

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： 【5-2106】

体系的番号： （J P M E E R F 2 0 2 1 5 0 0 6）

研究課題： 「光化学オキシダント生成に関わる反応性窒素酸化物の動態と化学過程の総合的解明」

Research Title： Diagnosis of dynamics and chemistry of reactive nitrogen oxides in the formation of photochemical oxidants

研究代表者： 猪俣 敏

研究代表機関： 国立研究開発法人国立環境研究所

研究分担機関： 早稲田大学、大阪公立大学、東京都立大学

研究協力機関： 国立研究開発法人海洋研究開発機構、公益財団法人東京都環境公社
東京都環境科学研究所

研究領域： 安全確保領域

キーワード： 光化学オキシダント、窒素酸化物、パーオキシアシルナイトレート、
化学イオン化質量分析法、熱分解一NO₂測定法

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	4
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	18
5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	20
6. 研究成果の発表状況の概要	22
6-1. 成果の件数	22
6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果	22
7. 国際共同研究等の状況	22
8. 研究者略歴	23
II. 成果の詳細	24
II-1 サブテーマ1「化学イオン化質量分析法によるパーオキシアシルナイトレートの個別計測手法の開発と観測」	24
[サブテーマ1要旨]	24
1. サブテーマ1研究開発目的	24
2. サブテーマ1研究目標	25
3. サブテーマ1研究開発内容	25
4. サブテーマ1結果及び考察	25
5. サブテーマ1研究目標の達成状況	39
II-2 サブテーマ2「熱分解—NO ₂ 検出による有機硝酸全量の計測手法の開発と連続観測」	41
[サブテーマ2要旨]	41
1. サブテーマ2研究開発目的	41
2. サブテーマ2研究目標	41
3. サブテーマ2研究開発内容	42
4. サブテーマ2結果及び考察	43
5. サブテーマ2研究目標の達成状況	55
II-3 サブテーマ3「揮発性有機化合物の種類別計測による有機窒素化合物との関係性の解明」	57
[サブテーマ3要旨]	57
1. サブテーマ3研究開発目的	57
2. サブテーマ3研究目標	57
3. サブテーマ3研究開発内容	58
4. サブテーマ3結果及び考察	58
5. サブテーマ3研究目標の達成状況	69
III. 研究成果の発表状況の詳細	71
(1) 成果の件数	71
(2) 誌上発表	71
(3) 口頭発表	72
(4) 知的財産権	74
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施	74
(6) マスメディア等への公表・報道等	75

(7)	研究成果による受賞	75
(8)	その他の成果発表	76

別紙 公募審査・中間評価結果への対応

I. 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：	【5-2106】
研究課題：	「光化学オキシダント生成に関わる反応性窒素酸化物の動態と化学過程の総合的解明」
研究代表者：	猪俣 敏（国立研究開発法人国立環境研究所、主席研究員）
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）：	
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）：	（5－7）パーオキシアセチルナイトレート等の大気環境動態の解明
研究領域：	安全確保領域

<キーワード>

光化学オキシダント
窒素酸化物
パーオキシアセチルナイトレート
化学イオン化質量分析法
熱分解－NO ₂ 測定法

<研究体制>

サブテーマ1「化学イオン化質量分析法によるパーオキシアセチルナイトレートの個別計測手法の開発と観測」

<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
国立環境研究所	地球システム領域	主席研究員	猪俣 敏	
国立環境研究所	地球システム領域	副領域長・室長	谷本 浩志	

<サブテーマ1研究協力者>

機関名	部署名	役職名	氏名
-----	-----	-----	----

海洋研究開発機構	地球表層システム研究センター	センター長	金谷 有剛（2021～2023年度）
国立環境研究所		名誉研究員	秋元 肇（2021～2023年度）

サブテーマ2 「熱分解—NO₂ 検出による有機硝酸全量の計測手法の開発と連続観測」

＜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
早稲田大学	人間科学学術院	教授	松本 淳	
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	

サブテーマ3 「揮発性有機化合物の種類別計測による有機窒素化合物との関係性の解明」

＜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
東京都立大学	大学院都市環境科学研究科環境応用化学域	准教授	加藤 俊吾	

＜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	26,928千円	8,078千円	35,006千円
2022	26,700千円	8,010千円	34,710千円
2023	26,651千円	7,995千円	34,646千円
合計	80,279千円	24,083千円	104,362千円

1. はじめに（研究背景等）

近年のWHOの報告によれば、全世界で700万人が大気汚染により早期死亡していると推定されており、大気汚染は人にとって最大の健康リスクである (https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_2)。日本では自動車排ガス規制対策等により光化学オキシダント注意報の発令延日数は漸減してきた（環境省，2023）。しかしながら、以前からオゾンの越境汚染が問題となっており（大原ら，2008）、最近でも局所的な高濃度オゾンが散見されている。国外ではパリやロンドンで深刻な光化学スモッグが発生しており（Foret et al., 2022）、光化学オキシダントは依然大きい環境問題であり続けている。このため、地上オゾン濃度の化学輸送モデル開発が試みられている（Li et al., 2019）が、都市部での再現・予報にはまだ課題が多い。その一つに、オゾン生成に関与する窒素酸化物の化学過程の知見不足があり、最新の国際モデル相互比較実験からは、窒素酸化物のリザーバーの HNO_3 等から NO_x への変換過程の不足が示唆されている（Akimoto et al., 2019）。オゾン生成に関わる窒素酸化物の総合的観測研究は近年なく、最新の計測手法による現状把握と解析が必要である（Akimoto and Tanimoto, 2021）。 HNO_3 以外にパーオキシアシルナイトレート（PANs）もリザーバーとして重要な役割を果たしており、気候変動による平均気温上昇でPANsの熱分解が促進され、オゾン濃度の増加をもたらすことも予想されている（Gaffney and Marley et al., 2021）。そこで、光化学オゾンの生成・消失過程において最も本質的な重要性を持つ反応性窒素酸化物の動態を包括的に把握し、その化学サイクルに関する科学的理解を深めるため、観測技術開発と日本の都市域における野外観測を行う研究が必要と考えた。

（参考文献）

- Akimoto H. et al. (2019) Comparison of surface ozone simulation among selected regional models in MICS-Asia III - effects of chemistry and vertical transport for the causes of difference, *Atmos. Chem. Phys.* 19, 603-615.
- Akimoto H. and Tanimoto H. (2021) Review of Comprehensive Measurements of Speciated NO_y and its Chemistry: Need for Quantifying the Role of Heterogeneous Processes of HNO_3 and HONO , *Aerosol Air Qual. Res.* 21, 200395.
- Foret G. et al. (2022) The December 2016 extreme weather and particulate matter pollution episode in the Paris region (France), *Atmos. Environ.* 291, 119386.
- 環境省（2023）令和5年度版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書。
- Gaffney J.S. and Marley N.A. (2021) The Impacts of Peroxyacetyl Nitrate in the Atmosphere of Megacities and Large Urban Areas: A Historical Perspective, *ACS Earth Space Chem.* 5, 1829-1841.
- Li J. et al. (2019) Model evaluation and intercomparison of surface-level ozone and relevant species in East Asia in the context of MICS-Asia Phase III - Part 1: Overview, *Atmos. Chem. Phys.* 19, 12993-13015.
- 大原利真ら（2008）2007年5月8,9日に発生した広域的な光化学オゾン汚染-オーバービュー-, 大気環境学会誌, 43, 198-208.

2. 研究開発目的

光化学オゾンの生成・消失過程において最も本質的な重要性を持つ反応性窒素酸化物の動態を包括的に把握し、その化学サイクルに関する科学的理解を深めることを目的に、観測技術開発と日本の都市域における野外観測を行う。具体的には、最新の大気化学計測技術を集結して、多種類にわたる反応性窒素酸化物の個別および全量の計測システムを開発する。その後、各システムを持ち寄り季節毎に包括的な集中観測を行って、実際の観測から光化学モデルスキームの診断を行う。また、今後、オゾンとともに常時監視する応用を念頭にした簡便なPANsの計測装置を製作してその性能を診断する。まず、最新の化学イオン化質量分析法を用いたPANsの個別成分、過酸化水素、 HNO_3 、 $\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$ の計測手法の開発を

行うとともに、PANs全量および有機硝酸（ONs）全量を安定して長期に連続計測できる間接法として、熱分解－NO₂検出法を用いた手法を確立する。また、亜硝酸（HONO）の計測手法開発にも取り組む。これらを持ち寄り、さらに重要な前駆物質である炭化水素、アルデヒド類の測定装置も持ち寄り、東京都内において集中観測を行い、高時間分解能で得たデータの時間変動と相互関係、オゾンとの関係性からオゾンの生成消失に関わる化学過程を解析する。加えて、東京都内と東京郊外（所沢市、つくば市）の3地点で、オゾン、NO₂、PANs全量を同時かつ長期に連続測定し、PANsとオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾン（オゾン＋NO₂）との関係の温度依存性（日変化、季節変化）と地域依存性について明らかにし、温暖化時における光化学オキシダント濃度についての知見となる情報を得る。総じて、日本、特に都市域における光化学オキシダント濃度レベルの低減に貢献する科学的知見の取得と技術開発を行う。

3. 研究目標

全体目標	東京都内において、現行の光化学モデルの診断に資する大気中オゾン、PANsの全量と個々の成分（パーオキシアセチルナイトレート=PAN、パーオキシプロピオニルナイトレート=PPN、パーオキシメタクリロイルナイトレート=MPAN、パーオキシアクリロイルナイトレート=APAN、パーオキシイソブチリルナイトレート=PiBN、パーオキシベンゾイルナイトレート=PBzN）、過酸化水素、アルデヒド類、炭化水素、全窒素酸化物（NO、NO₂、HNO₃、HONO、N₂O₅＋NO₃、有機硝酸（ONs）全量）の高時間分解能データ（一部炭化水素は除き1分間隔）を季節ごとに取得する。 東京都内及び郊外（都内、所沢市、つくば市）の3地点で、大気中オゾン、NO₂、PANs全量の長期観測データを取得する。また、PANsとオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾン（PO＝オゾン＋NO₂）との関係の温度依存性（日変化、季節変化）と地域依存性（NMHC濃度との関係性について等）について、定量的な関係性を明らかにする。
サブテーマ1	「化学イオン化質量分析法によるパーオキシシルナイトレートの個別計測手法の開発と観測」
サブテーマ1 実施機関	国立研究開発法人国立環境研究所
サブテーマ1 目標	オンライン化学イオン化質量分析法（CIMS）によるPANsの個別成分（PAN、PPN、MPAN、PiBNなど）、過酸化水素、HNO ₃ 、N ₂ O ₅ ＋NO ₃ を高時間分解能で測定する手法を開発するとともに、東京都内の都市大気観測において実証する。また、東京郊外の国立環境研究所内（茨城県つくば市）で熱分解－NO ₂ 検出法によるPANs等の通年観測データを得て、PANsとオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾン（PO＝O ₃ ＋NO ₂ ）の相関関係の日変化、季節変化、NMHC濃度との関係性について明らかにする。
サブテーマ2	「熱分解－NO ₂ 検出による有機硝酸全量の計測手法の開発と連続観測」
サブテーマ2 実施機関	早稲田大学、大阪公立大学
サブテーマ2 目標	熱分解－NO ₂ 検出法をベースに、将来的に常時監視局に設置できる程の安定性と簡便性を備えたPANsの全量のモニタリング手法を確立する。それを用いて、東京郊外の早稲田大学所沢キャンパス（埼玉県所沢市）におけるPANsとオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾンの相関関係と季節変化データを得る。PANs/O ₃ 比（またはPANs/PO比）とその支配要因の季節変化や年による違いを明らかにする。また、東京圏以外の都市域の事例データとして大阪府内でも熱分解－NO ₂ 法を用いた観測データを得る。大阪と東京圏のPANs/O ₃ 比（またはPANs/PO比）の挙動やNMHC濃度との関係性について比較し、地域による違いの要因を得る。全ての観測地点のデータを総括し、国

	内においてPANs が光化学オキシダント量に及ぼす影響の顕著な事例を見出す。 東京都内での集中観測において利用できる亜硝酸（HONO）測定装置、有機硝酸（ONs）全量を測定するシステムを構築する。
--	--

サブテーマ 3	「揮発性有機化合物の種類別計測による有機窒素化合物との関係性の解明」
サブテーマ 3 実施機関	東京都立大学
サブテーマ 3 目標	オゾン生成または窒素酸化物のリザーバー生成の分岐に重要な役割を果たす揮発性有機化合物（VOC）やアルデヒドなどの含酸素揮発性有機化合物の種類別データを東京都内において得る。そして、PANs/O₃ 比（またはPANs/PO比）にVOCがどのように影響するのかを明らかにする。定期的な継続観測としてGC-FIDによる50種ほどの炭化水素の個別濃度測定データを得る。東京郊外（つくば市、所沢市）、大阪府内では一般環境大気測定局（一般局）のNMHCのデータを用いて同様の解析結果を得る。

4. 研究開発内容

サブテーマ 1 では、一年目に、国立環境研究所所有のI-CIMSを用いて、PANsの個別成分、過酸化水素、HONO、HNO₃、N₂O₅+NO₃を高時間分解能で測定可能かどうかの性能確認を行い、二年目以降、I-CIMSを東京都内での集中観測に実践使用した。東京都での過去20年の大気汚染物質のデータを分析し直した結果、東京都23区とそれ以外で異なる傾向が見られたため、集中観測の場所は、二年目が東京郊外（八王子市）の東京都立大学南大沢キャンパス（都立大）、三年目に23区内（江東区）の東京環境科学研究所（都環研）で行うこととした。各場所で季節の異なる3回、計6回の集中観測をサブテーマ 2、3と協力して実施した。I-CIMSを用いた窒素酸化物と大気粒子の不均一反応の室内実験も実施した。また、つくば市国立環境研究所内でのPANs等長期観測に向け、サブテーマ 2 の協力のもと、二年目にPANsを測定するための測器（CAPS-NO₂, およびTD-CAPS-PANs）を立ち上げ、つくば市で実大気での観測を開始し、約1年半のデータを蓄積し、解析を行った。つくばでのNMHCsの個別成分分析もサブテーマ 3 の協力のもと観測に加えた。研究協力者である海洋研究開発機構の金谷有剛博士にPANsに注目したボックスモデルを用いた計算を行っていただいた。

サブテーマ 2 では、サブテーマ 1、3 に先行して、一年目から早稲田大学所沢キャンパス（所沢市）にて PANs の連続観測を実施し、観測システムの性能の評価を開始した。そして、2台の CAPS-NO₂ 計を用いて PANs と NO₂ を秒単位で同時計測することで、NO₂濃度が短時間で変動しやすい都市郊外でのPANs定量に成功した。さらに年度後半に、複数の NO₂計の間に生じる器差を常時把握して、測定誤差を低減する改良を行った。また、ONsの測定において、共存するNOがONs 測定に干渉することを見出し低減する方法の開発に成功した。大阪公立大学中百舌鳥キャンパス（堺市）でも、PANs、ONsの観測を可能な範囲で行った。サブテーマ 2 にて開発したPANsの観測システムをサブテーマ 1、3 で立ち上げる支援を行った。二年目以降は、PANsの連続観測を継続しながら、東京都内での集中観測において、CAPS法を活用したNO₂、亜硝酸、有機硝酸類（PANs、ONs）の観測と窒素酸化物全量（NO_y）の観測を担当した。PANsデータの詳細な分析手法をサブテーマ 2 が開発し、サブテーマ 1、3 のデータの分析にも適応した。

サブテーマ 3 では、揮発性有機化合物（VOCs）の多成分の高時間分解能測定に、国内でも観測の実績のあるプロトン移動反応質量分析計（PTR-MS）の使用を計画していたが、より多くの成分のリアルタイム測定には選択イオンフローチューブ質量分析計（SIFT-MS）が適していると考え、一年目、デモ機を借りて性能評価を行い、二年目以降、東京都内での集中観測に実践使用した。集中観測ではロジスティクスも担当し、二年目の集中観測では場所を提供し、三年目の観測場所は5RF-2102課題代表の鶴丸央博士の協力・連携のもと都環研に協力を依頼して実現した。また、集中観測期間中のキャニスター捕集を行い、非メタン炭化水素（NMHC）の個別成分の濃度を決定した。また、都立大と都環研で長期にNMHC

個別成分の分析も継続し、近傍の大気汚染物質常時監視測定局（常監局）のNMHC計のデータとの比較を行った。また、サブテーマ2の協力のもと、PANs等長期観測を都立大で開始し、二年目は都立大、三年目は都環研と場所を変えてそれぞれ約一年間の連続データを取得した。

なお、本プロジェクトは、東京都環境科学研究所・上野広行博士、国立環境研究所・菅田誠治博士にアドバイザーになっていただき推進した。また、本プロジェクトでは大気化学輸送モデル計算は対象としていなかったが、今後の発展に向け、気象庁気象研究所・梶野瑞王博士にアドバイザーリーボード会合に出席してもらい、意見を伺いながら進めた。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

本プロジェクトは、（1）最新の大気化学計測技術を集結して、光化学オキシダント生成に関わる化合物を網羅的かつ高時間分解能で測定する集中観測を東京都内で実施しデータを取得すること、（2）パーオキシアセチルナイトレート類（PANs）の挙動を把握するための安定的な観測システムを開発して、多地点での長期の観測データを取得すること、を行った。どちらもサブテーマ実施機関の連携が必要であったが、うまく連携して実施できた。その結果として、現在の都市域（本プロジェクトの対象は主に東京）の大気環境の状況の把握ができ、光化学オキシダント問題を紐解く鍵の特定ができたと考えている。当該概要では、（1）東京都内での集中観測で得られた都市域の大気環境の現状、と（2）PANsの動態と光化学オゾンとの関係、について総合的にまとめた内容を述べる。

（1）東京都内での集中観測で得られた都市域の大気環境の現状

東京都での過去20年の大気汚染物質のデータを分析し直した結果、①ここ最近、23区内での高濃度オゾンイベントの頻度が多くなっていること、②高濃度オゾンイベントの時間帯が遅くなっている傾向があること、③ここ最近、23区内でのNMHCの9-12時の3時間平均値の減少傾向が緩やかになっていること、を見出した。東京都23区とそれ以外で異なる傾向が見られたため集中観測の場所は、二年目が東京郊外（八王子市）の東京都立大学南大沢キャンパス（都立大）、三年目に5RF-2102課題代表の鶴丸央博士の協力・連携のもと23区内（江東区）の東京環境科学研究所（都環研）で行うことに決定し、各場所で季節の異なる3回、計6回実施した（表0-1）。また、集中観測での測定項目、計測手法、取得データ間隔、各集中観測でのデータの取得状況を表0-2にまとめる。この中に、最新の大気化学計測技術が含まれる。

表0-1(表1-1). 5-2106課題で行った集中観測

ID	期間
場所：都立大南大沢キャンパス	
集中観測1	2022年7月1-13日
集中観測2	2022年10月19-30日
集中観測3	2023年1月19日-2月1日
場所：都環研（5RF-2102課題との連携）	
集中観測4	2023年5月12-22日
集中観測5	2023年7月14日-8月2日 ※5-2102と観測期間の オーバーラップあり
集中観測6	2023年11月30日-12月15日

表0-2（表1-2）. 測定項目、計測手法、取得データ間隔、各集中観測でのデータの取得状況

測定項目	手法	データ間隔	各集中観測のデータ取得状況					
ガス状成分			1	2	3	4	5	6
NO / NO _y	カスタマイズされたNO/NO _x 計	1分平均	△	△	○	○	○	○
NO ₂	CAPS-NO ₂	1秒	○	○	○	○	○	○
Σ PANs	熱分解（170℃）－CAPS NO ₂ 計	1分平均	○	○	○	○	○	○
Σ ONs	熱分解（360℃）－CAPS NO ₂ 計 （O ₃ 添加）	1分平均	○	○	×	○	○	○
HONO	I ⁻ -CIMS	約20秒	△	○	○	○	○	○
HNO ₃	I ⁻ -CIMS	約20秒	△	○	○	○	○	○
O ₃	O ₃ 計	1分平均	○	○	○	○	△	○
CO	CO計	1分平均	○	○	○	○	○	○

SO ₂	SO ₂ 計	1分平均	○	○	○	○	○	○
H ₂ O ₂	I ⁻ -CIMS	約20秒	△	○	○	○	○	○
NMHCs	キャニスター捕集+GC/FID	1日2試料	○	○	○	○	○	○
VOCs	SIFT-MS	約1分	○	○	○	○	○	○
粒子状成分			1	2	3	4	5	6
粒子数密度 ／粒径分布	OPC	5分積算	○	○	○	○	○	○
粒子組成	AMS	5分	×	△	×	△	○	△
気象データ			1	2	3	4	5	6
J(NO ₂)	J(NO ₂) 計	1秒	×	×	○	○	○	○
気象データ	バイサラ	1分平均	○	○	○	×	○	○

サブテーマ1が導入した最新装置は、ヨウ化物イオン (I⁻) を試薬イオンとした化学イオン化質量分析計 (I⁻-CIMS) で (技術論文を投稿中)、国内唯一の装置で初めて使用されたものである。この装置により、亜硝酸ガス (HONO)、硝酸ガス (HNO₃)、過酸化水素ガス (H₂O₂) のリアルタイム測定が可能になった。I⁻-CIMSの性能を確認した結果、過去の論文で測定可能といわれていたPANsの個別成分、N₂O₅+NO₃については多成分からのイオンシグナルの干渉があり、定量できないことがわかったため、これらの定量を断念した。

サブテーマ2では、有機硝酸全量 (ΣPANs、ΣONs) を、精度よくかつ長期的に安定に測定する熱分解-NO₂検出システムを開発して、集中観測に用いた。2台の NO₂ 計を用いて PANs と NO₂ を秒単位で同時計測することで、NO₂濃度が短時間で変動しやすい都市郊外でのPANs定量に成功した (図0-1)。さらに、2台の NO₂ 計の間に生じる器差を定期的把握して、測定誤差を低減する改良を行った。また、ONsの測定において、共存するNOがONs 測定に干渉することを見出し低減する方法の開発にも成功した (成果発表論文2-1)。

サブテーマ3では、アルデヒド類を含む揮発性有機化合物 (VOCs) のリアルタイム測定に当初プロトン移動反応質量分析計 (PTR-MS) の使用を計画していたが、これまで日本ではほとんど実績のない選択イオンフローチューブ質量分析計 (SIFT-MS) を導入して、PTR-MSでは不可能であったアルカンの個別成分のリアルタイム測定に挑戦した。SIFT-MSにより、29種の非メタン炭化水素 (NMHC) の個別成分 (質量分析では異性体は区別できず和として測定することになる) と、9種の含酸素VOCs (OVOCs) のリアルタイム測定に成功した。このような多種類の化合物の濃度校正については、実大気サンプルでの比較で行うこととし、NMHCに関してはキャニスター捕集してGC/FID分析のものと、OVOCsに関しては、DNPH捕集してHPLC分析のもので濃度校正をすることを考案した (投稿論文準備中)。

表0-2にあるように、すべてのガス状成分に関し、1分程度以内の時間間隔でデータを取得することに成功した。また、アドバイザーボード会合での指摘に従い、将来的な大気化学輸送モデルでの検証のために、粒子に関して、オプティカルパーティクルカウンタ (OPC) による数密度の測定とエアロゾル質量分析計 (AMS) でのPM₁のエアロゾル成分のリアルタイム測定も可能な範囲で実施した。

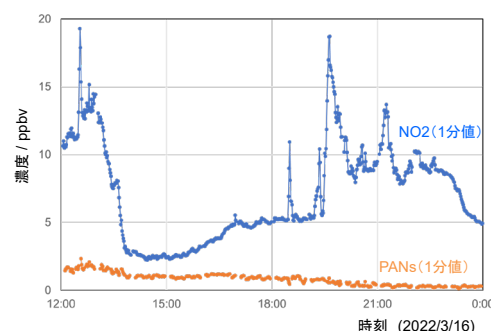


図0-1 (図2-1) . 所沢における PANs 連続観測の時系列データ例。NO₂ 短時間変動下でもPANs 測定への影響を低減できる。

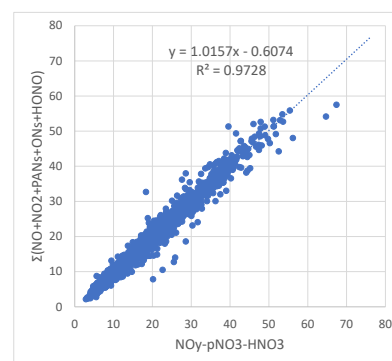


図0-2 (図2-28) . 夏の都心における測定結果を用いて NO_y 全量と個々の窒素酸化物量の総和の関係を検証した例。

まず、本プロジェクトで実施した集中観測で質の良いデータが取れていることを以下の二つの観点から示す。一点目は、全窒素酸化物全量

(NO_y) と NO_y から粒子中の硝酸塩と硝酸ガスを除いた全量($\text{NO}_y - \text{pNO}_3 - \text{HNO}_3$) をカスタマイズした NO/NO_x 計で測定した。そして、個別成分(NO 、

NO_2 、 HONO 、 ΣPANs 、 ΣONs) の和と比較するとほぼ1:1の直線状にプロットされることが確認された

(図0-2)。このことから窒素酸化物の個別成分の測定は精度よく行われていることが確認できた。二点目は、SIFT-MSで得られたVOCsの個別成分の連続データを各化学種のレスポンスファクターを考慮してppbCで足し合わせたものを常監局のNMHC計で測定された値との比較を行ったところ、濃度レベル、日変化が似たものが取得できていることを確認した(図0-3)。

本プロジェクトでは、観測データから光化学オキシダント生成に関わる反応プロセスの評価を行うため、快晴の日を抽出して解析をすることとした。また、データを整理する際、大気汚染物質の排出量の多いと思われる平日と排出量が少ないと考えられる日曜日で分けることを行った(土曜と祝日は日曜日に含めないことにした)。

高濃度オゾンイベントが観測された夏季の観測データ(集中観測1と集中観測5)に注目する。本プロジェクト開始の2021年から関東での高濃度オゾンイベントに注目していたが、梅雨明け直後に高濃度オゾンイベントが発生する傾向があったので、梅雨明け時期を狙うように観測期間を決定した。2022年は、6/27に関東で梅雨明けが発表され、その後連日の猛暑が記録され、6/30は都立大が位置する多摩南部でも光化学オキシダント注意報が発令された(その後梅雨明け時期の見直しがされ、7/23日ごろと訂正された)。2023年は、7/22に関東での梅雨明けが発表され、その後連日の猛暑が記録された。都環研が位置する区東部では、7/25に光化学オキシダント注意報が発令された。

集中観測1(東京郊外)で快晴日の2022/7/1、7/2、7/11の O_3 の日変化の様子を図0-4に示す。7/1はピーク値で120 ppbvを超え、7/2、11も80 ppbvを超える日であった。日変化の様子は日によって異なった。7/1、2は午前中の立ち上がりが速く、7/2は午前ピークであった。7/11はそれに比べ朝方ゆっくり立ち上がり、午後ピークを迎える日変化を示した。前駆物質の NO 、 NO_2 とNMHCをみると、7/11は、7/1、2と比較して、 NO の朝方の濃度が高かったために、オゾンの立ち上がりが遅かったのかもしれないと考えられた。一方、7/11のNMHCは、7/1、2と比較して、濃度が低かった。そこで、7/1、2はNMHCの値が高いために速い O_3 の立ち上がりを引き起こしたのではないかと考えた。一方で、 ΣPANs の観測で興味深い発見があった。図0-5(a)に Σ

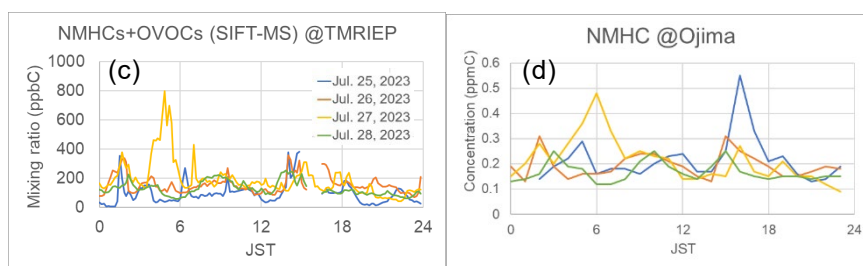


図0-3(図1-9). 集中観測5の快晴日の4日間の(c)SIFT-MSで求めたNMHCの値、(d)江東区大島のNMHCの値(1時間値)の日変化の様子。(c)では、各化学種のレスポンスファクターを考慮。

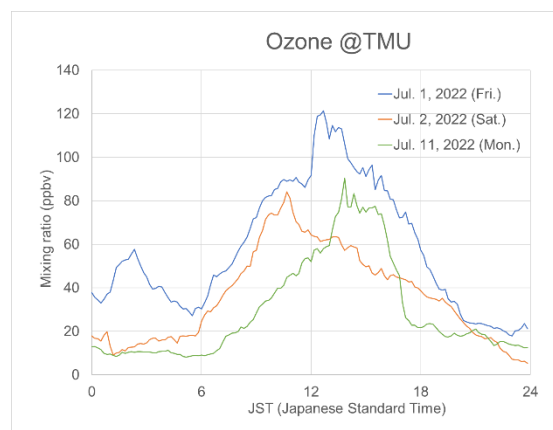


図0-4(図1-5). 集中観測1の快晴日の3日間の O_3 の日変化の様子

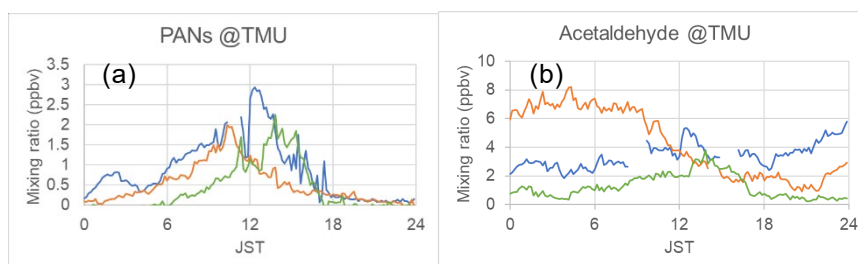


図0-5(図1-7). 集中観測1の快晴日の3日間の(a) ΣPANs 、(b)アセトアルデヒドの日変化の様子。色は図0-4と同様。

PANsの日変化の様子を示すが、 O_3 と同様の日変化を示すことがわかった。 O_3 もPANsも二次生成物であるので当然のことと思えば、PANsが生成するには前駆物質のアルデヒド類がある必要がある。そこで、PANsの主成分と考えられるPANの前駆物質であるアセトアルデヒドの濃度の日変化を示したものが図0-5(b)である。確かに、7/11に比べ、7/1、2のほうがアセトアルデヒドの日の出前の濃度が高い。大気汚染気塊が停滞気味である場合、上空にアルデヒド類等の二次生成大気汚染物質が残存し、これが翌日の日中に大気境界層内に取り込まれて混合し、OHラジカルを発生させ、光酸化反応を促進する現象があることが指摘されており、7/1、2の O_3 の速い立ち上がりは、夜間に大気に溜まっていたアルデヒド類が、朝太陽光がさした時、光分解反応によってOHラジカルを生成し、酸化が促進されることによるものと考えられた。またアセトアルデヒド自体もオゾン生成ポテンシャルは高い（最大増加反応性値（MIR）は6.54）ため、アセトアルデヒドの存在自体もオゾン生成に寄与することになる。アルデヒド類のNMHC計での感度は、通常のNMHCよりも感度が低いことが知られている。光化学オキシダントの前駆物質が減少傾向にあるのに、改善が見られない原因が、VOCsのモニターにNMHC計を用いているところにあるのではないかと思うようになった。

集中観測5（都心）では、快晴日のうち、高濃度オゾンが観測された2023/7/25、26と、引き続き真夏日であったのに、 O_3 がそれほど高濃度にならなかった7/27、28に注目してみた。 O_3 の日変化の様子を図0-6に示す。7/25、26は、 O_3 の最高濃度が120 ppbvを超えたのに対し、7/27、28は約80 ppbv止まりであった。立ち上がりはどの日も同じ立ち上がりを示すのは、NO濃度が高いため、NOが無くなってから O_3 が高濃度になれるためと考えられる。前駆物質のNO、 NO_2 とNMHCを見ると、NMHCに関しては、7/25、26と7/27、28で違いは見つからなかった。NOに関しては、7/27、28は12時過ぎに数ppbvレベルで観測されており、何らかのNOの排出があり、滴定反応により、 O_3 が消失したのではないかと考えられたが、7/25、26と7/27、28のオゾンのプロファイルの違いをきちんとはまだ説明できていない。

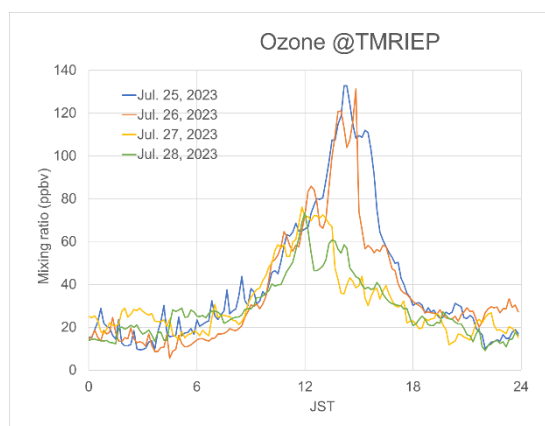


図0-6(図1-8)．集中観測5の快晴日の4日間の O_3 の日変化の様子

Σ PANsとアセトアルデヒドのデータを確認してみたところ（図0-7）、アセトアルデヒドは、一次放出のような短期のピークがあるような日変化を示した。 Σ PANsは O_3 の変化と異なり、朝方比較的早く立ち上がり、午後 O_3 が減る7/27、28でも夕方まで一定の濃度を保っているのが特徴である。実際、アセトアルデヒドも高濃度で存在することと整合すると考えられる。また、午前中に9-11時ぐらい

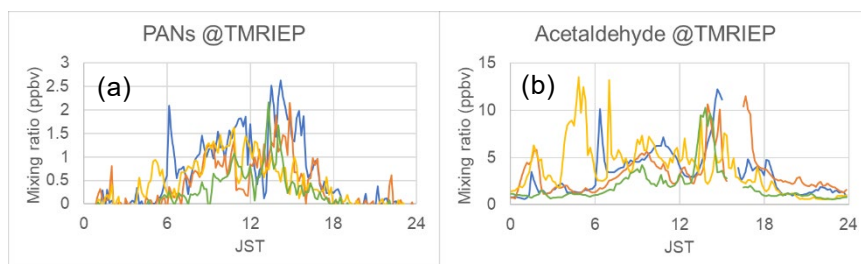


図0-7(図1-10)．集中観測5の快晴日の4日間の(a) Σ PANs、(b) アセトアルデヒドの日変化の様子。色は図0-6と同様。

がピークになるようにアセトアルデヒドが二次生成されているように見える。これは、東京都郊外では特に観測されなかったものである。過去20年間の大気汚染物質のデータの見直しを行った際に見つかった、③ここ最近、23区内の自排局でのNMHCの9-12時の3時間平均値の減少傾向が緩やかになっていること、の要因になるものではないかと思われる。

以上のような経緯で、近年の高濃度オゾン発生にアルデヒド類が何らかの役割を担っていると考えられたため、その影響が出ると考えられるPANsに注目することにした。図0-8に、夏以外の集中観測で得られた Σ PANsの日変化の様子を示す。図では、平日と日曜で整理したものを示す（ただし快晴日のものだけのデータである）。全ての観測で、日の出直後からのPANsの速い生成が見られており、基本的に午

前中に最大になっているように見える。このことはアルデヒド類が慢性的に夜間滞在していて、日の出とともに、光化学反応が活発に起きていることを示すものと思われる。午前中の光化学反応の活発化が、高濃度のオゾンの発生につながっているのではないかと考えられた。興味深いことは、平日と日曜で Σ PANsの生成量に差がないということである。平日、日曜に関係のないアルデヒド類の排出があるということなのか、PANsの生成できる上限がこの程度でそれに必要なアルデヒド類の量が十分にありということなのか、の二つが考えられる。以上から、アルデヒド類の挙動が最近の光化学オゾンの傾向を決める鍵ではないかと考えられた。

本プロジェクトでは、VOCsの多成分連続データを取得したので、NMHC値の大気環境指針になっている6-9時の3時間値でオゾン生成に寄与する成分の特定を各集中観測で行った。計算には、各VOCの濃度に最大増加反応性値(MIR)を乗じて、オゾン生成ポテンシャル(OFP)を算出して、寄与の割合として示した。ここでは、天候に関係なく、すべてのデータを平均した。各集中観測で順番や割合が異なっているが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドはいつも上位に位置していることを見出した(図0-9)。それに続いてトルエン、エチレンなどが入ってきていることがわかった。トルエン、エチレンは、都立大や都環研で長期に行っているNMHCsのGC/FID分析で、NMHCsの中でOFPの寄与の高いものとされているもので、整合する。また、集中観測1(八王子22/7)で、3番目にイソプレンという植物由来のVOCs(BVOCs)が入ってきているのも郊外のデータとしてもっともらしいと思われる。

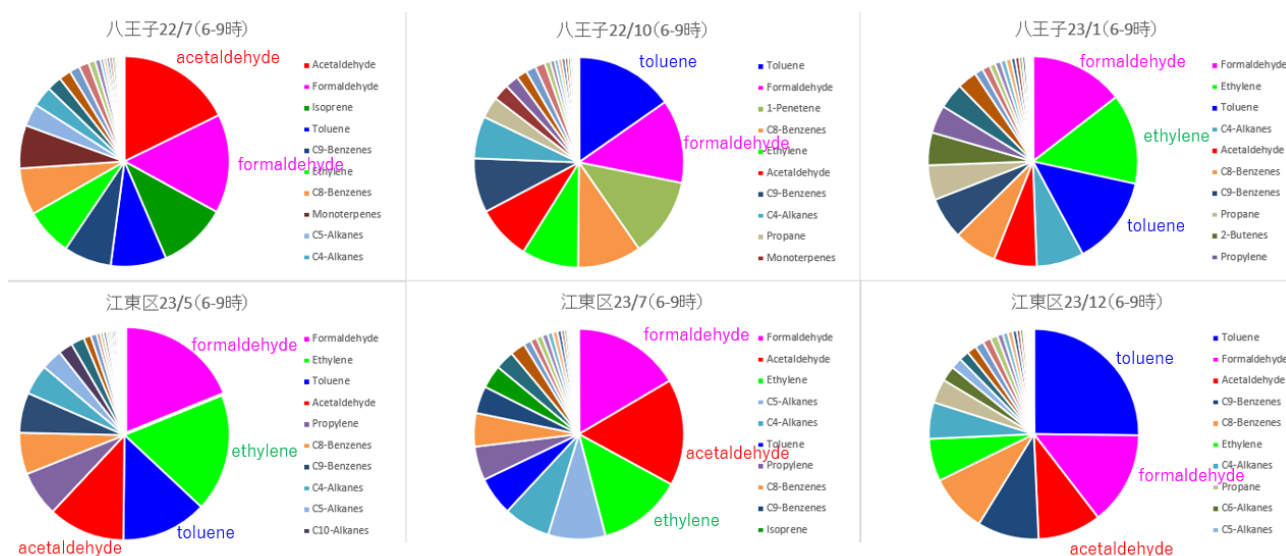


図0-9(図3-18). 各集中観測でのSIFT-MSで測定したVOCsの午前中(6-9時)のOFPの寄与割合

最近のアルデヒド類の重要性を補強するものとして、東京都が行っている有害大気汚染物質モニタリング調査でのアセトアルデヒドのデータでは、近年は横ばいが続いており、直近では増加傾向が見え始

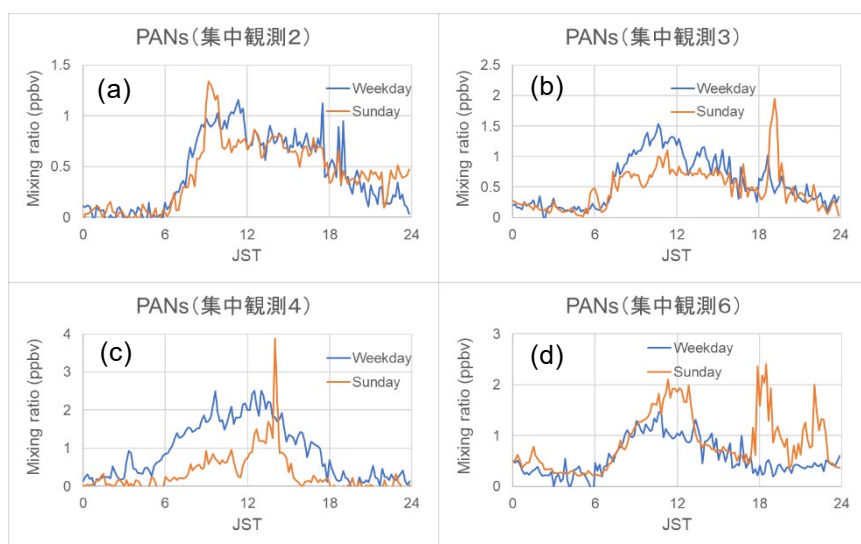
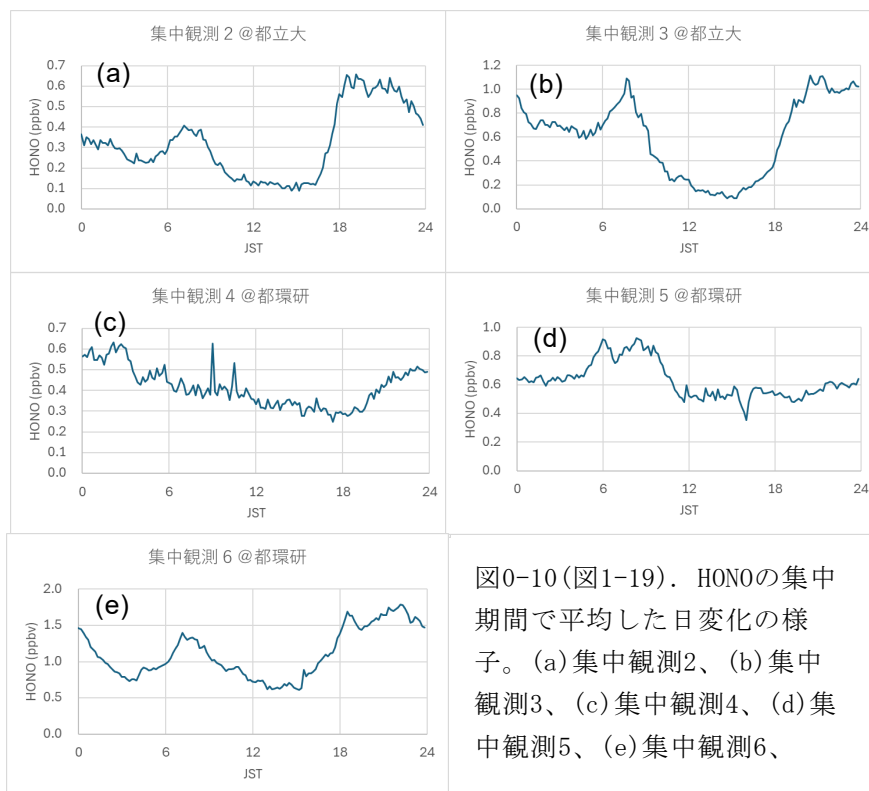


図0-8(図1-11). 平日と日曜の平均的な Σ PANsの日変化の様子。
(a)集中観測2、(b)集中観測3、(c)集中観測4、(d)集中観測6

めている。ホルムアルデヒドでも同様の傾向が報告されている。アルデヒド類の発生源としては、NMHCsの光酸化反応からの二次生成が大きいと考えられる。アルデヒド類を二次生成するNMHCsとしては、アルカン、アルケンが考えられるが、寄与として大きいのは、イソプレンやテルペン類のBVOCsと報告されている。BVOCsは温暖化の影響による気温の上昇で放出量が増えている可能性があり、平日・日曜の区別なく放出されるという点で、直近の増加傾向の原因の候補の一つである。しかし、イソプレンやテルペン類の増加は、NMHC計で捉えられて常監局でのデータに現れるはずだが、そうはなっていないため、まだ特に目立つほどの状況ではないと考えている。また、PANsの量に季節変化が見られない点からも、BVOCsが大きなソースとなっているとは考えにくい。アルデヒド類の発生源として注目しなければならない点として、近年ディーゼル車排ガスの規制で、後処理システムに酸化触媒が使われるようになってきた点である。酸化触媒は、燃料の炭化水素をCO₂に変換するために取り付けられているが、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの排出が確認されている。排気ガス中のNMHCの測定にもNMHC計が用いられているため、このようなアルデヒド類の排出は見落とされる傾向にあると思われる。状況は、自動車のような移動発生源だけでなく、工場など固定発生源の燃料を燃やした後の排ガスの処理も同様である。実際、火力発電所からのホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの排出も報告されている。このような一次放出のうち、移動発生源では、平日・日曜の差は出ると考えられるため、固定発生源の中で平日・日曜の差が出ないようなところの寄与が増えているのかもしれないと考えられる。都心での集中観測では、アセトアルデヒドの日変化に、一次放出のような短期のピークが見えていたので整合すると考えている。

2023年7月25日と26日のオゾンが都環研で高濃度になった日に、関東平野の常監局で最初にオゾン濃度が120 ppbvを超えたのは、両日とも千葉や神奈川の東京湾岸域であった。この地域には、工業地帯であり、その影響を今後注視していく必要があると考えている。実際に、両日の常監局データを参照すると、高濃度オゾンが千葉や神奈川の東京湾岸から東京全域のほうに移動して、その後、埼玉、群馬へ移動していく様子が見えた。過去20年間の大気汚染物質のデータの分析を行った際に見つかった、②高濃度オゾンイベントの時間帯が遅くなっている傾向があること、は、局所的な移動発生源の寄与よりも東京から少し離れたところの固定発生源の影響が最近増えたために、高濃度オゾンイベントの時間帯が遅くなっているのではないかと考えられる。また、①ここ最近、23区内での高濃度オゾンイベントの頻度が多くなっていること、に関しては、東京湾岸でも千葉からの寄与が大きいことを示しているのかもしれない。

以上、最新の大気化学計測技術を集結して、光化学オキシダント生成に関わる化合物を網羅的かつ高時間分解能で測定する集中観測を東京都心と郊外で季節を変えて実施しデータを解析した結果、光化学オゾンの前駆物質として、現在の大气環境において、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの寄与が増していることを見出した。実際、NMHC値の大气環境指針になっている6-9時で、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドがオゾン生成ポテンシャルの大きな寄与を占めていることを示した。ホルムアルデヒドやアセ



トアルデヒドの寄与はNMHC計では見落とされる可能性が高い。実際、NMHCsの個別成分を分析して、ppmCとして足し合わせたものとNMHC計の値を比較すると、都心では6年前から差があること（既にアルデヒド類の影響が出ていたのかもしれない）、郊外ではここ数年差が大きくなっていることが見られており、NMHC計の見落としが原因と考えられる。また、集中観測において、HONO濃度が都心では日中に郊外ほど低濃度にならないことを明らかにした（図0-10）。

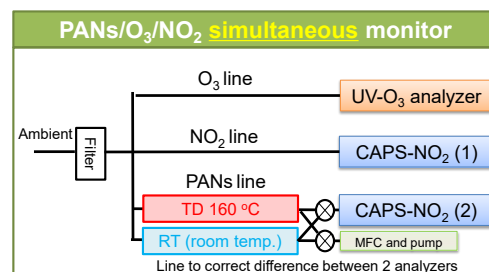
（２）PANsの動態と光化学オゾンとの関係

サブテーマ2により、PANs全量（ Σ PANs）を、精度よくかつ長期的に安定に測定する熱分解(TD)-NO₂検出システム（図0-11）を開発した。2台のNO₂計を用いてPANsとNO₂を秒単位で同時計測することで、NO₂濃度が短時間で変動しやすい都市域でのPANsの定量を行うことができるようになり（図0-1）、さらに、2台のNO₂計の間に生じる器差を定期的に把握して、測定誤差を低減する改良を行った。同じシステムで、早稲田大学所沢キャンパス（所沢市）（サブテーマ2）、国立環境研究所（つくば市）（サブテーマ1）、東京都立大学南大沢キャンパス（八王子市、2022年度）、東京都環境科学研究所（東京都江東区、2023年度）（サブテーマ3）で、 Σ PANsの長期間の連続データを取得した。また、大阪公立大学中百舌鳥キャンパス（堺市）（サブテーマ2）では、 Σ PANs、 Σ ONsの連続データ取得を行った。

まず、 Σ PANsの最高濃度（1時間値）は、4.03 ppbv（所沢）、5.59 ppbv（堺）、4.43 ppbv（つくば）、3.98 ppbv（八王子）、4.97 ppbv（江東区）で、高濃度になる時期は、夏もあれば、冬もあった。予想に反して夏場に高濃度が頻発しないのは、おそらく夏場は熱分解が効くためと考えられる。次に、 Σ PANsの光化学オキシダントに占める割合（1時間値）は、全データの平均で、1.5%（所沢）、2.1%（堺）、1.0%（つくば）、1.0%（八王子）、1.2%（江東区）であったが、割合の最大値は、7.4%（所沢）、29%（堺）、10%（つくば）、13%（八王子）、7.2%（江東区）であった。光化学オキシダントに占める割合の計算の際、光化学オキシダントは、 Σ PANsとポテンシャルオゾン（P0）（オゾンと二酸化窒素を足したもの）の和（ Σ PANs+P0）とした。オゾン濃度は局所的な一酸化窒素発生源があると反応により減少し、過小評価するため、P0を用いた。 Σ PANsの光化学オキシダントに占める割合が高くなるのは、P0が高くなる夏場ではなく、それ以外の季節であった。

次に、 Σ PANsとP0との関係性について詳細に解析を行い、どういう条件の時にP0が高くなるのか調べた。ここでは、所沢のデータを用いて説明する。図0-12に、日中（7:00-18:59のデータを使用）の Σ PANsとP0の1時間値を気温とNO_x/NMHC比で分類してプロットしたものを示す。気温が高いほどPANsとP0の相関が強いうえ、P0が高濃度となりうる傾向が見られた。特に相関が強かったのは、6月、7月、8月であった。さらに、NO_x/NMHC比で分類したところ、NO_x/NMHC比が小さい（オゾン生成レジームがNO_x律速寄りの）場合に相関が比較的強いうえ、高濃度のP0が見られた。

この傾向を明確に示すために、PANsとP0の相関関係を気温（ T ）と



$$[\text{PANs}](t) = \{\text{TD mode (2)}\}(t) - \{\text{NO}_2(1)\}(t)_{\text{corrected}}$$

図0-11(図2-6). 改良TD系を用いたPANs測定系の概略。室温RTとの切替によりNO₂計(1)(2)間の器差を短時間で補正。

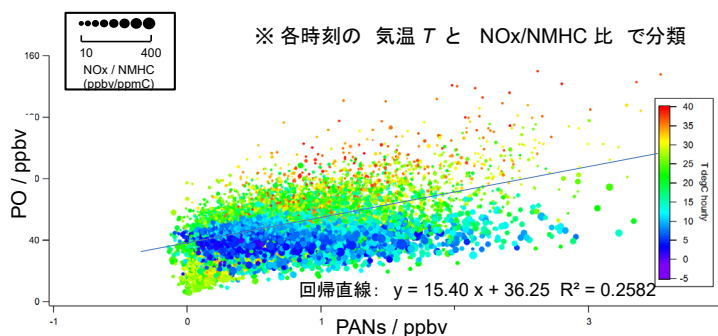


図0-12(図2-8). 所沢での連続観測の日中時間帯PANs-P0相関解析。点の色とサイズはそれぞれ気温とNO_x/NMHC比を反映。

NO_x/NMHC 比 (N/V 比) の大小とその組み合わせで分類したところ、高温 ($T > 30^{\circ}\text{C}$) でNO_x律速寄り (N/V < 60) の分類で回帰直線の傾きと決定係数が大きくなる事例が頻繁に観測された。観測にて得られた PANs、PO の T 、N/V 比に対する依存性のうち分類ごとの回帰直線を抜粋したものを図0-13に示す。観測結果で見られた傾向は、本研究申請時の事前予想と整合した。観測結果については、夏季など高温期ほど光化学活性が高く PANs と PO が同時に増加したことによって両者間に強い相関が見られた、PANs 熱分解 (NO₂ および後続の O₃ の生成) に伴う PANs 減少と PO 増加によって回帰直線の傾きが増大した、NO_x/NMHC が小さい NO_x 律速下での PANs 熱分解に伴う NO₂ 供給がいつそう効率的に O₃ を生成した、と説明できる。今後、近年に見られる

NO_x/NMHC 比の減少傾向と温暖化に伴う温度上昇傾向が続くようであれば、図0-13の分類「高NMHC (低 N/V比) & 高温」について説明したような PANs-PO 間の傾きの増大を通して、PANs の熱分解に起因する PO 生成の影響がいつそう重要となるものと予想される。

次に、日中の Σ PANs と PO の相関を日ごとに解析し、横軸を PANs、縦軸を PO としたときの回帰直線の各係数 (傾き・切片・決定係数) を算出して、それらの特性を調べた。傾きと決定係数が高い日は夏に多く、光化学活性に伴う PANs、PO の生成を反映した。夏に傾きが特に大きかったのは、PANs 熱分解による PO 生成を反映したものと考えられる。PO 切片は春先に大きく夏に小さかったが、日本周辺の典型的なバックグラウンドオゾンと類似しており、PO 切片がバックグラウンドオゾンの季節性を反映したものと考えられる。そして、どのような日に顕著な高濃度 PO が見られるのかを把握するために、PO と気温の日最大値やNO_x/NMHC比で分類しながら、日ごとの PO-PANs 間の回帰直線の傾きと切片の相関プロットを描いてみたところ、傾きと切片の間には負の相関関係が見られた (図0-14)。NO_x/NMHC 比が小さいほど、気温が高いほど、日々の回帰直線の傾きが大きい傾向が示された。通年観測と解析の結果、NO_x 律速寄りの状況で高温ほど、PANs より PO が大きく増加する傾向が示された。次に、PO 日最大値の視点から眺めたところ、図の右上に行くほど高濃度 PO 事例が捕捉される傾向が見られた。すなわち、高濃度 PO が見られた日には、PO-PANs 間の回帰直線の傾きや切片が大きかった (上端包絡線上に高濃度 POが存在する) ことを確認した。

そこで、PANs 熱分解に伴う O₃ 生成の増大について日ごとの相関解析から検証するために、PANs の代表成分であるペルオキシアセチルナイトレート PAN の寿命に関する指標を導入して考えることにした。図0-15に、横軸D値 (定義は図0-15下)、縦軸を日ごとのPO最大値でプロットしてみると、

(図0-15上)、高温・D値が大・NO_x/NMHC比が小の日、すなわち高温のわりに PAN 寿命が大きいために長時間にわたって PAN から NO₂ が供給される日 (しかも NO_x 律速のため供給された NO₂ による O₃ 生成が効果的

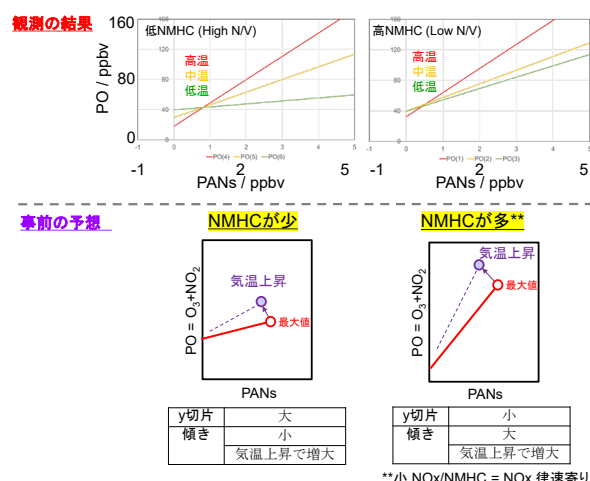


図0-13(図2-10). PANs-PO 相関の T 、N/V への依存性。本研究申請時の事前予想の要点も併記。

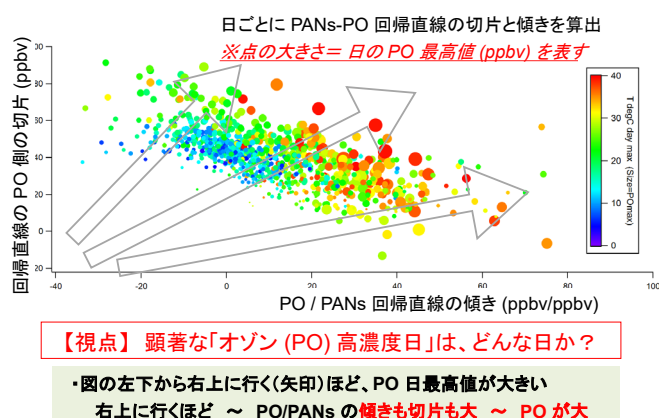


図0-14(図2-13). 所沢での通年連続観測の日ごとの日中 PANs - PO 相関解析における回帰直線の傾きと切片の相関関係。マーカーの色とサイズはそれぞれ、各点の日ごとの気温やPOの最大値を反映。

な日)に、特に顕著な P0 高濃度日の事例が観測されていることがわかった。

所沢での解析を他の観測地点でも同様に行って、同様の傾向が得られた。つまり、P0が高濃度になる条件は、高温であり、NO_x/NMHC比が小さく、PANsの寿命が長い時(熱分解反応はするが、再結合反応でPANs戻れる状況、具体的にはNO₂に比べNOが圧倒的に少ない状況)であった。

集中観測1の2022/7/1の観測データを用いて、PANsとP0の関係性をボックスモデルで調べた。この日は日中、オゾン生成レジームがNO_x律速寄りの(NO_x/NMHC比が小さい)条件であった。ボックスモデルで5℃気温を上昇させて計算したところ、傾きは40から70に上昇、P0ピークが142から150 ppbへ上昇した(図0-16)。この時、PANsは3 ppbvから2 ppbvに減少していることから、モデル計算上、5℃気温が上昇した場合、PANsの1分子の分解で、約8分子のO₃やNO₂の生成をもたらす計算となった。温暖化はPANsのふるまいを通じてオゾン生成を高めてしまう可能性が示唆された。

所沢・つくば・八王子の3地点における PANs 通年観測の結果を用いて、東京郊外における光化学オキシダントに関する地域依存性の検証を試みた。各地点において月ごとに PANs の平均日変化パターン(図0-17)を比較したところ、(a) 季節によらず日中に極大を有する日変化を示した、(b) 夏などの光化学活性の高い時期は午後に極大を示した、(c) 2~3 月頃を中心とする時期に午前中の極大を示したうえ、その極大値も大きかった、という傾向が3地点に共通して見られた。地点間で見られた相違として、(d) つくばと八王子では午前中に極大となる月が多かった(期間が長かった)一方で、所沢では 2~3 月以外では午前中の PANs は午後と比べて目立たなかった点が挙げられる。すなわち、PANs の午前中の極大の現れやすさに地点間で違い(つくば≧八王子>所沢)が見られた。

(a)、(b) は 都市郊外での PANs の光化学生成を反映したものと考えられ、妥当である。ただし、極大を示す時刻が季節や場所により変わった。たとえば、所沢や八王子は正午を過ぎてしばらく経ってから極大を持つ傾向が見られたのに対し、つくばでは、正午やその直後に極大を持

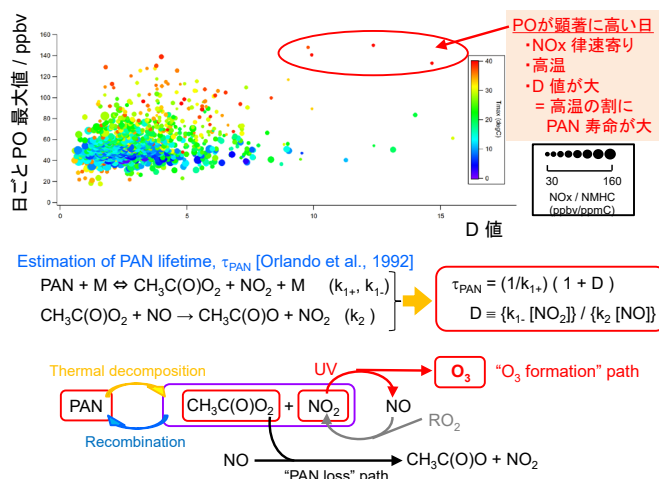


図0-15(図2-14). (上) 日ごとのP0最大値とPAN 寿命指標 (D 値) の相関プロット。マーカーの色とサイズはそれぞれ、各点の日ごとの最高気温や NO_x/NMHC 比を反映。(下) PAN寿命指標の考え方。

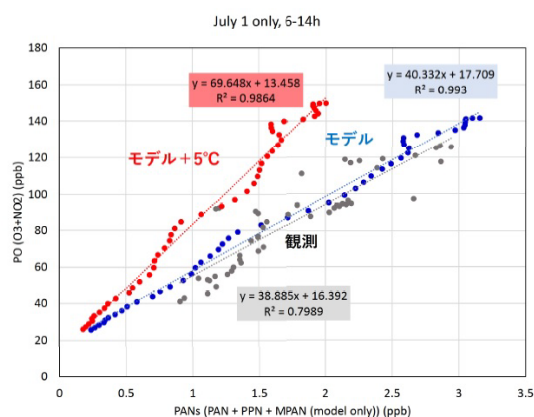


図0-16(図1-15). 2022/7/1のPANs vs P0プロットでの観測とモデルの比較と5℃気温を上昇させたときのモデル結果

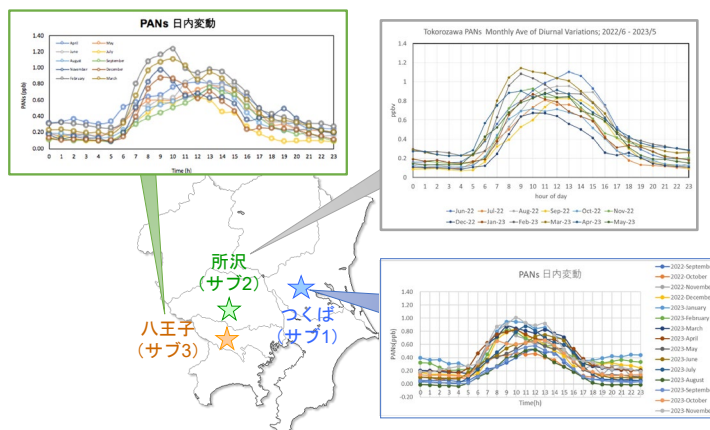


図0-17(図2-26). 東京郊外3地点での月ごとの PANs 平均日変化。

つ傾向が見られた。所沢や八王子は東京都心の影響を受けるためと考えられ、一方、つくばでは、よりローカルな影響を受けているためと考えられる。

(c)、(d) で見られた午前中の PANs 極大は、午前中に PANs を速く生成するアルデヒド類の寄与を観測的に捕捉した可能性が考えられる。特につくばの例では、午前中の特徴的な PANs 生成が顕著に捕捉されたことと、PANs 極大時刻が午後遅くにはならなかった点を合わせて考えると、午前中の PANs 生成が PANs 極大時刻を早めた一因かもしれない。

このように、PANsの観測で、アルデヒド類の影響を見て取ることができ、PANsが現在の大気環境を診る指標であると考えられる。今後、光化学オゾンの生成を抑制していくには、図0-14に示す、日ごとのPO-PANs 間の回帰直線の傾きと切片の相関プロットを描いた時のプロットの上端の包絡線が下方にあれば改善されていることを示すことと考えられるため、 Σ PANsの監視が必要と考える。本プロジェクトで開発した Σ PANs測定システムは、長期に安定してデータを取得できることを確認できた。

5-2. 研究目標の達成状況

<全体の達成状況>・・・・・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「光化学オキシダント生成に関わる反応性窒素酸化物の動態と化学過程の総合的解明」

全体目標	全体の達成状況
東京都内において、現行の光化学モデルの診断に資する大気中オゾン、PANsの全量と個々の成分（パーオキシアセチルナイトレート=PAN、パーオキシプロピオニルナイトレート=PPN、パーオキシメタクリロイルナイトレート=MPAN、パーオキシアクリロイルナイトレート=APAN、パーオキシイソブチリルナイトレート=PiBN、パーオキシベンゾイルナイトレート=PBzN）、過酸化水素、アルデヒド類、炭化水素、全窒素酸化物(NO、NO_2、HNO_3、HONO、$\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$、有機硝酸(ONs)全量)の高時間分解能データ（一部炭化水素は除き1分間隔）を季節ごとに取得する。 東京都内及び郊外（都内、所沢市、つくば市）の3地点で、大気中オゾン、NO_2、PANs全量の長期観測データを取得する。また、PANsとオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾン($\text{PO}=\text{オゾン}+\text{NO}_2$)との関係の温度依存性（日変化、季節変化）と地域依存性（NMHC濃度との関係性について等）について、定量的な関係性を明らかにする。	東京都心（江東区）と東京郊外（八王子市）において、それぞれ異なる3つの季節で、光化学オキシダント生成に関わる化合物を網羅的かつ高時間分解能（約1分以下の間隔）で測定する集中観測を実施しデータを取得した。PANs個別成分、$\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$は今回新規に導入した装置の性能の問題で定量性がないことが、研究開始後にわかったため、定量は断念した。一方、一部の炭化水素（アルカンを想定）は高時間分解能データの取得は不可能と考えていたが、新規の装置で代用することで可能になった。このことにより、現在の光化学オキシダント問題を紐解く鍵を特定することができた。 PANs等の長期観測では、PANs全量を精度よく安定に連続測定できるシステムを開発し、東京都心（江東区）、東京郊外（八王子市）、所沢市、つくば市、堺市の5地点で観測データ（オゾン、NO_2、PANs全量）を取得した。各地点でのデータに関し、PANsとPOとの関係性について、気温、NO_x/NMHC比で分類しつつ詳細に解析を行い、POが高濃度になる条件を見出し、それらは関東地域で共通であることを見出した。 現在の光化学オキシダント問題を紐解く鍵となるものはアルデヒド類と見出し、それはPANsの前駆物質でもあり、本研究でそれらが現在の大気環境でどのような状況にあり、どのような影響を及ぼしているのかについて、総合的な知見を得た点は、目標を上回る成果と考える。

<【サブテーマ1】達成状況>・・・・・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「化学イオン化質量分析法によるパーオキシシルナイトレートの個別計測手法の開発と観測」

サブテーマ 1 目標	サブテーマ 1 の達成状況
オンライン化学イオン化質量分析法（CIMS）によるPANsの個別成分（PAN, PPN, MPAN, PiBNなど）、過酸化水素、HNO_3、$\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$を高時間分解能で測定する手法を開発するとともに、東京都内の都市大気観測において実証する。また、東京郊外の国立環境研究所内（茨城県つくば市）で熱分解-NO_2法によるPANs等の通年観測データを得て、PANsとオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾン（$\text{PO} = \text{O}_3+\text{NO}_2$）の相関関係の日変化、季節変化、NMHC濃度との関係性について明らかにする。	集中観測に導入することを計画したI-CIMSが想定した性能ではなく、PANs個別成分、$\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$がイオンシグナルの干渉により定量できないことが研究開始後にわかった。将来、新しい解析により定量性のある議論ができるかもしれないので、集中観測では関連するイオンシグナルは取得しておくことにした。また、PANs個別成分、$\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$は、集中観測において、それぞれPANs全量、$\text{NO}_y$で捉えられているので、プロジェクトの計画に支障はなかった。I-CIMSでは、H_2O_2、HONO、HNO_3の連続測定に成功し、特に、集中観測では、HONO濃度が都心では日中に郊外に比べて低濃度にならないことを明らかにすることができた。東京都内での集中観測に臨むにあたって、東京都での過去の大気汚染状況の分析を事前に行い、また、計画にはなかった窒素酸化物が関わる不均一反応実験に関する成果を得た。 PANs等の長期連続観測では、計画通りデータを取得し、サブテーマ 2 同様の解析を行った。計画にはなかったNMHCsの個別成分の分析を追加し、NMHCs以外のものの寄与の存在、その季節依存性と平日と日曜の差を明らかにした。

<【サブテーマ 2】達成状況>・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「熱分解- NO_2 検出による有機硝酸全量の計測手法の開発と連続観測」

サブテーマ 2 目標	サブテーマ 2 の達成状況
熱分解-NO_2検出法をベースに、将来的に常時監視局に設置できる程の安定性と簡便性を備えたPANsの全量のモニタリング手法を確立する。それを用いて、東京郊外の早稲田大学所沢キャンパス（埼玉県所沢市）におけるPANsとオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾンの相関関係と季節変化データを得る。PANs/O_3比（またはPANs/PO比）とその支配要因の季節変化や年による違いを明らかにする。また、東京圏以外の都市域の事例データとして大阪府内でも熱分解-NO_2法を用いた観測データを得る。大阪と東京圏のPANs/O_3比（またはPANs/PO比）の挙動やNMHC濃度との関係性について比較し、地域による違いの要因を得る。全ての観測地点のデータを総括し、国内においてPANsが光化学オキシダント量に及ぼす影響の顕著な事例を見出す。 東京都内での集中観測において利用できる亜硝酸（HONO）測定装置、有機硝酸（ONs）全量を測定するシステムを構築する。	PANs全量を精度よく安定に連続測定できるシステムを開発し、所沢市、堺市でデータを取得した。またこれらの技術をサブテーマ 1、サブテーマ 3 に提供して、東京都内、つくば市でのPANs全量の観測を支援した。サブテーマ 2 では、PANsとPOとの関係性について、気温、NO_x/NMHC比で分類しつつ詳細に解析を行い、その解析手法をサブテーマ 1 やサブテーマ 3 にも共有した。POが高濃度になる条件は、高温であり、NO_x/NMHC比が小さく、PANsの寿命が長い時（熱分解反応はするが、再結合反応でPANs戻れる状況、具体的にはNO_2に比べNOが圧倒的に少ない状況）であることを見出した。その解析の中で、日ごとのPO-PANs間の回帰直線の傾きと切片の相関プロット（負の相関）という独創的なプロットを考案し、POが高濃度になる点とそのプロットの上端の包絡線上に並ぶことを見出した。関東地域の観測地点では同様の傾向があり、PANsが現在の大気環境を診る指標であると考えられ、PANsの監視が必要であることを見出した。しかし、堺市でのデータは傾向が異なり、地域性がある点を考察した。 集中観測で市販のHONO計を実践使用したが、都市域ではNO_2の干渉が大きく、都市域での観測には向かないことがわかった。HONOの観測は、I-CIMSでできたので、支障はなかった。ONs全量に

	関しては、共存するNOがONs 測定に干渉することを見出し低減する方法の開発に成功し、都市域でも質の良いデータを取得することができるようになった。
--	--

<【サブテーマ3】達成状況>・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「揮発性有機化合物の種類別計測による有機窒素化合物との関係性の解明」

サブテーマ3 目標	サブテーマ3 の達成状況
オゾン生成または窒素酸化物のリザーバー生成の分岐に重要な役割を果たす揮発性有機化合物（VOC）やアルデヒドなどの含酸素揮発性有機化合物の種類別データを東京都内において得る。そして、PANs/O₃ 比（またはPANs/PO比）にVOCがどのように影響するのかを明らかにする。定期的な継続観測としてGC-FIDによる50種ほどの炭化水素の個別濃度測定データを得る。東京郊外（つくば市、所沢市）、大阪府内では一般環境大気測定局（一般局）のNMHCのデータを用いて同様の解析結果を得る。	集中観測において、アルデヒド類を含むVOCsの多成分の高時間分解能測定に、PTR-MSの使用を当初計画していたが、より多くの成分のリアルタイム測定を目指し、実績の少ないSIFT-MSの使用を決定し、校正方法を考案して、目標を上回るVOCsの網羅的かつ種類別リアルタイム計測を実現させた。それにより、NMHC値の指針値になっている6-9時で、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドがオゾン生成ポテンシャルの大きな寄与を占めていることを見出した。また、長期に行っているNMHCs分析とNMHC計の値を比較することからも、現在の大気環境において、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの寄与が増していることを見出し、NMHC計での見落としの問題を見出した。また、NMHCsの中で光化学オゾン生成に寄与するものとして、芳香族炭化水素だけでなく、エチレン、プロピレンといったアルケンの寄与が大きいことも見出した。さらにサブテーマ1のつくばでのNMHCsの個別成分分析にも協力し、NMHC計のデータよりも詳細なデータを取得することに貢献した。 PANs等の長期連続観測に関して、計画通りデータを取得し、サブテーマ2同様の解析を行った。

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>

光化学オキシダント生成に関わる化合物を網羅的にかつ高時間分解能で測定することができたことにより、現在の都市域（本プロジェクトの対象は東京）の大気環境の状況の正確に把握ができ、光化学オキシダントの前駆物質が減少傾向にもかかわらず、光化学オキシダント濃度の改善が停滞している問題を紐解く鍵がアルデヒド類にあるのではないかと特定することができた。それは各サブテーマが最新の大気化学計測技術に挑戦し、完全でなくとも、研究目的を達成できるようにそれぞれで技術開発を行った研究力・技術力によるものと考えている（革新性、独創性）。日本がおかれている現在の大気環境の状況は、海外の先進国でも同じ状況と考えられ、また、現在発展途上の国でも同様の状況に陥る可能性があり、そこに新しい知見を与えるものになる（先導性）。また、技術を知り尽くしていることから、現在光化学オキシダントの前駆物質のNMHCsをNMHC計で測定している問題点に気づき、それを実証するようなデータを取得し、今後はアルデヒド類の直接モニターが必要になってくることを提案した（発展性）。さらに、今回取得したデータは、新しい知見（アルデヒド類の寄与が大きくなっていること、HONOの日変化データの取得など）が含まれているので、今後大気化学輸送モデルの精緻化に貢献すると考えている（発展性）。

現在の都市域の大気環境にアルデヒド類の影響が大きくなっている点は、PANsのほうにも現れてきているのを見つけ、お互いを補完し合う結果を得ることができた。PANsと光化学オゾンとの関係性について、独創的な解析を行い（革新性、独創性）、PANsの現在の役割についての知見を得た（先導性）。

PANsの従来考えられていた役割は、遠くに輸送され、リモートな場所でのNO_xソースとなる、というものであったが、その役割は気温の高温の季節には重要であると思うが、高温化が進む夏では、PANsは高濃度オゾン生成の中心的な役割を果たしていると思われる。つまりPANsが現在の大気環境を診る指標と考えられることを見出し、PANsの監視の必要性とどういう状況になると大気質の改善が進むかの知見を得ることができた（発展性）。

<行政等に既に貢献した成果>

環境省 水・大気環境局 環境管理課からの要請で、つくば（サブテーマ1）、所沢、堺（サブテーマ2）、八王子、江東区（サブテーマ3）で研究期間に取得したPANsとオゾンの連続データを提供した。

<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5点が考えられる。

① パーオキシアセチルナイトレート類の長期安定的なシステムと光化学オキシダントに占める割合の季節ごとの特徴について

パーオキシアセチルナイトレート類全量（ Σ PANs）を精度よく長期に安定して測定できるシステムを完成させ、多地点での観測を行った。 Σ PANsの最大値（1時間値）は、4-6 ppbvで、 Σ PANsの光化学オキシダントに占める割合（1時間値）は、平均では1~2%であるが、最大では関東では7~13%、関西では29%となる時があることがわかった。この結果は、光化学オキシダントの環境基準の見直しの基礎データとして貢献できると思われる。

② パーオキシアセチルナイトレート類全量の監視の必要性について

パーオキシアセチルナイトレート類全量（ Σ PANs）とポテンシャルオゾン（PO）との詳細な解析を行った結果、POが高濃度になる条件は、高温であり、NO_x/NMHC比が小さく、NO₂に比べNOが圧倒的に少ない状況（PANsの寿命が長くなる時）であることを明らかにした。また、今後温暖化が進むと、このPANsのふるまいでオゾン生成を高めることが示唆された。PANsは現在の大気環境の状態を診る指標と考えられ、 Σ PANsの監視が気候変動及び大気質の観点から必要と考える。

③ 光化学オキシダントの改善が停滞している原因について

光化学オキシダント生成に関わる化合物を網羅的にかつ高時間分解能で測定・解析を行った結果、PANsの前駆物質であるアルデヒド類の寄与が重要になってきていて、それが光化学オキシダントの改善を停滞させているのではないかと考えられる。光化学オキシダント低減への対策の方針立案に貢献する知見と思われる。

④ 非メタン炭化水素計によるオゾン前駆物質の見落としについて

光化学オキシダントの前駆物質の揮発性有機化合物（VOC）側のモニターは非メタン炭化水素（NMHC）計が用いられているが、GCを用いてNMHC個別成分を測定して積み上げたものと比較すると最近の差が大きくなっていることがわかった。これは含酸素VOC（アルデヒド類等）の寄与が増していると考えられるが、含酸素VOCのNMHC計での感度は低いため、含酸素VOCの寄与を過小評価している恐れがある。大気汚染物質の監視の観点から、含酸素VOCの量を評価できる測定が必要と考える。

⑤ OHラジカルソースの亜硝酸ガスの大気濃度について

東京都心と郊外で集中観測を行ったことで、亜硝酸ガス（HONO）濃度の日変化の様子が都心と郊外で異なる点を見出した。どちらとも朝方に自動車由来と思われるHONOのピークがあることがわかったが、日中、都心では郊外ほど低濃度にはならなかった。これは都心では日中にHONOのソースがあることを示す結果で、NO₂とエアロゾルの光増幅不均一反応が考えられる。HONOの観測データは、光化学オゾン政策立案に使われる大気化学輸送モデルの精緻化に貢献する貴重なデータと思われる。

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：	1
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）：	1
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	3
口頭発表（学会等・査読なし）：	21
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：	1

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	N. Ohara, T. Shioji, J. Matsumoto, S. Inomata, Y. Sakamoto, Y. Kajii, H. Shiigi, Y. Sadanaga, Rev. Sci. Instrum., 95, 045101, 2024, Improved continuous measurement system for atmospheric total peroxy and total organic nitrate under the high NOx condition.

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）
猪俣 敏	東京大学大学院理学系研究科修士課程修了 博士（理学）（京都大学大学院理学系研究科にて論文博士号取得） 現在、国立研究開発法人国立環境研究所地球システム領域 主席研究員 環境学委員会・地球惑星科学委員会合同FE・WCRP合同分科会IGAC小委員会委員 専門は大気化学、研究テーマは大気反応化学

< 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) 松本 淳	東京大学大学院理学系研究科修了 博士（理学） 科学技術振興機構博士研究員、名古屋大学太陽地球環境研究所研究機関研究員、東京工業大学統合研究院特任助教、首都大学東京戦略研究センター准教授、早稲田大学人間科学学術院准教授を経て、 現在、早稲田大学人間科学学術院 教授 専門は大気環境化学、研究テーマは大気微量成分計測	
2) 加藤 俊吾	東京大学大学院工学系研究科修了 博士（工学） 現在、東京都立大学大学院都市環境科学研究科 准教授 専門は大気化学・分析化学、研究テーマは大気微量成分計測	

II. 成果の詳細

II-1 サブテーマ1「化学イオン化質量分析法によるパーオキシアシルナイトレートの個別計測手法の開発と観測」

〔サブテーマ1 要旨〕

ヨウ化物イオン (I^-) を試薬イオンとした化学イオン化質量分析計 (I^- -CIMS) の性能の確認を行い、東京都内での季節ごとに行われた集中観測に実践で使用した。定量を行った化学種は、亜硝酸ガス ($HONO$)、硝酸ガス (HNO_3)、過酸化水素ガス (H_2O_2) の3種類で、集中観測では約20秒サイクルで連続観測に成功した。東京都内での集中観測は、2022年度は東京郊外の東京都立大学南大沢キャンパス（八王子市）で、夏、秋、冬の3回行った。2023年度は5RF-2102課題の協力のもと、場所を東京都心の東京都環境科学研究所に移し、春、夏、冬の3回行った。集中観測では、サブテーマ1～3で開発した最新の大気化学計測装置を集結し、光化学オゾン生成に関わる化合物を網羅的にかつ約1分の高時間分解能で計測することに成功した。本プロジェクトでは、光化学オキシダント生成に関わる反応プロセスにおける光化学オキシダント低減の鍵を見つけるため、快晴の日を抽出して解析をすることとした。東京郊外の観測で、朝方オゾン (O_3) が速く立ち上がるケースがあることがわかり、同時に観測をしていたパーオキシアシルナイトレート (PANs) 全量も O_3 と同じ日変化を示すことを見出した。このことはアルデヒド類が夜間に溜まっていることを示唆するが、実際のアルデヒド類の観測で朝方 O_3 が速く立ち上がる時はアルデヒド類が高濃度であることを突き止めた。アルデヒド類は朝方OHラジカルソースになって光酸化反応を促進するとともに、高いオゾン生成ポテンシャルをもつため、それ自体がオゾン生成に寄与することが予想された。東京都心での観測でも、アルデヒド類は一次放出を示唆するような短期の変動を示していたり、9-11時に二次生成を示唆する濃度上昇が見られたりして、オゾン生成に寄与していることが予想された。全観測でのPANsのデータを確認すると、朝方の速い立ち上がりが季節に関係なく見られたことから、アルデヒド類の挙動が最近の光化学オゾンの傾向を決める鍵ではないかという結論に至った。さらに、集中観測において、 $HONO$ 濃度が都心では日中に低くならないことを明らかにした。

また、つくば市国立環境研究所内で、 O_3 、二酸化窒素 (NO_2)、パーオキシアシルナイトレート

(PANs) 全量の長期連続観測 (PANs 等長期観測) を実施し、ポテンシャルオゾン ($=O_3+NO_2$) とPANsの関係性、特に、気温や NO_x /NMHC比に対する依存性や日内変動の季節変化について調べた。詳細な内容はサブテーマ2で説明する。サブテーマ1では、9-12時の3時間平均の個別のNMHCsの測定を行い、日内変動で朝方ピークがある秋冬春に、個別のNMHCsを積み上げた量とNMHC計のNMHCsの値の差が大きいことを見つけ、含酸素揮発性有機化合物の寄与がこれらの季節に大きいのではないかと予想された。この結果は集中観測で見つかったアルデヒド類の重要性と整合する結果と思われる。

1. サブテーマ1 研究開発目的

反応性窒素酸化物の網羅的高時間分解能測定のため、国立環境研究所で所有するヨウ化物イオン (I^-) を試薬イオンとした化学イオン化質量分析計 (I^- -CIMS) を用いて、パーオキシアシルナイトレート (PANs) の個別成分 (パーオキシアセチルナイトレート (PAN)、パーオキシプロピオニルナイトレート (PPN)、パーオキシメタクリロイルナイトレート (MPAN)、パーオキシイソブチニルナイトレート (PiBN) など)、亜硝酸 ($HONO$)、硝酸 (HNO_3)、五酸化二窒素 (N_2O_5) +硝酸ラジカル (NO_3) 及び、可能ならアルキルナイトレート、の高時間分解能で測定する手法を開発する。併せて、過酸化水素 (H_2O_2) の高時間分解能で測定する手法を開発する。

サブ1で開発する I^- -CIMSに加え、サブテーマ2、3で開発する最新の大気化学計測装置を集結して、東京都内での季節ごとに、光化学オキシダントの生成に関わる成分の網羅的かつ高時間分解での集中観測を実施し、現行の光化学モデルの反応スキームの診断に資するデータを取得する。

つくば市国立環境研究所内で、オゾン (O_3)、二酸化窒素 (NO_2)、PANs全量を同時かつ長期に連続観測 (PANs 等長期観測) を実施し、PANsとオゾン (もしくは、ポテンシャルオゾン (オゾン+ NO_2)) との関係の温度依存性 (日変化、季節変化) と地域依存性について明らかにし、温暖化時における光化学オキシダント濃度についての知見となる情報を得る。

2. サブテーマ1 研究目標

サブテーマ1	「化学イオン化質量分析法によるパーオキシアシルナイトレートの個別計測手法の開発と観測」
サブテーマ1 実施機関	国立研究開発法人国立環境研究所
サブテーマ1 目標	オンライン化学イオン化質量分析法 (CIMS) によるPANsの個別成分 (PAN, PPN, MPAN, PiBNなど)、過酸化水素、 HNO_3 、 $\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$ を高時間分解能で測定する手法を開発するとともに、東京都内の都市大気観測において実証する。また、東京郊外の国立環境研究所内 (茨城県つくば市) で熱分解- NO_2 検出法によるPANs 等の通年観測データを得て、PANsとオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾン ($\text{PO} = \text{O}_3+\text{NO}_2$) の相関関係の日変化、季節変化、NMHC 濃度との関係性について明らかにする。

3. サブテーマ1 研究開発内容

一年目に、国立環境研究所所有のI-CIMSを用いて、PANsの個別成分 (PAN, PPN, MPAN, PiBNなど)、過酸化水素、 HONO 、 HNO_3 、 $\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$ (可能ならアルキルナイトレート) を高時間分解能で測定する手法を開発する。PANs (RO_2NO_2 と表記) の個別成分、 $\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$ は、 160°C の加熱したインレットを通すことにより、それぞれ RO^- 、 NO_3^- を検出する。過酸化水素、 HONO 、 HNO_3 の測定に加熱したインレットを通すことの影響がないか調べる。

二年目に、開発したI-CIMSを東京都内での集中観測に実践使用する。また、つくば市国立環境研究所内でのPANs等長期観測に向け、CAPS- NO_2 計2台を新規調達し、サブテーマ2の協力のもと、PANsを測定するための測器 (CAPS- NO_2 、およびTD-CAPS-PANs) を立ち上げ、つくば市で実大気での観測を開始する。サブテーマ2の測器と同様な精度での測定結果が得られることを確認する。 O_3 、NMHC、 NO_x データは近くの大気汚染常時監視測定局 (常監局) のデータを利用する。

三年目は、二年目に続き、I-CIMSを用いて東京都心での集中観測を行い、近年の光化学オキシダントの成分比、PANsの成分比、全窒素酸化物の成分比の季節ごとの違い等を明らかにする。また、つくば市国立環境研究所内で、PANs 等長期観測を引き続き行い、他地点のPANs/ O_3 比 (またはPANs/PO比) のデータと比較して、地域依存性について考察する。

4. サブテーマ1 結果及び考察

4-1. ヨウ化物イオン化学イオン化質量分析計 (I-CIMS) の性能確認

I-CIMSの性能確認を行った。 HNO_3 、 HONO 、 H_2O_2 については、I⁻が付加したイオンとして検出されることを確認した。それぞれ検出される質量数は、 m/z 190、 m/z 174、 m/z 161である (Le Breton et al., 2014; Veres et al., 2015; Treadaway et al., 2018)。 HNO_3 、 HONO の検出感度は、室内実験で決定した。 HNO_3 はテフロンバッグ内に硝酸水溶液をマイクロシリンジで導入して硝酸を気化させたバッグを準備して行った。硝酸ガスの濃度の決定は、窒素酸化物全量が測定できるようにカスタマイズされたNO/ NO_x 計 (Thermo Fisher Scientific社42i-TL) で行った。検出感度は、I⁻とI⁻に水が付加したクラスターを足したイオン強度を 10^5 cpsで規格化した感度として、 325 ± 39 ncps/ppbvと決定した。 HONO は、亜硝酸ナトリウム (NaNO_2) と水蒸気との反応で発生させた (Nakashima and Sadanaga, 2017)。硝酸ガスの濃度の決定には前述のNO/ NO_x 計を用い、 13.4 ± 0.5 ncps/ppbvと決定した (HNO_3 、 HONO の検出感度に関して、不均一反応実験結果と併せて原著論文を投稿済み)。 H_2O_2 に関しては、実大気をTitanium(IV)-4-(2-pyridylazo)resorcinol (Ti(IV)-PAR)溶液と反応させて (インピンジング法)、Ti(IV)-PAR- H_2O_2 錯体を生成し、高性能液体クロマトグラフィ (HPLC) で検出・定量を行い、I-CIMSと比較して感度を決定することを試みた。まず、大気粒子の影響を受けることがわかったのでサンプリングにはフィルターを取り付けることにしたが、捕集溶液を冷蔵保存していても時間とともに変化するこ

とがわかったため、条件の良いデータから、 H_2O_2 の検出感度を47.3 ncps/ppbvと決定した。別の手法として、テフロンバッグ内に H_2O_2 を気化させたバッグを用意し、 H_2O_2 の定量には、水にインピンジング法でトラップし、過マンガン酸カリウムで滴定を行って濃度を決定する手法も試みたが、前出の値と整合する結果が得られていないため、前出の値は仮の値として本プロジェクトでは用いた。

PANs ($\text{R'O}_2\text{NO}_2$ と表記) については、160 °Cの加熱したインレットを通して、 R'O^- で検出されるかを確認した。PAN、PPN、PiBNはそれぞれ、 m/z 59、 m/z 73、 m/z 87と考えられる (Slusher et al., 2004)。それぞれの標準質量スペクトルを図1-1に示す。PANは m/z 59と m/z 62にイオンシグナルが確認された。PPNに関しては、 m/z 73の他、 m/z 59、61、62、87、89、104、105にもシグナルが検出された。PiBNも m/z 87以外に多くのイオンシグナルが確認された。このことから、Slusher et al. (2004)で示されていたように、PANsの個別成分を、質量数を選択して検出・定量することはできない、つまり、他の化合物への干渉があることがわかった。実大気観測で、熱分解- NO_2 検出法で測定された Σ PANs (PANs全量) と比較したものが図1-2である。I⁻-CIMSで、PANの検出感度として12.1 ncps/ppbv (仮) と求め、濃度に変換したものが、図1-2(a)に示す。変化の様子は、図1-2(b)の Σ PANsと同じであるが、濃度を過大評価していること、つまり干渉

を受けていそうであることがわかった。本プロジェクトでは、個別のイオンシグナルは取得したが、PANsの個別成分を定量することは断念し、熱分解- NO_2 検出法で得られる Σ PANs (PANs全量) の高時間分解能測定の値で議論することとした。実大気観測で、 Σ PANsが高濃度であった2022年7月1日15-16時の間に質量スペクトルを測定して、 m/z 59

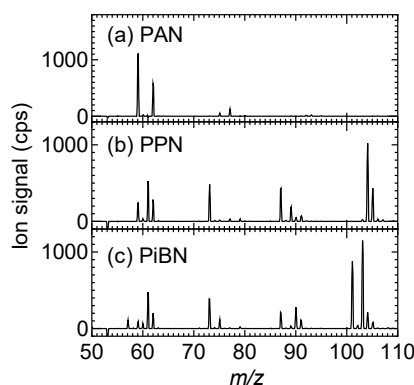


図1-1. (a)PAN、(b)PPN、(c)PiBNの標準質量スペクトル

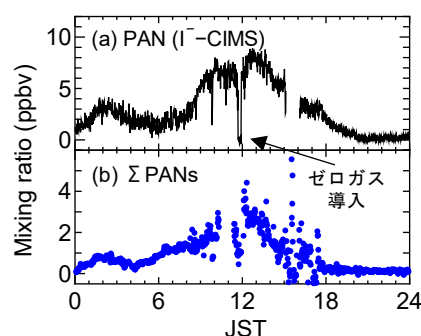


図1-2. 2022年7月1日の観測で得られた(a) I⁻-CIMSで測定されたPAN、(b)熱分解- NO_2 検出法で測定された Σ PANs

(PAN)、 m/z 73 (PPN)、 m/z

87 (PiBN、パーオキシノルマルブチニルナイトレート (PnBN)) の他、 m/z 85 (MPAN)、 m/z 121 (パーオキシベンゾイルナイトレート (PBzN)) のイオンシグナルも検出された。イオン強度は、 m/z 59 (PAN) が全体の8割であったが、PANsの中でPANがかなりの部分を占めているだろうが、定量的なことは言えない。

その他、過硝酸 (HO_2NO_2) については m/z 160で検出したが、実大気観測でイオン強度が小さかったため、検出感度の決定は行わなかった。また、アルキルナイトレート ($\text{R}'\text{ONO}_2$ で表記)、アルキルナイトライト (RONO で表記) に関しては、I⁻が付加したイオンとして検出されと考え、 m/z 204、 m/z 218、 m/z 232 (以上、アルキルナイトレートを対象)、 m/z 188、 m/z 202、 m/z 216 (以上、アルキルナイトライトを対象) のイオンシグナルのデータを取得した。本プロジェクトでは、アルキルナイトレートに関しても、熱分解- NO_2 検出法で得られる Σ ONs (有機硝酸全量) の高時間分解能測定の値で議論することとした。

$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3$ に関しては、 N_2O_5 の検出感度を求めた。インレットは160℃の加熱しされているので、 N_2O_5 は NO_3 と NO_2 に熱分解され、 NO_3 が NO_3^- として m/z 62に検出される (Slusher et al., 2004)。 N_2O_5 は、テフロンバッグの中で、 NO_2 と O_3 の反応で生成させた ($\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$, $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$)。バッグ内の一酸化窒素と窒素酸化物全量を前述の NO/NO_x 計で測定し、 NO_2 をキャピティ減衰位相シフト法二酸化窒素モニター (CAPS- NO_2 計) で測定し、差分から N_2O_5 の量を見積もった。 NO_x 計での N_2O_5 の変換効率は2と仮定した。 N_2O_5 の検出感度は、 195 ± 76 ncps/ppbvと決定した。しかし、前述の通り、PANsが m/z 62にフラグメントイオンを出すことがわかったので、これも定量することはできなさそうであることがわかった。実際の観測データを見てみると、2023年1月22日は Σ PANsが少なかったため、 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3$ が夜間高く、昼間はほぼゼロになる日変化を示し (図1-3(a))、過去の報告とよく一致した傾向が見られた (Nakayama et al., 2008) が、翌日の23日は、 Σ PANsの濃度が昼間に上昇する (図1-3(b)) と、 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3$ も昼間に濃度が上昇する傾向が見られ、PANsが干渉していることが確認された。

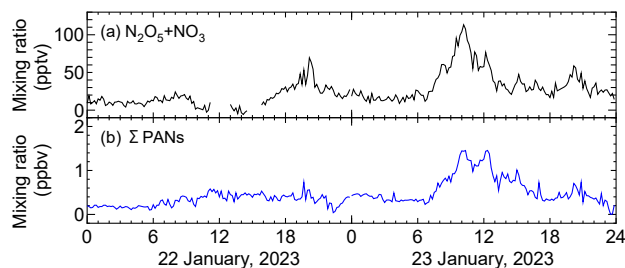


図1-3. 2023年2月22日、23日の(a) $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3$ 、(b) Σ PANs

以上、2020年度に購入したI-CIMSをSlusher et al. (2004)等の過去の論文を参考に、PANsの個別成分、 H_2O_2 、 HONO 、 HNO_3 、 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO}_3$ を高時間分解能で測定することを計画して申請したが、実際使用してみると、想定に反し、干渉があり、定量性が低いものがあることがわかった。本研究で、干渉なく定量できたものは、 H_2O_2 、 HONO 、 HNO_3 であったが、今後、解析手法の開発で定量できるものが増えるかもしれないので、約40種類のイオンのシグナルを約20秒サイクルで取得した。

4-2. 都市の大気汚染物質等のデータの分析 (過去20年のトレンド)

東京都内での集中観測でどういう点に注目した観測が必要かを把握するため、東京の過去20年のオゾンや前駆物質等の常監局のデータを分析した。そこで、①ここ最近、23区内での高濃度オゾンイベントの頻度が多くなっていること、②高濃度オゾンイベントの時間帯が遅くなっている傾向があること、③ここ最近、23区内の自動車排出ガス測定局 (自排局) でのNMHCの9-12時の3時間平均値の減少傾向が緩やかになっていること (図1-4) (以上、国立環境研究所環境数値データベース大気環境時間値データファイル (2019、2020は速報値) より)、を見出し、これらの点が集中観測のポイントになると考えた。③に関して、NMHCは光化学オキシダントの前駆物質の一つであるので、NMHCの指針値の6-9時の3時間値は注目されているが、他の時間帯はこれまで注目されていなかったと思われる。光化学オキシダントのもう一つの前駆物質の NO_x についても、6-9時の3時間値、9-12時の3時間値のトレンドを確認したが、6-9時の3時間値と9-12時の3時間値でのトレンドの違いはなかった。③の傾向は、②と密接に関連しているのではないかと考えている。

②、③に関して、大阪府でも同様の解析を行い、高濃度オゾンイベントの時間帯が遅くなっている傾向があること

と、また大阪市・堺市の中心地域では一般環境大気測定局 (一般局) のNMHCの9-12時の3時間平均値の減少傾向が緩やかになっていることを見出し、大

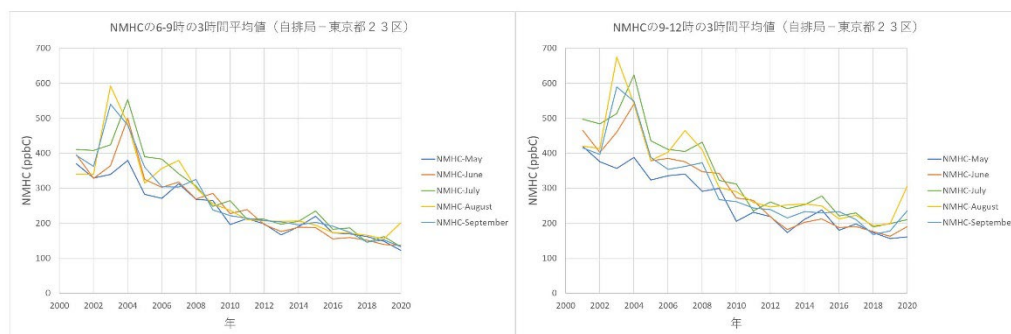


図1-4. 過去20年間の東京都23区内自排局でのNMHCの月別のトレンド。左が6-9時の3時間値、右が9-12時の3時間値。

都市での近年の傾向でありそうであることを把握した。

そこで、東京都内での集中観測は、二年目は東京郊外の東京都立大学で、三年目は都心の東京都環境科学研究所で行ことにした。

4-3. 東京都内で行った集中観測の総合的なまとめ

本プロジェクトにて東京都内で行った集中観測を表1-1にまとめた。2022年度は、東京郊外の東京都立大学南大沢キャンパス（八王子市）において、夏の期間（集中観測1）と秋の期間（集中観測2）と冬の期間（集中観測3）の3回行った。2023年度は、東京環境科学研究所・鶴丸央博士（5RF-2102課題代表）の協力のもと、東京都心の東京環境科学研究所（江東区）において、春の期間（集中観測4）と夏の期間（集中観測5）、秋冬の期間（集中観測6）の3回行った。それぞれの期間、およそ2週間程度の観測を行った。集中観測5では、5-2102課題も東京環境科学研究所において観測をしており、観測がオーバーラップする期間があった。

表1-1(表0-1). 5-2106課題で行った集中観測

ID	期間
場所：都立大南大沢キャンパス	
集中観測1	2022年7月1-13日
集中観測2	2022年10月19-30日
集中観測3	2023年1月19日-2月1日
場所：都環研（5RF-2102課題との連携）	
集中観測4	2023年5月12-22日
集中観測5	2023年7月14日-8月2日 ※5-2102と観測期間の オーバーラップあり
集中観測6	2023年11月30日-12月15日

表1-2に、測定項目、計測手法、取得データ間隔、各集中観測でのデータの取得状況をまとめたものを示す。ガス状成分に加え、一年目のAD会合での指摘に従い、粒子に関して、光学式粒子カウンター（OPC）で、6粒径別（0.3、0.5、1.0、2.0、5.0、10.0 μm ）の数密度の測定を行った。また、エアロゾル質量分析計（AMS）でのPM1のエアロゾル成分のリアルタイム測定も行った。ガス状成分において、窒素酸化物に関しては、NO、NO₂、HONO、HNO₃、 Σ PANs、 Σ ONsの個別成分と、粒子状硝酸塩を測定した。揮発性有機化合物（VOCs）のリアルタイム計測には、選択フローチューブ質量分析計（SIFT-MS）を用いた（詳細はII-3章4-1節）。C2～C11の炭素数の非メタン炭化水素（NMHC）58種類（異性体も含む）はキャニスター捕集+GC/FIDで測定したが、質量分析計では異性体を区別して検出できないため、数は28種類となった（例えば、n-ブタンとイソブタンを足したものをC4-アルカンとした）。SIFT-MSでは、含酸素VOCsのリアルタイム測定が可能で、2種類のアルコール、3種類（4種類）のアルデヒド、2種類のケトン、3種類のカルボン酸とアセトニトリルを測定した。その他、大気汚染物質として、O₃、CO、SO₂、H₂O₂を測定した。表1-2にあるように、すべての測定項目を1分程度以内の時間間隔でデータを取得することに成功した。注意事項として、気象データは気象観測器バイサラを用いて測定を行ったが、建物の屋上のような風通しの良いところに置けなかったため、気温、湿度、雨量、気圧のデータだけを利用することにし、風向・風速のデータの利用はしないことにした。また、J(NO₂)の観測も、影に入ってしまう時間帯もある場所、上向きフラックスは屋上の床の影響を受けてしまう場所にしか設置できなかったため、下向きフラックスのデータを用い、快晴だったか、雲があったかを判断する材料として使用した。表1-2で示す○は良好、×は欠損、△は一部問題あり、を表している。

表1-2(表0-2). 測定項目、計測手法、取得データ間隔、各集中観測でのデータの取得状況

測定項目	手法	データ間隔	各集中観測のデータ取得状況					
ガス状成分			1	2	3	4	5	6
NO / NO _y	カスタマイズされたNO/NO _x 計	1分平均	△	△	○	○	○	○
NO ₂	CAPS-NO ₂	1秒	○	○	○	○	○	○
Σ PANs	熱分解（170℃）－CAPS NO ₂ 計	1分平均	○	○	○	○	○	○
Σ ONs	熱分解（360℃）－CAPS NO ₂ 計 (O ₃ 添加)	1分平均	○	○	×	○	○	○
HONO	I-CIMS	約20秒	△	○	○	○	○	○

HNO ₃	I ⁻ -CIMS	約20秒	△	○	○	○	○	○
O ₃	O ₃ 計	1分平均	○	○	○	○	△	○
CO	CO計	1分平均	○	○	○	○	○	○
SO ₂	SO ₂ 計	1分平均	○	○	○	○	○	○
H ₂ O ₂	I ⁻ -CIMS	約20秒	△	○	○	○	○	○
NMHCs	キャニスター捕集+GC/FID	1日2試料	○	○	○	○	○	○
VOCs	SIFT-MS	約1分	○	○	○	○	○	○
粒子状成分			1	2	3	4	5	6
粒子数密度 ／粒径分布	OPC	5分積算	○	○	○	○	○	○
粒子組成	AMS	5分	×	△	×	△	○	△
気象データ			1	2	3	4	5	6
J(NO ₂)	J(NO ₂) 計	1秒	×	×	○	○	○	○
気象データ	バイサラ	1分平均	○	○	○	×	○	○

本プロジェクトでは、観測データから光化学オキシダント生成に関わる反応プロセスの評価を行うため、快晴の日を抽出して解析をすることとした。また、データを整理する際、大気汚染物質の排出量の多いと思われる平日と排出量が少ないと考えられる日曜日で分けることを行った（土曜と祝日は日曜日のほうに含めないことにした）。快晴の日として抽出したのは、集中観測1では、2022/7/1（金）、2（土）、11（月）に3日間、集中観測2では、2022/10/20（木）、21（金）、23（日）、26（水）、29（土）の5日間、集中観測3では、2023/1/20（金）、26（木）、29（日）、30（月）の4日間、集中観測4では、2023/5/16（火）、17（水）、18（木）、21（日）の4日間、集中観測5では、2023/7/16（日）、17（月）、23（日）、24（月）、25（火）、26（水）、27（木）、28（金）、29（土）、30（日）の10日間、集中観測6では、2023/11/30（木）、12/2（土）、3（日）、4（月）、6（水）、7（木）、8（金）、9（土）、10（日）、13（水）、14（木）の11日間であった。またデータ量も膨大なため、10分平均値で今後の議論を進める。

まず、高濃度オゾンが観測される夏季の観測データ（集中観測1と集中観測5）に注目した。本プロジェクト開始の2021年から関東での高濃度オゾンイベントに注目していたが、梅雨明け直後に高濃度オゾンイベントが発生する傾向があったので、梅雨明け時期を狙うように観測期間を決定した。2022年は、6/27に関東で梅雨明けが発表され、その後連日の猛暑が記録され、6/30は都立大が位置する多摩南部でも光化学オキシダント注意報が発令された（その後梅雨明け時期の見直しがされ、7/23日ごろと訂正された）。2023年は、7/22に関東での梅雨明けが発表され、その後連日の猛暑が記録された。都環研が位置する区東部では、7/25に光化学オキシダント注意報が発令された。

東京郊外で行われた集中観測1で快晴日の2022/7/1、7/2、7/11のO₃の日変化の様子を図1-5に示す。7/1はピーク値で120 ppbvを超え、7/2、11も80 ppbvを超える日であった。日変化の様子は日によって異なった。7/1、2は午前中の立ち上がりが速く、7/2は午前ピークであった。7/11はそれに比べ朝方ゆっくり立ち上がり、午後ピークを迎える日変化を示した。これがKondo et al. (2008)で報告されているオゾンの平均的な日変化である。7/1は午前中の速い立ち上がりに加えて午後にピークを迎えるような日変化を示した。図1-6に、前駆物質のNO、NO₂とNMHCを示す。図1-6(c)は、SIFT-MSで個別に測定したNMHCsとOVOCsを各化学種のリスポンスファクター（例えば、プロパンやプロピレンは炭素数が3なので、リスポンスファクターは3）を考慮して積み上げてppbCの単位で表したものである。図1-

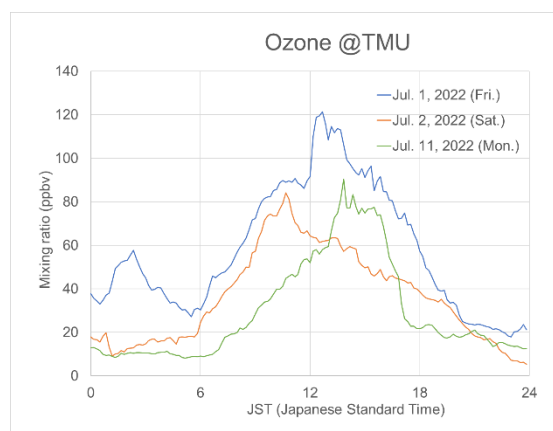


図1-5(図0-4). 集中観測1の快晴日の3日間のO₃の日変化の様子

6(d)の近くの常監局一般局（多摩市愛宕）のNMHCの値と比較して、濃度レベル、変化の様子が良く似ていることを確認することができた。7/11のような従来の日変化の場合、7/1、2と比較して、NOの朝方の濃度が高かったせいかもしれない。一方、NMHCは、7/1、2と比較して濃度は低かったが、逆に考え方をして、7/1、2が高くて速い O_3 の立ち上がりを引き起こしたのではないかと考えた。

一方で、 Σ PANsの観測で興味深い発見があった。図1-7(a)に Σ PANsの日変化の様子を示すが、 O_3 と同じ日変化を示すことがわかった。 O_3 もPANsも二次生成物であるので当然と思える一方で、PANsが生成するには前駆物質のアルデヒド類が存在する必要がある。そこで、PANsの主成分と考えられるPANの前駆物質であるアセトアルデヒドの濃度の日変化を示したものが図1-

7(b)である。確かに、7/11に比べ、7/1、2のほうがアセトアルデヒドの日の出前の濃度が高い。大気汚染気塊が停滞気味である場合、上空にアルデヒド類等の二次生成大気汚染物質が残存し、これが翌日の日中に大気境界層内に取り込まれて混合し、OHラジカルを発生させ、光酸化反応を促進する現象があることが指摘されている（若松，2007）。7/1、2の O_3 の速い立ち上がりは、夜間に大気に溜まってい

たアルデヒド類が、朝太陽光がさした時、光分解反応によってOHラジカルを生成し、光酸化反応が促進されることによるものと考えられる。またアセトアルデヒド自体もオゾン生成ポテンシャルは高い（最大増加反応性値（MIR）は6.54）ため、アセトアルデヒド存在自体もオゾン生成に寄与することになる。アルデヒド類のNMHC計でのレスポンスファクターは、炭素数マイナス1と、通常のNMHCよりも感度が低いことが知られている。アセトアルデヒドの場合、1で、ホルムアルデヒド（MIR=9.46）の場合、0になる。光化学オキシダントの前駆物質が減少傾向にあるのに、改善が見られないミステリの原因が、VOCsのモニターにNMHC計を用いているところにあるのではないかとと思うようになった。

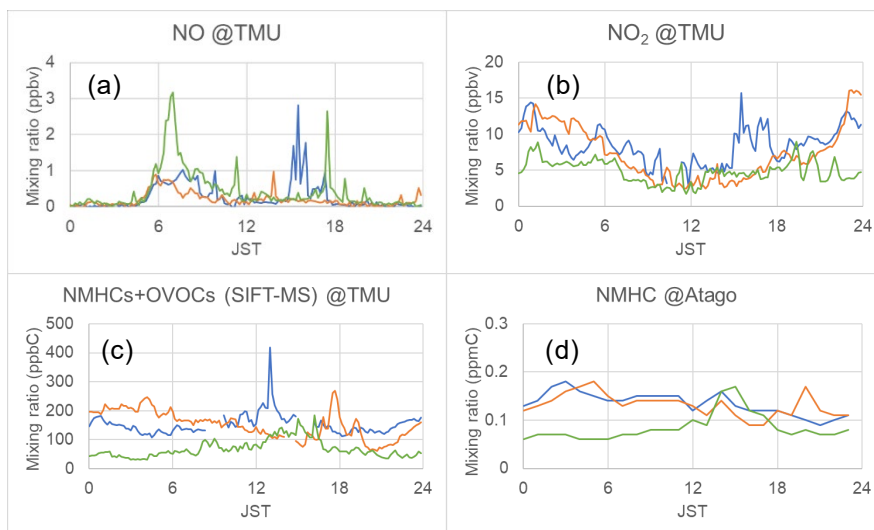


図1-6. 集中観測1の快晴日の3日間の(a)NO、(b)NO₂、(c)SIFT-MSで求めたNMHCの値、(d)多摩市愛宕のNMHCの値（1時間値）の日変化の様子。(c)では、各化学種のレスポンスファクターを考慮。色は図1-5と同様。

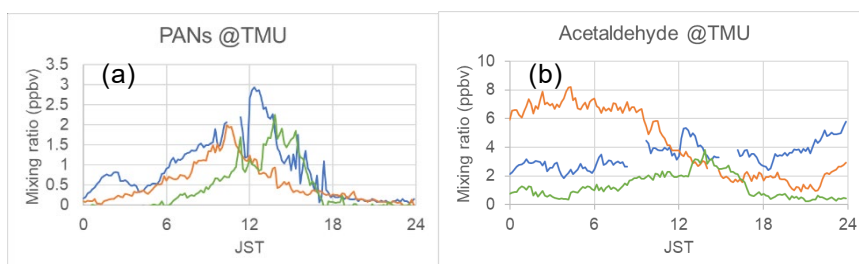


図1-7(図0-5). 集中観測1の快晴日の3日間の(a) Σ PANs、(b)アセトアルデヒドの日変化の様子。色は図1-5と同様。

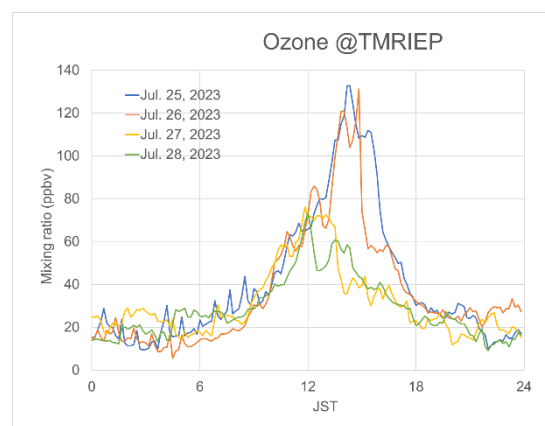


図1-8(図0-6). 集中観測5の快晴日の4日間の O_3 の日変化の様子

東京都心で行われた集中観測5では、快晴日のうち、高濃度オゾンが観測された2023/7/25、26と、引き続き真夏日であったのに、そこまで O_3 が高濃度にならなかった7/27、28に注目してみた。 O_3 の日変化の様子を図1-8に示す。7/25、26は、 O_3 の最高濃度が120 ppbvを超えたのに対し、7/27、28は約80 ppbv止まりであった。立ち上がりはどの日も同じ立ち上がりを示すのは、 NO 濃度が高いため、 NO が無くなってから O_3 が高濃度になるためと考えられる。図1-9に、前駆物質の NO 、 NO_2 とNMHCを示す。7/25、26と7/27、28でNMHCの違いは見つからなかった。違いとして考えられたのは、 NO を見ると、7/27、28は12時過ぎに数ppbvレベルで観測さ

れており、何らかの NO の排出があり、滴定反応により、 O_3 が消失したのではないかと考えられる。しかし、 NO_2 を見ると、7/28は12時以降若干の増加は見られるが、大きな増加はなかった。 Σ PANsとアセトアルデヒドのデータを確認してみた（図1-10）。東京都心での Σ PANsの観測は、東京郊外と比較して、 NO_2 濃度が高い（図1-9(b) vs 図1-6(b)）、 NO_2 の短期的な変動に大きく影響を受けてしまうデータになっている。アセトアルデヒドは、一次放出のような短期のピークがあるような日変化を示した。 Σ PANsは O_3 の変化と異なり、朝方比較的早く立ち上がり、午後 O_3 が減る7/27、28でも夕方まで一定の濃度を保っているのが特徴である。実際、アセトアルデヒドも高濃度で存在することと整合すると考えられる。7/25、26と7/27、28での O_3 の挙動の違いについて、「化学

反応」だけで説得力のある説明が今のところついていないが、大気化学輸送モデルで風の向きも考慮に入れて検証する必要があると思っており、そこは今後の課題として残った。

図1-10(b)で、午前中に9-11時ぐらいがピークになるようにアセトアルデヒドが二次生成されているように見える。これは、東京都郊外では特に観測されなかったものである。4-2節で過去20年間の大気汚染物質のデータの見直しを行った際に見つかった、③ここ最近、23区内の自排局でのNMHCの9-12時の3時間平均値の減少傾向が緩やかになっていること、の要因になるものではないと思われる。つまり、9-12時にNMHC計で測定するNMHCの値の中で、OVOCsの割合が増え、23区内で、NMHCの9-12時の3時間平均値の減少傾向が緩やかにみえるようになったと考えられる。

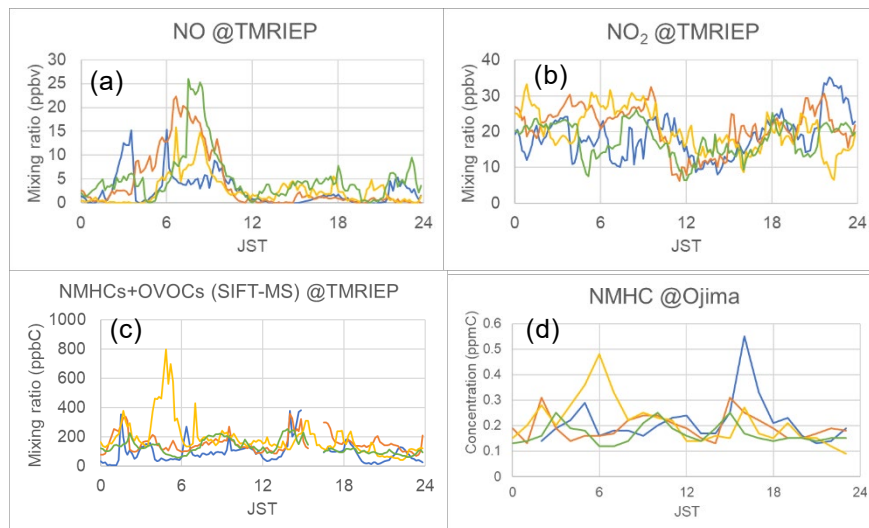


図1-9(図0-3)．集中観測5の快晴日の4日間の(a) NO 、(b) NO_2 、(c) SIFT-MSで求めたNMHCの値、(d) 江東区大島のNMHCの値（1時間値）の日変化の様子。(c)では、各化学種のレスポンスファクターを考慮。色は図1-8と同様。

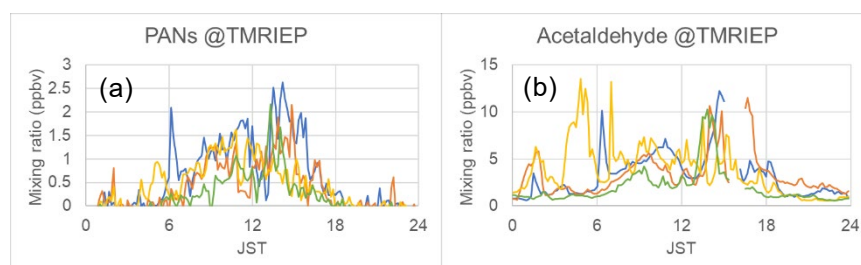


図1-10(図0-7)．集中観測5の快晴日の4日間の(a) Σ PANs、(b) アセトアルデヒドの日変化の様子。色は図1-8と同様。

近年の高濃度オゾン発生にアルデヒド類が何らかの役割を担っていると考えられたため、その影響が出ると考えられるPANsに注目することにした。図1-11に、集中観測1、5以外の時の Σ PANsの日変化の様子を示す。図では、平日と日曜で整理したものを示す（ただし快晴日のものだけのデータである）。全ての観測で、日の出直後からのPANsの速い生成が見られており、基本、午前中に最大になっているように見える。このことはアルデヒド類が慢性的に夜間滞在していて、日の出とともに、光化学反応が活発に起きていることを示すものだと思う。午前中の光化学反応の活発化が、高濃度のオゾンの発生につながっているのではないと思われる。興味深いことに、平日と日曜で Σ PANsの生成量に差がないということである。平日、日曜に関係のないアルデヒド類の排出があるということなのか、PANsの生成できる上限がこの程度でそれに必要なアルデヒド類の量が十分にあるということなのか、の二つが考えられる。以上から、アルデヒド類の挙動が最近の光化学オゾンの傾向を決める鍵ではないかという結論に至った。

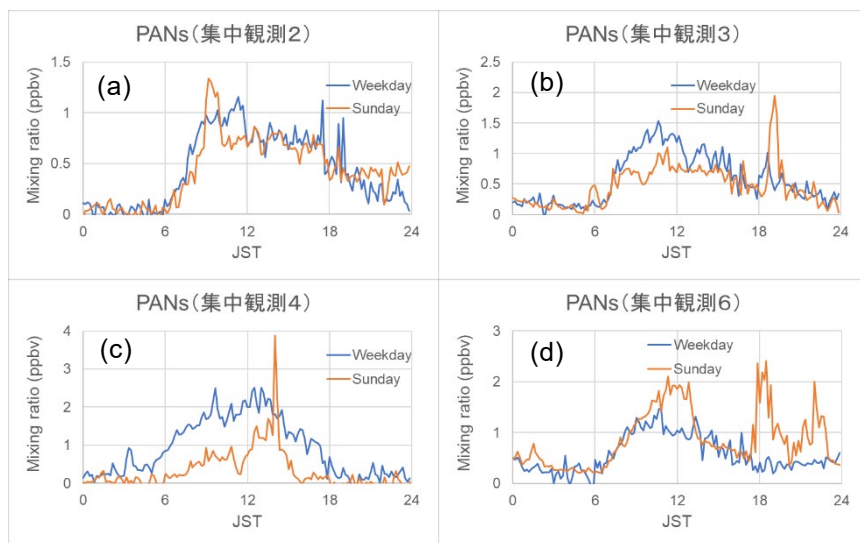


図1-11 (図0-8)．平日と日曜の平均的な Σ PANsの日変化の様子。
(a)集中観測2、(b)集中観測3、(c)集中観測4、(d)集中観測6

東京都が行っている有害大気汚染物質モニタリング調査でのアセトアルデヒドのデータ（図1-12）を見ると、環境基準以下の濃度レベルではあるが、近年は横ばいが続いており、直近では増加傾向が見え始めているように見える。ホルムアルデヒドでも同様な傾向が見られる。この傾向は、光化学オキシダントの改善傾向が近年見られない傾向とリンクがあるのではないかと考えられる。

アセトアルデヒドの発生源としては、NMHCsの光酸化反応からの二次生成が大きいと考えられる。アセトアルデヒドを二次生成するNMHCsとしては、アルカン、アルケンが考えられるが、寄与として大きいのは、イソプレンやテルペン類の植物由来VOCs

(BVOCs)と報告されている(Fischer et al., 2014)。BVOCsは温暖化の影響で気温の上昇で放出量が増えている可能性があり、平日・日曜の区別なく放出されるという点で、図1-12の直近の増加傾向の原因の候補の一つである。しかし、イソプレンやテルペン類の増加は、NMHC計では捉えられると思われるため、常監局でのデータに現れてくるはずで、まだ特に目立つほどの状況ではないと考えている。また、PANsの量に季節変化が見られない点からも、BVOCsが大きなソースとなっているとは考えにくい。アセトアルデヒドの発生源として注目しなければならないのは、近年ディーゼル車排ガスの規制で、後処理システムに酸化触媒が使われるようになってきた点である。酸化触媒は、燃料の炭化水素をCO₂に変換するために取り付けられているが、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドの排出が確認されている(坂本ら, 2002)。排気ガス中のNMHCの測定にもNMHC計が用いられているため、このようなアルデヒド類の排出は見落とされがちではないかと思う。状況は、自動車の移動発生源だけでなく、工場など固定発生源の燃料を燃やした後の排ガスの処理も同上である。実際、火力発電所からのホルムアルデヒドや

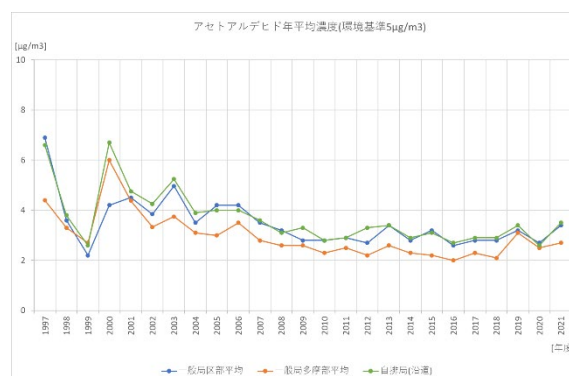


図1-12．東京都が行っている有害大気汚染物質モニタリング調査でのアセトアルデヒドのデータ

アセトアルデヒドの排出も報告されている (Garcia et al., 1992)。このような一次放出のうち、移動発生源では、平日・日曜の差は出ると考えられる。一方、固定発生源の中でも例えば火力発電所のようなどころでは曜日の差はなさそうと思われる。

図1-13に、2023年7月25日と26日のオゾン高度が都環研でも高濃度になった日の環境省大気汚染物質広域監視システム（そらまめくん）の関東でのオゾンの濃度分布で、どこで最初にオゾン濃度が120 ppbvを超えたのかを記録するために保存したものである。両日とも、最初にオゾン濃度が120 ppbvを超えた（橙色）のは、東京湾岸の千葉や神奈川であった。この地域は工業地帯（火力発電所を含む）であり、今後注視していく必要があると考えている。また、発生後の高濃度オゾンの移動を見ていくと、千葉や神奈川の東京湾岸から東京全域のほうに移動して、その後、埼玉、群馬へ移動していく様子が見えた。4-2節で過去20年間の大気汚染物質のデータの見直しを行った際に見つかった、②高濃度オゾンイベントの時間帯が遅くなっている傾向があること、に関連しているのではないかと考えられる。つまり、局所的な移動発生源の原因から東京から少し離れたところの固定発生源の影響の寄与が最近増えたために、高濃度オゾンイベントの時間帯が遅くなっているのではないかと考えられる。①ここ最近、23区内での高濃度オゾンイベントの頻度が多くなっていること、に関しては、東京湾岸でも千葉からの寄与が大きいことを示しているのかもしれない。実際、2023年7月25日と26日は、サブテーマ3が行った後方跡線解析で、観測場所の都環研には東京湾岸からの気塊が到達していた。いずれにせよ、この辺に最近の光化学オゾンの傾向を解くヒントがあるのではないかと考えている。大阪でも東京と同様の傾向が見られていたため、大阪でも似たような状況が起こっているのかどうかは検証していく必要がある。

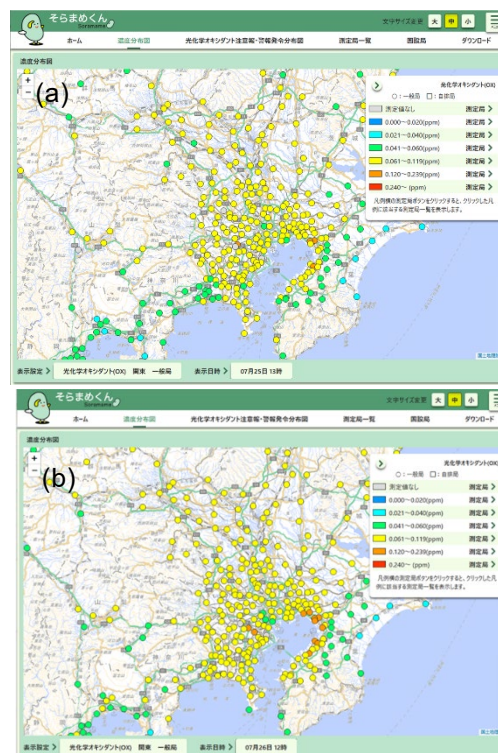


図1-13. (a)2023年7月25日13時、
(b)2023年7月26日12時の関東でのオゾン濃度分布。環境省大気汚染物質広域監視システム（そらまめくん）より

4-4. ボックスモデルからの知見

海洋研究開発機構の金谷有剛博士に協力を依頼して、2022年夏の東京都立大学南大沢キャンパスでの集中観測1に関して、ボックスモデルを用いて、(1) 観測に基づくオゾン生成レジーム評価と(2) PAN-PO関係の温度依存性評価、を行っていただいた。使用したボックスモデルの化学反応メカニズムは、RACM2 (Goliff et al., 2013) で、120の化学種、33の光分解反応、330の化学反応で構成されている。集中観測1では $J(\text{NO}_2)$ の測定に失敗したため、 NO_2 を含む光解離係数は晴天時での各日にち時刻に応じた太陽天頂角での値を計算で求め、そこに雲ファクターとして、日本気象協会が提供する水平面全日射量(W/m^2)の推定値から求め、かけ合わせることで代用した。

まず、窒素酸化物やVOCsの観測データを拘束して、OH、 HO_2 、 RO_2 ラジカル濃度を計算で推定した。そして、POの正味の生成速度を求めると、最大で20 ppbv/h程度で、2004年夏の東京駒場での観測 (Kanaya et al., 2008) の時 (15 ppbv/h程度) よりも大きい値になった (図1-14)。次に、晴天だった7/1で、 NO_x 、VOC感度を評価する (計算では、 NO_x 、VOCを1.1倍、0.9倍して感度実験を行った)



図1-14. 集中観測1の期間のボックスモデルで計算された正味オゾン生成速度 (ppb h^{-1})

と、朝方と夕方がVOC-limitedで、日中から午後NO_x-limitedで、それぞれ、5.67時間で91ppb生成、5.33時間で114 ppb生成と計算された。観測期間中の他の晴天日（7/2、10、11）で同様のレジームであることが確認された。

次に、PAN-P0関係の温度依存性の評価のため、O₃やPANsのdilutionの時定数を調整する（4 hに設定）ことで、NO_xとともに観測データに拘束せず、かつ観測データを再現するようにして、気温を5℃上昇させた計算を行い観測と比較した。PAN-P0のプロットにおいて、まず気温をあげていない時の計算結果は観測データとよく一致し、相関の傾きもほぼ一致した（図1-15）。そして、モデルで気温を5℃上昇されると傾きが大きくなることを確認し（図1-15）、サブテーマ2の解析の解釈（II-2章4-2節）を支持する結果が得られた。傾きは40から70に上昇、P0ピークが142から150 ppbへ上昇した。その時PANsは3 ppbvから2 ppbvに減少している。モデル計算上、5℃気温が上昇した場合、PANsの1分子の分解で、約8分子のO₃やNO₂の生成をもたらす計算となった。この値はサブテーマ2で議論するPANsの寿命に依存するものであると考えられるが、温暖化はPANsのふるまいを通じてオゾン生成を高めてしまう可能性が示唆された。

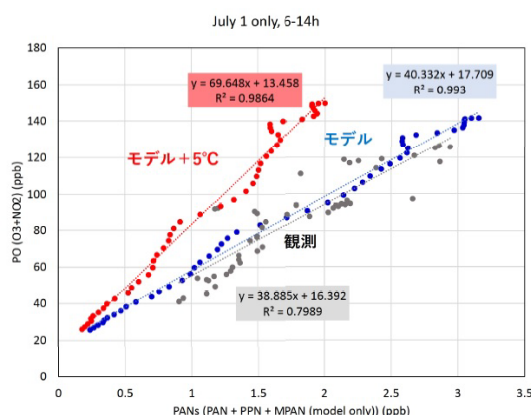


図1-15(図0-16). 2022/7/1のPANs vs P0プロットでの観測とモデルの比較と5℃気温を上昇させたときのモデル結果

4-5. 窒素酸化物に関わる不均一反応実験の結果

光化学オゾン濃度をコントロールすると考えられている窒素酸化物に関わる不均一反応（Akimoto et al., 2019）について室内バッグ実験を行った。「HNO₃+大気粒子」、「NO₂+大気粒子」の反応について、テフロンバッグを用いて調べた。前者は夜間のNO_xリザーバーからNO_xへの変換が起こっているのか、特にNOソースになりうるのか、後者はそのHNO₃の供給源になりうるのかが焦点となる。「大気粒子」としては、国立環境研究所の環境標準試料の都市大気粉塵を用いた。NOと窒素酸化物全量は、NO/NO_x計で、NO₂はCAPS-NO₂計で、HONO、HNO₃に関してはI-CIMSを用いて、リアルタイム計測を行い、それらの化学種の増減を調べた。

「HNO₃+大気粒子」の反応系での結果を図1-16に示す。硝酸ガスをテフロンバッグに導入（HNO₃ injection）して安定化したところで、I-CIMSとつなぎ（CIMS connection）、HONO、HNO₃の計測を開始した。HNO₃はNO/NO_x計で計測された窒素酸化物全量（NO_y）と一致した。HONOは少しバックグラウンドレベルが上がった。そこへ大気粒子を導入した（PM injection）。大気粒子は、都市大気粉塵を水とかきまぜたものをアトマイザーでバッグ内に導入した。この方法で導入された大気粒子は粒径が400 nm以下の粒子であった。大気粒子導入後、1時間ほど計測を行ったが、NO、NO₂の生成は見られなかったことから、HNO₃ + PM → NO + NO₂ は暗反応では重要な寄与はなさそうであることがわかった。Li et al. (2018)の大気化学輸送モデルで使用されているすすでのHNO₃の取り込み係数（ γ ）の 2.1×10^{-2} は実大気粒子では過大評価していると考えられる。一方、そこにブラックライトの紫外線の光を照射する（Black light ON）と、NO₂、NO、HONOの増加が見られた。これまでに、HNO₃+表面+h ν →NO₂+HONOという反応は提案されており、今回生成が見られたNOはHONOの光分解によるものと考えると整合する。大気粒子を導入しない系でも、光照射後、同様のNO₂、NO、HONOの増加が見られたので、大気粒子表面だけでなく、バッグ表面でも起きる反応であることが確認された。

「NO₂+大気粒子」の反応系での結果を図1-17に示す。バッグ内にNO₂を導入（NO₂ injection）し、安定したところで、大気粒子を導入した（PM injection）。そうすると、若干ではあるがHONOが生成していることがわかった。これまでに、NO₂+表面→HONO+HNO₃が言われているが、HNO₃は検出下限以下で検出できなかったが、HONOの生成が確認できた。NOの生成も見られなかった。さらに、大気粒子を導入しない場合、HONOの生成は見られなかったことから、テフロンバッグ表面で起こっている現象で

はなく、大気粒子が絡む反応であることがわかった。図1-17に示すHONOの生成量は、Li et al. (2018)の大気化学輸送モデルで使用されているすすでのNO₂の取り込み係数 (γ) の 3.0×10^{-3} を用いて見積もられる生成量よりも少ないことから、実大気粒子の取り込み係数は、すすのものよりも小さく、Li et al. (2018)のモデルでは過大評価していることがわかった。また、「NO₂+大気粒子」の反応が夜間のHONOのソースになっていることを実験的に示した (HNO₃、HONO の検出感度の結果と併せて、本不均一反応実験結果について原著論文を投稿済み)。

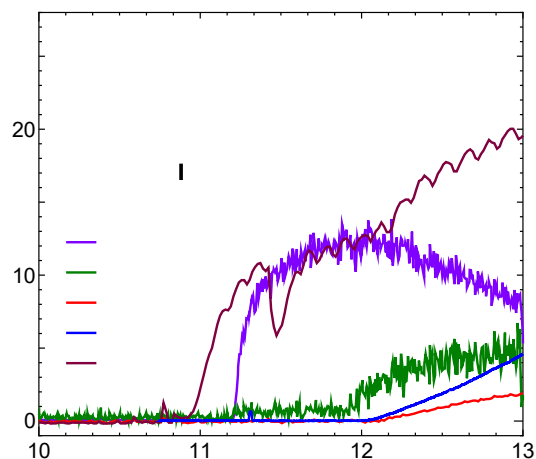


図1-16. 「HNO₃+大気粒子」反応実験

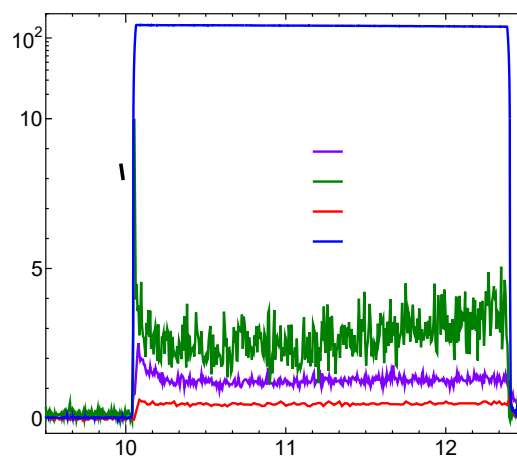


図1-17. 「NO₂+大気粒子」反応実験

東京都内で行った集中観測で取得したデータで、NOと粒子の表面積での相関を見た (図1-18)。この相関を見る際、NOの一次排出が少ないと思われる22-26時のデータを使用した。粒子の表面積は、OPCのデータから粒径はカットサイズと仮定して計算した。図には、集中観測1と5の夏のデータを見せているが、他の観測期間でも同様で、明確な相関は見られなかった。図では、観測期間全体をプロットしてしまったため、明確な相関は見られなかったのかもしれないので、個別の日で見ていく必要はあるかもしれない (実際、NO濃度が高いときがあった)。

本実験で、「HNO₃+大気粒子」の不均一反応が夜間のNOのソースではなさそうなのことがわかった。実際、HNO₃からNOとNO₂を生成する反応式を、 $\text{HNO}_3 \rightarrow 0.5 \text{ NO} + 0.5 \text{ NO}_2 + 0.5 \text{ H}_2\text{O} + 0.5 \text{ O}_2$ で考えると、この反応式は75 kJ/molの吸熱反応になり、室温ではエネルギー的に起こりにくいと予想される。より起こりやすいと思われる反応は、 $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$ (20 kJ/molの吸熱反応) と考えている。本プロジェクトでは、この反応を調べるところまでには至らなかったが、夜間のNOソースになりうる反応を提案することができた。

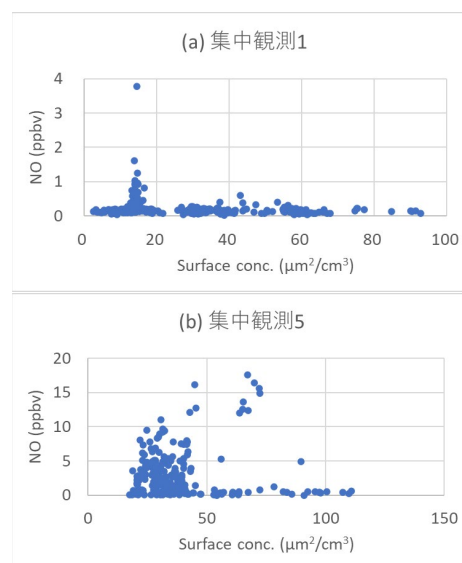


図1-18. NOと粒子の表面積との相関関係。(a)集中観測1、(b)集中観測5

4-6. 集中観測で得られたHONOの日変化の様子

I-CIMSで得られた集中観測の期間で平均したHONOの日変化の様子を図1-19に示す。集中観測1では、I-CIMSを安定してオペレーションすることができなかったため (表1-2で△)、示すことができない。10分値でのHONOの定量下限値 (3σ) は0.07 ppbvであった。

HONOは、日中は光分解が支配的なために低濃度になり、夜間は前述のNO₂の不均一反応により高い濃

度になる日変化を示すことが予想されている (Kanaya et al., 2007)。東京郊外で行われた集中観測2、3ではそれに似た日変化が捉えられたが、朝方にピークがあることを捉えた。季節が違ってもピークの位置が同じことから、自動車からの直接放出されるHONOが原因と考えられる

(Nakashima and Kajii, 2017; Nakashima and Kondo, 2022)。昼間は0.1 ppbv程度まで減少し、夕方、NO₂の増加に伴って不均一反応で生成される日変化を示した。

一方、都心でのデータ (集中観測4、5、6) を見ると、少し様相が異なり、朝のピーク

はありそうであるが、日中でも濃度が高そうであることを捉えた。特に集中観測6では平均濃度が1.1 ppbvであった。集中観測6の日変化の様子と平均の濃度レベルは、Nakashima et al. (2017)による同じ都環研で広帯域キャビティ増幅吸収分光法 (IBBCEAS) で2016年1-2月に測定されたHONOとよく似た結果が得られた。都心で昼間でもHONO濃度が高いのは、George et al. (2005)が提唱したNO₂とエアロゾル表面の有機物との不均一反応の光増幅反応のような光が関与するHONOの生成があるものと考えられる。光が関与するHONOの生成過程について現時点では特定できないが、モデルにおけるOHラジカル濃度を正しく計算するために、HONOの濃度の情報は重要であると考えられる。

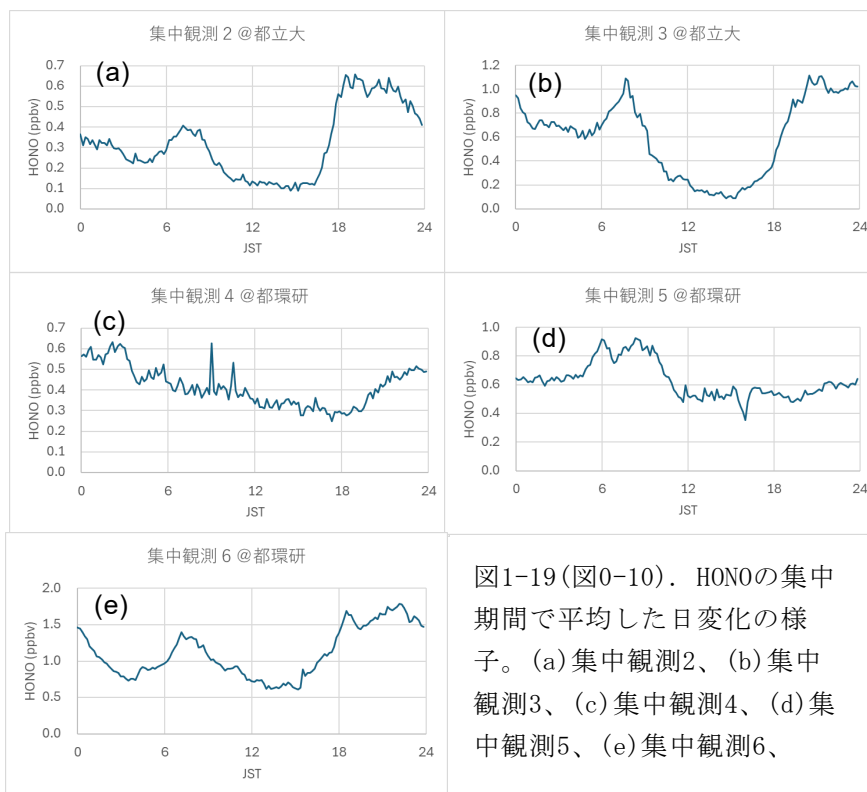


図1-19 (図0-10)．HONOの集中観測期間で平均した日変化の様子。(a)集中観測2、(b)集中観測3、(c)集中観測4、(d)集中観測5、(e)集中観測6、

4-7. つくばでのPANs等連続観測の結果

つくば、所沢 (+ 堺)、八王子の3 (4) 地点でのPANs等の長期観測の準備として、NO₂濃度が各研究機関で共通の値になるように、高精度のNOの標準ガス (一次標準) を購入し、各研究機関の所有するNOの標準ガスと比較を行い、各研究機関所有のNOボンベガスの濃度校正を行い、二次標準とした。そして、気相滴定法 (GPT法) を用いて、CAPS-NO₂計の濃度校正を行うこととした。

つくばでのPANs等の長期観測は、2022年9月7日～2024年3月31日まで行った (2023年12月～2024年1月は装置のメンテ

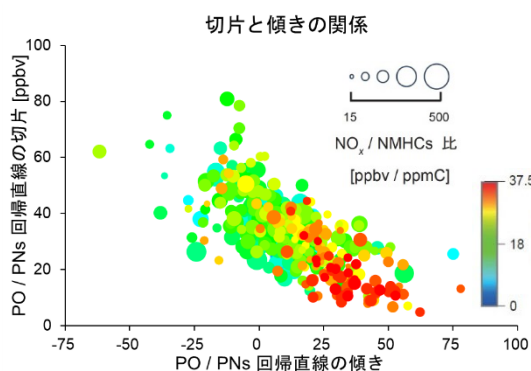


図1-20. 日の最高気温とNO_x/NMHCs比で分類した切片と傾きの関係

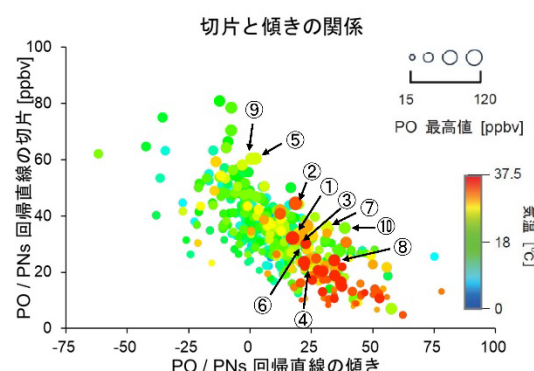


図1-21. 日の最高気温とPO最高値で分類した切片と傾きの関係。①～⑩はPO最高値が高かった上位10日を表している

ナンスのため中断。観測は2024年度も継続中である）。PANs等連続観測のセットアップについては、II-2章4-2節に詳しく書いているので、そちらを参照されたい。観測期間中のPANsの一時間値の最大濃度は4.4 ppbv（2023年7月12日12時）であった。PANs/O₃は67データあったが、O₃濃度は最大で2.6

表1-3. 高PO濃度上位10日

		最高気温	最高PO [ppbv]	傾き	切片	決定係数	PANs [ppbv]	NOx / NMHCs
①	2023/7/12	35.6	103.71	17.32	32.18	0.91	1.47	93.40
②	2023/5/18	33.3	103.50	18.52	44.51	0.23	0.87	81.30
③	2023/6/17	31.1	93.76	23.14	36.54	0.66	0.91	70.76
④	2023/8/29	34.7	85.30	22.05	23.57	0.83	0.85	95.13
⑤	2023/11/3	25	84.01	2.18	60.43	0.03	1.42	99.99
⑥	2023/6/18	31.5	83.92	21.70	32.01	0.45	1.08	68.90
⑦	2024/3/31	25.4	81.54	31.08	36.27	0.58	0.97	58.95
⑧	2023/7/11	34.3	80.99	34.34	24.25	0.80	0.76	91.24
⑨	2023/11/4	25.3	80.34	0.47	60.34	0.03	1.55	103.50
⑩	2022/11/3	23.5	77.74	38.60	35.72	0.20	0.29	139.07

ppbvのオゾン濃度が低い条件で起きることを確認した。PANsの一時間値が正のものだけを抽出して（8887データ）、PANs/O₃比を取ると、平均値は7.0 %であった。PANs/PO比だと、最大値が11.1 %、平均値は1.0 %であった。

観測データのさらなる詳細な解析については、サブテーマ2の協力のもと、サブテーマ2と同様の解析を行った。まず、日中（7時～18時）の1時間値でΣPANsとPOの相関関係を調べ、その回帰直線の傾きと切片を、一日ごとでプロットしたものが図1-20である。平均NOx/NMHCs比は、193.6 ppbv/ppmCであった。図に示すように、他の観測地点同様に日ごとの回帰直線の傾きと切片には負の相関関係が得られた。そして、高温日でNOx/NMHCs比が小さい日ほど傾きが大きく、切片が小さい結果が得られた。

次に、最高気温とPO最高値で分類した切片と傾きの関係を図1-21に示す。図には表1-3に示すPO最高値が高かった上位10日を①～⑩で示している。PO高濃度日は図の右上のほぼ包絡線に集まる傾向が見られた。縦軸で切ると切片が大きいところ、横軸で切ると傾きが大きいところにPO高濃度日が現れることになる。切片が大きいというのはバググラウンドのPO濃度が高い日ということであり、傾きが大きいということは光化学反応が活発であった日ということである。表1-3に示す通り、PO最高値が高かった上位10日はほとんど夏日以上の気温が高い日である傾向が見られた。また、NOx/NMHCs比は平均の193.6 ppbv/ppmCよりも小さく、NOx律速の条件であったと思われる。

さらに、PANsの寿命とPOの関係について調べた。PANsの寿命の指標として、II-2章4-2節で定義するDをここでも用いた。図1-

22に日の最高気温とNOx/NMHCs比で分類したPO最高値とD値の関係を示している。POの最高値が高い日は気温が高く、NOx/NMHCs比が小さく、D

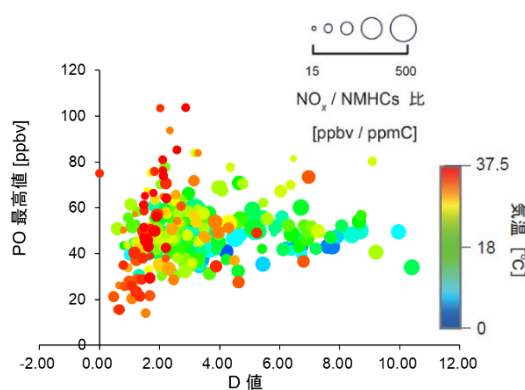
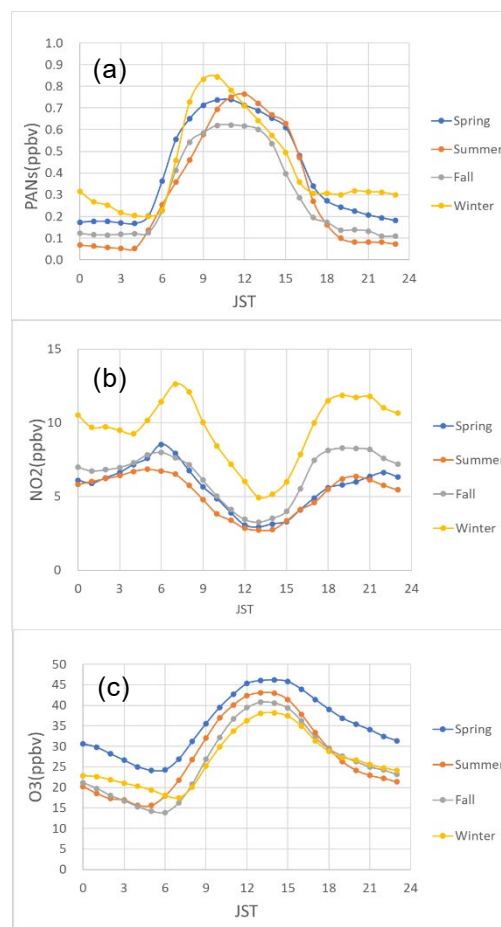


図1-22. 日の最高気温とNOx/NMHCs比で分類したPO最高値とD値の関係

図1-23. つくばで観測された (a) PANs、(b) NO₂、(c) O₃の日内変動の季節変化

値も小さいという結果が得られた。高温だけのデータに注目すると、D値が大きくなるにしたがって、P0最高値も高くなる傾向が見られた。以上から、P0高濃度日の特徴としては、高温かつNO_x律速寄りで、高温日の中ではPANsの寿命が長くなっている日ということがわかった。

次に、PANs、NO₂、O₃の日内変動の様子を季節ごとにプロットしたものを図1-23に示す。春は3月、4月、5月、夏は6月、7月、8月、秋は9月、10月、11月、冬は12月、1月、2月とした。2023年8月はO₃が平年と比べ極端に濃度が低かったため、平均から除いた。O₃の日内変動は、どの季節も13～14時にピークで、日の出ごろに最小になる変化を示し、平均最高濃度は、春に一番濃度が高く45 ppbvで、その後、夏、秋、冬の順であった。NO₂はO₃とは逆相関の日内変動を示した。PANsはO₃と同様に日中にピークになる日内変動を示したが、長期に観測したことで面白い特徴を捉えた。2004年に東京23区内で行われた集中観測の結果（Kondo et al., 2008）をみると、PANsの日内変動はO₃と似ていて、ピークは若干O₃より遅れ気味であることが報告されていたが、今回の観測では、夏でも12時がピークで、他の季節はもっと早い時間（10-11時）がピークになっていた。しかも、夏に比べ、他の季節のPANsの立ち上がりが速いことも捉えた。PANsを速く生成するメカニズムが働いていることが考えられ、アルデヒド類の寄与の重要性が増してきていることを表しているのではないかと考えられた。

アルデヒド類等の含酸素VOCsの影響を見るため、サブテーマ3と同様にNMHCsの個別成分をGC/MSで測定し、個別成分濃度をppbCで積み上げたものとNMHC計での値と比較することをつくばでも行った。大気はキャニスターに捕集した。東京都内の大気汚染物質データの解析から、NMHCの9-12時の三時間平均値が、指針値である6-9時の三時間平均値に比べ減少傾向が緩やかになっていることを見つけていたので、9-12時の3時間のサンプリングを行った（つまり、9-12時の三時間平均値）。サンプリングは、平日の木曜と比較のため日曜に行った。国立環境研究所のGC/MSでは、サブテーマ3が行っているC2-C11の58種の

NMHCの分析のうち、C2とプロパン以外の54種類の定量を行った。季節ごとにまとめた結果を図1-24に示す。GC/MSのデータを

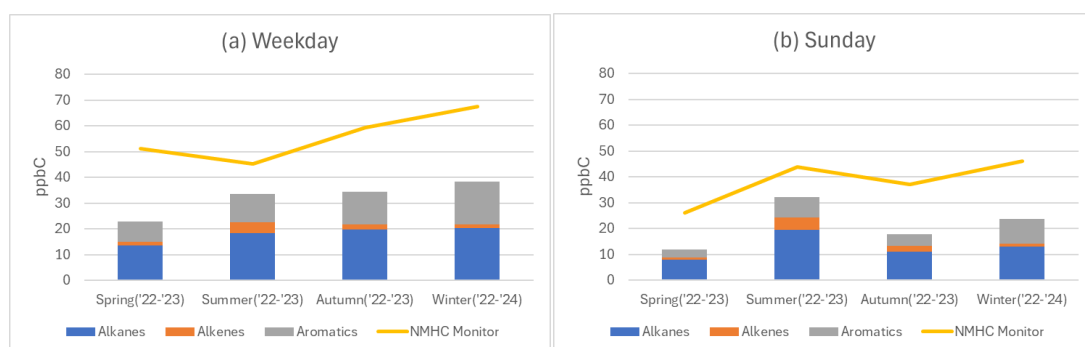


図1-24. つくばでのGC/MS分析で得られたNMHCs個別成分をppbCで積み上げたもの（ただし、C2とプロパンは含んでいない）と近傍の常監局一般局のNMHC計の値との比較。(a) 平日9-12時、(b) 日曜9-12時

積み上げたものは、C2とプロパンが入っていないが、差が大きいことがわかった。差は夏に小さく、それ以外の季節に大きくなることがわかる。平日、日曜ともに同様の傾向であった。差を、（[NMHC計の値] - [GC/MSで積み上げた値]） / [NMHC計の値] で定義すると、平日は、春 55 %、夏 26 %、秋 42 %、冬 43 %、日曜は、春 54 %、夏 27 %、秋 52 %、冬 48 %であった。差が、C2とプロパンとOVOCsの分と考えられるが、夏に比べ、他の季節で大きくなっていることが、前述の夏に比べ、他の季節のPANsの立ち上がりが速いことと関連し、アルデヒド類の寄与の重要性が増してきていることを表しているのではないかと考えられた。もう一つ興味深い点は、春、秋、冬ではVOCsの量は平日に比べ日曜は少ないのに対し、夏は平日でも日曜でもVOCsの量が変わらないことである。これも何か最近の傾向を示し、将来の大気質の改善へ考慮しなければいけない観点の発見かもしれない。

（参考文献）

Akimoto, H. et al. (2019) Comparison of surface ozone simulation among selected regional models in MICS-Asia III-effects of chemistry and vertical transport for the causes of difference. Atmos. Chem. Phys. 19, 603-615.

- Fischer, E.V. et al. (2014) Atmospheric peroxyacetyl nitrate (PAN): a global budget and source attribution. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 2679-2698.
- Garcia, J.P. et al. (1992) EMISSIONS OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY COAL-FIRED POWER STATIONS, *Atmos. Environ.* 26A, 1589-1597.
- George, C. et al. (2005) Photoenhanced uptake of gaseous NO₂ on solid organic compounds: a photochemical source of HONO? *Faraday Discuss.* 130, 195-210.
- Goliff, W.S. et al. (2013) The regional atmospheric chemistry mechanism, version 2. *Atmos. Environ.* 68, 174-185.
- Kanaya, Y. et al. (2007) Urban photochemistry in central Tokyo: 1. Observed and modeled OH and HO₂ radical concentrations during the winter and summer of 2004. *J. Geophys. Res.* 112, D21312.
- Kanaya, Y. et al. (2008) Urban photochemistry in central Tokyo: 2. Rates and regimes of oxidant (O₃ + NO₂) production. *J. Geophys. Res.* 113, D06301.
- Kondo, Y. et al. (2008) Formation and transport of oxidized reactive nitrogen, ozone, and secondary organic aerosol in Tokyo. *J. Geophys. Res.* 113, D21310.
- Le Breton, M. et al. (2014) Simultaneous airborne nitric acid and formic acid measurements using a chemical ionization mass spectrometer around the UK: Analysis of primary and secondary production pathways. *Atmos. Environ.* 83, 166-175.
- Li, J. et al. (2018) Radiative and heterogeneous chemical effects of aerosols on ozone and inorganic aerosols over East Asia. *Sci. Total Environ.* 622-623, 1327-1342.
- Nakashima, Y. and Kajii, Y. (2017) Determination of nitrous acid emission factors from a gasoline vehicle using a chassis dynamometer combined with incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Sci. Total Environ.* 575, 287-293.
- Nakashima, Y. and Kondo, Y. (2022) Nitrous acid (HONO) emission factors for diesel vehicles determined using a chassis dynamometer. *Sci. Total Environ.* 806, 150927.
- Nakashima, Y. and Sadanaga, Y. (2017) Validation of in situ measurements of atmospheric nitrous acid using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy. *Anal. Sci.* 33, 519-524.
- Nakashima, Y. et al. (2017) Contributions of vehicular emissions and secondary formation to nitrous acid concentrations in ambient urban air in Tokyo in the winter. *Sci. Total Environ.* 592, 178-186.
- Nakayama, T. et al. (2008) Nighttime measurements of ambient N₂O₅, NO₂, NO and O₃ in a sub-urban area, Toyokawa, Japan. *Atmos. Environ.* 42, 1995-2006.
- 坂本高志ら (2002) 自動車から排出される有害成分の排出挙動、交通安全環境研究所フォーラム.
- Slusher, D.L. et al. (2004) A thermal dissociation--chemical ionization mass spectrometry (TD-CIMS) technique for the simultaneous measurement of peroxyacyl nitrates and dinitrogen pentoxide. *J. Geophys. Res.* 109, D19315.
- Treadaway, V. et al. (2018) Measurement of formic acid, acetic acid and hydroxyacetaldehyde, hydrogen peroxide, and methyl peroxide in air by chemical ionization mass spectrometry: airborne method development. *Atmos. Meas. Tech.* 11, 1901-1920.
- Veres, P.R. et al. (2015) Peroxynitric acid (HO₂NO₂) measurements during the UBWOS 2013 and 2014 studies using iodide ion chemical ionization mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 8101-8114.
- 若松伸司 (2007) VOC とオゾン・微小粒子PM_{2.5}, 第48 回大気環境学会年会講演要旨集.

5. サブテーマ1 研究目標の達成状況

国立環境研究所で所有するI-CIMS（2020年度に購入）をSlusher et al.（2004）等の過去の論文を参考に、PANsの個別成分、 H_2O_2 、 HONO 、 HNO_3 、 $\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$ を高時間分解能で測定することを計画して申請した。本装置は国内で初めて導入されたもので、国内代理店もなく、コロナ禍になり、米国からの技術者のサポートもなく独自に測定に使えるようにセットアップした。そして、実際使用してみると、想定に反し、干渉があり、定量性が低いものがあることがわかった。今後、解析手法の開発で定量できるものが増えるかもしれないので、本プロジェクトでは、約40種類のイオンのシグナルを約20秒サイクルで取得した。そのうち、干渉なく定量できたものは、 H_2O_2 、 HONO 、 HNO_3 であったが、これらのものをリアルタイムに測定できる装置はほとんどないため、この3種の測定だけでも貴重と考えている。特に、集中観測において、 HONO 濃度が都心では日中に低くならないことを明らかにすることができた。また、計画にはなかった窒素酸化物が関わる不均一反応実験に関しても、 HONO 、 HNO_3 がリアルタイムに測定できたことでできた成果である。

東京都内での集中観測に関して、1年目にターゲットを明確にするため、過去の大気汚染物質のデータを分析して、都心部と郊外で違いがあることを見出し、2年目、3年目にそれぞれ郊外と都心部での観測を計画し、しかもそれぞれで3回季節を変えて実施するできたことは優れていると考えている。また、光化学オゾン生成に関わる化合物を網羅的にかつ約1分の高時間分解能で計測することに成功した。本プロジェクトでは観測データから導き出される化学の部分について議論したが、今後大気輸送モデルで、気象場も含めた解析においてモデルの精緻化に資するデータが得られたと確信している。特に、季節を変えて観測が行われたことにより、モデルの温度依存性の考察に繋がると思っている。そして、集中観測により、アルデヒド類の挙動が最近の光化学オゾンの傾向を決める鍵ではないかという光化学オキシダント問題の解決への前進をもたらした点が最も大きな成果と考える。それを支持するモニタリングデータの存在やその発生源についても整合する説明ができている。さらに、過去の大気汚染物質のデータの分析で見つかった最近の傾向に関しても整合的に説明できそうである点、仮説を補強するものと考えている。

また、つくば市国立環境研究所内でのPANs等長期連続観測は計画通りデータを取得ことができ、サブテーマ2の解析手法と同様の解析を行って、 PO とPANsの関係性、特に、気温や NO_x/NMHC 比に対する依存性や日内変動の季節変化の理解に繋がった。サブテーマ1では、加えて、当初の計画にはなかったが、過去の大気汚染物質のデータを分析結果の知見から、9-12時の時間帯に何か鍵があると思い、9-12時の3時間平均の個別のNMHCsの測定を行った。日内変動で朝方ピークがある秋冬春に、個別のNMHCsを積み上げた量とNMHC計のNMHCsの値の差が大きいことを見つけ、含酸素揮発性有機化合物の寄与がこれらの季節に大きいのではないかと予想され、この結果は集中観測で見つかったアルデヒド類の重要性を補強する結果と思っている。

以上、サブテーマ1では、総合的に光化学オキシダント問題の把握に取り組み、解明へ前進させたことを考えると、目標を上回る成果を挙げた、と思われる。

II-2 サブテーマ2「熱分解—NO₂ 検出による有機硝酸全量の計測手法の開発と連続観測」

〔サブテーマ2 要旨〕

サブテーマ2では、光化学オキシダント問題において重要となる反応性窒素酸化物の動態を把握しつつ化学サイクルの理解を深めることを目指し、熱分解—NO₂検出法 TD-CAPS を用いて、将来的に常時監視局に設置できる程の安定性と簡便性を備えた PANs 全量モニタリング手法を確立した。都市大気に共存する NO による干渉を受けない有機硝酸 (ONs) 全量計も実現した。それらを用いて、東京郊外の所沢・つくば・八王子および関西圏の堺において長期連続観測を実施した。PANs とポテンシャルオゾン (PO=O₃+NO₂) の相関関係と季節変化データを得て、PANs/PO 比とその支配要因の特性把握を通して、顕著な高濃度 PO が出現したパターンを明らかにした。所沢では、夏季を中心に、高温で NO_x/NMHCs 比が小さい日に顕著な高濃度 PO 事例（最大で 150 ppbv 程度）が見られた。高温で PANs の熱分解が速い夏季には、再結合による PANs の再生も速い (NO₂/NO 比が大きい) 状況で、特に顕著な高濃度 PO 事例が見られ、PANs の熱分解と再結合に伴う NO₂ の供給が高濃度オゾン事象の一因となることが、PANs と PO の同時連続観測によって明らかとなった。一方で堺では、気温や NO_x/NMHCs 比と PO に関する傾向は見られず、PO は気温の高くない春季に高く、PO は最大 120 ppbv 程度にとどまった。堺においては関東と異なる PANs、PO の挙動が確認され、オキシダント挙動の地域による相違が明らかとなった。また、関東3地点の PANs 通年観測結果からそれぞれ平均日変化を月ごとに算出したところ、冬から春にかけて午前中から昼にかけての PANs 極大が見られた。これは、アルデヒド類が関与する PANs 生成を反映したものと推測される。こうした午前中の PANs 極大は特につくばで顕著であり、関東3地点の間でもオキシダントに関する地域性に相違があることが明確となった。一方で、PANs 全量と有機硝酸 (ONs) 全量の測定システムを東京都内で実施した集中観測に活用して、オゾン生成消失に関わる化学過程の解析に資する NO₂、PANs、ONs 等の高時間分解データを提供した。都心にて冬季の夜間に有意な ONs を捕捉した事例から、夜間 NO₃ 化の指標として ONs 全量測定が有用である可能性を示した。また、窒素酸化物全量 NO_y が個々の各窒素酸化物量の総和と一致した。以上のように、本研究で確立した PANs や ONs の全量測定法は、PO-PANs 相関解析、および地域性や日変化パターンの検証、等を通して光化学オキシダントや窒素酸化物の挙動把握に大いに役立つことを確認することができた。サブテーマ2では全体として、目標を上回る成果を挙げることができた。

1. サブテーマ2 研究開発目的

光化学オキシダント問題において重要となる反応性窒素酸化物について、その動態を把握しつつ化学サイクルの理解を深めるといった本研究全体の目的を達成するために、サブテーマ2では、次のように目的を設定した。

PANs 全量および有機硝酸 (ONs) 全量を安定して長期に連続計測できる間接法として、熱分解—NO₂検出法 TD-CAPS を用いたモニタリング手法を確立する。それを用いて、東京郊外の早稲田大学所沢キャンパス（埼玉県所沢市）において長期連続観測を実施し、PANs とポテンシャルオゾン (PO=O₃+NO₂) の相関関係と季節変化データを得て、PANs/PO 比とその支配要因の特性を明らかにする。また、所沢以外の都市や郊外での観測と解析の事例も蓄積し、地域性の検証を試みる。PANs 観測事例を蓄積し、国内において PANs が光化学オキシダント量に及ぼす影響の顕著な事例を見出して、PANs 観測の重要性について検討する。たとえば、PANs と PO の相関関係についての気温依存性を解析し、今後温暖化が進んだ場合における光化学オキシダント濃度に対する PANs の影響についての知見となる情報を得る。一方で、亜硝酸 (HONO) の計測手法を確立する一環として、HONO 試料発生に基づく機器校正手法を確立したうえで、CAPS 法 HONO 計を集中観測に利用して、その大気観測への実用性を検証する。ここまでで構築する PANs 全量と有機硝酸 (ONs) 全量の測定システムも、東京都内で行う集中観測に利用して、オゾン生成消失に関わる化学過程の解析に資する NO₂、PANs 等の高時間分解データを提供する。

2. サブテーマ2 研究目標

サブテーマ2	熱分解—NO ₂ 検出による有機硝酸全量の計測手法の開発と連続観測
--------	--

サブテーマ2 実施機関	早稲田大学、大阪公立大学
サブテーマ2 目標	熱分解-NO₂ 検出法をベースに、将来的に常時監視局に設置できる程の安定性と簡便性を備えたPANs の全量のモニタリング手法を確立する。それを用いて、東京郊外の早稲田大学所沢キャンパス（埼玉県所沢市）におけるPANs とオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾンの相関関係と季節変化データを得る。PANs/O₃ 比（またはPANs/PO 比）とその支配要因の季節変化や年による違いを明らかにする。また、東京圏以外の都市域の事例データとして大阪府内でも熱分解-NO₂ 法を用いた観測データを得る。大阪と東京圏の PANs/O₃ 比（またはPANs/PO 比）の挙動やNMHC 濃度との関係性について比較し、地域による違いの要因を得る。全ての観測地点のデータを総括し、国内においてPANs が光化学オキシダント量に及ぼす影響の顕著な事例を見出す。 東京都内での集中観測において利用できる亜硝酸（HONO）測定装置、有機硝酸（ONs）全量を測定するシステムを構築する。

3. サブテーマ2 研究開発内容

サブテーマ2では、次のような経過で研究を実施した。

一年目は、まずPANs測定装置 TD-CAPS-PANs を用いて、早稲田大学所沢キャンパスにて PANs の連続観測とデータ蓄積を開始した。観測では、同時に NO₂、O₃、NO も計測している。複数の NO₂ 計（CAPS）を用いて PANs と NO₂ を秒単位で同時計測することで、NO₂濃度が短時間で変動しやすい都市郊外でのPANs定量に成功した。さらに、年度後半に熱分解系TDを改良し、複数の NO₂計の間に生じる器差を常時把握して、測定誤差を低減した。連続観測結果について、ポテンシャルオゾン（PO = O₃+NO₂）を採用することで局所発生 NOの影響を回避しつつ、PANsと PO の相関を解析したところ、夏季を中心に POとPANsの間に正の相関関係が見られた。特に、高温かつNOx/NMHC比が小さい場合に、高濃度オゾン現象が出現する傾向が見られた。また大阪公立大学では、同様の観測事例を可能な範囲で蓄積しつつ、共存するNOの ONs 測定への干渉を評価し低減することに成功した。以上と並行して、二年目以降の集中観測に用いる亜硝酸測定装置 CAPS-HONO 計の調達・動作確認・特性把握を完了した。さらに、TD を 2セット新規に構築し、連続観測を実施するサブテーマ1とサブテーマ3に提供した。サブテーマ3でのPANs観測の立ち上げに協力した。

二年目は、サブテーマ1でのPANs観測の立ち上げに協力しつつ、所沢での連続観測を継続した。所沢にて蓄積し解析したデータは通算で1年分を超え、通年にわたる連続観測とPANs-PO相関解析に成功した。夏季を中心にPOとPANsの間に正の相関関係が見られた点と、高温時かつNOx/NMHC比が小さいときに高濃度オゾン現象が出現する傾向は、一年目の初期的な解析結果を二年目も再現し、観測と解析の妥当性を支持した。さらに二年目には、特に顕著な高濃度オゾン現象（PO > 120 ppbv）の出現条件を試験的に探索した。ここまでの結果から、PANsの連続観測（常時監視）が高濃度オゾン現象の把握と解明に有意義であることを実験的に示した。7月・10月・1月の東京都立大学（東京都八王子市）における集中観測では、NO₂とPANsの測定ほか、窒素酸化物 NOx の収支に影響しうる HONO の挙動把握を目指して、CAPS-HONO 計による測定を担当した。さらに、ONs 測定に必要な熱分解系TD（NO干渉を低減した改良版）を新規に構築し、7月以降の集中観測に活用した。なお、ONs測定向けの専用CAPSは調達中であつたため、7月の観測では別の既存機を使用した。その後は専用機を使用した。集中観測での測定の結果、NO₂、PANs、ONs のデータ提供に成功した。ただし、CAPS-HONO計はゼロ点の短期的変動が大きく、実大気レベル（ppbv未満）での実用は困難であつた。

一方、大阪公立大学（堺）でもPANsの連続観測を継続した。堺でのPANs-PO相関解析に関しては、POとPANsの間に正の相関関係が見られた一方、高温時かつNOx/NMHC比が小さいときに高濃度オゾン現象が出現する傾向は見られず、関東とは異なる結果が得られた。

三年目は、所沢での連続観測を継続し、本年度末までに正味2年半を超えるデータの蓄積に成功した。期間中の PANs、PO、NOx のデータ取得率はいずれも 95 % を超え、PANs 等の常時監視の実現可能性を確認した。また、PANs と PO の相関関係については、二年目までと同様の傾向を再現した。さらに、PAN大気寿命を指標とした解析を新たに追加しながら、顕著な高濃度オゾン現象の出現事例の条件を探索したところ、PAN 熱分解が速い高温期でも NO/NO₂ 比が小さい場合には PAN 寿命が長く、PAN から NO₂ を経た O₃ 生成が十分に有効となりうることを、観測に基づいて確認した。以上の結果から、PANsの連続観測（常時監視）が高濃度オゾン現象の把握・解明に大いに有意義であることに確信を得た。今後は、国内各地にて PANs 連続観測と解析の事例を蓄積することが、オキシダント挙動把握のために特に重要である。

大阪公立大学(堺)においては、2023年6月まで観測を継続し、本研究期間内において、1年半のデータの蓄積に成功した。二年目までの観測データも合わせて解析したところ、POとPANsの関係性は二年目までの解析結果と同様、関東とは異なる結果が得られた。また、堺においては気温が高くない春季にPOの濃度が高くなる日が多い結果であった。このように、堺においては関東と異なるPANs、POの挙動が見られ、オキシダントの挙動が地域によって異なることが明らかになった。

5月・7月・12月の都心部（東京都環境科学研究所、東京都江東区）における集中観測では、CAPS法を活用したNO₂、NO_x、亜硝酸、有機硝酸類（PANs、ONs）の観測を担当した。観測結果は速やかに解析し、研究課題全体での議論考察のために報告した。

4. サブテーマ2 結果及び考察

4-1. 有機硝酸全量の計測手法の開発

有機硝酸全量 PANs、ONs の計測には、熱分解ーキャピティ減衰位相シフト法（TD-CAPS）を用いた。試料大気を熱分解装置 TD に通して PANs や ONs を熱分解し、生じる NO₂ を CAPS-NO₂ により定量した。TD を約 170 °C に設定すると PANs が分解するので PANs+NO₂ を定量できる。TD を約 360 °C に設定すると PANs と ONs が分解するので ONs+PANs+NO₂ を定量できる。この際、試料に共存する NO₂ も検出されるが、TD を通さない別 CAPS-NO₂ により NO₂ のみの濃度変動を常時把握し TD-CAPS 測定値から差し引くことで、PANs や ONs を算出した。本研究では特に、CAPS を 2 台用いた 1 秒値での同時連続測定を採用し、都市郊外大気にて秒スケールで変動する NO₂ の干渉の低減を目指した。

PANs、ONs の各濃度は、複数台の NO₂ 計にて定量する NO₂ 濃度の差分から算出するため、各 NO₂ 計の間の器差（NO₂ 感度の相違）を正しく補正することが不可欠となる。通常の月1回程度の NO₂ 計の校正のみでは、器差の短時間変動には対応できない場合があることが、観測を進めていくうちに明らかとなってきた。そこで本研究では、PANs や ONs を定量する TD-CAPS において、TD 周辺の配管系に自動制御した電磁弁などを追加する改良を施して、TD を通過しない試料も定期的に（1時間に6回）監視できるようにした。ここで得られる TD-CAPS データのうち TD 不通過時のものを、もう一方の CAPS-NO₂ のデータと比べることで、分から日のオーダーの器差の変動や NO₂ 濃度の変動も補正可能となった。以上の結果、都市郊外の短時間 NO₂ 変動下でも PANs 全量の定量が可能となった（図 2-1）。

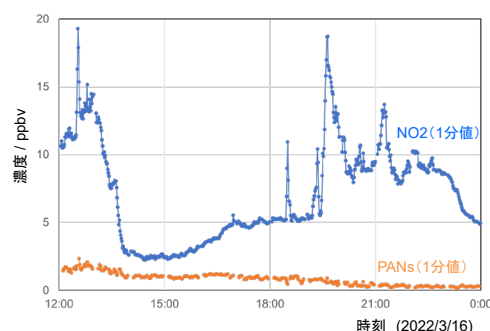


図2-1(図0-1) 所沢における PANs 連続観測の時系列データ例。NO₂ 短時間変動下でもPANs 測定への影響を低減できる。

一方、TD-CAPS は先行研究にて、NO濃度の低い清浄地域での観測は問題なく実施できるが、都市域での観測では ONs 濃度と NO 濃度に強い相関が見られ、NO による ONs測定への干渉が疑われた。本研究では、実験室にてNO干渉の原因を検証し、都市域でも確度良く測定するための改良を実施した。

NO およびディフュージョンチューブ法を用いて発生した一定濃度 ONs を精製空気で希釈したサンプルを TD-CAPS に導入し、得られた ONs 濃度（以後、ONs 濃度測定値と呼ぶ）の NO 濃度依存性を調べた。例として、硝酸イソプロピルについての結果を図2-2 に示す。NO 濃度の上昇にしたがって、TD-CAPS による ONs 濃度測定値が2〜3 倍程度上昇する結果が得られ、NO による干渉が確認された。また、NO₂ に対して同様の実験を行ったところ、NO₂ の濃度が高くても ONs 濃度測定値は上昇せず、

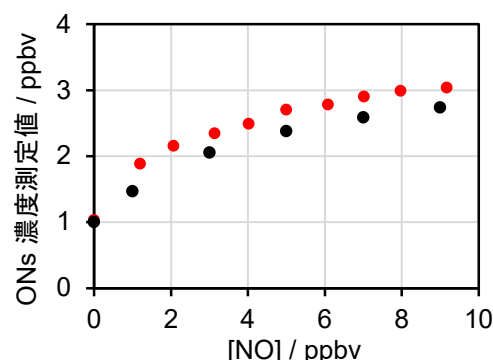


図2-2 改良前のTD-CAPS で測定された ONs（硝酸イソプロピル）測定値のNO依存性。赤丸は実験で得られた値、黒丸はボックスモデルによるシミュレーションで得られた値を示す。

NO_2 による干渉はないことも確認できた。

NO 干渉の要因を調べるために、石英管内部で起こり得る反応を用いてボックスモデルを構築し、 ONs 濃度測定値の再現を試みた。図2-2に、ボックスモデルにより得た ONs 濃度測定値の NO 濃度依存性も同時に示す。モデルと実測はほぼ一致した。ボックスモデルによる反応スキームの一部を図2-3 に示す。反応スキームの随所で、反応により生成した過酸化ラジカルが NO を NO_2 に酸化し、それが干渉になる可能性が考えられた。

干渉の要因が過酸化ラジカルによる NO の NO_2 への酸化反応である場合、 NO_x 濃度全体は保存され

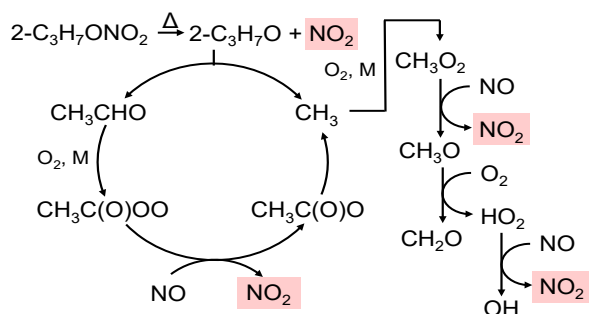


図2-3 ボックスモデルで用いた硝酸イソプロピルのTD反応スキームの一部。

る。そのため、それぞれのラインについて、試料気体中の NO_2 ではなく NO_x 濃度を測定し、 NO_x 濃度の差分を取るようにすれば、過大評価が解消されうると考えられる。以上のことをふまえて、TDの下流に過剰量の O_3 を添加し、 NO を NO_2 に変換することで、 NO_x 濃度をCAPSで定量する方式に装置を改良した。改良後の装置についても同様に、 ONs 濃度測定値の NO 濃度依存性を調べた。その結果を図2-4に示す。比較のため、図2-4には改良前の結果についても再度示している。改良後の装置については、 NO 濃度の上昇による ONs 濃度測定値の上昇は見られず、 NO 濃度によらず ONs 濃度測定値が±20%以内で一致する結果であった。

改良後の装置を用いて、大阪公立大学中百舌鳥キャンパスで、 ONs 濃度の観測を実施した結果の一例を図2-5に示す。 ONs 濃度と NO 濃度に相関は見られず、改良後の装置では NO による ONs 測定干渉は解消されたと結論した。以上を踏まえて、本研究の集中観測も、改良型の装置を用いて実施した。

4-2. PANs全量のモニタリング手法の確立と連続観測

(1) 埼玉県所沢市の場合

TD-CAPS による PANs 全量計測について、常時監視（モニタリング）への実用性を確認しつつ、都市郊外における光化学オキシダントと PANs の関連を検証する事例の蓄積を目指して、早稲田大学所沢キャンパス（埼玉県所沢市）において、2021年6月9日から連続観測を開始した。TD-CAPS による PANs 全量計測と同時に、 NO_x と O_3 についても観測を行った。狭山湖に近い本観測地点は、東京都心（都庁）から西北方向へ約 30 km、所沢市街（所沢駅）から西へ約 7 km に位置し、人口密集地域や工業地帯から東～東南の風に乗って飛来する人為起源の大気汚染物質を監視できる。さらにこの観測地点は、狭山丘陵の森に囲まれつつ西北方向に秩父の山々を控えており、森林から放出される植物由来揮発性有機化合物 BVOCs の影響も捕捉されると期待される。また、観測地点周辺の状況を補完するデータとして、

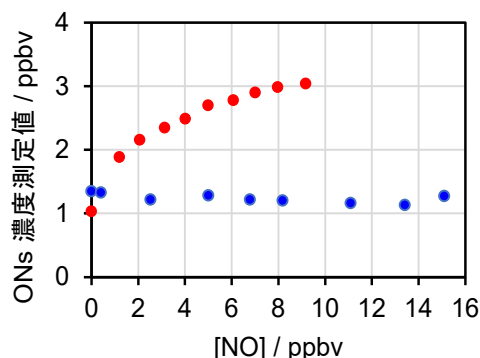


図2-4 TD-CAPS で測定された ONs （硝酸イソプロピル）測定値の NO 依存性。赤丸は改良前の、青丸は改良後の装置で得られた値を示す。

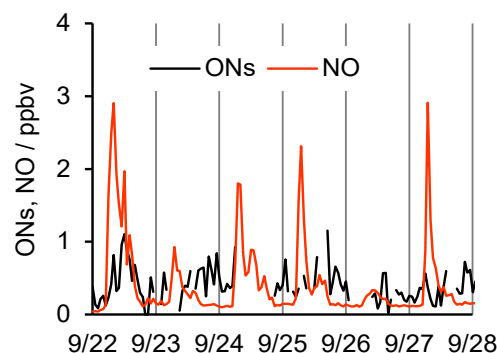


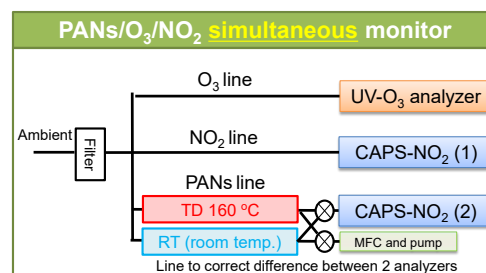
図2-5 改良後の装置を用いて、大阪公立大学構内で観測された ONs 、 NO 濃度の時間変化。

観測地点の東 4 km に位置する常時監視局「所沢北野」における公開データ（気温と NMHC 濃度の速報値）も解析に用いた。なお、複数 NO₂ 計の間の器差については、当初は月1回程度の NO₂ 計の校正によって補正していたが、2022年2月9日以降は改良TD系 [Ohara et al., 2024] の適用（図2-6）によって短時間変動の補正も可能とした。また、原理的に定量のベースラインとなる NO₂ 変動の PANs への影響は十分に抑制できることを、観測によって確認した（図2-1）。

2024年3月23日までの 1018 日間に正味 2 年半を超えるデータが得られ、各成分濃度の通年観測における季節性の再現を確認した。PANs全量（1 時間値）に関しては 96 % を超えるデータ取得率を達成し（表2-1）、PANs の常時監視が十分に実現可能であることを示した。本研究では、光化学過程に関する事例を調べるために、日中（07:00～18:59）の結果を中心に報告する。

通年観測で得た PANs および関連成分の1時間値と日中12時間平均値の濃度変動を図2-7に示す。夏の所沢における PANs と O₃ の関連を調べるために、相関解析を実施した。ただし都市や郊外では、局所的な NO 発生源による影響を受けると、O₃ は NO とすばやく反応して減少するため、O₃ 測定値をそのまま用いると光化学生成オゾンの過小評価につながる。本研究ではポテンシャルオゾン PO (=O₃+NO₂) を用いることで、局所的な NO の影響を受けない光化学生成オゾン評価を実施した。日中の1 時間値についてプロットした PANs と PO の相関関係を図2-8 に示す。PANs と PO の間には、全体としては弱い正の相関関係が見られ（ $R^2 = 0.26$ ）、PANs と PO が光化学反応生成物の指標である点で共通することを反映した。気温（マーカーの色）が高いほど PANs と PO の相関が強いうえ、PO が高濃度となりうる傾向が見られた。特に相関が強かったのは、6月、7月、8月であった。こうした傾向は、高温時ほど（日射が強く）光化学反応活性が高くなりうるためと考えられた。さらに、NO_x/NMHC 比（マーカーのサイズ）で分類したところ、NO_x/NMHC 比が小さい（オゾン生成レジームが NO_x 律速寄りの）場合に相関が比較的強い。高濃度の PO が見られた。こうした傾向を明確に示すために、

PANs と PO の相関関係を気温（ T ）と NO_x/NMHC 比（ N/V 比）の大小とその組み合わせで分類したところ（図2-9）、高温（ $T > 30$ °C）でNO_x律速寄り（ $N/V < 60$ ）の分類で回帰直線の傾きと決定係数が大



$$[PANs](t) = \{TD \text{ mode } (2)\}(t) - \{NO_2 (1)\}(t)_{corrected}$$

図2-6(図0-11) 改良 TD 系を用いた PANs 測定系の概略。室温 RT との切替により NO₂ 計 (1) (2) 間の器差を短時間で補正。

表2-1 所沢連続観測における PANs, PO, NO_x のデータ取得状況

項目	有効な 1 hr 値* の数と取得率
全数・上限 (21/6/10-24/3/23)	24432 hr (= 1018.0 day x 24 hr/day)
PANs 全量	23568 hr (= 982.0 day) 96.5%
PO = O ₃ + NO ₂	23743 hr (= 989.3 day) 97.2%
NO _x = NO ₂ + NO	23571 hr (= 982.1 day) 96.5%

*有効な 1 hr 値 …… 30 分以上の 1 分値から算出したものに限定

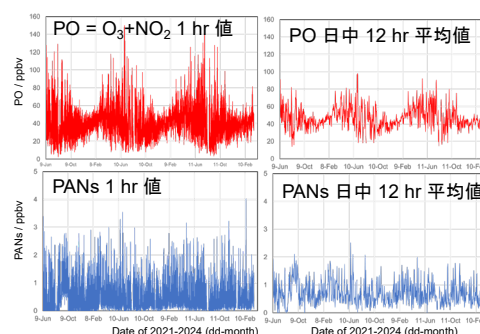


図2-7 所沢の連続観測（2021/6/10-2024/3/23）における PANs, PO 通年データ。日ごとの日中平均も併記。

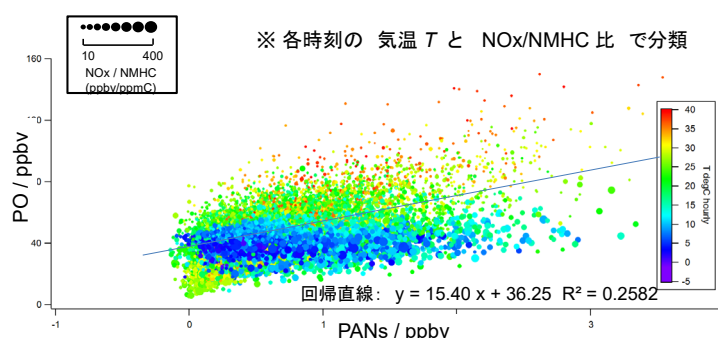


図2-8(図0-12) 所沢での連続観測の日中時間帯 PANs-PO 相関解析。点の色とサイズはそれぞれ気温と NO_x/NMHC 比を反映。

きく ($SL = 31.6$, $R^2 = 0.63$)、高 PO ($PO > 120$ ppbv)の事例が頻繁に観測された。東京郊外の所沢におけるオゾン高濃度事象は、オゾン生成レジームが NO_x 律速寄りの際に顕著だったうえ、PANs も同時に高濃度となる傾向が示された。

観測にて得られた PANs、PO の T 、 N/V 比に対する依存性 (図2-9) のうち分類ごとの回帰直線を抜粋し比較したところ (図2-10)、高温ほど回帰直線の傾きと決定係数は大きくなるが、 $NO_x/NMHC$ 比が小さいほど傾きはわずかに大きくなった。観測結果で見られたこのような傾向は、本研究申請時の事前予想と整合し、妥当なものである。観測結果については、夏季など高温期ほど光化学活性が高く PANs と PO が同時に増加したことによって両者間に強い相関が見られた、PANs 熱分解 (NO_2 および後続の O_3 の生成)に伴う PANs 減少と PO 増加によって回帰直線の傾きが増大した、 $NO_x/NMHC$ が小さい NO_x 律速下での PANs 熱分解に伴う NO_2 供給がいっそう効率的に O_3 を生成した、と説明できる。回帰直線の切片は、日中の光化学生成のベースラインとしての日本周辺でのバックグラウンドオゾンの季節性を反映すると考えられる

(図2-12にて後述)。たとえば夏は、高温かつ植物由来 VOC 増加などにより $NO_x/NMHC$ 比が低い「高NMHC&高温」の図に相当し、「高NMHC&中温」「高NMHC&低温」の時期よりもバックグラウンドオゾンが低いために切片が小さかった、と考えれば妥当である。今後、近年に見られる $NO_x/NMHC$ 比の減少傾向 (NMHC/ NO_x 比の増加傾向 [猪俣ら, 2024])と温暖化に伴う温度上昇傾向が続くようであれば、図2-10の分類

「高NMHC&高温」について説明したような PANs-PO 間の傾きの増大を通して、PANs の熱分解に起因する PO 生成の影響がいっそう重要となるものと考えられる。すなわち、今後の大気質 ($NO_x/NMHC$ 比)の変化や温暖化の進行に伴って、光化学オキシダント問題が悪化するおそれがあり、関連成分の監視を注意深く続けていく必要がある。その際に、本研究で実施した PANs、PO 等の常時監視と相関解析に基づく光化学オキシダント把握手法が大いに役立つと期待される。

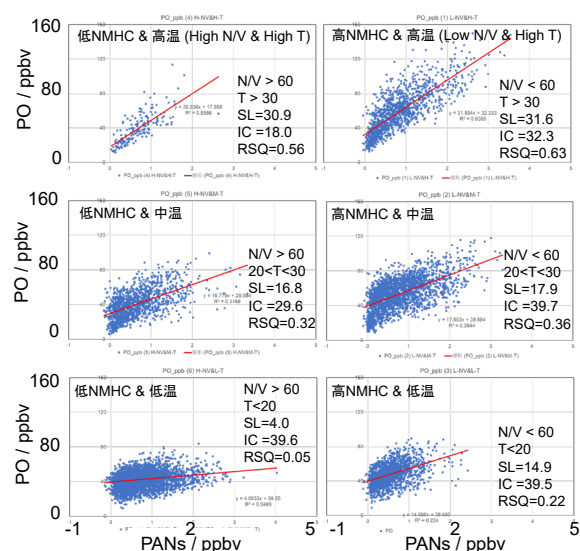


図2-9 気温 T と $NO_x/NMHC$ (N/V 比)で分類した PANs - PO 相関解析。SL, IC, RSQ はそれぞれ回帰直線の傾き、切片、決定係数を表す。

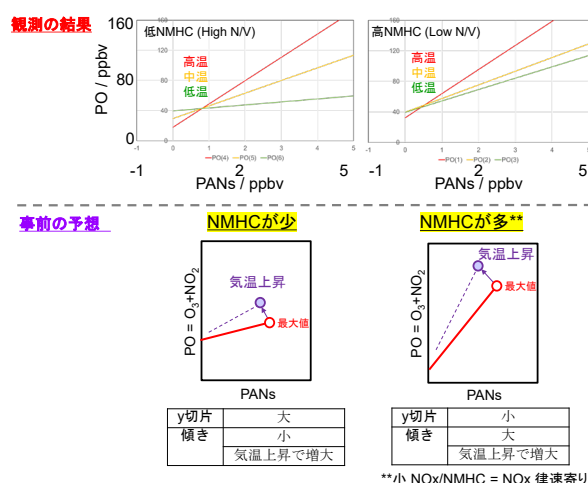


図2-10 (図0-13) PANs-PO 相関の T 、 N/V への依存性。本研究申請時の事前予想の要点も併記。

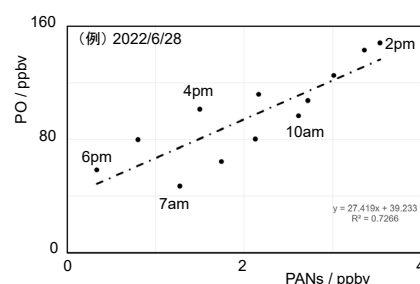


図2-11 日ごと日中の PO-PANs 相関解析の例 (2022/6/28)。

一方、日中の PANs と PO の相関を日ごとに解析し、横軸を PANs、縦軸を PO としたときの回帰直線の各係数（傾き・切片・決定係数）を算出して、それらの特性を調べた。日ごとの PO-PANs 相関プロットの例（2022/6/28）を図2-11に示す。この例では、傾き $SL = 27.4$ 、切片 $IC = 39.2$ ppbv、決定係数 $RSQ = 0.73$ である。観測期間中の日々の各係数を算出してその季節変化をプロットしたところ（図2-12）、各係数の季節依存性は異なる年度間で大まかに再現した。傾きと決定係数が高い日は夏に多く、光化学活性に伴うPANs、PO の生成を反映した。夏に傾きが特に大きかったのは、PANs 熱分解による PO 生成を反映したものと考えられる。PO 切片は春先に大きく夏に小さかった。PO の日変化を「光化学生成開始前の PO ベースライン」に「光化学過程に伴う増減」が加わったものと考え、**「ベースライン」**は日ごとの PO 切片を左右することになる。日ごとのベースラインを決める要因の例としては、気塊起源の違い、成層圏オゾンの流入の強弱、越境輸送の有無、などが考えられる。PO 切片の季節変化（図2-12）は、春先に高く夏に低い点で日本周辺の典型的なバックグラウンドオゾンと類似しており、PO 切片がベースラインを反映したと考えるのが妥当である。以上のことから、PANs と PO の通年観測に基づく日ごとの相関解析が、年および月の時間スケールでの光化学オキシダント評価に有用であることが示された。

次に、どのような日に顕著な高濃度 PO が見られるのかを把握するために、PO-PANs 間の相関解析で得た各係数を指標とする検証を試行錯誤した。その中で、PO と気温の日最大値やNOx/NMHC比で分類しながら、日ごとの PO-PANs 間の回帰直線の傾きと切片の相関プロットを描いてみたところ、傾きと切片の間には負の相関関係が見られた（図2-13）。NOx/NMHC 比が小さいほど（図は省略）、気温が高いほど、日々の回帰直線の傾きが大きい傾向が示された。通年観測と解析の結果、NOx 律速寄りの状況で高温ほど、PANs より PO が大きく増加する傾向が示された。次に、PO 日最大値の視点から眺めたところ、図の右上に行くほど高濃度 PO 事例が捕捉される傾向が見られた。

すなわち、高濃度 PO が見られた日には、PO-PANs 間の回帰直線の傾きや切片が大きかったことを確認した。ここで、PANs 熱分解に伴う O_3 生成の増大について日ごとの相関解析から検証するために、PANs の代表成分であるペルオキシアセチルナイトレート PAN の寿命に関する指標をいくつか算出してみた（図2-14）。PAN からの NO_2 と $CH_3C(O)O_2$ の生成（熱分解）、その逆反応（再結合）、 $CH_3C(O)O_2$ と NO の反応（PAN 消失）、の反応速度定数をそれぞれ k_{1+} 、 k_{1-} 、 k_2 とすると、PAN の寿命 およびその指標（D 値）は、図2-14下 に記すように求まる。PO 日最大値とD 値の相関プロットを描いたところ（図2-14上）、高温・D値が大・NOx/NMHC比が小の日、すなわち高温のわりに PAN 寿命が大きいために長時間にわたって PAN から NO_2 が供給される日（しかも NOx 律速のため供給された NO_2 による O_3

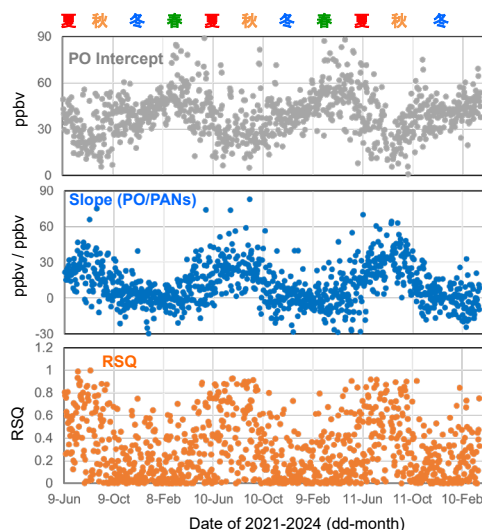
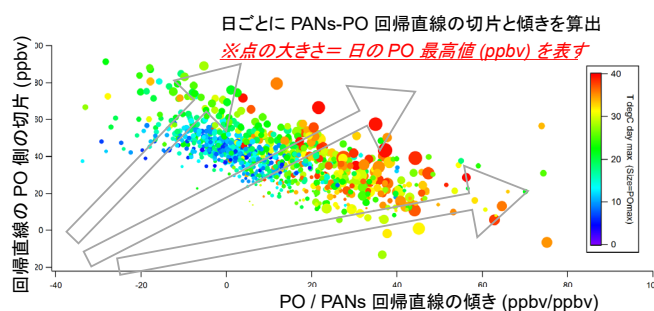


図2-12 日ごと日中の PO-PANs 間の回帰直線の切片・傾き・決定係数の変動。



【視点】 顕著な「オゾン (PO) 高濃度日」は、どんな日か？

・図の左下から右上に行く(矢印)ほど、PO 日最高値が大きい
右上に行くほど ~ PO/PANs の傾きも切片も大 ~ PO が大

図2-13(図0-14) 所沢での通年連続観測の日ごとの日中 PANs - PO 相関解析における回帰直線の傾きと切片の相関関係。マーカーの色とサイズはそれぞれ、各点の日ごとの気温やPOの最大値を反映。

生成が効果的な日)に、特に顕著な P0 高濃度日の事例が観測されていることがわかった。観測期間中の P0 日最大値の上位 12 例 ($P0 > 120$ ppbv) に注目して検証したところ、顕著な高濃度 P0 日は、a1) 傾き SL や切片 IC がともにある程度大きい、a2) IC と SL のいずれかが顕著に大きい、b) $NO_x/NMHC$ 比が特に小さい、c) 気温が十分に高い、d) PANs が ppbv レベルで存在する、e) P0 生成量 (朝から日中までの P0 増加量) が大きい、f) PANs 濃度あたりの P0 生成量が大きい、g) PAN 寿命指標の D 値が特に大きい、といった条件を複数同時に満たしていることがわかった。今回特に、PAN 大気寿命に関する指標も検証したところ、P0 最上位5日中4日は「 NO_x 律速寄り」と「 NO 反応による PAN 消失が遅い」の

2点と同時に顕著であり、 NO_x 律速下での PANs 熱分解と再結合の効率的な繰り返しによって供給される NO_2 が特に顕著な高濃度 O_3 をもたらすことが明らかとなった。このように、本研究で実施した PANs、P0 等の常時監視と日ごとの相関解析に基づく光化学オキシダントの詳細把握は、顕著な高濃度 P0 をひきおこす状況とその際の PANs の寄与の解明に、大いに役立つものと期待される。今後も、所沢での観測データ蓄積を継続し、高濃度P0現象が生じる要因を突き詰めていく。

さて、光化学オキシダント問題を考えるうえでは、光化学オキシダントを構成する成分の内訳を把握することも重要である。そこで、PANs 全量 ($\Sigma PANs$) の光化学オキシダントに占める量的な重要性を検証するため、PANs のオキシダントに対する占有率 $\Sigma PANs / (P0 + \Sigma PANs)$ の値について調べた。比の値の観測期間内での時間変動を調べた結果 (図2-15)、日中 12 時間平均として最大 4.4 %、1 時間値として最大 7.4 % となり、PANs がオキシダント内で無視できない量を占める事例を確認した。1 時間値での最大値 7.4 % を示した日 2024/02/15 について詳細に調べたところ (図2-16)、この日は冬季で朝方の気温が低く、PANs 寿命 τ と熱分解の時定数 $1/k_{1+}$ は数時間またはそれ以上 (06:00 時点で $\tau = 676$ hr, $1/k_{1+} = 23.6$ hr、12:00 時点で $\tau = 3.75$ hr, $1/k_{1+} = 1.73$ hr) であり、朝から午前中の NO_x 上昇に伴って生成した PANs が数時間程度は残り続けた結果、朝 06:00 の 0.5 ppbv から最大値 4.0 ppbv (11:00 時点) まで約 8 倍に増加した、と考えられる。一方で P0 は、06:00 から 11:00 の間に 34.3 ppbv から 50.1 ppbv に増加したものの、PANs の増加が顕著だったため、占有率 $\Sigma PANs / (P0 + \Sigma PANs)$ としては

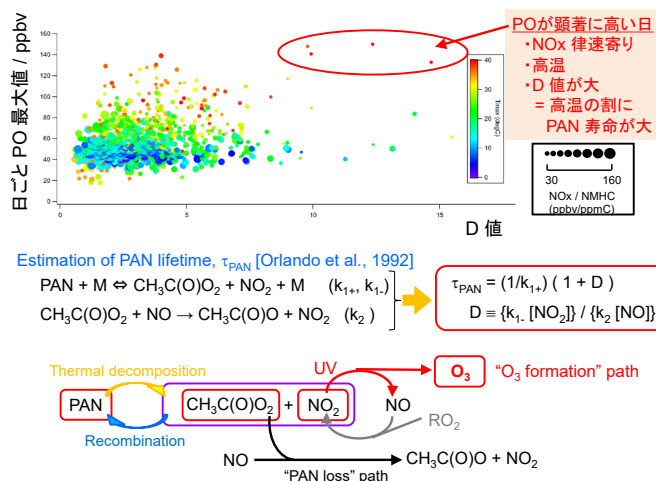


図2-14(図0-15) (上) 日ごとのP0最大値とPAN 寿命指標 (D 値) の相関プロット。マーカーの色とサイズはそれぞれ、各点の日ごとの最高気温や $NO_x/NMHC$ 比を反映。(下) PAN寿命指標の考え方。

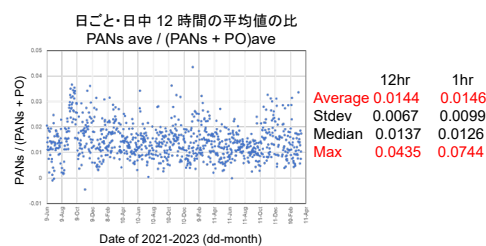


図2-15 所沢での連続観測 (2021/6/10-2024/3/23) における PANs の オキシダント占有率。

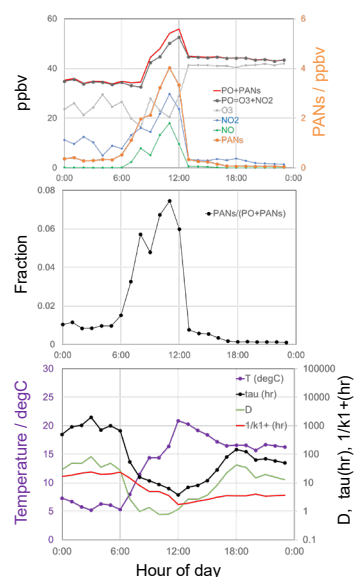


図2-16 PANs の オキシダント占有率 (1 時間値) が最大となった 2024/2/15 の諸量の日変化。

06:00 から 11:00 の間に 1.5 % から 7.4 % に上昇したものである。ただし、この日は昼過ぎから気象状況が大きく変化し、それに伴って各成分の挙動も変わり、PANs 濃度が 0.4 ppbv 未満に減少したため、PANs 占有率の日中 12 時間平均は 3.1 % にとどまった。以上のように、PANs と PO の連続観測に基づいて、光化学オキシダントに対する PANs の占有率とその変動を調べる試みに成功した。光化学オキシダント問題における対象物質としての PANs の量的な重要性を検証するには、PANs と PO および関連成分の同時連続観測が役立つことがわかった。

所沢における連続観測と解析の結果、PANs と PO の相関関係を中心とした光化学オキシダントに関する特性を明らかにできた。また、PANs の連続観測（常時監視）が高濃度オゾン現象の把握・解明に有意義であることを実験的に示した。

（２）大阪府堺市の場合

大阪公立大学中百舌鳥キャンパス（大阪府堺市）においても、TD-CAPS による PANs と ONs の全量計測を実施した。同時に NO_x と O_3 についても観測を行った。観測期間は 2021 年 9 月 21 日から 2021 年 10 月 13 日、および 2021 年 12 月 26 日から 2023 年 6 月 13 日までである。本観測サイトは北に多数の人口を有する大阪市や、西に堺泉北臨海工業地域が位置しており VOCs、 NO_x といった人為起源による大気汚染物質の流入が多いと考えられる。また、解析には中百舌鳥キャンパスで測定したデータのほかに、NMHCs 濃度に関しては観測地点から最も近い常監局（一般局）である「金岡南」のデータ（速報値）を、気温については、堺のアメダスデータを使用した。

図2-17に、観測期間で得られた PANs、ONs、および PO の濃度変動を示す。PO の月平均濃度については、4～5月頃に極大が見られた。また、1 時間値の高濃度イベントは 2022 年の 4～5月頃に多く見

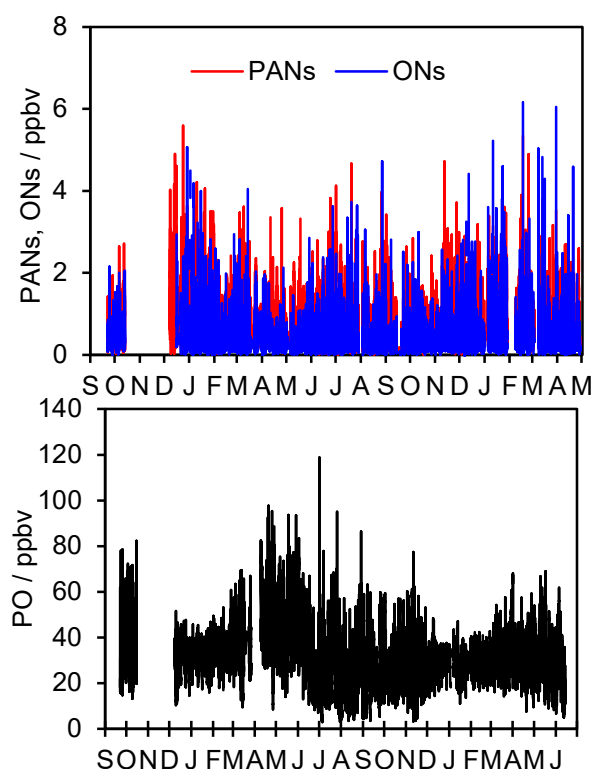


図2-17. 堺市で観測された PANs、ONs、および PO の濃度変動（1 時間値）。

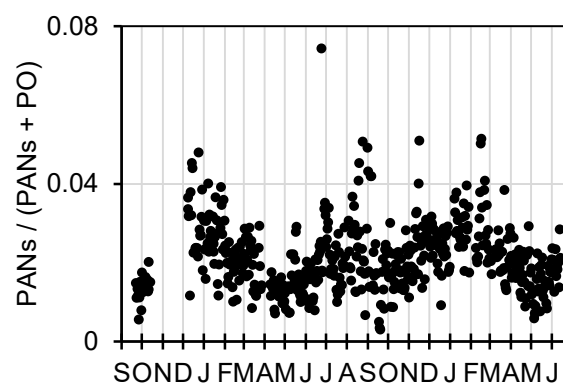
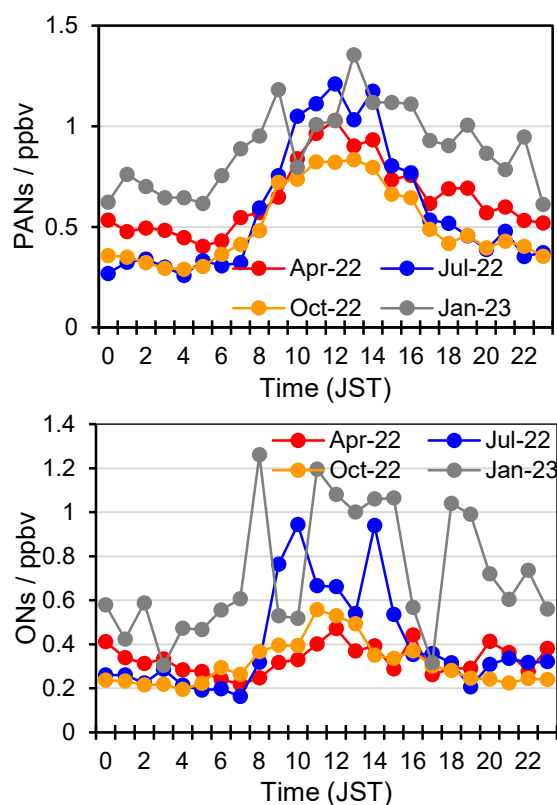


図2-18. 堺での連続観測における PANs のオキシダント占有率。

表2-2. PANs のオキシダ
ント占有率

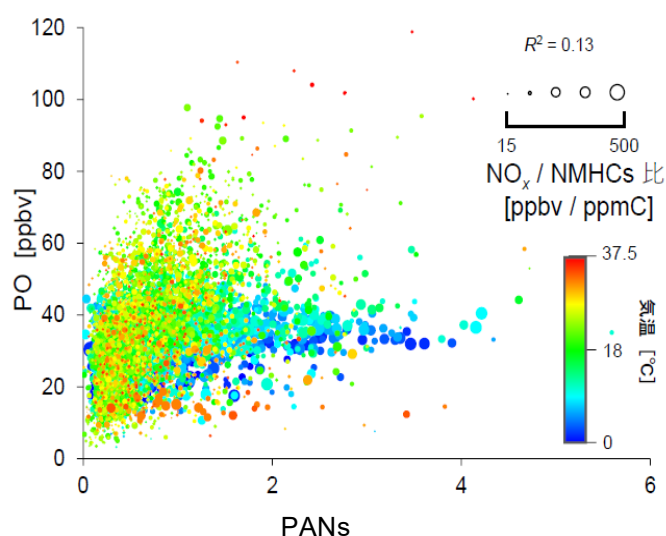
	12 h	1 h
平均値	0.021	0.021
標準偏差	0.009	0.016
中央値	0.02	0.007
最大値	0.074	0.29

図2-19. 堺市で観測された PANs, ONs
の平均日内変動。

られ、2022 年の夏季にはその頻度は減少していた。一方、PANs と ONs については12～2月頃に極大となり、7～9月頃に濃度が低くなる季節変動が見られた。堺における PANs のオキシダントに対する占有率 (PANs/(PANs + PO)) に関して、観測期間における変動パターンを図2-18 に示す。また、日中の12時間値および1時間値における平均値、標準偏差、中央値、最大値を表 2-2 に示す。堺は所沢などと比べて PANs 濃度が高かったため、占有率も全般的に高い結果となった。また、PANs 濃度が冬季に高く、PO 濃度が春季に高かったため、占有率についても冬季に高く、春季に低い季節変動が見られた。

表2-3. 夜間 ONs 高濃度時の風向き

年	時刻	風向
2022	1/4 20～22 時	大阪市
	1/8 19～1/9 1 時	大阪南部
	1/10 18～20 時	大阪市/大阪南部
	1/26 20～1/27 3 時	大阪市
	2/2 20～2/3 6 時	沿岸部
	2/15 23 時	沿岸部
	2/25 20～2/26 3 時	沿岸部/大阪南部
	2/27 3～5 時	大阪南部
	2/27 18～2/28 2 時	沿岸部/大阪南部
	12/3 19～20 時	生駒側
	12/5 0～6 時	沿岸部/生駒側
	12/7 18～22 時	沿岸部
	12/8 20～23 時	生駒側/大阪南部
	12/20 2～7 時	沿岸部
2023	1/19 22～1/20 2 時	生駒側
	1/23 18 時	大阪南部
	1/25 0～4 時	大阪市
	2/13 20～2/14 5 時	大阪市
	2/16 20～2/17 6 時	生駒側

図2-20. 日最高気温と NOx/NMHCs 比の 1 時間値で
分類した PO と PANs の関係。プロットの色は気温
を表し、大小は NOx/NMHCs 比の大きさを表す。

次に、PANs、ONs の日内変動を図2-19 に示す。PANs に関しては、季節にかかわらず日中に高濃度、夜間に低濃度となる日内変動が見られ、近傍での光化学生成が示唆された。一方、ONs については、暖候期では PANs と同じ日中に濃度ピークが観測された一方、冬季においては、夜間に濃度が上昇する事例が見られた。夜間に ONs が高濃度となった要因を調べるために、高濃度となった時間帯とそのときの風向きについて調べた。その結果を表 2-3 に示す。16 方位で北西から北東を大阪市、北東から南東を生駒側、南東から南西を大阪南部、南西から北西を沿岸部と区分した。夜間に ONs が高濃度になるときは、多くの場合大阪市や沿岸部からの風であった。大阪府は大都市域であることと、沿岸部は工業地域であることから、汚染気塊が輸送されて夜間に ONs が高濃度になった可能性が考えられる。

所沢と同様に、PANs と PO の関連を調べるために、相関解析を実施した。日中の 1 時間値についてプロットした PANs と PO の相関関係を図2-20 に示す。PANs と PO の間には、全体としては弱い正の相関関係が見られた ($R^2 = 0.13$)。PO が高濃度のときには、NOx/NMHCs は低く、また、気温が低いときに PO が高濃度になる事例は見られなかったが、高温かつNOx/NMHCs が低いときにPO濃度が低い場合も多く、所沢とは異なる傾向が見られた。傾向の違いをさらに検証するために、図2-11 と同様の方法で、日中の PANs と PO の相関を日ごとに解析し、横軸を PANs、縦軸を PO としたときの回帰直線の各係数(傾き・切片・決定係数)を算出した。まず、回帰直線の切片を縦軸、傾きを横軸とし、切片と傾きの関係を日最高気温と NOx/NMHCs 比で分類した。その結果を図2-21に示す。図2-10で示した理論に沿った場合、日最高気温が高く、また NOx/NMHCs 比が小さい日ほど、傾きが大きく、切片が小さくなることが予想されるが、堺市の観測データからは予想される傾向が見いだされず、所沢など関東での観測とは異なる結果であった。さらに、切片と傾きの関係を日最高気温と日 PO 最高値で分類した結果を図2-22に示す。所沢など関東では日 PO

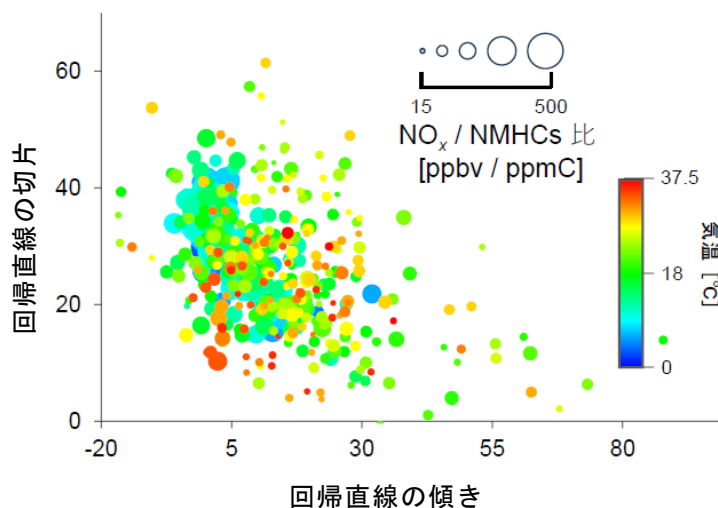


図2-21. 日最高気温と NOx/NMHCs 比の 1 時間値で分類した回帰直線の切片と傾きの関係。プロットの色は気温を表し、大小は NOx/NMHCs 比の大きさを表す。

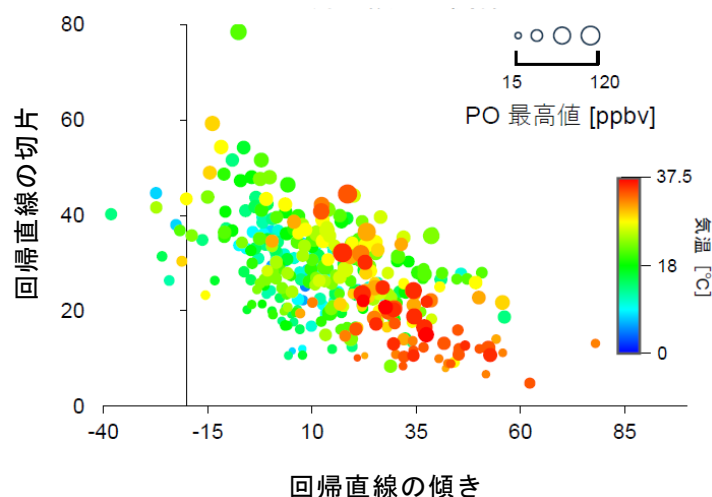


図2-22. 日最高気温とPOの日最高濃度の 1 時間値で分類した回帰直線の切片と傾きの関係。プロットの色は気温を表し、大小は PO の日最高濃度を表す。

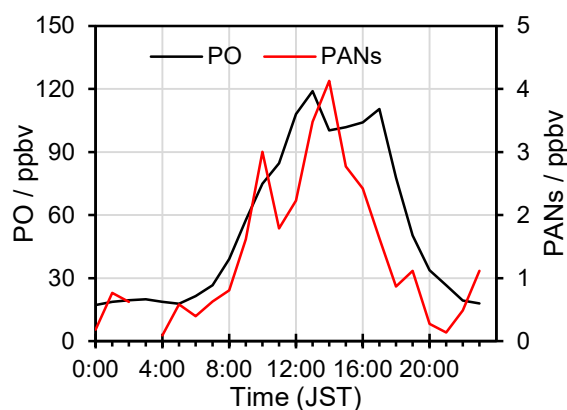


図2-23. 2022 年 7 月 1 日における PO と PANs の濃度変動。

表2-4. 高濃度の P0 が観測された上位12日の最高気温、日最高 P0 濃度、回帰直線の傾き、切片、決定係数、日最高PNs濃度、NO_x/NMHCs 比

		最高気温 [°C]	最高PO [ppbv]	傾き	切片	決定係数	最高PNs [ppbv]	NO _x / NMHCs
①	2022/7/1	37.7	118.86	23.69	29.95	0.60	4.13	26.29
②	2022/4/20	23.3	97.76	38.02	34.93	0.52	1.68	82.38
③	2022/4/25	24.1	95.40	18.62	38.15	0.84	3.58	57.62
④	2022/7/26	36.6	95.01	36.05	17.21	0.51	1.78	18.77
⑤	2022/5/18	24.5	93.67	22.73	16.48	0.89	3.32	24.83
⑥	2022/5/29	29.1	93.55	11.52	61.42	0.20	2.12	18.37
⑦	2022/4/19	22	92.51	26.75	44.17	0.89	2.14	61.00
⑧	2022/4/28	26.3	91.31	29.55	29.80	0.89	1.62	62.32
⑨	2022/8/29	31.9	86.36	26.14	25.44	0.68	2.78	63.03
⑩	2022/6/2	27.2	83.52	15.67	41.56	0.25	2.52	24.85
⑪	2022/4/9	21.7	82.42	8.45	57.36	0.04	1.78	47.33
⑫	2022/4/10	24.1	81.97	25.64	42.27	0.29	1.34	33.44

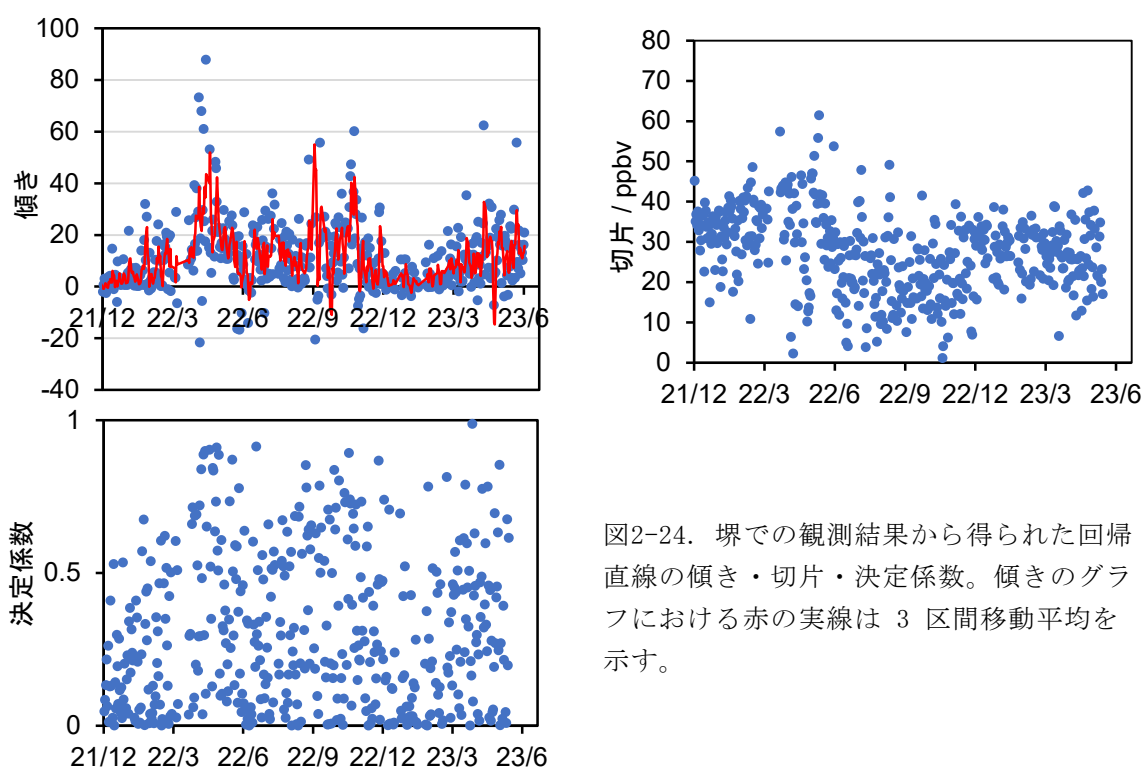


図2-24. 堺での観測結果から得られた回帰直線の傾き・切片・決定係数。傾きのグラフにおける赤の実線は 3 区間移動平均を示す。

最高値が高い日は気温が高い傾向であったが、堺においては気温と日 P0 最高値との明確な関係性は見られなかった。

堺での観測期間中に P0 が高濃度になった事例について調べた。表2-4 に、観測期間中に高濃度の P0 が観測された上位12日の最高気温、日最高 P0 濃度、回帰直線の傾き、切片、決定係数、日最高PNs濃度、NO_x/NMHCs 比をまとめたものを示す。2022 年 7 月 1 日に 118.9 ppbv と観測期間中最も高い日最高 P0 濃度が観測され、同日の最高気温も 37.7 °C と猛暑日であったが、それ以外の日に関しては、高濃度の P0 が観測されたのが主に 4~5 月であり、多くの場合気温も 20 °C 台であった。このため、図2-22に示すように、気温と日 P0 最高値との明確な関係性が堺では見られなかったと考えられ

る。また、表2-4 に示した回帰直線の傾き、切片、決定係数、NO_x/NMHCs 比に関しては、明確な傾向は見られなかったが、最も日 P0 最高値が高かった

2022 年 7 月 1 日においては、日 PANs 最高値も 4.13 ppbv と高かった。図 2-23 に、2022 年 7 月 1 日における P0 と PANs の濃度変動を示す。日の出から約 1 時間後の 6 時頃から P0 が上昇すると同時に、PANs の濃度も上昇しており、オキシダントが高濃度となった要因として、近傍での P0 と PANs の光化学生成が示唆された。一方午後になると P0 より先に PANs の濃度が下がっていることがわかる。この日の日中は最高気温 37.7℃と猛暑日であり、PANs の濃度が 4.13 ppbv であった 14:00 における PAN の大気寿命が約 1.3 h と見積もられたことから、P0 に比べて消失速度が速かったことが考えられる。

次に、堺における回帰直線の各係数（傾き・切片・決定係数）の変動を図 2-24 に示す。決定係数に関しては、冬に小さく、春に大きい値が多いように見えるが、明確な傾向は見られなかった。切片については春季に大きく、夏季に小さくなる季節変動が見られた。関東と関西という別地域においても切片の季節変動は類似していることから、先にも述べたのと同様、切片は日本周辺の典型的なバックグラウンドオゾンと類似しており、P0 切片がベースラインを反映したという考えを支持した結果である。一方傾きについては、夏季よりもむしろ春季に値が大きい日が多かった。これは P0 や PANs の光化学生成が夏季より春季のほうが活発であることを示唆しており、堺では春季に高濃度の P0 が頻繁に観測されたことと一致している。

なお、春季に高濃度 P0 が観測されたのは 2022 年であり、2023 年においては観測されなかった。また、回帰直線の傾きについても 2023 年では春季に高くなる傾向は見られなかった。その理由を検証するため、前駆物質である NO_x と NMHCs の季節変動について調べた。その結果を図 2-25 に示す。春季における前駆物質の濃度を見ると、2023 年に比べて 2022 年のほうは、4 月に関しては NO_x、NMHCs 両方が、5 月については NMHCs の濃度が大幅に高いことがわかる。すなわち、2023 年に比べて 2022 年のオキシダント濃度が高かったのは、前駆物質濃度が高かったことが一因として考えられる。

堺市における PANs、P0 の連続観測結果および関東地域における観測結果の比較から、P0 だけでなく PANs についてもその動態が地域によって大きく異なること、また年によっても異なることが明らかとなった。今後、オキシダント削減戦略につなげるには、これらの観測を継続し、それらの異なる要因についても知見を積み重ねる必要があると考えられる。

（3）東京郊外の複数地点における PANs 連続観測結果に基づく地域性の検証の試み

次に、所沢・つくば・八王子の 3 地点における PANs 通年観測の結果を用いて、東京郊外における光化学オキシダントに関する地域依存性の検証を試みた。各地点において月ごとに PANs の平均日変化パターンを算出した（図2-26）。その結果、（01）季節によらず日中に極大を有する日変化を示した、（02）夏などの光化学活性の高い時期は午後に極大を示した、（03）2～3 月頃を中心とする時期に午前中の極大を示したうえ、その極大値も大きかった、という傾向が 3 地点に共通して見られた。地点間で見られた相違として、（04）つくばと八王子では午前中に極大となる月が多かった（期間が長かった）一方で、所沢では 2～3 月以外では午前中の PANs は午後と比べて目立たなかった点が挙げられる。すなわち、PANs の午前中の極大の現れやすさに地点間で違い（つくば≧八王子＞所沢）が見られた。

（01）、（02）は 都市郊外での PANs の光化学生成を反映したものと考えられ、妥当である。ただし、極大を示す時刻が季節や場所により変わる点には注意が必要である。たとえば、所沢や八王子は正午を過ぎてしばらく経ってから極大を持つ傾向が見られたが、これは東京都心などの大きな発生源から

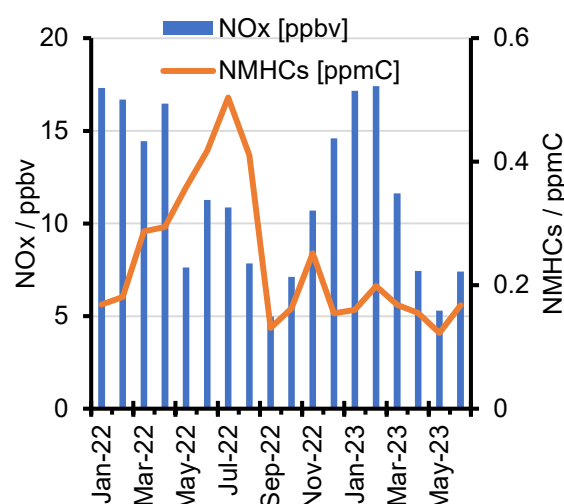


図2-25. 堺で観測された NO_x、NMHCs 月平均濃度の季節変動。

数時間かけて観測地点に輸送される過程での O_3 や PANs の光化学生成を反映したものと考えられる。一方、つくばの観測では、東京都心のような大きな発生源から遠いためにその影響を直接受けることが少なく、比較的近隣の発生源から放出される前駆体に起因する O_3 や PANs の光化学生成を捕捉して、日射の強い正午やその直後に極大を持つ傾向が見られたもの、と推察される。

(03)(04) で見られた午前中の PANs 極大は、図1-23に関連して記述したように、午前中に PANs を速く生成するアルデヒド類の寄与を観測的に捕捉した可能性が考えられる。特につくばの例では、午前中の特徴的な PANs 生成が顕著に捕捉されたことと、PANs 極大時刻が午後遅くにはならなかった点を合わせて考えると、午前中の PANs 生成が PANs 極大時刻を早めた一因かもしれない。

本研究において、通年観測で得た PANs 日変化パターン複数の地点間での比較を試みた結果、PANs およびアルデヒド類が光化学オキシダント量に影響しうる顕著な事例を捕捉した。各地点にて観測される光化学オキシダント Ox （本研究では PO ）の支配要因（気塊起源・飛来経路・途中の光化学状況、 NO_x やNMHCsなど関連物質の状況、等）は、 PO と同時に光化学生成する PANs の日変化パターンにも反映される。したがって、複数地点にて PO と PANs の通年観測を実施し、地点間で比較することで、 PO 支配要因の把握につながる。その際、 Ox と PANs 全量にくわえて、アルデヒド類も同時に観測し、PANs 日変化（特に午前中の極大）の検証を進めて、アルデヒド類の寄与も考慮しつつ PANs およびそれを介した O_3 の光化学生成のさらなる解明を目指すことが重要である。今後、観測事例の蓄積に基づく高濃度 PO 現象の把握を継続していくうえで、複数地点での比較、特に PANs 日変化パターンの比較が有用であることを、本研究にて確認した。

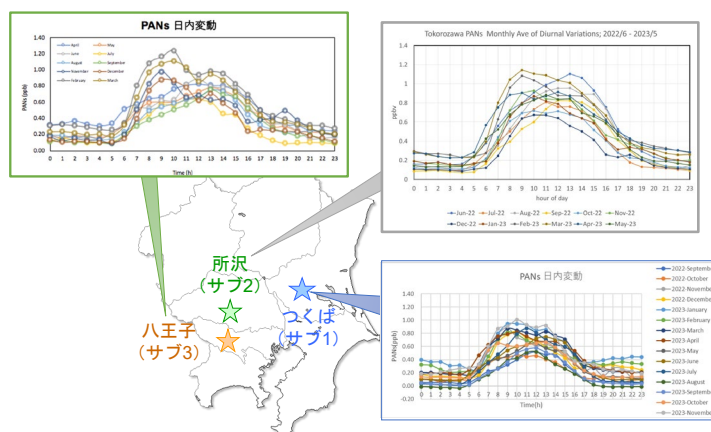


図2-26(図0-17)． 東京郊外3地点での月ごとの PANs 平均日変化。

4-3. 東京都内における集中観測～窒素酸化物の測定～

東京都内における集中観測では、窒素酸化物 NO_x の収支に影響しうる各成分の挙動把握は重要である。サブテーマ2では、CAPS 法など市販装置をベースとして対象成分ごとに準備した窒素酸化物測定装置を観測地点に持ち込んで、機器の設置と校正、測定、撤収、解析、を実施した。

(1) 方法1・集中観測における PANs 全量、ONs 全量、 NO_2 の測定

4-1および4-2と同様に、CAPS 法に基づく PANs 全量、ONs 全量、 NO_2 の測定装置をそれぞれ準備し使用した。PANs 全量測定には、通年観測用のうち1組を活用した。ONs 全量測定には、4-1で NO 干渉の低減に成功した実験系と同様のものを、集中観測向けに新規構築した。 NO_2 測定には、CAPS-HONO 計に含まれる NO_2 測定機能を活用した。各回の集中観測では、各装置を起動し動作が安定化したところで、機器の校正を実施した。CAPS 装置の校正には、 NO 標準ガスに O_3 を混合することでその場で安定に得られる NO_2 試料を用いた（気相滴定法；大阪公立大が担当）。次に外気観測を開始し、期間の終わりに装置を停止し撤収した。以上の測定と解析により、集中観測期間中に観測データを得た。

(2) 方法2・集中観測における CAPS 法による HONO 測定の試み

CAPS-HONO 計の調達を待つ間に、別研究・別機関の既存装置を用いた事前試験を大阪公立大学において実施し、CAPS-HONO 計の動作確認と特性把握を実施した。本研究の CAPS-HONO 計は、納品後に同様の動作確認を実施した後、二年目夏から実大気観測に用いて HONO 測定を試みた。CAPS-HONO による

外気測定結果を解析したところ、一般に HONO が生成しやすいとされる早朝にサブテーマ 1 の CIMS 法と同時に 1~2 ppbv 程度の量を捕捉した事例はあったものの、集中観測全体を通して CAPS-HONO の測定値は sub ppbv または以上のばらつきを伴い、外気の HONO 濃度を精度よく定量するのは困難であった。これは、外気 HONO 濃度（CIMS 法の結果では最大でも数 ppbv 程度）と比べて無視できない、市販 CAPS-HONO におけるベースライン（ゼロ点）の短時間変動の激しさに起因する。CAPS-HONO のゼロ点変動をもたらす要素としては、外気試料に共存する NO₂ の変動や、定期的なゼロ点の測定と補正の限界が考えられた。以上のことから、本研究の状況下では CAPS-HONO 計による HONO 測定値は採用しない。なお、CAPS-HONO 計のうち NO₂ 測定機能のほうにまったく問題はなかった。

（３）方法３・集中観測における窒素酸化物の測定に関する補足（全量 NO_y の検証）

窒素酸化物全量 NO_y (NO, NO₂, PANs, ONs, HNO₃, 粒子状硝酸 pNO₃⁻, など) を包括的に把握するために、大阪公立大が構築した化学発光法 NO_y 計を活用した。NO_y 全量と個々の窒素酸化物濃度を積み上げた総和を比較し、窒素酸化物の内訳を定量的に検証した。

（４）集中観測における窒素酸化物測定結果の概略

好天日を中心に、PANs 全量が日中に極大を持つ日変化を示す事例が捕捉され（詳細は省略）、集中観測における PANs 全量観測の妥当性を支持した。CAPS 法に基づく PANs 全量測定の結果を、CIMS 法による個別の PAN 型化合物の測定

結果と突き合わせることで、PAN 型化合物の内訳や、個別未測定 PANs の検証が可能となると期待される。

集中観測における興味深い事例として、都心にて冬の夜間に捕捉された有意な ONs 全量の事例を報告しておく（図2-27）。観測では、2 台の CAPS 間の器差補正のために 9

分間のうち 2 分間は 2 台とも加熱しない、といった操作をしており、図では橙色と青色の点に挟まれた領域が正味の ONs+PANs を反映している。図は生データ（1 秒値・未校正）であるが、夜間に有意に存在しうる NO₃ ラジカルが VOCs と反応して生成する ONs を捕捉した可能性がある。その場の NO₃ 反応による ONs 生成と上流発生源からの輸送過程における生成のいずれが効くのか、といった定量的な議論は、今回取得したデータに基づく大気化学輸送モデルでの比較で今後議論ができると期待される。すなわち、本研究で確立した ONs 全量測定法は、夜間 NO₃ 化学の検証にも有効となりうることを示した。

また、集中観測での各測定値から算出した差 NO_y - (pNO₃⁻+HNO₃) と和 NO+NO₂+PANs+ONs+HONO はほぼ一致し（図2-28）、NO_y 全量の内訳を個々の各窒素酸化物量の総和として説明できた。

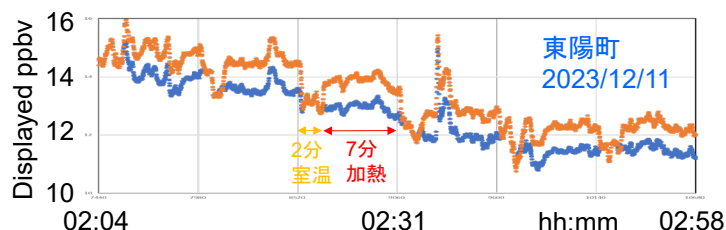


図2-27. 冬の都心にて夜間 ONs+PANs を有意に捉えた例。

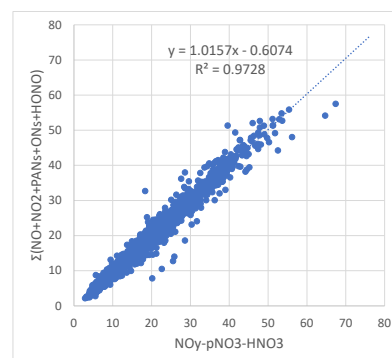


図2-28（図0-2）. 夏の都心における測定結果を用いて NO_y 全量と個々の窒素酸化物量の総和の関係を検証した例。

5. サブテーマ 2 研究目標の達成状況

サブテーマ 2 では、研究目標としてまず、「熱分解-NO₂ 検出法をベースに、将来的に常時監視局に設置できる程の安定性と簡便性を備えたPANs の全量のモニタリング手法を確立する。それを用いて、東京郊外の早稲田大学所沢キャンパス（埼玉県所沢市）におけるPANs とオゾン、もしくは、ポテンシャルオゾンの相関関係と季節変化データを得る。PANs/O₃ 比（またはPANs/PO 比）とその支配要因の季

節変化や年による違いを明らかにする。」ということ掲げた。本研究では、PANs 全量計を構築したうえで、所沢における PANs と PO の同時連続測定を2年半以上にわたって実施して、得られたデータの解析によって都市郊外における PANs と PO の特性把握を進めてきた。PANs 連続測定では 95 % を超えるデータ取得率を実現したうえ、同様の装置系をつくば・八王子・堺での連続測定および都内での集中観測のために準備し運用できたことから、「将来的に常時監視局に設置できる安定性と簡便性を備えた PANs 全量モニタリング手法の確立」は達成できたと言える。また、所沢での通年観測の実施および PANs と PO の相関解析、つくばや八王子での通年観測とその結果の比較を通して、「東京郊外での PANs そのほかのデータの取得と要因等を明らかにする」との目標も達成できた。

次に研究目標として掲げた「また、東京圏以外の都市域の事例データとして大阪府内でも熱分解-NO₂ 法を用いた観測データを得る。大阪と東京圏の PANs/O₃ 比（またはPANs/PO 比）の挙動やNMHC 濃度との関係性について比較し、地域による違いの要因を得る。全ての観測地点のデータを総括し、国内においてPANs が光化学オキシダント量に及ぼす影響の顕著な事例を見出す。」についても、堺での ONs、PANs、PO 等の連続測定、および所沢との相違点の検証を遂行し、目標を達成できている。また、「PANs がオキシダント量に及ぼす顕著な事例を見出す」ことについては、主に所沢と堺での観測結果を用いて顕著な高濃度 PO 事例について検証を詳細に進めたところ、所沢において NO_x 律速の状況下での PANs 熱分解によって O₃ 生成を加速していたと推察される事例を複数見出した点で、達成できたと言える。ただし、本研究期間中には主に所沢にて見出すことができた特徴的な事例の詳細な解析に大いに注力した結果、つくばと八王子について同様に詳細な解析を進めることはできなかった。次の段階としては、所沢と同様に他地点についても高濃度 PO 事例の解析を大いに進めて、所沢で見出された事象の国内での代表性・再現性について検証を進めていく予定である。

末尾に掲げた研究目標「東京都内での集中観測において利用できる亜硝酸（HONO）測定装置、有機硝酸（ONs）全量を測定するシステムを構築する。」のうち ONs 全量測定については、都市で共存する NO の干渉を工夫によって低減したうえで集中観測への実用成功し、目標を達成できた。HONO 測定については、市販の CAPS-HONO 計を準備し、工夫して校正したうえで、集中観測における HONO 測定を実施した点では、目標に沿って研究を遂行することができた。ただし、実大気レベル（ppbv かそれ以下）の HONO 濃度を正しく定量するという点では、都市大気では共存 NO₂ の短時間変動が激しいためか、市販 CAPS 装置における HONO の定量に対する NO₂ 干渉を排除しきれず、（市販装置自体の問題ではあるが）都内集中観測にて定量的な測定結果を十分に提供できなかった。なお、集中観測での HONO 定量は I⁻-CIMS により実施したので、支障はなかった。一方、NO_y 全量と個別の窒素酸化物の総和を比較し、NO_y の内訳を説明できたことは、目標を超えた成果である。

以上のことから、サブテーマ2では全体として、目標を上回る成果を挙げた、と言える。

（参考文献）

- ・猪俣 敏, 谷本 浩志, 松本 淳, 定永 靖宗, 塩路 貴大, 加藤 俊吾, 佐々木 威, 児橋 いづみ, “光化学オキシダント生成に関わる反応性窒素酸化物の動態と化学過程の総合的解明” 大気環境学会誌, 59, 1, A19 (2024). （第64回大気環境学会年会特別集会1における発表）
- ・N. Ohara, T. Shioji, J. Matsumoto, S. Inomata, Y. Sakamoto, Y. Kajii, H. Shiigi, Y. Sadanaga, ” Improved continuous measurement system for atmospheric total peroxy and total organic nitrate under high NO_x condition”, Rev. Sci. Instrum., 95, 4, 045101 (2024). doi: 10.1063/5.0172219.

Ⅱ－３ サブテーマ３「揮発性有機化合物の種類別計測による有機窒素化合物との関係性の解明」

[サブテーマ３要旨]

光化学オキシダントの前駆物質である揮発性有機化合物（VOCs）は、多種の成分があるため個別成分測定を行う必要がある。実大気測定にVOCsの連続測定が可能なイオンフローチューブ質量分析器（SIFT-MS）を用いることにしたが、GC-FIDによる同時測定によりその性能を検討した。各集中観測内ではGC-FIDとSIFT-MSによる測定結果でよい相関が得られ濃度変動をとらえていることが確認できたが、SIFT-MSから算出されるVOCs絶対濃度がずれることがあるため、絶対濃度の決定には他の絶対濃度を決定できる手法（GC-FIDなど）での同時測定をして補正をすることが望ましいことが分かった。

郊外の八王子および都心の江東区にて週一回の頻度でVOCsの個別成分測定をGC-FIDを用いて長期間継続しておこなった。各VOCsの明確な季節変動を示した。個別のVOCsのオゾン生成ポテンシャル（OFP）はトルエンやキシレンだけでなくエチレンやプロピレンが大きな寄与を占めることがあり、小さい不飽和炭化水素も光化学オキシダント生成に重要であることが分かった。長期変動傾向をみると、とくに都市郊外でこの数年でVOCsは減少する傾向がとらえられた。常観局のNMHC計と比較すると、NMHC計では近年の減少傾向はみられず、GC-FIDで検出している成分との差分にあたる含酸素揮発性有機化合物（アルデヒドやアルコールなど）の寄与分が増えていることが示唆された。OFPの算出において、DNPHカートリッジやSIFT-MSで測定したアルデヒド類を考慮すると、アルデヒド類が上位を占めており光化学オキシダント対策に重要であることが分かった。

サブテーマ2で開発したPANs測定システムを八王子および江東区にて運用してPANsの測定結果を得ることができ、この測器で安定してモニタリングが容易にできることが確認できた。PANsの日内変動で午後だけでなく午前中から高濃度となることが特に寒い季節に見られた。

1. サブテーマ３研究開発目的

光化学オキシダント生成で重要な揮発性有機化合物（VOCs）を個別成分に分けて測定し、東京都内においてVOCsがどのような状況にあるのかを把握する。既存の大気環境モニタリングではNMHC計による測定で有機物全量として濃度変動が監視されてきたが、それぞれのVOCsでオゾン生成能力が異なるため個別成分に分けて検討をする必要がある。東京郊外（八王子）および都心（江東区）にて継続的にVOCsデータを取得する。

反応性窒素酸化物などの光化学オキシダント生成に関わる様々な物質の集中観測を行うにあたりVOCs測定の時間分解能が悪いことがネックになる場合がある。高時間分解能でのVOCs観測データを得るため、アルカンなどにも感度があるイオンフローチューブ質量分析器（SIFT-MS）を大気観測に用いることとし、その性能評価をおこなって実大気でのVOCs連続データを取得する。

サブテーマ2でPANsの常時監視モニタリングへの応用を視野にいたした連続測定装置の開発をおこなうが、その運用として八王子（都立大）および江東区（東京都環境科学研究所）においてPANsの連続測定を行い、光化学オキシダントとの関係性についての知見を得る。

2. サブテーマ３研究目標

サブテーマ3	「揮発性有機化合物の種類別計測による有機窒素化合物との関係性の解明」
サブテーマ3実施機関	東京都立大学
サブテーマ3目標	オゾン生成または窒素酸化物のリザーバー生成の分岐に重要な役割を果たす揮発性有機化合物（VOC）やアルデヒドなどの含酸素揮発性有機化合物の種類別データを東京都内において得る。そして、PANs/O ₃ 比（またはPANs/PO比）にVOCがどのように影響するのかを明らかにする。定期的な継続観測としてGC-FIDによる50種ほどの炭化水素の個別濃度測定データを得る。東京郊外（つくば市、所沢市）、大阪府内では一般環境大気測定局（一般局）のNMHCのデータを用いて同様の解析結果を得る。

--	--

3. サブテーマ3 研究開発内容

3-1. 光化学オキシダント生成に関与する大気中の揮発性有機化合物（VOCs）の個別成分観測を行ってきたが、大気サンプリングをしてGCで分析を行う方法では個別成分をきちんと分けて測れるが時間分解能がどうしても悪くなってしまう。集中観測時などにおいて高時間分解能でVOCsの連続測定を行えるようにした。計画時、VOCsの連続測定にはプロトン移動反応質量分析器（PTR-MS）を用いる予定であったが、初年度のアドバイザリーボード会合にて、アンモニアの測定も後でモデルと比較する際に重要との指摘があり、VOCsとアンモニアの連続測定に向いていると考えられたSIFT-MSの使用を検討した。PTR-MSでは測定できないアルカンやシクロアルカンの測定もできることがSIFT-MSの特徴である。実大気測定の報告が限られているSIFT-MSを用いるVOCsの濃度測定を評価するため、既存のGC-FIDによる同時測定を都市郊外・都市域で各季節に行い、SIFT-MSでの実大気測定について詳細な検証をした。

3-2. 東京郊外（八王子市・東京都立大学）で継続しておこなっているGC-FIDでのVOCsの個別成分の長期測定結果と近傍の常時観測局のNMHC計の測定結果を比較した。それぞれの測定方法で検出している成分が異なるため直接の比較とはならないが、両者の差はアルコールやアルデヒドなどの含酸素揮発性有機化合物（OVOCs）を反映すると考えられる。VOCs個別成分は減少傾向にあるがNMHCは横ばいとなっており、特に2021年以降に両者の差が顕著になってきていた。また、東京都心（江東区・東京都環境科学研究所）でもGC-FIDによる継続的なVOCsの観測をおこなっているが、近傍の常時観測局のNMHC計との比較で都市郊外と同様にVOCs個別成分の合計とNMHC計で差が見られるようになってきた。この近年の差の説明として、コロナ禍で消毒用のアルコールの放出が増えたのではないかと、大気中の化学反応が変化してきており、アルデヒドなどのOVOCsがより相対的に大きな割合を占めるようになってきたのではないかと、ということが推測される。アルデヒド類のDNPHカートリッジおよびSIFT-MSによる測定から、VOCsのオゾン生成ポテンシャルにおけるアルデヒド類の寄与を見積もった。時間帯、時期による違いが大きいものの、アルデヒド類が大きな寄与を占めていると計算された。

3-3. サブテーマ2で行っていたPAN、NO₂の測定方法を東京郊外（八王子市・東京都立大学）および東京都心（江東区・東京都環境科学研究所）でも行えるようにした。サブテーマ2から熱分解部分の提供をうけ、CAPS-NO₂および熱分解/CAPS-NO₂の同時測定を行う計測機器を整えた。2022年度は東京郊外（八王子市・東京都立大学）で通年測定をおこない、1年分のデータを取得した。2023年度は東京（江東区・東京都環境科学研究所）で観測をおこなった。秋あたりから測器の不具合がでてきたため、観測データは一部期間について得られた。PANsの日内変動で午後14時あたりだけでなく、かつては見られなかった午前中8-10時あたりにピークが観測され、とくに冬季に顕著であった。また、都心のほうがより朝のピークが出やすいようであった。この結果からも以前と都市域での大気化学反応が異なってきていることが示唆された。

4. サブテーマ3 結果及び考察

4-1. GC-FIDとの同時測定によるSIFT-MSの実大気測定評価

大気観測でのVOCs測定においてGC-FIDやGC-MSによる測定で個別成分を分けて測定できるが時間分解能が悪いのが大きな欠点である。質量分析法によりVOCsを高時間分解能で連続的にデータが取得でき、陽子移動反応質量分析計（PTR-MS）が良く用いられている。しかしアルカンに感度がないためVOCs測定においては片手落ちとなっている。そこで本研究では選択イオンフローチューブ質量分析器（SIFT-MS）を用いて実大気観測を行うことにした。しかしこれまでSIFT-MSによる実大気観測は湿度の影響が懸念されてあまり行われていないため、GC-FIDとの同時測定を多くの状況で行ってSIFT-MSの実大気観測の実用性を評価した。

4-1-1. 都立大でのSIFT-MS性能評価測定

2021年10月26日-29日に都立大でSIFT-MSの性能テスト観測を行った。湿度依存性が問題になると考えられていた。どのようなものをゼロガスとして導入するべきかを検討し、Ionimed Analytik社のGas Calibration Unitで生成したゼロガスで問題がないことが分かった。同時測定でGC-FIDでVOCsの個別成分の測定を行ったが、キャニスター（金属容器）に流量調節器をつけて1時間かけて大気サンプリングを行った。サンプリング後のキャニスターは減圧状況になっているため窒素により加圧した後にGC-FIDで分析を行った。

TolueneについてSIFT-MSで測定した値とGC-FIDで測定した値を同じサンプリング時間（1時間値）で平均した相関プロットを図3-1に示す。両測定での相関はとてもよく、適切な測定が行われていることが分かった。しかし、SIFT-MSから算出された濃度がGC-FIDの結果とは差がみられている。そのため、GC-FIDの濃度が正しいとして、SIFT-MSの値を補正することとした。図3-2に補正後のSIFT-MS連続測定値（1分値）とGC-FIDで測定した値（1時間値）の時系列プロットを示すが、両者で良好な一致をしており、SIFT-MSにより高時間分解能のVOCs測定ができていることが確認できた。他の比較可能な各VOCsについてはトルエンほどよく一致はしていないが実大気と比較測定としては比較的良好な相関が得られ、今後の集中観測においてSIFT-MSで連続観測を行うこととした。

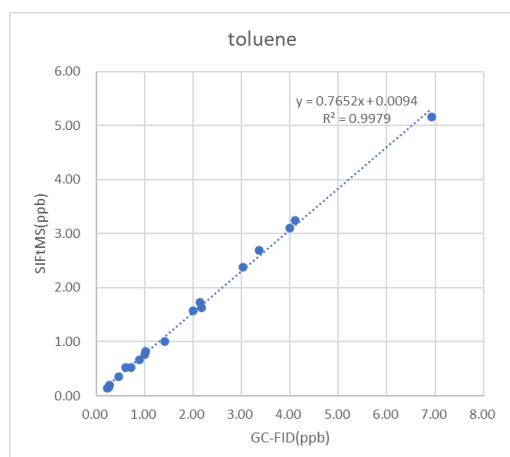


図3-1 GC-FIDとSIFT-MSで測定したTolueneの相関プロット

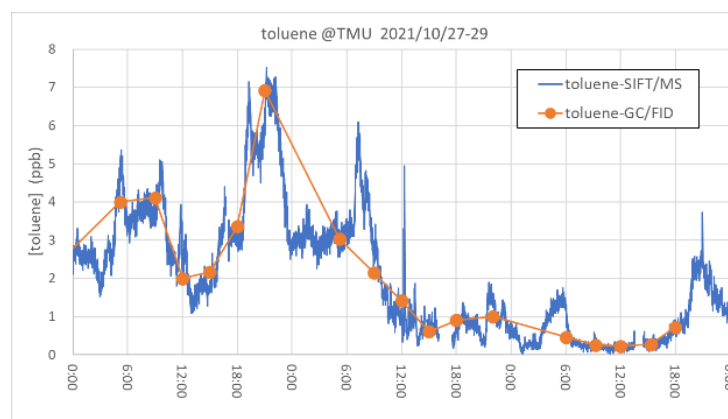


図3-2 GC-FIDで濃度を補正したSIFT-MSとGC-FIDの比較 (Toluene)

4-1-2. 八王子および江東区での集中観測時の比較測定

2022年度は八王子市の東京都立大学南大沢キャンパスで7月、10月、1月に集中観測を行った。2023年度は江東区の東京都環境科学研究所で5月、7月、12月に集中観測を行った。その際にSIFT-MSで連続測定を行うと同時に、1日に1または2回キャニスターサンプリング（1時間）を行ってGC-FIDでも分析し、毎回の集中観測においてSIFT-MSでの測定結果の絶対値を求めることとした。SIFT-MSとGC-FIDの相関プロットの傾きが、測器の移動、観測時期（季節とくに湿度）の違いによらずいつも同じであれば、

一度GC-FIDにより補正值を出しておけば、いつもその補正值を用いて正しい濃度を算出することができる。しかし、各集中観測で傾きが違う場合には、毎回の集中観測において、少なくとも数個のGC-FIDによる同時測定をおこなってSIFT-MSの測定値を補正してやるべきということになる。

図3-3にトルエンについて各集中観測でプロットを区別した相関を示す。各集中観測で濃度レンジに大きな違いがみられるが、郊外地域（八王子）か都心（江東区）か、あるいは季節がいつかによって系統的な傾き（SIFT-MSの感度）の差があるようには見えない。

図3-4に代表的なVOCsについて各集中観測期間でのSIFT-MS/GC-FIDの相関プロットの傾きを示す。理想的にはすべて1であるべきだが、傾き（SIFT-MSの感度）がいずれの集中観測でも同じであれば水平な線となるべきである。図3-4からはとくにプロパンやイソプレンで傾きに大きな変動がみられており、いつも同じ感度とはなっていないことが読み取れる。表3-1に各VOCsについて各集中観測でのSIFT-MSとGC-FIDの相関プロットのバラつき（決定係数 R^2 ）を一覧にしてある。見やすいようにバラつきを色で区別しているが、アセチレン、トルエン、キシレンはすべての集中観測で決定係数が0.9以上となっており良好な相関が得られている。一方、例えばスチレンなどではおおよそ良い相関が得られていない。実大気中の濃度が低いVOCsについてはどうしても測定精度が低くなってしまうためこのようになったと考えられる。

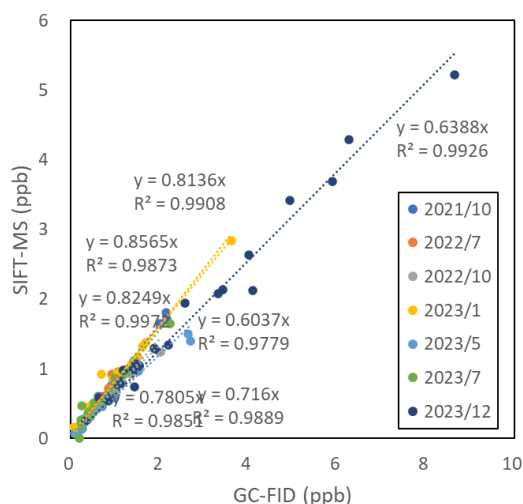


図3-3 各集中観測のGC-FIDとSIFT-MSで測定したTolueneの相関

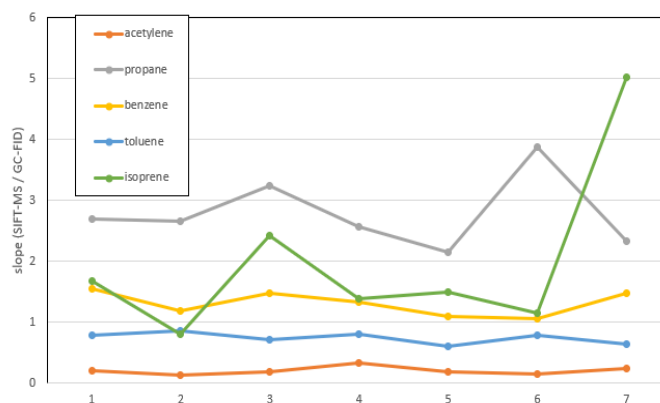


図3-4 各集中観測での代表的なVOCsについての相関プロットの傾き SIFT-MS/GC-FIDプロット

表3-1 各集中観測でのSIFT-MSとGC-FIDの各VOCsの相関の度合い(決定係数 R^2)

	TMU	TMU	TMU	TMU	TMRIEP	TMRIEP	TMRIEP	
	Oct-21	Jul-22	Oct-22	Jan-23	May-23	Jul-23	Dec-23	R2
acetylene	0.98	0.97	0.98	0.99	0.93	0.95	0.93	0.9-1.0
ethane	0.92	0.96	0.98	0.89	0.73	0.73	0.92	0.8-0.9
ethylene	0.99	0.93	0.97	0.98	0.96	0.68	0.45	0.6-0.8
propane	0.98	0.96	0.97	0.99	0.62	0.67	0.96	0.4-0.6
butanes(C4alkane)	0.88	0.49	0.83	0.77	0.64	0.68	0.9	0.2-0.4
pentanes(C5alkane)	0.85	0.24	0.91	0.77	0.75	0.67	0.77	0-0.2
cyclopentane	0.91	0.5	0.76	0.88	0.9	0.75	0.85	
hexane(C6alkane)	0.9	0.79	0.56	0.89	0.86	0.83	0.92	
methylcyclopentane+cyclohexane	0.8	0.88	0.94	0.93	0.9	0.86	0.94	
methyl cyclohexane	0.93	0.54	0.94	0.69	0.93	0.69	0.98	
heptane(C7alkane)	0.79	0.88	0.81	0.87	0.85	0.21	0.89	
octane(C8alkane)	0.92	0.54	0.91	0.92	0.83	0.33	0.94	
nonane	0.88	0.93	0.75	0.93	0.82	0.41	0.88	
decane	0.69	0.58	0.29	0.43	0.71	0.47	0.67	
undecane	0.9	0.88	0.88	0.69	0.76	0.01	0.52	
propylene	0.84	0.76	0.76	0.73	0.66	0.09	0.4	
1-butene	0.6	0.56	0.62	0.93	0.37	0.32	0.62	
2-butenes	0.78	0.597	0.47	0.89	0.98	0.65	0.88	
1-pentene	0.42	0.025	0.59	0.5	0.53	0.048	0.74	
2-pentene	0.95	0.63	0.77	0.87	0.79	0.58	0.63	
benzene	0.98	0.87	0.97	0.99	0.95	0.94	0.97	
toluene	0.998	0.987	0.989	0.99	0.98	0.985	0.99	
styrene	0.78	0.034	0.16	0.16	0.35	0.0064	0.34	
xylene(C8benzene)	0.99	0.95	0.96	0.95	0.97	0.95	0.95	
trimethylbenzene(C9benzene)	0.91	0.021	0.67	0.54	0.84	0.2	0.72	
C10benzene	0.16	0.68	0.91	0.54	0.14	0.0049	0.69	
isoprene	0.91	0.96	0.82	0.3	0.93	0.92	0.78	
monoterpenes	0.91	0.51	0.62	0.71	0.91	0.81	0.65	

SIFT-MSでの測定は実大気中のVOCsの連続測定結果を得ることができ濃度変動をきちんととらえることができる、有力な観測手段となりうる。ただし、絶対濃度は他の信頼できる方法（GC-FIDなど）との同時測定により決定する必要がある。

4-1-3. SIFT-MSとDNPHによるアルデヒド類の比較

集中観測においてキャニスター採取時と同時にDNPHカートリッジで1時間の大気サンプリングを行った。アセトニトリルで抽出し、LCにてアルデヒド類の分析を行った。SIFT-MSはアルデヒド類の検出もできるため、両者の比較を行った。

図3-5にホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンについて各集中観測で区別した相関プロットを示す。おおよそ各集中観測期間内では良い相関がみられており、とくにアセトンでは良好な相関がみられている。しかし、各集中観測で傾き（感度）が異なっている。GC-FIDでのVOCs測定と同様に、濃度変動は良いものの絶対濃度はDNPHで同時測定を行って決定する必要がある。

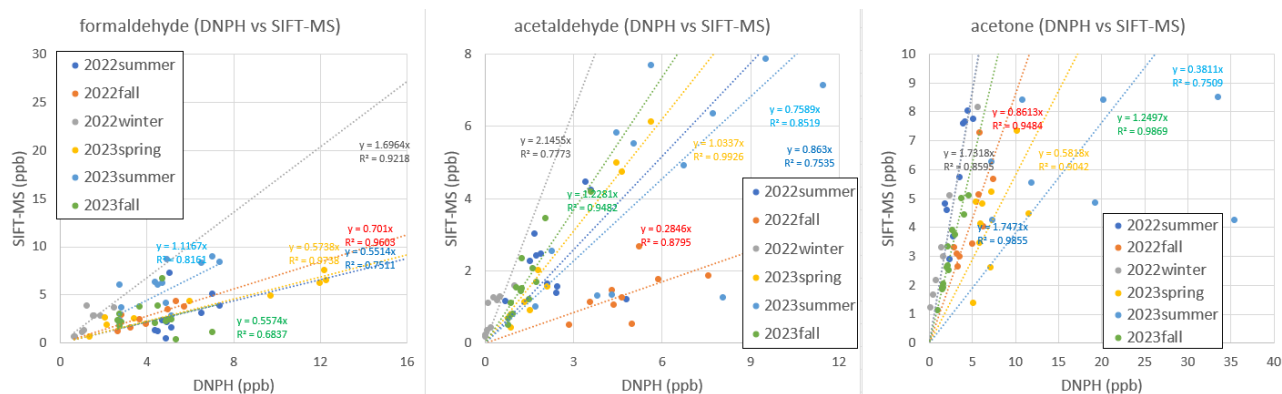


図3-5 各集中観測におけるホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトンのDNPH、SIFT-MSでの測定比較

4-2. 東京郊外・東京都心でのVOCs個別成分長期測定とNMHC計との比較

4-2-1. 東京郊外（八王子）での濃度変動

東京郊外においてVOCsの長期変動がどのようになっているかを知るため、八王子（都立大の南大沢キャンパス）において週一回の頻度でキャニスターサンプリングを2016年から行った。サンプリングは1日間かけて行い、1日の平均的な濃度を測定できるようにした。濃縮装置・GC-FIDにてVOCの約58成分の分析をおこなった。

図3-6にカテゴリー（アルカン、アルケン、アルキン、芳香族、植物起源）ごとに分けた炭素換算の月平均濃度を示す。バラつきが大きいものの、季節変動をしている様子がわかる。

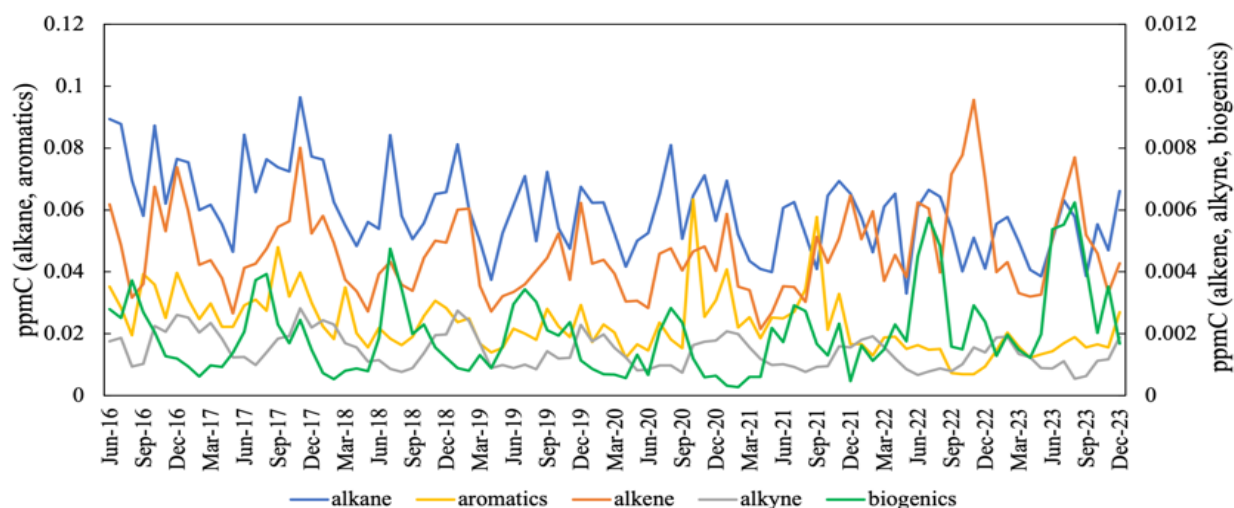


図3-6 八王子でのカテゴリーごとのVOCs月平均濃度の変動

すべての結果の月平均値をとった平均季節変動を図3-7に示す。通常、ローカルな発生源の影響が少ない地点では、大気中のVOCsはOHラジカルとの反応により除去されるので夏に低濃度・冬に高濃度となる季節変動となる。なお、植物起源のイソプレンは光合成が活発に行われ放出が増加する夏季に高濃度となる。八王子の結果ではおおよそこのような傾向がみられるもの、アルカンやアルケンで最小となるべき夏季にもピークがみられている。アルカンではブタン、ペンタン、ヘキサンなどで夏に高濃度となっており、揮発の影響が大きいことがわかった。

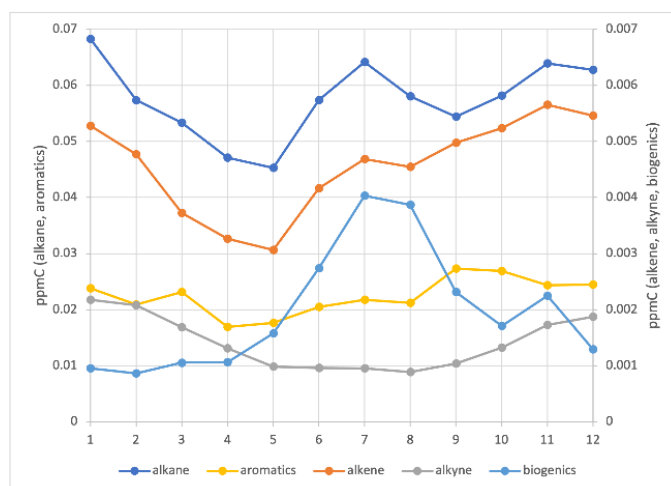


図3-7 八王子でのカテゴリーごとのVOCs平

4-2-2. 東京郊外（八王子）でのOFP

実際の大气中でVOCがどの程度オゾン生成に効くのか検討をする際にオゾン生成ポテンシャル(OFP)が用いられる。各VOCが最大どれだけのオゾンを生じうるかという係数(maximum incremental reactivity: MIR)に濃度を乗ずることで算出できる。

図3-8にどのVOCによるオゾン生成ポテンシャルを円グラフで示す。トルエンおよびエチレン、つぎにキシレンの寄与が大きいことが分かった。トルエン、キシレンはすでに対策がとられているが、放出の対策がとっていないエチレンもかなりオゾン生成の寄与が大きく、またプロピレンも単体での寄与がある程度みられている。

図3-9にOFPの年平均の推移を示す。この8年間の間にOFPが大きく減少しており、とくに芳香族の減少が顕著

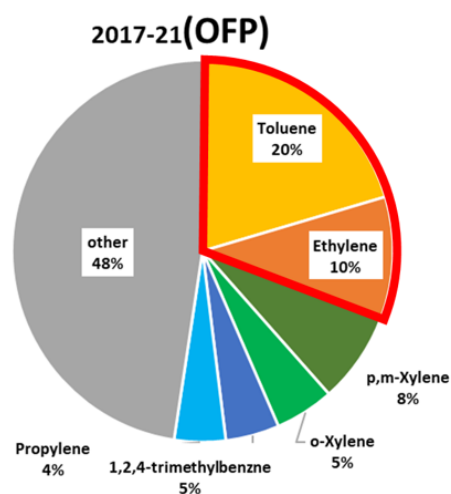


図3-8 八王子での各VOCのオゾン生成

であり、対策の効果が表れているのではないと思われる。

4-2-3. 東京郊外（八王子）でのVOC個別成分測定とNMHC計の比較

都立大において行っているGC-FIDによるVOCs個別成分の測定と、近傍の常時観測局で行われているNMHC計での測定結果を比較した。最も近傍の常時観測局は愛宕局で、おおよそ5kmほど離れている。

月ごとのVOCs分類別のGC-FID測定の合計と、NMHC計の時系列変動を図3-10に示す。

GC-FIDでの測定合計とNMHC計の値が2016-2018年あたりはほぼ一致していたが、2019年以降、特に2021年以降で両者の差が常に大きく開いている。両者の差は検出対象となるVOCsの差に由来するはずだが、アルコールやアルデヒドなどの含酸素揮発性有機化合物（OVOCs）はGC-FIDでは測定していない一方、NMHC計では検出感度は低下しているもののOVOCsも含んだ測定値となっている。この差が何に由来するものかはきちんと検証できていないが、コロナ禍での消毒用アルコール利用の増加、あるいは都市大気中の化学反応が変化してきており、より化学反応が進行した酸化生成物であるアルデヒド等のOVOCsの存在量が増えてきているのかもしれない。

4-2-4. 東京都心（江東区）での濃度変動

江東区にある東京環境科学研究所においても2018年からおおよそ週一回の頻度でキャニスターサンプリングを行いGC-FIDにてVOCsの個別測定をおこなっている。八王子との比較において、江東区は都心での観測と位置付けている。東京都環境各研究所でのサンプリングはダイヤフラムポンプ

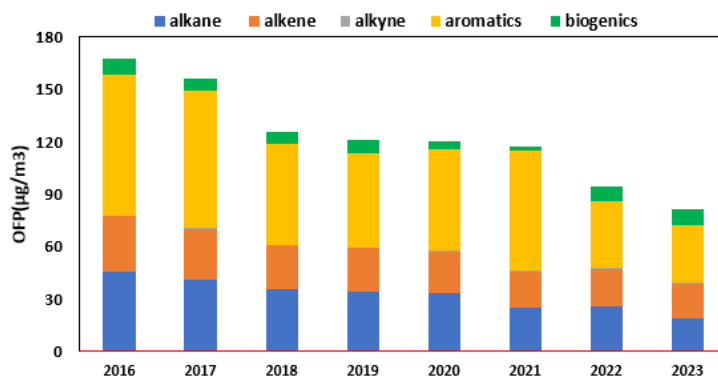


図3-9 八王子でのオゾン生成ポテンシャルの年平均推

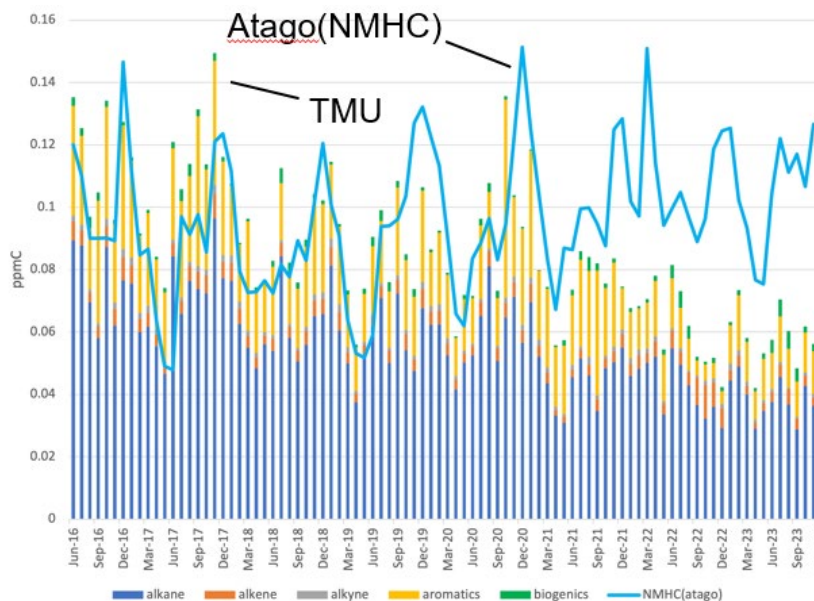


図3-10 八王子でのGC-FID測定のVOCsと愛宕局のNMHC計の比較

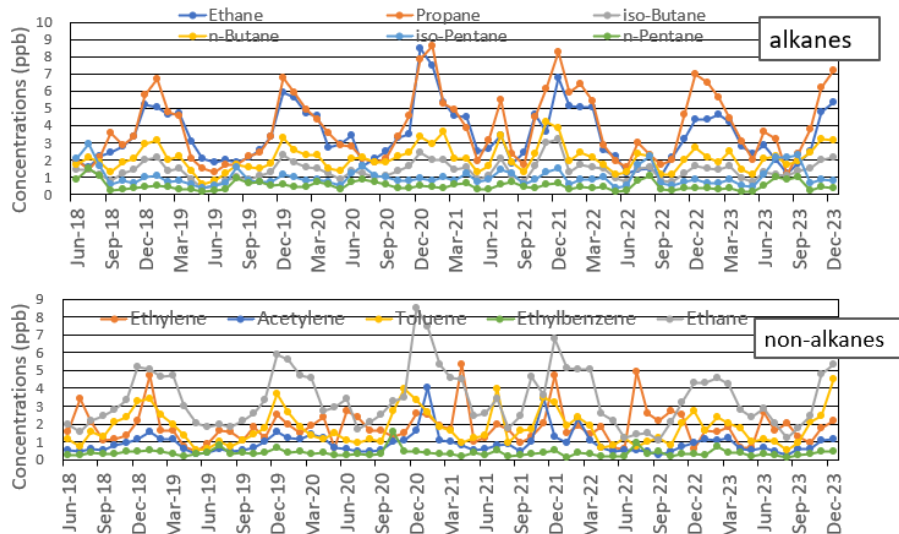


図3-11 江東区でのカテゴリーごとのVOCs月平均濃度の変動

を使っておよそ1分でキャニスターにサンプリングをおこなうので瞬間値となっている。

図3-11に代表的なVOCsについて月平均の時系列変動を示す。多くのVOCsについて明確な季節変動が表れており、冬季に高濃度、夏季に低濃度となっている。OHラジカルとの除去反応もあるが、夏季には東京湾のほうから大気が入り込むことも季節変動に影響していると考えられる。カテゴリーごとに分けた全部の月平均を図3-12に示すが、冬季高濃度夏季低濃度の変動があるものの6, 7, 8月にピークがあるのが分かる。

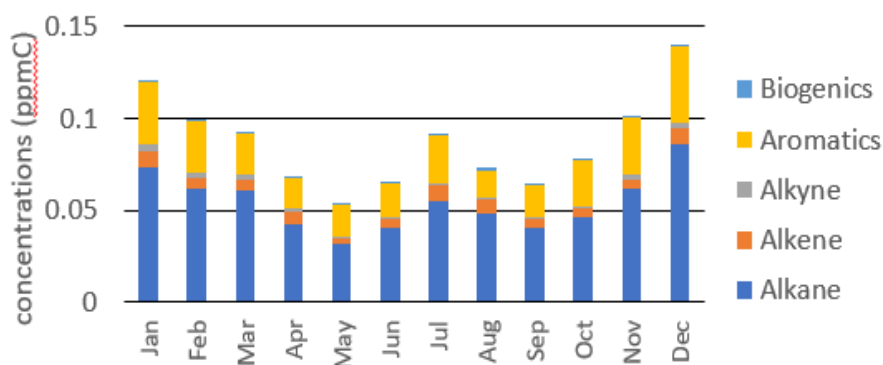


図3-12 江東区でのカテゴリーごとのVOCs平均季節変動

4-2-5. 東京都心（江東区）でのOFP

図3-13にカテゴリーごとの月平均OFPを示す。冬季が大きく夏季に低くなる季節変動があるもの、7月の夏のピークが濃度換算より顕著になっている。八王子でみられた揮発の増加だけでなく東京湾沿岸域の工場などからの放出が影響しているかもしれない。

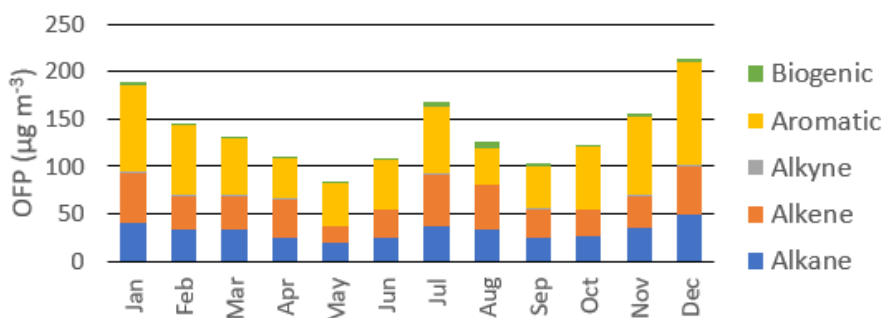


図3-13 江東区でのカテゴリーごとのOFP平均季節変動

OFPをVOCsの個別成分ごとの寄与を図3-14に示す。トルエンが最も大きく、ついでエチレン、m, p-キシレン、プロピレン、1, 2, 4-トリメチルベンゼンと続く。芳香族炭化水素がもっとも重要なオゾン生成および粒子生成に寄与するVOCsとなっているが、それ以外にもエチレン、プロピレンといった小さいアルケンも重要となっている。

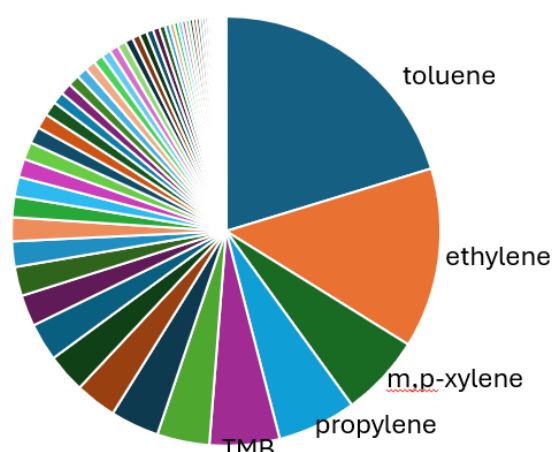


図3-14 江東区での各VOCのOFP寄与

4-2-6. 東京都心（江東区）でのVOC個別成分測定とNMHC計の比較

江東区においては近傍の大島局のNMHC計との比較を行った。およそ2.5 km離れた地点になる。月平均の時系列変化の比較を図3-15に示す。2018年からGC-FIDで測定したVOCs合計よりもNMHC計のほうが大きい、その差は2021年以降でより顕著になっている。GC-FIDでの測定値が特に夏季に低くなっているが、NMHC計はむしろ増加傾向がみられている。アルコールの放出量増加や大気中の化学反応の変化が都市郊外よりもより顕著に影響をしていると考えられる。

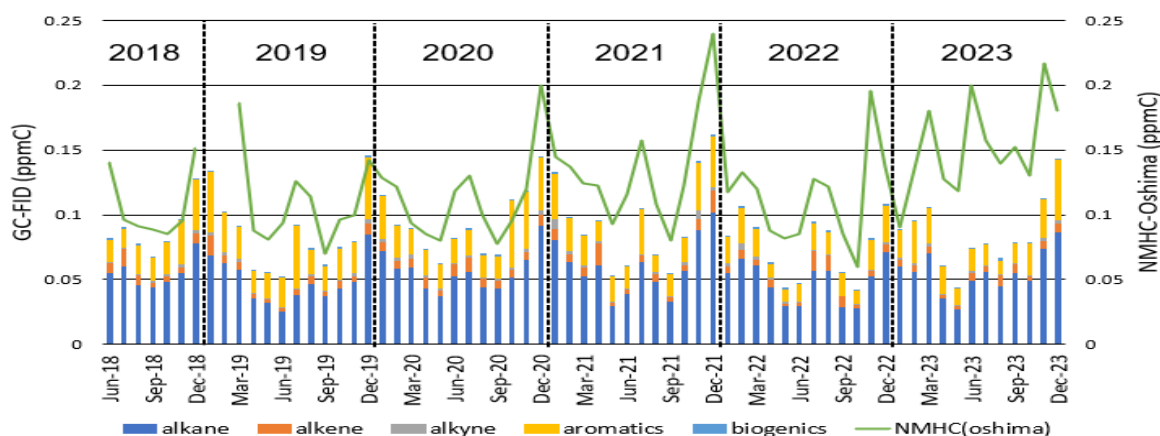


図3-15 江東区でのGC-FID測定の数値と江東区大島局のNMHC計の比

4-2-7. アルデヒド類を考慮したOFPの寄与推定

キャニスターサンプリングをしてGC-FIDで分析する方法では極性分子の捕集方法として適切ではないため濃度測定をおこなっていなかった。そこで集中観測時にはキャニスターサンプリングを行うのと同時にDNPHカートリッジでアルデヒド類測定のためのサンプリングも同時に行った。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドを含むVOCの分類別にOFPを計算した結果を図3-16に示す。アルデヒド類の寄与がかなり多くを占めており、特に暑い季節（5月、7月、10月）には特に大きな値となっている（それぞれの集中観測でアルデヒド類の割合は49.7%, 58.9%, 19.6%, 55.7%, 42.8%, 29.3%）。寒い季節（1月、12月）には小さな値となるが、全体としての割合は2-3割を占めている。

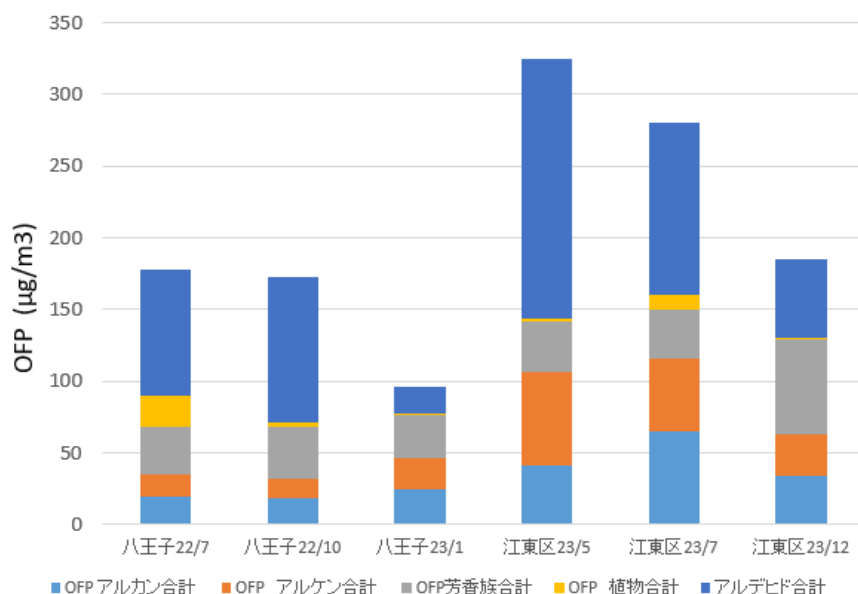


図3-16 各集中観測でのアルデヒド類を含んだVOC分類別OFP

これらの集中観測全体を平均してアルデヒド類を含んだ個別成分ごとのOFPの割合を計算した（図3-17）。ホルムアルデヒドが28.0%、アセトアルデヒドが17.6%と多くを占め、それに続いてエチレン、トルエン、プロピレンとなっていた。光化学オキシダント生成にアルデヒド類がとても重要であることを示唆する結果となっている。八王子および江東区での長期観測の結果（図3-8, 3-14）のGC-FIDで得られたVOCについての寄与と順番が異なっているが、これは観測時間や期間が異なっているためである。集中観測でのDNPHカートリッジの捕集は日中（9:30-10:30および14:00-15:00）に行っているため、

夜間も含めた場合にはアルデヒド類の寄与分はこれとは異なるかもしれない。

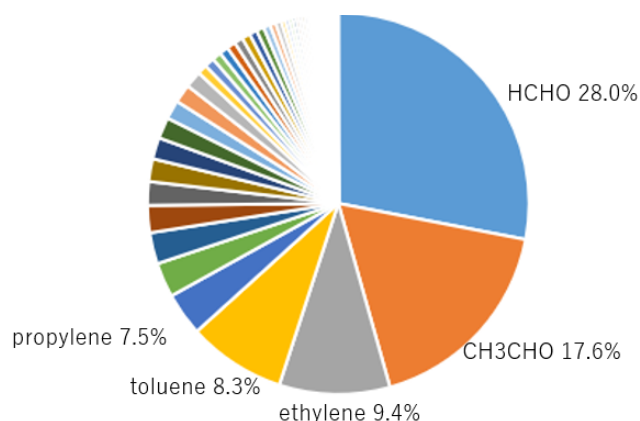


図3-17 各集中観測でのアルデヒド類を含んだVOC個別成分のOFP寄与

集中期間中はSIFT-MSでアルデヒド類を含めたVOCsを観測しているため、連続測定を行っている利点を生かして、日中のオゾンの光化学生成に関わる午前中（6-9時）のデータについて各観測期間での個別VOCsの寄与割合を計算した（図3-18）。各集中観測で順番や割合が異なっているが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドはいつも上位に位置しており、それに続いてトルエン、エチレンなどが入ってきている。

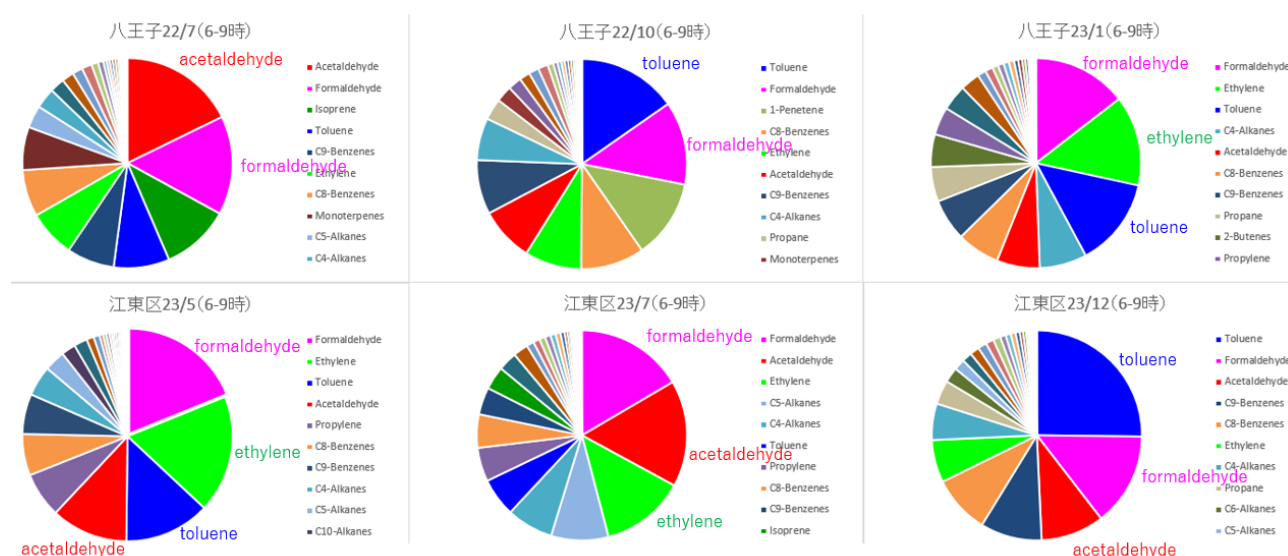


図3-18(図0-9) 各集中観測でのSIFT-MSで測定したVOCsの午前中（6-9時）のOFPの寄与割合

いずれの季節および都心でも都市郊外でもアルデヒドの光化学オキシダント生成への寄与が高いという解析結果となった。オキシダント対策としてアルデヒド類の削減が効果的ということを示唆している。

4-3. 東京郊外（八王子）および東京都心（江東区）でのCAPS-NO₂によるPANs測定

サブグループ2でPANsの測定装置を開発しているが、PANsの測定を常時観測局など他の地点に拡大して安定して測定を行えるようになれば、オキシダント対策にむけたより詳細な大気質の把握が可能になる。そのため、サブ2で開発したPANs連続測定を行うこととし、CAPS-NO₂装置を2台と熱分解装置をもちいて、八王子（東京都立大学 TMU）でもNO₂、PANsの連続測定をおこなった。2022年4月から1年間八王子で測定を継続した。集中観測の

観測地点にあわせるため、2023年5月からはこの測器を江東区（東京都環境科学研究所 TMRIEP）に移動してNO₂、PANsの連続測定をおこなった。江東区に移設後の測定では測器に不具合あったためデータ欠損を生じて限られた期間しかデータ取得ができなかった。

八王子および江東区でのPANsの月平均値を図3-19に示す。0.3-0.7 ppb程度で夏季に低めとなる季節変動をしている。また、江東区のほうが高めのPANs濃度となっている。

都立大についてオゾンおよびPANsの季節ごとの平均日内変動を図3-20に示す。オゾンは午後の13-14時あたりにピークとなる一般的な日内変動をとっている。PANsもオゾンと同様な日内変動をとるとされ

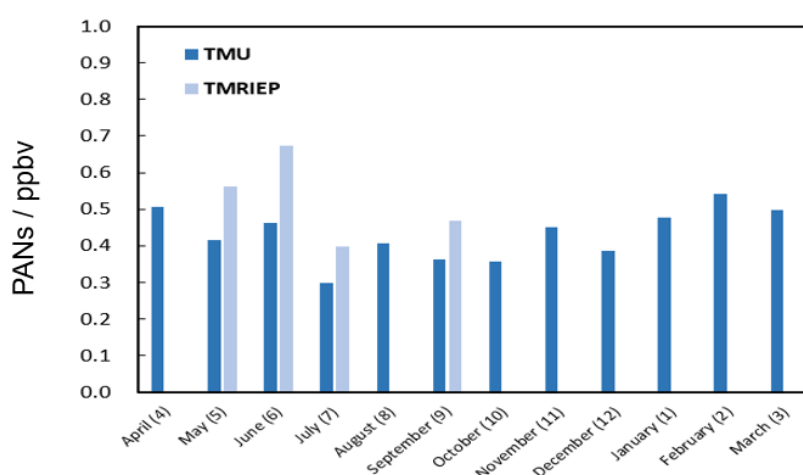


図3-19 八王子と江東区でのPANs月平均

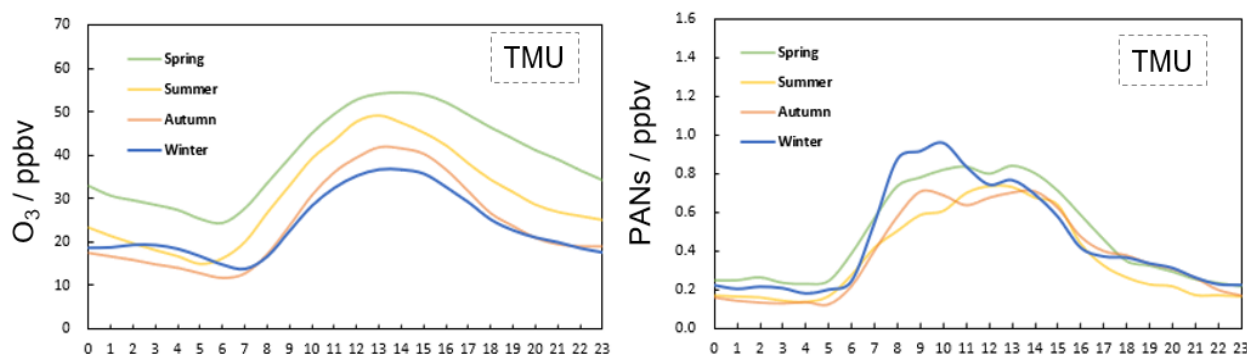


図3-20 八王子での季節ごとのオゾンとPANsの日内変動

てきたが、午後のピークだけでなく午前中の8-10時あたりにもPANsのピークが見られ、とくに冬に顕著に午前中に高濃度となっている。

江東区においては限られた月しかPANsの平均日内変動が得られなかったが（図3-21）、10月には顕著に午前中のピークが見られている。

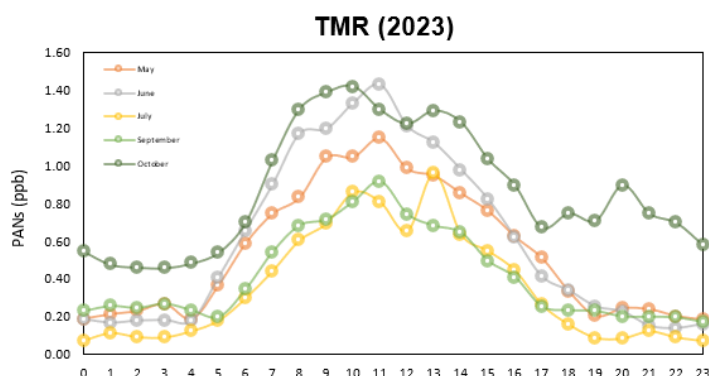


図3-21 江東区でのデータが得られた月ごとのPANsの日内変動

八王子および江東区において、日中（7-19時）のデータを用いて気温範囲を分けてポテンシャルオゾン（PO）とPANsの関係をプロットした（図3-22）。PO/PANsの傾きは高温ほど大きくなり、単位PANsあたり

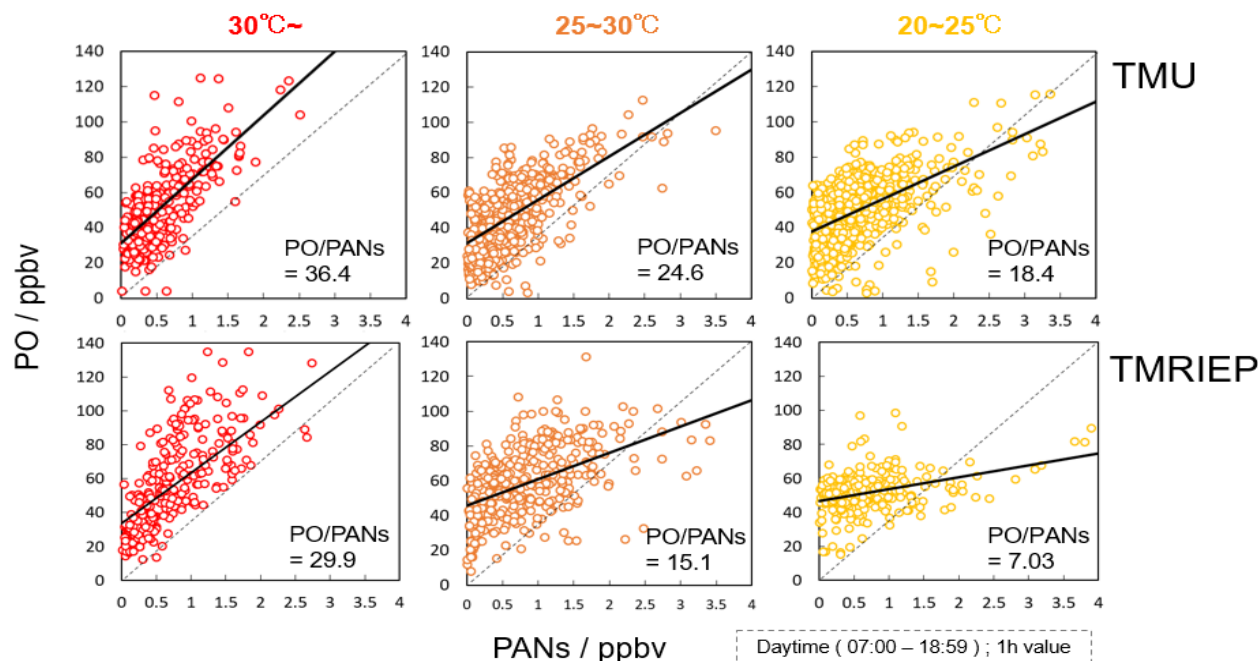


図3-22 八王子と江東区での気温で分けたポテンシャルオゾンとPANsの関係

のオゾン生成が大きくなっていると考えられる。また、傾きは都心の江東区よりも郊外の八王子のほうがいずれの温度範囲でも大きくなっており、郊外のほうがより効率的にPANsからオゾン生成につながっているのではないかと考えられる。

TMUにおける日ごとのPOとPANs濃度の傾きと切片の相関関係を調べた。日ごとの日中（7:00 -18:59）の1時間値データから得られた回帰直線の傾きと切片を、日最高気温と平均NO_x/NMHC比で分類した

（図3-23）。日ごとの回帰直線の傾きと切片には負の相関関係が得られた。気温ごとの分類では、気温の高いデータがグラフの右下、気温の低いデータがグラフの左上に位置する傾向が概ね見られた。NO_x/NMHC比の分類では、NO_x/NMHC比が小さいときにグラフの右下、NO_x/NMHC比が大きいときにグラフの左上に位置する傾向が概ね見られた。したがって、気温が高くNO_x/NMHC比が小さい日ほど、傾きが大きく切片が小さくなる傾向があると考えられる。サブ2で詳細に検討をおこなっ

ている都市郊外の地点と同様な結果が得られ、このような状況は東京郊外域で共通していることがわかった。

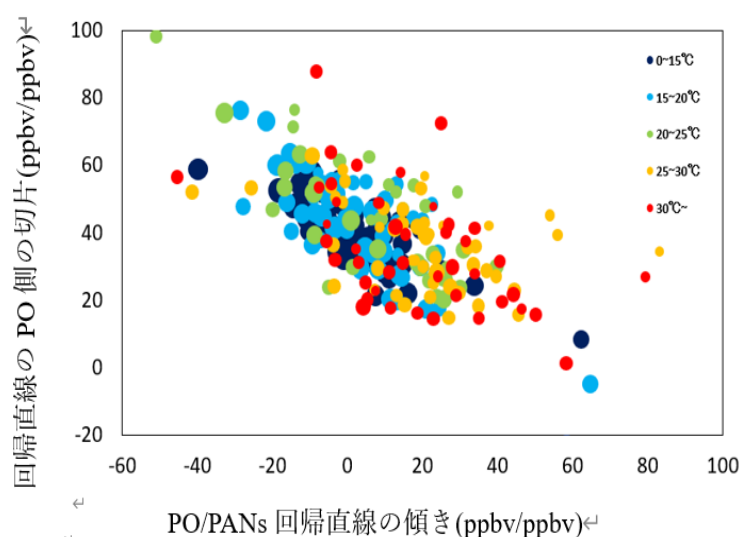


図3-23 八王子での気温で分けたPOとPANsの相関プロットの切片と傾きの関係

5. サブテーマ3 研究目標の達成状況

サブテーマ3では東京において光化学オキシダント生成の前駆体であるVOCsの個別成分測定を行いそ

れらがどのような状況であるのかを把握することが第一の目的である。

都市郊外の八王子および都心の江東区にて継続的に行った長期観測から、個別のVOCsの濃度レベル季節変動などを把握することができた。オゾン生成に従来言われているトルエンやキシレンだけでなくエチレンやプロピレンなど小さいアルケンが重要であることを示すこともできた。またこの数年でとくに都市郊外でVOCsが減少している傾向をとらえられ、NMHCs計での測定の乖離からアルデヒドやアルコールなどの含酸素VOCsの寄与が増えているのではないかということを見出した。また、アルデヒド類の個別測定結果から、オゾン生成ポテンシャルにアルデヒド類が大きな寄与があることを示すことができた。

集中観測時など、時間分解能が高いVOCsデータが必要になる。連続測定が可能なSIFT-MSの性能評価を行って、適切な補正をすればSIFT-MSを実大気観測に用いることが可能であることを示すことができた。集中観測時においてアルデヒド類を含む他成分の高時間分解能の測定データを取得することができ、光化学オキシダント生成へのVOCsの寄与検討に十分な測定結果を得られた。

サブグループ2で開発されたPANSの連続測定装置を八王子および江東区で運用し、ユーザーとして安定して実用的に連続観測に運用できることを確認できた。

都市郊外の八王子および都心の江東区にてそれぞれ3回の集中観測を実施し、必要な測定結果を取得することができた。集中観測および継続観測で得られたデータを用いて、他のサブグループでPANS/PO比やオキシダント高濃度事例に関する詳細な検討を行うことができおり、当初計画していた目標を上回る成果を達成できていると考えられる。

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細

※この項目の成果番号は通し番号です。

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	1
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）：	1
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	3
口頭発表（学会等・査読なし）：	21
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：	1

(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
	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
1	N. Ohara, T. Shioji, J. Matsumoto, S. Inomata, Y. Sakamoto, Y. Kajii, H. Shiigi, Y. Sadanaga, Rev. Sci. Instrum., 95, 045101, 2024, Improved continuous measurement system for atmospheric total peroxy and total organic nitrate under the high NO _x condition.

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）
2	猪俣 敏, 谷本 浩志, 松本 淳, 定永 靖宗, 塩路 貴大, 加藤 俊吾, 佐々木 威, 児橋 いづみ: 大気環境学会誌, 59(1), A19-A22, 2024, (資料) 光化学オキシダント生成に関わる反応性窒素酸化物の動態と化学過程の総合的解明

成果 番号	【サブテーマ2】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

(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）
----------	---------------------------

3	S. Inomata, H. Tanimoto, J. Matsumoto, Y. Sadanaga, S. Kato, EGU General Assembly 2023, 2023, Comprehensive measurements of speciated reactive nitrogen NO _y and non-methane volatile organic compounds in Tokyo.
4	S. Inomata, H. Tanimoto, J. Matsumoto, Y. Sadanaga, T. Shioji, S. Kato, T. Sasaki, I. Kobashi, H. Tsurumaru, AGU Annual Meeting 2023 (2023) Comprehensive measurements of speciated reactive nitrogen NO _y and non-methane volatile organic compounds at urban and suburban sites in Tokyo.

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
5	J. Matsumoto, Y. Sadanaga, S. Kato, H. Tanimoto, S. Inomata, AGU Annual Meeting 2023 (2023) Correlation analysis between total peroxyacyl nitrates (PANs) and ozone based on 2-year continuous observations at a suburban site in Japan.

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）
6	猪俣敏、谷本浩志、松本淳、定永靖宗、加藤俊吾、令和3年度大気環境モデリング分科会 年会講演会（オンライン）（2021）光化学オキシダント生成に関わる反応性窒素酸化物の動態と化学過程の総合的解明
7	猪俣敏、谷本浩志、松本淳、定永靖宗、加藤俊吾、金谷有剛、第26回大気化学討論会（オンライン）（2021）東京における光化学オキシダント生成過程の把握に向けた集中観測の計画
8	猪俣敏、加藤俊吾、松本淳、定永靖宗、谷本浩志、第27回大気化学討論会（2022）東京における光化学オキシダント生成過程の把握のための集中観測－2022年夏
9	猪俣敏、谷本浩志、松本淳、定永靖宗、塩路貴大、加藤俊吾、佐々木威、児橋いづみ、第28回大気化学討論会（2023）東京における光化学オキシダント生成過程の把握のための集中観測－2022年度秋冬。
10	猪俣敏、谷本浩志、松本淳、定永靖宗、塩路貴大、加藤俊吾、佐々木威、児橋いづみ、鶴丸央、日本地球惑星科学連合2024年大会（2024）東京都心における光化学オキシダント生成過程の理解のための集中観測－2023年度。

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（学会等・査読なし）
11	大原和、塩路貴大、河野七瀬、坂本陽介、梶井克純、椎木弘、定永靖宗、第62回大気環境学会年会（2021）都市大気観測に向けたガス状有機硝酸連続測定装置の改良
12	松本淳、定永靖宗、加藤俊吾、谷本浩志、猪俣敏、第26回大気化学討論会（2021）、夏の所沢における PANs 全量とオゾンの連続観測と相関解析
13	塩路貴大、大原和、椎木弘、定永靖宗、2021 年度大気環境学会近畿支部研究発表会（2021）都市大気観測に向けたガス状有機硝酸測定装置の改良
14	定永靖宗、河野七瀬、黎珈汝、坂本陽介、中嶋吉弘、加藤俊吾、佐藤圭、中山智喜、梶井克純、第63回大気環境学会年会特別集会「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」（2022）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
15	塩路貴大、大原和、松本淳、猪俣敏、谷本浩志、加藤俊吾、椎木弘、定永靖宗、第63回大気環境学会年会（2022）都市域における有機硝酸の連続観測

16	松本淳、定永靖宗、加藤俊吾、谷本浩志、猪俣敏、第27回大気化学討論会（2022）所沢におけるPANs全量とオゾンの通年観測と相関解析
17	松本淳、定永靖宗、加藤俊吾、谷本浩志、猪俣敏、第64回大気環境学会年会（2023）埼玉県所沢市における都市郊外大気の PANs 全量の常時監視の試み。
18	塩路貴大、松本淳、加藤俊吾、猪俣敏、谷本浩志、椎木弘、定永靖宗、第64回大気環境学会年会（2023）堺市における有機硝酸の連続観測。
19	松本淳、定永靖宗、加藤俊吾、谷本浩志、猪俣敏、第28回大気化学討論会（2023）所沢におけるPANs全量とオゾンの通年観測の相関解析(2)。

成果 番号	【サブテーマ3】の口頭発表（学会等・査読なし）
20	辰巳紘奨、加藤俊吾、第62回大気環境学会年会 オンライン開催（2021年）、八王子市での揮発性有機化合物の長期測定
21	加藤俊吾、猪俣敏、四方正樹、伊賀基伸、猪井淑雄、日本地球惑星科学連合2022大会（2022）SIFT-MSによる郊外地域でのVOCs測定法の検討
22	矢田茂久、加藤俊吾、和田龍一、大河内博、三浦和彦、土器屋由紀子、鴨川仁、第63回大気環境学会年会（2022）富士山頂の夏季におけるCO、O ₃ 濃度の長期観測
23	加藤俊吾、児橋いづみ、猪俣敏、日本地球惑星科学連合2023年大会（2023）都市郊外域でのGC-FIDおよびSIFT-MSとNMHC計での測定比較。
24	加藤俊吾、小平紗英、宮恵斗、鶴丸央、齊藤伸治、小谷野真司、第64回大気環境学会年会（2023）東京都市域の江東区における大気中揮発性有機化合物および水素の測定。
25	佐々木威、加藤俊吾、松本淳、定永靖宗、谷本浩志、猪俣敏、第64回大気環境学会年会（2023）東京都の郊外地域における大気中PANs の通年観測。
26	加藤俊吾、佐々木威、児橋いづみ、猪俣敏、鶴丸央、第28回大気化学討論会（2023）東京郊外及び都心でのSIFT-MSおよびGC-FIDによる揮発性有機化合物の比較測定。

（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
27	2021	猪俣敏、日本化学会関東支部主催「少年少女のためのバーチャル見学会」【第2部】化学者の座談会（2021）化学者になったきっかけ
28	2023	猪俣 敏、国立環境研究所公開シンポジウム（ポスター発表）、2023年6月、網羅的かつ高時間分解能観測から対流圏オゾン低減の鍵を見つける。（関連記事） https://cger.nies.go.jp/cgernews/202309/394002.html
29	2023	猪俣 敏、谷本 浩志、松本 淳、定永 靖宗、塩路 貴大、加藤 俊吾、佐々木 威、児橋いづみ、大気環境学会年会特別集会1「光化学オキシダント問題に資する研究最前線」、2023年9月、光化学オキシダント生成に関わる反応性窒素酸化物の動態と化学過程の総合的解明。

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ2】の実施状況
30	2021	松本淳、東進ハイスクール・東進衛星予備校「大学学部研究会」(2021)、大気環境を物質の視点から捉える～微量成分の観測と反応の研究～
31	2022	定永靖宗、大阪府立環境農林水産総合研究所(大阪府羽曳野市)、2023年、「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。

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ3】の実施状況
		特に記載すべき事項はない。

(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
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】の研究成果による受賞
32	2021年度大気環境学会近畿支部研究発表会 ベストプレゼン賞、大気環境学会近畿支部、2021年12月27日、塩路貴大

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
33	猪俣 敏, 地球環境研究センターニュース, 34(10) (通巻398号), 2024, 網羅的かつ高時間分解能観測から光化学オキシダント低減への鍵を見つける。

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]

Diagnosis of dynamics and chemistry of reactive nitrogen oxides in the formation of photochemical oxidants

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Inomata Satoshi
(PI ORCID) :	ORCID 0000-0002-8971-0740
Principal Institution :	National Institute for Environmental Studies 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, JAPAN Tel: +81-29-850-2403 Fax: +81-29-850-2579 E-mail: ino@nies.go.jp
Cooperated by :	Waseda University, Osaka Metropolitan University, Tokyo Metropolitan University
Keywords :	Photochemical oxidant, Nitrogen oxide, Peroxy acyl nitrate, Chemical ionization mass spectrometry, Thermal dissociation-NO ₂ detection method

[Abstract]

In Japan, the concentrations of precursors of photochemical oxidants, such as nitrogen oxides (NO_x) and non-methane hydrocarbons (NMHCs), are decreasing annually, but improvements in the photochemical oxidant concentration level have recently stagnated. We conducted extensive seasonal observations in Tokyo to determine the cause of this, and we measured a wide range of non-methane volatile organic compounds and speciated reactive nitrogen NO_y. In the intensive observation, NO, NO₂, ΣPANs (peroxy acyl nitrates), ΣONs (organic nitrates), HONO, HNO₃, H₂O₂, SO₂, O₃, 28 NMHCs, and 10 oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) were measured simultaneously. The ΣPNs and ΣONs were measured by thermal dissociation-cavity attenuated phase shift (CAPS) spectroscopy, which was modified for use in urban and/or suburban atmosphere. The HONO, HNO₃, and H₂O₂ were measured by negative ion chemical ionization mass spectrometry using I⁻·(H₂O)_n as the reagent ion. A selected-ion flow-tube mass spectrometer was used to measure the NMHCs and OVOCs. In 2022, observations were made at Tokyo Metropolitan University, a suburban location, and in 2023, at Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, an urban location. Since PANs were formed early in the day in the presence of relatively high concentrations of acetaldehyde, and an enhancement of PANs in the morning seems to bring a rapid rise in O₃, it is thought that small OVOCs, such as acetaldehyde, may play an important role in recent photochemistry related to ozone formation in urban areas of Japan. Indeed, we showed that the contribution of formaldehyde and acetaldehyde to the ozone formation potential among VOCs was substantial from 6 to 9 am.

In addition, continuous observations of PANs were conducted at urban (Koutou-ku and Sakai-shi) and suburban (Tokorozawa-shi, Hachioji-shi, and Tsukuba-shi) sites. In summer, potential ozone (PO = O₃ + NO₂) and PANs typically indicate diurnal variations, with peaks in the afternoon. PO is correlated with PANs on sunny days. High temperature and low NO_x/NMHC ratios were frequently associated with high PO and PANs events. It was suggested that high PO and PANs concentrations could be observed when the photochemical activities were high and the regime of photochemical ozone formation was NO_x-limited. Consequently, the

practical utility of the PANs monitor was confirmed during the long-term continuous observation of PANs. It was also confirmed that the correlation between total PANs and PO could be promising for evaluating and capturing photochemical ozone, including outstanding ozone events.

[References]

N. Ohara, T. Shioji, J. Matsumoto, S. Inomata, Y. Sakamoto, Y. Kajii, H. Shiigi, Y. Sadanaga, *Rev. Sci. Instrum.*, 95, 045101, 2024, Improved continuous measurement system for atmospheric total peroxy and total organic nitrate under the high NO_x condition.

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

指摘等	対応状況・非対応理由等
採択時コメント「大気中NO_x などの濃度低減があってもオキシダントは増加傾向にあり、その要因究明は喫緊の課題であろう。そのメカニズムとしてある程度の予測が出来るのであれば、数値的に感度分析が出来るようにも考えられるが、従前の計測データからモデルの検証は出来ないのか」	モデルの中では、数多くの化学種が計算の対象になっているが、そのほとんどが検証されていない。本プロジェクトでは、なるべく多くの化学種の検証ができるような集中観測を実施して、モデルの精緻化に資するデータ取得を目指した。
採択時コメント「光化学オキシダントに係る基本的な研究で重要と考えている。短期的には、予報確率の向上を期待するが、都内・所沢・つくばといった測定点を利用して、できれば、地域診断の向上に寄与する知見の収集にも気をつけて頂きたい。「期待される成果」については、長期的なもの、短期的なものに分けて記載してもらおうとわかりやすかった」	現在の光化学オキシダント問題の解決への鍵となるものはアルデヒド類であることを見出し、今後の光化学オキシダント問題の対策に活かされ、大気化学輸送モデルの精緻化に活かされていくと思われる（短期的な成果）。ただし、現在の大気環境を正確に把握するのには、なるべく多くの個別成分の情報が必要であることもわかった。PANs全量の測定は可能な範囲で継続していこうと考えているのと、都立大が行っている都環研と都環研でのC2からのNMHCsの個別成分の長期的な測定も継続することが重要と考える。環境省が、揮発性有機化合物（VOC）成分自動測定をやっているが、本プロジェクトで光化学オゾン生成にエチレンやプロピレンの寄与が大きいことを明らかにしたこと、それらを測定していない点は不十分と思われる。つくばでもNMHCsの個別成分の測定を開始し、今後、C2から分析するシステムに改良して測定を継続する予定である。つくばの平日と日曜の違いを見たところ、夏では差がないことを示した。この結果は、今後の大気環境の長期的な変化に重要な意味を持つデータを考えられる（長期的な成果）。本プロジェクトを実施し、期待される成果の短期的なもの、長期的なものが鮮明になった。
採択時コメント「新しい分析法を取り入れた光化学オキシダント関連物質の網羅的分析は新しい試みであり、成果が期待できる」	日本でこれまで使用されたことのない装置や使用実績の少ない装置の使用に挑戦した。実際使用して予想外の問題にも直面したが、集中観測では、全体として当初予定していた網羅的な化学種の観測ができた。
採択時コメント「光化学オキシダントが依然として改善されない要因の	光化学オキシダント生成に関わる化合物の網羅的かつ高時間分解能デー

解明は簡単ではないと考えられるが、詳細かつ信頼性のあるデータを集積し、鍵となる要因の解明を期待する」	タを取得したことにより、結果的にはなるが、光化学オキシダントの改善が停滞している鍵となる要因を突き止めることができたと思っている。
採択時コメント「新しい分析法の開発が期待される。東京における集中観測が課題の重要な位置を占めると思うが、気象場の解析の担当者がいない。東京より埼玉で高濃度が現れるが観測場所は東京で良いか」	本プロジェクトでは、光化学オキシダント生成に関わる反応プロセスの評価を行うことを主目的とした。また、都心と郊外の違いを見られるように、集中観測の場所も2か所で行う工夫をした。東京での高濃度オゾンイベントを捉えるため、夏の集中観測の時期に注意を払い、実際高濃度オゾンイベントを捉えることに成功した。気象場を踏まえた考察は次のステップと考えており、大気化学輸送モデルでの考察を今後進めていく予定であるが、今回は必要に応じて後方流跡線解析を用いた。
採択時コメント「VOC 成分（含酸素成分を含む）の連続測定データも同時に取得することが必要と思う」	二次ヒアリングで説明した「プロトン移動反応質量分析計（PTR-MS）」が含酸素成分を含むVOCのリアルタイム測定が可能な装置である。しかし、PTR-MSでは、アルカンのリアルタイム測定ができないため、選択イオンフルーチューブ質量分析計（SIFT-MS）に変更して、NMHC、OVOCの個別成分のリアルタイム測定に成功した。
採択時コメント「個別の検討はあるようだが、トータル的に最後の定量的評価をどのように行うのがよくわからず、ゴールをどのように考えているのか把握できなかった。」	今回の提案は、光化学オキシダント生成に関わる化合物の網羅的かつ高時間分解能データの取得に注力し、これらのデータから光化学オキシダントの改善が停滞している鍵となる要因を突き止めようというものであった。結果的にはなるが、鍵となる要因を突き止めることができたと思っている。
採択時コメント「PANs の実態を把握するための技術開発として必要と考える。それを踏まえた環境管理の項目の位置づけをはっきりとさせてたうえで、常時監視が必要であるかを行政へ提言して欲しい」	PANsと光化学オゾンの関係性を詳細に解析した結果、PANsがNO_x律速の条件下で熱分解反応と再結合反応を繰り返しながら光化学オゾン生成を促進している描像が見られた。PANsは現在の大気環境を診る指標となっていると考えられ、PANsの監視の必要性の提案に繋げた。
採択時コメント「PANs は、環境基準設定時は、視程の低下にも関連していると考えられていたが、この点はどのように考えたらよいか」	一般的なことしか言えないが、PANsが生成する際、光化学オゾンも生成し、二次有機エアロゾルも生成されることで視程の低下をもたらすものと考えられる。光化学オゾンの低減を行うことで、PANsの生成や視程の低下も抑制できると考える。

採択時コメント「モデルと実測の乖離の原因を十分に検討できていないように感じる。どこを重点的に押さえるべきなのかよく検討してほしい。粒子の中にも窒素成分は含まれるが、その点も考慮しているのであろうか？」	大気化学輸送モデルの研究者の意見を聞き、エアロゾル中の硝酸塩の量のデータも取得するようにした。今回の提案は、光化学オキシダント生成に関わる化合物の網羅的かつ高時間分解能データの取得に注力し、これらのデータから光化学オキシダントの改善が停滞している鍵となる要因を突き止めようというものであり、これまでモデルの中の化学種で検証されていないものを検証できるようなデータを取得してモデルの精緻化に貢献しようとしている。
中間評価コメント「オゾン、NO_x、オキシダント、VOC 等の大気汚染物質の増減と政策について評価の一助になることが望ましい。今後もオゾン関連の他課題研究チームや行政と一層の知見の共有、対策への応用の討議が行われることを期待する」	光化学オキシダント生成に関わる化合物の網羅的かつ高時間分解能データを取得することにより、光化学オキシダントの改善が停滞している鍵となる要因を見出すことができたと思う。行政の人にはAD会合に参加してもらい、最新のデータを共有してきた。
中間評価コメント「PANs の変化からP0 の生成を定量的に明らかにできるようにして欲しい。」	PANsと光化学オゾンの関係性を詳細に解析した結果、PANsがNO_x律速の条件下で熱分解反応と再結合反応を繰り返しながら光化学オゾン生成を促進しているというPANsの役割を見出した。また、ボックスモデルの計算から、5℃気温が上がった時、PANs濃度が1ppbv減少する代わりにP0が8ppbv上昇することを明らかにした。
中間評価コメント「推進費の関連課題の他研究グループとも情報交換をしながら目標を達成していただきたい」	5RF-2102課題とは研究対象が近いこともあり、一年目からお互いのAD会合に参加しながら情報を共有し、三年目では集中観測の場所を提供してもらえた。5-2102課題とは三年目の集中観測で同じ場所で観測期間のオーバーラップもあり、今後、異なる観測項目どうしの総合的な議論に役立っていくものと考えられる。5-2105課題とは、ERCA主導の大気環境学会年会での特別集会で共に講演をして情報交換を行った。また、本研究で得られた個別VOCsの高時間分解能データをインベントリの精緻化に活かす研究も研究代表者どうしでこの推進費とは別に計画をしている。
中間評価コメント「OH ラジカルの供給に寄与するHONO の挙動も含めたO₃ 生成能に対する検討に期待する」	集中観測において、HONOのリアルタイム測定に成功し、HONO濃度は、郊外だと夜間濃度が高くなり、日中、光分解で濃度が低くなる日変化を示したが、郊外、都心ともに自動車排ガス由来の一次排出のものを捉え、都心では日中

	に低くならないことを明らかにした。本データは、光化学オゾン政策立案に使われる大気化学輸送モデルの精緻化に貢献する貴重なデータと思われる
中間評価コメント「従来の研究からどのようにブレイクスルーが図られて成果が上がったのかいまいち判然としない。R3～R5の研究期間には複数の課題がオゾンターゲットにして研究を進めているので、ぜひ他の研究課題とも情報交換を密にしてオゾン問題の解決を図ってほしい。」	今回の提案は、最新の大気化学計測装置を導入して、光化学オキシダント生成に関わる化合物の網羅的かつ高時間分解能データの取得に注力し、これらのデータから光化学オキシダントの改善が停滞している鍵となる要因を突き止めようというものであった。結果的にはなるが、鍵となる要因を突き止めることができたと思っている。
中間評価コメント「多成分高時間分解データを取得し、PANs と光化学オキシダントとの関係性を見出している。大気オゾン濃度の再評価につながる成果を期待する。」	光化学オキシダント生成に関わる化合物の網羅的かつ高時間分解能データを取得することにより、光化学オキシダントの改善が停滞している鍵となる要因を見出すことができたと思う。PANsと光化学オゾンの関係性を詳細に解析した結果、PANsがNOx律速の条件下で熱分解反応と再結合反応を繰り返しながら光化学オゾン生成を促進しているというPANsの役割を見出した。
中間評価コメント「類似のテーマ（5-2105、5-2102、5-2106 など）間での連携によるシナジー効果、研究の内容の多様化などに係る見える化が期待される」	関連の推進費課題は、独立した研究計画が進行しているため、連携するところまでは難しかった。（以前、S2-05、S2-06課題（H21-23年度）で連携したことがあるが、その時は採択時に連携の話があり、研究計画をそれに沿って見直し、また一年目からAD会合も一緒に開催して、2課題間の連携が強まった。）その中でも少し連携を進めた。5-2102課題とは三年目の集中観測で同じ場所で観測期間のオーバーラップもあり、今後、異なる観測項目どうしの総合的な議論に役立っていくものと考えられる。5-2105課題とは、ERCA主導の大気環境学会年会での特別集会で共に講演をして情報交換を行った。また、本研究で得られた個別VOCsの高時間分解能データをインベントリの精緻化に活かす研究も研究代表者どうしでこの推進費とは別に計画をしている。
中間評価コメント「順調に進捗していると理解した。長期観測と集中観測の結果を連携して現象解明を進めることを期待する」	現在の光化学オキシダント問題の解決への鍵となるものはアルデヒド類であることを見出したが、それはPANsの前駆物質であり、本研究では、PANsの長期観測と集中観測の結果を連携して、アルデヒド類とPANsが現在の大気環境でどのような状況にあり、どのような影響を及ぼしているのかについて、総合的な知見を得ることができた。

