

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 4 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651014

研究課題名(和文) 大気質診断のための有機硝酸生成能の計測

研究課題名(英文) Measurement of organic nitrates productivity for evaluating air quality

研究代表者

松本 淳(Matsumoto, Jun)

早稲田大学・人間科学学術院・准教授

研究者番号：70402394

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：二次有機エアロゾルや光化学オキシダントの大気質診断には、揮発性有機化合物 VOC と大気ラジカルの反応に伴う有機硝酸 ONs 生成の把握が必要となる。本研究では、ONs 計と化学的摂動法を組み合わせた ONs 生成能計測に挑戦した。数種の VOC について ONs 生成能を比較したうえ、ONs 生成分岐比の定量を実現した。今後は、ONs 生成特性が未報告の VOC への応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：For evaluation of air quality such as secondary organic aerosols and photochemical oxidants, it is essential to know characteristics of productivity of organic nitrates (ONs) during the reaction of various volatile organic compounds (VOCs) with atmospheric radicals. In this study, we tried to establish a new method for measurement of ONs productivity based on a total ONs analyzer and the chemical perturbation technique. ONs productivities of a few VOCs were measured and relatively compared. Furthermore, quantitative determination of the branching ratio for ONs formation was successfully conducted. This method can be promising for improvement of the database of ONs productivities, especially for VOCs whose ONs productivities have not been reported yet.

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：環境計測 大気汚染物質の評価 大気化学反応 二次生成 光化学オキシダント 二次有機エアロゾル
化学的摂動法 分岐比

1. 研究開始当初の背景

(1) 大気エアロゾルは、健康影響や気候変動等の点から、大気質の重要な要素の一つとして、その挙動解明が急務となっている。特に、揮発性有機化合物 VOC を前駆体として、大気ラジカル等 (OH, O₃, NO₃) との反応により生成する二次有機エアロゾル SOA は、生成機構に関する研究の余地が大きい。高揮発性 VOC のラジカル反応により生成する、低揮発性の「中間生成物」が SOA 生成の重要な経路と考えられる。最近の研究では、有機硝酸 ONs (アルキルナイトレート ANs、ペルオキシアセチルナイトレート PNs) が SOA 生成の重要な中間生成物であると報告されている。ONs は、VOC の NO_x (NO, NO₂) 共存下での酸化や夜間 NO₃ 反応により生成することが知られている。しかし、前駆体 VOC の種類が多く、特に生物起源 VOC の反応解明が不十分で、ONs 生成挙動の把握が急務となっている。

(2) また、光化学オキシダント O_x の主成分である対流圏オゾン O₃ の生成過程 (図 1) では、過酸化ラジカル RO₂ による NO 酸化において、NO₂ を生成せずに有機硝酸類 ONs となる割合 (分岐比) は、NO-NO₂ 連鎖反応における O₃ 生成効率に影響する。したがって、光化学オキシダントに関する大気質診断においても、ONs の生成挙動を把握する必要がある。

(3) ONs 生成挙動把握のためには、多様な ONs 全成分を網羅する包括的な分析ツールが有効である。近年、熱分解レーザー誘起蛍光法 TD-LIF による有機硝酸全量の計測法が報告されている。TD-LIF では、試料加熱時の NO₂ への変換量を LIF 法にて定量し、360 °C 付近での変換分を ANs、170 °C 付近での変換分を PNs とする。代表者は既に、TD-LIF 法による ONs 全量計を構築している。代表者はこれまでに、NO_x, VOC, ラジカル各種に関する研究を遂行しており、経験や機器を有効活用して ONs 生成を解明したい、という着想に至った。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、ONs 計を活用し、試料に OH ラジカルや O₃ を添加・反応させる化学的摂動法を組み合わせ、試料に含まれる VOC による「ONs 生成能 dONs」の包括的把握に新たに挑戦する。すなわち、試料にラジカル等を混合して ONs 変化量を測定し、VOC 初期濃度との関係を調べて、有機硝酸生成能を評価する方法の確立を目指す。

(2) 今回は計測装置の構築・検証・確立から反応実験などの実用試験までを実施し、将来の大気化学研究への本格的な実用化の足掛かりとする。本研究期間では、① dONs 計の構築、② 標準試料を用いた試験、③ 実大気や未知成分の計測試験、を実施する。

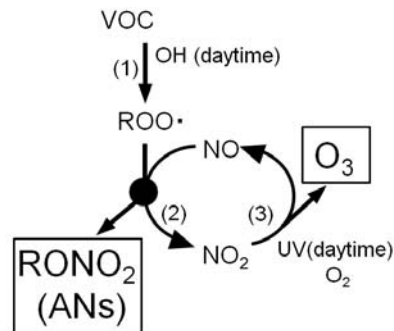


図 1 対流圏オゾンの生成過程における有機硝酸への分岐。

(3) 従来の大気質診断では主に前駆体の初期反応に着目するが、今回は中間体の生成能を計測して SOA や O_x の生成に直結する評価を目指す点が、特徴的かつ有意義である。

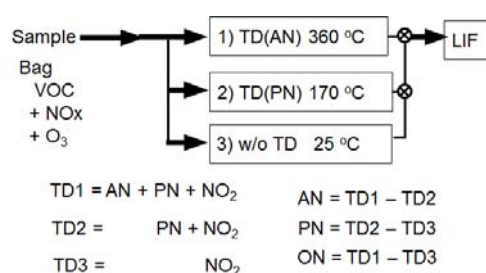


図 2 有機硝酸測定装置の概要。

3. 研究の方法

(1) 大気試料が OH や O₃ のラジカル等との反応を通して有機硝酸 ONs を生成するポテンシャルを「有機硝酸生成能 dONs」と定義した。本研究では、将来の大気 ONs 生成評価を目指して、一定量のラジカル等を試料に混合して反応させ、その際の ONs 増加量を TD-LIF 法により直接測定して dONs を決定した (化学的摂動法)。ONs 測定装置の概要を図 2 に示す。試料にラジカル等を添加した後、反応時間 τ_R を有する反応容器 R を経由させ、後段の TD-LIF 測定装置 (既存) により ONs 変化量を測定した。3 つの LIF 検出チャンネル CH1 (配管加熱 360 °C)、CH2 (同 170 °C)、CH3 (加熱なし) を切り替えて、各モード間の差分から、NO₂, PNs, ANs の各濃度を算出した。ONs は、ANs と PNs の和とした。反応による ONs 増加量として dONs を求めた。

(2) 本研究では、まず最初に、既存 TD-LIF 計を活用し、反応容器・ラジカル添加系・電磁弁による配管制御系等からなる有機硝酸生成能 dONs 計測装置を構築した。さらに、濃度既知の VOC, NO_x 混合試料にラジカル

等を添加する応答試験を実施し、dONs 検出の妥当性の検証や性能の向上を図った。将来の大気化学研究への実用化を目指して、未知成分や大気の測定試験も試みた。

4. 研究成果

(1) 反応容器の試作と dONs 検出の試み：

十分な反応時間を確保した反応容器（試作版）として、容積 30 L のテフロンバッグを用意し、そこに VOC 標準試料とラジカルおよび NO_x を積極的に混合して一定時間反応させるバッチ型の反応実験系を構築した。この実験系を TD-LIF 装置に接続して、二次生成 ONs 全量を測定を試みた。2 ppmv のリモネン標準試料にオゾンと NO を混合して室温にて 30 分間反応させたところ、57 ppbv 程度の ONs 全量を検出した。VOC へのラジカル（オゾン）・NO_x 混合による二次生成 ONs の検出に成功し、有機硝酸生成能計測の可能性を示した。

(2) 反応容器の改良と多用途化：

試料の安定な供給と混合のため、堅牢なガラス容器にガスを流通させるフロー式反応系に変更した。ここで、(A) 高濃度試料向け小型容器（容積 500mL のセパラブルフラスコを活用）、(B) 実大気など低濃度試料向け大型容器（二重管フローチューブ、外管の外径 150 mm、長さ 500 mm）、(C) 中型容器（二重管フローチューブ、外径 50 mm、長さ 500 mm）、の 3 種を構築し、実験目的に応じて選択可能とした。VOC の反応相手としては、空気への低圧水銀ランプ照射により発生する O₃ と、さらに水蒸気添加 / 254 nm 紫外光照射にて得られる OH ラジカル、のいずれかを採用した。3 種の反応管に共通する概略を図 3 に示す。

なお、次節の特性把握の結果、イソプレン + O₃ についての dONs 感度（VOC 濃度あたりの ONs 生成量）は、反応容器 (B) が (A) の約 10 倍に改善した。ただし、大容量の反応容器を用いると、応答が遅くなる点が不利である。試料や目的に応じた反応容器の選定が重要である。

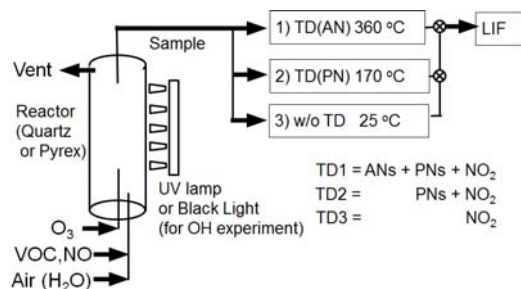


図 3 有機硝酸生成能測定装置の概要。

(3) 反応容器の特性把握：

反応管に添加するオゾン、NO、および反応管内を流通する試料ガス、の各流量に対する二次生成 ONs 検出効率の依存性を調べた。たとえば、容器 (B) でのイソプレン + O₃ 反応の ONs 生成について、Vent への吸引流量に対する dONs 量の依存性を図 4 に示す。吸引流量の抑制とともに応答は遅くなるが、試料や添加ラジカル等の希釈の寄与も低減し、高い dONs を得られることがわかった。同様に、各実験条件を決定した。

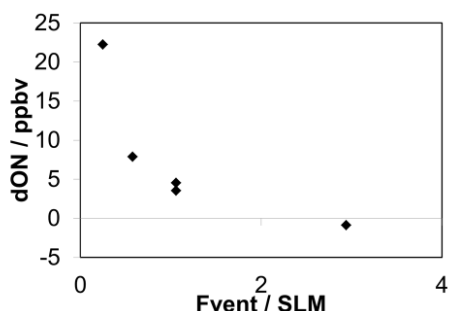


図 4 大型反応容器の Vent 吸引流量に対する dONs 検出量の依存性の例。

(4) ONs 生成能評価の試み：

VOC としてイソプレンとリモネンを用い、反応に伴う ONs 生成量を測定し、VOC 濃度と ONs 生成量の相関直線の傾き（VOC 濃度あたりの ONs 生成量）として ONs 生成能の評価を試みた。例として、容器 (A) を用いたリモネンの OH 反応実験における VOC 濃度と検出 dONs 信号の相関を図 5 に示す。今回の条件では、ONs 生成能はリモネンがイソプレンの約 18 倍であった。

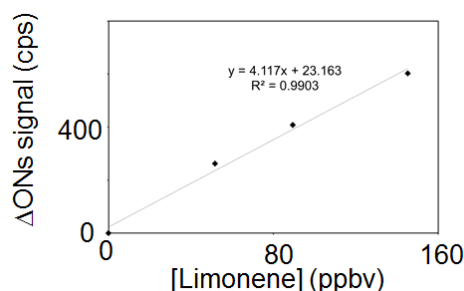


図 5 小型容器での OH 反応に関する dONs 信号のリモネン濃度依存。

同様に、反応容器 (B) を用いた O₃ 反応実験の例では、イソプレンを 1 とした ONs 生成能は、リモネンが約 6.4 であった。OH 反応も O₃ 反応も、有機硝酸生成能はリモネンがイソプレンと比較して高いことが示された。リモネンとイソプレンの ONs 生成量の比（約 6.4 倍）は、298 K におけるリモネンおよびイソプレンの O₃ との反応速度

定数の比 (約 16.6 倍) と比べて約 1/2.6 であった。ONs 生成量は、① VOC とラジカル等との反応速度定数、② RO₂ 生成効率、③ NO+RO₂ の反応速度定数、④ NO₂ と ONs の生成分岐比、を反映すると考えられる。生成分岐比評価 (次節参照) の結果、イソプレンとリモネンの生成分岐比 (上記④) は 0.044, 0.039 と同程度であった。リモネンの ONs 生成能がイソプレンと比べて①の比ほど高くないことから、リモネンの②または③の寄与がイソプレンより小さいことが推測された (表 1)。

表 1 大型容器での O₃ 反応に関する dONs とその内訳を考察した例 (値はすべてイソプレンに対する比)

	生成能 dONs * ¹	k _{1,O₃+VOC} ① * ²	分岐比 ④ * ³	Y _{RO₂} k _{2,NO+RO₂} ② × ③ * ⁴
Isoprene (ISO)	1 * ⁵	1 * ⁵	1 * ⁵	1 * ⁵
Limonene (LIM)	6.4	16.6	0.89	0.43
Linalol (LINA)	5.2	33.6	0.36	0.43

*¹ ONs 生成能の実測値 (ISO を 1 とした相対値。以下同様)。

*² O₃+VOC の反応速度定数 k_{1,O₃+VOC} (文献値を元に相対値を算出)。

*³ NO+RO₂ の ONs 生成分岐比の実測値。

*⁴ O₃+VOC の RO₂ 生成効率 Y_{RO₂} と NO+RO₂ の反応速度定数 k_{2,NO+RO₂} の積を式 (② × ③) = dONs / (① × ④) にて推定した結果。

*⁵ 定義。ISO を基準とする。

(5) ONs 生成分岐比評価の試み :

ONs と同時に PO = O₃ + NO₂ の変化量も計測し、NO + RO₂ 反応における ONs 生成分岐比の把握を実現した。容器 (A) を用いたイソプレンの O₃ 反応実験の結果を例に紹介する。VOC 濃度に対する ONs 生成量および PO 生成量の回帰直線の傾きは、dONs = 0.00025 ppbv/ppbv, dPO = 0.0054 ppbv/ppbv を得た。これらの値は、O₃ + イソプレン反応で生じる RO₂ と NO の反応での ONs と NO₂ の生成割合を相対的に反映すると考えられる。そこで、ONs 生成分岐比を dONs/(dONs+dPO) として算出した。O₃ + イソプレンでは ONs 生成分岐比 0.044 を得た。この値は OH 反応の文献値と一致し、イソプレンの O₃ 反応は OH 反応と同様の ONs 生成分岐比を示した。

(6) 未報告成分の ONs 生成評価の試み :

VOC には依然として ONs 生成特性が未報告の成分も多く、その特性把握が急務となっている。今回、未報告 VOC の例としてリナロールを用い、その ONs 生成特性評価を試みた。反応容器 (B) を用いてリナロール+O₃ について調べたところ、dONs はイソプレンの約 5.2 倍と算出された。また、ONs 生成分岐比はイソプレンの約 0.36 倍の値を得た。リナロールの O₃ との反応速度定数がイソプレンの約 33.6 倍であるにもかかわらず ONs 生成能がイソプレンと比べて 5.2 倍程度に収まっているのは、ONs 生成分岐比や RO₂ 生成効率がイソプレンより小さいため

と推測された (表 1)。

(7) 実大気試料の ONs 生成能測定の試み :

夏季と冬季に各 1 時間程度、実大気試料の測定も試みた。しかしながら、現状では有意な dONs 信号を得られなかった。dONs 測定のベースラインとなる大気中の NO₂, O₃, ONs の濃度が、反応時間や測定サイクルのうちに大きく変動することが一因と考えられた。今後の dONs 大気観測実現には、測定サイクルなどの改良と工夫によって、感度と時間分解能を両立する必要がある。

(8) 研究成果のまとめ :

本研究の結果、VOC 標準試料の ONs 生成能を直接把握できるようになった。多種多様な VOC には ONs 生成特性が未報告の成分も多く、本手法を活用した ONs 生成能データベースの充実が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

①松本 淳、SOA 生成評価のための前駆体 VOCs のラジカル反応性と全有機硝酸量の計測、エアロゾル研究、29(S1)巻、2014 年、47-54、査読有

<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jar/-char/ja/>

② J. Matsumoto, Measuring biogenic volatile organic compounds (BVOCs) from vegetation in terms of ozone reactivity, Aerosol and Air Quality Research, 14 巻, 2014 年、197-206, 査読有
doi: 10.4209/aaqr.2012.10.0275

③松本 淳、レーザー誘起蛍光法に基づく大気中ポテンシャルオゾンの測定、大気環境学会誌、48 巻、2013 年、35-42、査読有
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/taiki/-char/ja/>

[学会発表] (計 7 件)

①松本 淳、VOC/NO_x/O₃ 反応系に関する有機硝酸生成計測法の改良、日本地球惑星科学連合 2014 年大会、2014 年 5 月 (予定)、横浜市

② J. Matsumoto, Characterization of NO_x emission in the suburbs of Tokyo based on simultaneous and real-time observations of atmospheric Ox and NO_x, AGU Fall Meeting 2013, 2013 年 12 月 10 日, San Francisco, USA

③松本 淳、VOC/NO_x/O₃ 反応系での有機硝酸生成能計測の試み、第 19 回大気化学討論会、2013 年 11 月 6 日、七尾市

④松本 淳、所沢における実大気中ポテンシャルオゾン直接観測に基づく NO_x 排出特性の把握、第 54 回大気環境学会年会、2013 年 9 月 19 日、新潟市

⑤松本 淳、粒子状有機硝酸全量計測の反応

実験への活用、第 30 回エアロゾル科学・技術研究討論会、2013 年 8 月 28 日、京都市

⑥松本 淳、大気中 VOC-NO_x-O₃ 反応による二次有機エアロゾル生成の検証～粒子状有機硝酸全量測定に基づく室内実験例の報告、日本化学会第 93 春季年会、2013 年 3 月 23 日、草津市

⑦松本 淳、レーザー誘起蛍光法に基づく大気中ポテンシャルオゾンの測定、第 53 回大気環境学会年会、2012 年 9 月 12 日、横浜市

[その他]

ホームページ等

<http://www.f.waseda.jp/jmatsumoto/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

松本 淳 (MATSUMOTO, Jun)

早稲田大学・人間科学学術院・准教授

研究者番号：70402394