

中赤外レーザー分光法を用いた空気塊総体としての光化学オゾン生成能計測手法の提案

Direct observation of photochemical oxidants formation potential utilizing a laser flash photolysis and mid-infrared laser spectroscopy

宮崎 洸治¹、湯本 正樹¹、梶井 克純^{2,3}、和田 智之¹

Koji Miyazaki¹, Masaki Yumoto¹, Yoshizumi Kajii^{2,3} and Satoshi Wada¹

¹理化学研究所 光量子制御技術開発チーム, ²京都大学 地球環境学堂, ³国立環境研究所 地域環境研究センター

¹Photonics Control Technology Team, RIKEN Center for Advanced Photonics, RIKEN

²Faculty of Global Environmental Studies, Kyoto University

³Center for Regional Environmental Research, National Institute for Environmental Studies

We propose a novel method for direct observation of photochemical oxidants formation potential utilizing a laser flash photolysis and mid-infrared laser spectroscopy. Pulsed generated OH radicals by laser flash photolysis and HO₂ radicals generated via subsequent reactions in ambient are measured by mid-infrared cavity ring down spectroscopy with high time-resolution and sensitivity. The photochemical oxidants formation potential (the chain reactions efficiency) is derived analytically through these measurements. The ambient observations by developed instrument will be expected to provide more information for better understandings of peroxy radicals (HO₂, RO₂) reaction pathways and photochemical oxidant formation in atmosphere.

光化学大気汚染の規制対象物質である光化学オキシダント(O_x)は、オゾン(O₃)がその大部分を占める。日本においては、1970年に初めて、東京都で光化学大気汚染とみられる被害が発生し、こうしたオゾン曝露による呼吸器系などに対するヒト健康被害や、農作物減収など植物への直接的な影響が強く危惧されているため、オゾンの環境基準は「1時間値が0.06 ppm以下であること」と制定されている。しかし、年間を通じて環境基準を満たす測定局は圧倒的少数のままである。また、オゾンはCO₂、メタンに次ぐ温室効果気体であることから気候変動への影響も懸念されている。

光化学オゾンは、工場や自動車などから放出されるNO_x(=NO + NO₂)や揮発性有機化合物(VOCs)が大気中光化学反応を経て生成される。光化学オゾン生成過程の概略をFigure 1に示す。オゾン生成サイクルはOHラジカルによる揮発性有機化合物(VOC)や一酸化炭素(CO)の酸化反応から始まり、過酸化ラジカル(HO₂, RO₂)(R = C_xH_y)を与える。HO₂, RO₂ラジカルは大気中の一酸化窒素(NO)を二酸化窒素(NO₂)へと酸化し、それに続く光化学反応からO₃が生成される。HO₂ラジカルとNOの反応からOHラジカルが再生成され、オゾン生成反応は連鎖反応系を有している。

近年における排出ガス規制が功を奏し、オゾン生成の前駆物質となるNO_xやVOCsの大気濃度については1970年代より減少傾向にある。それに伴い、オゾン濃度についても1970年代から1980年代にかけて改善され、減少傾向にあった。しかし、最近10年に渡っては前駆物質が減少傾向であるにもかかわらず、オゾン濃度は増加傾向にあり、原因について議論が高まり、広く研究がなされている。

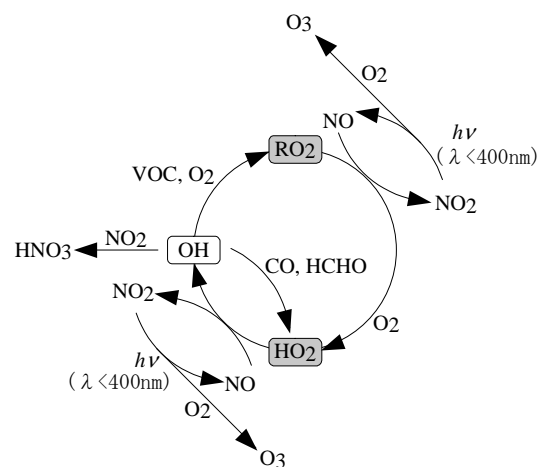


Figure 1 Schematic diagram of ozone formation in troposphere.

その場の空気塊のオゾン生成能(オゾン生成の連鎖反応効率)はこれまで、数百種類にわたる揮発性有機化合物(VOC)やNO_xを個別に計測するボトムアップ方式で見積もられてきた。しかし、数百種類に渡る大気中VOCの濃度を漏れなく計測するのは実質上不可能であるため、観測規模に比べて精確にオゾン生成能を評価できないといった点が問題である。そこで、その場のオゾン生成能を比較的小規模な観測体系で高精度に評価する手法としてOH反応性を用いた評価法が梶井ら(2006)により開発された。この手法では、その場の空気塊にOHラジカルをパルス的に極微量生成させ、OHラジカル濃度減衰を高時間分解に観測することで、OHの反応性(大気寿命の逆数, s⁻¹)を計測する。これにより空気塊に存在するすべてのVOCを反応性という観点から定量できるため、ボトムアップ方式に比べてより精確なオゾン生成能の評価が可能である。一方でこの手法の欠点はVOCの同定まではできないため、その場の空気塊に存在するVOCの種類まで考慮して、つまりOHラジカルとの反応から生成される過酸化ラジカル(HO₂, RO₂)といった中間体ラジカルの反応過程までを考慮してオゾン生成能を評価することはできない点である。

そこで本研究では、中赤外キャビティリングダウン(CRD)法によるOH, HO₂ラジカル直接計測法を新規に開発し、OH反応性のみならずOHラジカルとの反応から生成されるHO₂ラジカルの生成・消失プロセスを高時間分解に観測し、オゾン生成の連鎖反応効率(オゾン生成能)を解析的に求めることで、数百種類に渡る揮発性有機化合物(VOC)を網羅的に評価できる手法を提案する。これにより非常に複雑な光化学オゾン生成メカニズムの全体像をトップダウン方式で把握し、その場の空気塊のVOCのオゾン生成能を迅速に、かつ詳細に計測が可能となる。

提案する装置の全体図をFigure 2に示す。HO₂ラジカルの直接計測法として中赤外CRD法を用いた計測法を新規開発する。CRD法は2枚の高反射率ミラー(>99%)で光学キャビティを構成し、キャビティ内に閉じ込められた光の強度減衰を観測することで、分子の吸収を測定する超高感度な吸収法である。HO₂ラジカルは基本音振動遷移による吸収断面積が大きく、選択性の高い吸収を中赤外域にもち、その中でも本研究では、水蒸気による吸収が小さい00伸縮に基づくν₃バンド(9 μm)を用いる。レーザー光解離反応管で生成する初期OHラジカル濃度は擬一次反応を成り立たせるため極微量であり(10⁹ molecules cm⁻³)、検出下限0.1 ppt(2×10⁶ molecules cm⁻³)程度の高感度なHO₂計測が要求される。

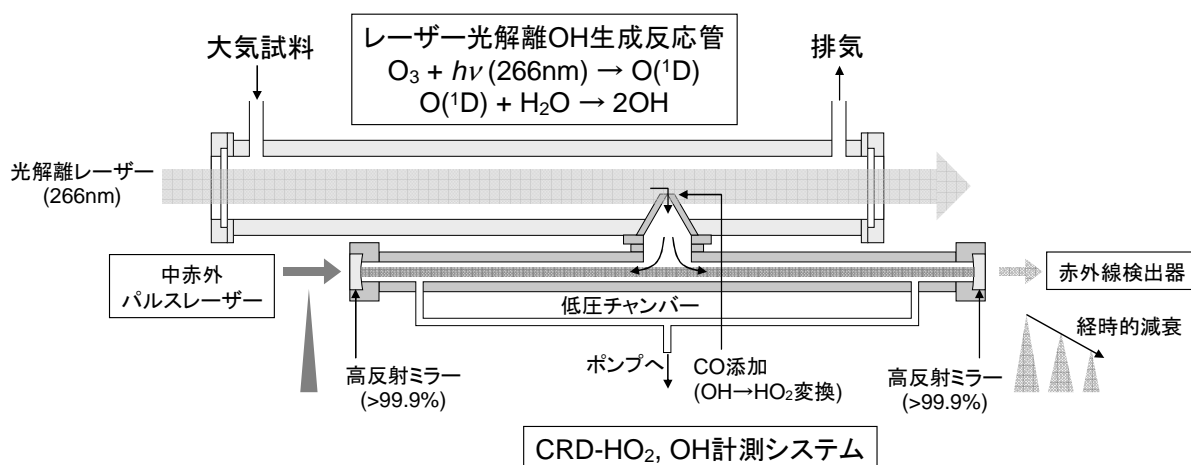


Figure 2 Schematic diagram of proposed instrument.