

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310019

研究課題名(和文) 乾性沈着表面抵抗の定量法の開発

研究課題名(英文) Development of evaluation method for dry deposition surface resistance

研究代表者

忽那 周三 (Kutsuna, Shuzo)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：60344131

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円、(間接経費) 4,320,000円

研究成果の概要(和文)：乾性沈着表面抵抗は、大気汚染モデルの入力データとして重要である。矩形パルスによる攪拌チャンパー実験により、二酸化硫黄とアルデヒド類の粒子試料(粘土鉱物など)への乾性沈着表面抵抗を異なる湿度下で決定した。その値は吸着と区別され、粒子試料の吸湿特性に依存した。アルデヒド類の水和(ジオール生成)反応の活性化自由エネルギー変化を水クラスターモデルにより計算した。計算値と実験値のよい相関を用いて、実験値のないアルデヒドの水和反応速度定数を推算した。

研究成果の概要(英文)：Dry deposition surface resistance is an important input data for air quality model. Rectangular pulse experiments with a stirring chamber were used to determine dry deposition surface resistance of SO<sub>2</sub> and aldehydes on powder samples such as clay minerals under different relative humidities. The deposition surface resistance was distinguished from adsorption and depends on hygroscopic characteristic of the test powder samples. The activation Gibbs free energy changes of hydration, that is, diol formation reaction for a series of aldehydes were calculated using a water-cluster and polarizable continuum hybrid model. Good correlation between the calculated values and available experimental ones could evaluate the experimentally unavailable rate constants for diol formation of aldehydes in aqueous solution.

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：環境モデル 光化学大気汚染 沈着表面抵抗 アルデヒド 水和反応 表面水 二酸化硫黄

1. 研究開始当初の背景

光化学大気汚染の原因の推定や予測等において、従来からの課題として乾性沈着過程(大気成分の地表、湖沼や樹木等への乾性沈着過程)をより詳しく大気汚染モデル(大気質モデル)に組み込むことが提唱されてきた。乾性沈着過程は、複数の過程からなる抵抗モデルにより定量化される。このうち、大気成分  $X$  と沈着表面の化学的性質に依存するのが、地表面抵抗  $R_g(X)$  および葉表面抵抗(クチクラ表面抵抗)  $R_{cut}(X)$  であり、この部分の誤差の大きいことが乾性沈着過程の定量化において障害となっている。

沈着表面抵抗  $R_g$ 、 $R_{cut}$  の観測データは、一部の大気成分を除きほとんどない。そのため、乾性沈着過程を大気質モデルに組み込む際に、 $R_g$ 、 $R_{cut}$  はスケーリング法により決定される。 $R_g$  を例にとって説明すると、比較的観測データが整備されている二酸化硫黄( $SO_2$ )とオゾン( $O_3$ )の  $R_g(SO_2)$ 、 $R_g(O_3)$  観測データを基準にとり、(1)式のようにスケーリング係数  $\alpha$ 、 $\beta$  を用いて計算した  $R_g(X)$  を大気質モデルの入力データとして用いている。

$$\frac{1}{R_g(X)} = \frac{\alpha_g(X)}{R_g(SO_2)} + \frac{\beta_g(X)}{R_g(O_3)} \quad \dots(1)$$

現在、スケーリング係数は  $X$  と基準物質( $SO_2$  または  $O_3$ )の物性  $\alpha$  は気液平衡定数(ヘンリー定数)  $\beta$  は酸化電位により決定されている。このスケーリング係数の決定方法は、「地表面や葉表面が水で覆われていて  $X$  の水への溶解性や水中での反応性が  $R_g$ 、 $R_{cut}$  をコントロールする」との仮定に拠っている。しかし、地表面、葉表面とも一様に水で覆われていないこと、表面水は種々の溶存物質を含むこと、酸化反応以外に様々な反応があることを考えれば、この仮定はかなり大雑把である。このことはスケーリング法の提唱者自身も指摘している。

2. 研究の目的

本研究では、光化学大気汚染の主要な原因物質であるアルデヒド類を対象物質として、室内実験による沈着表面抵抗(地表面抵抗または葉表面抵抗)と関連物性データの観察結果に基づき、スケーリング係数の決定方法を提案することを目的とする。具体的には、地表面抵抗を室内実験で観察する方法を開発・整備して観察し、表面水量等との関係を調べる。また、アルデヒド類の水和反応機構を理論計算により明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 沈着表面抵抗の観察のために、図1に示す装置を試作した。ガラスセルの底面にテフロン板を敷き、その中央に加工した窪みに粘土鉱物等の土壤成分試料を設置した。土壤成分は、恒温水槽中で一定温度(22 )として所定湿度に調整したガスを流通させて平衡になった後、試料ガスと接触させた。試料ガスは、シリンジポンプを用いて矩形パルス

状に導入し、ガラスセル通過後の試料成分の時間応答を観察した。 $SO_2$  の測定には  $SO_2$  測定計を用い、アセトアルデヒド( $CH_3CHO$ )の測定には自動サンプリングバルブ付きのガスクロマトグラフ(検出器 FID)を用いた。ガラスセル内は、攪拌翼と邪魔板を用いて導入後すぐに試料ガスが完全に混合されるようにした。湿度、土壤成分占有面積および導入ガス流量を変えて観察データを蓄積した。 $SO_2$  測定に用いたセル容積は  $0.417 \text{ dm}^3$ 、 $CH_3CHO$  測定に用いたセル容積は  $0.196 \text{ dm}^3$  である。

試料ガスの土壤成分への取り込みのうち、不可逆なものを沈着速度  $k_D$ 、可逆なものを吸着速度  $k_A$  とし、簡単なモデルを用いて時間応答のシミュレーション計算を行った。各湿度において、異なるガス流量と土壤成分占有面積の一連の観察データを同時に再現するように、 $k_D$  を  $k_A$  と分離して決定した。シミュレーション計算による  $k_D$ 、 $k_A$  等パラメータの最適化には、ソフトウェア FACSIMILE を用いた。

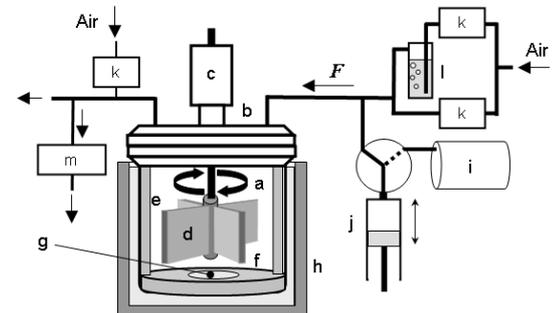


図1. 沈着表面抵抗測定装置の概要 : a. ガラスセル、b. 支持台、c. モーター、d. 攪拌翼、e. 邪魔板、f. 土壤成分試料支持テフロン板、g. 土壤成分等試料、h. 恒温水槽、i. 測定対象物質( $SO_2$ 、 $CH_3CHO$  等)、j. プログラム制御シリンジポンプ、k. 流量調整器、l. 加湿器、m. 測定系

(2) 土壤成分の粘土鉱物等の吸湿等温線を磁気浮遊天秤を用いた重量法により測定した。磁気浮遊天秤はガラス容器と接続して密閉系とし、試料部に粘土鉱物等の粉末試料を設置した。容器内に乾燥 AIR を流通させながら 105 で重量変化がなくなるまで乾燥させた後、容器を恒温水槽につけて所定温度とした。その後、加湿した窒素を一定流量で 10 時間以上流通させた後、重量増加量から吸着水分量を求め、吸湿等温線を得た。ガスの湿度は、容器通過後のガスを鏡面冷却式露点計で測定し求めた

(3) 水表面への総括物質移動係数  $K$  を二相フロー法実験により  $CH_3CHO$  について測定した。 $K$  は、二相フロー装置に導入する  $CH_3CHO$  試料ガスの流量、装置通過前後の  $CH_3CHO$  濃度および気液接触面積から決定した。二相フロー装置は、気液別々の回転数で攪拌できる構造とし、 $CH_3CHO$  は、多重反射

セル(光路長 86 m) とフーリエ変換赤外分光光度計により定量した。

(4) アルデヒド類の水和反応について、複数の水分子が触媒として働く水クラスター反応モデルを構築し、水合反応の活性化自由エネルギー等を理論計算により求めた。また、気液界面(表面水)と水中(バルク水)の反応性の違いとその原因を明らかにした。

#### 4. 研究成果

(1) 沈着表面抵抗のスケーリング法基準物質である  $\text{SO}_2$  について、土壌成分のモデル化合物(粘土鉱物等)4種類に対する沈着表面抵抗を観察した。図2に、用いたモデル化合物について測定した吸湿等温線を示す。

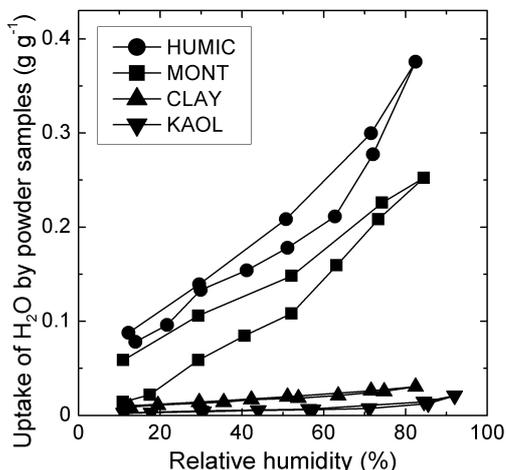


図2. 用いたモデル化合物の吸湿等温線

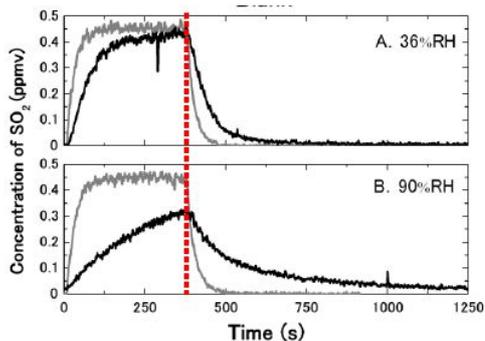


図3. 相対湿度 36% (A) と 90% (B) 下、 $\text{SO}_2$  を矩形パルス状に導入時(ガス流量毎分  $0.800 \text{ dm}^3$ 、導入時間  $375 \text{ s}$ ) の  $\text{SO}_2$  濃度の時間応答. 灰色: 直接測定、黒色: ブランクセル通過後。

図3に、モデル粒子を設置しないセル(ブランクセル)に  $\text{SO}_2$  を矩形パルス状に導入した場合の結果を示す。 $\text{SO}_2$  導入中(375s 間)の  $\text{SO}_2$  濃度増加速度とそれ以降の  $\text{SO}_2$  減少速度が相対湿度 36% と 90% で異なり、 $\text{SO}_2$  がガラスセル内壁に吸着等することがわかった。これは、ガラスセル内壁の表面水への  $\text{SO}_2$  の溶解平衡 ( $\text{HSO}_3^-$  または  $\text{SO}_3^{2-}$  への解離を含む) を仮定することにより、ガス流量を毎分 0.25、

$0.40$ 、 $0.60$ 、 $0.80 \text{ dm}^3$  と変えた ( $\text{SO}_2$  導入時間は絶対量が等しくなるように順に 1200、750、500、375s と設定) 観察データをヘンリー定数と解離平衡定数の文献値を用いて矛盾なく説明できた(図4)。説明では表面水の pH 変化も考慮した。水中の  $\text{SO}_2$  の酸化による除去速度は文献値が確定していないので気相濃度に 1 次比例するパラメータとして取り扱った。このように  $\text{SO}_2$  の沈着表面抵抗観察実験では装置壁面での消失等が無視できず、それが実験精度を悪くする原因となった。 $\text{SO}_2$  の消失を起こさない装置材質の検討等が今後の課題である。今回は、上記説明に用いたガラスセル内壁面への取り込み速度定数等を固定して、モデル化合物を用いた実験の観察データを解析した。

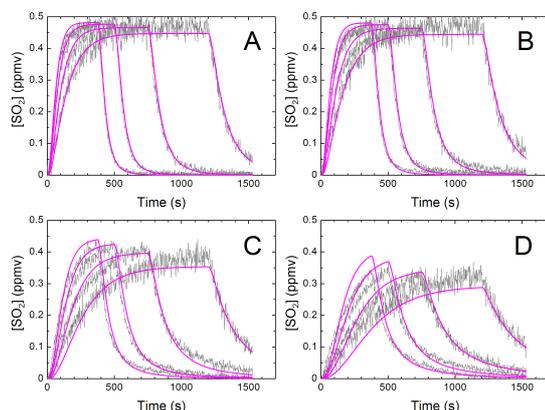


図4. ブランクセル通過後の  $\text{SO}_2$  応答観察結果(黒色)と再現計算結果(ピンク色)。A, B, C, D は相対湿度 20%、36%、72%、90%。

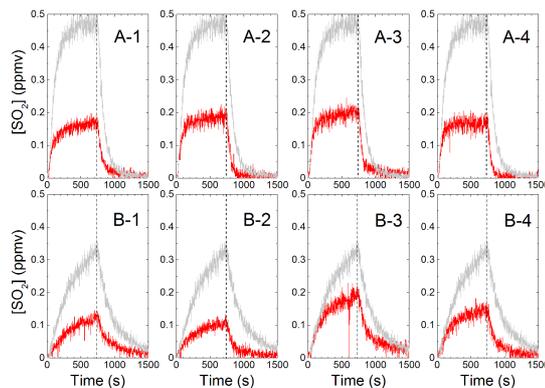


図5. 相対湿度 36% (A) と 90% (B) における各モデル化合物(1.HUMIC, 2.MONT, 3. CLAY, 4. KAOL) 設置時(設置占有面積は底面の 25%) の  $\text{SO}_2$  応答観察結果(赤線)。灰色線はブランクセルの場合。

図5に、4種類のモデル化合物を設置して同様の実験を行った結果を示す。相対湿度 36% では、モデル化合物間で大きな差はみられないが、湿度 90% では差がみられ、HUMIC、MONT では吸着 ( $k_a$ ) または沈着 ( $k_d$ ) により、CLAY、KAOL よりも  $\text{SO}_2$  濃度が低い。この傾向は、図2に示す含有水分量の大きさの傾

向と対応した。

各モデル化合物について、湿度毎に、ガス流量とモデル化合物占有面積が異なる計 12 組の観察データを同時に再現する  $k_d$  と  $k_a$  を区別してシミュレート計算により決定した。得た  $k_d$  からセルの高さ  $h$  を用いて  $(k_d h)^{-1}$  により沈着表面抵抗  $R_s$  を求めた。得た  $R_s$  を各モデル化合物の含有水分量に対して図 6 に示す。含有水分量が多くなると、 $R_s$  は一定値を示す傾向がみられ、その値は大気質モデルで採用される  $R_s$  (地表面の種類や気象条件等により異なる値) の範囲に含まれた。一方、図 2 と図 6 から、 $R_s$  は相対湿度でなく、土壌成分種類または水分含有量に依存しており、土壌構成成分の吸湿特性が表面抵抗に反映されている。

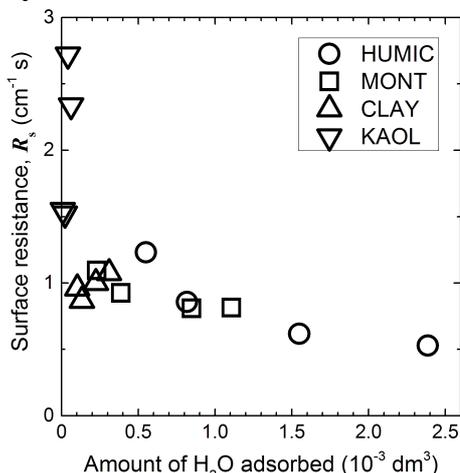


図 6. モデル化合物含有水分量と  $\text{SO}_2$  の表面抵抗  $R_s$  の関係

(2)  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の沈着挙動の相対湿度依存性を観察した。大気質モデルで、 $\text{CH}_3\text{CHO}$  の乾性沈着は有意でないとされている。図 7 に、二相フロー法により液相の攪拌状態を変えて水表面への総括物質移動係数  $K$  を測定した結果を示す。 $K$  は  $0.2 \text{ cm s}^{-1}$  程度の値であり、表面抵抗  $R_s$  として  $5 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$  に相当する。

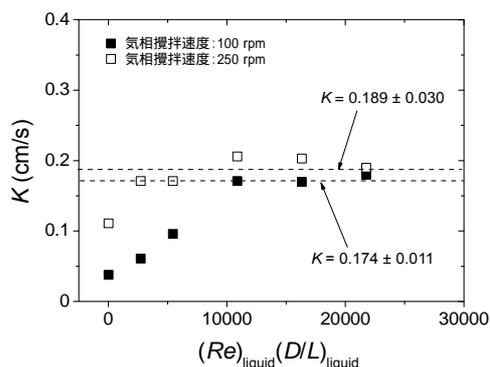


図 7. 液相の攪拌に対する  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の気液界面総括物質移動係数

図 8 に、矩形パルス法の実験結果を示す。 $\text{CH}_3\text{CHO}$  導入終了後のブランク時の  $\text{CH}_3\text{CHO}$  濃度は時間に対して指数関数的に減少し、その減少速度定数はセル容積とガス流量の比

から計算される値と一致し、完全混合が成立し、また装置内壁面への  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の吸着が起きないことが確認できた。

相対湿度 80% 下、HUMIC の場合の  $\text{CH}_3\text{CHO}$  濃度変化はブランクの場合とほぼ一致しており、HUMIC に対して  $\text{CH}_3\text{CHO}$  が吸着および沈着しないことがわかる。一方、MONT については  $\text{CH}_3\text{CHO}$  導入中はブランクより明白に  $\text{CH}_3\text{CHO}$  濃度が低く、また導入終了後  $\text{CH}_3\text{CHO}$  濃度減少速度はブランクより小さく、MONT に吸着した  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の脱着がみてとれる。

相対湿度 20% 下では、MONT の吸着または脱着が著しくなり、導入終了後 200 s 以降  $\text{CH}_3\text{CHO}$  はほぼ一定濃度を示しており、MONT 表面からの脱着が律速となる吸着  $\text{CH}_3\text{CHO}$  の挙動が推定された。HUMIC でも、80% RH の場合と異なり、 $\text{CH}_3\text{CHO}$  導入中の  $\text{CH}_3\text{CHO}$  濃度がブランクより低いことから吸着または脱着の起きることがわかった。このような相対湿度依存性の傾向は、 $\text{SO}_2$  の場合と反対の傾向であり、水への表面抵抗が  $5 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$  程度になると、水は大気成分の吸着または沈着を妨害することがわかる。尚、スケール係数の推定法を検証するためには、乾性沈着が有意とされているホルムアルデヒド ( $\text{HCHO}$ ) 等の同様の実験が有効だが、研究期間内に実験を終了できなかった。

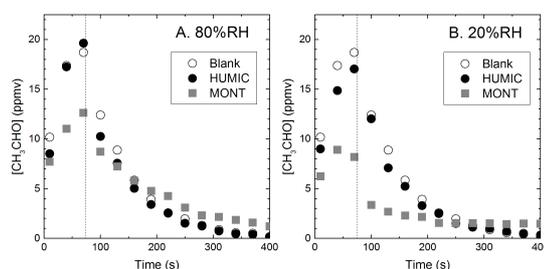


図 8. 相対湿度 80%(A)と 20%(B)下、矩形パルス状に導入時(ガス流量毎分  $0.16 \text{ dm}^3$ 、導入時間 75 s)の  $\text{CH}_3\text{CHO}$  濃度の時間応答。HUMIC (●) MONT (■) がある場合とモデル粒子ない場合(ブランク, ○)。

(3) アルデヒド類の水和反応 ( $\text{gem}$ -ジオール生成反応:  $\text{RCHO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{RCH}(\text{OH})_2$ ) は、乾性沈着過程および環境中カルボン酸生成過程を理解するために重要である。この反応について、アルデヒドと 7 分子または 8 分子の水クラスターからなる水合反応モデルを構築した。ジオール生成を導くアルデヒドの水素移動反応は、水分子の配向に依存し、段階的または協奏的反應の 2 つの異なるモデルで記述された。水素移動に直接関与する水分子の数は、協奏反應モデルでは 3 分子、 $\text{H}_3\text{O}^+$  イオン反應中間体を経由する段階的反應モデルでは 3~5 分子である。 $\text{CH}_3\text{CHO}$ 、 $\text{HCHO}$  及び  $\text{CCl}_3\text{CHO}$  の水合反應の活性化自由エネルギー  $-\Delta G^\ddagger$  (298K) 及びジオール生成自由エネルギー  $-\Delta G$  (298K) に対して、いずれのモデル

も計算値と実験値の間に 0.99 以上の相関係数をもつ線形関係の成立することがわかった。この関係を用いて実験値が報告されていない  $\text{CF}_3\text{CHO}$ 、 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CHO}$  等の水溶液中での  $\Delta G^\ddagger$  及び  $\Delta G$  を推算することができた。

さらに、気液界面(水表面)とバルク水(水中)の反応性を比較した結果、上記水素移動反応は協奏的機構よりも段階的機構が優先し、また水表面の反応性がバルク水よりも高いことを見出した。アルデヒド類の水和反応性は、水表面での水の配向性に大きく依存し、水表面での反応性がバルク水よりも高い機構は、関連する  $\text{H}_3\text{O}^+$  の結合角の小さな変化により説明できた。

#### 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)

[学会発表](計8件)

瀬戸口修、Reactivity of aldehyde with water at the interface and in bulk、The 247th ACS National Meeting、2014年3月18日、ダラス(米国)

阿部達也、忽那周三、村野健太郎、二酸化硫黄の乾性沈着表面抵抗に及ぼす相対湿度の影響(室内実験)、第54回大気環境学会、2013年9月19日、新潟市

瀬戸口修、Reactivity of Aldehyde Hydration: Bulk versus Interface、15th International Conference on Density Functional Theory and its Applications、2013年9月10日、ダラム(英国)

瀬戸口修、Estimating activation free energy for hydration of perfluoroaldehyde and glyoxal、The 245th ACS National Meeting、2013年4月9日、ニューオーリンズ(米国)

瀬戸口修、ペルフルオロアルデヒド水和反応の理論化学計算、日本化学会第93春季年会、2013年3月22日、草津市

阿部達也、忽那周三、村野健太郎、ストリップング法による乾性沈着表面抵抗の観察(1)二酸化硫黄、第53回大気環境学会、2012年9月14日、横浜市

瀬戸口修、Aldehyde Hydration in Aqueous Solution: Estimating Activation Free Energy for Perfluoroaldehyde、22nd International Symposium on Gas Kinetics、2012年6月19日、ボルダー(米国)

瀬戸口修、アルデヒドの水和反応：水分子数と置換基の効果、日本化学会第92春季年会、2012年3月25日(横浜市)

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

忽那 周三 (KUTSUNA, Shuzo)  
産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長  
研究者番号：60344131

##### (2)研究分担者

小池 和英 (KOIKE, Kazuhide)  
産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員  
研究者番号：10356959

瀬戸口 修 (SETOKUCHI, Osamu)  
産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員  
研究者番号：00357328

陳 亮 (CHEN, Liang)  
産業技術総合研究所・環境化学技術研究部門・主任研究員  
研究者番号：70371060