

平成21年 6月30日現在

研究種目：基盤研究(C)
研究期間：2007 ～ 2008
課題番号：19510026
研究課題名（和文） 単成分対流圏模擬粒子と実大気エアロゾル粒子上でのHO ₂ ラジカル取り込み係数の測定
研究課題名（英文） Measurements of uptake coefficients of HO ₂ radicals on aerosol particles: Cases of tropospheric model particles with a single composition and ambient aerosol particles
研究代表者 金谷 有剛 (KANAYA YUGO) 独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境フロンティア研究センター・サブリーダー 研究者番号：60344305

研究成果の概要：対流圏でのHO₂ラジカルの消失過程として、エアロゾル粒子上不均一反応の役割を解明することを目的とし、エアロゾルフロー反応管/レーザー誘起蛍光法OH/HO₂測定装置を製作し、粒子によるHO₂取り込み係数 γ の測定実験を行った。粒子には、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウムなど典型的な単成分模擬粒子および実大気中にてフィルター捕集した粒子を水抽出後噴霧したものをを用いた。本過程は、大気中のHO₂濃度やオゾン生成速度へ大きな影響を及ぼすことが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：HO₂ラジカル, 不均一反応, 取り込み係数, エアロゾル, 実大気試料, 地球変動予測, 大気現象, 環境質定量化・予測

1. 研究開始当初の背景

OHラジカルは、対流圏（気相）において、あらゆる微量成分（NO_x, 炭化水素、COなど）の除去反応過程を開始する重要な酸化剤である。HO₂ラジカルはOHの貯留形態である。大気汚染の影響が強くなると、HO₂はNOとの反応によりOHを生成することで、炭化水素との反応によるOHの消失分を補い、OH濃度を空間的にほぼ均一(10⁶個 cm⁻³ (0.04ppt) の桁)に保つ役割を果たしている。OH、HO₂は、メタンの除去、対流圏オゾンの生成・消失、二次エアロゾルの生成等、地球温暖化・寒冷化

や大気汚染を説明する基礎メカニズムに組み込まれている。したがって、これらのラジカルの濃度分布・変動要因・生成消失過程を明らかにすることは、地球温暖化・大気汚染を表現する大気組成変動予測モデルにより高精度な将来予測を行うために欠かせない。

これらのラジカルは、超微量であり反応性も高いため、濃度測定は従来困難であったが、90年代以降、米・英・独の研究グループに加え、我々のグループによっても、実時間直接測定が可能となった。我々が開発したレーザー誘起蛍光法に基づくOH/HO₂測定装置の信

頼性は、2005年にドイツで行われた国際公式相互比較において確かめられた。我々の測定装置を用いて、これまで、離島（隠岐・沖縄・利尻）と東京都心において、実大気OH/HO₂濃度の集中観測を行った。その結果、隠岐・利尻・東京（夏季）での測定において、日中のHO₂濃度が、現在知られている大気化学反応メカニズムによって推定される濃度より44-89%低いことが確かめられた（Kanaya and Akimoto, The Chemical Record, 2, 199 (2002)など）。この原因の一つとして、現在の大気化学反応メカニズムでは考慮されていない、エアロゾル粒子表面におけるHO₂の不均一反応による消失が検討されてきた。観測された粒子の粒径分布を考慮し、HO₂の取り込み係数 γ を0.5-1と仮定した場合、実測されたHO₂濃度をモデルが再現する場合があったためである。OHは気相反応による寿命が短いため、自身の不均一反応の影響をほとんど受けないが、HO₂の寿命は10-100秒と長く、 γ さえ大きければ、清浄・都市大気いずれにおいても不均一反応が気相反応と競争しうる（Saylor, Atmos. Environ., 31, 3653 (1997)）。液相（水溶液状）エアロゾル粒子によるHO₂の取り込みの場合、適応係数 α はほぼ1であると考えられ（Morita et al. J. Geophys. Res., 109, doi:10.1029/2003JD004240(2004)）、界面を横切る過程は律速とはならず、液相でのHO₂消失反応が取り込み係数 γ を決定すると考えられる。

近年、実験室研究も徐々に進められ、1)液相エアロゾルでは概ね γ が0.01以上であること、2)銅イオンが存在すると液相でHO₂を触媒的に破壊する反応が進み、 γ が α (~ 1)に近づくことなどがわかってきた。しかしながら、(a) 実験に用いられるHO₂濃度は通常大気中濃度より2-3桁高く、実大気を十分模擬した実験とはいえないこと、(b) 大気中に存在するエアロゾル粒子は複数成分が内部混合しているのに対し、単成分模擬粒子に対する取り込み係数しか計測されていないこと、等の問題が多い。このため未だに、対流圏エアロゾル粒子によるHO₂取り込み係数は0.01-1に渡る2桁の範囲で不確かであり、地球温暖化・大気汚染のシミュレーションを行う際に、正確なパラメータを用いて不均一反応を考慮することができないのが現状である。

2. 研究の目的

以下の(1)-(3)を通じて、対流圏でのHO₂ラジカルの消失過程として、エアロゾル粒子上不均一反応の役割を解明することを目的とする。

(1) 対流圏エアロゾル組成を代表する単成分模擬粒子上におけるHO₂取り込み係数測定

硫酸アンモニウム、NaCl、レボグルコサンといった、都市大気・海洋大気・バイオマス

燃焼に影響された大気で観測される典型的なエアロゾル成分について、それぞれ単成分粒子を発生し、相対湿度・添加する銅イオン濃度の関数として、エアロゾル粒子上不均一反応によるHO₂の取り込み係数を測定する。

(2) 実大気エアロゾル試料から再生させたエアロゾル粒子によるHO₂取り込み係数測定

過去の観測研究で、実測された日中のHO₂濃度がモデル計算値より低いことが指摘された利尻島において、実大気エアロゾル粒子を捕集する。実験室でエアロゾル粒子を再生させ、HO₂取り込み係数 γ を測定する。海洋性大気だけでなく、横須賀市、中国北京郊外など、人間活動の影響を受けた大気中のエアロゾル粒子に対してもHO₂の γ 値も測定する。

γ 値の大小をフィルターの組成分析と対応付け、また、単一成分の場合との比較から、主成分以外の微量成分が支配的な役割を果たしている可能性を議論する。

(3) ボックスモデルを用いた気相化学に対する影響評価

各エアロゾル試料を用いて測定されたHO₂取り込み係数が、気相のHO₂、OH濃度、オゾン生成速度他、大気化学に与える影響を、対流圏化学反応メカニズムを組み込んだボックスモデルを用いて評価する。不均一反応の有無によるシミュレーション結果の相違を検討する。

3. 研究の方法

(1) エアロゾルフロー反応管とHO₂ラジカル発生部分の製作、OH/HO₂測定装置の整備

外管内径60mm、内管内径10mmのガラス製二重管から成る、長さ1mのエアロゾルフロー反応管を製作し、ガス・エアロゾルを導入する配管部（入口側）、OH/HO₂ラジカル測定装置と接合するためのフランジ（出口側）等を準備した。不活性なハロカーボンワックスで反応管壁面をコーティングすることにより、HO₂の壁面消失速度を抑えた。HO₂と他の気体成分の反応を避けるため、キャリアガスにはゼロガス発生器で発生させたゼロガスを用いた。アトマイザで発生させたエアロゾル粒子を含む気体流を一度乾燥させ、一部を排気し、水蒸気濃度を調整した気体流で希釈するシステムを、マスフローコントローラ、ドライヤを用いて製作した。内管先端の位置を検出器から30-70cmの間で移動させることによって、エアロゾル粒子とHO₂の接触反応時間を5-11秒の間で変化させ、不均一反応によるHO₂の擬一次消失速度を計測した。粒径300nm以下のエアロゾル粒子を用いることにより、気相拡散が律速段階になることなく、1に近い大きな取り込み係数でも精密に測定することが可能であり、濡れ壁法と比べ有

利である。発生させた粒子の粒径分布は、Differential Mobility Analyzer(DMA) および Condensed Particle Counter(CPC)を用いて測定した。内管から導入するHO₂は、低圧水銀ランプからの波長185nm光によって水蒸気を光分解し、その後続反応を利用して発生させた。過去の研究とは違い、実大気濃度レベルでの取り込み係数を初めて高精度に測定することが可能となった。

我々が開発したレーザー誘起蛍光法によるOH/HO₂ラジカル測定装置では、これまでに検出下限 2×10^5 個 cm⁻³(体積混合比では0.008ppt, 積算時間1分)を達成し、実大気測定を行ってきた。本研究では、反応管出口におけるHO₂濃度を測定するために、本装置をそのまま使用したが、消耗部分である色素溶液・光学部品について、更新・整備を行った。

(2) 単成分エアロゾル模擬粒子によるHO₂取り込み実験

対流圏エアロゾル粒子に含まれる代表的な成分である (NH₄)₂SO₄ (都市大気エアロゾル)、NaCl (海塩粒子)、レボグルコサン (バイオマス燃焼起源エアロゾル) をそれぞれ蒸留水に溶解し、アトマイザを通じて各単成分のエアロゾル模擬粒子を発生させた。希釈流の水蒸気濃度を変化させることにより、反応の相対湿度条件を20-90%超の範囲で変化させ、相対湿度の関数として、各エアロゾル粒子上不均一反応によるHO₂の取り込み係数を測定した。湿度変化に伴い、これらのエアロゾル粒子は潮解・風解する場合もあるが、その変化に伴う取り込み係数の変化についても詳細に測定した。銅 (II) イオンの添加により、エアロゾル相ではHO₂の触媒的破壊が起こり、取り込み係数が適応係数 α に近づくと考えられるが、その効果を(NH₄)₂SO₄, NaClで検証した。

(3) 実大気エアロゾル粒子捕集とHO₂取り込み実験

利尻島、中国の泰山・北京郊外の蟒山、横須賀市において、ハイボリュームエアサンプラによって実大気エアロゾル粒子(PM2.5, ただし泰山はTSP)をフィルター上に捕集した。フィルターを実験室に持ち帰り、可溶成分を純水に抽出してからアトマイザでエアロゾル粒子を再生させ、(2)と同じ要領でHO₂取り込み係数 γ を測定した。本エアロゾル粒子再生法では、実大気中では外部混合している粒子でも内部混合してしまうため、粒子レベルでの組成は必ずしも実大気のものとはいえないが、単成分模擬粒子実験では考慮できない、未知の可溶成分による影響を評価できる利点がある。とくに、銅/鉄イオンの量がHO₂の取り込みに決定的な影響を与える可能性があるが、本方法によって発生される粒子では、

大気中の状態における微量成分濃度を再現することが可能であり、より現実に近い粒子による取り込み係数が測定できる。

参照として、利尻島では海水サンプリングを行い、アトマイザを用いて海水からエアロゾル粒子を発生させた場合の γ も測定した。

HO₂取り込みに重要な役割を果たす成分を特定するために、フィルター捕集したエアロゾル粒子について、水溶性成分についてはイオンクロマトグラフィーにより、また金属成分については誘導結合プラズマ-発光分析により定量した。

(4) ボックスモデルを用いた気相化学に対する影響評価

各エアロゾル試料を用いて測定されたHO₂取り込み係数が、気相のHO₂、OH濃度、オゾン生成速度などを与える影響を、対流圏化学反応メカニズム(Regional Atmospheric Chemistry Mechanism)を組み込んだボックスモデルを用いて評価した。不均一反応の有無によるシミュレーション結果の相違を、都市大気、海洋性大気、および中国泰山での大気について検討した。

4. 研究成果

(1) エアロゾルフロー反応管とHO₂ラジカル発生部分の製作、OH/HO₂測定装置の整備

図1に本課題で製作整備した実験装置の概略図を示す。エアロゾルフローチューブ内におけるHO₂濃度を蛍光強度から測定した結果、 10^8 個 cm⁻³程度であった。HO₂は気相中において自己反応を起こすことが知られている。先行研究では、検出装置の制約から、 10^{10} 個 cm⁻³程度の高いHO₂濃度レベルで実験が行われているため、自己反応による気相中の寿命が数秒と短くなり、エアロゾルへの取り込み速度計測に大きな誤差を与える。一方、本課

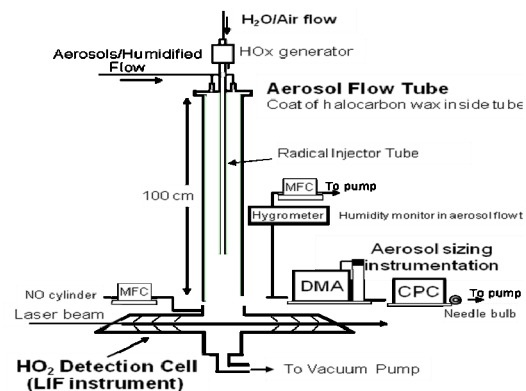


図1 実験装置図。

MFC: Mass Flow Controller

DMA: Differential Mobility Analyzer

CPC: Condensed Particle Counter

題での実験条件では、エアロゾルとHO₂との不均一反応に比べ、自己反応など気相反応による消失が十分遅く、無視できる利点がある。また、アトマイザで生成したエアロゾル粒子は平均粒径が90~120nm程度であり、気相拡散が律速段階にならないと考えられる。本研究では低濃度でのHO₂ラジカルの不均一反応計測装置を製作し、精度の高い取り込み係数測定が初めて可能となった。

(2)単成分エアロゾル粒子への取り込み係数計測

図2に、エアロゾルフローチューブに対してHO₂ラジカル導入位置を変化させて測定されたHO₂信号強度の減衰を示す。初めに、エアロゾル粒子が存在しない条件下で信号強度の減衰を測定し(三角印)、その後、エアロゾル粒子存在下(丸印)において測定を行った。エアロゾルが存在しない条件でのHO₂信号強度の減衰速度に対し、エアロゾル粒子存在下においては、減衰速度が増すことが確認された。この減衰速度の差が、HO₂ラジカルとエアロゾル粒子との不均一反応に由来するものである。また、エアロゾル粒子の数密度がほぼ同じ条件であっても、粒子が固体状の場合と比べて、液滴状の粒子の場合にHO₂信号の減衰速度が大きいことがわかった。このような実験を様々なエアロゾル表面濃度で行い、減衰速度の変化を測定した。

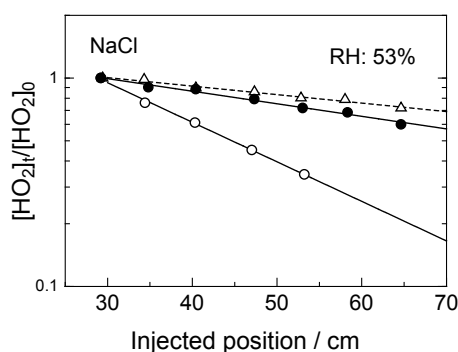


図2. HO₂信号強度のラジカル注入位置に対する依存性。

△: エアロゾルなし
●: NaCl粒子存在(固体:1.73×10⁻⁴cm²/cm³)
○: NaCl粒子存在(液滴:1.76×10⁻⁴cm²/cm³)

図3は、NaCl粒子を用いた実験において測定されたHO₂ラジカルの減衰速度を、エアロゾル表面積に対してプロットしたものである。固体状の粒子、液滴状の粒子、液滴状の粒子に銅イオンを添加した粒子の場合でそれぞれエアロゾル表面積に対する傾きが異なることがわかった。この傾きと速度論的解析から、HO₂ラジカルのエアロゾル粒子の取り込み係数を決定した。同湿度での相状態の異なる粒子に対する取り込み係数は、ヒステ

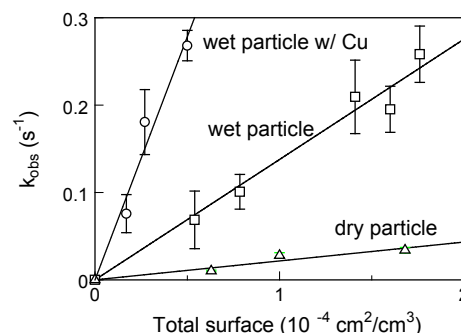


図3 HO₂ラジカルの減衰速度のNaClエアロゾル表面積に対する依存性。

リシス(固体状の粒子は高湿度まで上げないと潮解しない。液滴状の粒子は低湿度まで下げないと風解しない性質)を利用して測定を行った。

HO₂ラジカルの(NH₄)₂SO₄粒子への取り込み係数は湿度45%以下の固体状の粒子において0.05以下、湿度45%-75%では0.1-0.19となり、湿度とともに増加する傾向が確認された。また、NaClへの取り込み係数は固体状では0.02以下、液滴状の粒子では湿度45%-75%ではほぼ一定で0.1であることがわかった。さらにレボグルコサンは湿度20%-92%の間で0.01-0.13と大きな湿度依存性があることが明らかとなった。HO₂ラジカルの取り込み係数に湿度依存性があることは本研究で初めて明らかとなった。これらの結果、液滴状粒子の場合、固体状の場合と比較して一般に取り込み係数が大きく、粒子の相状態がHO₂ラジカルの取り込み過程に大きな影響を及ぼしていることが示唆された。また、取り込み係数の湿度依存性を利用して、そのメカニズムについても検討した。吸湿成長に伴う粒子の含水量がHO₂ラジカルの取り込みに寄与している可能性、もしくは、HO₂-H₂O錯体が取り込みに

表1. 本課題で決定した単成分エアロゾル粒子へのHO₂ラジカルの取り込み係数

	RH(%)	$\alpha(\gamma \text{ w/Cu})$	γ_{wet}	γ_{dry}
(NH ₄) ₂ SO ₄	45	0.53	0.11	0.05
	55	-	0.15	-
	65	-	0.17	-
	75	-	0.19	-
NaCl	53	0.63	0.11	0.02
	65	-	0.09	-
	75	-	0.10	-
levoglucosan	20	-	< 0.01	-
	40	-	0.01	-
	58	-	0.05	-
	75	-	0.09	-
	92	-	0.13	-

寄与している2つの可能性が示唆された。後者のHO₂-H₂O錯体については、気相中でHO₂ラジカルは水分子と錯体(HO₂-H₂O)を形成することが知られており、錯体経由でHO₂ラジカルの消費が行なわれている可能性がある。今後、これらのメカニズムを明確に理解するためには更なる研究が必要である。

また、液滴粒子への適応係数を求めるために、(NH₄)₂SO₄およびNaClの溶液にCuSO₄を少量(5%)加え、取り込み係数の変化について調べた。この場合、HO₂ラジカルの液滴粒子中におけるCu(II)イオンとの化学反応速度定数から、液相中でのHO₂ラジカルの化学反応による寿命が1ns以下と推定されるため、HO₂は取り込み直後に反応で消失すると考えられる。この条件では、(NH₄)₂SO₄粒子による取り込み係数は0.53、NaClでは0.65と測定された。これらの値は、過去に報告されているHO₂ラジカルの無機化合物液滴粒子の適応係数とよく一致しており、過去の報告と合わせて、HO₂ラジカルの適応係数は0.4より大きいものと結論された。

(3)実大気エアロゾル粒子等に対するHO₂取り込み係数計測

海水サンプルに対するHO₂ラジカルの取り込み係数測定は0.1となり、NaCl粒子による取り込み係数とほぼ同じであることが明らかとなった。ところが、海水による取り込み係数の湿度依存性を測定したところ、NaClの風解点(~50%RH)以下においても取り込み係数の値が液滴状態の場合に近い0.1程度に保たれることがわかった。この結果は海水中に含まれるMgCl₂(風解点~35%RH)が影響しているためと考えられた。単成分NaClエアロゾル粒子の取り込み係数と多成分系の海水の取り込み係数はほぼ同じであるが、海水中の微量成分であるMgCl₂により、湿度依存性は異なる結果が得られた。

利尻島、中国、横須賀市において、実大気エアロゾル粒子をフィルター上に捕集した。計27サンプルについて、実験室において水抽出し、その溶液を利用し、エアロゾル粒子を発生させ、湿度75%の条件で取り込み係数測定実験を行った。測定された取り込み係数の範囲は0.14-0.4となり、単成分エアロゾル粒子の場合よりも大きな値となることが明らかとなった。この結果は、単成分エアロゾル粒子中に存在しない微量成分がHO₂ラジカルの取り込み過程に寄与していることを示唆している。水溶性無機イオン(SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻など)に対しては取り込み係数との相関が見出されなかったのに対し、金属に対しては正の相関が見出された。元素分析で測定された鉄や銅の一部が反応性のあるフリーなイオンの状態で存在し、HO₂ラジカルの消失に寄与している可能性が指摘された。

(4)ボックスモデルを用いた気相化学に対する影響評価

本研究で求めた取り込み係数を利用し、ボックスモデル計算を行い、HO₂ラジカルのエアロゾル粒子上不均一反応による消失が大気微量成分濃度に与える影響を見積もった。中国泰山において採取したエアロゾル粒子による取り込み係数の結果を平均化($\gamma_{\text{ave}} = 0.25$)し、ボックスモデル計算を行った結果を図4に示す。灰色線(三角印)が不均一反応を考慮しなかった場合のOH、HO₂、RO₂ラジカル(有機過酸化ラジカル)の濃度日変化、黒線(プラス印)がHO₂ラジカルのエアロゾル粒子による取り込みを $\gamma=0.25$ で考慮した場合の濃度日変化を表す。この結果、不均一反応によりHO₂ラジカルの日中極大濃度は40%程度減少すると予測された。またOHやRO₂の濃度変化にもHO₂不均一消失の影響が間接的に及ぶことが明確になった。さらに、不均一消失を考慮しない場合、日中6時間平均の正味オゾン生成速度が6.4ppbv/hと見積もられていたのに対し、不均一消失を組み込んだ場合、4.3ppbv/hまで減少すると見積もられた。

同様に海洋性大気、都市大気についても、典型的なエアロゾル表面積濃度を用いて計算を行ったところ、HO₂ラジカルの不均一反応は、HO₂自身の濃度だけでなく、OH、過酸

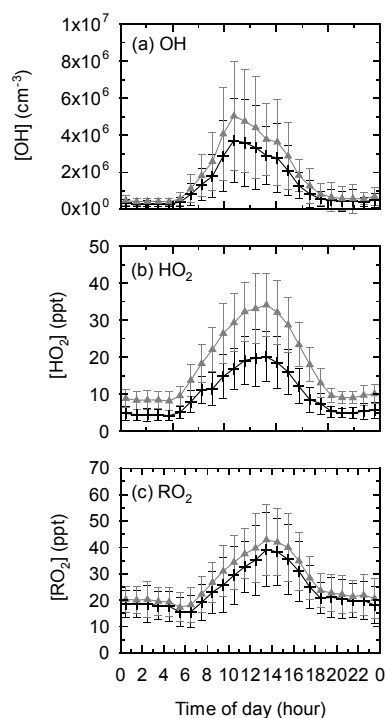


図4 光化学ボックスモデルにより計算された、2006年6月中国・泰山山頂におけるOH、HO₂、RO₂濃度の平均日変化。

黒線+ : HO₂不均一消失あり
灰色線△ : HO₂不均一消失なし

化水素等、HO₂に密接にかかわる物質の濃度に対しても有意な影響を及ぼすことが本研究で明らかとなった。

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 Taketani, F., Y. Kanaya, and H. Akimoto, “Heterogeneous Loss of HO₂ by KCl, Synthetic sea salt and natural seawater aerosol particles”, Atmos. Environ. 43, 1660–1665 (2009). (査読あり)

② Taketani, F., Y. Kanaya, H. Akimoto, “Kinetics of heterogeneous reaction of HO₂ radical at ambient concentration levels with (NH₄)₂SO₄ and NaCl aerosol particles”, J. Phys. Chem. A, 112 (11), 2370 -2377, doi:10.1021/jp0769936 (2008) (査読あり)

[学会発表] (計 7件)

① 竹谷 文一、HO₂ラジカル不均一反応実験：海塩粒子による取り込み、第14回大気化学討論会、横浜市、2008年10月29日

② Taketani, F., “Kinetic Studies of Heterogeneous Reaction of HO₂ Radical with Inorganic and Organic aerosol Particles under the Ambient Concentration”, 20th International Symposium on Gas Kinetics, Manchester, UK, July 21, 2008.

③ 竹谷 文一、HO₂ラジカル不均一反応実験：レボグルコサン粒子との反応-湿度による取り込みの変化-、日本地球惑星科学連合2008年大会、千葉市、2008年5月29日

④ 竹谷 文一、HO₂ラジカルの不均一反応実験：エアロゾル粒子による取り込み係数の決定およびHO₂濃度変動への寄与、日本化学会第88春季年会、東京都豊島区、2008年3月28日

⑤ Taketani, F., “Laboratory studies of heterogeneous reactions of HO₂ radical with inorganic aerosol particles under the ambient conditions”, AGU Fall meeting, San Francisco, CA, USA, December 13, 2007.

⑥ 竹谷 文一、HO₂ラジカル不均一反応実験：無機エアロゾル粒子への取り込み係数の決定、第13回大気化学討論会、名古屋市、2007年11月27日

⑦ 竹谷 文一、HO₂ラジカルの不均一反応実験：NaClと(NH₄)₂SO₄エアロゾルとの反応、日本地球惑星科学連合2007年大会、千葉市、2007年5月21日

6. 研究組織

(1)研究代表者

金谷 有剛 (KANAYA YUGO)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境フロンティア研究センター・サブリーダー
研究者番号：60344305

(2)研究分担者

竹谷 文一 (TAKETANI FUMIKAZU)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境フロンティア研究センター・ポストドクトラル研究員
研究者番号：50377785

駒崎 雄一 (KOMAZAKI YUICHI)

(平成19年度)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境フロンティア研究センター・サブリーダー
研究者番号：80286640

(3)連携研究者

駒崎 雄一 (KOMAZAKI YUICHI)

(平成20年度)

独立行政法人海洋研究開発機構・地球環境フロンティア研究センター・サブリーダー
研究者番号：80286640