

# 3B01

(Invited)

## 対流圏大気の OH ラジカル計測と酸化過程の理解

○金谷有剛<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 海洋研究開発機構)

### 対流圏における OH ラジカルの役割

対流圏大気には自然の浄化作用が備わっている。自然起源・人為起源を問わず、大気中に放出された窒素酸化物(NO<sub>x</sub>), 一酸化炭素(CO), メタン(CH<sub>4</sub>)やその他の炭化水素などのあらゆる成分の酸化除去過程を開始するのが OH ラジカルであり、「大気中の洗剤(あるいは掃除屋)」などと呼ばれる。これらの成分は OH と反応して、(CO<sub>2</sub>まで酸化される場合を除けば) 水溶性の高い成分へと変換され、湿性沈着等によって大気中から除去される。OH ラジカルの数密度は非常に低く、対流圏全体の年平均値で約  $1 \times 10^6$  個/cm<sup>3</sup> (体積混合比では 0.1 pptv 以下)と推定されているが、 $10^{-15} \sim 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> の桁の反応速度定数で炭化水素と反応し(比較的反応の遅いメタンから最も速い部類のイソプレン(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)までの場合)、それらの炭化水素の大気中寿命を 10 年～数時間と規定する。OH ラジカル自身は、太陽紫外光(<320nm)によるオゾン(O<sup>(1</sup>D))の光分解で生じる O<sup>(1</sup>D)原子が水蒸気と反応する過程で初期的に生成し、上に述べたようなあらゆるガスと反応するため約 1 秒以下の寿命で消失すると考えられている(図 1)。しかしながら、OH と CO の反応などで生成する HO<sub>2</sub> ラジカルが NO と反応すると OH を再生するために、OH 濃度は「比較的高く」保たれ、その結果、OH は主要な酸化剤として機能するのである。HO<sub>2</sub> は OH の貯留物質(リザーバー)と呼ばれ、OH と HO<sub>2</sub> はまとめて HO<sub>x</sub> ラジカルと呼ばれる。

### 有機物の大気中酸化過程

有機ガスは一般に OH によって酸化されると、有機過酸化ラジカル(RO<sub>2</sub>, R はアルキル基など)となる。その後、NO が豊富な環境ではアルデヒドやケトンへ、NO が低濃度の環境では過酸化物質(ROOH)へ変換される。それらの含酸素有機化合物は直接湿性除去されたり、気相において光分解後 HO<sub>x</sub> ラジカルを再生したりするほか、蒸気圧の低い物質が生成された場合には、気相からエアロゾル(有機)相へと分配されたり、また、水溶性の高い物質の場合にはエアロゾル(水)相などへ溶解し込んだりする経路が存在する点が最近注目されている。大気中で計測される有機エアロゾルの質量濃度のうち大部分は未知であるとされてきたが、こうした気相からの移行過程が生成要因ではないかと指摘されつつある。また、OH ラジカル自体が気相からエアロゾル液相へと取り込まれ、液相での有機

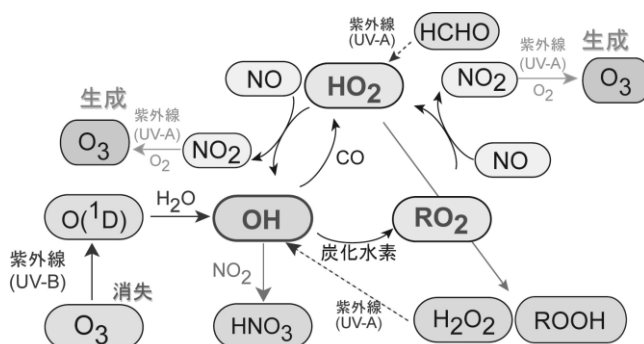


図 1. OH を中心とした対流圏化学反応の主要過程。

物酸化等に寄与している可能性も指摘されているが、その役割については未知度が高い。液相に取り込まれても周囲の有機物等と非常に速く反応するため、気相から入った OH は粒子の表面付近でしか酸化反応の役割を果たせない可能性があるからである。

### OH ラジカルの計測と対流圏光化学反応理論の診断

OH ラジカルの濃度が対流圏全体の年平均値で約  $1 \times 10^6$  個/cm<sup>3</sup> である点は、メチルクロロホルム（人為起源であるため排出量がよく分かっており、全球での定点観測などが高精度でなされてきた）の消失速度に関する解析から、間接的な推定ではあるものの良く理解されていると言える。OH の生成・消失反応過程等を原理的に表現した 3 次元大気化学輸送モデルによってもこの値は比較的良く再現されるが、南北半球の OH 濃度比については、メチルクロロホルム法ではほぼ 1 であると推定されるのに対し、3 次元モデルでは北半球のほうが濃度が 2~3 割高いとする結果が得られ、整合していない。このことは、モデルに含まれていない未知の重要な反応経路が存在する可能性を示唆している。こうした未知反応を詳細に検討するため、OH 濃度の現場直接測定と、対流圏光化学反応理論に基づいたモデル予測値との比較検証がなされてきた。OH 濃度の直接測定は非常に困難であるが、レーザー誘起蛍光法、レーザー長光路差分吸収法、化学変換・質量分析法などによって、地上・航空機観測などで成功した結果が欧米日の限られたグループから報告されている。我々もレーザー誘起蛍光法による装置を製作し、利尻島・東京都心などにおいて OH 計測を行い、未知過程の診断などを行ってきた。その結果、同時測定された HO<sub>2</sub> にエアロゾル表面上での不均一消失反応などの未知のシンクが存在し、OH にもその影響が間接的に及んでいる可能性などを指摘してきた。欧米のグループの計測では、アマゾン地域上空など、炭化水素濃度が高く窒素酸化物濃度は低い環境において、OH 濃度がモデル予測の数倍にも達することが報告されたが、一部の装置で OH 以外の成分の干渉の影響を受けていた可能性もあり注意が必要となっている。OH 測定の信頼性を担保するために装置間の国際相互比較も行われてきた。バックグラウンド大気などの条件では比較的よい一致が認められたものの、やや特殊な大気環境条件での干渉の有無や、校正方法の標準化などについては議論が続いている。

### 過去から将来の OH ラジカル濃度変化

過去から現在、そして将来に亘って地球大気中の OH ラジカル濃度は変化を示すだろうか？ 最終氷期の最寒冷期から産業革命前、そして現在までの期間において、OH を増加させる傾向をもつ NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, 水蒸気の濃度変化を、OH を減少させる傾向をもつ CO や炭化水素の濃度変化が打ち消し合うことで、全球平均 OH 濃度の変化は 25% 程度に収まっていたのではないかとする報告もあるが、知見は乏しく、今後の研究課題となっている。観測からの証拠をアイスコア中の HCHO/CH<sub>4</sub> 比や硝酸・硫酸イオンの三酸素同位体比の変化に求めた研究例についても紹介したい。

Studies on tropospheric OH radicals and oxidation processes

\*Y. Kanaya<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology)

## 3B02

### 天然水および大気液相中光化学反応における活性酸素種の役割

○ 佐久川 弘  
(広島大生物圏科学)

天然水および大気液相中で、太陽光により誘起される化学反応としては、溶存有機物 (DOM) の変質(低分子量化など)および無機化が代表的である。DOM の初期反応過程として、紫外および可視光線による DOM 分解過程 (直接分解) やヒドロキシル (OH) ラジカルなどが関与する光増感反応を通しての分解過程(間接分解)の二つの分解反応過程があるが、間接分解の初期過程は、ラジカル反応が中心であるので、ラジカルの定常状態濃度、生成・消失速度、生成・消失源に関する情報が不可欠であるが、天然水および大気液相中のラジカル濃度は fM~nM の範囲と極めて微量、寿命も  $\mu$  秒~数秒と短命であり、測定することが困難である。OH は、天然水中で DOM の最も強力な酸化剤として作用し、無機化を促進することで水圏での炭素循環に関与する。農薬などの難分解性有機物の無害化も行うので、天然水の自然浄化作用を担う物質でもある。海水中においては、OH は臭素イオンと大部分反応するが、一部は DOM と反応する。スーパーオキシド( $O_2^-$ ) は、ラジカル類の光化学初期生成物として重要であり、その主な起源は、DOM の光増感反応である。 $O_2^-$  の共役酸である  $HO_2$  ( $H^+ + O_2^- \rightleftharpoons HO_2$ ,  $pK_a=4.68$ ) は DOM との反応により、海水中の酸化反応に関与する。 $HO_2/O_2^-$  から生成する  $H_2O_2(2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2)$  は比較的安定な物質であり、DOM 光分解の指標物質として有用である。 $H_2O_2$  は、その光分解 ( $H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH$ ) やフェントン反応( $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH + OH$ ) により OH の主要発生源となりうる。また亜硝酸は、天然水、大気液相の両方において OH の発生源と考えられる。一重項酸素( $^1O_2$ )はラジカルではないが、酸化力が強い物質である。一酸化窒素は、 $O_2^-/HO_2$  との反応( $NO + O_2^-/HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$ )により OH を再生産し、ラジカル反応を促進させる働きがある。過酸化脂質 (LOOH) などの有機過酸化物は、DOM 光分解の中間産物として発生し、天然水中に比較的多く存在すると考えられるが、研究例が少ない。

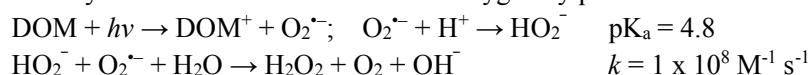
本発表では、DOM の光分解や活性酸素種の測定、動態に関する先行研究を紹介する。次に、発表者らの瀬戸内海海水、広島県内河川水、雨水中での DOM の分解速度や半減期、活性酸素種 (OH,  $O_2^-$ ,  $H_2O_2$ , NO, LOOH) の生成源、光化学的生成速度、消失速度、定常状態濃度に関する研究を述べる。さらに、瀬戸内海において光分解反応が DOM の物質収支にどの程度関与するかについての研究例を紹介する。

Role of reactive oxygen species in photochemical reaction processes in natural water and atmospheric aqueous phase

\*H. Sakugawa (Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University)

○ Adebajo J. Anifowose<sup>1</sup>, Kazuhiko Takeda<sup>1</sup> and Hiroshi Sakugawa<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University)

**Introduction:** Reactive oxygen species (ROS), notably hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), hydroxyl (•OH), nitric oxide (NO•) and superoxide (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) radicals are all photochemically produced in natural seawater. Their concentrations in seawater have been measured<sup>1-4</sup>. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is produced by the protonation of O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, while O<sub>2</sub><sup>•-</sup> is predominantly formed due to the reduction of oxygen by photo-excited dissolved organic matter (DOM).



During solar irradiation, NO• and •OH are produced in a nitrite-rich seawater. Also, •OH can be produced in seawater sufficiently rich in Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> by Fenton and photo-Fenton reactions, respectively. Direct H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sunlight photolysis is another convenient route for •OH production. It has been postulated that reactions among these radicals could be their important sinks. For instance, ROO•, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> and •OH could be potential sinks of NO• in natural water<sup>5-7</sup>. Therefore, the current study examines this possibility.

**Sampling and Analyses:** Seawater sampling was conducted in 14 stations in the Seto Inland Sea during the cruise of Hiroshima University in June, 2014. Samples were filtered immediately with pre-combusted glass fibre filter and kept in the dark at 4 °C. After sample collection, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was measured on-board within 1 h according to Olasehinde et al.<sup>1</sup> Nitrite was measured spectrophotometrically at 540 nm by diazotization method. With the aid of a solar simulator, steady-state concentrations of photochemically generated •OH and NO• in the seawater samples were determined,<sup>8,9</sup> while those of O<sub>2</sub><sup>•-</sup> were measured using a novel probe.

**Results and Discussion:** Nitrite and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations in the seawater ranged 0.02–3.23 (ave., 0.41) μM and 20–189 (ave., 77) nM, respectively. Contribution to the sink of each photoformed radical by other radicals were determined (Table 1). Though the reaction of •OH with NO• is diffusion-controlled, consumptions of each other in the seawater are negligible due to their low concentrations. This corroborates earlier report that •OH is not a major sink of NO• in seawater.<sup>2</sup> Similarly, O<sub>2</sub><sup>•-</sup> is not a major sink of •OH in the Sea as it only consumed ≤0.00007% of the •OH. However, NO• was responsible for a significant sink of O<sub>2</sub><sup>•-</sup> and vice versa.

**Conclusion:** Except concentrations of the radicals are high enough in seawater, they are insignificant sinks for one another. However, interactions between NO• and O<sub>2</sub><sup>•-</sup> would contribute significant sinks of both radicals.

**Table 1.** Radical-Radical Consumption during Photochemical Process in Seto Inland Seawater

| “X” formed                   | ave. SRC of “X” (s <sup>-1</sup> ) | “X” scavenged by other radicals                                       | [scavenger] (M)               | “X” consumed (%)   |
|------------------------------|------------------------------------|---|-------------------------------|--|
| NO•                          | 0.45                               | NO• + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> → ONOO <sup>-</sup> a,b            | (0.8–3.5) × 10 <sup>-10</sup> | 1–4.4 <sup>a</sup><br>119–521 <sup>b</sup>                     |
|                              |                                    | NO• + •OH → HNO <sub>2</sub> <sup>c</sup>                             | (1.4–34) × 10 <sup>-18</sup>  | ≤ 8 × 10 <sup>-5</sup>   |
| O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> | 43.3                               | O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + •OH → OH <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> | (1.4–34) × 10 <sup>-18</sup>  | ≤ 6 × 10 <sup>-7</sup>   |
|                              |                                    | O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> + NO• → ONOO <sup>-</sup>                | (3.2–41) × 10 <sup>-12</sup>  | 0.05–0.6 <sup>b</sup><br>4–50(x10 <sup>-4</sup> ) <sup>a</sup> |
| •OH                          | 4.2 × 10 <sup>6</sup>              | •OH + NO• → HNO <sub>2</sub>  | (3.2–41) × 10 <sup>-12</sup>  | ≤ 1 × 10 <sup>-5</sup>   |
|                              |                                    | •OH + O <sub>2</sub> <sup>•-</sup> → OH <sup>-</sup> + O <sub>2</sub> | (0.8–3.5) × 10 <sup>-10</sup> | ≤ 7 × 10 <sup>-5</sup>   |

SRC, scavenging rate constant.  $k$  (M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) = <sup>a</sup>5.6 × 10<sup>7</sup>, <sup>(10)</sup>6.7 × 10<sup>9</sup>, <sup>(7)</sup>1 × 10<sup>10</sup>, <sup>(6)</sup>8 × 10<sup>9</sup>.

#### References

- Olasehinde et al. 2008. *Anal. Chim. Acta.* 627:270–276.
- Olasehinde et al. 2010. *Environ. Sci. Technol.* 44:8403–8408.
- Olasehinde et al. 2012. *J. Applied Chemistry.* 1(5):7–14.
- Hansard et al. 2010. *Deep-Sea Res. I.* 57:1111–1119.
- Dahl et al. 2003. *Geophys. Res. Lett.* 30(6):1271.
- Buxton et al. 1988. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17(2):513–886.
- Huie & Padmaja. 1993. *Free Rad. Res. Commun.* 18:195–199.
- Takeda et al. 2004. *Anal. Sci.* 20:153–158.
- Olasehinde et al. 2009. *Anal. Chem.* 81:6843–6850.
- Saran et al. 1990. *Free Rad. Res. Commun.* 10:221–226.

Interactions of Some Reactive Oxygen Species Photochemically Generated in the Seto Inland Sea

\*A. J. Anifowose<sup>1</sup>, K. Takeda<sup>1</sup>, H. Sakugawa<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima Univ.)

# 3B04

## 窒素飽和した森林から流出する渓流水から光化学的に生成するヒドロキシルラジカルの発生源の定量評価

○智和正明<sup>1</sup>、東直子<sup>1</sup>、大槻恭一<sup>1</sup>、兒玉宏樹<sup>2</sup>、宮島徹<sup>2</sup>、竹田一彦<sup>3</sup>、佐久川弘<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>九州大演習林、<sup>2</sup>佐賀大・院工、<sup>3</sup>広島大・院生物圏)

【背景】光化学的に生成するヒドロキシルラジカル (OH ラジカル) の発生源の定量は大気水圏における光化学反応過程を理解する上で重要である。渓流水中の OH ラジカルの発生源として考えられる硝酸イオン (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) や亜硝酸 (N(III)) の光分解やフェントン反応は定量化されているが、蛍光性有機物 (FDOM) の直接的な光分解については十分に定量化されていない。さらに近年は、大気由来の窒素沈着が増加し、森林生態系が窒素飽和し、渓流水中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 濃度が増加しており、OH ラジカルの生成が増加する可能性がある。そこで本研究は、1) 渓流水中で光化学的に生成する OH ラジカルの発生源を定量評価すること、2) 窒素飽和した森林流域における渓流水の OH ラジカルの生成速度の増加を評価することを目的とした。

【方法】博多湾流域上流 (福岡県篠栗町) の森林流域の 2 河川 (O, S 地点) で渓流水を採水した。調査対象の森林流域は窒素飽和していると考えられており、渓流水中の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> は高濃度 (100 μmol L<sup>-1</sup> 程度) で観測されている。渓流水をキセノンランプで照射し、OH ラジカル生成速度 (R<sub>OH</sub>) をベンゼントラップ法にて求めた。各発生源からの R<sub>OH</sub> の寄与率を算出するために、イオン成分、溶存有機物 (DOC)、FDOM を計測した。さらに、渓流水中のフルボ酸を抽出して、FDOM あたりの R<sub>OH</sub> を算出した。

【結果と考察】 渓流水中の OH ラジカル生成速度 (R<sub>OH</sub>) のほとんどすべての発生源を定量的に明らかにできた (表 1)。DOM 由来の OH ラジカル生成は光フェントンと FDOM の直接的な光分解を分離して定量することができた。FDOM は DOM の 53% (24-96%) を占めており、OH ラジカル生成に重要であった。窒素飽和した森林で生じた高濃度の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の流出は R<sub>OH</sub> を 2 倍程度上昇させていた。このことは、窒素飽和した森林は下流域の河川中において OH ラジカルの生成増加を通じて、光化学反応や生物地球化学的な物質循環を変化させる可能性を示している。

**Table 1 OH formation rates in stream water at site O and S**

| Location      | R <sub>OH</sub><br>(×10 <sup>-11</sup> Ms <sup>-1</sup> ) | Contribution (%)             |               |              |            |                     |
|---------------|---|------------------------------|---------------|--------------|------------|---------------------|
|               |   | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | N (III)       | Photo-Fenton | FDOM       | SUM                 |
| Site O (n =4) | 5.7 (4.4-7.3)   | 43 (34-60)                   | 2.6 (1.0-4.5) | 21 (16-26)   | 25 (13-33) | <b>92 (81-100)</b>  |
| Site S (n =5) | 4.1 (3.5-5.0)   | 67 (53-75)                   | 1.3 (0.8-2.5) | 16 (12-20)   | 19 (10-40) | <b>102 (99-108)</b> |

### Sources of hydroxyl radical photochemically produced in headwater streams from nitrogen-saturated forests

\*M. Chiwa<sup>1</sup>, N. Higashi<sup>1</sup>, K. Otsuki<sup>1</sup>, H. Kodama<sup>2</sup>, T. Miyajima<sup>2</sup>, K. Takeda<sup>3</sup> and H. Sakugawa<sup>3</sup>  
(<sup>1</sup>Kyushu University Forest, <sup>2</sup> Graduate School of Science and Engineering, Saga University, <sup>3</sup> Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University)

# 3B05

(Invited)

## 海水成分存在下における多環芳香族炭化水素の光化学反応過程とその生成物

○三小田憲史<sup>1</sup>、栗林知徳<sup>2</sup>、米原敬之<sup>2</sup>、関口和彦<sup>1</sup>、野見山桂<sup>3</sup>、篠原亮太<sup>4</sup>

(<sup>1</sup> 埼玉大 理工学研究科、<sup>2</sup> 熊本県大院 環境共生学研究科、<sup>3</sup> 愛媛大 沿岸環境科学研究センター、<sup>4</sup> 熊本大 環境共生学部)

### 【はじめに】

多環芳香族炭化水素 (PAHs) は有機物の不完全燃焼や石油製品の漏洩に伴い非意図的に環境中へ放出される汚染物質であり、多くの PAHs は発がん性や催奇性をもつと疑われている。疎水性が高いために水圏では河川や干潟、内湾の底質などで検出されやすい。また PAHs は光を吸収しやすく、環境中で他の物質へ変換していると考えられている。光化学反応生成物の一部は親 PAHs よりも高い有害性をもつと懸念されており、PAHs だけでなくその二次生成物生成物についても環境中運命を研究する必要がある。

溶液中の PAHs 光化学反応はこれまでも研究されており、酸化による含酸素 (キノンやケトン) PAHs の生成が確認されている。しかし、従来研究の多くは純水や有機溶媒における PAHs の光化学反応を観察したものであり、河川を通じて PAHs が流れ着く干潟や沿岸海域に着目してその光化学反応を研究した例は皆無であった。光化学反応生成物の構造は共存物質の種類に依存することから、塩化物イオンをはじめとする種々のイオンが含まれている海水条件下では、予期しない物質が生成している可能性もある。そこで、海水成分存在下における PAHs の光化学反応について、これまでに明らかになった知見を本講演では報告する。

### 【実験手法およびその結果】

まず、シャーレ上に均一に広げたガラスビーズに対し PAHs のアセトン溶液を滴下し、乾燥後に人工海水を添加することで、PAHs が蓄積した干潟の条件を再現した。この試料に紫外線 (365 nm) や太陽光を照射して、GC/MS で反応生成物の同定を試みた。その結果、暗条件下では確認されなかった塩素化 PAHs や臭素化 PAHs といったハロゲン化 PAHs が照射後の試料から検出された (Fig. 1)。純水条件下ではハロゲン化 PAHs は生成せず、塩分の増加に伴い生成量が増加したことから、海水に含まれているイオンが塩素や臭素の供給源となって光化学反応によってハロゲン化 PAHs が生成したと予想された。

ハロゲン化 PAHs は少なくとも一部の物質について親 PAHs よりも強い変異原性やダイオキシン様毒性をもつことが確認されており<sup>1,2</sup>、環境中運命や発生源が近年注目さ

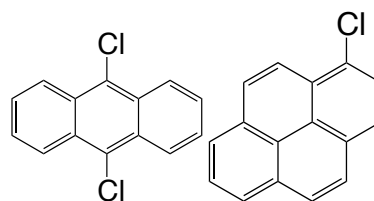


Fig. 1 ハロゲン化 PAHs の化学構造例

れている環境汚染物質である。そこで、光化学反応による PAHs のハロゲン化プロセスの解明を目的として、ピレンをモデル化合物とした詳細な紫外線照射実験 (365 nm) と過渡吸収分光法による解析を試みた。

ハロゲン化ピレンの生成には酸素が必要である一方、求核試薬の存在がハロゲン化ピレンの生成を阻害するという結果が、ピレンを含有する溶液への紫外線照射実験から得られた<sup>3</sup>。光化学反応によるハロゲン化に酸素が必要となる理由としては、励起したピレンから電子が酸素に移動する Electron transfer によって反応中間体であるカチオンラジカルが生成しているからだと考えられる。求核試薬による反応阻害も、カチオンラジカルの生成を示唆していたため、過渡吸収分光法によるピレンカチオンラジカルの直接的観測を試みた。その結果、450 nm 付近に確認された強いピークがピレンカチオンラジカルのシグナルだと同定された。さらに、求核試薬である NaN<sub>3</sub> 添加に伴うピレンカチオンラジカルの著しい減衰も確認された。

沿岸域におけるハロゲン化 PAHs の二次生成を検証するため、有明海に注ぐ河川の上流から河口干潟まで底質を採取し、ハロゲン化 PAHs 濃度を測定した。その結果、底質中のハロゲン化 PAHs 濃度は河口に近づくほど高くなり、間隙水塩分とハロゲン化 PAHs との間には有意な正の相関関係がみられた<sup>4</sup>。

これらの結果から、沿岸域では、海水成分との光化学反応によってハロゲン化した PAHs が二次的に生成している可能性が示された。ハロゲン化 PAHs の主な発生源は現在、焼却施設や自動車の排ガスだと考えられているが、沿岸域でハロゲン化 PAHs が二次的に生成し得るということを示す本研究の結果は、PAHs やハロゲン化 PAHs の環境内運命に対する理解深化の一助になると期待される。

#### 【謝辞】

本研究の一部は日本学術振興会の科学研究費補助金「沿岸域における多環芳香族炭化水素の光反応機序の解析と生体毒性」の支援により実施された。過渡吸収分光装置を用いた測定については、ETH Zurich の Paul Erickson 博士および Kristopher McNeill 教授と共同で実施した。

#### 【References】

- 1). Colmsjo et al., (1984) *Mutat. Res.* **135**, 21–29. 2). Horii et al., (2009) *Environ. Sci. Technol.* **43**, 2159–2165. 3). Sankoda et al., (2013) *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 7037–7044. 4). 三小田ら (2015) 第 24 回環境化学討論会プログラム集, p131.

#### **Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in saline conditions**

\*K. Sankoda<sup>1</sup>, T. Kuribayashi<sup>2</sup>, T. Yonehara<sup>2</sup>, K. Sekiguchi<sup>1</sup>, K. Nomiyama<sup>3</sup>, R. Shinohara<sup>4</sup>  
(<sup>1</sup>Graduate School of Science and Engineering, Saitama University. Graduate School of Environmental and Symbiotic Sciences, Prefectural University of Kumamoto. <sup>3</sup>Center for Marine Environmental Studies, Ehime University, <sup>4</sup> Faculty of Environmental and Symbiotic Sciences, Prefectural University of Kumamoto)

# 3B06

## 琵琶湖水中の溶存有機物の吸収蛍光特性と光脱色

○早川和秀<sup>1</sup>、杉山裕子<sup>2</sup>、Shoji D. Thottathil<sup>3</sup>、中野伸一<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 琵琶湖環境科学研究セ、<sup>2</sup> 岡山理科大学理学部、<sup>3</sup> 京都大生態学研究セ)

[はじめに] 琵琶湖で溶存有機物 (DOM) の定期的な測定を行うと、夏季に表水層で蛍光値の減少が観測される (Mostofa et al. 2005, Thottatil et al. 2013)。夏季の強い紫外線にさらされることで DOM が光分解または光脱色するものと見られているが、詳細には不明な点も多い。琵琶湖では経年的に COD<sub>Mn</sub> 値と BOD 値が乖離しており、長期的な有機物の質的な変化が指摘されている。BOD で検出されない、いわゆる難分解性の DOM の変質、減少プロセスとして、光反応・分解プロセスは注目される。そこで本研究では、溶存有機物の光反応、漂白や分解について検討を行った。

[方法] 琵琶湖で月 1 回の定期観測にてニスキン採水器により湖水を採水して分析を行った。溶存試料は、試水を Whatman GF/F にてろ過した。溶存態有機炭素濃度は、島津 TOC-V 全有機炭素計にて測定した。DOM の紫外吸収は日立 U-2001 吸光度計にて測定した。蛍光強度は日立 F-4000 蛍光分光計にて測定し、硫酸キニーネにより補正した。光照射実験は、0.2 μm でろ過した湖水を石英ボトルに封入し、ブラックライト蛍光灯等を用いた人工光照射実験及び、野外で 25°C 恒温にした水槽内での太陽光照射実験を行い、光照射量に対する吸収・蛍光特性の変化を調べた。

[結果と考察] 湖水への光照射試験によって、湖水中の DOC 濃度は減少せず、分子量の減少もなく、照射による紫外吸収や蛍光の減少のみが観察された。湖水中での間接的な光反応もフミン物質や亜硝酸濃度から考えて少ないと考えられるため (竹田 私信)、琵琶湖 DOM は、光分解は容易に起こらず、脱色反応が進むと考えられる。

一方、紫外吸収や蛍光スペクトルの特性は、琵琶湖の鉛直分布や季節変動での DOM の質的な差異を判別できる。さらに、紫外吸収に対する蛍光収率、見かけ上の蛍光収率  $\Phi$  にも鉛直分布や季節変動性が見られ、DOM の質を評価する上で有効な指標となりうることが示された。

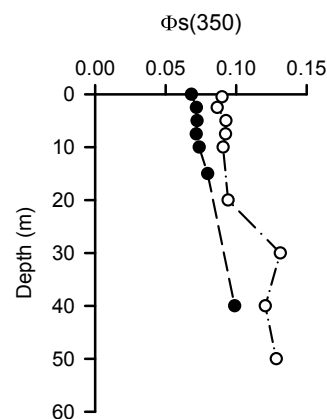


図 琵琶湖における見かけ上の蛍光収率の鉛直分布

Characteristics and photobleaching of absorption and fluorescence of dissolved organic matter in Lake Biwa

\*K. Hayakawa<sup>1</sup>, Y. Sugiyama<sup>2</sup>, S.D. Thottathil<sup>3</sup>, S. Nakano<sup>3</sup> (<sup>1</sup>Lake Biwa Environ. Res. Inst., <sup>2</sup>Okayama Univ. Sci., <sup>3</sup>Cent. Ecol. Res, Kyoto Univ.)



## 3B07

### 琵琶湖における溶存態鉄(II)・有機物の動態と光反応

○丸尾雅啓<sup>1</sup>、大田啓一<sup>1</sup>、早川和秀<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>滋賀県立大環境科学、<sup>2</sup>琵琶湖環境科学研セ)

はじめに

水中のバクテリアや植物プランクトンにとって、Fe(II)は比較的に利用しやすい形態と考えられる。スイスやイスラエルの湖沼では Fe(II)の生成機構として Fe(III)光還元が大きいことが示され、日中に nmol/L の濃度で検出されてきた。琵琶湖において Fe(II)の寄与について考察するために Fe(II)とその他水質項目の測定を行ったところ、光化学反応による生成への錯生成の影響が示唆された。

方法

琵琶湖北湖の最深部付近で試料を採取し、直ちに船上でろ過を行った。Fe(II)の定量には比色試薬 PDTs との錯体の吸光度測定を用いた。溶存有機物は TOC-5000A (島津製作所) により DOC 濃度を、光化学反応に寄与すると考えられる蛍光性溶存有機物は、HPSEC (高速サイズ排除液体クロマトグラフィー) を用いてサイズ分画を行い、主成分と考えられる3つのピークについて蛍光強度を積算して、標準腐植物質を基準として炭素量に換算したものを濃度とした。

結果と考察

琵琶湖表水層での Fe(II)濃度は表層 0.5m-2m 程度の深度で最大値を示した (Maruo et al., 2010)。蛍光性溶存有機物の濃度は Fe(II)とは逆に表水層で最小値となり、深度とともに増加した。Fe(III)-有機錯体内での電子移動による Fe(II)生成が示唆された。次に深度 5m で採取した湖水を石英瓶に移し、太陽光照射を行うと、Fe(II)濃度は日中に最高となり、夕刻まで低下した。一方深水層でも一定濃度の Fe(II)が常に測定された。また表水層で採取した試料中の Fe(II)は、試水を一定時間放置しても濃度変化を起ささないことから、Fe(II)は水中で溶存有機物と錯生成することによって安定化している可能性がある。光照射実験では、照射光の強度が落ちると Fe(II)が急速な濃度低下を起すが、この場合、共存する配位子が分解されていることを示しているのかもしれない。水中における Fe(II)の存在は全層で錯生成により維持されている可能性が高い。

参考文献 : Maruo et al. (2010) *Verh Internat Verein Limnol* 30:1379-1383

Dynamics of dissolved organic matter and iron(II) by photochemical reactions in Lake Biwa, Japan

\*M. Maruo<sup>1</sup>, K. Ohta<sup>1</sup>, K. Hayakawa<sup>2</sup> (<sup>1</sup>School of Environmental Science, The University of Shiga Prefecture, <sup>2</sup>Lake Biwa Environmental Research Institute)

## 3B08

### 河川水・海水における溶存有機物中の フェノール性水酸基の測定と環境中での動態

○竹田一彦<sup>1</sup>、森木慎<sup>1</sup>、大城和歌子<sup>1</sup>、佐久川弘<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>広島大生物圏科学研究科)

【緒言】 海水や河川水中などの水圏では様々な活性酸素が光化学的に発生する。その中でヒドロキシルラジカルは反応性が高く最も強力な酸化力をもつ活性酸素である。水中の溶存有機物とヒドロキシルラジカルは様々な反応をすると考えられるが、ヒドロキシルラジカルが求電子的な反応をするため溶存有機物中の芳香環との反応でフェノール性水酸基が生成する可能性がある。我々はこれまでの研究で、フルボ酸溶液にヒドロキシルラジカルを発生させるガンマー線を照射したところ、フルボ酸溶液のフェノール性水酸基濃度が増加することを見いだした。このことは溶存有機物とヒドロキシルラジカルの反応によるフェノール性水酸基の生成を示唆するもので、天然水中での光化学反応を理解する上で大変興味ある反応である。本研究では実際の河川水や海水の溶存有機物中のフェノール性水酸基の測定法を確立し、河川水や瀬戸内海沿岸水に応用した。水圏における溶存有機物中のフェノール性水酸基の分布を明らかにすると共に、それらの動態を明らかにすべくいくつかの実験を行った。

【方法】 河川水や海水の溶存有機物中のフェノール性水酸基は固相抽出カートリッジで抽出・濃縮し、Folin-Ciocalteu 法で比色定量した。実際には pH2 に調整した 250-800mL の試料を固相抽出カートリッジ (Sep-Pak PS2, Waters) に通過させ溶存有機物を吸着・捕集した後、メタノールで溶出、メタノールを蒸発除去した後に Milli-Q 水に再度溶解させ 10-40 倍に濃縮した後、市販の Folin-Ciocalteu phenol 試薬 (シグマアルドリッチ) と反応させた。溶存有機物の回収率は炭素ベースで河川水で 55-84%、海水で 34-75% となり、海水のほうが低かった。フェノール性水酸基の量は濃縮操作に供した試料中の濃度と固相抽出で回収された単位有機炭素あたりの濃度の 2 通りの方法で計算した。

【結果と考察】 河川水中のフェノール性水酸基濃度は海水中よりも高い値を示し、回収された単位有機炭素あたりのフェノール性水酸基濃度は河川水で 1.1-2.1 mol Kg<sup>-1</sup>-C、海水で 0.8 mol Kg<sup>-1</sup>-C 以下であった。大阪湾では塩分の低い湾奥表層で高く、沖合や深層で低い分布を示した。塩分を指標として End-Member Mixing Model で検討を行ったところ、大阪湾での河川水と海水の混合過程でフェノール性水酸基の損失があることがわかった。暗所での培養実験や疑似太陽光照射実験から生物化学的・光化学的なフェノール性水酸基の分解過程が見られ、これらの過程が大阪湾沿岸でのフェノール性水酸基の分解に関与していると考えられた。

(参考文献: Takeda *et al.*, *Marine Chemistry*, **157** (2013) 208–215.)

Determination of phenolic concentrations in dissolved organic matter pre-concentrated from natural water and their dynamics.

\*K. Takeda<sup>1</sup>, M. Moriki<sup>1</sup>, W. Oshiro<sup>1</sup>, H. Sakugawa<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Graduate School of Biosphere Sci., Hiroshima Univ.)

# 3B09

## Photodegradation and biodegradation of selected pesticides and their fate in Seto Inland Sea, Japan

○Chikumbusko Chiziwa Kaonga, Kazuhiko Takeda and Hiroshi Sakugawa  
(Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University)

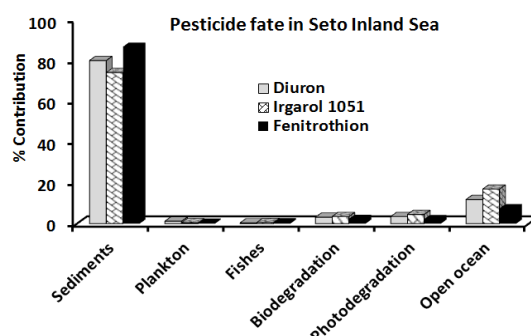
**Introduction:** Pesticide degradation plays an important role in their removal from the environment as it destroys or changes them to other compounds<sup>1</sup>. Pesticides which include Diuron, Irgarol 1051 and Fenitrothion are toxic to non-target organisms as such their destruction is important for ecosystem safety. In this study photodegradation and biodegradation were conducted on Diuron, Irgarol 1051 and Fenitrothion apart from analysing their concentrations in Kurose River and the Seto Inland Sea, Japan. Data generated and further information from literature were used to predict their fate in Seto Inland Sea.

**Experimental:** Photodegradation was done by a solar simulator with samples removed at regular intervals for HPLC (equipped with UV-Vis detector, model SPD-10AV Shimadzu) analysis. Biodegradation was done by incubating samples in a Biotron incubator at 21°C for 3 months<sup>2</sup> and samples were removed every 10 days for HPLC analysis. Also river and marine samples (water, sediments, plankton and fishes) were prepared for HPLC analysis by solid phase extraction (SPE).

**Results and discussion:** Table 1 shows pesticide half-lives. Biodegradation half-lives were longer than those of photodegradation. Also seawater half-lives were significantly higher ( $p < 0.05$ ) than those of river water for both biodegradation and photodegradation. Degradation pattern was Fenitrothion > Diuron > Irgarol 1051. The fast degradation of Fenitrothion is due to low energy P-S and C-S bonds found in organophosphate pesticides<sup>3</sup>. However triazine rings are very stable<sup>4</sup> hence slow degradation of Irgarol 1051. In both river water and seawater samples, Diuron concentrations were highest. In river water it was attributed to high amounts used to control weeds while as in seawater it was due to huge quantities used in antifouling paints. As the figure below on pesticide fate shows,  $\geq 74\%$  of the pesticide input amounts in Seto Inland Sea are lost to sediments while as the open ocean is an equally important sink.

**Table 1; Pesticide half-lives in days**

| Sample      | Process          | Diuron | Irgarol 1051 | Fenitrothion |
|-------------|------------------|--------|--------------|--------------|
| River water | Photodegradation | 2.9    | 3.5          | 1.9          |
|             | Biodegradation   | 1424.8 | 1703.1       | 1174.8       |
| Seawater    | Photodegradation | 43.6   | 57.3         | 37.9         |
|             | Biodegradation   | 2000.4 | 2394.3       | 1650.4       |



**References:** [1] Cardeal et al., (2011). Stoycheva (Ed.); InTech, 595-618 [2] Sakugawa, et al. (2010). Chikyukagaku (Geochemistry) 44, 1-15. [3] Doong and Chang (1998). Chemosphere 37, 2563-72. [4] Lapertot et al., (2006). Water Res. 40, 1086-94

Photodegradation and biodegradation of selected pesticides and their fate in Seto Inland Sea, Japan

○C.C. Kaonga, K. Takeda and H. Sakugawa (Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima Univ.)

# 3B10 大気中における有機エアロゾルの生成に係わる不均一反応 (Invited)

秋元 肇\*

国立環境研究所・客員研究員

野外大気中の有機エアロゾルに関連した現象に初めて言及されたのは、1960年のWentによるNature論文“Blue Hazes in the Atmosphere”ではないかと思う。この論文では米国アパラチア山脈 Blue Ridge Mountains にかかるヘイズが植物起源炭化水素から生成する微粒子によるものであることが示唆されている。私がこの論文を知ったのは60年代末に光化学大気汚染の生成機構の研究に携わるようになってからであるが、当時人間活動による大気汚染に関心が向いていたため、こうした自然現象としてのエアロゾルの生成がなぜ重要なのか理解できないでいたことが思い出される。

最近になってSOA生成機構に関する論文を調べる中で、これに先立って1950年代の初期に、光化学スモッグ研究の創始者であるHaagen-Smitによって、シクロヘキセンやシクロペンタジエンなど不飽和環状炭化水素の酸化反応で極性基を複数有する高沸点化合物が生成する事が示唆されていることを知るところとなった。1970年代以降になると大気中有機エアロゾルへの関心が徐々に高まり、いくつかの室内実験に関する論文が発表されるようになった。そうした中で我々が当時国立公害研究所で大型スモッグチャンバーや石英セルを用いて行った、シクロヘキセン、 $\alpha$ -、 $\beta$ -ピネンなどのオゾン反応からの有機エアロゾルをガス状成分と共に同定・定量した論文は、自然起源炭化水素からのSOA生成機構を議論した先駆的研究として最近よく引用されている。

一方、野外における有機エアロゾルの観測からは、Kawamuraらのグループによってジカルボン酸、特にシュウ酸などの炭素数の小さな分子が対流圏で遍在することが報告され、SOA生成機構研究の引き金の一つとなっている。また最近では分子量の大きなオリゴマー ( $m/z$  200-1000)が、SOAの重要な割合を占めることが明らかにされており、それらの生成機構についても研究が進んでいる。本講演ではこれら有機エアロゾルの生成に係わる反応に関して、不均一反応を中心に紹介する。

## 大気中における有機エアロゾルの生成経路

大気中における有機エアロゾルの生成経路としては、現在大きく分けて次の4つが重要であると考えられている。

1. グリオキザール、メチルグリオキザールなどの雲・霧水中およびエアロゾル水溶液中におけるOHラジカル反応によるシュウ酸などのジカルボン酸およびオリゴマーの生成。
2. グリオキザール、メチルグリオキザールなどのエアロゾル水溶液中の非ラジカルの酸触媒反応によるオリゴマー、有機硫酸塩、有機窒素化合物などの生成。
3. イソプレン、テルペン類などの自然起源炭化水素、およびトルエン、キシレン、高炭素アルケン類などの人為起源炭化水素と $O_3$ 、OH、 $NO_3$ の気相反応による準揮発性、不揮発性SOAの生成。
4. 準揮発性POAの気相における $O_3$ 、OHとの均一反応、および準揮発性・不揮発性POAの気相-固相粒子界面における $O_3$ との不均一反応によるSOAの生成。

## ジカルボニル化合物の雲・霧水、エアロゾル水溶液中の反応

大気エアロゾル中のシュウ酸などのジカルボン酸は雲・霧水中の溶液反応で生成するのではないかという示唆が、1990年代後半にそれらの雲・霧水中やその周辺の大気中の濃度測定から推論されている。次いでその具体的反応として、水溶液中における OH ラジカルによるグリオキザールからのシュウ酸の生成が、過去の水相反応の研究を元に 2003 年に Warneck によって提言された。その後、低炭素ジカルボン酸の直接の生成源としてはグリオキザールとメチルグリオキザールが最も重要であり、これらは一次排出以外にイソプレン、アセチレン、エチレン、アセトン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの気相 OH 反応で生成することが知られている。グリオキザールやメチルグリオキザールは水溶液中で水和物 gem-diol を形成していることが大きな特徴であり、これら gem-diol と OH との水相反応が、気相反応とは全く異なる反応経路でシュウ酸などの生成物を与えることが明らかにされた。またこれらの反応は、ジカルボニル化合物濃度が低い (<1 mM) 雲・霧中では主にシュウ酸を生成するが、これより濃度の高いエアロゾル水溶液中では、重合してオリゴマーを生成する反応が主になることが分かってきた。

一方、光照射がなく OH ラジカルが存在しない条件下でも、エアロゾル水溶液のような硫酸イオンが共存する酸性高濃度溶液中では、グリオキザールやメチルグリオキザールはヘミアセタール・アセタール反応、アルドール縮合反応などのよく知られた有機化学反応によって重合し、オリゴマーや有機硫酸塩を生成することが分かってきた。また、アンモニウムイオンの共存下ではイミダゾールのような有機窒素化合物を生成することが知られており、イミダゾールは可視部の光を吸収することから、いわゆる Brown Carbon としてエアロゾルの放射影響の観点から注目されている。

## その他の反応

植物起源炭化水素や芳香族炭化水素の気相反応による SOA の生成や、POA からの均一・不均一反応による SOA の生成においては、共存する NO<sub>x</sub> 濃度および生成する準揮発性 SOA の蒸気圧と温度によって、SOA の生成収率が異なってくることに注意する必要がある。こうした準揮発性 SOA の取扱いについても多くの研究がなされているが、個々の生成分子の蒸気圧に関する実験値ないしは、熱力学的パラメータの推定値が必要となる。実際の大気中 SOA の本質的・定量的議論にあたっては、SOA 生成経路として重要な上の 1-4 の過程を頭わに考慮したモデルの構築が必要であり、研究の前途はまだ長いといわざるを得ない。

## References

- Haagen-Smit, A. J., Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind. Eng. Chem.* 44, 1342-1346, 1952.
- Warneck, P., In cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 37, 2423-2427, 2003.
- Went, F. W., Blue hazes in the atmosphere, *Nature* 187, 641-643, 1960.

Heterogeneous reactions related to the formation of organic aerosols in the atmosphere

\*Hajime Akimoto (National Institute for Environmental Studies, Guest Scientist)

## 3B11

### エアロゾル抽出液中の OH ラジカル消失速度定数

○新垣雄光<sup>1</sup>、Cort Anastasio<sup>2</sup>、黒木由貴子<sup>3</sup>、中島仁美<sup>3</sup>、  
岡田孝一郎<sup>3</sup>、小谷有司<sup>3</sup>、半田大士<sup>3</sup>、畦地総太郎<sup>3</sup>、木村太郎<sup>1</sup>、  
津波古愛<sup>3</sup>、宮城陽一<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 琉球大理、<sup>2</sup> Univ. California at Davis、<sup>3</sup> 琉球大大学院理工)

#### 【はじめに】

大気中の多くの化学物質は、活性酸素によって酸化・分解される。活性酸素種の中でもヒドロキシルラジカル (OH) は最強の酸化剤として知られ、環境中に遍在する多くの有機物の寿命を支配している。これまで、大気液相における OH の生成に関しては、詳細に研究されてきた。しかし、OH 定常状態濃度 ([OH]<sub>ss</sub>) の見積もりに必要な消失速度定数に関しては、十分理解されてこなかった。そこで、本研究では、大気エアロゾル中の溶存有機物 (DOC) による OH の消失速度定数を求め、DOC 濃度との関係を明らかにした。

#### 【実験方法】

沖縄島北端の辺戸岬大気・エアロゾル観測ステーション (CHAAMS) において、石英ろ紙上に 1 週間単位でバルクの大気エアロゾルを捕集した。エアロゾルを捕集したろ紙に Milli-Q 水を加え、水溶性成分を抽出した。これをメンブレンフィルター ( $\phi = 0.45 \mu\text{m}$ ) でろ過することでエアロゾル水溶性抽出液 (以下、抽出液) を得た。抽出液中の主要な陽イオン、陰イオンおよび溶存有機炭素 (DOC) は原子吸光光度計、イオンクロマトグラフ、全有機炭素計を用いて定量した。

消失速度定数 ( $k'_{\text{OH}}$ ) は、一定量の過酸化水素 (OH の発生源) と異なる濃度の安息香酸 (OH のトラップ) を抽出液に添加し、光照射 (313 nm) 中に生成するサリチル酸 (OH+安息香酸の生成物の一つ) のカイネティクスを解析することで求めた (詳細は、Arakaki & Faust, *J. Geophys. Res.* (1998); Arakaki & Anastasio et al., *Environ. Sci. & Technol.* (2013) を参照)。

#### 【結果と考察】

大気エアロゾルの抽出液における  $k'_{\text{OH}}$  と [DOC] は、海塩粒子エアロゾルにおける条件に規格化するために、抽出液中の [Na<sup>+</sup>] を 3.1 M となるように補正して求めた。 $k'_{\text{OH}}$  は  $(0.34 - 33) \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  の範囲で、平均  $3.3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  であった。なお、本結果は、無機イオンによる消失 (平均 12%) を除いた値である。

さらに、本研究の  $k'_{\text{OH}} / [\text{DOC}]$  値と既報のデータを基に  $k'_{\text{OH}} / [\text{DOC}]$  値を求め比較すると、[DOC] は大きく異なるものの、 $k'_{\text{OH}} / [\text{DOC}]$  は同様の値であった。よって、大気液相中での OH 消失に関しては、[DOC] (mol-C L<sup>-1</sup>) の値をもとに、次の一般式で消失速度定数を見積もることが可能であることが示された。 $k'_{\text{OH}} (\text{s}^{-1}) \approx [\text{DOC}] \times (3.8 \pm 1.9) \times 10^8$ 。

#### OH scavenging rate constant in the aerosol extract solutions

\*T. Arakaki<sup>1</sup>, C. Anastasio<sup>2</sup>, Y. Kuroki<sup>3</sup>, H. Nakajima<sup>3</sup>, K. Okada<sup>3</sup>, Y. Kotani<sup>3</sup>, D. Handa<sup>3</sup>,  
S. Azechi<sup>3</sup>, T. Kimura<sup>1</sup>, A. Tshako<sup>3</sup> and Y. Miyagi<sup>3</sup> (<sup>1</sup> Faculty of Sci., Univ. of the Ryukyus,  
<sup>2</sup> UC Davis, <sup>3</sup> Grad School of Eng. and Sci., Univ. of the Ryukyus)

# 3B12

## 大気エアロゾル中での低分子ジカルボン酸の光化学的生成と分解：室内実験

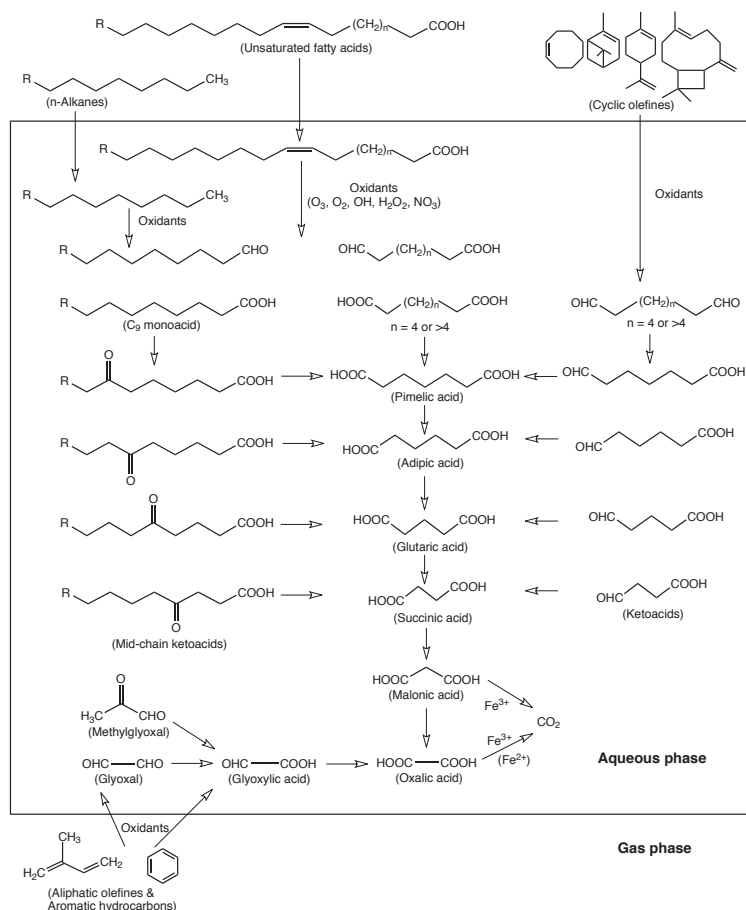
○河村公隆<sup>1</sup>・PAVULURI C. Mouli<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>北海道大学・低温科学研究所)

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。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大きく、大気中で高い吸湿特性をもつ。こうした特性のために、ジカルボン酸は雲凝結核 (CCN) として雲の生成・降水過程に深く関与する。それらは大気微粒子の吸湿成長やCCN活性など粒子の微物理特性を大きく規定する重要な因子であり、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、大気エアロゾルの観測研究に基づいて、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明らかにされてきた。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おり、室内実験からの解明が求められている。

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 (Myriokefalitakis et al., 2011; Bikkina et al., 2014)。イソプレンのオゾン・OHラジカルによる酸化実験から、シュウ酸の起源物質の一つとしてのイソプレンの重要性が認識されつつある (河村他, 2014)。一方、不飽和脂肪酸はアゼライン酸の重要なソースとして室内実験で明らかにされてきた (松永他, 1999)。

本研究では、インドで採取した2種類の大気エアロゾル試料 (汚染および自然起源エアロゾル) を反応チャンバー (石英管) の中にいれ、水共存およびUV照射下におけるOHラジカルとの反応実験を行った。反応終了後、試料を純水で抽出し、ジカルボン酸などを誘導体化した後、GC, GC/MSにて測定した。発表では、低分子ジカルボン酸 (C<sub>2</sub>-C<sub>11</sub>)・ケトカルボン酸 (ωC<sub>2</sub>-ωC<sub>9</sub>)・α-ジカルボニル (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) の濃度変化を報告し、生成と分解など反応メカニズムについて議論する。



Photochemical production and degradation of low molecular weight dicarboxylic acids in atmospheric aerosols: Laboratory experiment

\*K. Kawamura<sup>1</sup>, C. M. Pavuluri<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Inst. Low Temp. Sci., Hokkaido Univ.)

# 3B13

## 回転翼航空機を利用した富山県上空の過酸化水素濃度の測定

○渡辺幸一<sup>1</sup>、矢地千奈津<sup>1</sup>、西部美雪<sup>1</sup>、道上芹奈<sup>1</sup>、江田奈希紗<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>富山県立大学)

大気中の過酸化物（過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、有機過酸化物( $\text{ROOH}$ ))は、主にオゾン ( $\text{O}_3$ ) を介した光化学反応によって生成され、二酸化硫黄 ( $\text{SO}_2$ ) の液相酸化を促進させることや大気中への  $\text{PM}_{2.5}$  の主成分でもある硫酸エアロゾルの供給に大きく寄与していることから、大気中で極めて重要な働きを果たしている。近年、国内のバックグラウンド大気中の  $\text{O}_3$  濃度が大きく変化しており、 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成にも影響を与えていると考えられるため、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の測定データの蓄積が重要となる。特に、上空大気中の測定は、山岳域など高所における生態系影響評価や雲粒内での硫酸生成過程などを考察するために重要であるが、国内での上空大気中の過酸化物の測定例は非常に少ない。本研究では、ヘリコプターを利用して富山県上空の過酸化物濃度の測定を行い、濃度変化や  $\text{SO}_2$  の液相酸化などについて考察する。

2010年から、夏期(8,9月)および春期(3月)を中心に、ヘリコプターを利用して富山県射水市上空の大気観測を行ってきた。高度 2000 ft (600 m) 毎に 10 分間旋回水平飛行し、ミストチャンバーにより大気中の過酸化物を採取した。試料採取終了後、富山県立大学構内へ下降し、過酸化物を採取した捕集液を学内に投下させ、速やかに HPLC・ポストカラム・酵素式蛍光法により分析を行った。なお、学内へサンプルを輸送後、直ちに次の高度へ上昇し、試料採取を行った。ここでは、2014年3月17日および2014年9月3日に実施した観測結果について述べる。

2014年3月17日に実施した観測では、通常とは異なり  $\text{SO}_2$  は地表付近よりも上空で非常に高濃度であった。また、 $\text{SO}_2$  濃度に対して  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が低い状態(Oxidant limitation)でもあった。このとき、雲が発生しても雲粒内での  $\text{SO}_2$  の酸化が抑制されると考えられる。観測時は、アジア大陸起源の越境汚染の影響を受けており、 $\text{SO}_2$  や  $\text{O}_3$  が高濃度であったが、日射量が少なく  $\text{H}_2\text{O}_2$  は低濃度であったと考えられる。2014年9月3日についても、 $\text{SO}_2$  は上空で高濃度であった。 $\text{H}_2\text{O}_2$  も上空で高濃度であり、 $\text{SO}_2$  濃度よりも高かった。このことから、上空では十分な  $\text{SO}_2$  の酸化能力があると考えられる。

一連の観測を通して、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度は、地表付近で低く、大気境界層上部で極大であった。また、太平洋高気圧圏内となる通常の夏期よりも、2013年8月のように大陸からの越境汚染の影響を受けていた夏期に過酸化物が非常に高濃度であった。

Measurement of atmospheric hydrogen peroxide over Toyama Prefecture using a helicopter

\*K. Watanabe<sup>1</sup>, C. Yachi<sup>1</sup>, M. Nishibe<sup>1</sup>, S. Michigami<sup>1</sup> and N. Eda<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Toyama Prefectural University)



# 3B14

## Method development for Lipid hydroperoxide measurement in natural waters using a selective fluorescent probe.

○ Michael Oluwatoyin Sunday<sup>1</sup>, Kazuhiko Takeda<sup>1</sup> and Hiroshi Sakugawa<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima University)

**Introduction:** The presence of hydrogen peroxide and organic peroxides in natural waters have been reported and quantified by several authors. Lipids are also present as constituents of natural waters and the conditions necessary for their peroxidation such as reactive oxygen species, oxygen and photosensitizers such as chlorophyll are present in natural waters. While there are values reported for hydrogen peroxide and some other identified peroxides in natural waters, no value has yet been specifically reported for lipid peroxide perhaps due to a lack of method to selectively quantify it. This research reports method development for lipid peroxide measurement in seawater.

**Experiment:** This method applied a novel fluorescent probe 2-(4-diphenylphosphanyl-phenyl)-9-(3,6,9,12-tetraoxatridecyl)-anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisoquinoline-1,3,8,10-tetraone, Liperfluo, developed by Yamanaka et al 2012. The probe undergoes lipid peroxide specific oxidation to give a highly fluorescent oxidized product. Methyl linoleate hydroperoxide (MLOOH) was used as a representative lipid hydroperoxide. The optimum conditions for the reaction of the probe with lipid hydroperoxides in aqueous medium such as reaction time, effective concentration, effect of pH, selectivity to lipid peroxide among other peroxides were investigated. A Flow Injection Analysis (FIA) system equipped with a fluorescence detector (RF-10AXL Shimadzu) was used to obtain fluorescence data. The FIA flow diagram is as shown in Fig 1.

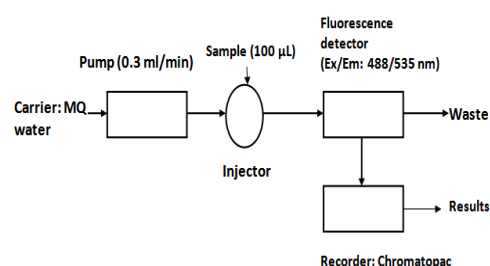


Fig 1: Flow diagram of FIA system

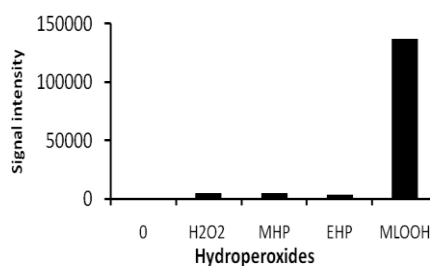


Fig 2: Selectivity of Liperfluo to lipid hydroperoxide

**Results and Discussion:** The effective concentration was determined to be 2  $\mu\text{M}$  at an optimum reaction time of about 10 min. Fig 2 shows that the probe was highly selective to lipid hydroperoxide compared to other peroxides considered namely hydrogen peroxide, Methyl hydroperoxide (MHP) and Ethyl hydroperoxide (EHP). Also, the effect of pH on the reaction was studied across pH 4.4-8.4 and the fluorescence intensity increased with increasing pH with pH 8.4 giving the highest intensity. The method had been applied for on-board quantification of lipid peroxide in Seto inland sea during a recent sea cruise and the concentration ranged from 96.21 – 382.2 nM.

Reference: K. Yamanaka, Y. Saito, J. Sakiyama, Y. Ohuchi, F. Oseto and N. Noguchi (2012). RSC Adv. 2, 7894 – 7900.

Method development for Lipid hydroperoxide measurement in natural waters using a selective fluorescent probe.

\*M. O. Sunday<sup>1</sup>, K. Takeda<sup>1</sup>, H. Sakugawa<sup>1</sup>(<sup>1</sup>Graduate School of Biosphere Science, Hiroshima Univ.)