

Feature Article

堀場雅夫賞受賞者論文

Masao Horiba Award

ポンプ・プローブ法によるOH反応性測定と大気質診断法の開発 OH reactivity measurement by laser pump and probe technique and its application to diagnosis of air quality

梶井 克純

大気反応機構解明や大気質診断を行うために、反応性化学物質の網羅的観測を行う代わりに、OHラジカル反応性を測定することで同様の情報を引出す手法を提案した。OHラジカルをレーザーにより人工的に生成し、その減衰を測定することで対象としている試料の反応性物質の総量に相当する情報を得るという手法である。東京の郊外と都心部において、大気集中観測を実施したところ100種類もの化学成分ガスの同時測定を行ったが、OH反応性観測の結果25-50%もの未知なる反応性物質の存在が示唆された。未知なる反応性物質は、冬季以外に顕著に存在していることから、植物や自動車由来の一次発生源か、あるいは大気中で二次的に生成してくる化学物質である可能性が高い。

To reveal reaction mechanism of the atmosphere or diagnosis air quality we proposed a new methodology to get equivalent information of reactive species without systematic observation of all kinds of VOCs. We enhanced OH concentration in real atmosphere using pulse laser and measured the decay of OH using laser induced fluorescence technique. We successfully developed the system to measure OH reactivity using laser flash pump and probe technique. Using this instrument we observed both urban and semi-urban air with simultaneous analysis of reactive species. Interestingly systematic under estimation of OH reactivity was obtained. It ranged from 25 to 50 % of total OH reactivity depending on the season and also locations. It indicates a considerable amount of missing sink of OH that we do not consider yet even though we counted more than 100 kinds of chemical species.

はじめに

オキシダントの環境基準値は、1時間値として60 ppbであるが、首都圏でもしばしばそれを凌駕する高濃度が出現するようになってきた。1970年初頭に、顕在化した光化学オキシダント問題は一時的に沈静化していたが、環境基準を上回る積算時間は、1990年ころから明確に増加し始めている。オキシダントの主要成分はオゾンであり、これらのトレンドを生み出しているのもオゾン濃度の増加が原因である。光化学オゾン生成は、窒素酸化物(NO_x)と揮発性有機化合物(VOC)の光化学反応により起こると理解されている^[1]。大気質の改善のためには、前駆物質である NO_x およびVOCの削減が最も効果的である。窒素酸化物やVOCの排出規制は確実に進んでおり、直近

の10年では大気中濃度で10-20%の減少が認められている。このような前駆汚染物質の減少にも係らず、オキシダントは約2%毎年で増加傾向にある。対流圏のオゾンは、メタンに匹敵する強い放射強制力を持つことから、今後の地球温暖化問題においても重要な化学物質である。前駆物質の削減が進行しているにもかかわらず、オキシダント増加が日本のほとんどの都市域で起こっていることが明らかとなり、未知なる反応性VOCの探索が急がれている。このような要請から、我々がどの程度正確に大気中のVOCについて定量的かつ定性的に理解できているかを診断し、考慮の対象から漏れている反応性化学物質の特定や、その発生源について知ることが大変重要となる。そこで、数百種類の化学物質の網羅的観測に代わる大気

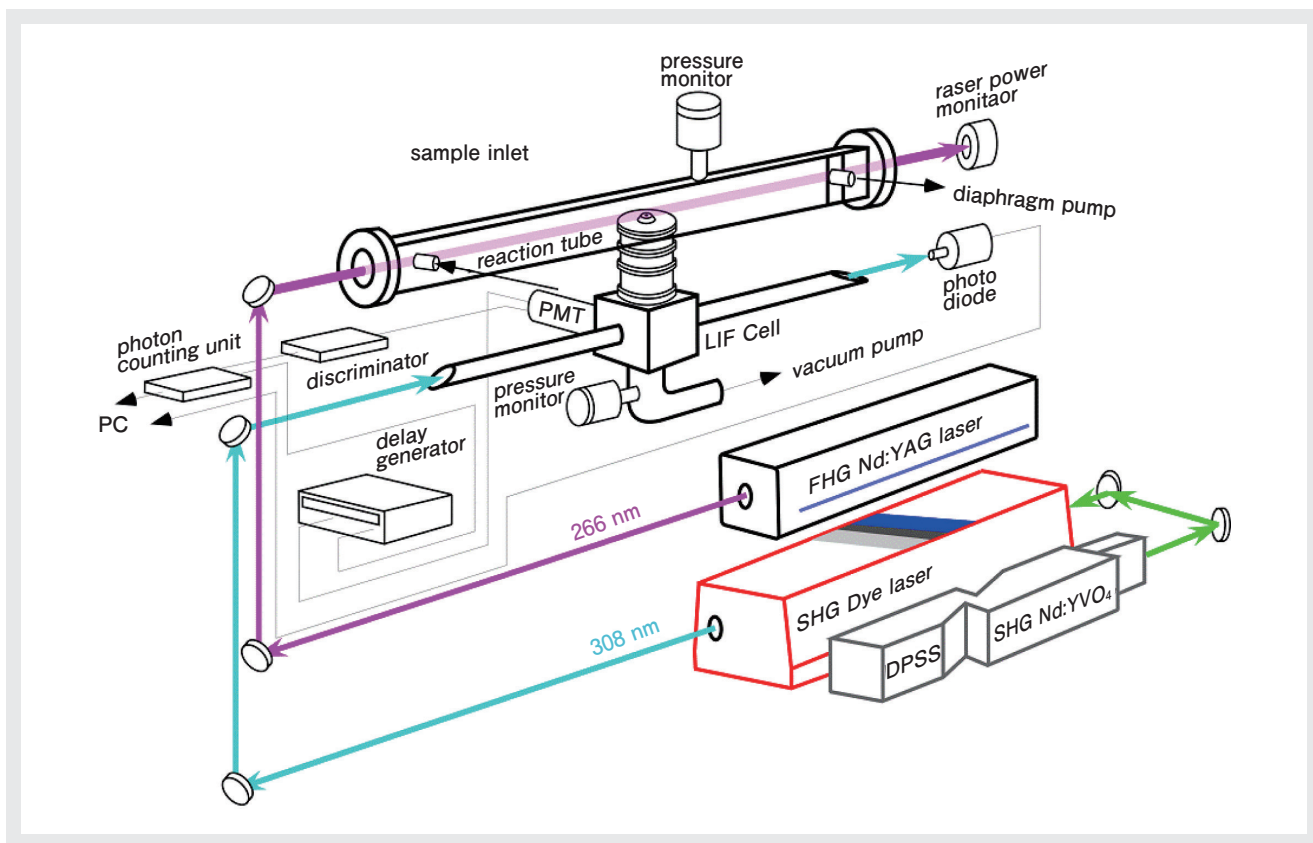


図1 OH反応性測定システム概略図

質診断手法の開発を行なった。開発したシステムを東京郊外地域(首都大東京南大沢キャンパス内)および、都心部(東京都環境科学研究所内)において集中観測を行い、本手法の有効性の検証および、未知なる反応性物質の存在について調べた。さらに、未知反応物質の探索のために自動車からの排ガスや植物から放出されるVOC測定も行った。

OH反応性測定原理

大気中のVOCは、500種類以上存在していることが確認されており^{[2]-[3]}、これらを網羅的に計測することは、多大な労力を伴い実用的でないことから、大気中のOHラジカルの大気寿命を計測することで、総合的なVOCの寄与を見積もることにより、オキシダントの生成能を評価する概念を提案した。大気中に人工的にOHラジカルを発生させ、化学反応で減衰していく様子を実時間で補足することで、OHラジカルの反応性を調べ、さらにレーザーフラッシュ・ポンプ・プローブ法を用いて、大気中のOHラジカルの大気寿命を測定する装置を開発し、世界で初めてその手法による大気計測を行った(Sadanaga et al., 2004)^[4]。OHラジカルは式(1)-(2)に示す通り、大気中に

存在するオゾンのポンプレーザーパルス(266 nm)による光分解に引き続く、水蒸気と励起酸素原子の反応によりパルス的に生成した。

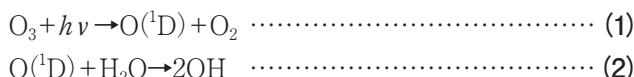


図1に装置の概略を示す。試料大気は左側のインレットから導入し、右側からポンプにより排出した。流速は20 l/Mとし反応管内では、層流条件としOHラジカルの拡散をなるべく抑えた。反応管の内圧は、圧力勾配を抑えたとともに大気圧条件になるよう空気抵抗を極力低くした。反応管の中ほどで、大気試料の一部を下部にあるLIF(レーザー誘起蛍光)セルに導入し、プローブレーザー(308 nm, 10 ns, 10 kHz)によりOHラジカルの濃度変化を光子係数法により測定した。LIFセル内は、OHラジカルの蛍光消光を抑えることとオゾンによる干渉を防ぐ目的から約2Torrとした。ポンプレーザーの繰り返しはOHラジカルの大気寿命に依存するが、通常は1-5 Hz程度で運転し50-120回程度の積算で十分なS/Nが得られたことから、1-2分の時間分解能で、大気中のOH反応性が測定できるシステムを構築した。図2に典型的なOHラジカル

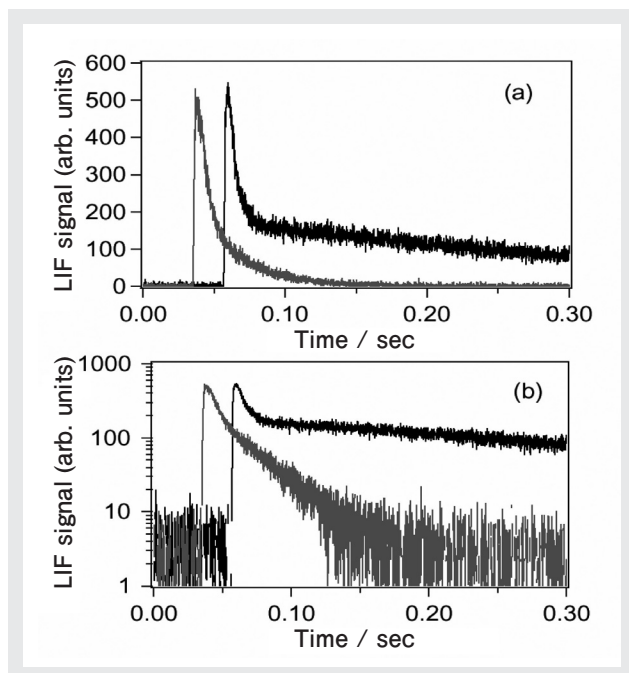


図2 (a)OHラジカルの減衰、(b)OHラジカル減衰の片対数プロット(ゼロガス試料(黒)と大気試料(灰))

濃度の減衰を示す。上段がゼロガス(黒)と大気試料(灰)のOHラジカル減衰曲線である。下段がその片対数プロットである。ゼロガス試料ではOHは速いものと遅い減衰の2成分であることが判明した。その後の考察から、この速い成分はパルスレーザーによる熱膨張によるOHラジカルの、希釈効果により引き起こされるものであり、遅い

成分はOHラジカルの濃度勾配による分子拡散過程であり、いずれも物理過程である。それに対してOHラジカルとの反応物質を多く含んでいる大気試料では、ゼロガスとは異なり明らかに速い時間減衰を示す。ゼロガスと大気試料の差異を明確にするために、片対数プロットをみると興味深いことが明らかとなった。すなわち、両者とも速い熱膨張による減衰過程は同程度であるが、遅い減衰過程が大気試料では速くなっていることがわかる。この変化が化学反応に由来するものであり、ゼロガスとの対比からOHラジカルの反応性が精密に測定できることが分かった。本装置は、OHラジカルを人工的に作成するためのNdYAGレーザー(4倍波)と、色素レーザー(2倍波)/高繰り返しNdYAGレーザー(2倍波)と反応管および、LIF検出システムから構成されている。さまざまな環境下で測定することを想定してOH反応性測定システムを1.4×0.6×1.0メートルのフレームに収めることに成功した(図3)。

大気計測結果

我々が開発したOHラジカル寿命計測装置を用い、首都大学のキャンパスに加えて、東京都環境科学研究所(江東区)(Yoshino et al., 2006, 中嶋ら2009)^{[5]-[7]}、国立環境研究所(つくば)(Nakashima et al., 2010)、北大演習林(苦



図3 (左)開発したOHラジカル反応性測定装置の写真、(右)コロラド州マニトウ国立森林研究センター内での観測風景(2010年8月実施)

小牧)において野外観測を実施した。ラジカル計測に加えて、約100種類に及ぶOHラジカルの反応相手の同時観測を行った。これらの反応相手の濃度と反応速度定数からOHラジカルの反応性を見積もり、実測との比較を行ったところ、冬季には大変良く一致するものの、その他の季節では系統的に30から50%程度、実測のOH反応性の方が大きくなることが明らかとなり、未知なるOHラジカルの反応相手の存在が示唆された。国外では2003年にユーリッヒ大気科学研究センター(ドイツ)、2008年にはマニトウ国立森林研究センター(コロラド)において野外観測を行い、光化学チャンバーで生成した合成空気や米松の森林大気中にも有意な未知なるOHラジカル反応性物質が、有意な量存在していることが明らかとなった。

ここでは、2007年8月21から29日にかけて東京都江東区東陽町にある東京都環境科学研究所内にて、集中観測を行った結果について示す。OHラジカル反応性計測に加えて、オゾン、一酸化炭素、窒素酸化物、二酸化硫黄およびVOCを同時に観測した。VOCは1時間ごとにキャニスターにサンプリングし、GC-FIDおよびGC-MASにより80種類のVOCの定量を行った^[8]。測定した化学種やその他の観測については参考文献に示した通りである^[7]。陽子移動型質量分析装置(PTR-MS)は、おもに含酸素VOC(OVOC)と植物起源VOC(BVOC)の連続測定を行った^[9]。NO_xの計測はOHラジカルとの反応速度が大変速いことから高い精度が要求されるので、我々が開発した

LIF測定装置により行った^{[10]-[11]}。

人工的に生成するOHラジカル濃度が、反応相手であるVOCに比べて十分小さいときは、OHラジカルの減衰は擬一次反応として記述でき、減衰の速度定数を反応性と定義できる。レーザーフラッシュ・ポンプ・プローブ法により導かれるOHラジカルの反応性を k_{meas} とし、80種類の化学物質を考慮した計算から導かれるOH反応性を k_{calc} とする。

$$d[OH]/dt = -k[OH] \dots\dots\dots (3)$$

$$k_{calc} = \sum_i k_i [i] \dots\dots\dots (4)$$

ここで k は、total reactivityであり、個々の化学成分とそれぞれの物質とOHラジカルの反応速度定数の和で与えられる。主な化学種を分けて人為起源VOCをAVOC、

$$k = k_{CO}[CO] + k_{NO}[NO] + k_{NO_2}[NO_2] + k_{SO_2}[SO_2] + k_{O_3}[O_3] + \sum_i k_i [AVOC] + \sum_j k_j [BVOC] \dots\dots\dots (5)$$

植物起源をBVOCとして上記の式を用いて k_{calc} を計算し、実測との比較を行った。図4にOH反応性を観測した8/21-23日および、8/25-26日の5日間の午前8時30分から午後5時30分までのOH反応性の時間変動を示す。紺色が実測値であり、ピンク色が計算値である。OH反応性は15-70 s⁻¹で推移しており、大きな日変動を示した。8月26日はOHの反応性が著しく小さく、15-30 s⁻¹であった。こ

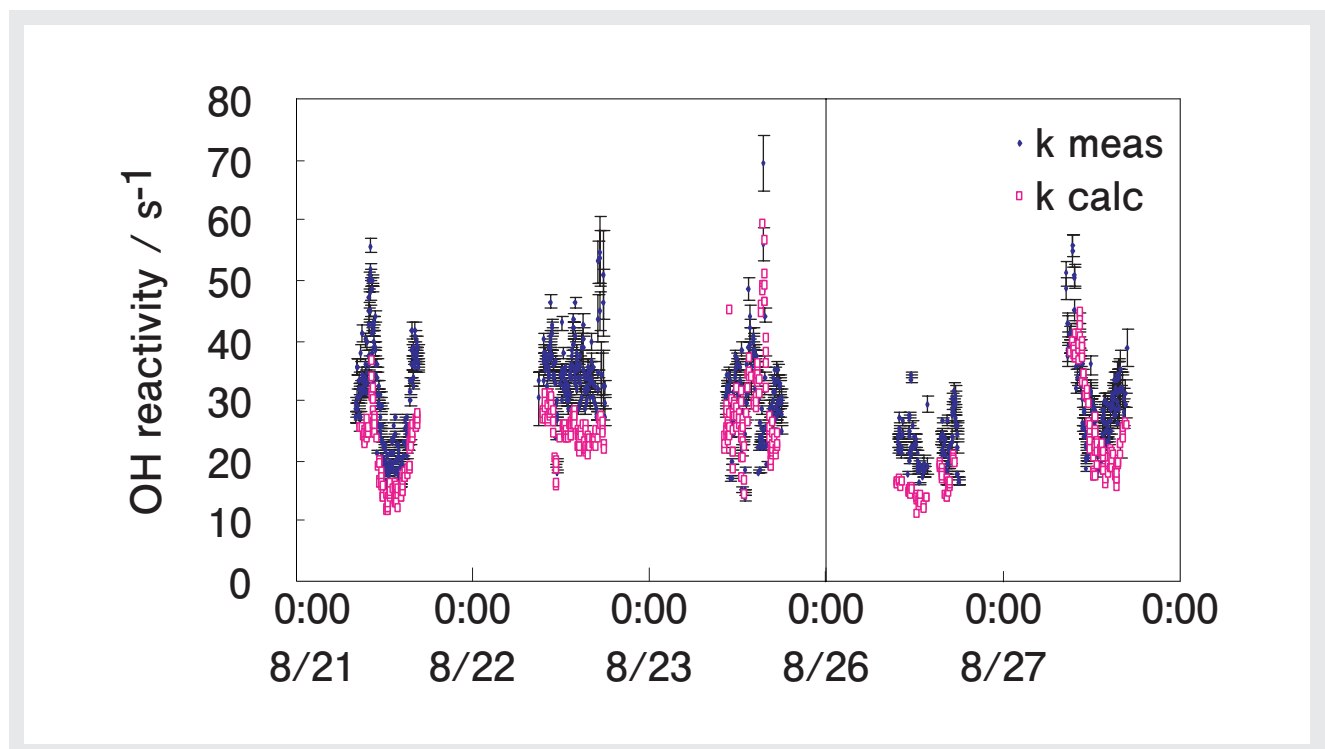


図4 2007年夏季に江東区東陽町で観測されたOH反応性の実測値と計算値

の日は休日であり、NO_x濃度も大変小さく、比較的清浄な大気であった。OH反応性とNO_x濃度の変動がよく似ており、OHラジカルの反応性に対するNO_xの寄与が大きいことが示唆された。また、実測の反応性と計算から導かれる反応性は、よく似た時間変動をしておりOH反応性の測定の妥当性を示している。しかしながら、その絶対値では実測の反応性が、系統的に計算値より大きいことが明らかとなった。図5に両者の相関を示す。相関は比較的良好であるが、系統的には約15%程度実測値が計算値を上回っている。

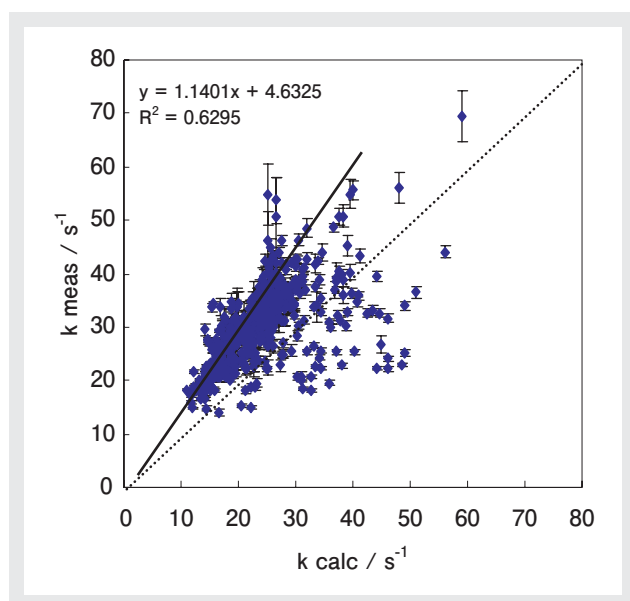


図5 OH反応性の実測と計算値の相関

OH反応性の各成分グループの寄与率を図6に示した。観測期間を通じてOH反応性は平均で30 s⁻¹であった。

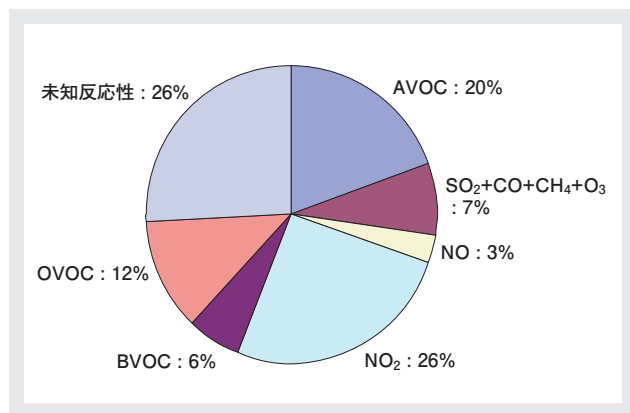


図6 OH反応性の各成分グループの寄与率

NO₂および未知反応性がそれぞれ全反応性の1/4を占めており、次にAVOC、そしてOVOCという順であった。

BVOCの寄与については、その存在量では全体のVOCのうち約2%にとどまっているが、OH反応性として評価すると6%となりその重要性は増加する。これらはテルペノイドのOHラジカルとの反応性が著しく速いことによる。

OH反応性を測定することにより、未知なるOHラジカルとの反応物質の存在が示唆されたことは、我々の知識が未だ不十分であり、オキシダントの制御戦略を構築する上では更なるVOCの調査が必要であることを示している。一方、OHラジカル反応性を測定することで、80種類に及ぶ反応性が各物質の網羅的観測を行わなくても、濃度情報と同等かさらに上位の情報が得られることから、OHラジカル反応性測定により大気質の診断が可能であることを示すことができた。

おわりに

OHラジカル反応性の観測事例を蓄積し、オキシダント増加トレンドの要因解明を進めるとともに、新たな大気質診断手法の提案を行うことが重要である。OH反応性が測定できれば、NO_xおよびCO濃度さえ測定できれば、1分子のOHラジカルが、最大で何分子の過酸化ラジカルを生み出すかを、オキシダントポテンシャル(ϕ)と定義し算出できることから、OH反応性を新たな大気質の診断指標となり得る(Sadanaga et al., 2005^[12], 梶井等2006^[13])ことを示した。反応性微量気体の網羅的観測を行わなくても、それと同等の情報をOH反応性から導かれることから、今後は様々の環境現場で導入されるよう装置の簡略化を進める必要がある。ガスクロ分析やNO_x測定からOH反応性を測定する手法(いわゆる非レーザー法)により安価で簡便なOH反応性測定手法の確立が急がれている。

未知なるOHラジカル反応性を与える化学物質の特定と、その発生源の探索を進めることが重要である。特に、大規模焼却炉や下水処理場などの排気ガスの測定や、シャシダイナモメーターを用いた、自動車排気ガスのOH反応性測定による排気ガスの評価を通して、未知物質の特質を把握する必要がある^[14]。また、単一植物から発生するVOCの化学分析とOH反応性測定を同時に行い、未知物質の探求を進めることが重要となる。

参考文献

- [1] 例えば「地球環境の化学」朝倉書店 2006年
- [2] Lewis, A. C., Carslaw, N., Marriott, P. J., Kinghorn, R. M., Morrison, P., Lee, A.L., Bartle, K. D., Pilling, M. J., A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres, *Nature*, **405**, 778-781, 2000.
- [3] A. Goldstein and I. Galbally, Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere, *Environ. Sci. & Tech.* 1515-1521, 2007.
- [4] Y. Sadanaga, A. Yoshino, K. Watanabe, A. Yoshioka, Y. Wakazono, Y. Kanaya and Y. Kajii, Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique, *Rev. Sci. Instrum.*, **75**, 2648-2655, 2004.
- [5] 吉野彩子, 定永靖宗, 渡邊敬祐, 吉岡篤史, 加藤俊吾, 宮川祐子, 林一郎, 市川雅子, 松本淳, 西山綾香, 秋山成樹, 梶井克純, OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断-東京郊外における総合観測-, 大気環境学会誌, Vol.40, No.1, 9-20, 2005.
- [6] A. Yoshino, Y. Sadanaga, K. Watanabe, S. Kato, Y. Miyakawa, Y. Kajii, Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique- Comprehensive observations in urban atmosphere of Tokyo -, *Atmos. Environ.*, **40**, 7869-7881, 2006.
- [7] 中嶋吉弘, 松田裕明, 井出滋雄, 宮崎洸治, 山崎晃司, 岡崎創, 長田拓也, 田島洋介, Jeeranut Suthawaree, 加藤俊吾, 下紳郎, 松永壮, Eric Apel, James Greenberg, Alex Guenther, 上野広行, 佐々木啓行, 星純也, 横田久司, 吉野彩子, 石井康一郎, 梶井克純, OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断II- 東京都心部における総合観測 -, 大気環境学会誌, Vol.44, No.1, 33-41, 2009.
- [8] Kato et al., Measurements of ozone and nonmethane hydrocarbons at Chichijima island, a remote island in western Pacific: Long-range transport of polluted air from the Pacific rim region, *Atmos. Environ.*, **35**, 6021-6029, 2001.
- [9] S. Kato, P. Pochanart, Y. Kajii, Urban air measurements using PTR/MS in Tokyo area and comparison with GC-FID measurements, *Int. J. Mass Spectrom.*, **235**, 103-110, 2004.
- [10] J. Matsumoto, Y. Kajii, Improved analyzer for nitrogen dioxide by laser-induced fluorescence technique, *Atmos. Environ.*, **37**, 4847-4851, 2003.
- [11] K. Miyazaki, J. Matsumoto, S. Kato, Y. Kajii, Development of Atmospheric NO Analyzer by Using a Laser-induced Fluorescence NO₂ Detector; *Atmos. Environ.*, **42**, 7812-7820, 2008.
- [12] Y. Sadanaga, A. Yoshino, S. Kato, Y. Kajii, Measurements of OH reactivity and photochemical ozone production in the urban atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8847-8852, 2005.
- [13] 梶井克純, 吉野彩子, 渡邊敬祐, 定永靖宗, 松本淳, 西田哲, 加藤俊吾, 都市郊外地域のオキシダント生成能の評価, 大気環境学会誌, Vol.41, No.5, 259-267, 2006.
- [14] Y. Nakashima, N. Kamei, S. Kobayashi, Y. Kajii, Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer, *Atmos. Environ.*, **44**, 468-475, 2010.



梶井 克純

Yoshizumi Kajii

首都大学東京
都市環境科学研究科 教授
理学博士