

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K23363

研究課題名（和文）単一粒子分光分析によるNO<sub>2</sub>ガスと大気中微粒子の不均一反応速度の定量化研究課題名（英文）Measurements of heterogeneous reaction rates of NO<sub>2</sub> and atmospheric aerosol particles using single particle analysis

研究代表者

玄 大雄（Gen, Masao）

金沢大学・フロンティア工学系・助教

研究者番号：50774535

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、単一粒子分光分析の開発、NO<sub>2</sub>のPM<sub>2.5</sub>への不均一反応速度を定量化した。NO<sub>2</sub>の反応速度は、(1)微粒子の化学組成、(2)相対湿度、(3)粒子径、(4)微粒子の酸性度を反応条件として測定した。その結果、この反応速度は、相対湿度にもっとも強く依存することがわかり、反応速度と相対湿度の定量的な関係式を得ることができた。この関係式をもとに、新しく得られたNO<sub>2</sub>の反応速度の効果は大気化学モデルを用いて評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果は、これまで見過ごされてきたNO<sub>2</sub>反応の重要性を見出した点である。これまでその重要性が見過ごされてきた最大の要因は、バルク溶液を用いた実験で得られた反応速度の結果を大気微粒子中の反応に直接適用してきたためであると考えられる。本研究結果と同様に、他の反応系でもバルク溶液中の反応とまったく異なる挙動を示す可能性があるため、エアロゾル反応速度の実験的検討がより重要になると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study developed single particle spectroscopic method and measured the heterogeneous reaction rates of NO<sub>2</sub> and PM<sub>2.5</sub> using the developed method. For the methodology development, I fabricated an aerosol reaction flow cell, and it was coupled with micro-Raman spectroscope. Furthermore, a relative humidity control system to maintain the relative humidity in the flow cell was developed. The heterogeneous reaction experiments were performed as a function of particle composition, relative humidity, particle size, and particle acidity (=pH). As a result, the reaction rates are found to be significantly sensitive to relative humidity. They were then parameterized with relative humidity to obtain a simple equation representing a quantitative relation between the reaction rate and relative humidity. This parameterization was implemented in air pollution model to investigate the effect of relative humidity on NO<sub>2</sub> reaction.

研究分野：大気化学

キーワード：エアロゾル 不均一反応 NO<sub>2</sub>

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年の  $\text{SO}_2$  排出規制強化により、 $\text{SO}_2$  に代わり、 $\text{NO}_2$  の大気化学反応への寄与が増大している。これにより硫酸主体の大気汚染問題から硝酸が主役の時代へとパラダイムシフトが起きている。しかし従来の定説では、硝酸や亜硝酸イオンを生成する  $\text{NO}_2$  の不均一反応過程に、 $\text{PM}_{2.5}$  中に存在する電解質の影響が反映されず、その重要性は見過ごされてきた。これは、単に  $\text{NO}_2$  は水に難溶であることを理由に、 $\text{NO}_2$  の  $\text{PM}_{2.5}$  への溶解度、その後の不均一反応速度は著しく低いと考えられてきたためである。一方この溶解度は、水と数ミリモル濃度程度の電解質の共存下で、 $10^3\sim 10^4$  倍向上することが報告されている。そこで本研究では、実大気中の  $\text{PM}_{2.5}$  の組成は多成分系で複雑であり、とくに水分と多量の電解質を含んでいることに着目し、 $\text{NO}_2$  と  $\text{PM}_{2.5}$  の不均一反応速度は従来の定説に比べて飛躍的に高いと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究は、申請者が独自に開発したラマン分光法と反応セルを組み合わせた手法「単一粒子分光分析」を開発し、 $\text{NO}_2$  と  $\text{PM}_{2.5}$  の不均一反応速度を定量し、 $\text{NO}_2$  の不均一反応プロセスの解明を目的とした。得られる反応速度を数式化し、大気化学モデルに実装可能な基礎データの取得を目指した。

### 3. 研究の方法

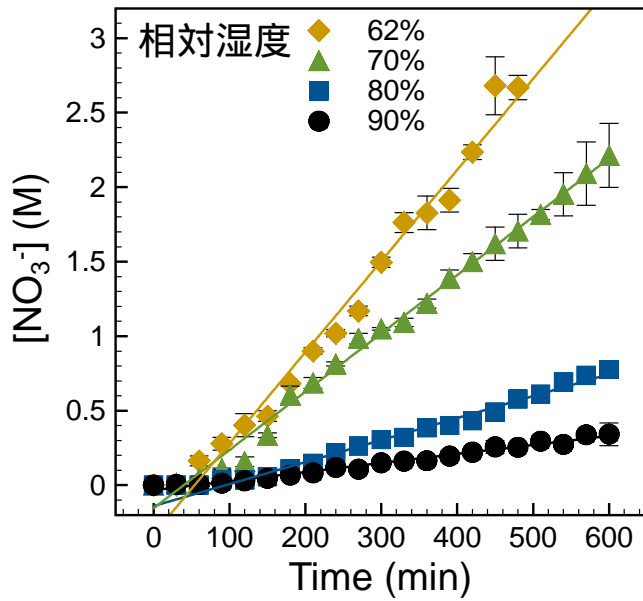
【(1)不均一反応実験】申請者が開発した単一粒子分光分析を用い、 $\text{NO}_2$  と  $\text{PM}_{2.5}$  を模擬した微粒子の不均一反応速度を定量した。実大気中に存在する硫酸イオン、塩化物イオン、アンモニウム、有機酸などを含む水溶液から、数  $\mu\text{m}$  サイズの液滴を噴霧することで、 $\text{PM}_{2.5}$  の化学組成、大きさを近似した微粒子の発生方法を確立した。ラマン分光測定から反応生成物である硝酸 ( $\text{NO}_3^-$ )・亜硝酸イオンのラマンピークを検出、ピーク面積と濃度の検量線を用いて反応生成物の定量を行った。

【(2)実験結果の数式化】大気化学プロセスにおいて重要因子である、化学組成、相対湿度 (10-90%)、粒子径 (0.1-10  $\mu\text{m}$ )、酸性度 (pH=1-6) を反応条件として不均一反応速度の数式化を試みた。微粒子の化学組成、大きさ、酸性度は、噴霧前の水溶液中の組成、濃度、pH で調整を試みた。反応セル中の相対湿度は、乾燥・湿潤空気の混合比を変え制御し、さらにその混合比を自動制御するためのシステムも構築した。

【(3)応用】数式化された結果は、大気化学モデルへ実装するため共同研究先に提供し、モデル計算による屋外実測結果 ( $\text{PM}_{2.5}$  の化学組成、とくに硝酸・亜硝酸イオン濃度) の再現性を指標に、その有用性を評価した。

### 4. 研究成果

本研究では、単一粒子分光分析の開発、 $\text{NO}_2$  の  $\text{PM}_{2.5}$  への不均一反応速度を定量した。開発では、反応セルの作成、顕微ラマン分光装置との連結、反応セル中の相対湿度の自動制御システムの構築を行なった。これにより、 $\text{PM}_{2.5}$  の待機中での寿命に匹敵する長時間の反応実験、および単一粒子をその場観察しながら反応中の化学組成変化をリアルタイムかつ大気圧下で定量することを可能とした。 $\text{NO}_2$  の反応速度は、(1)微粒子の化学組成、(2)相対湿度、(3)粒子径、(4)微粒子の酸性度を反応条件として測定した。その結果、この反応速度は、相対湿度に正の相関があることがわかった (図 1)。その他の反応条件との強い相関は見られなかった。これにより、反応速度を相対湿度のみで記述できる簡単な定量的な関係式を得ることができた。この関係式をもとに、新しく得られた  $\text{NO}_2$  の反応速度の効果を大気化学モデルを用いて評価した。モデル計算により、東アジアでの亜硝酸濃度の計算精度を飛躍的に向上することができた。



**図1 NaSO<sub>4</sub>粒子とNO<sub>2</sub>の反応による硝酸イオン濃度, [NO<sub>3</sub><sup>-</sup>], の経時変化への相対湿度の影響**

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 0件）

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Zhang Ruifeng, Gen Masao, Fu Tzung-May, Chan Chak K.                                       | 4. 巻<br>55                |
| 2. 論文標題<br>Production of Formate via Oxidation of Glyoxal Promoted by Particulate Nitrate Photolysis | 5. 発行年<br>2021年           |
| 3. 雑誌名<br>Environmental Science & Technology   | 6. 最初と最後の頁<br>5711 ~ 5720 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.est.0c08199  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する              |

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Gen Masao, Zhou Liyuan, Zhang Ruifeng, Chan Chak K.                  | 4. 巻<br>226             |
| 2. 論文標題<br>Concluding remarks: Faraday Discussion on air quality in megacities | 5. 発行年<br>2021年         |
| 3. 雑誌名<br>Faraday Discussions  | 6. 最初と最後の頁<br>617 ~ 628 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D0FD90037K                                 | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する            |

|   |                             |
|---|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Gen Masao, Zhang Ruifeng, Chan Chak Keung   | 4. 巻<br>55                  |
| 2. 論文標題<br>Nitrite/Nitrous Acid Generation from the Reaction of Nitrate and Fe(II) Promoted by Photolysis of Iron?Organic Complexes | 5. 発行年<br>2021年             |
| 3. 雑誌名<br>Environmental Science & Technology  | 6. 最初と最後の頁<br>15715 ~ 15723 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.est.1c05641   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する                |

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(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 |
|---------|---------|
|---------|---------|