

B-8 大気の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_y化学種の生成・変質・除去過程に関する研究

① パーオキシナイトレート¹の生成消滅と熱帯域の光化学汚染に関する研究

独立行政法人国立環境研究所

大気圏環境研究領域 大気反応研究室

畠山史郎・佐藤圭・猪俣敏

成層圏オゾン層変動研究プロジェクト オゾン層モデリング研究チーム 今村隆史

京都大学大学院理学研究科

鷲田伸明

平成11-13年度合計予算額 25,428千円

(うち、平成13年度予算額 9,540千円)

〔要旨〕 1. 光化学オゾン生成に対する温度依存性: 17~70℃の温度範囲で測定されたトルエンの光酸化反応における光化学オゾンの生成量(最大オゾン濃度、[O₃]_{max})に対する温度依存性の要因を、簡略化した化学モデルで解析した。観測された最大オゾン濃度に対する温度依存性はトルエンの光酸化開始反応である OH ラジカル反応の反応経路(OH 付加反応と水素原子引き抜き反応)の分岐比に対する温度依存性に加えて、OH ラジカル反応の主要なチャンネルで生成する OH 付加ラジカル(MHCHD)の後続反応に対する温度依存性(MHCHD+O₂↔MHCHD・O₂平衡反応の温度依存性)によって説明し得ることがわかった。2. 光化学エアロゾル生成: トルエンの光酸化反応で生成する2次エアロゾル濃度を照射時間の関数として測定した。測定結果はエアロゾル生成には時間的遅れがあり、その遅れは光化学オゾン生成と関連がある事が認められた。トルエンの消費量に対するエアロゾルの生成量を簡略化した反応スキームで解析した結果、エアロゾル生成に対し、トルエン光酸化の初期生成物と光化学的に生成するオゾンとの反応が重要である事が分かった。3. 植物起源有機化合物の光酸化とその大気質へのインパクト: 最近大気中で高い濃度が観測されている植物起源有機化合物であるメチルベンテンオール²の光酸化の大気質へのインパクトを、反応生成物の同定と生成収率、光化学オゾン生成、エアロゾル生成の立場から、代表的な植物起源炭化水素であるイソプレンと比較して、評価した。

〔キーワード〕 トルエン、光化学オゾン、光化学エアロゾル、温度依存性、植物起源有機化合物

1. 序

工業化・近代化が進む東アジアは世界でも有数の大気汚染物質の放出地域であり、東アジアから北西太平洋域に渡る領域の大気質に影響を与えるものと考えられている。東アジア地域の光化学大気汚染を考える際、いくつかの特徴を考慮する必要がある。汚染物質発生地域の気候領域が寒帯から熱帯に渡っていることがその特徴の一つである。特に熱帯地域において光化学大気汚染の今後の深刻化は懸念されてはいるものの、先進国の多く都市が中緯度域に位置していて温帯域での光化学大気汚染プロセスの研究が中心であったため、熱帯域独特の光化学大気汚染を評価するための知見は充分ではない。また、輸送過程での光化学汚染として、汚染物質がその発生地域

から輸送されてくる間に様々な植生帯を経由するため、発生域以外のよりリモートな地域での大気汚染（例えば植物起源有機化合物と NO_x 、 SO_x などの共存系での光化学大気汚染）も考慮する必要があるのも特徴である。

そこで、本サブテーマでは、広い温度領域での光化学大気汚染の研究として、人為起源の代表的な炭化水素の一つである芳香族炭化水素に焦点を絞って、トルエンを例にその光酸化反応における光化学オゾンならびにエアロゾルの生成機構の解明を目的とした。特に、光化学オゾン生成に関しては、光化学生成に対する温度依存性の測定と簡略化した光化学反応モデルを用いた温度依存性の解析から、熱帯域でのオゾン生成を推定するための反応スキームの構築を目指した。また、トルエンからの光化学エアロゾル生成に関しては、特にエアロゾル生成に対する光化学オゾンの影響を実験的に明らかにする事を目的とした。また植物起源有機化合物の光化学汚染の評価として、最近放出量が大い事が分かってきたメチルブテンオール (MBO) について、その大気反応生成物の同定・定量や MBO からの光化学オゾンおよびエアロゾル生成への寄与を実験的に明らかにする事を目的とした。

2. トルエンからの光化学オゾン生成に対する温度依存性

2. 1. 序

光化学オゾン生成に対する温度依存性に関する研究はこれまでプロピレン- NO_x -空気系で研究されている。プロピレンの光酸化反応系では温度の上昇はオゾンの生成速度や生成した光化学オゾンの持続時間には影響を及ぼすものの、最大オゾン濃度にはあまり影響を与えないことが実験的に確かめられている[1]。しかしながら、プロピレン系で測定された光化学オゾン生成に対する温度依存性が全ての炭化水素の光酸化反応に適用できるとは限らない。それ故、プロピレンとは異なる分類に属する炭化水素反応系についてもその温度依存性を調べる必要がある。

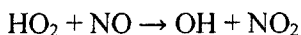
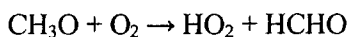
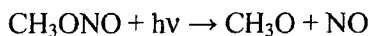
トルエンはガソリンの主成分である芳香族化合物の中でもその含有量が最大の化合物であり、また有機溶剤としても様々な形で使用されている。トルエンの光化学反応の特徴をプロピレンの場合と比較すると、その主な相違点としては次の3つが挙げられる。(1)主要な光酸化開始反応である OH ラジカルとの反応はプロピレンでは室温付近では付加反応のみであるが、トルエンでは付加反応と水素原子引き抜き反応の2つの経路が存在している。(2)光化学的に生成した O_3 はプロピレンとは反応するがトルエンとは反応しない。(3)OH 付加反応で生成したラジカルはプロピレンの場合、直ちに O_2 と反応するが、トルエンの場合、 NO_x などとの反応も重要となるケースが存在する。以上の点から、トルエンの光酸化によるオゾン生成に対する温度依存性はプロピレン系と異なる可能性がある。

そこで、トルエンの光酸化反応によるオゾン生成量が温度の変化に如何に応答するかを大型光化学反応チャンバーを用いて調べた。

2. 2. 実験

実験は国立環境研究所の大型光化学反応（内容積 6-m^3 ）チャンバーを用いて行った。チャンバー内の試料空気の温度は、温度コントロールされた熱媒体をチャンバーの周りのジャケット中を循環させる事で制御した。トルエンならびに反応生成物は長光路 FT-IR（光路長=221.5m）を用いて同定、定量した。また NO 、 NO_x 、 O_3 濃度は NO_x 計及び O_3 計を用いてモニターした。照射光源は Xe アークランプとパ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。

光源の波長分布は地表面付近の太陽光の波長分布と類似しており、 NO_2 の光分解速度は $(3 \sim 4) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。実験は大気圧条件下で、 $17\text{--}70^\circ\text{C}$ の温度範囲で行った。初期のOHラジカルの生成はメチルナイトライトの光分解とその後続反応を用いた。



2. 3. 結果と考察

$17\text{--}70^\circ\text{C}$ の温度領域で、トルエン(1.5ppm)/ NO (0.4ppm)/ NO_2 (0.1ppm)/Air 条件下で光照射を行い、光化学オゾン生成を測定した。図1は 25°C 及び 50°C でのトルエン、 NO 、 NO_2 、オゾン濃度の照射時間依存性を示している。図1を比較すると $25 \rightarrow 50^\circ\text{C}$ に温度を変化させる事で、以下に示す変化が認められる。

(i) 照射時間が比較的短い($t < 200\text{min}$)領域でトルエンの減少速度が増大している。

(ii) $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_3$ の変換時間が短縮されている。

(iii) O_3 濃度の最大値が $350 \rightarrow 300\text{ppb}$ 程度と減少している。

このうち、(i)、(ii)の特徴は光酸化反応機構が比較的良好に知られているプロピレン/ NO_x /Air + $h\nu$ 系でも同様に観測されており、反応で生成する HO_2NO_2 が高温になるにつれ熱的に不安定となる結

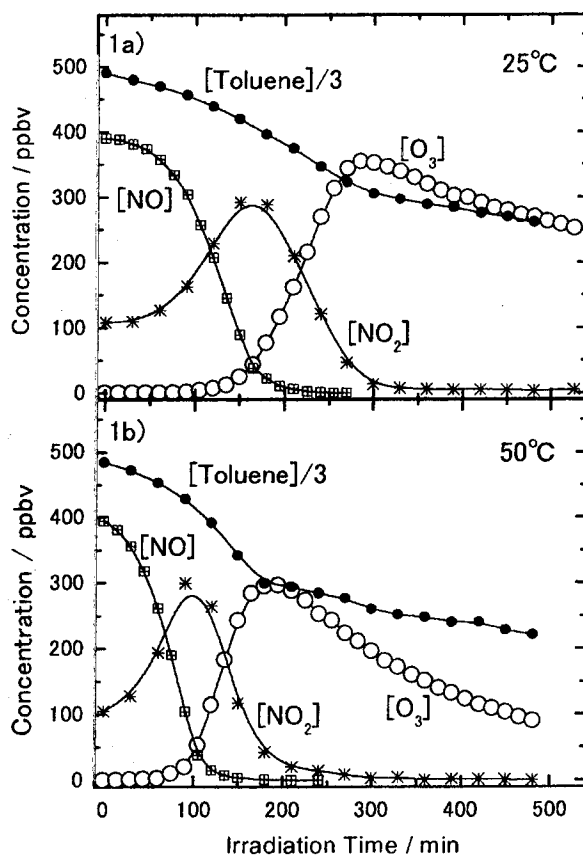


図1. トルエン/ NO_x /Air+ $h\nu$ 系でのトルエン、 NO 、 NO_2 、 O_3 濃度の時間変化。a: 25°C 、b: 50°C 。

果、反応の初期の OH ラジカル濃度が増加するためと考えられる。一方、(iii)の特徴はプロピレン系では認められない(同程度の濃度条件下におけるプロピレン系では最大オゾン濃度は温度にほとんど依存しない)もので、トルエンの光酸化に特徴的なものと考えられる。なお、プロピレン系での $[O_3]_{max}$ に対する温度依存性との比較を行う目的で反応機構がより単純なプロパン ($CH_3CH_2CH_3$) の光酸化反応系に関して、光化学反応モデルを用いて解析を行った。計算では $OH + C_3H_8$ の反応速度定数をトルエンの値と等しくなる様に調節した。モデル計算結果は、プロパンの系においても、 $[O_3]_{max}$ はプロピレン系と同様温度に依存しないことがわかった。

トルエン/ NO_x /Air + $h\nu$ 系で測定した最大オゾン濃度 $[O_3]_{max}$ を温度に対してプロットしたものを図 2 に示す。測定した 17~70°C の温度領域で $[O_3]_{max}$ は温度が高くなるに従い単調に減少している事が分かる。そこで、測定された温度依存性について、次の 3 点を仮定した解析を試みた。(1) プロピレン/ NO_x /Air + $h\nu$ 系では $[O_3]_{max}$ は温度にほとんど依存せず、また同様の傾向がプロパン系のモデル計算からも予想される事から、「反応機構が大きく変化しないなら、 $[O_3]_{max}$ は温度に依存しない」。;(2) 複数の炭化水素 (HCl , HC_2 , ...) が共存する場合の $[O_3]_{max}$ は、 HCl / NO_x /Air + $h\nu$ 系で観測される $[O_3]_{max}^{HCl}$ との間で、 $[O_3]_{max} = \Sigma ([O_3]_{max}^{HCl_i})$ のように加成性が成立する事が知られている [2,3] 事から、トルエン光酸化でオゾン生成する複数の反応経路をそれぞれ異なる炭化水素からの O_3 生成と考える事で、「実測の $[O_3]_{max}(=\beta)$ が各反応経路における最大オゾン生成量 ($=\beta_i$ とする) の和 ($\beta=\Sigma\beta_i$) として与えられる」。;(3) 更にプロピレンやプロペンからのオゾン生成に対する温度依存性の結果をもとに、「各反応チャンネルの中で反応スキームに大きな変化がない場合、 β_i は温度に依存しないものとする」。

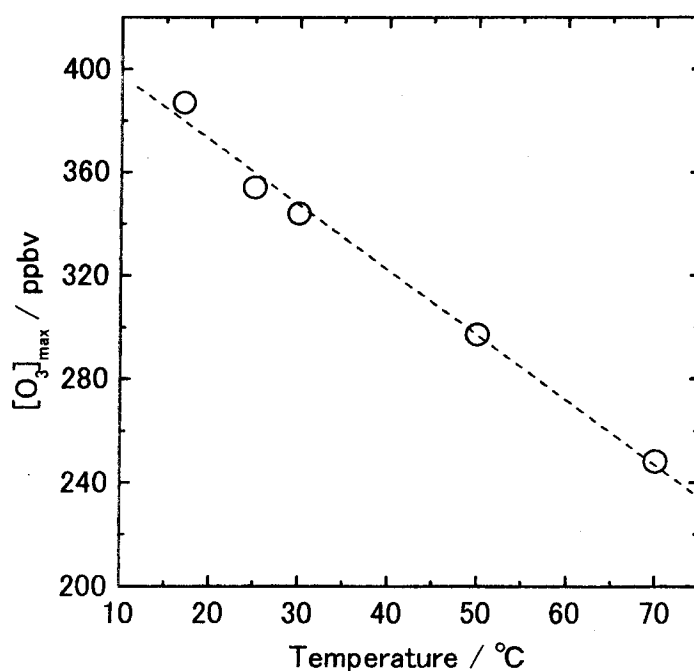
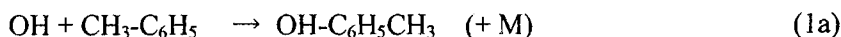
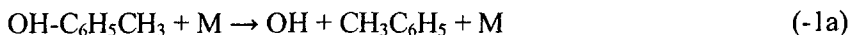


図 2 $[O_3]_{max}$ vs. 温度

上記の仮定に基づいて、まずトルエンの光酸化反応系で観測された温度依存性を OH ラジカル反応の分岐比に対する温度依存性として説明を試みた。トルエンの光酸化過程の開始反応である OH ラジカル反応では、OH ラジカルが芳香環に付加する反応と CH₃ 基から水素引き抜き反応が共存している。



なお、実験を行った温度領域 (17-70°C) では、反応(1a)の逆反応



は無視できる。また、既に報告されている反応(1)の速度定数[4]から、測定を行った温度領域では、(1a)のチャンネルが支配的と考えられ、(1b)の寄与は 17°C→70°C で 10→18%程度変化すると見積もられる。そこで先に述べた仮定に従って、(1a)、(1b)各々のチャンネルを経由して進行する光酸化では、各々異なる最大オゾン濃度、 β_a 、 β_b 、を有し、かつ β_a 、 β_b は温度に依存しないとして実験データを解析した。最大オゾン濃度の加成性から観測される最大オゾン濃度 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は(1a)、(1b)の分岐比 $A(=k_{1a}/k_1)$ 、 $B(=k_{1b}/k_1)$ を用いて

$$\begin{aligned} [\text{O}_3]_{\text{max}} &= A \times \beta_a + B \times \beta_b \\ &= \beta_a + B \times (\beta_b - \beta_a) \end{aligned} \quad (2)$$

として与えられ、 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ と分岐比 B との間には直線関係が成立する事が予想される。そこで $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ を(1b)の分岐比 B の関数としてプロットした結果を図3に示す。 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ vs B は(2)式で予想される様に直線関係が得られた。得られたプロットの切片および傾きから本実験の $[\text{Toluene}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比の

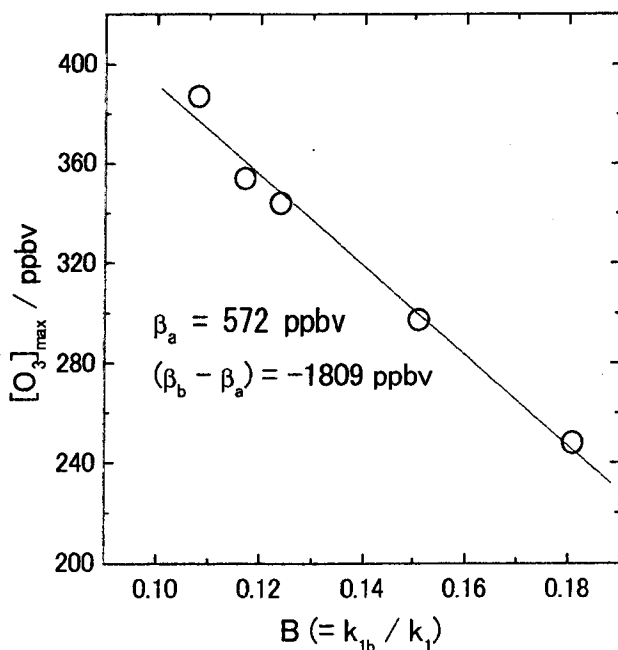
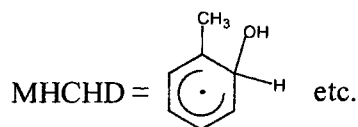


図3 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ vs. $B(=k_{1b}/k_1)$

条件下における 1a、1b のチャンネルでの最大オゾン濃度は各々 $\beta_a=572$ ppb、 $\beta_b=-1240$ ppb と決定された。NO_x 存在下での炭化水素の光酸化反応では、最大オゾン濃度 β は正の値をとるはずである。しかしながら、図 3 のプロットから求められたチャンネル(1b)の最大オゾン濃度は大きな負の値であった。この事は(1b)の経路が連鎖的なオゾン破壊に寄与している事を意味することになり、NO_x 存在下での光酸化系では考えられない結果である。よって、測定された[O₃]_{max} の温度依存性を(1a)/(1b)の分岐にのみ押しつける事は明らかに無理があると結論出来る。

トルエンの OH ラジカル反応の主要な経路である(1a)では、芳香環に OH ラジカルが付加したメチルヒドロキシシクロヘキサジェニルラジカル(MHCHD)が生成される。



炭化水素と OH ラジカルとの反応によって生成するアルキル型ラジカル(R)の場合、その後続反応は O₂ との反応である。一般に R と O₂ との反応は以下に示す様にパーオキシラジカル (RO₂) を生成する熱平衡反応である。



通常アルキルラジカルの場合、RO₂ ラジカルを生成する反応は大きな発熱反応のため、室温領域では、逆反応(-3)は無視できる。これに対し、MHCHD ラジカルはシクロヘキサジェニル構造を有するため共鳴安定化している点が特徴で、その結果 RO₂ の結合エネルギーが小さくなる事が予想される。

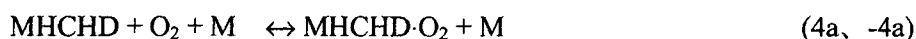
共鳴安定化したラジカルと O₂ との反応に関する熱力学的情報を得るため、レーザー光分解-光イオン化質量分析法を用いた反応実験を行った。共鳴構造を有するラジカルと O₂ との反応に関して、O₂ 存在下でのラジカル濃度の時間変化を測定した。例えば MHCHD ラジカルと同様に C₅ の共役系を有する C₅H₇ ラジカルの結果は次に述べる通りであった(全圧 5 Torr 条件、Buffer = N₂)。253K ではラジカルは単一指数関数的に減衰し、その 1 次速度定数は O₂ 濃度に比例した。一方、333K では、ラジカル濃度の減衰は O₂ 濃度に依存せず、その速度定数も小さかった。中間の室温付近では、ラジカル濃度の減衰は単一指数関数では表現できず、むしろ double exponential 的であった。測定された温度依存性は次の様に説明できる。253K では、反応(-3)は遅くラジカルは実質的に反応(3)によって消費される。よってその減少速度も O₂ 濃度に比例する。一方、333K では、反応(-3)の速度が増大する結果、反応(3)によって生成した RO₂ ラジカルは反応(-3)によって直ちに R + O₂ に戻る。そのため、正味としてラジカル濃度の減少は認められず、また減少速度は [O₂] に依存しない。一方、室温付近では反応初期にはラジカル R が反応(3)によって RO₂ ラジカルに変換される。この時の RO₂ ラジカル濃度は低いため、反応(-3)によって再生される R ラジカル濃度は反応(3)によって消失する濃度に比べて無視し得る程度であり、R ラジカル濃度の減少が観測される。しかし、反応が進行するに従い、RO₂ 濃度が増大し R ラジカル濃度の再生が反応(3)と競合してくるため、R ラジカル濃度の減少は少なくなり、最終的には反応(3)によって減少する R ラジカル濃度と反応(-3)によって再生される R ラジカル濃度が釣りあってくるため、ラジカル濃度の減少は単一指数関数からズレはじめ、最終的には正味として減少は認められなくなる(平衡状態)。平衡状態の測定から、反応(3)に関連する熱力学データが得られる。様々なラジカルについての結果(含む

表 1 R ラジカルの共鳴エネルギーと RO₂ ラジカルの RO₂ 結合エネルギーと Ceiling Temperature (平衡が観測される温度) の関係

R	共鳴エネルギー (kJ/mol)	R-O ₂ 結合エネルギー (kJ/mol)	Ceiling Temperature (K)
methyl	0	135.6	919
ethyl	0	144.3	832
allyl	50 – 61	76.1 ± 2.1	530
cyclohexenyl	no data	80.4 ± 4.2	540
pentadienyl	70 – 80	50.3 ± 3.5	374
MHCHD	~92	?	?

文献値)を表1にまとめる。表1から、共鳴安定化エネルギーの増大に伴って R-O₂ 結合エネルギーが減少する事が分かった。

MHCHD ラジカルの場合、共鳴安定化エネルギーが C₅H₇ ラジカルに比べて約 15kJ・mol⁻¹ 大きいと推定される[5]。共鳴安定化エネルギーと RO₂ ラジカルの結合エネルギーの測定を基に、MHCHD ラジカルから生成する RO₂ ラジカルの結合エネルギーを推定すると約 40kJ・mol⁻¹ となり、反応(3)と(-3)の競合が室温付近で起こり得る事が予想される。それ故、トルエンの光酸化過程において反応(1a)で生成された MHCHD の反応としては



を考慮する必要がある。ベンゼンに OH ラジカルが付加したヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカル(HCHD)と O₂ との反応に関して、Bohn と Zetzsch[6]が



と報告している(室温・1気圧条件下)。ここで、HCHD・O₂ ラジカルを生成する反応の速度定数が 10⁻¹⁵ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹ 程度と小さな値である事も共鳴型ラジカルの反応の特徴である。

そこで、測定されたトルエン光酸化からのオゾン生成に対する温度依存性を、MHCHD + O₂ ↔ MHCHD・O₂ 反応に対する温度依存性の影響として表2に示した反応モデルで説明を試みた。MHCHD ラジカルと O₂ の反応の速度定数が HCHD の反応と同じと仮定し、見積もられた R-O₂ の結合エネルギーを利用してトルエンの光酸化をモデル化した。

なお、MHCHD および MHCHD・O₂ の反応 4b, 5a, 5b、の速度定数は HCHD ラジカル系で見積もられている値を用いた[7]。各反応チャンネルに対応する最大オゾン濃度β_i (i=1b, 4b, 5a, 5b)のうち、Cresol や環状構造を保った生成物を生成する反応チャンネル(4b, 5b)の最大オゾン濃度は反応チャンネル(1b)と同様、開環生成物を生成する反応チャンネル(5a)に比べ低いと考えられる。そこで、

表 2 MHCHD + O₂ ↔ MHCHD·O₂ を考慮した反応モデル

	Reaction	Rate const (cm ³ s ⁻¹)	β _i
1a	CH ₃ C ₆ H ₅ + OH → MHCHD	$1.8 \times 10^{-12} e^{(355/T)} - k_{1b}$	
1b	CH ₃ C ₆ H ₅ + OH → CH ₂ C ₆ H ₅ + H ₂ O	$7.6 \times 10^{-18} T^2 e^{(11/T)}$	β _{1b}
4a	MHCHD + O ₂ → MHCHC·O ₂	2×10^{-15}	
-4a	MHCHD·O ₂ → MHCHD + O ₂	$4.0 \times 10^{10} e^{(-4600/T)} s^{-1}$	
4b	MHCHD → Cresol etc	350 s ⁻¹	β _{4b}
5a	MHCHD·O ₂ → ring opening products	500 s ⁻¹	β _{5a}
5b	MHCHD·O ₂ → ring retainig products	100 s ⁻¹	β _{5b}

モデルを更に簡略化してβ_{5a} > β_{1b} ~ β_{4b} ~ β_{5b} (= β_b)と仮定して、観測された最大オゾン濃度の温度依存性の再現を試みた。定常状態にある[MHCHD ↔ MHCHD·O₂]からの開環生成物を生成する反応チャンネル(5a)への分岐比αを用いると、最大オゾン濃度は、OH 付加反応(1a)を経由して開環生成物を生成する反応チャンネルで生成される最大オゾン濃度、チャンネル(1a)を経由して開環生成物以外を生成する反応チャンネル(1a+5a)における最大オゾン濃度、ならびに水素引き抜き反応チャンネル(1b)で生成される最大オゾン濃度の和として、

$$[O_3]_{\max} = A \alpha \beta_{5a} + A (1-\alpha) \beta_b + (1-A) \beta_b$$

$$= A \cdot \alpha \cdot (\beta_{5a} - \beta_b) + \beta_b \quad (6)$$

で与えられる。ここで、A は 1a チャンネルへの分岐比(k_{1a}/k₁)を表す。また、αは上記のモデルを用いて計算される。(6)式は、[O₃]_{max} が開環生成物をもたらす分岐比、A α、との間で直線関係にある事を表している。A αに対する[O₃]_{max} のプロットを図4に示す。図4に示したプロットは(6)式から予想される様に直線関係を示した。図4のプロットの傾きおよび切片からそれぞれの反応

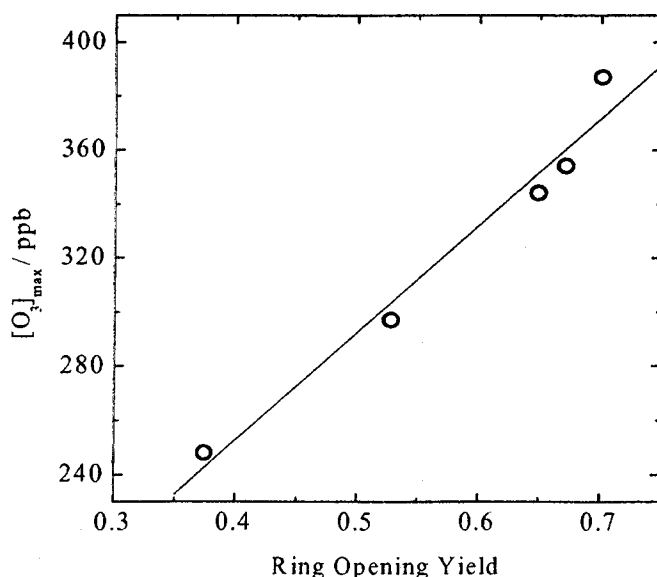


図 4 [O₃]_{max} vs 開環反応チャンネルへの分岐比 A・α

チャンネルから生成される最大オゾン濃度として、 $\beta_{sa} = 490$ ppb、 $\beta_b = 94$ ppb の値が得られた。得られた β_{sa} の値は開環化合物として考えられるメチルブテンジアルなどと同じく分子内に炭素を 3-5 個有した不飽和化合物である、ブテンやペンテンの光酸化などから予想されるオゾン濃度とほぼ一致している。また、 β_b も正の値を有するなど、 $[MHCHD \leftrightarrow MHCHD \cdot O_2]$ の化学平衡を考慮したスキームは最大光化学オゾン濃度に対する温度依存性を定性的に説明する事ができる。

トルエンで得られた結果が、反応性の芳香族炭化水素に当てはまると仮定すると、 NO_x 濃度が一定の条件下では、主として人為起源の芳香族炭化水素から生成される光化学オゾン濃度は気温が高いほど抑えられるものと予想される。

3. トルエンの光酸化におけるエアロゾル生成

3. 1. 序

NO_x 存在下でのトルエンをはじめとする芳香族炭化水素の光酸化過程で光化学オゾン以外に光化学エアロゾルが生成する事は知られている。しかしながら、芳香族炭化水素からのエアロゾル生成の反応機構に関しては不明な点が多い。Odum らはエアロゾル生成収率とエアロゾル量の関係を、トルエン光酸化反応の初期生成物から直接エアロゾル生成が起こっていると仮定して整理している [8]。一方で、光化学エアロゾル濃度の照射時間依存性を見てみると、エアロゾルは照射開始直後から生成されるのではなく、オゾン生成を待って時間的に遅れて生成する事が知られている。エアロゾル生成の時間的遅れはエアロゾルがトルエン光酸化反応の初期生成物が更に反応する事で生成することを示唆している。それ故、エアロゾル生成が如何なる微量気体濃度に依存するかを知るためには、エアロゾル生成に係わる基本的な反応機構を明らかにする必要がある。特に本研究で解明する必要があるのは、光化学エアロゾル生成と光化学オゾン生成との間に何らかの関連があるか、と言う点である。

3. 2. 実験

2 と同様に光化学チャンバーを用いて NO_x 存在下でのトルエンの光酸化反応を行い、ガス状化合物は FT-IR で検出・定量した。エアロゾルの検出には微分型モビリティ分析器(DMA)と凝縮核計数器(CPC)を使用した。サンプリング時のエアロゾルの減少は、異なる長さのステンレスチューブを用いた比較実験から、殆ど無視できる事が分かった。またチャンバー内でのエアロゾルの減少速度は、エアロゾルが生成した後、任意の時間に光照射を停止して大過剰の NO をチャンバーに導入する事で、OH や O_3 などの反応を停止させ、その後のエアロゾル量の減少を測定する事で決定した。

3. 3. 結果と考察

光化学エアロゾル生成に対するトルエンの初期濃度 (2~8ppm) 依存性を、 NO_x の初期濃度を 0.5 ppm に固定して、実験した。図 5 にトルエン/ NO_x /Air の光照射系で観測されるエアロゾルの体積濃度の時間変化を示す。図にはトルエン、NO、 NO_2 、 O_3 濃度の時間変化も合わせて示した。エアロゾル生成は照射開始後 40 分程度経過した段階から認められた。またエアロゾルの発現のタイミングは光化学オゾン生成速度が最大となる反応時間に極めて近いことが分かった。今回観測されたエアロゾル生成に対する反応時間の遅れは、これまでの NO_x 存在下での光酸化実験でも観測されている現象であり、反応容器などに依存しない本質的な問題と考えられる。

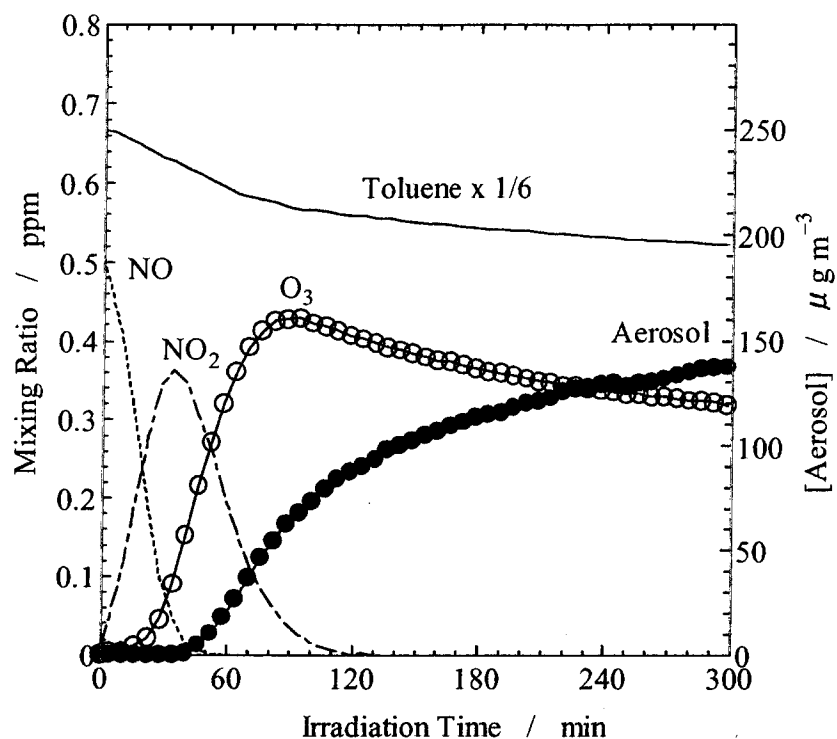


図5 トルエン初期濃度が4 ppmのときのトルエン、NO、NO₂、O₃およびエアロゾルの時間変化

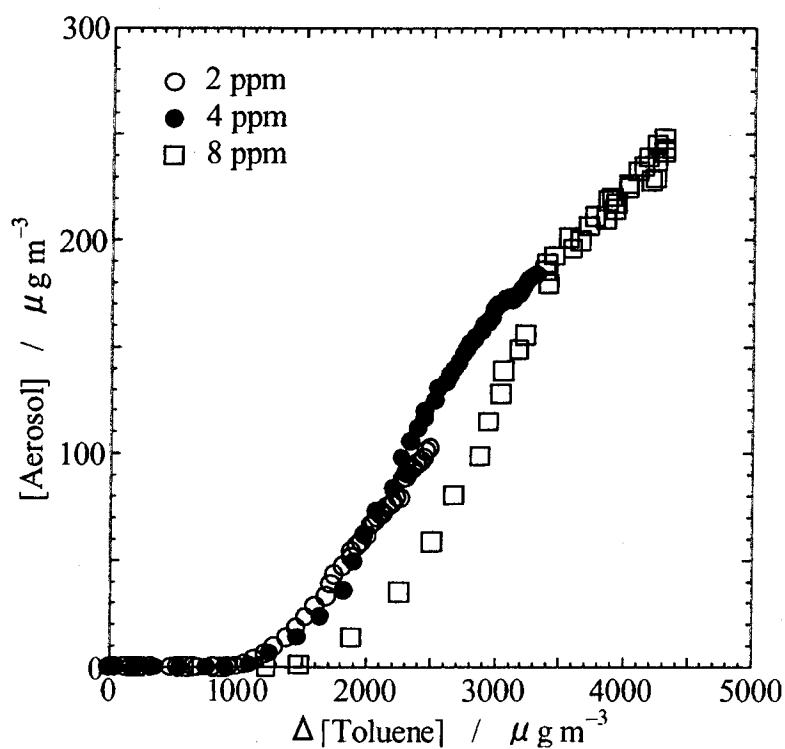
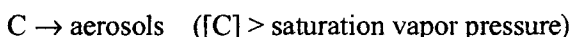
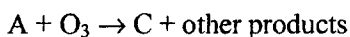


図6 トルエン消費量の関数としてのエアロゾル生成量

次にエアロゾルの生成量をトルエンの消費量の関数としてプロットした結果を図6に示す。ここでエアロゾル量（質量濃度）はエアロゾルの密度を 1 g cm^{-3} と仮定して、体積濃度から見積もった。エアロゾルの生成量はトルエンの初期濃度に依存せず、ほぼ1つの直線上にあるが、エアロゾルの生成量が少ない領域では、エアロゾル量は直線からずれる（特にトルエンの初期濃度が高いほど顕著）傾向にある事が分かる。

もしエアロゾルがトルエンと OH ラジカルとの反応による初期生成物（primary products）によって構成されているのであるならば、エアロゾル量はトルエンの初期濃度には依存せず、単にトルエンの消費量 ($\Delta[\text{Toluene}]$) のみの関数となるはずである（初期生成物の濃度の総和はトルエンの消費量と比例関係にある）。よって、図6の様なエアロゾルプロファイルの説明は出来ない。この事はトルエンからのエアロゾル生成に時間的に大きな遅れが存在している事と良く対応しており、エアロゾルは初期生成物が更なる反応を起こす、2段階反応機構で生成している事を示唆している。エアロゾルが常に O_3 の生成を待って生成される事から、まず2段階反応の酸化剤として O_3 を考える事にする。すなわち、以下に示す通りの反応スキームである。



解析では、トルエンおよびオゾン濃度は実測の濃度を、 $[\text{OH}]$ はトルエンの減少速度から見積もった値を用いた。上記の反応スキームをもとに計算されたエアロゾル生成物質濃度 ($[\text{C}]$) をトルエンの消費量に対してプロットしたものを図7に示す。図中の破線は生成物Cの飽和蒸気圧に相

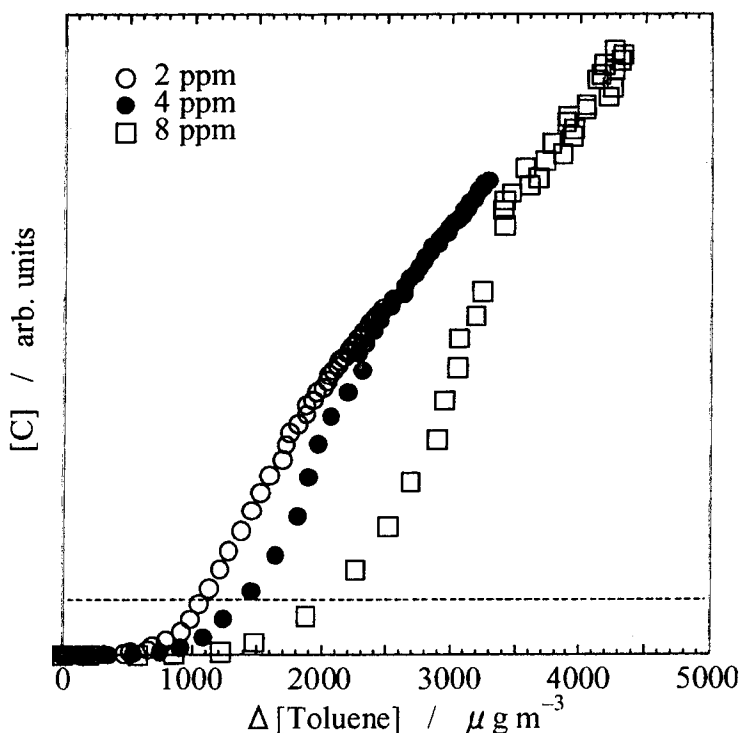


図7 反応スキームをもとに計算されたエアロゾル生成物濃度

当する濃度レベルを示しており、 $[\text{Toluene}]_0 = 2 \text{ ppm}$ でエアロゾル生成が認められた $\Delta[\text{Toluene}] \sim 1100 \mu\text{g m}^{-3}$ で飽和蒸気圧に達するように調節して示したものである。この破線より生成物濃度が低い場合にエアロゾル生成は認められないものとした。図6と比較すると明らかな様に、今回提案した反応スキームが実測のエアロゾル生成量の $\Delta[\text{Toluene}]$ 依存性を再現している。この事は、エアロゾル生成が2段階の反応で進行しており、トルエンのOHラジカルによる酸化生成物と O_3 との反応が重要である事を物語っている。

4. 植物起源有機化合物の光酸化過程

4. 1. 序

近年植物からイソプレン、テルペン類の炭化水素の他に、多くの揮発性有機化合物が放出されていることが分かってきた。特に2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBO232と略す)は放出量が多いことが知られている。例えばアメリカ・コロラド州の森林では日中に観測されたMBO232の濃度はイソプレンの濃度の5-10倍程度高い事が報告されている[9]。もし、MBO232の放出が全球的なものだとすれば、MBO232の大気反応過程が大気質に大きな影響を与える事になる。MBO232の大気酸化はイソプレン同様、主としてOHラジカルとの反応によって開始される[10]。しかしながら、MBO232の大気光酸化が大気質に及ぼす影響に関しては、まだ分かっていない。そこで本研究では、1.光化学オゾン生成、2.光酸化生成物、3.エアロゾル生成に注目して、イソプレンとの比較から、MBO232の大気光酸化過程を調べることを目的とした。

4. 2. 実験

実験は光化学チャンバーを用いてMBO232 or isoprene/ NO_x / CH_3ONO /Air+光照射系で行った。光源にはソーラーシミュレーター(キセノンランプ+Pyrex フィルター)を用いた。生成物の分析には長光路FT-IRを用い、エアロゾルの検出には微分型モビリティ分析器(DMA)と凝縮核計数器(CPC)を使用した。実験はすべて室温($25 \pm 1^\circ\text{C}$)、760 torrの条件で行った。

4. 3. 結果と考察

4. 3. 1. 光化学オゾン生成

MBO232 or isoprene(2.0ppm)/ NO (0.47ppm)/ CH_3ONO (0.03ppm)/Air+hv系で実験を行った結果を図8に示す。オゾン生成量の最大値 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ はそれぞれ、0.68 ppm(MBO232)、0.50 ppm(Isoprene)となった。ここで、両者のオゾン生成ポテンシャルの比較を行った。オゾン生成ポテンシャルは次のように定義される[2]。

$$\text{O}_3 \text{ 生成ポテンシャル} = \frac{[\text{O}_3]_{\text{max}}}{[\text{O}_3]_{\text{ps}}} \dots (7)$$

ここで、 $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ とは、系に導入した NO_x の初期濃度に相当する NO_2 を同じ光強度のソーラーシミュレーターを用いて空気中で光分解した際に観測される O_3 の光定常濃度を表す。(7)式よりMBO232、イソプレンのオゾン生成ポテンシャルを計算した結果、それぞれ10.3、7.6という値が得られた。 $[\text{VOC}]/[\text{NO}_x]$ 比を変えて実験も行い、この値が $[\text{VOC}]/[\text{NO}_x]$ 比に依存しない領域でのオゾン生成ポテンシャルであることが確認された。ちなみに、同じアルケン類の O_3 生成ポテンシャルは9.9(エチレン)、9.2(プロピレン)、8.2(1-ペンテン)と報告されており、分子内の炭素数が多くなるにつれてその値は小さくなる傾向がある事が知られている。MBO232の O_3 生成ポテンシ

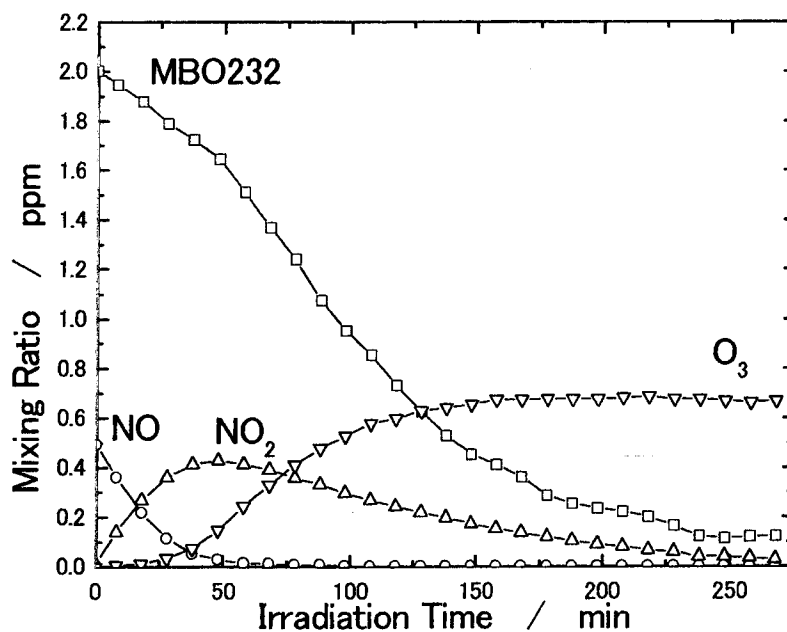
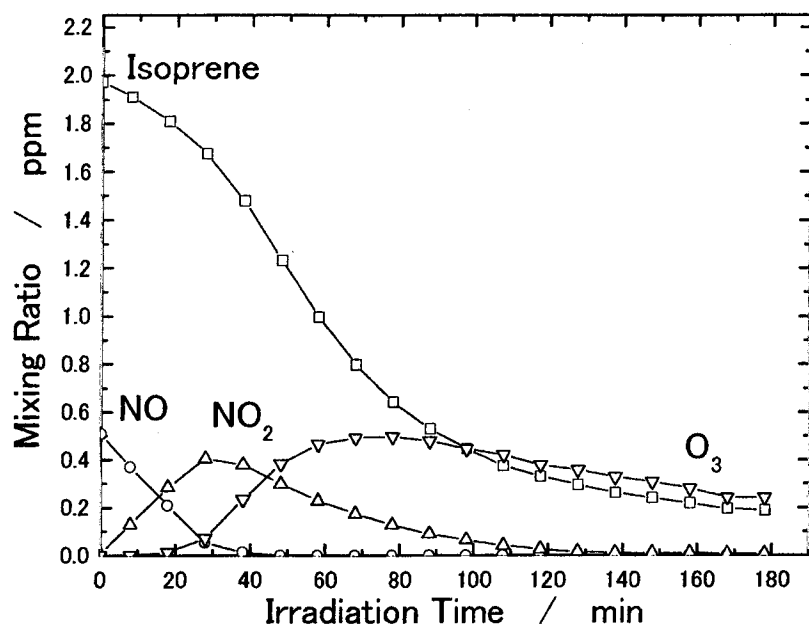


図8 MBO232 or isoprene, NO, NO₂, O₃ 濃度の時間変化

ャルは同じ炭素数5の1-ペンテンより大きく、エチレンと同程度であった。

4. 3. 2. 生成物の決定とその収率決定

NOを過剰にし、O₃反応が無視し得る濃度条件下で、MBO232の光酸化生成物の同定とその収率決定を行った。生成物の同定と定量は長光路FT-IRを用いて行った。スペクトルの解析結果より、生成物としてアセトン、ホルムアルデヒド、グリコールアルデヒドが同定された。各々の化

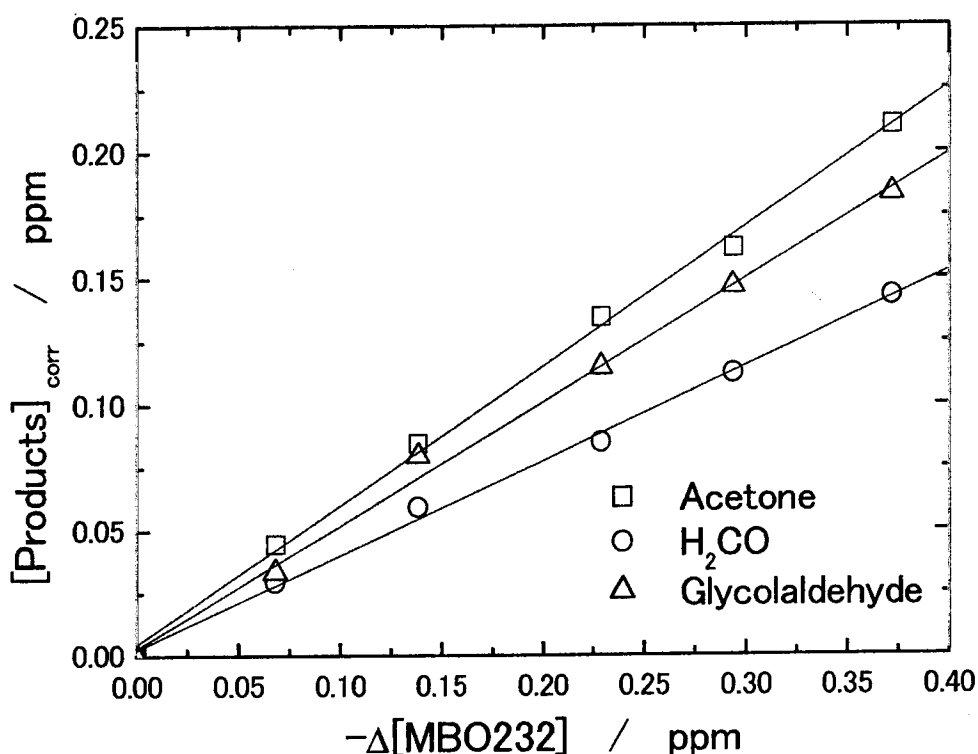


図9 生成物の濃度 vs MBO232 の減少量

化合物の光分解や OH ラジカル反応による消失を考慮して、生成物濃度を MBO232 の減少量に対してプロットした結果を図 9 に示す。なお、いずれの生成物についても光分解や OH ラジカル反応の補正は 3 % 以下であった。いずれの生成物に関しても、その濃度は MBO232 の消費量と比例関係にある。この事はいずれの生成物も MBO232 の光酸化過程における primary products である事を意味している。図 9 の傾きから、アセトン、ホルムアルデヒド、グリコールアルデヒドの生成収率は $55 \pm 6 \%$ 、 $38 \pm 5 \%$ 、 $49 \pm 5 \%$ と決定された。この結果は過去の報告値[11,12]とよく一致している。

このような生成物が得られる反応過程を検討した結果、図 10 のような反応過程が考えられる。アセトンとグリコールアルデヒドの生成収率が誤差範囲内で一致している事は、図 10 の反応機構でうまく説明される。FT-IR スペクトルでは $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHO}$ が同定されていないが、その収率がホルムアルデヒドの収率と等しいと考えると、カーボンバランスはほぼ 100 % となる ($\phi_{\text{H}_2\text{CO}} + \phi_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = 93 \pm 8 \%$)。また、 $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2$ への分岐が殆ど無視し得ると考えられる事は、これまでの炭化水素系でのアルコキシラジカルの反応の結果と矛盾していない。よって NO 過剰条件下での MBO232 の光酸化反応は図 10 によって説明でき、光酸化過程での $\text{RO}_2 + \text{NO}$ 反応の成性チャンネルは $\text{RO} + \text{NO}_2$ が大部分で RONO_2 生成への分岐は少ないことを示唆している。先にも述べた様にオレフィン類などの炭化水素の場合、一般に分子内の炭素数が増えるとそのオゾン生成ポテンシャルは低下する傾向にある。これは、炭素数の大きな炭化水素から生成する

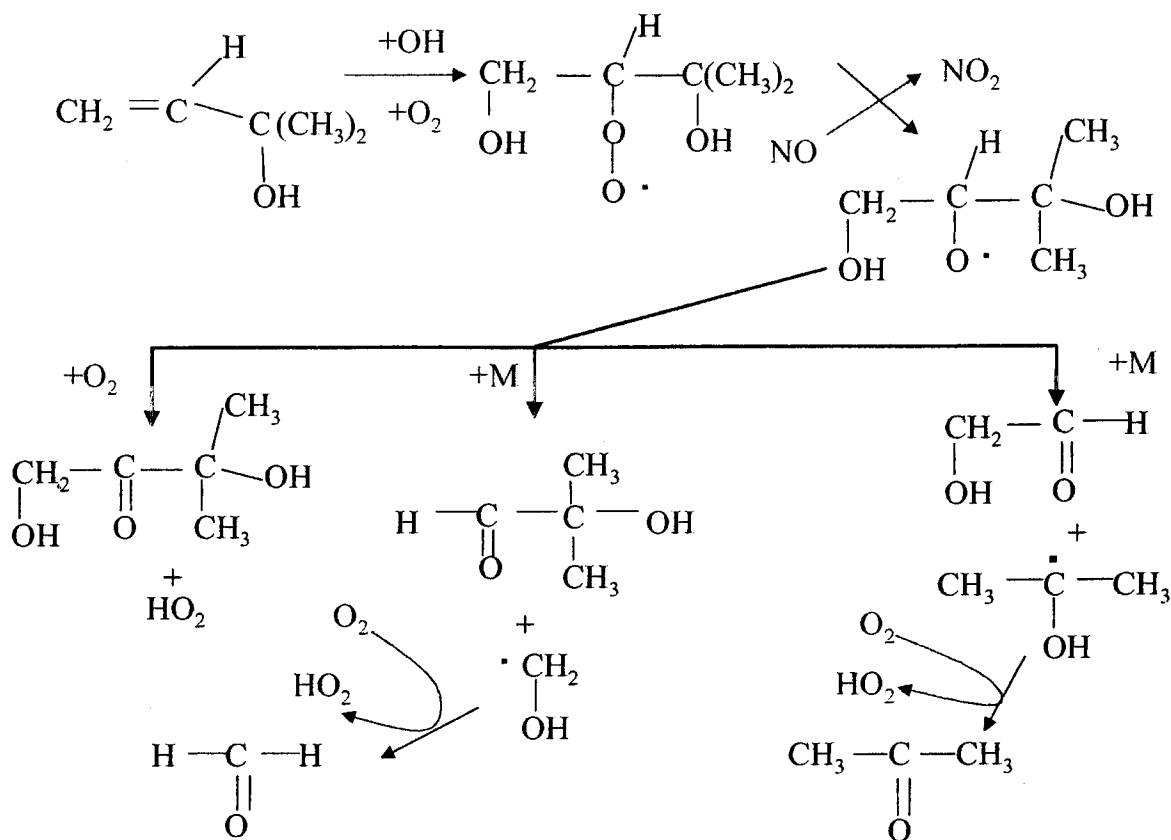
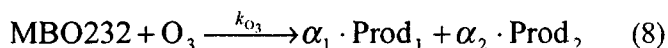


図 1 0 MBO232 の光酸化過程

RO₂ の反応では炭素数の小さな RO₂ ラジカル反応に比べ、RO₂ + NO → RONO₂ への分岐が増大するためと考えられている。MBO232 の場合、RO₂ + NO → RONO₂ への分岐が小さいことが図 9 の結果から示唆されるが、これはオゾン生成の効率が良い事(4.3.1 の結論)と矛盾しない。

4. 3. 3. エアロゾル生成

MBO232 or isoprene(2.0ppm)/NO(0.47ppm)/CH₃ONO(0.03ppm)/Air+hν系で生成する光化学エアロゾルの質量濃度の時間変化を測定した。いずれの系でもエアロゾルの生成は O₃ 生成の後に観測された。MBO232 は C=C 基を有しており、O₃ と反応する事が知られている ($k = 1.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [13])。そこで、MBO232 + O₃ 反応の生成物がエアロゾル生成に寄与していると仮定して、実測のエアロゾルプロファイルの解析を行った。



ここで、Prod₁ はエアロゾル生成に関与する高沸点生成物で、Prod₂ はガス状生成物を表す。この場合、エアロゾルの質量濃度は

$$[\text{aerosol}]_t \propto \int_0^t \alpha_1 \cdot k_{\text{O}_3} \cdot [\text{MBO232}] \cdot [\text{O}_3] dt - C_1 \quad (9)$$

と表される。なお、C₁ は Prod₁ の飽和蒸気圧に相当する量を表し、[Prod₁] < C₁ ではエアロゾルは生成しないものとする。そこで、エアロゾル濃度を $\int_0^t [\text{MBO232}] \cdot [\text{O}_3] dt$ に対してプロットした

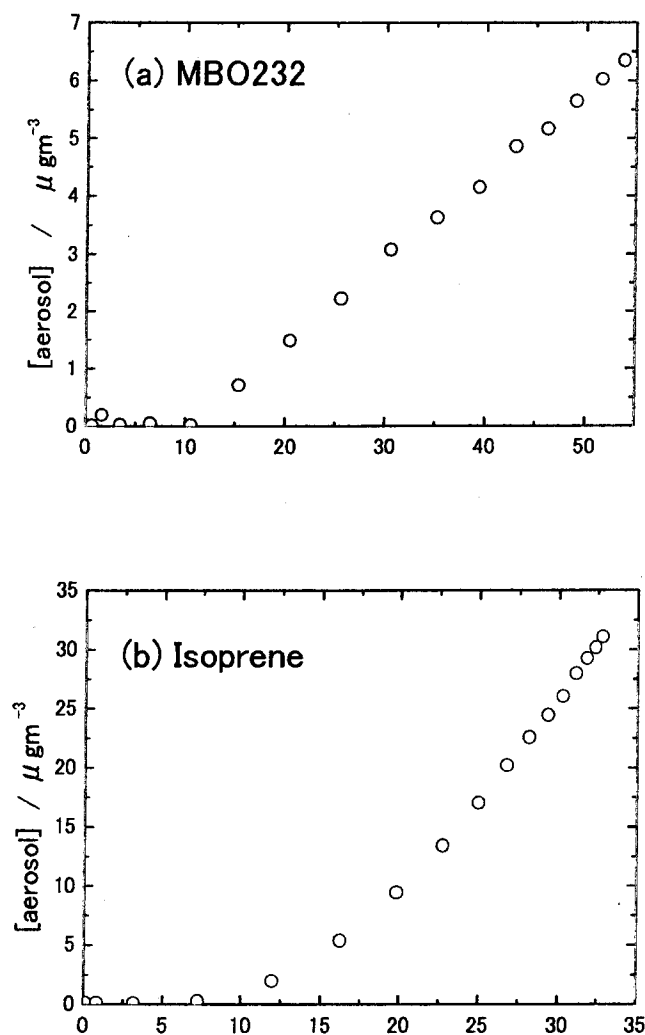


図 1 1 オゾン反応による炭化水素消費量の関数としてみたエアロゾル生成量。

横軸は(a) $\int_0^t [\text{MBO232}] \cdot [\text{O}_3] dt$, (b) $\int_0^t [\text{Isoprene}] \cdot [\text{O}_3] dt$ を表す。

結果を図 1 1 に示す。MBO232 の場合(9)式で予想される様に、高沸点生成物が飽和蒸気圧に達した後、エアロゾル生成量と MBO232 の O_3 による消費量の間に直線関係が得られた。図 1 1 の結果から、(8)式で表した様に MBO232+ O_3 反応がエアロゾル生成の主な要因であると考えられる。この事実は、MBO232 + OH の反応系では、先に述べた通り、高沸点化合物の生成は考えにくい事と矛盾しない。同様のプロットをイソプレンに対しても行った(図 1 1)。イソプレンの場合は、エアロゾル濃度が $\int_0^t [\text{Isoprene}] \cdot [\text{O}_3] dt$ に対し直線関係にない。これは恐らく Isoprene+ O_3 とイソプレンの光酸化生成物+ O_3 の両方がエアロゾル生成に寄与しているためではないかと思われる。

次に、エアロゾル生成量から MBO232 及びイソプレンの光酸化を比較すると、MBO232 からのエアロゾル生成はイソペンに比べ少ない。MBO232 及びイソプレンの減少量に対するエアロゾル生成量から、本実験条件下でのエアロゾル生成収率を比較すると、それぞれ 1.9×10^{-3} (MBO232)、 1.4×10^{-2} (Isoprene) となり、MBO232 のエアロゾル生成はイソペンに比べて 1 桁ほど低い値となった。

4. 4. 大気質へのインパクト

本実験で得られた、MBO232 の大気酸化反応の特徴をイソペンと比較して表 3 にまとめた。MBO232 の光酸化過程での光化学オゾン生成はイソペンに比べて大きい事が分かった。MBO232 とイソペンで OH ラジカル反応の速度定数はそれ程差が無い事から、もし MBO232 の放出量がイソペンやテルペン類と同程度であるならば光化学オゾン収支に影響を与え得る。一方、エアロゾル生成に関しては、その寄与は小さいと考えられているイソペンに比べても生成収率が小さいことから、殆ど影響を及ぼさないものと結論できる。MBO232 の主な光酸化生成物の一つであるアセトンは近年上部対流圏での HO_x ラジカル源として注目されているが、もし MBO232 の放出量がイソペンやテルペン類に匹敵し得るものであれば、上部対流圏での酸化能に影響を及ぼすであろう。

表 3 実験結果のまとめ

	MBO232	Isoprene
$k_{\text{OH}}(\text{molecule}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	6×10^{-11} [10]	10×10^{-11} [14]
$k_{\text{O}_3}(\text{molecule}^{-1}\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	1×10^{-17} [13]	1.2×10^{-17} [15]
O ₃ 生成 P	10.3	7.6
生成物 (yield %)	Acetone (55±6%), Glycolaldehyde (49±5%), H ₂ CO (38±5%)	Methyl vinyl ketone (30±4%), Methacrolein (21±1%), H ₂ CO (54±5%) ^[16]
エアロゾル収率	1.9×10^{-3}	1.4×10^{-2}

5. まとめ

- ・トルエンからの光化学オゾン生成に対する温度依存性を実験的に確かめた。観測された温度依存性はプロピレン系で観測された温度依存性とは異なり、最大オゾン濃度が温度の上昇に対して減少する傾向を示した。
- ・トルエンで観測されたオゾン生成に対する温度依存性は、トルエン光酸化初期反応で生成する共鳴型ラジカルと酸素分子の反応が温度に敏感で、その結果、反応チャンネルの分岐比が温度依存する事を仮定した化学モデルで説明可能である事が分かった。
- ・トルエンからの二次エアロゾル生成に関して、エアロゾルプロファイルの解析から、トルエン光酸化によって生成する初期生成物と光化学オゾンとの反応が重要な役割を果たしている事を見出した。
- ・最近大気中で高い濃度が検出されている植物起源有機化合物の MBO232 に関して、その大

気光酸化が大気質に及ぼす影響を実験的に評価した。その結果、もし MBO232 の放出量がイソプレンやテルペン類に匹敵するのであれば、光化学オゾン生成や大気酸化能に影響を及ぼし得る事が分かった。

6. 引用文献

- [1] Hatakeyama et al., *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1884 (1991)
- [2] Akimoto et al., *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 53-58 (1979); Akimoto et al., *ibid.*, **13**, 471-475 (1979); Shibuya et al., *ibid.*, **15**, 661-665 (1981)
- [3] 秋元他, 国立公害研究所研究報告, **73**, 21-50 (1985)
- [4] Atkinson, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*, (1989)
- [5] McMillen and Golden, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 493-532 (1982)
- [6] Bohn et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 5097 (1999)
- [7] Volkamer et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1598-1610 (2002)
- [8] Odum et al., *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 1890 (1997)
- [9] Goldan et al., *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1039 (1993)
- [10] Rudich et al., *J. Phys. Chem.*, **99**, 12188-12194 (1995)
- [11] Ferrnato et al., *J. Geophys. Res.*, **103**, 25579-25586 (1998)
- [12] Alrarado et al., *Atmos. Environ.*, **33**, 2893-2905 (1999)
- [13] Grosjean and Grosjean, *Int. J. Chem. Kinet.*, **26**, 1185-1191 (1994)

[国際共同研究などの状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表

- ① S. Inomata and N. Washida, *J. Phys. Chem. A*, **103**, 5023-5031 (1999)
"Rate Constants for the Reaction of NH_2 and HNO with Atomic Oxygen at Temperatures between 242 and 473 K."
- ② S. Inomata, M. Furubayashi, T. Imamura, and N. Washida, *J. Chem. Phys.*, **111**, 6356-6362 (1999)
"Laser-Induced Fluorescence of CD_2CFO Radical."
- ③ S. Hatakeyama, T. Imamura, and N. Washida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1497-1500 (1999)
"Enhanced Formation of Ozone by Addition of Chloropicrin (Trichloronitromethane) to Propene/ NO /Air/Photoirradiation System."
- ④ R. Zils, S. Inomata, T. Imamura, A. Miyoshi, and N. Washida, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 1277-1282 (2001)
"Determination of the Equilibrium Constant and Thermodynamic Parameters for the Reaction of Pentadienyl Radicals with O_2 ."
- ⑤ T. Imamura and N. Washida, *Int. J. Chem. Kinet.*, **33**, 440-448 (2001)
"Rate Constants for the Reactions of HCCCO and NCCO Radicals with Molecular Oxygen."
- ⑥ R. Volkamer, B. Klotz, I. Barnes, T. Imamura, K. Wirtz, N. Washida, K. H. Becker and U. Platt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1592-1610 (2002)

“Phenol-Formation in the OH-Initiated Oxidation of Benzene under Atmospheric Conditions.”

- ⑦ S. Inomata, I. Bridier, M. Furubayashi, T. Imamura, and G. Inoue, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 7559-7568 (2001)

“Laser-Induced Fluorescence of the CHClCHO Radical and Reaction of Oxygen Atoms with Halogenated Ethylenes.”

- ⑧ S. Inomata, M. Yamaguchi, and N. Washida, *J. Chem. Phys.*, **116**, 6961-6972 (2002)

“Laser-Induced Fluorescence of the CHXCFO (X=F,Cl) Radicals.”

- ⑨ Y. Iida, K. Obi, and T. Imamura, *Chem. Lett.*, accepted

“Rate Constant for the Reaction of OH Radicals with Isoprene at 298 ± 2 K.”

(2) 口頭発表

- ① 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 (1999)

「アセトンの 193 nm 光分解における H 原子放出過程」

- ② 猪俣敏・今村隆史・鷺田伸明：第 5 回大気化学討論会 (1999)

「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」

- ③ 畠山史郎・占部太一郎・S. Sivanesan：第 5 回大気化学討論会 (1999)

「大気中におけるメチルシクロヘキセン類とオゾンの反応による酸化物の生成とその機構」

- ④ 猪俣敏・古林仁・鷺田伸明：日本化学会第 78 春季年会 (1999)

「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」

- ⑤ 堀内宏明・平塚浩士・今村隆史：日本化学会第 78 春季年会 (1999)

「気相中のシクロヘキサジエニルラジカルの LIF 検出」

- ⑥ 今村隆史・S. Sivanesan：日本化学会第 78 春季年会 (1999)

「DMS の光酸化における SO₂ 生成収率の温度依存性」

- ⑦ 猪俣敏・古林仁・ジルス レジス・鷺田伸明・三好明：第 16 回化学反応討論会 (2000)

「ペンタジエニルラジカルと酸素分子の反応の平衡定数と熱力学的パラメタの決定」

- ⑧ 猪俣敏・今村隆史・鷺田伸明：第 16 回化学反応討論会 (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」

- ⑨ S. Inomata・M. Furubayashi・R. Zils・A. Miyoshi・N. Washida：16th Int. Symp. Gas Kinet. (2000)

「Determination of the Equilibrium Constant and Thermodynamic Parameters for the Reaction of Pentadienyl Radicals with O₂」

- ⑩ 佐藤圭・V. Murugesan・I. 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：ClONO₂ の重要性」

- ⑪ 鷺田伸明・猪俣敏：第 17 回化学反応討論会 (2001)

「CHClCHO のレーザー誘起蛍光スペクトルと O(³P)+ハロゲン化エチレンの反応機構」

- ⑫ 佐藤あすか・増本一郎・鷺田伸明・猪俣敏・佐藤圭・今村隆史：第 7 回大気化学討論会 (2001)

「CH₃S+CH₃O₂ 反応の反応速度と反応機構」

- ⑬ 猪俣敏・今村隆史・鷺田伸明：第 7 回大気化学討論会 (2001)

「大気の窓領域でのヨウ化メチルの光分解過程」

- ⑭ 新田吉陽・寺本高啓・鷺田伸明・猪俣敏・佐藤圭・今村隆史：第 7 回大気化学討論会（2001）
「 $\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$ 反応の反応速度定数の決定」
- ⑮ B. Klotz・佐藤圭・今村隆史・畠山史郎・鷺田伸明：第 18 回エアロゾル科学・技術研究
討論会（2001）
「大気中におけるトルエン光酸化反応によるエアロゾル生成—温度と NO_x 濃度に対する
依存性」
- ⑯ 佐藤圭・B. Klotz・畠山史郎・今村隆史・鷺巢祐己・松見豊：光化学討論会（2001）
「トルエン- NO_x -空気光酸化系における光化学エアロゾル生成量」
- ⑰ 佐藤圭・B. Klotz・畠山史郎・今村隆史・鷺巢祐己・松見豊：第 12 回大気化学シンポジ
ウム（2001）
「トルエン光酸化のエアロゾル生成過程におけるオゾン反応の重要性」
- ⑱ 鷺巢祐己・重森博之・高橋けんし・松見豊・佐藤圭・今村隆史：第 12 回大気化学シンポ
ジウム（2001）
「レーザーイオン化質量分析法を用いたエアロゾル個別粒子分析装置の開発およびその
評価」
- ⑲ 長谷郁枝・中川和道・佐藤圭・畠山史郎・今村隆史：第 12 回大気化学シンポジウム（2001）
「メチルブテンオール類の光酸化過程の大気質への影響」
- ⑳ 佐藤圭・B. Klotz・畠山史郎・今村隆史・鷺巢祐己・松見豊：日本化学会第 81 春季年会
（2002）
「芳香族炭化水素類の光酸化におけるエアロゾル生成反応機構」
- ㉑ 飯田裕美、小尾欣一、今村隆史：第 12 回大気化学シンポジウム（2001）
「メチルブテンオール類と OH ラジカルの反応速度決定」
- ㉒ 飯田裕美、小尾欣一、今村隆史：日本化学会第 81 春季年会（2002）
「 $\text{OH} + \text{イソプレン}$ の反応速度定数」

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞など

なし

(5) 一般への公表・報道など

なし