

## 市街化地域における環境大気的光化学反応実験(第2報)

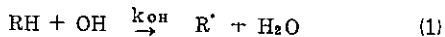
石井 康一郎 早福 正孝 栗田 恵子  
宇田川 満 石黒 辰吉

## 1 はじめに

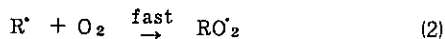
筆者らは1977年以来環境大気を対象とした紫外線照射実験を行い、環境大気中の炭化水素(HC)及び窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)が光化学オキシダント(特にオゾン)生成に果たす役割について報告<sup>1)</sup>した。前報では、結果の解析にあたり、個々のHCの反応性の違いを考慮せず、HC濃度として非メタン炭化水素(NMHC)濃度を用いたため、複数のHCが存在する系の取り扱いとしては十分ではなかった。

HCの反応性指標については、AltshullerとBufaliniが総説にまとめているように<sup>2)</sup>、炭化水素の消費の程度に基づくもの、NOの酸化速度に基づくもの、オキシダント生成に基づくもの、眼刺激強度に基づくもの等の提案がされ、それぞれにHCの分類がされている。

HCの消費にOHの寄与の大きいことが報告されてから<sup>3)</sup>、光化学スモッグ生成機構の研究が進み、最近になってOHとHCとの反応速度に基づいてHCの反応性を説明する方法が提案された<sup>4-6)</sup>。例えばアルカンであればOHがまず(1)式のようにHC(RH)と反応し、



ここで生成したR<sup>・</sup>は素早くO<sub>2</sub>と反応してRO<sub>2</sub><sup>・</sup>(過酸化ラジカル)を生じる(2)式)。



RO<sub>2</sub><sup>・</sup>はNOをNO<sub>2</sub>に酸化する化学種であり、主に(3)式のように反応する<sup>7)</sup>。



(3)式ではじめて、HCはNO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub>系の光化学平衡に関与し、ここで生成されたNO<sub>2</sub>はNOとOに光分解され、OはO<sub>2</sub>と反応することによりO<sub>3</sub>を系内に蓄積してゆく。(3)式は大気中のO<sub>3</sub>生成の前駆反応として重要な反応であり、従来NOの酸化速度をHCの反応性の指標とした報告<sup>8)</sup>もそのことに着目したものである。

OHとHCとの反応によるとHCの減少量は、RO<sub>2</sub><sup>・</sup>を生成した量としての意味をもち、その多少はk<sub>OH</sub>の大小と直接結びつく。また、(1)式は(3)式に比べて遅い反応で、(1)~(3)のNOの酸化反応では律速段階と考えられるので、k<sub>OH</sub>でHCの反応性を説明するのは合理的と言える。

但し、(OH)はHC、NO<sub>x</sub>の量及び種類で決定されると考えられるので<sup>20)</sup>、実際の系の反応性はk<sub>OH</sub>×(OH)として評価すべきである。それ故、本系の場合反応性は複数のHCが存在するため、各成分のモル分率(x<sub>i</sub>)と反応性(r<sub>i</sub>)との積の総和(∑x<sub>i</sub>·r<sub>i</sub>)に(OH)を乗じた量として表わされるが、(OH)は共力効果(Synergistic Effect)<sup>22)</sup>により、単一のHC-NO<sub>x</sub>系で発生する量とは異なると考えられる。

しかしながら、現在のところ(OH)はHC、NO<sub>x</sub>の関数として一般化されておらず、簡単には求めることができない。

そこで、(OH)を求めることなく、NOの酸化について(1)式と等価な(3)式を用いてk<sub>4</sub>[RO<sub>2</sub><sup>・</sup>]を求め、系の反応性を評価した。

(3)式の反応はR=Hの場合(HO<sub>2</sub><sup>・</sup>)<sup>9)</sup>を除いては、反応速度定数も信頼できる値が得られていないが<sup>10)</sup>、k<sub>4</sub>[RO<sub>2</sub><sup>・</sup>]として得られた値は、(NO)の対数の時間変化の傾き、即ち、(dln(NO)/dt)としての意味をもつ。(dln(NO)/dt)はNOからNO<sub>2</sub>への変換速度を反応性の指標としたものにk<sub>4</sub>[RO<sub>2</sub><sup>・</sup>]としての意味づけをしたものである。

本研究はk<sub>4</sub>[RO<sub>2</sub><sup>・</sup>]を炭化水素の反応性の指標として用いることにより、実験結果を解析し、オゾン生成に及ぼす炭化水素及び窒素酸化物の役割が、単一成分の炭化水素-窒素酸化物系と同様に考えられることを示し、併せて個々の炭化水素の反応性について考察したものである。

## 2 実験

実験装置、実験方法は既に報告したとおりであるが<sup>1)</sup>、'78年度に実施した実験の炭化水素の組成分析には、既報のものに加え、1%アピエソングリースL付活性アルミナ(60~80メッシュ)3mステレンレスカラム(N<sub>2</sub>流量20ml/min)を用い、主に低沸点成分の分析に供した。また非メタン炭化水素の濃度測定には、柳本製作所(株)製の炭化水素計(Yanaco AG201)(直接法)を用いた。

'78年度の実験の初期条件は表1に、'77、'78年度の初期炭化水素濃度は表2(主に高沸点)、表3(低沸点)に掲げた。

なお、前回との対応のため、表1には柳本の炭化水素計の指示値に相当するBeckman社製の炭化水素計(6801)の値も示した。(バックに採取した環境大気で両測定器の比較を行い、次式を得た。B = 0.921Y - 0.018(ppm)  
B : Beckmanの指示値, Y : 柳本の指示値)

## 3 結果及び考察

'78年度の実験結果は表4にまとめた

### (1) O<sub>3</sub>及びNOの濃度補正

NO及びO<sub>3</sub>の共存する系での各濃度の測定値はサンプリング中の反応(NO + O<sub>3</sub>  $\xrightarrow{k}$  NO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>)による減少分を補正する必要がある。測定に用いるサンプリング管端に濃度既知のO<sub>3</sub>及びNOのバックをY字管を通して接続し、測定に使用した計測器で各々の濃度を測定し、応答時間を(4)式により求めた。

$$kt = \frac{1}{(\text{NO})_1 - (\text{O}_3)_1} \ln \frac{(\text{O}_3)_1 (\text{NO})_2}{(\text{O}_3)_2 (\text{NO})_1} \quad (4)$$

k : NOとO<sub>3</sub>の反応速度定数(9式のk<sub>3</sub>)で  
27.5 ppm<sup>-1</sup> · min<sup>-1.24</sup>)とした

t : 応答時間(mm)

(添字の1は調整時を、2は測定時を表わす)

tはNOに対して15秒、O<sub>3</sub>に対して6秒であった。

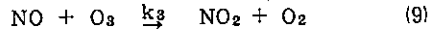
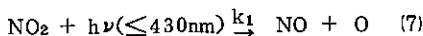
各濃度の補正は必要に応じて(5)式、(6)式により行った。

$$(\text{NO})_1 = (\text{NO})_2 \exp((\text{O}_3)_2 kt) \quad (5)$$

$$(\text{O}_3)_1 = (\text{O}_3)_2 \exp((\text{NO})_2 kt) \quad (6)$$

### (2) k<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·)の見積り

NO<sub>x</sub>-air系では、紫外線の照射により次の光化学平衡が成立する。



(8)式は(7)、(9)式に比べて非常に早く反応し、この平衡は見かけ上、



となる。

この系に炭化水素が導入されると、(1)、(2)式で生成される。RO<sub>2</sub>により、平衡はくずされO<sub>3</sub>の蓄積が始まる。

(3)、(10)式より[NO]、[O<sub>3</sub>]の生成速度式を導くと、(11)、(12)がそれぞれ得られる。

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = k_1(\text{NO}_2) - k_3(\text{NO})(\text{O}_3) - k_4(\text{RO}_2\cdot)(\text{NO}) \quad (11)$$

$$\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k_1(\text{NO}_2) - k_3(\text{NO})(\text{O}_3) \quad (12)$$

(11)、(12)から

$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = \frac{d(\text{O}_3)}{dt} - k_4(\text{RO}_2\cdot)(\text{NO}) \quad (13)$$

よって

$$k_4(\text{RO}_2\cdot) = \frac{1}{(\text{NO})} \left\{ \frac{d(\text{O}_3)}{dt} - \frac{d(\text{NO})}{dt} \right\} \quad (14)$$

$$\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = 0 \text{ の時 } k_4(\text{RO}_2\cdot) = - \frac{d \ln(\text{NO})}{dt} \quad (15)$$

以上のように(-d ln[NO]/dt)として、k<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·)を見積ることができた。但し、k<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·)は(RO<sub>2</sub>·)が単一種として存在するが、k<sub>4</sub>が求められていないという量ではなく、各種の[R<sub>n</sub>O<sub>2</sub>·]とそのNOとの反応速度定数k<sub>4</sub><sup>(n)</sup>との積の総和、即ちk<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·) = k<sub>4</sub><sup>0</sup>(HO<sub>2</sub>·) + k<sub>4</sub><sup>1</sup>(CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>·) + k<sub>4</sub><sup>2</sup>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·) + ……である。

O'Brienは別の方法でk<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·)を求めている<sup>12)</sup>。(10)式での変化が非常に緩くなった時、即ちd(NO)/dt = 0の点で、k<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·) = k<sub>1</sub>((NO<sub>2</sub>)/(NO)) - k<sub>3</sub>(O<sub>3</sub>)として、k<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·)を算出するものである。この方法は、NO濃度が極めて低い値を用いざるを得ないため、k<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·)値自体の誤差が大きいと考えられる。

図1-1、図2-1に照射実験での[NO]、[NO<sub>x</sub>] - [NO]、[O<sub>3</sub>]の時間変化の例を示した。いずれも照射開始後数分の平衡への誘導時期を経てNOの減少、NO<sub>x</sub>-NOの増加が見られた。(この誘導時期は前報図2に原因不明の現象としたものの説明である。)

図1-2にはd(O<sub>3</sub>)/dt > 0の場合のk<sub>4</sub>(RO<sub>2</sub>·)の時

表 1 環境大気照射実験条件

実験番号	月日(曜)	大気採気時刻	採気時刻 天気	照射時刻	濃度											NMHC(B)		
					初					期					度	反応温度		NOx
					R.H. %	NOx pphm	NO pphm	NO <sub>2</sub> pphm	CH <sub>4</sub> pphm	NMHC(Y) pphm	NMHC(B) pphm	CO pphm	O <sub>3</sub> pphm	PAN ppb	HCHO pphm	SO <sub>2</sub> pphm	℃	
45	7/16(火)	9:20~9:50	○	11:15	25	17.3	12.3	5.0	179	199	166	-	0	1.4	1.1	1.2	31 ± 2.0	9.6
46	2/28(水)	7:30~9:13	①	10:20	31	10.7	5.5	5.2	173	69	46	(151)	0	0	0.8	0	30 ± 0.5	4.3
47	3/1(木)	4:00~5:30	①	10:10	40	3.6	0.6	3.0	167	39	18	(50)	0	0	0.4	Tr	30.5 ± 1.0	5.0
48	3/5(月)	3/3 10:45~11:20, 3/5 9:18~9:23	①	10:05	26	7.2	2.2	5.0	168	57	35	(113)	0	0	0.7	0	30.5 ± 1.0	4.9
49	3/6(火)	7:40~8:45	①	9:45	28	14.0	7.0	7.0	179	82	58	(155)	0	0	Tr	0.5	32 ± 2.0	4.1
50	3/7(火)	8:00~9:00	①	9:35	24	6.0	0.9	5.1	168	40	19	(99)	0	Tr	0.6	0	30.5 ± 0.5	3.2
51	3/9(金)	3/8 14:55~15:35	◎	10:05	33	12.5	5.1	7.4	172	121	94	-	0	0	0.9	0.7	30.5 ± 1.0	7.5
52	3/12(月)	3/10 10:50~11:25	①	9:05	48	16.0	8.0	8.0	180	110	84	(269)	0	0.8	1.6	Tr	30 ± 1.0	5.3
53	3/13(火)	8:00~9:05	●	9:40	44	9.0	3.0	6.0	169	59	37	-	0	0.8	0.5	Tr	30 ± 0.5	4.1
54	3/14(水)	8:00~9:17	①	9:50	26	13.5	6.3	7.2	176	70	47	(131)	0	0	0.5	Tr	30 ± 1.0	3.5
55	3/16(金)	3/15 12:00~13:05	①	9:50	38	9.8	2.4	7.4	168	59	37	(135)	0	0.5	1.5	2.1	31 ± 1.0	3.8
56	3/22(木)	3/20 13:58~14:30	◎	10:00	45	16.3	6.6	9.7	244	126	99	(319)	0	0	1.8	1.2	30.5 ± 0.5	6.1
57	3/23(金)	4:15~8:27	①	9:10	20	3.0	0.4	2.6	170	32	12	(79)	0	0.8	0.8	Tr	30 ± 1.0	4.0
58	3/26(月)	8:55~9:30	①	10:25	22	7.5	2.3	5.2	163	59	37	(160)	0	0	1.3	0	31 ± 1.0	4.9
59	3/27(火)	4:45~9:20	①	9:50	28	7.7	2.4	5.3	160	60	55	(117)	0	Tr	0.3	0	30 ± 0.5	7.1
60	3/30(金)	3/29 16:40~17:15	◎	10:00	42	12.8	2.7	10.1	130	130	102	-	0	0	1.9	0.8	30 ± 1.0	8.0

注

- 1) ○ : 快晴    ① : 晴れ    ◎ : 曇り    ● : 雨
- 2) NO<sub>2</sub> = NOx-NO
- 3) NMHC(Y) : 柳本製作所の炭化水素計の指示値
- 4) NMHC(B) : NMHC(Y)を Beckman 社製の炭化水素計の指示値として表わした値  
NMHC(B) = 0.921 × NMHC(Y) - 0.018 (ppm)
- 5) CO値は触媒の劣化が見られるため参考値である。
- 6) PAN : Tr < 0.5 ppb
- 7) SO<sub>2</sub> : Tr < 0.5 pphm

表2 初期炭化水素組成 (高沸点)

試 験 番 号	ア ロ マ チ ン	ア ン ト ラ ン	イ ン ド ラ ン	ナ フ タ ン	イ ン ド ラ ン	1 メ チ ル ナ フ タ ン	2 メ チ ル ナ フ タ ン	3 メ チ ル ナ フ タ ン	n ヘ キ サン	メ チ ル シ クロ ペン タン	2 メ チ ル ヘ キ サン	ベ ン ゼ ン	ジ ブ ロ ヘ キ サン	ト ル エン	エ チ ル ベン ゼン	mp. キ シ レン	0 キ シ レン	mp. キ シ レン	0 キ シ レン	1,2,4- トリ メ ン チ レン	1,2- ジ メ ン チ レン	1,4- ジ メ ン チ レン
17	101	52	34	104	30	31	18	11	20	6	5	30	14	126	11	40	21	19	7	14	0	7
23	289	48	27	83	58	39	27	18	32	10	9	53	16	239	16	58	62	24	13	12	0	8
26	132	54	33	104	51	41	25	16	25	9	11	47	21	317	23	69	56	39	29	31	2	12
27	185	124	26	75	46	43	20	14	28	9	6	37	20	122	12	35	18	20	14	16	0	1
28	85	36	19	56	41	38	18	11	15	5	6	28	17	97	12	36	20	17	13	14	1	7
30	60	30	15	43	33	31	14	8	11	5	8	13	10	246	8	32	24	11	11	13	1	5
31	132	81	39	110	44	40	22	14	25	7	14	17	20	281	22	53	23	34	24	27	1	22
33	66	27	17	52	30	27	13	8	11	3	5	26	9	97	25	43	19	13	10	12	7	6
34	74	38	24	82	19	15	10	7	12	3	4	21	7	82	22	44	25	18	10	13	8	6
35	100	42	25	85	40	36	17	11	16	5	6	32	12	366	15	42	23	16	10	11	13	0
37	184	71	48	202	73	71	37	24	39	11	14	60	24	1270	258	288	153	39	26	54	10	10
40	196	80	50	172	96	101	44	30	48	17	17	81	30	217	60	124	55	61	38	10	31	25
41	87	36	19	70	26	19	15	10	18	6	6	27	10	111	18	44	27	15	9	13	5	2
42	117	64	35	105	43	38	22	15	24	7	10	49	15	183	53	95	74	24	13	15	7	1
47	27	15	5	11	3	2	7	5	6	1	6	10	1	121	5	9	13	4	2	3	0	1
49	75	40	17	40	24	20	28	14	13	5	5	37	8	143	14	33	15	10	7	9	0	4
50	52	21	12	28	14	9	7	4	8	2	3	17	5	90	6	20	13	12	5	9	0	4
51	86	36	18	472	29	24	14	10	18	4	6	35	12	139	14	40	19	18	11	34	5	4
52	88	44	20	51	41	27	21	15	22	8	8	46	11	195	21	57	30	21	15	12	0	0
53	52	24	10	25	13	8	7	3	7	2	3	19	4	81	6	21	17	7	3	6	0	2
54	87	37	19	49	34	26	13	8	12	17	5	30	6	76	13	38	27	1	8	13	0	4
55	126	84	30	72	52	41	25	17	27	8	8	56	16	212	33	66	29	25	16	16	0	6
56	34	14	4	7	4	2	2	0	3	0	0	6	1	44	2	7	6	4	2	5	0	2
58	58	24	12	30	17	12	9	6	10	3	3	21	7	111	10	26	15	0	4	6	0	3
59	51	27	12	30	11	8	7	5	10	3	3	17	4	123	8	21	22	10	5	5	0	3
60	154	118	42	124	65	59	25	17	34	8	7	46	18	108	83	101	67	7	29	18	6	7

注 使用ガラム: 2.5%アヒエゾンダグリーニール タロモノブW(AW)

表3 初期炭化水素組成(低沸点)

実験番号	単位 ppbC								
	エタン	エチレン	プロパン	プロピレン	i-ブタン	n-ブタン	アセチレン	1,2-ブテン	cis-2-ブテン
47	16	30	26	6	11	24	-	0	0
49	14	34	28	8	14	27	19	t	0
50	12	18	13	4	9	18	11	0	0
51	19	38	21	11	17	36	17	5	302
52	20	53	34	13	25	43	21	t	0
53	14	27	21	7	11	21	15	t	0
54	14	33	24	8	16	31	19	2	0
55	14	29	17	6	10	21	13	0	0
57	13	8	12	1	4	8	4	0	0
58	13	23	16	5	11	21	-	0	0
59	12	18	21	-	-	-	-	-	-
60	42	85	68	44	41	76	9	7	0

注  
 使用カラム: 1%アビエソングリースL 活性アルミナ  
 - : 定量不能を示す  
 t < 1 ppbC

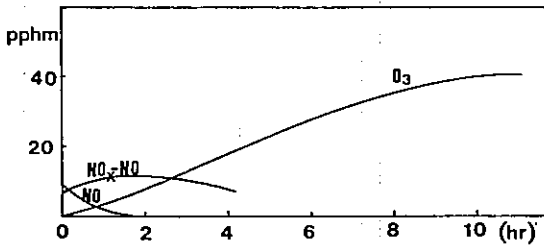


図1-1 O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, (NO<sub>x</sub>-NO)の時間変化 (実験番号42)

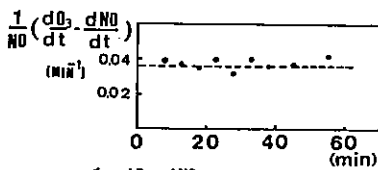


図1-2  $\frac{1}{NO} \left( \frac{dO_3}{dt}, \frac{dNO}{dt} \right)$  の時間変化

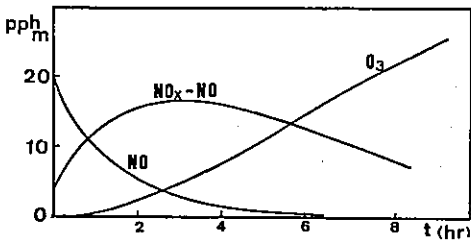


図2-1 O<sub>3</sub>, NO, (NO<sub>x</sub>-NO)の時間変化(実験番号26)

間変化を示した。値の変化はほとんどなく、 $k_4(RO_2^{\cdot})$  は一定と考えられた。図2-2には  $d[O_3]/dt=0$  の場合の  $\ln(NO)$  の時間変化を示した。プロットはほぼ直線を示し、その傾きにより  $k_4(RO_2^{\cdot})$  を得た。

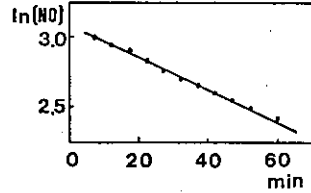


図2-2  $\ln(NO)$  の時間変化

表5に'77,'78年度の実験結果より求めた  $k_4(RO_2^{\cdot})$  を示した。 $k_4(RO_2^{\cdot})$  を求めるに際しては、精度の問題から、光化学平衡値の  $[NO]$  が 5 ppbm 以上のもののみを用いた。

なお、実験番号30, 31については、バックの O<sub>3</sub> 処理が充分でないと考えられたため<sup>13)</sup>、除外した。

(3) 炭化水素の反応性の指標としての  $k_4(RO_2^{\cdot})$

RO<sub>2</sub><sup>・</sup>はHCとOHとの反応で生成されたR'がO<sub>2</sub>と素早く反応することによって、(RO<sub>2</sub><sup>・</sup>)はHCの減少量(-Δ[RH])としての意味を持つ。鷺田ら<sup>15)</sup>はHeicklenら<sup>3)</sup>の反応機構をHCとNOとのover all reactionを検討することによって検証した。即ち反応によるNOの減少(-Δ[NO])とHCの減少(-Δ[RH])とを対応させることにより、1分子のHCがほぼ2分子のNOをNO<sub>2</sub>に変換することを報告している。(m-キシレンについては3分子のNOを変換するとしている。)

Heicklenらによると、例えばアルケンとしての1分子のcis-2-ブテンからは、1分子のHOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub><sup>・</sup>と1分子のHOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>・</sup>が、アルカンとしての1分子のペンタンからは1分子のC<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub><sup>・</sup>と1分子のHO<sub>2</sub><sup>・</sup>がRO<sub>2</sub><sup>・</sup>として生成し、NOの酸化に寄与しているという。

また星野ら<sup>14)</sup>は芳香族についての反応機構の研究により、

例えば1分子のトルエンからは、1分子の

c1ccc(cc1)C=O + CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>・</sup> + 1分子のHO<sub>2</sub><sup>・</sup>が生成しNOを酸化することを報告している。

以上の報告は1分子のHCより2分子のRO<sub>2</sub><sup>・</sup>が生成されてNOを酸化し、それぞれのRO<sub>2</sub><sup>・</sup>のNOとの反応定数  $k_4$  は、 $k_{OH}$  と比較してRO<sub>2</sub><sup>・</sup>の種類によって大きな違いのないことを間接的に示している。

表4 環境大気照射実験結果

№	[O <sub>3</sub> ]max pphm	t[O <sub>3</sub> ]max min	[PAN]max ppb	t[PAN]max min	[NO <sub>2</sub> ]max pphm	t[NO <sub>2</sub> ]max min	[HCHO]f pphm	[O <sub>3</sub> ]pphm
45	5.10	300	46.2	420	11.8	60	8.3	36.5
46	2.84	645	11.2	645	8.1	180	1.6	15.5
47	17.1	480	5.2	390	3.0	90	1.0	14.9
48	2.12	450	9.2	480	4.8	90	2.3	19.7
49	2.16	600	14.2	600	9.5	120	2.0	15.1
50	22.7	570	7.5	600	4.2	60	1.5	13.9
51	4.44	390	26.0	360	10.0	30	6.7	42.9
52	4.23	660	(32.0)	(720)	12.0	60	3.0	24.3
53	2.90	675	12.2	660	8.0	120	3.0	16.8
54	(25.9)	(630)	(11.6)	(630)	11.5	135	0.2	12.6
55	2.82	600	13.6	540	7.5	90	2.5	19.7
56	4.65	585	33.6	555	12.6	60	3.3	29.8
57	1.86	660	4.7	630	2.0	60	0.4	11.2
58	2.79	630	10.3	630	5.3	60	3.4	15.7
59	(25.9)	(600)	(12.7)	(600)	5.4	90	0.4	14.0
60	4.65	480	34.6	480	10.1	60	4.6	39.7

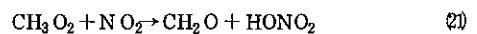
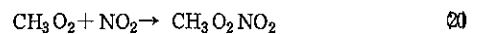
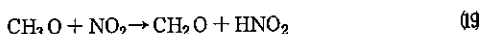
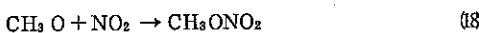
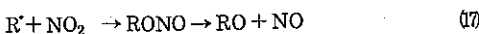
注

- 1) [O<sub>3</sub>]max, [PAN]maxは各々の最高値(瞬間値)である。
- 2) [NO<sub>2</sub>]maxは照射初期以後の最高値である。
- 3) [HCHO]fは5時間近辺の濃度から初期濃度を差引いた値である。
- 4) № 54, 59の[O<sub>3</sub>]max, [PAN]max及び№ 52の[PAN]maxは測定されておらず、示されている時間の濃度である。
- 5) 右欄の[O<sub>3</sub>]はホルムアルデヒド測定時のO<sub>3</sub>濃度である。

表5 k<sub>4</sub>[RO<sub>2</sub>]値

№	(NO <sub>x</sub> ) <sub>0</sub> (pphm)	k <sub>4</sub> [RO <sub>2</sub> ] (0.01×min <sup>-1</sup> )
7	10.7	10.0
12	8.6	8.9
15	8.3	7.7
19	12.1	5.9
23	7.7	12.1
26	24.1	1.1
27	11.3	8.4
28	17.7	1.5
29	12.7	1.9
33	7.6	2.8
34	9.0	2.6
35	9.4	6.1
37	20.9	4.8
38	16.7	6.0
39	21.8	3.0
40	21.2	3.5
41	9.1	2.8
42	15.6	3.7
44	26.4	5.4
45	17.3	7.0
46	10.7	3.3
49	14.0	2.4
51	12.5	41.0
52	16.0	7.6
54	13.5	2.3
56	16.3	9.3

酒巻ら<sup>11)</sup>はプロピレン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)-NO<sub>x</sub>-air系でk<sub>4</sub>[RO<sub>2</sub>]と[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]との関係を報告しているが、(NO<sub>x</sub>)<sub>0</sub>=一定ではk<sub>4</sub>[RO<sub>2</sub>]は[C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]と比例関係にあり、(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)=一定ではk<sub>4</sub>[RO<sub>2</sub>]は[NO<sub>x</sub>]が高いものほど低い値を示している。後者は定性的にはNO<sub>2</sub>によって、



等の反応が起こり、RO<sub>2</sub>の供給を妨げる効果が大きくなるためと考えられる<sup>28)</sup>。

また、(15)式より

$$\frac{d \ln(NO)}{dt} = \frac{1}{(NO)} \cdot \frac{d(NO)}{dt} = -k_4(RO_2) \quad (22)$$

であるから

$$\frac{d(NO)}{dt} = -k_4(RO_2)(NO) \quad (23)$$

これに  $-d[RH]/dt = -2d[NO]/dt$  を代入して次式を得る。

$$\frac{d[RH]}{dt} = -2k_4[RO_2][NO] \quad (24)$$

ここでHCの減少速度に着目すると

$$\frac{d[RH]}{dt} = -k_{OH}[RH][OH] \quad (25)$$

であるから次式を得る。

$$k_4[RO_2] = (1/2)k_{OH}[RH][OH](NO)^{-1} \quad (26)$$

ただし、 $[NO]$  は初期 $[NO]$ ではなく、ほぼ $NO_x$ -air系を照射した際に生成される $[NO]$ 以後の量とすべきである。

$[OH] = \text{一定}$ という限られた条件の中ではあるが、 $[NO_x] = \text{一定}$ であれば、 $k_4[RO_2]$ は $[RH]$ と比例関係にあると考えることができる。

本系は環境大気を除塵フィルターを通したのみで、直接照射用バックに導入しており、HCの組成、濃度も多岐にわたっている。しかし栗田ら<sup>18)</sup>によると、この組成は1パターンでほぼ説明できるとされている。HC以外にも $RO_2$ を生成すると報告されている $CO$ <sup>16)</sup>及びアルデヒド<sup>17)</sup>は、量的に無視できたので、 $[NO_x] \approx \text{一定}$ で $[RH]$ に対して $k_4[RO_2]$ をプロットしたのが図3である。パラッキは大きいが、一応の傾向が示されている。

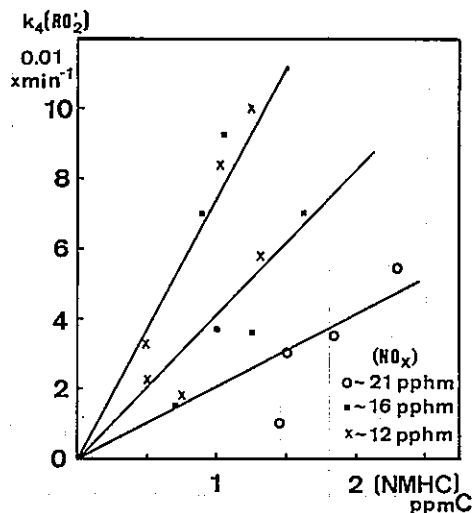


図3  $NO_x$ 濃度一定の時の $k_4[RO_2]$ とNMHC濃度との関係 ( $[NMHC]$ はBeckman基準)

(4)  $[O_3]_{max}$ に及ぼす $[NO_x]_0$ 、 $k_4[RO_2]$ の作用  
ア  $[NO_x]$ の初期濃度 ( $[NO_x]_0$ )  $\approx$  一定の条件の

$k_4[RO_2]$ に対して $O_3$ の最高濃度 ( $[O_3]_{max}$ ) をプロットしたのが図4である。全濃度領域にプロットできなかったのは各濃度を任意に設定できなかったためである。この図から分るように、 $k_4[RO_2]$ が $[NO_x]_0$ に対して比較的少ない領域では、 $[O_3]_{max}$ は $k_4[RO_2]$ の増加に伴ない増すが、過剰な領域に入るにつれて増加は鈍り、更には $[NO_x]_0$ によって定まる一定の濃度を示した。これは秋元らの報告しているプロピレン( $C_3H_6$ )- $NO_x$ -air系の実験結果<sup>19),21)</sup>と( $C_3H_6$ )と $k_4[RO_2]$ を対応させれば、同じ傾向である。秋元らは $[O_3]_{max}$ の弱打ちの状態を $NO_2$ が $RO_2$ の供給を抑える作用によるものと推定している。

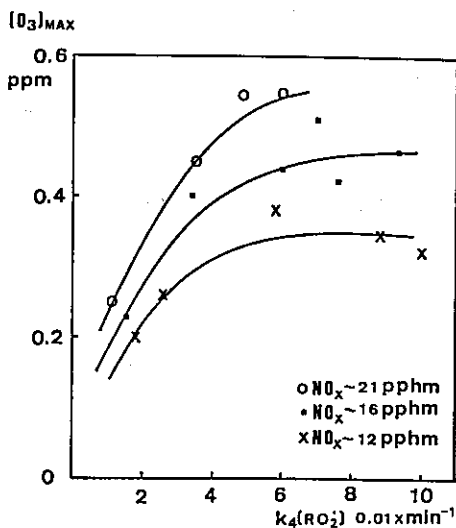


図4  $NO_x$ 濃度一定の時の $O_3$ の最大濃度と $k_4[RO_2]$ との関係

イ  $k_4[RO_2]$ 一定の条件で $\sqrt{[NO_x]_0}$ に対して $[O_3]_{max}$ をプロットしたのが図5である。

HC ( $C_3H_6$ ) 過剰領域では、 $[O_3]_{max}$ は $\sqrt{[NO_x]_0}$ と比例関係にある<sup>19),21)</sup>という報告に沿って、図4の平行な部分の点をプロットしたものであるが、直線関係を示している。なお、低濃度 $NO_x$ のプロットはほぼHC過剰領域にあると考えて作図した。

ウ 以上 $[O_3]_{max}$ 生成に及ぼす炭化水素(指標として $k_4[RO_2]$ )及び $NO_x$ の効果について考察し、 $[O_3]_{max}$ 決定に関して、それぞれが重要な因子となる相対的な濃度領域があることを示した。

前報では $[O_3]_{max}$ に及ぼすHC及び $NO_x$ の効果をもに一次式で表わしたが、これは主に次の様な問題点

をかかえている。

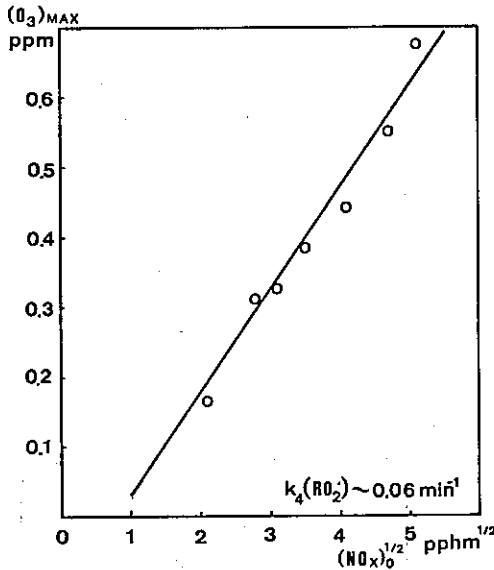


図5  $k_4(\text{RO}_2)$  過剰領域における  $\text{O}_3$  の最高濃度と  $\sqrt{\text{NO}_x}$  との関係

- ① 結果的に照射した大気の大抵の NMHC と  $\text{NO}_x$  の初期濃度の比がほぼ一定であり、 $(\text{O}_3)_{\text{max}} - (\text{NO}_x)_0$  プロットを単に直線と仮定したため NMHC 及び  $\text{NO}_x$  が  $(\text{O}_3)_{\text{max}}$  に対して同じような関係になっていること
- ② それ故、採取大気に  $\text{NO}_x$  を加えた、NMHC/ $\text{NO}_x$  比の小さい点については得られた直線からのズレを説明できなかったこと

因みに、 $(\text{O}_3)_{\text{max}} - (\text{NO}_x)_0$  のプロット (図6) における、同一  $(\text{NO}_x)_0$  での  $(\text{O}_3)_{\text{max}}$  の違いは HC の反応性の違い、即ち  $k_4(\text{RO}_2)$  の大小によると考えるべきで、その関係は、 $k_4(\text{RO}_2)$  過剰領域において  $(\text{NO}_x)_0$  の  $(\text{O}_3)_{\text{max}}$  の上限曲線が  $(\text{O}_3)_{\text{max}} \propto \sqrt{(\text{NO}_x)_0}$  であると考えられる。

(5) 炭化水素の反応性

複数の炭化水素の混合した系について、 $k_4(\text{RO}_2)$  により反応性を評価したが、環境大気におけるオゾン生成を、炭化水素が窒素酸化物に対して過剰な領域で論じようとする場合、反応性の高い種類を特定することは重要な課題である。個々の炭化水素の反応性は単品の炭化水素- $\text{NO}_x$ -air 系で  $k_4(\text{RO}_2)$  を求めることにより評価できる。

本系では、同一  $(\text{NO}_x)_0$  の実験について、各炭化水素

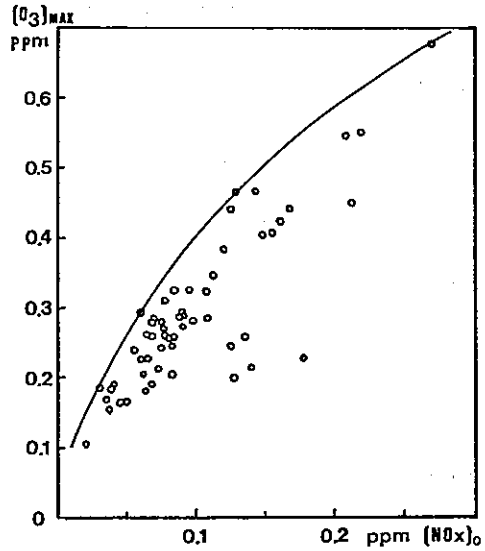


図6  $\text{NO}_x$  の初期濃度と  $\text{O}_3$  の最大濃度との関係

の濃度を対応させてプロットすることによって、反応性の評価を試みた。 $\text{NO}_x$  値が 9 ppm 付近の実験を選び各々の  $k_4(\text{RO}_2)_i / k_4(\text{RO}_2)_{35} = 0.43$  ( $i = 34, 41, 53$ ) の値と 35 を基準とした同じ種類の炭化水素の濃度比とを比較し  $R_4(\text{RO}_2)$  への寄与の大小を考えようとした (図7)。トルエンの比は、いずれも 0.43 より小さく、トルエンが  $k_4(\text{RO}_2)$  の増加への寄与が大きく、都市大気

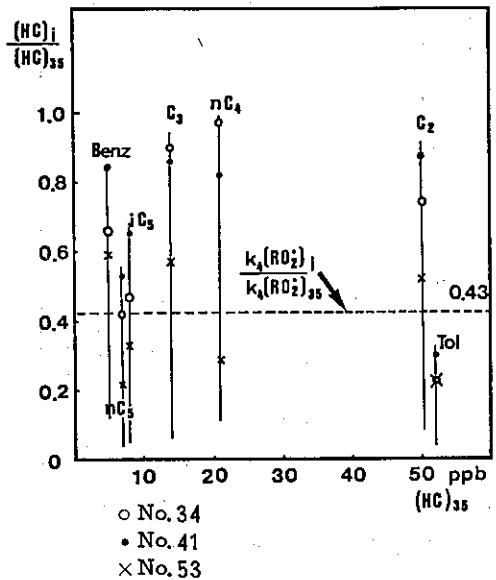


図7  $k_4(\text{RO}_2)$  への炭化水素成分の寄与



におけるオゾン生成に果す役割の大きいことが理解される。ただこの役割とは単に炭化水素の反応性の高さという意味ではなく、反応性と濃度との積の寄与である。

#### 4 結 論

環境大気の照射実験結果を、炭化水素の反応性の指標として、 $k_4[RO_2]$ を導入することによって解析した。

この反応性は $(-d\ln[NO]/dt)$ として得られ、NOの変換速度の重要性を確認し、それにラジカル量としての意味づけをしたものである。

NMHCの代りに $k_4[RO_2]$ を用いることにより、単品のHC系と同様の傾向の結果が得られることを示し、特にHC過剰な領域では $(O_3)_{max}$ は $(NO_x)_0$ によって決定されるという結果を得た。

また、 $k_4[RO_2]$ とHCとの関係を示し、都市大気での $k_4[RO_2]$ への寄与は、トルエンが大であることを示した。

#### 参 考 文 献

- 1) 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: 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) p41(1978)東京都公害研究所
- 2) A. P. Altshuller and J. J. Bufalini, "Photochemical Aspects of Air pollution: A Review" *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 39(1971)
- 3) J. Heidklen, K. Westberg and N. Cohen, "Chemical Reactions in Urban Atmospheres" ed. by C. S. Tuesday, Elsevier (1971) p 55
- 4) K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr., "Reactivity Scale for Atmospheric Hydrocarbons Based on Reaction with Hydroxyl Radical" *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 692(1976)
- 5) J. J. Bufalini, T. A. Walter and M. M. Bufalini, "Ozone Formation Potential of Organic Compounds" *ibid.*, **10**, 908(1976)
- 6) A. M. Winer, K. R. Darnall, R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr., "Smog Chamber Study of the Correlation of Hydroxyl Radical Rate Constants with Ozone Formation" *ibid.*, **13**, 822(1979)
- 7) A. H. Falls and J. H. Seinfeld, "Continued Development of a Kinetic Mechanism for Photochemical Smog" *ibid.*, **12**, 1398(1978)
- 8) W. A. Glasson and C. S. Tuesday, "Hydrocarbon Reactivity and the Kinetics of the Atmospheric Photooxidation of Nitric Oxide" *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **20**, 239(1970)
- 9) D. D. Davis, W. A. Payne and L. T. Stief, "The Hydroperoxyl Radical in Atmospheric Chemical Dynamics: Reaction with Carbon Monoxide" *Science*, **179**, 280(1973)
- 10) 日本化学会編: 窒素酸化物 p95(1977)丸善
- 11) 酒巻史郎, 井上元, 星野幹雄, 秋元肇, 奥田典夫, : 真空排気型スモッグチャンバーによる $C_3H_8-NO_x$ 系光化学反応の解析, 日本化学会第37春季年会予稿集 I p301(1978)
- 12) R. J. O'Brien, "Photostationary State in Photochemical Smog Studies" *Environ. Sci. Technol.*, **8**, 579(1974)
- 13) H. Akimoto, M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda, "Design and Characterization of the Evacuatable and Baked Photochemical Smog Chamber" *ibid.*, **13**, 471(1979)
- 14) M. Hoshino, M. Akimoto and M. Okuda, "Photochemical Oxidation of Benzene, Toluene, and Ethylbenzene Initiated by OH Radicals in the Gas Phase" *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 718(1978)
- 15) N. Washida, G. Inoue, H. Akimoto and M. Okuda, "Potential of Hydrocarbons for Photochemical Conversion of NO to  $NO_2$ " *ibid.*, **51**, 2215(1978)
- 16) W. A. Glasson, "Effect of Carbon Monoxide on Atmospheric Photooxidation of Nitric Oxide-Hydrocarbon Mixtures" *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 343(1975)
- 17) S. L. Kopczynski, A. P. Altshuller and F. D. Sutterfield, "Photochemical Reactivities of Aldehyde-Nitrogen Oxides Systems" *ibid.*, **8**, 909(1974)
- 18) 栗田恵子, 石井康一郎, 早福正孝, 宇田川満, 石黒辰吉: 大気中の炭化水素成分濃度, 第20回大気汚染学会講演要旨集 p193(1979)

- 19) H. Akimoto, F. Sakamaki, M. Hoshino, G. Inoue and M. Okuda, "Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System" *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 53 (1979)
- 20) 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, 国立公害研究所研究報告第9号 p47 (1979)
- 21) 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, 国立公害研究所研究報告書第9号 p61 (1979)
- 22) C. K. K. Yeung and C. R. Phillips, "Hydrocarbon Consumption and Synergistic Effects in Photooxidation of Olefins" *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 732 (1975)
- 23) 長哲郎, 佐藤伸, 幸田清一郎, 吉田忠雄, 高橋甫, 富永博夫: NO<sub>x</sub>の化学 p74 (1978) 共立出版
- 24) C. H. Wu and H. Niki, "Methods for Measuring NO<sub>2</sub> Photodissociation Rate. Application to Smog Chamber Studies" *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 46 (1975)