様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　７ 年　 ６ 月　 ３ 日現在

機関番号：３４４１９
研究種目：若手研究
研究期間：2021～2024
課題番号：２１Ｋ１７８７８

研究課題名（和文）気液両面からの微小液滴粒子に対するラジカル取り込み反応調査

研究課題名（英文）Investigation of Radical Uptake Reaction for Microdroplet Particles from Both Gas and Liquid Sides

研究代表者
河野　七瀬（Kohno, Nanase）

近畿大学・理工学部・講師

研究者番号：４０７３６７６６

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）：本研究では、大気中のHOxラジカルとエアロゾルの相互作用を気相・液相両面から評価し、ラジカル取り込みおよび粒子中でのOHラジカル生成過程の解明を試みた。都市大気中のエアロゾルを用いた解析により、OHラジカル前駆物質は腐植物質および遷移金属と正の相関を示し、有機物-金属複合系が酸化能発現に寄与することが明らかとなった。また、海塩粒子へのHO2ラジカルの取り込み実験では、沿岸域で採取した海水から生成した粒子の方が取り込み速度が速く、CuおよびFe濃度の影響が示唆された。これらの成果は、ラジカルの粒子表面・内部での挙動に関する知見を深化させ、大気化学モデルや健康影響評価への応用に貢献するものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究は、従来の気相中心の大気化学に加え、エアロゾル粒子表面や内部で進行するラジカル反応の定量的理解を深めた点で学術的に重要である。特に、腐植物質や遷移金属が関与するOHラジカル生成メカニズムの解明は、都市型エアロゾルの酸化能を構造的に説明する新たな枠組みを提供する。また、海塩粒子へのラジカル取り込みに対する金属成分の影響を示した点は、沿岸域における大気反応性の空間的変動の理解に貢献する。社会的には、粒子の酸化能に関する知見が呼吸器影響や健康リスク評価の精度向上に寄与し、今後の大気質改善政策や環境リスク管理において重要な基盤情報となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, the interaction between atmospheric HOx radicals and aerosols was evaluated from both gas and liquid phases to elucidate the radical uptake and the formation process of OH radicals in particles. Analysis of aerosols in urban air showed that OH radical precursors were positively correlated with humic substances and transition metals, indicating that organic matter-metal complex systems contribute to the oxidation potential. In addition, experiments on the incorporation of HO2 radicals into sea salt particles showed that particles generated from seawater collected in coastal areas had a faster incorporation rate, suggesting the influence of Cu and Fe concentrations. These results deepen our knowledge of the behavior of radicals on the surface and inside of particles, and contribute to atmospheric chemistry models and applications to health effects assessment.

研究分野：大気化学

キーワード：HOxラジカル　OHラジカル　エアロゾル

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１（共通）

１．研究開始当初の背景

現在，我が国及び世界各国が抱える地球温暖化や PM2.5 の増加などの環境問題に対応するためには，大気中で起こり得る化学反応メカニズムを完全に理解し，正確な大気モデルに基づく将来予測を行うことが非常に重要である。シンプルな分子の気相反応に関しては，多くの反応速度定数が既に測定され，また，複雑な揮発性有機化合物(VOC)の反応に関しても，分子構造による反応速度予測が進んでいる。しかし一方で，未だに大気の微量物質の濃度分布や変化に関するモデルと実測の間には乖離が存在しているのが現状である。この原因としては，気相反応や，検出不能な複雑な化学物質の化学反応だけでなく，大気中の微小粒子であるエアロゾルの表面やその内部で起こり得る化学反応が影響していると考えられる。気体分子の中でも HO_x (OH, HO_2, RO_2)ラジカルと呼ばれる化学種は，その極めて高い反応性や酸化力から，気相反応だけでなく，エアロゾル表面やその内部での反応の重要性が示唆されている。HO_x ラジカルが大気エアロゾルに取り込まれた際，その化学的性質が変化すれば，大気組成に影響を与えるだけでなく，粒子が人体へ与える影響も変化する可能性が高い。さらに，HO_x ラジカルは HO_x サイクルと呼ばれる連鎖反応を引き起こし，対流圏オゾンの生成に深く関与していることから，これらのラジカルのエアロゾルへの取り込みを定量的に評価することは，対流圏オゾンの増加問題に対しても非常に重要である。また，近年，大気エアロゾル中で酸化力が高い OH ラジカルが直接生成される可能性が示唆されており，生成プロセスを解明することが出来れば，大気化学や環境分野だけでなく生体影響分野でも重要な知見となり得る。しかし，ラジカルのエアロゾル表面や内部での反応は複雑であると共に観測が難しく，「微小液滴表面でどのようにラジカルが取り込まれるのか？」「気体分子が取り込まれた後，もしくは，内部で発生した後，どのように反応が進行するのか？」また，「内部ではどのように発生するのか？」ということはまだ完全には明らかになっておらず，解明すべき重要な問いである。

２．研究の目的

近年の大気圧室温条件下におけるラジカル検出手法の発展により，OH および HO_2 ラジカルのエアロゾルへの取り込み速度は実験室及び外気観測により測定されている。また，一方で，液体用薄膜セル等に添加した溶液中のラジカルを赤外・可視・紫外領域の光を使って分光し，その濃度変化から液滴中で進行する化学反応を予測する研究も行われてきた。しかし，気相ラジカルの検出研究と，溶液中のラジカル反応研究はそれぞれ独自に実施・発展しているため，ラジカルと微小液滴の相互作用に関して，包括的な理解には達していないのが現状である。そこで，本研究では，気相 HO_x ラジカルの微小液滴への取り込み観測，及び，微小液滴内部のラジカル検出を行うことで，ラジカルとエアロゾル粒子の相互作用を気相・液相両面から調査し，さらに，液滴表面や内部で進行する反応のメカニズムを明らかにすることを目的として実験を行う。

３．研究の方法

本研究では，まず気相 HO_x ラジカルを対象にエアロゾルへのラジカル取り込み，及び，エアロゾル由来の液相ラジカル検出手法の確立を行う。また，液相ラジカル検出手法が確立したのち，様々な条件下での HO_x ラジカルのエアロゾルへの取り込み測定及び，液相ラジカル検出実験を行い，エアロゾル内部のラジカル反応メカニズムの解明を目指す。

４．研究成果

(1) エアロゾルへのラジカル取込過程及びエアロゾル由来の OH ラジカル前駆物質の同時観測

大気エアロゾルは、2023 年 8 月に東京でハイボリュームエアサンプラーを用いて採取した。フィルターは採取後冷凍庫で保管し、その後テレフタル酸水溶液に抽出した。本研究では、OH ラジカルとテレフタル酸との反応により生成するヒドロキシルテレフタル酸（HTA）からの蛍光を用いて OH ラジカル前駆物質を観測した。大気エアロゾル由来の OH ラジカル前駆物質は，エアロゾル中の遷移金属や腐植物質濃度に対して正の相関を示した。さらに，同時に観測した HO_2, RO_2 ラジカルの大気エアロゾルへの取込速度を測定し，現在解析・まとめているところである。また，本成果は第 28 回 大気化学討論会や，Taiwan-WorkshopTaiwan-Japan Workshopon Physicson Atmospheric Physicsand Chemistryand Chemistry 2024 等の国際会議で報告を行った。

(2) エアロゾル中 OH ラジカルの発生メカニズムの解明

2024 年 5 月から 7 月にかけて、大阪府東大阪市にて微小粒子および粗大粒子を週単位で採取し、水溶性成分由来の OH ラジカル、フミン酸、微量金属の濃度を測定した。OH ラジカルはテレフタル酸プローブ法により、フミン酸は蛍光光度計による 3 次元蛍光スペクトルにより定量した。結果として、フミン酸由来の蛍光ピークと OH ラジカルの強度との間に強い相関が認められ、構造的に複雑な芳香族やキノン様構造が OH ラジカル生成に寄与している可能性が示唆された。また、Cu および Zn の濃度と OH ラジカル強度との間に有意な相関が得られ、従来の Fe 中心の ROS 生成議論に加え、Cu が重要な役割を果たすことが示された。Zn は触媒として直接的には寄与しないが、人為起源粒子の指標としての意味を持つと考えられる。本研究は、人為起源成分が豊富な都市型エアロゾルにおける有機物-金属複合系による酸化能発現の理解を深めるものであり、今後の大気化学モデルへの応用や健康影響評価に資する知見を提供する。

(3) 海塩粒子への HO_2 ラジカル取り込み過程の観測

本研究では、主要な大気エアロゾルの一つである海塩粒子に着目し、大阪湾各地で採取した海水を用いて海塩粒子への HO_2 ラジカルの取り込み速度を測定した。レーザーポンプ-レーザー誘起蛍光法（LP-LIF 法）を用いて HO_2ラジカルの減衰率を測定し、アトマイザーを用いて生成した海塩粒子表面への取り込み係数を算出した。

その結果、HO_2ラジカルの取り込み速度は、沿岸域付近で採取した海水由来の海塩粒子では速く、沖合域で採取した海水由来の粒子では遅いことが確認された。この違いは、サンプリング地点による海水中の遷移金属成分（特に鉄と銅）の濃度の違いに起因すると考えられる。以前、水相中に Cu(II)イオンと Fe(II)イオンが存在すると、HO_2ラジカルの取り込み反応が大きく促進され、特に Cu(II)は Fe(II)よりも反応速度定数が約 2 桁大きいことが報告された。

本結果は、沿岸域における人間活動や産業活動が遷移金属濃度を高め、粒子表面でのラジカル取り込みを促進している可能性を示唆している。この結果は、沿岸地域における大気酸化ポテンシャルと粒子形成の評価の精度向上につながる可能性がある。

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 Nanase Kohno, Jun Zhou, Jiaru Li, Marina Takemura, Natsuki Ono, Yasuhiro Sadanaga, Yoshihiro Nakashima, Kei Sato, Shungo Kato, Yosuke Sakamoto, Yoshizumi Kajii	４．巻 281
２．論文標題 Impacts of missing OH reactivity and aerosol uptake of HO2 radicals on tropospheric O3 production during the AQUAS-Kyoto summer campaign in 2018	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Atmospheric Environment	６．最初と最後の頁 119130
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.atmosenv.2022.119130	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 Zhou Jun、Sato Kei、Bai Yu、Fukusaki Yukiko、Kousa Yuka、Ramasamy Sathiyamurthi、Takami Akinori、Yoshino Ayako、Nakayama Tomoki、Sadanaga Yasuhiro、Nakashima Yoshihiro、Li Jiaru、Murano Kentaro、Kohno Nanase、Sakamoto Yosuke、Kajii Yoshizumi	４．巻 21
２．論文標題 Kinetics and impacting factors of HO₂ uptake onto submicron atmospheric aerosols during the 2019 Air QUAlity Study (AQUAS) in Yokohama, Japan	５．発行年 2021年
３．雑誌名 Atmospheric Chemistry and Physics	６．最初と最後の頁 12243～12260
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5194/acp-21-12243-2021	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 Sakamoto Yosuke、Kohno Nanase、Ramasamy Sathiyamurthi、Sato Kei、Morino Yu、Kajii Yoshizumi	４．巻 271
２．論文標題 Investigation of OH-reactivity budget in the isoprene, α-pinene and m-xylene oxidation with OH under high NOx conditions	５．発行年 2022年
３．雑誌名 Atmospheric Environment	６．最初と最後の頁 118916～118916
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.atmosenv.2021.118916	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12件（うち招待講演　2件／うち国際学会　3件）

１．発表者名 奈須田 智仁，会見 拓馬，中口 譲，*河野 七瀬
２．発表標題 大気エアロゾルの水溶液抽出によるOHラジカル生成
３．学会等名 第28回大気化学討論会
４．発表年 2023年

１．発表者名
奈須田智仁，黎珈汝，呂 忻瑶，河野七瀬，坂本陽介，村野健太郎，梶井克純

２．発表標題
2023年夏季東京都内におけるフィルターサンプリングによるOHラジカル前駆物質の観測

３．学会等名
2023年度大気環境学会近畿支部研究発表会

４．発表年
2023年

１．発表者名
会見拓馬，奈須田智仁，中口譲，河野七瀬

２．発表標題
フィルターサンプリング法を用いた大気エアロゾル由来のOHラジカル観測

３．学会等名
2023年度大気環境学会近畿支部研究発表会

４．発表年
2023年

１．発表者名
野口和真，奈須田智仁，河野七瀬

２．発表標題
微小液滴中OHラジカルのフィルターサンプリングによる検出

３．学会等名
2022年度大気環境学会近畿支部研究発表会

４．発表年
2022年

１．発表者名
奈須田智仁，野口和真，河野七瀬

２．発表標題
化学プローブ法による溶液中OHラジカルの観測

３．学会等名
2022年度大気環境学会近畿支部研究発表会

４．発表年
2022年

１．発表者名
河野 七瀬, Langying Ou, Jiaru Li, 坂本 陽介, 梶井 克純

２．発表標題
RO2反応性測定およびRO2NO2の大気条件下における熱分解速度測定

３．学会等名
第27回大気化学討論会

４．発表年
2022年

１．発表者名
Nanase KOHNO, Jiaru LI, Yosuke SAKAMOTO, Yoshizumi KAJII

２．発表標題
Investigation of gaseous and heterogeneous reactions of RO2 radicals using FAGE-LIF method

３．学会等名
Japan Geoscience Union Meeting 2021

４．発表年
2021年

１．発表者名
Nanase KOHNO, Jiaru LI, Yosuke SAKAMOTO, Yoshizumi KAJII

２．発表標題
Determination of the rate constants of CH3O2 + NO2 and C2H5O2 + NO2 reaction

３．学会等名
Pacifichem 2021（国際学会）

４．発表年
2021年

１．発表者名
Nanase KOHNO, Tomohito NASUDA, Takuma EMI, Jiaru LI, Yosuke SAKAMOTO, Kentaro MURANO, Yoshizumi KAJII

２．発表標題
Observation of OH radical precursors in atmospheric aerosols by filter sampling

３．学会等名
Taiwan-Japan Workshop on Atmospheric Physics and Chemistry（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2024年

１．発表者名
Nanase KOHNO, Yuzuru NAKAGUCHI, Jiaru LI, Yosuke SAKAMOTO, Yoshizumi KAJII

２．発表標題
Observation of HO2 radical uptake processes and OH radical precursors in aerosols

３．学会等名
7th International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols（招待講演）（国際学会）

４．発表年
2024年

１．発表者名
宮脇和也，嶋崎帆風，河野七瀬

２．発表標題
微小液滴中の蛍光物質の検出装置開発

３．学会等名
2024年度大気環境学会近畿支部研究発表会

４．発表年
2024年

１．発表者名
水野滉太，吉江琉聖，河野七瀬

２．発表標題
リモネンのオゾン酸化による二次有機エアロゾル由来のOHラジカル検出

３．学会等名
2024年度大気環境学会近畿支部研究発表会

４．発表年
2024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