

黄砂粒子と大気汚染ガス成分の反応機構解明に関する研究

Investigation on Reaction Mechanism of Yellow Sand Particles with Several Air Pollutants

坂本 和彦^{1*}、石原日出一¹、高田 尚枝¹、堀田 陽一¹、川島 裕司¹、
江原 庸¹、小笠原 聡²、新井 俊広²、吉原 理紗²

Kazuhiko Sakamoto¹, Hidekazu Ishihara¹, Hisae Takada¹, Yoichi Horita¹, Yuji Kawashima¹,
Yo Ehara¹, Satoshi Ogasawara², Toshihiro Arai², Risa Yoshihara²

¹ 埼玉大学大学院理工学研究科

Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

² 埼玉大学工学部応用化学科

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University

Abstract

To investigate the heterogeneous uptake of SO₂ by yellow sand (China loess, Kosa) particles, we used a cylindrical flow reactor to evaluate the deposition of SO₂ onto yellow sand particles. The reactor, which was developed in our laboratory, permits us to vary experimental conditions (*e.g.*, flow rate, gas concentration, relative humidity [R.H.]), and because the gas flow in the reactor was laminar, so that we could evaluate only the SO₂ deposition that was due to the diffusion of SO₂ molecules in the reactor.

Exposure experiments of yellow sand particles to SO₂ and HF were performed by the above reactor. The deposition velocities in the exposure to single component gas were compared with those in the exposure to mixed gas. It can be considered that the competitive depositions of SO₂ and HF would occur in the latter exposure.

The SO₂ uptake coefficient depended on relative humidity. These marked changes at R.H. = 60% were probably caused by the formation of a bulk water film on the yellow sand particles; the formation of the water film substantially changed the properties of the mineral dust surface. An SO₂ uptake coefficient that takes R.H. into consideration should be used in atmospheric models to predict the dynamics of the interaction between yellow sand particles and SO₂.

Key Words: Uptake coefficient, Yellow sand, SO₂, Water film

1. はじめに

現在、中国では一次エネルギーの約7割を石炭に依存しており、その使用量は急速な産業発展に伴い、

さらに増加している。使用される石炭の多くは、硫黄分を多く含む低品位石炭であり、その燃焼により、大量の硫黄分がSO₂として排出されており、中国国内のSO₂排出量は、25.2×10⁶トン(1995)から30.6×10⁶トン(2020)まで増加すると予測されている^[1]。SO₂は呼吸器を刺激し、せき、気管支炎、気管支喘息の

* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保255
電話：048-858-3519 FAX：048-858-9542
Email：sakakazu@env.gse.saitama-u.ac.jp

原因となり、健康影響を及ぼす。また、SO₂ はそれ自体、あるいはその光化学酸化生成物（硫酸）が、酸性雨の原因物質として知られており、中国国内での酸性雨の被害も懸念される。しかし、塩基性土壌（黄砂）が広く分布する中国北西部において、その被害がほとんど報告されておらず、これは大気中に巻き上げられた黄砂粒子が SO₂ と反応し、降雨酸性化を抑制したためと考えられる^[2]。さらに、空気中に巻き上げられた黄砂粒子は、年間を通じて、韓国・日本・北太平洋へ長距離輸送されており、日本で採取された黄砂粒子には、中国の黄砂発塵地で採取されたものより、多くの硫酸塩などが含まれていた^[3]。これらのことから、黄砂粒子上では、長距離輸送される過程において、SO₂ の沈着・酸化が起こるものと予測されている。黄砂粒子上での SO₂ の酸化は、黄砂粒子表面の濡れ特性や吸湿性を大きく変化させ、雲粒形成能力を増大させ、地球冷却化を導く可能性をもつ。一方、黄砂粒子への SO₂ 沈着に伴って起こる、地球冷却効果のある硫酸ミストや雲粒形成核の消失が、地球温暖化を招くとの見解もあり^[4]、現状では、黄砂粒子上での SO₂ 沈着・酸化が、地球温暖化・冷却化のどちらに寄与するか判明していない。このように、東アジアにおける黄砂粒子の環境影響を考えると、黄砂粒子と SO₂ 等との不均一反応に関する知見を得ることは重要である。

本研究では、(1) 黄砂粒子への SO₂ 沈着に対する HF の影響ならびに(2) 長距離輸送される黄砂粒子の挙動（大気モデル計算）を予測する際に必要とされると大気モデル計算への適用可能な黄砂粒子に対する SO₂ の反応量を予測するための SO₂ の沈着し易さを示す沈着係数の算出、を目的として行った。なお、ここでは(2)に関する研究を要約する。

2. 実験方法

2.1. 黄砂粒子前処理

中国・蘭州で採取した土壌を、自動めう乳鉢で 1 g あたり 1 時間すり潰し、32 μm 以下にふるい分けした後、105 °C で 4 時間乾燥させたものをサン

プルとして用いた。

2.2. 円筒型流通式反応器

本実験で使用した流通式円筒型反応器は、研究室オリジナルのもので、反応器は、二重管構造をしており、内側のガラス管内には、内壁にすりを入れた長さ 2 cm のガラスシリンダーが 11 個並べて設置してある。反応器導入ガスが分子拡散の影響のみで評価できるように、層流条件を達成しなければならない。そのため、反応器入口における助走距離を調節しており、その長さは以下の式に準ずる^[5]。

$$l \geq 0.05 d \times Re \quad (1)$$

ここで、 l は必要な助走距離(cm)、 d は管の内径(cm)、 Re は Reynolds 数(-)である。

2.3. 実験条件

実験系を Fig. 1 に示す。実験条件は、反応器導入ガス流量 0.8、1.5、2.5 L min⁻¹、SO₂ 濃度 30、50、100 ppb、常温 (25 ± 2 °C)、常圧 (1 atm) で行った。相

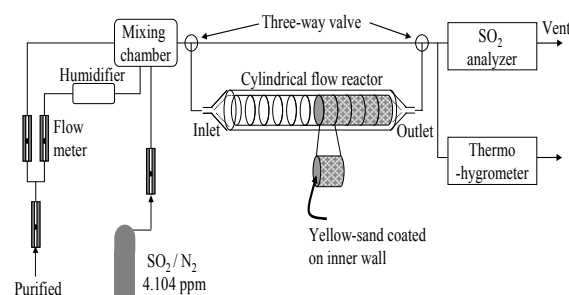


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

対湿度 ($R.H.$) については、< 5 % または 60 % で行った。さらに、 $R.H.$ の影響を詳細に調査するために、 $R.H.$ 10、20、30、40、50、70、80 % と変化させた実験も行っている。反応ガスに層流を十分に発達させるために、後段 5 つのシリンダーに黄砂を塗布・塗布しない (20.0 ± 0.5 mg / cylinder) 条件で実験 (0、1、3、5 個) を行った。曝露実験開始直前に、黄砂表面の状態を一定とするために、組み立てた反応器に乾燥 N₂ ガスを 1 L min⁻¹ で 1 時間通気した。ただし、 $R.H.$ 60 % の条件では、黄砂表面の濡れの状態を変えるために、あらかじめ dry-N₂ あるいは wet-N₂ ($R.H.$ 60 %; pre-wetted) で反応器をページした実験

も行っている。

3. 解析方法

沈着係数 $\gamma(-)$ は以下の速度式^[6]から与えられる。 v を平均分子速度(cm s^{-1})、 S/V を反応容器表面積と体積の比(cm^{-1})、 k を一次反応速度定数(s^{-1})、 $[X]$ を SO_2 濃度とすると、

$$-\frac{d[X]}{dt} = \gamma \frac{v}{4V} S [X] = k[X] \quad (2)$$

上式を t で積分すると、以下の式が得られる。

$$\ln[X] = -kt + \text{constant} \quad (3)$$

また、一次反応速度定数 k と沈着係数 γ との関係は、以下の式の通りである。

$$\gamma = 2r \frac{k}{v} \quad (4)$$

SO_2 濃度 $[X]$ には連続モニターによる測定値の曝露開始から12分間の平均値を用いる。反応時間 $t(\text{s})$ に関しては、{反応時間 = 反応長さ / 平均線速度} ($t = l/u$)を考慮した上で、試料を塗布したシリンダー数(反応長さ $l(\text{cm})$)を変えることによって t を変化させた。

4. 結果と考察

4.1. ガス流量影響

Fig. 2に各ガス流量(0.8、1.5、2.5 L min^{-1})における、反応時間 t と $\ln[\text{SO}_2]$ との関係を示し、そこから得られる直線の傾き k と算出される沈着係数 γ_0 をTable 1にまとめた。この結果から反応時間 t と $\ln[\text{SO}_2]$ との間に、直線関係が得られた。ゆえに、黄砂と SO_2 との反応は擬一次反応であることがわかり、この結果はLi *et al.* (2006)がモデル鉱物粒子(CaCO_3)と SO_2 との反応を解析した際の結果と一致している^[7]。従って、 SO_2 曝露開始から12分間は、大過剰の黄砂を反応場として、 SO_2 が黄砂粒子上へ沈着する反応が起こっていると考えられる。

また、ガス流量の増加とともに、直線の傾きも大きくなり、それに伴い、沈着係数も増加しているこ

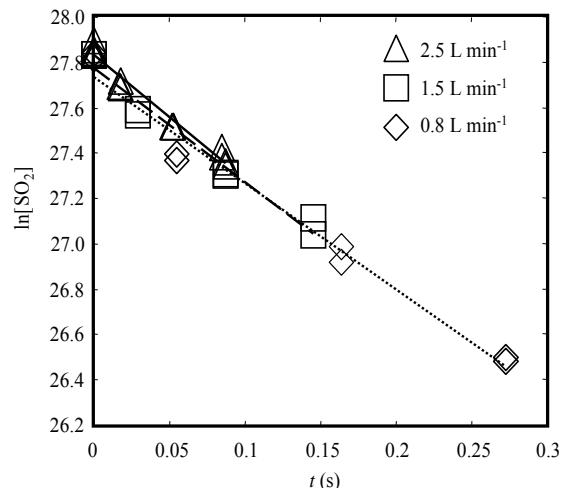


Fig. 2. Correlations between $\ln[\text{SO}_2]$ and t at various flow rates ($[\text{SO}_2] = 50 \text{ ppb}$, $R.H. < 5\%$).

Table 1. Effect of flow rate on initial uptake coefficient (γ_0)

Flow rate (L min^{-1})	0.8	1.5	2.5
Slope k	4.70	5.02	5.47
R^2	0.979	0.971	0.973
$\gamma_0 (\times 10^{-4})$	1.02	1.09	1.18

とが確認された。しかし、流量が0.8、1.5、2.5 L min^{-1} となるにつれて、反応時間 t が短くなっている。横軸のスケールが流量増加とともに小さくなることで、シリンダー1個における結果が大きく効き、直線の傾きが、流量増加とともに相対的に大きくなってしまった可能性がある。これを調査するために、流量が1.5 L min^{-1} のとき、黄砂を塗布したシリンダーの数を0、2、5、9として、流量1.5 L min^{-1} のときの結果(シリンダー数0、1、3、5)と比較を試みた。その結果、新たに行った流量1.5 L min^{-1} における傾き k は、シリンダー数が0、1、3、5で行ったときの傾き k よりも減少することが確認された。ゆえに、反応時間 t が大きくなれば、シリンダー1個で行った実験の結果の影響が小さくなることがわかり、上で述べた、反応時間のスケールの違いが及ぼす影響をなくすことで、本実験系において、流量が及ぼす沈着係数 γ_0 の影響はないと言える。これは、実験ガスが、流通式円筒型反応器内で層流条件を達成していることを示していると考えられる。

4.2. ガス濃度影響

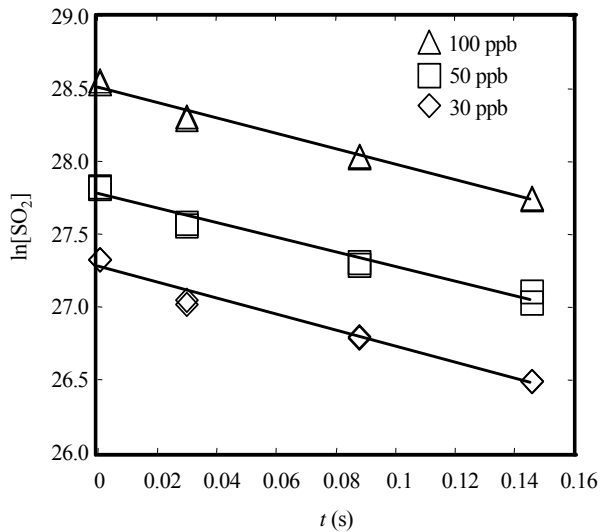


Fig. 3. Correlations between $\ln[\text{SO}_2]$ and t at various SO_2 concentrations (flow rate = 1.5 L min^{-1} , $R.H.$ < 5%, except at 100 ppb, where $R.H.$ = 10%).

Table 2. Effect of $[\text{SO}_2]$ on initial uptake coefficient (γ)

SO_2 conc.(ppb)	30	50	100
Slope k	5.48	5.02	5.29
R^2	0.975	0.971	0.984
$\gamma_0 (\times 10^{-4})$	1.19	1.09	1.15

Fig. 3 に各濃度 (30、50、100 ppb) における、反応時間 t と $\ln[\text{SO}_2]$ との関係を示し、得られた直線の傾きおよび沈着係数 γ_0 を Table 2 にまとめた。沈着係数 γ_0 は、それぞれ、1.19、1.09、1.15 であり、 SO_2 濃度を変化させても沈着係数 γ_0 に影響を与えないことが示唆された。Knudsen cell を用いて、 O_3 と代表的な鉱物粒子との反応を調査している文献からも、同様の結果が得られている^[8]。一方、Sullivan *et al.* (2004) は、 Al_2O_3 と O_3 との反応を、特殊なセルを用いて調査しており、 O_3 濃度増加に伴う沈着係数 γ の減少を観測している^[9]。 SO_2 と他の物質種では、鉱物粒子への反応性が異なるが、反応ガス濃度増加とともに沈着係数が減少する可能性も考えられる。しかし、彼らが行っている実験では、反応ガス濃度を約 2 桁 (0.04 ~ 1 ppb) にわたって変化させた実験を行っているため、本実験で行われた濃度範囲とは大きく異なる。従って、本実験における濃度範囲では、沈着係数 γ_0 は SO_2 濃度によって変化しないと考えられる。

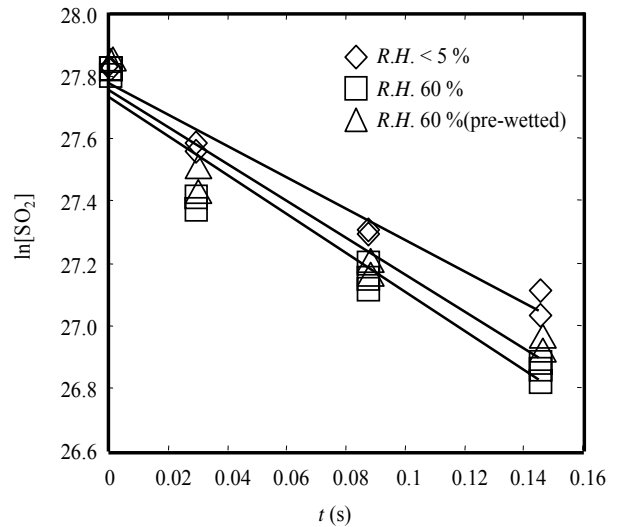


Fig. 4. Correlations between $\ln[\text{SO}_2]$ and t at various $R.H.$ values (flow rate = 1.5 L min^{-1} , $[\text{SO}_2] = 50 \text{ ppb}$).

Table 3. Effect of $R.H.$ on initial uptake coefficient (γ_0) at various $R.H.$ values

$R.H.$ (%)	< 5	60	60 (pre-wetted)
Slope k	4.70	6.25	5.90
R^2	0.979	0.944	0.936
$\gamma_0 (\times 10^{-4})$	1.02	1.35	1.28

4.3. 相対湿度影響

Fig. 4 に相対湿度を変えたとき ($R.H.$ < 5、60、60 % (pre-wetted)) の、反応時間 t と $\ln[\text{SO}_2]$ との関係を示した。また、得られた直線の傾きおよび沈着係数を Table 3 にまとめた。 $R.H.$ < 5 % と $R.H.$ 60 %、60 % (pre-wetted) を比較してみると、 $R.H.$ 60 % において、初期沈着係数 γ_0 が増加していることがわかった。これは加湿条件によって、黄砂粒子表面に水膜が形成され、その水膜に水溶性の SO_2 の溶解込みが容易となったため、 SO_2 沈着を促進させたと考えられる。これらは、鉱物粒子上での水膜の形成について調査した多くの研究から裏付けされる^[10]。

また、同じ $R.H.$ 60 % の実験ガスでも、黄砂に SO_2 を含む実験ガスを曝露する直前の、反応器の前処理の異なる 2 つの実験結果を比較した。その結果、2 実験間には、沈着係数 γ_0 に差がなかった。黄砂表面の濡れ具合、すなわち水膜の形成を考えると、あらかじめ $R.H.$ 60 % の wet- N_2 で曝露した条件において、黄砂表面で水膜が十分に形成していることが考え

Table 4. Calculated slope k and initial uptake coefficient (γ_0) among $R.H.$ < 5 ~ 80 %

$R.H.$ (%)	<5	10	20	30	40	50	60	70	80
Slope k	5.35	5.20	5.26	5.48	5.27	5.29	6.22	6.26	6.84
Uptake Coef. γ_0 ($\times 10^4$)	1.16	1.13	1.14	1.19	1.14	1.15	1.35	1.36	1.48

られ、その水膜へ水溶性の SO_2 が容易に溶け込むことから沈着係数 γ_0 が増加したものと考えられたが、2 実験間において、大きな差は見られなかった。これは、 $R.H.$ 60% の条件では、加湿空気を曝露させると、水膜が瞬時に形成される可能性があり、このことに起因して、2 実験における沈着係数の差が見られなかったと考えられる。

これらのことから、黄砂と SO_2 との反応において、 $R.H.$ は重要なファクターであることがわかった。そして、 SO_2 の沈着に関しては、 SO_2 曝露の際の $R.H.$ が黄砂表面の状態を左右し、前処理による影響は小さいと考えられた。従って、黄砂に SO_2 を曝露する際の $R.H.$ を変化させ、各々の $R.H.$ における沈着係数 γ_0 を算出することが重要であると考え、 $R.H.$ を細かく変化させた条件において沈着係数 γ_0 を算出した。

Table 4 に、 $R.H.$ を細かく条件分けした際の沈着係数 γ_0 の結果を示した。 $R.H.$ 50% までは沈着係数に変化がなかったのに対し、 $R.H.$ 60% 以上では沈着係数 γ_0 に大きな影響を及ぼしていることが確認された。ゆえに、 $R.H.$ 60% 付近において鉱物粒子上に形成される水膜に変化が現れることが推定された。

4.4. 水膜の形成

数多くの研究から、鉱物粒子表面上で形成される水膜の厚さが決定されている。例えば、Gustafsson *et al.* (2005) によれば、アリゾナ砂漠土壌表面上での H_2O の吸着量から、水膜の厚さを算出した結果、 $R.H.$ 55% で H_2O が 3 分子の水膜を形成していることを述べ、さらに、水膜が 3 分子以上の厚さで形成されているとき、水膜がバルクの水として働くことを述べている^[10]。

従って、本実験においても、 $R.H.$ 60% 前後の加湿空気の曝露により、バルクの水として機能する水膜が、黄砂表面上に形成された可能性が考えられ、そ

れにより、水溶性の SO_2 の沈着に大きな影響が現れたものと考えられる。これにより、黄砂粒子にとっては、 $R.H.$ 60% という値が重要な意味を持つ値であることが示唆された。

5. まとめ

研究室オリジナルの円筒型流通式反応器を用いて、前処理した黄砂と SO_2 との反応を調査した。 SO_2 を含んだガスの流量、濃度、相対湿度 ($R.H.$) を変化させて実験を行ったところ、沈着係数に、流量、濃度の影響は見られず、 $R.H.$ の影響が顕著であった。そして $R.H.$ 60% 前後で、黄砂粒子表面に形成する水膜に大きな変化が起こることが示唆された。実大気中における大気モデル計算への応用を考えた場合、 $R.H.$ を考慮した沈着係数の導入が重要であると考えられる。

参考文献

- [1] D. G. Streets, S. T. Waldhoff (2000) Present and future emissions of air pollutants in China, *Atmospheric Environment*, **34**, 363-374.
- [2] Y. S. Chang (1996) Mineral base-cation deposition in Asia, *Atmospheric Environment*, **30**, 2417-2427.
- [3] Y. Mori, Iwasaka, K. Matsunaga, M. Hayashi, M. Nishikawa (2002) Estimation of the concentration and chemical composition of kosa aerosols at their origin, *Atmospheric Environment*, **33**, 601-609.
- [4] R. J. Charlson, S. E. Schwartz, J. M. Hales, R. D. Cess, J. A. Coakley, J. E. Hansen, D. J. Hofmann (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols, *Science*, **255**, 423-430.
- [5] M. Ferm (1979) Methods for determination of

- atmospheric ammonia, *Atmospheric Environment*, **13**, 1385-1393.
- [6] C. J. Howard (1979) Kinetic measurements using flow tubes, *The Journal of Physical Chemistry*, **83**, 3-9.
- [7] L. Li, Z. M. Chen, Y. H. Zhang, T. Zhu, J. L. Li, J. Ding (2006) Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**, 2453-2464.
- [8] E. Michel, C. R. Usher, V. H. Grassian (2003) Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts, *Atmospheric Environment*, **37**, 3201-3211.
- [9] R. C. Sullivan, T. Thornberry, J. P. D. Abatt, 2004, Ozone decomposition kinetics on alumina: effects of ozone partial pressure, relative humidity and repeated oxidation cycles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 1301-1310.
- [10] R. J. Gustafsson, A. Orlov, C. L. Badger, P. T. Griffiths, R. A. Cox, R. M. Lambert (2005) A comprehensive evaluation of water uptake on atmospherically relevant mineral surfaces: DRIFT spectroscopy, thermogravimetric analysis and aerosol growth measurements, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**, 3415-3421.