

# GC-FID 法による新規未同定 VOCs の OH 反応性測定手法の開発

竹内 修大

キーワード： 大気化学、GC-FID、揮発性有機化合物、OH ラジカル、OH 反応性

## 1. 背景および目的

近年問題視されている光化学オキシダントや地球温暖化、酸性雨など大気環境問題において揮発性有機化合物 (VOCs: Volatile organic compounds)、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、オゾン( $\text{O}_3$ )、反応性が高い事で知られているラジカル種といった大気中における反応性微量成分の役割が注目されてきた。特に OH ラジカルは反応性が高く、種々の大気微量成分と反応する事で各微量成分の大気中濃度や寿命を決定するため、対流圏光化学において重要な役割を果たしている。また光化学オキシダントの生成にも関わる重要なラジカル種である。したがって対流圏における大気化学反応機構を知るためには OH ラジカルの大気中における挙動の解明が重要であり、当研究室ではこれまでにレーザーポンプ・プローブ法による大気の OH ラジカル反応性測定を行ってきた。大気中には数百から数千の反応性微量成分が存在する事が知られており、全ての分子種濃度を測定して OH 反応性を測定する事は困難であるが、レーザーポンプ・プローブ法では大気中に含まれる全ての反応性微量成分の総 OH 反応性が測定可能である。これにより測定した総 OH 反応性と、各微量成分濃度を個別に測定し個々の OH 反応性の比較よりを比較すると、未だ評価されていない大気中の微量成分による OH 反応性への寄与があると考えられる。そこで本研究は GC-FID により未同定 VOCs を同定せずに OH 反応性を評価できる装置を開発し、OH 反応性への未知物質の寄与を評価する事を目的とした。

## 2. OH ラジカル暴露装置の開発と集中観測

本研究では試料大気中に OH ラジカルを暴露する事で変化した未同定 VOCs の濃度情報を基に OH ラジカルとの反応性を測定した。このため、試料大気中に OH ラジカルを暴露するための装置を開発した。水の光分解によって生成された OH ラジカルを試料大気へ暴露した後 GC-FID で分析した。開発した装置の正当性を確かめるため標準試料を用いて各種 VOCs の OH ラジカルとの反応速度定数を算出したところ、文献値と良い相関を示した。外気を用いた集中観測は 2013 年 12 月 11 日、12 日、13 日の各日とも 13 時 30 分から 14 時 00 分に行った。測定には本研究で開発した未同定 VOCs の OH 反応性測定システムの他に  $\text{CO}$  計、 $\text{NO}_x$  計、 $\text{O}_3$  計、レーザーポンプ・プローブ法を用いた OH 反応性測定装置を用いた。

## 3 集中観測の結果と考察

集中観測を通して、現在まで未知であった総 OH 反応性のうち、11 日は 10.7%、12 日は 11.0%、13 日は 62.3%もの未同定 VOCs の寄与を確認する事ができた。図は本研究で 12 日に観測された総 OH 反応性に対する、大気中の微量成分濃度と反応速度定数から算出した OH 反応性の割合である。13 日の観測は  $\text{NO}$  濃度が非常に高かったためにレーザーポンプ・プローブ法による OH 反応性測定装置内では OH ラジカルの再生が起こっていると考えられ、総 OH 反応性を過小評価している可能性がある。本研究を通してこれまで未知であった未同定 VOCs の OH ラジカル反応性を評価する事ができた。したがってこれまでより高度な OH ラジカル反応性の評価が可能となった。また 13 日のように  $\text{NO}$  濃度が高く正確な総 OH 反応性を評価できない観測日においても本装置を用いる事でより高精度な OH 反応性の推測が可能となった。さらに特に反応性の高い未同定 VOCs の同定を試みるため、その反応速度定数と推測された炭素数より化学種の推測が行われた。正確な同定には標準試料が必要であり、反応性の高い VOCs の同定は今後の課題である。

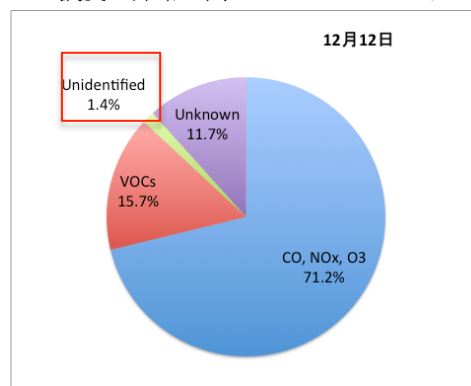


図 12 月 12 日における総 OH 反応性に占める微量成分の割合