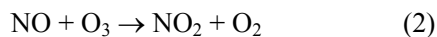
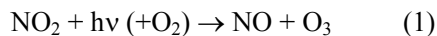


1. 緒言

光化学スモッグは大気中に放出された炭化水素（以後、他の有機化合物も合わせて HC と略す）と NO_x が太陽光の存在下で光化学的に反応し、光化学オキシダント(主としてオゾン)やエアロゾルを生成する都市大気汚染の一つである。光化学スモッグの実際例として、アメリカ・Los Angeles で光化学スモッグが発生した日に測定された NO_x や O₃ 濃度の時間変化を図 1 に示す。光化学スモッグ生成の特徴である NO→NO₂→O₃ 変換により高濃度のオゾンが生成（図 1 の例では最大で約 200 ppb）している事が分かる。

光化学スモッグ発生時に観測されるオゾン濃度は、NO_x-Air+hv系における NO₂ の光分解によって生成すると思われる O₃ 濃度（反応(1)+(2)から予想される光定常状態オゾン濃度、[O₃]_{pss} とする）に比べるとはるかに高濃度である。



この事は HC の存在下では高効率で NO→NO₂ の変換が起こっている事を意味している。これまでの研究から HC の大気酸化反応の過程で生成されるペルオキシラジカル(RO₂ ラジカル、R = H, CH₃, CH₃CO, …)と NO との反応が NO→NO₂ 変換において重要なプロセスである事が分かってきた。また HC-NO_x-Air+hv系で測定される最大オゾン濃度 [O₃]_{max} と [O₃]_{pss} との比較からオゾン生成ポテンシャル(P = [O₃]_{max} / [O₃]_{pss})を定義する事が可能である事が見出されている[1]。}

一方、オゾン生成と並んで光化学スモッグの特徴の一つである光化学エアロゾル生成に関しては光化学オゾン生成に比べてその理解は遅れている。エアロゾル生成における HC の役割はその大気酸化反応過程で不(難)揮発性の生成物を生成し、その凝集を通してエアロゾル生成に係わり、またエアロゾル生成収率 (Y = [Aerosol] / Δ[HC]、Δ[HC]は反応によって消失した HC 濃度) が定義できると考えられている[2]。

2. 目的

光化学オゾンやエアロゾルの生成量・生成速度は HC の種類やその濃度、NO_x 濃度、太陽光の強度に複雑に依存する。これまでの研究では主として個々の HC に対し、オゾン生成ポテンシャルやエアロゾル生成収率をはじめとしたいくつかの指標を定義し、その値の決定や比較が行われてきた。単独の HC 系での研究の結果、オゾン生成やエアロゾル生成に対する寄与は、個々の HC によってそれぞれ異なっている事が明らかとなっていった。一方将来的な HC の規制から見た大気汚染対策は、総量規制から個別の HC の規制へと移る方向にある。それ故、複合炭化水素系における指標が、単独系で調べられてきたオゾン生成ポテンシャルなどの指標を用いて推定出来るか否かを確かめる事は、大気汚染対策を考える上で重要である。本研究では、個々の HC の反応性をもとに、複合炭化水素系での反応性が説明可能か明らかにする事を目的とし、2成分複合 HC 系での最大オゾン濃度やエアロゾル生成量について、系を構成する各々の HC 単独系の最大オゾン濃度やエアロゾル生成量と比較する事で、オゾン、エアロゾル生成に関する単独系と複合系との関係を調べる。また炭化水素の光酸化反応生成物が他の炭化水素からのオゾン生成に与える影響に関しても、炭化水素-アルデヒド共存系での実験から明らかにする事を目的とした。

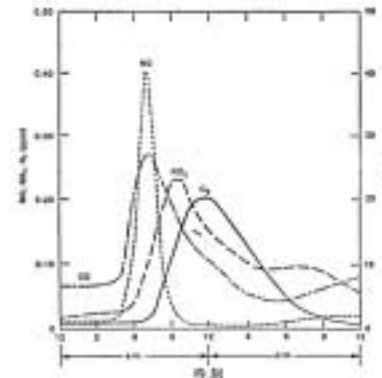


図 1 光化学スモッグが発生した日の観測データ

3. 実験

実験は、国立環境研究所に設置されている光化学反応チャンバーシステムを用いて行った。装置の概要を写真1に示す。反応チャンバー本体はステンレス・スチール製で内容積は6 m³である。反応チャンバー内にHC及びNO_xの混合された空気を導入し、光照射を行った(以後、HC/NO_x/Air+hv系と表記)。反応はOHラジカルとの反応により開始されるが、OHラジカルはCH₃ONOの光分解を用いて光化学的に生成した。

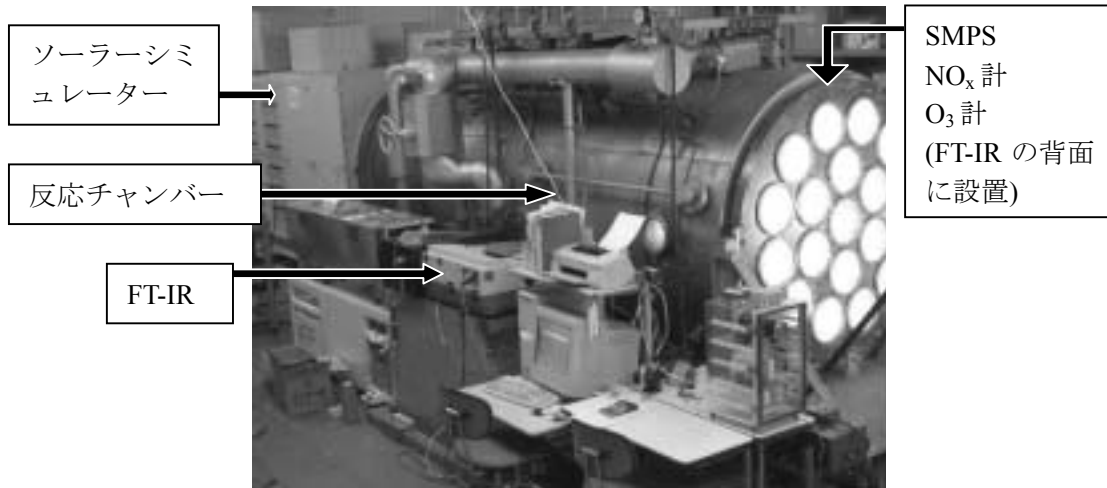


写真1 実験システムの概略図。

照射光源であるソーラーシミュレーターは19組のXeランプ+パイレックスフィルターからなっており、自然太陽光と類似の波長分布を有している。オゾン生成ポテンシャルの評価ではソーラーシミュレーターの光強度の決定が必要である。本研究ではNO₂の光分解速度定数 J_{NO_2} を、NO₂/Air+hv系でNO₂、NO、O₃における光定常状態濃度を仮定し、[NO₂], [NO], [O₃]の測定から $(3.8-4.8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と求めた。反応物・生成物の測定には、長光路FT-IR(光路長=221.5 m)を用いた。0~100 ppb程度の低濃度のNO_x及びO₃の測定には、化学発光法NO_x計及び紫外線吸収法オゾン計を用いた。エアロゾルの測定は、粒子を粒径ごとに分級する微分型モビリティ分析器(DMA)と分級された粒子をカウントする凝縮核計数器(CPC)から構成された走査型モビリティ粒子計測器(SMPS)により行った。実験は全て1 atm, 25±2 °Cで行った。

オゾン生成についての実験は、プロピレン(C₃H₆)/HC/NO_x/Air+hv系で行った。HCとしては、トルエン、n-ブタン、2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBOと略す)及びアセトアルデヒド(AAと略す)を用いた。それぞれ単独系のオゾン生成能をC₃H₆と比較すると、n-ブタン>C₃H₆~MBO~AA>トルエンである。NO_xの初期濃度を固定し、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/([\text{C}_3\text{H}_6]_0+[\text{HC}]_0)$ を0~1と変化させた。C₃H₆及び各HCの単独系と複合系で観測されるオゾン濃度がどのように変化するかを調べた。

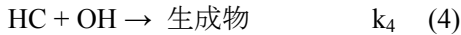
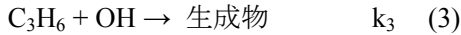
エアロゾル生成についての実験は、トルエン/C₃H₆/NO_x/Air+hv系で行った。単独系では、トルエンのみエアロゾルを生成し、C₃H₆はエアロゾルを生成しない。トルエンからのエアロゾル生成ではO₃の2次的な反応の寄与が大きいと考えられているが、トルエンよりオゾン生成ポテンシャルの大きなC₃H₆の共存がエアロゾル生成に影響を与えるかを調べた。

4. 結果と考察

4-1. 複合炭化水素系の光化学オゾン生成

C₃H₆/HC/NO_x/Air+hv系でのオゾン生成をC₃H₆/NO_x/Air+hv系でのオゾン生成と比較した。連鎖反応のキャリアーであるラジカル側からオゾン生成を考えると、有機物との反応で消費されたOHラジカルが連鎖反応で再生されるまでに、どれだけのNOがNO₂に変換されるかがオゾン生成の目安となる。複合系では、OHラジカルは主としてC₃H₆および共存す

る HC と反応する。



ここで k_i は反応 (i) の速度定数である。よって複合炭化水素系で C_3H_6 と反応する OH ラジカルの割合 (β) は：

$$\beta = k_3[C_3H_6] / \{k_3[C_3H_6] + k_4[HC]\}$$

で与えられる。よって複合炭化水素系におけるオゾン生成ポテンシャル ($P = [O_3]_{\max} / [O_3]_{\text{pss}}$) は単独系でのそれぞれの P の加成則が成り立つと仮定すると

$$P = \beta P_{\text{pro}} + (1-\beta) P_{\text{HC}} \\ = \{P_{\text{pro}} - P_{\text{HC}}\}\beta + P_{\text{HC}} \quad (5)$$

で書き表す事が出来るはずである。ここで P_{pro} および P_{HC} は、それぞれ C_3H_6 および HC 単独系におけるオゾン生成ポテンシャルを表す。 β の関数として複合系における P をプロットしたものを図 2 に示す。HC (= n-ブタン、MBO or トルエン) と C_3H_6 との複合系での P は β に対して式(5)から予想される様に直線関係を示した。このことは、 C_3H_6 と HC の複合系ではオゾン生成ポテンシャルの加成則が成立することを示唆している。またトルエンについては加湿系と乾燥系いずれの系でも直線関係が得られ、湿度に依らず加成則が成り立つことが分かった。

次に炭化水素からのオゾン生成に対する他の炭化水素の酸化生成物との共存効果を調べる目的で、 $C_3H_6/NO_x/Air+hv$ 系に AA を共存させてオゾン生成ポテンシャルの測定を行った結果を図 3 に示す。図 3 の $\beta=0$ および 1 は、それぞれ AA 単独系および C_3H_6 単独系に対応する。複合系での P は P_{AA} および P_{pro} から予想される直線からは大きくはずれている。しかし AA 単独系の結果を除くとプロットは一つの直線でフィットでき、直線の切片は-3.12 と求めた。切片は複合系での AA の実効的なオゾン生成ポテンシャル

P_{AA}^* とみなす事も出来る。 P_{AA}^* が P_{AA} と大きく異なるのは単独系と複合系での AA から生成する RO_2 ラジカルの酸化反応における役割の違いで説明できるものと考えられる。

4-2. 複合炭化水素系における光化学エアロゾル生成

トルエン/ $C_3H_6/NO_x/Air+hv$ 複合系において生成するエアロゾルの個数濃度を粒径毎に測定し、エアロゾルの密度を 1 g/cm^3 と仮定する事でエアロゾルの質量濃度([Aerosol])を求めた。 C_3H_6 単独系ではエアロゾル生成は認められない事から、[Aerosol]はトルエンの消費量 ($\Delta[\text{toluene}]$)のみに依存するものと予想される。そこで、 $[C_3H_6]_0 = 0, 0.2$ および 1.0 ppm の実験条件で測定した[Aerosol]を $\Delta[\text{toluene}]$ の関数としてプロットした(図 4)。図からも明らかな様に、予想に反してエアロゾルの生成量は、添加する C_3H_6 の濃度に依存し、トルエン単独系に $\Delta[\text{toluene}]$ が小さい領域では C_3H_6 の共存がエアロゾル生成量の増大を、 $\Delta[\text{toluene}]$ が大きい領域では逆に C_3H_6 の共存はエアロゾル生成の抑制に働く事が分かった。

トルエン単独系でのエアロゾル生成曲線 ([Aerosol] vs $\Delta[\text{toluene}]$ の曲線) は次の反応機構を仮定する事で説明できた[3]。

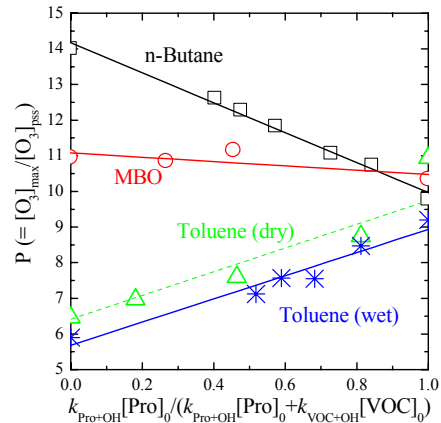


図 2 複合炭化水素系でのオゾン生成ポテンシャル

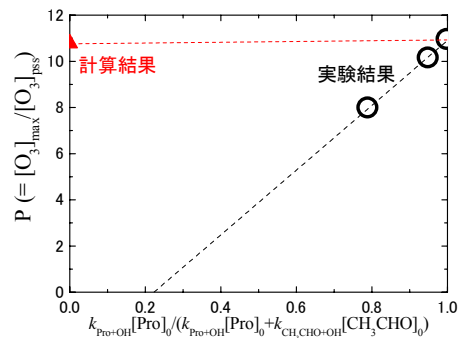
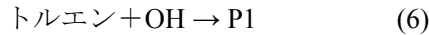
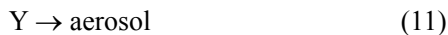
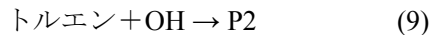


図 3 C_3H_6 /アセトアルデヒド/ $NO_x/Air+hv$ 系でのオゾン生成ポテンシャル



ここで、P1はトルエンの酸化反応生成物、Xは不揮発性物質を表す。この反応機構に従えば、C₃H₆の共存はΔ[*toluene*]が小さい領域での光化学オゾン濃度の増大をもたらす事から、図4で認められるエアロゾル生成が[C₃H₆]₀の増大でよりΔ[*toluene*]が少ない領域から開始することは定性的には説明できる。しかしながら、エアロゾル生成曲線全体は反応(6)-(8)の機構では説明できなかった。一方、トルエン/C₃H₆/NO_x/Air+hv系で生成するエアロゾルの組成分析から、エアロゾル生成機構として次の反応(9)-(11)が提案されている[4]。



ここで、P2はトルエンの酸化反応生成物、Yは不揮発性物質を表す。しかしながら反応(9)-(11)の機構でも図4のエアロゾル生成曲線を説明する事は出来なかった。おそらくは反応(6)-(8)と(9)-(11)が競合する機構を考える必要があると思われる。

一方、エアロゾルの生成収率 (Y = [Aerosol]/Δ[*toluene*]) をエアロゾル濃度に対してプロットしたエアロゾル収率曲線 (図5) に関しては、エアロゾルを直接生成しない C₃H₆の添加は収率曲線に影響を及ぼさない事が分かった。

5. まとめ

- ・光化学オゾン生成に関しては、最大オゾン生成ポテンシャルに関して、加成則が成立する事が確かめられた。
- ・アセトアルデヒドを添加した場合、加成則から推定されるオゾン生成ポテンシャルは単独系とは異なり、負の値を示す事が分かった。この事はアセトアルデヒドの酸化反応で生成する CH₃C(O)O₂ ラジカルが NO_x トラップ剤として働くためと理解される。
- ・光化学エアロゾル生成に関しては複合系でのエアロゾル収率曲線は単独系での相関曲線から類推できる。
- ・光化学エアロゾルの生成曲線は反応機構に敏感に影響されるため、その解釈には反応機構の解明が必要である。

参考文献

- [1] H. Akimoto, et al., Environ. Sci. Technol., 13, 53 (1979). F. Sakamaki, et al., *ibid*, 14, 985 (1980). [2] J. R. Odum et al., Environ. Sci. Technol., 31, 1890 (1997). [3] K. Sato, et al., J. Phys. Chem., submitted. [4] H. J. L. Forstner, et al., Environ. Sci. Technol., 31, 1345 (1997).

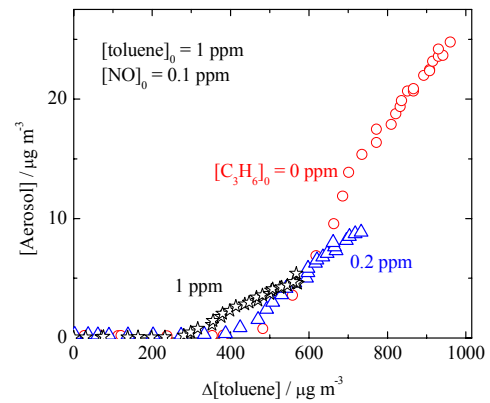


図4 toluene/C₃H₆/NO_x/Air+hv系で生成するエアロゾルの生成曲線([Aerosol] vs Δ[*toluene*])。

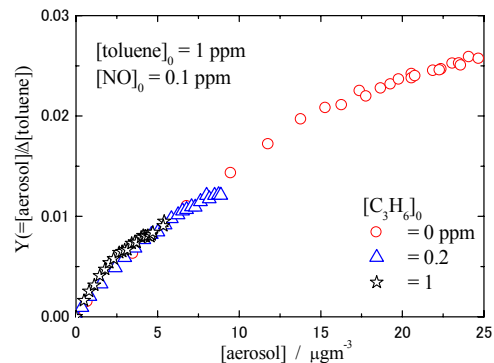


図5 トルエン/C₃H₆/NO_x/Air+hv系で生成するエアロゾルの収率曲線