

令和 3 年 6 月 29 日現在

機関番号：18001

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19858

研究課題名(和文) 舗装道路表面を新たな反応場として考えるメガシティーの大気環境問題への先駆的研究

研究課題名(英文) Study on atmospheric environmental problems in megacities that consider the surface of paved roads as a new reaction field

研究代表者

島田 幸治郎 (Shimada, Kojiro)

琉球大学・理学部・助教

研究者番号：70707190

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：世界各国のメガシティーでは、先進国、新興国を問わず大気環境問題が取りざたされている。その中で、最も排出規制が進んだメガシティーの一つである東京でさえも、光化学オキシダント(オゾン)という大気環境問題を解決できていない。本研究は、オゾン生成に必要なVOCの見落とされている「発生源」ではなく、有機物の光分解によって発生するVOCの「反応場」を大気中から舗装道路に変えて研究を行った。その結果、舗装道路に沈着した大気汚染物質が光分解によってVOCを放出していたことを発見した。VOCの放出量は高く、現行のシミュレーションモデルはVOCの放出量を約3倍以上、見積もれていないことがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果の学術的意義は、VOC生成の新しい反応場を発見したことにより、研究の発展が見込まれることにある。舗装道路だけでなく、建築物の屋上、壁面などを考慮すると東京都23区の土地面積に対して、大気汚染物質の沈着面積は土地面積よりも広い面積に沈着する。そのため、これまでシミュレーションモデルで評価しきれていないVOCの発生量をおぎなえる可能性が高い。シミュレーションモデルが改良されれば、社会的意義としてオゾンの環境問題の解決に近づくことが予想される。このVOCの反応場は世界中に存在するため、東京だけでなく、世界中のメガシティーにおけるVOCのシミュレーションをすることが可能となる。

研究成果の概要(英文)：In megacities around the world, atmospheric environmental problems are being addressed in both developed and developing countries. Among them, even Tokyo, which is one of the most regulated megacities, has not been able to solve the atmospheric environmental problem of photochemical oxidants (ozone). In this study, we changed the "reaction field" of VOCs generated by photolysis of organic aerosol from the atmosphere to paved roads, instead of the overlooked "source" of VOCs required for ozone generation. As a result, it was discovered that the organic aerosol deposited on the paved road was photodecomposed to release VOCs. VOC emissions were high, and it was found that the current simulation model underestimated VOC emissions by more than three times.

研究分野：大気化学

キーワード：不均一反応 光分解 有機エアロゾル VOC メガシティー オゾン シミュレーションモデル 寄与率

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

世界各国に存在するメガシティでは、先進国、新興国を問わず大気環境問題が取りざたされており、その中で、最も排出規制が進んだメガシティの一つである東京でさえも、光化学オキシダント(オゾン)という大気環境問題を解決できていない。シミュレーションモデルによって高濃度のオゾン現象が調べられているが、モデルでは考慮している VOC の発生源が少ないため、オゾン濃度の高い再現性を得る事が難しくなっている。近年の研究は、見落とされている VOC の「発生源」があるのではないかという方向性で進められてきた。申請者は、この方向性に疑問を投げかけ、見落とされている VOC の「発生源」ではなく、見落とされている VOC の「反応場」に注目した。

2. 研究の目的

これまで提唱されていなかった VOC 生成の「反応場」を考慮することで、その重要性を室内実験により明らかにする。具体的には、都市大気中に存在するほとんどの有機化合物が最終到達点とし、なおかつ大気よりも一般的に高温となる舗装道路表面での化学反応に注目した。

3. 研究の方法

(1) アスファルトの試供体の作成

舗装道路に使用されているアスファルトの素材を使用し、JIS規格に基づき、円柱型の直径10cm、高さ2cmのアスファルト試供体を作成した。

(2) アスファルトと建築資材を用いた大気沈着物の捕集、光分解実験系の装置開発および環境試料を用いた光分解実験

アスファルトを用いた大気沈着物の捕集は、西早稲田キャンパス(明治通り沿い)において2019年1月、2020年8月、9月に行った。これらは雨よけをした日陰部分に設置し、大気沈着物の捕集をした。コントロール試料として、ラックの最上段の雨よけがされていない場所にアスファルトを設置した。大気沈着物を捕集する期間は、1日間、7日間、14日間、6ヶ月とし、各期間にアスファルトは9個ずつ使用した。アスファルトに沈着したPM2.5を光分解させる実験系を構築しVOCの測定を行った。詳しい実験系は特許申請のため後日記載予定。

4. 研究成果

この研究では、主に3つの新発見(図1)があった。(1)アスファルト上でPM2.5を光分解させることでVOCが生成する新しい「反応場」が存在すること、(2)雨が降った後のアスファルト上の汚染物質を光分解するとオゾン生成能の高いVOCとBVOC放出量が高くなること、(3)光分解によって発生したVOCは分子量が高く(m/z:100~500)、PM2.5の主成分である二次生成有機エアロゾル(SOA)の前駆体となる物質が含まれていたこと。

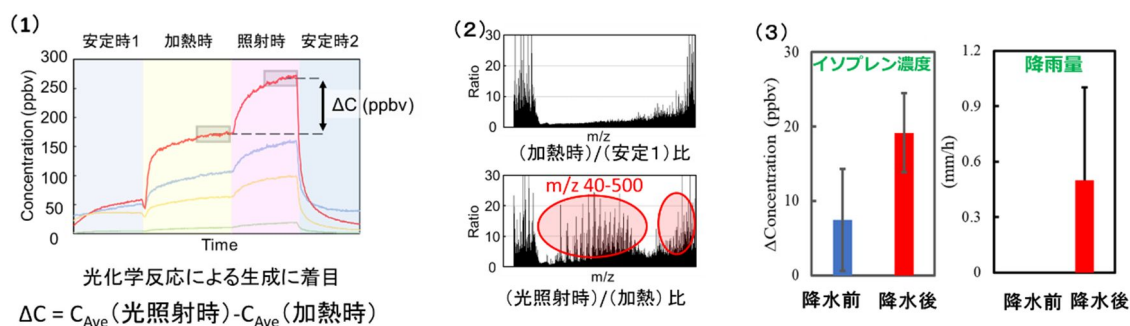


図1 (1)アスファルトから放出する VOC、(2)光分解によって発生する VOC、(3)降雨後のアスファルトから放出するイソプレン

(1) アスファルト上で PM2.5 を光分解させることで VOC が生成する新しい「反応場」の存在

図1(1)に半年間、野外で大気汚染物質をアスファルトに沈着させた環境試料を用いて、有機エアロゾルの光分解によって放出した VOC であるホルムアルデヒド濃度を示した。まず沈着したガスを赤外線ライトで揮発させた。次に疑似太陽光を照射して揮発していない大気汚染沈着物質を光分解させた。このことより、光分解によって VOC が放出している現象がわかる。そこで、次に光分解によってどのような VOC が放出しているか調べるために、純空気を流して VOC 濃度が安定している安定時と赤外線を使用した加熱時を(加熱時)/(安定時1)比とし、そして

光照射時と赤外線の加熱時を(光照射時)/(加熱時)比として示した。これらの比を比較すると(m/z:40~500)に大きなピークが現れている(図1(2))。このピークが確認できた事により有機エアロゾルが光分解によってホルムアルデヒドのような低分子VOCから二次生成有機エアロゾルへと変化しやすい高分子VOCまで発生したと考えられる。また図2にアスファルトのブランク試料を用いて(光照射時)/(加熱時)比を示した。この結果より、アスファルト自身が光分解されてVOC(m/z:50~150)が放出している事がわかるが、強度比が環境試料に比べ低い、そして高分子量VOCの発生が少ないことがわかる。大気汚染物質が光分解されることによってVOCが生成し、さらに低分子から高分子量のVOC(m/z:400~500)が放出することがわかった。

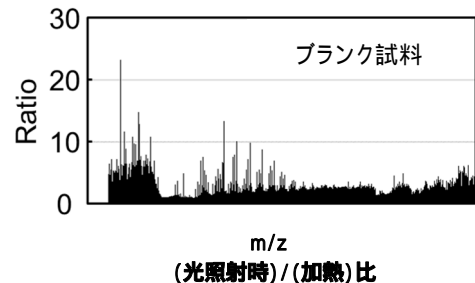


図2 アスファルト、ブランク試料の(光照射時)/(加熱時)比

図1(1)で照射時と加熱時における VOC 濃度の差分をとることで C を算出した。アスファルトに沈着させた PM2.5 とフィルターで捕集した PM2.5 を光分解し、発生させた VOC を C として図3にまとめた。この両試料の大気汚染物質の捕集期間は三日間である。本結果は 23 種の VOC の標準物質で PTR-tof-MS をキャリブレーションしたものである。発生量の高い VOC としては、オゾン生成能が高いアルデヒド類であった。

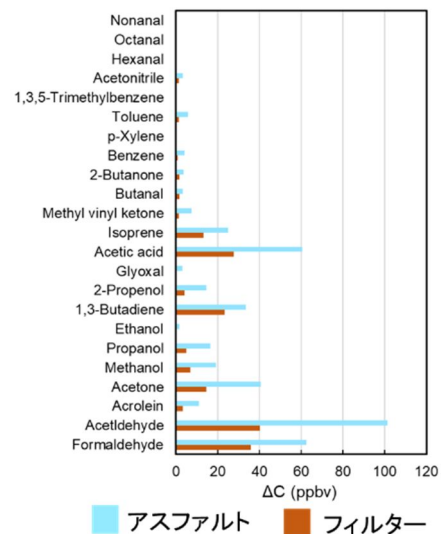


図3 アスファルトとフィルターに捕集した PM2.5 を光分解させ発生した 23 種の VOC の C 濃度

アスファルトに沈着させた PM2.5 とフィルターで捕集した PM2.5 の光分解によって発生した VOC を比較し、アスファルト起源の方が VOC の放出量が多いことがわかった。この C の差の原因として、アスファルトの温度が考えられるため、今後、温度依存性の実験が必要になると考えられた。

以上のことより、アスファルト上で PM2.5 を光分解させることで VOC が生成する新しい「反応場」の存在が明らかとなった。

(2) 雨が降ったあとのアスファルト上に沈着した有機エアロゾルの光分解によって発生する VOC 放出

2020年8月3日と4日に1日間、アスファルト上に有機エアロゾルを沈着させた環境試料を用いた。8月26日-27日は降雨前、9月6日-7日は降雨後の試料である。この環境試料は各々3個の試料を用いて VOC を測定した。特に BVOC であるイソプレン濃度が高くなっていた。図3にも示されるようにイソプレンは他の VOC に比べ高い濃度を示している。イソプレンは、植物から放出される一次生成の植物起源 VOC (BVOC) だと考えられており、光分解によって放出されることは考えられてない。今後、イソプレンの前駆体が、どのようなものであるか調べるために、光分解照射前後のフィルター試料を LC-tof-MS で分析することで、光分解されている有機物を調べる。その有機物を使用して光分解によってイソプ

レンの放出を調べる室内実験が必要であると考えられた。

(3)沈着したPM2.5質量濃度あたりのVOCの発生量

PM2.5の質量当たりのVOC放出量を調べることで、気相またはメガシティー表面のどちらのPM2.5の光分解からVOCの放出量が多いか判断できる。一般にガスやエアロゾルの沈着フラックス F は、大気中濃度 C [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]と沈着速度 V_d [cm/sec]を用いて $F = CV_d$ の式で表される。都市域ではPM2.5の乾性沈着速度は沈着表面との摩擦係数によって0.01-0.5 cm/sec 程度の値をとると言われている (Giardina et al., 2019)。そこで、よく使用される $V_d = 0.1 \text{ cm}/\text{sec}$ の条件で1日間におけるアスファルトへのPM2.5の沈着質量を算出し C を規格化した(図4)。このVOC濃度は23種類の C の合計した値である。PM2.5質量濃度に対するVOC放出量を評価するとアスファルトよりもフィルターから放出したVOCは約4倍で高い値を示し、地表から大気へVOCの寄与が高いことが考えられた。結果の詳細は特許申請のため後日記載予定。

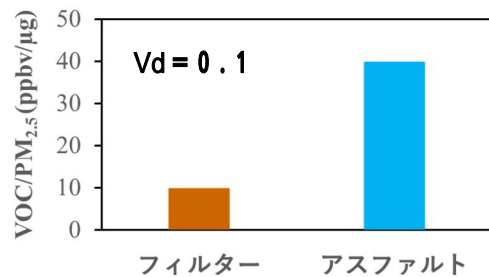


図4 PM2.5の1μgあたりのVOCの放出量

(4)東京都23区内道路からのホルムアルデヒドの日放出量の算出

放出速度 x を求めるため図5のようなボックスモデルを考え、次式で算出をおこなった： $\frac{dc}{dt} = x - 0.1 \times C \times 10^{-9}$ 。定常状態を仮定すると、 $\frac{dc}{dt} = 0$ が成立し、 $x = 0.1 \times C \times 10^{-9}$ (L/min)となる。この式に、アスファルトの単位面積を東京都の道路面積値(103,599,046 m^2)で補正するとVOC放出量が算出できる。そこで、三次元大気化学モデルで使用されているVOCのエミッションインベントリー内のホルムアルデヒドと比較するため、ホルムアルデヒドの放出速度から、1日における東京都23区のアスファルトから放出されるホルムアルデヒドの放出量を算出した。東京都23区におけるホルムアルデヒドの 1.93×10^3 (L/day)であり、本研究の 5.01×10^3 (L/day)であり、約3倍であった。詳細な結果は特許申請のため後日記載予定。

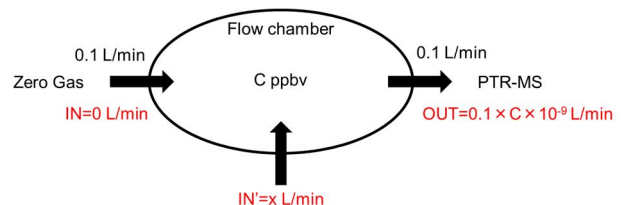


図5 VOCの放出量のボックスモデル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shimada K, Nohchi M, Yang X, Sugiyama T, Miura K, Takami A, Sato K, Chen X, Kato S, Kajii Y, Meng F, Hatakeyama S	4. 巻 260
2. 論文標題 Degradation of PAHs during long range transport based on simultaneous measurements at Tuoji Island, China, and at Fukue Island and Cape Hedo, Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Environmental Pollution	6. 最初と最後の頁 113906
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.envpol.2019.113906	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 該当する
1. 著者名 Wang S-H, Hung R-Y, Lin N-H, Alvaro Gomez-Losada, Pires J. C.M., Shimada K, Hatakeyama S, Takami A	4. 巻 231
2. 論文標題 Estimation of background PM2.5 concentrations for an air-polluted environment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Atmospheric Research	6. 最初と最後の頁 104636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.atmosres.2019.104636	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 該当する
1. 著者名 Miura K., Shimada K, Sugiyama T, Sato K, Takami A, Chan K. C, Kim P. Y, Lin N-H, Hatakeyama S	4. 巻 9
2. 論文標題 Seasonal and annual changes in PAHs transported from East Asia to Cape Hedo, Okinawa	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 12591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-47409-9	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 該当する
1. 著者名 Itahashi S, Hatakeyama S, Shimada K, Takami A	4. 巻 19
2. 論文標題 Sources of High Sulfate Aerosol Concentration Observed at Cape Hedo in Spring 2012	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Aerosol and Air Quality Research	6. 最初と最後の頁 587-600
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4209/aaqr.2018.09.0350	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Shimada K, Nohchi M, Yang X, Sugiyama T, Miura K, Takami A, Sato K, Chen X, Meng F, Hatakeyama S
2. 発表標題 Degradation of PAHs during long range transport based on simultaneous measurements at Tuoji Island, China, and at Fukue Island and Cape Hedo, Japan
3. 学会等名 AAC meeting (2019/5). (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kajikawa T, Okochi H, Nakano T, Shimada K, Uchida E, Nakagawa T, Matsui T, Ishizuka M, Arai T, Lay P, Hang P
2. 発表標題 The Impact of Particulate Matters on the Formation and Chemistry of Tropical Heavy Rain Accompanied by Squall
3. 学会等名 AAC meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kajikawa T, Okochi H, Nakano T, Shimada K, Uchida E, Nakagawa T, Matsui T, Ishizuka M, Arai T, Lay P, Hang P
2. 発表標題 The Impact of Particulate Matters on the Formation and Chemistry of Tropical Heavy Rain Accompanied by Squall
3. 学会等名 The 28th Symposium on Environmental Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Okochi H, Dairiki M, Nakamura M, Tahara D, Takemura N, Nakano T, Shimada K, Katumi N, Minami Y, Takeuchi M, Toda K, Kato S, Wada R, Miura K, Nonemochi S, Hatakeyama S, Dokiya Y
2. 発表標題 Observation of Cloud Water Chemistry in the Free Troposphere and the Atmospheric Boundary Layer on Mt. Fuji (6)
3. 学会等名 IFDA2019, 8th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kajikawa T, Okochi H, Shimada K, Nakano T, Uchida E, Ishizuka M, Nakagawa T, Matsui T, Lay P, Hang P
2. 発表標題 Air pollution and its impact of rain- and dew-water chemistry in Siem Reap-Angkor region of Cambodia
3. 学会等名 IFDA2019, 8th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Dairiki M, Okochi H, Nakamura M, Tahara D, Takemura N, Nakano T, Shimada K, Katumi N, Minami Y, Takeuchi M, Toda K, Kato S, Wada R, Miura K, Yonemochi S, Hatakeyama S, Dokiya Y
2. 発表標題 Observation of Cloud Water Chemistry in the Free Troposphere and the Atmospheric Boundary Layer on Mt. Fuji (5)
3. 学会等名 IFDA2019, 8th International Conference on Fog, Fog Collection and Dew (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 板橋秀一, 畠山史郎, 島田幸治郎, 高見昭憲
2. 発表標題 沖縄県辺戸岬において2012年春季に見られた高濃度硫酸塩の発生源寄与評価
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2019年大会
4. 発表年 2019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
研究分担者	茶谷 聡 (Chatani Satoru) (40394837)	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 (82101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------