

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23651018

研究課題名（和文） 大気中オゾン光化学生成速度直接測定装置の開発

研究課題名（英文） Development of a direct measurement system of photochemical ozone production rate in the atmosphere

研究代表者

定永 靖宗 (SADANAGA YASUHIRO)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：70391109

研究成果の概要（和文）：大気中のオゾンの光化学生成速度を直接測定可能な装置の開発を行った。太陽光を透過する「反応容器」と紫外光を遮光する「参照容器」を屋外に設置し大気を捕集する。前者ではオゾンが生成するが後者では生成しないため、前者から検出されるオゾン濃度と後者のオゾン濃度の差を反応容器の滞留時間で除することによって光化学オゾン生成速度が求まる。以上のような装置を構築し、装置の最適化およびテスト観測を行った。

研究成果の概要（英文）：A measurement system of photochemical ozone production rates has been developed. Ambient air is introduced into the reaction chamber which transmits solar ultraviolet and the reference chamber which blocks UV. Both chambers are placed in the outside to be exposed to ambient solar UV. Ozone is photochemically produced in the reaction chamber. Meanwhile, no ozone is formed in the reference chamber. An ozone production rate can be obtained by dividing the difference of ozone concentrations between the two chambers by the residence time in the reaction chamber. These instruments have been constructed, and optimizations of this instrument and preliminary observations have been conducted.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：大気化学

科研費の分科・細目：環境動態解析

キーワード：光化学オゾン、都市大気、生成速度の直接測定

1. 研究開始当初の背景

(1) 1970年代に問題となった光化学オキシダントは一時期下火となったが、千葉県で2002年に18年ぶりに光化学スモッグ警報が発令されるなど、最近になって再び復活している。最近の光化学スモッグは、その主要因であるオゾンの前駆物質である窒素酸化物(NO_x)や揮発性有機化合物(VOCs)の濃度が減少しているにもかかわらず発生しているのが特徴であり、このパラドックスの解明は都市大気環境問題だけでなく、大気光化学の分野でも非常に重要な課題である。

オゾンの定量的な動態把握で大きな障害になっているのは、化学的なオゾン生成が非

線形的な挙動を示すことに加えて、化学的だけでなく、輸送や沈着等気象学的・物理的な要素も複雑に入り混じる点である。そのため、化学的な要因と気象学的・物理的要因を切り離して議論できれば、オゾンの定量的な動態把握に向けて大きく一步前進できることが期待される。

2. 研究の目的

(1) 本研究ではオゾン生成の「化学的要因」について正確に議論できることを目指し、オゾンの光化学生成速度を「実大気で」、「その場で」、「連続的に」測定可能な装置の開発を行なうことを目的とする。方法としては、大

気を流通系で太陽光を光源とした光化学チャンパーに導入し、その中でオゾンを生じさせ、生成量を分析することでオゾンの光化学生成速度を求める、というものである。

3. 研究の方法

(1) まず、オゾン光化学生成速度の測定装置を構築した。装置の概要は以下の通りである。太陽光を透過する「反応容器」と紫外光を遮光する「参照容器」を屋外に設置し、その中に大気を導入する。前者では光化学反応により O_3 が生成するが後者では生成しないため、前者から検出される O_3 濃度と後者の O_3 濃度の差を、反応容器内の空気の滞留時間で除することによって光化学 O_3 生成速度が求まる。「反応容器」・「参照容器」における O_3 濃度については、各容器後段に設置された NO 反応管の入口で NO を添加することにより O_3 を NO_2 に変換したのち、レーザー誘起蛍光法 (LIF 法) によって NO_2 濃度として検出する。

(2) NO 反応管の O_3 から NO_2 への変換効率 (α) の測定を行い、それを基とした NO 反応管の最適化実験を行った。 α を測定するにあたり、図 1 に示す装置を組んだ。 α の測定手順は以下のとおりである。標準ガス希釈装置 (a) で発生させた O_3 を NO 反応管 (d) へ導入した。導入する O_3 の濃度 $[O_3]_{in}$ はオゾン計 (c) により測定した。NO 反応管では、入口から NO ポンペ (e) の NO が導入され、この導入流量 V_{NO} はマスフローコントローラー (f) によって制御されている。NO 反応管において変換により生じた NO_2 の濃度 $[NO_2]_{LIF}$ を、LIF- NO_2 測定装置で測定した。 $[O_3]_{in}$ 、 V_{NO} 、 $[NO_2]_{LIF}$ の値から α を得た。

α を決める因子は NO 反応管における反応時間と NO 濃度である。前者は反応管の長さ L 、後者は NO 導入流量 V_{NO} と NO ポンペの濃度によって決定される。よってこれらをパラメータとして、 α が 1 となるように最適化を行った。

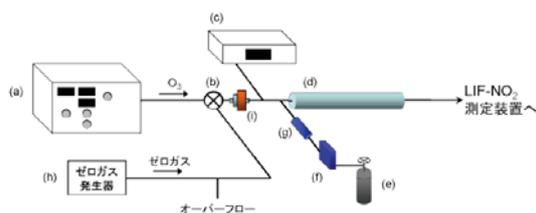


図1. 変換効率を測定する際の装置系概略図。(a) は希釈器、(b) は三方電磁弁、(c) は O_3 計、(d) は NO 反応管、(e) は NO ポンペ、(f) はマスフローコントローラー、(g) は NO_2 除去管、(h) はゼロガス発生器、(i) はテフロンフィルターである。

(3) 「反応容器」内の大気の滞留時間 τ の測

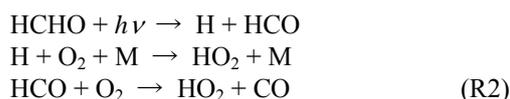
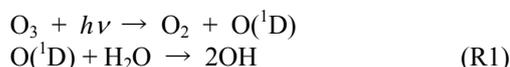
定、を行った。具体的には、 NO_2 ガスをパルス的に「反応容器」内へ導入、「反応容器」出口における NO_2 濃度の時間変化を LIF で測定した。滞留時間 τ を確率変数とみなし、その時間変化を確率密度関数で表したものを $E(\tau)$ 、平均滞留時間を $\langle \tau \rangle$ とすると、 $\langle \tau \rangle$ は以下の式により得ることができる。

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} \tau E(\tau) d\tau \quad (1)$$

実際には、 $E(\tau)$ の式を導出することは困難であるため、LIF での測定値を基に、 $E(\tau)$ を離散関数 $P(\tau)$ に置き換え、以下の式により導出した。

$$\langle \tau \rangle = \sum_{\tau} \tau P(\tau) \quad (2)$$

(4) 「反応容器」・「参照容器」内外での太陽光強度の違いの評価を行なった。具体的には、オゾン生成に関わる OH, HO_2 ラジカルの生成に関わる主要な反応:



これらの光解離速度定数 (J 値) の「反応容器」・「参照容器」内外での違いについて調べた。一般的に J 値は以下の式により求めることができる。

$$J = \int \sigma(\lambda, T) \phi(\lambda, T) F(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

ここで、 $\sigma(\lambda, T)$ 、 $\phi(\lambda, T)$ 、 $F(\lambda)$ はそれぞれ吸収断面積、光解離量子収率、太陽光のフラックスを示す。また、 λ 、 T はそれぞれ光の波長、および温度を示す。 $\sigma(\lambda, T)$ 、 $\phi(\lambda, T)$ については文献値を使用した。 $F(\lambda)$ に関しては、スペクトロラジオメータを用いて測定した。

(5) 都市大気である大阪府立大学構内 (大阪府堺市) でテスト観測を行ない、装置のパフォーマンスを検証した。観測については、装置の感度チェックという観点では、最も生成速度の小さい冬場に行うのが望ましいため、2013年2月25日に行った。

4. 研究成果

(1) 構築した装置を図 2 に示す。大気を「反応容器」、および「参照容器」に導入する。「反応容器」は長さ 50 cm、内径 17.1 cm の石英製、「参照容器」は同程度の大きさのパイレックス製で、表面には紫外線防止フィルム

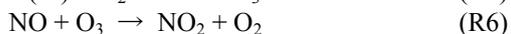
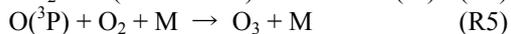
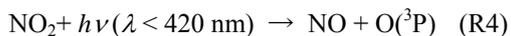
(カットオフ波長: 405 nm) を施工している。「反応容器」ではその中で外気とほぼ同様に光化学反応させ、オゾンを生じさせる。一方、「参照容器」では、紫外線が容器の中に入らないので、その中ではオゾンの光化学生成が起こらない。大気が「反応容器」および「参照容器」から出てきた後、「NO 反応管」に導入、そこで NO を添加し、オゾンを強制的に NO₂ に変換する。その後、レーザー誘起蛍光法 (LIF) を用いて NO₂ 濃度を測定する。反応容器由来の NO₂ 濃度 ([NO₂]_{react}) から参照容器由来の NO₂ 濃度 ([NO₂]_{ref}) を差し引いたものがオゾンの増加量 ($\Delta[O_3]$) となる。

$$\Delta[O_3] = [NO_2]_{\text{react}} - [NO_2]_{\text{ref}} \quad (4)$$

増加量を「反応容器」中の大気の滞留時間 (τ) で除することによって、オゾン生成速度 (P_{O_3}) を求める。

$$P_{O_3} = \Delta[O_3] / \tau \quad (5)$$

なお、ここで O₃ 濃度を直接測定するのではなく、NO₂ に変換するのは以下の理由による。NO_x とオゾンとは以下の式 (R4)-(R6) に示した反応による光化学定常状態を形成する。



式 (R4), (R5) は NO₂ がオゾンに変換される反応であり、式 (R6) は逆にオゾンが NO₂ に変換される反応である。前者は紫外線強度

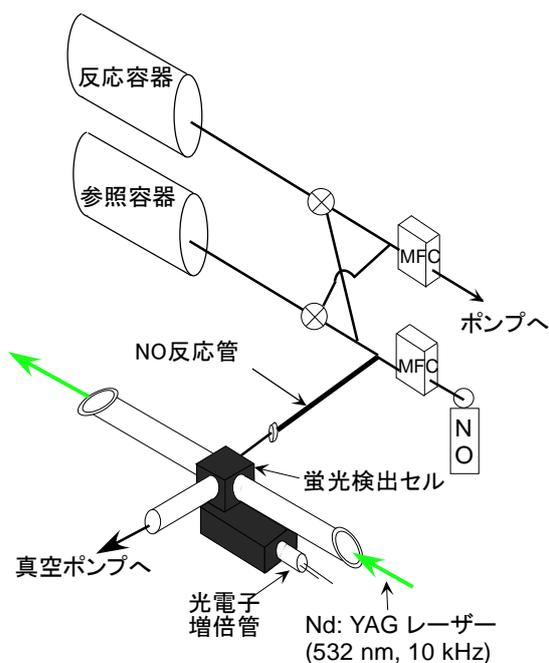


図 2. 装置の概略図。

に依存し、紫外線強度が低くなると式 (R6) の反応が優勢になる。すなわち、「参照容器」では「反応容器」に比べて式 (R6) によるオゾンから NO₂ への変換が優勢になるので、オゾンをそのまま測定したのでは、オゾン生成速度を過大評価することになる。一方、式 (R4)-(R6) ではオゾンと NO₂ の和は保存されるので、オゾンを NO₂ に強制的に変換し、式 (4) のように求めてもオゾンの増分を反映していることには変わりはない。以上のことより、本装置ではオゾン濃度の直接測定ではなく、NO₂ に変換して測定する方式を採用した。

(2) 最適化の結果を図 3 に示す。現状の最適条件は NO 反応管内の反応時間が 52 秒、反応管内の NO 濃度は 1 ppmv である。導入オゾン濃度が 70 ppbv までの範囲において、定量的にオゾンが NO₂ に変換されていることが明らかになった。

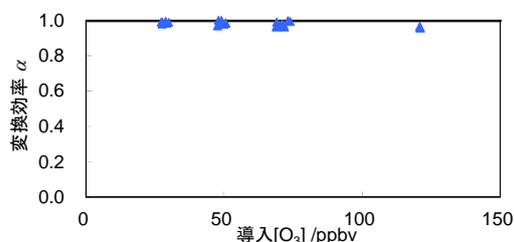


図 3. 変換効率測定結果。反応時間は 52 s, 反応管内の NO 濃度は 1 ppmv である。

(3) NO₂ 濃度の時間変化を確率密度関数 $E(\tau)$ で表した結果の一例を図 4 に示す。パルス的に導入する NO₂ の導入時間は平均滞留時間に比べて十分短い必要があるが、この実験では 10 秒間導入した。これは下に述べるが、平均滞留時間と比べて、十分短い時間である。滞留時間については複数回測定し、その結果、平均滞留時間 $\langle \tau \rangle = 22.1 \pm 0.5 \text{ min}$ と見積もられた。

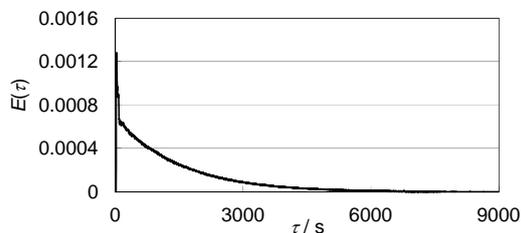


図 4. NO₂ 濃度の時間変化を確率密度関数 $E(\tau)$ で表した結果。

(4) J 値の測定結果を表 1 に示す。ここで、 $J(O^1D)$, $J(HONO)$, $J(HCHO)$ はそれぞれ光解離反応 (R1), (R3), (R2) の光解離速度定数である。また、表 1 の“容器外”は直射日光照

射下、“反応容器”は反応容器内、“参照容器”は参照容器内における J 値を示している。“反応容器/容器外”と“参照容器/容器外”の列はそれぞれ“反応容器”と“参照容器”を“容器外”で除した値を示しており、容器外に対して両容器内で光化学反応がどの程度起こるかを表している。これより、これらの各反応について、反応容器内の太陽光に基づく直接的な光化学反応は、容器外の場合と測定誤差の範囲内で等価であることが示された。また、同様の光化学反応が参照容器内ではほとんど抑制されていることも確認された。

表 1. 反応(参照) 容器内外における、各化学種の J 値。

化学種	容器外 /s ⁻¹	反応容器 /s ⁻¹	参照容器 /s ⁻¹	反応容器/容器外 %	参照容器/容器外 %
$J(\text{O}^1\text{D})$	1.4×10^{-5}	1.5×10^{-5}	~0	~100	0
$J(\text{HONO})$	9.2×10^{-4}	9.3×10^{-4}	1.7×10^{-5}	~100	1.9
$J(\text{HCHO})$	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-5}	5.5×10^{-8}	~100	0.46

(5) 実大気の測定結果を図 5 に示す。測定開始直後は有意に 0 でない値が得られ、反応ラインと参照ラインの信号に差があることが確認された。太陽光強度が小さい冬季においてこのような応答が確認されたことから、反応容器において光化学 O_3 を生成するのに十分な反応時間が得られていると結論した。

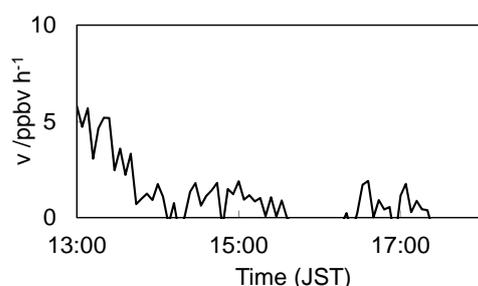


図 5. 実大気による試験観測の結果。

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 2 件)

(1) Y. Sadanaga, M. Sengen, N. Takenaka, and H. Bandow (2012). Analyses of the ozone weekend effect in Tokyo, Japan: Regime of oxidant ($\text{O}_3 + \text{NO}_2$) production. *Aerosol Air Qual. Res.*, 12, 161-168, doi: 10.4209/aaqr.2011.07.0102, 査読有.

(2) 藤原大, 定永靖宗, 竹中規訓, 坂東博 (2012). 大阪府におけるオゾンとその前駆物質の週内変動. *大気環境学会誌*, 47, 75-80, https://www.jstage.jst.go.jp/article/taiki/47/2/47_75/_pdf, 査読有.

[学会発表] (計 9 件)

(1) 田中悠基, 対流圏光化学オゾン生成速度測定装置の開発, 日本化学会第 93 春季年会, 2013 年 3 月 23 日, 滋賀県草津市.

(2) 定永靖宗, 大気中オゾン生成速度測定装置の開発, 第 18 回大気化学討論会, 2012 年 11 月 6 日, 福岡県朝倉市.

(3) Y. Sadanaga, Ozone production efficiency by air pollutants transported from East Asia, The 12th IGAC Science Conference, 2012 年 9 月 17 日, Beijing, China.

(4) 紫合英樹, 東アジアから越境輸送される窒素酸化物によるオゾン生成効率の評価, 第 53 回大気環境学会年会, 2012 年 9 月 14 日, 神奈川県横浜市.

(5) 鈴木一成, 発光ダイオード誘起蛍光法を用いた大気中 NO_2 濃度測定装置の開発, 第 53 回大気環境学会年会, 2012 年 9 月 12 日, 神奈川県横浜市.

(6) 鈴木一成, 発光ダイオード誘起蛍光法を用いた大気中 NO_2 濃度測定装置の開発, 2011 年度大気環境学会近畿支部研究発表会, 2012 年 1 月 13 日, 大阪府大阪市.

(7) 紫合英樹, 大陸からの越境汚染によるオゾン生成効率の評価, 2011 年度大気環境学会近畿支部研究発表会, 2012 年 1 月 13 日, 大阪府大阪市.

(8) 定永靖宗, 東アジアから輸送される大気汚染物質によるオゾン生成効率の評価, 第 17 回大気化学討論会, 2011 年 10 月 18 日, 京都府宇治市.

(9) 定永靖宗, 大阪府におけるオゾンとその前駆物質の週内変動, 第 52 回大気環境学会年会, 2011 年 9 月 14 日, 長崎県長崎市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

定永 靖宗 (SADANAGA YASUHIRO)
大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70391109