

報 文*

化学増幅法による都市汚染大気中の過酸化ラジカルの測定

澤田 寛己^{®1}, 野間口知基¹, 興津 健二¹, 竹中 規訓¹, 坂東 博¹Measurement of atmospheric peroxy radicals in the polluted-urban air
using a chemical amplificationHiromi SAWADA¹, Tomoki NOMAGUCHI¹, Kenji OKITSU¹,
Norimichi TAKENAKA¹ and Hiroshi BANDOW¹¹ Department of Applied Materials Science, Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 599-8531

(Received 7 May 2004, Accepted 19 August 2004)

In September 2001, January 2002 and December 2003, we measured peroxy radicals (RO₂) in urban polluted air using the Peroxy Radical Chemical Amplification (PERCA) method. Since the observation site in 2003 was much affected by automobile exhaust, during the observation the average NO_x concentration exceeded 90 pptv. In this observation, the daytime RO₂ concentration was similar to that at other observation sites, and in the reported literature. However, in 2003 measurement, the nighttime RO₂ concentration was found to be below the detection limit (3.5 pptv) most of the time. This result was different from the other two measurements. Though a difference was not seen in the RO₂ concentration in the observations of 2001 and 2002, the average O₃ concentration was very different. These results obtained in this study for urban polluted air can not be explained based on general knowledge about atmospheric chemistry, especially concerning the correlation between the RO₂ and O₃ concentrations.

Keywords : peroxy radicals; ozone; the polluted-urban air; PERCA; atmospheric chemistry.

1 緒 言

大気中に極微量に存在する OH ラジカルは大気中のほとんどの微量成分の動態にかかわる活性種で、例えば、大気中での非メタン炭化水素類など一次汚染物質の寿命や、オゾンなど二次汚染物質の生成に影響を与える。HO₂ ラジカルは汚染大気中では NO と、清浄大気中においてはオゾンと反応することで OH を生成する、すなわち OH のリザーバとしてはたらく^{1,2)}。有機過酸化ラジカル (RO₂) は大気中での炭化水素類の酸化過程の中間体として存在することと、化学的に HO₂ ラジカルとよく似た性質を示すことから、上記の HO_x (OH + HO₂) 同様、大気化学にお

いて重要な物質である。よってこれらラジカルの環境中に存在する濃度の測定は大気化学の反応系を知る上で重要である。

いくつか報告されている大気中 OH 及び過酸化ラジカル RO₂ (HO₂ を含む) の測定方法の一つとして化学増幅法 (Peroxy Radical Chemical Amplification, PERCA) がある。Cantrell らにより開発されたこの方法は、RO₂ 類が直接関与した連鎖反応において NO が NO₂ に増幅変換され、この反応により生じた NO₂ を測定しラジカル濃度を算出する方法である^{3)~5)}。この方法を用いた観測もいくつか報告されている^{6)~8)}。このほかにも環境大気中のラジカル測定法としていくつか報告されており、OH や HO₂ を測定する方法としてレーザー誘起蛍光法 (Laser Induced Fluorescence, LIF)^{9)~12)} や差分吸光光度法 (Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS)¹³⁾¹⁴⁾ があり、多

* 若手研究者の初論文特集

¹ 大阪府立大学大学院工学研究科機能物質科学分野: 599-8531
大阪府堺市学園町 1-1

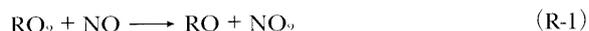
くの観測に利用されている。報告されている観測の多くは炭化水素、NO_xなど汚染物質の一次排出源の少ない地域で行われている。この理由として、ラジカル種の反応性が非常に大きく、多くの物質と反応するために解析が困難であることや、エアロゾルによるラジカルの消失など、観測結果に及ぼす不確定要素が多いことが挙げられる。

本研究では、比較的簡便で安価である PERCA 法を用いて大阪府堺市及び大阪府泉大津市における大気中の RO₂ 濃度の測定を行った。また、得られた都市汚染大気中の RO₂ 濃度の日変動と他の汚染物質、オゾンや NO_x などの関連について検討を行った。

2 実 験

2.1 化学増幅法

化学増幅法において利用される一連の反応を以下に示す。



大気中に含まれる RO₂ は、添加され高濃度で存在する NO との反応により RO へ変換され (R-1)、更に RO は空気中に含まれる O₂ との反応により HO₂ へと変換される (R-2)。生じた HO₂ は、大過剰に添加された NO 及び CO によって (R-3)、(R-4)、(R-5) 式で表される反応を優先的に繰り返すことで NO を NO₂ へと変換させる。この増幅変換の連鎖反応により生じた NO₂ 濃度 (ΔNO₂) から RO₂ 濃度を求める。すなわち、連鎖反応回数を N_{Cl} とすると [ΔNO₂] = [RO₂] × N_{Cl} で表される。また、この反応の他に以下に示すような停止反応がある。



(x = 1 or 2)

ここで wall とは実験装置内でラジカルが通過する経路の壁面を指す。またこのほかに、HO₂ + OH、OH + OH、HO₂ + O₃、OH + NO₂ などの反応が存在するが、OH や HO₂、O₃、NO₂ の濃度は、NO や CO に対して十分小さいので、これらの反応は無視できる。

化学増幅法の校正には水蒸気・酸素同時光分解法を用いた¹⁵⁾。これは水蒸気を含む空気に水銀ランプ (λ = 185

nm) を照射することで水分子を分解し、OH と水素原子を生成し、水素原子は反応 (R-5) によって HO₂ を生成するという方法である。このとき酸素原子も同時に分解し O₃ を生成する。生成された OH は、校正ガスに CO を加えることで HO₂ に変換する (R-4, 5)。これらの反応から下式が得られる。

ここで σ_{H₂O}、σ_{O₂} はそれぞれ水分子と酸素分子の 185 nm の

$$\frac{[\text{HO}_2]}{[\text{O}_2]} = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_{\text{O}_2}} \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{O}_2]}$$

波長における吸光断面積を表しており、文献値を用いる。ガス中に含まれる水蒸気濃度及び O₃ 濃度を測定することにより、この式から生成された HO₂ 濃度が算出される。発生させた HO₂ 濃度が 100 pptv 以下で連鎖反応回数 N_{Cl} はほぼ一定となり、約 250 であった。

また、化学増幅法では、大気中の水蒸気存在により増幅率が減少することが報告されている¹⁶⁾。本実験装置におけるこの効果について、校正ガスに水蒸気を更に加えることで増幅率の水蒸気濃度による減衰を求めた。その結果を校正ガスに水蒸気を添加しないときの増幅率に対して、相対湿度が約 90% (298 K) になると、連鎖反応回数は約 35% に落ちる。実環境データの解析時には、この湿度による影響を補正したものを用いた。

2.2 ルミノール化学発光法

化学増幅反応により得られた NO₂ の検出方法としてルミノール化学発光法を用いた。この方法は、NO₂ とルミノール溶液の気-液反応により生じる化学発光を測定するものである¹⁷⁾。一般に市販されている乾式の化学発光方式窒素酸化物計とは異なり、ppmv レベルの高濃度 NO 共存下においても ppbv レベルの NO₂ の定量が可能である。一方で、ルミノールが大気試料中に共存する他の酸化性物質と反応し、化学発光を生じるといった欠点もある。

化学増幅法とルミノール化学発光法を組み合わせた実験装置図を Fig. 1 に示す。増幅反応管 {o.d. 6.35 φ × 1480 mm 四フッ化エチレン-パーフロアルキルビニルエーテル共重合樹脂 (PFA) 管} に導入された試料大気は NO (3 ppmv) 及び CO (10%) が添加される。反応管内を通った試料をその後テフロンフィルターに通し、ラジカルを消失させ、増幅反応を停止させる。これにより、増幅反応の反応時間は一定時間 (本実験では 1.3 秒) に調節される。反応セル内に導入された試料ガスに含まれる NO₂ はセル内にあるアルカリ性のルミノール水溶液と接触、反応し、化学発光を生じる。その発光の検出には光電子増倍管 (浜松フォトニクス, R268) を用いた。

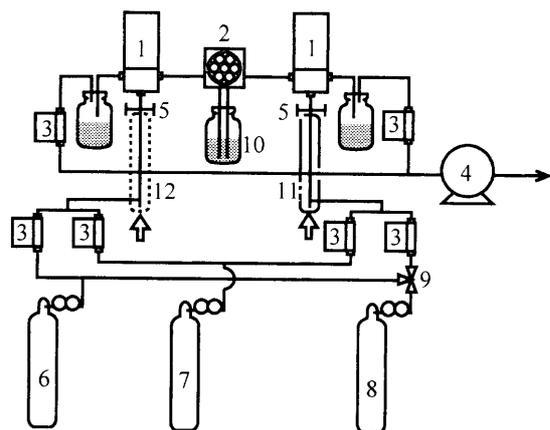


Fig. 1 Schematic drawing of a chemical amplifier instrument

1: luminol-chemiluminescence detector; 2: peristaltic pump; 3: mass-flow controller; 4: diaphragm pump; 5: Teflon filter; 6: nitrogen; 7: nitric oxide (100 ppmv)/nitrogen; 8: carbon monoxide; 9: 3-way-valve; 10: luminol solution; 11: PERCA reactor tube; 12: reference tube, arrows: sample inlet

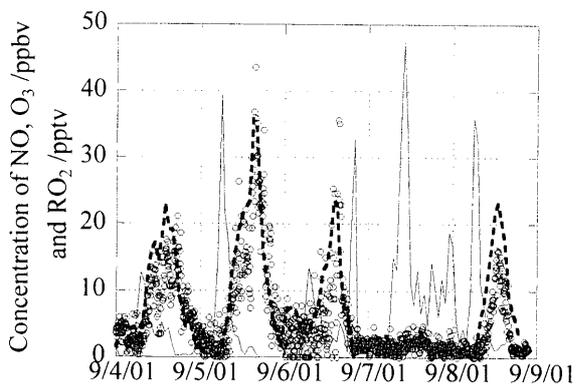


Fig. 2 Time profile of RO_2 , NO and O_3 concentration at Osaka Prefecture Univ. (OPU), Sakai, in Sep. 2001

Solid and dashed lines show NO and ozone concentration, respectively. Open circles indicate RO_2 concentration.

本法では RO_2 濃度を, 連鎖反応により生成した NO_2 の濃度として測定している. しかしながら, 大気中にも NO_2 は存在し, 短い時間幅で濃度変動を示す. また, 実大気中存在する O_3 が増幅反応管内に導入されると高濃度で添加された NO と反応し NO_2 を生成する. このように, 実大気の測定においては大気中に存在する NO_2 や O_3 により化学発光信号のベースラインが大きく影響を受ける. このため, 増幅反応により増加した NO_2 濃度上昇分 (ΔNO_2) を判別することが困難となる. その対策として, CO を添加せず増幅反応が起こらない反応管を参照系とし

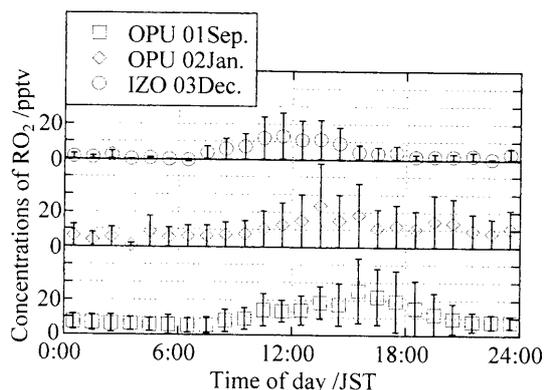


Fig. 3 Averaged diurnal variations of 1-hour average RO_2 concentration for each measurement period

て設置している. これにより, 大気中の NO_2 や O_3 による干渉を相殺し, RO_2 の連鎖反応で増幅した NO_2 のみを得ることができる. また, 増幅反応系においても 3 分ごとに CO と N_2 の導入を切り替え, 増幅反応が起こらないようにすることで, 参照系との同一性を随時確認しながら測定を行うことができる.

2.3 実大気観測

2001 年 9 月と 2002 年 1 月に大阪府堺市の大阪府立大学にて観測を行った. この敷地横には一次排出源と考えられる国道が通っており, 観測場所は道路からおおよそ 100 m 南である. このサイトでは NO_x , オゾンなどには一般的な都市大気型の日変動が見られる. また, 2003 年 12 月に大阪府泉大津市においても観測を行った. 観測場所は主要幹線道路から約 20 m のところにあり, ここは特に交通量が多く, 高速道路もあるため, 自動車から排出された大気汚染物質がきわめて多い地域である. 朝のラッシュアワーでは NO_x 濃度が 300 ppbv 以上になることも過去に確認されている.

3 結果と考察

観測の一例として 2001 年 9 月における NO, O_3 及び RO_2 の濃度変化を Fig. 2 に示す. 実線は NO を, 点線は O_3 , \circ は RO_2 濃度をそれぞれ表す.

Fig. 2 の結果を含む全 RO_2 の観測結果を, 1 時間平均値にした上で平均日変動として Fig. 3 に示す. 白抜きの上四角 (\square) が 2001 年 9 月の (OPU 0109), 白抜きの上三角 (\triangle) が 2002 年 1 月の大阪府立大学での測定結果 (OPU 0201) を, 白抜きの上丸 (\circ) が 2003 年 12 月の大阪府泉大津市での観測結果 (IZO 0312) をそれぞれ示す.

すべての観測において共通しているのは, 日の出時間付近から濃度の上昇が見られ (6:00~7:00 又は 7:00~8:00), 13:00~15:00 で最大となり, その後徐々に減

Table 1 Mean and range of concentrations of CO, NO, NO_x and O₃ in measurement period

Site	Date		CO/ppmv	NO/ppbv	NO _x /ppbv	O ₃ /ppbv
OPU	Sep. 2001	mean _{all}	0.55	6.0	47.9	7.4
		mean _{daytime}	0.50	8.0	48.6	9.4
		mean _{nighttime}	0.63	3.7	47.9	2.9
		range	<0.1 ^{a)} ~1.2	<0.1 ^{a)} ~47.5	15.5~128	<1.0 ^{a)} ~35.8
OPU	Jan. 2002	mean _{all}	0.58	0.8	7.5	2.6
		mean _{daytime}	0.57	1.5	8.0	2.9
		mean _{nighttime}	0.59	0.2	7.1	2.4
		range	<0.1 ^{a)} ~0.82	<0.1 ^{a)} ~3.1	2.8~15.0	<1.0 ^{a)} ~4.3
IZO	Dec. 2003	mean _{all}	0.30	41.2	68.6	11.3
		mean _{daytime}	0.32	63.4	95.9	9.5
		mean _{nighttime}	0.27	19.3	41.7	13.2
		range	<0.1 ^{a)} ~1.86	<0.1 ^{a)} ~>200 ^{b)}	9.3~>200 ^{b)}	<1.0 ^{a)} ~38.1

IZO: Izumiotsu, OPU: Osaka Pref. Univ., a) not measured (below quantification limit); b) not measured (above quantification limit)

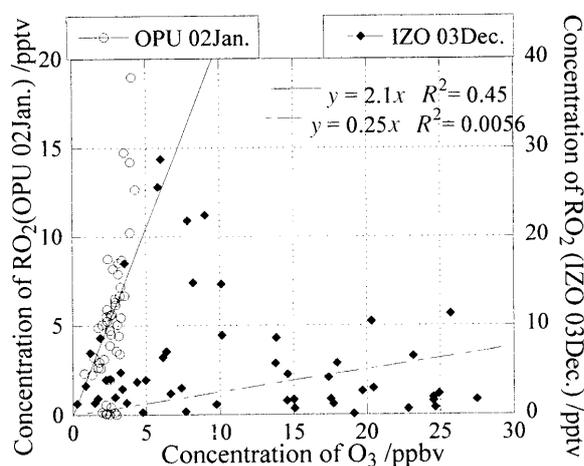


Fig. 4 Scatter plots between concentration of O₃ and concentration of RO₂ at Izumiotsu and OPU

少し、日没後は大きな変動は見られなくなっている点である。これは太陽光によるオゾンの光分解により生じたOHラジカル濃度の上昇によりもたらされるRO_xラジカル濃度の上昇によるものと考えられる¹⁸⁾。またいずれの観測においても最大のRO₂濃度は、夜間の濃度レベルに対していずれも12~16 pptv高くなっていた。今回2つの観測場所での3度の観測におけるRO₂の日変動は、過去に報告されている清浄大気中での観測における結果と同様の日変動を示し、日中では太陽光強度に酷似した変動が見られ、夜間では低濃度で存在し、大きな変動が見られなかった^{19)~21)}。

一方、両サイトにおける観測結果の相違点としては、大阪府立大学の夜間におけるRO₂濃度が5~10 pptvとなっていることが確認されたのに対し、泉大津市、すなわち自動車排ガスの影響を直接受ける大気の日間におけるRO₂濃度の多くは検出限界(3.5 pptv)以下であった。夜間に

存在するRO₂は、報告されているオゾン-オレフィン反応^{22)~27)}やNO₃-オレフィン反応²⁸⁾²⁹⁾がラジカル生成に寄与している結果と考えられる。

この点について、それぞれの観測におけるCO, NO, NO_x(=NO+NO₂)及びO₃それぞれの濃度の平均値、最大・最小値、昼間・夜間平均値(Table 1)から検討を行った。

特記すべき第一の点として、大阪府立大学の1月と9月における昼間のRO₂濃度の差異が小さいのに比べて、両者の昼間のO₃濃度の差は非常に大きくなっている点が挙げられる。昼間のRO₂の主生成反応としてO₃の光分解から生じたOHラジカルからの生成が考えられおり、RO₂の生成速度はOH、すなわちO₃に一次であると考えられるが、ここではその効果が見られなかった。2番目として、大阪府立大学では夜間のオゾン濃度が2 ppbv程度しか存在しないことに対し、泉大津市では平均で11 ppbvという結果が得られている。夜間のラジカル生成反応と考えられているO₃-、NO₃ラジカル-オレフィン反応においても上記の昼間のRO₂生成と同様にO₃濃度に一次の反応である。これに関して、横軸をオゾン濃度とし、左縦軸を2002年1月の大阪府立大学における、右縦軸に泉大津市におけるRO₂ラジカル濃度をそれぞれとった相関図をFig. 4に示す。先に述べたように大阪府立大学の1月では、オゾン濃度に対してRO₂ラジカル濃度は一次の相関が見られるが(R²=0.45)、これに対し泉大津市では相関が見られない(R²=0.0056)。今回の観測結果では上述のように一般的に考えられているO₃とRO₂ラジカル濃度との関係が見られなかった。泉大津市においては夜間にO₃濃度の上昇が見られ、このことに関しても従来の大気化学反応系の知見のみでは十分な説明ができない。

Table 1にまとめた今回の観測結果からも分かるように、自動車排ガスが多く、NO_x濃度が100 ppbvも存在す

るような都市汚染大気中においてもラジカルの存在が確認されたが, その濃度と清浄大気との間には大きな差は見られなかった. 今回の観測結果のみでは十分な説明をすることができなかった, 都市汚染大気中における O_3 と RO_2 濃度の関係については, 長期的な観測を行うとともに, 大気光化学反応にかかわる他の因子, 例えば非メタン炭化水素類の分布や大気中エアロゾル濃度, 気象 (風向など) についての観測, 検討が必要である.

文 献

- 1) W. Chameides, D. D. Davis: *J. Geophys. Res.*, **87**, 4863 (1982).
- 2) M. Monica, D. Perner, E. M. Hackenthal, S. Klüzer, L. Schütz: *J. Geophys. Res.*, **105**, 22685 (2000).
- 3) C. A. Cantrell, D. H. Stedman: *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 846 (1982).
- 4) C. A. Cantrell, D. H. Stedman, G. J. Wendel: *Anal. Chem.*, **56**, 1496 (1984).
- 5) C. A. Cantrell, R. E. Shetter, J. G. Calvert: *Anal. Chem.*, **68**, 4194 (1996).
- 6) C. Anastasi, R. V. Gladstone, M. G. Sanderson: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 474 (1993).
- 7) D. R. Hastie, M. Weissenmayer, J. P. Burrows, G. W. Harris: *Anal. Chem.*, **68**, 2048 (1996).
- 8) J. Hu, D. H. Stedman: *Anal. Chem.*, **66**, 3384 (1994).
- 9) E. L. Baardsen, R. W. Terhune: *Appl. Phys. Lett.*, **21**, 209 (1972).
- 10) C. C. Wang, L. I. Davis Jr.: *Phys. Rev. Lett.*, **32**, 349 (1974).
- 11) D. J. Creasey, P. A. Halford-Maw, D. E. Heard, M. J. Pilling, B. J. Whittaker: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 2907 (1997).
- 12) T. M. Hard, R. J. O'Brien, C. Y. Chan, A. A. Mehrabzadeh: *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 768 (1984).
- 13) G. H. Mount: *J. Geophys. Res.*, **97**, 2427 (1992).
- 14) G. H. Mount, J. W. Harder: *J. Atmos. Sci.*, **52**, 3342 (1995).
- 15) Y. Kanaya, Y. Sadanaga, J. Hirokawa, Y. Kajii, H. Akimoto: *J. Atmos. Chem.*, **38**, 73 (2001).
- 16) C. M. Mihele, D. R. Hastie: *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1911 (1998).
- 17) Y. Maeda, K. Aoki, M. Munemori: *Anal. Chem.*, **52**, 307 (1980).
- 18) H. Levy II.: *Science*, **173**, 141 (1971).
- 19) Y. Kanaya, K. Nakamura, S. Kato, J. Matsumoto, H. Tanimoto, H. Akimono: *Atmos. Environ.*, **36**, 4929 (2002).
- 20) X. Ren, G. D. Edwards, C. A. Cantrell, R. L. Lesher, A. R. Metcalf, T. Shirley, W. H. Brune: *J. Geophys. Res.*, D19, 4605 (2003).
- 21) G. Salisbury, P. S. Monks, S. Bauguitte, B. J. Bandy, S. A. Penkett: *J. Atmos. Chem.*, **41**, 163 (2002).
- 22) R. Atkinson, S. M. Aschmann: *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1357 (1993).
- 23) S. Hatakeyama, H. Akimoto: *Res. Chem. Intermed.*, **20**, 503 (1994).
- 24) C. Schäfer, O. Horie, J. N. Crowley, G. K. Moortgat: *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 1611 (1997).
- 25) S. E. Paulson, A. D. Sen, P. Liu, J. D. Fenske, M. J. Fox: *Geophys. Res. Lett.*, **24**, 3193 (1997).
- 26) N. M. Donahue, J. H. Kroll, J. G. Anderson, K. L. Demerjian: *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 1611 (1998).
- 27) R. Atkinson, J. Arey: *Atmos. Environ.*, **37**, S197 (2003).
- 28) S. M. Japer, H. Niki: *J. Phys. Chem.*, **16**, 1629 (1975).
- 29) C. A. Cantrell, W. R. Stockwell, L. G. Anderson, K. L. Busarow, D. Perner, A. Schmeltekopf, J. G. Calvert, H. S. Johnston: *J. Phys. Chem.*, **89**, 139 (1985).

要 旨

2001年9月と2002年1月及び2003年12月に化学増幅 (PERCA) 法を用いて都市汚染大気中の過酸化ラジカル (RO_2) の測定を行った. 2003年の観測サイトは自動車から排ガスの影響を受けやすいサイトであり, 観測期間中の NO_3 濃度は平均で 90 ppbv を超えていた. そのときの日中の RO_2 濃度は他の2回, 又はこれまでに報告されているものと同程度であった. しかしながら, そのサイトにおける夜間の RO_2 濃度の多くは検出限界 (3.5 pptv) 未満で他の観測とは異なっていた. また, 2001年と2002年の観測における RO_2 濃度に大きな差は見られなかったが, 期間中の平均 O_3 濃度は大きく異なっていた. 今回の観測で得られた都市汚染大気中の RO_2 と O_3 の関係については従来の大気化学の知見では十分に説明されず, 高濃度汚染大気中のラジカル生成・消滅に関する知見が不十分であることが分かった.