

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26740005

研究課題名(和文)新規超高感度光吸収法による夜間窒素酸化物の観測と消失量推計

研究課題名(英文)Quantification of the loss amount of the nitrogen oxides in nighttime by using the novel high-sensitivity light absorption spectroscopy

研究代表者

中嶋 吉弘 (Yoshihiro, Nakashima)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・助教

研究者番号：20419873

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では夜間におけるNO_xの消失量推計を目的として、夜間の窒素酸化物消失に関与するNO₃とN₂O₅を測定するためのIBBCEAS装置を開発し、大気観測を通して窒素酸化物の消失量の推計とその整合性を検討することを目的としている。
本研究では装置の検出感度の改善と安定性を維持することができなかつたため、実際に夜間窒素酸化物の消失量を推計するまでには至らなかつた。しかし本研究でのIBBCEAS装置開発過程で得られた技術を基に、亜硝酸やグリオキサールなどの光化学オキシダント生成に関与する物質や二次生成物でありながら、大気観測が困難であった物質をIBBCEASにより検出することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is the development of the measurement instrument of NO₃ and N₂O₅, correlated with the loss process of NO_x in troposphere in nighttime, by Incoherent Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (IBBCEAS), and the quantification and the validation of the loss amount of NO_x in nighttime.

In actual, this study can not be accomplished due to the big problem for the development of the instrument. But it is possible to detect the nitrous acid and glyoxal, related with the process of the formation of the photochemical oxidant and secondary species while it have been difficult to detect in troposphere, by IBBCEAS due to the improvement and acquisition of the knowledge of the instrument.

研究分野：大気化学

キーワード：反応性窒素化合物 窒素酸化物 夜間大気化学

1. 研究開始当初の背景

窒素酸化物(NO_x)は、光化学オキシダント生成の前駆物質として作用する重要な大気微量成分である。近年都市部における光化学オキシダント濃度の増加傾向は大気環境における重大な問題である。オキシダント濃度の増加傾向の原因を解明し、抑制を図るためには、 NO_x を含めたより反応性の高い総反応性窒素化合物(NO_y)の大気収支の把握と NO_y が関与する大気化学反応過程の解明が必須である。 NO_y の消失に関する反応過程は、日中と夜間では関与する物質が異なり、夜間の主要な消失過程は、(1)硝酸ラジカル(NO_3)と揮発性有機化合物(VOCs)との均一反応による有機硝酸の生成、(2)五酸化二窒素(N_2O_5)のエアロゾル表面との不均一反応による硝酸生成と考えられている。夜間の NO_y の消失過程はVOCsの種類やエアロゾルの粒径・化学組成により反応性が大きく異なるため、具体的な消失量に関する報告例はごく数例と限られている。また NO_3 と N_2O_5 の存在量は地域(NO 発生源が少ない都市郊外域と NO 発生源に乏しい遠隔地)または季節(高温の夏季と低温の冬季)を考慮した窒素酸化物の消失量の推計が必要である。

一般的に NO_3 と N_2O_5 の大気濃度は極めて低い上に反応性が高い物質であることから、レーザー分光法や質量分析法などの大規模な装置を用いた観測に限られている。申請者は光の共鳴現象を利用した吸収分光法である広帯域キャビティ増幅吸収分光法(IBBCEAS)に着目し、国内で初めてIBBCEASを応用した NO_3 の測定装置の開発に取り組んだ。なお N_2O_5 は熱分解(~100)により NO_3 に変換されることを利用すれば、 N_2O_5 を NO_3 として間接的に測定することが可能である。開発した測定装置について室内実験の結果から性能評価を行なったところ、装置の検出下限は現在1分間の測定で7 pptv程度である。これは NO_3 については依然として検出下限の向上が必要である一方、 N_2O_5 については大気観測が可能な数値である。

2. 研究の目的

本研究では夜間における NO_x の消失量推計を目的として、IBBCEASを用いた N_2O_5 の濃度測定を行なう。また研究期間中に検出下限の向上が達成された場合は、 NO_3 についても濃度測定を行なう。得られた結果を基に、

NO_3 、 N_2O_5 の濃度測定と同時に大気微量成分の濃度測定を行い、得られた観測結果から観測期間中の窒素酸化物の消失量の推計とその整合性を検討する、地理および季節要因による NO_3 と N_2O_5 の存在量の違いを考慮するために、都市郊外部と遠隔地における観測を通年で行ない、窒素酸化物消失量の地理的または季節的要因を解明する。

3. 研究の方法

本研究では申請者が製作した NO_3 測定装

置(IBBCEAS)を用いて、東京都府中市または小金井市などの都市郊外地域における N_2O_5 の観測を行なう。 NO_3 と N_2O_5 が大気中に存在するためには、大気中の NO 濃度がおおよそ0.1 ppbv未満である必要がある。 NO は化石燃料燃焼により排出されることから、一般的に NO_3 と N_2O_5 は都市部よりも都市郊外や遠隔地に存在すると考えられている。申請者が開発したIBBCEASによる NO_3 測定装置は、これまで実大気による観測を行なった経験がないため、観測による測定への諸問題が発生する可能性がある。本研究では実大気観測による装置の問題点を検証し、実験室におけるテストと平行して装置の改善を図る。

NO_3 および N_2O_5 との反応による窒素酸化物の消失量推計には、 NO_3 と N_2O_5 の濃度測定に加え、 NO_3 、 N_2O_5 の消失に関する微量成分(VOCs、エアロゾル)の測定が必要である。本研究ではIBBCEASによる NO_3 と N_2O_5 の夜間大気観測と同時に、VOCs、エアロゾル(粒径分布・化学成分)についても測定し、得られた結果を下に観測期間中の窒素酸化物の消失量推計を行なう。

遠隔地は NO の発生源に乏しく、また都市部からの汚染気塊の輸送が起こることから、都市部から輸送された窒素酸化物が遠隔地周辺で消失していると予想される。そこで遠隔地での観測として東京農工大学が所有するフィールドサイエンスセンター(FSセンター)を活用した NO_3 と N_2O_5 の観測を行なう。観測地としては北関東に位置する各FSセンター(埼玉県秩父郡、群馬県勢多郡、栃木県安蘇郡)を候補として検討している。同時に各種大気微量成分の観測を行なうことで、各地域における消失量の推計の変化を検討する。また NO_3 と N_2O_5 の生成量は NO 濃度の他に、気温にも影響される。また夏季と冬季では植物活性が大きく異なるため、植物から放出されるVOCs濃度は季節によって大きく異なり、結果として特に遠隔地では NO_3 を経由した窒素酸化物の消失量は季節変化すると予想される。都市郊外地域と遠隔地において実行する大気観測では、同じ観測地点において季節ごとに3~4週間程度の観測を行う。得られた結果を下に、季節による消失量の推計の変化と変化をもたらす要因(気温、植生など)を検討する。

4. 研究成果

初年度は NO_3 測定装置の改良と検出下限の改善、 N_2O_5 測定用のIBBCEAS測定装置の開発を行った。現在開発した測定装置が有する検出下限は7 pptv程度であり、 NO_3 の濃度測定には検出下限の向上が依然として必要である。現在製作しているIBBCEASの理論上の検出下限はサブ pptv レベルと予想されている。本研究では装置の感度低下の原因と考えられる光学系の不安定性に関する要因(装置周辺の温度変化、振動、光学系の劣化など)についての改善を図る。具体的には

光学系をアルミフレームで固定化することによる防振、保温材で梱包することによる装置周辺温度の安定化、光学系への清浄空気の導入による光学系の劣化の防止、などを検討し、NO₃濃度測定に必要なサブ ppt レベルの検出下限の実現を目指した。その結果実験室レベルでの測定では、1 分間の測定で 2ppt の検出下限に留まり、サブ ppt レベルでの検出影を有した装置に改良するまでには至らなかった。また N₂O₅ 測定のための IBCEAS 装置の開発を行ったが、加熱によってキャビティ内に熱乱流が発生し、キャビティ内の大気の屈折率が不均一になったためにキャビティ内での光の共鳴を維持することができず、IBCEAS の検出感度が極端に低下する原因となった。この現象を改善するために兼ねる方法の改良等を図ったが、検出下限を改善するには至らなかった。

上記の不具合を改善するために N₂O₅ 測定用 IBCEAS 装置の開発に既に成功しているイギリス・ケンブリッジ大学の研究グループを訪問し、彼らが独自に開発した IBCEAS 装置の視察と装置改良のための助言を得た。得られた助言を元に再度熱分解 IBCEAS 装置の改良に取り組んだ結果、キャビティ内を 70 に加熱した場合でも装置の安定性が確認されるに至った。一方で N₂O₅ を NO₃ に 100%変換するためには 100 程度の加熱が必要であり、この条件を満たすために加熱素子の交換と改良を再度行った。しかしながら大気中の N₂O₅ および NO₃ 測定に耐えうるだけの性能を有した装置を開発するには至らなかった。

本研究では大気中の NO₃ および N₂O₅ を測定するための装置開発には至らなかったが、その開発過程で IBCEAS の性能が向上したために、従来大気中での観測が困難であった微量成分である亜硝酸(HONO)やグリオキサルなどの光化学オキシダント生成に関与またはオキシダント生成の二次生成物を IBCEAS で測定することが可能となった。特に HONO については大気中での濃度測定のみならず自動車排気ガス中の濃度測定も可能となり、自動車排気ガスからの HONO の排出係数を精密に定量化することに成功するなど、大きな成果を上げた。今後はこれら HONO やグリオキサルを対象として IBCEAS による大気濃度測定および排出係数の算出を行うことで、光化学オキシダント生成過程の解明のための基礎データの構築を行う。

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 6 件)

Y. Nakashima, Y. Sadanaga
Validation of in situ measurements of Atmospheric nitrous acid using incoherent

broadband cavity enhanced absorption spectroscopy.

Analytical Science 33, 519-524, (2017) (査読有)

Y. Nakashima, Y. Kajii

Determination of nitrous acid emission factors from a gasoline vehicle using a chassis dynamometer combined with incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy. Science of the Total Environment 575, 287-293, (2017) (査読有)

Y. Nakashima, Y. Sadanaga, S. Saito, J. Hoshi, H. Ueno

"Contributions of vehicular emissions and secondary formation to nitrous acid concentrations in ambient urban air in Tokyo in the winter"

Science of the Total Environment 592, 178-186, (2017) (査読有)

井田明, 中嶋吉弘, 梶井克純 他(総員 11 名、6 番目)

"スギから放出される揮発性有機化合物の OH 反応性測定および化学分析"

大気環境学会誌 51, 132-143, (2016) (査読有)

S. Ramasamy, Y. Nakashima, Y. Kajii et al. (総員 17 名、9 番目)

"Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign, 2014"

Atmospheric Environment 131, 41-54, (2016) (査読有)

石井康一郎, 中嶋吉弘, 梶井克純 他(総員 10 名、8 番目)

"東京都心地域におけるホルムアルデヒドの高濃度ピーク事象の原因"

大気環境学会誌 49, 252-265, (2014) (査読有)

[学会発表](計 3 件)

Y. Nakashima, Y. Sadanaga, S. Saito, J. Hoshi, H. Ueno

"Ambient measurements of the concentration of nitrous acid by incoherent cavity enhanced absorption spectroscopy during the winter season in 2016 in urban area of Tokyo"

AGU Fall Meeting 2016, 2016/12/12-16, San Francisco, US.

Y. Nakashima, H. Tsurumaru, Y. Kajii

"Development of an instrument for the measurements of glyoxal by Broad Band

Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy
(BBCEAS)"

Pacificchem 2015, 2015/12/15-20, Honolulu,
US.

Y. Nakashima

"Recent our studies for diagnosis of the air
quality of Tokyo and several emission
sources by the measurements of total OH
reactivity"

1st OH reactivity specialists uniting
meeting 2014/10/13-15, Mainz, German

〔その他〕

ホームページ(作成中)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中嶋 吉弘 (Yoshihiro, Nakashima)

東京農工大学・大学院農学研究院・助教

研究者番号：20419873