

【5-1301】光化学オキシダント生成に関わる未計測 VOC の探索 (H25～H27; 累計予算額 112,302 千円)

梶井 克純 (京都大学)

1. 研究実施体制

- (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)

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смо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 NO_x 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。

3. 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大気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 PM_{2.5} 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てい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

< 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 (PM_{2.5}) 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 (PM_{2.5}) 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。

4. 委員の指摘及び提言概要

個別の炭化水素濃度を積み上げて大気 OH 反応を評価するのではなく、OH ラジカルの実大気での

減衰から OH 反応全体を把握する手法で、未計測 VOC がどの程度存在しているかを示した研究成果として評価したい。可能なら VOC 全成分分析の実施と比較評価データの蓄積を期待したい。具体的に光化学オキシダント対策にどのように生かすかが重要であると考えられるが、提案された対策の有効性、実現可能性については一層の検討が必要と思われる。

5 . 評点

総合評点：A