

氏名	小原ひとみ
生年月日	
本籍	大阪府
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第656号
学位授与の日付	平成16年3月25日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	Experimental Study for Generation and Transformation Processes of Aerosol Particles from Nitric Acid and Sulfuric Acid (硝酸及び硫酸からのエアロゾル粒子生成及び変質に関する実験的研究)
論文審査委員(主査)	指宿 堯嗣(自然科学研究科・教授)
論文審査委員(副査)	竹内 浩士(自然科学研究科・教授) 尾形 敦(自然科学研究科・助教授) 金岡千嘉男(自然科学研究科・教授) 古内 正美(工学部・助教授)

## 学位論文要旨

### Summary

Particle generation from low-concentration gaseous nitric acid and ammonia was carried out, and particle generation of ammonium nitrate was much affected with relative humidity and the size distribution was quite different below and above the deliquescence relative humidity of ammonium nitrate. An experiment on the uptake between ammonium nitrate particles and sodium chloride was investigated. From the data obtained by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy, a scanning probe microscopy and mass balance analysis, chlorine loss is revealed to be caused by uptake reaction of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  particles on NaCl even at relative humidities at which NaCl exists as a solid. A photochemical particle generation from a low concentration of sulfur dioxide was also observed by using a flow-type aerosol generator. The products obtained from homogeneous nucleation under normal temperature and atmospheric pressure were sulfate droplets with a sulfate concentration of 10 wt% and about 40-100 nm in diameter. The sulfate ion concentration in particle was lower than the estimation of particle generation model derived from thermodynamic equilibrium. From the analysis of hydration structure of sulfuric acid, it was revealed that sulfuric acid molecule is highly favorable to associate with water molecules. The rates of conversion into particles could be determined accurately using model calculation.

大気中には、液滴ならびに固体状態の様々な粒子状物質が浮遊している。その中で、粒径  $2\mu\text{m}$  以上  $10\mu\text{m}$  以下の粒子を粗大粒子(coarse particle)と称し、その大部分は地表面の土壌が飛散した土壌粒子や、海水表面の泡が破裂する bubble-film and bubble-jet mechanism により生成する海塩粒子、そして自動車走行時のタイヤ摩耗による飛散物等である。一方、粒径  $2\mu\text{m}$  以下の粒子は微小粒子(fine particle)と呼ばれ、主に化石燃料の燃焼による生成物や大気汚染物質を起源とする粒子である。

また、粒子を発生メカニズムにより分類すると、固定発生源ならびに移動発生源から粒子として直接大気に放出される一次粒子(primary particle)と、ガス状物質を前駆物質として光化学反応等により gas-to-particle conversion で相転換して生成する二次粒子(secondary particle)に分けることができる。二次粒子の生成メカニズムはさらに、気体分子の衝突・付着により分子の集合体(embryo)を生成し、それが次第に成長する均一核生成(homogeneous nucleation)反応と、微小核が分子を取り込んだり、粒子相互の衝突により成長する不均一核生成(heterogeneous nucleation)反応に分類される。

大気中エアロゾルの主な化学成分は硝酸塩および硫酸塩であり、硝酸塩の前駆物質は窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )、硫酸塩の前駆物質は硫化水素( $\text{H}_2\text{S}$ )、硫化ジメチル( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ )、二硫化炭素( $\text{CS}_2$ )、そして人為起源の二酸化硫黄( $\text{SO}_2$ )等の硫黄化合物である。窒素酸化物、硫黄化合物は、大気中に放出されて移流・拡散する間に、様々な過程で酸化されて凝縮性物質となる。これらの気相反応については、酸性雨の生成メカニズム等に関連して多くの研究が行われてきており、反応速度などの基礎データが蓄積されてきた。一方、硝酸及び硫酸からの硝酸塩及び硫酸塩エアロゾル生成過程や、生成したエアロゾルの物理的・化学的性質については、大気中濃度での実験研究例はきわめて限られている。これは、エアロゾル粒子及びそれらの前駆物質が高い吸着性を有し、反応器の内壁での損失が非常に大きいため、精度の高い実験が困難であったことが原因の一つである。また、エアロゾル粒子生成実験を行う場合、生成した粒子を計測するためには連続的に粒子を採取できるフローリアクタが望ましい。しかし、大気濃度に近い低濃度の反応ガスを調製し、連続的に供給する手法は限られている。そのため、本研究ではまず第一に、正確な実験データを得るための反応装置を設計し、反応ガスを安定して供給することを目標とした。加えて、エアロゾル(気体を分散媒体として粒子が浮遊している状態)から粒子を効率的に取り出し、分析すること

を第二の目標とした。最終的には、大気中での反応条件（濃度、湿度、光の強度など）を考慮して、エアロゾル粒子がかかわる物理化学反応を実験室で検討し、

- 1) 窒素化合物、硫黄酸化物からの硝酸、硫酸生成過程
- 2) これらの酸が水やアンモニアと反応して、粒子化する過程
- 3) エアロゾル粒子が既存の粒子（土壌粒子、海塩粒子など）に付着、反応して変質していく過程を明らかにすることを目的とした。

第二章に、低濃度ガス状硝酸とアンモニアの反応による粒子生成に関する結果を示す。本実験では、パイレックスガラス製のフローリアクタ表面にある活性な-OH 基を不活性化処理を行うとともに、高圧容器では供給できないガス状硝酸の発生方法について検討した。また、生成した粒子の個数濃度を計測するとともに、粒子とガスの効率的な分離・捕集方法を用いて粒子の組成分析を行った。その結果、硝酸アンモニウム粒子生成は湿度に大きく影響され、潮解点を境に粒径が大きく異なることがわかった。生成物が液滴である場合、粒子の含水量と膨潤率は、硝酸アンモニウム結晶の潮解-風解サイクルよりも大きかった。相対湿度が40%から70%に増加した場合、反応ガスの衝突確率は10桁大きくなることがわかった。高い相対湿度において硝酸アンモニウム粒子が生成する場合、硝酸とアンモニアの会合とともに起こる水の取り込みによって粒子生成が促進され、含水量の多い粒子が生成すると考えられた。

続いて、硝酸塩粒子の大気中での変質機構の一例として、本手法で生成させた硝酸アンモニウム粒子とモデル海塩粒子との接触反応を試みた結果を第三章に示す。海塩粒子の表面は化学的に活性であり、ガス状硝酸を吸着すると同時に塩化水素を放出することが知られている。しかし粒子-粒子の付着による変質についてはほとんど実験例がない。そこで、接触反応に伴う物質の移動量を把握するとともに、モデル海塩粒子の表面を分光学的、ならびに物理的に観察して粒子-粒子の相互作用による物理化学的変化を明らかにした。拡散反射 IR の結果から、 $\text{NO}_3$  イオンが Na 原子と密接に相互作用していることがわかった。また、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子の NaCl への付着により、NaCl 表面が侵食されていることが SPM での観察により明らかになった。接触反応の前後における物質収支の分析から、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子と NaCl との接触反応により、HCl と  $\text{NH}_3$  が放出されることがわかった。海塩粒子と  $\text{HNO}_3$  との反応による chlorine loss は、海塩粒子が液滴状態である相対湿度 80%以上の条件で起こると言われている。しかし、本実験では、NaCl が固体状態である

相対湿度においても、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  粒子と  $\text{NaCl}$  との接触反応により chlorine loss が引き起こされることがわかった。大気環境中の窒素の循環について、ガス-粒子間の不均一反応だけではなく、粒子-粒子間の相互作用も考慮する必要があると考えられる。

第四章では、二酸化硫黄を出発物質とする硫酸液滴の生成について述べる。二酸化硫黄からの粒子生成実験においては、オゾンの光分解反応を利用した。壁面に光照射を行わないことで、吸着を無視できるリアクタを製作し、オゾンから活性酸素種を生成させた。二酸化硫黄を活性酸素種と反応させて連続的に硫酸を発生させ、生成した粒子を計測するとともに、粒子中の硫酸イオン濃度を分析した。常温、大気圧下において、低濃度  $\text{SO}_2$  (179 ppb)、からの均一核生成による生成物は硫酸濃度およそ 10 wt%、直径約 40~100 nm の硫酸液滴であった。この硫酸イオン濃度は、熱力学平衡から導いた粒子生成モデルによる予測値よりも低かった。これは、硫酸分子の水和速度が非常に速いことを示唆する。さらに、リアクタ内での拡散を考慮したモデル計算式を作成してシミュレーション計算を行い、実験結果と比較することで粒子生成及び成長速度を算出し、熱力学パラメータによる予測値との比較を行った。また、硝酸及び硫酸の水和構造を分析し、硫酸の水和メカニズムについても考察した。

## 学位論文審査結果の要旨

平成 16 年 1 月 28 日に第 1 回学位論文審査委員会を開催し、提出された学位論文について面接審査を行った。2 月 16 日の口頭発表後、第 2 回審査会を開催し、以下のとおり、判定した。

気候変動、大気中物質循環に関与する二次生成エアロゾルの主要成分である硝酸、硫酸エアロゾルに関して、低濃度での生成過程及び変質過程を実験的に検討し、そのメカニズムを解析したものである。低濃度での実験に必要な流通式反応装置を工夫し、硝酸アンモニウムエアロゾル生成における相対湿度の影響を示し、エアロゾルの潮解-風解と関連する機構を推定した。また、硝酸アンモニウム粒子と海塩粒子の衝突により、塩化水素が生成する CI ロス反応が起こることを明示した。一方、二酸化硫黄から硫酸を in-situ で生成するユニークな流通式反応装置を開発し、硫酸（ガス）から硫酸液滴（エアロゾル）が生成する過程を実験的に明らかにし、素反応モデルを用いてその速度を求めることに成功した。

以上の研究成果は、現在、関心が高まっている微小エアロゾルの生成、変換過程を明らかにする実験手法を開発し、気候変動を予測するモデルなどに有用なデータを提供するものである。したがって、本論文は博士（工学）に値すると判断する。