

令和 2 年 7 月 2 日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K18345

研究課題名(和文) 気相・液相反応メカニズムに基づいた有機エアロゾルのモデル開発と物理化学特性解明

研究課題名(英文) Model development and understanding of physicochemical properties of organic aerosol based on gas- and aqueous- phase reaction mechanisms

研究代表者

森野 悠 (Morino, Yu)

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・主任研究員

研究者番号：50462495

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気中における揮発性有機化合物からの酸化生成物を数値モデルで網羅的に計算することを目的に、気相反応の化学メカニズムに基づくOA(有機エアロゾル)モデルを構築するとともに、大気中の粒子相反応の役割を評価するために、ダイマーの生成分解反応や粒子内拡散を明示的に計算するOA速度論モデルを構築した。その結果、詳細反応を考慮した化学メカニズムに基づく数値モデルでは反応性気体の壁沈着速度の不確実性の範囲でOH反応性を再現しており、OH反応性の観点で酸化生成物を網羅すること、および乾燥条件下でのOAの蒸発速度を再現する上で、ダイマーの生成分解や粒子内拡散を考慮する必要があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

第一に、詳細な化学反応メカニズムで計算される酸化生成物を考慮することで、実測からは網羅的に説明できていないOH反応性を網羅的に説明できることを明らかにした。大気中の有機化合物の組成を網羅的かつ定量的に測定することは困難であるが、本計算は、詳細化学反応メカニズムが大気反応に関わる有機化合物を網羅していることを示唆する結果である。第二に、OAの蒸発の実測データを基にダイマーの生成分解速度や粒子内拡散速度を定量的に推計した。この計算結果は、粒子相反応や拡散過程の重要性を示しており、本研究におけるパラメータ推計値は今後の大気OAモデリングの基礎データとして活用されることが期待される。

研究成果の概要(英文)：(1) In order to comprehensively simulate oxidation products from volatile organic compounds in the atmosphere, we developed organic aerosol (OA) model based on detailed chemical reaction mechanism in the gas phase. We found that the mechanism model could comprehensively calculate OH reactivity within an uncertainty of vapor wall loss rate. (2) To understand the contributions of condensed-phase reactions to the evaporative behaviors of OA, we developed a kinetic model with consideration of kinetic gas-particle partitioning, formation and dissociation of dimers, and particle-phase diffusion. Based on simulations constrained by the observational data, we found that both dimerization and slow particle-phase diffusion contributed to the observed slow evaporation under dry conditions.

研究分野：大気環境科学

キーワード：有機エアロゾル 反応メカニズム ダイマー 粒子内拡散

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

重要な大気汚染物質である有機エアロゾル(OA)の数値モデリングはここ十五年ほどで急速に進展したものの未だ半経験的な数値モデルが主流であり、化学反応の本質的な理解に基づいていない。特に、多段階酸化の反応経路や反応速度、SVOCの排出プロファイルなどが一律に単純化して与えられていることや、OAの生成過程として気相反応のみが考慮されており、粒子相の反応が適切に考慮されていないという重大な問題が残されている。また、現在の数値モデルはOAの主要な消失過程である蒸発の速度を大きく過大評価しているという問題も指摘されている。このような背景のもとで、申請者は化学反応メカニズムを基にした気相反応モデル、及び重合体生成・分解を考慮した粒子相反応モデルを構築・検証して、数値シミュレーションモデルを高度化するための研究計画を提案した。

2. 研究の目的

(1) 数値モデルにおいて、酸化生成物を網羅的に計算することを目的に、気相反応の化学メカニズムを基にしたOAモデルを構築する。なかでも、気相反応として半揮発性有機化合物(SVOC)の多段階酸化反応、粒子相反応としてカルボニル化合物の重合反応などを明示的に計算するメカニズムモデルを新たに構築する。合わせて、OH反応性の実測データを基に、化学メカニズムにおける揮発性有機化合物(VOC)からの酸化生成物(SOA生成能の高い半揮発性有機化合物(SVOC)を含む)の反応計算モジュールの妥当性を評価する。

(2) 数値モデルで粒子相反応を考慮するとともに、その役割を評価することを目的に、重合体の生成分解反応、及び粒子内拡散を明示的に計算するOA速度論モデルを構築する。また、主要な二次有機エアロゾル(SOA)前駆体である芳香族炭化水素とモノテルペンから生成されたSOAの生成収率や有機成分、揮発性分布や蒸発特性の室内実験データを基に、本モデルで計算されるSOAの有機成分濃度や重合体の割合、粒子内拡散速度を含む物理化学特性を検証する。

3. 研究の方法

(1) 気相反応メカニズムに基づく反応モデリング

気相反応の化学メカニズム(Master chemical mechanism (MCM) v3.2) および飽和蒸気圧に基づきガス粒子分配を計算するエアロゾル生成モジュールを結合させたボックスモデルを構築した。MCM v3.2では5732の成分、16934の化学反応を計算している。また、飽和蒸気圧は構造活性相関に基づく物理化学特性予測ソフトウェア(SPARC Performs Automated Reasoning in Chemistry, SPARC)の推計値を用いた。モデルの検証には、国立環境研究所のсмоッグチャンバーで実施したイソプレン、ピネン、m-キシレンの光化学酸化実験のデータを利用し、主にOH反応性の実測データを用いて、VOC酸化生成物の妥当性・網羅性を検証した。

(2) 粒子相反応を考慮したOA速度論モデリング

粒子相反応を考慮したOA速度論モデルのフレームワークには、有機化合物を飽和蒸気圧ごとにグルーピングする揮発性基底関数法(VBS)を用いた(図1)。このフレームワークの基で、粒子の凝縮・蒸発過程の動力学計算、ダイマーの生成・消失過程、粒子内拡散、及びサイズ分布の計算モジュールを導入した(図1)。ダイマーの生成・消失過程はTrump and DonahueとDonahue (*Atmos. Chem. Phys.*, 2014)、粒子内拡散はZaveriら(*Atmos. Chem. Phys.*, 2014)の手法に基づいてモデル化した。

また、実測されたSOA生成・蒸発速度、及び揮発性分布を制約関数、モデルパラメータであるダイマーの生成・分解速度とSOA粒子内拡散係数を目的関数として、SOAに関するモデルパラメータを推計した。パラメータ推計には、非線形計画法ソルバーであるNelder-Meadシプレックスアルゴリズムを利用した。比較対象の実験データには、ピネンのオゾン酸化、及び1,3,5-トリメチルベンゼン(TMB)の光化学酸化により生成されたSOAの生成・希釈実験の結果を利用した(Satoら, *Atmos. Chem. Phys.*, 2018; *Atmos. Chem. Phys.*, 2019)。

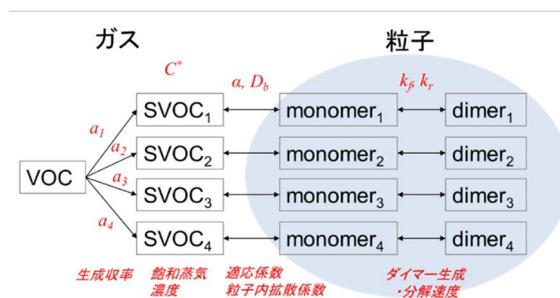


図1. SOA速度論モデルで考慮しているSOA生成過程のダイアグラム。ここで、 a_i は成分*i*の生成収率、 C^* は飽和濃度($\mu\text{g m}^{-3}$)、 α は適応係数、 D_b は粒子内拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 k_p と k_r はそれぞれダイマーの生成・分解速度(s^{-1})を表す。

4. 研究成果

(1) 気相反応メカニズムに基づく反応モデリング

図2には、3種の前駆体（イソプレン、ピネン、m-キシレン）の酸化実験におけるOH反応性の観測値とモデル計算値の比較（左）及びモデルで計算された各成分の寄与を示した。チャンバー実験の再現計算においては、特にSVOCを含む反応性気体の壁沈着の取り扱いが大きな不確実性要因であるものの、これらの壁沈着速度の実測は困難である。本研究では、先行研究で得られたSVOCの壁沈着速度(3.8 h⁻¹, Yeら, Aerosol Sci. Technol., 2016)を用いて感度実験を実施した。その結果、実験1（イソプレン酸化）ではOH反応性に対するSVOC壁沈着の影響が小さいのに対して、実験2, 3（それぞれピネン、m-キシレン酸化）では反応開始後30分以降にその影響が大きくなり、SVOC壁沈着の不確実性の範囲でOH反応性を再現しうることが分かった。SVOC壁沈着速度の推計は今後の研究課題であるが、以後は、SVOC壁沈着を考慮していない計算結果を示す。

図3に、MCMで計算されたOH反応性とその内訳を示した。いずれの実験においても、反応開始後2時間以降には酸化生成物の中で未計測成分の寄与が過半となり、実測で網羅されていない成分の重要性が示唆された。なお、いずれの実験においても、未計測成分の中ではアルデヒドや過酸化物、その他カルボニル化合物が主要な寄与を持っていた。

このように、本研究において、詳細な化学反応を考慮するMCMを用いることで、OH反応性の観点で主要前駆物質からの酸化生成物を網羅できることが明らかとなった。今後は詳細成分の化学分析に基づく数値モデルの検証や、実大気におけるOH反応性の網羅性の検証が望まれる。

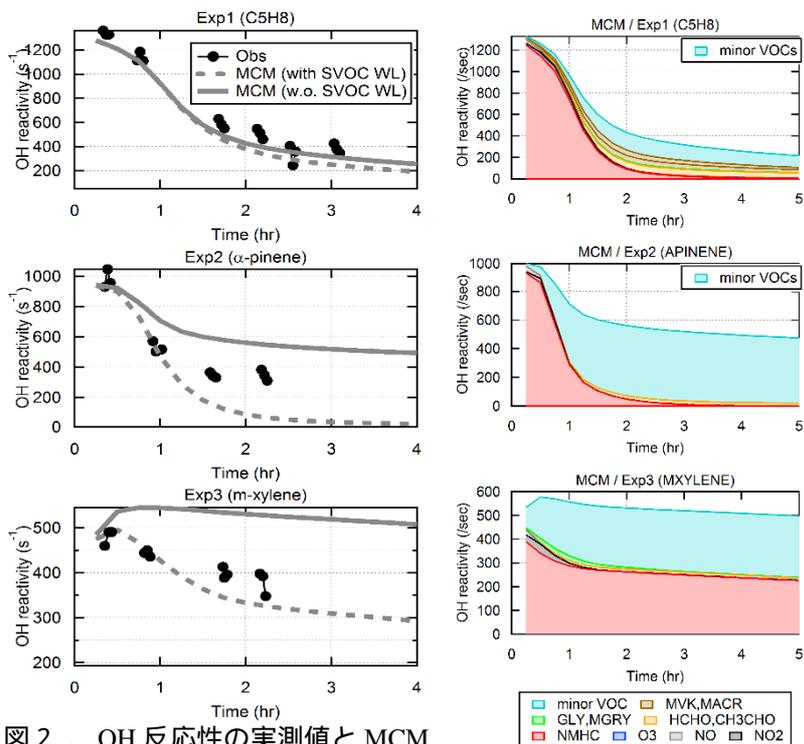


図2. OH反応性の実測値とMCMモデル計算値(実線と破線はそれぞれSVOC壁沈着の有無を示す)。

図3. MCMで計算されたOH反応性に対する各成分の寄与。

(2) 粒子相反応を考慮したOA速度論モデリング

まず、図1に示したモデルにおいて、SVOC・SOAが単一の飽和濃度(C^*)を持つと仮定した感度実験を実施した。その結果、SOA蒸発速度は特に C^* に強い感度を持つことが明らかになり、 C^* 分布を最適化することで、様々なモデルパラメータ(D_b , k_f , k_r)の組み合わせにおいてSOA蒸発速度を再現できると推察された。

そこで、OAを $C^* = \{0.1, 1, 10, 100, 1000\}$ $\mu\text{g m}^{-3}$ の5成分にグルーピングし、蒸発速度に関わる D_b , k_f , k_r を様々な条件に固定したうえで、SOA蒸発速度の実測値を制約関数にSOA揮発性分布(a_i)を推計した。その結果、 D_b が低い条件($<10^{-19}$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)を除いて、推察通り様々なモデルパラメータ条件において、 a_i をフィッティングすることでOA蒸発速度の実測値を再現できた。ただし、 D_b が高い場合(粒子内拡散が律速にならない場合)や k_f が低い場合(ダイマーが生成されない場合)は、モデルで推計された揮発性分布が実測に基づく推計値と大きく異なり、低揮発性成分側に偏っていた。

続いて、化学分析により推計されたダイマー濃度やOAの揮発性分布を制約条件に加えてモデルパラメータ(D_b , k_f , k_r)を推計した。モデルパラメータの推計値を表1に、SOA蒸発速度の実測値とモデル推計値を図4に示した。まず乾燥条件の α -ピネン起源SOAに着目すると、粒子内では拡散律速であり、その拡散速度がSOAの蒸発速度に影響を与えること、およびダイマーの分解時定数が10時間以上と分解が非常に遅いことが示唆された。また、1,3,5-TMB起源SOAも同様に、粒子内では拡散律速であり、ダイマーの分解時定数が遅いと推計された。このよう

に、乾燥条件においては人為起源(1,3,5-TMB)、および生物起源(α -ピネン)のSOAとともに粒子内拡散とダイマー生成が蒸発の律速要因となっていることが示唆された。一方で、湿潤条件(相対湿度40%)の場合には、粒子内拡散係数が高く、拡散律速でないことが示唆された。この結果から、日本の大気境界層などの湿潤条件では粒子内拡散の寄与は小さいが、上部対流圏を含む乾燥条件のOAモデリングにおいては粒子内拡散の影響を考慮する必要があると考えられる。また、低揮発性のダイマーが粒子の蒸発速度の決定に重要な役割を果たしていることから、今後、SOAの蒸発特性再現において低揮発性成分の生成過程の計算が重要であることが示された。

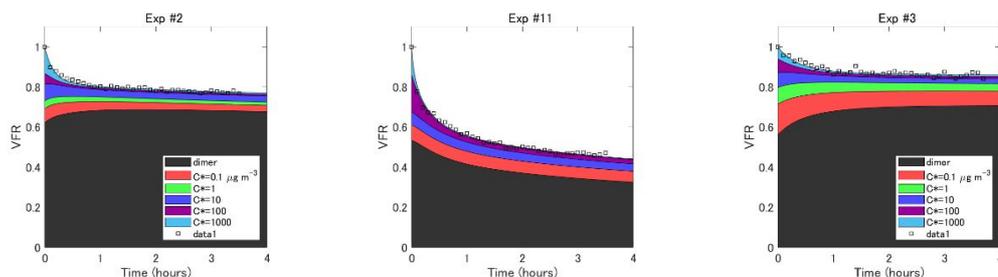


図4. α -ピネンのオゾン酸化(左と中央)、及び1,3,5-TMBの光化学酸化(右)により生成されたSOAの希釈に伴う残存率(Volume fraction remaining, VFR)。左・右図が乾燥条件、中央図が湿潤条件(相対湿度40%)での結果。

表1. OA速度論モデルによって推計されたSOAモデルパラメータ(k_f , k_r , D_b)の各実験の平均値と標準偏差

	$\log_{10}(k_f [s^{-1}])$	$\log_{10}(k_r [s^{-1}])$	$\log_{10}(D_b [m^2 s^{-1}])$
α -ピネン SOA(乾燥条件)	-2.64 ± 0.08	-4.74 ± 0.19	-17.88 ± 0.17
α -ピネン SOA(湿潤条件)	-2.93 ± 0.21	-4.02 ± 0.19	-13.61 ± 0.98
TMB-SOA(乾燥条件)	-2.87 ± 0.13	-5.20 ± 0.65	-18.02 ± 0.23

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Morino Yu, Chatani Satoru, Tanabe Kiyoshi, Fujitani Yuji, Morikawa Tazuko, Takahashi Katsuyuki, Sato Kei, Sugata Seiji	4. 巻 52
2. 論文標題 Contributions of Condensable Particulate Matter to Atmospheric Organic Aerosol over Japan	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 8456 ~ 8466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.8b01285	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kitayama Kyo, Morino Yu, Yamaji Kazuyo, Chatani Satoru	4. 巻 198
2. 論文標題 Uncertainties in O3 concentrations simulated by CMAQ over Japan using four chemical mechanisms	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 448 ~ 462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.atmosenv.2018.11.003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sato Kei, Fujitani Yuji, Inomata Satoshi, Morino Yu, Tanabe Kiyoshi, Hikida Toshihide, Shimono Akio, Takami Akinori, Fushimi Akihiro, Kondo Yoshinori, Imamura Takashi, Tanimoto Hiroshi, Sugata Seiji	4. 巻 -
2. 論文標題 A study of volatility by composition, heating, and dilution measurements of secondary organic aerosol from 1,3,5-trimethylbenzene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Atmospheric Chemistry and Physics Discussions	6. 最初と最後の頁 1 ~ 24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/acp-2018-1291	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Morino Yu, Ueda Kayo, Takami Akinori, Nagashima Tatsuya, Tanabe Kiyoshi, Sato Kei, Noguchi Tadayoshi, Ariga Toshinori, Matsuhashi Keisuke, Ohara Toshimasa	4. 巻 51
2. 論文標題 Sensitivities of Simulated Source Contributions and Health Impacts of PM2.5 to Aerosol Models	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 14273 ~ 14282
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.7b04000	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakayama T., Kuruma Y., Matsumi Y., Morino Y., Sato K., Tsurumaru H., Ramasamy S., Sakamoto Y., Kato S., Miyazaki Y., Mochizuki T., Kawamura K., Sadanaga Y., Nakashima Y., Matsuda K., Kajii Y.	4. 巻 171
2. 論文標題 Missing ozone-induced potential aerosol formation in a suburban deciduous forest	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 91 ~ 97
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.atmosenv.2017.10.014	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sato Kei, Fujitani Yuji, Inomata Satoshi, Morino Yu, Tanabe Kiyoshi, Ramasamy Sathiyamurthi, Hikida Toshihide, Shimono Akio, Takami Akinori, Fushimi Akihiro, Kondo Yoshinori, Imamura Takashi, Tanimoto Hiroshi, Sugata Seiji	4. 巻 18
2. 論文標題 Studying volatility from composition, dilution, and heating measurements of secondary organic aerosols formed during <i></i> </i>-pinene ozonolysis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Atmospheric Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 5455 ~ 5466
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/acp-18-5455-2018	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 Morino Y.
2. 発表標題 Model Field and Laboratory Studies on Source Apportionment of Anthropogenic and Biogenic Organic Aerosol
3. 学会等名 Symposium "Model development and application contributing to effective strategy making for better air quality (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Morino Y. Chatani S. Tanabe K. Fujitani Y. Morikawa T. Takahashi K. Sato K. Sugata S.
2. 発表標題 Contributions of condensable particulate matter to atmospheric organic aerosol over Japan
3. 学会等名 2018 joint international conference on ABaCAS and CMAS-Asia-Pacific (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森野悠 佐藤圭 坂本陽介 河野七瀬 中川真秀 RAMASAMYSathiyamurthi 梶井克純
2. 発表標題 VOC酸化生成物のOH反応性の数値モデリング
3. 学会等名 第59回大気環境学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Morino Y. Sato K. Jathar S. Tanabe K. Inomata S. Fujitani Y. Cappa C.
2. 発表標題 Modelling the Evaporative Behaviour of Secondary Organic Aerosol Formed from α -pinene
3. 学会等名 10TH INTERNATIONAL AEROSOL CONFERENCE (IAC) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Morino Y. Chatani S. Tanabe K. Fujitani Y. Morikawa T. Takahashi K. Sato K. Sugata S.
2. 発表標題 Contributions of condensable particulate matter to atmospheric organic aerosol over Japan
3. 学会等名 2018 joint 14th iCACGP Symposium and 15th IGAC Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中川真秀 藤井富秀 河野七瀬 坂本陽介 佐藤圭 RAMASAMYSathiyamurthi 森野悠 梶井克純
2. 発表標題 揮発性有機化合物部のOH酸化による生成物の総HO _x ラジカル反応性の測定
3. 学会等名 第35回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nakayama T. Kuruma Y. Matsumi Y. Morino Y. Sato K. Tsurumaru H. Ramasamy S. Sakamoto S. Kato S. Miyazaki Y. Mochizuki T. Kawamura K. Sadanaga Y. Nakashima Y. Matsuda K. Kajii Y.
2. 発表標題 Missing Ozone Induced Potential Aerosol Formation in a Suburban Deciduous Forest near Tokyo
3. 学会等名 10TH INTERNATIONAL AEROSOL CONFERENCE (IAC) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Nakayama T. Kuruma Y. Matsumi Y. Morino Y. Sato K. Tsurumaru H. Ramasamy S. Sakamoto S. Kato S. Miyazaki Y. Mochizuki T. Kawamura K. Sadanaga Y. Nakashima Y. Matsuda K. Yoshino A. Takami A. Kajii Y.
2. 発表標題 Observations of Ozone-Induced Potential Aerosol Formation at Deciduous Forest and Residential Sites near Tokyo
3. 学会等名 2018 joint 14th iCACGP Symposium and 15th IGAC Science Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Morino Y., Sato K., Tanabe K., Inomata S., Fujitani Y.
2. 発表標題 Modelling evaporative behaviours of secondary organic aerosol from α -pinene and TMB
3. 学会等名 Goldschmidt2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Morino Y., Sato K., Tanabe K., Inomata S., Fujitani Y.
2. 発表標題 Modelling evaporative behaviours of secondary organic aerosol from α -pinene
3. 学会等名 3rd International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中山智喜, 車裕輝, 松見豊, 森野悠, 佐藤圭, 鶴丸央, RAMASAMY S., 坂本陽介, 加藤俊吾, 宮崎雄三, 望月智貴, 河村公隆, 定永靖宗, 中嶋吉弘, 松田和秀, 梶井克純
2. 発表標題 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の観測：エアロゾル生成モデル計算との比較
3. 学会等名 第34回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中山智喜, 車裕輝, 松見豊, 森野悠, 佐藤圭, 鶴丸央, RAMASAMYSathiyamurthi, 坂本陽介, 加藤俊吾, 宮崎雄三, 望月智貴, 河村公隆, 定永靖宗, 中嶋吉弘, 松田和秀, 梶井克純
2. 発表標題 都市近郊森林における実大気へのオゾン添加による二次粒子生成の観測：未知のSOA生成過程の存在
3. 学会等名 第23回大気化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----