

オゾン-アルケン反応を利用した OH 酸化による二次有機エアロゾル生成機構

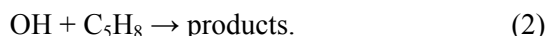
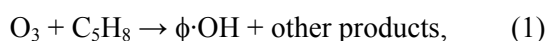
(¹ 国立環境研,² 神戸大) ◦瀬田孝将,¹加藤吉康,¹ 佐藤圭,¹ 今村隆史,¹ 内田里沙,^{1,2} 中川和道²

【序】様々な炭化水素 (HC) の光酸化反応から二次有機エアロゾル (SOA) が生成されることは室内実験によって確かめられている。多くの光酸化反応実験は NO_x 存在下で行われており、また生成する SOA の収率が NO_x 濃度や酸化反応 (NO→NO₂→O₃) の進行度合いに依存することが知られている。この様な NO_x 依存性などを踏まえ、非 NO_x 存在下の SOA 生成実験として、これまで H₂O₂ の光分解を利用した系での光反応実験も行われてきた。

本研究では、H₂O₂ の光分解を利用した反応系を用いらずに、非 NO_x 存在下での OH 酸化反応系での SOA 生成を調べる方法として、O₃-alkene 反応の活用を試みた。これは、一般に O₃ + alkene 反応において OH ラジカルが生成されることに着目したアプローチである。本研究では O₃-C₃H₆-HC 系の暗反応条件下で SOA 生成を調べた。HC としては、O₃ との直接反応が存在するイソプレンならびに O₃ との直接反応は無視できる芳香族炭化水素 (AHC) を用いた。O₃-alkene 反応系を用いた実験結果を NO_x 光酸化反応系の結果と比較した。

【実験】実験には国立環境研究所に設置された 6m³ の光化学スモッグチャンバーを用いた。大気圧の清浄空気 (25°C) をチャンバー内に充填した後、オゾン (1.5-2 ppm)、炭化水素 (0.2-1.5 ppm)、プロピレン (1-2 ppm) を導入し、反応物および生成する SOA 濃度の時間変化を暗条件下で観測した。また、対象実験として炭化水素 (1 ppm) -NO_x (100-200 ppb) -光酸化系の実験も行った。照射光にはパイレックスフィルターで 300 nm 以下の紫外領域の光をカットした Xe アークランプの光を用いた。反応物の濃度は FT-IR 分光光度計 (Nicolet 社 NEXUS670、光路長 221.5m)、SOA 体積濃度は操作型モビリティ粒子分析器 (TSI 社 Model 3071A) により測定された。またエアロゾル質量分析計 (Aerodyne 社 H-ToF AMS) を用いて SOA の化学組成を分析した。

【結果と考察】イソプレン (CH₂=C(CH₃)CH=CH₂) 酸化反応系での SOA 生成：イソプレンのオゾンと OH による酸化反応は次の簡単なスキームで示される。



反応(1)と(2)よりイソプレンの消失を見積もることができる。OH 捕獲剤として (C₂H₅)₂O または CO を大量に添加すると、SOA の生成量が著しく減少した。これは OH 捕獲剤として n-ヘキサンを用いた Kleidienst¹⁾の結果と定性的に一致している。(C₂H₅)₂O ならびに n-ヘキサンは OH 反応により RO₂ ラジカルを、一方 CO と OH との反応では HO₂ を生成する。よって、SOA 生成収率に対する OH 捕獲剤の効果は HO₂/RO₂ を変えることではなく、

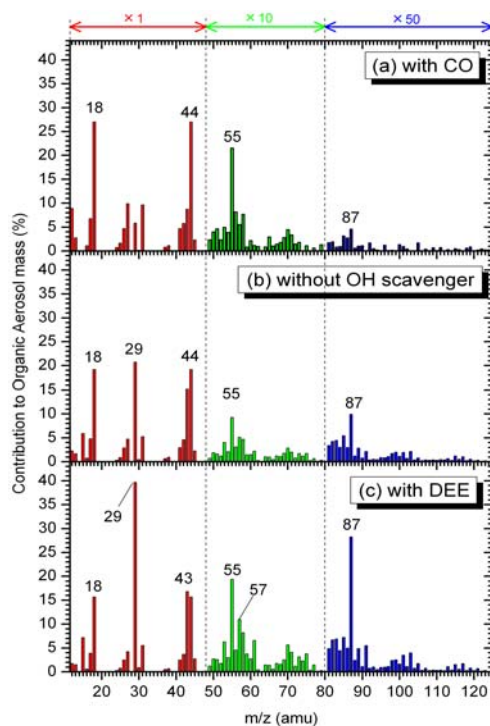


図1. (a) CO 添加系、(b) オゾン/イソプレン反応系、(c)プロピレン添加系の質量スペクトル (m/z = 12~125)

OH 酸化を抑えることに起因している可能性が示唆された。次に SOA 成分の質量スペクトルを ToF-AMS を用いて測定した。OH 捕獲剤添加系では $m/z = 44$ のイオン（主としてカルボン酸やパーオキシカルボン酸由来と思われる）の信号強度 ($I(m/z=44)$) で示す) が強く、 $m/z = 29, 43, 57, 87$ と言ったアルデヒドやケトンあるいはアルコール由来と考えられるフラグメントイオンの信号強度は相対的に弱い (図 1a)。一方、OH 捕獲剤を添加しない系では、 $I(m/z=29)$ や $I(m/z=43)$ が $I(m/z=44)$ とほぼ等しいスペクトルが観測されている (図 1b)。この結果は、OH 酸化反応ではカルボン酸タイプの生成物ではなくトリオールやアルデヒド型の生成物がより効率よく生成されることを示唆している。

OH 捕獲剤の有無の違いに見られる SOA 生成能や組成の特徴の違いを確かめる目的で、オゾン-イソプレン反応系に OH 促進剤として C_3H_6 を添加した実験を行った結果、SOA 生成量の増加ならびに O_3 -イソプレン系で観測された ToF-AMS スペクトルの特徴の顕著化が認められた (図 1c)。これらの結果は、 $O_3 + \text{alkene}$ 反応系での OH ラジカル生成を活用した非 NO_x 存在下での酸化反応実験への応用の可能性を示すものとする。

芳香族炭化水素の酸化反応系での SOA 生成: ここでは AHC として 1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB) を用いた $TMB-O_3-C_3H_6$ 反応系での実験結果についてのみ述べる。TMB と O_3 の直接反応は殆ど無視できるので、TMB の消失は $O_3+C_3H_6$ 反応から生成される OH 反応との反応によると考えられる。観測された TMB, C_3H_6 , O_3 の濃度の時間変化は TMB と OH ラジカル、ならびに C_3H_6 と O_3 や OH との反応の速度定数を用いる事でほぼ再現できた。実験では、TMB の濃度の減少にともなって SOA が生成した ($O_3-C_3H_6$ 反応系では SOA が生成しない)。SOA の生成量を反応で消費された TMB の濃度 ($\Delta[TMB]$) の関数としてプロットした結果を図 2 に示す。芳香族の光酸化における SOA の生成収率は、一般に、初期 NO_x 濃度が低いほど高くなる²⁾。このことに着目すると、 NO_x を添加しない暗反応の SOA 収率は、 NO_x 光酸化の場合よりも高くなると予想される。図 2 には、 NO_x 光酸化反応の測定結果 (■) もプロットしてある。得られた特徴は、1) SOA 生成に対する $\Delta[TMB]$ の閾値が NO_x 光酸化反応系に比べて小さい、2) プロットの傾き (SOA の生成収率) が光酸化反応系に比べて著しく大きい。これらの特徴は、 H_2O_2 の光酸化を利用した非 NO_x 存在下でのトルエンなどの光酸化反応からの SOA 生成でも認められており、対応するものと考えている。暗反応条件下では SOA 生成収率が高く、 NO_x 存在下で収率が低くなった。一方、AMS によって測定された質量スペクトルについても、暗反応系と NO_x 酸化系の結果を比較した。しかし、スペクトルに大きな違いは見られなかった。暗反応と NO_x 光酸化との SOA 生成収率の違いについては、予想通りの結果であった。なお、非 NO_x 存在下での光酸化実験と $O_3+\text{alkene}$ 反応を利用した酸化反応実験では、光照射の有無や HO_2/RO_2 濃度 (比) に違いがあるため、詳細な比較は今後の課題である。

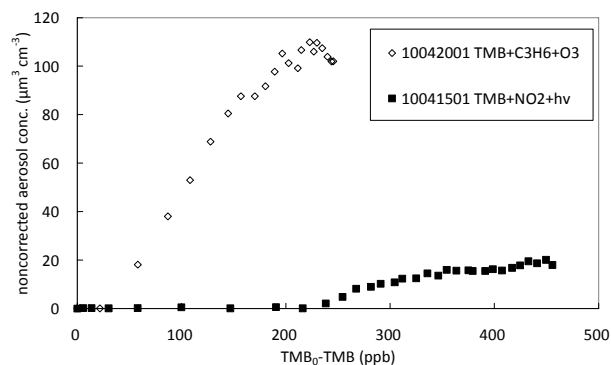


図 2. $TMB-C_3H_6-O_3$ 反応系での SOA 生成量。SOA 濃度は反応で消費された TMB の濃度の関数としてプロットされている (◇)。 NO_x 光酸化の結果 (■) も比較としてプロットされている。

¹⁾ T. E. Kleindienst *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*,

34, L01805 (2006). ²⁾Ng, N. L. *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 3909 (2007).