

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Determination of the chemical structures of atmospheric organic aerosols and their light-absorption and fluorescence properties based on solvent extraction**

氏 名 **CHEN, Qingcai**

論 文 内 容 の 要 旨

Organic compounds constitute a large fraction of aerosols in the atmosphere. Their presence influences on the properties of the aerosols, thereby affects the role of aerosols in climate and human health. Characterization of the chemical structures of organics is important for understanding their sources and properties. However, the entire structural characteristics of the organic aerosol components remains poorly characterized to date because they are comprised of a wide variety of compounds. Brown carbon in organic aerosols has an ability to absorb light at visible and near-ultraviolet (UV) wavelengths. Brown carbon therefore potentially plays important roles in photo-initiated reactions of organic aerosols and thus in the macroscopic-scale radiative balance of the Earth. Characterization of brown carbon is important to gain insight into their source and formation processes, and to examine the estimates of the direct radiative effect by brown carbon in model simulations.

This study applied fractionation methods for organic aerosol components according to their solubility and polarity using solvent extraction and solid phase extraction (SPE) methods, in

order to understand the chemical-structural characteristics and optical properties of complex organic aerosol mixtures. This approach makes it possible to characterize different organic components with multiple analytical techniques and thus to understand the relationship between the chemical-structural characteristics of organic aerosols and their properties. Based on this method, this study aimed at revealing the followings: (1) the chemical structures of total organic matter in total suspended particulates (TSP) collected in the city of Nagoya in summer/early autumn and winter; (2) the light-absorption and fluorescence properties of total organic matter in the TSP samples; (3) the chemical structures and light-absorption of water-insoluble organic mixtures (WISOM) in the submicron aerosols ($PM_{0.95}$) collected in Nagoya; and (4) the light-absorption and fluorescence properties of water-soluble organic matter (WSOM) in $PM_{0.95}$ collected in urban, forest and marine environments (Nagoya, Kii Peninsula, and the tropical Eastern Pacific).

For the first and second objectives, a combination of solvent extraction and reverse-phase SPE was used to extract and fractionate organic compounds with different polarities in the TSP samples (WSOM, WISOM, two fractions of humic-like substances, showing neutral and acidic behavior (HULIS-n and HULIS-a, respectively), and the remaining highly-polar part of WSOM). Their chemical structures and optical properties were obtained from the high-resolution aerosol mass spectra (HR-AMS spectra), soft ionization mass spectra, Fourier transform infrared (FT-IR) spectra, UV-visible absorption spectra and the excitation-emission matrices (EEMs). Nearly total aerosol organics were collected from the urban TSP filter samples using multiple solvent extractions (water, methanol and a mixture of methanol and dichloromethane) and separation using an Oasis HLB column. Then the mass fractions, elemental composition, average molecular weights, mass fractions of chemical functional

groups, and the optical characteristics (i.e., MAE, \bar{A} , fluorescence efficiency and relative contribution of the fluorescence components) of the organic components respective fractions were determined. The WISOM and HULIS-n, the less polar fractions of the organics, accounted for large fractions both of the masses (mean; 70%) and the total light-absorption (mean: 84% at 400 nm) of the total organics in the urban TSP. Correlation analyses between their optical characteristics and chemical structures indicate that organic compounds with oxygen and nitrogen atoms may contribute largely to the total light absorption and fluorescence of the organic aerosol components.

For the third objective, the WISOM in the urban $PM_{0.95}$ were fractionated to six sub-fractions using solvent extraction and normal-phase SPE. The structural and light-absorption characteristics of these sub-fractions were then determined using multiple analytical techniques including HR-AMS and FT-IR analyses. The characteristic compounds in the six sub-fractions of WISOM in the $PM_{0.95}$ samples were aliphatic hydrocarbons, phthalic acid esters, aliphatic nitrates and esters, esters, alcohols, ethers and ketones, phenols and quinones, and carboxylic acids and carboxylate esters. The MAEs of relatively more polar organic fractions were much higher than those of relatively low and non-polar organic fractions. The high MAE values of organics may associate with compounds containing aromatic structures and heteroatomic functional groups (containing oxygen and/or nitrogen atoms) and compounds with high molecular weights.

For the fourth objective, chemical-structural and optical characteristics of WSOM in urban, forest and marine $PM_{0.95}$ samples were investigated based on EEMs and HR-AMS spectra. The origins of water-soluble brown carbon were inferred from the signatures in the HR-AMS spectra and EEMs, and from hierarchical cluster analysis and backward air mass trajectory

analysis. The results show that fluorescence components in the HULIS and protein-like organic matter are ubiquitous classes of water-soluble chromophores in different types of aerosols, and their relative abundances are highly variable depending on locations and time periods. The results indicate the differences of their origins and formation processes. The EEM components of HULIS-1 and HULIS-2 were associated with highly and less-oxygenated structures, respectively. Whereas HULIS-1 was ubiquitous in water-soluble chromophores in different environments, HULIS-2 was abundant only in terrestrial aerosols.

The analytical methods used in this study provided quantitative information on the chemical-structural and optical characteristics of atmospheric organic aerosol components from low- to high-polar compounds, which comprised the total organic matter. Application of this approach to the characterization of other types of aerosols in different environments may provide further insights into the concentrations, structural characteristics, sources and formation processes. The obtained values of MAE and \hat{A} can be used as inputs for atmospheric radiative models and can be used to examine the estimates of the direct radiative effect by brown carbon in model simulations. The results from the correlation analysis of the light-absorption and fluorescence properties of organic matters against their chemical structural characteristics are useful for understanding the reaction pathways that lead to the formation/loss of chromophores and for further classification and source identification of brown carbon.

別紙 4

報告番 —	※ —	第
----------	--------	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 溶媒抽出に基づく大気有機エアロゾルの化学構造及び光吸収・蛍光特性の決定

氏 名 陳 慶彩

論 文 内 容 の 要 旨

有機化合物は大気エアロゾルの多くの割合を占めている。それらの存在はエアロゾルの性質に影響を与え、それゆえにエアロゾルの気候・健康影響にも寄与している。エアロゾルの起源および性質を理解するためには、エアロゾルに含まれる有機物の化学構造の特徴を把握することが重要である。しかし、有機エアロゾルは幅広い範囲の化合物で構成されているため、有機物の全体的な化学構造の特徴はまだ良く分かっていない。有機エアロゾルに含まれるブラウンカーボンは、可視および近紫外域において光吸収性を有する。そのため、ブラウンカーボンは有機エアロゾルの光化学反応や、全球の放射収支において重要な役割を持ち得る。ブラウンカーボンの特徴を把握することは、その起源と生成過程を深く理解する上で重要であり、モデルシミュレーションにおけるブラウンカーボンの直接放射効果の推定を検証する上でも重要である。

本研究では、複雑な有機エアロゾル混合物の存在量、化学構造の特徴、そして光吸収・蛍光特性を理解するために、溶媒溶出および固相抽出 (SPE) 法を用い、溶解度・極性に応じて大気エアロゾル中の有機物を分画する手法を用いた。この分析手法は、異なる化合物群を複数の分析法によって特徴付けること、そして、その化学構造的特徴と性質の関係を理解することを可能にする。本研究では、この手法に基づき、以下の点の解明を目指した。それらは、(1) 夏季及び冬季に名古屋で採取された大気総浮遊粒子状物質 (TSP) に含まれる有機物質の化学構造とその (2) 光吸収・蛍光特性、(3) 名古屋で採取された微小粒子 ($PM_{0.95}$) に含まれる不水溶性有機物質 (WISOM) の化学構造と光吸収特性、そして (4) 都市、森林、海洋の環境 (名古屋市、紀伊半島と熱帯東太平洋) で採取された $PM_{0.95}$ に含まれる水溶性有機物質 (WSOM) の光吸収と蛍光特性、である。

目標 (1) および (2) のため、溶媒溶出および逆相 SPE 法を用い、TSP 試料に含まれる極性が異なる有機物 (WSOM、WISOM、中性および酸性タイプのフミン様物質 (HULIS-n と HULIS-a) と WSOM 中の高極性成分) を分画した。そして、高分解能飛行時間型エアロゾル質量スペクトル (HR-ToF-AMS スペクトル)、フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトル、紫外-可視吸収スペクトル及び励起蛍光マトリクス (EEMs) を用いて、それらの化学構造及び光学的な特性を決定した。複数の溶媒 (水、メタノールおよびメタノール/ジクロロメタン混合溶媒) による抽出と Oasis HLB カラムの分画では、都市の TSP 試料に含まれるほぼ全ての有機物質を溶出した。

そして、各画分に含まれる有機物の質量割合、元素組成、平均分子量、化学官能基の質量割合と光吸収特性（質量吸収係数 MAE、波長依拠性パラメータ λ および各蛍光成分の相対的寄与）を決定した。有機物の低極性の画分である WISOM と HULIS-n は都市の TSP の有機物全体の質量（平均：70%）と光吸収（400 nm での平均：84%）の多くの割合を占めた。そして、それらの光学特性と化学構造の相関分析から、酸素・窒素原子を含む有機物が有機エアロゾル成分の全光吸収と蛍光に強く寄与していることが示唆された。

目標（3）のため、溶媒溶出および順相 SPE 法を用い、都市の $PM_{0.95}$ 試料に含まれる WISOM を 6 つに分画した。そして、それらの画分の構造・光吸収の特徴が HR-AMS、FT-IR の分析を含む複数の分析法によって得られた。 $PM_{0.95}$ 試料にふくまれる WISOM から得た画分 1 から 6 までに存在する特徴的な有機物は、順に直鎖の炭化水素、フタル酸エステル、硝化有機物とエステル、エステル・アルコール・アルデヒド・ケトン、キノンとフェノール、カルボン酸とカルボン酸エステルと同定された。極性が相対的により高い有機画分の MAE は、その他の非極性と低極性の有機画分のものよりもはるかに高かった。その有機物の高い MAE 値は、芳香族の構造やヘテロ原子を含む官能基（酸素原子および／あるいは窒素原子を含む）を持つ化合物や、高分子量の化合物と関係しているだろう。

目標（4）のため、EEM と HR-AMS スペクトルに基づき、都市、森林、海洋の $PM_{0.95}$ 試料に含まれる WISOM の化学構造と蛍光の特徴を調べた。また、EEM や

HR-AMS スペクトルの特徴や、階層クラスタ分析と後方流跡線解析から水溶性ブラウンカーボンの起源を推定した。その結果、HULIS とたんぱく様物質に含まれる蛍光物質は、異なるタイプの大気エアロゾルに普遍的な水溶性発色団の種別であり、それらの相対的な存在量は採集の地域や時間によって大きく異なることを示した。このことは、ブラウンカーボンの起源と形成過程が異なることを示している。EEM の因子である HULIS-1 と HULIS-2 は、それぞれ高極性と低極性の化学構造と関連していた。HULIS-1 は異なる環境の水溶性発色団に普遍的に見られるが、HULIS-2 は陸上のエアロゾルにおいてのみ豊富であった。

本研究で用いた分析手法により、低極性から高極性までの大気有機エアロゾル成分（総有機物）の化学構造的・光学的な特徴の定量的な知見を得た。今後、この分析手法を他の環境における別の種類の大気エアロゾルの特徴付けに応用することで、それらの濃度、構造の特徴、起源と形成過程についてさらに知見が得られるであろう。また、この研究で得られた MAE と λ の値は大気放射モデルの入力値として利用でき、モデルシミュレーションにおけるブラウンカーボンの直接放射効果の推定の検証に利用できると考えられる。さらに、有機物の光吸収・蛍光特性とその化学構造の特徴の相関分析で得られた結果は、発色団の形成・消失過程を理解し、ブラウンカーボンの起源同定や分類を更に進める上で有用である。