

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K16183

研究課題名(和文) H₂O₂ x ラジカルによる大気エアロゾル酸化(エイジング)速度の定量的評価研究課題名(英文) Quantitative evaluation of atmospheric aerosol oxidation (aging) rate by H₂O₂ radicals

研究代表者

坂本 陽介 (Sakamoto, Yosuke)

京都大学・地球環境学堂・助教

研究者番号：50747342

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：H₂O₂ x ラジカルの取り込み速度測定システム(LP-LIF法)の構築および標準エアロゾル試料への測定値と文献値との比較により、LP-LIF法による測定の妥当性を確認した。OHラジカルの取り込み係数では過去の測定手法では大気での反応速度を過小評価する可能性があることが判明した。前例の無いテフロンバッグチャンパー内で生成させた複雑な組成を持つ二次有機エアロゾルへのH₂O₂ x ラジカルの取り込み速度の測定を達成した。実大気エアロゾルへの取り込み測定は現状ではむずかしく粒子濃縮など測定システムの改良が必要である。

研究成果の概要(英文)：A novel system for measurement of H₂O₂ radical uptake rate onto aerosols (LP-LIF) was developed. We tested and confirmed the validity of the system with standard particles by comparing results with previous reported values. In some cases of OH uptake measurements, we found that previous methods might underestimate the uptake rates. We applied the system to chamber experiments with the secondary organic aerosols that have complex compositions and succeeded to obtain their uptake rates for the first time. To measure the uptake rate for ambient particles requires an additional system such as a particle concentrator because of detection limit of the system.

研究分野：大気化学、物理化学

キーワード：エアロゾル エイジング 対流圏 不均一反応 反応速度論 H₂O₂ x ラジカル 健康影響 気候影響

1. 研究開始当初の背景

大気エアロゾル粒子は大気中に浮遊する微小粒子である。その中で、2.5マイクロメートル以下の粒子はPM2.5と呼ばれ人間活動からの寄与が大きく、鼻、口、のどで除去されず肺の中まで到達し、肺の炎症や心血管系疾患など健康への影響が懸念されている。更に、1マイクロメートル以下の大きさの粒子は可視光を効率的に散乱すると同時に、雲凝結核として働き雲粒となることで直接的及び間接的に放射収支に影響を与える。この可視光を散乱する特性は、光化学スモッグによる視野低下とも関連している。雲凝結核としての働きは降雨とも関連しているため、大気における物質収支に影響を持っている。これら重要性より、国内外問わず大気エアロゾルの影響評価のための研究が進められている。

大気エアロゾル粒子は大気中での酸化(エイジング)によりその組成を変化させる。エアロゾル粒子の組成は、その毒性と吸湿性(エアロゾルのサイズ)を決定する主要因である。エイジングによる組成の変化は毒性を変化させ、また、吸湿性を変化させ雲凝結核としての能力及び光学特性(散乱のしやすさ)に寄与し、環境、気候、物質循環への影響を変化させる。したがって、大気エアロゾル粒子の影響評価にはエイジングの定量的な評価が必要不可欠である。

現状ではHOxラジカルの取り込み測定はほぼ標準粒子に限定されており、実大気エアロゾルへの取り込み速度をいかに評価するかが課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では大気エアロゾルの主要なエイジング過程の一つであるHOxラジカルの実大気エアロゾル粒子への取り込みの速度のリアルタイム測定システムを構築することにより、HOxラジカル取り込みによるエイジング過程が大気エアロゾルによる健康、環境、気候(気象)及び物質循環への影響にどのように変化を与えるか定量的に評価することを目的とし、本研究期間では以下の項目の達成を目標とした。

- (1) 標準粒子へのHOxラジカル取り込み速度を測定し、過去の文献値と比較することで装置の妥当性を評価する。
- (2) チャンバー内で化学反応を通じて生成させた二次有機エアロゾル粒子へのHOx取り込み速度を測定する。
- (3) 装置の検出限界を求め、それより実大気観測の可能性を評価する。

3. 研究の方法

本研究では、従来法では難しかった測定を達成するため、レーザー誘起蛍光法を用いたLP-LIF法を用いてHOxラジカルのエアロゾル粒子への取り込み速度測定システムを構築した。以下で手法の概要を述べる。

装置は、HOxラジカルを生成しエアロゾル

と反応させるLP部、及びラジカル検出のためのLIF部から成る。(図1)

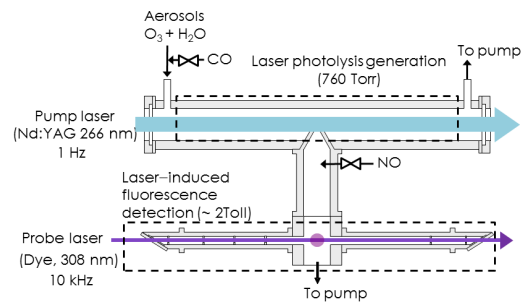


図1 レーザー誘起蛍光法を用いたLP-LIF法外略図

エアロゾル試料は酸素への水銀灯照射で作ったオゾンと混合した後LP部に導入する。Nd:YAGレーザーの第4高調波(0.25Hz)を照射しHOxラジカルを生成させる。OHラジカルの検出はNd:YVO4レーザー(第2高調波, 532nm, 10kHz)励起の色素レーザー(616nmの第2高調波, 308nm)照射によるOHラジカルからの蛍光検出により行う。HO2ラジカルの検出はLIF部におけるNO添加によりOHラジカルに変換した後(HO2+NO→OH+NO2), OHラジカルとして蛍光検出を行う。測定されるラジカル減衰は擬一次反応減衰として記述できるため解析より取り込み速度を決定することができる。

エアロゾルによる取り込み速度定数はエアロゾル試料と清浄空気のそれぞれの測定で得られる反応速度定数の差分 k' として得られる。この k' と走査式モビリティパーティクルサイザー(SMPS)で得られるエアロゾル試料の単位体積当たりの表面積濃度を用いて次式より取り込み係数(気相成分の粒子への衝突に対する取り込みの割合, エアロゾル不均一反応における反応速度定数に当たる)を得ることが出来る。

$$\gamma = \frac{4\Delta k'}{\omega_{HOx} S} \dots (1)$$

標準エアロゾル試料は、水溶性の物はアトマイザーを用いて、非水溶性の物は加熱気化による均一核生成により作成した。チャンバー実験ではピネンのオゾン酸化から生成するエアロゾル粒子について測定を行った。

以下のスケジュールで研究を進めた。

平成二八年度：

標準エアロゾル試料へのOHラジカルの取り込み速度を測定し、得られた取り込み係数と過去の文献値を比較し装置の妥当性を確認する。

平成二九年度：

標準エアロゾル試料へのHO2ラジカルの取り込み速度を測定し、得られた取り込み係数と過去の文献値を比較し装置の妥当性を

確認した。テフロンバッグチャンバー内で生成させた二次有機エアロゾルへの HOx ラジカルの取り込み速度を測定し、新たな取り込み係数を求めた。LP-LIF 法による実大気エアロゾル粒子への取り込み観測の可能性を評価する。

4. 研究成果

平成二八年度：

レーザーポンプ・レーザー誘起蛍光法 (LP-LIF) を用いたエアロゾル粒子への OH ラジカル取り込み速度のリアルタイム直接測定システムの構築を行い、標準エアロゾル粒子 (NaCl 粒子、硫酸アンモニウム粒子) への OH ラジカルの取り込み速度の直接測定を世界で始めて達成した。その結果 NaCl 粒子及び硫酸アンモニウム粒子 OH ラジカルの取り込みは、気相 OH ラジカルの濃度に依存することが新たに判明した。OH ラジカルの濃度が高い領域での測定では当該装置の測定結果と過去の間接測定法による文献値は良い一致を示した。一方で OH ラジカルの濃度を下げた場合、取り込み係数の値は最大で3倍程度になった。この結果は過去の報告が OH ラジカルの取り込み速度を過小評価していること、及び実大気濃度を反映する領域での測定の必要性を示唆している。

得られた結果を基に、国内学会 (一件) および国際学会 (一件) においてそれぞれ口頭発表を行った。

平成二九年度：

標準エアロゾル試料への HO₂ ラジカルの取り込み速度測定システムの構築および文献値との比較による装置の妥当性の確認を行ったところ、測定された HO₂ の塩化ナトリウム粒子への取り込み係数が過去の文献値と良い一致を示したため、LP-LIF 法による測定の妥当性が確認された。(図2)

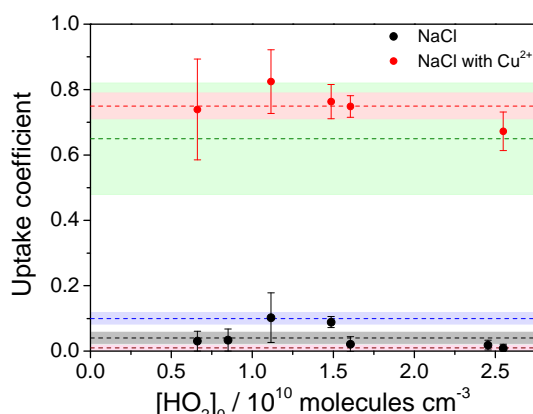


図2 塩化ナトリウム粒子への HO₂ ラジカル取り込み係数の文献値との比較

一方で1昨年度に得られた OH ラジカルの取り込み係数を精密に分析したところ OH ラジカルはラングミュア型の表面吸着をまず行い、その後反応が起こることが判明した。OH と海塩粒子の反応もラングミュア型の取り込みが

進むことが判明した。(図3)

この反応は沿岸都市域での塩素の大きな生成源のひとつであるが、その影響評価はこれまで過去の間接的に見積もられた取り込み係数を使用しているため、影響を過小評価していることが明らかとなった。

標準粒子の測定により装置の妥当性が確認されたため、更に複雑な組成を持つ国立環境研究所にて光化学チャンバー内で生成させた複雑な組成を持つ二次有機エアロゾルへの HOx ラジカルの取り込み速度の測定を行った。HO₂ ラジカルに関して、過去の文献値同様非常に小さい取り込み係数が得られた。一方で OH ラジカルは ~0.2 程度の取り込み係数を持つことが判明した。このようなチャンバー実験系での二次有機エアロゾルへの OH 取り込み測定は他に報告例が無く大気中でのエアロゾルエイジングの影響評価を行う上で非常に重要な知見が得られた。(図4)

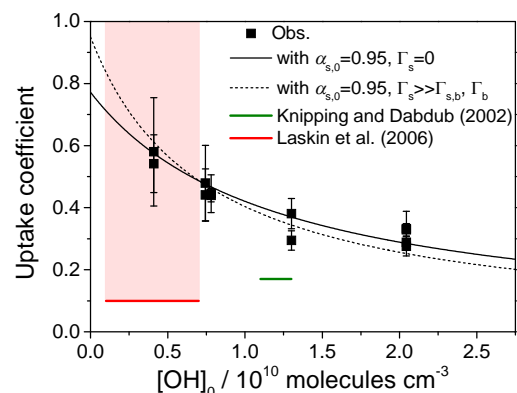


図3 ラングミュア型吸着理論による OH ラジカル取り込み速度の再現

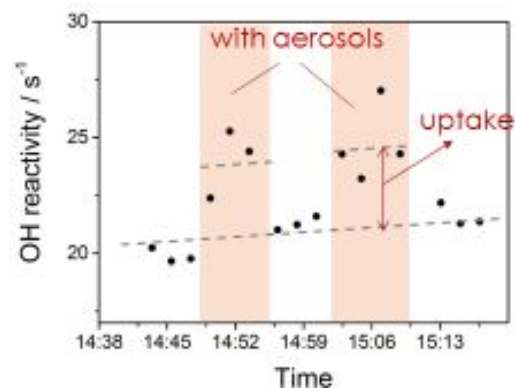


図4 二次有機エアロゾルによる OH ラジカル取り込み速度計測

以上の結果を基に、国際学会における招待講演 (一件)、および口頭発表 (二件) を行った。

本研究で開発した LP-LIF を用いて、実大気中のエアロゾルへの取り込み係数の測定を行った。しかし、実大気におけるエアロゾル濃度は非常に小さく、現時点では装置のもつノイズ以下の信号となることがわかった。今後は濃いエアロゾル濃度を持つ一次排出源付近や汚染された都市域における測定や、エアロ

ゾル濃縮を行い、濃度を濃くして測定するなどの対応をする予定である。
測定候補地の選別の一環として粒子状物質による汚染が深刻なベトナム・ハノイ市において、プレ観測を行い汚染状況の確認を行った。調査結果は、学術雑誌に掲載された(一件)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 1 件)

Sakamoto Yosuke, Shoji Koki, Bui Manh Trung, Pham Thi Huong, Vu The Anh, Ly Bich Thuy, Yoshizumi Kajii, Air quality study in Hanoi, Vietnam in 2015-2016 based on a one-year observation of NO_x, O₃, CO and a one-week observation of VOCs, Atmospheric Pollution Research, 査読有, 9巻, 2018, 544-511
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2017>

[学会発表](計 5 件)

Yosuke Sakamoto, Kohno Nanase, Jun Hirokawa, Yoshizumi Kajii, Measurement of OH radical uptake onto aerosols with a combination of photolysis and laser-induced fluorescence detection, International conference on aerosol cycle, ICAC2017 (国際学会, 口頭)2017/3/21-3/23, リール大学, リール, フランス

坂本陽介, 河野七瀬, 廣川純, 梶井克純, レーザーポンプ・プローブ法を用いたエアロゾルによる OH ラジカル取り込み速度の新規測定法の開発, 第 2 2 回大気化学討論会(国内学会, 口頭), 2016/10/12-10/14, 北海道大学, 札幌

Yosuke Sakamoto, Maho Nakagawa, Nanase Kohno, Jun Hirokawa, Yoshizumi Kajii, Direct measurement of HO_x (OH and HO₂) radical uptake onto aerosols by a laser photolysis generation and probe techniques, 34th international symposium on free radicals (国際学会, 口頭), 2017/8/27-9/1, Shonan Village Center, Hayama, Japan

Yosuke Sakamoto, Kohno Nanase, Jun Hirokawa, Yoshizumi Kajii, Development of Novel Measurement Technique of HO_x Radical Uptake onto Aerosols using Laser Flash Photolysis Generation and Laser Induced Fluorescence Detection, 33rd Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際学会, 口頭), 2017/6/7-6-9, Nagoya University, Nagoya, Japan

Yosuke Sakamoto, Kinetics study of OH radical uptake onto aerosols by laser

techniques, 3rd international workshop on heterogeneous kinetics related to atmospheric aerosol & NSFC-project workshop on chemical processes in formation of air pollution complex in China(招待講演, 国際学会, 口頭), 2017/10/10-10/12, Shanghai, China

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

坂本 陽介 (SAKAMOTO, Yosuke)
京都大学・大学院地球環境学堂・助教
研究者番号: 50747342

(2) 研究分担者

()
研究者番号:

(3) 連携研究者

()
研究者番号:

(4) 研究協力者

梶井克純 (KAJII, Yoshizumi)
京都大学・大学院地球環境学堂・教授
研究者番号: 40211156
廣川純 (HIROKAWA, Jun)
北海道大学・大学院環境科学院・准教授
研究者番号: 20262115