

海塩粒子の変質に及ぼす酸性物質の影響

An effect of the acidic species on the modification of sea-salt aerosols

研究代表者 独立行政法人国立環境研究所 大気圏環境研究領域 主任研究員 高見 昭憲
Atmospheric Environment Division,
National Institute for Environmental Studies,
Senior Researcher, Akinori TAKAMI

和文アブストラクト

反応性ハロゲンのソースと考えられている海塩粒子に関する最近の観測によると、組成変化を起こした海塩粒子の割合が上層において多いという報告がなされている。海塩粒子の組成変化を起こす原因としては、ガス吸収速度が海塩粒子の成分などに依存することが考えられる。本研究では、SO₂の疑似海水への吸収実験を行い、その吸収速度（取り込み係数）を測定した。その結果、SO₂の吸収速度は疑似海水と純水の場合でほぼ同じであり pH 依存性についてもあまり差がなかった。このことより海塩への酸性物質の吸収は従来から用いられてきた SO₂の取り込み係数を利用できることがわかった。また、海塩粒子変質の鉛直勾配メカニズムに関して、海塩の成分が関与している可能性は低い。

Abstract

Rate coefficient (uptake coefficient) of SO₂ absorption on pure water and synthetic sea salt solution was measured by using the impinging flow method with a laser induced fluorescent method. The uptake coefficients of SO₂ on pure water and synthetic sea salt solution at pH = 7 were $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ and $(3.3 \pm 0.2) \times 10^{-3}$, respectively. This result shows that the uptake of SO₂ on both pure water and synthetic sea salt solution are almost similar, and thus the uptake coefficients obtained for pure water may be applied for the sea salt aerosol solution. The composition of sea salt solution was not the reason for the variation of aerosol chemical composition with altitude.

1. 目的

春季北極域でのオゾン消失の原因物質と考えられている反応性ハロゲンは、大気中エアロゾルの主成分の一つである海塩粒子と SO₂などの酸性物質との不均一反応を通じて放出されている。ここで不均一反応とは酸性物質

の海塩粒子への吸収とハロゲンの放出を含む一連のプロセスのことである。海塩粒子は、ハロゲンを放出することにより、その組成が海水と比べて変化する。最近の報告によると（Hara et al. エアロゾル学会要旨 2001）組成変化を起こした海塩粒子の割合は上層において多く観測されている。この、組成変化

の高さ方向の依存性は臭素化合物の鉛直分布の重要な要因となっている可能性がある。

組成変化した海塩粒子の割合が上層において多い原因として、

1. 海表面からの新粒子の供給
2. 酸性物質濃度の鉛直勾配
3. 組成変化プロセスの高度による違い

などが考えられる。1 や 2 については、春季でも海表面が氷で覆われていることや、酸性物質の濃度勾配が観測されないときにも、上層で組成変化した粒子の割合が多いと報告されており、必ずしも上層において組成変化した粒子が多いことを説明できない。

組成変化プロセスが上層と下層で異なる可能性として、酸性物質の海塩粒子へのガス吸収速度が海水の成分、pH、温度、湿度などに依存することが考えられる。実際、Von Glasow ら (GRL, 28, 247 - 250) は、湿度の上昇とともに、海塩粒子の pH が下がるプロセスをモデル計算をもちいて説明している。pH が下がれば酸性物質と海塩粒子の不均一反応は抑制され海塩粒子の組成変化は起こりにくくなると考えられる。

これまで、酸性物質のエアロゾルへの吸収速度は純水を用いて行われてきたが、純水と海水ではガス吸収プロセスが異なる可能性がある。実際、ハロゲンの代表例であるヨウ素の海水への吸収実験では、純水の場合に比べ吸収速度が大きくなった。本研究では、酸性物質、主に SO₂ の疑似海水への吸収実験を行い、海水の成分、pH、などが SO₂ の吸収速度（取り込み係数；uptake coefficient）にどのような影響を及ぼすのかを検討し、変質過程の鉛直勾配のメカニズムについて検討する。

2. 研究経過

SO₂ の海水への吸収実験は、インピンジン

グフロー法とレーザー誘起蛍光法を組み合わせで行う。インピンジングフロー法は独自の方法で、概略を以下に示す。70 Torr 程度に減圧したセルの上方からガスを、下方から液体を流し、安定した気液界面を生成する。気液界面上にガス吸収に伴うガスの濃度分布が形成され、その濃度分布をレーザー誘起蛍光法で測定することにより、ガスの取り込み係数 (uptake coefficient, γ) を算出した。

それまで、可視域のみで使用していた色素レーザーを改良し紫外領域で測定できるようにした。そして、SO₂ のレーザー誘起蛍光スペクトルを測定し、既存のスペクトルと比較して、SO₂ であることを確認した。取り込み係数測定には SO₂ $\tilde{C} \leftarrow \tilde{X}$ 遷移の (112)-(000) バンドのバンドヘッド (224.34nm) を用いた。

取り込み係数の測定には、純水（イオン交換した 1 回蒸留水）と疑似海水を用いた。疑似海水は成分が明示されている Instant Ocean 社製の疑似海水を用いた。

単位表面積、単位時間あたりに正味移動する物質量は、気液界面に衝突する全分子のうち正味取り込まれる分子の量で表される（その係数が取り込み係数 γ ）。一方、界面近傍における分子輸送は分子拡散と考えられるので、Fick の拡散法則で表される。ゆえに、界面では以下の関係が成り立つ。

$$D \frac{dC(z)}{dz} = \gamma \frac{v_m C_s}{4} \quad (1)$$

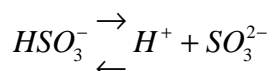
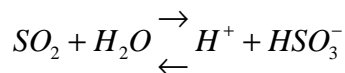
ここで $C(z)$ は界面からの距離 z の位置での分子の濃度、即ち、濃度分布、 C_s は分子の気液界面での濃度、 v_m は平均分子速度、 D は分子の気相での拡散係数である。濃度分布測定から $dC(z)/dz$ 、および C_s が、また、計算により v_m 、 D が得られ、その結果(1)式から取り込み係数 γ が求められる。これまで、バルクの気相濃度から取り込み係数を求

めていたが、本方法で初めて気液界面近傍での濃度分布の直接測定が行われ、その結果、取り込み係数が求められるようになった。

3. 研究成果

Fig.1 a)に純水と疑似海水を下方より流し、上方よりSO₂を流した場合の気液界面近傍の濃度分布を示す。ここから求めたpH=7での純水と海水への取り込み係数はそれぞれ(3.0±0.2)×10⁻³, (3.3±0.2)×10⁻³であった。誤差の範囲内で両者は一致していた。疑似海水を用いたヨウ素の実験では、溶液に含まれるイオンなどとの反応によって取り込み係数が純水の場合に比べ大きくなることが報告されているが(Takami et al. JAC, 39, 139-153)、SO₂の場合には疑似海水に含まれるイオンなどとの反応はほとんど無視でき、SO₂の疑似海水へのガス吸収速度(取り込み係数)は、純水の場合とほぼ同じと考えられる。

純水に塩酸や硫酸を加え酸性にした場合、SO₂のガス吸収速度は減少していく。疑似海水の場合について、塩酸を疑似海水に加えpH=3.5に調製し取り込み係数を測定した(Fig.1 b)。その結果、純水の場合と同じように取り込み係数は減少し、(1.0±0.1)×10⁻³であった。SO₂の場合、溶液への吸収は溶液中でのSO₂と水との反応によって促進されると考えられる。



酸性溶液中では、この平衡反応がSO₂側に偏っているため、ガス吸収が減少すると解釈されている。疑似海水の場合も同様の反応により取り込み係数が小さくなったと考えられる。このことより海塩への酸性物質の吸収は従来

から用いられてきたSO₂の取り込み係数を利用できることがわかった。また、海塩粒子変質の鉛直勾配メカニズムに関して、海塩の成分が関与している可能性は低い。

Von Glasowら(GRL, 28, 247 - 250)によれば湿度の増加に伴い海塩粒子の希釈が進み、海塩粒子中の塩素イオン濃度が小さくなる。気相の塩化水素濃度が一定だとすると、ヘンリー定数は一定なので、塩素イオン濃度が減少すれば、水素イオン濃度が増加し、結果的にpHが下がる。因果関係を要約すると、湿度の上昇とともに、海塩粒子のpHが下がりSO₂などのガス吸収は小さくなり、海塩粒子は変質を受けにくくなる。

境界層より上部では一般的に湿度は境界層内部より低くなるので、エアロゾルのpHはあまり変わらず、酸性物質の濃度勾配がなければ上層ほど変質した粒子が多いと考えられる。実際、測定によれば、境界層より上部での変質粒子の割合は境界層内部より多いことが報告されている。しかし、境界層内部においては、高度とともに湿度が高くなるにもかかわらず、変質した海塩粒子の割合が増加している例もあるため、単純に湿度勾配とそれに伴うpHの変化が粒子変質を支配しているとは言い難い。

4. 今後の課題と発展

海水の成分、湿度以外の要因としては温度が挙げられる。酸性物質の海塩粒子への吸収に対する温度の効果をもう少し詳細に検討する必要がある。また、他の大気微量化学種の影響(ラジカルなど)に関しても検討していく。

5. 発表論文リスト

なし

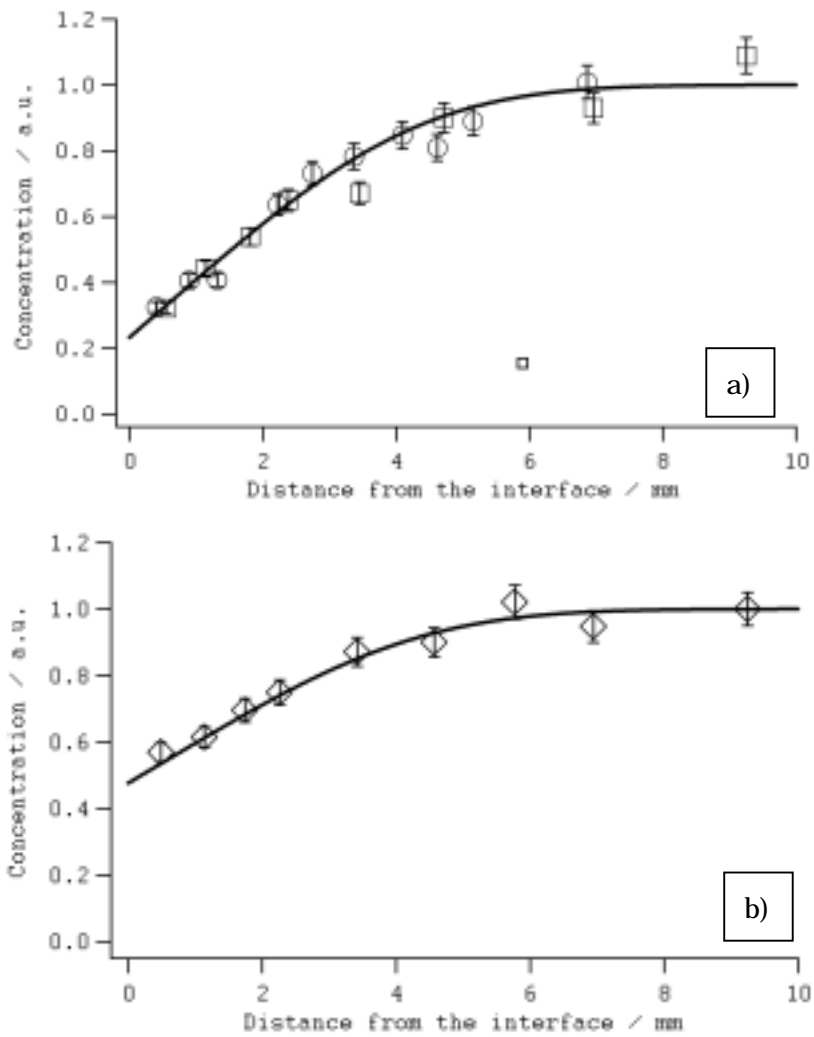


Fig.1 Concentration distribution of SO_2 near the aqueous surface
 Round; Water (pH=7), Square; Sea salt solution (pH=7), Diamond; Sea salt solution (pH=3.5), Line; Fluid dynamic simulation of SO_2 concentration for $\gamma_{\text{SO}_2} = 3 \times 10^{-3}$ (a) and 1×10^{-3} (b). Steep slope corresponds to the high absorption of SO_2 by liquid. The concentration distribution of SO_2 on synthetic sea salt solution of pH=7 has nearly the same slope as that on pure water of pH=7. While, the concentration distribution of SO_2 on synthetic sea salt solution of pH=3.5 has more gradual slope than other two. Low pH solution takes less gaseous SO_2 than neutral solution.