

自己評価報告書

平成23年 4月18日現在

機関番号：10101
研究種目：新学術領域研究
研究期間：2008～2012
課題番号：20120003
研究課題名（和文） エアロゾル前駆体の実時間計測による二次有機エアロゾル生成過程の
解明
研究課題名（英文） Understanding of the formation mechanisms of secondary organic
aerosols by real-time measurements of their precursors
研究代表者
廣川 淳 (HIROKAWA JUN)
北海道大学・大学院地球環境科学研究院・准教授
研究者番号：20262115

研究分野：大気化学

科研費の分科・細目：環境学・環境動態解析

キーワード：エアロゾル、揮発性有機化合物、二次有機エアロゾル、気相酸化反応、不均一反
応、質量分析法、レーザー分光法

1. 研究計画の概要

揮発性有機化合物 VOC の酸化による二次有機エアロゾル SOA の生成には、様々な化学・物理過程が複雑に関与しており、その定量的な理解はいまだなされていない。本研究では、SOA 生成過程の中で特に理解が遅れている VOC の気相多段階酸化反応および半揮発性有機化合物と酸性粒子との不均一反応に焦点を当て、その反応速度、反応確率の決定と、SOA 生成に関わる半揮発性・不揮発性有機化合物の特定を行う。そして得られた結果をもとに、SOA 生成に至る化学的機構を提案し、その定量化を試みる。

2. 研究の進捗状況

(1) 測定手段の確立

まず、研究を進めていくための、測定手段の確立を行った。具体的には、生物起源揮発性有機化合物 BVOC の気相酸化反応速度を測定するための波長可変レーザー分光システムの開発、半揮発性有機化合物 SVOC と酸性エアロゾルとの不均一反応確率を測定するためのエアロゾルフローチューブの製作、SVOC を化学イオン化質量分析計で検出するためのイオン化スキームの探索、二次有機エアロゾル SOA の化学成分を分析するための陽子移動反応—飛行時間型質量分析計 PTR-MS の高分解能化を行った。

(2) BVOC 気相酸化反応の研究

波長可変レーザー分光システムを用い、代表的な BVOC であるイソプレンの塩素原子による酸化反応速度を測定した。また、マツなどから放出される 2-メチル-3-ブテン-2-オールの OH ラジカルによる酸化反応を調べ、反応速度を決定するとともに、生成物の同定

も行った。

(3) SVOC の不均一反応の研究

イソプレンの酸化で生成する SVOC であるメチルビニルケトンおよびメタクロレインを対象として、純水および過酸化水素水溶液への取り込み過程を、化学イオン化質量分析計を検出器として備えた濡れ壁反応管を用いて調べた。得られた結果より、ヘンリー平衡定数など、粒子生成過程を定量的に考察する上で必要な物理量を導出した。

(4) SOA の化学成分分析

イソプレン、 α -ピネンなどの BVOC のオゾンによる酸化反応をテフロンバッグ内で起こし、その気相および粒子相生成物を PTR-MS 法で分析した。得られた質量スペクトルより、BVOC の酸化と粒子生成にいたる化学的機構を考察した。

3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している

(理由) まず、SOA 生成経路を解明するための測定手段の確立を、代表者、分担者それぞれが予定通りにすすめることができた。また、BVOC の気相酸化反応、SVOC の不均一反応それぞれの素過程の研究において、反応速度定数やヘンリー平衡定数など、定量的な情報を得ることができた。PTR-MS 法を用いた SOA の成分分析においても、測定手法の高分解能化を行うことにより、気相・粒子相両相において、酸化反応により生成する有機化合物の同定を行うことができた。以上のような理由から②と判断した。

4. 今後の研究の推進方策

これまで個々の素過程を対象に行ってきた

た研究を総合し、代表的な BVOC であるイソプレンからの SOA 生成に焦点を絞って以下の3点の研究を中心に行う。

(1) イソプレンの酸化生成物の一つであるメタクロレインの気相酸化反応速度定数の決定と生成物の同定、メタクロレインと酸性粒子との不均一反応確率の測定等を行う。

(2) イソプレンからの SOA 生成を対象として、スモッグチャンバーを用いた反応実験を行う。SOA の生成収率の測定、化学組成の分析、中間で生成する SVOC の同定と濃度測定等を行う。

(3) 以上の結果をもとに、イソプレンの酸化反応を通して SOA が生成する化学的な機構を提案する。また、反応速度・反応確率などから、SOA 生成収率の定式化を試みる。スモッグチャンバー実験の結果、先行研究との整合性を調べ、提案した生成機構を検証する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① K. Takahashi, J.-H. Xing, M. D. Hurley, and T. J. Wallington, "Kinetics and mechanism of chlorine-atom-initiated oxidation of allyl alcohol, 3-buten-2-ol, and 2-methyl-3-buten-2-ol", J. Phys. Chem. A (査読有) 114 巻, 2010 年, 4224-4231.
- ② S. Inomata and H. Tanimoto, "A quantitative examination of the detection sensitivities of proton-transfer reaction mass spectrometry for gaseous 2-propanol and acetic acid", Bull. Chem. Soc. Jpn. (査読有) 83 巻, 2010 年, 900-904.
- ③ J. Hirokawa, T. Kato, and F. Mafuné, "In situ measurements of atmospheric nitrous acid by chemical ionization mass spectrometry using chloride ion transfer reactions", Anal. Chem. (査読有) 81 巻, 2009 年, 8380-8386.
- ④ S. Inomata and H. Tanimoto, "A deuterium-labeling study on the reproduction of hydronium ions in the PTR-MS detection of ethanol", Int. J. Mass Spectrom. (査読有) 285 巻, 2009 年, 95-99.
- ⑤ J.-H. Xing, K. Takahashi, M. D. Hurley, and T. J. Wallington, "Kinetics and mechanism of the reaction of chlorine atoms with isoprene (2-methyl 1,3-butadiene, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$) at $297 \pm 2 \text{ K}$ ", Chem. Phys. Lett. (査読有) 472 巻, 2009 年, 39-43.

[学会発表] (計8件)

- ① S. Inomata and H. Tanimoto, "A deuterium-labeling study on the reproduction of hydronium ions in the PTR-MS detection", 5th International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Applications, 2011年1月26-31日, Obergurgl (Austria).
- ② 鏡谷聡美, 中山智喜, 松見 豊, シンジャワ, 高橋けんし, 戸野倉賢一, "東京都心におけるエアロゾル消散係数の湿度依存性と化学成分の同時観測", 第27回エアロゾル科学技術研究討論会, 2010年8月3日, 名古屋.
- ③ 齋藤亮介, 廣川淳, 真船文隆, "化学イオン化質量分析計を用いた大気中亜硝酸濃度測定手法の高度化", 第15回大気化学討論会, 2009年10月21日, つくば.
- ④ 上野晶鋭, 廣川淳, "オゾンとNaBr溶液の不均一反応による臭素気体生成に関する研究", 第15回大気化学討論会, 2009年10月21日, つくば.
- ⑤ 猪俣敏, 谷本浩志, 青木伸行, "陽子移動反応イオン化のための新規試薬イオンの開発", 第57回質量分析総合討論会, 2009年5月14日, 大阪.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]