

# 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)

[重点課題]

(主)重点課題⑯ 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

[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

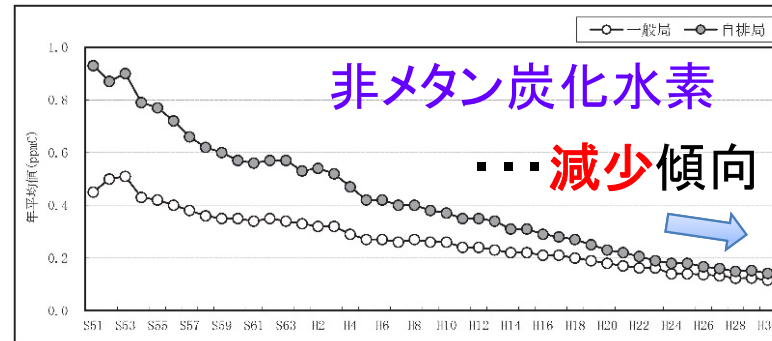
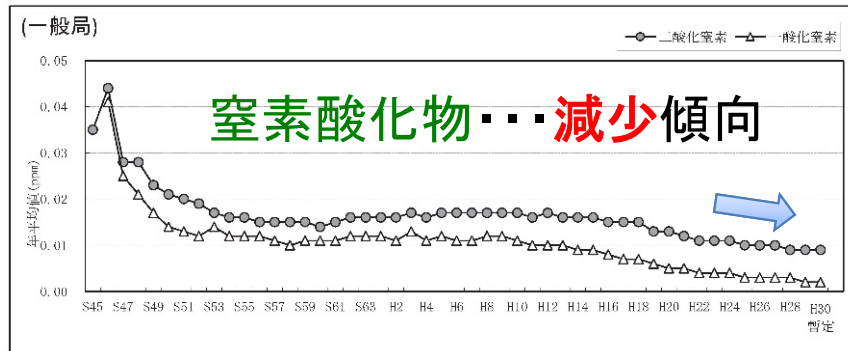
[研究実施期間] 令和3年度～令和5年度

[研究分担機関名] 早稲田大学、大阪公立大学、東京都立大学

[研究キーワード] 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-NO<sub>2</sub>検出法

# 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

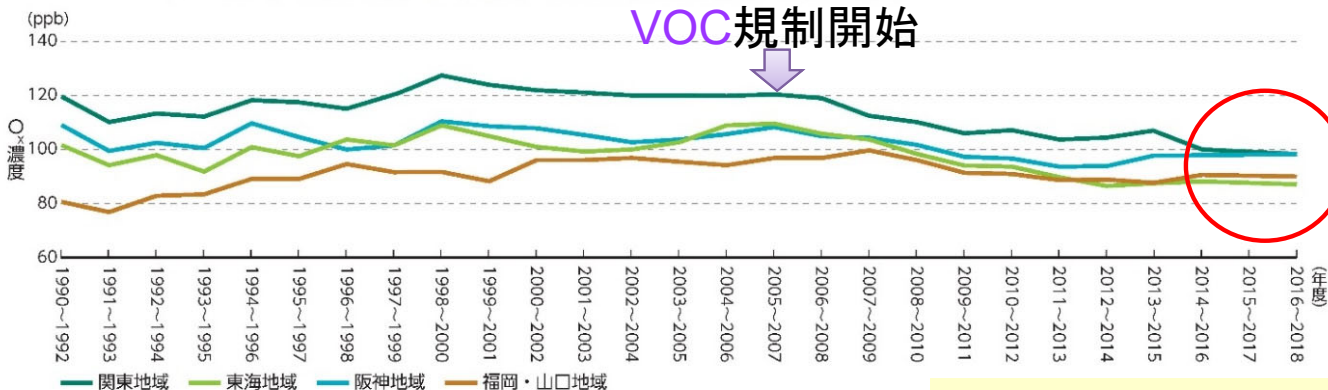


環境省専門  
委員会資料より

(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、

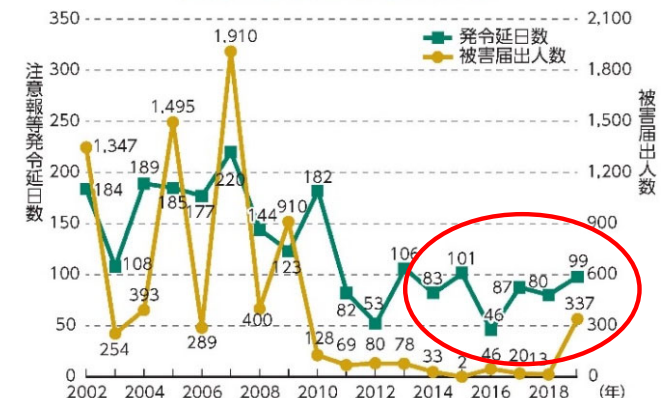
図4-7-4 光化学オキシダント濃度の長期的な改善傾向を評価するための指標(8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値の3年平均値)を用いた域内最高値の経年変化



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

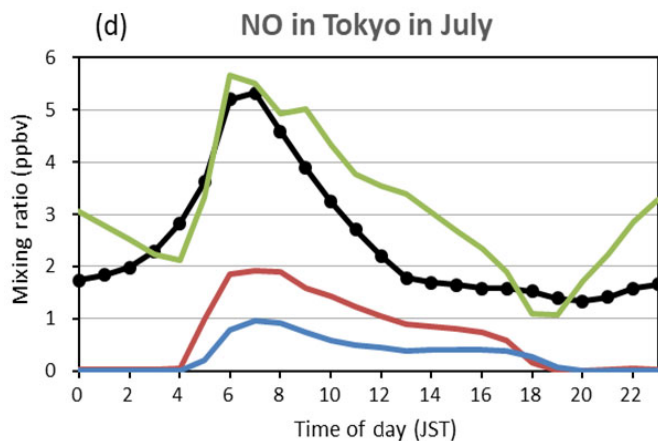
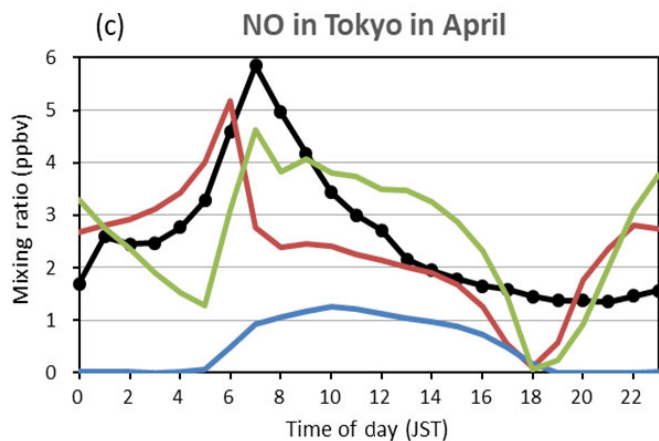
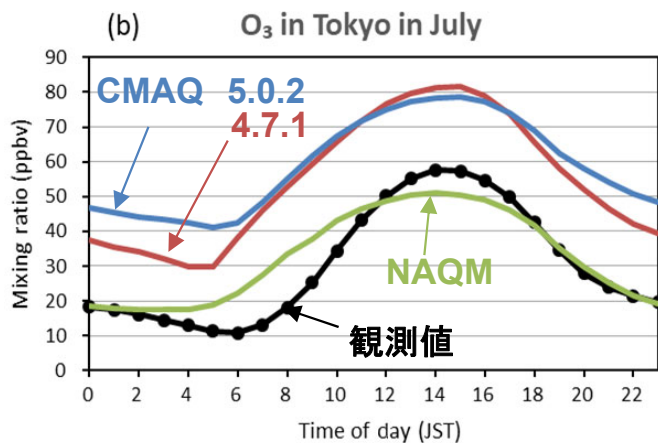
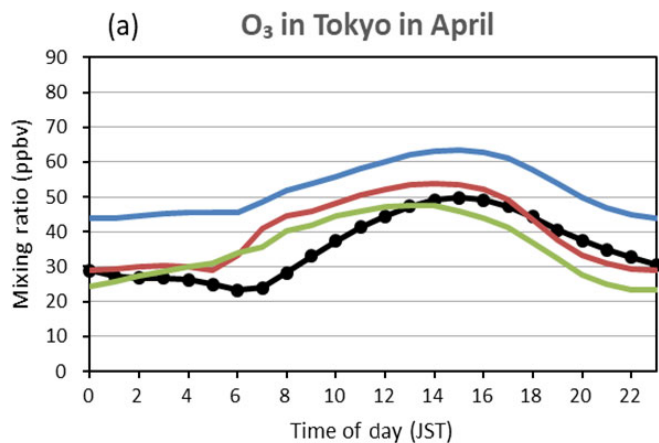
# 1. 研究背景—2

## ✓ 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

○ NO<sub>x</sub>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(NO<sub>x</sub>とNO<sub>x</sub>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。

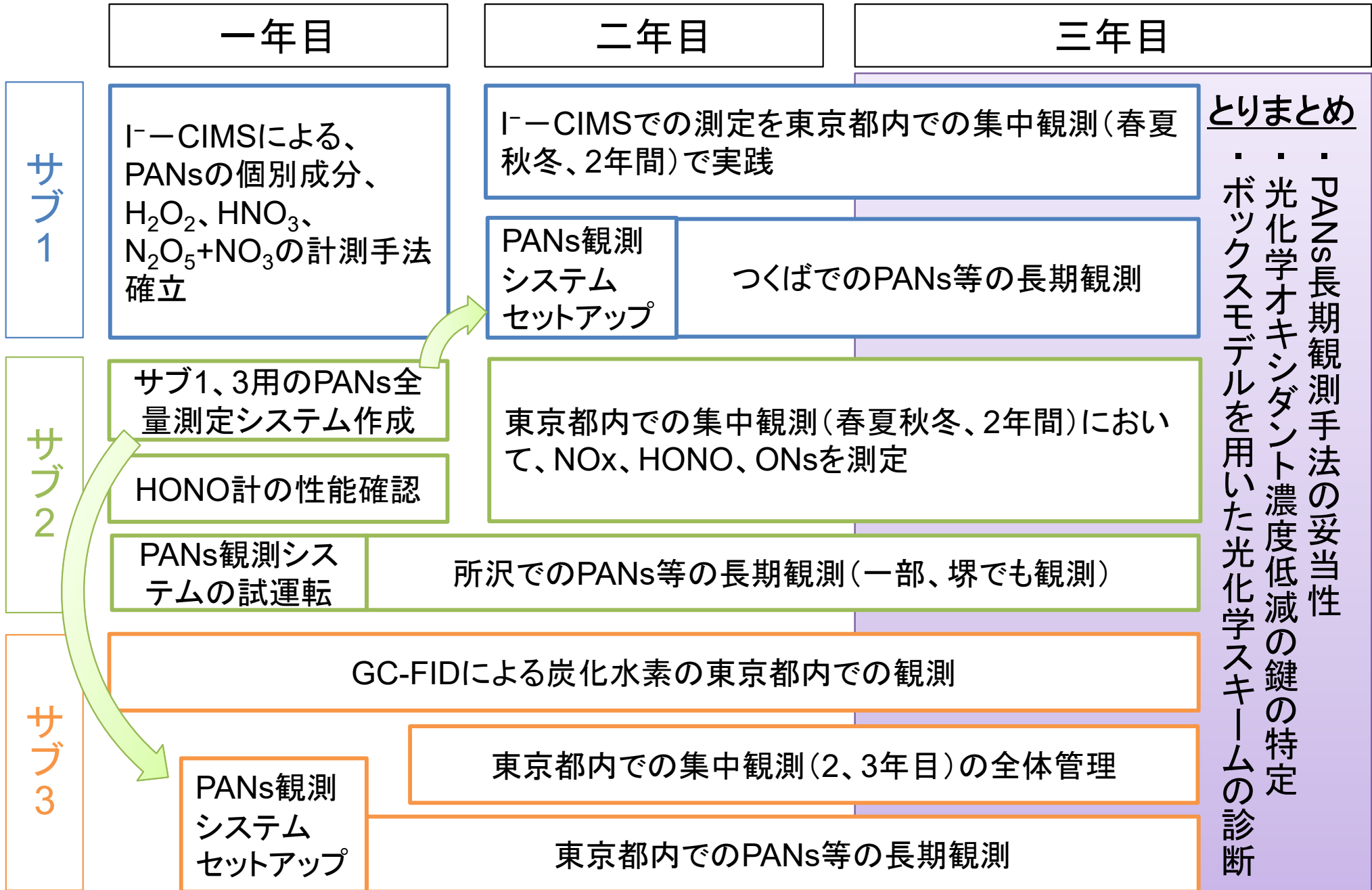
以上により、  
光化学オキシダント濃度低減に向けた「鍵となる要素」を特定する。

# 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( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HONO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5+\text{NO}_3$ 、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、 $\text{NO}_2$ 、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



## 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

# 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)を用いて、PANsの個別成分、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、HONO、 $\text{HNO}_3$ を高時間分解能で測定する手法を開発し、2022年6月30日～7月13日の間で行われた東京都立大学南大沢キャンパスでの集中観測に実践使用した
- 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、東京都及び大阪府の過去20年のオゾンや前駆物質等のデータを見直した
- 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が絡む「 $\text{HNO}_3$ +大気粒子」、「 $\text{NO}_2$ +大気粒子」の不均一反応について調べた
- つくば、所沢(+堺)、八王子の3(4)地点でのPANs等の長期観測に向け、測定精度管理を行った

## (サブ2)

- 早稲田大学所沢キャンパスにて PANs の連続観測を開始し、通年の観測データを取得し、データ解析を行い、PANsと光化学オゾンの関係性を見出した
- 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・特性把握し、集中観測に実践使用した
- 集中観測で測定予定のONsを測定する際NOが干渉することを見出し、その対処方法を見出し、集中観測で実践した
- 都立大、環境研でのPANsの長期観測に向け、熱分解部を2セット新規に構築し、提供した

# 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で測定を継続しているVOC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
- 東京都立大学南大沢キャンパスにおいて、PANsの連続観測を開始した
- 集中観測のための観測室の確保を試みたが、プロジェクト棟の部屋は取れなかったため、既存の実験室でスペースを確保して、2022年夏の2週間の集中観測を無事行った
- 集中観測時にPTR-MSに代わって、アンモニア、アルカン等も測定可能なSIFT-MSを使用することにし、その性能チェックを事前におこなった
- 三年目に東京都環境科学研究所で、5RF-2102課題と連携して集中観測を行なえるように、調整を行った

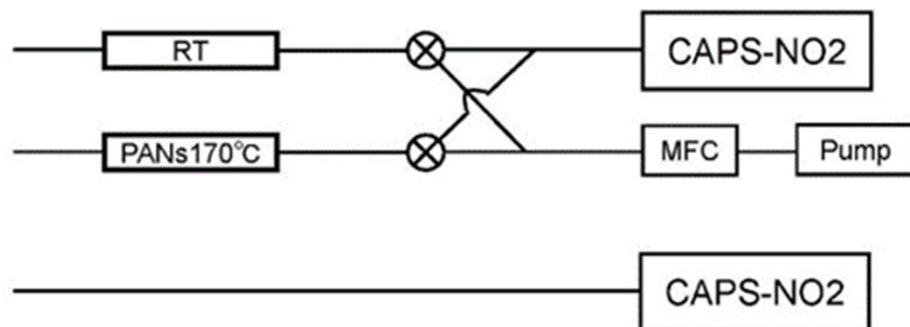


# 5. 結果及び考察—1

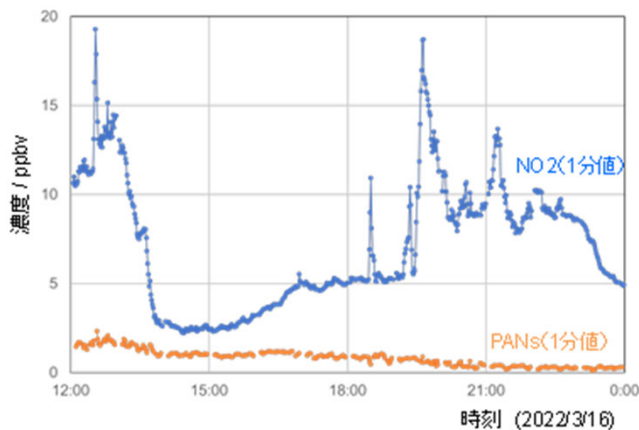
パーオキシアセチルナイトレート等の大気環境動態の解明について  
〈行政要請研究テーマ(行政ニーズ)5-7〉

✓ PANs全量の観測手法の確立

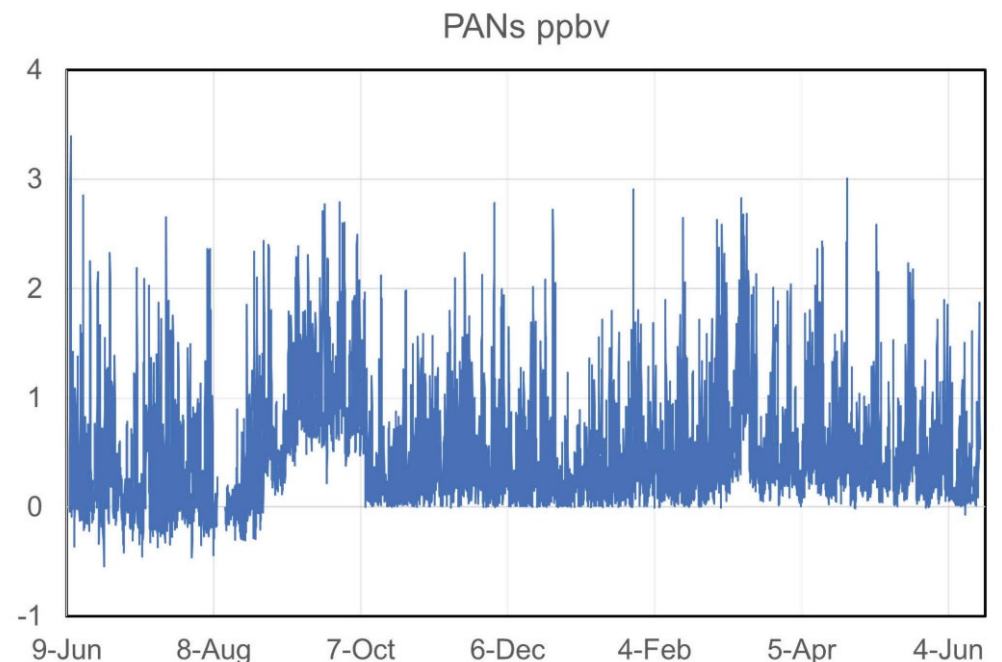
- 二台のCAPS-NO<sub>2</sub>計を使用
- 二台の器差の補正のため、同時にNO<sub>2</sub>測定



NO<sub>2</sub>の大きな変動の影響をキャンセル



✓ 早大所沢キャンパスで通年観測に成功

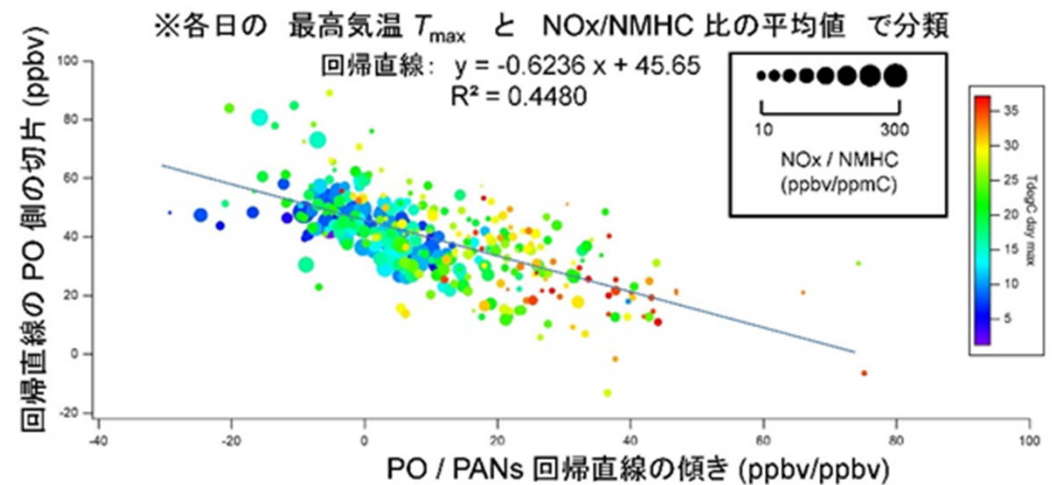
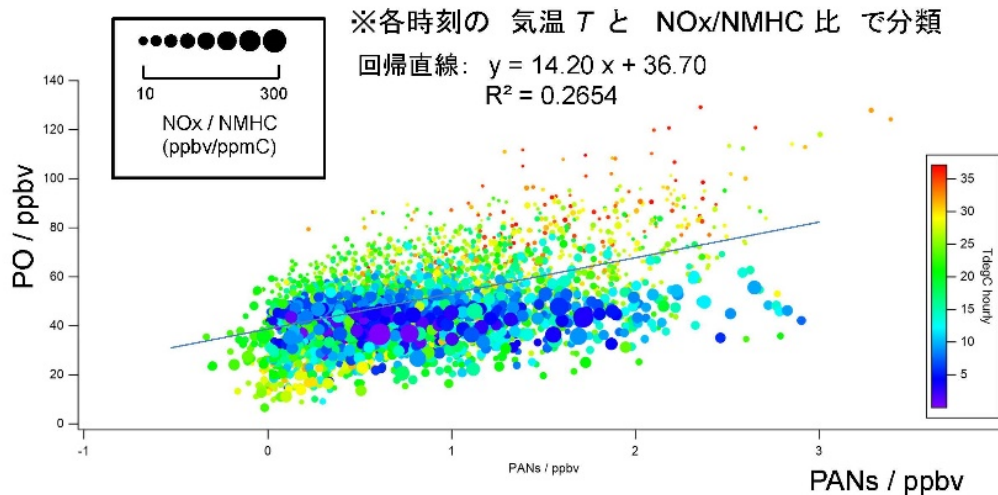


➤ PANs全量の最大値は、3ppbv程度

※ NOのPANs測定への影響は  
結果を取りまとめ中

# 5. 結果及び考察—1(つづき)

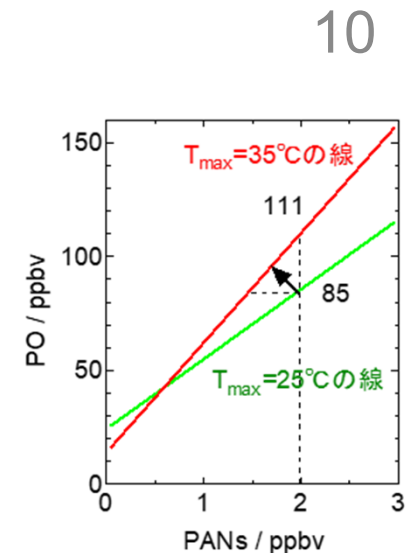
✓ PANs全量とポテンシャルオゾン(O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>)との詳細な関係性を把握



- 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<sub>x</sub>/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
  - 高温日ほど、またNO<sub>x</sub>/NMHC比が小さい日ほど、傾きが大きく、切片が小さい



光化学反応が活発な日で、25°CでPANsが数ppbvあったとすると、そこから気温が35°Cに上昇した場合、POが0~数10ppbv上昇することを示唆し、PANsの熱分解が寄与している可能性あり

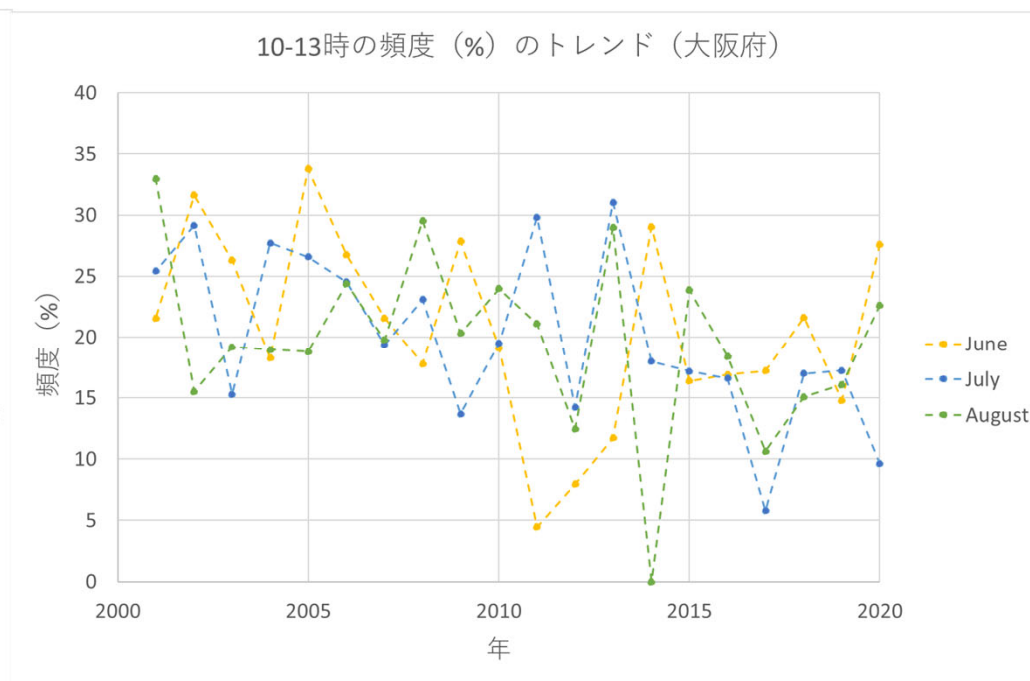
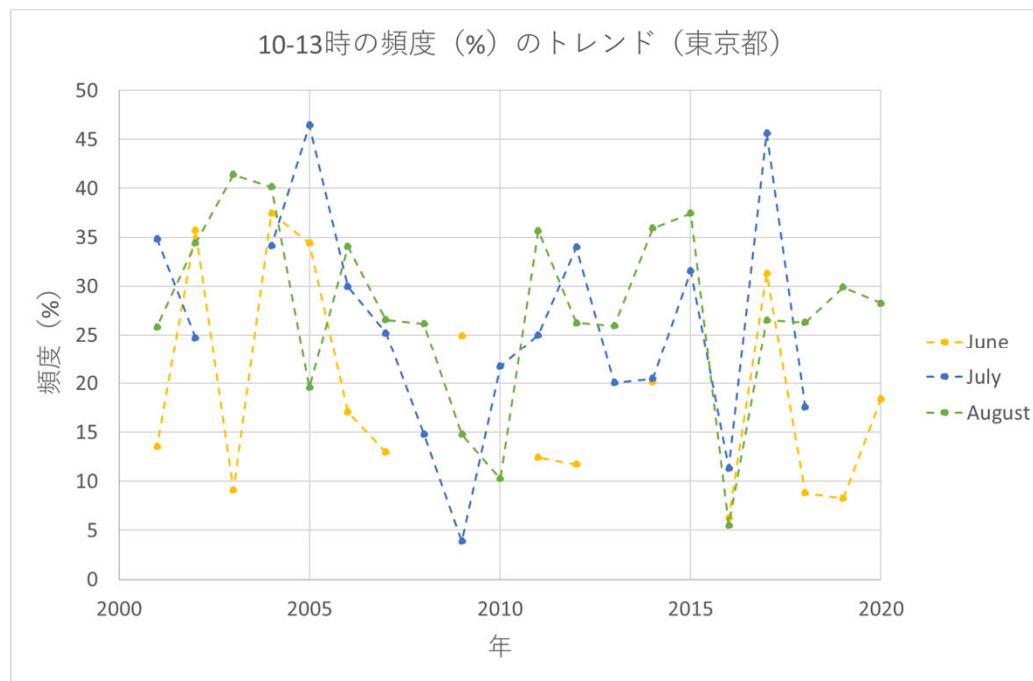


# 5. 結果及び考察—2

## 日本の都市の最近の大気汚染物質の傾向について

### ✓ 高濃度オゾンイベントの発生時刻が遅くなっている傾向の発見

- 国立環境研究所環境データベース大気環境時間値データファイルのデータを解析
- オゾン1時間の上位1%を抽出。その中の平均値以上のイベントだけをさらに抽出して解析
- 月別に10-13時の間に高濃度オゾンイベント発生頻度の割合のトレンドを以下にプロット



➤ 光化学オキシダントの改善傾向が最近横ばいとの関連性を、東京都内での集中観測で説明することを試みる

# 5. 結果及び考察—2(つづき)

✓ 都市中心部でのNMHCの9-12時の3時間平均値の減少トレンドが緩やかになっている傾向の発見

- 国立環境研究所環境データベース大気環境時間値データファイルのデータを解析
- 光化学オゾンの原因物質のNMHCとNOxの減少トレンドを、月ごとに、都市中心部と郊外、自排局と一般局に分けて、調べた



6-9時

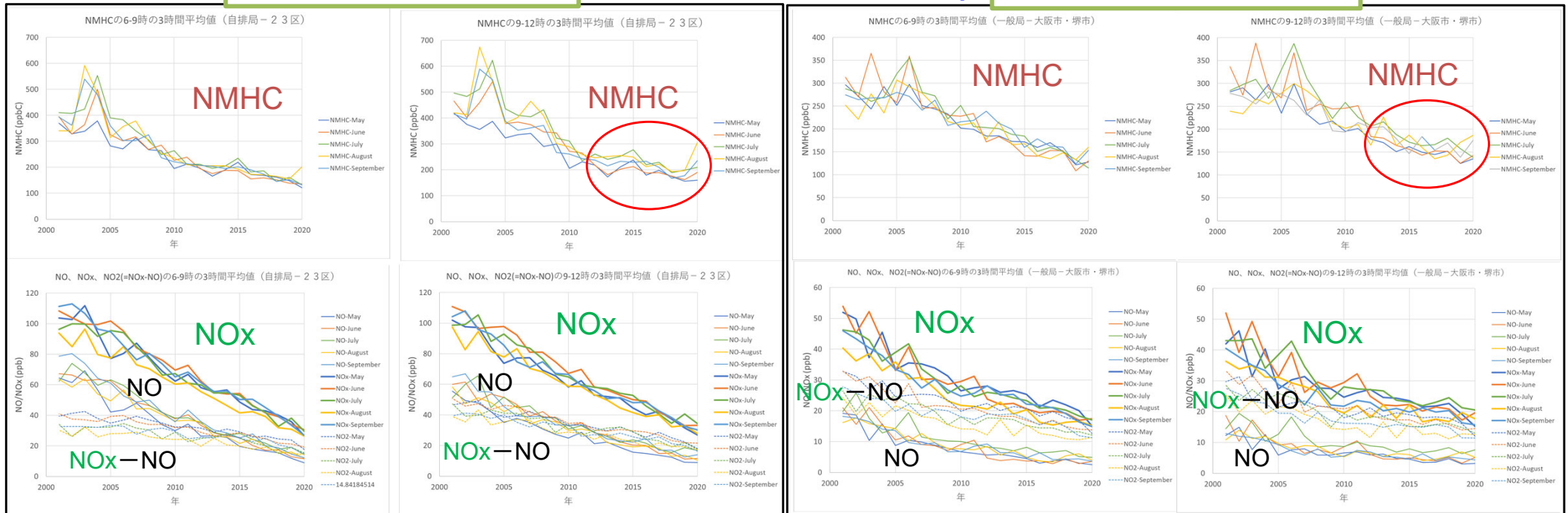
東京都23区自排局

9-12時

6-9時

大坂市・堺市一般局

9-12時



➤ 光化学オキシダントの改善傾向が最近横ばいとの関連性、高濃度オゾンイベントの発生時刻が遅くなっていることとの関連性を、東京都内での集中観測で解明することを試みる

# 5. 結果及び考察—3

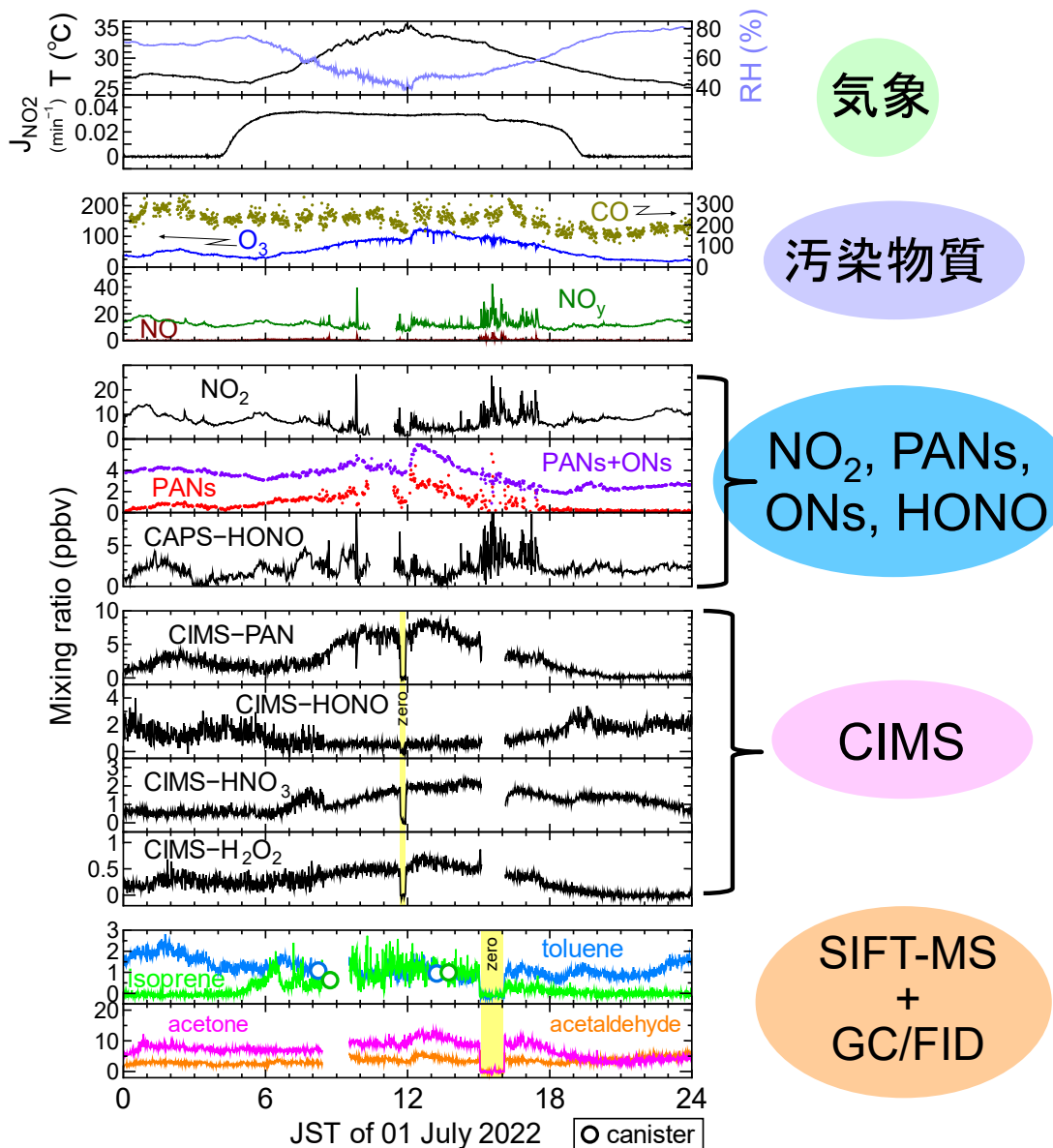
## 東京都内での集中観測(2022年夏実施)

✓ 集中観測に用いた装置と稼働状況 (o: in operation, c: calibration)

| Instruments                                       | 6/30<br>Th | 7/1<br>Fr | 7/2<br>Sa | 7/3<br>Su | 7/4<br>Mo | 7/5<br>Tu | 7/6<br>We | 7/7<br>Th | 7/8<br>Fr | 7/9<br>Sa | 7/10<br>Su | 7/11<br>Mo | 7/12<br>Tu | 7/13<br>We | Species   |
|---|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|---|
| O <sub>3</sub>                                    | oooo       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oooo       | O <sub>3</sub>  |
| CO  | oooo       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oooo       | CO  |
| SO <sub>2</sub>                                   | oooo       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oooo       | SO <sub>2</sub>   |
| NONO <sub>y</sub>                                 | -cco       | occo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oooo       | NO, NO <sub>y</sub>   |
| CAPS-HONO   | occo       | occo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | ----       | --oo       | HONO, NO <sub>2</sub>   |
| CAPS-NO <sub>2</sub><br>for PANs                  | occo       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oooo       | ΣPANs+NO <sub>2</sub>   |
| CAPS-NO <sub>2</sub><br>w/ O <sub>3</sub>         | occo       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oooo       | NO <sub>2</sub> +NO   |
| CAPS-NO <sub>2</sub><br>for ONs w/ O <sub>3</sub> | occo       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oo--       | ΣONs+ΣPANs+NO <sub>2</sub> +NO                                    |
| I-CIMS  | oooo       | oooo      | ooo-      | -ooo      | ooo-      | -oo-      | ---o      | ooo-      | -oo-      | ----      | --oo       | oooo       | ooo-       | ----       | PANs, HONO, HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> etc. |
| SIFT-MS   | --oo       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | occo       | oooo       | oooo       | oc--       | VOCs  |
| Canister  |            | 1, 2      | 3         | 4         | 5, 6      | 7, 8      | 9, 10     | 11, 12    | 13, 14    | 15        | 16         | 17, 18     | 19, 20     |            | NMHCs   |
| DNPH  |            | 1, 2      |           |           |           | 3, 4      | 5         | 6, 7      | 8, 9      |           |            | 10         | 11, 12     |            | Aldehydes, Ketones  |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sampling            |            | 1         |           |           |           | 2         |           | 3         | 4         |           |            |            | 5          |            | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                     |
| OPC   | oooo       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oo--       | Size-resolved particle number density                             |
| J_NO <sub>2</sub>                                 | ---o       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oooo       | J <sub>NO2</sub>  |
| Weather   | ---o       | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo      | oooo       | oooo       | oooo       | oooo       | T, RH, Rain, WD, WS   |

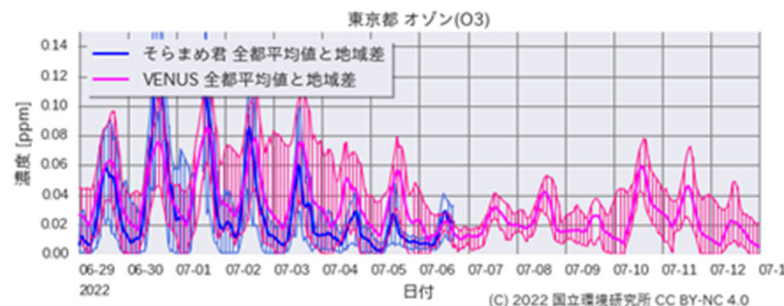
# 5. 結果及び考察—3(つづき)

✓ 観測対象の化学種の高時間分解能データの取得に成功(例、2022年7月1日)



- PANsとCIMS-PANのプロファイルはよく一致(CIMSの校正値は要再検討)
- PANは、前駆物質のアセトン/アセトアルデヒドと挙動が類似
- CIMSにより、HONO、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の日変化の様子を把握が可能になった(CAPS-HONOはNO<sub>2</sub>の影響(干渉)大)
- SIFT-MSの導入により、VOCsの連続的な挙動の把握が可能になった

大気汚染予報システムVENUSでは、オゾンピーク濃度を過小評価しており、この原因の追究を試みる

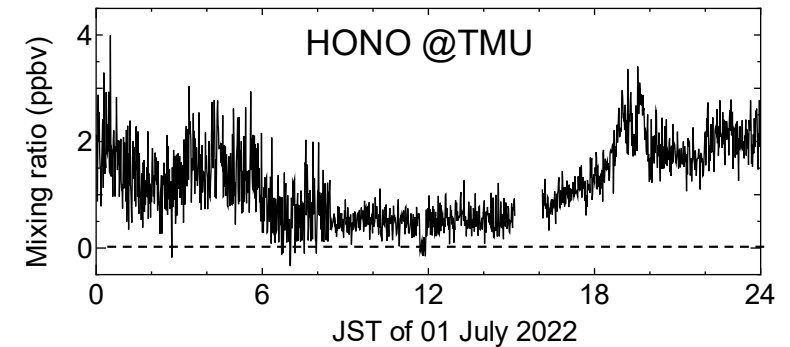
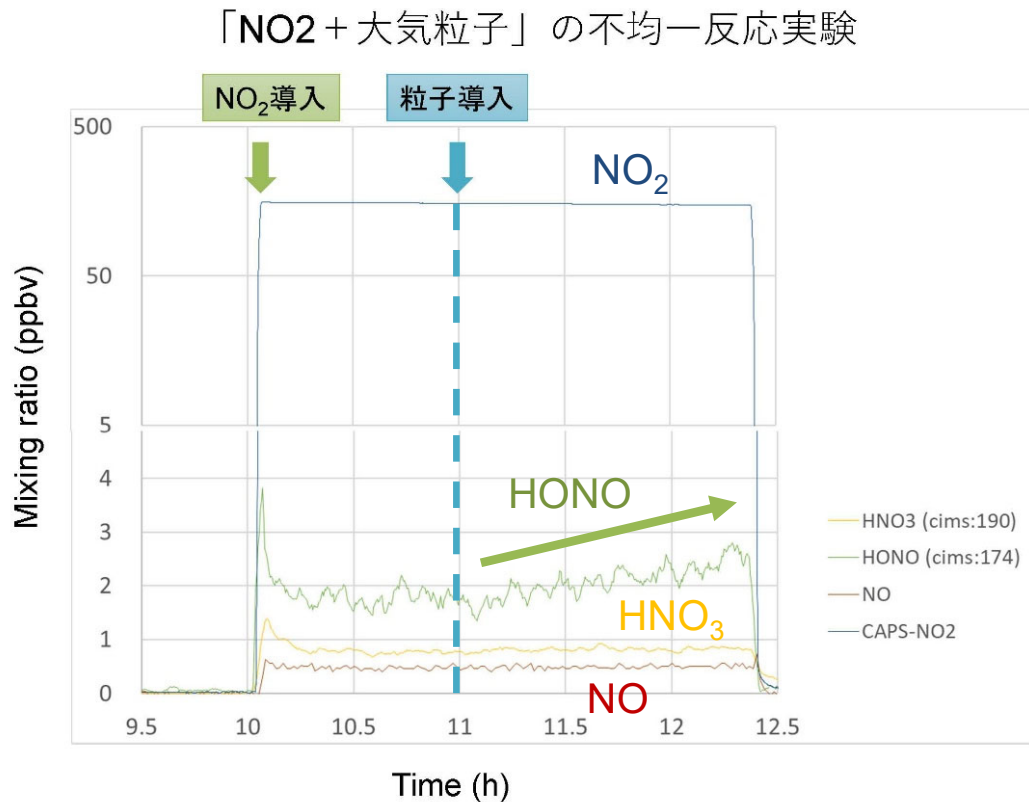


# 5. 結果及び考察—3(つづき)

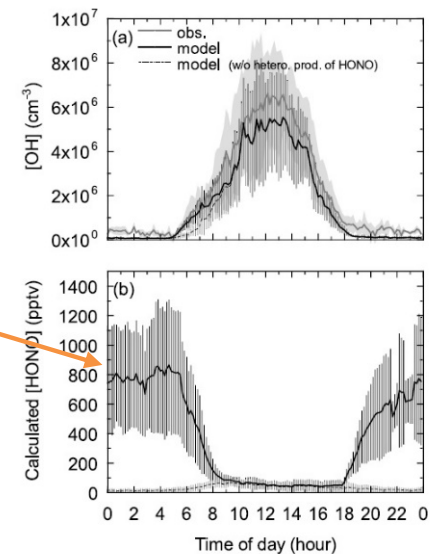
✓ 夜間の亜硝酸(HONO)の生成についての知見

15

＜集中観測時に得られたHONOの日変化＞



Kanaya et al. (2007) で不均一過程での HONOの生成を仮定したモデル結果とよく一致



➤ HONOの濃度を把握することで、モデルでのOH濃度を正確に再現可能

- ラボでの反応実験により、「NO<sub>2</sub> + 大気粒子」の暗反応系で、HONOの生成が見られた (HNO<sub>3</sub>やNOの生成は検出できなかった)
- 「大気粒子」なしでは、HONOの生成見られず

Figure 12. Summertime composite diurnal variations in (a) OH and (b) HONO concentrations modeled in the base run (thick solid line with black vertical error bars) and modeled in a run without heterogeneous production of HONO (thin dashed line with black vertical error bars). In Figure 12a, the modeled OH levels are compared with observed levels represented by a thick solid gray line with the range depicted by the light gray area.

# 6(1). 研究の進捗状況

## (サブ1)

- 東京都及び大阪府の過去20年のオゾンや前駆物質等のデータを見直し、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、ここ最近都市中止部での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。集中観測の注目ポイントである(計画以上の進展がある)
- 「NO<sub>2</sub>+大気粒子」の暗反応でHONOの生成を検出した。夜間のHONO生成として重要になることがわかった。集中観測の注目ポイントである(計画以上の進展がある)
- F-CIMSにおいて、計画していたN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+NO<sub>3</sub>の測定においてHNO<sub>3</sub>からの干渉がある点、連続測定していると感度が落ちていって長期観測に向かない点は想定外であったため、今後対応が必要になる点である。

他、計画通り進んでいる

## (サブ2)

- PANs の連続観測において、器差の問題、他の化学種の干渉の問題を解決し、精度よく安定してPANsを測定できる実用性のある手法を確立することができた(計画以上の進展がある)
- 早稲田大学所沢キャンパスにて PANs の通年の観測データを取得し、PANsと光化学オゾンとの気温やNOx/NMHC比依存性を定量的に見出した(計画以上の進展がある)

他、計画通り進んでいる



# 6(1). 研究の進捗状況(つづき)

## (サブ3)

- SIFT-MSの導入により、PTR-MSでは測定できないアンモニア、アルカン、シクロアルカンの連続データを得ることができるようになった(計画以上の進展がある)
- 東京都立大学での集中観測では、プロジェクト棟の部屋を借りる計画でいたが、突発的な事情で使用できない状況になり、急遽、既存の実験室で行うこととし、アドバイザリボード会合で指摘された粒子に関する観測に関して十分には行えなかった。

他、計画通り進んでいる

## 6(2). 環境政策等への貢献

- 行政ニーズである「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」に関して、早稲田大学所沢キャンパスにおける通年観測により、
  - (1) PANsは最大で3ppbv程度(PANsの中でPANが主)
  - (2) PANsとポテンシャルオゾン濃度(O<sub>3</sub>濃度とNO<sub>2</sub>濃度の和, PO)に正の相関があり、高温日ほど、またNO<sub>x</sub>/NMHC比が小さいほど、POは高くなり、また回帰曲線の傾きが大きく、y切片(POがy軸)が小さくなる傾向があることを見出した。この関係性から、光化学反応が活発な日で、例えば25°CでPANsが数ppbvあったとすると、気温が35°Cに上昇した場合、POが0～数10ppbv上昇することを示唆し、PANsの熱分解が寄与している可能性があるまた、本課題で開発している熱分解-NO<sub>2</sub>検出法がPANs(総量)を安定して長期に測定する手法として優れていることが、確認されつつある
- 都市において、高濃度オゾンイベントの発生時刻が遅くなっている傾向があること、また、都市中心部においてNMHCの9-12時の3時間平均値の減少トレンドが緩やかになっている傾向を見出した
- 夜間の亜硝酸(HONO)の生成について、「NO<sub>2</sub>+大気粒子」の暗反応によって生成することを実験的に示した。また、HONOの日変化のデータを取得できるようになり、モデルのHONOの日変化の検証を行うことでモデルの精緻化に貢献できるようになった

# 7. 研究成果の発表状況

## <学会発表(7件)>

1. 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(全国環境研協議会共催)(2021)「(依頼講演)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」
2. 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)「八王子市での揮発性有機化合物の長期測定」
3. 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」
4. 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」
5. 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(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」
6. 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」
7. 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」

## <アウトリーチ活動(2件)>

1. 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(<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～

## <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