

# 海塩粒子と HO<sub>2</sub> ラジカルの不均一反応 ～海塩粒子が変える大気組成～

河野七瀬\*

## 1. はじめに

対流圏における大気の酸化能力は、HO<sub>x</sub> ラジカル (OH および HO<sub>2</sub>) の生成と消失過程によって強く支配されている。OH ラジカルは日中の主要な酸化剤として NO<sub>x</sub>、揮発性有機化合物 (VOC)、CO、CH<sub>4</sub> など多くの大気微量成分と反応し、それらの大気寿命や二次生成物の形成を決定する。これらの酸化反応の過程ではペルオキシラジカル (RO<sub>2</sub>) や HO<sub>2</sub> ラジカルが生成され、HO<sub>2</sub> ラジカルは NO との反応を通じて OH ラジカルを再生するとともに NO<sub>2</sub> を生成する。生成した NO<sub>2</sub> は光分解を経てオゾン生成に寄与するため、HO<sub>x</sub> ラジカルの連鎖反応効率は対流圏オゾン生成を左右する重要な因子である。このため、HO<sub>x</sub> ラジカルの収支を正確に理解することは、大気の酸化能力や大気汚染物質の寿命を評価する上で不可欠である。

近年、海洋境界層 (Marine Boundary Layer: MBL) のような NO<sub>x</sub> 濃度が低い環境において、HO<sub>2</sub> ラジカルの消失過程としてエアロゾル粒子との不均一反応が重要な役割を果たす可能性が示唆されている。特に海洋大気では海塩粒子が主要なエアロゾル成分であり、HO<sub>2</sub> ラジカルの重要な反応場となり得る。観測研究においては、HO<sub>2</sub> ラジカル濃度が化学輸送モデルによる予測値よりも低く観測される例が多く報告されており、海塩粒子への取り込み反応をモデルに導入することで観測値との不一致が改善することが示されている<sup>1-3)</sup>。

HO<sub>2</sub> ラジカルのエアロゾルへの取り込み係数

( $\gamma$ ) は実験条件により大きく変動し、相対湿度、粒子相 pH、有機物被覆、さらには遷移金属による反応促進などが影響することが示唆されている。特に実験室研究では、遷移金属を含む粒子において HO<sub>2</sub> ラジカルの取り込み過程が著しく加速することが報告されており、粒子相の化学組成が反応効率を左右する重要な因子であると考えられている。しかしながら、これらの研究の多くは単純な無機エアロゾルや人工的に調製した溶液由来の粒子を対象としており、実海水由来の海塩粒子に対する HO<sub>2</sub> ラジカルの不均一反応については依然として不明な点が多い。特に沿岸域では河川流入や人為起源物質の影響により海水組成が変化するため、海塩粒子との反応性も大きく変動する可能性がある。

そこで本稿では、HO<sub>2</sub> ラジカルとエアロゾルの不均一反応に関する研究動向を概観するとともに、HO<sub>2</sub> ラジカルの取り込みを測定する観測手法、また、近年筆者らが大阪湾で採取した実海水から生成した海塩粒子を用いて行った HO<sub>2</sub> ラジカル取り込み測定の結果を紹介する。

## 2. HO<sub>2</sub> ラジカルのエアロゾルへの取り込み過程に関する研究動向

HO<sub>2</sub> ラジカルのエアロゾルへの取り込み反応は、実験室実験を中心にこれまで研究が行われてきた。まず、Thornton らはフローチューブ法を用いて水溶性無機エアロゾルを対象に、HO<sub>2</sub> 取り込みが粒子相の pH や液相反応に強く依存することを示した<sup>4)</sup>。続いて Taketani らは、無機塩、

\*近畿大学理工学部理学科講師

人工海塩、さらに天然海水由来の粒子へ対象を広げ、 $\gamma$ がおおむね0.1程度となることを示し<sup>5)</sup>、海洋域モデルへの適用可能性を示した。一方、Georgeらは大気濃度に近いHO<sub>2</sub>条件で再検討し、無機塩粒子の $\gamma$ は0.003-0.02程度と従来より小さい可能性、さらにpHや遷移金属の有無が値のばらつきの鍵であることを示した<sup>6)</sup>。また、Lakeyらは有機粒子や高粘性粒子では拡散・粘性が取り込みを抑制しうることを示し、表面反応と粒子内部拡散の重要性を明らかにした<sup>7)</sup>。さらにLiらは、Cu(II)およびFe(II)をドーブした無機エアロゾル、および海水由来の粒子を用いて実験を行い、特にCuがHO<sub>2</sub>の取り込みを大きく促進することを示した<sup>8)</sup>。これらの研究を通じて、“海塩粒子への取り込みは重要なHO<sub>2</sub>ラジカルの消失過程である”という定性的理解から、“ $\gamma$ は一定ではなく、粒子相pH、粘性、遷移金属、化学組成によって大きく変動する”という理解へ進展してきた。しかしながら、HO<sub>2</sub>ラジカルの検出の困難さや、取り込みメカニズムの複雑さから、実海水を用いた研究例はまだ少なく<sup>5,8)</sup>、実環境におけるHO<sub>2</sub>ラジカルの取り込み反応の実態はまだ十分には明らかになっていないのが現状である。

### 3. HO<sub>2</sub>ラジカルの生成・検出および不均一反応の観測方法

ここでは、筆者らが用いた、大気圧条件下でHO<sub>2</sub>ラジカルを検出可能なFluorescence Assay by Gas Expansion and Laser-Induced Fluorescence (FAGE-LIF)法に化学変換法を組み合わせたシステムについて紹介する(図1)<sup>8,9)</sup>。装置は反応セルと検出セルから構成され、清浄空気、CO、O<sub>3</sub>およびH<sub>2</sub>Oをフロー条件の反応セルに導入する。266 nmのNd:YAGレーザーを反応セル内へ照射するとO<sub>3</sub>が光解離し、引き続きH<sub>2</sub>Oとの反応によりOHラジカルが生成される(O(<sup>1</sup>D)+H<sub>2</sub>O → 2OH)。生成したOHラジカルは同様に添加してあるCOとの反応によりHO<sub>2</sub>ラジカルを生成する。次に、反応セルの一部の空気をピン

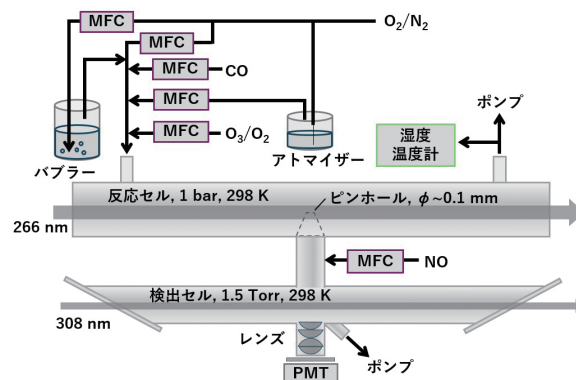


図1. FAGE-LIF 検出システム

ホールを通して低圧(約2 Torr)の検出セルへ導入し、検出セル内にNOを添加しHO<sub>2</sub>ラジカルを再び化学反応によりOHラジカルへと変換する(HO<sub>2</sub>+NO → OH+NO<sub>2</sub>)。再生成したOHラジカルは308 nmの光を用いたレーザー誘起蛍光(LIF)法により検出する。得られたOH-LIF信号の時間変化からHO<sub>2</sub>ラジカルの相対濃度の時間変化が求められる。海塩粒子との反応性を観測する場合は、採取した海水をアトマイザー(TSI Model 3076)で噴霧して粒子を生成し、反応セルに導入する。アトマイザーへ流すガス流量を変化させることで粒子数を調整する。粒子数および粒径分布は反応セル下流に設置した粒子計SMPS(TSI)により測定する。

### 4. 大阪湾の海水由来の海塩粒子を用いたHO<sub>2</sub>ラジカル取り込み反応の観測

本研究では、共同研究者(近畿大学 中口譲教授ら)が大阪湾で採取した海水を用い、実海水から生成した海塩粒子へのHO<sub>2</sub>ラジカル取り込み反応を、前述の装置を用いて(NIES 坂本陽介主任研究員, JAMSTEC Jiaru Li研究員らの協力のもと)観測した例を紹介する。海水試料は2024年7月に大阪湾の4地点(St.1-St.4)で採取した(図2)。大阪湾は播磨灘および紀伊水道に開口する閉鎖性の内湾であり、淀川や大和川などからの河川流入の影響を強く受ける海域である。沿岸域では都市・産業活動に由来する栄養塩や微量金属の影響を受けやすい一方、沖合では比較的清浄な

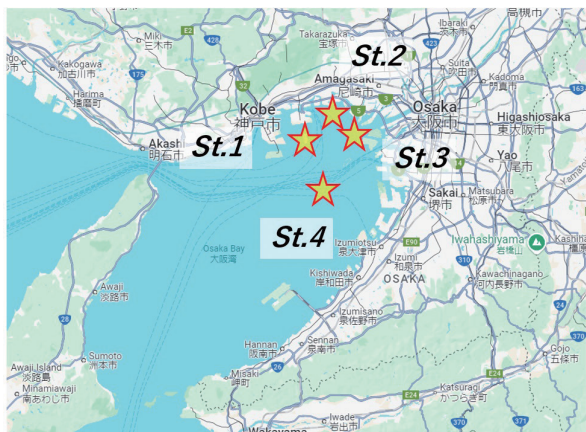


図2. 海水の採水地点

環境が保たれることが知られている。本研究では St.1-3 を沿岸域，St.4 を沖合地点として位置付けた。採取した海水は表層水であり，採水後に水温，pH および電気伝導率を測定し，電気伝導率から塩分濃度を算出した。HO<sub>2</sub> ラジカル取り込み測定に用いる試料は採水後直ちに冷凍保存し，約1か月後に解凍して実験に使用した。

また，海水中の溶存態微量金属濃度を測定するため，試料は採水当日に0.22 μm フィルターでろ過し，酸洗浄したLDPE ボトルに保存した後，pH が約2になるよう塩酸を添加して保存した。海水中の微量金属は濃度が低く，Na や Mg などの主要イオンによる干渉を受けやすいため，キレート樹脂 NOBIAS Chelate-PA1 を用いた固相抽出により分離濃縮を行った<sup>10, 11)</sup>。その後，高分解能誘導結合プラズマ質量分析計 (HR-ICP-MS) により Fe, Cu, Al, Mn, Co, Ni, Zn, Pb などの溶存態微量金属濃度を定量した。

HO<sub>2</sub> ラジカルの海塩粒子への取り込み速度は，粒子の表面積濃度  $S$  を変化させながら HO<sub>2</sub> 濃度の時間変化を測定することで評価した。粒子表面積濃度は  $0\text{--}2.32 \times 10^{10} \text{ nm}^2 \text{ cm}^{-3}$  の範囲で変化させた。図3に  $S = 1.35 \times 10^{10} \text{ nm}^2 \text{ cm}^{-3}$  条件下での HO<sub>2</sub> ラジカルの濃度時間変化を示す。時間変化 0.05–0.6 s の範囲で指数関数フィッティングを行い，一次減衰速度を求めた (図3, 赤線)。粒子無添加条件の減衰速度をバックグラウンド消失速度  $k_{bg}$ ，粒子存在下での減衰速度を  $k$  とすると，粒子への

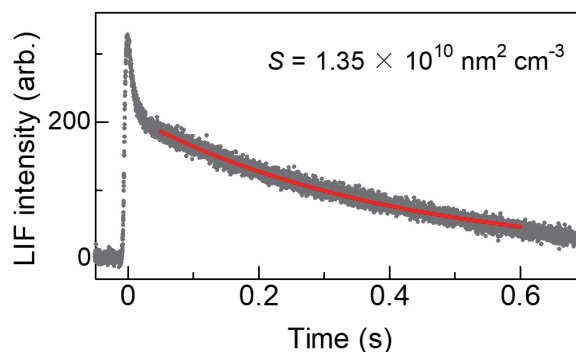


図3. HO<sub>2</sub> ラジカルの濃度時間変化

取り込みによる消失速度  $k_{ac}$  は  $k_{ac} = k - k_{bg}$  で表される。取込速度  $k_{ac}$  と粒子表面積濃度  $S$  の間には以下の線形関係が成立するため，その比例定数から HO<sub>2</sub> ラジカルの有効取り込み係数  $\gamma_{eff}$  を算出した<sup>12)</sup>。

$$k_{ac} = \frac{1}{4} \gamma_{eff} S \omega \quad (1)$$

HO<sub>2</sub> ラジカルの平均分子速度  $\omega$  を用いて求めた St.2 の  $\gamma_{eff}$  は  $0.039 \pm 0.008$  であった。さらに気相拡散の影響を補正した取り込み係数  $\gamma$  を求め，他の地点に関しても同様の解析を行った。その結果，採水地点によって取り込み係数  $\gamma$  の値は大きく異なり，河口域に近い St.3 で最も高く，沖合の St.4 と比較して約1桁大きい値を示した (表1,  $\gamma$ )。この結果は，HO<sub>2</sub> ラジカル取り込み反応が海水化学組成の地域差に強く影響される可能性を示している。

次に，取り込み係数の空間変動の要因を検討するため，海水中の溶存態微量金属濃度との関係を検索した。本研究では，HO<sub>2</sub> ラジカルの取り込み過程を促進する因子として報告されている Fe および Cu に着目した。Fe 濃度は St.1 から 4 で  $34.0, 103, 20.8, 10.5 \text{ nmol kg}^{-1}$  の範囲で変動し，

表1. 各サンプリング場所における解析結果および溶存態金属濃度

採水地点	$\gamma$	Fe [M, aero]	Cu [M, aero]	pH (aero)
St.1	$0.034 \pm 0.02$	$9.84 \times 10^{-12}$	$3.76 \times 10^{-12}$	5.16
St.2	$0.040 \pm 0.008$	$3.27 \times 10^{-11}$	$4.39 \times 10^{-12}$	5.24
St.3	$0.13 \pm 0.03$	$2.02 \times 10^{-11}$	$1.34 \times 10^{-11}$	5.86
St.4	$0.017 \pm 0.009$	$3.61 \times 10^{-13}$	$5.23 \times 10^{-13}$	4.76

St.2 で高く St.4 で低かった。Cu 濃度はそれぞれ 13.0, 13.8, 13.8, 15.2 nmol kg<sup>-1</sup> で地点間差は小さかった。ここで、HO<sub>2</sub> ラジカルの取り込み速度は粒子相内の反応に影響を受けるため、海水が海塩粒子となった際に、その組成がどの程度濃度濃縮されるのかを Extended AIM aerosol thermodynamics mode を用いて評価し、粒子相における金属濃度を推定した<sup>13)</sup>。その結果、エアロゾル相濃度は Fe で 3.6×10<sup>-13</sup>-3.3×10<sup>-11</sup> M, Cu では 5.2×10<sup>-13</sup>-1.3×10<sup>-11</sup> M と推定された (表 1)。特に St.3 では塩分濃度が低いいため濃縮率が高く、微量成分の濃度が顕著に増加した。取り込み係数との相関解析の結果、Fe では相関係数 0.36 と低いのに対し、Cu は 0.99 と非常に高い相関が得られた。この結果は、一見すると遷移金属による HO<sub>2</sub> 取り込み反応の促進を示唆するものであった。

次に、エアロゾル内部の反応過程を定量的に評価するため、抵抗モデルを用いて取込係数の再現を行った。モデルでは粒子内部での HO<sub>2</sub> ラジカル (および O<sub>2</sub>) の自己反応および遷移金属との反応による消失を組み込んだ。自己反応の反応速度は粒子相 pH に依存するため、各地点の粒子相 pH をパラメータとして非線形フィッティングを行った。その結果、観測された取り込み係数を良好に再現するとともに (表 1,  $\gamma_{in}$ )、海塩粒子内部の pH を推定することができた (表 1, pH(aero))。

ここで、遷移金属および粒子相 pH の寄与を評価するため、HO<sub>2</sub> ラジカルと遷移金属との反応速度定数を変化させた感度解析を行った。その結果、Cu および Fe の反応速度定数を 2 桁変化させても取り込み係数はほとんど変化しなかった。つまり、実海水を用いた海塩粒子への HO<sub>2</sub> 取り込み反応は主として粒子相 pH により支配されており、遷移金属による促進効果は限定的であることが示唆された。

## 5. まとめ

HO<sub>2</sub> ラジカルのエアロゾルへの不均一反応は、

海洋境界層における HO<sub>x</sub> ラジカル収支を理解する上で重要な過程として近年注目されている。これまでの研究は主に無機エアロゾルを用いた実験室研究が中心であり、粒子相 pH や遷移金属、有機物被覆などが取り込み係数に影響することが報告されてきた。一方で、実海水から生成した海塩粒子を対象とした研究はまだ限られている。本稿で紹介した大阪湾海水を用いた観測結果は、HO<sub>2</sub> ラジカルの取り込み係数が海水化学組成の地域差に応じて大きく変動し得ることを示している。また、抵抗モデル解析の結果から、実海水由来の海塩粒子への HO<sub>2</sub> 取り込み反応は、遷移金属濃度よりも粒子相 pH に強く依存する可能性が明らかになった。特に人間活動の影響を強く受ける河川流入域に近い沿岸域では、栄養塩供給や河川水の流入に伴う水質変化によって海水の化学組成が変動しやすい。加えて、塩分濃度の低下は粒子相への濃縮率を高め、粒子相中の微量成分濃度や pH の上昇をもたらす。この結果、HO<sub>2</sub> ラジカルの取り込み反応が局所的に促進される可能性がある。今後は、有機物の影響や生物地球化学的過程との関連を含め、実環境に近い条件での観測と実験を進めることで、海洋大気における HO<sub>2</sub> ラジカルの消失過程の理解をさらに深化させることが期待される。

## 文献

- 1) Kanaya, Y.; Cao, R.; Akimoto, H.; Fukuda, M.; Komazaki, Y.; Yokouchi, Y.; Koike, M.; Tanimoto, H.; Takegawa, N.; Kondo, Y., Urban photochemistry in central Tokyo: 1. Observed and modeled OH and HO<sub>2</sub> radical concentrations during the winter and summer of 2004. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2007**, *112* (D21).
- 2) Stone, D.; Whalley, L. K.; Heard, D. E., Tropospheric OH and HO<sub>2</sub> radicals: field measurements and model comparisons. *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (19), 6348-404.

- 3) L. K. Whalley, K. L. F., A. Goddard, J. D. Lee, A. Mahajan, H. Oetjen, K. A. Read, N. Kaaden, L. J. Carpenter, A. C. Lewis, J. M. C. Plane, E. S. Saltzman, A. Wiedensohler, and D. E. Heard, The chemistry of OH and HO<sub>2</sub> radicals in the boundary layer over the tropical Atlantic Ocean. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 1555.
- 4) Thornton, J.; Abbatt, J. P. D., Measurements of HO<sub>2</sub> uptake to aqueous aerosol: Mass accommodation coefficients and net reactive loss. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **2005**, *110* (D8).
- 5) Taketani, F.; Kanaya, Y.; Akimoto, H., Heterogeneous loss of HO<sub>2</sub> by KCl, synthetic sea salt, and natural seawater aerosol particles. *Atmospheric Environment* **2009**, *43* (9), 1660–1665.
- 6) George, I. J.; Matthews, P. S.; Whalley, L. K.; Brooks, B.; Goddard, A.; Baeza-Romero, M. T.; Heard, D. E., Measurements of uptake coefficients for heterogeneous loss of HO<sub>2</sub> onto submicron inorganic salt aerosols. *Phys Chem Chem Phys* **2013**, *15* (31), 12829–45.
- 7) Lakey, P. S. J.; Berkemeier, T.; Krapf, M.; Dommen, J.; Steimer, S. S.; Whalley, L. K.; Ingham, T.; Baeza-Romero, M. T.; Pöschl, U.; Shiraiwa, M.; Ammann, M.; Heard, D. E., The effect of viscosity and diffusion on the HO<sub>2</sub> uptake by sucrose and secondary organic aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2016**, *16* (20), 13035–13047.
- 8) Li, J.; Sakamoto, Y.; Sato, K.; Morino, Y.; Kajii, Y., Investigation of HO<sub>2</sub> uptake onto Cu (ii) - and Fe (ii) - doped aqueous inorganic aerosols and seawater aerosols using laser spectroscopic techniques. *Environmental Science: Atmospheres* **2023**, *3* (10), 1384–1395.
- 9) Sakamoto, Y.; Zhou, J.; Kohno, N.; Nakagawa, M.; Hirokawa, J.; Kajii, Y., Kinetics Study of OH Uptake onto Deliquesced NaCl Particles by Combining Laser Photolysis and Laser-Induced Fluorescence. *J Phys Chem Lett* **2018**, *9* (14), 4115–4119.
- 10) Nakatsuka, S.; Okamura, K.; Norisuye, K.; Sohrin, Y., Simultaneous determination of suspended particulate trace metals (Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) in seawater with small volume filtration assisted by microwave digestion and flow injection inductively coupled plasma mass spectrometer. *Anal Chim Acta* **2007**, *594* (1), 52–60.
- 11) Minami, T.; Konagaya, W.; Zheng, L.; Takano, S.; Sasaki, M.; Murata, R.; Nakaguchi, Y.; Sohrin, Y., An off-line automated preconcentration system with ethylenediaminetriacetate chelating resin for the determination of trace metals in seawater by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chim Acta* **2015**, *854*, 183–90.
- 12) Kolb, C. E.; Cox, R. A.; Abbatt, J. P. D.; Ammann, M.; Davis, E. J.; Donaldson, D. J.; Garrett, B. C.; George, C.; Griffiths, P. T.; Hanson, D. R.; Kulmala, M.; McFiggans, G.; Pöschl, U.; Riipinen, I.; Rossi, M. J.; Rudich, Y.; Wagner, P. E.; Winkler, P. M.; Worsnop, D. R.; O’Dowd, C. D., An overview of current issues in the uptake of atmospheric trace gases by aerosols and clouds. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10* (21), 10561–10605.
- 13) Simon L. Clegg, P. B., Anthony S. Wexler, Thermodynamic Model of the System H<sup>+</sup>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Na<sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup>-H<sub>2</sub>O at 298.15 K. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2155–2171.