

大気の観測と オゾン高濃度事象の探求

まつもと じゅん
松本 淳早稲田大学 人間科学学術院
人間環境科学科 教授

1. 光化学オキシダント問題と 高濃度事象の近況

1-1. 対流圏オゾン生成機構の概要

光化学オキシダント O_x （光化学スモッグ）の主成分は対流圏オゾン O_3 である。対流圏オゾンは、オゾン層として有名な成層圏オゾンと同じ成分だが別の話である。対流圏でのオゾン生成は、多様な成分と反応が関与するため複雑である。本稿では、反応に関与する成分のごく一部に注目してオゾン高濃度事象の把握を試みた事例を紹介する。

窒素酸化物 NO_x （ NO 、 NO_2 ）、揮発性有機化合物 $VOCs$ （または非メタン炭化水素 $NMHCs$ ）を原料物質（前駆体）とする対流圏オゾン生成機構の抜粋を図1(a)に示す。ここでは、日中の太陽紫外光存在下で進む反応（光化学反応）によって、都市や郊外のオゾン濃度が数時間程度で上昇する現象を考える。体積混合比（モル分率、個別成分の混合試料全体に対する分子数の割合）でppmv（百万分の一）やppbv（十億分の一）しか存在しない微量成分が主役である。微量成分は量が少なくとも関与する反応の速度定数が大きいので、数時間程度でも反応が進む。特に不安定な活性種“ラ

ジカル”が大気中の化学反応を駆動する。対流圏では、 $VOCs$ （水素原子 H を用いて RH と書く）と OH ラジカルの反応で始まる連鎖反応によりオゾン生成が進む。オゾン生成は主に（1） OH による RH 酸化と過酸化ラジカル RO_2 生成、（2） RO_2 による NO 酸化と NO_2 生成、（3）太陽紫外光による NO_2 光分解と O_3 生成、の各段階から成る。「 RH を原料とする O_3 生成経路 $RH-RO_2-NO_2-O_3$ を $NO-NO_2$ サイクルが推進しつつ、 $OH-HO_2$ 等も関与する」ことを確かめてほしい（図1(a)）。

複雑な反応機構に起因し、対流圏オゾンの生成効率は前駆体 NO_x と $VOCs$ の複合的な状況により決まる。 NO_x や $VOCs$ をなんとなく削減しても、必ずしも効果的なオゾン抑制とならない。生成機構に基づき見積もられる NO_x 、 $VOCs$ 、オゾン生成量の関係（図1(b))にて、左上の $NO_x/VOCs$ 比の小さい領域ではオゾン生成は主に NO_x に左右され、右下の領域では VOC に左右される。前者を NO_x 律速、後者を VOC 律速と呼び、こうした領域分けをオゾン生成レジームという。たとえば関東平野でのオゾン生成レジームは一般的に、都心や近傍では NO_x が多いため VOC 律速寄りになりやすく、郊外では NO_x が少なく植物由来

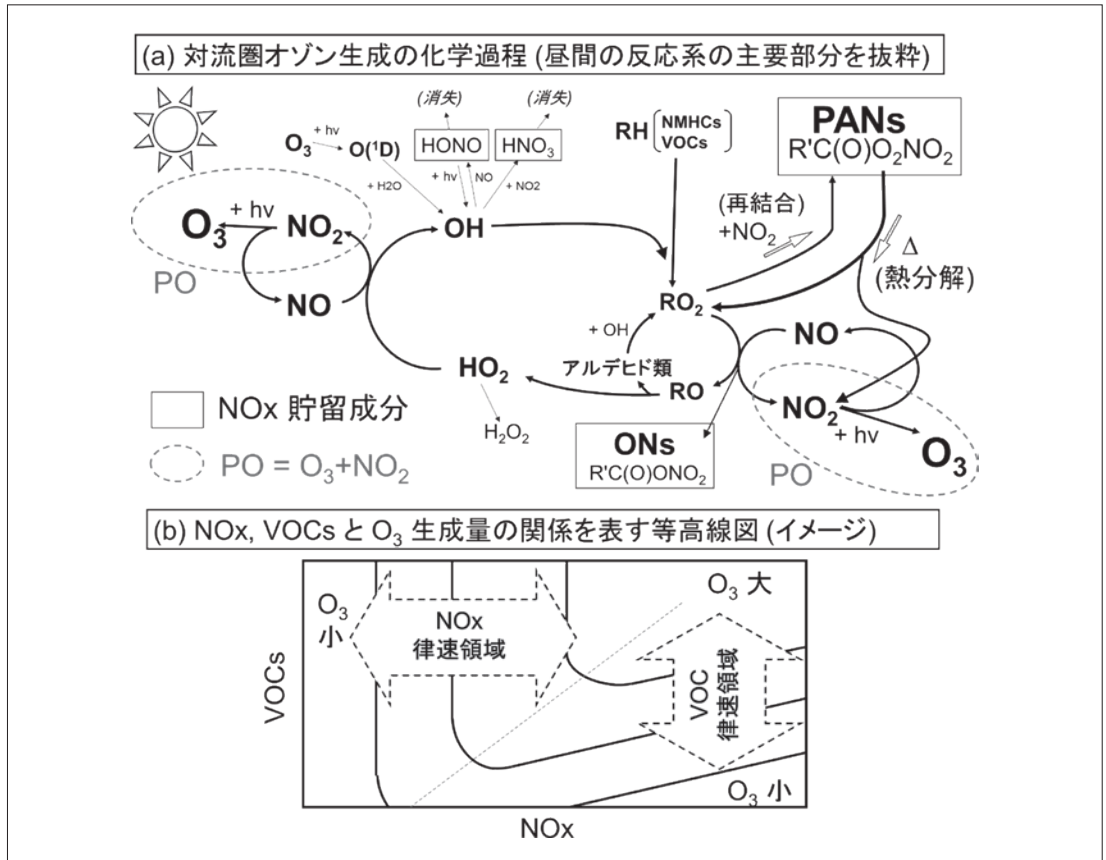


図1 (a) 対流圏オゾン生成機構の概略 (b) NOx、VOC、O₃生成量の関係

VOCsが多いことでNOx律速寄りとなりやすい。オゾン生成の効果的抑制には、NOx、VOCsの相対的に少ないほうを減らす必要がある。排出対策が進んだ近年、さらなる削減は簡単でないことに留意し、NOxとVOCsの状況を見極めつつ効果的な対策を考える必要がある。なお、筆者は講義にて「NOx、VOCsの少ないほうを増やすとオゾン生成が増える」状況を「タクシーと客」にたとえている…【 】から適切な語句を選んで、文を完成させよ：単位時間あたりに乗り場からタクシーに乗る客の総数を効率よく増やすには、客が過剰の場合は【タクシー、客】を【増やす、減らす】のが良い。オゾンの話なら…生成するオゾン効率よく増やすには、VOCsが過剰の場合は【VOCs、NOx】を【増やす、減らす】

のが良い (オゾン増加は良くないが)。

反応機構の図に書いていないが、O₃とNOは素早く反応し、都市や郊外では近傍でのNO発生によりO₃濃度が低下しうる。O₃はNOと反応しNO₂となるが、NO₂光分解でO₃に戻るため、このO₃減少は一時的である。オゾン光化学生成を考えるには、その地域の実状を表す濃度情報が必要だが、NO反応で減少した測定値はO₃の実状を過小評価する。NOの影響を受けないオゾン指標としてポテンシャルオゾンPO (=O₃ + NO₂) が有効である。O₃のNO反応と、NO₂光解離でのO₃生成は、POを変化させない。一方、RO₂のNO反応でのNO₂生成ではPOが増え、光化学反応による正味オゾン生成を反映する。本稿の都市郊外観測結果の解析では、O₃の代わりにPOを用いる。

1-2. オゾン高濃度事象の近況

国内では、環境省大気汚染物質広域監視システムAEROS（そらまめくん）にて、光化学オキシダントを含む汚染物質の常時監視（通年観測）が各地で実施され、Webサイトにて速報値が公表されるとともに、最終的な確定値も2年程度で公表される。これら公開データは一般人も参照可能である。

国内では排出ガス規制等によりオキシダントに関する注意報等の発令日数は年々漸減しつつあるが、局所的なオゾン高濃度事象は最近も発生している。高濃度事象の長期傾向は「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」にて評価され、関東地域では2018-2020年度以降の4点が94.7、93.0、89.7、91.3ppbvであった（環境白書）。上位1%（年間なら3位か4位）の高濃度事象はあまり改善されていない。

注意報等発令延べ日数は2023年度には埼玉県（7日）が最多であった（環境省報道資料）。同資料によると、埼玉県所沢市と周辺（県境を挟む都内側を含む）では注意報レベルの高濃度事象（120ppbv以上）が何度も捕捉された。所沢は関東地域のオゾン高濃度事象を調べる地点としてふさわしい。

2. ペルオキシアシルナイトレート類 (PANs) の全量測定

2-1. PANsの基礎事項

対流圏では最終的にNO₂光解離によりO₃を生成するため（図1(a)）、NO_x挙動が重要である。NO_xの一部はNO_x貯留成分をつくる。貯留成分は、硝酸HNO₃のようにNO_xに戻りづらくNO_x消失先として働くものが多いが、状況に応じてNO_xに戻るものもある。貯留成分からNO_xへの変換は、不均一反応（気体分子と液体や固体の表面との反応）などに未解明の部分も多い。オゾン生成へのNO_x貯留成分の影響は研究の余地が大きい。

NO_x貯留成分のうち有機硝酸類の一種であるペルオキシアシルナイトレート類PANs (R'C(O)O₂NO₂) が熱分解平衡 (PANs ⇌ NO₂ + R'C(O)O₂) にて放出するNO₂、R'C(O)O₂は、O₃濃度に影響する。O₃やNO_xの解明にはPANsの挙動も重要となる。熱分解平衡は $K = [\text{NO}_2][\text{R}'\text{C}(\text{O})\text{O}_2] / [\text{PANs}]$ により定義される平衡定数を用いて考える。代表的なPANsであるPAN(CH₃C(O)O₂NO₂)のKは高温ほど大きく、熱分解のO₃への影響は高温時ほど顕著となると予想される。またPANは高温かつNO₂/NO比が小さいほど大気寿命（大気中に存在する時間）が短い。

2-2. 測定法TD/CAPS-PANs

PANsはAEROSの監視対象外である。また、多種のVOCsからできるPANsも多様で、従来の個別成分分析では全量の網羅は困難である。新たにPANs全量包括測定ツールを用いてO₃、PANs観測事例を長期蓄積し、オゾン高濃度事象へのPANsの影響を把握することは有意義である。筆者は最近、環境研究総合推進費の研究に参画し、オゾン生成の化学反応過程にて重要となる窒素酸化物を把握する一環として、共同でPANsの観測技術開発と観測を行なった。本稿では、PANs等の都市郊外での長期観測事例を紹介する。

独自のPANs全量測定装置TD/CAPS（図2）は、市販のキャピティ減衰位相シフト法NO₂計CAPS-NO₂と自作の熱分解装置TDを組み合わせて構築した。ここではCAPS-NO₂を2台使用し、うち1台(CAPS(1))でNO₂をモニターしつつ、試料空気（TD通過（PANs熱分解によるNO₂濃度上昇）とTD不通過（室温管RT通過による試料NO₂濃度）を交互に切り替えつつ別の1台(CAPS(2))に導入しつつ、共存NO₂の変動に影響されずに、TDにて熱分解するPANsを網羅的に捉えた。

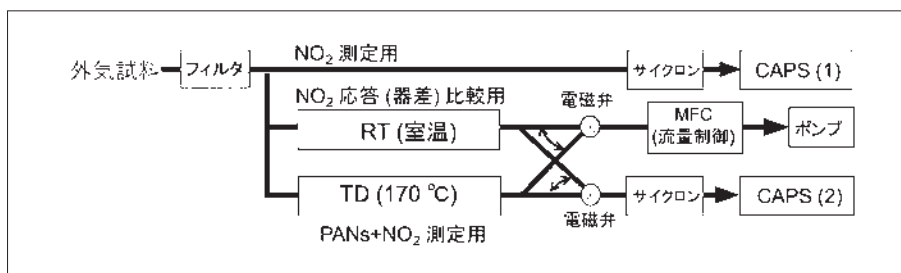


図2 PANs全量測定装置TD/CAPSの流路系（概略）

3. 埼玉県所沢市における大気観測事例の紹介

3-1. 観測の概要

筆者はこれまでに、都市郊外におけるOx高濃度事象に対するPANsの寄与を明らかにするために、埼玉県所沢市の早稲田大学所沢キャンパスにて、PANsとO₃及び関連項目の同時連続観測（常時監視）の事例を2021年6月から2024年8月に蓄積し、PANsとPOの相関関係とその特性（日変化・経年変化・気温依存性）を調べてきた。本稿はその一端を紹介する。この研究では、実験棟屋上に設置した試料取込口からテフロン配管を通して室内の各機器（TD/CAPS-PANs、CAPS-NO₂、O₃計UV-O₃、NO計CLD-NO）に外気試料を導入し測定した。気温やNMHCsは観測地点の東4 kmに位置するAEROS「所沢北野」のデータを活用した。

3-2. PANs長期観測結果の例

期間中（1,152日間＝27,648時間）に有効なPANs測定値として1時間値26,789点を得た（取得率96.9%）。光化学状況把握のための日中12時間平均算出時にPANs、PO、NO_x、気温、NMHCsの1時間値が各12点すべて揃ったのは、1,108日分であった（同96.2%）。TD/CAPSの常時監視への実用性を確認した。

PANs、POにつき日中7：00～18：59の12時間平均値を日ごとに算出した時系列

データを図3(a)に示す。POは夏に高く冬に低い傾向が見られ、光化学活性の季節性を反映した。夏に大きくばらつく原因は、日ごとの気象条件（日射・気温・降雨・風向風速）の違いと考えられた。都心など沿岸部で発生する前駆体が日中の海風に乗って数時間かけて内陸部に飛来し、移動中に光化学反応が進むことでオゾン濃度が上昇することがある。実際に本観測でも、2021-2024年の4度の高温期に合計17日、PO濃度の日最大値が注意報レベル（120ppbv）を超えた。一方でPANsの季節性はPOほど明確でなく、高温期の好天日だけでなく低温期にも高濃度日が見られた。PANsが低温期にも高濃度となるのは、冬には原料NO_xが地表付近に留まって高濃度となりやすくPANs生成も進むうえ、熱分解が遅いことで一旦PANsになるとそのまま貯留しやすかった、と考えられた。

3-3. オゾン高濃度事象に対するPANs影響の評価

期間全体にわたってPANs-PO間の相関解析を進めたところ、オゾン高濃度事象発生日には以下の条件のいずれか（または複数）を満たした：（1）最高気温35℃以上、（2）NO_x/NMHCs比が低くオゾン生成レジェームが相対的にNO_x律速寄り、（3）PANs日最大値2 ppbv以上、（4）PANs熱分解が速いがNO₂/NO比が大きいためPAN寿命が長い。すなわち、光化学活性と気温の高い好天日に、NO_x律速寄りの状況下で、

高温の割に寿命が長くppbvレベルのPANsが存在し、PANs熱分解によるNO₂供給が活発かつ長続きすることで、NO_x律速寄りでのNO₂供給によるO₃の効率的な生成を介して、PANs熱分解が顕著なPO濃度上昇の一因となった、と考えられた。

ここで、PANs熱分解によるPOへの影響を端的に表す新指標K [PANs] を提案する。Kの定義式より $K [PANs] = [NO_2][R'C(O)O_2]$ と書ける。実際にはPANs成分ごとにK

は異なるが、簡単のために代表的なPANの値を用いた。K [PANs] は、PANs熱分解により生成するNO₂と過酸化ラジカルRO₂ (R'C(O)O₂) の積に相当する。K [PANs] が大きい状況ではPANs熱分解に伴うNO₂、RO₂生成量が増える。NO₂もRO₂もPOを増やす。高濃度事象では、高温 (Kが大) とPANs高濃度の条件が同時にK [PANs] に反映される。K [PANs] は原理上、PANs熱分解に伴うPO生成を表す指標となりうる。

次に、期間中のもっとも顕著なオゾン高濃度事象 (2024年7月5日、PO日最大値159ppbv) に注目した。この日を含む10日間 (2024/7/1-7/10) を対象として、PO、PANs、K [PANs] の日中1時間値をプロットしたところ、POとK [PANs] の変動パターンが特に類似し (図3 (b))、POとK [PANs] に正相関が見られた (決定係数 $R^2 = 0.58$)。顕著な高濃度事象の朝からPO最大値時刻まで (2024/7/5 7-15時台) に限定すると $R^2 = 0.99$ となり、POとK [PANs] に特に強い正相関が見られた。対象を観測期間全体に広げ、PO日最大値の上位30日について調べたところ、PO日最大値とK [PANs] 日最大値に正相関が見られた (図4)。PANs熱分解のPO高濃度事象への影響を評価するうえでK [PANs] が有効な指標となることを、観測と解析により実証した。

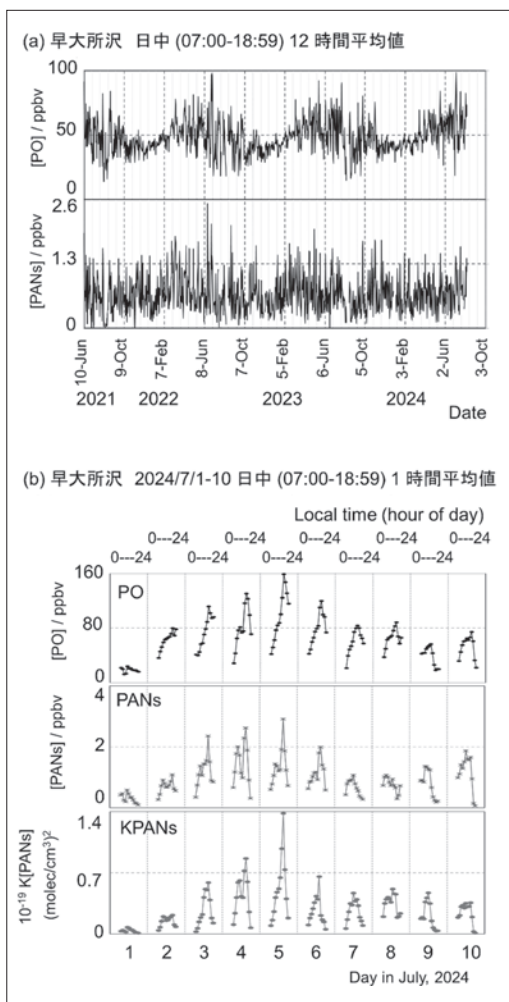


図3 埼玉県所沢市における長期観測結果の例
(a) 2021/6/10-2024/8/6 の日中 (7:00-18:59) に得たPO (CAPS-NO₂とUV-O₃の測定値の和)、PANsの日ごとの平均値
(b) 24/7/1-7/10の日中(7:00-18:59)に得たPO、PANs、KPANs (1時間平均値)の経時変化

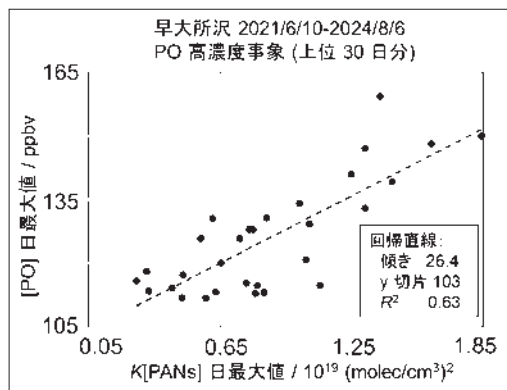


図4 PO-K [PANs] 間の相関解析例

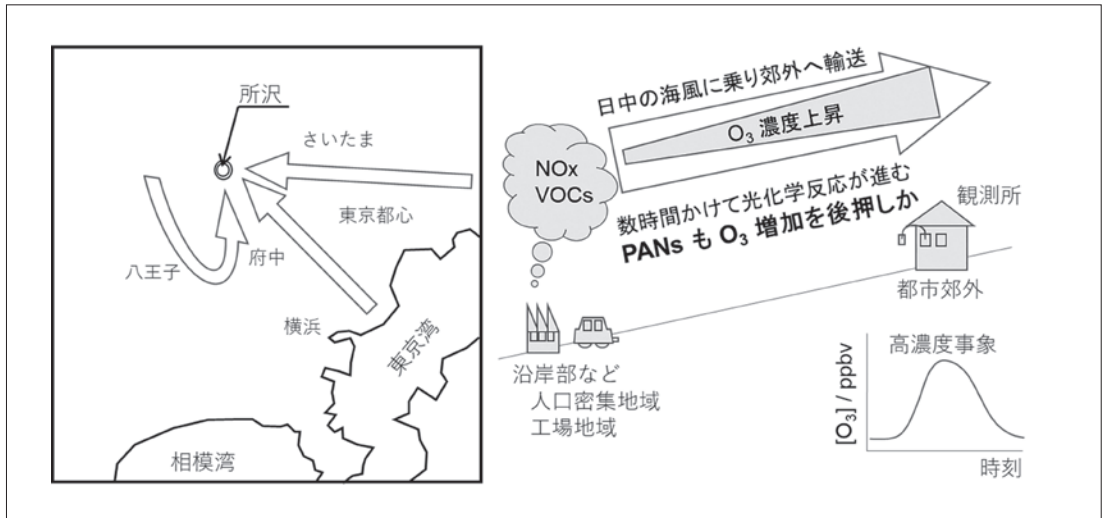


図5 関東平野の都市郊外におけるオゾン高濃度事象発生イメージ
 地図上の矢印は高濃度事象での気塊輸送経路のパターン(3例)

4. まとめ

光化学オキシダントOx問題では、NOx貯留成分の挙動解明が必要である。都市郊外におけるオゾン高濃度事象に対するPANsの影響を知るため、独自のPANs全量計TD/CAPを用いて長期観測を実施し、常時監視への実用性を示した。ポテンシャルオゾンPO(=O₃+NO₂)を用いて解析し、PO、PANsそれぞれの季節性を確認した。日中の1時間値を用いてPANs-PO間の相関解析を進め、PO高濃度事象発生日の条件を見出した。好天日に、NOx律速寄りの状況下、高温の割に寿命が長くppbvレベルのPANsが存在することで、PANs熱分解が顕著なPO高濃度事象の要因となりうる。新指標K[PANs]は高濃度POとの連動性が見られ、顕著なPO高濃度事象におけるPANs熱分解の重要性を確認した。つまり、PANs以外の諸要因(気象条件など)が揃うことで発生したオゾン高濃度事象が、PANs熱分解によっていっそう顕著になっ

た、ということである(図5)。今後も観測事例を蓄積して、オゾン高濃度事象とPANsの関連性と長期的な変動の把握を進めたい。

謝辞

本稿で紹介した観測研究は、環境研究総合推進費(課題番号JPMEERF20215006)及び早稲田大学特定課題研究助成費(課題番号2023C-198、2024C-207)の助成を受けて実施されました。

参考文献等

- 1) 松本淳, はじめての大気環境化学, コロナ社.
- 2) 松本淳, 定永靖宗, 加藤俊吾, 谷本浩志, 猪俣敏, “夏季の埼玉県所沢市におけるPANs全量観測に基づく高濃度オゾン事象の探究”, 大気環境学会誌, 60, 87-100 (2025).
- 3) 環境省大気汚染物質広域監視システムAEROS(そらまめくん), <https://soramame.env.go.jp/>
- 4) 環境省, 令和7年版環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書(2025). <https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/>
- 5) 環境省, 報道発表資料「令和5年度 大気汚染状況について」(2025). https://www.env.go.jp/press/press_04931.html