研究解説

光化学反応による大気汚染(2)

—その解析と予測—

秋 元 肇*

目 次

1. はじめに
2. 光化学大気汚染の反応機構
 - 2.1 オゾン生成反応系
 - 2.2 OHラジカル連鎖反応系
 - 2.3 光分解反応系(ラジカル供給系)
3. 光化学チャンバーデーターの解析
 - 3.1 オゾン生成パラメーターの分離
 - 3.2 最大オゾン生成濃度の解析
 - 3.3 オゾン生成速度の解析(以上前号)
4. チャンバー実験と野外大気現象の接点
 - 4.1 不均一暗反応: チャンバー内未知ラジカル源
 - 4.2 不均一光反応
 - 4.3 野外大気採取試料の光化学チャンバー実験(以上本号, 以下次号)
5. 光化学大気汚染の予測
 - 5.1 光化学大気汚染の予測手法
 - 5.2 光化学大気汚染予測モデル
 - 5.3 反応モデルの問題点
 - 5.4 野外調査データの解析
6. おわりに

4. チャンバー実験と野外大気現象との接点

4.1 不均一暗反応: チャンバー内未知ラジカル源

前号に述べたような光化学チャンバー実験の結果を実際の野外における光化学大気汚染現象の解析に適用しようとするとき、常に問題とされることはチャンバー内の反応が環境大気中の反応を正しく再現しているかどうかという問題である。この問題は二つに分けて考えることができる。ひとつは実際の自由大気中には

存在しない「チャンバー壁」による表面接触反応の影響があるかどうかという点、もうひとつは実際の大気中の光化学が通常分析されている炭化水素; アルデヒド, NO_x, SO₂等の均一系で充分記述されるかどうか, 例えばエアロゾル表面上の光化学反応等によって影響を受けていないかどうかという点である。均一系気相反応そのものは野外大気中であれ, チャンバー内であれ, 反応パラメーター(濃度・温度・圧力等)さえおさえられれば普遍的なものである。上の2点が押さえられれば, チャンバー実験の結果は野外大気中の光化学大気汚染の解析・予測に適用可能なものと考え

* 国立公害研究所大気環境部 室長
Hajime AKIMOTO

ることができる。これら2つの問題点の内、本節では前者のチャンバー壁面効果について述べ、次節以降で後者の問題について触れてみよう。

1970年代の後半になって、光化学チャンバー実験の精度が向上し、同時に素反応論的研究や反応機構に関する研究が進んで、絶対反応速度定数や反応経路が正確に決定されるようになったため、精密な素反応モデルを用いた計算機シミュレーションによる予測と実際のチャンバー実験結果との比較が意味あるものとなってきた。チャンバー壁面効果の内、 NO_x やオゾン等が壁面に吸着されたり、壁面で分解したりする問題は直接実測が可能なので、チャンバー実験データを再現するための反応モデルにはこれらの反応項を取り入れ、野外大気への適用にあたってはそれらを取り除くことで、原則的には解決される。野外大気においては地表面における吸着・分解（「乾性沈着」）が、チャンバー壁におけるこれらの反応に置きかえられると考えてもよいだろう。

これに対し単なる吸着・分解以外のチャンバー壁における不均一反応の寄与は、もしあるとすればより本質的であり、チャンバーデータの利用、特にこれに基づく光化学大気汚染予測モデルに深刻な影響を与える可能性がある。そのような不均一反応のあるなしの判定方法としては、素反応モデルを用いたシミュレーションによる計算結果とチャンバー実験結果とが一致するかどうかを調べる方法で評価することができる。もしそれらが一致すればチャンバー実験の結果は本質的に均一気相反応で説明できることになるが、もしそれらの間に大巾の不一致があれば何らかの不均一反応を考慮せざるを得なくなり、その効果を定量的に解明しない限り、チャンバー実験によって検証されたものと見なしている反応モデルによる予測を実際の野外大気へ適用することは、その論拠がうすいものになってしまう。

この問題を初めて具体的に指摘したのは米国のHendyら¹⁾及びCarterら²⁾で、プロピレン、 n -ブタン等の炭化水素- NO_x 系のチャンバー実験結果を素反応モデルで再現するためには、壁面から一定速度でラジカルが供給されることを仮定する必要があると提言し、具体的なラジカル種として前者は HO_2 を、後者は OH を仮定した。Carterら³⁾は更に、この問題を実験的に調べ、このラジカル種が OH であることを確かめ、その供給反応を「未知ラジカル源」(unknown radical source)と呼んでいる。図-1にはCarterら²⁾によるブ

ロピレン- NO_x 系に対する計算と実験との比較の一例を示した。 OH ラジカルの連続供給がないとした場合（図の破線）、計算では酸化反応はほとんど進行せず、実験値と全く合わないが、 OH 供給反応

の反応速度定数を $k_{43} = 0.23 \text{ ppb/min}$ ととることで、妥当な一致が得られるとしている（図の実線）。

しかしながらチャンバー壁面から直接 OH ラジカルが放出されるという現象は物理的に疑義がもたれる。

図-1 プロピレン- NO_x -空気系のスモッグチャンバー実験に対する「未知ラジカル源」の影響。
—— $k_{43} = 0.23 \text{ ppb/min}$, ---- $k_{43} = 0$ としたときの計算機シミュレーション結果。
(Carterら、文献2より引用)

そこで国立公害研究所では真空排気型光化学チャンバーを用いて壁面での不均一反応を調べたところ、チャンバー内空気が加湿されている場合、 NO_2 と H_2O との反応で亜硝酸(HONO)が生成されることが見出された⁴⁾。

亜硝酸は前号でみたように、光分解により OH ラジカルを生成する、

ので、上述のCarterら³⁾の結論とも定性的に一致する。光化学チャンバー内における壁面反応(43)は、その後Carterら⁵⁾によっても確認され、多くの表面上で見られる一般的な反応であることが認められている。

光化学チャンバー実験では一般に反応気体導入後、光照射開始までにある程度の時間間隔が存在するので、この間の経過時間に比例した量の亜硝酸がチャンバー内に生成し、光照射開始時に一定の亜硝酸の初期濃度 $[\text{HONO}]_0$ を与えることになる。これを「初期亜硝酸(initial HONO)」と呼んでいる。光化学大気汚染反応に対する初期亜硝酸の影響は極めて大きく、炭化水素の低濃度領域では1 ppb以下の $[\text{HONO}]_0$ で反応に大きな影響をもたらす⁶⁾。

図-2にはプロピレン- NO_x 系に対する初期亜硝酸の影響の一例を示した。この実験に対しては初期亜硝酸を仮定しない場合には、計算では光化学反応は光照射後数時間ほとんど進行せず実験と全く合わないが $[\text{HONO}]_0$ として1.5 ppbを仮定することによってよい

図-2 プロピレン- NO_x -空気系のスモッグチャンバー実験に対する亜硝酸初期濃度の影響。
— $[\text{HONO}]_0 = 1.5$, --- $[\text{HONO}]_0 = 0$ としたときの計算機シミュレーション結果。
(秋元, 文献6より引用)

一致が得られている。初期亜硝酸に対し、光照射中に反応(44)で供給され続ける亜硝酸の影響は、反応性の低い炭化水素についてより顕著に現われることが知られているが、光照射下でチャンバー内に供給されている未知ラジカル量は、暗条件下で実測される亜硝酸の生成速度から求められる値の10倍も大きいとの報告⁵⁾もあり、問題はまだ残されている。

壁面における不均一反応(43)のくわしい反応機構はまだわかっていない。 NO_x と水からの亜硝酸の生成反応としては以前から

の平衡反応が知られているが、環境濃度領域でのチャンバー内での亜硝酸の生成速度は NO に全く依存せず反応(44)は不均一反応を含め無視し得ることがわかった⁴⁾。同様に液相で NO_2 と水とから亜硝酸を生成する反応、

も以前から知られた反応であるが、チャンバー内での亜硝酸の見かけの生成速度は気相の NO_2 濃度に一次に比例し、又硝酸は少くとも気相には全く放出されてこない⁴⁾。しかし酸化還元反応の化学量論的考察からすれば、全体としては反応(46)で表わされるような反応が壁面で起こっているのではないと思われる。

これに関連して最近我々は、 NO_2 とメタノールの反応

が、チャンバー内で環境濃度領域の NO_2 に対して、 NO_2 と水の反応と同様に不均一表面反応で進行することを見出した⁷⁾。しかもこの系にチャンバー内で光照射した場合、亜硝酸メチルの生成反応が暗反応に比べて更に促進されることも見出された⁸⁾。これらの事実は、上述の亜硝酸生成反応にも同様の光促進反応があり得ることを示唆しているが、現在検討中である。

こうしたチャンバー壁面における不均一反応が見出されたことは、逆に実際の野外大気中でも類似の反応が起っている可能性をも示唆している。図-3(a)(b)にはロサンゼルス盆地周辺の汚染大気中における亜硝酸の測定例^{9,10)}を示した。いずれの例においても亜硝酸濃度は夜間ずっと増加し続け、日の出前に最高値に達していることがわかる。夜間における亜硝酸の生成機構として、StockwellとCalvert¹¹⁾は

の反応が、報告されている上限値($3 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)の速度定数をもつならば、均一反応で説明し得ると議論しているが、上で述べたような不

図-3 野外汚染大気中の亜硝酸とNO₂の濃度—時間プロフィール。(a)1979年8月4-5日, Riverside, California, (b)1980年8月8日, California State University, Los Angeles. ((a)Plattら文献9, (b)Harrisら, 文献10より引用)

均一反応(43)が寄与している可能性も否定できない。

早朝の汚染大気中における亜硝酸は、光化学オキシダントの立ち上がり速度に大きな影響を及ぼすことが予想される。特に図-3にみられるように早朝に数ppbもの亜硝酸が存在するとしたら、光化学オキシダント生成に及ぼす影響は極めて大きく、Harrisら¹⁰⁾の試算では $[\text{NMHC}] = 1 \text{ ppm}$, $[\text{NO}_x]_0 = 0.12 \text{ ppm}$ の条件下で $[\text{HONO}]_0 = 10 \text{ ppb}$ とすると0.3ppmを越えるオゾンのdosageは250%増加するとしている。

前回触れた様に、最近我が国で大阪の早朝の汚染大気中に亜硝酸エステルが数ppbの濃度で存在することが、前田・宗森ら¹²⁾によって報告されているが、亜硝酸エステルも光化学オキシダント生成に対し、亜硝酸

と同様の効果をもつので、その影響も極めて大きいものと考えられる。野外大気中の亜硝酸エステル生成についても反応(47)のような不均一反応の寄与が考えられ、チャンバー内反応との関連からも興味深い。いずれにせよ、今後の光化学大気汚染予測は、重要なラジカル源としてのこれらの影響を考慮せざるを得ないものと思われる。

4.2 不均一光反応

前節に述べられた不均一反応による亜硝酸の生成以外に、不均一光化学反応がチャンバー内の反応又は実際の野外大気反応に関与している可能性は否定はできないが、今のところ確認は得られていない。大気中における不均一光化学反応については最近興味を持たれ、実験室的研究がいくつか報告されている。

一般に金属酸化物、特にn型半導体であるTiO₂, CeO₂, ZnO等の表面上で酸素存在下で、炭化水素類が光酸化反応を起こす現象は、大気汚染反応とは別に触媒化学の分野でよく知られている¹³⁾。これらの反応は金属酸化物の導電帯への光励起による吸着酸素種の活性化によって起こると考えられ、活性酸素種としては一般にO₂⁻が考えられている。しかし実際の酸化反応機構は中心金属イオンの種類によっても変化し、又、前もってO₂⁻を作っておいて反応させた場合と生成物の収量が大きく異なることから炭化水素側の励起活性化も考慮する必要があると考えられており、くわしいことはわかっていない¹³⁾。

TiO₂上におけるプロピレンの光触媒酸化反応の研究例としてPichatら¹⁴⁾による生成物分析の結果を図-4に示した。図にみられるように転換率の低いところではエタナール(アセトアルデヒド)、アセトン、アクロレイン、プロペンオキシド等が生成しているが、CO₂が主生成物で、反応が進むにつれて80%以上の収率で

図-4 TiO₂表面でのプロピレンの光酸化反応生成物収率の反応率に対する変化、CO₂のパーセントはプロピレンの完全酸化に対する値。(Pichatら, 文献14より引用)

CO₂が生成されていることがわかる。TiO₂上の光酸化反応ではオレフィンの他、芳香族炭化水素や飽和炭化水素からもCO₂が高収率で生成することがIzumiら¹⁵⁾によって報告されている。

一方大気汚染の立場から指宿・竹内ら¹⁶⁾は各種の金属酸化物表面上での炭化水素-NO_x系の光酸化反応を調べ、気相均一反応との比較を行っている。実験に用いられた炭化水素、NO_x濃度が比較的高いので、例えばC₃H₆(200 ppm)-NO₂(100 ppm)-空気系の場合にみられている気相均一反応生成物、アセトアルデヒド、プロパナール、アセトン、プロペンオキシド等はOHラジカル、酸素原子の両者の反応によるものと考えられるが、金属酸化物が存在する場合、これら部分酸化生成物の収率が著しく低下し、CO及びCO₂の収率が増大する。図-5には金属酸化物の種類によるアセトアルデヒド生成の差異を、表1にはCO₂/COの生成比の差異を指宿・竹内¹⁶⁾の報告から引用して揚げた。図にみられるようにアセトアルデヒドの二次的酸化の促進によると思われる生成量の低下は、TiO₂、CeO₂、ZnOについて顕著であり、同時にCO₂/CO比の増加もこれらの酸化物について著しい。これらの結果は上に述べた、NO_xが存在しない場合の炭化水素の光触媒酸化反応においてn型半導体が光酸化反応作用が強いという結論と一致している。竹内ら¹⁷⁾は又、ブテン類についてもZnO上の光触媒酸化反応をくわしく調べている。

以上のような研究から、光化学チャンバー内、又は野外大気中で光触媒酸化反応が起これば現象的には、CO₂の増加、アルデヒド等の部分酸化生成物の減少となって現われることが期待される。現在のところこのような現象が、特にエアロゾルを積極的に混入させたりしない通常のチャンバー実験において壁面で起っているという報告はなされていない。例えばプロピレン-NO_x系の光酸化反応で生成するCO₂の濃度が気相

図-5 金属酸化物存在下でのプロピレン-NO₂の光酸化反応におけるアセトアルデヒドの生成
[C₃H₆]₀=200 ppm, [NO₂]₀=100 ppm, 常温
(a)ブランク, CoO, NiO, Cr₂O₇; (b)Fe₂O₃, SnO₂; (c)ZrO₂, WO₃; (d)ZnO; (e)TiO₂, CeO₂
(指宿・竹内, 文献16より引用)

均一反応のみを考慮した素反応モデルで比較的良く再現される⁶⁾ことから、通常のチャンバー実験における炭化水素の壁面での不均一光反応の寄与は大きくないものと考えられるがなお今後の検討が必要である。

他方チャンバー内に積極的にTiO₂等のエアロゾルを混入した実験も最近行われ¹⁸⁾、又自然の有機物を吸着した砂表面での光触媒光反応によるCO₂の放出が調べられる¹⁹⁾等、大気環境問題に関連した不均一光反応への関心も高まっている。

4.3 野外大気採取試料の光化学チャンバー実験

光化学チャンバー実験と実際の野外大気中の光化学

表1 C₃H₆-NO₂-金属酸化物-空気の光化学反応におけるCO₂とCOの生成化(指宿・竹内, 文献16より引用)

	(blank)	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	SnO ₂	WO ₃	ZnO	TiO ₂	CeO ₂
ambient	0.57	0.45	0.56	0.63	0.57	1.21	1.20	2.63	6.44	10.19	14.76
60 °C		0.69	0.58	0.59	0.56	0.59	1.23	1.15	2.77	6.05	6.08
90 °C		0.79	0.80	0.69	0.70	0.73	1.32	1.78	2.87	4.50	4.42
120 °C		0.83	0.81	0.81	0.80	0.81	1.39	2.20	2.45	3.34	3.24
type of semiconductor	—	p	p	p	n	n	n	n	n	n	n

反応時間60分での生成濃度から計算、初期濃度：[C₃H₆]₀=200 ppm, [NO₂]₀=100 ppm.

現象を結びつける重要な1ステップとして野外大気試料のチャンバー実験がある。野外大気試料のチャンバー実験の目的としては次の2つが考えられる。

(1) 野外大気の光化学反応性をその成分組成と関連づけて定量的に把握すること。即ち前号で述べられた様なオゾン生成ポテンシャルや実効オゾン生成速度定数といった概念を、実際の野外汚染大気のような複合系に適用し、それらのパラメーターの数値を実験的に決定すると共に、それらが個々の成分に対する値の加重平均値として表わし得るかどうかを検証すること。

(2) (1)のステップを通じて実際の野外大気中における光化学大気汚染現象の化学的側面が、光化学チャンバー実験で忠実に再現されているかどうかを検証すること。これは次号で述べられる光化学大気汚染予測の論理的基礎として極めて重要であり、通常分析されている炭化水素、アルデヒド、 NO_x 等の気相均一反応で、光化学オキシダント生成を充分説明できるか、何かまだ未知の因子を考える必要があるかどうかを明らかにすることにもなる。

我が国ではここで紹介する国公研の光化学チャンバー²⁰⁾、環境庁委託の自動車搭載型の移動用チャンバーによる実験²¹⁾の他に、東京都環境科学研究所においても野外大気採取試料の光照射実験²²⁾が行われている。

図-6 野外大気採取試料の光化学チャンバー実験における $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ vs. $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ のプロット。
(酒巻ら、文献20より引用)

(I) 野外大気のおゾン生成ポテンシャル

筆者らは茨城県土浦市内の比較的交通量の多い道路より約10m離れた場所で採取された空気を光化学チャンバーに導入し、光照射実験を行った。これらの実験で得られた $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ を前号(34)式で定義された $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ に対してプロットしたものが図-6である²⁰⁾。これらの実験の $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ の比は ppmC/ppm 単位で 5.8–28.6 の間に分布していたが、実験のばらつきの範囲以上には $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 比の $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比に対する依存性はみられず、図-6の傾きから、これら野外大気試料の平均のオゾン生成ポテンシャルが 6.9 ± 1.3 と得られている²⁰⁾。この値は前号の表1に与えられたプロピレンのオゾン生成ポテンシャルの値(9.2)の約75%である。なおここで $[\text{NMHC}]$ と記したのは市販の非メタン炭化水素計で測定される炭素数濃度(ppmC)で、本来の炭化水素だけでなく、アルデヒド等を含んだ「非メタン有機化合物(Non-Methane Organics)」の意味である。

図-7 移動用チャンバーによる野外大気採取試料の光照射実験における $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ と $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ の関係。
(日本環境衛生センター、文献21より引用)

同様の結果は移動用スモッグチャンバー実験でも得られている。図-7は移動用チャンバーを用いて行われた一連の実験で得られた $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の比を $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ に対してプロットしたものであるが、前者の比は $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比が 8 ± 2 より大きいところではほぼ一定になっていることがわかる。このことは前号で述べられた解析に従うと、この一連の実験で用いられた野外汚染大気は $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0 \geq 8 \pm 2$ で炭化水素過剰領域にあるということができ

図-8 移動用スモッグチャンバーによる環境大気照射実験における $[O_3]_{max}$ と $[O_3]_{ps}$ との関係
 $[NMHC]_0/[NOx]_0 \geq 6$
 (日本環境衛生センター, 文献21より引用)

る(前号の図-5参照)。移動用チャンバーのデータについて炭化水素過剰領域をかりに $[NMHC]_0/[NOx]_0 \geq 6$ ととり、これより初期濃度比の大きいデータについて、図-6と同様に $[O_3]_{max}$ を $[O_3]_{ps}$ に対してプロットしたものが図-8、窒素酸化物過剰領域($[NMHC]_0/[NOx]_0 < 6$)のデータについて $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ を $([NMHC]_0/[NOx]_0)^{1/2}$ に対してプロットしたものが図-9である。図-8から野外大気採取試料についても前号で述べられた式(33), (36)の一般則が成立していることが実証され、

$$[O_3]_{max} = (5.5 \pm 0.6)[O_3]_{ps} : \text{炭化水素過剰領域} \quad (33)$$

$$[O_3]_{max}/[O_3]_{ps} = (2.27 \pm 0.24)([NMHC]_0/[NOx]_0)^{1/2} : NOx \text{ 過剰領域} \quad (36)$$

が得られている。ここで得られた野外大気採取試料のオゾン生成ポテンシャルの値 5.5 ± 0.6 は同じチャンバーによるプロピレンに対する値²³⁾(6.9 ± 0.8)の80%で、図-6から得られた国公研チャンバーでの比の値とはほぼ一致している。

(II) 野外大気オゾン生成速度定数

前号に述べられた結果から、野外大気試料に対する

図-9 移動用スモッグチャンバーによる環境大気照射実験における $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ と $([NMHC]_0/[NOx]_0)^{1/2}$ との関係
 (日本環境衛生センター, 文献21より引用)

オゾン生成速度についても一般に、

$$\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{av}^{exp} = k_e^{exp} [OH]_{av} [NMOG]_0 \quad (49)$$

が成立し、実効オゾン生成速度定数が定義されることが期待される。ここで $(d[O_3]/dt)_{av}^{exp}$, $[OH]_{av}$ はそれぞれオゾン生成速度が最大となる付近での時間平均値であり、 k_e^{exp} は上式から実験的に決定される C_1 換算濃度単位での実効オゾン生成速度定数である。

国公研チャンバーでの野外大気採取試料の光照射実験で実験的に得られた $(d[O_3]/dt)_{av}^{exp}$ の $[OH]_{av} \cdot [NMOG]_0$ に対するプロットを図-10に示した。図のプロットは原点を通る直線上にのっており、このことはこれらいくつかの試料に対しては式(49)が成りたち k_e の値がほぼ一定であることを示している。図-10の傾きから実験に用いられた野外大気試料の実効オゾン生成速度定数として $(5.4 \pm 0.7) \times 10^3 \text{ ppmC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ の値が得られている²⁰⁾。

一方、実験試料中の各種有機化合物の組成から予測される実効オゾン生成速度定数は、前号の図-10に掲

表2 環境大気試料の実効オゾン生成速度定数の解析（酒巻ら，文献20より引用）

Run	$[d[O_3]/dt]_{av}^{exp}$ ppm min ⁻¹	$[OH]_{av}$ ppm	k_e^{exp} ppmC ⁻¹ min ⁻¹	$\overline{k_e'}(NMHC)$ ppmC ⁻¹ min ⁻¹	$\overline{k_e'}(NMOG)$ ppmC ⁻¹ min ⁻¹
K 9	2.60×10^{-4}	2.09×10^{-7}	4.8×10^3	3.2×10^3	6.5×10^3
K 10	2.80	1.37	5.1	3.1	5.6
K 11	4.98	2.03	5.6	3.3	5.8
K 12	8.50	3.66	6.6	2.6	6.2
K 13	7.10	3.56	5.0	2.4	5.0
average	—	—	5.4 ± 0.7	2.9 ± 0.4	5.8 ± 0.6

図-10 野外大気採取試料の光化学チャンバー実験における $(d[O_3]/dt)_{av}$ vs. $[OH]_{av} [NMOG]_0^M$ のプロット。（酒巻ら，文献20より引用）

げられたような個々の成分に対する k_e' の値を用いて

$$\overline{k_e'} = \frac{\sum k_e' [OG]_0^i}{\sum [OG]_0^i} \tag{50}$$

で計算することができる。このようにして計算された $\overline{k_e'}$ の値を実験値と比較して表2に示した。表中の $\overline{k_e'}$ (NMHC) は試料成分の内含酸素化合物とCOを無視して、炭化水素成分のみから計算されたもの、 $\overline{k_e'}$ (NMOG) は分析された全ての成分を考慮して計算された値である。表2にみられるように、炭化水素成分のみから予想される値、 $\overline{k_e'}(NMHC) = (2.9 \pm 0.4) \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ は図-10から得られた k_e^{exp} の値の1/2程度にしかならないが、全成分から予測される実効オゾン生成速度定数の値は $\overline{k_e'}(NMOG) = (5.8 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ で実測値と非常に良く一致している。炭化水素成分以外ではアルデヒド（ホルムアルデヒドとアセトアルデヒド）の寄与が特に重要であることが報告されている²⁰⁾。

野外大気の実効オゾン生成速度定数の値は当然ながらその組成成分によって変化し、川崎市の汚染大気についての移動用チャンバー実験では炭化水素過剰領域

において $k_e^{exp} = (3.55 \pm 0.69) \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ と報告されており、表2で計算された $\overline{k_e'}$ (NMHC) の値に近い、これは実験に用いられた試料が自動車排気ガス成分により近く、炭化水素に比べアルデヒド類の寄与が小さいことに対応している。

以上のような結果から野外大気的光化学反応性については大筋において、通常分析されているガス状大気汚染物質の組成から予測可能であるとの結論が得られている。このことは前節までにみたような不均一反応の問題がまだ完全に解決されていないとは言え、次回に述べる光化学大気汚染予測において、光化学チャンバー実験を基にした反応モデルが実際の野外大気の問題に適用可能であることを示している。同時に、本章で述べられたことから、汚染大気中の炭化水素組成、亜硝酸、亜硝酸エステル、アルデヒド類の測定に理論的、実用的意義づけが与えられたものと考えられる。

（以下次号）

引用文献

1) D.G. Hendry, A.C. Baldwin, J.R. Barker, D.M. Golden, Computer Modeling of Simulated Photochemical Smog EPA-600/13-78-059, June, 1978.

2) W.P.L. Carter, A.C. Lloyd., J.L. Sprung, J.N. Pitts, Jr., Computer Modeling of Smog Chamber Data, Progress in Validation of a Detailed Mechanism for the Photo-oxidation of Propene and n-Butane in Photochemical Smog, Int. J. Chem. Kinet. 11, 45-101 (1979).

3) W.P.L. Carter, R. Atkinson, A.M. Winer, J.N. Pitts, Jr., Experimental Investigation of Chamber-Dependent Radical Sources, Int. J. Chem. Kinet. 14, 1071-1103 (1982).

4) F. Sakamaki, S. Hatakeyama, H. Akimoto, Formation of Nitrous acid and Nitric Oxide in the Heterogeneous Dark Reaction of Nitrogen Dioxide and Water Vapor in a Smog Chamber, Int. J. Chem. Kinet. 15, 1013-1029 (1983).

- 5) J.N. Pitts, Jr., E. Sanhueza, R. Atkinson, W.P.L. Carter, A.M. Winer, G.W. Harsis, C.N. Plum, an Investigation of the Dark Formation of Nitrous acid in Environmental Chambers, *Int. J. Chem. Kinet.* **16**, 919-939 (1984).
- 6) 秋元肇, プロピレン-NO_x-空気系光酸化反応の計算機シミュレーション, 国立公害研究所研究報告第59号, pp.111-136 (1984).
- 7) H. Takagi, S. Hatakeyama, H. Akimoto, S. Koda, Formation of Methyl Nitrite in the Surface Reaction of Nitrogen Dioxide and Methanol. 1. Dark Reaction, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 387-393 (1986).
- 8) H. Akimoto, H. Takagi, Formation of Methyl Nitrite in the Surface Reaction of Nitrogen Dioxide and Methanol. 2, Photoenhancement, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 393-397 (1986).
- 9) U. Platt, D. Perner, G.W. Harris, A.M. Winer, J.N. Pitts, Jr., Observation of Nitrous Acid in an Urban Atmosphere by Differential Optical Absorption, *Nature*, **285**, 312-314 (1980).
- 10) G.W. Harris, W.P.L. Carter, A.M. Winer, J.N. Pitts, Jr., U. Platt, D. Perner, Observation of Nitrous Acid in the Los Angeles Atmosphere and Implications for Predictions of Ozone-Precursor Relationships, *Environ. Sci. Technol.* **16**, 414-419 (1982).
- 11) W.R. Stockwell, J.G. Calvert, The Mechanism of NO₃ and HONO Formation in the Nighttime Chemistry of the Urban Atmosphere, *J. Geophys. Res.* **88**, 6673-6682 (1983).
- 12) Y. Maeda, M. Munemori, Speciation of Atmospheric Nitrogenous Pollutants, 1984 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Abstract 01A 22, Honolulu, 1984. 12.
- 13) 安保正一, 窪川裕, 金属酸化物の励起状態とその光触媒作用, 旭硝子工業技術奨励会研究報告. **42**, 99-108 (1983).
- 14) P. Pichat, J.-M. Herrmann, J. Disdier, M.-N. Mozzanega, Photocatalytic Oxidation of Propene over Various Oxides at 320 K. Selectivity, *J. Phys. Chem.* **83** 3122-3126 (1979).
- 15) I. Izumi, W.W. Dann, K.O. Wilourn, F.-R. F. Fan, A.J. Bard, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hydrocarbons on Platinized TiO₂ Powders, *J. Phys. Chem.* **84**, 3207-3210 (1980).
- 16) 指宿堯嗣, 竹内浩士, 大気中におけるガス-粒子状物質不均一系反応に関する研究, 公害資源研究所報告, 第31号, 1984年3月.
- 17) K. Takeuchi, T. Yazawa, T. Ibusuki, Heterogeneous Photocatalytic Effect of Zinc Oxide on Photochemical Smog Formation Reaction of C₄H₈-NO₂-Air, *Atmos. Environ.* **17**, 2253-2258 (1983).
- 18) W. Behnke, F. Nolting, C. Zetzsch, Semiconducting Aerosols; A Possible Contribution to Tropospheric Chemistry, XV 11 Informal Conference on Photochemistry, Boulder, Colorado, June, 1986.
- 19) K.M. Sancier, H. Wise, Photoassisted Oxidation of Organic Material Catalyzed by Sand, *Atmos. Environ.* **15**, 639-640 (1981).
- 20) 酒巻史郎・高木博夫・秋元肇, 真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気光照射実験によるオゾン生成の研究, 国立公害研究所研究報告, 第59号, 31-48 (1984).
- 21) 日本環境衛生センター, 移動用光化学スモッグチャンバーによる調査の総括まとめ報告書 (昭和57年度環境庁委託調査), 昭和58年3月.
- 22) 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2, 3報), 東京都公害研究所年報, 1980, 1981年.
- 23) K. Shibuya, T. Nagashima, S. Imai, H. Akimoto, Photochemical Ozone Formation in the Irradiation of Ambient Air Samples by Using a Mobile Smog Chamber, *Environ. Sci. Technol.* **15**, 661-665 (1981).