

シクロヘキセンのオゾン分解で生成した二次有機エアロゾルの生成機構：レーザーイオン化個別粒子質量分析計による解析

Analysis of SOA particles formed from cyclohexene ozonolysis by a laser-ionization single-particle aerosol mass spectrometer

成川 正広 [1]; 松本 淳 [2]; 高橋 けんし [3]; 松見 豊 [4]; 藪下 彰啓 [5]; 佐藤 圭 [6]; 今村 隆史 [7]

Masahiro Narukawa[1]; Jun Matsumoto[2]; Kenshi Takahashi[3]; Yutaka Matsumi[4]; Akihiro Yabushita[5]; Kei Sato[6]; Takashi Imamura[7]

[1] 名大・STE 研; [2] 東工大統合院; [3] 京大次世代ユニット; [4] 名大 STE 研; [5] なし; [6] 国環研; [7] 環境研

[1] STEL, Nagoya Univ.; [2] IRI, Tokyo Inst. Tech.; [3] KUPRU, Kyoto Univ.; [4] STE Lab., Nagoya Univ.; [5] none; [6] NIES; [7] NIES

<http://www.stelab.nagoya-u.ac.jp/ste-www1/div1/matsumi/>

[序]

環状テルペン類は、大気中の二次有機エアロゾル (SOA) の主要な生物起源前駆体である。シクロヘキセンは、その環状テルペン類のモデル化合物であり、室内実験により SOA の生成機構が詳細に調べられてきた。従来、シクロヘキセンのオゾン分解により生成する SOA の化学組成は、生成した有機エアロゾルをフィルター上に捕集した後、オフラインの装置により測定されてきた。我々の研究グループでは、単一エアロゾル粒子のサイズと化学成分を同時にリアルタイムで測定するレーザーイオン化個別粒子質量分析計 (LISPA-MS) を開発している。

本研究の目的は、シクロヘキセンのオゾン分解により生成した SOA を、LISPA-MS を用いて個別粒子解析することにより、今まで考えられてきた SOA の生成機構を検証することである。

[実験]

LISPA-MS は、単一のエアロゾル粒子に高い強度のレーザー光を照射し、化学成分を気化・イオン化させ、生成したイオンを質量分離して粒子の化学成分を測定する。装置は、粒子の真空導入部、粒子の検出とサイズ測定部、粒子の気化・イオン化部、飛行時間型質量分析計および信号処理部からなる。

室内実験は国立環境研究所のスモッグチャンバーを用いて行われた。SOA は、シクロヘキセン (約 2 ppmv) とオゾン (約 2 ppmv) を反応させ生成させた。SOA の質量スペクトルの詳細な解析のため、ジカルボン酸標準粒子の質量スペクトルも測定した。ジカルボン酸は、シクロヘキセンのオゾン分解で生成する SOA の主要な成分である。

[結果と考察]

ジカルボン酸標準粒子では、負イオン質量スペクトルに、分子量関連イオン [M-H]⁻ が最も強度の強いピークとして検出された。一方、正イオン質量スペクトルでは、フラグメントイオンが主なピークとして検出された。

SOA の質量スペクトルに関しては、負イオン質量スペクトルに検出されたピークのほとんどが、既往の研究で報告された生成物の分子量関連イオン [M-H]⁻ として説明できることが分かった。負イオン質量スペクトルのピーク強度の分布は、反応時間の経過とともに変化した。このことから、反応が進むにつれ SOA はより酸化された生成物を含有することが明らかとなった。アジピン酸 (C6) とグルタル酸 (C5) 由来のピーク強度の相関を取ると、強い正の相関 ($r^2 = 0.79$) を示した。この結果は既往の研究結果と整合しており、アジピン酸とグルタル酸の生成機構が類似していることを示唆する。グルタル酸 (C5) とこはく酸 (C4) の間では、弱い正の相関 ($r^2 = 0.47$) を示した。この結果は従来の反応機構では説明が困難であるため、ジカルボン酸の生成には不均一反応などの未知の反応の影響があると示唆される。