

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K17876

研究課題名（和文）高イオン強度条件下におけるエアロゾルの反応速度定数の定量的評価

研究課題名（英文）Quantitative analysis of chemical reaction rates in deliquesced aerosol particles at high ionic strengths

研究代表者

玄 大雄（Gen, Masao）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50774535

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、NO<sub>2</sub>ガスエアロゾル相での加水分解反応を反応系を研究対象として研究を進めた。反応生成物である硝酸イオンの生成速度とNO<sub>2</sub>ガス濃度のプロットから、本反応は一次反応であることがわかった。本研究を通して、本反応系はエアロゾルの酸性度と反応速度定数の間には強い相関がなく、エアロゾルのイオン強度に強く依存することがわかった。さらに大気化学モデルに実装可能なデータセットにするため、得られた反応速度定数( $k_I$ )とイオン強度( $I$ )との定量的な関係の数式化に試み、対数関数を用いて、 $\log_{10}(k_I/k_{I=0})=0.04I$ と記述することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エアロゾルの反応速度定数への高イオン強度の影響は未だ解明されず、従来の研究ではバルク反応領域から得られた速度定数がエアロゾルの反応速度定数として代用されてきた。本研究の成果では、高イオン強度条件の影響に係る実験的検討を行い、エアロゾル相での反応速度定数は、バルク溶液（イオン強度がゼロ）に比べて、何倍もから高いことを示した。この成果は、従来のバルク溶液から得られた反応速度論は大気エアロゾル中で起こる化学反応には適用できないことが示唆され、大気化学研究におけるイオン強度の重要性が高まると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) hydrolysis in deliquesced aerosol particles forms nitrous acid and nitrate and thus impacts air quality, climate, and the nitrogen cycle. Traditionally, it is considered to proceed far too slowly in the atmosphere. However, the significance of this process is highly uncertain because kinetic studies have only been made in dilute aqueous solutions but not under high ionic strength conditions of the aerosol particles. Here, we use laboratory experiments, air quality models, and field measurements to examine the effect of the ionic strength on the reaction kinetics of NO<sub>2</sub> hydrolysis. We find that high ionic strengths ( $I$ ) enhance the reaction rate constants ( $k_I$ ) by more than an order of magnitude compared to that at infinite dilution ( $k_{I=0}$ ), yielding  $\log_{10}(k_I/k_{I=0}) = 0.04I$ .

研究分野：大気化学

キーワード：エアロゾル 大気化学反応

## 1. 研究開始当初の背景

大気中の直径  $2.5\mu\text{m}$  以下の微粒子であるエアロゾルは、気候変動 (IPCC 第 5 次評価報告書, 2013)、またヒトの健康に大きな影響を及ぼす (Cohen et al Lancet 2017)。それらの影響はエアロゾルの化学組成によって決定されるため、その変質に関わるエアロゾル相での化学反応速度定数の正確な見積もりが喫緊の課題である (Hermann et al Chem Rev 2015)。

エアロゾル反応系の最大の特徴は「イオン強度」の高さである。イオン強度は反応物の実効モル濃度(活量)に影響を与え、反応系に依存して反応速度定数を上昇または低下させる (Hermann et al Chem Rev 2003)。水分を取り込んだエアロゾル相には多くのイオン成分が存在し、エアロゾル相のイオン強度はバルク溶液中に比べて 100 倍以上になる。それゆえ、エアロゾルの反応速度定数はバルクの反応速度定数と大きく異なる可能性がある (図 1; 本研究の仮説)。しかしエアロゾル反応系は、微小空間 (femtoliter 以下) で起こる特殊な反応場であるため、その反応を直接測定するのは極めて困難である。そのため、エアロゾルの反応速度定数への高イオン強度の影響は未だ解明されず、従来の研究ではバルク反応領域から得られた速度定数がエアロゾルの反応速度定数として代用されてきた。最新の研究によると、大気化学で重要なエアロゾル相での二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) 反応の速度定数をバルクの反応速度定数で代用すると、実大気中の  $\text{SO}_2$  の反応速度を「100 倍以上」低く見積もってしまう可能性が指摘されている (Liu et al PNAS 2020)。以上より本研究の「問い」は次の通りとなる。

「高イオン強度条件は、どの程度エアロゾルの反応速度定数に影響を及ぼすか？」

申請者はこれまで、従来の手法が抱える問題点を解決するために、ラマン分光法と反応セルを組み合わせた革新的な「単一粒子分光分析法」を独自に開発、その分析手法を用いてエアロゾル反応の研究を進め、筆頭・責任著者として 8 報以上の論文を報告してきた (6 頁の論文参照; うち 1 報は米国化学会の *Environmental Science & Technology Letters* 誌で最優秀論文賞を受賞)。特に、エアロゾル相の反応速度はイオン強度に強く依存することを発見し (論文 (2))、本研究課題を着想するに至った。さらに申請者は、開発した分析手法から得られた基礎データを国際共同研究により大気化学モデルへ実装し、エアロゾルの組成の予測精度を大幅に向上した実績がある (Zheng, Gen et al Environ Sci Technol Lett 2020)。このことから、本研究課題である高イオン強度条件の影響に係る実験的検討から、大気化学モデルによるその影響の評価までの一連の研究は、申請者が着手するのが最適と考えた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者が独自に開発してきた「単一粒子分光分析法」を応用し、未開拓である高イオン強度条件下におけるエアロゾルの化学反応速度定数を決定することである。得られる速度定数とイオン強度の関係式を導き、大気化学モデルに実装、高イオン強度の影響を考慮した地球規模でのエアロゾル反応系の再構築を目指す。

## 3. 研究の方法

本研究の実施計画は、(1) エアロゾルの反応実験による反応速度定数の決定、(2) イオン強度をパラメータとした反応速度定数の数式化、(3) 大気化学モデルへの応用に集約される。

本研究では大気化学で最も重要な反応系であるエアロゾル相での  $\text{NO}_2$  ガスの加水分解反応 (Wang et al Nat Commun 2020) に着目し、様々なイオン強度条件下でその反応速度定数を決定

した。



実大気中に存在するイオン成分である硫酸、硝酸、塩化物イオン、アンモニウム、有機酸を含む水溶液から、数  $\mu\text{m}$  サイズの液滴を微粒化することで、大気エアロゾルの組成、大きさを近似した微粒子の調製法を確立した。水溶液からの微粒化には、インクジェット技術でも用いられる、圧電素子を用いた微粒化法を採用する (Iida et al. Aerosol Sci Technol 2014)。微粒子中のイオン強度は周囲環境の相対湿度でコントロールし、その相対湿度は乾燥・湿潤空気の混合比をフィードバック (PID) 制御により変え自動制御した。反応前の微粒子中の各成分濃度とイオン強度は、水溶液中の組成比と相対湿度の情報からエアロゾル熱力学モデルを用いて算出した。反応実験では、微粒子を反応セル中に導入し、 $\text{NO}_2$  ガスと反応させた。微粒子中の反応生成物を単一粒子分光分析法により検出、定量することで反応速度を測定した。この反応速度に加え、エアロゾル相での反応物・ガス濃度の情報から反応速度定数を決定した。

さらに得られた反応速度定数式は、CMAQ などの大気化学モデルに実装し、地球規模でのエアロゾル組成へのイオン強度の影響を、米国ハーバード大学の Song 博士と共同で評価した。

#### 4. 研究成果

従来  $\text{NO}_2$  ガスのエアロゾル中での加水分解反応は遅いと考えられ、その反応系は重要ではないと考えられてきた。本研究では、玄が開発した分析手法を駆使し、 $\text{NO}_2$  と大気エアロゾルの主成分を含んだモデル液滴粒子との反応速度を様々なイオン強度条件下で評価した。

大気エアロゾルの主成分として塩化ナトリウム ( $\text{NaCl}$ )、塩化アンモニウム ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )、硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫酸アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ )、シュウ酸 ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )、マロン酸 ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ ) を選定した。それらを含んだ液滴を調整し、反応セル内に導入し、 $\text{NO}_2$  ガスと反応させた。ラマン分光計測を使い、生成物である硝酸イオンの検出・定量を行った。

硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) を含んだ液滴を用いて、イオン強度一定条件下で  $\text{NO}_2$  ガスの濃度を 0.2 ~ 50ppm の範囲で変化させて、反応速度を計測した (図 1)。その結果反応の次数は 1 次であることが示された。

イオン強度は、反応物の実効モル濃度 (活量) に影響を与え、最終的に反応速度に影響を及ぼすことがわかっている。図 2 は各イオン強度で得られた反応速度定数とイオン強度の関係をまとめたものである。その結果、イオン強度と  $\text{NO}_2$  の反応速度定数は、液滴組成や pH よりもイオン強度に強く依存することがわかった。本成果は、雲粒とエアロゾル中で起こる反応性を比較すると、エアロゾルのイオン強度が雲粒に比べて高いため、エアロゾルと  $\text{NO}_2$  ガスの反応は、雲粒 (イオン強度は 1 M 以

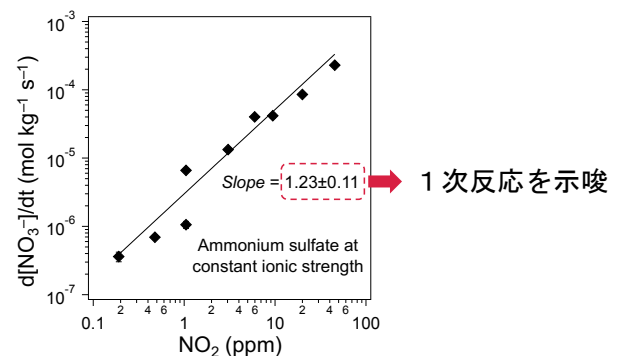


図 1 硝酸生成速度と  $\text{NO}_2$  濃度の関係

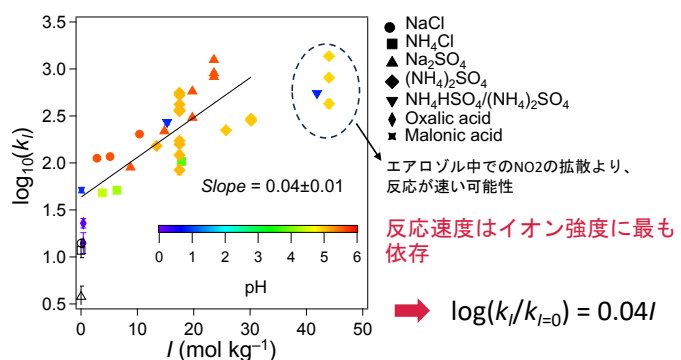


図 2 各イオン強度 ( $I$ ) での反応速度定数  $k_I$  とイオン強度の関係の関係

下) に比べて最大  $10^2$  倍近く速いことを示している。

図 2 から  $\log(k_I/k_{I=0})=0.04I$  という経験式を得た。これをもとに Song 博士との共同研究によりともに WRF-CMAQ 大気化学モデルへの実装し、反応生成物である HONO ガスと硝酸イオン濃度の東アジアにおける空間分布を計算した。イオン強度の効果は、中国をはじめ、インド北部、韓国で顕著に現れた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 8件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Liang Zhancong, Chu Yangxi, Gen Masao, Chan Chak K.	4. 巻 22
2. 論文標題 Single-particle Raman spectroscopy for studying physical and chemical processes of atmospheric particles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Atmospheric Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 3017 ~ 3044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/acp-22-3017-2022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Zhang Ruifeng, Gen Masao, Liang Zhancong, Li Yong Jie, Chan Chak Keung	4. 巻 56
2. 論文標題 Photochemical Reactions of Glyoxal during Particulate Ammonium Nitrate Photolysis: Brown Carbon Formation, Enhanced Glyoxal Decay, and Organic Phase Formation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 1605 ~ 1614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.1c07211	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Gen Masao, Zheng Haotian, Sun Yele, Xu Wanyun, Ma Nan, Su Hang, Cheng Yafang, Wang Shuxiao, Xing Jia, Zhang Shuping, Xue Likun, Xue Chaoyang, Mu Yujing, Tian Xiao, Matsuki Atsushi, Song Shaojie	4. 巻 -
2. 論文標題 Rapid hydrolysis of NO <sub>2</sub> at high ionic strengths of deliquesced aerosol particles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Research Square (preprint)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21203/rs.3.rs-2257102/v1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Gen Masao, Liang Zhancong, Zhang Ruifeng, Go Mabato Beatrix Rosette, Chan Chak K.	4. 巻 2
2. 論文標題 Particulate nitrate photolysis in the atmosphere	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Science: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 111 ~ 127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1EA00087J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Liang Zhancong, Chu Yangxi, Gen Masao, Chan Chak K.	4. 巻 22
2. 論文標題 Single-particle Raman spectroscopy for studying physical and chemical processes of atmospheric particles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Atmospheric Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 3017 ~ 3044
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5194/acp-22-3017-2022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Zhang Ruifeng, Gen Masao, Liang Zhancong, Li Yong Jie, Chan Chak Keung	4. 巻 56
2. 論文標題 Photochemical Reactions of Glyoxal during Particulate Ammonium Nitrate Photolysis: Brown Carbon Formation, Enhanced Glyoxal Decay, and Organic Phase Formation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 1605 ~ 1614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.1c07211	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Gen Masao, Liang Zhancong, Zhang Ruifeng, Go Mabato Beatrix Rosette, Chan Chak K.	4. 巻 2
2. 論文標題 Particulate nitrate photolysis in the atmosphere	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Environmental Science: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 111 ~ 127
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1EA00087J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Gen Masao, Zheng Haotian, Sun Yele, Xu Wanyun, Ma Nan, Su Hang, Cheng Yafang, Wang Shuxiao, Xing Jia, Zhang Shuping, Xue Likun, Xue Chaoyang, Mu Yujing, Tian Xiao, Matsuki Atsushi, Song Shaojie	4. 巻 58
2. 論文標題 Rapid hydrolysis of NO <sub>2</sub> at High Ionic Strengths of Deliquesced Aerosol Particles	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Environmental Science & Technology	6. 最初と最後の頁 7904 ~ 7915
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.est.3c08810	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 玄大雄, 佐々木結, Haotian Zheng, Shaojie Song
2. 発表標題 NO2の加水分解反応へのエアロゾルのイオン強度の影響
3. 学会等名 第39回エアロゾル科学・技術研究討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 玄大雄, Haotian Zheng, Yele Sun, Wanyun Xu, Nan Ma, Hang Su, Yafang Cheng, Shuxiao Wang, Jia Xing, Shuping Zhang, Likun Xue, Chaoyang Xue, Yujing Mu, Xiao Tian, Atsushi Matsuki, Shaojie Song
2. 発表標題 Rapid hydrolysis of NO2 at high ionic strengths of deliquesced aerosol particles
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2023年大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masao Gen
2. 発表標題 Single particle studies of deliquesced aerosols: multiphase reactions and surface tension
3. 学会等名 Taiwan-Japan Workshop on Atmospheric Physics and Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------