

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：21401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26550070

研究課題名(和文) 光化学反応におけるVOCsの同位体効果の解明

研究課題名(英文) Isotope fractionation of hydrogen stable isotopes for VOCs

研究代表者

川島 洋人 (Kawashima, Hiroto)

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号：60381331

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：揮発性有機化合物(VOCs, Volatile Organic Compounds)は、大気中で複雑な反応経路を経て光化学オキシダントや粒子状物質を形成し、また発がん性や神経性を有する物質も含まれる等、問題視されている。本研究では、光化学反応によるVOCsの同位体効果の解明を目指し、約30成分のVOCsの光化学反応による水素の分解試験を実施した。結果は、ベンゼン、トルエンのみが逆同位体効果を示し、それ以外のVOCでは通常と同位体効果を示すことがわかった。その理由としては、2次の動的同位体効果(sp<sup>2</sup>からsp<sup>3</sup>軌道への変化)によって、逆同位体効果が示されたのではないかと推察された。

研究成果の概要(英文)：Volatile organic compounds (VOCs) are important precursors of ozone and secondary organic aerosols in the atmosphere, some of which are carcinogenic, teratogenic, or mutagenic. VOCs in ambient air originate from many sources, and undergo intricate chemical reactions in the atmosphere. To develop efficient air pollution remediation strategies, it is important to clearly identify the emission sources and elucidate the reaction mechanisms in the atmosphere. In this study, we investigated the stable hydrogen isotope ratios (<sup>2</sup>H) of the atmospheric volatile organic compounds under ultraviolet irradiation for various wavelengths and irradiation times. We were able to identify an inverse isotope effect for the <sup>2</sup>H values for benzene and toluene under ultraviolet irradiation. It is thought that the hybridization of CH bond had changed from sp<sup>2</sup> to sp<sup>3</sup>, and the secondary KIE had occurred, the inverse isotope effect was observed as a result.

研究分野：環境科学

キーワード：揮発性有機化合物 安定同位体比 逆同位体効果 水素安定同位体 GC/IRMS

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) VOCs 中の安定同位体比の研究

揮発性有機化合物 (VOCs, Volatile Organic Compounds) は、大気中で複雑な反応経路を経て光化学オキシダントや粒子状物質を形成し、また発がん性や神経性を有する物質も含まれる等、問題視されている。VOCs を効率的に削減するためには、それらの発生源の寄与率を正確に推定すること、環境動態を解明することは必須である。

近年、ガスクロマトグラフと安定同位体比質量分析計 (GC/IRMS) の融合・実用化が行われた。その結果、個別化合物中の安定同位体比が測定可能となり、地球化学分野や鑑識学分野において応用研究が欧米を中心に活発に行われている。例えば、未知死体の生存時の滞在場所推定やマリファナの流通経路の推定等、様々なものの起源推定や異同識別に成功している。

### (2) VOCs 中の水素安定同位体比の研究

水素は二つの安定同位体比 (H, D) の質量差の割合が炭素や酸素など他の元素に比べて非常に大きいという性質を持っている。そのため、自然界の様々なプロセスで最も大きな同位体分別を示し、物質の発生源や反応プロセス理解のための有効な指標になると考えられる。

最近になって、VOCs の  $\delta D$  の報告例も出始めている。例えば、GC/IRMS を用いて、バイオマスからの排出、自動車排出ガス、工場排ガス中の VOCs の水素安定同位体比を測定し、特徴が明らかにされた。また、研究代表者は、VOCs の中でも発がん性や神経毒性のあるベンゼン、トルエンに含まれる水素安定同位体比の高精度測定法を開発し、安定同位体比を利用した新たな発生源解析法を提案してきた。その中で、自動車運転モードごとの排出ガス、ガソリン揮発ガス中のベンゼン、トルエンの  $\delta D$  の測定を行い、エンジンをかけた直後の排出ガスの  $\delta D$  はガソリン揮発ガスに近く、走行中の排出ガスは異なる値であることが示された。しかし、大気中においてどのように VOCs の水素安定同位体比が変化していくのかについての研究はほとんどないのが現状である。

## 2. 研究の目的

本研究では、VOCs 20 成分程度の高精度測定方法 (5‰以内) を確立し、それら VOCs に対して光化学反応を実施し、20 成分程度の同位体分別を調べ、それらの原因について調査することを目的とした。これらの情報を元に、VOCs の大気中での環境動態の解明を行うことを最終目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) TDS/CIS-GC/MS を用いた分析

TD-GC/TC/IRMS は、TD (GAS-10, 東亜 DKK 社製)、GC (TraceGC, Thermo Fisher Scientific 社製) と IRMS (MAT253, Thermo Fisher Scientific 社製) を用い、自動化を行った。

分析の手順は、まず初めにサンプルをテドラーバッグに捕集し、TD に吸着・濃縮させる。吸着が終了後、GC 内にてクライオフォーカスさせ、GC の起動と共にサンプルを熱脱離させる。その後、GC オープンを昇温させて VOCs を分離し、熱分解炉 (TC) にて  $H_2$  にし、IRMS で  $\delta D$  値を測定する。分析条件は様々な検討後、最終的に以下のように決定した。カラム流量は定圧モードで 1.2MPa、キャピラリーカラムは Petrocol DH150 (SUPELCO); 150m×0.25mmi.d. 1.0  $\mu m$  film thickness, TC 温度は 1440°C, GC の OVEN の昇温条件は 35°C (22min) → 5°C /min → 95°C (10min) → 2°C /min → 140°C → 40°C /min → 280°C (20min) で行った。分析前に行うリファレンスチェックは標準偏差 1‰ 以内に納まり、 $H_3+Factor$  測定は 14ppm/nA 以下となり、分析の間は非常に安定していた。

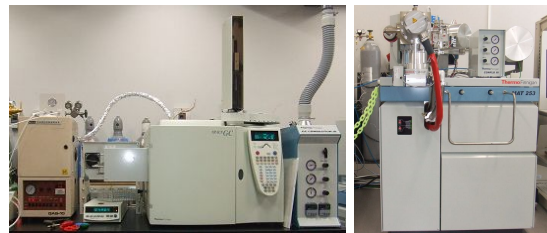


図 1. TD/GC/IRMS システム

### (2) 光反応実験

VOCs は大気中で紫外線により分解され、光化学オキシダントや浮遊粒子状物質を形成することが知られている。本研究では、水素安定同位体比を用いて大気中 VOCs の反応メカニズム解明を試みた。

テドラーバッグ内に  $NO_x$  ガス ( $NO_2$ , 2700ppm, 太陽日酸) を入れて、ベンゼン (及びトルエン) の液体標準試薬 (和光純薬工業) をシリンジで注入して 1000ppm の標準ガスを作成する。それら標準ガスを殺菌ライト (波長約 264nm; GL-20, 20W, パナソニック)、ブラックライト (波長約 352nm; FL20SBLB, 20W, 東芝)、超高圧水銀灯 (波長約 436, 405, 365nm; SX-UI1500H, 500W, ウシオ電機) を用いて光照射し、一定時間ごとに分析し、 $\delta D$  を測定した。照射時間は、0h ~ 48h とした。

また、反応促進剤として IPN (イソプロピルナイトレート) も合成し、混合させる条件でも実験を行った。尚、作成したガスの遮光実験の結果は、本研究の実験期間内においては (4day),  $\delta D$  値には大きな変化はなかった (ベンゼンにおいては <6‰; トルエンにおいては <8‰)。

#### 4. 研究成果

##### (1) ベンゼン, トルエンの光反応

ベンゼン, トルエンの測定結果を図 2 に示した。全 21 種のサンプルのうち, ベンゼンとトルエンは光照射時間が増えるごとに  $\delta D$  値が軽くなっていく傾向があった (2.2.4 トリメチルペンタンは軽くなる傾向はあったが, 測定誤差範囲内であり, 明瞭な傾向とは言えなかった)。ベンゼンにおいては光照射時間が 47h の  $\delta D$  値で光照射前 (-104.0‰) に比べて  $\delta D$  がおよそ 300‰程度軽くなって (-415.2‰)。トルエンにおいては光照射時間が 44h の  $\delta D$  値で光照射前 (-55.2‰) に比べて  $\delta D$  がおよそ 40‰程度軽くなって (-92.3‰)。水素安定同位体比においては, ベンゼン, トルエンのみが逆同位体効果を示し, それ以外の VOC では通常と同位体効果を示した。

それらの原因としては, 2 次の動的同位体効果 (sp<sup>2</sup> から sp<sup>3</sup> 軌道への変化) によって, 逆同位体効果が示されたのではないかと推察された。これらは大気中 VOCs においては, 初めて証明された。

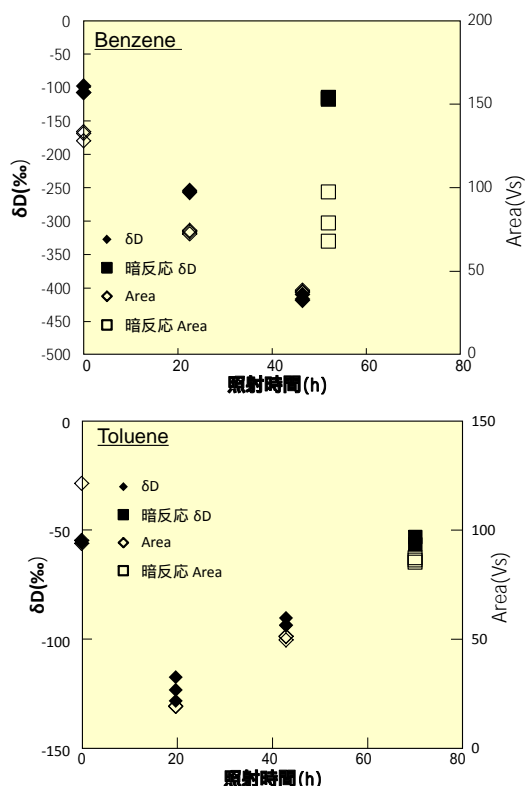


図 2. ベンゼン, トルエンの光反応実験

##### (2) ベンゼン, トルエン以外の光反応

ベンゼン, トルエン以外の m-キシレンや p-キシレンなどの 18 種のサンプルでは光照射時間が増えるごとに  $\delta D$  値が重くなっていく傾向があり, 一番変化が大きいもので n-オクタンの +96.7‰, 一番小さいものでシクロヘキサンの +2‰であり, 平均の変化量は +45‰であった。ただし, 同位体比の変化が測定誤差範囲内である p-キシレンとシクロヘキサンはさらに調査する必要があった。

また, 光を照射しない状態で VOCs に反応が起きないことを確認するための暗反応の測定では, 一番変化が大きいもので 2.2 ジメチルブタンの +55.4‰, 一番変化が小さいもので, スチレンの +0.3‰であり, 平均の変化量は 11.4‰であった。このうち変化が 10‰以内の物質はトルエンなど 13 種類であり, これらの物質は光化学反応以外での  $\delta D$  の変化はほとんど起こっていないと考えられた。また, 変化が 10‰以上の物質はベンゼン, 2.2.4 トリメチルペンタン, n-オクタンなど 9 種があった。この 9 種のうち 2.2 ジメチルブタン以外の 8 物質は  $\delta D$  の変化が光反応させたものに比べて暗反応のものの方が小さく, これらの物質においては光反応以外の反応によって  $\delta D$  が変化している可能性もあるが, 光反応による変化も起こっていると考えた。2.2 ジメチルブタンのみは光反応させたもの (+23.9‰) に比べて暗反応のもの (+55.4‰) のほうが変化が大きく, この物質においては光反応による変化があったとは明確にはいえないと考えられた。

##### (3) レイリー式による整理

反応による同位体分別を考える際には, 一般的に, 反応の進行とともに同位体比がどのような速度で変化するかを表すためにレイリーの蒸留モデルが用いられる。本研究でも次式を用いて動的同位体効果 (KIE), 同位体分別係数 ( $\alpha$ ) を求めた。

$$\ln[(\delta D + 1000)/(\delta D_0 + 1000)] = [KIE/(1 - KIE)] \ln f \quad (1)$$

$$f = [H]_t/[H]_0 \quad (2)$$

$$\alpha = 1/KIE \quad (3)$$

$\delta D_0$ ,  $\delta D_t$  はそれぞれ, 最初及び時間 t における  $\delta D$  値,  $[H]_0$ ,  $[H]_t$  は最初及び時間 t におけるピークエリアを用いて計算を行った。本研究におけるベンゼン, トルエンの KIE はそれぞれ, -255.5‰, -42.8‰

となり,同位体分別係数  $\alpha$  は 1.34 ,1.04 であつた。

## 5 . 主な発表論文等

(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1件)

Hiroto Kawashima (2015), The fractionation factors of hydrogen stable isotopes for VOCs, *Procedia Earth and Planetary Science*, vol.13, pp.185-188 ,  
査 読 有 , doi:  
10.1016/j.proeps.2015.07.043

[学会発表](計3件)

Hiroto Kawashima, Source Apportionment for Aerosol, VOCs and Pesticide using IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry), Thermo Fisher Scientific 社 , Bremen, Germany (2016.8.31-9.1)

Hiroto Kawashima, The fractionation factors of stable carbon and hydrogen isotope ratios for VOCs, AGU fall meeting, San Francisco, USA (2014.12.15-19)

川島洋人,光化学反応における VOCs 多成分の同位体効果の解明,大気環境学会年会講演要旨集,愛媛大学(愛媛県松山市), vol.55, pp.310 (2014.9.17-19)

## 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

川島 洋人 (KAWASHIMA HIROTO)

秋田県立大学・システム科学技術学部・准教授

研究者番号 : 60381331