

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料  
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成28年度採択分  
平成31年3月7日現在

新規測定法による HOx サイクルの精密解析とオキシダント・エアロゾル研究  
の新展開

Precise analysis of HOx cycle in the air by novel techniques and new development of oxidants and aerosols chemical dynamics

課題番号：16H06305

梶井 克純 (Kajii, Yoshizumi)

京都大学・大学院地球環境学堂・教授



研究の概要（4行以内）

環境負荷の大きなオキシダントや PM2.5 の大気中での生成過程を精密に再現するための実験手法、室内実験をすすめる。具体的には大気中で OH ラジカルから生成する HO<sub>2</sub>や RO<sub>2</sub>といった過酸化ラジカルの動態を追跡できるシステムを構築し、大気観測を通してオキシダントや PM2.5 を予測するモデルを精緻化するとともに、大気質改善に向けた科学的基礎を提案する。

研究分野：

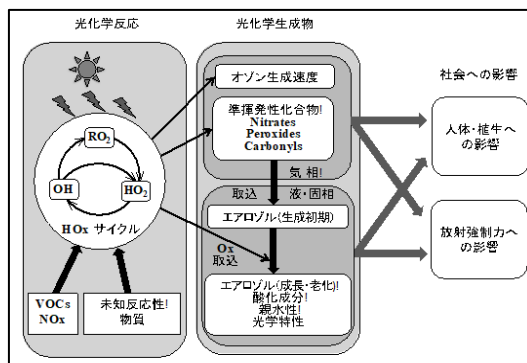
キーワード：HOx サイクル、SOA の成長・老化、オキシダント、OH ラジカル

1. 研究開始当初の背景

光化学オキシダントや PM2.5 の増加は我国の憂慮すべき最重要環境問題の1つであるが、これらの数値モデルでは実測値に対し過小評価する傾向があり、我々の知識が不十分であることが指摘されている。前駆物質に対する定量的な情報と化学反応過程に対する理解の両方が欠如していると考えられている。

2. 研究の目的

OH ラジカルは VOC との反応で過酸化ラジカルを生成し、NO と反応することにより OH ラジカルへと再変換される。この連鎖反応系 [OH→RO<sub>2</sub>(HO<sub>2</sub>)→OH] をここでは HOx サイクルと名付ける。HOx サイクル反応が進行するとオゾンの生成に加えて準揮発性化合物が大気中に蓄積する。これらの準揮発性化合物は2次有機エアロゾル(SOA)の成長・老化、物理化学特性に大きく貢献すると考えられている。SOA の数値モデルは、SOA 生成収率を基に、気相とエアロゾル相の分配の温度依存性や SOA 生成収率の NOx 依存性などを考慮して SOA 生成過程が計算されていた。HOx ラジカルと VOC 反応による準揮発性 VOC 生成の反応経路や速度がほぼ一律に扱われていること、HOx、NO<sub>3</sub>ラジカルなどによるエアロゾルの成長・老化や、準揮発性化合物の取り込みによるオリゴマー生成などが数値モデルでは精密に記述されていないことが指摘されて



おりモデルの改善が望まれている。以上より、数値モデルによるオゾンや SOA の過小評価の原因解明のため HOx サイクルの精密な解析と、それを基にしたオキシダント・SOA 生成理論の検討が必要であると考えに至った。

3. 研究の方法

以下の3グループを組織し研究を進める。

HOx サイクル検証グループ

- ①HOx 反応性計測装置の簡略化と深化
- ②HOx 収率測定と未知反応性物質の探索
- ③HOx 生成能測定と大気酸化能評価

ガス状2次生成物検証グループ

- ④準揮発性物質の網羅的観測
- ⑤オゾン生成速度の直接測定
- ⑥オゾンと準揮発性物質生成の関係性解明

2次有機エアロゾルの動態検証グループ

- ⑦エアロゾルの生成および変質過程の解明
- ⑧エアロゾルの生成・変質過程と光学特性
- ⑨HOx サイクルの理解とエアロゾルモデル

#### 4. これまでの成果

①HOx 反応性計測装置の簡略化と深化  
HOx 反応性計測では全ての観測対象(OH, HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>ラジカル)を最終的にはOHへと変換し測定する手法を採用していることから、OH 反応性の精度が重要な要因となる。プロジェクトを始める前の段階ではOH 反応性測定の精度は±0.2 s<sup>-1</sup>程度であった。HO<sub>2</sub>のエアロゾルへの取込み係数を決定するためにはさらに1桁精度の向上が必要であることが判明し、そのための改善を行った。波長の安定化を計るとともに校正頻度を高くすることで著しい改善が認められた。現状では1時間の観測で測定誤差が±0.01 s<sup>-1</sup>程度まで向上している。この装置を用いて実大気中のエアロゾルによるHO<sub>2</sub>ラジカルの取込み係数の測定に世界で初めて成功した。

②HOx 収率測定と未知反応性物質の探索  
OHから直接できるHO<sub>2</sub>の収率( $\Phi_{HO_2}$ )とRO<sub>2</sub>の収率( $\Phi_{RO_2}$ )を決定するための実験に取り組んでいる。OHラジカルとプロペン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)を大気条件で反応させて生成したRO<sub>2</sub>ラジカルの時間変化を世界で初めて観測することに成功した。

③HOx 生成能測定と大気酸化能評価  
平成29年度と30年度に大気集中観測を実施した。H29年度は国立環境研究所キャンパス内30年度は京都大学吉田キャンパスで行なった。いずれも光化学的活性な夏季に2週間の集中観測を実施した。29年に行われた観測では大きな未知反応性が観測された(全反応性の約50%)。未知成分をオゾン生成に寄与するものとしてカウントするかにより大気酸化能が大きく左右されることが判明した。

④準揮発性物質の網羅的観測  
新しい分光法(BBCES)によりグリオキサール濃度測定が可能となった。大気集中観測ではホルムアルデヒドとグリオキサールの日内変動パターンが異なる傾向を示すことを確認した。この結果は光化学生成および消失過程の差または排出源の寄与によると考えられる。

⑤オゾン生成速度の直接測定  
実大気測定からオゾン生成レジームを直接診断できる装置を開発した。オゾン生成レジームとは前駆物質であるNO<sub>x</sub>, VOCのどちらが支配的かを示すものであり、オゾンの削減戦略(NO<sub>x</sub>, VOCのどちらを削減すべきか)を決めるのに極めて重要な要素となる。平成29年度の観測では、昼間にNO<sub>x</sub>律速、夜間にVOC律速となり、時間帯によってオゾン生成レジームが異なる結果となった。平成30年度の観測では、比較的清浄であった観測前半では主にNO<sub>x</sub>律速であり、比較的汚染されていた観測後半では主にVOC律速であった。本研究のようなオゾン生成レジームの直接判定は世界で初めての観測結果である。

⑥オゾンと準揮発性物質生成の関係性解明  
オゾン生成に密接に関連する有機硝酸(PNs,

ONs)の測定装置を構築した。また、粒子態の有機硝酸(PONs)測定装置の開発を行った。これらの装置は平成29年度までに構築が完了し、平成30年度の集中観測で初めてこれらの観測を行った。PONsについては検出下限前後と極めて濃度が低い結果であったが、PNs, ONsについては観測が成功し、現在HOxサイクルにおけるPNs, ONsの寄与について解析を行っている。

⑦エアロゾルの生成および変質過程の解明  
チャンバーを用いて発生させたトルエンSOAおよびd-リモネンSOAにO<sub>3</sub>またはNO<sub>3</sub>を暗条件で添加すると、二次生成物とO<sub>3</sub>またはNO<sub>3</sub>の反応によりSOA組成の変質が進むことを明らかにした。また、イソプレンSOA、 $\alpha$ -ピネンSOA、m-キシレンSOAによるHO<sub>2</sub>の乾燥条件での取込み係数を測定し上限値を決定した。

⑧エアロゾルの生成・変質過程と光学特性  
チャンバー実験では、酸化剤の種類や共存する酸性ガスにより、イソプレン起源のSOAの光吸収特性が大きく変化することを明らかにした。また、トルエン起源のSOAにNO<sub>3</sub>を暗条件で添加すると、SOAの光吸収性が増加した。実大気観測では、イソプレン濃度が高い時に、オゾン添加に対するSOA生成能(大気中の気相成分が有するSOAを生成する能力)が高いことが判明した。

⑨HOxサイクルの理解とエアロゾルモデル  
詳細反応メカニズム(MCM)やグルーピングメカニズム(SAPRC)を基に、チャンバー実験における主要な未知OH反応性の要因を評価した。SAPRCでもMCMと同程度にOH反応性を再現すること、未知OH反応性に対してカルボニル化合物や過酸化物が重要な寄与を持つことを明らかとした。

#### 5. 今後の計画

計画で予定していた装置はほぼ完成したことからそれらの装置を用いた野外観測を実施しHOxラジカル、エアロゾル、準揮発性生成物の相関を調べ光化学理論の検証を行い、数値モデルの精緻化を図っていく。

#### 6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

“Kinetics Study of OH Uptake onto Deliquesced NaCl Particles by Combining Laser Photolysis and Laser-Induced Fluorescence”, [Sakamoto et al.](#), J. Phys. Chem. Lett. 9 4115-4119, 2018

“New system for measuring the photochemical ozone production rate in the atmosphere”, [Sadanaga et al.](#), Environ. Sci. Technol., 2871-2878, 2017

“Total OH reactivity measured during the OH-initiated oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of NO<sub>x</sub>”, [Sato et al.](#), Atmos. Environ., 171, 272-278, 2017

#### 7. ホームページ等

<http://www.atmchem.ges.kyoto-u.ac.jp/project2.html>