

論文の内容の要旨

論文題目 吸収分光法と質量分析法を用いた都市大気環境物質計測手法の開発

氏名 神戸 康 聡

本論文は吸収分光法と質量分析法を用いた都市大気環境物質計測手法の開発に関する研究をまとめたものである。第 1 章では研究の背景および目的について、特に対流圏オゾンとその前駆物質に着目し、それらの関連性と研究の重要性をまとめた。第 2 章では対流圏オゾン前駆物質である二酸化窒素(NO_2)を計測する手法としての長光路差分吸収分光法の開発とそれを用いた計測について、第 3 章および第 4 章では対流圏オゾン前駆物質である炭化水素類に着目し、重要な排出源である自動車からの排出量計測と、粒子状物質に付着した炭化水素類の追加計測手法の開発として第 3 章では加熱法、第 4 章では超臨界抽出法を利用した研究について述べた。第 5 章においてこれらの研究が対流圏オゾンの研究に与える意義と今後の展望について述べた。

第 1 章では東京都市域で増加している対流圏オゾンの生成と消失およびそれにかかわる化学種の重要性をまとめた。都市域における対流圏オゾンは大気汚染の原因物質であるオキシダントであり、高濃度では人体に健康影響を及ぼすため、大気中での動態を知ることが重要である。

対流圏に存在するオゾンは、紫外線のもとで水蒸気と反応して OH ラジカルを生成することで HO_x サイクルに関与するとともに、 HO_2 がその還元過程で NO から NO_2 を生成し、 NO_2 が 400 nm 以下の光を受けることでオゾンは再生される。 OH ラジカルが炭化水素類と反応し生成する RO_2 ラジカルもまた還元過程で NO_2 を生成することでオゾン生成に関与する。これらの直接オゾン生成に関与する NO_2 や、 RO_2 ラジカルの生成に関与する炭化水素は、オゾン生成に強い影響を与える。

オゾン濃度を議論するに当たり、都市域において NO_2 や炭化水素の排出挙動や大気存在量を把握することは重要である。現在、都市域における常時計測は 1 時間値として提供され、時間分解能には優れていないうえ、局所計測手法のために道路などからの局所排出の影響を無視できない。また、既往の自動車排気ガスの計測や常時大気計測としては、炭化水素類をメタンと NMHC の二通りにしか区別していない。

これらの状況から、 NO_2 に関しては東京都市域において高時間分解能でかつ都市域の NO_2

濃度を全体として捉えられる広域計測手法が必要とされている。また、炭化水素類に関しては個別成分に着目した濃度計測手法が求められている。加えて、移動排出源から放出される有機物の中には微粒子に付着あるいは微粒子として排出されるものがあり、都市域において炭化水素類を正確に把握するにはそれらを含めた総有機物量を理解することも重要である。

そこで本研究は、都市大気 NO₂ 計測では、東京都市域を広く計測することで広域の代表値としての計測結果を得ることと、複数台の長光路計測法を組み合わせることで、より局所な NO₂ 濃度分布の計測することを目的とした。また、炭化水素類に関しては、本研究室で開発した真空紫外光一光子イオン化飛行時間型質量分析計 (VUV-SPI-TOFMS) を用いて、主要排出源である自動車排気に含まれる炭化水素類の多成分同時計測を行なうことと、これまでの VUV-SPI-TOFMS による排気ガス計測では捕らえられなかった粒子中の揮発性有機化合物に着目し、オンラインで検出する手法の開発および温和な温度条件による抽出からの分析による成分分析ができる装置の開発を目的とした。

第 2 章では、航空障害灯を光源としたパルス型長光路差分吸収分光法(LP-PDOAS) (Yoshii ら, 2003)を用いて行った大気中 NO₂ の計測についてまとめた。本手法の計測システムは光源、反射望遠鏡、小型 CCD 分光器と取り込み用ノート PC からなり、光路を数 km とすることで高感度にかつ広域の NO₂ を計測することができる。本研究では 2 方向に LP-PDOAS を設置することにより、広域の NO₂ 濃度計測を達成するとともに、数 km スケールでの大気中 NO₂ 濃度の偏在を検出することに成功した。また、装置の改良を行い、長期間計測を行うことに成功したことと、LP-PDOAS の特長を活かし、NO₂ 以外の大気成分の同時計測を行った。

2008 年および 2009 年夏季において、東京大学本郷キャンパスから東方向 (光路長 6.3 km) と北方向 (光路長 7 km) の 2 台の LP-PDOAS による NO₂ 計測結果から、風向に依存して濃度偏在に違いがあることを明らかにした。南風が卓越した条件下では、東方向の LP-PDOAS による NO₂ 濃度が北方向のそれと比べて高く出る傾向があり、また、2 つの装置による計測結果の相関はばらつきが大きくなった。一方で、北風が卓越した条件下では、2 方向の LP-PDOAS による NO₂ 濃度計測結果がよく一致した。南風時においては、計測エリアより南方からのオゾンの移流が東方向の LP-PDOAS の観測光路に影響を与えたためだと結論付けた。

また、装置を改良・付加し、装置の長期安定性を得ることに成功した。2010 年には 4 月から 7 月にかけて 4 ヶ月にわたり NO₂ 計測結果を得ることができ、また、この計測結果の更なる解析から、エアロゾルの光学的厚さおよび亜硝酸 (HONO) の同時計測を達成することができた。

第 3 章では、自動車排気ガス中に含まれる有機物の多成分リアルタイム計測手法開発に

ついてまとめた。ディーゼル排気ガス中には多種の有機物が存在しているが、これまでの多成分計測手法はサンプル捕集後の GC/MS 計測によるものであり、リアルタイム計測ではなかった。しかし、ディーゼル排気ガスは自動車や排気ガスの後処理装置などの状態に応じて排気成分が異なり、リアルタイムに計測することは排気ガス成分を正しく把握する上で重要である。また、ディーゼル排気に含まれる有機物は気体状だけでなく粒子に付着あるいは粒子として放出されるものもあり、排出有機物総量を計測するには粒子に含まれる有機物量も正確に把握されるべきである。そこで、本章の研究では VUV-SPI-TOFMS を用いたディーゼル排気ガスの多成分同時計測と、オンライン型の加熱脱離装置により粒子から有機物成分を気化脱離させることで追加的に有機物を計測するための加熱装置を製作し、有機物の追加検出を行った。

気体状有機物の計測では、多種の炭化水素類の同時検出を達成するとともに、JE05 走行モード時のディーゼル自動車からの排出ガスを 1 秒積算の高時間分解能で、車速変化に追従した濃度変化の連続計測を達成した。また、ナフタレンが他の有機物の挙動と異なることを確認し、排気ガス成分はエンジン状態のみに依存しないことを結論付けた。加えて、トルエンを用いて 50 pptv の検出限界 ($S/N = 2$) を得ることができた。

粒子からの有機物の追加検出では、配管温度を 623 K および 353 K とし、配管加熱による炭化水素量の増加を検出した。加熱の有無による信号強度比から、熱分解が生じている可能性を示し、適切な加熱温度の決定が必要であると結論付けた。加熱温度の最適化や、気体膨脹に伴う混合の影響などから加熱装置改良の余地を残すが、リアルタイム連続計測手法として新規手法を提案することができた。

第 4 章では、粒子付着有機物を迅速に計測する手法として、超臨界二酸化炭素抽出から検出までをオンラインで行う手法の開発についてまとめた。ディーゼル微粒子や気体状有機物は大気中で二次有機エアロゾルを生成したり不均一反応により変質したりすることがわかっている。そこで本章では、大気中で生成反応した二次有機エアロゾルの計測を目標とした粒子付着有機物計測手法の開発を目的とした。第 3 章で製作した装置は、時間分解能が高い特徴があったが、気体状有機物と粒子からの有機物を同時検出してしまう問題および加熱による熱分解が生じる問題から、本章では捕集した粒子状物質から目的成分を温度条件の温和な超臨界二酸化炭素により抽出した上で抽出物をオンラインで質量分析する新規手法を開発することを目的とした。

大気微粒子を模擬したシリカゲルにアントラセンを吸着させたサンプル (4.0 $\mu\text{g/g}$ -シリカゲル, 1 g) を用いて、超臨界二酸化炭素抽出を行い、抽出物をトルエンによりトラップした後 GC/MS によって計測した。11 MPa, 60°Cでの抽出率 98%と、回収率 39%を得たが、マスバランスは低くなった。抽出量の時間変化から Al-Jabari (2002)の半回分式モデルを用いて、抽出傾向の一致を確認した。また、アントラセンに加えより揮発性の高いナフタレンを吸着させたサンプルを作製し、トルエンによる有機溶媒トラップを用いずに気体状態のまま

質量分析器に導入することで、オンライン化に向けての検討を行った。アントラセンでは検出がなされなかったがナフタレンの検出を確認した。本手法の課題として、脱圧装置での試料の析出がみられることを指摘し、その改良策として、脱圧装置以外に回収場所を設けることと、パルスバルブを使用した飛行時間型質量分析装置への直接導入法の提案を行った。

第 5 章において、本論文を総括した。近年の東京都市域における対流圏オゾン濃度上昇の解明には、対流圏オゾンの前駆物質である NO_2 と炭化水素類の排出や大気中の動態を詳しく把握することは重要であると考えられる。これらの前駆物質は大気中での寿命が数時間から数日程度と短いために、都市大気中では空間偏在をいかに考慮するかは重要である。本研究では第 2 章での NO_2 計測において、局所排出の影響を受けない広域の NO_2 濃度計測と、広域濃度計測手法による空間偏在の検出を達成し、第 3 章では排出源からの有機物計測手法として、多成分同時高時間分解能計測の達成と、粒子中の有機物の追加計測、第 4 章では大気中微粒子を想定した微粒子からの有機物抽出解析手法の開発を行った。本研究から、複雑な都市大気における微量物質を既往の手法とは異なる空間スケールでの計測手法を提案できた。今後の展望としては、長距離大気計測手法による多成分同時計測、有機物計測手法の高感度化による実大気微粒子計測に発展させることで、都市大気に与える重要な化学種の動態研究を発展させることができると考えられる。