

[報告]

# GC-FID を用いた競争反応法による都市大気の OH 反応性測定

加藤 俊吾\* 野崎 祥志\* 中嶋 吉弘\*\* 梶井 克純\*\*\*

上野 広行 内田 悠太 石井 康一郎

(\*首都大学東京大学院 \*\*東京農工大学大学院 \*\*\*京都大学大学院)

## 1 はじめに

大気中にはさまざまな微量気体成分が存在し、特に揮発性有機化合物(VOC)は、都市などの発生源地域においては数百種類検出されたという報告がある。これらを個別に全て測定して網羅することは多大な労力を必要とし、継続的な測定は実際には困難である。また、現在通常に行われている測定手法では、取りこぼしているものがあることが示唆されている。そのため、大気中微量気体成分を全て測定するのではなく、ある大気中に含まれている微量気体成分がオキシダント生成などの化学反応にどの程度関わるかを調べるため、OH ラジカル反応性を直接測定する新たな手法によって、さまざまな環境で測定を行ってきた<sup>1-6)</sup>。

これまでレーザーポンプ&プローブ法という手法で OH 反応性の測定を行ってきた。ポンプレーザーで大気中に OH ラジカルを生成し、その OH ラジカルが大気中の微量気体成分と反応して濃度が減少してゆく様子をプローブレーザーで検出する手法である<sup>7)</sup>。

東京郊外の南大沢<sup>2)</sup>、東京都心の東陽町<sup>3),6)</sup>などの測定結果から、通常に測定される微量大気成分だけでは直接測定される OH ラジカル反応性は説明できず、大気中 VOC 全体の 3 割程度に相当する未知成分が存在することが示唆されている。また、この未知成分に対する未同定の VOC による寄与の推定も行われているが、VOC の寄与だけでは OH 反応性の差は説明できない<sup>8)</sup>。このような測定法を外気だけではなく、車の排気ガスや植物からの放出などについても測定しており、発生源においても未知成分があることが分かっている<sup>9),10),11)</sup>。

このような新しい情報を提供してくれる手法ではあるのだが、レーザーを 2 台(色素レーザーの励起レーザーを別に数えれば 3 台)必要とし、操作に熟練を要する、比較的大きな装置となるなど、一般に普及するには課題がある。そのため、本研究では OH ラジカル反応性を

もっと汎用性の高い装置を用いて測定することを目指している。

これまで、競争反応法の原理を利用して、検出器に陽子移動反応質量分析器(PTR-MS)を用いた測定が提案されてきた<sup>12-15)</sup>。この手法では干渉の影響が懸念される、絶対値の測定の信頼性が低いなど、問題点はあるが、実大気の測定も可能な手法である。PTR-MS は VOC をリアルタイムで高時間分解能の連続測定ができるというすぐれた特性を持っているが<sup>16)</sup>、高価であり一般に普及する装置であるとは言いがたい。そこで検出器に一般的に利用され比較的安価な GC-FID を用いて、競争反応法の原理で OH ラジカル反応性を測定することを試みた。時間分解能は劣るが、OH ラジカル反応性測定が一般的な装置として普及できる可能性がある。

## 2 測定方法

### (1) 競争反応法(CRM)

競争反応法は、反応速度定数既知の参照する物質と目的の物質が混合しているところに反応性物質(ここでは OH ラジカル)を混合して反応を起こし、参照物質の反応による減少と目的物質の反応による減少から、目的物質の反応速度定数を求める手法である。大気中の OH 反応性測定のために、今回は 2,4-dimethyl-1,3-pentadiene (DMP)を参照物質として用いた。

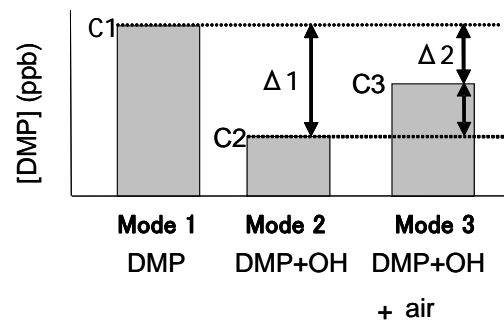


図1 競争反応法の原理

測定には3つのモードがある(図1)。DMPの流れに窒素(またはゼロガス)を混合した流れのDMPを測定(Mode 1)、そこにOHラジカルを生成して反応により減少したDMPを測定(Mode 2)、窒素の流れを測定大気に切り替えてDMPを測定(Mode 3)する。Mode 3では大気中の成分がOHラジカルと反応してOHラジカルが消費されるため、DMPのOHラジカルとの反応による減少が抑えられる。Mode 1とMode 2のDMP濃度差を $\Delta 1$ 、Mode 1とMode 3のDMP濃度差を $\Delta 2$ とすると、測定大気のOHラジカル反応性は以下の式から求めることができる。

$$k_{OH} = \{ \Delta 1 / \Delta 2 - 1 \} \times k_{DMP} \times [DMP] \quad (式 1)$$

ここで、 $k_{OH}$ は測定大気のOHラジカル反応性( $s^{-1}$ )、 $k_{DMP}$ はOHラジカルとDMPの反応速度定数( $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ )、 $[DMP]$ はDMPの濃度( $molecule cm^{-3}$ )である。

### (2) 測定装置

装置の概略を図2に示す。DMPや窒素、測定大気はマスフローコントローラー(MFC)で流量制御をし、OHラジカルは水を窒素でバブリングしたものに紫外線を照射して生成した。DMPの検出には濃縮装置(DKK GAS30)を用い、DMPの分析にはGC-FID(Agilent 6890)を用いた。濃縮、分析の時間をなるべく短縮し、10分で1回の分析を行うように調整をした。

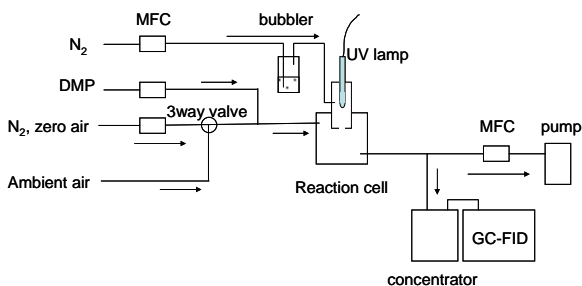


図2 装置の概略図

### (3) 観測

江東区の東京都環境科学研究所において、2009年10月27日~30日にかけて都市大気の集中観測を行った。このときに、一般的な大気汚染物(CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, VOCs)およびレーザーを用いたOHラジカル反応性の測定だけでなく、競争反応法によるOHラジカル反応性の測定も行い、この手法によるOHラジカル反応性測定が都市大気においても適切に行えるか比較した。

## 3 結果および考察

### (1) 観測結果

この東陽町での観測での微量大気成分についてはすでに報告されている<sup>3)</sup>。競争反応法によるOHラジカル反応性測定結果を一日ごとに図3に示す。また、レーザーを用いたOH反応性も同時にプロットしてあるが、こちらはこれまでさまざまな地点での測定をおこなっており、信頼できる測定結果と考えて比較を行った。レーザー法によるOHラジカル反応性の測定結果は、10月27日は $10s^{-1}$ 程度の比較的清浄な大気で、10月29日は $50s^{-1}$ 程度の汚染大気、10月30日は $30s^{-1}$ 程度の汚染大気となっており、日ごとに異なった状況となっている。競争反応法によるOHラジカル測定結果は、日ごとにみればレーザー法による測定結果と同様な傾向となっている。しかし、一日のなかでの変動傾向はあまり一致しているようには見られない。都市大気なので、一般的には朝及び夕方に交通量増加に伴う大気汚染物質の濃度上昇があり昼間は大気混合による汚染物質濃度減少が見られる。しかし、競争反応法の結果ではOHラジカル反応性が朝・夕に低くなるという逆の傾向が見られる(10月29日、30日)。

そこで、それぞれの日を区別して相関プロットしたOHラジカル反応性測定結果を図4に示す。全体として比較すると、楕円で示したようにレーザー法と競争反応法が同程度の値となる(1:1のラインにのる)傾向が見られる。しかし、29日、30日には競争反応法が低くなる(レーザー法が高くなる)プロットも多く見られている。

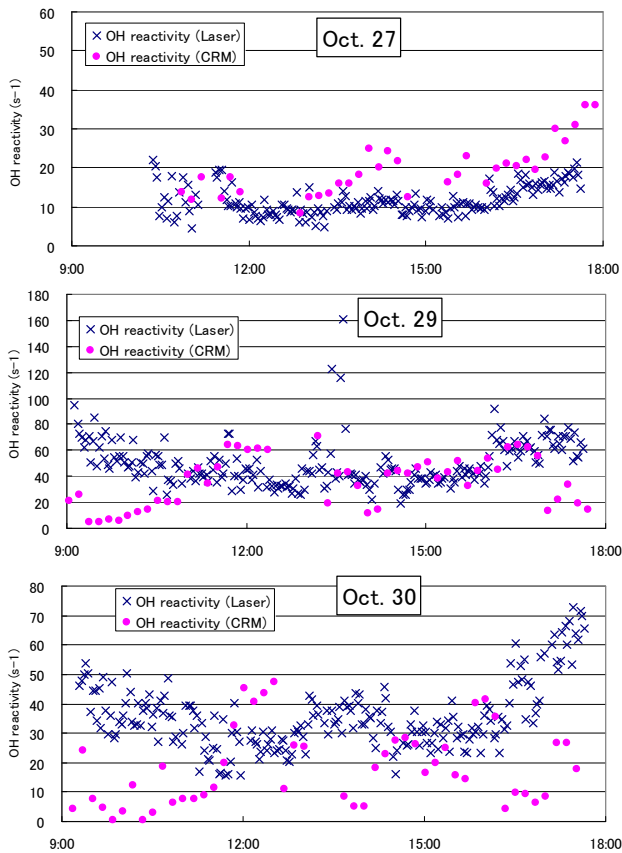


図3 レーザーとGC (CRM) で測定したOHラジカル反応性の比較

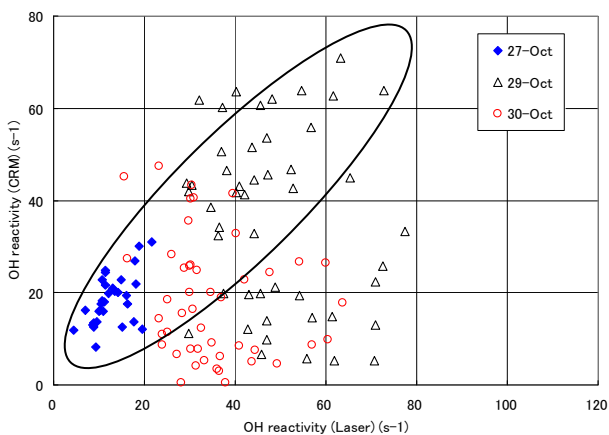


図4 レーザーとGC (CRM) で測定したOHラジカル反応性の日ごとに分けた相関プロット

(2) 測定の問題点の検討

競争反応法での測定結果が、朝・夕に小さくなる傾向が見られたため、測定結果を過小評価する要因があるのではないかと検討をおこなった。競争反応法と  $O_3$  濃度の時系列濃度変化を比較すると、ある程度の相関がみられたため、 $O_3$  が何らかの影響を与えているのではないかと考え、後日  $O_3$  添加実験を別に行って検討した。80ppb の  $O_3$  を添加した測定において、DMP 濃度が1割程度減少してしまう傾向がみられた。VOC の濃縮時に高濃度の  $O_3$  と DMP が狭い空間に存在して反応が起きてしまったと考えられる。しかし、この  $O_3$  による DMP 濃度減少が起こった場合、競争反応法により求められる OH 反応性は過小評価されることになり、 $O_3$  が少ない朝・夕の過小評価の説明にはならない。今回の観測結果の問題点の解決にはならないが、オゾン高濃度時の大気測定を行う場合には、大気採取ラインに  $O_3$  スクラバーをつけることが望ましい。なお、DMP がスクラバーへ吸着するなどということはなく、影響は見られないことを確認している。

別の可能性として、朝・夕には車の排気ガスの影響で  $NO_x$  濃度が高濃度になるため、その影響が考えられる。図5に  $NO_x$  濃度を区別してプロットした (30 ppb 以下, 30-55 ppb, 55-70 ppb, 70 ppb 以上)。図5に示した楕円は実線が 1:1 の良い関係にあるもので、破線は競争反応法が過小評価をしてしまうものを示している。破線の競争反応法の結果が小さくなる傾向がみられるプロットは  $NO_x$  濃度が高いときに集中しており、 $NO_x$  が競争反応法の測定結果に影響を与えていることが示唆された。レーザー法では測定値に干渉を与える  $NO$  が高くなるときには測定大気を希釈している。競争反応法においてはどのようなメカニズムで  $NO_x$  が OH 反応性の測定値に干渉をするのかまだ明確には説明ができていないが、測定大気の希釈をおこなうことによりある程度の干渉を回避するという対策が考えられる。

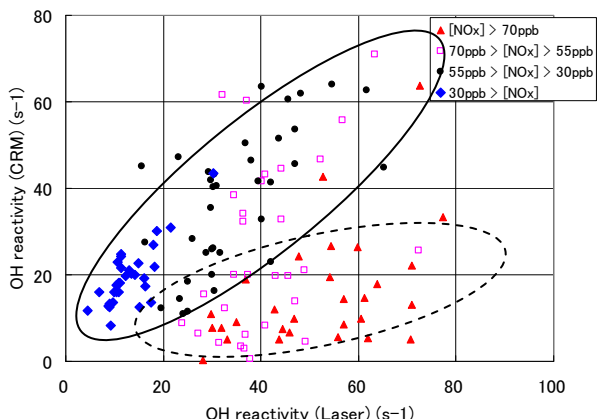


図5 レーザーとGC (CRM) で測定したOHラジカル反応性のNOx濃度ごとに分けた相関プロット

#### 4 まとめ

大気のOHラジカル反応性を、比較的簡単な方法で測定を行えるようにするため、GC-FIDを用いたOHラジカル反応性の測定方法を開発した。2009年10月に東陽町において大気観測を行い、従来のレーザーを用いたOHラジカル反応性と同時観測を行い、測定結果の比較を行った。このGC-FIDを検出器に用いたシステムでおおよそ10分間隔の自動連続測定を行うことができ、おおよそ同程度のOHラジカル反応性の値が得られた。NOxが高濃度となるときの過小評価をする傾向がみられたため、NOxが高濃度となる地点での測定では測定大気を希釈するなどの対策が必要となる。

現在、とくにVOCの測定結果などは単に濃度ではなくOHラジカル反応性を用いて報告・議論されることが一般的になりつつあり、これからOHラジカル反応性を直接測定するニーズが高まって行くことが考えられる。一般的に利用されているGC-FIDを用いた本手法がより確実なものとなれば、OHラジカル反応性の測定が広く行われるのに貢献できると考えられる。まだNOx高濃度時の過小評価などの問題点がみられるものの、この手法により実際の大气中での測定が可能であることが確認された。更なる改良による実用化を視野に入れたい。

#### 参考文献

- 1) Sadanaga, Y. et al., The importance of NO<sub>2</sub> and volatile organic compounds in the urban air from the viewpoint of the OH reactivity. *Geophysical Research Letters*, 31, L08102, doi:10.1029/2004GL019661 (2004)
- 2) Yoshino, A. et al., Measurement of total OH reactivity by laser-induced pump and probe technique : Comprehensive observations in the urban atmosphere of Tokyo. *Atmospheric Environment* 40, pp.7869-7881 (2006)
- 3) Yoshino, A. et al., Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo. *Atmospheric Environment*, 49, pp.51-59 (2012)
- 4) 吉野彩子ら, OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断—東京郊外における総合観測—, *大気環境学会誌*, 40, pp.9-20 (2005)
- 5) 梶井克純ら, 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, pp.259-267 (2006)
- 6) 中嶋吉弘ら, OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断 II— 東京都心部における総合観測 —, *大気環境学会誌*, 44, pp.33-41 (2009)
- 7) Sadanaga, Y. et al., 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, 8, pp.2648-2655 (2004)
- 8) Kato, S., Sato, T., Kajii, Y., Method to estimate the contribution of un-identified VOCs for OH reactivity, *Atmospheric Environment*, 45, pp.5531-5539, (2011)
- 9) Nakashima, Y. et al., Total OH reactivity and VOC analyses for gasoline vehicular exhaust with a chassis dynamometer, *Atmospheric Environment*, 44, pp. 468-475 (2010)
- 10) 亀井成美ら, 自動車排気ガスのOHラジカル反応性および反応性成分測定 *大気環境学会誌*, Vol. 45, No. 1, pp. 21-31 (2010)
- 11) 山崎昌平ら, 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, *大気環境学会誌*, vol.47, No.1, pp.9-17 (2012)
- 12) Sinha, V., et al., The comparative reactivity method - a new tool to measure total OH reactivity in ambient air.

- Atmospheric Chemistry and Physics, 8, pp.2213-2227  
(2008)
- 13) Sinha, V. et al., OH reactivity measurements within a boreal forests: Evidence for unknown reactive emissions, Environmental Science and Technology, 44, pp.6614-6620 (2010)
- 14) Kim, S. et al., Contributions of primary and secondary biogenic VOC to total OH reactivity during the CABINEX (Community Atmosphere-Biosphere Interactions Experiments)-09 field campaign, Atmospheric Chemistry and Physics, 11, pp.8613-8623 (2011)
- 15) 岡崎創ら, 競争反応法を用いた陽子移動反応質量分析計による実大気のOH反応性測定, 大気環境学会誌, 44, pp.236-241 (2009)
- 16) 加藤俊吾, 梶井克純, 陽子移動反応質量分析器による揮発性有機化合物の検出, 「真空」誌, 47, No.8, pp.600-605 (2004)