

B-1 気候・物質循環モデルによる気候変動の定量的評価に関する研究
(3) エアロゾル生成モデルのための SO₃ 生成・消滅過程に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 今村 隆史

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ	オゾン層研究チーム	今村 隆史
大気圏環境部	大気反応研究室	畠山 史郎・猪俣 敏・古林 仁
	大気物理研究室	神沢 博・菅田 誠治

平成9-11年度合計予算額 31,625千円
(11年度当初予算額 10,492千円)

〔要旨〕 硫黄酸化物の大気中での反応について評価を行うために光イオン化質量分析計を用いた研究を行った。(1) O₂との反応が遅い含硫黄ラジカル(SO, CH₃S, HS)がHO₂、CH₃O₂をはじめとしたパーオキシラジカルと10⁻¹⁰cm³molecule⁻¹s⁻¹程度の大きな反応速度定数を有して反応することが分かった。このパーオキシラジカルとの反応は硫黄化合物の酸化促進反応として特にリモートな領域で重要であることが分かった。(2) SO₂の光解離による一重項SOの生成は見られなかった。(3) SOと一重項O₂の反応は10⁻¹⁴cm³molecule⁻¹s⁻¹以下と十分遅い反応であることが分かった。(4) 自然起源の主要な有機硫黄化合物であるジメチルスルフィド(CH₃SCH₃、DMS)の光酸化反応におけるSO₂生成収率に対するNO_x濃度および温度依存性を測定した結果、低NO_x条件下において15°Cから50°Cに温度が上がる事により、またNO_x濃度が低くなる事によりSO₂生成収率が增大する事が見出された。

〔キーワード〕 硫黄酸化物・パーオキシラジカル・光酸化過程・SO₂生成収率・温度依存性

1. 序

対流圏のエアロゾルの温暖化に対する作用は太陽光を遮蔽する直接的効果と雲などの核となりその結果太陽光をさえぎる間接的効果があるが、どちらも温暖化に対して負の作用をするためエアロゾル研究の必要性が1995年のIPPCレポート[1]において強く指摘されている。対流圏のエアロゾルの中で最も重要なものは硫酸エアロゾルであり、その前駆体は化石燃料の燃焼によって放出されるSO₂に加えて生物起源あるいは火山活動などによって放出される硫黄化合物(H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃, CH₃SSCH₃, CS₂, COS)の大気中での光酸化により生成するSO₂である。大気中に放出された硫黄化合物が光酸化され硫酸エアロゾルに変質していく過程を図1に示す。本研究ではSO, SO₂の大気中での反応過程についての全体的な評価と硫黄化合物の光酸化反応を構成し得る新たなラジカル反応の速度定数の測定を行なうと共に、最も主要な自然起源硫黄化合物であるDMS(CH₃SCH₃)の光酸化におけるSO₂生成収率に係わる研究を行なった。

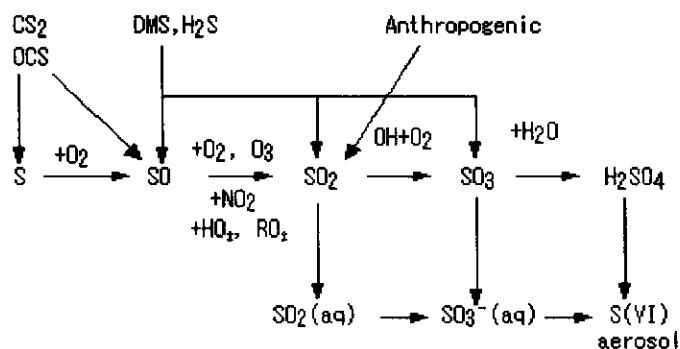


図1 硫黄化合物が硫酸エアロゾルに変質していく酸化過程

2. 硫黄化合物の大気中での光酸化過程

2-1. H₂S, CS₂, COS

H₂S, CS₂, COS は湿地、土壤中、海洋中の生物活動や火山活動またバイオマス燃焼などによって大気中に放出される。これらの硫黄化合物の大気中での反応を表-1 に示す。

H₂S は大気中では主に OH ラジカルと反応して HS ラジカルを生成する (反応 1)。反応 (1) の反応速度から H₂S の対流圏寿命は 4.4 日と推定される。HS ラジカルは O₂ との反応 (2) の速度が極めて遅いため、O₃ (反応 3)、NO₂

(反応 4) との反応が重要となる。さらに続いて生成する HSO, SO ラジカルにおいても O₂ との反応が遅く O₃, NO₂ との反応により H₂S は SO₂ に酸化されていく。

CS₂ は OH ラジカルとまず付加体を生成するが、この付加体は常温では安定でなく OH + CS₂ と平衡状態にある (反応 11)。しかし O₂ 存在下

表 1 H₂S, CS₂, COS の大気中での酸化反応

反応式 番号	反応	反応速度 k ₂₉₈ (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
H₂S		
(1)	OH + H ₂ S → HS + H ₂ O	5.2 × 10 ⁻¹²
(2a)	HS + O ₂ → OH + SO	< 4 × 10 ⁻¹⁷
(2b)	→ SO ₂ + H	
(3)	HS + O ₃ → HSO + O ₂	3.6 × 10 ⁻¹²
(4)	HS + NO ₂ → HSO + NO	5.8 × 10 ⁻¹¹
(5)	HSO + O ₂ → HO ₂ + SO	< 2 × 10 ⁻¹⁷
(6)	HSO + O ₃ → OH + SO + O ₂	1.1 × 10 ⁻¹³
(7)	HSO + NO ₂ → HSO ₂ + NO	9.6 × 10 ⁻¹²
(8)	SO + O ₂ → SO ₂ + O	9 × 10 ⁻¹⁸
(9)	SO + O ₃ → SO ₂ + O ₂	6 × 10 ⁻¹⁴
(10)	SO + NO ₂ → SO ₂ + NO	1.4 × 10 ⁻¹¹
CS₂		
(11)	OH + CS ₂ ↔ SCSOH	(<0.07-2.0) × 10 ⁻¹²
(12)	SCSOH + O ₂ → COS + SO ₂ + H	
COS		
(13)	OH + COS → CO ₂ + HS	6 × 10 ⁻¹⁶
(14)	O + COS → CO + SO	1.4 × 10 ⁻¹⁴
(15)	COS + hv → CO + S	
(16)	S + O ₂ → SO + O	2 × 10 ⁻¹²
(8)	SO + O ₂ → SO ₂ + O	9 × 10 ⁻¹⁸
(9)	SO + O ₃ → SO ₂ + O ₂	6 × 10 ⁻¹⁴
(10)	SO + NO ₂ → SO ₂ + NO	1.4 × 10 ⁻¹¹

では付加体は O_2 と反応する (反応 12) ため、1 気圧の大気中では反応 (11) は見かけ上右に $2 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ の速度で進行し COS や SO_2 に変質する。従って CS_2 の対流圏寿命は約 12 日と推算される。

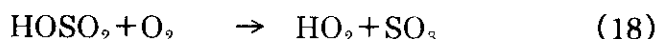
COS は OH ラジカルとの反応速度 (反応 13) が遅いため、 NO_x の多い場合には酸素原子の反応 (反応 14) と競争する。また対流圏上部では光解離によっても消滅する。これらを総合しても COS の対流圏寿命は 40-60 年であり、 COS は直接温暖化気体ともなり得る。

2-2. CH_3SCH_3 (DMS), CH_3SH , CH_3SSCH_3 (DMDS)

DMS (ジメチルスルヒド) を中心とする有機硫黄化合物は海洋や湿地での生物活動によって生成され大気中に放出される大きな硫黄源である。これらの有機硫黄化合物は大気中では OH ラジカルと各々 $6.3 \times 10^{-12} (\text{CH}_3\text{SCH}_3)$, $3.3 \times 10^{-11} (\text{CH}_3\text{SH})$, $2.0 \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1} (\text{CH}_3\text{SSCH}_3)$ と速い速度で反応するため、 OH ラジカルとの反応がその主な消滅過程となる。対流圏寿命は 0.6 日 (CH_3SCH_3)、0.3 日 (CH_3SH)、0.1 日 (CH_3SSCH_3) と計算される。 OH がこれらの化合物に付加した後の反応は NO_x や O_3 の濃度にも依存して複雑であるが、最終的には MSA (メタンスルホン酸 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$)、 DMSO (ジメチルスルホキシド, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$)、 DMSO_2 (ジメチルスルホン, $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2$) などエアロゾルに取り込まれる生成物に加えて、 SO , SO_2 を生成する。

2-3. SO_2 から SO_3 の生成

大気中では SO_2 は OH ラジカルと反応し HOSO_2 付加体を生成する (反応 17)。付加体は O_2 と反応し、 SO_3 を生成し SO_3 は水蒸気と反応して硫酸を生成する。



上記の反応は大まかな骨組みであり、大気中の SO_2 をめぐる反応については多くの議論がある。また反応 (17) を中心にした SO_2 の対流圏寿命は数日である。

3. 含硫黄ラジカルとパーキシラジカルとの反応

3. 1. 序

2 節でも述べた様に還元型硫黄化合物 (CH_3SCH_3 , CH_3SSCH_3 , CH_3SH , H_2S , CS_2 , OCS) は大気中で主として OH ラジカルとの反応によって光酸化反応が開始される。光酸化反応過程で生成される SO , CH_3S , HS をはじめとした含硫黄ラジカル (R_s) は大気の主成分のひとつである O_2 との反応が遅いため、大気微量成分、特に O_3 や NO_x との反応が重要となってくる。しかしながらリモートな地域では一般に NO_x 濃度は低く、 NO_x との反応の寄与は小さくなる。またオゾンについても、例えば海洋上ではしばしば O_3 濃度が極めて低い現象が観測されている。その様な状況下での酸化促進反応として考えられるのが、大気中に比較的多く存在する HO_2 , CH_3O_2 をはじめとするパーキシラジカル (RO_2) との反応である。 RO_2 ラジカルは、 $\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$ 反応でもわかる様に、大気中での酸化促進剤として働き得る。しかしながら、 RO_2 が R_s の酸化促進剤として働き得るについては評価し得る反応データは未だ得られていない。そこで、本研究では以下の $\text{R}_s + \text{RO}_2$ 反応についてその反応速度定数の決定を行った。



3. 2. 実験

3. 2. 1. ラジカルの生成と検出

実験はレーザー光分解—光イオン化質量分析法を用いて行った。 CH_3O_2 は O_2 存在下でアセトン、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 、をArFエキシマーレーザー(193nm)を照射する事により生成した。



一方、含Sラジカル(R_S)は以下に示す様に R_S のソースガスの193nmレーザー光分解で生成した。

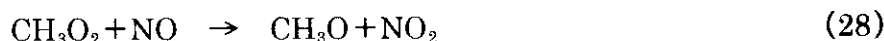


アセトンと R_S のソースガスはバイレックスガラス製の反応管内をバッファーガスに希釈してフローさせた。光分解用のArFレーザー光を反応管内に照射することで CH_3O_2 ならびに R_S ラジカルを反応管内に均一に生成させた。生成したラジカルの一部は反応管壁にもうけたピンホールよりサンプリングされ、イオン化室で光イオン化され、四重極マスフィルターで質量選別された後、親イオン(CH_3O_2^+ 、 R_S^+)として検出した。ラジカルの光イオン化光源としてはKrランプ(10.0、10.6eV)を用いた。反応速度の測定は R_S に対して CH_3O_2 濃度が過剰な条件で行った。

3. 2. 2. CH_3O_2 ラジカル濃度の決定

$\text{R}_\text{S} + \text{CH}_3\text{O}_2$ 反応の速度定数の決定には CH_3O_2 濃度、 $[\text{CH}_3\text{O}_2]$ 、の決定が不可欠である。本研究では CH_3O_2 ラジカルを CH_3O_2^+ イオンとして検出している。よって、その検出感度、 $S_{\text{CH}_3\text{O}_2}$ 、を決定する事でイオン強度から $[\text{CH}_3\text{O}_2]$ を決定する事が可能となる。以下に $S_{\text{CH}_3\text{O}_2}$ の決定方法について述べる。

バッファーとして N_2 を用い、アセトンの光分解反応(23)で CH_3 ラジカルを生成した(図2a)。次に系に O_2 を添加すると、反応(24)によって CH_3 ラジカルは消失し、 CH_3O_2 に変換された(図2b)。反応(24)で生成した CH_3O_2 ラジカルは図2cに示す様に CH_3O_2^+ ($m/e=47$)として検出された。この系に NO を導入すると反応(28)によっては CH_3O_2 消失し、反応に関与した NO は NO_2 に変換される。



反応(28)によって生成する NO_2 は NO_2^+ ($m/e=46$)として検出される。図2d、eは各々、図2cの系に NO を加えた際の CH_3O_2 及び NO_2 の時間変化を示したもので、 CH_3O_2 の減少に対応して NO_2 が生成している事が分かる。反応(28)によって生成する NO_2 濃度は消失した CH_3O_2 濃度に等しいと考えられる。それ故、 CH_3O_2 ラジカルの検出感度は

$$S_{\text{CH}_3\text{O}_2} = I_{\text{CH}_3\text{O}_2^+} / [\text{CH}_3\text{O}_2] = I_{\text{CH}_3\text{O}_2^+} / [\text{NO}_2] = S_{\text{NO}_2} \times (I_{\text{CH}_3\text{O}_2^+} / I_{\text{NO}_2}) \quad (29)$$

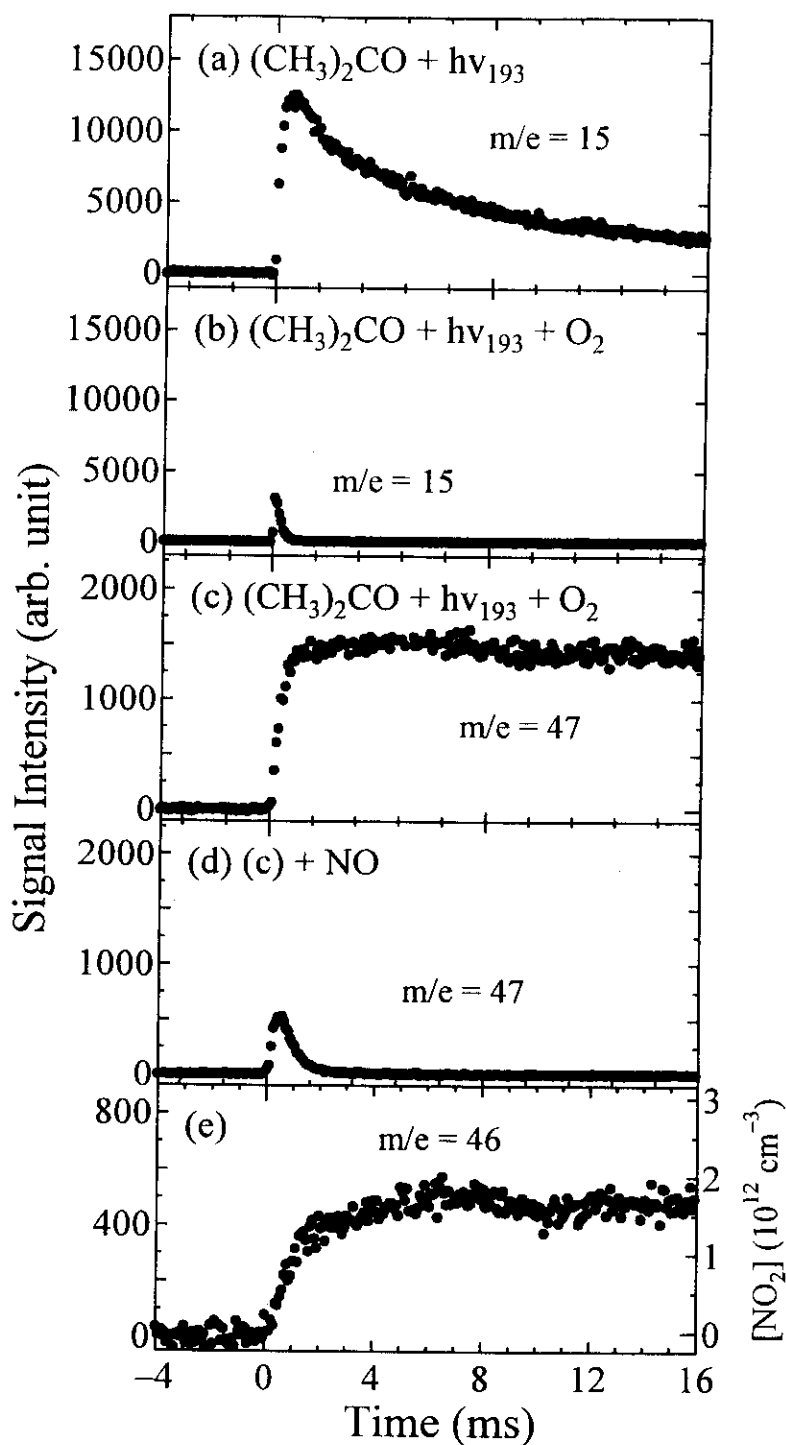


図2 CH_3O_2 の生成・検出とその定量。(a) N_2 バッファ中でのアセトンの光分解で生成する CH_3 ラジカル濃度の時間変化。(b) 図 2a の条件下に酸素分子を 5 Torr フローさせて観測した CH_3 ラジカル濃度の時間変化と、(c) CH_3O_2 ラジカル濃度の時間変化。更に系に NO を 5.8 mTorr フローさせて測定した CH_3O_2 ラジカル濃度の時間変化(d)と NO_2 濃度の時間変化(e)。

で与えられる。ここで $I_{\text{CH}_3\text{O}_2}$ および I_{NO_2} は NO 添加前および後で測定された CH_3O_2^+ (図 2c) および NO_2^+ (図 2e) の信号強度を表している。また S_{NO_2} は NO_2 の検出感度であり、既知の量の NO_2 を反応管内にフローさせる事で決定出来る。以上の事から、(29)式を用いて $S_{\text{CH}_3\text{O}_2}$ が決定された。

3. 3. 結果と考察

3. 3. 1. $\text{SO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$ 反応

反応(25)で生成した SO を SO^+

($m/e = 48$) としてモニターする

事で、反応 (20) による SO の消

失速度の測定を試みた。しかしな

がら、 CH_3O_2 が共存した際、 SO

シグナルと同じ質量数 48 に

$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ (質量数 48) 由来と思わ

れるシグナルの立ち上がりが見え

た。この影響を除くため、メチル

ラジカルソースとして重水素置換

のアセトンを用い、 $\text{CD}_3\text{O}_2 + \text{SO}$

の反応速度定数を求めた。この場

合 $\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$ に相当する $\text{CD}_3\text{O}_2\text{D}$ は

質量数 52 となり、 SO シグナルへ

の干渉はなくなる。図 3 に CD_3O_2

$= 0$ (3a) および $\text{CD}_3\text{O}_2 = 5 \times 10^{12}$

個/ cm^3 (3b) 条件下で測定した SO^+

シグナルの時間プロファイルを示

す。 CD_3O_2 が存在しない時は SO^+

の信号はほとんど減衰していない

のに対し、 CD_3O_2 存在下では SO^+

信号は速く減衰している事がわか

る。一方、 CD_3O_2 シグナルは反応

時間内で一定である(図 3c)ことか

ら反応時間内での CD_3O_2 ラジカル

の濃度変化は無視できる事がわか

かった。この事から SO 濃度の時

間変化が擬一次条件で測定できて

いると考えられる事から、 SO 濃

度の時間変化を単一指数関数減衰

を仮定してフィッティングする事

で擬一次速度定数、 k' 、を決定した。

反応(20)の速度定数、 k_{20} 、を決定するため、 CD_3O_2 濃度

を変化させて SO 濃度の時間変化を測定した。全圧 3 および 5 Torr 条件下で測定された k' を

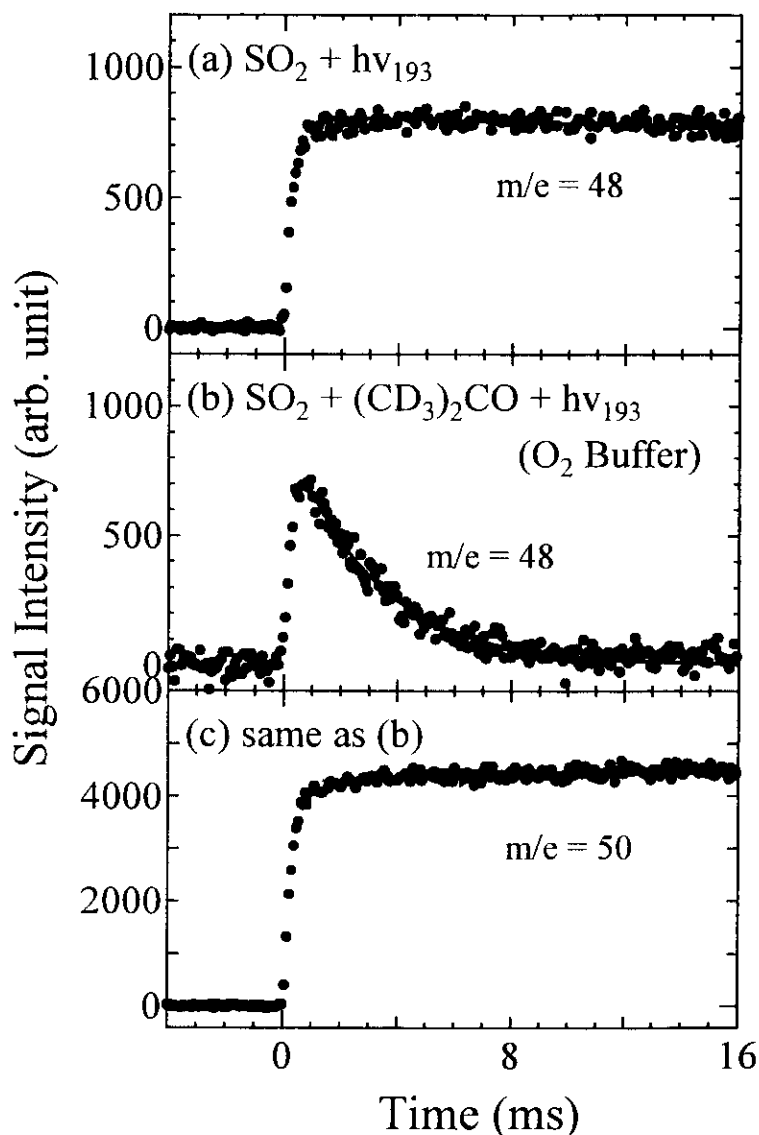


図 3 (a) SO_2 の光分解で生成する SO の時間変化。(b) 酸素バッファー中の $\text{SO}_2 + (\text{CD}_3)_2\text{CO}$ の光分解で生成した SO の時間変化と (c) CD_3O_2 ラジカルの時間変化。

CD₃O₂濃度の関数としてプロットしたものが図4である。k'と[CD₃O₂]の間には直接関係が成立し、その傾きから k₂₀ が決定される。全圧 3 および 5 Torr での k₂₀ は各々(5.3±0.5)×10⁻¹¹ および (5.9±0.7)×10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹s⁻¹ で、実験誤差内で一致した。よって、全圧 3~7Torr で測定した k₂₀ の平均値から反応(20)の速度定数は 6.0×10⁻¹¹ cm³ molecule⁻¹s⁻¹ と決定された。決定された k₂₀ が大きな値である事と k₂₀ が圧力依存を示さなかった事から、反応は 2 体反応と考えられる。

アセトン反応管の上流で高線返しレーザーを用いて光分解する事で CH₃O₂ を生成した実験から、反応

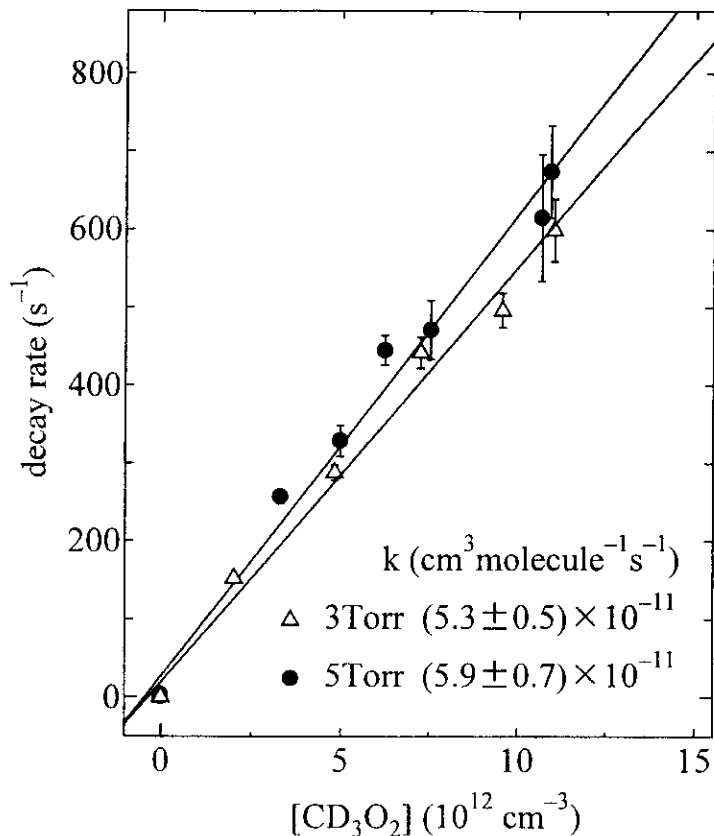


図4 CD₃O₂濃度の関数としてプロットされたSOの擬一次速度定数。

(20)に対し、CH₃O₂およびCD₃O₂による顕著なH/D同位体効果は認められなかった。また限られた実験からではあるがSOがHO₂と反応(20)と同様、10⁻¹⁰cm³molecule⁻¹s⁻¹に近い速度定数をもって反応する事が認められた。よって、これらの事から、SOはHO₂, CH₃O₂などのパーオキシラジカルと効率よく反応しSO₂に変換される事が分かった。

3. 3. 2. CH₃S + CH₃O₂ → CH₃SO + CH₃O 反応

N₂バッファー中でCH₃SCH₃を193nmレーザー光分解した際に得られる時間分解マスペクトルを図5aに示す。反応(26)で予想される様にCH₃(m/e=15)ならびにCH₃S(m/e=47)の生成が認められる。同様の測定をO₂バッファーで行なった結果、図5bに示す通り、反応(26)で生成するCH₃ラジカルは反応(24)によって直ちに消失しているのに対し、CH₃SラジカルはO₂バッファーでもその強度は変化しなかった事から、CH₃S+O₂が極めて遅い反応である事がわかる。CH₃S⁺の質量数47がCH₃O₂⁺と一致しているため、この系においてもCD₃O₂を用いて反応(21)を調べた。図5bの条件に重水素アセトンを加えて光分解を行ない、時間分解マスペクトルの測定を行なったところ、図5cに示す様にCH₃S⁺の強度が減少した。この事はCH₃SがCD₃O₂と反応し得る事を示している。なお、重水素アセトンのみを光分解した系(図5d)を比べてCH₃Sが存在してもCD₃O₂⁺の信号強度に変化が認められない事から、CH₃SによるCD₃O₂の減少が無視出来る擬一次の条件で反応(21)の速度定数が測定可能である事がわかる。

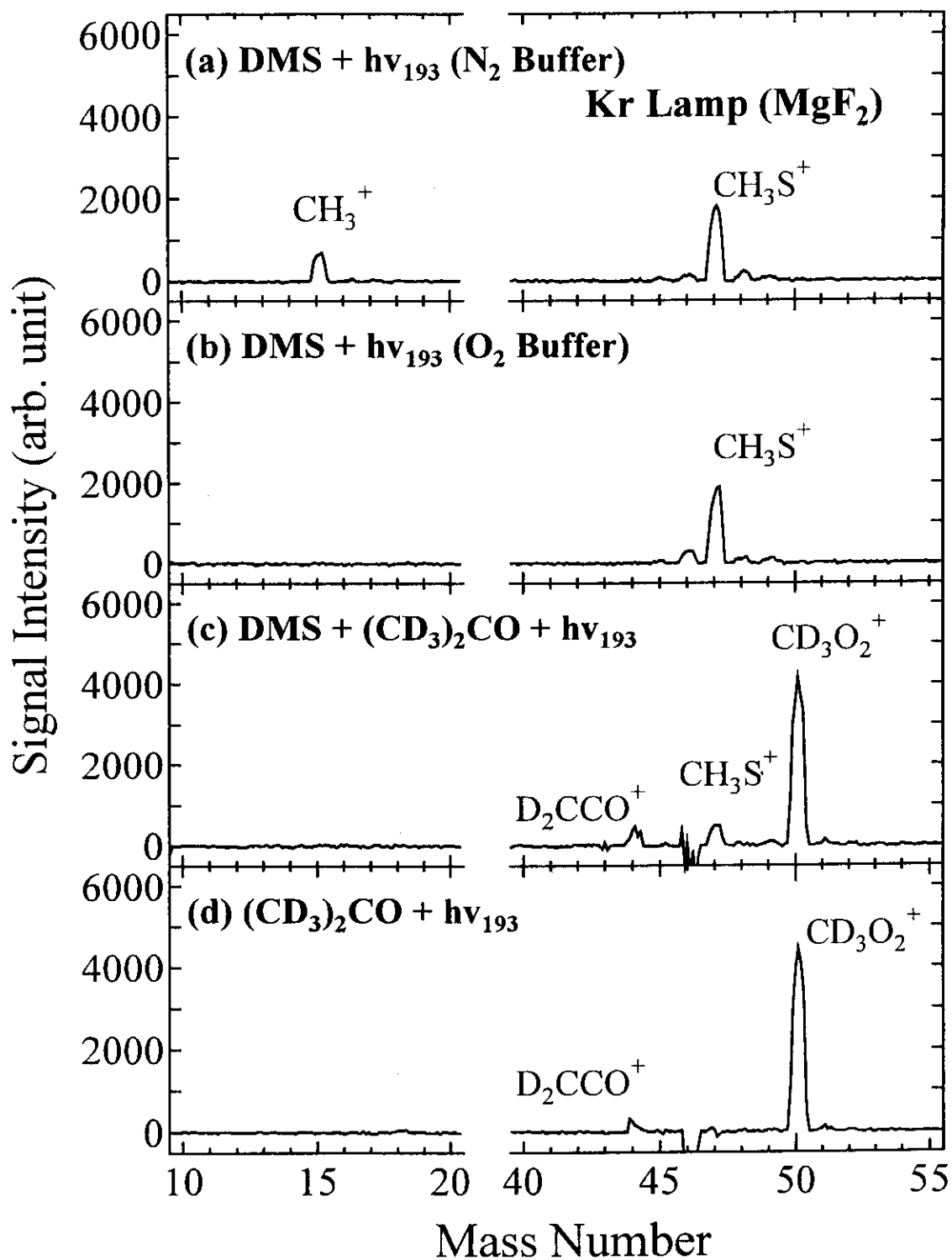


図5. DMS/(CD₃)₂CO-光分解系での時間分解質量スペクトル。(a) DMS+hν系 (N₂バッファ)、(b) DMS+hν系 (O₂バッファ)、(c) DMS+(CD₃)₂CO+hν系 (O₂バッファ)、(d) (CD₃)₂CO+hν系。いずれもレーザー照射後2ms間測定したスペクトルからレーザー照射前のスペクトルを差し引いて得られたスペクトル。

反応(20)の場合と同様に CD_3O_2 濃度を変化させて CH_3S の時間プロファイルを測定したところ、いずれの条件でも CH_3S は単一指数関数的に減衰した。測定された CH_3S の擬一次速度定数を CD_3O_2 濃度の関数としてプロットしたところ、図 6 に示す通り、良い直線関係が得られた。このプロットの傾きから反応(21)の速度定数として $k_{21} = 7 \times 10^{-11} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ の値が得られた。得られた反応速度定数は反応が数回の衝突に 1 回の割合で進行する効率の良い反応である事を示している。また反応(21)は O 原子移動反応であり、約 $180 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の大きな発熱を伴う反応と考えられる。それ故、 k_{21} に対する CH_3O_2 と CD_3O_2 による H/D 同位体効果は小さいものと予想され、本実験で得られた $\text{CH}_3\text{S} + \text{CD}_3\text{O}_2$ の反応速度定数は $\text{CH}_3\text{S} + \text{CH}_3\text{O}_2$ 反応の値として利用出来るものと考えられる。

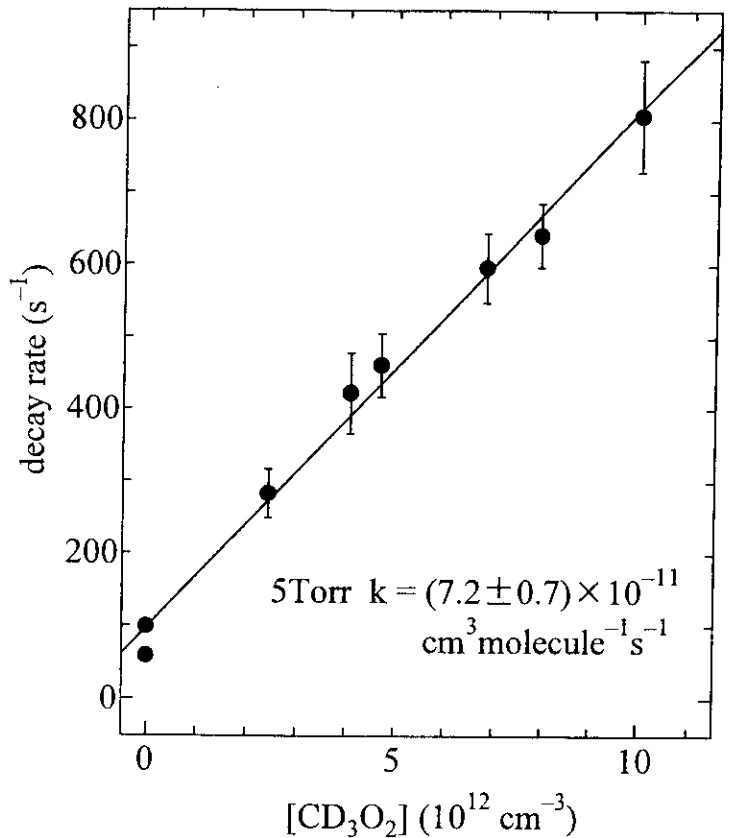


図 6 CD_3O_2 濃度の関数としてプロットされた CH_3S ラジカルの擬一次速度定数。

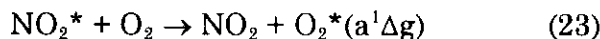
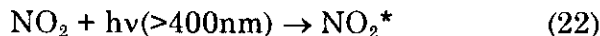
3. 3. 3 HS + $\text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{HSO} + \text{CH}_3\text{O}$ 反応

$\text{SO} + \text{CH}_3\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{S} + \text{CH}_3\text{O}_2$ 反応と同様に $[\text{HS}] \ll [\text{CH}_3\text{O}_2]$ の条件で HS の減衰速度を $[\text{CH}_3\text{O}_2]$ の関数として測定し、反応(22)の速度定数を決定した。HS ラジカルの場合、 CH_3O_2 生成は $\text{HS}^*(m/e=33)$ 信号に何らの妨害も与えなかった事から SO や CH_3S の系とは異なり、 CH_3O_2 を用いて実験を行なう事が可能であった。得られた速度定数は $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ で、非常に速い反応である事がわかった。

4. 一重項酸素分子が $\text{SO} \rightarrow \text{SO}_2$ 酸化に与える影響

4. 1. 序

一重項酸素分子、 $\text{O}_2^*(a^1\Delta_g)$ は発光寿命が約 1 時間の準安定励起酸素分子である。この一重項 O_2 は大気中では励起 NO_2 からのエネルギー移動で生成する。



特に O_2 との反応が遅い反応系では一重項 O_2 の反応が有効となる可能性がある。調べるべきことは 1. SO , HS , CS 等 O_2 との反応の遅いラジカルととの反応速度の測定、2. $\text{O}_2^*(a^1\Delta_g) + \text{SO}$ (三重項) の反応で一重項 SO は生成するか。3. ついでに SO_2 の光解離で一重項 SO は生成するか等である。

4. 2. 結果と考察

4. 2. 1 SO₂の光解離による一重項 SO の検出

SO₂の光分解限界は 220nm 付近にあり、それよりも短波長では SO+O に光分解し、長波長では光分解が起らない。そこで光分解光として ArF エキシマーレーザー光 (193nm) を用いた。三重項、一重項 SO の検出には光イオン化質量分析計を用いた。三重項 SO のイオン化ポテンシャルは 10.3eV であり、一方、一重項 SO は三重項 SO に比べて約 1eV 不安定である。このことから一重項 SO は約 9.3eV でイオン化できると考えられる。よって、CaF₂窓付きの Kr ランプ (10.0eV) を用いると一重項 SO はイオン化できるが、三重項 SO はイオン化できないことになる。このランプを用いて一重項 SO を選択的に検出した。

まずは MgF₂窓付きの Kr ランプ (10.0、10.6eV) を用いて SO₂の 193nm の光分解系で生成する SO シグナルを測定した。(このランプでは三重項 SO もイオン化可能。)SO シグナルはレーザー照射と同時に立ち上がることを確認した。この条件でランプを CaF₂窓付きの Kr ランプに取り替え、一重項 SO のみの検出を試みたが、一重項 SO シグナルの生成は見られなかった。このことから SO₂光分解系での一重項 SO の生成はマイナーであることが分かった。

4. 2. 2 SO と一重項 O₂の反応

SO₂の 193nm での光分解で生成した SO と、O₂のマイクロ波放電で生成する一重項 O₂を反応管中で反応させ、光イオン化質量分析計を通して SO シグナルの時間プロファイルを測定した。O₂のマイクロ波放電では O 原子も多量に生成するので、この影響を除くためにガスを反応管に入れる前段階で Hg 蒸気と反応させることで O 原子を取り除いた。SO シグナルの時間プロファイルは一重項 O₂無しの時と一重項 O₂を流した時で変化しなかった。一重項 O₂量は多くても 10¹³ 個/cm³ であり、このことから SO と一重項 O₂との反応は 10⁻¹⁴ cm³molecule⁻¹s⁻¹ よりも遅い反応であることが分かった。

5. DMS の光酸化による SO₂ 生成収率とその温度依存性

5. 1. 背景と目的

DMS (ジメチルスルフィド; CH₃SCH₃) は最も放出量の多い自然起源の硫黄化合物であり、海洋が主要な放出源となっている。DMS の大気酸化過程では SO₂ や MSA (メタン sulfon 酸; CH₃SO₃H) をはじめとした硫黄化合物が生成される。SO₂ は更に酸化され硫酸を生成し、凝縮核や更には雲凝縮核生成に寄与し、直接・間接的に放射強制力に影響を及ぼす。一方、MSA はむしろ既に存在する粒子に取り込まれる事が主となり放射強制力への影響は小さいと考えられている。この様に DMS の大気酸化は放射強制力の見積りと密接な係わりを持っている事がわかるが、その有名な例は、温暖化に対する DMS からのエアロゾル生成を通じたフィードバック仮説 (温暖化→海洋中での DMS の生産性の増大・溶解度の低下→DMS の放出量の増大→DMS からのエアロゾル生成量の増大→雲粒の増加→太陽短波の反射量の増大・過熱率の減少→冷却化→海洋中での DMS 生産量の減少・溶解度の増加) である。しかしながら、DMS 光酸化によるエアロゾル生成量に対する温度依存性はこれまで知られていない。そこで本研究では DMS の光酸化による SO₂ の生成収率の決定とその温度依存性の測定を行なったので報告する。

5. 2. 実験

実験は内容積 6-m³の光化学反応チャンバーを用い、清浄空気 1 気圧下で、15°C, 25°C, 50°C の 3つの温度で行なった。光化学反应用光源としては 19 灯の 1kW の Xe アークランプとバイレックスフィルターを組み合わせたソーラーシミュレーターを用いた。反応物および生成物の同定・定量は FT-IR 吸収システム（光路長=221.5m）を用いて行なった。

5. 3. 結果と考察

図 7 に DMS(6ppm)/CH₃ONO(0.1ppm)/NO(0.9 ppm)/Air+hv系での SO₂ の生成収率, $Y_{SO_2} = 100 \times [SO_2]_t / \{[DMS]_0 - [DMS]_t\}$, を DMS の消費率, $R_{DMS} = 100 \times \{1 - [DMS]_t / [DMS]_0\}$, に対してプロットした。図中、白丸 (○) は 25°Cでの結果、黒四角 (■) は 50°Cでの結果を示している。 $R_{DMS} \leq 5\%$ である様な反応初期段階では Y_{SO_2} には顕著な温度依存性は見られず、(25 ± 2)%であった。一方、DMS の消費が進んだ $R_{DMS} \geq 10\%$ の時点での Y_{SO_2} は反応初期の値に比べ大きくなっており、また、温度の上昇に伴う SO₂ 収率の増加も認められた ($Y_{SO_2} = 33 \pm 2\%$ @25C, $46 \pm 1\%$ @50C)。DMS の消費が進みにつれ、SO₂ 生成収率が増加するの

は SO₂, MSA 以外に生成する硫黄化合物の更なる酸化によって SO₂ が生成する事や、NO₂ の光分解によって生成する O 原子と DMS との反応の寄与が増大する事が影響しているものと考えられる。よって $R_{DMS} \geq 10\%$ で見られた温度依存性はこれら 2 次的な反応による SO₂ 生成に温度依存性がある事を示唆している。よって、DMS + OH 反応系での SO₂ 生成収率としては $R_{DMS} \leq 5\%$ の反応初期のデータからのみを用いる。

次に DMS(6ppm)/CH₃ONO(0.02ppm)/Air+hv系での SO₂ の生成収率を図 8 にプロットした。図 7 の高 NO_x 条件での測定と異なり、図 8 の条件では DMS の消費率が 8%以下の領域では、その増大に伴って SO₂ 収率が增大する傾向は、いずれの温度においても観測されなかった。そこで、 $R_{DMS} \leq 8\%$ での平均値から SO₂ 収率は 15°Cで 18±1%、25°Cで 27±3%、50°C

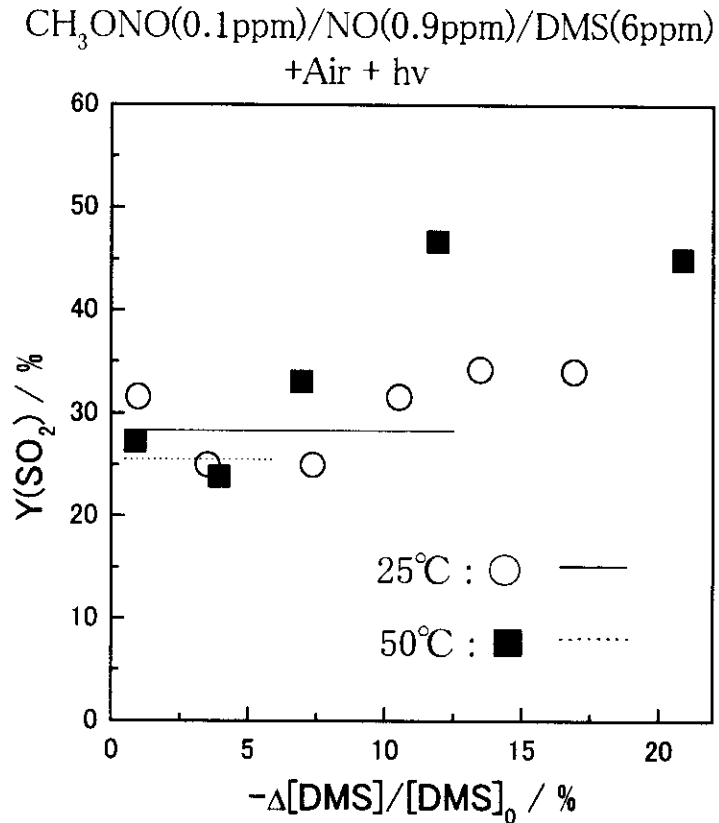


図 7. DMS-CH₃ONO-NO-Air + hv系での DMS の消費率、 $100 \times \{1 - [DMS]_t / [DMS]_0\}$, に対する SO₂ 生成収率。○は 25°C、■は 50°Cでの結果を表している。

で $47 \pm 3\%$ (誤差は全て 1σ を表わす) と決定された。図から明らかな様に、 NO_x 濃度の高い場合に比べ SO_2 生成収率の温度依存性は明解に現われ、温度が高くなると収率も高くなる事が分った。

15, 25, 50°C の温度で測定した Y_{SO_2} を初期 NO_x 濃度, $[\text{NO}_x]_{\text{init}}$ に対してプロットしたものを図 9 に示す。ここで $[\text{NO}_x]_{\text{init}} = [\text{CH}_3\text{ONO}]_0 + [\text{NO}]_0$ とした。図からもわかる様に $[\text{NO}_x]_{\text{init}}$ が 200ppb 以下で、 Y_{SO_2} は急激に増大し、また温度が高いほど Y_{SO_2} は大きな値を示している。 Y_{SO_2} の $[\text{NO}_x]_{\text{init}}$ 依存性を、DMS の光酸化反応の生成物から見ると、高

MSA の生成が確認されたが、DMSO のスペクトルは観測されなかった。一方、低 $[\text{NO}_x]_{\text{init}}$ 条件下では MSA のスペクトルは観測されず、逆に弱いながらも DMSO に同定できるスペクトルは観測された。

今回の測定から DMS の光酸化反応では (i) SO_2 生成収率は NO_x 濃度に敏感である、(ii) 低 NO_x 条件下では SO_2 生成収率が増大し MSA の生成が抑えられる、(iii) 低 NO_x 条件下では SO_2 生成収率は温度が高い程高くなる、事が認められた。

DMS の光酸化過程の開始反応は $\text{OH} + \text{DMS}$ 反応である。この反応には次の 2 つの反応チャンネル、水素原子引き抜き反応と OH 付加反応、が存在している。



これまで報告されている反応速度定数[2]から室温付近の温度では反応 24a のチャンネルが支配的で、その分岐比は 15-50°C の温度範囲で $k_{24a}/k_{24} = 0.83(15^\circ\text{C}) \sim 0.84(50^\circ\text{C})$ とほとんど変化しないと見積られる。この事は測定された Y_{SO_2} に対する温度依存性が OH 反応の分岐に対する温度依存性では説明出来ず、別のプロセスが要因である事を示唆している。

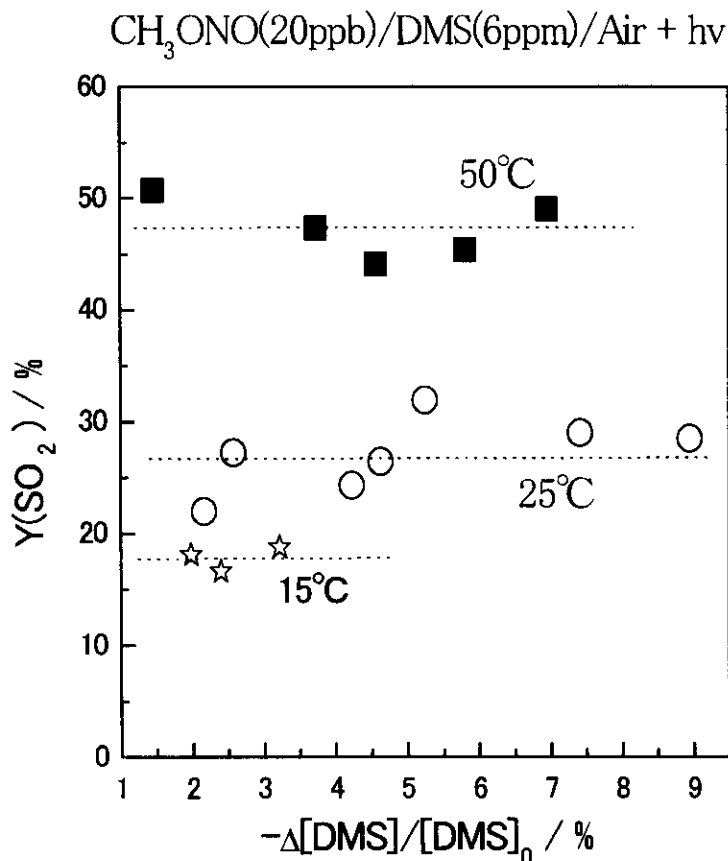
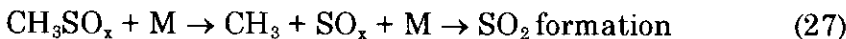
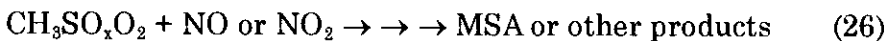
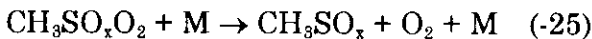
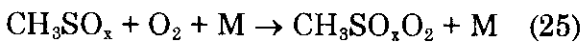
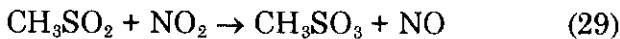
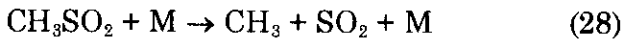


図 8. DMS- CH_3ONO -Air + hv 系での DMS の消費率、 $100 \times \{1 - [\text{DMS}]_t/[\text{DMS}]_0\}$ 、に対する SO_2 生成収率。☆は 15°C、○は 25°C、■は 50°C での結果を表している。

本実験条件下での DMS の光酸化過程は反応(24a)によって開始され、後続反応によって CH_3S ラジカルを生成すると考えられる。 CH_3S ラジカルは3節で述べた様に、パーオキシラジカルや O_3 , NO_2 によって CH_3SO ラジカルを生成すると考えられる。 CH_3SO ラジカルは更に $\text{CH}_3\text{SO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_3$ と酸化される事が予想される。一方で、この CH_3SO_x ($x=1-3$) に示されるラジカルは一般に O_2 との反応が遅い事、熱分解する可能性がある事が知られている。このうち、 O_2 との反応が遅いのは、恐らく次に示す反応(25)と逆反応(-25)の速度が競合している、すなわち $\text{CH}_3\text{SO}_x + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{SO}_x\text{-O}_2$ が平衡にある、ためではないかと考えられる。ここで CH_3SO_x の反応をまとめると反応(25)-(27)のようになる。



特にこれまでの研究から、 CH_3SO_2 ラジカルの次の反応速度定数について



各々、 $k_{28}=510\text{s}^{-1}$ (全圧力=1Torr) $k_{29}=2.2 \times 10^{-12}\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ と与えられて、単分子分解反応(28)が比較的速い事が報告されている[3]。この値が1気圧でも適用可能とし、 $[\text{NO}_x]_{\text{init}} \sim 200\text{ppb}$ 程度とすると $k_{28} : k_{29} \times [\text{NO}_2] = 50:1$ 程度と見積られ、(28)による SO_2 生成が支配的である事がわかる。一方、 NO_x の存在が $\text{MSA}(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H})$ の生成を促進する事ならびに温度の上昇が SO_2 の生成収率を増大させる事は、反応(25)に相当するプロセスが CH_3SO_2 の消失にとって重要であることを示唆している。この事は最近、 NO_x 存在下の DMS 光酸化反応で、

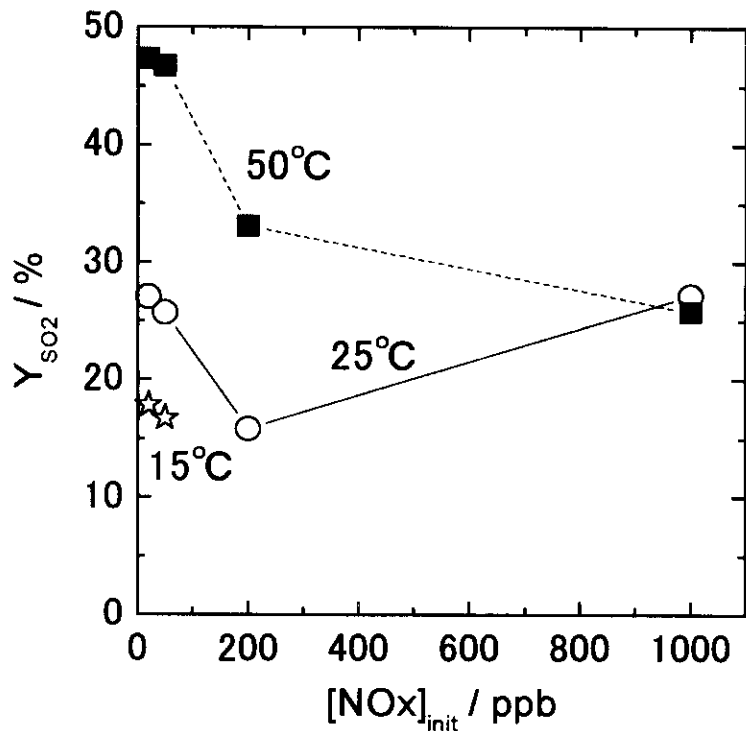
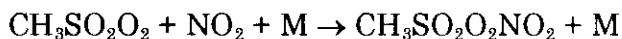
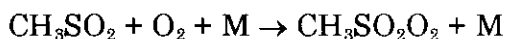


図9. DMS の光酸化過程における SO_2 生成収率の NO_x 初期濃度依存性。☆は 15°C 、○は 25°C 、■は 50°C での測定結果。



の反応によって生成したと思われる $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{O}_2\text{NO}_2$ の検出が報告[4]された事によっても支持される。

以上の点から、本研究で測定された Y_{SO_2} に対する温度及び $[\text{NO}_x]_{\text{limit}}$ 依存性は反応(25)-(27)によって次の様に説明される。すなわち、 NO_x 濃度が低い領域では反応(25)で生成したパーオキシラジカルの反応(26)による消失が遅く、温度が増大すると反応(-25)の寄与が増してパーオキシラジカル生成が抑えられると同時に反応(27)の熱分解速度が増大し、その結果 SO_2 の収率が増大する。一方、 NO_x 濃度が高いと反応(26)によるパーオキシラジカルの消失速度が増加し、温度が上がっても反応(-25)によるパーオキシラジカルの分解の寄与が抑えられる。その結果、温度依存性も顕著でなくなる、と考えられる。

[引用文献]

- [1] IPCC, "Climate Change 1995: The Science of Climate Change", J.T.Houghton et al., eds., Intergovernmental Panel on Climate Change, (1996).
- [2] W.B.DeMore et al., "Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling", JPL Publ. 97-4. (1997).
- [3] A. Ray et al., J.Phys.Chem., 100, 8895-8900(1996).
- [4] N.R.Jensen et al., Atmos.Environ. 25A, 1897-1904(1991)

[研究発表の状況]

(1) 口頭発表

- ① 猪俣 敏・古林 仁・ブリディエ、イザベル・鷺田伸明：第 13 回化学反応討論会、金沢 (1997)
「 $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClO}$ ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル」
- ② 鷺田伸明・今村隆史・古林 仁・猪俣 敏：日本化学会第 74 春季年会、京都 (1998)
「アセトンの 193nm 光分解と $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ ラジカルのレーザー誘起蛍光スペクトル」
- ③ 今村隆史、Y. Rudich, R. K. Talukdar, R. W. Fox, A. R. Ravishankara：第 4 回大気化学討論会、仙台 (1998)
「対流圏における NO_3 ラジカルの不均一反応」
- ④ 鷺田伸明、猪俣敏、古林仁：分子構造総合討論会、松山 (1998)
「9 種の置換型ピノキシラジカルのレーザー誘起ケイ光と置換基がスペクトルに与える効果」
- ⑤ 猪俣敏、古林仁、今村隆史、鷺田伸明：日本化学会第 76 春季年会、横浜 (1999)
「アセトンの 193nm 光分解における H 原子放出過程」
- ⑥ 猪俣 敏・鷺田伸明：第 15 回化学反応討論会 (1999)
「242 - 473 K の温度領域での NH_2 ラジカル、 HNO ラジカルと酸素原子との反応速度定数」
- ⑦ 猪俣 敏・今村隆史・鷺田伸明：第 5 回大気化学討論会 (2000)

「SO ラジカルとメチルパーオキシラジカルの反応速度定数」

- ⑧ 猪俣 敏・古林 仁・鷲田伸明：日本化学会第 78 春季年会 (2000)
「シクロヘキセンと酸素原子の反応における反応生成物のレーザー誘起蛍光」
- ⑨ 堀内宏明・平塚浩士・今村隆史：日本化学会第 78 春季年会 (2000)
「気相中のシクロヘキサジエニルラジカルの LIF 検出」
- ⑩ 今村隆史・S.Sivanesan：日本化学会第 78 春季年会 (2000)
「DMS の光酸化における SO₂ 生成収率の温度依存性」

(2) 誌上发表

- ① Imamura, T.; Rudich, Y.; Talukdar, R. K.; Fox, R. W.; Ravishankara, A. R.: *J. Phys. Chem.*, 101, 2316-2322 (1997)
"Uptake of NO₃ onto water solutions: rate coefficients for reactions of NO₃ with cloud water constituents"
- ② 今村隆史・猪俣 敏・鷲田伸明：表面、35、4、47-54 (1997)
「大気化学における不均一反応」
- ③ R. Zils, S. Inomata, Y. Okunuki, N. Washida: *Chem. Phys.*, 231, 308 (1998)
"Direct observation of the equilibrium between cyclohexenyl radicals, O₂, and cyclohexenylperoxy radicals"
- ④ Satoshi Inomata and Nobuaki Washida, *J. Phys. Chem. A*, 103, 5023-5031 (1999)
"Rate Constants for the Reaction of NH₂ and HNO with Atomic Oxygen at Temperatures between 242 and 473K."
- ⑤ Satoshi Inomata, Masashi Furubayashi, Takashi Imamura, and Nobuaki Washida, *J. Chem. Phys.*, 111, 6356-6362 (1999)
"Laser-induced fluorescence of CD₂CFO radical."
- ⑥ Shiro Hatakeyama, Takashi Imamura, and Nobuaki Washida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 72, 1497-1500 (1999)
"Enhanced Formation of Ozone by the Addition of Chloropicrin (Trichloronitromethane) to Propene/NO/Air/Photoirradiation Systems."
- ⑦ Takashi Imamura and Hideharu Akiyoshi, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1419-1422 (2000)
"Uptake of acetone into sulfuric-acid solutions"