

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公募区分： 環境問題対応型研究（一般課題）

研究予定期間： 令和3（2021）年度 ～ 令和5（2023）年度

課題番号： 【5-2102】

体系的番号： （JPMEERF20215002）

研究課題： 「オゾン生成機構の再評価と地域特性に基づくオキシダント制御に向けた科学的基礎の提案」

Research Title： Re-Consideration of Ozone Formation Mechanism and Proposal of Scientific Basis for Oxidant Control Based on Regional Characteristics

研究代表者： 梶井 克純

研究代表機関： 京都大学大学院地球環境学堂

研究分担機関： 国立研究開発法人国立環境研究所、大阪公立大学、国立研究開発法人産業技術総合研究所

研究協力機関： 京都大学、国立研究開発法人国立環境研究所、大阪公立大学、国立研究開発法人産業技術総合研究所

研究領域： 安全確保領域

キーワード： オゾン生成、生成感度、VOC・NO_xレジーム判定、
詳細反応モデル、HO_x ラジカル

令和6（2024）年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
I. 成果の概要	3
1. はじめに（研究背景等）	6
2. 研究開発目的	6
3. 研究目標	7
4. 研究開発内容	8
5. 研究成果	9
5-1. 成果の概要	9
5-2. 研究目標の達成状況	9
5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	13
6. 研究成果の発表状況の概要	17
6-1. 成果の件数	17
6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果	17
7. 国際共同研究等の状況	18
8. 研究者略歴	18
II. 成果の詳細	19
II-1 サブテーマ1「HOxサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明」	19
〔サブテーマ1要旨〕	19
1. サブテーマ1研究開発目的	19
2. サブテーマ1研究目標	19
3. サブテーマ1研究開発内容	20
4. サブテーマ1結果及び考察	23
5. サブテーマ1研究目標の達成状況	32
II-2 サブテーマ2「合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明」	33
〔サブテーマ2要旨〕	33
1. サブテーマ2研究開発目的	33
2. サブテーマ2研究目標	33
3. サブテーマ2研究開発内容	34
3. 1. スモッグチャンバー装置	34
3. 1. 1. スモッグチャンバーおよび分析機器	34
4. サブテーマ2結果及び考察	37
5. サブテーマ2研究目標の達成状況	45
II-3 サブテーマ3「オゾン生成感度の実測と精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定」	47
〔サブテーマ3要旨〕	47
1. サブテーマ3研究開発目的	47
2. サブテーマ3研究目標	47
3. サブテーマ3研究開発内容	48
4. サブテーマ3結果及び考察	51
5. サブテーマ3研究目標の達成状況	61
III. 研究成果の発表状況の詳細	63
(1) 成果の件数	63
(2) 誌上発表	63
(3) 口頭発表	65

(4)	知的財産権.....	67
(5)	「国民との科学・技術対話」の実施.....	68
(6)	マスメディア等への公表・報道等.....	68
(7)	研究成果による受賞.....	68
(8)	その他の成果発表.....	69

1. 成果の概要

<課題情報>

公募区分：	環境問題対応型研究（一般課題）
研究実施期間：	令和3（2021）年度 ～ 令和5（2023）年度
課題番号：	【5-2102】
研究課題：	「オゾン生成機構の再評価と地域特性に基づくオキシダント制御に向けた科学的基礎の提案」
研究代表者：	梶井克純（京都大学大学院地球環境学堂、教授）
重点課題（主）：	【重点課題⑩】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究
重点課題（副）：	【重点課題④】環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）：	（5－⑩）PM2.5 や光化学オキシダント等の大気汚染対策の実施効果の評価・検証及び適応策の検討を含めた総合的な大気環境改善に関する研究
研究領域：	安全確保領域

<キーワード>

オゾン生成
生成感度
VOC・NOxレジーム判定
詳細反応モデル
HOxラジカル

<研究体制>

サブテーマ1「HOxサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明」

<サブテーマ1リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
-----	-----	-----	----	------

京都大学	大学院地球環境学 学	教授	梶井 克純	
国立環境研究所	地域環境保全領 域	主任研究員	坂本 陽介	

＜サブテーマ1 研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名
京都大学	大学院地球環境学	博士研究者	河野七瀬（2021年度）
京都大学	大学院地球環境学	博士研究者	黎 珈 汝（2021年度～ 2023年度）
東京都立大学	都市環境科学研究科	准教授	加藤 俊 吾（2022年度～ 2023年度）
東京農工大学	農学研究院	准教授	中嶋 吉 弘（2022年度～ 2023年度）
東京都環境科学研究所	環境資源研究科	主任	鶴丸 央（2023年度）

サブテーマ2 「合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明」

＜サブテーマ2 リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
国立研究開発法人 国立環境研究所	地域環境保全領 域	室長	佐藤 圭	
国立研究開発法人 国立環境研究所	地域環境保全領 域	主任研究員	森野 悠	

＜サブテーマ2 研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名
国立研究開発法人国立環 境研究所	地域環境保全領域	領域長	高見昭憲
国立研究開発法人国立環 境研究所	地域環境保全領域	主任研究員	吉野彩子
東京都立環境科学研究所		所長	今村隆史

サブテーマ3 「オゾン生成感度の実測と精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定」

＜サブテーマ3 リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
-----	-----	-----	----	------

大阪公立大学	大学院工学研究科 物質化学生命系専攻	准教授	定永 靖宗	
国立研究開発法人 産業技術総合研究所	安全科学研究部門	主任研究員	井上 和也	

<サブテーマ3 研究協力者>

機関名	部署名	役職名	氏名
東京都立大学	大学院都市環境科学研究科環境応用化学専攻	准教授	加藤俊吾（2022～2023年度）
東京農工大学	農学研究院物質循環環境科学部門	准教授	中嶋吉弘（2022～2023年度）
東京都環境科学研究所	環境資源研究科	主任研究員	鶴丸央（2023年度）

<研究経費（間接経費を含む）>

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	千円	千円	36,000千円
2022	千円	千円	36,000千円
2023	千円	千円	36,000千円
合計	千円	千円	108,000千円

1. はじめに（研究背景等）

オゾン（ O_3 ）を主成分とする光化学オキシダント（ OX ）は人体を含む生物に対する毒性に加えて高い放射強制力（温室効果）を有することから大気濃度の低減が強く望まれてきた。その削減戦略では、基準年のVOC排出量の3割削減を実現すれば、 OX 注意報発令レベル未超過が約90%まで上昇することが期待されたが、現状では4割の削減が進んだにもかかわらず、環境基準の達成率は低い水準を推移している。この予測と現状の不一致の原因として、予測モデルの持つ以下の不確実性が指摘されている。化学反応メカニズム・輸送過程・前駆物質排出量見積りの不確実性である。これらを減らすべく研究が進められてきたが、未だ高い精度で化学物質の大気濃度を再現できるレベルではない。中でも化学反応メカニズムについての検証はほとんど進んでいなかった。それはOH、 HO_2 および RO_2 （ HO_x ）ラジカルの動態に関する研究が技術的に困難であり遅れていることが原因と考えられる。近年の申請者らの観測から HO_x ラジカルとエアロゾルの相互作用の存在が指摘され、未知なる反応成分のオゾン生成への寄与が明らかとなってきた。これ等を組み込んだオゾン生成機構の再構築が必要となっている。

オゾン生成はその地域の前駆物質濃度に強く依存することから、我が国のすべての地域で同一の基準で削減を実行することは効率的ではない。オゾン生成量は前駆物質の排出量に対して非線型な応答をすることから、その地域に応じた対策が有効である。オゾン生成速度がVOC濃度に強く依存する地域（VOC律速領域）と NO_x 濃度に強く依存する地域（ NO_x 律速領域）を正確に把握し、律速領域の議論（レジーム判定）を行う必要がある。すなわちオゾン生成速度の前駆体物質に対する感度（ $\partial P(O_3)/\partial [VOC]$ と $\partial P(O_3)/\partial [NO_x]$ ）の定量化が重要となるが、従来は不完全なモデルを基礎として導き出されていることから結果の信頼性は低い。重要となるいくつかの観測地点でレジーム判定を実測から求め、モデル結果との比較を通してモデルの信頼度を向上する必要がある。

以上のことから、スモッグチャンバーや HO_x 反応性計測といった先端技術を駆使し化学反応メカニズムの検証を行い、レジーム判定を含めた実大気計測を通しモデル精度の向上を図り、地域の特性に促した有効な OX の制御戦略の科学的な基礎を意思決定機関へ提案する必要がある。

2. 研究開発目的

本研究ではスモッグチャンバーや HO_x 反応性計測といった先端技術を駆使し化学反応メカニズムの検証を行い、レジーム判定を含めた実大気計測を通しモデル精度の向上を図り、地域の特性に促した有効な OX の制御戦略の科学的な基礎を提案することを目的としている。

本研究の研究目的を達成するために以下の3つのサブテーマを設定して研究を進める。

① HO_x サイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明

15-50%程度存在する未知なるOH反応性物質が HO_x サイクルの回転速度に与える影響を定量評価できるシステムを構築する。具体的にはOHから RO_2 を生成する収率 Φ_R 、 HO_2 を生成する収率 Φ_H を計測できる装置を作製する。過酸化ラジカル（ HO_2 、 RO_2 ）のエアロゾル取り込み速度測定装置を完成し、大気計測を通して速度の定量化を行う。従来の化学モデルでは組み込まれていない、未知なるOH反応性物質の寄与とエアロゾルによる過酸化ラジカルの消失過程を HO_x サイクルに取り入れた化学反応メカニズムの確立を目指す。

② 合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明

スモッグチャンバーを用いて合成模擬大気からの光化学反応生成物の精密測定を行う。FTIR、PTRMS、GC/FIDなどの測定器を用いて HO_x 反応性やVOCなどの化学成分を計測するとともに、実験結果を整合的に再現するために、詳細化学反応モデルにラジカル成分とエアロゾルの相互作用過程を新たに導入する。2次生成物と前駆物質の合理的な時間変化を再現するべくサブテーマ①からの新規の情報を随時考慮しながらモデルの最適化を図る。スモッグチャンバーを用いて、オゾン生成速度のVOCと NO_x に対する感度（ $\partial P(O_3)/\partial [VOC]$ と $\partial P(O_3)/\partial [NO_x]$ 、レジーム判定）を観測し数値モデルとの比較実験を行う。

③ オゾン生成感度の実測と精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定

簡便なポータブルレジーム判定装置を開発する。サブテーマ②のスモッグチャンバーを用いたレジーム判定実測実験との比較校正を行い、装置の精度を検証する。サブテーマ①と共同で首都圏・近畿圏において大気集中観測を行い、領域モデルに提供する基礎データを得る。従来のADMER-PRO数値モデルにエアロゾルによるラジカル取り込みやサブテーマ②で明らかとなった化学メカニズムを加えてアップグレードする。完成した領域化学モデルを用いオゾンレジームマップを作成・検証し、オゾン削減効率の地域特性を示す。人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを計算し、設定した前駆物質の削減シナリオに従いベネフィット計算をする。

3. 研究目標

全体目標	実大気および環境研の光化学チャンバーの大気を用いてエアロゾルによるHOxの取り込みと未知反応性物質の寄与を定量化できるシステムを構築する。これ等の知見を組み込んだ精緻な化学反応メカニズムを提案する。詳細反応モデルを基に不均一反応過程のサブモデルを構築するとともに、室内実験で得られたオゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HOx反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化する。改良した詳細反応モデルにより提供されるパラメータを用いて、領域化学輸送モデル(ADMER-PRO)にエアロゾル相互作用と未知反応性寄与を組み込む。ポータブルレジーム判定装置による国内の主要な領域でのオゾン生成感度の実地測定をリファレンスとして用い、この領域モデルの検証を行う。Oxなどの濃度の再現性だけでなくオゾン生成感度の検証を行い信頼性の高いモデルを構築する。最終的に、本研究で提案する新たな要素を組み込んだ領域化学輸送モデルを用いて、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを計算し、設定した前駆物質の削減シナリオに従いベネフィット計算を行い、未知反応性や、ラジカルとエアロゾルの相互作用を加味しない場合との違いを定量的に示し、本研究で導入する新たなパラメータの重要性を示す。
サブテーマ1	「HOxサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明」
サブテーマ1 実施機関	京都大学、国立研究開発法人国立環境研究所
サブテーマ1 目標	シミュレーションチャンバー実験および外気観測においてOH・HO₂反応性測定を行い、未知OHの反応性およびHO₂のエアロゾルによる取り込み過程の反応速度パラメータの測定を行う。 RO₂反応性測定、過酸化ラジカル生成収率測定法を確立し、OH・HO₂反応性測定と合わせてHOxサイクルの完全直接測定を可能にする。また化学モデル・領域化学輸送モデルに、HOxサイクルに含まれるすべてのラジカル種についての反応速度パラメータを提供する。実大気観測またはシミュレーションチャンバー実験を基に本研究で提案するモデルの持つ不確実性と更なる改善の可能性を定量的に示す。
サブテーマ2	「合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明」
サブテーマ2 実施機関	国立研究開発法人国立環境研究所
サブテーマ2 目標	大型チャンバーによるオゾンレジーム判定実験を実現し、実験を通じてHOx反応性測定装置およびポータブルオゾンレジーム判定装置の特性を評価し、さらに実験結果を詳細反応モデルと比較することによって反応機構を解明することを目指す。具体的には、主として都市近郊におけるVOC律速とNO_x律速の過渡状態の条件を設定した合成模擬大気を用いた光化学チャンバー実験を行い、オゾン生成速度のVOCとNO_xに対する感度($\partial P(O_3)/\partial[VOC]$と$\partial P(O_3)/\partial[NO_x]$)を観測するとともに、HOx反応性を測

	定する。同様な初期反応物濃度の実験を、高濃度のシード粒子を添加した場合についても実施する。実験結果を考慮し、詳細反応モデルを基に不均一反応過程のサブモデルを構築し、オゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HOx 反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化する。改良したモデルを用いて、オゾン生成ポテンシャルに不均一反応過程が及ぼす効果を定量化する。
サブテーマ3	「オゾン生成感度の実測と精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定」
サブテーマ3 実施機関	大阪公立大学、国立研究開発法人産業技術総合研究所
サブテーマ3 目標	オゾン生成レジームの直接判定を簡便に行うことを目指し、現有の装置を小型化したポータブルレジーム判定装置を構築する。その後、サブテーマ②で実施する光化学チャンバーによるレジーム判定実測実験との比較校正、およびサブテーマ①と共同で実施する関東・近畿圏での外気観測により確度を検証する。エアロゾルのレジームに与える影響について、シード粒子を用いた光化学チャンバー実験および外気観測で定量的に示す。 既存の領域化学輸送モデル（ADMER-PRO）について、サブテーマ①、②で得られるエアロゾルによるラジカル取り込みや未知OH反応性を考慮して化学メカニズムを更新する。更新されたモデルを用いて、関東・近畿圏を対象にオゾン生成レジーム、削減効率の地域特性・時間特性を明らかにする。この結果を上記の外気観測で得られたレジーム判定結果と比較・検証した上、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを作成し、前駆物質削減シナリオのベネフィットを定量的に示す。

4. 研究開発内容

京都大学のグループ（サブテーマ1）はすでにOH反応性測定・HO₂ラジカルエアロゾル取り込み測定を確立しており、チャンバー実験および実大気観測を通じ順次サブテーマ2および3に、OH未知反応性、エアロゾルへの取り込み係数などの反応速度パラメータを提供する。HO₂反応性測定システムを応用し（HO₂ラジカル生成のため添加しているCOをVOCに変えてRO₂を生成する）、RO₂反応性測定システムを開発する。OH反応性測定の応用で重水を用いたOD反応性測定、およびHO₂/RO₂ラジカル検出を組み合わせ、OHラジカルからRO₂を生成する収率Φ_R、HO₂を生成する収率Φ_Hを計測できる装置を作製する。これら情報も順次サブテーマ2および3に提供する。

国立環境研究所のグループ（サブテーマ2）では、最先端の観測機器による計測を基礎として信頼性の高い化学モデルの構築を行っている。サブテーマ1により提供されるHOx反応性・収率測定結果を合成大気を用いたチャンバー実験に組み込むことで未知反応性、ラジカルエアロゾルへの取り込みなどのパラメータを現行の化学モデルに設定することにより精度の高いモデルを再構築する。そしてオゾン生成評価におけるHOx反応性・収率のパラメータの重要性を評価する。

大阪府立大学（サブテーマ3）が開発しているポータブルレジーム判定装置は可搬性が高いため国内の主要な領域でのオゾン生成感度の実地測定を簡便に行うことが可能である。しかし新規かつ簡易測定法であるので信頼性を保証するため、サブテーマ2の光化学チャンバー実験をリファレンスとして行うことで装置の校正を行う。産業技術総合研究所（サブテーマ3）で開発している領域化学輸送モデルは広範囲でのオゾン生成感度と前駆体削減効率計算を行うことができる。モデルが持つ排出源・輸送過程における潜在的な不確実性は大きいため、サブテーマ1からのHOx反応性・収率のパラメータとサブテーマ②で構築された化学モデルを組み込み、さらにポータブルレジーム判定測定結果と比較することでモデルとしての信頼性の確認と絶対値の調整を行う。

最終的にサブテーマ1～3を通じて検証された領域化学モデルを用いて、各前駆物質の排出削減シナリオについて人口分布や農作物収量分布で加重平均したオゾン濃度の低減量を推定し、それぞれの削減効果を定量化する。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

サブテーマ1ではH₂O₂サイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明を目的に、H₂O₂反応性測定のため開発された、LP-LIF法を用いた室内実験・シミュレーションチャンバー実験、大気観測を行った。室内実験では大気粒子を模した標準無機粒子を発生させ、H₂O₂の取り込み係数の測定を行った。LP-LIF法の妥当性を確認するとともに取り込み係数の遷移金属イオン濃度依存性を定式化した。バッグ実験において、H₂O₂ラジカル取り込み係数の測定を行い、サブテーマ2に提供した。プロペン、混合VOCs反応系でチャンバー実験を行い、VOCsの酸化反応由来の未知OH反応性を定量し詳細化学モデル(MCMモデル)と比較を行った。2022年、2023年に茨城県つくば市および東京都江東区にて夏季集中観測を行い、OH反応性の測定およびH₂O₂反応性の測定を行いオゾン生成レジームに関わるパラメータをサブテーマ3に提供した。チャンバー実験で長時間の反応を対象とする場合、MCMモデル計算は反応時間が数時間を超えた場合では総OH反応性を過大評価する傾向があることが判明し、都市郊外のような発生源から距離のある場所においてモデル計算がオゾン生成を潜在的に過大評価している可能性を提案した。反応初期の未知OH反応性はHCHOと良い相関があることが判明し、2017年つくば市の観測においてチャンバー実験で得られた未知OH反応性とHCHO濃度の関係は良く再現したため、HCHOの再現性が、大気化学モデルの信頼性の指標として使用できる可能性を提案した。

サブテーマ2では、チャンバーを用いたオゾン生成実験を実施し、OH反応性測定装置およびオゾン生成レジーム判定装置を用いて照射時間の関数として測定が行われた。NO_x制限条件においてオゾン生成レジームがVOC律速からNO_x律速へと変化する様子が捉えられ、測定結果は詳細化学反応メカニズムおよび簡易メカニズムによって説明されることが確かめられた(成果4)。また、チャンバー実験によりNO_x律速条件および遷移条件ではエアロゾル濃度の増加によって最大ポテンシャルオゾン濃度の減少することが明らかにされた。測定結果はH₂O₂取り込み過程を導入した詳細化学反応メカニズムによって説明されることが確かめられた(成果13)。

サブテーマ3ではまず、サブテーマ2で実施した光化学チャンバー実験にレジーム判定装置を組み込み、チャンバーからの模擬大気のオゾン生成レジームを判定した。VOC律速になるように調整された模擬大気ではレジーム判定装置でもVOC律速と判定された。一方、NO_x律速になるように調整された模擬大気の場合において、レジーム判定装置ではVOC律速からNO_x律速へと変化した。これらの結果は詳細反応モデルでも説明することができ、レジーム判定装置は確度良くオゾン生成レジームを判定できることが確認された(成果4)。

オゾン生成レジームの直接判定を簡便に行うことを目指し、現有の装置を小型化したポータブルレジーム判定装置を構築した。東京都江東区で実施した大気集中観測において、オリジナルとポータブルのレジーム判定装置の相互比較観測を実施した。両装置で判定されたオゾン生成レジームは概ね一致し、ポータブルレジーム判定装置を用いて、確度良くオゾン生成レジームが判定できることを確認した。また、ポータブルの装置のほうが、オリジナルの装置に比べて実大気のレジーム判定が容易である傾向にあることも明らかになった(成果17)。

既存の領域化学輸送モデル(ADMER-PRO)の人為起源排出量データを更新した。その後、関東・近畿圏を対象にシミュレーションを行い、オゾン生成レジーム、削減効率の地域特性・時間特性を明らかにした。この結果を上記の外気観測や既存の大気質観測から得られたレジーム判定結果と比較・検証し、不確実性の高いBVOC基礎放出量設定を更新した。更新したモデルを用いてシミュレーションを行い、前駆物質を削減した際の、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度削減効率(それぞれヒト暴露濃度削減効率、イネ暴露濃度削減効率)マップを関東・近畿圏を対象に作成した。また、これらを用いて、発生源毎の前駆物質削減によるオゾン暴露濃度低減効果を定量的に示すことに成功した(成果18)。

5-2. 研究目標の達成状況

<全体の達成状況>・・・・・・・・・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた

「オゾン生成機構の再評価と地域特性に基づくオキシダント制御に向けた科学的基礎の提案」

全体目標	全体の達成状況
実大気および環境研の光化学チャンバーの大気を用いてエアロゾルによるHOxの取り込みと未知反応性物質の寄与を定量化できるシステムを構築する。これ等の知見を組み込んだ精緻な化学反応メカニズムを提案する。詳細反応モデルを基に不均一反応過程のサブモデルを構築するとともに、室内実験で得られたオゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HOx反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化する。改良した詳細反応モデルにより提供されるパラメータを用いて、領域化学輸送モデル(ADMER-PRO)にエアロゾル相互作用と未知反応性寄与を組み込む。ポータブルレジーム判定装置による国内の主要な領域でのオゾン生成感度の実地測定をリファレンスとして用い、この領域モデルの検証を行う。Oxなどの濃度の再現性だけでなくオゾン生成感度の検証を行い信頼性の高いモデルを構築する。最終的に、本研究で提案する新たな要素を組み込んだ領域化学輸送モデルを用いて、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを計算し、設定した前駆物質の削減シナリオに従いベネフィット計算を行い、未知反応性や、ラジカルとエアロゾルの相互作用を加味しない場合との違いを定量的に示し、本研究で導入する新たなパラメータの重要性を示す。	(全体の達成状況と具体的な理由・根拠) 1. 実大気および模擬大気を用いてエアロゾルによるHOxの取り込みと未知反応性物質の寄与を定量化できるシステムを構築することに成功した(成果1-3)。 2. MCM詳細反応モデルにおいて新たに不均一反応過程のサブモデルを構築した。室内実験で得られたオゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HOx反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化できた(成果4)。 3. ポータブルレジーム判定装置を実用化した。いくつかの地域でオゾン生成感度の実地測定を用い、領域モデルの検証を行うことができた(成果14)。 4. NOx削減については都心部では避け、郊外部で重視すること、VOC削減については郊外部より都心部で重視するなど、地域によりメリハリをつけた対策が、人やイネへのオゾン暴露の低減は死者数低減やコメ収量減収回避に有効であることが示された(成果15および18)。

<【サブテーマ1】達成状況>・・・・・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた

「HOxサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明」

サブテーマ1目標	サブテーマ1の達成状況
1. シミュレーションチャンバー実験および外気観測においてOH・HO₂反応性測定を行い、未知OHの反応性およびHO₂のエアロゾルによる取り込み過程の反応速度パラメータの測定を行う。 2. RO₂反応性測定、過酸化ラジカル生成収率測定法を確立し、OH・HO₂反応性測定と合わせてHOxサイクルの完全直接測定を可能にする。また化学モデル・領域化学輸送モデルに、 3. HOxサイクルに含まれるすべてのラジカル種についての反応速度パラメータを提供する。 4. 実大気観測或いはシミュレーションチャンバー実験を基に本研究で提案するモデルの持つ不確実性と更なる改善の可能性を定量的に示す。	1. 大気粒子を模した標準無機粒子を発生させ、HO₂の取り込み係数の測定を行った。バッグ実験において、LP-LIF法によるHOxラジカル取り込み係数の測定を行い、サブテーマ2に提供した。プロペン、混合VOCs反応系でチャンバー実験を行い、VOCsの酸化反応由来の未知OH反応性を定量しMCMモデルと比較を行った。2022年、2023年に茨城県つくば市および東京都江東区にて夏季集中観測を行い、OH反応性の測定およびHO₂反応性の測定を行った。過酸化ラジカルのエアロゾルへの取込みの実係数時間測定は世界初の成功事例となった(II-1 4.1節)。 2. RO₂反応性測定法を確立し、RO₂の無機粒子に対する取り込み係数を決定した。過酸化ラジカル生成収率測定法について、課題であったHO₂とRO₂の収率の測定において重水を使用するユニークな方法論を提案し、標準ガスを用いて測り分けを実証した(II-1 4.1節)。 3. 本課題により、OH反応性、HO₂反応性、RO₂反応性の測定法は確立された。HO₂ラジカルを取り込み係数のCu²⁺およびFe²⁺濃度依存性を定

	式化した。RO₂の無機粒子への取り込み数の値を決定した。これらは化学モデル計算に組み込むことのできる反応速度パラメータである(成果1)。過酸化ラジカル収率測定に関して、方法論として提案した。バッグ実験において、LP-LIF法によるHO_xラジカル取り込み係数の測定を行い、サブテーマ2に提供した。チャンバー実験において、プロペン、混合VOCs反応系でVOCsの酸化反応由来の未知OH反応性を定量しサブテーマ2にモデル計算の検証のための情報として提供した。実大気測定において、総OH反応性と過酸化ラジカル計測を行い、オゾン生成レジームに関わるパラメータをサブテーマ3に提供した(成果8, 9, 10)。 4. チャンバー実験において反応時間が数時間を超えた場合ではMCMは総OH反応性を過大評価する傾向があることが判明した。これより、都市郊外のような発生源から距離のある場所においてオゾン生成予測の潜在的な過大評価の可能性を提案した。一方で、反応初期の未知OH反応性はHCHOと良い相関があることが判明し、2017年つくば市の観測においてチャンバー実験で得られた未知OH反応性とHCHO濃度の関係は良く再現したため、HCHOの再現性が、大気化学モデルの信頼性の指標として使用できる可能性を提案した(II-1 4.2節)。 以上の通り、サブテーマ1は目標を達成した。
--	---

<【サブテーマ2】達成状況>・・・・・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた

「合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明」

サブテーマ2 目標	サブテーマ2 の達成状況
大型チャンバーによるオゾンレジーム判定実験を実現し、実験を通じてHO_x反応性測定装置およびポータブルオゾンレジーム判定装置の特性を評価し、さらに実験結果を詳細反応モデルと比較することによって反応機構を解明することを目標とする。具体的には、主として都市近郊におけるVOC律速とNO_x律速の過渡状態の条件を設定した合成模擬大気を用いた光化学チャンバー実験を行い、オゾン生成速度のVOC とNO_xに対する感度 ($\partial P(O_3)/\partial [VOC]$と$\partial P(O_3)/\partial [NO_x]$)を観測するとともに、HO_x 反応性を測定する。同様な初期反応物濃度の実験を、高濃度のシード粒子を添加した場合についても実施する。実験結果を考慮し、詳細反応モデルを基に不均一反応過程のサブモデルを構築し、オゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HO_x 反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化する。改良したモデルを用いて、オゾン生成ポテンシャルに不均一反応過程が及ぼす効果を定量化する。	● 合成模擬大気を用いた光化学チャンバー実験を行い、光化学定常状態となった試料大気に、さらにNO_xやVOCを極微量添加することによりオゾン生成速度に対する感度 ($\partial P(O_3)/\partial [VOC]$と$\partial P(O_3)/\partial [NO_x]$)を選択的な条件で観測するとともに(II-2 4.1節)、反応ガスの化学組成を分析しHO_x反応性を測定した(II-2 4.2節、II-1 4章)。$\partial P(O_3)/\partial [VOC]$と$\partial P(O_3)/\partial [NO_x]$を観測から高精度に評価するには至らなかったが、選択的な測定結果を用いて詳細化学反応モデルを最適化することにより、モデルを用いたオゾン感度の定量的な評価を可能にした(II-2 4.4.3節)。 ● 同様な初期反応物濃度の実験を、高濃度のシード粒子を添加した場合についても実施した(II-2 4.4節)。 ● 実験で設定するVOC/NO_x比については、都市近郊におけるVOC律速とNO_x律速の過渡状態の条件を重点的に調べたが(II-2 4.4.1節、II-2 4.4.3節)、VOC律速の都市型やNO_x律速の非都

	市型の研究も実施した（II-2 4.2節）。 ● 以上に述べたチャンバー実験によって、VOCおよびNO_xに対するオゾン生成速度の感度を実験的に明らかにするとともに（II-2 4.1.5節、II-2 4.3節）、それにエアロゾルが及ぼす影響も明らかにした（II-2 4.4.2節）。 ● さらにサブテーマ③のポータブルレジーム判定装置の較正も合わせて行った（II-2 4.3節）。オゾンレジームの時間変化に関する具体的な測定結果を世界で初めて測定し、論文に発表した。 ● 詳細反応モデルを基に不均一反応過程のサブモデルを構築するとともに（II-2 4.1節～II-2 4.3節）、室内実験で得られたオゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HO₂反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化した（II-2 4.4節）。 ● 改良したモデルを用いて、オゾン生成ポテンシャルに不均一反応過程が及ぼす効果を定量化した（II-2 4.4節）。 以上により、サブテーマ2研究目標はほぼ計画通り達成された。
--	---

<【サブテーマ3】達成状況>・・・・・・・・・・ 3. 目標どおりの成果をあげた

「オゾン生成感度の実測と精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定」

サブテーマ3 目標	サブテーマ3 の達成状況
オゾン生成レジームの直接判定を簡便に行うことを目指し、現有の装置を小型化したポータブルレジーム判定装置を構築する。ポータブルレジーム判定装置の確度を検証するため、サブテーマ②で実施する光化学チャンバーによるレジーム判定実験との比較校正を行う。その後、サブテーマ①と共同で関東・近畿圏において外気観測を行う。また、エアロゾルのレジームに与える影響について、まずは光化学チャンバー実験により検証を行う。検証結果を考察した上で外気観測でも検証を試みる。 既存の領域化学輸送モデル（ADMER-PRO）について、サブテーマ①、②で得られるエアロゾルによるラジカル取り込みや未計測VOC収率を考慮して化学メカニズムを更新する。更新されたモデルを用いて、関東・近畿圏を対象に排出削減物質・領域・時間帯を変えたシミュレーションを繰り返し行い、オゾン生成レジーム、削減効率の地域特性・時間特性を明らかにする。この結果を上記の外気観測で得られたレジーム判定結果と比較・検証した上、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを計算し、設定した前駆物質の削減シナリオに従いベネフィット計算を行う。	サブテーマ3の達成状況は以下の通りである。 1. 光化学チャンバーによるレジーム判定実験実験との比較校正については、調製した模擬大気について、本装置で想定通りのレジームが判定され、また、詳細反応モデルでの予測とも一致した（II-3 4-(1)節）。 2. ポータブルレジーム判定装置の構築が完了し、東京都での外気観測において、オリジナルとポータブルレジーム判定装置の同時観測を実施し、両装置で判定されたオゾン生成レジームは概ね一致した（表3-4）。 3. エアロゾルのレジームに与える影響については、サブテーマ2が実施した実験において、エアロゾルの有無でレジームに変化が見られなかった（II-2 4.4.3節）。また、詳細反応モデルにおいても実験を支持する結果が得られた（II-2 4.4.3節）。以上のことからエアロゾルの存在はレジームの変化までには至らないことがわかった。 4. サブテーマ2が実施した詳細反応モデル計算により、エアロゾルによるラジカル取り込みや未知OH反応性がオゾン生成レジームに与える影響は軽微と推定されたため、化学メカニズムの更新は行わずに、関東・近畿圏を対象にシミュレーションを行い、オゾン生成レジーム日変動の導出、VOC律速となる時間帯の地方毎や地方内での比較、オゾン濃度感度の地理分布の導出を行った（II-3 4-(3)節）。

	5. 上記の外気観測で得られたレジーム判定結果とシミュレーションにより推定されたオゾン生成レジームの日変動について定性的な比較を行ったほか、既存の外気観測データも利用してVOC律速となる時間数について定量的な比較・検証を行った（Ⅱ-3 4-（3）節）。さらに検証結果をもとに、ADMER-PRO内蔵のBVOC基礎放出量を更新したうえで、ヒト暴露濃度削減効率とイネ暴露濃度削減効率のマップを開東・近畿圏を対象に作成するとともに、これらを用いて前駆物質削減によるオゾン暴露濃度低減効果を定量的に示した（Ⅱ-3 4-（4）節）。 以上により、サブテーマ3の研究目標通り達成された。
--	---

5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

<得られた研究成果の学術的意義>

サブテーマ1では、独自に開発したLP-LIF法により、エアロゾルとHO_xラジカル相互作用の速度論的パラメータである取り込み係数を、高時間分解能で決定できるため、従来法では難しかった、実験室におけるエアロゾル成分依存性測定や、バッグ実験への応用、大気観測への応用を行うことができる点に先導性がある。また、LP-LIF法では、他の手法では測定困難な、総OH反応性を測定することができ、更に未知OH反応性の絶対値を決定することができる。チャンバー実験、モデル計算との比較、大気観測において、総OH反応性と未知OH反応性という貴重な情報を提供できる点に先導性がある。

サブテーマ2において、国内で開発されたオゾン生成レジーム判定装置の妥当性をチャンバー実験と詳細化学反応モデルの組合せによって証明したことは、オゾン生成レジームの現状把握に関して今後の発展性がある。また、オゾン生成レジーム判定装置によってNO_x制限条件でオゾンレジームがVOC律速からNO_x律速へ変化する様子を測定し、測定結果をモデルで説明したことは学術的な理解を深める成果であり、高い先導性がある。さらに、HO₂取り込み過程を導入した詳細化学反応モデルが、エアロゾル存在下のチャンバー内でのオゾン生成やオゾン生成レジームの変化を説明することを明らかにした成果についても世界で初めてであり、オゾン生成へのエアロゾルの影響に関する最新の仮説を評価した点から先導性がある。

サブテーマ3では、サブテーマ2と共同で実施した光化学チャンバー実験で、レジーム判定装置の確度が示された。また、本研究で新たに開発したポータブルレジーム判定装置と、オリジナルのレジーム判定装置との実大気同時観測を実施し、両装置で判定されたオゾン生成レジームは概ね一致した。これらの結果は、レジーム判定装置を用いて確度良くオゾン生成レジームが判定できるようになったことを示しており、大気質とオゾン生成レジームの関係性の把握に向けての発展性があると考えられる。一方、本研究では領域モデルの精緻化の手法として、定常濃度のような静的パラメータの比較だけではなく、オゾン生成レジームのような動的パラメータの比較を実施した、このような比較はこれまで先例がなく、独創性が高いと言える。また、精緻化された領域モデルを用いてヒト暴露濃度削減効率やイネ暴露濃度削減効率マッピングを実施し、さらにこれらを用いて、発生源毎の前駆物質削減によるオゾン暴露濃度低減効果を定量的に示した。これらの結果は、オゾンによる人体影響や植生影響の評価に向けての発展性があると考えられる。

<行政等に既に貢献した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政等に貢献することが見込まれる成果>

貢献の見通しについては、以下の9つの成果を環境政策に貢献することが見込まれる新たな知見・技術等として提案・提言する。

1. HO₂およびRO₂取り込み係数の決定

光化学オキシダントは、HOxサイクルと呼ばれるラジカル連鎖反応を通じて生成される。大気エアロゾルがHOxサイクルから過酸化ラジカルHO₂およびRO₂を取り込むことで除去する機構が提案されている。この機構を、大気化学モデルで考慮しない場合、オゾン濃度および経年変化量の過大評価につながる可能性が指摘されている。大気化学モデルに組み込むためのパラメータである取り込み係数の実験的決定が望まれている。本課題では、レーザー照射ラジカル生成とレーザー誘起蛍光法による高時間分解ラジカル検出を組み合わせたオリジナルの手法（LP-LIF法）で、過酸化ラジカルHO₂の取り込み係数の決定を行った。HO₂について硫酸アンモニウム、塩化ナトリウムなどの無機エアロゾルおよび二次有機エアロゾルについて取り込み係数を決定した。遷移金属イオンがHO₂ラジカルHO₂の取り込み係数を増加させる効果を確認し、濃度依存性のパラメータを決定した。また、本課題ではRO₂の取り込み係数を実験的に初めて決定した。本課題で得られた取り込み係数を大気化学モデルに組み込むことで、大気化学モデルによるオゾン生成予測における不確実性であるエアロゾルへのHOx取り込みの影響をより定量的に評価できることが期待される。

2. HCHOの比較による大気化学モデル再現性評価法の提案

計測困難な化学物質由来の未知OH反応性を大気化学モデルが再現できているか検証が求められている。本課題ではシミュレーションチャンバー内で大気組成を模した混合VOCsの光酸化反応を起こし、生成するOVOCs由来の未知OH反応性をLP-LIFで測定し、詳細大気化学モデルであるMCMにより再現されるかどうか検証した。未知OH反応性が最大値を示す2時間程度までは両者良い一致を示した。しかし、2時間以降の領域ではMCM計算は総OH反応性および未知OH反応性を過大評価する傾向を示したものの、未知OH反応性の再現性は高いことが判明した。これはMCMの化学機構が、VOCの多段階酸化を十分に記述できていないことを示しており、首都圏郊外など排出源からはなれた場所におけるオゾン生成の過大評価の要因となる可能性が指摘される。チャンバー実験において二次生成OVOCs由来のOH反応性はHCHOと良い相関があった。また、過去の観測もチャンバー実験と似た傾向を示した。HCHOの観測値との比較による大気化学モデルの未知OH反応性の再現性確認方法が提案される。

3. 首都圏郊外におけるOVOCsおよびBVOCs把握の重要性

都市部と異なり、都市郊外ではその場での人為起源の排出は支配的ではなく、植物からの放出や、都市部・清浄遠隔地など周辺からの輸送の影響を大きく受けるためオゾン生成はより複雑な機構を示す。都心より50km程度離れた首都圏郊外である茨城県つくば市において、大気観測を行いオゾン生成に関わる化学物質の調査を行った。つくば市のような、首都圏郊外におけるその場でのオゾン生成評価にはOVOCs(OH反応性内訳31%)およびBVOCs(11%)の把握が重要であることが示された。更にOVOCsのOH反応性の1/3はイソプレンの酸化生成物のひとつであるメチルビニルケトン・メタクロレインの寄与が示された。首都圏郊外におけるその場でのオゾン生成評価にはBVOCs酸化由来のOVOCsの把握も重要であることが示された。つくば市では2017年頃から2022年にかけて人為起源由来のOH反応性が半減しており、変化の少ない自然起源の影響が相対的に増えたことが示される。つくば市のような他の郊外や、より都心に近い郊外で同様の変化がおこっていないか把握し、大気モデルシミュレーションで再現できているか検証する必要がある。

4. オゾン生成レジーム判定装置の妥当性評価

効果的なO₃の削減対策立案においては、前駆物質であるNO_xとVOCの削減に対するO₃濃度変化の感度についての正しい知識が不可欠である。ただ、多成分から構成されるVOCの網羅的測定は困難であるため、ボトムアップ手法でこの感度を正しく推定することは困難である。本研究では、大阪公立大で開発されたO₃生成レジーム判定装置を用いてトップダウン手法によりO₃濃度変化の感度を測定するとともに、数値モデルによる再現性を評価した。

その結果、VOC過剰条件ではO₃生成レジームがVOC律速からNO_x律速へ経時的に転換するのに対して、NO_x過剰条件ではO₃生成レジームが実験を通じてVOC律速であることが直接測定・ラジカル収支解析のい

ずれからも明らかとなった。また、詳細反応モデル(MCM)、および簡易反応モデル(SAPRC)のいずれも O_3 生成レジームの計時変化を再現していた。以上の結果から、非エアロゾル存在下において既存の反応モデルは O_3 生成感度およびレジーム判定装置の出力を予測可能であることを明らかにした。

5. オゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果について

オゾン生成に影響を及ぼすエアロゾルが関わる過程として HO_2 ラジカルの取り込みを仮定するだけで十分かを確認する必要がある。そこで、チャンバー実験によってオゾン生成ポテンシャルに銅(II)含有エアロゾルが及ぼす効果を明らかにし、実験結果が HO_2 ラジカルの取り込み過程を導入した詳細反応モデルによる計算結果によって説明されるかを調べた。

照射4時間後に NO 律速と判定された反応条件においてエアロゾルの添加効果をチャンバー実験により調べたところ、エアロゾル添加によるポテンシャルオゾン濃度の顕著な減少が見られた。また、遷移条件と判定された反応条件でも、エアロゾル添加によるポテンシャルオゾン濃度の減少が見られた。しかし、VOC律速条件と判定された反応条件では、エアロゾル添加による効果が不明確であった。 HO_2 取り込み過程を導入した詳細反応モデルを用いてオゾン等高線図およびエアロゾルによるオゾン低減量の等高線図を計算したところ、実験結果の傾向を説明することが確かめられた。

6. 既存の詳細反応モデルによるオゾン生成感度実験の再現

エアロゾルがオゾン生成ポテンシャルに及ぼす効果を明らかにするには、まずエアロゾルがない場合の反応を既存のモデルが説明できているのかを確認する必要がある。そこで、詳細反応モデル(MCM v3.3.1)が、非エアロゾル存在下の合成模擬大気反応実験におけるオゾン生成感度を正確に記述できるか確かめた。

夏季東京におけるVOC濃度を参考にして選定した9種VOC混合気体と NO をスモッグチャンバー内で混合し、反応途中にオゾン前駆物質である NO またはプロペンを微量に添加し、反応物添加後のポテンシャルオゾン濃度($= [O_3] + [NO_2]$)の変化を追跡することによってオゾン生成感度を調べた。さらに、実験結果を詳細反応モデルの予測結果を実験結果と比較した。詳細モデル計算に用いる O_3 および NO_2 等の光分解速度は、スモッグチャンバーの模擬太陽光の条件に最適化された。さらに、半揮発性有機物ガスの壁沈着速度も実験条件に最適化された。

最適化された詳細反応モデルによるポテンシャルオゾン濃度の計算結果を実験結果と比較したところ、詳細反応モデルは12%程度ポテンシャルオゾン濃度の実測値を過大評価していた。過大評価の要因は不明であるが、詳細反応モデルによるポテンシャルオゾン濃度の計算結果をスケールリングすることによって、オゾン前駆物質の添加により見られたポテンシャルオゾン濃度の相対的变化が説明された。

7. ポータブルレジーム判定装置についての提言

オゾン生成レジームとは、前駆物質(NO_x やVOCs)濃度の変化に対するオゾン生成速度の変化量であり、大気質によって NO_x に高い感度を持つ場合(NO_x 律速)とVOCsに高い感度を持つ場合(VOC律速)がある。大気質が NO_x 律速かVOC律速かで、前駆物質のどちらを削減するのが効果的かわ変わるため、確度の高いレジーム判定は効果的なオキシダントの制御戦略を構築するのに重要なパラメータとなる。本課題では既存のオゾン生成レジーム直接判定装置を小型化し、ポータブルレジーム判定装置を構築した。東京都内での実大気観測から、オリジナルとポータブルの装置の間でレジーム判定結果は概ね一致した。一方、光化学チャンバー実験よりレジーム判定装置の確度が検証された。今後、様々な地域でレジームの診断を行うことで、効果的なオキシダントの制御戦略の構築が期待できる。

8. 地上オゾンによるヒト健康、コメ収量減収影響を効率的に低減するための地域別発生源対策についての提案

地上オゾンはヒト健康やコメ収量に悪影響を与えることが知られているため、それらの悪影響を効率よく低減するための施策が必要である。本研究では、各前駆物質の単位排出量削減により、ヒト、イ

ネそれぞれのレセプターが暴露される濃度の平均値がどの程度低減するのかが示す指標である「ヒト暴露濃度削減効率」と「イネ暴露濃度削減効率」を、 $20 \times 20 \text{ km}^2$ メッシュごとに推定することにより、関東・近畿地方におけるオゾン暴露削減効率マップを得た。このマップからは、オゾン暴露によるヒト健康影響やコメ収量減収影響を効率的に低減するためには、都心部では NO_x 削減を避けVOC削減を重視し、逆に、郊外部では NO_x 削減を重視すべき、といった示唆が得られるので、今後の具体的な地域別発生源対策の立案に貢献できると考える。本課題では、 NO_x とVOCの単位排出量削減による地上オゾンのヒトやイネへの暴露削減効率マップを関東、近畿について作成し、それらの値は $20 \times 20 \text{ km}^2$ メッシュ毎に正負を含め大きく変化することを明らかにした。この結果は、オゾンによるヒト健康影響やコメ収量減収影響を効率よく低減させるためには、地域によりメリハリをつけた対策が有効であることを示唆しており、その具体的な対策を立案するのに貢献できると考えている。今回得られた結果は、大気実測によるオゾン生成感度レジーム診断結果との整合性がある程度担保されたシミュレーションに基づくものであるため、信頼性が高いと考えられる点も強調したい。

9. 地上オゾンによるヒト健康、コメ収量減収影響低減のための排出削減対策シナリオ最適化に資するデータ表

各化学種に対するオゾン暴露削減効率地理分布、および発生源毎（自動車、固定燃焼、オフロード、固定蒸発、野焼き、喫煙）の NO_x およびVOC各化学種の排出量地理分布から、それぞれの発生源で NO_x 、VOCそれぞれの排出量を10%削減した場合のヒト暴露濃度平均値の低減量とイネ暴露濃度平均値の低減量を計算し、その結果を1枚の表にして示した。この表を用いれば、各発生源について NO_x とVOCの双方の排出量を何%削減すれば、ヒトやイネへの暴露濃度平均値が何ppb減るのかの定量的関係のみならず、排出削減量の情報も用いれば、それぞれの発生源から NO_x 、VOCをそれぞれある量だけ削減した場合にヒトやイネへの暴露濃度平均値が何ppb減るのかも単純な比例計算で算出できるので、様々な排出削減シナリオについて、それらを実行した際に得られる効果を、定量的かつ瞬時に評価することが可能になり、今後の適切な対策策定に大きく貢献できると考える。

6. 研究成果の発表状況の概要

6-1. 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	5
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	13
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	0
口頭発表（学会等・査読なし）：	37
知的財産権：	0
「国民との科学・技術対話」の実施：	5
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	1
その他の成果発表：	0

6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果

成果番号	主要な成果（10件まで）
1	Li, J., Sakamoto Y., Sato, K., Morino Y., Kajii Y., (2023) Investigation of H ₂ O ₂ uptake onto Cu(II) and Fe(II)-doped aqueous inorganic aerosols and seawater aerosols using laser spectroscopic techniques, <i>Environmental Science: Atmosphere</i> 3, 1384-1395.
2	坂本 陽介, Li Jiaru, 河野七瀬, 中山智喜, 佐藤圭, 梶井克順(2023) レーザー分光法を用いた大気エアロゾルによるイソプレン由来有機過酸化ラジカル取り込み係数の決定, <i>大気環境学会誌</i> , 58, 1-9
3	Jiaru Li, Nanase Kohno, Yosuke Sakamoto, Huy Gia Pham, Kentaro Murano, Kei Sato, Tomoki Nakayama, and Yoshizumi Kajii, (2022), Potential Factors Contributing to Ozone Production in AQUAS-Kyoto Campaign in Summer 2020: Natural Source-Related Missing OH Reactivity and Heterogeneous H ₂ O ₂ /RO ₂ Loss. <i>Environmental Science & Technology</i> . 56, 18, 12926-12936

4	Morino Y., Sadanaga Y., Sato K., Sakamoto Y., Muraoka T., Miyatake K., Li J., Kajii Y. (2023) Direct evaluation of the ozone production regime in smog chamber experiments. <i>Atmospheric Environment</i> , 309, 119889, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119889 .
5	木村 知里, 森野悠, 永島達也, 荒木 真, 上田 佳代, 米倉 哲志 (2023) 大気オゾンの環境影響評価に向けたバイアス補正手法の検討. 大気環境学会誌, 58 (3), 74-85, https://doi.org/10.11298/taiki.58.74 .

※この欄の成果番号は「Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細」と共通です。

7. 国際共同研究等の状況

＜国際共同研究等の概要＞

特に記載すべき事項はない。

＜相手機関・国・地域名＞

機関名	国・地域名（本部所在地等）

8. 研究者略歴

＜研究代表者略歴＞

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
梶井 克純	東京工業大学大学院化学専攻終了（理学博士）、東京工業大学理学部助手、東大先端研助教授、東京都立大工学部教授、現在京都大学大学院教授、国立環境研究所連携グループ長併任

＜研究分担者（サブテーマリーダー）略歴＞

分担者氏名	略歴（学歴、学位、現職、研究テーマ等）	参画期間
1) 佐藤 圭	東京工業大学総合理工学研究科博士課程中退 博士（理学） 東京工業大学助手、国立環境研究所主任研究員等を経て、 現在、国立環境研究所室長 専門は大気化学、研究テーマは大気微量物質に関する化学過程の解明	
2) 定永靖宗	東京大学大学院理学系研究科修了 博士（理学） 科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業（CREST）博士研究員、 (独)国立環境研究所 NIES ポスドクフェロー、 大阪府立大学助手、助教、准教授を経て、 現在、大阪公立大学准教授 専門は大気環境化学	

II. 成果の詳細

II-1 サブテーマ1「H0xサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明」

[サブテーマ1 要旨]

H0xサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明を目的に、H0x反応性測定のため開発された、LP-LIF法を用いた室内実験・シミュレーションチャンパー実験、大気観測を行った。室内実験では大気粒子を模した標準無機粒子を発生させ、HO₂の取り込み係数の測定を行った。過去の文献値と比較することで、本課題で用いるLP-LIF法の妥当性を確認するとともに取り込み係数の遷移金属イオン濃度依存性を定式化した。バッグ実験において、LP-LIF法によるH0xラジカル取り込み係数の測定を行い、サブテーマ2に提供した。プロペン、混合VOCs反応系でチャンパー実験を行い、VOCsの酸化反応由来の未知OH反応性を定量しMCMモデルと比較を行った。2022年、2023年に茨城県つくば市および東京都江東区にて夏季集中観測を行い、OH反応性の測定およびHO₂反応性の測定を行いオゾン生成レジームに関わるパラメータをサブテーマ3に提供した。チャンパー実験での反応初期では詳細化学モデル

(MCM) 計算は測定値を良く再現するが、反応時間が数時間を超えた反応後半では総OH反応性を過大評価する傾向があることが判明した。即ち、モデル計算による都市郊外のような発生源から距離のある場所においてオゾン生成予測の潜在的な過大評価の可能性が示された。反応初期の未知OH反応性はHCHOと良い相関があることが判明し、2017年つくば市の観測においてチャンパー実験で得られた未知OH反応性とHCHO濃度の関係は良く再現したため、HCHOの再現性が、大気化学モデルの信頼性の指標として使用できる可能性が示された。

1. サブテーマ1 研究開発目的

サブテーマ1はH0xサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明を目的に設定された。オゾンを主成分とする光化学オキシダント(0x)は過去の予測と現状の不一致より、予測モデルの持つ以下の不確実性が指摘されている。化学反応メカニズム・輸送過程・前駆物質排出量見積りなどの不確実性である。これらを減らすべく研究が進められてきたが、未だ高い精度で化学物質の大気濃度を再現できるレベルではない。中でも化学反応メカニズムについての検証はほとんど進んでいなかった。それはOH、HO₂およびRO₂(H0x)ラジカルの動態に関する研究が技術的に困難であり遅れていることが原因と考えられる。近年の申請者らの観測からH0xラジカルとエアロゾルの相互作用の存在と、その相互作用の定量的な評価には取り込み係数とよばれる速度論的パラメータの取得が必要であることが指摘されてきた。また実大気中に含まれる測定・同定困難なOH反応性物質である未知OH反応成分のオゾン生成への寄与が明らかとなってきた。これ等を組み込んだオゾン生成機構の再構築が必要となっている。このことから、サブテーマ1ではスモッグチャンパーやH0x反応性計測といった先端技術を駆使し化学反応メカニズムの検証を行い、実大気計測を通しモデル精度の向上を図る0xの制御戦略の**科学的な基礎**を提案することを目的としている。15-50%程度存在する未知なるOH反応性物質がH0xサイクルの回転速度に与える影響を定量評価できるシステムを構築する。具体的にはOHからRO₂を生成する収率Φ_h、HO₂を生成する収率Φ_hを計測できる装置を作製する。過酸化ラジカル(HO₂、RO₂)のエアロゾル取り込み速度測定装置を完成し、大気計測を通して速度の定量化を行う。従来の化学モデルでは組み込まれていない、未知なるOH反応性物質の寄与とエアロゾルによる過酸化ラジカルの消失過程をH0xサイクルに取り入れた化学反応メカニズムの確立を目指す。

2. サブテーマ1 研究目標

サブテーマ1	「H0xサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明」
サブテーマ1 実施機関	京都大学、国立研究開発法人国立環境研究所
サブテーマ1 目標	シミュレーションチャンパー実験および外気観測においてOH・HO ₂ 反応性測定を行い、未知OHの反応性およびHO ₂ のエアロゾルによる取り込み過程の反応速度パラメータの測定を行う。 RO ₂ 反応性測定、過酸化ラジカル生成収率測定法を確立し、OH・HO ₂ 反

応性測定と合わせてHO_xサイクルの完全直接測定を可能にする。また化学モデル・領域化学輸送モデルに、HO_xサイクルに含まれるすべてのラジカル種についての反応速度パラメータを提供する。実大気観測或いはシミュレーションチャンバー実験を基に本研究で提案するモデルの持つ不確実性と更なる改善の可能性を定量的に示す。

3. サブテーマ1 研究開発内容

サブテーマ1の目的は、シミュレーションチャンバー実験および外気観測においてOH・HO₂反応性測定を行い、反応性を帰属することが困難な未知OHの反応性およびHO₂のエアロゾルによる取り込み過程の反応速度パラメータの測定を行うことに加え、RO₂反応性測定、過酸化ラジカル生成収率測定法を確立し、HO_xサイクルの完全直接測定を可能にすることである。その結果を踏まえ、サブテーマ2、3との連携により化学モデル・領域化学輸送モデルに、HO_xサイクルに含まれるすべてのラジカル種についての反応速度パラメータを提供し不確実性と更なる改善の可能性を定量的に示すことも目的としている。

(1) HO_x(HO₂およびRO₂)反応性測定法の開発

サブテーマ1での研究開発はレーザーポンプ・レーザー誘起蛍光検出法(LP-LIF)により行われた。図1-1にLP-LIFの概略図を示す。(Sakamoto et al., J. Phys. Chem. Lett. 9, 4115-4119 (2018); Zhou et al., Atmos. Environ. 223, 117189, (2020); Zhou et al., Atmos. Chem. Phys. 21, 12243-12260 (2021))。LP-LIFはラジカルをレーザー照射により生成させ試料ガス中の微量成分と反応させる反応セルと、ラジカルをレーザー誘起蛍光法により検出する検出セルの二つの部分からなる。反応セルには、OH反応性測定の際には水蒸気、オゾン(〜90 ppb)が、HO₂反応性の際には更にCOが加えられ、またRO₂反応性の際にはイソブレンなどのターゲットとするVOCが添加され導入された。反応セルには総流量13 slm (Standard Litter per Minute, 1気圧0°C換算での1分間の流量)の試料空気が導入される。オゾンは、ゼロガスへの水銀灯照射(184.9 nm)で酸素の光分解により生成させた。OH反応性測定の場合、OHは反応セル内の試料空気へのレーザー光照射(Nd:YAG, 266 nm, 1 Hz)により生成した。



この反応は多段反応であるがここでは省略している。反応セル中の試料空気は一部ピンホールを通じ検出セルへと導入される。検出セルではレーザー誘起蛍光法(308 nm, 10 kHz)によりOHからの蛍光を測定することで減衰プロファイルが測定される。

$$\frac{d[OH]}{dt} = k'_{\text{total}}[OH] = \left(\sum_i k_i[C]_i \right) [OH]$$

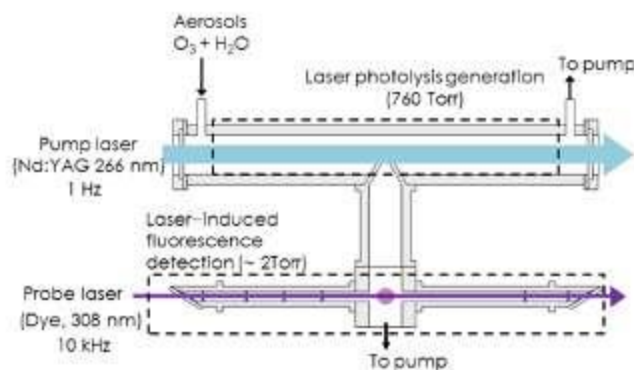


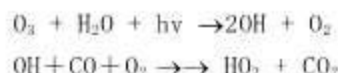
図1-1 LP-LIF概略図

ここで k'_{total} は総OH反応性が得られる。総OH反応性は、化学種 i とOHの二次反応速度定数 k_i と、化学種 i の濃度 $[C]_i$ の積の総和である。総OH反応性はオゾン生成速度の指標として重要であり、精緻なオゾン生成予測を行うには正確に把握される必要がある。個別の化学成分測定により得られる個別成分のOH反応性を足し合わせたものは積み上げOH反応性 k'_{cal} と呼ばれ、 k'_{total} から k'_{cal} を引くことで、測定困難な化学物質由来の反応性、未知OH反応性 k'_{missing} を得ることができる。

無機および二次有機エアロゾルへの取り込み係数取得を目的にHO₂およびRO₂反応性測定のためのシステムを立ち上げた。HO₂、およびRO₂反応性測定では、検出セルに導入された試料空気NO(100%, TOMOE SHOKAI CO., LTD.)を添加することで、試料空気に含まれるHO₂、もしくはRO₂がNOとの反応を通じOHへ化学変換され、その後OHラジカルへのレーザー誘起蛍光法(308 nm, 10 kHz)によりOHからの蛍光を測定することでHO₂、およびRO₂の減衰プロファイルを測定した。

各種エアロゾル粒子への取り込み速度定数を測定した。HO₂反応性測定では、エアロゾル試料を水蒸

気、オゾンおよびCOと混合し反応セルに導入し反応セル内でNd:YAGレーザーの第4高調波（266nm）によりHO₂を生成させた。

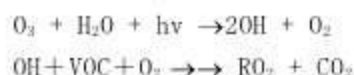


生成したHO₂はLIF部におけるNO添加によりOHラジカルに化学変換した後、Nd:YV04レーザー励起の色素レーザー照射（308 nm）による蛍光検出を行った。

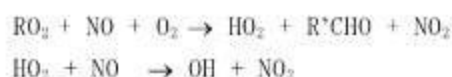


エアロゾルによる取り込み速度はエアロゾル試料と清浄空気のそれぞれの測定で得られる反応速度定数の差分と走査式モビリティパーティクルサイザーSMPSで測定される表面積濃度を用いて取り込み係数へと変換した。測定したエアロゾルは塩化ナトリウム粒子（銅イオン添加、鉄イオン添加）、硫酸アンモニウム粒子（銅イオン添加、鉄イオン添加）、硫酸ナトリウム粒子（銅イオン添加、鉄イオン添加）、海塩エアロゾル（海水より生成）、トルエン由来SOA（硫酸アンモニウム上にトルエン+OH反応生成物を被膜させ生成した）である。

更に、RO₂反応性測定装置の立ち上げを行った。RO₂反応性測定ではCOの代わりにVOCs：今回はプロペンもしくはイソブレンを導入し反応セル内でRO₂を生成させた。



検出部はHO₂同様にNO添加でOHに変換し検出した。



得られた取り込み反応速度定数はSMPSで得られる表面積濃度で規格化し取り込み係数へと変換した。

$$\frac{d[\text{HO}_x]}{dt} = \gamma \frac{1}{4} \omega S [\text{HO}_x]$$

ここで、 ω および S はHO_xの熱平均速度（cm s⁻¹）および単位気体体積あたりに含まれるエアロゾル等の不均一反応場表面積濃度（cm² cm⁻³）である。塩化ナトリウム粒子を用い、システムのテストを行った。

また、LP-LIFによるHO_x測定を応用し、反応管に導入したOHラジカルから生成するHO₂およびRO₂の反応収率 ϕ を測定できるシステム開発を行った。OH反応性測定装置の反応性セル内でパルス的に生成したOHは指数関数的に減衰するのに対応しHO₂・RO₂がそれに応じて立上る。その立ち上りの漸近値を評価する手法である。

HO₂・RO₂は反応性測定法を応用し検出領域でNOによりOHに変換しOHとしてLIF法により検出する。より詳細なラジカル収率を得るためにはHO₂・RO₂のそれぞれの生成収率 ϕ_H と ϕ_R を区別し

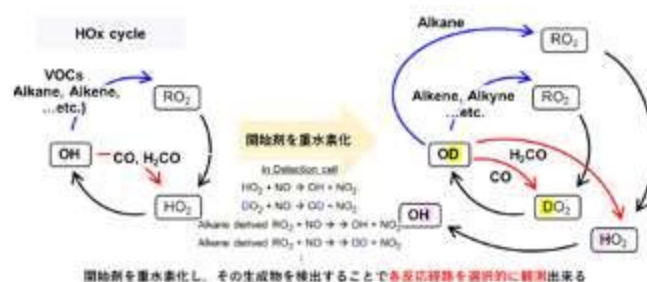


図1-2 重水素法概略図

表1-1 オゾン生成に関するチャンバー実験条件

Run	VOC	[VOC]	[NO]	[IPONO]	Dilution rate
		/ ppbv			SLM
1	propene	400	103	9	1.7
2	propene	101	103	10	2.2
3	VOC mix	434	184	3	6.6
4	VOC mix	98	190	11	7.7
5	VOC mix	177	105	7	7.3
6	VOC mix	167	97	8	7.3

て決定する必要がある。そこで、HOxサイクルの開始剤であるOHを重水素(D)置換することでラベリングし、複数の反応経路を選択的に検出する実験システム(重水素法、図1-2)について検証を行った。室内実験において、OH(OD)と反応して直接HO₂(DO₂)を生成するCOと、RO₂そして最終的にHO₂を生成するC₂H₆の混合気を対象に実験を行い、COとC₂H₆の混合比を変えることにより生成物であるODおよびOHのLIF強度が、どのように変化するか確認した。

(2) チャンバー実験および実大気観測におけるHOx反応性測定および未知OH反応性の調査

国立環境研究所においてスモッグチャンバー実験と詳細反応モデルを組合せることによりプロペンおよび模擬空気のOH酸化により生成する未知OH反応性の評価を行った。スモッグチャンバー実験において総OH反応性測定法と詳細反応モデルを組合せることによりモデル計算による光化学反応由来のOH反応性の再現性を検証することとした。実験には国立環境研究所の6 m³チャンバーを用いた(詳細はサブグループ②で示す)。チャンバーを精製空気で満たし、VOC、NOおよび亜硝酸イソプロピルを導入して光照射を実施した(表1-1)。VOC、NO_xおよびO₃濃度を長光路FT-IRによって、VOC濃度をPTRMSによって、また粒子濃度をSMPSによって測定した。VOCとしてプロペン実験と9種混合VOCを用いる合成模擬大気実験を実施した。

表1-2にチャンバー実験で用いたMixVOC標準ガスボンベ混合比を示す。9種混合VOCに関しては、標準ガスボンベのガスをチャンバー内で希釈して用いた。チャンバー中の空気は、更に10～20倍の希釈率で希釈した後、OH反応性測定装置に導入し、総OH反応性を測定した。VOC、NO_xおよびO₃濃度を長光路FT-IRによって、VOC濃度をPTRMSによって、また粒子濃度をSMPSによって測定した。測定した個別成分によるOH反応性と総OH反応性を比較することで未測定二次成分由来のOH反応性量を求め、それぞれボックスモデル計算と比較し、計算結果の検証を行った。

表1-1の光化学チャンバー実験を対象にボックスモデル計算を実施した。化学メカニズムとして、VOCの酸化過程を明示的に計算するMaster chemical mechanism(MCM v3.3.1、成分数5812、反応数17242)、及びVOCの酸化生成物をグルーピングして簡略化したSAPRC07(成分数152、反応数691)を利用した。モデル計算の詳細はサブグループ②の報告とする。チャンバーでのエアロゾルによるラジカル取り込み実験や、オゾン生成レジーム測定実験も行ったが、それらの詳細については、サブテーマ②の成果として示す。

サブテーマ③にオゾン生成レジーム判定および領域モデルの結果検証のためのパラメータを提供する目的で、都市郊外である茨城県つくば市(2022年8月23日～9月2日)および、都市域である東

表1-2 チャンバー実験で用いたMixVOC標準ガスボンベ混合比

VOC	Concentration (ppmv)
isoprene	20.2
ethylene	103.8
toluene	101.0
2-methyl-2-butene	10.0
2-methyl-2-pentene	10.1
Propylene	20.1
1-butene	9.9
1,2,4-TMB	20.1
m-xylene	101.9

表1-3 夏季集中観測における測定項目

測定項目	手法	担当
HOx 反応性	LP-LIF	サブ①
過酸化ラジカル濃度	PERCA	サブ①
無機物質:O ₃ , CO, NOx	UV-VIS, NDIR, CAPS	サブ①、都立環境科学研究所 (2023 年)
粒子濃度	SMPS	サブ②、都立環境科学研究所 (2023 年)
VOCs	GC-FID, PTRMS	サブ①②、NIES、東京都立大学
オゾン生成レジーム	レジーム判定装置	サブ③
HCHO	ハンチ反応蛍光法	東京農工大学
温湿度、風向、風速	常時観測データ	NIES

京都江東区において（2023年7月24日～8月7日）に夏季集中外測を行った。測定項目を表1-3に示す。本サブテーマはOH反応性・HO₂反応性（HOx反応性）測定を担当した。OH反応性を測定すると同時に、粒子濃度増幅器（VACES）をセットしHO₂およびRO₂の反応性測定も行った。サブテーマ③に観測値を提供するとともに、チャンパー実験で得られた知見を基に未知OH反応性成分の評価について考察を行った。過去に行われた2018年のつくば市における観測結果を2022年次の結果と比較することで、オゾン生成に関わる化学反応機構の変化を調査した。

4. サブテーマ1結果及び考察

（1）HOx（HO₂およびRO₂）反応性測定法の開発

ネブライザーで噴霧した標準粒子によるHO₂反応性を測定し、反応性と取り込み係数の関係式より図1-4に示される粒子表面積依存性直線の傾きより取り込み係数を決定した。ここで、直線の傾きの大きさと取り込み係数は比例しており、取り込み係数過去に報告のあったCu²⁺のみではなく同じく遷移金属イオンであるFe²⁺が存在することにより取り込み係数が増加することが判明した。表1-4に測定されたネブライザーで噴霧した標準粒子へのHO₂取り込み係数をまとめて示す（成果1）。得られたHO₂取り込み係数は過去の文献値と良い一致を示したことよりシステムの妥当性が確認された。また、同様に海水試料をネブライザーで噴霧し生成した疑似海塩粒子への取り込み係数の測定を行った。その結果海塩粒子の取り込み係数は純NaCl粒子よりも大きくなり、海水に含まれる成分により取り込み係数が大きくなっていることが判明した（図1-5）。海水中的の遷移金属イオンによる効果と考えられるが、海水中的の成分は多く特定はできなかった。

定式化し化学モデル計算にHO₂取り込みを組み込むためのパラメータ取得のため、HO₂取り込み係数の遷移金属イオン依存性を測定した。粒子中の反応性共存物質への取り込み係数の依存性の記述のひとつとして抵抗モデル近似がある。取り込み過程の速度論的モデルである抵抗モデルによると、取り込み係数 γ

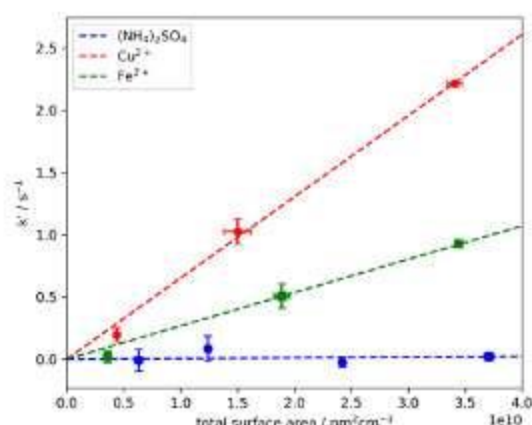


図1-4 HO₂反応性の粒子表面積濃度依存性（成果1）

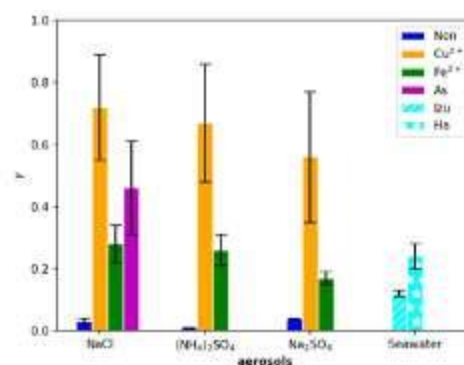


図1-5 海塩エアロゾルと標準無機粒子へのHO₂取り込み係数の比較（サブ①成果, Jiaru et al, 2023）

表1-4 無機標準粒子および海塩エアロゾルへのHO₂取り込み係数
(成果1)

Radicals	Aerosol type	Uptake coefficients, γ	Reference
HO ₂	NaCl	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.02; ⁴¹ 0.10 ± 0.02; ⁴²
	NaCl/CuCl ₂	0.72 ± 0.17	0.65 ± 0.17; ⁴²
	NaCl/FeCl ₂	0.28 ± 0.06	
			0.001 ± 0.0007; ⁴³ 0.004 ± 0.002; ²⁷
	(NH ₄) ₂ SO ₄	~0.01	0.01 ± 0.01; ⁴¹ 0.19 ± 0.04; ⁴² ~0.1; ³⁴ 0.23 ± 0.07; ³² 0.4 ± 0.3; ⁴¹ 0.53 ± 0.13; ⁴² 0.5 ± 0.1; ³¹
	(NH ₄) ₂ SO ₄ /CuSO ₄	0.67 ± 0.19	
	(NH ₄) ₂ SO ₄ /FeSO ₄	0.26 ± 0.05	
	Na ₂ SO ₄	0.04 ± 0.00	
	Na ₂ SO ₄ /CuSO ₄	0.56 ± 0.21	
	Na ₂ SO ₄ /FeSO ₄	0.17 ± 0.02	
	Seawater (Izu)	0.12 ± 0.01	
	Seawater (Hachiojima)	0.24 ± 0.04	0.10 ± 0.02; ³³
	Pinene SOA	< 0.01	
	(NH ₄) ₂ SO ₄ /CuSO ₄ with Pinene SOA	~0.2	

*Cu, Feの添加量は主物質に対して5 wt%。

**⁴¹George et al., 2013;⁴²Taketani et al., 2008;⁴³Zou et al., 2019;²⁷Lakey et al., 2016b;³⁴Thornton and Abbatt, 2005;³²Lakey et al., 2015;³³Taketani et al., 2009.

はラジカルが粒子に衝突したときに粒子に留まる割合である適応係数 α 、および粒子内部での化学反応過程に相当する速度をラジカル粒子への衝突回数あたりの割合として表したコンダクタンス Γ_b を用いて次の式で表される。

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{\Gamma_b}$$

$$\Gamma_b = \frac{4}{\omega} K_H R T \sqrt{k_b^1 D_b} \frac{\int C_b(r_p) S(r_p) dr_p}{\int S(r_p) dr_p}$$

$$C_b(r_p) = \coth\left(\frac{r_p}{\sqrt{k_b^1/D_b}}\right) - \frac{\sqrt{k_b^1/D_b}}{r_p}$$

ここで、 K_H , R , T , $C_b(r_p)$, k_b^1 , D_b はそれぞれヘンリー定数、気体定数、絶対温度、粒子サイズによる粒子内拡散制限による補正、粒子内部での一次反応速度定数、粒子内部での拡散定数である。 k_b^1 は粒子内部でのバックグラウンド反応消失速度に反応性物質である遷移金属イオン（TMI）との反応を加えた値である。

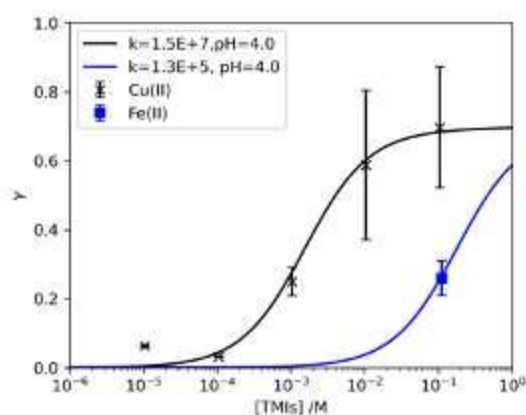


図1-6 HO₂取り込み係数の遷移金属イオン濃度依存性（サブ①成果, Jiaru et al. 2023）

$$k_b^I = k_{BG}^I + k_{TMI}^{II} [TMI]_p$$

ここで、 k_{BG}^{II} は粒子内での遷移金属イオンとの二次反応速度定数、 $[TMI]_p$ は粒子内での遷移金属イオンの濃度である。実測される取り込み係数の遷移金属イオン依存性を上式でフィッティングすることにより、各種パラメータ α および k_{TMI}^{II} が決定される。図1-6に HO_2 取り込み係数の遷移金属イオン濃度依存性を示す。遷移金属イオン濃度依存性は抵抗モデルによる解析式で良く再現された。反応速度パラメータとして $\alpha=0.7$ および $k_{Cu^{2+}}^{II}=1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_{Fe^{2+}}^{II}=1.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られた。

RO_2 反応性について装置立ち上げを行った。イソブレンを前駆体とした RO_2 の減衰測定および、エアロゾル添加による RO_2 消失速度の増加を確認した(図1-7)。同様に、プロペン由来の RO_2 について、減衰測定に成功し、エアロゾル添加による消失速度の増加を確認した。 HO_2 取り込み係数決定と同様の手順で、 RO_2 の塩化ナトリウム粒子への取り込み係数の決定を行った。 RO_2 の取り込み係数は本実験で初めて実験的に決定されたものであり、比較対象はないが、純NaCl粒子に対して0.1、遷移金属イオン添加時に0.4近い取り込み係数を持っており、 HO_2 と比較した際に同程度の値であることが示された。プロペン由来およびイソブレン由来の二種類の RO_2 でのみ測定を行ったが、両者で取り込み係数の値(NaClおよびアスコルビン酸添加NaCl粒子)は2倍近く異なっており、 RO_2 ごとに特性があることが判明した(表1-5)。

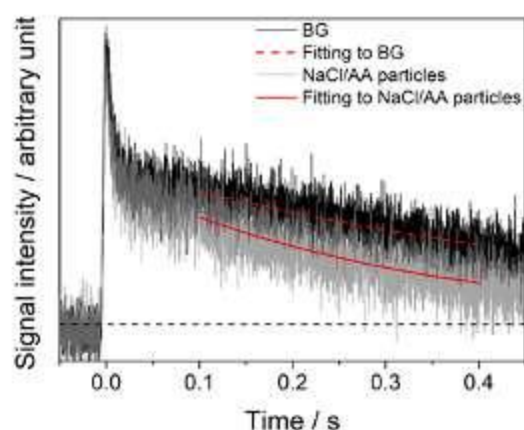


図1-7 イソブレン由来 RO_2 の減衰測定(成果2)

これまでの大気モデル計算において RO_2 取り込みは、実験値がなかったため考慮されてこなかったが、本研究結果は正確なオゾン生成モデルにはエアロゾルによる RO_2 消失を考慮する必要性を示唆するものである。サブテーマ1の研究により、LP-LIFによる HO_2 、 RO_2 反応性および取り込み係数の決定が十分に信頼できるものと確認された。サブテーマ2で行われた、粒子を添加したオキシダント生成チャンバー実験でLP-LIFを用い、エアロゾル取り込みに関するパラメータを提供した。

サブテーマ1ではエアロゾルへの取り込み係数決定に加え、LP-LIFによる HO_x 反応性測定を応用し、反応管に導入したOHラジカルから生成する HO_2 および RO_2 の反応収率 ϕ を測定できるシステム開発を行った。OH(D)と反応して直接 HO_2 (DO_2)を生成するC0と、 RO_2 そして最終的に HO_2 を生成する C_2H_6 の混合気を対

表1-5 RO_2 の取り込み係数(成果2)

Radicals	Aerosol types	Uptake coefficient, γ
$C_5H_8(OH)O_2$	NaCl (Wet RH85%)	0.11 ± 0.02
	NaCl/ascorbic acid*	0.40 ± 0.02
$C_3H_6(OH)O_2$	NaCl (Wet)	0.07 ± 0.01
	NaCl/ Cu^{2+} (Wet)	0.06
	NaCl/ Fe^{2+} (Wet)	0.35 ± 0.05
	NaCl/ascorbic acid	0.20 ± 0.04

*(as radical scavenger, 10%wt of NaCl)

象に実験を行い、COとC₂H₆の混合比を変えることにより生成物であるODおよびOHのLIF強度が理論値値と同じ傾向を示しながら変化するかどうか確認を行った。(図1-8、および図1-9)。この実験では、OD/OH比が理論通り変化するか確認が目的のため、COおよびC₂H₆は大気濃度よりも濃くしてODとすぐさま反応するように設定した。CO/C₂H₆混合比が低い(高い)条件でOD(OH)信号がメインになることが確認された。令和2年度に京都大学において外気をサンプリングし、その収率測定を実施した結果を解析した。この場合、先の実験とは異なり、初期ODが反応終了までは光照射によるラジカル生成からタイムラグが生じ自然減衰の影響が含まれる。COやHCHOなど、直接反応収率を測定できる化合物の濃度を参照に自然減衰割合のキャリブレーションを行った結果、OHの反応経路の内、直接HO₂を生成する反応収率はおよそ15%、RO₂を生成する経路は36%と値が得られた。これらの値は総OH反応性と、HCHO、NO_x、COの同時測定より未知OH反応性がすべてVOCであると仮定して見積もられる値と近い値となった。これは道OH反応性がVOC由来であるという仮定が的外れでなく比較的正しいことを示している。重水素法において、外気に存在する各種物質のOHへの変換効率の校正ができず、代表物質の値を使用する必要があるため、得られた収率は潜在的な誤差を多く含む可能性が指摘される。重水素法を用いるコストおよび現時点でのラジカル収率測定の問題点と、未知OH反応性をVOCと仮定して取り扱うことが現実的な取扱いと考えられる。

(2)チャンパー実験および実大気観測におけるHO_x反応性測定および未知OH反応性の調査

図1-10はチャンパー実験で行われたプロペンの光化学酸化における総OH反応性 k'_{total} および測定された個別の化学物質の反応性の総和である積み上げOH反応性 k'_{calc} を示している。反応の前後で、 k'_{total} および k'_{calc} は良い一致を示した。また、実測値はMCM計算により良く再現された。これは、プロペンの反応において、化学反応機構がわかっている反応系では、MCMは実験結果を良く再現できることを示している。

図1-11に実大気を模した混合VOC系での k'_{total} および k'_{calc} の時間変化を示す。混合VOC系ではプロペンの反応とは異なり、 k'_{total} および k'_{calc} の間に差異が見られた。いずれの場合においても、反応開始から2時間以内に k'_{total} および k'_{calc} の差で定義される

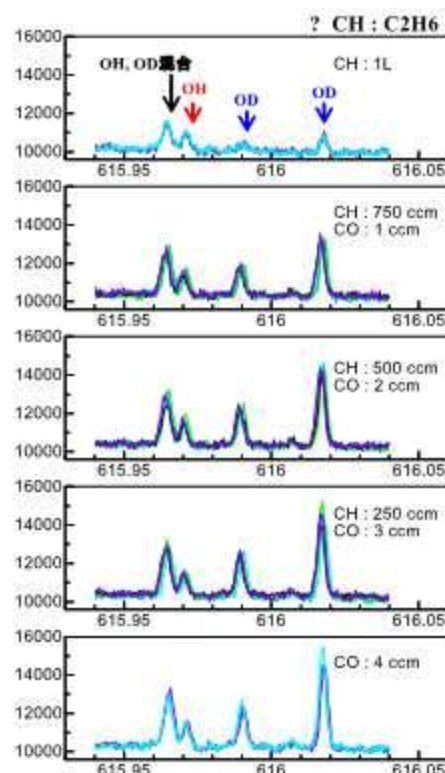


図1-8 ODおよびOHのLIF信号スペクトルのCO/C₂H₆混合比依存性

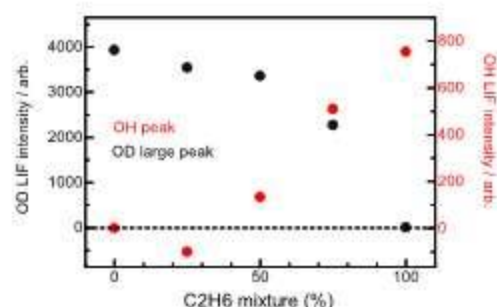


図1-9 ODおよびOHのLIF信号強度のCO/C₂H₆混合比依存性。*バックグラウンドH₂OによるOH信号を差し引いている。

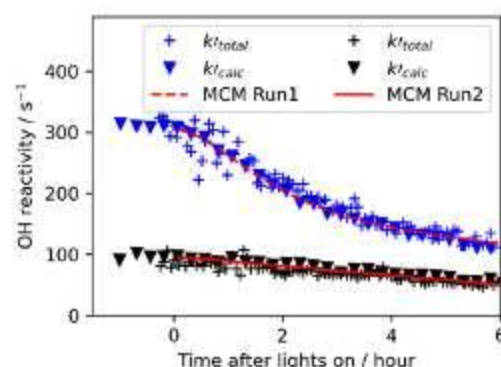


図1-10 プロペンの光酸化実験における総OH反応性および積み上げOH反応性。点：実測、線：MCM計算

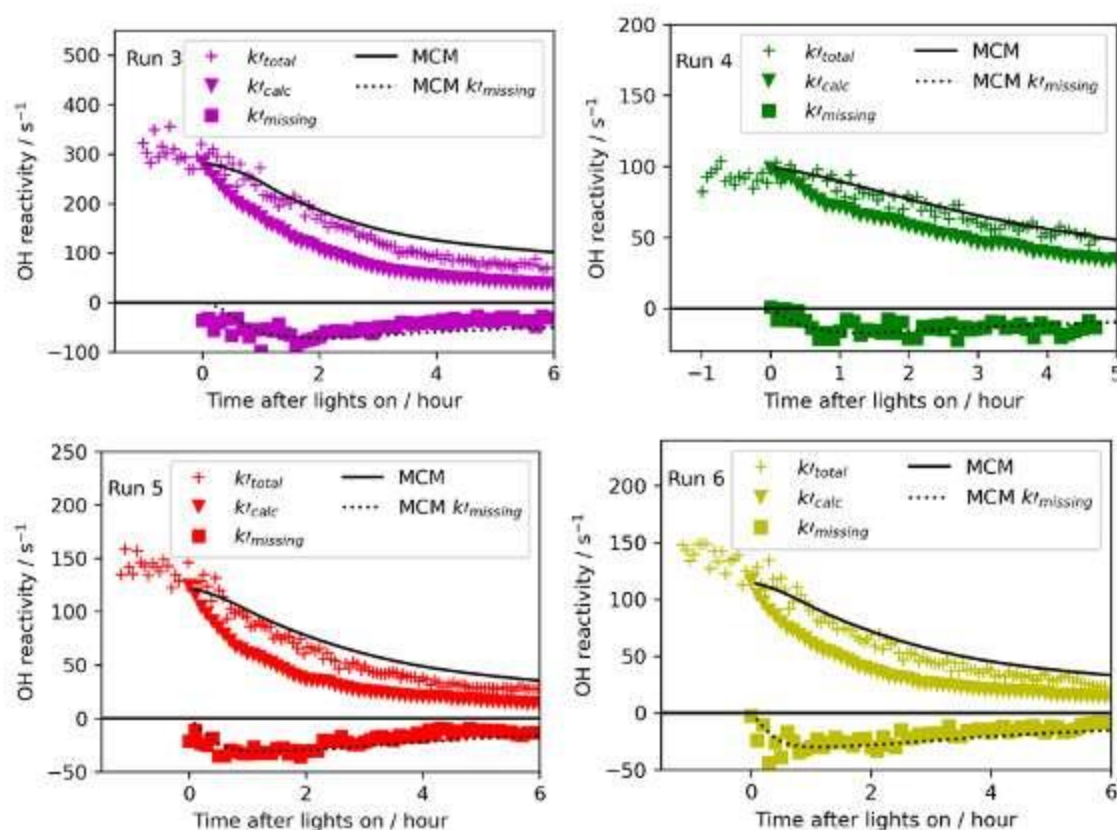


図1-11 混合VOCの光酸化実験における総OH反応性および積み上げOH反応性. 点：実測、線：MCM計算

未知OH反応性は最大となりその後減少を示した。これは、混合VOCの酸化反応で生成する二次物質の中に検出が困難なOHとの反応性の高い物質が存在することを示している。また、その反応性の高さより、2時間以降は反応で消費されOH反応性の低い化学物質に変換されたと考えられる。 k'_{total} について実測とMCMとの比較についてみると、未知OH反応性が最大値を示す反応時間帯までは両者良い一致を示した。また、2時間以降の領域ではMCM計算は未知OH反応性の再現性は高いものの、総OH反応性および未知OH反応性を過大評価する傾向を示した。これはMCMの化学機構が、VOCの多段階酸化を十分に記述できていないことを示しており、長期間のモデル計算を走らせる際には潜在的なオゾン生成の過大評価の要因となることが予想される。一方で、NO_x律速条件であるRun4では、反応時間全体を通してMCMは未知OH反応性を良く再現した。低NO_x条件ではMCMは混合VOC系でも良い再現性を持つことが示された。

サブテーマ1は過去の報告において、未知OH反応性と大気二次生成物質との間に強い関係性あることを指摘しており、チャンバー実験においてもその関係性が得られるかどうか確認を行った。図1-12に各チャンバー実験でMCMより予想された混合VOCの光化学酸化により生成するHCHOと未知OH反応性の関係を示す。ここで用いたデータはチャンバー実験において、

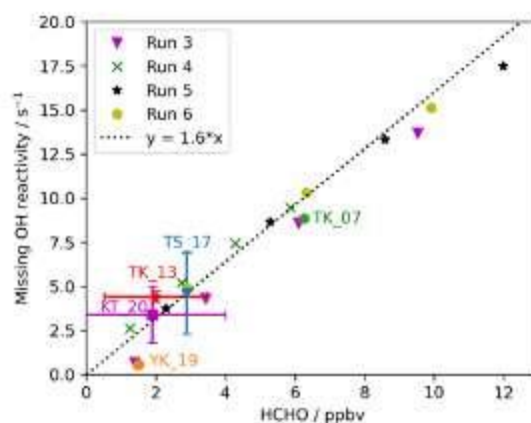


図1-12 MCMより予想されたチャンバー実験における混合VOCの光化学酸化により生成する Δ HCHOと Δ 未知OH反応性の関係（反応初期）。過去の大気観測における値もプロットしている。TK07, 13: 2007, 2013年東京、TS17: 2017年茨城、YK19: 2019年横浜、KT20: 2020年京都。

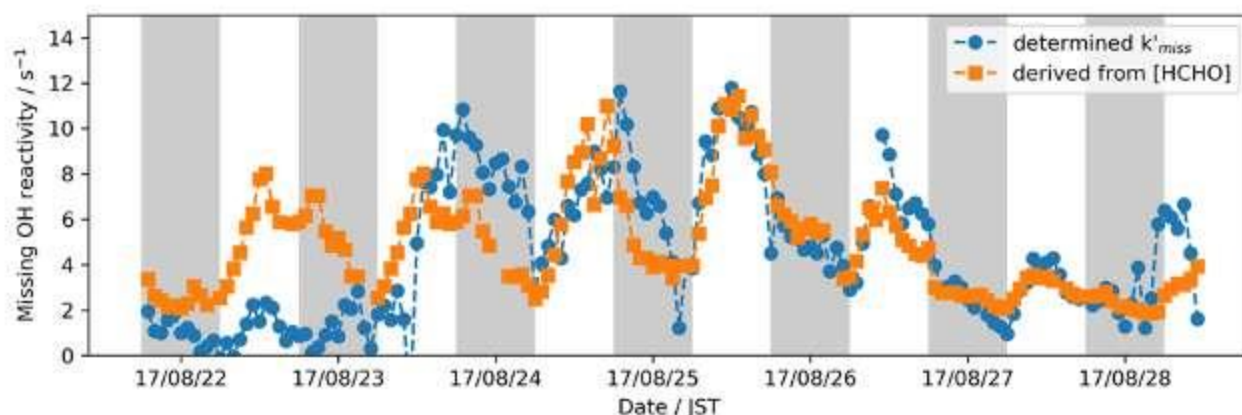


図1-13 2017年茨城県つくば市において観測された未知OH反応性（青）およびMCMが予想する $k'_{\text{missing}}/[HCHO]$ を用いてHCHO濃度から再現した未知OH反応性（オレンジ）

総OH反応性および未知OH反応性の再現が良かった反応開始から～2時間のデータを用いた。図1-12に示されるようにMCMは未知OH反応性と大気二次生成物質であるHCHOの間に正の相関があることを示唆しており、チャンバー実験条件で得られた $k'_{\text{missing}}/[HCHO]$ はRun3-6でほぼ同じ値を示しており直線回帰によるフィッティングでは $1.6 \text{ s}^{-1} \text{ ppbv}^{-1}$ が得られた。ここで、チャンバー実験で得られた未知OH反応性はVOCsが酸化して生成した計測困難なOVOCsである。図1-12にはさらに過去の大気観測で観測された $k'_{\text{missing}}/[HCHO]$ もプロットした。大気観測中での $k'_{\text{missing}}/[HCHO]$ は概ね、チャンバー実験条件でMCMが予想した $k'_{\text{missing}}/[HCHO]$ の直線に近い位置にあることが示された。この結果は大気観測で見られる未知OH反応性はHCHOを除くVOC酸化で生成するOVOCsが主成分であることを示している。

例として、2017年の茨城県つくば市における観測データを利用し、観測されたHCHO濃度から、MCMが予想する $k'_{\text{missing}}/[HCHO] = 1.6 \text{ s}^{-1} \text{ ppbv}^{-1}$ を用いて k'_{missing} の予想を行った。図1-13に2017年茨城県つくば市において観測された未知OH反応性およびMCMが予想する $k'_{\text{missing}}/[HCHO]$ を用いて観測されたHCHO濃度から再現した未知OH反応性を示した。22日を除くすべての日において、日中に観測された未知OH反応性はHCHOから予想された値と良い一致を示した。23-26日の良い一致は東京からの都市空気の流入がありチャンバー実験の条件と近い光酸化条件であったためと考えられる。22日には実測とHCHO濃度からの予想値に最も大きな差が見られたが、この日は芳香族炭化水素濃度が小さいなどの観測結果より、気象条件が他日と異なり都市域からの流入ではなかったことが原因であると考えられる。定量的には不確実性は高いが、概ね $k'_{\text{missing}}/[HCHO] = 1.6 \text{ s}^{-1} \text{ ppbv}^{-1}$ を用いることで都市域、都市郊外などでの未知OH反応性（OHを除くOVOCs由来のOH反応性）は経験的な見積もりの可能性が示された。

計測困難な化学物質由来のOH反応性である未知OH反応性は、計算結果の検証が難しいため大気化学輸送モデル計算によるオゾン生成予測の際の大きな不確実性となっている。本研究で示されたようにHCHOと未知OH反応性の間には良い相関がある。また、HCHOとNOx比率はオゾン生成がVOCsかNOxかいずれに強く依存するかの指標でもある。このことより、大気化学輸送モデル計算結果がHCHOを良く再現できているかどうか、計算結果の妥当性の検証法として有効であると言える。この情報をサブテーマ3に提供し、モデル結果の検証に利用した。

サブテーマ3にオゾン生成レジーム判定および領域モデルの結果検証のためのパラメータを提供する目的で、都市郊外である茨城県つくば市（2022年8月23日～9月2日）および、都市域である東京都江東区において（2023年7月24日～8月7日）に夏季集中外測を行った。茨城県つくば市においては2017年にも観測を行っており、結果の比較を行った。2022年茨城県つくば市における各微量成分およびOH反応性について観測結果を図1-14に示す。期間全体で総OH反応性の平均値は 6.3 s^{-1} 、個別の化学成分濃度より見積もられる積み上げOH反応性の平均値は 6.1 s^{-1} であった。両者の差は小さく、全体的に未知OH反応性は少なかったと言える。しかし、観測期間後半（8/31-9/2）では未知OH反応性が観測

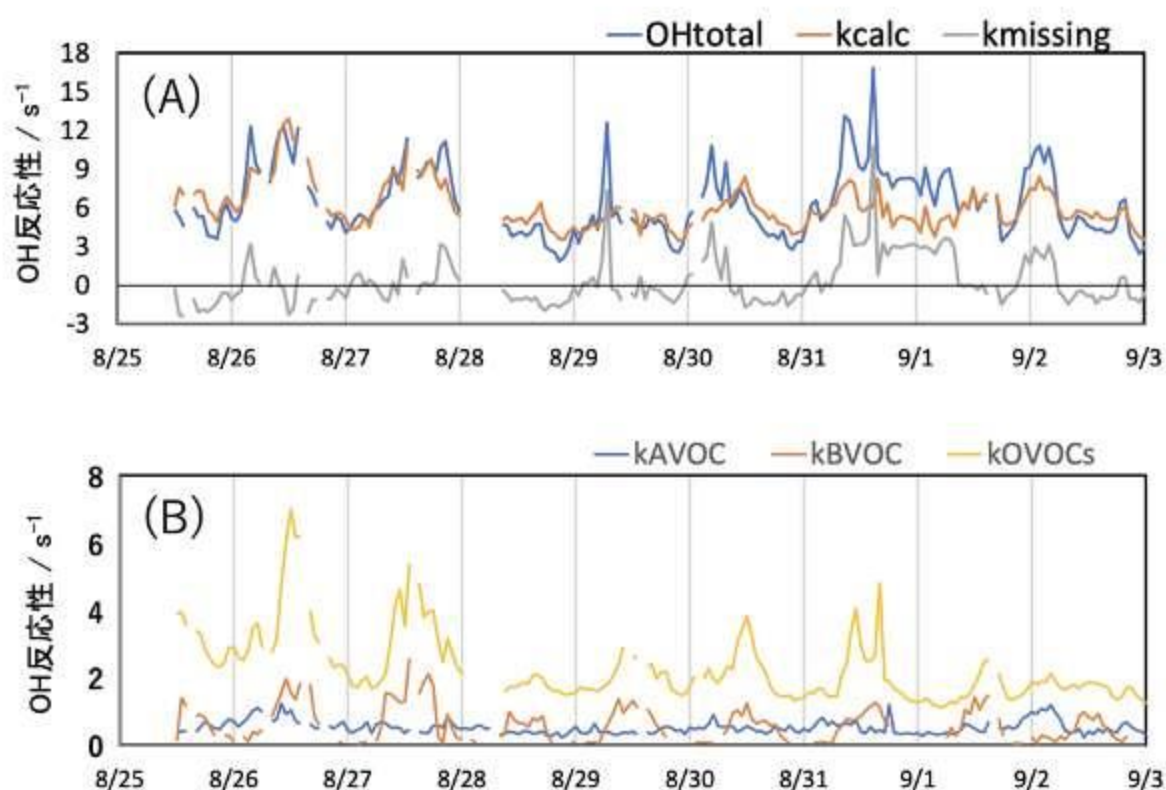


図1-14 2022年茨城県つくば市において観測されたOH反応性および人為起源(A)・植物起源(B)・二次生成起源(O) VOCs由来のOH反応性

された。観測期間全体でNO_x濃度は平均5 ppb、PM_{2.5}は8 $\mu\text{g m}^{-3}$ であった。オゾン濃度も50 ppbを超える日はほぼ無く、大気質は清浄な状況であった。日中にOHとの反応性が高かったVOCは植物由来のイソプレンであり、そのためBVOCsのOH反応性の寄与は人為起源のAVOCsの寄与よりも大きくなっている。OVOCsの内訳もイソプレンの酸化生成物であるメチルビニルケトン、やメタクロレインが大きな寄与を持っていた。表1-6に各成分のOH反応性の平均値を示す。また、図1-15にOH反応性の平均値の内訳を割合で示す。図表中には比較のため2017年のデータも示した。2022年のOH反応性で最も大きな寄与を持っていたのは、OVOCs36%であった。それにNO_x19%、CO16%と続いた。未知OH反応性は3%とほぼ観測された総OH反応性は測定された化学成分で説明された。2017年と比較すると、総OH反応性は12.9 s^{-1} から6.3 s^{-1} へと半減した。2017年からOH反応性が大きく減少した化学物質は、NO_x(3.1→1.2)、AVOCs(1.9→0.5)であった。つまり、総OH反応性の減少は主に人為起源の化学物質の輸送の減少によるものであることが示された。BVOCs(0.9→0.7)やCO(1.1→1.0)は減少したものの大きな変化ではなかった。2017年にはPTR-MSでのOVOCsデータは

表1-6 2017および2022年茨城県つくば市における夏季集中観測で得られたOH反応性の平均値

	OH reactivity / s^{-1}	
	2022	2017
Total	6.3	12.9
Missing	0.20	4.6
OVOCs excl.	2.0	0.1
HCHO	0.4	0.3
CH ₄ , H ₂	1.2	3.1
NO	0.04	0.3
CO	1.0	1.1
Alkene	0.2	0.9
Alkane	0.2	0.5
HCHO	0.3	0.7
Aromatic	0.1	0.5
BVOCs	0.7	0.9
O ₃	0.05	0.06

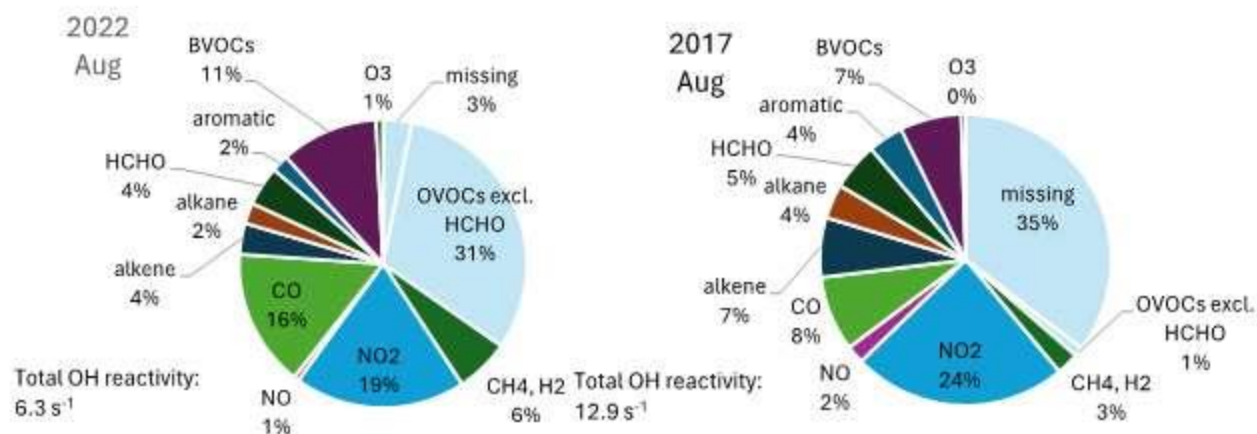


図1-15 2017および2022年茨城県つくば市における夏季集中観測で得られたOH反応性の内訳

利用できなかった。メチルビニルケトンやメタクロレイン、COはイソブレン酸化生成物であり、2017年から大きく減少しなかったためそれらがイソブレン由来である可能性が高い。2022年と同程度のOH反応性 (0.7 s^{-1}) を仮定すると、2017年の未知OH反応性は人為起源物質由来で、2022年には人為起源化学物質の減少に伴い半減したとみなすことができる。BVOCsのOH反応性への寄与は11%であり、イソブレン由来と考えられるOH反応性(メチルビニルケトン・メタクロレイン・CO)を加えると40%近くが植物由来のOH反応性であることが示唆される。粗い見積もりで潜在的な不確実性も大きいですが、都市郊外において、植物由来の化学物質がオゾン生成に大きく寄与するようになってきていることを示すデータであると言える。つくば市においては今後人為起源のVOCsの削減が進んだとしても、植物由来の約 3 s^{-1} 程度のOH反応性に漸近していくものと考えられる。2022年の結果でしめされるように、都市郊外ではOVOCsのOH反応性への寄与を通じたオゾン生成への寄与の割合が大きい。OVOCsのOH反応性を、きちんと評価できる体制を整えるのが今後のオゾン生成評価にとって重要であると言える。

図1-12で示されたように、チャンバー実験で得られた二次反応生成物由来の k' missing と HCHO 濃度の間には良い相関があると考えられる。2022年の観測において両者の関係がどのようなになっているか図1-16に示した。ここではチャンバー実験の条件と同じにするため、実測された k' missing には HCHO を除く OVOCs の OH 反応性を加えて比較した。比較的良い一致が示されたことより、チャンバー実験で得られた両者の関係は2022年のつくば市においても概ね有効であったと言える。一方で、観測される未知OH反応性がHCHOを大きく超えるような期間(8/31, 9/1)も見られた。二次反応生成物でない一次排出される未知OH反応性の寄与が考えられる。平均値として未知OH反応性は小さかったが、一時的な寄与を見ると大きい場合があるため、今後もその起源調査が重要である。図1-17に2022年つくば市におけるオゾン生成レジーム判定指標を示した。 L_x/Q は解析的指標であり、全 HO_x ラジカル消失中の NO_x との反応による消失割合である。この値が0.5以上でVOC律速、以下で NO_x 律速領域と判断される。 L_x/Q を用いた判定指

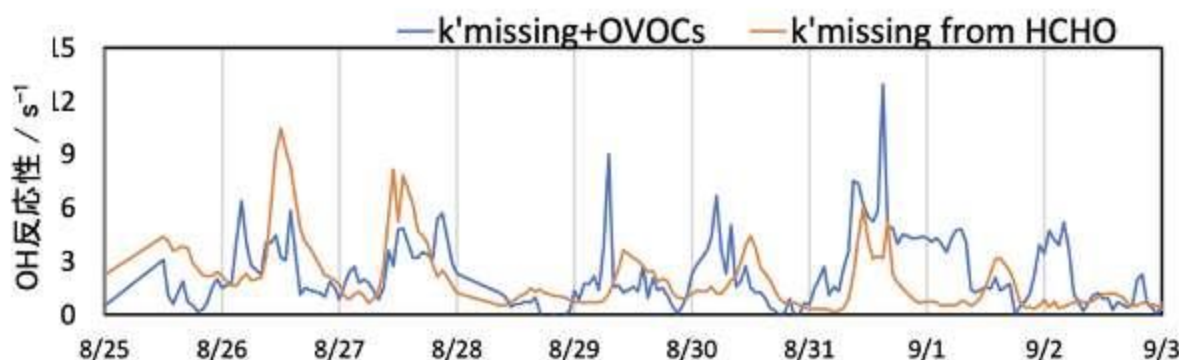


図1-16 2022年茨城県つくば市における夏季集中観測で得られた未知OH反応性 k' missing (チャンバー実験の条件に合わせるためOVOCsの反応性も加えてある) と、HCHO濃度から予想される値の比較

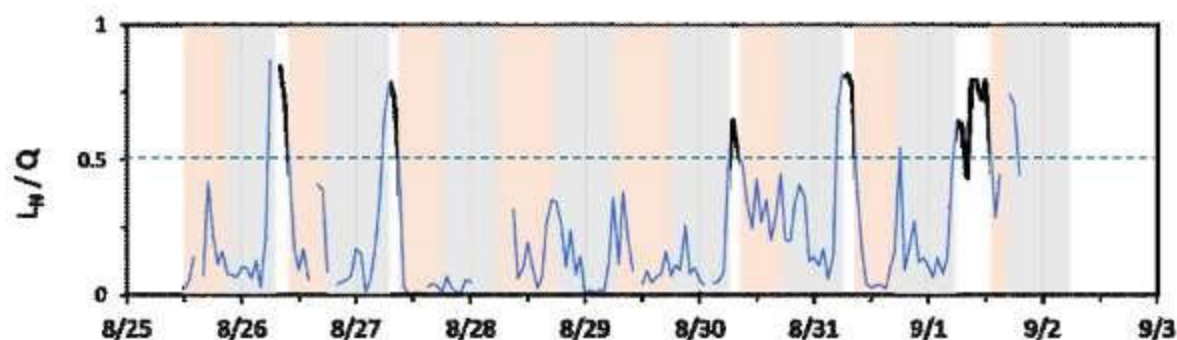


図1-17 22022年茨城県つくば市における夏季集中観測でオゾン生成レジーム判定指標。L_H/Q：全H₂Oラジカル消失におけるNO_xとの反応による消失割合。灰色：夜間、赤色：NO_x律速、白色：VOC律速

標によると、2022年の観測期間はほぼNO_x律速であった。若干朝方にVOC律速の時間帯が見受けられた。

一方で、簡易指標である[HCHO]/[NO₂]とはNO_x律速領域の判定が異なる期間が存在した。これらオゾン生成律速領域の情報をサブテーマ3に提供した。

2023年度には東京都江東区にある環境科学研究所にて夏季観測を行った。観測期間中の総OH反応性は13s⁻¹、でその半分がNO_xによるものであった。次点で寄与の大きかった成分はAVOCsの20%であった(図1-18)。暫定値であるが、未知OH反応性の寄与は13%と小さい値が得られた。二次生成物のOH反応性への寄与はそこまで大きくないことが示唆される。観測結果よりオゾン生成律速領域の判定を行った。図1-19に判定指標の一つであるL_H/Qの時間変化を示す。この判定によると、オゾン生成はVOC律速もしくはVOC-NO_x律速の遷移状態になっていると判定されNO_x律速と判定されたのは一部の時間であった。同じく判定指標であるkVOCs/kNO_xおよび[HCHO]/[NO₂]による判定もおおむねVOC律速を示した。これらオゾン生成律速領域の情報をサブテーマ3に提供した。2022、2023年の観測期間においてH₂O₂取り込み速度の直接測定も行ったが、近年国内のPM_{2.5}濃度は低減傾向にあり、エアロゾル濃度濃縮装置を用いたが、理論計算より検出限界以下の条件となることが確認された。今後さらなるエアロゾル濃度の低減を考えると、国内での取り込み係数の直接測定は難しく、十分量をフィルタサンプリングし再噴霧するなど別のアプローチを取る必要性が示された。

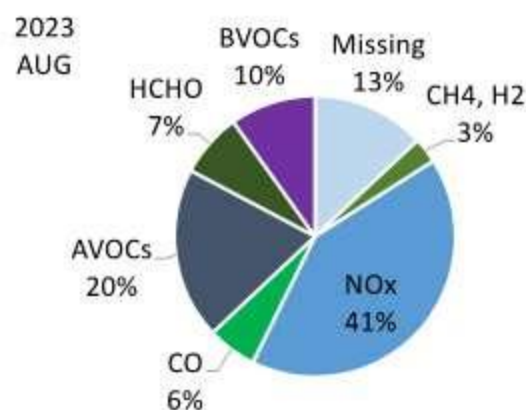


図1-18 2023年東京都江東区における夏季集中観測で得られたOH反応性の内訳(暫定値)

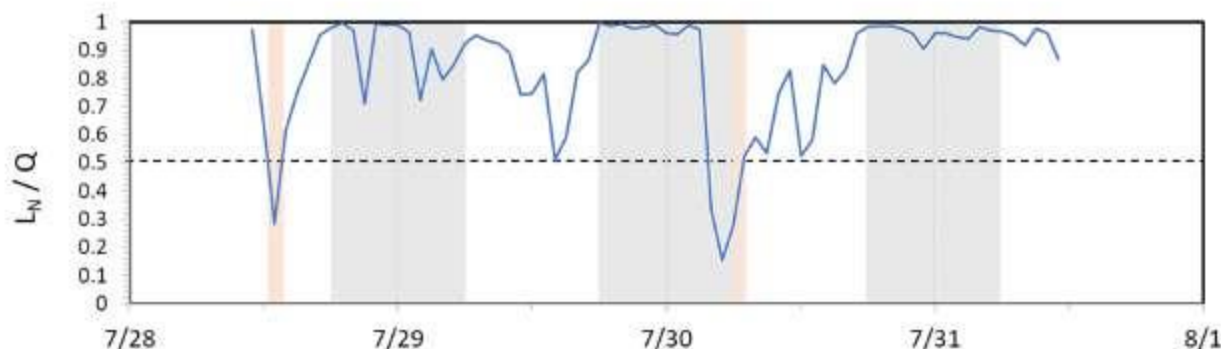


図1-19 22023年東京都江東区における夏季集中観測でのオゾン生成レジーム判定指標。灰色：夜間、赤色：NO_x律速、白色：VOC律速

5. サブテーマ1 研究目標の達成状況

サブテーマ1で設定した各目標に対し、達成状況をまとめる。

1. シミュレーションチャンバー実験および外気観測においてOH・HO₂反応性測定を行い、未知OHの反応性およびHO₂のエアロゾルによる取り込み過程の反応速度パラメータの測定を行う。

大気粒子を模した標準無機粒子を発生させ、HO₂の取り込み係数の測定を行った。過去の文献値と比較することで、本課題で用いるLP-LIF法の妥当性を確認した。Cu²⁺およびFe²⁺に対し、取り込み係数の濃度依存性を決定した。バッグ実験において、LP-LIF法によるHOxラジカル取り込み係数の測定を行い、サブテーマ2に提供した。プロペン、混合VOCs反応系でチャンバー実験を行い、VOCsの酸化反応由来の未知OH反応性を定量しMCMモデルと比較を行った。2022年、2023年に茨城県つくば市および東京都江東区にて夏季集中観測を行い、OH反応性の測定およびHO₂反応性の測定を行った。

2. RO₂反応性測定、過酸化ラジカル生成収率測定法を確立し、OH・HO₂反応性測定と合わせてHOxサイクルの完全直接測定を可能にする。

RO₂反応性測定法を確立した。RO₂の無機粒子に対する取り込み係数を決定し、遷移金属イオン濃度依存性を測定した。過酸化ラジカル生成収率測定法は、HO₂とRO₂の収率の測り分けが課題であったが、重水を使用する測り分け法を提案し、標準ガスを用いて測り分けを実証した。

3. 化学モデル（サブテーマ2）・領域化学輸送モデル（サブテーマ3）に、HOxサイクルに含まれるすべてのラジカル種についての反応速度パラメータを提供する。

本課題により、OH反応性、HO₂反応性、RO₂反応性の測定法は確立された。HO₂ラジカルの取り込み係数のCu²⁺およびFe²⁺濃度依存性を定式化した。RO₂の無機粒子への取り込み数の値を決定した。これらは化学モデル計算に組み込むことのできる反応速度パラメータである。過酸化ラジカル収率測定に関して、方法論として提案した。バッグ実験において、LP-LIF法によるHOxラジカル取り込み係数の測定を行い、サブテーマ2に提供した（詳細はサブテーマ2）。チャンバー実験において、プロペン、混合VOCs反応系で総OH反応性測定を行い、VOCsの酸化反応由来の未知OH反応性を定量しサブテーマ2にモデル計算の検証のための情報として提供した。実大気測定において、総OH反応性と過酸化ラジカル計測を行い、オゾン生成レジームに関わるパラメータをサブテーマ3に提供した。

4. 実大気観測或いはシミュレーションチャンバー実験を基に本研究で提案するモデルの持つ不確実性と更なる改善の可能性を定量的に示す。

チャンバー実験での反応初期ではMCM計算は測定された未知OH反応性を良く再現するが、反応時間が数時間を超えた反応後半ではMCMは総OH反応性を過大評価する傾向があることが判明した。これは、モデル計算による都市郊外のような発生源から距離のある場所においてオゾン生成予測の潜在的な過大評価の可能性を示している。一方で、反応初期の未知OH反応性はHCHOと良い相関があることが判明し、2017年つくば市の観測においてチャンバー実験で得られた未知OH反応性とHCHO濃度の関係は良く再現したため、HCHOの再現性が、大気化学モデルの信頼性の指標として使用できる可能性が示された。

以上の通り、サブテーマ1の研究は目標通り達成された。

Ⅱ-2 サブテーマ2「合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明」

〔サブテーマ2 要旨〕

合成模擬大気を用いた光化学チャンバー実験を行い、光化学定常状態となった試料大気に、さらに NO_x や VOC を極微量添加することによりオゾン生成速度に対する感度 ($\partial P(\text{O}_3)/\partial [\text{VOC}]$ と $\partial P(\text{O}_3)/\partial [\text{NO}_x]$) を選択的な条件で観測するとともに、反応ガスの化学組成を分析し、 HO_2 反応性を測定した。同様な初期反応物濃度の実験を、高濃度のシード粒子を添加した場合についても実施した。実験で設定した VOC/ NO_x 比については、都市近郊における VOC 律速と NO_x 律速の過渡状態の条件を重点的に調べたが、VOC 律速の都市型や NO_x 律速の非都市型の研究も実施した。以上に述べたチャンバー実験によって、VOC および NO_x に対するオゾン生成速度の感度を実験的に明らかにするとともに、オゾン生成速度にエアロゾルが及ぼす影響も明らかにし、さらにサブテーマ3のポータブルレジーム判定装置の較正も合わせて行った。

詳細反応モデルを基に不均一反応過程のサブモデルを構築するとともに、室内実験で得られたオゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・ HO_2 反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化した。改良したモデルを用いて、オゾン生成ポテンシャルに不均一反応過程が及ぼす効果を定量化した。

1. サブテーマ2 研究開発目的

サブテーマ2では、スモッグチャンバーを用いて合成模擬大気からの光化学オゾン生成の実験を実施し、以下を目的とした。

- エアロゾルがオゾン生成ポテンシャルに及ぼす効果を明らかにするには、まずエアロゾルがない場合の反応を既存のモデルが説明できているのかを確認する必要がある。そこで、詳細反応モデルが、非エアロゾル存在下の合成模擬大気反応実験におけるオゾン生成感度を正確に記述できるか確かめることを目的とした。
- 効果的な O_3 の削減対策立案においては、前駆物質である NO_x と VOC の削減に対する O_3 濃度変化の感度についての正しい知識が不可欠である。ただ、多成分から構成される VOC の網羅的測定は困難であるため、ボトムアップ手法でこの感度を正しく推定することは困難である。大阪公立大で開発された O_3 生成レジーム判定装置を用いてトップダウン手法により O_3 濃度変化の感度を測定するとともに、数値モデルによる再現性を評価することを目的とした。

オゾン生成に影響を及ぼすエアロゾルが関わる過程として HO_2 ラジカルを取り込みを仮定するだけで十分かを確認する必要がある。そこで、チャンバー実験によってオゾン生成速度およびオゾン生成感度に銅(II)含有エアロゾルが及ぼす効果を明らかにし、実験結果が HO_2 ラジカルを取り込み過程を導入した詳細反応モデルによる計算結果によって説明されるかを調べることを目的とした。

2. サブテーマ2 研究目標

サブテーマ2	「合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明」
サブテーマ2 実施機関	国立研究開発法人国立環境研究所
サブテーマ2 目標	合成模擬大気を用いた光化学チャンバー実験を行い、光化学定常状態となった試料大気に、さらに NO_x や VOC を極微量添加することによりオゾン生成速度に対する感度 ($\partial P(\text{O}_3)/\partial [\text{VOC}]$ と $\partial P(\text{O}_3)/\partial [\text{NO}_x]$) を観測するとともに、反応ガスの化学組成を分析し HO_2 反応性を測定する。同様な初期反応物濃度の実験を、高濃度のシード粒子を添加した場合についても実施する。実験で設定する VOC/ NO_x 比については、都市近郊における VOC 律速と NO_x 律速の過渡状態の条件を重点的に調べるが、VOC 律速の都市型や NO_x 律速の非都市型の研究も実施する。以上に述べたチャンバー実験によって、VOC および NO_x に対するオゾン生成速度の感度を実験的に明らかにするとともに、それにエアロゾルが及ぼす影響も明らかにし、さらにサブテーマ3のポータブルレジーム判定装置の較正も合わせて行う。詳細反応モデルを基に不均一反応過程のサブモデルを構築するとともに、室内実験で得られたオゾン生成ポテンシャル・生成レ

ジーム・H0x 反応性の実測値を基に 不均一反応過程のモデルパラメータを最適化する。改良したモデルを用いて、オゾン生成ポテンシャルに不均一反応過程が及ぼす効果を定量化することが目標である。

3. サブテーマ2 研究開発内容

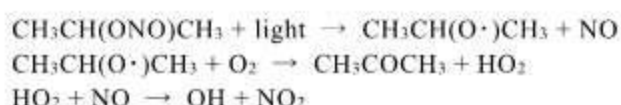
3. 1. スモッグチャンバー装置

3. 1. 1. スモッグチャンバーおよび分析機器



図2-1 実験に用いた6 m³チャンバー

非エアロゾル存在下のオゾン生成実験には国立環境研究所の6 m³チャンバーを用いた(図2-1)。チャンバーを精製空気で満たし、VOC (0.098 – 0.40 ppmv)、NO (0.10 – 0.25 ppmv)および亜硝酸イソプロピル(IPONO; ~0.01 ppmv)を導入して光照射を実施した(表2-1)。VOC、NO_xおよびオゾン濃度を長光路FT-IR(日本分光, FT/IR-6800)によって、VOC濃度を陽子移動反応質量分析計(PTRMS: Ionicon, PTR-Qi-TOF)によって、また粒子濃度をSMPS(TSI, 3082および3752)によって測定した。VOCとしてプロペン実験(Run 1A-23A, 37A, 38A)と9種混合VOCを用いる合成模擬大気実験(Run 24A-36A, 39A-44A)を実施した。IPONOはOHラジカルの発生源として添加された。



IPONOはイソプロピルアルコールと亜硝酸ナトリウムの反応によって合成され、精製して実験に用いられた。プロペン実験および合成模擬大気実験のそれぞれは、NO_x制限条件(Run 1A-4A, 10A-13A, 17A-18A, 21A-30A, 37A, 40A, 42A-44A)およびVOC制限条件(Run 5A-9A, 14A-16A, 19A-20A, 31A-36A, 38A-39A, 41A)において実施された。特定条件のプロペン実験について実験の再現性を調べた(Run 1A, 4A, 10A-13A)。NO_xおよびVOC律速領域それぞれにおいて、初期NO濃度または初期VOC濃度を変化させる方法によりオゾン生成感度を調べた(Run 1A-9A, 17A-21A, 24A-34A, 37A-44A)。また、NO_xおよびVOC制限条件それぞれにおいて、反応の途中でNOまたはプロペンを添加する方法によりオゾン生成感度を調べた(Run 14A-16A, 22A-23A, 35A-36A)。サブテーマ1と合同でOH反応性測定装置およびPERCAによる測定を実施し、サブテーマ3と合同でレジーム判定装置による測定を実施した(Run 17A-21A, 37A-44A)。

9種混合VOC(高千穂商事)に関しては、標準ガスボンベのガスをチャンバー内で希釈して用いた。標準ガスボンベ内のガスとその混合比は、イソブレン(20 ppmv)、エテン(104 ppmv)、トルエン(101 ppmv)、2-メチル-2-ブテン(10 ppmv)、2-メチル-1-ペンテン(10 ppmv)、プロペン(20 ppmv)、1-ブテン(9.9 ppmv)、1,2,4-トリメチルベンゼン(20 ppmv)、*m*-キシレン(102 ppmv)および窒素(希釈ガス)であった。VOCの選定と混合比の決定に関しては、夏季東京における観測結果(田島ほか, 大気環境学会誌, 45, 56-65, 2010)を参考にした。

3. 1. 2. OH反応性測定装置

オゾン生成のスモッグチャンバー実験において、オゾン前駆物質及び光酸化反応によって生じる二次生成物の混合ガスによるOH反応性をOH反応性測定装置によって評価するために、OH反応性測定装置を用いた。OH反応性測定装置の詳細はサブテーマ1の研究開発内容を参照のこと。

表2-1 6m³チャンバーを用いて実施されたオゾン生成実験

Run	VOC	[VOC] ₀ (ppb)	[NO] ₀ (ppb)	[NO ₂] ₀ (ppb)	[IPONO] ₀ (ppb)	追加導入	希釈流量 (L/min)	備考
1A	プロペン	396	97	0	5		0	a)
2A	プロペン	395	151	0	3		0	a)
3A	プロペン	455	104	1	5		0	a)
4A	プロペン	409	94	0	5		0	a)
5A	プロペン	160	201	2	3		0	a)
6A	プロペン	199	198	0	1		0	a)
7A	プロペン	253	203	0	1		0	a)
8A	プロペン	302	204	0	1		0	a)
9A	プロペン	204	253	1	<0.5		0	a)
10A	プロペン	403	111	15	1		0	a)
11A	プロペン	405	103	2	2		0	a)
12A	プロペン	413	93	2	5		0	a)
13A	プロペン	411	101	2	6		0	a)
14A	プロペン	206	193	9	4	50ppbプロペン@ 3h	0	a)
15A	プロペン	211	196	3	7	50ppb NO @ 3h	0	a)
16A	プロペン	205	196	5	6	100ppbプロペン@ 3h	0	a)
17A	プロペン	398	91	0	<0.5		6.0	a),b)
18A	プロペン	397	98	2	2		6.6	a),b),c)
19A	プロペン	192	186	3	7		7.2	a),b),c),d), CO混入
20A	プロペン	207	197	2	1		7.2	a),b),c),d), CO混入
21A	プロペン	407	92	0	1		6.0	a),b)
22A	プロペン	411	101	0	6	50ppb NO @ 3h	0	a)
23A	プロペン	405	103	0	5	50ppb propene @ 3h	0	a)
24A	9VOCs	390	202	3	9		0.3	a),e)
25A	9VOCs	390	251	1	12		0.3	a),e)
26A	9VOCs	440	144	5	0		0.3	a),e)
27A	+50ppbプロペン 9VOCs	440	202	0	9		0.3	a),e)
28A	+50ppbプロペン 9VOCs	390	201	0	7	50ppbプロペン@ 3h	0.3	a),e)
29A	9VOCs	390	203	0	3	50ppb NO @ 3h	0.3	a),e)
30A	9VOCs	390	205	0	5	50ppb NO @ 3h	0.3	a),e)
31A	9VOCs	98	204	1	4		0.3	a),e)
32A	9VOCs	148	194	3	11		0.3	a),e)
33A	+50ppbプロペン 9VOCs	98	252	2	11		0.3	a),e)
34A	9VOCs	98	201	0	10		0.3	a),e)
35A	9VOCs	98	205	0	10	50ppbプロペン@ 3h	0.3	a),e)
36A	9VOCs	98	203	2	9	50ppb NO @ 3h	0.3	a),e)
37A	プロペン	400	103	0	9		1.7	a),c),d),f)
38A	プロペン	101	103	0	10		2.2	a),c),d),f)
39A	9VOCs	49	103	0	10		2.4	a),c),d),e)
40A	9VOCs	390	184	4	3		6.6	a),b),c),e),f)
41A	9VOCs	98	190	0	11		7.7	a),b),c),e),f)
42A	9VOCs	390	199	0	8		7.1	a),b),c),e),f)
43A	9VOCs	195	105	0	7		7.3	a),b),c),e),f)
44A	9VOCs	195	97	1	8		7.3	a),b),c),e),f)

a) FTIR, b) レジーム判定装置, c) OH反応性装置, d)PERCA, e) SMPS, f) PTRMS

3. 1. 3. オゾン生成レジーム判定装置

化学振動法を用いたオゾン生成レジーム判定装置 (サブテーマ3) では、スモッグチャンバー (チャンバー1) の試料空気を導入した反応容器 (チャンバー2) と参照容器 (チャンバー3、UV カットフィルムでカバー) に人工太陽光ランプから一定強度の光を常時照射して、両容器で測定されたO₃濃度の差分からO₃正味生成速度 ($NP(O_3)$) を求める。試料空気導入口からNOもしくはC₃H₆を一定時間間隔で振動的に添加した場合の $NP(O_3)$ の増減 ($\Delta NP(PO)_i = NP(PO, \text{成分}i \text{を添加}) - NP(PO, \text{添加無})$) を比較することでオゾン生成レジームを判定した。本装置の詳細はサブテーマ3の研究開発内容を参照のこと。

3. 2. テフロンフィルムチャンバーおよび分析機器

表2-2 2 m³テフロンチャンバーを用いてエアロゾル存在下で実施されたオゾン生成実験

Run	VOC	[VOC] ₀ (ppb)	[NO] ₀ (ppb)	[NO ₂] ₀ (ppb)	[IPONO] ₀ (ppb)	粒子組成	初期粒子濃度 (10 ⁹ nm ² cm ⁻³)	途中注入
1B	プロペン	389	92	4	5	-	0	-
2B	プロペン	357	87	6	0.4	-	0	-
3B	プロペン	329	95	5	10	Cu ²⁺ /AS	3.77	-
4B	プロペン	339	93	5	9	Cu ²⁺ /AS	6.83	-
5B	プロペン	411	94	7	12	-	0	-
6B	9VOC	298	148	7	12	-	0	-
7B	9VOC	283	146	13	9	Cu ²⁺ /AS	7.25	-
8B	9VOC	286	148	6	10	-	0	0.05 ppm NO @ 4h
9B	9VOC	70	149	6	11	-	0	-
10B	9VOC	72	158	5	15	Cu ²⁺ /AS	8.61	-
11B	9VOC	232	143	5	9	-	0	0.05 ppm propene @ 4h
12B	9VOC	259	143	8	10	Cu ²⁺ /AS	7.58	0.025 ppm NO @ 4h
13B	9VOC	283	147	7	10	Cu ²⁺ /AS	10.8	0.025 ppm propene @ 4h
14B	9VOC	240	148	6	12	-	0	0.025 ppm NO @ 2h
15B	9VOC	286	149	6	10	-	0	0.025 ppm NO @ 3h
16B	9VOC	252	148	4	12	-	0	0.025 ppm propene @ 3h
17B	9VOC	271	148	5	12	Cu ²⁺ /AS	9.8	0.025 ppm NO @ 3h
18B	9VOC	259	149	8	11	Cu ²⁺ /AS	9.28	0.025 ppm propene @ 3h
19B	9VOC	240	143	6	10	Cu ²⁺ /AS	4.64	-
20B	9VOC	290	140	7	10	Cu ²⁺ /AS	15.9	-
21B	9VOC	290	152	7	12	Cu ²⁺ /AS	2.74	-
22B	9VOC	263	152	8	11	-	0	-
23B	9VOC	248	149	7	11	AS	9.38	-
24B	9VOC	313	135	6	9	-	0	-
25B	9VOC	209	112	7	10	-	0	-
26B	9VOC	232	133	7	12	-	0	-
27B	9VOC	213	131	5	11	AS	2.41	-
28B	プロペン	400	98	14	16	-	0	0.025 ppm NO @ 4h
29B	プロペン	400	103	13	15	-	0	0.025 ppm propene @ 4h
30B	9VOC	75	155	14	12	-	0	0.025 ppm NO @ 4h
31B	9VOC	75	138	10	10	-	0	0.025 ppm propene @ 4h

Cu²⁺/AS: 硫酸銅(II)/硫酸アンモニウム (5wt%), AS: 硫酸アンモニウム

銅(II)含有エアロゾル粒子を添加する実験は、銅(II)イオンが反応器表面に残留して反応に影響を及ぼした場合に反応器を交換できるように、2 m³のFEPフィルムチャンバー (0.8 × 1.6 × 1.7 m, 厚さ50 μm) を使用して実施された (図2-2)。照射設備には国立環境研究所に既設の模擬太陽光を使用した。チャンバーを精製空気 (相対湿度50%) で満たし、硫酸銅 (II) を添加された硫酸アンモニウム粒子 (硫酸銅の粒子内濃度5wt%, 初期粒子表面積濃度0 - 1.6 × 10¹⁰ nm² cm⁻³)、VOC (初期濃度0.4 - 1.6 ppmvC)、NO (初期濃度0.1 - 0.15 ppmv) およびIPONO (初期濃度約0.01 ppmv) を導入して光照射を実施した。加湿精製空気 (温度25°C、相対湿度50%) には、60°Cに加熱されたNafion管 (Perma Pure, Humidifier FC100-80) で得られた加湿空気を冷却・希釈したものを使用した。エアロゾル粒子、VOC、NO、およびオゾンの濃度はそれぞれSMPS、PTRMS、化学発光型NO_x計 (Thermo-Fisher, 42C) および紫外吸収型オゾン計 (堀場製作所, APOA-370) によって測定された。VOCとしてプロペンまたは9種混合VOCを用いる実験を実施した (表2-2)。プロペン実験は[VOC]₀/[NO_x]₀ = 12.0 (ppmvC/ppmv) のNO_x制限条件 (Run 1B-5B, 28B-29B) で、9種混合VOCを用いた実験は[VOC]₀/[NO_x]₀ = 2.7 (ppmvC/ppmv) のVOC制限条件 (Run 9B-10B, 30B-31B) および[VOC]₀/[NO_x]₀ = 10.7 (ppmvC/ppmv) の遷移条件 (Run 6B-8B, 11B-27B) で、それぞれ初期エアロゾル表面積濃度を変えることにより2~5回の実験を実施した。また、オゾン生成感度を調べる目的で、照射開始3または4時間後にNOまたはプロペンを追加添加する実験を行った (Run 8B, 11B-18B, 28B-31B)。チャンバーに導入されたエアロゾルの取り込み係数は化学変換レーザー光分解レーザー誘起蛍光法によって測定された。

3. 3. 詳細化学反応メカニズムモデル計算

9種混合VOCとNO_xから成る合成模擬大気的光化学チャンバー実験を対象に数値シミュレーションを

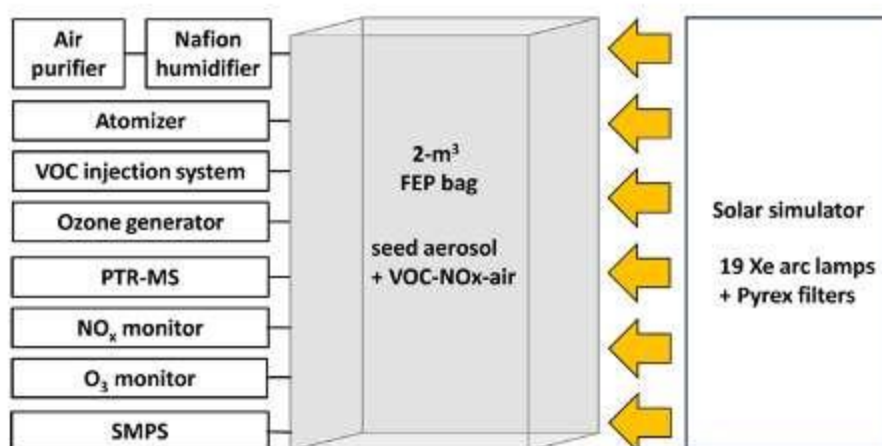


図2-2 テフロンバッグチャンバー実験装置の概略図

実施した。化学メカニズムとして、VOCの酸化過程を明示的に計算するMaster chemical mechanism (MCM v3.3.1、成分数5812、反応数17242)、及びVOCの酸化生成物をグルーピングして簡略化したSAPRC07 (成分数152、反応数691) を利用した。なお、両モデルとも二次有機エアロゾル生成過程を吸収分配モデルにより計算し、MCMにおける各成分の飽和蒸気圧は構造活性相関ソフトSPARCにより求めた。半揮発性成分の蒸気壁面沈着はKrechmer et al.の気液分配モデルを利用した (Krechmer et al., Environ. Sci. Technol. 50, 5757-5765, 2016)。チャンバー実験においてOH生成剤に使用した亜硝酸イソプロピル ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONO}$) はMCM v3.3.1・SAPRC07の両メカニズムともに含まれていないため、 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONO}$ の光解離反応を両メカニズムに追加するとともに、SAPRC07には生成物の後続反応 ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HO}_2$) も追加した。光解離速度はラジオスペクトロメータで測定された光化学作用フラックスと各反応メカニズム用に整備された吸収断面積・量子収率を基に計算し、 NO_2 光解離速度の実測値 (光化学チャンバー: 0.27 min^{-1} 、オゾン生成レジーム判定装置: 0.5 min^{-1}) に規格化した。

数値モデルによるオゾン生成レジームの計算においては、下記(1)―(3)式を基にC1-C3の各チャンバーの成分濃度を計算した。

$$\frac{dC_{1,i}}{dt} = P(C_{1,i}) - L(C_{1,i}) - k_{exc,1} C_{1,i} \quad (\text{II-2-1})$$

$$\frac{dC_{2,i}}{dt} = P(C_{2,i}) - L(C_{2,i}) - k_{exc,2} (C_{2,i} - C_{1,i}) + I_i \quad (\text{II-2-2})$$

$$\frac{dC_{3,i}}{dt} = P(C_{3,i}) - L(C_{3,i}) - k_{exc,3} (C_{3,i} - C_{2,i}) + I_i \quad (\text{II-2-3})$$

ここで、 $C_{1,i} \sim C_{3,i}$ は各チャンバー中の成分*i*の濃度。 $P \cdot L$ は化学的生成・消失速度、 k_{exc} は気塊交換速度係数、 I_i は前駆体の添加速度を示す。

4. サブテーマ2 結果及び考察

4. 1. スモッグチャンバーを用いたオゾン生成速度の測定

4. 1. 1. 反応物および生成物濃度の時間変化

プロペンを用いた NO_x 制限条件 (Run 1A) における反応物および生成物の時系列変化を示す (図2-3)。照射開始後、反応物のプロペンはゆっくりと減少し、 NO は速やかに NO_2 に変換され、その後オゾンが生成した。プロペンの光酸化によって生成した主要な二次生成物はホルムアルデヒド (CH_2O)、エタナール、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN) および CO であった。

4. 1. 2. プロペン反応系における実験と計算の比較

NO_x 制限条件 (Run 1A, 3A, 11A-13A) およびVOC制限条件 (Run 6A) の実験で測定されたポテンシャルオゾン ($\text{PO} = \text{O}_3 + \text{NO}_2$) 濃度の変化をプロットした (図2-4)。 NO_x 律速条件の PO 濃度の結果は、5回の実験の平均値を示し、誤差棒は標準偏差を表している。 PO 濃度が340 ppbvではほぼ一定となる180分以降に関して、 PO の標準偏差の値は $\sim 10 \text{ ppbv}$ であったが、60分前後には標準偏差の値がそれよりも大きく $\sim 40 \text{ ppbv}$ であった。 PO 濃度の立ち上がりで標準偏差が大きいのは、 IPONO 濃度の実験ごとのばらつきが PO 濃度の増加速度に影響を及ぼしたためと考えられる。

NO_x およびVOC制限条件の PO 濃度の時間変化を、MCMモデルによる計算結果と比較した。MCMモデルの計算では、オゾン、 NO_2 および IPONO の光分解速度ならびに半揮発性有機物ガスおよび有機粒子の反応壁沈着速度が本研究のチャンバー実験の条件に合わせて最適化された。計算結果は測定された時間変化を概ね再現したものの、 PO 濃度を12%程度過大評価した。

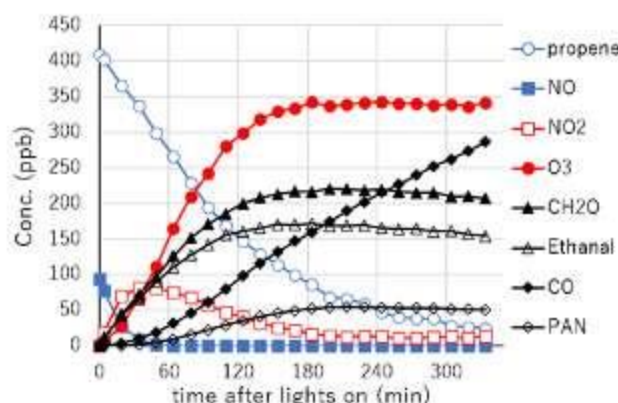


図2-3 プロペンを用いたNO_x制限条件での実験 (Run 1) における反応物および生成物の時系列変化

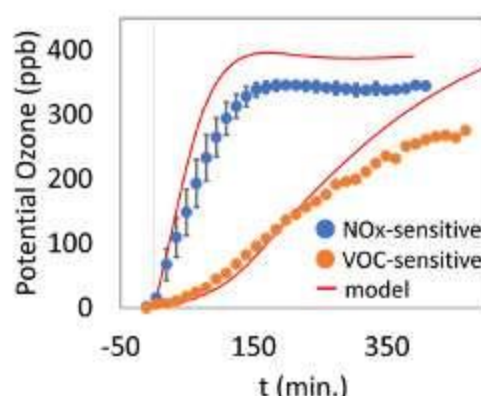


図2-4 プロペン系のポテンシャルオゾン (PO)濃度とMCM計算結果の比較 (横軸は照射時間を表し、t=0が照射開始)

4. 1. 3. プロペン系における初期反応物濃度依存性実験

PO濃度変化の初期反応物濃度依存性をNO_x制限条件 (図2-5a) および VOC制限条件 (図2-5b) それぞれについて調べた。NO_x制限条件では、初期NO濃度の増加によって照射後6時間のPOの濃度は増加したが、初期VOC濃度の増加によってPOの濃度に有意な変化はないこと (NO_x律速) が確かめられた。また、VOC制限条件では、初期VOC濃度の増加によって照射後6時間のPOの濃度が増加したが、初期NO濃度の増加によってPO濃度に有意な変化はないこと (VOC律速) が確かめられた。実験結果は、MCMモデルによるPO濃度の計算結果と比較された。MCMの計算結果の曲線 (右軸参照) が実験結果 (左軸参照) をフィットするように図2-5の右軸がスケーリングされた。実験と計算によるPO濃度の立ち上がりが整合しない実験結果があるものの、最終PO濃度の相対値はMCMモデルの計算結果によって説明可能であった。

4. 1. 4. プロペン系における反応物の途中添加実験

オゾン生成レジーム判定装置と同様に、オゾン生成の反応系にVOCまたはNOを添加した後のPO濃度変化を調べる実験も行った。VOC制限条件において途中で反応ガスを添加した結果を図2-6に示す。NOの添加によってPO濃度の増加速度に有意な変化は見られなかったが、プロペンの添加によってPO濃度の増加速度は増加すること (VOC律速) を確認した。またPO生成速度は添加したプロペン濃度を増やすと増加した。反応物の途中添加実験の結果も、MCMモデルの計算結果と比較された。上にも述べた通り、MCMによるPO濃度の計算結果は測定結果を過大評価していたが、反応物添加後のPO濃度変化の

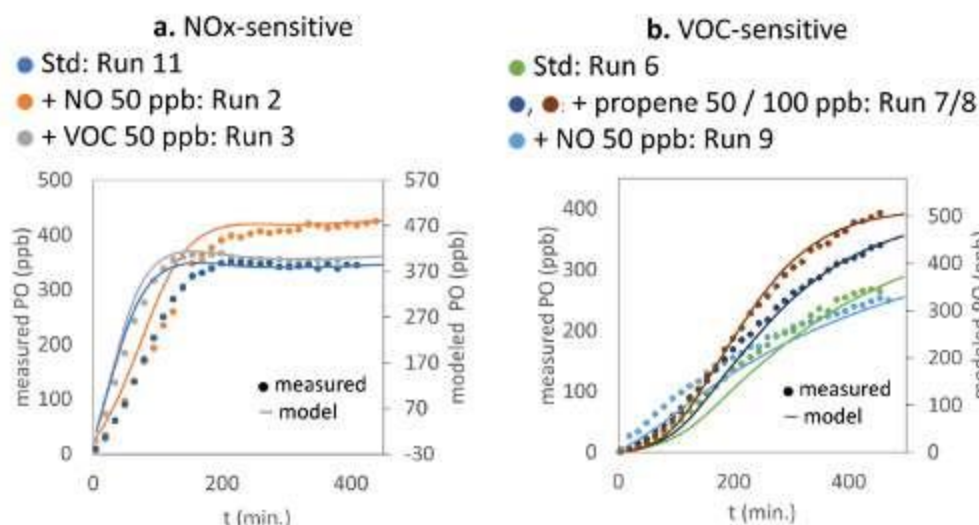


図2-5 プロペン系の(a) NO_x制限条件および(b) VOC制限条件におけるPO濃度時間変化の初期反応物濃度依存性およびMCM計算との比較 (横軸は照射時間を表し、t=0が照射開始)

- + propene 50 ppb at 180 min (Run 14)
- + propene 100 ppb at 180 min (Run 16)
- + NO 50 ppb at 180 min (Run 15)

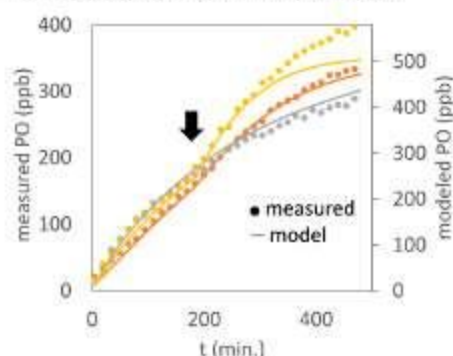


図2-6 プロペンのVOC制限条件の照射3時間後にオゾン前駆物質を添加した場合のPO濃度変化（横軸は照射時間を表し、 $t=0$ が照射開始）

傾向はMCM計算によって矛盾なく説明された。以上に述べた結果から、非エアロゾル存在下のプロペンの反応に関してオゾン生成感度はMCMによって矛盾なく再現されることが確かめられた。

4. 1. 5. 合成模擬大気系における初期反応物濃度依存性実験

次に9種混合VOCを用いた実験についても、 NO_x 制限条件（図2-7a）およびVOC制限条件（図2-7b）においてPO濃度の初期反応物濃度依存性を調べた。9種VOCの中にはイソブレンおよび芳香族炭化水素のような二次有機エアロゾルの前駆物質が存在する。しかし、本研究の実験条件で生成したエアロゾル濃度は $<1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と低かった。 NO_x 制限条件では、初期 NO 濃度の増加によってPO濃度は増加するものの、初期VOC濃度の増加によってPOの濃度に有意な変化はないこと（ NO_x 律速）が確かめられた。また、VOC制限条件では、初期VOC濃度の増加によってPOの濃度が増加するものの、初期 NO 濃度の増加によってPO濃度に有意な変化はないこと（VOC律速）が確かめられた。合成模擬大気系についても、計算結果はPO濃度の測定結果を12%程度過大評価した。MCMの計算結果は、特に NO_x 律速条件におけるPO濃度変化の結果を説明可能であった。VOC律速条件の反応では、 NO_x 律速条件に比べて計算結果と実験結果の差がさらに広がる傾向が見られた。

4. 1. 6. 合成模擬大気系における反応物途中添加実験

NO_x 制限条件（図2-8a）およびVOC制限条件（図2-8b）において、反応途中に NO またはプロペンを添

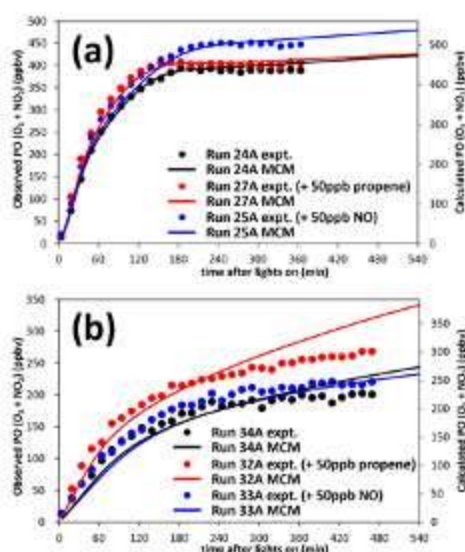


図2-7 合成模擬大気系の(a) NO_x 制限条件および(b)VOC制限条件におけるPO濃度の初期反応物濃度依存性

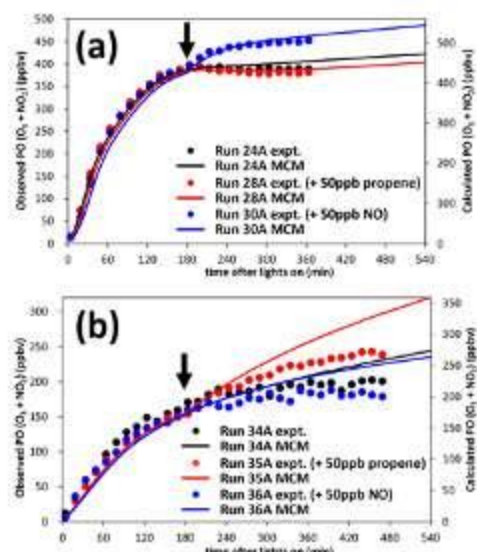


図2-8 合成模擬大気系の(a) NO_x 制限条件および(b)VOC制限条件での反応物の途中添加によるPO濃度変化

加してPO濃度の変化を調べた。NO_x制限条件においては照射3時間後のNO添加によりPO濃度の増加が見られ（NO_x律速）、VOC制限条件においては照射3時間後のプロペン添加によりPO濃度の増加が見られること（VOC律速）が確認された。また、スケーリングしてプロットされたMCMモデルの計算結果は、実験結果の傾向を再現した。以上に述べた結果から、プロペンだけでなく都市大気に存在する代表的なVOCの混合物を用いて模擬実験を行った場合にも、非エアロゾル存在下のオゾン生成感度がMCMモデルによって予測可能であることが明らかにされた。

4. 2. OH反応性測定

国内都市大気を模した合成模擬大気を用いて行われたオゾン生成のスモッグチャンバー実験において、OH反応性測定装置によって評価されたホルムアルデヒドのOH反応性を基準として、VOCから生じた二次生成物に由来する未知反応性の比率を決定した。チャンバーで決定された比率は本課題で実施された大気観測の結果と比較された。結果及び考察の詳細についてはII-2 4.3節およびII-1 4章を参照のこと。

4. 3. オゾン生成レジーム判定装置の評価

本解析ではVOC過剰条件（表2-1, Run 40Aと43A）、およびNO_x過剰条件（同Run 41A）の3実験を対象に、オゾン生成レジームの実測値と数値モデル結果を相互検証した。オゾン・PO濃度は、VOC過剰条件（図2-9a）において照射開始3時間後までが増大し、その後横ばいとなった。一方で、NO_x過剰条件（図2-9b）では照射開始6時間後までオゾン・PO濃度は増大し続けた。実測値とモデル計算値の正規化平均バイアス(NMB)はオゾンに対して-13%から+17%、POに対して-1%から+11%で、光化学反応モデル評価の先行研究と同程度の再現性を有していた。また、NOとNO₂も総じて良好に再現された。

OH反応性 (OHR) の再現性を図2-10に示した。実測されたOHRはVOC過剰条件にて照射開始4時間後に4分の1まで減少したのに対して、NO_x過剰条件では2分の1ほど減少した。この傾向は概ね数値モデルで再現されており、VOC過剰条件ではNMBが12%~23%と実験後半にやや過大評価傾向を示したものの、NO_x過剰条件ではNMBの絶対値が7%以下と良好な再現性を示した。また、NO_x濃度とOHRが数値モデルによって概ね再現されることから、オゾン生成レジームの指標である総OHRとNO_xのOHRの比 (OHR_{NOx}/OHR_{All}) も概ね再現された。実験開始時のOHR_{NOx}/OHR_{All}はVOC過剰条件にて約20%、NO_x過剰条件にて約50%であり、残りのOHRは非メタン炭化水素 (NMHC) によって説明された。VOC過剰条件では照射開始4時間後にOHR_{NOx}/OHR_{All}が6%~9%に減少した一方で、NO_x過剰条件ではほとんど変化しなかった。NO_x過剰条件では、VOC過剰条件と比べてHO₂・RO₂濃度やNO₂/NO_x比が低く、NO_xの酸化

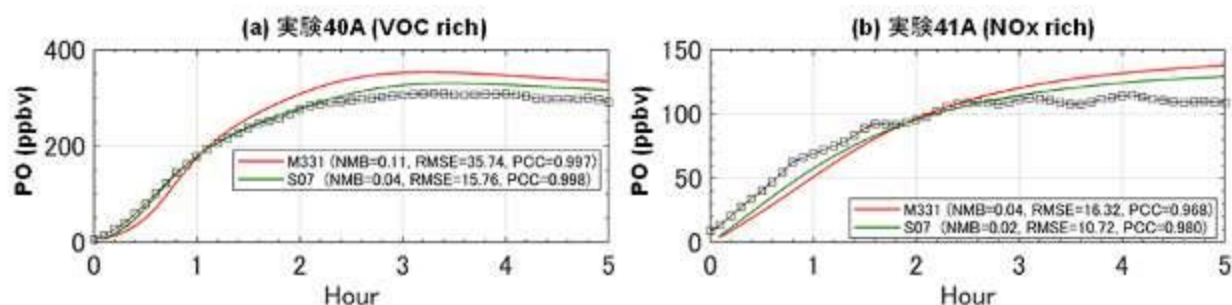


図2-9 実験1と実験3におけるO₃ (= O₃ + NO₂)濃度の実測値とMCM v3.3.1・SAPRC07によるモデル計算値 (NMB, 正規化平均バイアス; RMSE, 平方根平均二乗誤差; PCC, Pearson相関係数)

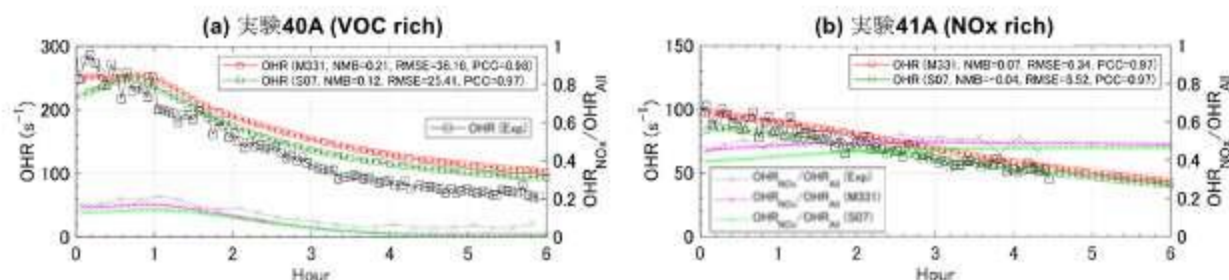


図2-10 総OH反応性 (OHR, 左軸)、および総OHRに対するNO_xのOHRの寄与 (右軸) の実測値とモデル計算値 (MCM v3.3.1, SAPRC07)

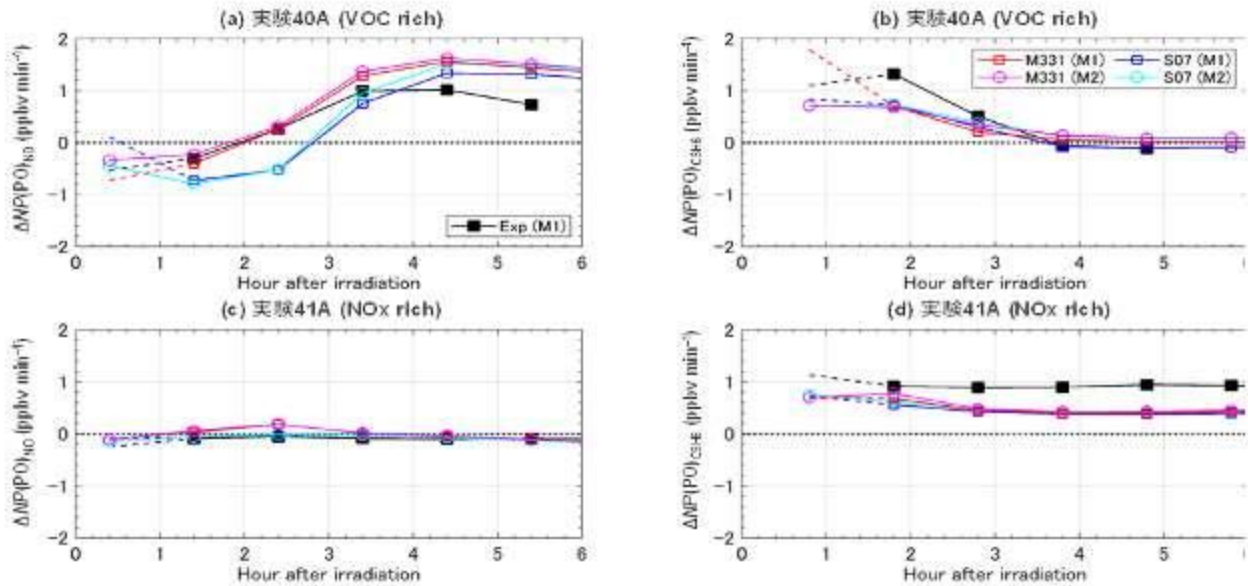


図2-11 NOやC₃H₆を添加した場合と添加しない場合のオゾン生成速度の差(ΔNP(O₃)_{NO}とΔNP(O₃)_{C₃H₆})の実測値とモデル計算値 (MCM, SAPRC07). 手法1 (M1)と手法2 (M2)については本文を参照のこと

が起りにくいために、OHR_{NOx}/OHR_{All}が大きく減少しなかったと考えられる。NO_x過剰条件において実験後半でもオゾン生成が継続したことは、NO_xが枯渇しなかったことにより説明される。

オゾン生成レジーム判定装置では、ΔNP(PO)_iを用いてオゾン生成レジームを評価する(II-2.3.1.3節)。本解析では、前駆物質を添加しない場合のNP(PO) (NP(PO)_{bk})として、前駆物質添加直前2分間と前駆物質添加終了後10-12分の間のNP(PO)の平均値を利用した。また、数値モデルでは実測と同手法(手法1)に加えて、仮想的にチャンバー2・3と同条件で前駆物質を添加しないチャンバー(2V・3V)における成分濃度を計算し、両チャンバーにおけるPO濃度の差分からNP(PO)_{bk}を計算した(手法2)。

$$\frac{dC_{2V,i}}{dt} = P(C_{2V,i}) - L(C_{2V,i}) - k_{exc,2} (C_{2V,i} - C_{1,i}) \quad (\text{II-2-2}')$$

$$\frac{dC_{3V,i}}{dt} = P(C_{3V,i}) - L(C_{3V,i}) - k_{exc,3} (C_{3V,i} - C_{1,i}) \quad (\text{II-2-3}')$$

この感度計算の結果、光照射開始後1時間は手法1と手法2で推計されたΔNP(PO)_iに乖離が見られたものの、その後は手法間で一致することが分かった(図II-2-11)。そこで、光照射開始後1時間は判定装置によるNP(PO)_{bk}の推計値は不安定であると考え、光照射開始1時間以降を解析対象とした。また、オゾン生成レジーム判定のために、ラジカル収支も解析した。ここで、オゾン生成レジームはラジカル類(OH + HO₂ + RO₂)の収支から計算され、ラジカル-NO_x反応速度(L_N)とラジカル類生成速度(Q)の比から推計する。ラジカル-NO_x反応が主要なラジカル類消失反応の場合(L_N/Q > 0.5)にVOC律速である一方、ラジカル-ラジカル反応が主要なラジカル類消失反応の場合(L_N/Q < 0.5)にはNO_x律速と判定される。

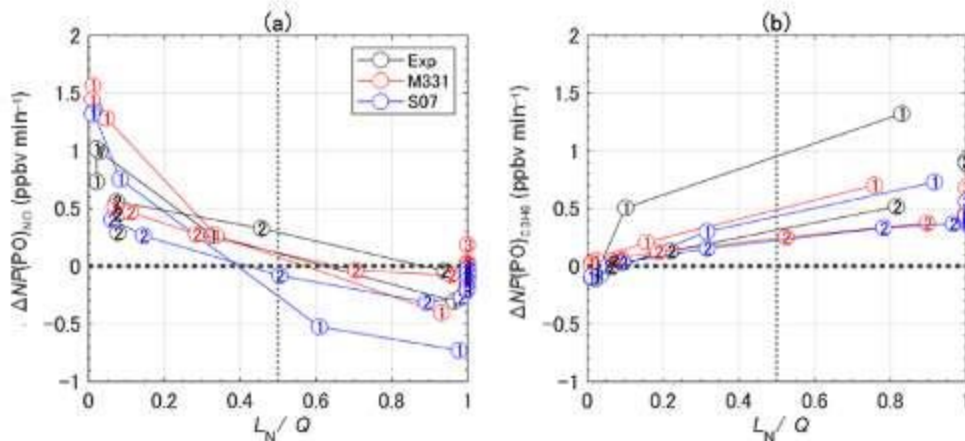


図2-12 ΔNP(O₃)_i (i=NO, C₃H₆)とラジカル収支 (L_N/Q)の実測値とモデル計算値。数値は①がRun 40A、②がRun 43A、③がRun 41Aに対応

実測された $\Delta NP(PO)_{NO}$ は、VOC過剰条件において光照射開始2時間で負値（VOC律速）から正值（ NO_x 律速）に転換していた（図2-11）。このレジーム転換は、 OHR_{NOx}/OHR_{All} 比が減少することからも分かる通り、VOCよりも NO_x の酸化消失が早く、 NO_x が枯渇したために起こっている。MCMはこの傾向を再現する一方で、SAPRCによる計算結果ではレジーム転換が1時間ほど遅れていた。この変化傾向はラジカル収支解析による推計値と整合しており、SAPRCにおいて NO_x をわずかに過大評価しているために、オゾン生成レジーム転換が遅れていると推察された。一方、 NO_x 過剰条件では、実測・数値モデル結果とも光照射開始後から実験中を通じて $\Delta NP(PO)_{C3H6}$ が正值で、 $\Delta NP(PO)_{NO}$ がほぼゼロであることから、VOC律速と判定された。

このように、数値モデルはオゾン生成レジームの転換のタイミングやラジカル収支との関係を適切に再現することが明らかとなった（図2-12）。実測・数値モデルともに、蒸気壁沈着やOH生成剤などに起因する不確実性を含むものの、今回の相互検証により非エアロゾル存在下において数値モデルはオゾン生成レジームを適切に再現していること、オゾン生成レジーム判定装置で測定されたオゾン生成レジームが現在の化学メカニズムと整合的であることが示唆された。

4. 4. エアロゾルがオゾン生成速度に及ぼす影響の評価

4. 4. 1. 銅含有粒子がオゾン生成曲線に及ぼす影響

テフロンチャンパー内に噴霧された銅(II)含有粒子の取り込み係数の測定が行われ、取り込み係数は 0.49 ± 0.04 と決定された。ここで、気体拡散補正は行われていない。チャンパー内の相対湿度は50%であったが、噴霧時に一度潮解した粒子は50%でもまだ潮解したままであったため、取り込み係数の低下は見られなかったと考えられる。

9種混合VOCを用いた遷移条件におけるオゾン生成実験で測定された照射6時間におけるオゾン濃度は、初期表面積濃度が増加するほど減少した（図2-13a）。 NO 滴定による影響を除いて評価するため PO 濃度で見た場合にも、初期表面積濃度が高いほど照射6時間後の PO 濃度は減少した（図2-13b）。オゾンおよび PO 濃度の実験結果は、 HO_2 取り込みを導入したMCMモデルにより計算されたオゾン濃度（図2-13c）および PO 濃度（図2-13d）により定量的に説明された。

純粋な硫酸アンモニウムエアロゾルを添加することによってオゾンおよび PO 生成濃度に及ぼす影響も調べられたが、硫酸銅をエアロゾルに添加しないとオゾンおよび PO 濃度の低減は無視できるほど小さいことが確かめられた。

実験中のエアロゾルの加重平均表面積濃度（ S' ）の関数として照射6時間後のオゾン濃度を測定した結果を図2-14aに示す。 S' は、オゾン生成速度を重みとして表面積濃度の加重平均を調べたものである。 $S' = 0.8 \times 10^9 \text{ nm}^2 \text{ cm}^{-3}$ （ $60 \mu\text{g m}^{-3}$ の質量濃度に対応）のとき、6時間後に生成するオゾン濃度（102 ppbv）は粒子を添加しない場合（122 - 130 ppbv）に比べて低下した。 NO 滴定の影響を除いて評

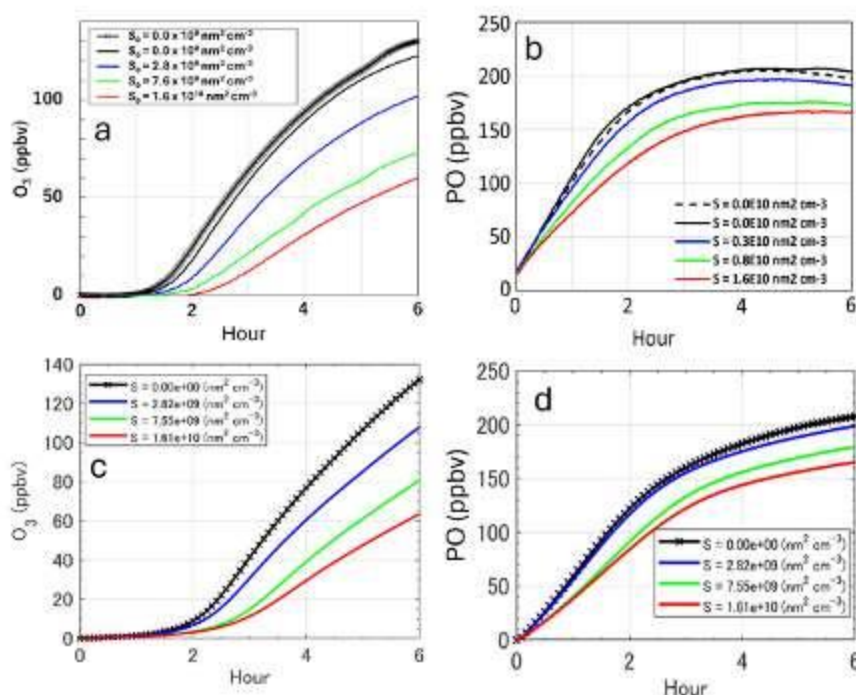


図2-13 テフロンバッグ実験で測定された(a)オゾン濃度および(b)PO濃度ならびに詳細反応モデルで計算された(c)オゾン濃度および(d)PO濃度

価するため、照射開始から6時間後のPO濃度についても調べた。粒子を添加した場合のPO濃度も、粒子を添加しない場合に比べて低下することが確かめられた。これらの実験結果は、銅(II)含有粒子の存在によってオゾン生成が減少することを示している。図2-14aに示すように、加重平均面積濃度 S' が増加するほど6時間後に生成するオゾン濃度は低下した。図2-14aには実験条件を模擬することによってMCMモデルで計算された結果も合わせて示してある。MCMモデルの計算結果は実験結果の S' に対する変化を実験誤差(約6%)の範囲内で説明した。

加重平均面積濃度 S' に対して観測されたオゾン濃度の曲線は、以下に述べるように HO_2 ラジカルの定常濃度の変化によって説明されることが確かめられた。 HO_2 ラジカルの時間変化は、 $d[\text{HO}_2]/dt = P - (k_p + k_t)[\text{HO}_2]$ と表される。ここで、 P は HO_2 ラジカルの生成速度、 k_p は HO_2 ラジカルの取り込みに関する速度定数、 k_t は取り込み以外の HO_2 ラジカルの一次減衰速度定数を表す。 HO_2 ラジカルの定常状態を仮定すると、 HO_2 ラジカルの定常濃度の逆数は $[\text{HO}_2]_{\text{eq}}^{-1} = k_p/P + k_t/P$ と表される。 k_p は S' に比例するので $k_p = a S'$ と表すと、 $[\text{HO}_2]_{\text{eq}}^{-1}$ は、 S' の一次関数となる。

$$[\text{HO}_2]_{\text{eq}}^{-1} = (a/P)S' + k_t/P \quad (\text{II-2-4})$$

実験および計算で評価されたオゾン濃度の逆数を S' の関数としてプロットしたものを図2-14bに示す。少なくとも図に示した実験条件では、エアロゾルによるオゾン濃度への影響が HO_2 ラジカルの定常濃度の変化によって説明できることが示唆される。さらにプロペンを用いた NO_x 律速条件におけるオゾン生成実験および9種混合VOCを用いたVOC律速条件におけるオゾン生成実験においても、エアロゾルの添加によってオゾンおよびPO濃度の減少があることが確かめられた。

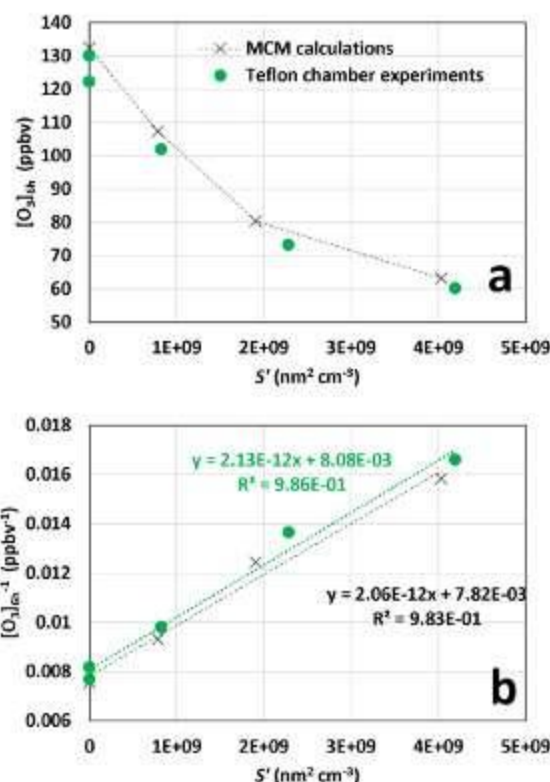


図2-14 加重平均面積濃度 S' の関数としてみた (a) 照射6時間後のオゾン濃度および (b) その逆数

4. 4. 2. 銅含有粒子によるオゾン低減効果とオゾンレジームの関係

エアロゾルによるPO濃度の減少の効果とオゾンレジームとの関係を調べるため、オゾンレジームが異なる三種類の条件においても同様の実験を行った。図2-15aは $\text{VOC}/\text{NO}_x = 10.7 \text{ ppmvC/ppmv}$ でVOCとしてプロペンを用いた実験で照射4時間後にNOあるいはプロペンを添加した結果である。NOを添加したときにだけPO生成速度の上昇が見られたことから NO_x 律速であることが確かめられた。同じ条件で銅(II)含有粒子の添加効果を調べたところ、エアロゾルの添加による顕著なPOの減少が見られた(図2-15b)。図2-15cは $\text{VOC}/\text{NO}_x = 12.0 \text{ ppmvC/ppmv}$ でVOCとして9種混合VOCを用いてオゾン生成レジーム判定実験を行った結果である。NOおよびプロペンのいずれを添加した後もPO生成速度の上昇が見られたことから、遷移領域であることが確かめられた。遷移領域においてもエアロゾルの添加によってPO濃度の減少が見られた(図2-15d)。図2-15eは $\text{VOC}/\text{NO}_x = 2.7 \text{ ppmvC/ppmv}$ でVOCとして9種混合VOCを用いてオゾン生成レジーム判定実験を行った結果である。プロペンを添加したときにだけPO生成速度の上昇が見られたことからVOC律速であることが確かめられた。VOC律速においてはエアロゾルの添加によってPO濃度の明確な減少が見られなかった(図2-15f)。

図2-16はMCMモデルによって計算された9種混合VOCを用いた実験を想定したオゾン等高線図およびエアロゾルによるオゾン低減効果を調べた結果である。MCMの計算結果は、 NO_x 律速や遷移領域においてエアロゾルによるオゾンの低減効果があるものの、VOC律速領域においては明確な効果が見られないという実験結果の傾向を矛盾なく説明した。

4. 4. 3. 銅添加粒子がオゾン生成感度に及ぼす影響

図2-17にオゾン生成レジームの遷移領域である $[\text{VOC}]_0/[\text{NO}_x]_0 = 10.7 (\text{ppmvC/ppmv})$ におけるエアロゾル存在下 ($S' = 2.3 \times 10^9 \text{ nm}^2 \text{cm}^{-3}$) と非エアロゾル存在下のオゾン生成感度の測定結果を示す。実験条件としてオゾン生成レジームの遷移領域が選ばれたのは、オゾン等高線図の尾根を基準とすることによってエアロゾルの添加によるオゾン生成レジームの変化を判別しやすくするためである。実線で描

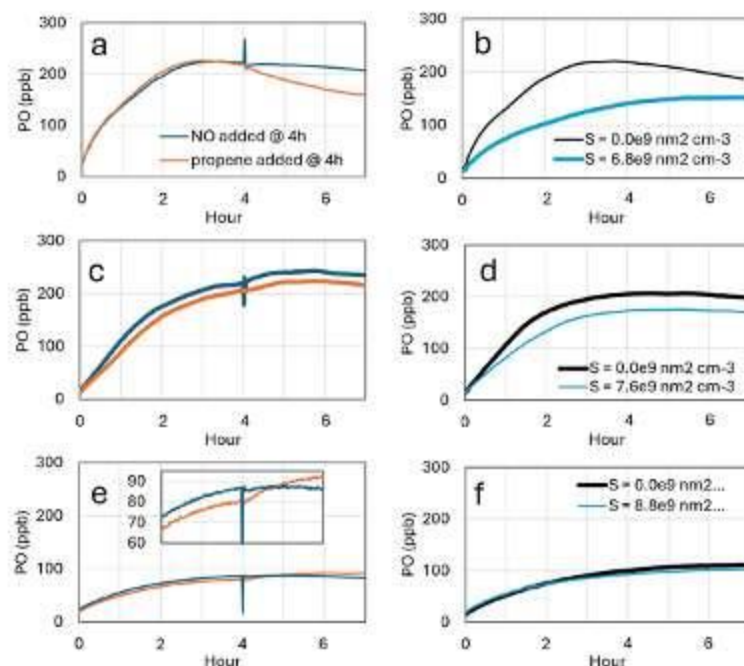


図2-15 ポテンシャルオゾン濃度の時間変化: VOC/NO_x = 10.7 ppmC/ppm, VOC = プロペンの(a)オゾン生成レジーム判定実験および(b)エアロゾル添加効果実験の結果, VOC/NO_x = 12.0 ppmC/ppm, VOC = 9種混合VOCの(c) オゾン生成レジーム判定実験および(d)エアロゾル添加効果実験の結果, ならびにVOC/NO_x = 2.7 ppmC/ppm, VOC = 9種混合VOCの(e) オゾン生成レジーム判定実験および(f)エアロゾル添加効果実験の結果

かれたのがエアロゾルを添加しなかった場合の結果である。照射4時間後にVOCまたはNO_xが添加された。VOCおよびNO_xのいずれの添加によってもオゾン生成速度が増加し、実験条件がオゾン生成スキームの遷移領域にあることが確認された。点線で描かれたのがエアロゾルを添加した場合の結果である。エアロゾルがある場合もVOCおよびNO_xの添加によってPO生成速度が増加した。本研究の遷移領域の実験条件においては、エアロゾルの添加によるオゾン生成レジームの変化は見られなかった。照射3時間後においてもオゾン感度が調べられた。照射3時間後では、エアロゾルがあるときに8 ppbv、ないときに2 ppbvのNOが残留しており、NOの残留量の変化が大きいため反応スキームの変化が見られないかを調べた。しかし、照射3時間後においても、エアロゾルの添加によるオゾン生成レジームの変化は見られなかった。

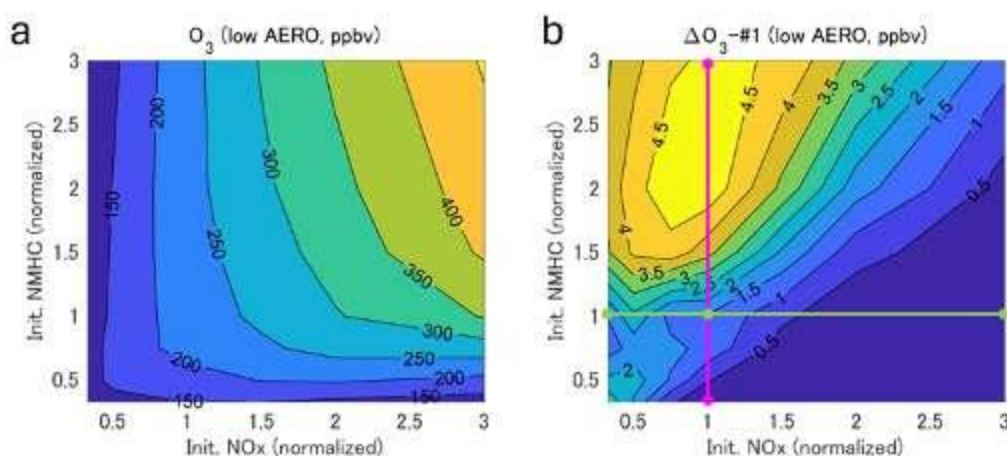


図2-16 初期NHMCおよびNO_x濃度の関数としてみた(a)オゾン濃度および(b)100 μg/m³の銅(II)含有粒子によるオゾン低減効果の等高線図。標準事例の初期NO濃度: 150 ppbv, NHMC濃度: 293 ppbv

さらに詳しくオゾン生成感度の変化について調べるため、前駆物質の添加後30分間のPO生成速度 ($\Delta[\text{PO}]_{\text{add}}/\Delta t$) と前駆物質を加えなかったときの同じ反応時間におけるPO生成速度 ($\Delta[\text{PO}]_{\text{std}}/\Delta t$) の差をオゾン生成感度の指標とした。前駆物質添加時間の関数として測定されたNOおよびVOCに対する $\Delta[\text{PO}]_{\text{add}}/\Delta t - \Delta[\text{PO}]_{\text{std}}/\Delta t$ を図2-18に示す。照射3時間および4時間後に前駆物質を添加した場合の実験結果と合わせて、MCMによるモデル計算の結果も曲線で示してある。非エアロゾル存在下におけるモデル計算の結果は、照射開始後3 - 4時間の領域においてNOおよびVOCに対するオゾン生成感度がほぼ等しいことを示しており、実験結果と矛盾はなかった。他方、エアロゾル存在下におけるモデル計算の結果は、照射開始後3 - 4時間の領域ではNOに対する $\Delta[\text{PO}]_{\text{add}}/\Delta t - \Delta[\text{PO}]_{\text{std}}/\Delta t$ がVOCに対するよりも高かった。3および4時間における実験結果でもVOCよりもNOに対する $\Delta[\text{PO}]_{\text{add}}/\Delta t - \Delta[\text{PO}]_{\text{std}}/\Delta t$ がVOCに対するよりも高く、測定結果がMCMモデルの計算結果によって説明されることが確かめられた。

エアロゾルを添加した実験では、添加しない実験に比べてより長い反応時間までNOが残留していた。エアロゾルを添加しないオゾン生成実験で、数ppbv以上のNOが系に残留している反応時間にはオゾン生成スキームがVOC律速になるのが一般的である(II-2 4.2章参照)。しかし、本研究のエアロゾルが添加された条件では、反応系にNOが残留しているにもかかわらず、NOに対する $\Delta[\text{PO}]_{\text{add}}/\Delta t - \Delta[\text{PO}]_{\text{std}}/\Delta t$ がVOCに対する $\Delta[\text{PO}]_{\text{add}}/\Delta t - \Delta[\text{PO}]_{\text{std}}/\Delta t$ よりも卓越していた。エアロゾルが添加された条件でNOに対する $\Delta[\text{PO}]_{\text{add}}/\Delta t - \Delta[\text{PO}]_{\text{std}}/\Delta t$ が卓越するのは、一般的なNO_x律速条件のようにNOの枯渇によってオゾン生成の連鎖が止まっているのではなく、取り込みによるHO₂の減少によってNO + HO₂反応が阻害され、それによってNOが残留したままオゾン生成の連鎖が停止していることが示唆される。このときNOを添加することによってNO + HO₂反応が進みオゾン生成速度が増加すると考えられる。実際、MCMモデルによって計算されたエアロゾル存在下におけるHO₂/OH比は、反応時間に依らず非エアロゾル存在下よりも低いことが確認された。

5. サブテーマ2 研究目標の達成状況

- 合成模擬大気を用いた光化学チャンバー実験を行い、光化学定常状態となった試料大気に、さらにNO_xやVOCを極微量添加することによりオゾン生成速度に対する感度 ($\partial P(\text{O}_3)/\partial [\text{VOC}]$ と $\partial P(\text{O}_3)/\partial [\text{NO}_x]$) を選択的な条件で観測するとともに(II-2 4.1節)、反応ガスの化学組成を分析しHO₂反応性を測定した(II-2 4.2節、II-1 4章)。 $\partial P(\text{O}_3)/\partial [\text{VOC}]$ と $\partial P(\text{O}_3)/\partial [\text{NO}_x]$ を観測から高精度に評価するには至らなかったが、選択的な測定結果を用いて詳細化学反応モデルを最適化することにより、モデルを用いたオゾン感度の定量的な評価を可能にした(II-2 4.4.3節)。
- 同様な初期反応物濃度の実験を、高濃度のシード粒子を添加した場合についても実施した(II-2

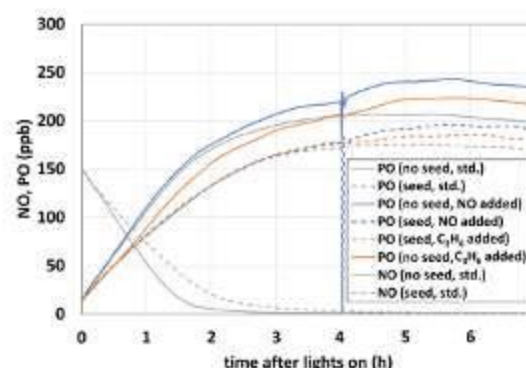


図2-17 エアロゾルがある場合とない場合のオゾン生成感度測定の結果

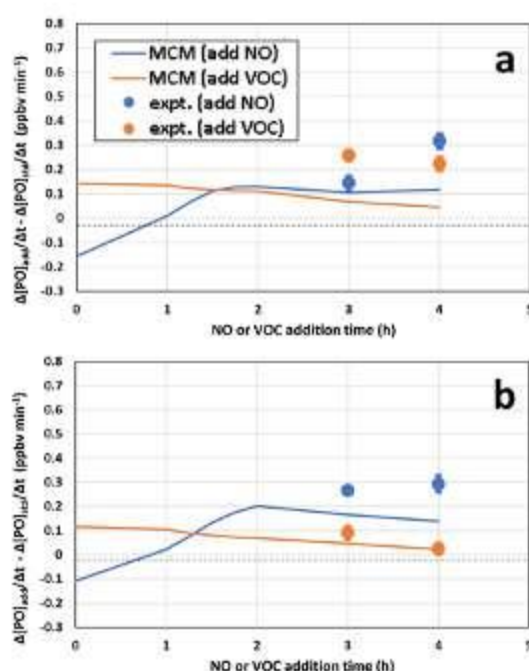


図2-18 (a) 非エアロゾル存在下および (b) エアロゾル存在下において前駆物質添加時間の関数として測定されたNOおよびVOCに対するオゾン生成感度

4.4節)。

- 実験で設定するVOC/NO_x比については、都市近郊におけるVOC律速とNO_x律速の過渡状態の条件を重点的に調べたが(II-2 4.4.1節、II-2 4.4.3節)、VOC律速の都市型やNO_x律速の非都市型の研究も実施した(II-2 4.2節)。
- 以上に述べたチャンバー実験によって、VOCおよびNO_xに対するオゾン生成速度の感度を実験的に明らかにするとともに(II-2 4.1.5節、II-2 4.3節)、それにエアロゾルが及ぼす影響も明らかにした(II-2 4.4.2節)。
- さらにサブテーマ③のポータブルレジーム判定装置の較正も合わせて行った(II-2 4.3節)。オゾンレジームの時間変化に関する具体的な測定結果を世界で初めて測定し、論文に発表した。
- 詳細反応モデルを基に不均一反応過程のサブモデルを構築するとともに(II-2 4.1節～II-2 4.3節)、室内実験で得られたオゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HO_x反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化した(II-2 4.4節)。
- 改良したモデルを用いて、オゾン生成ポテンシャルに不均一反応過程が及ぼす効果を定量化した(II-2 4.4節)。

以上により、サブテーマ2研究目標は計画通り達成された。

Ⅱ-3 サブテーマ3「オゾン生成感度の実測と精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定」

〔サブテーマ3 要旨〕

オゾン生成レジームの直接判定を簡便に行うことを目指し、現有の装置を小型化したポータブルレジーム判定装置を構築した。サブテーマ②で実施した光化学チャンバーにレジーム判定装置を組み込み、チャンバーからの模擬大気のアゾノ生成レジームを判定した。NO_x 律速、VOC 律速になるように調製した模擬大気それぞれについて、想定された通りに本装置でレジームが判定された。また、詳細反応モデルでの予測とも一致した。茨城県つくば市および東京都江東区において、大気集中観測を行った。東京都の観測ではオリジナルとポータブルのレジーム判定装置の相互比較観測を実施し、両装置で判定されたオゾン生成レジームは概ね一致した。また、ポータブルの装置のほうが、オリジナルの装置に比べて実大気のアゾノ判定が容易である傾向にあることも明らかになった。

既存の領域化学輸送モデル（ADMER-PRO）の人為起源排出量データを更新し、関東・近畿圏を対象にシミュレーションを行い、オゾン生成レジーム、削減効率の地域特性・時間特性を明らかにした。この結果を上記の外気観測や既存の大気質観測から得られたレジーム判定結果と比較・検証し、その結果に基づき BVOC 基礎放出量設定を更新したうえで、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを作成するとともに、前駆物質削減シナリオのベネフィットを定量的に示した。

以上の通り、サブテーマ3の研究は目標通り達成された。

1. サブテーマ3 研究開発目的

有効な光化学オキシダントの制御戦略に向けた科学的基礎を提案するという本研究全体の目的を達成するために、サブテーマ3では次のように目的を設定した。

オゾン生成レジームの直接判定を簡便に行うことを目指し、現有の装置を小型化したポータブルレジーム判定装置を構築する。また、サブテーマ②と共同で、(国研)国立環境研究所が所有している光化学チャンバーからの模擬大気を用いてレジーム判定の実測を行い、詳細反応モデルによる計算結果も含めてレジーム判定装置の精度を検証する。サブテーマ①、②と共同で実施する外気観測での比較校正による精度の検証も行う。エアロゾルのレジームに与える影響について、シード粒子を用いた光化学チャンバー実験および外気観測で定量的に検証を行う。一方、既存の領域化学輸送モデル（ADMER-PRO）について、サブテーマ①、②で得られるエアロゾルによる HO₂ ラジカルを取り込みや、未知 OH 反応性の影響に関する結果を考慮して、必要に応じ、モデルを更新する。更新されたモデルを用いて、関東・近畿圏を対象にオゾン生成レジーム、削減効率の地域特性・時間特性を明らかにする。この結果を上記の外気観測で得られたレジーム判定結果と比較・検証した上で、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを作成し、前駆物質削減シナリオのベネフィットを定量的に示す。

2. サブテーマ3 研究目標

サブテーマ3	「オゾン生成感度の実測と精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定」
サブテーマ3 実施機関	大阪公立大学、国立研究開発法人産業技術総合研究所
サブテーマ3 目標	オゾン生成レジームの直接判定を簡便に行うことを目指し、現有の装置を小型化したポータブルレジーム判定装置を構築する。その後、サブテーマ②で実施する光化学チャンバーによるレジーム判定実測実験との比較校正、およびサブテーマ①と共同で実施する関東・近畿圏での外気観測により精度を検証する。エアロゾルのレジームに与える影響について、シード粒子を用いた光化学チャンバー実験および外気観測で定量的に示す。 既存の領域化学輸送モデル（ADMER-PRO）について、サブテーマ①、②で得られるエアロゾルによるラジカル取り込みや未知OH反応性を考慮して化学メカニズムを更新する。更新されたモデルを用いて、関東・近畿圏を

対象にオゾン生成レジーム、削減効率の地域特性・時間特性を明らかにする。この結果を上記の外気観測で得られたレジーム判定結果と比較・検証した上、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを作成し、前駆物質削減シナリオのベネフィットを定量的に示す。

3. サブテーマ3 研究開発内容

本サブテーマの最終目標は、確度の検証された（ポータブル）レジーム判定装置を用いてオゾン生成感度を実測すること、また、それらの結果を基に精緻化された領域モデルを用いて、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを作成するとともに、設定した前駆物質の削減シナリオに従ったベネフィット計算を行うことである。本研究では、ポータブルレジーム判定装置の構築、光化学チャンバー実験によるレジーム判定装置の比較校正を実施し、その後つくば市に位置する国立環境研究所、および東京都江東区に位置する東京都環境科学研究所においてオゾン生成レジームの実大気観測を実施した。一方、領域化学輸送モデル（ADMER-PRO）については、人為起源排出量のデータを最新のものに更新したうえで、オゾン削減効率の地域特性・時間特性を推定し、既存の大気質観測に対して行われたレジーム判定結果との比較・検証を行った。その後、レジーム検証結果に基づき精緻化したモデルを用いて人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを作成し、前駆物質削減シナリオのオゾン濃度低減効果を定量的に示した。

（1）ポータブルレジーム判定装置の構築および光化学チャンバー実験によるレジーム判定装置の比較校正

レジーム判定装置の概要を図3-1に示す。大気を2つの容器（反応容器と参照容器）に導入する。オリジナルの装置では、反応容器は石英製、参照容器は外壁にUVカットフィルムを施したバイレックス製である。両容器に人工太陽光ランプから一定強度の光を常時照射する。反応容器内では光化学反応が起こり、ポテンシャルオゾン（ $PO = O_3 + NO_2$ ）を生成する一方、参照容器内では光化学反応は起こらない。両容器で測定されたPO濃度の差が反応容器内での光化学PO生成量となる。得られた生成量を反応容器での試料大気の滞留時間で除することにより、PO生成速度（ $P(PO)$ ）が求まる。

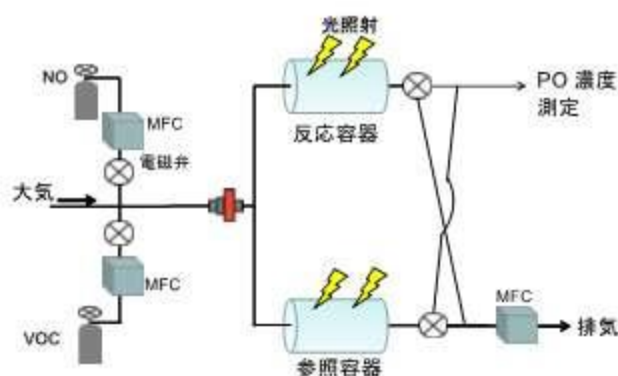


図3-1 レジーム判定装置の概要

オゾン生成レジームの判定には化学摂動法を用いる。具体的には、大気導入口からNOもしくはVOC（本チャンバー実験ではプロペン）を一定時間間隔で摂動的に添加し、それによる $P(PO)$ の増減を調べることで、オゾン生成レジームを判定する。例えば、オゾン生成レジームがNO_x律速であれば、VOCを添加しても $P(PO)$ に変化があまり見られない一方、NOを添加すると $P(PO)$ が上昇することが考えられる。

サブテーマ2と合同で、スモッグチャンバー実験を実施し、チャンバー内の模擬大気を用いてレジーム判定の実測を行った。チャンバー実験の詳細は本報告書Ⅱ-2 サブテーマ2「合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明」を参照されたい。レジーム判定の実測については、2021/12/14～17（表2-1のRun 17A～21A）および2022/3/14～18（表2-1のRun 40A～44A）に行った。レジーム判定は1時間を1サイクルとし、毎時12～24分にNOを添加、36～48分にプロペンを添加することを基本とした。ただし、実験日によってはNOとプロペンを添加する順番を逆にした。始状態におけるレジームも判定するため、レジーム判定開始後の最初の1サイクル（1時間）はチャンバーに光を照射せずにレジーム判定を実施し、その後チャンバーに光を照射して、チャンバー内の光化学反応を開始させ、チャンバー内の光化学反応によるレジームの変化を調べた。

オリジナルのレジーム判定装置は、大型で輸送に手間がかかるという欠点がある。より簡便にレジーム判定を可能にするために、ポータブルレジーム判定装置の構築を行った。ポータブルの装置はオリジナルの装置と比べて以下の(1)～(4)の改造を実施した。(1) 反応容器と参照容器の容積をそれぞれオリジナルの3分の1とした。また、容器内に流れる大気試料の流量も3分の1とし、容器内での光化学反応時間を十分に確保できるようにした。(2) オリジナルの装置では、光源として500 Wの人工太陽光ランプを用いているが、強度が大きく、実際には容器から距離をとって照射しているなど、オーバースペックであった。以上のことと、装置の小型化のため、ポータブルの装置では、100 Wの人工太陽光ランプを採用した。また、オリジナルの装置では参照容器にも光を照射していたが、ポータブルの装置では参照容器には光を照射しないようにした。(3) オリジナルの装置で用いている容器の材質はガラス製であり、運搬に神経を使うため、ポータブルの装置ではステンレス製の容器を採用した。また、石英製のビューイングポートを通して、ランプからの光を容器内に導入するようにした。なお、ステンレス製の場合、容器の内壁でオゾンが損失することが懸念される。そのため、容器の内壁に透明テフロンコート施工し、オゾンの損失を抑制するようにした。(4) 装置全体をアルミフレームを用いたキャスター付きのラックマウント型にし、運搬を容易にした。全体の大きさはW92 cm×D92 cm×H168 cmであり、一般のボックスチャーター便で運搬可能である。

(2) オゾン生成レジームの実大気観測

2022年8月24日～9月3日に茨城県つくば市に位置する(国研)国立環境研究所で、2023年7月23日～8月7日に東京都江東区に位置する東京都環境科学研究所にて、それぞれオゾン生成レジームの実大気観測を実施した。両観測とも、オリジナルとポータブル両方の装置を持ち込み、観測を実施したが、つくば市での観測ではポータブルの装置の反応容器の窓材で用いている石英ビューポートから漏れが発生し、ポータブルの装置でのレジーム判定ができなかった。その後石英ビューポートを別の種類の物に交換するなど装置の改造を行い、東京都での観測では、オリジナルとポータブルの装置の比較検証を実施することができた。なお、チャンバー実験では、2021年12月に実施したときのVOCsのモデル化合物としてプロパンを用いた関係で、レジーム判定装置の添加するVOCもプロパンを用いたが、実大気観測では添加するVOCとしてプロパンを用いた。プロパンを用いた理由としては、反応機構が比較的シンプルであること、また、よりシンプルな化合物であるメタンやエタンと比べてOHラジカルとの反応速度定数が大きいためである。観測はサブテーマ1、2と共同で実施し、同時にNO、NO₂、O₃、CO、VOCs、OH反応性の測定を実施した(記載しているのは解析に用いたもののみ)。

オゾン生成レジームの判定方法はチャンバー実験のときと同様である。時刻0:00を基準として、1時間を1サイクルとし、毎時12～24分にNOを添加、36～48分にプロパンを添加することを基本とした。

(3) 領域モデルを用いたオゾン削減効率の地域特性・時間特性の推定とオゾン生成レジーム検証

サブテーマ1、サブテーマ2で得られた結果より、エアロゾルによるHO₂ラジカルの取り込みや未知OH反応性が、オゾン感度や生成レジームに与える影響は軽微と考えられたことから、化学メカニズムの更新は行わず、人為起源排出量データのみを最新年(2016年)に更新することとした。

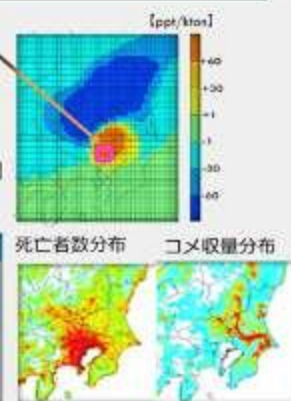
関東地方を対象に、2016年度の人為起源排出量データをそのままを用

下記の、削減する矩形領域を変更して、繰り返し計算を行うことでオゾン暴露削減効率マップを得る

(NO_x削減の場合の例)

1. ベースケース(2016年度)、およびこの矩形領域内(1層目:0～50m)のみのNO_xをゼロに削減した排出シナリオについてミューレーション
2. 削減ケースとベースケースでのオゾン濃度8時間(10-18)値の変化量分布を導出(右図にイメージ)
3. 以下の式で上記矩形領域の各指標値を算出

算出指標	算出式
ヒト暴露濃度削減効率(ppt/ton/yr)	(オゾン濃度8時間値低減量の人口加重平均値) / (排出削減量)
イネ暴露濃度削減効率(ppt/ton/yr)	(オゾン濃度8時間値低減量のイネ収量加重平均値) / (排出削減量)



※: 実際には「人口」ではなく「年間死亡者数」の加重平均値として推定

図3-2 オゾン暴露削減効率マップの作成方法

いた「ベースケース」、および、特定の（東京都心部と郊外部のつくば市を含む）20 kmメッシュについて、1層目（0-50 m）のNO_xあるいはTOL（ADMER-PRO化学メカニズム上のVOC化学種（表3-1に化学種一覧を表示）のひとつでモノアルキルベンゼン構造、代表物質はトルエン）をゼロまで削減さ

表3-1 ADMER-PROの化学メカニズムで扱われるVOC化学種

PAR：パラフィン炭素結合
 ETH：エチレン
 OLE：エチレン以外のオレフィン炭素結合
 TOL：モノアルキルベンゼン構造
 XYL：ジアルキルベンゼンまたはトリアルキルベンゼン構造
 FORM：ホルムアルデヒド
 ALD2：アセトアルデヒドまたは高級アルデヒド
 ISOP：イソプレン
 NRA：非反応性VOC

せたシミュレーションを夏季の光化学大気汚染が頻発する気象パターン（日射量強、気圧傾度小）の代表日（2016年8月5日、ADMER-PROに備わっている気象類型化手法を用いて選定）を対象に行った（助走期間の57時間を含む）。シミュレーションからオゾン濃度の変化量についてその時空間分布特性を把握するとともに、上述の20 kmメッシュについてはオゾン暴露削減効率指標（図3-2参照）をも算出した。ここで、不確実性の高いBVOC基礎放出量の設定については、ADMER-PRO内蔵データのほか、それらを一律に0.5倍あるいは2倍の値に変更してのシミュレーションも行っている。

また、関東・近畿地方においてレジーム判定が行われた既存の大気質観測期間を対象にシミュレーションを行い（助走期間57時間を含む）、（2）節の方法にて判定されたオゾン生成レジームと、シミュレーション結果より判定されたオゾン生成レジームとの比較を行った。ここで、BVOC基礎放出量の設定については、ADMER-PRO内蔵データのほか、それらを一律に0.5倍の値に変更してのシミュレーションも行い、実大気観測によるレジーム判定結果との整合性が高いのはいずれの設定なのかを検討することにより、より合理的と考えられるBVOC基礎放出量設定を見出した。

（4）レジーム検証結果に基づき精緻化されたモデルによるオゾン暴露削減効率マップ作成と前駆物質削減シナリオのベネフィット評価

上記の検証結果に基づき、BVOC基礎放出量設定をADMER-PRO内蔵データの0.5倍に更新した。その後図3-2に示した方法で関東、近畿地方について、各削減化学種に対するオゾン暴露削減効率値を計算し、オゾン暴露削減効率マップを得た。その際、対象とした気象パターンは（3）節で記したものと同一であり、その代表日は、それぞれ、2016年8月5日、2016年8月7日と選定された。削減対象化学物質は図3-2に例として示したNO_xのほか、VOCの削減化学種として、近畿地方についてはADMER-PROの化学メカニズム（表3-1にVOC化学種の一覧を示す）上のETH（エチレン）を、関東地方についてはさらにPAR（パラフィン炭素結合）、FORM（ホルムアルデヒド）、TOL（モノアルキルベンゼン構造、代表的な物質はトルエン）を対象に加えた。なお、いずれの化学種についても削減するのは人為起源排出量のみである。このようにして算出された指標（オゾン濃度暴露削減効率、イネ暴露濃度削減効率）は、各前駆物質の単位排出量削減により、ヒトやイネなどのレセプターが暴露される濃度の地方全体としての平均値がどの程度低減するのかわかるものであり、ひとたびこれらの指標値の地理分布を計算しておけば、それらに各前駆物質排出削減量の地理分布、および定数を掛け合わせるだけで、各地方の死者数低減量やコメ増収量を、複雑なシミュレーションを行わずに極めて簡単に評価できるという利便性の高いものである。なお、関東地方でVOC排出量の多い5つのメッシュについては、ADMER-PRO化学メカニズム上のISOPとNRAを除くすべてのVOC化学種についてオゾン暴露削減効率を算出した。ここでISOPは人為起源排出量が少ないことから、NRAはオゾン生成に寄与しないことから計算対象として除外した。

上記各化学種に対するオゾン暴露削減効率マップと各発生源区分（自動車、固定燃焼、オフロード、固定蒸発、小型焼却炉、野焼き、喫煙）における、各化学種の排出削減量マップを乗じ、VOC化学種についてはオゾン削減効率算出の対象とした全化学種についての結果を足し合わせることで、各発生源区分のNO_x、VOC排出量を減じた場合に得られるオゾンのヒト濃度濃度平均値、イネ暴露濃度平均値の低減効果を、関東、近畿の地方別に推定した。ここで、関東、近畿のオゾン暴露削減効率マップ作成の対象としていない化学種に対するオゾン暴露削減効率は、上記、関東でのVOC排出量の多い5つのメ

ッシュに対する各化学種のオゾン暴露削減効率算出結果に基づき、ETHに対するオゾン暴露削減効率との相関関係を検討したうえで、各線形回帰式を用いて推定した。

4. サブテーマ3 結果及び考察

(1) ポータブルレジーム判定装置の構築および光化学チャンバー実験によるレジーム判定装置の比較校正

スモッグチャンバー実験に関して、まず例として、2022/3/15(表2-1の Run 41A)に実施したレジーム判定の結果を図 3-3(a)に示す。Run 41A はチャンバー実験でVOC律速条件であった。一方、図3-3(a)を見ると、反応時間によらず、NO添加時に $P(\text{PO})$ がわずかに減少しており、プロペン添加時に $P(\text{PO})$ が増加していることから、レジーム判定装置においてもVOC律速条件であることが確認され、両者のレジーム判定が一致していることがわかる。なお、この結果は他のすべてのVOC律速条件における実験(表2-1の Run 19A, 20A)でも同様であった。図3-3(b)には、NO_x律速条件であった2022/3/16(表2-1の Run 42A)に実施したレジーム判定の結果を示している。この条件では、チャンバーの光照射前～光照射後2時間の間は図3-3(a)と同様な変化を示しており、VOC律速であることが確認された。また、光照射後3時間以降はNO添加時に $P(\text{PO})$ が増加しており、プロペン添加時には $P(\text{PO})$ にほとんど変化が見られていないことから、NO_x律速であることがわかる。一方、光照射後2時間～3時間の間ではNO、プロペンの添加のどちらでも $P(\text{PO})$ が増加しており、この時間帯は境界領域、すなわちVOC律速からNO_x律速へ変化している過渡期であったと考えられる。なお、この結果は他のすべてのNO_x律速条件における実験(表2-1の Run 18A, 21A, 40A, 43A, 44A)でも同様であった。レジーム判定装置から得られた結果とチャンバー実験の結果のみとの直接的な比較検証は困難であるが、サブテーマ2で実施している詳細反応モデルも含めて比較検証すると、この結果は妥当であることがわかる。

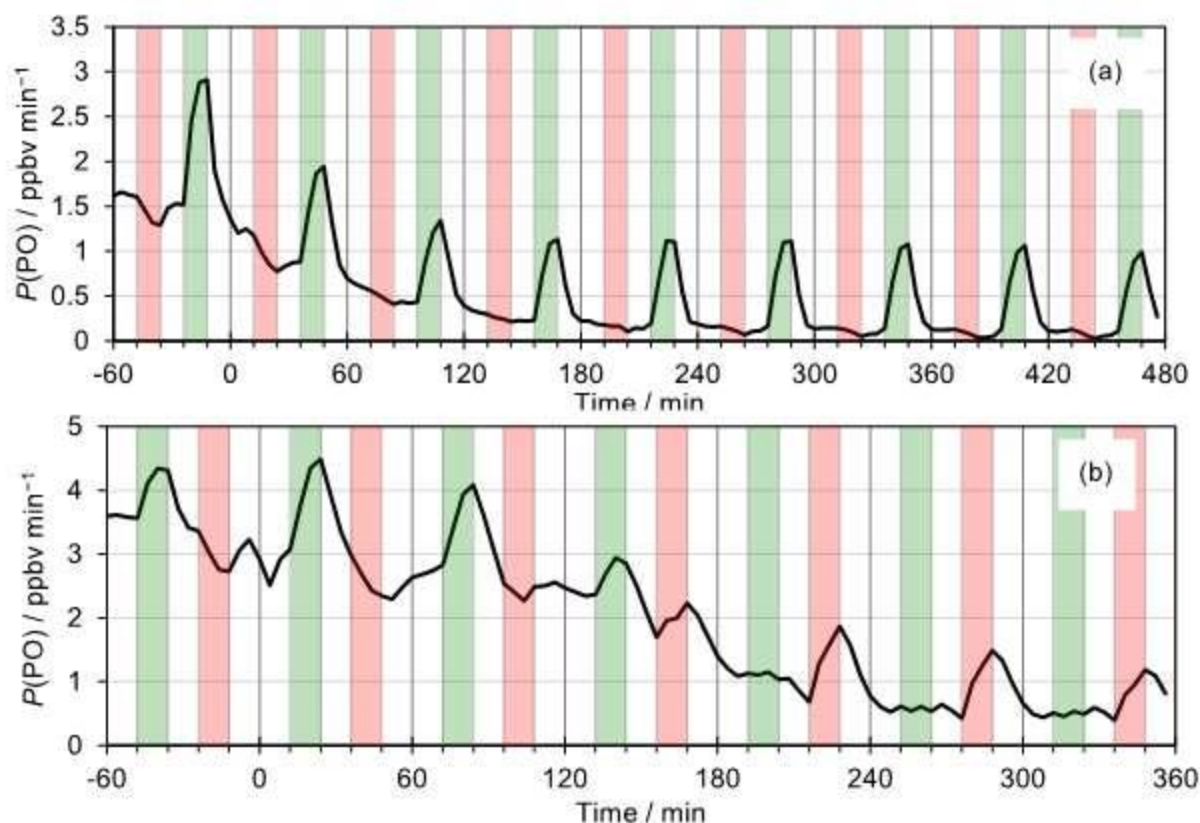


図3-3 スモッグチャンバー内模擬大気が (a) VOC律速条件、(b) NO_x律速条件における、レジーム判定装置で測定された $P(\text{PO})$ の時間変化。横軸の時間 (Time) が 0 分のときにスモッグチャンバーにランプを照射し、チャンバー内で光化学反応を開始させている。また、赤、緑で塗られた領域はそれぞれ NO、プロペンをレジーム判定装置内に添加した時間帯を示す。

詳細は本報告書Ⅱ-2 サブテーマ2「合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明」の「4. 3. オゾン生成レジーム判定装置の評価」に記されているが、その中の図2-11にあるように、 NO_x 律速条件では、チャンバー内での光化学反応の初期ではVOC律速で、その後 NO_x 律速へ変化していることが、詳細反応モデルでも再現されている。以上のことから、本レジーム判定装置は、VOC、 NO_x 律速両方について、レジームを確度良く判定できていると結論した。

ポータブルレジーム判定装置は、コロナ禍の影響で一部物品の納期が遅延した関係で、予定より時間を要したが、2022年の夏前に構築が完了した。観測によるオリジナルの装置との比較検証に関しては、まず2022年8～9月に茨城県つくば市の国立環境研究所にて実施した大気集中観測で、オリジナルの装置とポータブルの装置とで同時にレジーム判定の実測を行ったが、先の研究開発内容でも述べた通り、ポータブルの装置の反応容器

の窓材で用いている石英ビューポートから漏れが発生し、ポータブルの装置でのレジーム判定ができなかった。その後石英ビューポートを別の種類の物に交換するなど装置の改造を行い、2023年7～8月に東京都江東区に位置する東京都環境科学研究所で実施した大気集中観測で、オリジナルとポータブルの装置の比較検証を実施した。結果については、次の(2)オゾン生成レジームの実大気観測の項目で述べる。

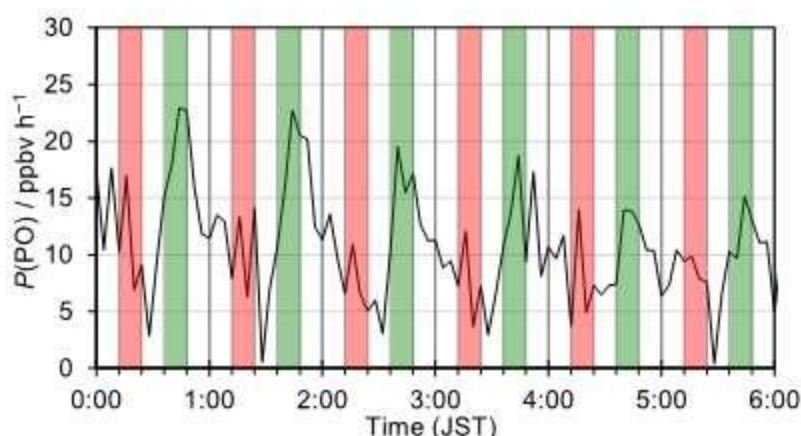


図3-4 2022年8月22日に観測された $P(\text{P}0)$ の時間変化。赤、緑で塗られた領域はそれぞれ NO_x 、プロパンをレジーム判定装置内に添加した時間帯を示す

(2) オゾン生成レジームの実大気観測

(2-1) つくば市における集中観測

観測結果の例として、2022年8月22日の0:00～6:00に測定された $P(\text{P}0)$ の時間変化を図3-4に示す。当該時間帯では、VOC（プロパン）を添加すると $P(\text{P}0)$ が上昇し、 NO_x を添加しても上昇が見られなかったことから、この時間帯ではオゾン生成レジームとしてVOC律速であったことがわかる。次に、観測期間全体におけるレジーム判定結果を表3-2に示す。VOC律速、 NO_x 律速、および混合律速が混在していることが判明し、夜間にはVOC律速が多く、昼間は夜間に比べて NO_x 律速や混合律速が多くなる傾向が見られた。なお、ここで混合律速は NO_x 、プロパン添加時にどちらも $P(\text{P}0)$ が上昇する場合であり、 NO_x 律速とVOC律速の境界領域であることが考えられる。また、本観測では $\text{P}0$ 濃度の細かい自然変動が多く、 $P(\text{P}0)$ の変動が NO_x やVOCの添加によるものか、 $\text{P}0$ 濃度の自然変動によるものなのかが区別できず、レジームが判定できない、もしくは判定に難航するケースが多く見られた。

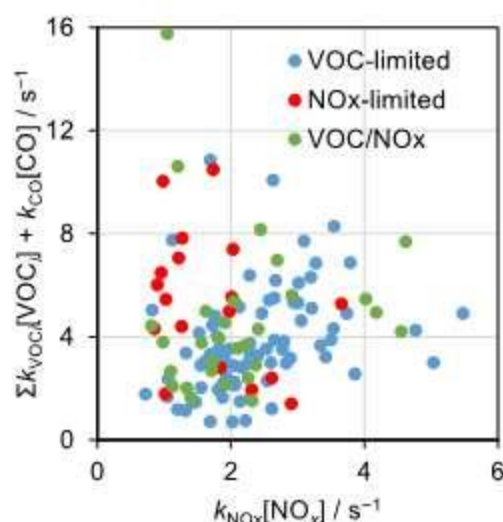


図3-5 判定したオゾン生成レジームと $\Sigma k_i[\text{VOC}_i] + k_{\text{CO}}[\text{CO}]$ 、 $k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x]$ の関係

以上のような結果が得られた要因について、前駆物質濃度および OH 反応性の測定結果を用いて考察を行った。オゾン生成レジームを診断する指標として、VOC/NO_x 比が用いられることが多い。しかしながら、VOCs は種類によって光化学反応性が異なり、濃度比による議論では、不確実性が大きいと考えられる。本研究では濃度比ではなく、VOC/NO_x の OH 反応性比で評価を行った。OH 反応性 (OH reactivity) は、以下の式3-1のように表すことができる。

$$\text{OH reactivity} = k_{\text{CO}}[\text{CO}] + k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x] + k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + \Sigma k_i[\text{VOC}_i] \quad (3-1)$$

ここで、 k_x は化学種 X と OH ラジカルの二次反応速度定数である。VOC/NO_x の OH 反応性比は $\Sigma k_i[\text{VOC}_i]/k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x]$

で表される。NO_x は NO と NO₂ の二種類なので、 $k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x] = k_{\text{NO}}[\text{NO}] + k_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]$ で求めることができるが、 $\Sigma k_i[\text{VOC}_i]$ については、すべての種類の VOCs を網羅することは現実的に不可能なので、VOCs の測定データから求めることはできない。本研究では、サブテーマ1で測定している OH reactivity の観測値を用いて、以下の式 3-2 により $\Sigma k_i[\text{VOC}_i]$ を求めた。

$$\Sigma k_i[\text{VOC}_i] = \text{OH reactivity} - (k_{\text{CO}}[\text{CO}] + k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x] + k_{\text{O}_3}[\text{O}_3]) \quad (3-2)$$

また、VOCs 以外の OH 反応性に寄与する物質のうち、CO は OH ラジカルと反応して HO₂ を生成し、HO₂ サイクルの中で VOCs と類似した役割を果たすため、解析には VOCs に CO も含め、VOC/NO_x の

表 3-2 つくばにおけるレジーム判定結果まとめ

	深夜 ^{*1}	朝 ^{*1}	昼 ^{*1}	夕方 ^{*1}	夜 ^{*1}
8/24	V ^{*2}	V	N ^{*2}	N	V
8/25	V	V	V	V/N ^{*2}	V
8/26	V	V		N	V
8/27	V	V		V/N	V
8/28	V	V		V/N	V
8/29	V/N	V	V/N	V/N	V
8/30		V		V	V
8/31			V	N	V
9/1	V		V/N	V/N	
9/2	V		N	V	V
9/3	V	V/N			

*1 深夜は 0:00-4:59、朝は 5:00-9:59、昼の左の列、右の列はそれぞれ 10:00-12:59、13:00-15:59、夕方は 16:00-19:59、夜は 20:00-23:59を示す。

*2 V, N はそれぞれ VOC 律速、NO_x 律速と判定された時間帯、V/N は混合律速と判定された時間帯を示す。また、空欄は判定できなかった期間を示す

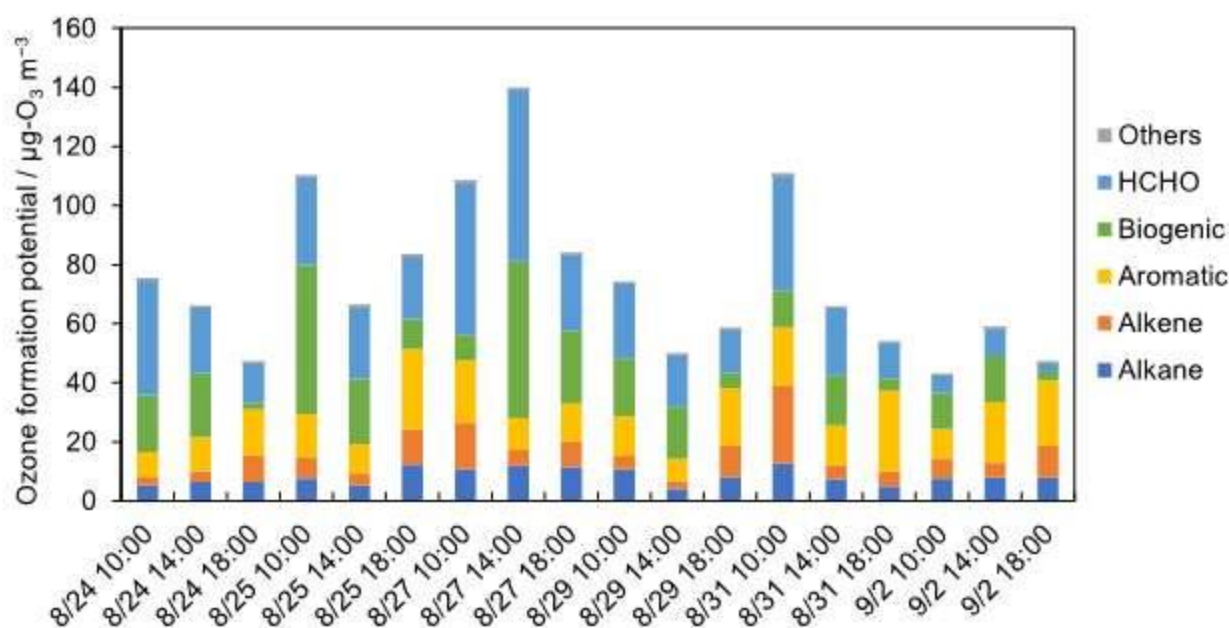


図3-6 各 VOCs 種別オゾン生成能の時間変化

OH 反応性比として $(\Sigma k_i[\text{VOC}_i] + k_{\text{CO}}[\text{CO}])/k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x]$ を用いた。

判定したオゾン生成レジームと $\Sigma k_i[\text{VOC}_i] + k_{\text{CO}}[\text{CO}]$ 、 $k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x]$ の関係を図 3-5 に示す。

$(\Sigma k_i[\text{VOC}_i] + k_{\text{CO}}[\text{CO}])/k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x]$ 比が高いときに NO_x 律速、低いときに VOC 律速となる傾向が見られた。また、混合律速と判定された事例に関しては、ばらつきが大きいものの、 NO_x 律速と VOC 律速の境界付近に多く存在していた。一方で、比が高いときに VOC 律速、低いときに NO_x 律速と判定された事例も散見され、 $(\Sigma k_i[\text{VOC}_i] + k_{\text{CO}}[\text{CO}])/k_{\text{NO}_x}[\text{NO}_x]$ 比の大小だけではレジームが判定できないことも見いだされた。

本観測では、全体的には VOC 律速と判定された期間が多かったため、オゾン生成に大きく寄与する VOCs の特定を試みた。観測期間全体ととして、VOCs の濃度としてはアルカンが最も高かったが、アルカンは一般に大気中の光化学反応性は高くない。そこで、各 VOCs の最大オゾン生成効率を求め、オゾン生成効率が高くなる VOCs を特定した。オゾン生成効率は測定された VOC の濃度に、その VOC のもつ最大オゾン生成能 (MIR = Maximum Incremental Reactivity) を乗じることにより求めた。観測期間中におけるオゾン生成能の時間変化を図 3-6 に示す。観測期間を通して、アルカンの寄与は小さく、日時にもよるが生物起源 VOCs や、芳香族炭化水素の寄与が大きかった。また、全体を通してホルムアルデヒドの寄与が大きいことがわかった。

ホルムアルデヒドは OH 反応性の中でも高い割合を占め、特に日中には 10% を超えることがあった (図 3-7)。また、 NO やプロパンを添加していないときにおける $P(\text{PO})$ (実大気の PO 生成速度を反映) と OH 反応性との相関を調べたところ、ホルムアルデヒドと PO 生成速度の間には高い相関関係が確認され (表 3-3)、ホルムアルデヒドはオキシダント生成に大きく影響することが明らかとなった。通常、常時監視測定局ではオキシダントの前駆物質として非メタン炭化水素濃度が測定されているが、市販の非メタン炭化水素計では、アルデヒド類の感度が炭化水素よりも低く、特にホルムアルデヒドに対してはほとんど感度が

表3-3 各大気微量成分のOHラジカル反応性と $P(\text{PO})$ の相関

	k_{OH}	k_{VOCs}	k_{NO_x}	k_{O_3}	k_{CO}	k_{HCHO}
相関係数	0.54	0.48	0.34	-0.05	0.29	0.51

* 全体の OH ラジカル反応性

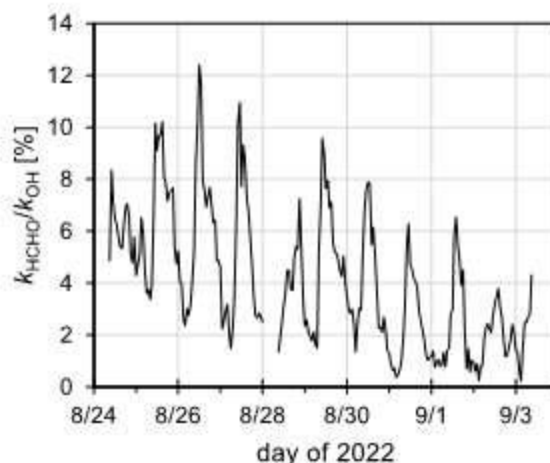


図3-7 OH 反応性全体 (k_{OH}) に対するホルムアルデヒドの OH 反応性 (k_{HCHO}) の時間変化

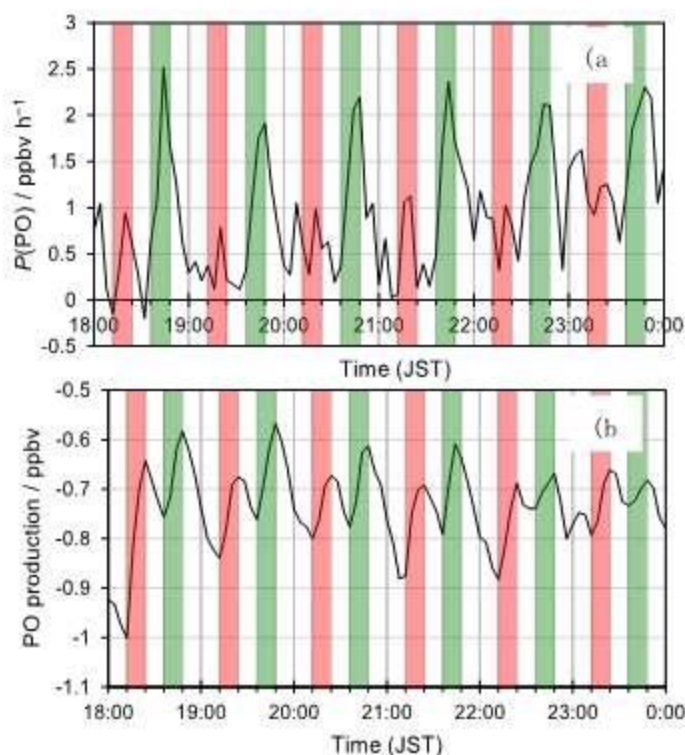


図 3-8 2023 年 7 月 23 日における (a) オリジナルと (b) ポータブルの装置によるレジーム判定結果。赤、緑で塗られた領域はそれぞれ NO 、プロパンをレジーム判定装置内に添加した時間帯を示す

ないことが知られている。今後様々な地域で観測事例を積み重ねる必要はあるが、多くの地域でアルデヒド類の重要性が確認された場合、アルデヒド類の常時監視について、その手法の開発から行う必要があると考えられる。

(2-2) 東京都江東区における集中観測

東京都での観測においては、オリジナルとポータブルレジーム判定装置の同時観測を実施した。まずその結果の例として、2023年7月23日の18:00～24:00に測定されたレジーム判定結果を図3-8に示す。当該時間帯では、オリジナルとポータブルレジーム判定装置両方について、NO、VOC（プロパン）を添加すると、どちらの場合でも $P(P0)$ が上昇したことから、この時間帯ではオゾン生成レジームとして混合律速であったことがわかる。また、本観測ではオリジナルの装置について、全般的に $P(P0)$ が低かった一方、つくばでの観測のときと同様、 $P0$ 濃度の細かい自然変動が多く、 $P(P0)$ の変動がNOやVOCの添加によるものか、 $P0$ 濃度の自然変動によるものなのかが区別できず、レジームが判定できない、もしくは判定に難航するケースが多く見られた。一方、ポータブルの装置については、 $P0$ 濃度の変動がオリジナルに比べて滑らかであり、オリジナルよりも判定が容易であるケースが多かった。その理由としては、反応容器や参照容器への大気導入の違いが考えられる。ポータブルのほうは、大気導入口が容器の側面である一方、オリジナルのほうは、ガラス製で破損のリスクを最小限にするため、導入口を容器の底面にしている。そのため、ポータブルのほうで容器内でサンプル大気がよく混合し、結果として $P0$ 濃度の変動が滑らかになることが考えられる。また、ポータブルの装置については、観測期間の多くの時間帯に $P(P0)$ が負の値になった。これは、容器内でのオゾンの損失が原因として考えられる。容器の内壁には透明テフロンコートが施工されているが、元々の材質はステンレスであり、実際にポータブルの装置では、容器内部を通過するとオゾンが数%損失

表 3-4 江東区におけるレジーム判定結果まとめ。

O ^{*1}	深夜 ^{*2}	朝 ^{*2}	昼 ^{*2}	夕方 ^{*2}	夜 ^{*2}
7/23	N ^{*3}				
7/24					N
7/25		N			
7/26	V/N ^{*3}			V ^{*3}	
7/27	V				V/N
7/28	V/N	V/N			V/N
7/29				V/N	V/N
7/30	N	N	V	V/N	V/N
7/31	V	V		V/N	V/N
8/1	V/N	V/N			
8/2	V		N	V/N	V
8/3	V				
8/4	V/N	V		N	V/N
8/5	V/N		V/N	V/N	V
8/6	V/N	V/N			V
8/7					
P ^{*1}	深夜 ^{*2}	朝 ^{*2}	昼 ^{*2}	夕方 ^{*2}	夜 ^{*2}
7/23	N	N	N	N	N
7/24	N	N	N	N	N
7/25		N		N	V/N
7/26	V/N	V/N	N	N	V/N
7/27	V/N	V/N	N	N	V/N
7/28	V/N	V/N	N	V/N	V/N
7/29	N	N	N	V/N	V/N
7/30	N	N	N	N	V/N
7/31	V/N	V/N		N	V/N
8/1	V/N	V/N	N	N	V/N
8/2	V	N		N	V
8/3	V	V/N		V/N	V
8/4	V/N	V/N	N	N	V/N
8/5	N	N	N	V/N	V/N
8/6	V/N	V/N	N	N	V/N
8/7	V/N	N			

*1 O はオリジナル、P はポータブルの装置を示す。

*2 深夜は 0:00-4:59、朝は 5:00-9:59、昼の左の列、右の列はそれぞれ 10:00-12:59、13:00-15:59、夕方は 16:00-19:59、夜は 20:00-23:59を示す。

*3 V、N はそれぞれ VOC 律速、NO_x 律速と判定された時間帯、V/N は混合律速と判定された時間帯を示す。また、空欄は判定できなかった期間を示す

することが実験的に確認されている。しかしながら、ポータブルの装置はレジーム判定に特化した仕様であり、レジーム判定は $P(P0)$ の相対変動が重要で、 $P(P0)$ の絶対値自体は重要ではないので、レジーム判定で使用する分には問題ないと結論した。

観測期間全体におけるレジーム判定結果を表 3-4 に示す。先にも述べたとおり、オリジナルのほうでは判定できなかった期間が多かったが、判定できた範囲ではオリジナルとポータブルの結果が概ね一致しており、ポータブルレジーム判定装置でも十分にオゾン生成レジームが判定できることが示された。一方で結果を見ると、 NO_x 律速と判定された期間が多く存在することがわかった。混合律速と判定された期間も多かった。これまで、東京のような大都市域では VOC 律速であろうと考えられているが、今回の観測ではこれまでの認識とは異なる結果が得られた。近年、オキシダント濃度の有意な減少は見られていないが、前駆物質濃度は着実に減ってきており、東京のような大都市域でも徐々に VOC 律速から NO_x 律速へ変化してきているのかもしれない。無論、一ヶ所での一度の観測で結論を出すのは早計であるが、今後は国内の大都市域においても、 NO_x 律速に変化しつつある可能性を考慮する必要があると考えられる。

(3) 領域モデルを用いたオゾン削減効率の地域特性・時間特性の推定とオゾン生成レジーム検証

オゾン濃度感度地理分布推定結果

図3-9に、つくば市を含む20 kmメッシュ、東京都心部を含む20 kmメッシュで各前駆物質を削減した際のオゾン濃度（10-18時平均値）の感度（単位年間排出削減量あたりの変化量）の地理分布推定結果を示す。図3-9によると、第1に、削減場所付近と遠方ではオゾン濃度感度が正負含め全く異なることがわかる。これは、ある場所での前駆物質排出削減によるヒトや環境への影響改善効果を検討するにあたっては、排出削減場所の直近のみでなく遠方を含めた濃度変化を診る必要があること、ひいては、オゾン暴露削減効率のように地方全体のレセプター（人、イネ）への暴露平均濃度の低減効率を表す指標値を算出することの重要性を示している。また、図3-9の左右、上下の図をそれぞれ比較する、削減する化学種や削減する場所により、オゾン濃度の感度分布は正負含めて大きく異なることがわかる。これは物質ごとに、また、場所ごとにオゾン暴露削減効率を算出することの重要性を示している。

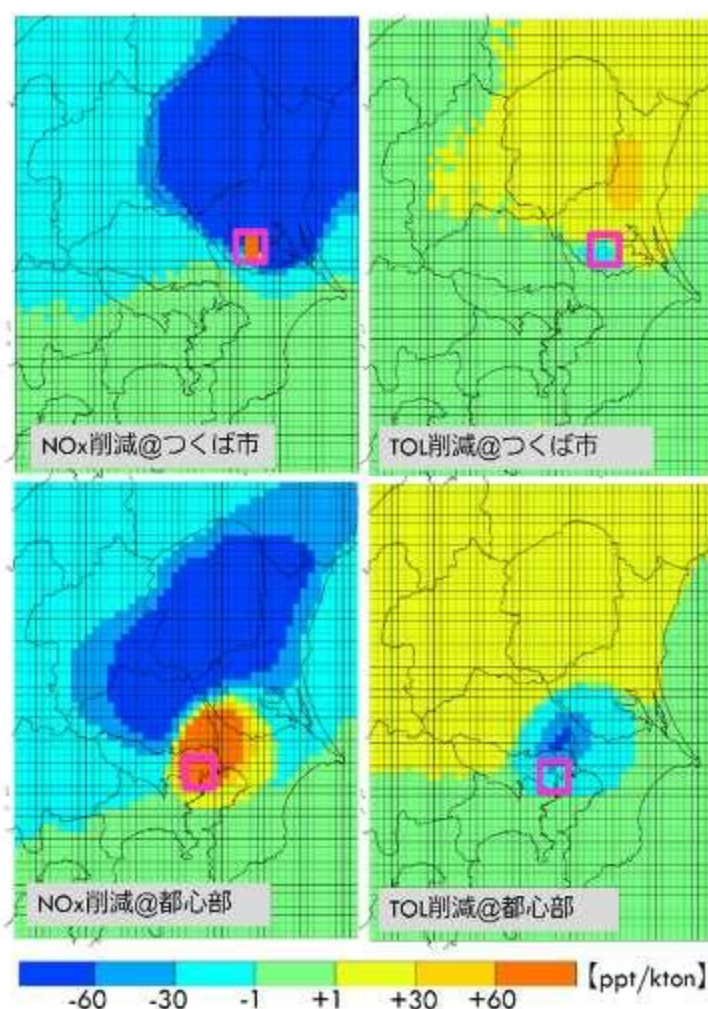


図3-9 東京都心部、および、茨城県つくば市を含む20 kmメッシュで各前駆物質を単位排出量削減した場合の地上オゾン濃度8時間（10-18時）値の変化量分布（夏季高濃度オゾン生成典型日）。排出削減対象のメッシュはピンク色の矩形で示されている。

前駆物質を削減した場合のポテンシャルオゾン濃度変化とオゾン生成レジームの日内変動推定結果

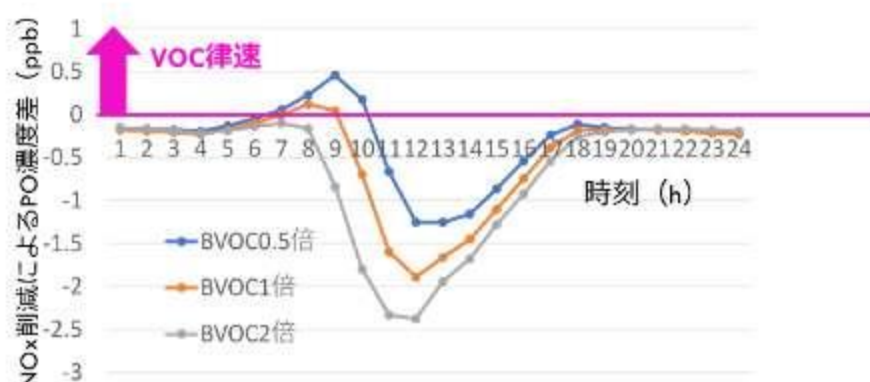


図3-10 茨城県つくば市を含む20 kmメッシュでNO_xを削減した場合のつくば市を含む5 kmメッシュでのPO濃度変化の日内変動推定結果（夏季高濃度オゾン生成典型日）。各BVOC設定での結果が示されている。

図3-10に、つくば市を含む20 kmメッシュでNO_xを削減した場合のつくば市（を含む）5 kmメッシュでのPO（O₃+NO₂-0.1NO_x）濃度変化の日内変動、およびVOC律速と判定された時間帯を、各BVOC設定の場合について示した。ここで、NO_x削減によりPO濃度が増加する場合をVOC律速と判定した。なおPO濃度の定義式において最後の項を付加したのは、計算に使用した領域モデルADMER-PROでは排出されるNO_xのうち1割はNO₂として排出されるためである。図3-10によると、日中は押しなべてNO_x削減によりPO濃度が減少していること、NO_x削減によりPO濃度が増加する、すなわちVOC律速の時間帯は朝方に限られることがわかる。この日中にはVOC律速になりにくいという傾向は、（2）項で記された実大気観測によるレジーム判定結果と符合する。また、図3-10によると、BVOC設定により、VOC律速となる時間数は異なり、BVOC設定が小さいほど、VOC律速の時間帯が多くなることもわかる。

オゾン暴露削減効率の不確実性

図3-11には、つくば市を含む20 kmメッシュの各オゾン暴露削減効率値を推定した結果を、各BVOCの設定の場合について示した。図3-11によると、BVOC設定によりいずれの暴露削減効率指標も大きな影響を受けることがわかる。これは、各オゾン暴露削減効率指標を正確に推定するためには、正確なBVOC放出量を設定することが重要であることを示している。

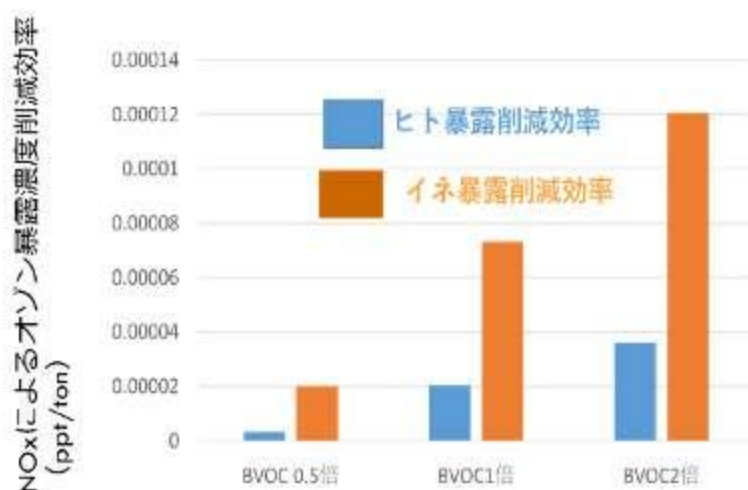


図3-11 NO_x削減による各オゾン暴露削減効率指標値の算出結果に対するBVOC設定の影響（夏季高濃度オゾン生成典型日）。

既存の大気質観測によるオゾン生成レジーム判定期間を対象にしたレジーム比較結果

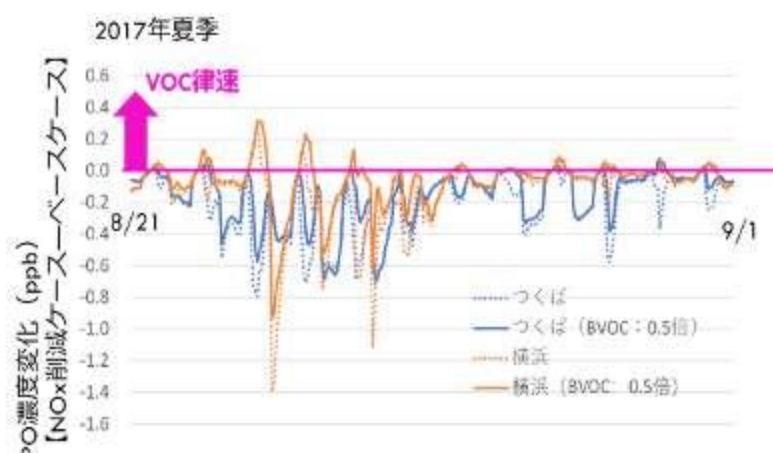
定永ら（成果17）で紹介されている実大気質のオゾン生成レジームが直接判定された地点、期間（表3-5）に合わせて、ベースケース、および、観測地点を含むメッシュ（5 kmメッシュ）でNO_x排出量をゼロまで削減したシミュレーションを実施し、上記と同様にPO濃度の応答を診てオゾン生成レジームを判定した。図3-12には実大気観測が行われたつくば市（国立環境研究所）を含むメッシュにおけるNO_x削減によるPO濃度の変化（応答）を示した。なお、図3-12には、削減場所によるPO濃度の応答の違いをみるために横浜市

（横浜市環境科学研究所）を含むメッシュにおける結果も付記した。図3-12によると、つくばではNO_x削減によりPO濃度が減少する時間帯が多い一方、横浜では逆にPO濃度が増加する時間帯が多いなどPO濃度の応答は場所により大きく異なること、また、BVOC放出量の設定によってもPO濃度の応答は異なることがわかる。表3-5にモデル計算と実大気観測でVOC律速と判定された時間数の割合（対象は8-20時）の比較結果を示す。表3-5によると、実大気観測ではVOC律速となる時間数割合は横浜では他の2地点に比べて多い傾向があるが、この傾向はモデル計算の結果でも確認できる。また、VOC律速となる時間数割合について定量的に比較すると、すべての地点についてBVOC基礎放出量を0.5倍とした場合のモデル計算の方が実大気観測に近い結果が得られていることがわかる。

表3-5 モデル計算と実大気観測によりVOC律速と判定された時間数割合（8-20時）の比較結果。

対象場所/年月	モデル計算	モデル計算 (BVOC放出量: 0.5倍)	実大気観測
つくば/ 2017年8-9月	6.4% (10/156)	21% (32/156)	45% (17/38)
横浜/ 2017年8-9月※	28% (44/156)	51% (79/156)	96% (48/50)
京都/ 2018年8-9月	9.1% (19/208)	22% (46/208)	45% (15/33)

※横浜の実大気観測は2019年7-8月に行われた結果である。

図3-12 つくば観測期間（2017年8月21日～9月1日）を対象にしたNO_x削減によるPO濃度の変化量推定結果。

(4) レジーム検証結果に基づき精緻化されたモデルによるマップ作成とシナリオ別評価

上記のオゾン生成レジーム検証結果に基づき、BVOC基礎放出量設定はADMER-PRO内蔵値の0.5倍としたうえで、各20 kmメッシュに対してオゾン暴露削減効率を計算することにより、オゾン削減効率マップを得た。図3-13には、NO_x、ETH（ADMER-PROの化学メカニズム上のVOC化学種のひとつでエチレン）に対するヒト暴露各削減効率とイネ暴露削減効率の関東、近畿地方における算出結果を示した。図3-13によると、各暴露削減効率は、20 kmメッシュ毎に大きく（地方や化学種によっては負値から正值まで）変化していることがわかる。また、NO_x削減によるオゾン暴露削減効率は都心部＜郊外部であり、都心部では負の値もみられること、ETH削減によるオゾン暴露削減効率は都心部＞郊外部であることがわか。図3-14には、関東地方におけるその他のVOC化学種に対する各暴露削減効率の推定結果を示した。図3-14や図3-13の右上図によると、各VOC化学種に対する各オゾン暴露削減効率の値は互いに異なっているものの、定性的な地理分布の傾向（東京都心部で高く郊外部で小さい）は互いに似ていることがわかる。以上より、NO_x削減については都心部では避け、郊外部で重視すること、逆にETH（VOC）削減については郊外部より都心部で重視するなど、地域によりメリハリをつけた対策が、人やイネへのオゾン暴

露の低減に、ひいては、死亡者数低減やコメ収量減収回避に有効であることが示唆される。

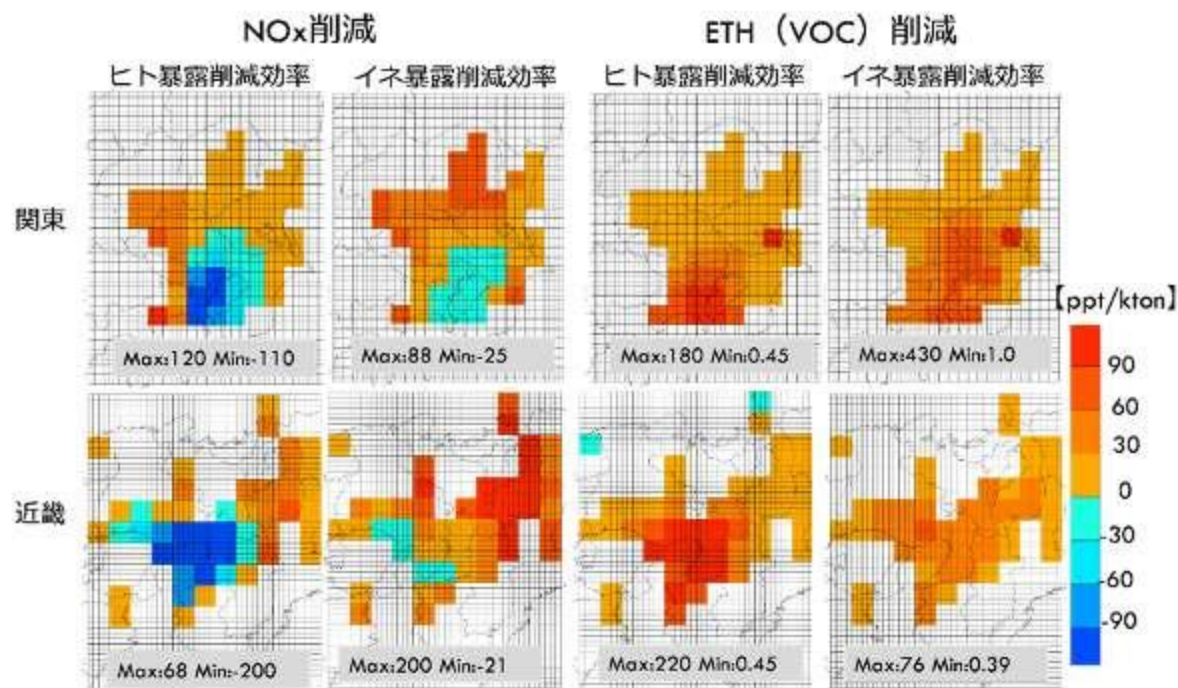


図3-13 関東、近畿地方における NO_x 、ETH (VOC化学種のひとつで「エチレン」) に対するヒト暴露各削減効率マップとイネ暴露削減効率のマップ作成結果。

図3-15には、関東地方でVOC排出量の多い5つのメッシュについての計算で得られたエチレンに対するオゾン暴露削減効率値と他の化学種に対する削減効率値との関係を示した。図3-15によると、ETHに対する削減効率を用いた線形回帰式により、他のVOC化学種に対する削減効率が比較的良好な精度 ($R^2=0.70-0.99$) で推定可能なことがわかる。各地方で計算対象としていない各化学種に対する暴露削減効率地理分布は、これらの線形回帰式を用いて推定した。上記で得られた各化学種に対するオゾン暴露削減効率地理分布、および発生源毎 (自動車、固定燃焼、オフロード、固定蒸発、野焼き、喫煙) の NO_x 、VOC各化学種の排出量地

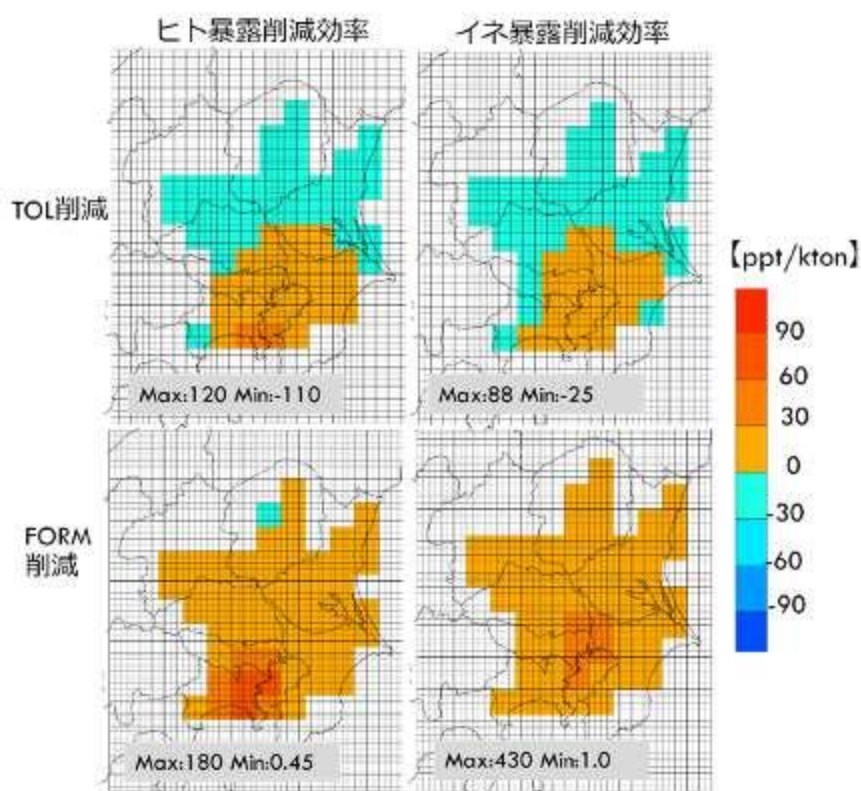


図3-14 関東地方におけるその他のVOC化学種 (TOL、FORM) に対する各暴露削減効率マップの作成結果。

理分布から、それぞれの発生源でNO_x、VOCそれぞれの排出量を10%削減した場合のヒト暴露濃度平均値の低減量とイネ暴露濃度平均値低減量を計算し、表3-5にその結果を示した。上述した通り、表3-5はそれぞれの発生源の排出量を10%削減した場合の各レセプターへの平均暴露濃度の低減量を示したものであるが、この各数値を例えば2倍すれば、20%削減した時の各レセプターへの平均暴露濃度の低減量に変換される。表3-6によると、自動車、固定燃焼、オフロードについては、NO_xとVOC双方の削減によるオゾンのヒト暴露濃度低減量は負値となっており、排出削減によりヒト暴露濃度は逆に増加してしまうことがわかる。一方、その他の発生源については、NO_xとVOC双方の削減により、オゾンのヒト暴露濃度、イネ暴露濃度とも減少することもわかる。また、ヒト暴露濃度低減量が最大になる発生源対策は固定蒸発源、イネ暴露濃度低減量が最大になる発生源対策は自動車であることなども読み取ることができる。なお、表3-6のそれぞれの数値を排出削減量で割れば、単位削減量当たりの低減効果が算出できるので、それぞれの発生源からの各物質をある量だけ削減した場合の低減効果も、それらの値に各物質の排出削減量を乗

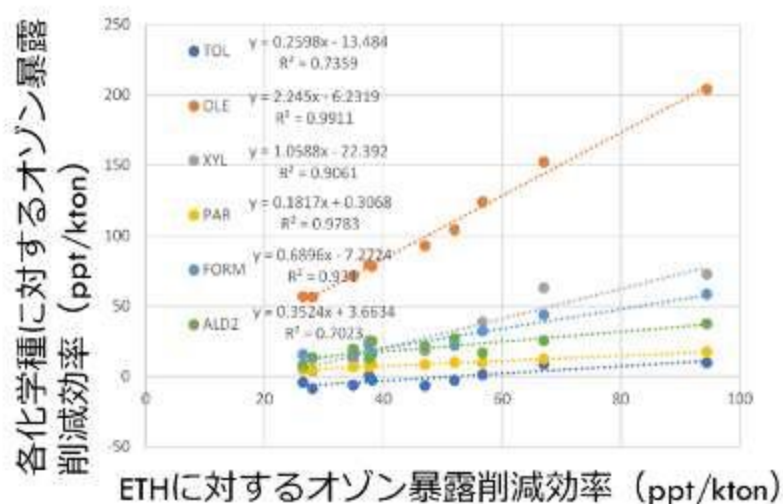


図3-15 関東地方の都心部の5つのメッシュについて計算した各化学種に対するオゾン暴露削減効率値とETHに対するオゾン暴露削減効率の関係。

露濃度低減量は負値となっており、排出削減によりヒト暴露濃度は逆に増加してしまうことがわかる。一方、その他の発生源については、NO_xとVOC双方の削減により、オゾンのヒト暴露濃度、イネ暴露濃度とも減少することもわかる。また、ヒト暴露濃度低減量が最大になる発生源対策は固定蒸発源、イネ暴露濃度低減量が最大になる発生源対策は自動車であることなども読み取ることができる。なお、表3-6のそれぞれの数値を排出削減量で割れば、単位削減量当たりの低減効果が算出できるので、それぞれの発生源からの各物質をある量だけ削減した場合の低減効果も、それらの値に各物質の排出削減量を乗

表3-6 各発生源で排出量を10%削減した場合のオゾンのヒト暴露濃度平均値とイネ暴露濃度平均値の低減量の算出結果。

関東	NO _x			VOC			NO _x とVOC		
	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)
自動車	9,765	-0.1814	0.1485	4,334	0.0866	0.0861	14,099	-0.0948	0.2347
固定燃焼	9,939	-0.3031	0.0381	659	0.0191	0.0143	10,599	-0.2840	0.0524
オフロード	953	-0.0346	0.0089	99	0.0026	0.0025	1,052	-0.0320	0.0114
固定蒸発	0	0	0	16,763	0.2180	0.1902	16,763	0.2180	0.1902
小型焼却炉	7	-0.0002	0.0001	26	0.0007	0.0007	34	0.0005	0.0008
野焼き	35	0.0007	0.0016	72	0.0005	0.0009	107	0.0012	0.0025
喫煙	22	-0.0009	0.0001	74	0.0023	0.0021	95	0.0014	0.0022
近畿	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)
	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度 低減量 (ppb)	イネ暴露濃度 低減量 (ppb)
自動車	5,995	-0.3976	0.2690	2,844	-0.1814	0.0377	8,838	-0.3077	0.3067
固定燃焼	6,020	-0.2938	0.1688	721	-0.3031	0.0055	6,741	-0.2740	0.1743
オフロード	583	-0.0471	0.0225	59	-0.0346	0.0009	643	-0.0447	0.0234
固定蒸発	0	0	0	8,532	0.0000	0.0415	8,532	0.1494	0.0415
小型焼却炉	4	-0.0002	0.0002	13	-0.0002	0.0002	17	0.0003	0.0004
野焼き	4	0.0000	0.0002	8	0.0007	0.0001	12	0.0001	0.0003
喫煙	11	-0.0010	0.0004	38	-0.0009	0.0007	49	0.0006	0.0011

じてたし合わせるにより計算可能となる。以上のように、表3-6があれば、様々な排出削減シナリオ（またはそれらの組み合わせ）による排出削減効果を定量的に、しかも瞬時に評価することが可能になり、今後の適切な対策策定に大きく貢献できる可能性があると考えらる。

5. サブテーマ3 研究目標の達成状況

- 「オゾン生成レジームの直接判定を簡便に行うことを目指し、現有の装置を小型化したポータブルレジーム判定装置を構築する」について

現有のオリジナルレジーム判定装置から、レジーム判定に必ずしも必要ない部分を取り払い、一つのユニットとして、可搬性を高めた。最終的に、全体の大きさが W92 cm × D92 cm × H168 cm のユニットに収め、特別な運送技術がなくとも一般の運送業者での運搬が可能となり（Ⅱ-3 3-（1）節）、目標は達成された。

- 「サブテーマ2で実施する光化学チャンバーによるレジーム判定実測実験との比較校正、およびサブテーマ1と共同で実施する関東・近畿圏での外気観測により確度を検証する」について

サブテーマ2と共同で、光化学チャンバーからの模擬大気をレジーム判定装置に導入し、模擬大気のレジーム判定を実施した。NO_x 律速、VOC 律速になるように調製した模擬大気それぞれについて、想定された通りに本装置でレジームが判定され、また、詳細反応モデルでの予測とも一致した（Ⅱ-3 4-（1）節）。外気観測については、東京都江東区に位置する東京都環境科学研究所において、オリジナルとポータブルのレジーム判定装置の相互比較観測を実施し、両装置で判定されたオゾン生成レジームは概ね一致した。また、ポータブルの装置のほうが、オリジナルの装置に比べて実大気のレジーム判定が容易である傾向にあることも明らかになった（Ⅱ-3 4-（2）節）。以上のことから、本目標は達成された。

- 「エアロゾルのレジームに与える影響について、シード粒子を用いた光化学チャンバー実験および外気観測で定量的に示す」について

サブテーマ②が実施したテフロンチャンバーを用いた実験において、エアロゾルの添加の有無でオゾン生成レジームに変化が見られなかった（Ⅱ-2 4.4.3節）。また、詳細反応モデルにおいてもレジームに変化が見られないことを支持する結果が得られた（Ⅱ-2 4.4.3節）。比較的高濃度のシード粒子を用いたチャンバー実験の条件ではあるが、実験およびモデルの結果から、エアロゾルの存在はオゾン生成レジームの変化までには至らないということがわかり、本目標は達成された。

- 「既存の領域化学輸送モデル（ADMER-PRO）について、サブテーマ1、2で得られるエアロゾルによるラジカル取り込みや未知OH反応性を考慮して化学メカニズムを更新する」について

サブテーマ2が実施した詳細反応モデル計算により、エアロゾルによるラジカル取り込みや未知OH反応性がオゾン生成レジームに与える影響は軽微と推定されたことから、化学メカニズムの更新は行わなかった。オゾン生成レジームや感度が精緻に推定可能な領域モデルの構築を行うという本来的な目標は、二つ後の項目で示す通り、モデル内蔵のBVOC基礎放出量を更新することで実現しているので、本目標は達成された。

- 「更新されたモデルを用いて、関東・近畿圏を対象にオゾン生成レジーム、削減効率の地域特性・時間特性を明らかにする」について

関東・近畿圏を対象にシミュレーションを行い、オゾン生成レジーム日変動の導出、VOC律速となる時間帯の地方毎や地方内での比較、オゾン濃度感度の地理分布の導出を行った（Ⅱ-3 4-（3）節）。以上のことから、本目標は達成された。

- 「この結果を上記の外気観測で得られたレジーム判定結果と比較・検証した上、人口分布や農作

物収量で加重平均したオゾン濃度の削減効率マップを作成し、前駆物質削減シナリオのベネフィットを定量的に示す」について

本研究の外気観測で得られたレジーム判定結果とシミュレーションにより推定されたオゾン生成レジームの日変動について定性的な比較を行ったほか、既存の外気観測データも利用してVOC律速となる時間数について定量的な比較・検証を行った（Ⅱ-3 4－（3）節）。さらに検証結果をもとに、ADMER-PRO内蔵のBVOC基礎放出量を更新したうえで、ヒト暴露濃度削減効率とイネ暴露濃度削減効率のマップを関東・近畿圏を対象に作成するとともに、これらを用いて前駆物質削減によるオゾン暴露濃度低減効果を定量的に示した（Ⅱ-3 4－（4）節）。以上のことから、本目標は達成された。

以上の通り、サブテーマ3の研究は目標通り達成された。

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	5
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	13
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	0
口頭発表（学会等・査読なし）：	37
知的財産権：	0
「国民との科学・技術対話」の実施：	5
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	1
その他の成果発表：	0

(2) 誌上発表

<査読付き論文>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
1	Li, J., Sakamoto Y., Sato, K., Morino, Y., Kajii Y., (2023) Investigation of HO ₂ uptake onto Cu(II) and Fe(II)-doped aqueous inorganic aerosols and seawater aerosols using laser spectroscopic techniques, <i>Environmental Science: Atmosphere</i> 3, 1384-1395.
2	坂本 陽介、Li Jiaru, 河野七瀬、中山智喜、佐藤圭、梶井克純(2023) レーザー分光法を用いた大気エアロゾルによるイソプレノ由来有機過酸化ラジカル取り込み係数の決定. 大気環境学会誌, 58, 1-9
3	Jiaru Li, Nanase Kohno, Yosuke Sakamoto, Huy Gia Pham, Kentaro Murano, Kei Sato, Tomoki Nakayama, and Yoshizumi Kajii, (2022), Potential Factors Contributing to Ozone Production in AQUAS-Kyoto Campaign in Summer 2020: Natural Source-Related Missing OH Reactivity and Heterogeneous HO ₂ /RO ₂ Loss, <i>Environmental Science & Technology</i> , 56, 18, 12926–12936
成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文
4	Morino Y., Sadanaga Y., Sato K., Sakamoto Y., Muraoka T., Miyatake K., Li J., Kajii Y. (2023) Direct evaluation of the ozone production regime in smog chamber experiments. <i>Atmospheric Environment</i> , 309, 119889, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119889 .

5	木村 知里, 森野悠, 永島達也, 荒木 真, 上田 佳代, 米倉 哲志 (2023) 大気オゾンの環境影響評価に向けたバイアス補正手法の検討. 大気環境学会誌, 58 (3), 74-85, https://doi.org/10.11298/taiki.58.74 .
---	--

成果 番号	【サブテーマ3】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

<査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）>

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ1】のその他誌上発表（査読なし）
6	梶井克純, OH反応性計測によるオゾン生成機構の解明, 大気環境学会誌, 56 , (2021), 18-2
7	坂本 陽介, 黎珈汝, 河野七瀬, 佐藤圭, 森野悠, 梶井克純: (2024) 過酸化ラジカル反応性測定が示すオゾン生成メカニズムの不確実性, 大気環境学会誌, 59, A51-A54
8	坂本 陽介: (2023) エアロゾル粒子による対流圏オゾン生成抑制効果の検証および未把握・計測困難なOH反応性物質の生成源 特定に関する研究, 大気環境学会誌, 58, 35-45
9	坂本 陽介, Jiaru Li, 河野 七瀬, 中山 智喜, 佐藤 圭, 梶井 克純: (2023) エアロゾルへの有機過酸化ラジカル取り込みによる対流圏オゾン生成抑制効果の HO_x 反応性測定に基づく定量的評価, 大気環境学会誌, 58, A56-A60
10	梶井克純, 坂本陽介, 河野七瀬, 佐藤圭, 森野悠, 吉野彩子, 高見昭憲, 定永靖宗 (2022) 大気中過酸化ラジカル (HO_2 および RO_2) の化学ダイナミクス研究—オゾン生成機構の完全理解とエアロゾル変質家庭の解明に向けて—, 大気環境学会誌 57 A3-A6

成果 番号	【サブテーマ2】のその他誌上発表（査読なし）
11	佐藤 圭, 森野 悠, 坂本 陽介, 定永 靖宗, 今村 隆史, 梶井 克純 (2022) 室内実験とモデル計算による HO_x 反応性に関する研究: オゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明に向けて, 大気環境学会誌, 57(1), A10-A13, https://doi.org/10.11298/taiki.57.A2 .
12	森野悠, 佐藤圭, 坂本 陽介, 定永 靖宗, 梶井 克純 (2023) 数値モデルによるオゾン生成速度・生成レジームの再現性検証, 大気環境学会誌, 58 (1), A69-A71, https://doi.org/10.11298/taiki.58.A52 .

13	佐藤 圭, Ratih Dwi Fardilah, 黎 珈汝, 森野 悠, 坂本 陽介, 定永 靖宗, 梶井 克純 (2024) オゾン生成曲線およびオゾン生成感度に銅添加粒子が及ぼす影響に関するチャンバー実験. 大気環境学会誌, 59(1), A58-A61, https://doi.org/10.11298/taiki.59.A50 .
----	---

成果 番号	【サブテーマ3】のその他誌上発表（査読なし）
14	定永靖宗、井上和也ほか. 実大気観測によるオゾン生成レジームの直接評価. 大気環境学会誌. 2022, 57(1), p. A7-A9.
15	井上和也. 精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定. 大気環境学会誌. 2022, 57(1), p. A14-A17.
16	定永靖宗ほか. 都市域における有機硝酸の観測および有機硝酸生成がオゾン生成に与える影響. 大気環境学会誌. 2023, 58(1), p. A65-A68.
17	定永靖宗、井上和也ほか. オゾン光化学生成速度の実測によるオゾン生成レジームの直接評価. 大気環境学会誌. 2024, 59(1), p. A55-A57.
18	井上和也、定永靖宗、梶井克純. 実大気のオゾン生成レジームに基づくオゾン暴露削減効率推定のアップデート. 大気環境学会誌. 2024, 59(1), p. A62-A65.

(3) 口頭発表

<口頭発表（国際学会等・査読付き）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
19	Kajii, Y., Strategy to control photochemical ozone formation, what could we do?, ENVIRONMENTAL SUSTAINABILITY THROUGH WASTE AND RECYCLING 2024, Boston USA, keynote speech (invited lecture)

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
	特に記載すべき事項はない。

<口頭発表（学会等・査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（学会等・査読なし）
20	Nanase Kohno, Jiaru Li, Yosuke Sakamoto, Yoshizumi Kajii: Determination of reaction rate constants of $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M}$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{M}$ under atmospheric conditions, 36th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2021年6月
21	Li <i>et al.</i> , "Effects of heterogeneous radical loss on ozone production in Kyoto, a case study in Japan", 6th International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols, Online, 2021 Sep (招待講演)
22	Jiaru Li, Yosuke Sakamoto, Kouichi Egami, Xinyao Lui, Rikudai Mikami, Kei Sato, Ayako Yoshino, Akinori Takami, Yasuhiro Sadanaga, Yoshihiro Nakashima, Shungo Kato, Yoshizumi Kajii, Suburban photochemistry in Tsukuba: Measured and calculated OH

	reactivity in summer 2022, 第28回大気化学討論会 長崎 2023年11月
23	坂本陽介, Jiaru Li, 河野七瀬, 佐藤圭, 梶井克純: (2022), 湿潤条件における無機エアロゾルへのイソプレン由来 過酸化ラジカルを取り込み係数決定因子の考察, 第27回大気化学討論会, 茨城, 2022年11月
24	坂本陽介, Jiaru Li, 河野七瀬, 中山智喜, 佐藤圭, 梶井克純, (2022), エアロゾルへの有機過酸化ラジカル取り込みによる対流圏オゾン生成抑制効果の HO_x 反応性測定に基づく定量的評価, 第63回大気環境学会年会 (2022)
25	Li Jiaru, Sakamoto Yosuke, Kei Sato, Murano Kentaro, Kajii Yoshizumi: (2022), Uptake coefficients of OH and HO_2 radicals onto polydisperse aerosols determined by combining laser-pump and laser-induced fluorescence, 第27回大気化学討論会, 茨城, 2022年11月
26	Sakamoto Y, Rikudai M, Li J, Kohno N, Sato K, Kajii Y (2023) Experimental Determination of Uptake Coefficient of Isoprene-Derived Peroxy Radical onto Deliquesced NaCl Particles, Goldschmidt2023, Lyon, France, 2023年7月

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（学会等・査読なし）
27	佐藤圭 (2021) オキシダント生成に関連する水素酸化物ラジカルが多相反応に関する研究, 令和3年度第一回国立環境研究所—日本自動車工業会連絡会、オンライン。
28	佐藤圭, 森野悠, 坂本陽介, 定永靖宗, 今村隆史, 梶井克純: (2021) 室内実験とモデル計算による HO_x 反応性に関する研究: オゾン生成ポテンシャルにエアロが及ぼす効果の解明に向けて, 第62回大気環境学会 特別集会1「オゾン生成機構解明におけるエアロゾルの役割と数値モデルに基づくオゾン削減効率の推定」, オンライン。
29	Sato, K., Ikemori, F., Ramasamy, S., Fushimi, A., Kumagai, K., Iijima, A., Morino, Y.: (2022) Four- and five-carbon dicarboxylic acids present in secondary organic aerosol produced from anthropogenic and biogenic volatile organic compounds, 日本地球惑星科学連合2022年大会, オンライン/千葉県千葉市。
30	宮武宏輔, 坂本陽介, 梶井克純, 佐藤圭: (2022) スモッグチャンバーを用いたオゾン生成の NO_x および VOCs に対する感度実験, 日本地球惑星科学連合2022年大会, オンライン/千葉県千葉市。
31	佐藤圭, 宮武宏輔, 森野悠, 坂本陽介, 今村隆史, 梶井克純: (2022) 模擬大気を用いたスモッグチャンバー実験での NO_x および VOC に対するオゾン生成感度, 第63回大気環境学会年会, 大阪府堺市。
32	佐藤圭, 森野悠, 定永靖宗, 宮武宏輔, 坂本陽介, 今村隆史, 梶井克純: (2022), チャンバーを用いた O_3 生成感度計測とレジーム判定装置の検証, 第27回大気化学討論会, 茨城県つくば市。
33	宮武宏輔, Li, J., 佐藤圭, 森野悠, 坂本陽介, 梶井克純: (2022) 合成模擬大気とスモッグチャンバーを用いた光化学オゾン生成実験と詳細反応モデルによる再現性検証, 2022年度大気環境学会近畿支部研究発表会, 大阪府大阪市。
34	森野悠, 木村知里, 永島達也 (2022) 大気 O_3 の環境影響評価に向けたモデルバイアス補正手法の検討, 第63回大気環境学会年会, 大阪府堺市。
35	森野悠, 佐藤圭, 坂本陽介, 定永靖宗, 梶井克純 (2022) 数値モデルによるオゾン生成速度生成レジームの再現性検証, 第63回大気環境学会年会, 大阪府堺市。
36	佐藤圭: (2023) チャンバー実験による O_x 生成機構の解明について, 令和4年度 関東地方大気環境対策推進連絡会 微小粒子状物質・光化学オキシダント調査会議 講演会, オンライン。
37	Sato, K., Fardilah, R.D., Li, J., Morino, Y., Sakamoto, Y., Kajii, Y.: (2023) Effects of copper-doped aerosol upon the ozone formation during VOC/ NO_x photooxidation, Japan Geoscience Union Meeting 2023, Chiba, Japan.
38	佐藤圭, Fardilah, R.D., 黎珈汝, 森野悠, 坂本陽介, 梶井克純: (2023) チャンバー実験による光化学オゾン生成へのエアロゾルの添加効果の測定とモデル計算との比較, 第40回エアロゾル科学・技術研究討論会, 群馬県桐生市。

3 9	佐藤圭、森野悠、定永靖宗、黎珈汝、坂本陽介、梶井克純: (2023) オゾン生成曲線およびオゾン生成感度に銅添加粒子が及ぼす影響に関するチャンバー実験. 第64回大気環境学会年会特別集会3、茨城県つくば市
4 0	Rathi Dwi Fardilah, 黎珈汝、坂本陽介、森野悠、江波進一、梶井克純、○佐藤圭: (2023) 二次有機エアロゾル粒子および有機無機混合粒子によるHO ₂ ラジカルの取り込み係数の測定. 第28回大気化学討論会、長崎県長崎市.
4 1	森野悠、定永 靖宗、佐藤圭、坂本 陽介、茶谷聡、梶井 克純 (2023) 数値モデルによるオゾン生成レジームの再現性検証. 第6回アジア域の化学輸送モデルの現状と今後の展開に関する研究集会、福岡県春日市.
4 2	Morino Y., Kimura C., Nagashima T, Araki S, Ueda K, Yonekura T. (2023) Model Bias Correction of Atmospheric Ozone for Evaluation of the Environmental Impacts. CMAS-Asia-Pacific, Omiya, Saitama, Japan.
4 3	Morino Y., Sato K., Sakamoto Y., Li J., Chatani S., Shimadera H., Kitayama K., Kajii Y. (2023) Modeling studies of the effect of HO ₂ uptake by atmospheric aerosol on surface ozone, CMAS Conference 2023, Chapel Hill, NC, USA.
4 4	森野悠、佐藤圭、坂本陽介、Jiaru Li、茶谷聡、梶井克純 (2023) 数値モデルによるHO ₂ 取込係数の分布推計. 第28回大気化学討論会、長崎県長崎市.
4 5	森野悠、木村知里 (2023) 機械学習手法に基づくオゾンとその前駆物質のモデルバイアス補正. 第64回大気環境学会年会、茨城県つくば市.
4 6	Sato, K., Morino, Y., Sakamoto, Y., Li, J., Kajii, Y.: (2024) A smog chamber study of effects of copper(II) containing aerosol on ozone formation. 2024 International Meeting on Characterization and Identification of Atmospheric Aerosols (CIA2 2024), Online/Seoul, Korea.

成果 番号	【サブテーマ3】の口頭発表（学会等・査読なし）
4 7	定永靖宗、井上和也ほか、実大気観測によるオゾン生成レジームの直接評価. 第62回大気環境学会年会 特別集会1「オゾン生成機構解明におけるエアロゾルの役割と数値モデルに基づくオゾン削減効率の推定」、2021年9月、オンライン
4 8	井上和也、精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定. 第62回大気環境学会年会 特別集会1「オゾン生成機構解明におけるエアロゾルの役割と数値モデルに基づくオゾン削減効率の推定」、2021年9月、オンライン
4 9	定永靖宗、実大気観測によるオゾン生成レジームの直接評価. 関東地方大気環境対策推進連絡会 講演会. 2022年3月、オンライン（招待講演）.
5 0	定永靖宗ほか、都市域における有機硝酸の観測および有機硝酸生成がオゾン生成に与える影響. 第63回大気環境学会年会. 2022年9月、堺
5 1	井上和也、定永靖宗、梶井克純. 20 kmメッシュオゾン暴露削減効率分布の推定とその変動要因. 第63回大気環境学会年会. 2022年9月、堺
5 2	大口陽暉、定永靖宗ほか、2022年夏季つくば市での実大気観測によるオゾン生成レジームの直接評価. 2022年度大気環境学会近畿支部研究発表会. 2022年12月、吹田
5 3	村岡達也、定永靖宗ほか、2022年夏季つくば市内におけるオゾン生成レジームの実測による評価. 第64回大気環境学会年会. 2023年9月、つくば
5 4	定永靖宗、井上和也ほか、オゾン光化学生成速度の実測によるオゾン生成レジームの直接評価. 第64回大気環境学会年会 特別集会3「オゾン生成機構解明に基づくオゾン削減効率の推定—これまでとこれから—」、2023年9月、つくば
5 5	井上和也、定永靖宗、梶井克純. 実大気のオゾン生成レジームに基づくオゾン暴露削減効率推定のアップデート. 第64回大気環境学会年会 特別集会3「オゾン生成機構解明に基づくオゾン削減効率の推定—これまでとこれから—」、2023年9月、つくば
5 6	村岡達也、定永靖宗ほか、2022年夏季つくば市内におけるオゾン生成レジームの実測による評価. 第28回大気化学討論会. 2023年11月、長崎

(4) 知的財産権

成果 番号	発明者	出願者	名称	出願以降 の番号	出願 年月日
----------	-----	-----	----	-------------	-----------

	特に記載すべき事項はない。				
--	---------------	--	--	--	--

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果番号	実施年度	【サブテーマ1】の実施状況
57	2021	1) オゾン生成機構解明におけるエアロゾルの役割と数値モデルに基づくオゾン削減効率の推定、大気環境学会特別集会を企画し広く一般市民に公開した、第62回大気環境学会年会、オンライン、2021年9月
58	2022	2) 大気化学研究の新展開—オゾン生成機構解明とオゾン生成におけるエアロゾルの役割—、大気環境学会特別集会を企画し広く一般市民に公開する、第63回大気環境学会年会、堺、2022年9月
59	2023	3) オゾン生成機構解明に基づくオゾン削減効率の推定—これまでとこれから—、大気環境学会特別集会を企画し広く一般市民に公開する、第64回大気環境学会年会、つくば、2023年9月

成果番号	実施年度	【サブテーマ2】の実施状況
60	2023	NIES公開シンポジウム（主催：国立環境研究所、2023年6月22日、オンライン、ポスター聴衆230名）においてポスター発表「エアロゾルによる大気中のオゾンの生成抑制効果」

成果番号	実施年度	【サブテーマ3】の実施状況
61	2022	大阪府立環境農林水産総合研究所において「大気汚染に関する基礎知識—光化学オキシダントを中心に—」という題目で高校生対象の講演を実施。（2023年1月6日、聴講者約30名（保護者、引率教員含む））

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ2】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ3】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

(7) 研究成果による受賞

成果 番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
62	大気環境学会進歩賞、エアロゾル粒子による対流圏オゾン生成抑制効果の検証および未把握・計測困難なOH反応性物質の生成源特定に関する研究、大気環境学会 坂本陽介 2022年9月

成果 番号	【サブテーマ2】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

(8) その他の成果発表

成果 番号	【サブテーマ1】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

Abstract

[Research Title]

Re-Consideration of Ozone Formation Mechanism and Proposal of Scientific Basis for Oxidant Control Based on Regional Characteristics

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Kajii Yoshizumi
(PI ORCID) :	ORCID0000-0001-5958-9428
Principal Institution :	Kyoto University E-mail: yoshi.kajii@gmail.com
Cooperated by :	National Institute for Environmental Studies, Osaka Metropolitan University, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Keywords :	Ozone formation, Formation sensitivity, VOC/NOx regime determination, Detailed chemical model, HOx radical

[Abstract]

To elucidate the mechanism of ozone formation based on a complete direct measurement of the HOx cycle, laboratory experiments, simulated chamber experiments, and atmospheric observations were conducted using highly advanced laser spectroscopic technique, which was developed to measure HOx reactivity. Intensive summer observations were conducted in Tsukuba City, Ibaraki Prefecture and Koto-ku, Tokyo in 2022 and 2023 to determine the ozone production regime by considering OH and HO₂ reactivity. It is proposed that model calculations may potentially overestimate ozone production at locations far from the source, such as urban suburbs. Since the unknown OH reactivity in the early stages of the reaction was found to correlate well with HCHO, and the relationship between unknown OH reactivity and HCHO concentrations from chamber experiments was well reproduced in the 2017 Tsukuba City observations, we proposed that the reproducibility of HCHO could be used as an indicator of the reliability of the air chemistry model. Chamber experiments revealed that the maximum potential ozone concentration decreased with increasing aerosol concentration under NOx-limited conditions. The measured results were confirmed by a detailed chemical reaction mechanism introducing HO₂ uptake processes. In the case of the simulated atmosphere adjusted to be VOC-rate, the regime judging device also judged the atmosphere to be VOC-rate. On the other hand, in the case of the simulated atmosphere adjusted to NOx-rate, the regime determiner changed from VOC-rate to NOx-rate. These results can be explained by the detailed reaction model, confirming that the regime analyzer can accurately determine the ozone production regime. In order to simplify the direct determination of the ozone production regime, a portable regime determination device was constructed by downsizing the existing device. Intercomparison of the original and portable regime determination devices was conducted during intensive atmospheric observations in Koto-ku, Tokyo. We updated the existing regional chemical transport model (ADMER-PRO) anthropogenic emissions data and conducted simulations for the Kanto and Kinki regions to clarify regional and temporal characteristics of ozone production regimes and reduction efficiencies. Maps of ozone concentration reduction efficiencies weighted by population distribution and crop yield (human exposure concentration reduction efficiency and rice exposure concentration reduction efficiency,

respectively) were created for the Kanto and Kinki regions to quantitatively show the ozone exposure concentration reduction effect of precursor reduction by source-specific precursor reduction.

[References]

- Li, J. et al, Investigation of HO₂ uptake onto Cu(II) and Fe(II)-doped aqueous inorganic aerosols and seawater aerosols using laser spectroscopic techniques, *Environmental Science: Atmosphere* 3, 1384-1395.
- Li, J. et al, Potential Factors Contributing to Ozone Production in AQUAS-Kyoto Campaign in Summer 2020: Natural Source-Related Missing OH Reactivity and Heterogeneous HO₂/RO₂ Loss. *Environmental Science & Technology*. 56, 18, 12926–12936.
- Morino Y. et al, Direct evaluation of the ozone production regime in smog chamber experiments. *Atmospheric Environment*, 309, 119889, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119889>.

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).