

# 光化学反応系への一次汚染物質添加実験と 反応モデルの適応性

宇田川 満 早福正孝 石黒辰吉

## 1 はじめに

光化学オキシダント(Ox)生成反応は、夜半から早朝にかけて形成される初期気塊への日照と共に始まり、海風の進入とともに反応を進めながら内陸部に移流するケースが多いことは、筆者らがすでに報告した<sup>1)</sup>

この移流過程において、発生源からの一次汚染物質、主として窒素酸化物(NOx)、非メタン炭化水素(NMHC)の反応系への流入も初期の一次汚染物質濃度と同様にOx最高濃度(Oxmax)およびOxmax到達時刻(T(Ox)max)に影響を与えるはずである。反応系への一次汚染物質の流入によるOxmax、T(Ox)mへの影響は流入量、流入時刻、汚染物質の濃度比、いかえると、海風の進入時刻、海風の強さ、移流コース、移流コースの発生源の形態等によって異なることが予測される。

そこで、これらの現象を考慮したきめ細かい光化学反応拡散モデルの検討の一環として、スモッグチャンバーを用いて光化学反応系への一次汚染物質(NO, NO2, NMHC)の添加実験を行い、さらにこの結果について既存の光化学反応モデルとの適合性について検討を加えたので報告する。

## 2 実験方法

### (1) 反応容器

当所のスモッグチャンバーの仕様については、既に報告した環境大気照射実験<sup>2), 3)</sup>の場合と同様に低濃度領域の実験を行うため、チャンバーの内壁の汚れ等の影響を無くすため、テフロン製のボックスをチャンパー内にセットし反応容器とした。テフロンボックスの仕様は次のとおりである。

テフロン膜の厚さ：50 μm

ボックスの大きさ：L<sub>2300</sub>mm × W<sub>700</sub> × H<sub>960</sub>mm

ボックスの容 積：1.5 m<sup>3</sup>

攪拌装置：テフロンコーティングした鉄製攪拌器を装着

### (2) 光源

紫外線強度の変化は162本の紫外線ランプを1/6ずつ手動で切り換えて行った。各ランプ割合とNO<sub>2</sub>の光分解速度定数(K<sub>1</sub>)との関係は図1に示すとおりである。

この紫外線強度の1/6ずつを時間とともに増減するパターンを図2に示す。これは6時を日の出、18時を日没とした日照時間12時間とした紫外線強度の日周変化パターンである。

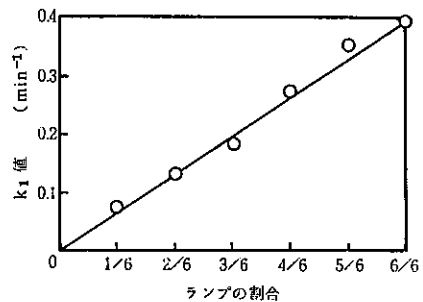


図1 ランプの割合とK<sub>1</sub>値の関係

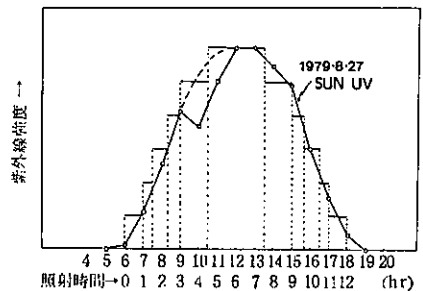


図2 紫外線強度の時間的変化(スモッグチャンパーと野外)

(3) 初期条件

照射実験の初期条件は変動要因を少なくするため、NO, NO<sub>2</sub>, NMHCの濃度を一定とした。

NO, NO<sub>2</sub>は既知濃度のボンベガスを1.5 m<sup>3</sup>の清浄空気が満たされているチャンパー内にそれぞれの濃度が0.05 ppmになる計算量を注入器を用いて注入した。NMHCは野外の炭化水素組成調査結果を参考にして作成した表1に示す濃度組成の18種混合ガスを、チャンパー内のNMHCとNO<sub>x</sub>濃度比がNMHC/NO<sub>x</sub> = 11になるような計算量を注入した。

(4) 反応系への一次汚染物質の添加方法

添加ガスは初期条件設定時に使用したボンベガスをを用いた。NO<sub>x</sub>の添加量は初期の場合と同様にチャンパー内のNO<sub>x</sub>濃度が0.10 ppmになる計算量を添加した。ただしNO, NO<sub>2</sub>の比率は発生源から排出されるガスを想定して9:1とした。NMHCについては都心部の日中の平均的なNMHCとNO<sub>x</sub>の濃度比にあわせてNMHC/NO<sub>x</sub> = 12とした。なお添加量の算出に当たっては濃度測定に使用したガス量を補正した。

表1 18種混合炭化水素濃度

A ボンベ		B ボンベ	
ガス名	濃度 ppmc	ガス名	濃度 ppmc
ACETYLENE	5.17	ETHYL BENZENE	16.8
ISO-BUTANE	10.1	O-XYLENE	21.4
LSO-PENTANE	13.2	TOLUENE	97.8
ETHANE	9.89	N-HEXANE	8.46
ETHYLENE	19.2	N-HEPTANE	4.47
CIS-2-BUTENE	2.05	BENZENE	21.0
TRANS-2-BUTENE	2.09	M-XYLENE	25.3
N-PENTANE	13.1	NITROGEN	BALANCE
N-BUTANE	15.2		
PROPANE	47.7		
PROPYLENE	4.97		
NITROGEN	BALANCE		

○ 18種混合炭化水素 (Aボンベ, Bボンベ等量混合)

3 測定方法

測定方法については、市街地域における環境大気的光化学反応実験第1報<sup>2)</sup>、第2報<sup>3)</sup>、に述べてあるので、概略のみをまとめる。

- NO, NO<sub>2</sub> : 化学発光法
- O<sub>3</sub> : 化学発光法
- NMHC, CH<sub>4</sub> : FID付炭化水素計(直接法)
- PAN : ECD付プロセスガスクロマトグラフ
- HC組成 : FID付ガスクロマトグラフ

4 結果と考察

(1) 光化学反応系への一次汚染物質添加実験

照射実験は、添加方法、添加時刻、添加量を可変にして行った。初期条件、添加条件および照射実験結果を表2に示す。この結果から次のことが判明した。

表2 チャンパー実験結果

NO	初期濃度 ppm			添加条件 時間後	O <sub>3</sub> max ppm	T(O <sub>3</sub> )max 分	添加量
	NO	NO <sub>2</sub>	NMHC ppmc				
1	0.050	0.050	1.00	×	0.367	420	1
2	0.050	0.050	1.10	3, 4, 5	0.486	450	1
3	0.055	0.045	1.00	4	0.486	480	1
4	0.053	0.047	0.98	4, 5, 6	0.507	510	1
5	0.052	0.048	1.20	4, 5, 6	0.481	450	1
6	0.052	0.048	1.10	4, 5, 6	0.450	450	1/2
7	0.055	0.045	1.00	4, 5, 6	0.548	510	2
8	0.052	0.048	1.03	5, 6, 7	0.476	520	1
9	0.052	0.048	1.12	6, 7, 8	0.434	555	1
10	0.052	0.053	1.18	6, 7, 8	0.388	540	1/2
11	0.055	0.045	1.10	6, 7, 8	0.486	570	2
12	0.050	0.050	1.10	7	0.408	570	1
13	0.050	0.050	1.10	7, 8, 9	0.367	600	1

NO<sub>4</sub>…光量一定

ア 一次汚染物質添加によるオゾン(O<sub>3</sub>)の減少量

NOの添加後瞬時にNO<sub>2</sub>に酸化されるためNO<sub>x</sub>計で濃度を測定することは不可能であるが計算値から0.09 ppmとなる量のNOを添加した場合、チャンパー内のO<sub>3</sub>濃度は約0.11 ppm減少する。

イ 添加方法による差

プロピレン-NO<sub>x</sub>系の予備実験で各汚染物質の添加量を1回で添加した場合と、3回に分割して時間ごとに添加した場合を比較すると、3回に分割した場合のO<sub>3</sub>maxがやや低くなる傾向がみられた。そこで本実験においても比較的早期の4時間後とやや遅い7時間後について1回の添加実験を行い、3回分割の場合と比較した。その結果図3-1にみられるように早期の場合は影響はないが、添加時刻が遅い場合は、紫外線量が減少しはじめるため、3回に分割した場合のO<sub>3</sub>maxは10%程低く押えられる(図3-2参照)。この結果から一次汚染物質の添加はできるだけ環境条件に近づけ、3分割で添加する方が良いものと思われる。

ウ 光量一定と光量変化との差異

光量変化の影響については、筆者らがすでに詳しく報告<sup>4)</sup>しており、環境大気について数例の比較がなされているが、初期のNMHC/NO<sub>x</sub>濃度比、NO/NO<sub>2</sub>濃度比等によっても影響されるため量的な関係は見い

出しにくい、環境大気の照射実験結果では光量を変化させた場合の $O_3max$ が低くなる傾向がみられた。18種混合- $NO_x$ 系の照射実験でも環境大気ほどではないが同様の傾向が認められた。

エ 添加時刻の影響

添加時刻の $O_3max$ 値に対する影響については図4-1, から明らかなように、反応開始3~5時間後、4~6時間後、5~7時間後の添加実験結果では $O_3max$ に差はなく、 $T(O_3)max$ に差がみられる程度である。このように比較的反応初期に一次汚染物質を反応系に添加した場合はポテンシャル上昇の方向に働く。 $O_3max$ の増加量については、初期と同程度の一次汚染物質の添加で、30%程度増加する。一方図4-2でみられるように反応開始6~8時間後、7~9時間後に添加する場合は、紫外線量の変化の影響を受けて、 $O_3max$ に異なった結果が得られる。6~8時間後の場合はまだポテンシャル上昇の方に働き、 $O_3max$ を18%程度上昇させているが、7~9時間後の添加では $O_3max$ は無添加の場合と同じであり、これ以降の添加ではポテンシャルの上昇より抑制の方向に働くものと思われる。このことから、海風の進入時刻は $Oxmax$ にかなり大きな影響を与えることが推察される。上記の実験をフィールドの時間帯に置き換えると、午前中に海風が進入する場合には反応系への一次汚染物質の流入は $Oxmax$ を上昇させることになるが、午後には海風が進入するような場合には、一次汚染物質の流入による $Oxmax$ への影響は小さいものと思われる。なお $T(O_3)max$ は添加時刻の遅れに平行して遅くなっている。

オ 添加量の影響

添加量の変化による $O_3max$ への影響については図5-1, 図5-2に示す。比較的早期の4~6時間後の場合と、やや遅い6~8時の場合について、通常の添加量の2倍および1/2の添加を行って比較検討をした。その結果によると早期の場合、添加量を2倍にすると $O_3max$ は約14%上昇する。また遅い時期の添加でも12%の上昇がみられている。一方添加量を1/2にした場合では、早期の場合は影響力は小さくわずか6%の減少にすぎないのに対し、遅い時期では11%の減少がみられる。この結果から、実際の環境大気において、反応系への一次汚染物質の $Oxmax$ に対する量的な影響力について論ずることは、一次汚染物質の流入量が明確にならないかぎり不可能である。しかし、一定の濃度範

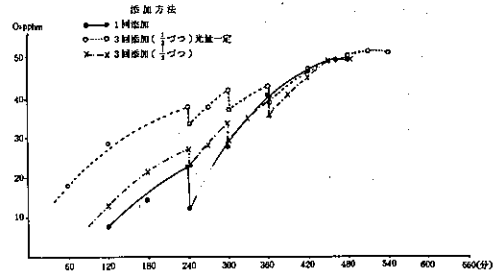


図3-1 添加方法の影響(4,5,6時間後)

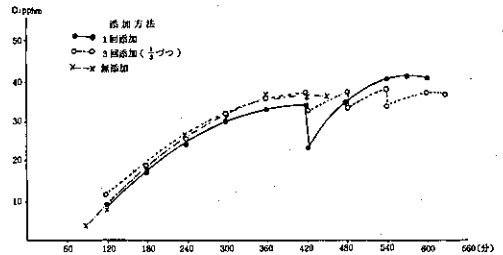


図3-2 添加方法の影響(7,8,9時間後)

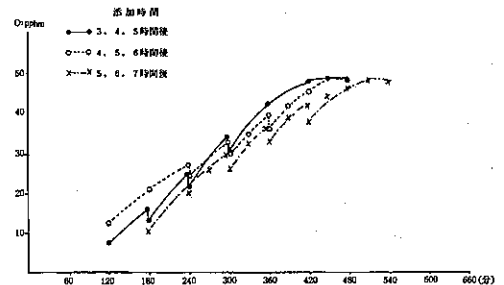


図4-1 添加時間の影響

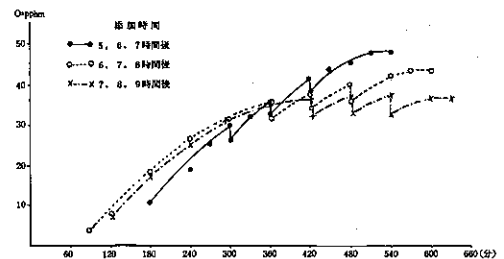


図4-2 添加時間の影響

図内においては、光化学反応系への一次汚染物質の流入量は初期気塊の場合ほどではないが、 $O_3max$ に對しダイレクトに影響を与えるものと推察される。

以上光化学反応系への一次汚染物質の添加による $O_3max$ への影響力は比較的大きいことがチャンバー実験で明らかとなった。これらの現象を光化学反応モデルによって検証しうるかについて以下に検討する。

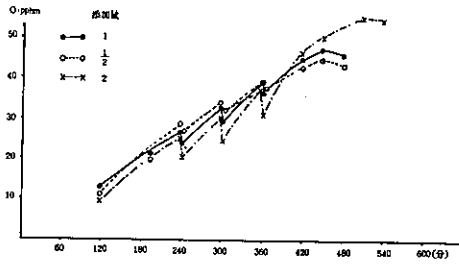


図5-1 一次汚染物質添加量の変化(4, 5, 6時間後)

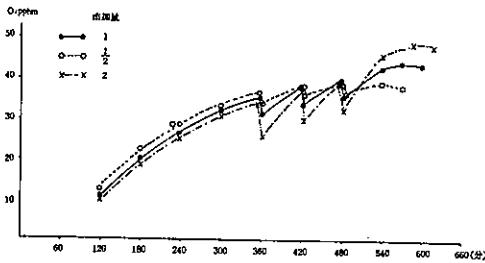


図5-2 一次汚染物質添加量の変化(6, 7, 8時間後)

(2) 光化学反応モデルの検討

精度の高い予測モデルの開発に際しては、必要不可欠な要素として、精度の高い光化学反応モデルが必要である。そこで、既存のモデルを前述の実験結果に適合するように改良し、実用に耐えうる光化学反応モデルについて検討する。

ア 環境大気照射実験結果の再現

筆者らがすでに報告<sup>2)</sup>した、環境大気の照射実験結果について、既存の光化学反応モデル(秋元モデル<sup>5)</sup>、池田簡略モデル<sup>6)</sup>、EKMAモデル<sup>7)</sup>、ヒューストンモデル<sup>8)</sup>)を用いて、実測値と計算値の比較を行った結果、図6に示すようにEKMAモデルがかなり良く一

致することが確認された。

このEKMAモデルは、米国EPAが光化学大気汚染の防止手法として開発したモデルであり、表3に示すとおり、反応化学種32、反応ステップ76と非常に複雑な反応機構を有するモデルである。

環境大気の照射実験は、環境大気そのものをチャンバーに導入するため、初期条件が常に変動する。したがって、 $O_3max$ はかなりバラツキが大きくなるが、70回の実験結果についてすべて計算を行ってみた。なお計算方法は次のとおりである。

解法: GEAR法による。

$K_1$  値: 最大 $0.3min^{-1}$ とし光強度に応じて変化させる。

炭化水素の反応性: (EKMAモデルではプロピレン(PROP)とブタン(BUT)の2種類の炭化水素で代表させるので、NMHC測定値より反応性を考慮して2成分の濃度を設定した。)

$$PROP (ppm) = NMHC (ppmC) \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2}$$

$$BUT (ppm) = NMHC (ppmC) \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{4}$$

この結果は先に述べたようになんかよく一致している。しいていえば、①若干 $O_3max$ を過小評価する例が多い。② $O_3$ 濃度の立ち上がりがやゝ速い、③ $NO_2$ の減少速度が速い、等の傾向がみられる。

以上の結果からEKMAモデルを取り上げて検討を加える。

イ 一次汚染物質流入実験結果の再現

上記EKMAモデルを用いて、18種混合HC- $NO_x$ 系の一次汚染物質添加実験に適用したところ、一次汚染物質の添加後の $O_3$ 濃度の上昇について追従せず結果的には $O_3max$ を過小評価することが判明した。

そこで、一次汚染物質添加実験結果に対しての整合性をより高くするため、反応速度定数について、すべての一次汚染物質添加実験結果を用いて検討を加えた。変更内容は次のとおりである。

(ア)  $NO_2 + HO_2 \rightarrow NO + OH$ の反応速度定数はヒューストンスタディのモデルでも用いられている $1.2 \times 10^4$ が現在定説化されつつある。しかし、この $1.2 \times 10^4$ を用いると、 $O_3$ の立ち上がりが早く、 $O_3max$ についても著しく過大評価される。したがって

表3 EKMAモデル反応メカニズム

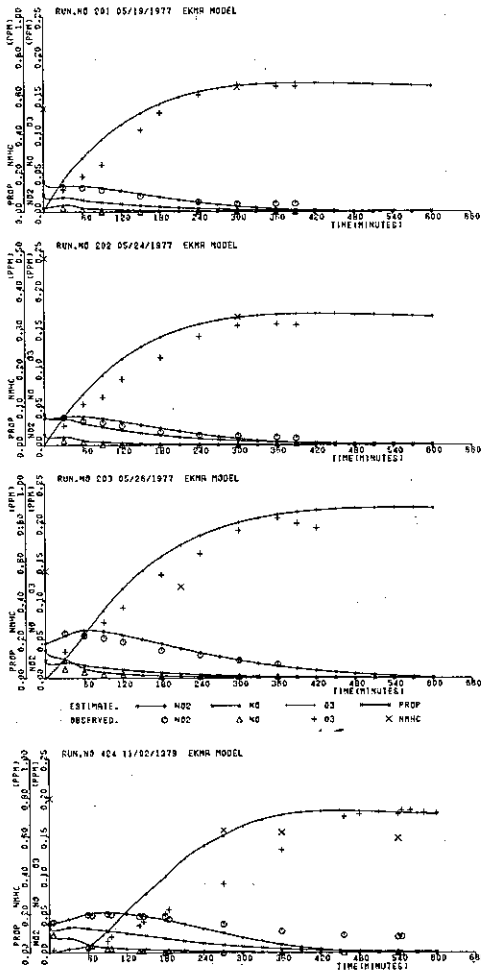


図6 EKMAモデル (環境大気照射実験)

Symbol	Definition
$k_{\text{vary}}$	Diurnal 1-hour average photolytic rate constant
PROP	$C_2H_4$
BUT	$n-C_4H_{10}$
ADD	$CH_3CH(OH)CH_2OO$
X	$CH_3CH(OH)CH_2O$
$MeO_2$	$CH_3O_2$
$C_2O_2$	$CH_2CH_2O_2$
$C_3O_2$	$CH_3CH_2CH_2O_2$
$C_4O_2$	$CH_3CH_2CH_2CH_2O_2$
$SeO_2$	$CH_3CH(O_2)CH_2CH_3$
ALD2	$CH_3CHO$
ALD3	$CH_3CH_2CHO$
ALD4	$CH_3CH_2CH_2CHO$
$C_2O_3$	$CH_3CO_2$
$C_3O_3$	$CH_3CH_2CO_2$
$C_4O_3$	$CH_3CH_2CH_2CO_2$

NO	Reaction	Rate Constant *
1	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O(^1P)$	$k_{\text{vary}}$
2	$O(^1P) + O_3 + M \rightarrow O_2 + M$	$2.0 \times 10^{-15} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$
3	$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$	25.0
4	$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	0.045
5	$NO_2 + O(^1P) \rightarrow NO + O_2$	$1.3 \times 10^4$
6	$NO_2 + NO \rightarrow 2NO_2$	$1.3 \times 10^4$
7	$NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2O_4$	$5.6 \times 10^3$
8	$N_2O_4 \rightarrow NO_2 + NO_2$	$22.0 \text{ min}^{-1}$
9	$N_2O_4 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$	$2.5 \times 10^{-6}$
10	$NO + NO_2 + H_2O \rightarrow 2HONO$	$1.0 \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$
11	$2HONO \rightarrow NO + NO_2 + H_2O$	$1.0 \times 10^{-3}$
12	$HONO + hv \rightarrow OH + NO$	$k_{\text{vary}}$
13	$OH + NO_2 \rightarrow^M HNO_3$	$8.0 \times 10^3$
14	$OH + NO \rightarrow^M HONO$	$3.0 \times 10^3$
15	$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$	$1.2 \times 10^3$
16	$HO_2 + HO_2 \rightarrow HOOH + O_2$	$8.4 \times 10^3$
17	$HOOH + hv \rightarrow 2OH$	$k_{\text{vary}}$
18	$O_3 + hv \rightarrow O(^1D)$	$k_{\text{vary}}$
19	$O_3 + hv \rightarrow O(^1P)$	$k_{\text{vary}}$
20	$O(^1D) + M \rightarrow O(^1P) + M$	$8.7 \times 10^4$
21	$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	$5.1 \times 10^5$
22	$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	84.0
23	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + 2O_2$	2.4
24	PROP + OH $\rightarrow$ ADD	$2.5 \times 10^4$
25	ADD + NO $\rightarrow$ X + NO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^3$
26	ADD + ADD $\rightarrow$ 2X	$1.2 \times 10^4$
27	ADD + MeO <sub>2</sub> $\rightarrow$ X + MeO	$1.0 \times 10^3$
28	ADD + C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $\rightarrow$ X + C <sub>2</sub> O	$1.0 \times 10^3$
29	ADD + C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> $\rightarrow$ X + C <sub>3</sub> O	$1.0 \times 10^3$
30	ADD + C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> $\rightarrow$ X + C <sub>4</sub> O	$1.0 \times 10^{-1}$
31	ADD + SeO <sub>2</sub> $\rightarrow$ X + SeO	$1.0 \times 10^3$
32	X - HCHO + ALD2 + HO <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$
33	PROP + O <sub>3</sub> $\rightarrow$ OH + HO <sub>2</sub> + ALD2	$8.0 \times 10^{-3}$
34	PROP + O <sub>3</sub> $\rightarrow$ OH + C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HCHO	$8.0 \times 10^{-3}$
35	BUT + OH $\rightarrow$ SeO <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^3$
36	BUT + OH $\rightarrow$ C <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	$1.8 \times 10^3$
37	NO + C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> $\rightarrow$ NO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> O	$1.8 \times 10^3$
38	NO + SeO <sub>2</sub> $\rightarrow$ NO <sub>2</sub> + SeO	$1.8 \times 10^3$
39	NO + C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> $\rightarrow$ NO <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> O	$1.8 \times 10^3$
40	NO + C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> $\rightarrow$ NO <sub>2</sub> + C <sub>4</sub> O	$1.8 \times 10^3$
41	NO + MeO <sub>2</sub> $\rightarrow$ NO <sub>2</sub> + MeO	$1.8 \times 10^3$
42	C <sub>2</sub> O $\rightarrow$ HCHO + C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$7.5 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$
43	SeO $\rightarrow$ ALD2 + C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$
44	C <sub>2</sub> O $\rightarrow$ HCHO + C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$8.0 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$
45	C <sub>3</sub> O $\rightarrow$ HCHO + MeO <sub>2</sub>	$4.0 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$
46	C <sub>4</sub> O + O <sub>3</sub> $\rightarrow$ ALD4 + HO <sub>2</sub>	0.7
47	SeO + O <sub>3</sub> $\rightarrow$ MEK + HO <sub>2</sub>	1.4
48	C <sub>2</sub> O + O <sub>3</sub> $\rightarrow$ ALD3 + HO <sub>2</sub>	0.5
49	C <sub>3</sub> O + O <sub>3</sub> $\rightarrow$ ALD2 + HO <sub>2</sub>	0.4
50	MeO + O <sub>3</sub> $\rightarrow$ HCHO + HO <sub>2</sub>	0.4
51	HCHO + hv $\rightarrow$ Stable Products	$k_{\text{vary}}$
52	HCHO + hv $\rightarrow$ 2HO <sub>2</sub>	$k_{\text{vary}}$
53	HCHO + OH $\rightarrow$ HO <sub>2</sub>	$1.5 \times 10^4$
54	ALD2 + hv $\rightarrow$ Stable Products	$k_{\text{vary}}$
55	ALD2 + hv $\rightarrow$ MeO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$k_{\text{vary}}$
56	ALD2 + OH $\rightarrow$ C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$1.5 \times 10^4$
57	ALD3 + hv $\rightarrow$ Stable Products	$6.0 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$
58	ALD3 + hv $\rightarrow$ C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
59	ALD3 + OH $\rightarrow$ C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^4$
60	ALD4 + hv $\rightarrow$ Stable Products	$6.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
61	ALD4 + hv $\rightarrow$ C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	$1.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
62	ALD4 + OH $\rightarrow$ C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^4$
63	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NO $\rightarrow$ C <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>	$8.0 \times 10^2$
64	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO $\rightarrow$ C <sub>3</sub> O + NO <sub>2</sub>	$8.0 \times 10^2$
65	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + NO $\rightarrow$ MeO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$8.0 \times 10^2$
66	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> $\rightarrow$ PAN	$1.0 \times 10^2$
67	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> $\rightarrow$ PAN	$1.0 \times 10^2$
68	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> $\rightarrow$ PAN	$1.0 \times 10^2$
69	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> $\rightarrow$ Stable Products	$4.0 \times 10^3$
70	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> $\rightarrow$ Stable Products	$4.0 \times 10^3$
71	SeO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> $\rightarrow$ Stable Products, C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$4.0 \times 10^3$
72	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> $\rightarrow$ Stable Products	$4.0 \times 10^3$
73	MeO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> $\rightarrow$ Stable Products	$4.0 \times 10^3$
74	C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> $\rightarrow$ Stable Products	$4.0 \times 10^3$
75	C <sub>4</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> $\rightarrow$ Stable Products	$4.0 \times 10^3$
76	C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> $\rightarrow$ Stable Products	$4.0 \times 10^3$

\* Units of  $\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}$  unless otherwise indicated

ここでは、 $1.2 \times 10^4$  に近づけると共に流入実験結果に良く整合する  $3.0 \times 10^3$  を用いた。

(f) NO<sub>2</sub>4式・PROP + OH → ADDの反応速度定数  $2.5 \times 10^4$  について、全体の反応を若干早くするため、ヒューストンスタディで用いられている、 $3.0 \times 10^4$  を採用した。

(g) NO<sub>66</sub>式・C<sub>4</sub>O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> → PAN, NO<sub>67</sub>式・C<sub>3</sub>O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> → PAN, NO<sub>68</sub>式・C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NO<sub>2</sub> → PANの反応速度定数は、モデルによってかなり異なる値が用いられている。ここではNO<sub>2</sub>の消費反応を抑制して、O<sub>3</sub>濃度を修正させるために、 $3 \times 10$ に設定した。

以上速度定数を変更して、反応系への一次汚染物質添加実験について計算結果と実測結果との比較の例を図7に示す。NO<sub>2</sub>についてはまだ問題点が多いがO<sub>3</sub>についてはかなり精度よく再現されており、実際の光化学大気汚染のシミュレーションにも十分使用でき得るものと思われる。

#### ウ モデルの簡略化

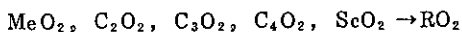
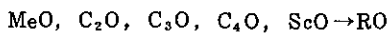
若干の反応速度定数の改良によって、実用に耐え得る精度が得られたが先に述べたように成分、反応式とも非常に多く複雑なモデルである。実際に利用するに当たってはある程度簡略化する必要がある。このEKMAモデルについて、池田<sup>9)</sup>らは環境庁の移動チャンパーの実験結果を用いて簡略化を試みている。ここでは18種混合HC-NO<sub>x</sub>系の一次汚染物質添加実験結果を用いて簡略化を試みた。

#### (ア) 感度解析による素反応式の削除

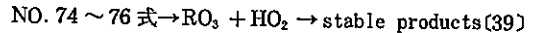
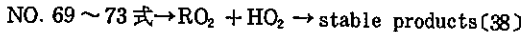
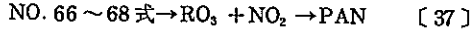
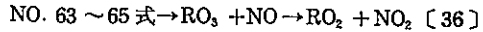
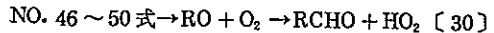
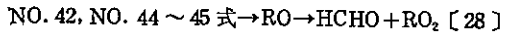
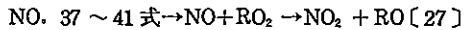
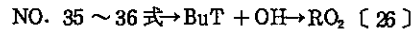
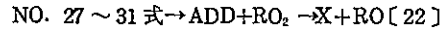
感度解析結果から長時間の反応の場合にのみ影響力をもつNO<sub>17</sub>～NO<sub>21</sub>式を削除する。したがってHOOH, O(D)が削除されるが、NO<sub>16</sub>(表3参照)については削除するとHO<sub>2</sub>が高くなるために削除しない。したがってHOOHは系に残されたままである。さらに影響力の小さいNO<sub>18</sub>, 19, 52式も削除した。

#### (イ) 反応成分の集約化

分子構造から同類成分を集約する。集約は次のとおりである。



したがって反応式は次のように集約できる。



さらにALD<sub>2</sub>, ALD<sub>3</sub>, ALD<sub>4</sub> → RCHOとし、NO<sub>57</sub>～62式をALD<sub>2</sub>の反応式(〔33〕～〔35〕)に代表させる。(注)(〔〕内の数は簡略モデルの式番号)

以上の手法で簡略化したモデルを表4に示す。このモデルの28式の反応速度定数は実験結果を考慮して $1.0 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$ とした。このモデルを用いて計算した結果を図8に示す。図7と図8の比較からわかるように、初期のO<sub>3</sub>の立ち上がりが若干遅れる程度の差でO<sub>3</sub>max, T(O<sub>3</sub>)maxはほとんど差がない。したがって、この簡略モデルは十分実用に耐え得る精度を有しているものと判断される。

## 5 ま と め

夜半から早朝にかけて形成される初期気塊が日射を受け光化学反応を進めながら都市部を通過する際に反応系に一次汚染物質が添加された場合、O<sub>x</sub>maxにどのように影響を与えるか、また汚染エリアすなわちT(O<sub>x</sub>)maxにどのような影響を与えるかをチャンパーを用いて実験的に求めた。その結果、比較的早い時間帯に海風が進入する場合は、移流過程で反応系に流入する一次汚染物質は明らかにO<sub>x</sub>生成ポテンシャルを増加させることが判明した。光化学スモッグ予測モデル等を検討する場合、精度よくシミュレートする光化学反応モデルが必要となる。EPAで開発された反応モデルを若干改良することによって、一次汚染物質の反応系への流入によるO<sub>x</sub>maxの変化を精度良く再現できるEKMA簡略モデルが得られたので、今後、このモデルと拡散モデルとを組合せた光化学反応拡散モデルについて検討を行う。

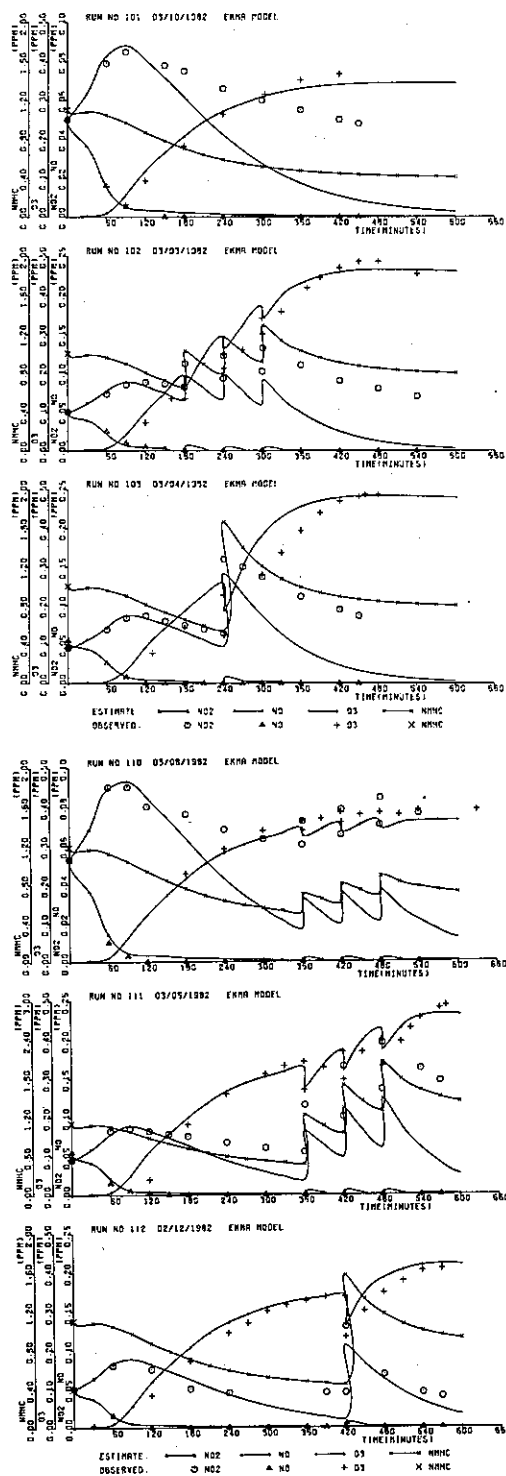


図7 EKMA改良モデル(一次汚染物質流入実験)

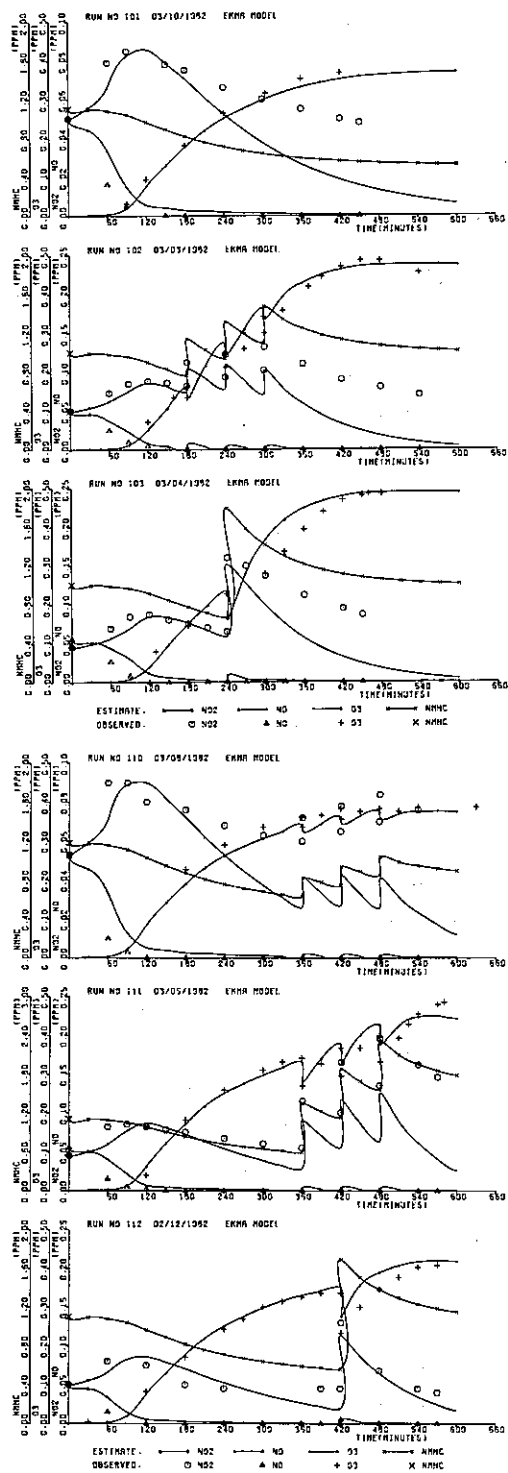


図8 EKMA簡略モデル(一次汚染物質流入実験)

表4 簡略モデル

参考文献

NO	Reaction	Rate constant
1	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	k vary
2	$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$\text{ppm}^{-2}\text{min}^{-1}$ $2.0 \times 10^{-5}$
3	$\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.5 \times 10^1$
4	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$4.5 \times 10^{-2}$
5	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1.3 \times 10^4$
6	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1.3 \times 10^4$
7	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$3.6 \times 10^3$
8	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$\text{min}^{-1}$ $2.2 \times 10$
9	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	$2.5 \times 10^{-6}$
10	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$	$\text{ppm}^{-2}\text{min}^{-1}$ $1.0 \times 10^{-9}$
11	$2\text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-3}$
12	$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	k vary
13	$\text{OH} + \text{NO}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{HNO}_3$	$8.0 \times 10^3$
14	$\text{OH} + \text{NO} (+\text{M}) \rightarrow \text{HONO}$	$3.0 \times 10^3$
15	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$3.0 \times 10^3$
16	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOOH} + \text{O}_2$	$8.4 \times 10^3$
17	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	$8.4 \times 10^1$
18	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	2.4
19	$\text{PROP} + \text{OH} \rightarrow \text{ADD}$	$2.5 \times 10^4$
20	$\text{ADD} + \text{NO} \rightarrow \text{X} + \text{NO}_2$	$1.0 \times 10^3$
21	$\text{ADD} + \text{ADD} \rightarrow 2\text{X}$	$1.2 \times 10^4$
22	$\text{ADD} + \text{RO}_2 \rightarrow \text{X} + \text{RO}$	$1.0 \times 10^3$
23	$\text{X} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{RCHO}$	$\text{min}^{-1}$ $1.0 \times 10^5$
24	$\text{PROP} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{RCHO}$	$8.0 \times 10^{-3}$
25	$\text{PROP} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{RO}_2 + \text{HCHO}$	$8.0 \times 10^{-3}$
26	$\text{BUT} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$1.8 \times 10^3$
27	$\text{NO} + \text{RO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}$	$1.8 \times 10^3$
28	$\text{RO} \rightarrow \text{HCHO} + \text{RO}_2$	$\text{min}^{-1}$ $1.0 \times 10^4$
29	$\text{RO} \rightarrow \text{RCHO} + \text{RO}_2$	$\text{min}^{-1}$ $1.5 \times 10^5$
30	$\text{RO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCHO} + \text{HO}_2$	0.4
31	$\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{stable product}$	k vary
32	$\text{HCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$	$1.5 \times 10^4$
33	$\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{stable product}$	$4.2 \times 10^{-6}$
34	$\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{RO}_2 + \text{HO}_2$	k vary
35	$\text{RCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{RO}_2$	$1.5 \times 10^4$
36	$\text{RO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{RO}_2 + \text{NO}_2$	$8.0 \times 10^2$
37	$\text{RO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	$3.0 \times 10^1$
38	$\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{stable product}$	$4.0 \times 10^3$
39	$\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{stable product}$	$4.0 \times 10^3$

\*Rate constant の unit は表示されていない  
ものは  $\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$

東京都公害研究所年報1983

- 1) 宇田川満ほか：光化学オキシダント高濃度汚染日の流跡線解析，東京都公害研究所年報1982年，東京都公害研究所。
- 2) 早福正孝ほか：市街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（大気編），P.41，昭和52年度，東京都公害研究所。
- 3) 石井康一郎ほか：市街地域における環境大気的光化学反応実験（第2報），東京都公害研究所年報，P.43，1980年，東京都公害研究所。
- 4) 早福正孝ほか：市街地域における環境大気的光化学反応実験（第3報）—紫外線強度を変化させた場合の比較—，東京都公害研究所年報，P.92，1981年，東京都公害研究所。
- 5) 光化学大気汚染予測システム設定調査報告書，環境庁大気保全部，1976，3。
- 6) 光化学大気汚染予測システム設定調査報告書，環境庁大気保全部，1978，3。
- 7) Whitten, G. Z. and H. Hogo : Users Manual for kinetics Model and Ozone Isopleth plotting package, EPA-600/8-78-014a, July (1978).
- 8) 1979年，日米光化学大気汚染対策会議資料
- 9) 池田有光ほか：大気中光化学反応機構のモデル化，「環境科学」研究報告集B128-R11-8 1982，3。