

「地球変動のメカニズム」
平成11年度採択研究代表者

梶井 克純

(東京都立大学大学院工学研究科 教授)

「化学的摂動法による大気反応機構解明」

1. 研究実施の概要

大気環境の変動の中でも対流圏でのオゾンの増加、酸性化および温暖化ガスの増加が深刻な問題となっている。これらの現象の精密な将来予測及び対策を議論するためには詳しいメカニズムの解明が行われなければならない。それにはこれらの現象に密接に関連した、反応中間体ラジカル (HO_x 、 NO_x) 等の動態を把握することが重要となる。これらの中間体は大気中で2次的に生成するので、それらの生成及び消失過程のバランスで濃度場が規定されることになる。そこで、これらの化学反応を一義的に抑えるためには濃度場の測定に加えて消失過程の情報を得る必要がある。それには反応中間体の大気寿命を測定する必要がある。大気寿命の測定は(光)化学定常状態にある大気に人為的な摂動を与え過剰なラジカルをパルス的に発生させ、その化学的緩和を直接検出することにより測定する。

本研究では大気反応機構の解明のために中心的役割をすると考えられる反応中間体化学種の濃度場の測定装置の開発と、それら反応中間体物質の大気寿命測定法の確立を行なうことも目的とし以下に示す5つのサブテーマに従って研究を遂行している。

(1) 長期観測データ及び船舶観測結果

汚染大気の排出地域として重要な東アジア地域の現状を把握するため、ローカルな汚染の影響を受けにくい北海道・八幡・隠岐・沖縄・船舶で連続観測を行い、汚染大気の長距離輸送の現状や影響を明らかにする。

(2) レーザー誘起蛍光法を用いた HO_x (OH 、 H_2O_2) ラジカル寿命・測定装置開発

大気反応の中核である HO_x ラジカルの濃度測定を目指すべく測定装置の開発を行なう。現在の検出下限は 1×10^6 radicals cm^{-3} であり、 HO_2 ラジカルはもとより OH ラジカルも測定可能なレベルまで達した。今後は実大気測定に向けて感度の更なる向上、自動化を行い、実際に野外で観測を行う予定である。

(3) 化学増幅ーレーザー誘起蛍光法を用いた RO_2 ラジカル測定装置の開発

対流圏オゾンの光化学生成に直接寄与する RO_2 ラジカルの濃度測定を目指し、測定装置の開発を行なう。現在検出下限は1 pptvであり、実際に大阪で RO_2 濃度の観測を行った。今後はLIF法による HO_2 ラジカル測定装置と同時観測を行い装置の妥当性また、全体の RO_2 のうちに占める HO_2 の割合を調べ大気中での RO_2 ラジカルの寿命に関する知見を得ることを

計画している。

(4) OHラジカル寿命および集中観測による都市大気反応機構解明

OHラジカルの生成・消滅過程に対する詳細なアプローチを行うのに、寿命測定は必要不可欠である。寿命測定装置は開発を終えたので東京都立大学において大気観測を継続しOHラジカルの大気寿命を支配している因子の探索と大気寿命を指標とした光化学活性度の定量を行う。

(5) N_2O_5/NO_3 濃度測定による大気酸性化のメカニズム解明

NO_3 ラジカルは反応性が高く、日射のない夜間の大気化学において非常に重要な化学種であると考えられている。しかし、空間分解能よい簡便な測定法がないのが現状である。そこで本研究では、レーザー誘起蛍光法による NO_3 測定装置を開発し、測定条件の検討を行なった。その結果、検出下限は5 pptvとなったので実用化が可能となった。また、熱分解ヒーターを用いることにより大気中の N_2O_5 を熱分化し生成する NO_3 ラジカルを測定することで N_2O_5 濃度を測定できる装置を作製し夜間における都市大気の大気酸性化機構および窒素酸化物の化学変換過程解明を行った。

2. 研究実施内容

(1) 長期観測データ及び船舶観測結果

東アジアは人口が多だけでなく今後急激な発展が予想され、大気汚染の発源地域として特に重要である。近くの都市などの影響を受けにくい離島などの地点で通年連続観測を行い、そのような「バックグラウンド」地点での大気の現状把握を行った。測定地点は北海道の母子里、長野の八方、隠岐ノ島、沖縄の辺戸岬であり、一酸化炭素およびオゾンの連続観測を行っている。一酸化炭素は主に燃焼時に発生し人為活動の影響の目安となる。オゾンは汚染大気が光化学反応を起こすことで生成し、植生影響や人体への直接影響がある。汚染大気は高濃度のオゾンを生産するが、その空気塊は長距離輸送されて、風下の国や地域に影響を及ぼす。たとえば沖縄では西風の強い冬季には中国沿岸部の都市からの影響を受けて高濃度の一酸化炭素やオゾンが観測される。空気塊がどの地点から輸送されてきたか後方流跡線解析を行い、中国などの発源地域からの空気塊は汚染度合いが大きい事がわかった。また、北海道の母子里では名古屋大がFTIR観測で大気鉛直方向全体の一酸化炭素濃度を測定しているが、我々の地上観測の結果と比較してみると、約10kmまでの対流圏全体が均一であると仮定した場合によく一致し、近傍からの汚染の影響が少ないことがわかった。また、船舶に観測装置を持ち込み西太平洋上で観測を行った。日本から離れるにつれて汚染大気の影響が急激に減少する様子が観測されたが、それと同時に低気圧などの通過時に汚染大気が長距離輸送されていることも観測された。5月の観測では緯度方向に一酸化炭素などの大きな濃度変化が見られたが、3月の観測ではほとんど緯度変化が見られず、冬季の中緯度地域は比較的均一な大気の状態になっていることがわかった。

東京都立大学で行った都市大気の通年観測より、いくつか面白い事実が明らかになった。都市地域ではあるが、植生も豊富にある。自動車排ガスなどの人為起源物質だけでなく、

植物から放出される天然物質が都市部においても大気化学反応に大きく影響を及ぼしていることが分かった。また、人為起源のトルエンなどの揮発性有機化合物は温度が高くなる夏に高濃度になる傾向が見られた。光化学反応により生成する光化学オキシダントは清浄地域での季節変動パターンに都市地域内で生成される濃度が加算されたような季節変動をしていることが分かった。また、夏場の光化学オキシダント濃度は反応の原料となる汚染物質の濃度に依存していることが分かった。都市部では平日と週末で交通量に大きな違いがあり、自動車などが排出される一次汚染物質は週末の方が濃度が低くなることが確認された。しかし、二次性生物であるオキシダントは一年をとおして週末の方が高くなる傾向がみられた。都市地域でのオキシダント生成は単純な汚染物質削減だけではうまくゆかないことが示唆され、大気化学反応をより理解したうえでの対策が必要であることが分かった。

(2) レーザー誘起蛍光法を用いたHO_x (OH, HO₂) 寿命・濃度測定装置開発

OH 検出系の設計・製作及び装置のキャラクタリゼーションを行ない、結果として、S/N = 2, 積算時間 1 分の条件で 2×10^6 radicals cm⁻³なる検出下限が得られ、寿命測定に十分な感度が得られた。2003 年度は、本格的に寿命測定システムの構築を行なった。

装置の概要を以下に示す。大気を反応管に導入し、その中に反応管に対して軸方向に低繰り返し の 266 nm パルスレーザー (1 - 2.5 Hz) を照射し、OH ラジカルを人為的に生成させた。その後、OH は大気中の成分と反応し、濃度が減衰する。その過程を高繰り返し の 308 nm パルスレーザー (10 kHz) を用いたレーザー誘起蛍光法を用いて時間分解測定することによって OH 濃度の時間変化を測定した。生成させた OH 濃度は 10^9 radicals cm⁻³ 程度であり、反応相手と比べて非常に濃度が低いため反応は擬一次で進行した。それゆえ、その時間変化を指数関数で回帰し、そこから OH の消失速度を求めた。また、本装置を用いて OH と CO との反応速度定数を実測したところ、最近の推奨値と非常に良い一致を示し、装置の確度が確かめられた。

OH と NO₂ の反応速度定数の不確かさを減らすため、本装置を用いてその速度定数の測定を大気圧条件下で行なった。その結果 JPL2002 の推奨値と IUPAC97 の間であることが明らかとなった。図に示すとおり速度定数が湿度に対して単調減少することを初めて見出した。その原因として、NO₂ と H₂O が錯体を形成し、立体障害により反応が阻害される可能性が考えられた。

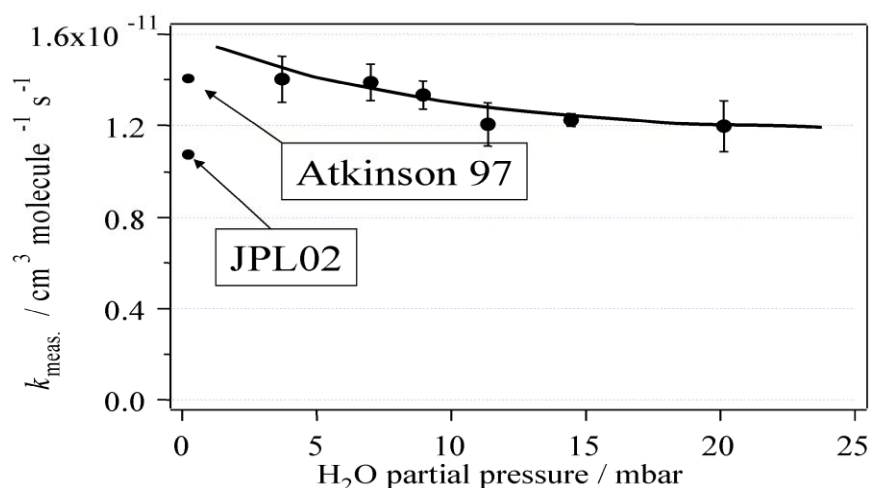


図1 OH+NO₂反応速度定数の水蒸気依存性

(3) 化学増幅レーザー誘起蛍光法を用いたRO₂ラジカル測定装置の開発

装置のキャラクタリゼーションを行ない、S/N = 2, 1分積算で検出下限 3 pptv が得られ、大気測定に十分な性能が得られた。本年度はまず装置の改良を行なった。これまで、CO の代わりに N₂ を反応管に導入することにより、バックグラウンド（大気中 NO₂ 及びオゾンによる）の測定を行なっていた。しかしながら、今年度では、CO をテフロンフィルターの後に導入し、バックグラウンド測定を行なう方法に変更した。この変更により、バックグラウンド測定時においても蛍光検出セルが高濃度の CO で満たされるため、CO と N₂ の違いによる励起 NO₂ の消光速度に変化をなくすことができ、より確度の高い測定が行なえるようになった。2003年9月に北海道利尻島へ本装置を持ちこみ、野外観測を行なった。また、都立大においても定期的に観測を行なっている。

(4) OHラジカル寿命および集中観測による都市大気反応機構解明

都立大において本装置を用いた都市大気観測を行なった。同時測定した他の微量成分 (CO, NO_x, VOCs など) の濃度及びそれらと OH との反応速度定数を用いた計算によって求められた OH の消失速度に比べて実測した値が有意に高い結果となった。その原因として、測定していない VOCs の存在が示唆されたが、同時に OH と NO₂ との反応速度定数の不確かさも一つの要因となっている可能性が示唆された。また、その不確かさを考慮しても、都市大気における OH の反応相手として、VOCs の寄与が半分以上占めることが示唆された。

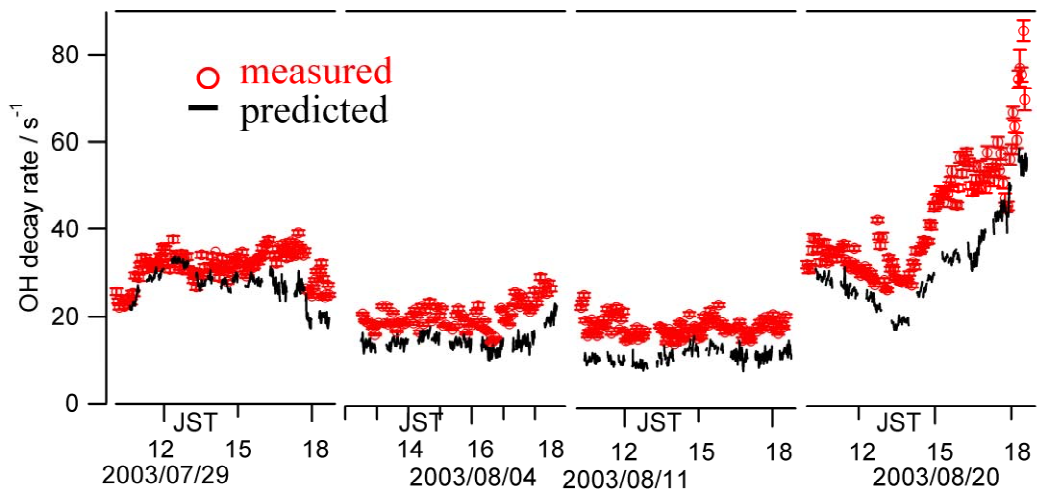


図2 都立大で2003年7-8月に観測されたOHの大気寿命(○)と予測結果(—)

(5) N_2O_5/NO_3 濃度測定による大気酸性化のメカニズム解明

NO_3 ラジカルは反応性が高く、大気化学において重要な化学種である。特に、 NO の排出源無い夜間の都市大気では数十pptv程度存在し、夜間の過酸化ラジカル生成や大気成分の酸化に重要な役割をする。また、 NO_3 は NO_2 と反応して N_2O_5 を生成するが、 N_2O_5 は粒子状物質(エアロソル)表面における H_2O との不均一反応により HNO_3 を生成し、 NO_x 消失をもたらすと同時に大気を酸性化する。そのため、空間分解能よく簡便に NO_3 および N_2O_5 を測定する手法の開発が必要不可欠である。そこで本研究では、レーザー誘起蛍光法(LIF法)を用いた NO_3/N_2O_5 測定装置を開発し、夜間大気中の NO_3/N_2O_5 変動とその影響について研究を進めてきた。

NO_3 分子は623 nmに強い吸収極大を持ち、誘起蛍光を発する。半導体レーザー励起Nd:YVO₄レーザー第二高調波(532 nm, 7 W, 10 kHz)をポンプ光とした波長可変色素レーザーをLIF法の励起光源に使用した。装置の絶対濃度校正には、 N_2O_5 の熱分解反応による NO_3/NO_2 発生を利用した。本装置では、励起波長を捜印することにより、 NO_2 と NO_3 の同時測定が可能である。大気中 N_2O_5 測定のために、測定セル前段に加熱管(温度80-100°C)を設置し、 N_2O_5 を完全に NO_3 に変換して測定することに成功した。実際に大気を測定する際には、測定セルを測定地点に設置し、配管を使用せずに外気の NO_3/N_2O_5 濃度を直接測定した。このとき、励起レーザーは室内において安定に発振させておき、光ファイバを通して測定セルに導入する方法を用いた。

校正の結果、感度0.27 cps ppbv⁻¹ mW⁻¹、バックグラウンド感度0.22 cps mW⁻¹が得られ、検出下限は4 pptv ($S/N = 1$, 10分値)となり、実大気 NO_3 測定および熱分解による N_2O_5 測定が十分可能となった。そこで、2003年12月に東京都立大学工学部において夜間大気中 NO_3/N_2O_5 測定試験を行なった。 NO が高濃度で存在していたため、 NO_3 は検出下限以下であった。しかし、 N_2O_5 は数100 pptv程度存在することが確認された。

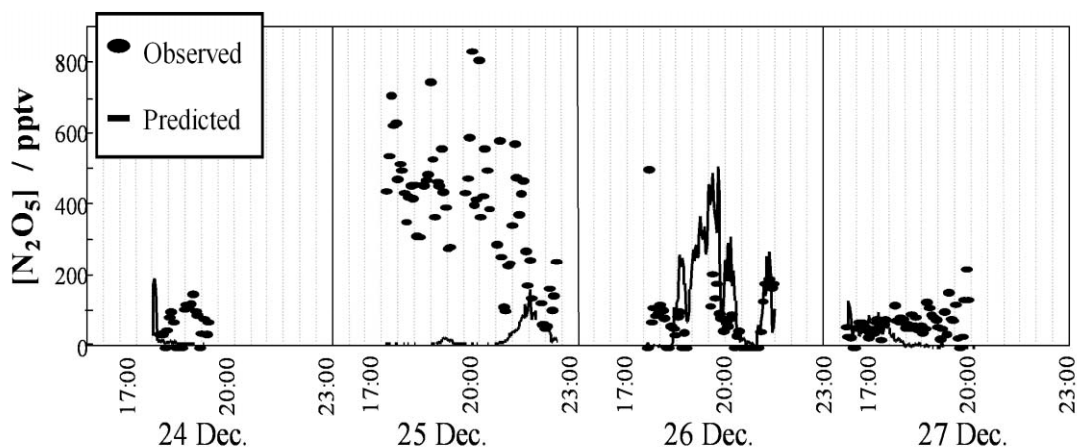


図3 N₂O₅の観測結果とモデル計算による予測

図の中で、実線はN₂O₅のロスが熱分解反応だけであるとした場合のボックスモデル計算結果である。モデル計算が小さい値を示しているときはNOの濃度がおおむね10 ppbv以上でありそのような場合は、その場でのN₂O₅の生成は期待できない。しかしながら12月25日は800 pptvものN₂O₅が観測されており、この日は他所で生成したN₂O₅が観測地点に輸送されてきたためであると考えられる。12月26日はモデルと実測の相関は比較的有意であるが絶対値についてはモデル計算が大きく過大評価している。この日についてモデルと実測の食い違い $\Delta [N_2O_5]$ とエアロゾルが良い相関関係を示しN₂O₅のエアロゾルへの取り込みが重要なN₂O₅のロスプロセスであることが示唆された。LIF法によるN₂O₅の測定は世界で初めての観測例であり、またアジアで初めてN₂O₅の観測に成功した。

3. 研究実施体制

東京都立大グループ

- ① 研究分担グループ長 梶井克純（都立大、教授）
- ② 研究項目
 - ・窒素酸化物ラジカル超高精度・超高感度測定装置の開発
 - ・反応性炭化水素長期観測
 - ・OHラジカル大気寿命測定装置の開発

大阪府大グループ

- ① 研究分担グループ長 坂東 博（大阪府大、教授）
- ② 研究項目
 - ・HONO測定装置の開発
 - ・LIF法を用いたNO₂測定によるRO₂化学増幅測定装置の開発

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- Jun Matsumoto, Yoshizumi Kajii
Improved analyzer for nitrogen dioxide by laser-induced fluorescence technique
Atmos. Environ. 37, 4847-4851, 2003.
- Shungo Kato, Yoshizumi Kajii
Urban air measurement in Tokyo area using PTR-MS and comparison with GC-FID
1st International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and Its Applications, Contributions, 18-21, 2003.
- Shungo Kato, Yutaka Matsumi, Yoshizumi Kajii
Continuous Measurement of Atmospheric Pollutants at Moshiri, Northern Japan: Influence of Anthropogenic Activity and Siberian Forest Fire
Tohoku Geophysical Journal, **36**, Number 4, 501-504, 2003.
- Yasuhiro Sadanaga, Jun Matsumoto, Ken-ichi Sakurai, Ryoko Isozaki, Shungo Kato, Tomoki Nomaguchi, Hiroshi Bandow, Yoshizumi Kajii
Development of a measurement system of peroxy radicals using a chemical amplification/laser-induced fluorescence technique
Rev. Sci. Instrum., 75, 864-872 (2004).
- Yasuhiro Sadanaga, Ayako Yoshino, Shungo Kato, Atsushi Yoshioka, Keisuke Watanabe, Yuko Miyakawa, Ichiro Hayashi, Masako Ichikawa, Jun Matsumoto, Ayaka Nishiyama, Naruki Akiyama, Yugo Kanaya and Yoshizumi Kajii
The importance of NO₂ and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity
Geophys. Res. Lett., 31, L08102, doi:10.1029/2004GL019661 (2004).
- Shungo Kato, Yoshizumi Kajii, Ryunosuke Itokazu, Jun Hirokawa, Seiichiro Koda and Yoshikatsu Kinjo
Transport of atmospheric carbon monoxide, ozone, and hydrocarbons from Chinese coast to Okinawa island in the Western Pacific during winter
Atmos. Environ., 38, 2975-2981 (2004).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：0件（CREST研究期間累積件数：0件）