暗反応条件下でのペルオキシアセチル硝酸 (PAN) の熱分解による一酸化窒素およびプロペンの酸化促進に対する温度の影響——シミュレーションによる検討

岩本一星*, 森田久男^{†1}, 小坂 篤, 谷原 均, 三田和義, 大塚壮一, 坂本和彦

埼玉大学工学部応用化学科 〒338 浦和市下大久保255

^{†1}埼玉県衛生研究所 〒338 浦和市上大久保639-1

(Received : March 3, 1995 ; Accepted for publication : April 16, 1995)

12~35℃の範囲でPANの分解速度定数を実験的に決定するとともにその値を組み込んだ化学反応モデルに基づくシミュレーションを模擬大気条件で実施し、暗反応下においてもPANの分解に伴うNOの酸化がプロペン共存下ではOHラジカルを連鎖キャリアとする反応経路が加わることで促進されることおよびその酸化促進の程度は温度依存性の大きいPANの分解速度で支配されることが明らかとなった。

Key word: Simulation, Chemical reaction model, PAN, Thermal decomposition

1. はじめに

ペルオキシアセチル硝酸 (以下、PANと略記する) は、大気中に放出された窒素酸化物および炭化水素共存下太陽光照射によって光化学反応を含む一連の反応の結果生じる大気汚染現象、いわゆる光化学スモッグ中に含まれる代表的な二次生成物のひとつであり、光化学スモッグ特有の目の刺激の原因物質であるとともに植物への悪影響も指摘されている[1]。また、PANは夏季の日中には、40ppbレベルまで蓄積するとの測定例も報告されており[2]、それ自身熱分解によりペルオキシアセチルラジカルおよびNO₂を放出することから、ラジカル源ならびにNO₂の一時的リザーバーとして働く[3]ため、大気中の窒素酸化物の変換消滅過程において複雑な役割を担っている。

前報[4]では、PANの蓄積した夏季夕方自動車の排ガスの放出量が増加する条件下でPANの熱分解により生成するペルオキシラジカルと一酸化窒素 (NO) との反応からスタートする一連の反応により、OHラジカルが生成しプロペンのようなオレフィンの酸化を促進するとともにNOの酸化をも促進することを報告した。

本報では、前報[5]の化学反応モデルのシミュレーション法の応用として、実験的に決定したPANの分解速度定数および前報[4]で使用したのと同じ化学反応モデルの組み合わせにより、実験的には実施の困難な実大気に近い低濃度条件下での、PAN-NO-C₃H₆-Air系の暗反応のシミュレーションを行い、PANの熱分解に伴うラジカル源としての働きに対する温度の影響について考察することを目的とした。

2. 方法

2.1. PANの液相合成

純粹のPANの合成は、Nielsenらの方法[6]に従い、まず、無水酢酸の過酸化水素水による酸化で調製した過酢酸溶液を、オクタンまたはトリデカン溶媒中、0°Cにおいて濃硫酸および濃硝酸を加えて10分間反応させた後、有機相を氷水中に注ぎ振盪放置し、有機相を分離し、乾燥処理した後バイアル瓶に分け取り、-30°Cで冷凍保存した。

2.2. PANの同定および濃度決定

合成したPANのオクタンまたはトリデカン溶液を光路長100 μ mの液体用セルに注入後直ちにFT-IR測定を行い、純度の高いことを確認した。さらに、PANがアルカリ水溶液中で加水分解し、定量的に酢酸イオンと亜硝酸イオンを生成すること[7]を利用して、3NのNaOH水溶液10mlにPAN溶液を50 μ l注入し、1時間振盪後、NEDA法[8]に従って、亜硝酸イオンを定量し、PAN濃度を算出した。

2.3. ガス状PANのGC-ECDによる定量

テフロンバルブおよび試料注入口（ガスクロ用セプタム使用）付の既知容積のバイレックスガラス製の希釈瓶中に数ppmレベルのNO₂を含む窒素を導入しながら、既知濃度のPANオクタン溶液を数 μ lマイクロシリンジで打ち込み、大気圧になるまで窒素を導入してPANおよびオクタンを十分気化させることにより、安定した濃度の標準PANガスを調製した。この標準PANガスの打ち込み量を変えることにより、GC-ECDの検量線を作成した。GC-ECDの感度変動を考慮して、この検量線は頻繁に作り直して反応実験中のPAN濃度測定に用いた。GC-ECDにはGC-3BE（島津製作所製）を使用し、PAN分析用カラムには5%PEG400 Chromosorb W AW-DMCSを充填した60cm $\times$ 3mm径のテフロン管を用いた。キャリアガスには高純度窒素（高千穂商事）を使用し、カラム温度35°C一定、キャリアガス流速は、40ml/minとした。

2.4. 実験装置と反応実験の手順

図1に反応実験に用いた実験装置の概略を示す。精製空気で数回置換洗浄したテドラ

図1 PAN-NO-C₃H₆-Air系の反応実験装置の概略

ーフィルム製のバッグ(最大容積:320L)に各反応成分ガスを一定流速で所定の初濃度になるように計算された時間流し込みバッグ内の最終ガス量が300Lとなるように、調節する。また、PANガスの導入は、図中のPANガス発生器内に既知濃度の希釈PANトリデカン溶液の必要量を入れ、窒素ガスでバブリングさせることにより、全量ガス状のPANとしてバッグへ送り込む方法によった。なお、PANとNOが共存するとPANの分解が進行するので、NOガスの導入を最後に、2分以内に行い、NO導入終了時を反応開始時間とした。反応実験中は、約200ml/minでバッグから試料ガスを吸引しながら化学発光法NO_x計(紀本電子MODEL-258)によりNO濃度を連続測定し、一定時間毎にガスタイトシリンジでバッグから試料ガスを抜き取って、プロペンはGC-FID(本間理研製)で、PANはGC-ECDで分析した。バッグを収容するチャンバー内の温度は空調機により、所定温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ で制御した。

2.5. 化学反応モデルによるシミュレーション

シミュレーションのための反応モデルは、前報[4]で用いたモデルと同じで、国立環境研究所の秋元らが開発した反応式158から成る光化学大気汚染の代表的モデル[9]から光化学反応およびオゾン関連の反応を除き、さらにPANの分解速度定数の温度依存性が特に大きいことを考慮して、PAN-NO(PANに対して大過剰)-Air系において各温度で実験的に求めた一次分解速度定数値の最小二乗法によるArrheniusプロットから決められる値を分解速度定数として採用した。なお、この反応モデルでは、ラジカルが関与する反応が多く、かつPANの分解速度定数を除いた他の各速度定数の温度依存性が十分に小さく(3.3で述べる)、狭い温度範囲ではほぼ一定と見なせると判断して元のモデルで使われている 30°C における値をそのまま使用した。また、濃度レベルの点で実験的には検証の難しい夕方の大気に近い条件下で、 $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ の温度におけるシミュレーションを行った。シミュレーションに使用した連立常微分方程式の数値計算法には、きざみ幅を計算中に自動的に調整することによって計算時間を大幅に短縮することのできるGear法[10]を適用し、反応モデルを化学反応式と速度定数のセットで入力し、初期条件として反応物質の初濃度および反応時間を入力すれば、全化学種の濃度の経時変化が計算される前報[5]の方法を使用した。

3. 結果および考察

3.1. 液相合成したPANのIR吸収スペクトル

図 2 オクタン溶液中のPANのFT-IR吸収スペクトル

液相合成後、-30℃で保存したPANのオクタン溶液を室温に戻して、セル厚100μlの液体セルに注入直後に測定したFT-IR(日本電子製JIR-100)の吸収スペクトル(溶媒としてのオクタンの吸収を差し引いた)を図2に示した。1830, 1728, 1294, 1153, 787cm⁻¹に見られる吸収は、HoldrenらがPANのオクタン溶液について測定した吸収スペクトル[11]と波数および相対吸収強度ともに良い一致を示している。なお、図2の中の1460および1380cm⁻¹付近の吸収は溶媒の吸収がキャンセルされなかったことによるものである。PANのトリデカン溶液についてもほぼ同様のスペクトルが得られた。

3.2. PANの分解速度定数の決定

PANは、空气中に十分なNOが存在する場合、以下のように分解が進行する[3]:

したがって、PAN 1分子の分解で3~4分子のNOがNO₂に酸化される。

$$\text{ここで、} -d[\text{PAN}]/dt = k_i[\text{PAN}] - k-i[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2][\text{NO}_2] \quad (\text{I})$$

[CH₃C(O)O₂]について定常状態近似を適用すると、

$$d[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2]/dt = k_i[\text{PAN}] - k-i[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2][\text{NO}_2] - k_{ii}[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2][\text{NO}] = 0$$

となり、CH₃C(O)O₂の定常濃度が次式で得られる:

$$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2] = k_i[\text{PAN}]/(k-i[\text{NO}_2] + k_{ii}[\text{NO}]) \quad (\text{II})$$

$$(\text{I}), (\text{II}) \text{より } -d[\text{PAN}]/dt = k_i k_{ii}[\text{NO}][\text{PAN}]/(k-i[\text{NO}_2] + k_{ii}[\text{NO}])$$

したがって、 $k_i k_{ii}[\text{NO}]/(k-i[\text{NO}_2] + k_{ii}[\text{NO}])$ がPANの見かけの一次分解速度定数となり、NOとNO₂の濃度比に応じて真の分解速度定数 k_i よりも小さ目の値となる。NOがPANに対して大過剰の条件下でPANの分解速度を求めれば、すなわち $k-i[\text{NO}_2] \ll k_{ii}[\text{NO}]$ が成立する反応初期の一次減衰プロットの直線部分の傾きから k_i の値を算出することができる。

このようにして実験的に求めた各温度でのPANの分解速度定数 k_i の値を表1に示した。

表1 PANの各温度における一次分解速度定数 k_i

反応温度(℃)	$k_i(\text{min}^{-1})$
12	0.0033
12	0.0030
22	0.0177
22	0.0162
30	0.0548
30	0.0637
35	0.119
35	0.106

表の値から活性化エネルギーを算出すると 27 ± 2 kcal/molとなり、Coxらが報告している値(24.9kcal/mol) [3]と実験誤差の範囲内でほぼ一致している。

3.3. 反応モデルの妥当性と反応モデルによるシミュレーション結果

前報では、PAN-NO-Air系に炭化水素としてプロペンを添加した場合、NOおよびプロペンの減衰が促進され、プロペンとNOの初濃度比 $[C_3H_6]_0/[NO]_0$ を0から0.8まで増加させると、PAN 1分子の分解に伴って酸化されるNO分子の数($\Delta[NO]/\Delta[PAN]$)がプロペンの共存しない時の3.7から6を越えるまで、直線的に増加することならびにPAN 1分子の分解に伴って酸化されるプロペン分子の数($\Delta[C_3H_6]/\Delta[PAN]$)が0から1.2まで比例して増加することが、国立環境研究所のグループが開発したプロペン-NO_x-Air系の大気化学反応モデルを修正した反応モデルによるシミュレーションの結果から確かめられるとともに実験結果もその傾向とほぼ一致することおよびシミュレーションによりPAN, NO, プロペンの各濃度の経時変化の実験値を良く再現し得ることを報告した[4]。したがって、本研究では、前報[4]で使用した化学反応モデルによってPAN-NO-C₃H₆-Air系の暗反応を適切に表現しうると判断して、2.5に述べた手順により実大気に近い条件下での本反応系の温度依存性をシミュレーション計算結果から評価することとした。

入力形式で表した76の素反応と30℃における速度定数から成る反応モデルを以下に示した(ただし、補足説明の必要から、入力形式には無い反応式番号を加えた)。ここで、速度定数の単位は、一次反応、二次反応、三次反応に対応して、 min^{-1} , $\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$ および $\text{ppm}^{-2}\text{min}^{-1}$ である。

' PAN DECOMPOSITION

NO + NO + O2 --> NO2 + NO2	;r=6.7E-10	(1)
NO + NO3 --> NO2 + NO2	;r=2.8E4	(2)
NO + OH --> HONO	;r=1.7E4	(3)
NO + HO2 --> OH + NO2	;r=1.2E4	(4)
NO2 + NO3 --> N2O5	;r=2.8E3	(5)
NO2 + NO3 --> NO + NO2 + O2	;r=0.62	(6)
NO2 + OH --> HNO3	;r=1.6E4	(7)
NO2 + HO2 --> HO2NO2	;r=1.7E3	(8)
HO2NO2 --> HO2 + NO2	;r=7.8	(9)
HONO + OH --> NO2 + H2O	;r=9.6E3	(10)
HNO3 + OH --> NO3 + H2O	;r=1.9E2	(11)
N2O5 --> NO2 + NO3	;r=2.2E1	(12)
HO2 + HO2 --> H2O2 + O2	;r=3.6E3	(13)
HO2 + HO2 + H2O --> H2O2 + O2 + H2O	;r=1.2E-1	(14)
H2O2 + OH --> HO2 + H2O	;r=1.2E3	(15)
CO + OH + (O2) --> HO2 + CO2	;r=4.4E2	(16)
NO2 --> NO2W	;r=6.6E-4	(17)
NO2 --> HONO	;r=3.9E-5	(18)
NO2 + H2O --> HONO	;r=1.0E-8	(19)
N2O5 + H2O --> HNO3 + HNO3	;r=6.5E-6	(20)
HNO3 --> HNO3W	;r=4.8E-3	(21)

CH3O2 + NO --> CH3O + NO2	;r=1.2E4	(22)
CH3O2 + NO2 --> CH3O2NO2	;r=1.9E4	(23)
CH3O2NO2 --> CH3O2 + NO2	;r=6.0E2	(24)
CH3O2 + H2O --> CH3OOH + O2	;r=4.2E3	(25)
CH3O2 + CH3O2 --> CH3O + CH3O + O2	;r=2.3E2	(26)
CH3O2 + CH3O2 --> CH3OH + HCHO + O2	;r=3.9E2	(27)
CH3O2 + CH3O2 --> CH3OOCH3 + O2	;r=4.4E1	(28)
CH3O + NO --> CH3ONO	;r=2.6E4	(29)
CH3O + NO --> HCHO + HNO	;r=4.4E3	(30)
CH3O + NO2 --> CH3ONO2	;r=2.0E4	(31)
CH3O + NO2 --> HCHO + HONO	;r=3.5E3	(32)
CH3O + O2 --> HCHO + HO2	;r=1.9	(33)
HCO + O2 --> HO2 + CO	;r=8.1E3	(34)
CH3C(O)O2 + NO + (O2) --> CH3O2 + CO2 + NO2	;r=4.4E3	(35)
CH3C(O)O2 + NO2 --> PAN	;r=2.9E3	(36)
PAN --> CH3C(O)O2 + NO2	;r=5.7E-2	(37)
CH3C(O)O2 + H2O --> CH3C(O)O2H + O2	;r=4.4E3	(38)
C3H6 + OH + (O2) --> CH3CH(O2)CH2OH	;r=2.3E4	(39)
C3H6 + OH + (O2) --> CH3CH(OH)CH2O2	;r=1.2E4	(40)
CH3CH(O2)CH2OH + NO --> CH3CH(O)CH2OH + NO2	;r=2.8E4	(41)
CH3CH(O2)CH2OH + NO --> CH3CH(ONO2)CH2OH	;r=1.5E3	(42)
CH3CH(OH)CH2O2 + NO --> CH3CH(OH)CH2O + NO2	;r=2.8E4	(43)
CH3CH(OH)CH2O2 + NO --> CH3CH(OH)CH2ONO2	;r=1.5E3	(44)
CH3CH(O)CH2OH + (O2) --> CH3CHO + HCHO + HO2	;r=3.6E8	(45)
CH3CH(OH)CH2O + (O2) --> CH3CHO + HO2 + HCHO	;r=3.6E7	(46)
CH3CH(O)CH2OH + O2 --> CH3C(O)CH2OH + HO2	;r=1.7	(47)
CH3CH(OH)CH2O + O2 --> CH3CH(OH)CHO + HO2	;r=1.7	(48)
CH3CH(O2)CH2OH + HO2 --> CH3CH(O2H)CH2OH + O2	;r=4.2E3	(49)
CH3CH(OH)CH2O2 + HO2 --> CH3CH(OH)CH2O2H + O2	;r=4.2E3	(50)
CH3C(O)CH2OH + OH + (O2) --> CH3C(O)CHO + HO2 + H2O	;r=1.0E4	(51)
CH3CH(OH)CHO + OH + (O2) --> CH3C(O)CHO + HO2 + H2O	;r=1.9E4	(52)
CH3CH(OH)CHO + OH + (O2) --> CH3CH(OH)C(O)O2 + H2O	;r=2.3E4	(53)
CH3CH(OH)C(O)O2 + NO + (O2) --> CH3CHO + HO2 + CO2 + NO2	;r=4.4E3	(54)
CH3CH(OH)C(O)O2 + NO2 --> CH3CH(OH)C(O)O2NO2	;r=2.9E3	(55)
CH3CH(OH)C(O)O2NO2 --> CH3CH(OH)C(O)O2 + NO2	;r=8.4E-2	(56)
CH3CH(OH)C(O)O2 + HO2 --> CH3CH(OH)C(O)O2H + O2	;r=4.4E3	(57)
CH3C(O)CHO + OH + (O2) --> CH3C(O)O2 + CO + H2O	;r=2.3E4	(58)
C3H6 + NO3 + (O2) --> CH3CH(O2)CH2ONO2	;r=8.0	(59)
C3H6 + NO3 + (O2) --> CH3CH(ONO2)CH2O2	;r=3.9	(60)
CH3CH(O2)CH2ONO2 + NO --> CH3CH(O)CH2ONO2 + NO2	;r=2.8E4	(61)
CH3CH(O2)CH2ONO2 + NO --> CH3CH(ONO2)CH2ONO2	;r=1.2E4	(62)
CH3CH(ONO2)CH2O2 + NO --> CH3CH(ONO2)CH2O + NO2	;r=2.8E4	(63)
CH3CH(ONO2)CH2O2 + NO --> CH3CH(ONO2)CH2ONO2	;r=1.2E4	(64)
CH3CH(O2)CH2ONO2 + HO2 --> CH3CH(OOH)CH2ONO2 + O2	;r=4.2E3	(65)

上記反応モデルの中で、反応(16), (35), (39), (40)等の原系中に(O_2)の項があるのは、それぞれ2分子反応が進行した後、引き続いて O_2 分子と急速に反応して生成系に示される化学種に変化することを意味しており、3分子反応を表すものではない。同様に、反応(45), (46)では、単分子反応に引き続いて O_2 分子との急速な反応が進むことを意味している。したがって、実際の大気条件 ($[\text{O}_2]=210000\text{ppm}$ で、一定と見なせる) についてのシミュレーションにおいては、(O_2)の項を含めずに処理される。反応(17), (21)の生成物のWは、チャンバー壁面に沈着したことを意味する。反応(18)および(19)は、チャンバー実験に付随して非化学量論的に進行することが確かめられている反応である[12]。さらに、ここで採用した国立環境研究所の反応モデルの各素反応速度定数の温度依存性についても検討されている[13]。その結果によると、PANの分解速度定数がずば抜けて温度依存性が高く、活性化エネルギーとして本研究で得られた値と良く一致する26.5kcal/molという値[14]を採用し、その他の反応の活性化エネルギーとしては0付近のものが多く、高いものでも2.5kcal/molである。この値から25℃を中心として $\pm 10^\circ\text{C}$ の温度変化に伴う速度定数の変化を計算すると $\pm 15\%$ の変化に過ぎないことがわかり、本研究では、PANの分解速度定数の温度依存性を除き、上記75個の反応速度定数は、15~35℃の温度範囲で一定として取り扱った。

この反応モデルに基づいて、夕方の実大気条件として、 $[\text{PAN}]_0=30\text{ppb}$, $[\text{NO}]_0=100\text{ppb}$ と固定し、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ を0~100ppbの範囲で変化させ、反応温度15, 25, 30, 35℃の各場合について、反応時間60分のシミュレーションを行った。

その結果、前報と同様に $\Delta[\text{NO}]/\Delta[\text{PAN}]$ は $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}]_0$ 比の増加とともに直線的に増加し、両者の関係が次式で表せることおよび調べた温度範囲では、この関係が温度に依存しないことが分かった：

$$\Delta[\text{NO}]/\Delta[\text{PAN}]=3.7+3.5([\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}]_0)$$

さらに、 $\Delta[\text{C}_3\text{H}_6]/\Delta[\text{PAN}]$ と $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}]_0$ の間にも、次式のような比例関係が成立し、この関係も温度に依存しないことが分かった：

$$\Delta[\text{C}_3\text{H}_6]/\Delta[\text{PAN}]=1.67([\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}]_0)$$

以上の結果は、前報[4]の高濃度条件下の場合と同様に、大気に近い低濃度条件下においてもPANの分解に伴うNOおよびプロペンの酸化が促進され、その程度は $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}]_0$ 比にのみ依存し、温度に依存しないことを示している。したがって、酸化されるNO量およびプロペン量は、上式より同じ $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}]_0$ 比においてはPANの分解量そのものに支配され

ることを意味しており、大気温度が高い程、PANの分解速度が高くなってNOおよびプロペンの酸化が促進されるのに対して、低温度ではPANは安定となり、NO₂のリザーバーとして遠隔地まで風により輸送されると予想される。

3.4. OHラジカルの濃度レベルとその温度依存性

反応モデルからプロペンの酸化は、OHラジカルとの反応によって開始され、以下の反応のようにNOを酸化する新たな反応経路が加わるとともにOHラジカルが再生する連鎖反応が働くことによって、NOの酸化が促進されることが分かる。

このようにOHラジカルは連鎖キャリアとして働き、光化学大気汚染現象において中心的働きをしている。ここでは、 $[\text{PAN}]_0 = 30\text{ppb}$, $[\text{NO}]_0 = 500\text{ppb}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 100\text{ppb}$ の暗条件下のシミュレーションの結果得られたOHラジカル濃度の最大値とその温度依存性を図3に示した。

図3 模擬大気条件($[\text{PAN}]_0 = 30\text{ppb}$, $[\text{NO}]_0 = 500\text{ppb}$, $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 100\text{ppb}$)でのOHラジカル最大濃度 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ の温度依存性

25℃以上の温度では、OHラジカル濃度は 10^{-7}ppm レベルになり得ることおよび温度上昇とともに最大濃度もかなり高くなることが示された。実大気中のOHラジカルは、光化学反応の進行する日中には 10^{-7}ppm レベルに達することが観測されている[15]。光照射の無い夜間に、PANの分解により最高濃度とはいえず日中の濃度レベルに近いOHラジカルが発生し得ることになり、興味深い。このOH最大濃度の温度依存性も、基本的にはPANの分解速度の温度依存性によって律せられていると考えられる。

4. おわりに

PANの分解速度定数を12~35°Cの範囲で実験的に求め、それらの値を採用した化学反応モデルに基づくシミュレーションを実大気暗条件について行ったところ、高濃度の場合と同様にPANの分解に伴うNOおよびプロペンの酸化が、 $[C_3H_6]_0/[NO]_0$ 比の増加とともにほぼ同様な関係式に従って促進されることが明らかとなった。また、その促進効果を表す関係式には温度依存性は認められず、同一の $[C_3H_6]_0/[NO]_0$ 比においてはNOおよびプロペンの酸化速度はPANの分解速度に支配されると結論された。

引用文献

- 1) E. R. Stephens, "Advances in Environmental Sciences", Vol. 1, pp. 119(1969).
- 2) D. Grosjean, Atmos. Environ., 18, 1489(1984).
- 3) R. A. Cox and M. J. Roffey, Environ. Sci. Technol., 11, 900(1977).
- 4) I. Iwamoto, H. Tanihara, M. Kawahara, S. Otsuka, and K. Sakamoto, Chem. Lett., 251 (1994).
- 5) I. Iwamoto, H. Morita, T. Yamamoto, K. Hiruta, S. Otsuka, and K. Sakamoto, J. Chem. Software, 1, 151(1993).
- 6) T. Nielsen, A. M. Hansen, and E. L. Thomsen, Atmos. Environ., 16, 2447(1982).
- 7) D. Grosjean and J. Harrison, Environ. Sci. Technol., 19, 749(1985).
- 8) S. A. Penkett, F. J. Sandalls, and B. M. R. Jones, VDI-Berichte Nr. 270, 47(1977).
- 9) H. Akimoto, Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud. (Jpn.), No. 59, 111(1984).
- 10) C. W. Gear, Comm. ACM, 14, 185(1971).
- 11) M. W. Holdren and C. W. Spicer, Environ. Sci. Technol., 18, 113(1984).
- 12) F. Sakamaki, S. Hatakeyama, and H. Akimoto, Inter. J. Chem. Kinet., 15, 1013(1983).
- 13) S. Hatakeyama, H. Akimoto, and N. Washida, Environ. Sci. Technol., 25, 1884(1991).
- 14) D. L. Baulch, R. A. Cox, P. J. Crutzen, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, J. Troe, and R. T. Watson, J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, 327(1982).
- 15) U. Platt, M. Rateike, W. Junkermann, J. Rudolph, and D. H. Ehhalt, J. Geophys. Res., 93, 5159(1988); G. H. Mount and F. L. Eisele, Science, 256, 1187(1992).

The Effect of Temperature on Promotion of the Oxidation of Nitric Oxide and Propene
by the Thermal Decomposition of Peroxyacetyl Nitrate(PAN) under Dark Conditions
—— An Approach by Computer Simulation ——

Issei IWAMOTO^{*1}, Hisao MORITA^{*2}, Atsushi KOSAKA^{*1}, Hitoshi TANIHARA^{*1},
Kazuyoshi MITA^{*1}, Soichi OTSUKA^{*1}, and Kazuhiko SAKAMOTO^{*1}

^{*1}Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama University
Shimo-Ohkubo 255, Urawa 338

^{*2}Saitama Institute of Public Health
Kami-Ohkubo 639-1, Urawa 338

The first-order rate constants of PAN decomposition were experimentally determined in the temperature range from 12 to 35°C. Simulation calculation was also performed under quasi-atmospheric conditions by a modified chemical reaction model including the experimentally determined rate constants of PAN decomposition. It was revealed from these studies that oxidation of nitric oxide is promoted by PAN decomposition in the presence of propene because of the addition of new pathways containing OH radical as chain carrier and that the degree of promotion of oxidation is controlled by the decomposition rate of PAN which has strong temperature dependence.