

**技術論文**

# イソプレンのオゾン酸化による低分子ジカルボン酸，オキソカルボン酸，グリオキサール，メチルグリオキサールの生成：GC/MS による酸化生成物の解析\*

河村 公隆\*\*・立花 英里\*\*・坂本 陽介\*\*\*・廣川 淳\*\*\*

(2014 年 10 月 3 日受付, 2014 年 11 月 13 日受理)

**1. はじめに**

シュウ酸 (C<sub>2</sub>)，マロン酸 (C<sub>3</sub>)，コハク酸 (C<sub>4</sub>) など低分子ジカルボン酸は，大気エアロゾル中に存在する主要な有機成分である (河村, 2006)。これらは，カルボキシル基を 2 つ持つことから水に対する溶解度が高く，そのために大気中で高い吸湿特性をもつ。こうした化学特性のために，ジカルボン酸はエアロゾルの吸湿成長や凝結核活性など粒子の物理特性を大きく規定する重要な成分である。また，雲の生成，太陽光の反射など気候変動に深く関わる物質である。その起源については，化石燃料の燃焼生成物やバイオマス燃焼等の一次発生源，自然および汚染起源の揮発性有機化合物 (VOC) の光化学的酸化，不飽和脂肪酸の酸化などが提案されてきた。しかし，その起源や生成メカニズムについては，不明な点が多く残されている。

近年，北太平洋上での大気観測やモデル計算から，海洋大気中のシュウ酸，マロン酸，コハク酸の起源としてイソプレンの重要性が指摘されている (Bikkina et al., 2014; Myriokefalitakis et al., 2011)。イソプレン (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>, 2-methyl-1,3-butadiene) は，植物によって生成される VOC の中で最もフラックスの大きい成分であることから，低分子ジカルボン酸

の起源物質として重要であると考えられる。しかし，その光化学的酸化反応については室内実験例に限られており，その実体は良くわかっていない。また，その酸化生成物の解析法も適切なものが使われていない場合があり，これまでのイソプレンの酸化実験からはシュウ酸の生成は報告されていない。最近，イソプレンのオゾン分解によってマロン酸，コハク酸，リンゴ酸の生成が高分解能質量分析計により報告されたが，シュウ酸を含めそれ以外のジカルボン酸の報告例はない (Nguyen et al., 2010)。また，この研究では測定そのものが定性的であり，定量的情報については報告されていない (Nguyen et al., 2010)。

本研究の目的は，イソプレンのオゾン酸化によって低分子ジカルボン酸と関連有機物 (オキソカルボン酸および  $\alpha$ -ジカルボニルを含む) の生成を GC/MS によって検証し，ジカルボン酸などの分子分布の特徴および生成量を明らかにすることにある。また，ジカルボン酸類濃度の反応における経時変化についても報告し，低分子ジカルボン酸のソースとしてイソプレンの重要性を議論する。

\*GC/MS analyses of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, glyoxal and methylglyoxal in the ozone oxidation products of isoprene

\*\*北海道大学低温科学研究所，〒060-0819 札幌市北区北 19 条西 8 丁目

Kimitaka Kawamura, Eri Tachibana: Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, N19 W8, Kita-ku, Sapporo 060-0819, Japan

email: kawamura@lowtem.hokudai.ac.jp, Tel: 011-706-5457

\*\*\*北海道大学大学院地球環境科学研究院，〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 5 丁目

Yosuke Sakamoto, Jun Hirokawa: Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, N10 W5, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

## 2. 反応実験および試料

テフロンバッグ (850 L) を用いてイソプレン (2 ppmv) とオゾン (4 ppmv) の反応を暗条件で行った (反応時間, 9, 29, 59, 72, 119, 240, 479 分)。イソプレンは 10 L のボンベ (窒素ガス中に 1%) からテフロンバッグに一定量を導入した。また, オゾンは圧縮空気ボンベ (大陽日酸グレード G3) から導入した空気に低圧水銀ランプ (185 nm) を照射することにより発生させた。オゾン濃度は UV-O<sub>3</sub> メーターでモニターし, テフロンバッグの中のオゾン濃度が 4 ppmv になるように空気の流量を調整した。

あらかじめ 450℃ で加熱処理した石英繊維フィルター (直径 47 mm, Pallflex 2500QAT-UP) 上に, イソプレン-オゾンの気相反応によって生成した微粒子を捕集した。空気の吸引速度は毎分 28 L, 吸引時間は約 8 分間であった。フィルター試料は, テフロンライナー付きのバイアル瓶に入れ, -20℃ で冷凍保存した。なお, イソプレン-オゾン反応系では, OH ラジカルが発生することが知られており (Malkin et al., 2010), イソプレンの酸化はオゾンおよび OH ラジカルによるものである。

実験のブランクを評価するために, テフロンバッグにオゾンのみを導入した系, および, イソプレンのみを導入した系を準備し, それぞれ, 72 時間後に石英フィルター上にテフロンバッグからの空気を吸引しブランクフィルターとした。

## 3. 分析方法

フィルター試料の一部を, 有機物フリーの純水で抽出した後, 0.05M の KOH を用いて抽出液の pH を 8.5-9.0 に調整した。ロータリエバポレーターで抽出液を濃縮後, 25 ml ナシ型フラスコ中で 14% 三フッ化ホウ素/n-ブタノールを用いてカルボキシル基をジブチルエステルに, また, アルデヒド基をジブトキシアセタールに誘導体化した (Kawamura, 1993; Kawamura et al., 2012)。誘導体化したジカルボン酸と関連化合物 (オキソ酸, グリオキサール, メチルグリオキサール) を GC/FID (Agilent 6890), および, GC/MS (Agilent 7890A GC, 5975C MS) を用いて測定した。GC カラムには, アジレント社

製 HP-5 (カラム長 25 m, カラム内径 0.2 mm, 膜厚 0.5 μm) を用いた。注入口として Split/Splitless インジェクターを用いた。注入口の温度は 250℃, カラム温度は 50℃ (2 分) から 120℃ まで毎分 30℃ で昇温し, 更に, 300℃ まで毎分 8℃ で昇温した。GC/MS 測定におけるイオン化は EI 法を用いた。イオン化エネルギーは 70 eV, スキャンした質量範囲は,  $m/z$  35-600 であった。

石英フィルターに付着した低分子ジカルボン酸の回収率を評価するために, 石英フィルターにジカルボン酸の標準物質を添加し, 試料と同様に分析を行った。その結果, シュウ酸の回収率は 85%, マロン酸, コハク酸の回収率は 90% 以上であった。測定の再現性を評価するために, 反応時間 72 時間の試料を 2 回分析し, GC/FID で測定した。その結果, 主要成分の測定誤差は 10% 程度であった。ブランクフィルターの分析において, シュウ酸, フタル酸などが検出された。しかし, その GC ピークの大きさは実際の試料中の化合物ピーク面積の 5% 以下であった。本研究では, ブランク値を用いて化合物濃度の補正を行った。

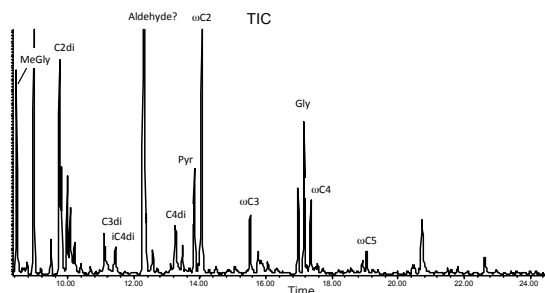
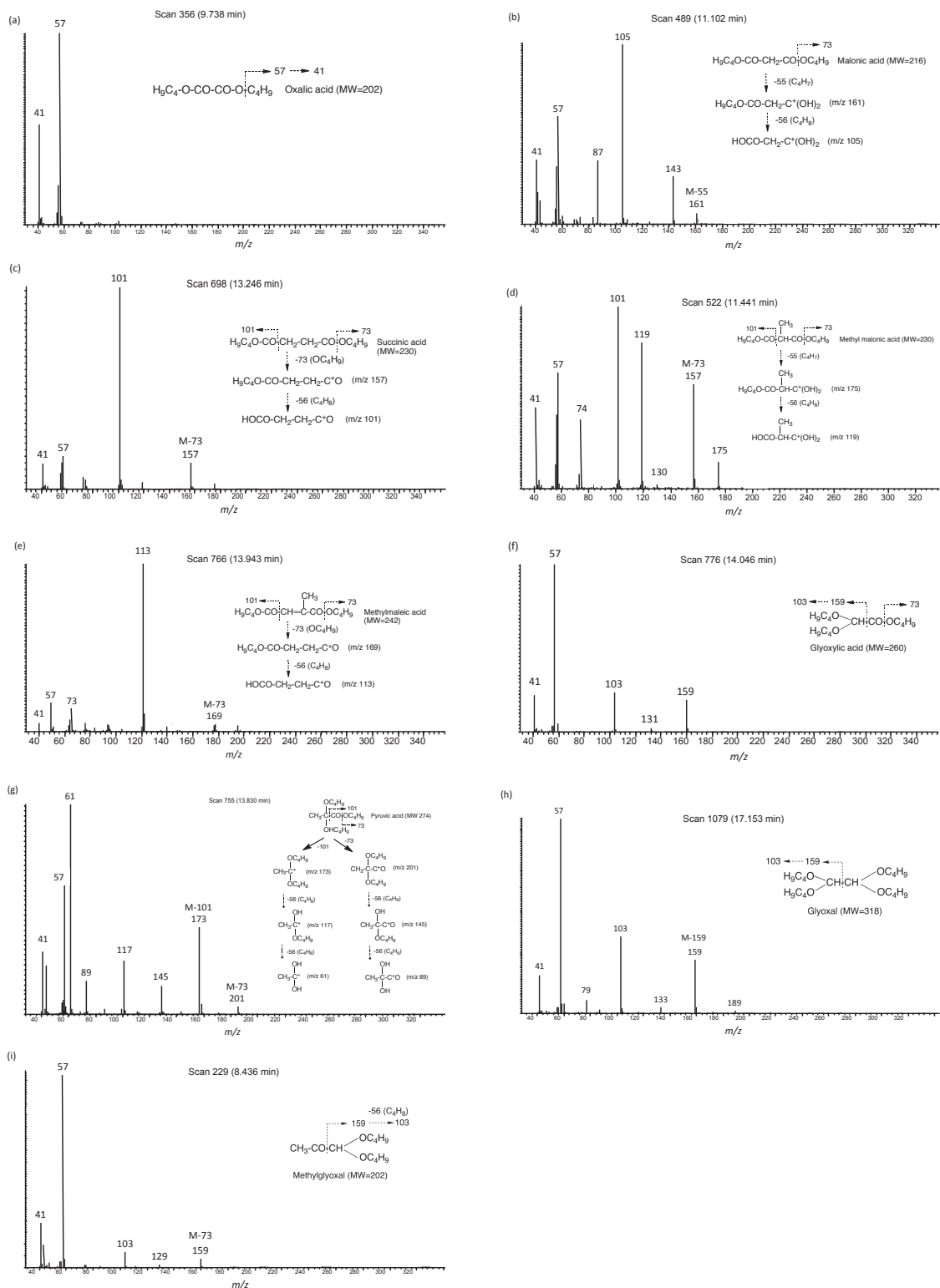


Fig. 1. Typical GC/MS trace of isoprene-oxidation products (2 hrs).

## 4. 結果

イソプレンとオゾンとの反応生成物中に, ジカルボン酸 (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>), マレイン酸 (M), フマル酸 (F), メチルマレイン酸 (mM), グリオキサール (ωC<sub>2</sub>) など ω-オキソ酸 (ωC<sub>2</sub>-ωC<sub>6</sub>), ピルビン酸 (Pyr), メチルグリオキサール (MeGly), グリオキサール (Gly) を検出した。Fig. 1 に, GC/MS 測定で得られた代表的クロマトグラム (TIC) を示す。生成した

イソプレネ酸化生成物の GC/MS 解析



**Fig. 2.** Mass spectra of major isoprene-oxidation products. (a) oxalic acid, (b) malonic acid, (c) succinic acid, (d) methylmalonic acid, (e) methylenemalic acid, (f) glyoxylic acid, (g) pyruvic acid, (h) glyoxal, and (i) methylglyoxal. Carboxyl and aldehyde groups are derivatized to butyl esters and dibutoxy acetals, respectively.

カルボン酸の中では、シュウ酸 ( $C_2$ ) が最大のピークを示し、コハク酸 ( $C_3$ )、マロン酸 ( $C_4$ ) がそれに続いた。また、グリオキサール酸がオキソカルボン酸として最大ピークを示した。Fig.1 には、大きな未知化合物のピークが検出されたが、マススペクトルの特徴 ( $m/z=41, 57, 103, 159$ ) よりこれはアルデヒドと考えられた。

これらの生成物 (主に、ジカルボン酸ジブチエステルまたはジカルボニルのジプトキシセタール) の一部についてその質量スペクトルを Fig. 2a-h に示す。これら誘導体のマススペクトルの特徴は化学構造によって大きく異なるが、共通して認められるのは分子イオンが検出されないか極めて小さいという点である。しかし、ブチルエステルからのプトキシ基 ( $CH_3CH_2CH_2CH_2O-$ ) の脱離反応に由来する M-73 が多くのジカルボン酸誘導体で見られた。また、オキソカルボン酸やグリオキサールのアルデヒド基が誘導体化されたジプトキシ基 ( $C_4H_9O$ ) $_2$ CH- の脱離によって生成した  $m/z=159$  のマスフラグメントが主要なピークとして検出された (Fig. 2f を参照)。更に、多くのプトキシ基を持つ構造からは、 $C_4H_8$  (MW 56) の脱離が確認された (例えば、Fig. 2i)。 $\omega$ -ブタン酸 ( $\omega C_4$ ) では、 $m/z=159$  からブタノール ( $C_4H_9OH$ ) の脱離によって、 $m/z=85$  のマスフラグメントも検出された (図には示していない)。

Fig. 3 に、イソプレンのオゾン酸化 (2 時間) で生成したジカルボン酸、オキソカルボン酸、 $\alpha$ -ジカルボニルの分布を棒グラフで示す。ジカルボン酸の中ではシュウ酸 ( $C_2$ ) が優位であり、マロン酸 ( $C_3$ )、コハク酸 ( $C_4$ ) が続いた。また、オキソカルボン酸のうちでグリオキサール酸 ( $\omega C_2$ ) が最も高い濃度を示した。それらの分子組成は、大気中で報告されているジカルボン酸とその関連化合物の分布とよく似ていることが明らかとなった (Aggarwal and Kawamura, 2008; Fu et al., 2013; Kawamura et al., 2003; Kawamura and Yasui, 2005)。この結果は、イソプレンが低分子ジカルボン酸の重要な前駆体の一つであることを示している。反応の初期 (9–29 分) では、メチルグリオキサールが最大濃度を示したが、59 分以降はシュウ酸が主成分に取って代わった。この結果は、反応時間と共にイソプレン酸化生成物の組成は、大気中で報告されている

ジカルボン酸類の分布に近づくことを意味している。これらの濃度は、反応時間と共に増加したが、4 時間以降には減少した。濃度の減少は、生成物のテフロン壁への吸着、生成物の分解によると思われる。イソプレンの酸化によるシュウ酸の収率は最大で 0.05% に達した。一方、本研究ではイソプレン SOA (二次有機エアロゾル) トレーサー (2-methyltetrols など) なども GC/MS で検出したが (河村他、未発表データ)、それらの濃度はジカルボン酸類に比べて数分の一以下であった。

今回の室内実験で検出したジカルボン酸などの濃度は、実大気中で報告されている値に比べると数十倍から、数百倍高いことがわかった。この結果は、実験に用いたイソプレンおよびオゾンの濃度が実大気のそれに比べて極めて高いことに起因する。しかし、中国のバイオマス燃焼と光化学反応の影響を強く受けた大気エアロゾル試料では、シュウ酸の濃度は  $4000 \text{ ng m}^{-3}$  にも達することが報告されている (Kawamura et al., 2013)。このことから、植生の燃焼によってイソプレンが大量に放出され、大気中で光化学酸化を受けている可能性も指摘される。

本研究で行われた室内実験の結果は、イソプレンのオゾン酸化によって高濃度のシュウ酸が生成することを明確に示している。今回は、水蒸気を加えない実験系でおこなったが、加湿した実験環境ではシュウ酸の生成量は更に増加することが予想される。今後、実験条件を変えた室内実験が必要であろう。

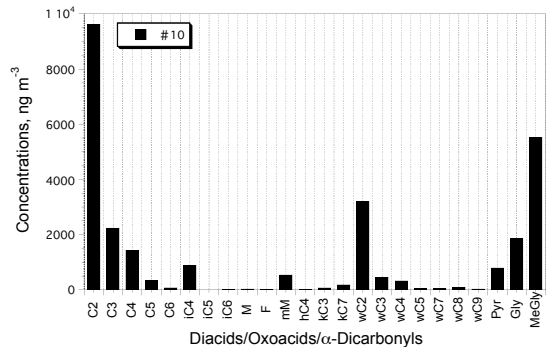


Fig. 3. Molecular distributions of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and  $\alpha$ -dicarbonyls produced by isoprene-oxidation during 2 hr ozonolysis.

## 5. 謝 辞

2名の匿名の査読者から有益なコメントをいただいた。ここに感謝いたします。本研究の一部は、科研費の助成金 (JSPS grant no: 24221001) で実施された。

## 引用文献

- Aggarwal S.G. and Kawamura K. (2008) Molecular distributions and stable carbon isotopic compositions of dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from Sapporo, Japan: Implications for photochemical aging during long-range atmospheric transport. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **113**, doi:10.1029/2007jd009365.
- Bikkina S., Kawamura K., Miyazaki Y. and Fu P.Q. (2014) High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene. *Geophys. Res. Lett.* **41**, 3649-3657.
- Fu P., Kawamura K., Usukura K. and Miura K. (2013) Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and glyoxal in the marine aerosols collected during a round-the-world cruise. *Mar. Chem.* **148**, 22-32.
- Kawamura K. (1993) Identification of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> ω-oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> α-dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS. *Anal. Chem.* **65**, 3505-3511.
- Kawamura K., Umemoto N., Mochida M., Bertram T., Howell S. and Huebert B.J. (2003) Water-soluble dicarboxylic acids in the tropospheric aerosols collected over east Asia and western North Pacific by ACE-Asia C-130 aircraft. *J. Geophys. Res.-Atmos.* **108**, D23, 8639, doi:10.1029/2002JD003256.
- Kawamura K. and Yasui O. (2005) Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere. *Atmos. Environ.* **39**, 1945-1960.
- Kawamura K., Ono K., Tachibana E., Charrière B. and Sempéré R. (2012) Distributions of low molecular weight dicarboxylic acids, ketoacids and α-dicarbonyls in the marine aerosols collected over the Arctic Ocean during late summer. *Biogeosciences* **9**, 4725-4737.
- Kawamura K., Tachibana E., Okuzawa K., Aggarwal S.G., Kanaya Y. and Wang Z.F. (2013) High abundances of water-soluble dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α-dicarbonyls in the mountaintop aerosols over the North China Plain during wheat burning season. *Atmos. Chem. Phys.* **13**, 8285-8302.
- Malkin T.L., Goddard A., Heard D.E. and Seakins P.W. (2010) Measurements of OH and HO<sub>2</sub> yields from the gas phase ozonolysis of isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 1441-1459.
- Myriokefalitakis S., Tsigaridis K., Mihalopoulos N., Sciare J., Nenes A., Kawamura K., Segers A. and Kanakidou M. (2011) In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study. *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 5761-5782.
- Nguyen T.B., Bateman A.P., Bones D.L., Nizkorodov S.A., Laskin J. and Laskin A. (2010) High-resolution mass spectrometry analysis of secondary organic aerosol generated by ozonolysis of isoprene. *Atmos. Environ.* **44**, 1032-1042.
- 河村公隆 (2006) 大気中に存在する有機エアロゾルの組成分布と変質. *地球化学* **40**, 65-82.