

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18179

研究課題名（和文）HOxラジカルの選択的な検出による新規な反応経路分岐比決定手法の開発

研究課題名（英文）Development of a novel method for determination of branching ratios between reaction paths in HOx cycle by selective detection of HOx radicals

研究代表者

河野 七瀬（KOHNO, Nanase）

京都大学・地球環境学堂・特別研究員（RPD）

研究者番号：40736766

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、大気化学で最も重要な連鎖反応のひとつであるHOxサイクルの定量的な評価を目指し、実験を行った。そのためにまず、レーザー誘起蛍光(LIF)法と化学変換法を組み合わせ、各HOx(OH, HO2, RO2)ラジカルの選択的検出を行った。さらに、重水を用いてODラジカルを生成し、HOxサイクル中のHO2ラジカルを生成する反応経路とRO2ラジカルを生成する経路の分岐比をサンプル気体及び実大気を用いて算出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で構築したRO2検出手法を用いることにより、これまで困難であった各HOxラジカルを1つの装置で室温・大気圧条件下で選択的に観測することが可能となった。さらに、重水を用いてHOxラジカルの反応経路分岐比決定手法を構築したことで、これまで複雑であった対流圏化学反応の包括的な定量評価が可能となりつつある。本成果により、大気反応シミュレーションの精度向上、あるいは新規な大気反応経路の発見や光化学オキシダント削減へ向けた新たな取り組み立案など、学術的発展を期待することが出来る。

研究成果の概要（英文）：In this study, we conducted experiments for the quantitative evaluation of the HOx cycle, which is one of the most important chain reactions in atmospheric chemistry. First, we improved the combination system of laser-induced fluorescence (LIF) and chemical conversion methods to detect each HOx (OH, HO2, RO2) radical selectively. Furthermore, heavy water was used to generate OD radicals, and detect the branching ratio between generation HO2 radicals and generation RO2 radicals using sample gases and real atmospheric air.

研究分野：大気化学，物理化学

キーワード：HOxサイクル OHラジカル HO2ラジカル RO2ラジカル 大気化学 化学反応 反応経路分岐比

### 1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や PM2.5 の増加など、我が国が抱える環境問題に対応するためには、正確な大気モデルに基づく将来予測を行うことが必要である。そのために、大気中で起こり得る化学反応メカニズムの完全なる理解が求められている。シンプルな気相の化学反応に関しては、多くの反応速度定数が既に測定されている。しかし、化学反応によって生成する多様な化合物や、その生成経路に関する化学は、莫大な種類の化合物を同定しなければならない困難さから、まだ完全には解明されていない。さらに、近年増加している PM2.5 などの微小粒子表面で起こる不均一反応に関しては、そのメカニズムの複雑さのために未だに不透明な部分が多い。例えば、これまでに自動車排出ガスの規制や溶剤使用量の削減により大気中の NO<sub>x</sub> や揮発性有機化合物(VOC)の濃度を下げる取り組みを行ってきたが、同時に下がると予想されてきた光化学オキシダントの主要成分である対流圏オゾン(O<sub>3</sub>)の濃度は現在増加傾向にある。これは、O<sub>3</sub> 生成に関与する化学反応メカニズムが未だに正確に解明されておらず、上記のような生成物や不均一反応に関する化学も考慮すべきであることを示唆している。このような複雑な系に対しても、定性的かつ定量的な評価を行い、正確な大気モデルを構築することは、大気化学研究の根幹をなす重要な課題の一つとなっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、大気化学で最も重要な連鎖反応のひとつである HO<sub>x</sub> サイクルの定量的な評価を目指し、実験を行う。HO<sub>x</sub> サイクルでは、OH ラジカルが開始剤として働き、様々な VOC と反応することで RO<sub>2</sub> ラジカルを生成する(図 1)。RO<sub>2</sub> ラジカルは NO を触媒として HO<sub>2</sub> ラジカルを経由し再び OH ラジカルとなる。さらに、OH ラジカルは CO や H<sub>2</sub>CO とも反応し HO<sub>2</sub> ラジカルを生成する。この時、一連の反応によって生成された NO<sub>2</sub> の光化学反応により O<sub>3</sub> が生成されるため、HO<sub>x</sub> サイクルは対流圏 O<sub>3</sub> の増加に深く関与していることが知られている。これまでの研究では、開始剤である OH ラジカルの挙動、および HO<sub>x</sub> サイクルに関与する分子の濃度測定により、サイクルの評価が行われてきたが、大気中に数千種類と存在する VOC を全て検出することは現実的に不可能であり、実測と計算値の間に大きな不一致が存在することが報告されている。そこで本研究では、より正確な HO<sub>x</sub> サイクルの定量的な評価を目指し、反応物である OH ラジカル、および生成物である HO<sub>2</sub>、RO<sub>2</sub> ラジカルの両面からの観測を行い、各ラジカルの反応経路分岐比決定を行う。これまで、HO<sub>2</sub> と RO<sub>2</sub> ラジカルの選別は難しいとされてきたが、本研究では同位体を用いる工夫により、各ラジカルの選択的検出を目指す点で独自性が高い。さらに、全ての VOC および RO<sub>2</sub> ラジカルを同定することなく、HO<sub>x</sub> サイクルの反応経路分岐比を決定することを試みる。これまで、生成する多様な RO<sub>2</sub> ラジカルを包括的に観測し、定量評価した例はほとんどなく、非常に創造性に富んだテーマである。また、HO<sub>x</sub> ラジカルがサイクルから離脱する際、微粒子表面での不均一反応による消失を考慮する。各 HO<sub>x</sub> ラジカルの反応経路分岐比を定量的かつ容易に決定することが可能となれば、大気反応シミュレーションの精度向上、あるいは新規な大気反応経路の発見や光化学オキシダント削減へ向けた新たな取り組み立案など、多大な学術的発展が期待できる。さらに、大気化学研究における生成物や、不均一反応分野に新たな知見と視点を与え得る可能性を持ち、研究遂行の意義は大きい。

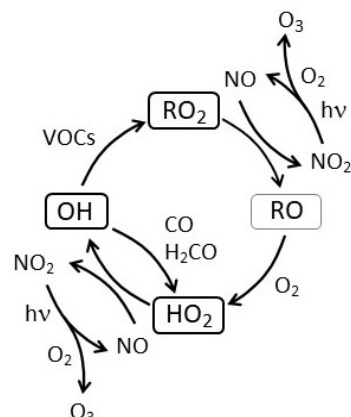


図 1. HO<sub>x</sub> サイクルの概念図

### 3. 研究の方法

本研究では、まず各 HO<sub>x</sub> ラジカルの選択的な検出を行うために現有装置の改良を行う。さらに、装置改良を行った後、シンプルな揮発性有機化合物(VOC)をサンプルとし(i) HO<sub>x</sub> ラジカルの反応経路分岐比決定を試みる。その後、(ii) 実大気観測による大気反応メカニズムの解明を目指す。各 HO<sub>x</sub> ラジカルの反応経路分岐比を決定するためには、OH ラジカルの検出だけでなく、HO<sub>2</sub> や RO<sub>2</sub> ラジカルの選択的な検出が必須である。これまで、化学変換法を用いた HO<sub>2</sub> と RO<sub>2</sub> ラジカルの測り分けは困難とされてきた。そこで本研究では、同位体を用いて HO<sub>2</sub> および RO<sub>2</sub> ラジカルを選別する手法を新たに開発する。

まず、反応セル内に清浄空気(ZG)、O<sub>3</sub>、および重水素置換された水蒸気 D<sub>2</sub>O を添加し、そこへ YAG レーザーからの 266 nm パルス光(0.5~1 Hz)を照射する(図 2)。上記の光を吸収した O<sub>3</sub> は光解離(O<sub>3</sub> → O(<sup>1</sup>D) + O<sub>2</sub>)し、引き続き D<sub>2</sub>O との反応 O(<sup>1</sup>D) + D<sub>2</sub>O → 2OD により OD ラジカルを生成する。反応セル内に CO が存在すると、  
 $OD + CO \rightarrow D + CO_2$ ,  $D + O_2 + M \rightarrow DO_2 + M$ ,

上記の反応によって、 $\text{DO}_2$  ラジカルが生成される。一部の  $\text{DO}_2$  ラジカルは反応セル内のピンホールを抜けて低圧の検出セルへ移動する。ここで、検出セル内へ  $\text{NO}$  を添加すると、 $\text{DO}_2$  ラジカルは  $\text{DO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OD} + \text{NO}_2$  反応を経て  $\text{OD}$  ラジカルとなる。 $\text{OD}$  ラジカルは、A-X 電子遷移に基づくレーザー誘起蛍光(LIF)法により検出する。同様に、反応セル内にシンプルなアルカン(RH)が存在した場合、

$\text{OD} + \text{RH} \rightarrow \text{R} + \text{OHD}$ ,  $\text{R} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{M}$ ,  
 上記の反応によって  $\text{RO}_2$  ラジカルが生成する。検出セルへと移動した  $\text{RO}_2$  ラジカルは引き続く、 $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$ ,  $\text{RO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{カルボニル化合物}$ ,  $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$ , の反応を経て  $\text{OH}$  ラジカルとして検出される。つまり、 $\text{HO}_x$  サイクルの開始剤である  $\text{OH}$  ラジカルを重水素置換することで、 $\text{HO}_2$  ラジカルと  $\text{RO}_2$  ラジカルをそれぞれ  $\text{OD}$  および  $\text{OH}$  ラジカルとして測り分けることが可能となる。

#### 4. 研究成果

図3に観測した  $\text{OD}$  および  $\text{OH}$  LIF 励起スペクトルを示す。実大気を添加した水蒸気存在下、つまり  $\text{OH}$  ラジカル存在下であっても  $\text{OD}$  と  $\text{OH}$  ラジカルの選択的な検出に成功した。これらのスペクトルの強度を用いて、 $\text{OD}$  と  $\text{OH}$  ラジカルの検出効率を決定した。

次に、 $\text{OH} + \text{CO}$  および  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$  反応を対象に、各反応で生成する  $\text{HO}_2$  ラジカルと  $\text{RO}_2$  ラジカルの選択的な検出および反応分岐比の決定を試みた。反応セルの中にサンプルである  $\text{CO}$  および  $\text{C}_2\text{H}_6$  を濃度比を変化させながら添加した。検出セルに十分量の  $\text{NO}$  と  $\text{R} + \text{O}_2$  反応を加速させるために  $\text{O}_2$  を添加し、 $\text{OH} + \text{CO}$  反応から生成した  $\text{HO}_2$  ラジカル、そして  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$  反応から生成した  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$  ラジカルの検出に成功した。さらに、 $\text{CO}$  と  $\text{C}_2\text{H}_6$  の混合気を対象に、様々な濃度比における  $\text{OD}$  及び  $\text{OH}$  ラジカルスペクトルの強度変化を観測した。上記で決定した検出効率を用いて較正を行った結果、濃度比に従って強度比が変化することを明らかにした(図4)。また、 $\text{C}_2\text{H}_4$  や  $\text{C}_5\text{H}_8$  など、様々な VOC を対象に同様の実験を実施した。その結果、多重結合をもつ VOC と持たない VOC の反応経路を分ける必要性が明らかとなった。

上記の手法を用いて、最終年度には京都市内の外気を対象に外気観測を実施した。建物の窓外に外気を吸引するためのラインを取り付け、リアルタイムで  $\text{OD}$  と外気の反応によって生成した  $\text{HO}_2$ ,  $\text{DO}_2$ ,  $\text{RO}_2$  ラジカル由来の LIF スペクトルを観測した。2週間の観測を行った結果、単結合 VOC,  $\text{HCHO}$  との反応性(経路分岐比)は比較的低く(図5, 赤線), 一方で, 多重結合 VOC および  $\text{CO}$  との反応性(経路分岐比)は高いことを明らかにした。今後はさらにモデル計算との比較等を行い、本結果をまとめていく予定である。

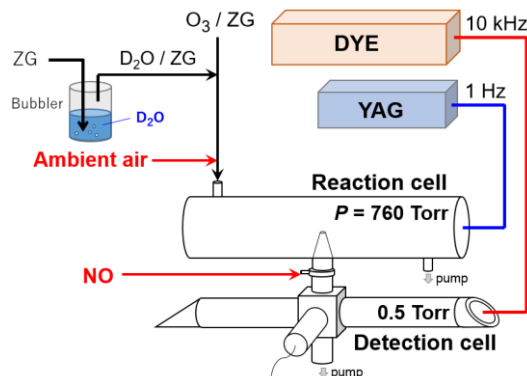


図 2. FAGE-LIF システムの概念図

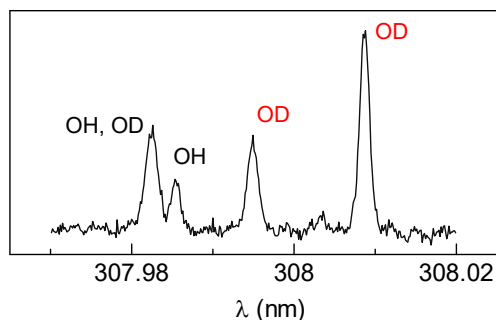


図 3.  $\text{OD}$  および  $\text{OH}$  LIF 励起スペクトル

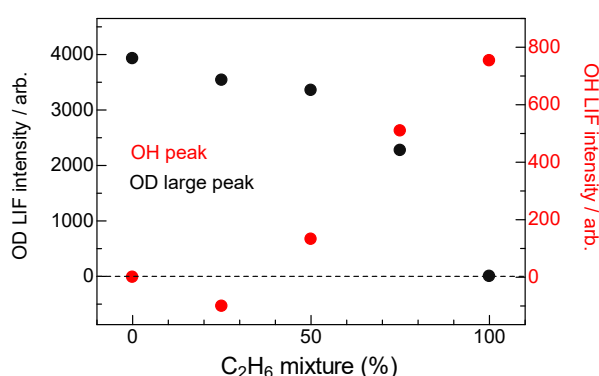


図 4.  $\text{OD}$  および  $\text{OH}$  LIF スペクトル強度の  $\text{C}_2\text{H}_6$  濃度比依存性

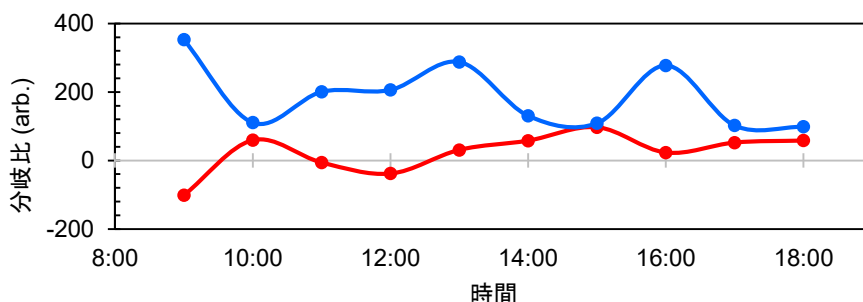


図 5. Alkane,  $\text{HCHO}$  反応と Alkene,  $\text{CO}$  反応間の経路分岐比の日変化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yosuke Sakamoto, Yasuhiro Sadanaga, Jiaru Li, Kohei Matsuoka, Marina Takemura, Tomihide Fujii, Maho Nakagawa, Nanase Kohno, Yoshihiro Nakashima, Kei Sato, Tomoki Nakayama, Shungo Kato, Akinori Takami, Ayako Yoshino, Kentaro Murano and Yoshizumi Kajii	4. 巻 53
2. 論文標題 Relative and Absolute Sensitivity Analysis on Ozone Production in Tsukuba, a City in Japan	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 13629-13635
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.9b03542	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jun Zhou, Kentaro Murano, Nanase Kohno, Yosuke Sakamoto and Yoshizumi Kajii	4. 巻 223
2. 論文標題 Real-time quantification of the total HO <sub>2</sub> reactivity of ambient air and HO <sub>2</sub> uptake kinetics onto ambient aerosols in Kyoto (Japan)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment	6. 最初と最後の頁 117189
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.atmosenv.2019.117189	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kohno Nanase, Li Jiaru, Sakamoto Yosuke, Kajii Yoshizumi	4. 巻 53
2. 論文標題 Rate constants of CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> and C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> reactions under atmospheric conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Chemical Kinetics	6. 最初と最後の頁 571 ~ 582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/kin.21466	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Nanase Kohno
2. 発表標題 Impact of aerosol uptake on HO <sub>x</sub> cycle
3. 学会等名 The 5th International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Nanase Kohno, Jiaru Li, Jun Zhou, Kentaro Murano, Yosuke Sakamoto, Yoshizumi Kajii
2. 発表標題 Development of a new method for selective detection of ROx radicals and determination of radical yields
3. 学会等名 35th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河野 七瀬, Jiaru Li, Jun Zhou, 坂本 陽介, 梶井 克純
2. 発表標題 オゾン生成に対するOHラジカル未知反応性およびエアロゾルのHOxラジカル取り込みの影響
3. 学会等名 第24回大気化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河野 七瀬, Jiaru Li, Jun Zhou, 坂本 陽介, 梶井 克純
2. 発表標題 大気中のHOxサイクルの重要性と研究状況
3. 学会等名 第60回大気環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河野 七瀬
2. 発表標題 ポンプ-プローブ法を用いたHOxラジカル反応性観測における新展開 ---スモッグチャンバーを利用したVOCのOH酸化過程の観測---
3. 学会等名 第59回大気環境学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河野 七瀬
2. 発表標題 Development of a new method for selective detection of ROx radicals and determination of radical yields
3. 学会等名 第35回化学反応討論会（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河野 七瀬, Jiaru Li, 坂本 陽介, 梶井 克純
2. 発表標題 FAGE-LIF法を用いたRO2ラジカルの検出およびNO2との反応速度定数の決定
3. 学会等名 第61回大気環境学会年会, 一般発表
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 河野 七瀬, Jiaru Li, Jun Zhou, 坂本 陽介, 梶井 克純
2. 発表標題 大気中におけるHOxラジカル反応性観測および揮発性炭化水素との反応経路の定量的評価手法の開発
3. 学会等名 第61回大気環境学会年会, 特別集会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------