

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12286

研究課題名(和文) イソプレン由来のクリーギー中間体が大気中の粒子状物質生成に与える影響の評価

研究課題名(英文) Effect of isoprene deriving Criegee intermediate to the formation of particulate matter in the atmosphere

研究代表者

秦 寛夫 (Hata, Hiroo)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：00792532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：イソプレン由来クリーギー中間体であるメチルビニルケトンオキシドと二酸化硫黄(SO₂)や酢酸、プロピオン酸等との反応速度定数を紫外吸収分光法と理論計算により算出した。オレイン酸(OA)薄膜を作成後にオゾン(O₃)やO₃-SO₂混合ガスをOA薄膜に流入し、OA薄膜の気液界面や液相内におけるO₃による酸化反応や、酸化反応過程で生成するクリーギー中間体のSO₂による消費が生じるか検証した。気相中のクリーギー中間体と有機過酸化ラジカルのSO₂酸化反応や液相内のS(IV)化合物の酸化反応を、領域大気質モデルや全球大気質モデルに組み込むことでエアロゾル生成への寄与を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中の化学反応で生成する微小粒子状物質(PM_{2.5})は、ヒト健康リスクを有すると同時に地球温暖化影響としての放射強制への寄与が指摘されており、その大気化学的動態を理解することは喫緊の課題である。本研究では、大気中の化学反応で生成するラジカル種であるクリーギー中間体や有機過酸化ラジカルのPM_{2.5}生成能に関する実験と3次元大気シミュレーションを実施し、これらのラジカル種のPM_{2.5}生成速度や環境影響評価を実施した。これらの研究を通じて新たな化学反応速度定数の算出に成功し、また、詳細な環境影響を行ったことで基礎学術的知見から環境行政への貢献を果たす結果を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Rate constants of the reactions of methyl vinyl ketone oxide, the Criegee intermediate generated from isoprene, and sulfur dioxide, organic acids, etc were derived by the UV-CRDS absorption method and quantum chemistry/microcanonical kinetic calculations. The kinetics of the heterogeneous reactions of oleic acid (OA) and ozone (O₃), O₃/SO₂ systems were evaluated by experiments and reacto-diffusion model. The impact of gas phase reactions of stabilized-Criegee intermediates and isoprene-derived organic peroxides to the formation of particulated matter, including sulfate aerosol, in troposphere were estimated using regional- and global-chemical transport modelling.

研究分野：大気化学

キーワード：クリーギー中間体 対流圏化学 キャピティリングダウン 紫外吸収分光法 量子化学計算 ミクロカノニカル反応速度論 大気化学輸送モデル 有機ラジカル 環境影響評価

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

本研究では、クリーギー中間体に由来する微小粒子状物質の生成メカニズムを解明することを目的とした。微小粒子状物質は人体に有害な大気汚染物質として知られている。塗装業や自動車排出ガス、樹木などから発生する揮発性有機化合物は大気中のオゾンと反応し、クリーギー中間体と呼ばれる中間生成物を生成する。クリーギー中間体は、大気中の窒素酸化物や硫酸酸化物、有機酸と反応し、微小粒子状物質の生成に寄与することが報告されている (Hassan et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 15138-15152)。イソプレンを含むアルケン由来のクリーギー中間体に関する実験・理論計算・大気質影響評価の研究は、特に国外を中心に広く行われている。しかし例えば、クリーギー中間体とプロピオン酸等の高炭素鎖有機酸との化学反応速度定数の算出や、詳細な化学反応速度定数を加味した大気シミュレーションによる環境影響評価を実施している研究は研究開始当初において限定的であった (Khan et al. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2018**, 20, 437-453)。また、気液界面や液相内におけるクリーギー中間体の反応挙動と不随する有機過酸化物の生成に関する研究は既往研究広く行われていたが、気液界面におけるアルケンのオゾン酸化により生成するクリーギー中間体と気液界面上の硫酸酸化物等の第三体との化学反応を定量的に評価している研究は少なく (Yang et al. *Atmos. Environ.* **2020**, 231, 117560) より詳細な反応メカニズムの解明を行うことが求められていた。

2. 研究の目的

上記を踏まえ本研究では、紫外吸収分光法と量子化学/変分型遷移状態理論計算を用いたイソプレン由来クリーギー中間体と二酸化硫黄(SO₂)や高炭素鎖有機酸との化学反応速度定数の算出、気液界面におけるアルケンのオゾン(O₃)酸化反応とO₃-SO₂共存下での酸化反応の速度定数の算出、および3次元大気シミュレーションによるイソプレンを含むクリーギー中間体や過酸化ラジカルの硫酸エアロゾルやその他二次生成エアロゾル生成能の評価を実施することとした。ではイソプレン由来クリーギー中間体の一種であるメチルビニルケトンオキシド(MVKO)を対象とし、MVKOとSO₂や酢酸、プロピオン酸等との反応速度定数をキャピティリングダウン紫外吸収分光法と量子化学/変分型遷移状態理論計算により算出した。ではアルケンの代表としてオレイン酸(OA)を選択し、OA薄膜を作成後にO₃やO₃-SO₂混合ガスをOA薄膜に流入し、OA薄膜の気液界面や液相内におけるO₃による酸化反応や、酸化反応過程で生成するクリーギー中間体のSO₂によるスクャベンジングが生じるか検証した。では気相中のクリーギー中間体と有機過酸化ラジカルのSO₂酸化反応や液相内のS(IV)化合物の酸化反応を、領域大気質モデルや全球大気質モデルに組み込むことで、日本国内や東アジア域、全球スケールでの各種ラジカル種のエアロゾル生成への寄与を評価した。からの研究テーマを通じて、気相・気液界面・液相系の実験から理論計算、大気シミュレーションまでを一括して行える研究環境の構築と、それらから得られる各種反応速度定数や大気質への影響など新規の知見を得ることを目的とした。なお、本報告で記述している「クリーギー中間体」は全て安定化クリーギー中間体を意味する。

3. 研究の方法

(1) イソプレン由来クリーギー中間体と大気汚染物質の化学反応速度定数の算出

Fig.1 に示すようなキャピティリングダウン紫外吸収分光計測システム(UV-CRDS)を構築した。先行研究で提唱されているZ-1,3-diiodo-but-2-eneを266 nmの紫外線により光分解することでMVKOの気相合成を行った(Barber et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10866)。Fig.1の系に対し、全圧を17 Torrに固定してMVKO生成とその後のSO₂、ギ酸(HCOOH)、酢酸(CH₃COOH)およびプロピオン酸(C₂H₅COOH)との反応を誘起した。370 nmのMVKOの紫外吸収帯をプローブし、反応に伴うMVKOの減衰に関するリングダウンカーブの勾配の変化をプロットすることで、上記の反応体との反応速度定数を算出した。量子化学/変分型遷移状態理論計算により、MVKOとHCOOH、CH₃COOH、C₂H₅COOHの反応速度定数の理論値を計算した。量子化学計算はGaussian 16を用い、計算レベルは既往研究を参考にし(Vereecken et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 31599-31612) 構造最適化と振動数計算にはM06-2X/aug-cc-pVTZを、高精度一点エネルギー計算にはCCSD(T)/aug-cc-pVTZを選択した。変分型遷移状態理論計算にはGaussian Post Processor(GPOP: Miyoshi. GPOP software, rev. 2022.01.20m1, <http://akrmys.com/gpop/>)を用いた。

(2) アルケンの気液界面系におけるO₃-SO₂共存下のクリーギー中間体の反応特性の評価

セレン化亜鉛(ZnSe)窓材上に膜厚~μmのOA薄膜を形成した。このZnSe窓をガラスセルに取り付け、フーリエ変換型赤外吸収分光光度計(FTIR)内にガラスセルを設置した。ガラスセルに数ppmのオゾン(O₃)と1.5ppm程度のSO₂を流入し、O₃によるOAの酸化反応について、1710 cm⁻¹付近にあるOAのC=O結合の赤外吸収スペクトルをプローブした。SO₂を流入した場合としない場合の実験を複数行い、SO₂の有無による1720-1780 cm⁻¹付近にある生成物(有機オリゴマー)の吸収スペクトルの違いを評価した。先行研究によると、SO₂存在下にお

いて、OA と O₃ の反応で生成するクリーギー中間体が気液界面上において SO₂ を酸化することで、生成物の吸収スペクトルが減少するとされている。この気液界面上におけるクリーギー中間体と SO₂ の反応速度を得られるか検討した。併せて、先行研究で得られている化学反応速度定数を参考にして (Berkemeier et al. *ACS Earth Space Chem.* **2021**, 5, 3313-3323) OA の気液界面や液相内における反応拡散方程式モデル (Smith et al. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 8085-8095) を Fortran 90 により作成し、上述の一連の化学反応過程の理論的な考察を行った。

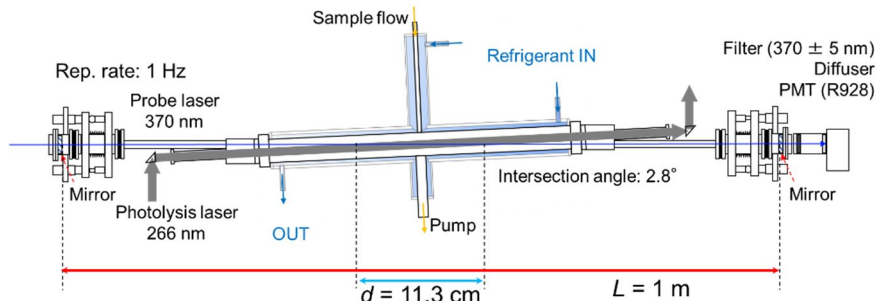


Fig. 1: 本研究で構築した UV-CRDS システムの概略

(3) 3 次元大気シミュレーションによるクリーギー中間体や有機過酸化ラジカルの大気中エアロゾル生成能の評価

2 種のイソプレン由来のクリーギー中間体である MVKO とメタクロレインオキシド (MACRO) の気相反応速度定数、およびイソプレン由来ヒドロキシ過酸化物 (ISOPOOH) の液相内反応を領域大気質モデル Community Multi-scale Air Quality modeling system (CMAQ: Murphy et al. *Geosci. Model Dev.* **2021**, 14, 3407-3420) に組み込み、東アジアにおけるイソプレン由来のクリーギー中間体の PM_{2.5} 生成能を評価した。併せてイソプレンを含む大気中のアルケン全てに由来するクリーギー中間体の国内 (関東) における PM_{2.5} 生成能も同様に CMAQ で評価した。さらに追加の研究として、クリーギー中間体と並ぶイソプレン由来の過酸化物であるイソプレンヒドロキシ過酸化ラジカル (ISOPOO) の SO₂ の酸化反応により生成しうる硫酸エアロゾル (PM_{2.5} の一種) の生成反応機構に関して量子化学/ミクロカノニカル反応速度論計算による反応速度定数の算出と、全球大気質モデル Goddard Earth Observing System Chemistry model (GEOS-Chem: <https://geoschem.github.io/>) を用いた全球規模の PM_{2.5} 生成への影響を評価した。量子化学計算の計算レベルは基底関数を aug-cc-pV(T+d)Z (第三周期元素である硫黄元素を含んでいるための措置である) に変更したこと以外は研究 (1) と同等である。また、反応過程では中間体として ISOPOO と SO₂ のクラスターを経由するが、その単分子解離反応速度定数は Steady-State Unimolecular Master-Equation Solver (SSUMES: Miyoshi. SSUMES software, rev. 2018.06.14m5, <http://akrmys.com/ssumes/>) による Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory with master equation (RRKM/ME) 計算により算出した。

4 . 研究成果

(1) イソプレン由来クリーギー中間体と大気汚染物質の化学反応速度定数の算出 (Hoshino et al. In preparation)

本報告書執筆時点で論文としてオープンになっていないため、本研究内容の成果報告は後ほど再提出する。

(2) アルケンの気液界面系における O₃-SO₂ 共存下クリーギー中間体の反応特性の評価 (Hata et al. In preparation)

本報告書執筆時点で論文としてオープンになっていないため、本研究内容の成果報告は後ほど再提出する。

(3) 3 次元大気シミュレーションによるクリーギー中間体や有機過酸化ラジカルの大気中エアロゾル生成能の評価

イソプレン由来のクリーギー中間体とヒドロキシ過酸化物が東アジアの粒子状物質生成に与える影響 (Hata et al. *Atmos. Environ.: X* **2023**, 20, 100226)

イソプレン由来のクリーギー中間体である MVKO と MACRO の気相反応、および有機過酸化物である ISOPOOH の雲内液相反応による硫黄化合物の酸化過程を含む一連の化学反応を CMAQ に組み込み、2017 年夏季の東アジア域における大気質の計算を実施した。その結果、クリーギー中間体と ISOPOOH の反応を組み込むことで、中国南部や東南アジアにおいて最大で 1% 程度の硫酸エアロゾル (SO₄²⁻(p)) 生成に寄与することがわかった。さらに、Fig.2 に示すように、クリーギー中間体の反応を組み込むことで、二次有機エアロゾル (SOA) や硝酸エアロゾル (NO₃⁻(p))、アンモニア態エアロゾル (NH₄⁺(p)) の増加に寄与することが示唆された。特に SOA の増加は顕著であるが、これは SO₄²⁻(p) の増加に伴う粒子核表面積の増加に起因し、SOA の生成が促進されたことによる (Budisulistiorini et al. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, 51, 5026-

5034) 一方で ISOPOOH による雲内 S(IV)酸化反応を組み込むことで、SOA の濃度が大幅に減少した。ISOPOOH は別反応経路で生成する SOA の一種イソプレネポキシジオール (IEPOX) を生成することが知られている。ISOPOOH の雲内への取り込みを考慮したことで IEPOX による SOA 生成が阻害され、結果として (計算上は) SOA の減少につながる事がわかった。

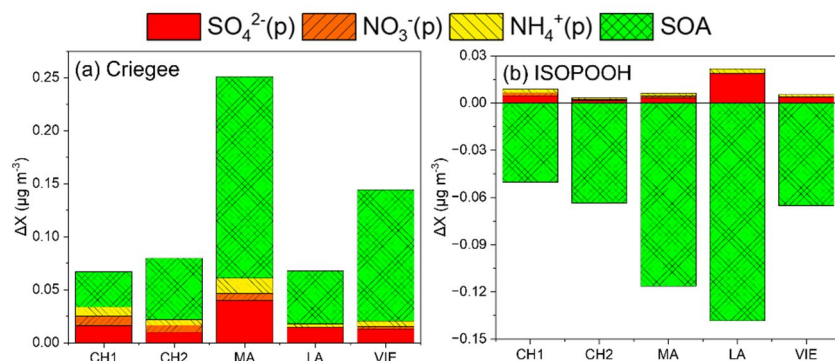


Fig.2: クリーギー中間体(a)と ISOPOOH(雲内)(b)によるエアロゾル生成への寄与 (CH1: 中国中東部、CH2: 中国中部、MA: マレーシア、LA: ラオス、VIE: ベトナム)。Hata et al. (2023)の Fig.5(CC-BY-4.0)を改編

人為起源・植物起源のクリーギー中間体が国内関東域の粒子状物質生成に与える影響 (Nakamura et al. *Environ. Sci.: Atmos.* **2023**, 3, 1758-1766)

イソプレンを含む大気中の主要なアルケンのオゾン酸化で生成するクリーギー中間体の気相中における SO₄²⁻(p)生成能を評価した。国内都市域のクリーギー中間体の SO₄²⁻(p)生成への寄与に関する類似の既往研究があるが (Itahashi et al. *Atmosphere* **2019**, 10, 544.) 本研究では安定化クリーギー中間体の単分子異性化反応を追加することや、水の一量体と二量体の存在比を熱力学的に精緻化することで、クリーギー中間体の寄与評価をより精度良く実施している。その結果、従来は関東域において最大で 1%程度クリーギー中間体による SO₄²⁻(p)生成への寄与があるとされていたところ、本研究においてはその 10 分の 1 程度であることが示唆され、特に都市域においてはクリーギー中間体によるエアロゾル生成への寄与はほとんど無いことが示された。

イソプレン由来のヒドロキシ過酸化ラジカル (ISOPOO) による SO₂ の酸化反応速度定数の理論的算出と全球規模の粒子状物質生成に与える影響 (Hata and Tonokura. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2024**, Advanced Article)

追加の研究として、研究報告例が存在しない ISOPOO による SO₂ の酸化反応速度定数について、量子化学/ミクロカノニカル反応速度論計算を用いて算出した。ISOPOO には 6 種の構造異性体が存在するが、計算の結果、室温における ISOPOO + SO₂ の反応速度定数は ~10⁻²¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ であった。さらに計算の結果、これらの反応は反応中間体としてクラスター ISOPOOSO₂ を形成し、この ISOPOOSO₂ から SO₃ への単分子解離は発熱反応ではあるものの単分子解離パスのバリアが大きく、分岐比はおよそ 0.001 と低いことがわかった。さらに全球モデルによる ISOPOO + SO₂ 反応による SO₄²⁻(p)生成能の評価を実施した結果、気相中で SO₄²⁻(p)の生成に最も重要である OH + SO₂ の反応と比較し、全球規模で最大で 10⁻⁶ %にしか相当しないことが明らかとなった。クリーギー中間体は大気中における単分子異性化反応や水との反応により、その大気濃度は極めて低い一方で SO₂ の酸化反応速度は ~10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ と極めて大きい。一方で ISOPOO は大気濃度が比較的高い一方で、ISOPOO + SO₂ の反応速度定数がクリーギー中間体と比べ 10 乗オーダーで低いこと (これだけであればクリーギー中間体と ISOPOO の SO₂ 酸化速度は同オーダーか ISOPOO が 1 桁低い程度) に加え、反応中間体経由の SO₃ 生成への分岐比が極めて低いことが、ISOPOO を含む有機過酸化ラジカルの SO₄²⁻(p)生成への寄与を低くしている要因であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Hata Hiroo, Hoshino Shoma, Fujita Michiya, Tonokura Kenichi	4. 巻 20
2. 論文標題 Atmospheric impact of isoprene-derived Criegee intermediates and isoprene hydroxy hydroperoxide on sulfate aerosol formation in the Asian region	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Atmospheric Environment: X	6. 最初と最後の頁 100226 ~ 100226
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.aeaoa.2023.100226	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Yuya, Hata Hiroo, Tonokura Kenichi	4. 巻 3
2. 論文標題 Urban-scale analysis of the seasonal trend of stabilized-Criegee intermediates and their effect on sulphate formation in the Greater Tokyo Area	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Science: Atmospheres	6. 最初と最後の頁 1758 ~ 1766
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3EA00105A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hata Hiroo, Tonokura Kenichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Kinetic study of isoprene hydroxy hydroperoxide radicals reacting with sulphur dioxide and their global-scale impact on sulphate formation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Environmental Science: Processes & Impacts	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D4EM00232F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Hiroo Hata, Kenichi Tonokura
2. 発表標題 Kinetic study of the reactions of isoprene hydroxy hydroperoxide radicals and sulfur dioxide and their global-scale impact on sulfate formation
3. 学会等名 JpGU Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroo Hata、Yuya Nakamura、Kenichi Tonokura
2. 発表標題 Effect of gas-phase Criegee intermediates to sulfate formation in the Tokyo metropolitan region of Japan
3. 学会等名 2023 International Conference on CMAS-Asia-Pacific (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 秦寛夫、星野翔麻、築山光一、戸野倉賢一
2. 発表標題 量子化学 遷移状態理論計算によるイソプレン由来Criegee 中間体と酢酸の反応速度定数の算出
3. 学会等名 第28回大気化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 星野翔麻、秦寛夫、戸野倉賢一、築山光一
2. 発表標題 時間分解型キャピティーリングダウン分光法によるイソプレン由来 Criegee中間体と二酸化硫黄および酢酸との反応速度の決定
3. 学会等名 第28回大気化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hiroo Hata、Kenichi Tonokura
2. 発表標題 Kinetic analysis of isoprene hydroxy hydroperoxide radicals and sulfur dioxide reactions and their impacts on global air quality
3. 学会等名 AGU Fall Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 秦寛夫、星野翔麻、藤田道也、戸野倉賢一
2. 発表標題 イソプレン由来の反応中間体化合物と二酸化硫黄の化学反応に起因する微小粒子状物質の生成と大気質への影響
3. 学会等名 第64回大気環境学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秦寛夫、星野翔麻、藤田道也、戸野倉賢一
2. 発表標題 アルケンの気液界面/液相内におけるオゾン酸化反応速度の計測
3. 学会等名 第27回大気化学討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

産業技術総合研究所ホームページ掲載： https://riss.aist.go.jp/research/20240318-2809/
--

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	星野 翔麻 (Hoshino Shoma) (20783616)	東京理科大学・理学部第一部化学科・助教 (32660)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	戸野倉 賢一 (Tonokura Kenichi) (00260034)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授 (12601)	
研究分担者	藤田 道也 (Fujita Michiya) (20916225)	東京大学・大学院新領域創成科学研究科・助教 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関