

光化学オキシダント生成に関わる 未計測VOCの探索

(平成25-27年度実施; 112,270 千円)

[5-1301] 研究課題代表者

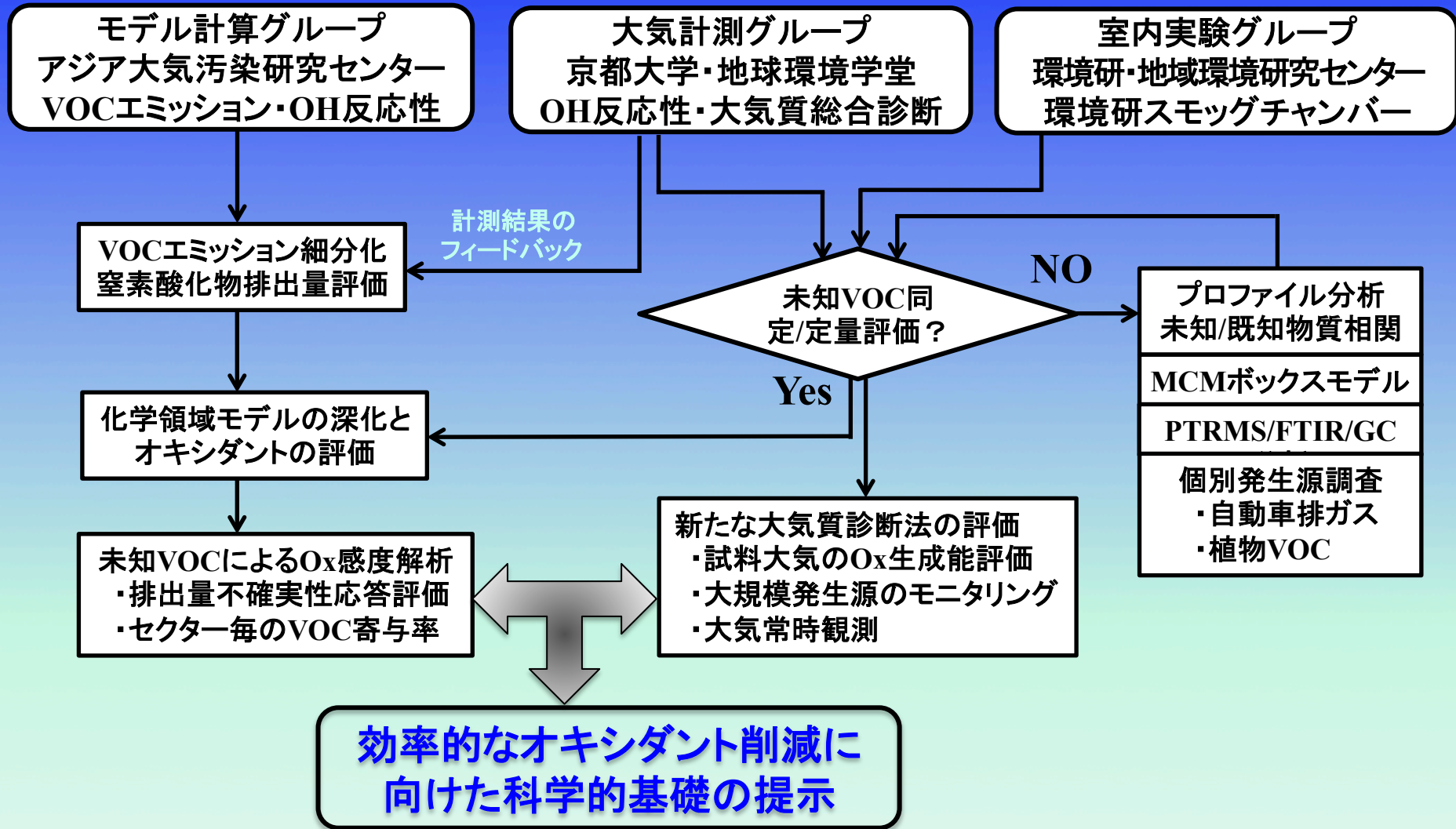
梶井克純

京都大学大学院 地球環境学堂

本研究提案での研究目標

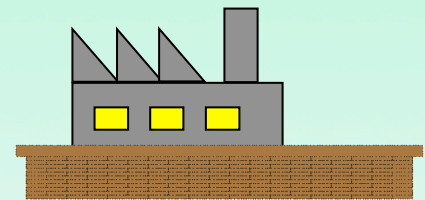
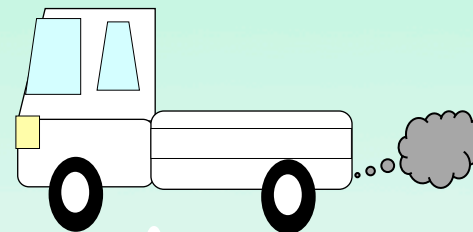
- 1 未計測VOCの同定あるいは定量評価とその起源の探索.
- 2 OH反応性計測により定量化した未計測VOCのオキシダント生成能の評価.
- 3 未計測VOC情報をインベントリに組み込みその寄与率の定量化.
- 4 OH反応性という指標を導入した新たな大気質診断法の確立.

研究のアウトライン



考えられる未計測VOC

大気中の2次的な生成物



大気計測グループの研究計画

- 環境研での大気計測
 - VOCs
 - O3, NOx, CO
- 東京農工大演習林計測
 - 植物VOCの寄与
 - 都市汚染との相互作用
- 個別発生源調査
 - 自動車排気ガス測定
 - 単一植物ガス分析
- GC未同定ピークのOH反応性
 - 単一植物ガス分析
- 未知反応性と既知物質の相関
 - プロファイル分析

	1年目	2年目	3年目
大気計測 環境研敷地内	←-----→		
大気計測 農工大演習林	↔		↔
個別発生源調査 自動車 単一植物	←-----→ ←-----→		
GC未同定ピーク 解析	←-----→		
未知/既知物質 相関解析	←-----→		

室内実験グループの研究計画

- 個別VOC系
 - アルケン (Propylene, Isoprene)
 - 芳香族 (BTX)
 - テルペン
- 混合VOC系
 - 加性則の予想と比較
 - 混合系固有の現象あれば検討
- MCMとの比較
 - MCMの予想と比較
 - 未計測VOCの推定

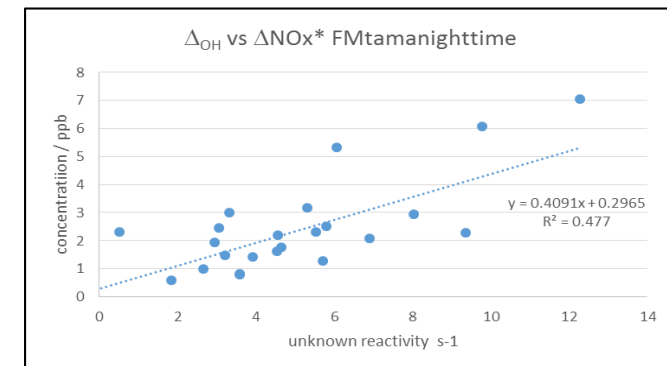
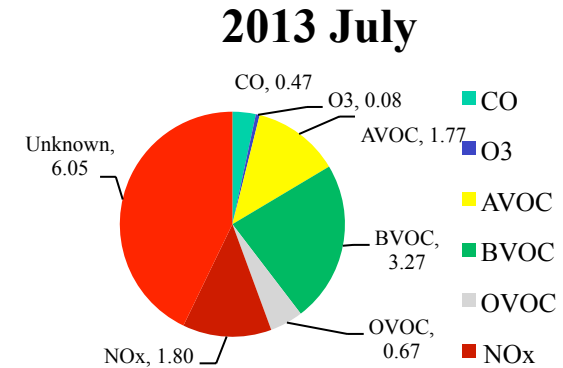
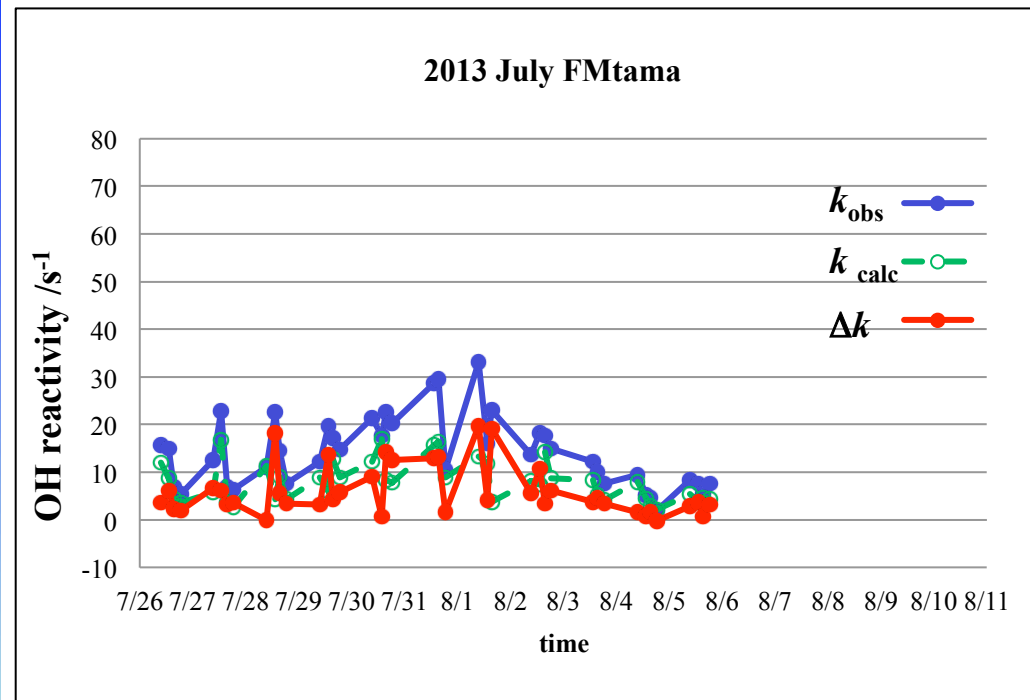
	1年目	2年目	3年目
既往研究レビュー	←...→		
アルケン (Pro, Iso)	↔		
芳香族 (Xyl)	↔		
芳香族 (BT)		↔	
テルペン		←.....→	
混合VOC系			↔
MCMとの比較		↔	

モデル計算グループの研究計画

- モデリングシステムの構築
- 観測結果との比較によるモデリングシステムの検証
- 人為起源排出インベントリの改良
 - NO_x
 - 同定VOC細分化
 - 未同定VOC
- 植物起源VOC排出インベントリの改良
 - 同定VOC細分化
 - 未同定VOC
- 大気化学モデル改良
 - 化学反応パラメータ
 - 化学反応メカニズム
- 未計測VOCのO_x生成に対する影響の評価
 - O_x生成への寄与率の評価
 - セクター毎及び植物起源排出量のO_x生成に対する感度の評価

	1年目	2年目	3年目
モデリングシステムの構築	←→		
モデリングシステムの検証		←→	
人為起源排出インベントリの改良		←→	
植物起源VOC排出インベントリの改良		←→	
大気化学モデルの改良			←→
未計測VOCのO _x 生成に対する影響の評価			←→

2次生成物質と未知反応性の相関(FM多摩)



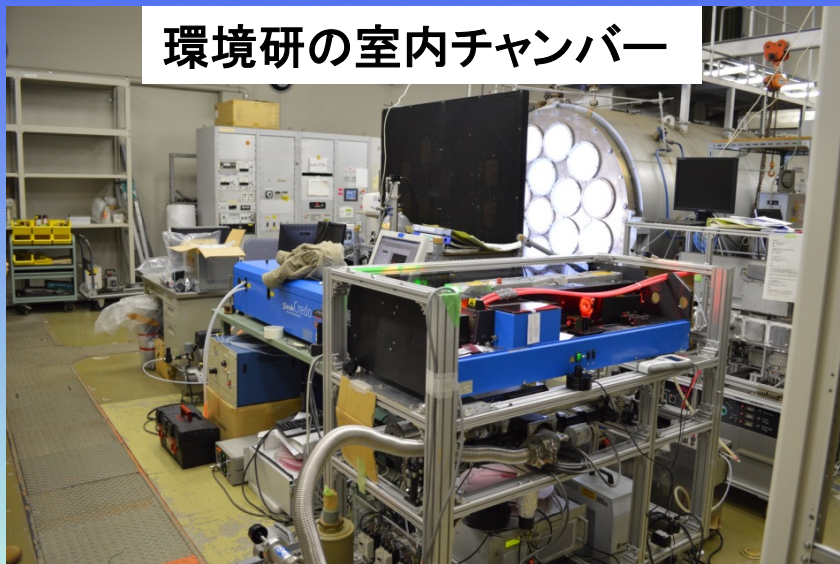
日中は植物・人為起源VOCの放出が強いことにより、未知の反応性への寄与が単一の成分による傾向を持たない。

夜間は人為・植物起源VOCエミッションが減少し、日中に生成した2次生成物質が未知反応性へ寄与している。

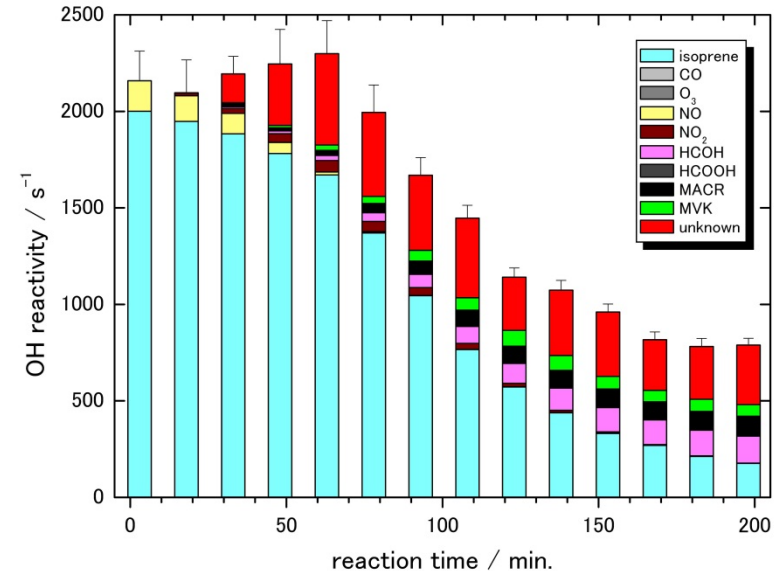
ΔNO_x^* : 2次生成した NO_y から NO_x を差し引いた値 ➡ 光化学活性の指標

室内実験によるオキシダント生成に関わる未計測VOCの探索

目的: 未計測2次生成物によるOH反応性への寄与を評価



イソプレンを用いた測定例



Nakashima *et al.* Atmos. Environ. (2012)

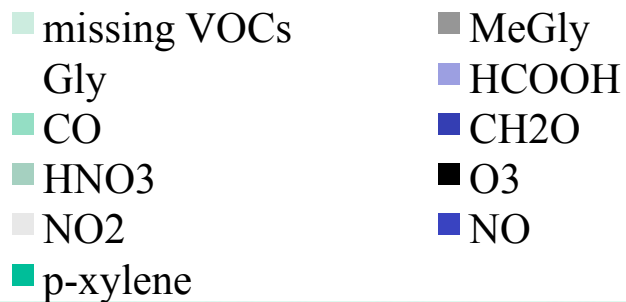
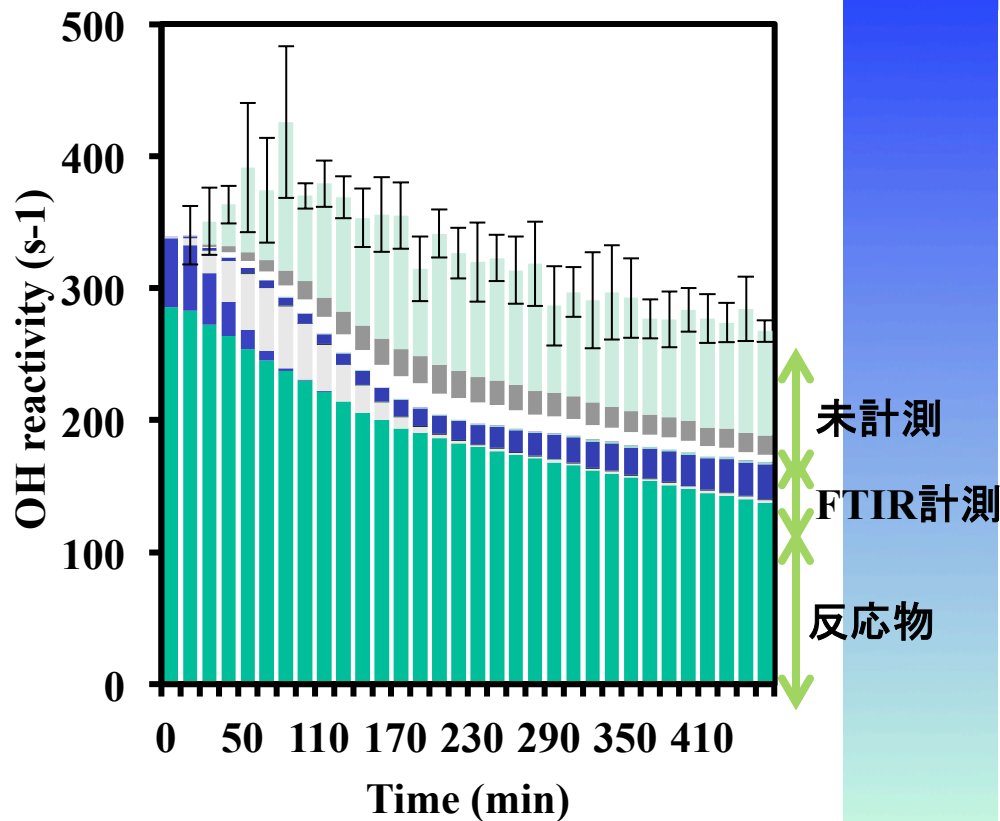
- ・ 時間の関数として測定
 - 反応物 FT-IR, GC/MS, PTR-MS
 - 生成物 同上
 - OH反応性 OH反応性測定装置
- ・ 初期VOC, NO_x濃度依存性を検討 (実大気レベルを含む)



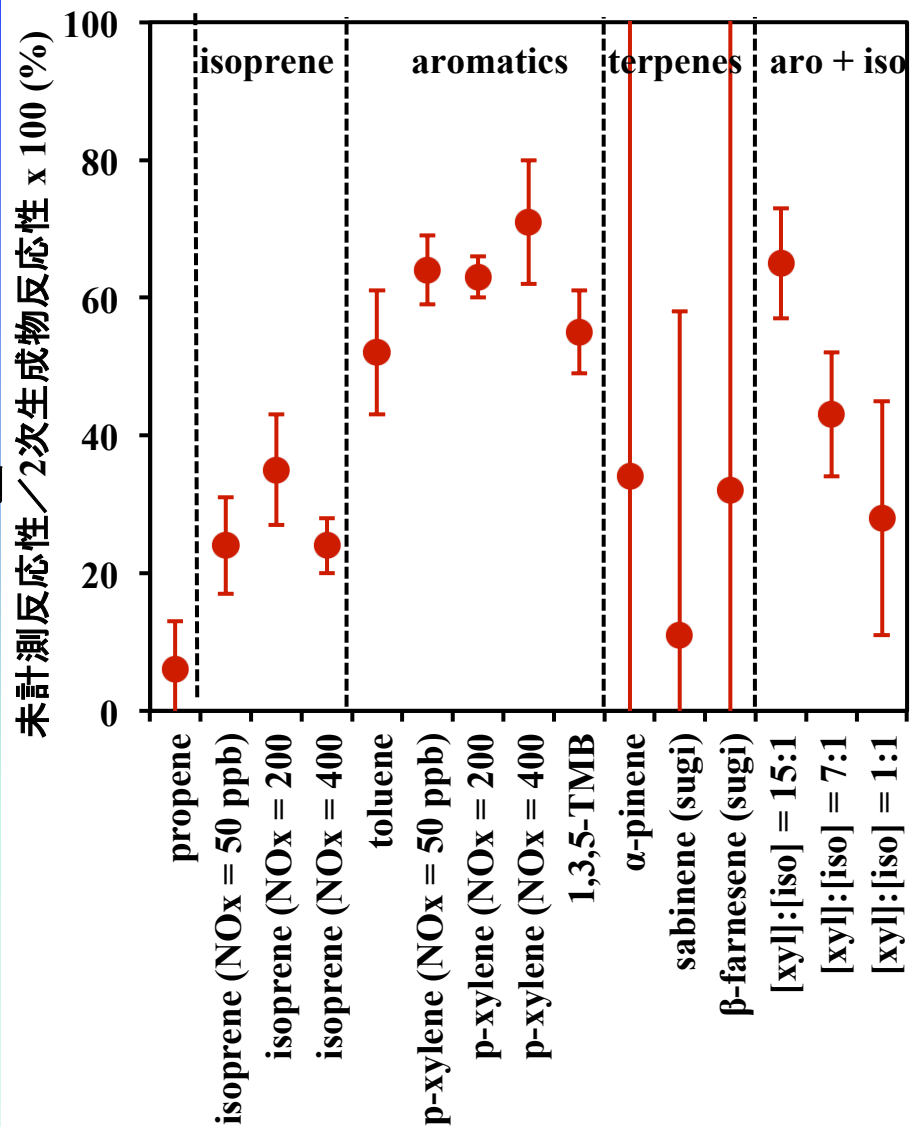
- ・ 未計測2次生成物の寄与を評価
- ・ 未計測2次生成物を同定
- ・ 情報をモデルGに提供

(2)室内実験:チャンバー実験の結果

OH反応性の実測値と計算値

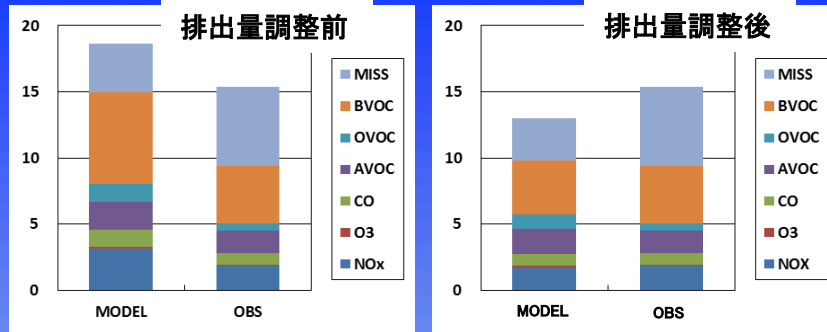


反応性に占める未計測の割合



OH反応性と植物起源VOC排出量に対する感度実験

OH反応性の状況



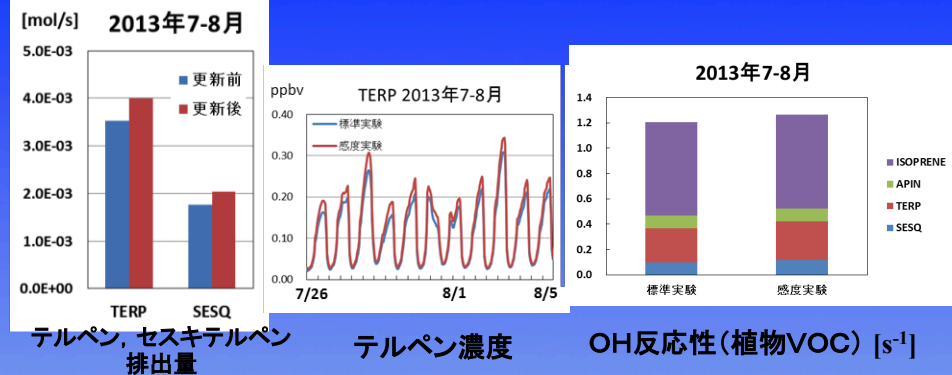
FM多摩(2013年夏季) OH反応性 [s⁻¹]

排出量・側面境界条件調整感度実験

- ① 各物質の観測期間の平均値について、観測値とモデル計算値の比を計算。
- ② ①の値を各物質の排出量及び側面境界濃度に乘じ、データを更新。
- ③ ②のデータを用いてCMAQを実行。
- ④ ①～③を2回繰り返す。

- 観測から算出されるOH減衰速度に対する未計測物質からの寄与は、モデル変数中の未計測物質からの寄与の合計よりも大きく、計測物質の排出量を調整しても変化は小さい。

植物起源VOCに対する感度実験



テルペン、セスキテルペン排出量

テルペン濃度

OH反応性(植物VOC) [s⁻¹]

スギ起源VOC排出係数に対する感度実験

- ① スギ起源の α -Pineneを基準とした同定・未同定を含む個別物質の排出量比を基に、MEGAN/JATOPの排出係数を更新。
- ② 未同定のMonoterpen類、Oxygenated Monoterpen類をCMAQのTERP、Sesquiterpene類をCMAQのSESQに割り当てる。
- ③ 更新前後の排出量データを用いてCMAQを実行。

- スギ起源テルペン排出量は反応性の高い夏季に小さく、冬季から春季にかけて最大になるため、スギ起源VOC排出量の未同定分によるOH減衰速度、オゾン濃度への応答は小さかった。

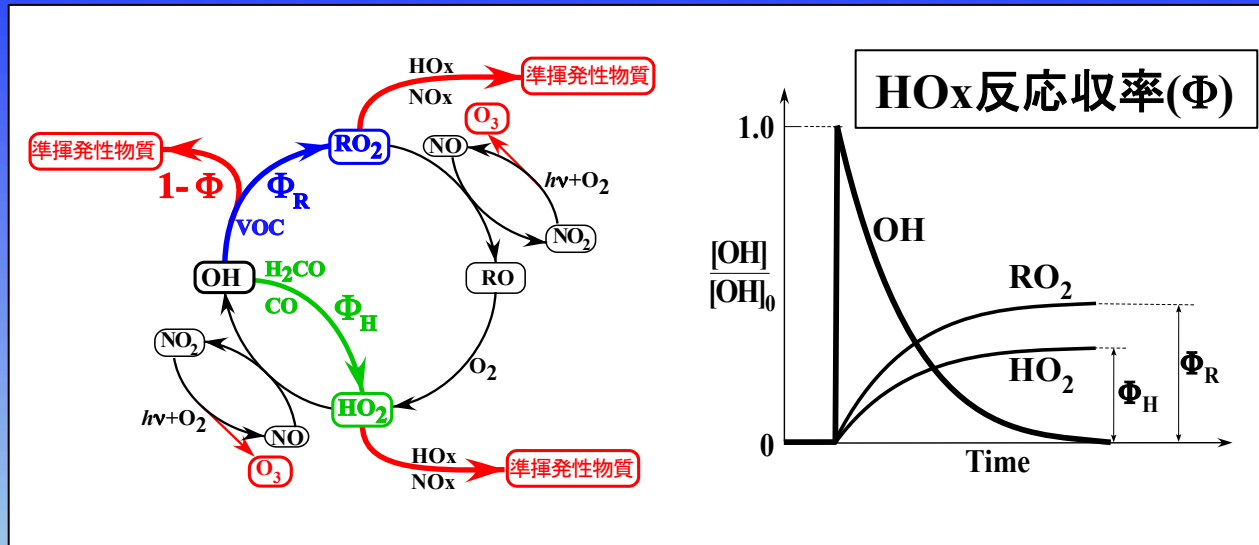
- 大気質モデル、排出インベントリの改良は進められているが、OH減衰速度における未計測物質からの寄与は、現モデル・インベントリでは観測よりも過小評価となる。
- スギ起源VOC排出量における未同定物質に対する、OH反応性・オゾン濃度に対する応答は微小であった。ただし、この結果は元の植物VOC排出量データに依存するため、植物起源VOC排出インベントリの精度向上と合わせて引き続き検証が必要である。
- 人為起源排出量推計における未計測VOCの影響評価は今後の課題である。

まとめ

- ・夏季に都市郊外で観測される未知反応性は光化学的2次生成物が支配的.
- ・汚染の激しい状況では未知反応性は自動車排気ガスの未知反応性と類似.
- ・スギからのBVOCは未知反応性が60%示すが, アカマツは10%程度.
- ・軽自動車はエンジン負荷が高い状態(高速走行, 急加速など)では小型乗用車に比べて既知物質で10倍, 未知では3倍. LPG車両は小型乗用車に比べほぼ1/2~1/6で, 未知物質はほとんど見られない.
- ・チャンバー実験による未計測反応性はisopreneで約30%, BTXで約60%, terpeneで約30%ある. FTIR+PTRMSでは未計測反応性は20%に減少し, MC M計算で予測される化合物を考慮するとほぼ説明できる.
- ・化学輸送モデルでは, 未知反応性は過小評価, 植物起源VOC排出には低感度, 2次VOCオゾン依存性は低い.

新たに見えてきた課題

・オキシダント生成メカニズムの検証



・化学輸送モデルにおける化学反応モジュールの検証

・準揮発性物質の取り扱い

計測手法へのチャレンジとモデルへの組み込み

・植物VOCのエミッションインベントリの再検討(季節変動など)

・オキシダントとエアロゾルのカップリング

H24年度光化学オキシダント調査検討会報告書

4. 今後の施策との関係

- ・ 平成 24 年度以降、中環審で今後の施策を VOC 対策の在り方も含め審議
- ・ 実態解明のためのインベントリ精緻化、モニタリングの再構築については、必要な組織体制の整備等に加え、関係機関との調整などを行いながら実施していくこととしている。

【参考：今後の調査研究の進展について】

