

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第140号
NIES Research Project Report, No.140

SR-140-2021

二次有機エアロゾル中の低揮発性成分の 生成過程に関する研究 (所内公募型提案研究)

Studies on the formation mechanisms of low-volatile compounds in
secondary organic aerosols

平成30～令和2年度
FY2018～2020

NIES



国立研究開発法人 国立環境研究所
NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES
<https://www.nies.go.jp/>

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第140号

NIES Research Project Report, No.140

SR-140-2021

二次有機エアロゾル中の低揮発性成分の
生成過程に関する研究
(所内公募型提案研究)

Studies on the formation mechanisms of low-volatile compounds in
secondary organic aerosols

平成30～令和2年度
FY2018～2020

所内公募型提案研究「二次有機エアロゾル中の低揮発性成分の生成過程に関する研究」

(期間：平成30年4月～令和3年3月)

課題代表者：猪俣 敏

執 筆 者：猪俣 敏、佐藤 圭、江波進一、森野 悠

編 者：猪俣 敏

序

本報告書は、平成30～令和2年度の3年間にわたって実施した所内公募型提案研究「二次有機エアロゾル中の低揮発性成分の生成過程に関する研究」の研究成果をとりまとめたものです。

大気中に浮遊する微小な粒子状物質、特に直径が $2.5\ \mu\text{m}$ 以下のものを $\text{PM}_{2.5}$ と呼びますが、人の健康に悪影響を及ぼすおそれがあるため、大気環境の保全を考えるうえで非常に重要な物質です。世界保健機構によると、大気汚染（屋外）による死者は世界で年間約420万人、それに屋内大気汚染による死者も合わせると年間800万人と報告されており、大気汚染は環境要因で最大の健康リスクであると警告されています。その大きな要因が $\text{PM}_{2.5}$ と考えられています。また、大気中に存在する粒子（エアロゾル）は、このような健康リスクに加え、太陽光の散乱・吸収により直接的に、また雲凝結核として間接的に、地球大気の熱収支に影響を及ぼしています。特に、大気中の炭化水素などの有機化合物の光化学反応で二次的に生成する二次有機エアロゾル(SOA)の生成量は、モデルごとに大幅に見積もり量が異なり、放射強制力の見積もりの大きな誤差要因となっていると考えられています。

本研究では、SOAの生成量に大きく影響を及ぼすと考えられる低揮発性成分の生成過程に注目した基礎的研究を行いました。それらの生成には、様々な環境因子（例えば、気温、湿度、既存粒子の酸性度、酸化剤の種類、太陽光の有無）に影響を受けると考えられます。そこで、それらの環境因子を制御しながら低揮発性成分の生成過程を調べることができる実験システムとして、コンパクトな光化学チャンバーシステムを構築し、数多くの実験データを系統的に取得するように取り組みました。そして、低揮発性成分の生成過程に関し、(1)チャンバー実験によるSOA生成収率を変える要因を特定すること、(2)エアロゾル表面反応の関与について調べること、(3)ラボ実験で見出したことを実大気粒子試料と比較し検証すること、を有機的に繋ぎ、(4)SOA生成モデルへの提案、へと繋げることを行いました。大気中には数多くの反応があり、本研究ではそのほんの一部しか対象とできていませんが、本研究をプロトタイプとし、今後、他の反応過程についても調べられ、SOA生成モデルの精緻化が進むことを期待しています。

最後に、本研究を進めるにあたり、研究所内外の多くの方々にご協力とご支援を頂きました。ここに深く感謝いたします。

令和4年3月

国立研究開発法人 国立環境研究所

理事長 木本昌秀

目 次

1 研究の概要	1
1.1 研究全体の目的、目標、構成	1
1.2 研究の概要	3
1.2.1 サブテーマ1：二次有機エアロゾルの生成収率及び揮発性分布の温度依存性とシード粒子の酸性度依存性の研究	4
1.2.2 サブテーマ2：液滴表面で起こる不均一反応の温度・酸性度依存性の研究	4
1.2.3 サブテーマ3：実大気サンプル分析による低揮発性有機化合物の検出と生成機構の推定	5
2 研究の成果	6
2.1 サブテーマ1：二次有機エアロゾルの生成収率及び揮発性分布の温度依存性とシード粒子の酸性度依存性の研究	6
2.1.1 目的と経緯	6
2.1.2 方法	6
2.1.3 結果と考察	9
2.1.3.1 α -ピネンのオゾン反応系	9
2.1.3.2 α -ピネンの光酸化反応（低NO _x 下でのOH反応）系	18
2.1.3.3 酸性既存粒子存在下でのSOA量増大のモデル化	24
2.1.4 まとめ	26
2.2 サブテーマ2：液滴表面で起こる不均一反応の温度・酸性度依存性の研究	28
2.2.1 目的と経緯	28
2.2.2 方法	28
2.2.3 結果と考察	29
2.2.3.1 モノテルペンとオゾンとの反応系	29
2.2.3.2 モノテルペンとOHとの反応系について	31
2.2.3.3 有機硫酸エステルの生成について	33
2.2.4 まとめ	34
2.3 サブテーマ3：実大気サンプル分析による低揮発性有機化合物の検出と生成機構の推定	35
2.3.1 目的と経緯	35
2.3.2 方法	35
2.3.2.1 エアロゾル試料の観測地点及び各地点における採取方法	35
2.3.2.2 フィルター試料の前処理と化学分析	36
2.3.3 結果と考察	38
2.3.3.1 大気エアロゾル中に検出された低揮発性有機化合物	38
2.3.3.2 峨眉山における有機硫酸組成と温度の関係	38
2.3.3.3 峨眉山におけるオリゴマーと有機硫酸組成の関係	40
2.3.4 まとめ	41
Appendix：実大気フィルター試料分析の新しい試み	41
2.4 全体のまとめ	43

【資料】

1 研究の組織と研究課題の構成

1.1 研究の組織

1.2 研究課題と担当者

2 研究成果発表一覧

2.1 誌上発表

2.2 口頭発表

1 研究の概要

1.1 研究全体の目的、目標、構成

大気中に存在する粒子の起源としては、ディーゼル排気粒子やバイオマスバーニングなど一次的に放出するものと、ガスから二次的に生成するものがある。大気中に存在する粒子は、人への健康被害が懸念される他、太陽光の散乱・吸収により直接的に、また雲凝結核として間接的に、地球大気の大気熱収支に影響を及ぼしている¹⁾。一次排出分に関しては、排出源ごとの排出量推計データの整備、二次生成分に関しては、その生成機構の解明が取り組まれている。中でも、二次的に生成する二次有機エアロゾル (SOA) は、人為起源・自然起源から放出される多種・多様な揮発性有機化合物 (VOC) の OH ラジカルやオゾン (O₃) 等との大気中での酸化反応によって生成するが、その反応過程でさまざまな半揮発性～低揮発性の有機化合物が生成して粒子生成に関与してくるため、生成機構は複雑であり²⁾、気候モデル、物質輸送モデルに大きな不確定さをもたらす要因となっている。これまでの知見では、計算で得られる SOA 生成量は実際の観測の値に対して、過小評価していることが知られている³⁾。この観測とモデルのギャップを埋めるために、世界的に数多くのチャンバー等を用いた反応実験の研究がなされている。質量分析技術の進歩等、計測技術の進歩により、SOA 生成過程の理解は大きく前進しているところであり、最近の進展についてはごく最近レビュー論文にまとめられている⁴⁾。その中で、観測とモデルのギャップの要因の一つとして考えられるのは、SOA 生成過程での低～不揮発性成分 (本研究では、「低揮発性成分」と呼ぶ) の生成機構の理解が不十分なため、モデルが精緻化されていないことが考えられている。Shrivastava らは、従来の SOA の取り扱い (ガス-粒子分配平衡) のモデル結果と、不揮発性成分が生成される不可逆過程を導入したモデル結果の比較を行い、後者の場合に SOA の大気寿命が3倍長く、量は5倍多くなる可能性を示した⁵⁾。大気化学輸送モデルの SOA モジュールには、最近の知見の低揮発性成分の生成過程が導入されているが⁶⁾、それを検証する実験的なデータが不足している。

国立環境研究所の最近の SOA 生成機構解明への取り組みとして、環境研究総合推進費課題「PM_{2.5} 予測精度向上のためのモデル・発生源データの改良とエアロゾル揮発特性の評価 (5-1408)」(H26-H28、代表：菅田誠治 (国立環境研究所))において、本研究課題のサブテーマ3代表の佐藤らが、様々な手法(1. 収率曲線、2. 希釈法、3. 加熱気化法、4. 液体クロマトグラフィ/質量分析法 (LC/MS))で SOA の揮発性分布を求め比較を行った^{7,8)}。結果としては、低揮発性成分の分布を定量的に計測するには、4.LC/MS が有効であることがわかった。そこで、SOA 生成の重要な因子である反応温度を変えて、SOA の揮発性分布を実験的に求めれば、モデルに用いられている SOA モデルの検証になるのではないかと考えた。同時に測定される、エアロゾル収率、エアロゾル化学成分 (LC/MS 分析による) も重要な情報となる。温度を制御した反応実験を行うには、室内型の反応チャンバーを用いる必要がある。そのような温度可変式チャンバーは世界に数施設あるが、主にはエアロゾル収率に注目した研究であり、低揮発性成分の分布の温度変化を出すような研究はまだ行われていない。

SOA 中の低揮発性成分の生成には、酸を触媒とする不均一反応 (酸触媒不均一反応) によって生成する、ヘミアセタール、アセタールや、アルドール反応生成物、アルドール縮合反応生成物、エステルなどが関与していると考えられている⁹⁾。つまり、反応温度に加えて、粒子の酸性度は重要なファクターであり、実際、SOA の生成収率に影響している可能性が報告されている¹⁰⁾。これまで国立環境研究所にある光化学チャンバーでは、酸性シード粒子存在下での実験は、チャンバー内の汚染、計測機器への悪影響を考え、行ってこなかった。一方、反応の酸性度依存は、液滴表面反応の研究によっても知られている¹¹⁾。この液滴表面反応の研究は、世界において、本研究課題のサブテーマ2代表の江波グループが世界に先駆けて開発した独自の手法を用いた研究であり、チャンバー実験における (酸性) シード粒子存在下で行う反応実験とどうリンクするかを調べるのは興味深いと考えた。また、酸触媒不均一反応に加え、雲過程における不均一反応で、低揮発性成分の生成が促進されることも知られている¹²⁾。これまで液相反応として研究されてきたが、液滴表面反応のアプローチからの新しい知見が得られる可能性もある。

また、我々のグループでは、いくつかの環境下 (場所：都市域 / 森林域 / リモート域、湿度：乾燥 / 湿潤) での大気

エアロゾル試料を所有している。ラボでの反応実験が実大気では様々な環境要因が複雑に入り混じって生成するエアロゾルにどこまで迫れるか、という比較の指標として使えるのではないかと考え、ラボ反応実験に加え、フィールド試料分析も含めた研究を本研究では構成した。

以上のことから、本研究では、(1) 低揮発性成分の生成を左右する環境因子（特に、気温と既存粒子の酸性度）を制御可能なチャンバー実験システムを構築し、SOA 生成収率と SOA 化学組成に関して、気温と既存粒子の酸性度について系統的に調べること、(2) エアロゾル表面反応における反応生成物の気温と既存粒子の酸性度について調べ、気相反応との違いを考察すること、(3) ラボ実験で得られた結果を実大気エアロゾル試料と比較することを通して、SOA 生成機構の正確な理解とモデル計算によるエアロゾル量の計算の精緻化を目指した。本研究では、モノテルペンのオゾン反応系及び光酸化反応（低 NO_x 存在下での OH 反応）系を対象とした。

以下に本研究の構成（サブテーマ）とそれぞれの目標を示す。

サブテーマ 1：二次有機エアロゾルの生成収率及び揮発性分布の温度依存性とシード粒子の酸性度依存性の研究

(目標 1) 大気化学輸送モデルに組み込まれている SOA 生成機構の検証ができるように、温度とシード粒子酸性度を変化させて、SOA 生成収率と揮発性分布のデータを実験的に得る。具体的には、テフロンバッグを大型の恒温装置に入れて、温度を変えた反応実験を行えるように設備を整える。光照射実験も行えるように恒温装置内にランプシステムも導入する。反応実験にはシード粒子を入れて行い、中性の時と、酸性度を変化させて実験を行う。各条件で、エアロゾル収率を決定すると、SOA をフィルター捕集して LC/MS 分析して、揮発性分布を見積もる。シード粒子の酸性度により、SOA 生成収率と揮発性分布のデータ及び化学組成がどのように変化するのかを調べる。反応系は、モノテルペンのオゾン反応系及び光酸化反応（低 NO_x 存在下での OH 反応）系とする。

サブテーマ 2：液滴表面で起こる不均一反応の温度・酸性度依存性の研究

(目標 2) 液滴表面で起こる反応が温度と酸性度にどのように依存するのかを調べる。反応系はサブテーマ 1 と共通のモノテルペンの酸化反応で行う。表面反応固有の生成物や液滴固有の表面反応生成物を検出し、その反応機構を考察する。

サブテーマ 3：実大気サンプル分析による低揮発性有機化合物の検出と生成機構の推定

(目標 3) 本研究で調べる低揮発性有機化合物が実大気では、気温、粒子の酸性度に応じてどのように存在しているのか、実大気フィルター試料で調べる。分析は、LC/MS でエアロゾル有機成分を検出し、ラボ実験の生成物と比較する。実大気フィルター試料としては、都市域のもの、森林サイトのもの、リモート地域のを所有しているが、サブテーマ 1、2 では、モノテルペンの酸化反応に特化して研究を進めるので、サブテーマ 3 でも植物起源 VOC 由来の成分に着目しながら研究を進める。

図 1 に本研究のサブテーマ間の関係を示す。

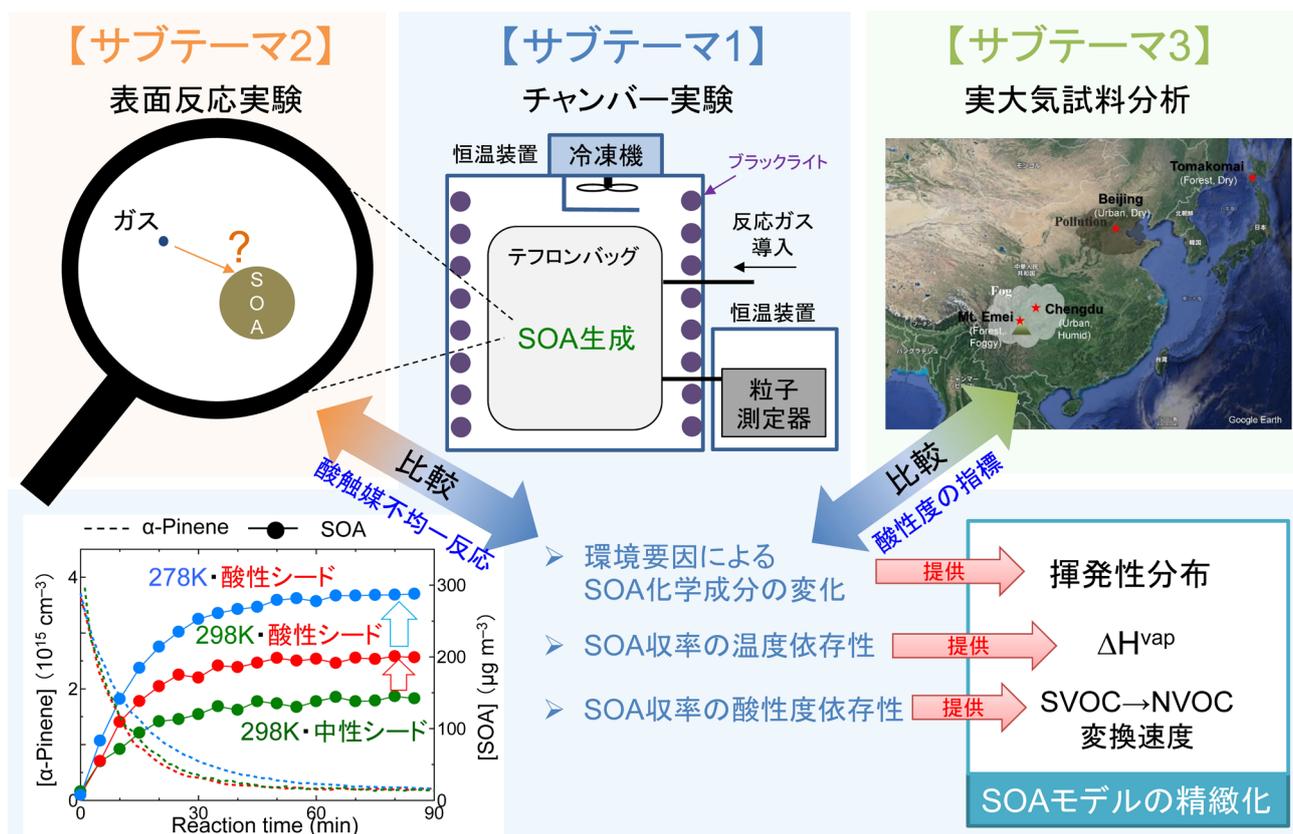


図1 本研究のサブテーマ間の関係

1.2 研究の概要

本研究では、モノテルペンの酸化による SOA 生成過程における低揮発性成分の生成過程に関し、SOA 生成収率や化学組成の環境要因（気温や酸性度）依存性の把握、エアロゾル表面での反応の関与の実証、室内実験結果の実大気試料での検証、が繋がった成果を得ることができた。サブテーマ1では、低揮発性成分の生成を左右する環境因子（特に、気温と既存粒子の酸性度）を制御可能なチャンバー実験システムを構築し、SOA 生成収率と SOA 化学組成に関して、気温と既存粒子の酸性度について系統的に調べ、SOA 生成モデルに入っている温度依存のパラメータ、蒸発エンタルピー (ΔH_{vap})、の検証を行うことができた。また、シード粒子の酸性度を変えた実験を行い、酸性時、最大で 10 ~ 30%、SOA 生成収率が增大することを見出した。さらに、粒子の化学組成を調べることにより、酸性時に増える成分、逆に減少する成分を特定した。酸性時に増える成分としては、酸触媒不均一反応で生成したと考えられる低揮発性成分のダイマーエステルや有機硫酸エステルが主であることがわかった。SOA 生成モデルのモノテルペンの酸化過程には酸性度依存性はまだ入っていないため、どのようにモデル化すればよいかについて提案した。サブテーマ2では、現行の SOA 生成モデルには全く考慮されていないエアロゾル（水滴）表面での酸化反応及び低揮発性成分の生成について調べ、特に、サブテーマ1で見つかった硫酸酸性シード粒子存在下での有機硫酸エステルの生成に関して、エポキシサイドとアルコールで、有機硫酸エステルの生成を確認し、有機硫酸エステルが酸触媒不均一反応で生成していることを証明した。サブテーマ3では、サブテーマ1と2の室内実験から、既存粒子が酸性の時に、ダイマーエステルや有機硫酸エステルのような低揮発性成分が増え、SOA 生成量が增大することがわかったことから、その痕跡を実大気試料で見つけ、実大気試料の「酸性度の指標」になることを実証した。以上から、低揮発性成分の生成機構の理解を深めることで、モデルの SOA 生成量の精緻化に繋がることを本研究を通して示した。

各サブテーマの個別の研究成果を以下にまとめた。

1.2.1 サブテーマ1：二次有機エアロゾルの生成収率及び揮発性分布の温度依存性とシード粒子の酸性度依存性の研究

気温、既存粒子の酸性度、光照射の有無を制御可能な新規チャンバー実験システムを構築した。各温度で一定の湿度での実験を行った。比較的安価に実験システムを構築したため、光照射実験では、温度上昇を抑えられなかった。実験開始から10℃程度上昇したところで実験を終えるようにし、20→30℃の“室温”と、5→15℃の“低温”の2条件だけで行った。

粒子の酸性度の測定に、色素を塗布したフィルターに捕集して、色の変化を紫外可視分光光度計での積分球を用いた反射測定を試みたが、色の変化に時間変化があり、測定法に向かないことがわかった。代わりに、既知の体積の水にフィルターを溶かし、pHメーターで測定することにした。

α -ピネンのオゾン反応系でのSOA生成収率とSOA化学組成に関して、25℃、15℃、5℃で中性シード/酸性シード(H^+ 濃度 220 nmol m^{-3})の場合に調べた。SOA生成収率は温度が低いほど高い傾向が得られた。収率曲線の温度依存性から、実効蒸気圧エンタルピーを求めると、中性シード時 25 kJ mol^{-1} 、酸性シード時 44 kJ mol^{-1} と見積もられ、大気化学輸送モデルのSOAモジュールに用いられている値 (40 kJ mol^{-1}) と同程度であった。低SOA量の時、酸性下でのSOA量の増大を検出し、SOA量 $67 \mu\text{g m}^{-3}$ の時、25℃、15℃、5℃でそれぞれ11%、17%、25%の増大であった。シード量に比べ、SOA量が多くなると、増大は見られなかった。また、SOA化学成分分析より、酸性時の増加する成分(有機硫酸エステル、ダイマーエステル)、逆に減少する成分(ヒドロペロキサイド、エステル化で減少するカルボン酸)を特定し、その原因を考察した。

α -ピネンの光酸化反応(低 NO_x 存在下でのOH反応)系でのSOA生成収率とSOA化学組成に関して、“室温”と“低温”で中性シード/酸性シード(H^+ 濃度 220 nmol m^{-3})の場合に調べた。 NO_x フリーでの実験では、ほとんど酸化が見られなかった(ブラックライトの強度が強くないため、OHラジカルソースの H_2O_2 を多く導入しなければならず、OHラジカルが H_2O_2 と反応して消失してしまうため)ため、また、高 NO_x 条件ではNOが消費されるまでSOA生成が起こらないので、十分な反応時間が必要になり、チャンバーの温度上昇の問題があったために断念し、低 NO_x 条件を選択した。SOA生成収率の温度依存性から蒸発エンタルピーを、酸性度依存から増大ファクターを決定した。収率曲線の温度依存性から、実効蒸気圧エンタルピーを求めると、中性シード時 48 kJ mol^{-1} 、酸性シード時 36 kJ mol^{-1} と見積もられ、大気化学輸送モデルのSOAモジュールに用いられている値 (40 kJ mol^{-1}) と同程度であった。酸性下でのSOA量の増大を検出し、 $67 \mu\text{g m}^{-3}$ の時、“室温”と“低温”でそれぞれ29%、24%の増大であった。また、SOA化学成分分析より、酸性シード時、低揮発性成分の割合($\text{frac}_{\text{Nvoc}}$)が多くなっていることを検出し(室温では $0.35 \rightarrow 0.42$ 、低温では $0.27 \rightarrow 0.35$)、有機硫酸エステルの生成の寄与が大きかった。オゾン酸化時と比較して、多くの有機硫酸エステルを検出したのも特徴であった。

大気化学輸送モデルのSOAモジュールにおいて、モノテルペンの酸化反応から生成するSOAに酸性度の影響は考慮されていない。 α -ピネンのオゾン反応系および光酸化反応系ともに、既存粒子の酸性時のSOA収率の増大ファクターをモデルで表現する方法として、モデル計算における粒子内の半揮発性成分から低揮発性成分への変換速度(k)を増加させる方法を考案した。中性時、 $k = 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、酸性時、4倍にすると酸性時のSOA収率の増大を説明できる。ただし、 $\text{frac}_{\text{Nvoc}}$ の一致が不十分な点が課題であり、また、シードの量が変わってくる点も注意が必要である。

1.2.2 サブテーマ2：液滴表面で起こる不均一反応の温度・酸性度依存性の研究

複数のモノテルペン(α -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピノレン、 d -リモネン、 α -ピネン)のオゾンとの水滴表面での主要な反応生成物について調べた。主要な生成物は、クルーギー中間体と水の反応で生成する α -hydroxy hydroperoxideであり、その生成はガス相での反応速度だけに依存しているわけではないことがわかった。また、表面反応特有の反応を捉えた。

α -テルピネオール(モノテルペン的一种、水に溶け、pHを定義できるので選んだ)とオゾンの水滴表面での反応生成物のpH依存性について調べた。pHを1~11と変化させても、イオンの表面への“物理的吸着”による若干の依存

性がみられたが、主要生成物の生成量が桁で変わることはなかった。温度を変えた実験ができるようにセットアップして、 α -テルピネオールとオゾンの反応系で実験を行ったが、5℃、25℃で主要生成物に影響は見られなかった。

カンファ（モノテルペン的一种、オゾンと反応しないもの）とOHラジカルの水滴表面での反応生成物について調べた。また、25℃、5℃での温度変化についても調べた。パーオキシラジカル（RO₂）-アルコキシラジカル（RO）- β 開裂-新パーオキシラジカル（R'O₂）生成が速く起こり、数10 μ sの反応時間の間に3ステップ起こっているのを捉えた。ROOR、ROOOORの生成は低温（5℃）でも起こっていなさそうであった。

サブテーマ1で硫酸酸性シード粒子での実験で生成が確認された有機硫酸エステルが表面反応で生成するかを調べる実験を行った。比較実験として、溶液反応での生成も見た。アルコール、エポキシイドについては、表面反応でのみ生成することを確認した。表面反応で直接、有機硫酸エステルの生成を見たのは、我々の知る限りでは、世界初である。アルデヒドに関しては、有機硫酸エステル由来のシグナルが検出されなかった。また、比較実験として行った溶液反応では、エステル化生成物、ヘミアセタール生成物の生成を確認した。

1.2.3 サブテーマ3：実大気サンプル分析による低揮発性有機化合物の検出と生成機構の推定

中国3地点の大気エアロゾル試料180サンプルのLC/MS分析を行い、3種類のモノテルペン由来の生成物（SOAダイマー、ピノンアルデヒド硫酸エステル、3-methyl-1,2,3-butane-tri-carboxylic acid（MBTCA））を定量し、気温、湿度で整理した。それに加え、サブテーマ1で酸性下で増加が見られた有機硫酸エステル（ m/z 247, 249, 279）、ダイマーエステル（ m/z 311, 313, 383）も定量し、酸性度の指標になるかを検討した。有機硫酸エステル、ダイマーエステルは気温に対して負の温度依存性を示し、ラボ実験で得られた傾向と概ね一致した。有機硫酸エステル4種類の相関は極めて高く（決定係数は0.88-0.98）、また m/z 311, 313のダイマーエステルとの相関も高いことから、これら有機硫酸エステル4種類と m/z 311, 313のダイマーエステルがモノテルペン由来生成物の酸性度の指標になると考えられる。

苫小牧研究林の大気エアロゾル試料33サンプルのLC/MS分析を行い、4種類のモノテルペン由来の生成物（ピノン酸、ピン酸、SOAダイマー、MBTCA）を定量し、気温、湿度で整理した。それに加え、サブテーマ1で酸性下で増加が見られたものの解析を試みた。解析に加えられたものは、 m/z 313のダイマーエステルで、ピン酸とともに、気温に対して負の温度依存性を示した。SOAダイマーは気温に対する依存性は見られなかった（ラボ実験では正の温度依存であった）。MBTCAの日中のデータは気温と正の相関があり（有意ではないが）、日中でのagingで生成することと整合した。

本研究では実大気フィルター試料の分析の新しい取り組みを2つ試みてみた。ひとつ目が、LC/MS分析の際に吸収スペクトルのデータも取得し、OC量で規格化された320 nmでの吸収量（相対値）をエアロゾルの吸収性の指標に用いた。植物起源VOCの光酸化で生成するエアロゾル成分に吸収性のものがあることが示唆された。もうひとつが、石英繊維フィルター試料を、全反射-フーリエ変換型赤外分光法（ATR-FTIR）で分析し、OC、OM、O:C比を求めてみた。EC/OC計で得られたOC量とATR-FTIR法で得られたOC量を比較し、本手法の妥当性を確認した。そして、植物起源VOCの酸化で生成するエアロゾルのO:C比は都市大気のものより高い傾向があり、さらに多湿地域のO:C比は高めであることも見出した。

2 研究の成果

2.1 サブテーマ1：二次有機エアロゾルの生成収率及び揮発性分布の温度依存性とシード粒子の酸性度依存性の研究

2.1.1 目的と経緯

サブテーマ1では、温度やシード粒子の酸性度を変化させた場合、SOA生成収率やSOA有機成分の揮発性分布がどのような影響を及ぼすのかを系統的に調べることを行う。シード粒子の酸性度がSOA生成に及ぼす影響は、これまでチャンバー実験とフィールド観測の両方で調べられてきた。チャンバー実験では、酸化反応生成物の生成したのちに酸性粒子を導入するとSVOCが減少する様子が捉えられ¹³⁾、酸性粒子に取り込まれることの直接的な証拠や、SOA生成後にガスでアルデヒドを導入するとSOA量が増大し粒子内にヘミアセタールが生成していることが見出されている¹⁴⁾。しかし、SOA生成収率に関しては、シード粒子の酸性度依存性について系統的に調べられていない。一方、フィールド観測でも、酸性粒子存在下でSOA生成が促進したという報告¹⁵⁾がある一方、ほとんど影響がなかったという報告¹⁶⁾もある。フィールド観測では、既存の粒子の酸性度に加えて、温度、湿度、NO_x濃度レベル、酸化剤の種類など、他の要因も結果に影響を与えた可能性が考えられる¹⁷⁾。また、温度に関して、酸化反応生成物のガス-粒子分配や気相及び多相化学反応の温度依存性がSOA生成収率に大きく影響を及ぼすことが考えられる¹⁸⁾。以上から、温度を制御しながら、湿度、酸化剤の種類、そしてシード粒子の酸性度を変えてSOA生成反応実験を行えるコンパクトチャンバーシステムが必要と考え、構築を目指した。

モノテルペンは、地球規模でSOAの大きな発生源であることが知られている¹⁹⁾。モノテルペンは、イソプレンに続いて2番目に大気に多く放出されるVOCで、 α -ピネンはその主要な成分である²⁰⁾。 α -ピネンはO₃、OH、NO₃ラジカルなどの大気中の酸化剤と反応する。本研究では、実大気では数多くある反応の中からSOA生成量が重要な α -ピネンのオゾン反応系および光酸化反応（低NO_x存在下でのOH反応）系を選んで、そのSOA生成収率やSOA有機成分の揮発性分布の温度やシード粒子の酸性度の依存性を系統的に調べた。

2.1.2 方法

反応チャンバーシステム

SOA生成反応シミュレーション用に温度制御可能なコンパクトなチャンバーシステムを開発した²¹⁾。(図2)。反応チャンバーは直方体のテフロンバッグ(FEP; 0.7 m³容量、900 mm×600 mm×1300 mm; 厚さ50 μ m、タケスエ製)を用いた。テフロンバッグは完全に中の空気を真空ポンプを用いて抜くことが可能で、純空気の導入、排気を繰り返して(フラッシングと呼ぶ)、バッグ内の粒子濃度が0.05 μ g m⁻³以下になるようにして実験を行った。実験では空気を導入して行き、圧力は大気圧となる。直方体のテフロンバッグを恒温キャビネット(図2.1の「恒温装置-1」、NKシステム社HCLP-1240)内に入れて、反応の温度を制御した。恒温キャビネットの制御可能温度範囲は5~40℃である。光照射反応実験もできるように、「恒温装置-1」内に22本のブラックライト(40W)を取り付けた。図2は、オゾン反応実験のセットアップを示しているが、純空気(G3)ラインから空気を導入する。加湿するため、MiliQの水が入ったバブラーを通して、空気を導入する。また、反応物の α -ピネンは、純空気(G3)ラインに設けたTコネクタから、シリンジを用いて、液体を数 μ L打つことで導入した。オゾンは、低圧水銀灯を用いたオゾンナイザー(Jelight社製Model 600)を用いて発生した。シード粒子は、アトマイザー(TOPAS社製ATM220S)を用いて発生させ、シリカゲルディフュージョンドライヤーを通して、反応チャンバーに導入した。中性シード粒子は、0.6/0.3 mol L⁻¹(NH₄)₂SO₄水溶液から、酸性シード粒子は、0.25 mol L⁻¹のH₂SO₄水溶液と0.25 mol L⁻¹の(NH₄)₂SO₄水溶液の混合溶液から、生成した。SOAのサイズ、濃度は、走査式モビリティパーティクルサイザー(SMPS、TSI社静電分級器Model 3082;凝縮粒子カウンターModel 3772)で測定した。SMPS装置も反応チャンバーと同じ温度にする必要があるため、恒温キャビネット(図2の「恒温装置-2」、NKシステム社LP-280-E)に入れ、温度を、「恒温装置-1」と同じに設定して制御した。 α -ピネンの濃度は、プロトン移動反応質量分析計(Ionicon社PTR-QMS500)を用いて連続的に測定した。オゾンの濃度は、反応前と

実験終了後の濃度を、オゾン計（ダイレック社 Model 1200）で測定した。実験は、SOA 生成収率を決定するため、 α -ピネンの初期濃度に対して、オゾンの初期濃度過剰の条件で行い、 α -ピネンが反応でなくなるようにした。反応時間は 90 分とした。オゾン反応だけの SOA 生成収率を決定するため、二次的に生成する OH ラジカルの捕捉剤を用いた。OH 捕捉剤として、ジエチルエーテル（約 53 ppmv、 α -ピネンの初期濃度の 164 ~ 1963 倍）を使用した。

光酸化反応（低 NO_x 存在下での OH 反応）系では、OH ラジカルソースとして、過酸化水素の光分解を用いた。過酸化水素（H₂O₂）は、過酸化水素水の空気によるバブリングによって、反応チャンバー内に導入した。NO_x 無しでは、SOA 生成が進まなかったため、SOA 生成を推進するため、少量の NO を導入した。生成するオゾンの量を測定しようとしたが、おそらく H₂O₂ の干渉のため、オゾン濃度を測定することはできなかった。

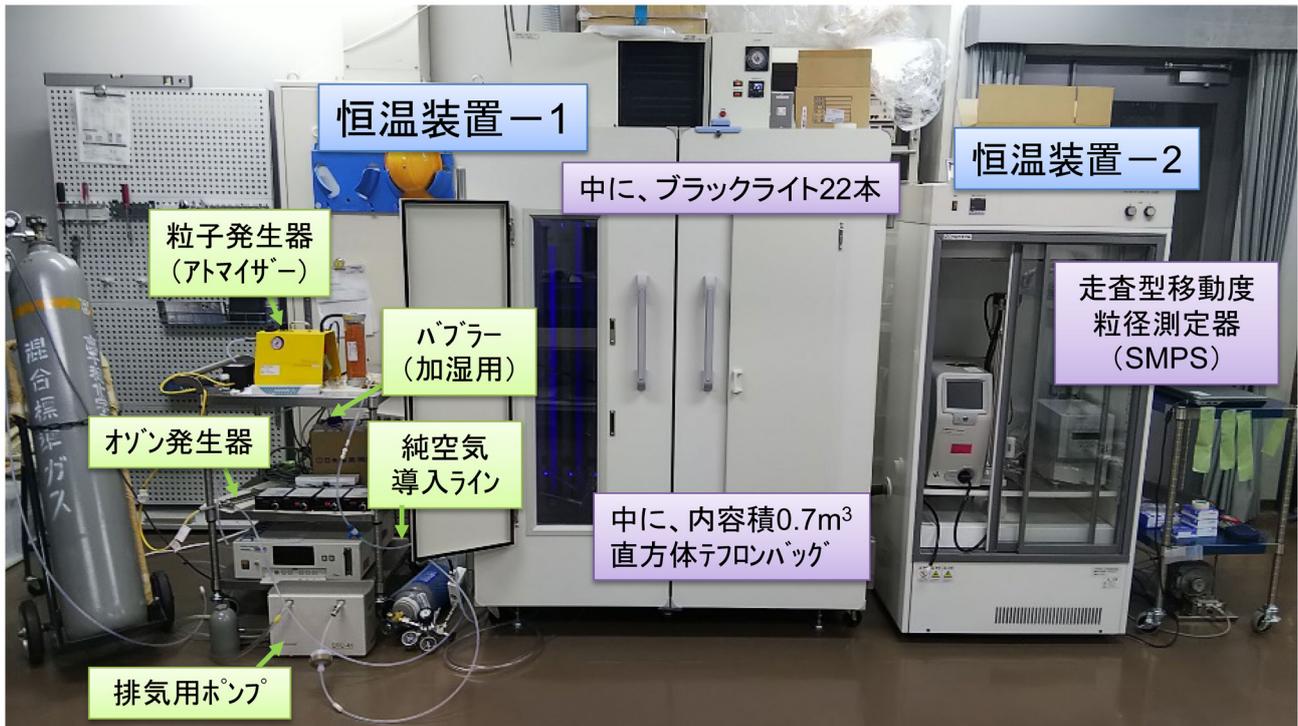


図 2 温度可変可能な反応チャンバーシステムを構築

光強度を評価するため、NO₂ の光分解係数 (J_{NO_2} (min^{-1})) を求めた。実験は、テフロンバッグに NO₂ を導入し、NO₂ 量を CAPS-NO₂ 計で測定し、その後光を照射し、NO₂ の減少した量を測定し、求めた。「恒温装置-1」の温度を、25℃、15℃、5℃と変えて、 J_{NO_2} (min^{-1}) を求めた。結果は、25℃の時、 0.16 min^{-1} 、15℃の時、 0.14 min^{-1} 、5℃の時、 0.10 min^{-1} と、温度が下がるにつれて、 J_{NO_2} 値が低下した。ブラックライトの発光効率が低温になるにつれて低くなるためと考えられた。国立環境研究所の 6 m³ の光化学チャンバーの J_{NO_2} 値は、室温で 0.20 min^{-1} と報告がある²²⁾ が、それと比較して 2 割程度小さい。

次に、反応チャンバー内の温度について、熱電対を用いて調べた。まず、光照射無しでの場合の結果を図 3 に示す。

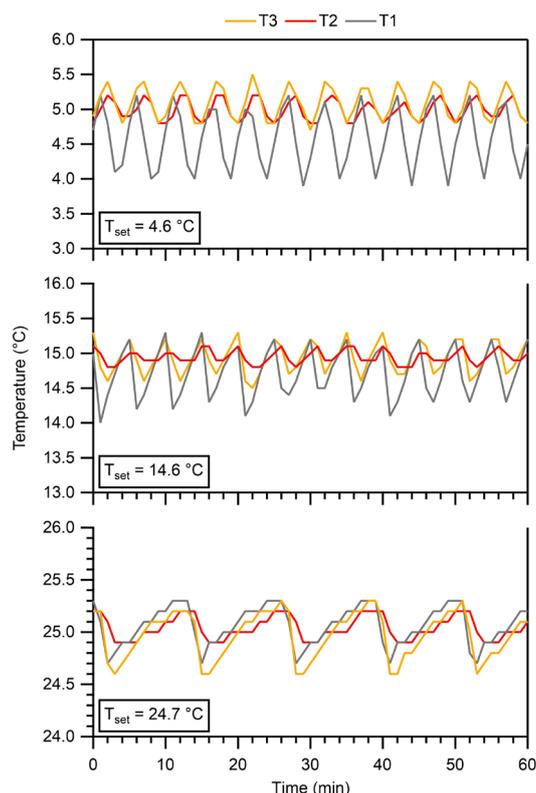


図3 光照射無しの時の恒温装置 -1 内 (T1、T3) 及び反応チャンバー内 (T2) の温度変化の様子

T_{set} が恒温キャビネットの温度設定値で、T3 が恒温キャビネットに付随している温度センサーで、恒温キャビネット内上部についており、温調空気を排出するファンの後ろ側についている。T2 がテフロンバッグ内の温度をモニターしたもの、T1 はテフロンバッグの外、恒温キャビネット内下部の温度をモニターしたものである。恒温キャビネット内上部から温調空気がファンで壁沿いに下部に到達するため、T1 が低温に温調する場合、一番温度変化が激しいことがわかる。それに比べ、テフロンバッグ内の温度の変動は少なく、 ± 1 °C 以内で制御できることが確認された。

一方、光照射時には、いくつかの対策は講じた（ブラックライトのスターターは恒温装置外部に設置、スポットクーラーを用いて冷気を恒温装置内及び熱交換部に導入）が、温度上昇を抑えることができず、温度制御できなかった。温度上昇の様子を図4に示す。図の色違いは異なる Run を意味する。本研究では、20 °C で開始して反応時間 90 分のもを“室温”とし、5 °C で開始して反応時間 45 分のもを“低温”とした。それぞれ、温度上昇は 10 °C 程度である。

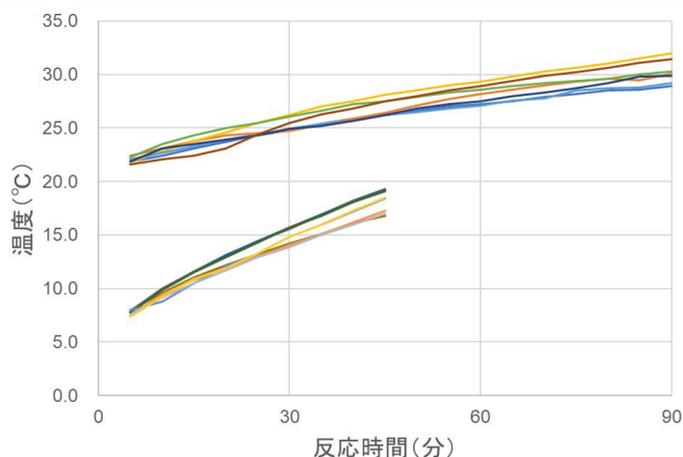


図4 光照射時の反応チャンバー内の温度変化

各シード粒子、各温度で生成した SOA をテフロンフィルター (Advantec 社 PF020、直径 47 mm) に捕集し (捕集体積は、 0.5 m^3)、エレクトロスプレーイオン化液体クロマトグラフィー飛行時間型質量分析計を用いて、化学組成分析を行った。シード粒子の酸性度の決定には、色素を塗布したフィルターに捕集して、色の変化を紫外可視分光光度計での積分球を用いた反射測定¹⁷⁾を試みたが、色の変化に時間変化があり、酸性度の決定法に向かないことがわかった。そこで代わりに、シード粒子をテフロンフィルターに捕集し、10 mL の MiliQ 水に抽出して、水溶液の pH を pH メーター (アズワン社 FPH70) で測定して、 H^+ 濃度を決定した。本研究の酸性シード条件下での酸性度は、 H^+ 濃度 = 約 220 nmol m^{-3} だった。

SOA の化学組成分析

SOA テフロンフィルター試料の化学組成分析は、エレクトロスプレーイオン化液体クロマトグラフィー飛行時間型質量分析 (ESI LC-TOF-MS) (Agilent Technologies 社) を用いて行った^{7,8)}。本研究ではネガティブモードを使用した。主要な構成パラメータ設定は以下の通りである。ネブライザ圧力は: 0.21 MPa 、スプレーチャンバー内の電圧: -3500 V 、乾燥窒素ガス温度: $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 、流量: 5 L min^{-1} 、フラグメンター電圧: 175 V 。質量キャリブレーションとロック質量補正は、それぞれ G1969-85000 と G1969-85001 のチューニング用混合物 (Agilent Technologies、英国) を使用して行った。質量分析計の質量分解能 (半値全幅) は >20000 であった。

分析手順は、内部標準 (すなわち、エチルー d₈ 硫酸ナトリウム) を添加した後、テフロンフィルター試料を 5 mL のメタノール中で 30 分間超音波抽出した。フィルター抽出物を窒素流下ではぼ乾固するまで濃縮した ($\sim 1 \text{ L min}^{-1}$)。1 mL のギ酸-メタノール-水溶液 ($v/v/v = 0.05/100/99.95$) を濃縮抽出物に添加して、分析サンプルを取得した。分析サンプルの 10 μL アリコートに LC-TOF-MS 機器に注入し、オクタデシルシリカゲルカラム (GL Science 社 Inertsil ODS-3; $0.5 \mu\text{m} \times 3.0 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$) で LC 分離した。ギ酸-水溶液 ($0.05\% \text{ v v}^{-1}$) とメタノールを移動相として使用した。移動相の総流量は 0.4 mL min^{-1} であった。分析中のメタノール割合は、10% (0 分)、90% (30 分)、90% (40 分)、10% (45 分)、及び 10% (60 分) に設定した。

2.1.3 結果と考察

2.1.3.1 α -ピネンのオゾン反応系

SOA 生成収率

図 5 に α -ピネンのオゾン反応実験の $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、中性シード時での結果を一例として示す。実験の手順として、「恒温装置 -1」と「恒温装置 -2」の温度は $25 \text{ }^\circ\text{C}$ に設定し制御する。フラッシングを行ってきれいにしたテフロンバッグに、相対湿度 (RH) が約 27% になるように空気を導入する。具体的には、ドライの純空気を 20 SLM で 17 分間、テフロンバッグに導入後、バブリングラインに切り替えて、13 分間加湿空気を導入した。加湿空気の時間の割合を変えることで相対湿度を調整可能である。空気を導入している間に、ジエチルエーテル (OH 捕捉剤) とオゾンを適量導入する。空気を導入している間に導入することで、バッグ内でよく混合する。空気の導入が完了したら、シード粒子を導入する。その後、安定するのに 30 分待った。この間、導入したシード粒子の小さい粒径の粒子の凝集等を起こし、大きい粒径で安定することにもなる。

30 分後、SMPS でシード粒子の粒径分布と濃度を、オゾン計で初期オゾン濃度を測定した。シード粒子の数濃度は $2.6 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 、体積濃度は $4.3 \times 10^{10} \text{ nm}^3 \text{ cm}^{-3}$ で (図 5 の下図に数濃度の粒径分布を示している)、実大気レベルとした。初期オゾン濃度は、オゾン濃度を過剰にするため、 745 ppbv であった。 α -ピネンは、PTR-MS を用いて計測を開始する。そして、 α -ピネンをテフロンバッグ内に導入して、反応が開始する。 α -ピネンの初期濃度は約 150 ppbv であった。

α -ピネンの濃度は、反応時間とともに指数関数的に減少しているのがわかる。反応時間 50 分後には、ほぼなくなっている。一方、SOA 量は SMPS で 5 分間隔で測定した。SOA 量 (uncorrected) (シード粒子の寄与は差し引いている。SOA の密度は 1.3 g cm^{-3} を用いた⁷⁾) は反応開始から増加し始め、50 分ぐらいに最大になって、その後減少している。

90 分後の数密度の粒径分布を図 5 の下図に示しているが、シード粒子が成長して粒径が大きくなっていることがわかる。50 分以降の SOA 量の減少は壁による消失を表しており、その補正を行ったのが、SOA (Wall-loss corrected) である。補正は、別実験で、シード粒子だけを入れて、その体積濃度の時間変化を測定し、減衰率を測定し、その減衰率を用いて、反応実験の SOA データの補正を行った。SOA (Wall-loss corrected) を見ると、反応時間 50 分以降は一定の濃度レベルになっていることがわかり、補正がきちんとできていることがわかる。後述の収率曲線には、最後の 3 点の平均を使用した。

90 分（反応終了時間）後に、オゾン濃度を測定する。オゾン濃度は 578 ppbv で、オゾンは 167 ppbv 消費されたことになる。これは、 α -ピネンの初期濃度とほぼ一致する。若干オゾン消費量が多いのは、二次生成物（メチルビニルケトンやメタクロレイン）とオゾンとの反応分と考えられる。

SOA 生成収率 (Y) は、反応時間 90 分時の補正後の SOA 量 (m_{SOA}) と反応した α -ピネンの量 ($\Delta_{\alpha\text{-pinene}}$) から、

$$Y = \frac{m_{SOA}}{\Delta_{\alpha\text{-pinene}}} \quad (1)$$

として求められる。しかし、ここでは粒子の壁での消失は考慮したが、低揮発性のガスの壁での消失は考慮されていない。本研究では、コンパクトな反応チャンバーを使用したため、チャンバーの表面積対体積比 (7.1 m^{-1}) が、他の世界のチャンバーのもの ($<3 \text{ m}^{-1}$) よりもかなり大きいため、低揮発性のガスの壁での消失の影響も大きいことが予想される。実際、30% 程度の過小評価していることが計算から予想された（詳細は、ref. 21）。しかし、その計算で、過小評価の程度が温度で大きく変わることはなかったため、本実験で得られる温度依存の結果に影響はないと考え、粒子の壁での消失だけを考慮した SOA 生成収率の値で以下議論する。

α -ピネンのオゾン反応系で行った実験をまとめたものを、表 1（中性シード実験）、表 2（酸性シード実験）に示す。そして、図 6 に、横軸に SOA 生成量、縦軸に SOA 生成収率を取ったプロットを示す。左図が中性シード実験のもので、右図が酸性シード実験のものである。これらのデータは、4 生成物揮発性基底関数 (VBS) ガス / 粒子分配吸収モデル (式 (2))²³⁾ を用いてフィッティングしたのもも曲線で示している。

$$Y = \sum_i \alpha_i \left(\frac{1}{1 + c_i^*/m_{SOA}} \right) \quad (2)$$

α_i が量論係数、 c_i^* が飽和濃度を示す。本研究では、 25°C を基準温度とし、 $c^* = 10^0 \sim 10^3 \mu\text{g m}^{-3}$ の 4 生成物を考え、実験で得られた m_{SOA} と Y から α_i を決定する。 α_i は温度に依存しないものと仮定する。 c_i^* は温度依存し、Clausius-Clapeyron の式を用いて、

$$c_i^* = c_{i,0}^* \frac{T_0}{T} \exp \left(\frac{\Delta H_{\text{vap},i}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (3)$$

と表される。式 (3) の $\Delta H_{\text{vap},i}$ が蒸発エンタルピーで、3 つの温度のデータを最適にフィッティングして決定された蒸発エンタルピー (ΔH_{vap}) の値を決定した。結果を表 3 に示す。得られた ΔH_{vap} の値について、過去の報告値と比較してみた (表 4)。Epstein *et al.*, 2010²⁶⁾ だけ、 c^* が $10^0 \sim 10^3 \mu\text{g m}^{-3}$ の範囲では高い値を報告しているが、それ以外とは概ね良い一致を示し、大気化学輸送モデル CMAQ に組み込まれている SOA モジュール⁶⁾ の ΔH_{vap} の値の 40 kJ mol^{-1} は問題ないことが確認された。

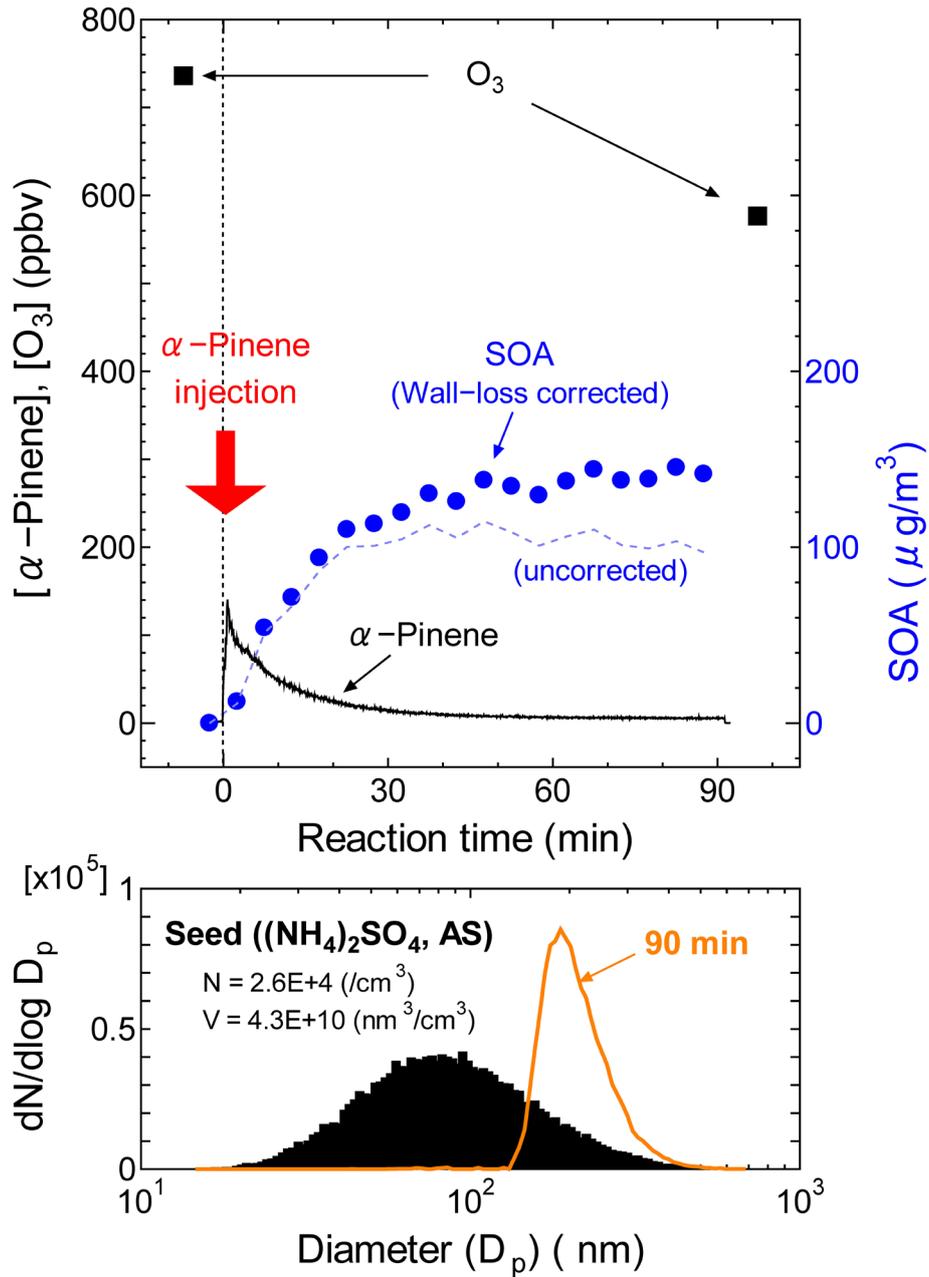


図5 α -ピネンのオゾン反応実験の25℃、中性シード時での結果の一例

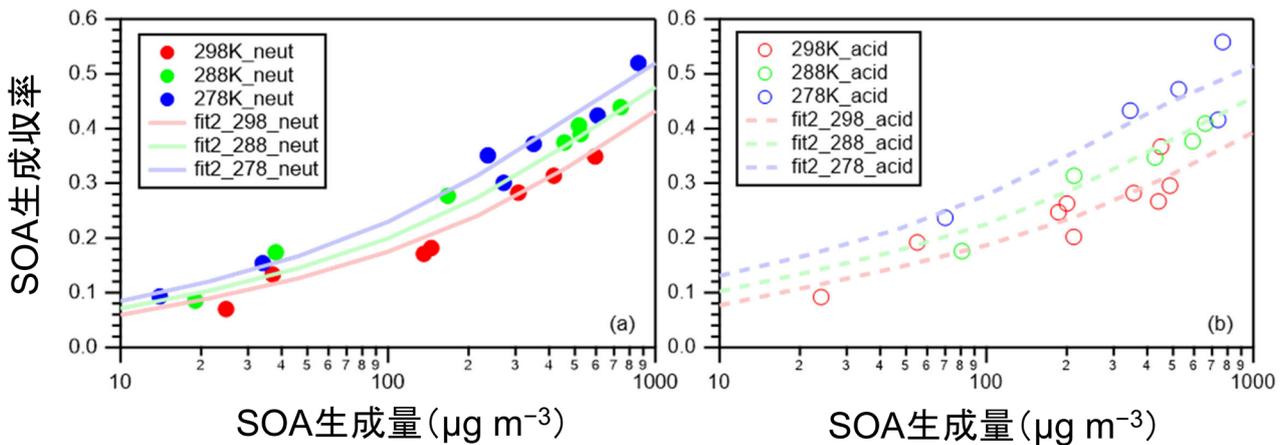


図6 α -ピネンのオゾン反応系での収率曲線

表1 中性シードを用いた α -ピネンのオゾン反応実験のまとめ

Run ID	Wall-loss (min ⁻¹)	SOA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Yield	RH (%)	[α -Pinene] ₀ (ppbv)	[α -Pinene] _f (ppbv)	[O ₃] ₀ (ppbv)	[O ₃] _f (ppbv)	N _{seed} (cm ⁻³)	S _{seed} (nm ² cm ⁻³)	V _{seed} (nm ³ cm ⁻³)
298K, Neutral seeds											
20190612pm	3.30E-03	136	0.171		150	6	640	449	2.78E+04	1.53E+09	5.94E+10
20190613am	3.30E-03	595	0.349		323	13	698	324	2.93E+04	1.57E+09	5.64E+10
20190613pm	3.30E-03	145	0.182	~27	150	4	745	578	2.64E+04	1.26E+09	4.32E+10
20190619am	3.30E-03	417	0.314		252	10	753	430	3.93E+04	2.29E+09	8.70E+10
20190620am	3.30E-03	307	0.283		205	7	>652	558	2.66E+04	1.47E+09	5.49E+10
288K, Neutral seeds											
20190605am	7.08E-03	167	0.277		110	4	748	556	2.09E+04	1.53E+09	6.36E+10
20190605pm	7.08E-03	524	0.390		244	9	749	459	1.96E+04	1.45E+09	6.05E+10
20190606am	7.08E-03	456	0.375	~33	220	7	742	478	2.58E+04	1.82E+09	7.73E+10
20190607am	7.08E-03	741	0.439		307	11	770	392	2.46E+04	2.12E+09	9.36E+10
20190621pm	5.09E-03	518	0.406		230	7	>572	488	2.31E+04	1.33E+09	5.05E+10
278K, Neutral seeds											
20190529am	4.88E-03	271	0.301		157	5	723	510	2.29E+04	2.15E+09	1.05E+11
20190529pm	4.88E-03	608	0.424		252	9	710	399	2.42E+04	3.16E+09	1.03E+11
20190531am	4.88E-03	236	0.351	~50	118	4	746	548	2.30E+04	1.32E+09	5.45E+10
20190531pm	4.88E-03	350	0.372		165	6	721	510	2.27E+04	1.37E+09	5.74E+10
20190626pm	6.23E-03	862	0.520		290	12	>593	499	1.74E+04	1.12E+09	4.43E+10

表2 酸性シードを用いた α -ピネンのオゾン反応実験のまとめ

Run ID	Wall Loss (min^{-1})	SOA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Yield	RH(%)	$[\alpha\text{-Pinene}]_0$ (ppbv)	$[\alpha\text{-Pinene}]_f$ (ppbv)	$[\text{O}_3]_0$ (ppbv)	$[\text{O}_3]_f$ (ppbv)	N_{seed} (cm^{-3})	S_{seed} ($\text{nm}^2 \text{cm}^{-3}$)	V_{seed} ($\text{nm}^3 \text{cm}^{-3}$)
298K, Acidic seeds											
20190702am	7.00E-03	450	0.367		236	15	>499	302	1.73E+04	1.76E+09	8.57E+10
20190725pm	9.70E-03	487	0.296		310	15	n.m.	190	3.02E+04	2.48E+09	1.10E+11
20190726pm	9.70E-03	212	0.202		197	9	>476	378	2.73E+04	2.25E+09	9.93E+10
20191011am	9.47E-03	186	0.247		145	9	>722	562	2.32E+04	2.23E+09	9.60E+10
20191011pm	9.47E-03	356	0.282	~27	243	15	>740	456	2.85E+04	2.60E+09	1.12E+11
20191029am	4.50E-03	200	0.263		145	8	>824	644	9.61E+03	8.34E+08	3.36E+10
20191030am	4.50E-03	441	0.267		314	17	>600	317	1.90E+04	1.41E+09	5.81E+10
20191127am	2.00E-03	55	0.192		55	3	>658	576	1.82E+04	7.72E+08	2.73E+10
20191202am	2.00E-03	24	0.092		51	3	>677	607	1.87E+04	9.31E+08	3.46E+10
288K, Acidic seeds											
20190712am	6.65E-03	661	0.409		299	18	>409	265	2.13E+04	1.53E+09	6.09E+10
20191101am	4.24E-03	213	0.314		126	8	>653	512	1.45E+04	9.35E+08	3.61E+10
20191101pm	4.24E-03	428	0.347	~33	228	13	>622	421	1.69E+04	1.22E+09	4.96E+10
20191105am	4.24E-03	592	0.377		291	18	>596	330	1.71E+04	1.30E+09	5.41E+10
20191129pm	2.00E-03	81	0.176		84	4	>684	616	1.39E+04	8.26E+08	3.02E+10
278K, Acidic seeds											
20190719am	6.40E-03	737	0.416		312	8	>373	268	2.18E+04	1.81E+09	4.66E+10
20191107am-	1.10E-03	767	0.558		252	20	>595	340	1.80E+04	7.54E+08	2.33E+10
20191107pm-	1.10E-03	345	0.433	~50	143	9	>645	506	1.65E+04	7.40E+08	2.39E+10
20191113pm	2.00E-03	525	0.472		200	13	>617	407	1.65E+04	7.16E+08	2.30E+10
20191129am	2.00E-03	70	0.237		52	3	>666	576	1.48E+04	6.78E+08	2.22E+10

n.m.: not measured.

表3 4 生成物 VBS モデルのフィッティング結果

シード 粒子	RH (%)	温度 (K)	c^* 値 ($\mu\text{g m}^{-3}$)				α				ΔH_{vap} (kJ mol^{-1})
			c_1^*	c_2^*	c_3^*	c_4^*	α_1	α_2	α_3	α_4	
中性	~27	298	1.000	10.00	100.0	1000	0	0.092	0.087	0.52	25
	~33	288	0.7292	7.292	72.92	729.2					
	~50	278	0.5191	5.191	51.91	519.1					
酸性	~27	298	1.000	10.00	100.0	1000	2.8×10^{-5}	0.14	0.048	0.43	44
	~33	288	0.5550	5.550	55.50	555.0					
	~50	278	0.2949	2.949	29.49	294.9					

表4 ΔH_{vap} の過去の報告値との比較

過去の文献	ΔH_{vap} (kJ mol^{-1})	c^* 範囲 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	温度範囲 ($^{\circ}\text{C}$)
本研究; オゾン反応	25~44	10^1-10^3	5~25
Saha et al., 2016 ²⁴); オゾン反応	$80-11 \log_{10} C^*$	$10^{-2}-10^4$	30~120
Saathoff et al., 2009 ²⁵); オゾン反応	24~59	$2.1 \times 10^{-3}-56$	-30~40
Pathak et al., 2007 ¹⁸); オゾン反応	30, 70	$10^{-2}-10^4$	0~49
Epstein et al., 2010 ²⁶); 半経験的な解析	$129-11 \log_{10} C^*$	$10^{-2}-10^{10}$	27
Carlton et al., 2010 ⁶); CMAQv4.7SOA モジュール	40	15, 134	40

酸性シード時の SOA 生成収率の増大

シード粒子の酸性度による SOA 生成収率の違いについて調べた。比較のため、図6のフィッティング曲線だけをプロットしたものを図7に示す。SOA 生成量が少ない ($100 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下) では、酸性シードの時、中性シードに比べて、SOA 生成収率が増大していることがわかった。一方、SOA 生成量が多い場合には (ピンクの丸で囲ったところ)、中性シードと酸性シードとの差がなくなることがわかる。これは、SOA が多く生成し、シード粒子の表面を覆ってしまったら、シードが中性なのか酸性なのか関係なくなることを示しているものと考えられる。SOA 量が $67 \mu\text{g m}^{-3}$ の時、 25°C では 11% の増大、 5°C では 25% の増大が測定された。大気化学輸送モデル CMAQ の SOA モジュールのモノテルペンの酸化過程で、SOA 生成量に既存粒子の酸性度依存性は考慮されていない⁶⁾ ため、どのようにモデルに組み込んだらよいかを検討した。2.1.3.3 節で考察する。

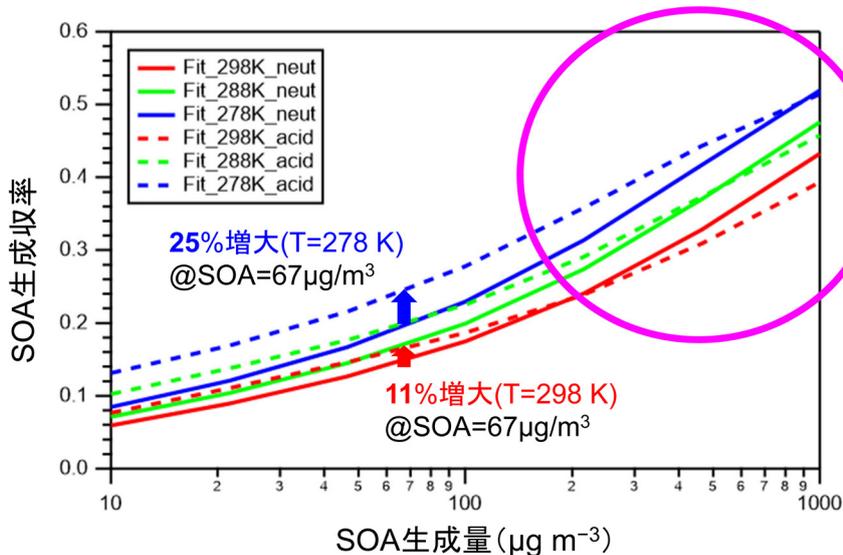


図7 SOA 生成収率のシード粒子の酸性度の違い

SOAの化学成分の温度と酸性度依存性

SOAの化学組成は、LC-TOF-MSで分析した。解析は、質量数400以下のものに絞って行った。362の化合物が特定された。特定された化合物について、飽和濃度 c^* の算出を試みた。過去の研究で、化学構造が示唆されている化合物については、SPARCオンライン計算⁷²⁷⁾を使用して導出した。有機硫酸エステルを含む他の化合物については、化学式から、Li *et al.*, 2016²⁸⁾の式を用いて導出した。362の化合物の内、331種が、 $\log c^*$ が $-8 \sim 3$ の範囲（つまり半揮発性以下）であったので、それらを解析の対象にした。

図8の上段に、横軸に $\log c^*$ 、縦軸に各binの割合（トータルが1になるようにしている）とした揮発性分布を示す。図には、中性シード時の温度3点と酸性シード時の温度3点の6つの異なる条件での揮発性分布が描かれている。図8の下段には、半揮発性の領域だけを拡大したものを描いている。ただし、ガス/粒子平衡から求められるガスの量も白抜きで加えている。半揮発性の粒子成分は、低温になるにしたがって割合が増える傾向がみえている（図8の上段）が、ガス成分を加えるとキャンセルされる傾向がみえており（図8の下段）、整合的である。粒子成分全体に対する「低揮発性」のもの（ $\log c^*$ が -1 以下のもの）（ $\text{frac}_{\text{NVOC}}$ とする）を求めると、中性シードの時、0.54-0.58で、酸性シードの時、0.48-0.54でほぼ同じであった。酸性シード時に $\text{frac}_{\text{NVOC}}$ が増大すると想定していたが、そうはならなかった。これは、分析に用いた試料がSOA生成量の多い試料を用いたため、前述の通り、シード粒子の酸性度があまり反映されない結果になったのではないかと推察している。実際、この後に報告する、 α -ピネンの光酸化反応系では、おそらくSOA生成量が少なかったため、酸性シード時に $\text{frac}_{\text{NVOC}}$ の増大が観測された。図8の下段では、SOA化学組成分析から得られた半揮発性の領域の揮発性分布（棒グラフ）と収率曲線のフィッティングから得られた量論係数 α_i （折れ線グラフ）を比較している。この差には様々な原因が含まれているが、化学組成分析を行って見積もった飽和濃度で、揮発性分布を取ってみて、収率曲線からの値とかなり整合していることがわかった。

次に、中性シード時から酸性シード時に10%以上減少したものを、増加したものをピックアップし、 $\log c^*$ を横軸にプロットしたものが図9である。10%以上減少したものは、bin 3、2、 -1 、 -4 、 -6 に見つかった。逆に、10%以上増加したものは、bin 3、2、 -1 、 -4 、 -6 に見つかった。これらの変化は、SOA生成初期に、シード粒子の酸性度に違いによって生じたと考えられ、SOA生成量が少ない試料で分析すれば、より差がはっきり見られたかもしれない。各binの代表的なものを特定したものをまとめた表が、表5と表6になる。

減少に関しては、モノマーの減少がbin -4 、 -6 のような低揮発性成分の減少をもたらしたと考えられ、モノマーの減少は、酸触媒分解反応²⁹⁾や酸触媒エステル化³⁰⁾が原因と考えられた。一方、増加したものは、酸触媒分解反応生成物や酸触媒不均一反応で生成するダイマーエステルや有機硫酸エステルと考えられた。有機硫酸エステルの生成に関して、表面反応で起きているのかどうか、サブテーマ2で調べた結果を報告する。また、酸性シード時に増加が見られたダイマーエステルが実大気試料において有機硫酸エステル同様に酸性度の指標になるかどうかを、サブテーマ3で調べた。

本研究では、酸性シード条件下で11種類の有機硫酸エステル（OS）由来の有意なシグナルが確認された。図10に、LC-TOF-MS分析から導出されたOS化合物のエチル- d_5 -硫酸塩換算の収率を示している。 m/z 223 ($C_7H_{12}O_6S$)は298 Kで最も収率が高かったOSで、以下、 m/z 279 ($C_{10}H_{16}O_7S$)、281 ($C_9H_{14}O_8S$)、269 ($C_8H_{14}O_8S$)、283 ($C_9H_{16}O_8S$)、265 ($C_{10}H_{18}O_6S$)、253 ($C_8H_{14}O_7S$)、267 ($C_8H_{12}O_8S$)、251 ($C_9H_{16}O_6S$)、249 ($C_{10}H_{18}O_5S$)、247 ($C_{10}H_{16}O_5S$)であった。種類によって、正の温度依存で生成するもの、逆に負の温度依存で生成するものがあることがわかった。いずれにせよ、既存粒子が酸性の時、OSが増加し、SOA量の増大をもたらすと考えられるので、これらのOSの帰属及び生成機構の把握は今後必要である。Deng *et al.*, 2021²¹⁾に予想されるOSを構造式を提案したが、今後、OSの構造解析が課題である。

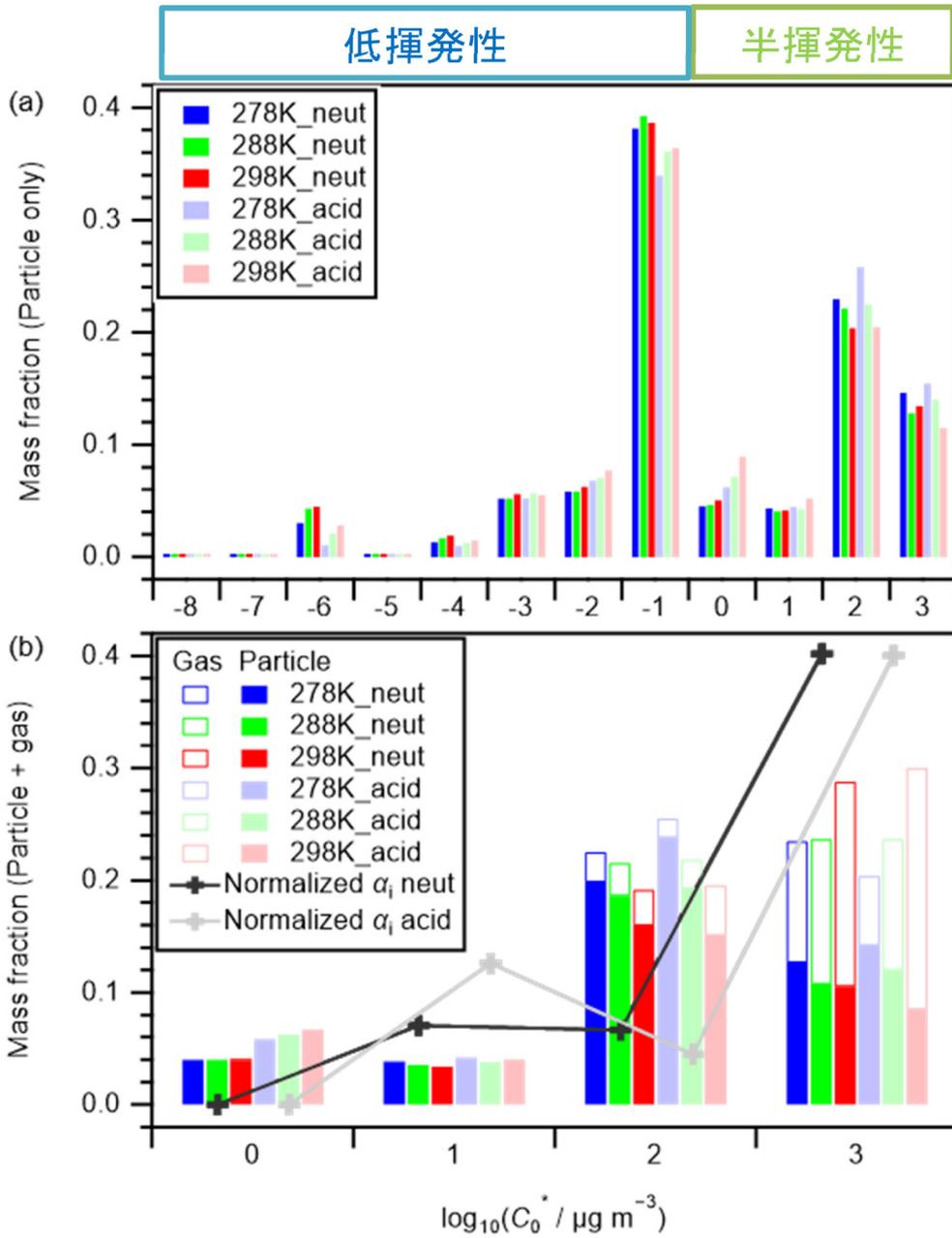


図8 SOA化学組成の揮発性分布

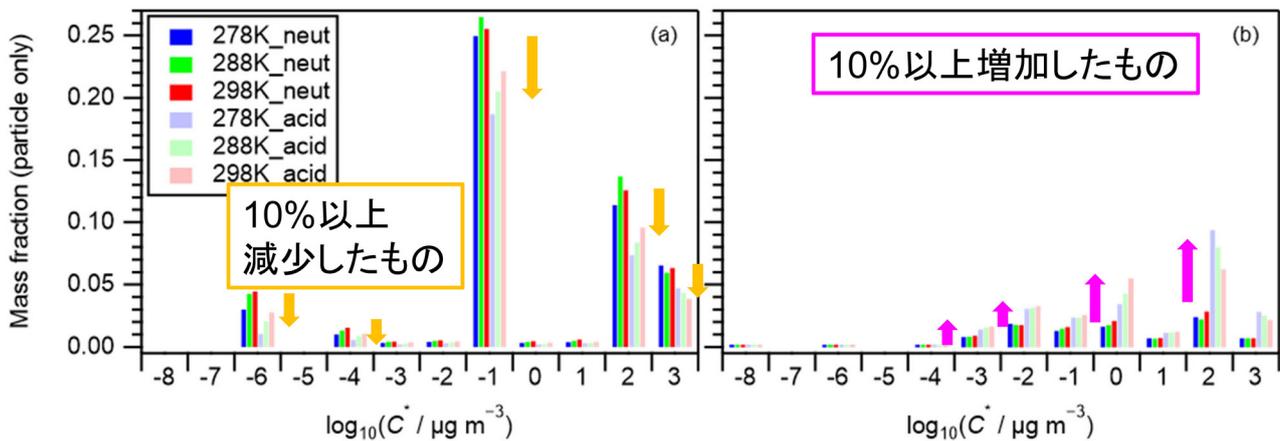


図9 SOA化学組成で酸性シード時、10%以上減少したものと増加したもの

表5 酸性シード時、10% 減少した SOA 化学成分

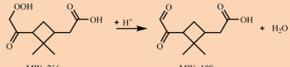
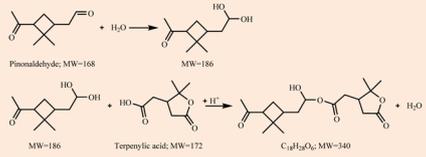
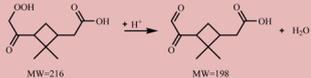
$\log_{10}C^*$	主な化合物	減少の要因
3	$C_{10}H_{16}O_5$ (MW 216)	ヒドロペロキサイドの酸触媒分解反応  他
2	$C_8H_{12}O_4$ (MW 172)	アルデヒドから生成するgem-ジオールとのエステル化 
-1	$C_9H_{14}O_4$ (MW 186)	同上 ($C_9H_{14}O_4$ はピン酸で、SOAマーカーとして利用)
-4	$C_{16}H_{24}O_8$ (MW 344)	$C_8H_{12}O_4$ のダイマーなので、モノマーが減ったため
-6	$C_{17}H_{26}O_8$ (MW 358)	$C_8H_{12}O_4$ と $C_9H_{14}O_4$ のダイマーなので、各モノマーが減ったため

表6 酸性シード時、10% 増加した SOA 化学成分

$\log_{10}C^*$	主な化合物	増加の要因
2	$C_{10}H_{14}O_4$ (MW 198)	ヒドロペロキサイドの酸触媒分解反応 
0	$C_{16}H_{24}O_6$ (MW 312) $C_{16}H_{26}O_6$ (MW 314)	酸触媒不均一反応で生成したダイマーエステル
-2	$C_{18}H_{28}O_7$ (MW 356)	同上
-3	$C_{19}H_{27}O_8$ (MW 384)	同上
0 ~ -3	有機硫酸エステル(11種)	アルデヒド アルコール エポキシド } + HSO_4^- の酸触媒不均一反応

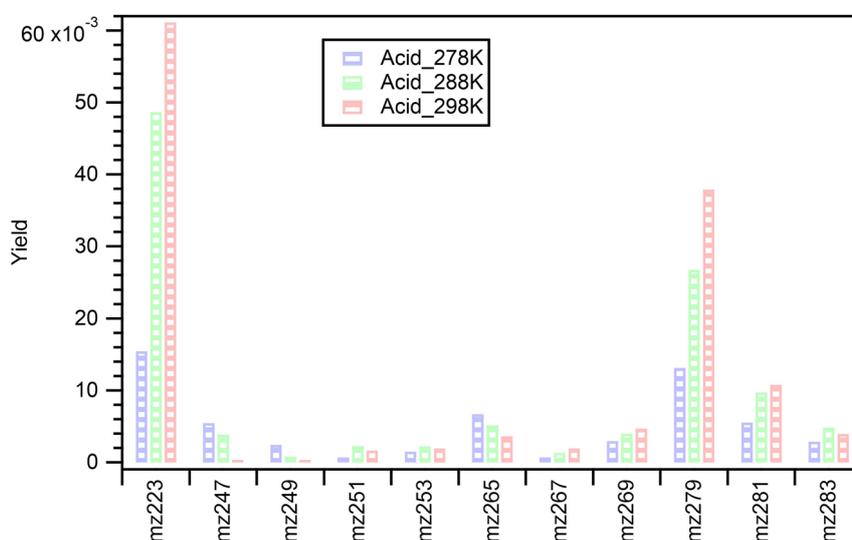


図10 本研究で検出された有機硫酸エステルの収率とその温度依存性

2.1.3.2 α -ピネンの光酸化反応（低 NO_x 下での OH 反応）系

SOA 生成収率

図 11 に α -ピネンの光酸化反応実験の「室温」、酸性シード時での結果を一例として示す。

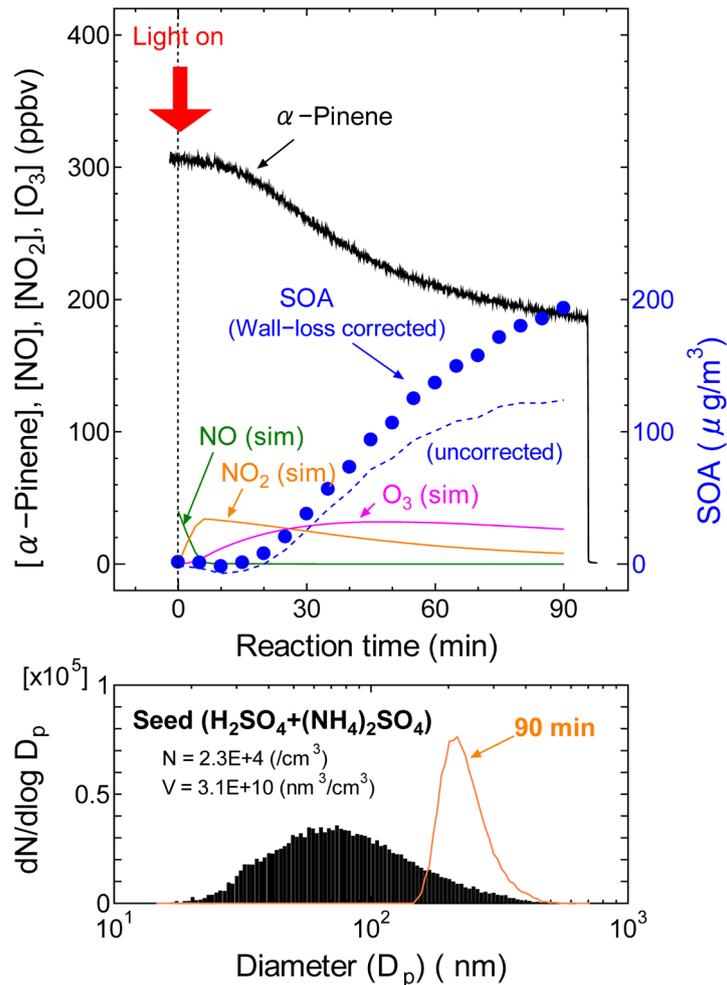


図 11 α -ピネンの光酸化反応実験の「室温」、酸性シード時での結果の一例

実験の手順として、まず、「恒温装置-1」と「恒温装置-2」の温度は 20℃ に設定し制御する。テフロンバッグに、相対湿度 (RH) が 25℃ で約 30% になるように空気を導入する。空気を導入している間に、 α -ピネン、NO、H₂O₂ を適量導入する。 α -ピネンの濃度は PTR-MS で決定される。NO、H₂O₂ の濃度は、導入量から見積もり、それぞれ 41 ppbv、 ~ 7 ppmv と見積もられた。空気の導入が完了したら、シード粒子 (酸性シード) を導入した。そして、安定するのに 30 分待った。30 分後、SMPS でシード粒子の粒径分布と濃度、PTR-MS で α -ピネンの濃度の測定を開始した。シード粒子の数濃度は $2.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ 、体積濃度は $3.1 \times 10^{10} \text{ nm}^3 \text{ cm}^{-3}$ であった (図 11 の下図に数濃度の粒径分布を示している)。また、 α -ピネンの初期濃度は 307 ppbv であった。

光照射を開始とともに反応が開始する。光照射後、 α -ピネンが減少していくことがわかる (図 11 の上図)。図 11 の上図には、2.1.3.3 節の反応シミュレーションで得られた NO、NO₂、O₃ の時間変化の様子を示している。そして、SOA (Wall-loss corrected) が少しの遅延時間の後、生成してくるのが見て取れる (図 11 の上図)。時間とともに「恒温装置-1」の温度 (前述の T3) が上昇していくため、同じように「恒温装置-2」の温度設定値を上げていき、「恒温装置-1」と「恒温装置-2」の温度をほぼ同じにするようにした。反時間終了の 90 分後の数密度の粒径分布を図 5 の下図に示しているが、シード粒子が成長して粒径が大きくなっていることがわかる。反時間終了の 90 分では α -ピネンは完全に消費はされておらず、SOA 量 (Wall-loss corrected) もまだ増加しているところである。図 12 に示す収率曲線では、「室温」実験では、最後の 3 点を平均せずを使用した。「低温」実験では、最後の 1 点だけを使用した。

α -ピネンの光酸化反応系で行った実験をまとめたものを、表7（中性シード実験）、表8（酸性シード実験）に示す。壁での消失速度は、本実験では途中温度が上昇することから、2つの減衰率を持って変化をする場合があったため、時間で異なる減衰速度を使用して補正したものもあり、それらは2つの減衰速度を表記しているのだから分かると思う。そして、図12に、横軸にSOA生成量、縦軸にSOA生成収率を取ったプロットを示す。左図が中性シード実験のもので、右図が酸性シード実験のものである。オゾン反応の時（図6）は、横軸のスケールが $10\text{-}1000\ \mu\text{g m}^{-3}$ であったが、図12では $20\text{-}300\ \mu\text{g m}^{-3}$ と異なっているので注意してほしい。図には4生成物VBSモデルでフィッティングした結果も曲線で示している。フィッティングから得られた量論係数 α_i と蒸発エンタルピー ΔH_{vap} を表9に示す。得られた ΔH_{vap} 値は、中性シード時で $48\ \text{kJ mol}^{-1}$ 、酸性シード時で $36\ \text{kJ mol}^{-1}$ で、オゾン反応系と大きく変わらず、また、大気化学輸送モデルCMAQに組み込まれているSOAモジュール⁶⁾の ΔH_{vap} の値の $40\ \text{kJ mol}^{-1}$ は問題ないことがここでも確認された。

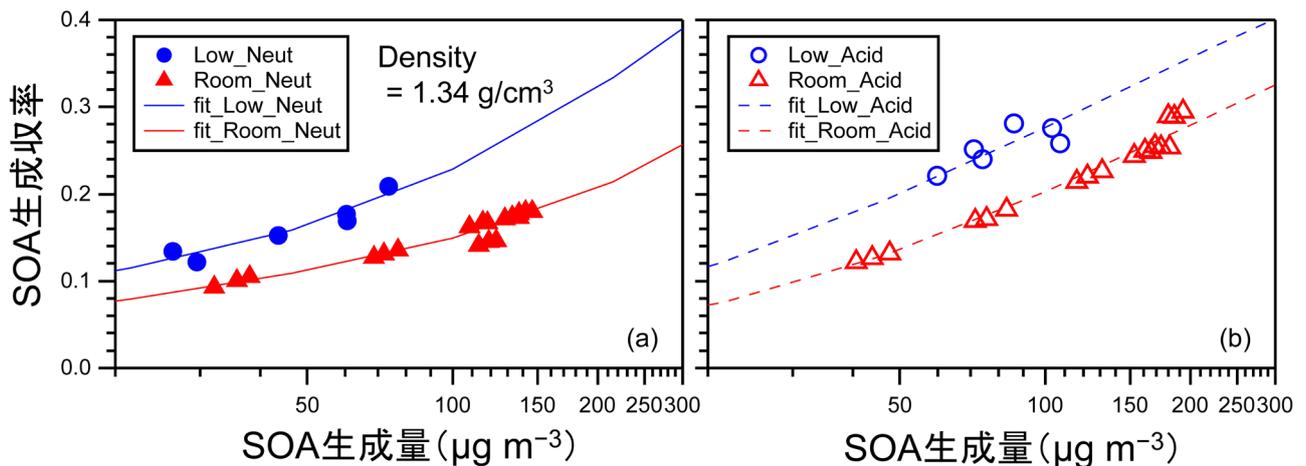


図12 α -ピネンの光酸化反応系での収率曲線

表7 中性シードを用いた α -ピネンの光酸化反応実験のまとめ

Run ID	Reaction (min)	T_start (K)	T_end (K)	RH (%)	Wall Loss (min ⁻¹)	SOA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Yield	$[\alpha\text{-Pinene}]_0$ (ppbv)	$[\alpha\text{-Pinene}]_f$ (ppbv)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (ppmv)	$[\text{NO}]_0$ (ppbv)	N_{seed} (cm ⁻³)	S_{seed} (nm ² cm ⁻³)	V_{seed} (nm ³ cm ⁻³)
Room Temperature, Neutral seeds														
20200615am	90	293	306	n.m.	0.014/0.008	118	0.167	226	98	7	41	1.31E+04	9.16E+08	4.01E+10
20200615pm	90	293	304	n.m.	0.014/0.008	38	0.105	70	4	7	41	1.42E+04	7.88E+08	3.24E+10
20200616pm	90	293	301	28.8 @25°C	0.014/0.008	147	0.180	335	189	7	41	1.14E+04	7.05E+08	2.92E+10
20200617am	90	293	302	32.4 @25°C	0.014/0.008	77	0.136	156	54	7	41	1.24E+04	9.38E+08	4.29E+10
20200701pm	90	293	305	30.8 @25°C	0.014/0.008	123	0.146	338	186	7	41	6.62E+03	4.28E+08	1.69E+10
20200713pm	90	293	303	31.6 @25°C	0.014/0.008	137	0.173	401	258	7	41	2.10E+04	1.40E+09	5.43E+10
Low Temperature, Neutral seeds														
20200715am	45	278	290	n.m.	0.015/0.01	44	0.152	200	151	13	28	2.13E+04	1.50E+09	6.11E+10
20200715pm	45	278	291	n.m.	0.017/0.01	26	0.134	271	237	13	28	1.70E+04	1.12E+09	4.66E+10
20200720am	45	278	289	n.m.	0.017/0.01	61	0.169	295	234	13	28	2.30E+04	1.74E+09	7.37E+10
20200720pm	45	278	291	23.7 @19°C	0.015/0.01	74	0.209	393	333	13	28	2.04E+04	1.50E+09	6.28E+10
20200721am	45	278	291	n.m.	0.015/0.01	60	0.177	355	297	13	28	1.56E+04	1.14E+09	4.87E+10
20200721pm	45	278	290	n.m.	0.015/0.01	30	0.122	154	113	13	28	1.86E+04	1.40E+09	5.92E+10

n.m.: not measured.

表 8 中性シードを用いた α - ピネンの光酸化反応実験のまとめ

Run ID	Reaction (min)	T_start (K)	T_end (K)	RH (%)	Wall Loss (min ⁻¹)	SOA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Yield	[α -Pinene] ₀ (ppbv)	[α -Pinene] _f (ppbv)	[H ₂ O ₂] ₀ (ppmv)	[NO] ₀ (ppbv)	N _{seed} (cm ⁻³)	S _{seed} (nm ² cm ⁻³)	V _{seed} (nm ³ cm ⁻³)
20200703pm	90	293	301	29.7 @25°C	0.007	193	0.295	307	189	7	41	2.32E+04	9.48E+08	3.06E+10
20200706am	90	293	303	n.m.	0.012/0.01	48	0.132	97	32	7	41	1.73E+04	1.01E+09	3.82E+10
20200706pm	90	293	304	29.4 @25°C	0.012/0.01	169	0.255	310	191	7	41	1.78E+04	9.85E+08	3.75E+10
20200707pm	90	293	306	32.7 @25°C	0.012/0.01	181	0.253	401	273	7	41	2.24E+04	1.22E+09	4.43E+10
20200708am	90	293	303	n.m.	0.020/0.01	83	0.182	136	54	7	41	2.23E+04	1.36E+09	5.13E+10
20200708pm	90	293	301	n.m.	0.015/0.01	131	0.226	205	101	7	41	1.93E+04	1.17E+09	4.48E+10
Room Temperature, Acidic seeds														
Low Temperature, Acidic seeds														
20200727am	45	278	289	28.6 @17°C	0.015/0.01	107	0.258	346	275	13	28	2.25E+04	1.50E+09	6.06E+10
20200729am	45	278	289	29.1 @17°C	0.015/0.01	103	0.276	316	252	13	28	2.12E+04	1.64E+09	6.99E+10
20200731am	45	278	290	n.m.	0.015/0.01	74	0.240	270	217	13	28	1.93E+04	1.30E+09	5.29E+10
20200731pm	45	278	290	n.m.	0.010	71	0.251	235	187	13	28	1.95E+04	1.16E+09	4.45E+10
20200803am	45	278	289	n.m.	0.010	60	0.221	180	134	13	28	1.89E+04	1.35E+09	5.54E+10
20200817pm	45	278	291	n.m.	0.010	86	0.281	253	201	13	28	1.96E+04	1.22E+09	4.66E+10

n.m.: not measured.

表 9 4 生成物 VBS モデルのフィッティング結果

シード 粒子	温度 (K) ^a	c* 値 ($\mu\text{g m}^{-3}$)				α 値				ΔH_{vap} (kJ mol^{-1})
		c ₁ *	c ₂ *	c ₃ *	c ₄ *	α_1	α_2	α_3	α_4	
中性	298(293–306)	1.000	10.00	100.0	1000	0.00	0.09	0	0.70	48
	284(278–291)	0.4071	4.071	40.71	407.1					
酸性	298(293–306)	1.000	10.00	100.0	1000	0.00	0.02	0.31	0.31	36
	284(278–291)	0.5089	5.089	50.89	508.9					

酸性シード時の SOA 生成収率の増大

オゾン反応系同様に、シード粒子の酸性度による SOA 生成収率の違いについて調べた。比較のため、図 12 のフィッティング曲線だけをプロットしたものを図 13 に示す。SOA 量が $67 \mu\text{g m}^{-3}$ の時、室温実験では 29% の増大、低温実験では 24% の増大と、オゾン反応系 (図 7) と同程度の増大が確認された。

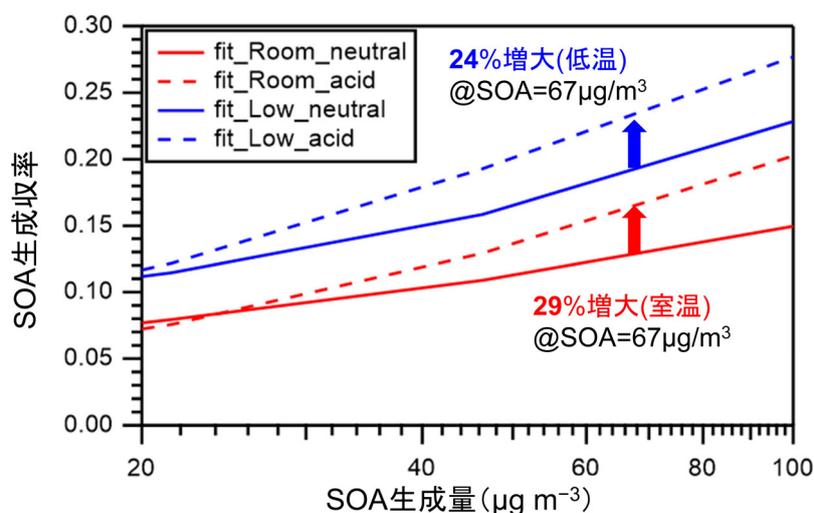


図 13 SOA 生成収率のシード粒子の酸性度の違い

SOA の化学成分の温度と酸性度依存性

SOA の化学組成は、LC-TOF-MS で分析した。解析は、質量数 400 以下のものに絞って行った。420 の化合物が特定された。化合物には、C、H、O を含むものに加え、S を含むもの、さらに、本実験では NO を導入しているため、N を含む化合物も検出された。特定された化合物について、飽和濃度 c^* の算出した。過去の研究で、化学構造が示唆されている化合物については、SPARC オンライン計算⁷²⁷⁾ で、他の化合物については、化学式から、Li et al., 2016²⁸⁾ の式を用いて導出した。

図 14 に、横軸に $\log c^*$ 、縦軸に各 bin の割合 (トータルが 1 になるようにしている) とした揮発性分布を示す。図には、中性シード時の温度 2 点と酸性シード時の温度 2 点の 4 つの異なる条件での揮発性分布が描かれている。温度依存に関しては、半揮発性の成分は、オゾン反応系と同様、低温になるにしたがって割合が増える傾向がみえている。一方、酸性度依存性に関しては、酸性シードの場合、bin 0、1 の半揮発性成分のものが減少し、bin -1、-2 の「低揮発性」のものが増加しているのが見られた。粒子成分全体に対する「低揮発性」のもの ($\log c^*$ が -1 以下のもの) の割合 ($\text{frac}_{\text{svoc}}$ とする) を求めると、“室温” 実験時では、中性シードの時、0.35 で、酸性シードの時、0.42、“低温” 実験時では、中性シードの時、0.27 で、酸性シードの時、0.35 と酸性シード時に増大することを捉えた。酸性シード時、これらの「低揮発性」成分の生成により、SOA 量の増大がもたらされたと考えられる。

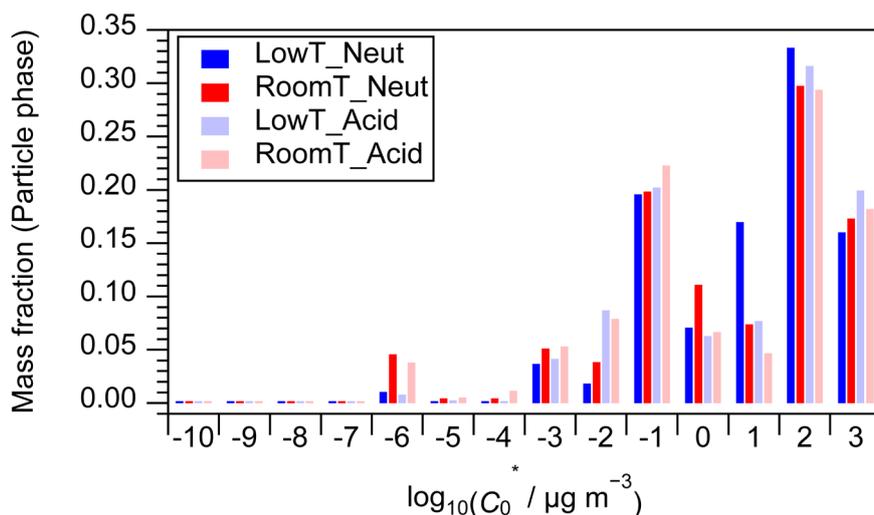


図 14 SOA 化学組成の揮発性分布

オゾン反応系で酸性シード時に増加・減少が見られた成分に関し、その生成の温度依存性について比較してみた。図 15 に、酸性シード時に増加した成分の有機硫酸エステルとダイマーエステルの代表的なものを示している。上段がオゾン反応系での結果で、下段が光酸化反応系での結果である。有機硫酸エステルに関して、 m/z 265 の OS は両者の反応系で同じ負の温度依存性があるのに対し、 m/z 265 の OS は逆の依存性であった。一方、ダイマーエステルは、オゾン反応系では正の温度依存性を示していたが、光酸化反応系では、 m/z 313 のダイマーエステルは負の温度依存性を示した。

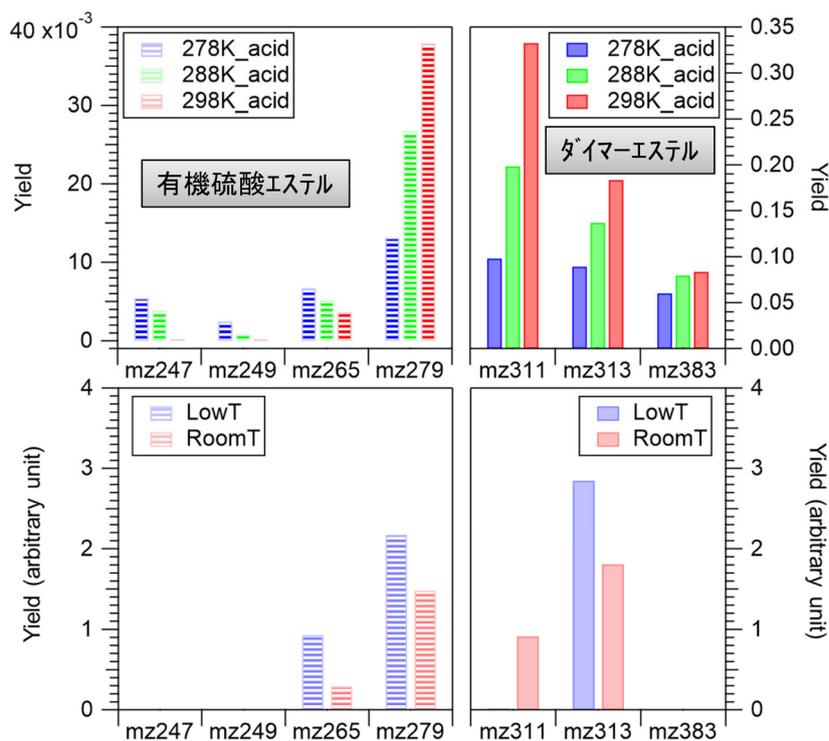


図 15 SOA 個別成分の生成の温度依存性 (有機硫酸エステルとダイマーエステルの場合)

図 16 に、酸性シード時に減少した成分のカルボン酸と SOA ダイマーの代表的なものを示している。上段がオゾン反応系での結果で、下段が光酸化反応系での結果である。こちらは、両者の反応系で同じような温度依存性があることがわかった。

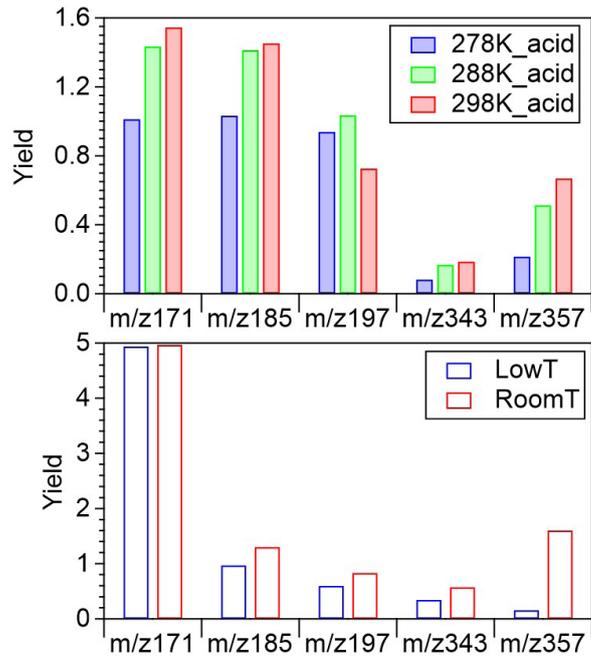


図 16 SOA 個別成分の生成の温度依存性 (カルボン酸と SOA ダイマーの場合)

2.1.3.3 酸性既存粒子存在下での SOA 量増大のモデル化

本研究では、モノテルペンの代表である α -ピネンのオゾン反応系でも光酸化反応系でも、酸性シードを用いた時、中性シード時に比べ、10~30%のSOA量が増大することを見出した。大気化学輸送モデルCMAQのSOAモジュール⁶のモノテルペンの酸化過程で、SOA生成量に既存粒子の酸性度依存性は考慮されていないため、この知見をどのようにモデルに組み込んだらよいかを検討した。

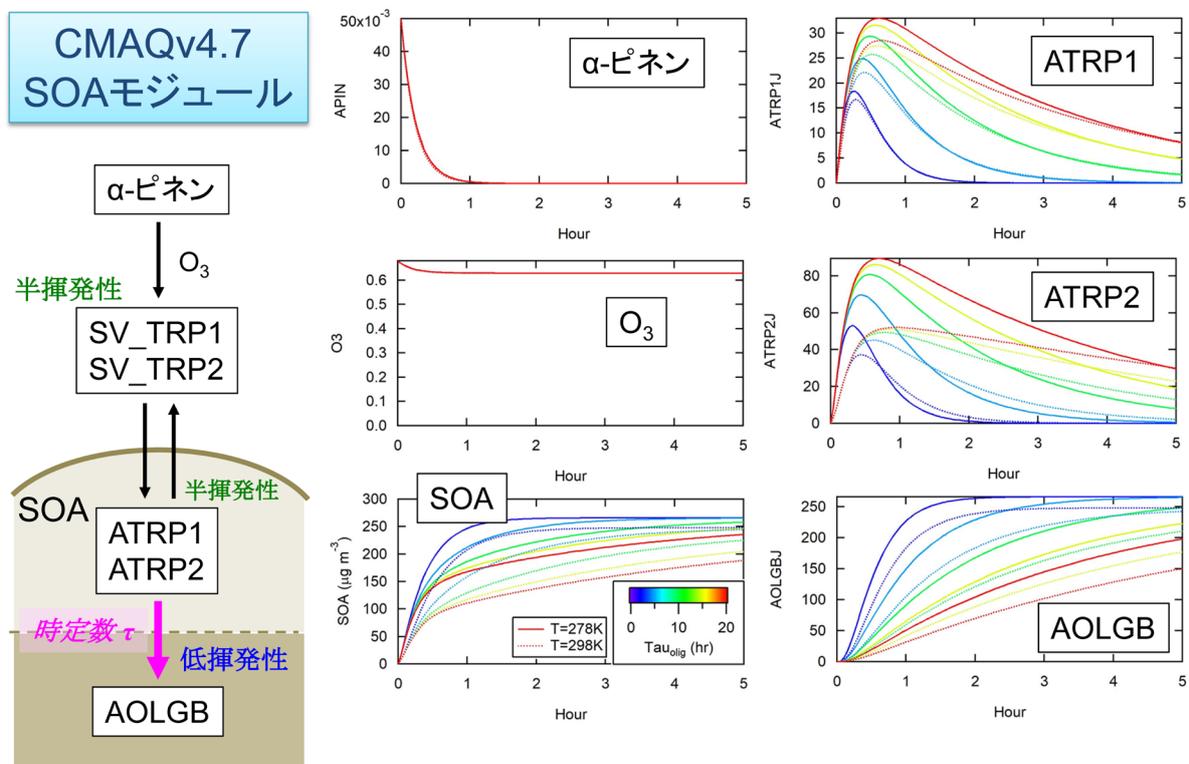


図 17 CMAQ の SOA モジュール (左図) と時定数 τ を変えて得られたシミュレーション結果 (右図)

現在のモデルでは、図 17 の左図に示す通り、粒子内の半揮発性成分がある時定数 τ で低揮発性成分になるようになっていく。その時定数 τ を速くすることで SOA 量の増大を表現することを考えた。そこで、図 17 の右図に示す通り、いくつかの時定数でシミュレーションした。図では、 α -ピネンのオゾン反応系で、 α -ピネンの初期濃度 50 ppbv、オゾンの初期濃度を 700 ppbv としてシミュレーションした結果を示している。時定数 τ は、0.2、0.5、1、1.5、2 時間の 5 種類で計算し、チャンバー実験と同じ反応時間 90 分での値を用いた。図 18 の左図に、横軸は時定数 τ を秒にして逆数を取ったものを取り、反応時間 90 分後の計算で得られた SOA 量と「低揮発性」のもの割合 ($\text{frac}_{\text{NVOC}} = \text{AOLGB} / \text{SOA}$) をそれぞれ縦軸にプロットしたもの（白丸と白四角）を示す。横軸を log スケールにすると、両者とも直線関係が得られたので、近似を直線で示している。この図では、 α -ピネンのオゾン反応系の 278 K の条件でシミュレーションしたものを載せている。実験で、中性シードの時、 $\text{frac}_{\text{NVOC}}$ は 0.54 であったため、図 18 の左図の下段の図で、 $\text{frac}_{\text{NVOC}} = 0.54$ からスタートする。 $\text{frac}_{\text{NVOC}} = 0.54$ の場合、 τ^{-1} は $1.9 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ という値であった。その時、図 18 の左図の上段の図で、SOA 量は $195 \mu\text{g m}^{-3}$ となる。実験結果と大きく異なるが、考慮していない低揮発性のガスのロス分があるため、比較はしない。酸性シードにした場合、SOA 量は 25% 増大したので、SOA 量が 25% 増大させた場合、つまり、SOA 量を $244 \mu\text{g m}^{-3}$ とした場合、 τ^{-1} は $7.9 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ という値が得られる。つまり、この反応の系では、酸性シード粒子によって 25% SOA 量が増大したのは、半揮発性成分から低揮発性成分への変換の速度が、 $1.9 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ から $7.9 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ と約 4 倍になったと考えればよいということになる（図 18 の右上段の表）。ただし、シミュレーションでは $\text{frac}_{\text{NVOC}}$ 増加が予想されるが、実測ではそうはならなかったのは今後の課題である。前述の通り、SOA 生成量の少ないところで、化学組成分析を行わないといけない。同様のことを 298 K でも行ってみた。SOA 量の増大が 11% と少なかったため、半揮発性成分から低揮発性成分への変換の速度の増大も少ない結果となった（図 18 の右下段の表）。

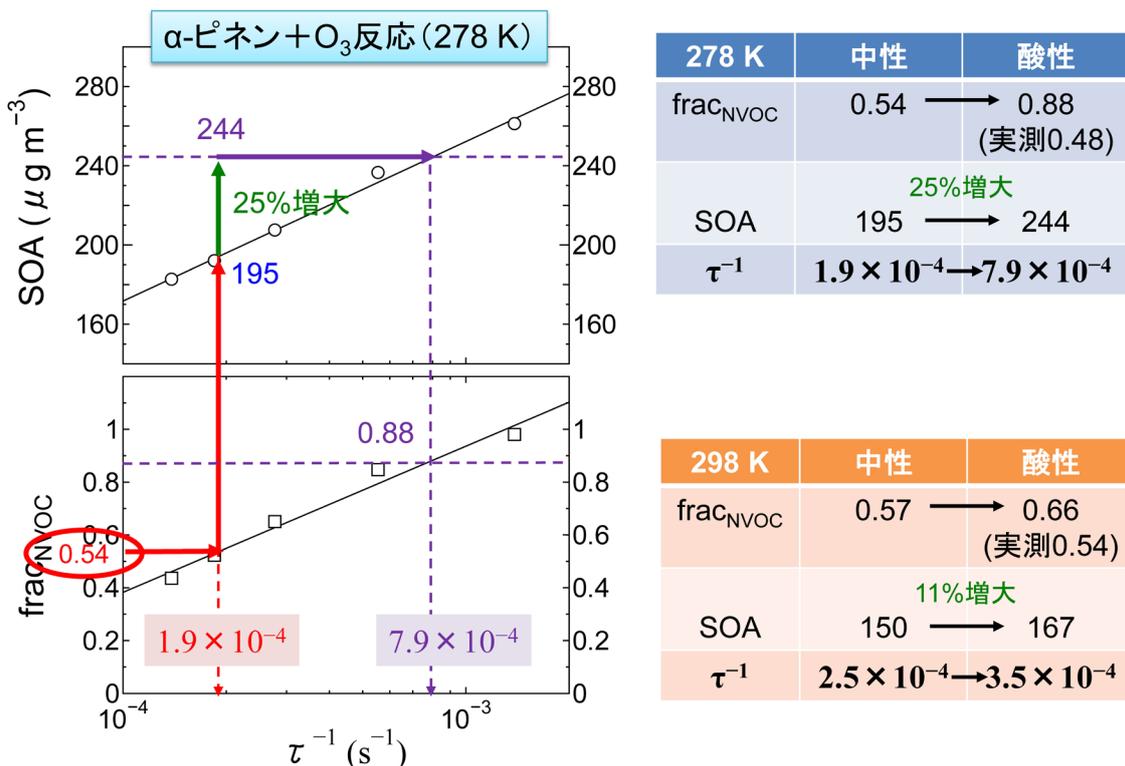


図 18 酸性シード時の SOA 生成量の増大のモデル化 (α -ピネンのオゾン反応系)

図 19 に、 α -ピネンの光酸化反応系で、同様に計算した結果を示す。図 19 の左図は、“低温”での結果のものを示す。 α -ピネンのオゾン反応系とほぼ同様の結果が得られており、酸性シード時に SOA 量を 24% (“低温”)、29% (“室温”) 増加させるには、半揮発性成分から低揮発性成分への変換の速度を約 4 倍させるとよいことになる。 α -ピネンの光酸化反応系では、酸性シード時の $\text{frac}_{\text{NVOC}}$ は、中性シード時と比べて増えたが、シミュレーションと比較すると、 $\text{frac}_{\text{NVOC}}$

の増加率が足りないことがわかる（図 19 の左の表）。その原因の一つとしては、化学組成分析は質量数 400 までのものだけを解析したのでは不十分であるかもしれない。

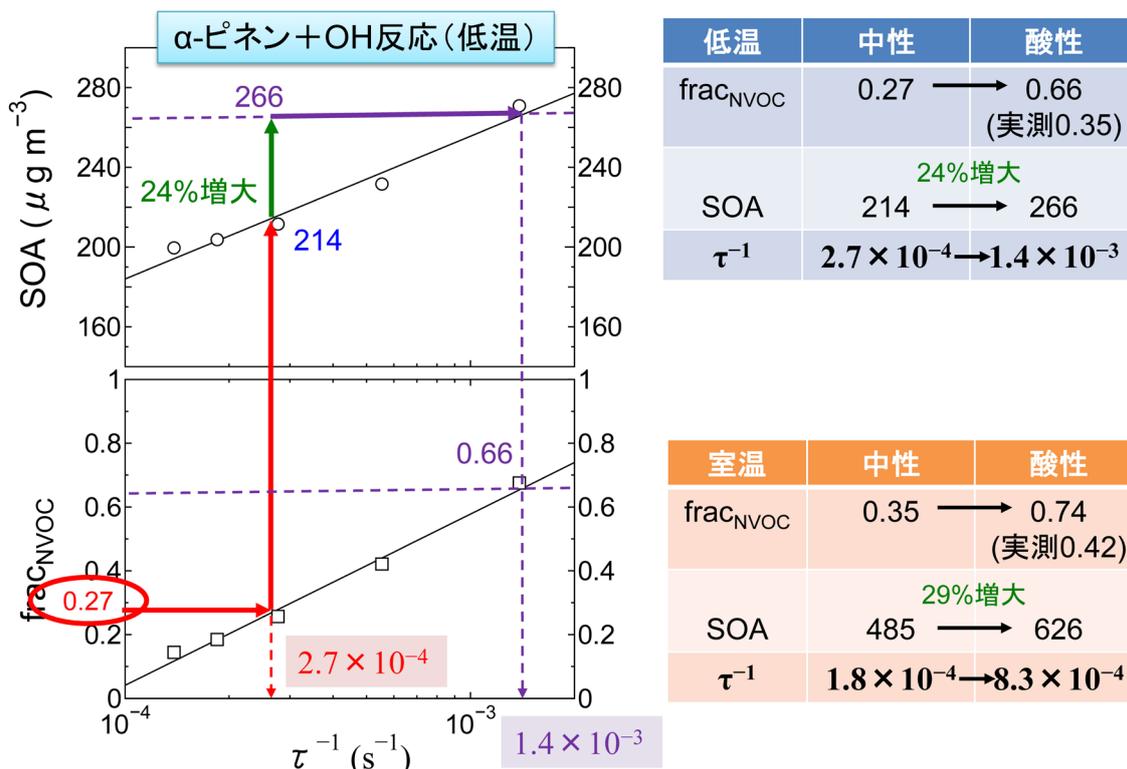


図 19 酸性シード時の SOA 生成量の増大のモデル化 (α - ピネンの光酸化反応系)

本研究では、粒子内の半揮発性成分が低揮発性成分になる時定数 τ を変化させることで、既存粒子が酸性の時 SOA 量を増大させるモデル化を提案した。そのため、観測では、大気粒子の酸性度の観測も重要な項目となる。しかし、酸性度の観測のデータがない場合が多い。酸性度の観測のデータがなくても、酸性度を推察することができないかどうかを考え、今回酸性シード時に増加した成分の大気試料での挙動を調べてみることにした。この点の考察をサブテーマ 3 で行った。

2.1.4 まとめ

気温、既存粒子の酸性度、光照射の有無を制御可能な新規チャンパー実験システムを構築した。湿度を変えた実験も可能であるが、本研究では各温度で一定の湿度での実験を行った。比較的安価に実験システムを構築したため、光照射実験では、温度上昇を抑えられなかった。実験開始から 10℃ 程度上昇したところで実験を終えるようにし、20 → 30℃ の“室温”と、5 → 15℃ の“低温”の 2 条件だけで行った。

α-ピネンのオゾン反応系での SOA 生成収率と SOA 化学組成に関して、25℃、15℃、5℃ で中性シード/酸性シード (H^+ 濃度 220 nmol m⁻³) の場合に調べた。SOA 生成収率は温度が低いほど高い傾向が得られた。収率曲線の温度依存性から、実効蒸気圧エンタルピーを求めると、中性シード時 25 kJ mol⁻¹、酸性シード時 44 kJ mol⁻¹ と見積もられ、大気化学輸送モデルの SOA モジュールに用いられている値 (40 kJ mol⁻¹) と同程度であった。低 SOA 量の時、酸性下での SOA 量の増大を検出し、SOA 量 67 μg m⁻³ の時、25℃、15℃、5℃ でそれぞれ 11%、17%、25% の増大であった。シード量に比べ、SOA 量が多くなると、増大は見られなかった。また、SOA 化学成分分析より、酸性時の増加する成分 (有機硫酸エステル、ダイマーエステル)、逆に減少する成分 (ヒドロペロキサイド、エステル化で減少するカルボン酸) を特定し、その原因を考察した。

α-ピネンの光酸化反応(低 NO_x 存在下での OH 反応)系での SOA 生成収率と SOA 化学組成に関して、“室温”と“低温”

で中性シード/酸性シード (H^+ 濃度 220 nmol m^{-3}) の場合に調べた。NO_x フリーでの実験では、ほとんど酸化が見られなかった (ブラックライトの強度が強くないため、OH ラジカルソースの H₂O₂ を多く導入しなければならず、OH ラジカルが H₂O₂ と反応して消失してしまうため) ため、また、高 NO_x 条件では NO が消費されるまで SOA 生成が起こらないため、十分な反応時間が必要になり、チャンバーの温度上昇の問題があったために断念し、低 NO_x 条件を選択した。SOA 生成収率の温度依存性から蒸発エンタルピーを、酸性度依存から増大ファクターを決定した。収率曲線の温度依存性から、実効蒸気圧エンタルピーを求めると、中性シード時 48 kJ mol^{-1} 、酸性シード時 36 kJ mol^{-1} と見積もられ、大気化学輸送モデルの SOA モジュールに用いられている値 (40 kJ mol^{-1}) と同程度であった。酸性下での SOA 量の増大を検出し、 $67 \mu\text{g m}^{-3}$ の時、“室温”と“低温”でそれぞれ 29%、24% の増大であった。また、SOA 化学成分分析より、酸性シード時、低揮発性成分の割合 ($\text{frac}_{\text{nvoc}}$) が多くなっていることを検出し (室温では $0.35 \rightarrow 0.42$ 、低温では $0.27 \rightarrow 0.35$)、有機硫酸エステルの生成の寄与が大きかった。オゾン酸化時と比較して、多くの有機硫酸エステルを検出したのも特徴であった。

大気化学輸送モデルの SOA モジュールにおいて、モノテルペンの酸化反応から生成する SOA に酸性度の影響は考慮されていない。 α -ピネンのオゾン反応系及び光酸化反応系ともに、既存粒子の酸性時の SOA 収率の増大ファクターをモデルで表現する方法として、モデル計算における粒子内の半揮発性成分から低揮発性成分への変換速度 (k) を増加させる方法を考案した。中性時、 $k = 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、酸性時、4 倍にすると酸性時の SOA 収率の増大を説明できる。ただし、 $\text{frac}_{\text{nvoc}}$ の一致が不十分な点が課題であり、また、シードの量が関わってくる点も注意が必要である。

2.2 サブテーマ2：液滴表面で起こる不均一反応の温度・酸性度依存性の研究

2.2.1 目的と経緯

地球の気候変動と健康影響に大きな影響を与えているエアロゾルの生成過程と変質過程を理解するためには、エアロゾルの表面で起こる反応機構を分子レベルで理解する必要がある（図20）。サブテーマ2の目的は、エアロゾルの生成やエイジング機構の理解の鍵となる、エアロゾル表面反応における反応メカニズムを明らかにすることである。表面反応固有の生成物や液滴固有の表面反応生成物を検出し、その反応機構を考察する。特に、表面反応でできる生成物の気温と既存粒子の酸性度について調べ、気相反応との違いを明らかにすることで、サブテーマ1とサブテーマ3に結果をフィードバックする。反応系はサブテーマ1と共通のモノテルペン酸化反応と有機硫酸エステルをターゲットにして行う。

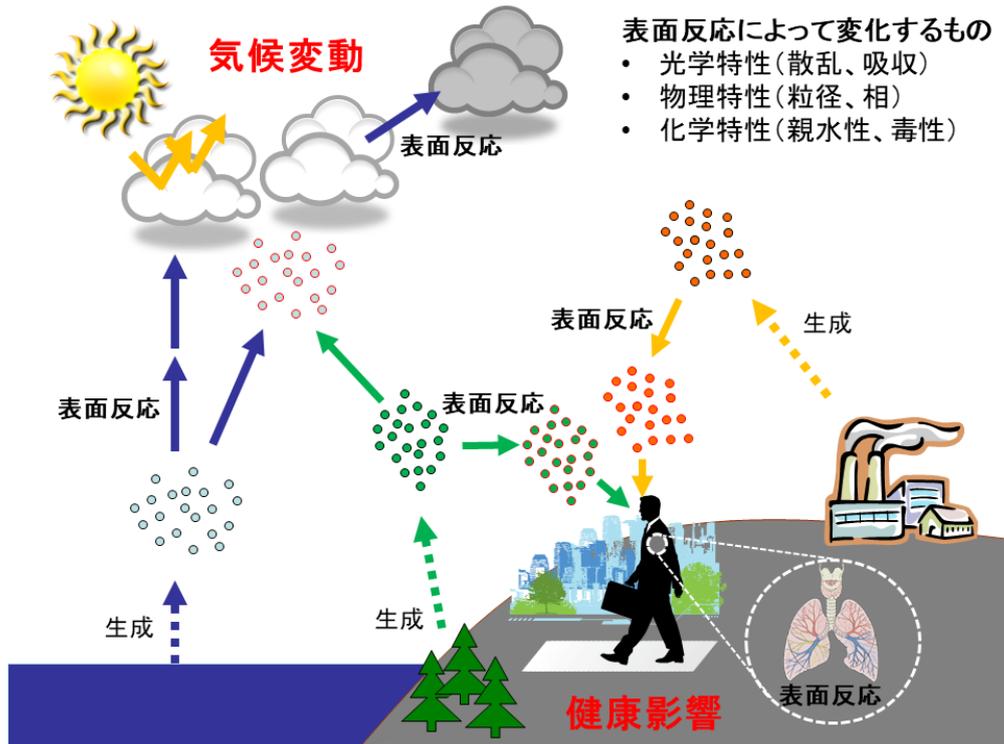


図20 大気中で起こる表面反応が与える影響を示した模式図

2.2.2 方法

水のマイクロジェットの利用した空気/水界面で起こる反応測定手法の模式図を図21に示す。反応場となる空気/水界面はネブライザー（霧吹き）によって水溶液のマイクロジェットを発生させることで供給される。このマイクロジェットに気体オゾンなどの反応性ガスを吹き付け、反応を引き起こす。反応性ガスは空気/水界面に吸着し、そこで界面反応を起こす。また一部の反応性ガスは気相に脱離するか、液相に拡散する。

界面反応が起こった後の水のマイクロジェットに含まれる初期液滴は、ネブライザーの窒素ガスによってフィルムと縁（へり）に変形する^{31,32}。フィルムには空気/水界面を好む界面活性なイオンが多く集まり、縁には液中を好む界面不活性なイオンが自動的に集まる。フィルムは μm 以下のサイズの微小液滴に、縁は μm 以上の大きい液滴にそれぞれ分解する。微小液滴は高温（340℃程度）の乾燥窒素によって急速に乾かされることによって、表面におけるクーロン反発を起こし、最終的に気相にイオンを放出する。この気相に放出されるイオンを四重極質量分析計で検出する。一方、縁に由来するサイズの大きい液滴はそのままシンクに捨てられるため、そこに含まれるイオンは検出されない。これらのプロセスの結果、初期液滴の空気/水界面に含まれていた界面活性なイオンが選択的に検出される^{32,33}。本手法の最大の特徴として、深さ約1nmの空気/水界面で起こる反応による中間体・生成物を質量分析法で直接検出できる点があげられる^{32,34,35}。タイムスケールは約10マイクロ秒（ μs ）以内で、常温・大気圧で実験を行うことができる点も

特徴である。本手法を用いて、モノテルペン（液体）とオゾン（気体）の不均一反応、モノテルペン（液）と OH（気）との反応、有機硫酸エステルの生成反応の研究を行った。液体サンプルの pH を変化させる実験では、マイクロジェットに導入前に溶液に HCl/NaOH を加え pH メーター（LAQUA F-74、Horiba）を用いて調整した。また、温度を変化させる実験においては、スポットクーラー（TPS-30L、TEXEG）を用いて反応性ガスを 5℃ に冷やし、さらにマイクロジェットに導入する液体も 5℃ にして実験を行い、25℃ のデータと比較した。

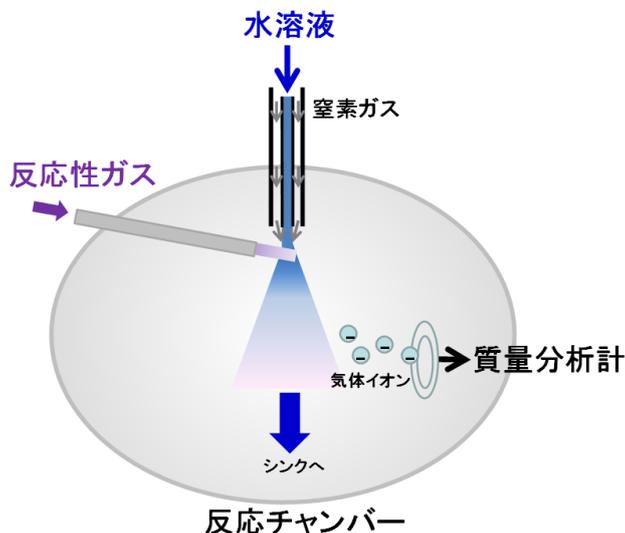


図 21 水の表面で起こる反応を測定する手法の模式図

2.2.3 結果と考察

2.2.3.1 モノテルペンとオゾンとの反応系

上記の気液界面計測質量分析装置を用いて、モノテルペン類（ α -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピノレン、*d*-リモネン、 α -ピネン）とオゾンの液滴表面での反応について、研究を行った。モノテルペン（ $C_{10}H_{16}$ ）と塩化ナトリウムを水：アセトニトリル（体積比 1：4）水溶液に溶解させて、ネブライザーによってマイクロジェットとして反応チャンバーに噴射する³⁶⁾。アセトニトリルはモノテルペンを溶解させるため、また実際のエアロゾルに含まれる有機物の疑似構成成分として用いた。マイクロジェットの垂直方向から気体のオゾンガスを吹き付け、気液界面でクリーギー中間体（Criegee intermediates, CIs）を生成させる。反応後、マイクロジェットに含まれる液滴の気液界面に存在する化学種が選択的に気相に放出され、質量分析計に取り込まれる。深さ約 1 nm の気液界面で起こる反応による生成物を質量分析法で直接検出した^{32,34,35,37,38)}。溶液に塩化ナトリウムを加えておくことで、CIs の反応で生成するヒドロペルオキシド（-OOH 基を持つ化合物）を直接検出できる³⁹⁾。

図 22 に α -テルピネン（液体）+オゾン（気体）の不均一反応によって気液界面に生成した生成物の質量スペクトルを示す。 α -テルピネン由来の CIs は気液界面に存在する水分子（ H_2O ）と反応し、 α -ヒドロキシヒドロペルオキシド（ α -HHs）を生成することが明らかになった³⁶⁾。モノテルペン由来の CIs の表面反応を調べることに成功したのは、本研究が世界で初めてである。 α -HHs は同じ炭素に -OOH 基と -OH 基が結合した化合物である。CIs の反応生成物であるヒドロペルオキシドは、塩化物イオン Cl^- との親和性が高く、中性のヒドロペルオキシドが塩化物錯体（ $M + Cl^-$ ）として質量分析法で検出される³⁹⁾。質量電荷比（ m/z ）237；239 の信号は、質量が 136（ α -テルピネン）+ 48（オゾン）+ 18（水）+ 35；37（塩化物イオン）= 237；239 の α -HH- Cl^- 錯体の信号である。その他にも α -テルピネン、テルピノレン、*d*-リモネン、 α -ピネン由来の CIs と水の気液界面反応でも同様の α -HHs が生成することが明らかになった³⁶⁾。また、ピノン酸を添加する実験では、上記の 5 種類のモノテルペンのうち、 α -テルピネン由来の CIs とのみ反応が起こることが明らかになった。気相においては、「CIs + カルボン酸」の反応は構造に依存せず非常に速いことが示唆されている⁴⁰⁾が、水の表面では CIs の分子構造に強く依存する可能性が初めて示された。

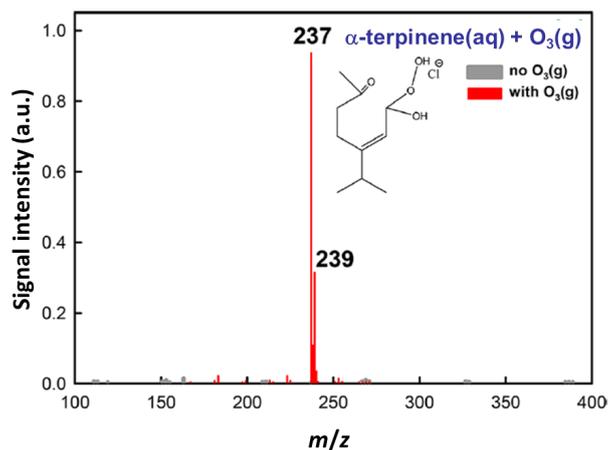


図 22 α -テルピネン (液) + オゾン (気) の不均一反応によって気液界面に生成した生成物の質量スペクトル。
灰色：オゾン無し、赤色：オゾン有り。

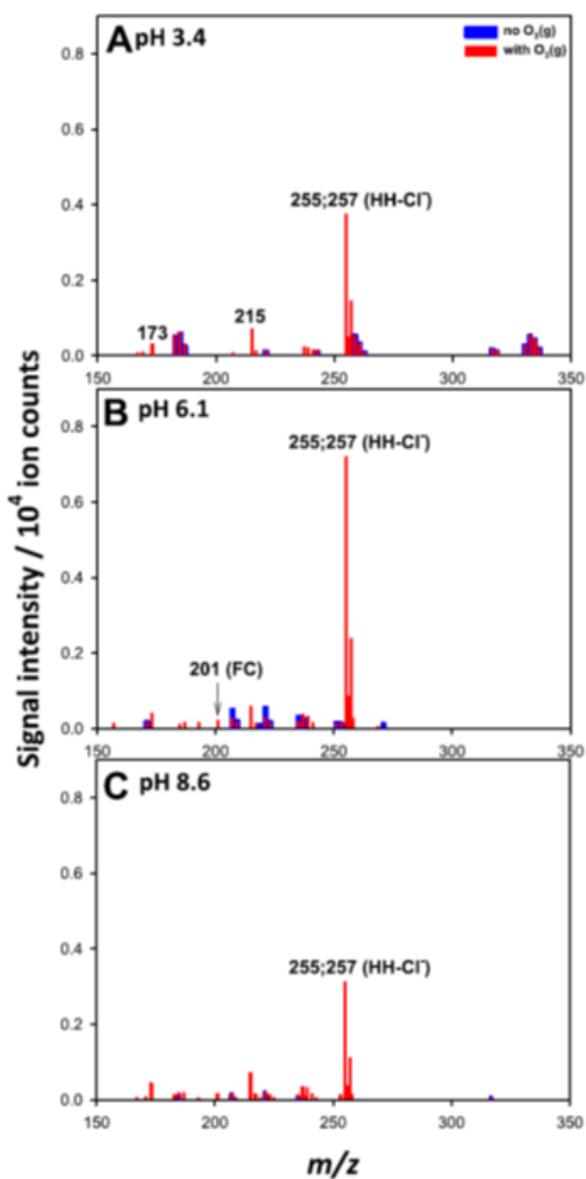


図 23 各 pH における α -テルピネオール (液) + オゾン (気) の不均一反応によって気液界面に生成した生成物の質量スペクトル

次に α -テルピネオールとオゾンの水滴表面での反応生成物の pH 依存性について調べた⁴¹⁾。図 23 に pH 3.4、6.1、8.6 の時の α -テルピネオールとオゾンの気液界面で起こる反応生成物の質量スペクトルを示す。いずれの場合も α -HHs が主な生成物として検出された。pH を 1 ~ 11 と変化させても、イオンの表面への物理的吸着による影響はあるものの、 α -HHs の生成は液中 pH = 1 ~ 11 の広範囲で起こることが明らかになった (図 24)。液中 pH が CIs の表面反応に及ぼす影響を調べた研究は本研究が世界で初めてである。本結果から、実大気に存在するエアロゾルの pH 範囲においては、pH 変化によって CIs の反応機構が大きく異なることはないと推測される。

また、 α -テルピネオールとオゾンの反応系で温度を変える実験を行った結果、5℃、25℃で主要生成物に違いは見られなかった。

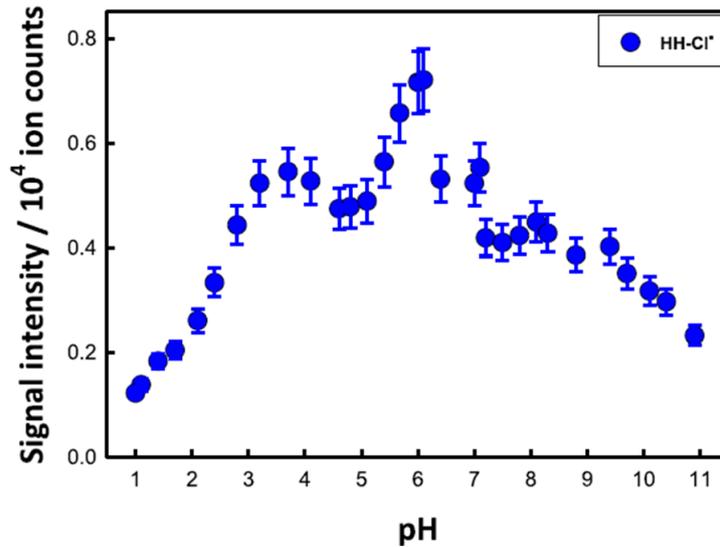


図 24 α -テルピネオール (液) + オゾン (気) の不均一反応によって気液界面に生成した α -HHs 生成物の信号強度と溶液中 pH の相関図

2.2.3.2 モノテルペンと OH との反応系について

気液界面計測質量分析装置に YAG レーザー (Nd^{3+} : YAG laser, LOTIS TII, LS-2131M-10 with a harmonic generator assembly HG-TF, pulse duration 8 ± 1 ns, diameter 10.0 ± 1.0 mm, beam divergence ≤ 1.5 mrad, 10 Hz) を照射できる実験システム⁴²⁾を構築し、液体カンファ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) と気体 OH の不均一反応で気液界面に生成する生成物を調べた。気体 OH は、気体の O_3 に 266 nm のパルスレーザー光を照射し生成する O (¹D) と水蒸気の反応で発生させた。カンファはモノテルペン類の中でも水への溶解度が高く、またオゾンとの反応性が低いため OH の反応系に使用した。本実験では、カンファのサンプルに塩化ナトリウムを加えておくことで、カンファと中性の生成物に Na^+ が付加したアダクトの正イオン信号が検出された。図 25 にカンファ (液) + OH (気) の不均一反応で水の表面に生成する生成物の質量スペクトルを示す。ペルオキシラジカル (RO_2) とアルコキシラジカル (RO) の β 開裂、ペルオキシラジカル ($\text{R}'\text{O}_2$) 生成といった一連の酸化反応が非常に速く起こることがわかった (図 26)。本結果は、水の表面では、わずか 10 μs の反応時間の間に 3 ステップの反応が起こっていることを意味する。水の表面におけるカンファの OH 酸化反応を調べた研究は本研究が世界で初めてである。

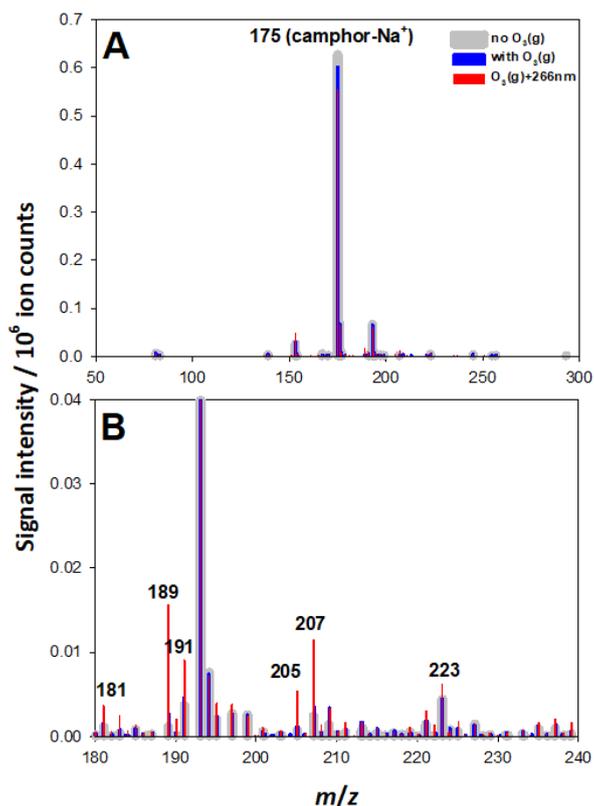


図 25 (A) カンファ (液) + O₂ (気) O₂/O₃ (気)、O₂/O₃/OH (気) の不均一反応によって気液界面に生成した生成物の質量スペクトル。それぞれ灰色、青色、赤色で示す。(B) *m/z* 180-240 の領域を拡大した質量スペクトル

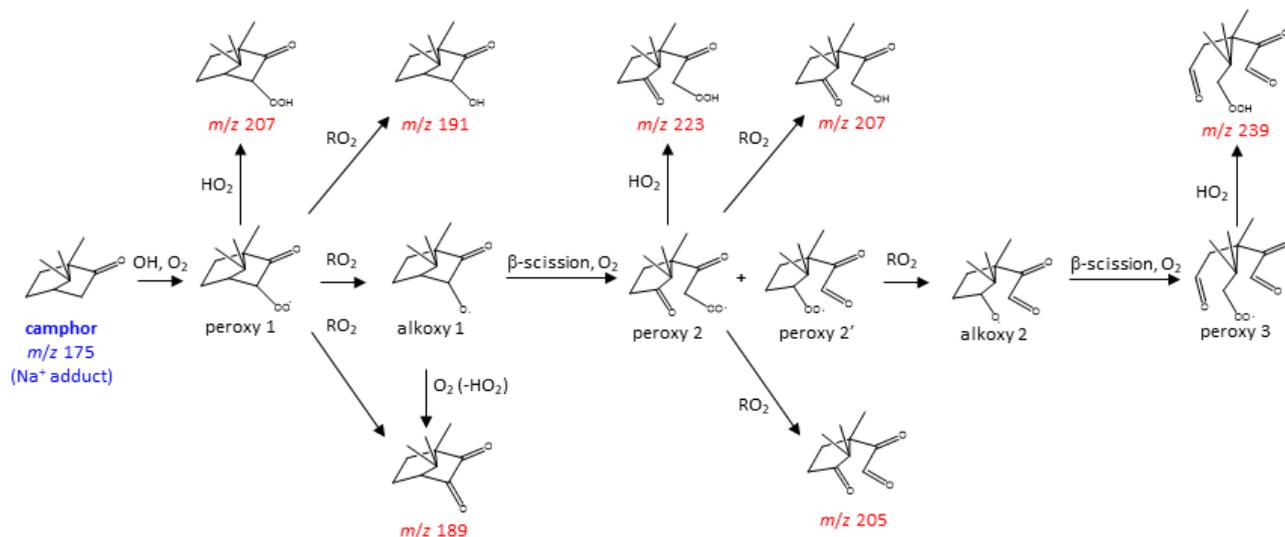


図 26 カンファ (液) + OH (気) の不均一反応メカニズム。赤字が実際に質量スペクトルとして検出された生成物。中性の生成物に Na⁺ が付加したアダクトとして検出された。

本結果は、水の表面では RO₂ + RO₂ (R'O₂) の反応が非常に速く進むことを示唆している。通常、気相において RO₂ + RO₂ (R'O₂) の反応は遅く、液相では速いことが知られている。このことから、水の表面で起こる RO₂ の反応には、ROOOOR (R') 中間体の安定性に溶媒 (水) が関与していることが示唆された。また、本結果はピノン酸 (液) + OH (気) やオクタン酸 (液) + OH (気) を調べた先行研究の結果と概ね一致しているが⁴²⁻⁴⁴⁾、カンファの場合は、RO₂ ラジカル自体が検出されないなどの相違点も見られた。これは、カンファ由来の RO₂ の反応がカルボン酸由来 RO₂ の物より

も速く、瞬時に別の生成物（図 26 の赤字参照）に変換されていることを示唆していると考えられる。

一方で、温度を変化させる実験を行ったところ、5℃と25℃で生成物の違いは見られなかった。本結果から、実大気の温度範囲においては温度変化によってモノテルペン（液）+ OH（液）の反応機構が大きく異なることはないと推測される。

2.2.3.3 有機硫酸エステルの生成について

サブテーマ1で硫酸酸性シード粒子での実験で生成が確認された有機硫酸エステルが、表面反応で生成するかを調べる実験を行った。硫酸水溶液をマイクロジェットとしてチャンバーに導入し、アルコール（オクタノール）、アルデヒド（オクタナール）、エポキシド（ α -ピネンオキシド）の気体をそれぞれ吹き付け、マイクロジェットの表面に生成する生成物を正イオンと負イオン質量分析法で検出した。また比較実験として、ガラスのバイアル中で「硫酸 + オクタノール」などの化学種を混ぜ合わせ溶液反応を起こし、その生成物を質量分析法で検出する実験も行った。その結果、アルコール、エポキシドの反応系において、有機硫酸エステルは表面反応でのみ生成することを確認した。図 27 に 1mM 硫酸（液）+オクタノール（気）の不均一反応で水の表面にできる生成物の負イオン質量スペクトルを示す。水の表面では 10 μ s という非常に短い時間スケールで、「オクタノール ($C_8H_{17}OH$, 分子量 (MW) 130) + 硫酸イオン (HSO_4^- , m/z 97) \rightarrow 硫酸エステル ($C_8H_{17}OSO_4^-$, m/z 209) + 水 (H_2O , MW18)」の反応が起こることが示された。本結果は、サブテーマ1で硫酸酸性シード粒子での実験で観測された有機硫酸エステルの一部が非常に速い表面反応で生成している可能性を示唆している。また、温度を変化させる実験においては、低温（5℃）の時ほど、有機硫酸エステルの信号が大きくなることがわかった（図 27）。

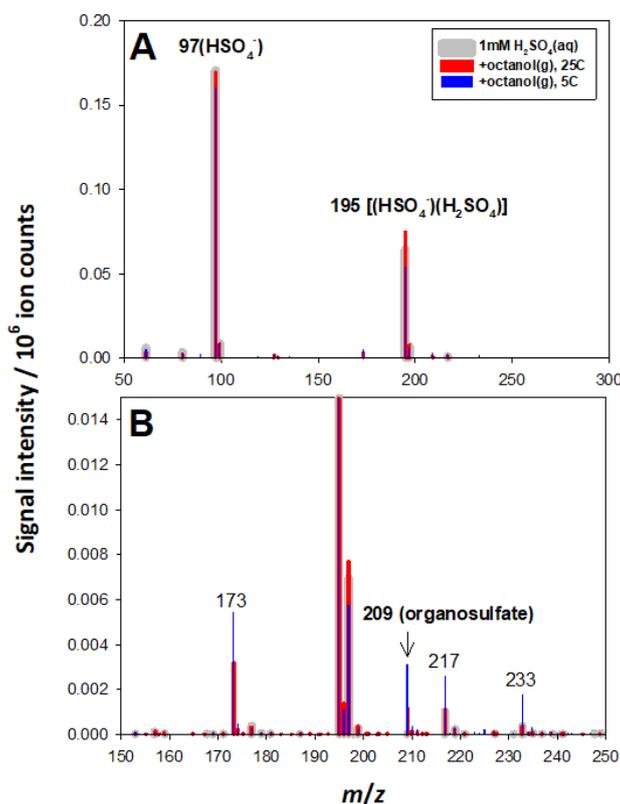


図 27 (A) 1 mM 硫酸水溶液（液）+オクタノール（気）の不均一反応によって気液界面に生成した生成物の質量スペクトル。1mM 硫酸水溶液のみ、オクタノールを吹き付け（25℃、5℃）の質量スペクトルをそれぞれ灰色、赤色、青色で示す。(B) m/z 150-250 の領域を拡大した質量スペクトル

一方で、アルデヒドに関しては有機硫酸エステル由来のシグナルが検出されなかった。これは水の表面に吸着したアルデヒドは硫酸イオンと反応するよりも速く水と反応して、ジェミナルジオールに変換されているからと推測される。また、比較実験として行った溶液反応では、数分～数時間の時間スケールでエステル化生成物、ヘミアセタール生成物の生成を確認した。

2.2.4 まとめ

水滴表面で起こる反応を測定できる独自の実験手法を用いて、モノテルペン類 (α -テルピネン、 γ -テルピネン、テルピノレン、*d*-リモネン、 α -ピネン) とオゾンの液滴表面での反応について室温で研究を行った。上記の5種類モノテルペン由来のCIsは水の表面に存在する水分子 (H_2O) と反応し、 α -ヒドロキシヒドロペルオキシド (α -HHs) を生成することが明らかになった³⁸⁾。モノテルペン由来のCIsの表面反応を調べることに成功したのは、本研究が世界で初めてである。また、ピノン酸を添加する実験では、上記の5種類のモノテルペンのうち、 α -テルピネン由来のCIsとのみ反応が起こることが明らかになった。気相においては、「CIs + カルボン酸」の反応は構造に依存せずに非常に速いことが示唆されているが、水の表面ではCIsの反応はCIsの構造に強く依存する可能性が初めて示された。

α -テルピネオールとオゾンの水滴表面での反応生成物のpH依存性について調べた。pHを1～11と変化させても、イオンの表面への物理的吸着による依存性がみられたが、主要生成物である α -HHsの生成量が桁で変わることはなかった。液中pHがCIsの表面反応に及ぼす影響を調べた研究は本研究も世界で初めてである。大気中に存在するエアロゾルのpH範囲においては、pH変化によってCIsの反応機構が大きく異なることはないと推測された。また、 α -テルピネオールとオゾンの反応系で温度を変える実験を行ったが、5℃、25℃で主要生成物に影響は見られなかった。

上記の水の表面で起こる反応を測定する手法にパルスレーザー光を照射できるシステムを構築し、モノテルペンの一種であるカンファ (液) とOH (気) の反応の研究を行った。ペルオキシラジカル (RO_2) とアルコキシラジカル (RO) の β 開裂、ペルオキシラジカル ($\text{R}'\text{O}_2$) 生成が速く起こり、数10 μs の反応時間の間に3ステップの反応が起こっていることを明らかにした。水の表面におけるカンファのOH酸化反応を調べた研究は本研究が世界で初めてである。一方で、温度を変化させる実験を行ったところ、5℃と25℃で生成物の違いは見られなかった。本結果から、実大気の世界範囲においては温度変化によってモノテルペン (液) + OH (液) の反応機構が大きく異なることはないと推測される。

有機硫酸エステルが表面反応で生成するかを調べる実験を行った。硫酸水溶液をマイクロジェットとしてチャンバーに導入し、アルコールなどの気体をそれぞれ吹き付け、水の表面に生成する生成物を正イオンと負イオン質量分析法で検出した。また比較実験として、バイアル中で硫酸+オクタノールなどの化学種を混ぜ合わせ溶液反応を起こし、その生成物を質量分析法で検出する実験も行った。その結果、水の表面では10 μs という非常に短い時間スケールでもオクタノール ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$, MW130) + 硫酸イオン (HSO_4^- , m/z 97) \rightarrow 硫酸エステル ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_4^-$, m/z 209) + 水 (H_2O , MW18) の反応が特異的に起こることが示された。本結果は、サブテーマ1で硫酸酸性シード粒子での実験で観測された有機硫酸エステルの一部が非常に速い表面反応で生成している可能性を示唆している。また、温度を変化させる実験においては、低温 (5℃) の時ほど、有機硫酸エステルの信号が大きくなることがわかった。

2.3 サブテーマ3：実大気サンプル分析による低揮発性有機化合物の検出と生成機構の推定

2.3.1 目的と経緯

温度可変チャンバー実験によって植物由来 SOA 中に有機硫酸塩及びオリゴマー等の低揮発性有機化合物が検出された。本サブテーマでは、これらの低揮発性有機化合物が、実際に、大気エアロゾル試料から検出されることを確認するために、中国の峨眉山や北海道の苫小牧など都市に隣接した森林地帯ならびに北京や成都など都市部の大気中で採取されたエアロゾル試料の化学分析を行った（図 28）。SOA 中の有機硫酸及びオリゴマーは、気相酸化で生成した含酸素有機物が粒子中に取り込まれ、液相または界面における酸触媒反応やラジカル反応を経由して生成すると考えられている。もしも大気エアロゾル中に植物由来有機硫酸及びオリゴマーが検出されれば、大気中での低揮発性有機化合物の生成機構に関する情報を得ることが可能である。

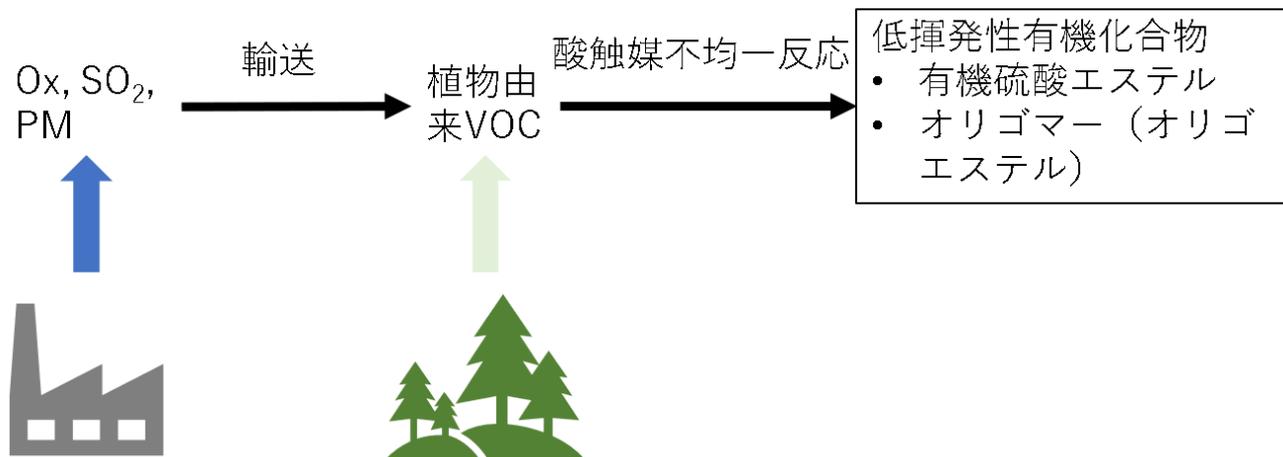


図 28 大気中で起こることが予想される植物由来 VOC からの低揮発性有機化合物の生成過程

本サブテーマの目的は、(1) 本課題で研究対象とした植物由来 SOA 中の低揮発性有機化合物が大気中に存在することを確かめ、もし存在するとしたら (2) 室内実験から示唆される低揮発性有機化合物の生成機構を、大気中での低揮発性有機化合物の挙動によって検証することである。

2.3.2 方法

本研究では、大気エアロゾルの試料を、東アジアの 4 地点において採取した。採取したエアロゾル試料は、有機溶媒によって抽出された。抽出物の内部標準法による定量化学分析を、国立環境研究所に設置した液体クロマトグラフ質量分析装置（島津製作所、LCMS 2020）を用いて実施した。

2.3.2.1 エアロゾル試料の観測地点及び各地点における採取方法

大気エアロゾル試料の採取場所は、中国の北京、成都、及び峨眉山ならびに国内の苫小牧であった（図 29）。峨眉山及び苫小牧は都市に隣接した森林地帯であり、北京及び成都はいずれも大都市である。中国の大気試料の採取には中国科学院大気物理学研究所の、苫小牧の大気試料の採取には北海道大学低温科学研究所の協力を得て実施された。大気エアロゾルは、有機物の不純物を取り除くためにあらかじめ加熱処理された石英繊維フィルターに、エアサンプラーを用いて採取された。インパクタを用いて粗大粒子を除去し、微小粒子のみを採取した。



図 29 本研究で分析した大気エアロゾル試料の採取場所

北京

中国科学院大気物理学研究所 (39°58'N、116°22'E) においてエアロゾルの採取を実施した⁴⁵⁾。エアサンプラーは地上建屋に設置された。2.5 μm 以上の粒子をカットするためのインパクトを用いて、1132 L min⁻¹ の流速のエアサンプラーを用いて、フィルター上に粒子を採取した。2016年6月20日8:00より同年7月20日6:00までの期間観測を行った。フィルターは一日二回交換され、昼間のサンプルと夜間のサンプルを得た。全部で59の試料を得た。

成都

成都工科大学 (30°40' N、104°08' E) においてエアロゾルの採取を実施した。エアサンプラーは4階建て建屋の屋上に設置された⁴⁶⁾。2.5 μm 以上の粒子をカットするためのインパクトを用いて、1131 L min⁻¹ の流速のエアサンプラーを用いて、フィルター上に粒子を採取した。2016年6月20日8:08より同年7月20日18:11までの期間観測を行った。フィルターは一日二回交換され、昼間のサンプルと夜間のサンプルを得た。全部で61の試料を得た。

峨眉山

峨眉山山頂 (29°52'N、103°33'E、3080 m a.s.l.) においてエアロゾルの採取を実施した⁴⁷⁾。2.5 μm 以上の粒子をカットするためのインパクトを用いて、960 L min⁻¹ の流速のエアサンプラーを用いて、フィルター上に粒子を採取した。2016年6月20日7:40より同年7月20日6:00までの期間観測を行った。フィルターは一日二回交換され、昼間のサンプルと夜間のサンプルを得た。全部で60の試料を得た。

苫小牧

北海道大学苫小牧研究林 (42°43'N、141°36'E) においてエアロゾルの採取を実施した。エアサンプラーは、林床から約18mのところ設置された⁴⁸⁾。0.95 μm 以上の粒子をカットするためのインパクトを用いて、961 L min⁻¹ の流速のエアサンプラーを用いて、フィルター上に粒子を採取した。2013年1月22日11:50より同年12月26日10:23までの期間観測を行った。フィルターは7~12日に一回の割合で交換され、通年の試料を得た。全部で34の試料を得た。

2.3.2.2 フィルター試料の前処理と化学分析

分析前処理

大気エアロゾル試料の分析前処理方法と分析方法については、既報⁴⁹⁾にも説明がある。観測で得られたフィルター

の一部が分析のために用いられた。定量分析に用いるための内部標準のメタノール溶液を分析する各フィルターに添加した。有機硫酸の内部標準としてエチル硫酸ナトリウム- d_5 を、また、カルボン酸及びオリゴマーの内部標準としてアジピン酸- $^{13}C_6$ を用いた。内部標準を添加したフィルターに採取された有機物をメタノール溶媒中で超音波抽出した。抽出液にはフィルター由来の石英繊維の断片等不溶物が存在したため、不溶物をシリンジフィルタによって取り除いた。ロータリーエバポレータを用いて溶液の体積が数 mL になるまで抽出液の濃縮を行った。窒素気流下において抽出液をほぼ乾燥するまで濃縮した。濃縮された抽出物を分析溶媒であるメタノールギ酸水溶液に溶かした後、確実に溶解させるためさらに超音波処理した。このようにして得られた溶液を分析試料として用いた。

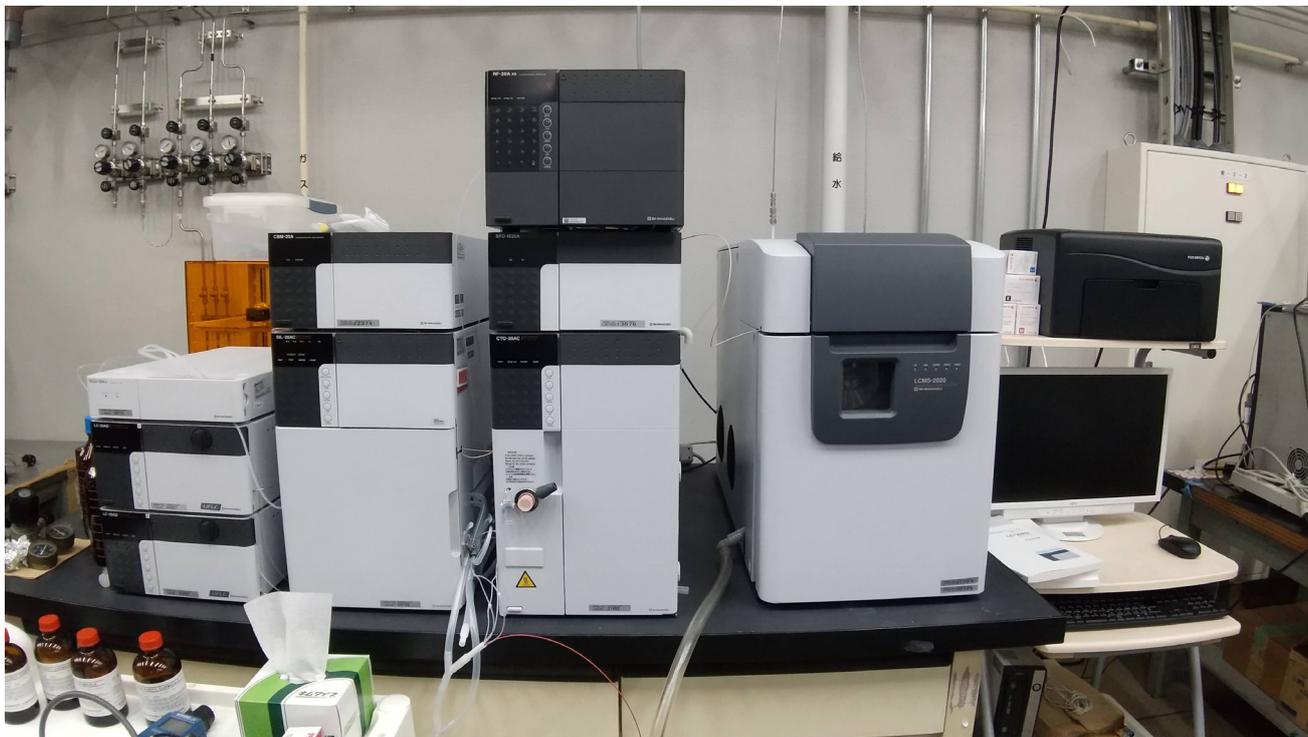
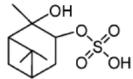
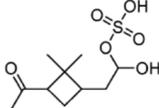
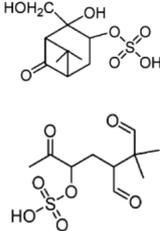
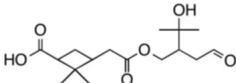
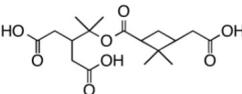


図 30 有機エアロゾルの分析に用いた液体クロマトグラフ質量分析計

液体クロマトグラフ質量分析

分析試料をオートサンプラにより液体クロマトグラフ装置 (図 30) に注入した。分離カラムとしてオクタデシルシリカゲルカラム (ジールサイエンス、ODS-3、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 、内径 3.0 mm ϕ 、長さ 150 mm) を用いた。移動相として A: ギ酸水溶液 (0.05%) 及び B: メタノールを用いた。移動相の流量は 0.5 mL min^{-1} であった。B 濃度を 10% (0 min) - 90% (30 min) - 90% (45 min) - 10% (50 min) - 10% (60 min) のように変化させた。カラムから溶出した分析物の可視紫外吸収スペクトルをフォトダイオードアレイ型分光器によって測定した後、分析物の質量分析を行った。分析物をエレクトロスプレーイオン化によって負イオン化して真空槽に導入した。導入された負イオンは、四重極型質量分析計によって質量分析された。質量分析に関しては、 m/z 50 ~ 500 の範囲においてスキャン測定を行った。このようにして、 m/z 50 ~ 500 の各 m/z に関するクロマトグラフが測定された。負イオン化において、各 m/z の信号は基本的に脱プロトン化イオンであると考えられる。したがって、各 m/z の信号は、分子量 ($MW = m/z + 1$) の化合物の信号に対応していると仮定してデータ解析を実施した。有機硫酸の代替標準としてエチル硫酸ナトリウム- d_5 を、また、カルボン酸及びオリゴマーの代替標準としてアジピン酸- $^{13}C_6$ を用いて、定量分析を行った。ある m/z に複数のクロマトピークがある場合には、それらのピークを合計して濃度を計算した。

表 10 本研究で大気エアロゾル中に検出された有機硫酸及びオリゴマー

有機硫酸	m/z 247 C ₁₀ H ₁₆ SO ₅ Surratt et al., 2008	m/z 249 C ₁₀ H ₁₈ SO ₅ Surratt et al., 2007	m/z 265 C ₁₀ H ₁₈ SO ₆ Surratt et al., 2007	m/z 279 C ₁₀ H ₁₆ SO ₇ Surratt et al., 2007
				
オリゴマー	m/z 311 C ₁₆ H ₂₄ O ₆ Zhang et al., 2015; Kristensen et al., 2017	m/z 313 C ₁₆ H ₂₆ O ₆ Zhang et al., 2015	m/z 357 C ₁₇ H ₂₆ O ₈ Zhang et al., 2015; Kristensen et al., 2017; Iinuma et al., 2021	m/z 383 C ₁₉ H ₂₈ O ₆ Kristensen et al., 2017
				

2.3.3 結果と考察

2.3.3.1 大気エアロゾル中に検出された低揮発性有機化合物

温度可変チャンバーによる植物由来 SOA 生成の室内実験で検出された有機硫酸及びオリゴマーは、北京や成都などのような都市部よりも、都市に隣接した森林地帯である峨眉山及び苦小牧において高濃度であった。以下では、主に峨眉山の結果について報告し、議論を行う。峨眉山で高濃度に検出された有機硫酸として、*m/z* 247、*m/z* 249、*m/z* 265、*m/z* 279 の化合物があった。また、峨眉山で高濃度に検出されたオリゴマーとして、*m/z* 311、*m/z* 313、*m/z* 357、*m/z* 383 の化合物があった。これらの有機硫酸やオリゴマーは、本研究課題だけでなく、既往研究^{30,50-52)}においても報告され、三種の有機硫酸と二種のオリゴマーについては分子構造が提案されている (表 10)。

m/z 249 は 2,3-ピナンジオールと硫酸の縮重によって生じる有機硫酸、*m/z* 265 はピノンアルデヒド水合物と硫酸の縮重によって生じる有機硫酸 (以下、ピノンアルデヒド有機硫酸と呼ぶ) と考えられている。また、*m/z* 279 は α -ピネンの高次の酸化物から生じる有機硫酸であると考えられている。さらに、*m/z* 357 はピン酸とジアテルペニル酸の縮重によって生じるオリゴマーであり、*m/z* 313 はピン酸と C7 アルコールの縮重によって生じるオリゴマーであると考えられている。

2.3.3.2 峨眉山における有機硫酸組成と温度の関係

峨眉山で観測された有機硫酸及びオリゴマーの濃度と気温の関係を調べた結果を図 31 に示す。いずれの有機硫酸の濃度も気温との間に逆相関がみられた。気温が高いほど有機硫酸の濃度が低下する傾向があった。オリゴマーの濃度も気温が高いほど低くなる傾向がみられたが、有機硫酸の場合ほど強い相関がみられなかった。同様な傾向は、昼間のデータを用いて整理した結果にも見られた。有機硫酸及びオリゴマーの濃度に関する温度依存性の決定要因として、排出、輸送、反応、ガス粒子分配が考えられる。

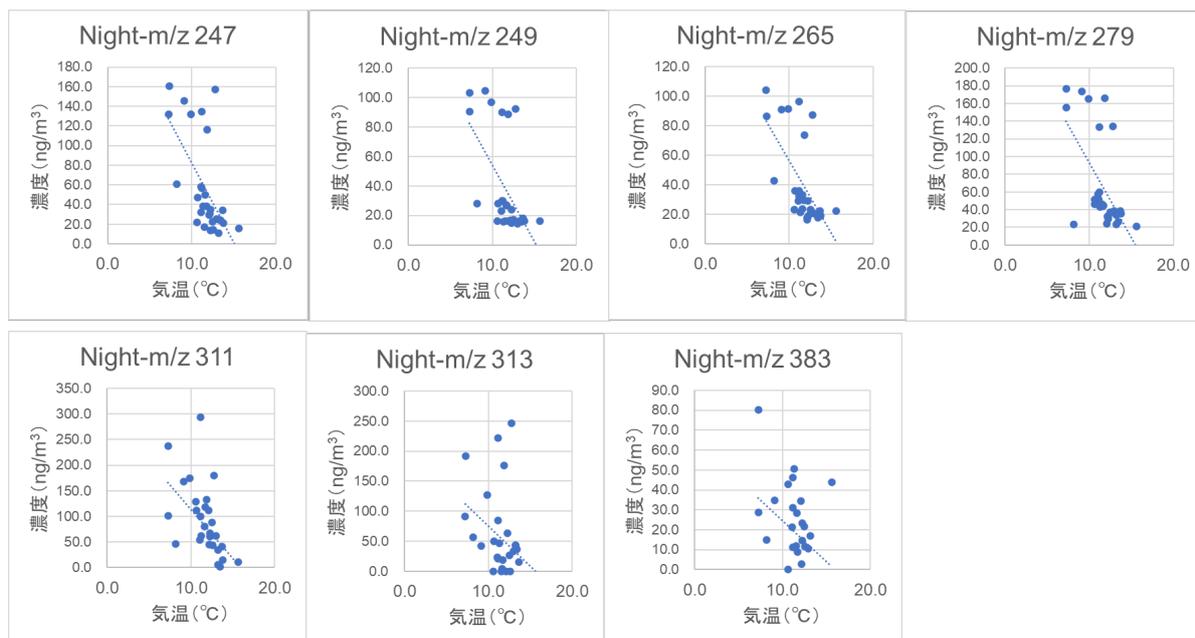


図 31 夜間の峨眉山で観測されたエアロゾル中の有機硫酸及びオリゴマー濃度と気温との相関

排出

前駆物質である α -ピネンの植物からの排出速度は気温が上昇するほど増加する。したがって観測結果を説明しない。

輸送

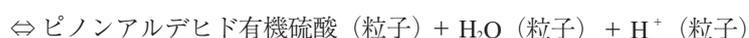
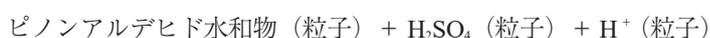
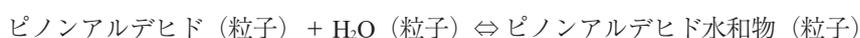
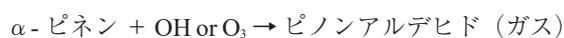
本研究の観測期間において、前半の6月下旬の気温よりも後半の7月中旬の方が高い傾向にあった。したがって、観測の前半に支配的だった気塊と後半とで違いがある可能性がある。本研究で分析したエアロゾル試料を峨眉山にて採取したZhaoら⁴⁷⁾が後方流跡線解析を実施した結果によれば、6月下旬から7月中旬の観測期間中はチベット方面（西）からの輸送が支配的であった。しかし、6月下旬の観測でのみ、チベット方面以外に成都方面（北東）からの輸送が全体の6%の頻度で起こっていた。6月下旬には、成都方面からの酸化剤や酸性エアロゾルを含む大気汚染の輸送が有機硫酸やオリゴマー生成の促進に関連していた可能性がある。

反応

有機硫酸及びオリゴマーの生成反応が、界面あるいは液相の酸触媒反応である場合、反応速度は正の温度依存性を示すと期待され、観測結果とは逆の傾向である。また、有機硫酸及びオリゴマーの生成反応が界面あるいは液相のラジカル反応である場合、反応速度の温度依存性は無視できると期待される。

ガス粒子分配

有機硫酸及びオリゴマーの生成において、有機硫酸やオリゴマー生成の中間体となる半揮発性有機化合物のガス粒子分配が反応を制御する可能性がある。例えば、 α -ピネンの酸化生成物のガス粒子分配によって、酸性粒子に酸化生成物が吸収され、酸性粒子表面あるいは内部において硫酸と反応することにより有機硫酸が生成すると考えられる。粒子表面あるいは内部の反応として、酸触媒反応を想定すると反応機構は以下のように書ける。



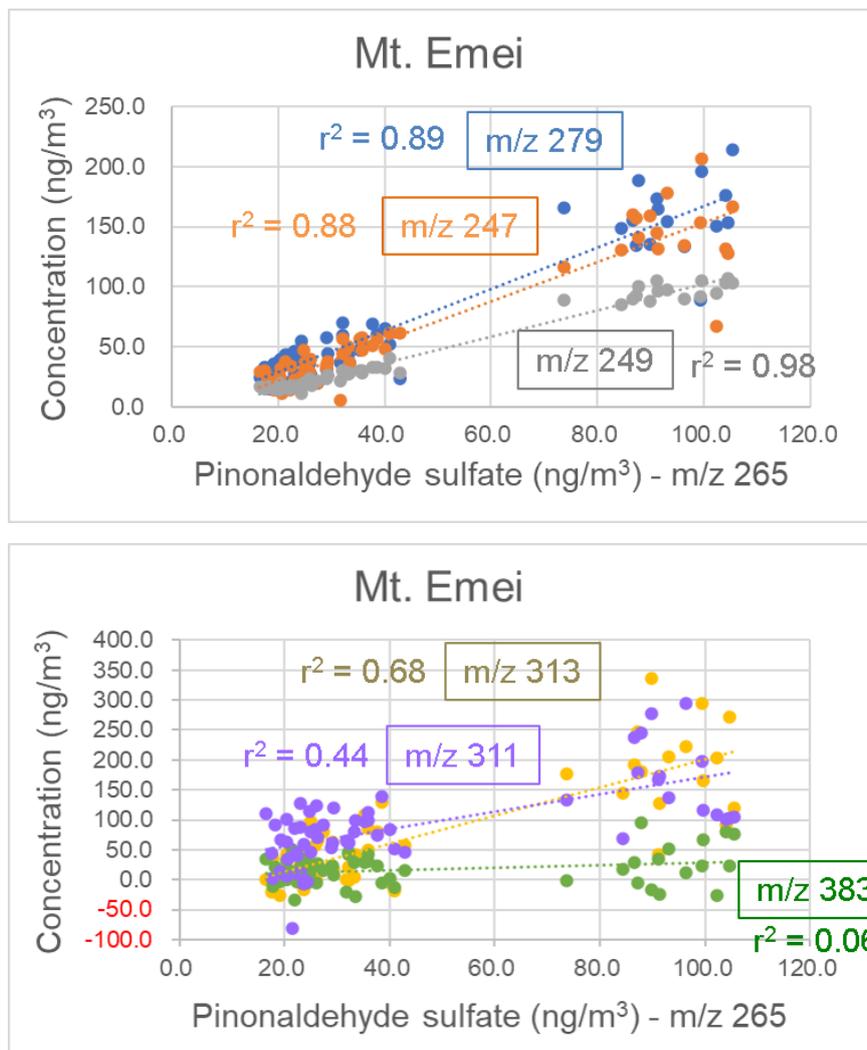


図 32 峨眉山で観測された m/z 265 濃度と（上）その他の有機硫酸及び（下）オリゴマー濃度との相関

オリゴマーの生成に関しては、一連の化学反応式において、 H_2SO_4 をピン酸のようなピネン酸化物の低揮発性有機化合物で入れ替えたものとモデル化することが可能である。m/z 249 の有機硫酸の前駆物質である 2,3 - ピナンジオール（飽和濃度 = $9,152 \mu\text{g m}^{-3}$ @ 25°C ; TGSC, 2021³³⁾）、m/z 265 の有機硫酸の前駆物質であるピノンアルデヒド（飽和濃度 = $176 \mu\text{g m}^{-3}$ @ 25°C ; Sato *et al.*, 2016⁵⁴⁾）、m/z 357 のオリゴマーの前駆物質であるテルペニル酸（飽和濃度 = $45 \mu\text{g m}^{-3}$ @ 25°C ; Sato *et al.*, 2016⁵⁴⁾）はいずれも半揮発性有機化合物であると考えられる。有機硫酸及びオリゴマーの生成は、低温になるほどガス粒子平衡が粒子側に移動することによって促進される可能性がある。

以上に述べた説明により、観測結果と気温の間に見られた相関は、互いに因果関係のない気温変化と発生源地域の変化によって説明されるか、有機硫酸及びオリゴマーの前駆物質のガス粒子分配によって説明されると考えられる。

2.3.3.3 峨眉山におけるオリゴマーと有機硫酸組成の関係

次に、温度可変チャンバー実験の結果で着目したピノンアルデヒド有機硫酸 (m/z 265) に着目した観測結果のデータ解析を行った。図 32 に、峨眉山で観測されたピノンアルデヒド有機硫酸とその他の SOA 由来低揮発性有機化合物との相関を調べた結果を示す。m/z 265 の濃度は、m/z 247、m/z 249 及び m/z 279 等の α -ピネン由来有機硫酸と良い相関を示した (図 32 上図)。この結果は、本研究の観測条件において有機硫酸の成分以外からの m/z 265 の信号への寄与を無視できることを示している。これは、言い換えれば、本研究の観測条件において m/z 265 の信号を代表的な有機硫酸

のマーカとして利用できることを示している。

また、 m/z 265 の濃度は、 m/z 311、 m/z 313 及び m/z 383 等の α -ピネン由来オリゴマーとも良い相関を示した（図 32 下図）。室内実験の条件において、オリゴマー分子は必ずしも酸性粒子の存在を必要としなかった。大気中でも同じことが言えるなら、有機硫酸が共存しないような条件でもオリゴマーが生成して良いはずである。しかし、実験結果は、有機硫酸とオリゴマーとの間に有意な相関があった。この結果から、本研究の観測条件においては、酸性粒子が関与するオリゴマー生成が重要であったと考えられる。

2.3.4 まとめ

本課題で研究対象とした植物由来 SOA に関連する有機硫酸及びオリゴマーが大気中に存在することを確かめ、大気中における有機硫酸及びオリゴマーの生成機構を調べるため、北京、成都、峨眉山、苦小牧において大気エアロゾルの野外観測を実施した。都市大気の影響を受ける森林地帯である峨眉山及び苦小牧において、高濃度の植物由来有機硫酸及びオリゴマーが観測された。峨眉山で観測された有機硫酸及びオリゴマーの濃度は、気温が低いほど高くなる傾向があった。近隣大都市である成都からの輸送の影響があったと考えられるたまたま気温が低い期間に有機硫酸及びオリゴマーの濃度が高まったか、有機硫酸及びオリゴマーの前駆物質のガス粒子分配が低温時に粒子側に移動したものと考えられる。峨眉山で観測されたピノンアルデヒド有機硫酸の信号はオリゴマーの信号との間に相関がみられた。室内実験では酸性粒子が存在しなくてもオリゴマーの生成が確認される一方で、大気観測で有機硫酸とオリゴマーの相関が高かった結果は、本研究の観測条件において酸性粒子が関与するオリゴマー生成が重要であることを示している。

Appendix：実大気フィルター試料分析の新しい試み

LC/MS 分析の際に吸収スペクトルのデータも取得し、OC 量で規格化された 320 nm での吸収量（相対値）を「エアロゾルの吸収性の指標」に用いた。図 33 に、中国試料における「エアロゾルの吸収性の指標」を気温で整理したものを示す。峨眉山の昼間の試料は夜間に比べ大きい傾向を見出した。峨眉山試料のエアロゾルは植物起源 VOC からのものが主と考えられるため、植物起源 VOC の光酸化で生成するエアロゾル成分に吸収性のものがあることが示唆された。

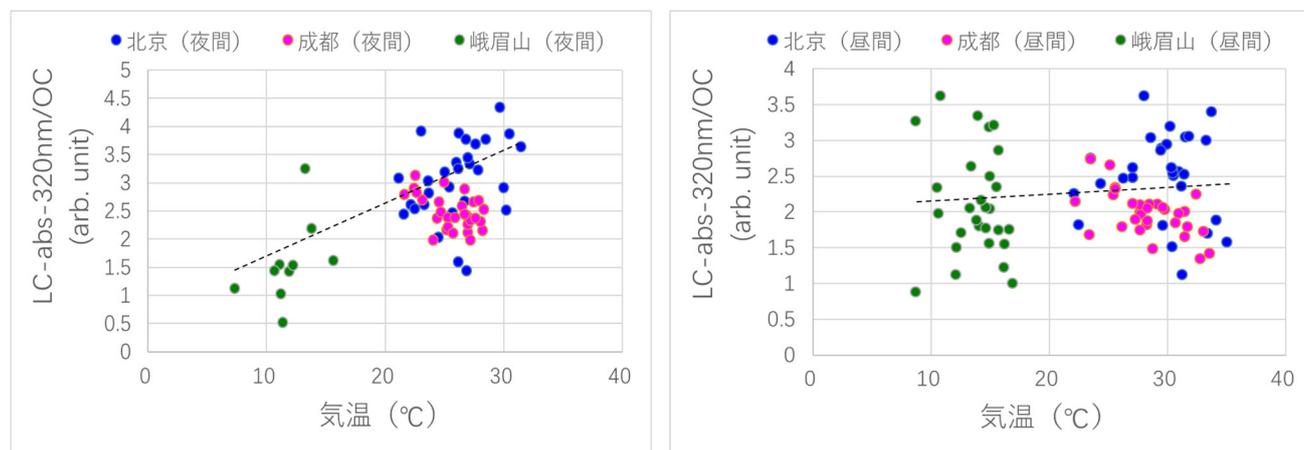


図 33 中国試料における「エアロゾルの吸収性の指標」を気温で整理したもの

大気エアロゾルをテフロンフィルターで捕集し、フーリエ変換型赤外分光法で、フィルターの透過スペクトルから、エアロゾルに含まれる有機化合物の官能基の量を求める手法が開発されている⁵⁵⁾。大気観測において大気粒子の捕集は、元素状炭素/有機炭素の量を測定できるように、石英繊維フィルターが用いられることが一般的である。今回の中国や苦小牧のフィルター試料もそうである。そこで、石英繊維フィルター試料でもエアロゾルに含まれる有機化合物の官能基の量を求めることができるようにするため、石英繊維フィルター試料を全反射-フーリエ変換型赤外分光法 (ATR-FTIR) で分析することを試みた。同じ大気試料を、テフロンフィルターと石英繊維フィルターで同時に捕集

し、それぞれ透過型と ATR 型で分析し、スペクトルの比較を行った。両者、類似であることがわかり、テフロンフィルターの値を真値として、石英繊維フィルターから得られた値に「ファクター」を掛ければよいと思われた。その手法で求められた OC 量を、EC/OC 計で得られた OC 量と比較したところ、概ね 1 対 1 の関係が得られ、本手法の妥当性を確認した。ATR-FTIR で得られたエアロゾルに含まれる有機化合物の官能基の量からエアロゾル内の有機化合物の O:C 比を導出することができ、エアロゾルの吸湿性の情報が得られる (O:C 比が高いものは吸湿性が高い)。図 34 に、中国試料における O:C 比を気温で整理したものを示す。植物起源 VOC の酸化で生成するエアロゾル (峨眉山の試料) の O:C 比は都市大気のものより高い傾向があり、さらに図では示していないが、湿度で整理すると、峨眉山や成都是北京と比べ湿度が高く、そのような湿度が高い地域では O:C 比は高めであることも見出した。

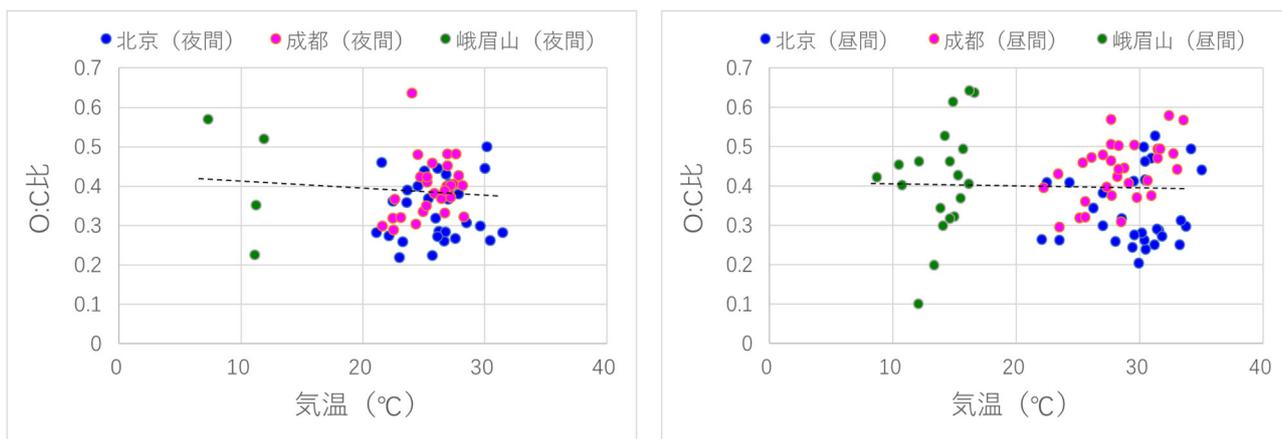


図 34 中国試料における O:C 比を気温で整理したもの

2.4 全体のまとめ

本研究では、SOA 生成過程での低揮発性成分の生成機構の理解を進め、SOA 生成モデルの精緻化を目指した研究を行った。モノテルペンの代表の α -ピネンのオゾン酸化と OH 酸化 (低 NO_x 条件) だけではあるが、チャンバー実験で、SOA 生成収率の温度依存性を調べることによって、モデルに入っている温度依存のパラメータ、蒸発エンタルピー (ΔH_{vap})、の検証を行うことができた。また、シード粒子の酸性度を変えた実験を行い (今回の実験ではシード粒子の酸性度 ($[\text{H}^+]$) が約 220 nmol m^{-3} のものと中性のものを比較した)、酸性時、最大で 10 ~ 30%、SOA 生成収率が增大することを見出した。SOA 生成モデルのモノテルペンの酸化過程には酸性度依存性はまだ入っていない。さらに、粒子の化学組成を調べることにより、酸性時に増える成分、逆に減少する成分を特定した。酸性時に増える成分としては、酸触媒不均一反応で生成したと考えられる低揮発性成分のダイマーエステルや有機硫酸エステルが主であることがわかった。このことから、低揮発性成分の生成機構の理解を深めることが、モデルの SOA 生成量の精緻化に繋がることが実証された。同時にわかったこととして、例えば、ヒドロペロキシサイド (ROOH) は酸触媒反応で分解されることが知られており、酸性時に、生成したとしても分解が起こることと考えられ、低揮発性成分でもその量が減る場合があることである。関連して、ダイマーエステルのようなオリゴマーを生成する反応は、基本的には可逆反応なので、条件次第では元に戻る (オリゴマーの分解) ことが起こりうる。オリゴマーの生成と分解の兼ね合いが、SOA 生成量に効いてくることから、オリゴマーの生成と分解過程を体系的に理解することが必要であることが今後の課題であるとわかった。

現時点では個別の反応をモデル化するのは現実的ではないため、本研究では総量が合うようなモデル化を提案した。既存粒子の酸性時の SOA 生成収率の増大ファクターをモデルで表現する方法として、モデル計算における粒子内の半揮発性成分から低揮発性成分への変換速度 (k) を増加させる方法を考案した。中性時、 $k = 2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で、酸性時、4 倍にすると今回の酸性時の SOA 生成収率の増大を説明することができた。ただし、今回調べてみて、粒子内の低揮発性成分の割合 ($\text{frac}_{\text{nvoc}}$) のほうの変化を十分説明できなかった点、また、シード粒子の量も関わってくる点が今後の課題として残った。

本研究では、現行の SOA 生成モデルには全く考慮されていないエアロゾル (水滴) 表面での酸化反応及び低揮発性成分の生成について調べた。エアロゾル (水滴) 表面での酸化反応は、モノテルペンについて、pH 依存性、温度依存性について、世界に先駆け調べた。pH 依存性については、pH を 1 ~ 11 と大きく変化させても、生成物が大きく変わらないことを見出した。温度依存については、5 ~ 25 °C の温度範囲では、生成物に変化はないことを確認した。一方、低揮発性成分の生成に関しては、サブテーマ 1 で見つかった硫酸酸性シード粒子存在下での有機硫酸エステルの生成に関して、酸触媒 “不均一反応” と考えられているが、本当にエアロゾル (水滴) 表面が関与しているのかに注目して調べた。エポキシサイドとアルコールで、有機硫酸エステルの生成が見られ、酸触媒 “不均一反応” で生成していることが証明された。本研究では、現象を捉えることに世界で初めて成功したが、どういうふうモデルに入れていくかは、今後検討が必要である。

今回、サブテーマ 1 と 2 の室内実験から、既存粒子が酸性の時に、ダイマーエステルや有機硫酸エステルのような低揮発性成分が増え、SOA 生成量が增大することがわかった。その痕跡が実大気試料で見つければ、室内実験と実大気を繋ぐ証拠となると考え、室内実験ではモノテルペンの実験を行ったため、森林からの影響が大きい試料と、参照として都市大気の試料を比較した。すると、有機硫酸エステルは既存粒子が酸性の時生成したと考えられるが、室内実験で酸性シード粒子時に増大したダイマーエステルと、森林試料では、正の相関がみられ、都市大気試料では相関がみられなかった。このことから、実大気試料でも、既存粒子が酸性の時、ダイマーエステルや有機硫酸エステルは同時に増加したことが確認され、実大気試料の「酸性度の指標」として、有機硫酸エステルだけでなく、ダイマーエステルも使えることがわかった。

以上から、モノテルペンの酸化過程だけではあるが、SOA 生成過程における低揮発性成分の生成過程に関し、SOA 生成収率や化学組成の環境要因 (気温や酸性度) 依存性の把握、エアロゾル表面での反応の関与の実証、室内実験結果の実大気試料での検証、が繋がった成果を得ることができたと考えている。また、温度とシード粒子の酸性度を変えて

SOA 収率を系統的に調べられる環境が整った点は大きく、SOA 生成に重要な他の VOC (人為起源) などに対しても、モデルで使用されている蒸発エンタルピーの値の検証も含め、今後このように系統的に調べていくことができる実験システムが完成した。さらに、シード粒子を入れた実験が可能になった結果、既存粒子に取り込まれるのと競合して起きる新粒子生成に関する面白い結果も得られ、新粒子生成の研究への発展も期待できる。しかし、今後改良していかなければいけない点も多く見つかった。SOA 生成収率の決定に際し、コンパクトなチャンバーを用いたがゆえに、ガスの低揮発成分の壁でのロスが大きかった。また、今回は湿度の依存性、酸性度の強弱の依存性、シード粒子の固体・液体の依存性などを見るまでには至らなかった。そして、ランプ照射実験では、恒温槽内の温度を制御できずに上昇したため、反応時間、反応条件に制限ができてしまった。今後の課題である。一方、酸性下の SOA 量の増大のモデル化に関して、粒子中の SVOC → NVOC の変換速度の増加で対応することを提案したが、酸性下で低揮発性のものができることを確認したので、方向性は間違っていないと思われる。しかし、低揮発性成分の割合も考慮したモデル化を今後検討していかなければいけないことがわかり、そこが課題である。その場合、モデルで計算される粒子の酸性度が正しいかどうかの検証も必要になると思われ、今回見出した「酸性度の指標」がそこで生きてくると思われる。

引用文献

- 1) Kanakidou M., Seinfeld J.H., Pandis S.N., Barnes I., Dentener F.J., Facchini M.C., Van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C.J., Swietlicki E., Putaud J.P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G.K., Winterhalter R., Myhre C.E.L., Tsigaridis, K., Vignati E., Stephanou E.G., Wilson J. (2005) Organic aerosol and global climate modeling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1053-1123.
- 2) Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys, M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D., Symigielski R., Wildt J. (2009) The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155-5236.
- 3) Volkamer R., Jimenez J.L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., Salcedo D., Molina L.T., Worsnop D. R., Molina M.J. (2006), Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters*, 33, L17811.
- 4) Shrivastava M., Cappa C.D., Fan J.W., Goldstein A.H., Guenther A.B., Jimenez J.L., Kuang C., Laskin A., Martin S.T., Ng N.L., Petaja T., Pierce J.R., Rasch P.J., Roldin P., Seinfeld J.H., Shilling J., Smith J.N., Thornton J.A., Volkamer R., Wang J., Worsnop D.R., Zaveri R.A., Zelenyuk A., Zhang, Q. (2017) Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. *Reviews of Geophysics*, 55, 509-559.
- 5) Shrivastava M., Easter R.C., Liu X., Zelenyuk A., Singh B., Zhang K., Ma P.-L., Chand D., Ghan S., Jimenez J.L., Zhang Q., Fast J., Rasch P.J., Tiitta P. (2015) Global transformation and fate of SOA: Implications of low-volatility SOA and gas-phase fragmentation reactions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 120, 4169-4195.
- 6) Carlton A.G., Bhave P.V., Napelenok S.L., Edney E.D., Sarwar G., Pinder R.W., Pouliot G.A., Houyoux M. (2010) Model Representation of Secondary Organic Aerosol in CMAQv4.7. *Environmental Science & Technology*, 44, 8553-8560.
- 7) Sato K., Fujitani Y., Inomata S., Morino Y., Tanabe K., Ramasamy S., Hikida T., Shimono A., Takami A., Fushimi A., Kondo Y., Imamura, T., Tanimoto H., Sugata, S. (2018) Studying volatility from composition, dilution, and heating measurements of secondary organic aerosols formed during alpha-pinene ozonolysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 5455-5466.
- 8) Sato K., Fujitani Y., Inomata S., Morino Y., Tanabe K., Hikida T., Shimono A., Takami A., Fushimi A., Kondo Y., Imamura T., Tanimoto H., Sugata, S. (2019) A study of volatility by composition, heating, and dilution measurements of secondary organic aerosol from 1,3,5-trimethylbenzene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 14901-14915.

- 9) Jang M., Czoschke N.M., Lee S., Kamens R.M.(2002) Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science*, 298, 814-817.
- 10) 例え ば、Beardsley R.L., Jang, M. (2016) Simulating the SOA formation of isoprene from partitioning and aerosol phase reactions in the presence of inorganics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 5993-6009.
- 11) Matsioka K., Sakamoto Y., Hama T., Kajii Y., Enami S. (2017) Reactive Uptake of Gaseous Sesquiterpenes on Aqueous Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121, 810-818.
- 12) 例え ば、Tan Y., Lim Y.B., Altieri K.E., Seitzinger S.P., Turpin B.J. (2012) Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 801-813.
- 13) Eddingsaas N.C., Loza C.L., Yee L.D., Chan M., Schilling K.A., Chhabra P.S., Seinfeld J.H., Wennberg, P.O. (2012) alpha-pinene photooxidation under controlled chemical conditions - Part 2: SOA yield and composition in low- and high-NOx environments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7413-7427.
- 14) Shiraiwa M., Yee L.D., Schilling K.A., Loza C.L., Craven J.S., Zuend A., Ziemann P.J., Seinfeld J.H. (2013) Size distribution dynamics reveal particle-phase chemistry in organic aerosol formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 11746-11750.
- 15) 例え ば、Lewandowski M., Jaoui M., Kleindienst T.E., Offenber J.H., Edney, E.O. (2007) Composition of PM_{2.5} during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina. *Atmospheric Environment*, 41, 4073-4083.
- 16) 例え ば、Takahama S., Davidson C.I., Pandis S.N. (2006) Semicontinuous measurements of organic carbon and acidity during the Pittsburgh air quality study: Implications for acid-catalyzed organic aerosol formation. *Environmental Science & Technology*, 40, 2191-2199.
- 17) Jang M., Cao G., Paul J. (2008) Colorimetric particle acidity analysis of secondary organic aerosol coating on submicron acidic aerosols. *Aerosol Science and Technology*, 42, 409-420.
- 18) Pathak R.K., Stanier C.O., Donahue N.M., Pandis S.N. (2007) Ozonolysis of alpha-pinene at atmospherically relevant concentrations: Temperature dependence of aerosol mass fractions (yields). *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112, D03201.
- 19) Kelly J.M., Doherty R.M., O'Connor F.M., Mann G.W. (2018) The impact of biogenic, anthropogenic, and biomass burning volatile organic compound emissions on regional and seasonal variations in secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 7393-7422.
- 20) Guenther A.B., Jiang X., Heald C.L., Sakulyanontvittaya T., Duhl T., Emmons L.K., Wang, X. (2012) The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. *Geoscientific Model Development*, 5, 1471-1492.
- 21) Deng Y., Inomata S., Sato K., Ramasamy S., Morino Y., Enami S., Tanimoto H. (2021) Temperature and acidity dependence of secondary organic aerosol formation from α -pinene ozonolysis with a compact chamber system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 5983-6003.
- 22) Akimoto H., Hoshino M., Inoue G., Sakamaki F., Washida N., Okuda M. (1979) Design and characterization of the evacuable and bakable photochemical smog chamber. *Environmental Science & Technology*, 13, 471-475.
- 23) Donahue N.M., Robinson A.L., Stanier C.O., Pandis S.N. (2006) Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semi-volatile organics, *Environmental Science & Technology*, 40, 2635-2643; Lane T.E., Donahue, N.M., Pandis, S.N. (2008) Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model. *Atmospheric Environment*, 42, 7439-7451.
- 24) Saha P.K., Grieshop A.P. (2016) Exploring divergent volatility properties from yield and thermodynamic measurements of secondary organic aerosol from alpha-pinene ozonolysis. *Environmental Science & Technology*, 50, 5740-5749.

- 25) Saathoff H., Naumann K.H., Mohler O., Jonsson A.M., Hallquist, M., Kiendler-Scharr A., Mentel T.F., Tillmann R., Schurath U. (2009) Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of alpha-pinene and limonene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1551-1577.
- 26) Epstein S.A., Riipinen I., Donahue N.M. (2010) A Semiempirical Correlation between Enthalpy of Vaporization and Saturation Concentration for Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology*, 44, 743-748.
- 27) Hilal S.H., Karickhoff S.W., Carreira L.A. (2003) Prediction of the vapor pressure boiling point, heat of vaporization and diffusion coefficient of organic compounds. *QSAR & Combinatorial Science*, 22, 565-574.
- 28) Li Y., Poschl U., Shiraiwa M. (2016) Molecular corridors and parameterizations of volatility in the chemical evolution of organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3327-3344.
- 29) Seubold F.H., Vaughan W.E. (1953) Acid-catalyzed decomposition of cumene hydroperoxide. *Journal of the American Chemical Society*, 75, 3790-3792.
- 30) Zhang X., McVay R.C., Huang D.D., Dalleska N.F., Aumont B., Flagan R.C., Seinfeld J.H. (2015) Formation and evolution of molecular products in alpha-pinene secondary organic aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 112, 14168-14173.
- 31) Enami S., Fujii T., Sakamoto Y., Hama T., Kajii Y. (2016) Carboxylate Ion Availability at the Air-Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120, 9224-9234.
- 32) Enami S., Colussi A.J. (2013) Long-range specific ion-ion interactions in hydrogen-bonded liquid films. *The Journal of Chemical Physics*, 138, 184706.
- 33) Enami S., Colussi A.J. (2013) Long-range Hofmeister effects of anionic and cationic amphiphiles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117, 6276-6281.
- 34) Enami S., Hoffmann M.R., Colussi A.J. (2010) Proton Availability at the Air/Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 1599-1604.
- 35) Enami S., Sakamoto Y., Colussi A.J. (2014) Fenton chemistry at aqueous interfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111, 623-628.
- 36) Qiu J., Ishizuka S., Tonokura K., Colussi A.J., Enami, S. (2018) Reactivity of Monoterpene Criegee Intermediates at Gas-Liquid Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122, 7910-7917.
- 37) Ruiz-Lopez M. F., Francisco J. S., Martins-Costa M.T.C., Anglada J.M. (2020) Molecular reactions at aqueous interfaces. *Nature Reviews Chemistry*, 4, 459-475.
- 38) Ingram A.J., Boeser C.L., Zare, R.N. (2016) Going beyond electrospray: mass spectrometric studies of chemical reactions in and on liquids. *Chemical Science*, 7, 39-55.
- 39) Enami S., Colussi A.J. (2017) Criegee Chemistry on Aqueous Organic Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 8, 1615-1623.
- 40) Khan M.A.H., Percival C.J., Caravan R.L., Taatjes C.A., Shallcross D.E. (2018) Criegee intermediates and their impacts on the troposphere, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 20, 437-453.
- 41) Qiu J., Ishizuka S., Tonokura K., Sato K., Inomata S., Enami S. (2019) Effects of pH on Interfacial Ozonolysis of α -Terpineol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123, 7148-7155.
- 42) Enami S., Hoffmann M.R., Colussi A.J. (2014), In Situ Mass Spectrometric Detection of Interfacial Intermediates in the Oxidation of RCOOH(aq) by Gas-Phase OH-Radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118, 4130-4137.
- 43) Enami S., Sakamoto Y. (2016) OH-Radical Oxidation of Surface-Active cis-Pinonic Acid at the Air-Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120, 3578-3587.
- 44) Enami S., Hoffmann M.R., Colussi A.J. (2015) Stepwise Oxidation of Aqueous Dicarboxylic Acids by Gas-Phase OH Radicals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6, 527-534.

- 45) Ren H., Hu W., Wei L., Yue S., Zhao J., Li L., Wu L., Zhao W., Ren L., Kang M., Xie Q., Su S., Pan X., Wang Z., Sun Y., Kawamura K., Fu P. (2021). Measurement report: Vertical distribution of biogenic and anthropogenic secondary organic aerosols in the urban boundary layer over Beijing during late summer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 12949-12963.
- 46) Li X. D., Yang Z., Fu P., Yu J., Lang Y.-C., Liu D., Ono K., Kawamura, K. (2015). High abundances of dicarboxylic acids, oxo-carboxylic acids, and α -dicarbonyls in fine aerosols (PM 2.5) in Chengdu, China during wintertime haze pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 12902-12918.
- 47) Zhao Y., Ren H., Deng J., Li L., Hu W., Ren L., Yue S., Fan Y., Wu L., Li J., Sun Y., Wang Z., Akimoto H., Zeng X., Cheng Y., Kong S., Su H., Cheng Y., Kawamura K., Fu, P. (2020). High daytime abundance of primary organic aerosols over Mt. Emei, southwest China in summer. *Science of the Total Environment*, 703, 134475.
- 48) Müller A., Miyazaki Y., Tachibana E., Kawamura K., Hiura, T. (2017). Evidence of a reduction in cloud condensation nuclei activity of water-soluble aerosols caused by biogenic emissions in a cool-temperate forest. *Scientific Reports*, 7, Article No. 8452.
- 49) Xu Y., Miyazaki Y., Tachibana E., Sato K., Ramasamy S., Mochizuki, T., Sadanaga Y., Nakashima Y., Sakamoto Y., Matsuda K., Kajii, Y. (2020) Aerosol liquid water promotes the formation of water-soluble organic nitrogen in submicrometer aerosols in a suburban forest. *Environmental Science & Technology*, 54, 1406-1414.
- 50) Surratt J.D., Kroll J.H., Kleindienst T.E., Edney E.O., Claeys M., Sorooshian A., Ng N.L., Offenberg J.H., Lewandowski, M., Jaoui, M., Flagan R.C., Seinfeld, J.H. (2007). Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol. *Environmental Science & Technology*, 41, 517-527; Surrat, J.D., Gomez-Gonzalez Y., Chan A.W., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T.E., Edney E.O., Offenberg J.H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R.C., Seinfeld, J.H. (2008). Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112, 8345-8378.
- 51) Kristensen K., Jensen L.N., Glasius M., Bilde M. (2017). The effect of sub-zero temperature on the formation and composition of secondary organic aerosol from ozonolysis of alpha-pinene. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 19, 1220-1234.
- 52) Inuma Y., Ramasamy S., Sato K., Kołodziejczyk A., Szmigielski R. (2021). Structural characterisation of dimeric esters in α -pinene secondary organic aerosol using N₂ and CO₂ ion mobility mass spectrometry. *Atmosphere*, 12, 17.
- 53) TGSC, The Good Scents Company Information System, <http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1137981.html>, accessed in September, 2021.
- 54) Sato K., Jia T., Tanabe K., Morino Y., Kajii Y., Imamura T. (2016). Terpenylic acid and nine-carbon multifunctional compounds formed during the aging of β -pinene ozonolysis secondary organic aerosol. *Atmospheric environment*, 130, 127-135.
- 55) Reggente M., Höhn R., Takahama S. (2019) An open platform for Aerosol InfraRed Spectroscopy analysis - AIRSpec, *Atoms. Meas. Tech*, 12, 2313-2329.

[資料]

1 研究の組織と研究課題の構成

1.1 研究の組織

[A 研究担当者]

環境計測研究センター	猪俣 敏 江波進一
地域環境研究センター	佐藤 圭 森野 悠

(注) 所属・役職は年度終了時点のもの。

[B 協力研究者]

伏見暁洋	(環境計測研究センター)	(平成 30～令和元年度)
佐野友春	(環境計測研究センター)	(令和元～2年度)
高澤嘉一	(環境計測研究センター)	(令和元～2年度)
石塚紳之介	(環境計測研究センター)	
小森住美子	(環境計測研究センター)	(平成 30～令和元年度)
千葉美紀	(環境計測研究センター)	(平成 30～令和元年度)
Sathiyamurthi RAMASAMY	(地域環境研究センター)	
谷本浩志	(地球環境研究センター)	(令和 2年度)
Yange DENG	(地球環境研究センター)	(令和 2年度)
坂田明子	(地球環境研究センター)	(令和 2年度)
戸野倉賢一	(東京大学)	
Junting QIU	(東京大学)	
Pingqing FU	(Tianjin University, China)	(平成 30～令和元年度)
Hong REN	(Tianjin University, China)	(平成 30～令和元年度)
Siyao YUE	(Tianjin University, China)	(平成 30～令和元年度)
Satoshi TAKAHAMA	(Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Switzerland)	(平成 30～令和元年度)
Matteo REGGENTE	(Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, Switzerland)	(平成 30～令和元年度)
宮崎雄三	(北海道大学低温科学研究所)	(平成 30～令和元年度)
飯沼賢輝	(沖縄科学技術大学院大学)	(令和 2年度)

1.2 研究課題と担当者

サブテーマ 1 二次有機エアロゾルの生成収率及び揮発性分布の温度依存性とシード粒子の酸性度依存性の研究

猪俣 敏、森野 悠、佐藤 圭、佐野友春*、高澤嘉一*、谷本浩志*、Yange DENG*、小森住美子*、坂田明子*、飯沼賢輝*

サブテーマ 2 液滴表面で起こる不均一反応の温度・酸性度依存性の研究

江波進一、石塚紳之介*、戸野倉賢一*、Junting QIU*

サブテーマ 3 実大気サンプル分析による低揮発性有機化合物の検出と生成機構の推定

佐藤 圭、猪俣 敏、Sathiyamurthi RAMASAMY*、Pingqing FU*、Hong REN*、Siyao YUE*、Satoshi TAKAHAMA*、Matteo REGGENTE*、宮崎雄三*、伏見暁洋*、千葉美紀*

(注) *協力研究者

2 研究成果発表一覧

2.1 誌上発表

<雑誌>

発表者・(刊年)・題目・掲載誌・巻(号)・頁

【査読あり】

Qiu J., Ishizuka S., Tonokura K., Colussi A. J., Enami S. (2018) Reactivity of monoterpene Criegee intermediates at gas-liquid interfaces. *Journal of Physical Chemistry A*, 122, 7910-7917.

Qiu J., Ishizuka S., Tonokura K., Sato K., Inomata S., Enami S. (2019) Effects of pH on interfacial ozonolysis of α -terpineol. *Journal of Physical Chemistry A*, 123, 7148-7155.

Ramasamy S., Nakayama T., Imamura T., Morino Y., Kajii Y., Sato K.* (2019) Investigation of dark condition nitrate radical- and ozone-initiated aging of toluene secondary organic aerosol: Importance of nitrate radical reactions with phenolic products. *Atmospheric Environment*, 219, 117049.

Sekimoto K., Fukuyama D, Inomata S. (2020) Accurate identification of dimers from α -pinene oxidation using high-resolution collision-induced dissociation mass spectrometry. *J. Mass Spectrometry*, 55, e4508.

Morino Y., Sato K., Jathar, S. H., Tanabe, K., Inomata S., Fujitani Y., Ramasamy S., Cappa, C.D. (2020) Modeling the effects of dimerization and bulk diffusion on the evaporative behavior of secondary organic aerosol formed from α -pinene and 1,3,5-trimethylbenzene. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4, 1931-1946.

Ramasamy S., Nakayama T., Morino Y., Imamura T., Kajii Y., Enami S., Sato K. (2021) Nitrate radical, ozone and hydroxyl radical initiated aging of limonene secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment*, doi: 10.1016/j.aeaoa.2021.100102.

Deng Y., Inomata S., Sato K., Ramasamy S., Morino Y., Enami S., Tanimoto H. (2021) Temperature and acidity dependence of secondary organic aerosol formation from α -pinene ozonolysis with a compact chamber system. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21, 5983-6003.

Inomata S. (2021) New Particle Formation Promoted by OH Reactions during α -Pinene Ozonolysis. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5, 1929-1933.

【査読なし】

佐藤 圭 (2019) 有機物と大気中の粒子状物質 SPM からクラスターまで. *現代化学*, No.580, 42-45.

猪俣 敏 (2020) [最新のトピックス] 水素の分子内移動で開始するエアロゾル生成—実大気環境温度下で起こる「自動酸化」過程の解明へ—. *化学*, 75 (9), 66-67.

江波進一 (2020) エアロゾルのエイジングを研究する—大気中のエアロゾル粒子はどのように変質していくのか?—. *環境儀*, No.77.

2.2 口頭発表

発表者・(暦年)・題目・学会等名称・予稿集名・頁

江波進一 (2019) 大気圏マルチフェーズ化学. 京都大学生存圏研究所大気圏セミナー, 宇治 (招待講演).

Ramasamy S., Nakayama T., Imamura T., Morino Y., Kajii Y., Sato K. (2019) Investigation of dark condition nitrate radical- and ozone-initiated aging of toluene secondary organic aerosol. 5th International Workshop on Heterogeneous Kinetics Related to Atmospheric Aerosols. Guangzhou.

Inomata S. (2020) Investigation on temperature- and acidity-dependence of the formation of secondary organic aerosol. OIST-IAS Seminar, Onnason (Invited).

Deng Y., Inomata S., Sato K., Ramasamy S., Morino Y., Enami S., Tanimoto H. (2020) Investigation on temperature- and acidity-dependence of the formation of secondary organic aerosol from α -pinene ozonolysis. JpGU-AGU Joint Meeting 2020, AAS07-24, オンライン開催.

佐藤 圭, Ramasamy S., 猪俣 敏, 江波進一, 森野 悠 (2020) α -ピネン由来二次有機エアロゾル中に検出されるダイマーの生成過程. JpGU-AGU Joint Meeting 2020, AAS07-P27, オンライン開催.

Deng Y., Inomata S., Sato K., Ramasamy S., Morino Y., Enami S., Tanimoto H. (2020) Temperature and acidity dependence of secondary organic aerosol formation from α -pinene photooxidation under low NO_x conditions. 第25回大気化学討論会, S2-12, オンライン開催.

江波進一 (2020) 空気-水の境界相で起こるラジカル反応のメカニズム. レーザー学会学術講演会第40回年次大会, 仙台 (招待講演).

江波進一 (2020) 植物起源テルペンアルコールの多相反応. 土壌・植物・大気を跨ぐ物質の循環と機能に関するワークショップ, オンライン開催 (招待講演).

飯沼輝賢, 猪俣 敏, 佐藤 圭 (2021) Structural elucidation of α -pinene originating C₁₀H₁₇O₆S organosulfates from CCS values derived from ion mobility mass spectrometry and theoretical structural modelling, JpGU 2021, AAS05-08, オンライン開催.

関本奏子, 福山大輔, 猪俣 敏 (2021) 高分解能衝突誘起解離質量分析法を用いたテルペン二量体の精密同定, 第69回質量分析総合討論会, 2F-O10-1140, オンライン開催.

Iinuma Y., Inomata S., Sato K. (2021) Application of Trapped Ion Mobility Mass Spectrometry and Theoretical Structural Modelling for Characterization of Monoterpene Organosulfates in Laboratory Secondary Organic Aerosol, 第69回質量分析総合討論会, 3D-O14-1445, オンライン開催.

Deng Y., Inomata S., Sato K., Ramasamy S., Morino Y., Enami S., Tanimoto H. (2021) Temperature and acidity dependence of secondary organic aerosol formation from α -pinene oxidation: implication for SOA models, 16th IGAC Scientific Conference, JNC-6C, On-line.

国立環境研究所研究プロジェクト報告 第 140 号
NIES Research Project Report, No.140

(SR - 140 - 2021)

二次有機エアロゾル中の低揮発性成分の生成過程に関する研究
(所内公募型提案研究)
平成 30 ~ 令和 2 年度
Studies on the formation mechanisms of low-volatile compounds in
secondary organic aerosols
FY2018 ~ 2020

令和 4 年 3 月 31 日発行

編 集 国立環境研究所 編集分科会

発 行 国立研究開発法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16 番 2

E-mail: pub@nies.go.jp

Published by the National Institute for Environmental Studies

16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506 Japan

March 2022

組 版 株式会社 イ セ プ

〒305-0005 茨城県つくば市天久保 2 丁目 11-20

無断転載を禁じます

国立環境研究所の刊行物は以下の URL からご覧いただけます。
<https://www.nies.go.jp/kanko/index.html>