

令和元年6月26日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02809

研究課題名(和文) 大気中に放散される有機アミン類の大気質影響評価のための大気反応モデルの構築

研究課題名(英文) Chemical transformation of organic amines released into the atmosphere

研究代表者

今村 隆史 (IMAMURA, Takashi)

国立研究開発法人国立環境研究所・環境計測研究センター・フェロー

研究者番号：60184826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：大気中に放出された有機アミン類の大気反応モデルのための化学反応データの整備として、アルキルアミンとOHラジカル、O<sub>3</sub>との反応速度係数、O<sub>3</sub>とアミン類の反応からのOHラジカル生成収率を決定した。またアルキルアミノラジカル(R<sub>2</sub>N)からのニトロソアミンやニトロアミン生成を評価するため、R<sub>2</sub>NラジカルとNO<sub>x</sub>との反応速度係数を、光化学反応チャンバーを用いたニトロソアミン光分解実験ならびに時間分解質量分析法を用いて決定した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化学吸収法を利用した二酸化炭素の回収と貯留(CCS)技術からの有機アミン類の大気への放散による大気質の影響を評価するための、大気反応モデルに必要な基本的な化学反応データを整備できた。また必要な反応データを取得するための方法論が確立したことから、実際のCCS技術で使用されるアミン類やその劣化物を用いて、大型大気反応チャンバーでの有機アミンの大気反応実験から、有機アミン類の大気質への影響評価への道を開いた。

研究成果の概要(英文)：We measured the rate constants for the reactions of alkyl amines with OH radical and O<sub>3</sub> to estimate the atmospheric lifetimes of amines. It was found that OH radicals were produced in the O<sub>3</sub>+alkyl amine reactions and that OH yield in the reaction with secondary amine was larger than those in the reactions with primary and tertiary amines. The rate coefficients for the reactions of R<sub>2</sub>N (R = CH<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) radical with NO and NO<sub>2</sub> were measured by using a time-resolved mass spectrometry.

研究分野：大気化学

キーワード：有機アミン 大気反応 O<sub>3</sub> OHラジカル アルキルアミノラジカル ニトロソアミン 反応速度

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

有機アミン類の大気への放出源としてこれまで、人為起源(例:家畜、ごみ処理場、自動車)や自然起源(例:バイオマス燃焼)が知られている。近年、化学吸収法を用いたCO<sub>2</sub>の回収貯留(CCS)技術におけるCO<sub>2</sub>吸収液の一つとして有機アミン類が検討されており、既に天然ガスプラントなどの閉鎖系プラントで利用されている。今後、火力発電所など解法系でのCCS技術の実用展開が進む場合、CCSプラントからの大気への有機アミン類やその劣化物の放散が有機アミン類の新たな放出源となり得る。有機アミン類の大気への放出によって想定される影響としては、健康被害をもたらす物質(例えば発がん性が懸念されているニトロソアミン類)の生成、光化学オゾン生成の促進あるいは抑制、エアロゾル生成促進があげられるが、有機アミン類の大気中での化学反応過程に関する研究は必ずしも十分に行われておらず、有機アミン類放出による大気質への影響評価が急務である。

### 2. 研究の目的

大気中に放出された有機アミン類の化学反応モデルの構築を目的として、有機アミン類の大気反応プロセスを理解するために、ニトロソアミン(R<sub>2</sub>NNO。Rはアルキル基)や健康影響の恐れのあるニトロアミン(R<sub>2</sub>NNO<sub>2</sub>)の生成量推定を可能にする素反応データの整備と有機アミン類の大気反応スキームの構築を目的とする。具体的には、有機アミンの大気消失反応(OHラジカル反応、オゾン反応ならびに硝酸や亜硝酸との反応)データの整備、アルキルアミノ(R<sub>2</sub>N)ラジカルが関与する反応(O<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>など)との反応データの整備を行うと共に、大気反応シミュレーション実験と数値モデルとの比較によるモデル検証を行う。

### 3. 研究の方法

(1)大気光化学反応チャンバー実験: 大気光化学反応チャンバー(国立環境研究所に設置。以下、光化学チャンバーと略す)は、内容積6m<sup>3</sup>、真空排気型の大型反応チャンバーである(チャンバー内壁はテフロンコートされている)。光化学チャンバーには、光源として、1kWのXeアークランプ(19灯)を用いたソーラーシミュレーターを備えている。主な反応物や反応生成物は、長光路(光路長=約200m)FTIR分光計で検出・定量される。

アルキルアミン類とO<sub>3</sub>ならびにOHラジカルとの反応の速度定数測定では、O<sub>3</sub>あるいはOHラジカルとの反応速度が既知である参照物質共存下で、参照物質ならびにアルキルアミン濃度の減少率を測定することで、O<sub>x</sub>(=O<sub>3</sub>, OH)+参照物質反応に対するO<sub>x</sub>+アルキルアミン類反応の速度定数の比を求める相対速度測定法を利用した。なお、O<sub>3</sub>反応の場合は、OHラジカルとは異なり、O<sub>3</sub>の絶対濃度を定量することが可能であることから、O<sub>3</sub>あるいはアルキルアミン類の減少時間の減少速度の測定から、擬一次あるいは二次速度論条件での絶対速度測定法も用いた。OHラジカルは、NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>)存在下での光化学反応を利用した方法、O<sub>3</sub>+アルケン(主として、2,3-ジメチル-2-ブテン)反応を利用した暗反応条件下での生成法を用いた。

O<sub>3</sub>+アルキルアミン類の反応でのOHラジカルの生成収率は、O<sub>3</sub>+アミン反応系(初期濃度条件:[O<sub>3</sub>]<sub>0</sub><[アミン]<sub>0</sub>)にOHラジカルトレーサー(1,3,5-トリメチルベンゼン:TMB)を共存させ、異なる[TMB]/[アミン]濃度比でTMBの消費量(Δ[TMB])をO<sub>3</sub>の消費量(Δ[O<sub>3</sub>])の比として測定した。OHラジカルとアミンならびにTMBとの反応によるOHラジカルの消失量の分配を考慮することで、Δ[TMB]/Δ[O<sub>3</sub>]からOHラジカル生成収率を決定(トレーサー法の活用)した。

ニトロソアミン類(R<sub>2</sub>NNO。R=CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)の光分解速度は、ソーラーシミュレーター光照射条件下で、NO<sub>2</sub>の光分解速度との相対値として決定した。ニトロソアミンの光分解は、アルキルアミノラジカル(R<sub>2</sub>N)とNOを生成するため、反応生成物であるR<sub>2</sub>NとNOの再結合反応によるニトロソアミンの再生を抑える目的で、O<sub>3</sub>添加条件で行った。一方、R<sub>2</sub>N+NO反応によってニトロソアミンが再生されることを積極的に利用し、O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>)の濃度条件を変化させて、ニトロソアミンの見かけ上の光分解速度を測定することで、R<sub>2</sub>Nラジカルと、O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>との反応速度の相対値を見積もった。

(2)量子化学計算:網羅的経路探索法である人工力誘起反応SC-AFIR法を用いたO<sub>3</sub>+メチルアミン類の反応経路探索をし、量子化学計算(M06-2X法)によりO<sub>3</sub>の結合形成乖離を含む遷移状態と初期反応過程を決定した。遷移状態理論による反応速度係数算出に必要なエネルギー計算はCCSD(T)法を、分配関数はM06-2X/aug-cc-pVDZ法での調和振動解析計算結果を用いた。

(3)時間分解質量分析法:ラジカル素反応実験として、パルスレーザー光分解と質量分析法を組み合わせた時間分解質量分析法を用いた反応速度の測定を行った。測定対象としたのは、R<sub>2</sub>NとNOおよびNO<sub>2</sub>との反応である。実験は、室温、全圧が2~10Torrの圧力条件下で、行った。R<sub>2</sub>Nラジカルは主としてアルキルアミン(R<sub>2</sub>NH)のレーザー光分解(KrFエキシマレーザー、248nm)によって生成した。反応物ならびに反応生成物はKr共鳴ランプ(MgF<sub>2</sub>窓、hν=10.03, 10.64 eV)を用いた光イオン化によるイオン化後、質量選別して検出された。なお本研究では、R<sub>2</sub>Nラジカルの親イオンがバックグラウンド信号の妨害のため、その時間変化を精度よく測定することが難しかったことから、R<sub>2</sub>N+NO反応で生成するR<sub>2</sub>NNOの親イオ

ンの測定から R<sub>2</sub>N ラジカル反応速度を見積もった。

#### 4. 研究成果

(1) O<sub>3</sub> + エチルアミン類の反応速度係数：O<sub>3</sub> + エチルアミン類（モノエチルアミン：EA、ジエチルアミン：DEA、トリエチルアミン：TEA）の反応速度を、室温（298K）、1 気圧条件で測定した。実験ではアミン過剰条件下での O<sub>3</sub> の減少速度の測定から反応速度係数を決定した。なお、実験条件の制約から厳密には擬一次条件を満たしているとは言えないため、O<sub>3</sub> と同時に測定されたアミン濃度の時間変化を考慮して解析を行った。O<sub>3</sub>+DEA および TEA の反応では、大過剰の OH ラジカル捕獲剤（CO）存在下でのアミン類の減少速度の測定から反応速度係数の決定も行った。O<sub>3</sub> の減衰ならびにアミン類の減衰から得られた反応速度係数は誤差範囲内で一致した。得られた反応速度係数は、EA との反応では  $(1.9 \pm 0.2) \times 10^{-19}$ 、DEA との反応では  $(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-17}$ 、TEA との反応では  $(9.0 \pm 1.0) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  である。得られた反応速度係数を Tuazon ら<sup>1)</sup> によって報告されている O<sub>3</sub> + メチルアミン類との反応速度係数と比較すると約 1 桁大きな値となっており、アルキル基をメチル基からエチル基に置換されることにより反応速度係数が大きく変化することが分かった。

(2) O<sub>3</sub> + アルキルアミン反応からの OH ラジカル生成：O<sub>3</sub> とアルキルアミンとの反応系での OH ラジカル生成について、O<sub>3</sub>+アルキルアミン反応系に、O<sub>3</sub> とは反応せず、OH ラジカルとの反応のみの消失が期待される 1,3,5-トリメチルベンゼン（TMB）と m-キシレン（mXy）を添加し、TMB と mXy の減少率を測定した結果、OH ラジカル反応から予想される減少率の比となることを見い出され、O<sub>3</sub>+アルキルアミン反応系で OH ラジカルが生成することが示唆された。そこで、TMB を OH ラジカルトレーサーとして用いた OH トレーサー法に依って OH 生成収率 Y(OH) を求めた。その結果、O<sub>3</sub> + ジメチルアミン（DMA）反応では Y(OH) = 0.50±0.14、トリメチルアミン（TMA）反応では 0.19±0.11、EA 反応では 0.11±0.10、DEA 反応では 0.72±0.18 と決定された。O<sub>3</sub> 反応における OH 生成収率は 1 級および 3 級アミンでは小さく、2 級アミンで大きいことが明らかとなった。

(3) O<sub>3</sub> + メチルアミン反応の量子化学計算：O<sub>3</sub> とメチルアミン類の反応の初期過程は、O<sub>3</sub> による C-H 結合 H 原子の引き抜き、O<sub>3</sub> による N-H 結合 H 原子の引き抜き、N-O<sub>3</sub> の共有結合形成に大別された。この内、O<sub>3</sub>+MA 反応では、C-H-O<sub>3</sub> の反応経路が主要な経路であるのに対し、O<sub>3</sub>+DMA 反応では、C-H-O<sub>3</sub> および N-H-O<sub>3</sub> が主要な経路であることが分かった。N-H 結合を持たない TMA と O<sub>3</sub> との反応では、C-H-O<sub>3</sub>-H-C の環状構造を有する遷移状態の Gibbs 自由エネルギーが低く、その結果、メチルアミン類の反応の中で最も大きな反応速度係数を有することが明らかとなった。O<sub>3</sub> とメチルアミン類の反応経路については、Tuazon ら<sup>1)</sup> が N-O 共有結合を有する中間体を生成する反応経路を提案しているが、我々の反応経路探索の結果からは、エネルギーリッチな N-O 結合形成とは異なり、O<sub>3</sub> のピラジカル性による H 原子引き抜き型の反応機構がメチルアミン類の反応速度係数の実験値を良く再現することが分かった。

(4) OH + エチルアミン類の反応速度係数：相対速度法を用いたエチルアミン類と OH ラジカルの反応速度の測定を行った。OH ラジカルの生成源として NO<sub>x</sub> 存在下での光化学反応系を用いた実験では、OH + 炭化水素反応系では、HONO ならびに HNO<sub>3</sub> の生成が認められるのに対し、OH + アミン反応系では、HNO<sub>3</sub> が検出されなかった。このことはアルキルアミン + HNO<sub>3</sub> 反応がアミンの消失に寄与することを示唆しており、反応速度測定では、HNO<sub>3</sub> との反応によるアミンの消失の影響を考慮した。298K、1 気圧条件で相対速度法によって反応速度係数は OH + EA 反応で  $(2.9 \pm 0.5) \times 10^{-11}$ 、DEA 反応で  $(10.4 \pm 1.2) \times 10^{-11}$ 、TEA 反応で  $(7.9 \pm 0.8) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と決定された。

(5) アルキルアミノラジカル + O<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub> の反応速度係数：ソーラーシミュレーター光によるニトロソジエチルアミン（NDEA）の光分解速度を NO<sub>2</sub> の光分解速度との相対値として測定した結果、太陽光での光分解量子収率 = 1 であることが分かった。反応生成物としては (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N + NO と考えられる。光分解で生成した (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N ラジカルの一部は NO との再結合反応によりニトロソアミン (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NNO を再生するため、O<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub> の濃度比を変えて R<sub>2</sub>NNO の見かけ上の光分解速度を測定した結果、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N + O<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub> の反応速度係数比を、 $1.6 \times 10^{-6} : 1 : 0.75$  と仮定することで実測の光分解速度の結果を再現することが分かった。O<sub>2</sub> との反応速度係数が NO との反応速度係数に比べて 6 桁ほど小さな値ではあるが、実大気での O<sub>2</sub> と NO の濃度比を考慮すると、実大気では R<sub>2</sub>N の主要な消失反応としては O<sub>2</sub> との反応が重要であることが分かった。

一方、レーザー光分解 - 光イオン化質量分析法を利用して、R<sub>2</sub>N + NO 反応で生成する R<sub>2</sub>NNO の立ち上がり速度を測定した（He バッファー、全圧 3 ~ 7 Torr 条件）。その結果、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N + NO 反応の速度係数として  $(1.8 \pm 0.3) \times 10^{-11}$ 、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N 反応の速度係数として  $(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  が得られた。実験では R<sub>2</sub>N ラジカルは R<sub>2</sub>NH のレーザー光分解を用いたが、生成するラジカルが N 中心ラジカル（R=CH<sub>3</sub> の場合、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N ラジカル）か、C 中心

ラジカル (R=CH<sub>3</sub> の場合、CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)H ラジカル) か、を質量数のみからは区別できない。一方、C 中心ラジカルでは、他のアルキル型ラジカルと同様に O<sub>2</sub> との反応が早いと予想されるため、O<sub>2</sub> を添加した系でも実験を行った結果、R<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>イオン信号の立ち上がり時間ならびに強度に変化が認められなかったことから、観測された R<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>イオンは R<sub>2</sub>N + NO 反応によって生成した R<sub>2</sub>NNO 由来であることが確認できた。得られた反応速度係数は全圧 2 ~ 5 Torr (He バッファー) 条件で圧力に依存しないことから、既に高圧極限に達しているものと考えられる。更に、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N + NO 反応系に NO<sub>2</sub> を添加させることにより、(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NNO の信号強度の減少が認められたことを利用して、信号強度を [NO<sub>2</sub>]/[NO] 濃度比の関数として測定し、Stern-Volmer プロットから (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N + NO<sub>2</sub> 反応の速度係数と (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N + NO 反応の速度係数の比を 0.93 ± 0.15 と決定した。得られた速度係数比は 1 気圧条件下での光化学反応チャンバーを用いた (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NNO の光分解実験から見積もられた反応速度係数比と良く対応しており、大気化学反応モデルにこの反応速度係数比が利用可能であることを示している。

#### < 引用論文 >

- S. E. Paulson, J. D. Fenske, A. D. Sen, T. W. Callahan: A novel small-ratio relative-rate technique for measuring OH formation yields from the reactions of O<sub>3</sub> with alkenes in the gas phase, and its application to the reactions of ethene and propene. *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, 1999, pp. 2050-2059.
- S. Maeda, T. Taketsugu, K. Morokuma, Exploring transition state structures for intramolecular pathways by the artificial force induced reaction method. *J. Comput. Chem.*, Vol. 35, 2013, pp. 166-173.
- E. C. Tuazon, R. Atkinson, S. M. Aschmann, J. Arey. Kinetics and products of the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with amines and related compounds. *Res. Chem. Intermed.*, Vol. 20, 1994, pp.303-320.

#### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

- A. Furuhashi, T. Imamura, S. Maeda, T. Taketsugu: Theoretical study of initial reactions of amine (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>(3-n)</sub> (n=1, 2, 3) with ozone., *Chemical Physics Letters*, (査読あり), Vol. 692, 2018, pp. 111-116

[学会発表](計 6 件)

今村隆史、佐藤圭、古濱彩子：メチルアミン類のオゾン反応からの OH ラジカル生成、第 12 回分子科学討論会、2018 年 9 月 (福岡)

T. Imamura, A. Furuhashi, K. Sato: OH radical formation from the reactions of ozone with dimethyl and trimethyl amines. 25<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena (国際会議) 2018 年 7 月 (Lille, France)

古濱彩子、今村隆史、前田理、武次徹也：第 1, 2, 3 級アミンと O<sub>3</sub> の反応速度定数に関する理論的考察、第 10 回分子科学討論会、2016 年 9 月 (神戸)

T. Seta, K. Sato, T. Imamura: Reactions of ethylamines with ozone: Rate constants and OH formation yields. 24<sup>th</sup> International Symposium on Gas Kinetics and Related Phenomena (国際会議) 2016 年 7 月 (York, UK)

T. Imamura, K. Sato, T. Seta: Gas phase reactions of alkyl amines in the atmosphere. 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies. (国際会議) 2015 年 12 月 (Honolulu, USA) (依頼講演)

A. Furuhashi, T. Imamura, S. Maeda, T. Taketsugu: Reaction pathway of amine [(CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>(3-n)</sub>, n=1, 2, 3] and ozone. 31<sup>st</sup> Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics (国際会議) 2015 年 6 月 (札幌)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

#### 6 . 研究組織

(1)研究協力者

研究協力者氏名：佐藤 圭

ローマ字氏名：(SATO, kei)

研究協力者氏名：古濱 彩子  
ローマ字氏名：(FURUHAMA, Ayako)  
研究協力者氏名：内田 里沙  
ローマ字氏名：(UCHIDA, Risa)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。