

化学摂動法を用いた新規な大気計測

Novel atmospheric measurement techniques using a chemical perturbation method

定永 靖宗¹・梶井 克純^{2-4*}

Yasuhiro SADANAGA¹ and Yoshizumi KAJII^{2-4*}

¹大阪府立大学大学院工学研究科

²京都大学大学院地球環境学堂

³京都大学大学院人間・環境学研究科

⁴国立研究開発法人 国立環境研究所 地域環境研究センター

¹Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University.

²Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University.

³Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University.

⁴Center for Regional Environmental Research, National Institute for Environmental Studies.

摘 要

大気微量成分の観測研究ではほとんどの場合、大気微量成分の濃度測定を行っている。しかしながら、観測で得られる濃度は定常濃度であり、大気微量成分の生成・消失過程を直接見ることはできない。そのため、濃度測定から大気微量成分の挙動を把握することは、特に動態が複雑なものについては非常に困難であると考えられる。著者らはこれまで、「化学摂動法」という手法による新規な大気計測システムを開発し、それらを用いた観測を行ってきた。本稿における化学摂動法とは、大気中の物質分布を外部からわずかに変化させ、変化後における対象物質濃度の時間変化を計測する手法である。化学摂動法を用いると生成・消失過程を直接見ることができることから、大気微量成分の動態把握にむけてのアプローチがしやすくなることが期待される。本稿では、著者らがこれまで行ってきたHO_xラジカルとオゾンについての、化学摂動法を用いた計測及びその手法を紹介する。

キーワード：HO_xラジカル，オゾン生成レジーム，化学摂動法，
レーザーポンプ・プローブ法

Key words：HO_x radical, ozone production regime, chemical perturbation method,
laser-induced pump and probe technique

1. はじめに

大気質を決定する重要な要素としてオキシダント（オゾン及び他の酸化生成物）、二次有機粒子(SOA)及び酸性沈着物質(硝酸及び硫酸)などが挙げられる。これら物質の大気濃度計測技術は大きく進展し成熟してきているが、大気質の向上やオキシダント制御を進めるためにはこれらを生み出している前駆物質である揮発性有機化合物(VOC)や窒素酸化物(NO_x)が大気中にどの程度存在しているかを正確に知る必要がある。オキシダントやSOAの生成には以下に示すHO_xサイクルと呼ばれるOH, HO₂, RO₂(Rはアルキル基等有機骨格を示す)ラジカルを中心としたラジカル連鎖反応系が深く関わっている。本稿ではOH, HO₂, RO₂ラジカルを総称してHO_xと定義する。図1に基本的なHO_xサイクルの

概要を示す。

HO_xサイクルによって二次生成する物質としては主に、光化学オキシダントの原因物質であるオゾンや過酸化物、SOAの前駆物質となりうる有機硝酸、硝酸、カルボニル化合物(CARB)などが挙げられる。基本的なHO_xサイクルの反応系については、図1で示されるように現在では広く知られているが、定量的なことについては未だ十分に理解されているとは言えない。実際、HO_xサイクルが大きく関与する光化学オキシダント問題は現在でも解決しておらず(環境省, 2018), PM_{2.5}の主要成分と考えられているSOAについては、観測とモデルで大きな乖離があり、多くの場合モデルが観測値を過小評価する(Heald *et al.*, 2005; Volkamer *et al.*, 2006)。大気中の化学微量成分は500種類とも2,000種類ともいわれており、網羅的な観測によりその実態を把握

受付：2019年2月5日，受理：2019年5月24日

* 〒606-8316 京都府京都市左京区吉田二本松町 京都大学吉田南総合館南棟317-2, E-mail: kajii.yoshizumi.7e@kyoto-u.ac.jp

することは現実問題として困難である。大気質の議論ではOHラジカルと反応する物質がどのくらい存在するかが本質的に重要となり、その構成成分は必ずしも精密に測定する必要がない場合がある。このような状況ではOH反応性を調べることで目的が達成できる。大気質を議論する際に必要なデータを提供するための環境計測手法には大きく分けて二つのタイプ—一つずつの構成成分を積み上げながら測定するボトムアップ計測と称する手法、OH反応性測定のように化学応答する成分の動的観測により必要な情報を得るトップダウン計測と称する手法—がある。ここでOH反応性とはOHラジカルの大気化学反応による減衰寿命の逆数として定義される(図2)。

実用性の側面ではボトムアップ計測は多大な労力を要する手法であるが、トップダウン計測法ではそれに対して時間・労務・経済的に大きくダウンサイジングが図れる利点がある。さらに、ボトムアップ

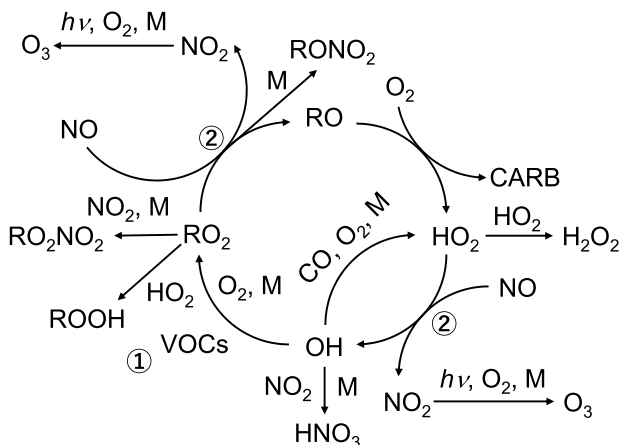


図1 基本的なHO_xサイクルの概要。CARBはカルボニル化合物を示す。

計測法に比べてより上位の情報を提供できる可能性があり、今後の環境診断ではその利用が広く浸透して行くと期待できる。例えば、作業環境の大気環境モニタリングや環境管理など行政ニーズにも展開する可能性がある。個別の成分分析を必要としない、簡便な測定装置の開発には大きなニーズが見込まれる。

大気中微量成分の濃度変動は、数学的には連続の方程式で表現できる(ジェイコブ, 2002)。連続の方程式の表現法はいくつか存在するが、固定座標系における最も単純な形として、ある微量成分Xの濃度変動を式(1)のように表すことができる。

$$\frac{\partial [X]}{\partial t} = P - L - \nabla \cdot F \quad (1)$$

ここでPとLはそれぞれXの生成及び消失の速度、 $\nabla \cdot F$ はフラックスの発散(移流や鉛直混合など主として気象学的影響)を示す。HO_xラジカルについては、大気中寿命が1秒未満~100秒程度と極めて短く、 $\nabla \cdot F$ の影響は基本的に無視できるものの、反応性が極めて高く、多くの大気中微量成分と反応するため、PとLを正確に把握することが非常に困難である。一方、HO_xサイクルによって二次生成する物質については、PとLを正確に把握することが困難であることに加えて、大気中寿命が数時間~数十日程度とHO_xラジカルに比べて長く、 $\nabla \cdot F$ の影響も無視できない。

これまで、大気微量成分の観測研究はほとんどの場合、大気微量成分の濃度測定を行っている(太陽光強度から大気微量成分の光解離速度定数を測定するなど(Kanaya et al., 2003), 例外もある)。もちろん、濃度測定は重要であり観測研究においては必須

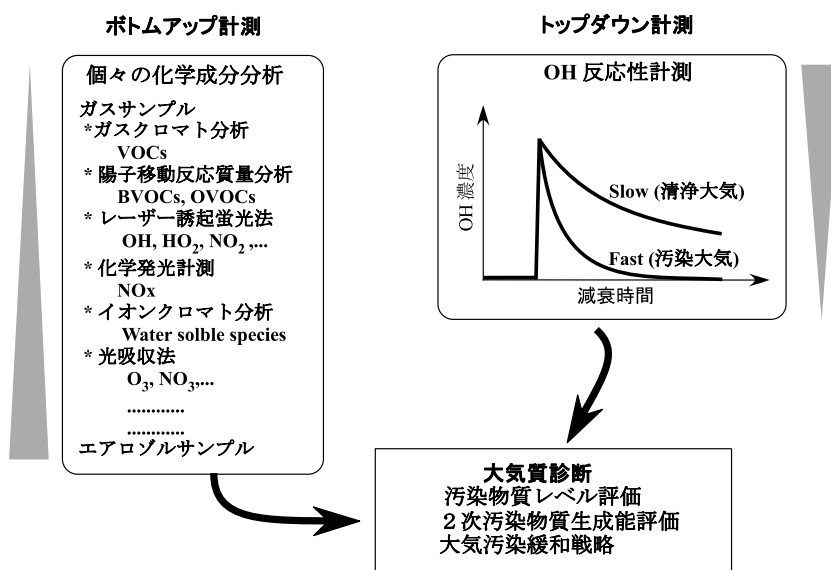


図2 大気質診断法。これまでの研究では、左側のボトムアップ法、すなわち個々の大気成分を計測する方法が主であったが、著者らは右側のトップダウン法による大気質の計測を行っている。

であるが、観測で得られる濃度は定常濃度であり、大気微量成分の動態把握で重要な生成・消失過程を直接見ることができない。そのため、濃度測定から動態把握に結び付けることは、特に HO_x ラジカルや二次生成物質など挙動が複雑なものについては、非常に困難であると考えられる。

著者らは今世紀初頭から、典型的なトップダウン計測法の一つである「化学摂動法」を用いた新規な大気計測システムを開発し、それらを用いた観測を行ってきた。本稿における化学摂動法とは、大気中の物質分布を外部からわずかに変化させ、それが定常状態に戻る応答の時間変化を計測する手法である。このような方法は、物理化学(特に反応速度計測)の室内実験などではこれまでも用いられているが(Wright, 2004)、実大気観測で用いられている例は世界的にも極めて少ない。具体的には後述するが、化学摂動法を用いると式(1)における P や L を直接見ることができることから、大気微量成分の動態把握にむけてのアプローチがしやすくなることが期待される。本稿では、著者らがこれまで行ってきた HO_x ラジカルと代表的な二次生成物質であるオゾンについての、化学摂動法を用いた計測手法について紹介する。

2. HO_x ラジカル反応性測定による大気中 HO_x ラジカル反応動態解明

前節で述べた HO_x サイクルの定量的な理解を妨げる大きな要因の一つとして、揮発性有機化合物(VOCs)がある。大気中に存在する VOCs の種類は数百と極めて多く(Lewis *et al.*, 2000)、また、OH ラジカルとの反応速度定数も VOCs の種類によ

て大きく異なる(Atkinson *et al.*, 2006)。 HO_x サイクルの定量的な動態解明には、VOCs の動態について把握することが必要であるが、数百種類もある VOCs の動態を一つ一つ網羅的に調べることは非常に困難であるし、また現実的ではない。また、 HO_2 ラジカルについては、不均一反応による消失過程が重要であることが指摘されているが(Jacob, 2000; Stadler *et al.*, 2018)、定量的には不明な点が多い。

HO_x サイクルについて議論するのに、大気中の HO_x ラジカルの反応性を直接測定することは有意義であると考えられる。 HO_x ラジカル反応性を測定することで、VOCs など非常に多くの大気中微量成分を包括的に測定することなく、 HO_x ラジカルの消失過程の情報を得ることができる。本節ではまず、著者らが開発した OH ラジカル反応性測定装置及びそれを用いて行われた観測により得られた知見の概要について述べる。また、OH ラジカル反応性測定装置を応用した、 HO_2 ラジカル反応性測定装置の概要についても述べる。

2.1. レーザーポンプ・プローブ法を用いた OH ラジカル反応性測定

OH ラジカル反応性測定には、レーザーポンプ・プローブ法と呼ばれる手法を用いている(Sadanaga *et al.*, 2004a)。装置の概要を図3に示す。

装置は OH ラジカルを生成・反応させる反応管と OH ラジカルを検出する蛍光検出セルに大きく分けられる。反応管内では大気が約 12 L min^{-1} の流量で流れており、圧力はおおよそ大気圧である。反応管の軸方向に、波長 266 nm の低繰り返し数(0.5~2 Hz)パルスレーザー(ポンプレーザー)を照射した。ポンプレーザーの照射により、反応管内では以下の反応を経て OH ラジカルが生成する。

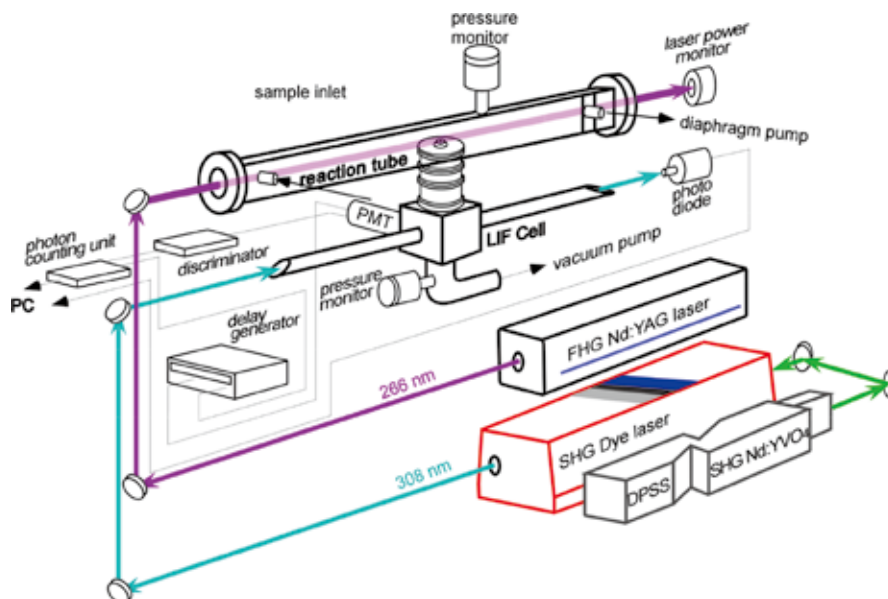
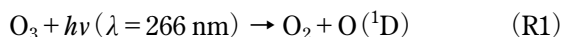


図3 レーザーポンプ・プローブ法を用いた HO_x ラジカル反応性測定装置の概略図。
PMT は光電子増倍管を示す。SHG, FHG はそれぞれ第2高調波, 第4高調波を示す。



生成した OH は反応管内を流れながら大気中の微量成分と反応し、反応管内の OH ラジカル濃度はポンプレーザー照射後、時間とともに減衰する。なお、ポンプレーザーとしては、フラッシュランプ励起 Nd:YAG レーザー第 4 高調波を用いた。また、大気中のオゾン濃度が低いと、ポンプレーザーを照射しても十分量の OH ラジカルが生成しないことから、大気を反応管に導入する直前に、低圧水銀ランプを用いて人為的に発生させた少量のオゾンを添加した。

OH ラジカル濃度については、レーザー誘起蛍光法 (LIF 法) により測定した。反応管内の大気の一部を 2 Torr 程度に減圧された蛍光検出セル内に導入した。その中で、大気の流れと垂直方向に、波長 308 nm の高繰り返し数 (10 kHz) パルスレーザー (プローブレーザー) を照射し、OH ラジカルの $A^2\Sigma^+ (v'=0) - X^2\Pi (v''=0)$ バンドの $Q_1(2)$ 線を励起させた。励起された OH ラジカルが基底状態に戻るときに発せられる蛍光を光電子増倍管により検出した。一般的にこの手法は FAGE (Fluorescence Assay of Gas Expansion) と呼ばれている。プローブレーザーとしては、ダイオードレーザー励起 Nd:YVO₄ レーザー第 2 高調波励起色素レーザー (波長 616 nm) の第 2 高調波 (波長 308 nm) を用いた。

OH ラジカル濃度の減衰プロファイルについては、ポンプレーザー照射後の時間分解 LIF 法により測定した。プローブレーザーのパルス間隔 (100 μs) を OH ラジカル減衰速度の時刻の指標として用いた。ポンプレーザーにより発生する OH ラジカルの初期濃度は $10^9 \text{ radicals cm}^{-3}$ のオーダーであり、OH ラジカルが反応する大気微量成分の濃度の総和に比べて非常に低いことから、反応管内において OH ラジカル濃度は擬一次で減衰する。

$$[\text{OH}] = [\text{OH}]_0 \exp(-k'_{\text{amb}} t) \quad (2)$$

ここで、 k'_{amb} は反応管内での OH ラジカル擬一次減衰速度定数、 t はポンプレーザー照射後の時間、 $[\text{OH}]_0$ は $t=0$ のときの OH ラジカル濃度を示す。なお、 k'_{amb} は OH ラジカルと大気微量成分の反応によるものだけでなく、OH ラジカルの反応管内での拡散も影響するため、実際の OH ラジカル反応性を求めるには、拡散の影響を取り除かなければならない。OH ラジカルの反応管内での拡散による影響を見るために、実際の観測においてはゼロガスにおける OH ラジカル擬一次減衰速度定数 (k_{zero}) についても、一定頻度で測定する。実際の OH ラジカル反応性 (k_{amb})、すなわち大気微量成分の反応による OH ラジカル擬一次減衰速度定数は以下の式に

より求めることができる。

$$k_{\text{amb}} = k'_{\text{amb}} - k_{\text{zero}} \quad (3)$$

2.2. OH ラジカル反応性測定より得られたこれまでの知見

開発した OH ラジカル反応性測定装置を用いて、これまで都市域や都市郊外 (Sadanaga *et al.*, 2004b, 2005; 梶井ほか, 2006; Yoshino *et al.*, 2006, 2012), 森林大気での観測 (Nakashima *et al.*, 2014; Ramasamy *et al.*, 2016, 2018), 自動車排ガスの測定 (Nakashima *et al.*, 2010), スモッグチャンバー実験での測定 (Nakashima *et al.*, 2012; Sato *et al.*, 2017) など様々な場面で測定を行っている。本節では、それらの観測・測定により得られた知見の一部について、概要を述べる。

まず測定結果の例として、2003 年 8 月 11 日に東京都立大学構内にて測定された OH ラジカル反応性の時系列変化を 図 4 に示す (Sadanaga *et al.*, 2005)。図 4 には、同時に観測した NO_x, O₃, CO, SO₂ 濃度ならびに、ガスクロマトグラフ/水素炎イオン化検出器もしくは陽子移動反応質量分析計により測定された 63 種類の VOCs 濃度を用いて、以下の式により計算で求めた OH ラジカル反応性 (k_{calc}) の値も示している。

$$k_{\text{calc}} = k_{\text{NO}}[\text{NO}] + k_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2] + k_{\text{O}_3}[\text{O}_3] + k_{\text{CO}}[\text{CO}] + k_{\text{SO}_2}[\text{SO}_2] + \sum_i k_{\text{VOC}_i}[\text{VOC}_i] \quad (4)$$

ここで、 k_X は物質 X と OH ラジカルの二次反応速度定数を示す。図 4 から、すべての時間帯において本測定装置により実測した OH ラジカル反応性 (k_{obs}) が k_{calc} に比べて高く、未知・未同定の OH ラジカル反応性が存在することを示している。図 4 の結果は、本装置を用いて初めて実大気観測を行っ

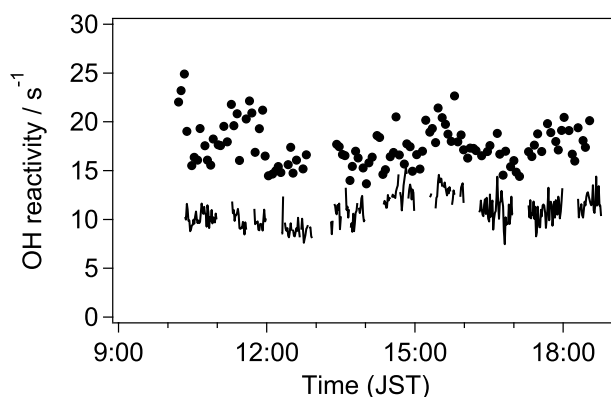


図 4 東京都立大学 (八王子キャンパス) で観測された OH ラジカル反応性の時系列変化。黒丸は観測値、実線は同時に測定した NO_x, O₃, CO, SO₂, VOCs 濃度より計算で求めた値を示す。

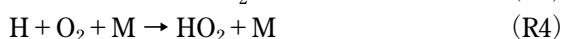
たときのものであるが、以後の観測でも同様の結果が得られている。また、これまで行ってきた観測により、以下のことがわかってきた。まず、春季・夏季・秋季における k_{obs} は k_{calc} に比べて1~4割程度大きい。一方、冬季においては、 k_{obs} と k_{calc} がほぼ一致する (Sadanaga *et al.*, 2005; Yoshino *et al.*, 2006, 2012; Nakashima *et al.*, 2014; Ramasamy *et al.*, 2016, 2018)。次に、 k_{obs} と k_{calc} の不一致の主な要因として、含酸素揮発性有機化合物(OVOCs)など、大気中で二次生成する物質が考えられる (Yoshino *et al.*, 2006; Ramasamy *et al.*, 2018; Nakashima *et al.*, 2012)。一方で、一次排出される大気汚染物質の代表例である、自動車排ガス中にも未知のOHラジカルの反応相手が存在する (Nakashima *et al.*, 2010)。

未知のOHラジカル反応相手については、現時点で完全には特定できていないが、もしそれらの多くがVOCsであった場合、大気中におけるオゾン生成の評価が大きく変わる可能性がある。著者らはこれまで、オゾン生成ポテンシャル(Φ)と呼ばれるパラメータを定義し、それを用いた大気質のオゾン生成能を評価してきた。 Φ の詳細は紙面の都合上、引用文献 (Sadanaga *et al.*, 2005; 梶井ほか, 2006) にゆずるが、 HO_x ラジカル1分子が生成してから消滅するまでに生成するオゾンの分子数と定義される。図4の結果を用いて Φ を計算すると、 $k_{\text{obs}} - k_{\text{calc}}$ の要因がすべてVOCsであるとした場合、 Φ の値は $k_{\text{obs}} - k_{\text{calc}}$ を考慮しない場合に比べて1.7倍にもなる。この結果は、既存のVOCsの濃度測定結果を用いて議論すると、オゾン生成が実際よりも大きく過小評価してしまう可能性があることを意味している。

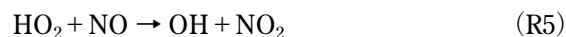
以上これまで得られた知見の一部について述べたが、このような化学摂動法を用いることにより、これまでの濃度観測のみではわからなかった知見が得られている。今後このような観測の積み重ねや、後述する HO_2 ラジカル反応性等の測定により、 HO_x サイクルを精密に解明を目指していくことを考えている。

2.3. HO_2 ラジカル反応性測定

2.1節で述べたOHラジカル反応性測定装置を応用して、 HO_2 ラジカル反応性についても測定することができる (Miyazaki *et al.*, 2013)。装置の概要は図3に示したものとほぼ同じである。大きな相違点は二つあり、1点目は、大気を反応管に導入する直前に高濃度のCOを添加する点である。COの添加により、OHラジカルは以下の反応により速やかに HO_2 ラジカルに変換される。

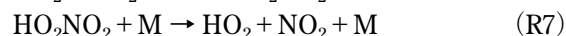
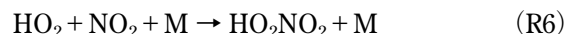


ここで、Mは反応の第三体と呼ばれ、大気中では主に N_2 や O_2 である。反応管内でのCO濃度は約0.1%であり、OHラジカルの擬一次減衰速度定数に換算すると約 3500 s^{-1} となる。2点目は蛍光検出セルの大気導入口直後に高濃度のNOを添加する点である。NOの添加により HO_2 ラジカルは以下の反応によりOHラジカルへ変換される。



変換されたOHラジカルをLIF法により検出する。この方法は、LIF法による HO_2 の検出で広く使われているが、一部の RO_2 ラジカルによる干渉が存在することが示唆されている (Fuchs *et al.*, 2011)。しかしながら、本方法においては高濃度のCOにより HO_2 ラジカルを人為的に生成させているため、 RO_2 ラジカルに比べて HO_2 ラジカルが大過剰に存在する。そのため、 RO_2 ラジカルの干渉は無視できると考えられる。

本方法で HO_2 ラジカルの反応性を測定するにあたり、3点の注意を要する。1点目は、(R5)の反応による HO_2 ラジカルの消失速度は含まれないことである。反応管内にNOが存在し、(R5)の反応により HO_2 ラジカルが消失したとしても、生成したOHラジカルが高濃度のCOと反応し、すみやかに HO_2 ラジカルに再び戻る(反応(R3), (R4))。2点目は HO_2 ラジカルと NO_2 の反応である。 HO_2 ラジカルは NO_2 と反応し、 HO_2NO_2 を生成する。



HO_2NO_2 は1 atm, 298 Kにおける単分子分解反応による大気寿命が約12 sと短く (Atkinson *et al.*, 2004)、大気中で HO_2NO_2 が生成しても再び分解され HO_2 ラジカルと NO_2 に戻るため(反応(R7))、実大気中においては NO_2 は HO_2 の主要な反応相手ではない。一方本装置においては、反応(R7)が有意に進行するより速い時間スケールにてラジカル濃度をLIF法で測定するため、反応(R7)の影響はほとんど受けない (Miyazaki *et al.*, 2013)。したがって、本装置での測定では HO_2 ラジカルの反応相手として NO_2 を考慮する必要がある。3点目は清浄大気での測定の際の注意点である。清浄大気においては HO_2 ラジカルの主要な反応相手である窒素酸化物($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$)濃度が低いため、 HO_2 ラジカル同士の自己反応による消失が無視できない。その場合、 HO_2 ラジカルの減衰が擬一次ではなくなるため、減衰曲線の解析が困難となる。したがって、確度良く HO_2 ラジカル反応性を測定するには、自己反応が無視できる程度には汚染された環境であることが必要である。

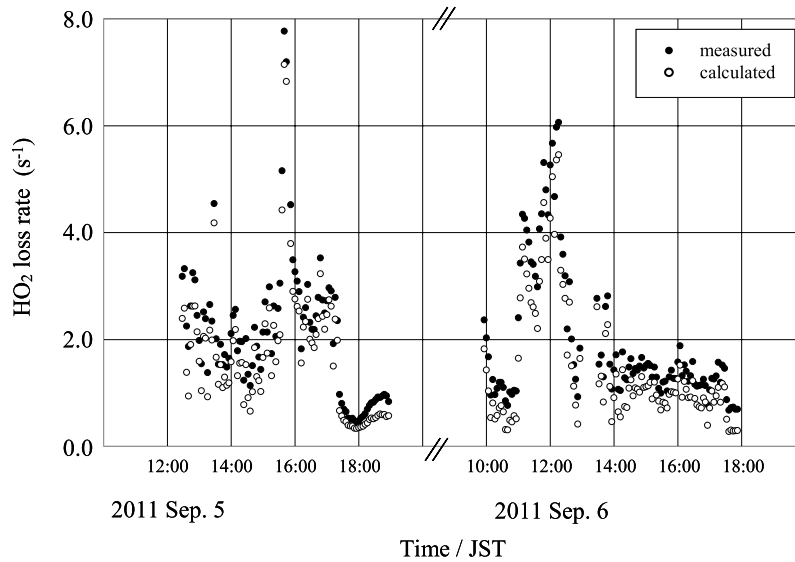


図5 首都大学東京で観測されたHO₂ラジカル反応性の時系列変化。黒丸は観測値，白丸は実測のNO₂濃度より計算で求めたNO₂によるHO₂ラジカルの減衰速度定数を示す。

2011年9月に本装置を用いて首都大学東京構内においてHO₂ラジカル反応性の観測を行った。結果を図5に示す。

ほぼすべての観測期間において、実測のHO₂ラジカル反応性がNO₂濃度より計算された値より高い結果となった。この理由としては、HO₂+NOの反応による硝酸ガスの生成過程が無視できないことや、HO₂ラジカルの粒子表面上での損失などが考えられるが、現時点で明確なことはわかっていない。今後観測等を積み重ねることによって、未知のHO₂消失過程について定量的な議論を行うことを考えている。

3. オゾンと前駆物質の定量的関係性の解明に向けて

3.1. オゾン生成レジーム

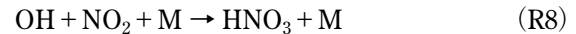
国内で光化学オキシダントが初めて問題となったのは、1970年である。それから半世紀近く過ぎた現在でも、都市域を中心に毎年光化学スモッグ注意報が多く、多くの地点で発令されており、光化学オキシダント問題は未だ解決されていない(環境省, 2018)。一方、光化学オキシダントの前駆物質である、NO_xやVOCsの排出量は国内において近年確実に減少している。このことは、オゾン濃度を削減するには単にNO_xやVOCsをやみくもに削減すれば良いわけではなく、オゾンと前駆物質の定量的な関係性を把握した上で、適切なオゾン削減戦略を打ち立てる必要があることを意味している。

オゾンは図1に示すように、大気中のNO_xやVOCsが太陽からの紫外線を受けて、光化学反応を引き起こすことにより生成する。①のVOCが存在すると、OHラジカルによる連鎖反応が開始される。この連鎖反応の中のプロセス②で、RO₂もしくは

はHO₂ラジカルによりNOが酸化され、オゾンの生成が加速する。このように、大気中にNO_xやVOCsが共存すると、オゾン生成の連鎖反応サイクルが進行しオゾン濃度が増加する。オゾンと前駆物質の関係性を表すものとして、オゾン生成レジームと呼ばれるものが提案されている(Sillman *et al.*, 1990)。図6に、光化学モデルにより計算されたオゾン生成速度とNO_x濃度及びVOCのOH反応性の関係性を示す(梶井, 2015)。ここでVOCのOH反応性とは以下の式の通り、OHラジカル反応速度定数と各VOC濃度の積の総和である。

$$k_{OH} = \sum k_i [VOC]_i \quad (5)$$

VOCの濃度が一定で、NO_x濃度を变化させたときのオゾン生成速度はグラフ内の実線で示している。各実線を見るとわかるように、NO_x濃度の増加に伴いオゾン生成は加速される。しかしながら、NO_x濃度が高くなると以下の反応(R8)が優勢になる。



この反応はOHとVOCの反応により開始される上記の連鎖反応サイクルを妨害するので、オゾンの生成速度が低下する。このため図6では、一定濃度のVOCのときにNO_xの濃度を变化させたときのオゾン生成速度を示す実線はピークを持ち、さまざまなVOC濃度の実線の集まりは尾根を形成する。図6の尾根を境に左側はNO_x-limited、右側はVOC-limited領域と呼ばれている。これらの領域をオゾン生成レジームと呼ぶこともある。NO_x-limited領域では、NO_x濃度の減少がオゾンの削減につながる一方、VOCs濃度が減少してもオゾンの削減には

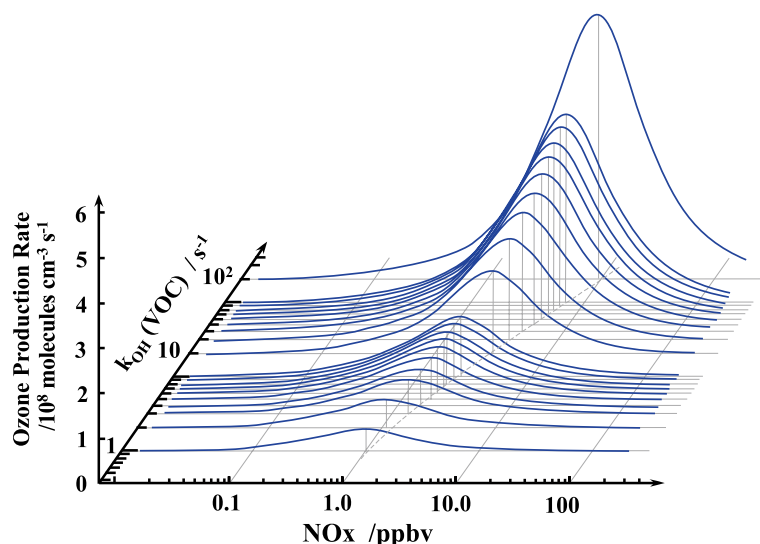


図6 光化学モデルにより計算されたオゾン生成速度とNO_x濃度及びVOCのOH反応性.

つながらない。VOC-limited 領域では、VOCsを削減するとオゾン濃度が減少するが、NO_xの削減は逆にオゾン濃度の上昇につながる。

このように、オゾン生成レジームからもオゾンの削減に向けてはNO_x、VOCsを戦略的に削減することが必要であることがわかる。しかしながら、図6で示されるような関係性は、モデルシミュレーションで推定されたものであり、数値も含めて実大気そのまま適用できるわけではない。また、実大気では極めて多くの種類のVOCsが存在し、反応機構もより複雑であることから、オゾン生成レジームがNO_x-limited、VOC-limitedと単純に二つの領域に分けられるという保証もない。そのため、実際に確度の高いオゾンの削減戦略を打ち立てるには、実大気を用いたオゾンと前駆物質の関係性を調べることが必要であると考えられる。そこで著者らはこれまでオゾンの動態について、化学的要因のみで議論できるようにするために、オゾンの光化学生成速度を直接測定する装置を開発してきた(Sadanaga *et al.*, 2017)。近年、この装置を応用したオゾン生成レジームを判定できるシステムを作成し、実大気を用いたオゾン生成レジームの直接判定を試みている。

3.2. 化学摂動法を用いたオゾン生成レジーム直接判定

化学摂動法によるオゾン生成レジーム直接判定装置の概要を図7に示す。装置はオゾン生成速度測定装置(Sadanaga *et al.*, 2017)の前段で、NO、VOCを人為的に添加できるようにしたものである。

まず、オゾン生成速度測定装置について説明する。大気を反応容器及び参照容器に導入する。反応容器は石英製、参照容器はパイレックス製で、参照容器外壁には紫外線防止フィルム(50%カットオフ波長: 405 nm)を施工している。容器に太陽光もし

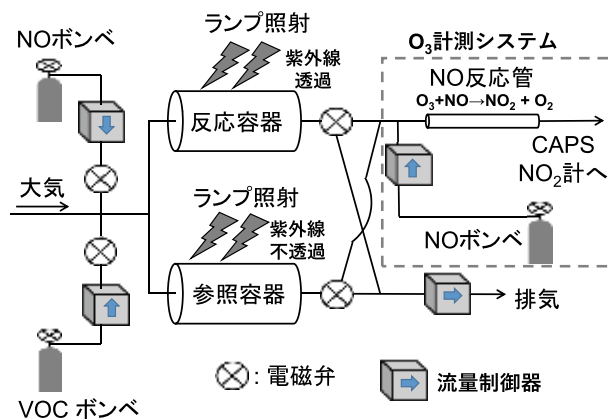


図7 オゾン生成レジーム直接判定装置の概要.

くは紫外光ランプを照射すると、反応容器内では光化学反応が起こり、オゾンが生成する。一方、参照容器では紫外線が容器の中に入らないので、オゾンの光化学生成が起こらない。本装置では、反応容器及び参照容器由来のオゾンを変換して計測する。具体的には、容器を通過した大気にNOを添加し、NO反応管に導入してNO₂に変換する。その後、キャビティ減衰位相シフト分光法(CAPS法)を用いてNO₂濃度を測定する。反応容器由来のNO₂濃度から参照容器由来のNO₂濃度を差し引いたものが、反応容器内の正味のオゾン光化学生成量($\Delta[O_3]$)となる。 $\Delta[O_3]$ を反応容器内の大気平均滞留時間(τ)で除することにより、オゾンの光化学生成速度($P-L(O_3)$)を求める。

$$P-L(O_3) = \frac{\Delta[O_3]}{\tau} \quad (6)$$

本装置で直接オゾン測定するのではなく、オゾ

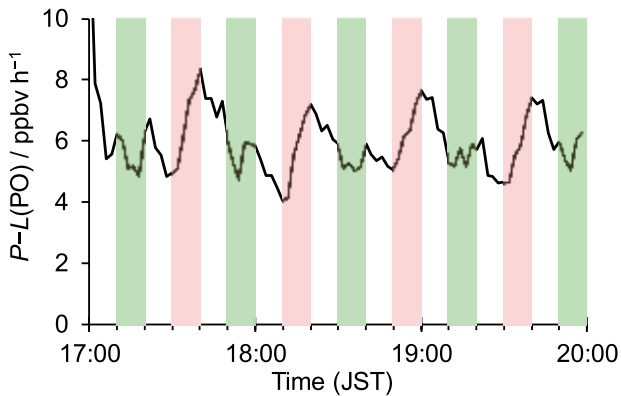


図8 国立環境研究所で観測された $P-L(\text{PO})$ の時系列変化の一例。緑と赤のハッチングの部分はそれぞれVOC(プロパン), NOを添加していた時間帯を示す。

ンを NO_2 に変換して測定する理由は、反応容器と参照容器内に入る紫外線量の違いのため、オゾン、 NO_x の光化学定常状態が反応容器と参照容器で異なり、その結果オゾン濃度が見かけ上変化してしまうためである。光化学定常状態が異なっても、ポテンシャルオゾン($\text{PO} = \text{O}_3 + \text{NO}_2$)濃度は保存されるため、本装置ではオゾンではなくPOを測定している。すなわち実質はPOの生成速度を測定する装置である。本稿では以後、 $P-L(\text{O}_3)$ を $P-L(\text{PO})$ と表記する。オゾン生成レジームの判定に、化学摂動法を用いた。具体的には、大気導入口からNOもしくはVOCを一定時間間隔で摂動的に添加し、それによる $P-L(\text{PO})$ の増減を調べることで、オゾン生成レジームを判定した。

本装置を用いて、2017年8月に茨城県つくば市の国立環境研究所で観測を行った。観測で得られた $P-L(\text{PO})$ の時系列変化の一例を図8に示す。この期間においては、緑のハッチングで示したVOCs(本観測ではプロパン)の添加時期では $P-L(\text{PO})$ が増加していない一方、赤のハッチングで示したNOの添加時期では $P-L(\text{PO})$ が上昇していることから、当該期間における大気質は NO_x -limited領域であることがわかる。このように本装置を用いることで、実大気観測によりオゾン生成レジームが直接判定できることが明らかとなった。3.1節でも述べた通り、国内においても現在の光化学オキシダント問題の解決は一筋縄ではいかず、オゾンと前駆物質の定量的な関係性はもちろんのこと、光化学オキシダント生成機構に大きく関わる HO_x サイクルについての詳細な知見を得る必要があることがわかってきている。本節と2節で紹介した手法により、オゾン生成レジームやVOCsに関する新たな知見、ひいては HO_x サイクルの精密解析が可能となるため、両手法を用いた共同観測等を積み重ねることにより、確度の高いオキシダント削減戦略を提案できることが期待できる。

4. おわりに

本稿では、著者らがこれまで行ってきた「化学摂動法」による新規な大気計測について述べた。先にも述べたが、これまでの大気計測ではほとんどの場合、定常濃度の観測が行われている。もちろん定常濃度の観測は重要であり、必要不可欠なものである。しかしながら、濃度測定のみで得られる情報は定常的な「静」の情報であり、そこから生成・消失過程のような「動」の情報を得ることは、特に大気圏のような変遷が速く、濃度変動も大きい系では一般に困難である。化学摂動法を用いた計測では「動」の情報を直接アプローチするため、大気圏のような変遷が速い系においても「動」の情報を得ることが容易となる。化学摂動法による大気計測は現在でもまだまだ萌芽的であり、世界的にも実施している研究者は極めて少ない。今後、このような計測が広がることにより、大気中における反応性微量成分の動態把握に向けて大きく前進することを期待したい。

謝 辞

本研究の内容の一部は、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(CREST)、日本学術振興会科学研究費助成事業(18254001, 21221001, 23651018, 16H0630)及び環境省環境研究総合推進費(5-1301)の助成により実施された。

引用文献

- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J. (2004) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I — gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x and SO_x species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1461-1738.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J. (2006) Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II — gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625-4055.
- Fuchs, H., Bohn, B., Hofzumahaus, A., Holland, F., Lu, K. D., Nehr, S., Rohrer, F. and Wahner, A. (2011) Detection of HO_2 by laser-induced fluorescence: calibration and interferences from RO_2 radicals. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4, 1209-1225.
- Heald, C. L., Jacob, D. J., Park, R. J., Russell, L. M.,

- Huebert, B. J., Seinfeld, J. H., Liao, H. and Weber, R. J. (2005) A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. *Geophysical Research Letters*, 32, L18809. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL023831>
- Jacob, D. J. (2000) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmospheric Environment*, 34, 2131-2159.
- ジェイコブ, D. J. (近藤 豊 訳)(2002)大気化学入門, 東京大学出版会.
- 梶井克純・吉野彩子・渡邊敬祐・定永靖宗・松本淳・西田 哲・加藤俊吾(2006)都市郊外地域のオキシダント生成能の評価. 大気環境学会誌, 41, 259-267.
- 梶井克純(2015)オキシダント. 分析化学, 10, 451-454.
- Kanaya, Y., Kajii, Y. and Akimoto, H. (2003) Solar actinic flux and photolysis frequency determinations by radiometers and a radiative transfer model at Rishiri Island: comparisons, cloud effects, and detection of an aerosol plume from Russian forest fires. *Atmospheric Environment*, 37, 2463-2475.
- 環境省(2018)平成 29 年光化学大気汚染の概要. Retrieved from <https://www.env.go.jp/press/files/jp/108675.pdf> (2019 年 5 月 10 日 確認)
- Lewis, A. C., Carslaw, N., Marriott, P. J., Kinghorn, R. M., Morrison, P., Lee, A. L., Bartle, K. D. and Pilling, M. J. (2000) A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres. *Nature*, 405, 778-781.
- Miyazaki, K., Nakashima, Y., Schoemaeker, C., Fittschen, C. and Kajii, Y. (2013) Note: A laser-flash photolysis and laser-induced fluorescence detection technique for measuring HO₂ reactivity in ambient air. *Review of Scientific Instruments*, 84, 076106. <https://doi.org/10.1063/1.4812634>
- Nakashima, Y., Kamei, N., Kobayashi, S. and Kajii, Y. (2010) Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer. *Atmospheric Environment*, 44, 468-475.
- Nakashima, Y., Tsurumaru, H., Imamura, T., Bejan, I., Wenger, J. C. and Kajii, Y. (2012) Total OH reactivity measurements in laboratory studies of the photooxidation of isoprene. *Atmospheric Environment*, 62, 243-247.
- Nakashima, Y., Kato, S., Greenberg, J., Harley, P., Karl, T., Turnipseed, A., Apel, E., Guenther, A., Smith, J. and Kajii, Y. (2014) Total OH reactivity measurement in ambient air in a southern Rocky mountain ponderosa pine forest during BEACHON-SRM08 summer campaign. *Atmospheric Environment*, 85, 1-8.
- Ramasamy, S., Ida, A., Jones, C., Kato, S., Tsurumaru, H., Kishimoto, I., Kawasaki, S., Sadanaga, Y., Nakashima, Y., Nakayama, T., Matsumi, Y., Mochida, M., Kagami, S., Deng, Y., Ogawa, S., Kawana, K. and Kajii, Y. (2016) Total OH reactivity measurement in a BVOC dominated temperate forest during a summer campaign, 2014. *Atmospheric Environment*, 131, 41-54.
- Ramasamy, S., Nagai, Y., Takeuchi, N., Yamasaki, S., Shoji, K., Ida, A., Jones, C., Tsurumaru, H., Suzuki, Y., Yoshino, A., Shimada, K., Nakashima, Y., Kato, S., Hatakeyama, S., Matsuda, K. and Kajii, Y. (2018) Comprehensive measurements of atmospheric OH reactivity and trace species within a suburban forest near Tokyo during AQUAS-TAMA campaign. *Atmospheric Environment*, 184, 166-176.
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Watanabe, K., Yoshioka, A., Wakazono, Y., Kanaya, Y. and Kajii, Y. (2004a) Development of a measurement system of OH reactivity in the atmosphere by using a laser-induced pump and probe technique. *Review of Scientific Instruments*, 75, 2648-2655.
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Kato, S., Yoshioka, A., Watanabe, K., Miyakawa, Y., Hayashi, I., Ichikawa, M., Matsumoto, J., Nishiyama, A., Akiyama, N., Kanaya, Y. and Kajii, Y. (2004b) The importance of NO₂ and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity. *Geophysical Research Letters*, 31, L08102. <http://dx.doi.org/10.1029/2004GL019661>
- Sadanaga, Y., Yoshino, A., Kato, S. and Kajii, Y. (2005) Measurements of OH reactivity and photochemical ozone production in the urban atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 39, 8847-8852.
- Sadanaga, Y., Kawasaki, S., Tanaka, Y., Kajii, Y. and Bandow, H. (2017) New system for measuring the photochemical ozone production rate in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 51, 2871-2878.
- Sato K., Nakashima, Y., Morino, Y., Imamura, T., Kurokawa, J. and Kajii, Y. (2017) Total OH reactivity measurements for the OH-initiated oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of NO_x. *Atmospheric Environment*, 171, 272-278.
- Sillman, S., Logan, J. A. and Wofsy, S. C. (1990) The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes. *Journal*

- of Geophysical Research*, 95, 1837–1851.
- Stadtler, S., Simpson, D., Schröder, S., Taraborrelli, D., Bott, A. and Schultz, M. (2018) Ozone impacts of gas-aerosol uptake in global transport models. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 3147–3171.
- Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. and Molina, M. J. (2006) Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*, 33, L17811. <https://doi.org/10.1029/2006GL026899>
- Wright, M. R. (2004) *An introduction to chemical kinetics*, John Wiley & Sons.
- Yoshino, A., Sadanaga, Y., Watanabe, K., Kato, S., Miyakawa, Y., Matsumoto, J. and Kajii, Y. (2006) Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique — comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo. *Atmospheric Environment*, 40, 7869–7881.
- Yoshino, A., Nakashima, Y., Miyazaki, K., Kato, S., Suthawaree, J., Shimo, N., Matsunaga, S., Chatani, S., Apel, E., Greenberg, J., Guenther, A., Ueno, H., Sasaki, H., Hoshi, J., Yokota, H., Ishii, K. and Kajii, Y. (2012) Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo. *Atmospheric Environment*, 49, 51–59.



定永 靖宗 / Yasuhiro SADANAGA

大阪府立大学大学院工学研究科准教授。1974年、福井県生まれ。東京大学理学部化学科卒業。東京大学大学院理学系研究科科学専攻修了、博士(理学)。科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業博士研究員(東京都立大学客員研究員)、国立環境研究所 NIES ポスドクフェロー、大阪府立大学大学院工学研究科助手、助教を経て、2012年より現職。



梶井 克純 / Yoshizumi KAJII

京都大学大学院人間・環境学研究科及び地球環境学堂教授。1958年大阪市生まれ、東京工業大学大学院化学専攻終了(理学博士)。マックス・プランク放射化学研究所博士研究員、東京工業大学理学部助手、東京大学先端科学技術研究センター助教授、東京都立大学工学研究科教授を経て2012年より現職。国立環境研究所地域環境研究センター連携グループ長兼任。