- 課題名 5-1301 光化学オキシダント生成に関わる未計測VOCの探索
- 課題代表者名 梶井 克純 (京都大学大学院地球環境学堂
- 大気環境化学論分野教授)
- 研究実施期間 平成25~27年度
- 累計予算額 112,270千円(うち平成27年度:34,841千円) 予算額は、間接経費を含む。
- 本研究のキーワード OH反応性、光化学オキシダント、未知反応性、未計測VOC、自動車排気ガス 植物VOC、大スモッグチャンバー、排出インベントリ、未同定二次VOC、感度実験

研究体制

- (1)OH反応性計測による都市大気中VOCの総合評価(京都大学)
- (2)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(国立研究開発法人国立環境研究所)
- (3)化学モデルによる未計測VOCの光化学オキシダント生成能の評価(一般財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター)

研究協力機関

東京農工大学

首都大学東京

一般財団法人日本環境衛生センター アジア大気汚染研究センター

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

わが国では光化学オキシダントの前駆物質であるNOxならびに反応性の揮発性有機化合物(VOC)の何れの 大気濃度も減少傾向にあるにも関わらず平均のオキシダント(オゾン)濃度は年に2%程度の増加傾向が続いて いる。増加傾向の原因としては、(1)オゾン濃度が高い空気の流入(越境汚染)の影響、(2)VOC/NOx比の変化 に伴うオゾン濃度の増加が考えられている。ところが、最近になって、(3)計測できていないVOCの存在、がオゾン 濃度の増加に関与しているのではないかとの指摘がなされている。課題代表者等のOH反応性を中心とした先行 研究によると都市大気中には未計測VOCが2から5割程度存在していることが判明しており、これらの未計測 VOCのオキシダント生成における役割を調べる必要性が生じてきた。大気化学モデル計算によると、反応性の高 い未計測のVOCが20%程度存在すると、大気反応の条件によっては、生成するオゾン濃度が1桁程度増加する との指摘がなされている。これらをふまえて未知反応性VOCの探索が本質的に重要であると考えられる。考えら れる未計測VOCの発生源としては植物起源あるいは人為起源からの1次排出において未把握となっているVOC と、1次排出源が大気中で光反応を起こし生成する2次反応性物質の可能性がある。これらの可能性について 検討することにより、オキシダント制御に向けた科学的基礎を確立する必要がある。



図1 可能な未計測VOCの発生源

2. 研究開発目的

未計測VOCの同定ができなくても定量的にどの程度オキシダント生成に寄与するかを知ることが出来ればオキ シダント制御に大きく貢献できると考えられる。これらの目的から1)未計測VOC検出のための大気観測グループ (京都大学)、2)光化学2次生成物分析のための室内実験グループ(国立環境研究所)と3)モデル計算による未計 測VOCのオキシダント生成能を評価するグループ(アジア大気汚染研究センター)の3研究機関が連携して研究 を進める。大気観測グループはつくば市(環境研内)および東京農工大学FM多摩でのOH反応性およびその他の 反応性微量成分の大気総合観測を行い未計測VOCの解析を行う。二次生成物の未計測VOCに対する寄与を 調べる目的から環境研のスモッグチャンバーを用いた室内実験を行う。モデル計算グループは大気化学モデル を用い、人為起源及び植物起源VOCの排出インベントリのVOC種の細分化を行いNOxインベントリとともに実大 気計測で得られた観測結果をもとに、インベントリの高度化を計る。大気計測および室内実験グループから得ら れた未計測VOCの情報をモデル計算に組み込み未計測VOCによるオキシダント生成の感度解析を行い、未計 測VOCの寄与について定量評価を行う。人為起源VOCのセクター毎及び植物起源VOC排出によるオキシダント 生成能及び排出量の不確実性に対する応答を評価し、オキシダントの光化学的制御戦略に向けた科学的な根 拠を示すことを目指す。またOH反応性を指標とした新たな大気質診断法の確立を目指す。



図2 研究のアウトライン

3.研究開発の方法

(1)OH反応性計測による都市大気中VOCの総合評価

未知VOCの情報を獲得するため夏季、秋季、冬季に大気観測を実施した。夏季は東京都八王子市に設置さ れている東京農工大学FM多摩において、2013年7月22日から8月5日の期間に観測を行った。観測地は植生の 高い場所であるが都心からの汚染物質の輸送および幹線道路の移動発生源からも影響を受ける地点である。 秋季及び冬季は国立環境研究所において、2013年11月18日から12月1日及び、2014年2月8日から2月23日ま で観測を行った。周囲には住宅地も多く、幹線道路にも面した、人為起源由来の大気微量成分の排出量の多 い地域である。都市大気試料、単一植物および自動車から発生するVOCの総合分析を実施した。大気観測に おいては、オンライン型GC質量分析計を用いVOCデータ(VOC:62種類)を取得した。更に、含酸素VOC(OVOC:5 種類)の分析は陽子移動型質量分析計(PTRMS)を用いた。アルデヒド類はDNPH誘導体化法(8種類)を用いた。 一酸化炭素、オゾンは既存の測定器を用いた。NOx測定では市販のMo触媒によるNO2分解セルを有する化学 発光式NO濃度測定器と我々が独自に開発したレーザー誘起蛍光法により精密に行った。さらにNOy*を評価し た。OH反応性測定装置は課題代表者等が以前に開発したレーザーポンププローブ法による計測装置を用いた。 測定は自動化しており、観測期間中毎分データが獲得できる仕様となっている。各装置の時間分解能が異なる ため、GCのデータに合わせ濃度算出をした。夏季の観測はキャニスターによるサンプリングを行った時刻である 9:30、12:30、15:30、18:10の4点とした。また、秋季冬季の観測では1時間毎にGCによる測定を行った。単一植物 からのVOC計測では課題代表者等が独自に開発したFast GC FID分析法を用いた。C9-C15の植物由来のテル ペン類(12種類)を20分未満で計測した。自動車の排気ガス分析は国立環境研究所低公害車施設にあるシャシ ダイナモメーターに対象車を設置し実車走行状態による排気ガスの分析を行った。ガスクロ分析で検出された未 同定ピークは相対速度法によりOHラジカルとの反応速度定数を決定した。

(2)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

実験には国立環境研究所の 6 m3 スモッグチャンバーを用いた。チャンバー内の精製空気に、VOC、NO、 NO2、及び亜硝酸メチルを混合し、300 nm 以下をカットしたキセノンランプの光を照射した。チャンバーの温度は 25℃に制御された。精製空気の相対湿度は 1%以下であった。亜硝酸メチルはチャンバー内での反応を開始す るための OH ラジカル発生剤として添加した。チャンバー内のガス状化合物をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR、光路長 221.5 m)及び陽子移動反応質量分析計(PTRMS)によって検出した。LIF セル内での NO + HO2 → NO2 + OH 反応による OH 再生を起こさないようにするため、チャンバーからサンプリングした空気を精 製空気で希釈して OH 反応性を測定した。

25年度には年度計画に従い、アルケン(プロペン、イソプレン)及び芳香族炭化水素(トルエン、p-キシレン)を反応物として用いた。イソプレン及び p-キシレンの実験では、OH ラジカル反応性に対する初期 NOx 濃度の影響も調べた。

26年度には、芳香族炭化水素(p-キシレン、トルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、ベンゼン)及びモノテルペン (α-ピネン、β-ピネン、サビネン、d-リモネン、3-カレン)を反応物として用いた。年度計画の通り芳香族炭化水 素のチャンバー実験における OH ラジカル反応性を測定したほか、アドバイザーから要請のあったモノテルペン 類についても実験を行った。

27年度には年度計画に従い、VOC混合系の光酸化実験を行った。実大気中の混合VOC系における二次生成物のOH反応性を予測する際、大気モデルでは各VOCの酸化で生成する二次生成物には単純な加成則が成り 立ち、VOC混合の複合効果はないと考えられる。イソプレンとp-キシレンを用いた混合VOC系のモデル実験を行い、二次生成物のOH反応性に関する加成則を検証した。イソプレン及びp-キシレンは、都市大気の光化学オキ シダント前駆体として代表的なVOCである。

(3)化学モデルによる未計測VOCの光化学オキシダント生成能の評価

1)領域大気化学モデリングシステムの開発と検証

気象モデルとしてWRF、大気質モデルとしてCMAQ、気相系化学反応システムとしてSAPRC-07を採用し、東ア ジア域、日本域、関東域の3重ネスト計算を可能とする領域大気化学モデリングシステムを開発した。排出量デ ータは、アジアの人為起源にREASv2、日本の人為・植物起源にJEI-DBなどを使用して整備した。東アジア域の 側面境界濃度は、全球化学気候モデルCHASERの計算結果を使用した。以上のシステムを用い、サブテーマ1 によって実施された野外観測(2013年度夏季:FM多摩、秋・冬季:つくば)を対象としてシミュレーション計算を実 施し(「標準実験」と呼ぶ)、観測結果との比較を行ってシステムを検証した。また、未計測物質によるOH減衰速 度を評価するため、測定物質の排出量・側面境界濃度を調整した感度実験を行った。なお、この調整された排 出量・側面境界濃度を以降の感度実験に対する基準データとし、基準データによるシミュレーション計算を「基準 実験」と呼んで、「標準実験」と区別することとする。

2)植物起源VOC排出量に関する感度実験

植物起源VOC排出量推計モデルMEGAN、及び最新の日本の植生分布・排出係数のデータベースを導入し、 サブテーマ1から提供された同定・未同定全てを含むスギ起源VOC個別物質別排出比を使用して、植物起源 VOC排出量データを更新した。その際、含酸素モノテルペン類の振り分け先を、モノテルペン類(感度実験I)、 セスキテルペン類(感度実験I)とする2ケースのデータを作成した。そして、1)で示した野外観測期間を対象に、 更新された排出量データを使用したシミュレーション計算を行い、基準実験の結果と比較して、OH減衰速度及び オゾン生成能に対する応答を評価した。比較は関東域の野外観測期間平均値に対して行った。

3)未同定のVOC二次生成物に対する感度実験

サブテーマ2の室内チャンバー実験から提供された情報を基に、SAPRC-07の中からR600H(炭素数の多い ヒドロペルオキシド類)、PROD2(OH反応性が高いケトン及びその他非アルデヒド酸化物)を未同定の VOC ニ 次生成物の類似物質として想定し、それぞれの生成係数を操作して、夏季野外観測期間を対象としたシミュレ ーション計算を行った。その際、未同定二次 VOC を生成する元の物質を、芳香族 VOC、全ー次 VOC、全 VOC とする3ケースの感度実験を行った。その結果を基準実験の結果と比較し、OH 減衰速度及びオゾン生成能に 対する応答を評価した。また、VOC 二次生成物を考慮するモデル、しないモデルそれぞれについて人為起源 VOC 排出量を増減した感度実験を行い、オゾン生成能の定量評価における不確実性について考察した。

4. 結果及び考察

(1)OH反応性計測による都市大気中VOCの総合評価

1)大気集中観測

観測対象は、東京農工大学FM多摩実験林、国立環境研究所キャンパス内において大気集中観測を実施した。その結果、図(1)-1に示す通り36%もの未知反応性が検出された。FM多摩においては未知反応性と光化学

活性度の指標となるΔNO_x*が明確な相関を示し、未知反応性物質の候補として2次的な光化学生成物が重要 であることが示唆された。国立環境研究所キャンパスは近くに幹線道路があることと耐震工事が盛んに行われた 時期であったことから人為起源物質の影響を大きく受けた。検出された未知反応性は図(2)-2の通り24%程度で あり、NOx、VOCおよびCOと強い相関が示された。ガソリン自動車で以前観測された未知反応性物質と類似の 傾向を示したことから、未知反応性は自動車からの排気成分である可能性が高い。



図(1)-1 FM多摩観測全期間における OH反応性計算値内訳



2)植物起源VOCのOH反応性測定

我が国の優勢樹種であるスギとアカマツ単体から放出されるVOCについて未知反応性について調べた。スギに ついては最大エミッションを与える日中には未知反応性が60%にも達し、ガスクロマトグラム分析で検出された未 同定のピーク(酸化モノテルペンと推定している)のOH反応速度定数を相対速度法により1.1×10⁻¹⁰ cm³/molecule s と決定しそのピークを考慮すると未知反応性は20%程度まで減少した。アカマツでは未同定ピー ク3本(2種類のモノテルペンと1種類の酸化モノテルペンと推定している)をαピネンと同程度の反応性を有する と仮定すると、未知反応性が10%以下となりほぼ全てのVOCが把握できていることが明らかとなった。

3) 自動車排気ガスのOH反応性測定

今後の増加が見込まれているLPG乗用車と軽自動車の排気ガス分析を行い、小型ガソリン自動車と比較した。 LPG乗用車はガソリン車に比べて1/4から1/10程度のOH反応性を示し、オキシダント生成の観点から環境負荷 が大きく低減することが明らかとなった。一方、軽自動車は最近登録台数が大幅に伸びており全乗用車の約40% となりつつあるが、エンジン負荷が高い高速走行時にガソリン車に比べて一酸化炭素およびVOCが10倍程度あ るいはそれ以上となることから大きな環境負荷を与える可能性があることが明らかとなった。

(2)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

1)チャンバー実験の結果

図(2)-1に本研究の各実験で測定された未計測二次生成物の割合(X)の結果をまとめた。プロペンの反応で は未計測生成物の寄与は無視できた。植物起源のイソプレン及びテルペンの反応における未計測生成物の寄 与は11~34%であった。人為起源の芳香族炭化水素の反応における未計測生成物の寄与は55~72%であり、 植物起源のVOCの場合に比べて未計測生成物の割合が高いことが明らかになった。イソプレンとp-キシレンの VOC混合系の実験から二次生成物のOH反応性に関する加成則が成り立つことが示された。

2) 未計測生成物の探索及びモデルとの比較

プロペン、イソプレン、及びp-キシレンの二次生成物によるOH反応性をMCMモデルで計算したところ、計算結 果は実測をほぼ再現した。観測や実験の未計測生成物のほとんどは既知の生成物であり、現在利用されてい るMCMモデルにはオキシダントの発生源となる未計測の二次生成物の寄与が既に概ね考慮されていた。本課 題のモデルグループが利用しているSAPRC-07モデルは、MCMとほぼ同じ二次生成物を考慮しつつ生成物をグ ルーピングすることによって計算を簡略化しており、変数が最適化されればMCMと同様な結果を与えると考えら れる。以上の結果から、現在のモデルを利用することによって二次生成物によるOH反応性やオキシダント生成 が予測可能であると結論した。SAPRCを用いた未計測生成物からのオキシダント生成に関する予測精度評価に は、VOCからの有機過酸化物の生成収率を変数とした感度実験が重要であることをモデルグループに提言し た。



(3)化学モデルによる未計測VOCの光化学オキシダント生成能の評価

1)大気化学モデリングシステムの検証と基準実験

まず、「標準実験」の観測結果再現性について、EANET、環境省大気汚染常時監視測定局、サブテーマ1の 野外集中観測による濃度測定結果を用いて評価した。オゾンについては、遠隔地における季節変動から都市大 気における日内変動まで、モデルは観測結果を概ね良く再現した。野外観測地点におけるNO_x、CO、一次VOC については、ベース濃度は概ね良好な一致を見せたが、強い濃度ピークは再現できていないケースも存在した。 また、人為起源一次VOCについては、アルカン類、オレフィン類、芳香族類合計濃度の一致は良かったが、それ ぞれを構成する個別物質濃度の再現性は十分でなかった。これは、排出量推計における、発生源別の個別 VOC物質排出量比に検討の余地があることを示唆している。また、含酸素VOCの再現性はやや低かった。

本研究のターゲットは、未計測・未同定のVOCであり、計測・同定物質の観測結果再現性の問題はある程度 抑えられていなくてはならない。本研究では、計測物質の観測期間平均濃度について、観測値とモデル計算値 の比を計算し、その値で排出量及び側面境界濃度を調整する繰り返し計算を実施した。図3-1は、夏季のFM多 摩におけるOH減衰速度を示したものであり、一番左側は観測結果、その右隣はこの調整後のシミュレーション計 算「基準実験」による結果である。この調整の結果、モデルは計測物質のOH減衰速度について、観測結果を良 く再現した。一方、未計測物質によるOH減衰速度については、実測に基づく算出値を大幅に過小評価した。こ の過小評価について、モデルで定義されているが観測はされていない物質からの寄与のみで説明することは非 現実的であり、モデルでは扱われていない物質が大きく寄与している可能性が示唆された。

2)植物起源VOC排出量に関する感度実験

まず、3(3)2)で述べた手法に基づいて作成された感度実験Ⅰ、Ⅱ(以降感Ⅰ、感Ⅱ)用排出量データと、基 準実験用排出量データとの比較を行った。感Ⅰでは、テルペン類の排出量の増加が夏季に小さく、秋・冬季に大 きくなったが、これはスギからのテルペン類の排出量は夏季に小さく、秋季から春季にかけて大きくなる季節変動 を示すためである。一方、感Ⅱでは、夏季にセスキテルペン類の排出量が大幅に増加したが、これは、スギから のセスキテルペン類の排出量は、夏季から初秋にかけて最大となるためである。なお、基準実験からの増加の大 部分は、感Ⅰ、感Ⅱ、いずれも含酸素テルペン類からの寄与によるものであった。また、セスキテルペン類の未同 定分による排出量の増加率は、約15%程度と比較的少量であった。

次に、感 I、感 Iを実行し、OH減衰速度、オゾン濃度について基準実験結果との比較を行った。植物起源 VOCによるOH減衰速度の変化は、排出量変化から想定される通り、夏季は小さく、秋・冬季は倍増した。しかし、 秋・冬季は、全物質によるOH減衰速度に対する植物起源VOCによる寄与が小さく、総OH減衰速度については、 基準実験と感 Iの間にほとんど差は生じなかった。この様に、感 Iでは、光学的に活性な夏季に排出量変化が 小さい一方、変化が大きい秋・冬季は光化学的活性が小さく、オゾン濃度についても、基準実験と感 I間にほと んど差は生じなかった。一方、感 Iでは夏季のセスキテルペン類濃度は基準実験の約6倍となったが、総OH減 衰速度の増分は約10%程度であった。これは、基準実験の段階で総OH減衰速度に対するセスキテルペン類から の寄与が小さかったためである。結果、光化学的活性の変化は小さく、感 Iと基準実験間のオゾン濃度の差も 小さかった。なお、本研究の感度実験用排出量データ作成手法は、オリジナルの排出インベントリに大きく依存 するため、より地域、季節の特性に基づいて作成された、高精度の排出インベントリによる検証が不可欠である。

3)未同定のVOC二次生成物に対する感度実験

図(3)-1は、主要物質カテゴリー別のOH減衰速度(FM多摩:夏季期間平均値)について、観測結果、基準実 験結果、及び芳香族VOC、全一次VOC、全VOCから生成するR60OH、PROD2の生成係数を10倍とした感度実 験の結果を比較したものである。芳香族VOC実験ではほとんど応答が見られていない。一方、全一次VOC実験、 全VOC実験では明白に応答しており、R6OOHに対する実験の方が感度は大きかった。この結果、未同定二次 VOC生成物は、既知物質では説明できないOH減衰速度の要因になり得ること、その生成元物質として、芳香族 VOCのみでは説明できず、少なくとも全ての一次VOC、或いは二次生成物質も含めた全てのVOCを考慮する必 要があることが示された。図(3)-2は、基準実験のオゾン濃度、R6OOH生成係数10倍感度実験と基準実験にお けるオゾン濃度の差について、日中夏季期間平均値を示したものである。全一次VOC感度実験では高々1ppbv、 全VOC感度実験では高々4ppbv程度の応答が見られ、特にオゾン濃度が高い地域において、未同定二次VOC 生成物によるオゾン生成能が相対的に高くなることが示された。また、人為起源VOCを増減した場合のオゾン濃 度計算結果の差について、未同定VOC二次生成物を考慮するモデル、考慮しないモデルによる結果を比較した 所、考慮しないモデルは、考慮するモデルに比べて人為起源VOC排出量の変化に対する感度が大きくなること が示された。これは、未同定VOC二次生成物を考慮しない大気質モデルは、人為起源VOC排出量削減によるオ ゾン濃度減少の効果を過大評価する可能性があることを示唆するものであり、更なる検証の継続が必要であ る。



図(3)-1 未同定二次VOCの生成を想定した、生成係数10倍感度実験間のOH減衰速度の比較(FM多摩、夏季期間平均値)。R6OOH芳香族VOC実験は、芳香族VOCからのR6OOHの生成係数を10倍した数値実験の結



図(3)-2 (a)基準実験オゾン濃度及び(b)、(c)R6OOH生成係数10倍感度実験と基準実験におけるオゾン濃度の 差。夏季期間平均値。感度実験においてR6OOHを生成する元の物質:(b)全一次VOC、(c)全VOC。

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

人為起源物質と植生が寄与している大気の集中観測結果から夏期においては3割以上の未知反応性が観測 されたことはオキシダント生成量の見積もりに大きな影響を与える要因である。これらの未知反応性は主に2次 的に生成した反応性VOCである可能性が高いことが判明した。今後の大気化学過程の理解を深める上でこの ような2次的な生成物の検討が重要であることを直接示すことができた。この知見はオキシダントに加えてPM2.5 の中で重要な2次有機粒子の動態解明にも参考になる成果であると考えられる。

プロペン、イソプレン、トルエン、p-キシレン、及び1,3,5-トリメチルベンゼン、 α -ピネン、サビネン、及び β -ファル

ネセンを用いた光酸化実験を実施し、芳香族炭化水素の光酸化では未計測二次生成物による全生成物のOH 反応性への寄与率が55~72%と他のVOC種に比べて著しく高いことを明らかにした。この結果は国内で排出さ れる人為起源の大気汚染物質や国外から長距離輸送される人為起源の大気汚染物質の中にオキシダントの 原因となる未計測二次生成物が広範囲に存在しうることを示している。

二次生成物のOH反応性の実験結果とMCMモデルの計算結果の比較から、MCMや同等のモデルを利用する ことによって二次生成物由来のOH反応性やオキシダント生成が予測可能であることが実験結果から検証された。 SAPRCを用いた未計測生成物からのオキシダント生成に関する予測精度評価には、VOCからの有機過酸化物 の生成収率を変数とした感度実験が重要であることを提言した。この提言は、モデルグループが大気化学モデリ ングシステムを開発する際に活用された。

大気質モデルCMAQの最新バージョン、VOC個別物質の種類が増加した化学反応システムSAPRC-07、及び アジア域・日本域における最新の排出インベントリを組み込み、都市域(関東域)の光化学オキシダント濃度観 測結果を良く再現する領域大気化学モデリングシステムを開発した。

日本における最新の植生分布・排出係数などのパラメータが使用可能となった、MEGANをベースとした植物起源 VOC排出量推計モデルを導入し、樹種別の未同定物質を含むVOC排出量比データを基にした植物起源排出 インベントリの更新と、そのOH減衰速度、光化学オキシダント生成能への影響を、大気化学モデリングシステム を用いて評価することが可能となった。

未同定のVOC二次生成物がOH減衰速度やオゾン生成能に与える影響について、SAPRC-07中のVOC二次 生成物の生成係数を調整する手法を用い、領域大気化学モデリングシステムによる感度実験を通じて定量評 価することが可能になった。

(2)環境政策への貢献

く行政が既に活用した成果>

環境省「平成27年度光化学オキシダント調査検討業務」における「光化学オキシダントシミュレーションによる 解析作業部会」において、大気質モデルCMAQ/SAPRC-07及び日本の人為起源・植物起源VOC排出インベント リについて、本業務から得た知見を提供した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

光化学オキシダント削減に向けて、未計測VOCの同定(あるいは定量)と制御は重要な戦略として位置づけら れているが、未計測VOCの有力な候補として植物起源物質およびBTXの光酸化生成物が示された。これらの情 報はオキシダント削減に直接つながるものとして位置づけられる。今後需要が拡大されると考えられる軽自動車 は普通乗用車に比べ10倍程度汚染物質の放出が高い。特にエンジン負荷の高い高速走行時に顕著となる。高 速走行時の軽自動車の排気ガスの浄化が大気質の改善の鍵となると考えられる。LPG自動車の環境負荷は著 しく低減していることが明らかとなった。

芳香族炭化水素の光酸化では未計測二次生成物による全生成物のOH反応性への寄与率が他のVOC種に 比べて著しく高いこと及びMCMや同等のモデルを利用することによって二次生成物由来のOH反応性やオキシダ ント生成が予測可能であることを明らかにした成果に関しては、「光化学オキシダント調査検討会」等行政が主 導する委員会での活用が期待される。

本研究得られた、化学物質輸送モデルCMAQ/SAPRC-07及び日本の人為起源・植物起源VOC排出インベントリに関する知見は、環境省「微小粒子状物質(PM2.5)発生源寄与割合推計に関する検討会」においても活用が期待される。

本研究では、日本の植生の特性を十分に考慮したVOC排出インベントリの改良が、植物VOC排出量中の未計 測・未同定VOCの影響を評価するために重要であること、大気質モデルを用いて人為起源VOC排出量削減によ る光化学オキシダント濃度削減の効果を評価する際、未同定の二次VOC生成物考慮の有無が、結果に影響を 与える可能性を指摘した。これらの知見は、今後大気質モデルを用いて光化学オキシダント濃度や対策効果を 評価する際に活用されることが期待される。

6.研究成果の主な発表状況

(1)主な誌上発表

<査読付き論文>

- C. E. Jones, S. Kato, Y. Nakashima, and Y. Kajii : A novel Fast Gas Chromatography based technique for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air; *Atmospheric Measurement Technique*, 7, 1259-1275 (2014).
- 2) S. Ramasamy, A. Ida, C. Jones, S. Kato, H. Tsurumaru, I. Kishimoto, S. Kawasaki, Y. Sadanaga, Y.

Nakashima, T. Nakayama, Y. Matsumi, M. Mochida, S. Kagami, Y. Deng, S. Ogawa, K. Kawana, Y. Kajii: Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign, 2014; *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.039.

 3) 井田明,岡島美咲,岸本伊織,呉偉嘉, R. Sathiyamurthi,中嶋吉弘,加藤俊吾,茶谷聡,横内陽子,奥村智憲,梶井克純:スギから放出される揮発性有機化合物のOH反応性測定及び化学分析; J. Jpn. Soc. Atmospheric Environment, 51, 132-143 (2016).

(2)主な口頭発表(学会等)

- 1) Tsurumaru, H., Kajii, Y.: Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Matsuyama, September, "大気中のオゾン反応によるHO_x(OH, HO₂) ラジカル生成速度の直接測定"
- 2) Kajii, Y., Ida, A., Sakamoto, Y.: 56[™] Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Tokyo, September "HOx収率測定法の開発と大気観測"
- 3) Kajii, Y., Y. Sakamoto, A. Ida: *Pacifichem 2015 December 2015 Honolulu USA*, invited lecture, "Novel technique for the measurement of HOx yield".
- 4) Sato, K., Nakashima, Y., Imamura, T., Wenger, T., Kajii, Y.: 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2014), "Total OH reactivity measurements in laboratory studies of the photooxidation of isoprene and p-xylene"
- 5) 佐藤圭、中嶋吉弘、森野悠、今村隆史、梶井克純:第55回大気環境学会年会(2014) 「光化学チャンバーを用いたp-キシレンの酸化実験におけるOH反応性の測定」
- 6) 佐藤圭、中嶋吉弘、今村隆史、梶井克純:日本化学会第96春季年会(2016) 「イソプレン-キシレン混合系光酸化反応からの二次生成物によるOH反応性」
- 7) 黒川純一、猪股弥生、梶井克純、井田明、茶谷聡、森川多津子:第20回大気化学討論会(2014) 「大気質モデルを用いた未計測VOCによるOH減衰速度の評価」
- 8) 黒川純一、猪股弥生、梶井克純、佐藤圭、鶴丸央、茶谷聡、森川多津子:第21回大気化学討論会(2015) 「大気質モデルを用いた未計測VOCによるOH減衰速度の評価(2)」

7.研究者略歴

課題代表者:梶井 克純

東京工業大学大学院理学研究科化学専攻修了、理学博士、現在、京都大学大学院地球環境学堂 教授、国立研究開発法人国立環境研究所地域環境研究センター連携研究グループ長併任

研究分担者

1) 佐藤 圭

東京工業大学大学院総合理工学研究科エネルギー科学専攻博士後期課程中退、博士(理学)、現在、 国立研究開発法人国立環境研究所主任研究員

2) 今村 隆史

東京工業大学大学院理学研究科化学専攻修了、理学博士、現在、国立研究開発法人国立環境研究 所環境計測研究センター長

3) 黒川 純一

東京大学大学院理学系研究科地球惑星物理学専攻修士課程卒業、九州大学大学院総合理工学府より学位取得、現在、一般財団法人日本環境衛生センターアジア大気汚染研究センター主任研究員

5-1301 光化学オキシダント生成に関わる未計測VOCの探索

(1) OH反応性計測による都市大気中VOCの総合評価

京都大学大学院地球環境学堂

大気環境化学論分野

梶井克純

<研究協力者>

東京農工大学 首都大学東京 中嶋吉弘 加藤俊吾

平成25年度~27年度累計予算額:69,977千円(うち平成27年度:21,844千円) 予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

光化学オキシダント生成に関与すると考えられる揮発性有機化合物(VOC)に重点を置いて種々 の環境下において研究を進めた。100種類に及ぶ化学分析に加えて我々が開発したレーザーフラッ シュポンププローブ法によるOH反応性を同時に観測し、未知反応性についてその大きさ、既知物 質との相関を調べた。東京農工大学FM多摩実験林および国立環境研究所キャンパス内で大気集中 観測を行った。FM多摩においては36%におもよぶ未知反応性が夏季に観測された。未知反応性と 既知物質の相関を調べたところ、光化学活性度の指標となるΔNO_x*が明確な相関を示し、未知反 応性物質の候補として2次的な光化学生成物が重要であることが示唆された。国立環境研究所キ ャンパスは近くに幹線道路があることと耐震工事が盛んに行われた時期であったことから人為起 源物質の影響を大きく受けた。検出された未知反応性は24%であり、NOx、VOCおよびCOとの明 確な相関が認められた。ガソリン自動車で以前観測された未知反応性物質と類似の傾向を示した ことから、未知反応性は自動車からの排気成分である可能性が高いことが明らかとなった。我が 国の優勢樹種であるスギとアカマツ単体から放出されるVOCについて未知反応性について調べた。 スギについては最大エミッションを与える日中には未知反応性が60%にも達し、ガスクロマトグラ ム分析で検出された未同定のピーク(酸化モノテルペンと推定している)のOH反応速度定数を相対 速度法により決定しそのピークを考慮すると未知反応性は20%程度まで減少した。アカマツは未同 定ピーク3本(2種類のモノテルペンと1種類の酸化モノテルペンと推定している)をαピネンと 同程度の反応性を有すると仮定すると、未知反応性が10%以下となりほぼ全てのVOCが把握できて いることが明らかとなった。今後の増加が見込まれているLPG乗用車と軽自動車の排気ガス分析を 行い、小型ガソリン自動車と比較した。LPG乗用車はガソリン車に比べて1/4から1/10程度のOH反 応性を示し、オキシダント生成の観点から環境負荷が大きく低減することが明らかとなった。一 方、軽自動車は最近登録台数が大幅に伸びており全乗用車の約40%となりつつあるが、エンジン負 荷が高い高速走行時にガソリン車に比べて一酸化炭素およびVOCが10倍程度あるいはそれ以上と なることから大きな環境負荷を与える可能性があることが明らかとなった。

[キーワード]

OH反応性、光化学オキシダント、未知反応性、未計測VOC、自動車排気ガス

1. はじめに

我々は独自に開発したレーザー分光法によるOH反応性測定装置をもちい、種々の大気環境にお いて計測を行ってきた。2004年から八王子郊外(首都大学周辺)大気、2005年はドイツのユーリッヒ にあるSAPHIRチャンバーでの大気計測、2006年は苫小牧にある北海道大学演習林での森林大気観 測、2007年夏季および冬季に東京都立環境科学研究所(足立区東陽町)において都市大気の集中観測 など行ってきた。首都大の周辺大気の観測研究により100種類のVOC計測で予測したOHの反応性 では説明できない未知なるOHの反応相手(未知反応性)が存在すること、またそれらが顕著な季節 変動を示す(未知反応性は概ね15-50%であるかが冬季はほとんど観測されない)こと、未知反応性と 一部の含酸素VOC(OVOC)と相関が認められること、未知反応性とエアロゾルには明確な相関がな いという事実が明らかとなっている。これらのことから、未知反応性として大気に直接放出され た化学物質だけではなく2次的に大気中で生成してくるOVOCなども有力な候補となる。これらの 未知VOCの濃度はオゾン生成に対し非線形な応答を示し2-3割程度のVOC増加が1桁以上のオゾン 生成増加を引き起こす可能性が示唆された。光反応で大気中に2次的に生成するVOCの可能性を検 討するためユーリッヒのAPHIRチャンバーによる模擬大気の観測を行った。模擬大気への光照射 により確かに未知反応性が存在することかが明らかとなったが、チャンバーの内壁に付着した化 学物質が光照射の際に脱着しOHと反応する可能性もあり、未知反応性を与える物質の特定には至 っていない。植物起源物質の寄与を調べるため北大の苫小牧演習林で観測を行ったところ、OHラ ジカルの反応性の絶対値は2 s⁻¹と比較的小さいながら未知反応性が1/3程度存在することが明らか となったが、植物起源VOCだけでは八王子での15-50%の未知反応性の説明は難しい。人為起源発 生源近傍(東陽町)においても大きな未知反応性が観測されたことから、1 次発生源についてもさら に詳細に調べる必要性が出てきた。

2. 研究開発目的

未知反応性を与える物質の同定ができなくても定量的にどの程度オキシダント生成に寄与する かを知ることが出来ればオキシダント制御に大きく貢献できると考えられる。これらの目的から 未知反応性の検出を目的として、大気の集中観測を計画した。都心から30km西に位置する東京農 工大学フィールドミュウジアム多摩キャンパス(以降FM多摩と略す)において光化学活性な夏季に 観測を実施する。夏季以外の季節は国立環境研究所キャンパス内(茨城県つくば市)において秋季、 冬季および春季において集中観測を計画した。

それぞれの発生源からの未知反応性を検出するために、単一植物からの植物起源VOC(BVOC)の 化学分析とOH反応性測定を計画した。このためには高速でBVOCを分析する必要があり、20分で 1検体のサンプルが分析できるシステムを構築し、我が国の優勢樹種であるスギとアカマツにつ いてBVOCの測定を行い、未計測VOCについて知見を得ることを目的とした。ガスクロマトグラフ ィーによる分析を採用し、検出される未同定なピークについては、相対速度法によりOH反応速度 定数を見積もることも計画した。

近年目覚ましい増加を遂げている軽自動車と、我が国では主流とはなっていないが欧州ではす でに環境対応型自動車としてLPG車普及していることから、これ等の自動車について、小型ガソリ ン車と比較しながら、国立環境研究所の低公害車施設にあるシャシダイナモメーターを用い実走 行状態での排気ガスを分析し、環境負荷についてOH反応性を指標として調べることを目的とした。

3. 研究開発方法

未知VOCの情報を獲得するため夏季、秋季、冬季に大気観測を実施した。夏季は東京都八王子 市に設置されている東京農工大学FM多摩(図(1)-1左)において、2013年7月22日から8月5日の期 間に観測を行った。観測地は植生の高い場所であるが都心からの汚染物質の輸送および幹線道路 の移動発生源からも影響を受ける地点である。秋季及び冬季は国立環境研究所において、2013年 11月18日から12月1日及び、2014年2月8日から2月23日まで観測(図(1)-1右)を行った。周囲には 住宅地も多く、幹線道路にも面した、人為起源由来の大気微量成分の排出量の多い地域である。 都市大気試料、単一植物および自動車から発生するVOCの総合分析を実施した。大気観測におい



図(1)-1 大気集中観測場所の写真(FM多摩観測地建物及び周辺(左)、 国立環境研究所観測地点(右))

ては、オンライン型GC質量分析計を用いVOCデータ(VOC:62種類)を取得した。更に、含酸素 VOC(OVOC:5種類)の分析は陽子移動型質量分析計(PTRMS)を用いた(Kato et al., 2004)。アルデヒド 類はDNPH誘導体化法(8種類)を用いた。一酸化炭素、オゾンは既存の測定器を用いた。NOx測定で は既存の装置を改造して使用した。NO₂計測で使われているMoコンバーターの代わりにUV-LED による光分解コンバーターを用いた高精度測定を行った。OH反応性測定装置は課題代表者等が以 前に開発したレーザーポンププローブ法による計測装置(Sadanaga et al., 2004)を用いた。各装置の 時間分解能が異なるため、GCのデータに合わせ濃度算出をした。夏季の観測はキャニスターによ るサンプリングを行った時刻である9:30、12:30、15:30、18:10の4点とした。また、秋季冬季の観 測では1時間毎にGCによる測定を行った。



図(1)-2 レーザーポンププローブ法によるOH反応性測定装置図

単一植物からのVOC計測では課題代表者等が独自に開発したFast GC FID分析法(Jones et al. 2013) を用いた。C9-C15の植物由来のテルペン類(12種類)を20分未満で計測した。自動車の排気ガス分析 は国立環境研究所低公害車施設にあるシャシダイナモメーターに対象車を設置し実車走行状態に よる排気ガスの分析を行った(Nakashima et al., 2010).

4. 結果及び考察

4-1大気集中観測

(1) FM多摩における観測結果

O₃の**CO**の観測期間中の濃度変動を以下に示す。**O**₃濃度の一時間平均値の最大は2013年で87.3 ppb、2015年で145.9 ppbと環境基準値の60 ppbを超え光化学反応が卓越していることが伺える。



図(1)-3 FM多摩における夏季のO3、CO濃度変化(上段:2014年、下段:2015年)





図(1)-4 夏季FM多摩におけるO₃、CO濃度の日平均値 (左図:2013年,右図2015年)

O₃の日変動は、日の出と共に濃度が上昇し12:00から15:00の最も日射が強い時間帯に最大値を迎え その後減少する傾向を2013年、2015年の両方で観測された。COは、2013年では朝と夕方のラッシ ュ時と同じ時間帯にピークが見られ、人為起源の影響を受けていることが予想される。2015年で は2013年の2倍程度の値を示していたにも関わらず明確な日変動は見られなかった。続いて、FM 多摩におけるNOx観測結果について示す。NO及びNO2濃度は全観測期間を通して20 ppb未満の値が 観測された。NO2濃度は常にNO濃度を上回る結果となった。



図(1)-5 夏季FM多摩におけるNOx濃度に時間変化 (左図:2013年,右図2015年)

続いて、FM多摩におけるNO, NO2濃度観測結果について、一時間値の日平均を示す。NOは両観測 機関において、午前6時頃にピークをもち、それ以外の時間帯ではほぼ0 ppb近くの値をとることが わかる。NO2はNOの一時間後にピークを迎え、日中はピーク時よりも低い値をとるが0 ppbまで下 がっていないことがわかる。



図(1)-6 夏季FM多摩におけるNOx濃度の日平均値 (左図:2013年,右図2015年)

Compaign pariod	NO	/ ppb	NO ₂	/ ppb	CO / ppb		O ₃ / ppb	
	Average	Max	Average	Max	Average	Max	Average	Max
2013 July	1.0	13.1	7.4	28.0	169.5	1043.8	26.3	87.8
2015 July	0.8	9.2	6.3	18.4	293.5	1243.3	39.4	145.9

表(1)-1 FM多摩での観測期間におけるNOx及びCO, O ₃ の半均値と最大
--

FM多摩での観測機関において測定されたOHラジカル反応性の実測値と個別の化学種濃度測定か ら算出されたOHラジカル反応性の計算値の時間変化を示す。化学分析から導かれるOH反応性(Σ *R*_{calc})は測定した全ての反応性微量成分濃度とそれぞれの反応性微量成分のOHとの反応速度定数 を掛け合わせた値の総和により算出さる。レーザーポンププローブ法により得られる総OH反応性 R_{obs} と比較した。未知反応性 $\Delta_{OH} \epsilon R_{obs}$ - ΣR_{calc} として定義する。総OH反応性の値が化学分析から 導かれるOH反応性(ΣR_{calc}) を系統的に上回ることから未知なるOH反応性を示す化学成分の存在 が確認された。OHラジカル反応性の実測値は両観測機関とも最大で30 s⁻¹程度の値を示した。両観 測期間のほとんどの時間帯においてOHラジカル反応性実測値は計算値を上回る結果となり、未知 のOHラジカル反応性である Δ_{OH} が観測された。



図(1)-7 夏季FM多摩観測におけるOHラジカル反応性計算値と実測値の時間変化 (左図:2013年,右図2015年)



図(1)-8 夏季FM多摩観測におけるAOHの時間変化 (左図:2013年,右図2015年)

OHラジカル反応性実測値と計算値の差である Δ_{OH} の時間変化について以下の図に示す。2013年夏 季観測において Δ_{OH} は0から20s⁻¹までの間で推移し、最大でOHラジカル反応性実測値の84%を占 めた。2015年夏季観測においても最大で20s⁻¹の値を示し、OHラジカル反応性実測値への寄与は最 大で74%を占めた。OHラジカル反応性実測値及び計算値、またその差である Δ_{OH} の日変動を以下 の図に示す。



図(1)-9 夏季FM多摩観測におけるΔ_{OH}の日変動 (左図:2013年,右図2015年)

OHラジカル反応性の実測値及び計算値は2013年2015年共に日中に最大値を示し、その後減少して いく傾向が見られた。Δ_{0H}について明確な傾向は見られなかった。

表(1)-2 FM多摩での観測期間におけるOHラジカル反応性、実測値及び計

算值、	Δωの平均値と最大値

Campaign period	R _{obs}	/ s ⁻¹	R _{calc}	calc / s ⁻¹ Δ_{O}		∃ / s ⁻¹	
	Average	Max	Average	Max	Average	Max	
2013 July	14.1	33.1	8.1	17.0	6.1	19.8	
2015 Aug	14.4	26.7	10.4	25.4	4.0	19.6	

OHラジカル反応性計算値の内訳を以下の図に示す。2013年夏季の結果と2015年夏季の結果及びFM 多摩における両観測期間を総合した結果について示す。



図(1)-10 FM多摩観測全期間におけるOH反応性計算値内訳

FM多摩において、OHラジカル反応性に最も強く寄与しているのは植物起源のVOCである。次いで 人為起源のVOC、大気中の酸化反応を受けたVOCであるOVOC、NOxが同程度の寄与を示している。 両観測期間においてOHラジカル反応性計算値の内訳は同様の傾向を示している。Δ_{OH}は全体の36% となっている。

次に未知反応性成分の放出源特定のために、測定された Δ_{OH} と測定されたVOCとの相関係数(\mathbb{R}^2 値)を示す。FM多摩の日中においては Δ_{OH} と測定されたVOCは明確な相関関係を示さなかった。 夜間における Δ_{OH} は人為起源のVOC及び酸化VOCと良い相関関係を示した。



図(1)-11 FM多摩観測全期間におけるΔ_{OH}と代表的なVOC及びOVOCの相関関係 (橙:日中 青:夜間)

NOxの測定において、市販のThermo Model 42iTLではNO₂を、Moコンバータを用いてNOに還元し た後に化学発光法により計測している。MoコンバータではNO₂以外の窒素酸化物の一部も還元し てしまうため市販の装置ではNO₂を過大評価してしまうことが問題として挙げられる。当研究室で は紫外のLEDを用いてNO₂を選択的にNOに還元する手法を用いることにより、この問題を解決し た。さらに、Moコンバータで得られたNOxの値とLEDにより得られたNOx値の差分をとることで NOx以外の窒素酸化物(HONOやPANなどの一部)の情報を得ることができると考えた。FM多摩 と国立環境研究所で行われたO₃とNOxの観測結果について、MoコンバータとUV-LEDの差(= Δ NO_x*と定義する)をO₃濃度と比較した結果を図に示す。



図(1)-12 FM多摩観測全期間におけるΔNOx*とO3の相関関係

FM多摩において $\Delta NOx*$ はO₃と良い相関関係にあることから、 $\Delta NOx*$ は二次生成物の指標として扱うことができる。FM多摩での観測結果について、この $\Delta NOx*$ と Δ_{OH} との関係について相関プロットをとった結果を図に示す。



図(1)-13 FM多摩観測全期間におけるΔ_{OH}とΔNOx*の相関関係 (左上:全日 右上:日中 下:夜間)

全日、日中のみのデータについてはΔ_{OH}とΔNOx*の相関係数は0.2に満たないが、夜間のみに注目す ると0.48と高い相関関係を示していることがわかる。このことからもFM多摩の観測において、夜 間には人為起源物質をソースとする二次生成物が未知反応性に寄与していることが考えられる。 また、日中はΔ_{OH}と明確な相関関係を示す物質が該当しない傾向にあった。この日中と夜間の違い は、FM多摩の地理的要素に起因する。日中は太陽光や気温による植物起源VOCの放出が多いこと、 活発な交通などによる人為起源VOCの放出も多くなることがあり、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と考えられる。一方で夜間では植物からの放出の影響が少なくなる ことで人為的な物質による未知反応性への寄与が顕著に現れたものだと考えられる。

(2) 国立環境研究所キャンパス内での集中観測

2013年秋季から2015年夏季まで国立環境研究所で行われた観測結果について記す。



図(1)-14 2013年11月(左)および2014年2月(右) NIES外気観測における CO, O₃濃度一時間値の時間変化



図(1)-15 2015年2月(左)および2015年5月(右) NIES外気観測における CO, O₃濃度一時間値の時間変化

CO及びO₃には明確な日変動が見られ、春季におけるO₃濃度は環境基準値である60 ppbを超える値 が観測された。春季とくらべて日射の弱い秋期及び冬季では光化学反応が促進されず環境基準値 を超えるO₃濃度は観測されなかった。



図(1)-16 2014年2月(左上), 2014年11月(右上), 2015年2月(左下), 2015年5月(左上) にお けるNIESのNOx濃度の平均日変動CO, O3濃度の日変化

NOxは朝夕のラッシュアワー時にピークが現れるが、朝のピークがより大きいことが全体を通した特徴として挙げられる。以下の表に、国立環境研究所での観測におけるNOx, CO, O₃の平均値及び最大値を示す。

Campaign period	NO	/ ppb	NO ₂	/ ppb	CO / ppb O ₃ /		O ₃ / p	pb
	Average	Max	Average	Max	Average	Max	Average	Max
2013 Nov	7.8	73.8	16.0	39.9	260.7	866.5	17.4	47.2
2014 Feb	3.4	119.4	7.6	182.5	187.0	573.3	28.2	47.8
2014 Nov	3.2	58.2	18.8	52.9	279.4	870.4	12.3	35.2
2015 Feb	0.6	21.4	7.5	23.0	240.4	521.4	36.2	59.6
2015 May	0.9	4.3	5.2	17.2	235.1	695.4	44.2	97.1

表(1)-3 国立環境研究所での観測におけるNOx, CO, O₃の平均値及び最 大値及び計算値、また差であるΔ_{OH}の平均値と最大値

最大値は一時間平均での値である。NOxは秋期から冬季にかけて高くなり、春季は比較的低くなるといった傾向が見える。O3はNOxとは逆の傾向を示し、秋期から冬季にかけて低く、春季に高くなる。COには明確な傾向はみられなかった。

国立環境研究所において観測されたOHラジカル反応性の実測値及び計算値の時間変化を以下 に示す。



図(1)-17 2013年11月(上段左), 2014年2月(上段右), 2014年11月(中段左), 2015年2月(中 段右), 2015年5月(下段左) におけるNIES外気観測におけるOHラジカル反応性実測値及 び計算値の時間変化



図(1)-18 2013年11月(上段左), 2014年2月(上段右), 2014年11月(中段左), 2015 年2月(中段右), 2015年5月(下段左) におけるNIES外気観測におけるOHラジカ ル反応性実測値の日平均値

OH反応性および未知反応性についてはラッシュアワーの時間帯である午前6時から10時頃に 高くなる傾向が示された。OHラジカル反応性の実測値及び計算値、またΔ_{OH}の値について、平均 値と一時間値の最大値を表にしたものを以下に示す。

Campaign period	R_{obs} / s^{-1} R_{calc} / s^{-1}		/ s ⁻¹	$\Delta_{ m OH}$ / s ⁻¹		
	Average	Max	Average	Max	Average	Max
2013 Nov	17.9	70.3	12.3	40.2	5.5	56.7
2014 Feb	9.6	51.0	5.8	28.8	3.8	33.9
2014 Nov	13.6	37.7	9.6	32.9	4.0	15.4
2015 Feb	6.8	31.0	6.1	20.1	0.7	26.7
2015 May	10.3	31.7	9.4	28.7	0.9	15.6

表(1)-4 OHラジカル反応性の実測値,計算値,ΔOHの平均値と一時間値の最大値



図(1)-19 NIES外気観測におけるOHラジカル反応性の全期間の内訳

OHラジカル反応性計算値の内訳を以下の図に示す。国立環境研究所における観測結果は、FM多摩 での結果と異なり、人為起源VOC及びNOxがOHラジカル反応性に強く寄与している。次いでOVOC の寄与が大きい。未知反応性の寄与は全観測期間を通して26%程度存在することがわかった。

次に未知反応性成分の放出源特定のために、測定された Δ_{OH} と測定されたVOCとの相関係数(\mathbf{R}^2 値)を示す。国立環境研究所における Δ_{OH} はCO及びNOxと良い相関関係を示したことから燃焼起源物質と関係があると考えられる。日中及び夜間における明確な傾向の違いは観測されなかった。



図(1)-20 NIES外気観測全期間におけるΔ_{OH}とNOxとの相関関

一方で、国立環境研究所においてはO₃とΔNOx*の間には相関関係が見られない。これは、観測さ れた窒素酸化物のほとんどが大気中での酸化反応をうけていない一次的な放出をとらえていたた め二次生成物であるO₃とは異なる挙動を示したためだと考えられる。ガソリン車の排ガス測定に おいて、特に暖機運転を行わない状態で測定されたJC08のモードでは未知反応性がNOxによる寄 与の約1.3倍観測されている。国立環境研究所での大気観測結果を見てみると未知反応性の測定結 果はNOxによる寄与の1.28倍が観測されている。NOxに対する未知反応性の割合が、自動車実験の 結果と外気観測の結果について同様の傾向があることから、都市域における未知反応性の発生源 は自動車からの排ガスが主要な原因だと推察される。未知反応性に含まれる単一成分については シャーシダイナモを用いた自動車実験結果を積み重ねていくことで明らかになると期待される。

4-2 植物起源VOCのOH反応性測定

単一の植物VOC(BVOC)測定では3種類の測定装置により測定を行った。独自開発した高速 GC-FID装置と陽子移動型質量分析装置(PTRMS)およびカートリッジ捕集型GCFID装置である。未 計測VOCを検出するために我々が開発したレーザーポンプ・プローブ法によるOH反応性測定装置 を用いOH反応性として評価した。植物は育成環境(温度および光強度)が管理されたチャンバーに 導入しさらに植物の一部あるいは全てをテフロンバッグに包み放出されるBVOCを捕集した。観測 対象とした植物は我が国の優勢樹種であるスギとアカマツとし、装置の妥当性検証実験ではカナ ダトウヒ(White Spruce)と呼ばれる外来の樹木の若木を観測対象とした。植物チャンバーの上部に はHIDランプが2機備え付けてあり、それぞれスライダックで光の強度を調節可能とした。これに より、光の強度は6時から1時間ごとに段階的に変化させ、12時の時点で最高となるように設定し た。また、チャンバー内の下部にはヒーターが設置されており、これにより内部の温度を調節し

た。チャンバー内温度は室温付近の25℃から35℃となるように段階的に調整し、14時に最高とな

るようにした。設置したスギにはエンクロージャー法を用い、エンクロージャー内に10 L min⁻¹の 流量で清浄空気を送り込むことでスギから放出されたBVOCを含む試料大気を得た。エンクロージ ャー内にはKタイプの熱電対を設置し、それにより得られた温度を葉温とし、さらに植物チャンバ ー内では光量子センサー (LI-250A: LI-COR) により光の強度を測定した。得られた試料大気はテ フロン管を通じて各装置へと導入した。



図(1)-21 単一植物から放出されるBVOC計測の概要

エンクロージャーから得られた試料大気は濃度が非常に高いため、3 L min⁻¹の試料大気に9 L min⁻¹の清浄空気を加えたものをOH反応性測定装置へ導入した。また、Fast-GC及びPTR-MSに関しては 得られた試料大気をそれぞれ70 cc min⁻¹及び50 cc min⁻¹の流量で各装置へと導入した。

時々刻々変化するBVOCを高い時間分解能で測定する必要があることから、独自で開発した高速 GC-FID装置を用い計測をした。ガスクロマトグラム本体はオーブン容積が小さくキャピラリー管 の外壁にヒーターを接触させた構造で高速に昇温できるEllutia社製(300Series)のGC本体と濃縮お よびクライオフォーカスするためのシステムとしてMarkes社製(Unity2)を用いBVOC計測に適合す るよう最適化を図った。



図(1)-22 高速にBVOCを測定するために開発されたガスクロマトグラフシステム

なるべく短い時間に分析が終了し、分解能が十分であり、検出下限値が数 ppt となるよう、ガス 流量、捕集時間、昇温プログラムなどの最適化を図った。その結果 10 分間 70 cc min⁻¹の流量、計 700 cc の試料大気を濃縮し、cold trap を 300 ℃に加熱し、濃縮した試料大気を Fast-GC へと導入 した。Fast-GC には無極性のキャピラリーカラム (MXT-1; 膜厚 0.4 mm,長さ 20 m,内径 0.18 mm) が備え付けてあり、これにより 22 種類のテルペン類の濃度を測定した。典型的なクロマトグ ラムを図(1)-23 に示す。上段はテルペン類の混合試料(標準溶液)であり、下段はカナダトウヒから 発せられる VOC の結果である。本装置は約 15 分の保持時間で 14 種類のテルペンを分離分析で きる能力を有する。カナダトウヒの放出する VOC はイソプレンに加えて 7 種類のモノテルペン および 2 種類のセスキテルペンが測定された。温度を 18 から 49℃まで変化させて、VOC および OH 反応性を観測した。その結果を図(1)-24 に示す。比較的低い温度領域(T<30℃)ではイソプレン の放出が支配的であり、T=23℃近辺で未知の OH 反応性が 30%に及ぶことが分かる。しかし T=30℃近辺で未知の OH 反応性が 15%へと低減する。さらに高温領域ではイソプレンの放出が激 減し、それとともに未知反応





図(1)-23 標準試料(上段)およびカナ ダトウヒ(下段)のクロマトグラム

図(1)-24 カナダトウヒのBVOCのOH 反応性および温度依存性とOH反応性の

性が最大で50%へと増加する。さらにイソプレンに加えて他のテルペン類の放出レートが増加す ることが明らかとなった。自然植生のカナダトウヒは20℃近辺が主要な温度帯となることから 30%にもおよぶ未知のOH反応性の寄与は重要な情報となる。

(1) スギからのBVOC分析





単一植物の中でも日本ではそ の歴史的背景から人工的に植樹 されたスギが多く、日本国内を 占める割合も高い。さらにスギ は日本固有の樹種であるため、 世界的に見るとスギに関する研 究の報告例はほとんど無く、日 本国内で排出されている大気汚 染物質や反応性微量成分の排出 インベントリ作成時や都市大気 の光化学反応を考慮する上でス ギから放出される反応性微量成 分を測定することは重要である。 図(1)-25上段(a)はスギの典型的 なクロマトグラムである。αピネ ンに加えて幾つかのピークが観 測された。中段および下段(b),(c) は前半および後半の拡大図であ る。確認されたピークは36本に 及んだ。そうのうち同定された ものは24本である。未同定のも のはその保持時間の類似性から モノテルペンと思われるものに ついてはMNTxと名付け、セスキ テルペンと思われるものについ てはSQTxと名付けて表(1)-5に まとめて示した。過去の報告 (Matsunaga et al., 2013) による と地域性により放出パターンに 変化が見られるが、夏季に観測 された結果と比較すると

 α -pinene、camphene、myrcene、p-cymeneおよびlimoneneの強度比は比較的近い結果が得られた。また、 β -farneseneの放出量が突出している点についても一致している。放出量の最も多い時間帯においては、新たに12種類のBVOCの放出強度の比率を算出し、中でもOxygenated BVOC (以下OBVOC) についても数多くのピークを検出した。OBVOCの中でも特にlinaloolおよびestragoleは α -pineneに対して2.3および0.38と非常に高い放出量が観測された。今回同定したsesquiterpeneは α -cedrene、 β -caryophyllene、 β -farneseneの3種類であるが、場所や季節性により放出強度が異なるがスギからlongifolene、thujopsene、 α -farneseneなども放出されることが報告されており、c)図に現れている

SQT7以降のピークにこれらのBVOCが含まれる可能性も考えられる。スギの放出するBVOCで最も 強度の高いものは図中でO-MNT-4と名付けた酸化モノテルペンと思われるものであり、その次が 代表的なセスキテルペンの1種であるβファルネセンであった。ここで示された未同定のピークを 与える化学物質がどの程度のOH反応性を有するかを正確に知る必要がある。そこで、相対速度法 により未同定ピークのOH反応速度定数を決定した。この手法によると、試料大気中にOHラジカル を暴露し、暴露前後の測定結果を比較することで同定されているVOCと未同定のVOCのピークの 減少量から反応速度を算出できる。試料大気中には同定されたVOC(A_i)及び未同定VOC(X_i)それぞ れ含まれるため、OHを暴露することで式(5)及び式(6)の反応が進行する。

$A_i + OH \rightarrow products$	(5)
$X_i + OH \rightarrow products$	(6)

このとき暴露したOH濃度とそれぞれの反応速度定数によりA及びXの濃度は減少し、減少速度は式(7)及び(8)で表される。

$$\frac{d[A_{i}]_{0}}{dt} = -k_{Ai}[OH]_{0}[A_{i}]_{0}$$
(7)
$$\frac{d[X_{i}]_{0}}{dt} = -k_{Xi}[OH]_{0}[X_{i}]_{0}$$
(8)

ここで k_{Ai} 及び k_{Xi} は A_i と X_i がそれぞれOHと反応するときの反応速度定数、[OH]₀、[A_i]₀及び[X_i]₀はそ れぞれOH、A_i及びX_iの初期濃度を表している。OHラジカル暴露後のA_i及びX_iの濃度をそれぞれ[A_i]_t 及び[X_i]_tとすると、減少した濃度は反応したOHラジカルの濃度で表されるため、式(9)及び(10)と なる。

$$\ln\left(\frac{[A_i]_0}{[A_i]_t}\right) = k_{Ai} \int [OH]_t dt$$
(9)

$$\ln\left(\frac{[X_i]_0}{[X]_t}\right) = k_{Xi} \int [0H]_t dt$$
(10)

式(9)及び(10)から式(11)が導かれる。



図(1)-26 相対速度法による未同定ピークのOH反応速度定数測定システム(左図)と 反応セル(右図)

これにより、OH暴露前後の同定成分と未同定成分のそれぞれの濃度及び同定成分とOHの反応速度 定数から未同定ピークの反応速度定数が算出可能である。

そこで本研究ではOHを暴露するための装置を開発し、OH暴露前後のクロマトグラムを得た。 OHを暴露する装置の概要図を図(1)-26に示した。OH暴露装置はOHを生成するランプハウス部と OHと試料大気が反応する反応部から構成されている。ランプハウス部には184.9 nmの紫外光を照 射する水銀ランプ (SP-3-H: セン特殊光源)を設置し、50 cc min⁻¹の流量でN₂を供給した。N₂の供 給ラインには3方電磁弁を設置してあり、H₂Oバブラーによりランプハウス内にH₂Oを含んだN₂を 供給するラインと、N₂をそのまま供給するラインの2つを設けた。ランプハウス内にH₂Oが供給さ れると式(12)の反応が起こり、OHが生成される。

 $H_2O + h\nu(184.9 \text{ nm}) \rightarrow H + OH$ (12) このラインを切り替えることによりOH暴露モードと通常測定を切り替えた。生成したOHはランプ ハウスと反応管の間に設置したピンホールを抜け、反応管内へと導入した。また、ランプ先端及 びランプハウスと反応管の間にはアルミニウム箔を挟みこむことで反応管方向へ照射される紫外 光を遮断した。反応管には試料大気と清浄空気がそれぞれ50 cc min⁻¹と100 cc min⁻¹の流量で導入さ れ、OHを含んだN₂と混合し、十分反応した後にGCへと導入した。反応管内で添加したOHがVOC と反応しているかどうかを判断するため、58種類のVOCを含む標準ガスにより装置の正当性を評 価した後、スギから得られた試料大気へと応用した。Fast-GCはその特性上58種のVOCを分析する には適していない。このため、本実験に関しては汎用的なGC (HP6890: Agilent Technology)を用い た。濃縮装置は上述したFast-GCと同様のものを使用した。濃縮装置から導入された試料大気は transfer lineを通じ、ラインを2方へ分岐した後GC内部のカラムGS-gaspro (膜厚0.1 m、長さ60 m、 内径0.32 mm) 及びHP-1 (膜厚0.1 mm、長さ60 m、内径0.32 mm) へと導入された。これにより、C2 の低炭素からC10までの多種のVOCに対応させた。



図(1)-27 相対速度法により得られたOMNT-4のOH反応速度定数

スギから得られた試料大気はOH暴露前後で濃度が等しくなるよう、一時的にキャニスターに採取した。キャニスターに採取する際は光量を最大、エンクロージャー内の気温も35度に維持し、 試料大気中のBVOC濃度が最大になる条件で採取した。また、採取後の試料大気は1日以上経過さ せ、濃度が安定した後に実験に用いた。得られた結果よりO-MNT4の反応速度定数は1.1×10⁻¹⁰ cm³/molecule sと推定され、oxygenated monoterpeneの一種であるlinalool (反応速度定数:1.6×10⁻¹⁰ cm³/molecule s (Atkinson et al., 1995)) と比較すると、今回得られたO-MNT4の反応速度定数は極め て近い値が推定されたと言える。スギから放出されたBVOCではO-MNT4以外にも多数の sesquiterpeneが観測されたが、採取したBVOCを一旦キャニスターに蓄えたことによりO-MNTおよ びSQTの濃度が大幅に減少した。濃度減少後の試料大気においてもO-MNT4のピークはクロマトグ ラム上に大きく現れたが、その他の未同定のピークに関してはOHを暴露前後のピークの変化を優 位に見積もることが難しく、O-MNT4以外の未同定ピークのOH反応速度定数の決定までには至ら なかった。

光量および温度が管理された植物チャンバー内では擬似的な日変動を作り出した。植物チャン バー内部に設置したスギにはエンクロージャー法を用い、エンクロージャー内部には清浄空気を 流入させることで放出されたVOCを含む試料大気を得た。得られた試料大気をOH反応性測定装置、 Fast-GCおよびPTR-MSに導入した。気温が最も高く、光量も強い時間のVOC放出量も最大となっ た。主要な23種類のBVOCsを測定しているにもかかわらず13種もの未同定のBVOCsのピークが観 測された。未同定のBVOCsの中でもO-MNT4およびSQR7の放出量が極めて多く、それぞれisoprene およびlinaloolと同様の放出パターンであった。放出量が最大の時点における総OH反応性は174.2 s⁻¹となった。このとき同時に行った化学分析から得られた各BVOC濃度からOH反応性を算出した ところ、主要な23種のBVOCのOH反応性に加えて今回OH反応性を決定した未同定VOCである O-MNT4を加えると総和は総OH反応性の80%を占めており、20%の未知のOH反応性が残されてい る。



総OH反応性のうちO-MNT4の寄与率は18.1%を占めるものであり、さらに検出されている未同定 の成分のOH反応性を決定することで未知のOH反応性の多くの部分を説明可能であることを示唆 している。今回の研究では、濃度変動を抑えるためスギから放出されたBVOCを一旦キャニスター に採取した。しかし、O-MNTおよびSQTの濃度が大幅に減少したため、O-MNT4以外の未同定ピー クの定量が困難となりOH反応速度定数の決定までには至らなかったが、今後測定法を改良し、他の未同定ピークにも適用することで未知のOH反応性への理解が進むことが期待される。

BVOCs	retention time / min	relative ratio to α -pinene
isoprene	1	9.08
α -pinene	5.72	1.00
camphene	6.30	0.12
β -pinene	7.66	0.10
sabiene	7.66	0.28
myrcene	8.71	0.48
α -phellandrene	9.01	0.01
3-carene	9.25	0.09
α -terpinene	9.50	0.02
p-cymene	9.89	0.07
limonene	10.03	0.25
ocimene	10.67	0.07
β -phellandrene	11.02	0.10
γ -terpinene	11.24	0.05
terpinolene	12.03	0.09
MNT2	12.41	0.10
MNT3	12.54	0.23
linalool	12.77	2.24
α -terpineol	13.02	0.07
O-MNT4	13.35	22.36
nopinone	13.86	0.05
limonene oxide	13.98	0.05
terpinolene-4-ol	14.78	0.05
estragole	15.15	0.37
SQT5	15.25	0.16
SQT6	15.54	0.15
SQT7	16.19	1.70
SQT8	16.35	0.07
SQT9	16.67	0.03
SQT10	16.87	0.06
SQT11	17.04	0.04
α -cedrene	17.15	0.01
β -caryophyllene	17.22	0.01
β -farnesene	17.38	3.77
SQT12	17.67	0.28
SQT13	17.92	0.27

表(1)-5 スギから放出されるBVOCの相対強度と保持時間

モノテルペンと比較すると、イソプレンの寄与は比較的大きく、今までほとんど測定されてい ないβ-ファルネセンの寄与も非常に高いことを示した。さらに今回測定された結果、13種類もの大 きな未同定のピークが観測され、それらのうち大部分はOBVOCもしくはセスキテルペンと考えら れる位置にピークが現れた。X4と名付けたピークに関してはβ-ファルネセンを超える大きさでも あり、主要な成分と考えられていた成分以外のものが大半を占めるという結果となった。クロマ トグラム上に現れたリテンションタイムからモノテルペンかセスキテルペンであるかを推定し、 放出用の推定値を算出した。これらのBVOCの放出量をα-ピネンで規格化した相対的な割合とし て、表(1)-5に示した。この結果をサブテーマ(3)の化学モデルによる未計測VOCの光化学オキシ ダント生成能評価のグループへと提供した。

(2) アカマツからのBVOC分析

同様の実験をアカマツについても進めた。得られたクロマトグラムは図(1)-29に示した。スギと は対照的にアカマツではイソプレンの放出は日中においても観測されなかった。主要なピークリ ナロール、βフェナンドレンおよαおよびβピネンであった。同定されたピークは16であり、モノ テルペン類に属すると思われる未同定ピークが2本(MNT1, MNT3)および酸化モノテルペンと思 われるピーク(O-MNT4)1本が観測された。得られたピークをαピネンに対する相対値として表 (1)-6に示した。



アカマツのBVOCの放出パターンは図(1)-30に示す通り、日射強度にはほとんど依存せず、温度の みに強く依存した結果となった。今回観測された未同定ピーク(MNT1, MNT3, OMNT-4)をαピネン のOH反応速度定数と同じと仮定して、OH反応性を積み上げたところ、未知のOH反応性は10%以 下となり、スギとは異なり、ほぼ全てのBVOCを把握できたことになると評価できる結果となった。

BVOCs	retention time / min	relative ratio to α -pinene
lpha -pinene	5.93	1.00
camphene	6.57	0.12
β -pinene	7.89	0.35
myrcene	8.95	0.28
α -terpinene	9.82	0.02
limonene	10.24	0.35
ocimene	10.91	0.07
β -phellandrene	11.26	2.03
γ -terpinene	11.48	0.05
terpinolene	12.52	0.12
MNT1	12.69	0.08
linalool	13.22	7.21
nopinone	14.21	0.04
limonene oxide	14.45	0.04
O-MNT3	15.20	0.29
terpinolene-4-ol	15.47	0.14
α -terpineol	15.85	0.48
O-MNT4	17.36	0.15
longifolene	18.86	0.01
α -humulene	19.77	0.15

表(1)-6 アカマツから放出されるBVOCの相対強度と保持時間



図(1)-30 アカマツのOH反応性の日変化

4-3 自動車排気ガスのOH反応性測定

当研究室が開発したOH反応性測定装置を用いた大気観測などにより、未知物質(unknown)の存 在が明らかになった。自動車の排気ガスにもunknownが含まれていることが予測され、過去には、 ガソリン車及びハイブリッドカーなどからの排気ガスの総OH反応性及び反応性微量成分濃度分 析により未知物質のOHラジカル反応性を明らかにしてきた。(Nakashima *et al.*, 2010) ガソリン小 型乗用車から排出され排出ガスのOH反応性を図(1)-31に示す。



図(1)-31 ガソリン小型乗用車のそれぞれの走行モードにおけるOH反応性

総OH反応性に対してunknownが30%程度を占めていることが分かる。未知物質を含め、排気ガス 中の微量成分の濃度及び組成は、ガソリン、軽油、LPGなどの燃料の違い、軽自動車、小型・普通 乗用車などの車種(排気量)の違いによって異なるものと予想される。本実験ではLPG車両と軽自 動車の排気ガスの分析を行い、ガソリン小型上昇者と比較し、これらの環境負荷について調べた。 LPG (Liquefied Petroleum Gas)車はその高い環境性能、経済性から、海外で急速に普及台数を伸ば している。図(1)-32に世界におけるLPG車の普及台数の変化を示す。2000年に比べて2013年では約4 倍に増加している。我が国における普及率は比較的小さいが、世界規模で見ると普及率が大きく 増加している。特に欧州では高い普及率となっている。



図(1)-32 グローバルなLPG車両の普及台数の変化(2000年と2013年)

軽自動車はその経済性、使いやすさ、安全性の向上などから人気を集め日本で増加傾向にあり、 2014年には乗用車の37.9%を占めている。(一般社団法人 全国軽自動車協会連合会)日本におけ る軽自動車の普及台数の推移を図4-3-3に示す。



■自動車保有台数・軽自動車比率の推移

このように今後の普及率の大幅な増加傾向が見込まれるLPG車および軽自動車の排気ガスのVOCs を始めとした大気汚染物質を評価することは大変重要である。そこで本研究では、LPG車、LPG車

図(1)-33 普通小型自動車保有台数、軽自動車の保有台数とその比率の経年変化

と比較するためのガソリン車、及び軽自動車の総OH反応性と反応性微量濃度分析を行うことで、 排気ガス中の既知VOCsの組成の傾向及び未知物質のOHラジカル反応性を見積もることを目的と している。

自動車排気ガスの分析は以下に示す図(1)-34のようなシャシダイナモメーター(国立環境研究所 低公害車施設)を用いた。(Nakashima et al., 2010) 分析は、OH反応性測定装置、GC-FID (Gas Chromatography-Flame Ionization Detector)、HPLC (High Performance Liquid Chromatography) である。 テドラーバッグに採取した排気ガスをキャニスターに詰めて、GC-FIDでVOCsを測定した。OH反 応性測定装置には、テドラーバッグ内の排気ガスを、OH反応性測定装置の反応管内のNOの濃度が 2 ppbv以下になるように、およそ20~100倍に希釈しながら導入した。アルデヒド類はDNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazine) カートリッジを用いて捕集し、アセトニトリルを用いて抽出した後、 HPLCを用いて分析した。なお、アルデヒド類の測定は、LPG車及びLPG車との比較用のガソリン 車のみでしか行っておらず、軽自動車では行っていない。CO、CH₄、NOxの濃度は、排ガス分析 計 (MEXA-7200) を用いて濃度を測定した。



図(1)-34 排気ガス分析システムの概略

2014年度はLPG車を2台と、その比較用のガソリン車を2台試験した。燃料の違いによる排気ガスの成分の組成および濃度の違いを明らかにするとともに、未知物質のOH反応性の大きさの違いを明らかにする。2015年度は軽自動車を3台試験した。軽自動車の結果は小型乗用車と比較し、排気

量の違いによる排気ガスの成分の組成および濃度の違いを明らかにするとともに、未知物質のOH 反応性の大きさの違いを明らかにした。以下に車両情報を掲載する。

車名	CROWN_COMFORT	REGIUS ACE(* 1)	AXELA(* 2)	AXELA
試験実施年月	2014年6月	2014年10月	2014年10月	2014年11月
製造元	ΤΟΥΟΤΑ	ΤΟΥΟΤΑ	MAZDA	MAZDA
型式	DBA-TSS10	CBF-TRH200V	CBA-BM6FJ	CBA-BM6FJ
製造年	2013年10月	2014年2月	2014年4月	2014年4月
排気量	1.99 L	1.99L	1.59L	1.59L
走行距離	59000 km	7400km	11000km	21000km
燃料	LPG	GASOLINE	GASOLINE	LPG

表(1)-7 LPG車及びLPG車と比較するためのガソリン車の車両情報等

*1: CROWN_COMFORT (LPG車) との比較のためのガソリン車であり、同型のエンジンが用いられている。しかし、OH反応性測定装置の不具合でREGIUS_ACEの総OH反応性を測定することができなかったため、CROWN_COMFORT (LPG車) は、当研究室の過去のデータ(亀井ら,2010)と比較した。

*2:AXELA (LPG車) との比較のためのガソリン車。型式は同じである。

表(1)-8 軽自動車の車両情報等

車名	CAROL	AZ_WAGON	CAROL(*3)
試験実施年月	2015年6月	2015年6月	2015年11月
製造元	MAZDA(SUZUKIØOEM)	MAZDA(SUZUKIOOEM)	MAZDA(SUZUKIのOEM)
型式	DBA-HB25S	DBA-MJ23S	DBA-MJ34S
製造年	2010年11月	2011年6月	2014年3月
排気量	0.65 L	0.65L	0.65 L
走行距離	79000 km	56000km	45000km
燃料	GASOLINE	GASOLINE	GASOLINE

*3:この自動車のみアイドリングストップ機能が装備されている。

軽自動車と比較する小型乗用車には過去のデータ(亀井ら,2010)を用いた。

走行モードはJC08C (Cold Mode)、JC08H (Hot Mode)、定常100km、定常80km/h、定常60km/h、定 常40km/hを行った。表(1)-9に試験車両と行った走行モードを掲載する。

表(1)-9 試験車利用と走行モードの対応表

車名		走行	モード	
CROWN COMFORT(LPG)	JC08C	JC08H	定常100km/h	定常60km/h
REGIUS_ACE(GAOLINE)	JC08C	JC08H	定常100km/h	定常60km/h
AXELA(GASOLINE)	JC08C	JC08H	定常100km/h	定常60km/h
AXELA(LPG)	JC08C	JC08H	定常100km/h	定常60km/h
CAROL(軽)	JC08C	JC08H	定常100km/h	定常80km/h
AZ_WAGON(軽)	JC08C	JC08H	定常100km/h	定常80km/h
	JC08C	JC08H	定常100km/h	定常80km/h
	定常60km/h	定常40km/h		

JC08Cは3回、それ以外の走行モードは2回ずつ試験した。第三章:結果及び考察で掲載する結果は 走行モードごとに平均をとったものである。 JC08モードの速度と時間の関係を図(1)-35に示す。 JC08モードは街中の走行を模擬しており、加速・減速・停止を繰り返す。JC08モードは燃費を測 定する際にも用いられる。なお、人間の運転による誤差を無くすため、全ての走行モードは自動 車に取り付けられたロボットが運転している。



図(1)-35 JC08モード概略図

なお、JC08Cは車両が暖機されていない冷間状態 (エンジン停止後12時間以上経過)から試験を開始するCold Modeである。その他の走行モードは試験前に暖機運転を行い、車両が十分暖機された 状態から試験を開始する。

GC-FIDはVOCsの濃度を測定しており、OH反応性はVOCsを含むサンプルガスのOH反応性を測定している。異なる2つの装置で同一物質を測定しているため、この2つの装置はキャリブレーションをする必要がある。GC-FIDとOH反応性測定装置のキャリブレーションは、比較的感度の安定しているGC-FIDを基準にして、OH反応性測定装置を校生した。なお、キャリブレーションにはプロパンを用いた。プロパンをテドラーバッグに詰めた後、GC-FIDで測定するためにキャニスターに詰めた。キャニスターに詰めたプロパンはGC-FIDで分析して濃度を算出し、OHラジカルとの反応速度定数から、テトラーバッグ内のプロパンのOH反応性を算出した。またテドラーバッグに詰めたプロパンをOH反応性測定装置で測定し、テトラーバッグ内のプロパンのOH反応性を得た。ここで、GC-FIDによって得られたプロパンのOH反応性をaとする。また、OH反応性測定装置によって得られたOH反応性をbとする。c=a/bとし、cを全ての走行モードの、OH反応性測定装置によって得られたOH反応性に掛け算することで、キャリブレーションを行った。

(1) LPG車両の排気ガス分析

LPG車両(Crown COMFORT)のCH₄、CO、NO、NO₂の濃度測定結果を図(1)-37に示す。



図(1)-36 Crown COMFORTの写真

図(1)-37 CH₄,CO,NO,NO₂の濃度 {CROWN_COMFORT (LPG車)}

JC08C (Cold Mode) とJC08H (Hot Mode) を比較すると、JC08H (Hot Mode) の方がNO₂以外の 物質で非常に濃度が低くなっている。これはJC08C (Cold Mode) が冷間状態からの試験に対し、 JC08H (Hot Mode) が車両が暖機された状態からの試験であるため、触媒の活性状態が違うことが 原因であると考えられる。CO、NOに関してはJC08H (Hot Mode) の方がJC08C (Cold Mode) より も非常に濃度が低いのに対し、CH₄に関してはあまり差が見られない。このことは、CH₄は他の成 分と比較すると、触媒で除去されていないことを示していると言える。なお、NO₂はほとんど排出 されていない。

各走行モードのVOCsの測定結果をAlkanes、Alkenes、Alkyne、Aromatics、Othersに分類し、総和 を取ったものを図(1)-38に示す。アルデヒド類はほとんど検出されなかったため、除外し、以降も



図(1)-38 LPG車両のVOCs
などで排気ガスが除外した結果を述べる。アルデヒド類がほとんど検出されなかった理由の一つ としては、排気管結露してできた水分にアルデヒド類が取り込まれてしまった可能性が考えられ る。ガソリン車からも殆どアルデヒド類は検出されなかった。

全てのモードでアルカンが支配的であることが分かる。これは、燃料のLPGがプロパンとブタン が主成分であることによるものだと考えられる。アセチレン(アルキン)については、JC08C(Cold Mode)では多く排出されているのにも関わらず、JC08H(Hot Mode)ではほとんど排出されてい ない。これはJC08C(Cold Mode)が冷間状態からの試験に対し、JC08H(Hot Mode)が、車両が 暖機された状態からの試験であるため、触媒の活性状態が違うことが原因であると考えられる。 これはアセチレンが、触媒が働いているかどうかの良い指標である(Pang et al.,2014)ことに一致す る。定常60km/hのみアルカンの割合が低く、アルケンの割合が高い。また、定常60km/hは暖気さ れた状態から試験を開始したため、触媒活性は高いと思われるにも関わらず、アセチレンの割合 も高い。また、その他の割合も高い。

以下にVOCsの各成分の濃度を棒グラフで示す。(スペースの関係上、濃度の高いもののみ掲載した。) 全ての走行モードで、Ethane、Propane、Isobutane、n-Butaneなどの軽いアルカンが支配的 となっている。



図(1)-39 OH反応性の積み上げグラフ{CROWN_COMFORT (LPG車)}

OH反応性を図(1)-39に示す。なお、JC08C (Cold Mode)は0.1倍したものを掲載している。JC08C (Cold Mode)は車両が暖機されておらず、三元触媒の触媒活性が低いため、OH反応性がとても高くなっている。JC08C (Cold Mode)の総OH反応性に占めるunknownの割合は15.9%である。JC08H (Hot Mode)はNO、unknownの寄与が大きく、unknownは40.9%を占める。定常100km/hはNOの寄与が大きい。定常60kim/hは他のモードに比べてCOの寄与の割合が大きい。unknownの割合は、22.2%であった。定常JC08C (Cold Mode)以外ではVOCsのOH反応性の寄与は小さい。



CROWN_COMFORT(LPG)との比較用に**REGIUS_ACE**(ガソリン)を測定したが、OH反応性測定 装置の不具合により、OH反応性が測定できなかった。したがって、当研究室が過去に測定した COROLLA_AXIO(ガソリン車)(亀井ら,2010)と比較した。 JC08C(Cold Mode)について、 CROWN_COMFORT(LPG)とガソリン車 (COROLLA_AXIO)と、CH₄,CO,NO,NO₂の比較を図(1)-42 に示す。



図(1)-42 JC08CにおけるCH₄、CO、NO、NO₂の濃度の比較

CROWN_COMFORT(LPG)の方が、COの排出が少なく、1/2程度であることが分かる。これは、 ガソリンに比べ、LPGは軽いアルカンがそのほとんどを占め、燃料の総炭素数が小さいためだと考 えられる。 JC08C (Cold Mode)、JC08H (Hot Mode)と同様に、CROWN_COMFORT (LPG)の 方がCOの排出は少なく、1/5程度である。定常100km/hではNOの濃度もCROWN_COMFORT (LPG) の方が少なく、1/4程度である。 各走行モードのVOCsの測定結果をAlkanes、Alkenes、Alkyne、 Aromatics、Othersに分類し、総和を取ったものをガソリン車と比較したものを図(1)-43に示す。な お、JC08C (Cold Mode) については0.1倍したものを掲載している。



図(1)-43 ガソリン車とのVOCs成分の比較 {CROWN_COMFORT (LPG車)}

すべての走行モードで、CROWN_COMFORT (LPG)の方がアルケン、芳香族の排出が少ないことが分かる。これは先にも述べたように、LPGはガソリンに比べて、軽いアルカンがほとんどを占めることによると考えられる。

JC08C (Cold Mode) については、CROWN_COMFORT (LPG) の方が、プロパン、イソブタン、 n-ブタンなどの軽いアルカンが突出して多い。CROWN_COMFORT (LPG) でもエチレン、プロピ レンなどのアルケンはある程度排出されているが、ガソリン車に比べると、1/2程度である。ベン ゼン、トルエンなどの芳香族に関しては、ガソリン車では多く排出されているが、

CROWN_COMFORT (LPG) からはほとんど排出されていなかった。ガソリンにはisopentane、 2-methylpentaneなどのアルカンに加えてtoluene、p,m-xyleneなどの芳香族も多く含まれている。LPG はPropaneとButaneが95%を占める。この違いが排気ガスの成分の違いとなっていると考えられる。 JC08C (Cold Mode) では、CROWN_COMFORT (LPG車) からもEthylene、Propyleneなどのアルケ ンも排出されており、エンジンでのLPGの燃焼の過程で生成されたと考えられる。



図(1)-44 OH反応性の比較 (LPGとガソリン車両)

ガソリン車とCROWN_COMFORT(LPG)のOH反応性比較を図(1)-44に示す。 JC08C (Col Mode) については、CROWN_COMFORT (LPG車)の方がunknownのOH反応性は非常に小さい。 CROWN_COMFORT (LPG)の総OH反応性はガソリン車の総OH反応性の1/2程度である。NOは同程 度であるが、VOC、COのOH反応性はCROWN_COMFORT (LPG車)の方が非常に小さい。VOCs、 COのOH反応性に関しては、CROWN_COMFORT (LPG)の方が低い。定常100km/hについては、 VOC,CO,NO,unknownすべてにおいてOH反応性がLPG車両の方が低い。

最後にunknownが全て光化学オゾン生成に関与すると仮定して、OHラジカルと反応して光化学 オゾン生成に関与するVOCs、CO、CH₄とunknownのOH反応性の総和をCROWN_COMFORT(LPG 車)とガソリン車で比較したものを図(1)-45に示す。(NOなどはOHラジカルと反応しても光化学 オゾン生成には寄与しない)GC-FIDで検出された未同定ピークの多さに加え、GC-FIDで検出さえ できない未知のVOCsは非常に多いと思われることから、unknownのほとんどは未知VOCsであると

5-1301-33

推測している。なお、JC08H (Hot Mode) はガソリン車においてunknownが大きくマイナスになっており、総OH反応性を正しく測定できていない可能性があるため、比較はしない。

CROWN_COMFORT(LPG車)のほうが、ガソリン車に比べて、VOCs、CO、CH₄、unknownの OH反応性の総和がおよそ1/3~1/10であった。未知物質unknownの寄与も含めて、

CROWN_COMFORT(LPG車)の方が光化学オキシダント生成への寄与は非常に小さい。



図(1)-45 オキシダント生成に寄与する成分のOH反応性比較 (LPG車とガソリン車両)

(1) 軽自動車の排気ガス分析

軽自動車の排気ガス実験結果について以下に説明する。 CH_4 、CO、NO、 NO_2 の濃度測定結果を 図(1)-47に示す。 $CO \ge CH_4$ の排出パターンが似ている。 NO_2 は殆ど検出されなかった。JC08C

(Cold Mode)とJC08H (Hot Mode)を比較すると、JC08H (Hot Mode)の方がNO₂以外の物質で 非常に濃度が低くなっている。これはJC08C (Cold Mode)が冷間状態からの試験に対し、JC08H が車両が暖機された状態からの試験であるため、触媒の活性状態が違うことが原因であると考え られる。定常モードは車両が暖機されていて、触媒活性が高いのにも関わらず、触媒活性が低い



JC08C (Cold Mode) よりもCO、CH₄の排出が多い。軽自動車はエンジンが小さく、高速で走行す るとエンジンへの負荷が大きいため、不完全燃焼が起こりやすい為だと考えられる。エンジンに 大きな負荷がかかると、空燃比が燃料リッチになり、不完全燃焼がおこりやすくなるとされてい る。各走行モードのVOCsの測定結果をAlkanes、Alkenes、Alkyne、Aromatics、Othersに分類し、総 和を取ったものを図(1)-48に示す。



図(1)-48 軽車両のVOCs

JC08モードでAromaticsの割合が高い。このことは、Aromaticsは加速、減速、及びアイドリングのいずれか、または全てにおいて排出される傾向が強いことを示唆している。 JC08C (Cold Mode) とJC08H (Hot Mode) を比較すると、JC08C (Cold Mode) の方がAlkenesの割合が高いことが分かる。JC08C (Cold Mode) とJC08H (Hot Mode) の違いは車両が暖機されているか否かの違いであり、JC08H (Hot Mode) が暖機された状態であり、排気ガス浄化触媒が活性化されている。 (排気ガス浄化触媒は高温状態の時に高い触媒活性を有する。) このことから、Alkenesは他のVOCsに比べ、触媒によって除去されやすいと言える。CO、CH4はJC08C (Cold Mode) よりも定常モードの方がより多く排出していたが、VOCsに関してはJC08Cの方がより多く排出している。全ての走行モードで、Ethane、Ethyleneなどの軽いアルカン、アルケンの排出が多いことが分かる。JC08モードではBenzene、Tolueneなどの芳香族も多く排出されていることがわかる。このことは、加速・減速・アイドリング時に芳香族が多く排出される。

CAROL1(軽)のOH反応性を図4-3-19に示す。 JC08C (Cold Mode)は車両が暖機されておら ず、三元触媒の触媒活性が低いため、OH反応性がとても高くなっている。VOCs濃度の大小関係以 上にJC08C (Cold Mode)のVOCsのOH反応性が高くなっているのは、JC08C (Cold Mode)のVOCs には他の走行モードに比べアルケンが多く含まれているためだと思われる。 (他のVOCsと比べア ルケンはOHラジカルとの反応性が高い)なお、unknownの寄与は38.3%を占めていた。JC08H (Hot Mode)はJC08C (Cold Mode)に比べ、unknownの寄与の割合が小さく、10.3%である。定常100 km/h はCOの寄与が非常に大きく、JC08C (Cold Mode)を上回る。VOCs、



図(1)-49 CAROL1(軽車両)のOH反応性

NOの寄与は小さいが、unknownの寄与は大きく、35.3%を占める。定常80km/hについては、定常 100km/hと同様の傾向の結果が得られた。unknownの占める割合は、30.8%である。JC08H(Hot Mode) に比べて定常モードのVOCs、COのOH反応性の方が高くなっている。これは定常モード(高速走 行)が軽自動車の排気量の小さいエンジンに大きな負荷を与え、不完全燃焼が起こりやすくなっ ている為だと考えられる。エンジンに大きな負荷がかかると、空燃比が燃料リッチになり、不完 全燃焼が起こりやすい状況が発生する。

JC08C(Cold Mode)およびJC08H (Hot Mode)における小型乗用車とCAROL1(軽)の結果の比較を図(1)-50に示す。



図(1)-50 CAROL1(軽乗用車) とガソリン小型乗用車の比較 (左図:JC08C, 右図:JC08H)

NOxに関してはガソリン車および軽自動車で大きな違いは見られないがCH₄に関しては軽乗用車が半分程度であった。一方コールドとホッとモードの比較ではCOの差が突出していた。CAROL1

(軽)のCOの濃度が小型乗用車のおよそ5倍であることが分かる。JC08C(Cold Mode)では、COの濃度はCAROL1(軽)と小型乗用車で大差がなかったことから、このCOの濃度の差は触媒の性能(性質)の差によるものだと考えられる。

定常100km/hにおける小型乗用車とCAROL1(軽)の結果の比較を図(1)-51に示す。



図(1)-51 定常100km/hにおける軽自動車と小型乗用車の比較

CAROL1(軽)のCOの濃度が小型乗用車のおよそ55倍であることが分かる。JC08H (Hot Mode) では5倍であったため、定常100 km/hにおけるCAROL1(軽)と小型乗用車のCO濃度の違いは、触 媒の性能の違いでは説明できない。よって定常100 km/hにおけるCO濃度の違いは、軽自動車

CAROL1(軽)は排気量が小さく、エンジンに大きな負荷がかかっているためだと考えられる。エ ンジンに大きな負荷がかかると、空燃比が燃料リッチになり、不完全燃焼が起こりやすい状況が 発生するためと推察される。

各走行モードのVOCsの測定結果をAlkanes、Alkenes、Alkyne、Aromatics、Othersに分類し、総和 を取ったものを小型乗用車と比較したものを図(1)-52に示す。なお、JC08Cについては0.1倍したも のを掲載している。JC08C (Cold Mode)、JC08H (Hot Mode)については、小型乗用車とCAROL1 (軽)でほぼ同じ結果であった。定常100km/hについては、小型乗用車の方が、芳香族の排出が多 いことが分かる。定常80km/hについては、CAROL1(軽)のVOCsの総排出量は小型乗用車の2倍程 度となっている。また、CAROL1(軽)の方がアルケンの割合が高い結果となった。JC08C (Cold Mode)、JC08H (Hot Mode)については、小型乗用車、CAROL1(軽)で排出パターンは似ている。 ともに軽いアルカン、アルケンが多い。



図(1)-52 軽自動車(CAROL1)と小型乗用車とのVOCs成分の比較

小型乗用車と軽自動車CAROL1(軽)のOH反応性を図(1)-53に示す。JC08C(Cold Mode)については、VOCs、COに関してはほぼ同様な結果が得られたが、NOは小型乗用車の方がOH反応性が 高く、unknownのOH反応性はCAROL1(軽)の方が高い。JC08H(Hot Mode)については、CO、 unknownのOH反応性がCAROL1(軽)の方が高かった。JC08C(Cold Mode)ではCAROL2(軽) と小型乗用車でCOのOH反応性に大きな差は見られなかったことから、JC08H(Hot Mode)におけ るCOのOH反応性の違いは、触媒の性能の違いであると考えられる。(JC08C(Cold Mode)とJC08H (Hot Mode)の違いは触媒活性の違いであるため)



図(1)-53 軽自動車(CAROL1)と小型乗用車とのOH反応性の比較

定常100 km/hについては、VOCs、NOのOH反応性は小型乗用車の方が高かったが、CO、unknown のOH反応性はCAROL1(軽)の方が極めて高かった。COのOH反応性の、定常100 km/hにおける

(CAROL1)/(小型乗用車)の比は、JC08Hにおける(CAROL1)/(小型乗用車)の比よりも極 めて大きい。したがって、定常100 km/hにおいてCAROL1(軽)のCOのOH反応性が極めて高いこ とは、触媒の性能の違いでは説明できず、CAROL1(軽)のエンジン内で不完全燃焼がより起きて いることを示している。CAROL1(軽)の小さいエンジンに定常モード(高速走行)が大きな負荷 を与えたことが原因として考えられる。エンジンに大きな負荷がかかると、空燃比が燃料リッチ になり、不完全燃焼が起こりやすいことに由来する。定常80 km/hについては、VOCs、CO、NO、 unknown全てのOH反応性がCAROL1(軽)の方が高かった。特にCOのOH反応性がCAROL1(軽) の方が非常に高く、定常100km/hと同様の現象が起きていると考えられる。

最後にunknownが全て光化学オゾン生成に関与すると仮定して、OHラジカルと反応して光化学 オゾン生成に関与するVOCs、CO、CH₄とunknownのOH反応性の総和をCAROL1(軽)と小型乗用 車で比較したものを図(1)-54に示す。CAROL1(軽)の方が、VOCs、CO、CH₄、unknownのOH反 応性の総和が高く、特に定常モードで顕著であることが分かる。未知物質unknownの寄与も含めて、 CAROL1(軽)の方が光化学オゾン生成への寄与が大きく、エンジン負荷の大きい高速走行モード (高速走行)で顕著であることが明らかとなった。



図(1)-54 オキシダント生成に寄与する成分のOH反応性比較 (軽自動車(CAROL1)と小型乗用車)

5. 本研究開発により得られた成果

(1)科学的意義

人為起源物質と植生が寄与している大気の集中観測結果から夏期においては約3割もの未知反応性が観測されたことはオキシダント生成量の見積もりに大きな影響を与える要因である。これらの未知反応性は主に2次的に生成した反応性VOCである可能性が高いことが判明した。今後の大気化学過程の理解を深める上でこのような2次的な生成物の検討が重要であることを直接示すことができた。この知見はオキシダントに加えてPM2.5の中で重要な2次有機粒子の動態解明にも参考になる成果であると考えられる。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

光化学オキシダント削減に向けて、未計測VOCの同定(あるいは定量)と制御は重要な戦略として 位置づけられているが、未計測VOCの有力な候補として植物起源物質およびBTXの光酸化生成物が 示された。これらの情報はオキシダント削減に直接つながるものとして位置づけられる。今後需 要が拡大されると考えられる軽自動車は普通乗用車に比べ10倍程度汚染物質の放出が高い。特に エンジン負荷の高い高速走行時に顕著となる。高速走行時の軽自動車の排気ガスの浄化が大気質 の改善の鍵となると考えられる。LPG自動車の環境負荷は著しく低減していることが明らかとなっ た。

6. 国際共同研究等の状況

「特に記載すべき事項はない」

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

1) C. E. Jones, S. Kato, Y. Nakashima, and Y. Kajii : A novel Fast Gas Chromatography based technique for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air; *Atmospheric Measurement Technique*, 7, 1259-1275 (2014).

2) S. Ramasamy, A. Ida, C. Jones, S. Kato, H. Tsurumaru, I. Kishimoto, S. Kawasaki, Y. Sadanaga, Y. Nakashima, T. Nakayama, Y. Matsumi, M. Mochida, S. Kagami, Y. Deng, S. Ogawa, K. Kawana, Y. Kajii: Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign, 2014; *Atmospheric Environment*,

doi:10.1016/j.atmosenv.2016.01.039.

3) 井田明,岡島美咲,岸本伊織,呉偉嘉,R. Sathiyamurthi,中嶋吉弘,加藤俊吾,茶谷聡,横 内陽子,奥村智憲,梶井克純:スギから放出される揮発性有機化合物のOH反応性測定及び化学分 析; J. Jpn. Soc. Atmospheric Environment, 51, 132-143 (2016).

(2) 口頭発表(学会等)

1) Tsurumaru, H., Irie, M., Nagai, Y., Takeuchi, N., Ida, A., Okumura, T., Jones, C., Yuba, A., Nakayama, T., Matsumi, Y., Wada, R., Nakashima, Y., Sadanaga, Y., Bandow, H., Kato, S., Takahashi, K., Itano, Y., Kajii, Y.: The 20th Symposium on Atmospheric Chemistry 2015, Tokyo, October, "2013 年夏季京都における集中観測: VOC + 03反応による HOx (OH, HO2)生成速度直接測定"

2) Ida, A., Kato, S., Kajii, Y.: The 20th Symposium on Atmospheric Chemistry 2015, Tokyo, October, "OH と大気中反応性微量成分との反応による HOx 生成収率の 実大気測定"

3) Sadanaga, Y., Kawasaki, S., Tsurumaru, H., Ida, A., Kajii, Y., Bandow, H.: The 20th Symposium on Atmospheric Chemistry 2015, Tokyo, October, "対流圏光化学オゾン生成速度の 測定"

4) Kurokawa, J., Inomata, Y., Kajii, Y., Ida, A., Chatani, S., Morikawa, T.: The 20th Symposium on Atmospheric Chemistry 2015, Tokyo, October, "大気質モデルを用いた未計測VOCによるOH減 衰速度の評価"

5) Nakashima, Y., Kato, S., Kobayashi, S., Kondo, Y., Kajii, Y.: Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Matsuyama, September, "OH反応性による大気質診断と未知物質排出源としての自動車排気ガスの可能性"

6) Sadanaga, Y., Kawasaki, S., Emoto, N., Kajii, Y., Bandow, H.: Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Matsuyama, September, "大気中オゾン生成速度直接測定"

7) Tsurumaru, H., Kajii, Y.: Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Matsuyama, September, "大気中のオゾン反応によるHO_x (OH, HO₂) ラジカル生成速度の直接測定"

8) Ida, A., Kajii, Y.: Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Matsuyama, September "大気中の反応性微量成分とOHの反応から生成するHO_x生成収率直接測定手法の開発"

9) Sato, K., Nakashima, Y., Morino, Y., Imamura, T., Kajii, Y.: Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Matsuyama, September, "光化学チャンバーを用いたp-キシレンの酸化実験に おけるOH反応性の測定"

10) Sato, K., Nakashima, Y., Imamura, T., Wenger, J., Kajii, Y.: 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2014), "Total OH reactivity measurements in laboratiory studies of the photooxidation of isoprene and *p*-xylene"

11) Tsurumaru, H., Nagai, Y., Kajii, Y.: 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2014), "Direct measurement method of the ozone induced HOx (OH, HO₂) radical production rate in ambient atmosphere"

12) Tsurumaru, H., Ramasamy, S., Kajii, Y.,: 56TH Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Tokyo, September "和歌山演習林におけるVOC+03反応からのHOxラジカル生成速度測定"

13) Kawasaki, S., Sadanaga, Y., Tsurumaru, H., Ida, A., Kishimoto, I., Ramasamy, S., Sakamoto, Y., Kato, S., Nakayama, T., Bandow, H., Kajii., Y.: 56TH Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Tokyo, September "夏季の森林地域におけるオゾン光化学生成 速度直接測定"

14) Sadanaga, Y., Hori, M., Takaji, R., Takada, M., Yuba, A., Takami, A., Yonemura, S.,

Hatakeyama, S., Kato, S., Kajii, Y., Bandow, H.: 56TH Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Tokyo, September "沖縄辺戸岬、長崎県福江島における反応性窒素酸化物種 濃度の経年トレンド解析"

15) Kajii, Y., Ida, A., Sakamoto, Y.: 56TH Japan Society for Atmospheric Environment 2015, Tokyo, September "HOx収率測定法の開発と大気観測"

16) Sakamoto, Y., Tsurumaru, H., Ramasamy, S., Shouji, K., Fujii, T., Itou, K., Nakashima, Y., Kawasaki, S., Sadanaga, Y., Kato, S., Kuruma, H., Nakayama, T., Matsumi, Y., Wada, R., Mochizuki, T., Miyazaki, Y., Kawamura, K., Matsuda, K., Kajii, Y.: 2015 21TH Atmospheric Chemistry Meeting, Tokyo, October "東京農工大学フィールドミュージアム多摩丘陵における2015 年夏季大気集中観測(AQUAS TAMA2015) -総〇H反応性と大気中微量成分濃度-"

17) Kuruma, Y., Nakayama, T., Matsumi, Y., Tsurumaru, H., Ramasamy, S., Sakamoto, Y., Kato, S., Miyazaki, Y., Mochizuki, T., Kawamura, K., Nakashima, Y., Matsuda, K., Kajii, Y.: 2015 21TH Atmospheric Chemistry Meeting, Tokyo, October "2015年夏季東京多摩丘陵における実大気へのオゾン 添加による二次粒子生成能観測"

18) Nakashima, Y., Tsurumaru, H., Ramasamy, S., Sakamoto, Y., Kato, S., Sadanaga, Y., Kuruma, Y., Nakayama, T., Matsumi, Y., Miyazaki, Y., Mochizuki, T., Kawamura, K., Matsuda, K., Kajii, Y.: 2015 21TH Atmospheric Chemistry Meeting, Tokyo, October "東京農工大学 FM 多摩丘陵における 2015 年夏季大気集中観測 - BBCEAS による Glyoxal 測定-"

19) Kishimoto, I., Sakamoto, Y., Kajii, Y.: 第4回大気環境学会近畿支部研究発表会, Osaka, 2015 December "アカマツから放出される揮発性有機化合物の化学分析とOH反応性測定"

20) Shoji K., Ly, B. T., Kajii, Y.: 第4回大気環境学会近畿支部研究発表会, Osaka, 2015 December "ベトナム・ハノイ市における大気質調査"

21) Nakamura, T., Nakashima, Y., Kato, S., Kondo, Y., Kajii, Y.: 第4回大気環境学会近畿支部研 究発表会, Osaka, 2015 December "軽自動車の排気ガスの総OH反性と反応性微量成分濃度測定"

22) Fujii, T., Tsurumaru, H., Sakamoto, Y., Kajii, Y.: 第4回大気環境学会近畿支部研究発表会, Osaka, 2015 December "レーザー分光法を用いた実大気中のH02反応性測定手法の開発"

23) Ito, K., Kishimoto, I., Ramasamy, S., Sakamoto, Y., Kajii, Y.:第4回大気環境学会近畿支部研 究発表会, Osaka, 2015 December "触媒酸化-非分散赤外吸収法を用いた植物起源VOCの総炭素濃度測定"
24) Sakamoto, Y., Tsurumaru, H., Ida, A., Kajii, Y.: 95TH Annual Meeting of Chemical Society of Japan "大気OHラジカル反応におけるペルオキシラジカル生成収率の新規測定手法の開発"

25) Kishimoto, I., Sakamoto, Y., Kajii, Y.: 95[™] Annual Meeting of Chemical Society of Japan "ア カマツから放出される揮発性有機化合物の化学分析とOH反応性測定"

26) Tsurumaru, H., Sakamoto, Y., Ida, A., Kato, S., Yokouchi, Y., Mochizuki, A., Kajii, Y.: "国 立環境研究所での外気観測キャンペーンにおけるMissing OH reactivityの探索"

27) 佐藤圭、中嶋吉弘、今村隆史、梶井克純.: 95TH Annual Meeting of Chemical Society of Japan
 "イソプレン-キシレン混合系光酸化反応からの二次生成物によるOH反応性"

28) 黒川純一、猪股弥生、梶井克純、佐藤圭、鶴丸央、茶谷聡、森川多津子:第21回大気化学討 論会(2015)

「大気質モデルを用いた未計測VOCによるOH減衰速度の評価(2)」

29) Kajii, Y., Y. Sakamoto, A. Ida: *Pacifichem 2015 December 2015 Honolulu USA*, invited lecture "Novel technique for the measurement of HOx yield".

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催(主催のもの)

- 独立行政法人国立環境研究所・夏の大公開(26年7月19日、国立環境研究所研究本館I 棟、見学者100名)
- 2) アジア大気汚染研究センター一般公開(平成26年8月7日、参加者約40名)
- 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開、都市大気汚染計測に関する体験学習および関連研究成果の説明(27年7月18日(土)、国立環境研究所研究本館I棟、見学者4, 433名)
- 4) アジア大気汚染研究センター一般公開(平成27年8月7日、参加者約40名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

1) 朝日新聞(2013年9月5日、全国版、18頁科学)

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- Jones C. E., S. Kato, Y. Nakashima, and Y. Kajii: A novel Fast Gas Chromatography based technique for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air, *Atmos. Meas. Tech. Discuss.*, 6, 10921-10954, 2013.
- Kato, S., Miyakawa, Y., Kaneko, T. and Kajii, Y.: Urban air measurements using PTR-MS in Tokyo area and comparison with GC-FID measurements, *International Journal of Mass Spectrometry*, 235, 103-110, 2004.
- Kato S., T. Sato, Y. Kajii: Method to estimate the contribution of unidentified VOCs for OH reactivity, *Atmos. Environ.*, Vol. 45, Issue 31, 5531-5539, 2011.
- Nakashima Y., N. Kamei, S. Kobayashi, Y. Kajii: Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer, *Atmos. Environ.*,44, 468-475, 2010.
- Sadanaga Y., Ayako Yoshino, Keisuke Watanabe, Atsushi Yoshioka, Yoko Wakazono, Yugo Kanaya and Yoshizumi Kajii: Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique, *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 2648-2655, 2004.

(2) 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

国立研究開発法人国立環境研究所	佐藤	圭
	今村隆	史
<研究協力者>		
国立研究開発法人国立環境研究所	森野	悠
東京農工大学	中嶋吉	弘
首都大学東京	加藤俊	吾

平成25年度~27年度累計予算額:21,178千円(うち平成27年度:6,498千円) 予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、スモッグチャンバーを用いたVOCの光酸化実験を行い、未計測の二次生成物が、 全生成物のOH反応性に与える寄与率について評価を行った。OH反応性の測定にはレーザーポンプ プローブOH反応性測定装置を用い、二次生成物の計測には長光路FT-IRを用いた。まず、ほぼ全 ての二次生成物を計測可能なプロペンを用いて実験を行い、測定されたOH反応性と二次生成物の 濃度と反応速度定数から計算されたOH反応性の間に矛盾がないことを確認した。次に、イソプレ ン、トルエン、p-キシレン、及び1,3,5-トリメチルベンゼン、α-ピネン、サビネン、及びβ-ファ ルネセンを用いた光酸化実験を実施し、芳香族炭化水素の光酸化では未計測二次生成物による全 生成物のOH反応性への寄与率が55~72%と他のVOC種に比べて著しく高いことを明らかにした。 さらに、イソプレン及びp-キシレンの混合VOC系を用いた光酸化実験を行い、VOCの混合による 複合効果が見られないことを確かめた。プロペン、イソプレン、及びp-キシレンの二次生成物によ るOH反応性をMCMモデルで計算したところ、計算結果は実測をほぼ再現した。観測や実験の未計 測生成物のほとんどは既知の生成物であり、現在利用されているMCMモデルにはオキシダントの 発生源となる未計測の二次生成物の寄与が既に概ね考慮されていた。本課題のモデルグループが 利用しているSAPRC-07モデルは、MCMとほぼ同じ二次生成物を考慮しつつ生成物をグルーピング することによって計算を簡略化しており、変数が最適化されればMCMと同様な結果を与えると考 えられる。以上の結果から、現在のモデルを利用することによって二次生成物によるOH反応性や オキシダント生成が予測可能であると結論した。SAPRCを用いた未計測生成物からのオキシダン ト生成に関する予測精度評価には、VOCからの有機過酸化物の生成収率を変数とした感度実験が 重要であることをモデルグループに提言した。

[キーワード]

スモッグチャンバー、光化学オキシダント、OH反応性、二次生成物、揮発性有機化合物

1. はじめに

1985年以降、全国の大気汚染測定局における非メタン炭化水素(NMHC)及び窒素酸化物(N0_x)の年平均濃度が減少する一方、光化学オキシダント(0_x)の年平均濃度は~0.2 ppb/yrの割合で増加してきた(図(2)-1)。越境汚染の影響やN0の低減による効果の非線形性などが原因と言われているが、我々は未把握なV0Cがその一因と考えている。Yoshino et al. (2006)は、東京における観測から、未計測V0Cによる全0H反応性への寄与率は夏季に増加し冬季に減少すると報告している(図(2)-2)。我々は、未計測のV0Cは、植物起源のV0C又はV0Cの光酸化で生成する二次生成物であると予想している。

本研究に着手する以前、我々のグループは予備的なチャンバー実験を行い、植物起源のイソプ レンからの二次生成物によるOH反応性のうち約30%が未計測なものによる寄与であると報告した (Nakashima et al., 2013)。また別のヨーロッパのグループも、イソプレンからの二次生成物 によるOH反応性について同様の報告を行った(Nölscher et al., 2014)。他のVOCの酸化によっ て生成する二次生成物も未知の光化学オキシダントの原因物質となっている可能性がある。



図(2)-1 自排局・一般局におけるオキシダント濃度の経年変化(国立環境研究所,環境儀33巻)



図(2)-2 東京における都市大気のOH反応性に関する季節変化(Yoshino et al., 2006)

2. 研究開発目的

本研究では、VOC の二次生成物中に存在する未把握オキシダントソースを調べることを目的と して、特定の VOC を用いたスモッグチャンバー実験により生成した二次生成物の OH 反応性を測 定した。図(2)-3 は、本研究において計測又はモデル化の対象となる二次生成物の概念図を示す。 説明の便宜上、二次生成物をレベル 1~3 の三種類に分けて示した。レベル 1 は FT-IR で計測でき る二次生成物であり、メタノール、ホルムアルデヒド、ギ酸などが含まれる。レベル 2 は、FT-IR による計測が困難であるが PTR-MS による計測が可能な二次生成物であり、C>3 ジアルデヒド類、 フェノール類、ベンズアルデヒド類などが含まれる。レベル 3 は実験的に未知な生成物全般を表 す。理論化学の予測を根拠としてモデルに組み込まれている二次生成物はレベル 3 に分類してあ る。国内の NMHC 排出量が近年も減少を続けている証拠としては、一般局及び自排局の観測デー タが引用される。しかし一般局及び自排局でモニターされている二次生成物は実質的にホルムア ルデヒドのみである。一方 OH 反応性測定では、OH 反応性を持つ全ての二次生成物(レベル 1 ~3) が対象となる。二次生成物に関しては、広い意味での「未計測オキシダントソース」は、一 般局・自排局で測定されないレベル 1~3 の二次生成物である。

本研究では、サブテーマ(3)の化学輸送モデル計算によって、「未計測オキシダントソース」 の寄与を評価しようとしている。従って、評価に用いるモデルで扱う二次生成物を可能なかぎり レベル3にまで拡張する必要がある。主にボックスモデルで使用される MCM 化学モデルでは、 レベル1からレベル3の一部までの二次生成物を扱っていると考えられる。一方、サブテーマ(3) の化学輸送モデルで使用される SAPRC 化学モデルでは、レベル1、レベル2の一部、及びレベル 3の一部の生成物を扱っていると考えられる。レベル3の生成物として有機過酸化物がオキシダ ント発生量の調整のために導入されている。実験結果や実験結果と MCM の比較から、SAPRC の 「未把握オキシダントソース」に関する情報を提供することが本サブテーマの目標である。

測定の難 易度	二次生成物	一般局• 自排局	0 応	H反 、性		FT	-IR	PT	R-N	1S	Μ	СМ		SAP	RC	
レベル1 (既知・計 測容易)	CH ₃ OH, HCHO, HCOOH, C ₂ H ₅ OH, CH ₃ CHO, CH ₃ COOH, (CHO) ₂ 等															
レベル2 (既知・計 測困難)	C>3ジアルデヒド類, フェノール類, ベンズアルデヒド類 等															
レベル3 (未知・未 確認)	未知あるいは理論 的に予測される二次 生成物										÷	ナブ	25	ら损	供	
		サブ1また 従来の観	:は 測	-	サフ	ブ <u>2</u>						4	サブ	Ì3		

図(2)-3 計測あるいはモデル化の対象となる二次生成物の概念図

3. 研究開発方法

実験には国立環境研究所の 6 m³スモッグチャンバーを用いた(Sato et al., 2007)(図(2)-4)。チャンバー内の精製空気に、VOC、NO、NO₂、及び亜硝酸メチルを混合し、300 nm 以下をカットしたキセノンランプの光を照射した。チャンバーの温度は 25℃に制御された。精製空気の相対湿度は 1%以下であった。亜硝酸メチルはチャンバー内での反応を開始するための OH ラジカル発 生剤として添加した。チャンバー内のガス状化合物をフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR、光路 長 221.5 m)及び陽子移動反応質量分析計(PTRMS)によって検出した。LIF セル内での NO + HO₂ → NO₂ + OH 反応による OH 再生を起こさないようにするため、チャンバーからサンプリングした空気を精製空気で希釈して OH 反応性を測定した。

本研究で行ったチャンバー実験とその初期濃度を表(2)-1にまとめる。25年度には年度計画に従い、アルケン(プロペン、イソプレン)及び芳香族炭化水素(トルエン、*p*-キシレン)を反応物 として用いた。イソプレン及び*p*-キシレンの実験では、OHラジカル反応性に対する初期NO_x濃度 の影響も調べた。

26年度には、芳香族炭化水素(*p*-キシレン、トルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、ベンゼン) 及びモノテルペン(α-ピネン、β-ピネン、サビネン、*d*-リモネン、3-カレン)を反応物として用い た。年度計画の通り芳香族炭化水素のチャンバー実験におけるOHラジカル反応性を測定したほか、 アドバイザーから要請のあったモノテルペン類についても実験を行った。

27年度には年度計画に従い、VOC混合系の光酸化実験を行った。実大気中の混合VOC系における二次生成物のOH反応性を予測する際、大気モデルでは各VOCの酸化で生成する二次生成物には単純な加成則が成り立ち、VOC混合の複合効果はないと考えられる。イソプレンとp-キシレンを用いた混合VOC系のモデル実験を行い、二次生成物のOH反応性に関する加成則を検証した。イソプレン及びp-キシレンは、都市大気の光化学オキシダント前駆体として代表的なVOCである。



図(2)-4 スモッグチャンバーとOH反応性測定装置

5-1301-47

実験番号	HC1	HC2	[HC1] ₀ (ppb)	[HC2] ₀ (ppb)	[HC2] ₀ [NO] ₀ (ppb) (ppb)		[CH ₃ ONO] ₀ (ppb)	
25年度								
13070201	propene		1042	_	100 1		5	
13070401	propene	_	1046	_	106 0		5	
13070501	isoprene	_	820	_	208	0	5	
13070801	isoprene	_	614	_	204	0	5	
13070901	isoprene	_	613	_	51	0	5	
13071101	toluene	_	593	_	211	188	5	
14030501	isoprene	_	810	_	208	0	5	
14030601	isoprene	_	820	_	49	0	5	
14031101	p-xylene	_	764	_	204	2	5	
14031201	p-xylene	_	786	_	204	203	5	
14031401	isoprene	_	781	_	185	8	5	
14031701	isoprene	_	821	_	201	205	5	
14031801	propene	_	860	_	205	2	5	
14032001	p-xylene	_	801	_	53	0	5	
26年度								
14070801	toluene	_	804	_	203	0	5	
14071001	1,3,5-TMB	_	790	_	209	2	5	
14071401	benzene	_	7948	_	204	0	5	
14071501	α -pinene	_	426	_	209	0	5	
14071601	α -pinene	_	406	_	208	190	5	
14071701	α -pinene	_	430	_	50	4	5	
14072201	β-pinene	_	387	_	207	1	5	
14072301	sabinene	_	394	_	205	0	5	
14072401	d-limonene	_	394	_	207	0	5	
14072402	3-carene	_	394	_	205	6	5	
27年度								
15041501	α -pinene	_	422	_	207	0	5	
15041701	toluene	_	838	_	211	1	5	
15042101	p-xylene	isoprene	698	108	212	0	5	
15042201	p-xylene	isoprene	402	421	212	0	5	
15042301	p-xylene	isoprene	753	51	212	0	5	
15042701	toluene	_	833	_	212	171	5	
15042801	1,3,5-TMB	_	817		220	174	5	
15043001	p-xylene	isoprene	714	108	210	0	5	
15050101	β -farnesene	_	192	_	52	0	5	

表(2)-1 本研究で行ったチャンバー実験の初期濃度条件

4. 結果及び考察

(1) チャンバー実験の結果

1) 未計測二次生成物によるOH反応性への寄与率評価

p-キシレンの実験(14031201)で測定されたFT-IRスペクトルを図(2)-5に示す。上のパネルが照射 前、下のパネルは約5時間光を照射した後の結果である。照射後には反応物のキシレンの吸収線の 強度は半減し、NO及びNO₂による吸収線の強度はほぼゼロになった。また、生成物であるHCHO、 CO及びO₃などの吸収線が現れた。

FT-IRの測定結果から、反応物及び生成物に関する濃度の時間変化が評価された。p-キシレンの



図(2)-5 p-キシレンの実験で測定された(a) 照射前及び (b) 照射後のFT-IRスペクトル



図(2)-6 p-キシレンの実験で測定された反応物及び生成物濃度の時間変化

実験で得られた結果を図(2)-6に示す。各化学種の濃度の評価には、あらかじめ測定された参照用のFT-IRスペクトルを用いた。反応の進行にともなってキシレンの濃度は減少した。また、NOがNO₂に変換され、光化学O₃が生成した。p-キシレンの主要生成物はグリオキサール(Gly)やメチルグリオキサール(MeGly)である(Bandow et al., 1985)。これらの生成物の濃度は時間と共に増加した。

図(2)-7にp-キシレンの実験で測定されたOH反応性の時間変化を示す。積上げグラフの合計値が 測定された全OH反応性 (R_{meas})を表している。全OH反応性の生データは2分ごとに記録されたが、 図の各値は15分ごと10分間に測定されたデータ(5~6点の生データに対応)の平均値である。誤 差棒は標準偏差を表す。図には、反応物及び生成物の各化学種のOH反応性も示してある。FT-IR で計測した全ての化学種の濃度から計算されたOH反応性 (R_{calc})を、各化学種のOH反応性を濃度 ([P_i])と既知の反応速度定数 (k_i) (NIST, 2014)から計算した。

 R_{calc} だけでは、全ての R_{obs} は説明できなかった。測定されたOH反応性と計算されたOH反応性の差を、未計測生成物のOH反応性(Δ OH)と定義した。

二次生成物のOH反応性の測定では反応物であるVOC及びNOxの寄与(Rreac)がある。



図(2)-7 p-キシレンの実験で測定されたOH反応性とFT-IRの結果に基づく内訳

5-1301-50

$$R_{\rm reac} = R_{\rm VOC} + R_{\rm NO} + R_{\rm NO2}$$

式(2)-3

ここで、 R_{VOC} 、 R_{NO} 及び R_{NO2} は、それぞれVOC、NO及びNO₂のOH反応性を表す。反応物の寄与を 除いて評価するため、未計測生成物のOH反応性が全生成物のOH反応性に占める割合(χ)を以下 の式によって評価した。

$$\chi = \Delta OH/(R_{meas} - R_{reac}) \ge 100 (\%)$$
 式(2)-4

2) 各VOCの測定結果

各VOCを用いた実験で測定された R_{meas} 、 R_{calc} 、及び R_{reac} の時系列と各実験における χ の評価結果 を図(2)-8に示す。以下では、各VOCを用いた実験の結果について詳細に述べる。

(I) プロペン

プロペンの実験では、FT-IRによってプロペン、HCHO、CH₃CHO、HCOOH、CH₄、NO、NO₂、 O₃、HNO₃、PAN、及びCOを計測した。プロペンの χ の値は誤差を考慮するとほぼゼロであった。 未計測の生成物によるOH反応性への寄与は無視できるほど小さく、計測された生成物によって全 生成物のOH反応性をほぼ説明することが可能であった。

(II) イソプレン

イソプレンの実験では未計測生成物によるOH反応性への寄与が無視できなかった。イソプレン の実験では、 χ の初期NOx濃度依存性も調べられたが、実験誤差の範囲内で χ の値に初期NO_x濃度 依存性は見られなかった。イソプレンの実験では、イソプレン、HCHO、メタクロレイン、メチル ビニルケトン、メチルグリオキサール、NO、NO₂、O₃、HNO₃、HCOOH、及びCOを計測した。イ ソプレンの実験で評価された χ の値は24~35%であった。この値は以前の我々のグループによる報 告(Nakashima et al., 2013)や最近の他のグループによる報告(Nölscher et al., 2014)と概ね同レベ ルであった。

(III) p-キシレン

p-キシレンの実験では、<math>p-キシレン、HCHO、グリオキサール、メチルグリオキサール、NO、NO₂、O₃、HNO₃、HCOOH、及びCOを計測した。 $p-キシレンの実験でも、イソプレンの場合と同様に実験誤差の範囲内で<math>\chi$ の値に初期NO_x濃度依存性は見られなかった。 χ の値は、63~71%であった。この値は、イソプレンの生成物による値(0.25~0.35)よりも高かった。

(IV) 芳香族炭化水素

初期NOx濃度が~400ppbのトルエン、p-キシレン、及び1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB)の結果 を比較した。各芳香族炭化水素の実験では、反応物VOC、HCHO、グリオキサール、メチルグリオ キサール、NO、NO₂、O₃、HNO₃、HCOOH、及びCOを計測した。χの値は55~72%であり、いず れの反応物VOCでも似たレベルであった。OH反応性は、トルエンの実験では時間とともに増加し、



図(2)-8 各実験で測定された R_{meas} 、 R_{calc} 、及び R_{reac} の時系列と各実験における χ の評価結果

化合物	$k_{\rm i} (10^{-11} {\rm cm}^3 {\rm s}^{-1})$
反応物VOC	
トルエン	0.60
p-キシレン	1.52
1,3,5-TMB	6.24
生成物	
cis-OHC-CH=CH=CHO	5.21
ОНС-СНО	1.10
phenol	3.27

表(2)-2 芳香族炭化水素及び代表的な二次生成物とOHとの反応速度定数

p-キシレンの場合には反応の初期に増加したものが120分の反応時間付近から減少に転じ、 1,3,5-TMBの場合には時間とともに減少した。この結果は、芳香族炭化水素とOHとの反応速度定 数の違いで説明される。二次生成物が一定の収率 φiで生成すると仮定すると、OH反応性からNOx の寄与を除いたもの(*R*org)は下の式で表される。

ここで、Δ[VOC]_tは時間tまでの間に反応したVOCの濃度を表し、これは時間とともに増加する変数である。したがって第二項のΔ[VOC]_tの係数の正負によってOH反応性の増減が決定される。表(2)-2に芳香族炭素化水素及び代表的な二次生成物とOHとの反応速度定数を示す。反応速度定数にはトルエン<p-キシレン~代表的二次生成物<1,3,5-TMBの関係があった。この関係により、二次生成物に比べ反応速度定数が小さいトルエンではOH反応性が増加し、二次生成物に比べ反応速度定数が小さいトルエンではOH反応性が増加し、二次生成物に比べ反応速度定数が大きい1,3,5-TMBではOH反応性が減少すると考えられる。

(V) テルペン

代表的な植物起源のモノテルペンである α -ピネンに加え、スギからの放出が多いと報告されて いるモノテルペンのサビネン及びの β -ファルネセン (Matsunaga et al., 2011) について調べた。 FT-IRでテルペン、HCHO、グリオキサール、メチルグリオキサール、NO、NO₂、O₃、HNO₃、HCOOH、 及びCOを計測した。 α -ピネンの実験に関しては、これに加えてピノンアルデヒドも計測した。 α -ピネン、サビネン、 β -ファルネセンのOHとの速度定数は、それぞれ5.33、11.7、17 (x10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) と一般的な生成物の速度定数 (~1x10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) に比べて大きいため、 χ の測定精度が低かった。算出された χ の値は11~34%とイソプレンの結果に近かった。また、 サビネンや β -ファルネセンの実験で測定されたOH反応性は、ほぼ反応物のOH反応性 (R_{reac}) に よって説明できた。これらの炭化水素では二次粒子の生成収率が極めて高い (>30%) ため、粒 子に取り込まれた生成物がOH反応性に寄与しなかったものと考えられる。

(VI) VOC混合系

個別VOC系(反応物VOC₁)の反応によって収率 $\phi_{1,i}$ で生成物 $P_{1,i}$ が生成するとする。

$$VOC_{1} + OH \rightarrow \phi_{1,1} P_{1,1} + \phi_{1,2} P_{1,2} + \dots + \phi_{1,i} P_{1,i} \qquad \vec{x}(2) - 6$$

このとき二次生成物の0H反応性 (R_1) は、収率 $\phi_{1,i}$ 、生成物 $P_{1,i}$ の0H反応速度定数 ($k_{1,i}$)、及び反 応物の消費量 (Δ [VOC₁])によって決まる。

混合VOC系(反応物VOC₁ + VOC₂)の場合、生成物の反応性は加成則:

$$R_{1+2} = R_1 + R_2$$

= $(\Sigma_i \ k_{1,i} \varphi_{1,i}) \ \Delta[\text{VOC}_1] + (\Sigma_i \ k_{2,i} \ \phi_{2,i}) \ \Delta[\text{VOC}_2]$
 $\vec{\mathfrak{X}}(2) - 8$

にしたがって予測できると仮定される。しかし、加成則が成り立たない場合も考えられる。たと えば、反応系におけるH0₂/R0₂比が変化することにより生成物の収率が変化する場合や、生成物同 士の反応により新たな生成物が生成する場合などである。そこで、加成則を検証するため、イソ プレンとp-キシレンの混合系におけるOH反応性を調べた。初期全VOC濃度([VOC₁]₀ + [VOC₂]₀)及 び初期NOx濃度をそれぞれ800及び200 ppbで一定とする一方、イソプレン:p-キシレンの比を変化 させて一連の実験を行った。

図(2)-9及び図(2)-10は、全VOC反応量に占めるp-キシレンの割合[Δ [xy1]/(Δ [xy1]+ Δ [iso])] の関数として、それぞれ二次生成物のOH反応性($R_{obs} - R_{reac}$)及び χ を調べた結果である。二次生 成物のOH反応性はp-キシレンの割合の増加とともに単調に減少し、逆に χ はp-キシレンの割合の 増加とともに単調に増加した。いずれのグラフも実験の誤差範囲内で直線近似可能であった(二次 生成物のOH反応性のグラフの直線フィット:R = -0.8851, χ のグラフの直線フィット:R = 0.8777)。



図(2)-9 二次生成物のOH反応性(R_{meas} - R_{reac})に関するプロット



図(2)-10 生成物反応性に占める未計測反応性の割合(χ)に関するプロット

イソプレン及びp-キシレンの混合VOC系で測定される二次生成物のOH反応性及び x は、イソプレン 単独系及びp-キシレン単独系で測定された結果から予測可能であり、VOC混合の複合効果は無視で きることが確かめられた。本研究のVOC混合系で確かめられた加成則が一般に成り立つとすれば、 既存のモデルによって二次生成物由来の未計測反応性を評価することが可能である。

3) 未計測二次生成物の割合に関するまとめ

図(2)-11に本研究の各実験で測定された未計測二次生成物の割合(χ)の結果をまとめた。プロペンの反応では未計測生成物の寄与は無視できた。植物起源のイソプレン及びテルペンの反応における未計測生成物の寄与は11~34%であった。人為起源の芳香族炭化水素の反応における未計測生成物の寄与は55~72%であり、植物起源のVOCの場合に比べて未計測生成物の割合が高いことが明らかになった。イソプレンとp-キシレンのVOC混合系の実験から二次生成物のOH反応性に関する加成則が成り立つことが示された。

(2) 未計測生成物の探索及びモデルとの比較

1) PTR-MSの測定結果

FT-IRで未計測であった二次生成物について調べるため、特に未計測生成物の寄与が高かった p-キシレンを用いた実験について、PTR-MSによる測定結果を調べた。図(2)-12は、*p*-キシレンの 実験(14031201)でPTR-MSによって測定された生成物の時間変化を示す。生成物として知られる グリオキサール、メチルグリオキサール、2,5-ジメチルフラン、2-メチルブテンジアール、3-ヘ キセン-2,5-ジオン、p-トルアルデヒド、2,5-ジメチルフェノール、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノ ン、2-ニトロ-*p*-キシレン、4-メチルベンジルナイトレートの質量数の信号がモニターされた。こ れらの生成物はH₃0⁺からのプロトン移動反応によってプロトン化イオン([M + H]⁺)として検出さ れると仮定した。各化合物の信号強度の感度変動による変化を、H₃0⁺の同位体よる*m/z* 21の信号強



図(2)-11 各実験で測定された未計測二次生成物の割合



図(2)-12 p-キシレンの実験でPTR-MSにより測定された生成物信号の時間変化

度で補正した。さらに、*p*-キシレン及び二次生成物について、それぞれ26.0及び35.5 ncps ppb⁻¹の文献値(Warneke et al., 2003)を感度の値として用いることによって信号強度を濃度に変換した。生成物のうち3-ヘキセン-2,5-ジオンが最も信号強度が高く、次いでメチルグリオキサール、*p*-トルアルデヒド、グリオキサールの順であった(照射開始後後0~135 min)。

2) MCMモデルとの比較

Master Chemical Mechanism (MCM) モデルは既知の生成物経路に、理論的に生成が予想される 生成物経路等を加えて、VOCからの光化学オゾン生成実験を再現するように変数が最適化された 化学モデルである (Rickard et al., 2014)。初期NO_x濃度が200 ppbのプロペン(14031801)、イソ プレン(14030501)、及びキシレン(14031101)の実験条件における反応をMCMモデルで計算し、 生成物によるOHラジカル反応性を予測した。光強度を表すNO₂光分解速度定数の値には、本研究



図(2)-13 p-キシレンの実験で測定されたOH反応性への各化合物の寄与:(a) OH反応性の実測結果と FT-IRによる実測ペースの各化合物の寄与、(b) MCMの計算結果

で用いたチャンバーでの測定値である0.25 min⁻¹を用いた。

図(2)-13 は p-キシレンの実験(14031201)に関する本研究の測定結果と、MCM による計算結 果を比較したものである。MCM の計算では SOA 生成を考慮しなかった。実験で SOA の影響が 少ない反応初期についての比較を行った。測定結果及び計算結果は、50 分以降の OH 反応性が 350 ~400 min 程度で一定となった。計算結果は測定結果を概ね正しく近似していた。計算結果には、 FT-IR で検出された生成物の寄与(塗りつぶし)に加え、PTR-MS で検出された生成物の寄与(斜 線)も示してある。PTR-MS で検出された生成物を加えてもまだ $\chi = 31$ %の OH 反応性が未計測 生成物由来であった(寄与率 χ は 0~120 min のデータを参照して評価)。



図(2)-14 本研究の実験から評価された x と MCM モデルによる計算値との比較

全生成物のOHラジカル反応性に対する未計測生成物の寄与率(χ)を、MCMモデルによって計算した。計算結果を照射時間の関数としてプロットしたものを図(2)-14に示す。プロペンの反応系 で予測された χ の値は0.03~0.18、イソプレンの反応系では0.33~0.72、キシレンの反応系では0.81 ~0.86であった。MCMモデルによって予測された反応物による χ の違いは、プロペン<イソプレ ン<キシレンという実験結果の傾向を再現した。

イソプレンに関するMCMモデルの計算から予測されたOH反応性への寄与が高い未計測生成物



SAPRC-07の生成物	本研究で計測した生成物	[OH反応性 _{calc.}]/[OH反応性 _{meas.}]
FT-IRで計測された生成物		
xGLY	グリオキサール	0.09
xMGLY	メチルグリオキサール	0.11
xHCHO(後続酸化生成物)	ホルムアルデヒド	0.07
PTR-MSで計測された生成物		
zRN03	4-メチルベンジルナイトレート	0.00
CRES	2,5-ジメチルフェノール	0.01
xBALD	p-トルアルデヒド	0.04
xAFG1 + xAFG2 + AFG3 + xAFG3	3-ヘキセン-2,5-ジオン + 2-メ	0.33
	チルブテンジアール	
未把握	2,5-ジメチルフラン + 2,5-ジメ	0.04
	チル-p-ベンゾキノン	
未計測生成物		
yROOH	未計測	0. 31
yRA00H		
未把握		
	合計	1.00

表(2)-3 SAPRC-07 ("Toxcic" version, radical version "B") におけるp-キシレン+OH反応の生成物

[OH反応性_{calc.}]/[OH反応性_{meas.}]の値は、MCMで計算された値に基づいて推定した。

を図(2)-15に示す。照射後1.5時間の全OH反応性への寄与率が高い未計測生成物を寄与率が高いも のから順に番号付けしてある。全OH反応性への寄与率が高い生成物として、既知のヒドロキシカ ルボニル(HC4CCHO及びHC4ACHO)、有機硝酸塩(NC4CHO、NISOPOOH、ISOPDNO3、C524NO3、 ISOPANO3、及びMPAN)及び有機過酸化物(ISOPDOOH、ISOPBOOH、ISOPAOOH、及びISOPCOOH) が重要であると示唆された。

p-キシレンに関するMCMモデルの計算から予測されたOH反応性への寄与率が高い未計測生 成物を図(2)-16に示す。C4DBDKET、PXYLAL、PXYLOL、C4MOLAL、及びPXYFUONEはPTR-MS で測定された生成物であった。環開裂型の多官能基生成物(CO2H3CHO、C3MCOCO2HC23O3CHO、 C3MCODBPAN、MC3CODBPAN、及びCSCOO2NO2など)は、酸化生成物の後続酸化によって生 成が予想される。エポキシ型の生成物(PXYEPOXMUC及びEPXMC4DLAL)は、誘導体化GC/MS 分析による既往研究によって同定された生成物である(Calvert et al., 2002)。二環型の生成物

(PXYBIPENO3及びTLOBIPEROH)は、MCMモデルでは反応中間体の後続酸化物として生成を予想しているが、実験で同定された例はこれまでにない生成物である。

(2-3) SAPRCモデルとの比較

表(2)-3は、SAPRC-07における*p*-キシレン + 0Hの反応生成物と実際の生成物との対応関係を示 したものである。サブテーマ(3)で実際に使用されているものとは異なるバージョンのモデル を参照したため生成物の命名法などは異なるが、本質的にはサブテーマ(3)で使用されている モデルと同じである。表の3列目には本研究における生成物濃度の実測値と0H反応性の測定値から 求めた各生成物による0H反応性への寄与も合わせて示してある。SAPRCでは、光化学0₃の予測発生 量をチューニングするため、仮想上の過酸化生成物をRAOOHとして、また既知の反応過程から生成 が予測されるものの実測がむずかしいC>5の過酸化物をROOHとして導入している(Carter, 2010)。 0H反応性の評価に関しても、未把握生成物の代替物としてROOHを用いるのが適していると考えら れる。

本課題のモデルグループが利用しているSAPRC-07モデルは、MCMとほぼ同じ二次生成物を考慮 しつつ生成物をグルーピングすることによって計算を簡略化しており、変数が最適化されれば MCMと同様な結果を与えると考えられる。以上の結果から、現在のモデルを利用することによっ て二次生成物によるOH反応性やオキシダント生成が予測可能であると結論した。SAPRCを用いた 未計測生成物からのオキシダント生成に関する予測精度評価には、VOCからの有機過酸化物の生 成収率を変数とした感度実験が重要であることをモデルグループに提言した。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

プロペン、イソプレン、トルエン、p-キシレン、及び1,3,5-トリメチルベンゼン、α-ピネン、 サビネン、及びβ-ファルネセンを用いた光酸化実験を実施し、芳香族炭化水素の光酸化では未計 測二次生成物による全生成物のOH反応性への寄与率が55~72%と他のVOC種に比べて著しく高 いことを明らかにした。この結果は国内で排出される人為起源の大気汚染物質や国外から長距離 輸送される人為起源の大気汚染物質の中にオキシダントの原因となる未計測二次生成物が広範囲 に存在しうることを示している。

二次生成物のOH反応性の実験結果とMCMモデルの計算結果の比較から、MCMや同等のモデル を利用することによって二次生成物由来のOH反応性やオキシダント生成が予測可能であること が実験結果から検証された。SAPRCを用いた未計測生成物からのオキシダント生成に関する予測 精度評価には、VOCからの有機過酸化物の生成収率を変数とした感度実験が重要であることを提 言した。この提言は、モデルグループが大気化学モデリングシステムを開発する際に活用された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない

<行政が活用することが見込まれる成果>

芳香族炭化水素の光酸化では未計測二次生成物による全生成物のOH反応性への寄与率が他の VOC種に比べて著しく高いこと及びMCMや同等のモデルを利用することによって二次生成物由 来のOH反応性やオキシダント生成が予測可能であることを明らかにした成果に関しては、「光化 学オキシダント調査検討会」等行政が主導する委員会での活用が期待される。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7.研究成果の発表状況

- (1) 誌上発表
- <論文(査読あり)>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)

- Sato, K., Nakashima, Y., Imamura, T., Wenger, T., Kajii, Y.: 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (2014)
 "Total OH reactivity measurements in laboratory studies of the photooxidation of isoprene and p-xylene"
- 2) 佐藤圭、中嶋吉弘、森野悠、今村隆史、梶井克純: 第55回大気環境学会年会(2014) 「光化学チャンバーを用いたp-キシレンの酸化実験における0H反応性の測定」
- 3) 佐藤圭、中嶋吉弘、今村隆史、梶井克純:日本化学会第96春季年会(2016) 「イソプレン-キシレン混合系光酸化反応からの二次生成物による0H反応性」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 独立行政法人国立環境研究所・夏の大公開(26年7月19日(土)、国立環境研究所研究 本館I棟、見学者約100名)
- 国立研究開発法人国立環境研究所・夏の大公開(27年7月18日(土)、国立環境研究所 研究本館I棟、見学者約100名)

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- Bandow, H., Washida, N.: Ring-cleavage reactions of aromatic hydrocarbons studied by FT-IR spectroscopy. II. Photooxidation of o-, m- and p-xylenes in the NOx-air system, Bull. Chem. Soc., Jpn., 58, 2541-2548, 1985.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Becker, K.H., Kamens, R.M., Seinfeld, J.H., Wallington, T.J., Yarwood, G.: The Mechanisums of Atmospheric Oxidation of Aromatic Hydrocarbons, Oxford University Press, New York, USA, 2002.
- 3) Carter, W.P.L.: Development of the SAPRC-07 chemical mechanism, Atmos. Environ., 44, 5324-5335, 2010.
- 国立環境研究所編集委員会編,越境大気汚染の日本への影響-光化学オキシダント増加の謎 環境儀,vol. 33,国立環境研究所,2009.
- 5) Matsunaga, S.N., Mochizuki, T., Ohno, T., Endo, Y., Kusumoto, D., Tani, A.: Monoterpene and

sesquiterpene emissions from Sugi (Cryptomeria japonica) based on a branch enclosure measurements, Atmos. Pollut. Res., 2, 16-23, 2011.

- Nakashima Y., H. Tsurumaru, T. Imamura, I. Bejan, J. C. Wenger, Y. Kajii: Total OH reactivity measurements in laboratory studies of the photooxidation of isoprene, Atmos. Environ., 62, 243-247, 2013.
- 7) National Institute of Standards and Technology: NIST Chemical Kinetics Database Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.7, Data Version 2013.03, <u>http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp</u>, accessed on March 26, 2014.
- Nölscher, A.C., Butler, T., Auld, J., Veres, P., Muñpz. A., Taraborrelli, D., Vereecken, L., Lelieveld, J., Williams, J.: Using total OH reactivity to assess isoprene photooxidation via measurement and model, Atmos. Environ., 89 453-463, 2014.
- Rickard, A., Young, J., Pascoe, S.: The Master Chemical Mechanism VERSION 3.2, <u>http://mcm.leeds.ac.uk/MCM/</u>, accessed on May 2, 2014.
- Sato, K., Hatakeyama, S., Imamura, T.: Secondary Organic Aerosol Formation during the Photooxidation of Toluene: NOx Dependence of Chemical Composition, J. Phys. Chem. A, 111, 9796-9808, 2007.
- 11) Warneke, C., De Gouw, J.A., Kuster, W.C., Goldan, P.D., Fall, R., 2003. Environ. Sci. Techonol. 37, 2494-2501.
- Yoshino, A., Sadanaga, Y., Watanabe, K., Kato, S., Miyakawa, Y., Matsumonto, J., Kajii, Y.: Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique—comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo, Atmos. Environ., 40, 7869-7881 (2006).

(3) 化学モデルによる未計測VOCの光化学オキシダント生成能の評価

一般財団法人日本環境衛生センター	
アジア大気汚染研究センター	黒川純一
	猪股弥生
<研究協力者>	
株式会社豊田中央研究所	茶谷聡(平成25~26年度)
国立研究開発法人国立環境研究所	茶谷聡(平成27年度)、菅田誠治、森野悠
一般財団法人日本自動車研究所	森川多津子

平成25年度~27年度累計予算額:21,115千円(うち平成27年度:6,499千円) 予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

本研究では、化学モデルを用いた数値実験を通じ、未計測・未同定のVOCが、OH減衰速度及び オゾン生成能に与える影響について評価を行った。まず、最新の大気質モデルと排出インベント リが組み込まれた領域大気化学モデリングシステムを開発し、都市大気におけるオゾン濃度、主 要物質濃度の観測結果を概ね良く再現することを検証した。次に、個別VOCを含む同定・計測物 質の観測結果を再現するように排出量及び側面境界濃度を調整したシミュレーションを実施し、 OH減衰速度における未計測物質からの寄与は、現在のモデリングシステムに含まれていない物質 を考慮しなければ説明できないことが示された。VOC一次発生源に対する数値実験として、同定・ 未同定を含めてスギ起源個別VOC排出量を更新し、更新前後の排出量を用いたシミュレーション 結果を比較した。その結果、スギ起源のモノテルペン類は光化学的に活性な夏季に排出量が小さ く、OH減衰速度、オゾン濃度への応答は微小であった。次に、未同定のVOC二次生成物に対する 感度実験を、大気化学反応システム中の類似物質の生成係数を操作することで実施した。未同定 二次VOCを生成する物質を芳香族VOC、全一次VOC、全VOCとする数値実験を行った結果、芳香 族VOCからの未同定VOC二次生成物がOH減衰速度、オゾン生成能に与える効果は微小であり、少 なくとも全ての一次VOCからの生成を考慮する必要があることが示された。また、未同定VOC二 次生成物がオゾン生成能に与える効果は、オゾン濃度が高いほど大きくなることも分かった。最 後に、人為起源VOCを増減した場合のオゾン濃度計算結果の差について、未同定VOC二次生成物 を考慮するモデル、考慮しないモデルによる結果を比較した所、考慮しないモデルは、考慮する モデルに比べて人為起源VOC排出量の変化に対する感度が大きくなることが示された。これは、 未同定VOC二次生成物を考慮しない大気質モデルは、人為起源VOC排出量削減によるオゾン濃度 減少の効果を過大評価する可能性があることを示唆するものであり、検証の継続が必要である。

[キーワード]

大気質モデル、排出インベントリ、植物VOC、未同定二次VOC、感度実験

1. はじめに

地表面において直接測定されたOH減衰速度は、計測された個々の物質によるOH減衰速度の合計 値よりも大きくなることが確認されている¹⁾。従って、OHラジカルと反応する未知の物質が存在 することになるが、過去のモデルシミュレーション研究などから、地表面からの排出及び二次生 成物それぞれにおける、未計測・未同定の揮発性有機化合物(VOC)が主要物質と考えられてい る^{1)、2)}。日本の地表面における光化学オキシダントの濃度は、前駆物質である窒素酸化物(NO_x) 及びVOCの観測濃度が減少しているにも関わらず増加傾向を示しているが、その要因として、ア ジア大陸からの越境輸送の増加、NOx排出量減少によるNOタイトレーション効果の減少に加え、 計測或いは同定されていないVOCによるオゾン生成が増加している可能性も指摘されている。こ の未計測・未同定VOCの問題に対し、本プロジェクト「光化学オキシダント生成に関わる未計測 VOCの探索」では、サブテーマ1が野外大気観測及びVOC一次発生源に対する室内実験、サブテ ーマ2がVOC二次生成物に対するスモッグチャンバーを用いた室内実験、サブテーマ3が大気化 学モデルを用いた数値実験によるアプローチをそれぞれ担当している。本研究(サブテーマ3「化 学モデルによる未計測VOCの光化学オキシダント生成能の評価」)では、まず、最新の大気質モ デルと排出インベントリが組み込まれた領域大気化学モデリングシステムの開発を行う。次に、 サブテーマ1から提供された観測結果を用いてシステムを検証し、更に、サブテーマ1から提供 される植物VOC一次発生源に関する情報を用いた排出インベントリの改良、サブテーマ2から提 供されるVOC二次生成物に関する情報を基にした化学反応システムの改良を行う。そして、改良 された領域大気化学モデリングシステムを用いた数字実験を通し、未計測・未同定のVOCがOH減 衰速度及び光化学オキシダントの生成能に与える影響を評価する。

2. 研究開発目的

本研究の主目的は、日本の地表面において、未計測・未同定のVOCがOHラジカル減衰速度と光 化学オキシダント生成能に与える影響を、モデルシミュレーションを用いて考察することである。 そのためには、日本の都市大気における光化学オキシダント及びVOC濃度を精度良く計算する領 域大気化学モデリングシステムが必須となる。その目的のため、まず、最新の領域大気質モデル (化学物質輸送モデル)と排出インベントリ、入力データとしての気象場を生成する領域気象モ デルと客観解析データ、全球モデルからの側面境界濃度データを組み合わせ、東アジア域、日本 域、都市域の大気質シミュレーションが可能となるモデリングシステムを設計・構築する。大気 質モデルを用いて化学物質の大気中濃度や動態を解析するためには、モデルの観測結果再現性が 評価されていなくてはならない。本研究では、VOC個別物質濃度については、サブテーマ1で実 施された、夏季(多摩市東京農工大学FM多摩敷地内)、秋季及び冬季(つくば市国立環境研究所 敷地内)の集中観測データ、光化学オキシダントの主成分であるオゾンについては、東アジア酸 性雨モニタリングネットワークの遠隔地モニタリングサイトで観測されたデータ、及び環境省大 気汚染常時監視測定局において観測されたデータに対応するシミュレーションを実施し、観測結 果再現性を評価する。

本研究では、以上の手続きにより構築・評価された領域大気化学モデリングシステムを用い、 排出量データ(一次物質)及び未同定のVOC二次生成物に対する様々な感度実験を実施する。具 体的には、まず、同定・計測VOC観測結果を再現するように排出量及び側面境界濃度を調整し、
その上で現在のモデリングシステム中の未計測VOCがOH減衰速度に与える影響を評価する。次に、 植物起源VOCの排出量に対する感度実験を実施して、未同定分を含む植物起源VOCがOH減衰速度 及び光化学オキシダント生成能に与える影響を評価する。感度実験用の植物起源VOC排出量デー タの作成については、まず、植物起源VOC排出量推計モデルと日本の最新の植生分布と排出係数 のデータベースを導入し、サブテーマ1から提供されるスギ起源VOCの排出係数に関するデータ を使用して行う。大気質モデルを用いて未同定のVOC二次生成物に対する感度実験を行うために は、大気質モデルで採用されている化学反応システムに、未同定のVOC二次生成物の効果を導入 する必要がある。本研究では、標準の化学反応システムで定義されているVOC二次生成物の中か ら、サブテーマ2からの情報を基にして未同定VOC二次生成物の類似物質を選定し、その生成係 数を操作することで対応する。この手法を用い、未計測・未同定VOC二次生成物がOH減衰速度と 光化学オキシダント生成能与える影響について感度解析を行う。最後に、未計測・未同定VOC二 次生成物の効果が組み込まれた領域大気化学モデリングシステムを用い、人為起源VOC排出量を 操作した感度実験を行い、光化学オキシダント生成能の定量評価における不確実性について考察 する。なお、本研究では、光化学オキシダントに関する解析において、その主成分であるオゾン 濃度のシミュレーション結果を用いて考察を行うこととする。

表(3)-1 本研究で構築した領域大気化学モデリングシステムの座標設定。

	東アジア	日本	関東
水平座標系	ランベルト正角円錐座標系 基準緯度30N、60N、基準経度140E		
WRF 3.3	157 × 123 × 29	123 × 123 × 29	77 × 97 × 29
CMAQ 5.0.2	$144 \times 110 \times 22$	$110\times110\times22$	$60 \times 70 \times 22$
メッシュサイズ	40 × 40km	20 × 20km	5 × 5km
鉛直座標系	σ-P座標	100hPa(約	16776m)
最下層高さ		約31m	



図(3)-1 本研究で構築した領域大気化学モデリングシステムの構成及び計算対象領域。

3. 研究開発方法

(1)領域大気化学モデリングシステムの開発

1) システム構成と座標設定

図(3)-1左側に、本研究で構築された領域大気化学モデリングシステムの構成を示す。中核となる大気質モデルについては、Community Multi-scale Air Quality modeling system (CMAQ)³⁾を採用した。大気質モデルの詳細は2)に示す。CMAQは、図(3)-1に示されている通り、気象場、化学物質初期濃度・側面境界濃度、地表面排出量を外部データとして与える必要がある。気象場は、領域気象モデルWeather Research Forecasting model (WRF)⁴⁾によって計算された結果、化学物質初期濃度・側面境界濃度は、全球対流圏光化学結合モデルCHemical Atmospheric general circulation model for Study of Atmospheric Environment and Radiative forcing (CHASER)³⁾により計算された結果、排出量データは、アジア域及び日本域の最新の人為起源・植物起源排出インベントリを加工した結果を使用し、大気質モデル標準入力データとして整備した。大気質モデル標準入力データの詳細は3)に示す。

本研究では、日本国内、特に都市大気における光化学オキシダント及びVOC濃度を精度良く計 算する大気化学モデリングシステムが必要となる。モデルを用いて都市大気を解析するには数km 程度の水平分解能が必要となるが、東アジア全域を数kmで計算することは現在の計算機能力では 現実的ではない。そこで、図(3)-1右側に示した東アジア域、日本域、関東域の3つの領域を定義 し、それぞれの水平分解能を40km×40km、20km×20km、5km×5kmとしてネスト計算(内側領域 の計算を行う際に、外側領域の計算結果を化学物質初期濃度・側面境界濃度場として使用する手 法)を行う設定とした。これにより、広域大気汚染の解析には最も外側(本研究では東アジア域) の、都市大気汚染の解析には最も内側(本研究では関東域)の計算結果を使用するという使い分 けが可能となり、本大気化学モデリングシステムを用いることで、マルチスケールの大気質の解 析を実施することが可能となった。表(3)-1に、本研究で構築した領域大気化学モデリングシステ ムの座標設定の詳細を示す。

2) 大気質モデル

1)に示した通り、本研究では、米国環境保護庁USEPA (the United States Environmental Protection Agency) によって開発されたオイラー型大気質シミュレーションモデルCMAQ⁴⁾を大気質モデル として採用した。CMAQでは化学反応システムの選択が可能である。気相系としては、the Statewide Air Pollution Research Center (SAPRC)-99が最も使用実績が豊富であるが、SAPRC-99は、比較的主 要なVOC個別物質も類似の化学成分をまとめた物質群の中に含められてしまっており、本研究の 目的のためには不十分である。そこで本研究では、計算量はやや増加するが、SAPRC-99では物質 群の中に含まれていたacetylene、propylene、butadiene、benzene、toluene、p-xylene、m-xylene、o-xylene、 1,3,5-trimethylbenzene、 α -pinene、sesquiterpeneなどを個別物質として扱うことが可能なSAPRC-07 (http://www.engr.ucr.edu/~carter/SAPRC/)を使用することとした。また、粒子系にはthe sixth-generation CMAQ aerosol module (AERO6)を採用した。AERO6には、二次有機エアロゾルモ デルとしてthe Secondary Organic Aerosol Model (SORGAM)、無期エアロゾルモデルとして ISORROPIA2、領域粒子モデルとしてthe Regional Particulate Model (RPM)が含まれている。なお、 SAPRC-07、AERO6はCMAQバージョン4以下では使用不可のため、使用するCMAQのバージョン を導入時最新版の5.0.2とした。

3) 大気質モデル標準入力データ

ここでは、本研究の領域大気化学モデリングシステムの標準入力データとして整備した、気象 場、化学物質初期濃度・側面境界濃度、地表面排出量について、作成手法、データの出典などの 詳細をまとめる。

a. 気象場

CMAQ入力用気象場データの整備は、アメリカ大気研究局NCAR (National Center for Atmospheric Research) によって開発された、領域気象予測モデルThe Advanced Research WRF model (WRF-ARW) version 3.3⁵⁾を用いて行った。WRF-ARWの計算においては、初期条件、境界条件が必要となるが、本研究では、アメリカ環境予測センターNCEP (National Centers for Environmental Prediction) による最終解析値データ (全球客観解析値)を使用した。

b. 化学物質初期濃度 · 側面境界濃度

本研究では、全球対流圏光化学結合モデルCHemical Atmospheric general circulation model for Study of Atmospheric Environment and Radiative forcing (CHASER)⁵⁾によって計算され、6時間毎に出 力された結果から、東アジア域(最も外側の計算領域)の化学物質初期濃度・側面境界濃度デー タの作成を行った。本研究のシステムでは、O₃、NO₂、NO₃、N₂O₅、HNO₃、OH、HO₂、CO、HNO₄、 H₂O₂、SO₂、CH₂O、PAN (peroxyacetyl nitrate)、MPAN (higher peroxyacetyl nitrates)、CH₃CHO、C₂H₄、 C₅H₈、C₂H₆、C₃H₆、Sulfate、C₁₀H₁₆を対象物質とし、CMAQ入力データを整備した。なお、日本域、 関東域の初期濃度・側面境界濃度は、それぞれ東アジア域、日本域のシミュレーション結果から、 One-Wayネスト方式(内側の計算結果が外側の計算に影響を与えない方式)により作成されたデー タを使用した。

c. 地表面排出量

地表面排出量データは、大気質モデルの観測結果再現性において極めて影響力の大きいファク ターであり、また、発生源毎の感度実験などを通じ、大気化学モデリングシステムを用いて大気 環境対策を検討する際に最も重要となる基礎データである。本研究では、人為起源排出インベン トリについては、東アジア域はRegional Emission inventory in ASia (REAS) version 2.1⁶⁾を、日本域 は、船舶起源以外はthe Japan Auto-Oil Program (JATOP) Emission Inventory-Data Base (JEI-DB)^{7)、8)、} ⁹⁾を、船舶起源はOcean Policy Research Foundationによるデータベース¹⁰⁾を使用した。植物起源VOC 排出インベントリについて、日本域は植物起源VOC排出量推計モデルと最新の植生分布と排出係 数のデータベースを導入して作成し(詳細は(3)1)に記述)、アジア域については、Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature (MEGAN)-Monitoring Atmospheric Composition and Climate (MACC)¹¹⁾を使用した。バイオマスバーニング起源排出インベントリについては、REASに もJEI-DBにも含まれていないため、Global Fire Emissions Database (GFED) version 3.1¹²⁾を使用した。 また、火山起源 SO2 排出量については、日本は気象庁 (http://www.seisvol.kishou.go.jp/tokyo/volcano.html) 、その他の地域はAerosol Comparisons between Observations and Models (AeroCom) (http://aerocom.met.no/data.html) のデータを使用した。以上のデ ータを統合し、領域大気化学モデリングシステムの標準排出量データセットを整備した。なお、 後述するように本研究のシミュレーション対象期間は2013年度であるが、研究期間内に該当年次 の排出インベントリの入手・更新が困難であったため、各出典の最新年のデータを使用すること とした。

(2)領域大気化学モデリングシステムの検証

1)標準入力データによるシミュレーションと検証:標準実験

本研究では、サブテーマ1によって以下の期間・場所において実施された野外観測結果をベースに、領域大気化学モデリングシステムを用いた解析が行われる。(以降、「各野外観測」と書かれた場合、これらに対応するものとする。)

- 2013 年 7 月 26 日~2013 年 8 月 5 日 (夏季:東京農工大 FM 多摩丘陵(多摩市))
- 2013年11月18日~2013年11月27日(秋季:国立環境研究所(つくば市))
- 2013 年 2 月 7 日~2014 年 2 月 16 日 (冬季:国立環境研究所(つくば市))

よって、最終的に必要となるのは、それぞれの期間の関東域のシミュレーション結果である。そ こでまず、東アジア域について2013年6月1日から2014年3月1日までの計算を行い、東アジア酸性 雨モニタリングネットワークEANET (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia)の遠隔地モ ニタリングサイトで観測されたオゾン濃度データを用いてシミュレーション結果の検証を行った。 この際、2013年6月はスピンアップ期間として解析対象から除外した。次に、各野外観測の期間に ついて、日本域、関東域のシミュレーション計算を行った。それぞれ観測開始一週間前から計算 を開始し、観測開始日までのデータはスピンアップ期間として解析対象から除外した。本研究で は、シミュレーション結果の検証は各野外観測が行われた関東域に絞り、環境省大気汚染常時監 視測定局における都市大気のオゾン濃度、サブテーマ1から提供された各野外観測地点でのオゾ ン、NO_x、一酸化炭素 (CO)、VOC個別物質濃度、及びOH減衰速度の観測結果再現性を検証した。 なお、ここで行われた、標準入力データを用いて行われたシミュレーション計算を「標準実験」 と呼ぶこととする。

2) 排出量・側面境界濃度の調整と感度計算:基準実験

本研究の目的は、未計測・未同定のVOCがOH減衰速度やオゾン生成能に与える影響の解析であ る。よって、そのためには、計測・同定されている物質のシミュレーション結果については、観 測結果が十分に再現されていなくてはならない。しかしながら、4(1)1)で示す通り、現在 の大気化学モデリングシステムではモデル計算結果と観測結果の乖離が大きい物質も少なくなく、 以降の議論の障害となるため対応が必要である。この乖離には様々な要因が考えられるが、主要 因として考えられているものは排出インベントリの不確実性であり、その抜本的な改良は容易で はない。そこで本研究では、関東域の各野外観測期間を対象に、以下の手法に基づいて排出量デ ータと側面境界濃度の調整を行った。

- 1. 計測物質濃度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乗じてデータを更新。
- 3. 2.のデータを用い CMAQ によるシミュレーション計算を実行。
- 4. 1.~3.を2回繰り返す。(経験的に2回でほぼ収束することを確認。)

2.において、側面境界濃度に対しても排出量に対してと同じファクターを乗じて更新するのは、領 域境界外の排出量の変化に対する効果を考慮するためである。そして、最終シミュレーション結 果によるOH減衰速度を観測結果と比較し、現在の領域大気化学モデリングシステム中の未計測 VOCがOH減衰速度に与える影響を評価した。なお、このシミュレーション計算を「基準実験」と して「標準実験」と区別することとし、以降の感度実験の出発点とする。即ち、以降の感度実験 においては、ここで得られた調整された排出量・側面境界濃度をベースデータとして使用する。

(3) 植物起源VOC排出量に関する感度実験

1) 植物起源VOC排出量推計モデルの導入

植物活動を起源とするVOC排出量の推計においては、植生分布及びそれぞれの特性、気象デー タ(気温、太陽放射など)に基づくモデル計算が必要となる。本研究では、植物起源VOC排出イ ンベントリを改良するベースとして、Gunther et al. (2006)¹³⁾により開発されたMEGANとJEI-DB(中 塚ら、2012)⁵⁾で使用された植生分布と排出係数のデータベースを導入した。MEGANのモデル本 体は使用実績が多く、信頼性の高いMEGAN2.4を採用した。排出係数は、日本以外の地域について は、MEGAN2.4の広葉樹、針葉樹、低木、草地のデータをベースとし、MEGAN2.10のデータを超 える数値についてはMEGAN2.10の値で抑えられている。日本のスギ、ヒノキなどの8個別樹種と その他の常緑・落葉/針葉・広葉樹から放出されるイソプレン、モノテルペン、セスキテルペン の排出係数は、中塚ら(2012)5によるデータが使用され、それ以外の日本のデータについては、 生物多様性情報システム(J-IBIS)をベースに作成されたデータが使用されている。以上で導入さ れたMEGAN2.4と植生分布及び排出係数データベースを使用し、(1)3) c で示した、植物起源 VOCの標準排出インベントリを作成した。MEGAN2.4の入力データとして必要となる気象データ は、領域気象モデルWRFと、大気質モデルCMAQ5.0.2の気象場生成モデルMCIPを使用して作成し た。なお、MEGAN2.4からは、イソプレン、モノテルペン類のMyrcene、Sabinene、Limonene、3-Carene、 Ocimene、 α -Pinene、 β -Pinene、Other Monoterpene (OMTP)、セスキテルペン類のFarnesene、 β-Caryophyllene、 Other Sesquiterpene (OSQT)が個別物質として出力されるが、 CMAQ 5.0.2/SAPRC-07では、植物起源VOCはイソプレン(ISOP)、α-ピネン(APIN)、その他のモノテルペン 類(TERP)、セスキテルペン類(SESQ)の4種類に集約されて取り扱われていることに留意する必要 がある。

2) スギを対象とした感度実験

サブテーマ1では、スギを対象に、モノテルペン類、セスキテルペン類、含酸素モノテルペン 類の同定・未同定を含む個別物質について、α-ピネンを基準とする排出量比の測定が行われた。本 研究では、その情報と、(3)1)で導入された植物起源VOC排出量推計モデルを用い、感度実 験用の排出量データを作成して、その応答を検証するための感度実験を行った(感度実験I)。 計算対象領域は関東域、計算対象期間は各野外観測期間とした。以下に感度実験の手続きを示す。

- 1. サブテーマ1提供データの同定個別物質の排出量比に基づき、モノテルペン類、セスキテ ルペン類個別物質のスギ起源排出係数を更新する。
- 2. モノテルペン類、セスキテルペン類のスギ起源排出量の未同定分を、それぞれ MEGAN の 変数 OMTP、OSOT に割り当てる(その分排出係数を増加する)。
- 3. 含酸素モノテルペン類の全て(同定・未同定両者を含む)のスギ起源排出量を、MEGAN の変数 OMTP に割り当てる(その分排出係数を増加する)。
- 4. MEGAN2.4 を実行し、出力変数を CMAQ 変数に変換して、CMAQ 入力用データ(感度実験用排出量データ)を作成する。
- 5. 領域大気化学モデリングシステムによるシミュレーション計算を実施し、1-3 の更新による、植物起源 VOC 濃度、OH 減衰速度、オゾン濃度への応答を評価する。

また、関東夏季野外観測期間を対象に、3のMEGAN変数の割り当て先について、OMTPではなく OSQTとする感度実験も行った(感度実験Ⅱ)。 表(3)-2 SAPRC-07 における VOC と OH との反応による生成物質の例。赤字は未同定 VOC 二次生 成物の想定類似物質。

反応物質OHとの反応による生成物質P-XYLENE0.159HO2 + 0.487xHO2 + 0.278OH + 0.487RO2C + 0.076RO2XC + 0.076zRNO3 + 0.286xGLY + 0.112xMGLY + 0.159CRES + 0.088xBALD + 0.045xAFG1 + + 0.067xAFG2 + 0.278xAFG3 + 0.286xAFG3ARO1+ 0.102yR6OOH + 0.461yRAOOH + 0.399XC 0.123HO2 + 0.566xHO2 + 0.202OH + 0.566RO2C + 0.11RO2XC + 0.11zRNO3 + 0.158xGYL + 0.1xMGYL + 0.123CRES + 0.072xAFG1 + 0.185xAFG2 + 0.202AFG3 + 0.309xPROD2 + 0.369yR6OOH + 0.31XCALK40.83HO2 + 0.01xMEO2 + 0.11xMECO3 + 0.1763ROC2 + 0.149RO2XC + 0.002xCO + 0.029xHCHO + 0.438xCCHO + 0.236xRCHO + 0.426xACET + 0.106xMEK + 0.146xPROD2 + yR6OOH -0.119XCR6OOHLumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
P-XYLENE $0.159H02 + 0.487xH02 + 0.2780H + 0.487R02C + 0.076R02XC + 0.076zRN03$ + $0.286xGLY + 0.112xMGLY + 0.159CRES + 0.088xBALD + 0.045xAFG1 +$ + $0.067xAFG2 + 0.278xAFG3 + 0.286xAFG3$ ARO1ARO1+ $0.102yR60OH + 0.461yRAOOH + 0.399XC$ $0.123H02 + 0.566xH02 + 0.2020H + 0.566R02C + 0.11R02XC + 0.11zRN03$ + $0.158xGYL + 0.1xMGYL + 0.123CRES + 0.072xAFG1 + 0.185xAFG2 + 0.202AFG3$ + $0.309xPROD2 + 0.369yR6OOH + 0.31XC$ ALK4 $0.83H02 + 0.01xMEO2 + 0.11xMECO3 + 0.1763ROC2 + 0.149RO2XC + 0.002xCO$ + $0.029xHCHO + 0.438xCCHO + 0.236xRCHO + 0.426xACET + 0.106xMEK$ + $0.146xPROD2 + yR6OOH$ -0.119XCR6OOHLumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
$\begin{array}{ll} + 0.286 x GLY + 0.112 x M GLY + 0.159 CRES + 0.088 x BALD + 0.045 x AFG1 + \\ + 0.067 x AFG2 + 0.278 x AFG3 + 0.286 x AFG3 \\ + 0.102 y R6OOH + 0.461 y RAOOH + 0.399 X C \\ 0.123 HO2 + 0.566 x HO2 + 0.202 OH + 0.566 RO2 C + 0.11 RO2 X C + 0.11 z RNO3 \\ + 0.158 x GYL + 0.1 x M GYL + 0.123 CRES + 0.072 x AFG1 + 0.185 x AFG2 + 0.202 AFG3 \\ + 0.309 x PROD2 + 0.369 y R6OOH + 0.31 X C \\ ALK4 & 0.83 HO2 + 0.01 x MEO2 + 0.11 x MECO3 + 0.1763 ROC2 + 0.149 RO2 X C + 0.002 x CO \\ + 0.029 x H CHO + 0.438 x C CHO + 0.236 x R CHO + 0.426 x A CET + 0.106 x M E K \\ + 0.146 x P ROD2 + y R6OOH - 0.119 X C \\ \hline R6OOH & Lumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide. \\ \hline \end{array}$
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
ARO1 $+ 0.102\mathbf{y}\mathbf{R6OOH} + 0.461\mathbf{y}\mathbf{RAOOH} + 0.399XC$ $0.123HO2 + 0.566xHO2 + 0.202OH + 0.566RO2C + 0.11RO2XC + 0.11zRNO3$ $+ 0.158xGYL + 0.1xMGYL + 0.123CRES + 0.072xAFG1 + 0.185xAFG2 + 0.202AFG3$ $+ 0.309\mathbf{x}\mathbf{PROD2} + 0.369\mathbf{y}\mathbf{R6OOH} + 0.31XC$ ALK4 $0.83HO2 + 0.01xMEO2 + 0.11xMECO3 + 0.1763ROC2 + 0.149RO2XC + 0.002xCO$ $+ 0.029xHCHO + 0.438xCCHO + 0.236xRCHO + 0.426xACET + 0.106xMEK$ $+ 0.146\mathbf{x}\mathbf{PROD2} + \mathbf{y}\mathbf{R6OOH} - 0.119XC$ R6OOH Lumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
0.123H02 + 0.566xH02 + 0.202OH + 0.566R02C + 0.11R02XC + 0.11zRNO3 + 0.158xGYL + 0.1xMGYL + 0.123CRES + 0.072xAFG1 + 0.185xAFG2 + 0.202AFG3 + 0.309xPROD2 + 0.369yR6OOH + 0.31XC ALK4 0.83H02 + 0.01xMEO2 + 0.11xMECO3 + 0.1763ROC2 + 0.149RO2XC + 0.002xCO + 0.029xHCHO + 0.438xCCHO + 0.236xRCHO + 0.426xACET + 0.106xMEK + 0.146xPROD2 + yR6OOH -0.119XC R6OOH Lumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
 + 0.158xGYL + 0.1xMGYL + 0.123CRES + 0.072xAFG1 + 0.185xAFG2 + 0.202AFG3 + 0.309xPROD2 + 0.369yR6OOH + 0.31XC ALK4 ALK4 0.83HO2 + 0.01xMEO2 + 0.11xMECO3 + 0.1763ROC2 + 0.149RO2XC + 0.002xCO + 0.029xHCHO + 0.438xCCHO + 0.236xRCHO + 0.426xACET + 0.106xMEK +0.146xPROD2 + yR6OOH -0.119XC R6OOH Lumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
 + 0.309xPROD2 + 0.369yR6OOH + 0.31XC ALK4 ALK4 0.83HO2 + 0.01xMEO2 + 0.11xMECO3 + 0.1763ROC2 + 0.149RO2XC + 0.002xCO + 0.029xHCHO + 0.438xCCHO + 0.236xRCHO + 0.426xACET + 0.106xMEK + 0.146xPROD2 + yR6OOH -0.119XC R6OOH Lumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
ALK40.83HO2 + 0.01xMEO2 + 0.11xMECO3 + 0.1763ROC2 + 0.149RO2XC + 0.002xCO + 0.029xHCHO + 0.438xCCHO + 0.236xRCHO + 0.426xACET + 0.106xMEK + 0.146xPROD2 + yR6OOH -0.119XCR6OOHLumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
+ 0.029xHCHO + 0.438xCCHO + 0.236xRCHO + 0.426xACET + 0.106xMEK +0.146xPROD2 + yR6OOH -0.119XCR6OOHLumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
+0.146xPROD2 + yR6OOH -0.119XCR6OOHLumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
R6OOH Lumped organic hydroperoxide with 5 or more carbons (other than those formed following OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
OH addition to aromatic rings, which is represented separately). Mechanism based on that estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
estimated for 3-hexyl hydroperoxide.
RAOOH Organic hydroperoxides formed following OH addition to aromatic rings, which is
represented separately because of their probable role in SOA formation. Mechanism based
on two isomers expected to be formed in the m-xylene system.
PROD2 Ketones and other non-aldehyde oxygenated products which react with OH radicals faster
than 5 x 10^{-12} cm ⁻³ molec ⁻² sec ⁻¹

(4) 未同定のVOC二次生成物に対する感度実験

1) SAPRC-07の改良

(1)で開発した領域大気化学モデリングシステムを用い、未同定のVOC二次生成物によるオ キシダント生成能を評価するためには、気相系化学反応メカニズムSAPRC-07を改良し、未同定の VOC二次生成物による効果を組み込む必要がある。本来、MCM (The Master Chemical Mechanism) で扱われているような複雑な反応系を組み込むことが理想であるが、大気質モデルでは輸送・拡 散なども含めた計算が3次元グリッドにおいて行われ、また、シミュレーション期間も長期間に 渡るのが通例なため、膨大な計算量が必要となることを考慮に入れなければならない。そこで本 研究では、サブテーマ2から提案された「芳香族炭化水素からのROOHの生成収率をパラメータと すること」を念頭に、SAPRC-07におけるVOCとOHの反応生成物の調査を行い、表(3)-2において 赤字で示された、R6OOH(炭素数の多いヒドロペルオキシド類)、RAOOH(OHの芳香環への付 加から生成される有機ヒドロペルオキシド類)、PROD2(OH反応性が高いケトン及びその他非ア ルデヒド酸化物類)を未同定のVOC二次生成物の類似物質と想定し、それぞれの生成係数を操作 することによって未同定のVOC二次生成物による効果を導入する手法を採ることとした。

2) 生成定数に対する感度実験

図(3)-2は、未同定のVOC二次生成物によるOH減衰速度と光化学オキシダント(本研究ではオゾン)生成能を、大気質モデルを用いて評価するための流れを示したものである。具体的には、以下の手続きに従い、基準実験、各感度実験、及びその結果を用いた評価を実施した。計算対象領域は関東域、計算対象期間は夏季野外観測期間(2013年7月26日~2013年8月5日)とした。

- 1. (2) 2) 基準実験を「未同定の VOC 二次生成物を含まない計算」とする。
- 2. (4)1)で示した類似物質の生成係数を操作して実施した感度実験を「未同定の VOC 二次生成物に対する反応系を含む計算」とする。
- 3. 基準実験と各感度実験結果について、主要物質カテゴリー別の OH 減衰速度を比較する。

4. 感度実験と基準実験のオゾン濃度の差を、未同定の VOC 二次生成物によるオゾン生成能の指標とし、感度実験間の差を比較する。

本研究では、感度実験として

- 未同定の VOC 二次生成物類似物質: R6OOH、RAOOH、PROD2
- 生成係数操作率:5倍、10倍、20倍
- 生成係数を操作する OH との反応物質:芳香族 VOC、全一次 VOC、全 VOC

※ R6OOH、RAOOH、PROD2はVOCとOH以外の物質との反応から生成される場合もあるが、 本研究では、OHとの反応以外から生成する未同定のVOC二次生成物は対象外とした。

の全組み合わせ(全27通り)について感度実験を行った。

3) 人為起源VOC排出量に対する感度実験

ここでは、人為起源VOC排出量の変化に対する領域大気化学モデリングシステムのオゾン濃度 の応答について、未同定VOC二次生成物を考慮した場合(感度実験モデル)と、しない場合(基 準実験モデル)との結果を比較した。計算対象領域は関東域、計算対象期間は夏季野外観測期間 (2013年7月26日~2013年8月5日)とし、以下の手続きに従ってシミュレーション計算を行った。

- 1. 基準実験モデルを用い、アルカン類、オレフィン類、芳香族類、全人為起源VOCの排出 量の値を1.5倍、0.5倍したデータを用いたシミュレーション計算を実施する。
- 2. 1.の「1.5倍ケース」と「0.5倍ケース」の差を取る。
- 3. 1.と同様のシミュレーション計算を、感度実験モデル(ここでは「一次VOCとOHとの反応から生成するR6OOHの生成係数を10倍」したバージョンとする)を用いて実施する。
- 4. 3.の「1.5倍ケース」と「0.5倍ケース」の差を取る。

以上の2.と4.の結果を比較し、オゾン生成能の定量評価における不確実性について考察を行った。



図(3)-2 大気質モデルを用いた未同定VOC二次生成物によるOH減衰速度及びオゾン生成能の評価

4. 結果及び考察

(1) 大気化学モデリングシステムの検証:標準実験と基準実験

1) 観測結果再現性の検証:標準実験

本節では、3(1)に従って構築した領域大気化学モデリングシステムを用い、3(2)1) に示した標準入力データによるシミュレーション(標準実験)の結果について、観測結果の再現 性を評価する。図(3)-3は、東アジア域(3重ネストの最も外側の計算領域)を対象としたシミュ レーションによる日本の遠隔地のオゾン濃度を、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク EANETのモニタリングサイトにおいて観測された濃度と比較したものである。本モデリングシス テムは、各モニタリングサイトのオゾン濃度観測値について、絶対値、季節変動それぞれ概ね良 く再現している。夏季については、利尻、隠岐、佐渡において、モデル値が観測値と比較してや や高濃度となっており、海上におけるオゾンの乾性沈着速度の過小評価、大陸のオゾン前駆物質 排出量の過大評価によるバックグラウンドオゾン濃度の過大評価、上空大気から下降するオゾン 濃度の過大評価、気象場の再現性の問題などが要因として考えられる。この、大気モデルが夏季 の日本のオゾン濃度を過大評価する傾向は、現在のモデル研究における重要な問題の一つとなっ ているが、本研究の主題からは外れるため、ここでは深入りせず今後の課題とする。図(3)-4は、 各野外観測期間に対する関東域(3重ネストの最も内側の計算領域)を対象としたシミュレーシ ョンによるオゾン濃度を、環境省大気汚染常時監視測定局における関東都市大気の観測結果と比 較したものである。モデルは、各観測点における夏季・秋季の日中濃度のピークと夜間濃度の低 下といった大きな日内変動、冬季の比較的小さな日内変動など、地域的特性、季節的特性それぞ れ概ね良く再現している。一部ピーク時濃度の過大評価や夜間濃度の不自然な低下なども見られ ており、排出量データ、気象場の見直しなど、観測結果再現性の更なる向上については研究の継 続が必要である。

図(3)-5に、オゾン、NO_x、CO、人為起源一次VOC(アルカン系VOC(ALK)、オレフィン系VOC (OLE)、芳香族系VOC(ARO))、含酸素VOC(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなど)、 植物起源VOC(イソプレン(ISOP)、テルペン類(TERP))の濃度について、それぞれのモデル 計算結果と観測結果の比較を示す。オゾンは多摩でモデル計算結果がやや過大だが、概ね良く観 測結果が再現されている。NO_x、人為起源一次VOCも、ベース濃度については概ね良好な一致を見 せている。一方、強い濃度ピークについては再現ができていないものも存在していた。これらは、 局所的な気象場の変動や排出の効果などの再現性に問題があると考えられ、今後の検討課題であ る。また、人為起源一次VOCについては、ALK、OLE、ARO全体のベース濃度の一致は比較的良 いが、それぞれを構成する個別物質濃度の再現性は必ずしも十分ではなかった。これは、排出量 推計時に使用されている発生源別の排出プロファイル(個別VOC物質の排出量比)に検討の余地 が存在することを示唆している。また、二次VOCである含酸素VOCの再現性は、一次VOCの再現 性に比べてやや低めであった。

以上のように、本研究で開発した領域大気化学モデリングシステムは、オゾンや主要VOC群な どに対して概ね良い観測結果再現性を示しているが、本研究のターゲットである未計測・未同定 のVOCについて定量的な解析を行うためには、VOC個別物質の濃度など、観測結果再現性にまだ 問題が存在している物質についても、ある程度改善させておかなくてはならない。この問題への 対応とその結果については次節で解説する。



図(3)-3 日本の遠隔地におけるオゾン濃度のモデル計算結果とEANETモニタリングサイトにおけ る観測結果の比較。



図(3)-4 関東の都市大気におけるオゾン濃度のモデル計算結果と大気汚染常時監視測定局におけ る観測結果の比較。



図(3)-5 多摩(夏季)及びつくば(秋季・冬季)におけるオゾン、NO_x、CO及び VOC 濃度のモデ ル計算結果と各野外観測における観測結果の比較。

2) 排出量・側面境界濃度の調整と感度計算の結果:基準実験

図(3)-6は、OH減衰速度について、標準入力データによるシミュレーション(標準実験)の結果 と観測結果の比較を示したものである。まず計測分について見ると、多摩ではNO_x、植物起源、含 酸素VOCからの寄与分についてモデル計算結果が観測結果よりも大きくなっている。人為起源 VOCからの寄与分は、総量としてはモデルと観測とで比較的近い値となったが、個別物質毎の寄 与率には開きがあった。一方つくばでは、秋季は人為起源、含酸素VOCからの寄与はモデルが過 小となり、冬季では逆に過大であった。NO_x、COはいずれもモデルが過大となっているが、冬季 に特にその傾向が顕著となった。なお、つくばでは植物起源VOCからの寄与が全体に占める割合 はモデル計算結果、観測結果いずれも微小であった。未計測物質からの寄与分は図(3)-6のMissing が対応する。Missingは、観測結果では全未計測物質によるOH減衰速度への寄与分、モデル計算結 果では「モデル内で定義されている変数の内観測データが存在しないもの」による寄与分が計上 されているが、夏季、秋季、冬季全ての季節についてモデル計算結果が過小となった。



図(3)-6 各野外観測における OH 減衰速度の標準実験結果と観測結果の比較。AVOC、OVOC、BVOC は人為起源、含酸素、植物起源 VOC; Missing は未計測・未同定物質による寄与分。以下の図で も同様。



図(3)-7 個別物質に対する排出量更新ファクター:多摩(夏季)、つくば(秋季・冬季)。



以上の議論より、現在のモデルにおいて表現されていない物質によるOHの減衰が、実大気中に 存在していることが強く示唆される。しかしながら、先に述べた通り、モデル計算結果と観測結 果の間には計測物質の時点で差異が存在しており、それが未計測物質からの寄与分に影響を与え ている可能性がある。そこで、3(2)2)に示した手法に基づき、排出量データと側面境界濃 度の調整を行った。図(3)-7は、各野外観測期間の各物質について、調整後の排出量及び側面境界 濃度の調整前の値に対する比率を示したものである。NO_x、Benzeneのように3つの観測期間に対 して比較的近いファクターを乗じる物質もあれば、C₃H_x、O-Xyleneのように観測期間によってフ ァクターが大幅に異なる物質も存在している。これらの結果は、人為起源VOC排出インベントリ 改良における参考情報となるが、本手法により計算される更新ファクターは、観測点付近・期間 の排出量データを更新するためのものであり、普遍的な人為起源VOC排出インベントリの改良を 行うためには、より広範囲かつ長期間に渡る情報が求められることに留意が必要である。図(3)-8 は、更新された排出量データと側面境界濃度を用い、領域化学モデリングシステムによって改め て計算されたOH減衰速度を観測結果と比較したものである。計測物質については、OH減衰速度の 観測結果再現性が大幅に改善されたことが見て取れる。一方で、未計測物質によるOH減衰速度の 寄与分については、排出量及び側面境界濃度更新前後でほとんど差が見られなかった。実測に基 づいて算出された全未計測物質によるOH減衰速度への寄与分について、「モデル内で定義はされ ているが観測はされていない物質」の排出量の不足分のみで説明するのは非現実的であり、モデ ル内で扱われていない物質が大きく寄与している可能性が示唆される。なお、3(2)2)で述 べた通り、ここで更新された排出量データと側面境界濃度を用いて行ったシミュレーション計算 を「基準実験」と定義し、以降の感度実験の出発点とする。



図(3)-9 モノテルペン類 (TERP) 及びセスキテルペン類 (SESQ)の基準実験用排出量データと感 度実験 I、Ⅱ用排出量データの比較。



図(3)-10 モノテルペン類(TERP)及びセスキテルペン類(SESQ)関東域平均濃度の基準実験と 感度実験の比較。(a) TERP 感度実験 I 7-8 月、(b) TERP 感度実験 I 11 月、(c) SESQ 感度実験 I 7-8 月、(d) SESQ 感度実験 II 7-8 月。



図(3)-11 植物起源 VOC による関東域平均 OH 減衰速度の基準実験と感度実験の比較。(a) 感度実験 I 2013 年 7-8 月、(b) 感度実験 I 2013 年 11 月、(c) 感度実験 I 2014 年 2 月、(d) 感度実験 II 2013 年 7-8 月。

表(3)-3 スギ起源個別VOC排出量のα-ピネンを基準とした比率。黄[赤]:モノテルペン類、セス キテルペン類でMEGANに変数が存在する[しない]同定物質、緑:モノテルペン類、セスキテル ペン類の未同定物質、橙:含酸素モノテルペン類の同定・未同定物質。

MEGAN	植物起源VOC物質名	α-ピネンを基準とした	
変数名	(X:未同定物質)	排出量比	
ISOP	isoprene	9.87	
APIN	a-pinene	1	モノテルペン類
	camphene	0.06	モノテルペン類
BPIN	β-pinene	0.1	モノテルペン類
SABI	sabinene	0.29	モノテルペン類
MYRC	myrcene	0.78	モノテルペン類
	α-phellandrene	-	モノテルペン類
3CAR	Δ-3-carene	0.1	モノテルペン類
	a-terpinene	0.07	モノテルペン類
	p-cymene	0.12	モノテルペン類
LIMO	limonene	0.34	モノテルペン類
OCIM	ocimene	0.07	モノテルペン類
	X1	0.16	モノテルペン類
	y- terpinene	0.08	モノテルペン類
	terpinolene	0.09	モノテルペン類
	X3	0.14	含酸素モノテルペン類
	X4	0.25	含酸素モノテルペン類
	linalool	3.6	含酸素モノテルペン類
	a-terpineol	0.08	含酸素モノテルペン類
	X5	24.52	含酸素モノテルペン類
	nopinone	0.08	含酸素モノテルペン類
	limonene oxide	0.07	含酸素モノテルペン類
	terpinene-4-ol	0.06	含酸素モノテルペン類
	estragole	0.69	含酸素モノテルペン類
	X6	0.47	含酸素モノテルペン類
	X7	0.12	含酸素モノテルペン類
	X8	2.45	含酸素モノテルペン類
	X9	0.12	含酸素モノテルペン類
	X10	0.02	含酸素モノテルペン類
	X11	0.19	セスキテルペン類
	X12	0.04	セスキテルペン類
	a-cedrene	0.01	セスキテルペン類
BCAR	β-caryophyllene	0.03	セスキテルペン類
FARN	β-farnesene	6.99	セスキテルペン類
	X13	0.32	セスキテルペン類
	X14	0.55	セスキテルペン類

(2) 植物起源VOC排出量に関する感度実験

1)スギ起源VOC排出量の更新

表(3)-3に、スギ起源の個別VOCの排出量について、α-ピネンを基準とした比率を示す。3(3) 2)で述べられている感度実験用の排出量データは、この表のデータを用いて基準実験用の排出 量データを更新したものであり、感度実験 I、IIの違いは含む酸素モノテルペン類の排出量をそ れぞれモノテルペン類、セスキテルペン類に割り振ったことである。図(3)-9は、ここで作成され た感度実験 I、II用データにおける、モノテルペン類及びセスキテルペン類の関東域の平均排出 量について、基準実験用データの値と比較したものである。感度実験Ⅰではモノテルペン類の排 出量の増加が7月に小さく、11、2月に大きくなったが、これはスギからのモノテルペン類の排出 量は夏季に小さく、秋季から春季にかけて大きくなる季節変動を示すためである。一方、感度実 験Ⅱでは夏季にセスキテルペン類の排出量が大幅に増加しているが、これはスギからのセスキテ ルペン類の排出量は夏季から初秋に極大となるためである。なお、感度実験Ⅰ、Ⅱいずれのケー スも基準実験ケースからの増加の大部分は含酸素モノテルペン類からの寄与によるものであった。 また、セスキテルペン類の未同定分による排出量の増加率は約15%程度と比較的少量であった。

2) 大気物質濃度及びOH反応性に対する応答

図 3-(10) (a)、(b)は、感度実験 I の夏季及び秋季のモノテルペン類濃度を基準実験の結果と比較 したものである。夏季の濃度変化は小さいが、秋季の濃度は約2倍になっており、冬季の変化も 秋季と同様であった。図 3-(10) (c)は、感度実験 I の夏季のセスキテルペン類濃度を基準実験の結 果と比較したものであるが、夏季のモノテルペン類同様ほとんど変化は見られなかった。図 3-(11) (a)、(b)、(c)は、植物起源 VOC による OH 減衰速度について、夏季、秋季、冬季それぞれについ て感度実験Iと基準実験の結果を比較したものである。濃度変化から予想される通り、夏季は基 準実験と感度実験Iの差は極めて小さかった。また、秋季、冬季におけるモノテルペン類による OH 減衰速度は、相対的には感度実験 I が大幅に増加しているが、秋季、冬季は全物質による OH 減衰速度に対する植物起源 VOC による寄与が小さく、基準実験と感度実験 I の間に総 OH 減衰速 度の差はほとんど認められなかった。このように、感度実験 I では光学的に活性な夏季に排出量 変化が小さい一方、排出量変化が大きい秋季から冬季にかけては光化学的活性が小さいため、オ ゾン濃度についても基準実験と感度実験Ⅰとでほとんど差が生じなかった。そこで、感度実験Ⅱ として、含酸素モノテルペン類を夏季から初秋にかけて極大となるセスキテルペン類に割り振る 排出量データを作成し、夏季を対象としてシミュレーション計算を行った。図 3-(10)(d)は感度実 験Ⅱと基準実験の SESQ の濃度を比較したものである。感度実験Ⅱにおける濃度が大幅に増加し ていることが見て取れる。図 3-(11) (d)は、感度実験Ⅱと基準実験間の夏季の植物起源 VOC によ る OH 減衰速度を比較したものである。セスキテルペン類からの寄与分は約6倍増加している。 しかしながら、基準実験の段階で植物起源 VOC による OH 減衰速度に対するセスキテルペン類か らの寄与は小さく、感度実験Ⅱにおける、全物質による OH 減衰速度の基準実験からの増分は約 10%止まりであった。その結果、光化学的活性に大きな変化はなく、感度実験Ⅱと基準実験の間 にもオゾン濃度の差はほとんど認められなかった。

以上のように、これまでの排出インベントリに含まれていない、未同定分を含むスギ起源個別 VOC 物質の排出が OH 減衰速度やオゾン濃度に対する影響は、本研究の感度実験においてはほと んど認められなかった。しかしながら、今回の感度実験用排出量データの作成においては、計測・ 同定物質を基準とした比率が使用されたため、改良された排出インベントリの精度は、基準とな る物質の排出インベントリ、即ちオリジナルの排出インベントリの精度に大きく依存する。現存 する日本の植物起源 VOC 排出インベントリは、限られた情報に基づいて作成されているのが実 情であり、より地域、季節の特性に基づき、未計測・未同定成分の寄与も考慮した排出インベン トリの作成と、それを用いた検証が必要である。また、CMAQ/SAPRC-07 では、一次排出量とし ての含酸素モノテルペン類を直接取り扱うことができないため、その反応性を過小評価している 可能性がある。植物起源 VOC に重点を置いた、化学反応システム改良の検討も必要である。

(3) 未同定のVOC二次生成物に対する感度実験

1)生成定数に対する感度実験:OH減衰速度に対する応答

図(3)-12の左側のグラフは、主要物質カテゴリー別のOH減衰速度(FM多摩地点における夏季集 中観測期間平均値。右側のグラフも同様。)について、観測結果、基準実験結果、3(4)2) で示した感度実験のうち、芳香族VOCとOHとの反応からの未同定VOC二次生成物を考慮した、全 ての感度実験による結果を比較したものである。R6OOH、RAOOH、PROD2それぞれの生成係数を 20倍しても、OH減衰速度に対する応答はほとんど現れていない。これは、芳香族VOCからの二次 生成物質がOH減衰速度全体に与える寄与度が極めて低いことを意味する。仮に芳香族VOCとOH の反応から生成する未同定物質の反応性がR6OOH、RAOOH、PROD2より大きいとしても、それぞ れの生成係数の20倍を大きく超える反応性を持っていることは考えにくい。従って、未同定VOC 二次生成物を、モデルの未計測・未同定物質によるOH減衰速度が観測結果を過小評価している要 因として想定する場合、芳香族以外のVOCを起源とする物質も考慮する必要がある。図(3)-12の右 側のグラフは、主要物質カテゴリー別のOH減衰速度について、観測結果、基準実験結果、及び3 (4) 2) で示した感度実験のうち、芳香族VOC、全一次VOC、全VOCからのR6OOH、PROD2の 生成係数を10倍とした結果を比較したものである。これによると、全一次VOC、全VOCに対する 感度実験においては、未計測・未同定物質によるOH減衰速度への明白な応答が見られ、R6OOHを 未同定二次VOCと想定した方が、PROD2の場合よりもOH減衰速度への応答が大きくなることが示 された。また、全一次VOC、全VOCに対する感度実験においては、同定物質カテゴリーからのOH 減衰速度についても若干の増加傾向を示したが、増分量は微小であった。本研究の感度実験の結 果、未同定二次VOC生成物は、実測に基づく算出値に現れた既知物質で説明できないOH減衰速度 の要因になり得ること、その生成源物質として、芳香族VOCのみでは説明できず、少なくとも全 ての一次VOC、或いは二次生成物質も含めた全てのVOCを考慮する必要があることが示された。 なお、本研究では応答を大きく見るために、感度実験において極端な設定を行っている。今後、 実用目的で未同定VOC二次生成物を化学反応システムに組み込むためには、該当する物質の化学 的特性や反応メカニズム、生成元となる物質に関する具体的な根拠となる情報が不可欠であり、 そのための研究も必要である。



図(3)-12 未同定 VOC 二次生成物に対する感度実験間の OH 減衰速度の比較 (FM 多摩における夏 季集中観測期間平均値)。OBS:観測結果、BASE:基準実験結果、(r6/ra/pr)x#:芳香族 VOC と OH との反応に対する感度実験結果、(r6/ra/pr)px##:全一次 VOC と OH との反応に対する感度実 験結果、(r6/ra/pr)allx#:全 VOC と OH との反応に対する感度実験結果、r6:R6OOH、ra: RAOOH、 pr: PROD2、x5/x10/x20: SAPRC-07 における生成係数に対する倍数。

2) 生成定数に対する感度実験:オゾン濃度に対する応答

図(3)-13 (a)-(e)は、芳香族VOC、全一次VOC、全VOCから生成するR6OOHの生成係数を10倍に した感度実験と基準実験のオゾン濃度の差について、日中(9-15時)の夏季期間平均及び応答の大 きかった2013年7月22日12時における結果を比較したものである。OH減衰速度の結果から予想さ れる通り、芳香族VOC感度実験においては、オゾン濃度に対する応答はほとんど見られなかった (2013年7月22日12時の結果も同様であった)。一方、一次VOC、全VOCに対する感度実験ではオ ゾン濃度上昇の応答が見られており、図(3)-13 (f)の基準実験における日中オゾン濃度分布からも分 かる通り、未同定二次VOC生成物によるオゾン生成能は、オゾン濃度が高い地域において相対的 に高くなることが分かった。期間平均で見た場合、一次VOC感度実験では高々1ppbv程度の応答し かなかったが、応答の大きい日には最大で8ppbvを超える地域も存在していた。また、全VOC感度 実験では、期間平均における応答は高々4ppbv程度まで上昇し、応答の大きい日においても全体的 な応答濃度は上昇しているが、最大値は一次VOC感度実験の場合と大きくは変わらなかった。

1)でも述べた通り、本研究の感度実験は、応答を大きく見るためにやや極端な設定をしてい ることに留意が必要である。しかし、以上の結果は、高濃度オゾンによる大気汚染やオゾン濃度 長期トレンドの上昇傾向など、近年の光化学オキシダントにおける問題(オゾンが高濃度の場合) において、未同定二次VOC生成物による影響の理解が重要であることを示唆しており、より具体 的な情報に基づく化学反応システムの改良と、それによるオゾン濃度への応答の研究を継続する 必要がある。



図(3)-13 (a)-(e) R6OOH 生成係数 10 倍感度実験と基準実験におけるオゾン濃度の差。(a)芳香族 VOC 実験との差、(b)、(d)全一次 VOC 実験との差、(c)、(e)全 VOC 実験との差、(f) 基準実験オ ゾン濃度。(a)-(c)及び(f):日中夏季期間平均値、(d)、(e):応答の大きかった 2013 年 7 月 22 日 12 時の値。

3) 人為起源VOC排出量に対する感度実験:オゾン濃度に対する応答

ここでは、夏季を対象に、まず基準実験モデル『未同定二次VOC未考慮モデル』を用い、アル カン類、オレフィン類、芳香族類、全人為起源VOCについて、基準実験用排出インベントリの値 を1.5倍、0.5倍したデータを用いたシミュレーションを実施し、続けて、一次VOCとOHとの反応 から生成するR6OOHの生成係数を10倍した感度実験モデル『未同定二次VOC考慮モデル』を用い て同様のシミュレーション計算を実施し、オゾン濃度について「1.5倍ケース」と「0.5倍ケース」 の差を取り、両者の結果の比較を行った。図(3)-14は、全人為起源VOC排出量を対象としたシミュ レーションについて、FM多摩、さいたま、東京都心、つくばにおける結果を比較したものである。 それぞれの地点の「1.5倍ケース」と「0.5倍ケース」の差は、特に比較的オゾンが高濃度の場合に、 『未同定二次VOC考慮モデル』の方が過小となっている。基準実験と感度実験の差は、物質別に はFM多摩、さいたまではアルカン類、芳香族類が同程度で、オレフィン類がそれぞれよりやや小 さめであった。つくばでは、アルカン類、オレフィン類が同程度で、芳香族類がやや小、東京都 心では差の大きさはアルカン類、オレフィン類、芳香族類の順であった(図は割愛)。

本感度実験の結果、未同定二次VOC生成物を考慮しない場合、VOC排出量の変動に対するオゾ ン濃度の感度を過大評価する可能性があることが分かった。これは、VOC発生源対策の効果を大 気質モデルで評価する際、排出量削減の効果を過大評価する可能性があることを意味するため、 検証の継続が必要である。なお、情報不足により、本研究では人為起源VOC一次排出量推計にお ける未同定・未計測物質の影響については考察対象としなかった。現在の人為起源VOC排出イン ベントリの不確実性は、総量、個別物質プロファイルそれぞれ小さくなく、未同定・未計測物質 からの寄与分を含めた改良も検討するべきである。



図(3)-14 夏季における全人為起源 VOC 排出量 1.5 倍・0.5 倍感度実験間のオゾン濃度の差の、未 同定 VOC 二次生成物考慮モデル(一次 VOC 起源 R6OOH 生成係数 10 倍モデル)・考慮なしモデ ル間の比較。(a)FM 多摩、(b)さいたま)、(c)東京都心、(d)つくば。

5. 本研究により得られた成果

(1)科学的意義

大気質モデルCMAQの最新バージョン、VOC個別物質の種類が増加した化学反応システム SAPRC-07、及びアジア域・日本域における最新の排出インベントリを組み込み、都市域(関東域) の光化学オキシダント濃度観測結果を良く再現する大気化学モデリングシステムを開発した。

日本における最新の植生分布・排出係数などのパラメータが使用可能となった、MEGANをベースとした植物起源VOC排出量推計モデルを導入し、樹種別の未同定物質を含むVOC排出量比データを基にした植物起源排出インベントリの更新と、そのOH減衰速度、光化学オキシダント生成能への影響を、大気化学モデリングシステムを用いて評価することが可能となった。

未同定のVOC二次生成物がOH減衰速度やオゾン生成能に与える影響について、SAPRC-07中の VOC二次生成物の生成係数を調整する手法を用い、大気化学モデリングシステムによる感度実験 を通じて定量評価することが可能になった。

(2)環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省「平成27年度光化学オキシダント調査検討業務」における「光化学オキシダントシミ ュレーションによる解析作業部会」において、大気質モデルCMAQ/SAPRC-07及び日本の人為起 源・植物起源VOC排出インベントリについて、本業務から得た知見を提供した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究より得られた、大気質モデルCMAQ/SAPRC-07及び日本の人為起源・植物起源VOC排出インベントリに関する知見は、環境省「微小粒子状物質(PM2.5)発生源寄与割合推計に関する検討 業務」における「微小粒子状物質(PM2.5)発生源寄与割合推計に関する検討会」においても活用が期待される。

本研究では、日本の植生の特性を十分に考慮したVOC排出インベントリの改良が、植物VOC排 出量中の未計測・未同定VOCの影響を評価するために重要であること、人為起源VOC排出量削減 による光化学オキシダント濃度低減の効果を評価する際、大気質モデルで未同定の二次VOC生成 物を考慮しないことが、低減効果の過大評価につながる可能性があることを指摘した。今後大気 質モデルを用いて光化学オキシダント濃度や対策効果を評価する際、これらの知見が活用される ことが期待される。

6. 国際共同研究等の状況

「特に記載すべき事項はない」

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

「特に記載すべき事項はない」

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 黒川純一、猪股弥生、梶井克純、井田明、茶谷聡、森川多津子:第20回大気化学討論会(2014) 「大気質モデルを用いた未計測VOCによるOH減衰速度の評価」
- 2) 黒川純一、猪股弥生、梶井克純、佐藤圭、鶴丸央、茶谷聡、森川多津子:第21回大気化学討 論会(2015)

「大気質モデルを用いた未計測VOCによるOH減衰速度の評価(2)」

(3) 出願特許

「特に記載すべき事項はない」

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 3) アジア大気汚染研究センター一般公開(平成25年8月9日、参加者約40名)にて成果紹介
- 4) アジア大気汚染研究センター一般公開(平成26年8月7日、参加者約40名)にて成果紹介
- 5) アジア大気汚染研究センター一般公開(平成27年8月7日、参加者約40名)にて成果紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

「特に記載すべき事項はない」

(6) その他

「特に記載すべき事項はない」

8. 引用文献

- 13) 中嶋吉弘、松田裕明、井出滋雄、宮崎洸治、山崎晃司、岡崎創、長田拓也、田島洋介、J. SUTHAWAREE、加藤俊吾、下紳郎、松永壮、E. APEL、J. GREENBERG、A. GUENTHER、 上野広行、佐々木啓行、星純也、吉野彩子、横田久司、石井康一郎、梶井克純:大気環境学 会誌、44、33-41 (2009)、OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断Ⅱ-東京都心部にお ける総合観測-
- S. CHATANI, N. SHIMO, S. MATSUNAGA, Y. KAJII, S. KATO, Y. NAKASHIMA, K.
 MIYAZAKI, K. ISHII, H. UENO: Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 8975-8986 (2009),
 Sensitivity analyses of OH missing sinks over Tokyo metropolitan area in the summer of 2007
- 15) D. W. BYUN, K. L. SCHERE: Applied Mechanics Reviews, 59, 51-77 (2006), Review of the governing equations, computational algorithms, and other components of the Models-3 Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system
- 16) W. C. SKAMAROCK, J. B. KLEMP, J. DUDHIA, D. O. GILL, D. M. BARKER, W. WANG, J. G. POWERS: NCAR Technical Note, NCAR/TN-468+STR (2005), A description of the advanced research WRF version 2
- K. SUDO, M. TAKAHASHI, J. KUROKAWA, H. AKIMOTO: Journal of Geophysical Research, 107,10.1029/2001JD00113 (2002), CHASER: A global chemical model of the troposphere 1. Model description

- J. KUROKAWA, T. OHARA, T. MORIKAWA, S. HANAYAMA, G. JANSSENS-MAENHOUT, T. FUKUI, K. KAWASHIMA, H. AKIMOTO: Atmospheric Chemistry and Physics, 13, 11019-11058 (2013), Emission of air pollutants and greenhouse gases over Asian regions during 2000-2008: Regional Emission inventory in ASia (REAS) version 2
- 19) 中塚誠次、森川多津子、茶谷聡、松永 壮: JATOP技術報告書、JPEC-2011AQ-02-07、288pp (2012)、 自動車以外排出量推計
- 20) 森川多津子、茶谷聡、中塚誠次: JATOP技術報告書、JPEC-2011AQ-02-06、136pp (2012)、自動車排出量推計
- 21) 森川多津子: JATOP技術報告書、JPEC-2011AQ-02-08、69pp (2012)、PM_{2.5}広域大気シミュレ ーション用発生源組成プロファイル (VOC、PMおよびNO_x)
- 22) 海洋政策研究財団: ISBN978-4-88404-282-0、524pp (2012)、排出規制海域設定による大気環 境改善効果の算定事業報告書
- 23) K. SINDELAROVA, C. GRANIER, I. BOUARAR, A. GUENTHER, S. TILMES, T. STAVRAKOU, J.-F. MÜLLER, U. KUHN, P. STEFANI, W. KNORR: Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 9317-9341 (2014), Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years
- 24) J. T. RANDERSON, G. R. van der WERF, L. GIGLIO, G. J. COLLATZ, P. S. KASIBHATLA: Data set. Available on-line [http://daac.ornl.gov/] from Oak Ridge National Laboratory Distributed Active Archive Center, Oak Ridge, Tennessee, USA. doi:10.3334/ORNLDAAC/1191 (2013), Global Fire Emissions Database, Version 3 (GFEDv3.1)
- 25) A. GUENTHER, T. KARL, P. HARLEY, C. WIEDINMYER, P. I. PALMER, C. GERON: Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 3181-3210 (2006), Estimations of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)

Investigation of Un-measured VOCs That Might Contribute for Photochemical Oxidant Formation

Principal Investigator:	Yoshizumi KAJII
Institution:	Kyoto University
	Yoshida-honmachi, Sakyo, Kyoto 606-8501, Jappan
	Tel: +81-75-753-6897 / Fax: +81-75-753-6826
	E-mail: kajii.yoshizumi.7e@kyoto-u.ac.jp
Cooperated by: National	Institute for Environmental Studies, Japan Environmental
Sanitation Center Asia Ce	enter for Air Pollution Research

[Abstract]

Key Words: OH reactivity, Photochemical oxidant, Unknown reactivity, Unmeasured VOC, Car exhaust, Biogenic VOC, Megascale smog chamber, Emission inventory, Unidentified secondary VOC, Sensitivity experiment

We measured OH reactivity using the house-made laser instrument as well as concentrations of 100 kinds of trace species by chemical analysis under several environments. Missing OH reactivity was defined as the difference of reactivity determined between the laser instrument and chemical analyses. 36% of missing reactivity was detected in the summer campaign conducted at FM tama field located in the semi-urban area in Tokyo. This missing reactivity showed apparent correlation with ΔNO_x^* that was recognized as the index of the photochemical activity. 24% of missing reactivity was observed in the campus of National Institute for Environmental Studies (NIES) located in urban area. Detailed analysis accounted for this missing reactivity in terms of gasoline vehicular exhaust. Light duty vehicles (LDV) called as "Kei Jidosha" was tested using a chassis dynamomater facilitated in NIES. Total reactivity of LDV was greater compared with normal gasoline vehicle under high speed driving conditions. On the contrary LPG car exhaust showed much less reactivity.

We conducted a series of chamber experiments on the photooxidation of VOCs to evaluate the contributions of unmeasured products to total product OH reactivity. Propene, isoprene, toluene, *p*-xylene, 1, 3, 5-trimethylbenzene, and several monoterpenes were used as the precursors of secondary products. The contributions of unmeasured products to total product reactivity were determined to 55-72% and were higher than those of unmeasured products to total product reactivity for the other classes of VOCs. The product OH reactivity formed from the photooxidation of propene, isoprene, and p-xylene was simulated by MCM model that approximated the experimental results of total product OH reactivity. These results suggest that the models taking into account similar products to MCM can be applied for the predictions of the OH reactivity of unmeasured products after adjusting product yields.

Effects of unmeasured and unidentified VOCs on OH reactivity and photochemical ozone creation potential (POCP) were evaluated using a regional air quality modeling system. The sum of OH reactivity by unmeasured species using simulated concentration was much smaller than observation. Sensitivity simulation was conducted using updated biogenic VOCs emissions including unmeasured and unidentified VOCs of Cyptomeria japonica, but their effects on OH reactivity and POCP were small. Effects on unidentified secondary VOCs and POCP were also investigated by sensitivity simulations. Ignoring unidentified secondary VOCs in air quality model might cause overestimation of decreased amount of ozone by reduction of anthropogenic VOCs emissions.