

2021年環境研究総合推進費 課題番号5-2102

体系的番号JPMEERF20215002

研究開発期間:令和3-5年度

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

課題代表:

梶井克純 (京都大学、国立環境研究所)

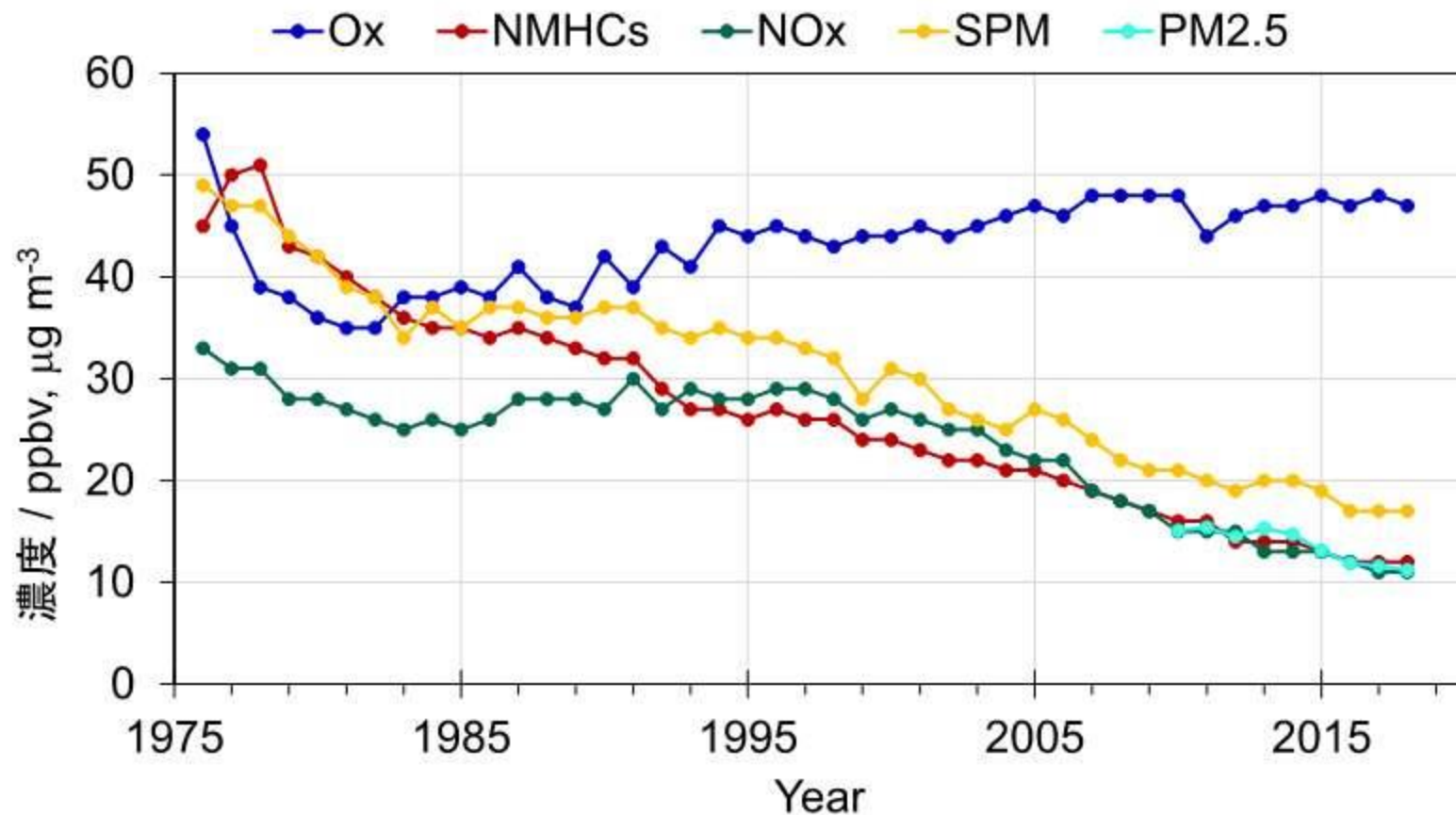
サブテーマリーダー:

佐藤圭 (国立環境研究所)

定永靖宗 (大阪公立大学)

1. はじめに

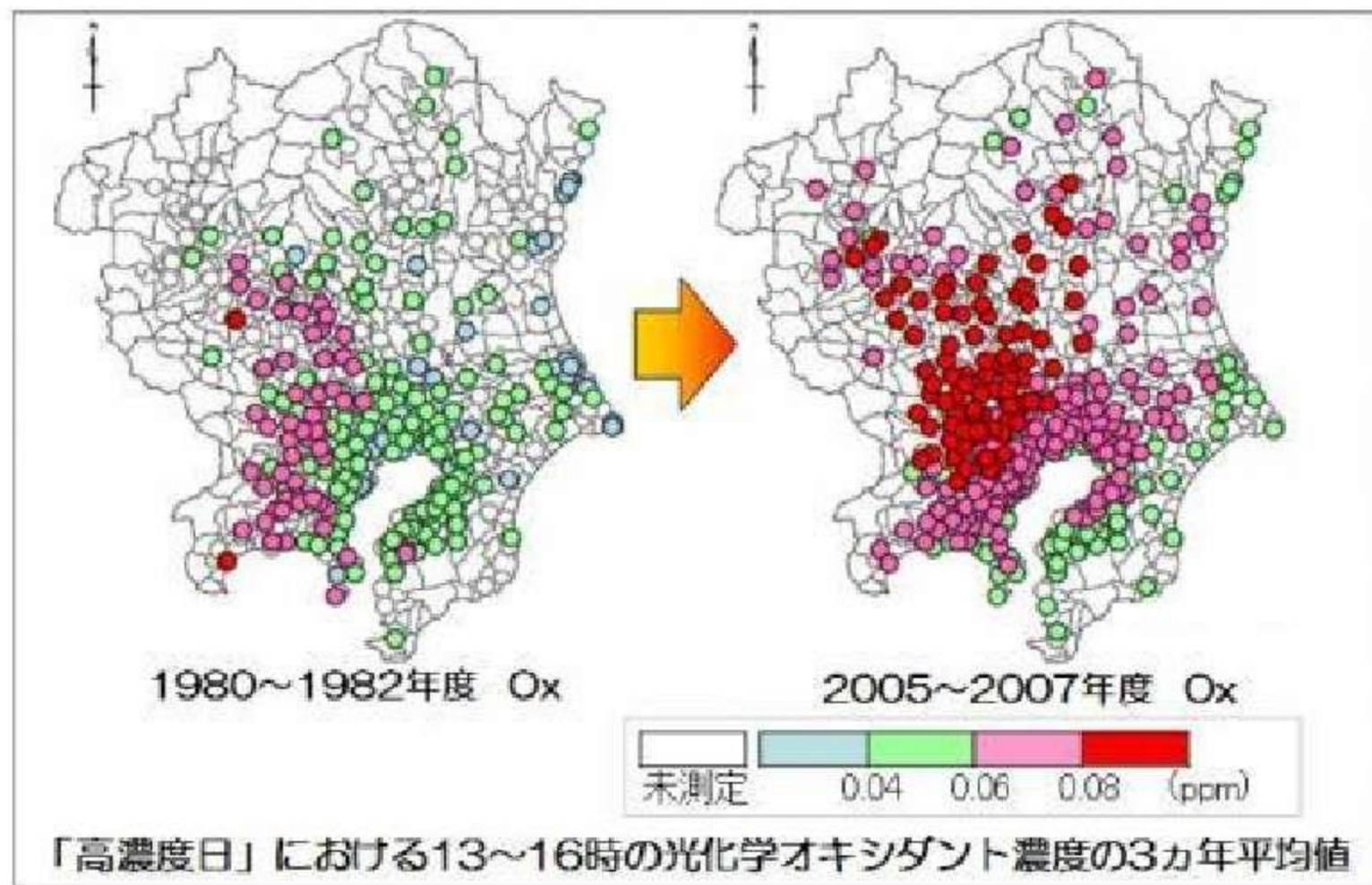
一般局における大気汚染物質トレンド



オゾン前物質は斬減しているがオゾンは増加傾向
エアロゾルは斬減

1. はじめに

関東における光化学オキシダント濃度の変遷と地域特性



2-3. 研究開発目的・目標

研究概要

研究目的

HO_xラジカルとエアロゾルの相互作用・未知なる反応成分の情報を組み込んだ**オゾン生成機構の再構築**を実施し、オゾン生成機構の不確定性を低減する。オゾン生成速度の**前駆体物質に対する感度の定量化**と**地域依存性**を把握する。

研究目標

HO₂反応性やHO_xラジカル収率測定を可能な装置を開発し、**エアロゾルによるHO_xの取り込みと未知反応性物質の寄与**を定量化できるシステムを構築する。光化学チャンバー実験を行い**不均一反応過程を組み込んだ詳細反応モデル**を構築し、不均一反応過程のモデルパラメータを最適化する。**ポータブルレジーム判定装置を開発**し大気測定を実施することで、領域化学モデルの検証・精緻化を行う。人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の**削減効率マップ**を計算し、設定した前駆物質の削減シナリオに従い**ベネフィット計算**を行う。

3. 研究計画

全体の研究計画

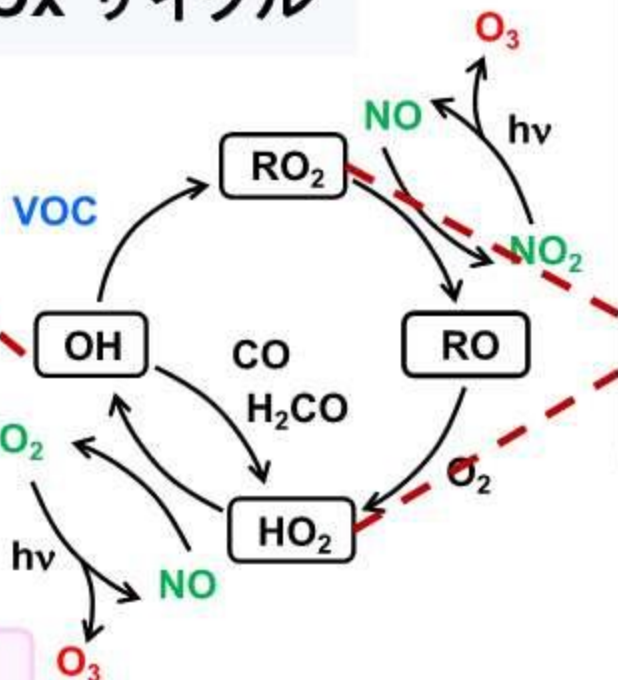
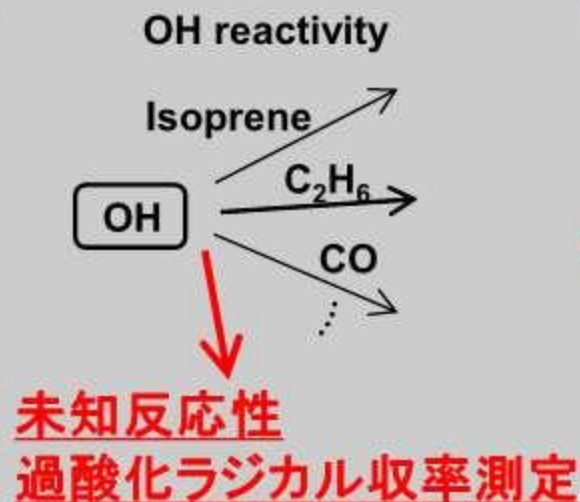
- ・**HO_xサイクルの完全理解**(サブ1: 京都大学、環境研)
 - 未知反応性OHラジカルの反応収率測定
 - 過酸化ラジカルのエアロゾルへの取込み係数測定
 - 未知過程のオゾン生成寄与の評価
- ・**模擬大気中での化学反応追跡**(サブ2: 環境研)
 - オゾン生成速度の前駆物質依存性評価
 - エアロゾルシードによるオゾン生成量の変化
 - 詳細化学モデルの開発
- ・**地域特性に着目した実験**(サブ3: 大阪公大、産総研)
 - ポータブルレジーム判定装置の開発
 - 実大気中でのレジーム判定測定と領域モデル比較
 - オゾン生成感度マッピングと削減ベネフィット計算

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ1)

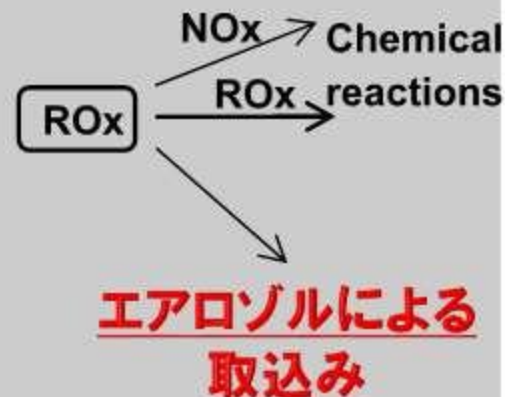
オゾン生成機構

— HO_x サイクルと未知過程 —

HO_x サイクル



RO_x reactivity

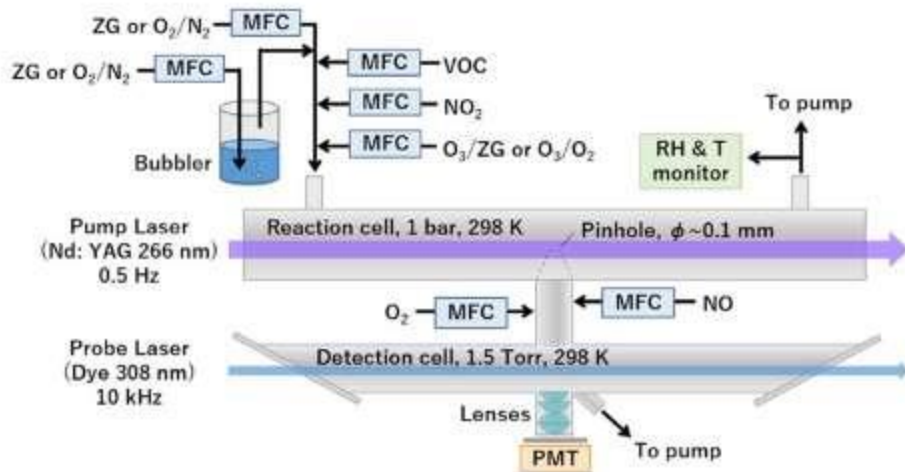


OH HO₂ RO₂反応性計測

- 1 HO₂のエアロゾルによる取り込み係数測定を行う。
- 2 RO₂反応性測定、過酸化ラジカル生成収率測定法を確立する。
- 3 シミュレーションチャンバー実験・大気観測においてHO_x反応性計測を行う。

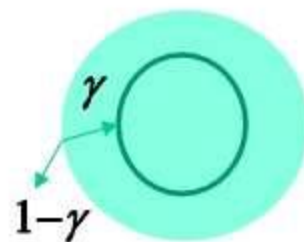
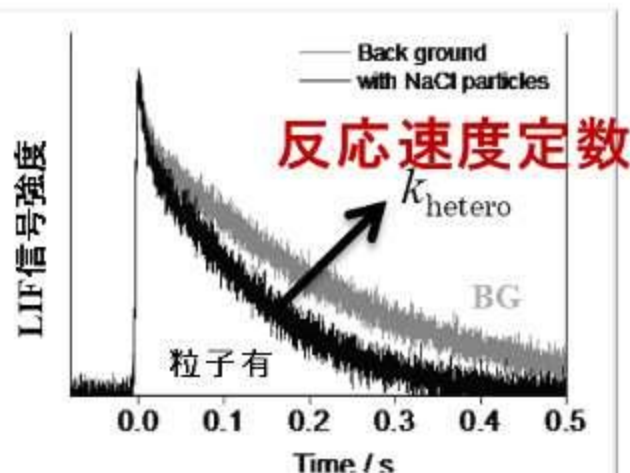
4-5. 研究内容・結果(サブテーマ1)

過酸化ラジカル取り込み係数の決定



模擬エアロゾルへの取り込み係数

Radicals	Aerosol types	Uptake coefficient, γ
HO ₂	NaCl	0.019 ± 0.012
	NaCl + CuCl ₂	0.646 ± 0.018
	NaCl + FeCl ₂	0.267 ± 0.004
	(NH ₄) ₂ SO ₄	0.005 ± 0.010
	(NH ₄) ₂ SO ₄ + Cu SO ₄	0.596 ± 0.018
	(NH ₄) ₂ SO ₄ + Fe SO ₄	0.245 ± 0.012
	Na ₂ SO ₄	0.039 ± 0.010
Isoprene-RO ₂	Na ₂ SO ₄ + Cu SO ₄	0.490 ± 0.027
	Na ₂ SO ₄ + Fe SO ₄	0.161 ± 0.006
	Sea water (Izu)	0.114 ± 0.006
	Sea water (Hachijojima)	0.223 ± 0.009
Isoprene-RO ₂	NaCl	0.11 ± 0.02
	NaCl + Ascorbic acid	0.45 ± 0.02



$$k_{\text{hetero}} = \gamma S \frac{\omega}{4}$$

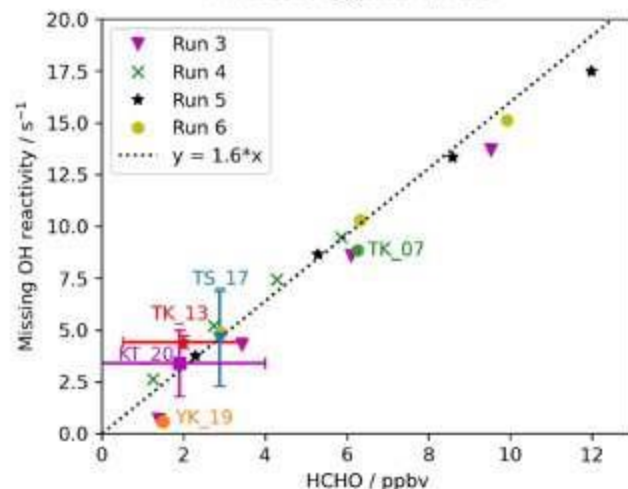
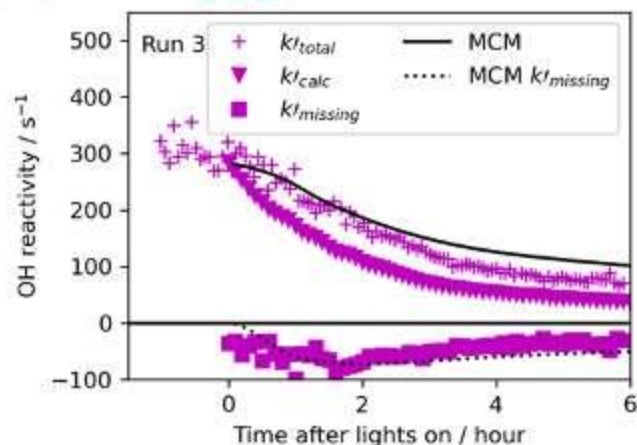
反応性パラメータ
取り込み係数 γ

- 遷移金属イオン依存性とRO₂取り込み係数を報告

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ1)

シミュレーションチャンバー実験・大気観測

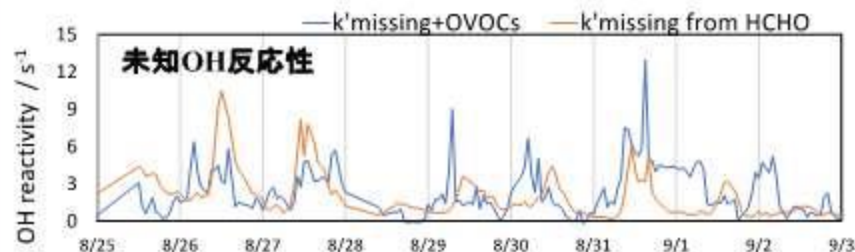
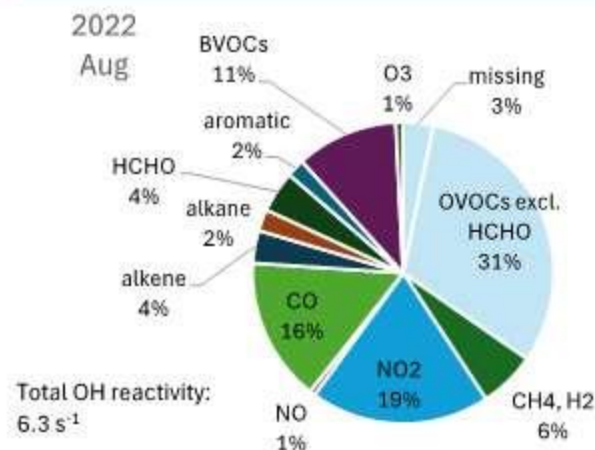
チャンバー実験



- MCMは酸化反応が進むと過大評価
- HCHOは大気モデル再現性の指標

大気観測

茨城県
つくば市



つくば市2017年からの変化:

- 遷移領域からNO_x律速へ
- NO_x、AVOCsが半減
- BVOCs、OVOCsが重要に

江東区:

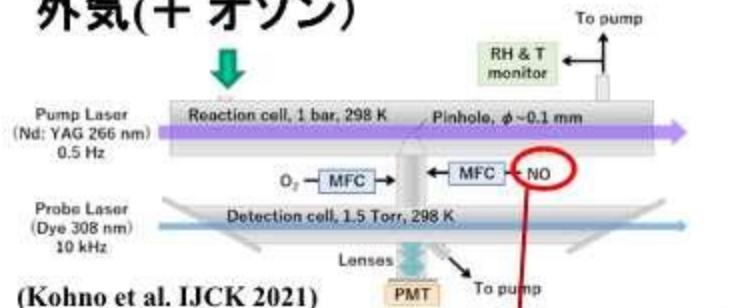
- VOC律速、AVOCsが重要

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ1)

過酸化ラジカル収率測定システムの開発

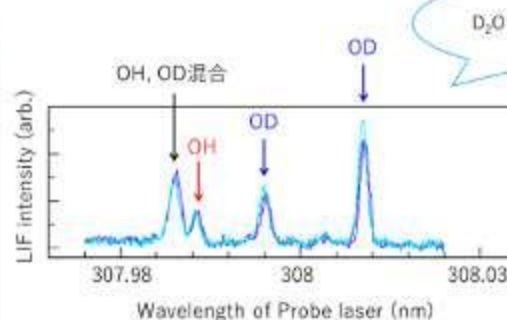
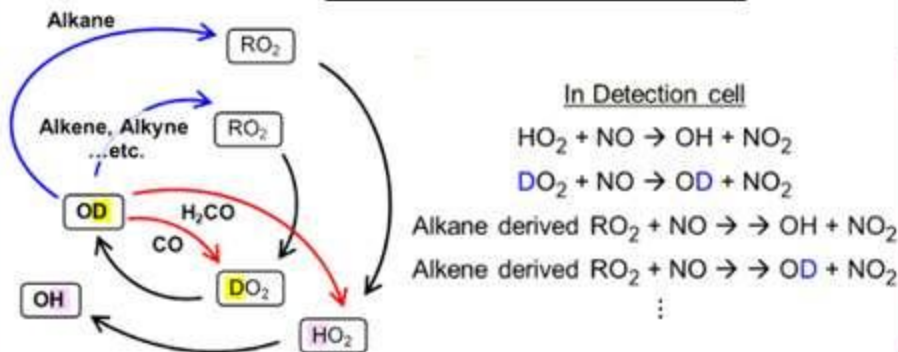
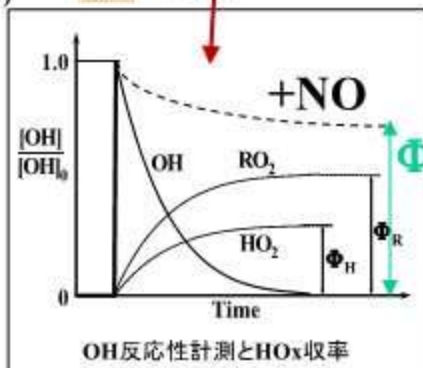
基本測定原理+重水素法(オプション)

外気(+ オゾン)



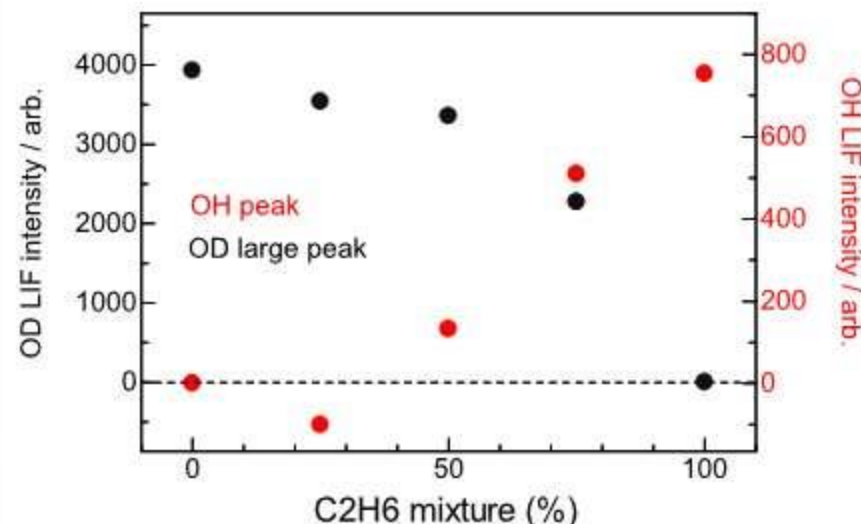
(Kohno et al. IJCK 2021)

検出セル内反応:
 $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO}_2$
 $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH}$



ODとOHラジカルの選択的検出に成功

両ラジカルの検出効率の算出



Alkane + OD $\rightarrow$ RO₂ $\rightarrow$ OH

CO + OD $\rightarrow$ DO₂ $\rightarrow$ OD

標準ガスのHO₂, RO₂収率測り分けに成功

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ2)

チャンバー実験の方法と目的



国立環境研究所6m³チャンバー

1. 合成模擬大気(混合VOC/NO_x)を用いたレジーム判定チャンバー実験による既存化学モデルの検証
2. 合成模擬大気的光酸化におけるOH反応性の評価
3. オゾン生成実験によるオゾン生成レジーム判定装置の妥当性評価
4. 銅(II)含有エアロゾルがオゾン生成に及ぼす影響の評価(2m³テフロンバッグ)

詳細化学反応モデル

- Master Chemical Mechanismモデル(v3.3.1)
- 抵抗モデルを用いたHO₂取り込み過程を導入(エアロゾル存在下)

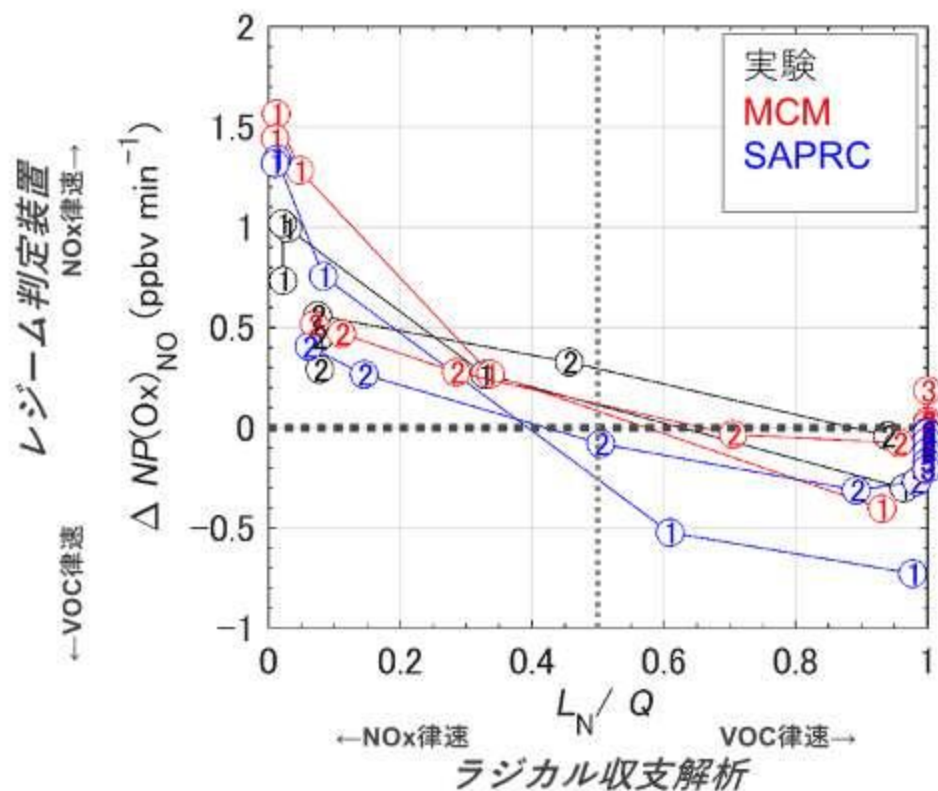
4-5. 研究内容・結果(サブテーマ2)

オゾン生成レジーム判定装置の妥当性評価

O₃生成チャンバー実験



O₃生成レジーム判定装置



詳細反応メカニズムと簡易メカニズムによってO₃生成感度とO₃生成レジームの経時変化が再現されることを明らかとした。

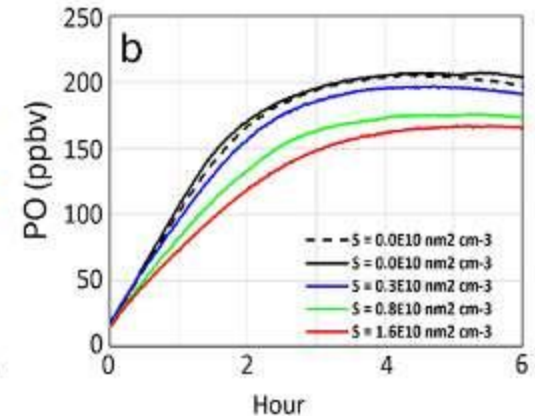
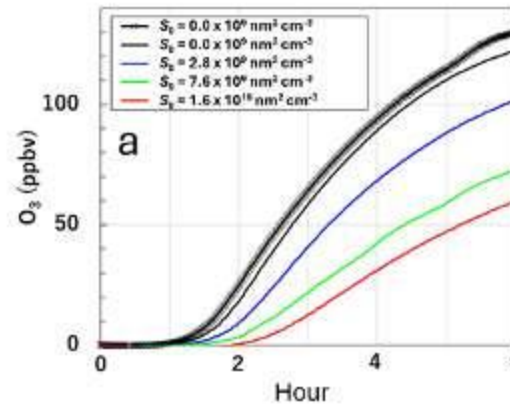
4-5. 研究内容・結果(サブテーマ2)

エアロゾルがオゾン生成に及ぼす影響の評価

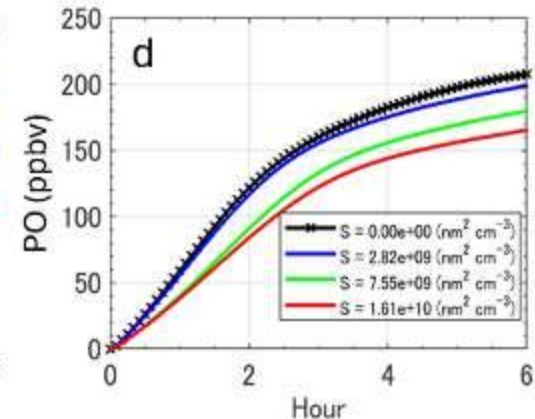
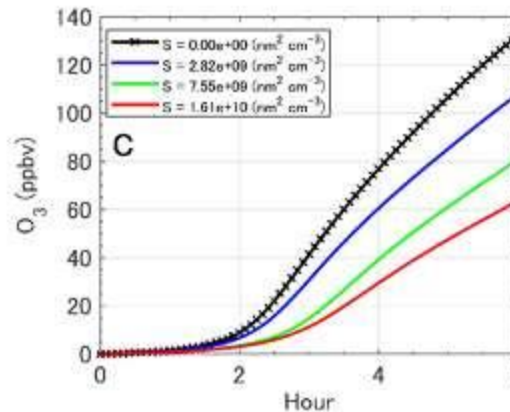
オゾン

$PO = O_3 + NO_2$

チャンバー実験



MCM計算



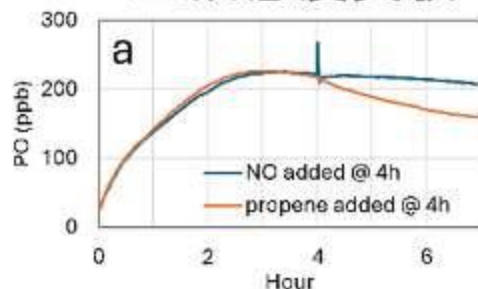
6時間照射後のポテンシャルオゾンは銅含有エアロゾルの表面積濃度の増加にしたがい減少することを明らかにした。

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ2)

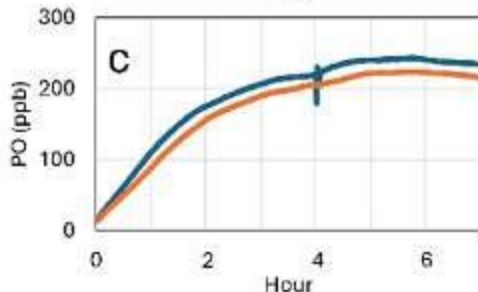
オゾン生成感度とエアロゾル添加効果

NO_x律速

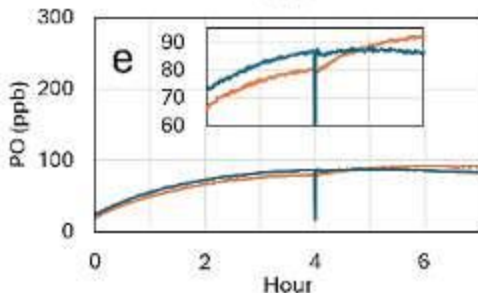
O₃生成感度実験



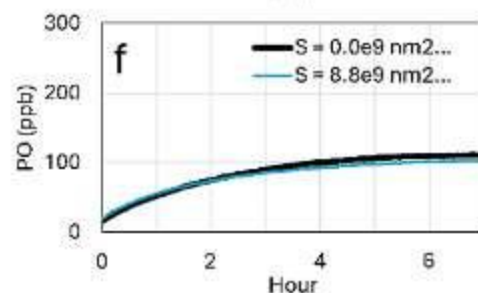
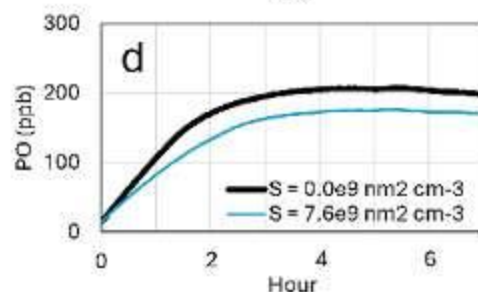
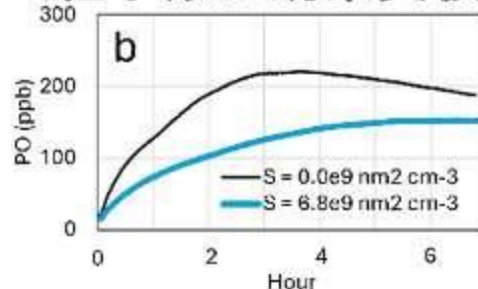
遷移領域



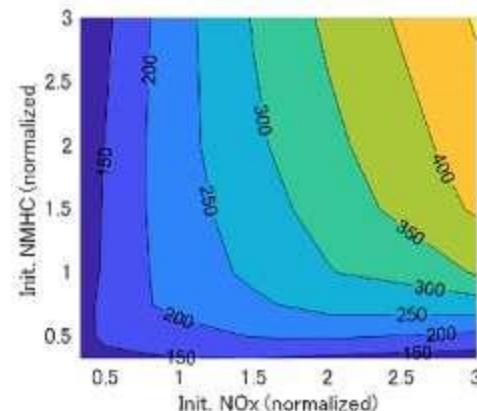
VOC律速



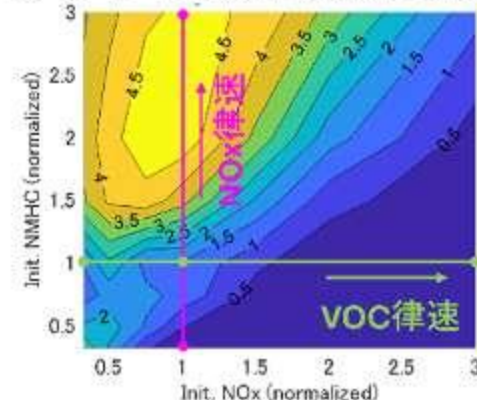
粒子添加効果実験



オゾン(MCM)



オゾン低減量(MCM)

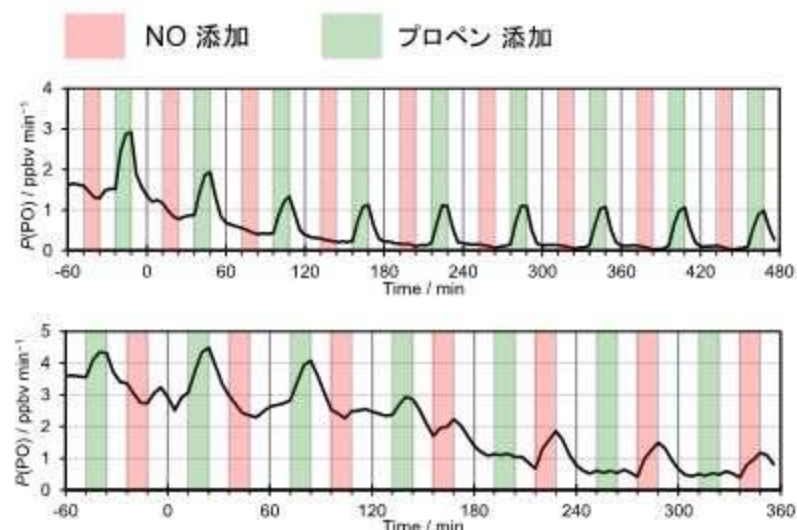


チャンバー実験の結果、NO_x律速および遷移領域ではエアロゾルによってオゾン生成の低減が見られ、VOC律速では低減が限定的であった。

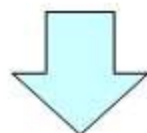
4-5. 研究内容・結果(サブテーマ3)

ポータブルレジーム判定装置の確立

レジーム判定装置の確度の検証



想定されたオゾン生成レジームと実測のオゾン生成レジームは一致。詳細反応モデルでも再現。



ポータブルレジーム
判定装置の確立

レジーム判定装置の相互比較

東京都環境科学研究所
での集中観測



オリジナル・ポータブルレジーム判定装置から得られた結果

オリジナル

ポータブル

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

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

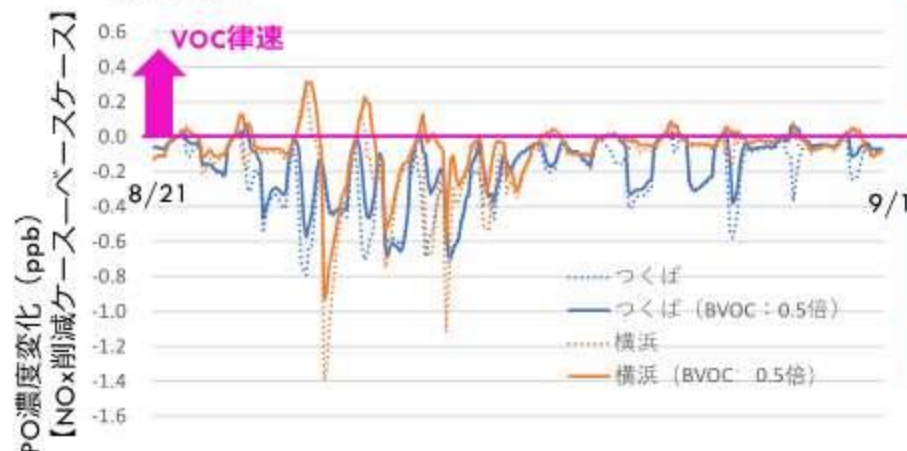
判定されたオゾン生成レジームは概ね一致。

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ3)

実大気とモデル大気のレジーム比較・検証

モデル大気のレジーム判定例

2017年夏季



VOC律速と判定された時間数のモデル/実大気観測比較結果

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

※横浜の実大気観測は2019年7-8月に行われた結果である。

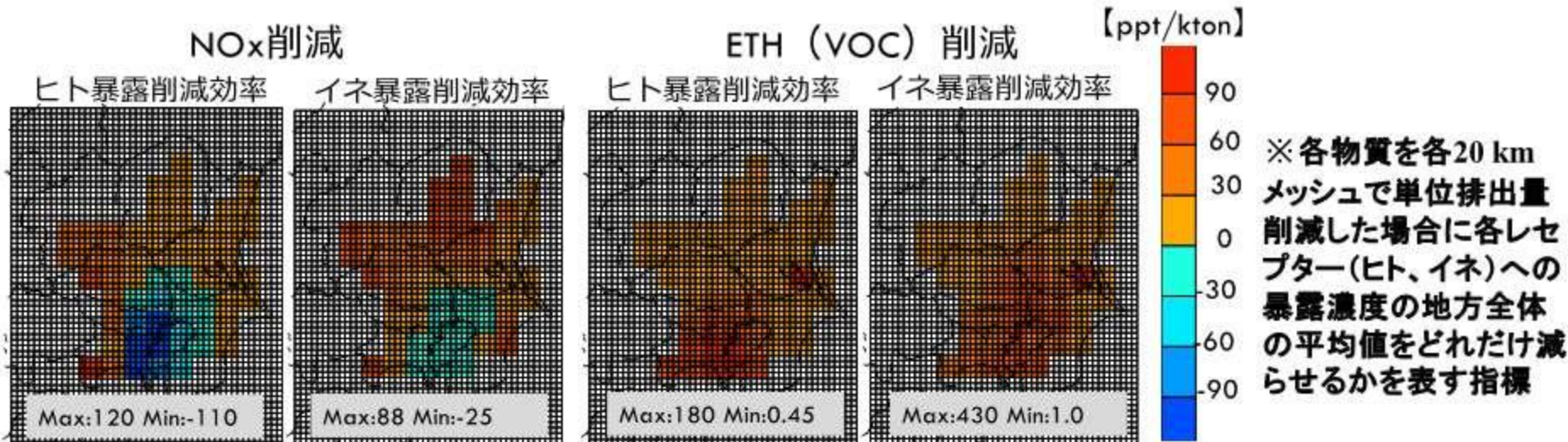
- ◆モデルは臨海地域(横浜市)と郊外部(つくば市)のVOC律速となる時間数の違い(横浜市>つくば市)を定性的に再現
- ◆ファクター2(0.5~2倍)の不確実性があるとされているBVOC放出量については、0.5倍にした計算結果の方が実大気観測結果に近い



BVOC放出量を0.5倍に更新してオゾン暴露削減効率を計算

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ3)

更新モデルによるオゾン削減効率※マップの算出結果例(関東)



◆メッシュにより負の値から3桁の値まで大きく異なる

◆NO_x削減では都心部で負の値→都心部でのNO_x削減では死亡者数減少やコメ収量増加に寄与せず逆効果となる



＋他のVOC化学種(6種)のマップ
＋発生源セクター毎の各化学種の排出量マップ

発生源ごとのオゾン暴露濃度低減効果表(関東、10%削減時)

	NO _x			VOC			NO _x とVOC		
	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度低減量 (ppb)	イネ暴露濃度低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度低減量 (ppb)	イネ暴露濃度低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃度低減量 (ppb)	イネ暴露濃度低減量 (ppb)
関東									
自動車	9,765	-0.1814	0.1485	4,334	0.0866	0.0861	14,099	-0.0948	0.2347
固定燃焼	9,939	-0.3031	0.0381	659	0.0191	0.0143	10,599	-0.2840	0.0524
オフロード	953	-0.0346	0.0089	99	0.0026	0.0025	1,052	-0.0320	0.0114
固定蒸発	0	0	0	16,763	0.2180	0.1902	16,763	0.2180	0.1902
小型焼却炉	7	-0.0002	0.0001	26	0.0007	0.0007	34	0.0005	0.0008
野焼き	35	0.0007	0.0016	72	0.0005	0.0009	107	0.0012	0.0025
喫煙	22	-0.0009	0.0001	74	0.0023	0.0021	95	0.0014	0.0022

◆この表を用いれば、様々な排出削減シナリオによる排出削減効果を定量的に、しかも瞬時に評価することが可能

6. 目標の達成状況と環境政策等への貢献

達成状況 …………… 目標どおりの成果をあげた

【サブテーマ1】HO_xサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明

HO_xサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明を目的に、HO_x反応性測定のため開発された、LP-LIF法を用いた室内実験・シミュレーションチャンバー実験、大気観測を行った。室内実験では大気粒子を模した標準無機粒子を発生させ、HO₂の取り込み係数の測定を行った。LP-LIF法の妥当性を確認するとともに取り込み係数の遷移金属イオン濃度依存性を定式化した。2022年、2023年に茨城県つくば市および東京都江東区にて夏季集中観測を行い、OH反応性の測定およびHO₂反応性の測定を行いオゾン生成レジームに関わるパラメータを取得した。チャンバー実験で長時間の反応を対象とする場合、詳細化学モデル(MCM)計算は反応時間が数時間を超えた場合では総OH反応性を過大評価する傾向があることが判明し、都市郊外のような発生源から距離のある場所においてモデル計算がオゾン生成を潜在的に過大評価している可能性を提案した。HCHOの再現性が、大気化学モデルの信頼性の指標として使用できる可能性を提案した。

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

チャンバーを用いたオゾン生成実験を実施し、OH反応性測定装置およびオゾン生成レジーム判定装置を用いて照射時間の関数として測定した。NO_x制限条件においてオゾン生成レジームがVOC律速からNO_x律速へと変化する様子が捉えられ、測定結果は詳細化学反応メカニズムおよび簡易メカニズムによって説明されることを確かめた。また、チャンバー実験によりNO_x律速条件および遷移条件ではエアロゾル濃度の増加によって最大ポテンシャルオゾン濃度の減少することを明らかにした。測定結果がHO₂取り込み過程を導入した詳細化学反応メカニズムによって説明されることを確かめた。

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

光化学チャンバー実験にレジーム判定装置を組み込み、チャンバーからの模擬大気のオゾン生成レジームを判定した。チャンバー実験の結果は詳細反応モデルにより説明することができ、レジーム判定装置は確度良くオゾン生成レジームを判定できることを確認した。小型化したポータブルレジーム判定装置を構築した。東京都江東区で実施した大気集中観測において、ポータブルレジーム判定装置を用いて、確度良くオゾン生成レジームが判定できることを確認した。既存の領域化学輸送モデル(ADMER-PRO)の人為起源排出量データを更新した。その後、関東・近畿圏を対象にシミュレーションを行い、オゾン生成レジーム、削減効率の地域特性・時間特性を明らかにした。この結果を上記の外気観測や既存の大気質観測から得られたレジーム判定結果と比較・検証し、不確実性の高いBVOC基礎放出量設定を更新した。更新したモデルを用いてシミュレーションを行い、前駆物質を削減した際の、人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度削減効率(それぞれヒト暴露濃度削減効率、イネ暴露濃度削減効率)マップを関東・近畿圏を対象に作成した。また、これらを用いて、発生源毎の前駆物質削減によるオゾン暴露濃度低減効果を定量的に示した。

6. 研究の進捗状況と環境政策等への貢献

(2) 環境政策等への貢献

1. HO₂およびRO₂取り込み係数の決定

○大気化学モデルによるオゾン生成予測における不確実性であるエアロゾルへのHO_x取り込みの影響をより定量的に評価するための係数を決定した。

2. HCHOを指標とする大気化学モデル再現性評価法の提案

○HCHOの観測値との比較による大気化学モデルの再現性確認方法を提案した。

3. 首都圏郊外におけるOVOCsおよびBVOCs把握の重要性

○首都圏郊外におけるその場でのオゾン生成評価にはOVOCsおよびBVOCsの把握が重要であることを示した。

4. オゾン生成レジーム判定装置の妥当性評価

○詳細反応モデルと簡易反応モデルによってO₃生成感度とO₃生成レジームの経時変化が再現されることを明らかにした。

5. オゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果について

○チャンバー実験から明らかにされたオゾン生成レジームによるエアロゾル添加効果の変化は詳細反応モデルによって説明されることを明らかにした。

6. 既存の詳細反応モデルによるオゾン生成感度実験の再現

○非エアロゾル存在下において測定されたオゾン生成感度を既存の詳細反応モデルにより予測可能であることを明らかにした。

7. ポータブルレジーム判定装置についての提言

○様々な地域でレジームの診断を行うことで、効果的なオキシダントの制御戦略の構築を可能にする装置の小型化に成功した。

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

○NO_xとVOCの単位排出量削減による地上オゾンのヒトやイネへの暴露削減効率マップを関東、近畿について作成し、地域によりメリハリをつけた対策が有効であることを示した。

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

○発生源毎に排出削減量に対するヒト暴露濃度平均値とイネ暴露濃度平均値を、関東、近畿別に1枚の表で示した。

7. 研究成果の発表方法

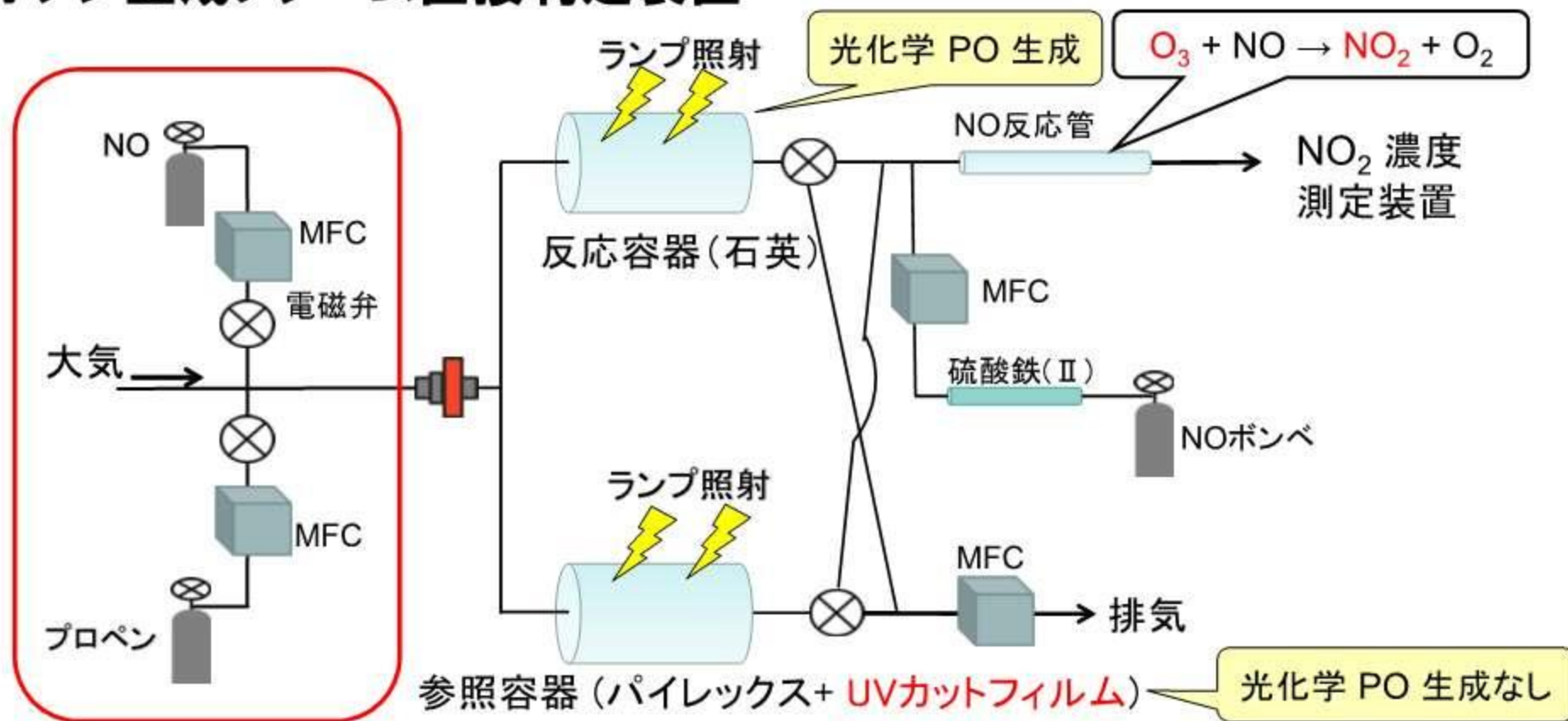
成果番号	主要な成果(査読付き論文)
1	Li, J., Sakamoto Y., Sato, K., Morino Y., Kajii Y., (2023) Investigation of HO ₂ uptake onto Cu(II) and Fe(II)-doped aqueous inorganic aerosols and seawater aerosols using laser spectroscopic techniques, Environmental Science: Atmosphere 3, 1384-1395.
2	坂本 陽介、Li Jiaru、河野七瀬、中山智喜、佐藤圭、梶井克順(2023) レーザー分光法を用いた大気エアロゾルによるイソプレノ由来有機過酸化ラジカル取り込み係数の決定. 大気環境学会誌, 58, 1-9
3	Jiaru Li, Nanase Kohno, Yosuke Sakamoto, Huy Gia Pham, Kentaro Murano, Kei Sato, Tomoki Nakayama, and Yoshizumi Kajii, (2022), Potential Factors Contributing to Ozone Production in AQUAS–Kyoto Campaign in Summer 2020: Natural Source-Related Missing OH Reactivity and Heterogeneous HO ₂ /RO ₂ Loss. Environmental Science & Technology. 56, 18, 12926–12936
4	Morino Y., Sadanaga Y., Sato K., Sakamoto Y., Muraoka T., Miyatake K., Li J., Kajii Y. (2023) Direct evaluation of the ozone production regime in smog chamber experiments. Atmospheric Environment, 309, 119889, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119889 .
5	木村 知里、森野悠、永島達也、荒木 真、上田 佳代、米倉 哲志 (2023) 大気オゾンの環境影響評価に向けたバイアス補正手法の検討. 大気環境学会誌, 58 (3), 74-85, https://doi.org/10.11298/taiki.58.74 .

成果の種類別	件数
査読付き論文:	5
その他誌上発表(査読なし):	13
口頭発表(学会等・査読なし): (国際学会5件、内招待講演1件)	37
「国民との科学・技術対話」の実施: (大気環境学会特別集会、NIES公開シンポジウム、高校生対象講演会)	5
研究成果による受賞: (大気環境学会奨励賞)	1

以下補足資料

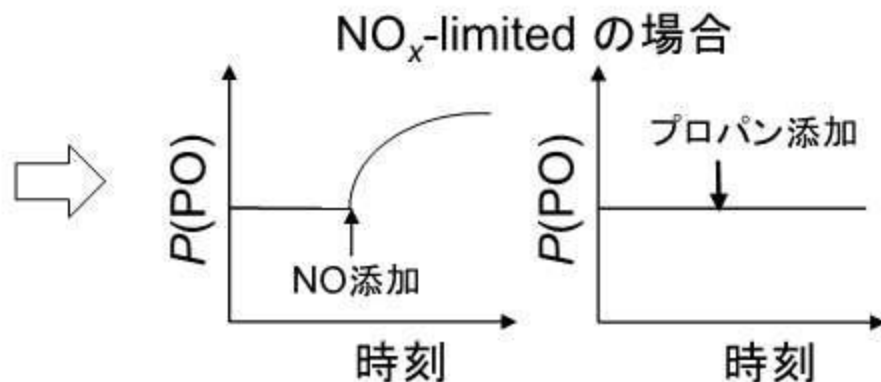
補足資料 4-5 . 研究内容・結果(サブテーマ3)

オゾン生成レジーム直接判定装置



オゾン生成レジーム判定

人為的に NO, VOC を添加



補足資料 4-5 . 研究内容・結果(サブテーマ3)

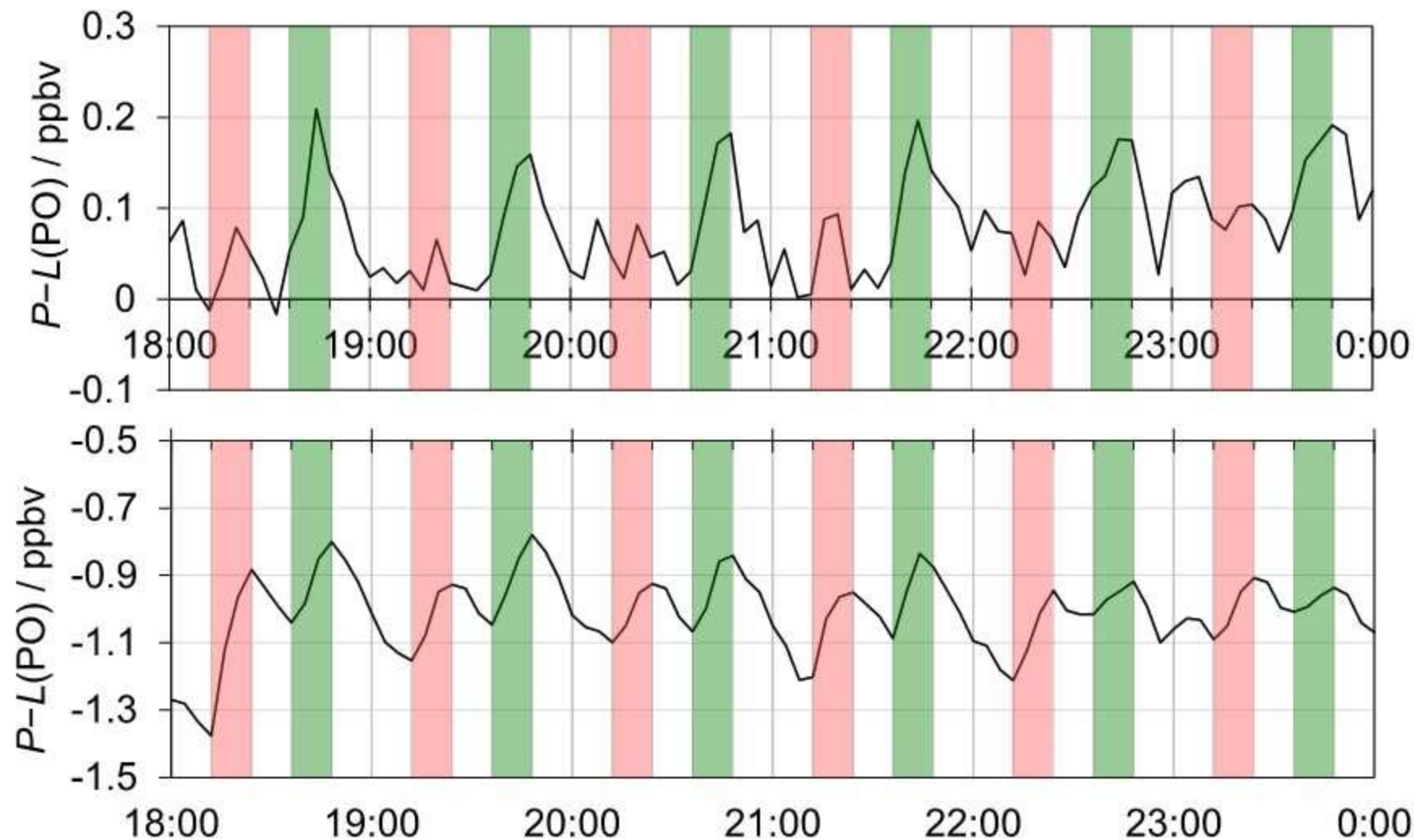
レジーム判定装置比較観測の一例

東京都環境科学研究所 2023/7/30

上: オリジナル、下: ポータブル

■ : NO 添加

■ : VOC (プロパン) 添加



VOC, NO_x -limited 境界領域 (VOC, NO_x とともに添加時濃度上昇)

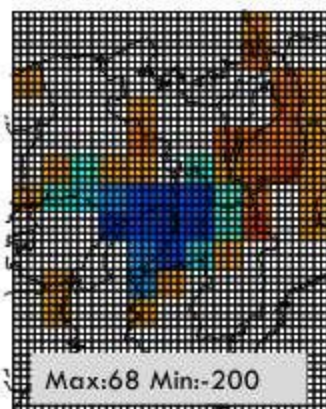
補足資料 4-5 . 研究内容・結果(サブテーマ3)

更新モデルによるオゾン削減効率※マップの算出結果例(近畿)

NO_x削減

ヒト暴露削減効率

イネ暴露削減効率



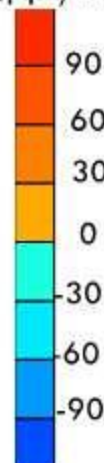
ETH (VOC) 削減

ヒト暴露削減効率

イネ暴露削減効率



【ppt/kton】



※各物質を各20 km
メッシュで単位排出量
削減した場合に各レセ
プター(ヒト、イネ)への
暴露濃度の地方全体
の平均値をどれだけ減
らせるかを表す指標

◆メッシュにより負の値から3桁の値まで大きく異なる

◆NO_x削減のヒト暴露削減効率は大阪市周辺で負の値→大阪市周辺でのNO_x削減では死亡者数減少に寄与せず逆効果となる

+他のVOC化学種(6種)のマップ
+発生源セクター毎の各化学種の排出量マップ

発生源ごとのオゾン暴露濃度低減効果表(近畿、10%削減時)

	NO _x			VOC			NO _x とVOC		
	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃 度低減量 (ppb)	イネ暴露濃 度低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃 度低減量 (ppb)	イネ暴露濃 度低減量 (ppb)	排出削減量 (ton/yr)	ヒト暴露濃 度低減量 (ppb)	イネ暴露濃 度低減量 (ppb)
近畿									
自動車	5,995	-0.3976	0.2690	2,844	0.0898	0.0377	8,838	-0.3077	0.3067
固定燃焼	6,020	-0.2938	0.1688	721	0.0198	0.0055	6,741	-0.2740	0.1743
オフロード	583	-0.0471	0.0225	59	0.0024	0.0009	643	-0.0447	0.0234
固定蒸発	0	0	0	8,532	0.1494	0.0415	8,532	0.1494	0.0415
小型焼却炉	4	-0.0002	0.0002	13	0.0005	0.0002	17	0.0003	0.0004
野焼き	4	0.0000	0.0002	8	0.0001	0.0001	12	0.0001	0.0003
喫煙	11	-0.0010	0.0004	38	0.0017	0.0007	49	0.0006	0.0011

◆この表を用いれば、
様々な排出削減シ
ナリオによる排出削
減効果を定量的に、
しかも瞬時に評価
することが可能