

大気濃度レベルでの照射実験における 光化学スモッグの生成

横田 久司 小林 温子 早福 正孝
中野 欣嗣

はじめに

従来、スモッグチャンバー等を用いて行われてきた光化学スモッグの研究は、大部分が反応物質の濃度が数 ppm という、実際の大气ではあまり起り得ない高い濃度範囲で行われてきており、その結果を対象となる濃度レベル（大気濃度レベル）まで外挿する方法が採られてきた。これは、大気レベルの低濃度では種々の実験パラメータの正確さや精度が悪いこと、バックグラウンドの汚染が避けがたいこと等に起因している。

しかし、実際の光化学スモッグにおける炭化水素（以下HC）と窒素酸化物（以下NOx）の役割をより完全に理解するためには、反応混合物が大气と類似した組成と濃度をもつという条件での実験的証明が必要であろう。

また、このような低濃度レベルでの実験は、HCとNOxの組み合わせがもつ光化学スモッグ生成のポテンシャルを推定することの一助ともなると考えられる。

ここでは、以上の目的のために弗化ビニールバッグ（内容積300ℓ）を用いて大気濃度レベルでの照射実験を行い、光化学スモッグ生成に果たすHCとNOxの役割について基礎的な検討を行った結果を報告する。本来このような低濃度での実験は、表面積/体積比の小さい、大きな容積のチャンバーで行うべきであるが、弗化ビニールバッグの方がバックグラウンドを十分低く保てるということで用いている。

この研究で用いた試料は、大気中の汚染質とほとんど組成的に一致しており、しかも試料混合物を容易に採取できるということで、自動車のアイドリング状態の排気ガスを用いた。さらに、単品ものとしてプロピレン(C₃H₆)を用いた実験を行い、比較検討を行った。

1. 実験方法

(1) 概要

浄化済みの弗化ビニールバッグに適当な濃度になるよ

う、C₃H₆-NO、排気ガス-NOを入れ、照射板で5時間の照射を行った。各物質の分析は、スタートから1時間毎に行った。

(2) 実験装置および実験条件

ア 反応容器

反応容器として弗化ビニールバッグを用いた。あらかじめ、バッグに Research Grade のボンベ空気が250ℓを入れ、白金アルミナ触媒層（300℃）、シリカゲル、活性炭、モレキュラーシーブ各層を連結し、一昼夜循環して清浄空気とした。このときのバックグラウンドの非メタン炭化水素（NMHC）は平均 0.1ppmC 程度、NOxはほとんどトレース程度であった。

イ 照射光源

FL40SBLB（ナショナルブルーブラックライトブルー）蛍光灯24本を衝立に取り付けた（照射板と呼ぶ）。光強度のモニターとして光源前面中央より約150cmに紫外線波長自記測光装置（UV-55型：日本分光）を定置し、実験終了後に毎回測定した。スペクトル分布は既に報告¹⁾してある。実験期間中、最高強度の波長（352nm）の強度変動は±6.7%であった。

また、チャンバー実験で通常用いられるK_D値では0.43min⁻¹であった。

さらに、太陽光との比較をするために行った実験結果を表1に示した。C₃H₆、NOそれぞれ約2, 1ppmになるよう弗化ビニールバッグに入れ、照射板および当所屋上で照射したものである。太陽光強度は8月であるため年間の最高時ではないが、NO減少速度、O₃生成速度ではほぼ一致している。

K_D値、太陽光強度との比較から照射板の光強度はほぼ平均的な太陽光強度に匹敵すると考えられる。

ウ バックグラウンドの反応性

表 1 太陽光強度との比較 (太陽光測定日時 1974年 8月23日 10:00~14:00)

光源	C ₃ H ₆ init.	NOx init	NO 減少速度	O ₃ 生成速度
照射板	1.86ppm	0.91ppm	7.73ppb/min	4.67ppb/min
太陽光	1.93ppm	1.03ppm	8.07ppb/min	3.56ppb/min

図-1-1 バックグラウンド照射実験(温度31~43℃)
ΔNO/Δt=0.16ppb/min

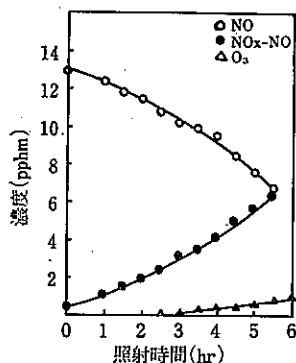
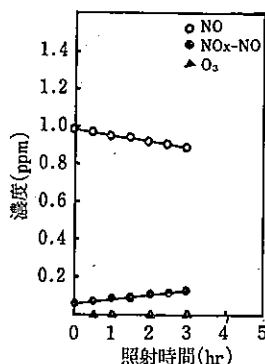


図-1-2 バックグラウンド照射実験(温度31~43℃)
ΔNO/Δt=0.49ppb/min



浄化済みのバッグにNOを入れ、照射した結果を図1に示した。NOの平均酸化速度は0.98ppmのとき、自然酸化速度(NO+Air→NO₂+Airの反応による速度)の2倍程度であるのに対し、0.13ppmのときに約40倍であった。したがって、反応物質濃度が高いほどコンタミの影響が大きくなることを示しているが、本実験では許容できる範囲であるとして実験を行った。

エ 反応温度および湿度

温度は35~40℃であった。また、湿度のコントロールは行っていない。したがって、ほぼ乾燥状態に近いと考えられる。

(3) 試料の採取および濃度範囲

ア C₃H₆-NO 混合空気の調整

Rcsearch Grade のボンベより NO, C₃H₆ を浄化済みのバッグに適当な濃度になるようシリンジで注入した。

イ 排気ガス試料の採取

モード運転による排気ガスは実験車によってHC/NOxの値が限定されてしまうため、アイドリングによる排気ガスを次のように採取した。実験車(4サイクル, 4シリンダー, 1600cc)をシャシーダイナモメータ上で40~50km/hで約15分間運転し、十分暖機したのちアイドリング状態に戻す。あらかじめ、弗化ビニールバッグ(照射用とは別)にResearch Gradeの窒素250ℓを入れておき、排気筒からダイヤフラムポンプを用いて直接バッグに排気ガスを採取する(約10倍希釈)。このバッグより5mℓをガスタイトシリンジでとり、GC分析に供した。

そして、浄化済みのバッグのTHC, CH₄を測定後適当な濃度になるよう排気ガスを注射筒で注入、同時にNOも加える。再びTHC, CH₄を測定し、非メタン炭化水素の差を(HC)iとして表示した。

ウ 排気ガス中の炭化水素組成変動

GC分析した炭化水素成分について、分離が明確な成分について、iso-ペンタンを1としたときの組成比、および変動を表2に示した。iso-ペンタンを基準にする根拠はないが、実験間でかなりのバラツキがあることが認められる。この組成の変動に起因すると考えられる反応性の変動の補正は考慮していない。

エ 濃度範囲

(ア) C₃H₆-NO系の初期濃度

(C₃H₆)i 0.019~0.355ppm

(NOx)i 0.013~0.190ppm

(NO₂)i 0.000~0.014ppm

(イ) 排気ガス系の初期濃度

(HC)i 0.05~0.95ppmC (非メタン)

表 2 自動車排気ガスの炭化水素組成比 (メタン換算濃度による比較)

	エタン・エチレン	プロパン・プロピレン	n-ブタン	iso-ペンタン	n-ペンタン	2-メチルペンタン	3-メチルペンタン	n-ヘキサ	ベンゼン
平均	11.17	0.29	0.66	1.00	0.78	0.79	0.20	0.56	1.67
標準偏差	1.03	0.21	0.15	—	0.06	0.11	0.04	0.05	0.46
変動係数 (%)	9.2	72.4	22.7	—	7.7	13.5	20.0	8.9	27.5
	2-メチルヘプタン	トルエン	エチルベンゼン	m, p-キシレン	0-キシレン	m, p-エチルトルエン	0-エチルトルエン	1, 2, 4-トリメチルベンゼン	1, 2-ジエチルベンゼン
平均	0.21	3.45	0.65	2.74	1.02	0.99	0.58	1.33	0.33
標準偏差	0.04	0.70	0.27	0.44	0.30	0.08	0.14	0.26	0.10
変動係数 (%)	19.0	20.3	41.5	16.1	29.4	8.1	24.1	19.5	30.3

(NOx)i 0.007~0.198ppm

(NO₂)i 0.000~0.009ppm

大気中のNMHCについては、当所において伊藤らが都内数カ所で測定した報告²⁾がある。早朝6~9時の平均では0.44ppmC(青梅)~0.99ppmC(板橋)(1973年)に分布している。

また、東京都公害局による昭和49年度の大気汚染測定結果³⁾では、都内27測定点の平均NOx濃度が0.070ppm(ザルツマン法自動測定)となっている。

したがって、本研究での濃度範囲はほぼ目的の濃度範囲を得ることができたと考えられる。

2. 分析方法

(1) 炭化水素

ア C₃H₆

GC3BF(島津)を用い、分離カラムPorapack N 3mm×1.5mで分析した。

イ 排気ガス

GC-5A(島津)を用い、試料5mℓを注入し測定した。分離カラムはApiezon Grease L, 3mm×5mを用い50~250℃まで4℃/minで昇温した。結果はインテグレーターを用いて記録した。標準物質としてベンゼン5×10⁻⁴μℓを注入し150℃で測定した。

ウ THC, CH₄

FID付プロセスガスクロ(Beckman 6800)を用い、自動測定した。

(2) NOx

化学発光法による分析計(Bendix 551-3802)を用い、バッグより直接測定した。分析計の校正は清浄空気

発生装置、および4.72ppm NO/N₂標準ガスを用いて行った。(NOx-NO)をNO₂としている。

(3) O₃

化学発光法による分析計(紀本 Model 803)を用い、バッグより直接分析した。分析計の校正は中性1%KIを用いる比色法による。

(4) PAN

ECD付プロセスガスクロ(柳本GPH-10A)を用いてバッグより直接分析した。分析計の校正は合成したPANを赤外分光光度計で濃度を決定したのち、希釈し検量線を作製する方法で行った。

(5) 全脂肪族アルデヒド

MBTH法により、照射前と照射開始後270~300分の間に測定、その差を生成量とした。

3. 結果

C₃H₆-NOx系、排気ガス系の初期反応物質濃度と反応性測定の結果を表3,4に示した。表中、(O₃)max, (PAN)maxは5時間の照射中に最大値に達しない場合は5時間目の値をとった。(O₃)rateは(O₃)max/2T_{1/2}(T_{1/2}はO₃が最大値の1/2に達した時間),(NO)rateは(NO)i/2t_{1/2}(t_{1/2}はNOが初期濃度の1/2に達した時間)である。

(1) O₃生成に対する反応性

ア (O₃)max

(C₃H₆)i-(NOx)i, (HC)i-(NOx)i平面上に(O₃)maxをプロットし、図2に示した。C₃H₆1ppmはCH₄換算で3ppmCとして以下両者を比較してみる。かなりのバラツキはある(NO₂の初期濃度に大きく影響される傾向がある)が、C₃H₆-NOx系の場合、6,

表 3 Initial Reactant Levels and C₃H₆ Reactivity Measurements

HC/NO _x	(C ₃ H ₆) _i	(NO _x) _i	(NO ₂) _i	(O ₃) _{max}	(O ₃) _{rate}	(O ₃) _{5hr dosage}	(PAN) _{max}	(NO _x -NO) _{max}	(NO) _{rate}
B. G.	NMHC 0.14 ppmc	ppm 0.135	ppm 0.005	ppm 0.006	ppb/min	ppm·min	ppm	ppm	ppb/min
0.18	0.025	0.140	0.005	0.017	0.03	0.9	tr	0.082	0.29
0.29	0.030	0.103	0.002	0.069	0.13	3.3	0.007	0.056	0.36
0.29	0.019	0.065	0.002	0.086	0.20	8.7	0.010	0.040	0.38
0.47	0.026	0.055	0.010	0.063	0.16	6.5	0.001	0.033	0.23
0.51	0.048	0.095	0.001	0.043	0.09	2.8	0.001	0.055	0.26
0.70	0.089	0.128	0.002	0.133	0.32	13.3	0.011	0.085	0.63
0.79	0.087	0.110	0.000	0.121	0.42	18.6	0.012	0.074	0.76
0.99	0.188	0.190	0.002	0.200	0.41	12.9	0.032	0.136	0.43
1.00	0.074	0.074	0.007	0.090	0.33	13.3	0.008	0.054	0.70
1.19	0.025	0.021	0.003	0.043	0.15	9.5	0.003	0.011	0.14
1.20	0.153	0.127	0.014	0.133	0.58	21.6	—	0.081	1.35
1.64	0.296	0.180	0.000	0.220	0.52	21.0	0.042	0.133	0.82
1.74	0.244	0.140	0.003	0.200	0.57	25.4	0.042	0.103	0.76
1.86	0.091	0.049	0.000	0.093	0.34	15.1	0.011	0.034	0.39
1.94	0.062	0.032	0.003	0.078	0.65	17.8	0.007	0.024	0.48
2.15	0.200	0.093	0.003	0.139	0.43	19.8	—	0.069	0.60
2.33	0.163	0.070	0.007	0.090	0.33	18.1	0.008	0.049	1.17
2.34	0.166	0.071	0.001	0.113	0.32	14.3	—	0.054	0.44
2.55	0.084	0.033	0.000	0.055	0.20	9.3	0.010	0.020	0.26
3.32	0.355	0.107	0.003	0.150	0.63	21.5	—	0.070	0.58
3.74	0.131	0.035	0.000	0.094	0.55	18.9	0.14	0.025	0.45
3.76	0.188	0.050	0.002	0.106	0.57	20.0	0.009	0.035	0.57
4.00	0.060	0.015	0.000	0.032	0.10	4.8	tr	0.008	0.12
5.80	0.261	0.045	0.000	0.125	0.69	25.1	0.014	0.033	0.51
5.94	0.101	0.017	0.002	0.058	0.35	11.9	0.005	0.008	0.23
6.97	0.216	0.031	0.000	0.083	0.54	17.5	0.006	0.029	0.48
9.15	0.183	0.020	0.000	0.090	0.64	20.8	0.013	0.020	0.56
15.77	0.205	0.013	0.003	0.041	0.38	9.6	0.003	0.008	0.24
22.38	0.291	0.013	0.000	0.072	0.60	17.9	0.005	0.010	0.33

10, 15pphm に包絡線が描ける。これに対し、排気ガスの場合には C₃H₆-NO_x 系に比べて、包絡線が右上方へ 1.5~2 倍程度移動している。

また、(O₃)_{max}が最大となる傾き (HC/NO_x) が C₃H₆-NO_x系の場合、約 1.0~1.3ppm/ppm でメタン換算すると 3.0~3.9ppmC/ppm となる。これに対し排気ガスの場合には 4~6ppmC/ppm となっている。

イ (O₃)_{dosage}

暴露量という意味で (O₃)_{dosage} (ppm×min) を計算し検討してみた。(O₃)_{max}と同様に (C₃H₆)_i-(NO_x)_i, (HC)_i-(NO_x)_i平面上に dosage をプロッ

トし、図 3 に示した。max と比較して、両者とも包絡線が左へ移動しており、最大となる HC/NO_x も C₃H₆-NO_x系の場合で 1.3~1.7ppm/ppm (メタン換算で 4.2~5.1ppmC/ppm)、排気ガスの場合も約 8ppmC/ppm と大きくなっている。これは初期濃度の NO が高い場合、O₃ 生成に対する抑制効果が大いことが max よりも dosage に影響を与えていると考えられる。

(2) PAN 生成に対する反応性

PAN の生成についても、O₃ と同様に HC と NO_x に対する依存性があると考えられるが、本実験では明確な関

表 4 Initial Reactant Levels and Exhaust Reactivity Measurements

HC/NOx	(HC)i	(NOx)i	(NO ₂)i	(O ₃)max	(O ₃)rate	(O ₃)5th dosage	(PAN) max	Aldehyde	(NOx-NO) max	(NO)rate
	ppmC	ppm	ppm	ppm	ppb/min	ppm·min	ppm	ppm	ppm	ppb/min
0.69	0.10	0.145	0.013	0.040	0.08	2.9	tr	0.033	0.093	0.44
0.97	0.12	0.124	0.002	0.100	0.24	9.3	0.017	0.058	0.080	0.68
1.83	0.13	0.071	0.000	0.047	0.08	2.6	0.002	0.057	0.049	0.21
2.09	0.38	0.182	0.002	0.110	0.25	9.1	0.028	0.087	0.130	1.00
2.16	0.25	0.116	0.009	0.074	0.15	4.9	tr	0.051	0.078	0.41
2.43	0.27	0.111	0.000	0.061	0.12	3.4	0.004	0.052	0.078	0.36
2.48	0.36	0.145	0.000	0.109	0.24	7.6	0.008	0.072	0.099	0.60
2.83	0.51	0.180	0.012	0.141	0.41	18.2	0.004	0.127	0.116	1.21
3.33	0.05	0.015	0.001	0.046	0.26	9.8	tr	0.063	0.012	0.23
3.55	0.54	0.152	0.000	0.135	0.32	12.5	0.043	0.085	0.110	1.00
3.64	0.72	0.198	0.000	0.125	0.23	9.5	0.017	0.081	0.145	0.79
3.94	0.69	0.175	0.005	0.128	—	9.5	0.018	0.070	0.123	0.79
4.00	0.10	0.025	0.000	0.069	0.30	12.2	0.008	0.053	0.019	0.33
4.42	0.84	0.190	0.000	0.172	0.37	16.9	0.022	0.077	0.135	0.99
4.78	0.43	0.090	0.000	0.108	0.39	17.4	0.023	0.108	0.065	0.90
6.34	0.92	0.145	0.003	0.156	0.48	21.0	0.018	0.083	0.106	0.95
6.40	0.64	0.100	0.000	0.141	0.58	24.9	0.033	0.092	0.076	1.25
6.43	0.81	0.126	0.000	0.162	0.51	22.4	0.027	0.077	0.099	0.97
7.14	0.40	0.056	0.006	0.116	0.50	20.3	0.010	0.054	0.044	—
7.61	0.86	0.113	0.001	0.136	0.44	22.8	0.020	0.090	0.083	0.93
8.05	0.95	0.118	0.003	0.148	0.33	21.1	0.025	0.060	0.079	0.64
8.67	0.65	0.075	0.008	0.139	0.52	22.6	0.019	0.070	0.060	0.68
10.63	0.85	0.080	0.003	0.123	0.48	20.7	0.014	0.091	0.059	0.64
10.69	0.31	0.029	0.000	0.085	0.44	17.1	0.010	0.072	0.023	0.50
19.69	0.63	0.032	0.000	0.100	0.77	21.8	0.023	0.083	0.023	0.80
21.25	0.85	0.040	0.001	0.123	0.71	28.7	0.030	0.102	0.034	1.33
65.71	0.46	0.007	0.000	0.048	0.42	11.2	tr	0.054	0.007	0.14
83.33	0.75	0.009	0.001	0.052	0.62	13.1	0.007	0.054	0.009	0.33

係は得られなかった。これは実験誤差（例えば初期濃度の変動，PAN測定器の誤差，炭化水素の組成変化等）の影響が大きいためと考えられる。

しかし，図4からPANの生成はO₃の生成と相関があることが認められる。両者の関係はC₃H₆-NOx系，排気ガス系それぞれについて，次式で表わされる。

$$\text{C}_3\text{H}_6\text{-NOx系} : (\text{PAN})_{\text{max}} = 0.20(\text{O}_3)_{\text{max}} - 0.8$$

$$\gamma = 0.83$$

$$\text{排気ガス系} : (\text{PAN})_{\text{max}} = 0.20(\text{O}_3)_{\text{max}} - 0.6$$

$$\gamma = 0.70 \quad (\text{pphm})$$

回帰直線がほとんど一致している事が注目されるが，PAN，O₃の生成開始時期（測定器の感度以上に生成した時）がC₃H₆-NOx系ではO₃の方が早く，排気ガス系

ではPANの方が早いことが多いことを考慮すると，生成反応が全く同一ではないと思われる。

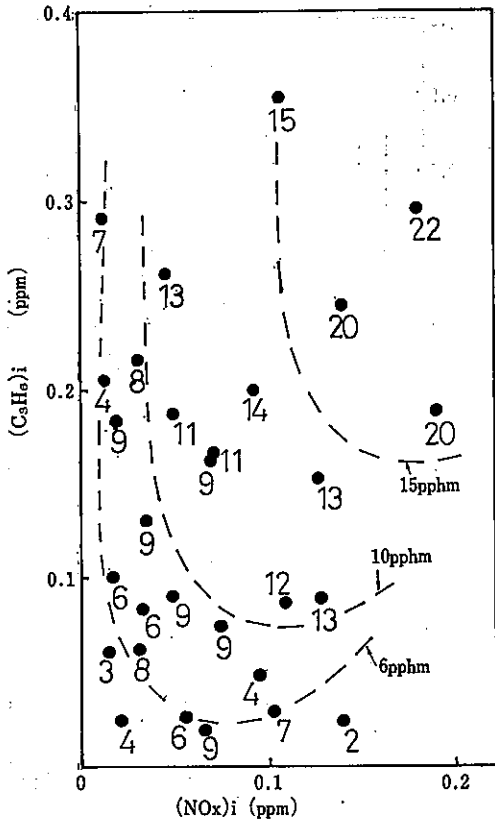
また，(PAN)max/(O₃)maxの値が約20%であるが，これは当所のスモッグチャンバーにおける高濃度の実験において認められた値とほぼ等しく⁴⁾，環境大気で測定された値5~10%⁵⁾よりかなり大きい。

回帰式が原点を通らない原因については，PAN測定器のこのレベルでの感度に問題があるのではないかと考えられる。

(3) NO₂ 生成に対する反応性

O₃，PANと共にオキシダントの中に含まれるNO₂の生成は図5に示したように，ほとんど(NOx)iだけに依存しており，C₃H₆-NOx系で約69%，排気ガス系で約

図-2-1 プロピレン-NOx系におけるO₃max (pphm)



65%のNO₂が生成している。

(4) 全脂肪アルデヒドの生成に対する反応性

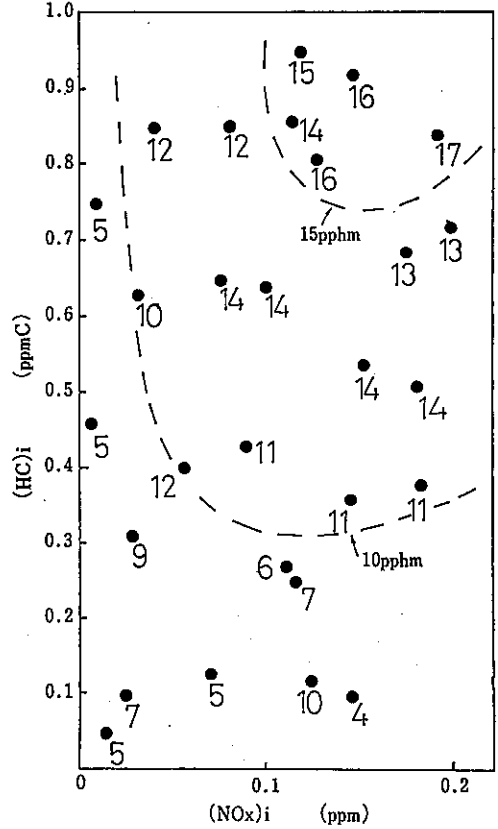
排気ガスの場合のみ分析を行った。(HC)i-(NOx)i平面上に生成量をプロットして図6に示したが、明瞭な関係は得られていない。これは排気ガス試料の組成が表2のようにかなり変動していること、分析法の問題等のためであると考えられる。

4. 考 察

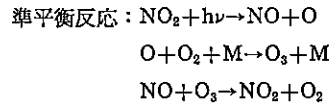
(1) プロピレンと排気ガスの反応性の比較

C₃H₆と排気ガスの反応性を比較した場合、(O₃)max (O₃)dosage でかなりC₃H₆の方が高いことが認められた。これは、C₃H₆の方が反応初期のラジカルの生成速度が排気ガスに比較して速いためであると考えられる。O₃が生成を開始したときのNOxとNO₂の値をプロットしてみると(図7)、C₃H₆の場合、NO₂がNOxの約20%のときO₃の生成が開始しているのに対し、排気

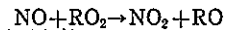
図-2-2 自動車排気ガス系におけるO₃max (pphm)



ガスの場合は約50%を超えたとき漸くO₃の生成が始まっている。すなわち、次の反応による準平衡からのくずれがC₃H₆の方が早いためであろう。



平衡をくずす反応：例えば



(RO₂: Peroxyalkyl Radical, RO: Alkoxy Radical)

また、PANとO₃の生成開始時期を比較した場合C₃H₆-NOx系ではO₃の生成が早いのに対し、排気ガス系ではPANの生成が早いことが多かった。

これらの現象はC₃H₆と排気ガスとで反応の形が異なる面があることを示している。これは他の単品のHC-NOx系の実験においても、当然そのHCの化学的性質に依存する反応があることが予想され、合成されたHC-NOx系より大気と類似した反応系によるスモッグ生成

図-3-2 C₃H₆-NO_x系における O₃ dosage (ppm・min)

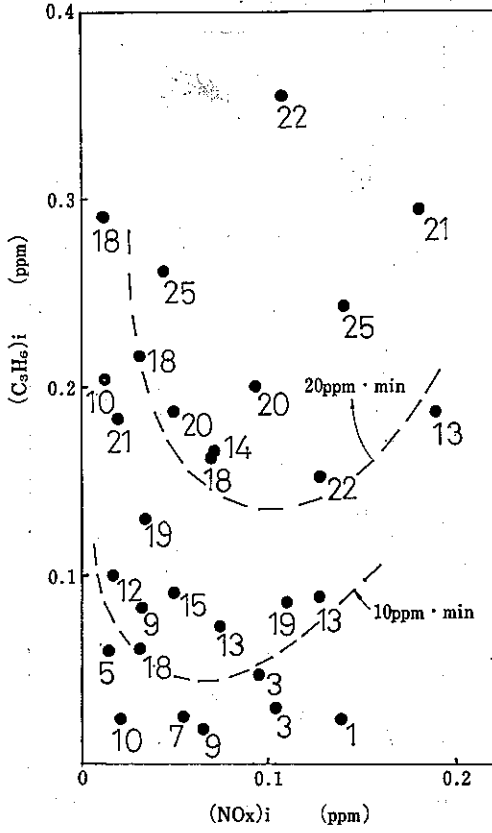


図-3-2 自動車排気ガス系における O₃ dosage (ppm・min)

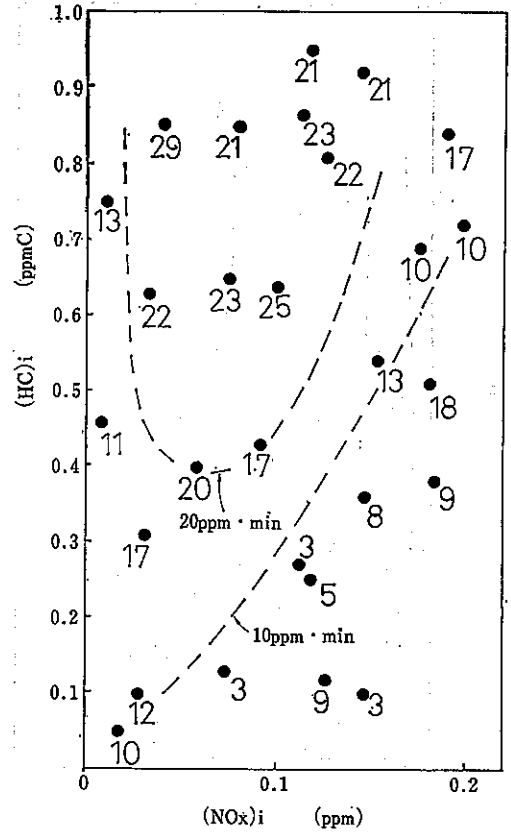


図4-1 C₃H₆-NO_x系に PANmax と O₃max

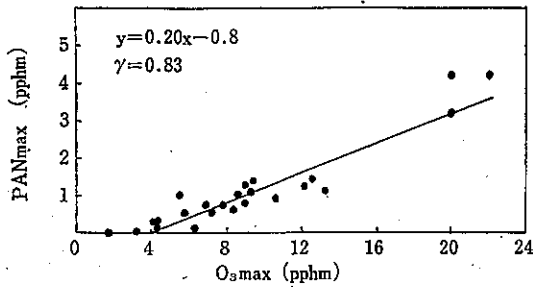


図4-2 自動車排気ガス系のPANmax と O₃max

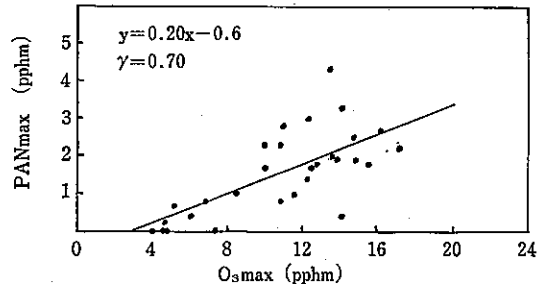


図5-1 C₃H₆-NO_x系における (NO_x-NO) max

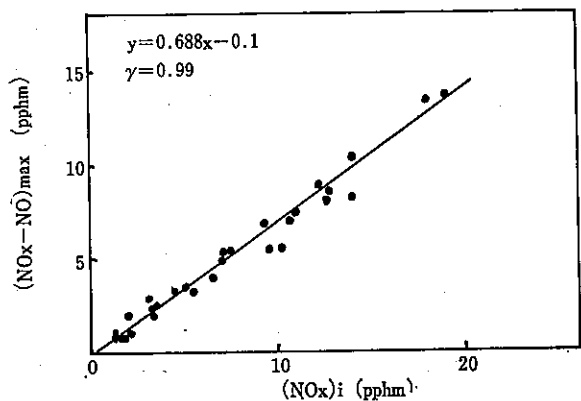


図5-2 自動車排気ガス系における (NO_x-NO)max

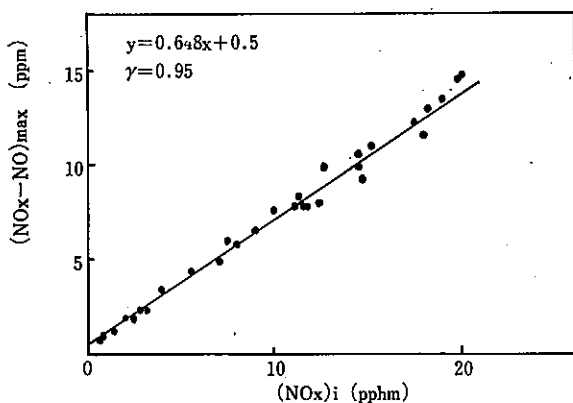


図6 自動車排気ガス系における全脂肪族アルデヒド (pphm)

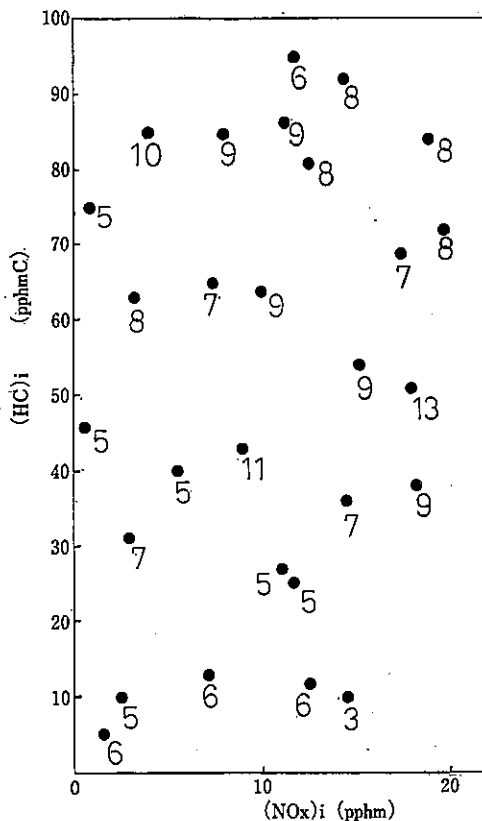


図7-1 C₃H₆-NO_x系 のO₃生成開始時の NO_xと (NO_x-NO)

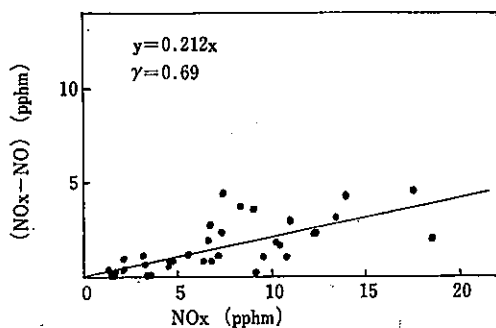
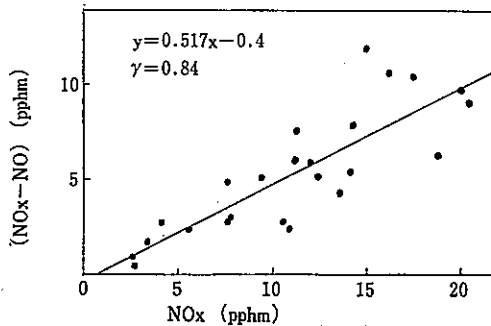


図7-2 自動車排気ガス系 のO₃生成開始時の NO_xと (NO_x-NO)



の証明が得られねばならない⁶⁾とされる由縁であろう。

(2) O₃生成に対する HC と NO_x の影響

米国のロスアンゼルス APCD は、O₃ の環境基準達成のためには大気中の HC/NO_x の値が重要な意味をも

ち、自動車からの排気ガス中の HC/NO_x の値を 1/3~1/2 (重量比、モル比では HC を CH₄, NO_x を NO₂ として 1.9~1.4) 以下に保ちながら排気ガス中の HC, NO_x 濃度を減少させることが有効であるとしている⁷⁾。

本実験においても、 O_3 の生成は図2, 3のようにHC, NO_x の濃度, およびHC/ NO_x の値に依存していることが認められた(おそらく、PANについても同様の関係があると考えられる)。すなわち、排気ガスの場合(O_3)maxについてHC/ $NO_x \approx 4 \sim 6$, (O_3) dosage では約7で最大の値を示している。それ以上,あるいは以下でも反応性は小さくなる傾向を示しており,比が1以下,あるいは50以上の場合(O_3)maxはかなり小さいことがわかった。これらの結果は環境大気中においてもHC/ NO_x の値が O_3 の生成に重要な意味をもつことを示唆している。

しかし,次のような理由のためにバッグによる実験結果をそのまま環境大気に適応することは無理であろう。

- ア 閉鎖系の実験であるため,原料物質の供給,移流,拡散等のある大気とは異なる。
- イ 表面積/体積比が大ききく,壁効果の影響が無視できない。
- ウ 乾燥状態であるため,水分の影響が無視できない。
- エ 反応初期における NO_2 のNOに対する割合が,環境の早朝大気と比較して小さすぎる。これは, O_3 の生成に大きく影響すると考えられる。

さらに,現実の環境大気との大きな違いは,実験があらゆるHCと NO_x の組み合わせを実現できるのに対し,実際の大気では発生源からの排出によって,比が決定されることにある。

東京においては,東京都公害局規制部の調査結果⁸⁾から算出すると,郊内を走行している自動車から排出されているHCと NO_x の割合は約2.3(重量比,モル比では約6.6)である。これに対し,大気中で測定された平均HC/ NO_x の濃度の比は約10ppmc/ppm程度⁹⁾である。これは,大気中のHC, NO_x の平均滞留時間の違い等によるためと考えられるが,いずれにしても自動車からの排気ガス中のHC/ NO_x の値がそのまま大気中で測定されている訳ではない。しかし,総排出量に対する割合が70%近くを占める⁹⁾自動車からの排気ガス中の比率が,大気中での比率に大きな影響を与えていることは確実である。

したがって,今回の実験結果は環境大気中において自動車排気ガス中のHC, NO_x の割合が O_3 の生成に重要な意味をもち,そのコントロールが大気の変質と大きくかかわっていることを示唆するものであろう。

(3) 光化学スモッグのインデックスについて

今まで,主として O_3 の生成について検討してきたが, O_3 とともに O_x の成分である NO_2 (NO_x-NO)の生成は,ほとんど(NO_x)iだけに依存して,その約70%が NO_2 になることが認められた(PANsは一定の割合で NO_x として測定されると考えられる)。これは O_3 の場合と異なっており, NO_2 から更に反応が進行して,硝酸,亜硝酸化合物,エアロゾル等が生成することを考え,これらの生成物を重要視すれば,スモッグのインデックスとしては(NO_x)iが問題となってくる。

これは,中間生成物である O_x だけを光化学スモッグの指標として妥当であるかという問題でもある。

5. まとめ

本実験の目的は

- (1) 大気濃度レベルに希釈された自動車排気ガスからの光化学スモッグ生成の実験室的確認。
- (2) 発生源からの排出によって決定される,大気中のHC, NO_x 濃度が規制によって変化した場合の,スモッグ生成ポテンシャルの変化の推定。

を行うことにある。

しかし,バッグによる実験は前述したような種々の環境大気と異なる点があるうえ,低濃度であるために,

- (1) 初期濃度の設定が難しい。特にNOと NO_2 の比率の調節はほとんどできなかった。
- (2) 濃度が測定法の検出限界に近いため,測定値自体のバラツキが大きい。

という困難な面がある。また,モデル実験であるため反応の種数が少なく, SO_2 ,粒子状物質等がほとんど含まれていないという問題もある。したがって,現在の段階では,本実験の結果から結論的な見解を出すには至っていない。

今後の方向としては,

- (1) 動的な実験を行って,原料の供給,希釈のある大気条件と近づける。
- (2) 表面積/体積比の異なる容器を用いて同様の実験を行い,この比が無限小である大気の場合について外挿を行う。
- (3) 計算機によるシミュレーション,などが考えられる。

参 考 文 献

- 1) 中野欣嗣ほか：東京都公害研究所年報，第6巻，1975年
- 2) 伊藤宣夫ほか：東京スモッグに関する調査研究，第3報，1974年
- 3) 東京都公害局：昭和49年度大気汚染測定結果より
- 4) 横田久司ほか：東京スモッグに関する調査研究，第3報，1974年
- 5) 泉川碩雄ほか：ibid.
- 6) B. Dimitriades：Environmental Science & Technology, Vol 6, No. 3 March, 1972
- 7) Air Pollution Control District—County of Los-Angeles: "Los-Angeles County Air Pollution Control District views on the emission control strategy to achieve oxidant air quality standard" April 5, 1974, Evaluation and Planning Division
- 8) 東京都公害局：大気汚染物質排出係数算出調査結果について（その3），1973年8月
- 9) 2), 3)より概算した.