

2021年環境研究総合推進費 5-2102

研究開発期間:令和3-5年度

オゾン生成機構の再評価と地域特性に基づく オキシダント制御に向けた科学的基礎の提案

課題代表 :

梶井克純 (京都大学、国立環境研究所)

分担者 :

坂本陽介 (京都大学)

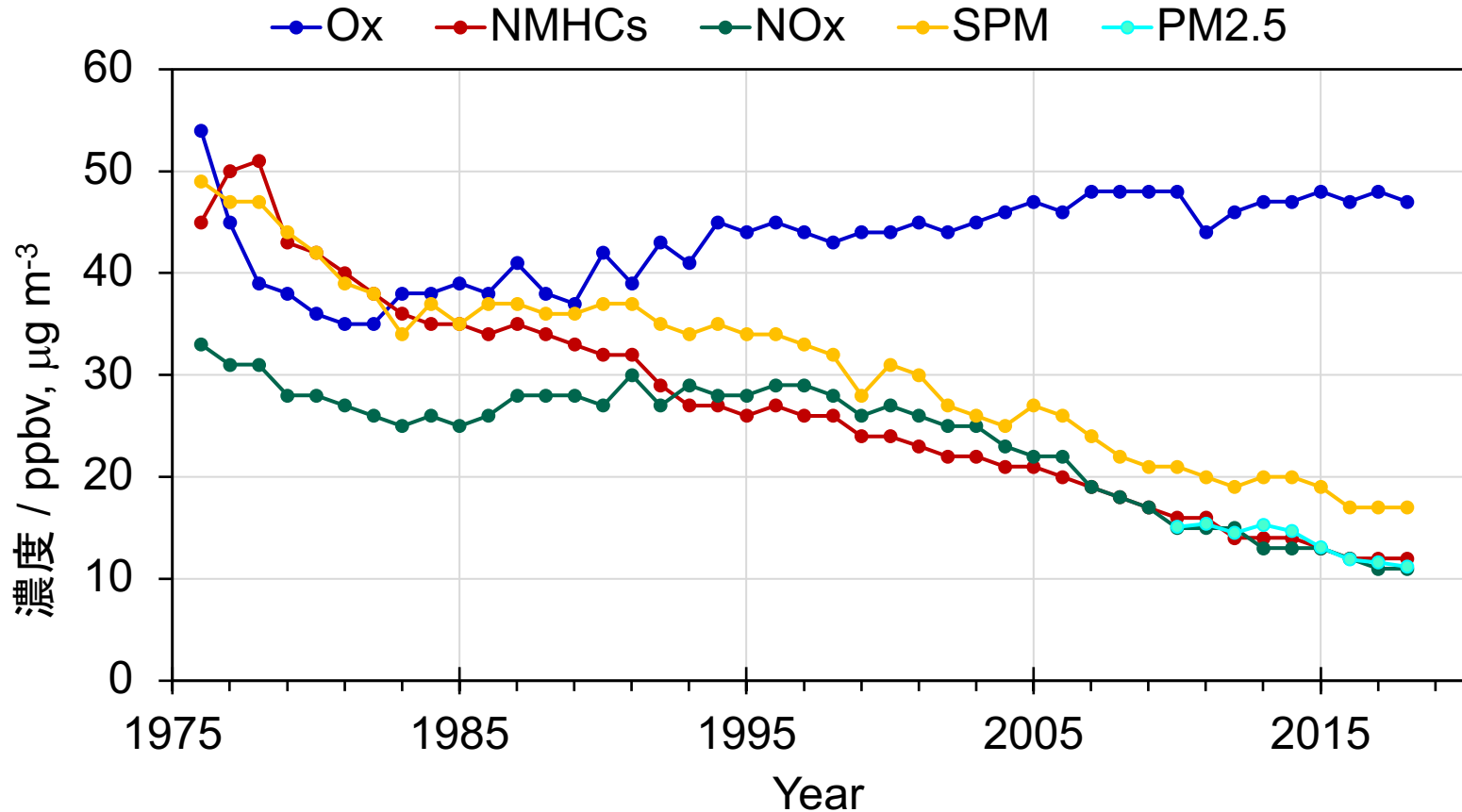
佐藤圭、森野悠 (国立環境研究所)

定永靖宗 (大阪公立大学)

井上和也 (産業技術総合研究所)

1. はじめに

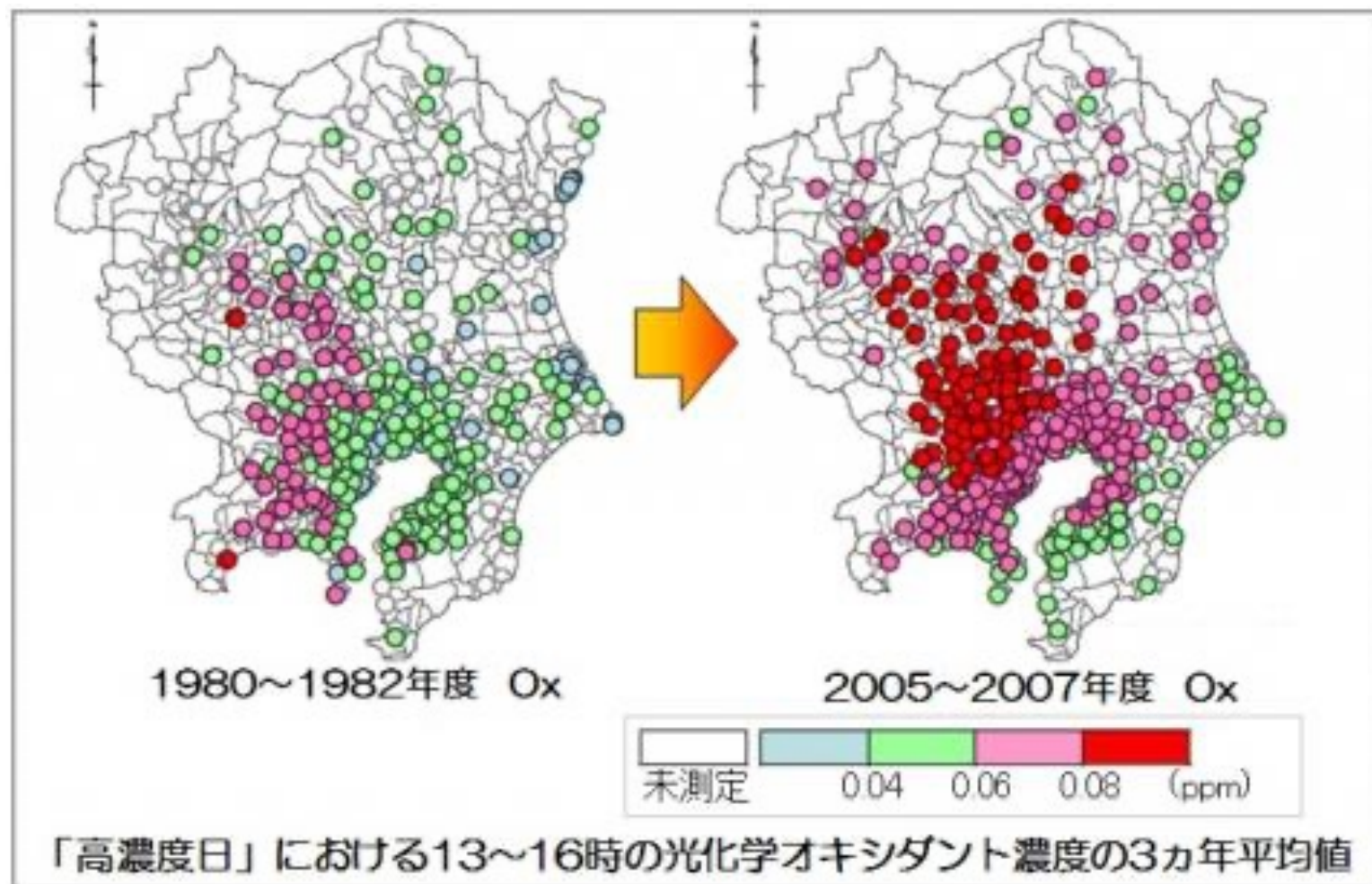
一般局における大気汚染物質トレンド



オゾン前物質は斬減しているがオゾンは増加傾向
エアロゾルは斬減

1. はじめに

関東における光化学オキシダント濃度の変遷と地域特性



2-3. 研究開発目的・目標

研究概要

研究目的

HO_xラジカルとエアロゾルの相互作用・未知なる反応成分の情報を組み込んだ**オゾン生成機構の再構築**を実施し、オゾン生成機構の不確定性を低減する。オゾン生成速度の**前駆体物質に対する感度の定量化**と**地域依存性**を把握する。

研究目標

HO₂反応性やHO_xラジカル収率測定を可能な装置を開発し、**エアロゾルによるHO_xの取り込みと未知反応性物質の寄与**を定量化できるシステムを構築する。光化学チャンバー実験を行い**不均一反応過程を組み込んだ詳細反応モデル**を構築し、不均一反応過程のモデルパラメータを最適化する。**ポータブルレジーム判定装置**を開発し大気測定を実施することで、領域化学モデルの検証・精緻化を行う。人口分布や農作物収量で加重平均したオゾン濃度の**削減効率マップ**を計算し、設定した前駆物質の削減シナリオに従い**ベネフィット計算**を行う。

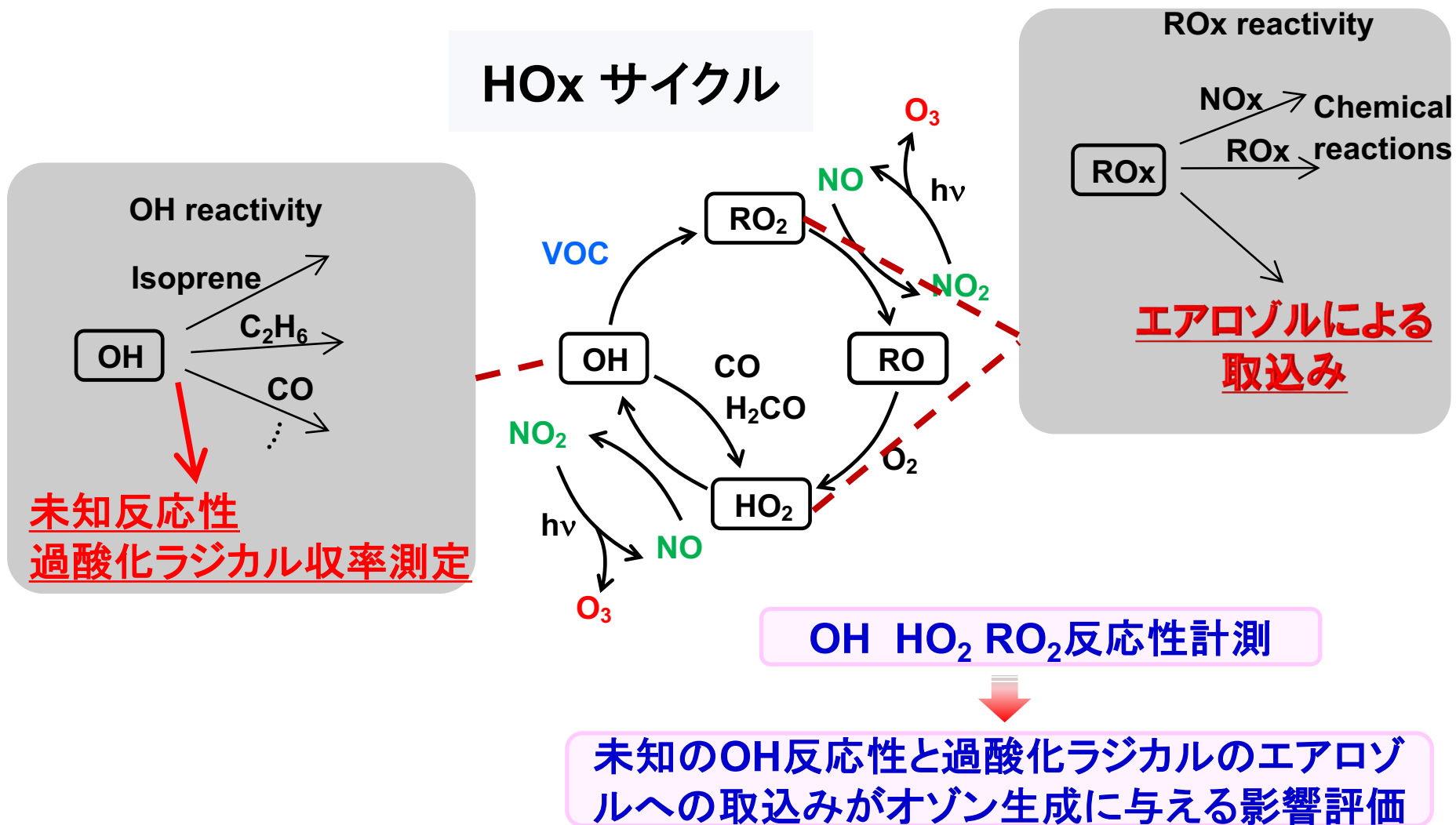
全体の研究計画

- ・**HO_xサイクルの完全理解**(サブ1: 京都大学、環境研)
 - 未知反応性OHラジカルの反応収率測定
 - 過酸化ラジカルのエアロゾルへの取込み係数測定
 - 未知過程のオゾン生成寄与の評価
- ・**模擬大気中での化学反応追跡**(サブ2: 環境研)
 - オゾン生成速度の前駆物質依存性評価
 - エアロゾルシードによるオゾン生成量の変化
 - 詳細化学モデルの開発
- ・**地域特性に着目した実験**(サブ3: 大阪公大、産総研)
 - ポータブルレジーム判定装置の開発
 - 実大気中でのレジーム判定測定と領域モデル比較
 - オゾン生成感度マッピングと削減ベネフィット計算

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ1)

オゾン生成機構

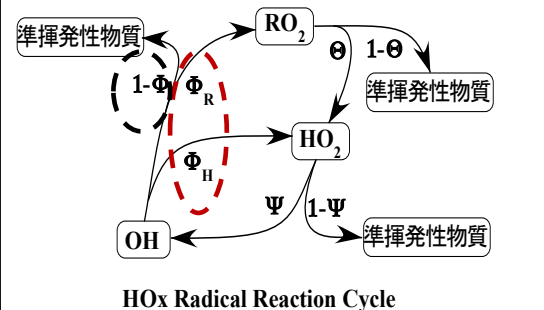
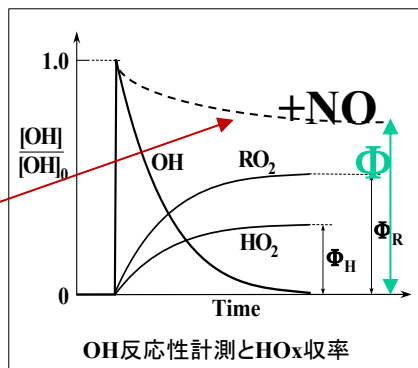
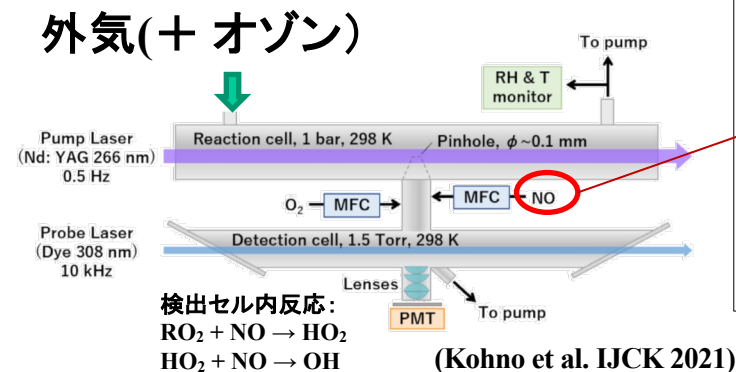
— HO_x サイクルと未知過程 —



4-5. 研究内容・結果(サブテーマ1)

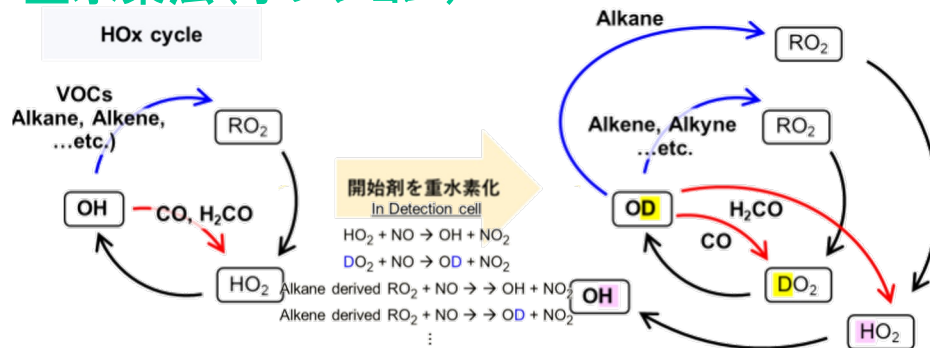
過酸化ラジカル収率測定システムの開発

基本測定原理

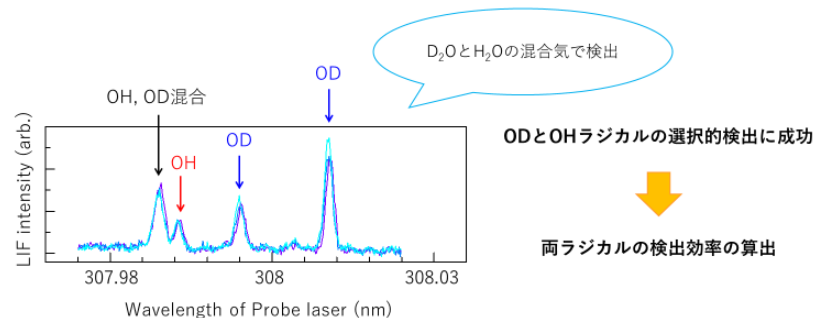


$$\Phi_H \approx \frac{R_{\text{CO}} + R_{\text{H}_2} + R_{\text{HCHO}}}{\text{総OH反応性}} \quad \Phi_R \approx \Phi - \Phi_H$$

重水素法(オプション)



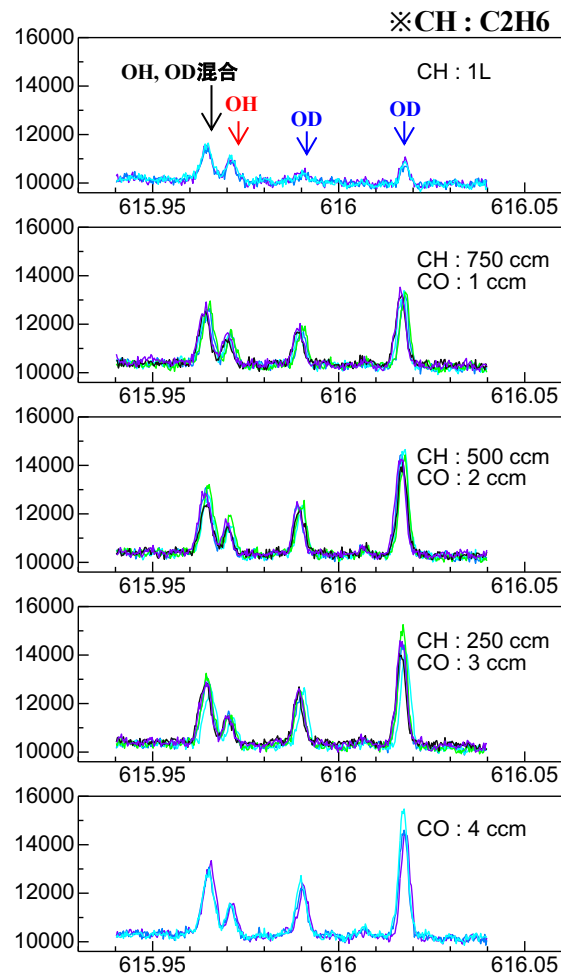
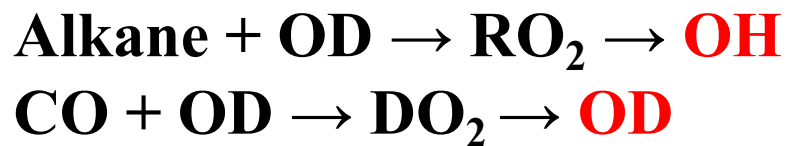
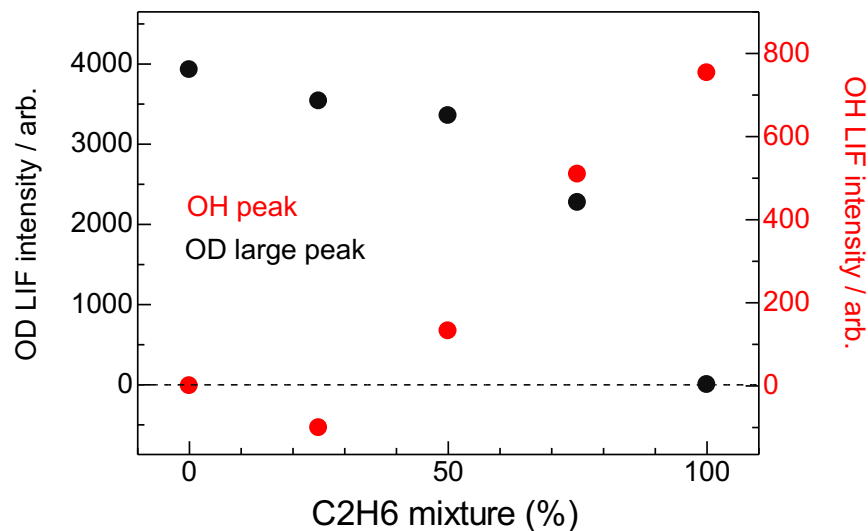
開始剤を重水素化し、その生成物を検出することで各反応経路を選択的に観測出来る



4-5. 研究内容・結果(サブテーマ1)

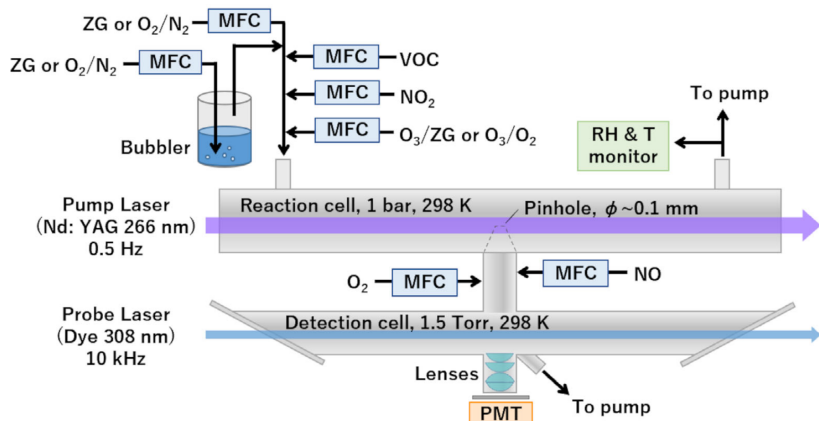
CO/C₂H₆ 混合気による室内実験

◎CO/C₂H₆混合気を反応セルに添加し、ODラジカルと反応させ、生成するHO₂ (or DO₂)およびRO₂ラジカルを検出した

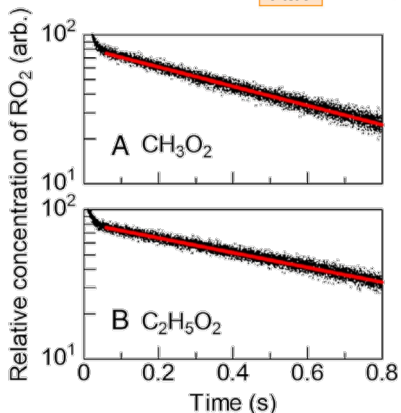
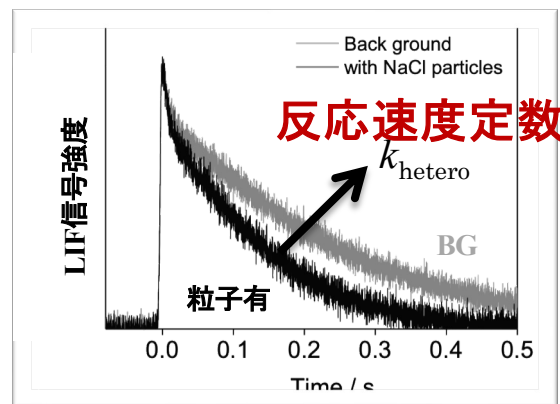


4-5. 研究内容・結果(サブテーマ1)

RO₂ラジカル取り込み測定システムの開発



取り込み
速度測定



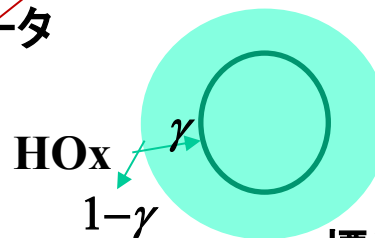
LP-LIFによるRO₂+NO₂反応速度定数の決定
(Kohno et al. IJCK 2021)

$$[\text{HOx}]_t = [\text{HOx}]_0 \exp(-(k_{\text{hetero}} + k_{\text{BG}})t)$$

$$k_{\text{hetero}} = \gamma S \frac{\omega}{4}$$

S: 表面積濃度
ω: 熱平均速度

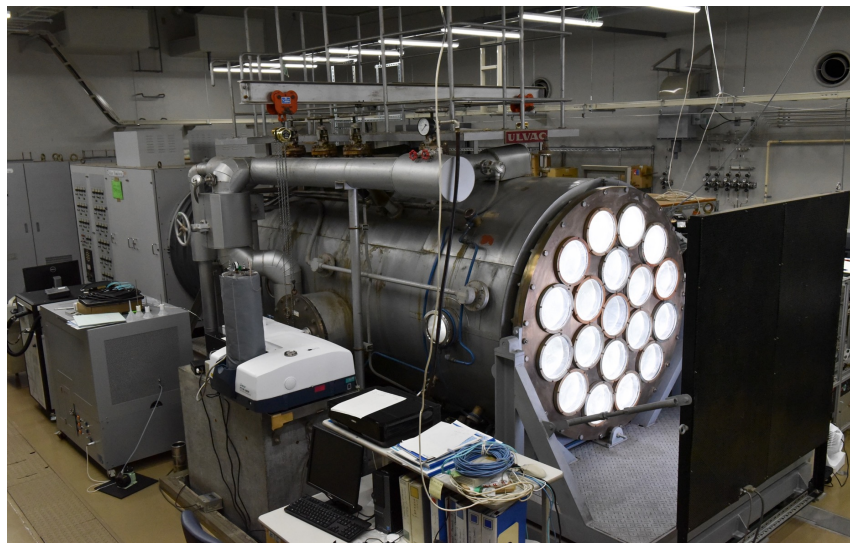
反応性パラメータ
取り込み係数



標準粒子
外気エアロゾル

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ2)

チャンバー実験の方法(非エアロゾル存在下)



国立環境研究所6m³チャンバー

- ①初期濃度変更型レジーム判定実験
初期VOC or NO_x濃度の変化が最大O_x濃度に及ぼす影響を評価
- ②途中添加型レジーム判定実験
O_x生成の途中で微量のVOC or NO_xを添加し、その後のO_x生成速度変化を追跡

1. 合成模擬大気実験1:プロペン

- ①初期濃度変更型レジーム判定実験
 - ・チャンバー(n=13)
 - ・チャンバー+レジーム判定装置+HO_x反応性装置(n=7)
- ②途中添加型レジーム判定実験
 - ・チャンバー(n=5)

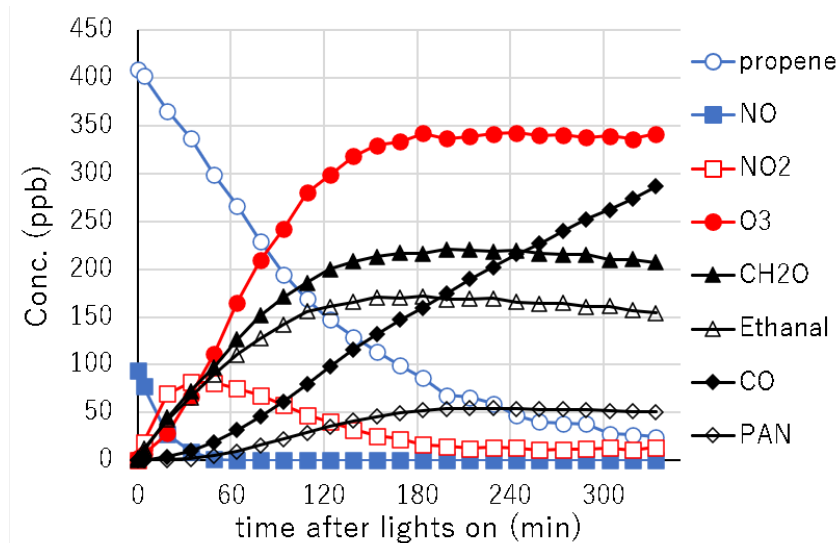
2. 合成模擬大気実験2:混合VOC

- ①初期濃度変更型レジーム判定実験
 - ・チャンバー(n=8)
 - ・チャンバー+レジーム判定装置+HO_x反応性装置(n=6)
- ②途中添加型レジーム判定実験
 - ・チャンバー(n=5)

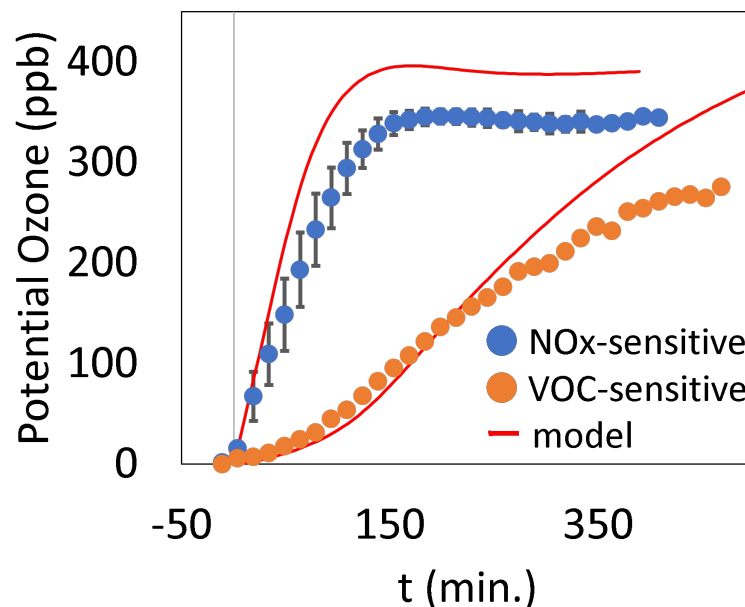
4-5. 研究内容・結果(サブテーマ2)

プロペン酸化実験での反応物と生成物の時系列変化

propene = 0.4 ppm, NO = 0.1 ppm,
isopropyl nitrite = 0.01 ppm



プロペン系のポテンシャルオゾン(=NO2 + O3)濃度とMCM計算結果の比較
(横軸は照射時間、t=0が照射開始)

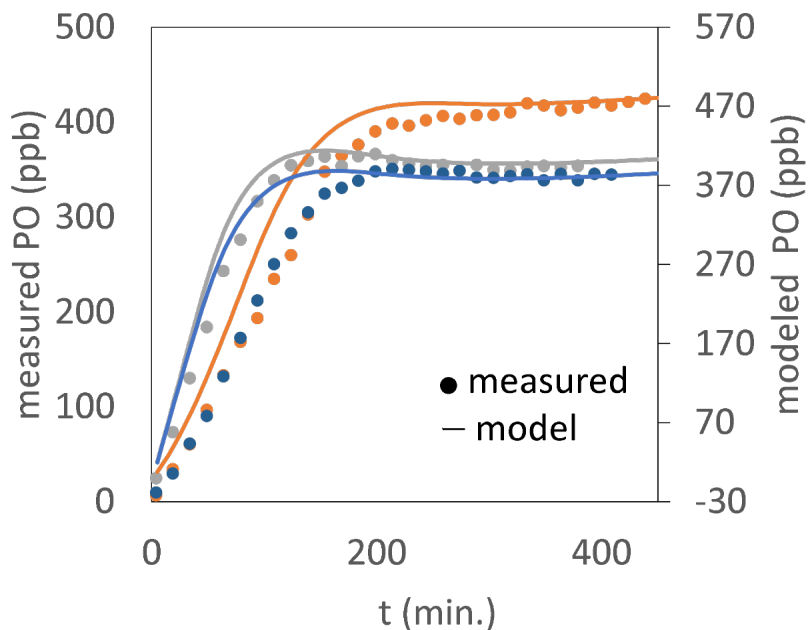


4 -5 . 研究内容・結果(サブテーマ2)

プロペンを用いた初期濃度変更型実験における ポテンシャルオゾン濃度時間変化

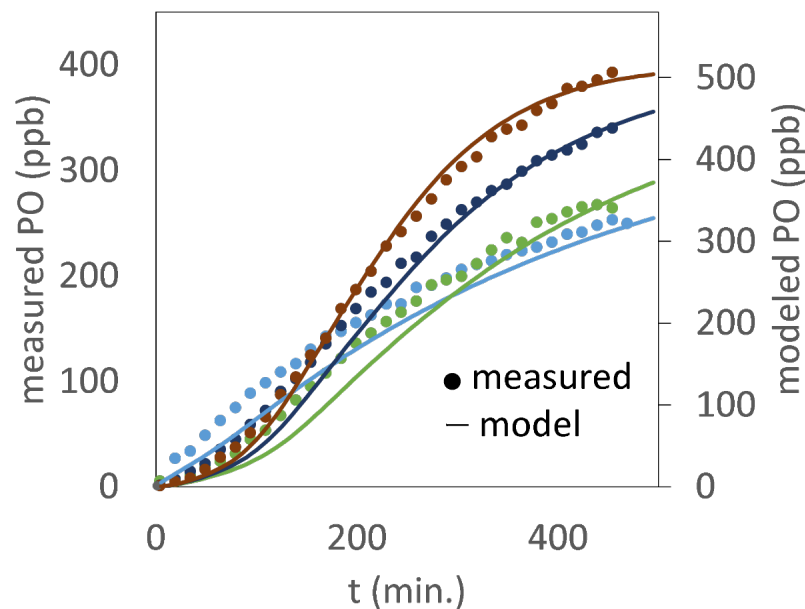
a. NO_x-sensitive

- Std: Run 11
- + NO 50 ppb: Run 2
- + VOC 50 ppb: Run 3



b. VOC-sensitive

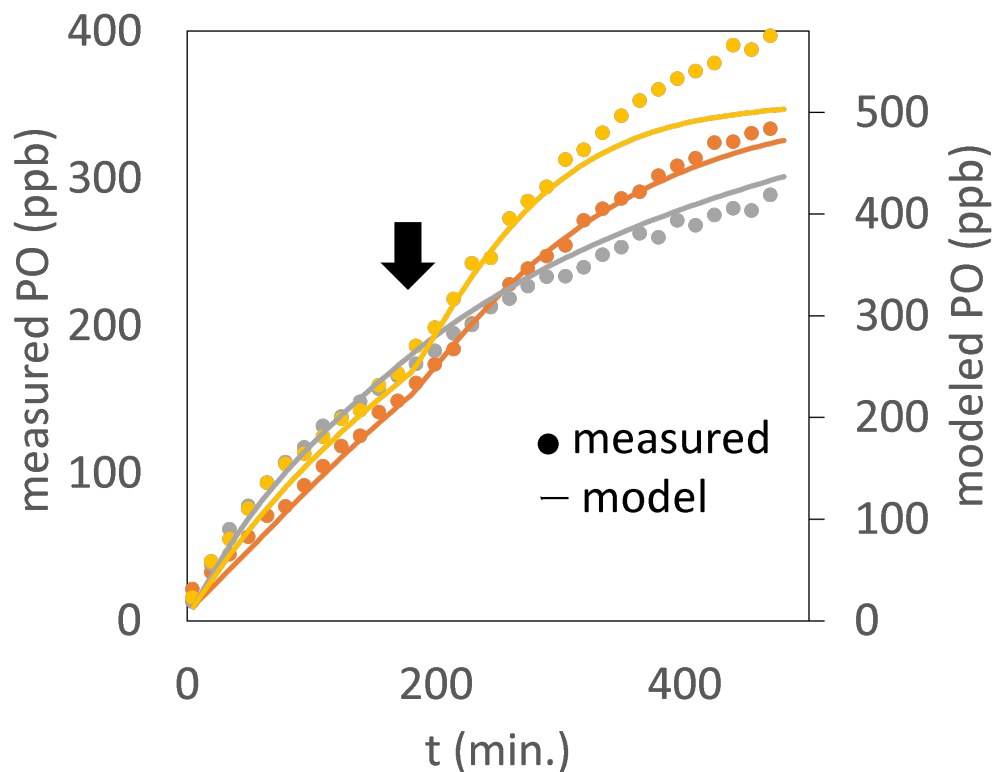
- Std: Run 6
- , ● + propene 50 / 100 ppb: Run 7/8
- + NO 50 ppb: Run 9



4 -5 . 研究内容・結果(サブテーマ2)

プロペンを用いた途中添加型実験における ポテンシャルオゾン濃度変化

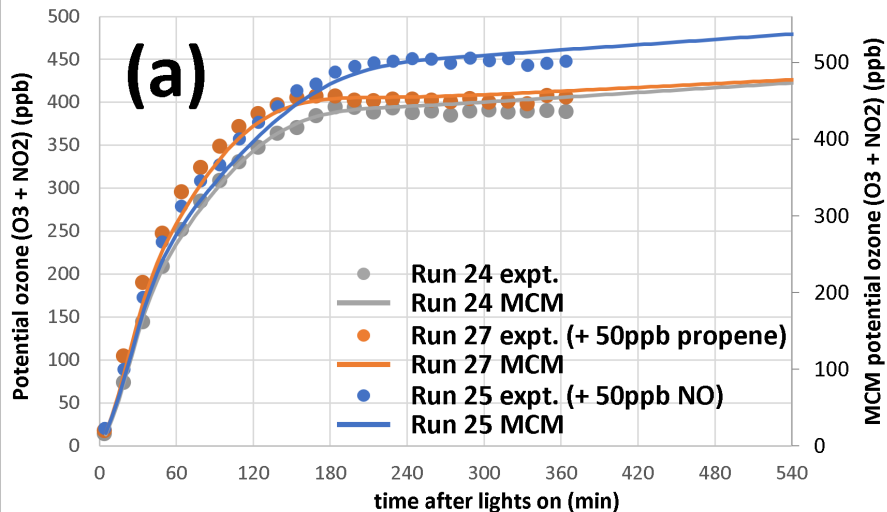
- + propene 50 ppb at 180 min (Run 14)
- + propene 100 ppb at 180 min (Run 16)
- + NO 50 ppb at 180 min (Run 15)



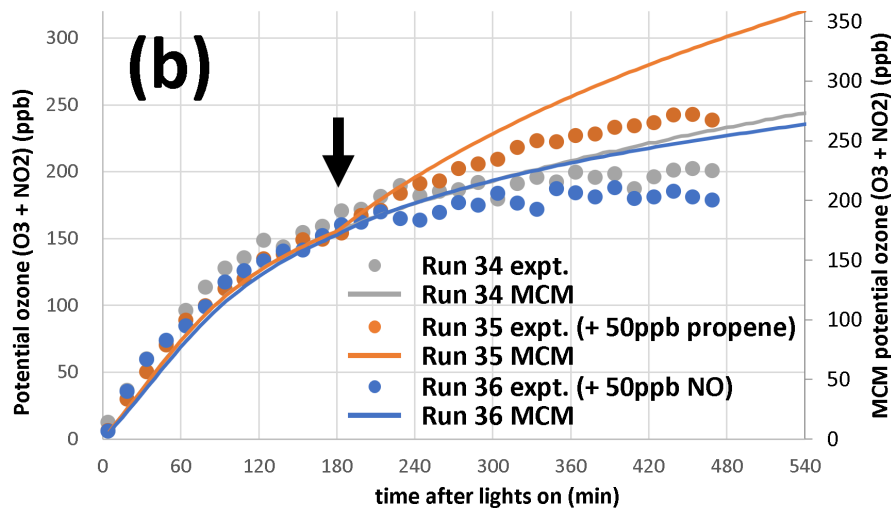
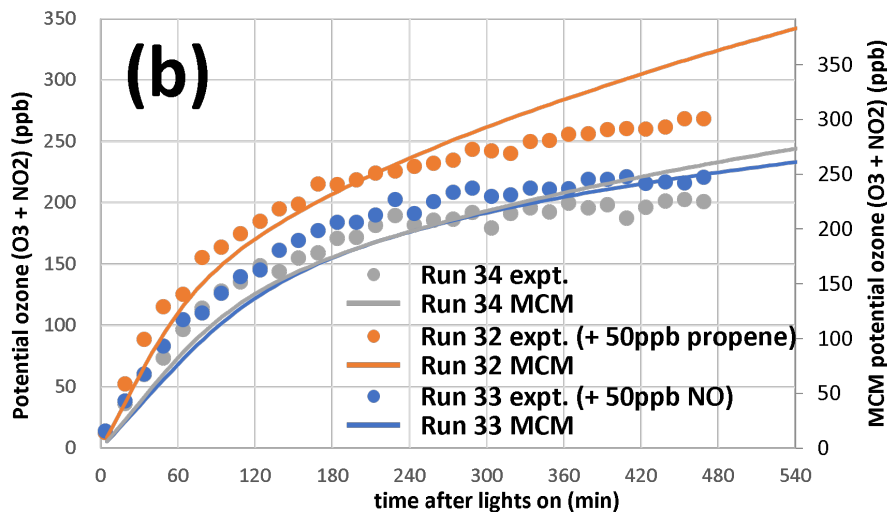
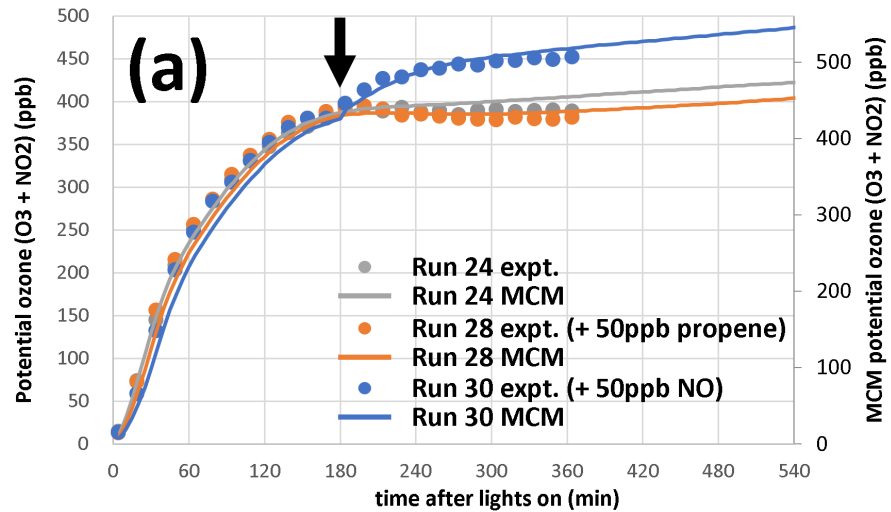
4-5. 研究内容・結果(サブテーマ2)

合成模擬大気(9VOC混合系)の実験結果

(a)NO_x、(b)VOC律速条件における初期濃度変更型実験の結果

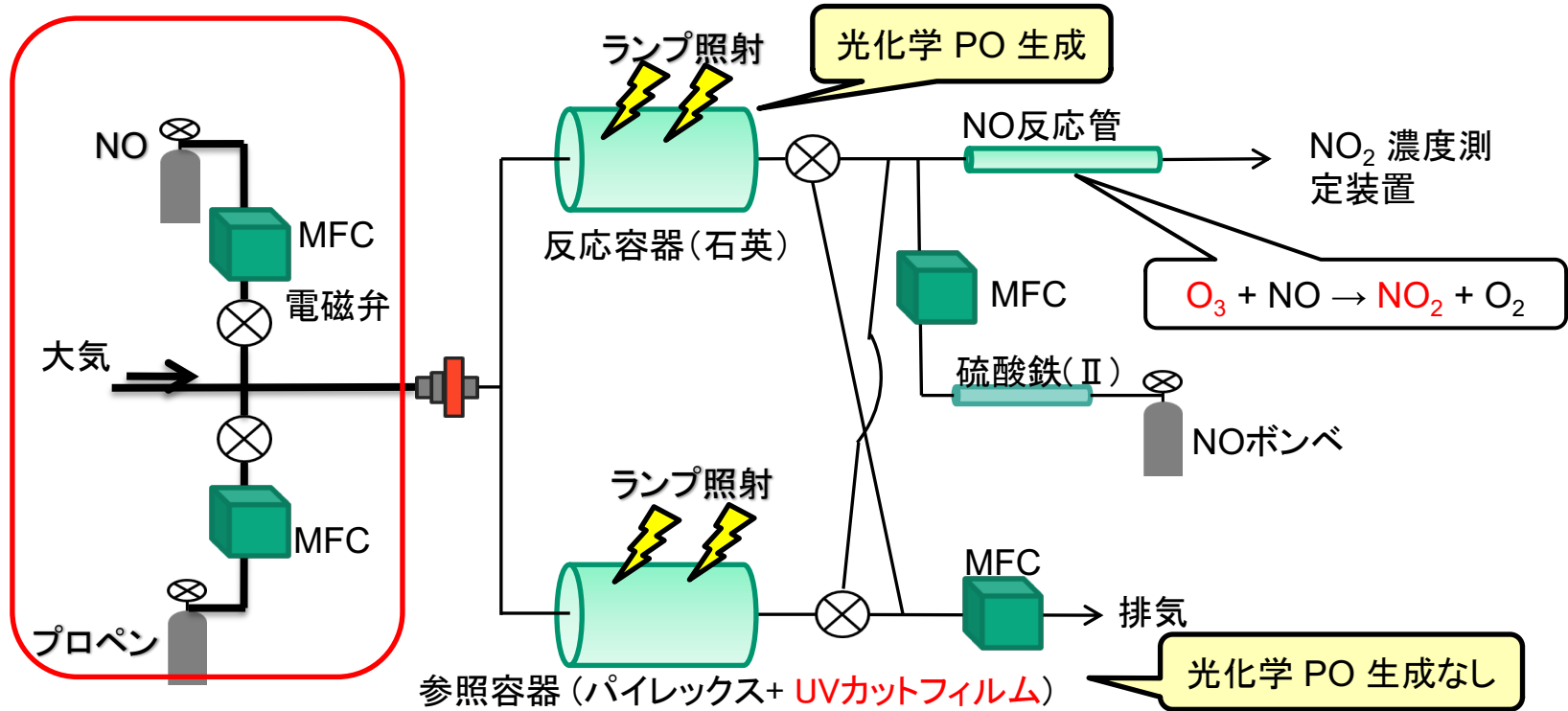


(a)NO_x、(b)VOC律速条件における途中添加型実験の結果

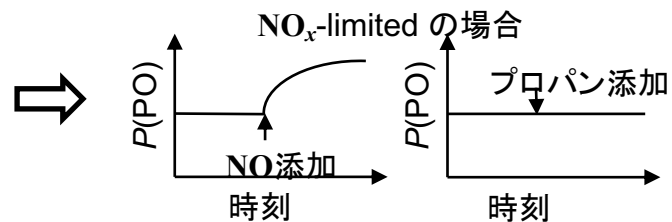


4-5. 研究内容・結果(サブテーマ3)

オゾン生成レジームの直接判定



オゾン生成レジーム判定
人為的に NO, VOC を添加



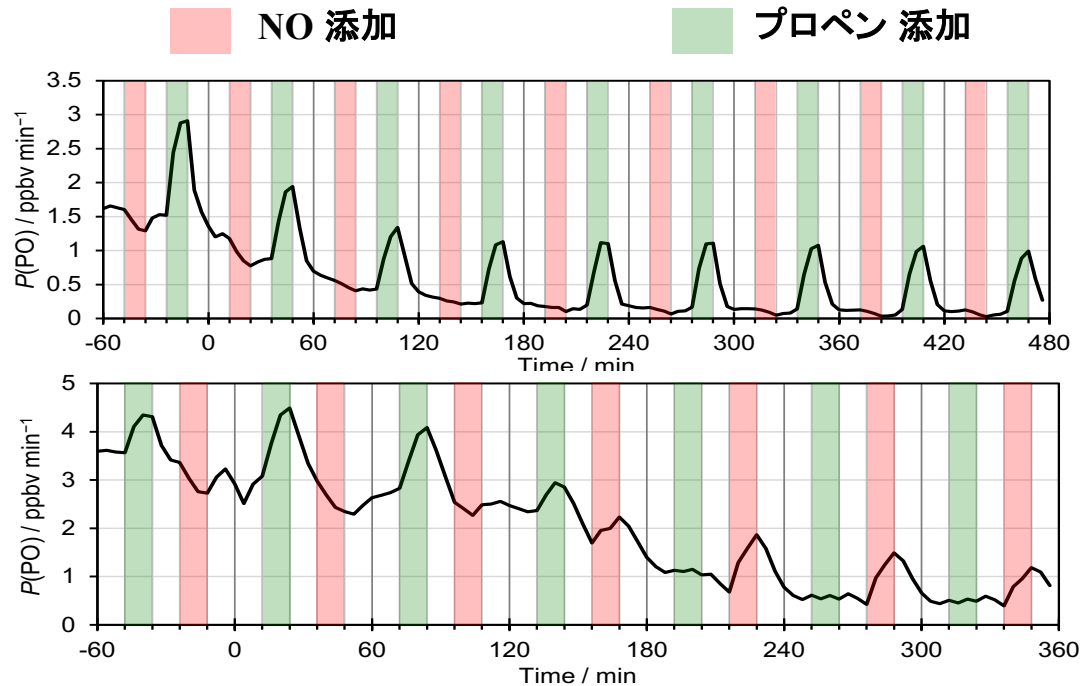
4 -5 . 研究内容・結果(サブテーマ3)

ポータブルレジーム判定装置(写真)



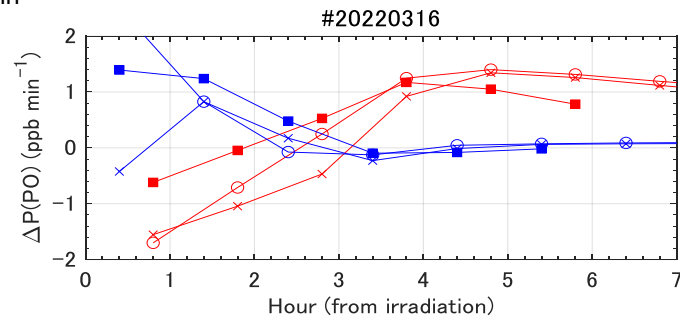
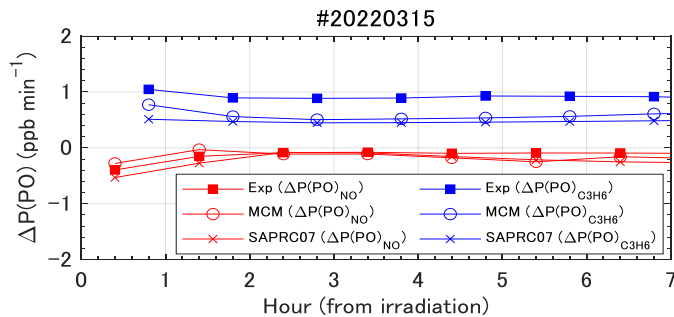
4-5. 研究内容・結果(サブテーマ3)

光化学チャンバー実験との比較校正



VOC律速条件

NO_x律速条件



NO_x律速: チャンバー内光化学反応初期では VOC 律速、その後 NO_x 律速へ変化していることがモデルでも再現

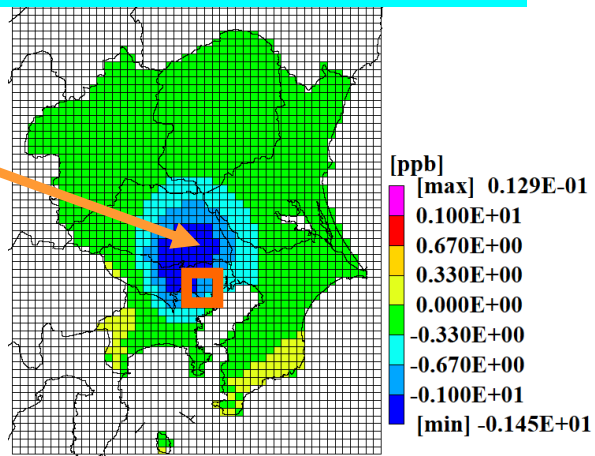
4-5. 研究内容・結果(サブテーマ3)

オゾン削減効率の計算方法

削減する矩形領域を変更して、繰り返し計算を行うことでオゾン暴露削減効率マップを得た

(都心部VOC削減の場合の例)

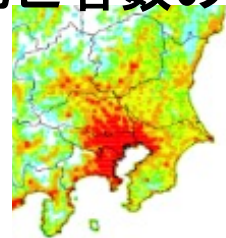
1. ベースケース、およびこの矩形領域内(1層目:0~50m)のみのVOC(TOL※1)をゼロに削減した排出シナリオについてシミュレーション
2. 削減ケースとベースケースでのオゾン濃度8時間値※2の変化量分布(右図にイメージ)を導出
3. 以下の式で上記矩形領域の各指標値を算出



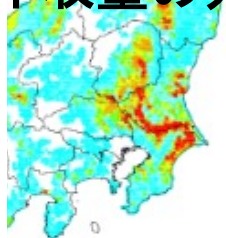
※1:ADMER-PROの反応メカニズム上の物質(代表はトルエン)

算出指標	算出式
ヒト暴露濃度削減効率 (ppt/ ton/yr)	(オゾン濃度8時間値※2低減量の人口加重平均値※3)/(排出削減量)
イネ暴露濃度削減効率 (ppt/ ton/yr)	(オゾン濃度8時間値低減量のコメ収量加重平均値)/(排出削減量)

死亡者数の分布



イネ収量の分布

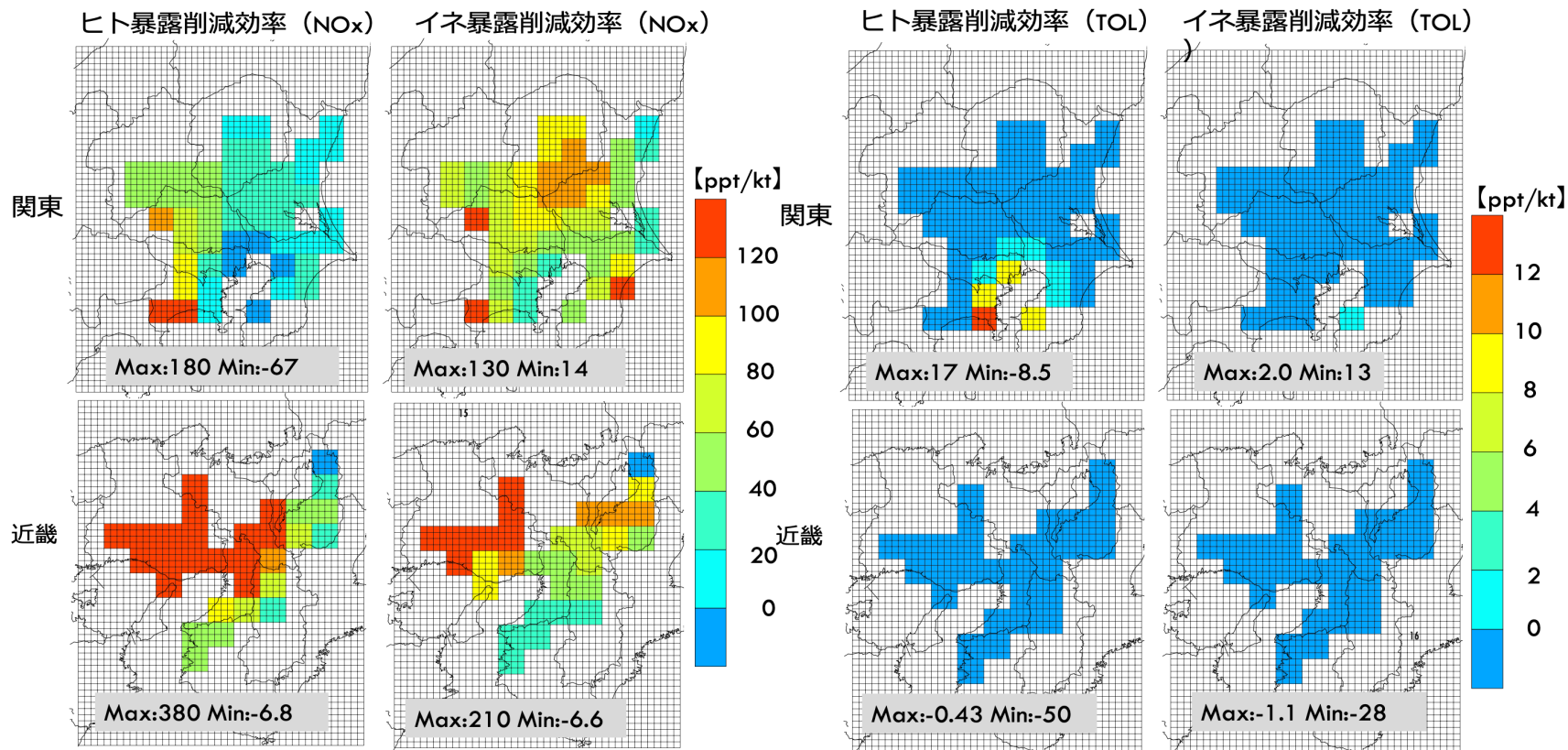


※2:10-18時の平均値

※3:実際には「人口」ではなく「年間死亡者数」の加重平均値として推定

4-5. 研究内容・結果(サブテーマ3)

オゾン削減効率マップの算出結果



◆メッシュにより負の値から3桁の値まで大きく異なる

◆VOC(TOL)削減ではほとんどの場所で負の値→VOC(TOL)削減では死亡者数減少やコメ収量増加に寄与せず逆効果となる

6. 研究の進捗状況と環境政策等への貢献

(1) 進捗状況

【サブテーマ1】HO_xサイクルの完全直接測定に基づくオゾン生成機構の解明

○計画の進捗状況:計画通り進展している。

OH反応性についてプロペンおよび模擬空気を用いたチャンバー実験を行った。RO₂反応性について装置立ち上げを行い、プロペン由来のRO₂の検出に成功した。更に、塩化ナトリウム粒子への取り込み係数の決定に成功した。これらの実施事項は令和3年度の年度計画と矛盾しないため、研究は計画通りに進展していると言える。

○目標達成の見通し:令和4年度では外気観測においてOH反応性・HO₂反応性測定を行い、サブテーマ③に領域化学モデルのための実際の反応速度を提供し、また、外気RO₂反応性測定法および過酸化ラジカル収率測定法のシステム開発を引き続きおこない、システムの確認ができ次第シミュレーションチャンバー実験に応用し得られた反応速度パラメータをサブテーマ②に提供することが目標となっている。反応性測定システムについて概ね検証が終了しているため、このまま問題なく推移すれば最終年度におけるRO₂反応性の外気観測も達成可能である。HO_x収率測定システムについてRO₂およびHO₂の検出効率の校正を行う必要がある。

【サブテーマ2】合成模擬大気からのオゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明

○計画の進捗状況:計画通り進展している。

都市郊外を想定したVOC/NO_x条件の実験を中心に行った。合成模擬大気を用いた光化学チャンバー実験を行い、オゾン生成ポテンシャルに対するNO_x、VOCの感度を調べた。既存の詳細反応モデルによってオゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HO_x反応性の実験結果が整合的に再現されるか検証した。令和3年度の年度計画と矛盾しないため、研究は計画通りに進展していると言える。

○目標達成の見通し:合成模擬大気を用いた光化学チャンバー実験を行い、光化学定常状態となった試料大気に、さらにNO_xやVOCを極微量添加することによりオゾン生成速度に対する感度を観測するとともに、反応ガスの化学組成を分析しHO_x反応性を測定する方法論を確立した。実験で設定するVOC/NO_x比については、都市近郊におけるVOC律速とNO_x律速の過渡状態の条件を重点的に調べるが、VOC律速の都市型やNO_x律速の非都市型の研究も実施した。不均一サブモデル未導入の詳細反応モデルに関して、室内実験で得られたオゾン生成ポテンシャル・生成レジーム・HO_x反応性の実測値を基に不均一反応過程のモデルパラメータを最適化した。以上に述べた目標については、令和3年度の研究によって達成が確実となり、その他の未達成の目標に関しても達成の可能性が高まった。

【サブテーマ3】オゾン生成感度の実測と精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定

○計画の進捗状況:計画通り進展している。

レジーム判定装置については確度良くレジーム判定を実施できていることを検証することができた。ポータブルレジームの構築についても、現在は構築が完了しており、2022年8月の大気集中観測で実際に観測を実施する予定である。領域モデルを用いたオゾン削減効率の地域特性・時間特性の推定については、順調に進捗しており、上記つくばで予定されている集中観測でのレジーム判定結果との整合性を検討する準備もある程度できている。

○目標達成の見通し:レジーム判定装置については、今後実施予定の大気観測において、高確度なレジーム判定を実施し、領域モデルとの比較検証に繋げる道筋は立ったと考えられる。今後実施予定のエアロゾルのレジームに与える影響評価についても、問題なく実施できると考えている。精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定については、必要な情報を入手でき次第モデルに実装可能な状態となっている。その後、その精緻化されたモデルを用いて、算出される各種削減効率値の感度解析を行い、その結果や大気観測によるレジーム判定結果との整合性検討結果に応じ、精緻化モデルによる再計算を行うことで目標達成が可能である。

7. 研究成果の発表方法

<論文(査読あり)>

- 1) 梶井克純, OH反応性計測によるオゾン生成機構の解明, 大気環境学会誌, 56, (2021), 18-2
- 2) Kohno *et al.*, Rate constants of $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$ and $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{NO}_2$ reactions under atmospheric conditions, *Int. J. Chem. Kinet.*, 53, (2021), DOI: 10.1002/kin.21466
- 3) Zhou *et al.*, Kinetics and impacting factors of HO_2 uptake onto submicron atmospheric aerosols during the 2019 Air Quality Study (AQUAS) in Yokohama, Japan, *Atmos. Chem. Phys.*, 21 (2021), DOI: 10.105194/acp-21-12243-2021
- 4) Li *et al.*, A quantitative understanding of total OH reactivity and ozone production in a costal industrial area during the Yokohama air quality study (AQUAS) campaign of summer 2019, *Atmos. Environ.*, 267, (2021), DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118754
- 5) Sakamoto *et al.*, Investigation of OH-reactivity budget in the isoprene, α -pinene and *m*-xylene oxidation with OH under high NO_x conditions, *Atmos. Environ.*, 271, (2022), DOI: 10.1016/j.atmosenv.2021.118916

<その他誌上発表(査読なし)>

- 6) 佐藤圭、森野悠、坂本陽介、定永靖宗、今村隆史、梶井克純, : (2021) 室内実験とモデル計算による HO_x 反応性に関する研究:オゾン生成ポテンシャルにエアロゾルが及ぼす効果の解明に向けて. 大気環境学会誌, 57, A10-A13
- 7) 定永靖宗、井上和也、河野七瀬、坂本陽介、佐藤圭、森野悠、高見昭憲、吉野彩子、梶井克純: (2022) 実大気観測によるオゾン生成レジームの直接評価, 大気環境学会誌, 57, A7-A9
- 8) 井上和也: (2022) 精緻化された領域モデルに基づくオゾン削減効率の推定, 大気環境学会誌, 57, A14-A17