

化学イオン化質量分析法を用いたイソプレンのオゾン酸化による二次有機エアロゾル生成機構の考察

Investigation on the SOA formation mechanism in isoprene ozonolysis by chemical ionization mass spectrometry

猪俣 敏^{1*}, 廣川 淳², 坂本 陽介², 谷本 浩志¹, 佐藤 圭¹, 奥村 智憲³, 東野 達³

Satoshi Inomata^{1*}, HIROKAWA, Jun², Yosuke Sakamoto², Hiroshi Tanimoto¹, Kei Sato¹, OKUMURA, Motonori³, TOHNO, Susumu³

¹ 国立環境研究所, ² 北海道大学大学院地球環境科学研究院, ³ 京都大学大学院工ネルギー科学研究科

¹National Institute for Environmental Studies, ²Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido University, ³Graduate School of Energy Science, Kyoto University

イソプレンは大気中に放出される揮発性有機化合物 (VOC) の中で最も多く放出され、大気中での酸化過程を通して多くの二次有機エアロゾル (SOA) を生成する。イソプレンの酸化過程には3種類考えられる。その1つはOHラジカルとの反応であるが、日中で主要な酸化過程であり、これまで様々な研究グループによりSOA収率や生成機構について調べられている。2つ目がNO₃との反応であるが、これは夜間に主に起きる。3つ目がオゾンとの反応であるが、SOA収率は他の酸化過程より小さいことが知られているが、オゾン反応は、昼夜問わず起こりえ、他の酸化過程と相互に作用しうると考えられるので、オゾン反応を理解しておくことは重要と考える。また、SOAは、気候変動、大気質、人の健康に影響を及ぼすと考えられており、その影響を定量的に評価していくには、(1) VOCの大気酸化過程で生成する半揮発性の有機化合物の特定、(2) その半揮発性有機化合物 (SVOC) のガス相・粒子相分配、(3) SOA中の成分の把握及び粒子内での変質、などの知見が必要と考えられている。そこで我々は、イソプレンのオゾン酸化で生成する気相・粒子相の半揮発性の有機化合物の生成物を化学イオン化質量分析法を用いて検出することで、イソプレンのオゾン酸化によるSOA生成機構解明を目指した。

実験は、国立環境研究所のスモッグチャンバー内 (内容積6m³) で、イソプレンとオゾンを反応させ行った。イソプレン、オゾンの初期濃度はそれぞれ2ppmv、4ppmvとし、反応生成物を陽子移動反応質量分析法 (PTR-MS) で検出した。また、2時間反応させた後、生成したSOAをPTFEフィルターに捕集して、そのフィルターをPTR-MS装置のインレット部分に配置し、フィルターホルダーごと、25 から85 まで段階的に温度を上げ、揮発してくる有機成分をPTR-MSで検出した。本反応系では、OHラジカルが再生するため、OH捕捉剤なしの場合とOH捕捉剤としてCO、シクロヘキサンを添加した同様の実験を行った。また、生成物の帰属のため、負イオン化学イオン化質量分析法 (NI-CIMS) でも、同様の実験を行った。本実験は、北海道大学で、1m³ のテフロン製バックで、スモッグチャンバー実験と同じ条件で行った。

NI-CIMSで得られた気相生成物は、クリーギー中間体 (CH₂OO、分子量46) が酸化生成物のギ酸、メタクリル酸、ピルビン酸に複数付加したオリゴマーで帰属された。生成したオリゴマーはヒドロペロキサイドであるので、PTR-MSでは有機化合物Mに陽子が付加した[M+H]⁺が検出されるが、ヒドロペロキサイドの場合、[M+H]⁺からH₂Oが抜けたイオンが強く見られていると考えられるため、その補正をしてみると、NI-CIMSの結果と良く一致することがわかった。一方、粒子相成分を分析してみると、NI-CIMSでは気相と同様の生成物が見られたため、カルボン酸にクリーギー中間体が付加したオリゴマーが粒子成分と考えられ、これらが気相・粒子相の両方に見られたことから、SOA生成の鍵を握る化合物であるがわかった。粒子相成分のPTR質量スペクトルには、NI-CIMSで見つかったオリゴマー以外のシグナルも検出された。それらは30や70の間隔があることを見出し、これらはホルムアルデヒド、メタクロレインの分子量に相当することから、アルコールとこれらアルデヒドが反応して生成するヘミアセタールと考えられた。これらのシグナルは粒子相でしか見られなかったことから、粒子相での反応で生成していると考えられた。また、気相・粒子相で質量スペクトルを取得したので、それらを定量化することで、気相・粒子相の分配を質量数ごとに見積もることができた。その値を用いると、平衡を仮定すると、飽和蒸気圧を見積もることができ、検出されたオリゴマー、ヘミアセタールはおおよそ10⁻⁴ Torrの飽和蒸気圧であることが見積もられた。これはSOA収率曲線を揮発性の異なる4つの生成物を仮定したモデルでフィットして得られた結果と整合した。

キーワード: イソプレン, オゾン分解, 化学イオン化質量分析法, 陽子移動反応質量分析計, 二次有機エアロゾル, クリーギー中間体

Keywords: isoprene, ozonolysis, chemical ionization mass spectrometry, proton transfer reaction mass spectrometer, secondary organic aerosol, Criegee intermediate