

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(S)

研究期間：2009～2013

課題番号：21221001

研究課題名(和文) レーザー分光法による都市の大気質診断とオキシダント制御に関する研究

研究課題名(英文) Diagnosis of urban air quality by laser spectroscopy and the controlling strategy for oxidation formation

研究代表者

梶井 克純 (Kajii, Yoshizumi)

京都大学・地球環境学堂・教授

研究者番号：40211156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 164,000,000円、(間接経費) 49,200,000円

研究成果の概要(和文)：オキシダント生成に寄与している未知VOCの探索を行った。レーザー法によるOH反応性を評価することで、種々の発生源について検討した。植物起源では温度に依存した未知反応性が30%程度、ガソリン自動車では新長期規制適合車でも20%の未知VOCが存在した。チャンバーによる光酸化実験ではイソプレンで40%、パラキシレンで75%の未知反応性が検出された。分光法によるHO₂やNO₃反応性測定できる装置を開発した。有力な未知VOCの起源として植物および光酸化2次生成物が候補として示唆された。

研究成果の概要(英文)：Unknown VOC that may contribute for the production of oxidants were investigated by laser based OH reactivity technique. Possible sources of unknown VOCs considered were either biogenic VOC (BVOC), vehicular exhaust, or oxygenated VOC (OVOC). Using photochemical chamber, unknown OH reactivity was estimated to be 40% and 75% in the oxidation products of isoprene and p-xylene, respectively. The instruments for the HO₂ and NO₃ reactivity measurement were successfully developed. Predominant candidate for missing reactivity of OH were concluded to be both BVOC and OVOC.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：オキシダント レーザー計測 OH反応性 未計測VOC 植物起源VOC 自動車排気ガス 光酸化生成物 NO₃ラジカル

1. 研究開始当初の背景

人口の集中する都市部においてオキシダント(対流圏オゾン)の増加は著しく、その制御に向けた対策を行う必要性が認識されているが、前駆物質(VOC および NO_x)の単純な削減だけでは効果が上がらないことが明らかとなり、オゾンの戦略的削減が求められている。OH 反応性観測の結果から 70 種類の VOC 計測で予測した OH の反応性では説明できない未知なる OH の反応相手が存在することが存在すること、またそれが顕著な季節変動を示す(未知 VOC の大きさは概ね 15-50% であるが冬季はほとんど観測されない)こと、未知 VOC と一部の含酸素 VOC(OVOC)と相関が認められること、未知 VOC とエアロゾルには相関がないという事実が以前からの先行研究で明らかとなっている。これらの未知 VOC は光化学的オゾン生成に大きく寄与していると考えられている。本研究ではオゾンの増加メカニズムを解明し効果的な削減に向けた科学的基礎を提案することが重要課題として位置づけられている。

2. 研究の目的

オキシダント増加の解明には先行研究により明らかとなった未知 VOC の探索が重要であると考えられることから、未知 VOC の同定、定量、発生源特定およびオキシダント生成に対する寄与率などの知見を得るために、レーザー分光法を中心とした大気計測を計画した。また未知 VOC の同定ができなくても定量的にどの程度オキシダント生成に寄与するかを知ることが出来ればオキシダント制御に大きく貢献できると考えられることから、未同定 VOC の OH 反応性が計測できるシステムの構築も目指した。未知 VOC の有力な候補である光酸化 VOC の寄与を調べるために光化学チャンバーを用いた未知 VOC の定量的評価などを行い実大気測定とチャンバーなどを用いたプロセス研究とを併用し実験を遂行し、未知のオキシダント生

成機構解明を目的とした。

3. 研究の方法

未知 VOC の探索を中心として チャンバー実験(光化学チャンバーにより制御された環境下での反応大気の OH 反応性測定と化学分析)、植物 VOC 実験(植物生育チャンバーによる単一植物から排出するガスの OH 反応性測定と化学分析)、自動車排気ガス実験(シャシダイナモによる自動車排ガスの OH 反応性測定と化学分析)、NO₃ 反応性装置(NO₃ ラジカル反応性測定装置の開発)、HO₂ 反応性測定(レーザーポンプ・プローブ法による HO₂ 反応性測定装置の開発)、大気計測(都市大気の OH 反応性を中心とした大気計測)、簡便な OH 反応性測定(非レーザー法による全 OH ラジカル反応性測定装置開発)の各項目を設定して研究を進めた。

4. 研究成果

(1)チャンバー実験

模擬大気チャンバー(国立環境研究所のスモッグチャンバーおよびコーク大学(アイルランド)のシュミレーションチャンバー)を用いてイソプレンおよびキシレンのオゾンおよび光酸化過程の OH 反応性と生成物分析実験を行った。従来の FTIR 分析、PTR-MS(陽子移型質量分析装置)および MCM モデル計算で導出される OH 反応性と実測の OH 反応性を比較したところ、イソプレン実験では低 NO_x 濃度領域において未知なる OH 反応性が全反応性の 40% 以上も存在することが明らかとなった。キシレンでは 75% もの未知なる OH 反応性を有することが明らかとなった。

オゾン(O₃)-イソプレン反応系での二次有機エアロゾル(SOA)生成では、O₃+イソプレン反応で生成する OH ラジカルの存在がその収率に大きく影響することを見出してきた(中間評価の段階)が、その詳細を調べるために、4 種類の OH ラジカル捕獲剤(CO、ジエチルエーテル、n-ヘキサン、シクロヘキサン)を用いた SOA 生成実験を進めた。その結果、OH+イソプレン反応の寄与を押し

ると SOA 生成収率が低下する。SOA 生成に対する HO_2/RO_2 比の依存性は小さい事が見出された。SOA 生成収率曲線の解析から異なる揮発性を有した成分の SOA 組成に対する寄与率を推定した。更に、化学イオン化質量分析計を用いたエアロゾル成分の分析から、OH + イソプレン反応の共存が O_3 -イソプレン反応系での SOA 生成において重要であることが支持された。

(2) 植物 VOC 実験

単一植物の VOC 測定を高速で測定できるシステムを開発した。本装置は約 15 分の保持時間で 14 種類のテルペンを分離分析できる能力を有する。常緑針葉樹マツ科のカナダトウヒの放出する VOC はイソプレンに加えて 7 種類のモノテルペンおよび 2 種類のセスキテルペンが測定された。温度を 18 から 49 まで変化させて、VOC および OH 反応性を観測した。比較的低い温度領域 ($T < 30$) ではイソプレンの放出が支配的であり、 $T=23$ 近辺で未知の OH 反応性が 30% に及ぶことが分かる。しかし $T=30$ 近辺で未知の OH 反応性が 15% へと低減する。さらに高温領域ではイソプレンの放出が激減し、それとともに未知反応性が最大で 50% へと増加する。さらにイソプレンに加えて他のテルペン類の放出レートが増加することが明らかとなった。

芝刈りなどで傷ついた葉からヘキセン骨格を持つ C_6 の含酸素揮発性有機化合物が放出されることが知られている。それらはいわゆる緑の香り成分 (GLVs: Green Leaf Volatiles) と呼ばれている。GLVs の一つである 3-ヘキセナールの日中の大気消失反応を調べた結果、光分解、OH 反応、 O_3 反応がほぼ同程度に寄与していることが分かった。GLV とオゾンの反応 GLVs に属する、3-ヘキセナール (3HO)、3-ヘキセナール (3-HA) と O_3 反応初期過程について、初期オゾニドの分解反応ならびに OH ラジカル生成収率を

決定した。特に OH ラジカル生成収率に関して、3-ヘキセン + O_3 反応からの OH 生成と比較した結果、3HO では OH 生成収率が小さくなることを見出された。

(3) 自動車排気ガス実験

ガソリン車については 3 種類の自動車排気ガス適合車両 (それぞれ 1978 年 (昭和 53 年) 規制車両、2000 年 (平成 12 年) 規制車両および 2005 年 (平成 17 年) 規制車) がそれぞれ 3 分の 1 ずつ走行していることからこれらの自動車排気ガス規制適合車両について化学分析と OH 反応性を測定した。1978 年規制適合車と 2000 年のそれでは合計の OH 反応性では大きな差異はないものの窒素酸化物は 2000 年規制により約 5 分の 1 へと大きな削減が認められた。未知反応物質が 1978 年規制では 4 割、2000 年では 6 割強も占めているが 2000 年規制と 2005 年規制について比較すると、合計の OH 反応性は 8 割以上もの削減が認められた。既知の VOC と未知物質の削減が著しいことが明らかとなった。自動車排気ガス規制の強化により自動車排気ガスによる環境負荷は大きく押さえられることが、OH 反応性の測定からも実証された。

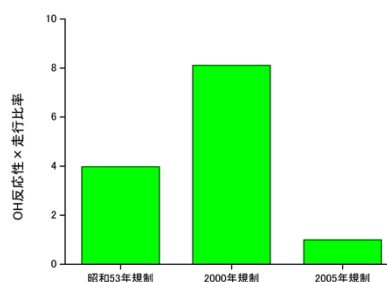


図 1 各規制適合車の排気ガス OH 反応性

6 台の軽自動車を用いて実験を行った。エンジンの冷えたコールドスタートと暖気が十分なホットモードを、それぞれ 2 回ずつ行いデータ取得した。軽自動車は普通乗用車に比べて OH 反応性で計算すると約 30% 小さな値となる。VOC では 23%、CO では 67% の

減少となるが、NOは軽車両の方が5%増加することも明らかとなった。軽車両ではNO_xの削減が大気質改善に向けて効果的であることが指摘できる。登録台数の将来トレンドを考えると、普通自動車の残減傾向に比べて軽車両の増加が予想されることから、今後の軽車両の登録台数の伸びが、都市の大気質を左右する重要な因子と考えられる。

(4) NO₃反応性装置

レーザー誘起蛍光法(LIF)によるNO₃反応性測定装置の開発と実大気測定を行った。実大気におけるNO₃反応性および大気微量成分(O₃, NO, NO₂)濃度測定を2010年12月~2011年1月に行った。測定されたNO₃反応性の平均は、 $k_{obs} = 2.5 \text{ s}^{-1}$ となった。観測結果を元に定常状態計算により得られた大気中のNO₃濃度を用いると、観測期間中のNO₃との反応による窒素酸化物の消失量は、12 ppbv night⁻¹であった。

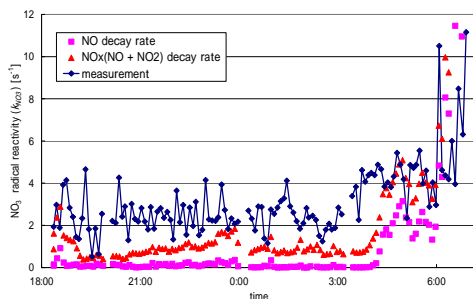


図2 NO₃反応性の野外大気観測

世界で初めてNO₃との反応により窒素酸化物の消失量を算出することが可能となった。レーザーの代わりに簡便なブロードバンドキャピティエンハンスド吸収分光法(BB-CEAS)をNO₃の検出部に用いた。光源はNO₃の極大吸収波長である662 nm付近に最大出力を有するLEDを用いた。検出下限を1分間の測定時間に対して3pptv程度と見積もることが出来た。この値は申請者がこれまで利用していたLIFの検出下限と同程度でありながらLIFよりも多くの長所を有した検出器を作製できたことを示している。

(5) HO₂反応性測定

OH反応性測定装置の大気試料入口に高濃度COを導入することにより人工的に反応管内で生成したOHラジカルをCOにより速やかにHO₂に変換し、反応管内で実大気と反応し減衰するHO₂ラジカルを、NOを添加することにより再びOHへと変換しHO₂の大気中での減衰速度を計測する手法を開発した。

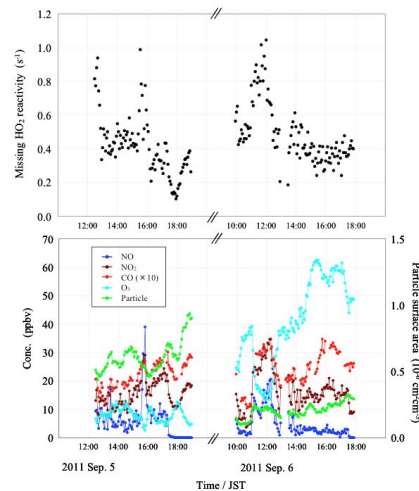


図3 HO₂反応性及び関連化学物質濃度変化

本装置により世界で初めて大気中のHO₂の反応性測定が可能となった。平成23年9月6日の結果を右に示す。上図がNO₂との反応性を考慮した上で未知なるHO₂の反応性である。下図は同時に計測したエアロゾルおよび大気微量成分である。HO₂の消失過程として約半分がNOの酸化、4分の1がNO₂との反応であり、残りの4分の1が未知の消失過程であった。エアロゾルへの取り込みはを1としても0.3%となり寄与が小さかった。もしこの4分の1の過程でHO₂ラジカルが消失してオキシダント生成に寄与しないとすると、このNO_x濃度領域ではほとんどオキシダント生成は起らないことになるが、現状では大気中でオキシダントは生成されていることから、HO₂の新たな未知の消失過程の探索が重要な研究課題であることが明らかとなった。

(6)大気計測

コロラド州にある Manitou 演習林で行なった。OH 反応性の観測を 2010 年 8/8-23 に行なった。OH 反応性は日中では 5s^{-1} 程度の値を示したが夕方から夜間にかけて上昇し、 20s^{-1} を超える日も観測された。特に夕方から夜間にかけて OH 反応性の増加に伴い、実測値と計算値との間に明確な差が観測された。OH 反応性への寄与がもっと大きい物質はモノテルペンおよび 2-メチル-3-ブテン-2-オールなどの植物由来 VOCs であった。各観測時間帯で全 OH 反応性の 50%以上が未知の物質による寄与であった。これら未知物質の OH 反応性は植物起源 VOCs と良い相関を示し、また光化学生成物であるオゾンやホルムアルデヒドとはあまり相関性を示さなかったことから、未知の化学物質は植物から直接放出された VOCs であることが示唆された。

(7)簡便な OH 反応性測定

レーザーを用いた装置による OH ラジカル反応性の測定手法は確立されたものと考えられる。しかし、高精度のレーザーを用いるため高価であること、操作に専門知識を要することがあり、広く一般的に利用される測定装置として普及をするのは難しいのが現状である。そのため、比較的簡便な方法で OH ラジカル反応性を測定する装置の検討・開発を行った。反応性比較法(CRM: Comparative Reactivity Method)を原理とする手法で、反応性比較物質(本研究では DMP という物質を使用)と測定大気中の反応性物質で OH ラジカルによる競争反応をおこない、反応性比較物質の濃度変動から測定大気中の全 OH ラジカル反応性を求めるという手法である。反応性比較物質の濃度変化を何らかの検出器で測定する必要があり、一般に広く使われている GC-FID、連続で検出することが可能である PTR-MS を用いて検討を行った。

2012 年 1 月 4 日に八王子郊外の首都大学東京キャンパスにおいて大気測定を行い、レー

ザーを用いた測定法と全 OH ラジカルの測定結果を比較した(図 4)。安定した測定結果がえられるレーザーでの測定にくらべ、反応性比較法では大きな測定誤差がありとくに小さな OH ラジカル反応性では正確な値が得られないが、午前中高めで午後に低めの全 OH ラジカル反応性となる傾向は捕らえることができている。測定制度の向上、NO_x などの干渉物質の影響を減らすなどの課題があるものの、簡便に OH ラジカル反応性を測定できる方法として使用できる可能性がある。

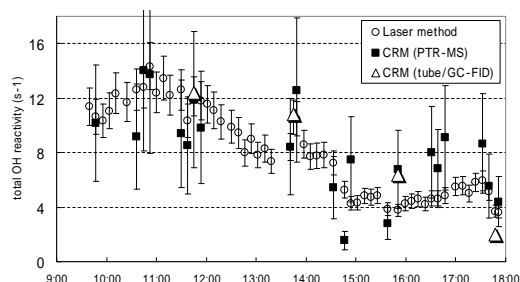


図 4 非レーザー法とレーザー法による OH 反応性の比較

5. 主な発表論文等

1. C. E. Jones, S. Kato, Y. Nakashima, Y. Kajii: “A novel fast gas chromatography method for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air”, *Atmospheric Measurement and Techniques*, 7, 1–17, (2014)
doi:10.5194/amt-7-1-2014
2. Y. Nakashima, S. Kato, Y. Kajii et al., (総員 10 名, 1 番目): “Total OH reactivity measurements in ambient air in a southern Rocky mountain ponderosa pine forest during BEACHON-SRM08 summer campaign”, *Atmospheric Environment*, 85, 1-8 (2014).
3. 加藤俊吾, 中嶋吉弘, 梶井克純: “反応性比較法に基づくガスクロマトグラフィーやプロトン移動反応質量分析による大気中 OH ラジカ

ル反応性の測定”, *分析化学*, **62**, 369-378 (2013).

4. K. Miyazaki, Y. Nakashima, C. Schoemaeker, C. Fittschen, Y. Kajii: “A laser-flash photolysis and laser-induced fluorescence detection technique for measuring total HO₂ reactivity in ambient air”, *Review of Scientific Instruments*, **84**, 076106-1 – 076106-3 (2013).

5. K. Sato, S. Inomata, J.-H. Xing, T. Imamura, R. Uchida, S. Fukuda, K. Nakagawa, J. Hirokawa, M. Okumura, S. Tohno: “Effect of OH radical scavengers on secondary organic aerosol formation from reactions of isoprene with ozone”, *Atmos. Environ.*, **79**, 147-154 (2013).

6. Y. Nakashima, H. Tsurumaru, T. Imamura, I. Bejan, J. C. Wenger, and Y. Kajii: “Total OH reactivity measurements in laboratory studies of the photooxidation of isoprene”, *Atmos. Environ.*, **62**, 243-247 (2012).

7. J.-H. Xing, M. Ono, A. Kuroda, K. Obi, K. Sato, and T. Imamura: “Kinetic study of the daytime atmospheric fate of (Z)-3-hexenal”, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 8523-8529 (2012).

8. A. Yoshino, Y. Kajii et al., (総員 17 名, 17 項目): “Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo”, □ *Atmospheric Environment*, Vol. 49, 51-59 (2012).

9. 鷓野伊津志, 板橋秀一, 山地一代, 高見昭憲, 長田和雄, 横内陽子, 清水厚, 兼保直樹, 梶井克純, 加藤俊吾, 古谷浩志: 「2008年 W-PASS 沖縄辺戸岬集中観測時の越境汚染の数値シミュレーションによる解析」, *大気環境学会誌*, **47** (5), 195-204, (2012).

10. K. Sato, A. Takami, Y. Kato, T. Seta, Y. Fujitani, T. Hikida, A. Shimono, and T. Imamura: “AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of NO_x: effects of chemical structure on SOA aging”, *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 4667-4682, (2012).

〔雑誌論文〕(計 42 件)

〔学会発表〕(計 56 件)

〔図書〕(計 1 件)

〔その他〕朝日新聞(2013年9月5日、全国版、18頁科学)

ホームページ等:

www.atmchem.ges.kyoto-u.ac.jp/project.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梶井 克純 (Yoshizumi KAJII) 京都大院・地球環境学堂・教授
研究者番号: 40211156

(2) 研究分担者

今村 隆史 (Takashi IMAMURA) 国環研・環境計測研究センター・センター長
研究者番号: 60184826

(3) 研究分担者

横内 陽子 (Yoko YOKOUCHI) 国環研・環境計測研究センター・フェロー
研究者番号: 20125230

(4) 連携研究者

加藤 俊吾 (Shungo KATO) 首都大・都市環境・准教授
研究者番号: 20381452

(5) 連携研究者

佐藤 圭 (Kei SATO) 国環研・地域環境研究センター・主任研究員
研究者番号: 10282815

(6) 連携研究者

中嶋 吉弘 (Yoshihiro NAKASHIMA) 農工大学院・農学研究院・助教
研究者番号: 20419873