

要旨

大気中の光化学反応による有機粒子の二次生成をモデル化するため,スモッグチャンバー (容積2m³)を利用した光化学反応実験を行った。トルエン-NO_x-加湿空気系光化学反応実験にお いて,NOが十分に消費された後に二次有機粒子は生成した。トルエンの反応濃度に対する粒子 の生成濃度の比を示す粒子収率の最大値は6.6%であり,粒子濃度が高いほど粒子収率も高くな った。粒子収率と粒子濃度との関係は,トルエンの反応生成物が気相と粒子相に分配されるこ とを考慮したモデル(ガス/粒子分配モデル)により解釈できた。他の機関(Odumら)において もトルエンの粒子収率が得られており,等しい粒子濃度における粒子収率を比較すると,本研 究により得られた収率はOdumらの値の約1/2であったので,温度や湿度など粒子濃度以外の因 子が粒子収率に与える影響について考察した。

キーワード 二次有機粒子,粒子収率,スモッグチャンバー,トルエン,NO_x,光化学反応,ガス/粒子分配

Abstract

A smog chamber was used for experiments to model the secondary organic aerosol (SOA) formation in the atmosphere. In the irradiation experiments of the toluene- NO_x -humid air system, SOA was produced after NO was sufficiently consumed. The maximum SOA yield was 6.6% which increased when a higher concentration of SOA was produced. The relationship between yield and concentration was explained by a gas/particle partition model of the semi-volatile products. SOA yields obtained in this study were half those of Odum et al. The influence on SOA yield by some factors except for SOA concentration was discussed.

Keywords

Secondary Organic Aerosol, Aerosol Yield, Smog Chamber, Toluene, NO_x, Photochemical Reaction, Gas/Particle Partitioning

1.はじめに

浮遊粒子状物質 (SPM) は,都市域における大気 環境基準値の達成率が非常に悪く,主要な大気汚 染物質の1つである。SPMの主要因の1つに,大 気中に放出されたガス状物質が変質・凝縮過程を 経て粒子に変換される現象である二次生成が挙げ られる。しかし,二次生成の機構に関する知見が 不十分であり,ガスの排出規制などによる二次生 成の抑制効果を精度よく予測できるとは言い難い 状況である。

二次生成により生成した二次粒子は,無機粒子 と有機粒子に分類できる。二次有機粒子は,大気 中においてガス状の有機化合物(おもに炭化水素) から2つの過程を経て生成する。第一の過程は有 機化合物の気相反応による半(無)揮発性有機化 合物の生成,第二の過程は半揮発性有機化合物の 粒子化である。大気中において,有機化合物は, おもにOHラジカル, O3およびNO3ラジカルなど の活性種との気相反応や光分解反応により消費さ れる。主要な有機化合物に関しては,これらの活 性種との反応速度定数,光吸収断面積,量子収率 および主要な反応経路についての知見が得られて いる。CBM¹⁾シリーズやSAPRC²⁾シリーズなど の反応モデルは,これらの知見をまとめたもので ある。一方,気相反応により生成した半揮発性有 機化合物の種類や収率,半揮発性有機化合物が粒 子化する割合などは、十分に把握されていない。 有機粒子は非常に多くの成分から構成されるた め,全ての成分の定性,定量は困難である。その ため,二次有機粒子生成モデルには一例として以 下に示すような簡略化がなされてきた。

Pandisらの構築した二次有機粒子生成モデル³⁾ は,三次元大気反応・拡散シミュレーションモデ ルUAM-AERO⁴⁾に搭載されており,主要な有機 化合物からの二次有機粒子生成を扱うことができ る。モデルにおいて,二次有機粒子の生成濃度 *ΔM_o*は,

 $\Delta M_o = Y \Delta ROG$

Y: 有機化合物の粒子収率

△ROG: 有機化合物の反応濃度

により,二次有機粒子の構成成分を特定すること なく算出される。Yは一定値と仮定されており, AROG は反応シミュレーションにより算出され る。

Odumら^{5,6)}は,Yは一定値ではなく有機粒子 の濃度M_oに依存することを,光化学反応実験に より見出し,YとM_oとの関係を以下に示したガス /粒子分配モデルにより解釈した。半揮発性反応 生成物iは,気相と粒子相との間で相平衡状態に あり,両相に分配される。このとき,iのガス/粒 子分配定数K_iは,

 $K_{i} = \frac{F_{i} / M_{o}}{A_{i}}$ $F_{i} : 粒子相におけるiの濃度 (\mu g/m^{3})$ $A_{i} : 気相におけるiの濃度 (\mu g/m^{3})$

であり,*i*の生成濃度は,

 $\alpha_{i} \Delta ROG = F_{i} + A_{i}$ (3)

$$\alpha_i$$
: i の収率

 ΔROG :炭化水素の反応濃度 (μ g/m³)

と表される。式 (2)(3) よりi に対する粒子収率Yiは,

$$Y_i = \frac{F_i}{\Delta ROG} = M_o \frac{\alpha_i K_i}{1 + K_i M_o}$$
(4)

となり, $Y と M_o$ との関係は,

$$Y = \sum_{i} \frac{F_{i}}{\Delta ROG} = \sum_{i} M_{o} \frac{\alpha_{i} K_{i}}{1 + K_{i} M_{o}}$$
(5)

と表される。Odumら⁵⁾は,式(5)の α_i および K_i を粒子生成実験から回帰計算により求めた。しかし,彼らの実験は,相対湿度(RH)10%以下の乾燥空気系で行われており,得られた α_i および K_i を一般的な大気中に含まれる水蒸気の影響を考慮した加湿空気系においても適用できるか確認されていない。

有機粒子の二次生成をモデル化するために,ス モッグチャンバーと呼ばれる反応槽を使用した実 験は有効な手法の1つである。本報においてはま ず,我々が使用したスモッグチャンバー装置を紹 介する。また,主要な二次有機粒子生成の原因物 質の1つ,トルエンの光化学反応による二次生成 実験を加湿空気系において行った。結果について も報告する。

2.光化学反応実験装置

(1)

光化学実験装置をFig. 1に示す。光化学反応は, スモッグチャンバーと呼ばれる厚さ50µmのテフ ロン膜で覆われた反応容器の中で行われる。テフ ロン膜は,可視~紫外領域における透過率が高く, 光化学反応容器の材質に適している。テフロン膜 は,底面1m×2m,高さ1mの直方体型アルミニウ ム製フレームに,スモッグチャンバー内の気体が フレームに触れないように張られている。側面の テフロン膜をゆるめて張り,実験前に側面を膨ら ませることにより,スモッグチャンバー内の気体 を圧力変化が無視できる範囲で最大0.4m³採取可 能である。

ブラックライト (NEC, FL40SBL) を照射光源と

して採用した。ブラックライトは,大気光化学反応における主要な近紫外域(300~400nm)に強い発光を示し,光化学反応実験に適した光源である。 ブラックライトは,1m×2mのスモッグチャンバー面(計4面)の外側から,1面あたり10本ずつ,計40本照射できるように設置されている。スモッグチャンバーにおける照射光の強度は,NO₂の光分解反応速度定数により表すことができる。本装置では0.36min⁻¹であり,関東地方の夏季・日中における紫外線強度と同程度となった。

光化学反応実験における反応物質の濃度はppm もしくはそれ以下のレベルなので,実験に使用す る空気は不純物の濃度が非常に低くなるように精 製されたものでなければならない。フィルター, エアドライヤーおよび活性炭から構成される空気 精製装置を開発し,高圧空気(約5気圧)を通す ことにより,実験に使用する精製空気は得られる。 精製空気中の不純物の濃度は,20ℓ/minの流量で はNO_x (<5ppb), THC (<2ppmC) である。

GC-FID(島津製作所,GC-14B)分析により炭 化水素の濃度を測定する。スモッグチャンバー内 のガスは,5cm³の検量管に 0.5ℓ min⁻¹の流量で2分 間通気された後,流路を切り替えることにより, GC-FIDに導入される。SMPS(Scanning Mobility Particle Sizer, TSI, Model 3934)により粒子の粒 径分布を測定する。SMPSの測定粒径範囲は17~ 1000nmである。化学発光NO-NO₂-NO_x分析計(サ ーモエレクトロン,モデル42)により,NO_xを連 続分析する。濃度測定用の試料ガスは,スモッグ チャンバーの中心部から採取される。スモッグチ ャンバーの中心部から壁面までの配管には,テフ ロン管を使用している。また,壁面からSMPSま での配管にはタイゴン管,壁面からSMPS以外の 測定機器までの配管にはテフロン管をそれぞれ使 用している。

3.トルエンを起源とする有機粒子の二次生成

3.1 実験方法

実験前にスモッグチャンバー内を洗浄するた め,ブラックライトを点灯して数日間,さらにブ ラックライトを消して6時間以上,20ℓ/minの精製 空気により換気した。換気後,加湿空気で換気す ることによりスモッグチャンバー内を加湿した。 加湿空気は,精製空気を約35°Cに保温した超純 水に通すことにより得られる。加湿後,トルエン およびNO_x(90%以上はNO)を導入し,2分間撹 拌した後,反応物質の初期濃度を測定した。その 後,ブラックライトを点灯して,光化学反応を進 行させた。

GC-FIDによるトルエンの濃度測定において, 無極性のGカラム((財)化学品検査協会,G-100, 内径1.2mm×長さ10m,膜厚1.0µm)を分離カラム に使用し,キャリアガス(He)の流量を20cm³/min に設定した。カラムの温度を40°Cで2分保持した 後10°C/minで60°Cまで昇温し,さらに2分間保持 した。

トルエンには,高純度の試薬(99.9%,和光純 薬工業)を使用した。NOおよびNO₂には500ppm のボンベガス(N₂希釈,高千穂化学工業)を使用 した。またGC-FIDによるトルエン濃度測定の校



Fig. 1 Schematic of smog chamber system.

豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 35 No. 1 (2000. 3)

34

正用ガスには0.98ppmのボンベガス(希釈,高千 穂化学工業)を使用した。

3.2 結果

初期相対湿度約50%において光化学反応実験を 実施した。実験における,トルエン,NO_xおよび 粒子濃度の時間変化の例をFig.2に示す。光が照 射されると、トルエンおよびNOの濃度は減少し、 NO_x-NO(NO以外の窒素酸化物)の濃度は増加し た。さらに,NOがほとんど消費された後,粒子 は生成しはじめたが,理由は2つ考えられる。第 -は,NOの消失以前にも半揮発性化合物は生成 されるが,NO消失前後に光化学反応が活発にな リ,半揮発性化合物の濃度が粒子化可能なレベル まで上昇したため,第二は,NOの消失により半 揮発性化合物の生成反応が開始されたためであ る。実験中の温度および湿度の時間変化もFig.2 に示した。光照射によりブラックライトが発熱す るため,粒子生成時にはスモッグチャンバー内の 温度は約320Kまで上昇し,相対湿度は約15%ま で低下した。

トルエンおよびNO_xの初期濃度を変えて同様の 実験を合計12回行った。実験におけるトルエンお よびNO_xの初期濃度の範囲はそれぞれ0.24~ 8.08ppmおよび0.059~0.825ppm,トルエンとNO_x の初期濃度比の範囲は2.8~10.4であった。粒子



Fig. 2 An example of the result of experiment on secondary organic aerosol (SOA) formation by photochemical reaction of toluene.

収率Yを

Y=粒子濃度 / トルエン反応濃度 (6) と定義し,各実験において粒子濃度最大時における粒子収率を算出した。粒子収率を算出する際,粒子の密度を1g/cm³と仮定した。例えば,Fig.2 に示した実験において,光照射4時間後に粒子濃度は最大59.1µm³/cm³に達した。重量濃度に換算すると59.1µg/m³になる。これに対して,トルエンは光照射4時間後までに0.48ppm,重量濃度に換算すると1680µg/m³反応した。よって,粒子収率は0.035となる。得られた粒子収率を粒子濃度に対してプロットした結果をFig.3に示す。粒子濃度が高いほど粒子収率は高くなった。また,一連の実験において得られた粒子収率の最大値は0.066であった。

実験結果に対して,ガス/粒子分配吸着モデル の適用を試みた。式(5)において, α_i および K_i を パラメータとし,半揮発性生成物の成分数を変え て実験結果に対する回帰計算を行った。成分数を 1として得られた回帰曲線は,実験結果を十分に 反映しなかった。また,成分数を3とした場合,2 つのKが等しい値に収束し,得られた曲線は成分 数を2として求めた曲線と同じであった。成分数 を2とした場合に得られた回帰曲線をFig.3中に示 す。実験結果は α_1 =0.074, K_1 =0.0057, α_2 =0.017,



Fig. 3 Plots of yields (Y) vs mass concentrations (M_0) of secondary organic aerosol. The line was fitted by gas/particle partitioning model of two products with the values of 0.074, 0.0057, 0.017 and 0.66 for α_1 , K_1 , α_2 and K_2 , respectively.

特

集

*K*₂=0.66とした回帰曲線と非常によく一致し,成
 分数を2としたガス/粒子分配吸着モデルにより*Y* と*M*_aとの関係を解釈できた。

本研究で得られた粒子収率と粒子濃度の関係 を,Odumら⁶⁾により得られた値と比較した。結 果をFig.4に示す。本実験の粒子収率はOdumら の値のおよそ1/2であった。よって,式(5)のよう に粒子収率を粒子濃度のみの関数として表すこと は適切でなく,粒子濃度以外の条件により粒子収 率は変化すると考えられる。本実験とOdumらと の主な実験条件の違いをTable 1に示す。

次に, Table 1に示した条件が粒子収率に与える 影響について考察した。

温度が高くなると,半揮発性化合物は凝縮しに くくなるため,粒子収率は低下する。Pankow⁷⁾ によれば,半揮発性化合物*i*が気相と粒子相(液 相)との間で相平衡状態にあるとき,*i*のガス/ 粒子分配定数*K_i*(m³/µg)は

$K_{i} = \frac{f_{om} 760 RT}{M W_{om} \zeta_{i} p^{0}_{L,i} 10^{6}}$	(7)
$f_{\mathit{om}}:$ 粒子中における有機相の分率	
R: 気体定数	
$(8.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	
T:絶対温度(K)	
<i>MW_{om}</i> : 粒子中の分子量平均値	
$\zeta_i:$ 有機相における i の活量係数	
p ⁰ _{L, i} : i の蒸気圧 (torr)	



Fig. 4 Comparison of $Y-M_o$ plots between this work and Odum, et al.⁶).

と表される。また,式(5)より K_i が小さいほど粒 子収率は低下する。本実験の320KとOdumらの 310Kを比較すると,式(7)中Tの変動による K_i の 変化は小さい。一方, p_L^0 , $_i$ は温度の関数で,温度 が高くなるほど p_L^0 , $_i$ は大きくなるので, K_i は小さ くなり,粒子収率は低下する。トルエンの光化学 反応により生成した半揮発性化合物の蒸気 $E_{p_L}^0$, $_i$ に対する温度の影響は,現時点において不明であ る。粒子収率に対する温度影響の解明は,今後の 検討課題である。

RHが高くなると,水分が粒子に吸着しやすく なるため,粒子濃度が高くなり,粒子収率も高く なると考えられる。本実験におけるRHの初期値 は50%であるが,粒子生成時におけるRHの初期値 まで低下しており,水分の吸着は考えにくい。 Odumらの実験においても,RHが10%なので水分 の吸着は考えにくく,本研究とOdumらの研究に おけるRHの差が得られた粒子収率に与える影響 は小さいと考えられる。

NOの存在下においても半揮発性化合物が生成 される場合,初期粒子が存在すると,生成した半 揮発性化合物は粒子上に吸着し,スモッグチャン バー壁面には吸着しにくくなる。よって,初期粒 子の存在により粒子収率は高くなる。

初期プロピレンが存在すると、反応初期に生成 されたOHラジカルなどの活性種は、プロピレン とも反応するため、トルエンとは反応しにくくな る。反応初期のNO存在下において半揮発性化合 物が生成されない場合、初期プロピレンが存在す ると、NOの存在下におけるトルエンの反応量が 減少するため、半揮発性化合物の収率は増加し、 粒子収率も高くなる。

 Table 1 Comparison of experimental condition between this work and Odum, et al.⁶).

	this work	Odum, et al.
Temperature (K)	320	310
Initial RH (%)	50	10
Initial Conc. of Particle (cm ⁻³)	<10	10000
Initial Conc. of C ₃ H ₆ (ppb)	none	300
Light Source	Black lamps	Sun

36

ブラックライトは,太陽光と比較して300nm以下の波長領域における強度が小さいが,300nm以下の波長領域における強度が粒子収率に及ぼす効果については不明である。

以上の考察から,Odumらと比較して,本研究 により得られた粒子収率が低くなったのは,本実 験系における温度のほうが高く,初期にプロピレ ンもしくは粒子を導入していなかったためと考え られる。高いRHにおける水分の吸着をはじめと する今回考察しなかった要因も含めて,各要因が 粒子収率にどの程度の影響を及ぼすか,今後の検 討課題である。

4.まとめ

大気中における光化学反応による有機粒子の二次生成をモデル化するため,スモッグチャンバーを利用した実験装置を採用した。スモッグチャンバーは,厚さ50µmのテフロン膜製で,2m³の容積である。大気中の光化学反応における主要な波長領域である近紫外域に強い発光を示すブラックライトを照射光源に使用した。

トルエン-NO_x-加湿空気系に光照射したところ, 光化学反応による二次生成を観測した。NOが十 分に消費された後,粒子は生成した。粒子濃度が 高いほど,粒子収率も高くなり,全実験における 粒子収率の最大値は6.6%であった。半揮発性反 応生成物のガス/粒子分配モデルにより,粒子収 率と粒子濃度との関係を解釈できた。本研究によ り得られた粒子収率は,Odumらにより得られた 値の約1/2であり,温度などの因子も粒子収率に 影響を与えると考えられる。

参考文献

- Gery, M. W., Whitten, G. Z., Kullus, J. P. and Dodge, M. C. : "A Photochemical Kinetics Mechanism for Urban and Regional Scale Computer Modeling", J. Geophys. Res., 94-D10(1989), 12925
- Carter, W. P. L : "A Detailed Mechanism for the Gas-Phase Atmospheric Reactions of Organic Compounds", Atmos. Environ., 26A(1992), 2269
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, C. R. and Seinfeld, J. H. : "Secondary Organic Aerosol Formation and Transport", Atmos. Environ., 24A(1990), 481
- Lurmann, F. W., Wexler, S. N., Pandis, S. N., Musarra, S., Kumar, N. and Seinfeld, J. H. : "Modeling Urban and Regional Aerosol-II. Application to California's South Coast Air Basin", Atmos. Environ., 31(1997), 2695
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. : "Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yield", Environ. Sci. Technol., 30(1996), 2580
- Odum, J. R., Jungkmp, T. W., Griffin, R. J., Forstner, H. J. L., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. : "Aromatics, Reformulated Gasoline and Atmospheric Organic Aerosol Formation", Environ. Sci. Technol., 31(1997), 1890
- Pankow, J. F. : "An Absorption Model of Gas/Particle Partitioning of Organic Compounds in the Atmosphere", Atmos. Environ., 28-2(1994), 185

(1999年10月25日原稿受付)

著者紹介

 竹川秀人 Hideto Takekawa
 生年:1967年。
 所属:反応制御研究室。
 分野:大気物理化学に関する研究。
 学会等:大気環境学会,日本エアロゾル 学会会員。