

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

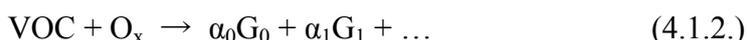
4.1.2.節では実験から明らかになった SOA の生成過程に関わる概念をまとめる。既に SOA 生成の化学モデルに取り入れられている概念だけでなく未考慮の概念も含めて紹介する。

(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

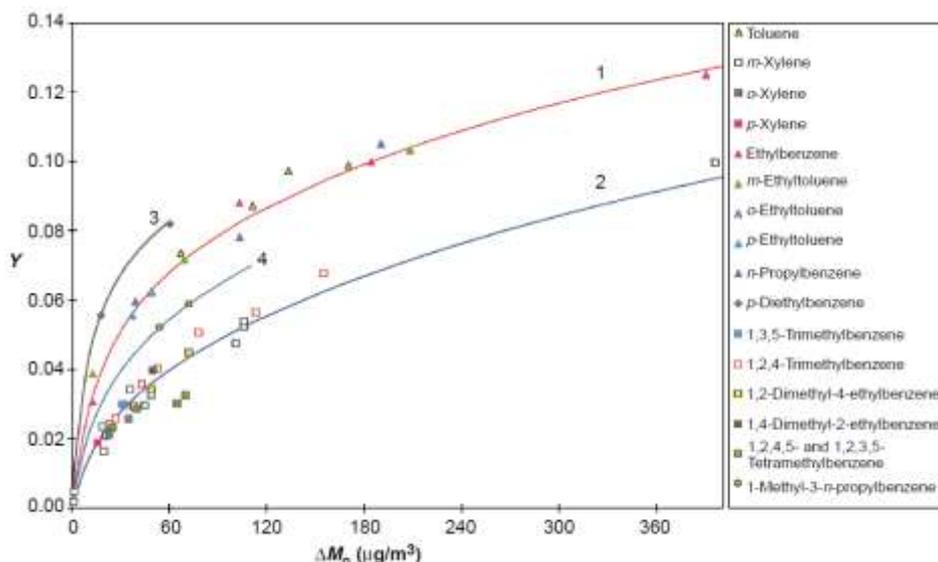
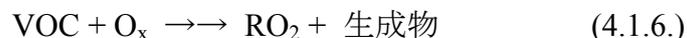


図 4.1.1. エアロゾル濃度の関数として見た芳香族炭化水素からの SOA 収率 (Odum *et al.*, 1997b)。図中の ΔM_0 は本文中の M_0 に対応する。
(出版社の許可を得て掲載)

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

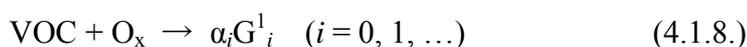
4. チャンバー実験と燃焼排気計測

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。

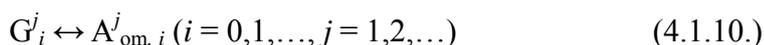
Chan *et al.*, (2010a) は含酸素有機物の光酸化実験によって NO/NO₂ 比が SOA 収率に及ぼす影響を調べた。NO/NO₂ 比が高いほど SOA 収率が減少する傾向が見られた。NO/NO₂ 比が高い系では NO が NO₂ へ変換される間 SOA を生成せずに VOC が消費される。これが SOA 収率を減少させる原因になっていると考えられる。

(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

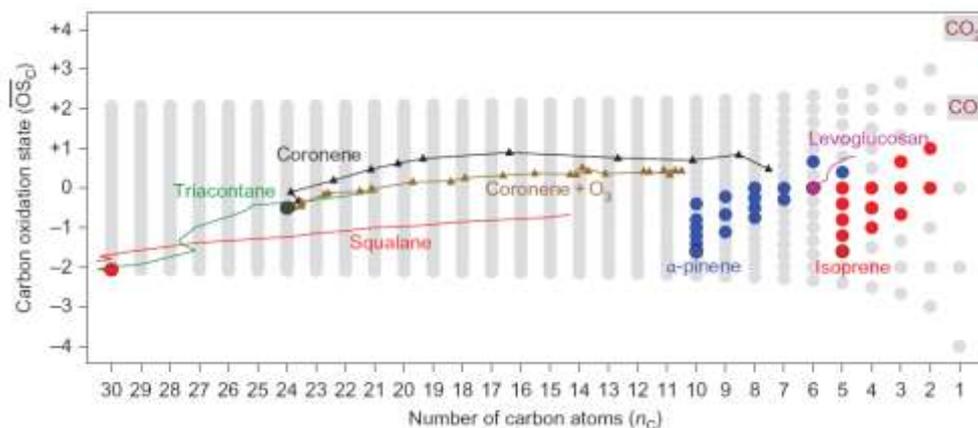


図 4.1.2. 炭素酸化数 (\overline{OS}_c) 対炭素数 (n_c) によるマッピング (Kroll *et al.*, 2011)。

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通し、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。相対湿度の増加とともに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。

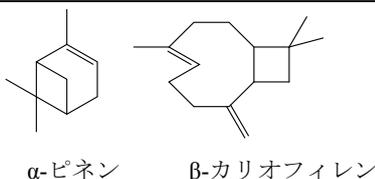
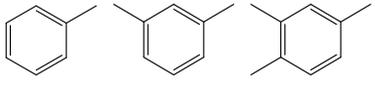
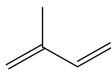
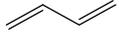
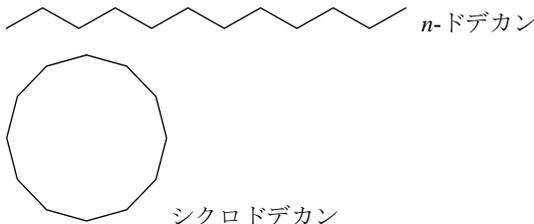
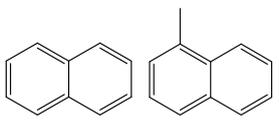
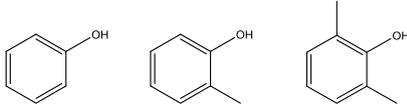
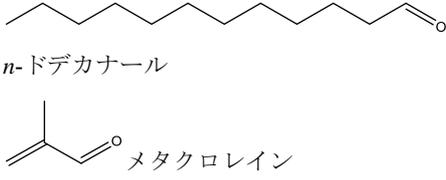
Kuwata and Martin (2012) は、 α -ピネンのオゾン分解のチャンバー実験で SOA を生成し、チャンバー内の空気を別の小型セルに集めて相対湿度を $<5\%$ または $>94\%$ に調節した。その後小型セル内で SOA をアンモニアに暴露し、AMS でアンモニウム粒子を測定した。セルが乾燥しているときにアンモニウム粒子は検出されなかったが、加湿条件ではアンモニアの暴露濃度の増加とともにアンモニウム粒子の濃度増加が見られた。加湿条件では SOA が液滴に変化し、アンモニアが粒子内で反応することによりアンモニウムが生成しやすくなったと考えられる。

(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 -ドデカナール 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って、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

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

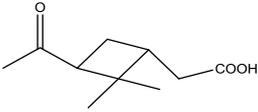
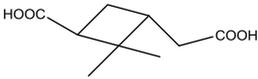
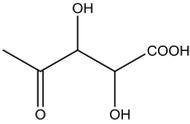
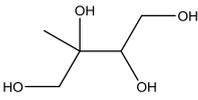
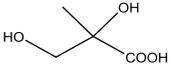
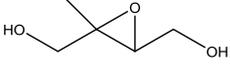
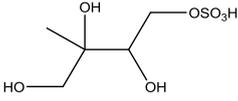
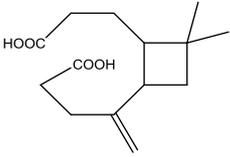
SOA に関する室内実験では、前節で紹介した SOA の生成収率に関する研究以外に、SOA の分子レベルの化学組成を調べる研究もある (表 4.1.3.)。SOA の化学分析の結果は、有機エアロゾル中の分子マーカーの観測における基礎的な情報となる。

(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. 野外で見つかった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-メチルテトロール		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-メチルテトロール硫酸エステル		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た (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-メチルテトラールおよび 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-メチルテトラ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-メチルテトラール、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-メチルテトラールおよび 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-メチルテトラ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

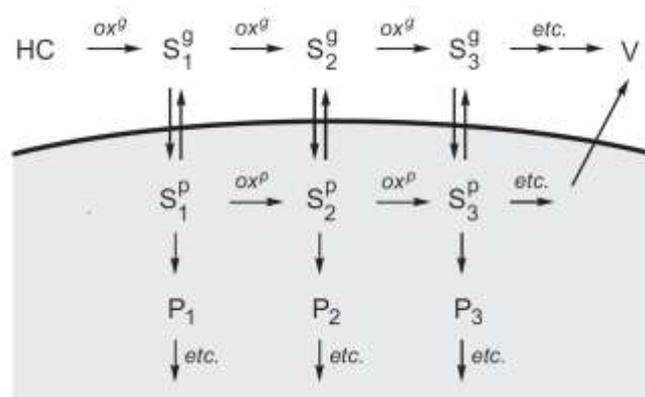


図 4.1.3. SOA 生成の概念図 (Kroll and Seinfeld, 2008)。上半分の白い部分は気相、下半分の灰色の部分は粒子相を表す。HC は反応物、 S_i^g は第 i 世代のガス状生成物、 S_i^p は第 i 世代の粒子状生成物、 P_i は S_i^p のオリゴマーかによって生じる生成物、V は分解によって生じる揮発性物質を表す。(出版社の許可を得て掲載)

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

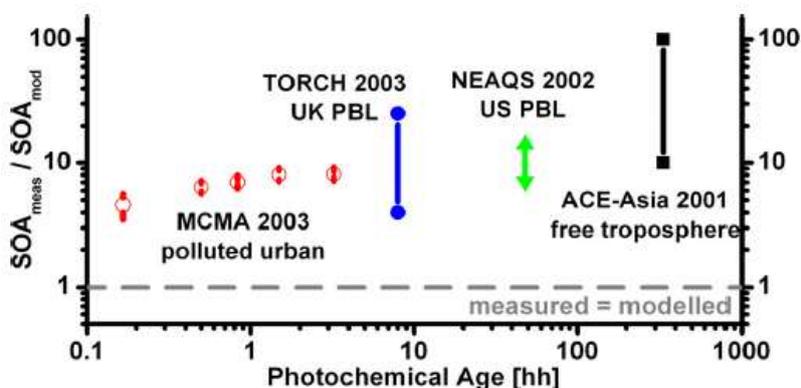


図 4.2.1. 二次有機エアロゾル (SOA) の測定値とモデル計算値の比較 (Volkamer *et al.*, 2006)。(出版社の許可を得て掲載)

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

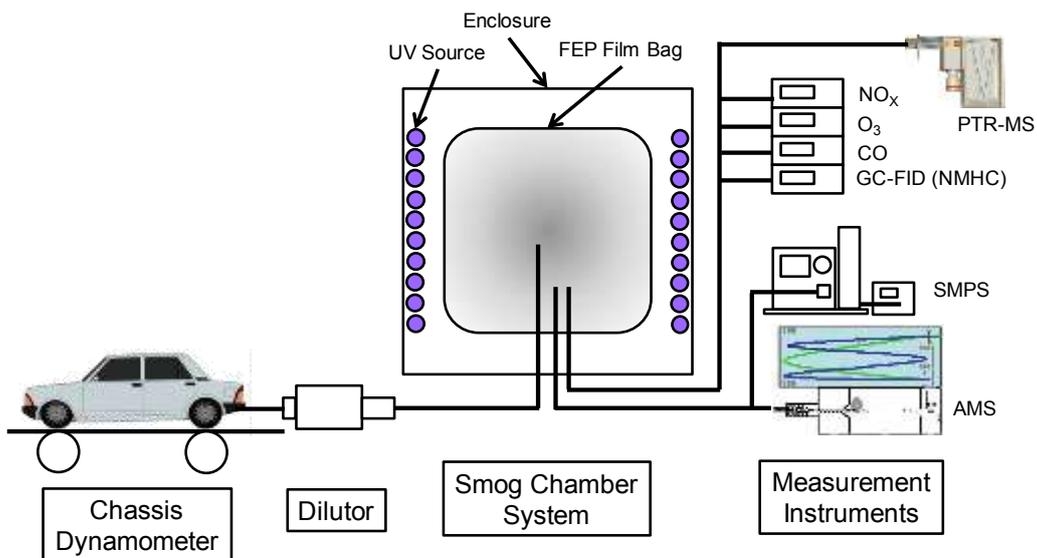


図 4.2.2. 室内型の光化学スモッグチャンバー実験系の参考例

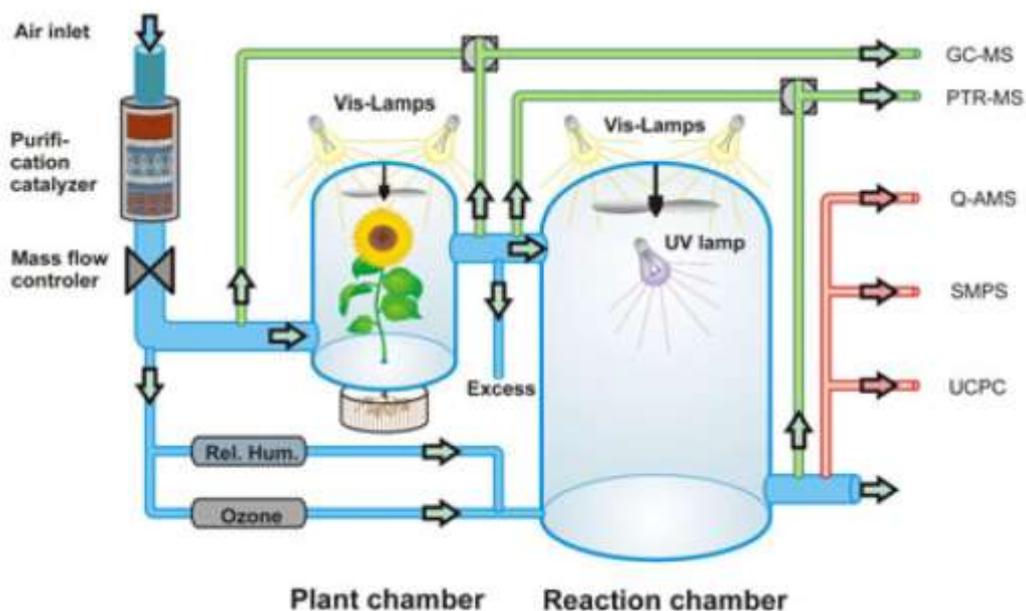


図 4.2.3. 植物プラントとの光化学スモッグチャンバー実験系の参考例 (Mentel *et al.*, 2009)

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 が活性の状態では 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。

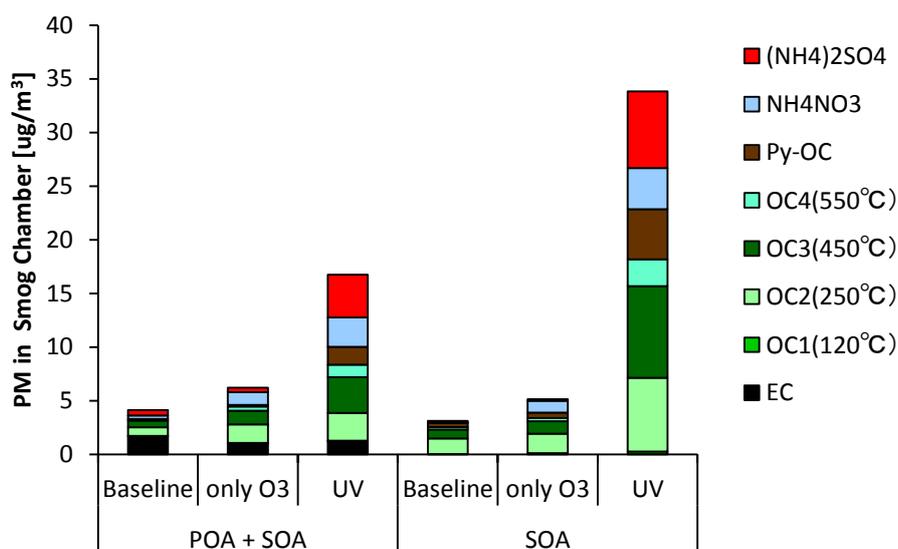


図 4.2.4. トンネル環境を利用したスモッグチャンバー実験とその反応器内の粒子成分濃度 (Papapostolou *et al.*, 2012、Table 2 より作成)

(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

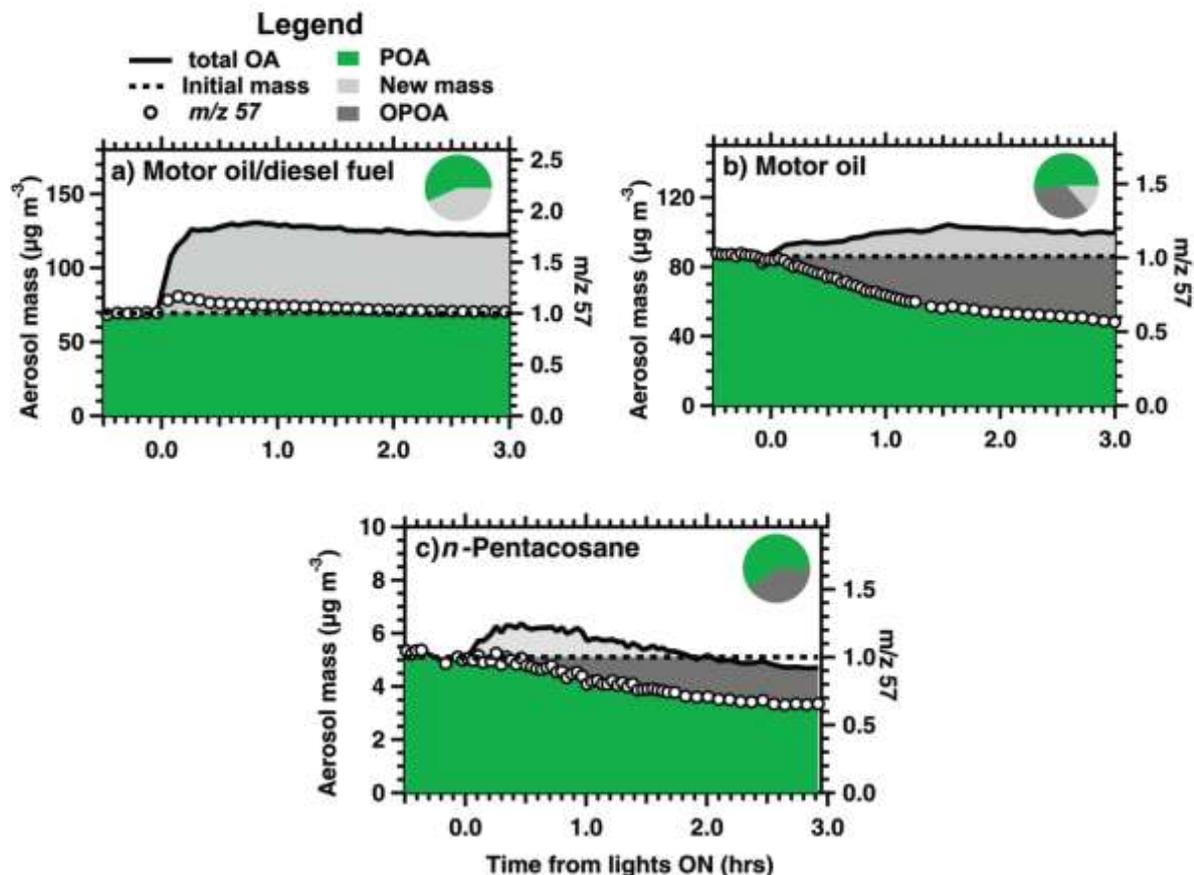


図 4.2.5. 壁面損失を補正した有機エアロゾル濃度(a)自動車潤滑油、(b) 潤滑油と軽油の混合物、(c)–ペンタコサン (Miracolo *et al.*, 2010)。右縦軸は、粒子損失を補正した AMS の m/z 57 シグナルを反応初期 ($t=0$) に対する相対値として示す。一次有機エアロゾル (POA) (緑)、酸化された POA (濃い灰色)、新生成した OA (薄い灰色)。これらの定義は引用文献を参照。円グラフは実験終了時におけるこれらの相対寄与度を示す。(Reprinted with permission from Environmental Science & Technology.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

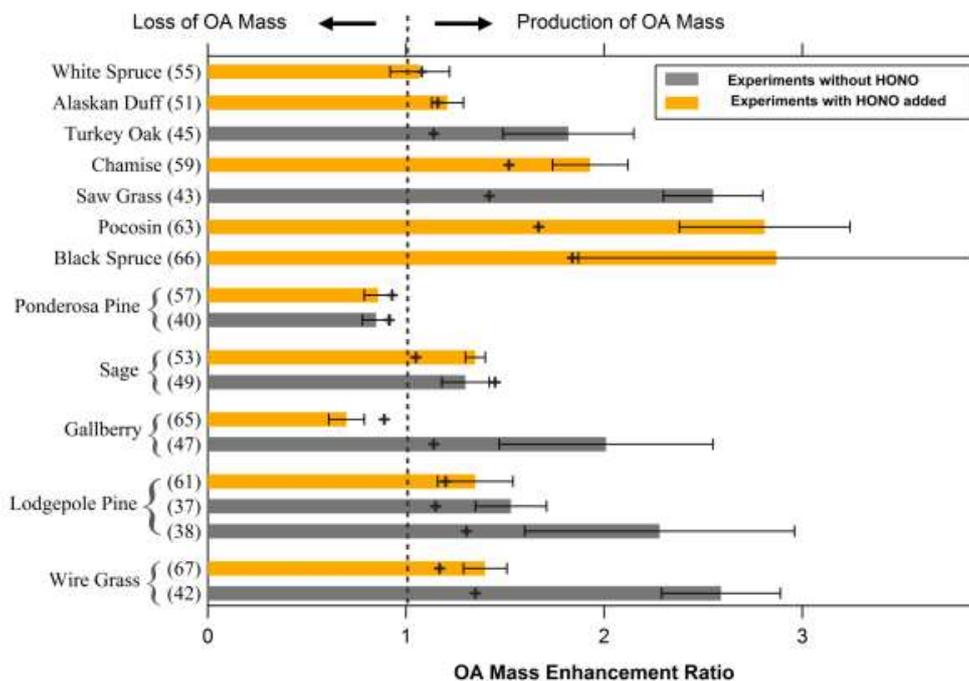


図 4.2.6. 各植物起源燃焼実験における有機エアロゾル (OA) の増幅率。灰色は HONO を添加しなし実験、橙色は HONO を添加して OH ラジカルを増加させた実験結果を示す。誤差範囲は実験の不確かさ、BC 比を用いた OA の増幅率増幅率。十字印は $\omega=0$ (チャンバー壁面への蒸気の損失が無いものとした推計) の OA 増幅率 (詳細は図の出典 (Hennigan *et al.*, 2011) とその引用文献 (Weitkamp *et al.*, 2007) を参照)。

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., Destailats, 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

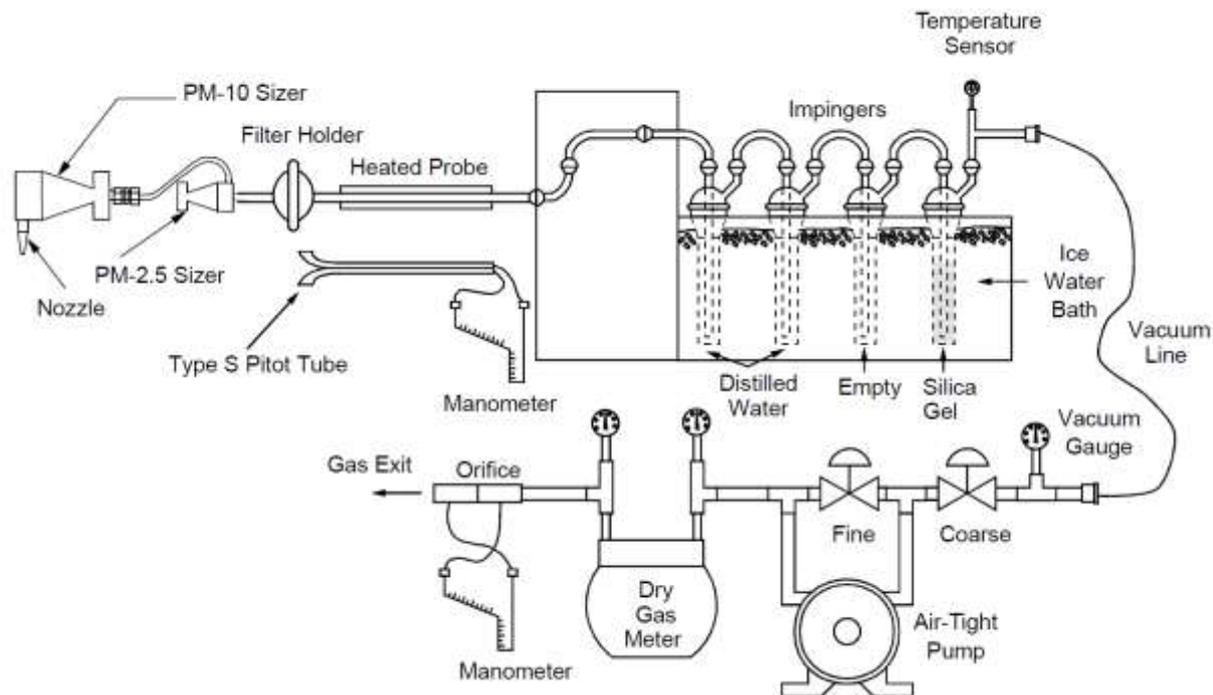


図 4.3.1. 米国環境保護庁 Method 202 のサンプリングシステム EPA Method 201A

- 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が 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, *Eaorozoru 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).