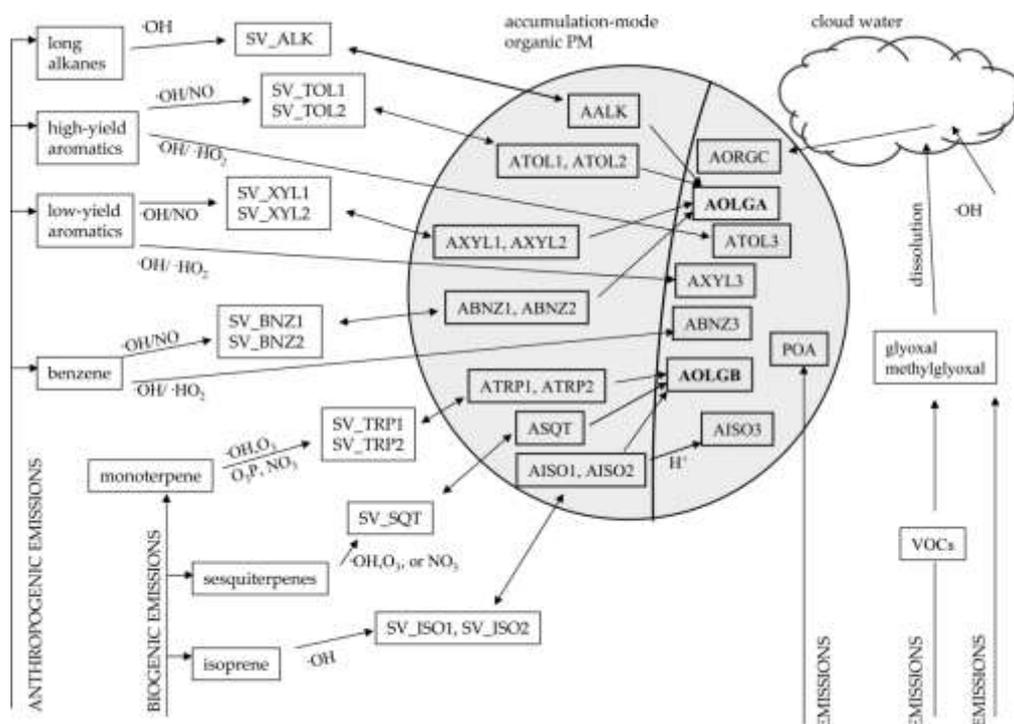


図 5.1.2. Carlton *et al.* (2010) による SOA モデルのフレームワーク。中央の円 (塗りつぶし部) の内側が粒子を表し、円内の左側が半揮発性粒子、右側が不揮発性粒子を意味する。(Reprinted with permission from Environmental Science & Technology. Copyright (2010) American Chemical Society.)

NO_x 依存性が計算されており、高 NO_x 条件下では他成分同様に 2 生成物モデルを用いるのに対して、低濃度 NO_x 条件下では VOC から酸化生成物を不揮発性と扱う。なお、NO_x 濃度依存性の計算方法については、次節の VBS モデルについての説明でも再度触れる。第三に、不均一反応として、粒子中での SOA のオリゴマー化による不揮発化、およびジカルボニル化合物 (グリオキサール・メチルグリオキサール) の雲水中での液相反応による SOA 生成が計算されている。オリゴマー化は、半揮発性の SOA が粒子中において、ある一定の時定数 (ここでは 20 時間) で起こると扱われており、Carlton *et al.* (2010) では人為起源 VOC と生物起源 VOC から生成された SOA (それぞれ図中の AOLGA と AOLGB) を別途扱っている。液相反応による SOA 生成については、5.1.5 節で再度述べる。

5.1.3. 揮発性基底関数 (VBS) モデル

Donahue *et al.* (2006) は、SVOC の一次排出とその SOA 生成、及び化学的なエイジング過程を統一的に扱うフレームワークとして、VBS モデルを考案した。この VBS モデルでは、揮発性 (\propto 飽和濃度・飽和蒸気圧) を基底関数として、飽和濃度 (C^* , $K_{om,i}$ の逆数) が $10^{-2} \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の範囲の有機成分を取り扱う。

5. 化学輸送モデル

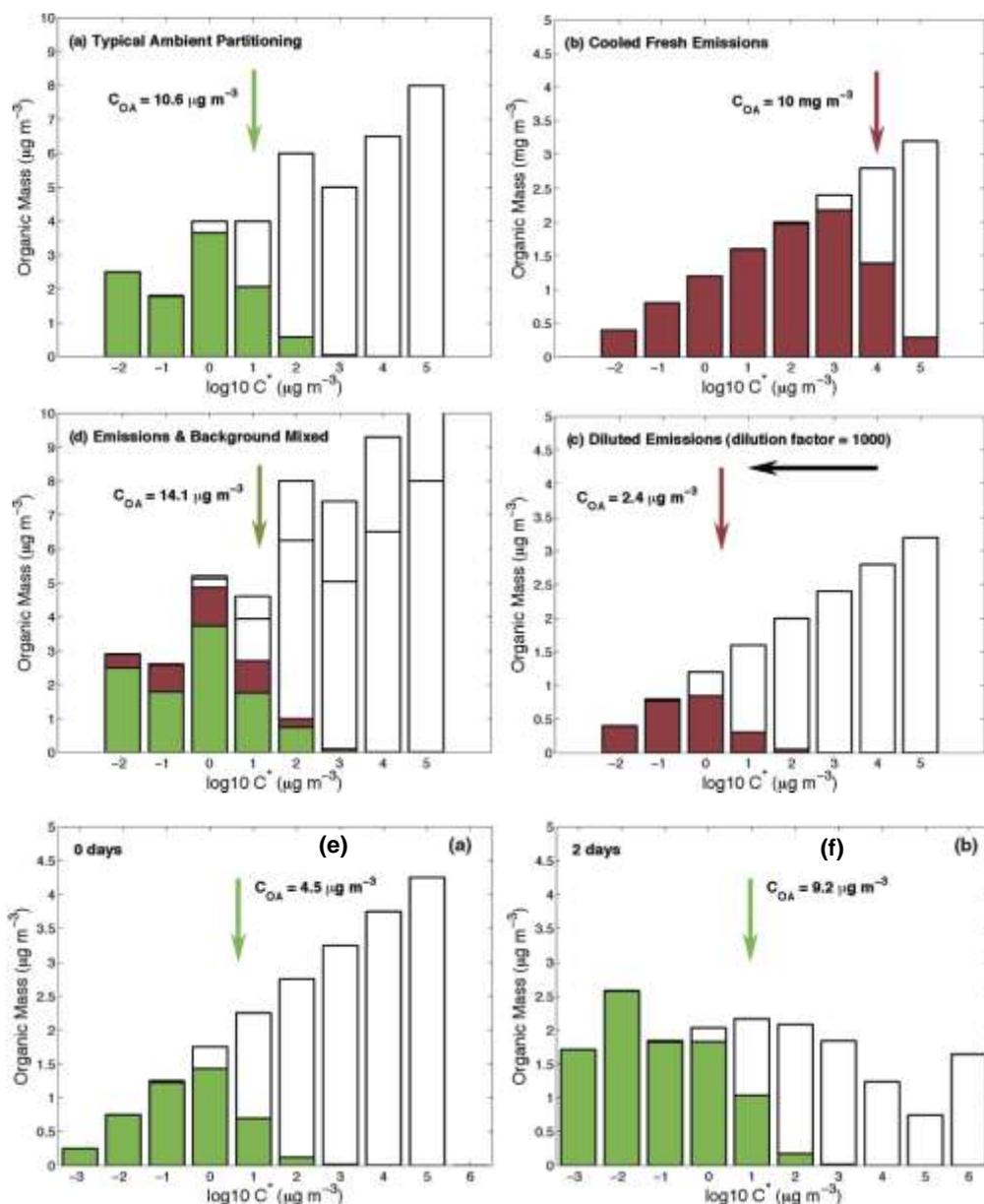


図 5.1.3. VBS モデルでの半揮発性の有機物濃度と揮発性 (C^*) の関係図 (Donahue *et al.*, 2006)。棒グラフが有機物濃度 (SVOC+OA)、塗りつぶし部が OA 濃度を表す。(a) - (f) の図の意味は本文を参照のこと。(Reprinted with permission from Environmental Science & Technology. Copyright (2006) American Chemical Society.)

VBS モデルで取り扱い可能となるプロセスについて、図 5.1.3 (Donahue *et al.*, 2006) を基に説明する。この図にも示される通り、VBS モデルは有機成分を飽和濃度 C^* で一桁ごとに分類している。VBS モデルのガス粒子分配は (5.1.2.′) ((5.1.2.) 式の変形) を基に計算される。

$$C_i^* = \frac{C_{g,i} C_{OA}}{C_{a,i}} \quad (5.1.2.')$$

C^* が低い成分ほど粒子化しやすいが、図 5.1.3. (a) から大気濃度条件 ($C_{OA} \sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) では $C^* \leq 10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の成分が主要な SOA 構成要素であることが分かる。また、自動車など燃焼発生源からの排出直後の空気中では有機物濃度が高いために $C^* = 10^4 \sim 10^5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の成分も粒子化しているが (図 5.1.3. (b))、希釈によって有機物濃度が低下すると粒子化が起こりにくくなるために、粒子濃度は希釈倍率以上に減少する (図 5.1.3. (c))。希釈倍率が 1000 倍であるのに対して OA 濃度は約 4200 分の 1 に減少)。前節に示した 2 生成物モデル (例えば図 5.1.2.) では、燃焼発生源からの排出物として VOC と不揮発性の POA のみを考慮するため、これらの現象を取り扱うことができない。そのため、4.3 節で示された半揮発性の凝縮性ダストの動態を適切にモデル化するうえでも、VBS などのフレームワークを導入する必要がある。なお、大気と希釈後の排出分 (それぞれ図 5.1.3. (a) と図 5.1.3. (c)) を加算すると、有機物濃度が増大するために、単純に加算する以上に (非線形に) OA 濃度が増大する効果も VBS モデルでは表現される (図 5.1.3. (d))。

また、大気中の有機成分はエイジングが進むにつれて、 C^* が低下すると計算される。発生源近傍 (図 5.1.3. (e))、および 2 日ほどエイジングが進んだ場合の有機物濃度 (図 5.1.3. (f)) を比較すると、エイジングにともなって高 C^* 成分から低 C^* 成分へ変化して、その結果として有機物濃度 (ガス+粒子) が減少するなかでも OA 濃度 (粒子) は増大する。

ここまでで示した通り、 C^* を基底関数とした VBS モデルのフレームワークでは、POA

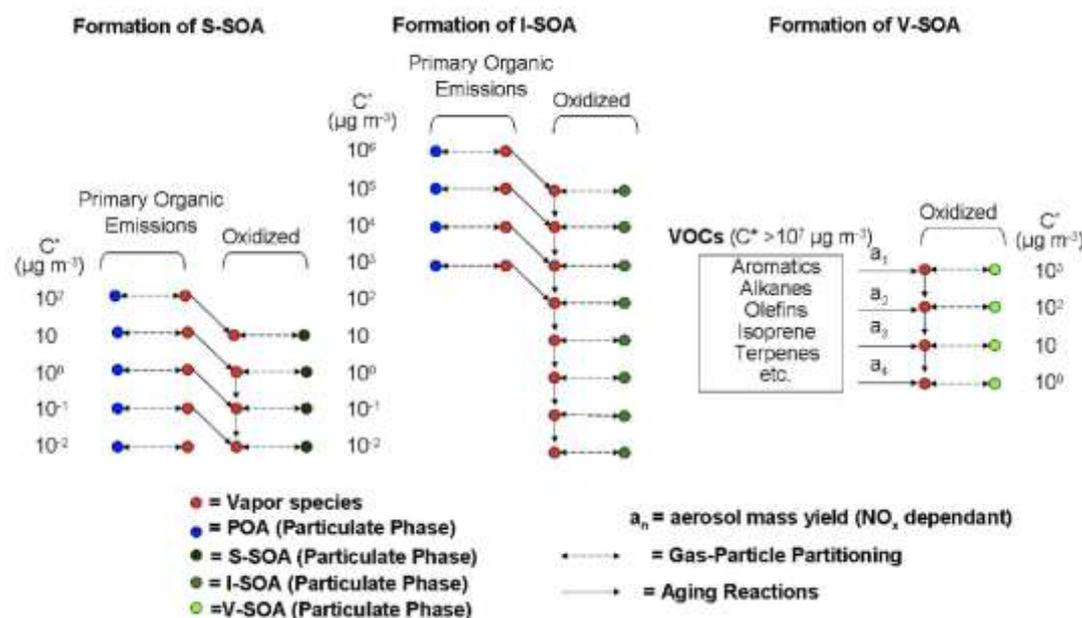


図 5.1.4. VBS モデルのフレームワーク (Tsimpidi et al., 2010)。左は SVOC を前駆物質とする SOA (S-SOA) 生成過程、中央は IVOC を前駆物質とする SOA (I-SOA) 生成過程、右は VOC を前駆物質とする SOA (V-SOA) 生成過程を示す。

5. 化学輸送モデル

の揮発、SVOC・IVOCの直接排出とエイジング、VOCからの酸化生成物のエイジングを取り扱えるという点で、従来の2生成物モデルと大きく異なる。VBSモデルを基にした大気モデルの計算手順を、図5.1.4. (Tsimpidi *et al.*, 2010) を基に説明する。直接排出されたSVOC ($10^{-2} \sim 10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) やIVOC ($10^3 \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は、(5.1.2.)式に沿ってガス粒子分配が計算されるとともに、気相でのエイジング反応による低 C^* 成分への化学変化が取り扱われている。なお、SVOCやIVOCの排出量は希釈実験などによって推計されている。ディーゼル排気の希釈実験結果を図5.1.5.aに示した。ここでは、排出係数の変化を基に、各希釈倍率での有機物のガス粒子比(X_p)を導出している。この X_p と C_{OA} の実測値を制約条件として(5.1.3.)式にフィッティングさせることで、排気中における有機物の各 C_i^* の成分ごとの重量割合 f_i ($C_i^* = 10^{-2} \sim 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の f_i の合計が1)が求まる(図5.1.5.b)。

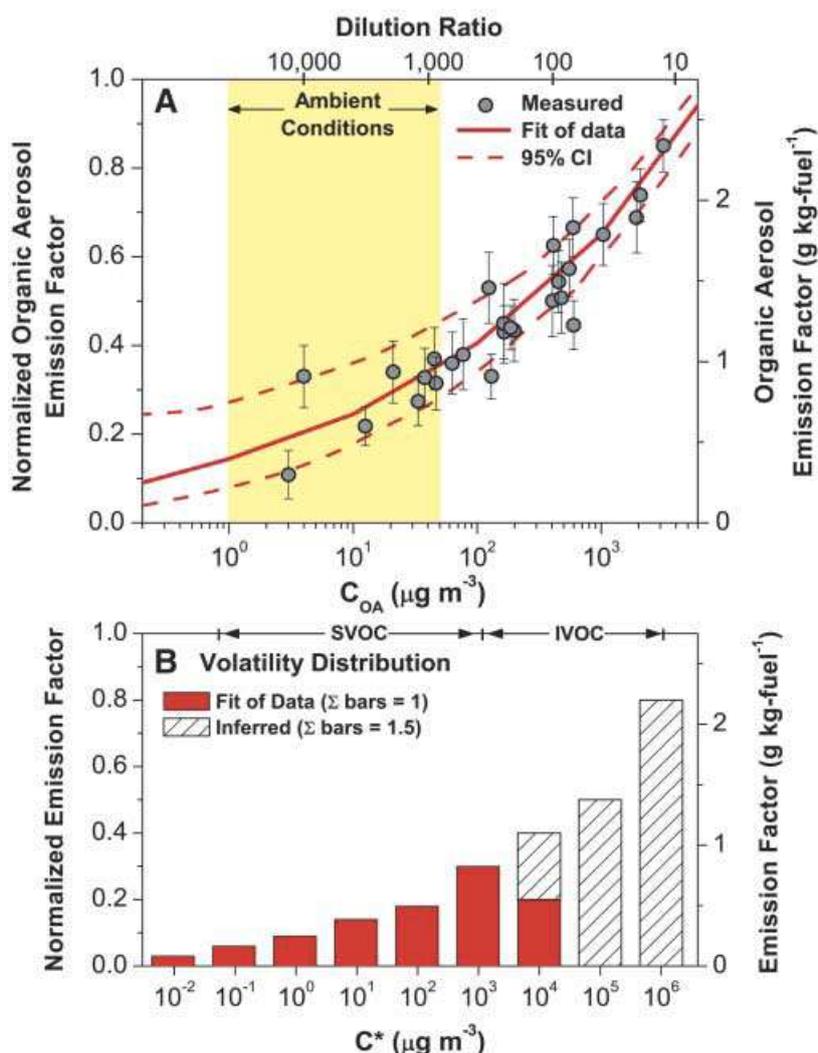


図 5.1.5. (A) ディーゼル排気の希釈実験結果を基にした、OA 排出係数と OA 濃度との関係、(B) (A) の希釈実験結果を基に導出したディーゼル排気からの OA 排出係数の揮発性分布 (Robinson *et al.*, 2007)(出版社の許可を得て掲載)。

$$X_p = \sum_{i=1}^n f_i \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}\right)^{-1} \quad (5.1.3.)$$

なお、この希釈実験で捉えることにできない IVOC については、成分分析の結果を基に推計している。ここで推計された SVOC・IVOC 排出量が VBS モデルを基にした大気シミュレーションモデルの入力データとなる。

一方、VOC からの酸化生成物は、 $10^0 \sim 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の 4 成分に振り分けられる。前節の 2 生成物モデルとの大きな違いは、生成物が 2 成分でなく 4 成分であること、および生成物の揮発性 (VBS モデルの C^* 、2 生成物モデルの $K_{om,i}$) が固定されていることである。VBS モデルでは、(5.1.1.) 式を基に、2 生成物モデルと同様にチャンバー実験で測定された C_{OA} と Y を制約条件に、各 C^* の成分ごとの α_i が計算される。

$$Y = \sum_i y_i = \sum_i \alpha_i \left(\frac{1}{1+C_i^*/C_{OA}}\right) \quad (5.1.1.)$$

また、この VOC からの酸化生成物に対しても、直接排出された SVOC や IVOC と同様に、エイジング反応による低 C^* 成分への化学変化が計算される。

なお、Lane *et al.* (2008) は、VBS モデルで計算される SOA 生成収率 (α_i) の NO_x 濃度依存性を (5.1.4.) 式、(5.1.5.) 式を基に計算した。ここでは、低 NO_x 条件下と高 NO_x 条件下で推計された量論係数 (それぞれ $\alpha_{i,high}$ と $\alpha_{i,low}$) を RO_2 ラジカルの反応経路を基に重みづけして、計算に利用している。

$$\alpha_i = \alpha_{i,high} B + \alpha_{i,low} (1 - B) \quad (5.1.4.)$$

$$B = \frac{k(\text{RO}_2+\text{NO})}{k(\text{RO}_2+\text{NO})+k(\text{RO}_2+\text{RO}_2)+k(\text{RO}_2+\text{HO}_2)} \quad (5.1.5.)$$

ここで、 $k(\text{RO}_2+\text{A})$ は RO_2 と成分 A の反応速度を表す。

さらに、Donahue *et al.* (2011, 2012) は C_i^* と O:C 比を基底関数とした 2 次元 VBS (2D-VBS) モデルを考案した。このモデルでは、O:C 比を基に OA を分類することで、従来の VBS よりも OA の酸化過程や熱力学特性を精緻に計算することが可能となり、例えば O:C 比が高いほど VOC の酸化反応における分解反応の割合が増えることなどが考慮されている。Murphy *et al.* (2011, 2012) は、2D-VBS モデルを組み込んだ 1 次元ボックスモデルを用いて、実大気条件でのシミュレーションを実施し、適切に変数を設定することで OA 濃度と O:C 比をともに整合的に再現できることなどを示した。

また、類似の思想で SOA を分類した SOA モデルに、統計酸化モデル (SOM、Cappa and Wilson, 2012; Cappa *et al.*, 2013) や官能基酸化モデル (FGOM、Zhang and Seinfeld, 2013) がある。SOM では、炭素数と酸素数、FGOM では炭素数と 4 種の官能基数を基に SOA を分類している。これらモデルの利点として、現状の VBS モデルでは一定と扱われているエイジングの反応係数 (官能基化・分解反応・液相反応の速度など) を、各生

成物 (各分類) に対して推計している点である。現状ではこれらのモデルは限られた前駆 VOC のみに対してモデル化されているが、今後はこれらの利点を活かしてエイジング反応計算の精緻化に寄与するものと期待される。

5.1.4. 高次酸化反応モデル

SOA 生成に関わる高次の酸化反応を計算する化学モジュールとして、Caltech Chemical Mechanism (CACM, Griffin *et al.*, 2002, 2005), Master Chemical Mechanism (MCM, Jenkin *et al.*, 1997; Saunders *et al.*, 2003) や Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere (GECKO-A, Aumont *et al.*, 2005; Lee Taylor *et al.*, 2011) などがこれまでに開発され、SOA シミュレーションに活用されてきた。

MCM は、最新版 (version 3.2) では約 5,000 の気体成分、約 140 の前駆 VOC からの約 17,000 の反応を取り扱っており、高次酸化反応を詳細に計算している。その反応経路を図 5.1.6 に示した。VOC は初期反応として酸化体 (OH ラジカル、NO₃ ラジカル、オゾン) による酸化や光解離を経て中間体 (有機オキシラジカル (RO)、有機過酸化ラジカル (RO₂)、クリーギー中間体) を生成する。その後、これらの中間体が NO、NO₂、HO₂、RO₂ などと反応して酸化生成物となる。MCM で取り扱われている酸化生成物にカルボニル類、カルボン酸、アルコール類、過酸化物、有機硝酸、ペルオキシアシル硝酸 (PAN)、及び複数のこれら官能基からなる分子がある。なお、これらの酸化生成物を前駆物質と

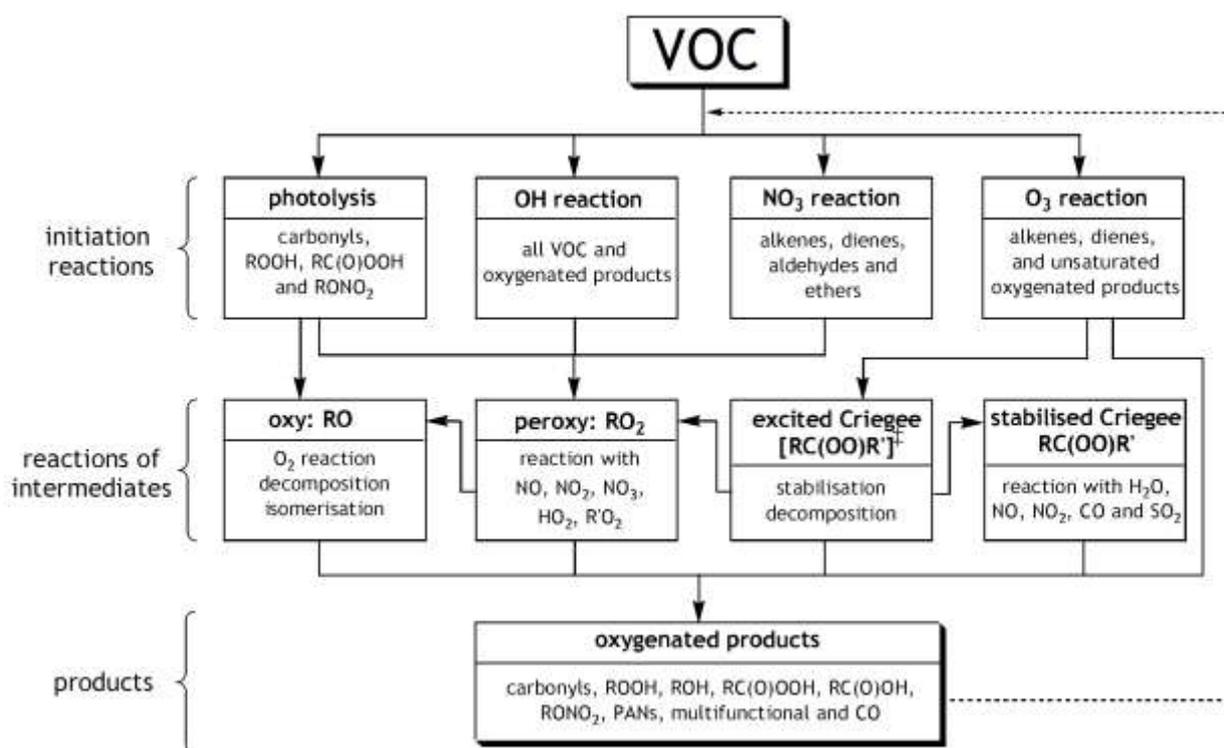


図 5.1.6. MCM モデルにおける VOC 酸化反応のフローチャート (Saunders *et al.*, 2003)

した初期酸化・中間体や酸化生成物への反応も考慮されている。MCM はこれまで 1 次元トラジェクトリーモデル (Johnson *et al.*, 2006) や 3 次元モデル (Jacobson and Ginnebaugh, 2010) 上で計算されているほか、室内実験結果に対して SOA 成分ベースの検証が行われている (Jenkin, 2004)。

GECKO-A では VOC の高次酸化反応メカニズムは自動生成されている。ここで考えられる化学過程は、第一に VOC の初期反応 (ラジカルによる酸化、或いは光解離) による RO₂ 生成、第二に RO₂ ラジカルが NO, NO₂, NO₃, HO₂, RO₂ と反応することによる酸化生成物、或いは RO の生成、第三に RO ラジカルの O₂ との反応、分解反応、異性化による安定な酸化生成物の生成である。Lee Taylor *et al.* (2011) は GECKO-A を基に 110 万の化学成分、600 万の反応をモデル化して、メキシコシティでの大気シミュレーションに活用し、SOA の組成を推計した。

MCM や GECKO-A など有機成分をグループ化せずに計算する SOA モデルでは、(5.1.6.) 式などでガス粒子比の分配係数 (Pankow, 1994) を計算するために飽和蒸気圧を別途推計する必要がある。

$$K_{om,i} = \frac{760RT}{10^6 \overline{MW}_{om} \gamma_i p_{L,i}^\circ} \quad (5.1.6.)$$

ここで、 R は理想気体定数 ($8.206 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm/mol/K}$)、 T は気温 (K)、 \overline{MW}_{om} は平均分子量 (g/mol)、 γ_i は活量係数、 $p_{L,i}^\circ$ は飽和蒸気圧 (torr) を表す。飽和蒸気圧は、グループ寄与法などを用いて分子構造から推計されている。これまでの相互比較研究の結果から、飽和蒸気圧は推計手法ごとに最大で数桁ほどばらつくことが示されており、その結果として計算される SOA 濃度にも大きな不確実性が生じることが知られている (Camredon and Aumont, 2006; Compernelle *et al.*, 2010; Barley and McFiggans, 2010)。このように、MCM や GECKO-A では化学過程・熱力学過程には大きな不確実性が含まれることに注意が必要であるが、一方で有機成分濃度や各官能基の濃度を推計できることから、SOA モデルの詳細な検証に役立つことが期待される。

5.1.5. 液相反応モデル

ここまでは主に気相反応による SOA 生成過程のモデル化について記したが、最後に液相反応モデルについて記す。液相中での SOA 生成過程の例として図 5.1.7. (Ervens *et al.*, 2014) を参照されたい。ここで示されるように、液相反応モデルにおいては、気相の VOC・OH ラジカルの液相への溶存、液相中での VOC の反応 (ラジカル反応・非ラジカル反応) と SOA (図中では aqSOA) の生成などを考慮する必要がある。

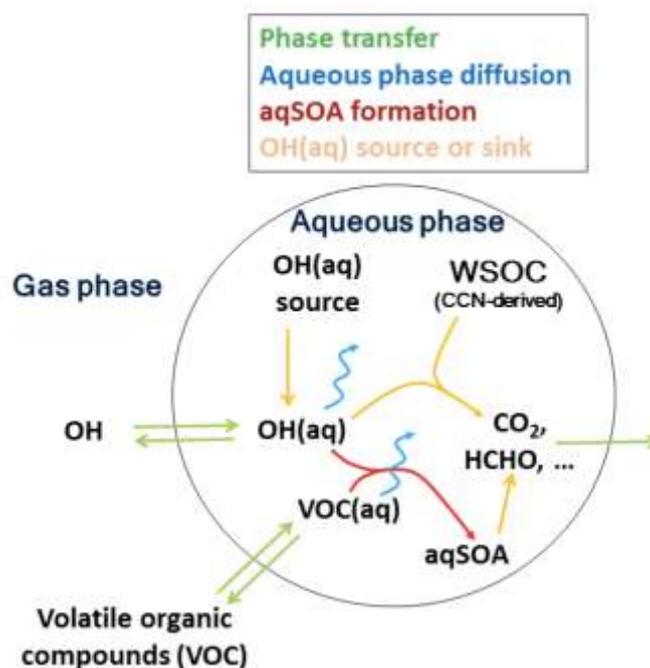


図 5.1.7. 液相反応中の SOA 生成に関わる物理プロセス (ガスの取り込み、液相内拡散) と化学プロセス (SOA 生成、OH の生成・消失過程)。(Ervens *et al.*, 2014)(出版社の許可を得て掲載)

これまで、雲粒中とエアロゾル水分の液相反応がモデル化されているが、それらの違いについて表 5.1.1 (Ervens and Volkamer, 2010) を基に簡単に述べる。水分量は雲水の方がエアロゾル水分と比べて 5 桁高いため、水分量のみ観点から考えると雲水の方がより効率的に SOA を生成すると考えられる。一方で、各粒子の表面積と体積の比はエアロゾル水分の方が 5 桁高く、雲水中は希薄な溶液、エアロゾル水分中は比較的濃縮な溶液

表 5.1.1. 液相反応の場である雲粒とエアロゾル水分に関わる変数 (Ervens and Volkamer, 2010)

Parameter	Cloud droplets	Aqueous particles
Liquid water content LWC [g m^{-3}]	$\sim 0.1 - 1$	$\sim 10^{-6} - 10^{-5}$
Diameter D [μm]	$\sim 1 - 50$	$\sim 0.01 - 1$
Surface area of a particle (droplet) $A = \pi D^2 [\text{cm}^2]$	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-10}$
Number concentration N [cm^{-3}]	$\sim 10 - 100$	100-10 000
Surface/Volume of a particle (droplet) $A / (\pi/6 D^3) [\text{cm}^{-1}]$	$\sim 10^4$	$\sim 10^9$
Surface/Volume of an aerosol particle population $A / (\pi/6 D^3) \cdot N [\text{cm}^{-1} \text{cm}^{-3}]$	$\sim 10^5 - 10^6$	$\sim 10^{11} - 10^{13}$
Lifetime	$\sim \text{min}$	$\sim \text{days}$

となる。そのため、エアロゾル水分では雲水中と異なりヘンリーの法則における理想溶液近似が成り立たず、またそれぞれで反応生成物が大きく異なる (後述)。

雲水中でのジカルボニル化合物 (グリオキサールやメチルグリオキサール) などの液相反応は、Chen *et al.* (2007) や Carlton *et al.* (2008) によってモデル化されている。Carlton *et al.* (2008) は、ジカルボニル化合物の雲水への溶存と、雲水中での OH との反応による SOA 生成過程を取り入れた。ジカルボニル化合物の雲水への溶け込みは、実験的に求めたヘンリー定数を基に計算しており、ジカルボニル化合物と OH との液相中での反応速度は実験結果へのフィッティングから求めた。また、ジカルボニル化合物と OH との反応による SOA 生成収率を一定 (4%) と仮定している。この収率には特に不確実性は大きいものの、アメリカ東部の上空 (地表~5000m) において、雲水中での SOA 生成を考慮することで、大気シミュレーションモデルによる OA 濃度の過小評価が大きく改善されるなど、自由対流圏において、雲水中での液相反応による SOA 生成が重要な寄与を持つことが示された。

Chen *et al.* (2007) は、炭素数が 3 以下の VOC (グルコールアルデヒド、グリオキサール、メチルグリオキサール、エタノール、アセトアルデヒド) を前駆物質とした雲水中における液相反応メカニズムを基に大気シミュレーションを実施した。その結果、雲水中の液相反応は、アメリカ東部の地表での SOA 濃度に対して最高で $0.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度の寄与を持つことが示された。

エアロゾル水中での液相反応による SOA の実大気でのモデリングは、雲水中を対象としたシミュレーションと比較すると少ないものの、Volkamer *et al.* (2007) や Carlton *et al.* (2013) などが実施している。Volkamer *et al.* (2007) は、メキシコシティでのグリオキサールの収支を実測値とボックスモデルを基に調べて、モデルはグリオキサールの消失速度を過小評価していることを明らかとした。この過小評価がグリオキサールのエアロゾル表面への不可逆的な取り込み・エアロゾル水分への可逆的な取り込み・含酸素 OA への可逆的な取り込みなどモデルに考慮されていない消失過程に起因すると仮定して、これらの過程をそれぞれ SOA モデルに取り入れたところ、グリオキサールは重要な SOA 生成源になりうることを示した。さらに、Waxman *et al.* (2013) は、有効ヘンリー定数を基にしたグリオキサールのエアロゾル水分への溶存とその後の OH との反応やオリゴマー生成を SOA モデルに導入した。そのモデルを Volkamer *et al.* (2007) と同条件で計算して評価した結果、実測された OA や O:C 比を説明するにあたり、液相反応が重要な寄与を持つと推計した。

一方、Carlton *et al.* (2013) は、エアロゾル水分中での各前駆 VOC (グリオキサール、メチルグリオキサール、アセトアルデヒド、メタクロレイン、フェノール類、アセトン、酢酸、グルコールアルデヒド) からの SOA 生成を 3 次元モデル (CMAQ) に導入して計算した。ただ、このモデルでは、エアロゾル水分中の液相反応を雲水中と同様に取り扱っており、ヘンリー定数を用いた液相への溶存と、液相中における一定の効率 (1 或いは 0.1) での SOA 生成収率を仮定して計算している。このため、筆者らも述べている通り、それぞれの仮定に大きな不確実性が含まれている。この初期的なモデル計算結果は、

5. 化学輸送モデル

アメリカ東部においてエアロゾル水分中での SOA の液相反応が重要な寄与を持つことを示唆しており、今後のモデル精緻化が重要な課題である。

液相反応の詳細なモデル化の例として、Lim *et al.* (2010, 2013) は、グリオキサール、メチルグリオキサール、酢酸を出発 VOC として液相反応を明示的にモデル化し、ボックスモデル上で雲水とエアロゾル水分を反応の場とした場合の反応経路をそれぞれ調べた。ここでは、VOC の液相への取り込みと水和、VOC と OH との液相反応による有機酸などの生成、ラジカル同士の反応によるオリゴマー生成などを含む 69 の液相反応が計算されている。その結果、希釈溶液 (雲粒) ではシュウ酸が主要生成物、濃縮溶液 (エアロゾル水分) ではオリゴマーが主要生成物と、液相反応の媒体によって生成物が大きく異なると計算された。今後、このような詳細モデルがエアロゾル水分中での液相反応計算の精緻化に寄与すると期待される。

5.1.6. まとめ

本節では、近年の SOA モデルの開発と改良の経緯をまとめた。1990 年代に収率モデルが開発され、広く活用されてきたが、2000 年代以降に室内実験やフィールド観測で様々な知見が得られるに伴い、新たな SOA モデルが開発されてきた。

VBS モデルは、POA の揮発や SVOC・IVOC の直接排出・エイジング反応を統合的に計算することができ、近年多くの大気シミュレーションモデルに導入されてきた。SVOC・IVOC の直接排出とエイジング反応の SOA 生成への寄与は大きいと見積もられており、今後ますます VBS モデルの利用は広がると考えられる。一方で、VBS モデルの入力データ (例えば SVOC・IVOC の発生源プロフィール) や物理化学変数 (例えばエイジングの反応係数) などに、まだ大きな不確実性が残されていることに留意する必要がある。

また、気相・液相とも、成分ベースで明示的に化学反応を計算するモデルが利用され始めている。これらのモデルはその物理化学変数の推計値に不確実性があるものの、SOA 生成過程の根本的理解やモデルの精緻な検証において有用である。

当然、新規のモデル開発は、チャンバー実験やフィールドでの OA の測定技術の発展と不可分である。ここまでに示した様々な SOA モデルの検証において、有機トレーサー (2.1 節) ・揮発性分布 (2.2 節) ・O:C 比 (2.2 節) などの実測値が今後も重要な役割を果たすと考えられる。これらの研究は欧米が先行しているが、今後、わが国においても、OA 濃度のみでなく、様々な OA の物理化学特性と合わせて SOA モデルを検証していく必要があるだろう。

5.1.7. 引用文献

Ahmadov, R., McKeen, S. A., Robinson, A. L., Bahreini, R., Middlebrook, A. M., de Gouw, J. A., Meagher, J., Hsie, E., Edgerton, E., Shaw, S., Trainer, M.: A volatility basis set model for summertime secondary organic aerosols over the eastern United States in 2006, *J. Geophys.*

- Res.*, **117**, D06301 (2012).
- Aumont, B., Szopa, S., Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2497-2517 (2005).
- Barley, M. H., McFiggans, G.: The critical assessment of vapour pressure estimation methods for use in modelling the formation of atmospheric organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 749-767 (2010).
- Byun, D., Schere, K. L.: Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system, *Applied Mechanics Reviews*, **59**, 51-77 (2006).
- Camredon, M., Aumont, B.: Assessment of vapor pressure estimation methods for secondary organic aerosol modeling, *Atmos. Environ.*, **40**, 2105-2116 (2006).
- Cappa, C. D., Wilson, K. R.: Multi-generation gas-phase oxidation, equilibrium partitioning, and the formation and evolution of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 9505-9528 (2012).
- Cappa, C. D., Zhang, X., Loza, C. L., Craven, J. S., Yee, L. D., Seinfeld, J. H.: Application of the Statistical Oxidation Model (SOM) to Secondary Organic Aerosol formation from photooxidation of C-12 alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 1591-1606 (2013).
- Carlton, A. G., Turpin B. J.: Particle partitioning potential of organic compounds is highest in the Eastern US and driven by anthropogenic water, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 10203-10214 (2013).
- Carlton, A. G., Turpin, B. J., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P., Mathur, R., Roselle, S. J., Weber R. J.: CMAQ Model Performance Enhanced When In-Cloud Secondary Organic Aerosol is Included: Comparisons of Organic Carbon Predictions with Measurements, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8798-8802 (2008).
- Carlton, A. G., Bhave, P. V., Napelenok, S. L., Edney, E. D., Sarwar, G., Pinder, R. W., Pouliot, G. A., Houyoux, M.: Model Representation of Secondary Organic Aerosol in CMAQv4.7, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8553-8560 (2010).
- Chang, W. L., Griffin, R. J., Dabdub, D.: Partitioning phase preference for secondary organic aerosol in an urban atmosphere, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**, 6705-6710 (2010).
- Chen, J., Griffin, R. J., Grini, A., Tulet, P.: Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 5343-5355 (2007).
- Compernelle, S., Ceulemans, K., Muller, J. F.: Technical Note: Vapor pressure estimation methods applied to secondary organic aerosol constituents from alpha-pinene oxidation: an intercomparison study, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 6271-6282 (2010).
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O., Pandis, S. N.: Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 02635-02643 (2006).
- Donahue, N. M., Epstein, S. A., Pandis, S. N., Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 3303-3318

- (2011).
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N., Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set - Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 615-634 (2012).
- Dzepina, K., Volkamer, R. M., Madronich, S., Tulet, P., Ulbrich, I. M., Zhang, Q., Cappa, C. D., Ziemann, P. J., Jimenez, J. L.: Evaluation of recently-proposed secondary organic aerosol models for a case study in Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5681-5709 (2009).
- Ervens, B., Sorooshian, A., Lim, Y. B., Turpin, B. J.: Key parameters controlling OH-initiated formation of secondary organic aerosol in the aqueous phase (aqSOA), *J. Geophys. Res.*, DOI: 10.1002/2013JD021021, in press (2014).
- Ervens, B., Volkamer, R.: Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 8219-8244 (2010).
- Griffin, R. J., Dabdub, D., Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol - 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents, *J. Geophys. Res.*, **107**, 4332 (2002).
- Griffin, R. J., Dabdub, D., Seinfeld, J. H.: Development and initial evaluation of a dynamic species-resolved model for gas phase chemistry and size-resolved gas/particle partitioning associated with secondary organic aerosol formation, *J. Geophys. Res.*, **110**, D05304 (2005).
- Grosjean, D., Seinfeld, J. H.: Parameterization of the Formation Potential of Secondary Organic Aerosols, *Atmos. Environ.*, **23**, 1733-1747 (1989).
- Henze, D. K., Seinfeld, J. H., Ng, N. L., Kroll, J. H., Fu, T.-M., Jacob, D. J., Heald, C. L.: Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2405-2421 (2008).
- Jacobson, M. Z., Ginnebaugh, D. L.: Global-through-urban nested three-dimensional simulation of air pollution with a 13,600-reaction photochemical mechanism, *J. Geophys. Res.*, **115**, D14304 (2010).
- Jenkin, M. E.: Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from alpha- and beta-pinene ozonolysis using MCM v3, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1741-1757 (2004).
- Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Pilling, M. J.: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism development, *Atmos. Environ.*, **31**, 81-104 (1997).
- Johnson, D., Utembe, S. R., Jenkin, M. E.: Simulating the detailed chemical composition of secondary organic aerosol formed on a regional scale during the TORCH 2003 campaign in the southern UK, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 419-431 (2006a).
- Johnson, D., Utembe, S. R., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., Hayman, G. D., Alfarra, M. R., Coe, H., McFiggans, G.: Simulating regional scale secondary organic aerosol formation during the TORCH 2003 campaign in the southern UK, *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 403-418 (2006b).
- Lane, T. E., Donahue, N. M., Pandis, S. N.: Effect of NO_x on secondary organic aerosol concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6022-6027 (2008).
- Lee-Taylor, J., Madronich, S., Aumont, B., Baker, A., Camredon, M. A., Hodzic, A., Tyndall, E

- G., Apel, E., Zaveri, R. A.: Explicit modeling of organic chemistry and secondary organic aerosol partitioning for Mexico City and its outflow plume, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 13219-13241 (2011).
- Lim, Y. B., Tan, Y., Turpin, B. J.: Chemical insights, explicit chemistry, and yields of secondary organic aerosol from OH radical oxidation of methylglyoxal and glyoxal in the aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 8651-8667 (2013).
- Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P., Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 10521-10539 (2010).
- Murphy, B. N., Pandis, S. N.: Simulating the Formation of Semivolatile Primary and Secondary Organic Aerosol in a Regional Chemical Transport Model, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 4722-4728 (2009).
- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Fountoukis, C., Pandis, S. N.: Simulating the oxygen content of ambient organic aerosol with the 2D volatility basis set, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 7859-7873 (2011).
- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Fountoukis, C., Dall'Osto, M., O'Dowd, C., Kiendler-Scharr, A., Pandis, S. N.: Functionalization and fragmentation during ambient organic aerosol aging: application of the 2-D volatility basis set to field studies, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 10797-10816 (2012).
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H.: Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2580-2585(1996).
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., Seinfeld, J. H.: Secondary Organic Aerosol Formation and Transport, *Atmos. Environ.*, **26**, 2269-2282 (1992).
- Pankow, J. F.: An Absorption-Model of the Gas Aerosol Partitioning Involved in the Formation of Secondary Organic Aerosol, *Atmos. Environ.*, **28**, 189-193 (1994).
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. M., Lane, T. E., Pierce, T. E., Pandis, S. N.: Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, *Science*, **315**, 1259-1262 (2007).
- Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, **3**, 161-180 (2003).
- Schell, B., Ackermann, M. J., Hass, H., Binkowski, F. S., Ebel, A.: Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system, *J. Geophys. Res.*, **106**, 28275-28293 (2001).
- Shrivastava, M. K., Lane, T. E., Donahue, N. M., Pandis, S. N., Robinson A. L.: Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations, *J. Geophys. Res.*, **113**, D18301 (2008).
- Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L., Pandis S. N.: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic

5. 化学輸送モデル

aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 525-546 (2010).

Volkamer, R., Martini, F. S., Molina, L. T., Salcedo, D., Jimenez, J. L., Molina, M. J.: A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol, *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L19807 (2007).

Waxman, E. M., Dzepina, K., Ervens, B., Lee-Taylor, J., Aumont, B., Jimenez, J. L., Madronich, S., Volkamer, R.: Secondary organic aerosol formation from semi- and intermediate-volatility organic compounds and glyoxal: Relevance of O/C as a tracer for aqueous multiphase chemistry, *Geophys. Res. Lett.*, **40**, 978-982 (2013).

Zhang, X., Seinfeld, J. H.: A functional group oxidation model (FGOM) for SOA formation and aging, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 5907-5926 (2013).

5.2. SOA を含む 3 次元化学輸送モデルの実大気への適用

5.2.1. 3 次元化学輸送モデルとは

3 次元化学輸送モデル (オイラー型) は、大気を 3 次元の格子に区切り、各格子における微量ガス・エアロゾル成分の時々刻々の濃度変化を計算する数値モデルである。濃度を変化させる過程として、大気中への排出、風による移流、拡散、光化学反応、相変化、地表面への沈着などが考慮されている。

本節で紹介する論文で述べられている 3 次元化学輸送モデルの概要を、表 5.2.1. にまとめる。対象とする規模によって、2 種類に大別される。GEOS-Chem、GISS II' GCM、IMPACT は、全球化学輸送モデルに分類される。全球規模の計算を実行できるが、一般的に解像度は数度オーダーと粗い。一方、CMAQ、CMAQ-MADRID、UCD/CIT、WRF-Chem、CAMx、PMCAMx、REAM は、領域化学輸送モデルに分類される。都市から大陸間の規模を、数キロ～数十キロ程度のより細かい解像度で計算する。

これらのモデルには、SOA の生成を表現するために、5.1 節で紹介された各種のモデルが組み込まれている。前駆物質として、生物起源のモノテルペン、セスキテルペン、イソプレン、人為起源の芳香族炭化水素、アルカン、PAHs などの気相での酸化と粒子化が考慮されている。また、近年ではカルボニル化合物のグリオキサールやメチルグリオキサールの液滴への取り込みと SOA への酸化も組み込まれてきている。

3 次元化学輸送モデルの長所として、各種成分濃度に対する諸過程の影響を明らかにできる点があげられる。中でも、有用な適用例として、汚染物質濃度に対する発生源の寄与解析に広く用いられている。3 章で紹介されたレセプターモデルは、レセプターにおける濃度観測データを出発点として、発生源を遡って推定するのに対し、3 次元化学輸送モデルでは、発生源からの排出を出発点としてレセプターまでの濃度変化を計算することから、フォワードモデルとも呼ばれている。しかしながら、モデルが実大気で観測される各種成分濃度を再現できていなければ、モデルによる計算結果から導出される諸過程の影響や発生源寄与の説得性が失われる。この点に関し、SOA にはまだ大きな問題が残されている。モデルによる SOA 濃度の過小評価は世界的な課題となっており、濃度再現性を向上させるために精力的に研究が行われている。

以下、5.2.2 節では、3 次元化学輸送モデルを実大気に適用し SOA の濃度再現性や生成要因を解析した例を紹介する。5.2.3 節では、3 次元化学輸送モデルを用いた発生源寄与解析の手法と実大気への適用例を紹介する。5.2.4 節にまとめと今後日本で求められる方向性について述べる。

5. 化学輸送モデル

表 5.2.1. 本節で紹介する論文で述べられている 3 次元化学輸送モデルの概要

文献	モデル	主対象地域	水平解像度	SOA 生成モデル	カルボニル液相反応
Henze <i>et al.</i> (2006)	GEOS-Chem	全球	4 度×5 度	2 生成物	なし
Kleeman <i>et al.</i> (2007)	UCD/CIT	South Coast Air Basin	5 km	2 生成物	?
Liao <i>et al.</i> (2007)	GEOS-Chem	アメリカ	4 度×5 度	2 生成物	なし
van Donkelaar <i>et al.</i> (2007)	GEOS-Chem	アメリカ	2 度×2.5 度	2 生成物	なし
Zhang <i>et al.</i> (2007)	CMAQ	アメリカ	36 km	2 生成物	なし
Fu <i>et al.</i> (2008)	GEOS-Chem	全球	4 度×5 度	2 生成物? (MCM ベース)	あり
Henze <i>et al.</i> (2008)	GEOS-Chem	全球	2 度×2.5 度	2 生成物	なし
Sakulyanontvittaya <i>et al.</i> (2008)	CMAQ	アメリカ	36 km	2 生成物	なし
Fu <i>et al.</i> (2009)	GEOS-Chem	アメリカ	2 度×2.5 度	2 生成物? (MCM ベース)	あり
Koo <i>et al.</i> (2009)	CAMx	アメリカ中部	36~12 km	2 生成物	?
Matsui <i>et al.</i> (2009)	CMAQ-MADRID2	関東	9 km	CACM	あり
Chen <i>et al.</i> (2010)	UCD/CIT	San Joaquin Valley	8 km	CACM	なし
Farina <i>et al.</i> (2010)	GISS II' GCM	全球	4 度×5 度	VBS	なし
森野ら (2010)	CMAQ	関東	4~6 km (関東周辺)	2 生成物	?
Morino <i>et al.</i> (2010)	CMAQ-MADRID	関東	5 km	CACM	あり
茶谷ら (2011)	CMAQ	日本三大都市圏	16 km (日本), 4 km (関東)	2 生成物	あり
Jathar <i>et al.</i> (2011)	GISS II' GCM	全球	4 度×5 度	VBS	なし
Li <i>et al.</i> (2011)	WRF-Chem	メキシコシティ	3 km	2 生成物・VBS	あり
Wagstrom and Pandis (2011a,b)	PMCAMx	アメリカ東部	36 km	2 生成物	?
Zhang and Ying (2011)	CMAQ	テキサス南東部	36~12~4 km	2 生成物	?
Jiang <i>et al.</i> (2012)	WRF-Chem	中国	45 km	2 生成物	あり
Lin <i>et al.</i> (2012)	IMPACT	全球	4 度×5 度	高次酸化反応	あり
Liu <i>et al.</i> (2012)	REAM	中国	70 km	2 生成物?	あり
Pye and Pouliot (2012)	CMAQ	アメリカ	12 km	2 生成物	あり
Zhang and Ying (2012)	CMAQ	テキサス南東部	36~12~4 km	2 生成物	?
Li <i>et al.</i> (2013)	CMAQ	珠江デルタ	27~9~3 km	2 生成物	あり
Napolenok <i>et al.</i> (2014)	CMAQ	アメリカ東部	12 km	2 生成物	あり

5.2.2. モデルによる SOA の再現性と生成要因解析

3次元化学輸送モデルを実大気に適用しSOAの濃度再現性や生成要因を解析した例について、対象地域別に紹介する。

(a) 全球

全球規模では、まずテルペン類からのSOA生成がモデルで表現されており、その生成量は12~70 Tg/yrと推計されていた (Kanakidou *et al.*, 2005)。それに対し、Henze *et al.* (2006) は、SOAの生成収率は小さいが排出量が多いことから、イソプレンからのSOA生成も重要であるとして、全球化学輸送モデルのGEOS-Chemに新たに組み込んだ。組み込み前のテルペン類からの全球SOA生成量8.7 Tg/yrに対し、イソプレンからのSOA生成量6.2 Tg/yrが加わる上に、テルペン類からのSOA生成も促進されることから、全球SOA生成量は16.4 Tg/yrに倍増した。

一方、人為起源の前駆物質からのSOA生成について、Henze *et al.* (2008) は、トルエン、キシレン、ベンゼンからのSOA生成とそのNO_x濃度への依存性をGEOS-Chemに組み込んだ。これらの成分からの全球SOA生成量は3.5 Tg/yrと算出され、生物起源を含めた全SOA生成量に対する寄与は約1割と小さかった。

新たなSOA生成要因として、Fu *et al.* (2008) は、ジカルボニル化合物のグリオキサールとメチルグリオキサールの液滴への不可逆的な取り込みとその後の重合・酸化反応をGEOS-Chemに組み込んだ。前駆物質の酸化反応とジカルボニル化合物の生成は、MCMを基に表現した。その結果、全球のSOA生成量が11 Tg/yr増加し、組み込み前に比べて60%多くなった。

また、Lin *et al.* (2012) は、全球化学輸送モデルのIMPACTを用いて、全球のSOA生成量を計算した。このモデルでは、SOA生成に関わる高次の酸化反応を計算し、粒子相でのSOAの重合反応、雲粒とサルフェート粒子へのカルボニル化合物の取り込み、サルフェート粒子へのエポキシドの取り込みが考慮されている。その結果、全球のSOA生成量は120.5 Tg/yrと計算された。人為起源の寄与は1割程度で、生物起源のものが大半を占めていた。中でも重合反応やカルボニル化合物の取り込みの寄与が大きかった。ただし、イソプレンの酸化反応におけるHO_xの再生成 (Peeters *et al.*, 2009) を考慮すると、SOAの生成量は30 Tg/yr減少した。北半球のInteragency Monitoring of Protected Visual Environments (IMPROVE) やAMSによる観測値と比較し、再現性は良好であった。しかし、欧州のEuropean Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) のOC濃度観測値に対しては大幅な過小であり、冬季のPOAと夏のSOAの過小評価が要因と推定された。

このように、全球規模のSOA生成については、生物起源の前駆物質の気相や液相での酸化の影響が大きいとする研究が多い一方、人為起源の影響が大きい可能性を示す研究も出現している。Farina *et al.* (2010) は、全球化学輸送モデルのGISS II' GCMにVBSモデルを組み込み、全球のSOA生成量を計算した。SOAのエイジングを考慮しない場合には、モノテルペン、セスキテルペン、イソプレン、人為起源の前駆物質からのSOA生成量がそれぞれ17.2、3.9、6.5、1.6 Tg/yrと推計された。これに対し、エイジングを考

慮した場合には、人為起源の SOA が 2.7~9.3 Tg/yr 増加し、全球規模でも人為起源の SOA が無視できない可能性を示した。アメリカの IMPROVE による OA 濃度観測値に対し、エイジングを考慮しない場合は 41%の過小評価であるのに対し、エイジングを考慮すると乖離幅は 26%に縮小した。Jathar *et al.* (2011) は、POA 排出量の一部を半揮発性かつ反応性として扱い、さらに IVOC が既存の排出量データには含まれていないとして新たに追加して計算を行った。その結果、全球の SOA 生成量が 90.6 Tg/yr と計算された。半揮発性とみなした POA が蒸発し酸化された後に SOA が生成するため、OA に対する SOA の比率が増加し、観測値に近くなった。また、新たに考慮した IVOC からの SOA 生成は、全 OA の 3 分の 1 に達した。OA の濃度だけではなく、酸化度、揮発性、同位体比率も観測値により近くなった。

(b) 北米

北米でも、生物起源のイソプレンからの SOA 生成に関する研究が行われた。Liao *et al.* (2007) は、イソプレンからの SOA 生成を組み込んだ GEOS-Chem による OA 濃度計算値と IMPROVE における濃度観測値との比較評価を行った。全 SOA に対してイソプレン由来のものが 49.5%を占め、SOA 濃度が大幅に増加したが、それでも OA 濃度は-34.2%の過小評価であった。van Donkelaar *et al.* (2007) も同様に、イソプレンからの SOA 生成を組み込んだ GEOS-Chem による OA 濃度計算値と IMPROVE による OA 濃度観測値の比較評価を行った。アメリカ南東部での Root Mean Square Error (RMSE) が $1.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $0.88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に改善されたものの、過小評価の解消には至らなかった。Zhang *et al.* (2007) は、イソプレンからの SOA 生成を領域化学輸送モデルの CMAQ に組み込み、OA 濃度計算値を、IMPROVE をはじめとするアメリカの観測ネットワークによる OA 濃度観測値と比較評価した。Normalized Mean Bias (NMB) がアメリカ東部の夏には-35.4%から-21%、秋には-14.2%から-3.1%、アメリカ南東部の夏には-12.5%から 0.7%、秋には-31.7%から-26%に改善したが、多くの地域や季節で OA 濃度は過小評価のままであった。このように、イソプレンからの SOA 生成は重要であるものの、SOA の過小評価の解消には至らなかった。ただし、Napekenok *et al.* (2014) は、CMAQ の carbon-apportionment 版で計算された 16 発生源別の EC と OC、およびテルペン、芳香族、イソプレン、セスキテルペンから生成した SOA 濃度計算値を有機マーカー濃度に換算し、観測値と比較した。その結果、イソプレンからの SOA 生成が最も過小評価幅が大きいことが示唆された。現状のモデルでのイソプレンからの SOA 生成の表現が不十分である可能性もある。

Sakulyanontvittaya *et al.* (2008) は、反応性や SOA 収率の高いセスキテルペンについて、モノテルペンとは別に生物起源排出量を推計し、個別の反応経路や収率を CMAQ に反映させた結果、生成する SOA が倍増した。しかしながら、アメリカ南東部における OA 濃度の NMB は-40%~-70%で、過小評価は解消されなかった。

全球と同様に、北米でもジカルボニル化合物の液相酸化が SOA 生成の重要な要因である可能性が指摘されている。Fu *et al.* (2009) は、ジカルボニル化合物の雲粒やエアロゾルへの取り込みを考慮した GEOS-Chem による計算値を、2004 年夏にアメリカで行われ

た International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT) で得られた観測値と比較評価した。期間中の IMPROVE による OC 濃度観測値は $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し、計算値は $2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ となり、その 17% はジカルボニル化合物からの生成によるものであった。さらに、航空機で観測された境界層内の WSOC 濃度観測値が $2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であったのに対し、計算値は $2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と同等であった。そのうち、27% がジカルボニル化合物からの生成によるものであった。

一方、人為起源の SOA について、Li *et al.* (2011) は、従来の 2 生成物モデルに加え、VBS モデルを WRF-Chem に組み込み、2006 年 3 月に Megacity Initiative: Local and Global Research Observations (MILAGRO) の一環としてメキシコシティで行われた集中観測の Mexico City Metropolitan Area (MCMA)-2006 期間中の計算を行った。従来モデルでは、POA 濃度が朝夕の通勤時に過小評価、それ以外の時間帯に過大評価であり、SOA 濃度は観測値の 2 割にしか満たなかった。VBS モデルでは、POA の一部が蒸発し SOA 生成に関与することから、POA 濃度の再現性が向上し、かつ SOA 濃度が都市部で倍以上に増加した。しかしながら、それでも SOA 濃度は過小評価であり、OH の減少を伴わない有機物の酸化や、ジカルボニル化合物からの SOA 生成が乖離の原因であると推定した。

新たな SOA 生成過程として、Zhang and Ying (2012) は PAH からの SOA 生成を CMAQ に組み込み、テキサス南東部における影響を評価した。人為起源の PAH からの SOA 生成は、全人為起源 SOA の約 4% であった。Pye and Pouliot (2012) は、PAH とアルカンからの SOA 生成を CMAQ に組み込んだ。全米における影響の絶対値はそれほど大きくないものの、人為起源の SOA に対する寄与は数割に達した。

(c) 中国

中国でも、モデルを用いた SOA 生成の解析が行われている。Jiang *et al.* (2012) は、領域化学輸送モデル WRF-Chem にイソプレンからの SOA 生成を組み込み、2006 年の中国全体の SOA 濃度を計算した。計算された OC 年平均濃度 ($10.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$) は、中国内数地点における観測値 ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) に比べて -48% の過小評価であった。過去に観測された SOC/OC 比率よりも計算された比率が小さいことから、SOA 濃度が 0~75% の過小評価であると推定した。計算された SOA 年平均濃度に対し、人為起源由来のものが 35%、生物起源のイソプレン由来のものが 29% であった。

Liu *et al.* (2012) は、SCIAMACHY による中国のグリオキサールの衛星観測データと領域化学輸送モデル REAM との計算値を比較したところ、計算値が大幅な過小であった。その要因として、芳香族の排出量が 4~10 倍の過小評価であると推定された。排出量を増加させて計算したところ、SOA の生成量が $2 \text{ Tg}/\text{yr}$ 増加し、中国における SOA の過小評価を説明づける有力な要因であると推定した。

Li *et al.* (2013) は、CMAQ 中のジカルボニル化合物が関わる反応と雲粒やエアロゾルへの取り込みを改良し、秋の珠江デルタを対象に計算を行った。モデルの改良により、SOA 濃度計算値は $4.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ から $9.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に増加し、AMS による OOA の濃度観測値 $8.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に近くなった。計算された SOA のうち 75% が生物起源で、イソプレン起源がその

5. 化学輸送モデル

うち 41%を占めていた。また、カルボニル化合物起因のものは 53%を占め、SOA の重要な起源であるとされた。

(d) 日本

日本国内でも、モデルによる OA 濃度の過小評価が大きな課題となっている。2007 年夏に関東地方で行われた集中観測の Fine Aerosol Measurement and Modeling in Kanto Area (FAMIKA) 期間を対象に、CMAQ を用いている 4 研究者が計算を実行し、計算結果の相互比較評価を行った (森野ら, 2010)。いずれのモデルでも、計算された OA 濃度は観測値に対して大幅な過小評価であった。茶谷ら (2011) は、CMAQ で 2005 年度 1 年間の計算を実行し、大阪府の堺、愛知県の長久手、埼玉県の騎西で連続的に観測された OC 濃度と比較した。いずれの地点や季節においても、計算された OC 濃度は観測値に対して大幅な過小評価であった。

Matsui *et al.* (2009) は、高次酸化反応モデル CACM を組み込み CMAQ よりも詳細に SOA の生成を扱う CMAQ-MADRID2 を使い、2003 年 7~8 月に東京の駒場で行われた集中観測の Integrated Measurement Program for Aerosol and oxidant Chemistry in Tokyo (IMPACT) phase 2 期間中の計算を実行した。計算された SOA 濃度は AMS で得られた OOA 濃度の 5 分の 1、OA 濃度は観測値の 2 分の 1 (計算では POA 排出量を 6 倍に補正) の過小評価であった。計算された人為起源の SOA 濃度には、昼間に高く夜間に低い大きな時間変動が見られた。AMS から得られた OOA 濃度にも同様の時間変動が見られることから、実大気の SOA は人為起源の影響を強く受けていると推定した。SOA の前駆物質である VOC の濃度計算値は観測値に対して 2 分の 1 の過小評価であったことから、不足分の多くが高分子量のアルカンであると推定して排出量を増加させた感度解析を実行したところ、SOA 濃度の不足分がほぼ説明づけられた。

Morino *et al.* (2010) は、FAMIKA 期間中の化石燃料由来と非化石燃料由来の SOC を ^{14}C と CMB 法から同定した。化石燃料由来の SOC 濃度には日中に高く夜間に低い大きな時間変動が見られたが、非化石燃料由来の SOC 濃度の時間変動は小さかった。CMAQ-MADRID で計算された人為起源の SOC 濃度にも同様の時間変動が見られたが、絶対値は化石燃料由来の SOC 濃度の 4~7 分の 1 であった。計算された SOC のうち 56% が芳香族、41% が長鎖のアルカンから生成したものであった。芳香族の濃度観測値と計算値にはそれほど大きな違いは見られなかったことから、SOC 濃度の過小評価には、人為起源からの前駆物質排出量だけではなく、SOA 生成に関わる種々の要因が影響していると考察した。

5.2.3. モデルによる SOA の発生源寄与解析

モデルで二次有機エアロゾルを含む粒子成分濃度に対する発生源の寄与を算出するために、さまざまな手法が開発されている。Kleeman *et al.* (2007) は、領域化学輸送モデル UCD/CIT 内の排出量と反応生成物を発生源別に扱うことにより、発生源の寄与を求められるようにした。本モデルを 1993 年 9 月の South Coast Air Basin (SoCAB) における高濃

5.2. SOA を含む 3 次元化学輸送モデルの実大気への適用

度エピソードに適用し、SOA 濃度に対する発生源の寄与を計算した。SoCAB 内の最大 SOA 日平均濃度計算値 $3.49 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し、触媒装着ガソリン車、触媒非装着ガソリン車、ディーゼル車の寄与はそれぞれ 1.2、0.61、 $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と求められた。生物起源の寄与は異なる地点で高く、最大 $1.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。同じく、Chen *et al.* (2010) は、2000 年 12 月～2001 年 1 月の San Joaquin Valley (SJV) における SOA 濃度に対する発生源寄与を UCD/CIT で計算した。SJV 全体の SOA 平均濃度 $1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し、溶剤、触媒装着ガソリン車、木材燃焼、触媒非装着ガソリンは、その他の人為起源の寄与はそれぞれ 28%、25%、16%、13%、11%と求められた。同様の手法は CMAQ にも適用されている。Zhang and Ying (2011) は、テキサス州の南東部を対象に、2000 年の 8～9 月に行われた 2000 Texas Air Quality Study (TexAQS 2000) 中の計算を実行し、SOA に対する発生源別の寄与を求めた。モデル内で個別に扱われたセスキテルペンからの生成が全 SOA の 12～35%、生物起源 SOA のオリゴマーが 30～58%と寄与が高かった。

全ての過程について、粒子成分濃度を発生源別に計算するのは負荷が高いため、効率化が図られている。Wagstrom *et al.* (2008) は、On-line particulate source apportionment (OPSA) と Off-line particulate source apportionment technology (PSAT) と呼ばれる手法を開発した。OPSA では、各成分の排出、輸送、沈着は発生源別に扱う一方、反応とエアロゾルの計算は発生源別の各成分濃度を合算して行い、得られた濃度変化量に発生源の比率を乗じて寄与を求める。PSAT は OPSA をさらに効率化させたもので、全ての過程について各成分濃度を発生源別に扱わず、計算前後の濃度変化量にメッシュ内もしくは風上のメッシュにおける発生源比率を乗じて寄与分を求める。計算時間の増加はわずか 1% 程度である。Wagstrom and Pandis (2011a) は、PSAT が組み込まれた領域化学輸送モデル PMCAMx を用い、粒子成分濃度に対するアメリカ 10 地域の発生源の寄与を計算した。SOA は 285 km 遠方まで輸送されることが明らかになった。同じく、Wagstrom and Pandis (2011b) は、PSAT が組み込まれた PMCAMx を用い、アメリカ東部の粒子成分濃度に対する 100 km 以内、100～550 km、550 km 以上の発生源の寄与を同定した。夏のピッツバーグにおける SOA に対しては、100km 以内よりも 100～550 km の発生源の寄与の方が高かった。さらに、光化学反応が活発ではない冬には、550 km 以上の発生源の寄与が高かった。

上記の手法は SOA に対する発生源の寄与 (Source apportionment) を求めるものであり、全発生源の寄与の合計は 100%となる。一方、前駆物質の排出量が変わると SOA などの成分濃度がどの程度変化するかという、発生源の感度 (Source sensitivity) を求める手法も開発されている。非線形性の影響を受ける場合には、全発生源の感度の合計は 100% とならないが、発生源対策による濃度変化を評価したいような場合には有用である。発生源の感度を求めるもっとも単純な手法は、実際にモデルに入力する排出量を変化させ、計算される成分濃度の変化分を感度とするものである。複数の発生源の感度を求めたい場合には、数多くの計算を実行する必要があるため、Brute-Force Method (BFM、力づく法) と呼ばれている。また、対象とする発生源の排出量を 0 にして濃度変化を評価する手法は、ゼロアウト法やゼロエミッション法とも呼ばれている。茶谷ら (2011) は、

CMAQ を用いたゼロアウト法により、日本の三大都市圏における粒子成分濃度に対する発生源の感度を求めた。SOA に対する感度には他の粒子成分とは異なる傾向が見られ、生物起源の寄与が最も大きく、VOC 蒸発発生源の影響も見られた。しかしながら、得られた感度は大幅な過小評価である SOA の濃度計算値に対するものであることに注意を要する。

効率よく感度を求める手法も開発されている。Yang *et al.* (1997) は、成分濃度だけではなく、排出量などのパラメータに対する成分濃度の微分係数をモデル内で同時に計算する Decoupled Direct Method (DDM) を開発した。さらに、1 次の微分係数だけではなく高次の微分係数も計算できる High-order DDM (HDDM) も開発されている (Zhang *et al.*, 2012)。Koo *et al.* (2009) は、アメリカ中部を対象に、CAMx に組み込んだ DDM と BFM で得られる感度と PSAT で得られる寄与を比較した。SOA については、得られた感度と寄与がよく一致し、非線形性の影響は小さいと判断された。

5.2.4. まとめ

モデルによる SOA 濃度の過小評価は世界的な課題になっており、その解決に向けてさまざまな研究が行われている。前駆物質として、生物起源のモノテルペン、セスキテルペン、イソプレン、人為起源のトルエン、キシレン、ベンゼンなどからの SOA 生成がモデルで表現されるようになってきている。しかしながら、従来の収率モデルでは、観測される SOA 濃度を再現するには至っていない。ただし、近年は、VBS モデルの適用や、カルボニル化合物の液滴への取り込みと酸化の考慮により、SOA 生成量が大幅に増加し、観測値に匹敵する SOA 濃度が算出されたとする研究が現れてきている。

SOA に対する人為起源と生物起源の寄与は、対象とするスケールによって異なる。全球や北米の広域では、人為起源の寄与は小さく、生物起源を重要とする研究が多い。一方、メキシコや中国の都市部では、人為起源の重要性が指摘されている。日本においても、後者と同様に、人為起源の方がより重要であることが示唆されている (Matsui *et al.*, 2009, Morino *et al.*, 2010)。したがって、日本国内の SOA 濃度の過小評価を改善するためには、人為起源の SOA 生成の精度を高めることが求められる。

そのためにも、まずは実態把握とモデルの検証を充実させることが必要である。Matsui *et al.* (2009) や Morino *et al.* (2010) は、集中観測における詳細な観測データを用い、SOA 濃度再現性の解析を行っている。同様の詳細な情報が常時得られるようになれば、さらなるモデルの検証と改良が期待される。現状では、PM_{2.5} や非メタン炭化水素の常時監視が行われており、PM_{2.5} 中の成分別濃度の観測も定期的に行われるようになってきている。さらに、人為起源の前駆物質を把握するための VOC の個別成分濃度や、POA と SOA (可能であれば ASOA と BSOA) の分離に資するような観測データが常時得られるようになれば、大変有用である。地点数は限られていても、より多くの項目を連続的に観測するスーパーサイトの設置が望まれる。

人為起源の SOA の前駆物質の排出から大気中での SOA 生成までをモデルで正確に表現する上での前提条件として、発生源から排出される炭素成分を全て確実に把握するこ

とが求められる。前述の VBS モデルによる SOA 生成量の増加は、未把握とされている IVOC の排出量の推定に依存するところが大きい。4.3 節の凝縮性ダストを含めて、排出されるあらゆる炭素成分を確実に把握し、蒸発特性や外気温に応じてガスと粒子 (IVOC を含む) に分配してモデルに入力することが望ましい。May *et al.* (2013a,b,c) は、同様の考え方にに基づき、さまざまな発生源から一次的に排出される炭素成分のガス粒子分配特性の計測を行っている。今後は、排出量インベントリの中で、一貫性のない手法で計測された VOC と POA の排出量を個別に整備するのではなく、統一的なデータの扱いや整備が求められるであろう。

カルボニル化合物の液相での酸化については、日本国内での影響に関する知見は少ない。今後の研究の発展が望まれる。

SOA の発生源寄与解析の手法は確立されているが、モデルによる SOA 濃度の再現性が悪いこともあり、SOA について算出される発生源寄与または感度を確度の高い情報として同定した研究例は少ない。モデルが算出する発生源寄与または感度は、あくまでも SOA 濃度の計算値に対するものである。それが実態を反映しているかどうかは、リセプターモデルによる解析や有機マーカークの観測との比較により検証する必要がある。

ここで注意すべきは、リセプターモデルや有機マーカークから得られる発生源寄与は、フォワードモデルでは PSAT などの発生源寄与解析手法で得られるものに相当する。非線形性が強い場合には、発生源寄与と DDM などで算出される発生源感度は異なる値となる。一方、発生源対策により排出量が増減した場合の大気改善効果は、後者の発生源感度に相当する。モデルには、発生源寄与と発生源感度を結びつける重要な役割も期待される。

5.2.5. 引用文献

- 茶谷聡, 森川多津子, 中塚誠次, 松永壮: 3 次元大気シミュレーションによる 2005 年度日本三大都市圏 PM_{2.5} 濃度に対する国内発生源・越境輸送の感度解析. 大気環境学会誌, **46**, 101-110 (2011).
- Chen, J., Ying, Q., Kleeman, M.J.: Source apportionment of wintertime secondary organic aerosol during the California regional PM₁₀/PM_{2.5} air quality study, *Atmos. Environ.*, **44**, 1331-1340 (2010).
- Farina, S.C., Adams, P.J., Pandis, S.N.: Modeling global secondary organic aerosol formation and processing with the volatility basis set: Implications for anthropogenic secondary organic aerosol, *J. Geophys. Res.*, **115**, D09202 (2010).
- Fu, T.-M., Jacob, D.J., Wittrock, F., Burrows, J.P., Vrekoussis, M., Henze, D.K.: Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.*, **113**, D15303 (2008).
- Fu, T.-M., Jacob, D.J., Heald, C.L.: Aqueous-phase reactive uptake of dicarbonyls as a source of organic aerosol over eastern North America, *Atmos. Environ.*, **44**, 1814-1822 (2009).
- Henze, D.K., Seinfeld, J.H.: Global secondary organic aerosol from isoprene oxidation, *Geophys.*

- Res. Lett., **33**, L09812 (2006).
- Henze, D.K., Seinfeld, J.H., Ng, N.L., Kroll, J.H., Fu, T.-M., Jacob, D.J., Heald, C.L.: Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high- vs. low-yield pathways, *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 2405-2421 (2008).
- Jathar, S.H., Farina, S.C., Robinson, A.L., Adams, P.J.: The influence of semi-volatile and reactive primary emissions on the abundance and properties of global organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 7727-7746 (2011).
- Jiang, F., Liu, Q., Huang, X., Wang, T., Zhuang, B., Xie, M.: Regional modeling of secondary organic aerosol over China using WRF/Chem, *J. Aerosol Sci.*, **43**, 57-73 (2012).
- Kanakidou, M., Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., Barnes, I., Dentener, F.J., Facchini, M.C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C.J., Swietlicki, E., Putaud, J.P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G.K., Winterhalter, R., Myhre, C.E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1053-1123 (2005).
- Kleeman, M.J., Ying, Q., Lu, J., Mysliwiec, M.J., Griffin, R.J., Chen, J., Clegg, S.: Source apportionment of secondary organic aerosol during a severe photochemical smog episode, *Atmos. Environ.*, **41**, 576-591 (2007).
- Koo, B., Wilson, G.M., Morris, R.E., Dunker, A.M., Yarwood, G.: Comparison of source apportionment and sensitivity analysis in a particulate matter air quality model, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6669-6675 (2009).
- Li, G., Zavala, M., Lei, W., Tsimpidi, A.P., Karydis, V.A., Pandis, S.N., Canagaratna, M.R., Molina, L.T.: Simulations of organic aerosol concentrations in Mexico City using the WRF-CHEM model during the MCMA-2006/MILAGRO campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 3789-3809 (2011).
- Li, N., Fu, T.-M., Cao, J., Lee, S., Huang, X.-F., He, L.-Y., Ho, K.-F., Fu, J.S., Lam, Y.-F.: Sources of secondary organic aerosols in the Pearl River Delta region in fall: Contributions from the aqueous reactive uptake of dicarbonyls, *Atmos. Environ.*, **76**, 200-207 (2013).
- Liao, H., Henze, D.K., Seinfeld, J.H., Wu, S., Mickley, L.J.: Biogenic secondary organic aerosol over the United States: Comparison of climatological simulations with observations, *J. Geophys. Res.*, **112**, D06201 (2007).
- Lin, G., Penner, J.E., Sillman, S., Taraborrelli, D., Lelieveld, J.: Global modeling of SOA formation from dicarbonyls, epoxides, organic nitrates and peroxides, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 4743-4774 (2012).
- Liu, Z., Wang, Y., Vrekoussis, M., Richter, A., Wittrock, F., Burrows, J.P., Shao, M., Chang, C.-C., Liu, S.-C., Wang, H., Chen, C.: Exploring the missing source of glyoxal (CHOCHO) over China, *Geophys. Res. Lett.*, **39**, L10812 (2012).
- Matsui, H., Koike, M., Takegawa, N., Kondo, Y., Griffin, R. J., Miyazaki, Y., Yokouchi, Y., Ohara, T.: Secondary organic aerosol formation in urban air: Temporal variations and possible

- contributions from unidentified hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, **114**, D04201, (2009).
- May, A.A., Presto, A.A., Hennigan, C.J., Nguyen, N. T., Gordon, T.D., Robinson, A.L.: Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (1) Gasoline vehicle exhaust, *Atmos. Environ.*, **77**, 128-139 (2013).
- May, A.A., Presto, A.A., Hennigan, C.J., Nguyen, N.T., Gordon, T.D., Robinson, A.L.: Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (2) Diesel vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 8288-8296 (2013).
- 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.*, **118**, 11327-11338 (2013).
- 森野悠, 茶谷聡, 速水洋, 佐々木寛介, 森康彰, 森川多津子, 大原利眞, 長谷川就一, 小林伸治: 大気質モデルの相互比較実験による O₃, PM_{2.5} 予測性能の評価—2007 年夏季、関東の事例. 大気環境学会誌, **45**, 212-226 (2010).
- Morino Y., Takahashi K., Fushimi A., Tanabe K., Ohara T., Hasegawa S., Uchida M., Takami A., Yokouchi Y., Kobayashi S.: Contrasting diurnal variations in fossil and nonfossil secondary organic aerosol in urban outflow, Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 8581-8586 (2010).
- Napelenok, S.L., Simon, H., Bhawe, P.V., Pye, H.O. T., Pouliot, G.A., Sheesley, R.J., Schauer, J.J.: Diagnostic air quality model evaluation of source-specific primary and secondary fine particulate carbon, *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 464-473 (2014).
- Peeters, J., Nguyen, T.L., Vereecken, L.: HOx radical regeneration in the oxidation of isoprene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 5935-5939 (2009).
- Pye, H.O. T., Pouliot G.A.: Modeling the role of alkanes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and their oligomers in secondary organic aerosol formation, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 6041-6047 (2012).
- Sakulyanontvittaya, T., Guenther, A., Helmig, D., Milford, J., Wiedinmyer, C.: Secondary organic aerosol from sesquiterpene and monoterpene emissions in the United States, *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 8784-8790 (2008).
- van Donkelaar, A., Martin, R.V., Park, R.J., Heald, C.L., Fu, T.-M., Liao, H., Guenther, A.: Model evidence for a significant source of secondary organic aerosol from isoprene, *Atmos. Environ.*, **41**, 1267-1274 (2007).
- Wagstrom, K.M., Pandis, S.N., Yarwood, G., Wilson, G.M., Morris, R.E.: Development and application of a computationally efficient particulate matter apportionment algorithm in a three-dimensional chemical transport model. *Atmos. Environ.*, **42**, 5650-5659 (2008).
- Wagstrom, K.M., Pandis, S.N.: Source receptor relationships for fine particulate matter concentrations in the Eastern United States, *Atmos. Environ.*, **45**, 347-356 (2011a).
- Wagstrom, K.M., Pandis, S.N.: Contribution of long range transport to local fine particulate matter concerns, *Atmos. Environ.*, **45**, 2730-2735 (2011b).
- Yang, Y., Wilkinson, J.G., Russell, A.G.: Fast, direct sensitivity analysis of multidimensional

5. 化学輸送モデル

photochemical models, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2859-2868 (1997).

Zhang, Y., Huang, J.-P., Henze, D.K., Seinfeld, J.H.: Role of isoprene in secondary organic aerosol formation on a regional scale, *J. Geophys. Res.*, **112**, D20207 (2007).

Zhang, H., Ying, Q.: Secondary organic aerosol formation and source apportionment in Southeast Texas, *Atmos. Environ.*, **45**, 3217-3227 (2011).

Zhang, W., Capps, S.L., Hu, Y., Nenes, A., Napelenok, S.L., Russell, A.G.: Development of the high-order decoupled direct method in three dimensions for particulate matter: enabling advanced sensitivity analysis in air quality models, *Geosci. Model Dev.*, **5**, 355-368 (2012).

Zhang, H., Ying, Q.: Secondary organic aerosol from polycyclic aromatic hydrocarbons in Southeast Texas, *Atmos. Environ.*, **55**, 279-287 (2012).

6. 本調査のまとめ

我が国では、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) の環境基準が平成 21 年 (2009 年) 9 月に設定された。これまでに SPM 対策等として実施されてきた様々な環境対策は PM_{2.5} についても低減効果をもたらし、継続測定の結果は PM_{2.5} 環境濃度の緩やかな低下傾向を示していた。しかし、平成 24 年度 (2012 年度) の環境基準達成率は 3 割程度と低く、環境基準未達成局は西日本ならびに東京圏に主として分布しており、越境汚染と都市部における汚染の影響を示唆している。

2008 年に実施された東京都や JATOP による PM_{2.5} 調査研究等において二次生成粒子が 60% 以上を占めることが報告されており、今後の PM_{2.5} 対策を検討するためには、いまだに十分に解明されたとは言えない二次粒子の均一系ならびに不均一系生成機構を含めた挙動解明が不可欠である。特に、二次生成粒子のうち有機成分である二次有機エアロゾル (SOA) について、大気中には前駆物質となりうる人為起源ならびに自然起源の揮発性有機化合物 (VOC) は数百種類以上存在し、さらに未解明な部分の多い半揮発性有機化合物 (SVOC) もそれに加わっている。このため、SOA の起源や生成機構は極めて複雑である。また、無機成分由来の二次粒子についても硝酸塩や硫酸塩の観測値が季節によっては、シミュレーション結果と乖離している等の課題がある。

本調査では、これらの課題を解明するため、国内外における二次生成粒子ならびに生成機構に関する調査研究について、最新の知見を広く収集し、(1) 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測、(2) レセプターモデル、(3) チャンバー実験と燃焼排気計測、(4) 化学輸送モデル、に大きく 4 項目に分類して整理した。以下に各項目別に取りまとめ内容を要約する。

(1) 二次生成粒子の生成機構・動態解明のためのフィールド観測

ここでは、二次生成粒子の生成機構や動態を解明するためのフィールド観測事例の中から、まず PM_{2.5} 捕集のオフライン法としてのフィルタ捕集方法を整理し、これらの方法により採取した試料について人為起源由来 SOA、バイオマス燃焼由来 SOA、植物由来 SOA、およびそれ以外の発生源由来の SOA に分類して、知見の収集を行った。

都市部の移動発生源、固定発生源に由来する POA、SOA の動態調査が多くなされており、ソウルにおける観測において PAHs から誘導される SOA 濃度が夏よりも冬に高くなることが見出されている。これは、冬季における一次排出の増加に加えて、ガス・粒子分配を示す SOA が冬季の低温によりガス・粒子分配が粒子側に偏ったためであるとしているが、冬季でも光化学反応が無視しえないことを示している。

SOA の主要な発生源の一つとして焼き畑、森林火災などのバイオマス燃焼に伴って SOA が生成するが、一次、二次有機粒子及びそのトレーサーとの関係から二次有機エアロゾルの動態が調べられている。麦藁燃焼粒子と比較して、一次粒子であるレボグルコサンに対する二次粒子コハク酸の相対濃度の増加は、煙プルーム輸送中に SOA が顕著に生成することを示している。

6. 本調査のまとめ

自然由来の植物起源 VOC (BVOC) であるイソプレン、テルペン等からの SOA トレーサーの分析により、多くの地域で BVOC 由来の SOA の明確な存在が明らかにされつつある。また、エアロゾルの酸性度の増加は BVOC 由来の SOA 生成量を増加させることが指摘されており、この結果は SOA 生成に対する不均一反応の重要な寄与を示唆している。また、有機マーカースの寿命と変質について整理されており、半揮発性の有機マーカースを発生源解析に用いる場合には、ガス粒子分配と化学反応の両方を考慮すべきであるとの指摘もなされている。

挙動解明のために重要となる高時間分解能の観測手法としてエアロゾル質量分析計 (AMS) などのオンライン観測についても知見の収集を行った。AMS は燃焼発生源やチャンバーでの SOA 生成などに加え、大気環境での適用例も大幅に増えてきており、OA の起源寄与解析に関して、都市郊外で観測した OA に対し、OC/BC トレーサー法、PMF 法、化学質量収支 (CMB) 法による解析で良く一致した結果が得られており、新しい知見を次々と提供している。また、AMS とサーモデニューダによる OA の大気中での寿命と関連して重要な揮発性の測定や、エイジングによる POA の酸化・質量の増加についてまとめられている。さらに、揮発性成分だけでなくススを測定できる Soot Particle-AMS も開発され、大気観測などに適用されはじめている。

AMS 以外の手法によるオンライン測定としては、オンライン加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析計 (TD-GC/MS) 法、Thermal Desorption Aerosol Gas Chromatography (TAG) や ATOFMS が二次有機エアロゾルの動態観測に利用されている。TD-GC/MS 法は、大気粒子を一旦捕集した後、自動で加熱脱着し、粒子中の個別の有機成分の濃度を 1 時間程度の時間分解能で連続的に定量する手法である。ATOFMS は AMS の場合に比べ、強いイオン化法 (レーザーを使用) を適用することで、元素組成を測定できるという特長を有するが、化合物の情報は失われやすい。粒子液化捕集装置 (PILS) は、大気粒子を溶液中に自動で連続的に取り込む装置であり、2 台の PILS を用いて、粒子相の化学反応やガス成分の取り込みに影響を及ぼす重要な因子である粒子の液相 pH (水素イオン指数) を求める方法も報告されている。

(2) レセプターモデル

観測結果から発生源寄与割合を推計する手法であるレセプターモデルによる多くの研究事例の中から、分子マーカースを利用して二次有機エアロゾルの起源推定をしている事例に焦点をあてて知見を収集した。観測結果から OA の発生源寄与解析を目的としたレセプターモデルによる研究では、モデルへの分子マーカースの投入により従来法よりも明確な発生源の割り当てが可能になったとの報告が多くなされている。特に、SOA の発生源寄与について知見が得られるようになったことは、OA の動態解明に貢献する重要な成果である。BSOA については多数の分子マーカース成分の発見により、異なる前駆体ガスへの寄与の割り当てが可能になってきているが、その一方で ASOA の発生源割り当てに関しては今のところトルエン由来の分子マーカースに限定されている。現状では、個々の発生源対策に結びつけられる知見が十分ではないため、個別の VOCs を前駆体とする

6. 本調査のまとめ

ASOA の生成メカニズムとともに分子マーカに関する調査研究、および前駆体 VOCs の発生源に関して更なる知見の集積が必要である。

ここでは、観測結果から OA の発生源寄与解析のための手法として CMB 法および PMF 法を用いた既存研究を中心にレビューしてきた。レセプターモデルは多岐にわたる OA の発生源を同定し、寄与を定量できるパワフルなツールであるが、個別の推定結果については用いる解析手法の特徴や限界を理解したうえで取り扱うことが重要である。また、フォワードモデルも含めた複数の解析手法による結果を相互に比較し、信頼性を保証していくことが必要である。

(3) チャンバー実験と燃焼排気計測

SOA の研究では、個別の VOC からの SOA 収率がチャンバー実験によって調べられてきた。しかし、得られた情報を積み上げて予測される SOA 濃度は実際の観測結果よりも低く、その違いが何かを解明することが近年課題となっている。一方、自動車やバイオマス燃焼などの燃焼排気からの SOA 生成を実験で調べることによって排出セクターごとの SOA 生成能を評価し、直接対策に役立てようとする取り組みもある。また燃焼排気からの SOA 生成と関連して、高温の排ガスが冷却されることによって発生する凝縮性粒子の問題もある。

本章では、主にラボ実験や発生源の測定による研究について記述する。個別 VOC のチャンバー実験、燃焼排気のチャンバー実験、および凝縮性粒子の問題に分けて既報の文献を要約した。

SOA 生成の基本的な考え方としてガス粒子吸収分配モデルが重要である。一方で野外の OOA はチャンバー実験で生成した SOA に比べて酸化が進んでおり、その違いは大気中で進むエイジングのためと考えられるようになった。エイジングは 10 日程度の時間スケールで進む現象であるため、直接的に長時間のチャンバー実験を行って調べている例もあるが、新たな実験手法や反応装置の導入が盛んになっている。また、イソプレンや IVOC のようにこれまで SOA を生成しないと考えられていた化合物も SOA を生成することが分かってきた。分子レベルの SOA の化学組成の知見も集積されつつある。また、水溶液相の反応については古典的なバルクの水溶液による方法、加湿したフローセルやバッチセルによる方法などがある。

光化学スモッグチャンバー実験を用いた発生源ごとの SOA 生成の実態に関する情報が整理されているが、発生源排気からの SOA 生成は、複数の前駆物質から構成されるため、SOA としての有力な指標物質を検索することは困難である。このため、今後の研究の方向は、代表的な前駆物質、あるいは化学輸送モデルで採用されているカテゴリごとに分け (ランピング)、スモッグチャンバー実験において生成した SOA を VBS の情報として整理する、もしくは指標物質の情報を整理し、大気環境における評価や発生源解析へ展開していくものと推察される。

SOA の生成量について、自動車、蒸発ガス、野焼きなど、限られた発生源からの燃料あたりの排出量として情報が整備され始めている。現時点では、これらの情報だけでは

6. 本調査のまとめ

二次粒子に対する発生源の寄与度を十分に議論できる段階に無い。より正確で中立的な評価を行うためには、植物起源からの SOA 生成、人為起源と植物起源の共存による SOA 生成影響を含めて、多くの科学的な知見を集積させていく必要がある。

発生源施設からの排出量の見積もりは実際の大気状態での希釈を考えないと、その後の粒子-ガスの排出量の見積もりを誤る危険性がある。ISO では希釈率 20 倍以上、滞留時間 10 秒を規定しているが、それは実際の大気への放出よりはかなり低い希釈率であり、その結果を評価に使う場合には注意が必要かもしれない。凝縮性ダストを含めた煙源からの排出量を精度よく測定することは、シミュレーションモデルの精緻化のためにも重要である。さらにインベントリや粒子の化学組成の情報を体系的に蓄積する体制や、更新するしくみが早期に構築されることが望まれる。

(4) 化学輸送モデル

ここでは二次粒子の挙動解明に重要な手法である化学輸送モデルについて、最新の知見を収集するとともに、開発にあたっての今後の課題を整理した。さらにフィールド観測値との比較結果から見た二次粒子の再現性についても研究事例をレビューした。

SOA モデルとしては、1990 年代に収率モデルが開発され、広く活用されてきたが、2000 年代以降に室内実験やフィールド観測で様々な知見が得られるに伴い、新たな SOA モデルが開発されてきた。

さらに 2006 年に開発された VBS モデルは、POA の揮発や SVOC・IVOC の直接排出・エイジング反応を統合的に計算することができ、近年多くの大気シミュレーションモデルに導入されてきた。SVOC・IVOC の直接排出とエイジング反応の SOA 生成への寄与は大きいと見積もられており、今後ますます VBS モデルの利用は広がると考えられる。一方で、VBS モデルの入力データ (例えば SVOC・IVOC の発生源プロファイル) や物理化学変数 (例えばエイジングの反応係数) などに、まだ大きな不確実性が残されていることに留意する必要がある。

SOA に対する人為起源と生物起源の寄与は、対象とするスケールによって異なる。全球や北米の広域では、人為起源の寄与は小さく、生物起源を重要とする研究が多い。一方、メキシコや中国の都市部では、人為起源の重要性が指摘されている。日本においても、後者と同様に、人為起源の方がより重要であることが示唆されている。したがって、日本国内の SOA 濃度の過小評価を改善するためには、人為起源の SOA 生成の精度を高めることが求められる。そのためには、実態把握とモデルの検証を充実させることが必要である。

ここまでに示した様々な SOA モデルの検証において、有機トレーサー、揮発性分布、O:C 比 などの実測値が今後も重要な役割を果たすと考えられる。これらの研究は欧米が先行しているが、今後、わが国においても、OA 濃度のみでなく、様々な OA の物理化学特性と合わせて SOA モデルを検証していく必要がある。また、今後は、排出量インベントリの中で、一貫性のない手法で計測された VOC と POA の排出量を個別に整備するのではなく、統一的なデータの扱いや整備が求められる。

専門用語（略号）および和訳

2000 Texas Air Quality Study (TexAQS 2000)	観測キャンペーンの名称
Acid-catalyzed particle-phase reaction	酸触媒粒子相反応
Aerosol mass loading (M_0)	エアロゾル質量濃度
Aerosol mass spectrometer (AMS)	エアロゾル質量分析計
Aerosol time-of-flight mass spectrometer (ATOFMS)	エアロゾル飛行時間型質量分析計
Aerosol-phase product ($A_{om,i}$)	エアロゾル相生成物
Aging	エイジング
Anthropogenic Primary Organic Aerosol (APOA)	人為起源一次有機エアロゾル
Anthropogenic Secondary Organic Aerosol (ASOA)	人為起源二次有機エアロゾル
Biogenic Primary Organic Aerosol (BPOA)	生物起源一次有機エアロゾル
Biogenic Secondary Organic Aerosol (BSOA)	生物起源二次有機エアロゾル
Biogenic volatile organic compound (BVOC)	生物起源有機化合物
Biomass burning organic aerosol (BBOA)	植物燃焼起源有機エアロゾル
Black Carbon (BC)	黒色炭素
Bouncing coefficient	跳ね返り係数
Brute-Force Method (BFM)	BFM、力づく法
Caltech Chemical Mechanism (CACM)	
Capillary electrophoresis/mass spectrometer (CE/MS)	キャピラリー電気泳動質量分析計
Carbon oxidation state (\overline{OS}_c)	炭素酸化数
Chemical ionization-mass spectrometer (CI-MS)	化学イオン化質量分析計
Chemical Mass Balance (CMB)	化学質量収支
Cloud Processing	雲過程
Decoupled Direct Method (DDM)	感度解析手法
Diesel Oxidation Catalyst (DOC)	酸化触媒
Diesel Particulate filter (DPF)	ディーゼル粒子除去フィルタ
Diurnal Breathing Loss (DBL)	ダイアーナルブリージングロス、終日保管時排出
Electrical low pressure impactor (ELPI)	電子式低圧インパクター
Electron Impaction (EI)	電子衝撃

Electro-spray ionization-mass spectrometer (ESI-MS)	電子スプレーイオン化質量分析計
Elemental Carbon (EC)	元素状炭素
European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP)	欧州の観測ネットワーク
European Photo Reactor (EUPHORE)	欧州光化学チャンバー
Explicit model	高次酸化反応モデル
Extremely Low-Volatility Organic Compounds (ELVOC)	極低揮発性有機化合物
Fine Aerosol Measurement and Modeling in Kanto Area (FAMIKA)	観測キャンペーンの名称
Fluorinated Ethylene Propylene (FEP)	フッ化エチレンプロピレン
Fourier transform-infrared (FT-IR)spectrometer	フーリエ変換赤外分光計
Functional Group Oxidation Model (FGOM)	官能基酸化モデル
Functionalization and fragmentation	官能基化および分解
Gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS)	ガスクロマトグラフ質量分析計
Gas chromatograph-flame ionization detector (GC/FID)	ガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器
Gas/Particle Absorptive Partitioning Model	ガス粒子吸収分配モデル
Gas-phase product (G_i)	気相生成物
Generator of Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere (GECKO-A)	モデル計算に用いる化学モジュールの名称
High-order DDM (HDDM)	感度(高次含む)解析手法
High-Resolution Time-of-Flight Aerosol mass spectrometer (HRTof-AMS)	高分解能飛行時間型エアロゾル質量分析計
High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometer (HR-TOFMS)	高分解能飛行時間型質量分析計
Hot Soak Loss (HSL)	ホットソークロス、暖機放置時排出
Hydrocarbon-like organic aerosol (HOA)	炭化水素系有機エアロゾル
Interagency Monitoring of Protected Visual Environments (IMPROVE)	視程環境の省庁間モニタリングネットワーク
Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOC)	中揮発性有機化合物
International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation (ICARTT)	観測キャンペーンの名称

Isoprene-derived epoxydiol (IEPOX)	イソプレン由来エポキシジオール
Kinetic multilayer flux model	速度論的多層膜フラックスモデル
Laser desorption ionization-mass spectrometer (LDI-MS)	レーザー蒸発イオン化質量分析計
Liquid chromatograph/mass spectrometer (LC/MS)	液体クロマトグラフ質量分析計
Low-Volatility Organic Compounds (LVOC)	低揮発性有機物
Low-Volatility Oxygenated Organic Compounds (LV-OOA)	低揮発性含酸素有機エアロゾル
Mass fraction remaining (MFR)	質量残留率
Master Chemical Mechanism (MCM)	マスター化学機構
Megacity Initiative: Local and Global Research Observations (MILAGRO)	観測キャンペーンの名称
Mexico City Metropolitan Area (MCMA) -2006	観測キャンペーンの名称
Molecular Marker Chemical Mass Balance (MM-CMB)	分子マーカー化学質量収支
Molecular Marker Positive Matrix Factorization (MM-PMF)	分子マーカー正值行列因子分解
Multi-generational Oxidation	多世代酸化
Nitrogen oxides (NO _x)	窒素酸化物
Normalized Mean Bias (NMB)	正規化平均バイアス
Number of carbon atoms (n_c)	炭素原子数
Off-line particulate source apportionment technology (PSAT)	発生源寄与解析の手法
Oligomerization	オリゴマー化
On-line particulate source apportionment (OPSA)	発生源寄与解析の手法
Organic Aerosol (OA)	有機エアロゾル
Organic Carbon (OC)	有機炭素
Organic hydroperoxide (ROOH)	有機過酸化水素
Organic Oxy (RO) radical	有機オキシラジカル
Organic Peroxy (RO ₂) radical	有機過酸化ラジカル
Oxidant (O _x)	酸化剤
Oxygenated Organic Aerosol (OOA)	含酸素有機エアロゾル
Particle Time of Flight (PToF)	粒子の飛行時間
Particle-into-liquid system (PILS)	粒子液化捕集装置

Particulate Matter (PM)	粒子状物質
Partitioning coefficient ($K_{om,i}$)	分配係数
PM ₁	粒径 1 μ m 以下の粒子
PM ₁₀	粒径 10 μ m 以下の粒子
PM _{2.5}	粒径 2.5 μ m 以下の粒子
Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAHs)	多環芳香族炭化水素
Polytetrafluoroethylene (PTFE)	ポリテトラフルオロエチレン
Positive Matrix Factorization (PMF)	正値行列因子分解
Potential aerosol mass (PAM) reactor	ポテンシャルエアロゾル反応装置
Primary Organic Aerosol (POA)	一次有機エアロゾル
Primary Organic Carbon (POC)	一次有機炭素
Principle Component Analysis (PCA)	主成分分析
Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer (PTRMS)	プロトン移動反応質量分析計
Quadrupole Mass Spectrometer (Q-MS)	四重極質量分析計
Root Mean Square Error (RMSE)	平均二乗誤差
Running Loss (RL)	ランニングロス
Saturation concentration	飽和濃度
Saturation vapor pressure	飽和蒸気圧
Scanning mobility particle sizer (SMPS)	走査型モビリティ粒子計測器
Secondary Organic Aerosol (SOA)	二次有機エアロゾル
Secondary Organic Aerosol Model II (SOAM-II)	SOAM-II
Secondary Organic Carbon (SOC)	二次有機炭素
Semi-Volatile Organic Compound (SVOC)	半揮発性有機化合物
Semi-Volatility Oxygenated Organic Compounds (SV-OOA)	半揮発性含酸素有機エアロゾル
Simulation of Atmospheric PHotochemistry In a large Reaction (SAPHIR) chamber	大気光化学反応チャンバー
Single particle mass spectrometry (SPMS)	単一微粒子質量分析法
South Coast Air Basin (SoCAB)	米国カリフォルニア州ロスアンゼルスを中心としたエリア
Statistical Oxidation Model (SOM)	統計酸化モデル
Stoichiometric coefficient	量論係数
Sulfur oxidation ratio (SOR)	硫黄酸化率
Surface-to-Volume (S/V) Ratio	表面積対体積比
Thermal Desorption Aerosol Gas	加熱脱着 GC/MS

専門用語（略号）および和訳

Chromatography (TAG)	
Thermal desorption-gas chromatography mass spectrometry (TD-GC/MS)	加熱脱着 GC/MS
Third-Hand Smoke (THS)	三次喫煙
Three-Way Catalyst (TWC)	三元触媒
Time of Flight Mass Spectrometer (ToF-MS)	飛行時間型質量分析計
Total Carbon (TC)	全炭素
Total nitrogen (TN)	全窒素
Total Organic Carbon (TOC)	全有機炭素
Total suspended particle (TSP)	全浮遊粒子
Two-dimensional volatility basis set model (2D-VBS)	2次元揮発性基底関数モデル
Two-product model	2生成物モデル
United States Environmental Protection Agency (USEPA)	アメリカ合衆国環境保護庁
Uptake coefficient	取り込み係数
VOCs	人為起源揮発性有機化合物
Volatile Organic Compound (VOC)	揮発性有機化合物
Volatility Basis-Set (VBS) Model	揮発性基底関数モデル
Water-Soluble Organic Carbon (WSOC)	水溶性有機炭素
Yield (Y)	生成収率
Yield model	収率モデル