

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24年6月1日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21510023

研究課題名（和文） 芳香族炭化水素の光酸化で生じる二次有機エアロゾルのエイジングに関する室内研究

研究課題名（英文） Laboratory study of aging of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of aromatic hydrocarbons

研究代表者

佐藤 圭（SATO KEI）

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号：10282815

研究成果の概要（和文）：リモートな地域で観測される含酸素有機エアロゾル（OOA）はエイジングした二次有機エアロゾル（SOA）であると考えられるが、SOAのエイジングの反応プロセスはよく分かっていない。本研究では、芳香族炭化水素の光酸化で生成するSOAをエアロゾル質量分析法、液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析法、およびヨウ素滴定法で分析した。分析の結果から、SOAのエイジングが主にカルボン酸生成によって進むこと、およびケトンの酸化がチャンバー実験でのエイジング速度を制限することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Oxygenated organic aerosol (OOA) observed in remote areas is believed to comprise aged secondary organic aerosol (SOA); however, the reaction processes relevant to SOA chemical aging have hitherto been unclear. We analyzed SOA particles formed from the photooxidation of aromatic hydrocarbons using an Aerosol mass spectrometry, liquid chromatography/mass spectrometry, and iodometric spectrophotometry. These results indicate that SOA aging proceeds mainly by formation of carboxylic acids, and that the rate of SOA aging in laboratory chambers is limited by the oxidation of ketone groups.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	2,600,000	780,000	3,380,000

研究分野：環境学

科研費の分科・細目：環境動態解析・環境変動

キーワード：芳香族炭化水素、二次有機エアロゾル、光化学スモッグチャンバー、エアロゾル質量分析計、液体クロマトグラフ質量分析計

1. 研究開始当初の背景

大気エアロゾルの気候や健康への影響を評価するためには、二次有機エアロゾル（SOA）の生成や組成変性に関わる反応過程を正確に理解する必要がある。東アジアのリモートな地域で観測される含酸素有機エア

ロゾル（OOA）はエイジングしたSOAであると考えられるが、SOAのエイジングの反応プロセスはほとんど未解明である。

2. 研究の目的

(1) 有機エアロゾルのエイジングに関わる反

応過程や、反応速度を制御する因子を明らかにし、野外で観測される OOA の結果を解釈することが目的である。

(2) 健康影響やエアロゾルのエイジングに寄与する可能性がある SOA 中の有機過酸化物組成の生成と SOA のエイジングの関係を調べる

(3) 健康影響や気候影響に寄与する可能性がある SOA 中のニトロフェノール組成の生成プロセスを調べる。

3. 研究の方法

(1) 6 m³ の真空排気型の光化学スモッグチャンバーを用いて代表的な人為起源の揮発性有機物である芳香族炭化水素（ベンゼンや 1,3,5-トリメチルベンゼンなど）の光酸化実験を行い、生成する SOA をエアロゾル質量分析計（AMS）および液体クロマトグラフ質量分析計（LC/MS）で分析した。

(2) SOA 中の全有機過酸化物量をヨウ素滴定分光光度法で調べた。

(3) SOA 中のニトロフェノール類についてはエイジングの研究と同様に AMS や LC/MS を用いて分析した。

4. 研究成果

(1) SOA のエイジング

芳香族炭化水素の光酸化で生じる SOA を AMS で測定すると m/z 43 (C₉H₃O⁺) および m/z 44 (CO₂⁺) に強いピークが測定された。AMS はエアロゾルを加熱して生じる気体を電子イオン化して質量スペクトルを調べる装置である。m/z 43 はカルボニルやアルコールに由来し、m/z 44 はカルボン酸に由来すると言われる。全有機エアロゾルの信号強度に対する m/z 43 の強度の比 (f43) の関数として f44

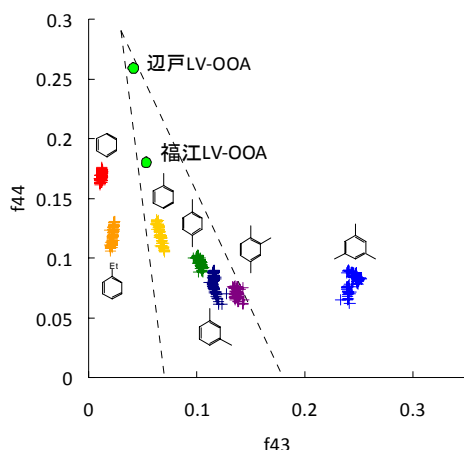


図1 SOA のトライアングルプロット

をプロットした (図 1, トライアングルプロット)。

プロットしたデータは初期窒素酸化物濃度が 100 ppb の条件で測定されたものであり、SOA 濃度はいずれも 37 μg m⁻³ 以下である。全部で 11 時間の光照射を行って得られたデータを全てプロットしてある。前駆体のメチル置換基数が減るほど、f44 が増加し、f43 が減少する傾向が見られた。

この結果を説明する反応メカニズムとして図 2 のようなものが考えられる。芳香族炭化水素の光酸化で生じる SOA に含まれる主要生成物は、環解裂型の多官能基生成物であることが知られる。ベンゼンの場合、環解裂型の気相生成物として、ジアルデヒドが生成する (図 2 a)。これらのジアルデヒドの気相または粒子表面における後続酸化および粒子相でのオリゴマー化反応を経て SOA が生成すると考えられている。ジアルデヒドの酸化によって最終的にジカルボン酸が生成する。

1,3,5-トリメチルベンゼンの場合、環解裂型の気相生成物はすべてケトアルデヒドである。ケトン基はアルデヒドに比べて酸化が非常に遅いため、ケトアルデヒドの酸化生成物はケトカルボン酸になる。1,3,5-TMB の生成物はケトン基を持つため AMS で測定すると m/z 43 に富み、ベンゼンの生成物はカルボキシル基に富むため m/z 44 に富むと予想される。

以上の予想を確かめるため、芳香族炭化水素としてベンゼンおよび 1,3,5-トリメチルベンゼンを使い、生成する SOA のオフライン LC/MS 分析を行った。テフロンフィルター上

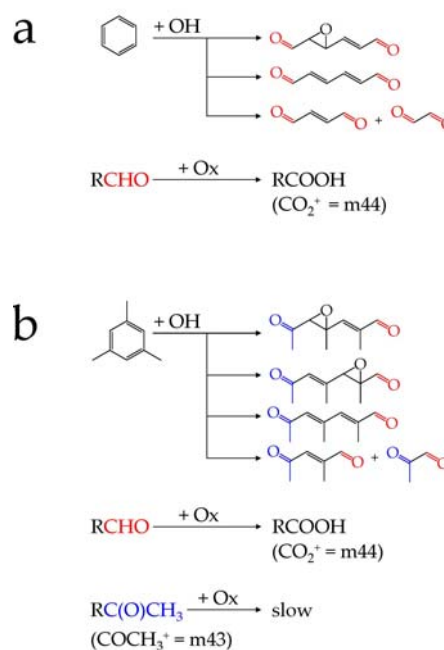


図2 SOA 生成の反応メカニズム

に集めた SOA をメタノール中で抽出し、抽出液を濃縮して LC/MS 分析した。予想したとおり、ベンゼンからの SOA 中にはジカルボン酸型の生成物が、1,3,5-トリメチルベンゼンからの SOA 中にはケトカルボン酸型の生成物が検出された。芳香族炭化水素からの SOA はカルボン酸に富み、生成物の酸化速度はケトン基の酸化によって制限されることが明らかになった。

図 1 内の点線は、実大気中のエアロゾルを観測したときに測定点が現れる領域を表している。本研究の結果は必ずしも点線の内側にない。しかし、野外で観測される有機物は様々な有機物から生成する SOA の混合物であると考えられるので、本研究の結果が点線お内側にないことは特に不思議ではない。都市大気の大気観測結果は $f44 < 0.15$ の領域に現れ、発生源から離れるほど $f44$ の値は増加し、最大で 0.3 程度まで増えることが知られる。 $f44$ の値が増えるほどエイジングが進んでいると考えられる。

本研究で測定した SOA の $f44$ のうち、ベンゼンの光酸化で測定された値 (~ 0.17) が一番高かった。この値は福江島での観測結果と同程度であったが、辺戸岬の観測結果よりは低かった。実験で生成した SOA のエイジングが野外に比べて進んでいない理由として、実験の反応時間が十分でないことや実験のエアロゾル濃度が高すぎることが指摘されている。エアロゾル濃度が高いと、ガス粒子平衡が粒子側へ移るため、気相における酸化が進みにくくなると考えられている。

本研究の結果は、生成物の酸化速度がケトン基の酸化によって制限されると示唆していた。一方、最近の海外の研究から、大気エアロゾル中のケトカルボン酸 (ピルビン酸) は水溶気相の反応によってジカルボン酸 (シュウ酸) へ酸化されることが分かってきた。室内実験で生成した SOA が大気エアロゾルほど酸化していないのは、実験時間が短いあるいは濃度が高いというだけでなく、従来の乾燥条件で行われるチャンバー実験では水溶液相の酸化をシミュレートできていないことも理由として考えられる。今後は、有機物の水溶液相の反応についてももっと調べる必要がある。

(2) 有機過酸化物

有機過酸化物は活性酸素の一種であり、健康への影響が懸念される。また、水溶液相の反応では酸化剤として働くことが知られる。本研究では、有機過酸化物と $f44$ の関係についても調べた。表 1 に、有機過酸化物/SOA 比の測定結果を示す。比較のため、 α -ピネンのオゾン分解で生成する SOA についても調べた。

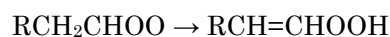
ベンゼンの場合、生成した SOA の濃度が

表 1 有機過酸化物/SOA 比の結果

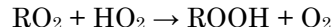
SOA 生成反応	有機過酸化物/SOA	f44
ベンゼン	<39%	0.17
トルエン	17±1%	0.12
1,3,5-TMB	12±8%	0.08
α -ピネンのオゾン分解	43±13%	0.07

十分でないため、検出下限を超える有機過酸化物が検出されなかった。ベンゼンについては上限値のみを示してある。芳香族炭化水素の光酸化で測定された有機過酸化物/SOA 比の値は、 α -ピネンのオゾン分解の場合よりも低かった。

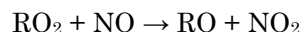
α -ピネンのオゾン分解では、Criegee 中間体の異性化反応により、有機過酸化物が生成すると考えられる。



芳香族の光酸化では、芳香族炭化水素と OH ラジカルの反応で生成する過酸化ラジカルと HO_2 ラジカルの反応で有機過酸化物が生成すると考えられる。



過酸化ラジカルは NO との反応で除去される。



NO_x 存在下では有機過酸化物の生成が抑制されると考えられる。

表 1 に示すように、ピネン SOA の $f44$ の値は、芳香族 SOA の $f44$ の値と同程度かそれよりも低かった。この傾向は有機過酸化物/SOA 比と逆であった。この結果から、有機過酸化物からの m/z 44 信号への寄与は限定的であると考えられる。

(3) ニトロフェノール

ニトロフェノールは内分泌かく乱物質の疑いがあるほか、可視領域に吸収を持つので視程や気候への影響が懸念される。本研究では、ニトロフェノールの生成プロセスも調べた。

ベンゼンの実験で測定された芳香族炭化水素とエアロゾル中の有機物 (HROrg) および硝酸塩 (HRNO₃) の時間変化を示す (図 3)。AMS で検出される NO^+ および NO_2^+ イオンは全て硝酸塩由来として解析したため、含窒素有機物は HRNO₃ として検出された。

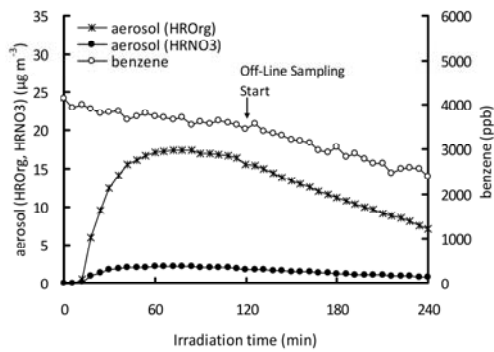


図3 エアロゾル組成 (HROrg, HRNO3) の時間変化

LCMS 分析によって、2-および4-ニトロフェノールを含む窒素有機生成物として同定した。ベンゼンの光酸化で生成するニトロベンゼンを経由してニトロフェノールが生成する場合、生成物としてオルト、メタ、およびパラのいずれの異性体も生成しうる (図4、ルート2)。他方、フェノールを経由してニトロフェノールが生成すると、構造的な制約からフェノールのオルトおよびパラ位のニトロ化が起き易いと考えられる (図4、ルート1)。

1,3,5-トリメチルベンゼンの光酸化での生成が予想される 2,4,6-トリメチルフェノールのオルトおよびパラ位はメチル置換されているため、この生成物のニトロ化は起きにくいと予想される。AMS で分析した結果、1,3,5-トリメチルベンゼンからの SOA を測定した場合の $\text{HRNO}_3/\text{HROrg}$ 比はベンゼンよりも低かった。また、LCMS で分析した結果、

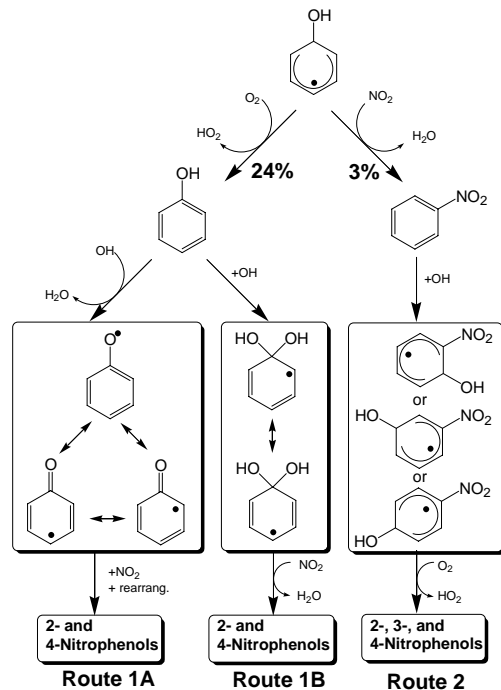


図4 ニトロフェノールの生成経路

TMBからのSOA中にはニトロフェノールが検出されないことが確かめられた。

以上の結果から、芳香族炭化水素の酸化によるニトロフェノール生成では、まずフェノールが生成し、フェノールの後続酸化によってニトロフェノールが生成すると考えられる。

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16件)

① Sato, K., Takami, A., Kato, Y., Seta, T., Fujitani, Y., Hikida, T., Shimono, A., and Imamura, T., AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of NO_x : Effects of chemical structure on SOA aging, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 査読有, 12, in press, 2012.

② Sato, K., Takami, A., Kato, Y., Seta, T., Fujitani, Y., Hikida, T., Shimono, A., and Imamura, T., AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of NO_x : Effects of chemical structure on SOA aging, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 査読有, 12, 2012, 283-318,

DOI: 10.5194/acpd-12-283-2012

③ Sato, K., Takami, A., Iozaki, T., Hikida, T., Shimono, A., Imamura, T., Mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 査読有, 44(8), 2009, 1080-1087,

DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.12.013

[学会発表] (計74件)

① 佐藤圭, 高見昭憲, 加藤吉康, 瀬田孝将, 疋田利秀, 下野彰夫, 今村隆史, 芳香族炭化水素の光酸化からの二次有機エアロゾル中に存在する含窒素有機化合物, 第92日本化学会春季年会, 慶應義塾大学日吉キャンパス (神奈川県), 2012年3月25日

② 佐藤圭, 高見昭憲, 磯崎輔, 加藤吉康, 瀬田孝将, 下野彰夫, 疋田利秀, 今村隆史, 芳香族炭化水素の光酸化からの二次有機エアロゾル生成とそのエイジング, 第17回大気化学討論会, 京都大学宇治キャンパス (京都府), 2011年10月19日

③ Sato, K., Takami, A., Imamura, T., AMS and LC-MS analyses of secondary organic aerosol formed from the benzene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation in

presence of NO_x, American Association for Aerosol Research 30th Annual Conference, Rosen Shingle Creek Resort & Golf Club (Orlando, USA), October 5, 2011

④佐藤圭, 藤谷雄二, 瀬田孝将, 今村隆史, 高見昭憲, ヨウ素滴定法による二次有機エアロゾル中のオキシダントの測定 (II), 第 28 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 大阪府立大学中百舌鳥キャンパス (大阪府), 2011 年 8 月 29 日

⑤佐藤圭, 藤谷雄二, 瀬田孝将, 今村隆史, 高見昭憲, ヨウ素滴定法による二次有機エアロゾル中のオキシダントの測定, 日本地球惑星科学連合 2011 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県), 2011 年 5 月 23 日

⑥佐藤圭, 高見昭憲, 磯崎輔, 今村隆史, 芳香族炭化水素の光酸化で生成する二次有機エアロゾルの質量スペクトル, 2010 年光化学討論会, 千葉大学西千葉キャンパス (千葉県), 2010 年 9 月 8 日

⑦Sato, K., Takami, A., Isozaki, T., Hikida, T., Shimono, A., Imamura, T., Mass spectroscopic study of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons, American Association for Aerosol Research 28th Annual Conference, Hyatt Regency Minneapolis (Minneapolis, USA), October 28, 2009

⑧佐藤圭, 高見昭憲, 磯崎輔, 疋田利秀, 下野彰夫, 今村隆史, エアロゾル質量分析計による芳香族炭化水素からの二次粒子測定, 日本地球惑星科学連合 2009 年大会, 幕張メッセ国際会議場 (千葉県), 2009 年 5 月 20 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 圭 (SATO KEI)

独立行政法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号: 10282815

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし