

キーワード

ペルオキシラジカル、HOx サイクル、エアロゾル、レーザー誘起蛍光

Peroxy radical, HOx cycle, aerosol, Laser Induced Fluorescence

研究内容

[1] ペルオキシラジカルの検出および反応観測

- 現在、我が国が抱える大気汚染問題や地球温暖化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重要である。簡単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ている一方、検出が困難な物質の反応や、不均一反応に関しては未だ解明されていない点が多い。中でも、ペルオキシ(RO_2)ラジカルは、大気中の様々な揮発性有機化合物(VOC)の酸化反応により生成され、対流圏オゾンや二次有機エアロゾルの生成メカニズムに深く関与する重要な化合物のひとつであるが、大気条件下での観測が困難であった。本研究では、化学変換法とレーザー誘起蛍光(LIF)法を組み合わせることにより、 RO_2 ラジカルの大気圧条件下での検出手法確立を目指し実験を行った。
- 複数の RO_2 ラジカルを対象に、それぞれ NO および O_2 との化学反応により OH ラジカルに変換し、 OH ラジカルの LIF を検出することで、各 RO_2 ラジカルの選択的な検出に成功した。また、 CH_4 および C_2H_6 由来の RO_2 ラジカルを対象に、 RO_2 ラジカル消失速度の NO_2 濃度依存性を観測し、その傾きから $RO_2 + NO_2$ 反応の反応速度定数を決定した(図 1)。本手法を用いることで、様々な RO_2 ラジカルの反応を観測可能であり、大気化学や燃焼化学、素反応研究分野にも大きなインパクトを与える結果である。

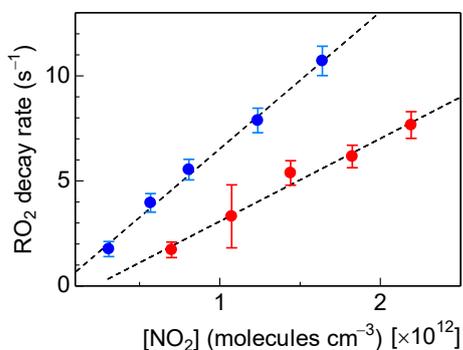


図 1. RO_2 消失速度の NO_2 濃度依存性

(●: CH_3O_2 , ●: $C_2H_5O_2$)

[2] ペルオキシラジカルの検出および反応観測

- RO_2 ラジカルは気相反応だけでなく、エアロゾル等の微小粒子表面で不均一反応を起こす可能性が示唆されている。その結果、エアロゾル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く、ラジカル不均一反応の定量評価は近年の重要課題のひとつである。そこで本研究では、実大気中のエアロゾルへの RO_2 ラジカル取り込み過程を観測し、その影響評価を行うことを目的に実験を行った。
- ラジカルの大気エアロゾルへの取り込み速度は非常に遅いため、粒子濃度濃縮装置を用いて HO_2 ラジカルのエアロゾル取り込み速度を観測し、その取り込み過程が大気組成に与える影響を評価した。大気中における RO_2 ラジカル反応の中で最も重要なものは O_3 生成に関与する連鎖反応である。そこで、 O_3 生成過程へのエアロゾル取り込み影響を明らかにするため O_3 生成ポテンシャルの評価を行った。その結果、 HO_2 ラジカルのエアロゾル取り込みを考慮することで、 O_3 生成ポテンシャルの観測平均値が約 1 割減少した(図 2)。これは、 HO_2 ラジカルがエアロゾルに取り込まれることで、 O_3 生成プロセスが抑制されていることを示している。エアロゾル取り込みの O_3 生成過程への実大気観測に基づく初の定量評価に成功した。

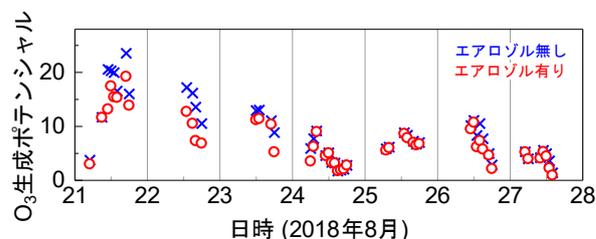


図 2. O_3 生成ポテンシャルの日変化

最近の業績

- "Rate constants of $CH_3O_2 + NO_2 \rightleftharpoons CH_3O_2NO_2$ and $C_2H_5O_2 + NO_2 \rightleftharpoons C_2H_5O_2NO_2$ reaction under atmospheric conditions", KOHNO, N.; LI, J.; SAKAMOTO, Y.; KAJII, Y. *Int. J. Chem. Kinet.* **2020**, 53, 571-582.
- "都市大気における OH ラジカル反応性研究", 河野七瀬; Jiaru Li; 坂本 陽介; 梶井 克純 *Archives of Atmospheric Chemistry Research* **2021**, 45, 045A02.
- "Impacts of missing OH reactivity and aerosol uptake of HO_2 radicals on tropospheric O_3 production during the AQUAS-Kyoto summer campaign in 2018", Kohno, N.; Zhou, J.; Li, J.; Takemura, M.; Ono, N.; Sadanaga, Y.; Nakashima, Y.; Sato, K.; Kato, S.; Sakamoto, Y.; Kajii, Y. *Atmos. Environ.* **2022**, 281, 119130.

■ 科学研究費 若手研究 (平成30-令和2年度 390万円) .

■ 科学研究費 若手研究 (令和3-6年度 416万円) .