

都市域における大気光化学反応について 未同定 VOC の OH 反応性寄与推定

首都大学東京 都市環境科学研究科
分子応用化学域 梶井 克純

1. 研究の背景

窒素酸化物(NO_x)や VOC の排出削減は確実に進んでおり直近の 10 年では大気中濃度で 10-20%の減少が認められている。このような前駆汚染物質の減少にも係らずオキシダントは約 2%毎年で増加傾向にある。対流圏のオゾンはメタンに匹敵する強い放射強制力を持つことから、今後の地球温暖化問題においても重要な化学物質である。前駆物質の削減が進行しているにもかかわらずオキシダント増加が日本のほとんどの都市域で起こっていることが明らかとなり、その現象解明が急がれている。増加要因として

バックグランド濃度の増加(中国からの越境汚染)

NO_x 濃度の減少によるオゾンの高効率生成

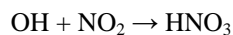
未計測 VOC の増加傾向

NO_x 削減によりオゾンの滴呈反応の減少

HO_x ラジカル反応機構

都市部の高温化(ヒートアイランド化)

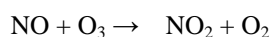
が提案されている。上記の複合的な要因により昨今のオゾン増加トレンドが観測されていると解釈することが妥当であると考えられる。しかしながらそれらの原因のどの要素が重要かによりオキシダントの制御に向けた行動指針も異なる。 のような中国からの越境汚染ということですべてを片づけてしまえばわが国の大気質改善に向けた自助努力が欠如することになり大変憂慮される事態を引き起こす可能性がある。また、夏季の光化学オキシダント増加は越境汚染とは無関係であることは明確である。 の可能性については、 NO_x と VOC の濃度バランスの問題である。 OH ラジカルから見た主要な反応相手は VOC(CO を含む)か NO_2 であり、VOC と反応する場合はラジカルサイクルが回りオキシダントが生成する。 NO_2 と反応すると HNO_3 (硝酸)となり、



R1

OH ラジカルはオゾンの生成に寄与せずに大気から除去される。高濃度の NO_x はオゾン生成を抑制する効果があるが、昨今の NO_x 濃度の減少は OH サイクルを加速する方向に寄与する、という可能性である。 については、どこまで VOC を網羅的に観測できているかという問題である。歴史的な経緯では非メタン炭化水素(NMHC)という分類で一部の炭化水素のみを考慮してきた。その後、アルデヒドなど一部の含酸素 VOC(OVOC)を測定項目に加えるようになった。現状での観測の場合、50-80 種類程度の VOC の濃度分析を行うのが通例である。都市の大気中に

は 500 種類以上の VOC が存在すると指摘している報告もあるが定かではない。また、植物起源の VOC についてもテルペノイドとして(イソプレンと 4 種類のテルペン類)を考慮するのみである。一部の人為起源 VOC は確かに削減が進み大気濃度が減少しているが、未計測の VOC に増加傾向のものが含まれる可能性は否定できない。都市周辺の温暖化などによる植物起源 VOC の排出強度のトレンドや植物の種類の多様化による植物起源 VOC の増加、都市生活での多様化による人為起源 VOC の多様化などの要因も考慮する必要があるかもしれない。 NO によるオゾンの滴呈反応によりオゾンの消失が



R2

都市域の発生源近傍では頻繁に起こっていたのが、NO_x 濃度の削減に伴い上記反応の寄与が低下し結果的にオゾン濃度を増加させるという可能性である。 はわれわれが想定しているラジカル連鎖反応の知識が不十分なため精度の高い予測ができていないことに起因する可能性である。既存の光化学理論を検証するためには実大気中で OH を含めたラジカル化学種(OH, HO₂, RO₂, NO, NO₂, NO₃)の精密測定とモデル予報との比較が重要となる。また、ラジカル類は反応性が高いことから均一な気相反応に加えてエアロゾルとのカップリングも考慮する必要がある。 については、オゾンが生成するメカニズムは化学反応過程で説明されるが、これらの化学反応は総じて活性化エネルギーが必要な反応であり、温度の上昇により反応が加速される。都市の気温は 100 年前に比べて約 3 増加したといわれている(ヒートアイランド現象)ので、オーバーオールのオゾン生成速度は数倍速くなる可能性がある。また、ヒートアイランド現象による局地風の減少による都市の換気機能の低下に伴い、オキシダントが停滞することも指摘されている。未計測 VOC の寄与を明らかにするため我々は以前から種々の環境下において OH 反応性を測定してきた。OH ラジカル反応性測定では我々の開発したレーザーフラッシュポンプ - プローブ法を用いた。

2. OH 反応性観測

OH ラジカルの反応性観測については、本研究の先行研究として 2004 年から首都大学周辺大気、2005 年はドイツのユーリッヒにある SAPHIR チャンバーでの大気計測、2006 年は苫小牧にある北海道大学演習林での森林大気観測などを行ってきた。首都大の周辺大気の観測研究により

70 種類の VOC 計測で予測した OH の反応性では説明できない未知なる OH の反応相手 (Missing sink)が存在する

その missing sink が顕著な季節変動を示す(Missing sink の大きさは概ね 15-50%であるが冬季はほとんど観測されない)

Missing sink と一部の含酸素 VOC(OVOC)と相関が認められる

Missing sink とエアロゾルには相関がない

という事実が明らかとなっている。これらのことから、missing sink として大気に直接放出され

た化学物質に加えてはなく 2 次的に大気中で生成してくる OVOC などが有力な候補となる。これらを明らかとするためにユーリッヒの SAPHIR チャンバーによる模擬大気の観測を行った。模擬大気の照射により確かに missing sink が生成することが明らかとなったが、チャンバーの内壁に付着した化学物質が光照射の際に脱着し OH と反応する可能性もあり、missing sink の特定には至っていない。植物起源物質の寄与を調べるため北大の演習林で観測を行ったところ、OH ラジカルの反応性の絶対値は 2 s^{-1} と比較的小さいながら missing sink が 1/3 程度存在することが明らかとなった。これらの事実を踏まえ、2007 年夏季および冬季に東京都立環境科学研究所(足立区東陽町)において都市大気の集中観測を行った。

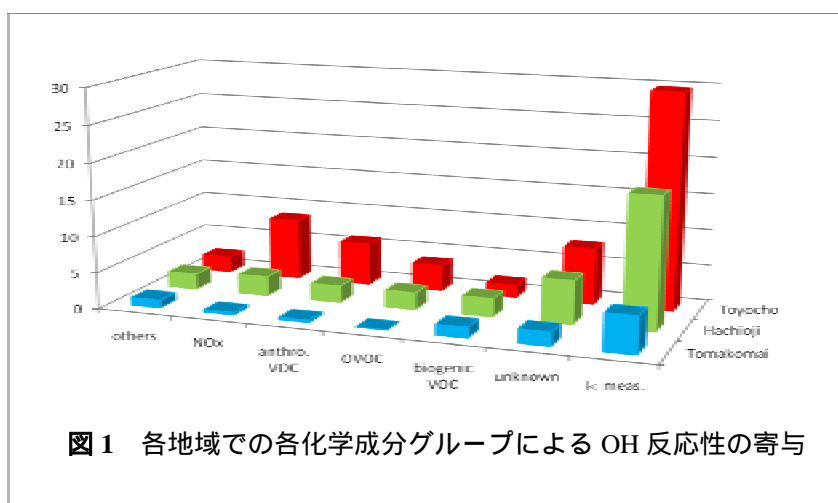


図 1 各地域での各化学成分グループによる OH 反応性の寄与

図 1 に今までの観測結果と本観測で得られた結果をまとめて示す。一番右側のプロットはトータル OH 反応性であり、苫小牧 < 八王子 < 東陽町 という順番になっている。郊外地域である八王子と都心と位置付けられる東陽町の結果を比較すると、OH 反応性の差異を与えているのは主に AVOC (anthropogenic VOC) と NO_x の違いで説明できる。その他の化学成分グループは比較的類似の値を示す。都心と郊外大気の本質は大きく異なると考えられるにもかかわらず missing sink の大きさはほぼ同じであることが興味深い。また、苫小牧で観測された BVOC の OH 反応性は 1.4 s^{-1} であり、

表 1 各地域における各化学成分グループの OH 反応性

	都心部(東陽町)	郊外(南大沢)	森林(苫小牧)
NO _x / s ⁻¹	8.0	2.7	0.3
AVOC / s ⁻¹	5.9	2.3	0.3
BVOC / s ⁻¹	1.8	2.5	1.4
Total / s ⁻¹	30	18	5

全体の 28% である。苫小牧の missing sink は全体の 33% もあり 2 s^{-1} であった。絶対値として比較すると BVOC に対して 1.43 倍の missing sink が存在することになる。その主要因について

は現在解析中であるが、missing sink と植物由来の Isoprene が強い相関を示すことから missing sink も植物由来の 1 次発生源あるいは Isoprene などのテルペノイドの 2 次的な酸化物の可能性が大きいと考えている。苫小牧の結果を直接都心大気にあてはめることは難しいが、都心の BVOC の反応性が 1.8 s^{-1} であることから、植物由来の missing sink として $1.8 \times 1.43 = 2.6 \text{ s}^{-1}$ と大雑把に推定される。この値から植物由来の missing sink の重要性は疑う余地がないが、今回観測された東陽町での missing sink は 8 s^{-1} であり、その他の化学物質の寄与も大きいものであった。今後はその原因物質の特定を急ぐ必要がある。

表 2 地域別の OH ラジカル反応性の missing sink

	都心部(東陽町)	郊外(南大沢)	森林(苫小牧)
絶対値 / s^{-1}	8	6	2
寄与率	26%	33%	33%

3. GC 分析における未同定ピークの OH 反応性

図 3 に首都大周辺である時期にサンプルした大気の GC-FID の結果の 1 例を示す。約 70 種類の同定ピークに加えて 30 ほどの未同定ピークが観測される。これらの未同定ピークがどの程度 OH ラジカル反応性を有しているかを知ることは大変重要である。

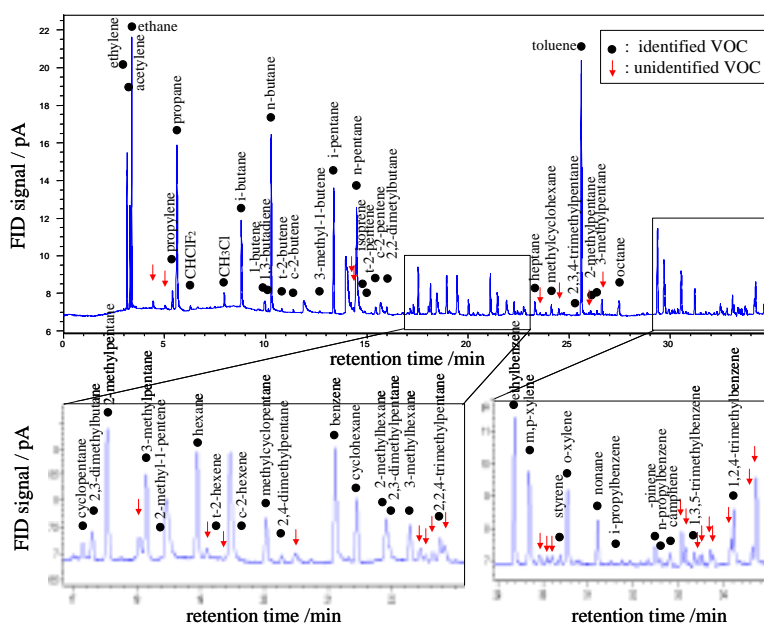


図 3 典型的な大気試料の GC-FID クロマトグラムの一例(首都大周辺大気)

そこで、我々は試料大気に OH ラジカルを暴露した場合としない場合のガスクロ分析を行い、未同定ピークの OH 反応性に対する情報を得るシステムの開発を行った。

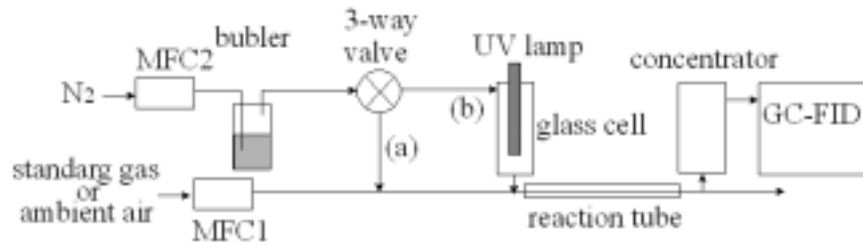


図4 OH 暴露による OH 反応性システムの概略図

図4に示すように3方バルブにより水蒸気を含む窒素をUVランプを通す場合と通らない経路を作り試料大気と反応管(reaction tube)の入り口で混ぜる。UV ランプを經由した窒素は大量のOHラジカル(数ppb程度)を含んでおり、反応管内でVOCと反応しそれぞれの反応性に従いVOC濃度が減少する。

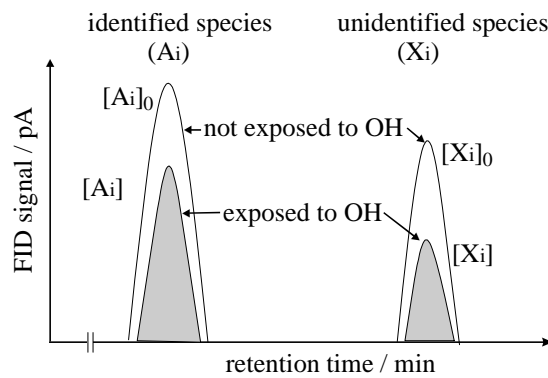


図5 OHの暴露による同定(A)および未同定ピーク(X)のクロマトグラム変化の概念図

同定化学種を A_i 、未同定化学種を X_i としてそれぞれOH暴露による変化量について調べることにより未同定化学種のOH反応性について検討した。

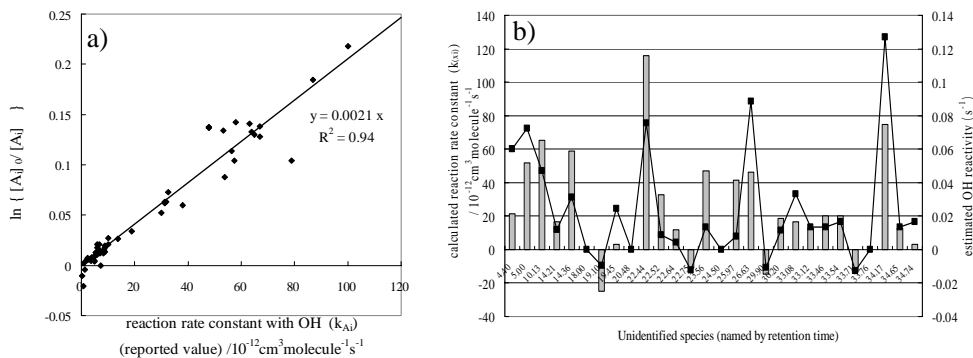
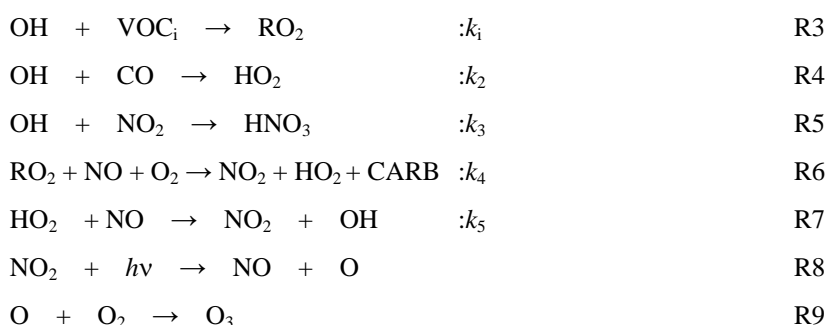


図6 a)同定化学種のOH暴露による濃度変化量と反応速度の関係 b)未同定化学種のOH反応性

図 6 a)に同定化学種の結果を示す。良好な直線が得られ、この直線を利用して未同定化学種について OH ラジカルとの反応速度定数を決定し、GC クロマトグラムの保持時間とピーク強度から未同定化学種の濃度を推定し、OH 反応性(= $k_{OH} \times [Xi]$)を決定し図 6 b)に示した。この結果により未同定 VOC の全 VOC における OH 反応性の寄与は 20%程度に及ぶ場合があることが明らかとなった。全 OH 反応性に対する VOC の寄与は季節により大きく異なるが 25 から 35%程度となることから今回明らかとなった未同定 VOC の全 OH 反応性に対する寄与は 5 から 7%程度であることが判明した。Missing sink は 30 から 50%にも及ぶことから、ガスクロ分析で検出されていない化学物質について更なる検討が必要であると考えられる。

4. オキシダントポテンシャル

大気中でひとたび生成した OH ラジカルが最終的に NO_2 と反応し硝酸(HNO_3)になるまでにどれだけ多くの RO_2 および HO_2 を産出するかがオキシダントの生成に直接かかわる。ここでひとたび生成した OH ラジカルとは NO との反応で再生してきたものは含まず、オゾン、アルデヒドや亜硝酸の光分解などにより作られたものと定義する。都市大気の場合日中では、 NO_x 濃度が高いので過酸化ラジカル(RO_2 および HO_2)は全て NO を酸化して NO_2 生成に寄与し、生成した NO_2 は光分解で全てオゾンを生成すると仮定できる。



1 分子の OH ラジカルから産出する過酸化ラジカルの数について定量評価を行った。単位時間当たりの過酸化ラジカルの生成量を P_{RO_2} とすると

$$P_{RO_2} = k_2 [CO] [OH] + 2\sum k_i [VOC_i] [OH] \quad E1$$

上式のように定義される。大気中に生成した 1 分子の OH ラジカルから生成する過酸化ラジカルの積算生成量をオキシダントポテンシャル(Φ)とすると

$$\Phi = \frac{\int_0^{\infty} P_{RO_2} dt}{[OH](t=0)} \quad E2$$

上式のように定義される。ここで $[OH](t=0)$ はオゾンやホルムアルデヒドなどの光分解過程などによる大気中に生成する OH ラジカルの初期濃度である。 Φ を計算するためには $\sum k_i [VOC_i]$ を知る必要がある。個々の VOC の化学分析から $\sum k_i [VOC_i]$ を見積もったものと、OH 反応性の計測から見積もったものを使って Φ の計算を行い両者の比較を行った。

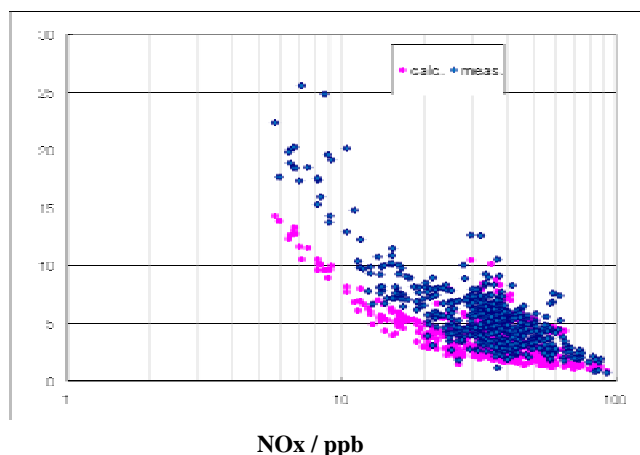


図7 オキシダントポテンシャルと NO_x 濃度の関係

図7にオキシダントポテンシャルを NO_x 濃度の関数として示した。青印が OH 反応性を実測した結果を用いた場合であり、ピンク色は 80 種類の VOC をはじめとする化学成分の濃度データを用いた場合である。NO_x 濃度の高い領域ではオキシダントポテンシャルは小さく 1 から 2 程度となる。1 分子の OH ラジカルから生み出される過酸化ラジカル量で定義されることから、値が 1 ということはオキシダントを生み出さない(OH ラジカルが 1 分子生成するためにはオゾン 1 分子必要とするのでオゾン生成の観点からするとヌルとなる)。NO_x 濃度が 20 ppb 以下では顕著なポテンシャルの増大が見られ、観測された最も低濃度 NO_x(5-6 ppb)では 15-20 分子のオキシダントを生成する能力があることを示している。高濃度の NO_x 領域では R5 反応が卓越しラジカルサイクル回転の効率が低く、オキシダント生成が進まない。図7では NO_x 濃度が減少すればするほど Φ が大きくなる傾向を示すが、NO_x が 1 ppb を切るような濃度領域では再び Φ が低下すると考えられる。 Φ の値は実測の OH 反応性をを用いた場合は計算から導かれた OH 反応性をを用いた場合に比べ系統的に大きな値を示す。NO_x 濃度が低い場合その差異が顕著となり、NO_x が 5 ppb 以下の領域では 2 倍程度と推定される。Missing sink の値としては 25%程度の違いであっても、ラジカルサイクルは非線形な応答を生み出し、最終的なオキシダント生成能を議論する場合は数倍の違いを生み出すことになることから、正当な VOC の評価が必要不可欠となる。