

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月 2日現在

機関番号：22604

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22710013

研究課題名（和文） 気相中の窒素酸化物と関連成分の多地点同時実時間分析による
発生源の影響評価研究課題名（英文） Study on atmospheric impact of emission sources by simultaneous
and real-time measurements of NO_x-related compounds

研究代表者

松本 淳 (MATSUMOTO JUN)

首都大学東京・戦略研究センター・准教授

研究者番号：70402394

研究成果の概要（和文）： 大気汚染物質の環境影響を知るには、発生源周辺での多地点同時実時間分析や多成分同時実時間分析が重要となる。本研究では、1台のレーザー誘起蛍光法 LIF-NO₂ 計を最大限に活用し、多地点または多成分（NO₂, NO, O₃, オゾン反応性等）の同時実時間分析を実現した。特に、発生源試料や都市大気試料について多成分同時分析を試みた結果、「ポテンシャルオゾン」に対する発生源の寄与を短時間で調べる新手法の確立に成功した。

研究成果の概要（英文）： To evaluate the environmental impact of atmospheric pollutants, it is essential to monitor them simultaneously at various positions around the emission source and/or for multi-compound. In this study, a laser-induced fluorescence analyzer for NO₂ was modified to realize multi-point or multi-compound measurement around the source. Observations of real or modeled urban atmosphere were conducted to investigate the characteristics of the analyzer for 'potential ozone (PO)' and NO_x-related species. Consequently, it was confirmed that the analyzer was powerful enough to discuss the contribution of emission sources on the NO_x-O₃ chemistry on the second time scale.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野： 大気環境化学

科研費の分科・細目： 環境学・環境動態解析

キーワード： 窒素酸化物・レーザー誘起蛍光法・光化学オキシダント・大気化学反応
多試料同時測定・実時間分析・発生源・大気汚染物質

1. 研究開始当初の背景

現代社会では、窒素酸化物 NO_x (NO, NO₂) や揮発性有機化合物 VOC をはじめとする汚染物質の大気や室内への放出が、光化学オキシダント、シックハウス、受動喫煙といった生活環境に関する諸問題の原因となっている。こうした汚染物質の影響を効果的に抑

制するためには、発生源における放出特性から、環境中での反応・拡散・沈着といった挙動まで、正しく把握したうえで、環境影響を評価する必要がある。国内では近年、PRTR法の制定や大気汚染防止法の改正のように、汚染物質排出の把握・抑制に高い関心が集まっている。環境改善のためには、発生源からの

排出量と環境中の挙動を詳しく知ることが重要である。発生源からの排出量は、バッチ法を用いて長時間平均値として測定するのが一般的である。しかし、自動車排気のように、条件の変化に対応して秒～分単位で大きく放出量の変動する発生源も珍しくない。発生源特性の把握には、応答の速い実時間分析が望ましい。また、汚染物質の環境中の挙動を詳細に知る、すなわち発生源と環境影響を直接結び付けて考えるには、発生源の近傍から遠方まで多地点での測定が有効と考えられる。変動の速い現象には、多地点同時の実時間分析が有効となる。

2. 研究の目的

本研究では、所有する LIF-NO₂ を活用して NO₂ と関連成分の多地点同時実時間分析を実現し、発生源と周辺環境での分布を把握する。そのために以下の順に明らかにする：

- (1) 現有 LIF 装置に分析セルを追加し、2 試料の NO₂ 同時実時間分析を実現する；
- (2) NO₂ の 2 地点同時測定を試みる；
- (3) NO₂, NO, O₃, のうち 2 成分を同時分析する；
- (4) 分析セルを増設し、3 つ以上の試料・成分の同時分析を実現する；
- (5) 実際の発生源周辺や都市大気で多地点や多成分の実時間分析を実施し、発生源の環境影響評価を試みる。

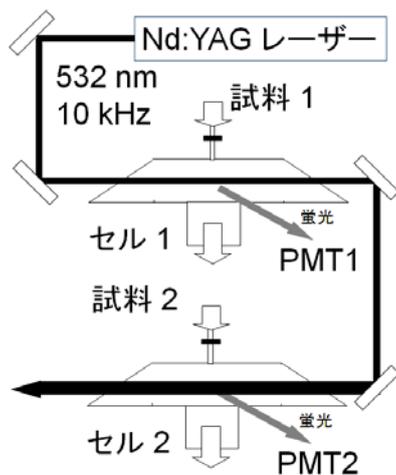


図 1 複数同時測定 LIF 装置の概略。

3. 研究の方法

(1) レーザー誘起蛍光法

大気試料中の NO₂ の分析にはレーザー誘起蛍光法(LIF) NO₂ 計測装置を用いた。数 hPa 程度に減圧した LIF セルに試料大気を導入し、そこにレーザー光を照射して NO₂ 分子を励起した。励起 NO₂ から発せられる蛍光を、ゲート時間制御した光電子増倍管 PMT と光子計数法によって検出・計測した。

(2) 複数試料／成分同時分析法

本研究では、所有する高速 LIF-NO₂ 分析装置の光路上に LIF セルを直列に増設し

(図 1)、複数試料中 NO₂ の同時分析を最初に試験した。次に、空間分布測定を目指して、2 地点同時 NO₂ 実時間分析を試みた。さらに、NO, O₃, VOC (オゾン反応性) といった NO₂ 以外の成分の濃度も、気相反応を活用した NO₂ への変換により検出可能とし、各 LIF セルにて別個の成分を測定し、多成分同時測定を実現した。たとえば、試料に一定量の過剰 NO を添加することで、O₃ を NO₂ に変換・検出した。また、試料に一定量の過剰 O₃ を添加することで、NO を NO₂ に変換・検出した。一方、反応容器内での試料と O₃ の反応時の O₃ 減少率測定により試料中 VOC のオゾン反応性を算出した。

測定する地点や成分を増やすために、可能な範囲で LIF セルを増設し、多地点・多成分分析を実現した。最初は、濃度や放出量が既知の試料について応答を調べ、分析ツールとしての妥当性を検証した。

(3) 実試料の分析試験

実験室内の一定空間にて NO₂, NO, O₃ 混合ガスを拡散させて実際の発生源からの放出を再現し、その近傍での挙動を多成分同時分析を試み、本装置の分析能力を評価した。

さらに、濃度既知の NO_x や O₃ を適当に混合した発生源放出ガス模擬試料や、実際の都市郊外大気について、NO₂, O₃, NO 同時実時間分析を試み、手法の妥当性を検証した。

(4) ポテンシャルオゾンに関する検証

対流圏大気中のオゾンは、光化学オキシダントの中心的成分である。発生源近傍や都市大気では、NO との反応によってオゾン濃度は大きく変動するが、NO と O₃ の反応により生成する NO₂ を考慮した「ポテンシャルオゾン PO」を指標として用いることで、上述のような変動の影響を抑制できる：

$$PO = O_3 + NO_2 - \alpha NO_x \quad \text{--- (1)}$$

α は発生源における NO₂/NO_x 比で、国内では自動車排出ガスの典型値 0.10 とすることが多い。本研究では、発生源模擬試料や都市大気の実験データについて、PO と NO_x の関係を 1 秒値にて調べ、発生源排気組成の大気質との関連を議論した。

4. 研究成果

(1) レーザー誘起蛍光法

本装置では、1 秒値・0.1 ppbv 程度の NO₂ の高感度実時間分析が可能である。

(2) 複数試料／成分同時分析法

直列に配した 2 台の LIF セルに NO₂ 標準試料を導入して同時分析したところ、2 台の NO₂ 測定値は良く一致した (1 秒値にて $r^2 = 0.99$)。ただし、レーザー光路の後段となる「セル 2」では、レーザー光の拡がりが大きく、散乱光に伴うバックグラウンド信号の増大と

感度の低下により、検出下限では「セル1」より劣ることを確認した。

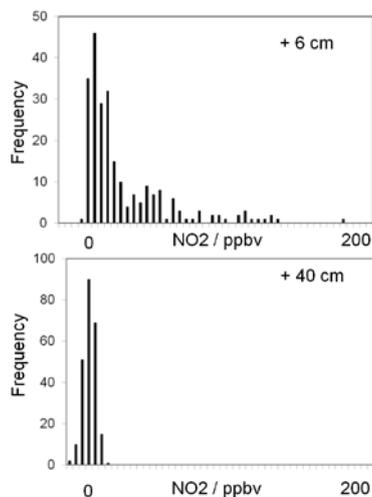


図2 2地点同時NO₂分析の例。

(1秒値の頻度分布)

(上) 放出口直上6cmの地点。

(下) 放出口から40cm上方の地点。

次に、NO_x、O₃を適当に混合した試料を拡散させ、2台のセルにてNO₂を2地点同時測定して得られた濃度の頻度分布の例を示す

(図2)。その結果、発生源(放出口)近傍では、発生源の影響を大きく受けて高濃度NO₂が頻繁に観測された。その一方で、発生源から離れた場所では有意なNO₂増加は観測されず、発生源からの距離に応じて拡散したことを実験的に確認した。以上のことから、本研究の複数試料同時分析により、成分の空間的拡散を捕捉可能であることを確認した。

試料への大過剰NOの添加によるO₃のNO₂への変換・検出を試みた。添加するNOに含まれるNO₂を除去するなど初期的な試験をした結果、O₃のNO₂への変換効率0.80であった。変換効率を1に近づける改良は今後の課題ではあるが、現状での初期試験として、本装置によるO₃測定の妥当性を検証するために、都市大気試料中のNO₂とO₃を同時測定し、市販紫外吸光法オゾン計UV-O₃と比較した。なお、本装置でのO₃測定値は、NO添加した「O₃モード」の濃度からNO添加しない「NO₂モード」の濃度を差し引き、変換効率にて除することにより得た。その結果、本装置によるO₃測定値は市販オゾン計と良く一致し、本手法の妥当性を確認した。

同様に、試料への過剰O₃添加によるNOのNO₂への変換・検出試験にも成功した。

また、同時に測定できる試料数・成分数を増やすために、測定セルは3台目まで構築し

た。ただし現状では、レーザー光の制御が困難で、3台目は十分な性能を確保できなかった。

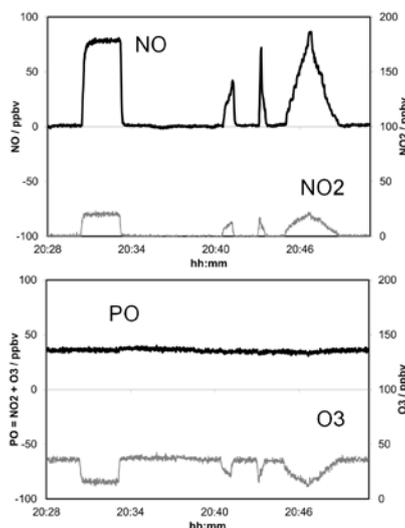


図3 O₃試料にNOを添加した場合の時系列データ例。

た。そこで本研究では、2台のLIFセルを最大限に活用して、以下の実験結果を得た。

(3) 実試料の分析試験

発生源からの短時間(スパイク状)NO_xによる大気中NO₂、O₃、NO変化について、本装置の応答を調べるため、O₃試料にNO_xを短時間混合した模擬試料を準備し、連続分析を試みた。その結果、NO混合時にはO₃が減少しNO₂が増加した(図3)。NO₂混合時にはNO₂は増加したがO₃、NOは大きく変化しなかった。NO、NO₂を比率を変えて同時混合した場合、NOのみとNO₂のみの場合の中間の傾向が見られた。測定結果について、横軸をNO_x、縦軸をNO₂+O₃(=PO)としてプ

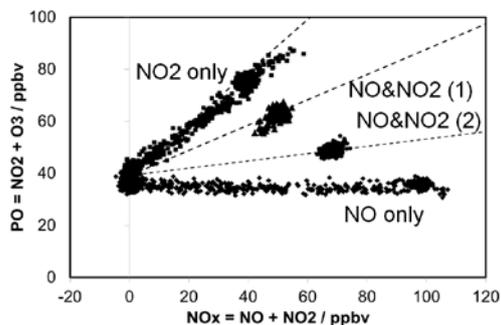


図4 O₃試料にNO_x添加した場合のNO_x対PO測定値のプロット。

NO&NO2(1)··· NO₂/NO_x = 0.49

NO&NO2(2)··· NO₂/NO_x = 0.14

※点線は混合したNO₂/NO_x比を傾きに持つ線。

ロットした (図 4)。NO 混合時は NO_x が増加しても NO₂+O₃ は一定であった。これは、排気 NO の影響を受けても PO は保存されることを反映している。NO₂ 混合時は NO_x と NO₂+O₃ が増加した。これは、NO₂ の影響を受けると NO₂+O₃ も増加することを示している。NO-NO₂ 同時混合の場合も含めて、NO_x 増加に対する NO₂+O₃ 増加率 (プロットの傾き) は、添加するガスの NO₂/NO_x 比 (点線の傾き) と良く一致した。以上のことから、発生源近傍で NO₂、O₃、NO を同時実時間分析して NO_x と NO₂+O₃ の関係をプロットすると、その傾きは発生源排気の NO₂/NO_x 比を反映することを実験的に示した。

次に、本装置を用いた NO₂、O₃、NO 同時実時間分析を、実際の都市大気試料についても実施し、実大気中での発生源排気の影響評価を試みた。NO_x 観測値がスパイク状に変化し、発生源排気の影響を受けたと考えられる時系列データの例を図 5 に、さらに図 4 と同様にプロットをしたものを図 6 に示す。この他の場合を含め、プロットの傾きは今回 0.10 程度の例が多く、観測に影響を与えた発生源の NO₂/NO_x 比は 0.10 程度であったことが示唆された。この値は、国内の自動車排出ガスの典型値と比較して妥当である。

以上のように、本装置を用いた NO₂、O₃、NO 同時実時間分析と解析によって、発生源排気による大気 NO_x への短時間影響を詳細に検証可能であることを確認した。

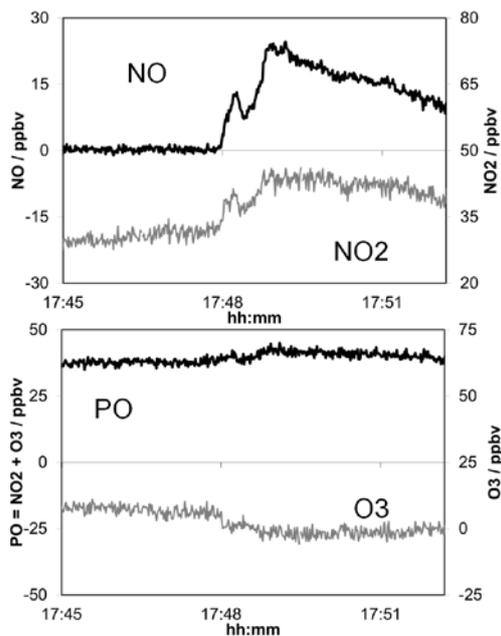


図 5 外気測定の時系列データ例。

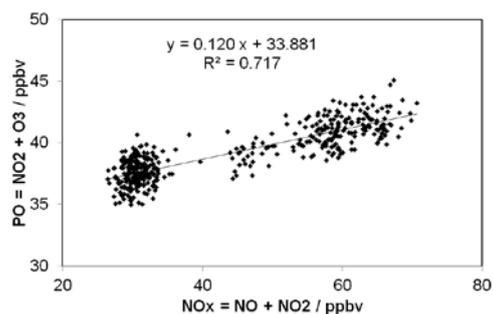


図 6 外気の NO_x 対 PO の例。

(4) ポテンシャルオゾン PO に関する検証
 本手法の初期試験の結果、PO 変化を秒単位にて捕捉可能となった。そこでこの項では、実試料の分析試験にて得たデータを用いて、大気中 PO の挙動・特性について検証する。ここでは、前項 (図 4 など) と同様に、発生源 NO₂/NO_x 比をわかりやすく検証するために、式 (1) にて $\alpha = 0$ として PO を求めた。都市大気観測で得られた時系列データを図 7 に示す。NO 測定は、装置の不具合のため、一部時間帯で欠測となった。今回の観測では、(A) NO_x < PO の時間帯では NO₂ ~ NO_x、(B) NO_x > PO の時間帯では NO₂ ~ PO となり、定常状態の仮定から求まる関係と一致し、妥当であった。この関係は、自動連続測定 (1 時間値) については報告されていたが、本

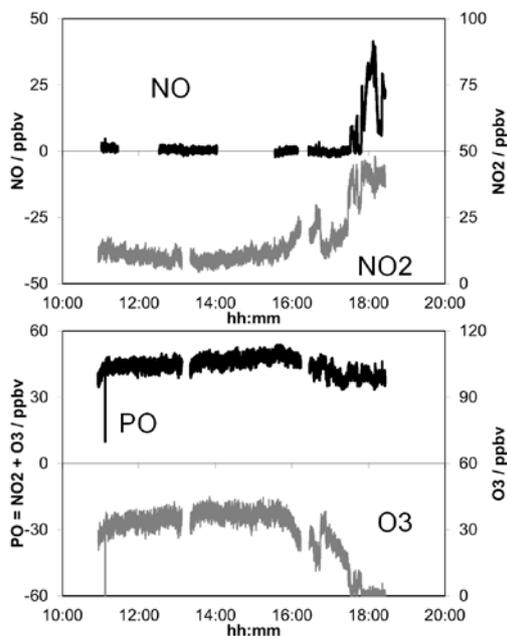


図 7 外気測定の時系列データ。

研究では1秒値で同様の関係が得られ、短時間 $\text{NO}_x\text{-O}_3$ 現象の詳細な検証を実現した。横軸を NO_x 濃度、縦軸に NO_2/PO 比、 O_3 濃度、 NO_2/NO_x 比、 PO 濃度、としてプロットした結果、以下がわかった (図 8) :

- ・夕方の高濃度 NO_x は、発生源影響を強く受けたためと考えられる。
 - ・このとき、 $\text{NO}+\text{O}_3$ 反応により O_3 が減少すると同時に NO_2 が増えるため、 NO_2/PO 比は高くなった。
 - ・夕方以降の高 $\text{NO}_x (> 25 \text{ ppbv})$ データにて、発生源影響を受ける前のベースライン PO 濃度を、 NO_x 対 PO の y 切片として求めたところ、37 ppbv であった。
 - ・ NO_x がベースライン O_3 濃度を大きく上回った領域 ($\text{NO}_x > 60 \text{ ppbv}$) では $\text{O}_3 \sim 0 \text{ ppbv}$ であり、 NO が O_3 を完全に消費していた。
 - ・高 NO_x 領域では、 NO_x 対 PO の傾きはゼロであり、 NO 放出が支配的であった。
 - ・発生源付近では NO_x の多くを占めると考えられる高濃度 NO は、 O_3 を消費した後も多く残り、低い NO_2/NO_x が観測された。
- 以上のように、 NO_2 、 O_3 、 NO 同時実時間分析結果を詳細に解析し、都市大気への NO_x 発生源の影響を議論できることを示した。

なお、発生源影響を受ける前の「バックグラウンド PO 濃度」が変化するような空気塊の入れ替りや光化学状況の変化は、無論、十分に考慮する必要がある。たとえば一般に、日中から夕方にかけては日射量とともに光化学的活性が低下するため、 PO は数時間のスケールで減少することが予想される。一方で、自動車交通量の日変化などによって NO_x 濃度は変動する。すなわち、 NO 放出量増加に伴う NO_x 濃度上昇と、光化学反応の弱まりに伴うバックグラウンド PO の減少、という異なる要素を反映した結果として、 NO_x 対 PO のプロットで負の傾きを示す可能性もある、といえる。数時間という長時間のスケールでは、 NO_2/NO_x 観測値は必ずしも発生源の NO_2/NO_x 比のみを反映するものはない場合もあり、本解析法の運用には注意が必要である。なお、本手法では各濃度を秒単位で捕捉するため、気塊の入替りや光化学状況の変化のような比較的長時間スケールの現象よりも、近傍を自動車通過するような短時間現象を反映すると期待される。

(5) まとめ

複数 LIF セルを用いた NO_2 計に基づく多成分・多試料同時実時間分析を実現した。本装置は、大気汚染物質の発生源近傍での空間分布や拡散を秒単位にて捕捉できるうえ、一地点の観測でも、 NO_2 および NO に変換可能な成分を1台で同時に秒単位にて捕捉できることを実験的に示した。特に、発生源近傍の都市大気について、ポテンシャルオゾン

PO 計測の初期試験を実施した。 NO_2 、 O_3 、 NO 同時実時間分析と1秒値データの解析により、実大気への発生源の影響を検証し、発生源 NO_2/NO_x 比を評価できることを示した。

同時測定に基づく PO/NO_x 傾きから発生源 NO_2/NO_x 比を議論する場合には、日中の数時間スケールでのバックグラウンド濃度変化を考慮しなければならない。従来の1時間値による自動連続測定値は、データを簡便に得られる点では非常に有効だが、 PO に関してプロット・議論をする場合には、バックグラウンド PO 変動の影響が十分に小さいことを担保することが必要である。これを解決するためには、本研究のように、秒単位で全成分を同時測定したうえで、データを短時間に区切って解析することが望ましい。

今後は、多様な試料・条件等について、本手法を活用し、実大気環境での NO_x 挙動の監視例を蓄積して、実効的な排出対策に寄与することが重要となる。

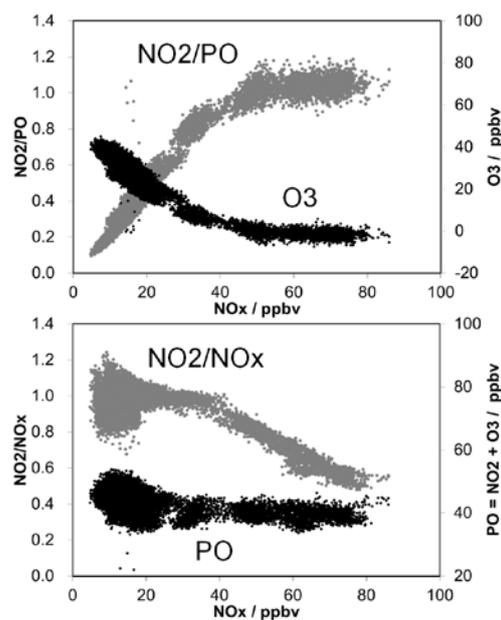


図 8 外気の NO_x 対 各値。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1) Jun Matsumoto, "Kinetics of the Reactions of Ozone with 2,5-Dimethylfuran and its Atmospheric Implication", Chem. Lett., 40, 582-583 (2011). 査読有 (1/1人)

[学会発表] (計7件)

1) Jun Matsumoto, "Comprehensive Analyzer for Biogenic Volatile Organic Compounds Detected as Total Ozone Reactivity", AGU Fall Meeting 2011, December 9, San Francisco, USA.

2) 松本 淳, "VOC のオゾン反応性測定—高性能化と実用化の検討—", 第17回大気化学討論会、2011年10月18日、宇治

3) 松本 淳, "レーザー誘起蛍光法NO₂計を活用したポテンシャルオゾン計測の試み", 第52回大気環境学会年会、2011年9月14日、長崎

4) 松本 淳, "揮発性有機化合物に関するオゾン反応性計測装置の高性能化", 第52回大気環境学会年会、2011年9月14日、長崎

5) 松本 淳, "エアロゾル前駆体評価のためのオゾン反応性の定量分析", 第28回エアロゾル科学・技術研究討論会、2011年8月27日、堺

6) 松本 淳, "植物由来VOCに関するオゾン反応性の測定", 第16回大気化学討論会、2010年11月17日、八王子

7) 松本 淳, "化学的摂動法を用いたオゾン反応性計測の試みと定量的検証", 第51回大気環境学会年会、2010年9月8日、豊中

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他] 特記事項なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 淳 (MATSUMOTO JUN)

首都大学東京・戦略研究センター・准教授

研究者番号: 70402394

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし