

オキシダント生成に関連する水素酸化物ラジカルの 多相反応に関する研究

(所内公募型提案研究)

A study of multiphase chemistry of hydrogen oxide radicals relevant to
tropospheric ozone formation

令和3～令和5年度
FY2021～2023

NIES



国立研究開発法人 国立環境研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

<https://www.nies.go.jp/>

オキシダント生成に関連する水素酸化物ラジカルの
多相反応に関する研究
(所内公募型提案研究)

A study of multiphase chemistry of hydrogen oxide radicals relevant to
tropospheric ozone formation

令和3～令和5年度
FY2021～2023

所内公募型提案研究「オキシダント生成に関連する水素酸化物ラジカルの多相反応に関する研究」

(期間：令和3～5年度)

課題代表者：佐藤圭

執筆者：佐藤圭、梶井克純、森野悠、菅田誠治、永島達也、茶谷聡、吉野彩子、

坂本陽介、江波進一

編者：佐藤圭

序

本報告書は、令和3～5年度の3年間にわたって実施した所内公募型提案研究「オキシダント生成に関連する水素酸化物ラジカルの多相反応に関する研究」の研究成果をとりまとめたものです。

オゾンの主成分とする光化学オキシダントは、健康影響や植物影響のほか高い温室効果を持つことから低減が望まれています。国内ではオゾンの前駆物質である揮発性有機化合物の4割削減が実現したにもかかわらずオゾンは高止まりしており、国内環境基準はほとんど達成されていません。近年中国でも、PM_{2.5}等の大気汚染物質の排出削減に反してオゾンが増加したことが問題となっており、2018年に中国と米国の研究機関が共同で、PM_{2.5}の減少がオゾンの増加を説明するという仮説を発表しています。しかし、オゾンとPM_{2.5}の相互作用の詳細の理解は不十分であり、新たな仮説による日本国内におけるオゾンの押し上げ効果は定量化されていませんでした。このような背景のもと、国立環境研究所では、京都大学と共同でオゾン生成とPM_{2.5}の相互作用を研究するための手法開発に取り組んできました。

本研究では、オゾンとPM_{2.5}の相互作用に係る素過程のうち、オゾン生成の反応を担う水素酸化物ラジカルの取り込み過程に着目し、取り込み速度を実験的に定量化するとともに、水素酸化物ラジカルの取り込み過程の導入により国内のオゾン濃度の長期変化を説明する大気モデルを構築しました。本研究によって、将来の国内オゾン低減にPM_{2.5}の削減が悪影響を及ぼさないことが明らかになりました。この結果を踏まえ、将来の国内オゾンの低減には、国内での揮発性有機化合物の削減余地を理解してオゾン前駆物質の削減をさらに進めつつ、東アジア諸国によるオゾン低減の国際協力も同時に進めることが必要です。オキシダント問題は今後長期にわたって取り組むべき課題です。本研究の成果は、オキシダント問題の解決に向けて、オゾンの長期変化を理解するための科学的基盤になることを確信しています。

最後に、本研究を進めるにあたり、研究所内外の多くの方々にご協力とご支援をいただきました。ここに深く感謝いたします。

令和6年11月

国立研究開発法人 国立環境研究所
理事長 木本昌秀

目 次

1	研究の概要	1
1.1	研究全体の目的、目標、構成等	1
1.2	研究の概要	2
2	研究の成果	7
2.1	サブテーマ1：チャンバーおよび噴霧器により発生させたPM _{2.5} 粒子による水素酸化物ラジカル取り込み係数の測定	7
2.1.1	目的と経緯	7
2.1.2	方法	7
2.1.3	結果と考察	9
2.1.4	まとめ	16
2.2	サブテーマ2：液相における過酸化水素および有機過酸化物と遷移金属イオンとの反応機構の解明	18
2.2.1	目的と経緯	18
2.2.2	方法	18
2.2.3	結果と考察	19
2.2.4	まとめ	22
2.3	サブテーマ3：多相反応を導入したオゾン生成モデルの構築と排出削減が国内オゾン濃度に及ぼす効果の解明	23
2.3.1	目的と経緯	23
2.3.2	方法	23
2.3.3	結果と考察	24
2.3.4	まとめ	29

[資 料]

1	研究の組織と研究課題の構成	
1.1	研究の組織	
1.2	研究課題と担当者	
2	研究成果発表一覧	
2.1	誌上発表	
2.2	口頭発表	

1 研究の概要

1.1 研究全体の目的、目標、構成等

オゾン (O_3) を主成分とする光化学オキシダントは、健康影響や植物影響のほか、高い温室効果を持つことから低減が望まれている。オゾンは、揮発性有機化合物 (VOC) および窒素酸化物 (NO_x) の複雑な光化学反応によって生成し、その濃度は VOC および NO_x に対して非線形的に変化する。オキシダント削減戦略では、基準年の VOC 排出量を 3 割削減すれば、オキシダント注意報発令レベル未超過が約 90% まで上昇することが期待された。ところが実際には VOC の 4 割削減が実現したにもかかわらず、オキシダントは高止まりしており、国内環境基準はほぼ達成されていない¹⁾。VOC だけでなく、 NO_x および $PM_{2.5}$ に関しても近年削減が進んでいることが知られるが、オキシダントのみ削減が進んでいない (図 1)。オキシダントの高止まりの要因として、VOC の削減と同時に NO_x の削減が同時に行われたことによる NO 滴定反応の減少の影響や、越境大気汚染によるオゾンの増加の影響があると示唆されている²⁾。ここで NO 滴定反応とはオゾンと NO との反応によってオゾンが低減される反応のことである。近年中国でも、大気汚染対策による VOC、 NO_x および $PM_{2.5}$ の削減に反して、オゾンが増加したことが問題となっている。2018 年に中国と米国の研究機関が共同で、 $PM_{2.5}$ の減少がオゾンの増加を説明する可能性があることを報告している³⁾。新たな仮説では、 $PM_{2.5}$ の削減によってオゾン生成の連鎖反応を担う水素酸化物ラジカル [ヒドロキシ (OH) ラジカル、ヒドロペルオキシ (HO_2) およびペルオキシ (RO_2) ラジカル] の取り込み過程が減少し、取り込み過程の減少によって水素酸化物ラジカルが増加し、その結果としてオゾン濃度が押し上げられると考えられている (図 1)。しかしながら、 HO_2 および RO_2 ラジカルの $PM_{2.5}$ への取り込み係数および取り込まれた HO_2 ラジカルによる $PM_{2.5}$ 粒子内の反応機構、日本国内におけるこの新たな仮説によるオゾンの押し上げ量に関する理解が不十分である。

そこで、本研究では、 HO_2 および RO_2 ラジカルの取り込み係数や粒子内での反応機構を評価するとともに、評価結果に基づいて大気モデルに多相反応過程を導入し、大気モデル計算を実施することによって国内におけるオゾン濃度および $PM_{2.5}$ の削減によるオゾンの押し上げ効果を評価することを目的とした。一連の研究によって、オゾンの長期変化を理解するための科学的基盤を提供することが目標である。本研究の研究組織は、取り込み係数の評価を担当するサブテーマ 1、粒子内の反応機構解明を担当するサブテーマ 2、および大気モデル計算を担当するサブテーマ 3 によって構成された (図 1)。

サブテーマ 1 では、国立環境研究所と京都大学による都市大気化学連携研究グループの共同研究によって蓄積された研究手法をオキシダントの生成に関する素過程の研究に活用した。京都大学では、これまでの研究によってレーザーポンププローブ法を用いることによって HO_2 および RO_2 ラジカルの取り込み係数を従来法である流通法よりも高効率かつ高精度に測定できるように改良することに成功した⁴⁾⁵⁾。また、国立環境研究所ではこれまで大気光化学チャンバーを用いた二次有機エアロゾルの生成機構に関する研究により⁶⁾⁷⁾、二次有機エアロゾルおよび無機・有機混合エアロゾルの発生および計測の技術を蓄積してきた。本研究のサブテーマ 1 では、チャンバー実験とレーザーポンププローブ装置の組み合わせによって、様々な化学組成の無機エアロゾル粒子および二次有機エアロゾル粒子による HO_2 ラジカルおよび RO_2 ラジカルの取り込み係数を測定するとともに、粒子への銅 (II) および鉄 (II) イオンの添加やその濃度が取り込み係数に及ぼす効果について調べた。本研究に先立って実施された都市大気エアロゾルによる HO_2 の取り込み係数の観測では、 HO_2 ラジカルの取り込み係数が粒子中の金属成分比と正の相関を示し、粒子中の有機成分比と負の相関を示した⁸⁾。本研究の結果から以前の観測研究の結果を検証するとともに、本研究では都市大気エアロゾル粒子を模した無機・有機混合粒子の取り込み係数についても評価した。

サブテーマ 2 では、エアロゾルに取り込まれた HO_2 ラジカルによる反応で生成する過酸化水素の Fenton 反応の反応経路が研究された。Fenton 反応は HO_2 ラジカルの取り込みに影響を及ぼす可能性が示唆されている⁹⁾。これまで Fenton 反応の生成物は直接検出されておらず、過酸化水素との反応により、鉄 (II) イオンは鉄 (III) またはオキソフェリル中間体 [$Fe(IV)=O$] に変換されると考えられている。鉄 (III) イオンを生成する経路が有力視されているが、厳密には確立していない。サブテーマ 2 の担当者のグループは、以前にエアロゾル界面における Fenton 反応の研究において、鉄

(II) イオンと過酸化水素との反応の主要生成物としてオキソフェリル中間体の検出に成功した¹⁰⁾。さらに最近、サブテーマ2の担当者のグループは液相反応の初期生成物の検出可能なマイクロジェット衝突法の開発に成功した。サブテーマ2では、バルク反応法やマイクロジェット衝突法による実験を実施して、バルク条件のFenton反応、鉄(II)イオンと有機過酸化水素の反応および銅(II)イオンと過酸化水素の反応の生成物を検出することにより、粒子内での液相反応機構を解明する。

サブテーマ3では、実験から得られた取り込み係数と反応機構に基づいて大気モデルに多相反応を導入し、過去および将来の国内オゾン濃度や、PM_{2.5}の削減がオゾンの増加に及ぼす影響を評価した。従来の大気モデル研究(例えばRef.3等)では、HO₂ラジカルの取り込み係数として、0.2の一定値を使用している。本研究では、従来の方法に従って一定値を使用した計算を実施したほか、遷移金属濃度の関数として評価された取り込み係数に基づく大気モデル計算も実施した。さらに、実験で明らかにされたFenton反応の反応機構を反映した液相反応の計算も実施することによって、取り込み係数の遷移金属濃度依存性に関する測定結果を検証した。過去および将来の国内オゾン濃度や、PM_{2.5}の削減がオゾンの増加に及ぼす影響を評価するため、最新の国内インベントリおよび2000~2050年の排出シナリオを利用することによって、HO₂ラジカルの取り込み係数を0.2として大気モデル計算を実施した。以上実験及び大気モデル計算の3つのサブテーマの成果から、オゾンの長期変化を理解するための科学的基盤を与えることが本研究の目的である。

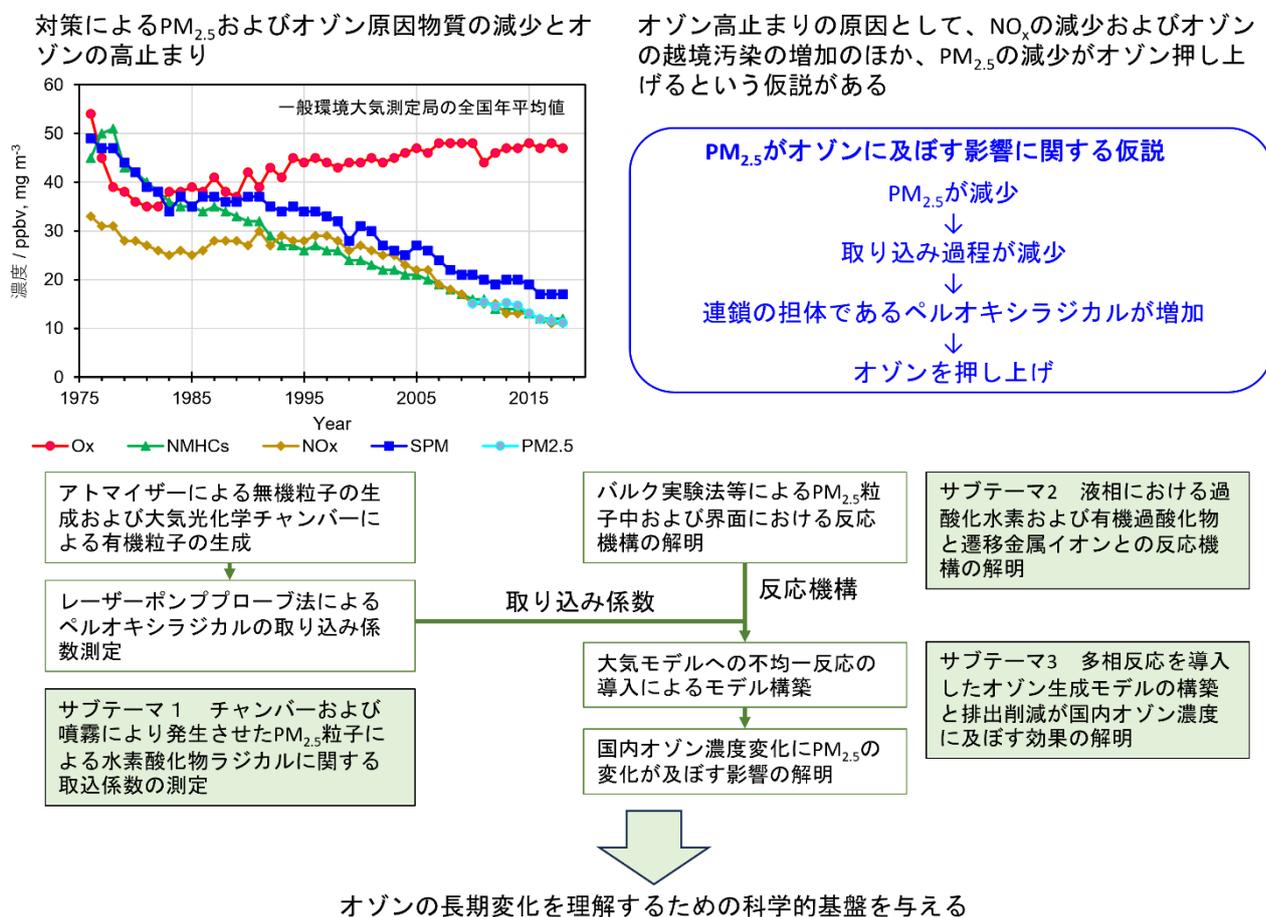


図1 研究の全体構成

1.2 研究の概要

サブテーマ1では、レーザーポンププローブ法を用いた取り込み測定を実施することによって、同一手法による取り込み係数の測定としては、既往研究と比較して飛躍的に多種多様な化学成分と実験条件におけるデータが取得された。まず、アトマイザーによって噴霧された無機エアロゾル粒子によるHO₂ラジカルの取り込み係数を測定した(図2)。

無機エアロゾル粒子の化学組成として、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウムおよび硫酸アンモニウムを用いた。それぞれの無機エアロゾル粒子への銅(II)および鉄(II)イオンの添加効果も調べられた。さらに海塩粒子によるHO₂ラジカルの取り込み係数が測定された。銅(II)および鉄(II)イオンがHO₂ラジカルの取り込み係数を増大させる成分であることが明らかにされた。海塩粒子のHO₂取り込み係数はNaCl粒子より高いことが明らかにされた。HO₂ラジカルの取り込み係数に銅(II)イオン濃度が及ぼす影響の測定結果に基づき、抵抗モデルと気相化学機構に基づく取り込み係数の遷移金属濃度依存性の定式化が行われた。プロペン由来のRO₂ラジカルの取り込み係数の測定も実施された。RO₂ラジカルの取り込み係数の測定では、エアロゾル粒子として塩化ナトリウムを用いた。また、アスコルビン酸ナトリウム、塩化鉄(II)および塩化銅(II)を塩化ナトリウム粒子に添加することにより、取り込み係数に及ぼされる効果が調べられた。アスコルビン酸ナトリウムおよび塩化鉄(II)の添加によってRO₂ラジカルの取り込み係数が増大することが明らかにされた。さらに、チャンバーを利用して植物起源のVOCである α -ピネンとオゾンの反応によって二次有機エアロゾルを生成することにより、二次有機エアロゾル粒子や、二次有機エアロゾルと無機エアロゾルとの混合粒子へのHO₂ラジカルおよびプロペン由来RO₂ラジカルの取り込み係数が測定された。HO₂ラジカルの二次有機エアロゾル粒子による取り込み係数はほぼゼロであった。都市エアロゾルを想定することにより、二次有機エアロゾルと銅(II)イオンを添加した硫酸アンモニウムエアロゾルの混合系の実験も行った。相対湿度約50%の条件では、混合粒子によるHO₂ラジカルの取り込み係数はほぼゼロであったが、約80%では混合粒子による取り込み係数の上昇がみられた。プロペン由来RO₂ラジカルの二次有機エアロゾル粒子による取り込み係数も、HO₂ラジカルの場合と同様にほぼゼロであった。二次有機エアロゾルと硫酸鉄(II)を添加した硫酸アンモニウムエアロゾルの混合系の実験も行われた。サブテーマ1で、HO₂ラジカルに関して測定された取り込み係数は0~0.7であった。この結果は以前の大気モデルで仮定された0.2の取り込み係数の値と矛盾しなかった。また、RO₂ラジカルに関して測定された取り込み係数は0~0.4であり、これも以前の大気モデルで仮定された0.1の取り込み係数と矛盾しなかった。HO₂ラジカルの取り込み係数は無機エアロゾル粒子中の遷移金属の濃度によって増加し、二次有機エアロゾルによる取り込み係数は小さいことが明らかにされた。これらの結果は、以前の野外観測によるHO₂ラジカルの取り込み係数と粒子化学成分比の相関に関する結果を支持していた。従来の大気モデルでは取り込み係数を定数として扱っているが、粒子中の遷移金属の濃度、有機化合物濃度および相対湿度によって取り込み係数が複雑に変化することをどのようにモデル化するかが課題であることが明らかにされた。

サブテーマ2では、酸性条件の水溶液中における鉄(II)イオンと過酸化水素の反応(Fenton反応)の生成物を調べることによって、従来から有力視されていた鉄(III)イオンを生成する経路が主要経路であることが確かめられた(図2)。鉄(II)-過酸化水素-捕捉剤-水系の液相バルク実験を実施し、反応機構が調べられた。ラジカル補足剤として、ジメチルスルホキシド、安息香酸およびピノン酸が用いられた。いずれのラジカル捕捉剤を用いた場合にも、OHラジカルの生成を示す生成物が検出され、従来から有力視されていた鉄(III)イオン、OHラジカルおよびOH⁻イオンを生成する経路が主要経路であることが確かめられた。ミリ秒スケールの反応を調べることができるマイクロジェット交差衝突実験によっても鉄-過酸化水素-水系の反応機構が調べられ、バルク実験と矛盾のない結果が得られた。鉄(II)-過酸化水素-捕捉剤-水系の液相バルク実験の手法は、液相におけるOHラジカルとレボグルコサンの反応速度および反応機構の研究にも活用された。また、Fenton反応の研究と同じ実験手法を展開することによって、水溶液中における鉄(II)イオンと様々な有機過酸化物の化学反応過程についても調べられた。有機過酸化水素として、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドや α -テルピネオール由来の α -ヒドロキシヒドロペルオキシドが用いられた。鉄(II)-*tert*-ブチルヒドロペルオキシド-捕捉剤-水系の液相バルク反応では、OH⁻イオンを生成する反応が主要経路であることが明らかにされ既往の結果が確かめられた。鉄(II)- α -ヒドロキシヒドロペルオキシド-捕捉剤-水系の液相バルク反応では、 α -テルピネオール由来の α -ヒドロキシヒドロペルオキシドが液相内で過酸化水素脱離反応を起こし、脱離した過酸化水素がFenton反応に進むと示唆された。さらに、銅(II)イオンと過酸化水素の反応も調べられた。銅(II)が過酸化水素に対しても高い化学反応性を示すことを明らかにされた。

サブテーマ3では、取り込み係数および粒子中における反応機構の実験結果に基づき、HO₂ラジカルの取り込み過程を大気モデルに導入した。大気エアロゾルのHO₂ラジカルの取り込み係数を0.2として2019年夏季におけるモデル計算を実施し、HO₂ラジカルの取り込みが東アジアのオゾン濃度に及ぼす影響を評価した。また、HO₂ラジカルの取り込みが2000~2050年の国内オゾン濃度に及ぼす影響を大気モデルで評価した。近年NIESで整備された過去20年の排出インベントリ、および既往の将来排出シナリオを用いてHO₂ラジカルの取り込み係数を0.2としてオゾン濃度に関する大気モデル計算を実施した。過去20年間の計算によって、HO₂ラジカルの取り込みによるオゾン低減効果が国内の春季に2~3%、中国華北地方の夏季で3~6%に及ぶことを明らかにした。将来におけるHO₂取り込みによるオゾン低減の効果は、日本においてはPM_{2.5}の減少により限定的であるが、中国では依然として2~4%の影響があることが示唆された。さらに、銅(II)イオン濃度がHO₂ラジカルの取り込み係数に及ぼす影響を評価するために、抵抗モデルと簡易な液相反応機構に基づく計算および液相詳細反応ボックスモデルに基づく計算を実施し、いずれのモデルも銅濃度依存性の予測結果が実験結果を説明することを確認した。抵抗モデルと簡易な液相反応機構に基づいて定式化された計算方法を用い、2019年の東アジアでの銅の排出統計に基づいて、中国華北地方でのHO₂ラジカルの取り込み係数が0.5~0.7程度と計算された。既往のモデルで0.2と評価されているHO₂ラジカルの取り込み係数は、東アジアにおいて倍半分程度の不確実性があることが示唆された。2013-2017年中国華北地方におけるオゾン増加を説明したものと同様なPM_{2.5}の削減による効果は2000~2010年代の夏季関東でも見られ、夏季関東におけるオゾンの押し上げ量は10年間で0.3 ppbv程度であることが明らかにされた(図2)。VOCの削減努力にも関わらず国内オゾンの削減が見られなかったのは、国内のNO_xの削減が同時に行われたことや越境輸送されるオゾンの増加の効果だけでなく、PM_{2.5}の削減が関与していたことが示唆される。他方、2010~2050年の夏季関東でのオゾン濃度は、10年間で2 ppmv程度のゆっくりとした減少になることがモデルによって予測されたが、PM_{2.5}の削減によるオゾン押し上げ効果は限定的であった。すなわち、将来の国内オゾンの低減にPM_{2.5}の削減が悪影響を及ぼさないことが明らかにされた。2010~2050年の夏季関東における10年間で2 ppmv程度のオゾンの減少は国内の排出削減および越境輸送の変化によって説明されるものであることが示唆される。しかし、中国を含むPM_{2.5}高濃度地域の予測に関しては今後もPM_{2.5}減少によるオゾン押し上げ効果を考量してモデル予測する必要がある。

本研究では、HO₂ラジカルの取り込みが過去および未来の国内オゾン濃度に及ぼす影響を大気モデルで評価することによって、現状のモデルが持つ不確実性が定量的に明らかにされ、オゾンの長期変化を理解するための科学的基盤を与えるという目標が達成された。基準年からVOCを3割削減することによりオキシダントの低減が達成されるという予測の問題点として、当時の大気モデル計算ではPM_{2.5}によるペルオキシラジカルの取り込み過程がモデルに導入されていなかったことに加え、将来のNO_x濃度は一定と仮定され、越境輸送の変化も考慮されていなかったことが可能性として考えられる。本研究で得られた成果を踏まえ、今後国内でオキシダント対策を検討する際には、本研究で提示されたPM_{2.5}の効果を考慮するとともに、国内や周辺諸国でのVOC、NO_xおよびPM_{2.5}排出の現実的な将来シナリオを検討する必要がある。その上で、国内でのVOCの削減余地を理解してオゾン前駆物質の削減をさらに進めつつ、東アジア諸国によるオゾン低減の国際協力も進める必要がある。また、本研究によって、水素酸化物ラジカルのエアロゾル粒子による取り込み係数の測定手法やエアロゾル粒子内の反応機構の測定手法が確立されるとともに、多相反応の反応過程に関する新たな知見が蓄積された。本研究では、主に多相反応がオゾン生成に及ぼす影響の側面から研究が実施されたが、多相反応がPM_{2.5}の生成・変質に及ぼす影響やそれらが気候に及ぼす影響についても今後さらなる研究が望まれる。具体的には、粒子中の遷移金属濃度およびpHがラジカルの取り込み係数に及ぼす影響、HO₂ラジカルや有機ペルオキシラジカルの多相反応が有機エアロゾルの生成や変質に及ぼす影響等に関して研究の発展が期待される。

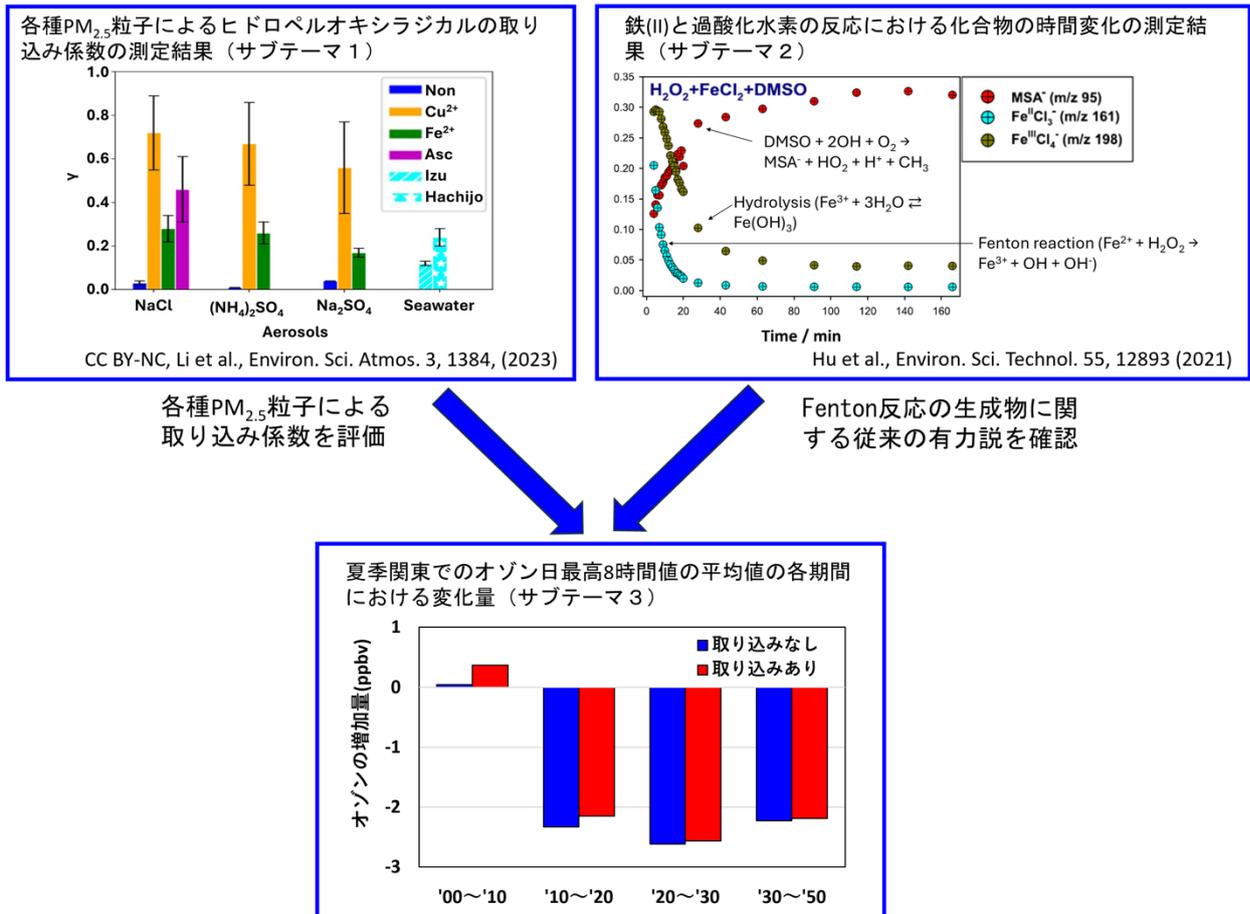


図2 PM_{2.5}粒子の削減がオゾン濃度の高止まりに及ぼした影響の解明 (図中、MSAはメタンスルホン酸を表す)

引用文献

- 1) 光化学オキシダント調査検討会: (2012) 光化学オキシダント調査検討会 報告書—今後の対策を見すえた調査研究のあり方について—. <https://www.env.go.jp/> (2024年8月26日アクセス)
- 2) 独立行政法人環境再生保全機構: (2022) 地域ごとの光化学オキシダントに関する研究のレビューとそのとりまとめに関する調査研究. <https://www.erca.go.jp/> (2024年8月26日アクセス)
- 3) Li, K., Jacob, D.J., Liao, H., Shen, L., Zhang, Q., Bates, K.H.: (2018) Anthropogenic drivers of 2013–2017 trends in summer surface ozone in China. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 116, 422–427, doi: 10.1073/pnas.1812168116
- 4) Miyazaki, K., Nakashima, Y., Schoemaeker, C., Fittschen, C., Kajii, Y.: (2013) Note: a laser-flash photolysis and laser-induced fluorescence detection technique for measuring total HO₂ reactivity in ambient air. *Rev. Sci. Instrum.* 84, 076106, doi: 10.1063/1.4812634
- 5) 坂本陽介, Li, J., 河野七瀬, 中山智喜, 佐藤圭, 梶井克純: (2023) レーザー分光法を用いた大気エアロゾルによるイソプレノ由来有機過酸化ラジカル取り込み係数の決定. *大気環境学会誌* 58, 1-9
- 6) Sato, K., Fujitani, Y., Inomata, S., Morino, Y., Tanabe, K., Ramasamy, S., Hikida, T., Shimono, A., Takami, A., Fushimi, A., Kondo, Y., Imamura, T., Tanimoto, H., Sugata, S.: (2018) Studying volatility from composition, dilution, and heating measurements of secondary organic aerosols formed during α -pinene ozonolysis. *Atmos. Chem. Phys.* 18, 545–5466, doi: 10.5194/acp-18-5455-2018

- 7) Sato, K., Fujitani, Y., Inomata, S., Morino, Y., Tanabe, K., Hikida, T., Shimono, A., Takami, A., Fushimi, A., Kondo, Y., Imamura, T., Tanimoto, H., Sugata, S.: (2019) A study of volatility by composition, heating, and dilution measurements of secondary organic aerosol from 1,3,5-trimethylbenzene. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 14901-14915, doi: 10.5194/acp-19-14901-2019
- 8) Zhou, J., Sato, K., Bai, Y., Fukusaki, Y., Kousa, Y., Ramasamy, S., Takami, A., Yoshino, A., Nakayama, T., Sadanaga, Y., Nakashima, Y., Li, J., Murano, K., Kohno, N., Sakamoto, Y., Kajii, Y.: (2021) *Atmos. Chem. Phys.* 21, 12243-12260, doi: 10.5194/acp-21-12243-2021
- 9) Lakey, P.S.J., Berkemeier, T., Baeza-Romero, M.T., Pöschl, U., Shiraiwa, M., Heard, D.E.: (2024) Towards a better understanding of the HO₂ uptake coefficient to aerosol particles measured during laboratory experiments. *Environ. Sci. Atmos.* 4, 813-829, doi 10.1039/D4EA00025K
- 10) Enami, S., Sakamoto, Y., Colussi, A.J.: (2014) Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 111, 623-628, doi: 10.1073/pnas.1314885111

2 研究の成果

2.1 サブテーマ1：チャンバーおよび噴霧器により発生させたPM_{2.5}粒子による水素酸化物ラジカル取り込み係数の測定

2.1.1 目的と経緯

エアロゾルによるヒドロペルオキシル (HO₂) ラジカルの取り込みは、揮発性有機化合物 (VOC) の酸化、オゾン生成、二次有機エアロゾルの生成に影響を与える可能性がある¹¹⁾¹³⁾。さらに、取り込み過程は、エアロゾルの大きさ、光学特性、核形成などの特性を変化させることにより、気候に影響を与える可能性がある¹⁴⁾。したがって、HO₂ ラジカルの取り込み過程は気相反応と競合し、大気化学組成を大きく変える可能性がある。例えば、正午の熱帯海域におけるHO₂ ラジカル濃度のモデル化と測定に基づいて、エアロゾルの取り込みがHO₂ ラジカル損失の最大23%に関与していることが示されている¹⁵⁾。大気モデルの研究グループは、エアロゾルへのHO₂ ラジカルの取り込み係数(γ)として0.2を利用している¹⁶⁾¹⁹⁾。多相反応によって減少する光化学オゾン生成の割合は、日本、欧米では1970年代に18~35%、中国では2014年に20~35%に達すると予測された¹⁸⁾。さらに、MARKモデルと呼ばれる経験的モデルにより、湿潤エアロゾルへのHO₂ ラジカルの取り込み係数が計算され、野外観測の結果と比較された²⁰⁾。しかし、銅を添加したエアロゾルへのHO₂ ラジカルの取り込み係数を考慮すると、MARKモデルによって得られた取り込み係数の結果には大きなばらつきが見られた。

エアロゾルは多様な化学成分からなり、大気中における分子や粒子は空力学的な影響を受ける。これらの条件が、エアロゾル粒子とラジカルの多相反応を説明する上で取り扱いが難しい点である。鉄(II)イオンや銅(II)イオンなどの遷移金属イオン(TMI)は、大気エアロゾル粒子の酸化能と関連づけられることが以前の研究によって明らかにされている²¹⁾²²⁾。銅と鉄は、燃焼エアロゾルやダストを含む大気環境中に豊富に存在し、高い反応性を持つこと、そして最も広く研究されている遷移金属であることから、本研究の研究対象とした²³⁾²⁴⁾。しかし、多相反応における銅(II)や鉄(II)のような遷移金属イオンが取り込み係数に及ぼす影響が十分に理解されているとは言えない。現在、多相反応によるラジカル減衰速度に関する研究は限られており、先行研究のほとんどは、多相反応によるラジカル減衰速度を調べるために、エアロゾルフローチューブ反応法とレーザー誘起蛍光法または化学イオン化質量分析法を組み合わせたものであった²⁵⁾³¹⁾。エアロゾルフローチューブは、注入点を変えることでラジカルの滞留時間を制御し、一定時間エアロゾルと相互作用した後にラジカル濃度を検出する。しかし、このような方法ではラジカルの注入点を手動で制御する必要があり、ラジカル減衰のデータの時間分解能が低くなる。取り込み係数は、初期ラジカル濃度、エアロゾルの化学的・物理的特性、温度や相対湿度などの実験条件によって変化することを考慮すると、多相反応に関する理解を深めるためには効率的な測定手法が必要である。したがって、本研究では、レーザーポンププローブ法を採用することによって、時間分解測定を効率化した。様々な化学組成のエアロゾル粒子を用い、様々な濃度条件や混合状態等の測定条件における取り込み係数を同一手法で測定した。

2.1.2 方法

粒子を含む試料ガス中でのHO₂およびRO₂ラジカルの反応性は、化学変換レーザー光分解レーザー誘起蛍光(CC-LP-LIF)装置によって測定された(図3)。ラジカル反応性をエアロゾル表面積濃度の関数として測定することによりラジカルの取り込み係数が評価された。装置及び解析方法についてはRef.32に詳しい記載がある。粒子を含む試料ガスに水蒸気およびオゾンを追加した。オゾンは空気に水銀ランプの184.9 nmの光を照射して生成された。HO₂ラジカルの測定を行う場合には混合ガスにさらに一酸化炭素を追加した。得られた混合ガスは長さ1.4 m、内径40 mmの反応セル(1気圧)に導入された。反応セル内に導入された混合ガスにNd:YAGレーザー(Tempest 300, 5.5 mJ/pulse, New Wave Research Inc.)からの第四高調波(266 nm)を照射した。レーザーの照射によって起こる次の一連の反応によって、HO₂またはRO₂ラジカルが生成された。



において採取された海水試料を超純水で 100 倍に希釈した水溶液を噴霧することによって海塩エアロゾルを発生させた。伊豆半島の海水試料には、pH を 8.3 に保つための緩衝剤が添加された。

取り込み係数の測定に用いられた二次有機エアロゾル (SOA) については、大気チャンバーシステム (図 4) を用いて発生させた。FEP フィルムチャンバー (株式会社タケスエ製) を反応器として使用した。フィルムの厚さは $50\mu\text{m}$ であった。チャンバーは $1,700 \times 1,600 \times 800\text{ mm}$ の直方体型で、体積は 2.18 m^3 、表面積は 10.8 m^2 であった。チャンバーには 12 個の FEP 製ガス導入口が取り付けられており、ガス導入、ガス排気および分析用ガス捕集のために使用された。チャンバー内の希釈ガスには空気精製器 (SGPU-S, 堀場エステック製) によって精製された空気が使用された。精製空気はナフィオン加湿管 (PermaPure 社製, FC-100-80) を用いることによって 45-80% の相対湿度に加湿された。チャンバー内の空気温度は、実験室に設置された空調システムにより $298 \pm 1\text{ K}$ に制御された。壁面沈着と希釈によるオゾンの 6 時間平均損失速度は、 $(9.57 \pm 0.32) \times 10^{-5}\text{ min}^{-1}$ であった。また、壁面沈着と希釈による硫酸アンモニウム粒子の表面濃度の 7 時間平均損失速度は、 $(8.35 \pm 0.14) \times 10^{-3}\text{ min}^{-1}$ であった。SOA の前駆物質には人為起源 VOC であるトルエンまたは植物起源 VOC である α -ピネンを用いた。トルエン由来 SOA はトルエン-ジメチル-2-ブテン-オゾン-空気系の反応によって生成された。また α -ピネン由来 SOA は α -ピネン-オゾン-空気系の反応によって生成された。これらの反応に用いられた VOC は真空装置内で一定量をガス溜めに測り取った後に窒素ガスをキャリアガスとしてチャンバーに導入された。オゾンは純酸素を用いてオゾン発生器 (OP-20W, 岩崎製) で発生させた。チャンバー内の VOC および生成物のガスの濃度は陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS, Ionicon 製) によって測定され、オゾン濃度はオゾン計 (APOA-370, 堀場製作所製) によって測定された。また、エアロゾル粒子のサイズ分布が SMPS を用いて測定され、エアロゾル粒子の化学組成はエアロゾル質量分析計 (AMS, Aerodyne 製) を用いて測定された。SOA と混合するための無機エアロゾルは、SOA 発生の前または後にアトマイザーを用いて発生されテフロンバッグに導入された。

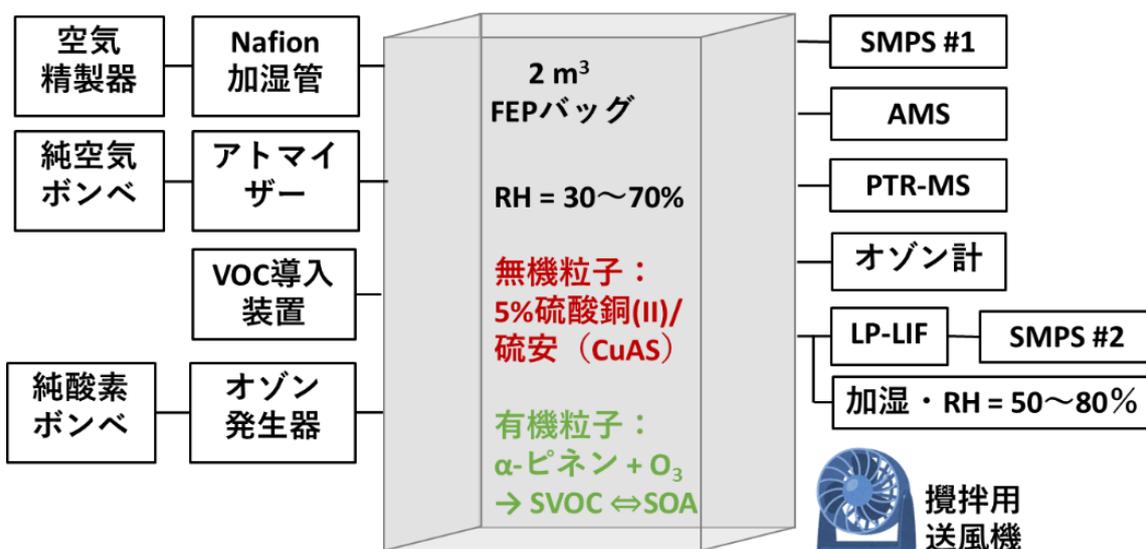


図 4 二次有機エアロゾルおよび有機・無機混合エアロゾルの生成に用いられた大気チャンバーシステム

2.1.3 結果と考察

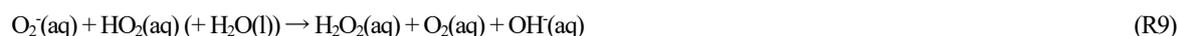
HO_2 ラジカルの取り込み係数にエアロゾルの化学組成が及ぼす影響を調べた結果を表 1 に示す。塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムおよび硫酸ナトリウム粒子による HO_2 ラジカルの取り込み係数はいずれも 0.1 よりも小さかった。これらの結果は、以前に塩化ナトリウム粒子^{29),30)}および硫酸アンモニウム粒子^{25),28),29),30),31)}による取り込み係数の文献値と近かった。 HO_2 ラジカルの取り込みを促進する物質として、抗酸化剤のアスコルビン酸ナトリウムを塩化ナトリウム粒子に添加したところ、 HO_2 の取り込み係数は 0.46 と増加することが確認された。塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムおよび硫酸ナトリウムに銅 (II) イオンを添加すると、取り込み係数は 0.56~0.72 に増加した。この結果も、以前に塩化ナ

トリウム粒子³⁰⁾および硫酸アンモニウム粒子^{26),28),29),30)}に銅(II)イオンを添加した場合に見られた結果と矛盾しなかった。本研究では、さらに鉄(II)イオンを塩化ナトリウム粒子、硫酸アンモニウム粒子および硫酸ナトリウム粒子に添加した場合についても調べ、取り込み係数が0.17~0.28と決定された。取り込み係数は鉄(II)イオンの添加によっても増加することが本研究で初めて明らかにされた。本研究では、伊豆および八丈島で採取された海水を噴霧して得られた海塩粒子についても調べ、HO₂ラジカルの取り込み係数を0.11~0.22と決定した。以前に利尻島で採取された海水から得られた海塩粒子の場合、取り込み係数は0.10であった。海塩粒子によるHO₂ラジカルの取り込み係数には採取場所による違いが見られた。また、海塩粒子による取り込み係数は、塩化ナトリウム粒子による取り込み係数よりも大きかった。海塩に含まれる微量の金属イオンが海塩粒子の取り込み係数に影響を及ぼしている可能性がある。

表1 HO₂ラジカルの取り込み係数にエアロゾルの化学組成が及ぼす影響

エアロゾル組成	相対湿度%	γ_{eff}	γ	備考
NaCl	82	0.03 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.01 ± 0.02 (Ref. 29) 0.10 ± 0.02 (Ref. 30)
CuCl ₂ /NaCl	74	0.65 ± 0.17	0.72 ± 0.17	0.65 ± 0.17 (Ref. 30)
FeCl ₂ /NaCl	84	0.27 ± 0.06	0.28 ± 0.06	
アスコルビン酸ナトリウム/NaCl	82	0.40 ± 0.15	0.46 ± 0.15	
(NH ₄) ₂ SO ₄	84	~0.01	~0.01	0.0010 ± 0.0007 (Ref. 31) 0.004 ± 0.002 (Ref. 25) 0.01 ± 0.01 (Ref. 29) 0.19 ± 0.04 (Ref. 30) ~0.1 (Ref. 28)
CuSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄	86	0.60 ± 0.19	0.67 ± 0.19	0.23 ± 0.07 (Ref. 26) 0.4 ± 0.3 (Ref. 29) 0.53 ± 0.13 (Ref. 30) 0.5 ± 0.1 (Ref. 28)
FeSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄	83	0.25 ± 0.05	0.26 ± 0.05	
Na ₂ SO ₄	84	~0.04	~0.04	
CuSO ₄ /Na ₂ SO ₄	82	0.49 ± 0.21	0.56 ± 0.21	
FeSO ₄ /Na ₂ SO ₄	83	0.16 ± 0.02	0.17 ± 0.02	
海塩 (伊豆)	82	0.11 ± 0.01	0.12 ± 0.01	
海塩 (八丈島)	79	0.22 ± 0.04	0.24 ± 0.04	
海塩 (利尻)				0.10 ± 0.02 (Ref. 29)

硫酸アンモニウム粒子中の遷移金属イオンの濃度の関数としてHO₂ラジカルの取り込み係数を調べた結果を図5に示す。遷移金属イオンの濃度の増加に伴って取り込み係数も増加する結果が得られた。気相から取り込まれたHO₂ラジカルは水相でO₂ + H⁺と平衡状態にあり、平衡定数はpHに依存する(R7)。水相でのHO₂ラジカル同士の反応によってH₂O₂とO₂が生成される(R8)。また、O₂、HO₂ラジカルおよびOH⁻イオンの反応によって、H₂O₂、O₂およびOH⁻イオンが生成される(R9)。さらに、O₂は遷移金属イオンと反応して不活化する(R10)。



したがって、粒子相内で、Cu(II)やFe(II)などの遷移金属イオンは触媒として働き、HO₂はO₂とH₂O₂に変換され、粒子のpHが増加する。以上に述べた反応機構と抵抗モデル関数³²⁾を用いて実験結果を説明した。粒子のpHを熱力学モデルであるExtended Aerosol Inorganics Model (E-AIM)によって計算し、粒子中の遷移金属イオンとO₂の反応の速度定数をフィット変数として関数を実験結果にフィットした。

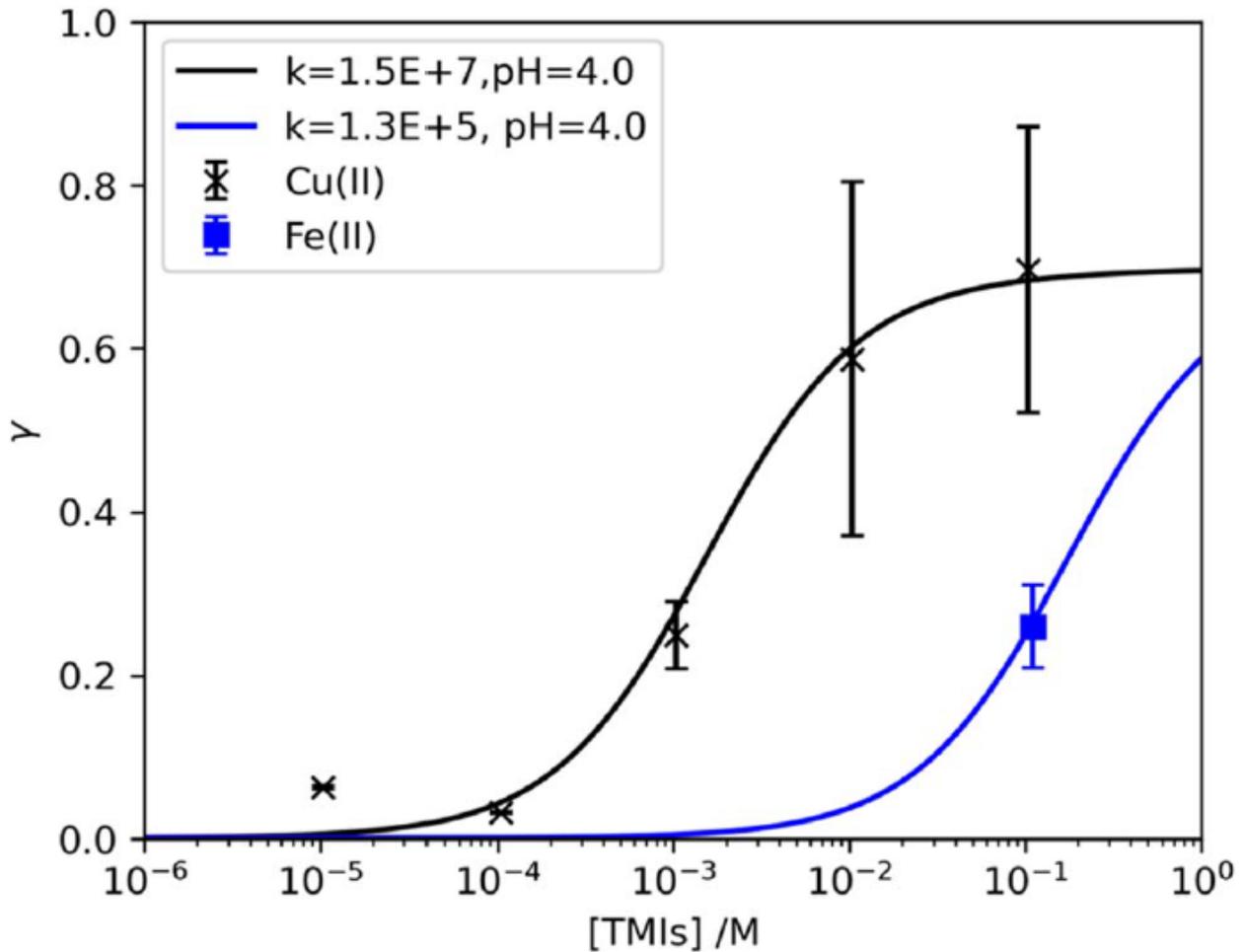


図5 粒子中遷移金属濃度の関数として測定されたHO₂ラジカルの取り込み係数
 [CC BY-NC, Li et al.: (2023) Environ. Sci. Atmos. 2, 1384-1395, doi: 10.1039/d3ea00093a]³²⁾

粒子内における遷移金属イオンとO₂の反応速度のフィット結果および文献値を表2に示す。本研究で得られたCu(II)イオンに関する速度定数は $1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、熱力学モデルによるpH推定値は4.1であった。これらの結果は同じく熱力学モデルとしてE-AIMを用いたSong et al.の結果²⁰⁾と近かった。Kolb et al.による総説論文で紹介されているIUPACの推奨速度定数の結果は本研究の30分の1とかなり小さかった¹⁴⁾。IUPACが採用したpH推定値は本研究と異なる熱力学モデルで推定されたが、pHは5.5と本研究よりも高かった。pH=5.5を採用して本研究のフィットを行った場合、IUPACの速度定数に近い値が得られたことから、IUPACとの違いはpHの推定値の違いに起因していると考えられる。銅(II)および鉄(II)のいずれについても、粒子中の速度定数はバルク反応速度よりも小さかった。粒子中では、塩析によりモル濃度よりも活量が低いため、速度定数が低くなると推定される。本研究で決定された銅(II)の反応速度定数は鉄(II)の反応速度定数の115倍であった。しかし、環境中での鉄の濃度は銅に比べて高いので鉄の取り込みへの重要性が銅に比べて低いとは必ずしも言えない。

表2 粒子内における遷移金属イオンと O₂の反応速度のフィット結果および文献値

遷移金属イオン	速度定数(M ⁻¹ s ⁻¹)	pH 推定値	備考
Cu ²⁺	1.5 × 10 ⁷	4.1	本研究
Cu ²⁺	1 × 10 ⁷	4.2	Song et al., 2022 (Ref. 20)
Cu ²⁺	5 × 10 ⁵	5.5	Kolb et al., 2010 (Ref. 14)
Cu ²⁺	1 × 10 ⁸ (HO ₂) 1 × 10 ¹⁰ (O ₂)	-	バルク反応速度
Fe ²⁺	1.3 × 10 ⁵	4.1	本研究
Fe ²⁺	2 × 10 ⁶ (HO ₂) 1 × 10 ⁷ (O ₂)	-	バルク反応速度

RO₂ラジカルの取り込み係数にエアロゾルの化学組成が及ぼす影響を調べた結果を表3に示す。プロペン由来 RO₂ラジカルの塩化ナトリウム粒子による取り込み係数は0.03であった。塩化ナトリウム粒子にアスコルビン酸ナトリウムを添加したところ、取り込み係数は0.23に増加した。塩化ナトリウム粒子に銅(II)または鉄(II)を添加したところ、鉄(II)を添加したときの方がより大きな取り込み係数(0.41)が得られた。以前の研究⁵⁾で測定されたイソプレン由来 RO₂ラジカルの塩化ナトリウム粒子による取り込み係数(0.10)は本研究のプロペン由来 RO₂の場合よりも高かった。イソプレン由来 RO₂ラジカルの大気エアロゾル粒子による取り込み係数は0.08であった。これは以前に Jacob がアルケン由来 RO₂ラジカルの大気エアロゾルによる取り込み係数の推奨値とした0.1¹⁶⁾に近かった。以前に測定されたメチルペルオキシラジカルおよびアセチルペルオキシラジカルの塩化ナトリウム粒子による取り込み係数はいずれもほぼゼロであった^{33,34)}。

表3 RO₂ラジカルの取り込み係数にエアロゾルの化学組成が及ぼす影響

ラジカル種	エアロゾル組成	γ_{eff}	γ	備考
プロペン由来 RO ₂	NaCl	0.03 ± 0.02	0.03 ± 0.02	本研究
プロペン由来 RO ₂	CuCl ₂ /NaCl	0.05 ± 0.04	0.05 ± 0.04	本研究
プロペン由来 RO ₂	アスコルビン酸ナトリウム/NaCl	0.02 ± 0.01	0.23 ± 0.01	本研究
プロペン由来 RO ₂	FeCl ₂ /NaCl	0.37 ± 0.01	0.41 ± 0.01	本研究
イソプレン由来 RO ₂	NaCl		0.11 ± 0.02	坂本ほか, 2023 (Ref. 5)
イソプレン由来 RO ₂	大気エアロゾル		0.08 ± 0.05	坂本ほか, 2023 (Ref. 5)
アルケン由来 RO ₂	大気モデル推奨値		0.10	Jacob, 2000 (Ref. 16)
CH ₃ O ₂	NaCl		0.004 ± 0.001	Gershenson et al., 1995 (Ref. 33)
CH ₃ C(O)O ₂	NaCl		0.0043 (+0.0024/-0.0015)	Villalta et al., 1996 (Ref. 34)

HO₂ラジカルの SOA および無機・有機混合エアロゾルによる取り込み係数を測定した実験では4通りの実験を実施した。4通りの実験において AMS を用いて測定された粒子化学組成の時間変化を図6に示す。最初の実験として、チャンパー内で α -ピネンとオゾンの反応によって SOA を生成し、SOA による取り込み係数を測定した (SOA 実験、図 6a)。次に二番目の実験として、硫酸銅を添加した硫酸アンモニウム [CuSO₄/(NH₄)₂SO₄] 粒子をチャンパー内にアトマイザーによって噴霧し、取り込み係数を測定した (CuSO₄/(NH₄)₂SO₄ 実験、図 6b)。三番目の実験としてチャンパー内に CuSO₄/(NH₄)₂SO₄ 粒子を噴霧した後、 α -ピネンとオゾンの反応によって SOA を生成し、無機・有機混合粒子による取り込み係数を測定した (CuSO₄/(NH₄)₂SO₄ + SOA 実験、図 6c)。硫酸アンモニウム粒子をシード粒子として α -ピネンのオゾン分解で生成する SOA の SEM 画像は、無機シード粒子が半揮発性の有機物によって覆われることを示している³⁵⁾。AMS の測定結果によれば、本研究では SOA の発生と同時に、硫酸アンモニウムからの信号が低下している。信号低下の原因として、硫酸アンモニウムが SOA によって覆われることによって感度が低下したか、あるいは飽和によって感

度が低下した可能性がある。最後に四番目の実験として、チャンバー内で SOA を発生させた後に $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子をチャンバー内に噴霧し、取り込み係数を測定した ($\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SOA}$ 実験、図 6d)。

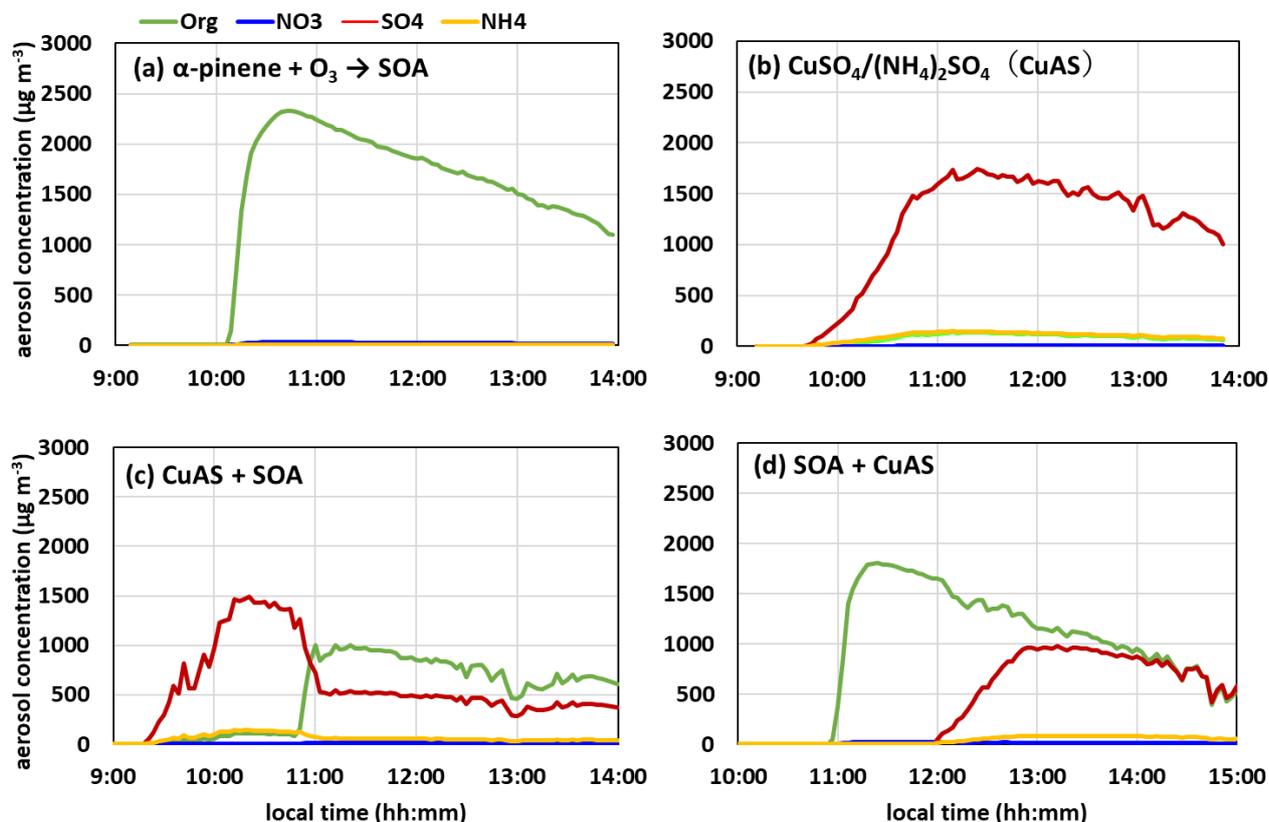


図 6 (a) SOA 実験、(b) $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 実験、(c) $\text{SOA} + \text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 実験および (d) $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SOA}$ 実験で AMS を用いて測定された粒子化学組成の時間変化

図 7 は、無機・有機混合粒子実験の粒子混合前後における空力学径の変化に関する測定結果を表している。 $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SOA}$ 実験において、SOA 発生前の硫酸エアロゾル粒子のピーク径は 398 nm (図 7a) であり、SOA 発生後の硫酸エアロゾル粒子のピーク径は 625 nm であった (図 7b)。つまり、SOA の発生後に硫酸塩を含む粒子の径が増加した。この結果は、有機エアロゾルと無機エアロゾルが内部混合したことを示している。AMS の空力学レンズのカット径が $1 \mu\text{m}$ であるため、SOA の混合後に硫酸エアロゾルの粒径分布の大粒径側はカットされた。大粒径側のカットによって $\text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SOA}$ 実験において SOA 発生後に AMS の硫酸エアロゾルの信号が低下した可能性がある。 $\text{SOA} + \text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 実験において、無機粒子導入前の有機エアロゾル粒子のピーク径は 417 nm (図 7c) であり、無機粒子導入後の有機エアロゾル粒子のピーク径は 558 nm であった (図 7d)。つまり、無機粒子の添加後に有機エアロゾルの粒径は増加した。無機エアロゾルの添加が有機エアロゾルの粒径の増加に影響を及ぼしている結果は、 $\text{SOA} + \text{CuSO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 実験でも内部混合が起こっていることを示唆している。

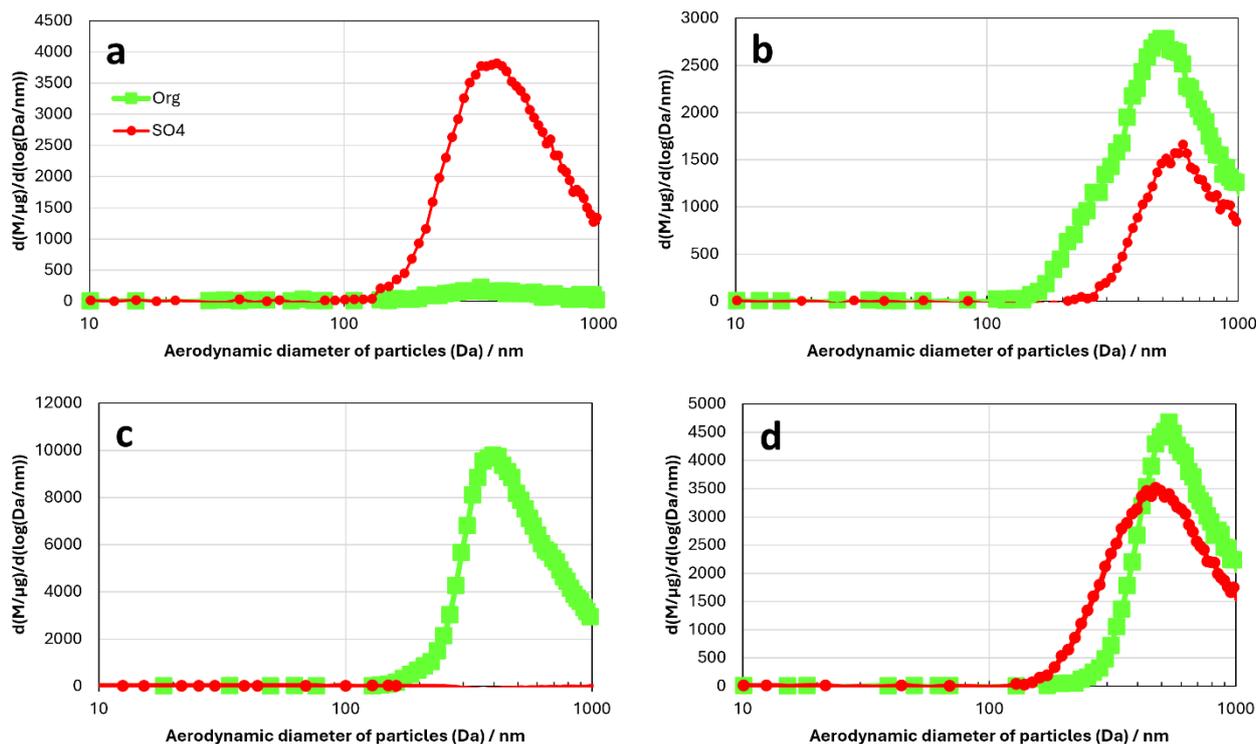


図7 CuSO₄/(NH₄)₂SO₄ + SOA 実験における(a) SOA 発生前および(b) SOA 発生後における空力学径分布ならびに SOA + CuSO₄/(NH₄)₂SO₄ 実験における(c) 無機粒子導入前および(d) 無機粒子導入後における空力学径分布

HO₂ラジカルの α -ピネン由来SOAおよび無機・有機混合エアロゾルによる取り込み係数の測定結果を表4に示す。SOA粒子によるHO₂ラジカルの取り込み係数は、相対湿度が44%のとき 0.02 ± 0.01 と決定された。測定された値はLakey et al.による文献値²⁵⁾と近かった。CuSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子によるHO₂ラジカルの取り込み係数は、相対湿度が52%のとき、 0.49 ± 0.02 と決定された。CuSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子に関しても、測定された値は文献値^{26),28),29),30)}(0.23~0.53)と近かった。CuSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子をシード粒子としてSOAを発生させて得られる混合粒子では、相対湿度が47%のとき取り込み係数は 0.01 ± 0.01 、また相対湿度が76%のとき取り込み係数は 0.18 ± 0.02 と決定された。後者は都市大気エアロゾル粒子によるHO₂ラジカルの取り込み係数の測定結果⁵⁾に近かった。47%の相対湿度では、CuSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子が取り込みの遅い有機物で覆われることによって、混合粒子の取り込み係数は低くなったと考えられる。測定された取り込み係数は相対湿度の増加に対して有意に増加した。相対湿度の増加によって粒子内の拡散速度が増加した可能性がある。SOA粒子を生成させた後にCuSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子を導入して得られる混合粒子では、相対湿度が55%のときの取り込み係数が 0.01 ± 0.01 と決定された。測定された取り込み係数が検出限界以下であった結果から、SOAの発生後にCuSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子を導入した場合もCuSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子が半揮発性の有機物によって被覆された可能性がある。

表4 HO₂ラジカルのα-ピネン由来 SOA および無機・有機混合エアロゾルによる取り込み係数

エアロゾル組成	相対湿度(%)	γ	備考
α-pinene SOA (チャンバー)	44	0.02 ± 0.01	本研究
α-pinene SOA (チャンバー)	75	-0.04 ± 0.04	本研究
α-pinene SOA	50-80	<0.01	Lakey et al. (Ref. 25)
CuSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ (チャンバー)	52	0.49 ± 0.02	本研究
CuSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ (チャンバー)	45	0.23~0.53	Refs. 26, 28, 29, 30
CuSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ (アトマイザー)	86	0.67	本研究
CuSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ + SOA (チャンバー)	47	-0.01 ± 0.02	本研究
CuSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ + SOA (チャンバー)	76	0.18 ± 0.02	本研究
SOA + CuSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ (チャンバー)	55	0.01 ± 0.01	本研究

分子構造の違いから RO₂ラジカルの二次有機エアロゾルによる取り込み係数は HO₂ラジカルの場合と異なる可能性があるため、RO₂のα-ピネン由来 SOA および無機・有機混合粒子による取り込み係数についても測定を行った。プロペン由来 RO₂ラジカルの SOA および無機・有機混合エアロゾルによる取り込み係数の測定結果を表5に示す。予想に反し、シード粒子を導入せずにテフロンバッグ内で生成された SOA による取り込み係数は、HO₂ラジカルと同様に検出限界以下であった。次に硫酸鉄を添加した硫酸アンモニウム[FeSO₄/(NH₄)₂SO₄]粒子を30分かけてテフロンバッグ内に噴霧し、その後取り込み係数を測定した。すると、FeSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子による RO₂ラジカルの取り込みも検出限界以下であった。しかし、FeSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子をアトマイザーによって噴霧した直後に測定すると、取り込み係数は0.4程度であることが確認された。取り込みの低下には、テフロンバッグの影響があることが示唆される。酸性条件下では水溶液中の鉄(II)の酸化が抑制されると報告されている³⁶⁾。そこで、取り込みの低下は、チャンバー内での鉄(II)の酸化によるものと仮定し、FeSO₄/(NH₄)₂SO₄粒子に硫酸を添加した FeSO₄/H₂SO₄/(NH₄)₂SO₄粒子を用いて測定を行った。FeSO₄/H₂SO₄/(NH₄)₂SO₄粒子をテフロンバッグに噴霧して測定したところ、取り込み係数は0.15であった。値は、噴霧の直後に測定された取り込み係数(0.33)より低いものの、有意にゼロよりも大きかった。抗酸化物質のアスコルビン酸ナトリウムを硫酸アンモニウムに添加した粒子についても、テフロンバッグ内に噴霧して取り込みを調べた。FeASの場合と同様に、アトマイザーの直後では0.25の取り込み係数が測定されたものの、テフロンバッグ内に噴霧された粒子の取り込み係数は検出限界以下となった。最後に、FeSO₄/H₂SO₄/(NH₄)₂SO₄粒子をシード粒子として、SOAを生成して得られた混合粒子の取り込み係数を測定した。混合粒子の取り込み係数は、検出限界以下であり、FeSO₄/H₂SO₄/(NH₄)₂SO₄粒子のみを噴霧した場合の取り込み係数よりも有意に低かった。SOAとの共存によって無機粒子による取り込みが見られなくなった結果は、HO₂ラジカルの結果と同様に SOA による被覆の影響と考えられる。

表5 プロペン由来 RO₂ラジカルのα-ピネン由来 SOA および無機・有機混合エアロゾルによる取り込み係数

エアロゾル	相対湿度(%)	γ	備考
SOA (チャンバー)	50	0.01 ± 0.05	本研究
FeSO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ (チャンバー)	50	0.00 ± 0.10	本研究
SOA (アトマイザー)	50	0.42 ± 0.10	本研究
FeSO ₄ /H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ (チャンバー)	50	0.15 ± 0.04	本研究
FeSO ₄ /H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ (アトマイザー)	50	0.33 ± 0.04	本研究
アスコルビン酸ナトリウム/(NH ₄) ₂ SO ₄ (チャンバー)	50	0.00 ± 0.05	本研究
アスコルビン酸ナトリウム/(NH ₄) ₂ SO ₄ (アトマイザー)	50	0.24 ± 0.05	本研究
FeSO ₄ /H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄ + SOA (チャンバー)	50	-0.01 ± 0.03	本研究

2.1.4 まとめ

サブテーマ1で、HO₂ラジカルに関して測定された取り込み係数は0~0.7であった。この結果は以前の大気モデルで仮定された0.2の取り込み係数の値と矛盾しなかった。また、RO₂ラジカルに関して測定された取り込み係数は0~0.4であり、これも以前の大気モデルで仮定された0.1の取り込み係数と矛盾しなかった。HO₂ラジカルを取り込み係数は無機エアロゾル粒子中の遷移金属の濃度によって増加し、二次有機エアロゾルによる取り込み係数は小さいことが明らかにされた。これらの結果は、以前の野外観測によるHO₂ラジカルを取り込み係数と粒子化学成分比の相関に関する結果を支持していた。従来の大気モデルでは取り込み係数を定数として扱っているが、粒子中の遷移金属の濃度、有機化合物濃度および相対湿度によって取り込み係数が複雑に変化することをどのようにモデル化するかが課題であることが明らかにされた。

また、本研究によって、水素酸化物ラジカルのエアロゾルによる取り込み係数の測定手法が確立されるとともに、多相反応の反応過程に関する新たな知見が蓄積された。本研究では、主に多相反応がオゾン生成に及ぼす影響の側面から研究が実施されたが、多相反応がPM_{2.5}の生成・変質に及ぼす影響やそれらが気候に及ぼす影響についても今後さらなる研究が望まれる。具体的には、粒子中の遷移金属濃度および粒子のpHがラジカルを取り込み係数に及ぼす影響、HO₂ラジカルや有機ペルオキシラジカルの多相反応が有機エアロゾルの生成や変質に及ぼす影響等に関して研究の発展が期待される。

引用文献

- 11) Heard, D.E., Pilling, M.J.: (2003) Measurement of OH and HO₂ in the troposphere. *Chem. Rev.*, 103, 5163-5198, doi: 10.1021/cr020522s
- 12) Khaled, A., Zhang, M., Ervens, B.: (2022) doi: The number fraction of iron-containing particles affects OH, HO₂ and H₂O₂ budgets in the atmospheric aqueous phase. *Atmos. Chem. Phys.* 22, 1989-2009, doi: 10.5194/acp-22-1989-2022
- 13) Ren, X., Brune, W.H., Olinger, A., Metcalf, A.R., Simpas, J.B., Shirley, T., Schwab, J.J., Bai, C., Roychowdhury, U., Li, Y., Cai, C., Demerjian, K.L., He, Y., Zhou, X., Gao, H., Hou, J.: (2006) OH, HO₂, and OH reactivity during the PMTACS-NY Whiteface Mountain 2002 campaign: Observations and model comparison. *J. Geophys. Res. Atmos.* 111, 3639-3651 doi: 10.1029/2005JD006126
- 14) Kolb, C.E., Cox, R.A., Abbatt, J.P.D., Ammann, M., Davis, E.J., Donaldson, D.J., Garrett, B.C., George, C., Griffiths, P.T., Hanson, D.R., Kulmala, M., McFiggans, G., Pöschl, U., Riipinen, I., Rossi, M.J., Rudich, Y., Wagner, P.E., Winkler, P.M., Worsnop, D.R., O'Dowd, C.D.: (2010) An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 10561-10605, doi: 10.5194/acp-10-10561-2010
- 15) Whalley, L.K., Fumeaux, K.L., Goddard, A., Lee, J.D., Mahajan, A., Oetjen, H., Read, K.A., Kaaden, N., Carpenter, L.J., Lewis, A.C., Plane, J.M.C., Saltzman, E.S., Wiedensohler, A., Heard, D.E.: (2010) The chemistry of OH and HO₂ radicals in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1555-1576, doi: 10.5194/acp-10-1555-2010
- 16) Jacob, D.J.: (2000) Heterogeneous chemistry and tropospheric ozone. *Atmos. Environ.* 34, 2131-2159, doi: 10.1016/S1352-2310(99)00462-8
- 17) Ha, P.T.M., Matsuda, R., Kanaya, Y., Taketani, F., Sudo, K.: (2021) Effects of heterogeneous reactions on tropospheric chemistry: A global simulation with the chemistry-climate model CHASER V4.0. *Geosci. Model Dev.* 14, 3813-3841, doi: 10.5194/gmd-14-3813-2021
- 18) Ivatt, P.D., Evans, M.J., Lewis, A.C.: (2022) Suppression of surface ozone by an aerosol-inhibited photochemical ozone regime. *Nat. Geosci.* 15, 536-540, doi: 10.1038/s41561-022-00972-9
- 19) Li, K., Jacob, D.J., Liao, H., Zhu, J., Shah, V., Shen, L., Bates, K.H., Zhang, Q., Zhai, S.: (2019) A two-pollutant strategy for improving ozone and particulate air quality in China. *Nat. Geosci.* 12, 906-910, doi: 10.1038/s41561-019-0464-x

- 20) Song, H., Chen, X., Lu, K., Zou, Q., Tan, Z., Fuchs, H., Wiedensohler, A., Moon, D.R., Heard, D.E., Baeza-Romero, M.T., Zheng, M., Wahner, A., Kiendler-Scharr, A., Zhang, Y.: (2020) Influence of aerosol copper on HO₂ uptake: A novel parameterized equation. *Atmos. Chem. Phys.* 20, 15835–15850, doi: 10.5194/acp-20-15835-2020
- 21) Bates, J.T., Fang, T., Verma, V., Zeng, L., Weber, R.J., Tolbert, P.E., Abrams, J.Y., Samat, S.E., Klein, M., Mulholland J.A., Russell, A.G.: (2019) Review of acellular assays of ambient particulate matter oxidative potential: methods and relationships with composition, sources, and health effects. *Environ. Sci. Technol.* 53, 4003–4019, doi: 10.1021/acs.est.8b03430
- 22) Wong, J.P.S., Yang, Y., Fang, T., Mulholland, J.A., Russell, A.G., Ebel, S., Nenes, A., Weber, R.J.: (2020) Fine particle iron in soils and road dust is modulated by coal-fired power plant sulfur. *Environ. Sci. Technol.* 54, 7088–7096, doi: 10.1021/acs.est.0c00483
- 23) Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., Chaumerliac, N.: (2005) Transition metals in atmospheric liquid phases: Sources, reactivity, and sensitive parameters. *Chem. Rev.* 105, 3388–3431, doi: 10.1021/cr040649c
- 24) Schroeder, W.H., Dobson, M., Kane, D.M., Johnson, N.D.: (1987) Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A Review. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 37, 1267–1285, doi: 10.1080/08940630.1987.10466321
- 25) Lakey, P.S.J., Berkemeier, T., Krapf, M., Dommen, J., Steimer, S.S., Whalley, L.K., Ingham, T., Baeza-Romero, M.T., Pöschl, U., Shiraiwa, M., Ammann, M., Heard, D.E.: (2016) The effect of viscosity and diffusion on the HO₂ uptake by sucrose and secondary organic aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 13035–13047, doi: 10.5194/acp-16-13035-2016
- 26) Lakey, P.S.J., George, I.J., Whalley, L.K., Baeza-Romero, M.T., Heard, D.E.: (2015) Measurements of the HO₂ uptake coefficients onto single component organic aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 49, 4878–4885, doi: 10.1021/acs.est.5b00948
- 27) Taketani, F., Kanaya, Y., Akimoto, H.: (2009) Heterogeneous loss of HO₂ by KCl, synthetic sea salt, and natural seawater aerosol particles. *Atmos. Environ.* 43, 1660–1665, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.12.010
- 28) Thornton, J., Abbatt, J.P.D.: (2005) Measurements of HO₂ uptake to aqueous aerosol: Mass accommodation coefficients and net reactive loss. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 110, D08309, doi: 10.1029/2004JD005402
- 29) George, I.J., Matthews, P.S.J., Whalley, L.K., Brooks, B., Goddard, A., Baeza-Romero, M.T., Heard, D.E.: (2013) Measurements of uptake coefficients for heterogeneous loss of HO₂ onto submicron inorganic salt aerosols. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 12829–12845, doi: 10.1039/C3CP51831K
- 30) Taketani, F., Kanaya, Y., Akimoto, H.: (2008) Kinetics of heterogeneous reactions of HO₂ radical at ambient concentration levels with (NH₄)₂SO₄ and NaCl aerosol particles. *J. Phys. Chem. A* 112, 2370–2377, doi: 10.1021/jp0769936
- 31) Zou, Q., Song, H., Tang, M., Lu, K.: (2019) Measurements of HO₂ uptake coefficient on aqueous (NH₄)₂SO₄ aerosol using aerosol flow tube with LIF system. *Chin. Chem. Lett.* 30, 2236–2240, doi: 10.1016/j.ccl.2019.07.041
- 32) Li, J., Sakamoto, Y., Sato, K., Morino, Y., Kajii, Y.: (2023) Investigation of HO₂ uptake onto Cu(II)- and Fe(II)-doped aqueous inorganic aerosols and seawater aerosols using laser spectroscopic techniques. *Environ. Sci. Atmos.* 2, 1384–1395, doi: 10.1039/d3ea00093a
- 33) Gershenzon, Y. M., Grigorjeva, V. M., Ivanov, A. V., Remorov, R. G.: (1995) O₃ and OH sensitivity to heterogeneous sinks of HO_x and CH₃O₂ on aerosol particles. *Faraday Discuss.*, 100, 83–100, doi: 10.1039/FD9950000083
- 34) Villalta, P.W., Lovejoy, E.R., Hanson, D.R.: (1996) Reaction probability of peroxyacetyl radical on aqueous surfaces. *Geophys. Res. Lett.* 23, 1765–1768, doi: 10.1029/96GL01286
- 35) Olsen, N.E., Lei, Z., Craig, R.L., Zhang, Y., Chen, Y., Lambe, A.T., Zhang, Z., Gold, A., Surratt, J.D., Ault, A.P.: (2019) Reactive uptake of isoprene epoxydiols increases the viscosity of the core of phase-separated aerosol particles. *ACS Earth Space Chem.* 3, 1402–1414, doi: 10.1021/acsearthspacechem.9b00138
- 36) Garg, S., Jiang, C., Waite, T.D.: (2018) Impact of pH on iron redox transformations in simulated freshwaters containing natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 52, 13184–13194, doi: 10.1021/acs.est.8b03855

2.2 サブテーマ2：液相における過酸化水素および有機過酸化物と遷移金属イオンとの反応機構の解明

2.2.1 目的と経緯

地球の気候変動とヒトの健康に大きな影響を与えているエアロゾルの環境動態を理解するためには、気相、液相、境界相を含む多相(マルチフェーズ)の反応機構を分子レベルで理解する必要がある(図8)。HO₂ラジカルはエアロゾルに取り込まれた後、主にH₂O₂に変換されることが知られているが、H₂O₂はさらに鉄イオンと反応すると考えられている。エアロゾル内に取り込まれたHO₂の初期過程である銅イオンによる反応機構はある程度確立されているが、後続反応として起こる鉄イオンの反応に関しては長年の議論がある。O₃生成抑制の不均一反応を導入した大気モデルでは、鍵となる反応として、Fenton反応： $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH} + \text{OH}$ が想定されている。しかし、過去の複数の研究によって $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ の反応は FeO^{2+} を生成する反応： $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ に進む可能性が示唆されており、また以前の江波の研究から、気液界面ではこの $\text{FeO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ を生成する過程が主要な経路であることが明らかになっている。本研究では、液相の鉄(II)イオンとH₂O₂との反応の初期生成物あるいはジメチルスルホキシド等の捕捉剤を添加した場合の生成物を質量分析することにより、鉄(II)イオンとH₂O₂の反応機構を検証し、検証結果に基づいてエアロゾル内で進む反応を検討した。

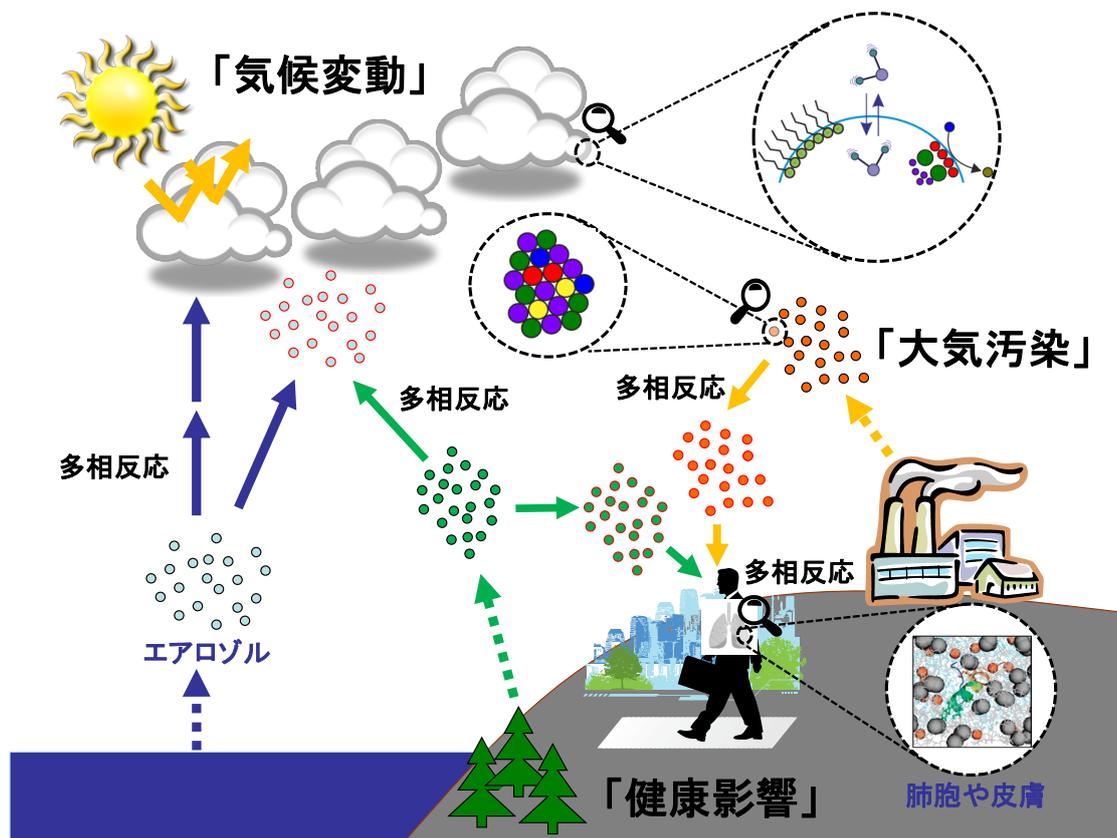


図8. 大気中で起こる多相反応が与える影響を示した模式図

2.2.2 方法

液相反応を調べるためのバルク法と、液相反応の初期生成物を調べるためのマイクロジェット衝突法を用いることによって、界面および液相における反応機構を明らかにする実験を行った。バルク法では、反応中間体の捕捉剤としてジメチルスルホキシド等を用いて最終生成物を調べることにより、反応中間体を推定した。マイクロジェット衝突法では、液相反応の初期生成物を調べ、ラジカル補足剤の有無による生成物の違いを比較した。

2.2.3 結果と考察

液相反応実験による粒子相における反応機構解明

HO₂ 取り込みの後に粒子内で生成する過酸化水素と鉄(II)の反応として液相ボックスモデルに採用されている Fenton 反応のメカニズムはまだよくわかっていなかった。Fenton 反応のメカニズムを調べることによって、既往の液相ボックスモデルに採用された基礎的な反応機構の妥当性を検証した。

鉄(II)-過酸化水素-捕捉剤-水系の液相バルク実験を実施し、反応機構を調べた。OH ラジカルの捕捉剤として、DMSO、安息香酸およびピノン酸を用いた。鉄(II)-過酸化水素-DMSO 混合水溶液(pH ~4.1)の負イオン質量スペクトルを図9に示す。

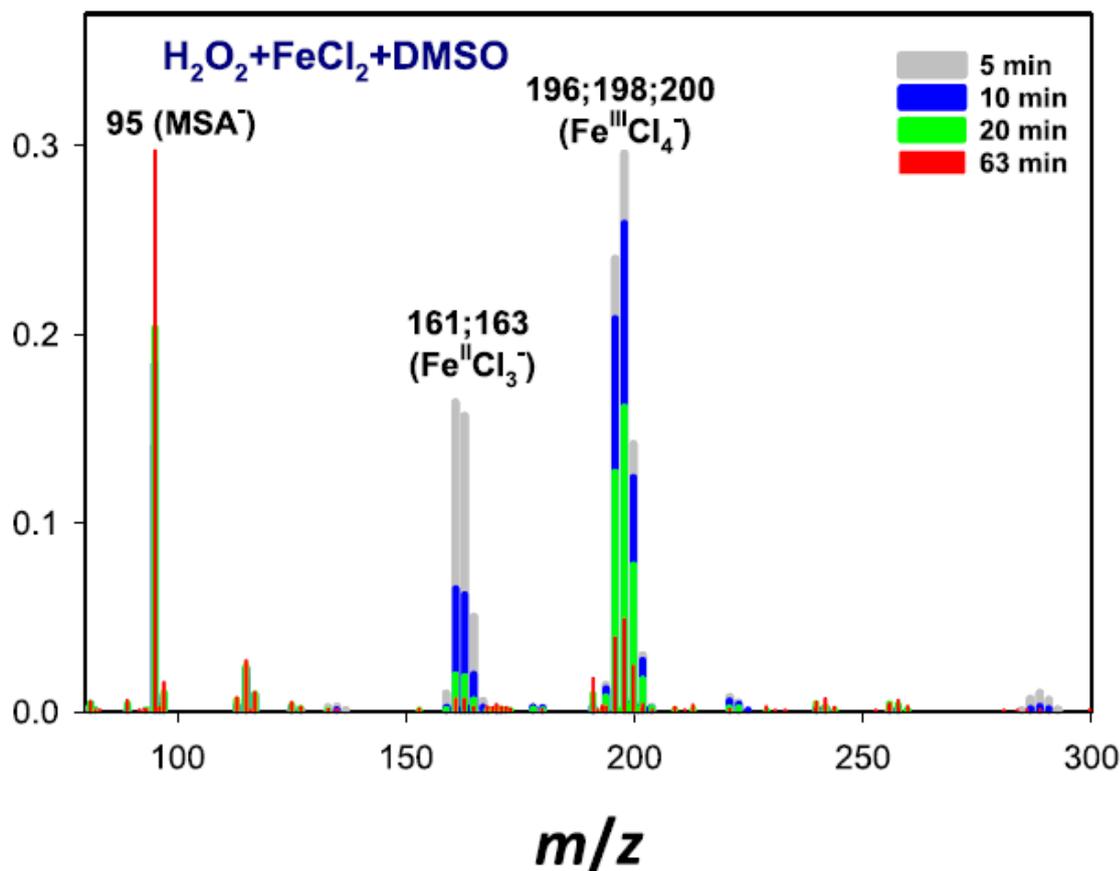


図9. 0.05 mM H₂O₂+100 mM DMSO+0.05 mM FeCl₂ 混合水溶液の反応時間ごとに測定した負イオン質量スペクトル

主要な反応生成物として m/z 95 のメタンスルホン酸(MSA)の信号を検出した。また、2価と3価の鉄イオンと塩化物イオン(Cl⁻)錯体である Fe^{II}Cl₃⁻と Fe^{III}Cl₄⁻の信号(m/z 161; 163 と m/z 196; 198; 200)を検出した。図10にこれらの信号の時間変化を示す。

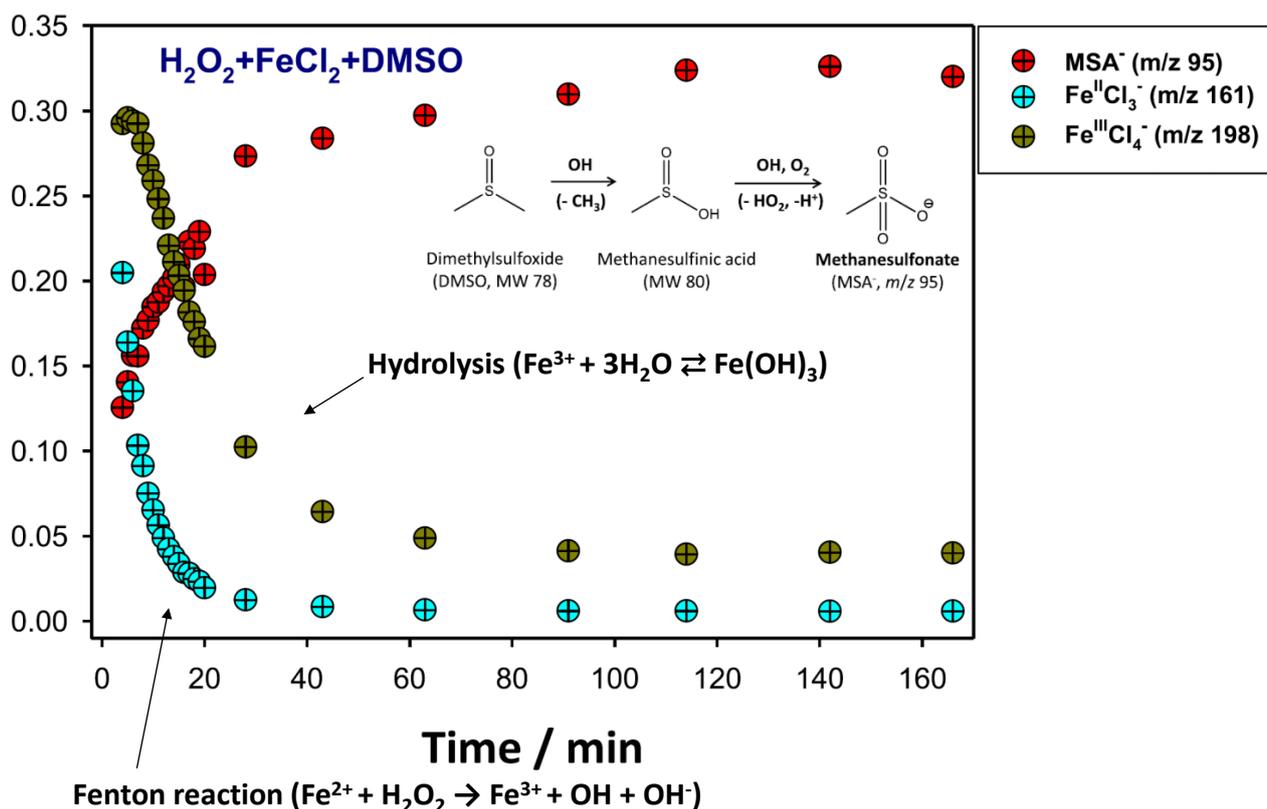


図 10. 0.05 mM H₂O₂ + 100 mM DMSO + 0.05 mM FeCl₂ 混合水溶液の負イオン質量スペクトルから得られた MSA, Fe^{II}Cl₃⁻, Fe^{III}Cl₄⁻の信号の時間変化

反応時間の経過に伴い、m/z 95 における MSA の信号が増加した。これは、OH ラジカルによる DMSO の酸化反応が進み、最終的に安定な MSA が生成したことを表している。一方で、Fe^{II}Cl₃⁻ と Fe^{III}Cl₄⁻ の信号(m/z 161; 163 と m/z 196; 198; 200) は徐々に減少した。Fe^{II}Cl₃⁻ の減衰は、Fenton 反応(Fe²⁺ + H₂O₂)が進行していることを意味する。一方で、Fe^{III}Cl₄⁻ の減衰は、Fenton 反応によって生成した Fe³⁺が、水溶液中で加水分解反応を起こしていることを示唆している。

市販の MSA 試薬を用いて、m/z 95 の信号強度と MSA の濃度をプロットし、MSA の検量線を得た。図 10 の MSA 信号の最大値から、0.05 mM H₂O₂ + 100 mM DMSO + 0.05 mM FeCl₂ 混合水溶液における Fenton 反応の収率 ~96 % と決定した。本条件下に置いて、鉄(II)-過酸化水素-捕捉剤-水系の液相バルク反応は、既知の Fenton 反応によって進むことが確かめられた。現在、Fenton 反応の収率の pH 依存性についても追加実験を行っている。また、鉄(II)-有機過酸化水素-捕捉剤-水系の液相バルク実験も実施し、反応機構を研究した。ヒドロペルオキシド(ROOH)として、*tert*-ブチルヒドロペルオキシドと α-テルピネオール由来の α-ヒドロキシヒドロペルオキシドを用いた。H₂O₂ に比べると、これらの ROOH からの OH ラジカル生成は数%以下しかないことを明らかにした。鉄(II)-*tert*-ブチルヒドロペルオキシド-捕捉剤-水系の液相バルク反応では、OH ラジカルではなく、OH イオンを生成する反応が主要経路であることが明らかになり、既往の結果が確かめられた。鉄(II)-α-ヒドロキシヒドロペルオキシド-捕捉剤-水系の液相バルク反応では、α-テルピネオール由来の α-ヒドロキシヒドロペルオキシドが液相内で過酸化水素脱離反応を起こし、脱離した過酸化水素が Fenton 反応に進むと示唆された。本成果の一部は、Hu, Tonokura, Morino, Sato, Enami, “Effects of metal ions on aqueous-phase decomposition of α-hydroxyalkyl-hydroperoxides derived from terpene alcohols”, *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, 55, 12893-12901. として発表した³⁷⁾。

本実験で確立した液相バルク実験の手法を、液相におけるレボグルコサンの酸化分解過程の研究に応用した。レボグルコサンはバイオマス燃焼エアロゾルに含まれる主要有機成分として重要である。

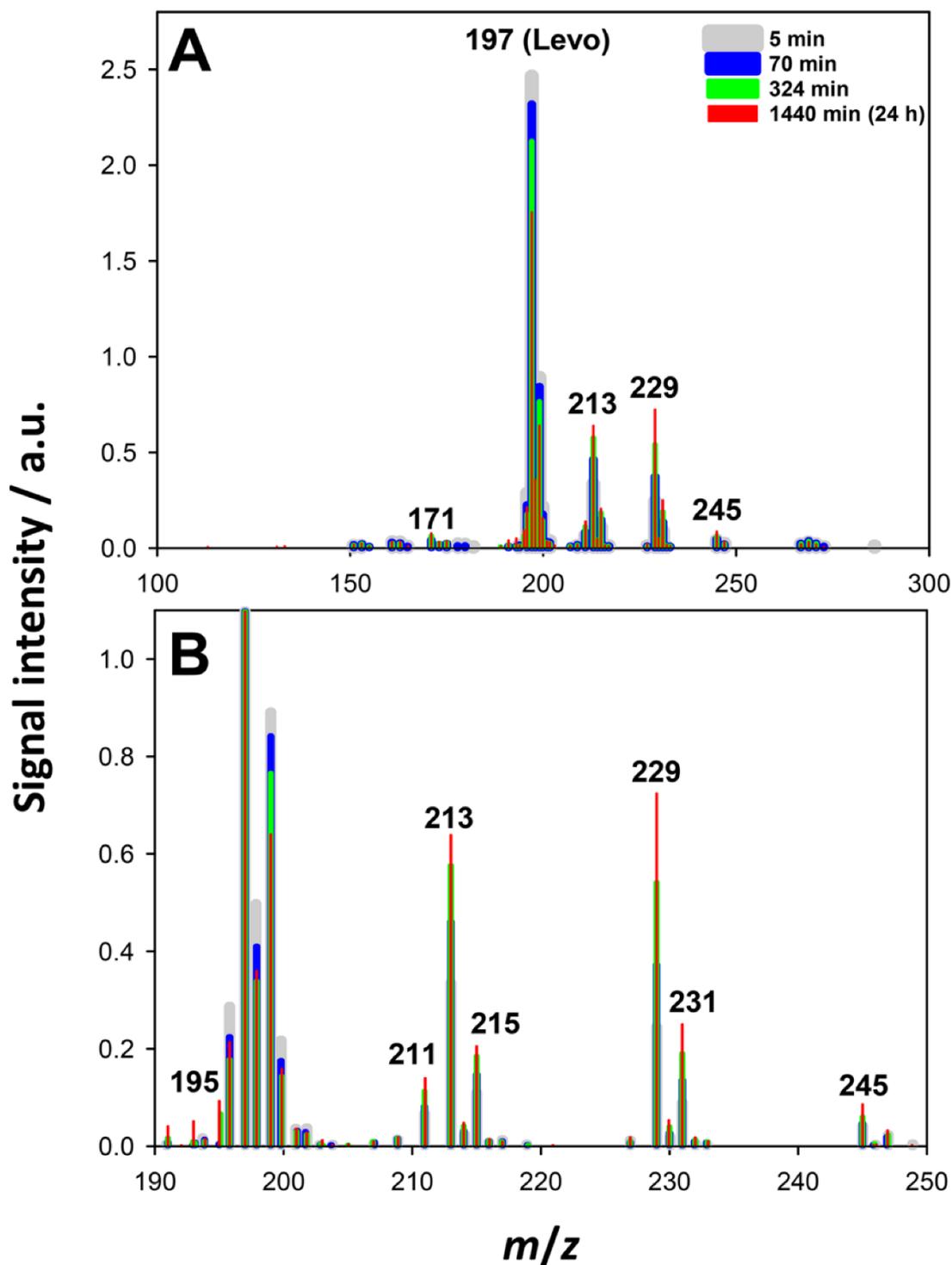


図 11. 1 mM Levoglucosan + 0.2 mM NaCl + 1 mM H₂O₂ + 0.1 mM FeCl₂ 混合水溶液(pH 3.7)の反応時間ごとに測定した負イオン質量スペクトル

鉄(II)-過酸化水素-レボグルコサン-塩化ナトリウム混合水溶液の負イオン質量スペクトルを図 11 に示す。ここで、レボグルコサンとその生成物は塩化物イオン錯体として負イオン質量分析法で検出された。レボグルコサンの信号(m/z 197;199)は時間とともに減少し、一方で、酸素原子が複数付加した化合物の信号が徐々に増加した。特に、生成物に-OOH 基を持つヒドロペルオキシドが存在することが明らかになった。ヒドロペルオキシドは反応性が高いため、エ

アロゾルの有害性を考えるうえで重要である。D₂O, H₂¹⁸O 溶媒を用いることで、反応機構に関する詳細なデータを得た。バイオマス燃焼エアロゾル中で OH ラジカルが発生すると、安定なレボグルコサンは非常に反応性の高いヒドロペルオキシドなどに数時間～数日のタイムスケールで変換されることが明らかになった。本成果は Enami, Morino, Sato, “Mechanism of Fenton oxidation of levoglucosan in water”, *J. Phys. Chem. A.*, **2023**, *127*, 2975-2985.として発表した³⁸⁾。

次に、銅(II)イオンの効果を調べるために、銅(II)-過酸化水素-捕捉剤-水系の液相バルク実験を行った。OH ラジカルの捕捉剤として DMSO を用いた実験では、MSA の信号は無視できるほど小さかった。また、反応が進むにつれ、銅(II)イオンの一部は銅(I)イオンに還元されることが明らかになり、鉄イオンとは全く異なる反応メカニズムが示唆された。これらの結果から、銅(II)イオンと過酸化水素は酸化反応と還元反応が混在する複雑な反応機構で進むことが示唆された。今後、銅(I)イオンで同様の実験を行う予定であり、銅(II)-過酸化水素-捕捉剤の液相バルク反応に関する反応機構の解明が期待される。

サブミリ秒スケールの反応を調べることができるマイクロジェット交差衝突実験によって、鉄-過酸化水素-水系の反応機構を調べた。本実験では、2本のネブライザーを反応チャンバー内で交差させ、10 μs 以内で起こる液相反応を調べた。その結果、Fenton 反応(Fe²⁺ + H₂O₂)は主に Fe³⁺を生成することが明らかになった。気液界面で起こる Fenton 反応とは異なり、FeO²⁺の反応経路は無視できるほど小さいことが示唆された。これは、上記のバルク実験結果と一致し、また従来の想定機構と矛盾しない。今後、さらに pH 依存性などを詳細に調べる予定である。

2.2.4 まとめ

独自の実験手法を用いて、遷移金属存在下の HO₂ 取り込み後に粒子内の反応で生成される過酸化水素の Fe(II)による分解機構が検証された。液相バルク反応実験の結果はサブミリ秒スケールのマイクロジェット交差衝突実験によっても確かめられ、液相ボックスモデルが採用している基礎的な反応機構の妥当性が確認された。

- ・鉄(II)-過酸化水素-捕捉剤-水系の液相バルク反応は、既知の Fenton 反応によって進むことが確かめられ、既往の液相ボックスモデルの反応機構を確認した。今後、pH 依存性に関して研究を進める。
- ・マイクロジェット交差衝突実験によって得られた鉄-過酸化水素-水系の実験結果は液相バルク反応実験で明らかにされた反応機構と矛盾なかった。
- ・液相におけるレボグルコサンの Fenton 酸化の反応機構および速度論が明らかにされた。
- ・鉄(II)-tert-ブチルヒドロペルオキシド-捕捉剤-水系の液相バルク反応では、OH⁻イオンを生成する反応が主要経路であることが明らかにされ既往の結果が確かめられた。
- ・鉄(II)-α-ヒドロキシヒドロペルオキシド-捕捉剤-水系の液相バルク反応では、α-テルピネオール由来の α-ヒドロキシヒドロペルオキシドが液相内で過酸化水素脱離反応を起こし、脱離した過酸化水素が Fenton 反応に進むと示唆された。
- ・銅(II)-過酸化水素-捕捉剤-水系の液相バルク実験が実施され、鉄(II)とは異なる反応メカニズムで反応が進行することが示唆された。

引用文献

- 37) M. Hu, K. Tonokura, Y. Morino, K. Sato, S. Enami: Effects of metal ions on aqueous-phase decomposition of α-hydroxyalkylhydroperoxides derived from terpene alcohols, *Environ. Sci. Technol.*, **2021**, *55*, 12893-12901.
- 38) S. Enami, Y. Morino, K. Sato: Mechanism of Fenton oxidation of levoglucosan in water, *J. Phys. Chem. A.*, **2023**, *127*, 2975-2985.

2.3 サブテーマ3：多相反応を導入したオゾン生成モデルの構築と排出削減が国内オゾン濃度に及ぼす効果の解明

2.3.1 目的と経緯

日本や中国などのアジア域において、微小粒子状物質 (PM_{2.5}) や O₃ 前駆物質 (NO_x・VOC) の排出量・大気濃度は近年減少しているが、一方で大気 O₃ 濃度は減少しておらず、O₃ 対策に資する知見が求められている。中国における 2010 年代の O₃ 濃度増大の一つの要因として、この期間のエアロゾル濃度の減少が挙げられている。エアロゾル濃度が減少することでヒドロペルオキシル (HO₂) ラジカルの取り込みを通じた O₃ 生成の抑制が起こりにくくなり、結果として O₃ 生成量が増加する。エアロゾル粒子による HO₂ 取り込みを定量解析する上では、HO₂ の取り込み係数 (粒子表面に衝突した HO₂ 分子の内、粒子に取り込まれて消失する分子の割合、 γ_{HO_2}) を正しく与える必要があるが、近年の数値モデル研究では一律に 0.2 と与えられることが多い。

本研究では、HO₂ の取り込み係数の制御要因について室内実験とボックスモデル計算により評価するとともに、HO₂ の取り込みが実大気中の O₃ 濃度に及ぼす影響について、3次元モデルを用いて推計した。

2.3.2 方法

(a) ボックスモデル計算

HO₂ の取り込み係数 (γ_{HO_2}) の数値解析においては、気相成分の粒子取り込み過程を診断的に計算する抵抗モデル、及び時間発展方程式を計算する多相反応モデルを利用した。抵抗モデルでは、HO₂ の粒子への適応過程と、その後の粒子内拡散・反応消失過程を下式により計算する。

$$\frac{1}{\gamma_{\text{HO}_2}} = \frac{1}{\alpha_{\text{HO}_2}} + \frac{\omega}{H_{\text{eff}}RT\sqrt{k_1 D_{\text{aq}} Q'}} \quad (1)$$

ここで、 α_{HO_2} は適応係数、 ω は平均分子速度、 H_{eff} は有効ヘンリー一定数、 R は気体定数、 T は気温、 k_1 は擬一次反応速度定数 (= k_{11} [TMI], k_{11} は HO₂/O₂ と遷移金属イオン (TMI) の反応速度定数)、 D_{aq} は粒子内拡散係数、 Q' は粒子内拡散因子を表す。多相反応モデルでは、ガス粒子交換と粒子内反応に関わる時間発展方程式を計算して γ_{HO_2} を推計する (Mao et al., 2013)⁴⁰⁾。ガスの溶存は 4 成分 (HO₂, H₂O₂, O₃, O₂)、粒子内反応は Mao et al.⁴⁰⁾ と同様に 50 本を計算対象とし、バルク粒子の組成は一律と仮定した。 γ_{HO_2} は下式から算出した。

$$k_{\text{het}} = \frac{S}{D_g \frac{4}{R_g} \gamma_{\text{HO}_2} \omega} \quad (2)$$

ここで、 k_{het} は HO₂ の取り込みによる消失速度係数、 S は粒子表面積、 R_g は粒子半径、 D_g はガス拡散係数を表す。図 12 に多相反応モデルで計算される HO₂ (g) の経時変化を示した。モデル計算期間において、HO₂ は擬一次的に減衰すると近似できることから、モデルで計算された HO₂ の減衰速度より k_{het} を求めた。また、粒子中の水分量と pH の計算には Extended Aerosol Inorganics Model (E-AIM) を利用した。

室内実験における γ_{HO_2} の実測値には 2.1.3 節に記載したデータを利用した。実験対象は硫酸アンモニウム粒子で、幾何平均直径 120 nm 程度であった。また、エアロゾルに一定量の硫酸銅を添加することによる粒子中銅濃度への感度評価も合わせて実施した。

(b) 3次元モデル計算

実大気において HO₂ 取り込みが地表オゾン濃度に及ぼす影響を推計するために、大気化学シミュレーションを実施した。気象モデルには WRF v4.1.5、化学輸送モデルには CMAQ v5.3.2 を利用した。境界条件は全球化学輸送モデル CHASER の計算結果、気象要素の境界条件・ナッジングには NCEP-FNL (ds083.3) を利用し、CMAQ の化学反応メカニズムには SAPRC07、エアロゾルモジュール：AERO7i を選択した。計算期間は 2000 年、2010 年、2020 年、2030 年、2050 年とし、それぞれ 15 日間のスピニアップ計算を実施した。なお、2020 年、2030 年、2050 年の気象場は 2010 年と同様のデータを利用している。計算領域は、東アジア域を 45km メッシュ、日本域を 15km メッシュとして設定した。

2000年、2010年の排出量には、統計データに基づく活動量等から推計した Chatani et al. (2023)のデータを利用した³⁹⁾。また、将来を含む2020年、2030年、2050年の排出量は、ECLIPSEv6bのcurrent legislationシナリオによる将来推計データを基に、地域ごと・成分ごとの2010年と各年の排出量比を年次補正係数として2010年の排出量データに乗じることで推計した。ECLIPSEv6bでは2010年から2050年にかけて、NO_x排出量が日本・中国においてそれぞれ42%・50%、人為VOC排出量が同35%・12%、一次PM_{2.5}排出量が同39%・46%減少すると推計されている。経年変動解析においては、HO₂の取り込みが起こらない場合 (w/o H-U) と取り込み係数 (γ_{HO_2}) = 0.2 で HO₂ がエアロゾルに取り込まれて、2 HO₂ → H₂O₂ + O₂の反応を起こす場合 (with H-U) との2通りを計算した。

また、2019年夏季において、抵抗モデルを基に1式にて計算した γ_{HO_2} を基にHO₂取り込み過程を計算し、 γ_{HO_2} を一定値と設定した計算事例とHO₂・O₃濃度への影響を比較した。CMAQ v5.3.2では銅を対象物質としておらず、これまで排出量データも整備されていないため、Chatani et al. (2023)³⁹⁾をベースに、新たに遷移金属イオンの排出量を推計した。計算期間は2019年7月1日－8月31日として、7月16日－8月15日を解析対象期間とした。

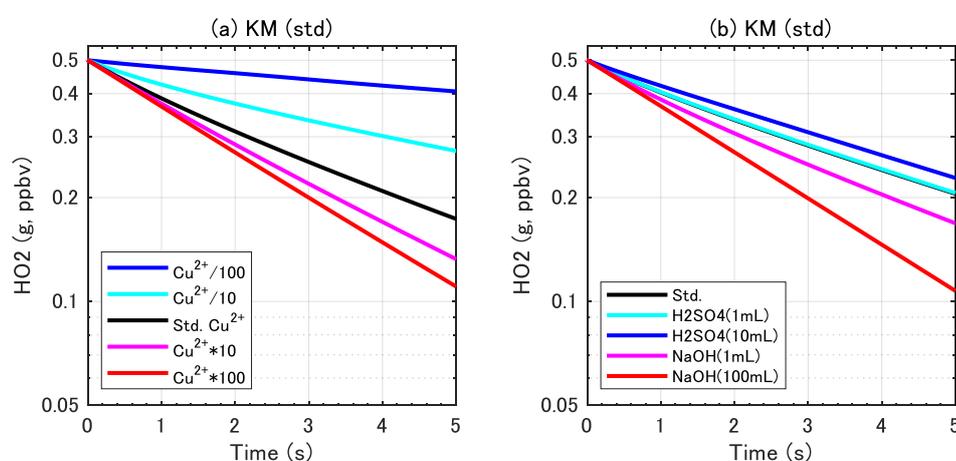


図 12. 多相反応モデルで計算される気相の HO₂濃度の経時変化。硫酸アンモニウム粒子に(a) 硫酸銅、(b) 硫酸／水酸化ナトリウムを添加した事例を示す。

2.3.3 結果と考察

(a) ボックスモデル計算

図13に示した通り、 γ_{HO_2} の計算値はCu²⁺濃度やpHと正の関係性を有する。これは、先行研究と整合的であり、HO₂が粒子内で遷移金属イオンとの反応により消失すること、およびHO₂が高pH条件下で効率的にイオン解離(H⁺ + O₂)することにより説明される。抵抗モデル、多相反応モデルで推計された γ_{HO_2} もこの傾向を示していたものの、全般に実測値を過大評価していた (図14(a))。そこで、Li et al. (2023)と同様に、抵抗モデルで、 $k_{\text{H}} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (標準計算事例) から $k_{\text{H}} = 1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と変更したところ³²⁾、銅濃度依存性を適切に再現していた (図14(b))。なお、多相反応モデルでも抵抗モデルと同様に k_{H} を2桁減じたところ、実測値を適切に再現できた。

pHが6以下の条件では多相反応モデルと抵抗モデルの結果が整合している (図13) ことから、実大気エアロゾルに対して、抵抗モデルは概ね適用可能であると考えられる。一方で、pHが6-10の範囲でCu²⁺濃度が10⁻³M以下の領域では抵抗モデルが過大評価している可能性がある。多相反応モデルではH⁺ + O₂ ⇌ HO₂が平衡関係に無かったことから、抵抗モデルにおける平衡の仮定が γ_{HO_2} の過大評価の一因と推察される。この点は、今後、pH依存性の実測データを基に検証する予定である。

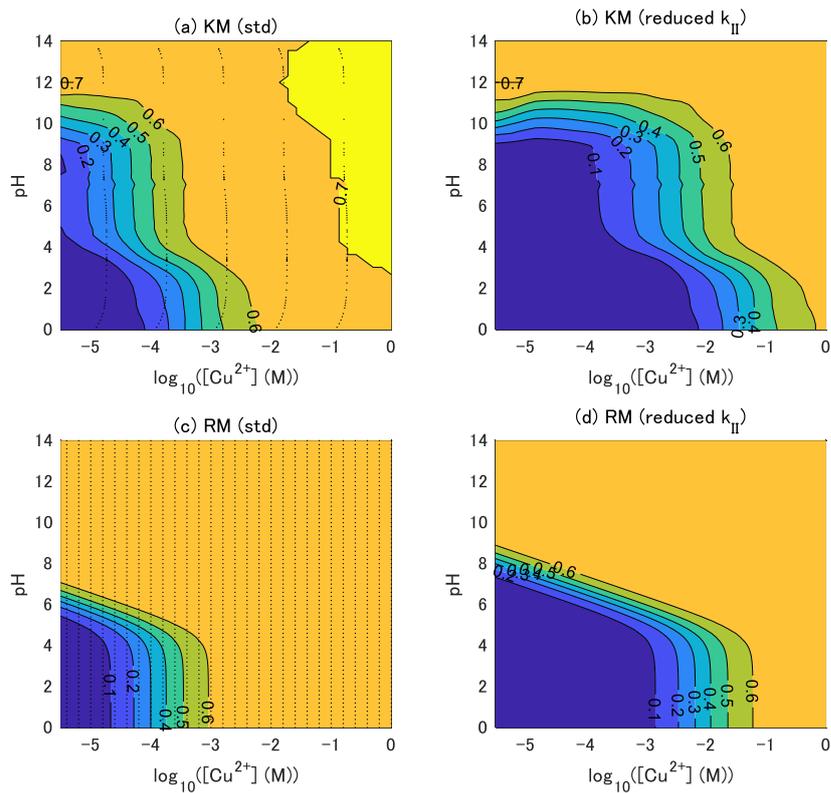


図 13. 多相反応モデル(KM)、及び抵抗モデル(RM)で計算される HO_2 取り込み係数 (γ_{HO_2}) の pH と Cu^{2+} 濃度への依存性。(a,c) 標準事例、及び(b,d) 反応速度係数を減じた事例

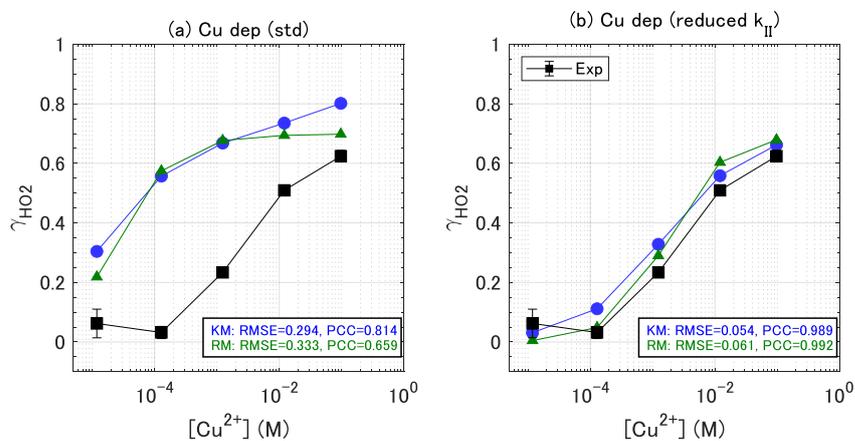


図 14. 動力学モデル(KM)、及び抵抗モデル (RM) で計算される γ_{HO_2} の実測値との比較結果。

(b) 3次元モデル計算

エアロゾルによる HO₂ 取り込みがオゾン濃度とその経年トレンドに及ぼす影響について、O₃ の年平均濃度 (all-mean)、及び O₃ 濃度の日最高 8 時間値の年間 98% 分位点 (P98-mda8) を基に評価した。O₃ (P98-mda8) は高濃度 O₃ 事例の指標として利用している。

図 15 と図 16 より、PM_{2.5} 濃度は中国の都市部 (京津冀(JJJ)と長江デルタ(YRD)) では 2010 年、日本の都市部 (首都圏(TMA)と京阪神(KHS)) では 2000 年に最も高く、その後 2050 年にかけて単調減少すると推計された。中国では 2010 年から 2050 年にかけて 35-38%、日本では 2000 年から 2050 年にかけて 47-49% 減少しており (図 15(a,b))、2.3.2 節に示した PM_{2.5} とその前駆物質の排出量低減を反映していた。PM_{2.5} 濃度は経年減少トレンドを示すのに対して、O₃ (all-mean) は中国で 2010 年以降、日本で 2000 年以降に、増大すると推計された (図 15(c,d))。年平均 O₃ 濃度は 40-46 ppbv 程度と低く、NO_x 濃度の経年減少トレンドによる滴定効果の低減も影響しているものと考えられる。一方で、O₃ (P98-mda8) は中国・日本とも顕著な減少トレンドを示しており、中国ではピークの 2010 年から 2050 年にかけて 17-20 ppbv、日本では 2000 年から 2050 年にかけて 14-17 ppbv 減少していた (図 15(e,f))。このように、将来に見込まれる NO_x・VOC 等の排出削減に伴って、O₃ の年平均濃度はやや増加する一方で、O₃ の高濃度事象は大きく減少すると推計された。

続いて O₃ (P98-mda8) に対して、エアロゾルによる HO₂ 取り込みが O₃ 濃度に及ぼす影響を評価した (図 15・図 16)。中国ではピークの 2010 年に 5-9 ppbv ほど低減効果を有していたのが、2050 年にかけて 3-6 ppbv ほど低減効果が小さくなっていた (図 15(g))。また、日本においては、2000 年における低減効果が 1.6-2.0 ppbv であったのに対して、2050 年にかけて 0.8-1.4 ppbv ほど低減効果が小さくなっていた (図 15(h))。なお、エアロゾル取り込みによる HO₂ 濃度の低減効果 ($\frac{[HO_2(w/o H-U)] - [HO_2(with H-U)]}{[HO_2(w/o H-U)]}$) は中国において 30-31% (2000 年) から 22-25% (2050 年) ほど、日本において 14% (2000 年) から 8-9% (2050 年) ほどに減少している (図は非表示)。

図 17 に O₃ 濃度指標ごとのエアロゾルによる HO₂ 取り込みの影響を示した。平均値 (all-mean) は既に述べた通り中国・日本とも基準年 (中国は 2010 年、日本は 2000 年) から 2050 年にかけて増加すると推計され、O₃ (mean-mda8) も中国では 2 ppbv ほどの増加、日本でも 2 ppbv ほどの減少に留まる。一方で、高濃度の指標である O₃ (P98-mda8) や O₃ (max-mda8) は中国・日本において将来にかけて大きく減少すると推計されており、O₃ (max-mda8(w/o H-U)) の低減幅は中国で 23-33 ppbv、日本で 27 ppbv であった。なお、この低減幅がエアロゾルによる HO₂ 取り込みの影響を考慮することで、中国で 2.9-6.0 ppbv、日本で 1.0-1.3 ppbv ほど小さくなった。このように、エアロゾルによる HO₂ 取り込みは O₃ 高濃度事例の経年トレンド解析において一定の寄与を有していた。

一方、抵抗モデル(2式)を基に γ_{HO_2} を計算したところ、全般に海域よりも陸域で高く、陸域で 0.1-0.7 程度であった (図 18)。これは、主に銅濃度が海域よりも陸域にて高濃度であることを反映している。また、陸域ではアンモニアが陰イオン (SO₄²⁻, NO₃⁻) を中和しやすいために pH が高いことも陸域の γ_{HO_2} に影響している。なお、本推計では遷移金属イオンの混合状態や有機エアロゾルの被覆などの効果を考慮しておらず、 γ_{HO_2} を過大に推計している可能性があることに注意が必要である。

2式に基づく γ_{HO_2} を利用した場合と 0.2 や 0.5 に固定した場合の 3 事例において、HO₂ 取り込みが HO₂ 濃度や O₃ (MDA8h) に与える影響を比較した (図 19)。HO₂ 濃度への影響は中国東部からロシア東部にかけての地域で大きく、抵抗モデルの γ_{HO_2} を利用した場合には、 $\gamma_{HO_2} = 0.5$ の場合と同程度の影響を示した。O₃ (MDA8h) への影響は中国北東部で最も大きく、 $\gamma_{HO_2} = 0.2$ の場合では 2 ppbv 程度の影響であったのに対して、抵抗モデルの γ_{HO_2} と $\gamma_{HO_2} = 0.5$ の場合では、6 ppbv 程度の影響を示した。このように、 γ_{HO_2} の設定が O₃ 濃度に与える影響は大きく、 γ_{HO_2} の設定によって HO₂ 取り込みが O₃ 濃度に与える影響に 2 倍程度の不確実性が含まれることが示された。

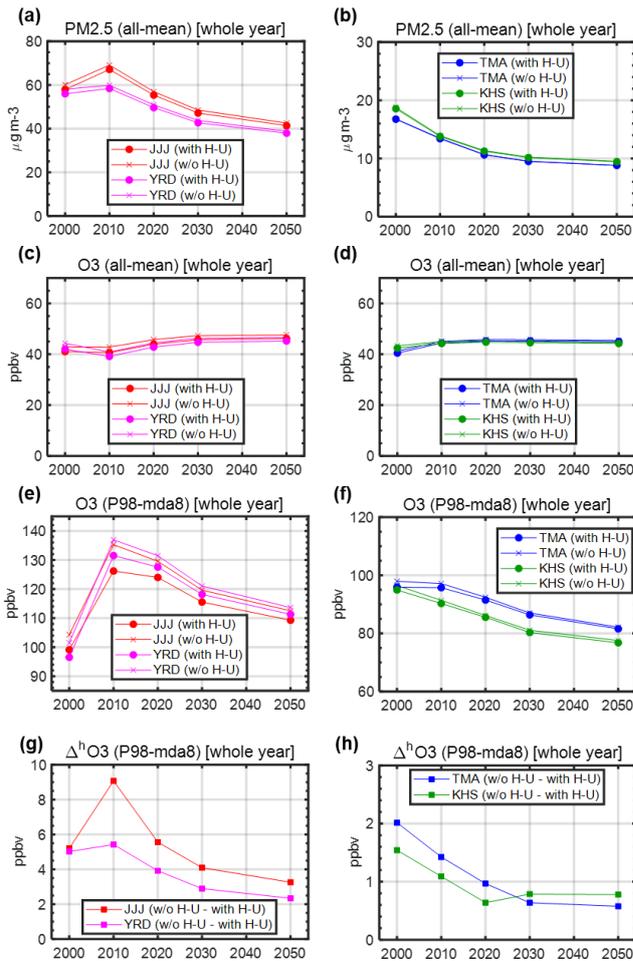


図 15. 大気モデルで計算された PM_{2.5} と O₃ 濃度の経年変動で、all-mean は年間平均値、P98-mda8 は O₃ 濃度の日最高 8 時間値の年間 98%分位点を表す。中国 (a,c,e) の京津冀(JJJ)と長江デルタ(YRD)、日本 (b,d,f) の首都圏(TMA)と京阪神(KHS)を解析対象領域とした。Δ^hO₃はエアロゾルによる HO₂ 取り込みを考慮しない場合とした場合の差分を示す。

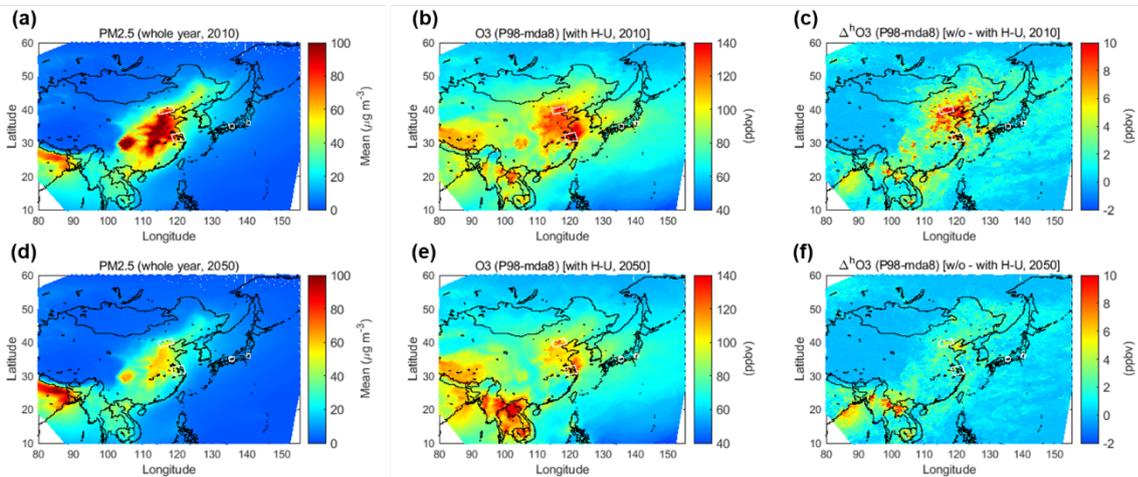


図 16. 大気モデルで計算された 2010 年と 2050 年における PM_{2.5} と O₃ 濃度の経年変動。P98-mda8 は O₃ 濃度の日最高 8 時間値の年間 98%分位点を表す。Δ^hO₃はエアロゾルによる HO₂ 取り込みを考慮しない場合とした場合の差分を示す。

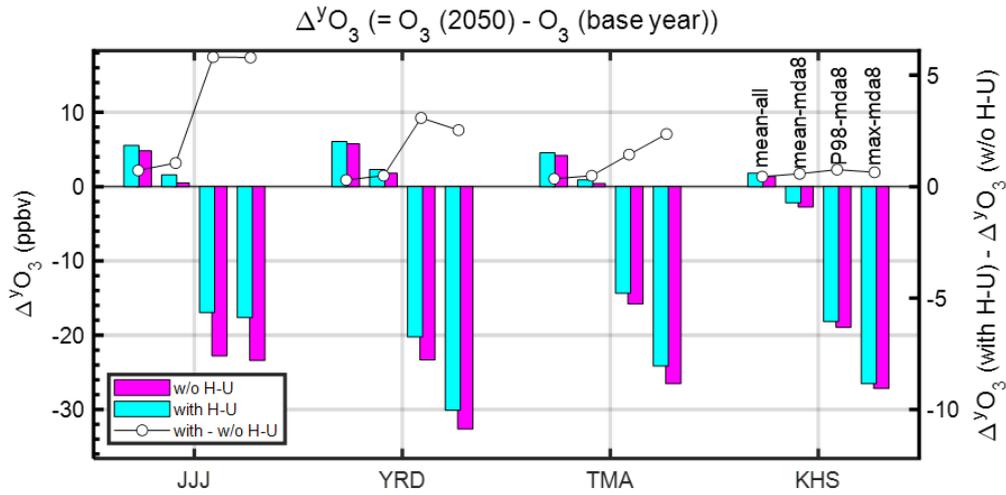


図 17. 大気モデルで計算される 2050 年と基準年（中国は 2010 年、日本は 2000 年）における濃度差($\Delta^y\text{O}_3$)。mean-md8 は O_3 濃度の日最高 8 時間値の年平均値、max-md8 は日最高 8 時間値の年最高値を表す。

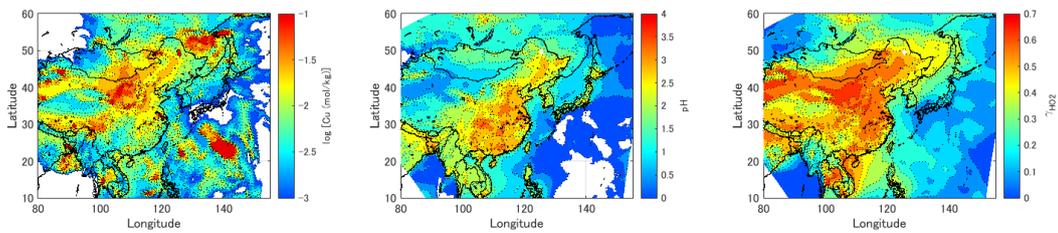


図 18. 2019 年 7 月 15 日 - 8 月 15 日において大気モデルで計算された Cu^{2+} 濃度、pH、及び 2 式で計算された γ_{HO_2}

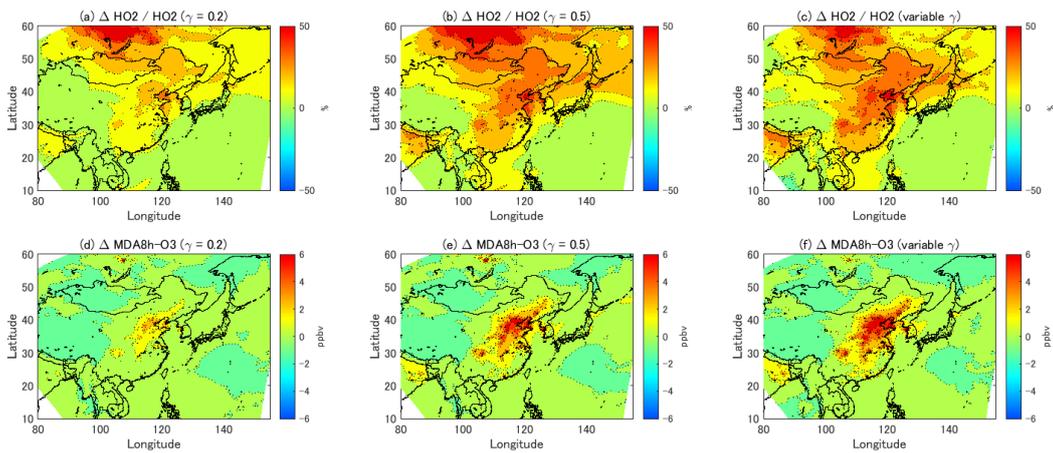


図 19. 大気モデルで計算された、 HO_2 取り込みを考慮した場合としない場合の HO_2 濃度と O_3 濃度の差。MDA8h は日最高 8 時間値の 98% 分位点を表し、 $\gamma_{\text{HO}_2} = 0.2, 0.5$, 抵抗モデル計算式の 3 事例を示す。

2.3.4 まとめ

本研究では、HO₂の取り込み係数の制御要因について室内実験とボックスモデル計算により評価するとともに、HO₂の取り込みが実大気中のO₃濃度に及ぼす影響について、3次元モデルを用いて推計した。

室内実験で得られた γ_{HO_2} の数値解析においては、抵抗モデルと多相反応モデルを利用した。いずれのモデルにおいても、 γ_{HO_2} の計算値はCu²⁺濃度やpHと正の関係を有しており、両モデルとも整合的な結果を示した。また、 γ_{HO_2} のCu²⁺濃度への依存性については先行文献と同様に、Cu²⁺とHO₂/O₂⁻の反応速度定数を減じた設定にてモデル計算結果は実測値を再現していた。

3次元モデルにおいては、 $\gamma_{\text{HO}_2} = 0.2$ を仮定して2000年から2050年にかけてエアロゾルによるHO₂取り込みがO₃濃度に与える影響を経年的に解析した。この期間、NO_x・VOC等の排出削減に伴って、O₃の年平均濃度はやや増加する一方で、O₃の高濃度事象（日最高8時間値の年間98%分位点、P98-mda8h）は大きく減少すると推計された。また、同期間のエアロゾルによるHO₂取り込みがO₃濃度に及ぼす影響については、エアロゾル濃度の減少に伴い、HO₂取り込みがO₃(P98-mda8h)に与える影響も小さくなっていった。このように、エアロゾルによるHO₂取り込みはO₃高濃度事例の経年トレンドに一定の寄与を有していた。また、2019年の夏季において $\gamma_{\text{HO}_2} = 0.2$ と0.5と設定した場合と、抵抗モデルで計算した γ_{HO_2} を利用した場合において、HO₂取り込みがO₃濃度に与える影響の3次元モデル計算結果を比較した。その結果、O₃濃度への影響は、抵抗モデルの γ_{HO_2} を利用した場合に $\gamma_{\text{HO}_2} = 0.5$ の場合と同程度であり、 $\gamma_{\text{HO}_2} = 0.2$ の場合の2倍以上であった。このことから、 γ_{HO_2} の設定によりHO₂取り込みがO₃濃度に与える影響に2倍程度の不確実性が含まれることが示された。

引用文献

- 39) Chatani S., Kitayama K., Itahashi S., Irie H., Shimadera H. Effectiveness of emission controls implemented since 2000 on ambient ozone concentrations in multiple timescales in Japan: An emission inventory development and simulation study. *Science of The Total Environment* 2023; 894: 165058.
- 40) Mao J., Fan S., Jacob D., Travis K.R. Radical loss in the atmosphere from Cu-Fe redox coupling in aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2013; 13: 509-519.

[資料]

1 研究の組織と研究課題の構成

1.1 研究の組織

[A 研究担当者]

地域環境保全領域

室長	佐藤圭	
都市大気化学連携研究グループ長	梶井克純	
室長	森野悠	
室長	菅田誠治	(令和3～4年度)
主席研究員	永島達也	
主幹研究員	茶谷聡	
主任研究員	吉野彩子	
主任研究員	坂本陽介	(令和5年度)

地球システム領域

主幹研究員	江波進一*	(令和3～4年度)
-------	-------	-----------

(注) 所属・役職は年度終了時点のもの。また、*印は過去に所属していた職員等を示す。

[B 客員研究員]

江波進一	(筑波大学数理物質系化学域)	(令和5年度)
坂本陽介	(京都大学大学院地球環境学堂)	(令和3～4年度)
Jiaru Li	(京都大学大学院地球環境学堂)	
加藤俊吾	(東京都立大学都市環境学部)	
中嶋吉弘	(東京農工大学大学院農学研究院)	(令和4年度)

[C 協力研究者]

高見昭憲	(地域環境保全領域)	
越川海	(地域環境保全領域)	(令和3年度)
木村知里	(地域環境保全領域)	
塚越清美	(地域環境保全領域)	
菅田誠治	(連携推進部)	(令和5年度)
今村隆史	(企画部)	(令和3年度)
今村隆史	(東京都環境科学研究所)	(令和4～5年度)
村野健太郎	(京都大学大学院地球環境学堂)	
戸野倉賢一	(東京大学大学院新領域創成科学研究科)	(令和3年度)
定永靖宗	(大阪公立大学大学院工学研究科)	
河野七瀬	(京都大学大学院地球環境学堂・日本学術振興会)	(令和3年度)
Mingxi Hu	(東京大学大学院新領域創成科学研究科)	(令和3年度)
宮武宏輔	(京都大学大学院地球環境学堂)	(令和3年度)
Ratih Dwi Fardilah	(京都大学大学院地球環境学堂)	(令和4年度)
三上陸太	(京都大学大学院地球環境学堂)	(令和5年度)
村岡達也	(大阪公立大学大学院工学研究科)	

1.2 研究課題と担当者

サブテーマ1 チャンバーおよび噴霧器により発生させた PM_{2.5} 粒子による水素酸化物ラジカル取り込み係数の測定

佐藤圭、梶井克純、森野悠、吉野彩子、坂本陽介、*Jiaru Li、*加藤俊吾、*中嶋吉弘、**高見昭憲、**越川海、**塚越清美、**村野健太郎、**今村隆史、**定永靖宗、**河野七瀬、**宮武宏輔、**Ratih Dwi Fardilah、**三上陸太、**村岡達也

サブテーマ2 液相における過酸化水素および有機過酸化物と遷移金属イオンとの反応機構の解明
江波進一、佐藤圭、**戸野倉賢一、**Mingxi Hu

サブテーマ3 多相反応を導入したオゾン生成モデルの構築と排出削減が国内オゾン濃度に及ぼす効果の解明

森野悠、菅田誠治、永島達也、茶谷聡、**木村知里

(注) *客員研究員、**協力研究者

2 研究成果発表一覧

2.1 誌上発表

<雑誌>

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

【査読あり】

Li, J., Sakamoto, Y., Sato, K., Morino, Y., Kajii, Y. (2023) Investigation of HO₂ uptake onto Cu(II)- and Fe(II)-doped aqueous inorganic aerosols and seawater aerosols using laser spectroscopic techniques. *Environmental Sciences: Atmospheres*, 3(10), 1384-1395

坂本陽介, Li, J., 河野七瀬, 中山智喜, 佐藤圭, 梶井克純. (2023) レーザー分光法を用いた大気エアロゾルによるイソプレン由来有機過酸化ラジカル取り込み係数の決定. *大気環境学会誌*, 58(1), 1-9

Enami, S., Morino, Y., Sato, K. (2023) Mechanism of Fenton oxidation of levoglucosan in water. *Journal of Physical Chemistry A*, 127(3), 2975-2985

Morino Y., Sadanaga Y., Sato K., Sakamoto Y., Muraoka T., Miyatake K., Li J., Kajii Y. (2023) Direct evaluation of the ozone production regime in smog chamber experiments. *Atmospheric Environment*, 309(5), 119889

木村 知里, 森野悠, 永島達也, 荒木 真, 上田 佳代, 米倉 哲志 (2023) 大気オゾンの環境影響評価に向けたバイアス補正手法の検討. *大気環境学会誌*, 58 (3), 74-85

Hu, M., Tonokura, K., Morino, Y., Sato, K., Enami, S.: (2021) Effects of metal ions on aqueous-phase decomposition of α -hydroxyalkyl-hydroperoxides derived from terpene alcohols. *Environmental Science & Technology*, 55(19), 12893-12901

【査読なし】

佐藤圭, 森野悠, 定永靖宗, 黎珈汝, 坂本陽介, 梶井克純 (2024) オゾン生成曲線およびオゾン生成感度に銅添加粒子が及ぼす影響に関するチャンバー実験. *大気環境学会誌*, 59(1), A58-A61.

坂本陽介, 黎珈汝, 河野七瀬, 佐藤圭, 森野悠, 梶井克純 (2024) 過酸化ラジカル反応性測定が示すオゾン生成メカニズムの不確実性. *大気環境学会誌*, 59(1), A51-A54.

森野悠, 佐藤圭, 坂本 陽介, 定永 靖宗, 梶井 克純 (2023) 数値モデルによるオゾン生成速度・生成レジームの再現性検証. *大気環境学会誌*, 58 (1), A69-A71

坂本陽介, Li, J., 河野七瀬, 中山智喜, 佐藤圭, 梶井克純 (2022) エアロゾルへの有機過酸化ラジカル取込による対流圏オゾン生成抑制効果の HO_x 反応性測定に基づく定量的評価. *大気環境学会誌*, 58, A56-A60

梶井克純, 坂本陽介, 河野七瀬, 佐藤圭, 森野悠, 吉野彩子, 高見昭憲, 定永靖宗: (2021) 大気中過酸化ラジカル(HO₂及びRO₂)の化学ダイナミクス研究ーオゾン生成機構の完全理解とエアロゾル変質過程の解明に向けてー. *大気環境学会誌*, 57, A2-A6

2.2 口頭発表

発表者・(暦年)・題目・学会等名称・予稿集名・頁

Sato, K., Morino, Y., Sakamoto, Y., Li, J., Kajii, Y. (2024) A smog chamber study of effects of copper(II) containing aerosol on ozone formation. 2024 International Meeting on Characterization and Identification of Atmospheric Aerosols (CIA2 2024).

Sakamoto, Y., Sato, K., Kajii, Y.: (2024) Study toward a quantitative description of peroxy radical uptake by aerosols in the atmospheric HO_x chemistry, Taiwan-Japan Workshop on Atmospheric Physics and Chemistry 2024.

佐藤圭, 黎珈汝, 坂本陽介, 森野悠, 江波進一, 吉野彩子, 高見昭憲, 梶井克純 (2024) 鉄(II)含有エアロゾルの酸性度がプロペン由来ペルオキシラジカルの取り込みに及ぼす効果. 第41回エアロゾル科学・技術研究討論会.

佐藤圭, 森野悠, 坂本陽介, Rathih Dwi Fardilah, 黎珈汝, 定永靖宗, 梶井克純 (2024) ラジカル取り込みによるオゾン低減に生成レジームが及ぼす影響に関するチャンバー研究. 第65回大気環境学会年会.

Sakamoto, Y., Li, J., Kohno, N., Sato, K., Murano, K., Kajii, Y. (2023) Evaluation of HO_x radical suppression due to peroxy radical uptake by aerosols. 10th International Conference on Acid Deposition (Acid Rain 2020).

Sato, K., Fardilah, R.D., Li, J., Morino, Y., Sakamoto, Y., Kajii, Y. (2023) Effects of copper-doped aerosol upon the ozone formation during VOC/NO_x photooxidation. Japan Geoscience Union Meeting 2023, Abstracts, AAS07-20

Li, J., Sakamoto, Y., Sato, K., Murano, K., Kajii, Y. (2023) Uptake coefficient of HO₂ onto deliquesced inorganic aerosols with and without transition metal ions. Japan Geoscience Union Meeting 2023, Abstracts, AAS07-P29

Mikami, R., Sakamoto, Y., Sato, K., Li, J., Kajii, J. (2023) The effect of dissolved ions on uptake coefficient of propene-derived RO₂ onto NaCl particles. Japan Geoscience Union Meeting 2023, Abstracts, AAS07-P28

Li, J., Sakamoto, Y., Sato, K., Kajii, Y. (2023) HO₂ uptake onto deliquesced inorganic aerosols and doping impacts of transition metal ions. Goldschmidt 2023 Conference.

Sakamoto, Y., Mikami, R., Kohno, N., Sato, K., Kajii, Y. (2023) Experimental determination of uptake coefficient of isoprene-derived peroxy radical onto deliquesced NaCl particles. Goldschmidt 2023 Conference.

佐藤圭, Fardilah, R.D., 黎珈汝, 森野悠, 坂本陽介, 梶井克純 (2023) チャンバー実験による光化学オゾン生成へのエアロゾルの添加効果の測定とモデル計算との比較. 第40回エアロゾル科学・技術研究討論会, 同講演要旨集, 56-57

佐藤圭, 森野悠, 定永靖宗, 黎珈汝, 坂本陽介, 梶井克純 (2023) オゾン生成曲線およびオゾン生成感度に銅添加粒子が及ぼす影響に関するチャンバー実験. 第64回大気環境学会年会 特別集会, 同講演要旨集, 81-82

坂本陽介, 黎珈汝, 河野七瀬, 佐藤圭, 森野悠, 梶井克純 (2023) 過酸化ラジカル反応性測定が示すオゾン生成メカニズムの不確実性. 第64回大気環境学会年会 特別集会, 同講演要旨集, 77-78

Morino, Y., Sato, K., Sakamoto, Y., Li, J., Chatani, S., Shimadera, H., Kajii, Y. (2023) Modeling studies of the effect of HO₂ uptake by atmospheric aerosol on surface ozone. The 22nd Annual CMAS Conference.

Rathi Dwi Fardilah, 黎珈汝, 坂本陽介, 森野悠, 江波進一, 梶井克純, 佐藤圭 (2023) 二次有機エアロゾル粒子および有機無機混合粒子による HO₂ ラジカルの取り込み係数の測定. 第28回大気化学討論会, 同講演要旨集, O3-02

森野悠, 佐藤圭, 坂本陽介, Jiaru Li, 茶谷聡, 梶井克純: (2023) 数値モデルによる HO₂ 取込係数の分布推計. 第28回大気化学討論会, 同講演要旨集, P-41

Li, J., Sakamoto, Y., Egami, K., Lyu, X., Mikami, R., Sato, K., Yoshino, A., Takami, A., Sadanaga, Y., Nakashima, Y., Kato, S., Kajii, Y. Suburban photochemistry in Tsukuba: Measured and calculated OH reactivity in summer 2022. 第28回大気化学討論会, 同講演要旨集, O3-01

佐藤圭 (2023) チャンバー実験による O_x 生成機構の解明について. 令和4年度 関東地方大気環境対策推進連絡会 微小粒子状物質・光化学オキシダント調査会議 講演会.

宮武宏輔, 坂本陽介, 梶井克純, 佐藤圭 (2022) スモッグチャンバーを用いたオゾン生成の NO_x および VOCs に対する感度実験. 日本地球惑星科学連合 2022 年大会, 同講演要旨集, AAS11-P12

三上陸太, 坂本陽介, 佐藤圭, 河野七瀬, Li, J., 梶井克純 (2022) レーザー誘起蛍光法を用いた NaCl 粒子へのプロペン由来過酸化ラジカル取り込み係数測定. 日本地球惑星科学連合 2022 年大会, 同講演要旨集, AAS11-P11

坂本陽介, Li, J., 河野七瀬, 中山智喜, 佐藤圭, 梶井克純 (2022) エアロゾルへの有機過酸化ラジカル取込による対流圏オゾン生成抑制効果の HO_x 反応性測定に基づく定量的評価. 第 63 回大気環境学会年会 特別集会, 同講演要旨集, 3A1300-2

佐藤圭, 宮武宏輔, 森野悠, 坂本陽介, 今村隆史, 梶井克純 (2022) 模擬大気を用いたスモッグチャンバー実験での NO_x および VOC に対するオゾン生成感度. 第 63 回大気環境学会年会, 同講演要旨集, 3A1045

Li, J., Sakamoto, Y., Sato, K., Kajii, Y. (2022) OH/ HO_2 uptake coefficient onto various polydisperse aerosols detected by combining laser-pump and laser-induced fluorescence. iCACGP-IGAC Joint Conference 2022.

Li, J., Sakamoto, Y., Sato, K., Murano, K., Kajii, Y. (2022) Uptake coefficients of OH and HO_2 radicals onto polydisperse aerosols determined by combining laser-pump and laser-induced fluorescence. 第 27 回大気化学討論会, 同講演要旨集, S3-03.

坂本陽介, Li, J., 河野七瀬, 佐藤圭, 梶井克純 (2022). 湿潤条件における無機エアロゾルへのイソプレン由来過酸化ラジカルの取り込み係数決定因子の考察. 第 27 回大気化学討論会, 同講演要旨集, O2-11

佐藤圭, 森野悠, 定永靖宗, 宮武宏輔, 坂本陽介, 今村隆史, 梶井克純 (2022). チャンバーを用いた O_3 生成感度計測とレジーム判定装置の検証. 第 27 回大気化学討論会, 同講演要旨集, O3-15

宮武宏輔, Li, J., 佐藤圭, 森野悠, 坂本陽介, 梶井克純 (2022) 合成模擬大気とスモッグチャンバーを用いた光化学オゾン生成実験と詳細反応モデルによる再現性検証. 2022 年度大気環境学会近畿支部研究発表会.

梶井克純, 坂本陽介, 河野七瀬, 佐藤圭, 森野悠, 吉野彩子, 高見昭憲, 定永靖宗 (2021) 大気中過酸化ラジカル(HO_2 及び RO_2)の化学ダイナミクス研究—オゾン生成機構の完全理解とエアロゾル変質過程の解明に向けて—. 第 62 回大気環境学会, 同講演要旨集, 81-82.

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第 149 号
NIES Research Project Report, No.149

(SR-149-2024)

オキシダント生成に関連する水素酸化物ラジカルの多相反応に関する研究
(所内公募型提案研究)
令和 3～令和 5 年度

A study of multiphase chemistry of hydrogen oxide radicals relevant to
tropospheric ozone formation
FY2021～2023

令和 6 年 11 月発行

編 集 国立環境研究所 編集分科会
発 行 国立研究開発法人 国立環境研究所
〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16 番 2
E-mail : pub@nies.go.jp

Published by the National Institute for Environmental Studies
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan
November 2024

無断転載を禁じます

国立環境研究所の刊行物は以下の URL からご覧いただけます。

<https://www.nies.go.jp/kanko/index.html>