

機関番号：56401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20510018

研究課題名(和文) 有機分子が活性化する大気エアロゾル生成機構の解明

研究課題名(英文) Study of aerosol formation activated by organic molecules

研究代表者

長門 研吉(NAGATO KENKICHI)

高知工業高等専門学校・機械工学科・教授

研究者番号：80237536

研究成果の概要(和文)：硫酸蒸気および微粒子に対して有機化合物としてアミンを加えた場合の効果を実験的に測定した。トリメチルアミン(TMA)およびジメチルアミン(DMA)を加えると微粒子の生成・成長が促進されることが観測された。これらのアミンの効果はアンモニアよりも大きかった。TMAを加えた場合の粒子生成機構は均一核生成で、イオン誘発核生成は起こりにくかった。一方、DMAは均一核生成とイオン核生成の両方が効率よく起こることが確認された。

研究成果の概要(英文)：The effects of trimethylamine and dimethylamine on the particle formation and the growth from sulfuric acid vapor were experimentally investigated. The results of the experiments were as follows: 1) The formation and growth of particles have been promoted with increasing  $\text{NH}_3$ , DMA, TMA concentrations. 2) Dominant particle formation mechanism by adding  $\text{NH}_3$  and TMA has been suggested to be homogeneous nucleation. 3) DMA has shown to enhance both homogeneous nucleation and ion nucleation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010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：大気現象、地球変動予測、エアロゾル

## 1. 研究開始当初の背景

大気中には熱力学的に安定な分子クラスター(Thermodynamically Stable Clusters, TSC)が常に存在しており、それらに有機化合物が作用することにより分子クラスターが活性化され核化・成長するという大気エアロゾルの生成機構が提案されていた。この機構は新たな核生成メカニズムとして注目されていたが、理論的な議論のみで観測的な研究

や実験的な研究はほとんど進んでいなかった。TSCは硫酸-水分子のクラスターであると考えられていたが、大気中における粒径1nm程度の中性分子クラスターの観測は技術的に不可能なためTSCの存在は確認されていなかった。また硫酸-水分子クラスターの有機分子による活性化についても実験的に検証されていないのが現状であった。

## 2. 研究の目的

研究代表者はそれまでに  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Air}$  混合ガスと放電により、硫酸分子クラスターおよびナノサイズの硫酸微粒子を生成させ、質量分析法によるクラスターの組成分析やナノ DMA を用いた硫酸ナノ粒子の粒径分布測定を行ってきた。本研究は研究代表者の開発したこれらの技術を応用して、有機分子による硫酸分子クラスターの活性化とそれによる核生成を実験室レベルで検証し、気候モデルに組み込むことができるような有機分子が活性化する微粒子生成機構のモデル化を行うことを目的としている。

## 3. 研究の方法

下層大気中には非常に多くの種類の有機化合物が存在しており、また実際のエアロゾルに含まれている有機化合物の種類も多い。TSC を活性化するためには硫酸分子クラスターの成長を促進できる分子でなければならない。そこで大気中に存在する代表的な有機化合物の中から、硫酸分子クラスターを成長させる可能性が指摘されている有機分子としてアミンを用いて研究を行った。

使用する実験システムでは、 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Air}$  混合ガス中で負極性コロナ放電を行うことによりナノサイズの硫酸微粒子を生成させる。コロナ放電ではイオン核生成によって生成する帯電粒子と均一核生成によって生成する無帯電粒子が混在しているので、帯電微粒子捕集器を用いて帯電粒子を除去する。残った無帯電硫酸ナノ粒子に様々な揮発性有機化合物(アミン)を加え、微粒子の生成が増加するかどうかを CPC による粒子数密度の測定によって、微粒子の成長が促進されるかどうかをナノ DMA による粒径分布測定によってそれぞれ調べた。

## 4. 研究成果

(1) 本研究では  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Air}$  混合ガス中でコロナ放電を行うことによりナノサイズの硫酸微粒子を生成させる。最初に正極性コロナ放電を用いて、安定な硫酸微粒子を行うための条件を実験的に検討した結果、以下の知見が得られた。

①  $\text{H}_2\text{O}$  濃度が一定の場合、生成微粒子濃度は  $\text{SO}_2$  濃度の増加とともに増加した。また、 $\text{SO}_2$  濃度を一定にすると、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度の増加とともに微粒子濃度も増加した。これらの傾向は正極性、負極性ともに同じであった。

② 生成微粒子濃度は測定したすべての  $\text{SO}_2$  濃度および  $\text{H}_2\text{O}$  濃度の条件で、正極性放電の場合が負極性放電の場合より約 1 桁高かった。

③ 正極性放電の場合、生成粒子数の増加とともに帯電粒子の割合は急激に減少したが、負極性放電の場合には帯電粒子の急激な減少

は見られなかった。

④ 正極性放電によって生成した帯電粒子および無帯電粒子の平均粒径は、負極性放電による粒子よりも大きかった。

以上のような生成微粒子の特性を、イオンの質量スペクトル測定の結果と比較して、イオン反応の観点から考察した。正極性放電で生成した正イオンの質量スペクトル中には硫酸を含むイオンは観測されなかったが、主要な正イオンである  $\text{H}_3\text{O}^+$  の生成反応は OH 生成をとまなうことから、正極性放電においても OH との反応により  $\text{SO}_2$  が酸化されて硫酸が生成していると考えられる。さらに、正極性放電では負極性放電にくらべて生成粒子数が多く、また粒径も大きいことから、正極性放電の方が負極性放電よりも生成する硫酸の濃度が高いと推定された。また帯電粒子の割合が低いことからイオン核生成ではなく均一核生成が主要な微粒子生成機構であることがわかった。

(2)  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Air}$  混合ガス中に有機化合物を加えてコロナ放電を行うことにより、ナノサイズの硫酸微粒子の生成・成長に対する有機化合物の影響について実験的に調べた。特に有機物としては近年大気中の微粒子生成への寄与が検討されているアミン(トリメチルアミン、TMA)を用いた。実験の結果、以下の知見が得られた。

①  $\text{SO}_2$  濃度 0.1ppm、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度 1000ppm を含む空气中で正極性の直流コロナ放電を行った。この条件では微粒子の生成は観測されなかったが、TMA を 1.0ppm 加えると微粒子の生成が起こった。また、TMA の濃度を 3.0、5.0ppm と増加させるにつれて微粒子の生成量および生成した微粒子の粒子径は増大した。

② 帯電した微粒子と無帯電の微粒子の粒径分布を別々に測定したところ、両者は良く似ていた。

③ 同濃度のアンモニアを加えた場合にくらべて、TMA を加えた場合の方が、生成粒子量および生成粒子の粒径は大きかった。

以上より、TMA は硫酸クラスターに作用して微粒子を生成・成長させる作用があることが確認された。また微粒子の生成メカニズムとしては、イオンを核としたイオン誘発核生成よりも中性分子のみから起こる均一核生成が主要であることがわかった。アンモニアとの比較では、TMA は 10 倍以上の微粒子生成効果があることが示された。

(3)  $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Air}$  混合ガス中に有機化合物を加えてコロナ放電を行うことにより、ナノサイズの硫酸微粒子の生成・成長に対する有機化合物の影響について実験的に調べた。特に有機物としては近年大気中の微粒子生成への寄与が検討されている 2 種類のアミン(ジ

メチルアミン：DMA およびトリメチルアミン：TMA) とアンモニアを用いた実験を行い、それらが硫酸微粒子の生成・成長に与える効果を比較した。

実験では高純度空気に H<sub>2</sub>O：1000ppm、SO<sub>2</sub>：0.1ppm を加えたガスを用いた。これに NH<sub>3</sub>、DMA、TMA を 0-5.0ppm 加え、直流コロナ放電によるプラズマ反応場を通して微粒子を生成させて、生成微粒子の移動度分布を微分型静電分級器で測定した。

実験の結果、以下の知見が得られた。

① NH<sub>3</sub>、DMA、TMA はいずれも硫酸微粒子の生成・成長を促進する効果がある。

② 粒子の生成量では DMA が最も促進効果が大きい。一方、生成した微粒子の粒径は TMA を加えた場合が最も大きくなり、微粒子の成長に対しては TMA の効果が最も大きい。

③ TMA、NH<sub>3</sub> の主な粒子の生成機構は均一核生成であり、イオン核生成は起こりにくい。

④ DMA では均一核生成およびイオン核生成が共に効果的に起こる。

これらの実験結果から、アミン類はアンモニアよりも硫酸微粒子の生成・成長に効果があるが、アミンの種類によって微粒子の生成・成長を促進させるメカニズムが異なることが明らかになった。

## 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 3 件)

- ① Kenkichi Nagato, Ternary homogenous nucleation by negative corona discharge in NH<sub>3</sub>/SO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/Air mixtures, Journal of Atmospheric Electricity, 査読有, Vol. 31, No. 1, 2011, 1-10
- ② Kenkichi Nagato, Charged particle formation by the ionization of air containing sulfur dioxide, International Journal of Mass Spectrometry, 査読有, Vol. 285, No. 1, 2009, 12-18
- ③ 長門研吉, 放電プラズマによる SO<sub>2</sub> の粒子化機構—放電極性の影響について—, クリーンテクノロジー, 査読無, 19 巻, 2009, 49-52

[学会発表] (計 16 件)

- ① 前田真志, 長門研吉, 放電による SO<sub>2</sub> からの微粒子生成に対するアミンの影響 (第 2 報), 日本大気電気学会第 84 回研究発表会, 2011 年 1 月 7 日, 防衛大学校
- ② 長門研吉, 前田真志, 硫酸微粒子の生成・成長に対するアミンの効果, 第 16 回大気化学討論会, 2010 年 11 月 19 日, 首都大学東京・南大沢キャンパス

③ Kenkichi Nagato, Shinji Maeda, I. K. Ortega, T. Kurtén, Stable ion clusters formed by ionization of air containing sulphur dioxide, ammonia, and amines, エアロゾル国際会議 2010, 2010 年 8 月 30 日, ヘルシンキ大学 (フィンランド)

④ 長門研吉, 前田真志, I. K. Ortega, T. Kurtén, SO<sub>2</sub>、アンモニア、アミンを含む空気の電離により生成するクラスターイオンの解析, 第 27 回エアロゾル科学・技術討論会, 2010 年 8 月 3 日, 名古屋大学シンポジウム

⑤ 前田真志, 長門研吉, 硫酸微粒子の生成・成長に対するアミンの効果, 第 27 回エアロゾル科学・技術討論会, 2010 年 8 月 3 日, 名古屋大学シンポジウム

⑥ 長門研吉, I. K. Ortega, T. Kurtén, SO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> を含む空気の電離によって生成するクラスターイオンの解析, 日本大気電気学会第 83 回研究発表会, 2010 年 7 月 15 日, 岐阜市生涯学習拠点施設, ハートフルスクエア G

⑦ 長門研吉, 空気中の放電で発生するイオン種とその化学過程, 静電気学会シンポジウム, 2010 年 7 月 13 日, 東京大学工学部 2 号館

⑧ 長門研吉, 前田真志, 大気中の微粒子生成に対するアミンの影響, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 27 日, 幕張メッセ

⑨ 前田真志, 野中祐哉, 長門研吉, 放電プラズマによる SO<sub>2</sub> からの微粒子生成に対するアミンの影響, 日本大気電気学会第 82 回研究発表会, 平成 22 年 1 月 8 日, 情報通信研究機構

⑩ Kenkichi Nagato, Properties of the ions generated by bipolar and unipolar chargers, 第 28 回アメリカエアロゾル学会年会, 平成 21 年 10 月 29 日, Hyatt Regency Minneapolis, Minnesota, USA

⑪ 長門研吉, 野中祐哉, 前田真志, コロナ放電による SO<sub>2</sub> の微粒子に対する NH<sub>3</sub> の効果, 第 33 回静電気学会全国大会, 平成 21 年 9 月 10 日, 東京都市大学

⑫ K. Nagato, H. Yoshizumi, Y. Nonaka, K. Fukagawa, Particle formation by corona discharge in air containing sulfur dioxide, 第 18 回核生成と大気エアロゾルに関する国際会議, 平成 21 年 8 月 12 日, Prague, Czech Republic

⑬ 野中祐哉, 前田真志, 長門研吉, コロナ放電による SO<sub>2</sub> の微粒子に対する NH<sub>3</sub> の影響, 第 26 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 平成 21 年 8 月 20 日, 岡山大学

⑭ 長門研吉, 大気圧イオン化質量分析法による放電プラズマ中の SO<sub>2</sub> 酸化過程の解析, 第 57 回質量分析総合討論会, 平成 21 年

5月14日、大阪国際交流センター

⑮長門研吉、放電プラズマによるSO<sub>2</sub>からの微粒子生成、日本大気電気学会第80回研究発表会、平成21年1月8日、東京理科大学

⑯長門研吉、直流コロナ放電によるSO<sub>2</sub>からのナノ粒子生成に対する放電極性の影響、第25回エアロゾル科学・技術研究討論会、平成20年8月20日、金沢大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

長門 研吉 (NAGATO KENKICHI)

高知工業高等専門学校機械工学科・教授

研究者番号：80237536