

令和 3 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22909

研究課題名（和文）都市スケールでのNO₂排出量をリアルタイムで測定する試み研究課題名（英文）An attempt estimating the urban-scale NO₂ emission in a real-time basis

研究代表者

高橋 けんし（Takahashi, Kenshi）

京都大学・生存圏研究所・准教授

研究者番号：10303596

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,500,000円

研究成果の概要（和文）：キャピティー減衰位相シフト法を用いて、大気汚染物質の一つであるNO₂分子をリアルタイムに定量する新しい手法を開拓した。超音波風速計と組み合わせることにより、大気乱都市から発生するNO₂の排出量を直接計測する手法を開発した。NOセンサーと超音波風速計を大阪府堺市の堺市役所庁舎ビルに設置し、手法の有効性や計測精度を調べる検証実験を行った。2021年冬季のNO₂排出量を定量化することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

自動車などから排出される二酸化窒素(NO₂)は、都市域の大気汚染やヒトの健康被害を引き起こす物質の一つである。本研究では、LEDを用いてNO₂を検出する新しい手法を開拓するとともに、それを気象学の方法と融合させることによって、都市域におけるNO₂の発生量をリアルタイムで調べる新しい手法を創出した。

研究成果の概要（英文）：A noble technique for quantifying the atmospheric mixing ratio of nitrogen dioxide (NO₂) that is known as a major tropospheric pollutant has been developed based on optical spectroscopy using a light emitting diode. Real-time based detection of NO₂ at atmospheric levels has been achieved with the instrument developed, which was applied to measure NO₂ flux through instrumental combination with a three-dimensional sonic anemometer. Test measurements have been conducted at the rooftop space of the Sakai City Hall in Osaka Prefecture, revealing the diurnal properties in NO₂ flux in a winter season of 2021.

研究分野：大気環境科学

キーワード：二酸化窒素 都市大気汚染 フラックス 渦相関法

1. 研究開始当初の背景

大気中の微量成分の一種である窒素酸化物の主な構成要素は、一酸化窒素 (NO) と二酸化窒素 (NO₂) である。自動車や工場など、高温下での燃焼反応によって生成されるほか、家庭からの排出や自然起源の放出も無視できない。一次生成物の多くは NO であり、これが大気中においてオゾン (O₃) と化学反応を起こすことによって NO₂ へと酸化される。他方、NO₂ 自身もまた、太陽放射や炭化水素の存在下でオゾンを生成する。窒素酸化物およびオゾンはいずれも人体や植物に対する毒性が懸念される大気汚染物質であり、例えば、ヒトの呼吸器障害を誘引することが知られている。そのため我が国では大気汚染防止法に基づき、大気環境を監視するとともに、環境基準の達成に向けて、工場や自動車等からの汚染物質の排出対策を推進している。

従来の環境モニタリングにおける NO₂ 計測では、吸光度法と化学発光法が公定法として採用されてきた。これらは、NO₂ の定常濃度 (例えば、1 時間平均値) を計測するには一定の役割を果たしているものの、排出量の直接計測には向いていない。また、NO₂ 以外の物質からの化学干渉の可能性も指摘されている (Suzuki *et al.*, 2011)。大気汚染防止法で規制されている様々な有害物質の中でも、窒素酸化物は他の物質に比べ排出量が多く、排出源も多様である。工場のような固定発生源のみならず、自動車、船舶、航空機などの移動発生源が、排出量に大きく寄与していることが知られている。本研究では、光学的計測技術を用いた NO₂ のリアルタイム計測手法の開発と、そのフラックス計測への応用を通じて、都市環境から排出される NO₂ の排出量の直接計測を試みることを目指した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、大気汚染の実態解明とその削減対策の策定に資することを目指して、対流圏オゾンの前駆物質である二酸化窒素が、都市スケールでどのくらい排出されているかをリアルタイムで定量化する新しい技術を開発することである。

3. 研究の方法

本研究課題では、大気中の NO₂ 分子を定量分析する超高感度検出法として、キャビティ減衰位相シフト法を用いた。キャビティ減衰位相シフト法は、分子固有の光吸収を利用する、吸収分光法の一つである。NO₂ の選択的かつ超高感度な検出のためには、光吸収断面積が大きくなる波長帯が有利である。NO₂ は可視領域に強い光吸収帯が存在することが知られている (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999)。そこで本研究課題では、光源である LED の中心波長は 450 nm とした。

位相シフト分光法の原理を簡潔に記すと、以下のとおりである。出力強度を矩形波変調 (角周波数を f とする) された LED 光を高反射ミラーで構成した光学キャビティ内に導入する。キャビティ内に閉じ込められた光は多重回反射することにより、キャビティから漏れ出てきたときの光の強度は矩形波ではなくなり、角度 ϕ であらわされる位相シフトによって特徴づけられる。この ϕ はキャビティのリングダウン時定数 τ と関連づけられる (Berden and Engeln, 2009)。

$$\tan \phi = -2\pi f \tau$$

キャビティ内に NO₂ フリーの空気 (実際面では合成空気シリンダーから供給する) をフローさせた場合の位相シフトを ϕ_0 、NO₂ の存在下での空気 (つまり、実大気試料) をフローさせた場合の位相シフトを ϕ_a とすれば、NO₂ の吸収係数 α は

$$\cot \phi_a = \cot \phi_0 + \frac{c\alpha}{2\pi f}$$

により関係づけられる (Kebanian *et al.*, 2005)。ただし、 c は光速である。

この光学的手法を渦相関法と組み合わせることにより、都市スケールでの NO₂ 排出量の測定を試みた。渦相関法は、大気乱流理論に基づいて物質や熱エネルギーの輸送量を直接計測する気象学的手法である。鉛直風速の変動成分と物質や温度の変動成分を測定して、相互相関を求めることにより輸送量が計算される。この手法が開発された黎明期には多くの技術的困難があったが、その後、陸域生態系における二酸化炭素フラックスや水蒸気フラックスを計測する技術として広く応用されてきた。本研究課題の分担者である植山は、陸域生態系にとどまらず都市域においても渦相関法を適用する技術を開発し、大阪府堺市からの CO₂ 排出量の定量評価に成功している (Ueyama and Ando, 2016)。本研究課題では、大阪府堺市において、3 次元超音波風向風速計を用いて大気乱流を計測しつつ NO₂ 濃度を同時に測定することにより、各々の変動成分の相互相関を算出し、NO₂ フラックスを得ることを試みた。

4. 研究成果

はじめに、京都大学宇治キャンパスにおいて、キャビティ減衰位相シフト法による NO₂ 計測装置のパフォーマンステスト計測を行った。前節に記載したように、本研究課題では渦相関法によるフラックスへの適用を念頭においていたため、NO₂ 濃度 (および 3 次元風速風向) の計測を

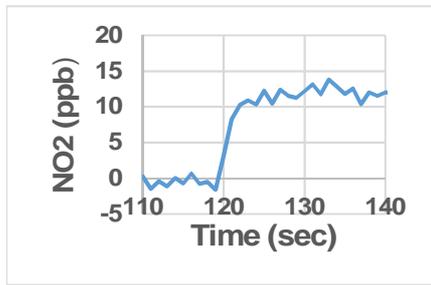


図1 . NO₂フリーエアから実験室の空気へとインレットを切り替えたときの応答速度の計測結果

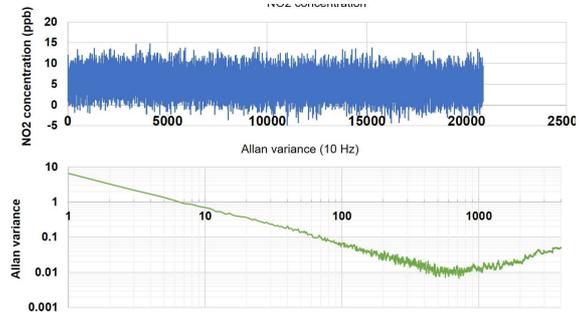


図2 . アランバリエンス解析の結果

できる限り高速に行う必要があった。そこで、NO₂計測装置の光吸収セルのガス滞留時間を短くして計測分解能を高くするため、大流量のドライスクロールポンプもしくはダイヤフラムポンプを用いてガス試料をフローさせた。ガス試料のフローには、ポリテトラフルオロエチレン重合体(PTFE)のチューブを使用した。図1に、合成空気シリンダーから供給した NO₂ フリーの空気を供給しつつ、瞬間的に実験室の実大気へと切り替えた際のデータを示す。応答速度は3秒程度であることが分かった。なお、合成空気または実験室の実大気の流量は 8.7 L min⁻¹であった。次に、計測装置の安定性を調べるため、アランバリエンス解析を行った(図2)。この解析では、[NO₂] = 5.1 ppb の試料ガスを測定し、アラン標準偏差が 0.11 ppb (66秒積算)であった。続いて、計測装置の評価のため、モリブデン触媒変換を用いた化学発光法による NO_x 計測装置 (Eco Physics, CLD88Yp) と相互比較実験を行った。PTFE チューブを介して京都府宇治市の実大気を屋外から取り込み、2台の計測装置にフローさせた。両者のデータはよく一致していることが分かった(図3)。

以上を踏まえて、NO₂のLEDセンサーを用いた野外での試験観測を実施した(図4)。試験観測の場所は、大阪府堺市である。堺市は、人口および人口密度が全国でも上位に入る大都市であり、NO₂排出量が多いと予想される。市役所庁舎をお借りしてセンサーを設置し、野外大気はPTFEチューブを介して取り込んだ。3次元超音波風向風速計の測定データとNO₂測定データを、アナログロガーに取り込み、データの解析を行った。精密なフラックス測定のためには、PTFEチューブを用いて大気をNO₂センサーへ導入する際に発生する応答の遅れ時間を考慮する必要があるため、試験観測ではそれらのパラメータの評価も行った。図5に2021年2月の試験観測で得られたNO₂濃度の日内変動の1か月アンサンブル平均データを示す。環境省の大気汚染物質広域監視システムで得られた堺市エリアのNO₂濃度の速報値と比較したところ、観測ステーションにより濃度の絶対値には差異があるものの、日内変動については本研究課題で得られたデータと同様の変動特性を示していることが分かった。次に、NO₂フラックスを試算したところ、日中に上向きフラックスの極大を示す日内変動を示すことが明らかになった。上向きフラックスは、地上発生源から混合層

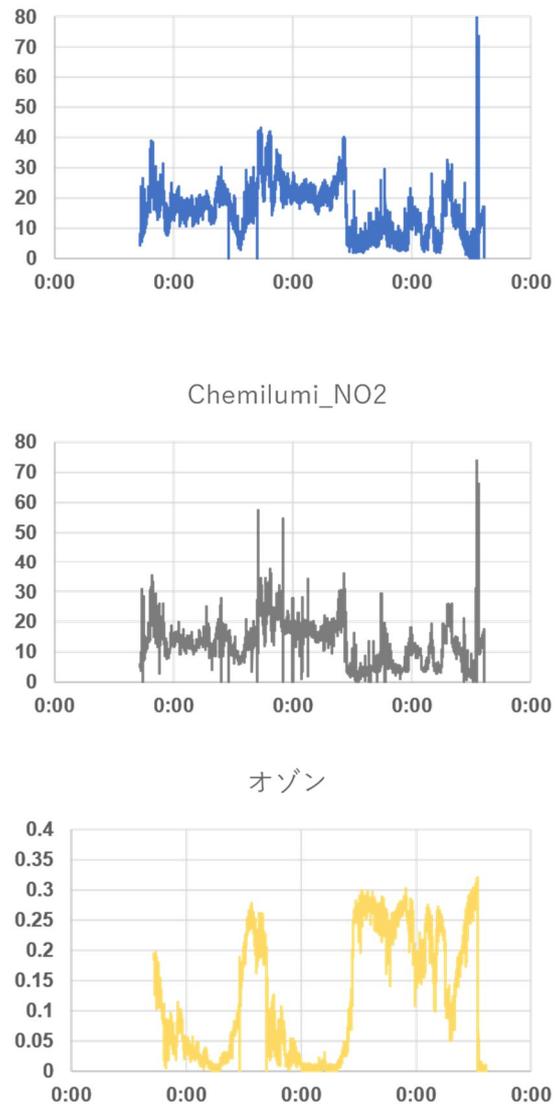
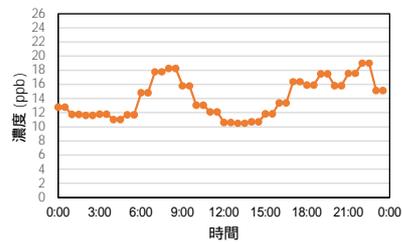


図3 . 宇治市で実施した比較実験の結果(測定日は、2020年12月1日17時から12月4日13時まで)



図4．堺市役所に設置したデータロガー



NO₂濃度の平均日変化パターン

図5．2021年2月に堺市役所にて観測したNO₂濃度の日変動のアンサンブル平均の結果

へのNO₂の輸送拡散を意味する。現在、コスベクトルの解析などの品質管理を行い、フラックスの高精度化・高信頼化を進めている。いずれにしても、本研究課題の試験観測では、NO₂の渦相関フラックスを測定することで、従来のように定常濃度と気象モデルに頼ったNO₂排出量の推計値を得るのではなく、都市からの排出量そのものを直接測定するという新しい試みに成功したといえる。

謝辞

NO₂計測について、株式会社汀線科学研究所の下野氏と疋田氏からの技術的サポートを賜りました。野外観測にあたり、堺市役所の関係各位のご理解とご協力にお礼申し上げます。

参考文献

- Berden and Engeln, 2009: Cavity Ring-Down Spectroscopy, John-Wiley and Sons.
- Finlayson-Pitts, B. J.; Pitts, J. N., Jr., 1999: Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications; Academic Press: San Diego.
- Kebabian *et al.*, 2005; Detection of nitrogen dioxide by cavity attenuated phase shift spectroscopy, *Anal. Chem.*, 77, 724-728.
- Suzuki *et al.*, 2011: Comparison of laser-induced fluorescence and chemiluminescence measurements of NO₂ at an urban site, *Atmos. Environ.* 45, 6233-6240.
- Ueyama and Ando, 2016: Diurnal, weekly, seasonal, and spatial variabilities in carbon dioxide flux in different urban landscapes in Sakai, Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14727-14740.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高橋 けんし, 坂部綾香, 伊藤雅之, 岩田拓記, 安宅未央子, 小杉緑子
2. 発表標題 長光路レーザー吸収分光による大気微量成分の超高感度検出とフラックス測定への応用
3. 学会等名 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 D. Epron, A. Sakabe, K. Takahashi, M. Harada, T. Watanabe, and S. Asakawa
2. 発表標題 Emission of methane from the stems of several Japanese tree species: Variations between species and individuals, and within individuals
3. 学会等名 The 68th Annual Meeting of the Ecological Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋けんし
2. 発表標題 湿地生態系からのメタン発生に関する最近の知見
3. 学会等名 日本気象学会近畿支部会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高野 倫未, 植山 雅仁
2. 発表標題 都市域におけるメタンおよび二酸化炭素交換量の時空間変動の評価
3. 学会等名 日本農業気象学会全国大会2021
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	植山 雅仁 (Ueyama Masahito) (60508373)	大阪府立大学・生命環境科学研究科・准教授 (24403)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------