

大気化学反応を駆動する HO_xとNO_xラジカルについて

京都大学大学院
人間・環境学研究科 / 地球環境学堂
国立環境研究所 地域環境研究センター

梶井 克純

岐阜, Jan. 2016

大気中で重要なラジカル種と役割

成層圏 (15-55 km)

OH , HO_2 , Cl , ClO , Br , BrO : オゾン層破壊

O : オゾン生成

HO_x ラジカル

対流圏 (表層-15 km)

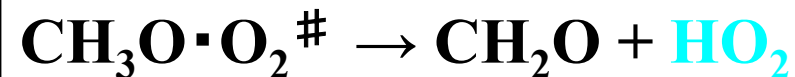
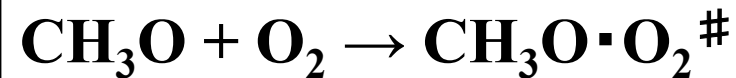
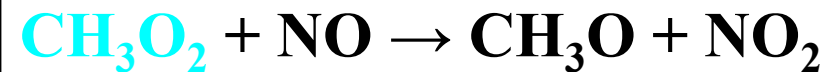
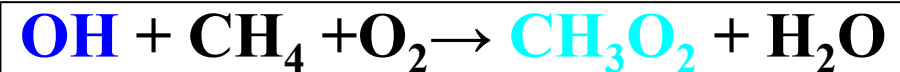
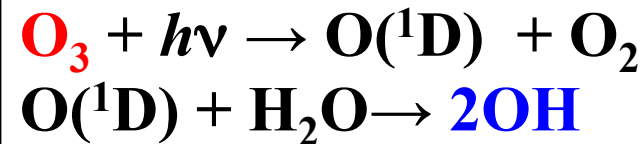
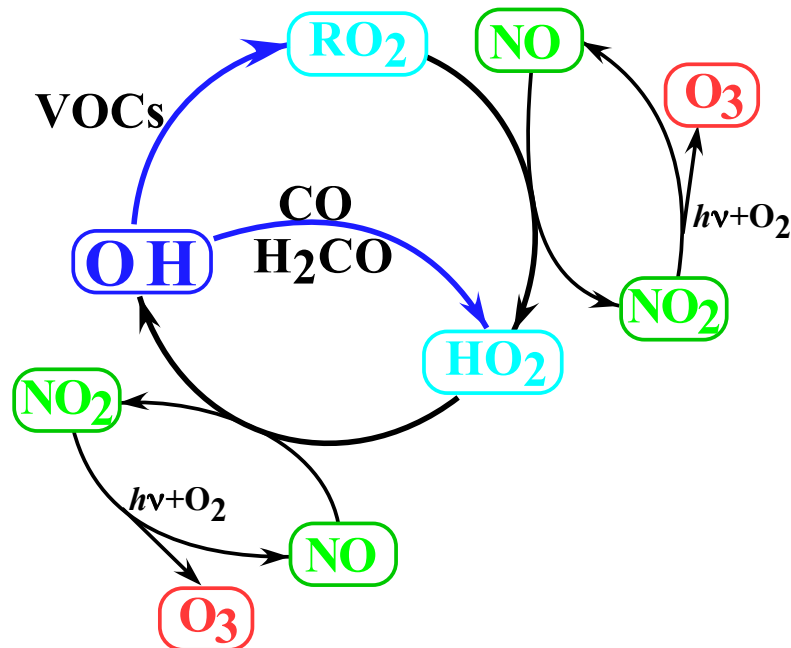
OH : ほとんどの化学物質の除去

HO_2 , RO_2 : オキシダント生成(オゾンを含む)

NO , NO_2 : 有機物(VOC)の触媒的酸化

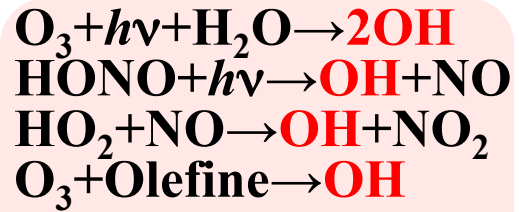
NO_3 : VOCの酸化

HO_xサイクルによるオゾンの 光化学的生成機構



OHラジカルの光定常状態

OH生成過程



⋮

$$[\text{OH}]_{\text{ST}} = 10^5 - 10^6 \text{ (radicals cm}^{-3}\text{)}$$

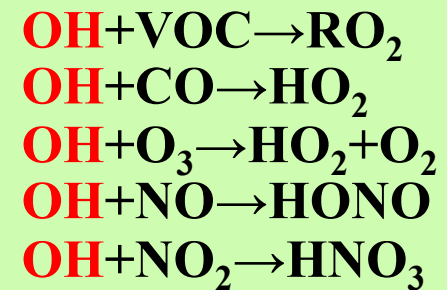
$$0.01 - 0.1 \text{ (pptv)}$$



OHラジカル定常濃度

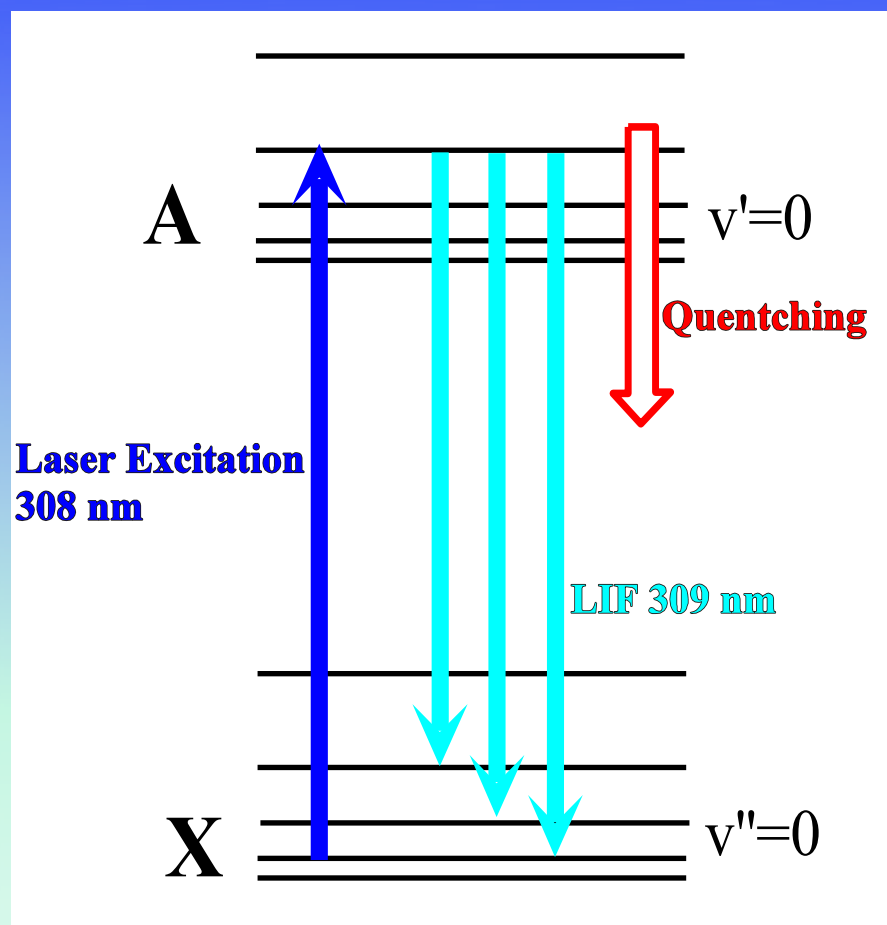


OH消失過程

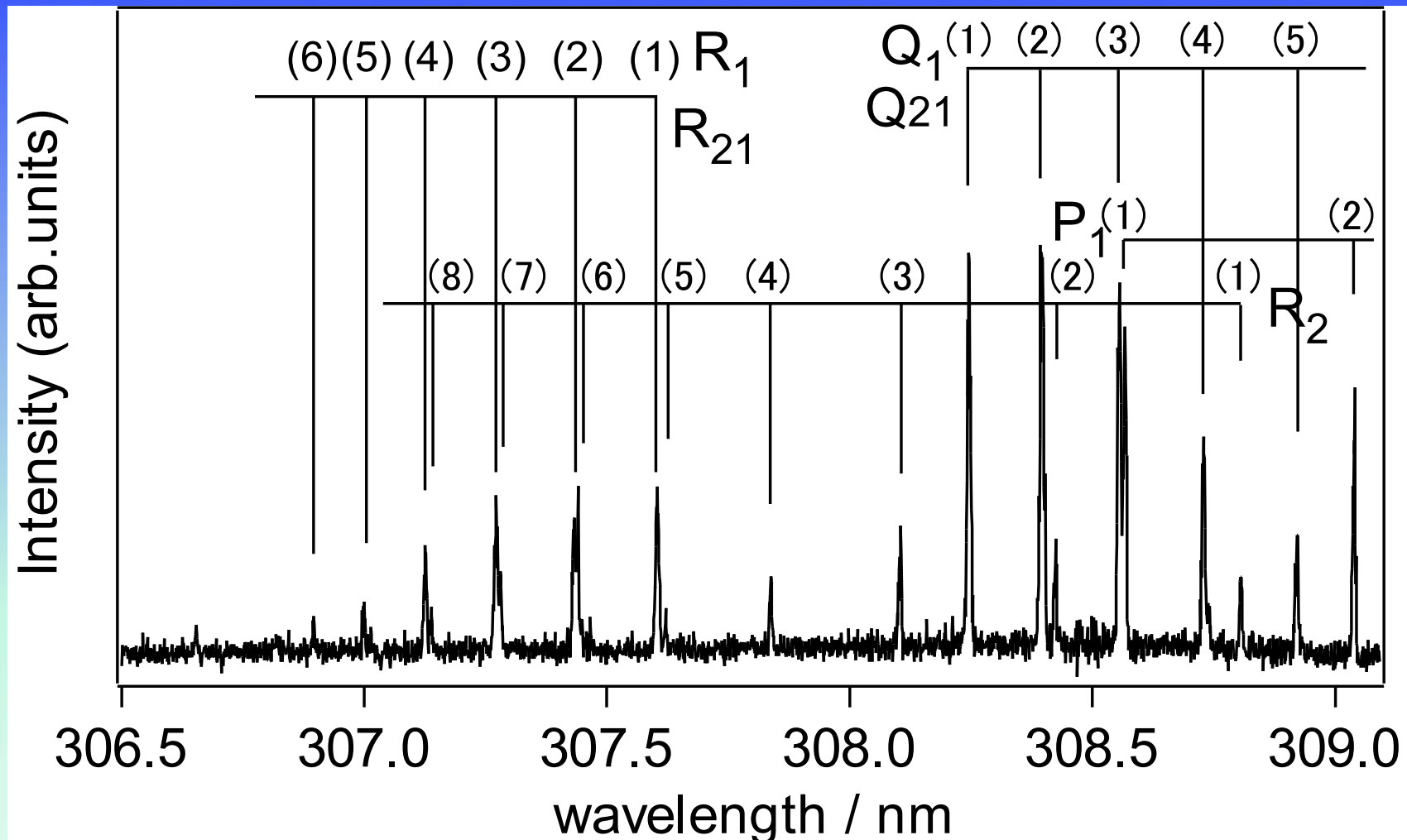


⋮

LIF法によるOHラジカルの検出



OHラジカル⁽¹⁾のLIFスペクトル



検出下限値の見積もり

$$LOD \approx (S/N) \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{n} \right)^{1/2} \frac{1}{S_{OH}} \left(\frac{S_{BG}}{I \cdot dt} \right)^{1/2}$$

S/N : signal-to-noise ratio

m, n : numbers of measurement for sample and zero point

dt : integration interval (s)

S_{BG} : sensitivity of background normalized by laser intensity

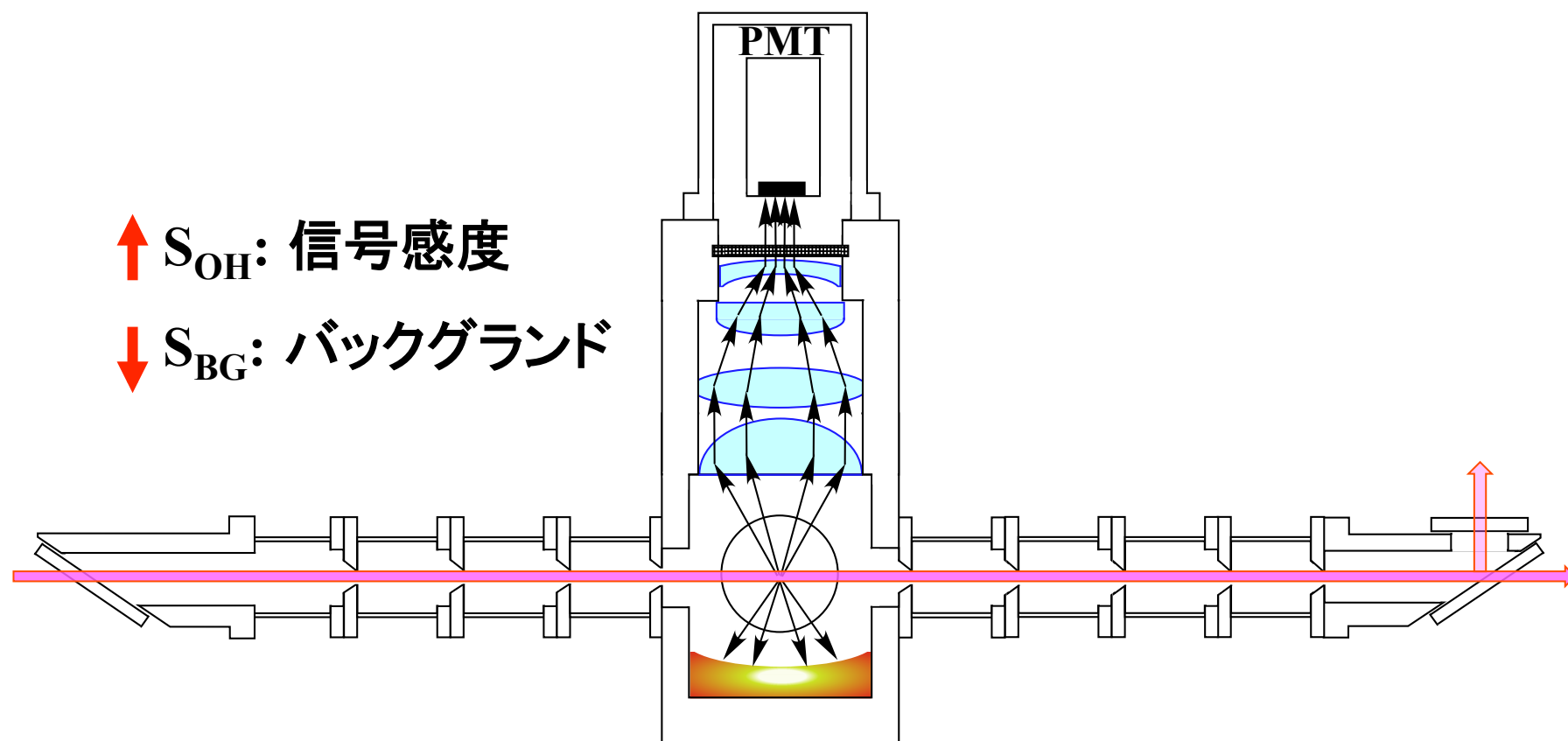
現状での性能

$LOD = 2 \times 10^5$ radicals cm^{-3} (~ 0.01 ppt)

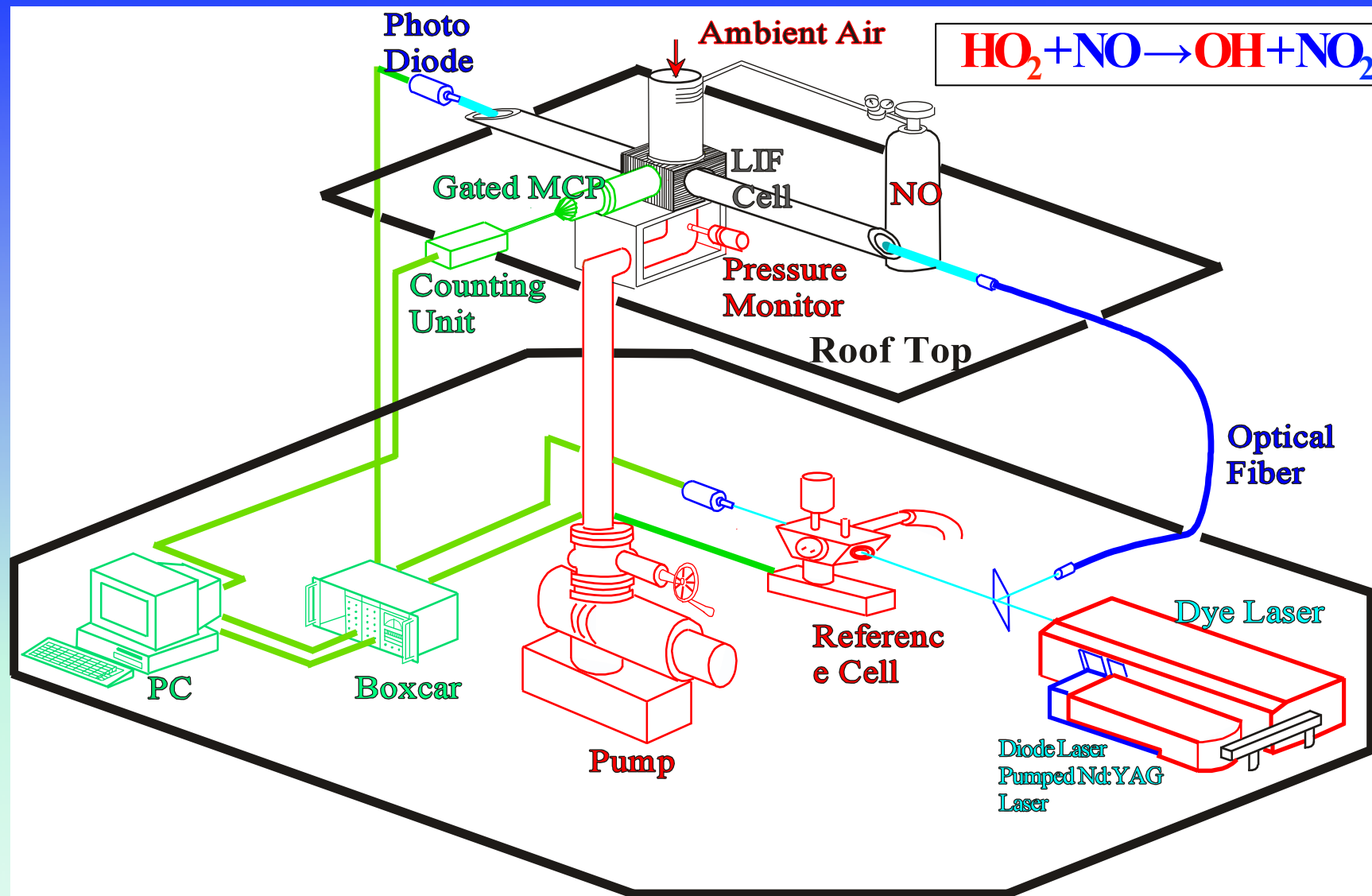
@ $S/N = 2$

@ $dt = 1$ 分

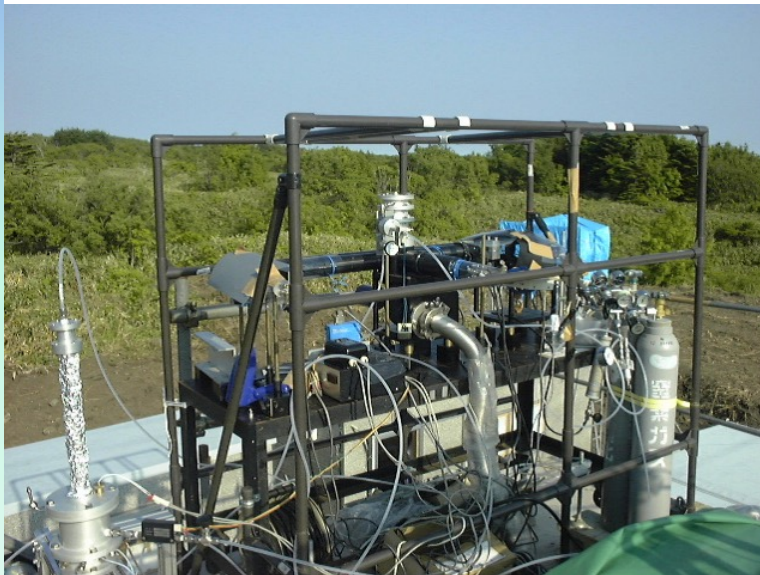
OHラジカル計測用超高感度LIFセル



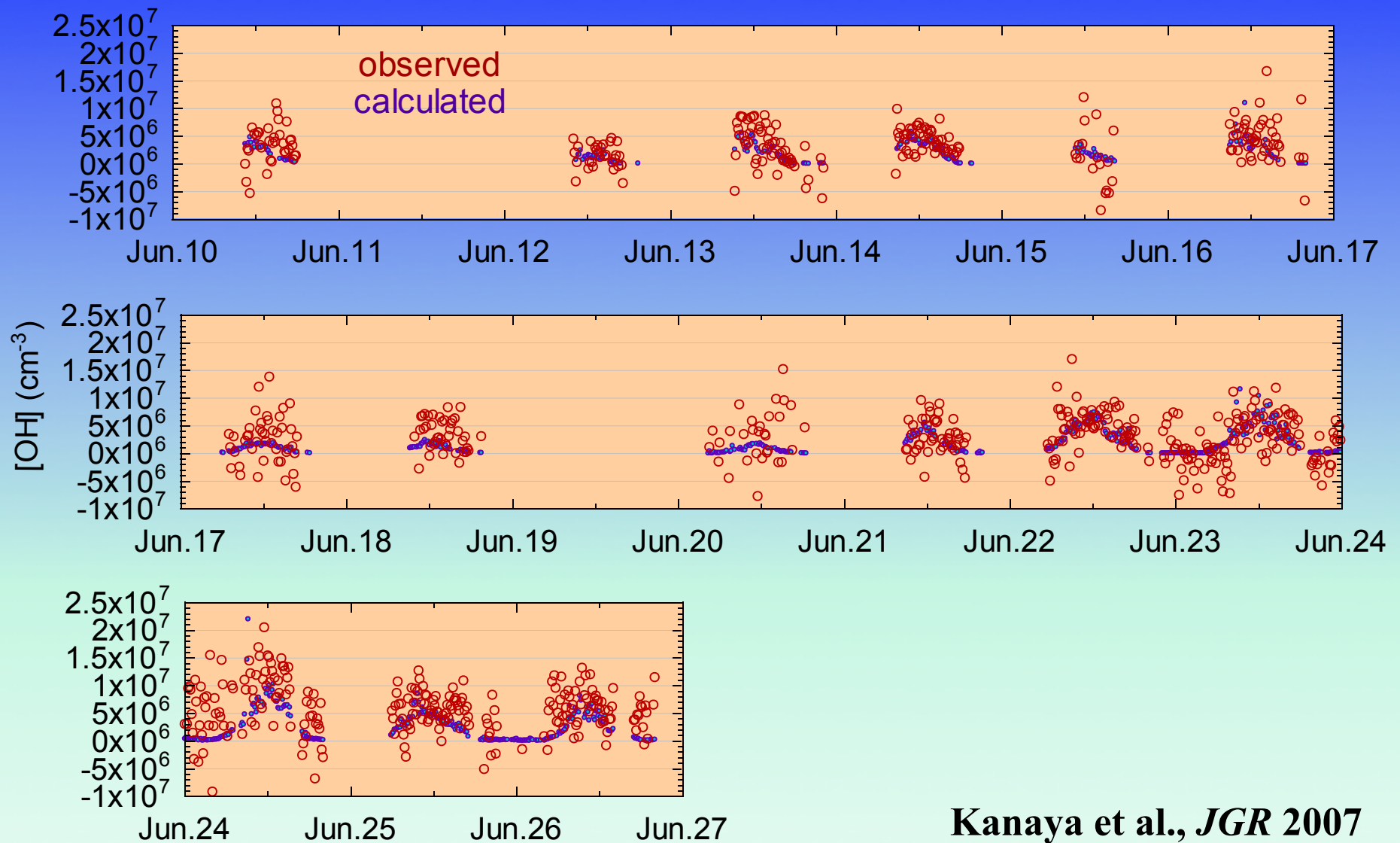
HO_xラジカルシステム



北海道利尻島における野外観測



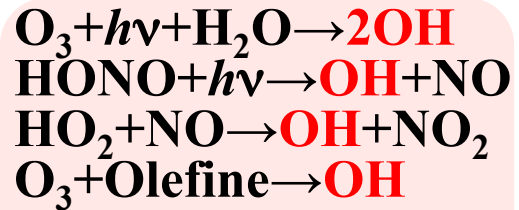
利尻島におけるOH濃度観測結果



Kanaya et al., *JGR* 2007

OHラジカルの光定常状態

OH生成過程: P

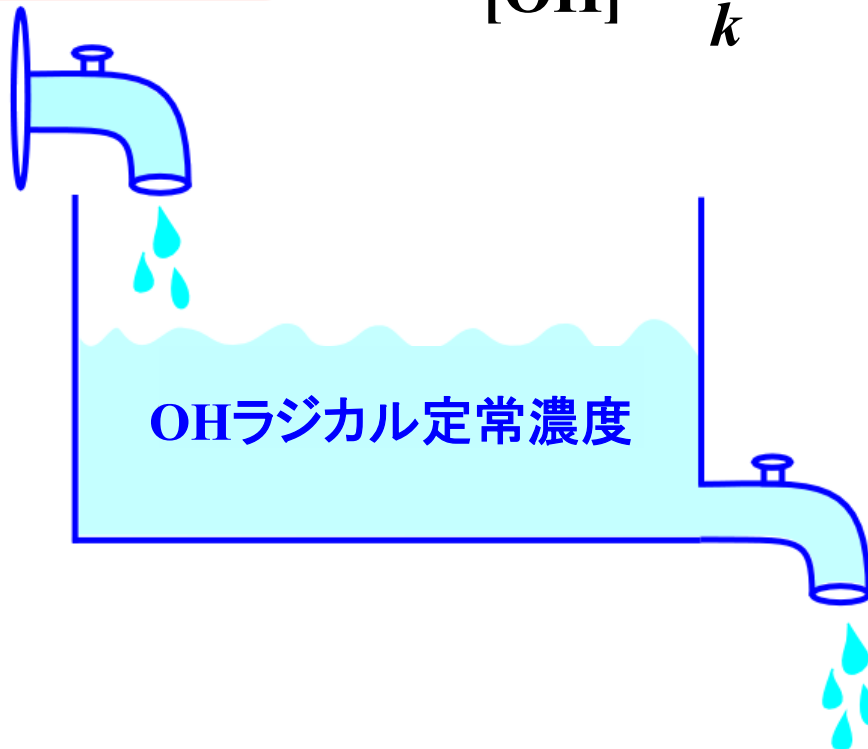
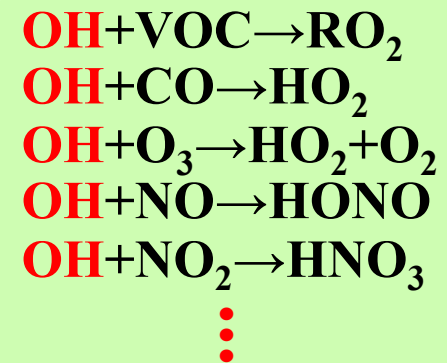


$$\frac{d[\text{OH}]}{dt} = p - k[\text{OH}] = 0$$

$$[\text{OH}] = \frac{p}{k}$$

OHの反応相手は
500種類以上

OH消失過程: k



大気中のVOCsの発生源と役割

オキシダント
(ozone, PAN etc)

二次有機エアロゾル
SOA

大気中には**500 - 2000** 種類のVOCs が存在する!

Isoprene

Terpines

Hydrocarbons
BTX

一次有機エアロゾル
POA

Direct
emission

1200 Tg C yr⁻¹

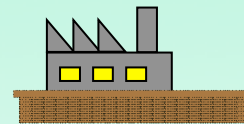
植物起源

100 Tg C yr⁻¹

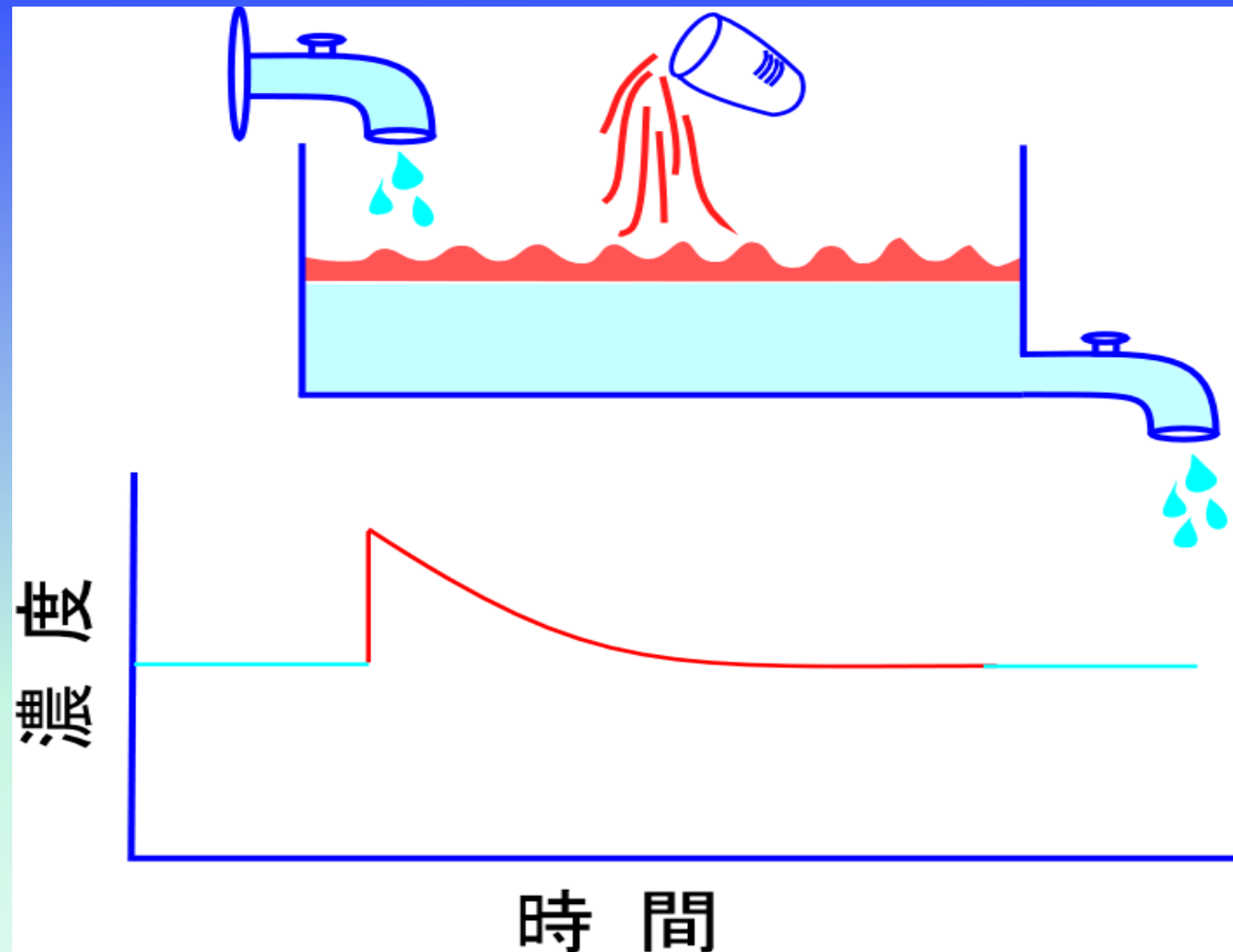
化石燃料燃焼

植物体燃焼

人為起源



化学摂動法によるOH消失過程の検出



梶井, CREST終了報告書, 2004

OH反応性測定による大気質の診断

清浄空気

OH 生成

レーザー照射によるOH 生成

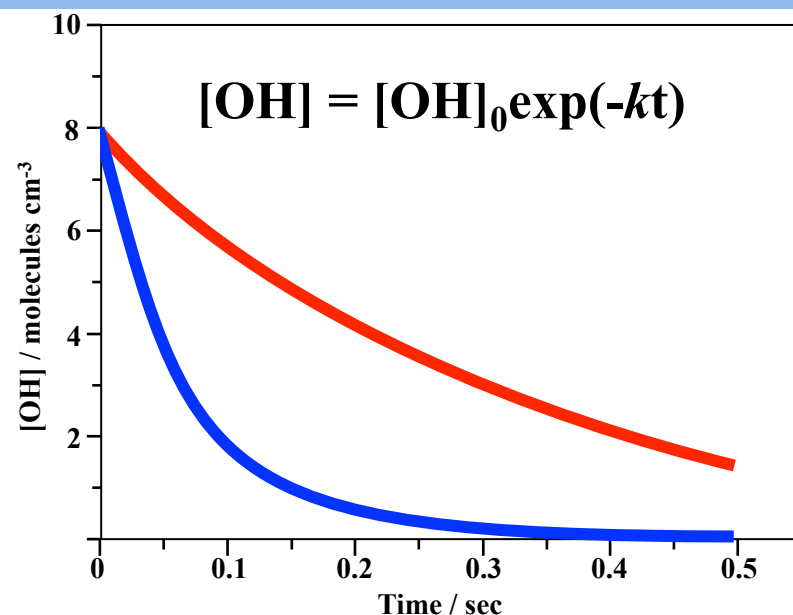
LIFによるOH 減衰の計測 (k_{obs})

同時化学成分測定からOH反応性推定 k

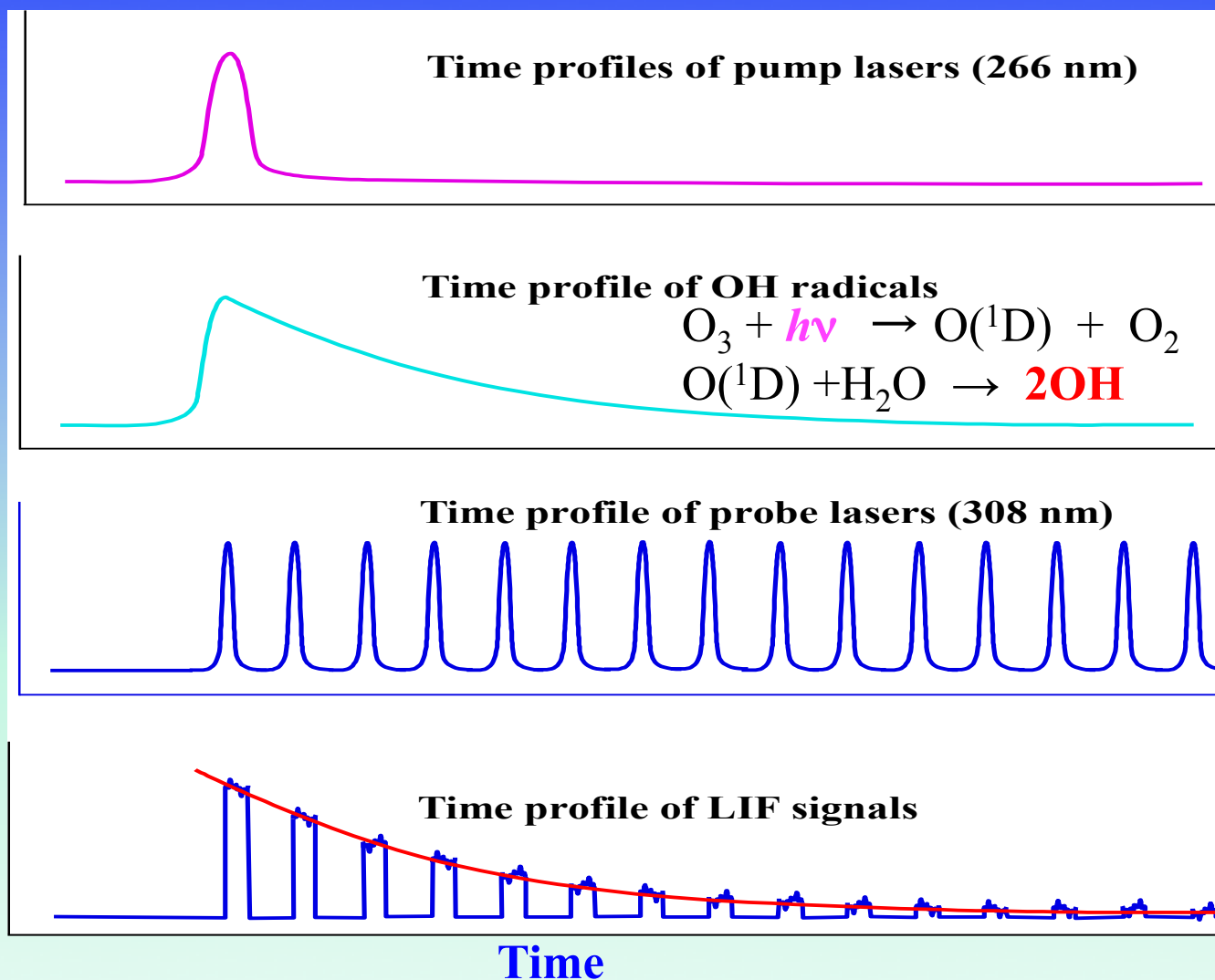
$$k_{cal} = \sum k_i [N_i]$$

(N_i : CH₄, CO, NO_x, VOC etc...)

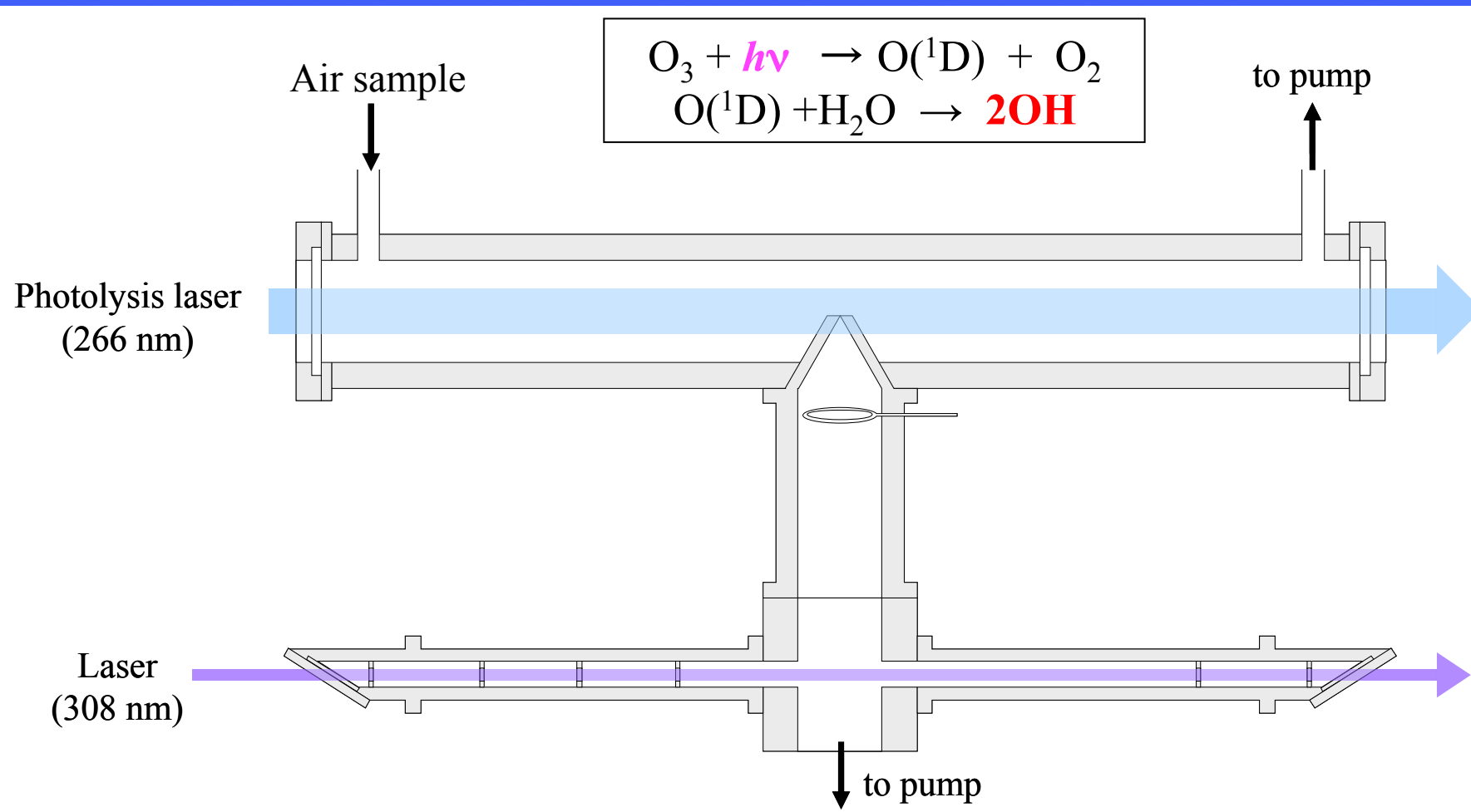
$$\Delta = k_{obs} - k_{cal}$$



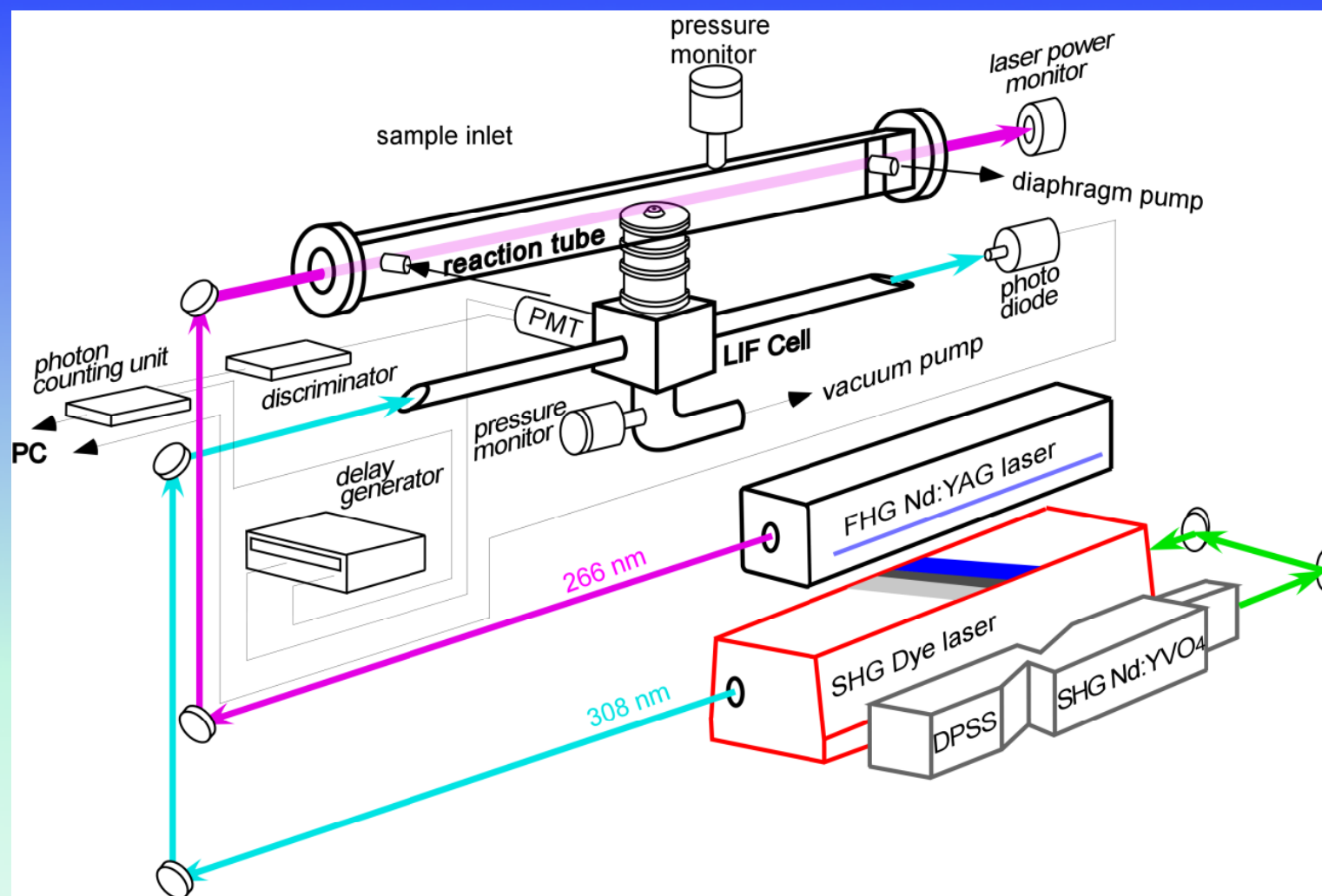
ポンプ・プローブ法によるOH反応性(k)測定原理



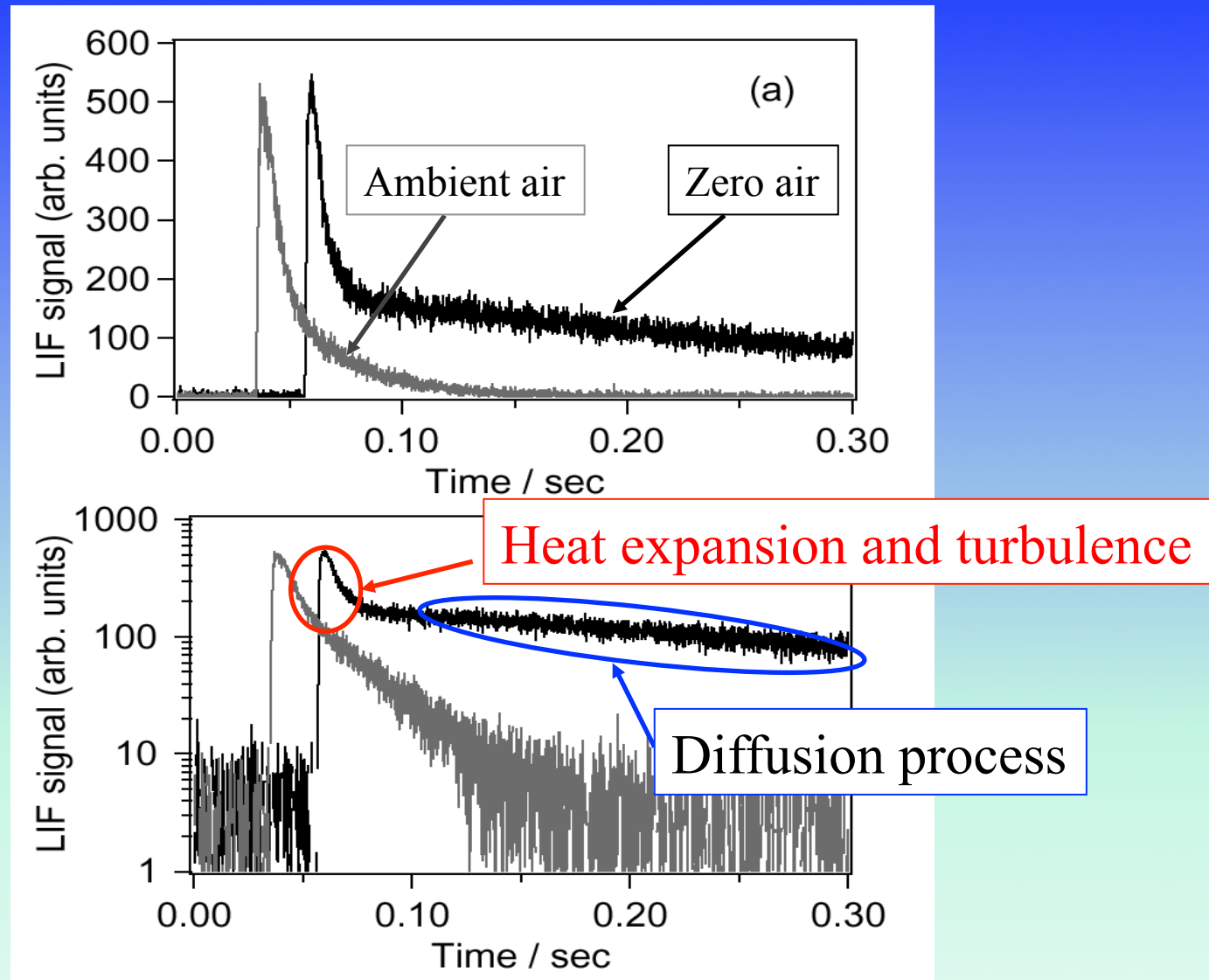
ポンプ・プローブ法によるOH反応性測定セル



ポンプ・プローブ法によるOH反応性測定測定システム

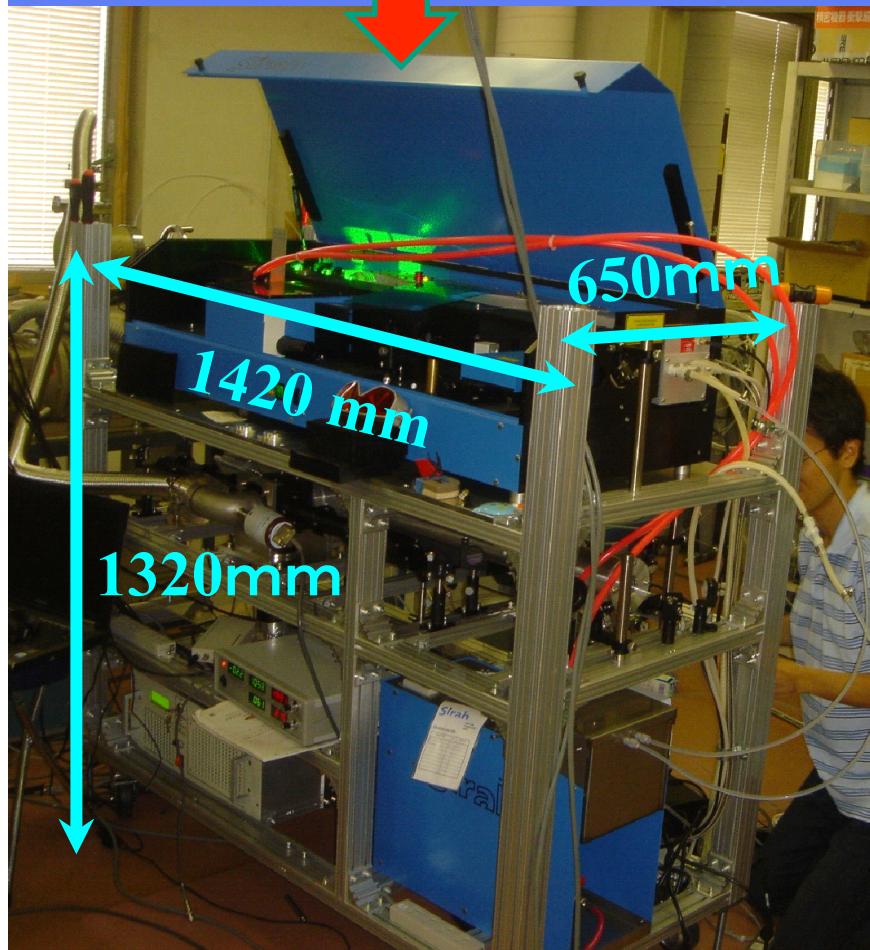


典型的なOH radicalsの減衰



OH反応性測定測定システムの写真

Current
instrument



Previous
instrument

同時計測したOHと反応する化学物質

/OH reactivity Pump&probe LIF

/ozone

UV absorption

/CO

NDIR

/NO

chemiluminescence

/NO₂

LIF

/SO₂

pulsed fluorescence

/ HCs

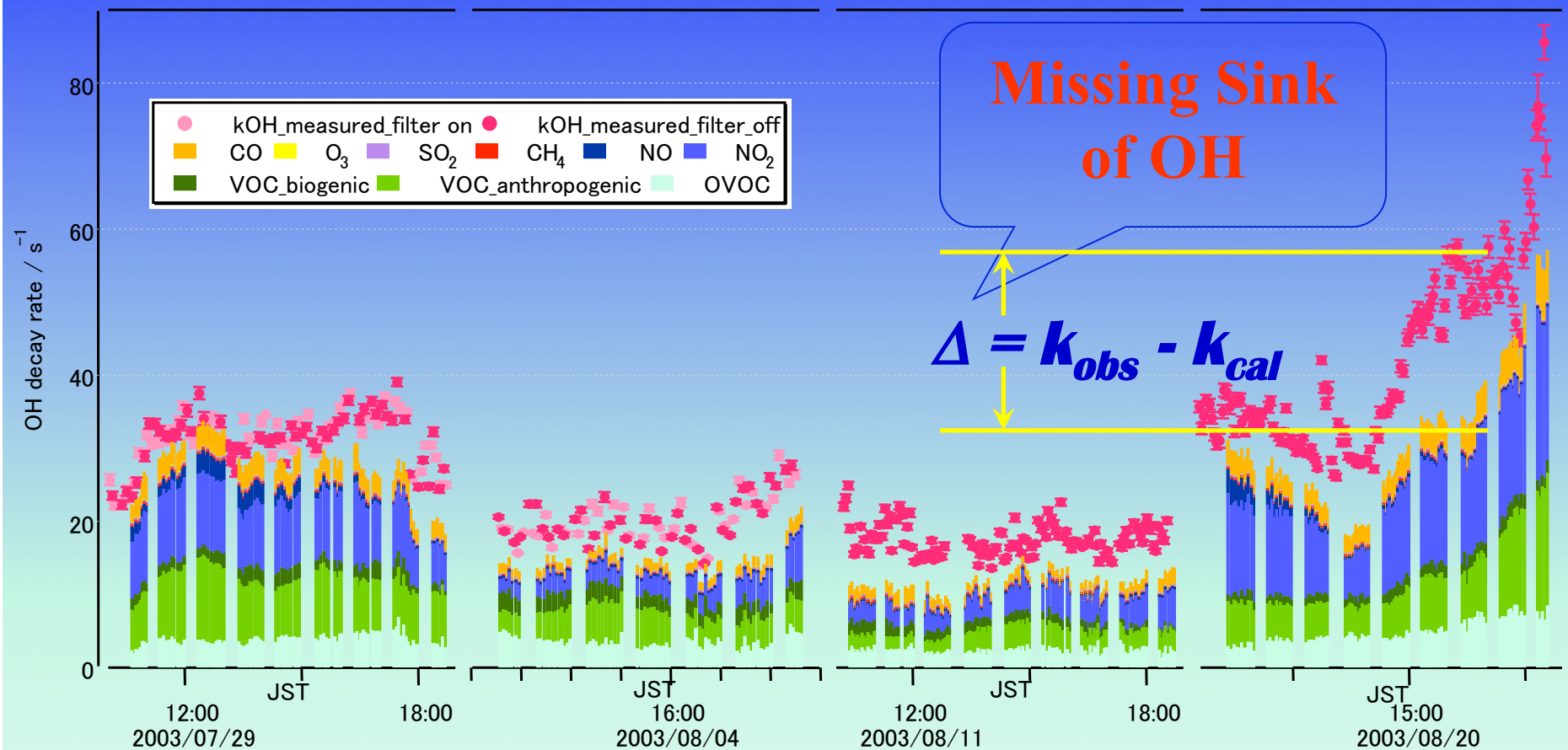
GC-FID, GC-MS

/OVOCs

PTR-MS

110 kinds of chemical species were simultaneously measured.

各化学成分のOH反応性に対する寄与



BEACHON-ROCS 2010

(Rocky Mountain Organic Carbon Study)

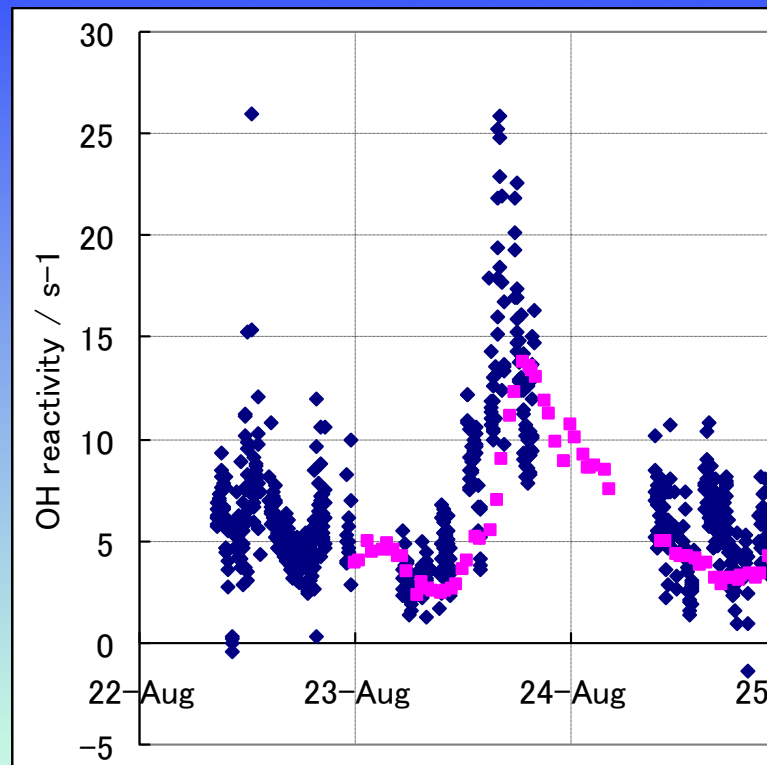


NCAR, Tokyo Met. Univ.

Univ. Wisconsin, SUNY

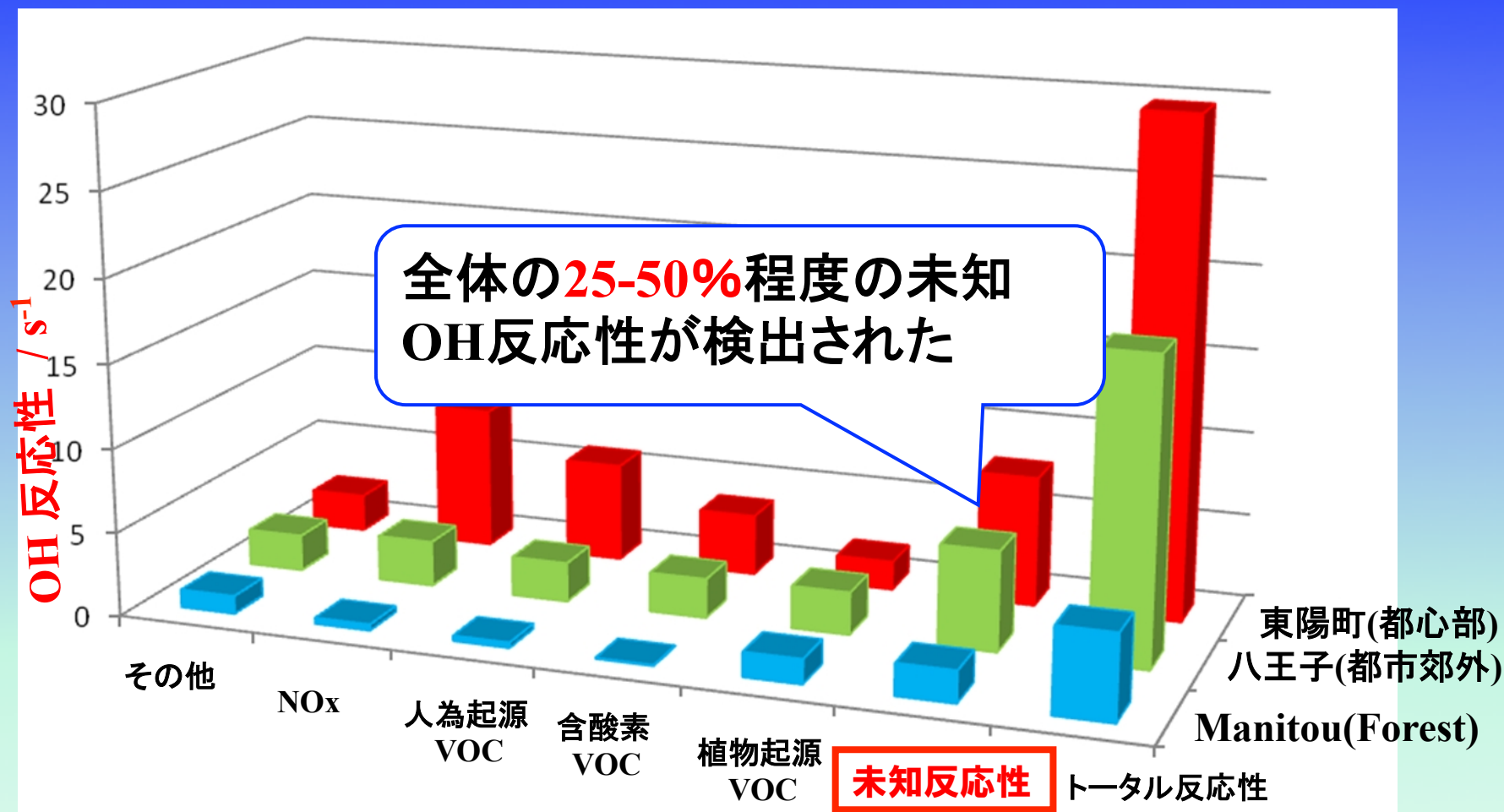
Univ. Houston, Univ. Innsbruck

BEACHON- 2008 Aug. 22th – 28th



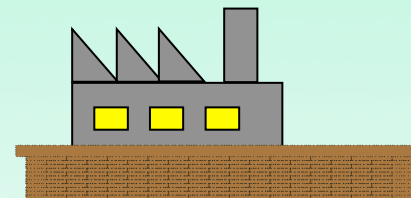
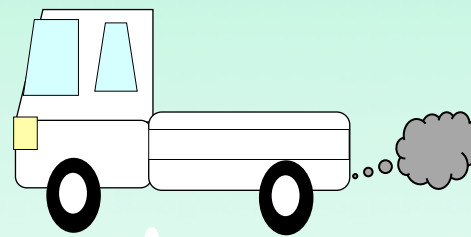
- In **Aug. 23rd**, **tornado** brought bursting of VOCs.
- In **Aug. 28**, **MBO** increased in night time.

OH反応性の地域特性とその内訳

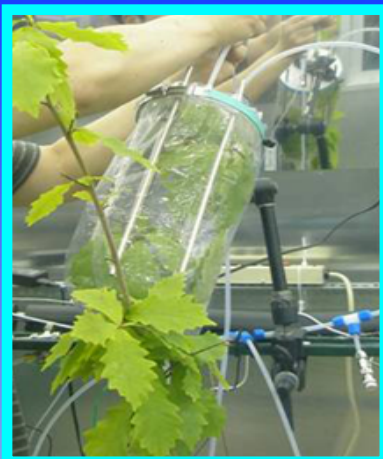


考えられる未知反応性物質

大気中の2次的な生成物



植物チャンバー
NCAR(USA)



植物VOC

スモッグチャンバー
NIES (Tsukuba)



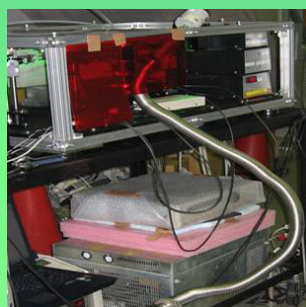
光化学生成物

シャシダイナモ
TMR/NIES



自動車排気ガス

種々の環境下での大気質診断



NOx-LIF



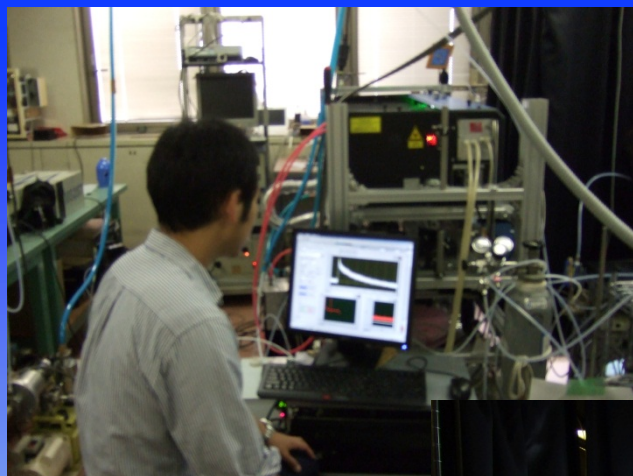
OH reactivity



GC Analysis

京都大 大気化学グループ

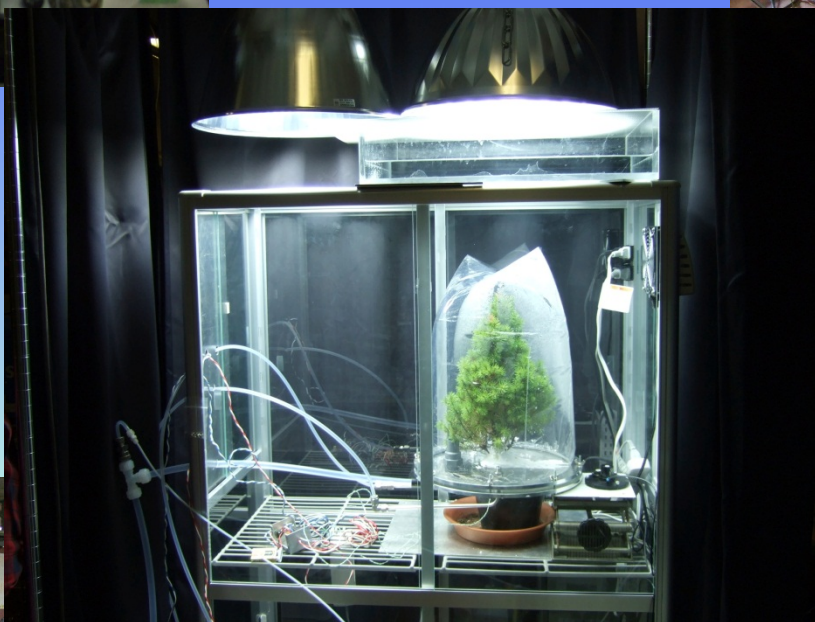
OH reactivity



Fast GC FID



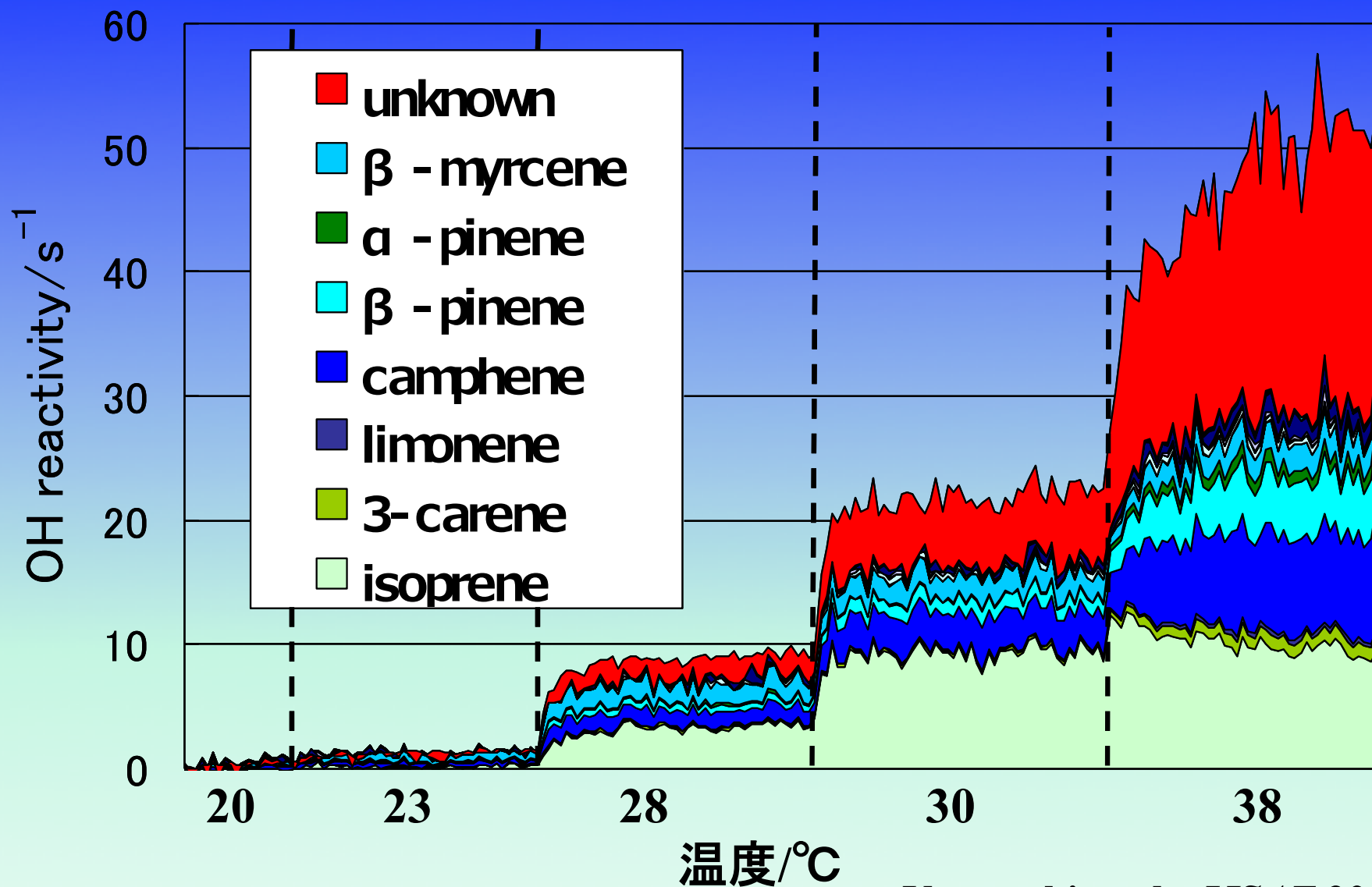
Ozone reactivity



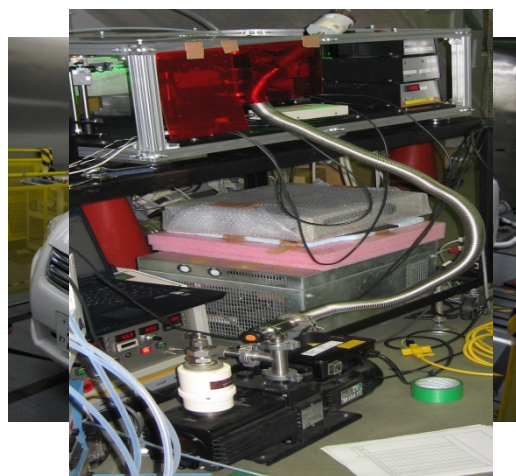
PTR-MS



各BVOCのOH反応性における寄与



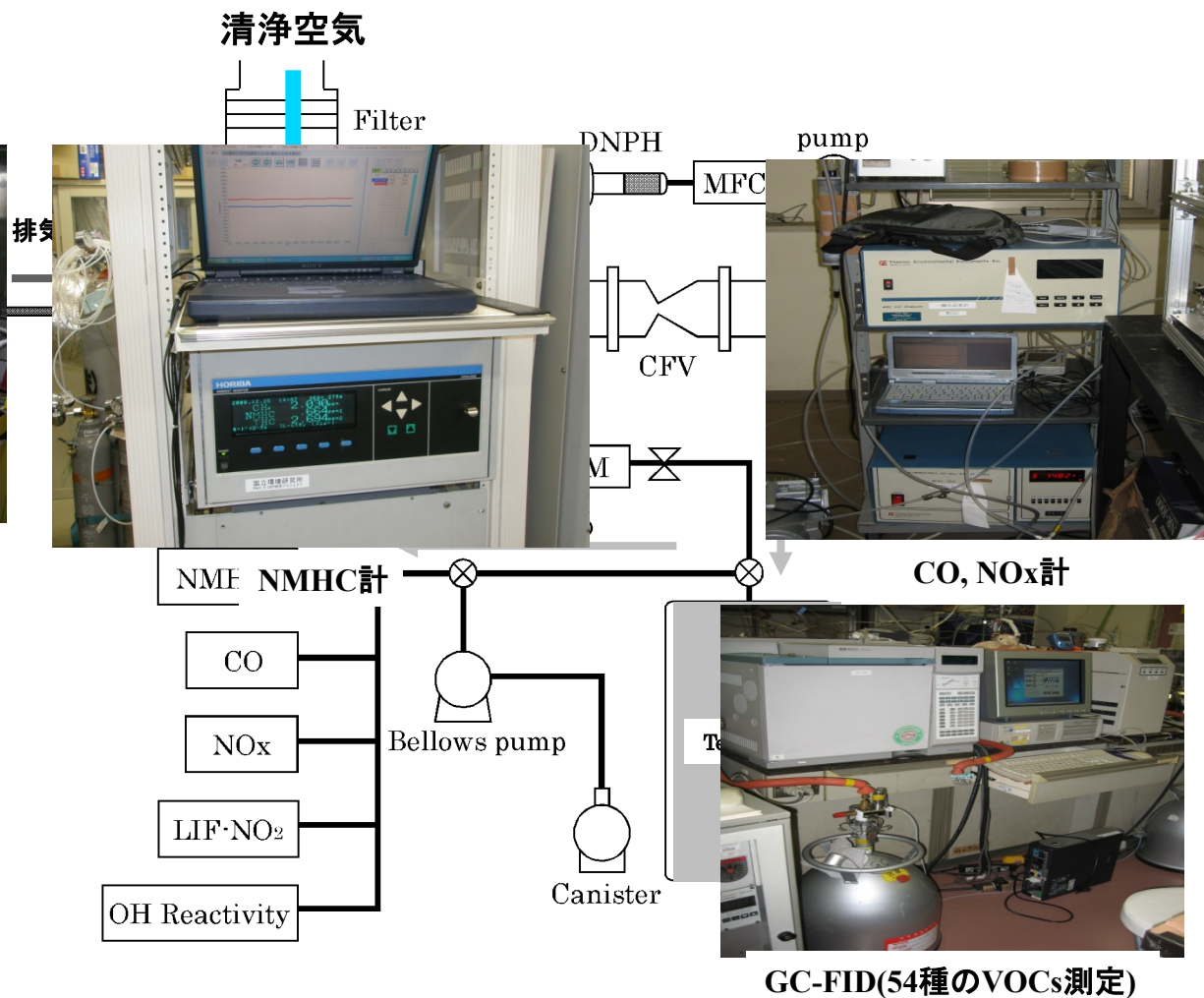
自動車排ガス測定装置の概略



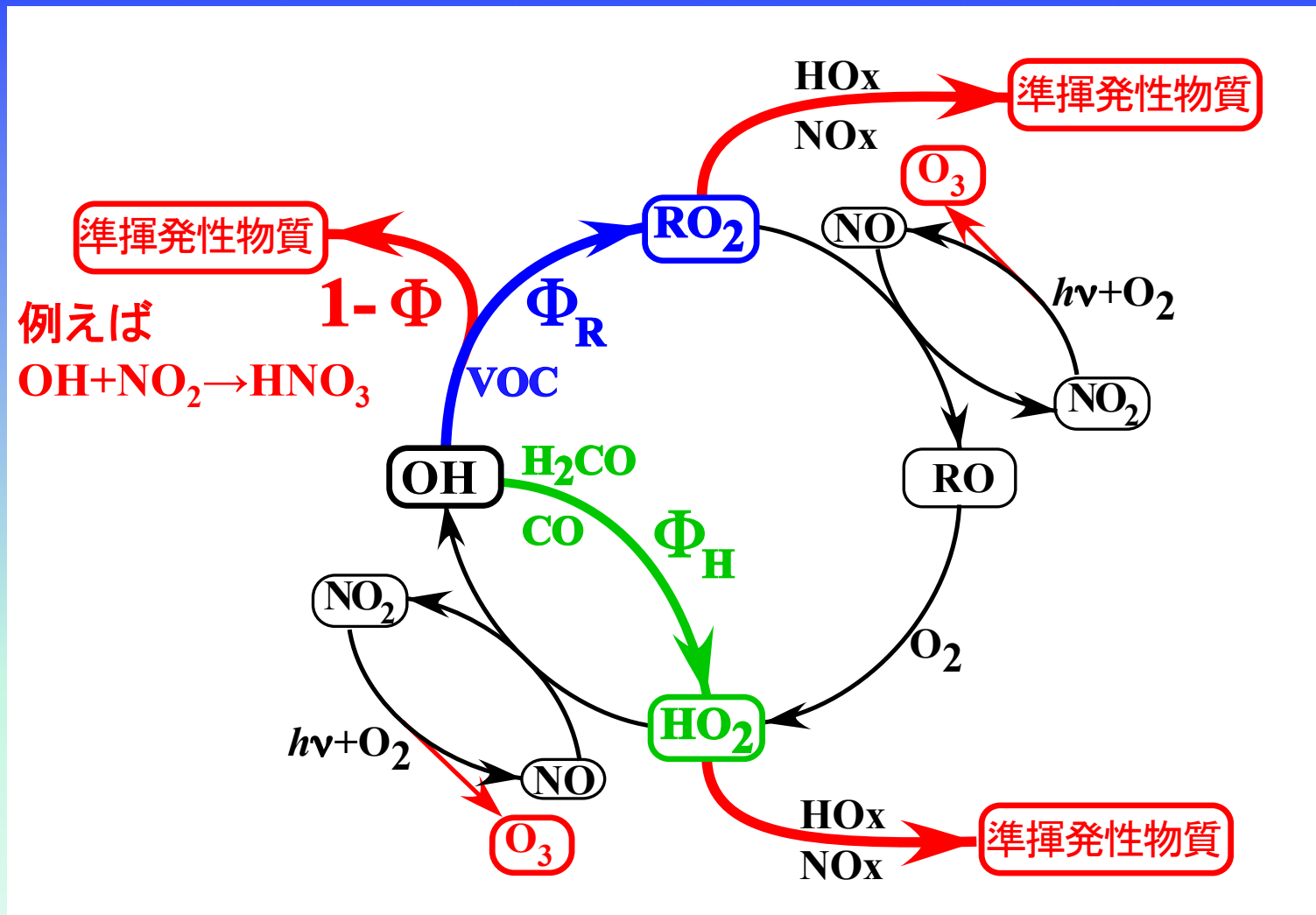
NO_x-LIF



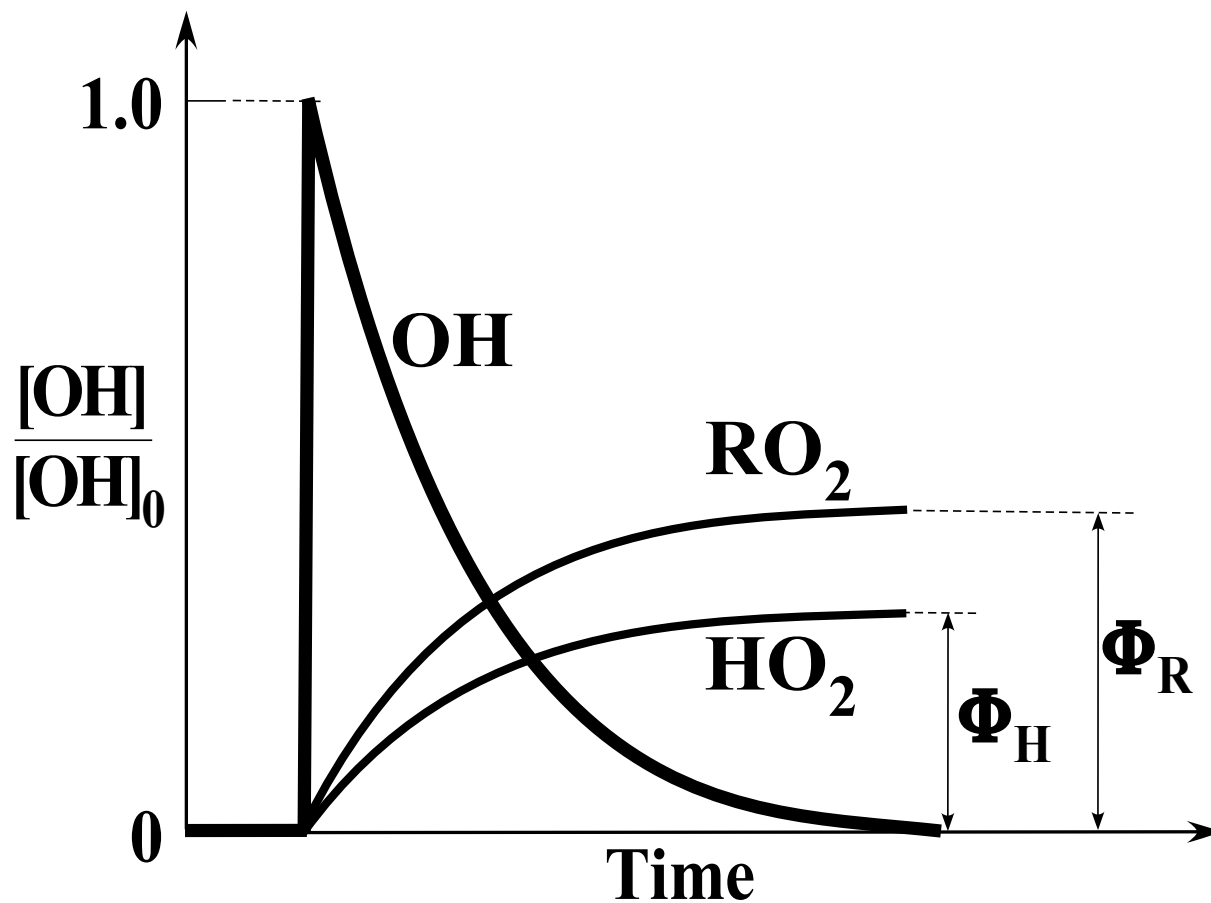
OH反応性(OH reactivity)



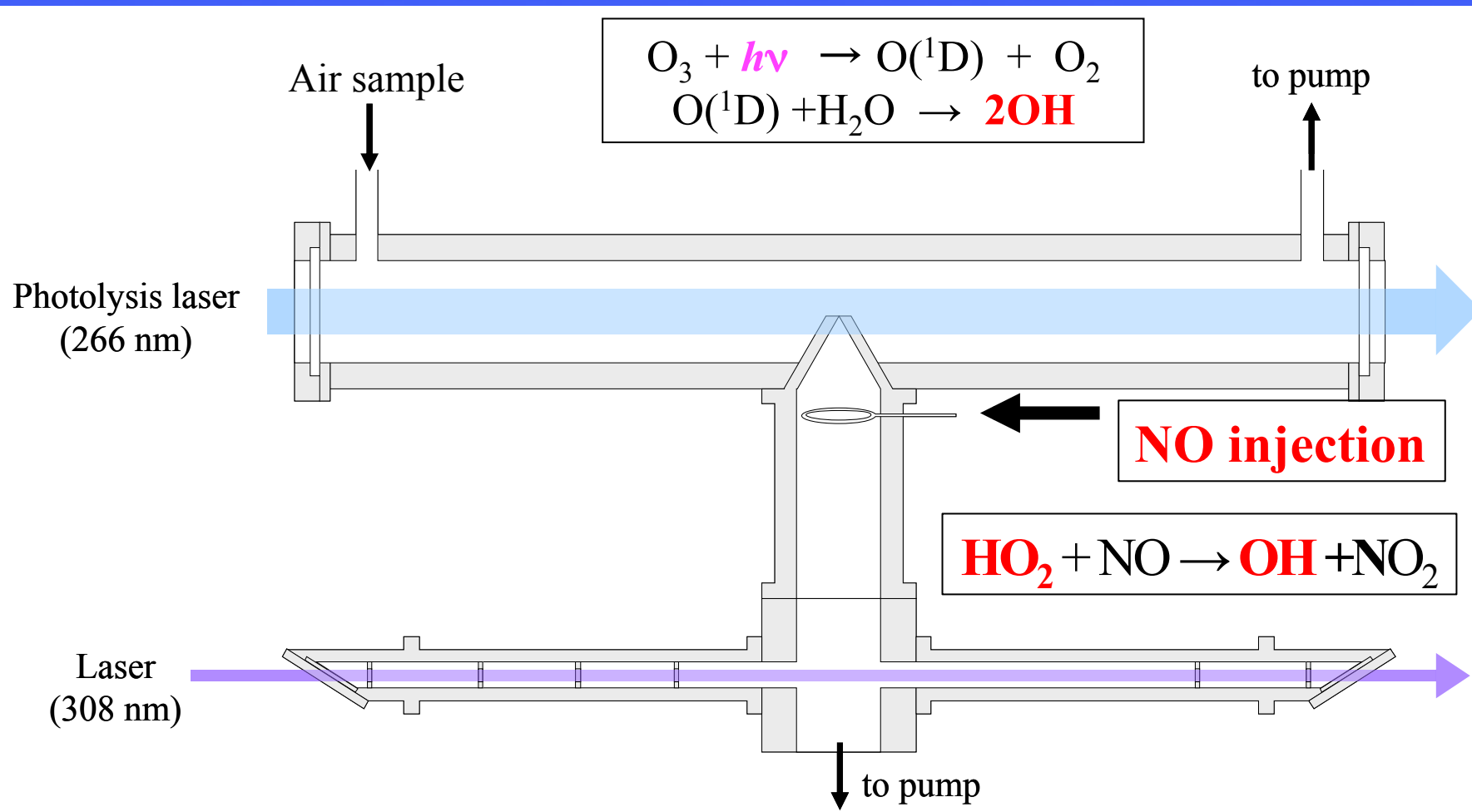
HO_xサイクルとHO_x収率



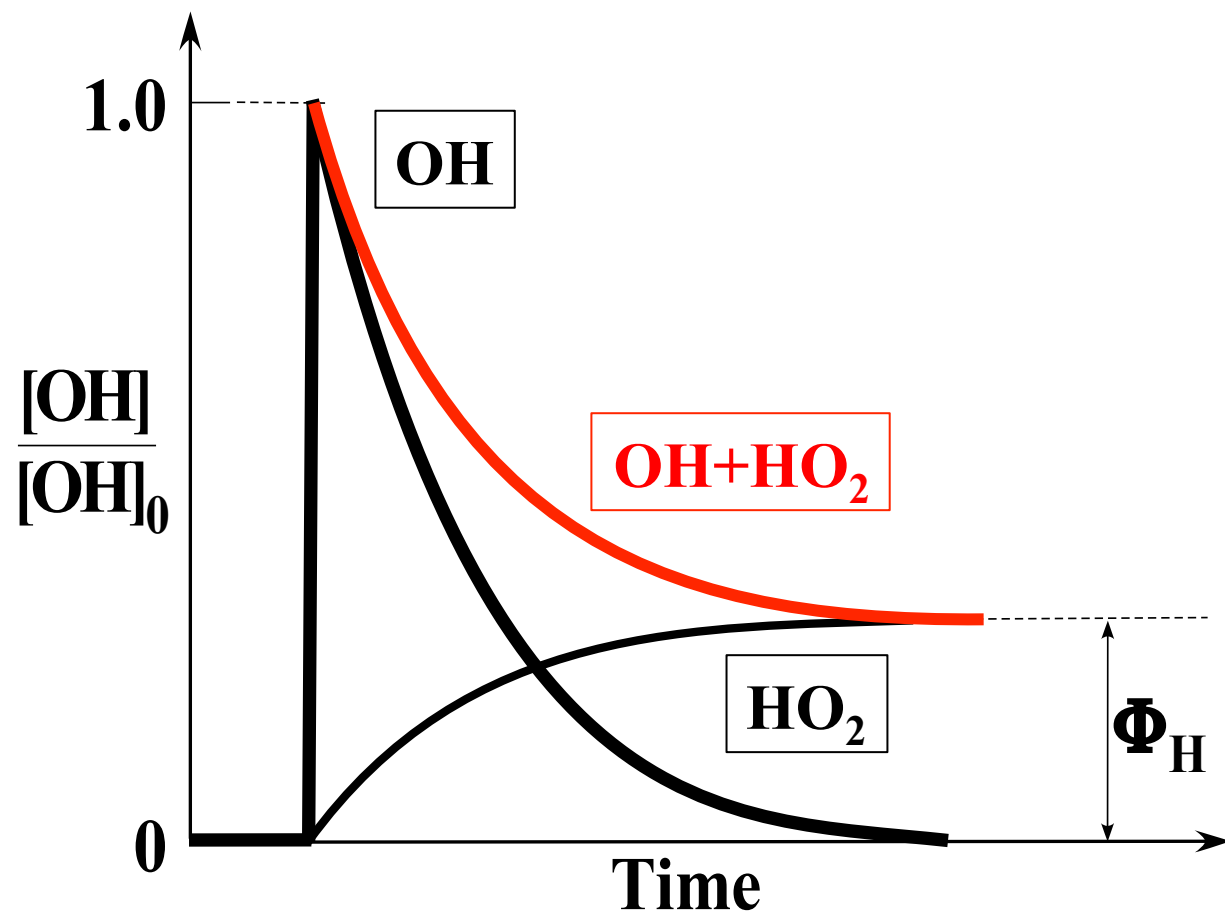
OH減衰とHO_x収率測定概念図



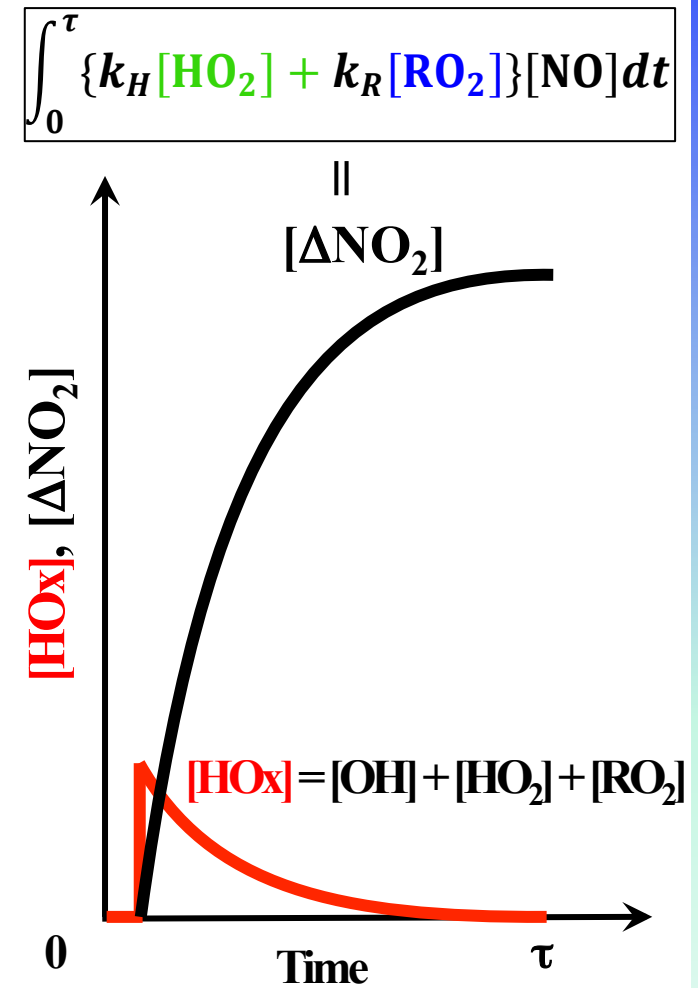
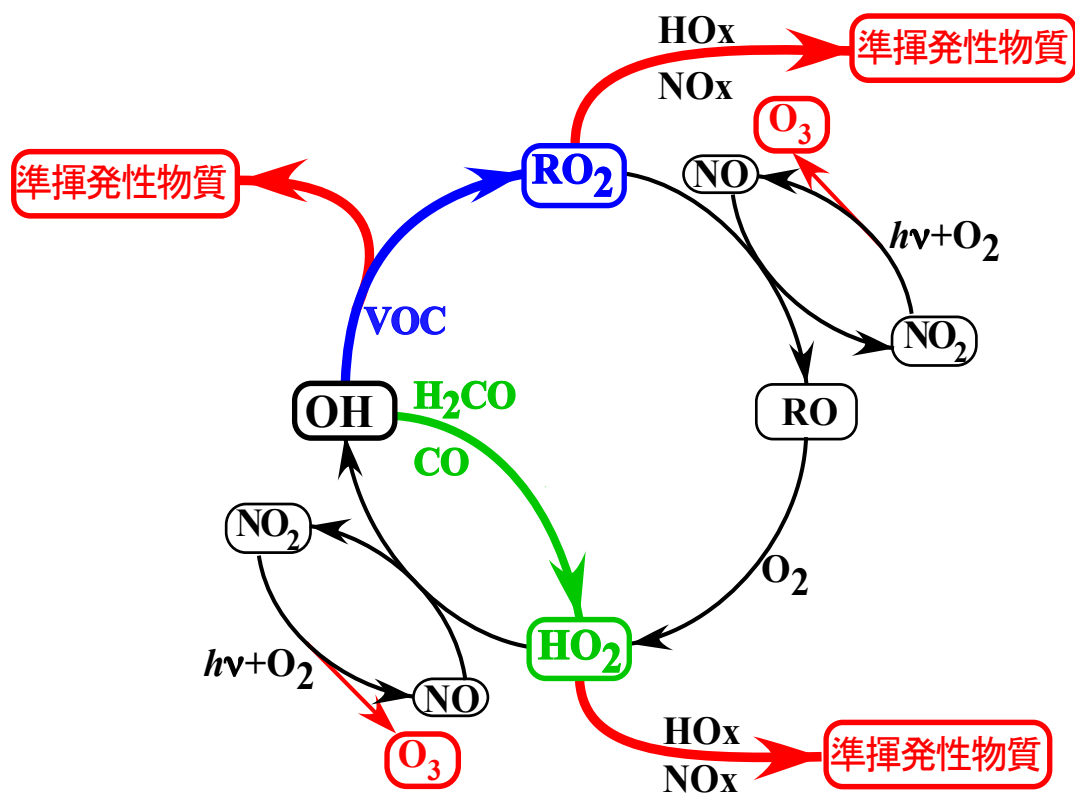
ポンプ・プローブ法によるHO₂生成収率測定



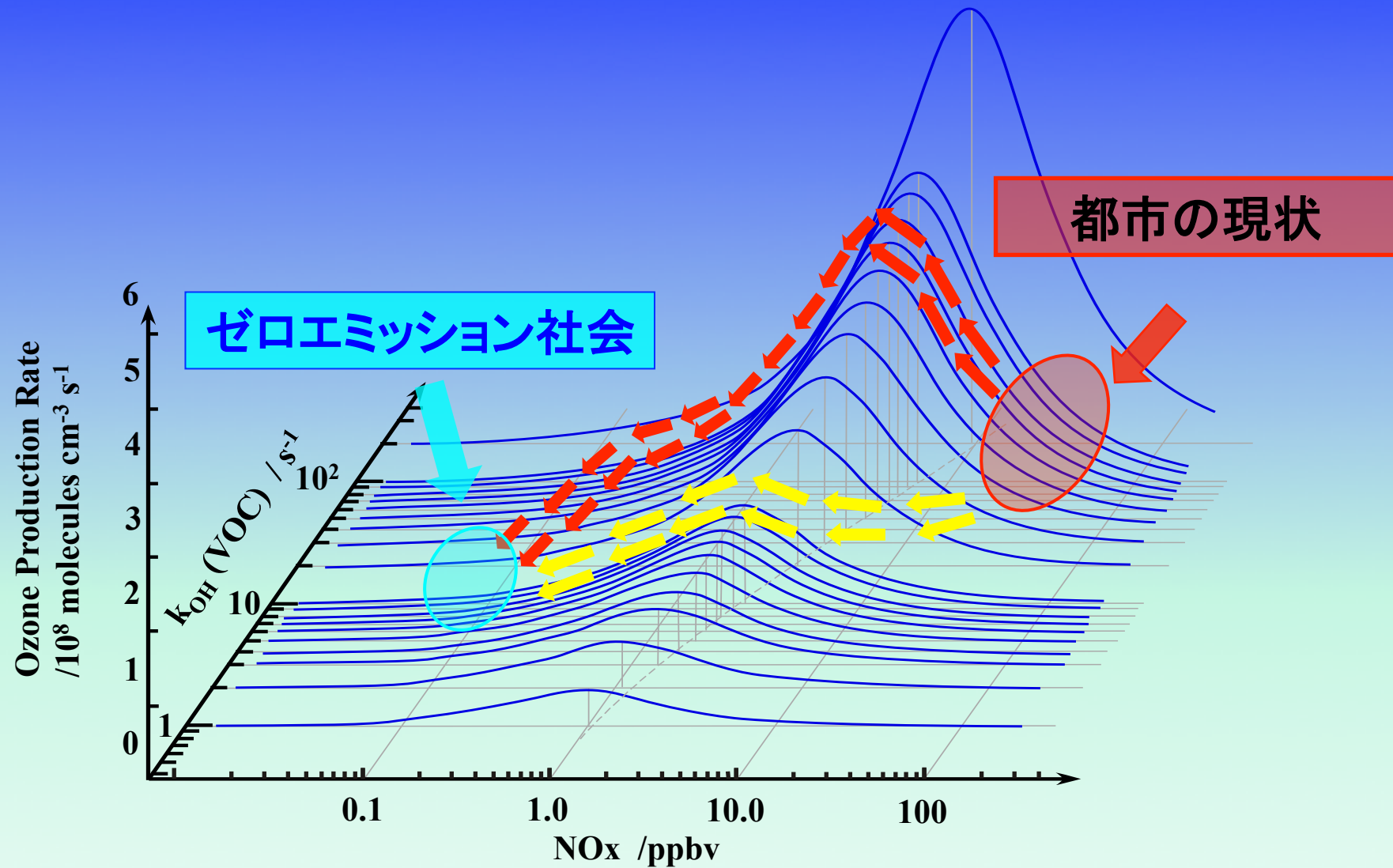
OH減衰とHO₂生成



HO_xサイクルとNO₂生成



オゾン生成速度とNO_x および VOCsの関係



Yoshizumi Kajii



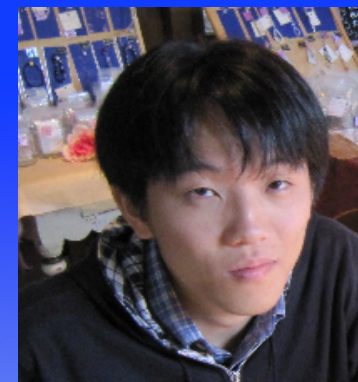
Assis.Prof. Y.Sakamoto



Post Doc. Charlotte Jones



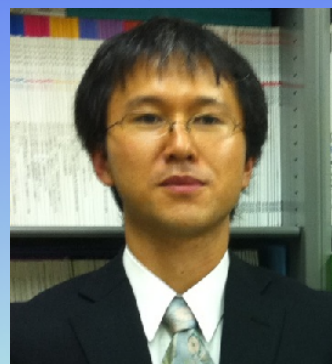
Post Doc. Akira Ida



**Assc. Prof. Shungo Kato
(TMU)**



**Res.Assc.Yoshi Nakashima
(TUAT)**



Post Doc. Hiroshi Tsurumaru



**PhD Ramasamy
Sathiyamurthi**



MsC Kazuhide Nagai



MsC 吳 偉嘉



MsC賈 天宇

