

レーザー分光法による都市の大気質診断と オキシダント制御に関する研究

Diagnosis of urban air quality by laser spectroscopy and
the controlling strategy for oxidant formation

梶井 克純 (KAJII YOSHIZUMI)

京都大学・大学院地球環境学堂・教授



研究の概要

レーザー分光法を用いた大気分析を行い、未知なる反応性 VOC を同定・定量評価することによ
オキシダント増加メカニズムへの寄与を調べる。VOC の発生源として重要と考えられる自動車
植物および大気中で光化学的に生成する VOC について重点的に調べる。既存の大気光化学理論
を検証するための装置開発・大気計測を行う。オキシダント制御のための情報を提供する。

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：オキシダント、OH 反応性、VOC、レーザー分光、NO_x

1. 研究開始当初の背景

都市部においてオキシダント(対流圏オゾン)の増加は著しく、その制御に向けた対策を行う必要性が認識されている。しかしながらその前駆物質(VOC および NO_x)の単純な削減だけでは効果が上がらないことが明らかとなり、オゾンの戦略的削減が求められている。本提案ではオゾンの増加メカニズムを解明し効果的な削減に向けた科学的基礎を提案することを目的とした実証的な研究を行う。実大気測定とチャンバーなどを用いたプロセス研究とを併用しながら研究を推進する。

2. 研究の目的

オキシダント増加メカニズム解明に向けて、大規模汚染発生源の調査を通して現在知られている未知なる VOC の探索をおこない、その化学的な同定およびオキシダント生成における影響評価を行う。窒素酸化物(NO_x)濃度および反応性計測を通して都市域での NO_x の動態解析を行い、オキシダント生成への寄与を見積もる。エアロゾルのオキシダント生成への寄与についても検討する。これらのプロセスを総合的に効率的なオキシダント削減に向けた情報を提供する。

3. 研究の方法

レーザー分光法による OH 反応性測定装置を用い、種々の VOC 発生源(自動車排気ガス、植物、光化学生成物)の大気試料を詳細に件とすることにより、未知反応性 VOC の検出、

その化学組成の同定、大気への影響評価を行う。また、大気中のエアロゾルがオキシダント生成に与える影響についても、エアロゾルチャンバーに夜実験から明らかにする。

4. これまでの成果

模擬大気チャンバー(国立環境研究所のスモッグチャンバーおよびコーク大学(アイルランド)のシュミレーションチャンバー)を用いてイソプレンのオゾンおよび光酸化過程の OH 反応性と生成物分析実験を行い、低 NO_x 濃度領域において未知なる OH 反応性が全反応性の 40%以上も存在することが明らかとなり、植生の活発な都市郊外地域でのオキシダント生成機構に大きく影響する可能性が明らかとなった。

カナダトウヒの放出する揮発性有機化合物(BVOC)の観測では通常の条件下では未知の反応性は 15%程度であったが、35°C以上になると 50%以上の未知反応性が示された。3種類の自動車排気ガス適合車両(それぞれ 1978 年(昭和 53 年)規制車両、2000 年(平成 12 年)規制車両および 2005 年(平成 17 年)規制車)について化学分析と OH 反応性を測定した。2000 年規制と 2005 年規制について比較すると、合計の OH 反応性は 8 割以上もの削減が認められた。既知の VOC と未知物質の削減が著しいことが明らかとなった。今回の観測から自動車排気ガス規制の強化により自動車排気ガスによる環境負荷は大きく押さえられることが、OH 反応性の測定から

も実証された。

Flow reactor法によるNO₃ラジカル反応性測定装置を開発し2010年12月～2011年1月に大気計測を世界で初めて行った。冬期にも関わらず高い反応性が示されたことから、未知なるNO₃ラジカルの反応性が指摘された。

レーザーポンプ・プローブ法によるHO₂反応性測定装置の開発を進めた。従来から提唱されているオキシダント生成機構ではHO₂ラジカルはNOを酸化することが主要な役割と考えられてきたが、それ以外のHO₂の消失過程の存在が示唆されてきたことが本装置開発の大きな動機となった。本装置はOH反応性装置の軽微の改良で実現できた。本装置により世界で初めて大気中のHO₂の反応性測定が可能となった。HO₂の消失過程として約半分がNOの酸化、4分の1がNO₂との反応であり、残りの4分の1が未知の消失過程であった。エアロゾルへの取り込みはγを1としても0.3%となり寄与が小さかった。もしこの4分の1の過程でHO₂ラジカルが消失してオキシダント生成に寄与しないとすると、このNO_x濃度領域ではほとんどオキシダント生成は起らないことになるが、現状では大気中でオキシダントは生成されていることから、HO₂の新たな未知の消失過程の探索が重要な研究課題であることが明らかとなった。

アメリカ・コロラド州にあるManitou演習林で行なった。今回はOH反応性の観測のみ2010年8/8-23に行なった。OH反応性は日中では5s⁻¹程度の値を示したが夕方から夜間にかけて上昇し20s⁻¹を超える日も観測された。特に夕方から夜間にかけてOH反応性の増加に伴い、実測値と計算値との間に明確な差が観測された。OH反応性が増加する夕方から夜間にかけて未知の化学物質の放出が顕著であることを示している。OH反応性への寄与がもっと大きい物質はモノテルペンおよび2-メチル-3-ブテン-2-オールなどの植物由来VOCsであった。各観測時間帯で全OH反応性の50%以上が未知の物質による寄与であった。

5. 今後の計画

日本の優勢種及び固有種についてのOH反応性および化学分析を行い、既存のBVOCのエミッションインヴェントリに組み込むための基礎データを更に蓄積する計画である。

自動車排気ガス計測ではエコカーを中心として排出ガス分析を行う。ハイブリッド車に加えて、クリーンディーゼル車およ

びCNG車について調べる必要がある。今後使用が多くなると見込まれている車種に絞って観測する。

平成24年度の春季と秋期に東京都心で集中観測を計画している。HO₂反応性測定も組み込むことによりオキシダントの生成効率を評価することにより、反応前駆物質の評価に加えて総合的なオキシダント生成能を評価することを計画している。

現在まで蓄積してきた知見を領域化学モデルに組み込み、それぞれの発生源からの未知VOCの感度解析を行い、オキシダントの制御戦略についての科学的基礎を提案する。また、HO₂の新たな反応パスについても検証を行う。

6. これまでの発表論文等

・平成22年度堀場雅夫賞受賞

「ポンプ・プローブ法によるOH反応性測定と大気質診断法の開発」

・“Influence of extensive Compressed Natural Gas (CNG) usage on air quality”, Jeeranut Suthawaree, Helena Akhter Sikder, Charlotte Emily Jones, Shungo Kato, Hitoshi Kunimi, Abu Naser Mohammed Hamidul Kabir, Yoshizumi Kajii, Atmospheric Environment, in press.

・“Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo”, Ayako Yoshino, Yoshihiro Nakashima, Koji Miyazaki, Shungo Kato, Jeeranut Suthawaree, Nobuo Shimo, Sou Matsunaga, Satoru Chatani, Eric Apel, James Greenberg, Alex Guenther, Hiroyuki Ueno, Hiroyuki Sasaki, Jun-ya Hoshi, Hisashi Yokota, Koichiro Ishii, Yoshizumi Kajii, Atmospheric Environment, 49, 51-59,

doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.029, 2012

・「北米産針葉樹から放出されるVOCsの化学分析とOH反応性測定」山崎昌平, Amedro Damien Jean Emile, Charlotte Jones, 中嶋吉弘, 加藤俊吾, 梶井克純, 大気環境学会誌, vol.47, No.1, 9-17, 2012

・“A method to estimate the contribution of unidentified VOCs to OH reactivity”, Shungo Kato, Tadashi Sato, Yoshizumi Kajii, Atmospheric Environment, 45, 5531-5539, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.05.074, 2011

ホームページ等

<http://atmchem.apchem.ues.tmu.ac.jp/project.html>