

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月27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所・准教授
 研究者番号：20262115

研究成果の概要（和文）：大気中の揮発性有機化合物は、酸化反応を経て二次有機エアロゾルとよばれる粒子を生成するが、物理過程、化学過程が複雑に関与するため、その理解は不十分である。本研究では、植物起源の有機化合物を対象とし、その酸化反応に関わる化学種の実時間計測を通じて、反応速度を定量的に求めるとともに、気体中および粒子中の反応生成物を分析することにより、二次有機エアロゾルの生成につながる新たな化学機構を提案することができた。

研究成果の概要（英文）：Atmospheric oxidation of volatile organic compounds (VOCs) and subsequent reactions can produce low-volatility species which contribute to secondary organic aerosols (SOAs). In this study, reaction probabilities for elementary steps were determined and new chemical mechanisms of SOA formation were proposed based on gas- and aerosol-phase analysis of reaction products.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,400,000	4,020,000	17,420,000
2009年度	14,800,000	4,440,000	19,240,000
2010年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2011年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2012年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
総計	60,400,000	18,120,000	78,520,000

研究分野：大気化学

科研費の分科・細目：環境解析学・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. 研究開始当初の背景

揮発性有機化合物 (VOC) は大気中の酸化反応を通して二次有機エアロゾル (SOA) を生成し、人体、植生、視程、気候などへ影響を及ぼす。しかし、VOC から SOA が生成する過程には気相・粒子 (凝縮) 相両相における様々な化学過程が複雑に関与しているため、その定量的な理解は未だなされていない。こ

れまでチャンバー実験などの知見から、VOC の気相酸化反応による半揮発性有機化合物の生成とその気相・粒子相での可逆的な分配に基づいた SOA 生成機構が提案され、大気モデルにも応用されてきた。しかし、このようなモデルは観測される SOA 量を過小評価することが報告されている。より精密なモデルの構築のためには、VOC の酸化反応により生じ

る半揮発性有機化合物の更なる反応、粒子相における凝縮相反応などの未知の化学過程を解明し、これらの反応に対する定量的な情報を得る必要がある。

我々はこれまで、主に物理化学的なアプローチから大気化学過程の解明に関わる研究に携わってきた。具体的には、大気化学過程に関与する気相均一反応および気相-粒子相不均一反応の反応速度、反応確率を実験的に測定し、その重要性を評価するとともに、大気化学過程で生成する反応生成物を特定するために、質量分析法、分光法などを応用した装置の開発を行ってきた。本研究課題では、このようなアプローチから、SOA 生成過程における化学機構の解明とその定量的な理解を目指した研究を計画した。特に、本研究では、代表的な生物起源 VOC であるイソプレンからの SOA 生成過程に着目した。イソプレンはコナラ属などの植物から、年間約 600 Tg が大気中に放出されており、大気化学過程への影響は大きい。近年、イソプレンの OH ラジカルによる酸化反応を通して SOA が生成することが報告されているが、その化学機構は解明されていない。また、イソプレンはオゾンによる酸化も受けるが、SOA への寄与は未知である。

2. 研究の目的

以上のような背景のもと、本研究ではイソプレンをはじめとした生物起源揮発性有機化合物 (BVOC) を対象として、気相酸化反応とそれに続いて起こる SOA 生成・成長の初期過程に焦点を当て、これらに関与している化学種の実時間計測を通じて、反応素過程の定量化と、SOA 生成につながる化学機構の解明を目的とする。そのために以下に挙げる 6 つを行う。

(1) 半揮発性・不揮発性有機化合物を特定し、定量するための測定手段を確立する。

(2) BVOC の多段階気相酸化反応における反応速度を測定する。

(3) 半揮発性有機化合物 (SVOC) と酸性粒子との不均一反応の反応確率 (取り込み係数) を測定する。

(4) BVOC の多段階酸化反応の結果生じ、粒子化に直接関わる半揮発性有機化合物、不揮発性有機化合物の特定を行う。

(5) 得られた実験結果をもとに、BVOC の酸化から粒子化までのメカニズムを明らかにし、その半定量的なモデルを構築する。

(6) スモッグチャンバーを用い、提案したモデルの妥当性を検証する。

3. 研究の方法

(1) 気相酸化反応速度の測定

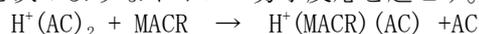
VOC、SVOC の OH ラジカルによる酸化反応速度定数の測定実験は、レーザー光分解-レー

ザー誘起蛍光分光 (PLP-LIF) システムを用いて行った。ステンレス製の反応チャンバーに過酸化水素/反応気体/アルゴンの混合気体を導入し、波長 248 nm のエキシマレーザーパルス照射して過酸化水素を光分解することで OH ラジカルを発生させた。レーザー誘起蛍光法による OH ラジカル検出のために、色素レーザーの第二次高調波発生により得た波長 282 nm のレーザーパルスを導入し、蛍光をモニターしつつ、248 nm レーザーパルスと 282 nm レーザーパルスとの間の遅延時間をコントロールした。実験はすべて室温で行った。反応気体としては、マツなどから放出される BVOC の一種である 2-メチル-3-ブテン-2-オール (MBO) および、イソプレンの気相逐次酸化反応により生成するメタクロレイン (MACR)、メチルグリオキサール (MGLY) を選んだ。MBO と MACR は市販の試薬を用いた。MGLY は、市販の 40% 水溶液を暗中で蒸留・脱水処理を行った後に用いた。

また、イソプレンの塩素原子による酸化反応速度定数を求める実験も同様に行った。Cl₂/N₂/イソプレンの混合ガスを反応チャンバーに導入し、351 nm のエキシマレーザー光を照射して Cl₂ の光解離により Cl 原子を生成させた。134.72 nm の真空紫外光で Cl 原子を励起し、そこからの蛍光を検出することで反応を追跡した。

(2) 不均一反応の取り込み係数の測定

SVOC と液体との不均一反応の取り込み係数の測定は、濡れ壁反応管を用いて行った。反応管は鉛直方向に固定した内径 2 cm、長さ 80 cm のパイレックス製円筒管からなり、その内壁に反応液体として純水あるいは過酸化水素水溶液を一定流量で上方から下方に向けて流した。反応気体である半揮発性有機化合物 (MACR または MVK) は、ヘリウムで希釈したのち、反応管と同軸に配置した可動式の細管を通して、反応管上方より導入した。この細管を上下方向に移動させることにより、反応気体と反応液体との接触時間を変化させた。反応管を出た気体の一部を化学イオン化質量分析計 (CIMS) へ導入した。CIMS では、電子イオン化により生成した試薬イオン H⁺(AC)₂ (AC はアセトン) が MACR または MVK と次のようなイオン-分子反応を起こす。



これらの反応により生成した H⁺(MACR)(AC) あるいは H⁺(MVK)(AC) の信号強度を四重極質量分析計で計測することにより、濡れ壁反応管出口における反応気体濃度を測定した。過酸化水素水溶液は、市販の濃度約 30% の過酸化水素水を純水で希釈して調製した。また、必要に応じて、硫酸あるいは水酸化ナトリウムを加えることで、溶液を酸性あるいは塩基性に調整した。

(3) 気相・粒子相成分分析による SOA 生成機構の解明

イソプレンのオゾンによる酸化反応から SOA が生成する過程に焦点をあて、その化学機構の解明を目的として、テフロンバッグおよびスモッグチャンバーを用いた反応実験を行った。

①テフロンバッグ実験

合成空気で満たした容積約 1 m³ のテフロン製バッグに、イソペンおよびオゾンを導入し、反応を開始した。バッグ内の空気を、オゾン計および負イオン化学イオン化質量分析計 (NI-CIMS) に導入し、オゾンおよび気体生成物の濃度を実時間で測定するとともに、走査型移動度粒径分析器 (SMPS) により、生成する粒子の粒径分布を 5 分おきに測定した。また、粒子相成分をオフラインで分析するために、反応時間 1 時間後に、生成した粒子を PTFE フィルター上に捕集した。フィルターは、粒子捕集後、ヒーターで加熱して、気化した成分を NI-CIMS で分析した。イソペンとオゾンの反応では、OH ラジカルが生成し、イソプレンの酸化反応に付加的に寄与するため、一部の実験では、OH ラジカル捕捉剤としてジメチルエーテルを添加した。また、イソペン-オゾン反応で生成する安定化クリーギー中間体 (SCI) を捕捉するために、メタノールを添加した実験も行った。反応気体であるイソペンおよびオゾンの初期濃度は、後述するスモッグチャンバー実験にあわせて、それぞれ 2 ppmv、4 ppmv とした。また、捕捉剤濃度はジメチルエーテル 600 ppmv、メタノール 2400 ppmv とした。

②スモッグチャンバー実験

実験は国立環境研究所のスモッグチャンバーで行った。イソペン、オゾンの初期濃度はそれぞれ 2 ppmv、4 ppmv とし、反応生成物を陽子移動反応質量分析計 (PTR-MS) で検出した。また、2 時間反応させたあと、生成した粒子を PTFE フィルターで捕集した。フィルターを PTR-MS のインレット部分に配置し、フィルターホルダーごと 25°C から 85°C まで段階的に温度を上げ、揮発してくる有機成分を PTR-MS で検出した。OH 捕捉剤なしの実験と、OH 捕捉剤として CO、シクロヘキサンを添加した実験を行った。

4. 研究成果

(1) 測定手段の確立

①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、波長可変レーザー分光システムの開発を行った。反応系の実時間計測を可能にするため、複数のレーザーパルスを精密に制御できるシステムを構築した。

②BVOC の気相酸化反応により生成する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、エアロゾルフローチューブを製作した。イソプレンの気相酸化生成物であるメチルビニルケトン (MVK)、メタクロレイン (MACR)、ヒドロキシアセトン (HAC) の濃度を化学イオン化質量分析計で測定するための化学イオン化スキームを確立した。

③二次有機エアロゾルの化学成分を、陽子移動反応-飛行時間型質量分析計 (PTR-TOFMS) により分析するために、フィルター捕集したエアロゾル試料を気化させて、PTR-TOFMS に導入するためのシステムを整備した。また、PTR-TOFMS を改造し、質量分解能を約 100 から 1000 以上へと向上させた。

(2) VOC 気相反応速度定数の測定

イソペン + Cl 反応について、全圧 1-700 Torr における反応速度定数を測定した。この圧力範囲内では速度定数に圧力依存性がないことが見いだされ、295 K において $(3.44 \pm 0.32) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。相対速度法を用いて、2-メチル-3-ブテン-2-オール (MBO) + OH の反応速度係数を $(6.49 \pm 0.82) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。また、FTIR スペクトルの解析から、アセトンとグリコールアルデヒドがこの反応の生成物として確認され、それぞれのモル収率を $66 \pm 6\%$ 、 $56 \pm 5\%$ と見積もった。イソプレンの酸化反応により生成する MACR と OH との反応速度定数を全圧 20、10、2 Torr の圧力条件で測定し、それぞれ (3.4 ± 0.4) 、 (3.1 ± 0.4) 、 $(3.2 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。反応速度定数に圧力依存性は見られず、平均値 $3.32 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を最終的に得た。MACR の酸化反応により生成するメチルグリオキサール (MGLY) と OH の室温における反応速度定数を測定し、 $(1.39 \pm 0.26) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。

(3) SVOC の液相への取り込み速度の測定

まず、MACR および MVK の純水への取り込みを調べた。図 1 に反応気体である SVOC (MACR または MVK) の純水への取り込みに伴う濃度変化を、接触時間に対して示す。MACR、MVK いずれの場合も、時間とともに取り込みが飽和する傾向を示した。これは、ヘンリー平衡で支配される可逆的な溶解過程で説明することができ、ヘンリー平衡定数は、MACR および MVK それぞれに対して、 4 ± 2 および $17 \pm 7 \text{ M atm}^{-1}$ と見積もられた。次いで、過酸化水素水溶液への MACR の取り込み過程を調べた。酸性 (pH1.1)、塩基性 (pH8.7)、いずれの場合も純水への取り込みとほぼ同様の時間依存性を示すことがわかった。これらの結果から、本研究の実験条件下では、過酸化水素水溶液に対する MACR の取り込みは可逆的な溶解過程で支配され、SOA の生成につながるような不可逆的な不均一反応の寄与は無視できると考えられる。

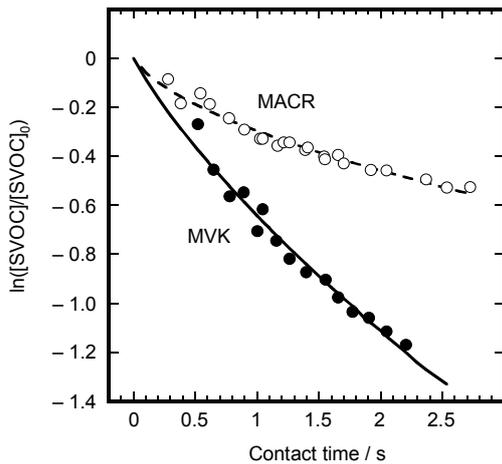


図1 メタクロレインおよびメチルビニルケトンの純水に対する取り込みの接触時間依存性

(4) モノテルペン類のオゾン酸化から生成するSOAの成分分析

代表的なBVOCの一種である α -ピネンなどのモノテルペン類の気相オゾン酸化反応により生成する気相、粒子相化学成分をPTR-TOFMSを用いて分析した。気相中の多段階酸化反応により生成したと考えられるアルデヒド、カルボン酸が、気相・粒子相の両方で検出された一方、粒子相では、気相成分より分子量の高い化学種も検出され、液相中のエステル化反応などにより生成するオリゴマーに帰属することができた。

(5) イソプレンのオゾン酸化反応によるSOA生成機構の解明

①テフロンバッグ実験

SMPSで測定した粒子の粒径分布から、粒子の体積濃度を算出した。反応時間に対する粒子体積濃度の変化を図2に示す。OH捕捉剤を添加しない場合に生成する粒子の体積濃度が最も高く、捕捉剤としてジメチルエーテル

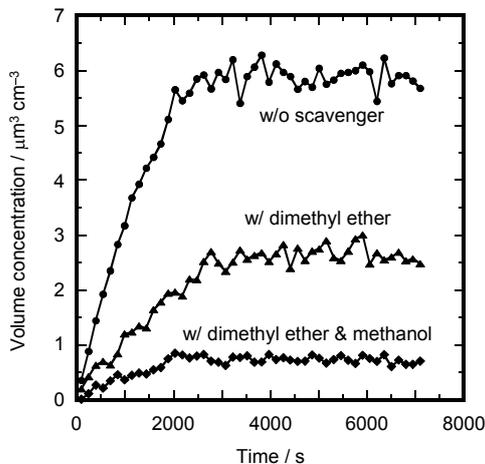
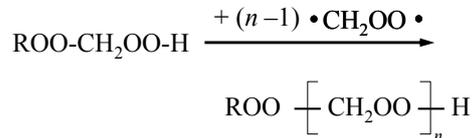


図2 イソプレンのオゾン酸化反応により生成した粒子の体積濃度

を添加することにより、体積濃度はほぼ半減することがわかった。この結果は、イソプレンのオゾン酸化により副次的に生成したOHラジカルによるイソプレン酸化反応が、SOA生成に大きく寄与していることを示している。一方、ジメチルエーテルとともにメタノールを添加した実験では、粒子生成が大幅に抑えられた。メタノールは不飽和炭化水素のオゾン酸化で生成する安定化クリーギー中間体(SCI)を効率よく捕捉することから、この結果は、イソプレンのオゾン酸化によるSOA生成過程に、SCIが関与していることを強く示唆している。

反応により生成した気相および粒子相成分をNI-CIMSで分析した。気相生成物としてはまず、ギ酸、メタクリル酸、ピルビン酸が検出された。これらは、イソプレンのオゾン酸化反応で生成した励起状態のクリーギー中間体が異性化反応を起こして生成したと考えられる。また、励起状態のクリーギー中間体の分解反応を経由して生成したヒドロペルオキシド(ROOH)も検出された。さらに、反応により生成したカルボン酸およびヒドロペルオキシドに、分子量46のユニットが複数付加した化学種の生成も観測された。これらは、イソプレンのオゾン酸化により生成したSCIの一種である CH_2OO が、以下に示すように、カルボン酸、ヒドロペルオキシドに逐次的に付加したオリゴマー体であると考えられる。



気相生成物として観測された化学種は、粒子相成分の分析でも検出された。特にオリゴマーとして帰属された、比較的分子量の高い化学種が粒子相成分として検出されたことから、これらが粒子相へ分配されてSOAの生成に寄与していると考えられる。また、気相では観測されなかった化学種も、粒子相分析では検出された。このことは、気相から粒子相へ分配された成分が、粒子相で更なる反応を起こしていることを示唆している。

②スモッグチャンバー実験

テフロンバッグ実験と同じ条件でイソプレンのオゾン酸化を調べた。テフロンバッグ実験で、NI-CIMSにより気相生成物として検出されたオリゴマー体が、スモッグチャンバー実験でPTR-MSによる気相成分分析でも検出された。粒子相成分分析でも、同様のオリゴマー体が検出されるとともに、アルコールとアルデヒド類からなるヘミアセタールに

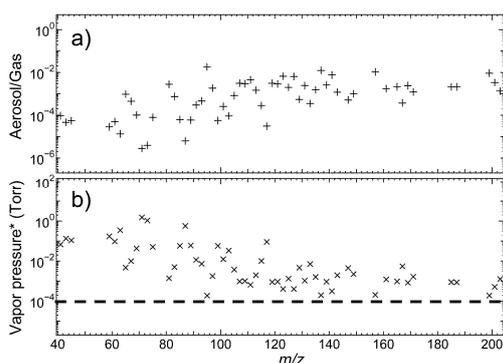


図 3 (a) 質量電荷比ごとに見積もられた粒子相/気相の分配比の結果。(b) 平衡を仮定した時、質量電荷比ごとに見積もられた飽和蒸気圧の結果。データはCOをOH捕捉剤として用いた時のもの。

帰属されるピーク群も観測された。これらは、粒子相内の酸触媒反応により生成したものと考えられる。

気相・粒子相両相の質量スペクトルをもとに、気相—粒子相間の分配比を成分ごとに見積もった。図 3(a) にその結果を示す。質量電荷比 (分子量) が増えるにしたがって、分配比が大きくなり、粒子内での存在比が増加する傾向が見られた。気相、粒子相間で分配平衡が成立すると仮定し、得られた分配比から飽和蒸気圧を見積もった。この結果を図 3(b) に示す。オリゴマー、ヘミアセタールに帰属された化学種は、おおよそ 10^{-4} Torr の飽和蒸気圧であることが見積もられた。これらの化学種が、イソプレンのオゾン酸化で生成する SOA の主要成分であることが示唆された。

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 6 件)

- ① 廣川淳, 「化学イオン化質量分析法を用いた二次エアロゾル生成過程の研究」, エアロゾル研究 (査読有) 26 巻, 2011 年, 195–202.
https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jar/26/3/_contents/-char/ja/
- 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.
DOI: 10.1246/bcsj.20100043
- ③ 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.

DOI: 10.1021/jp908104r

- ④ J. Hirokawa, T. Kato, and F. Mafune, "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.

DOI: 10.1021/ac901117b

- ⑤ 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.

DOI: 10.1016/j.ijms.2009.05.001

- ⑥ 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 ± 2 K", Chem. Phys. Lett. (査読有) 472 巻, 2009 年, 39–43.

DOI: 10.1016/j.cplett.2009.03.002

[学会発表] (計 16 件)

- ① Y. Sakamoto, S. Inomata, H. Tanimoto, and J. Hirokawa, "Product analysis in ethylene ozonolysis by chemical ionization mass spectrometry", 6th International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Application, 2013 年 2 月 3 日, University Center Obergurgl (オーストリア).
- ② S. Inomata, H. Tanimoto, K. Sato, J. Hirokawa, Y. Sakamoto, M. Okumura, and S. Tohno, "Analysis of organic compounds in secondary organic aerosols by chemical ionization mass spectrometry and discussion on mechanism of isoprene ozonolysis," 6th International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Application, 2013 年 2 月 3 日, University Center Obergurgl (オーストリア).
- ③ J. Hirokawa, Y. Sakamoto, S. Inomata, and K. Takahashi, "Secondary organic aerosol formation from the isoprene ozonolysis", International Symposium on Aerosols in East Asia and Their Impacts on Plants and Human Health, 2012 年 11 月 29 日, 東京農工大学 (小金井市).
- ④ S. Inomata, H. Tanimoto, K. Sato, J.

Hirokawa, Y. Sakamoto, M. Okumura, and S. Tohno, "Analysis of organic components in secondary organic aerosols by proton transfer reaction mass spectrometry and discussion on oxidation mechanism of isoprene", International Symposium on Aerosols in East Asia and Their Impacts on Plants and Human Health, 2012年11月29日, 東京農工大学(小金井市).

- ⑤ K. Takahashi and T. J. Wallington, "Pulsed laser photolysis - laser induced fluorescence study of the gas-phase reactions in relevance to atmospheric oxidation processes of isoprene", International Symposium on Aerosols in East Asia and Their Impacts on Plants and Human Health, 2012年11月29日, 東京農工大学(小金井市).

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

猪俣 敏 (INOMATA SATOSHI)
独立行政法人国立環境研究所・地球環境研究センター・主任研究員
研究者番号：80270586
高橋 けんし (TAKAHASHI KENSHI)
京都大学・生存圏研究所・准教授
研究者番号：10303596

(3) 連携研究者

なし