

大気化学研究会ニュースレター – No. 27 –

SUMMER 2012

The Japan Society of Atmospheric Chemistry (JSAC)

大気化学研究会からのお知らせ

第18回大気化学討論会のお知らせ

2012年度大気化学研究会奨励賞の候補者募集

第28回大気化学研究会運営委員会報告

大気化学研究会会員集会プログラム

日本地球惑星科学連合2012年大会「大気化学」セッション
開催報告**会員からのお知らせ・報告**

Planet Under Pressure 2012 国際会議 参加報告

第3回アジアにおける排出インベントリに関する国際ワークショップ
の開催報告**若手研究ショートレビュー**光解離反応における波長依存同位体分別 – 硫化カルボニルを
例にして –

同位体分別を用いた VOC 化学反応の研究

海外研究通信

南カリフォルニアでの有機エアロゾル研究



2012年連合大会大気化学セッション会場の様子。

大気化学研究会からのお知らせ

第18回大気化学討論会のお知らせ

原 圭一郎 (福岡大学 理学部地球圏科学科)

第18回大気化学討論会を福岡で開催します。ここ数年は大学・研究所などで開催する形式が続いておりましたが、今年は久しぶりに合宿形式で討論会を開催することとなりました。大気化学討論会は従来から対流圏から成層圏にかけての大気化学及び関連する分野の多数の研究者が集い、最新の研究成果発表に加え、活発な討論、意見・情報交換を行うことを目的としております。今年の討論会においても、多くの皆様の御参加・御発表をよろしくお願い申し上げます。

なお、討論会に関する詳細については、随時、大気化学研究会のメーリングリストでご連絡するとともに、大会ホームページに掲載いたします。

第18回大気化学討論会

大会ホームページ:

<http://www.se.fukuoka-u.ac.jp/geophys/am/T18SAC/>

主催: 大気化学研究会・福岡大学・名古屋大学太陽地球環境研究所

日程: 2012年11月6日(火)～8日(木)

場所: 原鶴温泉

パーレンス小野屋: <http://www.parens.jp/>アクセス: <http://www.se.fukuoka-u.ac.jp/geophys/am/T18SAC/>
<http://www.parens.jp/access/index.htm>

問合せ先: 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1

福岡大学理学部地球圏科学科

第18回大気化学討論会事務局

e-mail: 2012ac@fukuoka-u.ac.jp実行委員会: 林政彦(委員長・福岡大)、原圭一郎(福岡大)、
江口菜穂(九州大)、高島久洋(福岡大)、白石浩一(福岡大)

2012年度大気化学研究会奨励賞の候補者募集

大気化学研究会では下記の通り第8回(2012年度)奨励賞の募集を行います。皆様からの推薦(自薦、他薦を問いません)をお願い致します。大気化学研究会事務局までメール(taikiken@stelab.nagoya-u.ac.jp)または郵便でお送り願います。

募集要項

1. 選考対象は大気化学の分野で優れた研究を行った本会会員(学生

会員を含む)で、2012年4月1日現在で37歳以下の者。

2. 推薦資料は大気化学研究会事務局宛に提出。

3. 推薦資料は次の3つの項目を含んだもので、A4で1ページ程度。

(1) 略歴(年齢や推薦対象研究の実施との対応が分かる程度の学歴・職歴など)

(2) 推薦対象とする研究課題名(推薦対象に特に関連する成果(論文、発表等)の情報を含む)

(3) 推薦理由を記した推薦書

4. 推薦資料提出の締め切りは 2012 年 7 月 31 日。

注) 選考の段階で、選考委員会から追加資料の提出を求められた場合には、その指示に従って下さい。

・なお提出された資料は返却致しません。

・資料は奨励賞の選考以外には使用致しません。

受賞者は 2012 年 11 月の大気化学討論会での総会において表彰する予定です。

第 28 回大気化学研究会運営委員会報告

日時: 2012 年 5 月 21 日 (月) 18:30-20:30

場所: 幕張テクノガーデン 西中央棟 (CB 棟) 3 階 303 号室小会議室

出席 今村隆史、入江仁士、金谷有剛、北和之、小池真、遠嶋康徳、
林田佐智子、松枝秀和、斉藤拓也、笠井康子
事務局 松見豊、中山智喜

欠席 植松光夫、河村公隆、定永靖宗、須藤健悟

議事内容

1) 会計・会員報告

松見委員より経理について報告がなされた。平成 23 年度はニュースレター、奨励賞のメダル(追加 10 個)などの支出があった。収入については、会員の会費と共に秋元会員の寄付などがあり、例年より多くなった。会員数については、正会員が 170-180 名程度でこの数年やや微増していることが報告された。

2) 2012 年地球惑星科学連合大会の大気化学セッションについて

プログラム委員の入江委員より説明があった。詳細についてはニュースレター記事参照。

3) 第 18 回大気化学討論会について

開催担当の福岡大学の原圭一郎氏より、準備状況について説明があった。詳細についてはニュースレター記事参照。

4) ニュースレター発行について

定永委員、須藤委員、斉藤委員の編集担当にて、ニュースレター第 27 号(2012 年夏号)の製作を現在進めていることが報告された。

5) 大気化学研究会奨励賞

募集要項などは前回と同じにする。募集締切を 2012 年 7 月 31 日にし、11 月の大気化学討論会で受賞者の発表と記念講演を行うことにする。

6) 地球惑星連合の大気海洋・環境セクション会合報告

北委員から、1) 大気化学研究会会員の連合代議員、2) 大気海洋・環境セクションの大気水圏科学セクションへの改称、3) 地球惑星連合で電子ジャーナルを立ち上げる方針、4) 学術会議による大型研究マスタープランについて報告があった。

7) 大気環境衛星について

北委員(大気環境衛星検討委員会委員長)より大気環境衛星について現在の状況について、国際宇宙ステーション(ISS)に搭載をめざす APPOLO (Air Pollution Observation Mission) について説明があった。大気環境衛星検討委員会の組織変更について承認した。

8) 大気化学研究会の名称変更について

「大気化学会」への名称変更について議論した。賛否両論が出て、今回の 11 月の運営委員会までに運営委員や会員の間で議論を進めることになった。

9) 会員集会の内容検討

会員集会での報告内容やお知らせについて内容の検討を行った。

大気化学研究会会員集会プログラム

日時: 2012 年 5 月 22 日 (火) 12:15-12:45

場所: 幕張メッセ国際会議場 201B 号室

1) 会員報告、会計報告

2) 連合大会、大気化学セッションについて

3) 2012 年大気化学討論会について

4) 2012 年度奨励賞について

5) 大気環境衛星について

6) 大気化学研究会の名称変更について

7) 地球惑星連合の最近の動向について

8) その他

日本地球惑星科学連合 2012 年大会「大気化学」セッション開催報告

大気化学セッションコンビーナー

入江 仁士(代表)、斉藤 拓也、笠井 康子、小池 真、林田 佐智子

金環日食や東京スカイツリーオープンが世間を賑わせる中、幕張メッセで開催された日本地球惑星科学連合 2012 年大会において、2012 年 5 月 21-22 日に「大気化学」セッションを開催いたしました。最新の研究成果について 48 件(口頭 26 件、ポスター 22 件)の発表がなされました。口頭会場には常に多くの方々にご参加いただき、また、ポスター会場においても大変活発な議論が展開されました。

今回の連合大会は、前回の大会に引き続き、セッション数が増加しました。ポスター講演の充実化の方針が打ち立てられ、その一環として、ポスター発表者が口頭 3 分口頭発表を行えるようになった点は身近な大きな変更点だったかと思えます。

セッション数増加により、各セッションに割り当てられる口頭発表時間やポスターコアタイムが厳しくなるものと心配しておりましたが、皆様

からたくさんの講演申込みをいただいたことなどにより、今回、2 日間にわたって大気化学セッションの口頭発表・ポスターコアタイムの時間を確保できたことは大変良かったと思っています。

大気化学セッションにおいては、あるテーマ(今回はエアロゾル)をキーワードとしたサブセッションを試験的に導入し、また、それに関連する招待講演(国立環境研究所・上田佳代氏、九州大学・竹村俊彦氏)も取り入れてみました。サブセッション導入の試みは、従来の大気化学研究全てを発表の対象とする大前提はそのままとし、それに加えて、大気化学関連の発表や分野の境界領域に位置する発表を呼び込む狙いがありました。実際、これまで参加されなかった方々の顔も見られ、「大気化学」分野の認知度を少しでも高めることができたかと思っています。しかしながら、その一方で、エアロゾル以外の大気化学

の研究内容について発表を躊躇されたとの話も耳にしました。事前の周知が不十分のために誤解を招いてしまったことについて、深く反省している次第です。来年においても従来の大気化学研究全てを対象とする大前提は変わりませんので、皆様におかれましては、引き続きご参加を検討くださるようお願い申し上げます。

会員からのお知らせ・報告

Planet Under Pressure 2012 国際会議 参加報告

谷本 浩志（国立環境研究所 地球環境研究センター）

2012 年 3 月 26 日から 29 日にかけて、Planet Under Pressure 2012 国際会議がロンドン市内で開催された。会場はロンドンシティ空港からほど近いエクセルにある国際会議場である。会議には 3000 人もの参加があり、地球環境に関係する研究者が自然科学から社会科学まで幅広く世界中から集まった。会議は毎朝、プレナリーセッションから開始され、Day1: state of the planet, Day2: options and opportunities, Day3: challenges to progress, Day4: planetary stewardship というふうに、現状の問題点から解決法、具体的な課題や政策までが議論の俎上に上った。BBC の女性キャスター Nisha Pillai がモデレーターとして司会進行を務め、講演者への質問をツイッターやテキストメッセージ・SMS（携帯メールのようなもの）で、ウェブストリーミングを見ている人はもちろん会場内の聴衆からも講演中に受け付けて、講演終了後に iPad 片手に質問していくという前衛的な進行スタイルには最初驚かされたが、慣れると便利なものだったと思った（この手の会議にありがちなマイク＝時間を独占する人が出ない！）。しかし、それでもいきなり壇上に上がって、某石油企業を “Greenwash!”（環境に配慮しているように装う欺瞞だ！）と抗議をする人がいたのにはモデレーターもやや動揺していたようだ。

会議中によく使われたキーワードとしては、Anthropocene（Paul Crutzen 博士が最初に使った言葉である）、Green growth（sustainable development と同じか近い意味だが、分かりやすい）、Earth stewardship（地球を管理すること）、dialogue（対話の重要性）などが耳に残った。

さて、大気化学が関係するセッションであるが、初日は “Atmospheric composition in a changing world: scientific knowledge and uncertainties” というテーマで開催され、これはよくある形式で普通であった。2 日目には “Tackling the air pollution and climate change challenge: a science/policy dialogue” というテーマで聴衆参加型のセッションがもたれた。本セッションは、筆者も参加した過去 2 回のワークショップを経て作成された IGBP/IGAC ステートメント「Time to Act: The Opportunity to Simultaneously Mitigate Air Pollution and Climate Change (chairs: Kathy Law and Paul S. Monks)」(IGAC のウェブに掲載されている) 発表で始まり、パネリストによる短いプレゼンテーションを経て、科学から工学、政策までにわたる課題や見通し、意見をパネリストと聴衆が議論する時間となった。紙幅の都合で詳細 (http://www.planetunderpressure2012.net/pup_session.asp?19079) は省略するが、これからの大気化学は、ピュアサイエンスだけで良い時代ではないことを感じさせる（もちろん、化学反応や大気力学をやる人は今後も重要であるが）。大気化学が、経済学や社会学に近いところまで広がりを持つ時代になりつつある。これを嘆くか喜ぶかは難しいところだが、大気化学という学問の「応用可能性」を考えると、私は積極的に評価したい。そして、社会科学方面に足を伸ばした研究、少なく

最後になりますが、連合大会「大気化学」セッションにご参加いただいた全ての方々に改めて感謝申し上げます。特に、ご講演していただいた方、議論にご参加いただいた方々に御礼申し上げます。来年もどうぞよろしくお願いいたします。

とも彼らと会話ができる人材や、科学と政策の橋渡しができる人材の育成が大気化学コミュニティとして重要である（そして、社会科学サイドも大気化学者と会話ができる人材育成をしてほしい。本来、中央省庁の行政官もそうあるべきだが、そこには期待できないだろうし…）。また、単なる「政策対応」研究ではなく、「文理融合」時代への新たなサイエンスとして大気化学を含む環境科学が発展する時代になりつつあり、それはそれほど遠い未来のことではないと思われる。

昨今の国際社会は驚くべき速さで変化している。そんな時代に、日本は、日本人はどうしていくのだろうか？科学研究から初頭教育まで、日本は国として「知を育成し、活かし、還元する」システムが上手くないと思うが、いじくも講演者の一人 Laurence Tubiana が言った言葉 “Political role of science” を意識して情報発信することで、今より効果的にサイエンスを政策に活かすことはできるだろう。また、先日ネイチャー誌に「日本の若手研究者数が 3 割強減った」との記事があったが、研究職に就職できないこの時代、日本でも大気化学の学位を持った人が行政官になるキャリアパスを推奨してはどうだろうか？実際、活躍できる人は多いと思うのだが…少々話が逸れたが、大気化学研究の行く末と決して無縁ではないだろう。



会議のバナー。ソリューションが一つのキーワードである。

第3回アジアにおける排出インベントリに関する国際ワークショップの開催報告

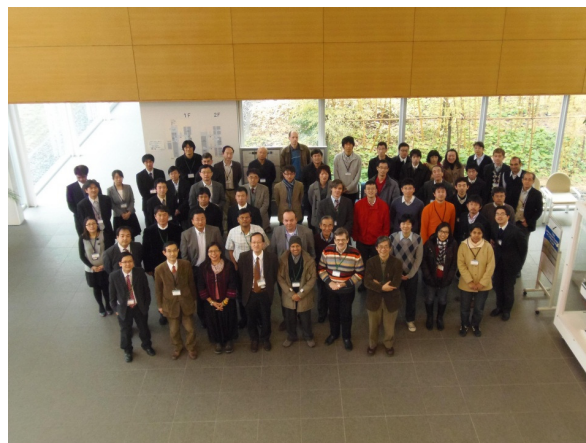
森野 悠（国立環境研究所 地域環境研究センター）

表題のワークショップが2012年2月24-25日にかけてJAMSTEC横浜研究所で行われた(開催責任者: 国立環境研究所 大原利真センター長)。アジアは大気環境問題が最も深刻な地域の一つであり、その問題解決に向けた研究において、精度の高い排出インベントリ(EI)はとても重要である。本ワークショップは、各国のEI研究者が情報交換をし、今後のEI研究の方向性や共同研究の可能性について議論する機会を提供することを目的に開催された。アジア各国(日本、中国、韓国、タイ、ベトナム、インド)に加えて、アメリカ、ロシア、オーストラリア、トルコから招待講演者を迎えて、3つのセッションテーマ(1. インバースモデル・観測データによるEI評価、2. EIによる長期変動評価と詳細予測、3. 各スケール・地域でのEI開発)のもと、18件の招待講演と9件のポスター発表がなされた。

(LOCの一員として参加した)筆者はEI研究者ではないが、インバースモデル・観測データを用いたEIの不確実性評価や、リモセン技術などを用いたフィールド調査に基づくEI改良の手法開発などの最先端の研究発表を聞いて、アジアのEI研究のアクティビティが高いことを印象づけられた。また、大気汚染物質の排出状況は地域間で大きく異なるため、EI研究では各地域に対する深い理解を求められる。そこで、欧米や日本などEI開発において先行する国々と、大気汚染問題が深刻化している新興国などの間での情報交換がとても重要であり、今回のような場が果たす役割が大きいということを実感した。

このワークショップは、過去3回は日本で開催されたが、次回は日本以外の国での開催を予定しているとのこと。今後のアジア域におけ

るEI研究の発展において、このようなEI研究者間の議論の場が定期的に設けられることは重要であろう。なお、今回のワークショップに参加した海外からの招待講演者の内の10名は、前回の第2回ワークショップ中につくばで東日本大震災に遭っている。会議中やその後のレセプションでの議論・雑談の様子を見ると、皆が強烈な体験を共有し、ともに乗り越えたことで、アジアのEI研究者の絆は深まったように思えた。



ワークショップ参加者の記念撮影。

若手研究ショートレビュー

光解離反応における波長依存同位体分別—硫化カルボニルを例にして—

服部 祥平（東京工業大学 大学院総合理工学研究科）

安定同位体分析は様々な分野で用いられてきたが、大気化学においても物質の起源や化学反応を追う指標として重要な手法である[Johnson et al, 2002; Brennikmeijer et al, 2002]。観測される同位体組成は物質の起源や、その物質が経てきた化学反応過程を記録している。ここで、安定同位体比は試料の同位体存在比(R_{sample})と国際標準物質(R_{standard})との比を δX ($\delta X = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 1000(\text{‰})$)で表記する。

大気中の化学反応を経た場合、物質中の δ 値は変化する。これは同位体分子種によって反応速度が異なるため、生成物中の同位体比と反応物のそれとで違いが生じるためである。これを、同位体分別(isotopic fractionation)と呼ぶ。同位体分別は主要な同位体(^{12}C , ^{14}N , ^{16}O , ^{32}S など)に対する各反応の比で表される。同位体分子種ごとの反応速度の比 α を同位体分別係数と呼び、我々はしばしば δ 値に対応させた ϵ 値($\epsilon = (\alpha - 1) \times 1000(\text{‰})$)を用いる。

筆者の所属する研究グループ(東京工業大学、コペンハーゲン大学)が対象としている硫化カルボニル(OCS)、二酸化硫黄(SO_2)、一酸化二窒素(N_2O)などの物質は紫外線を吸収することで光解離する。光解離反応による同位体分別は、大気中の反応の指標となりうる[e.g. Toyoda et al, 2001]。しかし、大気中の同位体分別係数の見積もりを実験室実験で求めることは一般的に難しい。なぜなら、光解離の同位体分別には波長依存性があり、実験室の光源で大気中を通過する太

陽光を模擬することは困難であるためである。このため、光解離における同位体分別係数を知るためには、同位体分子種ごとの吸収断面積を決定する必要がある。

本稿では、筆者が主に研究をしているOCS光解離反応の波長依存同位体分別に関して紹介する。OCSは大気中に最も多く存在する硫黄化合物であり、バックグラウンドの成層圏硫酸エアロゾル(SSA)の起源の候補として知られている。OCSのSSAに対する寄与の見積もりに関してはモデル間で差異がある。筆者らはこの問題に対して、新しく硫黄安定同位体情報を導入し、同位体マスバランス法を用いて再考している。

OCS光解離の波長依存同位体分別を見積るため、OCS同位体分子種(OC^{32}S , OC^{33}S , OC^{34}S)のそれぞれの紫外線吸収断面積を測定した[Hattori et al, 2011]。実験に用いたOCSの同位体分子種は、同位体濃縮された元素状硫黄(^{32}S , ^{33}S , ^{34}S)を一酸化炭素(CO)と300°C下で反応させることで生成し、さらにガスクロマトグラフで不純物と分離した。これにより、OCSと紫外線吸収領域が重なる二硫化炭素(CS_2)などの副生成物を取り除いた高純度のOCS同位体分子種を得ることに成功した。この高純度OCS同位体分子種について、紫外線分光計で195–260 nmの紫外線の吸収断面積を測定した。

測定されたOCS同位体分子種(OC^{32}S , OC^{34}S)の吸収断面積を図1(a)に示す。同一化学種であるため、その紫外線吸収スペクトルの全

体の構造は同じだが、拡大図のようにわずかな差が見られる。これは同位体置換による微小なエネルギー準位の差によるもので、この吸収量の違いが同位体分別の源となる。OCS の吸収スペクトルは、解離ポテンシャルに伴うガウシアン型山なりの構造と、結合ポテンシャルに起因する振動構造の二つに分けられる。本研究では、測定された吸収スペクトルをガウシアンフィッティングすることで、全体のガウシアン構造を同位体分子種ごとに比較した。結果、全体のガウシアン構造は重同位体分子種ほど青方側(高波数、高エネルギー、短波長側)にシフトし、ガウシアン構造の幅は狭くなっていることがわかった。一方、振動構造には重同位体分子種ほど赤方側(低波数、低エネルギー、長波長側)にシフトしていることがわかった。このような同位体分子種のポテンシャル構造に起因する同位体シフトを測定事実から説明した例は、この OCS が初めてである。

同位体分子種の吸収断面積は上記のような測定例として SO_2 [Danielache et al., 2008], N_2O [von Hessverg et al., 2004] が報告されている。また、第一原理計算を用いた方法でも吸収断面積を求めることができる [SO_2 , Tokue and Nanbu, 2009; N_2O , Schmidt et al., 2011]。今後は、第一原理理論計算を用いて上述されたような OCS の同位体種ごとの吸収断面積の違いのメカニズムに関しても解明していく予定である [Schmidt et al., 2012a]。

得られた吸収断面積(a)から波長に依存した同位体分別($^{34}\epsilon = (^{34}\sigma / ^{32}\sigma - 1) \times 1000$ (‰))を求めたものを図 1(b)に示す。OCS と

OCS ^{34}S の吸収断面積の微妙な差異により、0‰前後を行き来する波長依存同位体分別が見られた。実大気中では、主に酸素とオゾンによって太陽光は吸収され、成層圏の下部にはかなり減衰した紫外線のみ到達する(図 1(c))。光解離の反応速度は測定された吸収断面積と、成層圏に到達する光量の積から求めることが可能である [Jørgensen et al., 2008]。この方法を用い、高度 20 km における OCS の光解離による同位体分別は、 $^{34}\epsilon = +1.1$ ‰程度と計算された [Hattori et al., 2011]。この結果は、同時期にマサチューセッツ工科大学の研究チームが報告した OCS の光解離実験で求められた小さい同位体分別 [Lin et al., 2011] と相補的な結果となった。

また、著者らは光解離以外の 2 つの主な OCS 消滅過程の同位体分別係数も見積もった。1 つ目の OCS+OH 反応は、遷移状態理論から $^{34}\epsilon = -5 \sim -2$ ‰ [Danielache et al., 2008; Schmidt et al., 2012b]、2 つ目の OCS+O(3P) 反応は、大気光化学リアクターを用いた実験より $^{34}\epsilon =$ 約 -21‰ と求めた [Hattori et al., 2012]。結果として、OCS の大気中消滅反応は小さいもしくは負の $^{34}\epsilon$ 値を有することがわかった。これは、Leung et al. [2002] のバルーンに搭載した FTIR を用いた OCS の観測結果 ($^{34}\epsilon = +73$ ‰) と一致しないが、OCS の硫黄同位体比の予測値が $^{34}\text{S} = +11$ ‰ [Krouse and Grinenko, 1995] とバックグラウンド SSA の観測値 $^{34}\text{S} = +2.6$ ‰ [Castleman et al., 1974] との差 -8.4‰ とは定性的に一致している。今後、OCS の硫黄同位体比の観測、3 次元モデル等のモデル計算などを並行して行い、OCS のバックグラウンド SSA への寄与を見積もっていく予定である。

本研究を実施する上で、東京工業大学の吉田尚弘教授、上野雄一郎准教授、豊田栄准教授、吉川知里特任助教には熱心な指導をいただきました。同じく東京工業大学の Sebastian O. Danielache 博士とはコペンハーゲン大学での海外での実験から論文執筆までを共同で行いました。最後に、コペンハーゲン大学の Matthew S. Johnson 准教授と同大学博士課程の Johan A. Schmidt 氏には海外での研究から生活にわたってサポートをいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- Brennikmeijer, C. A. M., et al. (2003), *Chem. Rev.*, 103, 5125–5162.
 Castleman, A. W. J., et al. (1974), *Tellus*, 26, 222–234.
 Danielache, S. O., et al. (2008), *J. Geophys. Res.*, 113, D17314, doi:10.1029/2007JD009695.
 Hattori S., et al. (2011), *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10293–10303.
 Hattori S., et al. (2012), *J. Phys. Chem. A*, 116, 3521–3526.
 Johnson, M. S., et al. (2002), *Chem. Soc. Rev.*, 31, 313–323.
 Jørgensen, S., et al. (2008), *Adv. Quantum Chem.*, 55, 101–136.
 Krouse, H. R. and V. A. Grinenko (1991), *Stable Isotopes: NAACO, Scope*.
 Leung, F. T., et al. (2002), *Geophys. Res. Lett.*, 29, 1474, doi:10.1029/2001GL013955.
 Lin, Y., et al. (2011), *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 10283–10292.
 Schmidt, J. A., et al. (2011), *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8965–8975.
 Schmidt, J. A., et al. (2012a), *J. Chem. Phys.*, 136, 131101, doi:10.1063/1.3701699.
 Schmidt, J. A., et al. (2012b), *Chem. Phys. Lett.*, 531, 64–69.
 Tokue, I. and S. Nanbu (2010), *J. Chem. Phys.*, 132, 024301, doi:10.1063/1.3277191.
 Toyoda, S., et al. (2001), *J. Geophys. Res.*, 106(D7), 7515–7522.
 von Hessburg, P., et al. (2004), *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 1237–1253.

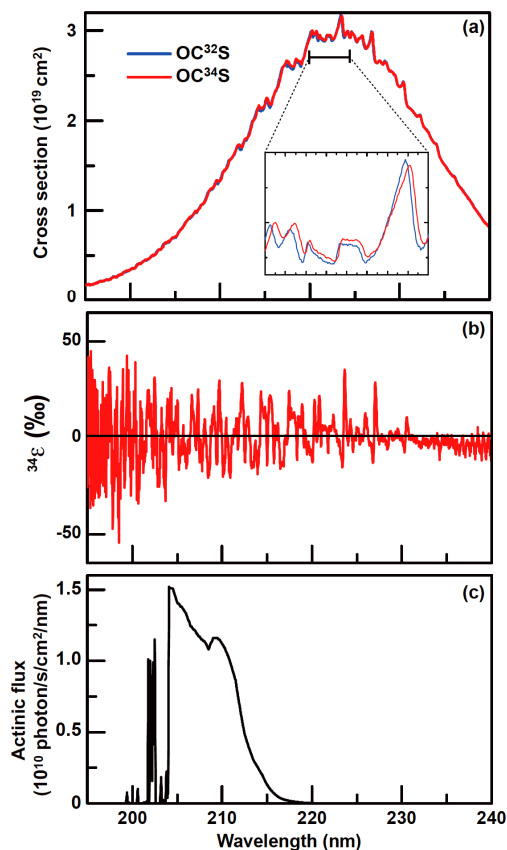


図 1. (a)OCS 同位体分子種の紫外線吸収断面積、(b)波長依存同位体分別、(c)高度 20 km における Actinic flux (Hattori et al. [2011]より改変)。

同位体分別を用いた VOC 化学反応の研究

伊禮 聡 (国立環境研究所 地域環境研究センター)

大気中に数多く存在する揮発性有機化合物 (VOCs)。大気で起こる光化学反応でカギとなる役割を果たしていることはよく知られている。大気中の VOCs の消失は主に大気中の OH ラジカル、オゾン、ハロゲンや NO₃ ラジカル酸化によるものであるが、その化学反応の進行度を評価するのに使われ始めたのが炭素安定同位体比 (δ¹³C) である。Rudolph et al. [1997] は pptv レベルで存在する VOCs の化合物別炭素安定同位体比測定の確立に成功した。この測定法を用いて VOC の大気化学反応 (主に OH ラジカルやオゾンとの反応) の際に起こる同位体分別 (反応速度同位体効果と呼ばれ以下 KIE と記す) を室内実験により定量評価し、大気観測に応用した。炭素の場合の KIE とは、¹²C のみで構成される分子の反応速度定数と ¹³C 原子を 1 つ含む分子の反応速度定数との比 (¹²k/¹³k) と定義される。炭素の KIE は 1 からわずかにしか異ならないためしばしばパーミル (‰) を用いて KIE (‰)=[¹²k/¹³k-1]×1000 で表される。

δ¹³C 測定の強みは実大気で起こるダイナミックな混合や希釈の影響無しに反応の進行度を評価できることにある。一種類の VOC について見た場合、濃度情報のみでは濃度減衰が希釈によるものか反応消滅によるものか不明である。しかし、同位体組成は希釈によって変化せず化学反応ではシステムティックに変化するので、反応前の同位体組成と酸化物の平均濃度が既知であれば反応後の同位体組成を測定することで反応進行度やそれに付随する情報を探ることができる。例えば、Rudolph et al. [2000] や Saito et al. [2002] はそれぞれ都市域と海洋上での VOC の光化学反応時間を推測した。また Rudolph [2007] は Thompson et al. [2002] の北極 Alert での δ¹³C 実測と光化学反応モデルデータを解析し、その違いから Alert で観測されたベンゼンの大気希釈による濃度減衰は光化学反応による減衰の 2.5 倍の早さで進行していると評価した。Gensch et al. [2011] は β ピネンの同位体比測定とモデルを組み合わせ解析した結果、反応速度定数や KIE の情報を実大気の数値に適用する場合、反応速度定数や KIE の温度依存性も考慮する必要があるとしている。このように KIE に基づく解析から新たな知見が見出されている。

KIE を用いた VOC 化学反応の研究は 2000 年代後半から反応生成物の研究へと移りつつある。Irei et al. [2006] はトルエン・OH ラジカル反応で誘発された化学反応から二次生成有機粒子 (SOA) を作り、その δ¹³C を測定し、初期反応で起こる既知の KIE 6‰ [Anderson et al. 2004] を使って全生成物 (言い換えれば反応消滅したトルエン) の δ¹³C を計算し比較した。結果は、トルエンの反応進行度に基づいて計算される全生成物の δ¹³C (δ¹³C ≈ -32‰) と観測された SOA の δ¹³C はほぼ一致するというものであった。低揮発性物質の凝集・揮発の過程で起こる同位体分別の影響を評価するためフィルター捕集した SOA の揮発実験も行っているが、その同位体分別の影響はとても小さいと評価されている [Irei, 2008]。それからすると、観測された同位体分別はほぼ KIE によるものであると考えて間違いはない。後で反応機構のところで述べるが、SOA の δ¹³C は初期反応の KIE のみが反映しているというのは意外な結果である。この単純化された SOA 生成の KIE から、SOA の収率 (Y_c) がトルエンと SOA の濃度及び δ¹³C の情報を用いて導きだされる [Irei et al. 2010]。

$$Y_c = \frac{{}^0\delta^{13}C_{C_7H_8} - \delta^{13}C_{SOA}}{\delta^{13}C_{C_7H_8} - {}^0\delta^{13}C_{C_7H_8}} \cdot \frac{C_{SOA}}{C_{C_7H_8}}$$

ここで ⁰δ¹³C_{C₇H₈}、δ¹³C_{C₇H₈}、δ¹³C_{SOA}、C_{C₇H₈}、C_{SOA} はそれぞれ反応前の

トルエンの δ¹³C、反応後のトルエンの δ¹³C、トルエンから生成する SOA の δ¹³C、トルエンの炭素濃度、そして SOA の炭素濃度である。これら右辺の変数の中で SOA に関する変数を特定の生成物 (例えばメチルニトロフェノール) に置き換える関係式を実験的に求め [Irei, 2008]、その結果を大気測定に応用してトルエンから生成する SOA の収率を見積もる試みがなされており [Moukhtar et al. 2011]、今後の進展が注目される。

また KIE の情報は反応機構解明にも一役買う。Irei et al. [in preparation] は室内実験で作成した SOA をフィルター捕集・溶媒抽出し、抽出液に存在する化合物の定性・定量・δ¹³C を GC-MS と新たに確立したヒドロキシ芳香族の化合物別炭素安定同位体比測定法を用いて分析した。GC-MS による測定結果から主成分はメチルニトロフェノール類、メチルニトロカテコール類やメチルカテコール類の芳香族化合物であることが判明し、δ¹³C の測定結果は、SOA 内に存在するこれらの化合物は先述した全生成物の δ¹³C とほぼ同じであることが判明した。図 1 にこれまで他の研究者によって提示されたトルエン・OH ラジカル誘発反応の一部を示す。

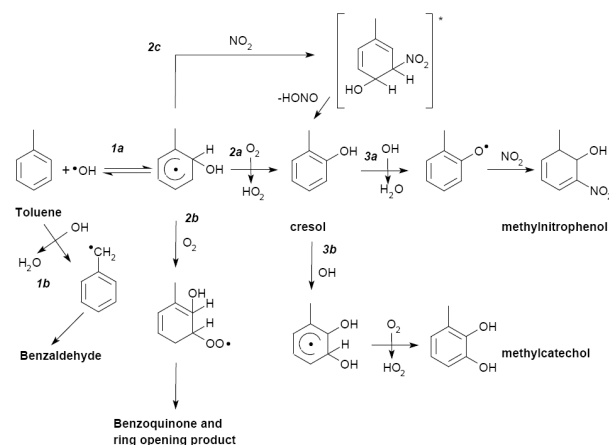


図 1. トルエン・OH ラジカル反応機構の一部。

これまでトルエン・OH ラジカルの初期反応の KIE (1a と 1b の平均の KIE) は約 6‰ と報告されているが、構造に基づく反応性の解析からその KIE は主に 1a 由来であることが示唆されている [Anderson, 2005]。1a からの生成物であるメチルヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルはエネルギー状態が高いため、2a、2b、2c で起こる KIE は小さいと考えられる。これらの反応経路の生成物で比較的安定な一次生成物であるクレゾール。実際に観測されたメチルニトロフェノールやメチルカテコール類はクレゾール經由 (3a 及び 3b) で生成されると提示されているが [Forstner et al. 1997]、その場合、他の芳香族 VOC と同様、確率的に見て 3b が 3a よりも進行し易い反応経路のはずである。クレゾールと OH ラジカルとの反応の KIE の報告はこれまでないが、これまでの芳香族・OH ラジカル反応の KIE 研究 [Anderson et al. 2004] からすると、炭素との反応が直接絡む 3b において大きな KIE が存在すると考えられる。これらの様々な生成・消滅の反応経路が同時に進行する状況では中間生成物であるクレゾールの同位体組成は複雑に変わるはずで、3a からの生成物であるメチルニトロフェノールもその影響を直接受けるはずである。それにも関わらずメチルニトロフェノールの δ¹³C が 1a のみの KIE で説明できるという事実は反応経路がクレゾール經由でないことを暗示することになる。彼らはここでの実験条件では 2c [Zellner et al. 1985] の生成物經由で

直接メチルニトロフェノールやメチルニトロカテコール類が生成しているのではと推測している [Irei, 2008]。

同様な SOA の KIE 実験で, Fisseha et al. [2009] は β ピネンとオゾンの反応から生成する SOA、及びガス状の、そして粒子中のノピノンとアセトンの $\delta^{13}\text{C}$ を測定した。結果は SOA の $\delta^{13}\text{C}$ は反応時間に関係なく一定の値 (-29‰) を示したのに対し、ノピノンは -27‰ から -25‰ へと、そしてアセトンの $\delta^{13}\text{C}$ は -35‰ から -39‰ へと反応時間とともに変化した。定量的な情報が提供されておらず、どのような同位体バランスになっているか不明確だが、この結果は粒子内での化学反応を示唆するものである。また他の生成物 KIE の研究では, Iannone et al. [2010] はイソプレンを反応物として OH ラジカル、及びオゾンとの反応から生成するメチルビニルケトン (MVK) とメタクロレイン (MACR) の KIE をそれぞれ求め、OH ラジカルとオゾンが共存する室内実験で生成・消滅する MVK と MACR の $\delta^{13}\text{C}$ をモデルし、予測と一致する結果を得ている。実大気に応用できれば、反応物と生成物の $\delta^{13}\text{C}$ を同時測定することで発生源と光化学反応時間をより詳しく解析できる可能性があるため、今後の進展が期待される。

実大気における VOC 光化学反応時間の見積もりやそれから算出される滞留時間あるいは OH ラジカル平均濃度、VOC 排出インベントリーと実測の整合性の検証、反応生成物や SOA の定量的な見積もりや、更には未知の化学反応機構の探求まで。これからいろいろな新たな知見がこのフィールドから開拓されていくことが期待される。

参考文献

- Anderson, R. S., et al. (2004), *Geophys. Res. Lett.*, 31, L15108, doi:10.1029/2004GL020089.
- Anderson, R. S., (2005), Ph.D. Dissertation, York University, Toronto, Canada.
- Fisseha, S., et al. (2009), *J. Geophys. Res.*, 114, D02304, doi:10.1029/2008JD011326.
- Forstner, H. J. L., et al. (1997), *Environ. Sci. Tech.*, 31, 1345-1358.
- Gensch, I., et al. (2011), *J. Geophys. Res.*, 116, D20301, doi:10.1029/2011JD016084.
- Iannone, R., et al. (2010), *Atmos. Environ.*, 44, 4135-4141.
- Irei, S., et al. (2006), *Atmos. Environ.*, 40, 5858-5867.
- Irei, S. (2008), Ph. D. Dissertation, York University, Toronto, Canada.
- Irei, S., et al. (2010), *Atmos. Environ.*, 45, 856-862.
- Moukhtar, S., et al. (2011), *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 2453-2464.
- Rudolph, J., et al. (1997), *Geophys. Res. Lett.*, 24, 659- 662.
- Rudolph, J., et al. (2000), *J. Geophys. Res.*, 105, 29329-29346.
- Rudolph, J. (2007), Book Chapter 10 in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere* edited by Ralf Koppmann, Blackwell Publishing.
- Saito, T., et al. (2002), *J. Geophys. Res.*, 107(D4), 4040, doi:10.1029/2000JD000127.
- Thompson, A. E., et al. (2003), *J. Geophys. Res.*, 108, doi:10.1029/2002JD002883.
- Zellner, R., et al. (1985), *Chem. Phys. Lett.*, 121, 412-416.

海外研究通信

南カリフォルニアでの有機エアロゾル研究

中尾 俊介 (カリフォルニア大学リバーサイド校化学環境工学科)

研究活動

2007年7月よりカリフォルニア大学リバーサイド校 (UCR) の博士課程に進学し、早いもので卒業間近となった。学士課程では、慶応義塾大学理工学部田中茂教授と奥田知明専任講師 (当時助手) の下、大気汚染が深刻な中国北京市・西安市のエアロゾル中水溶性無機イオン成分に関する観測を中心とした研究を行った [奥田ら、2007; Okuda et al. 2007, 2008; Shen et al. 2008, 2009]。観測研究を通して、実際の大气中のサンプルを扱えるという観測の面白さを感じると共に、パラメーターをコントロールして仮説の検証が出来る実験研究にも興味を持った。そこでUCRではDavid Cocker教授の下、二次有機エアロゾル (SOA: Secondary Organic Aerosol) の生成実験による研究

を行なっている。SOA 生成過程の研究を通して、大気汚染・気候変動の理解を深めるのが目標である。

SOA の生成にはスモッグチャンバーと言われる、気相の化学反応による SOA 生成をシミュレーションするための反応容器を用いた (図)。実験条件をコントロールし、気相・粒子相の化学的・物理的な測定を行うことで、SOA の生成過程の詳細を検討することが出来る。当チャンバーは、室内チャンバーとしては世界最大規模 (90 m³ のチャンバーが二つ) であり、実大気に近い条件で実験を行えるのが特徴である [Carter et al. 2005]。以下に、私の博士課程における主要な研究の例として、芳香族炭化水素類及びディーゼル排気の酸化による SOA 生成についての知見を記す。

都市大気中の VOC の約 20% は芳香族炭化水素類からなり、これまでの研究から芳香族炭化水素類の気相の化学反応による様々な一次生成物が報告されている。主な例として、芳香環を保ったフェノール類や、芳香環の開裂により生成するジカルボニル化合物が挙げられる。これら一次生成物の多くが大気中でさらに様々な反応を経て SOA を生成していると考えられるが、既存の分析技術では中間生成物及び SOA 組成の大部分が不明であるため、詳細な SOA 生成機構を把握することが出来ないのが現状である。そこで私は、より包括的なアプローチとして、主要な一次生成物であるフェノール類とグリオキサル (CHO-CHO) を用いた SOA 生成実験を行うことで、芳香族炭化水素類からの SOA 生成における中間反応の理解を目指した。

まず重要な環状の生成物であるフェノール類を用いたチャンバー実験を行った [Nakao et al. 2011a]。フェノール類が、芳香族炭化水素類から SOA が生成する際の中間生成物のうち約 20% を占める可能性

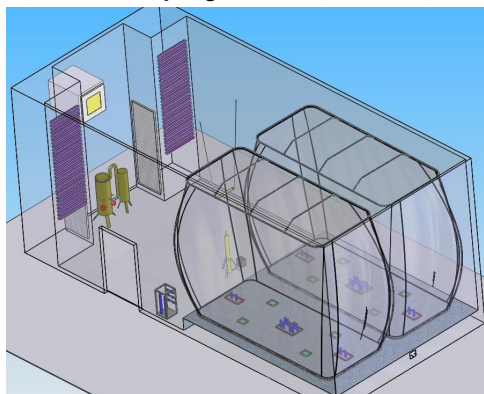


図: UCR/CE-CERT スモッグチャンバー。

を初めて実験的に示した(反応を単純化するため低 NO_x 条件下で実験を行った)。また、エレクトロスプレーイオン化 / 大気圧化学イオン化 - 飛行時間質量分析計(ESI/APCI-ToF-MS)を用いてフェノール類からの SOA の分析を行い、主要なシグナルが、これまで低 NO_x 条件下での SOA 中の主要な成分として存在が推測されていたが測定例の無かった二環状のヒドロペルオキシドに一致することを初めて報告した。

次に、主要な開環生成物であるジカルボニル化合物の代表として、グリオキサールの重要性を評価した [Nakao et al., 2011b]。グリオキサールは親水性が高いため、雲滴やエアロゾル中の水相に溶けこみ水相反応を起こすことで SOA を生成する可能性があるが、水相での SOA 生成の重要性は未だに不確かである。これまでのグリオキサールからの SOA 生成に関する実験研究は、グリオキサール+水+硫酸アンモニウムなど単純化された系での水相実験やチャンバー実験が主体であり、芳香族炭化水素類からの SOA 生成におけるグリオキサールの重要性が評価されたことは無かった。そこで我々は、芳香族炭化水素類の気相化学反応システムにグリオキサールを加えるなど、初めてグリオキサールの重要性を直接的に評価した。これにより、高温下(相対湿度最大 80%)の UCR/CE-CERT チャンバー実験での芳香族炭化水素類からの SOA 生成において、グリオキサールからの SOA 生成の寄与は無視出来る程小さいことが示された。今後の水相 SOA の研究には、本研究のように複雑な SOA を含む実験系を活用するべきであると指摘した。

最後に、重要な人為起源排気として考えられるディーゼル排気からの SOA 生成実験について記す [Nakao et al., 2011c]。近年、新しい有力な SOA 生成メカニズムとして、ディーゼル排気などに含まれる一次粒子から半揮発性有機物が揮発し、それらが大气中で酸化されることで SOA として再び粒子相に戻る可能性が考えられている [Robinson et al., 2007]。煤などの一次粒子は非球形であるため、有機物の揮発・酸化・凝縮の過程は粒子の形状・密度に大きく影響を及ぼす。しかし、多くのチャンバー実験では粒子の形状は無視され、粒径もしくは重量濃度に基づいた測定のみで SOA の生成を評価している。我々は SOA の密度を分単位で測定出来るシステムを構築し [Malloy et al., 2009]、非球形粒子を含むディーゼル排気からの SOA 生成実験へと応用した。粒子の密度測定・化学分析を組み合わせることで、一次粒子からの半揮発性物質の揮発、一次粒子の凝集、非球形粒子の隙間への SOA の凝縮の過程を明らかにした。これにより、粒径に基づいた測定方法を用いた過去の研究において、ディーゼル排気からの SOA 生成が低く見積もられていた可能性があることを指摘した。

この他にも様々な共同研究の機会に恵まれ、SOA の温度依存性 [Qi et al., 2010a]、エイジング [Qi et al., 2010b]、イソプレン等の共役ジエン類からの SOA 生成 [Sato et al., 2011] など非常に関心の高い分野の研究に貢献できて、充実した研究生活を送ることが出来た。恵まれた設備を活用して自主的な環境で研究が出来たことを有難く思う。

生活・課外活動

リバーサイドはその名前とは似ても似つかぬ乾燥地帯である。初めて訪れた時は乾いた土がむき出しの山々に驚いた。夏は非常に暑いですが湿度が低いので日差しさえ避ければ不快ではない。リバーサイドからは車で 1~2 時間の圏内で、スキー場・ロサンゼルス・サンディエゴなど色々行くことができるので、快適に暮らすことが出来た。

UCR にはエアロゾルを中心に研究している博士課程の学生が約 20 人居るが、私が入った当初は研究グループ間(特に工学系と理学系の間)のコミュニケーションは限られていた。私はもっと活発にコミュニケ

ーションを取るべきだと常々思っていたので、アメリカエアロゾル学会(AAAR)から助成金を受けて、UCR のエアロゾル研究学生団体(AAAR Student Chapter at UCR)を立ち上げた。設立後、お互いの研究室の見学、Caltech の Seinfeld, Flagan, Wennberg 研究室の見学、NOAA の観測用飛行機の見学、セミナーのため UCR を訪れた他大学の教授(P.H. McMurry, J.J. Schauer, S.M. Kreidenweis, R.J. Griffin など)とのミーティング、節目で懇親会、など様々な活動を企画・開催した。初年度は初めての事ばかりで苦労したが、代表を退いてからはアドバイザー的な立場としてサポートし、団体は今年で 3 年目となった。無事に活動は軌道に乗り、UCR の研究グループ間だけでなく、他大学のグループとも交流が活発になったのを喜ばしく思う。

また、日本からの理系大学院留学を支援する活動も行なっている。海外の理系大学院留学生・卒業生約 60 人、留学に興味のある学生約 140 人が登録しているカガクシャ・ネットの副代表を務めている。自分にとっても重要な、大学院留学生のキャリア構築支援が最近のテーマである。大気化学は非常に学際的な学問であるので、様々なバックグラウンドを持つ世界中の研究者とのネットワーク作りを通して、大気化学と他の学問の関わりを考えるのも面白い。日本ではあまり一般的でない博士課程留学を経験したのもとして、私の経験を日本の科学技術の将来に役立てられたいと思う。

参考文献

- Carter, W. P. L., et al. (2005), Atmos. Environ., 39, 7768-7788.
 Malloy, Q., et al. (2009), Aerosol Sci. Technol., 43, 673-678.
 Nakao, S., et al. (2011a), Atmos. Chem. Phys., 11, 10649-10660.
 Nakao, S., et al. (2011b), Atmos. Chem. Phys. Discuss., 11, 30599-30625.
 Nakao, S., et al. (2011c), Aerosol Sci. Technol., 45, 954-962.
 奥田ら(2007)、地球化学、第 41 巻、113-123.
 Okuda, T., et al. (2007), Atmos. Environ., 41, 7642-7648.
 Okuda, T., et al. (2008), Chemosphere, 72(6), 917-924.
 Robinson, A. L., et al. (2007), Science, 315, 1259-1262.
 Sato, K., et al. (2011), Atmos. Chem. Phys., 11(14), 7301-7317.
 Shen, Z. X., et al. (2008), J. Air & Waste Manage. Assoc., 58, 1560-1570.
 Shen, Z. X., et al. (2009), Atmos. Environ., 43(18), 2911-2918.
 Qi, L., et al. (2010a), Atmos. Chem. Phys., 10(8), 3847-3854.
 Qi, L., et al. (2010b), Atmos. Environ., 44, 2990-2996.



写真: 照射中のチャンバー前方にて。世界最大規模の室内チャンバーを維持するのは大仕事である。様々なトラブルに悩まされたり、指揮をとりながら一ヶ月汗だくで改修作業をしたのも、今となっては良い経験だ。

発行: 大気化学研究会ニュースレター編集委員会(定永靖宗、須藤健悟、齊藤拓也)

連絡先: 〒464-8601 名古屋市中種区不老町 名古屋大学太陽地球環境研究所 松見研究室気付 大気化学研究会事務局

電話: 052-747-6414、ファックス: 052-789-5787、電子メール: takiken@stelab.nagoya-u.ac.jp

ホームページ: <http://www.stelab.nagoya-u.ac.jp/ste-www1/div1/takiken/>

■ニュースレターへの記事掲載のご要望がございましたら、お近くの大気化学研究会運営委員または事務局へご連絡ください■