

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 30 日現在

機関番号：82706

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21710025

研究課題名（和文） 対流圏エアロゾル粒子による大気微量成分の取り込み過程の解明

研究課題名（英文） Uptake of trace gas by tropospheric aerosol particles

研究代表者

竹谷 文一 (TAKETANI FUMIKAZU)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境変動領域・研究員

研究者番号：50377785

研究成果の概要（和文）：これまで報告がなかった不均一消失過程で、新たに HO₂ ラジカルのバイオマス燃焼起源エアロゾルの主要成分であるレボグルコサン粒子、および、ジカルボン酸粒子による取り込み係数の計測を行なった。実験結果から、取り込み係数に湿度依存性があることを見出し、HO₂ の水錯体などの影響が示唆された。また、測定した取り込み係数を化学輸送モデルに適用し、全球および特定地域においても HO₂ ラジカルの不均一消失過程が HO₂ ラジカル以外の大気微量成分濃度変動にも影響を及ぼしていることが示された。

研究成果の概要（英文）：Uptake coefficients of HO₂ radical with levoglucosan and dicarboxylic acids particles were measured. The results have the relative humidity dependence of determined uptake coefficients, suggesting water complex contribution for heterogeneous loss of HO₂. We also carried out global chemical modeling using uptake coefficients of HO₂ we have determined. Results suggested the potential importance of the heterogeneous reactions of HO₂ radicals with aerosol particles in the areas with high aerosol loading for not only HO₂ concentration, but other relevant species.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：大気化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：不均一反応・HO₂ ラジカル・エアロゾル粒子・取り込み係数・全球モデル・レーザー誘起蛍光法

1. 研究開始当初の背景

対流圏においてOHラジカルはその反応性の高さから、大気微量成分寿命をコントロールしていることが知られている。一方、HO₂ラジカルはOHラジカルの貯留体であり、化学反応により消費したOHラジカルをNOとの反応により供給し、OHの濃度を一定に保

とうとするバッファの役割を果たしていると考えられている。これらの反応活性種の濃度変動は様々な化学反応を通じて、大気汚染や気候変動の要因の根をなすため、その濃度変動要因予測が重要となっている。このため、大気化学反応でキーとなるHO_xラジカルの濃度変動に関して、数多くの観測研究、モ

デル計算が行なわれ、濃度変動の(要因)予測が試みられている。しかし、近年、特に、HO₂ラジカルの観測値が他の濃度変化および光化学反応過程から予測される計算値に対して低い値をとることが報告されてきた。この観測値と計算値の不一致は、これまで光化学反応過程において考慮されてこなかった反応があることが考えられ、その原因の1つとしてエアロゾル粒子とHO₂ラジカルの不均一反応による消失過程が考えられている。全球規模での3次元化学輸送モデル計算において、HO₂ラジカルのエアロゾル粒子による不均一反応がHO_xラジカルの消失に大きく寄与することが予測されている。このモデル計算に置いて、エアロゾル粒子は海洋性、都市型、鉱物、有機物粒子に分けられているが、それぞれのHO₂ラジカルの取り込み係数は0.2とすべて同一であると仮定し、計算されている。これまでのHO₂/エアロゾル粒子の不均一反応に関する室内実験では、都市域、海洋域で主要成分と考えられている(NH₄)₂SO₄、NaClへのHO₂ラジカルの取り込み係数の計測があるが、その取り込みには湿度依存が存在し、値も0.2とは異なる結果であった。より精度の高い不均一反応の影響を議論するためには、様々なエアロゾル粒子に対する取り込み係数の測定が必要である。

2. 研究の目的

HO₂ラジカルのエアロゾル粒子との不均一反応速度定数(取り込み係数)を実験によって求め、その結果をモデル計算に組み込み、大気微量成分の不均一過程が濃度変動へ与える影響の評価を行うことを目的としている。

これまでのHO₂ラジカルの不均一反応による取り込み係数の測定は無機化合物に関する報告がほとんどであった。より確度の高いモデル計算を行うためには大気中に多く存在する有機化合物エアロゾル粒子への取り込み係数測定を行う必要がある。また、大気中では湿度が粒子の状態(個体状態、液滴状態)を大きく変えることが知られており、取り込み係数の湿度依存性も測定する。さらに、大気中のエアロゾル粒子は、多成分系で存在している可能性があるため、多成分混合状態にある粒子への取り込み係数の測定を行う。決定した取り込み係数、およびその温度依存性を考慮した3次元化学輸送モデル計算を行い、全球規模での大気微量成分の濃度変動を各季節において、評価する。この結果により、不均一反応が及ぼす影響を定量的に考察する。

3. 研究の方法

エアロゾルフローチューブとレーザー誘起蛍光(LIF)法を利用した装置を用いて、取り込み係数測定を行った。図1にその概略図を

示した。

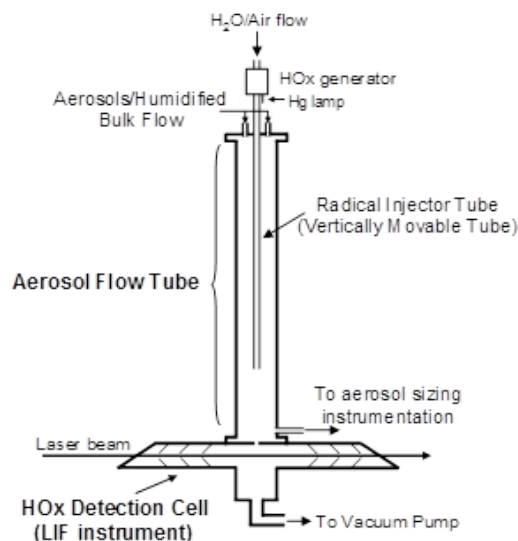
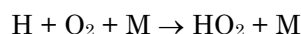
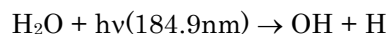


図1. 実験装置の概略図

ガラス製二重管(外管内径60mm、内管内径10mm)からなる、長さ100cmのエアロゾルフローチューブを利用した。アトマイザーにより生成されたエアロゾル粒子をフローコントローラーにより、高湿度、低湿度のフローと混合させ、湿度および表面積濃度一定のエアロゾルフローを作成し、φ60のフロー管に導入した。HO₂ラジカルはHO_x生成器中で以下の光分解、および化学反応を利用して生成した後続反応で生成し、ラジカル注入管を通してフロー管に注入した。



エアロゾルフロー管中の流速が一定の条件下においては、ラジカル注入位置を変えることで、HO₂ラジカルとエアロゾルとの反応時間を制御することが可能となる。エアロゾル濃度はフローチューブの下部から粒子流の一部を静電分級器を通してサイズを分け、凝縮核計数器でモニターしている。

HO₂ラジカルの検出には、観測研究で用いられているLIF装置をエアロゾルフローチューブの終端に取り付けその信号強度をモニターしている。HO₂ラジカルは気相中で自己反応を起こすことが知られており、実大気に存在する濃度レベル(~10⁸ molecule/cc)では、自己反応による寿命は数十分であり、本実験において、自己反応によるHO₂ラジカルの消失は無視できる。様々なエアロゾル濃度において、HO₂ラジカルの信号強度のラジカル注入位置依存性を測定し、HO₂ラジカルのエアロゾル粒子への取り込み係数を決定する。また、様々な湿度条件下における取り込み係数を測定することで、取り込み係数の湿度依存性を

を測定する。

本課題では、有機エアロゾル粒子としてバイオマス燃焼での主要成分とされているレボグルコサン粒子、二次有機エアロゾルの成分として報告されているジカルボン酸(コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸)の取り込み係数測定を行った。また、多成分系のエアロゾル粒子として、大気中で採取した粒子を再利用して、実験に用いた。

化学輸送モデルCHASERを用いて、HO₂ラジカルのエアロゾル粒子による不均一反応消失の影響評価を行う。硫酸アンモニウム(都市域)、塩化ナトリウム(海洋域)、有機物へのHO₂の各取り込み係数をそのエアロゾル粒子が主成分を占める領域に適用し、領域ごとに、各取り込み係数を適応させて、計算を行なう。また季節変化も同時に見るために、その湿度依存のデータも同時に利用する。

4. 研究成果

(1)レボグルコサンおよびジカルボン酸粒子の取り込み係数測定

図2にHO₂ラジカル信号強度の注入位置依存の結果(室温および湿度は75%での実験)を示す。はじめに、エアロゾルがない条件下でHO₂ラジカル信号強度の注入位置依存の測定を行った(黒丸)。HO₂ラジカルは高濃度で存在すると気相中で自己反応(HO₂ + HO₂ → H₂O₂ + O₂)により消失してしまうことが知られており、先行研究では、気相中で消失過程とエアロゾルとの反応による消失が競合してしまい、大きな誤差が生じている。初期信号強度から今回の実験では~10⁸ molecule/cc程度のHO₂ラジカル濃度であることが確認され、気相中における消失は、ほぼないものと考えられる。

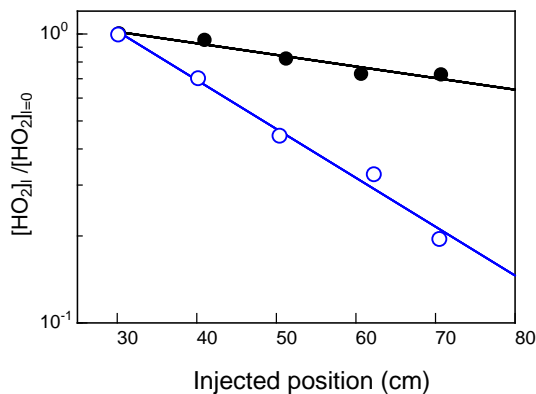


図2. HO₂ラジカル信号強度の注入位置依存

- : エアロゾルなし
- : レボグルコサンエアロゾル粒子あり (2.36×10⁻⁴ cm²/cm³)

本実験ではエアロゾルなしの条件下においても検出器までの距離が長くなるに連れてHO₂ラジカルの濃度がわずかに減少してい

ることが確認された。これは、HO₂ラジカルのフローチューブの壁による消失であると考えられる。この時の減衰速度をバックグラウンド減衰として測定し、実際にエアロゾル存在下での減衰から差し引くことで、エアロゾルによるHO₂ラジカルの減衰速度を求めた。エアロゾル粒子を導入しての実験を行った(青丸)。エアロゾルがないときに比べて、HO₂ラジカルの減衰速度が大きくなっていることが明らかとなった。これはHO₂ラジカルがフローチューブに注入されてから検出部に届くまでにエアロゾル粒子と反応し、消失されていることを示している。また、減衰の挙動が単一指数減衰していることから、減衰速度は以下の用に求めることができる。

$$[\text{HO}_2]_t / [\text{HO}_2]_0 = \exp(-k_{\text{obs}} t)$$

k_{obs} はHO₂ラジカルの1次減衰速度(s⁻¹), t は時間を表す($t = l / v$, (l :検出器からHO₂ラジカル注入の距離(注入位置), v :フローチューブ中の流速(本実験:6 cm/s))). これらの1次減衰速度を様々なエアロゾル濃度条件下で測定し、その依存性を測定した。

図3に湿度75%で測定した、様々なレボグルコサン粒子濃度によるHO₂ラジカルの減衰速度依存性を示す。

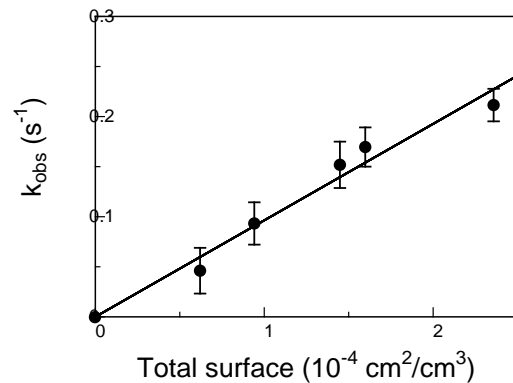


図3. HO₂ラジカルの1次減衰速度のレボグルコサン粒子表面積濃度依存プロット

縦軸はエアロゾル粒子がない条件下で測定したHO₂ラジカルの1次減衰速度を差し引いてプロットしている。HO₂ラジカルの取り込み係数(γ)は分子運動論から以下のように求めることができる。

$$k_{\text{obs}} = \frac{\pi \gamma}{4} S$$

S はエアロゾルの表面積濃度(cm²/cm³), π はHO₂ラジカルの分子速度(4.4×10⁴ cm/s)であり、図3の傾きが $\gamma\pi/4$ に相当する。この傾きからHO₂ラジカルのエアロゾル粒子による取り込み係数を決定した。同様の方法を用いて、様々な組成の粒子および湿度条件下で取り込み係数測定を行った。本課題で決定した

取り込み係数の一覧を表1に示す。

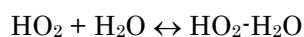
表1. 本課題で決定した取り込み係数

化合物	RH (%)	取り込み係数
レボグルコサン	20	< 0.01
	40	0.01 ± 0.01
	55	0.05 ± 0.01
	75	0.09 ± 0.02
	92	0.13 ± 0.03
PSL	22	0.01 ± 0.01
	58	0.02 ± 0.01
	92	0.03 ± 0.01
コハク酸	28	0.07 ± 0.02
	68	0.18 ± 0.07
グルタル酸	28	0.07 ± 0.03
	68	0.15 ± 0.04
アジピン酸	28	0.02 ± 0.01
	68	0.06 ± 0.01
ピメリン酸	28	0.06 ± 0.03
	68	0.13 ± 0.04

PSL: ポリスチレンラテックス粒子

レボグルコサン粒子に対するHO₂ラジカルの取り込み係数は湿度とともに大きくなり、0.01以下から0.13と幅広い値をとることが明らかとなった。一方、PSL粒子に対する取り込み係数が湿度とともにわずかに大きくなり0.01から0.03へと変化することが確認された。また、ジカルボン酸粒子に関しては、低湿度より、高湿度条件下での取り込み係数が大きくなることが明らかとなった。レボグルコサン粒子へのHO₂ラジカルの取り込み係数には大きな湿度依存性が確認され、これまで我々の研究結果では、2つの可能性が示唆されてきた。エアロゾルが含有する水の量により取り込みが促進されること、及びHO₂ラジカルが気相中で錯体を形成しその錯体を取り込み大きく寄与しているため見かけ上HO₂ラジカルの取り込み係数が大きく見えているという可能性である。レボグルコサン粒子は湿度とともに粒径が大きくなり、これは粒子が水蒸気を取り込み粒子が大きくなっていることを示している。湿度とともに粒子に含まれている水の量が多くなることからHO₂ラジカルがエアロゾル中に取り込まれ、液相中で水と何らかの反応を起こし、消失する過程があるのではないかと考えられる。

もうひとつの可能性は、HO₂ラジカルが気相中で水錯体を形成し、その錯体が消失に寄与しているものである。気相中でHO₂は水錯体を形成することがわかっている。



この平衡はミリ秒のオーダーで確立されることが報告されている。我々の実験は数秒のオーダーで行われており、常にこの平衡は確立されていると考えられる。したがって、HO₂·H₂O の不均一消失過程が非常に優位な場合、HO₂ラジカルはHO₂·H₂O 錯体経由で消失することが考えられる。



PSL 粒子は湿度とともに粒径は変化しないため、PSL 粒子への取り込み係数の湿度依存はHO₂·H₂O の取り込みによる可能性であることが本研究で初めて示唆された。一方、レボグルコサン粒子に関しては湿度とともに変化する要素が粒子側およびラジカル側にあるため、その両方が寄与しているものと考えられる。

ジカルボン酸粒子に関しては、測定したすべての物質について、湿度依存性が観測された。しかしながら、アジピン酸に関しては、他のジカルボン酸粒子による取り込み係数よりも相対的に低いことが確認された。この要因としてはアジピン酸の風解点がRH85%と高いことによると考えられる。測定条件であるRH28%および68%においては、アジピン酸粒子は、固体状態であることから、先に示唆された、粒子中の水によるHO₂ラジカルの消失過程がないことが考えられる。しかしながら、固体状態においても、湿度依存性がみられることから、HO₂·H₂O 錯体による消失過程があることが、アジピン酸の湿度依存性からも示唆された。そのほかのジカルボン酸の風解点はRH55%程度と報告されており、RH28%において固体状態、RH68%においては、液滴状態であることから、レボグルコサン粒子と同様に粒子中の水が、HO₂の取り込みに寄与しているものと考えられる。

以上のことから、本課題での有機エアロゾルの取り込み係数測定では、大気中に存在している物質を中心に様々な物質に対して、その湿度依存性から、粒子の状態によって、取り込み係数が大きく異なることを見出した。

(2) 多成分系の粒子による取り込み係数計測

大気粒子をハイボリュームエアサンプラーでフィルター上に捕集し、水抽出した溶液をアトマイズして再びエアロゾル粒子を生成させ、実験に利用した。エアロゾル粒子の採取は中国の泰山、北京近郊の蟒山で行った。湿度条件は粒子の採取した場所での平均的な湿度であるRH75%において、前述と同様の取り込み係数計測を行った。実験に用いたサンプルは、合計22個で、取り込み係数も22データ取得した。測定した取り込み係数は0.9~0.40の値であることが示された。使用したエアロゾル成分分析の結果、主要成分は、硫酸イオンやアンモニウムイオンであった。

本実験での取り込み係数は、硫酸アンモニウムの単一成分エアロゾル粒子への取り込み係数よりも大きな値をとっていることが明らかとなった。このことは、エアロゾル粒子に存在する微量成分が HO_2 ラジカルの取り込み過程に影響を及ぼしていることを示唆している。微量成分の影響としては、銅や鉄などが、 HO_2 と触媒的に反応し、 HO_2 の消失を加速させる可能性があるが、液相中での反応速度および粒子内に存在している成分濃度を比較した結果、微量成分の影響は、測定されている成分濃度のごく一部であることが明らかとなった。これまで、実大気の利用して、取り込み係数測定を行った報告がなく、本研究で、初めてのも報告になる。測定した取り込み係数を利用して、ボックスモデル計算を行い、その影響評価を行った。ボックスモデル計算は、中国泰山における観測データを利用して行った。泰山での採取したエアロゾル粒子の取り込み係数の平均値である 0.25 をボックスモデル計算に適用した。この値は、観測地点でのエアロゾル粒子への取り込み係数をそのまま表しているため、結果を図 4 に示す。

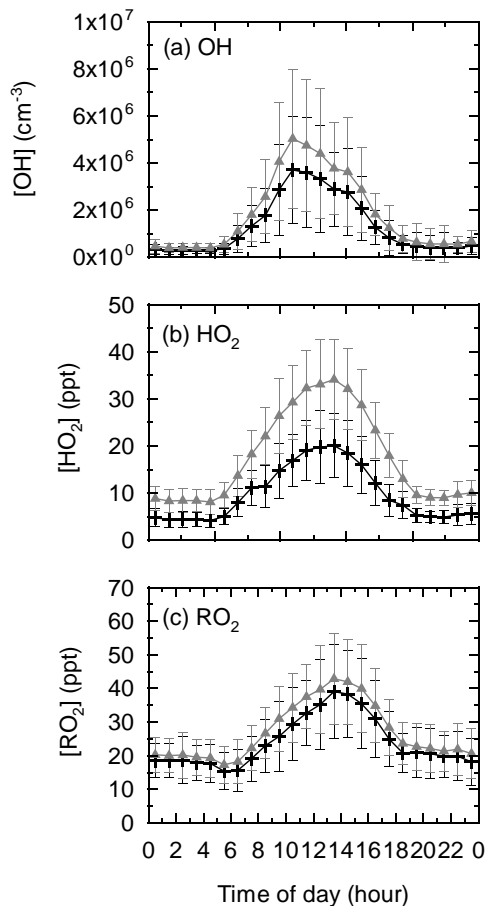


図 4. ▲: HO_2 の不均一消失なし
 +: HO_2 の不均一消失あり

ボックスモデル計算の結果、 HO_2 の濃度は不均一反応を考慮した場合、日平均値で最大

34ppbv から 20ppbv まで大きく減少することが示された。また、 HO_2 濃度だけに限らず、 OH や RO_2 (アルキルペルオキシラジカル) など、 HO_2 に関連する物質にも大きく影響を及ぼしていることが明らかとなった。以上のことにより、 HO_2 ラジカルのエアロゾルによる不均一消失は大気中の物質濃度返納にも大きく影響を及ぼすことが示された。

(3) 化学輸送モデルを用いた不均一消失過程の影響評価

化学輸送モデル CHASER を用いて、 HO_2 ラジカルのエアロゾル粒子による不均一反応消失の影響評価を行った。これまで、測定してきた硫酸アンモニウム(都市域)、塩化ナトリウム(海洋域)、の湿度依存性を定式化し、また、有機物はバイオマス燃焼起源のエアロゾル粒子にはレボグルコサン粒子の結果、二次有機エアロゾル粒子に対しては、ジカルボン酸粒子の実験結果の平均値を適用した。2000 年のデータを利用して、 HO_2 /エアロゾル粒子不均一反応を考慮した場合と、不均一反応がない場合のそれぞれ、年平均の差をとった結果を図 5 に示す。

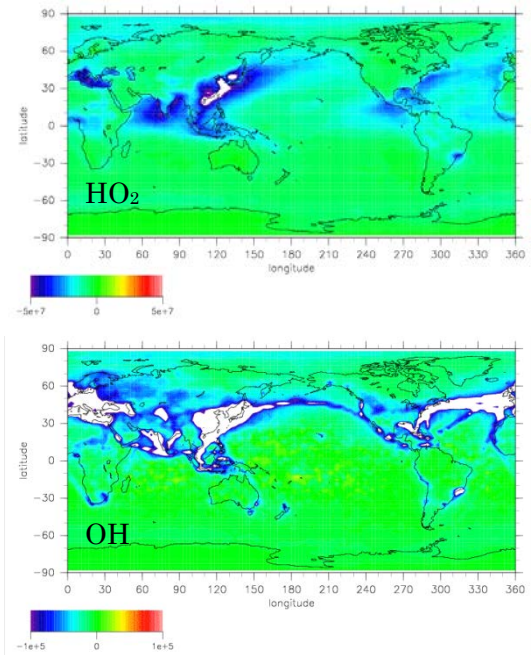


図 5. 全球モデルによる HO_2 /エアロゾル粒子不均一反応の影響(上図: HO_2 、下図 OH) それぞれ、年平均の結果の差をとった

年平均の差から、エアロゾルの濃度が高いとされる地域での不均一反応の影響が色濃く出ることが明らかとなった。また、 OH ラジカルの濃度変動が北太平洋に大きく現れていることが確認された。船舶の航路と濃度変化の影響が一致していることから、船の排煙が不均一反応の粒子として大きく影響していることが示唆された。 OH 以外にも、 CH_4

や、O₃ など、大気微量成分の中で重要とされている物質の濃度にも HO₂ 不均一消失の影響が有意にあることが示された。

(45)まとめ

本課題において、これまで未知となっていた HO₂ ラジカルの不均一反応過程を実験的に明らかにし、その過程が地域にかぎらず、全球規模で有意に働くことが示された。今後は、これらの結果を利用して、モデル計算により年々変動などを追跡していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① F. Taketani, Y. Kanaya, P. Pochanart, Y. Liu, J. Li, K. Okuzawa, K. Kawamura, Z. Wang, and H. Akimoto, Measurement of overall uptake coefficients for HO₂ radicals by aerosol particles sampled from ambient air at Mts. Tai and Mang, China, Atmos. Chem. Phys. Discuss., 査読有 12, 2012, 13787-13812, doi:10.5194/acpd-12-13787-2012

② F. Taketani, Y. Kanaya, H. Akimoto, Kinetics of HO₂ Uptake in Levoglucosan and Polystyrene Latex Particles, J. Phys. Chem. Lett., 査読有, 1, 2010, 1701-1704 doi: 10.1021/jz100478s

[学会発表] (計 6 件)

① 竹谷文一、金谷有剛、秋元肇、大気エアロゾル粒子を利用した HO₂ ラジカル取り込み係数の測定、日本化学会第92春季年会、2012/3/25、神奈川県(慶応義塾大学)

② 竹谷文一、金谷有剛、秋元肇、HO₂ ラジカルのジカルボン酸エアロゾル粒子との反応性測定、第16回大気化学討論会、2010/1/17、東京(首都大学東京)

③ F. Taketani, Y. Kanaya, H. Akimoto, Measurement of uptake coefficients of HO₂ radical by dicarboxylic acid particles, 21st International Symposium Gas Kinetics, 2010/7/20, Belgium (Leuven)

④ 竹谷文一、金谷有剛、秋元肇、Measurement of Uptake Coefficients of HO₂ Radical by Levoglucosan Particles, 第26回

第26回化学反応討論会、2010/6/2、広島(広島大学)

⑤ 竹谷文一、金谷有剛、秋元肇、レーザー誘起蛍光法を利用した HO₂ ラジカルの大気エアロゾル粒子による消失過程の解明、第50回大気環境学会、2009/9/16、神奈川県(慶応義塾大学)

⑥ F. Taketani, Y. Kanaya, H. Akimoto, Heterogeneous interaction of HO₂ radicals with submicron aerosol particles, The 30th International Symposium on Free Radicals, 2009/7/26, フィンランド (Wanha Kasino)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

竹谷 文一 (TAKETANI FUMIKAZU)
独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境変動領域・研究員
研究者番号：50377785