

B-8 大気酸化能と温室効果ガスの消滅過程をコントロールする反応性大気微量気体の大気質へのインパクトに関する研究

(1) NO<sub>y</sub> 化学種の生成・変質・除去過程の研究

④有機硫黄化合物の光酸化反応に関する研究

独立行政法人 国立環境研究所

E F F フェロー

大気圏環境研究領域

大気反応研究室

Iulia V. Patroescu - Klotz

畠山史郎

平成 11～13 年度合計予算額： 5, 994 千円

(平成 13 年度予算額 1, 997 千円)

[要旨]

大気中における有機化合物の光酸化反応の機構を検討するために、光化学反応ボックスモデルおよび光化学チャンバー実験の両面から大気中での反応を調べた。

まず、最初に光化学ボックスモデルを構築し、プロペン-NO<sub>x</sub>-空気系光化学反応の実験データが再現できることを確認した。さらに、この基本モデルに塩素原子の反応を加えて、光化学スモッグ反応に塩素原子が加わったときに、光化学オゾンの生成にどのような影響が現れるかを検討し、光化学チャンバーを用いたプロペン-NO<sub>x</sub>-Cl<sub>2</sub>-空気系の光照射実験の結果を定性的に再現することができた。

次に、大気中におけるエアロゾル生成反応として重要な有機硫黄化合物の光酸化反応を調べた。DMS の気相酸化反応を NO<sub>x</sub> の存在下及び非存在下に行った。NO<sub>x</sub> 過剰の条件下では大量の粒子の発生が見られた。粒子生成は必ずしも高湿度でなくてもみることができた。このことは不均一過程のみが粒子生成に与っているのではないことを示している。メタンスルホニルペルオキシナイトレートが粒子を形成する。この化合物が海洋周辺の低汚染地域で生成しているものと考えられる。

DMS 及び DMSO 両方の気相酸化において新たな粒子を生成するソースとしては、SO<sub>2</sub> が最も重要である。SO<sub>2</sub> の酸化は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 形成を経由して進行し、次に均一又は不均一核形成が起こることがわかった。エアロゾル形成への温度の影響を調べたところ、NO<sub>x</sub> 不在下では、温度が 298K から 318K に上昇すると、粒子形成の抑制が確認された。化学的特性からというよりも、核形成過程及び副産物の分割取り込みに関連する物理的特性からの方がよく説明できる。

これらの結果、海洋境界層における雲凝結核の形成及び生長成長のイメージが、明確になった。

[キーワード] エアロゾル、ジメチルスルフィド、光酸化反応、海洋境界層、対流圏

1. はじめに

大気中には様々な有機化合物が存在する。これらの多くは大気中における寿命が短く、反応性の高い物質である。大気中の存在量は微量であっても、これらの有機化合物は OH ラジカルな

どの生成消滅に関与し、大気の酸化能をコントロールする重要な役割を果たしている。この有機化合物の光酸化プロセスに塩素や臭素などのハロゲン原子が関与した場合にどのような反応が見られるか非常に興味がある。

対流圏における活性化塩素化合物、塩素原子の平均濃度はいまだ多くの不確定要素に左右されている。対流圏で活性化塩素化合物に関する情報は欠如している。その一つの理由は、塩素化合物の寿命が相対的に短く、大気圏内の測定結果がほとんど得られないことにある。湿った海塩粒子による不均一化学反応が塩素原子の重要な発生源と考えられている。含塩素化合物と塩素原子は光化学オゾンのシンクとして考慮に入れる必要がある。実験結果から直接実際の大気の状態を推定するのは難しいため、関連する化学のモデルが必要である。スモッグチャンバーを用いた実験では従来の理論からの予想とは異なる結果が得られており、モデルでの解析に興味を持たれた。本研究ではまず、数値モデルによる有機化合物光酸化反応系への塩素の関与について研究した。

一方、エアロゾルは地球温暖化に対して負の影響を与える（地球寒冷化）ものとして、近年温暖化の将来予測をする上での重要性が指摘されている。そこで本研究では、海洋大気中における含硫黄エアロゾルの発生源として重要なジメチルスルフィド（DMS）などの有機硫黄化合物の光酸化過程とエアロゾル生成プロセスについて、大型光化学チャンバーによる実験を行った。DMS は大気中に放出される主要な生物起源硫黄化合物である。その起源は主に海洋である。大気中への硫黄の付加量は  $24.46 \pm 5.30 \text{ Tg year}^{-1}$ <sup>1)</sup>と推定されている。

CLAW 仮説<sup>2)</sup>では DMS の酸化に引き続いて起こる硫酸エアロゾルの生成が地球の放射収支に重要な役割を果たし、機構を制御さえしていると仮定している。海塩や自由対流圏のエアロゾルが海洋境界層におけるこれ以外の重要な雲凝結核である。<sup>3)</sup>

エアロゾルによる放射強制力は温室効果ガスとは逆向きである。しかし雲のアルベドや気候変動に対するエアロゾルの影響についてはまだ不確実性が高い。従って、海洋境界層内における DMS の粒子生成に対する寄与を見積もることは重要である。多くの実験や観測に基づいたモデル研究があるにも関わらず、DMS の大気中における酸化反応機構には不明な点が多い。

## 2. 研究目的

本研究の第一の目的は、炭化水素-NO<sub>x</sub>-空気系の光酸化反応において塩素原子が存在するときに、光化学オゾン生成にどのような影響を及ぼすかを、数値モデルで解析することである。

第二の目的は、地球温暖化に負の影響（寒冷化）を与えるエアロゾルの生成過程を明らかにするため、自然起源の含硫黄エアロゾルの重要な発生源である有機硫黄化合物の大気中における光酸化過程と、それによるエアロゾル生成過程を明らかにすることである。このため、まず一定温度条件下において、大気中の重要なエアロゾル源である DMS の光酸化反応を行い、照射光の波長と NO<sub>x</sub> 濃度が粒子生成に与える影響を明らかにすることを目的とした。また、DMS など有機硫黄化合物の光酸化過程でエアロゾル生成プロセスとして重要な、OH ラジカルによる SO<sub>2</sub> の気相酸化における、粒子生成を調べるため、NO<sub>x</sub> の存在、温度変化、エアロゾル形成に対する炭化水素添加の影響を研究し、大気化学上の重要性を考察することも目的とした。

## 3. 研究方法

### (1) 炭化水素-NO<sub>x</sub>-塩素の光化学反応系に関する数値モデル研究

畠山ら<sup>4)</sup>によって与えられた化学反応機構、および文献で入手可能な最新の反応速度・機構に関する情報とに基づいて、モデルを構築した。モデルは塩素を含まない化学反応部と、シンプルな塩素化学反応部とを含む。

まず初期濃度  $[C_3H_6]=2\text{ppm}$ 、 $[NO]=0.26\text{ppm}$ 、 $[NO_2]=0.48\text{ppm}$  を検討した。マッキントッシュのプラットフォーム上の“Chemical Kinetics Simulator” 1.01 (shareware version IBM 1996 年)を利用して、全ての操作は 298K、1 気圧の条件下で行われた。

## (2) 有機硫黄化合物の光酸化反応機構とエアロゾル生成に関する実験

実験はすべて内容積  $6\text{ m}^3$  の大型光化学チャンバーを用い、 $300\pm 2\text{ K}$ 、大気圧下の条件で行った。反応物、生成物の分析は長光路(光路長  $221.5\text{ m}$ ) FT-IR (NICOLET NEXUS 670 FTIR) を用いて行った。温度の影響は、289K、298K、308K、318K で調べた。温度は実験期間中、 $\pm 2$  度の範囲で、一定に保たれた。

エアロゾル粒子の測定はチャンバーから空気をサンプリングして( $0.4\text{ L/min}$ ) 静電式分級器 (TSI 3071A) /粒子計数器(TSI 3022A) に導入して行った。サンプリング時間は4分である。OH ラジカル発生源として過酸化水素または亜硝酸メチルを用いた。亜硝酸メチルの系では長波長の光  $\lambda > 290\text{nm}$ 、過酸化水素の系では短波長を含む光  $\lambda > 220\text{nm}$  を照射した。1-2 分間照射し、エアロゾルのサンプリング中5分間は光を当てないという方法で実験を行った。

エアロゾルの量は、粒子が密度1で形状的には球状であると仮定して計算した。SO<sub>2</sub>の実験では、粒子は密度  $1.83\text{ g/cm}^3$ <sup>5)</sup> の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> からなると仮定した。ここに提示した全エアロゾル・データは、壁面等へのロスを補正してある。沈着/ロスの速度は、各々の実験後新規粒子が全く形成されなくなった後に算出した。これはすべてのチャンネルを足し合わせた速度であり、用いられた値は同様の実験条件下で行われたいくつかの実験で得られた減少速度の平均値である。

## 4. 結果と考察

### (1) 炭化水素-NO<sub>x</sub>-塩素の光化学反応系に関する数値モデル研究

#### ①塩素を含まない光酸化系のシミュレーション

モデルによって得られたプロペン、窒素酸化物、オゾン、そしてペルオキシアセチルナイトレート(CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>、略称 PAN)の濃度-時間変化が図 1 に示されている。“加湿系”(6Torr の水蒸気)のデータを同様の条件下での実験結果と比べた場合、プロペンの変化はわずかに低い衰退率を示している。水蒸気のない条件下でも大きな違いはない。二酸化窒素とオゾンのプロファイルには、相違がいくらか現れている。すなわち、一般的な“形”は実験結果と一致しているが、NO<sub>2</sub> の最大濃度がより大きくなり、オゾン生成がより速くなっている。これらの事実は、モデルに使用された NO<sub>2</sub> 光分解速度が実験時に比べて多少低すぎたか、または他の NO<sub>2</sub> のシンクが存在したかの、いずれかを示唆している。

プロペンのいくつかの反応経路の相対的重要性を推測するため、これらの反応にラベルを付けた。それによるとプロペンのシンクは酸化過程の最初の段階で OH 基による消費が重要であるが、より長い反応時間ではオゾン反応が主たる消費過程になるようである。酸素原子との反応はあまり重要でないが、しかし無視してよいというわけではない。この反応を無視して行われたシミュレーションの結果は実験結果と大きな不一致を示している。ナイトレートラジカル(NO<sub>3</sub>)と

プロペンの反応は、モデルではあまり詳細に考慮しなかったが、乾燥系でその重要性が増すように見えるので、その反応はさらに研究の必要がある。

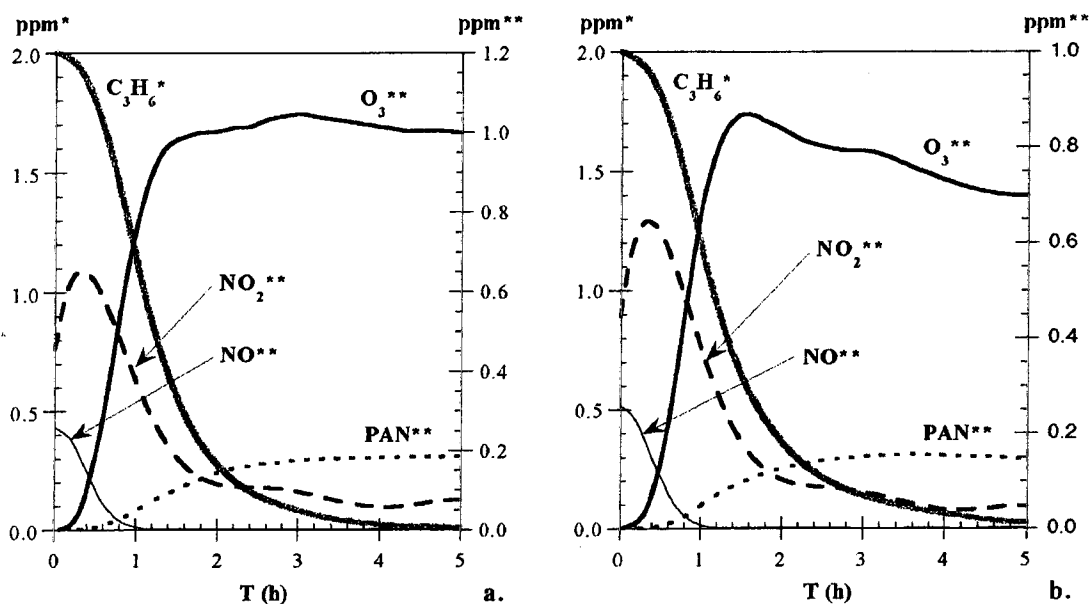


図1：モデルによる  $C_3H_6$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  and  $CH_3C(O)OONO_2$  の濃度変化。(a)乾燥系、(b)加湿系

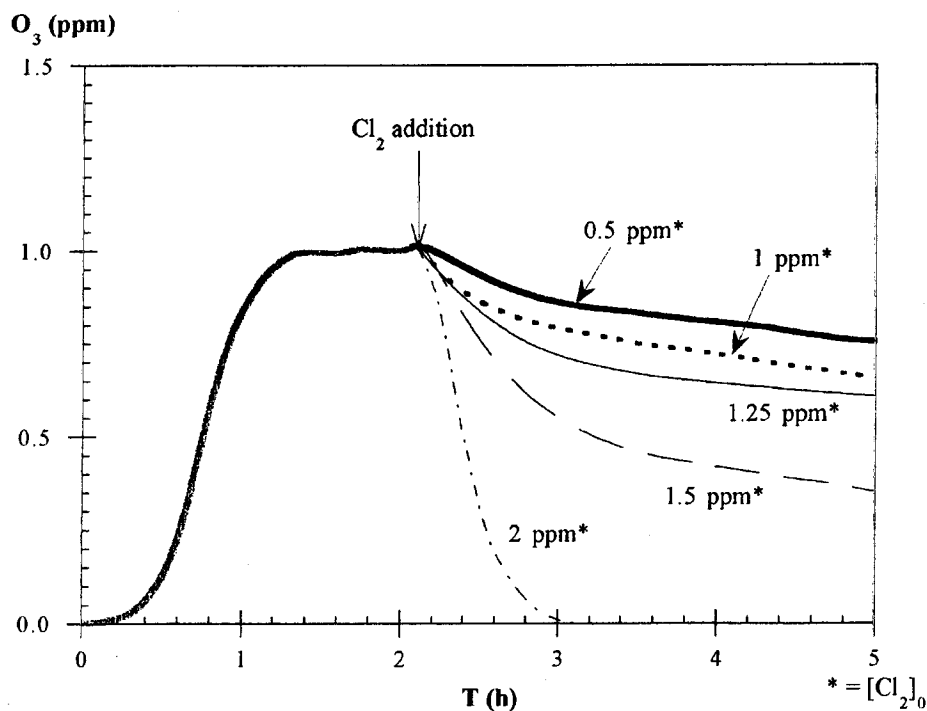


図2：反応開始2時間後に塩素を添加した系でのオゾン変化のモデル計算結果。

## ②塩素原子を含む光酸化系のシミュレーション

高湿度系は塩素添加の実験に向かないので、乾燥系におけるシミュレーションを行った。

### ア) 反応初期からの塩素添加

初期の塩素添加と反応2時間後の塩素添加を考慮して、塩素-酸化系のシミュレーションを行った。後者は、今村ら

のシミュレーション結果を用いた。

によっておこなわれた実験の条件と同じである。

モデルの結果は少量の塩素の添加によりオゾン収率が低下し、1 ppm で充分効果的にオゾン生成が抑制されることを示した。

#### イ) 2 時間後の塩素添加

図2は乾燥系での光化学オゾン生成とその後の塩素添加によるオゾンの変化を計算したものである。この時の反応系のプロペン濃度はやや低いが、グラフは塩素による消費がオゾンの効果的なシンクとして働いている事を示している。

### (2) 有機硫黄化合物の光酸化反応機構とエアロゾル生成に関する実験

#### ①DMS の光酸化反応機構

実験系は以下の5通りである。

A DMS (4-6 ppm) と  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10-15 ppm)の混合物、 $\text{NO}_x$  なし。

B DMS (4-6 ppm) と  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10-15 ppm)の混合物、NO あり、または NO を A に DMS が 20-30% 消費されたところで加える。

C DMS (4-6 ppm) と  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10-15 ppm)の混合物、 $\text{NO}_2$  あり、または  $\text{NO}_2$  を A に DMS が 5-15%消費されたところで加える。

D DMS (4-10 ppm) と  $\text{CH}_3\text{ONO}$  (1-3 ppm)の混合物、NO (1-3 ppm)あり。

E DMS (4-6 ppm) と NO (1-2 ppm) または  $\text{NO}_2$  (1-2 ppm)の混合物に短波長の光  $\lambda > 220 \text{ nm}$  を照射。

NO が  $\text{NO}_2$  の酸化されるまではほとんど DMS は変化しないので、初期に  $\text{NO}_2$  を加えた系のみを解析した。

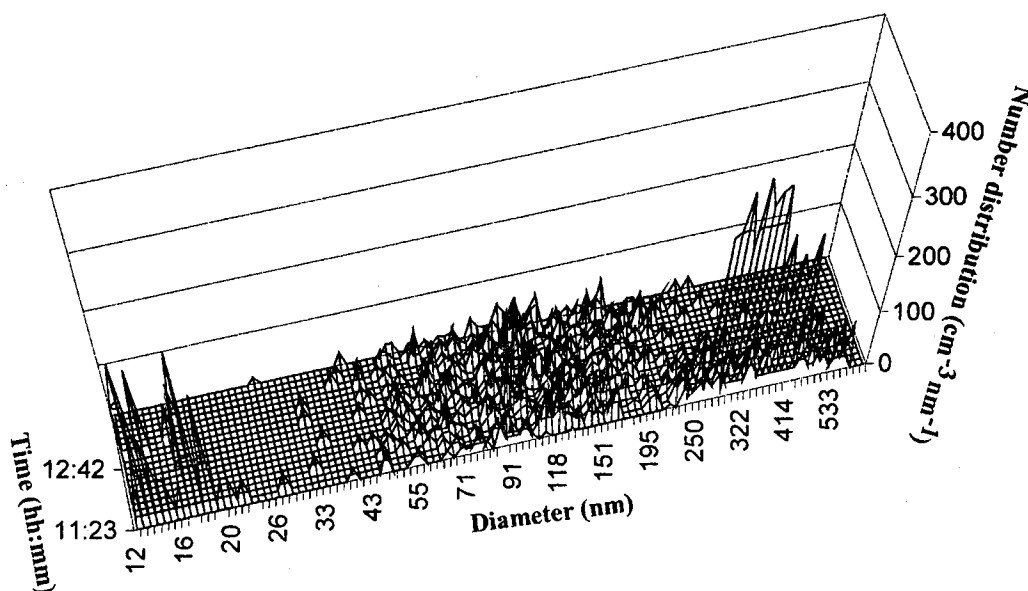


図3 : DMS+ $\text{CH}_3\text{ONO}$ /NO 実験系における粒子の個数-粒径分布

図3と4は実験系 D と B から得られる粒子の個数-粒径分布である。照射光の波長は異なるが (D :  $\lambda > 290 \text{ nm}$ 、B :  $\lambda > 220 \text{ nm}$ )、いずれの系も  $\text{NO}_x$  が存在する。図5はエアロゾルの収率

を示す。収率はエアロゾル体積データから、比重を1として計算した。エアロゾルの収率はA系で最大1%、D系では0.1%以下であった。B、C、およびE系では有効エアロゾル生成求めた。

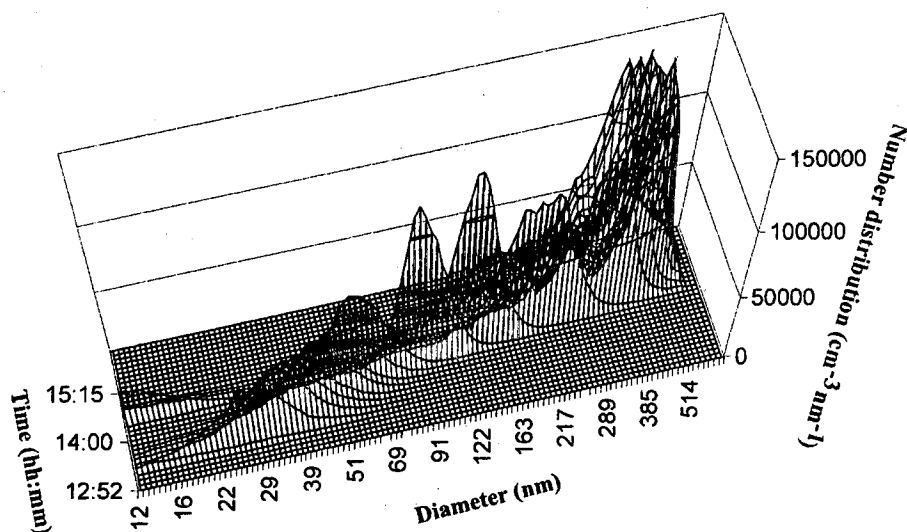


図 4 :  
DMS+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/N  
○ 実験系における粒子の個数  
— 粒径分布

図5の右図のエアロゾル収率の変化は凝縮によるエアロゾル体積の増加による。長時間の実験では分級器のインパクター径より大きなエアロゾルが生成してしまうので誤差となる。図で明らかのように、A系においてはNO<sub>x</sub>を加えた直後からエアロゾルが顕著に生成する。

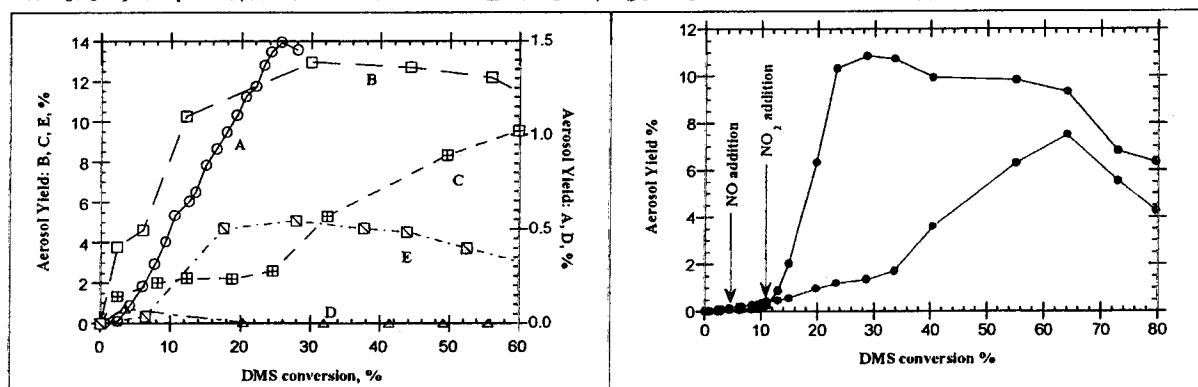


図5：左：A～E各系における粒子生成収率 右：DMS+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系の粒子生成収率のNO<sub>x</sub>濃度依存性

図6はDMS消費量に対するDMSO、メタンスルホン酸(MSA)、メタンスルホンイルペルオキシシナイトレート(MSPN)およびSO<sub>2</sub>の収率を示す。MSAの収率は壁や粒子への吸着の寄与を補正してある。DMSOの収率は吸着とOHラジカルによる反応ロス分を補正してある。NO<sub>x</sub>なしの系では硫黄の物質収支はほぼ100%である。NO<sub>x</sub>存在系では20±5%の硫黄分が未回収である。

DMSO<sub>2</sub>、メチルチオナイトライト(CH<sub>3</sub>SNO)、およびメチルチオナイトレート(CH<sub>3</sub>SNO<sub>2</sub>)も確認された。メチルチオナイトライトやメチルチオナイトレートは最終生成物ではなく、さらに酸化されて別の化合物になる。DMSO<sub>2</sub>は新粒子の形成には与らない。

A, B または C 系に類似のシステムでDMSOからの粒子生成に関する実験を行ったが、新粒子生成は見られたものの、定量的な解析はさらに実験を詳細な実験を行う必要がある。  
[Y<sub>MSPN</sub>+Y<sub>MSA</sub>]/Y<sub>SO<sub>2</sub></sub> 比 CH<sub>3</sub>S(O)<sub>2</sub> と CH<sub>3</sub>S(O)<sub>3</sub> の分岐の指標として用いた(図7, 左)。B, D,

及び E 系で得られた値は類似しているが D 系ではほとんど粒子が生成しない。

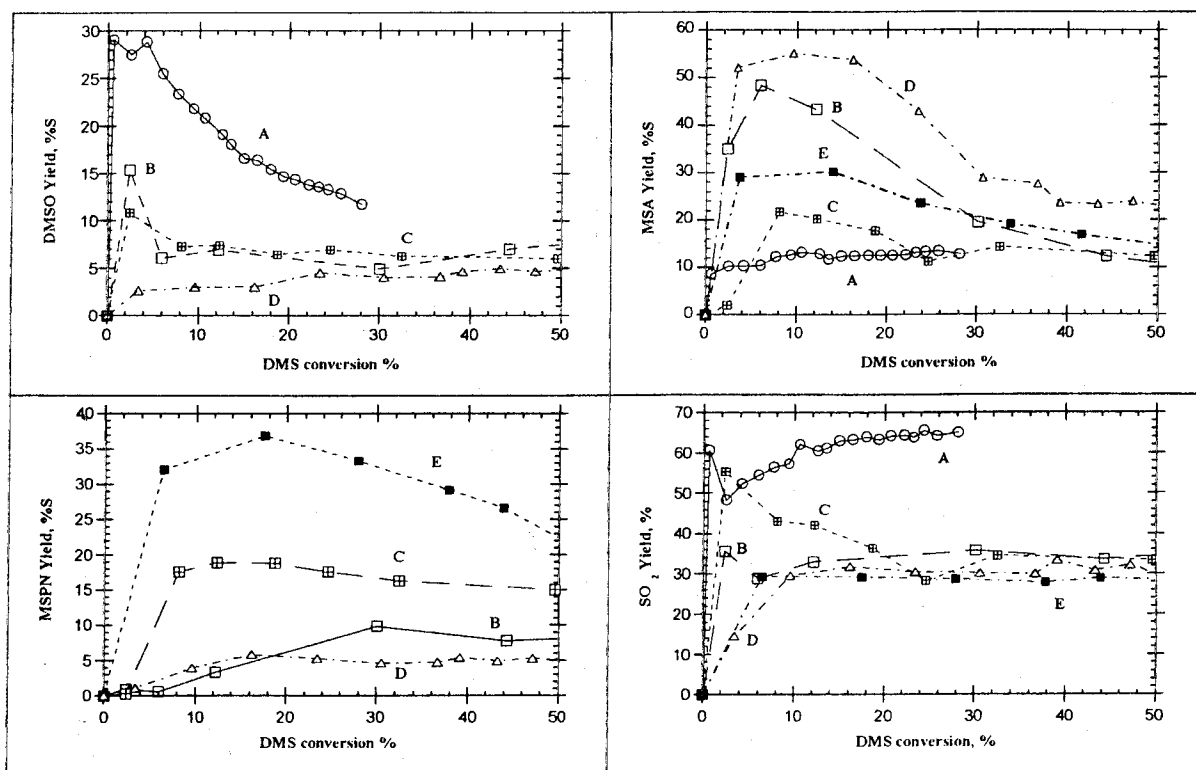
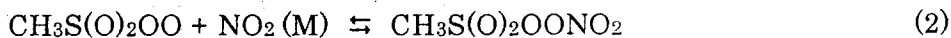
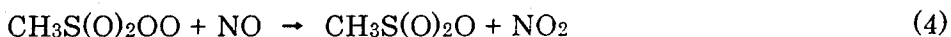


図 6：粒子生成に関連する生成物の収率。DMSO 及び MSA の収率は補正してある（本文参照）。

$\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_2$  から MSPN への変化は可逆的であり、：



不可逆的な MSA への変化とは異なる：



$Y_{\text{MSA}} / [Y_{\text{SO}_2} + Y_{\text{MSPN}}]$  比 (図 7、右) の利用がより有効である。

図 8 に MSPN の収率変化を示した。MSPN の後続反応は新粒子生成に大きく関与していると考えられる。B, C and E 系においては短波長の紫外光をもちいているので、MSPN の分解が起こっているものと考えられる。

D 系でも  $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_3$  ラジカルの生成が考えられる。しかし、D 系と他の粒子生成が見られた系とは 2 つの重大な違いがある。第 1 に、D 系では長波長の紫外光を用いていること。第 2 に、A~C の系では過酸化水素を用いるため 10ppm 以上の水蒸気が入っていること、である。しかし、E 系(5.6 % エアロゾル収率; 水蒸気濃度 1 ppm)において高い収率で粒子生成が見られ、

A系(水蒸気濃度 12 ppm)では高々1 % の粒子生成しか見られなかったことから考えると水蒸気の存在だけではエアロゾルの生成を説明できない。

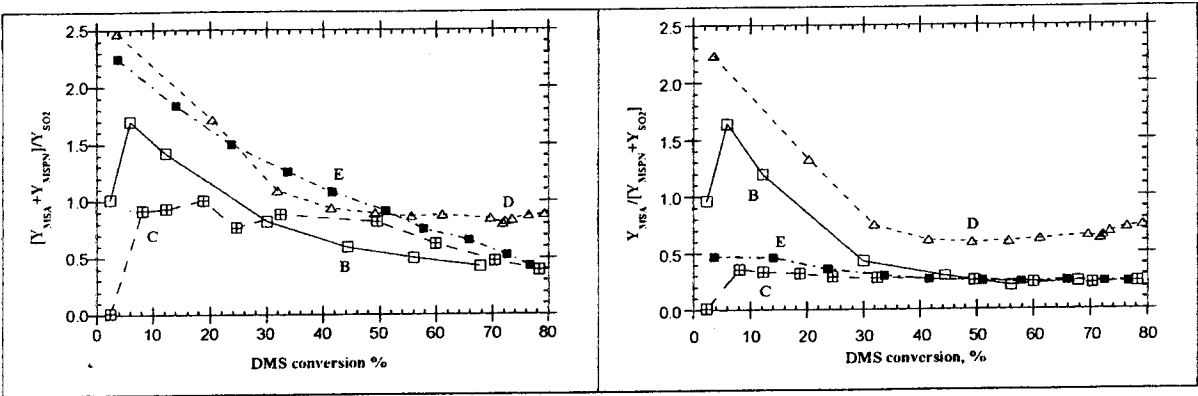


図7：NO<sub>x</sub>存在系におけるCH<sub>3</sub>S(O)<sub>2</sub>からの分岐比

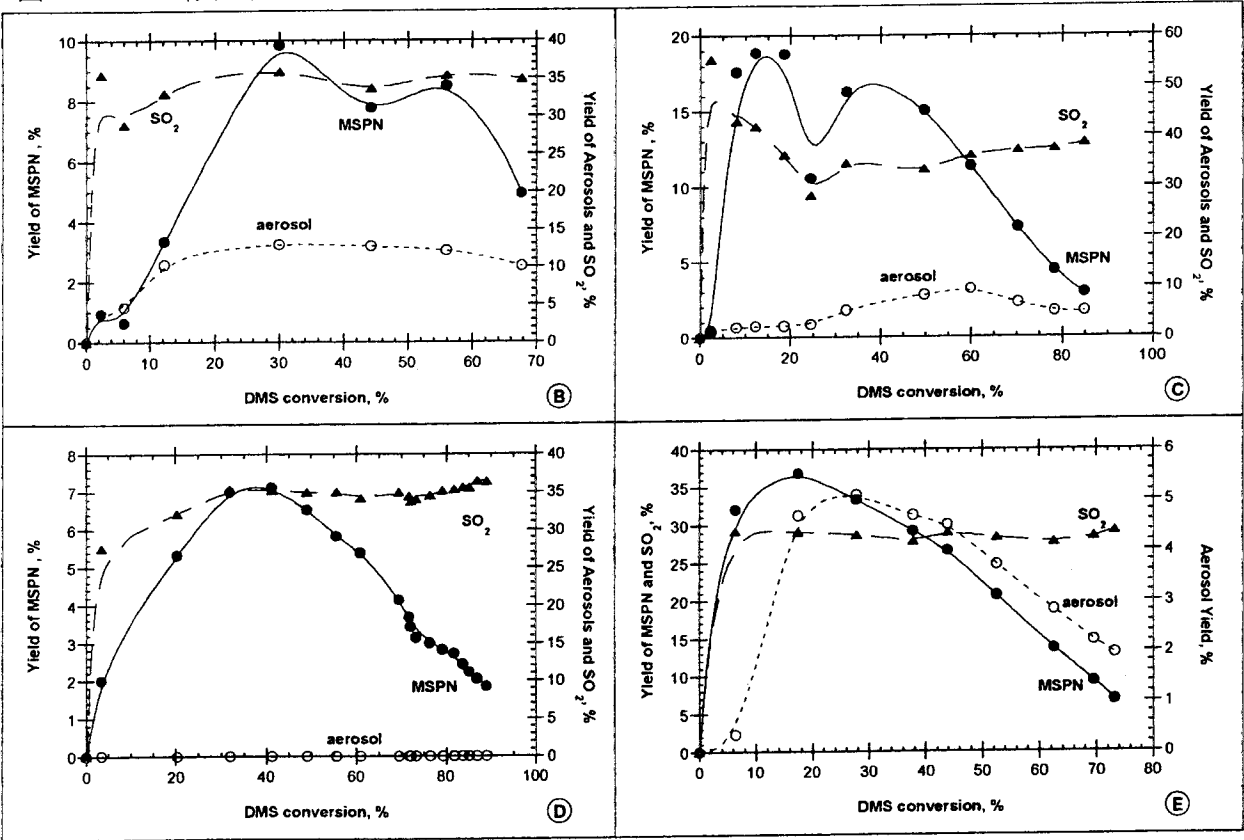


図8：MSPN, SO<sub>2</sub> およびエアロゾルの生成収率

CH<sub>3</sub>S(O)<sub>3</sub> ラジカルの均一分解はあまり重要ではないものと考えられる。

MSPN の生成には NO が低くかつ NO<sub>2</sub> が存在することが必要である NO<sub>3</sub> ラジカルが生成する夜間には MSPN の生成が促進される。したがって、この過酸化ラジカルは海洋境界層内での粒子生成に主要な役割を果たすものと考えられる。

酸素原子の寄与を見積もるため DMS+NO<sub>2</sub> (E 実験系)の反応を行った。簡単なシミュレーションからはいくつかの反応経路のあることが示唆された(図9)。一方、A～D の系においては同



シミュレーションで OH ラジカルが DMS の主要なシンクであった。これらの結果は OH ラジカルと NO<sub>3</sub> ラジカルによる DMS の酸化がエアロゾルを生成するという仮定を支持している。NO<sub>x</sub> 非存在下におけるエアロゾルの低収率 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 光分解系における OH ラジカルの低濃度とも関連する。NO<sub>x</sub> 系には(7) - (9)式に示すような酸化反応により SO<sub>2</sub> を酸化するプロセスが存在することも、理由の一つであろう。

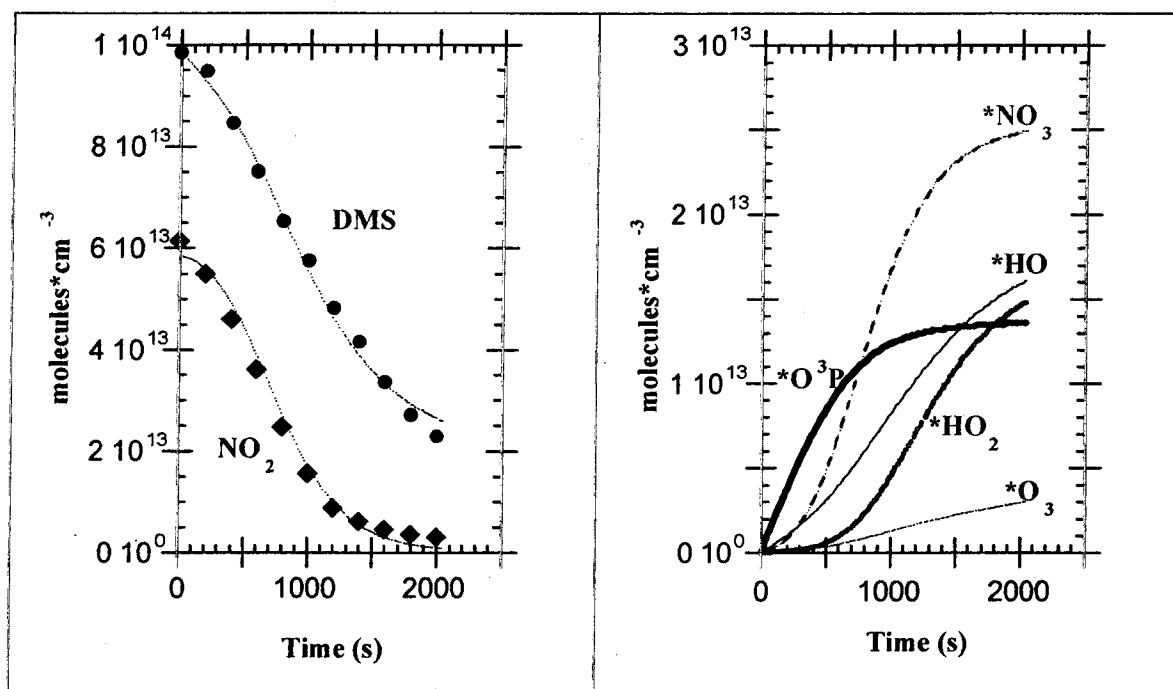
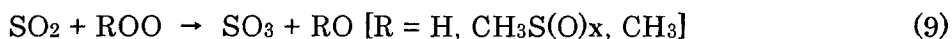


図9：E系についての結果。左：DMSとNO<sub>2</sub>についての実験とモデルの結果。右：DMSに対する可能な反応経路の寄与。

## ②DMSの光酸化によるエアロゾルの生成

### ア) 298Kでの亜硫酸ガスの気相酸化における粒子形成

図10は、NO<sub>x</sub>濃度に関するさまざまな条件下で行った、3つの実験で生成されたエアロゾルの量を示している。図から、NO<sub>x</sub>存在下ではエアロゾルの生成量の増加が見られる。NO<sub>x</sub>不在下では、大量の小さな粒子(15~150 nm)が形成されるが、NO<sub>x</sub>が存在すると、実験の初期段階から、量は少ないがより大きな粒子(20~200 nm)が生成した。

NO<sub>x</sub>フリー実験におけるSO<sub>2</sub>の主反応相手は、OHラジカルである。NO<sub>x</sub>フリー実験条件下(λ > 220 nm)での酸素分子の光分解は、最大200 ppbのオゾンを生じた。予備の実験から、生成する酸素原子は、O<sub>2</sub>によって効果的に取り取り除かれ、SO<sub>2</sub>やその他の系内に存在する可能性のある物質とはほとんど反応しないことが示唆されている。ブランクの試験から、SO<sub>2</sub>と

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、又は SO<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の間には、直接反応での粒子生成は全くないことも確かめた。SO<sub>2</sub> 不在下では、亜硝酸メチルと一酸化窒素の混合物への光照射しても粒子は検出されなかった。

NO<sub>x</sub> フリー・システムは、最大  $8 \times 10^{-3}$  Torr の水蒸気(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加とともに導入される)を含有するが、NO<sub>x</sub> リッチ・システムでは、水蒸気濃度は 1/10 以下である。両方の実験における粒子生成は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> のケースでは、最低の水蒸気濃度レベルでも、核形成には十分であることを示している。

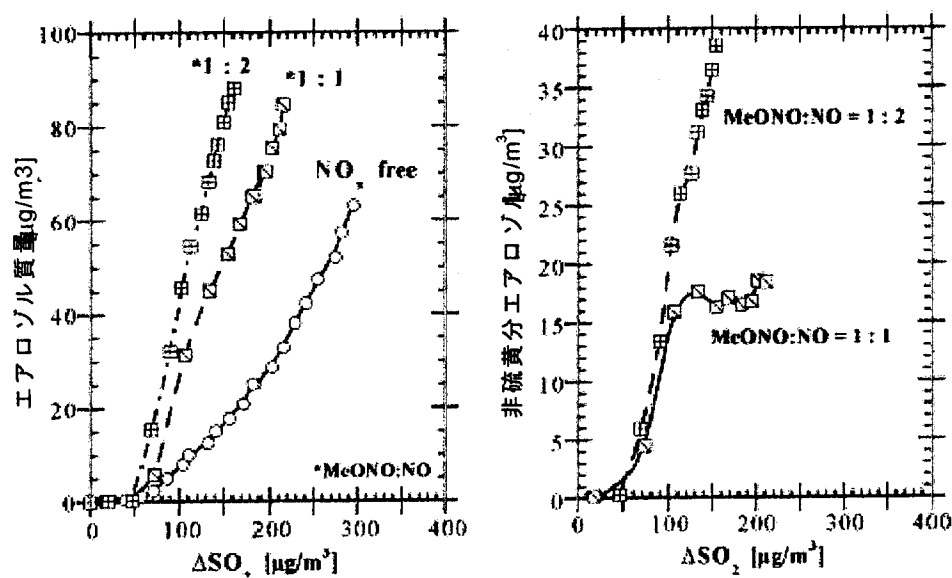


図 10. 左 : NO<sub>x</sub> 不在下と NO<sub>x</sub> 存在下の SO<sub>2</sub> の気相酸化におけるエアロゾル生成。  
右 : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 粒子に含まれる NO<sub>y</sub> と有機化合物の割合。

新しい粒子のソースは、ラジカルソースの如何に関わらず、硫酸の生成であり、NO<sub>y</sub> 化合物や亜硝酸メチルの酸化生成物は NO<sub>x</sub> リッチなシステムにおけるエアロゾル質量の増加の原因となっている。図 10 の右図は、以下のように計算した：

$$M_{ns} = M_{NOx} - (\Delta SO_2 \times 0.43)$$

ここで、M<sub>NOx</sub> は計測されたエアロゾルの合計量 (ロスを補正)、ΔSO<sub>2</sub> は SO<sub>2</sub> の減少量、0.43 は SO<sub>2</sub> からの粒子質量収率で、NO<sub>x</sub> フリー・実験において算出される。また M<sub>ns</sub> はエアロゾルの非硫黄分である。硫黄分とは、NO<sub>x</sub> フリー実験で形成されるエアロゾルのことで、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>O のみを含有すると考えられる。

DMS 酸化のための OH ラジカルソースとして、亜硝酸メチルが用いられる場合には、少数の大きな粒子の形成が見られ、亜硝酸メチルの一酸化窒素に対する初期濃度比とは無関係であった。これらの実験では、メタンスルホン酸が主生成物 (モル収率最大 50% S) であったが、SO<sub>2</sub> は 25% S のみであった。均一核形成による新規粒子の形成には過飽和蒸気が必要であることを考えると、このシステムにおける MSA の濃度は、この条件が満たされるに十分なほど高くなったかも知れない。とは言いながら、この実験における DMS の初期濃度は、大気中の濃度より

数桁高いのである。新規エアロゾルの形成が無視できるほど小さいとはいえ、メタンスルホン酸は、不均一核形成や大気中でのエアロゾル成長におけるその役割を減ずるものではない。

# イ) NO<sub>x</sub> 不在下の 289K~318K での亜硫酸ガスの気相酸化における粒子生成

図 11 は、SO<sub>2</sub>(NO<sub>x</sub> フリー・システム)の酸化におけるエアロゾル生成の温度依存性の研究で

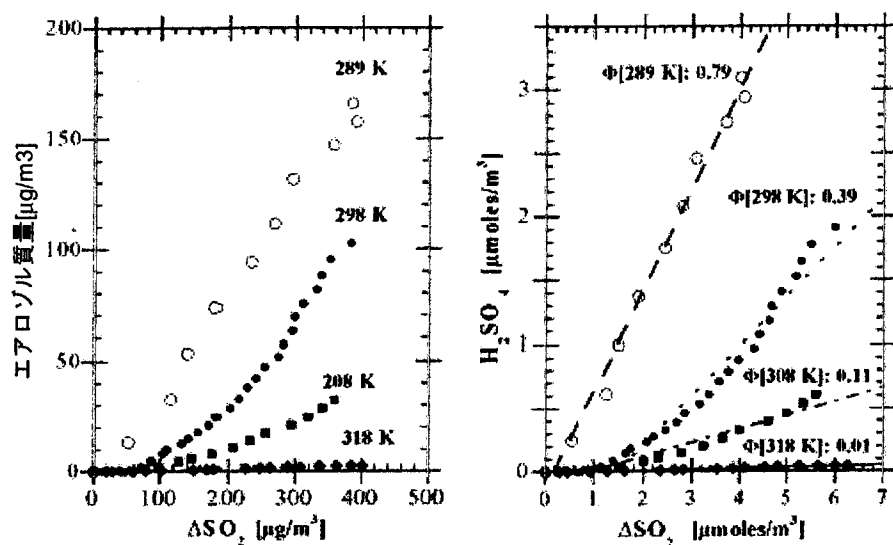


図 11. 289K~318Kでの SO<sub>2</sub>の NO<sub>x</sub> フリー酸化におけるエアロゾル生成。 左: SO<sub>2</sub>の減少量に対するエアロゾル収量  
右: SO<sub>2</sub>の減少モル量に対する硫酸のモル収率

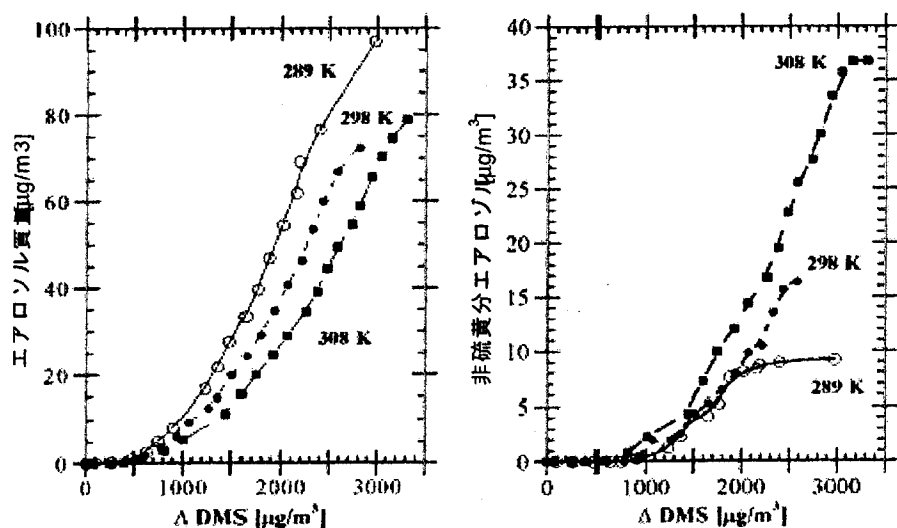


図 12. 289K~308Kでの DMSの NO<sub>x</sub> フリー酸化におけるエアロゾル生成。 左: DMSの減少量に対する全エアロゾル収量  
右: DMSの減少モルに対する非硫酸エアロゾル分の収率。

得られた結果の概要を示している。温度が上昇すると、エアロゾル形成が抑えられることが判った。右図では、エアロゾルは H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> でのみ構成され则认为られている。図 11(右図)のグラフ

の傾きは、実験データの粒子ロスを補正した後に算出した硫酸エアロゾルのモル収率である。SO<sub>2</sub>の硫酸への OH による酸化反応の速度論的研究<sup>6)</sup>では、図 11 のような温度依存性は示唆されていない。したがって、本実験で見いだされた効果は、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の物理的核形成過程に属するものである可能性がある。やや弱い温度効果が、図 12 に示すように、NO<sub>x</sub>不在下、DMSの OH による酸化におけるエアロゾル形成で見られた。SO<sub>2</sub>と OH ラジカルとの反応による硫酸エアロ

ゾル生成(図 11)を考慮することにより、他の化学種による寄与を見積もった(図 12

の右図)。この系内の OH ラジカル濃度は、DMS 消費を基に計算した<sup>7)</sup>。

本研究室で行われたこれまでの研究から、DMS の OH による酸化における  $\text{SO}_2$  の形成は、温度の上昇が有利に働いていることが判明した。このことやシードとなる硫酸粒子への他の物質 (MSA、 $\text{DMSO}_2$ ) の取り込みは、低い温度効果の原因かもしれない。温度上昇に伴う非硫酸粒子の増加は、MSA や  $\text{DMSO}_2$  のような低揮発性物質の場合、粒子への取り込みとチャンバー壁面への沈着の競合ということで説明がつく可能性がある。

#### ウ) $\text{NO}_x$ 不在下 298K での亜硫酸ガスの気相酸化における、粒子形成へのプロペン添加の影響

有機物の硫酸エアロゾルへの取り込みの可能性について研究するために、 $\text{SO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}_2$  の混合物にプロペンを添加する実験を行った。実験及びシミュレーションの結果は、図 13、14、15 に示した。

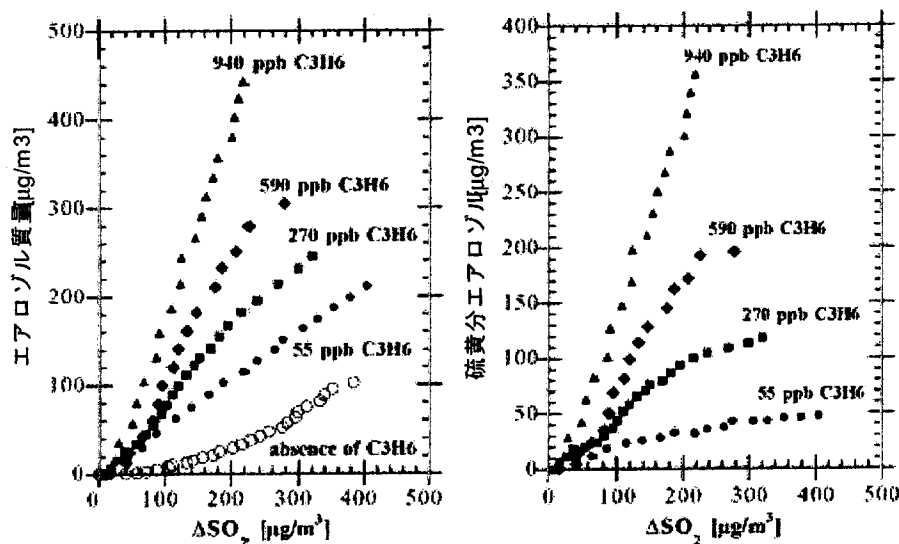


図 13. プロペン存在下の  $\text{SO}_2$  の  $\text{NO}_x$  フリー酸化におけるエアロゾル生成：左：全エアロゾル収量。右：エアロゾルの有機分の収量。いずれも同様の実験条件下のプロペン不在下で形成される、全エアロゾル質量と硫酸エアロゾルの差で計算した。

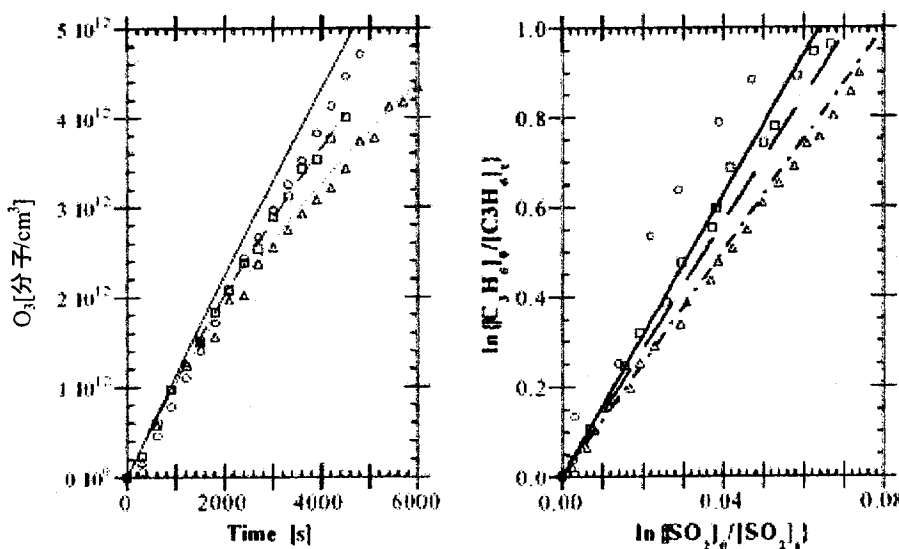


図 14. 実験的に計算/シミュレートされた  
左： $\text{O}_3$  濃度の時間プロフィール  
右： $\text{SO}_2$  の  $\text{NO}_x$  フリー酸化における、プロペンと  $\text{SO}_2$  の対数濃度。プロペンの添加：  
○—55 ppb、□—590 ppb、△—940 ppb。

プロペンの酸化では、 $\text{H}_2\text{O}_2$  と混合して  $\text{SO}_2$  不在下で光照射した場合、 $\text{H}_2\text{O}_2$  又はオゾンのどちらかによる直接反応による場合、いずれの場合も検出可能な粒子は生成しなかった。

SO<sub>2</sub> 酸化システムへのプロペンの添加によって、図 13 に見られるように、エアロゾル生成量は著しく増加した。数は減少したが、粒子サイズは、より広い範囲で早く成長した(図 15)。プロペンは、最初のうち OH ラジカルと反応するものと考えられる。十分な O<sub>3</sub> が形成されると、これがプロペンと反応し、OH ラジカルを生成する。このシステムでのプロペン消費に関しては、HO<sub>2</sub> ラジカルは重要ではない。

プロペンがエアロゾル形成に寄与する 3 つの方法がある：2 つは、プロペンのオゾン分解でのラジカル形成による新規粒子生成に関係している。3 つ目は、プロペン酸化物の硫酸エアロゾルへの取り込みである。

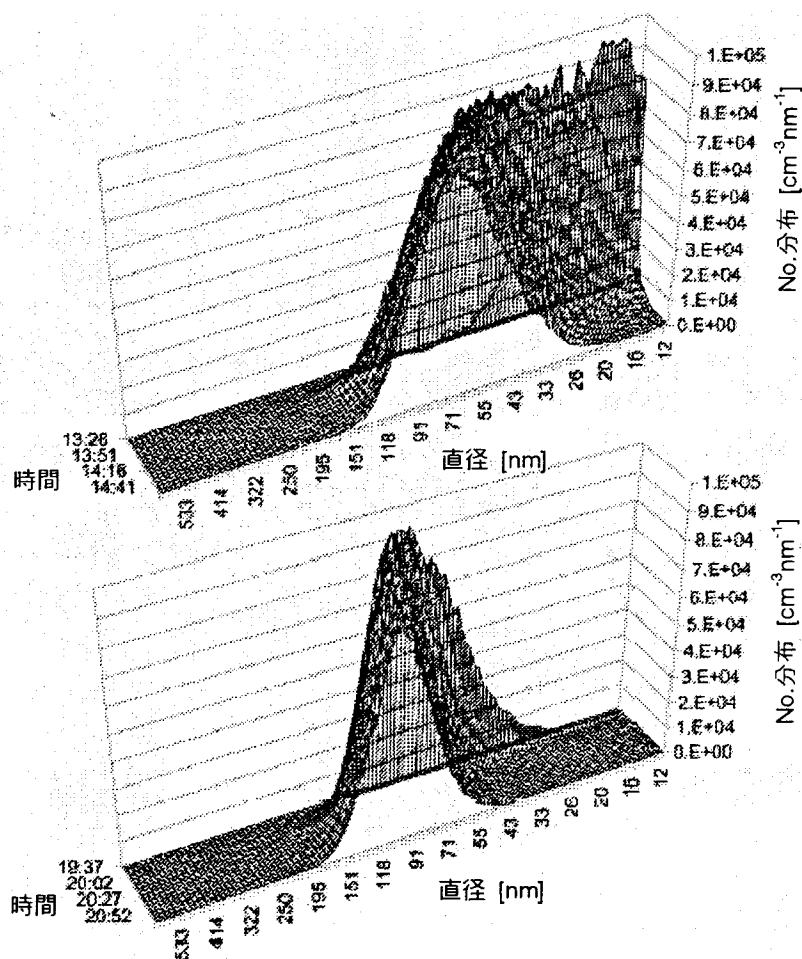


図 15. プロペン不在下の SO<sub>2</sub> 酸化で得られたエアロゾル粒子の粒径個数濃度分布(上図)、50 ppb のプロペン存在下の SO<sub>2</sub> 酸化で得られたエアロゾル粒子の粒径個数濃度分布(下図)。

プロペンのオゾン分解は、OH ラジカル(33%)、クリギー(Criegee)・ピラジカル( $\cdot\text{CH}_2\text{OO}\cdot$  と  $\text{CH}_3\text{CH}\cdot\text{OO}\cdot$ )、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドのような物質を生成する。OH ラジカルとの、プロペン自身やアルデヒドの反応速度は、SO<sub>2</sub>+OH より最大で一桁速い<sup>8)</sup>。実測またはシミュレートされたオゾンの濃度時間プロファイルは、初期プロペン添加量の増加により、O<sub>3</sub> 消費の重要性がよりいっそう高まることを裏付けている。しかし、右図の両対数プロットから、SO<sub>2</sub> の減少速度は正反対の変動をしていることが判る。したがって、プロペンは、我々の系においては OH ラジカルを効果的に再生しないものと思われる。より高い濃度の炭化水素添加で見られた、粒子数の減少及び核形成速度の低下は、OH ラジカルに対するプロペンと SO<sub>2</sub> の

競合と矛盾しない。オゾンドの分解によって形成されるクリギー(Criegee)・ビラジカルは、 $\text{SO}_2$ を酸化して $\text{SO}_3$ にすることが証明された<sup>9)</sup>。新規粒子形成に対するそれらの寄与は、より高い初期濃度のプロペン存在下で重要になる。

第3の可能性はより確率が高い。また $\text{SO}_2$ の痕跡量を、テルペンのオゾン分解システムに添加した実験に関する研究報告と一致する<sup>10)</sup>。硫酸凝結核は、有機物が吸着されるシード・エアロゾルとして働く。エアロゾルの化学分析は、行わなかった。しかし、OHラジカルによる $\text{SO}_2$ の反応からの硫酸エアロゾル(図11)の形成も考慮に入れて、有機エアロゾルの寄与の推定を行った(図13、右図)。

## 5. 本研究により得られた成果

### (1) 炭化水素- $\text{NO}_x$ -塩素の光化学反応系に関する数値モデル研究

本研究で用いた化学機構は、シミュレートされた対流圏条件下でのオゾンの光化学的生成と減少をかなりうまく説明することができるものである。ここで使用した塩素原子濃度は、実大気に比して高いものであった。しかし他の反応物質の初期濃度も同様に高いレベルのものを使用した事を考慮に入れば、対流圏でのオゾンのシンクとして塩素原子の寄与を仮定することは可能と思われる。

### (2) 有機硫黄化合物の光酸化反応機構とエアロゾル生成に関する実験

ジメチルスルフィド(DMS)の空気中での光酸化反応を行ったところ、 $\text{NO}_x$ が多い条件下では短波長の紫外光照射のもとでかなりのエアロゾル生成が見られた。短波長の紫外光により中間体から $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_3$ が生成し、またその後続反応が起こる。短波長紫外の届かない対流圏では $\text{CH}_3\text{S}(\text{O})_3$ の生成は新粒子の生成には結びつかないと言える。また、加湿していない系でもエアロゾルの生成が見られることは、水蒸気だけでエアロゾルの生成を説明することもできない。メタンスルホンペルオキシナイトレート(MSPN)の生成とその後続反応がエアロゾル生成のキーであると思われる。

$\text{SO}_2$ 酸化におけるエアロゾル形成を、 $\text{NO}_x$ の影響、温度依存、有機物の $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 粒子への取り込みについて研究したところ、温度の上昇によって、エアロゾル形成は効率的に抑制された。我々はこの効果を、核形成過程に関連する物理的条件によるものと考え(温度に対する蒸気圧の依存)。酸化反応系における $\text{NO}_x$ 又はプロペンの存在は、 $\text{SO}_2$ から形成されるエアロゾルの量を増加させた。一方メタンスルホン酸(MSA)の役割は、新粒子の生成ではなく、粒子の成長に限定されているように思われる。

本研究で得られたCCN形成シナリオは、海洋境界層と自由対流圏の両方で有効である。エアロゾルの輸送や海洋境界層でのエアロゾル形成の相対的重要性を評価するためには、現地計測やモデリングによるより詳しいデータが必要である。

## 6. 参考文献

- 1) Watts S. F., The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide. *Atmos. Environ.* **34**, 761, 2000.
- 2) Charlson R. J., Lovelock J. E., Andreae M. O., Warren S. G., Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature* **326**, 665, 1987.

- 3) Raes F., Entrainment of free tropospheric aerosols as a regulating mechanism for cloud condensation nuclei in the remote marine boundary layer. *J. Geophys. Res.* **100**(D2), 2893, 1995.
- 4) Hatakeyama, S., H. Akimoto, N. Washida: *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 18-18 (1991).  
Effect of temperature on the formation of Photochemical ozone in a propene - NO<sub>x</sub> -Air -irradiation system.
- 5) D. R. Lide Eds. "CRC Handbook of chemistry and physics", 80<sup>th</sup> edition, CRC press LLC. 1999.
- 6) DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J., "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling", *JPL Publication* **97-4**, 1997.
- 7) Patroescu-Klotz I. V., "Reactions of organic sulphur compounds in the atmosphere." Ed. by Royal Company, Bucharest, 1999.
- 8) Akimoto H, Hoshino M, Inoue G, Sakamaki F, Washida N, Okuda M, Environ. Design and characterization of the evacuable and bankable photochemical smog chamber, *Sci. Technol.*, **13**, 471-475, 1979.
- 9) Hatakeyama S., Kobayashi H., Akimoto H., Gas-phase oxidation of SO<sub>2</sub> in the ozone-olefin reactions, *J. Phys. Chem.* **88**, 4736-4739, 1984.
- 10) Seinfeld J. H., Pandis N. P., Eds., "Atmospheric Chemistry and Physics" Wiley, NY, 1998.

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術雑誌)

なし

(2) 口頭発表

- ①Iulia Patroescu-Klotz: Global Environment Research Fund Eco-Frontier Fellowship (EFF) in 1999, Tokyo, 2000.  
"Photochemical oxidation of organic compounds."
- ②Shiro Hatakeyama and I. Patroescu-Klotz: 第11回大気化学シンポジウム(2001)  
"Particle formation in the gas-phase oxidation of dimethyl sulfide"
- ③Iulia Patroescu-Klotz, 畠山史郎: 日本化学会第79春季年会(2001)  
「硫黄化合物の大気酸化における粒子生成に対する温度依存性」
- ④佐藤圭、V. Murugesan, I. Patroescu-Klotz, 今村隆史、畠山史郎: 日本化学会第79春季年会(2001)  
「塩素存在下における光化学オゾン分解: ClONO<sub>2</sub>の重要性」
- ⑤I. Patroescu-Klotz, S. Hatakeyama: 第7回大気化学討論会 (2001)  
FT-IR product study of the oxidation of dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide
- ⑥I. Patroescu-Klotz, S. Hatakeyama: 第18回エアロゾル科学・技術研究討論会 (2001)  
大気中の硫黄化合物の酸化反応による粒子生成

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

なし