

国立公害研究所研究報告 第73号

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 73, 1985.

炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究

Studies on Photochemical Reactions of Hydrocarbon-Nitrogen Oxides-Sulfur Oxides System

昭和55~57年度 特別研究総合報告

Final Report in 1980-1982

秋元 肇・福山 力・大喜多敏一 編

edited by H. AKIMOTO, T. FUKUYAMA and T. OKITA

大気環境部

Atmospheric Environment Division

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

国立公害研究所研究報告 第73号

炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究

昭和55～57年度特別研究総合報告

R-73 正誤表

ページ	行	誤	正
1	下から5	veen	been
69	下3～2	シクロオキシラジカル	シクロアルコキシラジカル
70	下から8	クロマトブラフ	クロマトグラフ
81	下から4	現 NOAA	現 NCAR
109	下から2	実線及び破線	○及び□
118	図4.15の 説明	図中の番号は……に対応	(削除)
143	下から1	u	v
148	下から2	k	$\overline{k_{OH}}$
150	下から1	x	\overline{x}
151	上から15	塗装凌剤	塗装溶剤

序

国立公害研究所では昭和52年1月にスモッグチャンバーを完成した。これは当研究所の大型研究施設のうちでも早期に運転を開始したものの一つである。

主としてこの装置を用いて52～54年度には特別研究「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」を実施し、引き続き55～58年には特別研究「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」を実施した。これらの研究には上記のスモッグチャンバーが大きな役割を果たしたが一方これと並行して小規模で精密な実験も行った。

強い太陽光の下で、大気中で炭化水素、窒素酸化物から光化学オキシダントを生成させるいわゆる光化学反応は、その中に含まれる連鎖反応が複雑であること、中間生成物の中には速やかに消滅するものがあること等の理由によって未解決の問題が多く残されている。実際には、大都市のみならず、大都市郊外、及び多くの中小都市において光化学反応による二次汚染として光化学スモッグが発生し、夏期にはなお、健康被害の事例が見られている。また、植物被害についても広域化の傾向にあり、大気汚染にかかわる重要な課題とされている。これまでの研究成果は国立公害研究所研究報告第4号(R-4-'78)、同第9号(R-9-'79)、同第32号(R-32-'82)、同第44号(R-44-'83)、同第59号(R-59-'84)、同第60号(R-60-'84)、同第61号(R-61-'84)としてそれぞれ既に発表した。

現在は反応方程式を選んで反応係数を合理的に決定すれば、チャンバー内のオキシダントの濃度変化をシミュレートできる。実際の野外大気中の光化学スモッグについても、反応方程式と反応係数を適当に選べばシミュレーションはある程度まではできる。しかしオキシダント生成のポテンシャルや立上りの生成量について現象と一致するような合理的なモデル作りが必要である。

これらの問題点は一応解決することができた。

そこで、6年間に及ぶ特別研究を終了するに当たり、今まで得た知識を整理し、既に「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」及び「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」の両特別研究の研究報告として印刷したものも含めて、まとめて解説したものである。実際の野外大気中における光化学大気汚染では、炭化水素と窒素酸化物の反応以外にも、二酸化硫黄などの反応が関与しており、炭化水素としても単一物質ではなく、数十種類の物質が関与している。

そこで、本研究はフィールド調査や昭和57年に完成したエアロゾルチャンバーを用いた硫酸ミストに関する研究なども含んでいる。

この報告書がこれらの問題に関心を持つ多くの研究者や行政担当者の業務の遂行に何らかのお役に立てば甚だ幸いとすところである。

1985年1月

国立公害研究所

所長 近藤次郎

目 次

Summary	1
I 研究の目的及び経過	3
II 研究成果の総括と意義	13
III 研究成果の概要	21
1 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究*	
1.1 研究の背景と目的	21
1.2 研究成果	23
1.2.1 オゾン生成パラメーターの分離	23
1.2.2 最大オゾン生成濃度の解析	24
1.2.3 オゾン生成速度の解析	31
1.2.4 炭化水素混合系の解析	35
1.2.5 環境大気的光化学反応性の解析	39
1.2.6 光化学スモッグ反応に対する湿度の影響	43
1.3 まとめ	46
2 有機化合物-窒素酸化物-空気系光酸化反応機構・中間体ラジカル・生成物に関する研究*	
2.1 研究の背景と目的	51
2.2 研究成果	56
2.2.1 光イオン化質量分析法による炭化水素の酸化反応に関する研究	56
2.2.2 レーザー誘起けい光法によるアルコキシラジカル類に関する研究	59
2.2.3 オゾン-オレフィン反応における湿度影響の研究	64
2.2.4 光化学二次生成物プロピレングリコール-1,2-ジナイトレート (PGDN)の同定とNO ₃ -オレフィン反応の機構	66
2.2.5 シクロアルカン類-NO _x -空気系の光酸化反応	68
2.2.6 有機硫黄化合物の光酸化反応	70
2.3 まとめ	73

3	光化学大気汚染の反応シミュレーションに関する研究	
3.1	研究の背景と目的	79
3.2	研究成果	83
3.2.1	光化学オゾン生成に関する一般化反応指標の検証	83
3.2.2	チャンバー内未知ラジカル源	87
3.2.3	オキシダント及び硝酸エステルの生成	90
3.3	まとめ	92
4	エアロゾルチャンバーによる二酸化硫黄の酸化と硫酸ミスト生成過程に関する研究	
4.1	研究の背景と目的	97
4.2	研究成果	105
4.2.1	OH と SO ₂ の反応速度定数	105
4.2.2	SO ₂ の均一気相酸化に対する OH と Criegee 中間体の寄与	106
4.2.3	初期濃度の影響	112
4.2.4	粒子生成に対する湿度効果	116
4.2.5	その他の成果	118
4.3	まとめ	120
5	大気中の粒子状硫酸塩、硝酸塩に関する研究	
5.1	研究の背景と目的	123
5.2	研究成果	126
5.2.1	地上におけるフィールド調査	126
5.2.2	上空における大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオンの測定	128
5.2.3	拡散デニューダーを使用した Denuder Difference Experiment 法による硝酸ガス、硝酸塩の分別定量	131
5.3	まとめ	133
6	航空機を用いた光化学二次汚染物質の立体分布に関する研究*	
6.1	研究の背景と目的	137
6.2	研究成果	138
6.2.1	光化学大気汚染と気象の関係	138
6.2.2	環境大気中における光化学反応過程	139

6.2.3 光化学大気汚染のシミュレーション	149
6.3 まとめ	155
IV. 今後の課題	
1. 光化学大気汚染の生成機構	159
2. 光化学大気汚染予測モデルの開発	160
3. 湿性大気汚染及び酸性雨	160
4. 地球規模の大気汚染問題	161
資料 研究成果発表一覧	
1. 国立公害研究所出版物	163
2. 原著論文	168
3. 総説等	172

*印を付した章については、「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」(昭和52年～54年度)の成果を含めてまとめたものである。

CONTENTS

Summary	1
I BACKGROUND AND OBJECTIVES OF THE STUDIES	3
II SUMMARY AND SIGNIFICANCE OF THE RESULTS	13
III RESULTS OF THE STUDIES	21
1 Photochemical Ozone Formation Studied by the Evacuable Smog Chamber	
1.1 Background and Purpose of the Study	21
1.2 Results	23
1.2.1 Separation of Ozone Formation Parameters	23
1.2.2 Analysis of Maximum Ozone Concentrations	24
1.2.3 Analysis of Ozone Formation Rates	31
1.2.4 Analysis for Hydrocarbon Mixture Systems	35
1.2.5 Analysis of the Photochemical Reactivities of the Sampled Ambient Air	39
1.2.6 Effects of Humidity on the Photochemical Smog Reactions	43
1.3 Conclusion	46
2 Studies on Intermediate Radicals, Final Products and Reaction Mechanisms of the Photooxidation of Organic Compounds-NO_x-Air Systems	
2.1 Background and Purpose of the Study	51
2.2 Results	56
2.2.1 Studies on the Oxidation Reactions of Hydrocarbons by the Photoionization Mass Spectrometer	56
2.2.2 Studies on the Alkoxy Radicals by Laser Induced Fluorescence Method	59
2.2.3 Effect of Humidity on Ozone-Olefin Reactions	64
2.2.4 Identification of Propyleneglycol 1,2-Dinitrate (PGDN) as Photochemical Secondary Pollutants and Mechanism of NO ₃ -Olefin Reaction	66
2.2.5 Photooxidation of Cycloalkanes-NO _x -Air System	68
2.2.6 Photooxidation of Organic Sulfur Compounds	70
2.3 Conclusion	73

3	Computer Simulation of the Photochemical Smog Reactions	
3.1	Background and Purpose of the Study	79
3.2	Results	83
3.2.1	Verification of Generalized Reaction Parameters Related to Photochemical Ozone Formation	83
3.2.2	Unknown Radical Sources in the Smog Chamber	87
3.2.3	Formation of Oxidants and Nitrates	90
3.3	Conclusion	92
4	Study on the SO₂ Oxidation and Sulfuric Acid Mist Formation Processes by Means of an Aerosol Chamber	
4.1	Background and Purpose of the Study	97
4.2	Results	105
4.2.1	Rate Constant for the OH + SO ₂ Reaction	105
4.2.2	Contributions of the OH Radical and the Criegee Intermediate to the Homoge- neous Oxidation of SO ₂	106
4.2.3	Effects of the Initial Conditions	112
4.2.4	Effects of the Relative Humidity on the Particle Formation	116
4.2.5	Other Results	118
4.3	Conclusion	120
5	Study on the Particulate Sulfate and Nitrate in the Atmosphere	
5.1	Background and Purpose of the study	123
5.2	Results	126
5.2.1	Field survey on the Ground Surface	126
5.2.2	Aircraft Survey of the Nitrate and Sulfate Ion Concentrations	128
5.2.3	Separate Determination of the Gaseous Nitric Acid and Particulate Nitrate Concentrations by Means of a Diffusion Denuder (Denuder Difference Ex- periment)	131
5.3	Conclusion	133
6	Study on the Vertical Distributions of Photochemical Secondary Pollutants Using the Aircraft	

6.1	Background and Purpose of the Study	137
6.2	Results	138
6.2.1	Relationship between Photochemical Air Pollution and Meteorology	138
6.2.2	Photochemical Reaction Processes in the Ambient Air	139
6.2.3	Trial Computer Simulation of the Photochemical Air Pollution	149
6.3	Conclusion	155

IV FUTURE PROJECT

1.	Formation Mechanism of Photochemical Smog	159
2.	Development of the Models for the Prediction of Photochemical Air Pollution	160
3.	Acid Rain	160
4.	Photochemical Aspects of Global Air Pollution	161

APPENDIX List of Publications Related to the Project

1.	Research Report from the National Institute for Environmental Studies	163
2.	Original Papers	168
3.	Reviews	172

Summary

The studies have been conducted on the mechanism of photochemical smog formation during 1977-1982. The major study areas are as follows.

- (1) The studies of mechanism of formation of O_3 and other secondary pollutants in the NO_x -hydrocarbon-air systems in a large photochemical smog chamber of 6 m^3 in volume.
- (2) The detection of intermediate radicals and the investigation of elementary processes related to atmospheric photochemical reactions.
- (3) The mechanism of photochemical oxidation of hydrocarbons and organic sulfur compounds.
- (4) The mechanism of formation of sulfuric acid mists by photochemical reaction in the olefine- NO_x - SO_2 -air system using an aerosol chamber of 4 m^3 in volume.
- (5) Study on the process of formation of molecular cluster.
- (6) The airborne survey of the distribution of O_3 and its photochemical precursors in summer over the Tokyo area and the measurements of sulfate and nitrate in atmospheric aerosols.

It was found that the maximum O_3 concentration and O_3 production rate can be expressed by generalized parameters, which will be used for the quantitative characterization of photochemical reactivities of hydrocarbons and their mixtures, and also used for the verification of photochemical reaction models. The photochemical reaction model for a propylene- NO_x -dry air system which involves 158 elemental reactions can reproduce the chamber experiment.

Addition of water vapor to the hydrocarbon- NO_x system enhances O_3 production rate but decreases maximum O_3 concentration because of the formation of HONO and HNO_3 on the chamber wall, respectively. The enhancement of formic acid formation is observed when water vapor is added to O_3 -propylene reaction and was explained partly by the reaction of H_2O with the Criegee intermediate and partly by the hydrolysis of an unstable products. Propylene-glycol 1,2-dinitrate was identified in the photochemical reaction of propylene- NO_x system and attributed to the reaction of propylene with NO_3 radical.

The O-atom reactions with the selected alkanes, cycloalkanes and ethanol have been studied by means of a photoionization spectrometer to obtain the absolute rate constants as well as the reaction channels. The CH_3O , C_2H_5O and C_2H_3O radicals have been detected directly by the laser-induced fluorescence technique and their spectroscopic constants have been determined.

The aerosol chamber experiment indicates that the reaction of SO_2 with OH and Criegee intermediate are important for the production of sulfuric acid and the obtained rate constants of the reaction, $OH+SO_2+M$, under atmospheric conditions, $(1.22\pm 0.13)\times 10^{-12}\text{ cm}^3\text{ molecule}^{-1}\text{ s}^{-1}$ is in accord with the estimation by Calvert *et al.*. Effects of water vapor on the SO_2 oxidation

rates and formation of sulfuric acid mist have been studied. The SO_2 oxidation due to the Criegee intermediate was found to be suppressed as the humidity increased while the maximum number of condensation nuclei maximized at R. H. = 30 %. According to the airborne survey it is estimated that on a summer day the mean daytime OH concentration is $(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-7}$ ppm and that nitric acid is mostly produced by the reaction of NO_2 with OH. Trial computer simulation for the photochemical air pollution was carried out using the airborne survey data. Finally the application of the above results on the O_3 control measure and further problems are discussed.

I 研究の目的及び経過

1 はじめに

1940年代に米国ロスアンゼルス付近¹⁾で目の刺激、植物被害、ゴムタイヤのひび割れ、スモッグ現象を伴ういわゆる光化学スモッグが発生したが、Haagen-Smit等の研究で、大気中に放出された窒素酸化物と炭化水素の混合物に太陽光の紫外線が照射して開始される光化学反応によってオゾン等の物質が生成されるためであることがわかった。

最初南カリフォルニア地区に局在すると思われた光化学大気汚染はその後米国東部、オーストラリア、オランダ、ドイツ、英国などでも観測されるように²⁾なった。我が国も例外ではなく、光化学大気汚染は関東地方、大阪湾地域だけでなく、北は宮城県より南は瀬戸内海沿岸地域など、非常に広域にわたって発生し、光化学スモッグ注意報が発令された都府県の数に25にのぼっている。観測されたオキシダントの最高濃度も約0.3ppmに達し、目の刺激、のどの痛み、胸苦しさを植物の被害も多数報告されるようになった(図1³⁾参照)。

特に我が国では昭和45年7月に立正高校でソフトボール等の運動をしていた女子学生が多数校庭で倒れ、病院に運びこまれるという事件が発生して以来、数年にわたって京浜地区や大阪府の学校で同様な事件が相次いで発生したため、社会の関心を呼んだが、その後の調査でもこの問題の原因は解明されたとはいえない⁴⁾。

光化学大気汚染は、現在ではさまざまな発生源から環境大気中に放出された炭化水素やその他の有機化合物、窒素酸化物、硫黄酸化物などの一次汚染物質を含んだ空気に、太陽光が照射されて光化学反応が起こり、オゾン、PANs、アルデヒド、酸、光化学エアロゾルなどの二次汚染物質が生成される現象であると考えられている。光化学スモッグが従来の大気汚染現象と異なって極めて複雑な様相を呈する主な理由は、このような光化学反応と汚染物質の移流、拡散とが同じ時間スケールで進行することであり、このためオキシダントの高濃度汚染地域は必ずしも一次汚染物質の高濃度汚染地域と一致せず、発生源から遠く離れた地域でもオキシダント汚染がしばしば見られることになる。さらに生成されたオキシダント濃度と、一次汚染物質である炭化水素、窒素酸化物濃度との間には単純な比例関係は成立せず、場合によっては一次汚染物質濃度の低下がオキシダント濃度の増加をもたらすことすらあり得る。

更に現象の解明が進むとともに、光化学反応によって生成されるオゾン、PANだけでなく、他の二次生成物質、例えば硫酸塩、硝酸、アルデヒド、有機エアロゾル等の重要性が認識されるよう

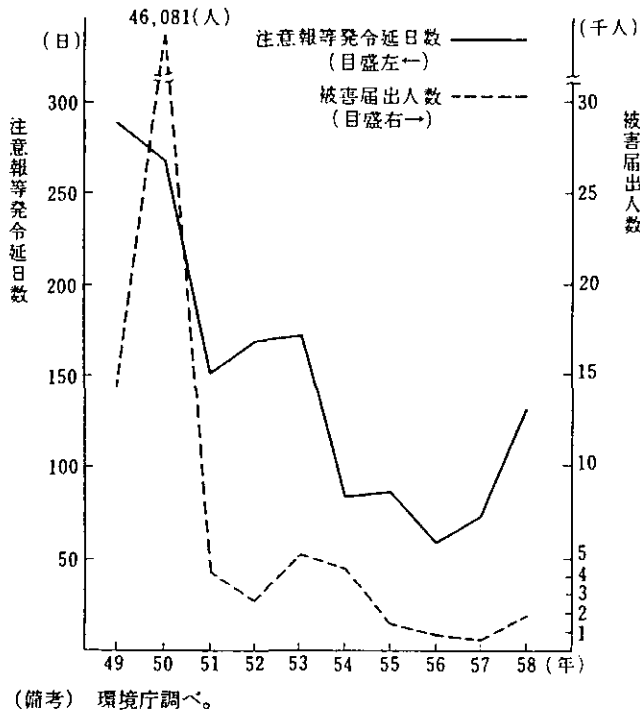


図1 光化学大気汚染による被害届出人数とオキシダント注意報発令延日数の推移

になった。硫酸塩、有機エアロゾルはスモッグの生成に関与し、ホルムアルデヒド、PAN、ギ酸、過酸化水素は光化学大気汚染における刺激物質としてだけでなく湿性大気汚染⁵⁾の原因物質として注目されている。酸性雨問題がクローズアップするとともに、大気中における硫酸、硝酸の生成への光化学反応の関与が注目されている。したがって現時点ではオキシダントの規制と同時に二次物質に対する対応が必要となってきた。

光化学大気汚染対策の目標となるオキシダントの環境基準は一時間値として0.06ppmと決定された⁶⁾。またオキシダントと炭化水素の野外調査の結果より、環境基準を達成するために早朝の非メタン炭化水素濃度を0.20~0.31ppmCにする必要があることが指針⁷⁾として出された。他方人体影響の観点よりNO₂の環境基準は24時間値として0.04~0.06ppmが定められている。

以上の環境基準の達成を含めて光化学スモッグを有効に防止するためには、一次汚染物質濃度の変動が、二次汚染物質濃度、特にオキシダント濃度にどのような影響を与えるかを予測するモデルを確立する必要があるが、そのためにはまず光化学スモッグの生成機構の解明が大前提となる。

しかし、一口に光化学スモッグの生成機構の解明といっても、実際の環境大気中の光化学スモッグ現象は、気象要素と化学反応要素が密接に結びついているために極めて複雑で、現実の野外調査のみから、光化学スモッグの物理・化学的要素を分離して解析することは一般には不可能に近い。

そこで、光化学スモッグの生成機構の研究としてはまず化学的要素と気象的要素を分離して解析し、それぞれの側において十分な解明を行った後に、それらを総合的に解析しようとする試みがなされてきた。スモッグチャンバー実験はこのような考え方に従って汚染大気中の光化学反応をシミュレートし、反応機構を解明するために用いられてきた実験方法である。

具体的には、光化学大気汚染におけるオゾン又はオキシダント対策の第一歩は、スモッグチャンバー実験によってオゾン生成に対する炭化水素、窒素酸化物の役割を明らかにし、各一次汚染物質の排出を削減することの意味を「定性的」に明らかにすることである。米国ではこれを一歩進めてスモッグチャンバー実験と化学反応シミュレーションを組み合わせた汚染予測方法を採用している。更に次の段階としてはスモッグチャンバー実験データに基づく「反応モデル」をフィールド観測等に基づく「気象・拡散モデル」及び「発生源モデル」と結びつけて、光化学大気汚染予測モデルを作製し、炭化水素、窒素酸化物の削減量と、オゾン濃度の減少の関係を「定量的」に予測することであろう。本研究で目的としたのは、これらの内の第一段階であり、光化学大気汚染予測モデルの作製は次の段階の問題として残されている。

以上の点を考慮して、52—54年度には特別研究「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」を、55—58年には特別研究「炭化水素-硫黄酸化物系光化学反応の研究」を実施した。研究の流れ図を図2に示した。

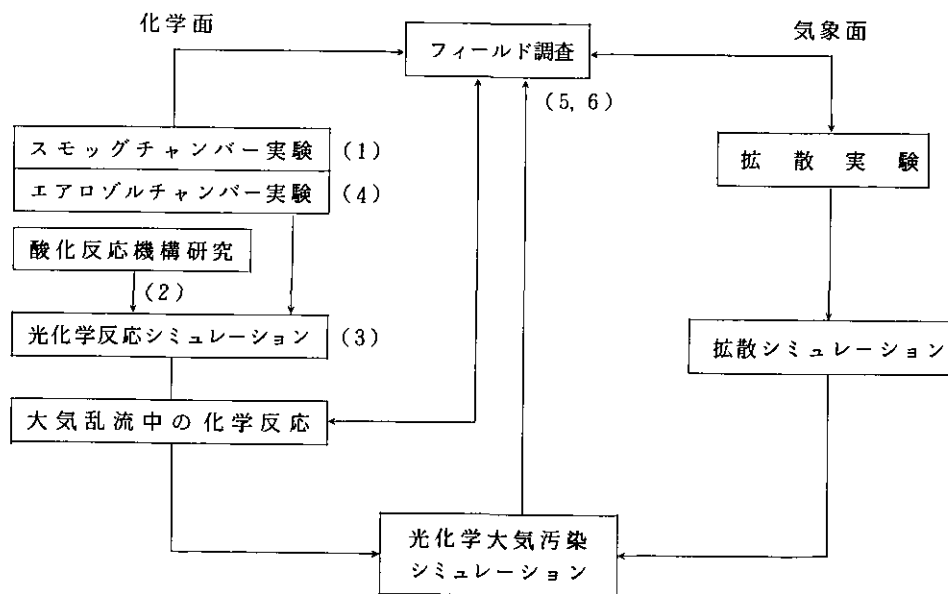


図2 研究流れ図 (図中の数字は研究成果の概要中の記載章番号)

研究組織

研究担当者

大気環境部長

奥田典夫¹⁾・大喜多敏一*

大気環境部大気化学研究室

秋元 肇*・鷺田伸明・井上 元・星野幹雄²⁾・坂東 博・畠山史郎・酒巻史郎

大気環境部エアロゾル研究室

福山 力*・村野健太郎*・泉 克幸・尾崎 裕

大気環境部大気環境計画研究室

小川 靖³⁾・若松伸司*・鶴野伊津志*・鈴木 睦⁴⁾

技術部理工施設管理室

高木博夫・水落元之

2 スモッグチャンバー実験

スモッグチャンバー実験，調査の直接の目的としては，

(1) 各種炭化水素と窒素酸化物との混合物に光照射を行ったとき，生成するオゾン（オキシダント）濃度と，炭化水素，窒素酸化物の初期濃度，照射光強度，温度，湿度などの反応パラメーターとの関係を明らかにすること。

(2) オゾン以外の光化学二次生成物の検出，同定を行い，これから光酸化反応を明らかにすること。

(3) 反応モデルを用いた計算機シミュレーションによりチャンバー実験結果を再現し，反応機構を説明すること。

(4) 各種炭化水素，その他の有機化合物の光化学反応を明らかにすること。

(5) 炭化水素混合物の光化学反応性についてその解析手法を確立すること。

(6) 環境大気的光化学反応性を明らかにし，移流，拡散モデルと組み合わせて，光化学スモッグ予測モデルを作るためのデータベースとすること。

(7) SO₂，粉じんその他の一次汚染物質が新たに付け加わった場合の影響を解析し，それらの物質の光化学スモッグへの影響を予測すること。

などが考えられる。

* 本報告書執筆担当

1) 昭和56年8月逝去。

2) 昭和53年9月理化学研究所へ転勤。

3) 昭和59年3月逝去。

4) 昭和58年4月より大気化学研究室へ異動。

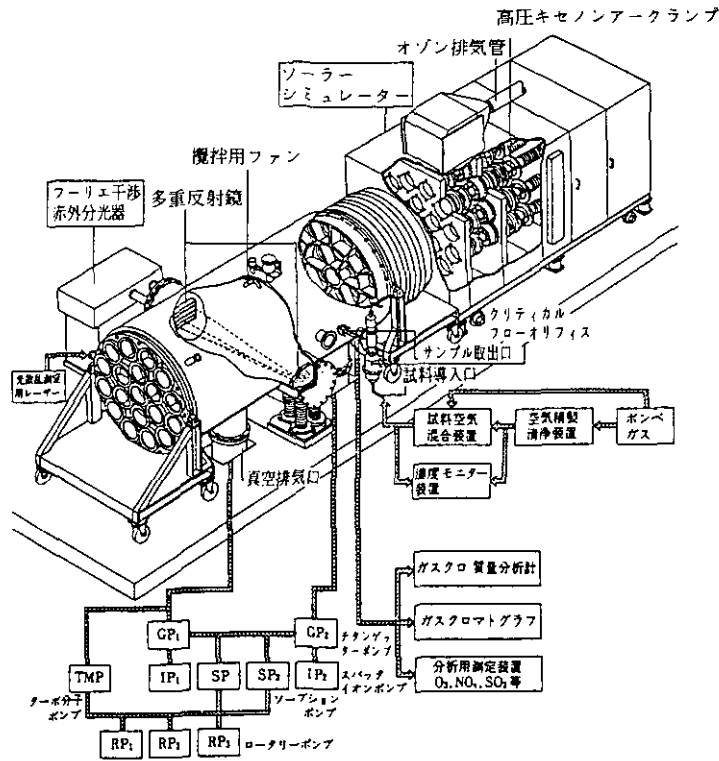


図3 光化学スモッグチャンバー

これらいくつかのチャンバー実験のうちで、(1)の生成オゾン(オキシダント)と各種反応パラメーターとの関係は、スモッグチャンバー実験としては最も古くから研究されているが、1960～1970年代前半のチャンバー実験は、チャンバーシステムそのものの性能及び測定機器の性能が低かったために実験精度が低く、オゾン生成に関する実験データの解釈は大部分が定性的な議論にとどまり、実験結果を定量的に普遍化できないという大きな欠点があった。

そこで1970年代の後半になると、チャンバー実験の精度の向上を図り、実際の大気に近い濃度条件下での光化学反応をシミュレートするため、従来になかった新しい型のスモッグチャンバーが建設されるようになった。国立公害研究所に設置されたチャンバーもその一種で真空排気型となっている。

本チャンバーは、大気環境部発足と同時に大気化学研究室において設計が始められ、昭和51年度末に建設が完了し、性能試験が開始された。チャンバーの構造を図3に示した。

一般に気相の光化学反応に影響を及ぼす反応パラメーターとしては、(1)温度、(2)圧力、(3)反応物及び生成物濃度、(4)光強度、(5)照射光波長などがあるが、この他特にスモッグチャンバーの場合に重要となる因子としてチャンバー壁面材質の問題と、壁面でのガスの吸脱着の問題が挙げ

られる。そこで国立公害研究所における光化学スモッグチャンバーの建設に当たっては、これらの反応パラメーターを考慮して次のような基本仕様で設計を行った。

(1) チャンバー本体は高真空排気及び加熱焼き出しが可能なものとする。これによりチャンバー壁面における吸着ガスの脱着によるいわゆるチャンバーの汚れの影響を除くことができる。またチャンバー内を減圧にでき、熱媒体を循環させることにより0～40℃の間で±1℃の範囲で温度調節ができる。

(2) チャンバー内壁は表面反応の影響を最小にするためPFA(テトラフルオロエチレン-パーフロアルキルビニルエーテル共重合体)被覆のステンレス製とした。また本スモッグチャンバー内には当初長光路赤外吸収用多重反射鏡取付台、真空排気用パイプ、かくはん用ファン等PFA被覆を行わなかった金属面が存在したが、上記の金属部分の内、反射鏡取付台を除いてPFA被覆を行い、金属の露出面積ができるだけ小さくなるようにした。

(3) 光源として従来のスモッグチャンバーでは多くの場合蛍光灯が用いられてきたがチャンバー壁面の大部分が光照射を受けることになり、壁面上での光化学反応の可能性が避けられない。

本チャンバーでは通常の光化学反応実験に従って、表面積の少ない一端から照射するように設計した。このようなタイプの大型スモッグチャンバーは我が国では最初である。

光源としては近紫外部の波長分布特性が太陽光に近い高圧キセノンアークランプを使用した。光源の光学構成はランプの安定供給、保安維持の容易さから多灯式(19灯)同軸水平投射型を採用することとした。

(4) チャンバー本体に長光路フーリエ干渉赤外分光器を組み込み、通常の大気汚染モニター機器で測定しにくい生成物質の検出、定量を行った。熱ひずみをさけるために、従来の長光路分光器でしばしば用いられたように、光学系を容器とは独立させる方式を用いた。多重反射鏡と赤外分光器をコンクリート製光学ベンチの上に固定し、チャンバー本体はベローズで光学ベンチと接続しているため、両者の機械的動きはすべて独立である。

なおチャンバー本体はステンレス鋼製横置円筒型で、内径1450mm、長さ3550mm、容量6065 lである。面積/容積比は約 3.7m^{-1} である。

昭和52年度より本スモッグチャンバーを用いた特別研究が開始され、 NO_x -炭化水素-空気系の光化学反応の一般的な基礎研究、特に反応生成物の検索とともに、光化学オキシダント規制に直接的に関係する諸問題、すなわち最大オゾン生成濃度の炭化水素及び窒素酸化物初期濃度、照射光強度に対する依存性、オキシダント生成ポテンシャル、各種炭化水素の実効オゾン生成速度定数、環境大気的光化学反応性、光化学反応に対する湿度の影響等について研究を行った。

3 光化学素反応過程の研究

光化学反応はラジカル反応を含めた多数の素反応より構成されているので、上に述べたような複雑な反応を総合的に調べてその中の法則性を見いだすと同時に、各素反応の反応機構及び反応定数

を決定することも重要なステップである。

特に光化学スモッグ反応に関与するラジカル中間体の直接検出とその手法を用いた素反応速度定数の決定、オゾンとオレフィンの反応及び NO_3 ラジカルとオレフィンの反応、各種有機化合物の OH ラジカルによる光酸化反応機構などの研究も同時に進行させた。

4 二酸化硫黄 (SO_2) の酸化過程に関する研究

炭化水素- NO_x -空気系の光化学反応と並行してエアロゾル研究室では昭和55年春より炭化水素- NO_x - SO_2 -空気系における SO_2 の酸化過程に関する研究がエアロゾルチャンパーを用いて開始された。エアロゾルチャンパーは先に述べた光化学スモッグチャンパーと類似しているが、内容積は 4 m^3 とやや小さい。しかし粒子状物質を研究するために、(1) チャンパー本体内壁の大部分にはグラスライニングが施されている、(2) 粒子状物質を長時間浮遊させるためチャンパー本体を最高 5 rpm で回転することができる、という2点でスモッグチャンパーと異なっている。

エアロゾルチャンパーの実験に用いられた炭化水素はプロピレンが主なものであるが、 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ のオレフィン等についても反応実験を行った。

以上の研究と関連して OH ラジカルと各種の有機硫黄化合物との反応、分子会合体(クラスター)生成過程の研究が行われた。

5 野外調査

我が国における光化学大気汚染の本格的調査は昭和45年7月18日の立正高校事件を契機として開始された。多くの女子高生が胸の痛み、しびれ等を訴えたこの事件の真因はまだ明らかでないが、当時厚生省公害課が大阪とともに備えていた、ただ2台のオキシダント計の内、東京局(東京都衛生研究所)の濃度値が11時には 0.29 ppm (瞬間最高値 0.34 ppm) の高い値を示した。

この事件後各自治体におけるオキシダント計の整備は急速に進み、昭和45年の10局から昭和53年には847局に増加した。同時に自治体においてオキシダント計のデータを用いた研究が人体被害の調査とともに強力に進められた。特に高濃度オキシダントの出現時刻、オキシダント、 NO 、 NO_2 の日変化、高濃度オキシダント出現時における気温、風、大気安定度、日射、総観気象等の気象条件の解明がなされた。その結果東京湾岸や大阪湾岸地域等の沿岸域では海風時、特に海風前線付近でオキシダント濃度が高くなることが分かった。

自治体では更にカイツーンやヘリコプターを用いて光化学大気汚染時のオキシダント、 NO_x 、炭化水素等の水平、高度分布を測定し、オキシダント濃度が上層で高くなることも見いだされている。

特に関東地方では相模灘、東京湾、鹿島灘からの海風相互間及びそれらと陸風間に生ずる前線付近に高濃度オキシダント域がみられることや、内陸部の気圧が日射の影響で低圧になった場合には海風前線が破壊され、やや強い南よりの風が関東平野全域を覆うようになると、関東平野では広

域的なオキシダント濃度の上昇が観測されることが見いだされた。

関東地方公害対策推進本部大気汚染部会光化学共同解析委員会⁴⁾では昭和53年度に環境庁からの委託に基づき、昭和50年より52年にかけて地上常時監視データを用いた関東地域光化学オキシダント広域解析調査を行っているが、次の現象を中心として調べられている。

- (1) 流跡線上のオキシダント、NO_x等の汚染物質濃度の変化
- (2) 高濃度オキシダント出現日の気象条件
- (3) 風の分布とオキシダントの分布の関係、特に海陸風や気流の収束線とオキシダント濃度との関係
- (4) 紫外線強度、気温とオキシダント濃度との関係
- (5) オキシダントなどの汚染物の日変化

またオキシダントの主成分であるオゾンのバックグラウンド濃度が環境基準値に近いことが判明し、局地的な光化学大気汚染と地球規模のオゾン分布の関係が注目されるようになった。さらに成層圏オゾンの地表への侵入と破壊の問題などによって、オゾンの環境影響は広い視野で研究することが要求されるようになった。

他方1960年代の後半よりロスアンゼルス地域等で始められた光化学二次汚染質の三次元分布観測より、気温逆転層の下部でのオゾンの高濃度域の存在、逆転層が破壊されるとき急激な地上でのオキシダント濃度の上昇、湖上と市街地上空における汚染質の循環、市街地、製油所、化学工場地帯の風下でのオゾンの増大が見いだされている。

特に大気中における汚染物質の化学変化を追うためにラグランジュ的な観測がテトルーンや気球を用いて行われている。

更に航空機等を用いたSO₂より硫酸エアロゾル等への変質過程の研究が、視界低下や酸性降下物等の原因を探るために米国や欧州を中心として行われている。

以上の研究の経過をふまえ、

- (1) 我が国における光化学大気汚染の空間的、時間的な分布とその気象的要因との関連
 - (2) 光化学大気汚染に関与する前駆汚染物の発生量とオゾン等の二次汚染物質濃度との関連
- を研究し、あるいはこれらの研究を達成するためのデータを得るべく1978年より継続して航空機等による調査を行った。この調査研究の第1段階では光化学大気汚染現象の実態把握を行い、主に現象の時間的・空間的変動と気象との関係の調査、解析が行われた。

第二段階では、環境大気中における光化学反応過程の研究が行われ、この目的のために観測機器や観測システムの開発、研究がなされた。

さらに以上の野外観測データは光化学大気汚染シミュレーションの検討に用いられた。

同時に特に光化学大気汚染中における硫酸塩、硝酸及び硝酸塩などの生成機構を知るための測定をも行った。

6 光化学大気汚染の反応シミュレーションに関する研究

光化学大気汚染を総合的に把握するため、またオキシダント規制戦略という行政目的のため、光化学大気汚染のシミュレーションの研究が要求されている。したがって本研究ではその一環として、精密素反応モデルに基づくスモッグチャンバー実験結果のシミュレーション、及び反応を簡略化したモデルによる野外観測値と計算値との比較を行った。

しかし、1.1節の最後にも述べたように光化学大気汚染予測モデルの作製は次の段階の問題として残されている。今後光化学大気汚染予測モデルを使用可能なものにするには、その反応モデルの定量的評価法を確立する必要がある。このような観点から、本研究ではまず、本報告書の第1章で述べられたチャンバー実験から導かれたオゾン生成に関する一般則、すなわちオゾン生成ポテンシャル、実効オゾン生成速度定数等の反応の一般化指標の妥当性を計算機シミュレーションによって理論的に確かめようとした。

光化学大気汚染予測モデルのサブモデルの一つとなる発生源モデルの中、従来特に不明確であった炭化水素の各発生源について、炭化水素組成比を決定し、また野外観測値やチャンバー実験値と比較することにより、従来の簡略型の光化学大気汚染モデルで以上の結果をどの程度説明できるかを調べた。

引用文献

- 1) Haagen-Smit, A. J. (1952) : Chemistry and physiology of Los Angeles smog. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342-1346.
- 2) Lieben, P. and B. Lubkert (1983) : *Environ. Int.*, **9**, 497-503.
- 3) 環境庁 (1983) : 昭和58年度公害の状況に関する年次報告、第101回国会提出、474p.
- 4) 文部省環境科学特別研究環境科学総合班 (1981) : “いわゆる光化学スモッグ事件” について、窒素酸化物対策に関する総合的検討班報告。環境科学研究報告書, B116-S409.
- 5) 大喜多敏一・太田幸男 (1980) : 湿性大気汚染 (酸性雨), 大気汚染の機構と解析。鈴木武夫編, 産業図書, 東京, 301p.
- 6) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会, 光化学共同解析委員会 (1978) : 関東地域光化学オキシダント広域解析調査。185p.
- 7) 中央公害対策審議会大気部会, 炭化水素に係る環境基準専門委員会 (1976) : 光化学オキシダント生成防止のための大気中炭化水素濃度の指針に関する報告。参考資料。

Ⅱ 研究成果の総括と意義

前節にも述べたように本特別研究は光化学スモッグチャンバー、エアロゾルチャンバー等を用いた室内実験、航空機等による環境大気中におけるオゾン等の調査、及び以上の研究結果を総合するシミュレーションより構成されている。

1 スモッグチャンバー実験

国立公害研究所のスモッグチャンバーを用いた研究では、炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応におけるオゾン生成に関して、炭化水素、窒素酸化物初期濃度及び光量、湿度などとオゾン生成量、オゾン生成速度との間の一般化された関係を確立することを目的として研究を進めてきた。研究はまず光化学スモッグのモデル反応系として重要なプロピレン(C_3H_6) - 窒素酸化物(NO_x) - 空気系に対するチャンバー実験から始められ、 NO_x 初期濃度一定のとき、生成する最大オゾン濃度のプロピレン初期濃度に対する依存性の解析から、炭化水素過剰領域、 NO_x 過剰領域という概念が提唱された。次にプロピレン初期濃度一定のとき生成する最大オゾン濃度が NO_x 初期濃度の平方根及び照射光強度の平方根に比例することが明らかにされ、それらを包括的に取り扱う一般化パラメーターとして $[O_3]_{ps}$ という量が導入された。 $[O_3]_{ps}$ という一般化パラメーターを用いることにより、炭化水素存在下でのオゾンの最大生成量は、「オゾン生成ポテンシャル」という反応指標で定量的に取り扱い得ることが提唱された。

一方オゾンの生成速度に関しては、オゾン生成速度はプロピレン初期濃度が一定のときは反応系中に存在するOHラジカル濃度に比例し、 NO_x 初期濃度一定のときはプロピレンの初期濃度に比例することが明らかとなった。これらの解析から、オゾンの生成速度に関しては、「実効オゾン生成速度定数」という反応指数を定義することによって、チャンバー実験の結果が一般化できることが提唱された。

次に、これらチャンバー実験の結果から純粋に実験的に導き出された、オゾン生成に関するパラメーター依存性、及び一般化指標が、素反応モデルに基づく計算機シミュレーションによって、理論的にも検証され得るかどうかを確かめてみた。本研究ではプロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系に対する反応モデルとして、素反応式158、分子種約90よりなるモデルを用い、アルゴリズムとしてはGear法によるCHEMKプログラムを用いた。計算の結果、チャンバー実験で見いだされたオゾンの最大生成量、及び生成速度と、プロピレン初期濃度、 NO_x 初期濃度、照射光強度などとの

解析的關係は計算機シミュレーションによってほとんど再現され、チャンバー実験の信頼性及び反応モデルの妥当性が共に高いことを実証することができた。同時に上に導き出された「オゾン生成ポテンシャル」、「実効オゾン生成速度定数」という反応指標が有効であることが検証された。さらに計算機シミュレーションでは、チャンバー実験が困難な炭化水素、窒素酸化物の初期濃度の組み合わせについての結果を予測することができるので、それらの結果を総合して、「オゾン生成ポテンシャル」、「実効オゾン生成速度定数」が $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0$ 比に対して、どのような依存性をもつかを表す一般化曲線を得ることができた。

これらの「オゾン生成ポテンシャル」、「実効オゾン生成速度定数」は個々の炭化水素について固有の反応指標と考えられる。そこで、次に、プロピレン以外の炭化水素、オレフィン、パラフィン、芳香族それぞれ代表的な数種類ずつについて、スモッグチャンバー実験を行い、それぞれの炭化水素の特性を明らかにした。いずれの炭化水素の場合にも、上のプロピレンに対して行われた解析方法を適用することができるが、例えばパラフィンの場合には、オレフィン、芳香族に比べて、オゾン生成速度定数は小さいが、オゾン生成ポテンシャルは大きいこと、芳香族では逆にオゾン生成速度定数は大きくともオゾン生成ポテンシャルは小さいことなど、それぞれの特徴が明らかとなった。これらのチャンバー実験の結果から、各種炭化水素について、その「オゾン生成ポテンシャル」及び「実効オゾン生成速度定数」が決定されたので、チャンバー実験の結果を定量的に一般化するという初期の目的は一応達せられたものと思われる。これらの結果は今後炭化水素混合系、環境大気的光照射実験の解析に役立つことが期待される。

2 加湿系のチャンバー実験

チャンバー実験において加湿した場合、生成オゾンの最大濃度は減少するが、生成速度は顕著に増加することがわかった。前者はチャンバー壁面における $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ の反応による NO_x の除去に、後者はチャンバー壁面における暗反応で生成する亜硝酸の光分解による OH ラジカルの供給に起因する。このような不均一反応はエアロゾル表面でもみられる可能性がある。

最近のいくつかの計算機シミュレーションにおいて、実験データを再現するために性格の明確でない未知のラジカル源が導入されている。未知ラジカル源の必要性は光化学大気汚染予測モデルのデータベースとしてのチャンバーデータの有用性を左右する重大な問題であるので、本研究では上に述べたプロピレン- NO_x の反応モデルに HONO 生成反応及びその他の水蒸気の関与する反応を付け加えた反応モデルを用いて計算機シミュレーションを行い、チャンバー内未知ラジカルについての評価を行った。計算の結果、実験初期において壁面で生成する 1.5ppb 内外の HONO の存在を仮定すれば、少なくともプロピレン系についてはそれ以外の未知ラジカル源を導入する必要のないことが示唆された。

またプロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応、及びオレフィン-オゾン-空気系の反応で加湿した場合、ギ酸の生成が増大することを見だし、これがオゾン-オレフィン反応に対する水蒸気効

果であることを明らかにし、大気中で既に検出されているギ酸の成因について一つの解釈を与えた。更にこの系でのギ酸生成機構をほぼ明らかにした。

3 プロピレングリコール1,2-ジナイトレート(PGDN)の検出, 同定とNO₃-オレフィン反応機構

プロピレン-NO_x-空気系の光酸化反応によって、O₃以外にHCHO, CH₃CHO, HCOOH, CO, CO₂, PAN, HNO₃, N₂O₅, プロピレングリコール1,2-ジナイトレート(PGDN)が同定された。PGDNは今回の実験で新たに見いだされた物質であり、光酸化反応の場合にも暗反応の場合にもPGDNはNO₃ラジカルとプロピレンとの反応で生成するものと思われる。

前記の反応モデルによる計算機シミュレーションでは、オキシダントとしてオゾン、PAN以外に、H₂O₂とヒドロキシプロピルヒドロペルオキシドが、硝酸エステルとしてPGDN以外にヒドロキシプロピルナイトレートがより重要な生成物であることが予測された。

4 ラジカル中間体の検出と素反応の研究

本研究ではラジカル中間体の直接検出とこれに基づく絶対反応速度定数の測定を目的として、光イオン化質量分析法、レーザー誘起けい光法による実験を行った。光イオン化質量分析法ではメチルラジカル、プロピルラジカル、イソブチルラジカル、シクロペンチルラジカル、シクロヘキシルラジカル、ホルミルラジカル、アセチルラジカル、エタノールラジカル等が検出され、これらのラジカルと酸素原子、酸素分子との反応の経路、反応速度定数が研究された。さらにこの装置を用いて酸素原子とプロパン、イソブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、エタノール、ケテン類等との素反応について研究し、それらの絶対反応速度定数が決定された。

レーザー誘起けい光法を用いた実験ではメトキシラジカル、エトキシラジカル、ビノキシラジカルのレーザー誘起けい光を得ることに初めて成功し、従来ほとんど知られていなかったこれらラジカル類の分光学的性質を明らかにした。これによって光化学反応のモデル化に必要なこれらラジカルとNO, O₂等との絶対反応速度定数測定への道が開かれ、その後レーザー誘起けい光法による実際の測定が報告されている。

5 シクロアルカン類の光酸化反応機構

NO_x-水-空気系での炭化水素の光酸化反応とその生成物分析は、光化学大気汚染現象解明のためのモデル実験としてよく用いられてきた方法である。この方法を用いてこれまでにアルカン類、アルケン類、芳香族炭化水素の光酸化反応生成物の研究が行われてきた。今回はこれまであまり研究が行われなかった環状飽和炭化水素(シクロアルカン)に関するNO-水-空気系での光酸化反応の研究を行った。実験の結果通常反応経路から生成の期待されるシクロヘキサノン、シクロアルキルナイトレートの収率が比較的lowく、これら以外の生成物として、ホルムアルデヒド、ギ酸、アセ

チレンが生成されることがわかった。それ以外に大量のカルボニル化合物が生成されたが、これらのカルボニル化合物は、シクロアルカン類が酸化される途中で環の開裂が起こり、そのフラグメントから生成するジカルボニル化合物と考えられる。シクロアルカン類の大気中酸化反応による環の開裂は初めて見いだされた事実で、その反応機構について考察を行った。

6 チオール類及びスルフィド類の光酸化

スモッグチャンバーを用い、有機硫黄化合物-NO-空気系の光化学反応実験を行い、チオール類、スルフィド類、ジメチルジスルフィドの空気中における光酸化反応を調べた。主な含硫黄生成物はSO₂及びスルホン酸であり、その収率はそれぞれ21~54%、30~60%であった。硫酸の収率はいずれの場合も2%以下であった。反応の第1段階は、S原子へのOHの付加で進む可能性が高い。またCH₃S、CH₃SOH中間体とO₂との反応が最終生成物のSO₂、スルホン酸を生成するものと思われる。

現在、海面等より発生する硫化メチル等の有機硫黄化合物が対流圏内の硫黄化合物の循環に対して重要な役割を果たしていることが認められつつあるが、従来有機硫黄化合物よりSO₂への変換率を100%とすると、有機硫黄化合物の推定発生量とSO₂濃度の関係に矛盾がみられた。有機硫黄化合物よりSO₂への変換率が100%よりかなり小さいという本実験結果はその矛盾を解消するものと思われる。

7 オレフィン-NO_x-SO₂-空気系における光酸化による硫酸エアロゾル生成

エアロゾルチャンバーを用いて標題の反応による硫酸エアロゾル生成を研究した。その結果、SO₂より硫酸への変換には従来提唱されているOH+SO₂+M→HOSO₂+M (1)及びオゾン-オレフィン反応によって生成するCriegee中間体RCHOとSO₂の反応RCHO+SO₂→RCHO+SO₃の両者が重要であることが確認された。一般にオゾン-オレフィン反応が速いときには反応(1)の寄与が小さく、遅いときには寄与が大きい。競争反応法を用いて、反応(1)の速度定数k₁=(1.22±0.13)×10⁻¹²cm³molec⁻¹s⁻¹という値が得られ、Calvertらの推定値と一致した。

粒子生成に対する湿度効果について、気相反応については水分子との反応でCriegee中間体が失われ、それだけSO₂の酸化が抑制されるという形で作用する。他方粒子生成・成長過程に対する湿度の影響は、上記のように水分子により気相からのH₂SO₄の供給が抑制される効果と、水蒸気の凝縮が粒子成長をうながす効果とがきつ抗してやや複雑なものとなる。

生成したエアロゾルの平均粒径は0.04~0.13μmで、粒径分布はSO₂濃度が低いときは二山型、高いときは一山型となった。エアロゾル総体積濃度の増加速度の最大値の順序がオゾン-オレフィン反応速度の順序と一致することより、エアロゾル生成がオゾン-オレフィン反応によってもたらされるという予想が裏付けられた。反応によって生成したエアロゾルの大半はSO₄²⁻であり、その他少量のNO₃⁻、有機酸が含まれている。

8 分子会合体（クラスター）生成過程

ガスが会合してエアロゾルの生成される初期過程の研究の一端として、気体を断熱膨張冷却して分子会合体をアルゴン、CO₂、メタノール、キセノンについて調べたところ、それぞれ 17, 24, 5, 2 量体まで観測された。アルゴンについて 2 量体、単量体の強度比 (I_d/I_m) とガスの押し出し圧 P_0 との間には Knuth の単原子分子についての sudden freeze モデルより導かれる関係式と一致する関係が得られた。(CO₂)₂ の生成も準安定 2 量体を經由する機構で説明できることが分かった。 I_d/I_m の P_0 依存性がアルゴンの場合よりも大きくなる理由は、二量体生成反応 $A + A \rightleftharpoons A_2$ の平衡定数 K_d の温度依存性に起因することが明らかになった。

9 航空機を用いたオゾン生成を中心とした光化学二次汚染物質の

三次元分布に関する研究

1978年より1982年の夏にかけて、航空機に測定器を搭載して関東地方上空におけるオゾン生成を中心とした光化学スモッグの野外調査を行った。本研究結果と従来の調査結果を総合して、首都圏域を中心とした夏季の主な光化学大気汚染の構造について次のような輪郭を描くことができた。

関東地域において、夏型の気圧配置で気圧傾度が弱い場合、相模湾、東京湾、鹿島灘の海陸風循環と 2 種の山谷風循環が卓越し、これらの局地風循環により、首都圏域で排出された一次汚染物質は、日中には光化学反応を起こしつつ内陸に輸送され、夜間には内陸より海上に向けて運搬される。海陸層内においてオゾン濃度の最大値は高さ 500~800m で観測される。これは地上付近で NO が発生するため、NO との反応によって下層ではオゾン濃度が減少するためと考えられる。局地風循環が 1 日以上にわたり継続するとき、首都圏上空において、早朝から午前中にかけて、前日に生成された 100ppb 以上のオゾンがしばしば観測された。これは、前日に生成され内陸に輸送された光化学オゾンが、陸風により首都圏上空に再び輸送されるためである。特に早朝には強い温度逆転層が 300m 以下の高度に存在することが多く、オゾンを破壊する NO の上空への拡散が妨げられるためでもある。日中になると逆転層が解消し、混合層が発達するため、上空に存在する前日につくられたオゾンは、下層の一次、二次汚染物質と混合反応し、さらに高濃度のオゾンが生成される。以上の局地風循環が卓越するときの関東地方における光化学大気汚染現象の範囲は水平方向約 100km、高さ方向 2~3 km であり、場合によっては 3~4 日間継続することもある。地衡風速が 7 m/s 以上の一般風が卓越する場合には、首都圏域から排出された汚染物質は、長距離輸送せられ、山梨県、群馬県、栃木県、長野県などの関東内陸部や、静岡県東部の地域に光化学大気汚染をもたらす。

環境大気中における光化学反応過程を解明する目的で、ラグランジュ的観測システムを構成した。このシステムは、地上風、地上汚染濃度観測システム、上層風観測システム、上空の気象、汚染物質の観測システム、以上のデータを観測本部においてオンライン処理するシステムから成っている。以上のシステムを用いて炭化水素濃度等を測定し、海上に輸送された汚染空気中の炭化水素成分濃度比を移流時間に対してプロットし、その傾きから既知の反応速度定数と平均オゾン濃度を用いて

OH ラジカルの濃度を求め、 $(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-7}$ ppm の値を得た。海上での炭化水素濃度の減少は反応と拡散の両者で決定されるとし、実測値より上記の OH との反応による減少分を差し引いた結果、大気中の炭化水素の拡散希釈率として約 $20\% \text{h}^{-1}$ の値を得た。

10 大気エアロゾル中の硫酸塩、硝酸塩の測定

大気中に排出された SO_2 、 NO_x は均一気相光化学反応や不均一反応により硫酸塩、硝酸塩に変換される。これら硫酸塩、硝酸塩は粒子状物質として大気中に浮遊し、人体への悪影響や視程障害の原因物質となっている。また、硫酸ミストや硝酸ガスは酸性雨を生成して生態系を酸性化する可能性がある。大気中における SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等の光化学反応により生成される二次エアロゾル成分を測定し、その挙動を調べた。エアロゾル粒子はポリテトラフルオロエチレン紙上に 5～30 分間隔で連続捕集し、水溶液で抽出後、イオンクロマトグラフ分析を行った。

関東における観測より、夏期日中には SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度がオゾン濃度と同時に高くなることがあり、最高濃度が SO_4^{2-} 、 NO_3^- とともに $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることがあったが、このときは光化学反応によりこれらのエアロゾルが生成されたものであろう。他方ナイロン管を用いて硝酸ガスを除去後、ポリアミドろ紙にエアロゾル粒子を捕集したものと、ナイロン管を用いないでガスとエアロゾルの両者を捕集したものととの差から硝酸ガス、硝酸塩粒子を分別して定量した。前者対後者の比は日中高温時に大きくなることを見いだされ、硝酸の最高濃度は 7 ppb 以上であった。なお SO_2 濃度は 1～8 ppb であった。

航空機観測により求められた OH 濃度を用いて反応 $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ に基づく NO_2 の減衰速度（又は硝酸ガスの生成速度）を 0.19h^{-1} と推定し、この値は観測値 0.16h^{-1} とよく一致し、光化学大気汚染中において NO_2 より硝酸への変換が早いことが分かったが、他方エアロゾル中の硝酸塩の生成速度は 0.005h^{-1} であって、非常に遅かった。夏の夜間特に高湿度時に SO_4^{2-} 、 NO_3^- が増加することがあったが、その原因はよく分からない。

筑波、八丈島、名古屋市南東海上上空における冬期の調査では、 NO_3^- $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、 SO_4^{2-} $2 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。アンモニアガスをリン酸含浸ろ紙で測定したが、夏には特徴的な日変化がみられなかった。

11 光化学シミュレーションモデルの検討

第 1 節でも述べたようにプロピレン系についての光化学スモッグチャンバー実験の結果は 150 程度の素反応を用いた計算機シミュレーションによってほとんど再現された。しかしこのような多数の素反応式はチャンバー実験の検証には使用可能でも、大気中の光化学シミュレーションにはより反応式を簡単にしたモデルが望まれる。

第 1 章でも述べたように、本研究の連続として反応モデル、気象・拡散モデル、発生源モデルを総合した光化学大気汚染予測モデルの作製を目指しているが、本研究では手ははじめとして従来の簡

易モデルの一例としてのCBM-Ⅲモデルの特性について検討を行った。

その一例として昭和57年7月22日、23日に首都圏上空で採取した炭化水素の組成データを用いてCBM-Ⅲモデルに基づく NO_x -非メタン炭化水素(NMHC)-オゾンの等濃度曲線を作成したところ、得られた曲線はNMHC (ppmc) / NO_x (ppm) 比が10を境に、10以上では炭化水素過剰領域を、10以下では NO_x 過剰領域を形成していることがわかった。他方例えば移動用スモッグチャンバーによる環境大気の光照射実験(Ⅲ-1章の引用文献(6)、昭和57年度報告、又は文献(8)参照)ではNMHC (ppmc) / NO_x (ppm) 比が ≥ 6 で炭化水素過剰領域に入っており、CBM-Ⅲモデルのひとつの特性として今後検討が必要である。

また本研究では NO_x に比して不確定部分が多かった炭化水素の発生源の中、自動車排ガス、ガソリン蒸気、石油化学、石油精製、塗料、溶剤などの主要発生源について従来の測定データをとりまとめて各発生源からの炭化水素組成を決定し、今後の光化学大気汚染予測モデル開発の一助とした。

12 オゾン生成に対する炭化水素及び窒素酸化物の役割と排出抑制効果の予測

光化学大気汚染中のオゾンの直接的生因物質は NO_2 であり、炭化水素が全く存在しないと仮定しても、例えば0.1ppmの NO_2 からは約0.03ppmのオゾンが生成される。一方、炭化水素その他の有機化合物は、大気中で主としてOHラジカルと反応して過酸化ラジカルを供給することにより、NOから NO_2 への転換を促進し、オゾンの生成を著しく加速する役割を担っている。

光化学大気汚染中のオゾン生成については $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比で特徴づけることができる。 $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比の大きいところ(炭化水素過剰領域)では、オゾンの最大生成量はほぼ $[\text{NO}_x]_0^{1/2}$ に比例して増加し、オゾンの生成速度は $[\text{NMHC}]_0$ に比例して増加する。この領域においては $[\text{NO}_x]_0$ を減少させると、オゾン生成の誘導期が短縮し、オゾン生成濃度の立ち上がりを速める場合があるが、最終的に生成するオゾン濃度は確実に減少する。一方、 $[\text{NMHC}]_0$ を減少させるとオゾンの生成速度は確実に減少するが、長時間光照射後に最終的に生成するオゾン濃度はほとんど変化しない。

他方、 $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比の小さいところ(NO_x 過剰領域)では、オゾンの最大生成量はほぼ $[\text{NMHC}]_0^{1/2}$ に比例して増加し、オゾン生成速度は $[\text{NMHC}]_0$ とともに増加する。この領域においては一般にオゾン生成の誘導期が長く、 $[\text{NO}_x]_0$ を減少させるとオゾン誘導期が短縮することにより、一定照射時間内のオゾン濃度の増加がもたらされる。一方、 $[\text{NMHC}]_0$ を減少させると、オゾンの生成速度とともに最終的に生成するオゾンの最大濃度も確実に減少する。

移動用チャンバー車によって調査された典型的な環境大気では $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0 \geq 6$ で炭化水素過剰領域に入る。採取された環境大気汚染試料の内、都市の汚染大気を代表すると思われるものは大部分炭化水素過剰領域にあり、一部が炭化水素過剰から窒素酸化物過剰へ移行する中間的領域にある。

オゾンの等濃度曲線の形及び、数値の絶対値は一般に、チャンバー壁面での O_3 , NO_x の減衰、光照射に用いられる紫外線のスペクトル分布、光照射を継続する時間、また、光照射を一定強度で行うか、変化させるか等によって大きく影響を受ける。また、特にある一定光照射時間（例えば6時間）内でのオゾンの最大濃度の等濃度曲線の形は、初期 NO_x 中の NO , NO_2 の比率、初期 NMHC 中の有機化合物の組成によって影響を受ける。したがって、現在各種のチャンバー調査で得られている等濃度曲線から直ちにオキシダントの環境基準を達成するのに必要な窒素酸化物、非メタン炭化水素の環境濃度値を確定することは不可能である。しかしながら本報告書で明らかにされたチャンバー調査、研究の成果から、オゾン規制戦略に関して次のような議論が可能と思われる。

大部分の都市大気が炭化水素過剰領域にあることから、発生源付近の地域にあってはオゾンの平均濃度は炭化水素のオゾン生成速度に対する影響をより強く受ける。したがって、これらの地域に対しては炭化水素の排出抑制がオゾン濃度のてい減に極めて有効であると考えられる。他方窒素酸化物、特に NO の排出の抑制はオゾンの立ち上がりを早くする効果と、最終的に生成するオゾン濃度を低下させる効果とが相反する方向に作用するため、発生源近傍地域の平均オゾン濃度に対する影響は複雑で、炭化水素の排出抑制に比べて明解な予測は困難である。これに対し発生源地域から隔たった風下地域においては反応時間が十分に与えられるため、炭化水素過剰領域におけるオゾンの最高濃度は主として窒素酸化物の初期濃度によって左右される。したがってこれらの地域に対しては窒素酸化物の排出抑制がオゾンの最高濃度のてい減に極めて有効であると考えられる。しかしこれらの地域に対しても気象条件、日照などの影響で発生源地域からの移流時間内に反応が十分完結しない場合には炭化水素濃度の減少によるオゾン生成速度の減少がオゾン濃度の低下をもたらす可能性は容易に予測される。すなわち発生源から隔たった風下地域のオゾン濃度の低減には窒素酸化物の排出抑制がより有効であるが、炭化水素の排出抑制も同様にオゾン濃度を低減させる方向に働くものと結論される。

実際の環境大気中において、早朝の初期汚染気塊に更に一次汚染物の添加が行われる。その添加時間によって影響が異なるが、上の定性的結論は変化しないものと考えてよからう。これらの影響をより正確に取り込み、炭化水素、窒素酸化物の排出抑制がオゾン濃度に及ぼす影響をより定量的に議論するためには、今後本報告書に述べられたチャンバー調査、研究の結果と気象要素とを統合した計算機シミュレーションの手法を開発する必要があるものと思われる。そのような光化学大気汚染予測モデルの開発は引き続き現在遂行中の特別研究の中で取りあげられている。

Ⅲ 研究成果の概要

1 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究*

1.1 研究の背景と目的

前章に述べられたスモッグチャンバー実験のいくつかの目的の中で、オゾン（オキシダント）生成機構の研究、言い換えればオゾン生成と各種反応パラメーターとの関係を確立するための研究は、チャンバー実験としては最も古くから研究されているもので、1960年代に既に、窒素酸化物と炭化水素の初期濃度をそれぞれ縦軸、横軸にとってオゾンの最大生成濃度の等濃度点を結ぶ、いわゆる「オゾンの等濃度曲線」が提唱されている¹⁾。しかし光化学スモッグ反応におけるオゾンの生成濃度は一般に、炭化水素、窒素酸化物の初期濃度、照射光強度などとの間に簡単な比例関係が成立しないため、オゾン生成に関する実験はスモッグチャンバー実験としては最も精度を要し、また解析の困難な問題でもあった。この点で、1960-1970年代前半のチャンバー実験は、チャンバーシステムそのものの性能及び測定機器の性能が低かったために実験精度が低く、オゾン生成に関する実験データの大部分は実際の汚染大気よりはるかに高濃度領域でしか得られず、しかもそれら実験データの解釈はほとんどが定性的傾向の議論にとどまり、実験結果が定量的に普遍化されないという大きな欠点があった²⁾。

しかし光化学スモッグ反応におけるオゾン生成機構の解明は、チャンバー実験のデータを光化学スモッグの抑止対策の科学的ベースとして意味あるものにするためには、避けて通ることのできない必須のステップである。そこで1970年代の後半になると、チャンバー実験の精度の向上を図るため、従来になかった新しい型のスモッグチャンバーが建設されるようになった。ひとつは真空排気型のチャンバーで、米国ではカリフォルニア大学に³⁾、我が国では国立公害研究所にこの型のスモッグチャンバーが建設され（1977年）⁴⁾、本研究で使用された。もうひとつは大容量の屋外チャンバーで、これは米国のノースカロライナに建設されている⁵⁾。これら新しい型のスモッグチャンバーは、

執筆担当：秋元 肇（大気環境部）

*本研究成果のさらに詳しい内容については以下の報告書を参照のこと。

- (1) 「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」昭和52年度中間報告、国立公害研究所研究報告、第4号、R-4-'78、1978年8月。
- (2) 「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」昭和53年度中間報告、国立公害研究所研究報告、第9号、R-9-'79、1979年8月。
- (3) 「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55年～57年度特別研究報告（第1分冊）、国立公害研究所研究報告、第59号、R-59-'84、1984年3月。

いずれも従来のチャンバー実験の最大の問題点であったチャンバー壁の汚れによる実験誤差をできるだけ取り除くことに主眼が置かれており、その結果、最近では従来実験が困難であった実際の環境濃度と同程度の低濃度領域でも、信頼性の高いデータが得られるようになった。

光化学スモッグ反応の解明は、これら高精度のチャンバー実験の結果と、素反応理論に基づく反応解析とにより、最近大きな前進がみられている。理論面では、次節にさらに詳しく述べられるように、光化学スモッグ反応に対して OH ラジカルを連鎖キャリアとする連鎖反応機構がほぼ確立され、本研究のオゾン生成データの解析もこの理論に基づいてなされている。

光化学スモッグ現象におけるオゾン（オキシダント）対策を科学的に意味あるものにするための第一歩は、スモッグチャンバー実験によってオゾン生成に対する炭化水素、窒素酸化物の役割を一般的に明らかにして、それら各々の一次汚染物質の排出を削減することの意味を「定性的」に明らかにすることである。次のステップとしては更にこれらスモッグチャンバー実験データをもとにした「反応モデル」を、フィールド観測等をもとにした「気象・拡散モデル」及び「発生源モデル」に結びつけて、光化学大気汚染予測モデルを作製し、炭化水素、窒素酸化物をどの地域でどの位削減すれば、オゾン（オキシダント）がどの地域でどの位減少することが期待されるかを「定量的」に予測することであろう。本研究で目的としたのは、これらの内の第一ステップであり、第二ステップについてはなお今後の問題として残されている。

具体的には本研究においては、まず炭化水素-窒素酸化物系の光化学反応におけるオゾン生成に関して、炭化水素、窒素酸化物初期濃度及び紫外線強度とオゾン生成速度、最大オゾン生成濃度との間の一般化された関係を確立することを目的に研究が進められた。またオゾン生成に対する湿度の影響及びその理由を明らかにするための実験が行われた。さらに本研究では、ここで提案されたオゾン生成速度、最大オゾン濃度に関する一般化パラメーターの数値を大気中に存在する主な炭化水素十数種類について決定し、これをもとに炭化水素混合系に対する解析手法の確立を試みた。スモッグチャンバーを用いた本研究の最終目的としては、実際の環境汚染大気のスモッグ実験を行い、その光化学反応性を上の一般化パラメーターで数値化し、さらにこの数値と試料中の炭化水素（有機化合物）組成との対応を明らかにすることにおいた。

環境汚染大気の光照射実験は、スモッグチャンバー実験としては特異な位置を占めており、実際のフィールド観測と室内実験とを結ぶものとして重要である。この点では我が国のスモッグチャンバー研究は、従来移動用スモッグチャンバー車（環境庁委託、日本環境衛生センター）⁶⁾をはじめ、東京都公害研究所⁷⁾などで採取された環境大気的光照射実験が数多く系統的に行われてきたのが大きな特徴である。特に東京都公害研究所では光強度変化実験、汚染物質の中途添加実験などが行われ^{7,8)}、移動スモッグチャンバー車では本研究で提唱された一般化パラメーター解析を数多くの実験について適用し、環境大気的光化学反応性の特徴を明らかにしている^{6,8)}。

一方、比較的最近の海外のスモッグチャンバー研究としては、米国カリフォルニア大学リバーサイド分校の真空排気型及び常圧型チャンバー、ノースカロライナ大学の屋外チャンバー、ミシガン

大学の円筒型流通式チャンバー、オーストラリア CSIRO の屋外チャンバー等を用いたものが、ある程度まとまった成果を発表している。カリフォルニア大学では特に各種炭化水素の OH ラジカルとの速度定数 k_{OH} の決定が行われ、 k_{OH} に基づく炭化水素の光化学反応性の 5 段階評価が提唱された⁹⁾。後にみるように、本研究で提唱された「実効オゾン生成速度定数」、 k_e と k_{OH} との間には一般に良い平行関係があることがわかった。カリフォルニア大学のチャンバーではその他光化学オゾン生成に対する温度¹⁰⁾ 及び照射光波長分布¹¹⁾ の影響などが調べられ、一般に温度はオゾン生成速度に対しては顕著な促進作用があるが最大生成濃度には余り影響を与えないこと、また照射光の短波長成分が増すと、オゾン生成速度、最大生成濃度が共に増大することなどが確認されている。ノースカロライナ大学の屋外チャンバーでは、オゾン抑止戦略に密接した実験として、2 日間以上にわたる自然光の連続照射実験¹²⁾、前日の残存汚染空气中に炭化水素と窒素酸化物を添加した光照射実験¹³⁾ などが行われ、一般に前日の残存汚染物への共存が翌日の光化学オゾンの生成を促進することが明らかにされた。最近ではカリフォルニア大学及びノースカロライナ大学のスモッグチャンバーデータは光化学予測モデルのための「反応モデル」のデータベースとして主に活用されている¹⁴⁾。

ミシガン大学の流通式チャンバーではシクロヘキセン- NO_x 系の光照射による最大オゾン濃度をその光定常濃度を用いて無次元化表示することを試みており¹⁵⁾、本研究における「オゾン生成ポテンシャル」という無次元一般化パラメーターの提唱はこの研究の発展ともいえる。またオーストラリア CSIRO の屋外チャンバーでは、多数の炭化水素について OH ラジカルとの反応に基づく相対反応速度を測定し、これに基づく発生源別光化学反応性と発生源強度とから、シドニー市内大気的光化学反応性に対する発生源別の寄与率の見積もりを行っている¹⁶⁾。

これら国内、国外のスモッグチャンバー調査の最近の結果については環境庁光化学大気汚染対策検討会・反応機構分科会でまとめられた「光化学スモッグチャンバー調査の現状と課題」⁸⁾ にさらに詳しく述べられている。

1. 2 研究成果

1.2.1 オゾン生成パラメーターの分離

光化学スモッグ反応におけるオゾン生成の経時パターンは、図1.1に典型的にみられるように一般に、「誘導期」、「生成期」、「停止期」と仮りに名付けられる三つのフェーズから成っていることがわかる。ここで「誘導期」は3.2節で詳しく述べられる OH 連鎖反応が十分起こる以前のラジカル濃度が徐々に増加している段階、「生成期」は OH ラジカル濃度が高くなり連鎖反応が最も盛んに起こっている段階、そして「停止期」はオゾン生成のもととなる窒素酸化物がほぼ消費され尽くしてオゾン生成が実質的にほとんど停止した状態に対応する。

従来のスモッグチャンバーによるオゾン生成の解析では、この三つのフェーズを必ずしも分離せずに、例えば光照射開始後 8 時間後の最大オゾン濃度といったパラメーターでオゾンの等濃度曲線

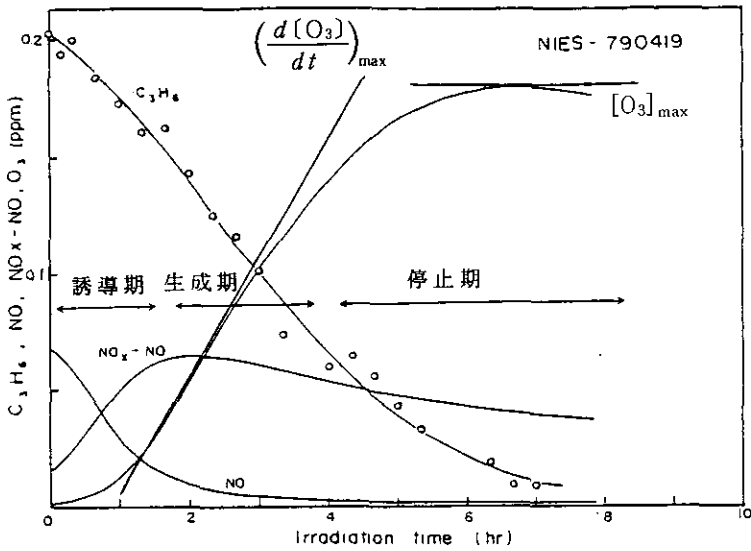


図 1.1 光化学オゾン生成経時変化の一例

$[C_3H_6]_0 = 0.2$, $[NO]_0 = 0.066$, $[NO_2]_0 = 0.017$ ppm. R. H. = 47%, 30°C.

を議論したため、オゾン濃度の絶対値のみならず、初期濃度比や炭化水素の種類を変えたときの最大オゾン濃度の相対値が光照射強度、チャンパー特性などで大きく変化し、その物理的意義が明確でなかった。そこで本研究では、これら三つのフェーズを分離し、「生成期」における最大オゾン生成速度（図1.1のオゾン生成曲線の最大こう配）及び十分長時間光照射を行った後の究極の最大オゾン濃度とに分けて解析を行った。「誘導期」に関しては特に数値的な解析は行わなかったが、加湿した場合 NO_2 と H_2O との不均一反応で亜硝酸（HONO）が生成し、その光分解で OH ラジカルが供給されるため、「誘導期」が短縮されることが明らかとなった。なお、この問題は3.3節でさらに詳しく述べられる。

1.2.2 最大オゾン生成濃度の解析^{17,18)}

(1) 炭化水素初期濃度依存性

照射光量一定、窒素酸化物初期濃度一定の条件下で、炭化水素濃度を変化させると、一般に $[O_3]_{max}$ は最初炭化水素濃度とともに増加するが、ある程度以上 $[HC]_0$ が増加すると $[O_3]_{max}$ はそれ以上あまり増加せず $[HC]_0$ によらず一定となる。プロピレン- NO_x 系に対する例を図1.2に示す。 $[O_3]_{max}$ が $[HC]_0$ によらずほぼ一定となる領域は、図にみられるように $[NO_x]_0$ によって異なるが、 $[HC]_0/[NO_x]_0$ 比に対しては各炭化水素についてほぼ一定で、この領域を $[O_3]_{max}$ からみた炭化水素過剰領域と呼ぶことにする。

(2) 窒素酸化物初期濃度依存性

上と逆に照射光強度一定、炭化水素初期濃度一定の条件下で、窒素酸化物初期濃度を変化させる

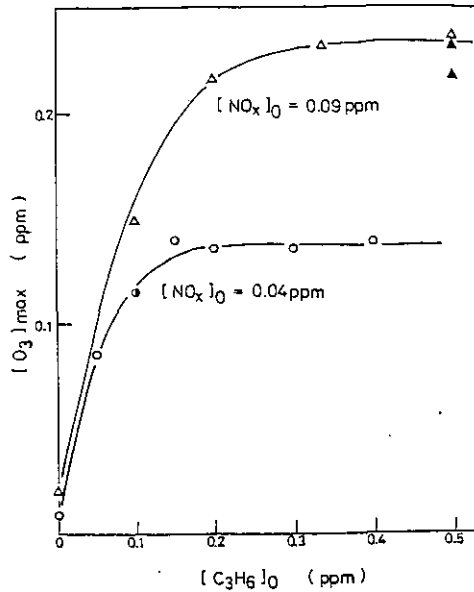


図 1.2 $[\text{NO}_x]_0$ 一定のときの $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ に対する変化
 NO_x の初期組成, 主として NO_2 (○, △), NO , NO_2 約半々 (●), 主として NO (▲).

と一般に、炭化水素過剰領域においては $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は $[\text{NO}_x]_0$ とともに単調に増加するが、その依存性は一次より小さく、ほぼ $\sqrt{[\text{NO}_x]_0}$ に比例することがわかった。トルエンについての例を図 1.3 に示す。図 1.3 は $[\text{HC}]_0 = 0.5 \text{ ppm}$ に対するものであるが、 $[\text{HC}]_0 / [\text{NO}_x]_0$ が炭化水素ごとに決まるある値以上の炭化水素過剰領域に入っている限り $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は $[\text{NO}_x]_0$ のみに依存し、 $[\text{HC}]_0$ には依存しない。

これに対し、炭化水素過剰領域からはずれて $[\text{NO}_x]_0$ を増加させると $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ はもはや $[\text{NO}_x]_0$ とともに増加せず、 $[\text{NO}_x]_0$ を増加させても $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は一定、ないしは多少減少の傾向がみられる。しかしこのような NO_x 過剰領域ではオゾン濃度が最大値に達するまでの時間が非常に長くなり、本研究の定義による $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ を実験的に決めるのは困難になる。なお後にみるように実際の環境大気はほぼ炭化水素過剰領域にあることがわかった。

(3) 照射光強度依存性

炭化水素初期濃度、窒素酸化物初期濃度を共に一定に保ち、照射光強度 k_1 を変化させると、 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は $\sqrt{k_1}$ に比例して増加することがわかった。トルエン- NO_x 系に対する例を図 1.4 に示したがこの関係は炭化水素の種類によらず成立することがわかった。

(4) オゾン生成ポテンシャル

上にみたように NO_x -空気系に炭化水素が添加されることによりオゾン生成量は増加し、 $[\text{NO}_x]_0$, k_1 の値で決められるある一定値に到達することがわかったが、炭化水素の種類によって決まってくるこの最大オゾン生成濃度を一般的に指標化するため、本研究では次のような考え方に従って「オ

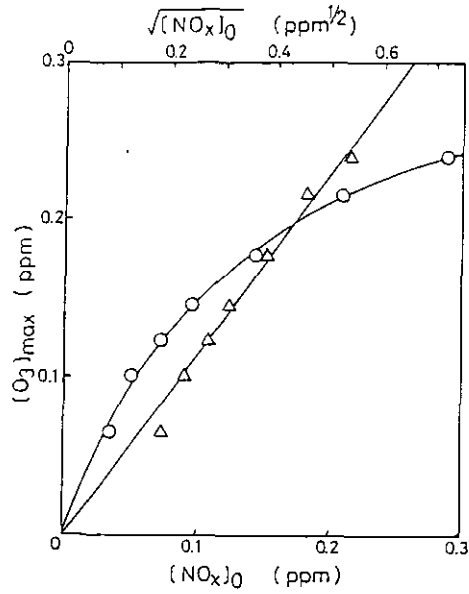


図 1.3 トルエン- NO_x -加湿空気系における最大オゾン濃度の NO_x 初期濃度依存性
 $[\text{HC}]_0 = 0.5 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.26 \text{ min}^{-1}$.

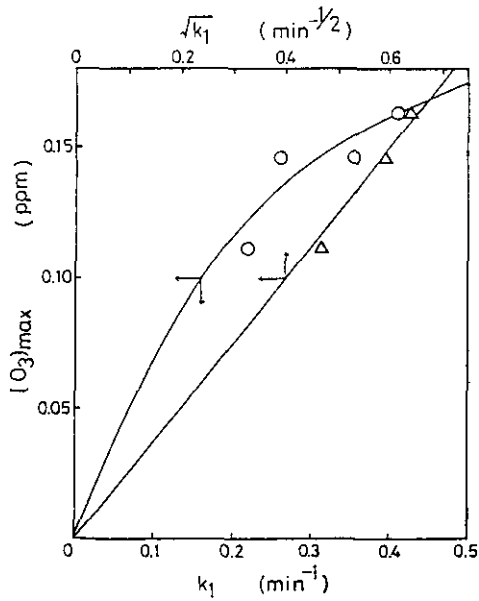


図 1.4 トルエン- NO_x -加湿空気系における最大オゾン濃度の照射光強度 k_1 依存性
 $[\text{HC}]_0 = 0.5 \text{ ppm}$, $[\text{NO}_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$.

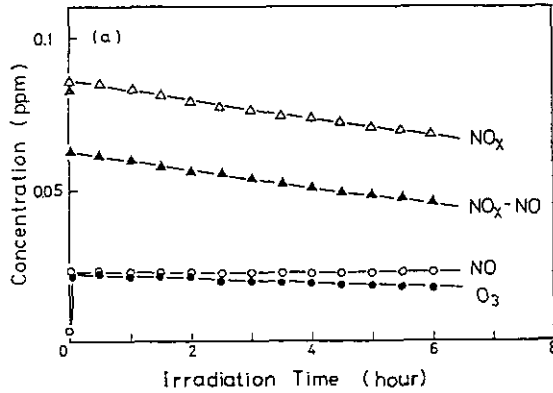


図1.5 NO₂-乾燥空気系光照射実験における経時変化
 $[\text{NO}_2]_0 = 0.1 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.25 \text{ min}^{-1}$.

「オゾン生成ポテンシャル」という一般化された無次元パラメーターを導入した。

図1.5はNO₂-空気系に光照射を行ったときのNO, O₃, NO₂ (=NO_x-NO)の経時変化を示したものである。図にみられるように炭化水素が全く存在しない場合にもNO₂-空気系に紫外光が照射されることにより少量のオゾンが生成するが、この場合光照射開始後1~2分でNO, O₃, NO₂は光定常濃度に達し、その後光照射を続けてもそれらの濃度はほぼ一定に保たれる。図中のNO_x及びNO₂ (=NO_x-NO)のゆっくりした減衰は主としてNO₂の壁面吸着の影響である。

図1.5の反応過程は簡単に



で記述され、このときのO₃の光定常濃度、[O₃]_{ps}は、

$$[\text{O}_3]_{\text{ps}} = \frac{-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1k_2[\text{NO}_2]_0}}{2k_2} \quad (1.4)$$

で表される。[NO₂]₀に対して [O₃]_{ps}が小さい場合には式(1.4)は

$$[\text{O}_3]_{\text{ps}} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} [\text{NO}_2]_0 \quad (1.5)$$

で近似され、オゾンの光定常濃度は $\sqrt{[\text{NO}_2]_0}$ 及び $\sqrt{k_1}$ に比例することがわかる。

ここで炭化水素過剰領域における $[\text{O}_3]_{\max}$ が近似的に $\sqrt{[\text{NO}_x]_0}$ 及び $\sqrt{k_1}$ に比例する (図 1.3, 1.4 参照) ことは、炭化水素存在下における $[\text{O}_3]_{\max}$ が、 $[\text{NO}_x]_0$ 及び k_1 に対して炭化水素の存在しないときの $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ と同一の依存性をもっていることを意味しており、 $[\text{O}_3]_{\max}$ が $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ に比例する量であることを示唆している。すなわち、

$$[\text{O}_3]_{\max} = P \cdot [\text{O}_3]_{\text{ps}} \quad (1.6)$$

ここで比例定数 P は炭化水素が十分存在するとき、炭化水素が存在しないときの何倍のオゾンが生成するかを表す反応指標で、これを「オゾン生成ポテンシャル」と呼ぶことにする。式 (1.6) のプロットの傾き、あるいは個別データから

$$P = \frac{[\text{O}_3]_{\max}}{[\text{O}_3]_{\text{ps}}} \quad (1.7)$$

を用いてオゾン生成ポテンシャルの値を求めることにより、一般に NO_x 初期濃度及び照射光強度の異なるチャンバー実験のデータを直接定量的に比較することができる。ここで式 (1.6), (1.7) における $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の算出に当たっては式 (1.4) の $[\text{NO}_2]_0$ の代わりに $[\text{NO}_x]_0$ を使用する。すなわち、

$$[\text{O}_3]_{\text{ps}} = \frac{-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1k_2[\text{NO}_x]_0}}{2k_2} \quad (1.8)$$

(5) 最大オゾンの一般化等濃度曲線

オレフィン系炭化水素、パラフィン系炭化水素、芳香族炭化水素の代表例としてプロピレン、 n -ペンタン、トルエンについて、種々の実験条件下において得られた $[\text{O}_3]_{\max}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ を $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ に対してプロットすると図 1.6, 1.7, 1.8 が得られた。図中の○印は炭化水素初期濃度変化実験、□は NO_x 初期濃度変化実験、△は照射光強度変化実験のデータであるが、これらはいずれも一本の曲線上に収束していることがわかる。これらの曲線は従来、一定光量の下で得られていたいわゆるオゾンの等濃度曲線に、さらに照射光強度依存性を含んだものに相当し、これを各炭化水素の「最大オゾンの一般化等濃度曲線」と呼ぶことにする。一般化等濃度曲線が得られれば、これから通常の形の等濃度曲線は任意の光強度について容易に得られる。例えば図 1.6 に相当する $k_1 = 0.24 \text{ min}^{-1}$ に対するプロピレンの等濃度曲線は図 1.9 のようになる。

最大オゾンの一般化等濃度曲線の形は図 1.6~1.8 にみるように、一般に $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比の小さいところではこの比とともに $[\text{O}_3]_{\max}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の値が急激に増加し、ある比の値以上ではほぼ一定となる特徴を示している。 $[\text{O}_3]_{\max}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ が $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ によらず一定となる領域が前に述べた炭化水素過剰領域に相当し、このときの $[\text{O}_3]_{\max}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の値、すなわち $[\text{O}_3]_{\max}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の最大値を、改めて「最大オゾン生成ポテンシャル」値 P と定義する。

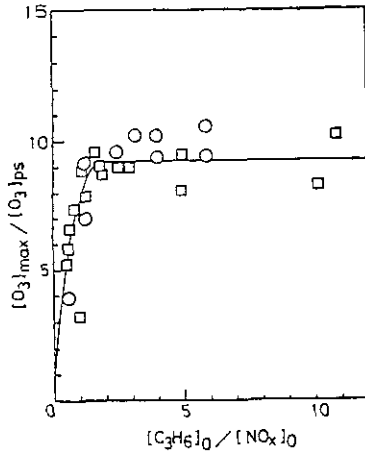


図 1.6 プロピレン- NO_x -加湿空気系に対する最大オゾンの一般化等濃度曲線

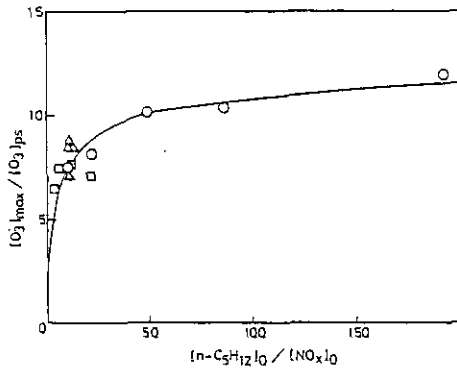


図 1.7 *n*-ペンタン- NO_x -加湿空気系に対する最大オゾンの一般化等濃度曲線

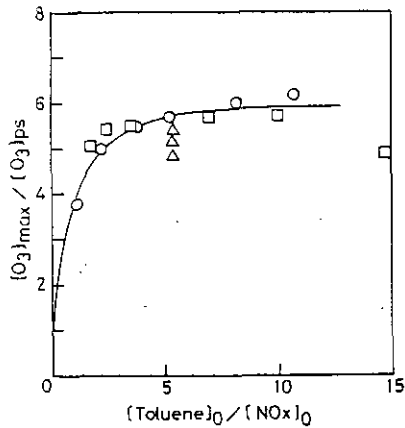


図 1.8 トルエン- NO_x -加湿空気系に対する最大オゾンの一般化等濃度曲線

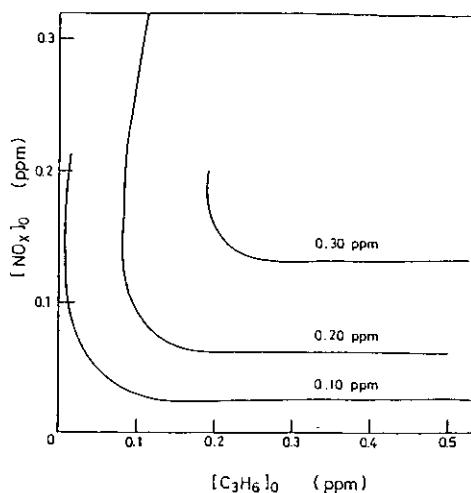


図 1.9 図 1.6 の一般化等濃度曲線に対応する $k_1=0.24\text{min}^{-1}$ のときのプロピレン- NO_x -加湿空気系における最大オゾンの等濃度曲線

$$P = ([\text{O}_3]_{\text{max}} / [\text{O}_3]_{\text{ps}})_{\text{max}} \quad (1.9)$$

特に図 1.7 に n -ペンタンで例示されたパラフィン系炭化水素の場合には、 $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ は $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ の非常に大きな値 (>100) に対しても一定にならず、なお $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ とともに漸増する。したがってパラフィン系炭化水素については、個々の炭化水素について $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ を $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ の逆数 $[\text{NO}_x]_0/[\text{HC}]_0$ に対してプロットし、 $[\text{NO}_x]_0/[\text{HC}]_0$ 比をゼロ外挿 ($[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 無限大に相当) したときの値をとって最大オゾン生成ポテンシャルとした。

(6) 各種炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル

このようにして求められた合計 11 種類のオレフィン系、パラフィン系、芳香族炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル値 P を表 1.1 にまとめた。これら P の値の誤差は個々の炭化水素の一般化等濃度曲線のばらつきからみられるように $\pm 10\%$ 程度と思われる。表 1.1 から、これまでも光化学反応性が低いものとして分類されていたパラフィン系炭化水素が最もオゾン生成能が高く、次でオレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素の順となっていることがわかった。また同種の炭化水素の中では、エチレン $>$ プロピレン $>$ 1-ブテン $>$ 1-ペンテン、また n -ブタン $>$ n -ペンタン $>$ n -ヘキサン $>$ n -ヘプタンのように炭化水素中の炭素数が多くなる程オゾン生成ポテンシャルが低下することがわかった。これらの傾向は炭素数が大きくなるとその光酸化反応中に生成する過酸化ラジカルが単に NO を酸化する



だけでなく、NO と結合する反応¹⁹⁾



の寄与が大きくなり、結果として NO_x が硝酸エステルとして効率よく系外に除去されるためと考えられる。また芳香族炭化水素のオゾン生成ポテンシャルが低いのも同様にその光酸化反応中間体ラジカルが NO_x を取り込んでニトロ化合物等の安定分子となり、反応系から NO_x が除去される割合が多いためと考えられる。また一般にパラフィン系炭化水素に比較して、オレフィン系炭化水素の P の値が低いのはオレフィン系の場合生成したオゾンがオレフィンとの反応で一部消費されてしまうためであろう。

本研究で求められた各炭化水素のオゾン生成ポテンシャルの絶対値は個々のスモッグチャンパーの特性、すなわち光源の波長分布や壁面材質などに依存するものである。しかしながら各炭化水素間の相対値については、あまりこれらの因子に影響されないものと考えられるため、本研究で明らかにされた各炭化水素のオゾン生成ポテンシャルは今後、炭化水素のオゾン生成能力の基礎的データとして極めて有用なものと考えられる。また、個々のスモッグチャンパーでのプロピレンなどの代表的な共通の炭化水素の P の値を比較することによって、異なったスモッグチャンパー間の特性の定量的な比較が可能となった点も大きな価値のある点と思われる。

表 1.1 各種炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル P

Hydrocarbon	P
Ethylene	10.8
Propylene	9.2
1-Butene	8.5
1-Pentene	8.2
trans-2-Butene	9.2
<i>n</i> -Butane	14
<i>n</i> -Pentane	13
<i>n</i> -Hexane	9.4
<i>n</i> -Heptane	8.6
Toluene	5.9
<i>m</i> -Xylene	6.5

1.2.3 オゾン生成速度の解析^{18,20)}

(1) OH ラジカル濃度依存性

炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応は OH ラジカルを連鎖キャリアとする連鎖反応なので(3.2節参照)、OH と炭化水素との反応



がオゾン生成速度を制御する重要な反応であることは容易に予想される。本研究では炭化水素の減少速度と素反応速度定数とから OH ラジカルを見積もる簡便法によって、次式から反応系中の OH ラジカル濃度を算出した²¹⁾。

$$[\text{OH}] = \frac{1}{k_{\text{OH}}} \left(- \frac{1}{[\text{HC}]} \frac{d[\text{HC}]}{dt} \right) \quad (1.13 \text{ a})$$

$$= - \frac{1}{k_{\text{OH}}} \frac{d}{dt} (\ln [\text{HC}]) \quad (1.13 \text{ b})$$

光照射実験中の OH ラジカル濃度は照射時間とともに変化するが、炭化水素過剰領域では一般に OH 濃度の最大とオゾン生成速度の最大とは時間的にかなり良く一致し、さらにオゾン生成速度の最大値 $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}}$ は、 $[\text{HC}]_0$ 一定で $[\text{NO}_x]_0$ 、照射光強度を変化させた実験について OH の最大濃度、 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ にほぼ比例することがわかった。

$$(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}} \propto [\text{OH}]_{\text{max}} \quad (1.13)$$

(2) 炭化水素初期濃度依存性

照射光強度一定、窒素酸化物初期濃度一定の実験条件下では、オゾンの最大生成速度は炭化水素の初期濃度にほぼ比例する。

$$(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}} \propto [\text{HC}]_0 \quad (1.14)$$

これに対し、オゾン生成速度は窒素酸化物初期濃度にはあらわには依存せず、その依存性は主として OH ラジカル濃度を通じての依存性として現れる。

(3) 照射光強度依存性

$[\text{HC}]_0$ 、 $[\text{NO}_x]_0$ を一定としたときオゾン生成速度は一般に照射光強度に比例する。図 1.10 にトルエン系に対する実験例を示した。図にみられるように $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}}$ 及び $\left(- \frac{1}{[\text{HC}]} \frac{d[\text{HC}]}{dt} \right)_{\text{max}}$ すなわち炭化水素減少速度の最大値は共に照射光強度 (NO_2 光分解速度定数 k_1 で表されている) に比例しており、このことは光照射光強度の増加によるオゾン生成速度の増加は系に存在する OH ラジカル濃度が光強度に比例して増加するためであることがわかる。

(4) 実効オゾン生成速度定数

上に述べたように $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}}$ は $[\text{OH}]_{\text{max}}$ 及び $[\text{HC}]_0$ に比例するので

$$\left(\frac{d[\text{O}_3]}{dt} \right)_{\text{max}} = k_o [\text{OH}]_{\text{max}} [\text{HC}]_0 \quad (1.15)$$

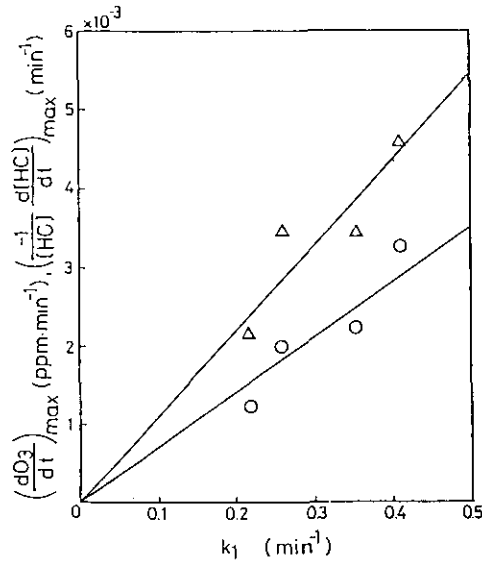


図 1.10 トルエン-NO_x-加湿空気系におけるオゾン生成速度 (○) と炭化水素減少速度 (△) の照射光強度依存性
 [HC]₀=0.5ppm, [NO_x]₀=0.09ppm.

と表すことにした。ここで上式の比例定数 k_e は OH と炭化水素とから間接的にオゾンが生成する見かけ上の二次反応速度定数であり、これをその炭化水素の「実効オゾン生成速度定数」と呼ぶことにする。プロピレン-NO_x に対して実験的に得られた式 (1.15) の比例関係の例を図 1.11 に示す。また実際の実験データの解析に当たっては、上式においてオゾン生成速度、OH 濃度の最大値をとる代わりに、時間的にその付近の平均値をとり

$$\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{av} = k_e [OH]_{av} [HC]_0 \quad (1.16)$$

としても良いことが実験から確かめられている。

「実効オゾン生成速度定数」 k_e はもちろん素反応速度定数でないで、これを一定ととることのできる実験条件には制限があるはずである。そこで [HC]₀/[NO_x]₀ 比を種々に変化させた実験について k_e 値を求め [HC]₀/[NO_x]₀ に対してプロットすると、一般に図 1.12 にトルエンについて示したような依存性を持つことがわかった。図中の○印はトルエン初期濃度変化実験、□印は NO_x 初期濃度変化実験、△印は光強度変化実験のデータであるが、これらは一本の曲線上に重なり、この場合 [HC]₀/[NO_x]₀ > 5 の領域で k_e はほぼ一定値となっていることがわかる。他の炭化水素についても一般に k_e の値は炭化水素、窒素酸化物の初期濃度比がある程度以上大きいところで一定の値をとることが確かめられ、この領域をオゾン生成速度からみた炭化水素過剰領域と呼ぶことができる。

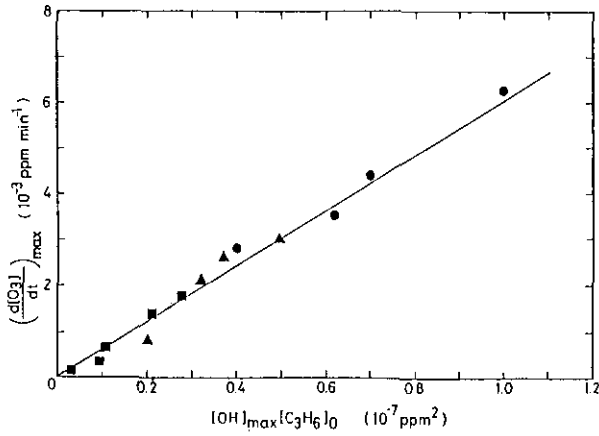


図 1.11 $[\text{OH}]_{\text{max}} \cdot [\text{C}_3\text{H}_6]_0$ に対する $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}}$ のプロット
 $[\text{NO}_x]_0 = 0.04 \text{ ppm}$ (■), 0.09 ppm (▲), $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 変化;
 $[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 0.05 \text{ ppm}$, $[\text{NO}_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$, k_1 変化 (●).

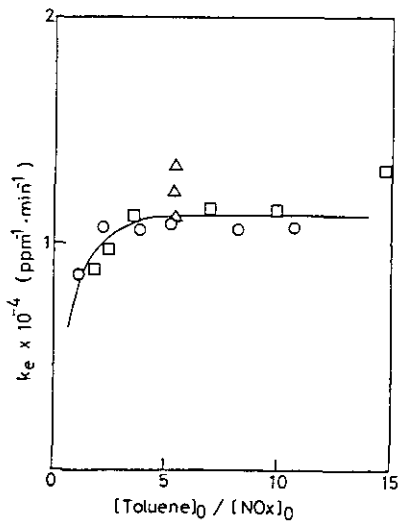


図 1.12 トルエンの実効オゾン生成速度定数 k_e の $[\text{HC}]_0 / [\text{NO}_x]_0$ 比に対する依存性

(5) 各種炭化水素の実効オゾン生成速度定数

上記の方法で22種の炭化水素について、炭化水素過剰領域における光照射実験での炭化水素減少速度と、オゾン生成速度の解析から求めた k_e の値を表 1.2 に掲げた。表にまとめられた各炭化水素の k_e 値を比較することにより、オゾンの生成速度面での各種炭化水素の反応性を定量的に比較することができる。

ここで炭化水素の光化学反応性指標として Darnall ら⁹⁾ によって提案されている各炭化水素と

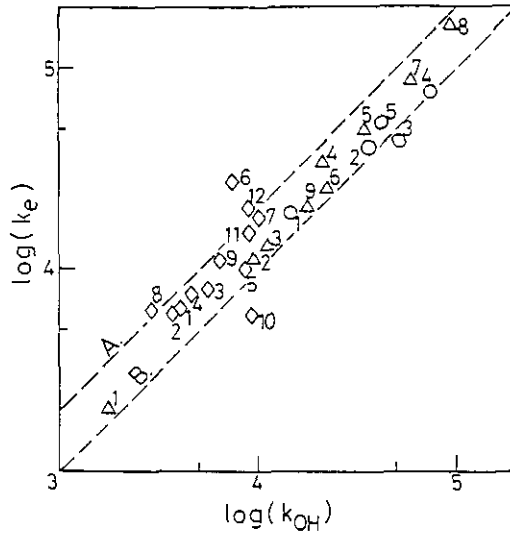


図 1.13 種々の炭化水素の k_p と k_{OH} の相関直線 A; $k_p = k_{OH}$, B; $k_p = 2k_{OH}$.
 オレフィン系炭化水素 (○), パラフィン系炭化水素 (◇), 芳香族炭化水素 (△).
 図中の添字番号は表 1.2 中の炭化水素の番号と対応.

OH ラジカルとの反応速度定数 k_{OH} の値を比較のため表 1.2 に掲げ、 k_{OH} と k_p との対応を図 1.13 に示した。図中の各点の番号は表 1.2 中の各炭化水素の番号と対応している。図から k_p と k_{OH} とは一次の良い相関をもち、しかも大部分の炭化水素について

$$k_{OH} < k_p < 2k_{OH} \quad (1.17)$$

の関係となっていることは大変興味深い。この理由については直観的には炭化水素- NO_x 系光酸化反応における炭化水素の NO 酸化収率 $(-\Delta[NO]) / \Delta[HC]$ が大多数の炭化水素について 2 付近であるという Washida ら²²⁾、Cox ら²³⁾ の結果を反映したものと考えられるが、 k_p と反応機構との間のより詳しい議論は Akimoto と Sakamaki²⁰⁾ によって与えられている。

1.2.4 炭化水素混合系の解析¹⁸⁾

実際の環境大気中の炭化水素は多数の成分からなる複合体であり、環境大気的光化学反応性を明らかにするためには、前項までに述べられた一般則を、炭化水素混合系に適用するための解析手段を確立する必要がある。そこで本研究では、炭化水素混合系として、プロピレン-トルエン系、プ

表 1.2 各種炭化水素の実効オゾン生成速度定数 k_e

No.	Hydrocarbon	$k_e(\pm\sigma)\times 10^{-3}$ (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	$k_{OH}\times 10^{-3}$ (ppm ⁻¹ min ⁻¹)
O-1	Ethylene	19±4	14.8
O-2	Propylene	40±10	37.1
O-3	1-Butene	43±8	52.2
O-4	<i>i</i> -butene	75	75.0
O-5	1-Pentene	53±13	43.1
P-1	<i>n</i> -Butane	6.4±2.1	4.03
P-2	<i>i</i> -butane	5.9	3.73
P-3	<i>n</i> -Pentane	7.9±1.6	5.54
P-4	<i>i</i> -pentane	7.4	4.6
P-5	<i>n</i> -Hexane	9.9±2.7	8.6
P-6	2-Methylpentane	27	7.4
P-7	3-Methylpentane	18	10.1
P-8	2,2-Dimethylbutane	6.2	2.9
P-9	2,3-Dimethylbutane	11	6.4
P-10	<i>n</i> -Heptane	5.8±1.4	9.3
P-11	2-Methylhexane	15	9.1
P-12	3-Methylhexane	20	9.1
A-1	Benzene	2.0	1.78
A-2	Toluene	11.2±1.4	9.5
A-3	Ethylbenzene	13	11.1
A-4	<i>o</i> -Xylene	34	21.2
A-5	<i>m</i> -Xylene	49±3	34.9
A-6	<i>p</i> -Xylene	25	22.6
A-7	1,2,4-Trimethylbenzene	86	59.2
A-8	1,3,5-Trimethylbenzene	160	92.4
A-9	<i>p</i> -Ethyltoluene	20	18.1

ロピレン-*n*-ブタン系及びその組成を実際の環境大気中の組成に似せた炭化水素23成分からなる疑似汚染大気系について、スモッグチャンバー実験を行った。

図 1.14 はプロピレン単独で炭化水素過剰条件を満たしている系にトルエンを 0~2 ppm 添加した場合に得られるオゾンの生成曲線を示したものである。プロピレン単独の場合と比較して、トルエンの共存濃度が増加するとオゾンの生成は加速されるが最大生成濃度は減少することがわかる。これは表 1.2 に示されたようにトルエンのオゾン生成ポテンシャル ($P=5.9$) がプロピレン ($P=9.2$) よりも小さいため、トルエンの割合が増大するにつれ、2成分系全体のオゾン生成ポテンシャルが低下するためと考えられる。これに対しプロピレン単独で炭化水素過剰条件を満たしている系に *n*-ブタンを 0~8 ppm 添加した実験では、プロピレン-トルエン系と異なり、 $[O_3]_{max}$

は n -ブタン濃度とともに増大する。これは n -ブタンの最大オゾン生成ポテンシャルが $P=14$ とプロピレンよりも大きいため、2成分系中の n -ブタンの割合が増大することにより系全体のオゾン生成ポテンシャルが大きくなったものと考えられる。これらの結果から複合炭化水素系のオゾン生成ポテンシャルは構成成分の個々の炭化水素のオゾン生成ポテンシャルを反映していることがわかった。

一方、炭化水素混合系に対する実効オゾン生成速度定数については、その定義から考えて、個々の炭化水素の k_e^i の値の加重平均となることが予測される。

$$\bar{k}_e = \frac{\sum k_e^i [\text{HC}]_i}{\sum [\text{HC}]_i} \quad (1.18)$$

ここで \bar{k}_e は炭化水素混合系に対する平均の実効オゾン生成速度定数である。種々の組成のプロピレン-トルエン系について、式 (1.18) から計算された値 (k_e)_{calc} をチャンバー実験でのオゾン生成曲線の最大こう配と、炭化水素の減少速度から見積もられた $[\text{OH}]_{\text{max}}$ とから得られた実効オゾン生成速度定数の実験値 (k_e)_{obs} とを比較したものが図 1.15 である。図 1.15 に見られるように両者の間には 1 : 1 の良い対応関係が成立していることがわかる。同様の関係はプロピレン- n -ブタン系でも見いだされ、一般に k_e についての加成性が成立することがわかった。

さらに炭化水素23成分から成る疑似汚染大気についてのチャンバー光照射実験を行い、オゾンの最大生成速度と $[\text{OH}]_{\text{max}} \cdot [\text{NMHC}]_0$ との対応を示したのが図 1.16 である。ここで用いられた疑似汚染大気の炭化水素組成は茨城県土浦市の朝方のラッシュアワー時の大気組成に類似させたものである。図に見られるように単一炭化水素に対して式 (1.15)、図 1.11 に見られた両者の比例関係が、

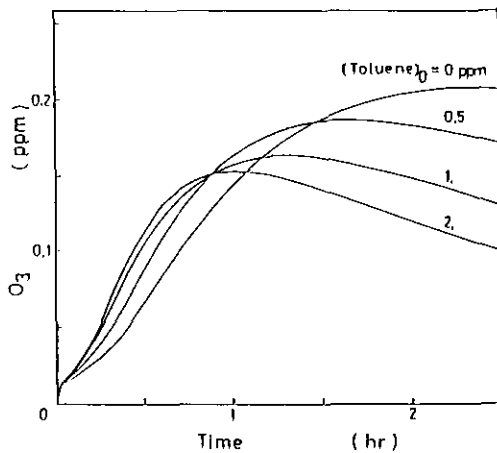


図 1.14 プロピレン- NO_x 系にトルエンを添加したときのオゾン生成曲線の変化
 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5 \text{ ppm}$, $[\text{NO}_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.19 \text{ min}^{-1}$.

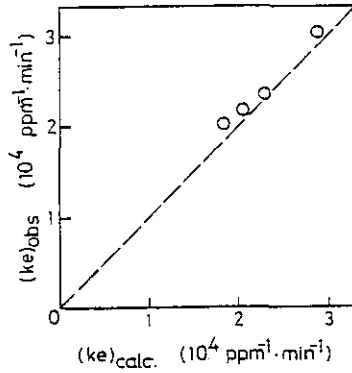


図 1.15 プロピレン-トルエン- NO_x 系に対する実効オゾン生成速度定数の
実測値 $(k_e)_{\text{obs}}$ と計算値 $(k_e)_{\text{calc}}$ の比較

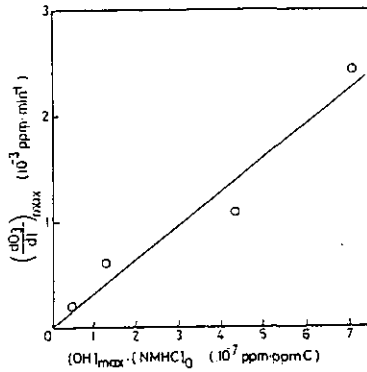


図 1.16 疑似汚染大気- NO_x 系光照射実験における $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}}$ と
 $[\text{OH}]_{\text{max}} \cdot [\text{NMHC}]_0$ との比例関係

多成分複合炭化水素系についても成立することがわかった。すなわち

$$\left(\frac{d[\text{O}_3]}{dt} \right)_{\text{max}} = \bar{k}_e' [\text{OH}]_{\text{max}} [\text{NMHC} (\text{ppm C})_0 \quad (1.19)$$

ここで \bar{k}_e' は炭化水素の濃度単位として ppm の代わりに ppmC を用いたときの平均実効オゾン生成速度定数を示す。図1.16の傾きより疑似汚染大気の実験値として

$$(\bar{k}_e')_{\text{obs}} = 3.14 \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (1.20)$$

が求められた。一方この疑似汚染大気の炭化水素組成から個々の炭化水素の k_p 値の濃度加重平均として求められる \bar{k}_p の値は

$$(\bar{k}_p)_{\text{calc}} = 1.37 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (1.21)$$

となる。これをこの複合炭化水素系の平均の炭素数 $\bar{C} = 4.23$ で割ると、

$$(\bar{k}_p')_{\text{calc}} = 3.23 \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (1.22)$$

となり、上の図1.16から求められた \bar{k}_p の実測値と非常に良く一致する。

したがって、これらの実験結果から環境大気のような複雑な炭化水素混合系についてもその組成を知ることができれば、その構成成分の k_p 値から、複合炭化水素系全体の光化学反応性を見積ることができること、またその全体の光化学反応性に対する個々の炭化水素の寄与を知ることができることが明らかとなった。

1.2.5 環境大気的光化学反応性の解析²⁴⁾

環境大気的光化学反応性をその汚染物質の成分組成とを関連づけて定量的に把握することは、光化学オキシダントの抑止戦略を確立するための1ステップとして極めて重要であり、スモッグチャンバー実験の窮極の目標のひとつと考えられる。そこで本研究では真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気試料の光照射実験データを実効オゾン生成速度定数を用いて解析し、実験的に得られたオゾン生成速度と各試料中の有機化合物との関係を定量的に明らかにすることを試みた。また実際の環境大気試料の最大オゾン生成ポテンシャルについての知見を得た。

実験に用いられた環境試料は当研究所より約10km離れた茨城県土浦市内の比較的交通量の多い道路より約10m離れた駐車場内において朝8時-8時20分に採取されたものである。試料空気はアフロン（四フッ化エチレン-エチレン共重合体）フィルム製の2基のサンプリングバッグを内蔵したコンテナ型サンプリング装置を用いて採取し、研究所に運搬した後、あらかじめ真空排気されたチャンバー内に導入された。実験は1980-1981年にわたり合計13回行われた。

(1) 環境大気のおゾン生成ポテンシャル

環境大気のおゾン生成ポテンシャルを求めるため本実験の結果について $[O_3]_{\text{max}}$ vs. $[O_3]_{\text{ps}}$ のプロットを行ったものが図1.17である。これら13回の実験の $[NMOG]_0/[NO_x]_0$ の比は5.8-28.6の間に分布しているが、本実験のばらつきの範囲内において $[O_3]_{\text{max}}/[O_3]_{\text{ps}}$ 比の $[NMOG]_0^M/[NO_x]_0$ に対する依存性はみられなかった。ただしここで $[NMOG]_0^M$ は市販の非メタン炭化水素計で測定された環境試料の炭素数濃度で、後に述べられるように狭い意味の炭化水素のみならず、特にアルデヒド等の含酸素化合物などを含んでいることを強調するため「非メタン有機化合物濃度」の意味で NMHC の代わりに NMOG と表記した。

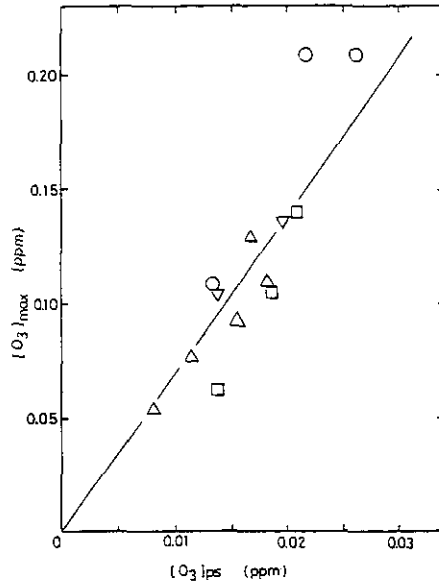


図 1.17 環境大気光照射実験における $[O_3]_{ps}$ に対する $[O_3]_{max}$ のプロット

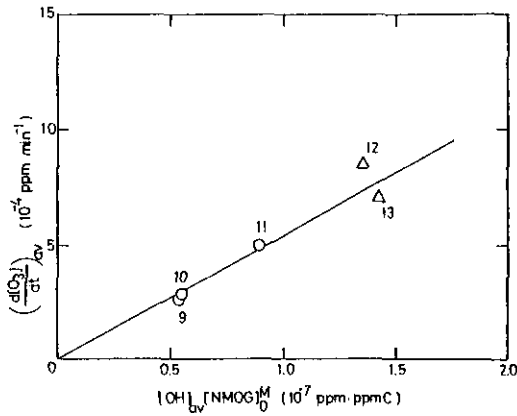


図 1.18 環境大気光照射実験における $(d[O_3]/dt)_{av}$ と $[OH]_{av} \cdot [NMOG]_0^M$ との比例関係

図中の番号は表1.3中のRun番号に対応。

環境庁委託の移動用スモッグチャンバーによる環境大気の光照射実験においては、 $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ 比は $[NMOG]_0^M/[NO_x]_0 < 6$ では $[NMOG]_0^M/[NO_x]_0$ とともに増加するが、 $[NMOG]_0^M/[NO_x]_0 \geq 6$ ではほぼ一定となり、炭化水素過剰領域に入ることが示されている²⁵⁾。このことからみて本実験で用いられた環境大気試料は炭化水素過剰領域にあるものとみなされ、図1.17のプロットの傾きから環境大気に対する平均のオゾン生成ポテンシャルを求めることができる。このようにして求められた環境大気のオゾン生成ポテンシャルの値は 6.9 ± 1.3 となり、表1.1に与えられたプロピレンの P の値の75%の値であった。

(2) 環境大気の実効オゾン生成速度定数

前項までに述べられた結果から、環境大気試料に対するオゾン生成速度についても一般に、

$$\left(\frac{d[O_3]}{dt} \right)_{av}^{exp} = k_e^{exp} [OH]_{av} [NMOG]_0^M \quad (1.23)$$

が成立し、実効オゾン生成速度定数が定義されることが期待される。ここで $(d[O_3]/dt)_{av}^{exp}$ 、 $[OH]_{av}$ はそれぞれオゾン生成速度が最大となる付近での時間平均値であり、 k_e^{exp} は上式から実験的に決定される C_1 ベースでの実効オゾン生成速度定数である。

環境大気の光照射実験の内、含酸素化合物の組成分析の行われた五つの run について、実験的に得られた $(d[O_3]/dt)_{av}^{exp}$ の $[OH]_{av} \cdot [NMOG]_0^M$ に対するプロットを図1.18に示した。図のプロットは原点を通る直線上にのっており、このことはこれらいくつかの環境大気試料については、実効オゾン生成速度定数が試料によらずほぼ一定であることを示している。図1.18の傾きからこれら環境大気試料の実効オゾン生成速度定数の平均値として

$$k_e^{exp} = (5.4 \pm 0.7) \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (1.24)$$

が得られた。

一方、成分分析より求められた各種有機化合物の組成から予測される実効オゾン生成速度定数は、表1.2に与えられた個々の成分に対する k_e の値を用いて

$$\bar{k}_e = \frac{\sum k_e^i [OG]_0^i}{\sum [OG(\text{ppm C})]_0} \quad (1.25)$$

で計算することができる。なお表1.1に与えられていない炭化水素については類似炭化水素に対する値を用い、含酸素化合物については $k_e = 1.5 k_{OH}$ 、特にホルムアルデヒドについては $k_e = k_{OH}$ 、CO については実験的に求められた暫定的な値 $k_e = 200 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ を使用した。このようにして計算された \bar{k}_e の値を実験値と比較して表1.3に示した。表中の \bar{k}_e (NMHC) は環境大気試料中の成分の内、含酸素化合物及び CO の存在を無視して、炭化水素成分のみから計算された実効オゾン生成速度定数、 \bar{k}_e (NMOG) は分析されたすべての有機化合物及び CO を考慮に入れて計算さ

れた実効オゾン生成速度定数である。表1.3にみられるように、炭化水素組成成分のみから予測される実効オゾン生成速度定数は

$$\bar{k}_e'(\text{NMHC}) = (2.9 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (1.26)$$

となり式 (1.24) で示された実測の k_e^{exp} の値の1/2程度にしかすぎず、少なくとも本研究で用いられた環境大気試料については炭化水素成分のみからは環境大気の光化学反応性を正しく予測し得ないことがわかった。なお式 (1.26) の \bar{k}_e' の値は当然ながら前項で論じられた疑似汚染大気に対する \bar{k}_e' の値 (式 (1.20), (1.22) 参照) にほぼ等しく、自動車排気ガスを主とする炭化水素成分中の汚染大気の実効オゾン生成速度定数の値は一般に

$$\bar{k}_e' \approx 3 \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (1.27)$$

程度と思われる。自動車排気ガス成分が主と思われる川崎市の汚染大気を採取して行われた移動用スモッグチャンバー実験で得られた環境大気の k_e^{exp} の値は炭化水素過剰領域において $(3.55 \pm 0.69) \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1}$ と報告されており²⁶⁾、実験式 (1.27) の値と良く一致している。

これに対し、本研究で用いられた環境試料については、含酸素化合物及び CO を含めた全有機化合物成分から予測される k_e' の平均値は表1.3に示すように

$$\bar{k}_e'(\text{NMOG}) = (5.8 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1} \quad (1.28)$$

で式 (1.24) に与えられている実測の実効オゾン生成速度定数と誤差内で非常に良く一致した。含酸素化合物の内では、特にアルデヒド類の寄与が重要であることがわかった。

以上の結果から実際の環境大気においても含まれる有機化合物の成分組成が分析されるならば、それら構成成分の k_e の値から、複合系全体の光化学反応性を予測することができること、また環境大気の光化学反応性に対しては炭化水素のみならず、含酸素化合物、特にアルデヒド類の寄与が大きい例があることが実証された。

表1.3 環境大気試料の実効オゾン生成速度定数の解析

Run	$(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{av}}^{\text{exp}}$ ppm min ⁻¹	$[\text{OH}]_{\text{av}}$ ppm	k_e^{exp} ppmC ⁻¹ min ⁻¹	$\bar{k}_e'(\text{NMHC})$ ppmC ⁻¹ min ⁻¹	$\bar{k}_e'(\text{NMOG})$ ppmC ⁻¹ min ⁻¹
K 9	2.60×10^{-4}	2.09×10^{-7}	4.8×10^3	3.2×10^3	6.5×10^3
K10	2.80	1.37	5.1	3.1	5.6
K11	4.98	2.03	5.6	3.3	5.8
K12	8.50	3.66	6.6	2.6	6.2
K13	7.10	3.56	5.0	2.4	5.0
average	—	—	5.4 ± 0.7	2.9 ± 0.4	5.8 ± 0.6

1.2.6 光化学スモッグ反応に対する湿度の影響²⁷⁾

高湿度条件下で発生する我が国の光化学スモッグの特性を明らかにする一助として、この反応に対する湿度影響の研究は重要と思われる。そこで本研究では、スモッグチャンバーを用いて光化学オゾン生成に対する湿度影響の研究を行い、その原因についての解明を行った。なおオゾン以外の反応生成物では湿度の増加とともにギ酸の生成が著しく増加することが見いだされたが、この結果の検討については次節で述べられる。

図1.19に示すように、プロピレン-NO_x系において生成する最大オゾン濃度 [O₃]_{max} は、湿度とともに低下するが、その傾向は相対湿度20%以下で顕著であり、30%以上では緩やかとなっている。湿度の増加とともに [O₃]_{max} が減少する理由としては、H₂O の存在により



の反応により NO_x が硝酸として反応系外に除去されるプロセスが生ずるためと考えられる。また加湿空気系ではチャンバー内壁でのオゾンの分解速度が乾燥空気系よりも大きくなっていることも、加湿系における [O₃]_{max} の低下に一部寄与しているものと思われる。

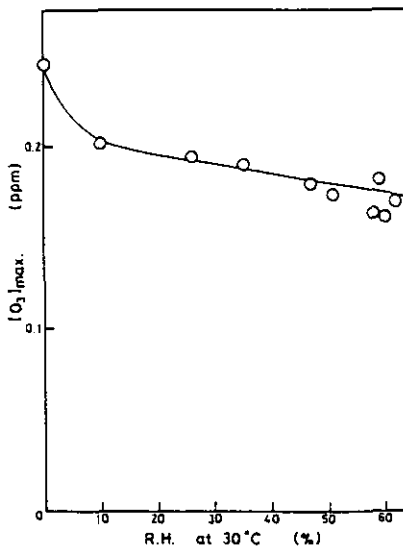


図 1.19 プロピレン-NO_x系における生成最大オゾン濃度に対する湿度影響
 [C₃H₆]₀=0.2ppm, [NO_x]₀=0.09ppm, k₁=0.22min⁻¹.

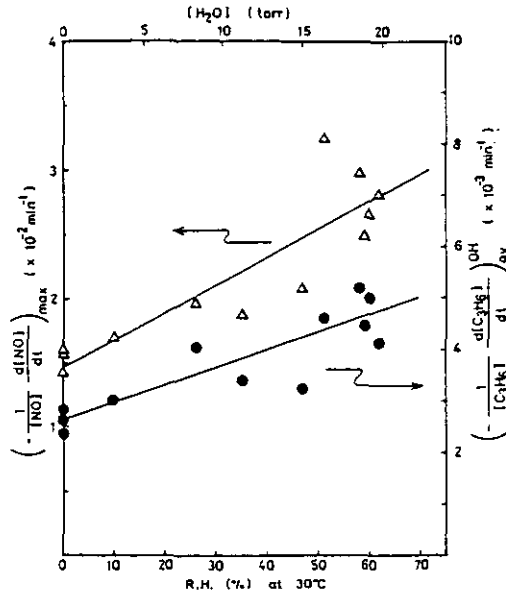


図 1.20 プロピレン- NO_x 系光照射実験におけるプロピレン及び NO 減衰速度に対する湿度の影響

$[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.2 \text{ ppm}$, $[\text{NO}_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.22 \text{ min}^{-1}$.

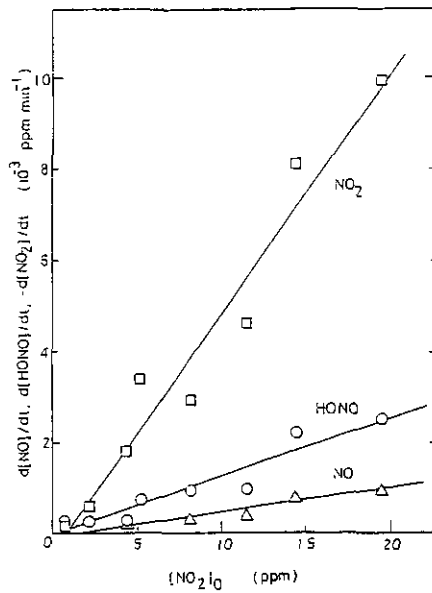


図 1.21 NO_2 - H_2O -空気系における NO_2 減少速度と HONO 及び NO 生成速度の NO_2 濃度に対する依存性

$[\text{H}_2\text{O}] = 9.6 \times 10^3 \text{ ppm}$.

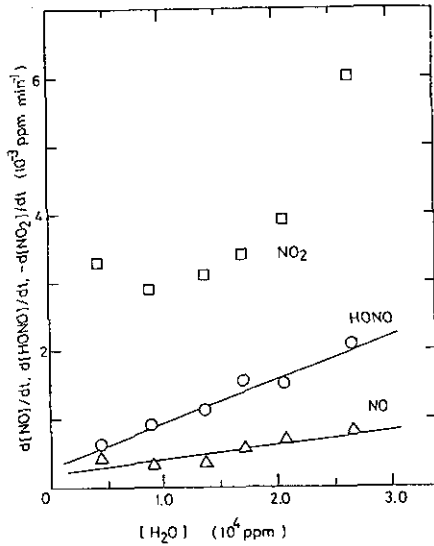


図 1.22 NO₂-H₂O-空気系における NO₂ 減少速度と HONO 及び NO 生成速度の水蒸気濃度に対する依存性
[NO₂]₀=8.3ppm.

一方オゾン生成速度に対する湿度の影響は、一般に湿度の増加とともに反応が顕著に加速され、しかもその加速は特に反応の「誘導期」について著しいことがわかった。反応初期に対する速度パラメーターとして NO の減少速度及びプロピレンの初期減少速度をとり、その湿度依存性を示したものが図1.20である。図にみられるように、NO 減少速度、プロピレン初期減少速度とも湿度とともに単調に増加し、湿度60%では乾燥空気系に対し両速度とも約80%増加していることがわかる。しかしこの湿度依存性実験については、図1.20にみられるように実験データのばらつきが極めて大きいことが注目される。このことは従来一般に指摘されていたスモッグチャンバーデータのばらつきが非常に大きいという事実にも関係するものと思われ、その原因を明らかにすることは極めて重要と思われる。

そこで本研究では光化学スモッグ反応に対する湿度影響及び最近問題となっているスモッグチャンバー内の未知ラジカル源(3.2.2節参照)に関連して、NO_x と H₂O との反応による亜硝酸(HONO)の生成に着目し実験を行った。図1.21, 1.22はスモッグチャンバー内の加湿空気中に NO₂ を添加したときの、HONO 及び NO の生成速度、NO₂ の減少速度をそれぞれ NO₂ 濃度、H₂O 濃度に対してプロットしたものである。反応は暗反応であり、HONO の生成速度はこの濃度領域では NO の共存濃度に依存しない。図1.21, 1.22にみられるように HONO の生成速度は NO₂ 濃度及び H₂O 濃度それぞれに比例しておりこれから見かけの反応速度式

$$\frac{d[\text{HONO}]}{dt} = (1.01 \pm 0.13) \times 10^{-8} [\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}] + (1.25 \pm 1.62) \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \quad (1.32)$$

が得られた。この反応はスモッグチャンパー壁面での不均一反応と考えられ、したがって上の速度定数は、実験に用いられた真空排気型スモッグチャンパー固有の見かけの速度定数であり、他のチャンパーにそのまま適用することはできない。

本研究でスモッグチャンパー内の不均一暗反応で生成が明らかとなった亜硝酸は、光照射により光分解、



を受け OH ラジカルを供給することによって光化学スモッグ反応を著しく促進させる。したがってプロピレン-NO_x系の光化学反応において図1.21にみられた加湿によって酸化反応の初期速度が加速される現象は、チャンパー内に NO₂ を導入してから光照射までの間に暗反応で生成した亜硝酸によるものと考えられる。一方光照射開始時における亜硝酸の初期濃度は NO₂ 導入後光照射開始までの時間に比例することになり、これが特に加湿条件下でのスモッグチャンパー実験のばらつきの原因となることがわかった。したがってチャンパー実験を精度よく行うためには反応物質の導入後、光照射までの時間をできるだけ一定に保つことが望ましいといえよう。

また Carter ら²⁸⁾ によって指摘されたスモッグチャンパー実験における未知ラジカル供給源も主としてこの NO₂ と H₂O の不均一反応で生成する亜硝酸によるものと考えられる。一方実際の大気中においても Perner と Platt²⁹⁾、Harris ら³⁰⁾ によって高濃度の亜硝酸の存在が観察されているが、この場合も本研究で明らかとなった不均一反応が汚染大気中の亜硝酸の生成に寄与しているのかもしれない。

1.3 まとめ

本研究における一連のスモッグチャンパー実験により次のことが結論された。

(1) 炭化水素-窒素酸化物-空気系混合物に光照射したとき生成される究極の最大オゾン濃度 $[\text{O}_3]_{\max}$ は一般に近似的に $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ に比例する。ここで $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ は炭化水素の存在しない場合の窒素酸化物から生成するオゾンの光定常濃度である。

$$[\text{O}_3]_{\max} = P [\text{O}_3]_{\text{ps}}$$

$$[\text{O}_3]_{\text{ps}} = \frac{-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1k_2[\text{NO}_x]_0}}{2k_2}$$

k_1 : NO₂ 光分解速度定数 k_2 : NO-O₃ 反応速度定数

(2) $[\text{O}_3]_{\max}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の比は $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比に対して化合物ごとに一義的に定まり、これをオゾンの一般化等濃度曲線と呼ぶことができる。一般化等濃度曲線が決定されればこれから任意の初期濃度条件、光強度条件に対する $[\text{O}_3]_{\max}$ を予測することができる。

(3) $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ 比を「オゾン生成ポテンシャル」と呼ぶこととする。オゾン生成ポテンシャルは一般に $[HC]_0/[NO_x]_0$ 比とともに増加するが、化合物ごとに定まるある比の値以上では $[HC]_0/[NO_x]_0$ によらずほぼ一定となる。この領域を炭化水素過剰領域と呼び、このときの比の値を「最大オゾン生成ポテンシャル」と呼ぶことができる。

(4) 各種炭化水素及び採取された環境大気試料の最大オゾン生成ポテンシャルの値が実験的に決定された。最大オゾン生成ポテンシャルの値はパラフィン系炭化水素が最も大きく、次でオレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素の順でもあった。また、実験に用いられた環境大気試料のオゾン生成ポテンシャルの値はプロピレンの約75%であった。

(5) 光照射開始後オゾン生成速度が最大となる付近では、オゾン生成速度は反応系中に存在する OH ラジカル濃度と炭化水素初期濃度との積に比例する。

(6) 上式の比例定数 k_e は $[HC]_0/[NO_x]_0$ 比とともに増加するが、化合物ごとに定まるある比の値以上では $[HC]_0/[NO_x]_0$ によらずほぼ一定の値となる。この値を「実効オゾン生成速度定数」と呼ぶことにする。「実効オゾン生成速度定数」は各種炭化水素に対して、オゾンの生成速度面からみた有用な光化学性指標となるばかりでなく、環境大気のような必ずしも組成の明らかでない複合汚染大気的光化学反応性を総括的に定量化するのに極めて有用なパラメーターである。

(7) 各種炭化水素に対する「実効オゾン生成速度定数」が決定された。実効オゾン生成速度定数は OH と炭化水素との素反応速度定数 k_{OH} と良い相関をもち、一般に $k_{OH} < k_e < 2k_{OH}$ の範囲の値をとることがわかった。また、2成分以上の炭化水素混合系に対して実効オゾン生成速度定数の加成性が成り立つ。

(8) 採取された環境大気試料の実効オゾン生成速度定数は、分析された成分組成から計算される予測と良く一致する。特に実験に用いられた環境大気試料の実効オゾン生成速度定数に対しては炭化水素以外にアルデヒド類の寄与が大きいことがわかった。

(9) 光化学反応により生成するオゾンの最大濃度は加湿により減少するが、生成速度は顕著に増加する。加湿による最大オゾン生成濃度の減少はチャンバー壁面における $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$ の反応による NO_x の除去に、また加湿によるオゾン生成速度の増加はチャンバー壁面における暗反応で生成する亜硝酸の光分解による OH ラジカルの供給に起因するものと結論された。

(10) スモッグチャンバー内の不均一暗反応による亜硝酸の生成速度は気相に存在する NO_2 及び H_2O 濃度の一次に比例することがわかり、真空排気型スモッグチャンバーにおける亜硝酸の見かけの生成速度定数が決定された。

引用文献

- 1) 例えば Ramanovsky, J. C., R. M. Ingels and R. J. Gordon (1967) : Estimation of smog effects in the hydrocarbon-nitric oxide system. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **17**, 454-459.
- 2) これらの問題については Dimitriades, B. (1976) : *Smog Chamber Conference Proceedings*. U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/3-76-029にまとめられている。
- 3) Winer, A. M., R. A. Graham, G. J. Doyle, P. J. Bekowies, J. M. McAfee and J. N. Pitts, Jr. (1980) : An evacuable thermostatted environmental chamber and solar simulator facility for the study of atmospheric chemistry. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **10**, 461-511.
- 4) (a) 秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・鷲田伸明・奥田典夫 (1978) : 真空排気型スモッグチャンバーの設計とその特性. 国立公害研究所研究報告, 第4号, 17-38.
(b) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda (1979) : Design and characterization of the evacuable and bakable photochemical smog chamber. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471-475.
- 5) Jeffries, H., D. Fox and R. Kamens (1975) : Outdoor Smog Chamber Studies, Effect of Hydrocarbon Reduction on Nitrogen Dioxide. U. S. Environmental Protection Agency, EPA-650/3-75-011.
- 6) 日本環境衛生センター (1975) : 移動用スモッグチャンバーによる調査報告書 (昭和52年度環境庁委託調査) 及び同上昭和53-58年度報告.
- 7) 早福正孝・石井康一郎・栗田恵子・京田三恵・宇田川満・石黒辰吉 (1978) : 市街化地域における環境大気的光化学反応実験 (第1報), 公害研究報告書 (大気編), 東京都公害研究所, 及び同上第2, 3報, 東京都公害研究所年報, 1980, 1981年.
- 8) 光化学大気汚染対策検討会・反応機構分科会 (1984) : 光化学スモッグチャンバー調査の現状と課題. 環境庁大気保全局企画課.
- 9) Darnall, K. R., A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1976) : Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 692-696. 及びその中の引用論文参照.
- 10) Carter, W. P. L., A. M. Winer, K. R. Darnall and J. N. Pitts, Jr. (1979) : Smog chamber studies of temperature effects in photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1094-1100.
- 11) Winer, A. M., G. M. Breuer, W. P. L. Carter, K. R. Darnall and J. N. Pitts, Jr. (1978) : Effects of ultraviolet spectral distribution on the photochemistry of simulated polluted atmospheres. *Atmos. Environ.*, **13**, 989-998.
- 12) Kamens R. M., H. E. Jefferies, D. Fox and L. Alexander (1976) : A smog chamber study of the potential effects of hydrocarbon reduction on nighttime NO₂ concentrations. *Atmos. Environ.*, **11**, 225-229.
- 13) Kamens, R. M., H. E. Jefferies, G. Sexton and R. W. Wiener (1982) : The impact of day-old dilute smog on fresh smog systems: An outdoor chamber study. *Atmos. Environ.*, **16**, 1027-1034.
- 14) 例えば Whitten, G. Z., J. P. Killus and H. Hogo (1980) : Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanisms. Vol. 1 Final Report. U. S. Environmental Protection Agency, EPA-600/3-80-028a.
- 15) Shen, C-H, G. S. Springer and D. H. Stedman (1977) : Photochemical ozone formation in cyclohexene-nitrogen dioxide-air mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 151-158.

- 16) Jonson, G. M., P. F. Nelson, S. M. Quigley, M. Y. Smith and M. F. R. Mulcahy (1982) : Photochemical reactivities of Sydneys' hydrocarbon emissions. Conference on the Urban Atmosphere-Sydney. A Case Study, Preprints Vol. 1, 1-14.
- 17) (a) 秋元 肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・奥田典夫(1978) : 真空型光化学スモッグチャンバーによるプロピレン-窒素酸化物系光酸化反応におけるオゾン生成の研究. 国立公害研究所研究報告, 第4号, 53-66.
 (b) Akimoto, H., F. Sakamaki, M. Hoshino, G. Inoue and M. Okuda (1979) : Photochemical ozone formation in propylene-nitrogen oxide-dry air system. Environ. Sci. Technol., **13**, 53-58.
- 18) 酒巻史郎・秋元 肇(1984) : 種々の炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応におけるオゾン生成に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第59号, 7-29.
- 19) (a) Darnall, K. R., W. P. L. Carter, A. M. Winer, A. C. Lloyd and J. N. Pitts, Jr (1976) : Importance of $RO_2 + NO$ in alkyl nitrate formation from C_4 - C_6 alkane photooxidation under simulated atmospheric conditions. J. Phys. Chem., **80**, 1948-1950.
 (b) Atkinson, R., S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1982) : Alkyl nitrate formation from the NO_x -Air photooxidations of C_2 - C_8 n-alkanes. J. Phys. Chem., **86**, 4563-4569.
- 20) Akimoto, H. and F. Sakamaki (1983) : Correlation of the ozone formation rates with hydroxyl radical concentrations in the propylene-nitrogen oxide-dry air system: Effective Ozone Formation Rate Constant. Environ. Sci. Technol., **17**, 94-99.
- 21) (a) 秋元 肇・酒巻史郎・井上 元・奥田典夫(1979) : プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系光酸化反応におけるプロピレンの減衰速度と OH ラジカル濃度の推定. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 47-59.
 (b) Akimoto, H., F. Sakamaki, G. Inoue and M. Okuda (1980) : Estimation of OH radical concentration in a propylene- NO_x dry air system. Environ. Sci. Technol., **14**, 93-97.
- 22) Washida, N., G. Inoue, H. Akimoto and M. Okuda (1978) : Potential of hydrocarbons for photochemical conversion of NO_2 . Bull. chem. Soc. Jpn., **51**, 2215-2221.
- 23) Cox, R. A., R. G. Derwent and M. R. Williams (1980) : Atmospheric photooxidation reaction of organic compounds with hydroxyl radicals. Environ. Sci. Technol., **14**, 57-61.
- 24) 酒巻史郎・高木博夫・秋元 肇(1984) : 真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気光照射実験におけるオゾン生成の研究. 国立公害研究所研究報告, 第59号, 31-48.
- 25) 日本環境衛生センター(1982) : 移動用スモッグチャンバーによる調査報告書(昭和56年度環境庁委託調査), 39p.
- 26) 日本環境衛生センター(1983) : 移動用スモッグチャンバーによる調査報告書(昭和57年度環境庁委託調査), 32p.
- 27) (a) 酒巻史郎・畠山史郎・秋元 肇(1984) : スモッグチャンバー内における亜硝酸の生成現象に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第59号, 97-109.
 (b) Sakamaki, F., S. Hatakeyama and H. Akimoto (1983) : Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in the smog chamber. Int. J. Chem. Kinet., **15**, 1013-1029.
- 28) (a) Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1981) : Evidence for chamber dependent radical sources: Impact on kinetic computer models for air pollution. Int. J. Chem. Kinet., **13**, 735-740.

- (b) Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1982) : Experimental investigation of chamber-dependent radical sources. *Int. J. Chem. Kinet.* **14**, 1071-1103.
- 29) Perner, D. and U. Platt (1979) : Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 917-920.
- 30) Harris, G. W., W. P. L. Carter, A. M. Winer, J. N. Pitts, Jr., U. Platt and D. Perner (1982) : Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for predictions of ozone-precursor relationships. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 414-419.

2 有機化合物-窒素酸化物-空気系光酸化反応機構・ 中間体ラジカル・生成物に関する研究*

2.1 研究の背景と目的

光化学大気汚染の反応機構については、1950年代に Haagen-Smit ら¹⁾ が炭素水素と NO₂ の混合物に紫外線を照射することによって、オゾンが生成することを見いだして以来、数多くの研究がなされている。炭化水素-NO_x-空気系に紫外線を照射したときのオゾンの生成及び炭化水素の酸化反応の機構としては初期には



などが考えられた²⁾ が、上の反応だけでは実験的に観測される炭化水素の減少速度や、NO→NO₂ の変換、高濃度オゾンの蓄積が説明できず、炭化水素及び NO の酸化をもたらす何らかの連鎖反応が必要であることが早くから指摘されている^{2,3)}。

その後この連鎖反応については、一時 Pitts⁴⁾ による一重項酸素、O₂(¹Δg) の重要性などが提唱されたこともあったが、炭化水素類との反応速度定数があまり大きくないことが明らかとなり、その可能性は否定された⁵⁾。また反応 (2.4) は一般には吸熱反応で、大気中では起こり得ないこともわかってきた。これらに代わって Heicklen⁶⁾ によって提唱されたのが OH ラジカルをキャリアとする連鎖反応機構である。すなわち、

(I) CO の場合⁶⁾



執筆担当：秋元 肇 (大気環境部)

*本研究成果のさらに詳しい内容については以下の報告書の参照のこと。

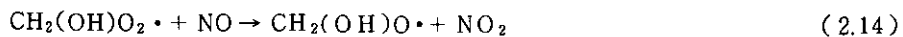
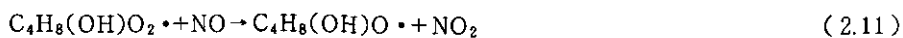
- (1) 「スモッグチャンパンによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」昭和53年度中間報告、国立公害研究所研究報告、第9号、R-9-'79、1979年8月。
- (2) 「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55~57年度特別研究報告 (第1分冊)、国立公害研究所研究報告、第59号、R-59-'84、1984年3月。



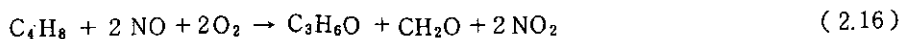
総括反応としては,



(II) オレフィンの場合⁶⁾ (例: iso-ブテン)



総括反応としては,



ただし反応 (2.13) — (2.15) はその後の研究で

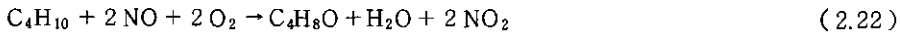


のように進行することが明らかとなったが, 式 (2.15) の総括反応には影響がない。

(Ⅲ) パラフィンの場合⁶⁾ (例: ブタン)



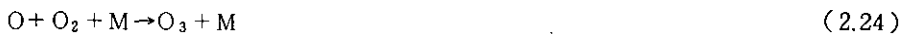
総括反応としては



これらの反応機構によれば NO から NO₂ への変換が,



でもたらされ、再生された NO₂ の再度の光分解による酸素原子と大気中の O₂ 分子との再結合反応でオゾンが生成し蓄積される。



この型の連鎖反応機構は、その後 OH ラジカルと多数の有機化合物との反応速度定数及び反応 (2.7)、(2.23) の反応速度定数が決定され、それらが実験を良く説明することが明らかにされる⁷⁾ に及んで、炭化水素-窒素酸化物-空気系の光酸化反応、いわゆる光化学スモッグ反応の一般的反応機構として広く認められるようになった。本研究⁸⁾ で求められた各種炭化水素の「実効オゾン生成速度定数」も OH ラジカルとの素反応速度定数と良い相関をもつなど、光化学オゾン生成反応の基本的側面は上の機構で良く説明される。

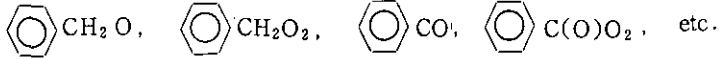
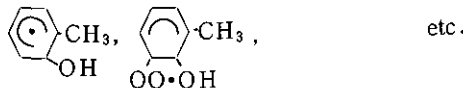
したがって、その後の光化学スモッグ反応機構の研究は、この枠組みの中で各種の炭化水素その他の有機化合物の酸化反応機構をより詳しく研究することにその重点が置かれている。

2.1.1 光化学スモッグ反応に関与するラジカル中間体の直接検出と素反応速度定数の決定

光化学大気汚染のような大気中の化学反応を伴う現象を本質的に解明するためには、反応を素反応のレベルで明らかにする必要がある。この面での研究は近年分光学的方法をはじめとする種々の高感度な検出手段が次々と開発され、反応中間体の直接測定が可能になったことにより、特に1970年代以降大きな進歩をとげている⁹⁾。

光化学汚染大気中で重要な原子、及びラジカルを表2.1に掲げた。これらの基礎的に重要な原子・ラジカルのうち O 原子、OH ラジカルについては共鳴けい光法による反応速度定数の測定が可能であり、特に OH ラジカルについては、上に述べられたような大気反応連鎖キャリアとしての重要性から精力的な研究がなされ、数多くの化合物との反応速度定数が総説¹⁰⁾ にまとめられている。これに対し O 原子の研究¹¹⁾ については、必ずしも体系的に反応速度定数が得られていなかった。本研究では特に光イオン化質量分析計を用い、O 原子と各種の炭化水素、アルコール等との反応の絶対反応速度定数の測定、及び初期反応で生成するラジカルと O 原子、O₂ 分子との反応速度定数の測定、反応経路の決定を行った。

表 2.1 光化学汚染大気中で重要な原子・ラジカル類

O, OH, HO ₂ , NO ₃
HCO, CH ₃ CO, CH ₃ C(O)O ₂ , etc.
CH ₃ O, CH ₃ O ₂ , C ₂ H ₅ O, C ₂ H ₅ O ₂ , etc.
CH ₂ CHO, CH ₂ (O ₂)CHO, etc.
CH ₂ (OH)CH ₂ O, CH ₂ (OH)CH ₂ O ₂ , etc.


-ONO ₂ 付加ラジカル類
SO ₂ 酸化反応中間体ラジカル類

HO₂ ラジカルについては1974年に Radford ら¹²⁾ らによって、レーザー磁気共鳴法 (LMR) による直接検出法が開発され、この方法を用いて反応 (2.7) をはじめとする重要な大気反応の速度定数の決定がなされている¹³⁾。また CH₃O₂¹⁴⁾, C₂H₅O₂¹⁵⁾, CH₃CO₃¹⁶⁾ などのペルオキシラジカル類の直接検出による反応速度定数の測定は主に紫外吸収法によってなされ、HCO についてはこ

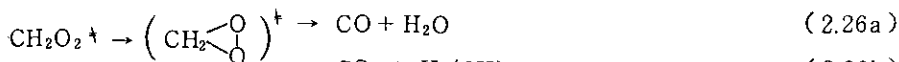
の方法¹⁷⁾と光イオン化質量分析法¹⁸⁾によって反応速度定数が測定されている。

これに対して表2.1に掲げたラジカル類の中で CH_3O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ などのオキシラジカル類については従来、分光学的知見にも乏しく、それらの直接測定はなされていなかった。そこで本研究ではこれらオキシラジカル類の分光学的性質を明らかにすることを目的とし、レーザー誘起けい光法 (LIF) による測定を行い、 CH_3O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 及び $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ラジカルの励起スペクトル、けい光スペクトルの測定にはじめて成功した。その後、本研究で見いだされた LIF 法を利用したオキシラジカル類の反応速度定数の測定がなされている¹⁹⁾。

2.1.2 オゾン-オレフィン反応及び NO_3 ラジカル-オレフィン反応

光化学スモッグ中の反応で OH ラジカル連鎖反応以外の重要な反応として、オレフィン類炭化水素とオゾンの反応及び NO_3 ラジカルとの反応がある。これらの内でも特にオゾン-オレフィン反応はそれ自身、OH 反応ではみられない特異な反応生成物を与えるとともに、ラジカル供給源として光化学スモッグの発生をさらに加速する作用をもっている。

オゾン-オレフィン反応については例えばエチレンの場合



のような反応が考えられており^{20,21)}、Criegee 中間体 (CH_2OO など) の反応に関する最近の結果は Herron ら²²⁾ によってまとめられている。本研究では後に述べるプロピレン- NO_x 系光酸化反応生成物に対する加湿影響の研究において、湿度の増加とともにギ酸 (HCOOH) の生成が顕著に増加することが見いだされ、これが一部は上記のオゾン反応で生成する CH_2OO ピラジカルと H_2O との直接反応によるものであり、一部は上で生成した不安定生成物 (HCOOCH_2OH など) の加水分解によるものであることを明らかにした。

一方 NO_3 ラジカルはオゾンと NO_2 の反応、



で生成し、オレフィン、アルデヒドその他の有機化合物と反応することが知られている²³⁾。本研究ではプロピレン-NO_x系の光化学反応において、従来光化学二次汚染物質としては知られていなかったプロピレングリコール・ジナイトレート (PGDN) を初めて見だし、これがNO₃ラジカルとプロピレンとの反応によって生成することを明らかにした。NO₃ラジカルは最近、実際の野外大気中での実測がなされ²⁴⁾、大気中のNO_xの化学における重要性が注目されている。

2.1.3 各種有機化合物のOHラジカルによる光酸化反応機構

有機化合物-NO_x-空気混合物に対するOHラジカル連鎖反応機構については、その基本反応は反応(2.5) — (2.22)のように類型化されるが、実際には個々の化合物によって特徴的な反応が含まれ、それぞれについての反応機構の研究が必要である。本研究においては、数多くの有機化合物のうち、光化学スモッグ反応として最も基本的なプロピレン、炭化水素類のうちで従来ほとんど研究されていなかったシクロアルカン類、及び自然大気中におけるSO₂生成反応として重要な還元型含硫黄化合物(RSH, RSR, RSSR)を取りあげ、長光路フーリエ変換赤外分光光度計を用いてそれらの光酸化反応機構について研究した。

なお汚染大気中に見いだされている各種炭化水素類のうち、オレフィン系炭化水素、パラフィン系炭化水素については現在反応機構はかなり明確になっている²⁵⁾。これに対し芳香族炭化水素については、ベンゼン環及び側鎖の酸化²⁶⁾によるクレゾール類、芳香族アルデヒド類の他にベンゼン環開裂²⁷⁻²⁹⁾によるグリオキザール類の生成が確認され、定量的研究が進められつつあるが、この開裂反応の機構についてはまだ確立していない³⁰⁾。当研究所においては、芳香族炭化水素の光酸化反応については、本研究とは別に、大気環境部と環境生理部との共同研究「光化学二次汚染物質の分析とその細胞毒性に関する基礎的研究」(昭和51-58年)において研究が行われており³¹⁾、最近の成果は別に発表の予定である。

2.2 研究成果

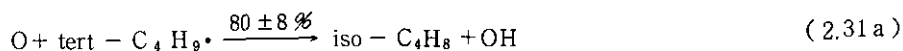
2.2.1 光イオン化質量分析計による炭化水素の酸化反応に関する研究³²⁻³⁶⁾

光イオン化質量分析法は、通常の電子衝撃の代わりに光を用いてイオン化する方法であり、イオン化の過程でフラグメンテーションを起こさせることなく、親イオンのみを出現させることができる。さらに光の波長(エネルギー)を選択することによって、一般に対応する安定分子よりもイオン化ポテンシャルの低い遊離基(フリーラジカル)のみを選択的にイオン化することができるので、ラジカルの直接検出に極めて有利である。

光イオン化質量分析計の装置に関しては鷲田³²⁾によって詳しく述べられている。本研究ではこの装置を用いて、酸素原子といくつかの有機化合物との素反応について研究し、それらの絶対反応速度定数及び生成したラジカルと酸素原子、酸素分子との反応の経路、反応速度定数などを決定した。

(1) 酸素原子とプロパン^{32a)}, イソブタン³³⁾ の反応

酸素原子とイソブタンの反応で得られたマススペクトルの例を図2.1に示した。イオン化光源として Kr 共鳴線 (CaF₂ 窓, 10.03 eV) を用いた場合, 質量数56, 57, 58の分子種が観測され, これらは iso-C₄H₈ (m/e=56, I.P. =9.2 eV), tert-C₄H₉· (m/e=57, I.P. =7.4 eV), (CH₃)₂CO (m/e=58, I.P. =9.7 eV) と推定される。光源を Xe 共鳴線 (CaF₂ 窓, 9.57, 8.44eV) に変えるとイオン化される分子種は m/e=56, 57の iso-C₄H₈ と tert-C₄H₉· だけになり, さらに Xe 共鳴線 (サファイア窓, 8.44 eV) では m/e=57の tert-C₄H₉· のみが選択的にイオン化される (図2.1参照)。これらの生成物から酸素原子とイソブタンの反応は



で進行していることがわかった³³⁾。

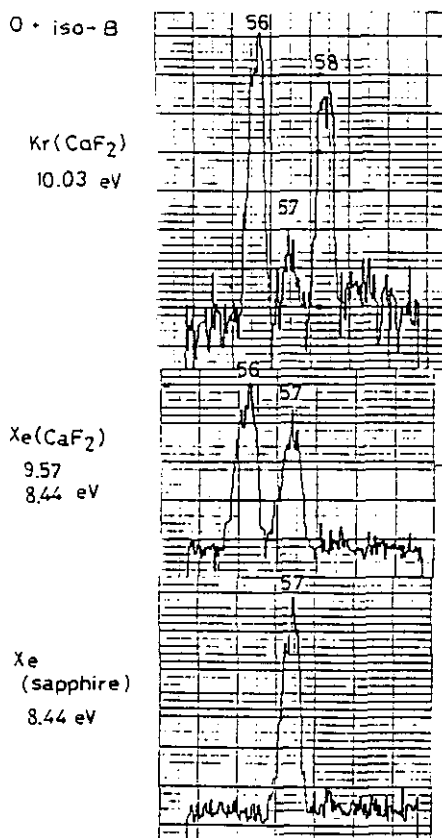
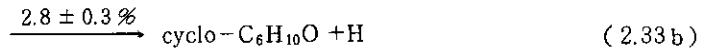
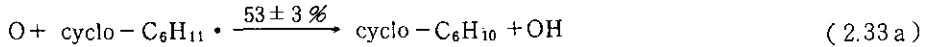
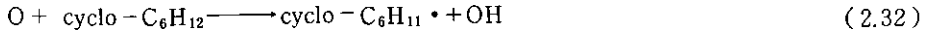


図2.1 O+iso-C₄H₁₀ の反応で得られた光イオン化マススペクトル

酸素原子とプロパンの反応^{32a)}も同様の型で進行するが最初の引き抜き反応で $n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$ と $\text{iso-C}_3\text{H}_7\cdot$ の両方のラジカルを生成するため、後続反応の解析が複雑となる。

(2) 酸素原子とシクロペンタン^{32a)}、シクロヘキサン³⁴⁾ の反応

酸素原子とシクロヘキサンの反応は上と同様にして



で進むことがわかった³⁴⁾。酸素原子とシクロヘキシルラジカルの反応では上の二つの経路を合わせても56%にしかならず、残りは



等の環開裂反応が起こっているものと考えられる。このことは後に (2.3項) 述べるシクロアルカン- NO_x 系光酸化反応の結果ともよく対応している。シクロペンタンの場合もシクロヘキサンとは同様の反応で進行することがわかった^{32a)}。

(3) 酸素原子とエタノール³⁵⁾ の反応

酸素原子とエタノールの反応では生成物としてアセトアルデヒド、ケテンの他に Xe 共鳴線 (サファイア窓, 8.44 eV) でイオン化されるエタノールラジカル $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ ($m/e=45$) のシグナルが検出された。これらの生成物から反応は



で進行することが考えられる。反応 (2.35) の引き抜きがほぼ100% α 位の水素引き抜きで起きていることは、重水素置換されたエタノールを用いた実験から確認された。また生成物中のケテンは CH_3CHO と酸素原子の二次的反応によるものであることが推察された。

(4) 酸素原子とケテン類³⁶⁾ との反応

酸素原子とケテンの反応では、 CH_2O と HCO の生成が光イオン化質量分析計で測定され、Carr³⁷⁾ によって示唆されている反応経路、





の内反応 (2.37b) の割合 0.15 ± 0.09 , 及び HCO の収率, 0.064 ± 0.013 , が決定され主経路は反応 (2.37a) 又は (2.37c) であることがわかった。他のケテン類についても同様にカルボニル化合物の生成が確認されたが, メチルケテンの場合反応 (2.37c) に相当する反応で生成する CH_3CH : の異性化で得られるはずのエチレンは見いだされなかった。

本研究で求められた酸素原子といくつかの有機化合物との反応の絶対反応速度定数を表 2.2 に掲げる。

表 2.2 光イオン化質量分析計による実験で求められた酸素原子と各種有機化合物との反応の絶対反応速度定数

反 応 種	絶対反応速度定数 ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
iso-C ₄ H ₁₀	$(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-13}$
cyclo-C ₆ H ₁₀	$(2.00 \pm 0.05) \times 10^{-11}$
cyclo-C ₆ H ₁₂	$(9.7 \pm 0.6) \times 10^{-14}$
C ₂ H ₅ OH	$(1.7 \pm 0.3) \times 10^{-13}$
CH ₂ CO	$(0.043 \pm 0.04) \times 10^{-11}$
(CH ₃)CHCO	$(1.16 \pm 0.13) \times 10^{-11}$
(C ₂ H ₅)CHCO	$(1.36 \pm 0.11) \times 10^{-11}$
(CH ₃) ₂ CCO	$(6.04 \pm 0.64) \times 10^{-11}$

2.2.2 レーザー誘起けい光法によるアルコキシラジカル類に関する研究³⁸⁻⁴¹⁾

アルコキシラジカル (RO \cdot) は一般に炭化水素類の大気中酸化過程において





の反応で生成し、



の反応で連鎖の継続と停止を制御する重要な反応中間体である。しかし従来これらアルコキシラジカルはその陽イオンが不安定と考えられ、質量分析法による検出も成功していない。本研究ではこれらアルコキシラジカルの中で CH_3O 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 及び $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ラジカルレーザー誘起けい光の測定に成功した。実験の詳細については井上ら³⁸⁻⁴¹⁾の報告及び原論文に詳しく述べられている。

(1) $\text{CH}_3\text{O}^{38)}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^{40)}$ ラジカル

CH_3O ラジカルをフッ素原子とメタノールの反応



で発生させて得られたレーザーけい光励起スペクトルを図2.2に示す。主なピークは $670\text{-}630\text{ cm}^{-1}$ の間隔をもつプログレッションで、これは励起状態 (A^2A_1) における C-O の伸縮振動に対応している。一方図2.2の 31540 cm^{-1} のバンドで励起したときのけい光を分光したスペクトルを図2.3に示す。けい光スペクトルの主ピークは $1020\text{-}1010\text{ cm}^{-1}$ 間隔のプログレッションより成り、その強度がスムーズな一つの山を持った包絡線を描くことからこの励起バンドが CH_3O の 0_0^0 バンドであることがわかった。またこの主プログレッションの間隔は基底状態の C-O 伸縮振動に対応している。

同様にして得られた $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ラジカルレーザー誘起けい光励起スペクトルを図2.4に示した。フッ素原子とエタノールの反応で $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ を生成する場合



の反応により、次項に述べる CH_2CHO ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) ラジカルが同様に生成するため、図2.4には後者のスペクトルが混在している。 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ については CH_3O と同様 C-O 伸縮振動に帰属される $600\text{-}560\text{ cm}^{-1}$ の主プログレッションがみられる。

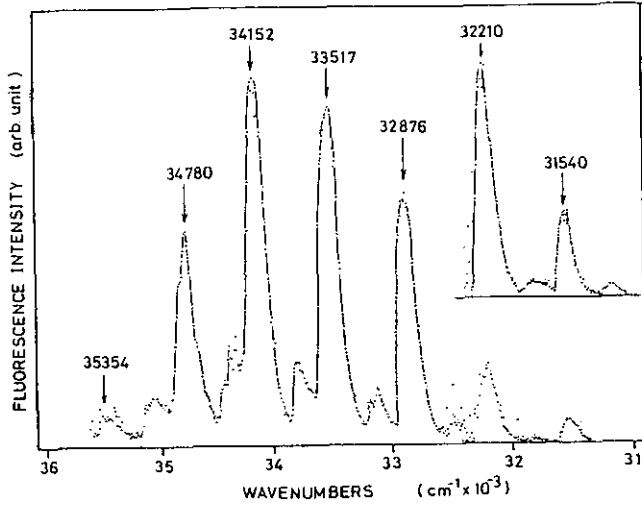


図 2.2 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{F}$ の反応で生成した CH_3O ラジカルのレーザー誘起けい光励起スペクトル

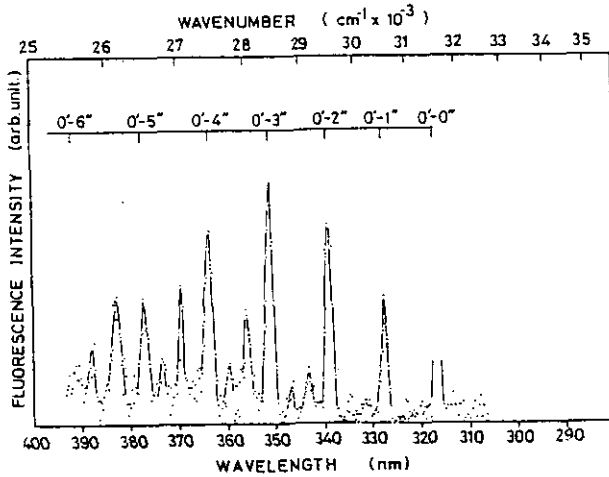


図 2.3 0_0^0 バンド (31540 cm^{-1}) で励起したときの CH_3O のけい光スペクトル
分解能 0.4 nm .

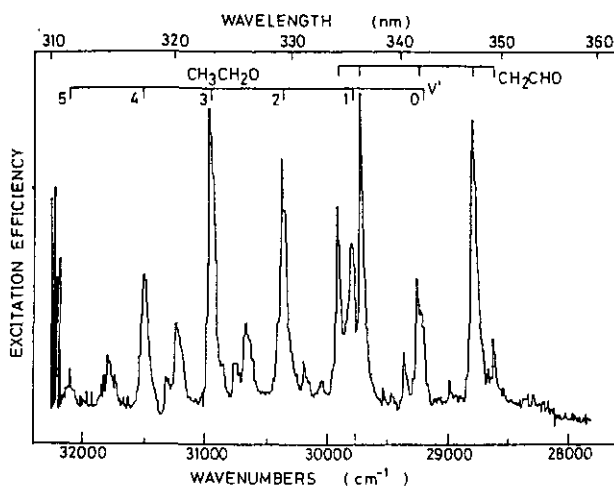


図 2.4 $C_2H_5OH + F$ の反応で生成した C_2H_5O ラジカルのレーザー誘起けい光励起スペクトル
 CH_2CHO は生成物の二次の反応で生成したもの (本文参照).

(2) C_2H_3O ラジカル⁴¹⁾

C_2H_3O (vinoxy) ラジカルは従来あまり着目されていなかったが本研究で酸素原子とエチレンの反応,



で生成することが確認されたのと相前後して、交差分子線法による実験が Buss ら⁴²⁾ によって行われ、分子線条件下では従来考えられていた反応経路



が全く起こらず反応 (2.48) がすべてであることがわかって一躍、興味もたれるようになった。

本研究では C_2H_3O は上の反応以外にも



の反応等でも生成することが確かめられた。図 2.5 にこの反応で生成した C_2H_3O ラジカルのレーザーけい光励起スペクトルを示す。 C_2H_3O のけい光励起スペクトルは CH_3O や C_2H_5O の場合と異なり、プログレッションが現れず、異なる三つの振動モードに対するピークがみられる。これら三つの振動モード、872, 1110, 432 cm^{-1} はそれぞれ励起状態における CH_2CHO の C-O 伸縮振動、

C-C 伸縮振動, C-C-O 屈曲振動に対応することがわかった。また図2.5中の最も低波数の強いバンド (28798 cm^{-1}) は $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ の 0_0^0 バンドに帰属され, このバンドで励起したときの, けい光を分光したスペクトルを図2.6に示した。けい光スペクトルには間隔 $1560\text{--}1490\text{ cm}^{-1}$ の短い強いプログレッション, これに 1150 cm^{-1} , 530 cm^{-1} の振動が重なった弱いプログレッションがみられ, これらの波数はそれぞれ基底状態の $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ の C-O 伸縮振動, C-C 伸縮振動, C-C-O 屈曲振動に対応することがわかった。得られた $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ の分光学的定数を CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ のものと比較して表2.3に掲げた。これらの結果から基底状態における $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ の C-O 結合は CH_3O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ と異なって二重結合性で $\text{CH}_2\text{-CH=O}$ の構造に近いことがわかった。

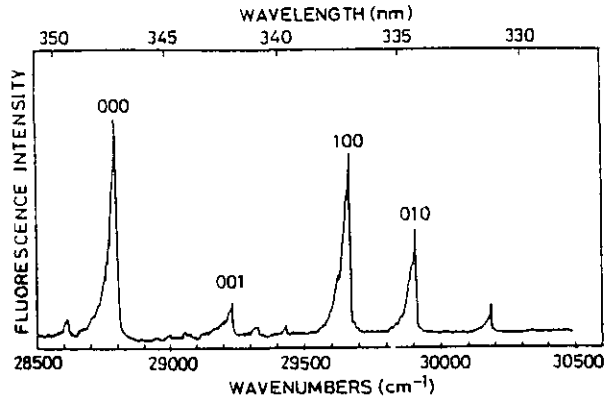


図 2.5 $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{F}$ の反応で生成した $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ラジカルのレーザー誘起けい光励起スペクトル

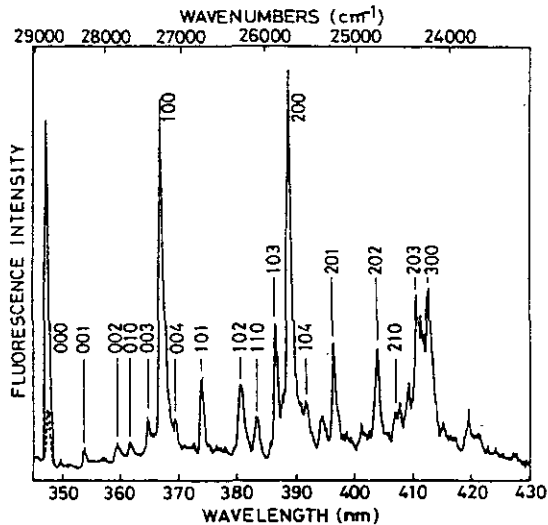


図 2.6 0_0^0 バンド (28798 cm^{-1}) で励起したときの $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ラジカルのレーザー誘起けい光スペクトル
分解能 0.4 nm .

表 2.3 レーザー誘起けい光によって求められたCH₃O, C₂H₅O, C₂H₃O ラジカルのA-X 遷移に関する分子定数 (cm⁻¹)

	CH ₃ O	C ₂ H ₅ O	C ₂ H ₃ O
遷移エネルギー (T ₀₀)	31540 (317.06 nm)	29204 (342.42 nm)	28798 (347.25 nm)
基 底 状 態			
ν'' _{co}	1016	1067	1560
ν'' _{cc}	—	—	1150
ν'' _{cco'}	—	—	530
励 起 状 態			
ν' _{co}	671	596	872
ν' _{cc}	—	—	1110
ν' _{cco}	—	—	432

本研究で見いだされた CH₃O, C₂H₅O, C₂H₃O のレーザー誘起けい光は、これらラジカルの濃度のモニターに利用され、最近この方法を応用した反応 (2.41, 2.42) の型の反応の絶対反応速度定数の測定が報告されている¹⁹⁾。

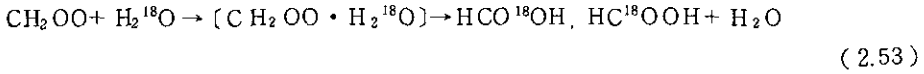
2.2.3 オゾン-オレフィン反応における湿度影響^{43,44)}

大気中での化学反応に対する水蒸気の効果には前章に述べられた亜硝酸の生成などが明らかにされてきたが、そのほかにもまだ未解決の問題が多く残されている。本研究ではプロピレン-窒素酸化物-空気系の光酸化反応におけるギ酸の生成が湿度の増加とともに増加することが見いだされ、これがオゾン-プロピレン反応に対する水蒸気効果であることを明らかにした。

オゾン-プロピレン反応における水蒸気分圧とギ酸の関係を図 2.7 に示した。図にみられるようにギ酸の増加の一部は CO の減少によって補償されており、このことは本研究で見いだされた水の効果が、少なくとも一部両者の共通の前駆体であるペルオキシメチレン (CH₂OO) に対する水の効果であることを示唆している。そこで CH₂OO と水の反応を検討するため、ケテンの光分解で生成させた CH₂ と O₂ の反応、



で CH_2OO を生成し、この系に対する水蒸気効果を調べたところ、オゾン反応の場合と同様に水蒸気の添加圧力とともにギ酸の生成が増加した。特に ^{18}O でラベルされた H_2^{18}O を用いた場合、増加するギ酸の大部分は ^{18}O を取り込んだ HCO^{18}OH 及び HC^{18}OOH であり



の O 原子交換反応が起こっていることが示唆された⁴⁴⁾。

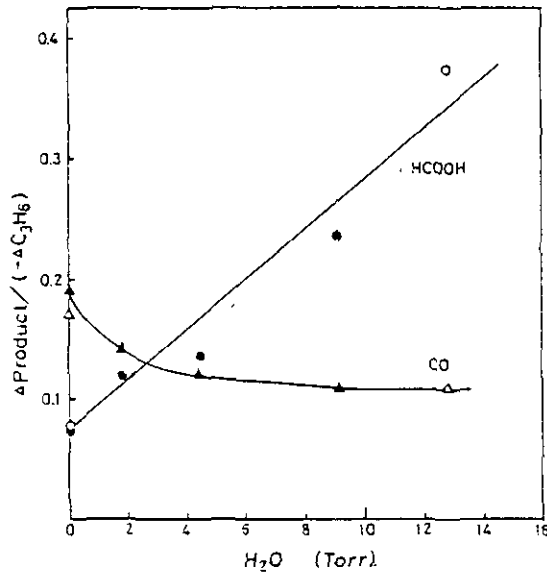


図 2.7 エチレン-オゾン反応における添加水蒸気圧に対するギ酸及び一酸化炭素の収率
全圧空気 1 気圧。

一方オゾン反応においては、例えばエチレン-オゾン反応で、1760, 1170, 1120, 1050, 925 cm^{-1} に赤外吸収をもつ未知化合物 X の生成がフーリエ変換赤外分光器による研究で見いだされた (図 2.8)⁴³⁾。この化合物は本研究と相前後して Su ら²⁰⁾、Niki ら²¹⁾ によっても研究され、ギ酸ヒドロキシメチル (HCOOCH_2OH) に同定されているが、反応の後期においてこの化合物 X の二次的分解がギ酸の増加に対応していることが見いだされ、この加水分解反応もギ酸生成に対する水蒸気の効果に寄与していることが示唆された⁴³⁾。

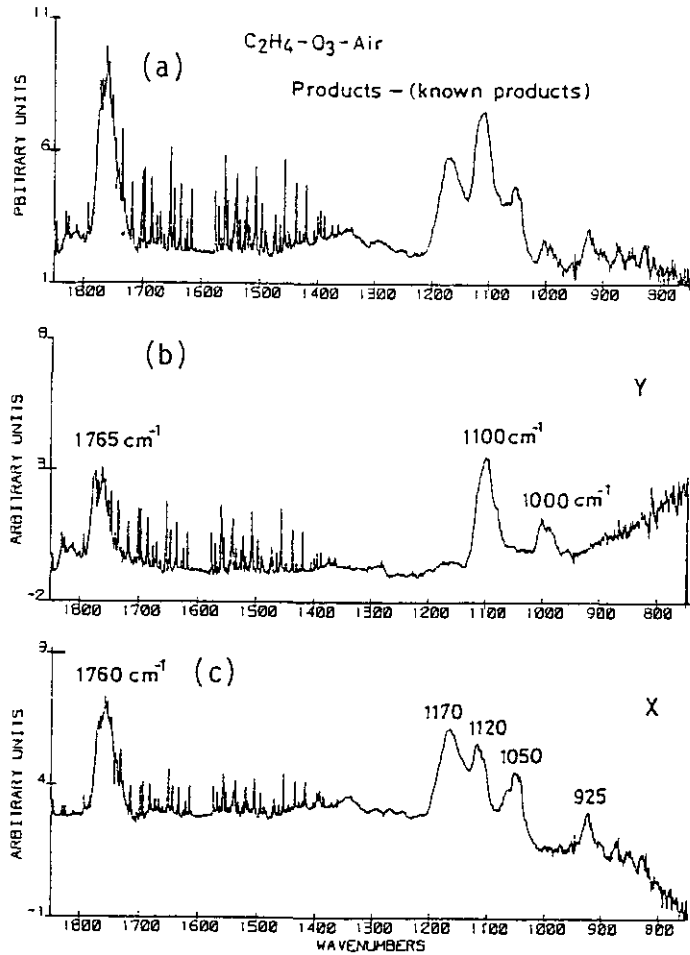


図 2.8 エチレン-オゾン反応で生成する「未知化合物」のフーリエ変換赤外吸収スペクトル

(a) 生成物スペクトルより既知スペクトルを差し引いた差スペクトル, (b) Y: 無水ギ酸に同定された^{20, 21)} 生成物のスペクトル, (c) X: ギ酸ヒドロキシメチルに同定された^{20, 21)} 生成物スペクトル.

2.2.4 光化学二次生成物, プロピレングリコール-1, 2-ジナイトレート (PGDN) の同定と NO₃-オレフィン反応の機構⁴⁵⁻⁴⁸⁾

図 2.9 にはスモッグチャンバー内で C₃H₆ (3.0ppm) - NO (1.5ppm) - 乾燥空気混合物を約 5 時間光照射した後の生成物のフーリエ変換赤外スペクトルを示す⁴⁵⁻⁴⁷⁾。図 2.9 には既知の光化学二次生成物 HCHO, CH₃CHO, PAN, HCOOH, HNO₃, O₃ のほかに 1670, 1280, 840cm⁻¹ の位置に斜線で示したような未同定物質による吸収帯がみられる。この化合物は, その赤外吸収スペクトル及び ECD ガスクロマトグラムの標準物質との比較によりプロピレングリコール-1, 2-ジナイト

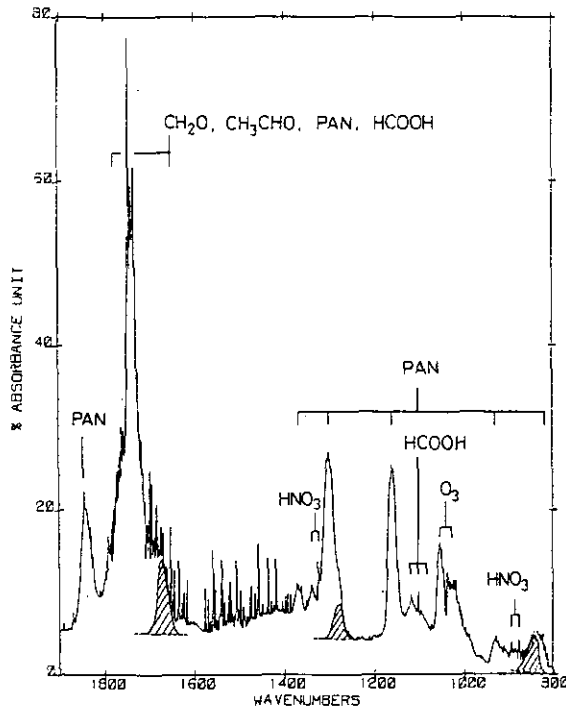
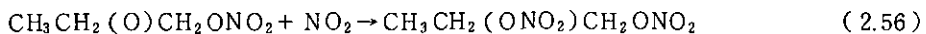
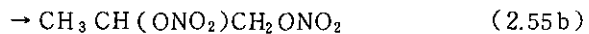
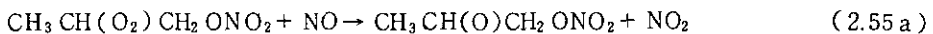
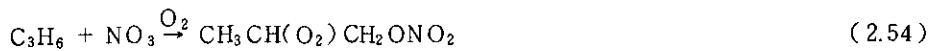


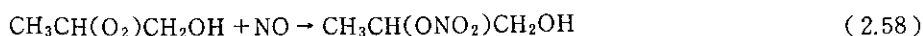
図 2.9 C₃H₆ (3ppm) -NO (1.5ppm) -乾燥空気系の光酸化反応で得られた生成物のフーリエ変換赤外スペクトル
斜線は本研究で同定された PGDN を含む未知ナイトレートによる吸収帯。

ト (CH₃CH(ONO₂)CH₂ONO₂, PGDN) に同定された。

PGDN の生成機構を明らかにするため、本研究では NO₃ ラジカルとオレフィン類の暗反応の研究が行われた。その結果、一般にジナイトレート類の生成は NO₃ ラジカルのオレフィン二重結合への付加反応で開始される一連の反応でもたらされることがわかり、特にプロピレン-NO_x 系光酸化反応における PGDN の生成機構としては、



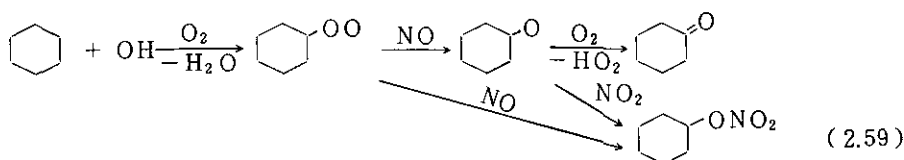
などが提案された⁴⁸⁾。なお NO₃ のプロピレンへの付加は二重結合の他端に対してもみられ、上と同様の反応が起こることが知られている^{48a)}。また本研究における最近の計算機シミュレーションでは、プロピレン-NO_x系の光酸化反応では、PGDN のほかに



などの反応によるヒドロキシプロピルナイトレート⁴⁹⁾の生成が示唆されており、図2.8のスペクトルのナイトレートバンド(斜線)はPGDNのほかにこの化合物を含んでいるのではないかと考察された。

2.2.5 シクロアルカン類-NO_x-空気系の光酸化反応⁵⁰⁾

本研究では光化学大気汚染のモデル反応としては従来あまり研究の行われていなかったシクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンについてNO-水-空気系での光酸化反応の研究を行った。この反応系では通常のOHラジカル連鎖反応機構では例えばシクロヘキサンの場合



のような経路でシクロヘキサノンとシクロヘキシルナイトレートの生成が予測される。ところが生成物のGC分析の結果は表2.4に示すように3種のシクロアルカンのいずれに対してもシクロアルキルナイトレートの収率は10%以下、シクロアルカノンの収率もシクロヘキサンの場合23%であったほかは3%以下にすぎない。この結果は長光路FTIRを用いた実験からも確かめられ、シクロヘキサンの場合のみシクロヘキサノンが15-25%の収率で生成し、上の結果と良く一致した。

図2.10は長光路FTIRで得られたシクロペンタン、シクロヘプタン、シクロヘキサン光酸化反応生成物の赤外吸収スペクトルの一部である。いずれのスペクトルにも1700-1850 cm⁻¹付近にカルボニル化合物のC=O伸縮振動に相当する吸収がみられる。各スペクトルの下に示した各シクロアルカノンの標準スペクトルとの比較から明かなように、シクロヘキサンの場合のみシクロヘキサノンの吸収が一部見られ、残りはすべてシクロアルカノン以外のカルボニル化合物の吸収である。同様に図2.10には $\text{-NO} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 非対称伸縮振動に相当すると思われる吸収が1670 cm⁻¹付近にみられるが、これらもシクロアルキルナイトレート以外のナイトレート類によるものと思われる。

表 2.4 シクロアルカン類-NO_x-空気系光酸化反応で得られた生成物シクロアルカノンとシクロアルキルナイトレートの平均収率^a

反 応 物	シクロアルカノン	シクロアルキル ナイトレート
シクロペンタン	0.0016 ± 0.0015	0.045 ± 0.015
シクロヘキサン	0.23 ± 0.13	0.090 ± 0.044
シクロヘプタン	0.031 ± 0.008	0.050 ± 0.011

^a生成量とシクロアルカンの減少量の比。各々数回の実験の平均値。

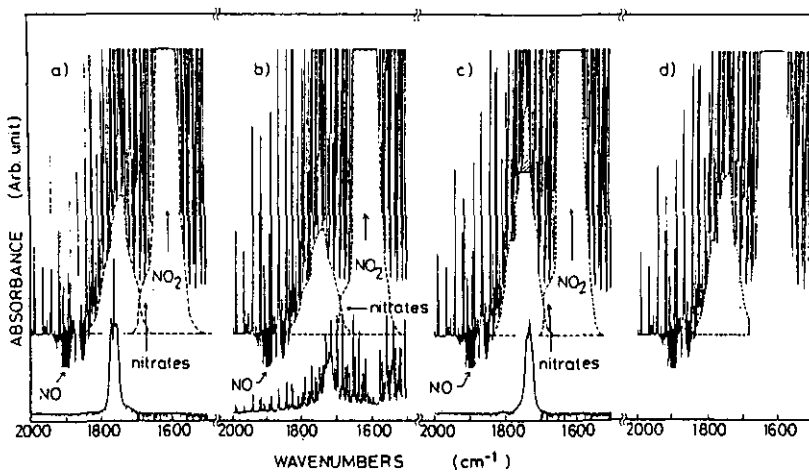
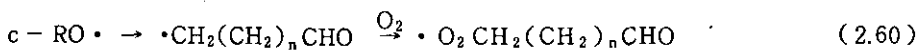
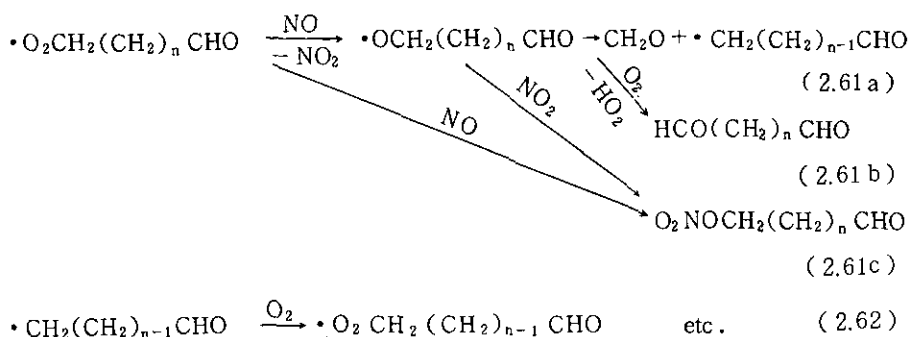


図 2.10 (a) シクロペンタン, (b) シクロヘプタン, (c) シクロヘキサンの光酸化で得られた生成物の長光路 FTIR による赤外吸収スペクトル
各図の下のスペクトルはそれぞれシクロペンタノン, シクロヘプタノン, シクロヘキサノンの標準スペクトル, (d) スペクトル (c) からシクロヘキサノンの標準スペクトルを差し引いたもの。

これらの結果からシクロアルカン類の光酸化反応では式 (2.59) の型の反応で生成したシクロオキシラジカル (c-RO·) が開環し





のような反応でジカルボニル化合物、ケトナイトレート等を生成する反応が重要であると結論された。なお表2.4に見られたようにシクロヘキサンの場合のみシクロヘキサノンの収率が大きいのは、この場合 c-RO \cdot の環のひずみが最も小さく開環の起こる確率が最も小さいためと考えられる。

2.2.6 有機硫黄化合物の光酸化反応⁵¹⁻⁵³⁾

ジメチルスルフィド (CH₃SCH₃, DMS) をはじめとする有機硫黄化合物は、陸上及び海上の自然発生源から多量に放出され、バックグランド大気中の二酸化硫黄 (SO₂)、硫酸塩エアロゾル (SO₄²⁻) 等の収支に大きな寄与をしていることが知られている⁵⁴⁾。大気中の有機硫黄化合物の酸化反応によって SO₂ が生成することは Cox ら⁵⁵⁾ によって見いだされているが、その収率や詳しい反応機構については全く研究がなされていない。本研究では有機硫黄化合物としてチオール類 (RSH)、スルフィド類 (RSR)、ジメチルジスルフィド (CH₃SSCH₃, DMDS) を取り上げ OH 連鎖光酸化反応における SO₂ の収率、反応機構について検討した。

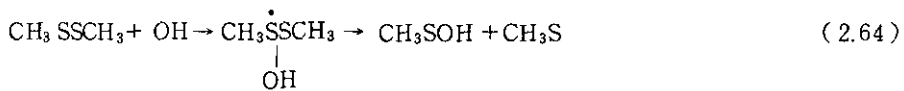
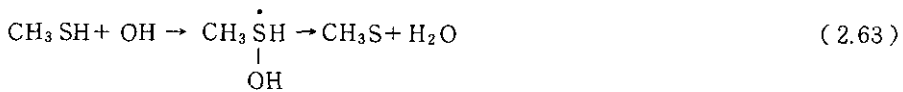
実験装置としては気体状物質の分析には主として、40 m の長光路フーリエ変換赤外分光用多重反射鏡の組み込まれた容積約 11ℓ の石英製円筒セルを用いた。また粒子状物質の分析には 1-3 l のバイレックス製容器を用い、反応終了後 3 時間放置してエアロゾルを沈降させた後、内容物をエーテルで洗い出しジアゾメタンで処理してメチルエステル化した。分析にはガスクロマトグラフ、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いた。

有機硫黄化合物-NO_x-空気系で生成する含硫黄化合物としては SO₂ のほかにアルキルスルホン酸 (RSO₃H) が重要であることが本研究ではじめて明らかとなった。表2.5には本研究で求められた各種有機硫黄化合物からの SO₂ 及びアルキルスルホン酸の収率をまとめた。表から明らかのように SO₂ の収率は一般に 20-50% 程度で、残りはアルキルスルホン酸が高収率で生成していることがわかる。これに対して硫酸は直接にはほとんど生成しない。特に自然発生源からの放出が最も多いと考えられているジメチルスルフィド (CH₃SCH₃, DMS) では SO₂ の収率は 20% にすぎず、今後の全地球的硫黄化合物の物質収支のモデル計算にはこの値を用いることが必要である。

表 2.5 有機硫黄化合物の OH 連鎖光酸化反応における SO₂ 及びアルキルスルホン酸 (RSO₃H) の収率

反 応 物	SO ₂	RSO ₃ H	H ₂ SO ₄
CH ₃ SCH ₃	21 %	> 50 %	
C ₂ H ₅ SC ₂ H ₅	45	> 30	< 2 %
CH ₃ SH	29	40	
C ₂ H ₅ SH	54	35	
CH ₃ SSCH ₃	22	60	

図2.11には CH₃SH-CH₃ONO-NO 空気系光照射時の反応物、生成物の時間変化を示した。同様に図2.12には DMDS-C₂H₅ONO-NO-空気系光照射時における反応物、生成物の経時変化を示す。図2.11, 2.12にみられるように、これら有機硫黄化合物の光酸化反応の最も大きな特徴は、大部分の他の有機化合物の場合と異なり光酸化に伴う NO→NO₂ の転換がみられないことである。このことは CH₃SH, DMDS と OH ラジカルの反応ではメチル基からの水素引き抜きは起こらず、S 原子への付加反応、



から生じた CH₃S ラジカルが特異的な反応で SO₂ や CH₃SO₃H を生成するものと考えられる。なお図2.10の CH₃SH-CH₃ONO-空気系の反応では、反応初期に生成した CH₃SNO の光分解で CH₃S ラジカルを生成しているものと考えられる。他方 DMS の光酸化反応の経時変化は図2.13に示すように、通常の有機化合物の場合と同様のパターンを与え、反応中間体として NO を NO₂ に酸化する過酸化ラジカルが生成していることがわかる。反応機構についての詳しい議論は報告書⁵¹⁾ 及び原論文⁵³⁾ を参照されたい。

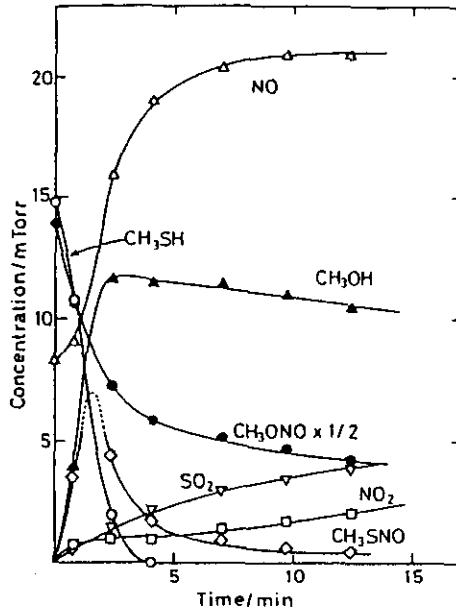


図 2.11 $\text{CH}_3\text{SH}-\text{CH}_3\text{ONO}-\text{NO}$ -空気系光酸化反応における反応物、生成物の時間変化

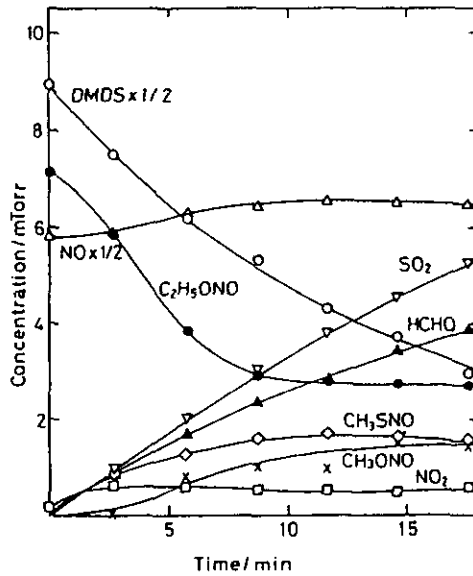


図 2.12 $\text{CH}_3\text{SSCH}_3-\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}-\text{NO}$ -空気系光酸化反応における反応物、生成物の時間変化

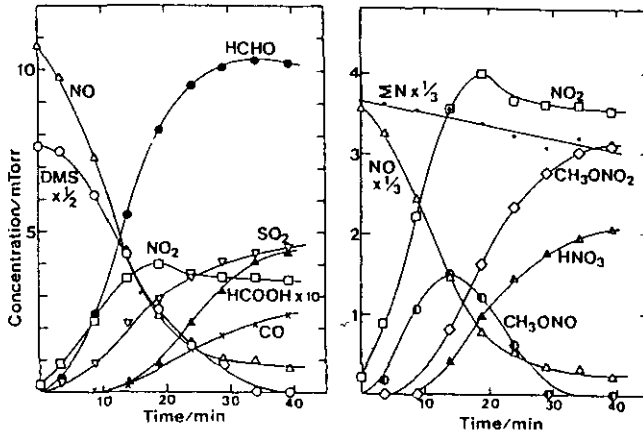


図 2.13 $\text{CH}_3\text{SCH}_3\text{-NO}$ -空気系光酸化反応における反応物、生成物の時間変化

2.3 まとめ

本研究において光化学スモッグ反応に関し素反応研究，反応中間体の分光学的研究，光酸化反応生成物の同定，反応機構の研究が行われ，次の成果が得られた。

(1) 光イオン化質量分析計を用いて酸素原子-各種有機化合物反応の素反応研究がなされ，いくつかのアルカン，シクロアルカン，アルコール及びケテン類と酸素原子の反応の絶対反応速度定数及び反応経路が決定された。

(2) レーザー誘起けい光法を用いて，従来直接検出のなされていなかったメトキシ (CH_3O)，エトキシ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)，ピノキシ ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$) ラジカルが初めて検出され，けい光スペクトル，けい光励起スペクトルからこれらラジカル分子定数が決定された。

(3) オゾン-オレフィン反応において湿度の増加とともにギ酸の生成量が増大する現象が見いだされ，その原因として一部は Criegee 中間体 (CH_2OO) と水分子との直接反応，一部は不安定生成物 (ギ酸ヒドロキシメチル) の加水分解によるものであることがわかった。

(4) プロピレン- NO_x 系光酸化反応において新しい光化学二次生成物，プロピレングリコールジナイトレート (PGDN) が同定され，その生成機構として NO_3 ラジカルとプロピレンの反応によるものであることが解明された。

(5) シクロアルカン- NO_x 系光酸化反応ではシクロアルカノン，シクロアルキルナイトレートの生成は minor process で，主要な反応経路は環の開裂による鎖状ジアルデヒド，ケトナイトレートの生成であることがわかった。

(6) 有機硫黄化合物- NO_x 系の光酸化反応における SO_2 の収率は一般に 0.2-0.5 と 1 よりずっと小さく，他の含硫黄生成物としてはアルキルスルホン酸が重要であることがわかった。また CH_3SH ， CH_3SSCH_3 の場合，通常の OH ラジカル連鎖反応でみられる NO から NO_2 への酸化が起こらず，反応中間体 CH_3S ラジカルが特異的な反応をすることが示唆された。

引用文献

- 1) Haagen-Smidt, A. J., C. E. Bradley and M. M. Fox (1953) : Ozone formation in photochemical oxidation of organic substances. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 2086-2089.
- 2) Stephens, E. R., P. L. Hanst, R. C. Doerr and W. E. Scott (1956) : *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1489-1504.
- 3) Leighton, P. A. (1960) : *Photochemistry of Air Pollution*, Academic Press, New York, 254-278.
- 4) (a) Pitts, J. N., Jr. (1969) : Photochemical air pollution: Singlet molecular oxygen as an environmental oxidant. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **1**, 289-337.
(b) Pitts, J. N., Jr., A. U. Kahn, E. B. Smith and R. P. Wayne (1969) : Singlet oxygen in the environmental sciences. Singlet molecular oxygen and photochemical air pollution. *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 241-247.
- 5) 例えば, Herron, J. T., and R. E. Huie (1970) : Reaction of $O_2 (^1\Delta_g)$ with olefins and their significance in air pollution. *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 685-686.
- 6) Heicklen, J., K. Westberg and N. Cohen (1969) : *The Conversion of NO to NO₂ in Polluted Atmospheres*, Center for Air Environment Studies, The Pennsylvania State University, Publication No. 115-69.
- 7) 例えば, Niki, H., E. E. Daby and B. Weinstock (1972) : Mechanism of smog reactions, *Adv. Chem. Ser.*, **113**, 16-57. その他の計算機シミュレーション. 次章参照.
- 8) 前章参照.
- 9) 例えば, 秋元 肇 (1984) : 気相反応の分光測定. 反応追跡のための分光測定, 中原勝儼・朽津耕三・幸田清一郎編, 日本分光学会, 93-123.
- 10) Atkinson, R., K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1979) : Kinetics and mechanism of the reaction of the hydroxyl radical with organic compounds in the gas phase. *Adv. Photochem.*, **11**, 375-488.
- 11) 総説として, Huie, R. E. and J. T. Herron (1978) : Reaction of atomic oxygen (O^3P) with organic compounds, *Prog. Reaction Kinet.*, **8**, 1-80.
- 12) Radford, H. E., K. M. Evenson and C. J. Howard (1974) : HO_2 detected by laser magnetic resonance. *J. Chem. Phys.*, **60**, 3178-3183.
- 13) (a) Howard, C. J. and K. M. Evenson (1977) : Kinetics of the reaction of HO_2 with NO. *Geophys. Res. Lett.*, **4**, 437-440.
(b) Howard, C. J. (1977) : Kinetics of the reaction of HO_2 with NO_2 . *J. Chem. Phys.*, **67**, 5258-5263.
- 14) 例えば (a) Sander, S. P. and R. T. Watson (1980) : Kinetic studies of the reaction of CH_3O_2 with NO, NO_2 and CH_3O_2 at 298 K. *J. Phys. Chem.*, **84**, 1664-1674.
(b) Ravishankara, A. R., F. L. Eisele and P. H. Wine (1980) : Kinetics of the CH_3O_2 and NO. *J. Chem. Phys.*, **74**, 2267-2274.
- 15) Adachi, H. and N. Basco (1979) : The reaction of ethylperoxy radicals with NO_2 . *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 324-326.
- 16) Addison, M. C., J. P. Burrows, R. A. Cox and R. Patrick (1980) : Absorption spectrum and kinetics of the acetylperoxy radical. *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 283-287.
- 17) (a) Shibuya, K., T. Ebata, K. Obi and I. Tanaka (1977) : Rate constant measurement of HCO with NO and O_2 in the gas phase. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2292-2294.

- (b) Reilly, J. P., J. H. Clark, C. B. Moore and G. C. Pimentel (1978) : HCO production, vibrational relaxation, chemical kinetics, and spectroscopy following laser photolysis of formaldehyde. *J. Chem. Phys.*, **69**, 4381-4394.
- (c) Langford, A. O. and C. B. Moore (1984) : Collision complex formation in the reaction of formyl radicals with nitric oxide and oxygen. *J. Chem. Phys.*, **80**, 4211-4221.
- 18) Washida, N., Martinez and K. D. Bayes (1974) : Oxidation of formyl radicals. *Z. Naturforsch.*, **A29**, 251-255.
- 19) (a) Sanders, N., J. E. Butler, L. R. Pasternack and J. R. McDonald (1980) : CH_3O (X^2E) Production from 266 nm photolysis of methyl nitrite and reaction with NO. *Chem. Phys.*, **48**, 203-208.
- (b) Gutman, D., N. Sanders and J. E. Butler (1982) : Kinetics of the reactions of methoxy and ethoxy radicals with oxygen. *J. Phys. Chem.*, **86**, 66-70.
- (c) Gutman, D. and H. H. Nelson (1983) : Gas phase reactions of the vinoxy radicals with O_2 and NO. *J. Phys. Chem.*, **87**, 3902-3905.
- 20) Su, F., J. G. Calvert, and J. H. Shaw (1980) : A FT IR spectroscopic study of the ozone-ethene reaction mechanism in O_2 -rich mixtures. *J. Phys. Chem.*, **84**, 239-246.
- 21) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1981) : A FT IR study of a transitory product in the gas-phase ozone-ethylene reaction. *J. Phys. Chem.*, **85**, 1024-1027.
- 22) Herron, J. T., R. I. Martinez and R. T. Huie (1982) : Kinetics and energetics of the Criegee intermediate in the gas phase. I. The Criegee intermediate in ozone-alkene reactions. *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 201-224.
- 23) 例えば, Atkinson, R., C. N. Plum, W. P. L. Carter, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1984) : Rate constants for the gas-phase reactions of nitrate radicals with a series of organics in air at 298 ± 1 K. *J. Phys. Chem.*, **88**, 1210-1215. 及びその中の引用文献.
- 24) (a) Noxon, J. F., R. B. Norton and W. R. Henderson (1978) : Observation of atmospheric NO_3 . *Geophys. Res. Lett.*, **5**, 675-678.
- (b) Platt, U., D. Perner, A. M. Winer, G. W. Harris and J. N. Pitts, Jr. (1980) : Detection of NO_3 in the polluted troposphere by differential optical absorption. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 89-92.
- (c) Noxon, J. F., R. B. Norton, and E. Marvich (1980) : NO_3 in the troposphere. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 125-128.
- 25) 例えば, Carter, W. P. L., A. C. Lloyd, J. L. Sprung and J. N. Pitts, Jr. (1979) : Computer modeling of smog chamber data: Progress in validation of a detailed mechanism for the photooxidation of propene and n-butane in photochemical smog. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 45-101. 及びその中の引用文献.
- 26) (a) Hoshino, M., H. Akimoto and M. Okuda (1978) : Photooxidation of benzene, toluene, and ethylbenzene initiated by OH radicals in the gas phase. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 718-724.
- (b) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, M. Okuda and N. Washida (1978) : Reaction mechanism of the photooxidation of the toluene- NO_2 - O_2 - N_2 system in the gas phase. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2496-2502.
- 27) (a) Takagi, H., N. Washida, H. Akimoto, K. Nagasawa, Y. Usui and M. Okuda (1980) : Photooxidation of o-xylene in the NO- H_2O -Air system. *J. Phys. Chem.*, **84**, 478-483. 及びその中の引用文献.

- (b) Takagi, H., N. Washida, H. Akimoto and M. Okuda (1982) : Observation of 3-hexene-2, 5-dione in the photooxidation of 1, 2, 4-trimethylbenzene in the NO-H₂O-air system. Spectrosc. Lett., **15**, 145-152.
- 28) Darnall, K. R., R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr. (1979) : Observation of biacetyl from the reaction of OH radicals with o-xylene. Evidence for ring cleavage. J. Phys. Chem., **83**, 1943-1946.
- 29) Nojima, K., K. Fukaya, S. Fukui and S. Kanno (1974) : The formation of glyoxals by the photochemical reaction of aromatic hydrocarbons in the presence of nitrogen monoxide. Chemosphere, **3**, 247-252.
- 30) 最近の関連研究については, (a) Atkinson, R., W. P. L. Carter, K. R. Darnall, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1980) : A smog chamber and modeling study of the gas-phase NO_x-air photooxidation of toluene and cresols. Int. J. Chem. Kinet., **12**, 779-836.
(b) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1982) : A mechanism describing the photochemical oxidation of toluene in smog. Atmos. Environ., **16**, 1973-1988. 及びその中の引用論文参照のこと.
- 31) 国立公害研究所 (1978) : 芳香族炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第5号, 95p.
- 32) (a) 鷲田伸明 (1979) : 光イオン化質量分析法による炭化水素の酸化反応に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 75-91.
(b) Washida, N. (1980) : Reaction of methyl radicals with O(³P), O₂ and NO. J. Chem. Phys., **73**, 1665-1672.
(c) Washida, N., H. Akimoto, and M. Okuda (1980) : Reaction of methyl radicals with ozone. J. Chem. Phys., **73**, 1673-1680.
- 33) Washida, N. and K. D. Bayes (1980) : Reactions of iso-butane and tert-butyl radical with atomic and molecular oxygen. J. Phys. Chem., **84**, 1309-1314.
- 34) Washida, N. and H. Takagi (1982) : Reaction of cyclohexane and cyclohexyl radicals with atomic and molecular oxygen. J. Am. Chem. Soc., **104**, 168-173.
- 35) Washida, N. (1981) : Reaction of ethanol and CH₃CH(OH) radicals with atomic and molecular oxygen. J. Chem. Phys., **75**, 2715-1722.
- 36) Washida, N., S. Hatakeyama, H. Takagi, T. Kyogoku and S. Sato (1983) : Reaction of ketenes with atomic oxygen. J. Chem. Phys., **78**, 4533-4540.
- 37) Carr, R. W., Jr., I. D. Gay, G. P. Glass and H. Niki (1968) : Reaction of ketene with atomic hydrogen and oxygen. J. Chem. Phys., **49**, 846-852.
- 38) (a) 井上 元・秋元 肇・奥田典夫 (1979) : CH₃O ラジカルのレーザーけい光法による検出. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 93-102.
(b) Inoue, G., H. Akimoto and M. Okuda (1979) : Laser-induced fluorescence spectra of CH₃O. Chem. Phys. Lett., **63**, 213-216.
(c) Inoue, G., H. Akimoto and M. Okuda (1980) : Spectroscopy of the CH₃O A²A₁-X²E system by laser excited fluorescence method. J. Chem. Phys., **72**, 1769-1775.
- 39) 井上 元・秋元 肇 (1984) : アルコキシラジカル類のレーザー誘起けい光. 国立公害研究所研究報告, 第59号, 63-78.
- 40) Inoue, G., M. Okuda and H. Akimoto (1981) : Laser-induced fluorescence of the C₂H₅O radical. J. Chem. Phys., **75**, 2060-2065.
- 41) Inoue, G. and H. Akimoto (1981) : Laser-induced fluorescence of the C₂H₃O radical. J. Chem.

- Phys., **74**, 425-433.
- 42) Buss, R. J., R. J. Baseman, C. He and Y. T. Lee (1981) : Reaction of oxygen atoms with ethylene and vinyl bromide. *J. Photochem.*, **17**, 389-396.
- 43) 島山史郎・坂東 博・奥田典夫・秋元 肇 (1984) : オレフィン-オゾン-空気系の反応におけるギ酸生成について—ギ酸生成に及ぼす水の効果と二次生成物の分解—, 国立公害研究所研究報告, 第59号, 79-95.
- 44) Hatakeyama, S., H. Bandow, M. Okuda and H. Akimoto (1981) : Reaction of CH_2OO and $\text{CH}_2(^1\text{A}_1)$ with H_2O in the gas phase, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2249-2254.
- 45) (a) 秋元 肇・坂東 博・酒巻史郎・井上 元・星野幹雄・奥田典夫 (1979) : 長光路フーリエ変換赤外分光器によるプロピレン—窒素酸化物—空気系光酸化反応生成物に関する研究, 国立公害研究所研究報告, 第9号, 9-27.
 (b) Akimoto, H., H. Bandow, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino and M. Okuda (1980) : Photooxidation of the propylene- NO_x -air system studied by long-path Fourier transform infrared spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 172-178.
- 46) 坂東 博・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・緒方隆之・手塚敬裕・奥田典夫・秋元 肇 (1979) : 新しい光化学二次生成物質, プロピレングリコール-1, 2-ジナイトレート (PGDN), およびニトロキシパーオキシプロピルナイトレート (NPPN) の実験室的検出とその生成機構, 国立公害研究所研究報告, 第9号, 29-46.
- 47) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, H. Bandow and M. Okuda (1978) : Formation of propylene glycol-1, 2-dinitrate in the photooxidation of a propylene-nitrogen oxides-air system. *J. Environ. Sci. Health.*, **A13**, 677-686.
- 48) (a) Hoshino, M., T. Ogata, H. Akimoto, G. Inoue, F. Sakamaki and M. Okuda (1978) : Gas phase reaction of N_2O_5 with propylene. *Chem. Lett.*, 1367-1370.
 (b) Bandow, H., M. Okuda and H. Akimoto (1980) : Mechanism of the gas-phase reaction of C_3H_6 and NO_3 radicals. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3604-3608.
- 49) 秋元 肇 (1984) : プロピレン- NO_x -空気系光酸化反応の計算機シミュレーション, 国立公害研究所研究報告, 第59号, 111-136.
- 50) (a) 鷺田伸明・坂東 博・高木博夫・秋元 肇 (1984) : C_5 - C_7 シクロアルカン類の NO -空気系での光酸化反応, 国立公害研究所研究報告, 第59号, 49-61.
 (b) Takagi, H., N. Washida, H. Bandow, H. Akimoto and M. Okuda (1981) : Photooxidation of C_5 - C_7 cycloalkanes in the NO - H_2O -air system, *J. Phys. Chem.*, **85**, 2701-2705.
- 51) 島山史郎・秋元 肇 (1984) : 空気中における有機硫黄化合物の光酸化反応—二酸化硫黄及びスルホン酸の生成—, 国立公害研究所研究報告, 第59号, 137-159.
- 52) Hatakeyama, S., M. Okuda and H. Akimoto (1982) : Formation of sulfur dioxide and methanesulfonic acid in the photooxidation of dimethyl sulfide in the air. *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 583-586.
- 53) Hatakeyama, S. and H. Akimoto (1983) : Reactions of OH radicals with methanethio, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide in air. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2387-2395.
- 54) 例えば (a) Cullis, C. F. and M. M. Hirshler (1980) : Atmospheric sulfur: natural and man-made sources. *Atmos. Environ.*, **14**, 1263-1278.
 (b) Graedel, T. E. (1977) : The homogeneous chemistry of atmospheric sulfur. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **15**, 421-428.
 (c) Lovelock, J. E., R. J. Maggs and R. A. Rasmussen (1972) : Atmospheric sulphide and the

natural sulphur cycle. *Nature*, **237**, 452-453.

55) (a) Cox, R. A. and F. Sandalls (1974) : The photooxidation of hydrogen sulphide and dimethyl sulphide in air. *Atmos. Environ.*, **8**, 1269-1281.

(b) Cox, R. A. and D. Sheppard (1980) : Reaction of OH radicals with gaseous sulphur compounds. *Nature*, **284**, 330-331.

3 光化学大気汚染の反応シミュレーションに関する研究*

3.1 研究の背景と目的

3.1.1 オキシダント規制戦略における反応モデルの位置づけ

光化学大気汚染の「モデル化」の研究は、一方ではいわゆるオキシダント規制戦略という行政目的に沿った必要性から、また他方では現象を物理的描像に基づいて本質的に解明しようとする学問上の興味から、1970年代以降にさかんに行われるようになった。オキシダント規制戦略と呼ばれている光化学大気汚染防止のためのアプローチは、米国を中心としていくつか提案されているが、その中で「反応モデル」の位置づけを明らかにするため、過去において提案されたいくつかのアプローチについて簡単に振り返ってみる。

(1) 上限曲線法 (Upper Limit Curve Method, Appendix-J Method)

この方法は1970年米国においてオキシダント規制のための最初の試みとして提案された¹⁾方法である。あるオキシダント汚染地域を対象とした場合、その地域における O_x の最大濃度を早朝(6-9時)の NMHC 濃度に対してプロットした場合、NMHC の各濃度に対して気象条件によらず O_x がある値を超えない1本の上限曲線が定義されるという仮定に基づき、この曲線上の O_x の環境基準値に対応する NMHC 濃度をその規制指針値とする方法である。この方法は一種の統計的方法で、(i) その地域で発生した NMHC がその地域の O_x 生成の原因となる。(ii) NO_x の濃度変化は無視しても最大 O_x 濃度に大きな影響はない、という二つの大きな仮定の上に立っているが、一般的にはそのいずれもが正しくないことはその後の野外観測、チャンバー実験で明らかにされている。

(2) 等濃度曲線法

上限曲線法に代わって提案されたのがスモッグチャンバー実験に基づく方法で、例えば自動車排気ガスに1日の日照に相当する数時間の光照射を行ったとき生成する最大オゾン濃度を、 NO_x 初期濃度を縦軸に、NMHC 初期濃度を横軸にとって二次元的にプロットするといわれる最大オゾンの等濃度曲線と呼ばれる一群の曲線が得られる(1.2節参照)。等濃度曲線法はこの曲線をもとに O_x をある基準まで引き下げるためには NO_x 、NMHC を何パーセント減少させるべきかを推定する方法である²⁾。以前の方法に比べてこの方法の利点は O_x と一次汚染物質との因果性をあらわに

執筆担当：秋元 肇 (大気環境部)・山崎秀郎 (客員研究員・東京工業大学)

*本研究成果のさらに詳しい内容については以下の報告書を参照のこと。

(1)「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55-57年度特別研究報告(第1分冊)、国立公害研究所研究報告、第59号、R-59-'84、1984年3月。

(2)光化学大気汚染対策検討会、反応機構分科会「光化学スモッグチャンバー調査の現状と課題」、環境庁大気保全局企画課。

考慮しており、NO_x 因子についてもその効果が評価できる点にある。この方法は上の上限曲線法と反対に光化学スモッグ現象の化学反応面を重視し、気象要素を無視した方法といえる。この方法の発展としてスモッグチャンバー実験と合致する化学反応モデルをつくり、これを基礎に各地の気象条件をパラメーターに取り込んで、平均のオキシダント等濃度曲線を予測するのが 1979 年頃米国で提案された EKMA 法 (Empirical Kinetic Modeling Approach)³⁾ である。この方法は単純な等濃度曲線法と次に述べる総合的シミュレーションモデル法との中間に位置する手法であるが、気象要素の取り扱いが極度に単純化されているため、限られた地域以外での一般的な適用には無理がある。

(3) 光化学大気汚染予測モデル法

オキシダント規制戦略としては、光化学スモッグ発生機構の物理的描像を明らかにした後に、発生源モデル、反応モデル、輸送モデルを組み合わせる総合的な計算機シミュレーションを行い、オキシダント予測を行うのが理想であろう。このような考え方は最近の電子計算機の性能向上とともに急速に現実的なものとなりつつあり、Photochemical Box Model (PBM), Lagrangian Photochemical Model (LPM), Urban Airshed Model (UAM) 等が提案されている⁴⁾。これらの多くは現在まだ野外観測データに対し再現・検証を行う段階であるが、一次汚染物質を規制したときのオキシダント濃度に与える影響を評価する試みもいくつかなされている⁵⁾。

このような物理的描像に忠実なモデルにあつては、その予想精度は当然のことながらこれを構成するサブモデルの精度にかかっており、特に選ばれる反応モデルによって、オキシダント規準値達成のために要求される一次汚染物質の予測削減率が大きな影響を受ける例が Killus ら⁶⁾、Carter ら⁷⁾ によって報告されている。本研究ではこのような総合的な光化学大気汚染予測モデルの開発は行われなかったが、これらに関する総説として Turner⁸⁾ によるもの、塩沢ら⁹⁾ によるもの等がある。

3.1.2 スモッグチャンバー実験の反応シミュレーションモデル

光化学大気汚染予測モデルのための反応モデルは、初期においてはシミュレーション計算時間の短縮化を強調して化学反応式 10~20 程度の極度に簡略化されたものが提案されたこともあった。しかしこのような極端に簡略化されたモデルでは、広い範囲にわたる条件下のスモッグチャンバー実験を再現することは無理であり、上の物理的描像に忠実なモデルという基準からは不適格である。

一方、光化学スモッグ反応を素反応の組み合わせとして解明する大気化学研究の立場からは、必要な素反応式をできるだけ完全な形で取り込んだモデルを用いて、スモッグチャンバー実験を再現できるかどうか最大の問題である。この方向のアプローチも 1970 年代前半から行われており、特に、Niki ら¹⁰⁾、Demerjian ら¹¹⁾ の研究は、OH ラジカル連鎖による光化学スモッグ反応の特質を計算機シミュレーションの立場から明らかにしたものとして重要である。その後光化学反応モデルの研究は米国をはじめ、我が国でもいくつかのグループによってなされているが、現在までに行

われた主な研究グループ別の報告を表3.1にまとめてみた。ただしこの表では移流、拡散モデル中心の極端に簡略化された反応モデルは除いてある。

表3.1 スモッグチャンバー実験の計算機シミュレーション研究^{a)}

発表年	研究者(文献番号)	対象分子	反応式数
1971	Niki <i>et al.</i> (10)	C ₃ H ₆	60
1972	Hecht and Seinfeld(12)	C ₃ H ₆	81
1974	Hecht <i>et al.</i> (13)	Lumped(C ₃ H ₆ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀) ^{b)}	39
1974	Demerjian <i>et al.</i> (11)	CO, HCHO, CH ₃ CHO, C ₃ H ₆ , <i>t</i> -2-C ₄ H ₈ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀	454
1977	秋田・吉田(24a)	C ₃ H ₆ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀	76
1978	Falls and Seinfeld(14)	Lumped(C ₃ H ₆ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀)	55
1979	Carter <i>et al.</i> (16)	C ₃ H ₆ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀	131
1980	Hendry <i>et al.</i> (23)	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ Toluene, <i>m</i> -Xylene	145
1980	Whitten <i>et al.</i> (20)	Lumped (C ₃ H ₆ , 1-C ₄ H ₈ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ Toluene, HCmix)	32
1980	Whitten <i>et al.</i> (19)	Lumped (HCHO, CH ₃ CHO, C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ , Toluene, Benzaldehyde)	63(93) ^{c)}
1980	Atkinson <i>et al.</i> (17)	Toluene, Cresols	166
1982	Sakamaki <i>et al.</i> (26)	C ₃ H ₆	158
1982	Killus and Whitten(21)	Toluene	134
1982	Atkinson <i>et al.</i> (18)	Lumped(C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ , <i>t</i> -2-C ₄ H ₈ , Toluene, <i>m</i> -Xylene, HCmix)	84
1984	Leone and Seinfeld(15)	Toluene	106
1984	Killus and Whitten(22)	Isoprene	124

a) スモッグチャンバー実験による検証に重点をおいたもの、及び学術誌に発表されたものを中心にまとめた。

b) 一般化モデル。カッコ内はモデルの検証に用いられたチャンバー実験の対象分子。

c) トルエンの単独モデル。

表3.1に見られるように、ある程度系統的に研究を発表している研究グループとしては(1)カリフォルニア工科大学のSeinfeldのグループ¹²⁻¹⁵⁾、(2)カリフォルニア大学リバサイド分校のPitts, Atkinsonのグループ¹⁶⁻¹⁸⁾、(3)Systems Application Inc. (SAI)のWhittenらのグループ¹⁹⁻²²⁾、その他フォード研究所のNikiら¹⁰⁾、前オハイオ州立大(現NOAA)のCalvertら¹¹⁾、SRIのHendryら²³⁾また我が国では東大工学部の吉田ら²⁴⁾、千阪ら²⁵⁾、国立公害研究所の我々のグループ²⁶⁻²⁸⁾などで研究が進められている。Seinfeldらのグループの特徴はチャンバー実験のシミュレーションのみならず、汚染物質の拡散・輸送の取り扱いの定式化も同時に行い、総合的な光化学大気

汚染モデルの開発を行っていることである。Whitten らのグループは米国ノースカロライナ大学の屋外チャンパー、カリフォルニア大学リバサイド分校の真空排気型チャンパーの数多くの実験データをデータベースとして、種々の炭化水素についての反応モデルを検討し、光化学大気汚染予測モデルのための反応モデルの開発を目指している。3.6章で用いられている CBM-Ⅲモデルは彼らの Lumped モデル^{19,20)} の最近の version である。これに対し、Pitts, Atkinson らのグループは素反応に忠実に精密反応モデルを構成し、その結果からチャンパー実験の問題点を浮かび上がらせているのが特徴である。特に最近彼らはチャンパー実験の再現に「未知ラジカル源」が必要であるという指摘を行い^{29,30)}、彼らのシミュレーションでは常に OH ラジカルを一定速度で供給し続けている¹⁶⁻¹⁸⁾。また Calvert ら³¹⁾ は最近酸性雨に関連した大気中気相均一反応系のシミュレーションを行っている。

本研究では国立公害研究所の真空排気型スモッグチャンパーで系統的实验の行われたプロピレン系を取り上げ、精密素反応モデルに基づく計算機シミュレーションを行った。従来シミュレーションとチャンパー実験との比較は、個々のデータについての合致を定性的に判断することが多かったが、今後光化学大気汚染予測モデルを物理的に意味あるものにするためには、その反応モデルの評価を定量化する必要があるものと思われる。このような観点から本研究ではまず、本報告書の第1章で述べられたチャンパー実験から導かれたオゾン生成に関する一般則、すなわちオゾン生成ポテンシャル、実効オゾン生成速度定数などが、計算機シミュレーションを用いて「理論的に」再現できるかどうかを調べた。次いで Pitts, Atkinson らによって指摘されている「未知ラジカル源」の意味を明らかにするため、我々の真空排気型スモッグチャンパーで実測された不均一暗反応による亜硝酸の生成(1.2.6節参照)を取り入れた反応モデルに基づくシミュレーションを行い、少なくともプロピレンに対する我々のチャンパーデータに関しては、上の反応による亜硝酸以外の「未知ラジカル源」は必要でないという結論を得た。またこれらの研究を通じて、シミュレーションと個々のチャンパーデータとの合致を定量的に判定するための誤差指標を提案した。

国内外におけるこれらの研究を通じて、光化学反応モデルの研究は、その素反応的要素を残しながら、実際の大气中の数多くの有機化合物を取り扱える、反応式の数にして数十程度のモデルに集約されつつあるように思われる。

3.1.3 計算手法

反応モデルから導かれる連立常微分方程式を解くためのアルゴリズムとしては、以前には種々の数値解法が用いられたが、最近では次第に Gear 法による計算が主流になってきている。この方法は Gear³²⁾ によって開発され予測子-修正子法 (predictor-corrector法) の一種であるが、光化学スモッグ反応のように反応速度定数が何けたも異なる項を含む連立方程式 (stiff equation) の場合にも発散することなく安定である。本研究でも後に述べるように Gear 法に基づくプログラムを使用した。

また疑定常状態法 (QSST法) は、速い反応を定常状態近似に置き換え、遅い反応のみを前進差分で積分するもので、Hesstvedt ら³³⁾、吉田ら³⁴⁾ によって報告されているように、定常状態を仮定する化学種を適格に選ぶなら十分な精度が得られる。この方法はアルゴリズムが簡単なので、自分でプログラムをくむときには便利である。

3.2 研究成果

3.2.1 光化学オゾン生成に関する一般化反応指標の検証

炭化水素-窒素酸化物系光酸化反応におけるオゾン生成に関して本研究により提唱された「オゾン生成ポテンシャル」、「実効オゾン生成速度定数」などの一般化指標 (第1章参照) は、チャンバー実験の結果から純粋に実験的に導入されたものである。したがってこれらの反応指標の妥当性を計算機シミュレーションによって「理論的に」確かめることは、今後これらを反応のモデル化に生かして利用する上で重要と思われる。そこで本研究では素反応に基づく精密モデルを用いた計算機シミュレーションにより、第1章に述べたチャンバー実験結果及び一般化反応指標の検証を試みた。

本研究で用いられたプロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系に対する反応モデルは最近 Carter ら¹⁶⁾ によって報告されているものと同程度の大きさのもので、素反応式158, 分子種約90より成っている。計算は国立公害研究所の大型計算機 HITAC180を用い、アルゴリズムとしては Whitten と Hogo³⁵⁾ によって書かれた Gear 法による CHEMK プログラムを使用した。

(1) 最大オゾン濃度のパラメーター依存性と一般化等濃度曲線

図3.1-3.3はそれぞれ $[O_3]_{\max}$ と $[C_3H_6]_0$, $\sqrt{[NO_x]_0}$, $\sqrt{k_1}$ との関係について計算機シミュレーションの結果とスモッグチャンバー実験の結果とを比較したものである。図3.1においては $[C_3H_6]_0$ に対する $[O_3]_{\max}$ の依存性が、また図3.2, 3.3においては $[O_3]_{\max}$ と $\sqrt{[NO_x]_0}$, $\sqrt{k_1}$ との直線関係が計算機シミュレーションによってよく再現され得ることがわかった。

$[O_3]_{\max}$ の $[NO_x]_0$, k_1 に対する依存性を統合して $[O_3]_{\max}$ と $[O_3]_{ps}$ との比例関係 (式1.6) をプロットしたのが図3.4である。ここで $[O_3]_{ps}$ は第1章の式 (1.8) で定義されたパラメーターであるが、実験値と同様に計算機シミュレーションの結果も $[O_3]_{\max}$ と $[O_3]_{ps}$ の間に良い比例関係が成り立つことを示している。そこでこの反応モデルによって計算された種々の $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0$ 比に対する $[O_3]_{\max}/[O_3]_{ps}$ 比のプロットを行ってみると図3.5に示されるように、すべての計算値は一本の曲線上に乗り、「最大オゾンの一般化等濃度曲線」が定義されることがわかる。これは加湿系の場合のプロピレンに対して実際に得られた一般化等濃度曲線、図1.6に相当するものである。

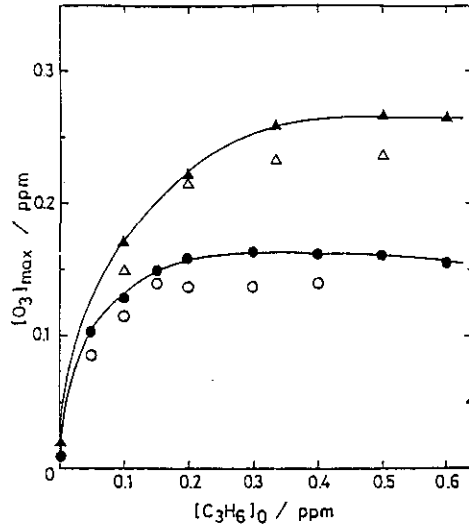


図 3.1 $C_3H_6-NO_x$ -乾燥空気系における $[O_3]_{max}$ のプロピレン初期濃度依存性のシミュレーション (●, ▲) とチャンバー実験 (○, △) の比較
 $[NO_x]_0 = 0.04$ (●, ○), 0.09 ppm (▲, △), $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$.

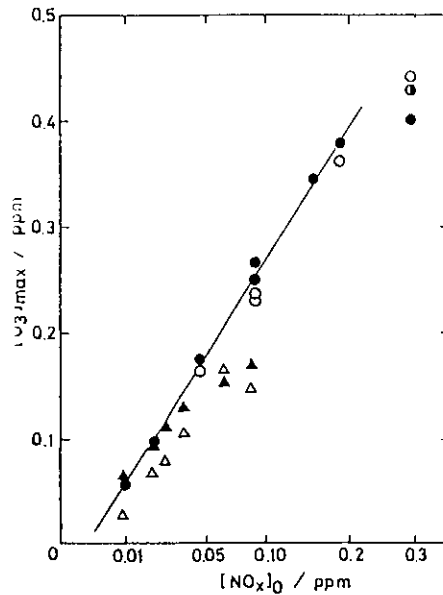


図 3.2 $C_3H_6-NO_x$ -乾燥空気系における $[O_3]_{max}$ の $[NO_x]_0$ 依存性のシミュレーション (●, ○, ▲) とチャンバー実験 (○, △) の比較
 横軸は平方根スケール, $[C_3H_6]_0 = 0.5$ (●, ○), 0.1 ppm (▲, △),
 $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$. $[NO_x]_0 = 0.3$ ppm の●と○は NO_x の初期組成を変えたもの.

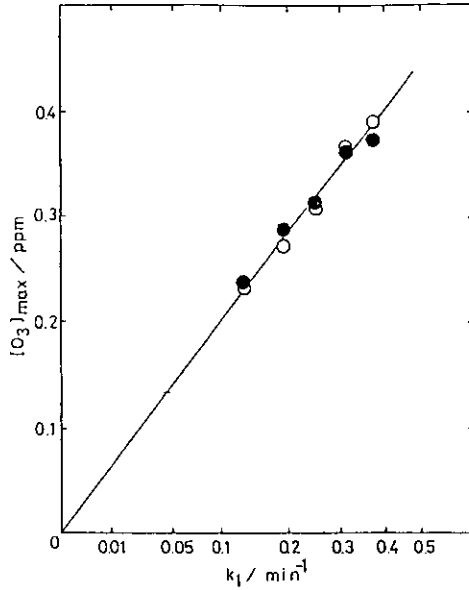


図 3.3 C_3H_6 - NO_x -乾燥空気系における $[O_3]_{max}$ の k_1 依存性のシミュレーション(●)とチャンバー実験(○)の比較
横軸は平方根スケール. $[C_3H_6]_0=0.5\text{ppm}$, $[NO_x]_0=0.09\text{ppm}$.

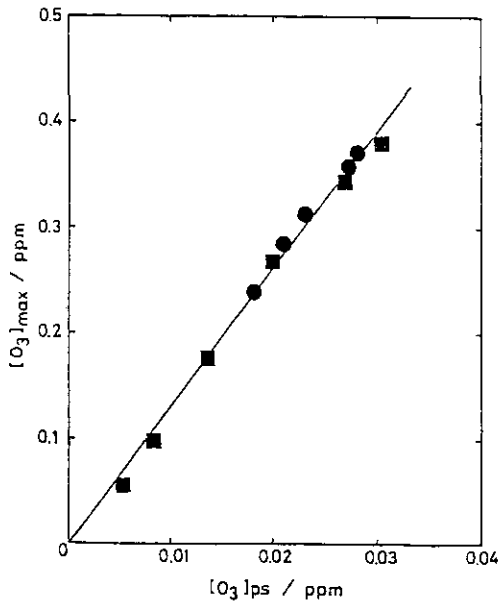


図 3.4 C_3H_6 - NO_x -空気系における $[O_3]_{max}$ と $[O_3]_{ps}$ の比例関係のシミュレーションによる検証
 $[NO_x]_0$ 変化(■) ($[C_3H_6]_0=0.5\text{ppm}$, $k_1=0.16\text{min}^{-1}$), k_1 変化(●) ($[C_3H_6]_0=0.5\text{ppm}$, $[NO_x]_0=0.09\text{ppm}$).

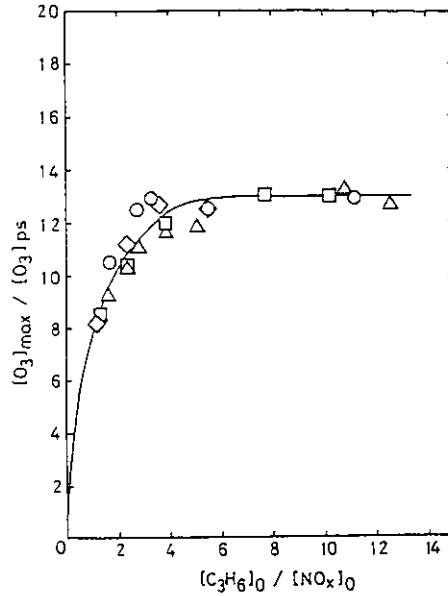


図 3.5 シミュレーションによって得られたプロピレン- NO_x -乾燥空気系に対する最大オゾン濃度の一般化等濃度曲線
 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5$ (○), 0.1ppm (△), $[\text{NO}_x]_0$ 変化; $[\text{NO}_x]_0 = 0.09$ (◇), 0.04ppm (□), $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 変化; $k_1 = 0.16\text{min}^{-1}$.

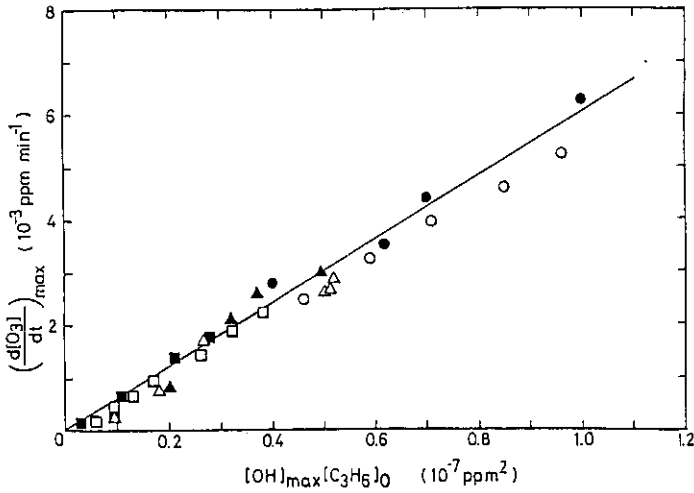


図 3.6 $[\text{OH}]_{\text{max}}[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ に対する $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{max}}$ プロットのシミュレーション (■, ▲, ●) とチャンバー実験 (□, △, ○) の比較
 $[\text{NO}_x]_0 = 0.04$ (■, □), 0.09ppm (▲, △), $k_1 = 0.16\text{min}^{-1}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 変化;
 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5\text{ppm}$, $[\text{NO}_x]_0 = 0.09\text{ppm}$, k_1 変化 (●, ○).

(2) 最大オゾン生成速度のパラメーター依存性と実効オゾン生成速度定数

図3.6は $[C_3H_6]_0$, $[NO_x]_0$, k_1 の異なる多くの実験について最大オゾン生成速度 $(d[O_3]/dt)_{\max}$ と $[C_3H_6]_0 \cdot [OH]_{\max}$ との比例関係 (式 (1.15) 参照),

$$\left(\frac{d[O_3]}{dt} \right)_{\max} = k_e [C_3H_6]_0 [OH]_{\max} \quad (3.1)$$

をみたものである。図にみられるようにシミュレーションによる計算結果は実験結果と同様に、上式のプロportion関係が成立し、比例定数としての実効オゾン生成速度定数が定義できることを示している。

そこで上式 (3.1) の比例関係が $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0$ の比のどのような領域で成立するかを確かめるために、すべてシミュレーション Run に対して $(d[O_3]/dt)_{\max} / ([OH]_{\max} [C_3H_6]_0)$ の比を $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0$ の関数としてプロットしたものが図3.7の実線である。図にみられるように $(d[O_3]/dt)_{\max} / ([OH]_{\max} [C_3H_6]_0)$ の比の値は $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0$ の小さいところでは $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0$ とともに増大し、この比がある程度以上大きいところ (図3.7では ≥ 5) ではほぼ一定の値に近づくことがわかる。このように式 (1.15), (3.1) などで定義される実効オゾン生成速度定数は炭化水素過剰領域で一定の値をとり、その炭化水素に固有の値となることが計算機シミュレーションによっても予測され、例えば図1.12でトルエン系に対して示されたチャンバー実験の結果を裏付けることができた。計算機シミュレーションの結果では $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0$ の低下とともに $d[O_3]/dt$ が最大値に達する時間と OH 濃度が最大値に達する時間とが一致せず、後者が遅れる傾向がみられる。図3.7の破線は $[OH]_{\max}$ の代わりに $d[O_3]/dt$ が最大値をとる時間 t_{\max} における OH 濃度 $[OH]_{t_{\max}}$ をとってプロットしたものであるが、 $[C_3H_6]_0/[NO_x]_0$ の減少とともに k_e が急速に低下する傾向は同様である。

以上のように、プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系のスモッグチャンバー実験から導かれたオゾン生成に関する一般則はすべて、素反応モデルに基づく計算機シミュレーションによって再現することができ、このことはスモッグチャンバー実験結果の信頼性が高いことと同時に素反応モデルの妥当性が高いことを意味しているものと思われる。さらにチャンバー実験結果の解析から得られた「オゾン生成ポテンシャル」「実効オゾン生成速度定数」という二つの一般化パラメーターの有効性が素反応モデルに基づく計算機シミュレーションにより検証されたことは、今後これらの反応指標を用いて議論を進める上での基礎固めができたものと思われる。

3.2.2 チャンバー内未知ラジカル源

3.1及び前節にみたように反応モデルに基づく計算機シミュレーションは大気中における汚染物質の光酸化過程を解明し、光化学オキシダント規制戦略を構築する上での重要な手段であるが、最近のいくつかの計算機シミュレーションの研究^{16-18,23)}では実験データを再現するために性格の明確でない「未知のラジカル源^{29,30)}」が導入されている。化学反応モデルによるスモッグチャンバーデータの再現にそのような未知ラジカル源が必要とされるか否かは光化学大気汚染予測モデルの

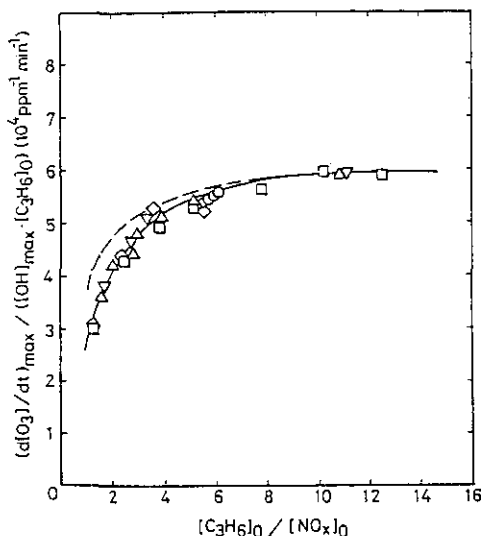


図 3.7 シミュレーションによって得られたプロピレン- NO_x -乾燥空気系に対する実効オゾン生成速度定数 ($k_e \equiv (d[\text{O}_3]/dt)_{\max} / ([\text{OH}]_{\max} [\text{C}_3\text{H}_6]_0)$) の $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 / [\text{NO}_x]_0$ 比依存性

破線は $(d[\text{O}_3]/dt)_{\max} / [\text{OH}]_{\max} [\text{C}_3\text{H}_6]_0$ のプロット, 本文参照。 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5$ (∇), 0.1 ppm (\triangle), $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$, $[\text{NO}_x]_0$ 変化; $[\text{NO}_x]_0 = 0.09$ (\diamond), 0.04 ppm (\square), $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 変化; $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5$ ppm, $[\text{NO}_x]_0 = 0.09$ ppm, k_1 変化 (\circ).

データベースとしてのチャンバーデータの有用性を左右する重大な問題であるので、本研究では実験とシミュレーションの両面からこの問題を追求した。実験的研究については本報告書1, 2, 5節に述べられているが、この研究によりスモッグチャンバー内では NO_2 と H_2O の壁面不均一反応で HONO が生成することが明らかとなった。このことはチャンバー実験における HONO の初期濃度は NO_2 導入後照射開始までの時間間隔にほぼ比例して増大し、また光照射中は気相に存在する NO_2 , H_2O 濃度に比例して HONO が生成し、その光分解で OH ラジカルが供給されることを意味している。そこで本研究ではこれらの HONO 生成反応を取り入れた反応モデルを用いて、計算機シミュレーションを行いチャンバー内未知ラジカルについての評価を行った。

用いられた反応モデルは前節で述べられたプロピレン- NO_x 系の反応モデルに上記の亜硝酸生成反応その他の水蒸気の関与する反応を付け加え、いくつかの反応速度定数を更新したもので詳しくは報告書²⁸⁾に記されている。また本研究ではシミュレーション結果と実験データとの差を定量的に評価するための誤差指標を

$$\delta (\%) = \frac{1}{128} \left\{ \sum_{n=1}^{128} \frac{(C_{\text{obs}}(n) - C_{\text{calc}}(n))^2}{(C_{\text{obs}}^{\max})^2} \right\}^{1/2} \times 100 \quad (3.2)$$

で定義し、各 Run の δ を求めた。ここで $C_{obs}(n)$ 、 $C_{calc}(n)$ は時間ステップ n におけるある化学種の実測値及び計算値、 C_{obs}^{max} はその化学種の実測値の最大値である。

本研究ではまず、光照射開始時に初期濃度として与えられる HONO (初期 HONO) の影響について調べた。初期 HONO は一般にシミュレーション結果に著しい影響を与える。この効果は特に低濃度実験に対して顕著であり、その一例として図3.8には $[C_3H_6]_0=0.1$ 、 $[NO]_0=0.0488$ 、 $[NO_x-NO]_0=0.0028$ ppm の実験に対するシミュレーション結果を示した。この Run に対しては図にみるように、初期 HONO を仮定しない場合にはシミュレーションでは反応は光照射後数時間ほとんど進行せず、実験と全く合わないが、 $[HONO]_0$ として1.5ppbを仮定することによって良い一致が得られることがわかる。

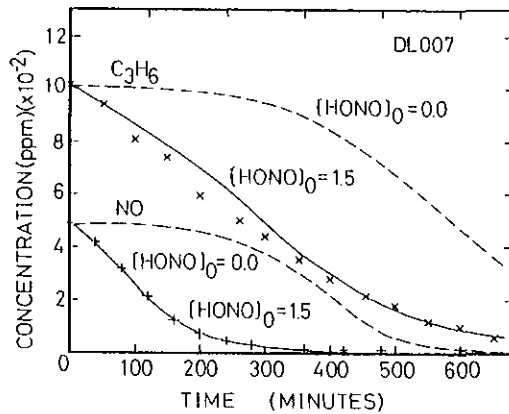


図 3.8 プロピレン-NO_x-乾燥空気系 Run に対する $[HONO]_0$ の影響
破線、実線はそれぞれ $[HONO]_0=0.0, 0.15$ ppb に対するシミュレーション。
×, + は $[C_3H_6]$, $[NO]$ の実験値

データベースとして用いられたスモッグチャンパー実験では HONO 濃度の測定は行われていないので、本研究のシミュレーションに当たっては $[HONO]_0$ を可変パラメーターとし、 $(\delta_{C_3H_6} + \delta_{NO})/2$ を最小とする $[HONO]_0$ を個々の Run について決定した。本研究では C_3H_6 -NO_x-乾燥空気系、 C_3H_6 -NO_x-加湿空気系について $[C_3H_6]_0=0.1-3.0$ ppm、 $[NO_x]_0=0.02-1.5$ ppm の範囲のそれぞれ20数 Run のシミュレーションを行ったが、 $[C_3H_6]_0 \leq 0.5$ ppm、 $[NO_x]_0 \leq 0.1$ ppm の低濃度実験に対しては、乾燥空気系では0.0-2.0ppbの $[HONO]_0$ を仮定することにより C_3H_6 と NO の時間プロフィールを10%以内の誤差で、また加湿空気系に対しては1-8 ppbの $[HONO]_0$ を仮定することによりその時間プロフィールを5%以内の誤差で再現することができた。一般に δ の値が10%以下であればシミュレーションと実測値の一致は満足すべきものであり、5%以内であれば非常に良いといえることができる。例として図3.9に C_3H_6 (0.5ppm)-NO(0.0818ppm)-NO₂(0.0083ppm)-乾燥空気系 ($[HONO]_0=0.0$ ppb) のシミュレーション結果を示す ($(\delta_{C_3H_6} + \delta_{NO})/2=4.3\%$ 、 $\delta_{O_3}=10.4\%$)。

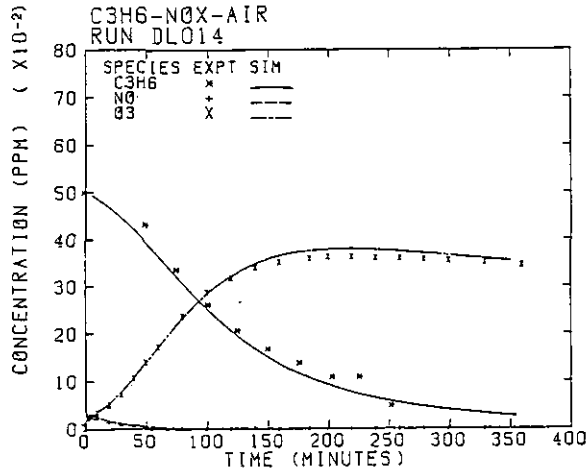


図 3.9 プロピレン-NO_x-乾燥空気系 Run に対するシミュレーションとチャンバー実験との比較
 $[C_3H_6]_0 = 0.5 \text{ ppm}$, $[NO_2]_0 = 0.187 \text{ ppm}$, $[NO]_0 = 0.011 \text{ ppm}$, $[HONO]_0 = 0.008 \text{ ppm}$,
 $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$.

これらの結果は、少なくともプロピレン-NO_x系の実験結果のシミュレーションに関しては、乾燥空気系、加湿空気系のいずれについても、壁面で生成する HONO 以外の未知ラジカル源を導入する必要のないことを示唆している。さらに壁面での不均一反応



の効果としては、光照射中にこの反応で HONO が生成し、OH が追加供給されることよりむしろ照射開始前にこれらの反応で生成した HONO が「初期 HONO」として光化学反応全体に及ぼす影響の方がずっと大きいことがわかった。より低反応性の炭化水素の場合については現在さらに検討中である。

3.2.3 オキシダント及び硝酸エステルの生成

スモッグチャンバー実験でのオキシダントとしてはオゾン、PAN のみが、また硝酸エステルとしては硝酸、PAN、PGDN のみが検出されている^{36,37)}。本研究での反応モデルによる計算では、オキシダントとしては上記のほかに H₂O₂ とヒドロキシプロピルヒドロペルオキシド (CH₃CH(OOH)CH₂OH) 及び CH₃CH(OH)CH₂OOH) が、また硝酸エステルとしては上記のほかにヒドロキシプロピルナイトレート (CH₃CH(ONO₂)CH₂OH) 及び CH₃CH(OH)CH₂ONO₂) が重要であることが予測される。表 3.2 に典型的な三つの Run に対してシミュレーションによって計算されたこれらオキシダント及び硝酸エステルの収量を比較した。比較は $[C_3H_6]_0$ がほぼ等しく $[NO_x]_0$ の異

なる Run 及び $[\text{NO}_x]_0$ がほぼ等しく $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ の異なる Run について、それぞれオゾン最大濃度を与える時間及びそれより更に十分時間のたった“aged smog”の状態についてなされたものである。表3.1から明らかなように、オキシダントの内の H_2O_2 及びヒドロキシプロピルヒドロペルオキシドの生成濃度は $[\text{NO}_x]_0$ 一定のとき $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ とともに増大し、逆に $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 一定のとき $[\text{NO}_x]_0$ の増加とともに多少減少する。またこれらのオキシダント濃度はオゾンが最大濃度に達した後も照射時間とともに増加し続け“aged smog”中でその重要性を増す。

一方、硝酸エステルの中の PGDN、ヒドロキシプロピルナイトレートは $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 及び $[\text{NO}_x]_0$ の増加とともに増加する。図3.10はシミュレーションによって得られた PGDN 及びヒドロキシプロピルナイトレートのプロフィールを PGDN の実験値と比較したものである。図にみられるように PGDN の実験値³⁶⁾ の時間プロフィールはシミュレーションによる PGDN 自身の時間プロフィールよりむしろ PGDN とヒドロキシプロピルナイトレートの和の時間プロフィールに良く一致している。実験で報告された³⁶⁾ PGDN の濃度はナイトレートの赤外吸収バンドの強度に基づいているので、このことはヒドロキシプロピルナイトレートが実際に生成し、ナイトレートの赤外吸収にかなり寄与していることを強く示唆している。表3.1の結果によれば、ヒドロキシプロピルナイトレートの生成濃度は $[\text{C}_3\text{H}_6]_0=0.1-0.5$, $[\text{NO}_x]_0=0.05-0.14\text{ppm}$ の条件下で 4-12ppb に達し、一般に PGDN より高濃度に生成すると思われるので、この硝酸エステルの同定は今後重要と思われる。

表 3.2 $\text{C}_3\text{H}_5 - \text{NO}_x$ - 加湿空気系におけるオキシダントと硝酸エステルの生成量の比較

$t_1 = 0.24\text{min}$.

Run No.	HLO24	HLO11		HLO15	
Initial Concentration(ppb)	$[\text{C}_3\text{H}_5]_0=103$ $[\text{NO}_x]_0=55.4$	$[\text{C}_3\text{H}_5]_0=498$ $[\text{NO}_x]_0=46.1$		$[\text{C}_3\text{H}_5]_0=497$ $[\text{NO}_x]_0=144$	
Species	time(min)	360 ^a	120 ^a	360	150 ^a 360
O_3		153	193	159	352 280
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$		15.8	15.2	16.0	54.5 56.5
H_2O_2		3.8	15.3	15.2	14.7 47.5
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OOH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOH} \end{array} \right\}$		0.3	3.6	10.3	2.3 4.9
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array} \right\}$		3.7	6.9	9.0	11.2 12.5
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$		0.1	0.8	1.4	1.9 2.6

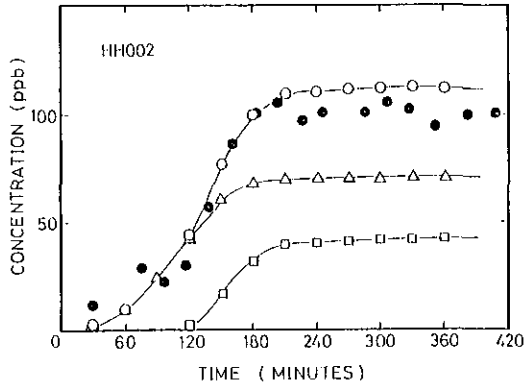


図 3.10 プロピレン- NO_x -加湿空気系高濃度 Run における PGDN などヒドロキシプロピルナイトレートのシミュレーション予測結果と実験値の比較
計算値; PGDN (□), ヒドロキシプロピルナイトレート (Δ) 及びそれらの和 (○).
PGDN として報告された³⁶⁾ ナイトレートの実験値 (●), 本文参照.

3.3 まとめ

(1) プロピレン- NO_x 系の素反応精密モデルによって、スモッグチャンバー実験で得られた最大オゾン濃度、最大オゾン生成速度の反応パラメーター依存性がすべて再現され、一般化等濃度曲線、実効オゾン生成速度定数などがシミュレーションによって検証された。

(2) チャンバー壁面における NO_2 と H_2O の不均一反応による HONO は特に初期 HONO として光化学反応に大きな影響を与える。国立公害研究所の真空排気型スモッグチャンバー実験の再現には、少なくともプロピレン系については上の HONO 以外の「未知ラジカル源」は必要ないことがわかった。

(3) 用いられた反応モデルによる計算機シミュレーションではオキシダントとしてオゾン PAN 以外に H_2O_2 とヒドロキシプロピルヒドロペルオキシドが、硝酸エステルとしては PGDN 以外にヒドロキシプロピルナイトレートが重要な生成物であることが予測された。

引用文献

- 1) EPA (1971): Federal Register, **36**, 115486-115506, Aug. 14.
- 2) Dimitriadis, B. (1976): Oxidant control strategies. Part 1. Urban oxidant control strategy derived from existing smog chamber data. Environ. Sci. Technol., **11**, 80-88.
- 3) Dodge, M. D. (1977): Combined Use of Modeling Techniques and Smog Chamber Data to Derive Ozone-Precursor Relationships. EPA-600/3-77-0016.
- 4) 最近のモデル開発の状況をまとめたものとして、日本科学技術研修所 (1982): 光化学大気汚染に係わる風系解析モデル検討調査. 昭和56年環境庁委託業務結果報告書, 3月, 個々の文献について

はその中の引用参照のこと。

- 5) Chock, D. P., A. M. Dunker, S. Kumar and C. S. Sloane (1981) : Effect of NO_x emission rates on smog formation in the California south coast air basin. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 933-939.
- 6) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1983) : Effect of Photochemical Kinetic Mechanisms on Oxidant Model Predictions. EPA-600/3-83-111, U. S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, July.
- 7) Cater, W. P. L., A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1982) : Effects of kinetic mechanisms and hydrocarbon composition on oxidant-precursor relationships predicted by the EKMA isopleth technique. *Atmos. Environ.*, **16**, 113-120.
- 8) Turner, D. B. (1979) : Atmospheric dispersion modeling; A critical review. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **29**, 502-519.
- 9) 塩沢清茂・岡本信一 (1980) : 光化学大気汚染モデル (1), (2). *産業公害*, **16**, 241-250, 677-685.
- 10) Niki, H., E. E. Daby and B. Weinstock (1971) : Mechanism of smog reaction. *Adv. Chem. Ser.*, **113**, 16-57.
- 11) Demerjian K. L., J. A. Kerr and J. G. Calvert (1974) ; The mechanism of photochemical smog formation. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **4**, 1-262.
- 12) Hecht, T. A. and J. H. Seinfeld (1972) : Development and validation of a generalized mechanism for photochemical smog., *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 47-57.
- 13) Hecht, T. A., J. H. Seinfeld and M. C. Dodge (1974) : Further development and generalized kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 327-339.
- 14) Falls, A. H. and J. H. Seinfeld (1978) : Continued development of a kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1398-1406.
- 15) Leone, J. A. and J. H. Seinfeld (1984) : Updated chemical mechanism for atmospheric photooxidation of toluene. *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 159-193.
- 16) Carter, W. P. L., A. C. Lloyd, J. L. Sprung and J. N. Pitts, Jr. (1979) : Computer modeling of smog chamber data; Progress in validation of a detailed mechanism for the photooxidation of propene and *n*-butane in photochemical smog. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 45-101.
- 17) Atkinson, R., W. P. L. Carter, K. R. Darnall, A. M. Winer, and J. N. Pitts, Jr. (1980) : A smog chamber and modeling study of the gas phase NO_x -air photooxidation of toluene and the cresols. *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 779-836.
- 18) Atkinson, R., A. C. Lloyd and L. Wings (1982) : An updated chemical mechanism for hydrocarbon/ NO_x / SO_2 photooxidation suitable for inclusion in atmospheric simulation models. *Atmos. Environ.*, **16**, 1341-1355.
- 19) Whitten, G. Z., J. P. Killus and H. Hogo (1980) : Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanisms, Vol. 1, Final Report, EPA-600/3-80-028a, February.
- 20) Whitten, G. Z., H. Hogo and J. P. Killus (1980) : The carbon-bond mechanisms: A condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 690-700.
- 21) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1982) : A mechanism describing the photochemical oxidation of toluene in smog. *Atmos. Environ.*, **16**, 1973-1988.
- 22) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1984) : Isoprene: A photochemical kinetic mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 142-148.
- 23) Hendry, D. G., A. C. Baldwin, J. R. Baker and D. M. Golden (1980) : Computer Modeling of

Simulated Photochemical Smog. EPA-600/3-80-029, June.

- 24) (a) 秋田雅夫・吉田忠雄 (1977) : C_3H_6 - NO_x , C_4H_{10} - NO_x 系光化学反応のシミュレーション. 産業公害, **13**, 833-842.
(b) 竹山象三・吉田忠雄 (1977) : 大気中光化学反応の簡単化モデルの性能. 産業公害, **13**, 1094-1100.
- 25) (a) 千阪文武・嶋田 勇・柳原 茂 (1976) : HC - NO_x 系光化学スモッグの数値シミュレーション (第1報). 機械技術研究所所報, **30**, 218-237.
(b) 千阪文武・柳原 茂・嶋田 勇 (1977) : HC - NO_x 系光化学スモッグの数値シミュレーション (第2報). 機械技術研究所所報, **31**, 27-60.
- 26) Sakamaki, F., M. Okuda and H. Akimoto (1982) : Computer modeling study of photochemical ozone formation in the propene-nitrogen oxides-dry air system: Generalized maximum ozone isopleth. Environ. Sci. Technol., **16**, 45-52.
- 27) Akimoto, H. and F. Sakamaki (1983) : Correlation of the ozone formation rates with hydroxyl radical concentration in the propene-nitrogen oxides-dry air system: Effective ozone formation rate constant. Environ. Sci. Technol., **17**, 94-99.
- 28) 秋元 肇 (1984) : プロピレン- NO_x -空気系光酸化反応の計算機シミュレーション. 国立公害研究所研究報告, 第59号, 111-136.
- 29) Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1982) : Experimental investigation of chamber dependent radical sources, Int. J. Chem. Kinet., **14**, 1071-1103.
- 30) Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1981) : Evidence for chamber dependent radical sources: Impact on kinetic computer models for air pollution. Int. J. Chem. Kinet., **13**, 735-740.
- 31) (a) Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1983) : Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. Environ. Sci. Technol., **17**, 428A-433A.
(b) Stockwell, W. R. and J. G. Calvert (1983) : The mechanism of the HO - SO_2 reaction. Atmos. Environ., **17**, 2231-2235.
- 32) (a) Gear, C. W. (1969) : The automatic integration of stiff ordinary differential equations. Information processing 68, A. J. H. Morrel, (ed.), North Holland, Amsterdam, 187-193.
(b) Gear, C. W. (1971) : The automatic integration of ordinary differential equations. Commun. ACM, **14**, 176-190.
- 33) Hesstvedt, E., Ö. Hov, and I. S. A. Isaksen (1978) : Quasi-steady-state approximations in air pollution modeling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. Int. J. Chem. Kinet., **10**, 971-994.
- 34) 竹山象三・秋田雅夫・田村昌三・吉田忠雄 (1979) : 大気中の化学反応計算に用いる擬定常状態法の信頼性. 大気汚染学会誌, **14**, 304-309.
- 35) Whitten, G. Z. and H. Hogo (1980) : Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanisms, Vol. 2, CHEMK; A Computer Modeling Scheme for Chemical Kinetics. EPA-600/3-80-0286, February.
- 36) (a) Akimoto, H., H. Bandow, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino and M. Okuda (1980) : Photo-oxidation of the propylene- NO_x -air system studied by long-path fourier transform infrared spectroscopy. Environ. Sci. Technol., **14**, 172-178.
(b) 秋元 肇・坂東 博・酒巻史郎・井上 元・星野幹雄・奥田典夫 (1979) : 長光路フーリエ変換赤外分光器によるプロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応生成物に関する研究. 国立公害研究

所研究報告, 第9号, 9-27.

- 37) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, H. Bandow and M. Okuda (1978) : Formation of propylene glycol-1, 2-dinitrate in the photooxidation of a propylene-nitrogen dioxides system. J. Environ. Sci. Health, **A13**, 677-686.

4 エアロゾルチャンバーによる二酸化硫黄の酸化と 硫酸ミスト生成過程に関する研究*

4.1 研究の背景と目的

第二次大戦後まもなく、新しい型の大気汚染として問題になりはじめた光化学スモッグの生成機構については、数多くの研究が積み重ねられた結果、窒素酸化物 (NO_x) と炭化水素 (HC) 類とが共存する汚染大気に太陽光が作用し、二酸化窒素 (NO_2) の光分解を発端としてオキシダントの蓄積が進むのが基本的なパターンであることが明らかとなった。しかし一方で、 NO_x よりも「古典的」な大気汚染物質である二酸化硫黄 (SO_2) にまつわる問題が解消してしまったわけではもちろんない。光化学スモッグ発生時に粒子状の二次汚染物質が生成することは視程の低下が起ることなどからも明らかであるが、そのような二次粒子の主要部分が硫酸あるいは硫酸塩であることはよく知られている。例えば、Robinson ら¹⁾ によれば、地球規模でみた場合、人為起源二次粒子の中で SO_2 から生ずる硫酸塩が占める割合は72%にも達する。 NO_x に由来する硝酸や硝酸塩に比べると、硫酸、硫酸塩は蒸気圧が低く、それだけ粒子化しやすいことがその主な原因である。したがって、粒子状二次汚染物の生成機構を調べる上で、 SO_2 を含む汚染大気はまず第一に研究対象としてとりあげるべきものである。実際、 $\text{NO}_x \rightarrow$ オキシダントの過程に関する研究に匹敵し、あるいはそれを上回る程の数の室内実験、野外調査、及び理論的検討あるいはシミュレーションが、大気中における SO_2 の酸化過程についても行われてきた。しかしそれにもかかわらず、 $\text{SO}_2 \rightarrow$ 粒子状物質の過程が十分に理解されたとは言いがたいのが現状である。例えば、後で述べるように、大気中で SO_2 の気相酸化に寄与する可能性のある化学種が、遊離基 OH と、オゾン-アルケン反応で生ずる Criegee 中間体との二つに絞られてきたのはここ2、3年のことである^{2,3)}。均一過程についてさえそのような事情であり、まして気体-粒子転換のような不均一化を伴う過程については、反応速度のオーダーも正確にはわかっていない。このような状況は、オキシダント、特にオゾン (O_3) の生成経路について相当の知見が得られ、種々の HC のオゾン生成能に関するデータが提出されたりして、機構解明を目的とする研究が一段落した観がある $\text{NO}_x \rightarrow$ オキシダント過程の場合とはかなり異なっていると言わざるを得ない。これが本研究に着手した基本的な理由である。

さて、上に述べたように SO_2 の酸化過程については既に膨大な量の研究例があるが、それらを網羅的にレビューすることは本稿の目的ではない。ここでは、まず SO_2 の酸化反応に関する基礎

執筆担当：福山 力 (大気環境部)

*本研究の詳しい内容については次の報告書を参照のこと。

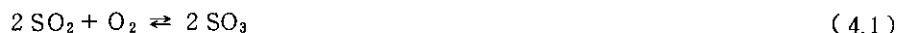
「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55~57年度特別研究報告 (第2分冊)、国立公害研究所研究報告、第60号、R-60-'84、1984年7月。

的な知識を整理したあと、我々が採用したものと同一方法、すなわちチャンバー実験の手法を用いて、SO₂を含む系について行われた比較的最近の研究を概観し、我々が実験を開始した時点において、この分野でどれだけのことが知られていて、また何が問題点として残されていたかを明らかにすることとしたい。

大気中でのSO₂の酸化経路は、a) 均一気相反応と、b) それ以外の反応、とに大別することができる。後者には、浮遊する液滴中での溶液相反応及び固体粒子表面上の反応が含まれる。いずれにしても反応の場は不均一系である。実際の大気中において、a)、b) どちらがどれだけの寄与をするかは、もちろん雲の量とか太陽光の強さとかの条件に依存するので、それぞれの寄与を評価するためには気象学的なシミュレーションが必要である。そのようなシミュレーションをする場合、まず、実大気中で進行する過程から純粹に化学的な部分だけを抽出し、気象条件を切離したという意味でstaticな系においてa)、b) 各反応の速度を調べ、それらのデータを基にして次の段階で気象学的な取り扱いをする、というアプローチが有効であり、大気汚染の機構を研究する際の基本的な方法となっている。ここで報告するエアロゾルチャンバー実験は、上述の第1段階に相当し、化学的基礎データを得ることを目的とするものである。

化学的な立場からSO₂の酸化過程を調べようとする場合、第一義的な意味をもつのはa)の均一気相反応であることはいうまでもない。不均一系での反応を考える際には、均一気相系での反応の知識が前提となり、次いで気相と相界面をへだてた液相ないし固相との相互作用を問題としなければならないからである。一方本研究は、昭和54年度末国立公害研究所に設置されたエアロゾルチャンバーを使用する最初の研究であり、チャンバーの基本性能試験あるいは最適運転条件の検討などある程度並行して実験を進める必要があった。このような意味からも、b)に比べて単純な反応系を対象とするa)を研究テーマとすることが適当と判断された。以上の理由により、SO₂の均一気相酸化反応と、それによる粒子状物質生成とを大気化学的な立場から調べることを具体的内容として本研究を開始した。

空气中で単体の硫黄を燃焼させるとSO₂が生ずることはよく知られている。ところが、熱力学的にみればSO₂よりも三酸化硫黄(SO₃)の方が安定である。すなわち、大気圧下、25℃で酸素(O₂)によるSO₂の酸化反応



の平衡濃度比は $[\text{SO}_3]/[\text{SO}_2] \approx 8 \times 10^{11}$ であり³⁾、圧倒的にSO₃の側へかたよっている。しかし実際は燃焼のような激しい条件の下でさえ硫黄の酸化はSO₂で止まってしまっていてそれ以上には進行しない。このことは、O₂によるSO₂の酸化速度が極めて小さいことを意味している。それでは、大気中でSO₂が酸化されて硫酸や硫酸塩が生ずるのはなぜだろうか？ SO₂気相酸化がどのような経路で進むかについては、Calvertらによって広範で綿密な研究が行われた^{2,3)}。その結果を要約すると次のとおりである。

(i) SO₂ は太陽光の短波長成分を吸収して電子的に励起される。しかし電子励起状態の SO₂ は O₂ と衝突しても脱励起される確率の方が酸化される確率よりも大きく、光化学的 direct 酸化は重要でない。したがって酸化に寄与するのは、太陽光が大気中の微量成分に作用して生成する遊離基などの活性化学種であると考えられる。

(ii) Calvert らは大気中に生ずる可能性のあるさまざまな活性種と SO₂ との反応速度に関するデータを集めて検討し、大略表 4.1 のような結果を得た。この表からわかるように、SO₂ の酸化に最も大きな寄与をすると予想されるのは OH である。OH は SO₂ とまず

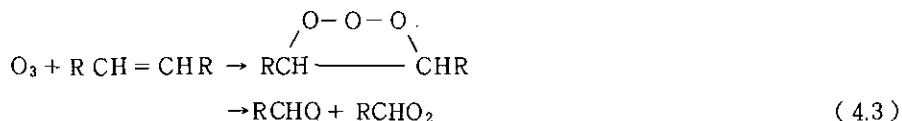


のように反応し、生成物 HOSO₂ はいくつかの段階を経て硫酸 (H₂SO₄) となる。律速段階は最初の付加反応 (4.2) であることが知られている。表 4.1 に示した OH による酸化速度の値が都市域における実測値に近いことは、OH の寄与が重要であることを支持するものである。ただし、この表に記されている反応 (4.2) の速度定数の値は Calvert らが間接的に推定したもので、その正確さを実験的に検証する必要があることが彼ら自身によって指摘されていた。本研究ではこの点に着目して速度定数の再測定を行った。

表 4.1 大気中の主な活性種と SO₂ の反応速度定数 k (1 気圧, 25°C)³⁾

反応	$k/\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$	活性種の推定濃度 / molec cm^{-3}	酸化速度/ $\% \text{h}^{-1}$
HO + SO ₂ + M → HOSO ₂ + M	1.14 × 10 ⁻¹² (M=air)	(2 ~ 9) × 10 ⁶	0.8 ~ 3.7
RCHO + SO ₂ → RCHO + SO ₃	?	?	~0.03 (R=H)
O (³ P) + SO ₂ + M → SO ₃ + M	5.7 × 10 ⁻¹⁴ (M=air)	2 × 10 ⁵	0.004
O ₃ + SO ₂ → O ₂ + SO ₃	< 8 × 10 ⁻²⁴	(1 ~ 5) × 10 ¹²	(0.3 ~ 1.5) × 10 ⁻⁵
HO ₂ + SO ₂ → HO + SO ₃	< 1 × 10 ⁻¹⁸	≤ 6 × 10 ⁹	< 0.002
HO ₂ SO ₂ + M			
CH ₃ O ₂ + SO ₂ → CH ₃ O + SO ₃	< 1 × 10 ⁻¹⁸	~10 ⁹	< 4 × 10 ⁻⁴
CH ₃ O ₂ + SO ₂ + M → CH ₃ O ₂ SO ₂ + M	~1.4 × 10 ⁻¹⁴ ?		~5.0 ?

(iii) SO_2 自身と O_3 との反応は極めて遅いが、ここにアルケンを加えると SO_2 の酸化が進むことが知られている。これはオゾン-アルケン反応で生成する中間体が SO_2 を酸化することを意味する。この酸化過程が水分子 (H_2O) の存在によって阻害されることなどから判断して、 SO_2 と反応するのが Criegee 中間体 (RCHO_2) であることはまちがいない。すなわち、オゾン-アルケン反応



により生成する Criegee 中間体は表4.1に記したような反応で SO_2 を酸化する。 H_2O が存在すれば



のように酸に異性化して酸化活性を失う。現在のところ Criegee 中間体の濃度や、他の物質との反応速度定数に関するデータはごく限られたものであるが、Calvert らはそれらに基づいて、アルケンとしてエチレン (C_2H_4) が 0.1ppm 程度あるときの SO_2 酸化速度を表のように推定した。このことから、 C_2H_4 よりも活性なアルケンが存在してかつ相対湿度 (RH) が低い場合には Criegee 中間体が SO_2 の酸化に関与するものと判断される。

(iv) 汚染大気中で NO_2 の光分解によって生ずる原子状酸素 ($\text{O}(^3\text{P})$) は通常の場合問題にならないが、煙道を出た直後のような高濃度の条件下では SO_2 の酸化に無視できない寄与をする可能性がある。

(v) 過酸化水素遊離基 (HO_2) と SO_2 の反応速度定数はかつて $k=8.7 \times 10^{-16} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ と報告され⁴⁾、この値に基づいて HO_2 は HO と同程度の寄与をするという推定がなされて²⁾、これが非常に頻繁に引用されている。しかし最近の再測定^{5,6)} によればこの反応速度定数は上記の値の約 $1/1000$ で、 HO_2 による酸化経路は重要でないことが明らかとなった。

(vi) 過酸化メチル遊離基 (CH_3O_2) と SO_2 の反応速度定数については互いに矛盾するいくつかの値が報告されている。他の共存物質がないときは CH_3O_2 による酸化は無視できるようであるが、 NO 、 NO_2 などが共存するとみかけ上反応速度が大きくなるという研究例があり⁷⁾、この点については今後詳しく調べる必要がある。

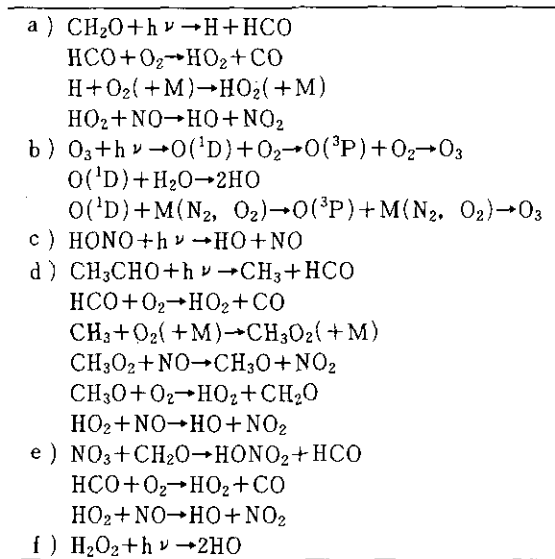
Calvert らは以上のような研究結果を基にして実大気中での SO_2 の酸化過程に関するシミュレーションを行った⁸⁾。汚染の激しい大気を想定して OH 、Criegee 中間体、 $\text{O}(^3\text{P})$ の寄与を推定した計算結果の一例を表4.2に示す。この表から、 SO_2 の均一気相酸化は主として OH と Criegee 中間体とによって進み、それら二つの化学種の寄与率は RH に依存することが予測される。

さてそれでは、 SO_2 を酸化する主要媒体の一つである OH はどのようにして生ずるのであろうか？ 表4.3⁸⁾ に、 OH の主な生成経路と考えられている反応を示す。汚染が始まった初期の日中には、ホルムアルデヒド (CH_2O) の光分解から出発する a) が重要であるが、時間がたって O_3

表 4.2 SO₂ の酸化に対する HO, O(³P), RCHO₂ の寄与
汚染の激しい場合を想定したシミュレーション結果⁸⁾

相対湿度 /%	全反応速度に占める割合/%			全反応速度 /%h ⁻¹
	HO	O(³ P)	RCHO ₂	
10	53.7	0.4	45.9	1.94
50	81.6	0.7	17.8	1.47
100	91.1	0.4	8.4	1.62

表4.3 主な HO 生成反応⁸⁾



が蓄積されると b) の寄与が増す。また夜間には e) が主な OH 生成反応となる。一方, Criegee 中間体は前述のとおり反応 (4.3) によりアルデヒドとともに生ずる。CH₂O はそれ自体一次排出される物質であるが、それだけでなく二次生成もあり得ることを式 (4.3) は同時に示している。OH, Criegee 中間体いずれの生成にもかわりをもつ O₃ は、NO_x と HC が共存する汚染大気中での光化学反応で発生することは既に確立された事実である。したがって、これまでに述べてきたことを定性的にまとめると、SO₂ はそれが単独で大気中に存在しても硫酸へ酸化されることはない；NO_x, HC (特にアルケン), SO₂ の三者が共存するところに太陽光が作用してはじめて SO₂ の気相酸化が進む、とすることができる。

大気中における SO₂ の気相酸化に関する研究は、前述の如く Calvert らによって基礎が築かれ

た。その上に立ってさらに理解を進めるために有効な方法は、なるべく実大気に近い条件下で反応を行わせ、反応物、生成物の濃度変化など反応機構を知る手がかりとなる情報を集めることである。このような視点からいくつかの研究室でチャンバーあるいはバッグを用いた実験が行われた⁹⁾。それらの中から、本研究の方針を決める上で直接、間接のかかわりをもったものを取り上げて記してみよう。

粒子状物質による大気汚染の研究で指導的な役割を果たしている Friedlander のグループの Roberts らは、1976年に容積 96m^3 のテフロンバッグを用いた実験の結果を報告した¹⁰⁾。彼らはそのバッグの中にフィルターしない環境大気を導入、さらに SO_2 、1-ヘプテン (Hp)、 NO_x を添加し、太陽光照射によって進む反応を調べた。この実験で測定された硫酸イオン (SO_4^{2-}) の濃度を、 O_3 、Hp、 SO_2 の濃度積の時間積分に対してプロットすると、反応初期を除いて直線関係が得られた。 O_3 と Hp の反応で生ずる中間体の濃度が定常であるとする、それは $[\text{O}_3][\text{Hp}]$ に比例する。したがって上記の時間積分 $\int_0^t [\text{O}_3][\text{Hp}][\text{SO}_2] dt$ は中間体と SO_2 との反応量に比例することになる。このプロットで直線関係が得られたことから、 SO_2 の酸化は主に O_3 -Hp 反応中間体によるものと結論された。彼らは湿度が低い試料空気 ($\text{RH}=14\sim 16\%$) を使用したので、現在の知識に基づいて考えれば、上に述べた結果は Criegee 中間体による SO_2 の酸化に対応するものと解釈される。しかし、 SO_2 を酸化するもう一つの化学種である OH については彼らは濃度測定を行っていない。 $[\text{SO}_4^{2-}]$ と $\int_0^t [\text{O}_3][\text{Hp}][\text{SO}_2] dt$ のプロットが反応初期に直線からはずれることから、 O_3 -Hp 反応中間体以外のものが関与しているのだらうと述べるにとどまっており、どのような化学種がどれだけ寄与したのかは不明である。

米国の Calspan Corporation とミネソタ大学の共同研究を実施した Kocmond らは、前者に所属する 590m^3 という大容量のチャンバーと、後者に属する 18m^3 のチャンバーとを用いて、 SO_2 を含む反応系と含まない系について粒子状物質が生成するようすを比較した¹¹⁾。その結果、 $\text{SO}_2 + \text{NO}_x + \text{HC}$ の系における粒子生成は、 SO_2 だけの場合と $\text{NO}_x + \text{HC}$ の場合との線型結合にはならず、三者が共存することによる相乗効果があることを見いだした。 $\text{NO}_x + \text{HC}$ 系で生ずる活性種と SO_2 とが反応してはじめて硫酸への酸化が進むと考えれば、このような相乗効果は定性的には容易に理解される。しかし彼らの報告では、それ以上反応機構に立ち入った考察はなされていない。

米国 Battelle-Columbus 研究所の Miller は、 17.3m^3 のチャンバーを用いて SO_2 - NO_x -HC 混合系における光化学反応を調べた¹²⁾。彼の実験の特徴は、反応初期条件としての $[\text{NO}_x]/[\text{HC}]$ を系統的に変化させたことである。彼の測定により、 SO_2 の酸化速度は、 $[\text{NO}_x]$ や $[\text{HC}]$ の個々の値よりもむしろ両者の比によって決まるのに対し、硫酸塩への全変換率は初期条件にあまり敏感でないことが明らかとなった。ただし、彼の実験では $[\text{HC}]$ が $1.4\sim 12.4\text{ppmC}$ の広い範囲にとられているが、実大気中濃度との対応を考えれば、 2ppmC 程度以下の低濃度域を詳しく調べる必要があると考えられる。彼はまた、 SO_2 の少なくとも50%は OH により酸化され、残りは HO_2 あるいは過酸化アルキル遊離基 (RO_2) によるものであり、Criegee 中間体はごくわずかな寄与しかしていない

と推定しているが、この推論の根拠は述べられていない。

SO₂酸化に関するチャンバー実験は我が国の嶋田によっても行われた¹³⁾。彼の実験では、反応ガスの初期濃度を变化させたときの影響ばかりでなく、温度、湿度、照射光強度などのパラメーターの効果も調べられている。また種々の異なった炭化水素を用いて、相対的な反応性尺度を決める試みもなされた。理想的に言えば、これらの「巨視的」なデータは、SO₂の酸化にかかわる化学種を明らかにした上で、反応速度論的な扱いにより「微視的」な立場から再現されるべきものである。

以上に述べたのは、主として気相反応に着目した、いわば反応系の側からのアプローチである。しかし、初めに述べたように、SO₂が酸化される際には気体→粒子の変換が起こるのが重要な特徴であり、したがって、生成系の側からのアプローチ、すなわち反応生成物である粒子状物質の濃度や粒径を測定することが不可欠である。気相から気相への反応であれば、生成物の濃度変化は反応物のそれと数学的に結びつけられているので原理的には独立な情報ではない。しかし粒子生成を伴う場合には、その濃度や大きさはそれら自体気相反応とは別個の過程によって支配される異質な情報である。

粒子生成の面に特に着目してSO₂の酸化を調べたチャンバー実験にはClarkらによるもの¹⁴⁾がある。彼らはミネソタ大学の18m³のチャンバーを使用し、凝縮核計数器(CNC)と静電式粒径分析器(EAA)を用いて粒子生成を追跡した。その結果、反応の初期にまず粒子数濃度(TDN)が急激に増加し、極大値を経て減少する；体積濃度(TDV)は時間とともにほぼ直線的に増大する；表面積濃度(TDS)は初期に増大するがやがて飽和して一定値に達する、という特徴的パターンが、SO₂初期濃度の広い範囲にわたって観測された。これは、SO₂の酸化に限らず気体→粒子変換過程一般における基本的パターンであることが、彼らの実験に前後して行われた研究で明らかとなった¹⁵⁻¹⁸⁾。ClarkらはまたTDVの増加率($dTDV/dt$)がエアロゾル生成を記述する際の重要なパラメーターであることを指摘し、平均粒径増加率や定常表面積濃度などとの関係を調べた。さらに、体積基準粒径分布の時間変化を測定し、反応の進行に伴って極大値が大きい方へ移動するとともに、分布の幅が広がることを報告している。

最初に紹介したRobertsらの実験では、低圧インパクトによるサブミクロン粒子の分級サンプリングが行われ、粒径に対するSO₄²⁻の質量分布の時間変化が測定された。反応初期に0.07 μm付近で粒子生成が始まり、次いで分布の重心が0.1 μm以上に移り、最終的には0.06, 0.3 μmに極大をもつ二山型分布となる、という結果が得られている。

KocmondらはClarkらと同様EAAを使用し、NO_x+HC及びSO₂+NO_x+HC系においてTDN, TDV, TDSの時間変化を測定してSO₂の添加効果を調べた。SO₂を含む系では含まない系に比べて、生成粒子の粒径が減少し、個数が増加するという効果が顕著に現れた。

またTVAのLuriaらは、主として一次発生源近くでのSO₂酸化反応を調べることを目的として、31m³のチャンバーに実際の煙道ガスあるいはそれに近い高濃度のSO₂を含む人工汚染ガスを導入して光照射実験を行った^{19,20)}。彼らは、反応で生成する粒子状物質をフィルターサンプリン

グした後、イオンクロマトグラフィー (IC) 分析で SO_4^{2-} の質量濃度を求め、同時に EAA で測定した TDV との相関関係を決定した。この関係を用いて、時間変化の測定が容易な TDV から $[\text{SO}_4^{2-}]$ の時間変化が導かれた。この方法は本研究においても採用され、器壁の影響が著しい加湿系で反応を追跡するのに有効であった。また彼らの論文では硫酸ミスト生成の動力学的取り扱いがなされているのも一つの特徴で、気相における硫酸分子の生成に引き続く核形成、凝縮、凝集、沈着等粒子特有の挙動を考慮したモデル方程式を数値的に積分することによって、TDN の時間変化がかなりよく再現された、このような粒子生成を含むシミュレーションモデルの作成は、今回の研究の範囲を越えるものであるが、チャンパー実験で得られる結果から硫酸ミスト生成の機構を確立するためには不可欠のステップであり、本研究の延長ないし発展段階の課題として当然考えなければならぬものである。この点に関連して最後に笠原らの研究²¹⁾ に言及しておきたい。彼らの実験はチャンパーではなく 2.5ℓ の反応容器を用いる流通法によるものであるが、本研究で扱ったのと同じ SO_2 - NO_x -HC 系における粒子生成を微視的な立場から精密に理解することを目的としている。粒子生成に対して反応ガスの初期濃度が及ぼす効果、あるいは HC の種類による粒子生成状況の違いなどについて詳しい測定と理論的解析が進められつつあり、今後本研究のようなチャンパー実験との比較あるいは両者の統一的理解の試みがなされるべきである。

以上に述べてきたように、我々の研究に先立っていくつかのチャンパー実験が行われ、 SO_2 の酸化過程についてある程度の知見が得られていた。しかし、問題点として全体的に指摘できることは、気相反応と粒子生成の両面から同時に詳しい測定と解析を行った例がなかったということである。この節で概観した過去の研究のうち、Roberts らによるもの、及び Miller によるものでは気相反応に重点が置かれており、Clark ら及び Luria らの実験は粒子生成の方に中心がある。Kocmond らあるいは嶋田の実験では、気相反応と粒子生成の両面からの測定がある程度行われているが、硫酸ミスト生成メカニズムの解明という立場からのデータ解析には手がつけられていない。そこで本研究では、反応の進行を、気相成分変化の面と粒子生成の面から同時にできるだけ詳しく追跡し、反応論的あるいは動力学的解析のための種々の数学的処理に十分耐え得るデータを集めることを主眼として測定を行った。

次に、 $\text{SO}_2 \rightarrow$ 粒子状物質の過程に関して、より詳しい研究が必要とされていた具体的な項目として次のようなものを挙げることができる。

1) OH と SO_2 の反応速度定数について信頼できる値を得ること。

2) SO_2 を酸化する主要な化学種が OH と Criegee 中間体であることがはっきりしてきたにもかかわらず、種々の条件下における両者の相対的寄与率に関するデータはなかった。特に、この寄与率は水分濃度に強く依存することが予想されるので RH の異なる条件での測定が必要であると考えられた。

3) SO_2 の酸化速度や反応量が初期条件にどのように依存するかについて、Miller の報告があったが、既に述べたように HC 濃度の低い領域での測定が十分でなかった。また粒子生成の側から

見た初期条件の影響についてはチャンバー実験のデータは全く不足していた。

4) 水蒸気は Criegee 中間体との反応などを通して気相反応に影響するだけでなく、粒子の生成・生長に物理的な作用を及ぼすことが当然予想されるにもかかわらず、粒径や粒子濃度に対する RH の効果は詳しく調べられていなかった。

本研究はこれらの問題点を念頭において進められた。

4.2 研究成果

前節で指摘したように、SO₂の酸化過程について既に多くの研究が行われていたにもかかわらず、なおいくつかの重要な点が課題として残されていた。国立公害研究所大気環境部のエアロゾル研究室は、同部の4番目の研究室として昭和53年より活動を始め、前節で述べたような理由により、SO₂とHC、NO_xの混合系における均一気相反応でSO₂が酸化されて粒子状物質が生成する過程を最初の研究テーマとして取りあげることとした。まず、室内実験の主要な手段としてエアロゾルチャンバーの製作を進め、54年度末に一応の完成をみた後、55年度の約1年間を費やして基本性能の試験等を行った。装置の概要と性能試験の結果は文献22)に報告した。引き続き56年度より上記のテーマに関する本格的な実験を開始し、HCとして、種々の素反応速度定数などの基礎データがある程度蓄積されているプロペン(C₃H₆)を主に用いて、はじめに乾燥系([H₂O]<1ppm)、次いで加湿系での実験を行った。均一気相反応を対象とするため、初期に粒子状物質が存在しない(凝縮核にして5個cm⁻³以下)条件下での反応を調べた。実験結果の詳細は文献22)に述べられているが、ここでは前節の最後に指摘した問題点を中心として我々の得た結果を整理してみたい。

4.2.1 OHとSO₂の反応速度定数

OHによるSO₂酸化の律速過程は反応(4.2)である。この反応の速度定数 $k_{OH}^{SO_2}$ に関するいくつかの文献値は互いに必ずしも一致しなかったので、Calvertらは過去のデータの問題点を詳しく検討し、最も確からしい値として $k_{OH}^{SO_2}=1.14 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を導いた³⁾。しかしこの値は直接測定されたものではないので、なるべく実大気に近い条件の下で $k_{OH}^{SO_2}$ を測定し、彼らの推定値の正確さを検証する必要がある。そこで本研究では、OHの発生源として亜硝酸メチル(CH₃ONO)を用い、OHとの反応速度定数が知られている*n*-ブタン(*n*-C₄H₁₀)を基準物質とする競争反応法によって大気圧下における $k_{OH}^{SO_2}$ の再測定を行った。その結果、 $(1.22 \pm 0.13) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が得られ、Calvertらの推定値の正確さが検証された。

$k_{OH}^{SO_2}$ の再測定は本研究の発表²³⁾より少し早く、Paraskevopoulosらによっても報告された²⁴⁾。彼らの実験は、N₂O+H₂混合気体中におけるせん光光分解法によってOHを発生させ、反応に伴う濃度変化を、X²Π→A²Σ⁺遷移の(0,0)バンドに含まれる回転線(308.15nm)の吸収強度によりモニターし、擬一次反応速度定数を絶対測定するものである。彼らの結果は、M=N₂の場合について、N₂の圧力*P*の関数として与えられ、

$$k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} / \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1} = (1.23 \pm 0.07) \times 10^{-12} \times \left(1 + (237 \pm 36) / (P / \text{Torr}) \right)^{-1} \quad (4.5)$$

であった。大気圧すなわち $P=760\text{Torr}$ を代入する $k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2}=(0.94 \pm 0.06) \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となる。誤差限界の上限 1.00×10^{-12} は本研究の結果の下限 1.09×10^{-12} よりわずかに小さい。この小さな不一致の原因は、第三体 M のちがいが、すなわち Paraskevopoulos らの実験では $M=\text{N}_2$ であるのに対して、我々の場合は $M=\text{air}$ であることによる可能性があるがはっきりしたことはわからない。しかしいずれにせよ、大気化学的なシミュレーション等の目的のためには $1.0 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値を十分信頼性のあるものとして用いることができるであろう。

4.2.2 SO_2 の均一気相酸化に対する OH と Criegee 中間体の寄与

上記のようにして $\text{OH}+\text{SO}_2$ の反応速度定数が求まり、一方 OH の濃度はアルケン濃度の減衰速度から導かれる²⁵⁾ ので、 SO_2 の全消費量に対する OH の寄与とそれ以外の化学種の寄与とを分離して評価することができる。OH 以外の活性種が Criegee 中間体であることを直接証明するのは容易ではない。そこで必要条件として、この活性種が $\text{O}_3+\text{C}_3\text{H}_6$ の反応で生成するものであること、及び H_2O との反応で失われることを実証することとした。この点に関する解析は文献²²⁾ に記したとおりであるが、加湿系で器壁上の不均一過程の干渉があったため乾燥系と同一の取扱いができず、多少直截的でない点があるのでここでもう一度やや詳しく述べることにする。

気相 SO_2 濃度の減少に対する速度式は

$$-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} [\text{SO}_2][\text{OH}] + k_w [\text{SO}_2] + \text{res} [\text{SO}_2] \quad (4.6)$$

で与えられる。右辺第1項及び第2項はそれぞれ OH との反応及び器壁への沈着の寄与である。壁への沈着定数 k_w は、 SO_2 のみをチャンパーに導入して濃度変化を測定することによってあらかじめ評価することができる。第3項が OH 以外の活性種と SO_2 との反応の寄与であり、反応速度は $[\text{SO}_2]$ に関して1次と考えて比例定数を res とおいた。式 (4.6) の両辺を $[\text{SO}_2]$ で除して積分すると

$$\ln \frac{[\text{SO}_2]_0}{[\text{SO}_2]} = k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^t [\text{OH}] dt + k_w t + \int_0^t \text{res} dt \quad (4.7)$$

ここで添字は0は反応初期 ($t=0$) における量を意味する。式 (4.7) の左辺と右辺第1項、第2項は実測できる量であるので、これらの乾燥系における値を時間の関数としてプロットしたのがそ

それぞれ図4.1 (A), (B), (C) である。第3項は, (A) から (B), (C) の和を差し引けば求まり, 同図に (D) としてプロットされている。この図より, 乾燥系においては, SO_2 の全消費量に相当する $\ln [\text{SO}_2]_0 / [\text{SO}_2]$ のうちの大部分を OH 以外の活性種の寄与が占めていることが明らかとなった。さて, res の内容であるが, Calvert らの指摘³⁾ のとおり OH 以外で SO_2 の酸化に関与するのが $\hat{\text{O}}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ の反応で生成する Criegee 中間体であれば, その濃度を $[\text{Cri}]$, SO_2 との反応速度定数を k_c で表すと,

$$\text{res} = k_c [\text{Cri}] \quad (4.8)$$

となるはずである。定常状態が実現されれば

$$[\text{Cri}] \propto [\text{O}_3] [\text{C}_3\text{H}_6] \quad (4.9)$$

が成立すると考えられるので結局

$$\int_0^t \text{res} dt \propto \int_0^t [\text{O}_3] [\text{C}_3\text{H}_6] dt \quad (4.10)$$

となる。この二つの量を軸にしたプロットが図4.2である。原点を通る直線が得られ, 式 (4.10) の比例関係が実際に成立していることがわかる。したがって, 式 (4.6) の右辺第3項は $\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ 反応中間体による酸化に対応するものであることが示された。

次に加湿系の場合を調べてみよう。加湿系では, 先にも触れたように気相と器壁との間に SO_2 の交換が起こるので, $[\text{SO}_2]$ の変化から反応を追跡することはできない。そこで生成物である H_2SO_4 の濃度変化をみることにする。

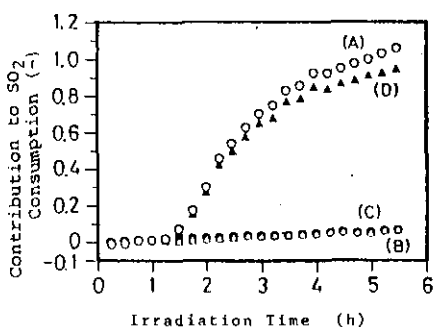


図 4.1 SO_2 の消費量に対する OH と器壁沈着の寄与
 (A) 全消費量 $\ln ([\text{SO}_2]_0 / [\text{SO}_2])$
 (B) OH の寄与 $k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^t [\text{OH}] dt$
 (C) 器壁沈着の寄与 $k_w t$
 (D) (A) から (B), (C) を差し引いた残余分
 文献22), 図3.4と同じ。

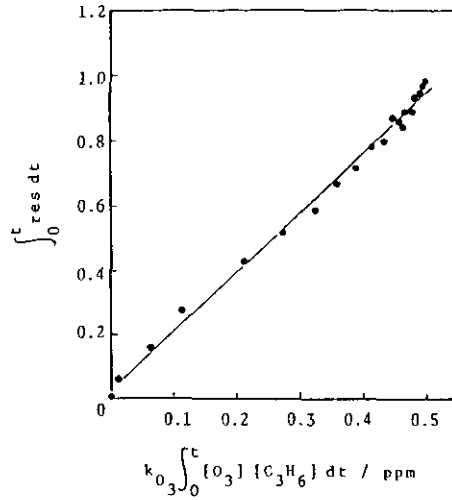


図 4.2 式 (4.10) の両辺の関係
文献22), 図3.5と同じ.

$$\frac{d[\text{H}_2\text{SO}_4]}{dt} = k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} [\text{SO}_2] [\text{OH}] + \text{res}[\text{SO}_2] \quad (4.11)$$

積分して

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^t [\text{SO}_2] [\text{OH}] dt + \int_0^t \text{res}[\text{SO}_2] dt \quad (4.12)$$

生成した H_2SO_4 に当量の SO_2 濃度を $[\text{SO}_2]_{\text{eq}}$, また OH と反応した SO_2 量, すなわち式 (4.12) の右辺第1項を $[\text{SO}_2]_{\text{OH}}$ と書くと, 上式から

$$[\text{SO}_2]_{\text{eq}} - [\text{SO}_2]_{\text{OH}} = \int_0^t \text{res}[\text{SO}_2] dt \quad (4.13)$$

ここで, $[\text{SO}_2]$ の時間変化はあまり大きくないものとみなして積分の外に出し, 式 (4.10) を用いると

$$\begin{aligned} [\text{SO}_2]_{\text{eq}} - [\text{SO}_2]_{\text{OH}} &\approx [\text{SO}_2] \int_0^t \text{res} dt \\ &\propto [\text{SO}_2] \int_0^t [\text{O}_3] [\text{C}_3\text{H}_6] dt \end{aligned} \quad (4.14)$$

したがって $[\text{SO}_2]_{\text{eq}} - [\text{SO}_2]_{\text{OH}}$ は $\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ 反応量にはほぼ比例することが予想される。式 (4.13) の左辺に現れる量のうち $[\text{SO}_2]_{\text{OH}}$ は SO_2 と OH の気相濃度から計算される。また $[\text{SO}_2]_{\text{eq}}$ は前節で述べたように Luria らの方法¹⁹⁾ に従って, フィルターサンプリング-IC 分析で求めた $[\text{SO}_4^{2-}]$ と EAA で測った TDV との相関々係を利用して, TDV の測定値から導いた。こうして求まる $[\text{SO}_2]_{\text{eq}}$

$[\text{SO}_2]_{\text{OH}}$ と $\int_0^t [\text{O}_3][\text{C}_3\text{H}_6] dt$ の関係をプロットしたのが図4.3である。予想どおり直線関係が得られ、加湿系の場合も OH 以外で SO_2 を酸化する活性種は O_3 と C_3H_6 の反応で生成することが明らかとなった。

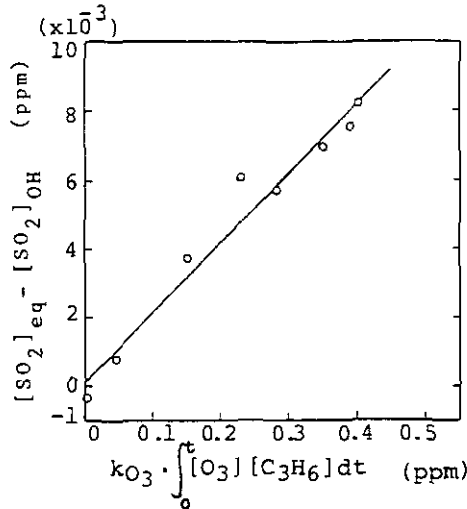


図 4.3 $[\text{SO}_2]_{\text{eq}} - [\text{SO}_2]_{\text{OH}}$ とオゾン-アルケン反応量の関係
文献22), 図5.9と同じ

次に、この活性種を仮に Criegee 中間体と呼ぶことにして、OH との相対的な寄与率を、乾燥系と加湿系について直接的に比べてみよう。そのために、まず乾燥系について式 (4.6) をそのまま積分して器壁の寄与を表す項を右辺に移すと、

$$\begin{aligned} \Delta[\text{SO}_2] &\equiv [\text{SO}_2]_0 - [\text{SO}_2] - k_w \int_0^t [\text{SO}_2] dt \\ &= k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^t [\text{SO}_2][\text{OH}] dt + \int_0^t \text{res}[\text{SO}_2] dt \end{aligned} \quad (4.15)$$

$\Delta[\text{SO}_2]$ は SO_2 の正味の反応量である。ここで比較を容易にするため全体を $[\text{SO}_2]_0$ で規格化することにする：

$$\frac{\Delta[\text{SO}_2]}{[\text{SO}_2]_0} = \frac{1}{[\text{SO}_2]_0} k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^t [\text{SO}_2][\text{OH}] dt + \frac{1}{[\text{SO}_2]_0} \int_0^t \text{res}[\text{SO}_2] dt \quad (4.16)$$

左辺及び右辺第1項は可測量であるのでこれを時間に対してプロットするとそれぞれ図4.4の実線及び破線ようになる。したがって斜線の部分が Criegee 中間体の寄与(右辺第2項)に対応する。

加湿系については、 $\Delta [SO_2] = [SO_2]_{eq}$ であるから、式 (4.13) から直ちに式 (4.16) に相当する関係が導かれる。そこで前図と同様のプロットをすると図4.5が得られる。ここで得られた二つの図、図4.4 (乾燥系) と図4.5 (加湿系) を比べると次の二つの重要な点を指摘することができる。

(i) 乾燥系では SO_2 の大部分が Criegee 中間体によって酸化され、OH の寄与は10%程度である。これに対して加湿系では OH の寄与が相対的に増大する。RH~30%のとき、Criegee 中間体と OH の寄与はほぼ50%ずつである。加湿により OH の寄与が増すことは、表4.2に示した Calvert らのシミュレーション⁸⁾の結果と定性的に一致する。(ii) 乾燥系に比べて加湿系では SO_2 から H_2SO_4 への変換率ははるかに小さくなる。反応開始後4時間で、乾燥系においては初期濃度の約60%の SO_2 が酸化されるのに対して RH~30%のときはわずかに8%にすぎない。

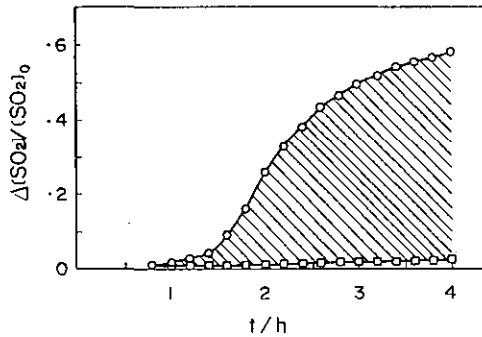


図 4.4 $\Delta [SO_2] / [SO_2]_0$ の時間変化と OH の寄与; 乾燥系
○: SO_2 全消費量の割合
□: OH の寄与

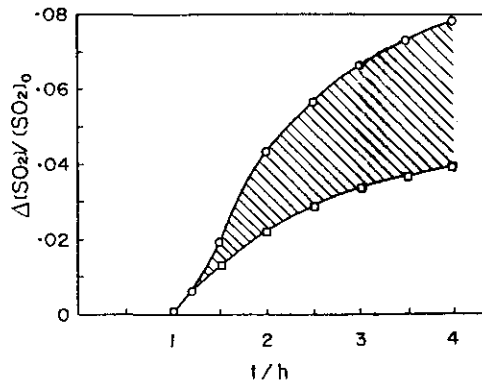


図 4.5 $\Delta [SO_2] / [SO_2]_0$ の時間変化と OH の寄与; 加湿系 (RH=30%)
○: SO_2 全消費量の割合
□: OH の寄与

図4.6は反応がほぼ終了した時点での $[\text{SO}_2]_{\text{eq}}/[\text{SO}_2]_0$ と $[\text{SO}_2]_{\text{OH}}/[\text{SO}_2]_0$ を RH に対してプロットしたものである。全変換率 $[\text{SO}_2]_{\text{eq}}/[\text{SO}_2]_0$ は RH とともに減少するが、 $[\text{SO}_2]_{\text{OH}}/[\text{SO}_2]_0$ は RH によらずほぼ一定である。前者から後者を差し引いたものが Criegee 中間体の寄与であるから、この図は、RH の増加に伴い Criegee 中間体が失われ、その結果として SO_2 の変換率が低下することをはっきりと示している。同様の傾向は SO_2 の相対酸化速度の最大値 $-(d[\text{SO}_2]_{\text{eq}}/[\text{SO}_2] dt)_{\text{max}}$ についても見られる。図4.7はこの値とRHとの関係を示すものである。 $-(d[\text{SO}_2]_{\text{OH}}/[\text{SO}_2] dt)_{\text{max}}$ も併せてプロットした。全酸化速度は RH が増加すると減少するのに対し、OHの寄与はほぼ一定である。

以上のようにして、 SO_2 を酸化する活性種のうち OH 以外のものは、 $\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ の反応で生成し、かつ H_2O との反応で失われることが示された。これらの実験結果よりこの活性種が実際に Criegee 中間体であることはまちがいないと考えられる。そして Criegee 中間体と H_2O との反応 (4.4) を通して RH は気相反応に顕著な効果を及ぼすことが明らかとなった。このような湿度効果に関する測定は従来のチャンバー実験では行われていない。

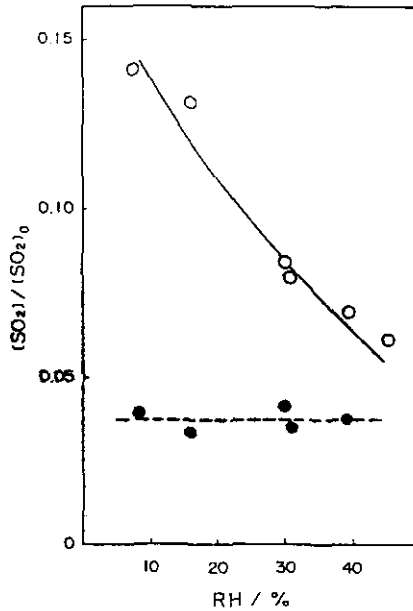


図4.6 $[\text{SO}_2]_{\text{eq}}/[\text{SO}_2]_0$ (○), $[\text{SO}_2]_{\text{OH}}/[\text{SO}_2]_0$ (●) と RH の関係
文献22), 表5.2, 5.3より.

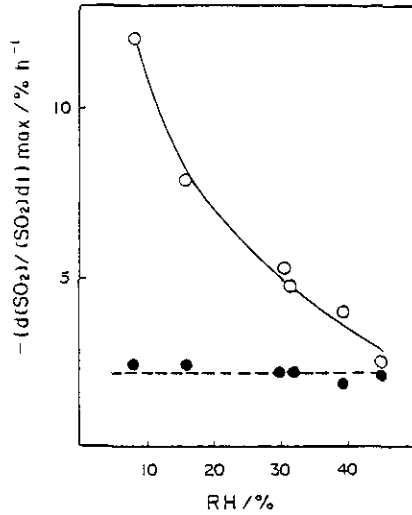
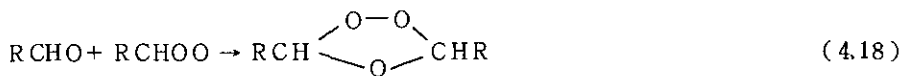


図 4.7 $-(d[SO_2]_{eq}/[SO_2]dt)_{max}$ (O), $-(d[SO_2]_{OH}/[SO_2]dt)_{max}$ (●) と RH の関係
文献22), 表5.3より; 実験 No. 7は異常値として除外.

4.2.3 初期濃度の影響

Miller により, SO_2 の最大酸化速度は, HC と NO_x の初期濃度比 $[HC]_0/[NO_x]_0$ ($\equiv r$) に主として依存することが指摘された¹²⁾。そこで本研究では乾燥系での実験において, 彼の測定で欠けていた $[HC]_0 < 1$ ppmC の低濃度域を含めて $[HC]_0$, $[NO_x]_0$ に対する依存性を調べた。その結果, 他の条件を一定に保って $[C_3H_6]_0$ を増すと $-(d[SO_2]/[SO_2]dt)_{max}$ は増加し (図4.8), $[NO]_0$ を増したときには逆に減少する (図4.9) こと, すなわち C_3H_6 は SO_2 の酸化を促進, NO は抑制する効果をもつことが確かめられた。このことから $[C_3H_6]_0$, $[NO]_0$ を同時に増加させるとそれぞれの効果が相殺して SO_2 の酸化速度はほぼ一定になることが予想される。実際, $r < 2$ の場合には, $-(d[SO_2]/[SO_2]dt)_{max}$ は $[HC]_0$, $[NO]_0$ の個々の値ではなく両者の比 r の値によってほぼ決まることがわかった。一方 $r \geq 2$ のアルケン過剰領域では C_3H_6 の促進効果が優勢となって $[C_3H_6]_0$ が大きいほど SO_2 酸化速度は増大した (図4.8; また文献22), 図3.7, 3.9, 3.10も参照のこと)。

ごく定性的に言えば, アルケンのもつ促進効果は反応 (4.3) による Criegee 中間体の生成に帰せられ, また NO_x の抑制効果は次のような反応



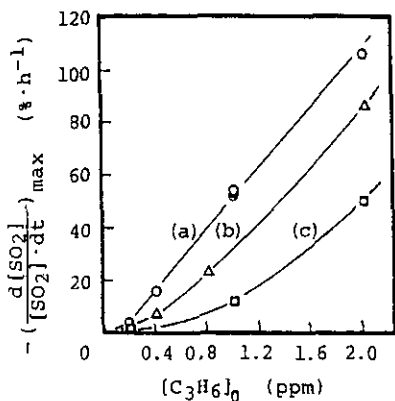


図 4.8 乾燥系における $-(d[SO_2]/[SO_2]dt)_{max}$ と $[C_3H_6]_0$ の関係
 $[SO_2]_0 = 0.1 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$
 (a) $[NO]_0 = 0.2$,
 (b) $[NO]_0 = 0.4$,
 (c) $[NO]_0 = 1.0 \text{ ppm}$
 文献22), 図3.6と同じ。

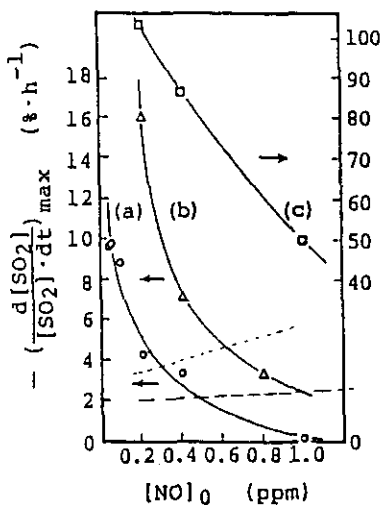


図 4.9 乾燥系における $-(d[SO_2]/[SO_2]dt)_{max}$ と $[NO]_0$ の関係
 $[SO_2]_0 = 0.1 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$
 (a) $[C_3H_6]_0 = 0.2$,
 (b) $[C_3H_6]_0 = 0.4$,
 (c) $[C_3H_6]_0 = 2.0 \text{ ppm}$
 図中の破線と点線はそれぞれ $r = 0.4$, 0.7 に対応
 文献22), 図3.7と同じ。

で Criegee 中間体が失われることによる。しかし反応機構の立場からさらに定量的に理解することは、今後シミュレーションモデル作成の段階で考えてゆかなければならない問題である。一方、実際の大気汚染現象に即して考えると、 $-(d[\text{SO}_2]/dt)_{\max}$ という量は光化学汚染発生の初期段階における硫酸生成量を支配するものである。また、今までの多くの観測例より、汚染大気中の $[\text{HC}]/[\text{NO}_x]$ 比は大体 3~5 の範囲にあることが知られている。したがってここで得られた実験結果より、発生から 2~3 時間以内のいわば「急性的」汚染を抑制するためには、HC 濃度を下げ、 r 値を小さくするのが有効であることが示唆される。

次に、 $[\text{SO}_2]_0$ を増加させた場合には、 SO_2 酸化の進行に関して飽和現象が認められた。例えば、 $-(d[\text{SO}_2]/dt)_{\max}$ は $[\text{SO}_2]_0 < 0.3 \text{ ppm}$ のときほぼ $[\text{SO}_2]_0$ に比例して増加するが、 $[\text{SO}_2]_0$ がこの値を越えると増加が止まって一定値に近づく (図4.10)。同様の挙動は、粒子の側からみた場合、反応末期の幾何平均径 (\bar{D}_p)_g 及び TDV_{\max} についてもみられた (文献22), 図4.6(a), 4.6(c))。ところが $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ を増加させたときには飽和現象がみられないことに注意すべきである。すなわち、 $-(d[\text{SO}_2]/dt)_{\max}$, (\bar{D}_p)_g, TDV_{\max} はいずれも $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ の増加とともに単調に増大する (図4.8, 4.11, 4.12)。これらの結果から、 SO_2 を酸化する活性種の濃度には上限が存在し、その限界値は $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ によって決まることがわかる。このことは、乾燥系において酸化反応の大部分が $\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ 反応に由来する Criegee 中間体によって進むという機構に対する傍証となるものである。

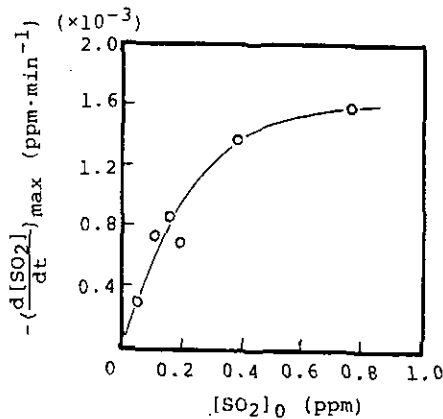


図4.10 乾燥系における $-(d[\text{SO}_2]/dt)_{\max}$ と $[\text{SO}_2]_0$ の関係
 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 1.0$, $[\text{NO}]_0 = 0.2 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$
 文献22), 図3.16と同じ。

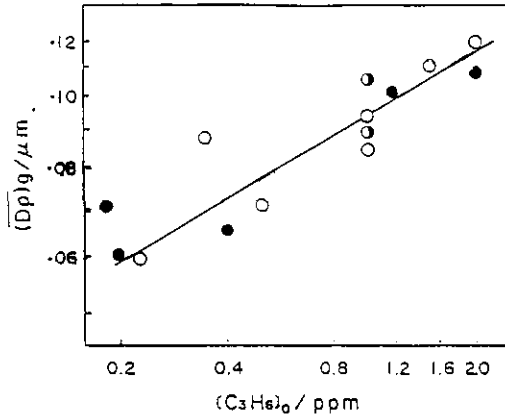


図 4.11 幾何平均径 $(\bar{D}_p)_g$ と $[C_3H_6]_0$ の関係 (log-log プロット)

$[SO_2]_0 = 0.1 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$

○ $[C_3H_6]_0 / [NO]_0 = 5$, ● $[C_3H_6]_0 / [NO_2]_0 = 5$

● $[C_3H_6]_0 / [NO]_0 = 2$

図中の直線の傾きは $1/3$

文献22), 図4.8 (d) より.

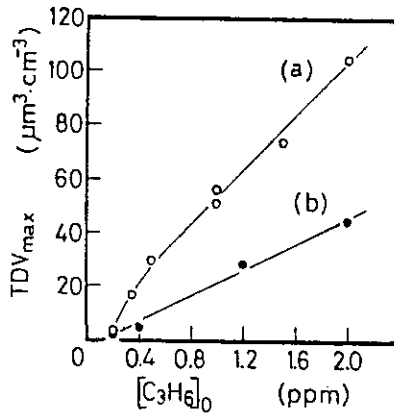


図 4.12 TDV_{max} と $[C_3H_6]_0$ の関係

$[SO_2]_0 = 0.1 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$

(a) $[C_3H_6]_0 / [NO]_0 = 5$

(b) $[C_3H_6]_0 / [NO]_0 = 2$

文献22), 図4.8 (b) と同じ.

なお、 $(\bar{D}_p)_g$ の $[C_3H_6]_0$ に対する依存性 (図4.11) は $1/3$ 乗に近く、 TDV_{max} が $[C_3H_6]_0$ にほぼ比例する (図4.12) のとよく対応する。一方 CNC で観測した最大粒子数濃度 $[CN]_{max}$ の挙動は他のものとは異なり、 $[SO_2]_0$ に対して飽和するだけでなく、 $r=5$ の場合 $[C_3H_6]_0$ に対しても 1.0ppm を越える濃度で飽和することが認められた (文献22), 図4.6(a), 4.8(a))。 $[CN]$ が最大値をとるのは $d[SO_2]/dt$ や TDV に比べてはるかに早く、この段階では O_3 の生成量がまだ少ないため、OH の寄与が比較的大きいと推測されるので、 $[CN]_{max}$ が $[C_3H_6]_0$ に対して $-(d[SO_2]/dt)_{max}$ や TDV_{max} と異なる依存性をもっていても不思議はない。しかし、より定量的に理解することは今後の問題である。

4.2.4 粒子生成に対する湿度効果

気相反応の側からみた場合の湿度の効果は、4.2.2で述べたとおり、水分子との反応で Criegee 中間体が失われ、それだけ SO_2 の酸化が抑制されるというスキームで理解できる。これに対して粒子生成・成長過程に対する湿度の影響は、上記のように水分子により気相からの H_2SO_4 の供給が抑制される効果と、水蒸気の凝縮が粒子成長をうながす効果とがきつ抗してやや複雑なものとなる。

まず、粒子数濃度の極大増加率 $d[CN]_{max}/dt$ をみると、これは RH の増加に伴ってほぼ線型に増加する (図4.13)。しかし数濃度そのものの極大値 $[CN]_{max}$ は、 $RH < 30\%$ の範囲では RH とともに増大するが、RH が 30% を越えると逆に減少する (図4.14)。反応末期の数濃度 $[CN]_f$ についても全く同様の RH 依存性がみられる。RH に対する変化が極値をとる挙動は $(\bar{D}_p)_g$ 及び体積平均径についてもみられた。この場合は、 $[CN]_{max}$ などが極大値をとると同じ RH $\sim 30\%$ 付近で平均径の極小が観測された (図4.15)。

SO_2 の酸化に伴う硫酸ミスト核形成速度が RH とともに増大することは、例えば笠原の理論計算により予測されている²¹⁾。通常核形成速度と呼ばれているのは臨界核の形成速度である。臨界核は H_2SO_4 分子を10個程度含むクラスターで、大きさは $10^{-3} \mu\text{m}$ のオーダーである。一方、CN として検出されるのは少なくとも $10^{-2} \mu\text{m}$ 以上に成長した粒子であるから、核形成速度と CN の増加速度との定量的関係は検討を要する問題であるが、両者の間に少なくとも定性的な対応は成立するであろうから、図4.13の結果は、湿度増加による核形成速度の増加を反映していると考えてよいであろう。また、核形成速度は気相から供給される H_2SO_4 分子の量にも当然依存するので、図4.13に示した直線のこう配が $[NO]_0$, $[C_3H_6]_0$ によって変化することは、この依存性と気相反応モデルとを結びつけることによって理解できるはずである。

これに対して、平均径が極小値をとるのは、おそらく、気相反応に対する水分子の負の効果と、粒子生成・成長に対する正の効果とのバランスの結果であろう。すなわち、乾燥状態から RH を増してゆくと、Criegee 中間体が失われ、その分だけ硫酸生成量が減少して粒径は小さくなる。しかし、RH がある値を越えると水分子が既存硫酸ミストに凝縮する効果がきいて粒径は増大の方向

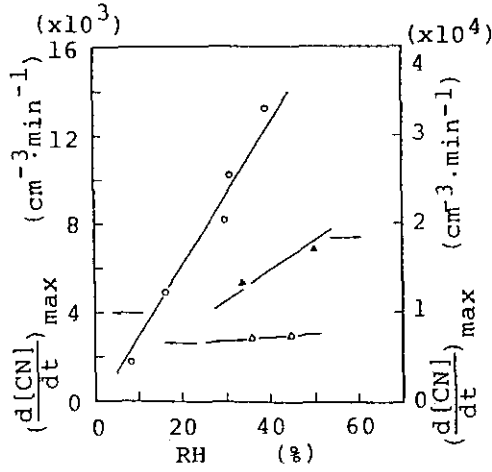


図 4.13 凝縮核個数濃度の極大増加率と RH の関係
 ○ : $[SO_2]_0 = 0.2, [NO]_0 = 0.2, [C_3H_6]_0 = 1.0 \text{ ppm}$
 \triangle : 0.1, 0.2, 1.0
 \blacktriangle : 0.95, 0.35, 1.0
 文献22), 図5.11と同じ。

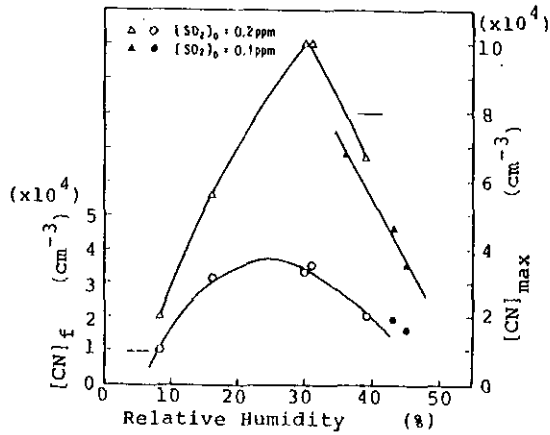


図 4.14 凝縮核個数濃度の極大値 $[CN]_{\max}$ 及び最終値 $[CN]_f$ と RH の関係
 文献22), 図5.10と同じ。

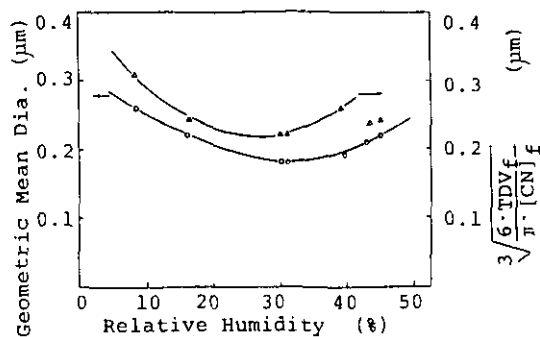


図 4.15 幾何平均径及び体積基準平均径と RH の関係
 図中の番号は文献22), 表5.2の実験 No. に対応
 文献22), 図5.15と同じ.

になる。この推測は、ミスト単位体積当たりの硫酸量が RH の増大とともに単調に減少するという観測結果 (文献22), 図5.14) と矛盾しない。一方, RH が低い領域で数濃度が RH に伴って増加するのは, 核形成速度の増大によるのであろうが, RH < 30% で減少に転ずるのは現在のところよく理解できない現象である。いずれにせよ, 図4.14, 4.15の結果は今後の理論的解釈の目標として興味深いものである。

4.2.5 その他の成果

以上に述べてきたのが, 4.1の末尾で指摘した問題点に関して本研究で得られた結果である。従来のチャンバー実験に比べて本研究の特長は, SO₂の酸化とそれに伴う硫酸ミストの生成過程をできるだけ多面的に調べたことであり, 上記以外にもいくつかの成果が得られている。以下にそれらを簡単に記しておく。

(1) 粒子数, 粒径分布の時間変化

CNC で測定した粒子数濃度 [CN] は方程式

$$-\frac{d[CN]}{dt} = \beta[CN] + K_c[CN]^2 \quad (4.19)$$

にはほぼ従う時間変化を示した。乾燥系, 加湿系に共通の特徴は, 凝集定数 K_c の値が $0.04 \mu\text{m}$ と $0.2 \mu\text{m}$ の粒子間の凝集に相当したことから, 沈着定数 β として負の値が得られたことである。一方 EAA を用いて数濃度, 表面積濃度, 体積濃度を基準とした粒径分布をそれぞれ経時的に観測した。数濃度基準の分布は, 反応初期に $0.04 \mu\text{m}$ 付近で高濃度を示したが, 時間の経過とともにこの領域では急激に減少して中心は大粒径側に移り, $0.2 \mu\text{m}$ 付近で成長が停止するのがみられた。このことは上記の K_c の値とよく対応する。また $0.04 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子は反応後半にも定常的に供給されていることがわかり, $\beta < 0$ となることが裏付けられた。従来の多くの実験結果は, 反応の後

半では既存粒子間の凝集だけが粒子数を支配し、新粒子の生成はないものとして解釈されてきたが、それとは異なる場合があることが本研究により示されたわけである。

乾燥系において $[\text{SO}_2]_0$ が低い場合体積基準の分布は、反応初期に $0.2 \mu\text{m}$ 付近に谷をもつ二山型であり、反応の進行に伴って一山型へ移行した。加湿系では、反応後半に数濃度基準分布が $0.04 \mu\text{m}$ と $0.13 \mu\text{m}$ に極大をもつ二山型となったのに対して表面積、体積濃度基準分布はいずれも一山型であった。数濃度基準分布に現れた小粒径側の極大は、上述の定常的粒子供給を示すものであるが、濃度が低い表面積、体積濃度には寄与せずこれらを基準とする分布は一山型になったものと判断される。このような挙動は4.1で触れた Roberts らの実験 (RH=16%) 結果とは異なっている。使用した HC の種類が異なることによると思われるが、詳細については検討が必要である。

(2) いくつかのアルケン類を用いた結果

C_3H_6 のほかにいくつかのアルケン類 HC を用いた実験を行い、異なる HC の相対的な反応性に関する知見を得た。 SO_2 の酸化速度の極大値及び粒子数濃度の極大値はいずれも $\text{C}_2\text{H}_4 < 1,3\text{-C}_4\text{H}_6 < 1\text{-C}_4\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6 < \text{cis-C}_4\text{H}_8 < \text{trans-C}_4\text{H}_8$ の順になった。これは各アルケンと O_3 との反応速度定数の大きさの順序と一致し、Criegee 中間体が SO_2 を酸化するという機構を支持する。また SO_2 酸化速度に対する OH の寄与だけを取り出してみると、 $1\text{-C}_4\text{H}_8 < \text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_3\text{H}_6$ の順となり酒巻らによるアルケンの OH 生成ポテンシャル²⁶⁾ の順と一致した。 $(dTDV/dt)_{\text{max}}$, $(TDV)_{\text{max}}$ の大きさの順は上記のものやや異なっており、嶋田が SO_4^{2-} の最終生成量を基にして決めた反応性尺度¹³⁾ の順は後者と一致した。

(3) 生成エアロゾルの組成

反応気体の初期濃度を高くとった実験を行い、生成物の組成分析を行った。まず、含硫黄成分に関して、拡散デニューダーと H_2O_2 インピンジャーとを用いて捕集した粒子状物質を IC 分析して SO_4^{2-} を定量しさらに全硫黄分析も行った。その結果、粒子中の硫黄分はすべて H_2O_2 水溶液に吸収させると SO_4^{2-} として検出されるものであることがわかった。捕集される硫黄分が器壁の昇温によって増加することから考えて、粒子状硫黄分が硫酸そのものであることはまちがいない。

窒素分の定量はフィルター捕集→IC 分析の方法により行った。乾燥系では極微量の窒素が認められたが、加湿条件下で生成したエアロゾルに窒素は検出されなかった。

最後に、昇温式の炭素分析計を使用していわゆる元素状炭素、有機性炭素の分別定量を行った。消費されたアルケン量のうち、少ない場合 (C_3H_6) 0.1%、多い場合 ($1\text{-C}_4\text{H}_8$) 2.5%程度が炭素性エアロゾルとなっているという結果が得られた。炭素を含むエアロゾルの量が硫酸、硫酸塩等の無機エアロゾルに比べて無視できないことは、実大気中で捕集された試料についても既に知られていることであるので、次の目標として有機エアロゾルを取り上げる形で本研究を継続・発展させることとした。

4.3 まとめ

本研究の主要な成果は前節に述べたとおりであるが、この中で最大の努力が注がれたのは、SO₂の酸化過程に対するOHの寄与を評価して全体から差し引き、その残余分がオゾン-アルケン反応中間体によるものであることを証明することであった。大気中で生成することが知られている数多くの活性化学種の中で、SO₂の酸化に関与するものは主にOHとCriegee中間体の二つであることが、Calvert一派の長年の研究により明らかになってきたが、本研究は両者の寄与率を定量的に評価したという点でこの知見をさらに一步進めるものである。特に、RHが変化したときの寄与率の変化に関する実験的情報を求め得たことは、今後実大気中のSO₂酸化機構と結びつけてゆく上で重要な基礎を与えるものと考えられる。

次に、種々の初期条件が気相反応あるいは粒子生成過程に及ぼす影響が調べられたが、単に現象論的な法則性を明らかにするというのではなく、微視的機構の解明を念頭においてデータの収集を行った点が本研究の特徴の一つである。定量的な解釈はすべて今後の問題であるが、そのための指針となる定性的な見通しを得ることは可能であった。

さらに、粒子数濃度や粒径に対する湿度効果に見いだされた極値現象は、従来知られていなかったものである。これは、粒径分布パターンの時間変化（例えば二山型→一山型の移行現象）などとともに、粒子動力学の理論に対して興味深い具体的課題を提供するものと言うことができる。

初めに述べたように、本研究は国立公害研究所に設置されたエアロゾルチャンバーを使用する最初のものであり、1年間の性能試験の後にも、本来の実験と併行して試運転的なtrial-and-errorを行う必要にしばしば遭遇した。そのため、当然行うべき測定でありながら、本研究の期間中に実行できなかったものも多い。それらについては、本研究を引き継ぐ形で開始された特別研究「光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究」の中でできる限り取り上げて、無機成分、有機成分を合わせた光化学エアロゾルの全体的理解へ近づくこととしたい。

引用文献

- 1) Robinson, E. and R. C. Robbins (1971) : Emissions, concentrations and fate of particulate atmospheric pollutants. Am. Petrol. Inst. Publ., **4076**, 108p.
- 2) Calvert, J. G., F. Su, J. W. Bottenheim and O. P. Strausz (1978) : Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere. Atmos. Environ., **12**, 197-226.
- 3) Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1984) : Mechanism and rates of the gas-phase oxidations of sulfur dioxide and nitrogen oxides in the atmosphere, Acid Precipitation Series, Vol. 3, 1-62.
- 4) Payne, W. A., L. J. Stief and D. D. Davis (1973) : A kinetic study of the reaction of HO₂ with SO₂ and NO. J. Am. Chem. Soc., **95**, 7614-7619.
- 5) Graham, R. A., A. M. Winer, R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr. (1979) : Rate constants for the reactions of HO₂ with HO₂, SO₂, CO, N₂O, trans-2-butene, and 2,3-dimethyl-2-butene at 300K. J. Phys. Chem., **83**, 1563-1567.

- 6) Burrows, J. P., D. I. Cliff, G. W. Harris, B. A. Thrush and J. P. T. Wilkinson (1979) : Atmospheric reactions of the HO₂ radical studied by laser magnetic resonance spectroscopy. Proc. Roy. Soc., London, **A368**, 463-481.
- 7) Kan, C. S., J. G. Calvert and J. H. Shaw (1981) : Oxidation of sulfur dioxide by methylperoxy radicals. J. Phys. Chem., **85**, 1126-1132.
- 8) Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1983) : Acid generation in the troposphere by gas phase chemistry, Environ. Sci. Technol., **17**, 428A-443A.
- 9) 現在までに行われたチャンバー実験の文献をたどるためには以下の二つの総説、及び10~14)の論文に引用されている文献を参照されたい。
 Altshuller, A. P. and J. J. Bufalini (1971) : Photochemical aspects of air pollution: A review. Environ. Sci. Technol., **5**, 39-64., Bufalini, M. (1971) : Oxidation of sulfur dioxide in polluted atmospheres-A review. Environ. Sci. Technol., **5**, 685-700.
- 10) Roberts, P. T. and S. K. Friedlander (1976) : Photochemical aerosol formation, SO₂, 1-heptene, and NO_x in ambient air. Environ. Sci. Technol., **10**, 573-580.
- 11) Kocmond, W. C., J. Y. Yang, D. B. Kittelson, K. T. Whitby and K. L. Demerjian (1977) : Aerosol formation in simple photochemical systems. Adv. Environ. Sci. Technol., **8**, 101-135.
- 12) Miller, D. F. (1978) : Precursor Effects on SO₂ Oxidation. Atmos. Environ., **12**, 273-280.
- 13) 嶋田 勇 (1981) : 光化学反応による硫酸ミストの生成. 大気汚染学会誌, **16**, 12-17.
- 14) Clark, W. E. and K. T. Whitby (1975) : Measurements of aerosols produced by the photochemical oxidation of SO₂ in Air. J. Colloid Interface Sci., **51**, 477-490.
- 15) Lai, F. S., S. K. Friedlander, J. Pich and G. M. Hidy (1972) : Self-preserving particle size distribution in the free-molecule regime. J. Colloid Interface Sci., **39**, 395-405.
- 16) Husar, R. B. and K. T. Whitby (1973) : Growth mechanisms and size spectra of photo-chemical aerosols. Environ. Sci. Technol., **7**, 241-247.
- 17) McMurry, P. H. and S. K. Friedlander (1978) : Aerosol formation in reacting gases; relation of surface area to rate of gas-to-particle conversion. J. Colloid Interface Sci., **64**, 248-257.
- 18) McMurry, P. H. and S. K. Friedlander (1979) : New particle formation in the presence of an aerosol. Atmos. Environ., **13**, 1635-1651.
- 19) Luria, M., L. Stockburger, K. J. Olszyna and J. F. Meagher (1982) : Dynamics of sulfate particle production and growth in smog chamber experiments. Atmos. Environ., **16**, 697-708.
- 20) Luria, M., K. J. Olszyna and J. F. Meagher (1983) : The atmospheric oxidation of flue gases from a coal-fired power plant: A comparison between smog chamber and airborne plume sampling. J. Air Poll. Contr. Assoc., **33**, 483-487.
- 21) 笠原三紀夫他 (1976~1983) : 多成分系における光化学的エアロゾル生成 (1~8). 大気汚染学会講演会旨集, 第17回, 49; 第18回, 159; 第19回, 266; 第20回, 425; 第21回, 350; 第22回, 504; 第23回, 564; 第24回, 305.
- 22) 泉 克幸・水落元之・村野健太郎・福山 力 (1984) : エアロゾルチャンバーによる二酸化硫黄の酸化過程に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第60号, 7-105.
- 23) Izumi, K., M. Mizuochi, M. Yoshioka, K. Murano and T. Fukuyama (1984) : Redetermination of the rate constant for the reaction of HO radicals with SO₂. Environ. Sci. Technol., **18**, 116-118.
- 24) Paraskevopoulos, G., D. L. Singleton and R. S. Irwin (1983) : Rates of OH radical reactions-the reaction OH+SO₂+N₂. Chem. Phys. Lett., **100**, 83-87.

- 25) 秋元 肇・酒巻史郎・井上 元・奥田典夫 (1979) : プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系光酸化反応におけるプロピレンの減衰速度と OH ラジカル濃度の推定. 国立公害研究所研究報告, 第 9 号, 47-59.
- 26) Sakamaki, F., H. Akimoto and M. Okuda (1981) : Photochemical reactivity and ozone formation in 1-olefin-nitrogen oxide-air systems. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 665-671.

5 大気中の粒子状硫酸塩、硝酸塩に関する研究*

5.1 研究の背景と目的

環境大気中には自然発生源、あるいは人為的発生源から、汚染ガスやエアロゾル（浮遊粒子状物質）が放出される。これらはさらに二次生成反応により、他の汚染ガスやエアロゾルに変換する。これらの変換反応としては、(1) 均一気相反応、(2) 不均一反応の2種類が存在する。(1) は主に光化学反応によるものであり、後で述べる。(2) としては、大気中に存在する粒子状物質表面における反応や、液滴中での溶液内反応があるが、これらの反応機構は複雑であり、酸性雨等への寄与は大きいと思われるが、その詳細は明らかにはなっていない。

均一気相反応は素反応速度定数の測定を通して、あるいはシミュレーターとしての光化学スモッグチャンバー実験等により、不均一反応に比べて詳しく研究されており、ガス相の反応はかなりよく理解されている。このため、コンピューターによる汚染物濃度のシミュレーションもチャンバー実験のようなバッチの系では、実測とよく一致している¹⁾。しかしながら、粒子生成や生長に関しては不明な点も多い。またチャンバー実験においては、特別な高濃度実験をしないかぎり生成粒子の組成分析はむずかしい²⁾。

一次排出物の中では、窒素酸化物 (NO_x)、二酸化硫黄 (SO_2) の変換に興味が集中している。一次排出物の変換の過程を図 5.1 に示した。 SO_2 は大気中の OH ラジカルとの反応により HOSO_2 を生成するが、この化合物はさらに、硫酸 (H_2SO_4) にまで変換され、蒸気圧が低い大気中に粒子として存在する。 HOSO_2 から H_2SO_4 への変換のメカニズムは、Calvert らが詳しく述べている³⁾。この硫酸粒子は酸性物質であるが、大気中のアンモニア (NH_3) や海塩粒子として存在する塩化ナトリウム (NaCl) により中和され、硫酸水素アンモニウム (NH_4HSO_4)、硫酸水素ナトリウム (NaHSO_4)、硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) となり、硫酸イオン (SO_4^{2-}) として大気中に存在する。中和反応は速いため、 NH_3 や NaCl が多量にある地表面付近では硫酸として大気中に存在する時間は比較的短い。一次排出の SO_4^{2-} が存在しなければ、OH ラジカルが光化学反応により生成するので、 SO_4^{2-} は光化学反応による汚染物生成の指標とな

執筆担当：村野健太郎（大気環境部）

* 本研究成果のさらに詳しい内容については以下の報告書を参照のこと。

- (1) 「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55～57年度特別研究報告（第2分冊），国立公害研究所研究報告，第60号，R-60-'84，1984年7月。
- (2) 「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55～57年度特別研究報告（第3分冊），国立公害研究所研究報告，第61号，R-61-'84，1984年3月。
- (3) 「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55～57年度特別研究報告（第4分冊），国立公害研究所研究報告，第72号，R-72-'85，1985年1月。

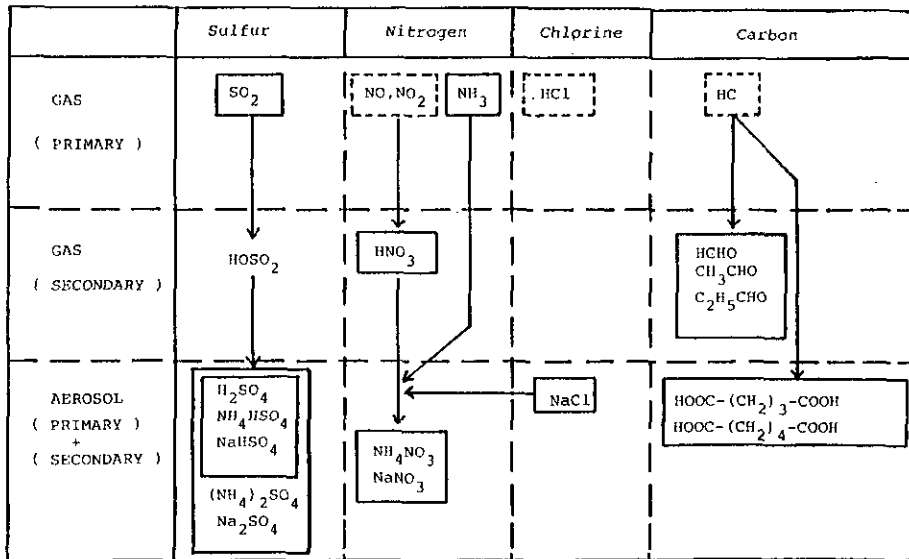


図 5.1 環境大気中の酸性物質とその前駆物質

るといふ説もあるが、SO₄²⁻ はディーゼル排ガスや重油燃焼排ガス中に含まれているため⁴⁾、このままでは二次生成の指標とはなりえない。しかしながら、一次排出源による寄与の少ない場所では、ガス-粒子分布因子 $f_s = \text{SO}_4^{2-} / (\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-})$ は大まかな指標になるであろう。

二酸化窒素 (NO₂) は光化学反応により硝酸 (HNO₃) へ変換される。この反応機構としては、次のものが主であると言われている⁵⁾。



酸性物質である硝酸は蒸気圧が高いために大気中ではガスとして存在する。硫酸と同じく NH₃、NaCl により中和され、硝酸アンモニウム (NH₄NO₃)、硝酸ナトリウム (NaNO₃) としてエアロゾル化する。

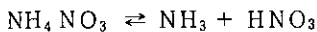
粒子中の硝酸イオン (NO₃⁻)、硫酸イオン (SO₄²⁻) の測定は、全体的な汚染状態の把握ということで長いサンプリング時間のもが多く、通常グラスファイバーフィルターを装着したハイボリュームサンプラーで24時間あるいは、それ以上のサンプリングにより濃度が求められてきた⁶⁾。光化学スモッグ発生日の、一日内の経時変化としては、一時間あるいは、二時間ごとの測定データ

が2, 3国外で示されているにすぎない^{7,8)}。我々は、他の汚染物質濃度との相関を求めるために両イオンの濃度変動を高時間分解能で求めることを目指した。大吸引流量の連続サンプラーによりエアロゾルを捕集し、イオンクロマトグラフ(IC)で陰イオンの定量を行うことにより、高時間分解能での測定が可能となったため、夏期に光化学スモッグの発生しやすい場所で、また、バックグラウンド地点として、二, 三の場所でフィールド調査を行った。両イオン濃度の変化と、オゾン(O₃)濃度、汚染ガス濃度、エアロゾルの個数濃度との相関を求めた。

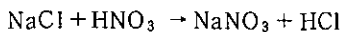
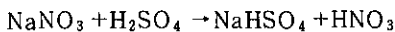
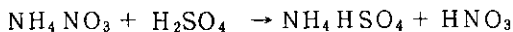
国外においては、プリューム化学として、航空機による上空の調査はよく行われている⁹⁻¹¹⁾。煙突からの排出ガスの粒子への変換率を求めることが主目的であるため、横断面での飛行を繰り返して、サンプリング時間を長くとり、変換率を求めている。この方法は高時間分解能測定には使用できない。

関東地方上空の汚染状況を知り、光化学スモッグ発生の条件を探るために、エアロゾル中のNO₃⁻、SO₄²⁻の地域、高度分布を求めることを目指した。航空機を使用した観測の場合には、航空機の移動距離が大きいので、地域、高度分布を求めるには、特に短いサンプリング時間で捕集を行うことが必要である。このため、連続サンプラーを航空機内に設置し、関東地方上空の大気エアロゾル中の両イオン濃度を測定した。光化学スモッグの発生しやすい夏期には5分間、冬期のバックグラウンド調査の場合、10分間のサンプリング時間で、エアロゾルを捕集し、アンモニウムイオン(NH₄⁺)、O₃、NO₂濃度との相関を議論した。

NH₄NO₃は蒸気圧が高く、次に示すように、ガス一粒子の平衡状態にある^{12,13)}。



このため、これまで行われてきた前段の不活性フィルターで粒子状NO₃⁻を捕集し、後段のHNO₃ガス捕集用フィルター(NaCl含浸、ポリアミド)でHNO₃ガスを捕集する方法¹⁴⁾による測定は、上述の式によりNH₄NO₃がフィルター上から揮散し、HNO₃測定の際の正の誤差を生ずるために問題が多かった。さらに、フィルター上に捕集された粒子同志、または通過ガスとの、次の反応による正・負のアーティファクトが存在する。



このようなアーティファクトのないHNO₃ガスと粒子状NO₃⁻の同時測定が必要であるが、拡散デニューダー(Diffusion Denuder, D. D. と略す)を使用した差量法(Denuder Difference Experiment, DDE)により、HNO₃ガスと粒子状NO₃⁻の分別定量が可能になった^{15,16)}。アルカリ試薬のコートという煩雑な操作が必要であったD. D.の製作を避け、市販のナイロンチューブを

使用することにより、DDEでHNO₃ガスと粒子状NO₃⁻の分別定量を試み、成功した。この方法により種々の地点で、フィールド調査を行った。

5.2 研究成果

5.2.1 地上におけるフィールド調査

地上での調査においては、NO₃⁻の場合は図5.2、5.3に示したように、O₃と同時に高濃度を示す場合と、午前中遅くにNO_x濃度の最高時に高濃度を示す場合がある。前者の場合は、O₃濃度が高いとOHラジカル濃度も高く、反応(5.1)、(5.2)、(5.3)、(5.4)でHNO₃が生成し、硝酸塩となると説明された⁵⁾。SO₄²⁻はO₃濃度と同時に最高濃度を示す場合と、夜間に高濃度を示す場合が観測されている¹⁷⁾。

我々は、NO₃⁻、SO₄²⁻の含有量の少ないポリテトラフルオロエチレンフィルターを使用し、吸引流量を350 l/min以上とした、自動巻き取り機構のついた連続サンプラーを製作した。短時間サンプリングを行うとサンプル数も多大になるため、分析には比較的新しくて、NO₃⁻、SO₄²⁻の同時分析が可能なイオンクロマトグラフを使用した¹⁸⁾。

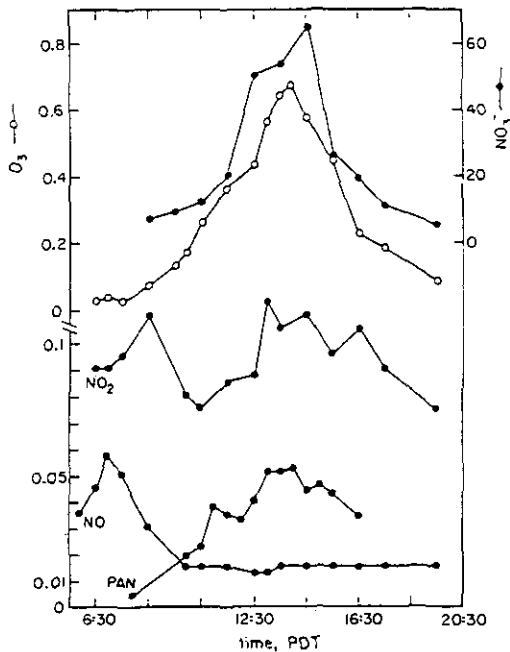


図5.2 1973年7月25日の窒素化合物とO₃の濃度変化 (NO, NO₂, O₃, PAN : ppm, NO₃⁻ : μg/m³)

(Grosjeanら, J. Air Pollut. Control. Assoc., 25, 1038, 1975).

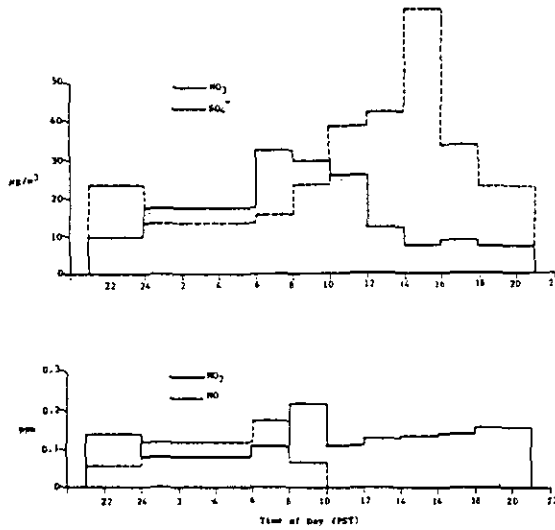


図 5.3 1973年7月23～24日の硝酸塩、硫酸塩、 NO_x の濃度変化 (West Covina)
(Appelら, Environ. Sci. Technol., 12, 418, 1978)

1980年の浦和市での調査においては、7月23日に、図5.4に示したように、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} が O_3 と同時に、それぞれ17、30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ という濃度ピークを示した。7月22日には明け方に相対湿度が100%になり、霧が発生したが、この場合には、図5.5に示すように O_3 濃度が低いにもかかわらず、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度が高く、液滴の存在により、両イオンが高濃度になりうるものが予想される。

また、我々の方法は感度が高いため、低濃度の測定にも適している。例えば、冬期の調査では両イオン濃度が低くても、サンプリング時間を1時間にすると濃度測定が可能である。冬期の筑波の高層気象台における調査では、西風が強く、 O_3 が40 ppb前後のバックグラウンド濃度を示したときに、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度は、それぞれ、1、2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった、このときは、大気中のエアロゾル濃度は砂じんの舞い上がりにより高かったが、砂じん中には、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} は含まれていないものと考えられる。

八丈島における調査では、サンプリングを島の最北西端で行い、主風向が北西であったので、日本本土あるいは、更に遠方からのエアロゾルによる NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度が測定できた。 NO_3^- は、ほとんど1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であり、 SO_4^{2-} は海塩粒子により濃度の高いときもあったが1～2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の日が多かった。

名古屋市南東海上における航空機調査のときも、北西風が強くて、汚染物濃度は低かったが、エアロゾルの個数濃度の増加に伴い、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} も増加した。高度分布を求めたが、 SO_4^{2-} は飛行高度が高くなるに従い低濃度となり、一般的な粒子分布にみられるような高度分布を示した。しかしながら、 NO_3^- はガス一粒子の平衡関係にあるため、高度分布は特徴的な変化は示さなかった。

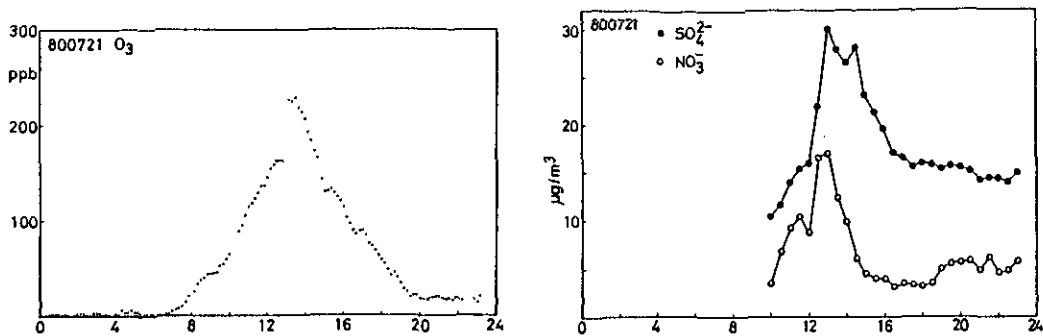


図 5.4 1980年7月21日の O₃, 硝酸塩, 硫酸塩の濃度変化

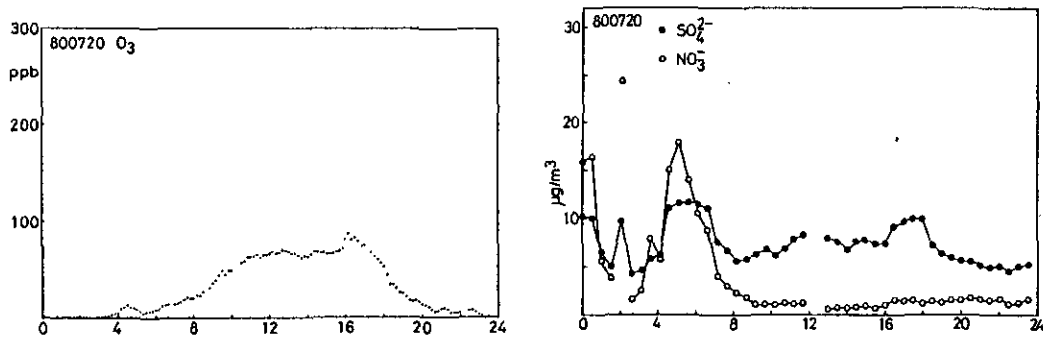


図 5.5 1980年7月20日の O₃, 硝酸塩, 硫酸塩の濃度変化

5.2.2 上空における大気エアロゾル中の硝酸イオン, 硫酸イオンの測定

1980年の調査においては、8月6日の午後早急の飛行で、図5.6に飛行コースを、図5.7に汚染物質濃度を示したが、最高160ppb以上のO₃濃度が観測された。13:00~15:00という光化学反応の進みやすい時刻であるので、O₃、NO₃⁻、SO₄²⁻は、13:18、13:45、14:20に伊豆半島の東側で、非常によくパターン的一致した増加を示した。同時に観測されたパイロットバルーン風の測定より、午前中は北東風により、関東地方で排出された汚染物質は相模湾方面へ運ばれ、午後には光化学反応を起こしながら、相模湾海風により北方へ運ばれ、一部が伊豆半島の東側へ停滞することが明らかとなった^{19, 20)}。

1981年の調査では、調査期間中に関東地方西部で光化学スモッグによる被害が出たが、光化学反応の最も激しい時間帯の測定では、SO₄²⁻はO₃と正の相関を示した。しかしながら、NO₃⁻はO₃と正の相関を示す場合と、NO₂と示す場合があった。

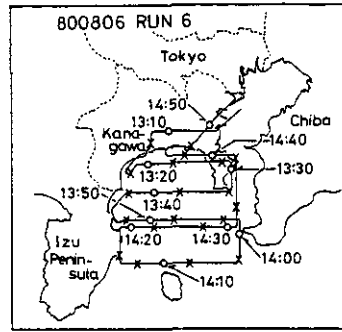


図 5.6 1980年8月6日 RUN 6 の飛行コース

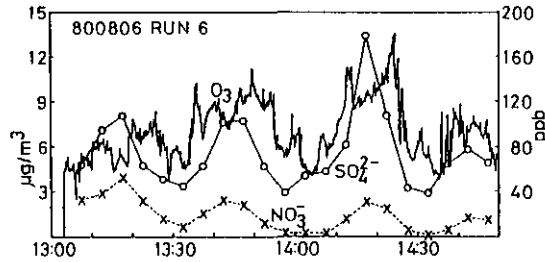


図 5.7 RUN 6 の O_3 , 硝酸塩, 硫酸塩の濃度変化 (O_3 : ppb, NO_3^- , SO_4^{2-} : $\mu g/m^3$)

1982年の調査では、抽出液を蒸留水に変えて、陽イオンとして NH_4^+ も定量した。17:00~18:40の飛行では、図 5.8 に飛行コース、図 5.9 に汚染物質濃度を示したが、 $4 \mu g/m^3$ 以上の SO_4^{2-} の高濃度は、17:10, 17:30, 17:45, 18:00, 18:27の地点、すなわち相模湾の西側と、東京都と埼玉県との境界に観測され、低濃度 $\{(2 \sim 3) \mu g/m^3\}$ は17:20, 17:40, 18:10, 18:40の地点、すなわち三浦半島とその西側海上に出現した。 O_3 , SO_4^{2-} , NH_4^+ のピークはほぼ同時刻に出現し正の相関があるが、 NO_3^- は O_3 との相関はない。

塩化アンモニウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの存在を仮定し、 $[Cl^-] + [NO_3^-] + 2 \times [SO_4^{2-}] = [X^-]$ として、 $[NH_4^+]$ との関係の求めると図 5.10 のようになり、 NO_3^- が高濃度である11, 17を除くと、相関係数0.849, $[NH_4^+] = 1.14[X^-] + 0.002$ となる。上空では、 SO_4^{2-} は硫酸アンモニウムとして存在するか、硫酸を中和するに十分な NH_3 が上空に存在することが明らかとなった²¹⁾。

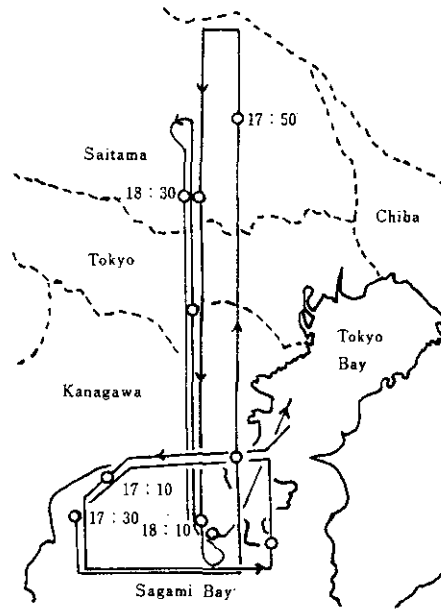


図 5.8 1982年7月22日 RUN 14の飛行コース

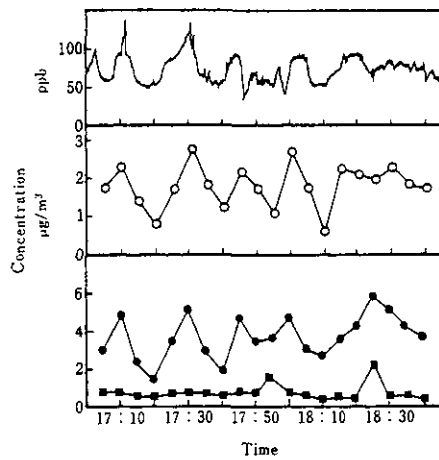


図 5.9 RUN 14の O_3 , 硝酸塩, 硫酸塩, アンモニウム塩の濃度変化
 — : O_3 , —○— : NH_4^+ , —●— : SO_4^{2-}
 —■— : NO_3^- (O_3 : ppb, NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- : $\mu g/m^3$).

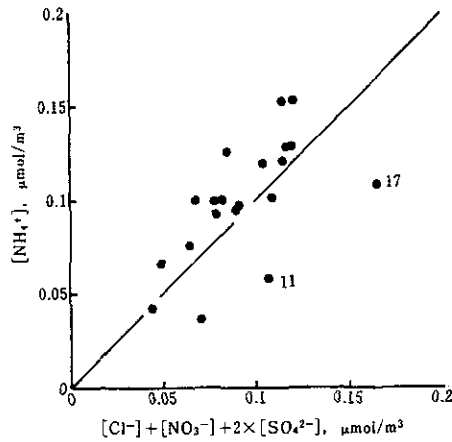


図 5.10 RUN 14 におけるアンモニウム塩と陰イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) の相関

5.2.3 拡散デニューダーを使用した Denuder Difference Experiment 法による硝酸ガス、硝酸塩の分別定量

我々は、試薬の塗布という煩雑な操作を避け、また、内壁の試薬の脱離という問題を除くために、硝酸ガスを捕集する性質のある市販のナイロンチューブを拡散デニューダーとして使用することに成功した。短時間の硝酸ガス、硝酸塩の濃度変化を求めるために、チューブを10本ガラスアダプターに装着して吸引流量を20 l/minとした。このシステムを図 5.11 に示した。

このシステムの硝酸ガスの捕集効率、硝酸ガス50ppb 以上では、7時間後も99.5%以上であった。また粒子の透過率は95%以上であった。詳しくは、報告書や論文を参照されたい^{22,23)}。ナイロンチューブを使用した DDE 法は簡便なため、フィールド調査で使用し、硝酸ガス、硝酸塩の分布を得た。1983年7月28～30日には、高崎市において、捕集時間3時間で、64時間連続測定を行った。結果を図 5.12 に示す。南系の風になった7月29日からは高濃度の硝酸ガス、粒子状硝酸塩が出現し、特に7月29日15:00～18:00にかけては、東京方面からの移流と考えられる、全硝酸塩として25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度が出現した。全硝酸塩に対する硝酸ガスの割合は、日中に高くなる傾向を示し、高温時(30～34℃)に粒子状硝酸塩として存在する割合が小さく、Stelson らが述べているように蒸気圧により^{12,13)}、 NH_4NO_3 としての存在量が少ないことを示唆している。

1983年8月の所沢市におけるフィールド調査においては、これまでよく使用されてきた前段の不活性フィルターで、粒子状硝酸塩を除き、後段のNaCl含浸、あるいはポリアミドフィルターで、硝酸ガスを捕集する方法との差異が、10:00～12:00に最も大きく、図 5.13 に示したように、50%位の硝酸塩が粒子除去用の1段目のフィルター上から除かれていることが明らかとなった²⁴⁾。

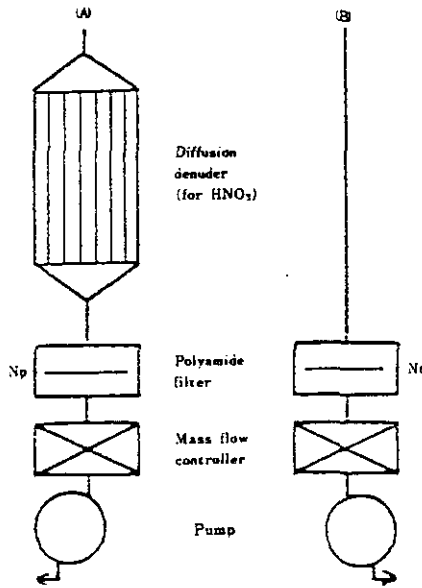


図 5.11 Denuder Difference Experiment (DDE) の構成図

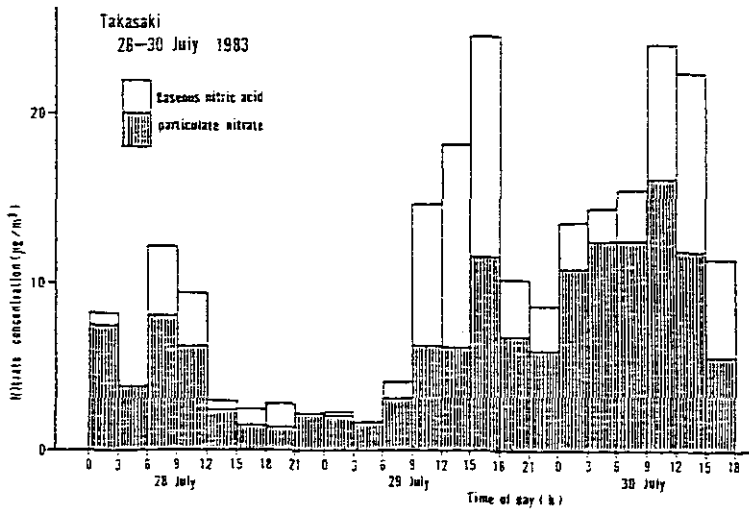


図 5.12 1983年7月28～30日の硝酸ガス，粒子状硝酸塩の濃度変化（高崎市）

拡散デニューダーを用いた硝酸ガス，粒子状硝酸塩の測定例は国外でも例が少ない。Shaw らは6，7，8月にDDE法による測定を行った¹⁵⁾。粒子状硝酸塩濃度は $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であったが，彼らの測定はサンプリング時間が長いため平均化されたものと考えられる。硝酸ガスは6，7月は3

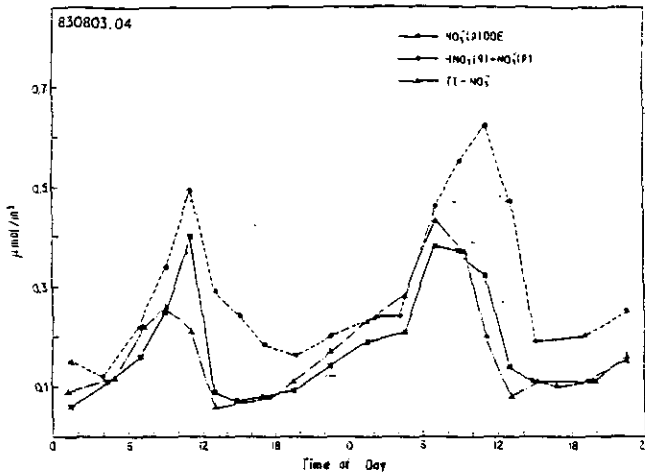


図 5.13 1983年 8月 3, 4日の DDE 法による粒子状硝酸塩、硝酸ガス+粒子状硝酸塩、二段フィルター法による粒子状硝酸塩の濃度変化

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ (約 1 ppb) 以下であり、8月20日の日中に $4.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (約 1.6 ppb) に達している。これらの測定値は我々の夏期の測定に比べると極端に低い。

Forrest は 8~9月に Claremont で同様の測定を行った¹⁶⁾。粒子状硝酸塩は $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の測定値が総測定回数 32 回のうち 5 回以上あり、最高 $29.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。硝酸ガスは $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上が 6 回あり最高は $45.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ という高い値であった。これらの値は我々の得た測定値よりも大きく、光化学反応起源の他の汚染物質と比較すること、あるいは季節、場所を変えて更に測定する必要があると思われる。

5.3 まとめ

本研究においては、大気中の硝酸塩、硫酸塩の高時間分解能による測定を目的として、手法の開発とフィールド調査における測定を行ってきた。高吸引流量連続サンプラーでエアロゾルを捕集し、イオンクロマトグラフで分析することにより、地上においては、30~60分間のサンプリングで、データを得た。これらの測定より、硝酸塩、硫酸塩はオゾンと同時に高濃度を示し、霧が発生したときに同様に高濃度を示す場合があった。冬期、北西風の吹く場合には、硝酸塩、硫酸塩濃度のバックグラウンド値は、それぞれ、 $1, 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であることが明らかとなった。

関東地方上空の両塩濃度の測定においても同様の手法で、5分間という短いサンプリング時間での観測が行えた。地上の測定と同様に、硝酸塩、硫酸塩濃度はオゾンと同時に高濃度となった。陽イオンとしてアンモニウムイオンの定量を行い、陰、陽イオンのイオンバランスを測定すると、 NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の存在を仮定すると相関係数が高く、数 100m までの上空では、上

述のアンモニウム塩として、陰イオンは存在するか、中和するに十分なアンモニアが上空に存在することが明らかとなった。

硝酸アンモニウムは揮散しやすい化合物であるため、DDE法で硝酸ガス濃度を測定するのが、精度の高い測定法である。従来、煩雑であったアルカリ試薬のコートという拡散デニューダーの製作を避け、硝酸ガスを捕集する性質のあるナイロンチューブを拡散デニューダーとして使用した。この方法により、夏期にフィールド調査を行い、従来行われていた二段フィルター法では、粒子状硝酸塩濃度として50~60%しか見積もっていない場合があることが明らかとなった。

引用文献

- 1) Carter, W. P. L., A. C. Lloyd, J. Sprung and J. N. Pitts, Jr. (1979) : Computer modeling of smog chamber data: Progress in validation of a detailed mechanism for the photooxidation of propene and n-butane in photochemical smog. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 45-101.
- 2) Grosjean, D. and P. H. McMurry (1982) : Secondary organic aerosol formation: Homogeneous and Heterogeneous Chemical Pathways. P-A098-09.
- 3) Stockwell, W. R. and J. G. Calvert (1983) : The mechanism of the HO-SO₂ reaction. *Atmos. Environ.*, **17**, 2231-2235.
- 4) Schuetzle, D., L. M. Skewes, G. E. Fisher, S. P. Levine and R. A. Gorse, Jr. (1981) : Determination of sulfates in diesel particulate. *Anal. Chem.*, **53**, 837-840.
- 5) Graedel, T. E., L. A. Farrow and T. A. Weber (1976) : Kinetic studies of the photochemistry of the urban troposphere. *Atmos. Environ.*, **10**, 1095-1116.
- 6) Appel, B. R. E. L. Kothny, E. M. Hoffer, G. M. Hidy and J. J. Wesolowski (1978) : Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment (ACHEX). *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 418-425.
- 7) Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1975) : Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 1038-1044.
- 8) Stevens, R. K., T. G. Dzubay, G. Russwurm and D. Richel (1987) : Sampling and analysis of atmospheric sulfates and related species. *Atmos. Environ.*, **12**, 55-68.
- 9) Forrest, J., R. W. Garber and L. Newman (1981) : Conversion rates in power plant plumes based on filter pack data: The coal-fired Cumberland plume. *Atmos. Environ.*, **15**, 2273-2282.
- 10) Forrest, J., R. Garber and L. Newman (1979) : Formation of sulfate, ammonium and nitrate in an oil-fired power plant plumes. *Atmos. Environ.*, **13**, 1287-1297.
- 11) Richards, L. W., J. A. Anderson, D. L. Blumenthal, A. A. Brandt, J. A. McDonald, N. Waters, E. S. Macias and P. S. Bhardwaja (1981) : The chemistry, aerosol physics, and optical properties of a western coal-fired power plant plume. *Atmos. Environ.*, **15**, 2111-2134.
- 12) Stelson, A. W., S. K. Friedlander and J. H. Seinfeld (1979) : A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate. *Atmos. Environ.*, **13**, 369-371.
- 13) Stelson, A. W. and J. H. Seinfeld (1982) : Relative humidity and temperature dependence of the

- ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.*, **16**, 983-992.
- 14) Forrest, J., R. L. Tanner, D. Spandau, T. D'Ottavio and L. Newman (1980) : Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters. *Atmos. Environ.*, **14**, 137-144.
 - 15) Shaw, R. W. Jr, R. K. Stevens, J. Bowermaster, J. W. Tesch and E. Tew (1982) : Measurements of atmospheric nitrate and nitric acid: The denuder difference experiment. *Atmos. Environ.*, **16**, 845-853.
 - 16) Forrest, J., D. J. Spandau, R. L. Tanner and L. Newman (1982) : Determination of atmospheric nitrate and nitric acid employing a diffusion denuder with a filter pack. *Atmos. Environ.*, **16**, 1473-1485.
 - 17) Wolff, G. T., P. R. Monson and M. A. Ferman (1979) : On the nature of the diurnal variation of sulfates at rural sites in the eastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1271-1276.
 - 18) Mulik, J., R. Ruckett, D. Williams and E. Sawicki (1976) : Ion chromatographic analysis of sulfate and nitrate in ambient aerosols. *Anal. Lett.*, **9**, 653-663.
 - 19) Murano, K., K. Izumi, M. Mizuochi, I. Uno, S. Wakamatsu and M. Okuda (1981) : Sulfate and nitrate concentration in aerosol above Kanto area. *Chem. Lett.*, 1037-1040.
 - 20) 村野健太郎 (1983) : イオンクロマトグラフィーによる環境試料の分析. *ぶんせき*, 919-924.
 - 21) 村野健太郎・水落元之・鶴野伊津志・福山 力・若松伸司 (1983) : 大気エアロゾル中の陰・陽イオンのイオンクロマトグラフィーによる定量. *分析化学*, **32**, 620-625.
 - 22) 水落元之・村野健太郎・泉 克幸・福山 力 (1984) : 大気中の酸性物質の測定方法の開発. 科研費「環境科学」研究報告, B-196-R-11-8, 11-26.
 - 23) 水落元之・村野健太郎・泉 克幸・福山 力 (1984) : 拡散デニューダーを用いる大気中硝酸ガスと粒子状硝酸塩の同時定量. *分析化学*, **33**, 291-295.
 - 24) 村野健太郎・水落元之・泉 克幸・福山 力・坂本和彦・波多野博行・六鹿宗治・中山英一郎・山本文子 (1984) : 光化学反応により生成する大気中の酸性物質のフィールド調査. 科研費「環境科学」研究報告, B-196-R11-8, 67-80.

6 航空機を用いた光化学二次汚染物質の立体分布に関する研究*

6.1 研究の背景と目的

人間活動の結果として大気中に放出された窒素酸化物や炭化水素化合物などの無機性及び有機性の一次汚染物質が、太陽光を吸収することにより複雑な光化学反応を起こし、オキシダントを生成することは定性的にはあるが、かなり以前から知られていた¹⁾。

その後スモッグチャンバー実験や、これらをもとにした計算機による光化学反応シミュレーションモデルを用いて限定された炭化水素成分と窒素酸化物の合成汚染空気に関する研究が行われ、主にO₃の生成能力に関連した多く知見が得られている²⁾。しかし実際の光化学大気汚染は、各種発生源から排出された極めて多種類の汚染物質相互の反応と気象条件とが組み合わさって発生する現象であるので、両者の相互作用を考慮しながら研究を行わなければならない。

光化学大気汚染は、それ自身が重大な大気汚染現象であるのみならず、粒子状物質汚染や、酸性雨問題の一部としても理解される必要があるため、生成機構の解明が緊急の課題となっているが、その動態に関しては未知の点が多い。このため1978年から継続して、航空機を用いたフィールド調査を実施した。この調査研究は、大きく分けて三つの研究ステップから構成されている。

第一段階の研究目的は、光化学大気汚染現象の実態把握であり、主に現象の時間・空間スケールと気象の関係の調査、解析が行われた。

第二段階では、環境大気における光化学反応過程の研究が行われ、この目的のために観測機器や観測システムの開発、研究がなされた。

第三段階では、シミュレーションモデルをつくるに当たっての炭化水素の発生源組成と光化学反応性の解析やこれ迄に得られた風の立体構造の観測データや光化学反応過程に関する解析結果を用

執筆担当：若松伸司・鶴野伊津志（大気環境部）

*本研究成果のさらに詳しい内容については以下の報告書を参照のこと。

- (1)「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」昭和54年度特別研究中間報告-環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1)-, 国立公害研究所研究報告, 第32号, R-32-'82, 1982年2月。
- (2)「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」昭和54年度特別研究中間報告-環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究2)-, 国立公害研究所研究報告, 第44号, R-44-'83, 1983年3月。
- (3)「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55~57年度特別研究報告(第3分冊), -環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1)-, 国立公害研究所研究報告, 第61号, R-61-'84, 1984年3月。
- (4)「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」昭和55~57年度特別研究報告(第4分冊), -環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究2)-, 国立公害研究所研究報告, 第72号, R-72-'85, 1985年1月。

いて光化学大気汚染シミュレーションモデルの研究が行われ、ラグランジュ型モデルを用いて航空機観測データの解析がなされた。これらの研究結果は、国立公害研究所研究報告第32号、第44号、第61号、第72号に詳細に示されているが、本報告は、これらの総合的なまとめを行ったものであり、それぞれの研究ステップごとに研究成果の概要が述べられている。

6.2 研究成果

6.2.1 光化学大気汚染と気象の関係

大気汚染発生源と環境濃度とを結ぶ、科学的で合理的なモデルを確立するためには、現象の時間・空間スケールに対する正しい理解が必要となり、それぞれの時間・空間スケールに対応した物理・化学過程が考慮されねばならない。すなわち、発生源からの距離が数十キロメートル以下と比較的近く、時間スケールも数時間以下の現象を扱う場合には、移流、拡散、化学反応が主要なファクターとなり、炭化水素成分については反応性の高いものが重要な役割を果たすが、高濃度発生地域が発生源から遠く離れている場合、又は、その地域に汚染空気が長い時間かかって到達するようなときには、移流、化学反応、沈着などが主要なファクターとなり、反応性の低い炭化水素成分や、各種の中間生成物質が重要な役割を持つことが予測される。これらのことは、都市中心地域と郊外の地域とで、それぞれ異なった光化学大気汚染規制戦略を考えなければならないことを意味している。

我が国において光化学大気汚染による被害が最も多く発生している地域は、東京及び大阪地域であり、この地域については地上観測データや、航空機観測データを用いて多数の調査、研究がなされてきた³⁻⁴⁾。しかしその研究の多くは高濃度日の日中の解析が中心であり、航空機データについても、局地的な濃度の立体分布観測結果があるのみで、現象の時間・空間スケールを把握できるような解析はなされていなかった。これらのことを総合的に把握することを目的として、首都圏地域を対象として大規模な、汚染と気象の特別観測を実施し、以下の結果が得られた。

(1) 夏季の関東地域において、気圧傾度が弱い場合(700mbの等圧面高度から求めた地衡風速が約7 m/s以下のとき)には、3種の海陸風循環と2種の山谷風循環が卓越し、これらの局地風循環が首都圏地域における大気汚染物質の輸送や循環の動態を決定する。

(2) これらの局地風循環により、日中には首都圏地域から排出された一次汚染物質は、光化学反応を起こしつつ内陸に輸送され、夜間には再び海岸方向に運搬される⁵⁻⁸⁾。

(3) 各種汚染物質濃度の時刻変化は、測定地点と発生源との距離により異なる。一般に発生源近傍では、NO、NO₂、O₃のピークにスモッグチャンバーと同様な時間ずれがみられるが、発生源から遠い地点においてはこの変化は明りょうではなくO₃が、NO、NO₂に比べて相対的に高濃度となる¹⁰⁾。

(4) 日中の光化学O₃の垂直分布は、地上よりも上空が高く、300~800mの海風層内で最大濃度が観測される。これは地上付近から発生する一次汚染物質が、日中の混合層の発達に伴って上空に拡散され海風により内陸に輸送され、光化学反応により高濃度のO₃が生成されることによる。一

方、地上付近ではNOが高濃度なため、O₃濃度は減少する¹⁰⁾。

(5) 局地風循環が一日以上にわたり継続する場合には、首都圏上空に早朝から午前中にかけて前日に生成された100ppb以上のO₃がしばしば観測される。これは、前日に生成され内陸に輸送された光化学O₃が、陸風により首都圏上空に再び輸送されるためである。特に早朝には強い逆転層が約300m～400mに存在することが多く、一次汚染物質の上空への拡散が妨げられるため、逆転層内部では、高濃度のNO_xが存在し、O₃はゼロに近い。一方、逆転層より上の層まではNO_xは拡散しないため、前日につくられたO₃が高濃度で残存する。

(6) 日中になると逆転層が解消し、混合層が発達するため、上空の前日につくられた二次生成物質は、その日に排出された一次汚染物質と混合、反応し、更に高濃度の光化学O₃が生成する¹¹⁾。

(7) 夏季の局地風循環が卓越するときの関東地方における光化学大気汚染現象の空間スケールは、水平方向約100km程度、高さ方向約2～3kmであり、時間スケールは通常1日以上、場合によっては3～4日間継続することもある。

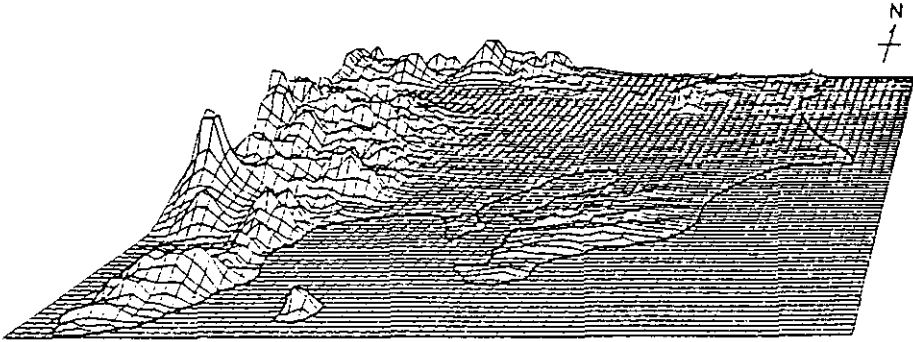
(8) 地衡風速が約7m/s以上の一般風が卓越する場合には、首都圏地域から排出された汚染物質は、広域、長距離にわたって輸送され、山梨県、群馬県、栃木県、長野県などの関東内陸部や、静岡県東部の地域に光化学大気汚染をもたらす¹²⁾。

以上の結果の中には既に従来からの調査研究で部分部に判明していたものもあるが、今回の研究によって光化学大気汚染の全ぼうを把握することができた。図6.1～図6.6には、これらの一例として1979年の観測の一部を示した。海陸風循環に伴う、一次及び二次汚染物質の動態が明りように示されていることがわかる。

6.2.2 環境大気における光化学反応過程（海上での光化学反応のシミュレーションについて）

環境大気における光化学スモッグの生成機構解明に当たっては、光化学反応過程が理解されなければならない。従来この分野の研究は、主にスモッグチャンバーを用いてなされてきており、光化学反応過程に関する基礎的な知見が蓄積され、光化学スモッグ生成メカニズムに対する基礎的な理解が深められた。しかしながら、実際の環境大気における現象を正しく評価するためには、スモッグチャンバーの結果だけでは不十分である。なぜならば、スモッグチャンバー実験においては、(1) 汚染物質が均一に分布しており、(2) 光の強度も一定である。また、(3) 大気乱流の効果も無視されており、(4) チャンバー壁面の効果は無視することができない。これらの理由から、スモッグチャンバーで得られた結果は、環境大気における観測事実を用いて検証する必要がある。

この目的のためには、ラグランジュ的観測が最も効果的である。環境大気における光化学反応過程をフィールド観測データを用いて解明することを目的として、ラグランジュ的観測システムを用いての観測が行われた。この観測システムは、(1) 地上風、地上汚染濃度観測、(2) 上層風観測、(3) 上空の気象と汚染物質の観測、(4) これらのデータを観測本部においてオンライン処理するシステムから成っている¹³⁾。この観測システムの概要を表6.1、6.2に示す。このシステムを用い



Topography of the Tokyo Metropolitan Area viewed from the south-east direction. Horizontal grid size is about 3 km square.

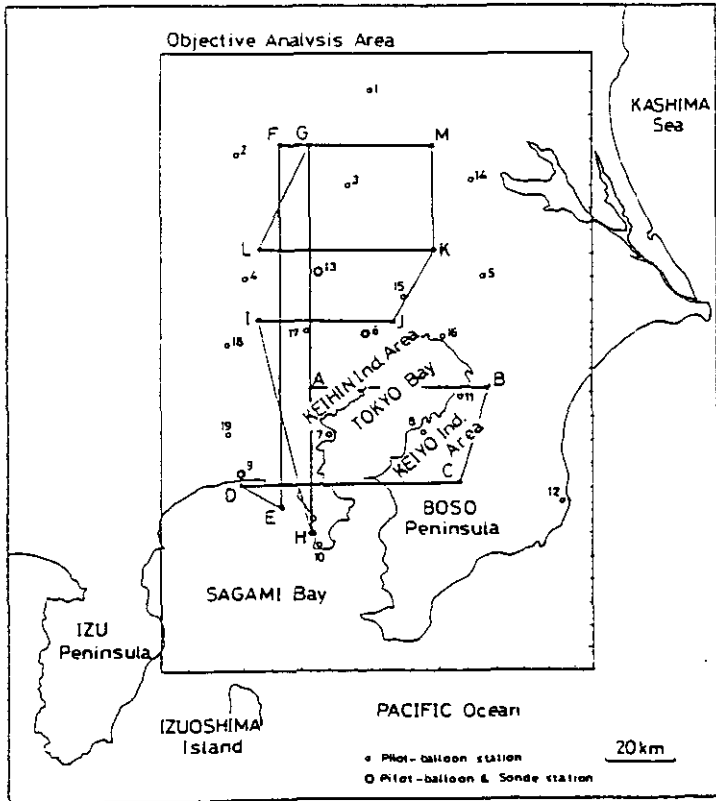


図 6.1 関東地域の地形と1979年の観測の基本的フライトコースとパイロットバルーンと低層ゾンデの観測地点
 ○印はパイロットバルーン観測地点：●印はパイロットバルーンと低層ゾンデ観測地点。

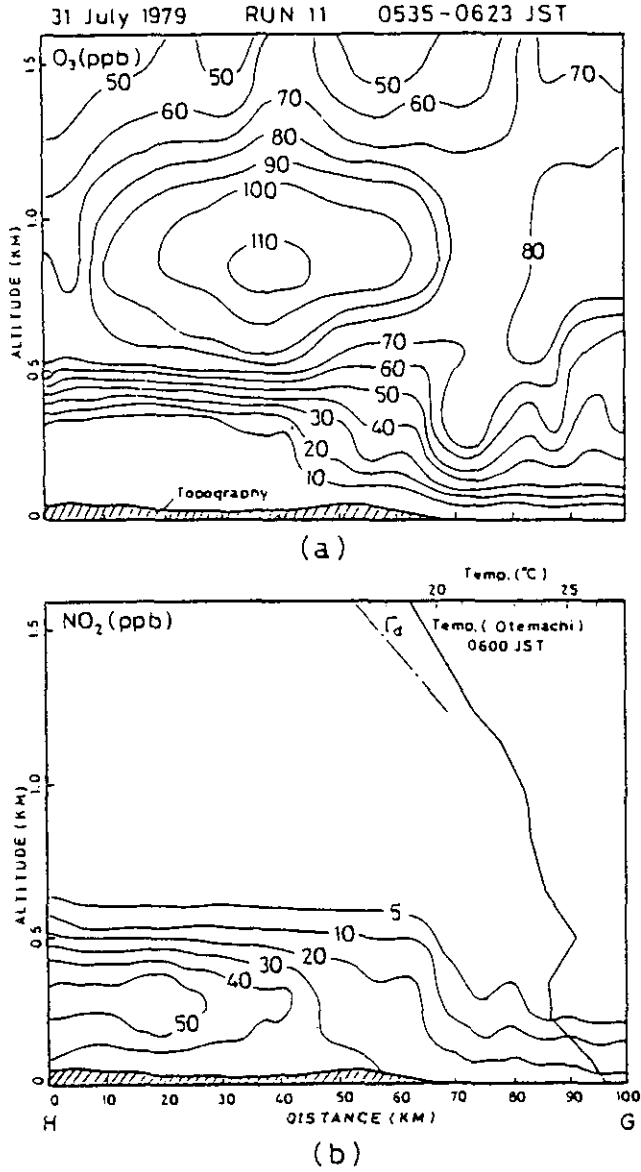
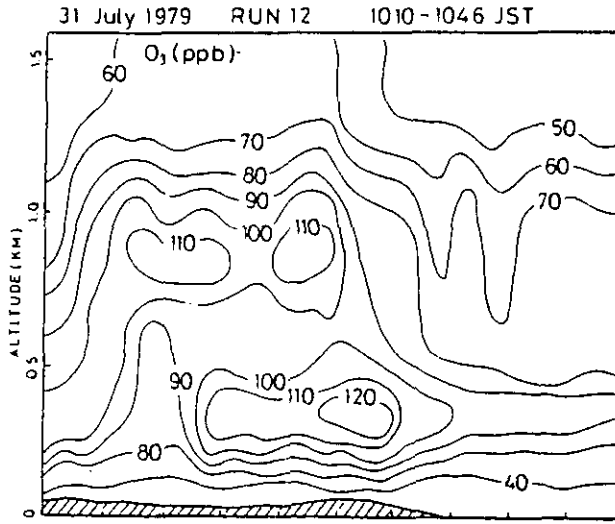
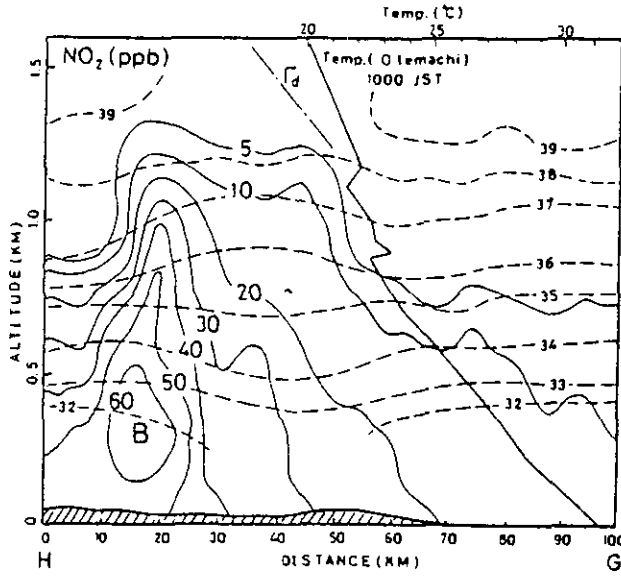


図 6.2 1979年7月31日 RUN 11の H-G 断面の O_3 と NO_2 の垂直分布, 及び, 大手町における6日の気温分布
 Γ_d は乾燥断熱減率を示す.



(a)



(b)

図 6.3 1979年7月31日 RUN 12の H-G 断面の O₃, NO₂ 及び温位(破線)の垂直分布

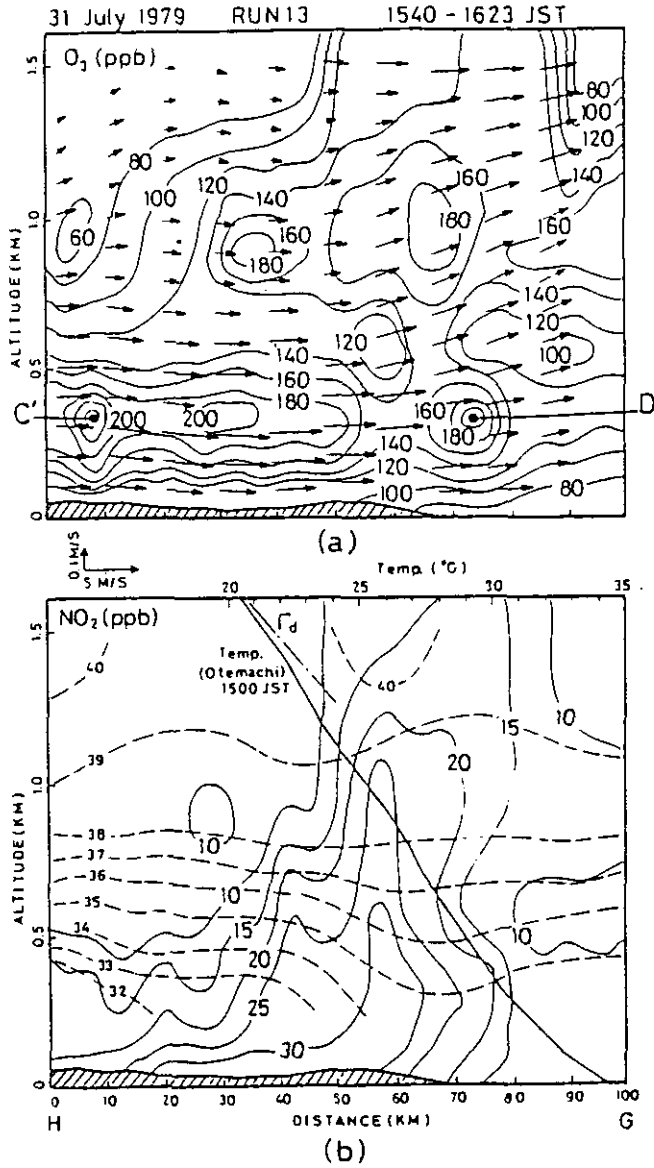


図 6.4 1979年7月31日 RUN 13の H-G 断面の O_3 , NO_2 及び温位の垂直分布
 図中の矢印は気流 (u , w 成分) を示す。

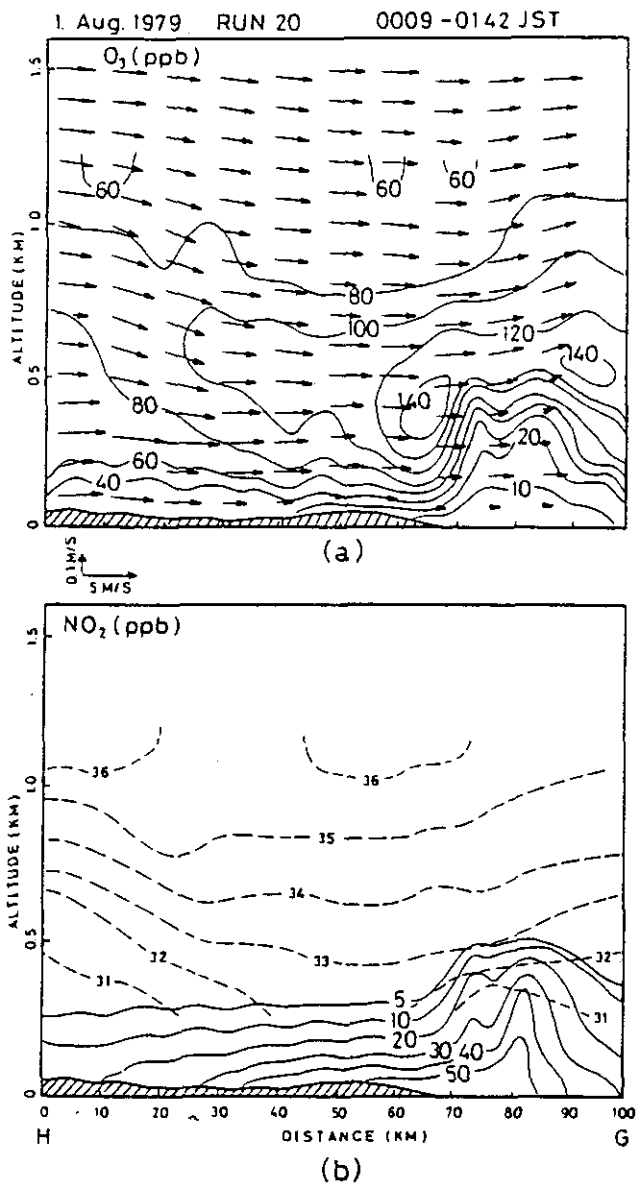


図 6.5 1979年8月1日 RUN 20の H-G 断面の O_3 , NO_2 及び温位の垂直分布と気流分布

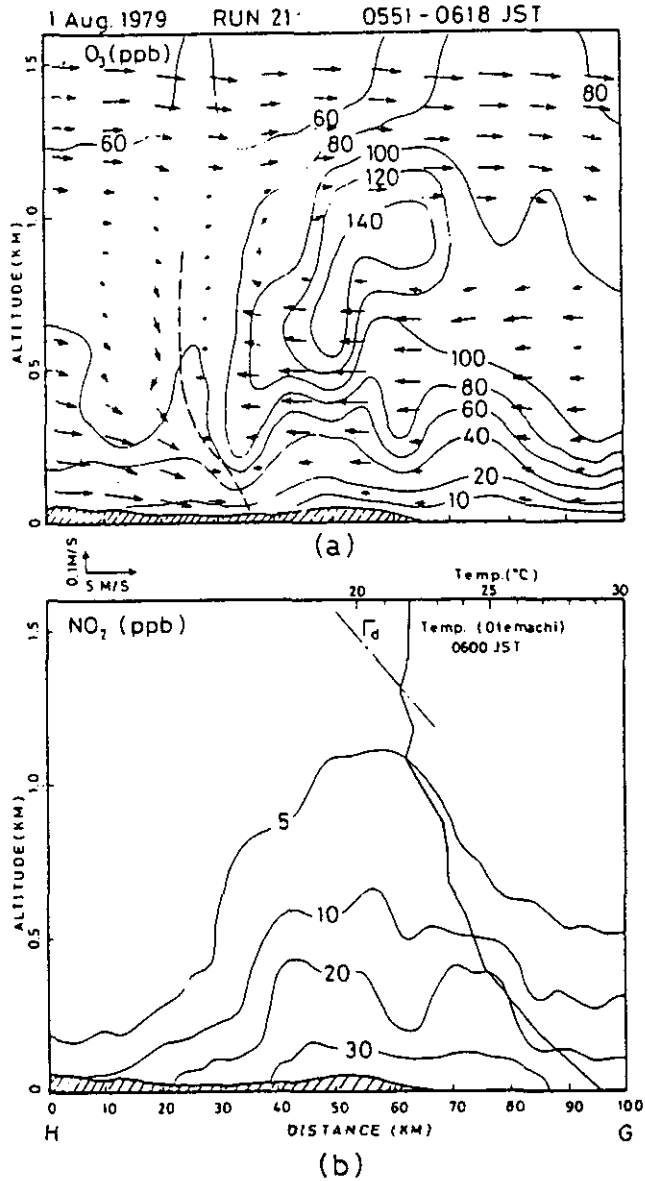


図 6.6 1979年8月1日 RUN 21の H-G 断面な O₃, NO₂ の垂直分布と気流分布

ることにより着目する空気塊の時刻変化を把握することができた。

環境大気中においては、一次汚染物質の供給があるため、光化学反応過程の把握は困難であるが、汚染物質が海上に輸送されるような場合には比較的容易に反応過程の解析を行うことができる。この観測システムを用いて環境大気中における光化学反応過程を解析し以下の結果を得た。

(1) 海上に輸送された汚染空気中の炭化水素成分の濃度比を移流時間に対してプロットし、その傾きから既知の反応速度定数と平均 O_3 濃度を用いて OH ラジカルの濃度を求めたところ、 $(2.1 \pm 0.9) \times 10^{-7}$ ppm の値が得られた¹⁴⁾。OH ラジカルは光化学反応において中心的な役割を果たしているが、汚染大気中での濃度は良く知られていなかった。

図6.7に1980年8月6日の観測結果の一部を示す。また表6.3には RUN 6 の三つの地点で得られた汚染物質濃度を示した。

(2) これらのデータと、OH ラジカル濃度を用いて炭化水素成分の減少率から拡散効果と反応効果の見積もりを行ったところ約 $20\%h^{-1}$ の希釈ファクターを得た¹³⁾。

(3) この値を用いて数値シミュレーションを行った。炭化水素混合系の反応モデルとしては

表 6.1 ラグランジュ的観測システムの概要

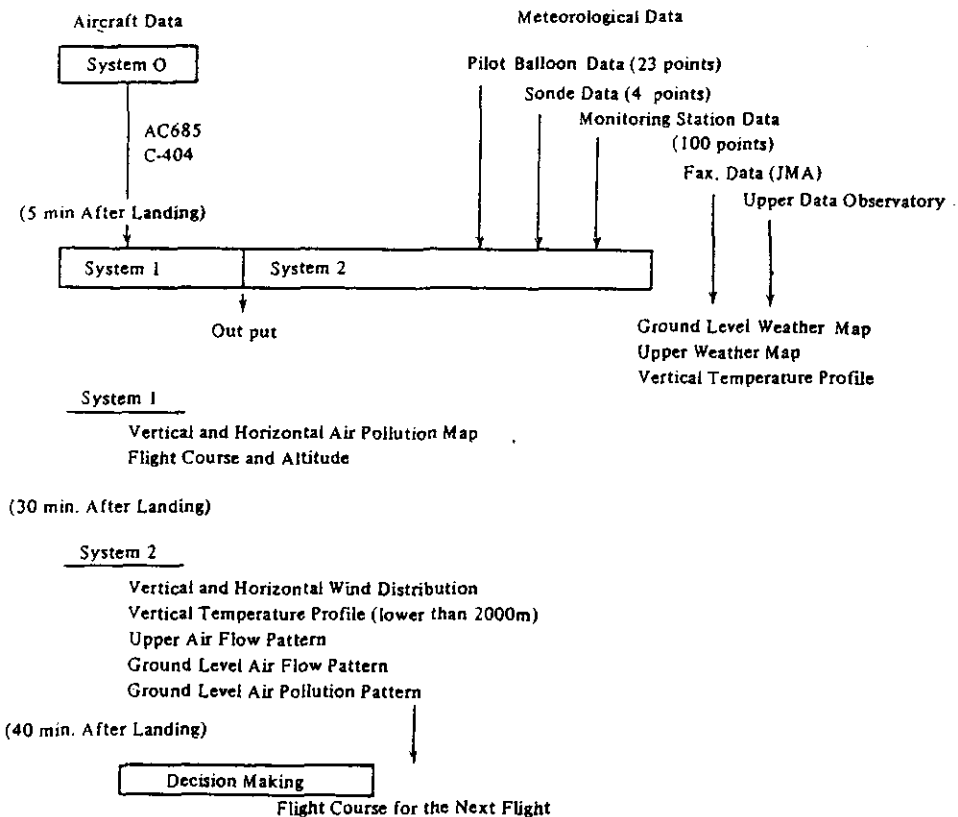
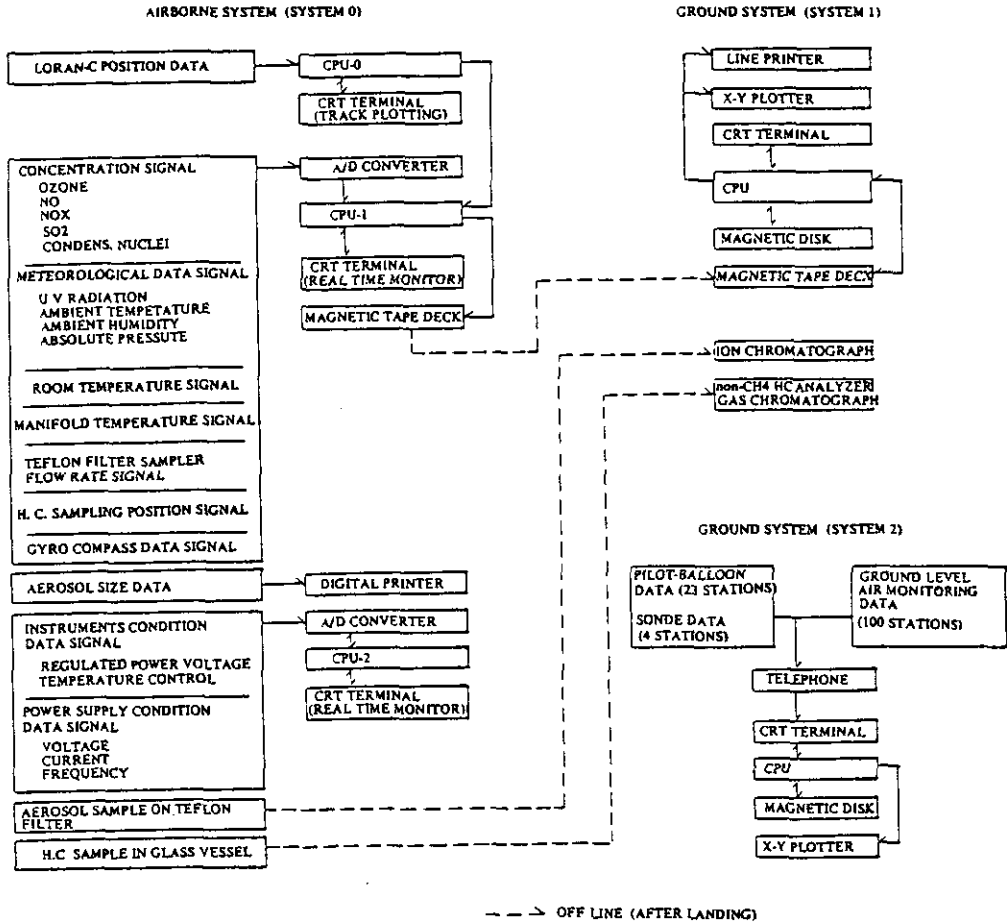


表 6.2 ラグランジュ的観測システムの流れ



Whitten らの CBM-III モデルを利用した。計算の結果¹³⁾、バックグラウンド濃度をゼロと仮定したときには、O₃ の予測値は実測値の約75%、バックグラウンド濃度をブルーム内濃度の半分の値としたときには実測値の約90%の値となった。

(4) 炭化水素成分については、実測値と計算値は比較的一致した値を示した。

(5) また、初期濃度を設定するときに推定値として与えた HCHO と CO の濃度が、どの程度 O₃ 濃度の計算値に影響を及ぼすのかを検討した。HCHO については初期濃度が20ppb から40ppb へと2倍になると O₃ 濃度は約10%上昇し、CO が1.0ppm から10.0ppm へと10倍になると O₃ 濃度は約30%上昇することがわかった。以上の結果を表6.4-6.6にまとめて示した。これらの結果より判断してシミュレーションにより発生源の変化のない比較的単純な輸送変質過程は十分に再現できることがわかった。次節では陸上の比較的複雑な場合の適用例について検討する。

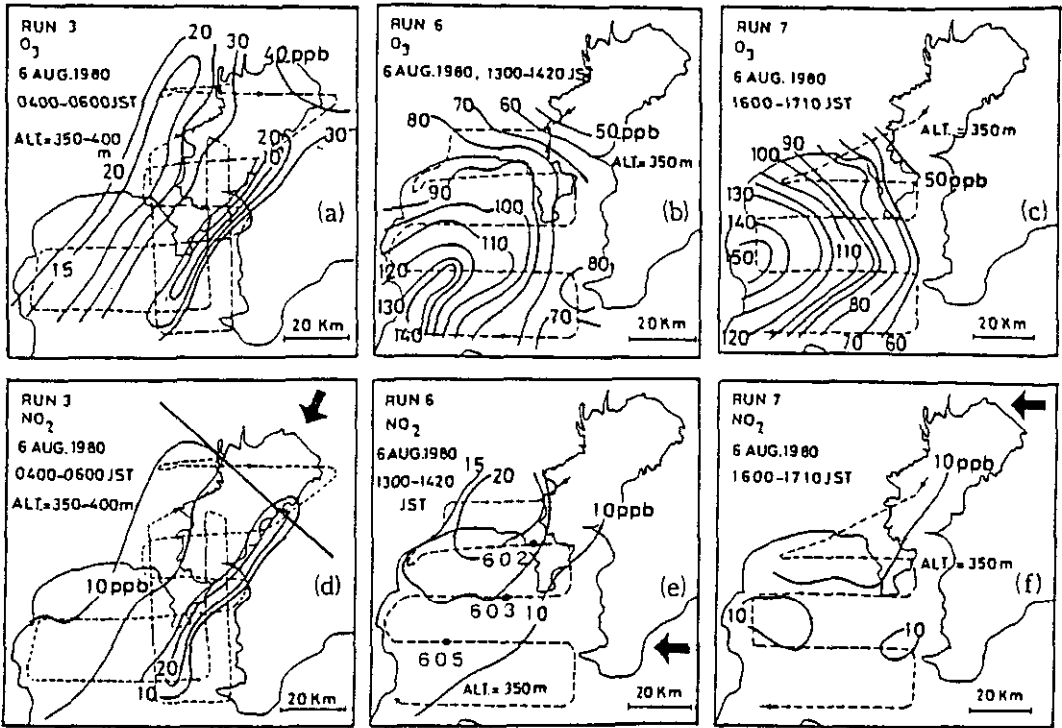


図 6.7 1980年8月6日のRUN 3, 6, 7における高度350mにおけるNO₂とO₃の平面分布
(e)の・印は炭化水素のサンプリング点を示す。

表 6.3 1980年8月6日Run 6におけるNO₆₀₂, NO₆₀₃, NO₆₀₅の汚物物質の濃度
サンプリング地点に図6.7に示した。

RUN番号		RUN6	RUN6	RUN6	
サンプル番号		No. 602	No. 603	No. 605	
サンプリング時刻	(JST)	1326	1336	1351	
O ₃	(ppb)	95.4	117.4	125.1	
NO	(ppb)	1.9	0.0	0.8	
NO ₂	(ppb)	14.8	12.6	11.2	
CNC	(k/cc)	44.0	32.0	21.5	
NMHC成分	OLE	(ppb)	2.3	1.5	1.0
	PAR	(ppb)	193.7	181.7	127.9
	ARO	(ppb)	13.1	12.5	6.1
	CARB	(ppb)	3.4	2.8	2.1
	ETH	(ppb)	6.5	7.1	3.2
	UNREAC	(ppb)	43.2	47.5	31.6
CH ₄	(ppb)	1.63	1.69	1.71	
NHHC	(ppbC)	0.34	0.33	0.21	
CALC	(ppbC)	0.21	0.15	0.13	
F	(-)	1.63	2.15	1.59	
k	(ppmC ⁻¹ min ⁻¹)	1914.7	1850.4	1781.4	
OHREAC	(min ⁻¹)	651.0	610.6	374.1	

表 6.4 実測値と計算との比較

($\alpha = 0$ のときは汚染プルームの外側の濃度がゼロの場合で、 $\alpha = 0.5$ の時はプルーム内の半分の場合に対応する)

物質名	実測値 (ppb)	計算結果 (ppb)	
		$\alpha = 0$	$\alpha = 0.5$
O ₃	125.1	94.1	112.2
NO	0.8	0.7	0.7
NO ₂	11.2	5.1	6.3
OLE	1.0	0.4	0.5
PAR	127.9	101.0	123.9
ARO	6.1	3.8	4.7
CARB	2.1	} 32.1	} 38.8
HCHO	(測定せず)		
ETH	3.2	2.7	3.3

表 6.5 HCHO の初期濃度に対する O₃ 濃度

HCHO 初期濃度 (ppb)	$\alpha = 0$ の時の O ₃ 濃度 (ppb)	$\alpha = 0.5$ の時の O ₃ 濃度 (ppb)
0	70	84
20	89	106
30	94	112
40	97	116

表 6.6 CO 初期濃度に対する O₃ 濃度

CO 濃度 (ppm)	O ₃ 濃度 (120分) ppb
0.5	109
1.0	112
5.0	131
10.0	145

6.2.3 光化学大気汚染のシミュレーション

光化学大気汚染のシミュレーションモデルは、(1) 発生源モデル、(2) 光化学反応モデル、(3) 移流・拡散モデルなどのサブモデルから構成される。

光化学大気汚染をもたらす主要な一次汚染物質は、窒素酸化物と炭化水素であるが、窒素酸化物に比して炭化水素の発生源については未知の部分が多い。そこで、各種発生源から環境大気中に放出される炭化水素組成の検討を行い、表 6.7 の結果を得た¹⁵⁾。この組成分布結果をもとにして、CBM-Ⅲモデルを用いた光化学反応シミュレーションを行った。得られた計算値を用いて、O₃ 濃度の時刻変化、O₃ 生成速度、O₃ 生成速度が最大となる時刻、生成オゾン積分量などを解析し、それぞれの発生源の特徴を明らかにした¹⁶⁾。

(1) NO_x-NMHC-O₃ の等値線を求め各種発生源の比較を行ったところ、石油化学施設、自動車排ガスからの炭化水素成分が高濃度の O₃ を生成すること、また塗料・溶剤からのものは、O₃ 濃度はそれほど高くはならないが、O₃ 積分量が大きくなることわかった。

(2) 等値線の形は、石油精製施設からのものとガソリン蒸気、石油化学施設からのものと自動車排ガス、塗料・溶剤と東京都における平均炭化水素組成データとがそれぞれ類似していた。またガソリン蒸気からの炭化水素成分は、十分に時間が経過した後に O₃ を生成する性質がある。

(3) 全体的な傾向として、NMHC/NO_x が10 (ppmC/ppm) 以上では O₃ 最大濃度は、NO_x に依存し、逆の場合は、NMHC に依存するが、この関係は、高濃度領域においてのみ顕著であり、環境濃度レベルにおいては、NO_x と NMHC の双方が O₃ 濃度に影響を及ぼす。

(4) O₃ 生成速度の最大値は、ほぼ NMHC 濃度に比例し、O₃ 生成速度の最大値が出現するまでの時間は、NO_x/NMHC に比例することなどが明らかにされた。以上の詳細は若松ら¹⁶⁾ を参照されたい。

これらの関係が、航空機観測データではどうなっているのかを、1982年の観測結果を用いて解析した。

1982年7月22日、23日の2日間にわたり首都圏上空400~500m で採取した89個のデータを用いて、CBM-IIIモデルにより NO_x-NMHC-O_{3,max} の等値線を作成し図6.8に示した¹⁷⁾。O_{3,max} の等値線の形状は、自動車排ガスのみから計算されたものと良く類似している。この図においても、NMHC/NO_x が10 (ppmC/ppm) の線を境に、10以上の所では O₃ 濃度は NO_x に、10以下の所で

表 6.7 炭化水素発生源組成分布

Component	Vehicle Exhaust	Gasoline Vapor*	Petroleum Refinery	Petro Chemical	Solvent ⁺	Tokyo Data
Ethane	3.1(1.18)	0.0(0.00)	3.0(1.16)	3.0(1.53)	0.0	2.4
Ethylene	12.0(0.55)	0.0(0.00)	2.9(0.73)	49.9(1.73)	0.0	6.1
Acetylene	5.5(0.39)	0.0(0.00)	1.6(0.64)	1.8(0.79)	0.0	3.4
Propane	6.1(0.75)	1.8(0.61)	20.3(2.59)	4.3(1.11)	0.0	5.5
Propylene	5.6(0.54)	0.0(0.00)	2.8(1.38)	3.9(1.49)	0.0	2.2
<i>i</i> -Butane	4.6(0.42)	15.2(0.45)	6.7(1.05)	2.6(1.38)	0.0	2.6
<i>n</i> -Butane	15.1(0.87)	19.1(0.17)	16.1(1.17)	5.4(1.18)	0.0	6.2
<i>i</i> -Pentane	10.4(0.57)	35.7(0.20)	14.4(1.69)	4.0(0.87)	0.0	6.7
<i>n</i> -Pentane	6.0(0.55)	13.1(0.30)	6.9(1.39)	2.8(1.05)	0.0	3.8
2-M-Pentane	3.8(0.53)	6.3(0.18)	3.7(1.96)	1.5(0.74)	0.0	3.5
3-M-Pentane	2.3(0.54)	3.1(0.21)	2.1(1.87)	1.1(0.93)	0.0	2.5
<i>n</i> -Hexane	4.4(0.74)	3.2(0.17)	5.0(1.56)	4.3(1.20)	0.0	4.5
Benzene	5.6(0.49)	0.9(0.32)	4.3(1.54)	3.4(0.64)	0.0	5.9
Toluene	10.5(0.41)	1.0(0.35)	7.1(1.49)	7.6(0.74)	25.7	25.2
<i>E</i> -Benzene	1.6(0.56)	0.1(0.50)	1.0(0.82)	1.6(1.06)	32.6	3.9
<i>p, m</i> -Xylene	2.4(0.71)	0.3(0.44)	1.3(0.87)	1.7(0.88)	30.3	8.0
<i>o</i> -Xylene	1.1(0.73)	0.1(1.00)	0.9(1.00)	1.1(1.27)	11.5	7.5
Total	100.1%	99.9%	100.1%	100.0%	100.1%	99.9%

Note : * evaluated at 25°C

⁺ estimated value from several painting solvent
parenthesis means the coefficient of variation (σ/x).

は NMHC に依存していることがわかる。この関係をより定量的に把握するために、回帰分析を行ったところ、 $\text{NMHC}/\text{NO}_x \geq 10$ のときは $\text{O}_{3, \text{max}} = \sqrt{\text{NO}_x}$ 、 $\text{NMHC}/\text{NO}_x < 10$ ときには $\text{O}_{3, \text{max}} = 0.38 \sqrt{\text{NMHC}}$ となることが明らかとなった。この関係を図6.9と図6.10に示す。日本環境衛生センターが行った環境大気的光照射実験の結果では $\text{NMHC}/\text{NO}_x = 6$ (ppmC/ppm) で同様な性質を示すと報告されている¹⁸⁾。しかしこの実験データの統計的評価方法には大きな問題がある。この実験は東京都1か所と川崎市4か所の地点の大気をそれぞれスモッグチャンパーに導入し照射実験を行ったものであるが、このうち2地点(東京北の丸、と川崎市日環センター)は、すべての実測値(初期濃度値)が NMHC/NO_x で6.6以上のデータ(N=18)であり、川崎市幸のデータはすべての測定値が2.3以下(n=3)のデータで、残りの川崎市の2地点のみが広い範囲での NMHC/NO_x (n=29) データを扱っている。

それゆえ5地点における測定値の炭化水素組成が同一でない限り、この5地点のデータを同一の尺度で解析することはできない。川崎市の2地点のデータを用いた実験結果を見る限りでは6よりも大きな値を示している。

NO_x -NMHC- O_3 線図上での O_3 の峰と原点を結ぶ直線は炭化水素の組成により少しずつ異なり特に芳香族の多い発生源(塗装溶剤や、東京都での地上観測データの平均値)では NMHC/NO_x は10よりも小さい値をとる性質がある¹⁶⁾。いずれにせよ、日環センターのチャンパー実験で得られた結果は、特定の地点の観測例として理解されるべきものであり、6という値に大きな意味は無い。一方、オゾン生成速度が最大となる時刻についての計算結果を図6.11に示す。

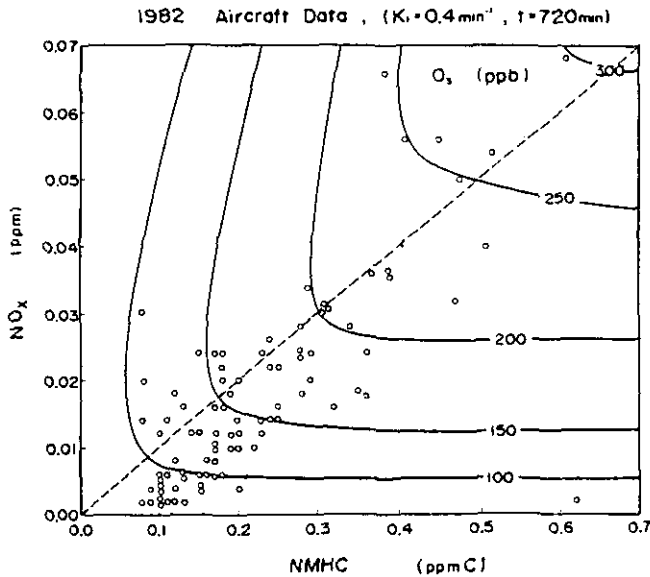


図 6.8 1982年7月22~23日の観測データについての NO_x -NMHC- $\text{O}_{3, \text{max}}$ の関係
 図中の白丸は実測データの NO_x と NMHC の濃度を示す。計算は CBM-III モデルを使用し、 $K_1 = 0.4 \text{min}^{-1}$ 、HCHO の初期濃度は 10ppb、計算時間は 720分である。

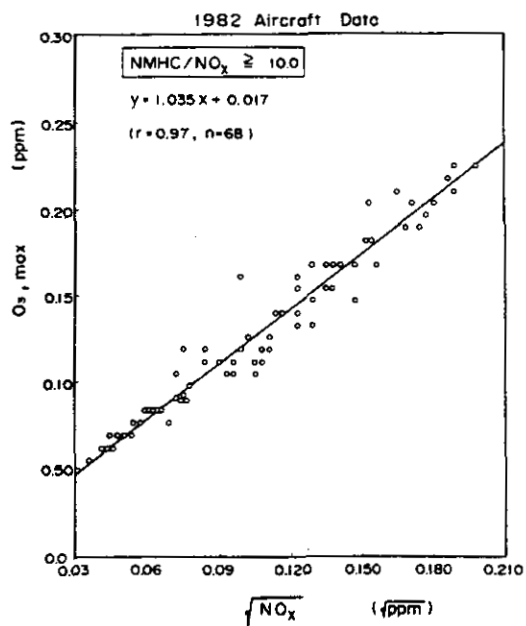


図 6.9 図 6.8 のデータについての $\text{NMHC}/\text{NO}_x \geq 10$ の部分についての $\sqrt{\text{NO}_x}$ と $\text{O}_{3,\text{max}}$ の関係

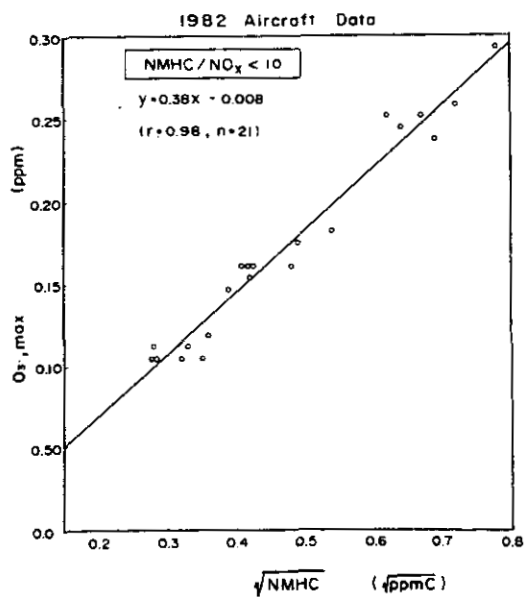


図 6.10 図 6.8 のデータについての $\text{NMHC}/\text{NO}_x < 10$ の部分についての $\sqrt{\text{NMHC}}$ と $\text{O}_{3,\text{max}}$ の関係

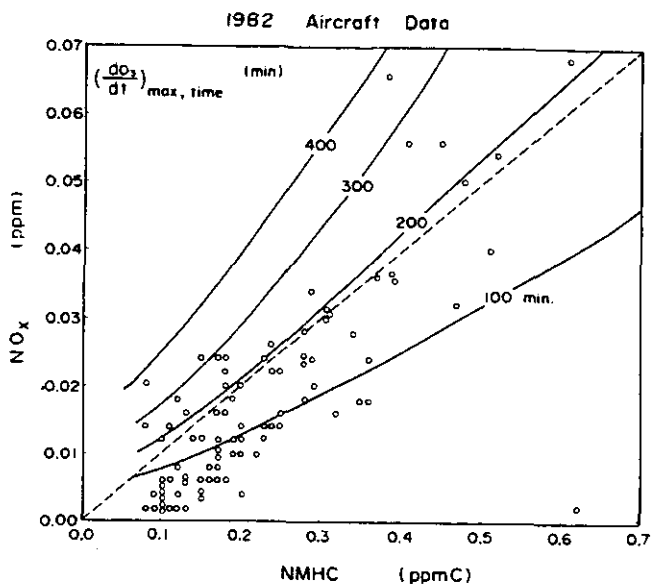


図 6.11 最大 O_3 生成速度出現時刻 $(dO_3/dt)_{\max, \text{time}}$ と NO_x , NMHC の関係

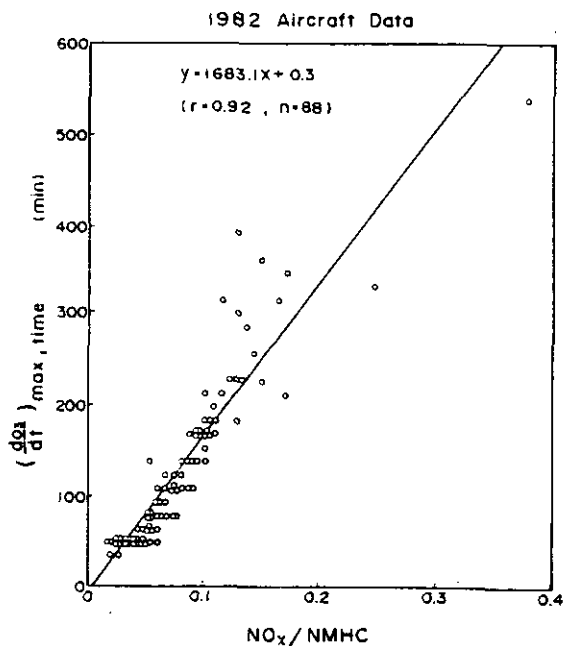


図 6.12 $NO_x/NMHC$ と $(dO_3/dt)_{\max, \text{time}}$ の関係

$(dO_3/dt)_{\max, \text{time}}$ の等値線がほぼ直線になっていることは、 $(dO_3/dt)_{\max, \text{time}}$ が $NO_x/NMHC$ に比例することを示唆するものであり、事実図 6.12 に示すような関係が得られた。

これらの性質は、光化学オキシダントを減少させるための発生源規制戦略に、重要な指針を与え

るものである。

次に実際の発生源データを用いてシミュレーションを行い、計算結果を航空機観測データと比較した¹⁹⁾。計算は1981年7月16日と17日の高濃度現象の再現を目的として、移流セル型単層モデルを用いた。流跡線の計算には、アメダス観測データを使用した。考慮した物理・化学過程は、(1) 光化学反応、(2) 混合及び希釈、(3) 沈着、(4) 1次汚染物質の発生源からの供給、であり、セルの大きさは10km×10kmで層の厚さは混合層高度として、層内での濃度は均一との仮定がなされている。流跡線に沿って移流するセル内における汚染物質*i*の濃度の時刻変化は、(6.1)式で与えられる。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = R_i + (C_{i_0} - C_i) \frac{1}{Z_i} \frac{\partial Z_i}{\partial t} - \frac{0.6V_{g_i}C_i}{Z_i} + \frac{Q_i}{Z_i} \quad (6.1)$$

ここで

C_i ; 物質 <i>i</i> の濃度	(ppm)
R_i ; 反応による物質 <i>i</i> の生成・消滅	(ppm/min)
C_{i_0} ; 混合層より上空の濃度	(ppm)
Z_i ; 時刻 <i>t</i> における混合層高度	(m)
V_{g_i} ; 物質 <i>i</i> の沈着速度	(cm/s)
Q_i ; 物質 <i>i</i> の発生源強度	(ppm/min)

(1) 反応モデル (R) ; CBM モデルを使用、連立常微分方程式の解法には Gear の方法を用いた。 NO_2 の光分解速度定数は、実測の紫外線測定値と太陽天頂角から、Zafonte の方法により求め、一時間ごとの結果 (K_1 値) をスプライン補間して任意の時刻値とした。

(2) 混合層高度 (Z) ; Z の時刻変化は積算日射量 (I) の実測値から $Z = 76.8 \times I^{0.499}$ を用いて求めた。また C_0 は O_3 のみを考慮し、 $C_0 = 40\text{ppb}$ の一定値を与えた。

(3) 沈着速度 (V_g) ; O_3 , NO , NO_2 , PAN の 4 物質について考慮し、それぞれ 1.0, 0.5, 1.9, 0.8cm/s とした¹²⁾。

(4) 発生源強度 (Q_i) ; NO_x , HC それぞれについて移動発生源、固定発生源の発生源調査のデータをもとにして与え、各物質ごとに、時刻パターン、メッシュ分割、有効煙突高度、組成分解等の算定を行った後セル内に供給される量を求めた。

1981年7月16日と17日についての計算結果の一例を図6.13に示した。2日間ともに、時刻変化パターンの計算値は、地上及び上空の観測結果とよく一致していたが、絶対値は地上観測データに対しては過大推定、航空機観測データに関しては過少推定となっている。地上での観測値が、予測値より小さいのは、地表付近から放出された1次汚染物質が O_3 と反応し、 O_3 濃度が低下することによるものであろう。

16日から17日にかけては、海陸風による汚染物質循環が観測されており、17日の上空での高濃度 O_3 の出現には、前日からの効果が大きいものと考えられる。

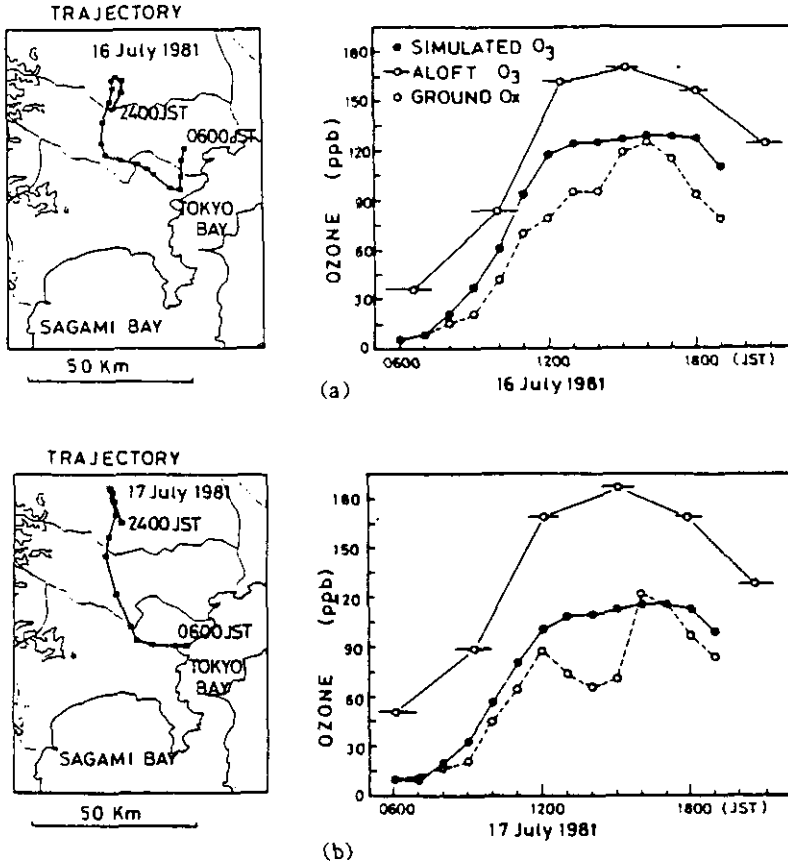


図 6.13 1981年7月16日 (a) と17日 (b) の地上流跡線及び流跡線上での O₃ 濃度変化の実測値と移流セル型単層モデルでの計算値

このためには、2日目の計算における初期濃度の設定、及び上空に滞留している前日からの汚染物質の組成と濃度を正しく見積もる必要がある。

6.3 まとめ

首都圏地域を対象として、1978年から1982年にかけて実施した航空機による観測データを用いて環境大気における光化学大気汚染生成機構の解明を行った。この研究の目的は、光化学大気汚染の実態を総合的に解明し、現象のスケールを明らかにすること、環境大気における光化学応過程を明らかにすること、これらの知識に基づいて発生源と環境濃度との因果関係を把握することであった。

解析の結果、関東地方における光化学大気汚染の発生と持続には、局地風循環が重要な役割を持っており、汚染現象の空間スケールは、水平方向約100km程度、高さ方向約2~3 kmで、時間スケール

ルは、通常1日以上で場合によっては3~4日間にも及ぶことがわかった。汚染が2日以上にわたり持続する場合には、一般に、夜間から早朝にかけて逆転層により上の層に、前の日に生成された光化学二次汚染物質が存在し、これが、日中の混合層の発達に伴って混合層内に取り込まれ、光化学スモッグの生成を加速する可能性が大きいことが明らかにされた。これらの光化学反応過程を、定量的に把握するために、ラグランジュ的な観測システムを開発し、特定の空気塊中の汚染物質濃度の時刻変化の観測を行った。炭化水素成分濃度の時刻変化からOHラジカル濃度を推定した。さらに海上における観測データを利用して光化学反応モデルの検証を行った。

次いで各種発生源から排出される炭化水素成分組成を明らかにするとともに、光化学反応性に関する検討を行い、石油化学施設と、自動車排ガスからの炭化水素成分が最も高濃度のO₃を生成すること、ガソリン蒸気からの炭化水素は、十分に時間が経過した後にO₃を生成する性質があること、塗料・溶剤からのものは、O₃の生成速度が早いことなどを明らかにした。全体的な傾向としては、NMHC/NO_xが10ppmC/ppm以上では、O₃最大値は、 $\sqrt{NO_x}$ に比例し、それ以下では \sqrt{NMHC} に比例すること、O₃生成速度の最大値は、ほぼNMHC濃度に比例すること、また、O₃生成速度の最大値が出現する時間は、NO_x/NMHCに比例することが、CBM-III反応モデルを用いた数値シミュレーションとフィールド観測データにより明らかにされた。

これらの発生源データと、フィールド観測により得られた気象データを用いて、移流セル型モデルによる光化学スモッグの数値シミュレーションを行った。得られた結果を、地上観測データ、航空機観測データと比較したところ、時刻変化パターンについては、よく一致していたが、O₃の絶対値は地上観測データに対しては過大推定、航空機観測データに関しては過小推定となった。これは地上付近においては、一次汚染物質がO₃を消費することと、航空機による観測値が500m付近のO₃が相対的に高い領域のものであることによる。

この解析と合わせて、環境大気中における炭化水素成分の評価に関する検討を行い、室内実験で得られた反応性の尺度が、フィールド大気中でも利用可能であることがわかった²⁰⁾。また、リセプターモデルを用いて炭化水素の発生源評価を行った²¹⁾。

これら一連の研究の結果、関東地方におけるO₃に着目した光化学スモッグの生成消滅過程、及び発生源との関連性は定性的にはほぼ完全に解明されたといえる。その研究成果は、国立公害研究所報告32号、44号、61号、72号に、21編の論文と5編の技術報告及び1編のレビューの形で詳細に述べられている。しかし、これらの研究は光化学スモッグの生成メカニズムと環境大気中における反応過程の把握が中心テーマであり、移流、拡散などを十分に考慮した光化学シミュレーションモデルに関する研究は必ずしも十分になされていない。今後は、これまでの研究成果を基礎に、モデルの確立をはかる必要がある。そのためには、(1)夜間から早朝にかけて、逆転層上部に存在する前日に生成された二次汚染物質の化学組成と濃度の把握、(2)日中の混合層の発達に伴って、上空の二次汚染物質がどのように混合層内に取り込まれ、拡散、反応を起こすのかを明らかにすること、(3)拡散係数の垂直分布、紫外線量の垂直分布が、拡散と反応過程に及ぼす影響の把握、(4)シャー

を伴う風の場の三次元的な推定方法の確立、(5)沈着過程に関する基礎データの収集、(6)移流、拡散、反応過程を含む数値計算手法の確立、などに関する研究を組織的、体系的にすすめて行く必要がある。光化学大気汚染シミュレーションモデルの確立は、エアロゾルシミュレーションモデル、酸性雨シミュレーションモデルの前段階モデルとして必須のプロセスであり、大気環境科学研究の中での占める位置は極めて大きい。

光化学大気汚染シミュレーションモデルの研究は、室内研究と野外研究の結果を基礎にして、すすめることによってのみ可能である。このような意味から、今後ともフィールドにおける調査研究を継続的にすすめて行くことが望まれる。

謝 辞

最後に、本研究の遂行に当たって御協力いただきました多くの方々には心から御礼申し上げます。特に、地方自治体の研究員の皆様からは、測定技術上の問題や、汚染物質の分析などに関して多くの御助言、御援助をいただきました。あらためて感謝の意を表します。また本研究をすすめる上で指導的な役割を果されました前大気環境部長 故 奥田典夫博士、研究の遂行に当たって情熱的に御尽力されました前大気環境計画研究室主任研究員 故 小川靖博士、データの解析に関しまして献身的な御協力をいただきました前日本科学技術研修所筑波情報センター プロジェクトリーダー 故 畠野昌治氏に衷心からの謝意を表しますとともに、心から御冥福をお祈り申し上げます。

引 用 文 献

- 1) Leighton, P. A. (1961) : Photochemistry of Air Pollution, Academic Press.
- 2) 例えば、国立公害研究所研究報告, 第4号, 第9号, 第59号など.
- 3) 関東地方公害対策推進本部大気汚染部会 (1978) : 関東地域光化学オキシダント広域解析調査.
- 4) Wakamatsu S. and T. Okita (1976) : Vertical and horizontal distribution of ozone covering Kanagawa Prefecture, Japan. Mem. Fac. Eng. Hokkaido Univ., **15**, 15-24.
- 5) 若松伸司・五井邦宏・油本幸夫・畠野昌治・奥田典夫 (1981) : 関東地方における光化学汚染質の地域分布と局地気流. 大気汚染学会誌, **16** (3), 146-157.
- 6) 若松伸司・小川靖・村野健太郎・奥田典夫・鶴田治雄・五井邦宏・油本幸夫 (1981) : 東京首都圏地域における光化学スモッグの航空機観測について. 大気汚染学会誌, **16** (4), 199-214.
- 7) 若松伸司・畠野昌治 (1982) : 関東地方における局地風系パターン—夏季における気圧傾度が弱い場合の解析—. 大気汚染学会誌, **16** (6), 371-378.
- 8) 若松伸司・畠野昌治 (1982) : 主成分分析により局地風系解析. 大気汚染学会誌, **16** (6), 379-386.
- 9) 若松伸司 (1983) : 光化学大気汚染現象の時間・空間スケールについて. 国立公害研究所環境情報部資料, 第1号, 15-29.

- 10) Wakamatsu, S., Y. Ogawa, K. Murano, K. Goi and Y. Aburamoto (1983) : Aircraft survey of the secondary photochemical pollutants covering the Tokyo Metropolitan Area. *Atmos. Environ.*, **17**, 827-835.
- 11) Uno, I., S. Wakamatsu, M. Suzuki and Y. Ogawa (1984) : Three-dimensional behaviour of photochemical pollutants covering the Tokyo Metropolitan Area. *Atmos. Environ.*, **18**, 751-761.
- 12) 栗田秀實・若松伸司・鶴野伊津志・小川靖 (1984) : 大気汚染物質の内陸地域への長距離輸送と局地風系の関係. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 187-196.
- 13) 若松伸司・鶴野伊津志・鈴木睦・小川靖 (1984) : 航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的な観測. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 47-69.
- 14) 鈴木睦・若松伸司・鶴野伊津志・村野健太郎・昆野信也 (1984) : 環境大気中の OH ラジカル濃度とナイトレート生成の関係. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 113-130.
- 15) 若松伸司・鶴野伊津志・R. A. Wadden (1984) : 非メタン炭化水素の発生源組成分布と光化学反応性の研究. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 7-27.
- 16) 若松伸司・鶴野伊津志 (1984) : 各種発生源から排出される炭化水素の光化学反応性の評価. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 7-19.
- 17) 若松伸司・鶴野伊津志・小川靖・鈴木睦・村野健太郎・古塩英世・須山芳明・坂本和彦 (1984) : 大気汚染物質濃度の立体分布と発生源との関係. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 21-66.
- 18) 日本環境衛生センター (1982) : 移動用スモッグチャンバー調査報告書 (昭和56年度環境庁委託調査)
- 19) 若松伸司・鶴野伊津志・鈴木睦・小川靖・五井邦宏 (1984) : 首都圏地域における1981年7月の光化学スモッグエピソード. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 71-81.
- 20) 鶴野伊津志・若松伸司・R. A. Wadden・昆野信世・古塩英世 (1984) : 環境大気中における非メタン炭化水素の光化学反応性評価. 国立公害研究所研究報告, 第61号, 29-45.
- 21) 鶴野伊津志・若松伸司・R. A. Wadden・昆野信世・古塩英世 (1985) : 環境大気中における炭化水素組成と発生源推定モデル. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 89-128.

Ⅳ 今後の課題

1 光化学大気汚染の生成機構

光化学大気汚染の反応機構の解明は、科学的基礎にたつた光化学オキシダントの抑止施策を確立するための前提条件と考えられ、国内外で多くの研究が行われてきた。その結果多くの炭化水素類について OH 連鎖光酸化反応機構が明らかになり、特に本特別研究によってこれら個々の光酸化反応とオゾン生成との対応が定量的に解明された。これらの研究によりオゾンをはじめとする主要なガス状二次汚染物質の生成についてはその全容が把握されるようになり、今後は次節に述べる光化学大気汚染予測モデルの開発を通じての定量的議論が重視される方向にあるものと思われる。

光化学大気汚染の反応機構に関連して、現在なお研究が必要な課題としては、OH 連鎖による芳香族炭化水素の光酸化反応機構、オゾン-オレフィン反応機構などが残されている。芳香族炭化水素の光酸化反応では側鎖の酸化のほかに、芳香環の開裂反応が重要であるが、その反応機構の解明が、反応のモデル化のためにも必要である。またオゾン-オレフィン反応については中間体ピラジカル (Criegee 中間体) の直接検出がなされていないため、それらのラジカル反応の絶対反応速度定数が得られていない。

また実際の野外大気中における亜硝酸、各種アルデヒド等は直接光分解によってラジカルを供給するため、早朝におけるそれらの存在は光化学スモッグの発生に大きく寄与する。本研究における計算機シミュレーションでも 0.1—数 ppb の亜硝酸が計算結果に大きな影響を与えることが示されたが、早朝の亜硝酸濃度は南カリフォルニアにおいて数 ppb にも達することが報告されており、我が国においても以上の物質、更に PAN's, 亜硝酸アルキル, H_2O_2 などの野外の測定と、その生成機構の解明が必要と思われる。

光化学スモッグ中のエアロゾル生成は粒子状物質の健康影響、視程障害、酸性雨問題などと関連して重要であるが、その生成機構の研究はガス状物質に比べて遅れている。有機エアロゾルの生成機構としてはシクロオレフィン-オゾン反応、芳香族炭化水素の光酸化反応などが考えられているが、それらの詳しい反応機構、エアロゾルの定量的収率などについてはまだ確立されていない。また無機エアロゾル、特に硫酸ミストの生成機構について、均一反応過程としては OH 反応、Criegee 中間体の反応等が重要であることがわがっているが、その詳しい反応機構についてはまだ解明されていない。これらの問題については、本研究に引き続いて行われている特別研究「光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究」において現在研究中である。

執筆担当：秋元 肇・大喜多敏一（大気環境部）

光化学大気汚染の野外調査について今後残された問題として、前日の汚染物をも含めた“Aged precursor”の測定、前線付近での高濃度オキシダント発生の原因解明、雲によるオキシダント等の境界層より自由大気中への輸送と自由大気中の光化学に与える影響、また難しい点はあるが大気中のSO₂よりSO₄への変換等の変換速度の測定等があげられる。

2 光化学大気汚染予測モデルの開発

本研究のスモッグチャンバー実験結果の解析は、本報告の「研究成果の総括と意義」でも述べられたように、オゾン生成に対する一次汚染物質排出抑止効果の定性的予測にはある程度の見通しを与えるが、より定量的な光化学スモッグ抑止のための施策を確立するためにはⅢ-3章で述べられた光化学大気汚染予測モデルの開発が必要と思われる。光化学大気汚染予測モデルは、発生源モデル、気象・拡散モデル、反応モデルの三つのサブモデルから成るものであり、その全体としての精度を上げるためには、それぞれのサブモデルの精度の向上と、特にそれぞれのサブモデルを物理的に検証する手法の確立が重要である。

反応モデルに関しては、本研究で提案された各種の一般化パラメーター、及びその反応パラメーター依存性などが、モデルの検証に極めて有効ではないかと思われる。すなわち実際の環境大気のような多くの有機化合物の混合系に対する反応モデルを作製する場合は、その一般化モデルから予測される「オゾン生成ポテンシャル」、「実効オゾン生成速度定数」等を、対象とする汚染大気のチャンバー実験から得られるそれらの一般化パラメーター値と一致させることが必要である。また特にⅢ-1章でみられたように、これら一般化パラメーターの[HC]/[NO_x]比依存性は、個々の炭化水素及び、炭化水素混合物の光化学反応性を全体的に反映したものであるため、反応モデルから予測される依存性が環境大気のチャンバー実験から得られる[HC]/[NO_x]比依存性に合致することを検証することも重要である。

同様に発生源モデル、気象・拡散モデルについても、それぞれのサブモデルの枠組みの中での検証が、今後の光化学大気汚染予測モデルの開発には第一義的に重要である。現在既にこれら三つのサブモデルを総合した光化学大気汚染予測モデルのアルゴリズム自身はラグランジェ型モデル、オイラー型モデル共にいくつか開発されているので、光化学オキシダント抑止のための施策を物理モデルに基づいて具体的に提言するためには個々のサブモデルを実測値に対して定量的に検証するための手段を確立することが急務と思われる。

3 湿性大気汚染及び酸性雨

光化学大気汚染によって生成される二次汚染物質は、眼や呼吸器に対する直接の人体影響、植物や物質に対する影響以外に、降水を経由した人体影響や生態系に対する影響が注目されるようになった。

我が国において、昭和48～50年の梅雨時に、関東地方を中心に、霧雨が眼や皮膚を刺激したり、

植物に被害を与えるという事件が続出し、被害の届出は3万人以上に達した。その後は事件の発生は少なくなったが、時々被害の届出がある。当時環境庁を中心に原因調査が行われ、被害地付近で捕集した雨水中のpHが3.0付近であり、硫酸塩、硝酸塩、ホルムアルデヒド濃度が高かった。しかし当時測定が行われなかったが、水に溶け易い H_2O_2 やギ酸等の刺激性物質も含まれていたのではなかろうかと思われる。最近大気中や雨水中のこれらの物質の測定が行われ、その環境大気中での存在が確認されるようになった。

他方1960年代より酸性雨の生態系に及ぼす影響が国際的な注目を浴びるようになった。最初スウェーデン、ノルウェーの湖沼、森林生態系に与える影響、特に湖沼内における魚類の減少が国際的問題となった。更に同様な問題が北米東部で取り上げられ、カナダと米国間の国際問題となっている。更に最近西独を中心とした森林被害が新たな問題を提示している。酸性雨は大気中に放出された SO_2 と NO_x が大気中で硫酸及び硝酸に変換せられ、同時に降水等により地上の各生態系に降下して各種の影響を与える。我が国でも生態系に与える影響については顕在化していないが、降水の酸性化は各所で認められる。

以上の問題を解明するには、降水中への問題物質の取り込み機構、また地表や地表の森林等の物体への乾性沈着の機構とともに、各物質の大気中濃度を決定する反応、拡散の状態を明らかにする必要がある。

本研究においてもチャンバー実験を用いた光化学反応による硫酸、硝酸、ギ酸の生成機構の研究(Ⅲ-2、Ⅲ-4参照)が行われたが、これらの物質と、 H_2O_2 、アルデヒドを含んだ二次物質の生成の定量的な把握が必要であろう。

更に酸性雨では、降水中における光化学反応を含んだ各種の反応や不均一反応をも考慮しなければならない。水溶液中でのオゾンより H_2O_2 の生成や、 H_2O_2 と亜硫酸等との反応による硫酸等の生成がその一例としてあげられる。いくつかの酸性雨の野外調査からも、以上の反応の重要性が示唆されている。

4 地球規模の大気汚染問題

光化学大気汚染は最近ロスアンゼルスを中心とした南カリフォルニアに局限された現象とみられていたが、その後米国全土、カナダ、欧州、オーストラリア、我が国等全世界にわたって発生していることが分かった。

また同時にフレオン問題に端を発した成層圏オゾンの環境問題は、その後成層圏での含窒素化合物、含水素化合物、また火山からの SO_2 等の含硫黄化合物の光化学問題へと発展した。成層圏の光化学問題は更に上層の中間圏、熱圏の光化学をも含めて発展しつつある。これらの環境問題の終極の問題は、地表からのフレオン、施肥等により発生する N_2O 、現在かなりの速度で増加を続けているメタン、海面や土壌面から発生する含窒素、塩素、硫黄化合物等々が直接、あるいはその光化学反応等によって生成される二次物質が、対流圏より熱圏までの物理、化学的状态を変化させ、

ひいては気候にどのような影響を与えるかを知るべきことであろう。

光化学反応において OH ラジカルが反応に大きな役割を果たしていることはⅢ-2, Ⅲ-4でも述べた所であるが, 対流圏化学においても, OH は多くの物質の scavenger としての役割を果たしている。対流圏全体を考えた場合, 自然の発生源以外に, 人工汚染源より遠方に運ばれた汚染物質, 海洋の油膜からの有機化合物の飛散, 海洋に流出, 投棄された物質が変質することによる大気中への飛散, 成層圏から降下する物質の変動, 人工的な土地状態の改変に伴う発生状態の変動等, 人間活動の巨大化に伴う発生源の変動等が OH やその他の物質を含む反応, 変換, 拡散機構を変化させる恐れがある。その一例として, ヨーロッパロシアや欧州の発生源からの汚染物が北極圏の大気を汚染し, 北極圏大気の熱平衡を変え, ひいては地球の気候を変える恐れがある。本研究においても海面等より発生する硫化メチル等の光化学反応を研究し, 従来の研究結果の矛盾を解消した (Ⅲ 2.2.6)。

更に環境問題としては, 大気中に放出, 変換された物質の行方, 循環を解明する必要がある。この研究をきちんと行うべきことを示したのが酸性雨の問題ともいえる。特に光化学二次物質の行方を追及する必要がある。

いずれにしても以上の広域の問題では, 汚染物の濃度が従来の研究のそれよりも一けた以上低いこと, 発生源の種類が増加し, したがって大気中物質の増えること, 乾性沈着, 湿性沈着も考慮しなければならないこと等が従来の光化学大気汚染の研究と異なる点であろう。

資料

研究成果発表一覧

1 国立公害研究所出版物

(1) 国立公害研究所研究報告, 第4号, (1978)

スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究-昭和52年度中間報告-

著者	題目	ページ
奥田典夫	研究成果の概要と意義	1-6
秋元 肇	新しいスモッグチャンパーとこれからの研究	9-13
秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・鷺田伸明・奥田典夫	真空型光化学スモッグチャンパーの設計とその特性	17-38
秋元 肇・井上 元・酒巻史郎・星野幹雄・奥田典夫	赤外吸光度法, 紫外吸光度法および気相滴定法によるオゾン測定器の絶対校正	39-52
秋元 肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・奥田典夫	真空型光化学スモッグチャンパーによるプロピレン-窒素酸化物系光酸物反応におけるオゾン生成の研究	53-66

(2) 国立公害研究所研究報告, 第9号, (1979)

スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究
—昭和53年度中間報告—

著者	題目	ページ
奥田典夫	研究成果の概要と意義	1-8
秋元 肇・坂東 博・酒巻史郎・井上 元・星野幹雄・奥田典夫	長光路フーリエ変換赤外分光器によるプロピレン-窒素酸化物系光酸化反応生成物に関する研究	9-27
坂東 博・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・緒方隆之・手塚敬裕・奥田典夫・秋元 肇	新しい光化学二次汚染物質, プロピレングリコール1,2-ジナイトレート (PGDN), およびニトロキシパーオキシプロピルナイトレート (NPPN) の実験室的検出とその生成機構	29-46
秋元 肇・酒巻史郎・井上 元・奥田典夫	プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系光酸化反応におけるプロピレンの減衰速度と OH ラジカル濃度の推定	47-59
酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫	プロピレン-窒素酸化物-加湿空気系光酸化反応におけるオゾン生成の研究	61-73
鷺田伸明	光イオン化質量分析計による炭化水素の酸化反応に関する研究	75-91
井上 元・秋元 肇・奥田典夫	CH ₃ O ラジカルのレーザーけい光法による検出	93-102

(3) 国立公害研究所研究報告, 第32号, (1982)

スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和54年度特別研究報告—環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究(その1).

著者	題目	ページ
奥田典夫	研究の意義と成果	1-7
若松伸司	航空機を用いた光化学二次汚染物質立体分布に関する研究の背景	9-16
奥田典夫・若松伸司・小川 靖・ 村野健太郎・鶴田治雄*・ 五井邦宏**・油本幸夫*** (*横浜市公害研, **埼玉県公害セ, ***富山県公害セ)	航空機を用いた光化学二次汚染物質立体分布の研究	17-178
若松伸司	観測方法と観測機器	(21-34)
油本幸夫** (富山県公害セ)	観測期間中の気象状況	(35-42)
若松伸司	地上濃度分布と風系	(43-56)
若松伸司	航空機による光化学二次汚染質の観測結果1978年8月9日の観測結果	(57-76)
小川 靖	航空機による光化学二次汚染質の観測結果1978年8月10日の観測結果	(77-90)
五井邦宏* (*埼玉県公害セ)	航空機による光化学二次汚染質の観測結果1978年8月11日の観測結果	(91-118)
鶴田治雄* (*横浜市公害研)	航空機による光化学二次汚染質の観測結果1978年8月12日の観測結果	(119-148)
若松伸司	光化学二次汚染質の垂直断面分布と気象の関係	(149-165)
村野健太郎	浮遊粒子状物質(エアロゾル)の高度分布と水平分布	(166-175)
奥田典夫	結論	(177-178)

(4) 国立公害研究所研究報告, 第44号, (1983)

スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究—環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究2)—昭和54年度特別研究中間報告.

著者	題目	ページ
大喜多敏一	研究の意義と成果	1-3
若松伸司・鈴木 睦・ 鶴野伊津志・小川 靖・ 畠野昌治*・奥田典夫 (*日科技研)	環境大気中におけるO ₃ 濃度の時刻変化と立体分布	5-29
菊池 立* (*千葉県公害研)	関東地方の局地風系と高濃度大気汚染の関係についての研究	31-55
鶴野伊津志・若松伸司・ 鈴木 睦・小川 靖	光化学汚染質の空間分布とその立体的挙動	57-81

泉 克幸・村野健太郎	関東地方上空の浮遊粒子状物質の高度分布と水平分布——光化学スモッグ発生日	83-97
栗田秀實*・若松伸司・ 小川 靖・五井邦宏**・ 奥田典夫 (*長野県衛生公害研, **埼玉県公害セ)	気圧の変化が O ₃ , NO, NO _x 測定器に及ぼす影響	99-113
五井邦宏* (*埼玉県公害セ)	大気環境の広域立体観測方法	117-122
古塩英世* (*川崎市公害研)	航空機を用いた CH ₄ , NMHC の観測手法の検討	123-130
古塩英世* (*川崎市公害研)	航空機を用いた炭化水素観測における分析精度の問題	131-141
昆野信也* (*埼玉県公害セ)	航空機による炭化水素成分の移動調査——手法の検討と分析結果	143-155
古塩英世* (*川崎市公害研)	非メタン自動計測器と組成分析結果の比較	157-161

(5) 国立公害研究所研究報告, 第59号, (1984)

炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究—大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究—昭和55~57年度特別研究報告(第1分冊)

著 者	題 目	ページ
大喜多敏一	研究成果の概要と意義	1-6
酒巻史郎・秋元 肇	種々の炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応におけるオゾン生成に関する研究	7-29
酒巻史郎・高木博夫・秋元 肇	真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気光照射実験におけるオゾン生成の研究	21-48
鷲田伸明・坂東 博・高木博夫・ 秋元 肇	C ₅ -C ₇ シクロアルカン類の NO-空気系での光酸化反応	39-61
井上 元・秋元 肇	アルコキシラジカル類のレーザー誘起けい光	63-78
畠山史郎・坂東 博・奥田典夫・ 秋元 肇	オレフィン-オゾン-空気系の反応におけるギ酸生成について——ギ酸生成に及ぼす水の効果と二次生成物の分解——	79-95
酒巻史郎・畠山史郎・秋元 肇	スモッグチャンバー内における亜硝酸の生成現象に関する研究	97-109
秋元 肇	プロピレン-NO _x -空気系光酸化反応の計算機シミュレーション	111-136
畠山史郎・秋元 肇	空気中における有機硫黄化合物の光酸化反応——二酸化硫黄及びスルホン酸の生成——	137-159

(6) 国立公害研究所研究報告, 第60号, (1984)

炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—光化学エアロゾル生成機構の研究—
昭和55～57年度 特別研究報告(第2分冊)

著者	題目	ページ
大喜多敏一	研究成果の概要と意義	1-5
泉 克幸・水落元之・ 村野健太郎・福山 力	エアロゾルチャンバーによる二酸化硫黄の酸化過程に関する研究	7-105
村野健太郎・泉 克幸・ 水落元之・福山 力	大気エアロゾル中の硝酸イオン, 硫酸イオンの短時間サンプリングの測定	107-125
村野健太郎・水落元之・ 泉 克幸・福山 力	大気エアロゾル中の硝酸イオン, 硫酸イオンの濃度測定—冬期におけるフィールド調査	127-155
水落元之・村野健太郎・ 泉 克幸・福山 力	大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量	157-167
水落元之・村野健太郎・ 泉 克幸・福山 力	クロマトグラフィーを使用したガス・粒子状大気汚染物質の測定システム	169-188
村野健太郎・水落元之・ 泉 克幸・福山 力	粒径分布測定器の校正方法	189-194
尾崎 裕・泉 克幸・ 村野健太郎・福山 力	分子会合体形成過程の研究	195-220

(7) 国立公害研究所研究報告, 第61号, (1984)

炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—環境大気における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1)—昭和55～57年度 特別研究報告(第3分冊)

著者	題目	ページ
大喜多敏一	研究成果の概要と意義	1-5
若松伸司・鶴野伊津志・ Richard A. WADDEN* (*イリノイ大)	非メタン炭化水素の発生源組成分布と光化学反応性の研究	7-27
鶴野伊津志・若松伸司・ Richard A. WADDEN*・ 昆野信也**・古塩英世*** (*イリノイ大, **埼玉県公害セ, ***川崎市公害研)	環境大気における非メタン炭化水素の光化学反応性評価	29-45
若松伸司・鶴野伊津志・ 鈴木 睦・小川 靖・ 村野健太郎・昆野信也*・ 古塩英世** (*埼玉県公害セ, **川崎市公害研)	航空機を用いた汚染気塊のラグランジュ的観測	47-69
若松伸司・鶴野伊津志・ 鈴木 睦・小川 靖・五井邦宏* (*埼玉県公害セ)	首都圏地域における1981年7月の光化学スモッグエピソード	71-81

鶴野伊津志・若松伸司・ 中村 晃* (*北海道)	主成分分析による関東地域の風の立体構造の解析	83-100
村野健太郎・水落元之・ 泉 克幸・鶴野伊津志・ 若松伸司・小川 靖・五井邦宏* (*埼玉県公害セ)	首都圏地域上空における大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオン濃度	101-111
鈴木 睦・若松伸司・ 鶴野伊津志・村野健太郎・ 昆野信也* (*埼玉県公害セ)	環境大気中のOHラジカル濃度とナイトレート生成の関係	113-130

(8) 国立公害研究所研究報告, 第72号, (1985)

炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究—環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究2)—昭和55~57年度 特別研究報告(第4分冊)

著者	題目	ページ
大喜多敏一	研究成果の概要と意義	1-5
若松伸司・鶴野伊津志	各種発生源から排出される炭化水素の光化学反応性の評価	7-19
若松伸司・鶴野伊津志・ 小川 靖・鈴木 睦・ 村野健太郎・古塩英世*・ 須山芳明**・坂本和彦*** (*川崎市公害研, **神奈川県 公害セ, ***埼玉大)	大気汚染物質濃度の立体分布と発生源との関係	21-66
須山芳明*・櫻村広秋*・ 才木義夫*・若松伸司・ 鶴野伊津志(*神奈川県公害セ)	関東南部地域における成分別炭化水素の挙動	67-87
鶴野伊津志・若松伸司・ Richard A. WADDEN*・ 昆野信也**・古塩英世*** (*イリノイ大, **埼玉県公害 セ, ***川崎市公害研)	環境大気中における炭化水素組成と発生源推定モデル	89-128
坂本和彦*・水落元之・ 村野健太郎・若松伸司・ 古塩英世**・須山芳明*** (*埼玉大, **川崎市公害研, ***神奈川県公害セ)	首都圏地域上空の粒子状炭素濃度の測定と有機粒子の二次生成	129-139
鶴野伊津志・若松伸司	光化学汚染物質の輸送過程の数値シミュレーション	141-173
村野健太郎・金谷 健・ 水落元之・泉 克幸・ 鶴野伊津志・若松伸司・ 五井邦宏* (*埼玉県公害セ)	首都圏地域上空における大気エアロゾルの粒径分布とエアロゾル中の陰・陽イオン濃度	175-186
栗田秀實*・若松伸司・ 鶴野伊津志・小川 靖 (*長野県衛生公害研)	大気汚染物質の内陸地域への長距離輸送と局地風系の関係	187-196

2 原著論文

(1) 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究

著者	題目	掲載誌	巻	ページ	発表年
H. Akimoto, M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida, M. Okuda	Design and characterization of the evacuable and bakable photochemical smog chamber	Environ. Sci. Technol.	13	471-475	1979
H. Akimoto, F. Sakamaki, M. Hoshino, G. Inoue, M. Okuda	Photochemical ozone formation in propylene-nitrogen oxidized dry air system	Environ. Sci. Technol.	13	53-58	1979
秋元 肇・ 井上 元・ 酒巻史郎・ 星野幹雄・ 奥田典夫	赤外吸光光度法・紫外吸光光度法および気相滴定法によるオゾン測定器の絶対校正	大気汚染学会誌	13	266-273	1978
H. Akimoto, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Okuda	Estimation of OH radicals concentration in a propylene-NO _x -dry air system	Environ. Sci. Technol.	14	93-96	1980
F. Sakamaki, H. Akimoto, M. Okuda	Water vapor effect on photochemical ozone formation in a propylene-NO _x -air system	Environ. Sci. Technol.	14	985-989	1980
K. Shibuya*, T. Nagashima*, S. Imai**, H. Akimoto (*Jpn. Environ. Sanit. Cent., **Jpn. Environ. Agency)	Photochemical ozone formation in the irradiation of ambient air samples by using a mobile smog chamber	Environ. Sci. Technol.	15	661-665	1981
F. Sakamaki, H. Akimoto, M. Okuda	Photochemical reactivity and ozone formation in 1-olefin-nitrogen oxide-air systems	Environ. Sci. Technol.	15	665-671	1981
F. Sakamaki, H. Akimoto	Reply to comment on "Photochemical reactivity and ozone formation in 1-olefin-nitrogen oxide-air systems"	Environ. Sci. Technol.	17	762	1983
F. Sakamaki, S. Hatakeyama, H. Akimoto	Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber	Int. J. Chem. Kinet.	15	1013-1029	1983

(2) 有機化合物-窒素酸化物-空気系光酸化反応機構・中間体ラジカル・生成物に関する研究

著者	題目	掲載誌	巻	ページ	発表年
N. Washida, G. Inoue, H. Akimoto, M. Okuda	Potential of hydrocarbons for photochemical conversion of NO to NO ₂	Bull. Chem. Soc. Jpn.	51	2215-2221	1978
H. Bandow, M. Okuda, H. Akimoto	Mechanism of the gas-phase reactions of C ₃ H ₆ and NO ₃ radicals	J. Phys. Chem.	84	3604-3608	1980
H. Akimoto, H. Bandow, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino, M. Okuda	Photooxidation of the propylene-NO _x -air system studied by long-path Fourier transform infrared spectrometry	Environ. Sci. Technol.	14	172-179	1980
G. Inoue, H. Akimoto, M. Okuda	Spectroscopy of the CH ₃ O-A ² A ₁ -X ² E system by laser excited fluorescence method	J. Chem. Phys.	72	1769-1775	1980
N. Washida	Reaction of methyl radicals with O(³ P), O ₂ and NO	J. Chem. Phys.	73	1665-1675	1980
N. Washida, H. Akimoto, M. Okuda	Reaction of methyl radicals with ozone	J. Chem. Phys.	73	1673-1680	1980
N. Washida, K. D. Bayes* (* Univ. California)	Reactions of isobutane and tert-butyl radical with atomic and molecular oxygen	J. Phys. Chem.	84	1309-1314	1980
M. Sutoh*, N. Washida, H. Akimoto, M. Nakamura*, M. Okuda (*Tsukuba Univ.)	The emission of CH ₃ O from the reaction of metastable rare gas atoms with methanol	J. Chem. Phys.	73	591-593	1980
S. Hatakeyama, H. Bandow, M. Okuda, H. Akimoto	Reactions of CH ₂ OO and CH ₂ (¹ A ₁) with H ₂ O in the gas phase	J. Phys. Chem.	85	2249-2254	1981
G. Inoue, H. Akimoto	Laser-induced fluorescence of the C ₂ H ₃ O radical	J. Chem. Phys.	74	425-433	1981
G. Inoue, M. Okuda, H. Akimoto	Laser-induced fluorescence of the C ₂ H ₅ O radical	J. Chem. Phys.	75	2060-2065	1981
N. Washida	Reaction of ethanol and CH ₃ CH(OH) radicals with atomic and molecular oxygen	J. Chem. Phys.	75	2715-2722	1981

著者	題目	掲載誌	巻	ページ	発表年
T. Ohta*, H. Bandow, H. Akimoto (*Tokyo Metrop. Res. Lab. Public. Health)	Gas-phase chlorine-initiated photooxidation of methanol and isopropanol	Int. J. Chem. Kinetics	14	173-182	1982
N. Washida, H. Takagi	Reaction of cyclohexane and cyclohexyl radicals with ato- mic and molecular oxygen	J. Am. Chem. Soc.	104	168-173	1982
S. Hatakeyama, M. Okuda, H. Akimoto	Formation of sulfur dioxide and methanesulfonic acid in the photooxidation of dimethyl sulfide in the air	Geophys. Res. Lett.	9	583-586	1982
S. Hatakeyama, H. Akimoto	Reactions of OH radicals with methanethiol, dimethyl sulfide, and dimethyl disulfide in air	J. Phys. Chem.	87	2387- 2395	1983
J. Zhang*, S. Hatakeyama, H. Akimoto (*Lanzhou Chem. Ind. Co.)	Rate constants of the reaction of ozone with trans-1, 2-dich- loroethene and vinyl chloride in air	Int. J. Chem. Kinet.	15	655-668	1983
N. Washida, S. Hatakeyama, H. Takagi, T. Kyogoku*, S. Sato* (*Tokyo Inst. Technol.)	Reaction of ketenes with ato- mic oxygen	J. Chem. Phys.	78	4533- 4540	1983

(3) 光化学大気汚染の反応シミュレーションに関する研究

著者	題目	掲載誌	巻	ページ	発表年
F. Sakamaki, M. Okuda, H. Akimoto	Computer modeling study of photochemical ozone formation in the propene-nitrogen ox- ides-dry air system. General- ized maximum ozone isopleth	Environ. Sci. Technol.	16	45-52	1982
H. Akimoto, F. Sakamaki	Correlation of the ozone forma- tion rates with hydroxyl radical concentrations in the prop- ylene-nitrogen oxide- dry air system: effective ozone forma- tion rate constant	Environ. Sci. Technol.	17	94-99	1983

(4) エアロゾルチャンバーを用いた二酸化硫黄の酸化と硫酸ミスト生成過程に関する研究

著者	題目	掲載誌	巻	ページ	発表年
K. Izumi, M. Mizuochi, M. Yoshioka, K. Murano, T. Fukuyama	Redetermination of the rate constant for the reaction of OH radicals with SO ₂	Environ. Sci. Technol.	18	116-118	1984

(5) 大気中の粒子状硫酸塩、硝酸塩に関する研究

著者	題目	掲載誌	巻	ページ	発表年
K. Murano, K. Izumi, M. Mizuochi, I. Uno, S. Wakamatsu, M. Okuda	Sulfate and nitrate concentration in aerosol above Kanto area	Chem. Lett.	7	1037-1040	1981
R. A. Wadden*, Y. Ogawa, M. Okuda, K. Murano (*Illinois Univ.)	Ozone and weather patterns in Japan and the U. S.	J. Environ. Eng. Div. ASCE.	108	680-687	1982
村野健太郎・ 水落元之・ 鶴野伊津志・ 福山 力・ 若松伸司	大気エアロゾル中の陰陽イオンのイオンクロマトグラフィーによる定量	分析化学	32	620-625	1983
水落元之・ 村野健太郎・ 泉 克幸・ 福山 力	拡散デニューダーを用いる大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量	分析化学	33	291-295	1984

(6) 航空機を用いた光化学二次汚染物質の立体分布の研究

著者	題目	掲載誌	巻	ページ	発表年
若松伸司・ 五井邦宏*・ 油本幸夫**・ 富野昌治***・ 奥田典夫 (*埼玉県公害セ, **富山県公害セ, ***日科技研)	関東地方における光化学汚染物質の地域分布と局地気流	大気汚染学会誌	16	146-157	1981
若松伸司・ 小川 靖・ 村野健太郎・ 奥田典夫・ 鶴田治雄*・ 五井邦宏**・ 油本幸夫*** (*横浜市公害研, **埼玉県公害セ, ***富山県公害セ)	東京首都圏地域における光化学スモッグの航空機観測について	大気汚染学会誌	16	199-214	1981
若松伸司・ 富野昌治* (*日科技研)	関東地方における局地風系パターン-夏季における気圧傾度が弱い場合の解析-	大気汚染学会誌	16	371-378	1981
若松伸司・ 富野昌治* (*日科技研)	主成分分析による局地風系解析	大気汚染学会誌	16	379-386	1981

栗田秀実*・ 若松伸司・ 小川 靖・ 五井邦宏**・ 奥田典夫 (*長野県衛生公害 研, **埼玉県公害 セ)	気圧の変化がO ₃ , NO, NO _x 測 定器に及ぼす影響	大気汚染学会誌	17	243-251	1982
若松伸司・ 鈴木 睦・ 畠野昌治* (*日科技研)	低層大気中における光化学反応 モデル評価—OZIPPモデルと CBM-IIモデルの適用例につい て	大気汚染学会誌	18	164-174	1983
S. Wakamatsu, Y. Ogawa, K. Murano, K. Goi* Y. Aburamoto**, (*Saitama Inst. Environ. Pollut., ** Toyama Envi- ron. Cent.)	Aircraft survey of the second- ary photochemical pollutants covering the Tokyo metropoli- tan area	Atmos. Environ.	17	827-835	1983
I. Uno, S. Wakamatsu, M. Suzuki, Y. Ogawa	Three-dimensional behaviour of photochemical pollutants covering the Tokyo metropoli- tan area	Atmos. Environ.	18	751-761	1984

3 総説等

著 者	題 目	掲載誌	巻	ページ	発表年
秋元 肇	大気汚染の化学反応プロセスの 解明とスモッグチャンバー	PPM	8	82-90	1977
秋元 肇	大気中の反応	窒素酸化物(日本化学会 編丸善)		75-97	1977
奥田典夫	日米両国における光化学スモッ グの諸問題	産業公害	13	19-26	1977
奥田典夫・ 酒巻史郎	光化学スモッグチャンバーによ る大気汚染のシミュレーション	化学の領域	33	577-586	1979
秋元 肇	下層大気化学の基礎過程	大気環境の科学 I (東京 大学出版会)		35-50	1979
秋元 肇	下層大気中の光化学反応	太陽エネルギーの生物・ 化学的利用 II (学会出版 センター)		164-174	1979
奥田典夫	大気汚染の究明に威力を発揮す る光化学スモッグチャンバー	化学技術誌MOL	18	45-50	1980
奥田典夫	大気汚染の諸問題	化学教育	28	483-486	1980
奥田典夫	光化学スモッグを捕える	現代化学	114	33-38	1980

H. Akimoto	Measurement of photochemicals in air	Air/Particulate Instrumentation and Analysis (P. N. Cheremisinoff, Ed., Ann Arbor Science, 423p.)		215-273	1981
酒巻史郎・ 秋元 肇	スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究	化学工学	46	375-378	1982
秋元 肇・ 酒巻史郎	チャンバー実験による光化学反応機構の解明	公害と対策	19	820-826	1983
福山 力	大気中での SO ₂ および NO _x の酸化過程	環境技術	12	806-812	1983
村野健太郎	地球化学	イオンクロマトグラフィー (武藤義一・及川紀久雄、講談社サイエンスティフィク, 162p.)		111-120	1983
村野健太郎	イオンクロマトグラフィーによる環境試料の分析	ぶんせき	12	919-924	1983
鷺田伸明・ 秋元 肇	気相における光化学反応	化学総説No. 39無機光化学 (日本化学会編、学会出版センター, 234p.)		14-38	1983

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究——霞ヶ浦を対象域として——昭和51年度。(1977)
第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51, 52年度 研究報告。(1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- ※第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属9種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和52年度 中間報告。(1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究——昭和51, 52年度 研究報告。(1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅱ)——霞ヶ浦を中心として。——昭和53年度。(1979)
- ※第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- ※第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和52, 53年度 研究報告。(1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和53年度 中間報告。(1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51~53年度 特別研究報告。(1979)
- 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
(コンピュータ制御装置を利用したフレームおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
(多摩川に発生するユスリカの研究
— 第 1 報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係 —
— 第 2 報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について —)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)
- ※第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和54年度 特別研究報告。(1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測。(1980)
- ※第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果——臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)

- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- ※ 第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅲ) — 霞ヶ浦 (西浦) の湖流 — 昭和53, 54年度.
(1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅳ) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅴ) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅵ) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅶ) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅷ) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅸ) — [*Microcystis*] (藍藻類) の増殖特性 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅹ) — 藻類培養試験法による A G P の測定 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 27 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅺ) — 研究総括 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 28 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告. (1981)
- 第 29 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
Part 3. Species of the subfamily Orthocladiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
— 第 3 報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthocladiinae 各種の記載と, その分布の下水汚染度との関係について —
— 第 4 報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- ※ 第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究1) — 昭和54年度 特別研究報告. (1982)
- 第 33 号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- 第 36 号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和55, 56年度 特別研究報告. (1982)
- 第 37 号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究. (1982)
- 第 38 号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
(環境標準試料「池底質」の調製, 分析及び保証値)
- 第 39 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1982)

- 第 40 号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1983)
- 第 41 号 土壌環境の遠隔計測と評価に関する統計学的研究. (1983)
- ※ 第 42 号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究. (1983)
- ※ 第 43 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)
 Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.
 Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.
 Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
 (多摩川に発生するユスリカ類の研究
 — 第 5 報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する 6 月の調査成績とユスリカ亜科に属する 15 新種等の記録 —
 — 第 6 報 多摩本流より 6 月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について —
 — 第 7 報 多摩本流より 3 月に採集されたユスリカ科の各種について —)
- 第 44 号 スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和54年度 特別研究中間報告. (1984)
- 第 45 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和53年~55年度 特別研究報告. (1983)
- 第 46 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告 第 1 分冊. (1983)
- 第 47 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告 第 2 分冊. (1983)
- 第 48 号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析. (1983)
- 第 49 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 50 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) — 霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 51 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (II) — 霞ヶ浦の湖内物質循環とそれを支配する因子 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 52 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 53 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦の魚類及び甲殻類現存量の季節変化と富栄養化 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 54 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 55 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VI) — 富栄養化防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 56 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII) — 湯ノ湖における富栄養化とその防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 57 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VIII) — 総括報告 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 58 号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究 — 昭和55~57年度 特別研究総合報告. (1984)

- 第 59 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究 — 大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究 — 昭和55～57年度 特別研究報告 (第1分冊). (1984)
- 第 60 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学エアロゾル生成機構の研究 — 昭和55～57年度 特別研究報告 (第2分冊). (1984)
- 第 61 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究1) — 昭和55～57年度 特別研究報告 (第3分冊). (1984)
- 第 62 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和56～58年度 特別研究中間報告. (1984)
- 第 63 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1984)
- 第 64 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54～56年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 65 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 1. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第1分冊)
- 第 66 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 2. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第2分冊)
- 第 67 号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究 — 昭和54～56年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 68 号 汚泥の土壌還元とその環境に関する研究 — 昭和56～57年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 69 号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究. (1984)
- 第 70 号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park (1984)
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究
— 第1部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究 —
— 第2部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 形態学的研究 —)
- 第 71 号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析. (1984)

※ 残部なし

Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1976. (1977)
- No. 2* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1977. (1978)

[Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to:]

Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- ※ No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1977. (1978)
- No. 5* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells – Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1977-1978. (1979)
- ※ No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- ※ No. 8* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1978. (1979)
- No.10* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1978. (1979)
- No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
- Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
- Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem – Progress report in 1978-1979. (1980)
- ※ No.15* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1980)
- No.16* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- ※ No.17* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes – Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- ※ No.19* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Lake current of Kasumigaura (Nishiura) – 1978-1979. (1981)
- No.20* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978-1979. (1981)

- No.21* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.22* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.23* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978-1979. (1981)
- No.24* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978-1979. (1981)
- No.25* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Mycrocystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of argal growth potential by algal assay procedure – 1978-1979. (1981)
- No.27* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of researches* – 1978-1979. (1981)
- No.28* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979-1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
 Part 3. Species of the subfamily Orthocladiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- ※No.30* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979-1980. (1982)
- No.31* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1980. (1981)
- No.32* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). (1982)
- No.33* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- No.34* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980. (1982)
- No.35* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- No.36* *Studies on the method for long term environmental monitoring* – Progress report in 1980-1981. (1982)
- No.37* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy – The evaluation laboratory of Man-environment Systems. (1982)
- No.38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- No.39* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1981. (1983)
- No.40* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1981. (1983)
- No.41* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil. (1983)
- ※No.42* Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
- ※No.43 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)

- Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.
- Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaudiinae recovered from the main stream in the June survey.
- Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
- No.44* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
- No.45* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Outlines of special research project – 1978-1980. (1983)
- No.46* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 1. (1983)
- No.47* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
- No.48* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
- No.49* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution – Research report in 1982. (1984)
- No.50* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Estimation of input loading of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.51* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – The function of the ecosystem and the importance of sediment in national cycle in Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.52* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.53* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Seasonal changes of the biomass of fish and crustacea in Lake Kasumigaura and its relation to the eutrophication. – 1980-1982. (1984)
- No.54* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.55* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Measures for eutrophication control. – 1980-1982. (1984)
- No.56* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Eutrophication in Lake Yunoko. – 1980-1982. (1984)
- No.57* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Summary of researches. – 1980-1982. (1984)
- No.58* Studies on the method for long term environmental monitoring – Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)
- No.59* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber – Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds – Research report in 1980-1982 Part 1. (1984)
- No.60* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Formation mechanisms of photochemical aerosol – Research report in 1980-1982 Part 2. (1984)
- No.61* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). – Research report in 1980-1982. (1984)

- No.62* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems – Progress report in 1980-1983. (1984)
- No.63* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1981. (1984)
- No.64* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Final report in 1979-1981. (1984)
- No.65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part I. (1984)
- No.66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 2. (1984)
- No.67* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques – Project research report in 1979-1981. (1984)
- No.68* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil – Research report in 1981- 1982.(1984)
- No.69* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji – Basic research report. (1984)
- No.70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park – Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park. – Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- No.71* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)

* in Japanese

※ out of stock

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No. 73

国立公害研究所研究報告 第73号

(R-73-'85)

昭和60年1月31日発行

編集 国立公害研究所編集委員会

発行 環境庁国立公害研究所

茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

印刷 株式会社 イセブ

茨城県新治郡桜村天久保2-11-20

Published by the National Institute for Environmental Studies
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan
January 1985