

5-2106 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 (JPMEERF20215006)

[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

[研究代表機関名] 国立研究開発法人国立環境研究所

[研究代表者名] 猪俣 敏

[研究実施期間] 令和3年度～令和5年度

[研究分担機関] 早稲田大学、大阪公立大学、東京都立大学

[研究体制]

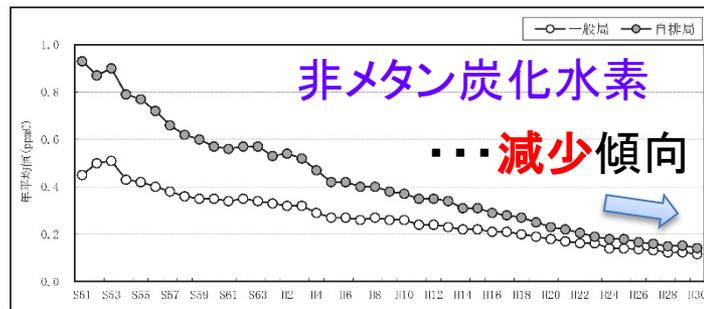
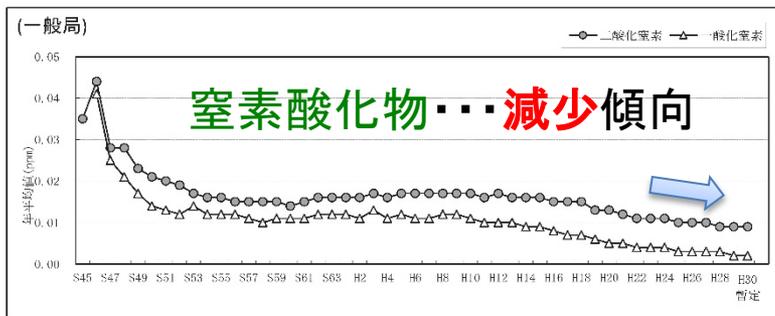
サブテーマリーダー

サブ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	猪俣敏 国立環境研究所
サブ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	松本淳 早稲田大学
サブ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	加藤俊吾 東京都立大学

[研究協力] 海洋研究開発機構、東京都環境科学研究所

1. 研究背景-1

✓ 日本における光化学オキシダントの改善傾向は最近横ばい

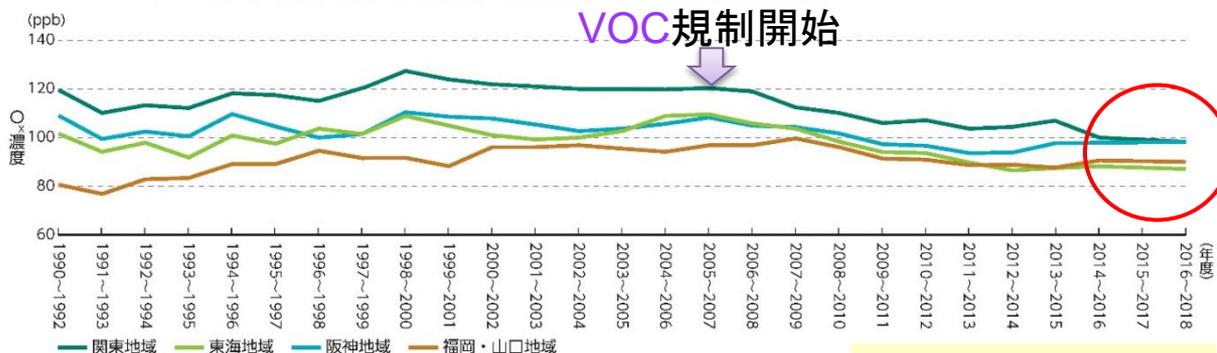


環境省専門
委員会資料より

(横軸:年)

原因物質の窒素酸化物(NOx)や非メタン炭化水素(揮発性有機化合物VOC)は減少傾向にあるが、

図4-7-4 光化学オキシダント濃度の長期的な改善傾向を評価するための指標(8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値の3年平均値)を用いた域内最高値の経年変化



資料:環境省「平成30年度大気汚染状況について(報道発表資料)」

令和2年度環境白書

図4-7-5 光化学オキシダント注意報等の発令延日数及び被害届出人数の推移



資料:環境省「令和元年光化学大気汚染関係資料」

- 最近のOx濃度の長期的な改善傾向は横ばい
- 最近のOx注意報等の発令延日数も横ばい

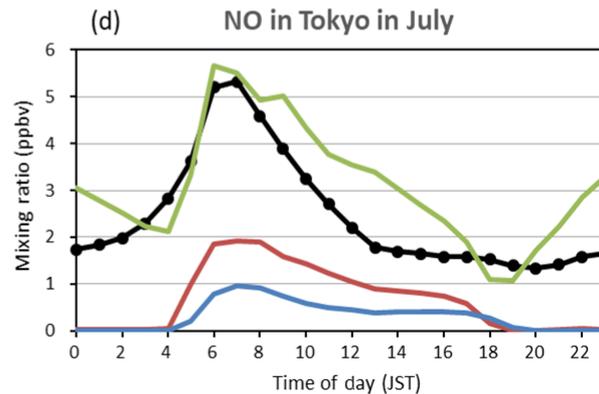
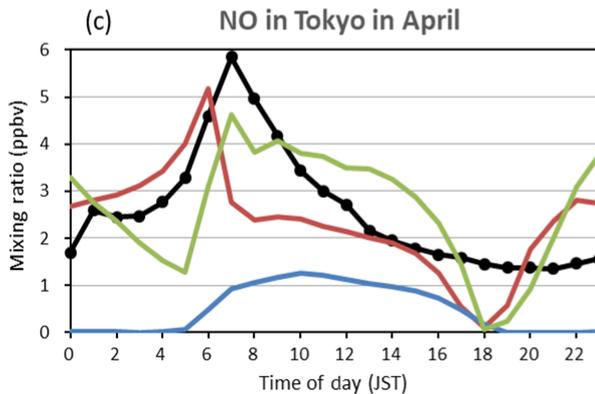
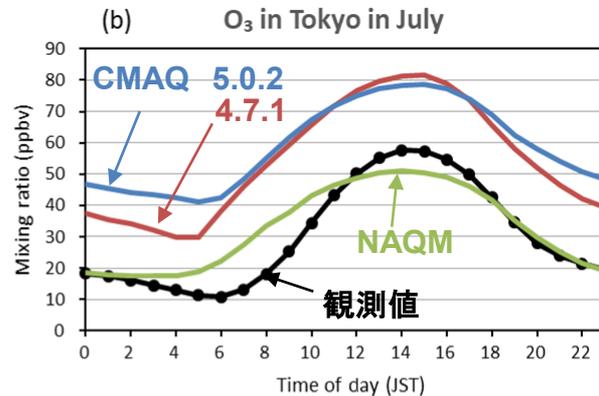
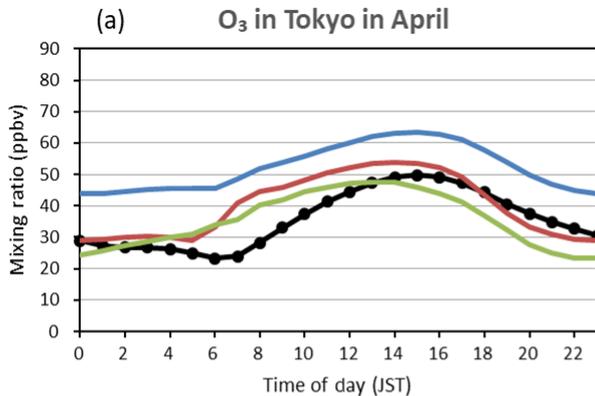
1. 研究背景-2

✓ 大気化学輸送モデルは、大都市でオゾン濃度を過大評価

東京のオゾン(上段)とNO(下段)の月平均の日変化

4月

7月



Observation ● CMAQ 5.0.2 — CMAQ 4.7.1 — NAQM —

- 特に夏に、CMAQは、
 - ✓ オゾンを過大評価
 - ✓ NOを過小評価

- NAQMには、
 - $\text{HNO}_3 + \text{soot} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$
 - $\text{NO}_2 + \text{soot} \rightarrow 0.5 \text{HONO} + 0.5 \text{HNO}_3$

の不均一反応過程が組み込まれている

○ NOxリザーバー

- 北京も同様な傾向



2. 研究開発目的

- ① 光化学オキシダントの要素である、オゾン、パーオキシアシルナイトレート(PANs)の全量と個別成分、過酸化水素、アルデヒド類、加えて、前駆体である炭化水素と全窒素酸化物(NOxとNOxリザーバー)の個々の成分を高時間分解能で測定する集中観測を季節ごとに行い、都市での光化学オキシダントを取り巻く反応過程、特に現行の光化学モデルの窒素酸化物のサイクルのスキームを診断する。
- ② オゾンとPANsを連続観測して、両者の相関関係とその温度依存性(日変化、季節変化)や東京周辺における地域依存性を明らかにし、今後のモニタリングにおけるPANsデータの利用可能性について調べる。

以上により、
光化学オキシダント濃度低減に向けた「鍵となる要素」を特定する。

3. 研究目標及び研究計画

研究目標(全体)

- 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(PAN、PPN、MPAN、APAN、PiBN、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(一部の炭化水素を除き1分間隔)を季節ごとを取得する。
- 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濃度との関係性等)について、定量的な関係性を明らかにする。

研究計画

一年目

二年目

三年目

サブ1

ト-CIMSによる、
PANsの個別成分、
H₂O₂、HNO₃、
N₂O₅+NO₃の計測手法
確立

ト-CIMSでの測定を東京都内での集中観測(春夏
秋冬、2年間)で実践

PANs観測
システム
セットアップ

つくばでのPANs等の長期観測

とりまとめ

- ・ PANs長期観測手法の妥当性
- ・ 光化学オキシダント濃度低減の鍵の特定
- ・ ボックスモデルを用いた光化学スキームの診断

サブ2

サブ1、3用のPANs全
量測定システム作成

HONO計の性能確認

東京都内での集中観測(春夏秋冬、2年間)におい
て、NOx、HONO、ONsを測定

PANs観測シス
テムの試運転

所沢でのPANs等の長期観測(一部、堺でも観測)

サブ3

GC-FIDによる炭化水素の東京都内での観測

PANs観測
システム
セットアップ

東京都内での集中観測(2、3年目)の全体管理

東京都内でのPANs等の長期観測

4. 研究開発内容

(サブ1)

- I-を試薬イオンに用いた化学イオン化質量分析計(I-CIMS)の性能確認を行い、2022年度東京都立大学南大沢キャンパスで3回、2023年度東京都環境科学研究所で3回、それぞれ季節を変えて実施した集中観測で、 H_2O_2 、 HONO 、 HNO_3 の高時間分解能(20秒間隔)データを取得した
- 東京都の過去20年のオゾンや前駆物質等のデータを分析し、
 - 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、を見出した
- 夜間のNOソースとして提案されている「 HNO_3 +大気粒子」、「 NO_2 +大気粒子」の不均一反応について室内実験を実施した
- サブテーマ2の協力のもと、つくばでのPANs等の長期観測を実施し、サブテーマ3の協力のもと、NMHCs個別成分の分析も同期間に実施した
- PANsに注目したボックスモデルの計算を実施した
(協力: 金谷有剛博士(海洋研究開発機構))

4. 研究開発内容(つづき)

(サブ2)

- PANsを精度よく長期に安定して測定するシステム(熱分解-NO₂検出法)を開発して、早稲田大学所沢キャンパスおよび大阪公立大学中百舌鳥キャンパスにてPANsの連続観測を実施した。取得したデータの分析手法を開発し、PANsと光化学オゾンの関係性を見出した。大阪公立大学中百舌鳥キャンパスの観測では、有機硝酸全量(ONs)も同時に観測した
- 熱分解-NO₂検出法でONsを測定する際にNOが干渉することを見出し、その対処方法を考案し、大阪公立大学中百舌鳥キャンパスでの観測や集中観測で実践した(成果発表論文2-1)
- 都立大、環境研でのPANsの長期観測のための測定システムの構築の協力と、データ分析手法の共有を実施した
- 集中観測に用いる予定だった亜硝酸測定装置CAPS-HONO計の性能を評価したところ、都市域での観測には向かないことがわかった
- 集中観測では、CAPS法で測定されるNO₂、PANs、ONsと、窒素酸化物全量(NO_y)の高時間分解能データ取得を担当した

4. 研究開発内容(つづき)

(サブ3)

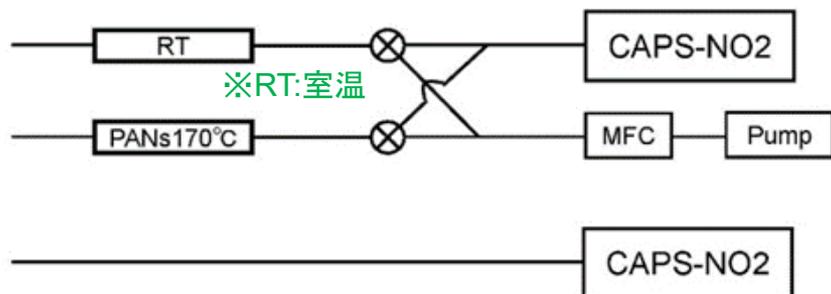
- 東京都立大学南大沢キャンパスと東京都環境科学研究所で測定を継続しているNMHCsの個別成分の長期測定結果と、近傍の大気汚染常時監視測定局のNMHC計の測定結果を比較した
- PANsの連続観測は、サブテーマ2の協力のもと2022年度は、東京都立大学南大沢キャンパスにおいて実施した。2023年度は東京都環境科学研究所で実施した
- 集中観測のロジを担当。2022年度の東京都立大学南大沢キャンパスでの集中観測では観測室の貸し出しを依頼したが、他棟での火災事故があり、部屋が確保できず、研究分担者の実験室にスペースを確保して行った。2023年度は東京都環境科学研究所の一部屋を借りることができた
(協力: 鶴丸央博士(東京都環境科学研究所))
- 集中観測では、大気汚染物質の連続測定とVOCsの分析を担当。キャニスター捕集を行いGC/FIDでの分析に加え、オンライン質量分析計によるVOCsの連続測定を行った。当初予定していたPTR-MSに代わって、アルカン等も測定可能なSIFT-MSに変更し、VOCsの網羅的かつ高時間分解能測定を実現した。
- 集中観測時のエアロゾル情報の取得のため、OPCでデータを取得した。

5. 結果及び考察—1

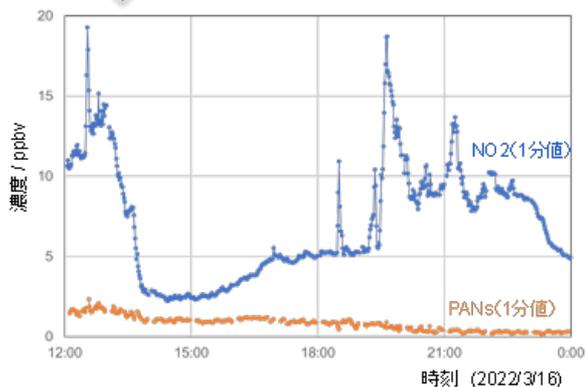
パーオキシアセチルナイトレート等の大気環境動態の解明について
〈行政要請研究テーマ(行政ニーズ)5-7〉

✓ PANs全量の観測手法の確立

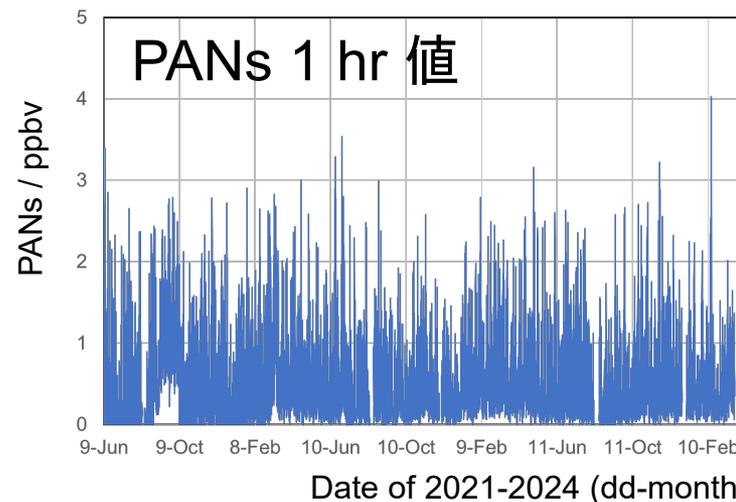
- 二台のCAPS-NO₂計を使用
- 二台の器差の補正のため、同時にNO₂測定



NO₂の大きな変動の影響をキャンセル



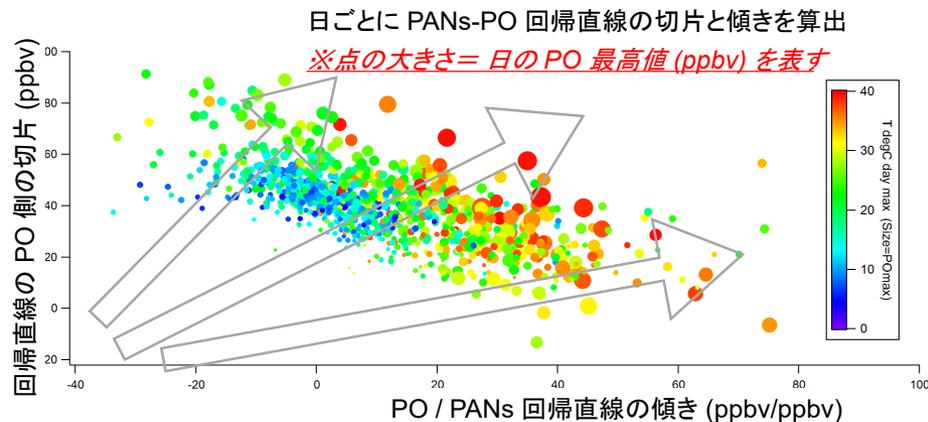
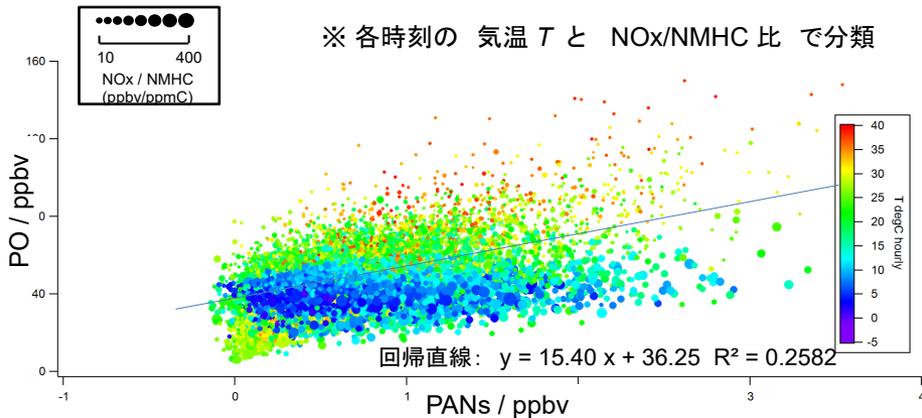
✓ 5地点でPANs全量データを長期に取得



- PANs全量の最大値(1時間値)は、4~6 ppbv
- PANs全量の光化学オキシダントに占める割合は
 - 平均は1~2%
 - 最大値は、7~13%(関東)、29%(関西)

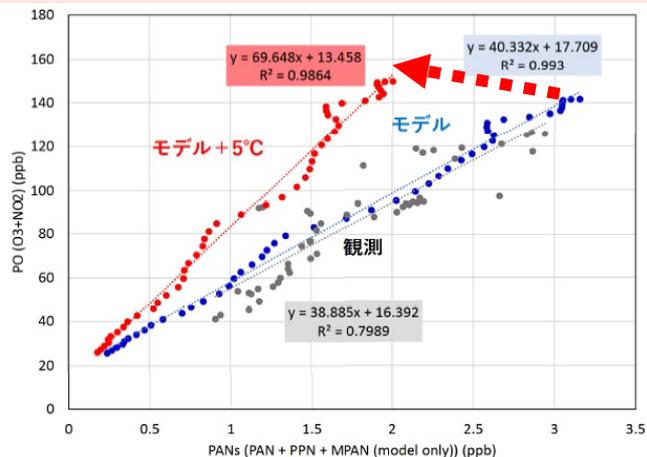
5. 結果及び考察-1(つづき)

✓ PANs全量とポテンシャルオゾン(PO=O₃+NO₂)との詳細な関係性を把握



- PANsとPOには正の相関関係あり
- PO/PANs比は、
 - 高温ほど大きい
 - NO_x/NMHC比が小さいほど大きい
- 日ごとの回帰直線の傾きと切片に負の相関関係あり
 - 高POはプロット上端の**包絡線**上に位置
 - PANsの寿命が長くなっている時 (NO_x/NMHC比が小で、NO ≪ NO₂)

➤ Box Model計算で、気温が5°C上昇で、POが8 ppbv増加



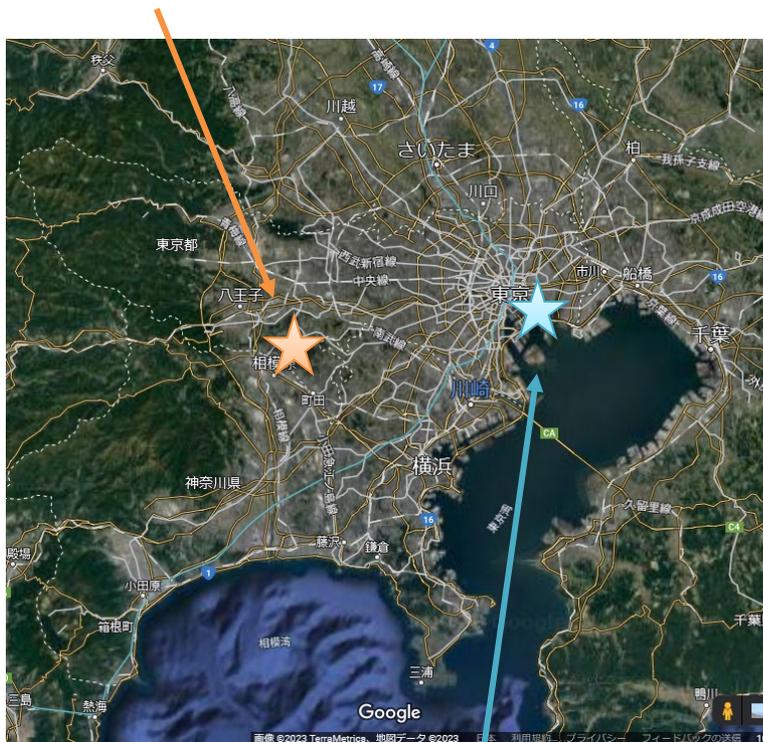
➡ 今後、“包絡線”を下げる対策が必要 ← PANsは現在の大気環境を診る指標(監視の必要性)

5. 結果及び考察—2

光化学オキシダント関連物質の網羅的かつ高時間分解能データ取得

2022年度：
都立大南大沢キャンパス（東京郊外）

集中観測を計6回実施



2023年度：
都環研（東京都心）

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課題とオーバーラップあり
集中観測6	2023年11月30日-12月15日

5. 結果及び考察-2(つづき)

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

13

測定項目	手法	データ間隔	各集中観測のデータ取得状況					
			1	2	3	4	5	6
ガス状成分								
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	○	○	○	○	○	○
ΣPANs	熱分解(170℃) - CAPS NO ₂ 計	1分平均	○	○	○	○	○	○
ΣONs	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	○	○	○	×	○	○

5. 結果及び考察—3

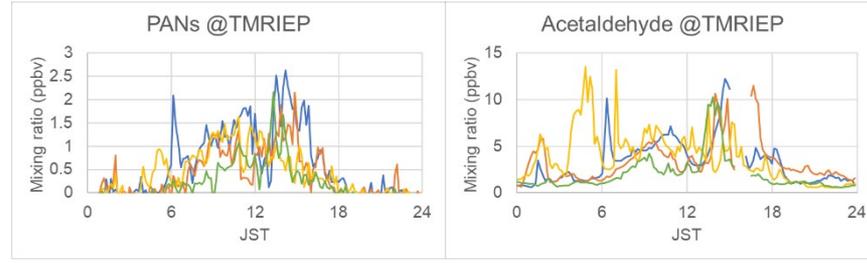
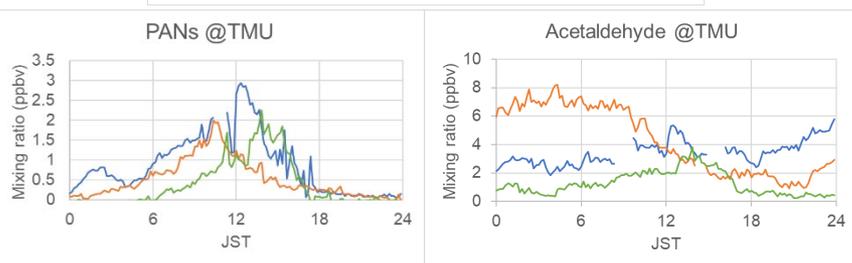
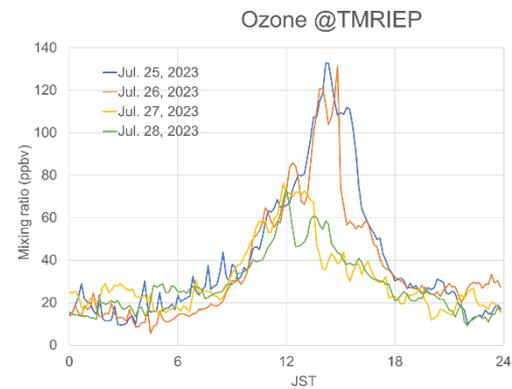
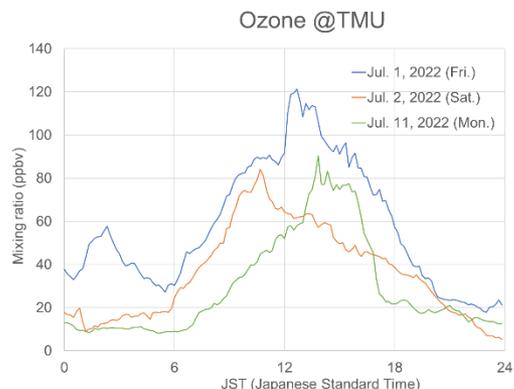
現在の大気環境におけるアルデヒド類の寄与の重要性の発見

□ 本プロジェクトでは、大気で起きる“化学”の考察のため、「快晴の日」を抽出

14

集中観測1 (快晴の日は7/1、2、11)

集中観測5 (快晴の7/25-28に注目)



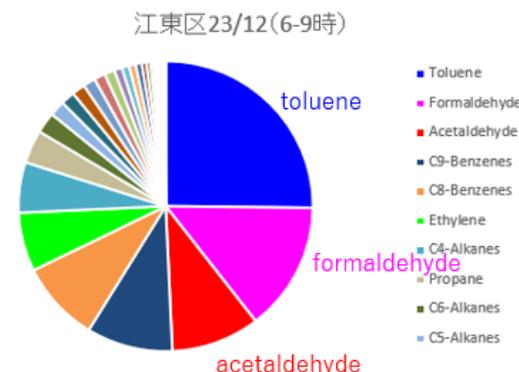
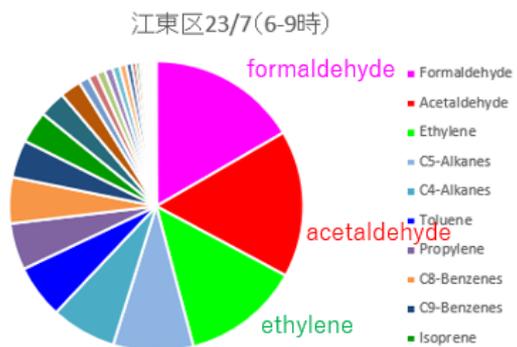
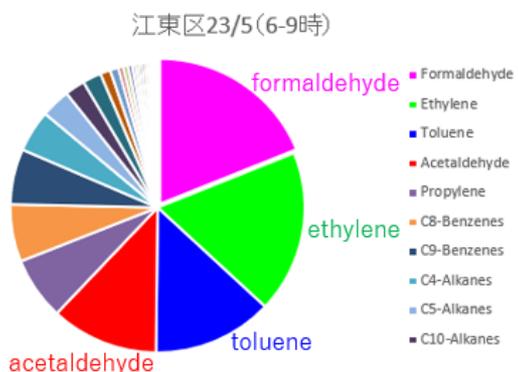
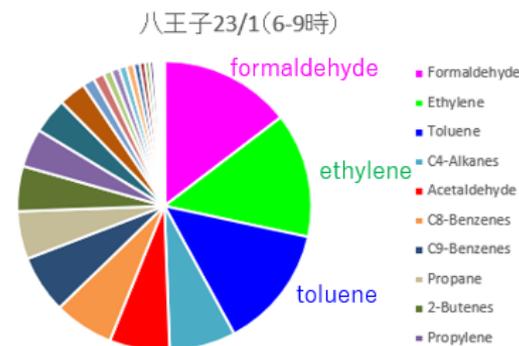
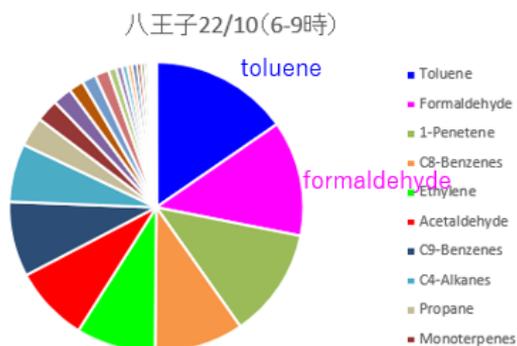
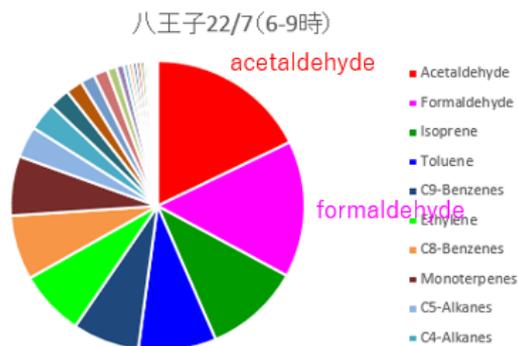
- PANsがオゾンと同じ日変化
- PANsが朝早く立ち上がる時、夜明け前のアセトアルデヒド濃度が高い

- O₃はNO_x濃度が高いため、立ち上がりは遅い
- しかし、PANsは朝早く立ち上がっている
- 夜明け前のアセトアルデヒド濃度は高い

アルデヒド類は光分解によるOHソースの役割とそれ自身オゾン生成能が高い

5. 結果及び考察—3(つづき)

✓ NMHCの大気環境指針になっている6-9時の3時間の個別VOCsの平均濃度を用いてオゾン生成ポテンシャルの寄与率を求めた



- 全ての集中観測で、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが上位に来た
- NMHCの大気環境指針の6-9時での、アルデヒド類の重要性を見逃している可能性が見つかった

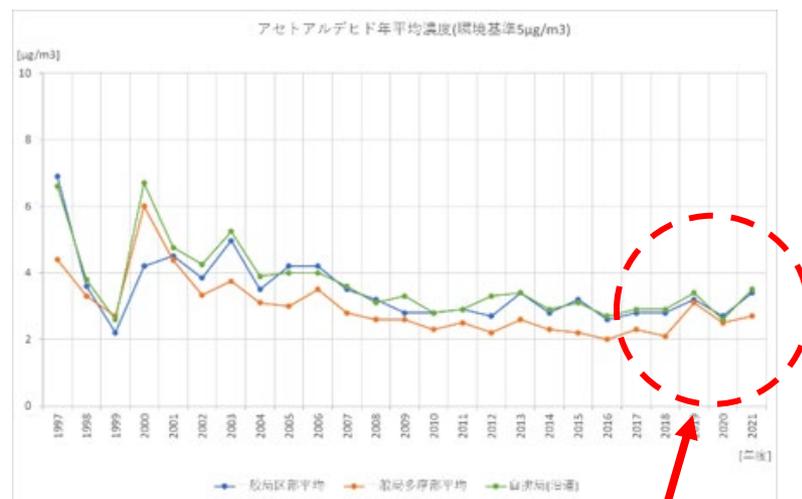
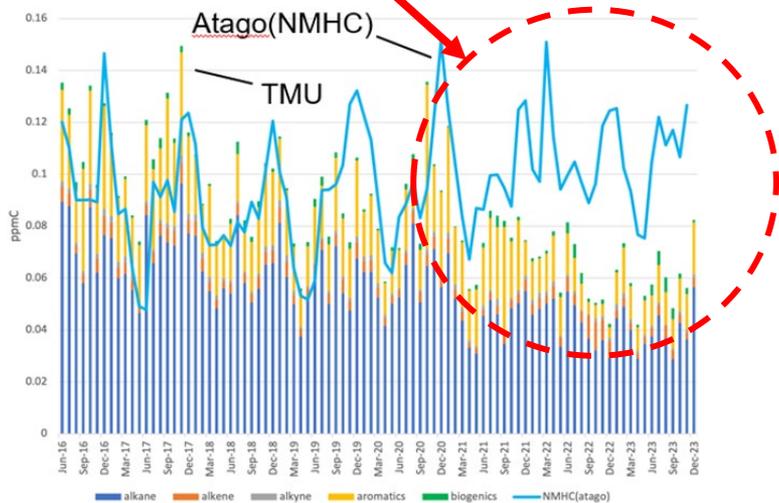
5. 結果及び考察—3(つづき)

✓ なぜ、NMHC計の値は減っているのか？

- NMHC計はアルデヒド類の重要性を見落とし ← 例えば、ホルムアルデヒドは感度ゼロ

✓ 最近アルデヒド類の寄与が本当に重要になってきているのか？

- NMHC計の値で、含酸素VOC(アルデヒド類等)の割合が最近増加



- 東京都の有害大気汚染物質モニタリング調査で、アルデヒド類は直近では増加傾向が見られている

✓ なぜ、アルデヒド類の寄与が最近大きくなっているのか？

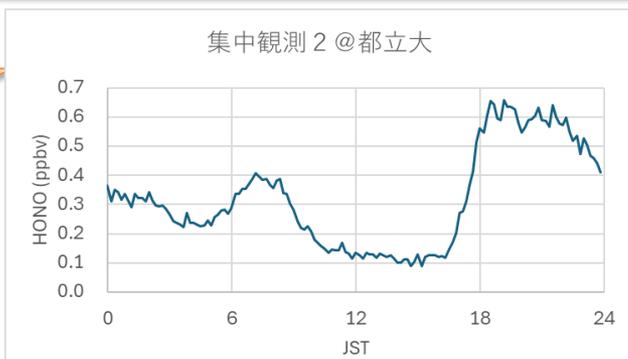
- 二次生成ではなく、一次放出の寄与が増してきているのではないかと考えられる
- 燃焼排気ガスの後処理システムに酸化触媒の使用が関係しているのではないと思われる(移動発生源だけでなく、固定発生源でも)

5. 結果及び考察—4

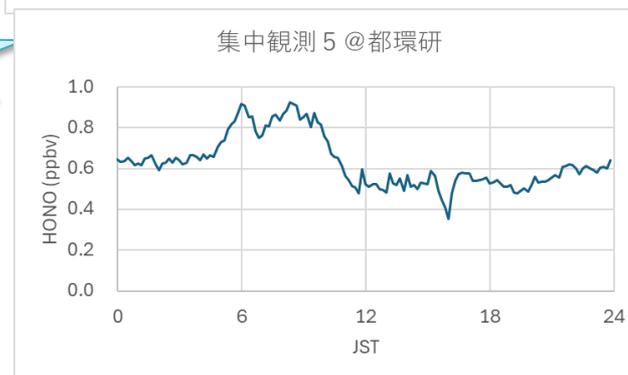
OHソースとして重要な亜硝酸(HONO)の都市での挙動

✓ 亜硝酸(HONO)の日変化データを取得

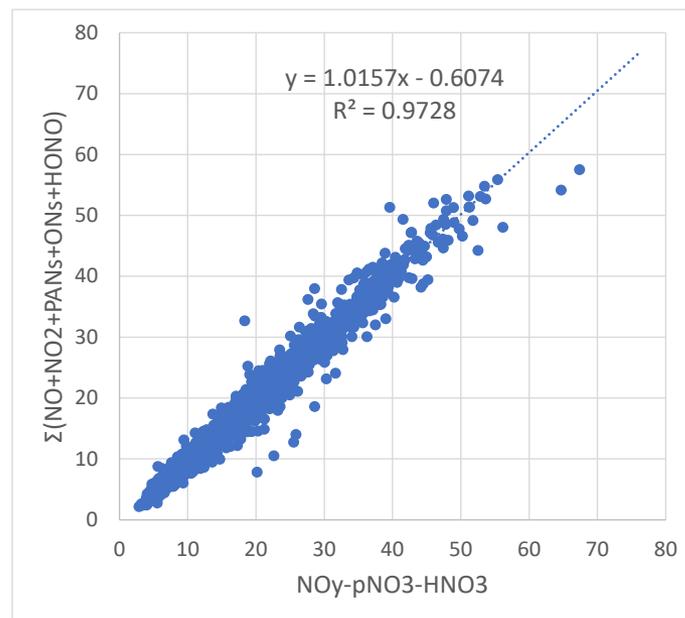
郊外



都心



集中観測5



窒素酸化物全量は個別成分の和と整合することを確認

- 都心、郊外ともに朝方の自動車由来のHONOの放出を捉えた
- 郊外では日中低濃度(0.1 ppbv)になるのに対し、都心ではそこまで低濃度にならないことがわかった
- 都心では、 NO_2 とエアロゾルの光増幅不均一反応によるHONOのソースがあるものと考えられる

大気化学輸送モデルの精緻化に資する観測データ

6(1). 研究目標の達成状況

18

(全体)・・・目標を上回る成果をあげた

- 現在の光化学オキシダント問題を紐解く鍵となるものを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

(サブ1)・・・目標を上回る成果をあげた

- T-CIMSの性能が想定するものではなかったが、集中観測では貴重なHONOの日変化データを取得した。また、過去データの分析、計画に無かった不均一反応実験の成果やつくばでのNMHCs個別成分の分析で、総合的に光化学オキシダント問題の解明に貢献した

(サブ2)・・・目標を上回る成果をあげた

- PANs測定システムで器差を補正できる改良を加え、PANsを精度よく測定できるようになった。また、ONsのNOの干渉問題に気づき、対策した。PANsのデータに関し、光化学オゾンとの詳細な関係性を独自の分析法で解明し、PANsの監視の必要性を見出した

(サブ3)・・・目標を上回る成果をあげた

- SIFT-MSの導入により、従来の計画では取得できなかったアルカン、シクロアルカンの個別成分の連続データを得ることができるようになり、NMHCの大気環境指針の6-9時で、アルデヒド類の重要性を定量的に示すことができた。また、NHMC計の値とNMHCs個別成分の積み上げたものとの差を明らかにした

6(2). 環境政策等への貢献

- ① パーオキシアセチルナイトレート類(PANs)の長期安定的な測定システムを完成させ、多地点での観測から、PANsの濃度や光化学オキシダントに占める割合の季節ごとの特徴を明らかにした(行政要請研究テーマ5-7への貢献)
- ② PANs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を見出した。今後温暖化が進むと、PANsのふるまいでオゾン生成を高めることが示唆され、 Σ PANsの監視が必要と考える(行政要請研究テーマ5-7への貢献)
- ③ 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、アルデヒド類の寄与が重要になってきており、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た
- ④ 光化学オキシダントの前駆物質の揮発性有機化合物(VOC)側のモニターに用いられている非メタン炭化水素(NMHC)計は、含酸素VOC(アルデヒド類等)の重要性を見落としている可能性があることを見出した
- ⑤ OHラジカルソースの亜硝酸ガスの都市域での日変化のデータを取得した。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

7. 研究成果の発表状況

20

<査読付き論文(1件)>

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.

<その他誌上発表(査読なし)(1件)>

1. 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

<学会発表(国際学会3件、国内学会21件)>

<アウトリーチ活動(5件)>

1. 猪俣 敏、日本化学会関東支部主催「年少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 (<https://kanto.csj.jp/event/2021/06071509001991/>)
2. 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～
3. 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。
4. 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>
5. 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

<本研究費の研究成果による受賞(1件)>

1. 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

<その他の成果発表(1件)>

1. 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