

環境研究総合推進費 中間研究成果報告資料

5RF-2102 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
(J P M E E R F 2 0 2 1 5 R 0 2)

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：公益財団法人 東京都環境公社 東京都環境科学研究所

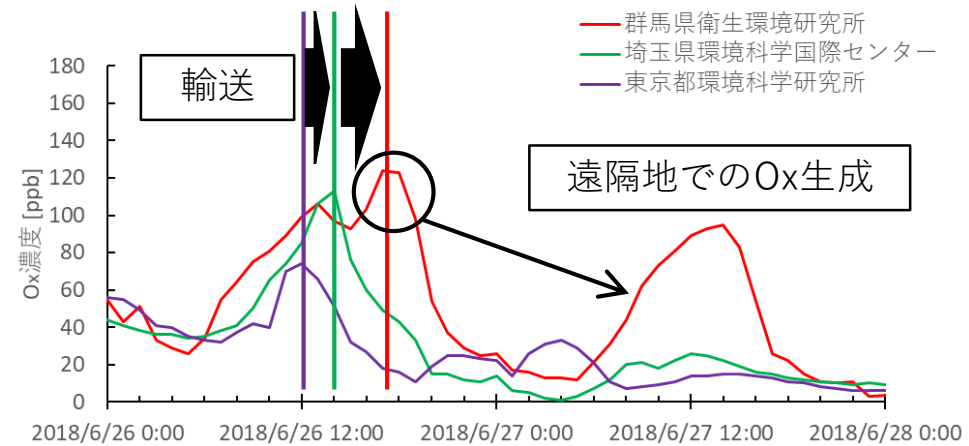
研究代表者：鶴丸 央

研究実施期間：令和3年度～令和5年度

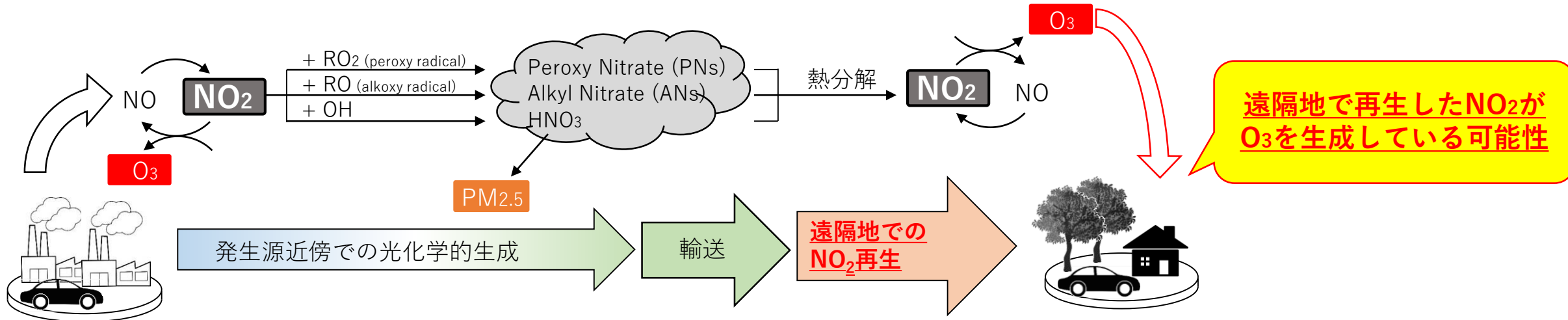
年度ごとの光化学スモッグ注意報発令回数

	H25	H26	H27	H28	H29	H30	R1
東京都	17	9	14	5	6	9	7
埼玉県	13	13	16	1	15	10	9
群馬県	6	10	9	2	11	3	4

大規模なNO_x発生源である東京湾沿岸部よりも北部の地域で注意報レベルのO_xが高頻度で観測される



- 東京→埼玉→群馬の順にO_xの高濃度が観測される
- 翌日に群馬のみ100 ppb近いO_xが観測される



本研究の目的：O_xの主要成分であるO₃の発生状況を理解するため
NO₂が大気中でどのような反応生成物を経て輸送・再生されるか追跡する

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
実施機関	東京都環境科学研究所
目標	総窒素酸化物の個別成分について、<u>熱分解法によりNO₂、PNs、ANs、HNO₃の4種類を分離測定する測定条件を検討する。</u>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、<u>校正方法を確立する。</u>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ータを活用し、<u>O₃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。</u>それにより、総窒素酸化物が輸送によって受ける影響と、<u>それらがO₃の生成プロセスに与える影響を考察する。</u> また、NO₂の測定方法について、CAPS-NO₂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。
令和 3 年度	東京都環境科学研究所において熱分解法による総窒素酸化物について<u>NO₂、PNs、ANs、HNO₃の4種類の個別成分濃度測定条件を検討</u>する。また、それぞれの成分における標準試料の選定、標準試料を用いた校正を実施する。さらに、<u>CAPS-NO₂による測定装置 2台と化学発光法による測定装置 1台を作成し、比較検討を行う。</u>
令和 4 年度	作成した装置を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に設置して <u>2022年 4月から 2023年 3月まで連続測定を実施する。</u>埼玉、群馬で化学発光法、CAPS-NO₂と別々の装置を導入し、両者の実大気の観測における<u>運用方法等の比較検討</u>を行う。
令和 5 年度	<u>連続測定を継続</u>するとともに総窒素酸化物の個別成分について日内変動や季節変動を把握し O₃との関係性について考察する。地点ごとに NO_xから再生する NO₂の量を見積もり、<u>輸送された先で O₃生成に関わる寄与を考察する。</u>

1. 測定装置の開発

- ① 測定装置3台の作成
- ② パーミエーションチューブ法を用いた熱分解温度と変換効率の決定
- ③ NO₂光分解コンバータの作成と変換効率の算出
- ④ 東京都環境科学研究所における測定装置の比較
- ⑤ 本測定手法による時間分解能の検討

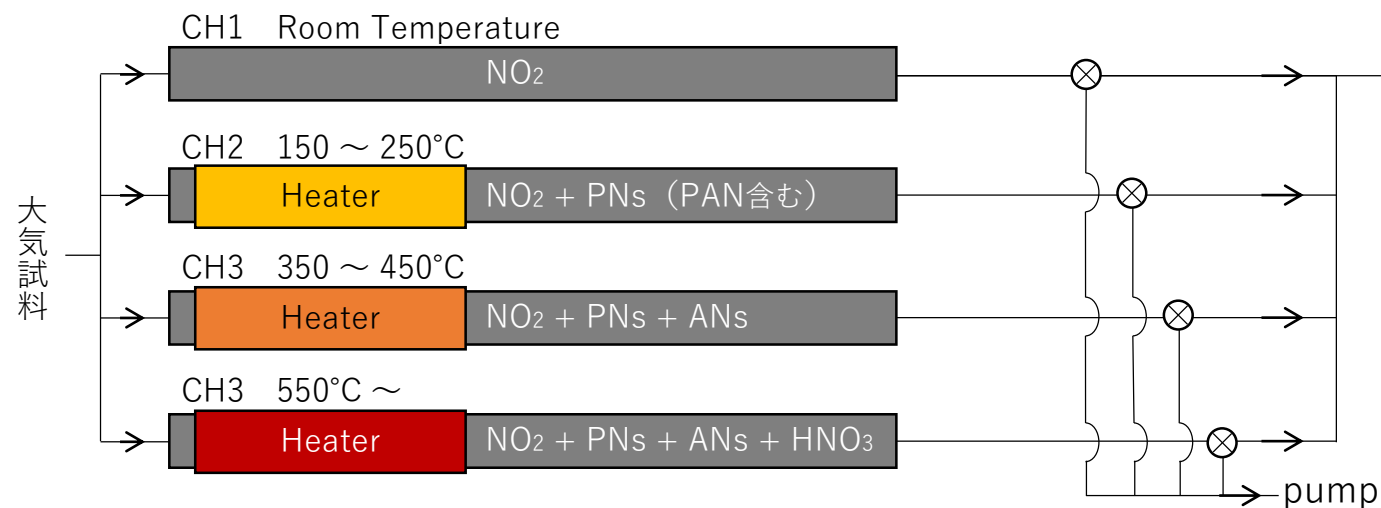
2. 東京・埼玉・群馬での実大気連続観測

- ① 東京・埼玉・群馬での実大気観測結果
- ② 2022年6月末～7月頭にかけての高濃度オキシダント事例

3. その他

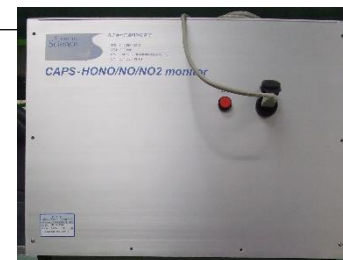
- ① 国民との対話
- ② 学会発表

熱分解部 測定対象物質を加熱し、 NO_2 に分解する



検出部 熱分解した NO_2 を検出する

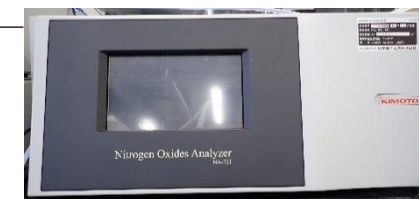
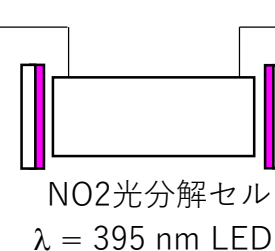
1号機：CAPS- NO_2 計 (東京都環境科学研究所 所有)



CAPS-HONO/NO/ NO_2 計
((株)汀線科学研究所)

**吸収法による
直接観測**

2号機：CL- NO_x 計 (東京都環境科学研究所 所有)



NA-721 ((株)紀本電子工業)
**LEDによるNOへの還元後、
化学発光法による検出**

3号機：CAPS- NO_2 計 (令和3年度 新規リース)

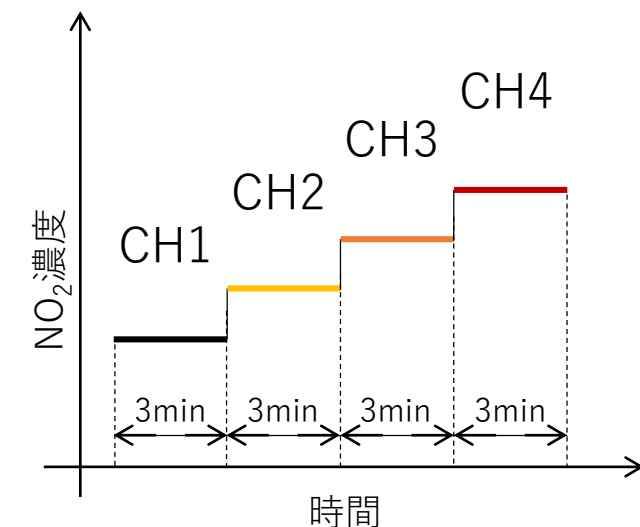


CAPS-HONO/ NO_2 計
((株)汀線科学研究所)

**吸収法による
直接観測**

- 3分ごとに測定するチャンネルを切替え
- チャンネル間の差分をとることにより
 PNs 、 ANs 、 HNO_3 濃度を決定する

NO_2 : CH1
 PNs : CH2 - CH1
 ANs : CH3 - CH2
 HNO_3 : CH4 - CH3



パーミエーションチューブ法を用いた熱分解温度と変換効率の決定 5/16

測定対象物質の定量的評価にあたり、標準試料を作成・供給し、熱分解温度と変換効率を決定した。

作成方法：

市販パーミエーションチューブ



自作パーミエーションチューブ



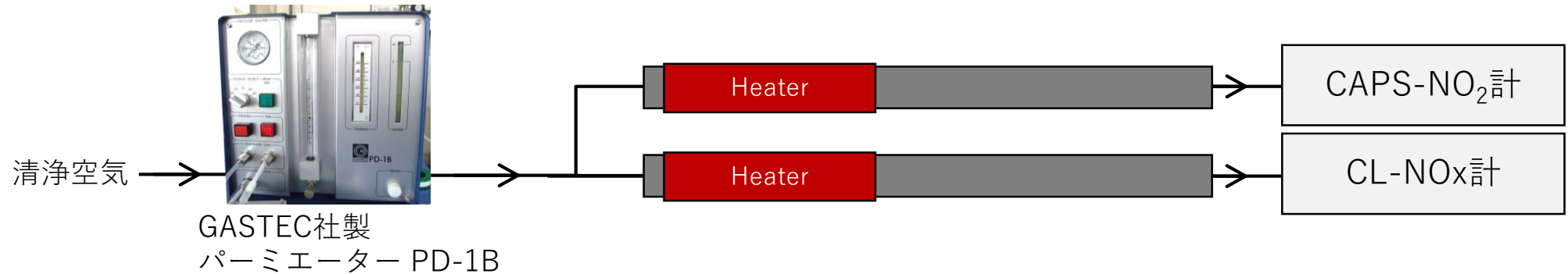
ステンレスかしめ具

封入液量：～1 ml
窒素雰囲気下で封入



設置

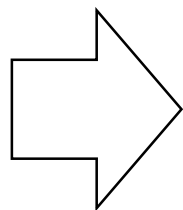
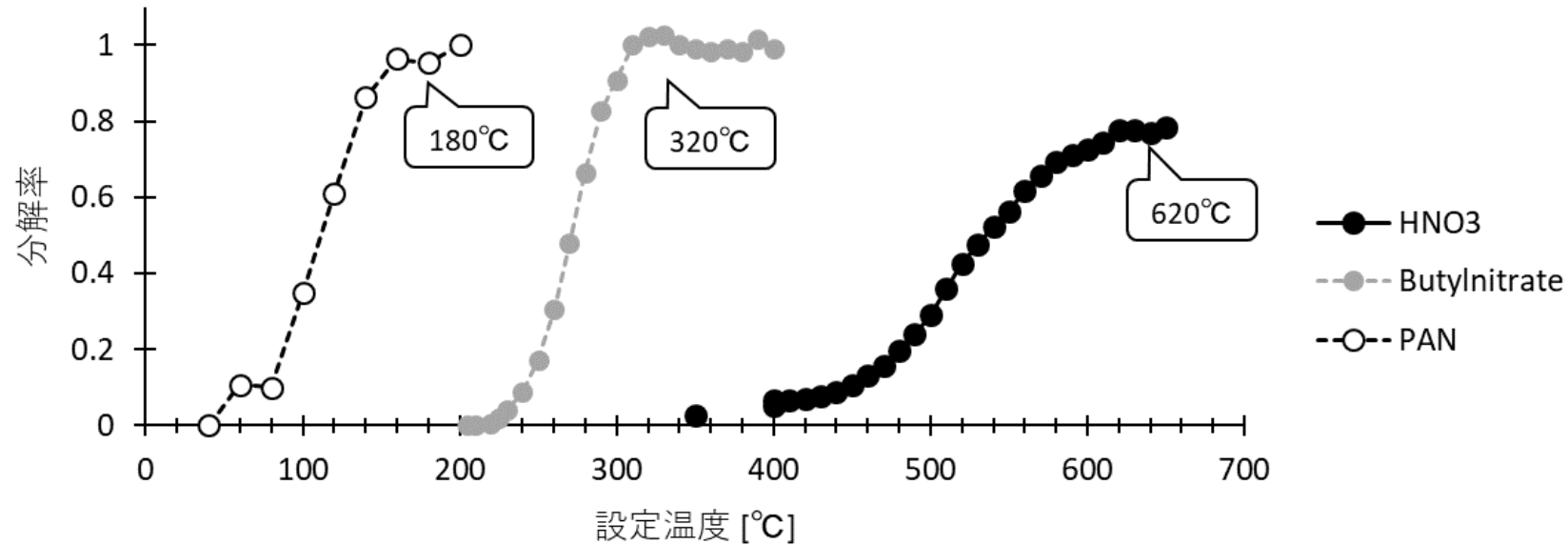
供給方法：



$$\text{分解率} = \frac{\text{熱分解後にCAPSで測定したNO}_2\text{濃度}}{\text{熱分解後に化学発光法で測定したNO}_x\text{濃度}} \quad \text{として算出}$$

パーミエーションチューブ法を用いた熱分解温度と変換効率の決定 6/16

- PNs : PAN アセトアルデヒドのパーミエーションチューブを作成→光分解後NO₂と反応させることにより生成
- ANs : Butylnitrate Butylnitrateを封入したパーミエーションチューブを作成し供給
- HNO₃ : HNO₃ HNO₃のパーミエーションチューブ (HRT-010.00-2022/60, KIN-TEK Analytical, Inc.) を購入し供給



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

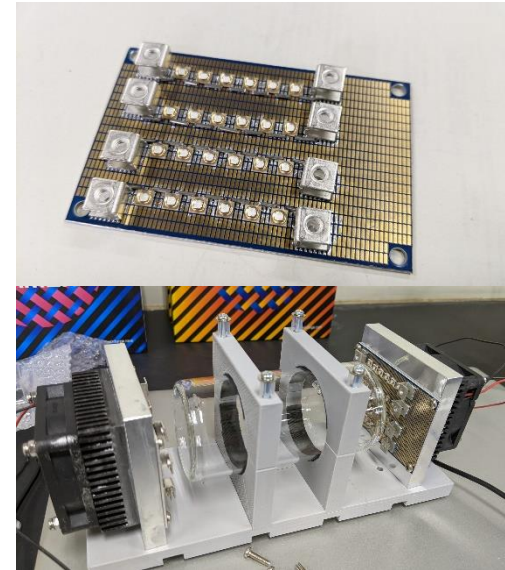
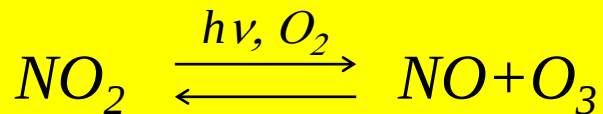
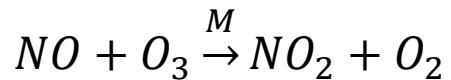
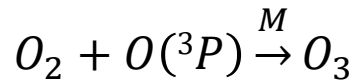
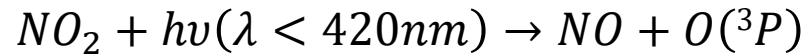
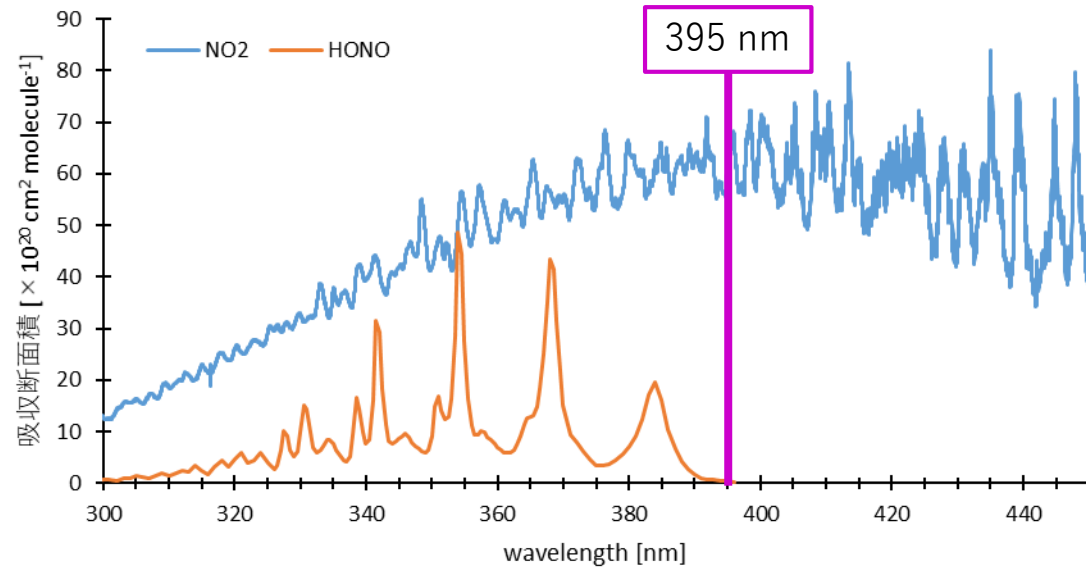
と決定

NO₂光コンバータの作成と変換効率の算出

7/16

既存の化学発光法NO_x計を用い総窒素酸化物測定手法を確立することで、国内のNO_xの動態解明に貢献する。

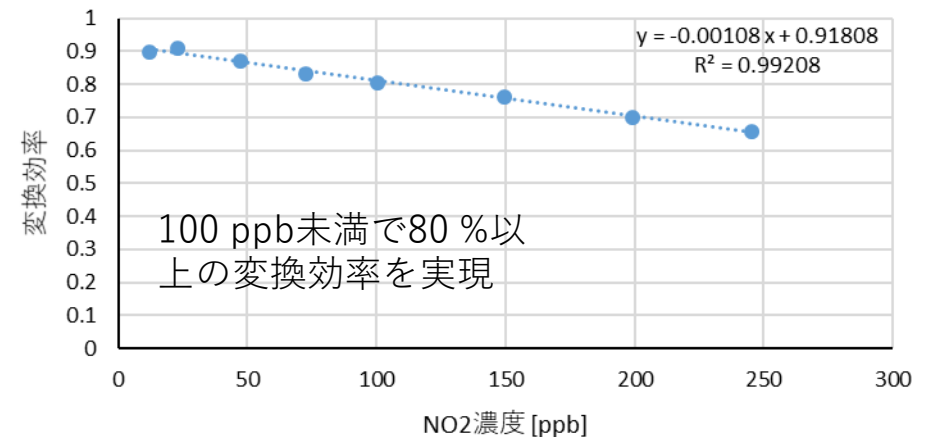
HONOの干渉を受けずNO₂のみ選択的に光分解できる395 nmの波長を選択



使用LED
LG Innotek 社製LEUVA33U70UL01
中心波長：395 nm
半値幅：9 nm
放射束：1100 mW/個
6個×4列のLEDアレイ2枚（左写真）を作成

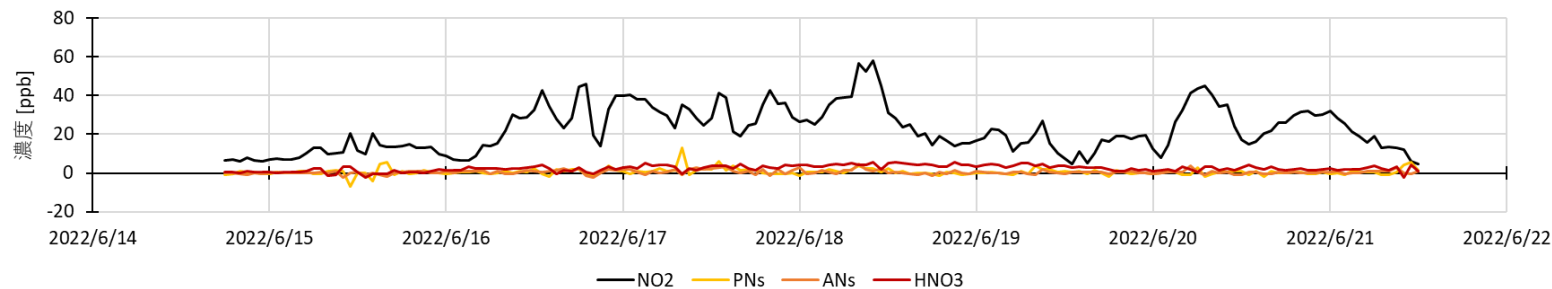
光分解セル
材質：石英
直径：φ50 mm
長さ：100 mm
光分解セル両側からLEDアレイによる紫外光を照射

395 nm LED によるNO₂分解率

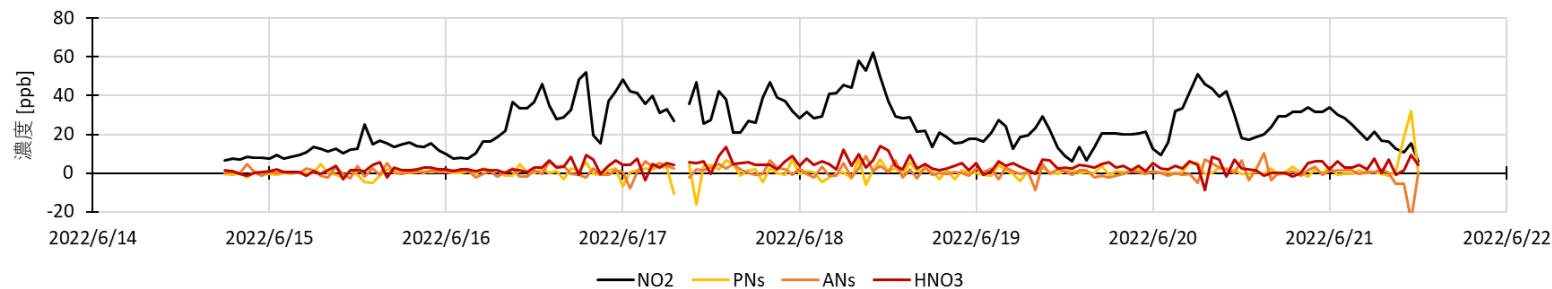


2022/06/14～2022/06/21の期間、東京都環境科学研究所において作成した測定装置3台で同一の実大気を観測した。実大気観測結果の比較から、本測定法において限界となる時間分解能の算出するために解析方法を検討した。

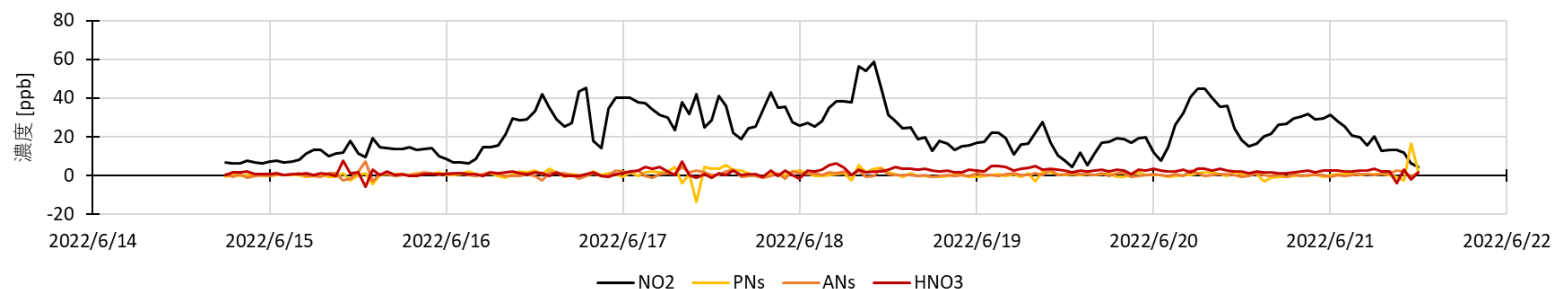
装置1号機 TD-CAPS



装置2号機 TD-CL

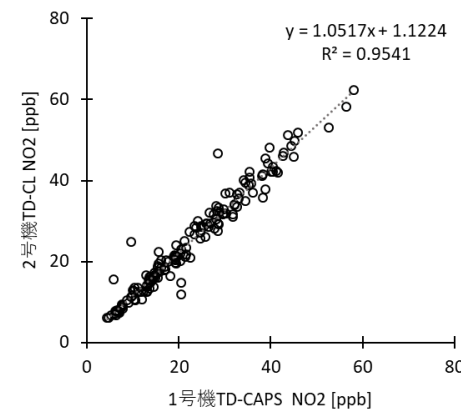


装置3号機 TD-CAPS

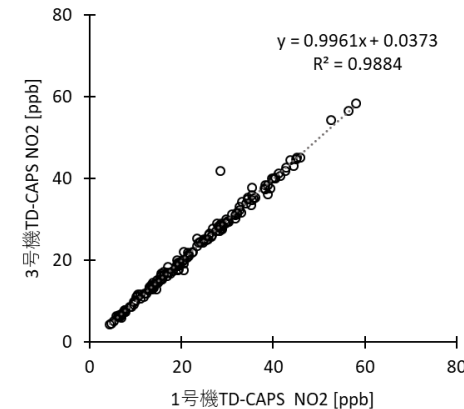


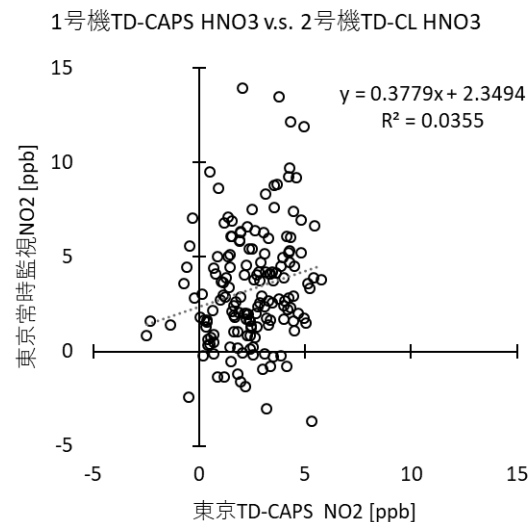
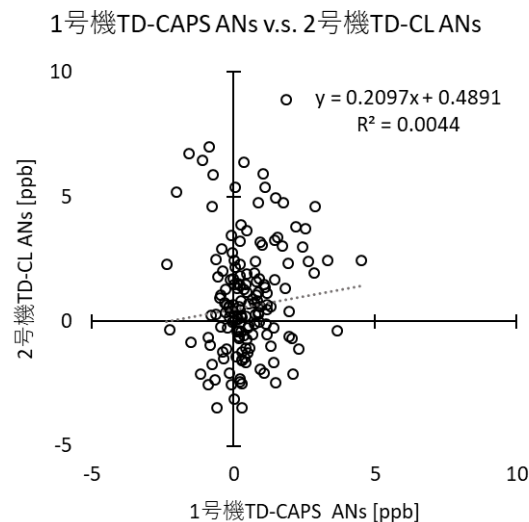
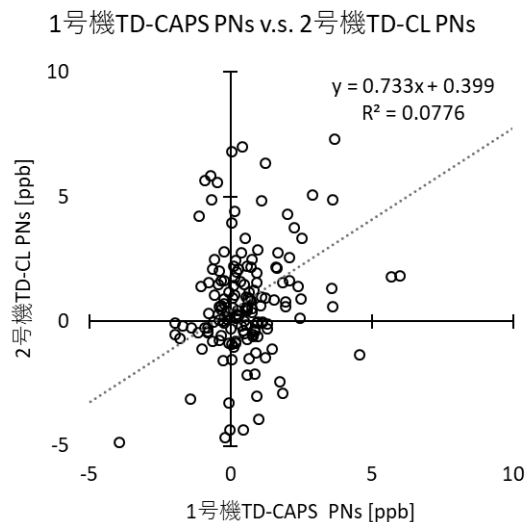
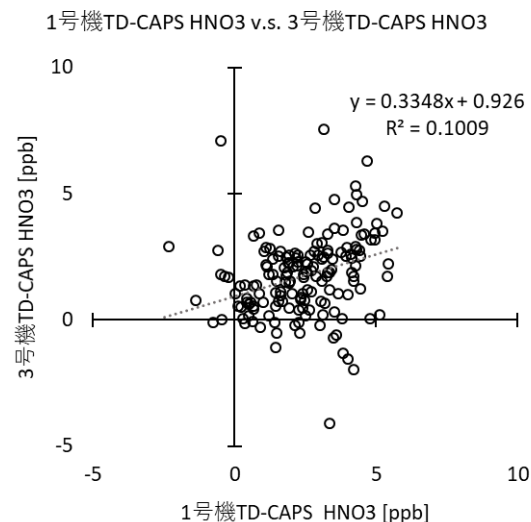
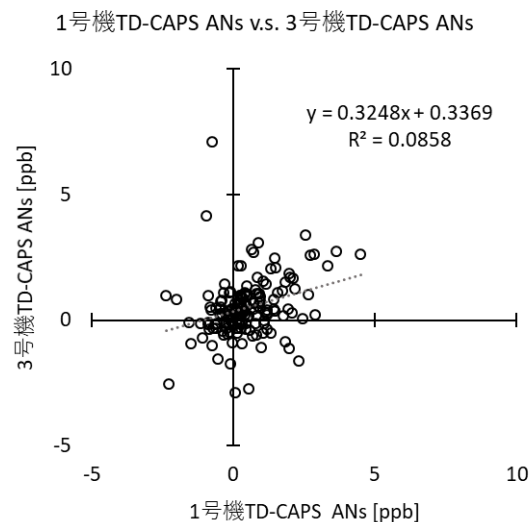
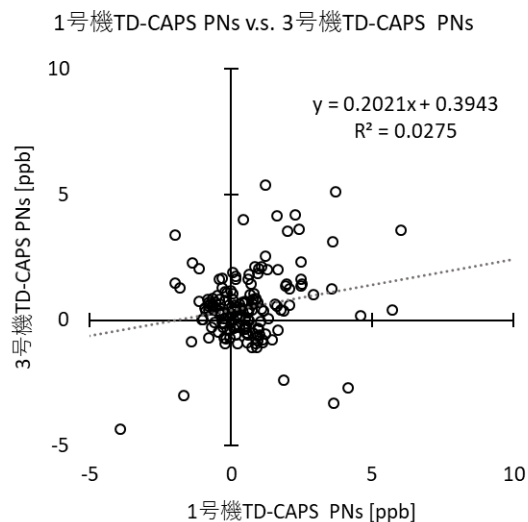
PNs、ANs、HNO₃の濃度が低く、明瞭な関係性は見られなかったが、NO₂の測定結果は各測定装置間で良い一致を示した。

1号機TD-CAPS NO₂ v.s. 2号機TD-CL NO₂



1号機TD-CAPS NO₂ v.s. 3号機TD-CAPS NO₂



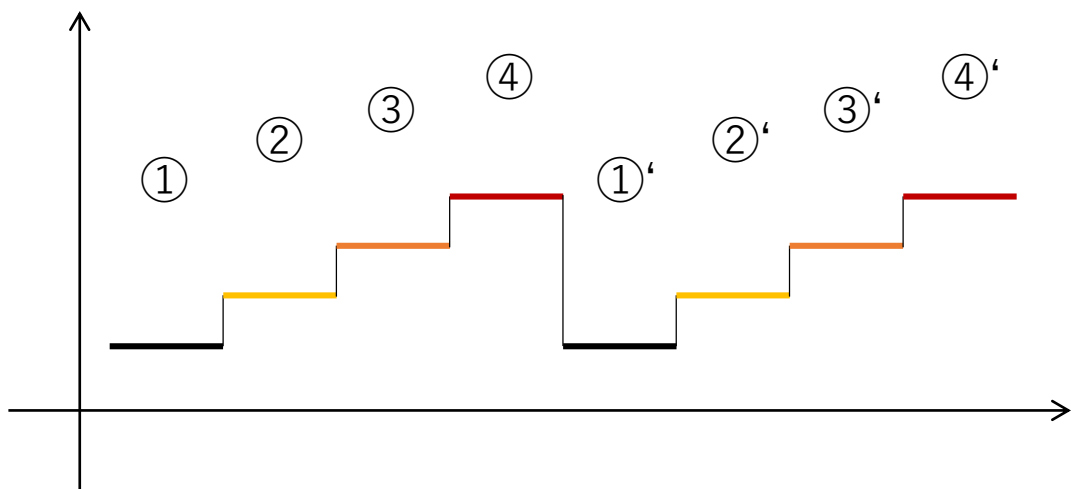


NO₂以外の測定項目では相関関係が低く、同一の結果が得られているとは言い難い

⇒ 解析方法の再検討を行った

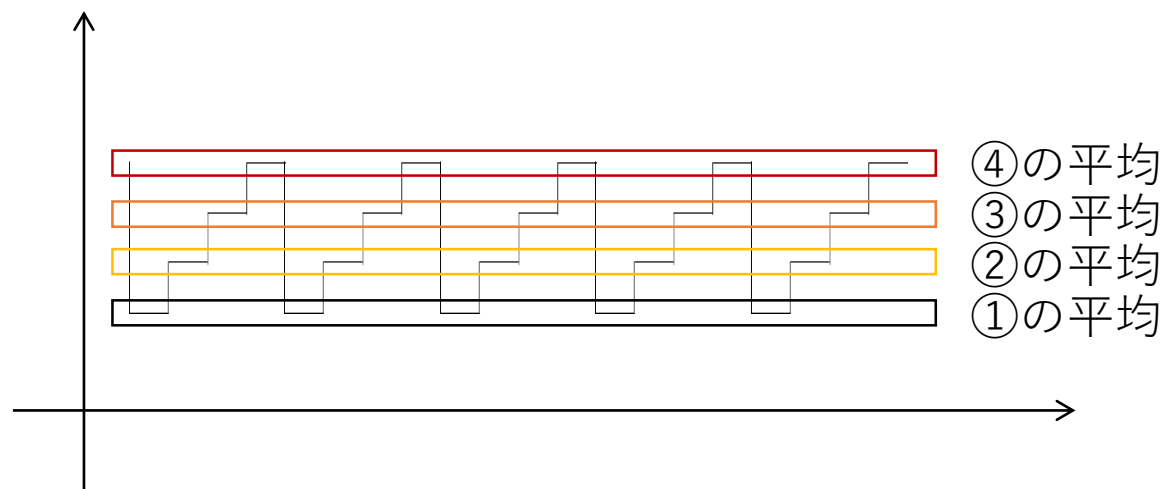
差分法においてバックグラウンドとなる他チャンネルの揺らぎをキャンセルし解析する方法を検討した

隣り合うデータの平均をバックグラウンドとし、差分をとる。12分に1データ算出される



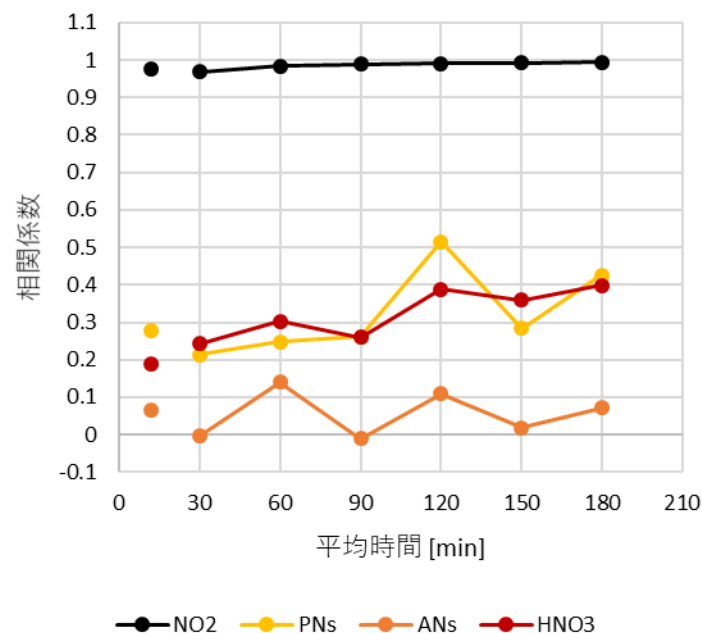
NO₂濃度： ①
PNs濃度： ② — ①と①'の平均
ANs濃度： ③ — ②と②'の平均
HNO₃濃度： ④ — ③と③'の平均

30分、60分、90分... 180分までの各チャンネルの平均をとってから差分を算出する

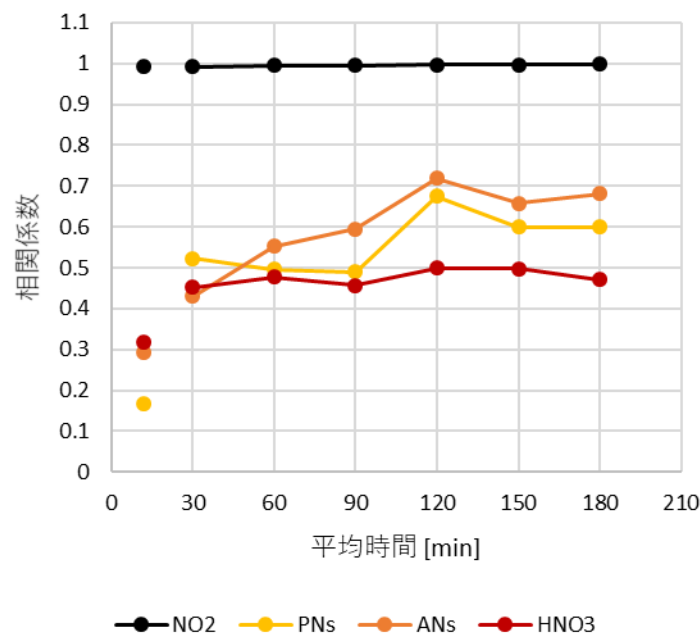


NO₂濃度： ①の平均
PNs濃度： ②の平均 — ①の平均
ANs濃度： ③の平均 — ②の平均
HNO₃濃度： ④の平均 — ③の平均

1号機TD-CAPS vs 2号機TD-CL



1号機TD-CAPS vs 3号機TD-CAPS



平均時間ごとの装置間の相関係数をプロットした図

⇒ 1号機と3号機は120分平均から概ね相関係数0.5を超え安定する

⇨ 2号機とは平均時間を増やすことでPNs、HNO₃で改善が見られるものの、相関係数0.5を超える精度は得られない

⇒ 東京及び群馬の装置は120分平均した値を用いて解析を実施する。

⇒ 夏季（～9月）までの観測を実施後、10月～12月で測定機器の調整期間をとることも検討する

東京・埼玉・群馬での実大気連続観測を開始

12/16

東京都環境科学
研究所

埼玉県環境科学
国際センター

群馬県環境衛生
研究所



2022/06/14-
実大気観測開始

2022/06/29-
実大気観測開始

2022/06/24-
実大気観測開始

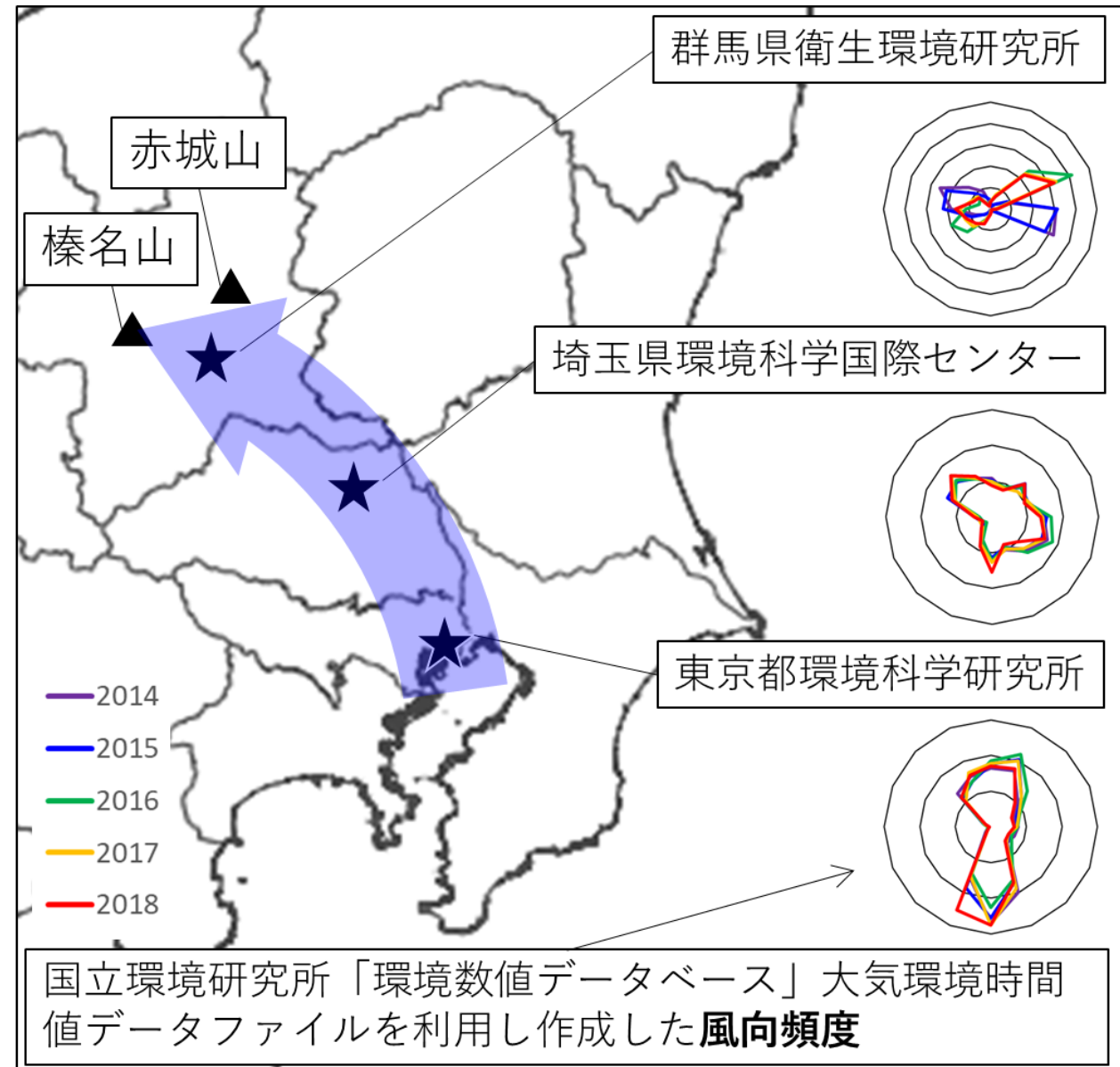
**東京湾から輸送される空気塊の主要な通り道となる
地方環境研究所のネットワークを活用し観測を
実施**

[研究協力者（敬称略）]

東京都環境科学研究所：星純也 齊藤伸治

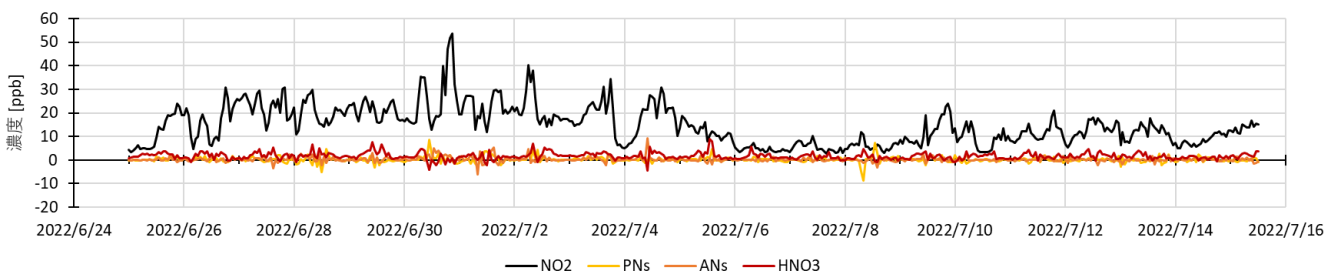
埼玉県環境科学国際センター：市川有二郎

群馬県環境衛生研究所：熊谷貴美代

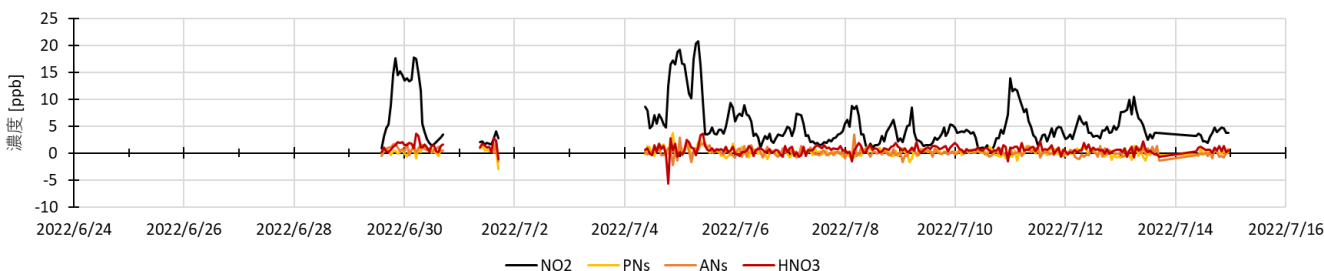


O₃が高濃度となる夏季に実大気観測を実施し、総窒素酸化物について有用なデータを取得するとともに実大気濃度を評価する上での課題を発見する。

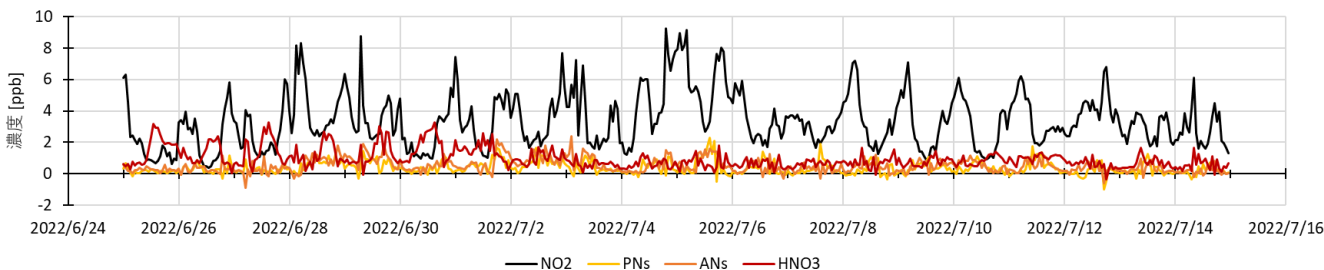
装置1号機（東京設置）



装置2号機（埼玉設置）



装置3号機（群馬設置）



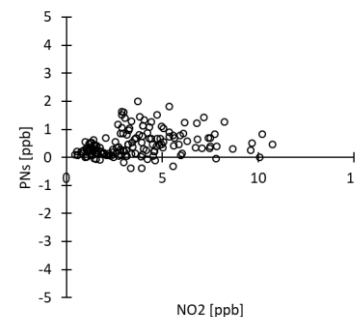
2022/06/29から3地点での並行観測を開始
NO₂の濃度が高い地点ほどPNs、ANs、HNO₃の濃度が高い傾向が見られた。現時点では測定期間も短いため、観測を継続してデータの解析を実施する。

群馬では

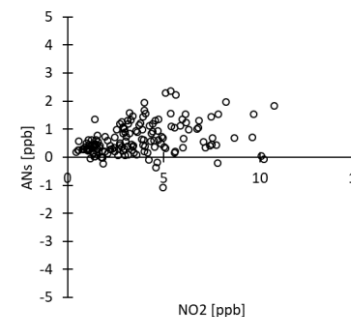
- PNsとANsはNO₂濃度と正の相関関係
- HNO₃はNO₂濃度と負の相関関係が見られる

⇨ 観測を継続し、他地点での観測結果と比較する

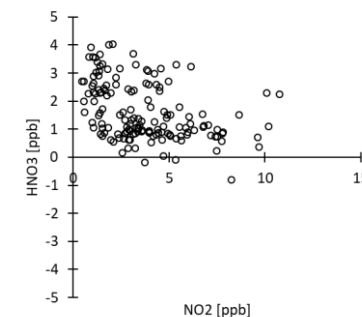
NO2 vs PNs 群馬設置期間

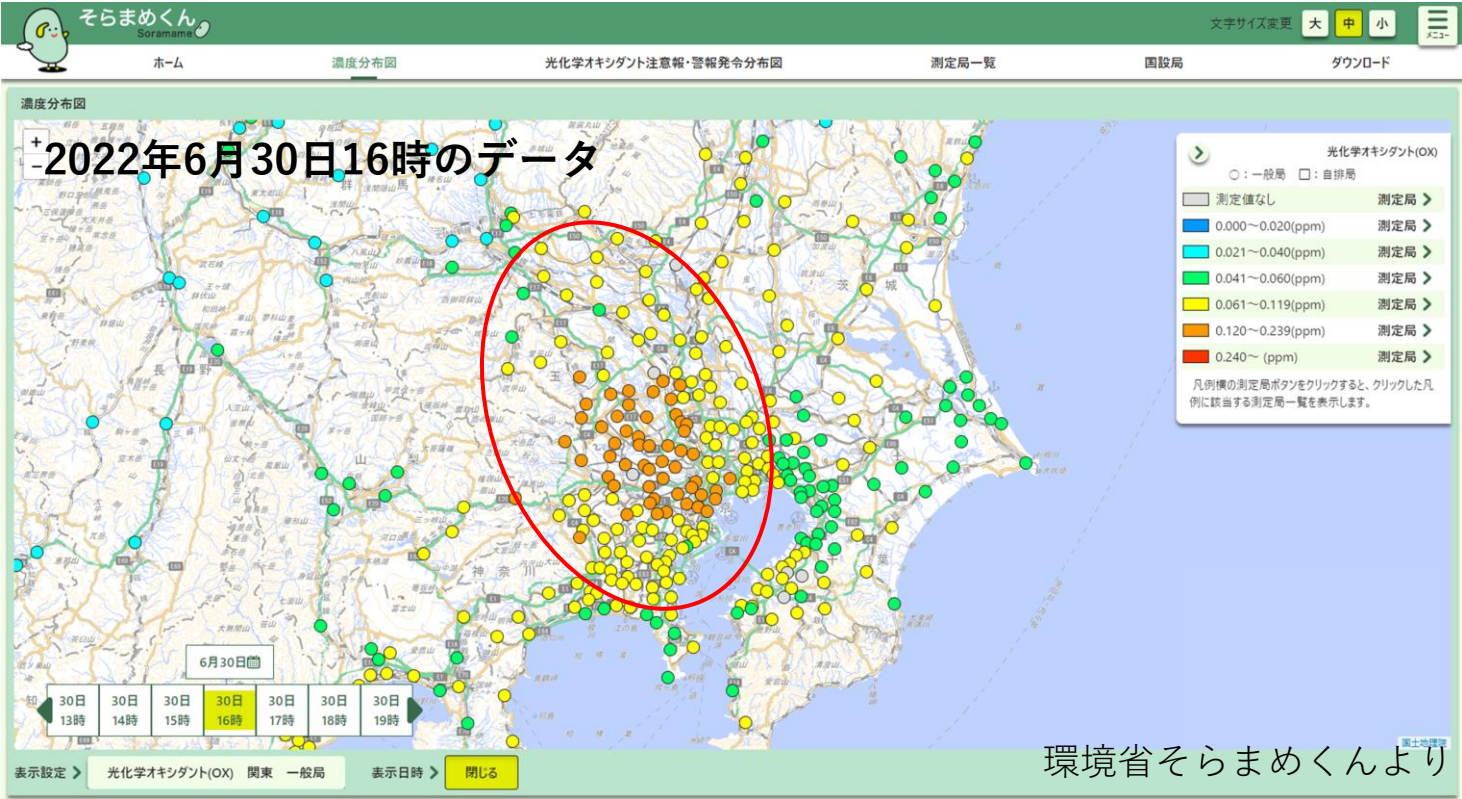


NO2 vs ANs 群馬設置期間



NO2 vs HNO3 群馬設置期間

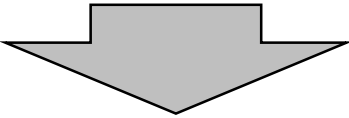




令和4年度 光化学スモッグ注意報発令状況（カッコ内は発令地域数）

	6/27	6/28	6/29	6/30	7/1	7/2
群馬県(6)		発令(2)	発令(2)		発令(2)	発令(2)
埼玉県(8)		発令(7)	発令(5)	発令(7)	発令(6)	発令(3)
東京都(8)	発令(1)	発令(2)		発令(8)	発令(4)	発令(1)
観測期間						

2022/06/27～07/02の期間で東京、埼玉、群馬の複数の地域で広く光化学スモッグ注意報が発令



本期間を**高濃度オキシダント事例**とし、本研究の観測データを常時監視測定局で測定されたOx濃度や気象条件と合わせて解析を実施する

環境政策等への貢献

高濃度オキシダント事例の解析を通じ、 O_3 と窒素酸化物との関係性を明らかにすることや環境基準達成に向けた対策に関する提言ができることが見込まれる。

6/29から3地点での連続大気観測を開始



公開研究発表会

当研究所では、研究成果を広く都民の方にお知らせするため、平成8年より毎年1回研究発表会を行っています。

第27回公開研究発表会（令和4年1月～令和4年2月）

第27回公開研究発表会プログラム

<研究発表>

研究発表 地域環境リスク推定に向けたPRTR データによる大気中の化学物質の濃度推計[3.16MB]

研究発表 食品ロス把握のためのごみ組成調査と排出実態[2.30MB]

研究発表 広域大気汚染問題に対する地方自治体ネットワーク及び東京都における調査研究[5.47MB]

研究発表 災害・事故時における環境リスク管理のための化学物質調査手法の提案[3.00MB]

研究発表 多摩川中流域における微量元素の概況調査[1.55MB]

研究発表 都内中小規模事業所における省エネの推進に関する研究[1.47MB]

<ポスター発表>

市街地再開発に伴う緑化等による暑熱環境改善効果

水素蓄電エネマネ・シミュレータのHP上での公開

東京都の水生植物相の変遷

東京都環境科学研究所の第27回公開研究発表会（令和4年1月7日～令和4年2月28日、オンライン開催）にて発表

東京都環境科学研究所ホームページにて講演動画を公開、132回視聴、質問の受け付けあり

学会発表

第62回 大気環境学会年会におけるポスター発表（熊谷ら, 2021）

第63回 大気環境学会年会におけるポスター発表（鶴丸, 2022）【予定】

第63回 大気環境学会年会 環境大気モニタリング分科会における講演（鶴丸, 2022）【予定】

研究進捗状況：進捗が一部遅れている

項目		2021年度		2022年度	2023年度
総窒素酸化物測定装置の開発	装置組み立て			完了	
	パーミエーションチューブ法を用いた標準試料発生			完了	
	PNs、ANs、HNO ₃ の熱分解温度と分解効率の決定			完了	化学的干渉の再検討
	東京都環境科学研究所における3台の並行観測			実施	実大気測定精度の向上
関東3地点における連続大気観測	総窒素酸化物濃度測定			開始	観測体制の維持
	常時監視データの取得			開始	
総窒素酸化物の輸送形態とO ₃ 生成との関係性解明					