

環境大気の照射実験と野外調査との比較

石井 康一郎 早福 正孝 泉川 碩雄
 宇田川 満 栗田 恵子 小林 温子
 茅島 正資 石黒 辰吉

1 はじめに

開放系である環境大気中での光化学反応と閉鎖系であるスモッグチャンパー内での光化学反応とを対応させるには、環境大気中の汚染質濃度を固定点で測定するだけでは不十分であり、移流する空気塊に沿って測定することが必要であるが、それは実際上は不可能である。両者の反応経過の対応はこのように困難であるが、一方では個々の反応の進行の度合とか反応相互間の競合状態などについて種々の問題点が指摘されている。その問題点の一つは、チャンパーでは初期に存在していた窒素酸化物 (NO_x) 量と生成した含窒素化合物量間の物質収支が一致しないことであった。Spicer と Miller¹⁾ は硝酸の分析法を開発することによって、チャンパー内の NO 、 NO_2 、PAN (Peroxyacetyl Nitrate)、 HNO_3 の濃度の経時変化を測定し、ほぼ満足すべき収支を報告している。秋元らもこの報告の HNO_3 の定量を評価している²⁾。Spicer³⁾ は環境中でも二次生成汚染物質である PAN と HNO_3 濃度を測定して、 $[\text{PAN}]/[\text{HNO}_3]$ 比を求め、環境大気中で 1~3 (スモッグ時は 1~2)、大型チャンパー内で 4.7 を得た。チャンパー内での HNO_3 の生成は器壁が有利に作用する反面、新しく NO_x が補給されないで、早い PAN の生成に NO_x が消費されてしまうことが不利に作用するという考察をしている。環境大気中での HNO_3 の測定は未だ広く行われていないが、従来より環境大気中の二次生成汚染物質間の関係という観点では、 $[\text{O}_3]$ と $[\text{PAN}]$ の比によって光化学汚染を解析する手法が行われている^{4),5),6)}。特に Lonnenman⁶⁾ はこの 2 物質を光化学連鎖反応の停止反応および伝播反応との関連において捉え、この生成量比の意味をシュミレーションから得た等濃度線から説明している。筆者らが一連のチャンパー実験で

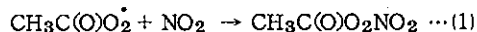
得た生成量比は環境大気中の比と近いので、チャンパー実験結果と野外での調査結果を対応させる指標になると考えられる。

本報告はチャンパー実験での $[\text{PAN}]/[\text{O}_3]$ の等比率線を NO_x 、非メタン炭化水素 (NMHC) 濃度軸に対して統計的に求め、環境中の $[\text{PAN}]/[\text{O}_3]$ 比率との対応について考察したものである。

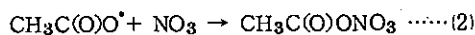
なお、本報告中で光化学連鎖反応の停止反応の生成物の一つとして重要な PAN については、最近の知見をまとめる必要があると考え一章を設けた。

2 PAN の性質

PAN は Stephens らにより大気中で同定されたが、それ以前から植物被害・催涙性・毒性などの点で注目されていた⁷⁾。PAN は光化学連鎖反応の中では過酸化ラジカル的一种であるパーオキシアセチルラジカル (PAR) が NO_2 によって捕捉される連鎖の停止反応と考えられている。



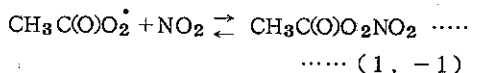
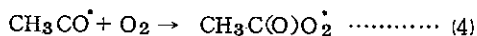
これに対して Hanst⁸⁾ はこの機構では大気中の光化学反応で PAN の生成開始時間が遅すぎることが説明できないこと、および $\text{CH}_3\text{CHO}-\text{O}_2-\text{N}_2\text{O}_5$ 系では暗反応で PAN が合成でき、 NO_2 の存在が PAN 生成を妨害することから、これらの現象を説明するために次の機構を提案した。



生成物としては PAN と APN (Acetyl Pernitrate) の可能性を示唆した。Louw⁹⁾ は Hanst の機構につい

て、アセトキシラジカル ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}^\bullet$) は NO_3 と反応するより脱炭酸を起こしやすいこと、 NO_3 はむしろHのひきぬきに作用することに示して Stephens の機構を支持した。HarcourtとKelly¹⁰⁾ は $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_5$ の構造式を原子価結合法に基づいて検討し、PANを支持した。VarettiとPimentel¹¹⁾ は¹⁵Nを用いてIRスペクトルの同位体シフトを観測することによりPANの構造を決定した。

Coxら¹²⁾ は $\text{HONO}-\text{CH}_3\text{CHO}-\text{air}$ 系の光化学反応により、(1)式の前段の機構を次のように提出した。

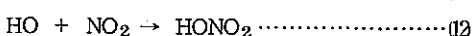
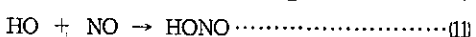
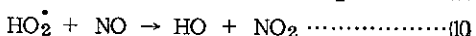
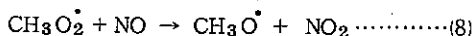
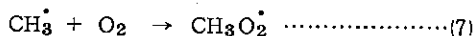
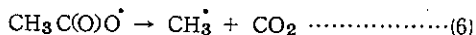


大気中では CH_3CHO は一次汚染物質として存在するものと、炭化水素 (HC) とOHラジカルとの反応 (例えば、 $\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2^\bullet \xrightarrow{\text{NO}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\bullet \xrightarrow{\text{O}_2} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2^\bullet$) によって生じる二次生成汚染物質とがある。トルエンなどの芳香族炭化水素からもPANの生成が報告されている¹³⁾。

PANの安定性については熱力学、反応速度論的な立場から検討されている。CoxとRoffeyはNOの存在下でのPANの熱分解について報告している¹⁴⁾。



(1, -1) の平衡にあるPANは、(5)式のようにNOと反応して消費されたPARを補充して減少する。(5)式以降は次の様に反応する。



この反応スキームからはPAN1分子が酸化するNO

分子数 (α) は4であるが、実験結果からは $\alpha = 4.9 \pm 1.7$ が得られた。PAN-NO-NO₂系で [$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2^\bullet$] が定常状態にあると仮定すると、

$$\frac{[\text{PAN}]}{d[\text{NO}]/dt} = \frac{1}{\alpha k_1} \left\{ 1 + \frac{k_{-1}[\text{NO}_2]}{k_5[\text{NO}]} \right\} \quad \dots\dots (13)$$

が得られ、左辺を $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ に対してプロットすることにより、反応速度定数 k_1, k_{-1}, k_5 を求めた。

$$k_1 = 10^{14.90 \pm 0.60} \exp(-104000 \pm 320\text{J}/\text{RT}) \text{s}^{-1},$$

($4.5 \times 10^4 \text{s}^{-1}, 25^\circ\text{C}$)

$$k_{-1} = 1.4 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (300^\circ\text{K})$$

($2.1 \times 10^3 \text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} *$)

$$k_5 = 2.7 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (300^\circ\text{K})$$

($4.0 \times 10^3 \text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} *$)

(*印は石井が換算した値である)

k_1 値はPateら¹⁵⁾ が $[\text{NO}] \gg [\text{NO}_2]$ の条件でPANの減少速度を $-d[\text{PAN}]/dt = k[\text{PAN}]$ として求めた値 ($1.7 \pm 0.5 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$) とよい一致を示している。

CoxとRoffey¹⁴⁾ は更に大気中でのPANの熱分解速度を $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$ に依存するものとして次式で表わした。

$$-\frac{d \ln[\text{PAN}]}{dt} = k_1 \left\{ 1 - \frac{1}{1 + k_5[\text{NO}]/k_{-1}[\text{NO}_2]} \right\} \quad (14)$$

これによると都市、郊外でのPANの寿命はそれぞれ 2.7hr(昼間), 2.8hr(夜間), 0.7hr(昼間), ∞ (夜間) と推定される。同じ頃、HendryとKenley¹⁶⁾ はPANの別の分解反応



と(1)式を頻度因子の大きさを比較して(1)式の重要性を示し、¹⁵Nによる同位体置換反応をIRで観測して各速度定数を求めた。

$$\log(k_1/\text{s}^{-1}) = 16.29 \pm 0.60 - (26910 \pm 900)/\theta$$

($\theta = 2.303RT$ in cal/mol)

$$k_1 = (4.0 \pm 0.9) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ } 25^\circ\text{C}$$

$$k_4 = 6.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (1.5 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})*$$

$$k_5 = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} (4.9 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})*$$

(*印は石井が換算した値である)

いずれも Coxらの値とよく一致している。

このようにPANとNOの反応はPANの分解反応として重要であり、O₃もNOとすばやく反応するから三者が共存する系での挙動は興味のあるところである。またラジカルの捕捉反応として生成したPANはNOと反応することによって、ラジカル反応の開始剤となつて、特に暗反応での役割が注目されている。

この他、INDO-MO法による構造の研究¹⁷⁾、ホルムアルデヒドとの反応から期待されるPeroxyformyl Nitrate (PFN) は生成せず、従来PFNとされていたものは過硝酸であるという報告¹⁸⁾、高温では(1, -1)の平衡は左に進みPANはNO₂の供給源として働くため、初期にあったNO₂が消費された後にNO₂がPANから供給されて、オゾン濃度が再び増加して二山のピークを示すというチャンバー実験の温度効果の報告¹⁹⁾がある。

3 実験

チャンバー実験については既に報告した^{20), 21)}。

野外調査については、本年報別掲の『光化学大気汚染に関する野外調査』で詳述する。

4 結果および考察

チャンバー実験結果は既に報告した^{20), 21)}。

(1) チャンバー実験

[PAN] と [O₃] の関係については、地域により次のような報告がある。

$$[\text{PAN}] = 0.09[\text{O}_3] + 0.124(\text{pphm})(r = 0.81, n = 176)^{4)}$$

(東京都公害研究所：東京都千代田区)

$$[\text{PAN}] = 0.044[\text{O}_3] + 0.022(\text{pphm})(r = 0.84, n = 277)^{4)}$$

(立正高校：東京都杉並区)

$$[\text{PAN}] = 0.048[\text{O}_3] - 0.135(\text{pphm})(r = 0.79, n = 210)^{4)}$$

(青梅青年の家：東京都青梅市)

$$[\text{PAN}] = 0.017[\text{O}_3] + 0.23(\text{ppb})(r = 0.96)^{5)}$$

(Delft : The Netherlands)

本チャンバー実験での実験式は [PAN] max, [O₃] max では、[PAN] max = 0.098 [O₃]

max - 1.15 (pphm) (r = 0.89, n = 51) が得られた。両者の関係を Y = aX + b で表わす必然性はないが⁵⁾、この二次生成汚染物質間の相関はよく、[PAN] / [O₃] 比として見ると、環境、チャンバーともに 2 ~ 15 倍の間にあった。

PAN, O₃ の生成はほぼ同時と考えられている⁶⁾が、光化学反応の進行(照射時間)によるその後の濃度の比の変化を見る必要があり、[PAN] / [O₃] 比対照射時間のプロットにより検討した(図1)。この図から照射時間による [PAN] / [O₃] 比の変化は、反応の初期を除けば少なくほぼ一定の値を示し、チャンバー実験での [PAN] / [O₃] 比は反応時間を考慮せず [PAN] max / [O₃] max で表わせることがわかる。(表1)

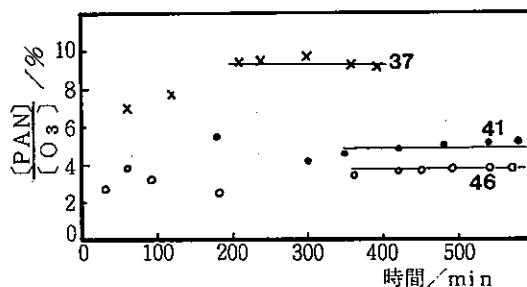


図1 反応時間による [PAN] / [O₃] 比の変化
(図中の数字は実験番号を表わす)

表1 チャンバー実験の [PAN] / [O₃] 比

No.	比率 (%)	No.	比率 (%)	No.	比率 (%)	No.	比率 (%)
1	2.8	18	3.2	34	3.4	48	3.9
2	3.4	19	7.8	35	5.7	49	5.4
3	5.8	20	4.1	36	4.1	50	3.1
4	5.6	21	6.6	37	9.3	51	5.7
5	5.8	22	7.6	38	6.3	52	6.5
6	6.2	23	6.0	39	7.7	53	3.8
7	6.4	24	6.0	40	8.9	54	4.1
8	5.3	25	3.9	41	4.7	55	4.3
9	5.1	26	4.6	42	7.0	56	7.0
10	3.8	27	5.1	43	3.1	57	1.9
11	4.1	28	4.2	44	7.1	58	4.8
12	4.6	29	3.8	45	8.3	59	4.6
16	6.7	32	5.0	46	3.8	60	6.7
17	6.2	33	3.2	47	2.9		

〔PAN〕／〔O₃〕比の議論をより一般化するために、チャンバー実験での〔O₃〕max,〔PAN〕maxの等濃度線を統計的に求めて等比率線を得ることとした。〔O₃〕max: Z₁, 〔PAN〕max: Z₂はいずれも厳密には〔HC₁〕₀,〔HC₂〕₀,・・・〔HC_n〕₀,〔NO〕₀,〔NO₂〕₀の関数として表わすことができる。環境中のHCの種類は多いが、都市大気でのHC組成の変動はほぼ1パターンで表わされる²²⁾ことを考慮して〔NMHC〕₀を個々のHCを総合的に表わすものとして取り扱った。また、NOとNO₂については、秋元らの報告²³⁾によると、(NO+NO₂)量が一定であれば両者の割合が変わっても〔O₃〕maxへの到達時間が異なるだけで、〔O₃〕maxは一定値を示すから、〔NO〕₀+〔NO₂〕₀=〔NO_x〕₀をすべてNOとみなして取り扱うことにした。(NOとみなすことにより、〔NO_x〕₀=0の時〔O₃〕max=0という関係を利用することができる。)

よって〔NO_x〕₀=x, 〔NMHC〕₀=yとして

$$Z_i = f_i(x, y) \quad (i = 1, 2) \dots\dots\dots(6)$$

$$f_i(x, y) = a_{00} + a_{10}x + a_{01}y + a_{20}x^2 + a_{11}xy + a_{02}y^2 + \dots\dots$$

と表わすことができる。

ここで、x=0又はy=0でZ_i=0であるから

$$f_i(x, y) = xy(a_{11} + a_{21}x + a_{12}y + a_{31}x^2 + a_{22}xy + a_{13}y^2 + \dots\dots)$$

となる。この式をx, yについて5次までとって、10個の係数を最小自乗法により求めた。これを用いて、Z₁, Z₂の推定値 \hat{Z}_1, \hat{Z}_2 を求め〔O₃〕max,〔PAN〕maxの等濃度線を得た。(図2, 3および表2, 3)('77年, '78年ではNMHCの測定法が異なるため、データ数の多い'77年の値(差量法)のみを使用した。)

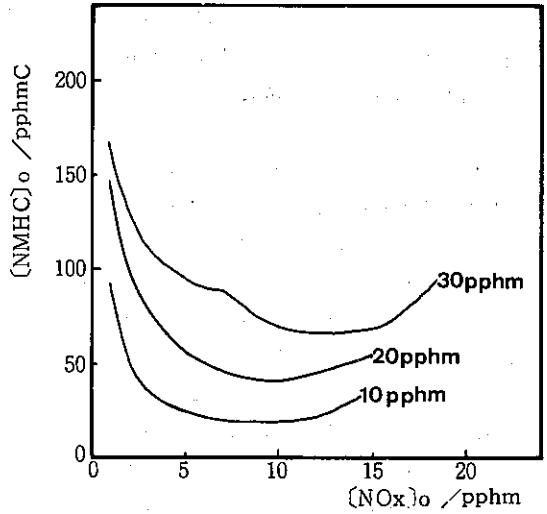


図2 〔O₃〕maxの等濃度線

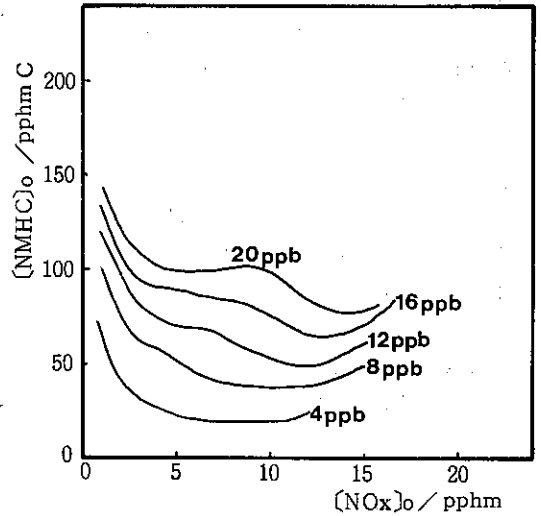


図3 〔PAN〕maxの等濃度線

表2 等濃度線の係数

	a ₁₁	a ₂₁	a ₁₂	a ₃₁	a ₂₂	a ₁₃	a ₄₁	a ₃₂	a ₂₃	a ₁₄
\hat{Z}_1	1.42	-1.30×10 ⁻¹	-4.11×10 ⁻⁴	7.32×10 ⁻⁴	-1.08×10 ⁻⁵	9.32×10 ⁻⁷	-3.70×10 ⁻⁵	8.16×10 ⁻⁶	-8.49×10 ⁻⁷	3.04×10 ⁻⁸
\hat{Z}_2	5.26×10 ⁻³	-5.94×10 ⁻⁴	1.04×10 ⁻⁵	5.37×10 ⁻⁵	-4.69×10 ⁻⁶	1.22×10 ⁻⁷	-3.37×10 ⁻⁶	8.18×10 ⁻⁷	-7.71×10 ⁻⁸	2.63×10 ⁻⁹

表3 等濃度線の推定に用いたデータと推定値

pphm (但し y :pphmC)

No	x [NO _x] ₀	y [NMHC] ₀	Z_1 [O ₃] _{max}	\hat{Z}_1	$Z_1 - \hat{Z}_1$	Z_2 [PAN] _{max}	\hat{Z}_2	$Z_2 - \hat{Z}_2$
1	4.4	53	16.5	17.9	1.4	0.5	0.8	-0.3
2	5.0	48	15.7	17.8	-2.1	0.7	0.8	-0.1
3	8.2	55	20.6	24.3	-3.7	1.2	1.1	0.1
4	6.7	53	19.2	21.9	-2.7	1.2	1.0	0.2
5	8.1	63	24.6	26.3	-1.7	1.5	1.3	0.2
6	6.2	54	18.1	21.5	-3.4	1.1	1.0	0.1
7	10.7	128	38.3	32.9	-0.6	2.0	2.5	-0.5
8	5.9	88	29.5	28.9	0.6	1.6	1.6	-0.1
9	6.7	90	28.1	30.1	-2.0	1.4	1.7	-0.3
10	6.3	58	26.3	22.7	3.6	1.0	1.0	-0.0
11	7.9	53	25.6	23.4	2.2	1.1	1.1	0.0
12	8.6	66	28.3	27.5	0.8	1.4	1.4	0.0
13	1.9	46	11.5	9.0	2.5	-	-	-
14	3.7	35	15.3	11.3	3.8	-	-	-
15	8.3	81	32.5	30.0	2.5	-	-	-
16	6.8	92	25.9	30.5	-4.6	1.7	1.7	-0.1
17	8.2	82	25.9	30.0	-4.1	1.7	1.6	0.1
18	3.9	36	19.1	12.2	6.9	0.6	0.5	0.1
19	12.1	132	38.3	31.9	6.4	3.2	2.5	0.7
20	1.9	36	10.4	7.2	3.2	0.4	0.3	0.1
21	5.4	75	24.0	25.3	-1.3	1.5	1.3	0.2
22	10.1	110	32.9	33.1	-0.2	2.6	2.1	0.4
23	7.7	103	31.1	32.7	-1.6	1.8	2.0	-0.2
24	6.5	64	23.8	24.5	-1.7	1.5	1.2	0.3
25	6.1	39	20.5	16.7	3.8	0.9	0.7	0.2
27	11.3	105	34.5	33.9	0.6	1.8	2.2	-0.3
28	17.7	74	22.7	21.2	1.5	1.1	1.0	0.1
29	12.7	74	19.8	32.5	-12.7	0.8	1.9	-1.1
32	7.7	79	27.1	29.0	-1.9	1.3	1.5	-0.2
33	7.6	43	24.3	19.8	4.5	0.9	0.9	-0.0
34	9.0	51	27.6	23.8	3.8	1.1	1.1	0.0
35	9.4	90	32.6	32.0	0.6	2.0	1.8	0.2
36	6.9	64	28.7	25.0	3.7	1.2	1.2	-0.0
37	20.9	253	54.5	54.5	0.0	5.1	5.1	0.0
39	21.8	149	54.8	51.0	3.8	3.1	3.3	-0.1
40	21.2	181	44.9	48.9	-4.0	4.3	4.1	0.3
41	9.1	63	29.4	27.4	2.0	4.2	4.4	-0.2
42	15.6	99	40.6	39.0	1.6	2.9	2.7	-0.1
43	3.8	48	18.5	15.2	3.3	0.6	0.7	0.0
44	26.4	230	67.5	66.9	0.6	4.9	4.9	0.0

この2つの関数から $(\hat{Z}_2/\hat{Z}_1) \times 100$ として等比率線をひいたのが図4である。この比率は $[\text{NOx}]_0$ よりも $[\text{NMHC}]_0$ に強く依存し、 $[\text{NMHC}]_0$ が決まると生成する $[\text{PAN}]/[\text{O}_3]$ 比が決まることを示している。Lonnemanら⁶⁾ は n-ブタン-プロピレン-NOx 系でのシュミレーションから一次汚染質が希釈された時の $[\text{O}_3]/[\text{PAN}]$ 比が $[\text{HC}]/[\text{NOx}]$ 比に依存しないことを報告しており、この結果と矛盾しない。

(2) 野外調査

出現 PAN 濃度別に夏期の野外調査結果を表4に示した。なお、チャンバー実験での $[\text{PAN}]$ 、 $[\text{O}_3]$ はいずれも瞬間値であるが、野外調査での $[\text{PAN}]$ は1時間に3回の瞬間値の平均値、 $[\text{Ox}]$ は公害局大気保全部のデータで1時間積算値である。 $[\text{Ox}]$ は2%中性KI吸収液での値であるが、校正法、特性から化学発光法およびDASIBI計器による $[\text{O}_3]$

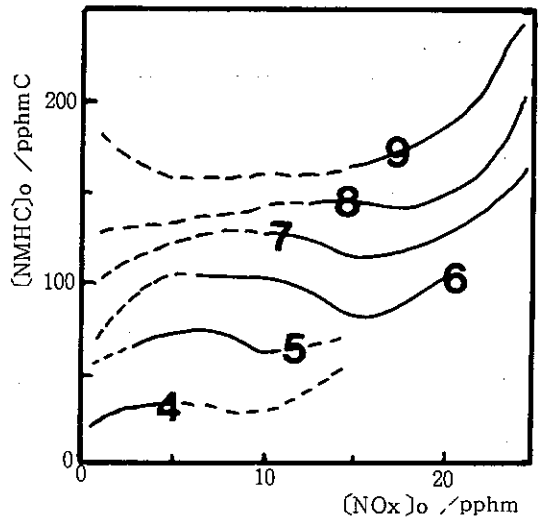


図4 $[\text{PAN}]/[\text{O}_3]$ の等比率線
図中の数字は※で表示した比率

表4 PAN濃度別にまとめた野外調査結果

場所	[PAN] (ppb)	'78年				'79年				備考
		n	[Ox] (pphm)	$\frac{[\text{PAN}]}{[\text{Ox}]}$	$\frac{[\text{PAN}]_{\text{av}}}{[\text{Ox}]_{\text{av}}}$	n	[Ox] (pphm)	$\frac{[\text{PAN}]}{[\text{Ox}]}$	$\frac{[\text{PAN}]_{\text{av}}}{[\text{Ox}]_{\text{av}}}$	
公 研	1~2	240	1~3	1/30~2/10	0.11	254	1~4	1/30~2/10	0.09	[期間] '78.6~9 '79.6~9
	3~4	76	1~5	4/50~4/10	0.16	76	1~5	3/50~4/10	0.14	
	5~6	22	1~5	5/60~6/10	0.19	27	2~8	6/80~6/20	0.15	
	7~8	5	2~3	7/30~8/20	0.25	5	3~7	7/70~8/30	0.15	
	9~10	2	3~4	10/40~10/30	0.29	1	7	10/70	0.14	
大 田	1~2	150	1~10	1/100~2/10	0.04	26	1~9	1/90~1/30	0.02	[期間] '78.7~9 '79.6.23 ~7.20 '78年の[Ox]は 概合測定室の値、 '79年の[Ox]は UV法による [O₃]
	3~4	44	1~8	3/80~4/10	0.08	5	6~11	3/110~3/60	0.04	
	5~6	21	2~10	5/100~6/20	0.09	3	10~13	5/130~6/100	0.04	
	7~8	8	3~9	7/90~8/30	0.15	1	14	7/140	0.05	
	9~10	4	3~4	3/90~4/90	0.24	0	-	-	-	
	11~12	3	5	11/60~12/60	0.19	0	-	-	-	
立川 (78年) ・多摩 (79年)	1~2	116	1~14	1/140~2/10	0.03	76	1~6	1/60~2/10	0.05	[期間] '78.7~9 '79.6.23 ~7.20 '78年の (Ox)は立 川測定室 の値
	3~4	69	1~15	3/150~3/10	0.04	40	1~8	3/80~3/10	0.07	
	5~6	19	1~14	5/150~5/10	0.06	16	5~11	6/110~5/50	0.07	
	7~8	7	8~14	7/140~7/80	0.06	8	7~12	7/120~7/70	0.08	
	9~10	4	4~12	9/120~9/40	0.10	4	9~14	9/140~10/90	0.08	
	11~12	2	6~11	11/110~11/60	0.13	1	15	11/150	0.07	
	13~14	2	6~14	13/140~13/60	0.13	3	13~15	14/150~13/30	0.08	
	15~16	0	-	-	-	1	15	16/150	0.11	

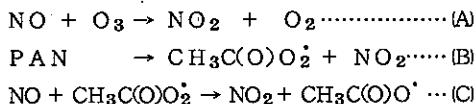
注) [Ox] : 1時間積算値、[PAN] : 1時間に3回の瞬間測定値の平均値

測定値と同じものとして扱うことができる²⁴⁾。それ故、環境での〔PAN〕/〔Ox〕比は反応系の空間を考慮すれば、チャンバー実験での〔PAN〕max/〔O₃〕max比と比較することが可能である。

以下各調査地点の結果について検討した。

ア 公害研究所（東京都千代田区有楽町）

常時PAN濃度の測定を行っているので、'78年、'79年とも6月から9月のデータを用いたが、最高濃度は両年ともに10 ppbであった。'73年には31 ppb（瞬間値）の報告⁴⁾がある。OxとPANの濃度の関係では、Oxが0.1 ppmを越えた日がなく、'73年と同じ条件では実験式の比較はできなかった。〔PAN〕/〔Ox〕比の大小を比較することは両者が低濃度の場合測定上の問題からあまり意味がないが、最高濃度のPANが出現した時（'78年7月6日〔PAN〕：10 ppb,〔Ox〕：3 pphm）には、この比率は20%を越えている。チャンバー実験から得た等比率線では、このような高い比率は現われていない。この値は本来の値が新しい汚染質（特にNO）の供給によって変化したものと考えることができる。即ち変化する要因はO₃とPANがNOと反応する速度が異なるためである。



(A),(C)を比較すると速度定数は $k_A = 2.75 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ²⁵⁾, $k_C = 4.0 \times 10^8 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ¹⁵⁾と(C)の方が100倍も大きい。NO₂が存在する場合は(B)の平衡は左に片寄っており、CH₃C(O)O₂濃度は〔PAN〕/〔NO₂〕×1.3×10⁻⁶(ppm)で表わされるから、O₃の濃度に比べて非常に低い。従って(A)に比べて(C)の反応は無視できることがわかる。

'78年9月4日の14時のデータは〔Ox〕：4 pphm,〔NO〕：1 pphm,〔NO₂〕：9 pphm,〔PAN〕：10 ppbである。道路から徐々に系に流入したNOはO₃によりすばやくNO₂に酸化されるので、〔NO〕/〔NO₂〕比は小さく保たれる。それ故、PANの減少は少ないが、O₃はNO₂の生成量だけ減少する。その時存在するNO₂量は、減少したO₃量と当量であると仮定すると、NOが流入しなかった場合のO₃濃度は4 pphm + 9 pphm = 13 pphmと見積ることができる。この時

の〔PAN〕/〔O₃〕比は8%となり、チャンバー実験の範囲におさまる。

Pate¹⁵⁾によってNOはSO₂,CO,NO₂よりPANとの反応速度定数が大きい汚染質であることが指摘されている。その他の消滅機構としてはGarlandとPenkett²⁶⁾がPANの雑草・土壌・水などへの吸着を報告しているが、その沈降速度はせいぜい0.25 cm・s⁻¹程度であって、昼間の大気混合層の高さを1000 mとした場合の半減期は77時間となり、CoxとRoffeyがNOとの反応から見積った2.7時間¹⁴⁾に比べてはるかに小さい。

イ 大田（東京都大田区本羽田）

測定したPANの最高濃度は'78年9 ppb, '79年7 ppbであった。'79年はO₃をDASIBI測定器で測定したので、O₃が0.1 ppmを越えた6月25日、7月6日の〔PAN〕,〔O₃〕の関係式は

$$\begin{aligned} [\text{PAN}] &= 0.047[\text{O}_3] - 1.25 (\text{ppb}) \\ (r &= 0.61, n = 15) \end{aligned}$$

が得られた。データ数は少ないが〔PAN〕/〔O₃〕は4%程度と低かった。'78年はOxの測定はせず表4には測定地の北1.5 kmの糀谷測定室のOx値を使用している。前述の2日について汚染質の測定値の比較をしたところ、8~16時では糀谷の方が〔NO〕が高く、〔NO₂〕が低い。ため調査地点と同等に扱うことはできないと考え、'78年のOxは参考値とした。'78年の〔PAN〕/〔Ox〕が高比率の時の状況はアで考察した状況と同じであると考えられる。

ウ 立川（東京都立川市柴崎町）

測定したPANの最高濃度は13 ppbであった。Ox濃度は測定地の東方約1 kmの立川総合測定室のデータを使用した。NO,NO₂濃度と2点の立地条件から考えると、イで扱った大田と糀谷ほどの問題はないと思われる。〔Ox〕と〔PAN〕の関係では、高濃度Oxの時に低濃度PANが多くあり、Lonneman⁶⁾の観察と一致する。またNMHC濃度（直接法の値）は昼間で50 pphm程度であり等比率線から予想される低比率が表われている。

エ 多摩（東京都多摩市愛宕）

測定したPANの最高濃度は16 ppbであった。〔Ox〕と〔PAN〕の関係では、Oxが0.1 ppm

を越えた日について〔PAN〕対〔O₃〕プロットをした(図5)。関係式として、〔PAN〕=0.094〔O₃〕-1.52(ppb) (n=25, r=0.88)を得た。〔PAN〕/〔O₃〕比はほぼ7~8%であり、'73年の報告⁴⁾と比較すると、公害研究所(高汚染地)と立正高校(中程度汚染地)の中間にある。

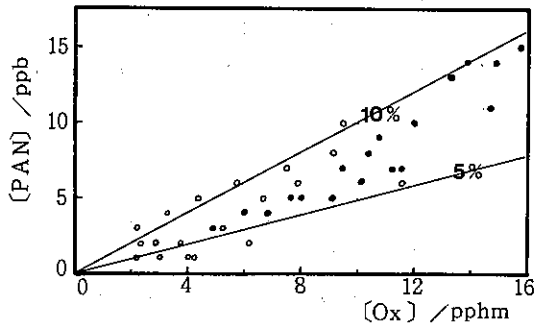


図5 多摩における〔PAN〕vs.〔Ox〕プロット
(・印はOxが0.1ppmをこえた日のプロット)

5 ま と め

PANとO₃の生成量比に着目して、チャンバー実験と環境大気中での光化学反応の対応を試みた。その結果、環境中で得た〔PAN〕/〔O₃〕比は大部分がチャンバー実験で得た値の範囲にあり、残りはNOの流入を考慮することによってその範囲に入ることを明らかにした。更に、〔PAN〕/〔O₃〕比の低い地域では〔NMHC〕が低く、チャンバー実験結果より得た等比率線から予想される結果と対応することを明らかにした。

おわりに、野外調査の際大変お世話になった大田高等職業訓練校および多摩公害事務所の職員の方に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Spicer, C.W., D.F. Miller: Nitrogen Balance in Smog Chamber Studies, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 26, 45, (1976).
- 2) Akimoto, H. et al.: Photooxidation of the Propylene-NO_x-Air System Studied by Long-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 14, 172, (1980).
- 3) Spicer, C.W.: Photochemical Atmospheric Pollutants from Nitrogen Oxides, *Atmos. Environ.*, 11, 1089, (1977).
- 4) 泉川碩雄ほか: 窒素酸化物、炭化水素とPANの関係、東京スモッグ生成機序・植物被害に関する調査研究報告 p323 (1974), 東京都公害研究所.
- 5) Nieboer, H., J. van Ham: Peroxyacetyl Nitrate (PAN) in Relation to Ozone and some Meteorological Parameters at Delft in the Netherlands, *Atmos. Environ.*, 10, 115, (1976).
- 6) Lonneman, W.A. et al.: PAN and Oxidant Measurement in Ambient Atmospheres, *Environ. Sci. Technol.*, 10, 374, (1976).
- 7) Pitts, Jr., J.N., R.L. Metcalf (ed.): Advances in Environmental Science and Technology, John Wiley & Sons, Vol. 1, pl 19, (1969).
- 8) Hanst, P.L.: Mechanism of Peroxyacetyl Nitrate Formation, *J. Air Poll. Control Assoc.*, 21, 269, (1971).
- 9) Louw, R. et al.: Nitrogen Trioxide: Key Intermediate in the Chemistry of Polluted Air, *ibid.*, 23, 716, (1973).
- 10) Harcourt, R.D., D.P. Kelly: Valence Formulas for C₂H₅NO₅-PAN?, *Environ. Sci. Technol.*, 8, 675, (1974).
- 11) Varetto, E.L., G.C. Pimentel: The Infrared Spectrum of ¹⁵N-labeled Peroxyacetyl nitrate (PAN) in an Oxygen Matrix, *Spectrochim. Acta*, 30A, 1069, (1974).
- 12) Cox, R.A. et al.: Photolysis of Nitrous Acid in the Presence of Acetaldehyde, *J. Chem. Soc. Trans. Faraday I*, 72, 2061, (1976).
- 13) Heuss, J.M., W.A. Glasson: Hydrocarbon Reactivity and Eye Irritation, *Environ. Sci. Technol.*, 2, 1109, (1968).
- 14) Cox, R.A., M.J. Roffey: Thermal Decomposition of Peroxyacetyl nitrate in the Presence of Nitric Oxide, *ibid.*, 11, 900, (1977).

- 15) Pate, C. T. *et al.*: Rate Constants for the Gas Phase Reaction of Peroxyacetyl Nitrate with Selected Atmospheric Constituents, *J. Environ. Sci. Health - ENVIRON. SCI. ENG.*, A11(1), 19, (1976).
- 16) Hendry, D. G., R. A. Kenley: Generation of Peroxy Radicals from Perox Nitrates (RO_2NO_2). Decomposition of Peroxyacetyl Nitrate, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 3198, (1977).
- 17) Ohkubo, K., H. Sato: An INDO-MO Study of Peroxyacetyl Nitrate Formation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 1525, (1979).
- 18) Harst, P. L., B. W. Gay, Jr.: Photochemical Reaction Among Formaldehyde, Chlorine, and Nitrogen Dioxide in Air, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 1105, (1977).
- 19) Carter, W. P. L. *et al.*: Smog Chamber Studies of Temperature Effects in Photochemical Smog, *ibid.*, 13, 1095, (1979).
- 20) 早福正孝ほか: 市街化地域における環境大気的光化学実験(第1報), 公害研究所報告(大気編), p41, (1978)東京都公害研究所.
- 21) 石井康一郎ほか: 市街化地域における環境大気的光化学実験(第2報), 公害研究所年報, p43, (1980), 東京都公害研究所.
- 22) 栗田恵子ほか: 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).
- 23) Akimoto, H. *et al.*: Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide—Dry Air System, *Environ. Sci. Technol.*, 13, 53, (1979).
- 24) 光化学オキシダント等測定方法に関する試験研究報告書, 環境庁大気保全局(1976).
- 25) Wu, C. H., H. Niki: Methodes for Measuring NO_2 Photodissociation Rate. Application to Smog Chamber Studies, *Environ. Sci. Technol.*, 9, 46, (1975).
- 26) Garland, J. A., S. A. Penkett: Absorption of Peroxy Acetyl Nitrate and Ozone by Natural Surfaces, *Atmos. Environ.*, 10, 1122, (1976).