

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

研究区分：革新型研究開発（若手枠）

研究実施期間：2021（令和3）年度～2024（令和6）年度
但し、期間延長含む。

課題番号：5RF-2102

体系的番号：JPMEERF20215R02

研究課題名：熱分解法による大気中総窒素酸化物の個別成分濃度測定法の確立と、
関東多地点における通年連続観測による挙動解明

Project Title : Development of Measurement System for Individual Components of
Ambient Nitrogen Oxides by Thermal Dissociation Method and
Clarification of Their Behaviors by Year-round Continuous
Observation at Multiple Locations in Kanto Region

研究代表者：鶴丸 央

研究代表機関：公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所

研究分担機関：

キーワード：窒素酸化物、光化学オキシダント、熱分解法、越境汚染、パーオキシ
アセチルナイトレート

注：研究機関等は研究実施期間中のものです。また、各機関の名称は本報告書作成時点のものです。

令和7（2025）年11月



目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
研究課題情報	3
<基本情報>	3
<研究体制>	3
<研究経費の実績>	4
<研究の全体概要図>	5
1. 研究成果	6
1. 1. 研究背景	6
1. 2. 研究目的	6
1. 3. 研究目標	6
1. 4. 研究内容・研究結果	7
1. 4. 1. 研究内容	7
1. 4. 2. 研究結果及び考察	9
1. 5. 研究成果及び自己評価	21
1. 5. 1. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	21
1. 5. 2. 研究成果に基づく研究目標の達成状況及び自己評価	22
1. 6. 研究成果発表状況の概要	22
1. 6. 1. 研究成果発表の件数	22
1. 6. 2. 主要な研究成果発表	23
1. 6. 3. 主要な研究成果普及活動	23
1. 7. 國際共同研究等の状況	23
1. 8. 研究者略歴	24
2. 研究成果発表の一覧	25
(1) 産業財産権	25
(2) 論文	25
(3) 著書	25
(4) 口頭発表・ポスター発表	25
(5) 「國民との科学・技術対話」の実施	26
(6) マスメディア等への公表・報道等	26
(7) 研究成果による受賞	26
(8) その他の成果発表	26
権利表示・義務記載	26

Abstract

研究課題情報

<基本情報>

研究区分：	革新型研究開発（若手枠）
研究実施期間：	2021（令和3）年度～2024（令和6）年度 但し、6ヶ月の期間延長を含む。
研究領域：	安全確保領域
重点課題：	【重点課題16】大気・水・土壤等の環境管理・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
行政ニーズ：	
課題番号：	5RF-2102
体系的番号：	JPMEERF20215R02
研究課題名：	熱分解法による大気中総窒素酸化物の個別成分濃度測定法の確立と、関東多地点における通年連続観測による挙動解明
研究代表者：	鶴丸 央
研究代表機関：	公益財団法人東京都環境公社東京都環境科学研究所
研究分担機関：	
研究協力機関：	埼玉県環境科学国際センター、群馬県衛生環境研究所

注：研究協力機関は公開の了承があった機関名のみ記載されます。

<研究体制>

サブテーマ1 「熱分解法による大気中総窒素酸化物の個別成分濃度測定法の確立と、関東多地点における通年連続観測による挙動解明」

<サブテーマリーダー（STL）、研究分担者、及び研究協力者>

役割	機関名	部署名	役職名	氏名	一時参画期間
リーダー	東京都環境公社 東京都環境科学研究所	気候変動・環境 エネルギー研究科	主任	鶴丸央	
協力者	東京都環境公社 東京都環境科学研究所	気候変動・環境 エネルギー研究科	研究担当科長	星純也	
協力者	東京都環境公社 東京都環境科学研究所	気候変動・環境 エネルギー研究科	主任研究員	齊藤伸治	
協力者	群馬県衛生環境研究所	大気環境係	主任研究員	熊谷貴美代	
協力者	埼玉県環境科学国際センター	大気環境担当	主任	市川有二郎	

注：研究協力者は公開の了承があった協力者名のみ記載されます。

<研究経費の実績>

年度	直接経費（円）	間接経費（円）	経費合計（円）	備考（自己充当等）
2021	4,387,784	1,001,216	5,389,000	0
2022	3,530,156	812,844	4,343,000	0
2023	3,530,156	812,844	4,343,000	0
2024	0	0	0	0
全期間	11,448,096	2,626,904	14,075,000	0

注： 環境研究総合推進費の規定する研究経費の支援規模を超えた額は自己充当等によるものです。

<研究の全体概要図>

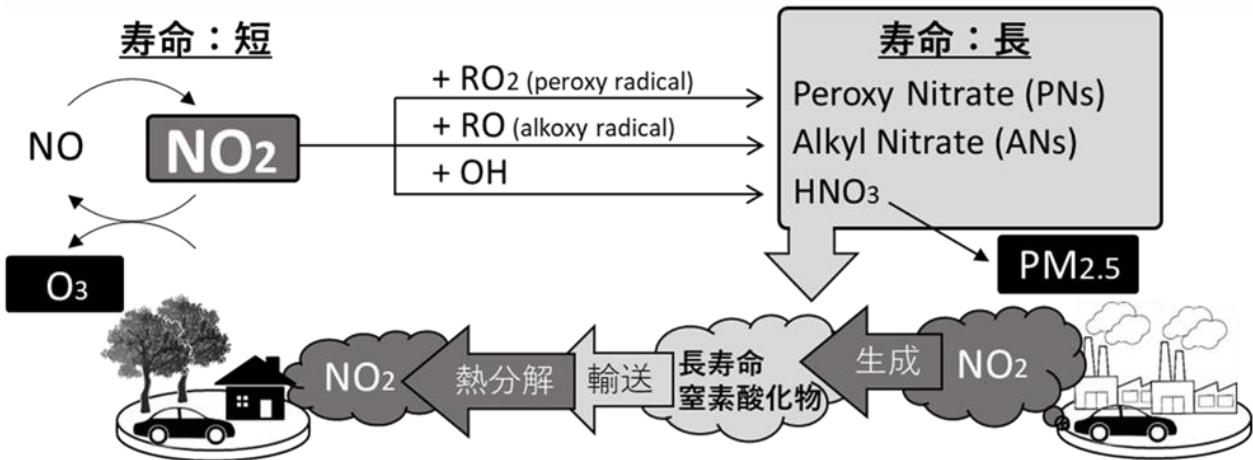
熱分解法による大気中総窒素酸化物の個別成分濃度測定法の確立と、
関東多地点における通年連続観測による挙動解明

2021～2023年度

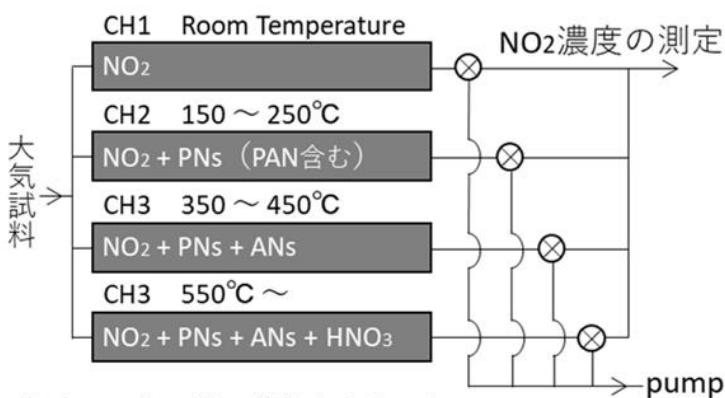
東京都環境科学研究所 鶴丸 央

研究の背景と必要性

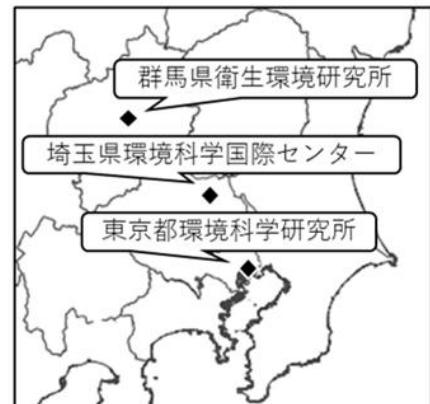
- ✓ 大気汚染物質の排出が多い東京湾沿岸部よりも北部にあたる埼玉県や群馬県で光化学オキシダント注意報レベルのO₃が高い頻度で観測されている
- ✓ O₃やPM2.5の生成に関与する二酸化窒素(NO₂)が、より寿命の長い化合物を形成し、輸送された先で再びNO₂を形成することによって遠方で大気汚染物質の形成に関与している可能性がある

**連続測定手法の確立**

熱分解法による総窒素酸化物の個別成分濃度測定



各チャンネル間の差分をとることで
総窒素酸化物の個別成分濃度を決定することができる

関東多地点における連続観測

大規模な大気汚染物質の発生源である東京湾港湾部の空気塊が輸送される過程を追跡する

得られる成果

- ✓ 汚染物質の輸送形態と遠方の大気汚染への寄与について明らかにする

1. 研究成果

1. 1. 研究背景

一酸化窒素 (NO) 及び二酸化窒素 (NO_2) で構成される大気中の窒素酸化物 (Nitrogen Oxides: NO_x) は、大気中の揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds: VOC) と日中に光化学反応を起こし光化学オキシダントのひとつであるオゾン (O_3) を生成することが知られている。また NO_2 はその後の反応により同じく光化学オキシダントであるPAN (Peroxy Acetyl Nitrate) や $\text{PM}_{2.5}$ の前駆体である硝酸 (HNO_3) を形成し、 O_3 を生成する連鎖反応からは取り除かれる。こうした NO_2 の酸化反応により生成される化合物全体は、 NO_x を含めて総窒素酸化物 (NO_y) と呼称される。PANは O_3 と同様に目や喉の粘膜への刺激や植物被害が指摘されることから、日本国内では1970年代から1980年代にかけて測定が数多く実施してきた。しかし現在では簡便で時間分解能が高い乾式測定法が利用でき、トレーサビリティの確保がされた測定機が普及している O_3 を光化学オキシダントとして測定しており、実大気中の濃度が低く、湿式測定法が必要なPANの大気濃度に関する報告数は減少した。一方で、大気中の総窒素酸化物のうち、 NO_2 の酸化反応により生成される Peroxy Nitrate (PNs, PANを含む) や Alkyl Nitrate (ANs) 、 HNO_3 といった NO_x 以外の総窒素酸化物 (NO_z : $\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x$) は、 NO_x に比べて大気中における寿命が長く、発生地点よりも遠方で再び NO_2 に分解され、 O_3 の生成反応に寄与することが考えられる。大規模な NO_x の発生源である東京湾沿岸部に比べて埼玉県や群馬県で光化学オキシダント注意報レベル（一時間値が120 ppbを超えるもの）の O_3 が出現する頻度が高い傾向にあることから、発生地点で生成した長寿命の NO_z が輸送された先で O_3 を生成していることが示唆される。これらの現象を明らかにするには、大気中の総窒素酸化物の個別成分濃度測定法を確立すると共に、関東複数地点において継続した観測を高い時間分解能で実施することで、輸送中の総窒素酸化物の挙動を個別に解明し、都市郊外で観測される高濃度の O_3 に対する長寿命の NO_y による寄与割合を明らかにする必要がある。

1. 2. 研究目的

本研究では、まず総窒素酸化物の個別成分を連続測定が可能で、安定した観測値が得られる乾式濃度測定法により分離測定する手法を確立する。個別成分を分離する手法としては熱分解法を検討し、精度が高く安定した観測値を得るための標準試料の選定及び供給方法を検討し、校正方法を確立する。検出器としては感度の高いCAPS (Cavity Attenuated Phase Shift) 法を用いるとともに、より安価な化学発光法による NO_x 計測装置を併用して用い、化学発光法による個別窒素酸化物測定への適用可能性を検討・評価する。

確立した観測手法を用いて、関東地域の3地点において観測を実施する。測定地点は東京都環境科学研究所（東京都江東区）、埼玉県環境科学国際センター（埼玉県加須市）、群馬県衛生環境研究所（群馬県前橋市）の3地点とする。これらの地点は東京湾沿岸部からの空気塊が卓越した海風により輸送される経路上にあたり、輸送される汚染物質の変遷を見る上で最適な地点であると言える。本研究は関東地方の南北に配置したこれらの地点において観測を行うことで気塊の輸送中に総窒素酸化物がどのような反応過程を経ているかを高い時間分解能で追跡することを目指していく。それぞれの観測候補地において、その地域の大気環境の調査研究を担う地方環境研究所の研究員が研究協力者（齊藤伸治：東京都環境科学研究所、星純也：東京都環境科学研究所、市川有二郎：埼玉県環境科学国際センター、熊谷貴美代：群馬県衛生環境研究所）として参加して観測をバックアップする体制とする。観測で取得したデータについて解析を実施し、総窒素酸化物の個別成分濃度の日内変動や季節変動について情報を得るとともに O_3 との関係について明らかにすることを目的とする。

1. 3. 研究目標

＜全体の研究目標＞

研究課題名	熱分解法による大気中総窒素酸化物の個別成分濃度測定法の確立と、関東多地点における通年連続観測による挙動解明
全体目標	総窒素酸化物の個別成分について、熱分解法により NO_2 、 PNs 、 ANs 、 HNO_3 の4種類を分離測定する測定条件を検討する。また、それぞれの総窒素酸化物個別成分について標準試料の選定及び供給方法を検討し、校正方法を確立する。関東3地点における通年の連続測定を実施すると共に、近隣の常時監視測定局のデ

	<p>ータを活用し、O_3濃度と測定した総窒素酸化物の個別成分との関連を明らかにする。それにより、総窒素酸化物が輸送によって受ける影響と、それらがO_3の生成プロセスに与える影響を考察する。</p> <p>また、NO_2の測定方法について、CAPS-NO_2だけでなく光コンバータを用いた測定手法を検討し、種々の窒素化合物や総窒素酸化物の測定法を確立する。</p>
--	--

<サブテーマ1の研究目標>

サブテーマ1名	熱分解法による大気中総窒素酸化物の個別成分濃度測定法の確立と、関東多地点における通年連続観測による挙動解明
サブテーマ1実施機関	東京都環境科学研究所
サブテーマ1目標	全体目標と同様

1. 4. 研究内容・研究結果

1. 4. 1. 研究内容

サブテーマ1で実施した内容は主に測定装置の開発と校正、実大気観測のふたつに大別される。

1. 4. 1. 1. 測定装置の開発及び校正

1年目には熱分解法を用いて NO_2 、PNs、ANs、 HNO_3 の個別成分濃度を測定する装置を作成した。装置の模式図を図1-4-1に示す。熱分解の反応管には長さ100 cmの石英管（外径12 mm、内径10 mmもしくは8mm）を用いた。反応管の上流側にはマントルヒーターを取り付け、PID制御機能がついた温度調整器（アズワン TR-KNK）により温度をコントロールした。CH2及びCH3のマントルヒーターにはP-23（株式会社東京技術研究所）を用い、最も設定温度が高くなるCH4には高温用のPH-23（株式会社東京技術研究所）とセラミック環状炉（ARF-30MC、アサヒ理化製作所）を用いた。流路の切り替えは3方ソレノイドバルブ（FSS-0306N、フロン工業）によって各チャンネルを順番に測定できるよう制御した。流路の切り替えはタイマーとリレーをソレノイドバルブに接続することで3分ごとに切り替えた（図1-4-2）。チャンネル切り替え後1分間のデータは遷移期間として棄却し、後半2分のデータを採用した。

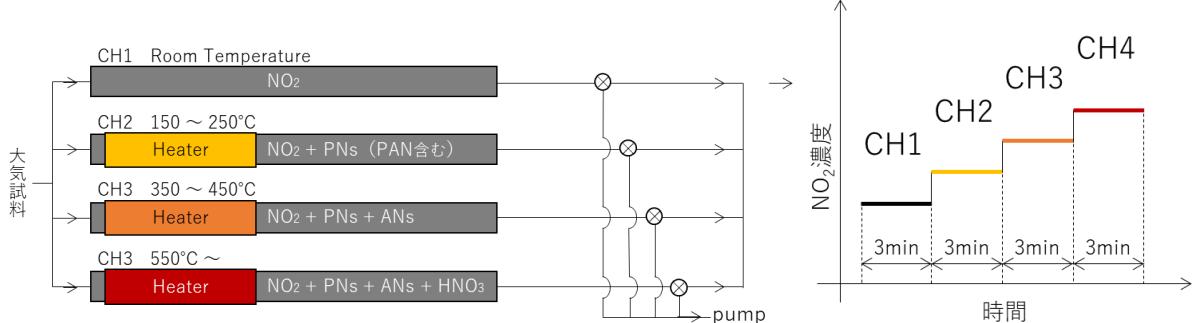


図1-4-1 热分解法装置模式図

図1-4-2 流路切り替え図

熱分解法には4つのチャンネルを用い、PNs、ANs、 HNO_3 が NO_2 に熱分解する温度をそれぞれ設定した。設定した温度条件については1. 4. 2. 研究結果及び考察の項目で示す。CH1は室温に設定し NO_2 の濃度を計測した。CH2では大気試料中の NO_2 濃度に加えPNsからの熱分解により生成した NO_2 の濃度を計測した。CH3及びCH4でも同様にPNs、 HNO_3 から熱分解した NO_2 が加算された NO_2 濃度を計測した。各チャンネル間の差分をとることによってPNs、ANs、 HNO_3 の濃度を決定する仕様とした。測定装置は関東地方の複数地点での測定を実施するため3台作成した。 NO_2 の検出にはそれぞれCAPS (Cavity Attenuated Phase Shift) 法を使用した装置を2台と化学発光 (Chemiluminescence; CL) 法を使用した。CAPS法を使用した装置のうち、1台は本課題でリースしたもの (CAPS- NO_2 /HONO, 汀線科学研究所) であり、もう1台は本研究所で所有しているもの (CAPS- NO / NO_2 /HONO, 汀線科学研究所) である。化学発光法を用いた装置にはNA-721（紀本電子工業）を用いた。化学発光法を用いた装置は一般的に NO を検出する NO モードと、モリブデンコンバータ等を用いて大気試料中の NO_2 を NO に還元し NO_x として測定する NO_x モードがあり、その差分を NO_2 としている。しかしモリブデンコンバ

ータではNO₂以外のPNsやANs、HNO₃も同様にNOに還元してしまうため、本研究の目的には適さない。そこで本研究では光コンバータを作成し、NO₂のみを選択的にNOに還元することで、NO₂の濃度を正確に測定できるよう改造を施した。光コンバータには波長395 nmのLEDを用いた。NO₂及びHONOの吸収波長について図1-4-3に示す。より波長が短い方がNOの収率は向上するが、HONOからも同様にNOが生成されるため、NO₂濃度を過大評価することが考えられる。本研究では、HONOの吸収波長をほぼ無視できる波長395 nmのLED

(LEUVA33U70UL01, LG Innotek) を選定し、6個×4列のLEDアレイを表面実装基盤にはんだ付けすることで作成した（図1-4-4左）。光分解セルには紫外光の透過率の高い石英管を用い、直径50 mm、長さ100 mmのセルを作成した（図1-4-4右）。光分解セルの両側からLEDアレイにより紫外光の照射を行った。このLEDは非常に出力が高く発熱も大きいため、ヒートシンク及びファンを接続することで常時空冷させた。光分解セルの固定には本研究の間接経費で購入した3D プリンタにより作成した器具を用いた（図1-4-4右）。

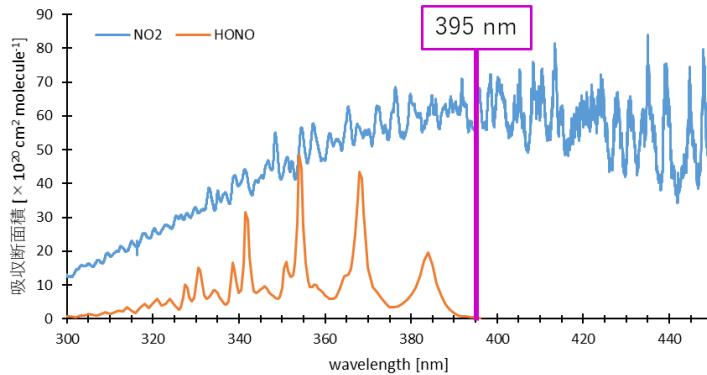


図1-4-3 NO₂及びHONOの吸収波長

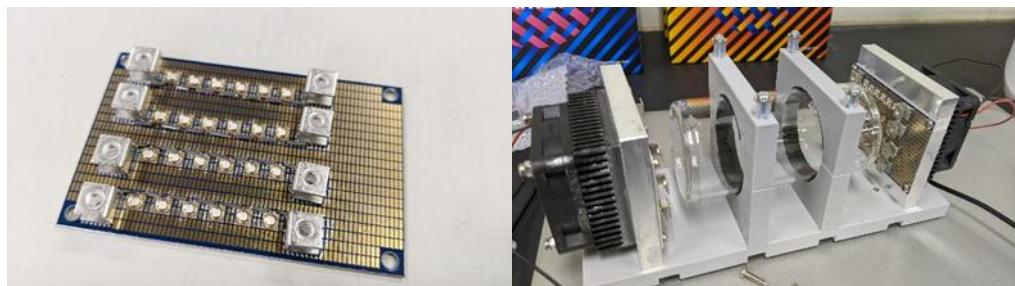


図1-4-4 NO₂光分解コンバータ（左：LEDアレイ 右：コンバータ全体図）

測定の温度条件を決定するためにパーミエーションチューブ法を用いた標準ガスの作成を実施した。本研究所で所有しているHNO₃のパーミエーションチューブ及び既往研究を参考に、PTFEチューブ及びPFAチューブを用いたパーミエーションチューブを作成した（図1-4-5）。



図1-4-5 市販パーミエーションチューブを参考に作成した本研究のパーミエーションチューブ

PNsの標準試料にはアセトアルデヒド（富士フィルム和光純薬株式会社, 015-09576）をパーミエーションチューブに封入しアセトアルデヒドの標準ガスを発生させ、NO₂標準ガス（9.8 ppm, 住友精化株式会社）共存下で紫外光（SP-5-2H, セン特殊光源株式会社）を照射することによってPAN（Peroxy Acetyl Nitrate）を合成し、用いた。ANsの標準試料にはButyl Nitrate（富士フィルム和光純薬株式会社, 353-18832）を選択し、パーミエーションチューブに封入し、標準ガスを発生させた。HNO₃の標準ガスには市販のHNO₃パーミ

エーションチューブ (KINTEK, HRT-006.60-2022/60) を使用し標準ガスを発生させた。また、3台の装置の等価性を確認するため、NO₂、PNs、ANs、HNO₃の4種を混合した標準ガス試料を3台の測定装置で並行観測を実施した。

1. 4. 1. 2. 実大気観測の実施

実大気における3台の装置の等価性を確認するため、2022年度に東京都環境科学研究所、2023年度に群馬県衛生環境研究所で実大気の並行観測を実施した。東京都環境科学研究所における並行観測では2022年6月14日から2022年6月21日の期間、3台の装置で実施した。群馬県衛生環境研究所での実大気の並行観測は2023年6月30日から2023年8月7日の期間、設置スペースの都合上2台ずつ実施した。

関東複数地点での観測は関東地方の地方環境研究所のうち東京都環境科学研究所（東京都江東区1-7-5）、埼玉県環境科学国際センター（埼玉県加須市上種足914）、群馬県衛生環境研究所（群馬県前橋市上沖町378）の3地点で2022年6月29日から2022年11月10日、2023年8月9日から2024年1月17日の期間実施した。

1. 4. 2. 研究結果及び考察

1. 4. 2. 1. 測定装置の開発及び校正

パーミエーションチューブ法を用いて供給した標準ガスにより、各チャンネルの温度を決定した（図1-4-6）。ここで縦軸は化学発光法のNO_x計を用いて測定されたNO_xの値を分母とし、反応管後のNO₂の値を分子にとった値を示している。図1-4-6の結果をもとに、各チャンネルの設定温度および変換効率は表1-4-1の通りとした。

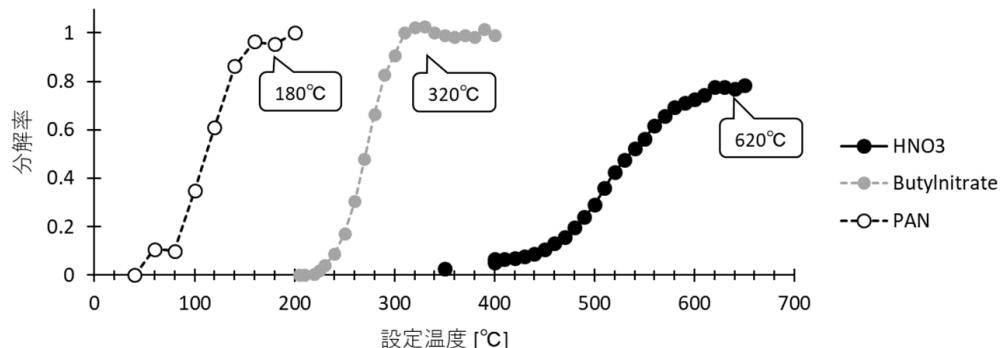
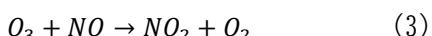
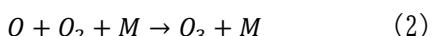
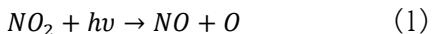


図1-4-6 作成したパーミエーションチューブによって供給した標準ガスの温度と分解率の関係

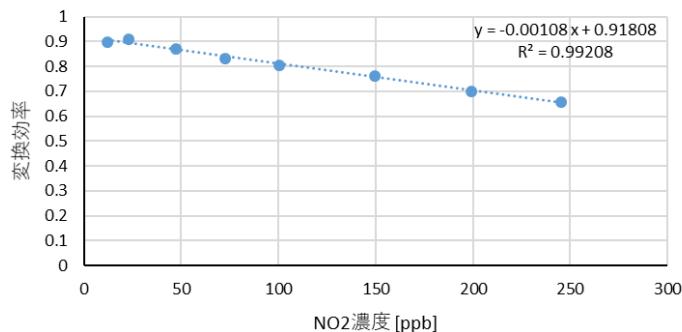
表1-4-1 各チャンネルの設定温度とNO₂への変換効率

	PNs	ANs	HNO ₃
熱分解温度	180 °C	320 °C	620 °C
変換効率	95 %	99 %	78 %

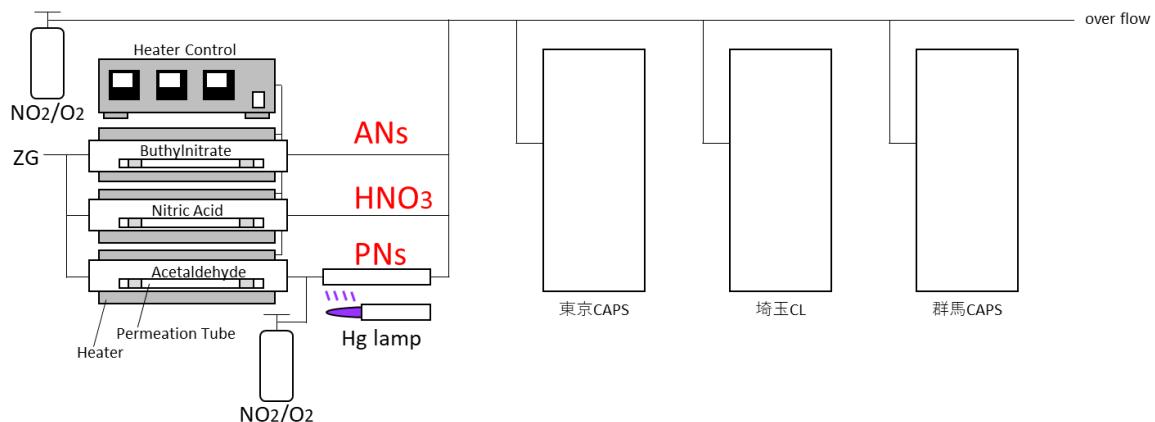
本研究で作成したNO₂光分解コンバータの分解率を図1-4-7に示す。NO₂の光分解は以下に示す(1)式の通り、NOとOに分解する。一方で、分解により生成したOはすみやかにO₂と反応することでO₃を形成し（式(2)）、O₃とNOとの反応で再びNO₂を形成するため（式(3)）、初期NO₂濃度が高い場合は式(3)の反応速度も早くなることが考えられる。



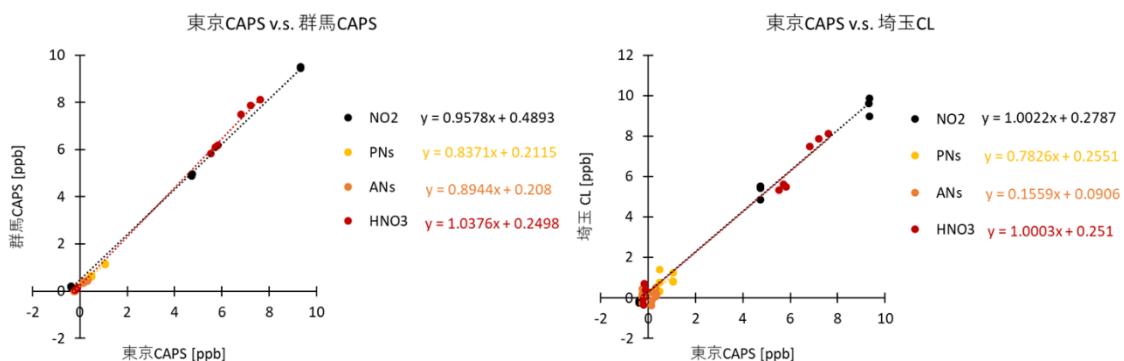
光分解コンバータでのNO₂の分解から生成までの速度は初期NO₂濃度、LEDの光強度、検出部までの時間によって変わってくるため、装置ごとに初期NO₂濃度ごとの分解率を確認する必要がある。本研究において測定したNO₂濃度の分解率を図1-4-7に示す。NO₂濃度が250 ppbまで分解率は直線的に減少し、100 ppbまでは80 %以上の分解率を示した。実大気観測においては図1-4-7の分解率を用いて正確なNO₂濃度を算出した。

395 nm LED による NO₂分解率図1-4-7 光分解コンバータを用いたNO₂分解率

続いて、NO₂、PNs、ANs、HNO₃の混合標準ガスを用いて、測定装置3台の並行観測を図1-4-8の模式図の通り実施した。東京都に設置予定の熱分解-CAPS法の装置（東京CAPS）を基準とし、他2台の測定装置で測定した値と比較した。

図1-4-8 NO₂、PNs、ANs、HNO₃の混合標準ガスを用いた測定装置3台の並行観測模式図

結果を図1-4-9に示す。横軸に東京CAPSの値をとり縦軸に群馬県に設置予定の熱分解-CAPS法の装置（群馬CAPS）の値をとったものを左側に、埼玉県に設置予定の熱分解-光分解CL法（埼玉CL）の値をとったものを右側に示す。どの装置の測定結果においてもNO₂とHNO₃の値は傾きが1の良い一致を示した。一方PNs及びANsは東京CAPSと群馬CAPSの比較では傾きが0.8~1.2に入る良い一致を示したのに対し、東京CAPSと埼玉CLの比較では傾きが0.78 (PNs) と0.16 (ANs) と傾きが1から離れているが、これは標準試料の濃度が低く、装置感度の低い化学発光法では検出が難しかったと考えられる。一方で最も多くの化合物を含むCH₄ではCAPS法と同等の値をとり精度も高いことから、測定対象物質の濃度が一定以上であればCAPS法と同等の精度で検出できることがわかる。

図1-4-9 NO₂、PNs、ANs、HNO₃の混合標準ガスを用いた測定装置間の並行測定結果

1. 4. 2. 2. 実大気観測の実施

東京都環境科学研究所において3台の測定装置で実大気の並行観測を行った結果を図1-4-10に示す。NO₂は最大で60 ppb前後、PNs、ANs、HNO₃は最大で5 ppb前後の濃度を示したが、PNs、ANsはどの装置でも0~2 ppb前後の低い値で推移していた。

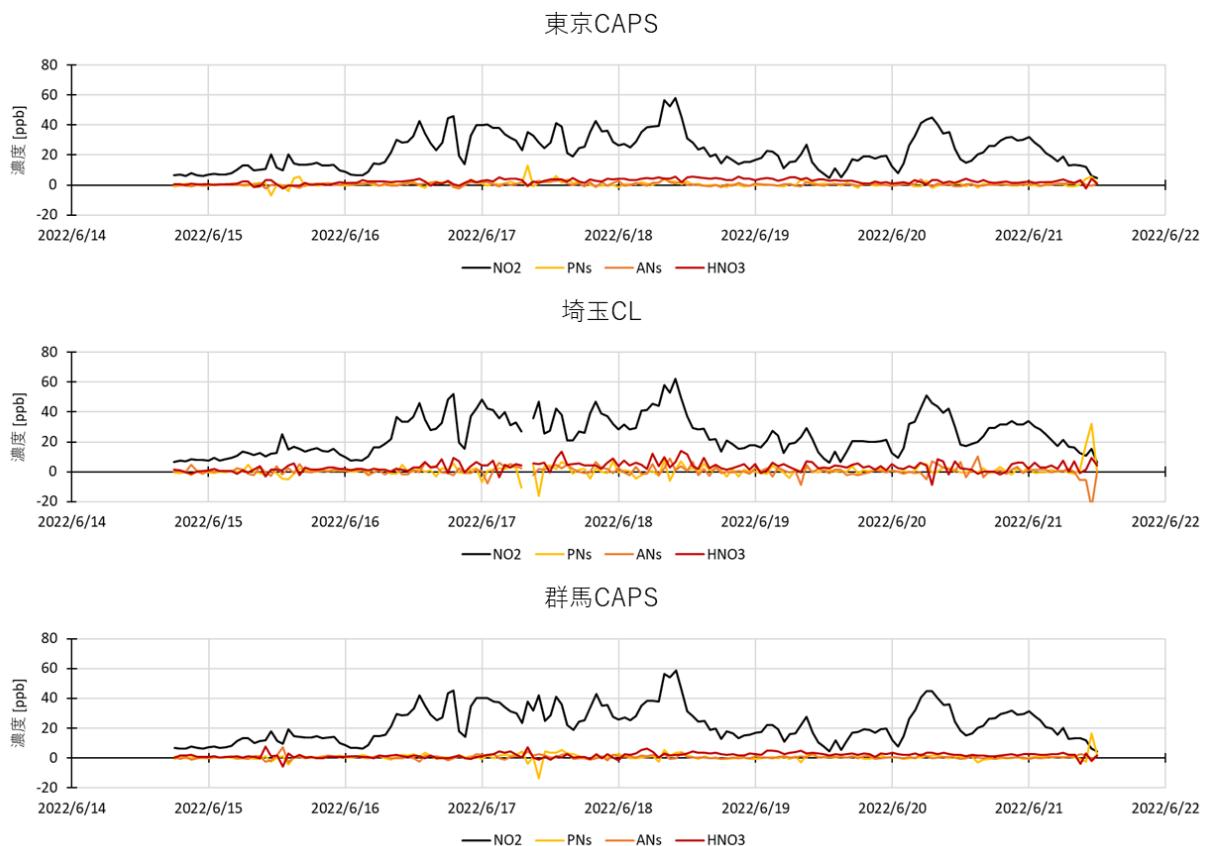


図1-4-10 東京都環境科学研究所における装置3台での実大気並行観測結果

続いて、東京都環境科学研究所において3台の測定装置で実大気の並行観測を行った結果について、装置ごとに比較を行った結果を図1-4-11に示す。NO₂は傾きがほぼ1、決定係数が0.99の良い一致を示したが、PNs、ANs、HNO₃については傾き、決定係数共に明確な一致は見られなかった。これは標準試料測定時と同様に測定対象物質の濃度が低かったことに加え、実大気を測定していることからNO₂濃度が短時間で変動し、PNs、ANsの濃度が正確に評価できなかったことが原因と考えられる。

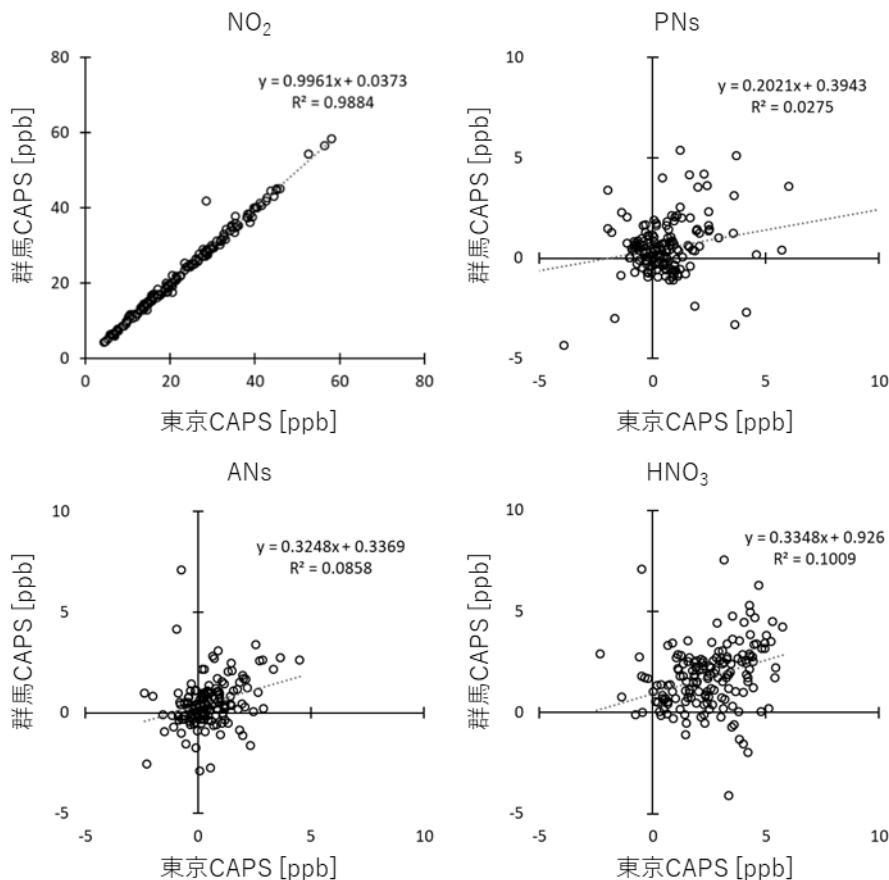


図1-4-11 東京都環境科学研究所における装置3台での実大気並行観測結果について、東京CAPS及び群馬CAPSで測定した値の2時間平均値の相関プロット

実大気観測における精度向上のため、解析方法の検討を行った。各測定装置で値が大きく異なる場合には、測定地点において差分法で差し引かれるNO₂濃度が短い時間で大きく変動することによると考えたため、時間分解能を落とし、NO₂濃度の安定化を図った。濃度算出方法の模式図を図1-4-12に示す。これまでには図1-4-12左の方法を用い、12分ごとに1データ算出していたのに対し、新たに検討した濃度算出方法ではある一定時間平均をとり、その後差分をとり濃度を決定した（図1-4-12右）。

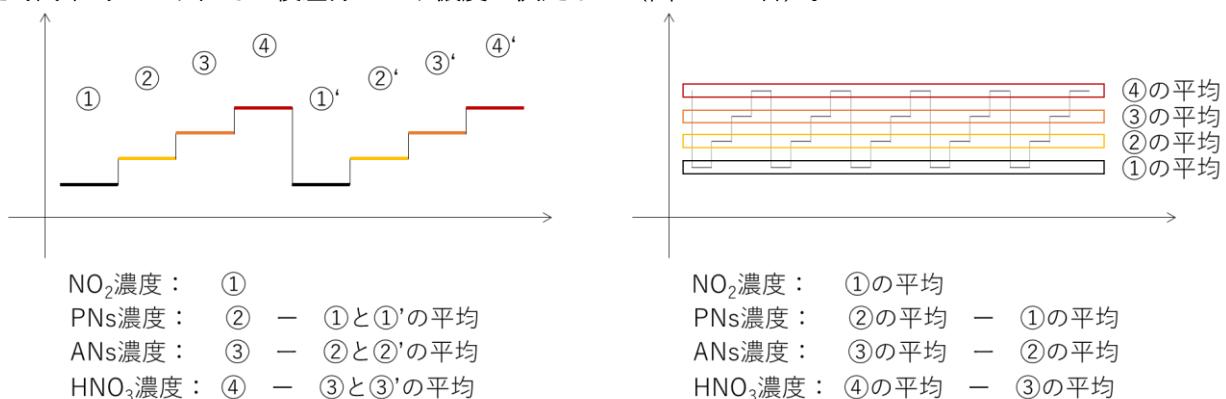


図1-4-12 熱分解法における従来の濃度算出方法（左）と新たに検討した濃度算出方法（右）

平均した時間ごとに装置間の観測結果について相関係数をとった結果を図1-4-13に示す。東京CAPSと埼玉CLの比較では、どの平均時間でもNO₂はほぼ1の良い相関関係を示している。一方でPNs、ANsの相関係数は平均時間を増やしても0.5に届くことはなく、HNO₃については0.2に満たなかった。東京CAPSと群馬CAPSの比較では、NO₂は同様にどの平均時間でもほぼ1の良い相関を示した。PNs及びANsは平均時間が増加すると相関係数が上昇する傾向が見られ、120分でほぼ頭打ちになった。HNO₃についてはほぼ横ばいだったが、120分で一番高い値が得られた。本研究では各測定対象物質の平均時間を120分とし、実大気観測での濃度を決定する

こととした。

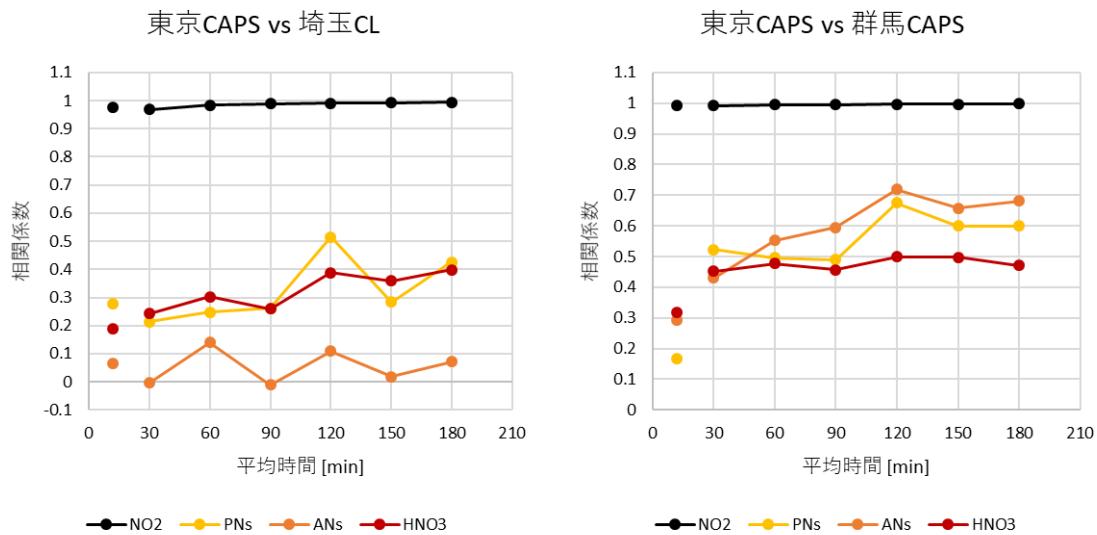
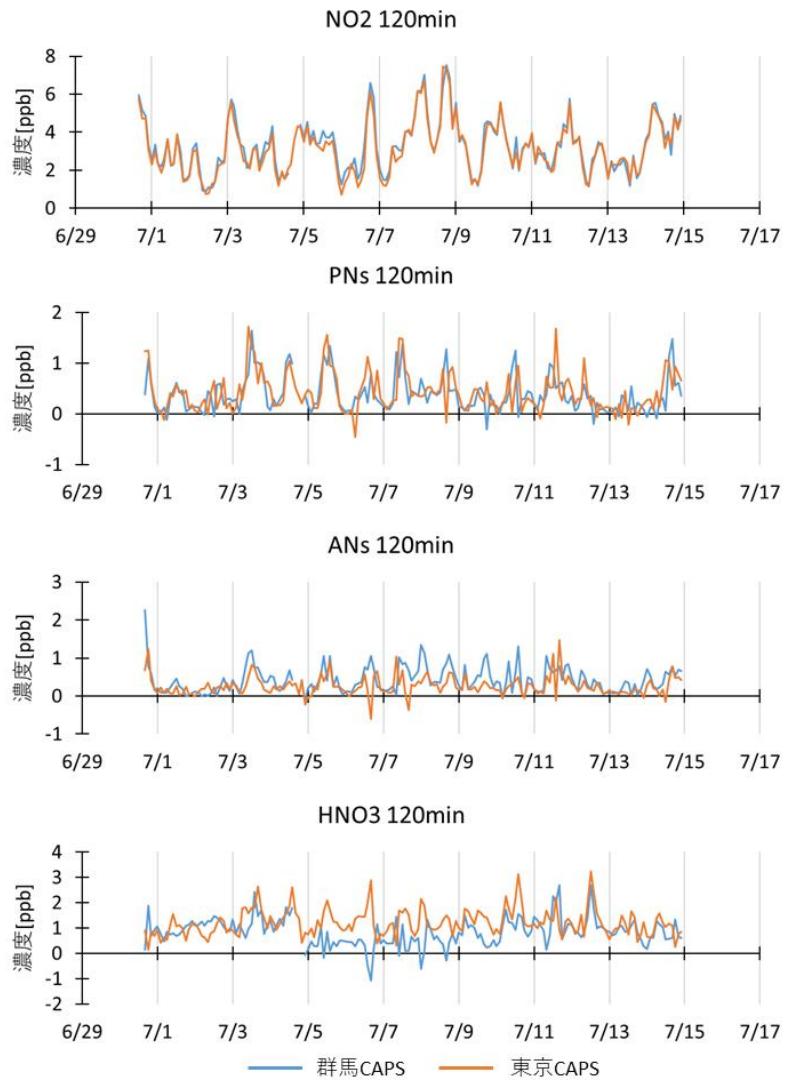


図1-4-13 実大気観測において平均時間を変更した際の装置間の相関プロットの相関係数（左：東京CAPSと埼玉CL 右：東京CAPSと群馬CAPS）

東京都環境科学研究所での実大気並行観測ではNO₂濃度が短い時間で大きく変動することから3装置間の比較が難しいことが考えられたため、大規模なNO_x排出源の少ない群馬県衛生環境研究所で再度実大気並行観測を実施した。観測結果を図1-4-14に示す。NO₂濃度は東京都と比べて低く、最大8 ppb程度の値で推移した。PNs濃度、ANs濃度は東京都環境科学研究所での観測と同じく最大2 ppb程度の値で推移した。HNO₃濃度は最大3 ppb程度の値で推移した。2台の測定装置間では、全ての化合物で同様の挙動が見られた。東京CAPSと群馬CAPSでの各測定対象物質の散布図を図1-4-15に示す。NO₂は東京都環境科学研究所での観測と同様に傾きがほぼ1の良い相関関係が見られた。PNsとANsでは傾きが1からは離れるものの、相関関係を示す傾向が見られた。HNO₃では明確な相関関係は見られず、2023年7月5日から2023年7月10日にかけて逆転したような値の変動が見られた（図1-4-14）。測定の精度向上のため、本期間に注目した解析を行った。

図1-4-16に2023年7月6日に東京CAPS及び群馬CAPSで観測されたNO₂濃度の1秒値を示す。群馬県衛生環境研究所におけるNO₂の変動は東京都環境科学研究所に比べて頻度も低く小さいが、図1-4-16に示すような短い時間で上下するスパイク状のNO₂ピークが時折見られた。両測定装置で得られたNO₂濃度の推移はスパイク状のピーク位置及び濃度もよく一致しており、異なるチャンネルでこれらスパイク状に上昇したNO₂濃度を加算していることが濃度不一致の原因と考えられる。群馬県衛生環境研究所は東側及び北側に交通量の多い幹線道路を有しており、自動車の排出によるNO_xの影響を受けていることがスパイク状のNO₂ピークを形成していると考えられる。スパイク状のNO₂ピークによる濃度上昇は見られるが、スパイク状の濃度減少は見られなかった。このことからも、群馬県衛生環境研究所で測定したデータは周辺の環境濃度に自動車排出の値が加算されたものだと考えた。そこで本研究では、これらスパイク状のピークによる影響を避けるため、採用している120秒のデータのうち、下位10秒の値を採用し、濃度を算出した。

濃度算出方法を変更し、群馬県衛生環境研究所における実大気並行観測結果について、東京CAPSと群馬CAPSのデータを比較した相関プロットを図1-4-17に示す。PNs、ANs、HNO₃の全ての項目において、傾きが1に近づき、決定係数の改善が見られた。以上の結果に基づき、群馬県衛生環境研究所での測定では測定した120秒のデータのうち下位10秒のデータを採用し、濃度を算出することとした。



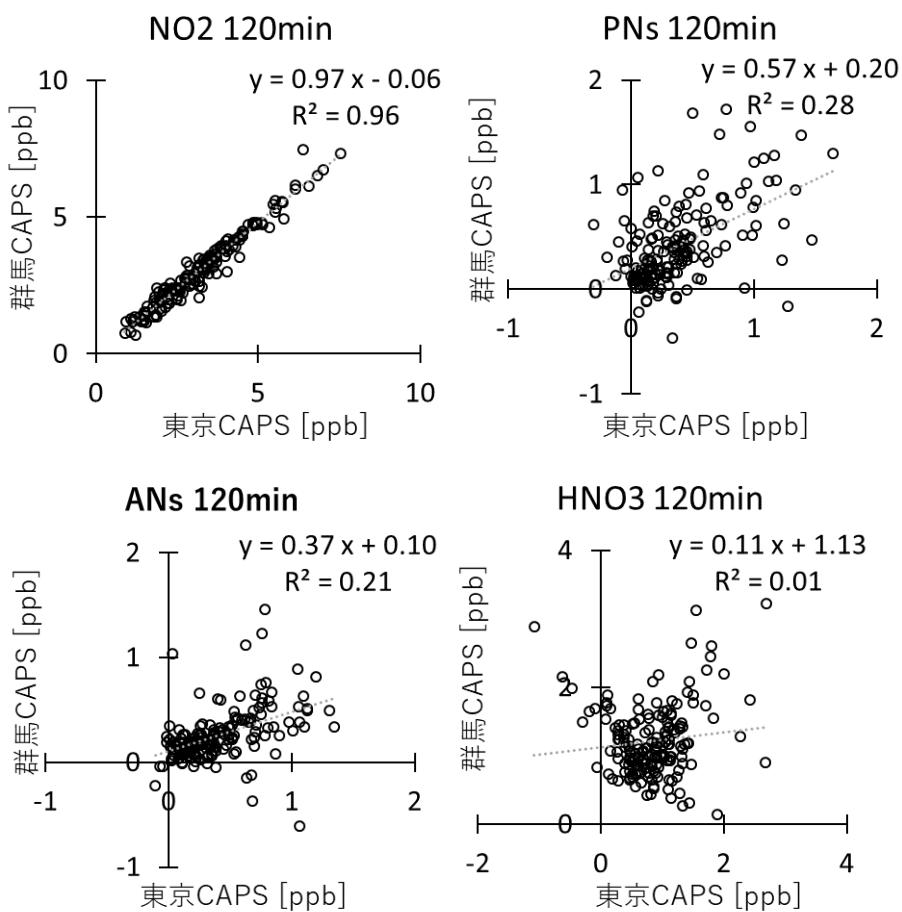


図1-4-15 群馬県衛生環境研究所における実大気並行観測結果について、東京CAPS及び群馬CAPSで測定した値の2時間平均値の相関プロット

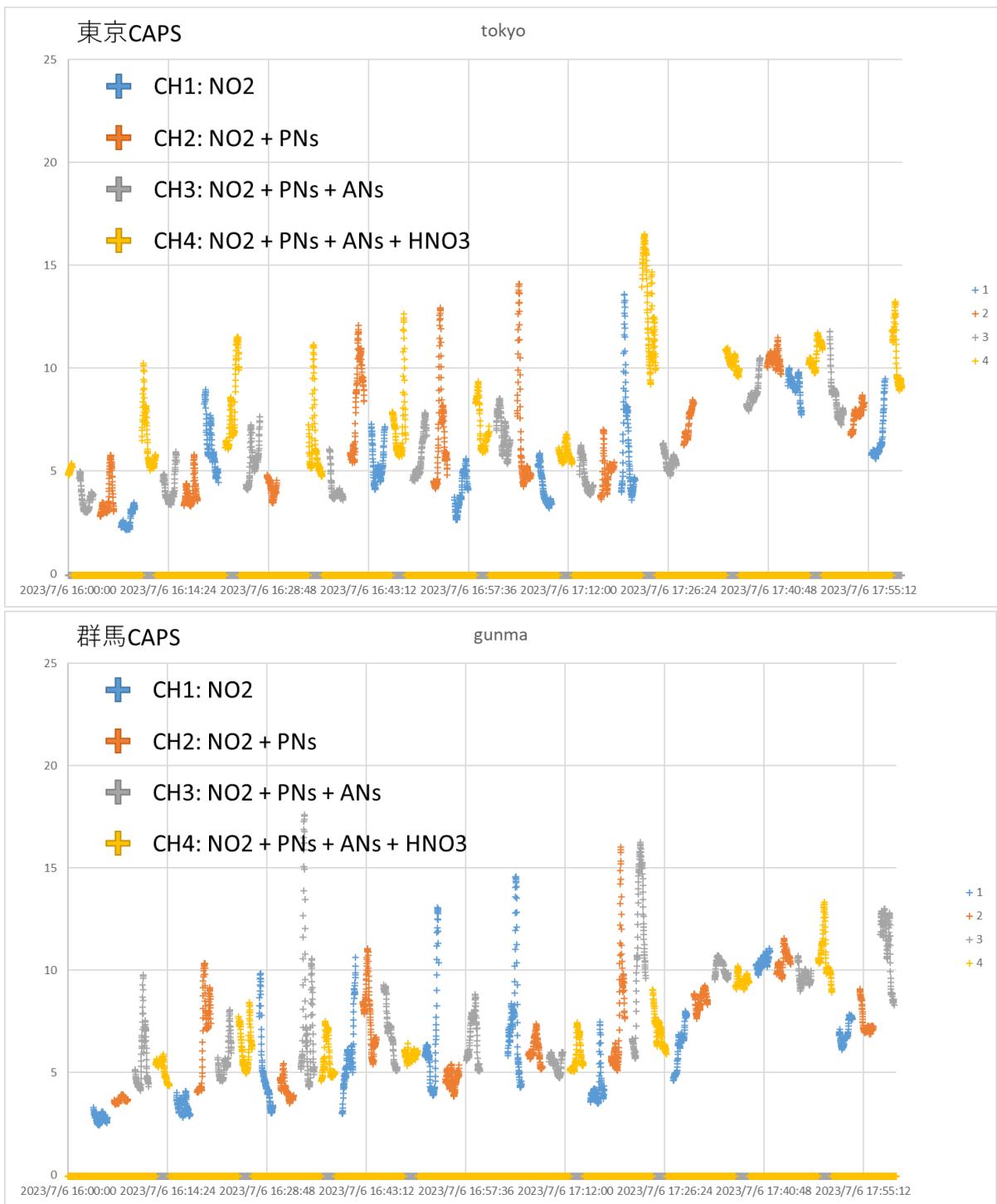


図1-4-16 群馬県衛生環境研究所における実大気観測において測定されたNO₂濃度の1秒値（上：東京CAPS 下：群馬CAPS）

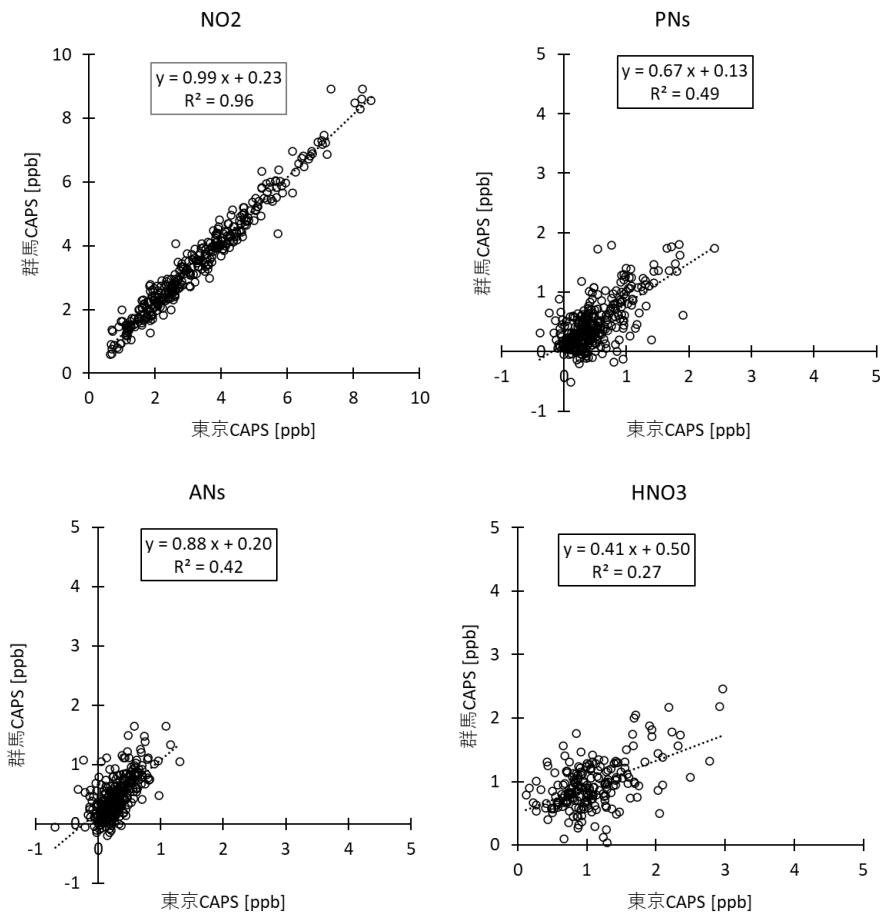


図1-4-17 群馬県衛生環境研究所における実大気並行観測結果について、東京CAPS及び群馬CAPSで測定した値（120秒のうち下位10秒を採用したもの）の1時間平均値の相関プロット

東京都環境科学研究所、埼玉県環境科学国際センター、群馬県衛生環境研究所の関東3地点における2022年度及び2023年度の実大気連続観測結果について、地点ごとの月平均値を図1-4-18、地点ごとの日内変動を図1-4-19に示す。

図1-4-18より、NO₂濃度は2022年度、2023年度のいずれも東京都環境科学研究所 > 埼玉県環境科学国際センター > 群馬県衛生環境研究所の傾向が見られ、夏季にあたる7～9月よりも秋季にあたる11月の方が高くなる季節変動が見られた。夏季にNO₂濃度が減少する理由として、活発な光化学反応によりNO₂が消費されることが原因として考えられる。PNs濃度は、東京都環境科学研究所及び埼玉県環境科学国際センターで7月から9月にかけて減少し、9月から11月にかけて上昇する傾向を示した。ANs濃度は明確な季節変動は見られなかった。HNO₃濃度は2022年度及び2023年度の両方で全ての地点で7月から11月にかけて単調な減少が見られ、濃度は東京都環境科学研究所 > 埼玉県環境科学国際センター = 群馬県衛生環境研究所の傾向が見られた。

図1-4-19より、NO₂濃度は2022年度、2023年度のいずれも朝と夕方に濃度が上昇する二山型の日内変動を示し、東京都環境科学研究所 > 埼玉県環境科学国際センター > 群馬県衛生環境研究所の傾向が見られた。PNs濃度は2022年度及び2023年度の両方で全ての地点で午後に最も高い値を示し夜間に低い値を示す一山型の日内変動を示した。ANs濃度は2022年度及び2023年度の群馬県衛生環境研究所で午後に高い値を示す一山型の日内変動が見られたが、東京都環境科学研究所及び埼玉県環境科学国際センターでは明確な日内変動は見られなかった。HNO₃濃度は東京都環境科学研究所、群馬県衛生環境研究所で午前中に最も高い値を示す一山型の日内変動が見られたが、埼玉県環境科学国際センターでは明確な日内変動は見られなかった。

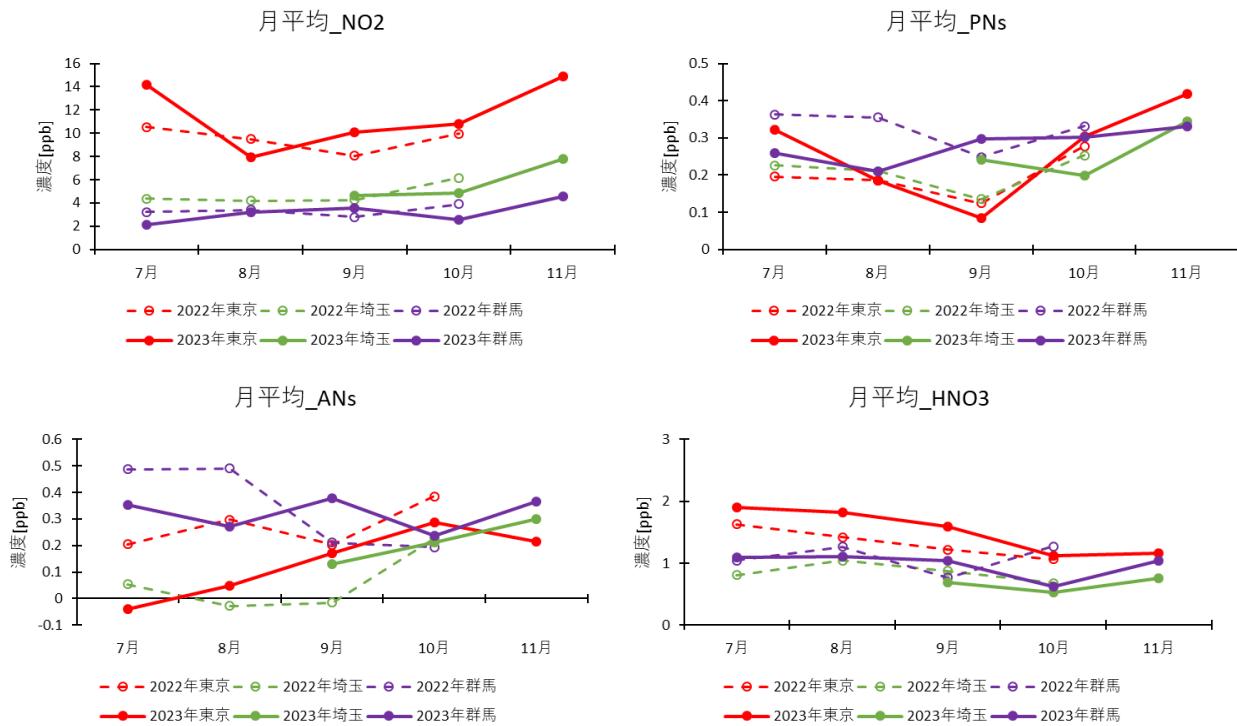


図1-4-18 関東3地点における実大気観測結果（月平均値）

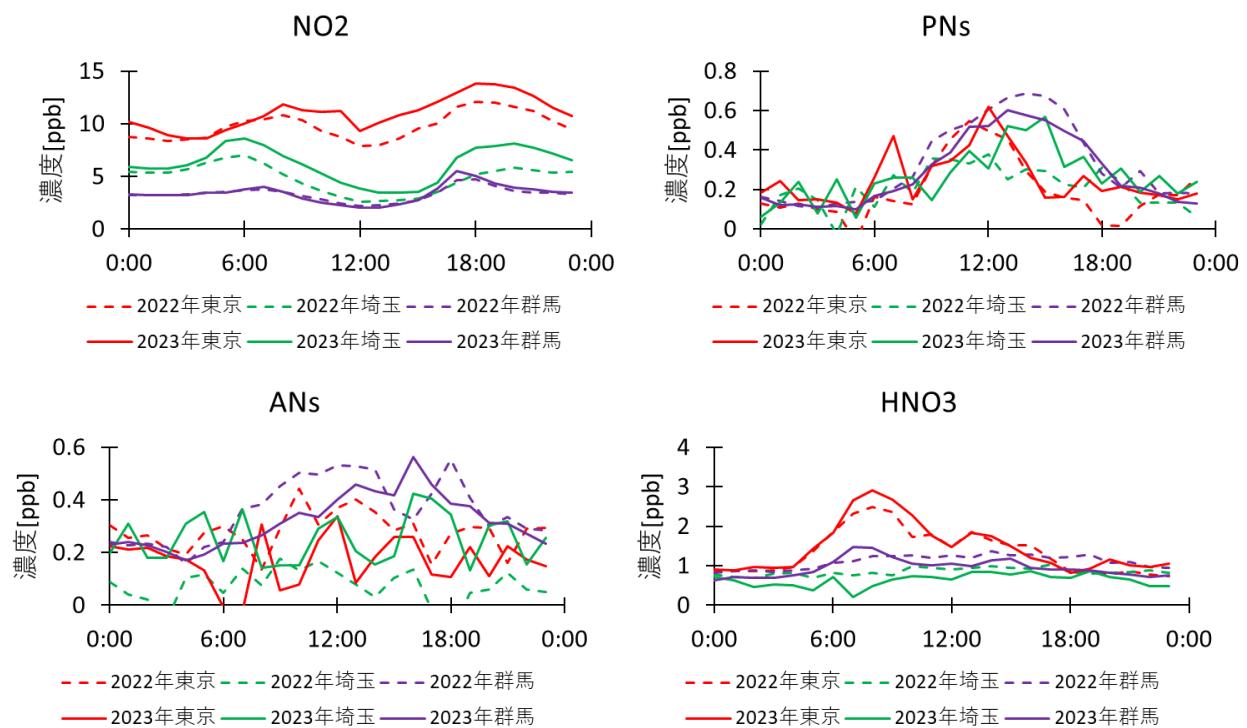


図1-4-19 関東3地点における実大気観測結果（日内変動）

続いて、本研究で測定したPNs、ANs、 HNO_3 と常時監視測定局で測定されている0xとの比較を行った。常時監視測定局は測定地点近傍のものとし、東京都は江東区大島局（東京都環境科学研究所から2.45 km）、埼玉県は埼玉県環境科学国際センター、群馬県は前橋南局（群馬県衛生研究所から3.82 km）を選定した。図1-4-20に各測定地点における結果を示す。埼玉における HNO_3 濃度と0x濃度に弱い正の相関が見られるが明確ではない。本研究で測定したPNs、ANs、 HNO_3 は0xと同じく光化学反応による二次生成物質であるが、その濃度に明確な相関関係は認められなかった。

また、PNs、ANs、 HNO_3 が NO_2 のリザーバーとして作用しているか、前日の12-24時までを平均したPNs、

ANs、 HNO_3 濃度と翌日の0-12時までを平均した NO_2 濃度を比較した結果を図1-4-21に示す。埼玉県環境科学国際センターにおけるPNsとANsが NO_2 と弱い正の相関を示しているように見えるが明確ではない。

続いて、PNs、ANs、 HNO_3 が翌日の光化学反応に寄与しているか、前日の12-24時までを平均したPNs、ANs、 HNO_3 濃度と翌日の0-12時までを平均した O_x 濃度を比較した結果を図1-4-22に示す。埼玉県環境科学国際センター、群馬県衛生研究所におけるPNs、ANs、 HNO_3 に O_x と弱い正の相関が見られるが、明確ではない。

PNs、ANs、 HNO_3 は広域での連続観測体制が整備されておらず O_x との関係も明らかにされていなかったが、本研究で日内変動や季節変動などの実大気中の挙動が関東広域で明らかになった。また、これらの化合物が輸送された先で O_x 生成に関与しているかについては一部で弱い正の相関が見られたものの、本観測で計測した情報だけでは定量的な結論は得られなかった。今後は測定項目を拡張し、観測を継続してデータを蓄積することで O_x の生成過程について定量的な議論を進め、 O_x の環境基準達成に向けた施策にデータを反映させることが必要である。

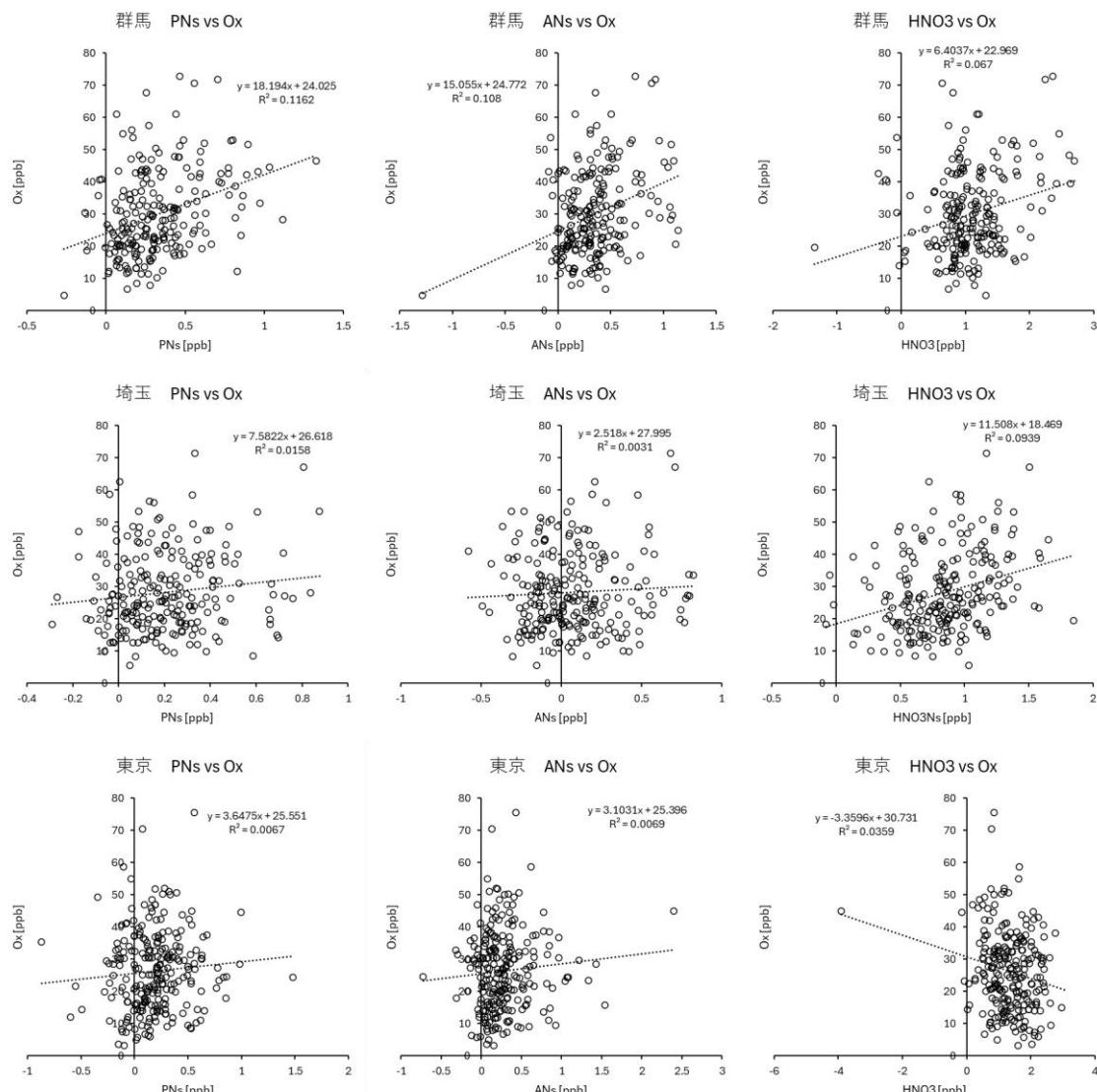
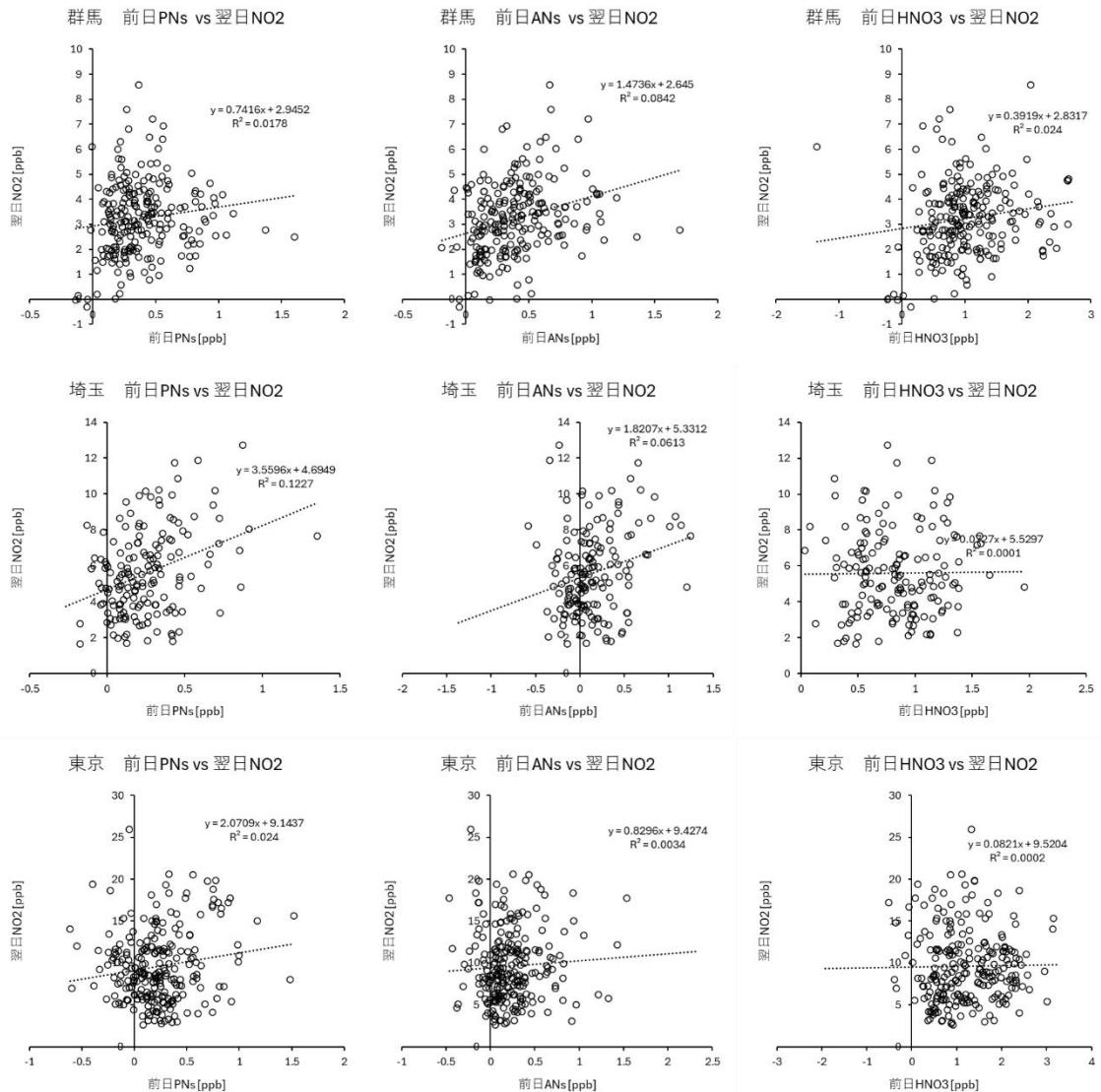
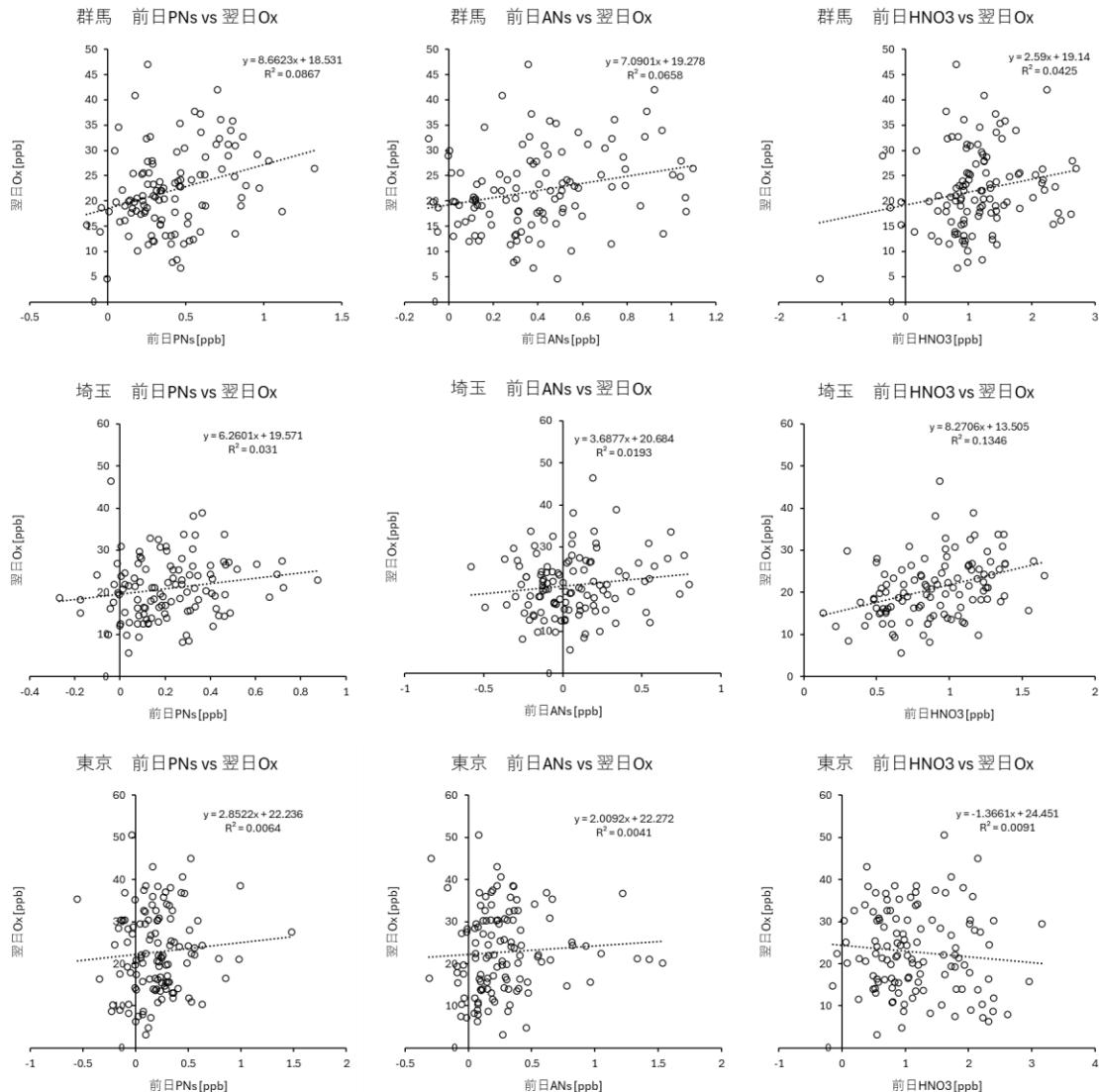


図1-4-20 関東3地点におけるPNs、ANs、 HNO_3 濃度と O_x 濃度との関係

図1-4-21 前日のNO₂、PNs、ANs、HNO₃濃度と翌日のNO₂濃度との関係

図1-4-22 前日のNO₂、PNs、ANs、HNO₃濃度と翌日のOX濃度との関係

1. 5. 研究成果及び自己評価

1. 5. 1. 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＞

従来あまり測定されていなかった総窒素酸化物の個別成分について、熱分解法-乾式測定法によりNO₂、PNs、ANs、HNO₃の4種類を分離測定する測定条件を検討した。本研究ではCAPSを用いた測定だけでなく、より安価な光コンバータと化学発光法による測定法を検討し、並行試験によってCAPSと同等の精度が得られることを明らかにした。

NO₂のリザーバーとなるPNs、ANs、HNO₃を同時にかつ関東の複数地点での実大気連続観測を行った。これらの化合物は光化学オキシダントの一種であるパーオキシアセチルナイトレート (Peroxy Acetyl Nitrate; PAN) を含んでおり、光化学オキシダント (O_x) の生成過程に直接関与するラジカル化合物の反応生成物であるため重要であることは知られているが、常時監視測定局によるモニタリング体制が整備されておらず、複数地点での連続観測という点に本研究の革新性、独創性がある。

常時監視測定局で測定されているO_x濃度との比較を行った。同じく光化学反応による二次生成物質であるO_xの主要成分であるO₃とは単純な比例関係ではなく、本研究結果からは従来考えられてきた遠方でのNO₂再生によるO_x生成への寄与はあまり大きくなことが示唆された。

<環境政策等へ既に貢献した研究成果>

特に記載する事項はない。

<環境政策等へ貢献することが見込まれる研究成果>

熱分解-CAPS法により、光化学オキシダントの一種であるパーオキシアセチルナイトレートを含むPeroxy Nitrates (PNs) を安定して測定できる測定装置を開発した。関東3地点（東京都環境科学研究所（東京都江東区）、埼玉県環境科学国際センター（埼玉県加須市）、群馬県衛生環境研究所（群馬県前橋市））での実大気連続観測を実施し、2時間平均値でのデータを取得した。

一次排出の大気汚染物質であるNO₂は大規模な大気汚染物質の排出源である東京湾沿岸から離れると濃度の減少が見られるが、二次生成物質であるパーオキシアセチルナイトレートの濃度は東京湾からの距離によらず0~2 ppb程度の濃度がみられた。地点によらず同程度の濃度が見られる傾向は、同じく二次生成物質であり、光化学オキシダントの主要な成分であるO₃の挙動と同様である。この結果は光化学オキシダントの環境基準見直しに関する基礎データとして環境政策への貢献が見込まれる。

また、近年では光化学オキシダント (0x) 濃度低減のための施策の方向性を決定するために、0x生成レジームを用いた議論が進められている。0x生成レジームは様々な指標を用いて算出されており、現時点では統一された手法はまだ確立されていない。本研究で測定したPNs、ANs、HNO₃はいずれも0xの主要成分であるO₃が生成する反応に直接関与するラジカル化合物 (R0₂; Alkoxy Radical, R0; Alkyl Radical) の反応生成物であり、0xの生成プロセスを考慮する上で重要である。本研究の観測を継続するとともにVOCの観測体制を充実することによって、より精度の高い0x生成レジームの解析手法の提言への貢献が見込まれる。

（参考）0x生成レジームについて

https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sangyo_gijutsu/sangyo_kankyo/pdf/006_02_02.pdf
https://www.erca.go.jp/yobou/taiki/research/pdf/r04_result/r04_honpen_01.pdf

1. 5. 2. 研究成果に基づく研究目標の達成状況及び自己評価

<全体達成状況の自己評価> · · · · · 3. 目標どおりの成果をあげた

<サブテーマ1 達成状況の自己評価> · · · · · 3. 目標どおりの成果をあげた

1. 6. 研究成果発表状況の概要

1. 6. 1. 研究成果発表の件数

成果発表の種別	件数
産業財産権	0
査読付き論文	0
査読無し論文	1
著書	0
「国民との科学・技術対話」の実施	3

口頭発表・ポスター発表	4
マスコミ等への公表・報道等	0
成果による受賞	0
その他の成果発表	0

1. 6. 2. 主要な研究成果発表

成果番号	主要な研究成果発表 (「研究成果発表の一覧」から10件まで抜粋)
1	鶴丸央, 齊藤伸治, 星純也, 市川有二郎, 熊谷 貴美代, 2023, 関東複数地点での観測による総窒素酸化物の環境動態に関する研究, 東京都環境科学研究所年報, 2023, p44-45
2	熊谷貴美代、坂本祥一、田子博、鶴丸 央、齊藤伸治、星 純也、西村理恵、高取惇哉、菅田誠治、第62回大気環境学会年会（2021）オンライン開催、2019年5月に発生した光化学オキシダント高濃度事例－関東地域の状況（ポスター発表）
3	鶴丸央、第63回大気環境学会年会（2022）、熱分解-CAPS法による総窒素酸化物測定装置の開発（ポスター発表）
4	鶴丸央、第63回大気環境学会年会環境大気モニタリング分科会（2022）、熱分解CAPS 法による総窒素酸化物測定装置の開発と関東複数地点における連続観測（口頭発表）
5	鶴丸央、齊藤伸治、星純也、市川有二郎、熊谷貴美代、第64回大気環境学会（2023）、関東地方での広域の光化学オキシダント事例発生時における高次の窒素酸化物の動態解明（ポスター発表）
6	第27回 東京都環境科学研究所 公開研究発表会での口頭発表「広域大気汚染問題に対する地方自治体及び東京都における調査研究」（2021）
7	東京都立小松川高等学校での講演「理数探求 理数探求講演会」（2023）
8	東京都立小松川高等学校での講演「理数探求 理数探求講演会」（2024）

注：この欄の成果番号は「研究成果発表の一覧」と共通です。

1. 6. 3. 主要な研究成果普及活動

本研究課題での成果普及活動は、合計で3件行った。そのうち、特に重要なものとしては成果番号6の「第27回 東京都環境科学研究所 公開研究発表会での口頭発表」がある。本発表会は毎年東京都環境局が主催し、当研究所の職員が発表を行うものであるため、直接行政機関に研究成果を紹介できる機会である。また、当該年度はコロナ禍における業務のオンライン化に取り組んでいた時期であり、講演をオンライン化したことで平時は聴講が難しい遠方の地方環境研究所や地方行政機関の職員にも本研究の成果を紹介できる機会となった。公開期間中には132件の聴講があった。

1. 7. 国際共同研究等の状況

＜国際共同研究の概要＞

国際共同研究を実施していない。

1. 8. 研究者略歴

<研究者（研究代表者及びサブテーマリーダー）略歴>

研究者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
鶴丸央	<p>研究代表者及びサブテーマ1リーダー 京都大学大学院地球環境学堂博士後期課程修了 博士（地球環境学） 京都大学大学院地球環境学堂特任研究員、金沢大学環日本海域環境研究センター博士研究員を経て、 現在、公益財団法人東京都環境公社 東京都環境科学研究所 気候変動・環境エネルギー研究科 主任研究員 専門は大気化学、研究テーマは光化学オキシダントと微小粒子状物質</p>

2. 研究成果発表の一覧

注：この項目の成果番号は通し番号です。

(1) 産業財産権

成果番号	出願年月日	発明者	出願者	名称	出願以降の番号
	特に記載する事項はない。				

(2) 論文

<論文>

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ	査読の有無
1	2023	鶴丸央, 齊藤伸治, 星純也, 市川有二郎, 熊谷 貴美代, 2023, 関東複数地点での観測による総窒素酸化物の環境動態に関する研究, 東京都環境科学研究所年報, 2023, p44-45	1	無

(3) 著書

<著書>

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
		特に記載する事項はない。	

(4) 口頭発表・ポスター発表

<口頭発表・ポスター発表>

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ	査読の有無
2	2021	熊谷貴美代、坂本祥一、田子博、鶴丸央、齊藤伸治、星純也、西村理恵、高取惇哉、菅田誠治、第62回大気環境学会年会(2021)オンライン開催、2019年5月に発生した光化学オキシダント高濃度事例－関東地域の状況（ポスター発表）	1	無
3	2022	鶴丸央、第63回大気環境学会年会（2022）、熱分解-CAPS法による総窒素酸化物測定装置の開発（ポスター発表）	1	無
4	2022	鶴丸央、第63回大気環境学会年会環境大気モニタリング分科会（2022）、熱分解CAPS法による総窒素酸化物測定装置の開発と関東複数地点における連続観測（口頭発表）	1	無
5	2023	鶴丸央、齊藤伸治、星純也、市川有二郎、熊谷貴美代、第64回大気環境学会（2023）、関東地方での広域の光化学オキシダント事例発生時における高次	1	無

		の窒素酸化物の動態解明（ポスター発表）		
--	--	---------------------	--	--

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
6	2021	第27回 東京都環境科学研究所 公開研究発表回での口頭発表「広域大気汚染問題に対する地方自治体及び東京都における調査研究」	1
7	2023	東京都立小松川高等学校での講演「理数探求 理数探求講演会」	1
8	2024	東京都立小松川高等学校での講演「理数探求 理数探求講演会」	1

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
		特に記載する事項はない。	

(7) 研究成果による受賞

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
		特に記載する事項はない。	

(8) その他の成果発表

成果番号	発表年度	成果情報	主たるサブテーマ
		特に記載する事項はない。	

権利表示・義務記載

特に記載する事項は無い。

この研究成果報告書の文責は、研究課題に代表者又は分担者として参画した研究者にあります。
 この研究成果報告書の著作権は、引用部分及び独立行政法人環境再生保全機構（ERCA）のロゴマークを除いて、原則的に著作者に属します。
 ERCAは、この文書の複製及び公衆送信について許諾されています。

Abstract

[Project Information]

Project Title : Development of Measurement System for Individual Components of Ambient Nitrogen Oxides by Thermal Dissociation Method and Clarification of Their Behaviors by Year-round Continuous Observation at Multiple Locations in Kanto Region

Project Number : JPMEERF20215R02

Project Period (FY) : 2021-2024

Note: This period has been extended.

Principal Investigator : Tsurumaru Hiroshi

(PI ORCID) :

Principal Institution : Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection
1-7-5 Koto-ku, Tokyo, JAPAN
Tel: +81 3 3699 1470
E-mail: tsurumaru-h@tokyokankyo.jp

Cooperated by :

Keywords : Nitrogen Oxide, Photochemical Oxidant, Thermal Dissociation Method, Transboundary Pollution, Peroxy Acetyl Nitrate

[Abstract]

In recent decades, Nitrogen Oxide (NOx) and Non-Methane Hydrocarbon (NMHC), which are precursors of photochemical oxidants (Ox), have been decreasing gradually in Japan; however, environmental standards of Ox have not yet been achieved. Particularly in the Kanto region, the Ox concentration tends to be high inland areas, suggesting that air masses from the Tokyo Bay coastal area emit high concentrations of air pollutants, which react photochemically during transportation. Nitrogen dioxide plays an important role in photochemical reactions by forming Ox via photodissociation, while forming peroxy nitrate (PNs), alkyl nitrate (ANs), and HNO_3 as NOx reservoirs. PNs, ANs, and HNO_3 form NO_2 via thermal dissociation, suggesting that they may form NO_2 in inland areas and contribute to the formation of Ox. In this study, PNs, ANs, and HNO_3 concentrations were measured at several sites in cooperation with a regional environmental laboratory in the Kanto region. The thermal dissociation method was used for the measurements, while the CAPS and chemiluminescence methods with an optical converter were used to detect NO_2 . The instruments were calibrated using the permeation tube method. Observations were conducted at the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection (TMRIEP), Center for Environmental Science in Saitama (CESS), and Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences (GPIPHES) for the periods 2022/06/29–2022/11/10 and 2023/08/09–

2024/01/17. There were clear daily variations in NO₂, PNs, and ANs in GIPHES, and HNO₃ in TMRIEP and GIPHES. Although the concentration of compounds at GIPHES tended to be lower than that at the other two sites, the ratio of PN_s, AN_s, and HNO₃ in the total nitrogen oxides concentration was highest at the three sites, suggesting that the farther the air mass was transported, the more oxidants were produced by the NO₂ supply through thermal dissociation from PN_s, AN_s, and HNO₃.