

SO₂からの硫酸エアロゾル生成におけるダイナミクス

小原ひとみ（産業技術総合研究所）

1. はじめに

環境中の気相化学反応の多くは、光化学反応により生成する OH ラジカルから引き起こされる¹⁾。大気中の二次粒子の生成も、この OH ラジカルによる気相酸化反応が引き金になることが多い。大気中に広く分布する硫酸エアロゾルの一部も、SO₂ と OH との反応により硫酸分子が生成し、蒸気圧の低い硫酸が周囲の水と結合して核となり、液滴粒子を生成する gas-to-particle conversion により生じる。このようにして生成・成長した硫酸液滴は大気中に広く分布するが、特に成層圏に存在するものはバックグラウンドエアロゾルと呼ばれ、極成層雲 (PSCs) 生成に寄与すると言われている²⁾。

しかしながら、気相反応に比較すると、液滴への相変化を含む粒子生成あるいは変質に対する知見は少なく、粒子生成予測のための定量的なデータが不足している段階である。その大きな原因の一つには、シミュレーション実験を行うにあたり、大気濃度に近い低濃度の反応ガス、あるいはそれらの反応から生じる生成物の反応器の壁面に対する吸着損失が大きいため、それらの正確な分析が困難であることがあげられる。

SO₂ からの硫酸エアロゾル生成反応において最も興味深い相変化 (硫酸分子→硫酸液滴) を観察するためには、硫酸ガスを含む反応ガスを反応系に供給する必要があるが、蒸気圧の低い硫酸をガスとして得るのは非常に困難である。

そこで本研究では、低濃度の SO₂ からの粒子生成を観察し、反応ガスと生成粒子との関係を明らかにするために、壁面のロスをも最小限に抑えた流通式反応容器を製作し、SO₂、O₃ 及び水蒸気を含む精製空気に紫外光照射を行った。O₃ の光分解から得られた OH ラジカルと低濃度 (サブ ppm レベル) の SO₂ との反応を開始反応とする連鎖反応として粒子を生成させ、粒子の計測ならびに組成分析を行った。

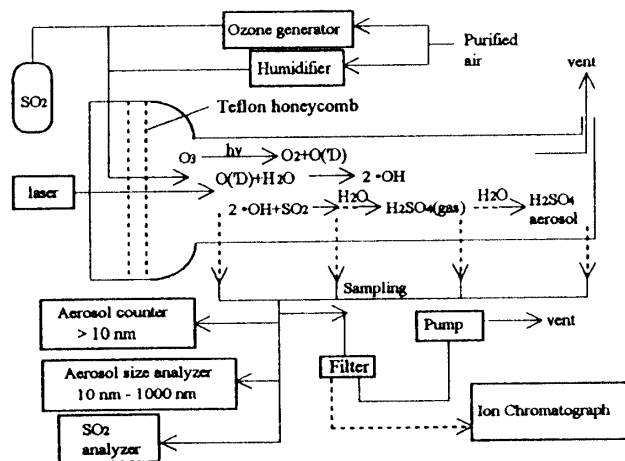


Fig. 1 Schematic Diagram of a Flow-Type Reactor

2. 実験

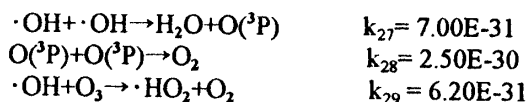
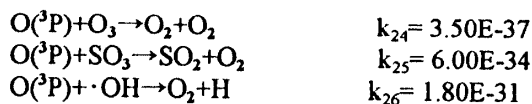
本実験では、流通式のガラス反応容器とエキシマレーザー光源 ($h\nu = 248 \text{ nm}$) から構成する光化学エアロゾル反応実験装置を使用した (Fig. 1)。このフローリアクタは整流部と光照射部からなり、反応ガスは光照射部で層流に保たれる。反応管の中心軸上にレーザー光を照射することで、壁面の影響を受けることなく粒子生成反応を起こすことができる。この反応容器に、SO₂、O₃ 及び水蒸気を含む空気を層流で流し、248 nm のレーザーパルス光を照射した。SO₂ はこの波長では光分解せず、O₃ の光分解反応が気相化学反応から粒子生成を引き起こす開始反応となる。光照射管の位置を反応時間 0 秒とし、サンプリング管の先端の位置を前後に移動させて反応時間の異なる試料を取り出した。反応時間毎の粒子の計測は走査型モビリティ粒径分析器 (TSI SMPS 3934) により行った。また、粒子の化学成分は、テフロンフィルタ

ーを 8 枚重ねて粒子を捕集し (捕集効率 > 99%)、水に溶解させてイオンクロマトグラフ (横河アナリティカルシステムズ、IC 7000D) で分析した。実験はすべて、大気圧下、室温で行った。

モデル計算は、気相化学反応と粒子生成ダイナミクスを組み合わせ、さらにレーザー照射部と非照射部間の反応種の拡散による濃度勾配を考慮して構築した (Table 1)。硫酸からの粒子転換速度を J とし、この J の値を実験値にフィットさせて方程式を完成させた。

Table 1

Chemical Reactions			
$\text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$	$k_1 = 1.81$	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$	$k_{12} = 6.70\text{E-}11$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot \text{OH}$	$k_2 = 2.20\text{E-}10$	$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{13} = 1.80\text{E-}14$
$\cdot \text{OH} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot \text{HOSO}_2 + \text{M}$	$k_3 = 2.00\text{E-}31$	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$k_{14} = 3.20\text{E-}17$
$\cdot \text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{SO}_3$	$k_4 = 4.33\text{E-}13$	$\cdot \text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \cdot \text{OH} + \text{NO}_2$	$k_{15} = 8.10\text{E-}12$
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	$k_5 = 1.00\text{E-}15$	$\cdot \text{OH} + \cdot \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$k_{16} = 4.50\text{E-}12$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	$k_6 = 2.40\text{E-}10$	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot \text{OH} + \cdot \text{OH}$	$k_{17} = 6.79\text{E-}14$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_7 = 2.40\text{E-}10$	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{M}$	$k_{18} = 1.90\text{E-}12$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_3$	$k_8 = 2.40\text{E-}10$	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$	$k_{19} = 4.88\text{E-}33$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$	$k_9 = 4.04\text{E-}11$	$\cdot \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \cdot \text{HO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$	$k_{20} = 3.30\text{E-}11$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{N}_2$	$k_{10} = 2.57\text{E-}11$	$\cdot \text{OH} + \text{NO} + \text{M} \rightarrow \cdot \text{HONO} + \text{M}$	$k_{21} = 8.34\text{E-}15$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k_{11} = 4.90\text{E-}11$	$\cdot \text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{M}$	$k_{22} = 7.00\text{E-}13$
		$\cdot \text{OH} + \cdot \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$k_{23} = 7.28\text{E-}24$



Gas-phase diffusion and aerosol dynamics for aerosol*

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{O}_3]_o}{dt} &= \frac{2aD}{(b^2-a^2)} \frac{[\text{O}_3]_i - [\text{O}_3]_o}{l_G} \\
 \frac{d[\text{SO}_2]_o}{dt} &= \frac{2aD}{(b^2-a^2)} \frac{[\text{SO}_2]_i - [\text{SO}_2]_o}{l_G} \\
 &\quad -k_1 [\text{O}_3] - k_7 [\text{O}(^1\text{D})][\text{O}_3] \dots \\
 \frac{d[\text{O}_3]_i}{dt} &= \frac{2D}{a} \frac{[\text{O}_3]_o - [\text{O}_3]_i}{l_G}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{SO}_2]_i}{dt} &= \frac{2D}{a} \frac{[\text{SO}_2]_o - [\text{SO}_2]_i}{l_G} \\
 &\quad -k_3 [\text{OH}][\text{SO}_2][\text{M}] - k_{25} [\text{O}(^3\text{P})][\text{SO}_2][\text{M}] \dots
 \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_5 [\text{SO}_3][\text{H}_2\text{O}] - Jk^* - ([\text{H}_2\text{SO}_4] - [\text{H}_2\text{SO}_4]^\infty) \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} A$$

$$\frac{dNp}{dt} = \frac{J}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} - K Np^2$$

$$\frac{dM_1}{dt} = Jdp^* + ([\text{H}_2\text{SO}_4] - [\text{H}_2\text{SO}_4]^\infty) 2v_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} Np$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dA}{dt} &= Jk^{*2/3} s_1 \\
 &\quad + ([\text{H}_2\text{SO}_4] - [\text{H}_2\text{SO}_4]^\infty) 4\pi v_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} M_1
 \end{aligned}$$

$$\frac{dV}{dt} = Jk^* v_1 + ([\text{H}_2\text{SO}_4] - [\text{H}_2\text{SO}_4]^\infty) v_1 \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_1}} A$$

3. 結果と考察

反応によって減少した SO_2 と粒子に含まれる硫酸で比較した S の物質収支は、反応時間 1 秒では 85% と非常に高い値であった。リアクタ内での拡散を考慮した粒子生成モデルでは、 SO_2 の濃度変化をよく再現することができた。また、反応時間の短い条件における粒子計測の値を再現できるようにモデル計算を行った結果、粒子転換速度 J の値を求めることができた。

表 2 本実験で得られた粒子中の SO_4^{2-} 濃度と熱力学平衡モデルによる計算値との比較

Reaction time	1 s	7 s
SO_4^{2-} concentration	70 wt%	8 wt%
	粒子生成直後	粒子成長後 (> 40 nm)
calculated value	64 wt%	45 wt%

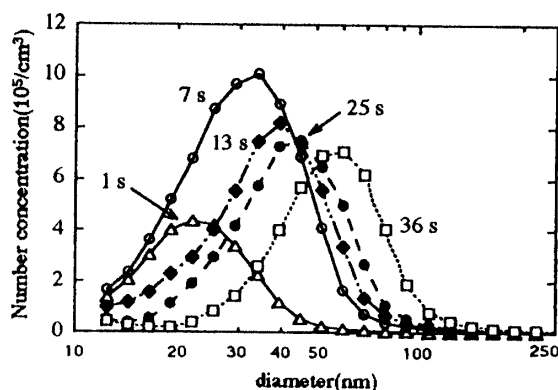


図 2 粒子径分布の時間変化

SO_2 : 179 ppb, O_3 : 0.4 ppm,
 H_2O : 38% RH, 25 °C, 0.2 W/cm²

1) J. G. Calvert and W. R. Stockwell "SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations", Ed. J. G. Calvert, Butterworth(1984), p. 1.

2) S. C. Wosfy, R. J. Salawitch and M. B. McElroy, J. Atmos. Sci., 47, 2004- (1990).