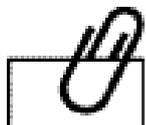


大気中のラジカル関連物質の連続測定

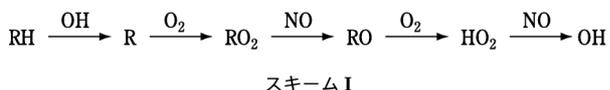
— ppt レベルの測定 —



竹中 規訓

1 はじめに

酸性雰囲気である地球大気酸化反応を支配しているのは、ppt から ppq レベル（以下、ppt, ppq 等は体積比を意味する）の低濃度で存在するラジカル類である。例えばオゾン（ O_3 ）の濃度は、NO を酸化することによる消失速度と NO_2 の光分解から生成する O 原子と酸素の反応による生成速度がバランスし、ある一定の濃度（以下、定常濃度と表記）になる。しかし、ここに有機物（RH）が加わるとスキーム I に示すように、OH との反応に始まって、2 分子の NO を NO_2 に変換しながら OH を再生し、その OH が再び炭化水素と反応する。この連鎖反応が大気の浄化にかかわる大気光反応の中心となる反応である。ここで重要なことは 2 分子の NO を NO_2 に酸化するのにオゾンを必要としないことである。つまり、上のオゾンの定常濃度が変化し、 O_3 濃度は増加することになる。このように大気光酸化能は、ラジカルの存在により決定づけられ、その測定が非常に重要となる。しかし、これらラジカル濃度は非常に低く、その測定は難しい。スキーム I のラジカルチェーン内にある RO, RO_2 , OH, HO_2 ラジカルの総量（ RO_x ）の連続測定法は化学増幅法と呼ばれる方法で、すでに多くの報告があるので¹⁾、ここでは OH ラジカル反応性の測定、さらに早朝の主な OH 発生源と言われているガス状亜硝酸（以下 HONO と表記）の迅速連続測定法を紹介する。



2 OH ラジカル反応性の連続測定

OH は大気の浄化能力の主役であり、大気化学の中で最も重要な物質の一つである。しかし、OH 濃度は日中でも ppq 程度と非常に低いため、その動態を評価することは難しい。そこで、逆に大気中に存在する物質による OH の消費速度、つまり OH 反応性を評価する方法が近年報告された。スイス連邦工科大学の Jeanneret らは、上空に向かって高出力のレーザー

Continuous Measurements of Atmospheric Substances Related to Radicals: Measurements at ppt Level.

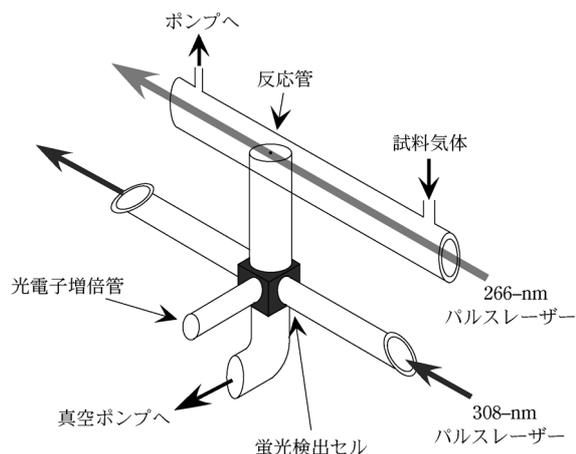


図1 レーザーポンププローブ法の概略図（文献3）から引用・修正）

を照射し、大気中に人工的にサブ ppb レベルの高濃度の OH を発生させ、その OH の減衰を調べることで OH 反応性の評価を行った²⁾。しかし、この方法は、実大気では風などにより直ちに攪乱され、正確に OH 反応性を評価するのは難しい。そこで、東京都立大の定永、梶井のグループは試料大気を室内に導入し、その試料大気に紫外光を照射して系内に高濃度の OH を人工的に発生させることでその欠点を解決した³⁾。その装置の概略図を図1に示す。フローチューブと言われる反応管に試料大気を連続的に導入し、pump laser beam によりオゾン光分解し、OH を発生させる {式(1), (2)}。

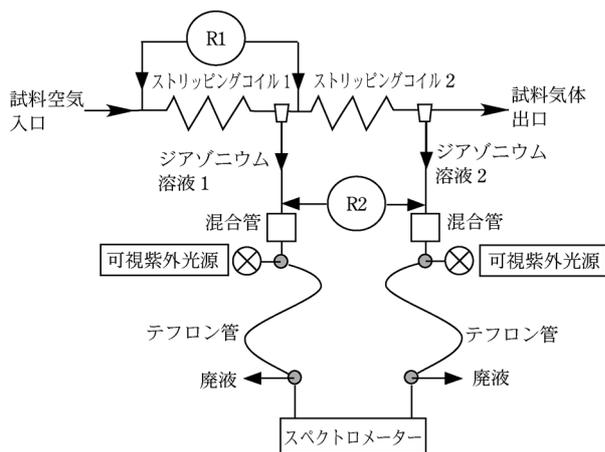


ここで生成した OH は試料大気中の CO, CH_4 , 有機物など様々な物質と反応し減衰する。この OH の減衰を別の反応管でレーザー誘起蛍光法で測定することで、OH の反応性を評価した。高濃度で OH を発生させても、他の物質のほうが OH よりも高濃度であるため擬一次反応とみなすことができ、実際に求めることができる値は式(3)に示す k' となる。東京都で測定した測定値は他の汚染物質から推定した計算値とよく一致した。式(3)の中には短時間で測定できないものもあるが、本法により瞬時に変化する OH の反応性を評価することが可能となった。

$$\ln \frac{[OH]}{[OH]_0} = -(k_{CO}[CO] + k_{CH_4}[CH_4] + k_{O_3}[O_3] + k_{NO}[NO] + k_{NO_2}[NO_2] + \sum_i k_{VOC_i}[VOC_i] + k_{others}[others]) \cdot t = k' t \quad (3)$$

3 ガス状亜硝酸（HONO）の連続測定

大気中のガス状亜硝酸（HONO）の光分解は、早朝における OH の主発生源であり、また 1 日を通して都市域では 24% 程度の寄与があると言われている。しかし、その濃度は夜間において数 ppb、日中においてはさらに低く、HONO に比べはるかに高濃度の NO_2 の干渉を受けるため、その測定は非常に難しい。Zhou らは、ストリッピングコイルに酸性のジエ



R1: 0.06 M スルフェニルアミドの 1 M HCl 溶液, R2: 0.8 mM *n*-(1-ナフチルエチレンジアミン)二塩酸塩溶液。

図1 長光路吸収セルによる HONO 測定装置の概略図 (文献 5) から引用・修正)

ゾ化試薬を流すことにより、NO₂ の干渉を 0.01% 程度に抑えた HONO に選択的で高感度な連続測定法を開発した⁴⁾。また、Heland らは、この方法をさらに改良し、2 個のストリッピングコイルを直列に接続し、未知の物質による吸収が非常に低く、その吸収率が 2 個のストリッピングコイルとも等しいとして補正を行うことで、より正確な測定法を開発した⁵⁾。さらに後者は 1.9 m の光路長による吸光度を測定しているため、検出限界が 3~6 ppt 以下という高感度を実現している。これらの方法は NO₂ の干渉が 0.01% 以下であり、実大気中の HONO の測定には十分な感度を有している。ただし、この方法は亜硝酸粒子により妨害を受けることがわかっている。図 2 にその測定装置の概略図を示す。この方法により、従来日中には光分解のために HONO はほとんど存在しないと考えられてきたものが、100~200 ppt 程度の濃度で存在していること、地上に発生源があることなど、従来知られていなかったことが次々と明らかとなってきている。筆者らは、粒子の妨害を極力除いた

HONO 連続測定装置を開発し⁶⁾、夜間に HONO 濃度が上昇するが、露が発生すると深夜に濃度減少が起こること、NO₂ の濃度変動と比較的相関がよいが、必ずしも同期しているわけではないこと、さらに NO₂ に対して平均 4% 程度が HONO であることなど、様々なことを見だしている。

4 さ い ご に

微量のラジカルや化合物を非常に短い時間のうちに連続で測定できるようになり、これまでわからなかった様々な現象が明らかとなってきた。このように従来の測定精度、時間分解能などを向上させた分析法を用いることで、多くの新たな現象が発見されるようになってきた。

文 献

- 1) C. A. Cantrell, D. H. Stedman, G. J. Wendel : *Anal. Chem.*, **56**, 1496 (1984) ; P. Zanis, P. S. Monks, T. J. Green, E. Schuepbach, L. J. Carpenter, G. P. Mills, A. R. Rickard, N. Brough, S. A. Penkett : *Geophys. Res. Lett.*, **30**, 1497 (2003).
- 2) F. Jeanneret, F. Kirchner, A. Clappier, H. van der Berg, B. Calpini : *J. Geophys. Res.*, **106**, 3083 (2001).
- 3) Y. Sadanaga, A. Yoshino, K. Watanabe, A. Yoshioka, Y. Wakazono, Y. Kanaya, Y. Kajii : *Rev. Sci. Instr.*, **75**, 2648 (2004).
- 4) X. Zhou, H. Qiao, G. Deng, K. Civerolo : *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3672 (1999).
- 5) J. Heland, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, P. Wiesen : *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3207 (2001).
- 6) N. Takenaka, H. Terada, Y. Oro, M. Hiroi, H. Yoshikawa, K. Okitsu, H. Bandow : *Analyst*, **129**, 1130 (2004).



竹中規訓 (Norimichi TAKENAKA)

大阪府立大学大学院工学研究科応用化学分野 (〒599-8531 大阪府堺市学園町 1-1)。
大阪府立大学大学院工学研究科博士後期課程(中退)。博士(工学)。<現在の研究テーマ>大気中微量物質の測定法の開発および異相化学。<趣味>山歩き, スキー, 長距離走・歩。

E-mail : takenaka@chem.osakafu-u.ac.jp

新刊紹介

環境の理解

—地球環境と人間生活—

渡辺紀元・岸 政美・水野忠彦 編著

環境問題を議論するには、まず環境のことを知らねばならない。しかし環境とは何か、と問われてすぐ説明するのは容易でなからう。本書は、多岐・多分野にわたる環境問題を多くの読者に正しく理解してほしいという願いのもとに、身近な話題を網羅的に解説したユニークな書である。地球温暖化やオゾン

ホールといった地球物理学・気象学の観点から見た問題、水質汚濁や重金属汚染などの、無機化学・水溶液化学から見たことが適当な問題、生体に作用する化学物質や食品汚染といった毒性学からのアプローチによる問題について、更にはリサイクル、森林保全、環境破壊と経済活動などの環境問題特有の事象について、歴史的経緯を含めた解説が満載されており、決して多くはない紙面に凝縮された著者たちの思いが伝わってくる。11名の著者は北海道大学にかかわりのあるグループで、北海道の自然環境を愛しながらも、近年のその変貌に忸怩たる思いを抱いていることが読み取れる。環境問題は他人事ではない。本書は、多くの市民への啓蒙書であるとともに、問題解決に向けた具体的な行動を起こすときの資料として活用できる。

(ISBN 4-7827-0517-4・A5判・192ページ・2,200円+税・

2006年刊・三共出版)