

国立公害研究所研究報告 第60号

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 60, 1984.

炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化物系光化学反応の研究

Studies on Photochemical Reactions of Hydrocarbon-Nitrogen Oxides-Sulfur Oxides System

光化学エアロゾル生成機構の研究

Formation Mechanisms of Photochemical Aerosol

昭和55～57年度 特別研究報告（第2分冊）

Research Report in 1980-1982, Part 2

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

国立公害研究所研究報告 第60号

炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究

光化学エアロゾル生成機構の研究

昭和55-57年度 特別研究報告 (第2分冊)

正 誤 表

頁	行	誤	正
表紙	英文タイトル	Sulfer	Sulfur
タイトルページ	"	Sulfer	Sulfur
Vii	7	Component	Composition
2	図1の説明	機構	構成
3	下から1	反応速度	反応速度定数
IIのタイトルページ	英文タイトル	Oxdation Process	Oxidation Processes
7	下から6	団立	国立
"	"	谷田部町部町	谷田部町
16	図2.2 左側の文字	ソーラ入射窓	ソーラ出射窓
20	下から1	図2.6	表2.6
32	図2.21の説明	(a) O:	(a) ○:
41	文献1)	587-593.	587, 593.
48, 49	図3.7 図3.8		図を入れかえる
53	図3.14の説明	C ₃ H ₆ -SO ₂ -乾燥空気系	C ₃ H ₆ -NO-SO ₂ -乾燥空気系
55	1	SO ₂ に対して	[SO ₂] ₀ に対して
64	図4.3(e)横軸	(μm)m	(μm)
66	図4.6(b)の説明	(追加)	図4.6(a)と同一条件で測定
68	図4.8(a)の説明	(追加)	● NO ₂
69	式(4.14)	CH ₃ CH=CH ₂ →	CH ₃ CH=CH ₂ +O ₃ →
70	図4.8(d)の中	● [C ₃ H ₆]/[NO ₂] ₀ = 5	○ [C ₃ H ₆]/[NO ₂] ₀ = 5
80	表5.2	[SO ₄ ²⁺]	[SO ₄ ²⁻]
81	図5.3縦軸	(cm ³)m ⁻³	(cm ⁻³)
"	"	1.01×10 ⁵ (cm ³)	1.01×10 ⁵ (cm ⁻³)
82	3	K _c = (1.60±0.27)×10 ⁻⁹	K _c = (1.60±0.40)×10 ⁻⁹

頁	行	誤	正
82	図5.5(b)縦軸	$(\mu\text{m}^2\text{cm}^3)^{-3}$	$(\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3})$
85	12	$\left(\left(\frac{d[\text{SO}_2]_{\text{eq}}}{[\text{SO}_2]dt}\right)\right)$	$\left(\frac{d[\text{SO}_2]_{\text{eq}}}{[\text{SO}_2]dt}\right)$
88	図5.11の説明	(追加) ○ C ₃ H ₈ (1.0)-NO(0.2)-SO ₂ (0.2) 表5-2 実験1~5 △ " (1.0)-" (0.2)-" (0.1) " 実験6 表5-4 実験5 ▲ " (1.0)-" (0.35)-" (0.95) " 実験2,4	
91	図5.14の説明	(追加)	▲ 表5-4 実験2
"	図5.15 図中の記号	▲	△
97	11	ギ酸, プロピオン酸は	ギ酸, 酢酸, プロピオン酸は
110	8	PTEE	PTFE
123	16	最も大粒子	大粒子
130	図2.1	(追加)	上から(a),(b),(c)
139	下から7	硝酸イオン, 硫酸イオンは	硝酸イオンは
161	表3.1	efficiency	efficiency
163	表3.3	<u>Denuder</u> description	Denuder description
"	"	Generating	Generated
165	表3.4	1 2 D (10,50,10) 3 4 5 6 7 8 9 10 11 D (10,70,20) 12 13 14	1 2 D (10,50,10) 3 4 5 6 7 8 9 10 11 D (10,70,20) 12 13 14
166	11	NH ₄ HO ₃	NH ₄ NO ₃
171	下から6	数100ppb	数100ppm
175	表4.1	4thubes	4 tubes
"	"	without through	without
"	5	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺
193	下から1	個数濃	個数濃度
214	式(3.19)	Zd' =	Z _d ' =

序

我が国における大気汚染は硫酸化物などの濃度については著しい改善が認められるが大気中の光化学反応による二次汚染については、高濃度オキシダントの発生などいまだ楽観を許さない状態である。特に酸性雨の影響などについては国際的にも関心が高まっている。

研究所においては昭和52年にスモッグチャンバーを建設し、この装置を用いて、昭和52年度より3年間、特別研究として「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」を実施した。その成果は本シリーズ、第4号、第9号、第32号、第44号としてまとめられている。

これを引き継いで、昭和55年度より「炭化水素-窒素酸化物-硫酸化物系光化学反応の研究」を特別研究として取り上げた。これは前記の反応系に新しく硫酸化物を取り入れ、またスモッグチャンバーのほか昭和54年に建設が完了したエアロゾルチャンバー等を加えて研究を進めてきたものである。

環境問題としての大気汚染を解明するためには、複合大気汚染ガスの光化学反応を正確に理解することが必要である。科学知識なしには正しい公害対策が立てられないことは今さら言うまでもない。スモッグチャンバーやエアロゾルチャンバーは条件を制御して複雑な現象を反復実験する上に役立った。これによって複雑な反応の機構を明らかにし、若干の素反応については反応速度定数を求め、また二次反応生成物に及ぼす要因について量的な法則を求めることに成功した。

しかしながら、この光化学反応は極めて複雑であるので、その完全な理解のためにはなお多くの基礎的研究の積み重ねが必要である。特に行政からの緊急な要望に応ずるためには、予測や制御に役立つような方法を提供する必要がある。これは光化学反応のモデルを構築し、それによって実測とよく合うようなシミュレーションモデルを作ること成功すればよい。

光化学反応は瞬間的に終了するのではなくて、長時間を経て進行する。このために実際には広い地域の大気の中で反応が行われることになるので、フィールドにおける実測で確かめる必要がある。

ここに印刷に付するものは昭和55年度より3年計画で実施している上記特別研究の成果で、主として1980年、1981年度に得られた結果である。第59号は複合ガス系の光化学反応機構に関するもので、スモッグチャンバーによるオゾン生成機構、大気中における有機化合物の光酸化反応機構についてまとめられている。第60号は光化学エアロゾルチャンバーによる実験成果とフィールド調査のデータを収録してある。第61号はフィールド調査の結果をモデルにあてはめた分析、観測した汚染物質の成因の解明、首都圏地域で1981年7月に発生した高濃度オキシダントの記録と検討などを含んでいる。

なお、第59号～第61号の成果については、あらためて1冊の総合報告として出版する予定であるが、多くの方々の関心をひき、有益な助言を与えられることを期待するものである。

昭和59年7月

国立公害研究所
所長 近藤次郎

目 次

I. 研究成果の概要と意義	1
大喜多敏一	
II. エアロゾルチャンバーによる二酸化硫黄の酸化過程に関する研究	7
泉 克幸・水落元之・村野健太郎・福山 力	
III. 大気中のエアロゾルの化学組成と粒径分布	
1. 大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオンの短時間サンプリング測定	107
村野健太郎・泉 克幸・水落元之・福山 力	
2. 大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオンの濃度測定——冬期におけるフィールド調査——	127
村野健太郎・水落元之・泉 克幸・福山 力	
3. 大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量	157
水落元之・村野健太郎・泉 克幸・福山 力	
4. クロマトグラフィーを使用したガス・粒子状大気汚染物質の測定システム	169
水落元之・村野健太郎・泉 克幸・福山 力	
5. 粒径分布測定器の校正方法	189
村野健太郎・水落元之・泉 克幸・福山 力	
IV. 分子会合体生成過程の研究	195
尾崎 裕・泉 克幸・村野健太郎・福山 力	

CONTENTS

I . Outline and Significance of the Studies Compiled in this Volume	1
T. OKITA	
II . Study on the SO ₂ Oxidation Processes by Means of an Aerosol Chamber.....	7
K. IZUMI, M. MIZUOCHI, K. MURANO and T. FUKUYAMA	
III. Chemical Component and Size Distribution of Atmospheric Aerosol	
1. Measurement of Nitrate and Sulfate Ion Concentrations in Ambient Aerosol by Short-Time Sampling	107
K. MURANO, K. IZUMI, M. MIZUOCHI and T. FUKUYAMA	
2. Determination of Nitrate and Sulfate Ion Concentrations in Ambient Aerosol —Field Observation in Winter Season—	127
K. MURANO, M. MIZUOCHI, K. IZUMI and T. FUKUYAMA	
3. Determination of Gaseous Nitric Acid and Particulate Nitrate in the Atmosphere	157
M. MIZUOCHI, K. MURANO, K. IZUMI and T. FUKUYAMA	
4. Measuring System for Gaseous and Particulate Air Pollutants by Chromatographic Method	169
M. MIZUOCHI, K. MURANO, K. IZUMI and T. FUKUYAMA	
5. Calibration Method for Size Distribution Measuring Instruments	189
K. MURANO, M. MIZUOCHI, K. IZUMI and T. FUKUYAMA	
IV. Study on the Molecular Cluster Formation Processes	195
Y. OZAKI, K. IZUMI, K. MURANO and T. FUKUYAMA	

I 研究成果の概要と意義

Outline and Significance of the Studies Compiled in this Volume

1. はじめに	1
2. 研究プロジェクトの構成	2
3. 研究結果	3
4. まとめ	5

I 研究成果の概要と意義

Outline and Significance of the Studies Compiled in this Volume

大喜多 敏一

Toshiichi OKITA

1. はじめに

1976年に米国EPAの環境科学研究所では光化学大気汚染の問題点を次の8課題にまとめ、国際会議を開いて検討している。

- (1) 炭化水素の光化学反応性
- (2) 成層圏オゾンの侵入
- (3) 天然有機物によるオゾン発生
- (4) オキシダントの広域にわたる移流
- (5) 光化学大気汚染シミュレーションモデル
- (6) スモッグチャンバー実験の評価
- (7) オキシダントの測定法
- (8) オキシダント規制戦略

以上の課題の重要性は今日も変わらないが、現段階ではさらに2次生成物質、例えば硫酸塩、硝酸、ホルムアルデヒド等の重要性が認識されつつある。特に酸性雨問題がクローズアップされるとともに、大気中における硫酸、硝酸の生成への光化学反応の関与が注目されている。したがって現時点ではオキシダントの規制と同時に2次物質に対する対応が必要となってきた。

我が国全体としては昭和56、57年におけるオキシダント注意報発令日数は約60日であり、また眼やのど等の被害届人数は443～780名となっているが、これらの数の減少が果たして炭化水素等の規制の効果なのか、また天候がどの程度影響を与えているのか定量的な把握がまだ十分に行われていない。そのような中で昭和56年には町田市の中学校において生徒が入院するいわゆる光化学大気汚染による被害が発生している。したがって今後の燃料の質、量の予想を踏まえて定量的な光化学大気汚染対策を実行せねばならない。

世界的にみても光化学大気汚染が改善された例は少なく、他方中国等において高濃度オキシダントが出現している。また最近では広域対流圏における光化学反応の研究が盛んになっている。

2. 研究プロジェクトの構成

光化学大気汚染は、環境大気中で汚染物相互の光化学反応と気象条件が組み合わさって発生する現象であるので、両者の相互作用を考慮しながら研究を進めなければならない。

以上の経過を踏まえた光化学大気汚染研究についての構成図を記載すると図1のようになり、他の環境問題の研究の場合と同じく室内チャンバー実験、野外における調査、シミュレーションモデルの作製の3本柱より構成されている。

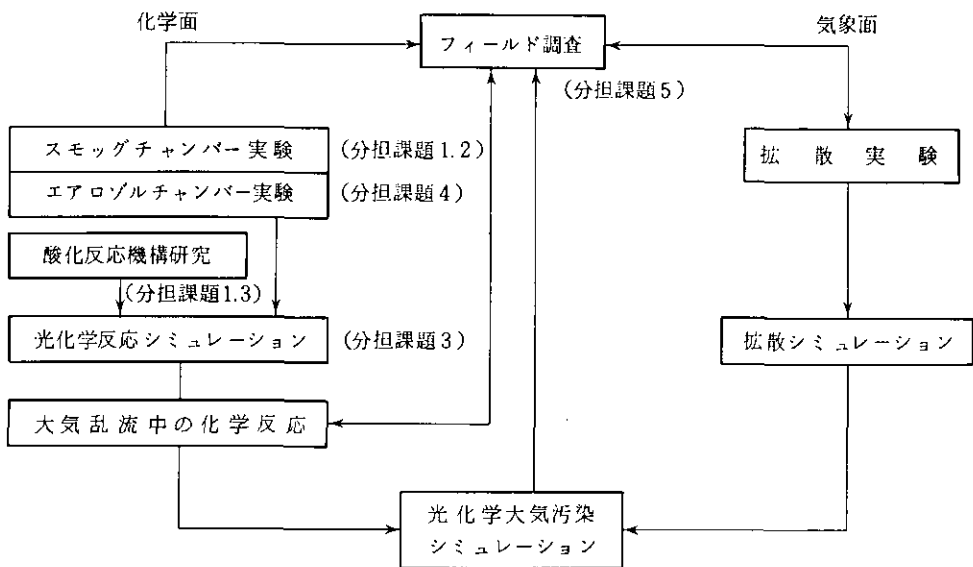


図1 研究プロジェクトの機構

本研究プロジェクトでは図の構成の中、次の五つの分担課題を行った。

- (1) 複合大気汚染ガスに対する光化学反応生成物の研究
- (2) 複合大気汚染ガスの光化学反応性に関する研究
- (3) 光化学大気汚染シミュレーションのための化学反応モデルの開発
- (4) 二酸化硫黄-炭化水素-窒素酸化物系におけるエアロゾル生成に関する研究
- (5) 環境大気中における光化学2次汚染物質生成機構の研究

以上の課題中課題(1)は大気化学研究室及び一部エアロゾル研究室で分担した。課題(2), (3)は大気化学研究室で分担し、課題(4)はエアロゾル研究室で分担した。課題(5)は大気環境計画研究室、エアロゾル研究室の研究者によって構成された研究班によって行われた。

本報告ではエアロゾルチャンバーを用いた光化学反応に基づく硫酸エアロゾル生成実験、大気エアロゾル中の硫酸塩、硝酸塩等の測定、及びガスよりエアロゾルが生成される場合の初期過程である分子会合体生成過程の研究結果が述べられている。

3. 研究結果

(1) エアロゾルチャンバーを用いた硫酸エアロゾル生成の実験

容積 4 m^3 のエアロゾルチャンバーが国立公害研究所内に設置された。このチャンバーは光化学スモッグチャンバーに類似しているが、内壁は沈着した粒子を洗浄できるようにガラス張りされており、粒子の沈降を防止するためにチャンバー本体は回転できるようになっている。

まずチャンバー内壁への O_3 、水蒸気、 SO_2 等の吸脱着、粒子沈着及びその対応策、各種ガス、粒子測定器の圧力特性、較正方法、原料空気製造法等について1年にわたり試験、調整を行った後実験を行った。

エアロゾルチャンバーを用い乾燥空気及び加湿空気(相対湿度約30%)中で、オレフィン- NO_x - SO_2 系における SO_2 の酸化機構及び酸化速度について実験を行った。オレフィン 1 ppm, NO 0.2 ppm, SO_2 0.1~0.4 ppm を含んだ乾燥空気系に $k_0 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ (NO_2 の光分解速度定数)の擬似太陽光を照射した。乾燥空気中では SO_2 濃度はオゾンの生成とともに減少し、その最大減少速度はオゾンとオレフィン濃度の積に比例する。 SO_2 より硫酸への変換には



及びオゾン-オレフィン反応によって生成する Criegee 中間体 RCHOO 、例えば CH_2OO 、 CH_3CHOO と SO_2 との反応



が重要であることがわかった。一般にオゾン-オレフィン反応が速いときには反応(1)の寄与が小さく、遅いときには(1)の寄与が大きいく。 SO_2 初期濃度を 0.4 ppm に増すと SO_2 減少速度が一定値に近づくとという結果が得られた。このことは SO_2 を酸化する活性種の濃度に上限があることを示唆する。 SO_2 減少速度はほぼ $\sqrt{k_0}$ (k_0 : 照射光強度指数)に比例した。また(1)により生成する HOSO_2 から H_2SO_4 への変換経路について若干の考察が行われた。

亜硝酸メチル及び n -ブタンを用いた競争反応法により、反応(1)の速度定数 k_1 を求めたが、 $k_1 = (1.22 \pm 0.13) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ という値が得られ、Calvert らの推定値と一致した。

生成したエアロゾルの平均粒径は幾何平均径でみた場合 0.04~0.13 μm である。粒径分布の型は SO_2 濃度が低いときは 0.24 μm 以下と 0.3 μm 以上に濃度ピークを持つ二山型であったが、 SO_2 濃度が高いときには一山型となった。

各種オレフィンによるエアロゾル生成能を総体積濃度の最大値 (TDV)_{max} でみると、 $\text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_3\text{H}_6 < 1 - \text{C}_4\text{H}_8 < \text{cis} - \text{C}_4\text{H}_8 \approx \text{trans} - \text{C}_4\text{H}_8 < 1,3 - \text{C}_4\text{H}_6$ となり、 SO_2 減少速度よりみると $\text{C}_2\text{H}_4 < 1,3 - \text{C}_4\text{H}_6 < 1 - \text{C}_4\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6 < \text{cis} - \text{C}_4\text{H}_8 < \text{trans} - \text{C}_4\text{H}_8$ となる。また TDV の増加速度の最大値の順序がオゾン-オレフィン反応速度の順序と一致することより、エ

エアロゾル生成がオゾン-オレフィン反応によってもたらされるという予想が裏付けられた。

加湿空気中での反応においては硫酸生成量に及ぼす水分効果が著しいことがわかった。これは Criegee 中間体が水分子と反応して失活するためと思われる。また粒子生成に及ぼす水分効果も顕著で、最大凝縮核生成速度は湿度の増加に伴い増加した。

反応によって生成したエアロゾルの組成分析を行い次のような結果が得られた。乾燥空気中では少量の NO_3^- が見い出されたが、 SO_4^{2-} に比較すると微量であった。加湿空気中では NO_3^- は見いだされなかった。有機成分も存在し、その組成は有機酸と予想され粒子上に吸着しているのかもしれない。オレフィンとして1-ブテンを用いたとき、消費された1-ブテン中でエアロゾル化したものの割合は2.5%と推定された。これらの結果よりエアロゾルの大半は SO_4^{2-} と結論される。

(2) 大気エアロゾル中の硫酸塩、硝酸塩等の測定

大気中における SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等の光化学反応により生成される2次エアロゾル成分を測定し、その挙動を調べた。測定点及び測定日は次のとおりである。

測 定 点	測 定 日
A 所 沢	1979年12月4～6日
B 茨城県谷田部町	1980年3月8～11日
C 所 沢	1980年5月28～29日
D 浦 和	1980年7月20～21日
E 八丈島	1981年1月14～19日
F 八丈島	1981年12月14～19日
G 名古屋南東海上上空	1983年2月3～5日
H 所 沢	1983年8月3～4日
I 所 沢	1983年8月9～10日

エアロゾル粒子はポリテトラフルオロエチレンろ紙上に30分間隔で連続捕集し、イオンクロマトグラフ用溶離液で抽出後、イオンクロマトグラフィー分析を行った。

夏期日中には SO_4^{2-} 、 NO_3^- 濃度がオゾン濃度と同時に高くなることがあり、最高濃度が SO_4^{2-} 、 NO_3^- ともに $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えることがあったが、このときは光化学反応によりこれらのエアロゾルの生成がみられたものであろう。他方ナイロン管を用いて硝酸ガスを除去後ポリアミドろ紙にエアロゾル粒子を捕集したものと、ナイロン管を用いないでガスとエアロゾルの両者を捕集したものととの差から硝酸ガス、硝酸塩粒子を分別して定量した。前者対後者の比は日中高温時に大きくなるが見いだされ、硝酸の最高濃度は7ppb以上であった。なお SO_2 濃度はHの測定で1～8ppbであった。

夏の夜間特に高湿度時に SO_4^{2-} 、 NO_3^- が増加することがあったが、その原因としてディーゼル

排ガス等の1次発生源からの SO_4^{2-} の排出、温度低下に伴う硝酸ガスの凝縮反応、液滴内における硝酸、 SO_2 の不均一反応等が予想される。

各地における冬期の調査では、 NO_3^- $1\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、 SO_4^{2-} $2\sim 3\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。

アンモニアガスをリン酸含浸る紙で測定したが、夏には特徴的な日内変化がみられなかった。

(3) 分子会合体生成過程の研究

超音速分子線法を用いて分子会合体の生成過程を調べた。この方法では数気圧まで加圧した気体を口径約 $100\ \mu\text{m}$ のノズルより真空中に噴出して分子線を形成する。気体は断熱膨張して冷却され、その分子は凝縮して2分子より十数分子までの会合体を形成する。この会合体を電子衝撃でイオン化後、四重極質量分析法で検出した。アルゴン、 CO_2 、メタノール、キセノンについてそれぞれ17, 24, 5, 2量体までみられたが、 N_2 では2量体はごくわずかであり、 SF_6 では観測されなかった。

アルゴンについては $I_d/I_m \propto P_0^{1.46 \pm 0.19}$ が得られた。 I_d , I_m はそれぞれ2量体、単量体の強度、 P_0 はガスの激み圧である。この関係はKnuthによる単原子分子についてのsudden freezeモデルから導かれる理論値とほぼ一致する。Knuthの取扱いを多原子分にも適用できるように拡張した結果、 $(\text{CO}_2)_2$ の生成も準安定2量体を経由する機構($A + A \rightleftharpoons A_2^*$, $A_2^* + A \longrightarrow A_2 + A$)で説明できることがわかった。 $(\text{CO}_2)_2$ については $I_d/I_m \propto P_0^{2.03 \pm 0.23}$ となったが、 P_0 依存性がArの場合よりも大きくなる理由は二量体生成反応 $A + A \rightleftharpoons A_2$ の平衡定数 K_d の温度依存性に起因することが明らかとなった。また安定化の反応 $A_2^* + A \longrightarrow A_2 + A$ の速度定数として妥当な値が得られ、 CO_2 の場合の活性化エネルギー E^* はArの場合よりもやや大きいことがわかった。

4. まとめ

以上、特別研究「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」の成果の中、エアロゾルチャンバーを用いた光化学反応に基づく硫酸エアロゾル生成実験、大気エアロゾル中の硫酸塩、硝酸塩等の測定、エアロゾル生成初期過程に関する研究の結果が述べられている。

詳しくは本文を参照されたく、また以上の研究結果の光化学大気汚染対策や大気化学上の意義については他の分野の研究結果の考察とも併せて1分冊としてまとめる予定である。

最後に、以上の研究の途上で不幸病魔に倒れられた前大気環境部長 故奥田典夫博士の御冥福をお祈りしたい。

II エアロゾルチャンバーによる二酸化硫黄の 酸化過程に関する研究

Study on the SO₂ Oxidation Process by Means of an Aerosol Chamber

要 旨	7
Abstract	9
1. 序	12
2. エアロゾルチャンバーの概要と特性	14
3. オレフィン-NO _x -SO ₂ -乾燥空気系における SO ₂ の酸化速度	42
4. 乾燥空気中におけるオレフィン-NO _x -SO ₂ 系からの光化学エアロ ゾル生成	59
5. 加湿空気中における C ₃ H ₆ -NO _x -SO ₂ 系からの光化学エアロゾル 生成	77
6. オレフィン-NO _x -SO ₂ 系から生成する光化学エアロゾルの組成	94
7. 遊離基 OH と SO ₂ との反応に対する速度定数の再測定	100

II エアロゾルチャンバーによる二酸化硫黄の 酸化過程に関する研究

Study on the SO₂ Oxidation Processes by Means of an Aerosol Chamber

泉 克幸¹・水落元之²・村野健太郎¹・福山 力¹

Katsuyuki IZUMI¹, Motoyuki MIZUOCHI²,
Kentaro MURANO¹ and Tsutomu FUKUYAMA¹

要 旨

ガス状1次汚染物質より光化学反応によって粒子状2次汚染物質が生成する過程を調べるためエアロゾルチャンバー (AC) の設計と製作を行った。この AC システムは、反応容器であるチャンバー本体、擬似太陽光源、空気精製系、及びガス状及び粒子状物質計測機器より構成される。

チャンバー本体は内容積 4 m³、軟鋼製円筒で内壁にはグラスライニングあるいは PFA (polyperfluoroalkylvinyl ether) コートが施されている。このチャンバーは、メカニカルプースターポンプとクライオポンプの組合せにより 1×10^{-5} Torr まで真空排気することができる。また電熱ヒーターから熱媒体油を循環させることにより 100°C まで加熱することも可能である。擬似太陽光源は 1.6 kW 高圧キセノンランプ 12 本より構成され、0.5 から 1.2 ソーラーの間で強度可変の白色光束を発生させる。この光は石英窓を通してチャンバー内に投射され光化学反応を引き起こす。空気精製系内には、400°C に加熱される Pt 触媒、液体窒素により -160°C に冷却されるモレキュラーシーブ吸着塔が装備されている。この空気精製系は湿度調整器を通してチャンバー本体に接続され、反応混合ガスのベースとなる空気を供給する。

反応の進行を追跡するための機器としては、ガス状物質用の NO_x 計、O₃ 計、SO₂ 計、全炭化水素計及びガスクロマトグラフ、粒子状物質用の凝縮核計数器 (CNC)、静電式粒径分析器 (EAA)、光散乱式粒径分析器 (OPC) が用意されている。

定常運転に入る前に、詳細な特性試験を行って、精製空気の純度、ガス及び粒子の器壁

-
1. 国立公害研究所 大気環境部 〒 305 茨城県筑波郡谷田部町部町小野川 16 番 2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
 2. 国立公害研究所 技術部 〒 305 茨城県筑波郡谷田部町部町小野川 16 番 2
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

への沈着，測定機器の指示値の圧力依存性，粒子状物質のサンプリング損失等をチェックした。

次いで，この AC システムを用いて乾燥空気及び加湿空気中での SO_2 - NO_x -オレフィン混合系における SO_2 の光酸化過程を調べた。ガス状反応物及び反応により生成するオゾン (O_3) の濃度を測定することにより反応の進行を追跡した。オレフィンとしてプロピレン (C_3H_6) を用い， $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3$ 反応， $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH}$ 反応の速度定数に対する文献値を用いて反応進行中の OH 濃度を推定した。この解析の結果， SO_2 酸化に対する OH の寄与と， O_3 -オレフィン反応で生成する Criegee 中間体の寄与とをそれぞれ推定することができ，乾燥系 ($[\text{H}_2\text{O}] < 1 \text{ ppm}$) においては SO_2 は主として Criegee 中間体により酸化されることが判明した。また SO_2 の減少速度と， $[\text{C}_3\text{H}_6]_0, [\text{NO}_x]_0, r = [\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}]_0, [\text{SO}_2]_0$ ，照射光強度等の初期条件との関係を調べた。 $r < 2$ の場合には， SO_2 減少速度は $[\text{C}_3\text{H}_6]_0, [\text{NO}]_0$ の個々の値によらず r のみに依存したが， $r > 2$ に対しては $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ が増えると急激に増加した。 SO_2 減少速度の最大値を $[\text{SO}_2]_0$ の関数として測定し， $[\text{SO}_2]_0$ が増加したとき SO_2 減少速度はある限界値に漸近するという結果を得た。このことより， SO_2 の酸化に関与する活性種の濃度には上限があることが推定される。これらの観測結果に基づいて SO_2 酸化の機構について若干の考察を行った。

粒子状生成物に関する測定は主として EAA 及び CNC を用いて行った。乾燥系では，凝縮核の個数濃度 ($[\text{CN}]$) は O_3 濃度とともに上昇し，光照射開始後約 1 時間で鋭い極大を示し，次いで減少に転じ 5 時間後には極大値の約 30% となった。 $d[\text{CN}]/[\text{CN}]dt$ と $[\text{CN}]$ の関係を調べることにより，粒子状物質の沈着と凝集に対する速度定数を評価した。粒子の生成，成長と減衰を調べるため，さらに EAA により粒径分布パターンの時間変化を測定した。体積基準の粒径分布は， $[\text{SO}_2]_0$ が小さい ($\sim 0.1 \text{ ppm}$) とき二山型であったが， $[\text{SO}_2]_0$ が大きい ($\sim 0.4 \text{ ppm}$) ときには，エアロゾル粒子の生成・成長に伴って二山型から一山型へ遷移することが観測された。

反応の過程をとおして全体積濃度の測定を行い，ガス濃度の時間変化を解析した場合と同様の方法により解析した。その結果，エアロゾル生成に対する OH 遊離基の寄与と Criegee 中間体の寄与とが推定され，これらは先に推定した SO_2 酸化への寄与と一致した。

加湿空気を用いた実験では，器壁上における不均一過程，特に SO_2 の吸脱着が起こるため気相成分の濃度変化の面から反応の進行を追跡することは極めて困難であった。しかし，粒子の生成，成長の面からは顕著な湿度の効果をもたらすことができた。 $[\text{CN}]$ は O_3 の発生よりもかなり早く上昇し，乾燥系の場合よりも短時間 ($\sim 30 \text{ min}$) で極大に達した。 $[\text{CN}]$ 増加速度の極大値， $(d[\text{CN}]/dt)_{\text{max}}$ は相対湿度 (RH) に対して正のこう配を持つ線型関係を示したが， $[\text{CN}]_{\text{max}}$ と RH の関係は単調ではなく，RH $\sim 30\%$ に極大が現れた。またほぼ同じ RH で幾何平均径は極小となった。現在のところこれらの観測事実を完全に説明することはできないが，湿度の増大によって水の凝縮が促進される効果と，Criegee 中間体による SO_2 の酸化が抑止される効果とのつり合いの結果であろうと推定される。

プロピレンの他にもいくつかのオレフィン系炭化水素を用いて実験を行い， SO_2 酸化と粒子生成に対する相対的な反応性を評価した。例えば SO_2 の極大減少速度は $\text{C}_2\text{H}_4 < 1, 3 - \text{C}_4\text{H}_6 < 1 - \text{C}_4\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6 < \text{cis} - \text{C}_4\text{H}_8 < \text{trans} - \text{C}_4\text{H}_8$ の順に増加し，これはこれらの炭化水素と O_3 との反応速度定数の大きさの順とかなりよく対応した。

SO₂-NO_x-オレフィン混合系における反応生成物の分析をするために高濃度の初期条件で実験を行った。その結果、硫黄を含むエアロゾル生成は硫酸だけであることが分かった。乾燥系では極微量の硝酸イオンが検出されたが、加湿系では全く認められなかった。Thermal Carbon Analyzer を用いて炭素成分の分析をしたところ、特に 1-C₄H₈ を用いたときかなりの量の有機及び元素状炭素が生成することが分かった。これらの成分を同定することは今後の問題である。

最後に、大気中における SO₂ の主要な消失径路であることが知られている OH + SO₂ 反応の速度定数について正確な値を得るために、競争反応法による再測定を行った。得られた値は Calvert と Stockwell による推奨値に一致した。

Abstract

A photochemical aerosol chamber (AC) has been designed and constructed to study the formation mechanism of secondary particulates from gaseous primary pollutants. The AC system is composed of a reaction chamber, a solar simulator, an air purifier, and measuring instruments for gases and particulates.

The reaction chamber is a 4-m³ soft iron cylinder internally lined with glass and PFA (polyperfluoroalkylvinylether). The chamber can be evacuated by a combination of mechanical booster and cryogenic pumps down to 1×10^{-5} Torr. It can also be heated up to 100°C by an oil circulator. The solar simulator consists of twelve 1.6 kW high-pressure Xe arc lamps, and generates flux of white light with variable intensity between 0.5 and 1.2 solars. The light is projected into the chamber through quartz windows to bring about photochemical reactions. The air purifier contains Pt catalyst heated to 400°C and molecular sieve absorber cooled by liquid nitrogen to -160°C. It is connected to the chamber via a humidity regulator to supply the base air for the reaction mixture.

The measuring instruments available for tracing the reaction process are NO_x-, O₃-, SO₂-, total hydrocarbon meters, and gas chromatograph for gases, and condensation nucleus counter (CNC), electrical aerosol analyzer (EAA) and optical particle counter (OPC) for particulates.

Before starting the regular experiments, extensive test experiments were carried out to examine the basic characteristics of the AC system such as base air purity, wall decay of gases and particulates, pressure dependence of the instrument readings, sampling loss etc.

The AC system was then used to study the photooxidation of SO₂ in the SO₂ - NO_x - olefin mixture under both dry and humidified conditions. Gas phase concentrations of the reactants were monitored together with the concentration of ozone (O₃) formed in the reaction. Results of the experiments in which propylene (C₃H₆) was used as an olefin reactant were analyzed by using the known rate constants for C₃H₆ + O₃ and C₃H₆ + OH reactions to estimate the OH concentration during the reaction. As a result of this analysis, contributions to the SO₂ oxidation processes were estimated separately for OH radicals and for Criegee intermediates produced from the O₃ + olefin reaction, and it was concluded that in the dry condition ($[H_2O] < 1$ ppm), SO₂ was consumed largely by the reaction with the Criegee intermediates. Dependence of the SO₂ depletion rate on various initial conditions such as $[C_3H_6]_0$, $[NO_x]_0$, $r = [C_3H_6]_0 / [NO]_0$, $[SO_2]_0$, and light intensity was also measured; for the condition $r < 2$, the rate was dependent mainly on r irrespective of individual values of $[C_3H_6]_0$ or $[NO]_0$, while it increased sharply with increase in $[C_3H_6]_0$ for $r > 2$. By measuring the maximum SO₂ depletion rate as a function of $[SO_2]_0$, the rate

was found to approach an asymptotic value when $[\text{SO}_2]_0$ was increased, suggesting that there was an upper limit to the concentration of the active species responsible for the SO_2 oxidation. On the basis of these observations, several inferences were made as to the mechanism of the SO_2 oxidation processes.

Measurements on the particulate products were made mainly by using EAA and CNC. In the dry condition, the number concentration of the condensation nuclei ($[\text{CN}]$) began to rise simultaneously with the rise in O_3 concentration, reached a sharp maximum at about an hour after the start of the irradiation, and then decreased to about 30 % of the peak value in five hours. By examining the relation between $d[\text{CN}]/[\text{CN}]dt$ and $[\text{CN}]$, rate constants for particle deposition and coagulation were evaluated. The formation, growth and decay of particulates were further investigated by observing the time dependence of size distribution patterns, which were obtained by EAA. The size distribution based on volume was bimodal for smaller $[\text{SO}_2]_0$ (~ 0.1 ppm), while for larger $[\text{SO}_2]_0$ (~ 0.4 ppm), there was a transition from bimodal to unimodal distributions in the course of the evolution of the aerosol.

Total volume concentration was monitored throughout the reaction and analyzed in a similar manner to that in the case of gaseous reactant concentrations. This analysis allowed one to estimate contributions from OH radicals and Criegee intermediates to the aerosol formation; each contribution was found to be consistent with the estimated contribution to the SO_2 oxidation.

In the experiments with humidified air, tracing of the reaction process on the basis of gas concentrations was severely obstructed by an intervention of the heterogeneous processes, especially the adsorption and desorption of SO_2 on the chamber wall. However, several remarkable effects of humidity were revealed on the particle formation and growth processes. The $[\text{CN}]$ rose considerably in advance of the appearance of O_3 , and reached a maximum in much shorter time (~ 30 min) than in the dry condition. The maximum rate of increase in $[\text{CN}]$, $(d[\text{CN}]/dt)_{\text{max}}$, showed linear relation with relative humidity (RH) with positive slope. Dependence of $[\text{CN}]_{\text{max}}$ on RH, however, was not monotonic, showing a maximum at $\text{RH} \sim 30\%$, and at nearly the same RH, geometric mean diameter was minimum. At present, it is not possible to give full interpretation of these findings, but they seem to be caused by a sort of balance between the condensation of water vapor and the formation of sulfuric acid by the Criegee intermediates, the former and the latter processes being favored and hindered, respectively, by the increase in RH.

Besides propylene, several olefinic hydrocarbons were used as reactants and their relative activities for SO_2 oxidation and aerosol formation were assessed: for example, the maximum rates of SO_2 depletion were in the order $\text{C}_2\text{H}_4 < 1,3\text{-C}_4\text{H}_6 < 1\text{-C}_4\text{H}_6 < \text{C}_3\text{H}_6 < \text{cis-C}_4\text{H}_6 < \text{trans-C}_4\text{H}_6$, being fairly well correlated with the order of magnitudes of the rate constants for the O_3 - olefin reactions.

Chemical analyses of the reaction products from the SO_2 - NO_x - olefin mixtures were performed with higher initial concentrations than in the above mentioned experiments. As a result, sulfuric acid was found to be the only sulfur containing aerosol component. Nitrate ion in the aerosol sample was in the trace amount in the dry condition, and it was not detected at all in the humidified system. By means of Thermal Carbon Analyzer, considerable amount of organic and elemental carbon constituents were detected especially when 1- C_4H_6 was used. Chemical identification of these constituents is a future problem.

Finally, in order to get an accurate value of the rate constant for OH + SO_2 reaction, which was known to be the most important gas phase depletion pathway for SO_2 in the atmosphere, a redetermination of the rate constant was carried out in the competitive reaction

scheme. The resultant value was in agreement with the estimate recommended by Calvert and Stockwell.

1. 序

大気汚染物質の中には、窒素酸化物 (NO_x)、オゾン (O_3)、二酸化硫黄 (SO_2)、低分子量炭化水素などのように単独の気体分子として存在するものと、粉じんあるいは硫酸ミストなどのように、少なくとも $0.001 \mu\text{m}$ 程度以上の大きさを持ついわゆる浮遊粒子状物質とがある。後者は浮遊媒体である大気と界面によって区切られた固相あるいは液相として存在し、コロイド粒子としての性質を表す。すなわち、空気を分散媒とするエアロゾルである。粒子状物質によって汚染された大気は、不均一系であるという点で、気体状汚染物質だけが存在する均一系の場合とは質的に異なっている。したがって粒子状汚染物質の生成過程や物理的、化学的挙動を調べるためには、気体状物質の場合とはおのずと相当異なった考え方と手法とが要求されることとなる。粒子状物質を対象とする研究では、気体状物質の場合に比べてはるかに大きな“dynamic range”が要求されることにまず注意しなければならない。例えば、粒子状物質の最も基本的な属性である粒径について考えてみよう。単独気体分子の実効的な直径は物質の種類にはあまりよらず数Å程度であるが、粒子状物質となると分子が数個集合した数 10Å のものから、重力による沈降で浮遊時間が限定される $10 \mu\text{m}$ (10^5Å) 以上のものまで、上限と下限の比は 10^4 にもなる。この範囲を一つの測定法でカバーすることは現在のところ不可能である。

このように、粒径という一つの物理量の測定において既に難しい問題が現れるが、さらに進んで粒子状物質の生成、組成や構造、力学的な運動、化学変化等を調べようとする、対象が微視的領域と巨視的領域の境界に位置している複雑さに常に直面することとなる。例えば、気体状物質から粒子状物質への転換過程は、相変化へつながらずという点で気体状物質相互の転換とは本質的に異なった要素を含んでいる。また化学反応を見る場合にも、気-液又は気-固の相境界面の存在を考慮する必要があり、やはり気相反応の場合とは異なった局面が出現する。その他、光の散乱にせよ輸送過程にせよ、あるいはサンプリング法とか生体系との接触過程といった応用問題にしても、粒子状物質の性質や挙動には分子論的発想をもってしても統計的（あるいは熱力学的）発想をもっても処理しきれないような扱いにくさがつきまとっている。

さて、1950年代以降エネルギー源の主体が石油となってから、第二次大戦以前の煤塵型の大気汚染とは異なったタイプの大気汚染現象が主として先進諸国の都市部を中心として多く現れるようになった。その原因は、窒素酸化物、硫黄酸化物、炭化水素などの気相汚染物質の間に、太陽光の作用により引き起こされる複雑な光化学反応であることがつきとめられて、光化学スモッグという概念が定着したのは周知の事実である。その後多くの研究者の努力が注がれた結果、光化学スモッグの指標であるオキシダント、特に O_3 の生成機構については一応の理解が得られたと

いってよい。しかし、光化学スモッグの中には、 O_3 などの気相二次汚染質の他に、硫酸塩、硝酸塩等の粒子状二次物質も含まれていることは、視程の低下が起こることからも明らかであるが、それら粒子状物質の生成過程や大気中での挙動に関する研究は、気体状物質に比べると遅れているのが現状である。その主な理由は、上に述べたような、不均一系を対象とする際に生ずる本質的な難しさであることはいうまでもない。

国立公害研究所では大気環境部大気化学研究室（秋元 肇室長）において主として気体状大気汚染物質に関する研究が進められてきて、本研究に先立って昭和52年より3年間にわたって行われた特別研究「スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究」では、真空型スモッグチャンバー等を用いて、気相二次汚染質の光化学的生成機構を解明する上で重要なデータが得られた。これに対してエアロゾル研究室では、粒子状二次汚染質の生成過程を調べる目的でエアロゾルチャンバーの製作を進め、昭和54年度末に一応の完成をみた。この装置は基本的には光化学反応装置であって、形態上スモッグチャンバーに類似しているが、先に述べたような粒子状物質を含む系に特有な問題に対処するためのいくつかの配慮がなされている。

環境大気における粒子状二次汚染物質は SO_2 を含む混合系で発生する例が多い。そこで本特別研究では、前期に扱った炭化水素-窒素酸化物系にさらに SO_2 を加えた気相混合系を対象として取り上げ、主として SO_2 の酸化による粒子状物質の生成過程を調べることにした。3年の研究期間のうち、最初の約1年間を費やして、新設されたエアロゾルチャンバーの基本特性、すなわち、バッチ式実験に伴う測定値の圧力依存性の問題、粒子状物質のサンプリング損失の問題、試料空気の純度、チャンバー内での汚染質の沈着、反応装置の清浄度等に関して詳細な試験を行った。次いで、炭化水素として主にプロピレン(C_3H_6)を用いて、 SO_2 の酸化速度、硫酸エアロゾル濃度や粒径分布の変化と気相初期濃度との関係等を測定、解析し、 SO_2 の酸化-粒子生成の機構についての知見を得た。さらに、プロピレン以外のいくつかのオレフィン炭化水素の反応性、また SO_2 の酸化や粒子生成・成長に対する湿度の効果についても調べた。

2. エアロゾルチャンバーの概要と特性

エアロゾルチャンバーの実験システムは、バッチ式の反応容器であるチャンバー本体、これに附属した排気系及び加熱系、ソーラーシミュレーター(擬似太陽光源)、試料空気精製装置、汚染ガス調製系、ガス分析機器、粒子状物質計測機器、及び表面電離型質量分析機より構成される。主要部分を図 2.1 に示した。基本的には光化学反応装置であって、国立公害研究所大気化学研究室のスモッグチャンバー(以下単にスモッグチャンバーという)と類似の機能を持つものであるが、特に粒子状物質を研究対象とするため次の二つの点でスモッグチャンバーとは異なった設計上の特徴を持っている。

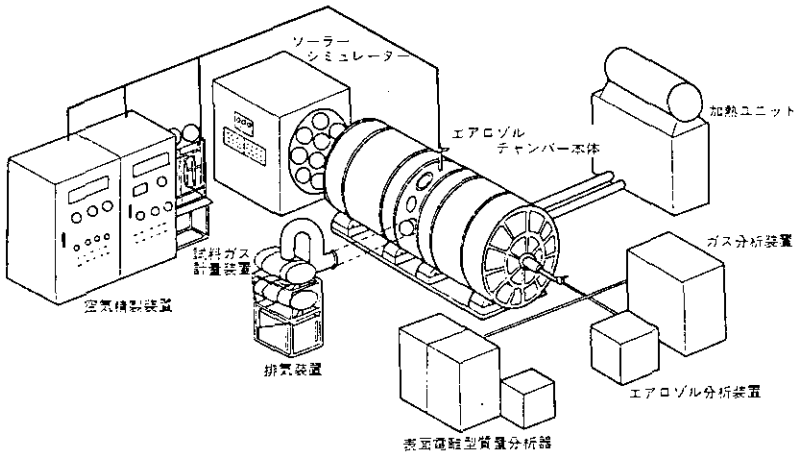


図 2.1 エアロゾルチャンバー実験システム

i) チャンバー本体内壁の大部分にはグラスライニングが施されている。粒子生成実験の後、内壁に沈着した粒子はある場合には油状となり、真空焼出し等の操作のみでは除去できないことが予想されるので、必要ときにブラシ等による機械的洗浄操作に耐えるようにグラスライニングとした。このことにより、“dirty wall effect”を除去でき、実験の再現性向上が期待される。

ii) 粒子状物質をできるだけ長時間浮遊状態に保つためチャンバー本体は最高 5 rpm で回転することができる。

さらにこの種の反応容器が満たすべき条件として、チャンバーはオイルフリーの排気系に接続

され、到達真空度 1.0×10^{-5} Torr の排気が可能である。また加熱系を使用することにより室温から 50°C までの気温で実験することができ、さらに真空焼出しあるいは洗浄後の乾燥のためには 100°C まで加熱することができる。

2.1 各構成部分の概要

(1) チャンバー本体

軟鋼(SS-41)製横置円筒；内径 1.2 m, 長さ 3.5 m, 内容積 4.0 m^3 , 内表面積/容積 4.9 m^{-1} ；
 図 2.2 に示すように本体は中間胴部分と前後二つの円筒部分とに分かれ、中間胴部分にガス注入及びサンプリング用ポート、光散乱測定用の窓、かくはん用のファン等を持つ。両端の側がいはそれぞれ擬似太陽光の入射及び出射窓が設けられている。本体を回転したときに入射効率がよくなるように窓は扇形とし有効面積を大きくとってある。窓部の開口率は 56% である。入射窓は石英製で、必要な場合紫外線の反応に及ぼす効果を調べることができる。出射窓はパイレックス製である。チャンバー内壁には厚さ約 1 mm の白色グラスライニングが施されている。ただし中間胴部分と側がい内面は技術的にグラスライニングができないので PFA. (Polyperfluoroalkyl-vinyl ether) コートとした。当初 PFA コートの厚さは約 0.01 mm であったが、後で述べるような二酸化硫黄酸化過程に関する実験を 3 年間行ったところさびが生じたので厚さ 0.6 mm で再コートを行った。グラスライニングの部分にはさびはみられなかった。

チャンバー真空排気のためには粗引用として回転ポンプと 2 台のメカニカルブースターポンプの直列系(排気速度 $2600 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)、高真空用として 10 インチクライオポンプ(窒素及び水蒸気に対する排気速度それぞれ 1500 ls^{-1} , 及び 4000 ls^{-1})を使用する。粗引系は容量 60 l の液体窒素トラップを通して本体に接続され作動油のミスト等が本体に入らないよう設計されている。クライオポンプは水蒸気に対する排気速度が大きいため洗浄操作を必要とするエアロゾルチャンバーには特に有効である。粗引系で 10^{-4} Torr 程度にまで排気後クライオポンプに切り換え、チャンバー内が乾燥している場合は排気を始めてから約 70 分で 1.0×10^{-5} Torr の真空が実現できる。チャンバーを回転する際には、排気系は吸引孔ゲートバルブの部分で本体より切離される。

チャンバー本体は中間胴部分を除いて外壁が二重になっており、ここに加熱ユニット(111 kW 電熱ヒーター)から熱媒体油を循環させることによりチャンバー全体の昇温が可能である。油の最高加熱温度は 110°C (グラスライニングの耐熱温度) である。また油温は加熱ユニット出口でモニターされヒーターの断続制御により(光照射をしない場合) $\pm 1.5^\circ\text{C}$ の範囲でチャンバーの温度を一定に保つことができる*。中間胴部分は別に補助電熱ヒーター(6 kW)で加熱する。

チャンバーは 8 個のターニングローラーで支持されており円筒軸のまわりに回転することができる。回転数は 0~5 rpm の範囲で連続可変である。本体を回転する場合には熱媒体油循環用パイ

* 光照射時の温度安定性はチャンバー内空気の湿度に依存する。

ブはクイックカプラーにより切離すので加熱を同時に行うことはできない。また回転時には中間胴部分のサンプリングポート等も使用できないので出射側蓋中央に回転シールを介して取り付けられたサンプリング管を用いる。このサンプリング管より長さ約1mの温湿度測定用プローブがチャンバー内に挿入されている。サンプリング管にはさらに圧力測定用の分岐管が取り付けられており、ペニング真空計、ピラニ真空計、ブルドン管によりチャンバー内の圧力をモニターする。

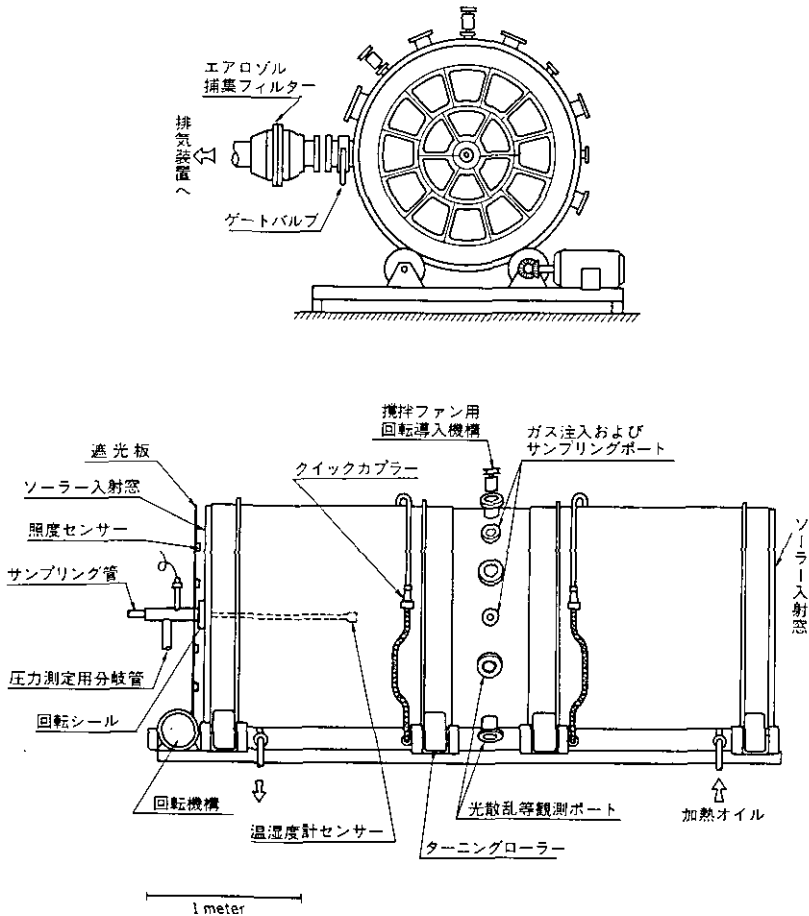
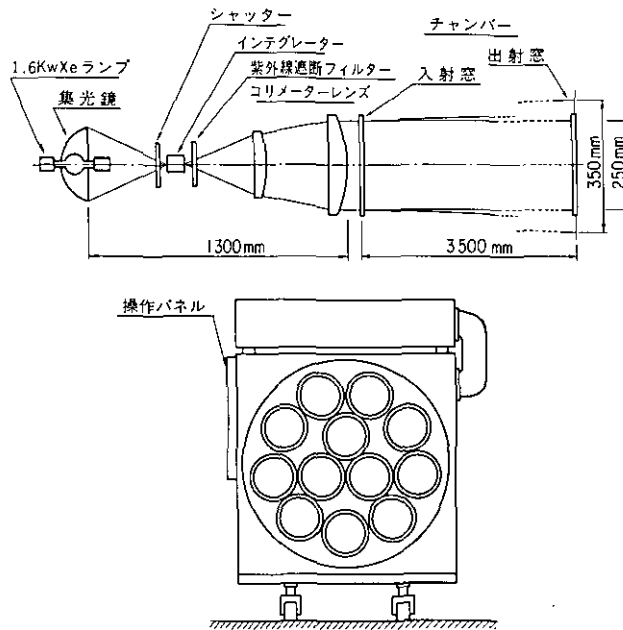


図 2.2 エアロゾルチャンバー本体

(2) ソーラーシミュレーター

太陽光に似た連続スペクトルの光を発生する光源で、その光学系と正面図を図 2.3 に示す。光源単体として 1.6 kW 高圧キセノンランプを使用し、これを 12 灯並べて平行光束を発生させ、円筒軸に沿ってチャンバーに入射する。インテグレーター、コリメーターレンズ等はすべて石英製

で紫外光に対する透過能を持つ。ただし通常の実験ではパイレックスフィルターを入れて 280 nm より短波長の光を遮断する*1。チャンバー入射面での照度は最大 1.2 ソーラー*2 より 0.5 ソーラーまで連続可変である。またチャンバー内での照射光強度は厚さ 2.4 mm のパイレックスフィルターを使用した場合、NO₂ の光分解速度定数として 0.15~0.33 min⁻¹ であった。照射光強度は出射窓外側に取り付けられたフォトダイオードでモニターされ、±3%/12 h 以上の安定度を持っている。出射光束の広がり角は±1.5°以下でチャンバー側壁を直接照射しないように配慮されている。



図・2.3 ソーラーシミュレーター；光学系と正面図

(3) 空気精製装置

反応の初期条件を制御するためには、汚染物質を含まない清浄空気をベースとしてこれに既知量の反応ガスを混入する必要がある。清浄空気は当初市販のボンベ入一般空気を原料として、これを後で述べる装置で精製することによって得ていたが、運用コストを節減するため原料空気製造装置を製作し、屋外大気を採取して精製装置に供給する方式に改めた。

原料空気製造装置は、屋外大気を吸入、コンプレッサーで加圧し、冷却器、モレキュラーシーブ及びフィルターを通して空気精製装置に送るものである。冷却器とモレキュラーシーブによっ

*1 地表付近の太陽光は波長約 300 nm より長波長の光を含む。

*2 1 ソーラー=1.12 kW/m²；海上レベルでの鉛直入射太陽光強度に相当

て水分は露点 -60°C 以下まで、またフィルターにより粒子状物質は 1個 cm^{-3} 以下まで除去される。送気圧力 3 kgcm^{-2} で最大 300 lmin^{-1} の供給能力を持つ。

原料空気製造装置は図 2.4 に示す空気精製装置に接続されており、ここで不純物除去及び湿度調整が行われる。原料空気はまず $400\sim 450^{\circ}\text{C}$ に加熱された白金触媒を通過して有機系不純物を酸化した後、液体窒素により $-150\sim -160^{\circ}\text{C}$ に冷却されたモレキュラーシーブ塔を通して NO_x 、 SO_2 、 CO 、 CO_2 及び H_2O が吸着除去される。さらに HEPA $0.3\ \mu$ 99.7% cut フィルターを通して粒子状物質を除去する。モレキュラーシーブ塔は定期的に再生操作が必要であるため 2 基用意されている。1 基についての連続精製容量は約 200 m^3 であり、1 回の再生操作で 10~15 回の実験が可能である。

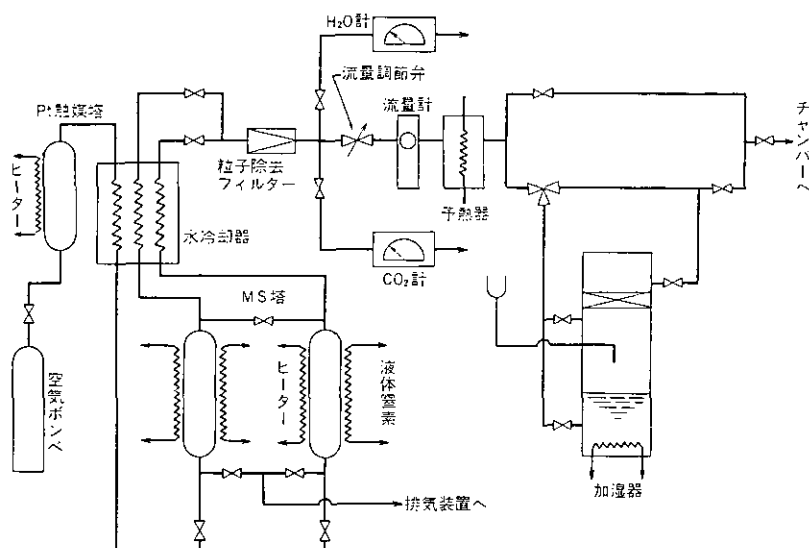


図 2.4 空気精製系

このようにして精製された空気には必要な場合加湿器により所定の湿度が与えられる。精製空気の一部は分岐されて温水面通過方式の加湿器に入る。加湿器を通る流量はチャンバー内湿度センサーからのフィードバックを受けたニューマチックバルブで自動制御され、相対湿度 (RH) は所期値 $\pm 5\%$ の範囲で設定することができる。加湿能力は $0\sim 0.5\text{ gmin}^{-1} \pm 5\%$ で、チャンバー内気温 30°C のとき RH 60% までの加湿が可能である。

この他、空気精製系内には微量水分計及び CO_2 計 (NDIR 方式) が組み込まれている。この系の供給能力は最大 240 lmin^{-1} で真空状態のチャンバーに空気を充てんするのに約 20 分を要する。こうして得られた純度の高い空気に、既知容量の容器に既知圧力で測りとった汚染ガスを混入して反応初期条件を定める。反応が進んで粒子生成が起こってからチャンバー内の気体をかくはんすると凝集等の artifact が生ずるので、かくはんファンは汚染ガス注入のときにのみ使用する。

(4) ガス分析機器

反応中の汚染ガス濃度変化を追跡するため表 2.1 のような分析計が用意されている。また炭化水素成分分析のために FPD 方式のガスクロマトグラフを利用する。

表 2.1 ガス分析機器

対象	方 法	機 種	感度(名目)/ppb
NO _x	O ₃ との反応による化学発光	Monitor Labs Model 8440	1
O ₃	C ₂ H ₄ との反応による化学発光	Monitor Labs Model 8410	2
SO ₂	紫外けい光	Monitor Labs Model 8850	1
全 HC	水素炎イオン化	Beckman Model 400	10 (ppbC)
HC 成分	FID/FPD ガスクロマトグラフィー	島津 GC-6A	100 (ppbC)

(5) 粒子状物質計測機器

反応によって生成する粒子状物質の濃度、粒径等を測定するため表 2.2 のような計測器を用いる。

表 2.2 粒子状物質計測機器

機 器 名	機 種	得られるデータ
光散乱式粒径分析器	ROYCO LAS 226	粒径分布 0.12~6.1 μm
静電式粒径分析器	KANOMAX Model 3030	粒径分布 0.0032~1.0 μm
凝縮核計数器	KANOMAX Model 3020	全個数濃度 > 0.01 cm ⁻³
ピエゾバランス	KANOMAX Model 5500S	質量濃度 > 10 μg m ⁻³

(6) 表面電離型質量分析機

粒子状物質に対する新しい測定手段の試みとして表面電離型質量分析機を設置した。これはチャンバー内に生成した粒子状物質を差動排気によりイオン化室へ吸引導入し、約 1000°C に通電加熱したレニウムリボンの表面に衝突させ、表面電離によって生じたイオンを質量分析するものである。1 個の粒子は 1 個の ion burst を発生し、粒子の組成が一定ならばこの ion burst に含まれるイオンの個数は粒子の体積にほぼ比例する。したがってパルス高分析によって粒径に関する情報を得ることができる。また ion burst の計数率と吸引流量とから個数濃度を知ることもしできる。イオン化されるのは主として粒子中のアルカリ金属であるが、類似の方法を有機エアロゾルに適用した例もあり¹⁾、質量スペクトルから粒子の化学組成についての情報を得ることも期待できる。さらに、この質量分析機は通常の EI によるガス分析に使用することもできる。

2.2 各装置の特性試験結果

(1) 測定値の圧力依存性

表 2.1 及び 2.2 に示した各測定器はいずれも吸引によるサンプリングを行う。一方、チャンパー本体はバッチ式なので、実験中のチャンパー内圧力はサンプリングにより徐々に低下する。典型的な実験例では、6 時間の実験で約 100 Torr の圧力低下があった。実験に使用する市販の測定器は環境モニター用として設計されているので、1 気圧の気体を吸引してサンプリングするのが標準的な使用法であり、バッチ式チャンパーに使用した場合の大きな圧力変動幅に対する応答を調べた例はほとんどない。したがってチャンパー実験の実施前に測定器の圧力特性を知っておく必要があった。そこで 700~830 Torr の範囲について応答を調べた。

(i) ガス分析機器 (NO_x 計, O₃ 計, SO₂ 計)

いずれも、サンプリングする気体の圧力は発光あるいはけい光を測定しているセル圧付近まで下げることが原理的には可能である。圧力変化に伴い、主として測定器内部にあるオリフィスを通過する試料気体の質量流量が変化するため測定器の指示値が変化する。各汚染ガスを、乾燥空気を含む 830 Torr のチャンパー内に導入し、かくはんしながら吸引サンプリングを行いチャンパー内圧力の低下に伴う測定器の応答の変化を調べた結果を図 2.5~7 に示す。O₃ 計の応答については既に秋元ら²⁾の報告があるが、これとほぼ同じ圧力依存性を示すことがわかった。いずれのガス測定器についても圧力変化に伴う流量変化を考慮して見かけの指示値を補正すると 5% 以内で圧力に依存しない測定値が得られた。流量はチャンパー圧力 (p) にほぼ比例するので、指示値に $760/p$ (Torr) をかければ 1 気圧の場合に相当する値が得られる。一例として SO₂ 計の場合を図 2.7 に●で示す。なお、この試験は短時間で行われており、ガス濃度に対する器壁の影響は無視できる (図 2.6 参照)。

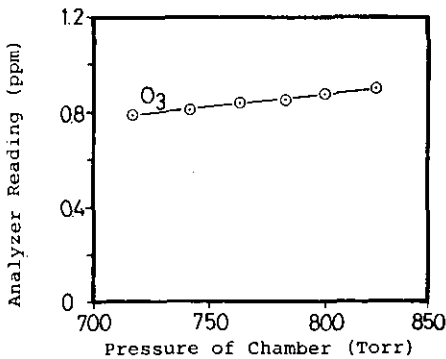


図 2.5 O₃ 計出力の圧力依存性
Monitor Labs Model 8410

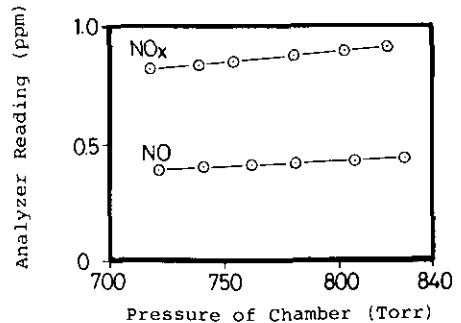


図 2.6 NO_x 計出力の圧力依存性
Monitor Labs Model 8440

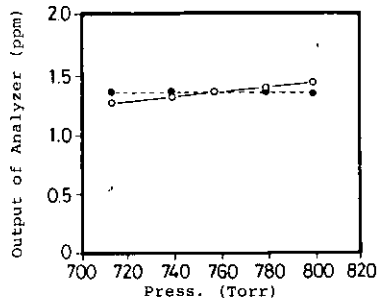


図 2.7 SO₂ 計出力の圧力依存性 Monitor Labs Model 8850

- : 補正なし
- : 760/p をかけて補正

(ii) 静電式粒径分析器 (EAA)

EAA の圧力特性に関する報告はいくつかあるが^{3,4)}、いずれも航空機に搭載したものや、海拔高度の高い山などで使用されたもので、チャンバー実験における使用条件とはやや異なっている。EAA の圧力特性試験は、チャンバー内に室内エアロゾルを導入した後、乾燥空気を加えて 830 Torr まで加圧し、かくはんファンを約 1 分間作動させてエアロゾル濃度を均一にしてから行った。EAA を 760 Torr で調整した状態でチャンバーからサンプリングしたときの指示値の変化を図 2.8 に示す。圧力の減少に伴って指示値は 720 Torr 付近でほとんどゼロになってしまうことが

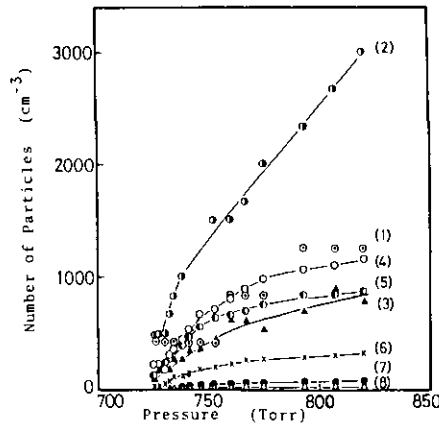


図 2.8 EAA 出力の圧力依存性

KANOMAX Model 3030 サンプル流量の調節をしない場合。流量は 760 Torr で $4.0 \pm 0.2 \text{ l min}^{-1}$ (規定値)。以後圧力とともに減少。室内エアロゾルを測定。

- (1) 0.0100~0.0178 (2) 0.0178~0.0316
- (3) 0.0316~0.0562 (4) 0.0562~0.100
- (5) 0.100~0.178 (6) 0.178~0.316
- (7) 0.316~0.562 (8) 0.562~1.00 μm

わかる。これは EAA が原理的に、分析部の sheath air 圧と吸入口での圧力との差によってサンプリングする構造になっているためである。EAA に取り付けられている質量流量計を読みとることにより、チャンパー内圧力の減少に伴うサンプリング流量の減少を知ることができる。質量流量計の指示値が一定 ($4.0 \pm 0.2 \text{ l min}^{-1}$) になるように各圧力で手動調節を行ったときの結果が図 2.9 である。この図より、サンプル流量を一定に保てば圧力によらずほぼ一定の指示値が得られること、したがって EAA の使用に際してはチャンパー圧変化に伴う流量調節が必要であることがわかった。720 Torr 以下では所要吸引流量 4.0 l min^{-1} を実現できないので測定が不可能である。なお図 2.9 の(1) $0.0100 \sim 0.0178 \mu\text{m}$ に対する測定値は低圧側でやや小さくなる傾向を示しているが、これは微小粒子がチャンパー壁面へ沈着すること(2.2(5)参照)によるものと思われる。

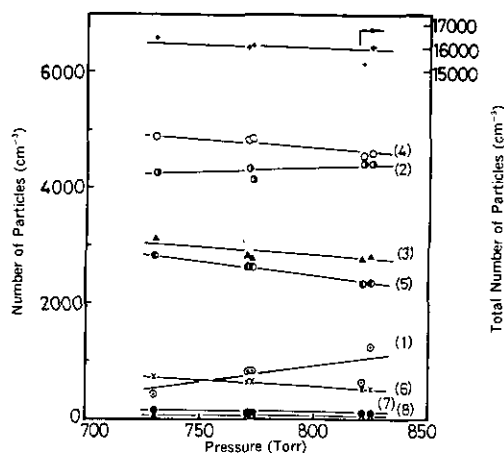


図 2.9 EAA 出力の圧力依存性

サンプル流量の調節をした場合。流量は常に $4.0 \pm 0.2 \text{ l min}^{-1}$ 。曲線(1)~(8)に対する粒径範囲は図 2.8 と同じ。

(iii) 光散乱式粒径分析器 (OPC)

OPC の応答の圧力依存性に関する報告は見当たらない。図 2.10 は OPC を 750 Torr、流量 5 ml s^{-1} で調整後、チャンパー内に室内エアロゾルと乾燥空気 830 Torr を入れ、吸引サンプリングしながら粒子個数濃度を粒径別に観測したものである。吸引によって圧力は減少し、それに伴って見かけ上の個数濃度も各粒径で減少する。これはサンプリング流量が Δ 印で示したようにチャンパー内圧力とともに減少するためであり、指示値の圧力依存性は粒径毎に異なっているのでガス測定器で行ったような単純な補正では解決できない。そこで測定の都度流量を 5 ml s^{-1} に調節したときの結果を図 2.11 に示す。流量調節により圧力によらず一定の指示値が得られた。

(iv) 凝縮核計数器 (CNC)

ブタノールの凝縮を利用した CNC の応答の圧力依存性は、装置が比較的新しいこともあって

報告されていない。図 2.12 に KANOMAX model 3020 のブロックダイアグラムを示した。サンプル入口と出口での圧力差が大きい（数 10 mm Aq 以上）と、点線で示したポンプからのリークが大きくなり指示が出なくなる。そこで実線のように質量流量コントローラーを取り付けて流路を変え、ポンプをダイヤフラム式のものに交換した。この改造によりチャンバー内圧力によらず一定のサンプリング流量が得られるようになった。

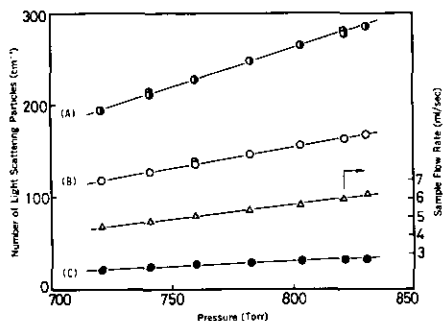


図 2.10 OPC 出力の圧力依存性

Royco LAS 226。サンプル流量の調節をしない場合。流量は 750 Torr で 5 ml s⁻¹。以後圧力とともに減少。室内エアロゾルを測定。

(A) 0.12~0.17 (B) 0.17~0.27 (C) 0.27~0.42 μm

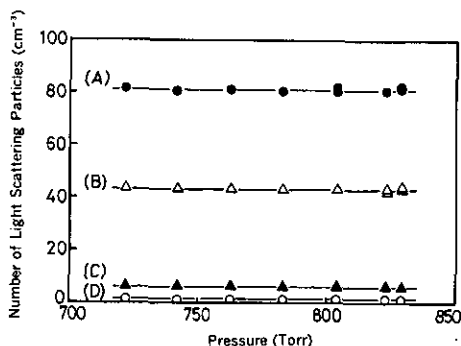


図 2.11 OPC 出力の圧力依存性

サンプル流量の調節をした場合。流量は常に 5 ml s⁻¹。曲線 (A) ~ (C) に対する粒径範囲は図 2.10 と同じ。(D) 0.42~0.62 μm。

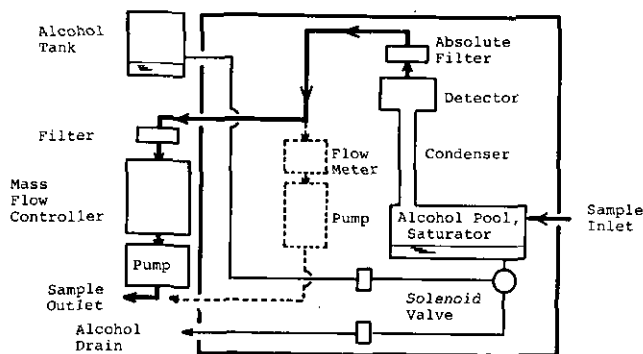


図 2.12 CNC のブロックダイアグラム

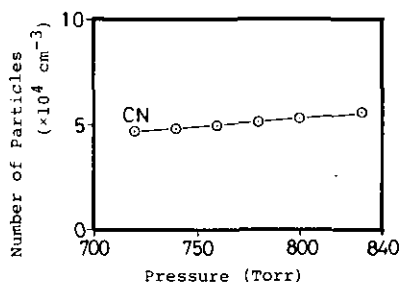


図 2.13 CNC 出力の圧力依存性
室内エアロゾルを測定。
30°C, RH<12%。

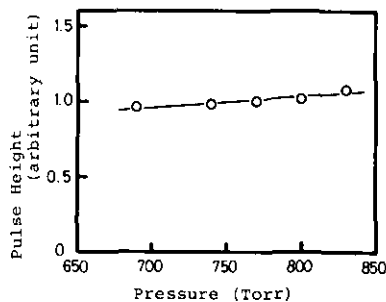


図 2.14 計数モードで使用した CNC からの
パルス高と圧力の関係
Na₂SO₄ エアロゾルを測定。
30°C, RH<12%。

しかし、室内エアロゾルをチャンバー内に入れて測定すると、図 2.13 に示すように、光減衰モードで測った指示値はサンプル流量が一定であるにもかかわらずチャンバー内圧力が高いほど大きいという結果が得られた。この現象の原因を調べるため、チャンバー内のエアロゾル濃度を 100 個 cm^{-3} 以下に下げ、パルス計数モードで同様の測定を行った。このときのパルス波形をオシロスコープでモニターして写真に撮り、パルス高とチャンバー内圧力との関係を求めたのが図 2.14 である。パルス高は 25~40 パルスの平均値を用いた。図の結果はブタノールの凝縮によって成長した粒子の粒径が圧力に伴って増大することを示唆している。質量流量コントローラーが CNC の出口側にあるため、チャンバー内圧力が高いほど saturator 及び condenser の圧力も高くなり、これに従って凝縮核へのブタノールの凝縮速度が増大することによるものと思われる。光減衰モードで測ったときの指示値の圧力依存性 (図 2.13) とパルス高の圧力依存性 (図 2.14) とが一致することから、前者は粒径の増大が見かけ上粒子数濃度の増加のごとく現われたものとして説明で

きる。粒子数濃度が小さくパルス計測モードで測定する際には計数率から正しい個数濃度を知ることができるが、粒子数濃度が大きく光減衰モードで測定するときには、圧力依存性がそれほど大きくないので、補正はせず指示値をそのまま用いることとした。

(2) EAA 指示値に及ぼす sheath air 湿度の影響

乾燥空気をベースとしてチャンバー実験を行い、生成した粒子を吸引サンプリングで測定する際に、sheath air を使用する測定器ではその湿度の影響に注意を要することが判明した。以下に述べるように EAA の場合特に問題であったが、sheath air を必要とする機構の粒子状物質測定器を用いるときは一般的にサンプリングする気体と sheath air の湿度の差に注意する必要があると思われる。Whitby らは、特に湿度の高いエアロゾルを室外よりサンプリングパイプで吸引し、室内に EAA を置いて測定した際、sheath air の湿度が低かったために、水分が蒸発し粒径が小さく観測されたという結果を報告している⁵⁾。乾燥空気をベースとした実験では、sheath air の湿度が高いとこれとは逆に粒径が見かけ上大くなる現象がみられた。この様子を図 2.15 に示す。これは $C_3H_6 / NO_2 / SO_2$ / 乾燥空気系で生じた粒子状物質を EAA で測定したもので、sheath air として乾燥空気 (A) 室内空気 (B)、加湿空気 (C) を用いるとそれぞれ異なった測定結果が得られることがわかる。すなわち、エアロゾルの総個数濃度 (TDN) は一定であるが、総体積及び総表面積濃度 (TDV, TDS) は sheath air の相対湿度に対応して増大している。チャンバーよりサンプリングされる空気中の H_2O 濃度は 1 ppm 以下なので、生成した粒子は極端に乾燥した状態にある。この粒子は EAA の易動度分析部に平均約 3 秒間滞留し⁶⁾、sheath air と接触する。sheath air が湿度を持つ場合にはここで急激な粒子成長が起こり図 2.15 のような結果に

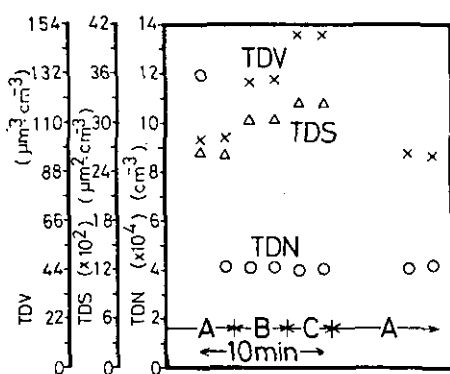


図 2.15 Sheath Air 湿度が EAA 指示値に及ぼす影響

TDN : 全個数濃度。TDS : 全表面積濃度, TDV : 全体積濃度。

A : 乾燥空気 (露点 -60°C), B : 室内空気 (RH ~50%), C : 加湿空気 (RH ~80%)。

なるものと考えられる。これを防ぐためには sheath air として乾燥空気を供給することが必要である。

また、一度 sheath air として室内空気を使用すると、EAA 内部に水分が残留してそれ以後の測定の際粒子の成長が起こることがわかった。乾燥空気により内部を十分に乾燥させるまで約7分を要したので、EAA 測定は必ず乾燥空気を7分以上流した後に行うこととした。

(3) 粒子状物質のサンプリング損失

エアロゾルチャンバー実験では、化学反応で生成した粒子状物質をチャンバー中間胴のポートより空気とともに吸引し、0.5~1m 程度の配管を通して計測器へ導く。このサンプリングの際、拡散や慣性衝突によって粒子状物質が配管壁に付着して失われることは避けられない。そこでこの損失の程度をあらかじめ測定しておく必要がある。

この測定のためには CNC を2台使用する必要があるのでまずこれらの交差試験を行った結果が表 2.3 及び図 2.16 である。使用した CNC のうち1台は KANOMAX model 3020, 他の1台は E/one RICH 100 である。この2台を実験室内に併置し、室内エアロゾルを吸引して測定した。前者及び後者による測定値をそれぞれ X , Y 個 cm^{-3} とすると両者の間の回帰直線は

$$Y = 1.038 X - 1.097 \times 10^3 \quad (2.1)$$

(相関係数 0.9967)

となった。これでわかるように2台の測器の間には $(1\sim 3) \times 10^{-3}$ の濃度領域で平均約 50% の器差がある。なお回帰直線は原点を通らないが、これが有意であるか否かを確認するためにはもっと広い濃度範囲で試験をする必要があろう。

表 2.3 凝縮核計数器の交差試験

実験 No.	濃 度 / 10^3 個 cm^{-3}	
	KANOMAX Model 3020 (X)	E/One RICH 100 (Y)
1	3.55	2.55
2	3.92	2.95
3	3.65	2.70
4	3.50	2.56
5	3.20	2.25
6	2.95	2.00
7	2.74	1.83
8	2.90	1.95
9	2.95	1.95
10	2.65	1.60
11	2.60	1.55
12	2.35	1.33

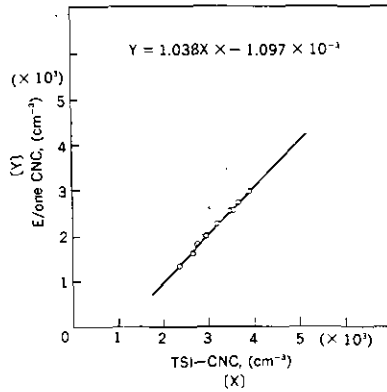


図 2.16 CNC の交差試験結果

図 2.17 は直線状のテフロン管で長さ約 1 m 内径 4 mm のものに対するサンプリング損失の測定結果である。室内エアロゾルを導入したチャンバー内に E/one の CNC を置いて直接測定を行い、一方 KANOMAX の CNC はチャンバー外に置き、上記のサンプリング管を通して測定した。流量は 300 ml min^{-1} である。図 2.17 の x は KANOMAX CNC による測定値、 X は E/one の CNC の指示値から式 (2.1) を用いて KANOMAX CNC をチャンバー内に置いたときに得られるべき値を求めたものである。両者の関係は $x = 0.685 X - 0.114 \times 10^3$ (相関係数 0.9864) となり、約 30% のサンプリング損失があることがわかった。同じ測定をステンレスの配管を用いて行ったところ、テフロン管の場合と同じ結果が得られた。

次に表 2.4 はサンプリング管の形状の影響を調べた結果である。試験の方法は上に述べたのと同様で、サンプリング管を表の左端に記したものに置き換えてチャンバー内外での個数濃度測定値の比を求めた。この試験結果より、サンプリング管が直線でないとは損失は著しく大きくなることが判明した。

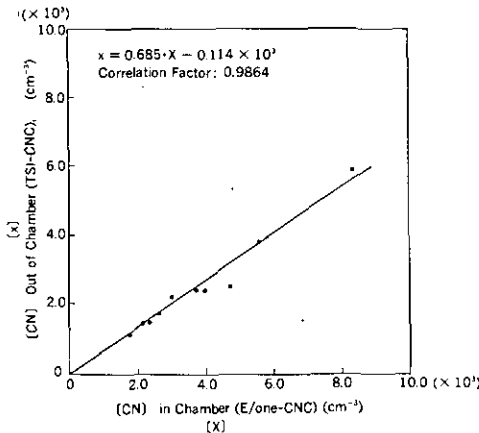


図 2.17 エアロゾルのサンプリング損失の測定

表 2.4 粒子状物質のサンプリング損失に及ぼす配管の形状の影響^{a)}

配管の形状, 長さ	E/one CNC の指示 (Y)	Yより求めたKANOMAX CNCの指示の計算値 (X _{calc})	KANOMAX CNC の実際の指示 (X)	計数率(%) (X/X _{calc})
直角エルゴ, 35cm	2.00 ^{b)}	2.98 ^{b)}	1.75 ^{b)}	58.7
直線, 50cm	1.95	2.94	2.00	68.0
1回転らせん, 1.6m	1.80	2.79	0.86	30.8
直線, 50cm	1.95	2.94	1.95	66.3
直線, 1.6m	1.95	2.94	1.40	47.6
ゆるいカーブ, 3.1m	1.95	2.94	0.75	25.5

a) 配管はすべて内径 4 mm のテフロンパイプを使用。

b) 指示値/10³ 個 cm⁻³。

(4) 精製空気の純度

空気精製装置出口で調べた空気純度の試験結果を表 2.5 に示す。大気汚染ガスとして問題となる NO_x, SO₂, 炭化水素, CO 等はすべて現有の測定器の検出限界以下である。また H₂O も検出限界以下まで除去することができた。このことにより, 粒子状物質生成過程に対して重要な影響を及ぼす湿度の影響を詳しく検討することが可能となる。粒子状物質は 1 cm³ 当たり 1 個以下まで除去されているので, 粒子生成実験の際バックグラウンドの心配は全くない。

表 2.5 精製空気の純度

(i) ガス状汚染質

汚染質	濃度 (ppm)	測定法
NO _x	n.d.(< 0.002)	化学発光
SO ₂	n.d.(< 0.005)	紫外けい光; 2次微分紫外吸収
全 HC	n.d.(< 0.04)	水素炎イオン化
CO	n.d.(< 0.04)	非分散赤外吸収
CO ₂	n.d.(< 1.0)	非分散赤外吸収
H ₂ O	< 1.0	静電容量

(ii) 粒子状汚染質濃度/個 cm⁻³

	凝縮核 ^{b)}	光散乱粒子 ^{c)}
乾燥空気	n.d.(< 5)	0.054
加湿空気(RH24%)	n.d.(< 5)	0.27

a) not detected.

b) 凝縮核計数器 E/one RICH 100 で測定。

c) 光散乱式粒径分析器 Royco LAS 226 で測定。

(5) 汚染質のチャンバー内における減衰

バッチ式の反応装置で反応物及び生成物濃度の長時間にわたる経時変化を測定するためには,

反応容器内で試料ガスや粒子状生成物が器壁面への吸着、沈着等によりどれほど減衰するかをあらかじめ評価しておく必要がある。信頼性の高い実験結果を得るにはこの種の測定が不可欠であることは明白であるが、従来の粒子状物質の実験装置では、この点を詳細に調べてから光化学反応を行った例はほとんどないのが実状である。炭化水素(HC)/NO_x系の光化学反応は、計算機シミュレーションによりかなりよく再現できるようになってきたが(例えば文献7,8)、エアロゾル生成を伴うHC/NO_x/SO₂系についてはシミュレーションが十分できない状況にあり、(例えば文献9,10)、気相→粒子変換を伴う複雑な反応機構に加え、上に述べたような基礎データが得られていないことも解釈を難しくしている要因の一つであるように思われる。そこで代表的なガス状汚染物質及び粒子状物質のチャンバー内における減衰の様子を調べた。

(i) ガス状物質

ガス状汚染物として考えられるO₃, NO, NO₂, SO₂, C₃H₆等をそれぞれ単独で精製空気とともにチャンバー内に導入し、光照射をしない状態で濃度の減少を測定した結果が表2.6である。ガス濃度の対数はいずれも時間に対して直線的に減少したので、対数プロットのこう配より2次減衰速度定数を求めた。

表 2.6 ガス状汚染質の壁への沈着速度

汚染質	初期濃度 (ppm)	RH (%)	温度 (°C)	沈着速度 ^{a)} 定数 (h ⁻¹)	壁の状態
O ₃	0.051	—	—	0.78	without O ₃ treatment ^{b)}
	0.041	—	24	0.0355	after O ₃ treatment
	0.032	—	28	0.54 ^{c)}	without O ₃ treatment
					after baking at 100°C
	0.036	—	29	0.0647	with O ₃ treatment
					after baking at 100°C
	0.252	—	23	0.026	after O ₃ treatment
0.082	40	22	0.147	after O ₃ treatment	
0.300	51	31	0.094	after O ₃ treatment	
NO	0.207	34	26	0.0212	after O ₃ treatment
NO ₂	0.044	—	28	0.0270	after O ₃ treatment
	0.042	34	27	0.0379	after O ₃ treatment
SO ₂	0.060	—	31	0.0107	after O ₃ treatment
	0.200	52	31	0.299	after O ₃ treatment
	0.180	51	31	0.020	after SO ₂ treatment ^{d)}
C ₃ H ₆	1.00	—	31	<0.0010	after O ₃ treatment

- a) 1次減衰速度定数。
 b) 高濃度のオゾンへの暴露。
 c) 非指数関数的に減少。
 d) 高濃度(5ppm)のSO₂に36時間暴露。

O₃の減衰は内壁未処理の場合相当大きかったが、数 ppm の高濃度 O₃ で 24 時間程度暴露処理したところ、減衰速度定数として 10 分の 1 以下に減少した。ここで 1.3×10^{-5} Torr 程度の真空中に排気しながら約 100°C で焼出しを行うと器壁は再び活性化され、未処理の場合とほぼ同じ減衰速度定数が得られた。この状態でまた O₃ 暴露処理をすると再び減衰を抑制することができる。以上は乾燥空気をベースとした場合であるが、RH 40% 程度に加湿すると減衰速度は 3~4 倍になることが認められた。このような、真空焼出しによる活性化と暴露処理による不活性化という器壁の挙動、及び加湿による減衰速度の増大は内壁をテフロンコートしたスモッグチャンバーの場合についても秋元らにより報告されている。²⁾ さらに、乾燥空気についても加湿した場合にも、O₃ 減衰速度は O₃ 濃度が低いほど大きいという傾向もエアロゾルチャンバー、スモッグチャンバーに共通している。NO、NO₂ の減衰速度定数も両チャンバーでほぼ同じであり、この場合は湿度の影響はそれほど大きくない。以上の結果より、グラスライニング面とテフロンコート面は極めて類似したガス減衰特性を持つことが明らかとなった。

次に SO₂ の減衰速度であるが、乾燥系においては O₃ と同程度あるいはそれ以下であって特に問題はない。しかし、加湿系における SO₂ の挙動については以下に述べるように、チャンバー内で実際に反応を行わせる際、SO₂ 濃度変化の測定を極めて困難にするような重大な問題があることが判明した。第一に、SO₂ 濃度の減衰に対する湿度の影響は O₃ の場合よりもはるかに大きく、加湿時の減衰速度は乾燥時に比べて 30 倍程度にもなることが認められた。そこで、約 5 ppm の高濃度の SO₂ を導入して 36 時間位暴露処理したところ減衰速度は乾燥時の約 2 倍程度にまで抑止された。したがって、もしも器壁がこの状態で安定するならば、反応容器として使用した場合に SO₂ の減衰を補正して真の濃度変化を導くことは可能である。しかし、第二のより深刻な問題は、SO₂ の吸着が可逆的で器壁と気相との間に速やかな SO₂ の交換が起こることである。例えば上述のような SO₂ 暴露処理を行った後チャンバー全体を 10⁻⁴ Torr 程度の真空中に排気し、大気圧に戻して放置すると、器壁より SO₂ が脱着しその濃度は数時間で約 0.1 ppm に達する。また加湿系で光照射を行うと、H₂O の赤外線吸収によりチャンバー内気温が上昇し、それに伴って内壁より SO₂ が脱着して反応の進行に著しく干渉することも認められた。これを防ぐためには、加熱だけでなく冷却機能をも備えた熱媒体油温度制御装置が必要であると考えられる。

第三の問題は SO₂ が O₃ と共存する際に生ずる。図 2.18 は約 0.19 ppm の SO₂ を含む RH 28% の加湿空気に、さらに O₃ 0.4 ppm を添加したときの SO₂ 濃度変化を示したものである。O₃ 添加後 10 分程度間に 18 ppb の SO₂ 濃度の減少がみられる。O₃ + SO₂ の気相反応速度定数は極めて小さいので*、ここでみられた速やかな SO₂ の減少はチャンバー内壁面での不均一過程によるものと考えられる。ただしこの過程は O₃ による SO₂ の不均一酸化のようなものではなく、むしろ

* Daubendiek と Calvert¹¹⁾ によれば、O₃ + SO₂ の二次反応速度定数の上限は 8×10^{-24} cm³ molec⁻¹ s⁻¹ である。このことより、[SO₂] = 0.19, [O₃] = 0.4 ppm のとき 10 分間で気相反応による [SO₂] の減少量は 10⁻⁵ ppb 以下であることが計算される。

器壁による SO_2 の可逆吸着に O_3 が何らかの影響を与えているらしい。このことを確かめたのが図 2.19 の実験である。RH 28% の加湿空気の中に $[\text{SO}_2] = 0.19 \text{ ppm}$, $[\text{O}_3] = 0.5 \text{ ppm}$ を入れておき、 SO_2 の減少が定常的になった①の時点でさらに $[\text{NO}] = 0.6 \text{ ppm}$ を添加する。気相の O_3 は速い反応 $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$ により消失する。 O_3 が消えると 10 分程度の間 SO_2 は約 15 ppb 増加する。もし器壁で SO_2 が H_2SO_4 にまで酸化されているならばこのようなことは起こらないはずである。次に②の時点で $[\text{O}_3] = 0.45 \text{ ppm}$ を追加すると SO_2 は減少を始める。この場合、 O_3 は先に生成した NO_2 と $\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_3$ のように反応して徐々に減少するので SO_2 の減少も図 2.18 の場合に比べて緩やかである。図 2.20 はチャンバー内に C_3H_6 , O_3 , SO_2 を導入し加湿系での反応を実際に行かせたときの SO_2 濃度の経時変化である。この系では $\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ により Criegee 中間体 CH_2OO , CH_3CHOO が生じ、これが SO_2 を酸化するのが主な SO_2 消費過程であるが、ここに示したようなやや高濃度の初期条件を設定した場合でさえ 5 時間後の SO_2 消費量は 18 ppb である。このように、エアロゾルチャンバーの本来の目的である気相化学反応による SO_2 の濃度変化は、図 2.18 や 2.19 に示されたような SO_2 , O_3 , 器壁面の相互作用による濃度変動と同程度であることから、加湿系において SO_2 濃度の面から反応の進行を追跡することは極めて困難であると結論しなければならない*。図 2.21 は比較のため乾燥系で SO_2 と O_3 の共存効果をみたものである。乾燥系では SO_2 に O_3 を添加しても図 2.18 のような現象は起こらず、 SO_2 濃度が低い場合にその減衰速度定数が $0.2\% \text{ h}^{-1}$ 増加する程度である。なお図 2.21 の ■ は $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_3$ 反応を行かせたあとで SO_2 の減衰を測定したもので、反応により器壁の状態が変化しないことがわかる。また*は $\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{NO}$ 系に対する測定値である。この系では $\text{O}_3 + \text{NO}$ 反応で O_3 は速やかに減少するが、減少したあとの O_3 濃度に対して SO_2 減衰速度定数を

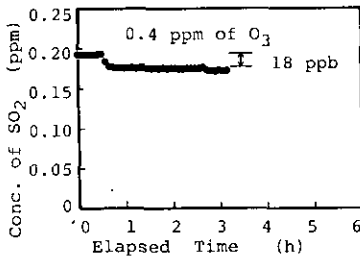


図 2.18 加湿系における SO_2 の沈着速度に対する O_3 添加の影響
RH=28%。
矢印の時点で O_3 0.4 ppm を添加。

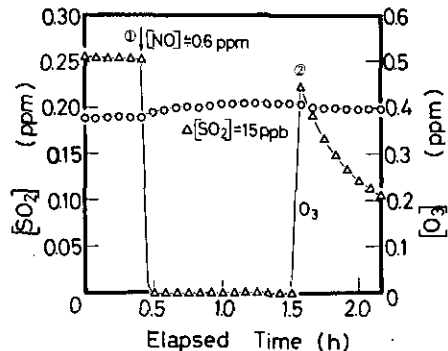


図 2.19 加湿系における SO_2 の吸脱着に及ぼす O_3 の影響

* 実際、例えば図 2.20 の実験では、 $\text{O}_3 + \text{C}_3\text{H}_6$ の反応により O_3 が消費され、 $[\text{O}_3]$ の減少に伴って SO_2 の脱着も進むと推定されるので、反応による SO_2 消費量の真の値は 18 ppb よりも大きいはずであるが、それを正確に求めることは容易ではない。

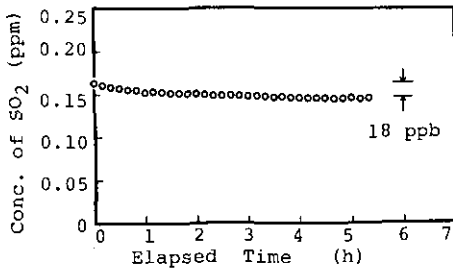


図 2.20 SO₂-O₃-C₃H₆-加湿空気系における SO₂ 濃度の時間変化
RH=28%

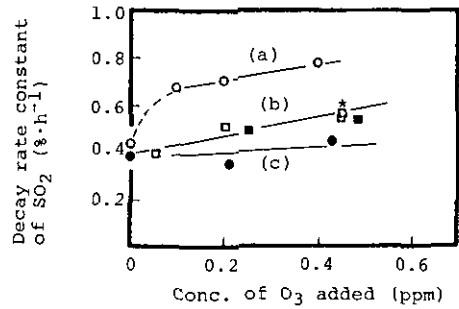


図 2.21 乾燥系における SO₂ の沈着速度に対する O₃ 添加の影響
(a) ○ : [SO₂]₀ = 0.1 ppm
(b) □ : [SO₂]₀ = 1.5 ppm
 ■ : C₃H₆ (0.5 ppm) + O₃ (1.0 ppm) の反応を行わせた後で測定
 * : O₃ + SO₂ + NO (0.2 ppm) 系における測定値
(c) ● : [SO₂]₀ = 2.0 ppm

ロットすれば SO₂ 単独の場合と同一の直線上に乗る。このことから乾燥系においては器壁面への可逆吸着がないことが確かめられる。図 2.22 は参考データとしてテドラバッグ内に加湿空気と SO₂ を導入し、さらに O₃ を添加した結果である。この場合も図 2.18 と全く同じ現象が観測された。加湿系における SO₂ の可逆吸着は壁面の材質によらず相当一般的に起こるものであることが予想される。

なお、C₃H₆ については乾燥空気の場合減衰はほとんどみられなかった。また乾燥空气中で複数の汚染ガスを混合した場合の結果は、O₃ + オレフィン系、NO₂ + O₃ の高濃度混合系を除き、単一成分の減衰速度と大差ないことがわかった。

(ii) 粒子状物質の減衰

チャンパー内における粒子状物質の減衰を調べるため、化学的に安定な中性無機塩のエアロゾルを発生させ、チャンパー内に導入し濃度の経時変化を測定した。塩としては Na₂SO₄ 及び NaCl を選び、それぞれ 1.0 及び 0.01 wt% 水溶液を用いてネブライザーによりエアロゾルを生成、シリカゲル拡散乾燥管を通して水分を除去、⁸⁵Kr で荷電を中和後チャンパー内に導入した。測定系のブロックダイアグラムを図 2.23 に示した。発生したエアロゾルは多分散であり、EAA で測定すると全段にわたって粒子の存在が認められたが、光散乱粒子は極めて少なかったので EAA と CNC を測定に使用した。粒子間の凝集を抑制するため、粒子総数の小さい (10⁴ 個 cm⁻³ 以下) 条件下で実験を行った。

図 2.24 は Na₂SO₄ エアロゾルを導入し約 20 秒間ファンによるかくはんを行って濃度を均一

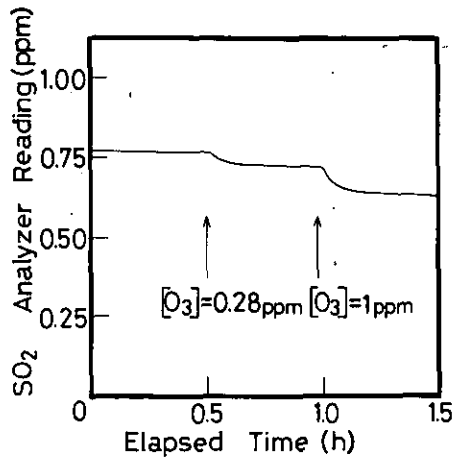


図 2.22 テドラーバッグ中における SO₂ の沈着に対する O₃ 添加の影響

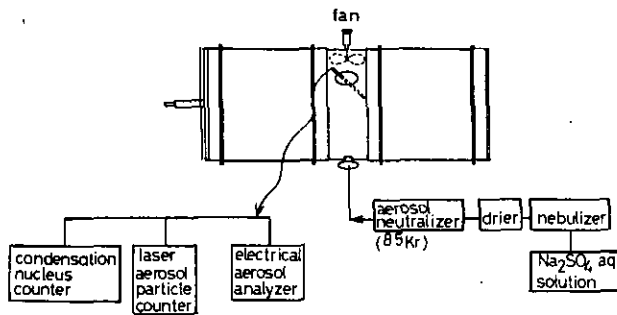


図 2.23 エアロゾル沈着試験のブロックダイアグラム

にした後、光照射をしないときの個数濃度の変化を EAA で測定したものである。粒径の小さい粒子の方が減衰が速く、0.1 μm 以上の粒子ではほとんど減衰が認められない。小さい粒子の個数濃度の対数が時間に対して直線的に減少することから減衰は

$$dN/dt = -\beta N \quad (2.2)$$

N : 粒子数濃度

β : 沈着定数

に従うことがわかる。一次減衰式の成立よりこの実験に用いた粒子数濃度では凝集による粒子数の減少は無視できることが確かめられ、また 1 μm 以下の粒子に対しては重力沈降も無視できるので、ここで観測された個数濃度の減少は拡散や泳動のような過程を経て粒子が壁面へ沈着することによるものと考えられる。図 2.25 はほぼ同じ条件下で EAA により全数濃度 (TDN ; 3~8

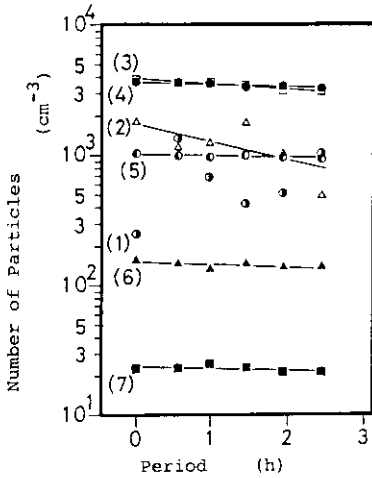


図 2.24 非照射時における Na_2SO_4 エアロゾルの沈着
 $30\sim 31^\circ\text{C}$, $\text{RH} < 12\%$

- (1) 0.0178~0.0316 (2) 0.0316~0.0562
- (3) 0.0562~0.100 (4) 0.100~0.178
- (5) 0.178~0.316 (6) 0.316~0.562
- (7) 0.562~1.00 μm

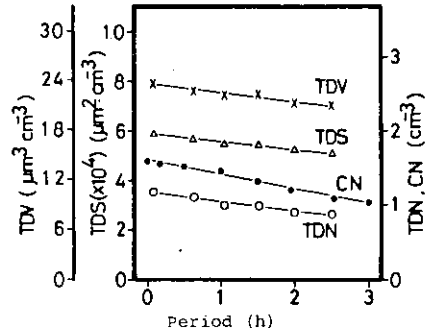


図 2.25 非照射時における Na_2SO_4 エアロゾルの沈着

0°C , $\text{RH} < 12\%$

TDN : 全個数濃度, TDS : 全表面積濃度, TDV : 全体積濃度, CN : 凝縮核個数濃度

段の粒子数濃度の和), 全表面積濃度 (TDS), 全体積濃度 (TDV), 及び CNC により総数濃度 (CN) の経時変化を求めたものである。個数濃度の減少が主に小さい粒径領域で起こっていることから当然予想されるとおり, TDN あるいは CN の減衰に比べて TDV の減衰は小さい。

次に, 図 2.26 は照射射下で同様の測定を行った結果である。図 2.24 と比較すると小さい粒子ほど沈着が速くなる傾向が認められる。図 2.27 は図 2.25 に対応する測定を照射射下で行ったもので, 各濃度とも減衰が速くなっており, TDV で数% h^{-1} に達していることがわかる。以上のデータをまとめたものを表 2.7 に示す。室内エアロゾルを導入した結果も併せて示した。EAA の 2 段以下の粒径に相当する粒子数濃度は, CNC で求めた総数濃度 (CN) から EAA で求めた全数濃度 (TDN) を差し引いて得られたものである。 β は (2.2) 式で定義される沈着定数, $T(1/2)$ はこれより導いた半減期である ($T(1/2) = \ln 2 / \beta$)。この表より β は粒径が小さい程大きいこと及び照射により大きくなることがわかる。また Na_2SO_4 エアロゾルと室内エアロゾルとで β の値には大差がないことも示された。

沈着速度に対するかくはんの効果を調べるため NaCl エアロゾルを用いて, ファンを止めた場合とまわし続けた場合とについて β を求めて比較したのが表 2.8 である。かくはんにより沈着速度は 2~3 倍大きくなるという結果が得られた。これは Wilson らの報告¹²⁾ と一致している。図

2.28 は Na_2SO_4 , NaCl 及び室内エアロゾルを用いて測定した β の粒径依存性である。上記3種の異なるエアロゾルについての測定点はほぼ同一の直線上に並び、この直線の傾きは-1に近い。またかくはんにより β の値は大きくなるだけでなく、 $\log \beta$ の粒径に対する傾きもやや異なった値をとる。

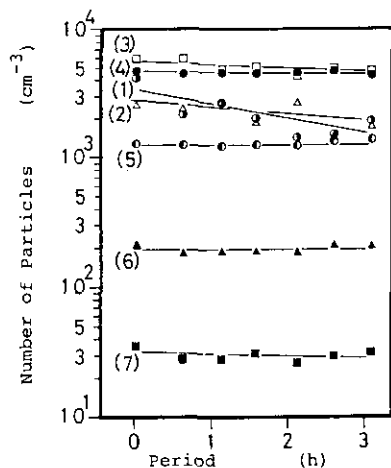


図 2.26 光照射時における Na_2SO_4 エアロゾルの沈着

$k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$, $\text{RH} < 12\%$ 。曲線(1)~(7)に対する粒径範囲は図 2.24 と同じ。

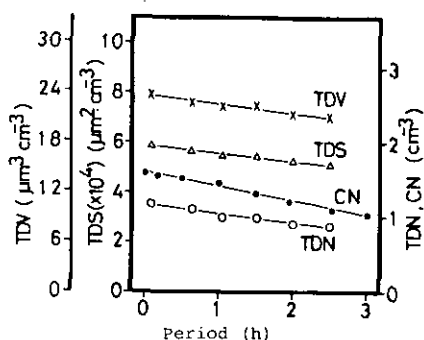


図 2.27 光照射時における Na_2SO_4 エアロゾルの沈着

$k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$, $\text{RH} < 12\%$ 。記号の意味は図 2.25 と同じ。

表 2.7 粒子状物質の半減期 ($T(1/2)$) 及び沈着定数 β

導入したエアロゾル		Na_2SO_4		Na_2SO_4		室内エアロゾル	
実験条件		非照射 30~31°C RH<12%		照射 $k_1=0.27\text{min}^{-1}$ RH<12%, 30°C~		非照射 30~31°C RH<12%	
EAA の ステップ	粒径範囲 (μm)	β (h^{-1})	$T(1/2)$ (h)	β (h^{-1})	$T(1/2)$ (h)	β (h^{-1})	$T(1/2)$ (h)
	<0.0316 ^{a)}	0.173	4.0	0.32	2.2	—	—
3	0.0316~0.0562	0.121	5.7	0.33	2.1	0.124	5.6
4	0.0562~0.100	0.0764	9.3	0.0813	8.5	0.0676	10.3
5	0.100~0.178	0.0287	24.1	0.0523	13.2	0.0299	23
6	0.178~0.316	<0.0287	>24.1	0.0446	15.5	0.0167	42
7	0.316~0.562	<0.0287	>24.1	0.0528	13.1	0.0098	71
8	0.562~1.00	<0.0287	>24.1	0.0353	19.7	<0.0098	>71
	Total ^{b)}	0.093	7.45	0.171	4.0	—	—

a) 粒径 0.0316 μm 以下の粒子の濃度は、CNC による測定値から EAA の 3~8 段の測定値を差し引いて求めた。

b) CNC による測定値。

表 2.8 NaCl 粒子を用いたチャンバー内粒子の沈着テスト結果^{a)}

EAA ステップ	各ステップの 中央径(μm)	$\beta^b(\text{h}^{-1})$		
		かくはんファン OFF		かくはんファン ON
		830407	830408	830408
4	0.0237	0.186	0.216	0.354
5	0.0422	0.125	0.124	0.241
6	0.075	0.0813	0.0639	0.168
7	0.133	0.0248	0.0150	0.0897
8	0.237	(0.0311) ^{c)}	0.0362	—

- a) 非照射, 29°C, RH40%で測定。
- b) 極端に外れた点を除いて最小二乗法により決定。
- c) 粒子数が少なくデータがばらついたため, 図 2.28 のプロットには含めず。

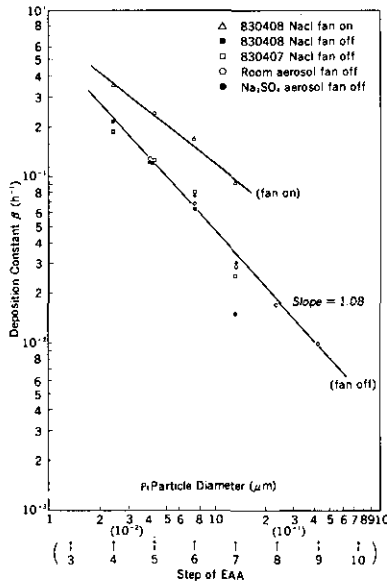


図 2.28 沈着定数の β の粒径依存性

以上はチャンバー外で物理的方法により生成したエアロゾルをチャンバーに導入して沈着速度を測定した結果であるが, このチャンバーを実際に光化学エアロゾル生成装置として使用したときの粒子状生成物の沈着の様子を調べたのが表 2.9 である。表に示したような濃度の不飽和炭化水素(HC)/NO_x/SO₂混合気体をチャンバーに入れ, 光照射をすると約 1 時間後に O₃ が出現し, ほぼ同時に粒子状物質の生成も始まる。この時点で光照射を停止すると, なお少しの間エアロゾルの生成が続く。これは残存する O₃ と HC との反応で生ずる Criegee 中間体が SO₂ を酸化する

ことによると思われる。しかし、 O_3 はNOと反応して消失するためエアロゾル生成は止まり、その濃度は沈着によって減少に転ずる。表に記したようにこの実験ではエアロゾルの個数濃度は 10^4 個 cm^{-3} を越え凝集の寄与を無視できないので、体積濃度に対する沈着速度定数を測定した。また生成した光化学エアロゾルの幾何平均径も併せて表に示した。この結果では粒径と沈着速度定数の間に一定の関係が見られないが、一つの原因は各実験ごとに相対湿度が異なることと思われる。湿度が異なるとエアロゾルからの再蒸発等の過程を介して体積濃度減衰速度に差が出る可能性がある。さらにエアロゾルの化学組成の違いも沈着速度に影響しているかもしれない。表中最初の実験は SO_2 を含まない系についてのもので、生成エアロゾルは主にシクロヘキサンの開裂で生じた有機酸であろうと推測される。

表 2.9 非照射時における光化学エアロゾル体積濃度の減衰^{a)}

実験 No	オレフィン	初期条件				EAAによる測定値			TDVの減衰 速度定数 ^{e)} (vol-%h ⁻¹)
		[Olefin] ₀ (ppm)	[NO _x] ₀ (ppm)	[SO ₂] ₀ (ppm)	RH (%)	(TDN) ₀ ^{b)} (cm ⁻³)	(TDV) ₀ ^{c)} (μm ³ cm ⁻³)	(D _p) ^{d)} (μm)	
1	cyclohexene	1.0	0.2	—	—	0.95×10^4	270	0.30~0.32	4.6
2	cyclohexene	0.5	0.1	1.6	34	13.4×10^4	305	0.14~0.16	8.9
3	propylene	1.0	0.2	0.1	36	3.3×10^4	26	0.095~0.105	4.3
4	propylene	1.0	0.4	0.2	50	7.8×10^4	12	0.06~0.065	4.1
5	propylene	1.0	0.4	1.0	50	9.5×10^4	32	0.08	3.2
6	propylene	1.0	0.4	1.0	34	7.2×10^4	57	0.090~0.095	5.5

- a) オゾン-オレフィン反応によって非照射時にもエアロゾルが生成するのを避けるため、反応系よりオゾンが完全に消失してから減衰速度を測定した。
 b) 減衰速度測定開始時における全個数濃度。c) 同上時における全体積濃度。d) 幾何平均径。
 e) TDVは時間に対して線型に減衰した。

以上チャンバー内における粒子状物質の沈着を調べた結果は次のようにまとめることができる。

- ① 粒径が小さい粒子ほど沈着が速い。実測された沈着定数は通常の拡散沈着から予想される値よりもはるかに大きい*。したがって光化学エアロゾルのように $0.1 \mu m$ あるいはそれ以下の領域に分布をもつエアロゾル生成過程を個数基準で見ると注意が必要である。特に個数基準の粒径分布を問題とするときには、エアロゾル生成の初期に微小粒子が速やかに沈着することにより、それ以降の粒子成長過程が、実大気のように壁のない空間で進行する場合と質的に異なってしまう可能性を考慮に入れる必要がある。粒径の大きい領域まで積分して得られる

* 例えば、エアロゾルチャンバーと同じ半径(60 cm)で、無限の長さの円筒容器中における $0.02 \mu m$ の粒子の拡散沈着定数は $2.1 \times 10^{-4} h^{-1}$ である。長さが有限の場合はこれより大きくなるが10倍としてもなお表2.7の実測値より2けた以上小さい。エアロゾルチャンバー中で小粒子の沈着が速い原因として粒子又は器壁の帯電等が考えられるがはっきりしたことはわからない。

全粒子数濃度で反応を追跡すれば沈着の影響を小さくすることができ、体積基準で見ることによればその影響はさらに小さくなる。しかし図 2.27 で示したようにこの場合にも沈着速度が数%h⁻¹ に達することがあるので沈着の寄与を無視するわけにはいかない。

② 光照射によって沈着速度は大きくなる。おそらく光照射による温度の上昇、対流の発生等が原因なのであろう。

③ かくはんにより沈着速度は大きくなる。このことより、反応気体導入直後を除いてファンによるかくはんを行うのは適当でないことがわかった。

④ 化学的に安定な不揮発性エアロゾルを用いた実験では沈着速度はエアロゾルの種類によらない。光化学的に発生させたエアロゾルの場合、化学組成と濃度減衰(沈着、再蒸発等を含む)速度との関係はさらに検討を要する。

(6) 精製空気中の O₃ 生成能

前記(4)項で精製空気そのものの純度試験の結果について述べたが、この空気をチャンバーに導入して光照射を行い O₃ 濃度の増大を調べることで、実際に光化学反応を行う条件下での、反応容器をも含めた系全体の清浄度を知ることができる。表 2.10 が精製空気中の O₃ 生成能を調べた結果である。表の上の 2 行は NO₂ を添加せずに光照射を行った場合、下 2 行は NO₂ を添加してから光照射した場合である。また図 2.29 は NO₂ 60 ppb を導入して光照射したときの NO_x, NO, O₃ の濃度変化を追跡したものである。表 2.10 からわかるように NO₂ を添加しないときは O₃ の発生はほとんどない。NO₂ を添加して光照射した場合にはチャンバー内が完全に清浄ならば



という反応によって決まる平衡が数分以内に実現され、O₃ 濃度は平衡値で一定となるはずである。図 2.29 はこの状態が約 4 時間にわたって保たれたことを示している。またこのときの O₃ 濃度は NO₂ の初期濃度と上記の反応の速度定数とから計算した値と一致している*。表 2.10 の最後の行に示したように、加湿系では平衡値として予想される量をやや上まわる O₃ の蓄積が認められた。原因は明らかではないが、蓄積量はわずかであり、通常の光化学反応を扱う際には問題はない。

* 上記の反応 (2.3), (2.5) の速度定数をそれぞれ k, k' , NO₂ の初期濃度を $[\text{NO}_2]_0$ とすると O₃ の光定常濃度は

$$[\text{O}_3]_{\text{ps}} = \frac{\sqrt{k^2 + 4kk'}[\text{NO}_2]_0 - k}{2k'}$$

で与えられる。¹³⁾

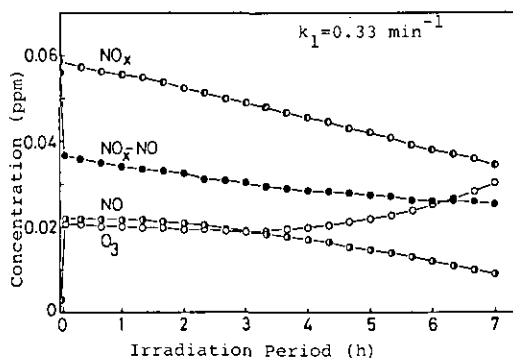


図 2.29 精製空気に NO₂ 60 ppb を添加して照射した場合の気相成分濃度変化

表 2.10 照射時における精製空気のオゾン生成能

温度(°C)	照射時間(h)	RH(%)	k_1 で表した 光強度(min^{-1})	NO _x 初期濃度(ppm)		最終濃度(ppm)		
				NO ₂	NO	NO ₂	NO	O ₃
26~29	10	—	0.14	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24~38	24	42~18	0.10	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.002
24~29	13	—	0.10	0.039	0.004 ^{a)}	0.011	0.009	0.013
21~26	12	47~28	0.10	0.040	0.004	b)	b)	0.052

a) 光定常状態におけるオゾン濃度：0.010ppm。

b) 測定せず。

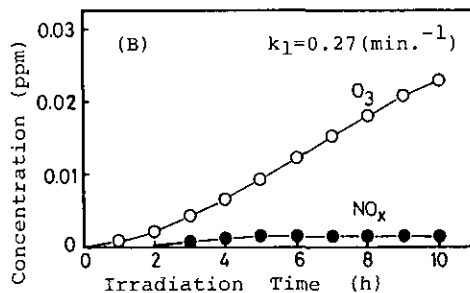
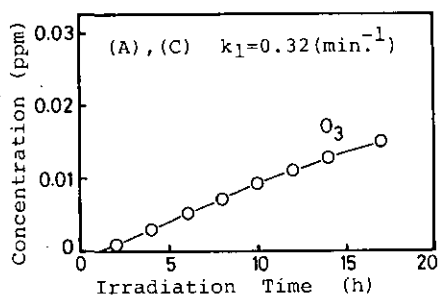


図 2.30 精製空気の O₃ 生成能に対する “dirty wall effect”

(A) 器壁が清浄な場合

(B) C₃H₆ (3 ppm) + NO_x (1.5 ppm) の照射反応を行わせた後で測定。
“dirty wall effect” が現れる。

(C) (B) の反応の後チャンバーを 100°C で 4 時間焼出し、O₃ 処理をしてから
測定。“dirty wall effect” は除かれる。

次に、チャンパー内で高濃度の光化学反応を行ったとき、壁面に汚染質が残り次の光化学反応に悪影響を及ぼすいわゆる dirty wall effect についても調べてみた。図 2.30 (A) はチャンパー壁面が清浄なときに精製空気を導入して O_3 が生成する様子を示している。照射光強度は表 2.10 の場合の約 3 倍であるが、 O_3 濃度の上昇は 17 時間経過後でも 20 ppb 以下である。(B) はその後 C_3H_6 3 ppm, NO 1.5 ppm を入れて照射実験をしてから反応ガスを排気、再び精製空気を導入して光照射した結果である。(A) と比べて光強度が小さいにもかかわらず O_3 の上昇は 2 倍以上であり、しかも 3 時間以上照射すると壁から NO_x が放出されるのが認められる。このことから真空排気のみではチャンパー内壁が十分浄化されないことがわかる。そこでチャンパーを真空に保ちつつ $100^\circ C$ で 4 時間焼出しを行い、引き続き数 ppm の O_3 で 1 日暴露処理をしたあと精製空気を導入して光照射した結果、(A) と同じ状態が再現された (C)。これらの結果より、dirty wall effect を除くためには定期的な真空焼出し及び O_3 暴露処理というサイクルを組む必要があることが明らかとなった。

(7) 反応系内のかくはんの問題

光化学エアロゾル生成実験では、反応ガスをかくはんするとエアロゾル生成が極端に阻害されることが知られている¹²⁾。Wilson らはかくはんを停止してもオキシダントの生成量は変わらないことを報告しているが¹²⁾、かくはんの有無による反応速度の差異については調べてない。もし系内のかくはんの有無によって気相成分の経時変化に差が生ずるならば反応律速ではないことになり、反応速度論的な解析は不可能となる。この点について Wilson らの報告以後問題にされたこと

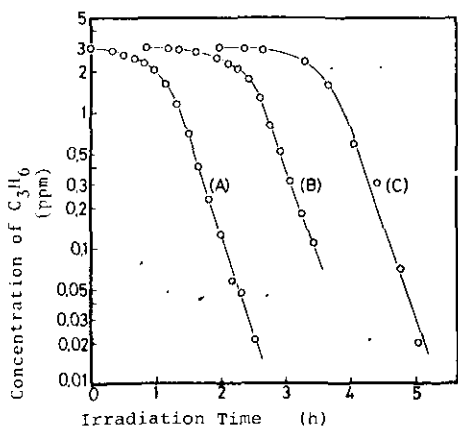


図 2.31 C_3H_6 (3 ppm) - NO (1.5 ppm) - 乾燥空気系で光照射した場合の $[C_3H_6]$ 変化に対するかくはんの影響
 $k_1 = 0.39 \text{ min}^{-1}$ 。(A) かくはんあり、
 (B) (C) かくはんなし。

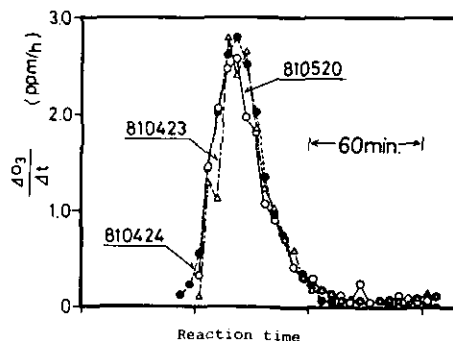


図 2.32 C_3H_6 (3 ppm) - NO (1.5 ppm) - 乾燥空気系における O_3 生成速度の再現性
 810424: かくはんあり; 810423, 810520: かくはんなし。

はないので C_3H_6/NO /乾燥空気系の照射実験におけるかくはんの効果を調べた。図 2.31 は C_3H_6 濃度の対数の経時変化で (A) はファンを作動させた場合、(B)、(C) はファンを停止した場合である。グラフの直線部分は C_3H_6 が定常的に消費されていることを示し、傾きが消費速度を表す。(A)、(B)、(C) が同じ傾きであることから C_3H_6 の消費速度がかくはんの有無によらないことがわかる。図 2.32 は O_3 の生成速度の経時変化である。 O_3 濃度がピークに達する時間は実験条件によって変わるので図を見やすくするためピーク時刻がそろるように横軸をずらしてプロットした。この図からわかるように O_3 生成速度もかくはんによらない。同様に、 NO から $NO_x - NO$ (NO_2) への転換にもかくはんによる差がないことが確かめられた。以上の実験結果より、気相成分の反応速度はかくはんの影響を受けないこと、またかくはんを行わない場合のサンプリング位置が適当であることが結論できる。

引用文献

- 1) Davis, W.D. (1977): Environ. Sci. Technol., **11**, 587-593.
- 2) 秋元 肇ほか (1978): 国立公害研究所研究報告, 第 4 号, 39.
- 3) Yeh, H.C. *et al.* (1981): Atmos. Environ., **15**, 713.
- 4) Ogren, J.A. (1980): J Aerosol Sci., **11**, 427.
- 5) Sverdrup, G.M. and K.T. Whitby (1980): Adv. Environ. Sci. Technol., **9**, 527.
- 6) Liu, B.Y.H. and D.Y.H. Pui (1975): J. Aerosol Sci., **6**, 249.
- 7) Carter, W.P.L. *et al.* (1979): Int. J. Chem. Kinet., **11**, 45.
- 8) Sakamaki, F. *et al.* (1982): Environ. Sci. Technol., **16**, 45.
- 9) Sander, S.P. and J.H. Seinfeld (1976): Environ. Sci. Technol., **6**, 1114.
- 10) Peterson, T.W. and J.H. Seinfeld (1980): Adv. Environ. Sci. Technol., **10**, 125.
- 11) Daubendiek, R.L. and J.G. Calvert (1975): Environ. Lett., **8**, 103.
- 12) Wilson, Jr., W.E. *et al.* (1970): J. Air Pollut. Contr. Assoc., **20**, 385.
- 13) 秋元 肇 (1979): 大気環境の科学, **1**, 35.

3. オレフィン-NO_x-SO₂-乾燥空気系における SO₂の酸化速度

3.1 序

大気中の硫酸・硫酸塩エアロゾルには、発生源からの1次排出によるものと、SO₂の酸化により2次的に生成したものとがあるが、大部分が後者であるといわれている。これらは、はじめ、SO₂が酸化されて硫酸となり、一部は、環境大気中のアンモニアやエアロゾルなどと反応して中和され、硫酸塩エアロゾルに転換されていくことにより生ずる。この硫酸塩エアロゾルは、大気エアロゾル全体の3割にも達する主要な成分であること、また、酸性雨の原因物質と見なされていることや、視程の低下を引き起こすこと、また人体への影響があることなどが知られている。したがって、SO₂から硫酸への酸化過程を調べることは重要である。特に光化学スモッグ発生時には、SO₂の酸化により2次的に生成した硫酸塩エアロゾルが著しく増加することが報告されている¹⁻³⁾。大気中におけるSO₂の酸化過程は、現在、表3.1に示すようなものが知られており、実大気中では雲の水滴中での反応や、水滴化したエアロゾル中での反応が重要であるとの指摘もあるが、それぞれの過程の重要度の詳細はよくわかっていない。したがって、個々の反応過程でのSO₂の酸化（硫酸生成）を実験的に知ることが必要と考えられる。本研究では、汚染大気中でのSO₂の酸化を調べることを目的とし、汚染大気を想定した濃度域で実験を行った。

表3.1 大気中におけるSO₂の酸化過程

1) 気相均一反応
a) $\text{HO} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{HOSO}_2 \longrightarrow \cdot \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{エアロゾル}$ (HO ₂ , CH ₃ O ₂ , CH ₃ COO ₂ 等は重要でない)
b) $\text{O}_3 + \text{olefin} \longrightarrow \text{RCHO}_2 + \text{生成物}$ $\text{RCHO}_2 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{RCHO} + \text{SO}_3$ $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{エアロゾル}$
2) 水滴中での反応
a) O ₂ , O ₃ , H ₂ O ₂
b) 金属イオンによる触媒酸化 (V, Mn, Fe, Co, etc.)
3) 固相表面での反応
a) soot 粒子
b) 粉塵など

従来、汚染大気中での均一気相酸化は、そこに存在する微量の過酸化ラジカル(HO₂, CH₃OO, CH₃C(O)OO等)やOHラジカル等と、SO₂の二分子的反応により進行するとされていた⁴⁾。しかし、最近の研究によりこれらラジカル種のうちOHとSO₂の反応に比べ、他のラジカル種と

SO₂ との反応はけた違いに遅いことがわかってきた⁵⁻⁸⁾。Davis ら⁹⁾ は、野外実験でレーザー励起光法により OH ラジカル濃度を直接測定した結果、硫酸塩エアロゾルの生成は、OH と SO₂ との反応により説明できると主張している。最近、Luria ら¹⁰⁾ は、プルーフをスモッグチャンバーに導入して照射実験を行い、硫酸塩エアロゾルの生成量を OH と SO₂ との反応で定性的に説明できると報告している。一方、オゾンとオレフィンの暗反応で生成する中間体 (Criegee 中間体) と SO₂ との反応が速いことが知られている¹¹⁻¹⁷⁾。Friedlander ら¹⁸⁾ は、1-heptene, 1-hexene を炭化水素として用いたスモッグチャンバー実験の結果から、SO₂ の酸化によって生成する硫酸エアロゾルの生成量、並びに有機エアロゾルの生成量は、オゾン-オレフィン反応量にほぼ比例することを報告しているが、OH ラジカルがどの程度寄与しているかは述べられていない。また、Miller ら¹⁹⁾ は、汚染大気に見いだされる炭化水素組成の人工空気をを用いて炭化水素-NO_x-SO₂ 系の光照射実験を行い、[SO₂]₀ = 0.03 ~ 0.7 ppm では生成エアロゾル量が [SO₂]₀ に対して 1 次であること、OH と SO₂ の反応により SO₂ の消失量の 50% しか説明できないことを報告している。Calvert ら²⁰⁾ は、オゾン-オレフィン反応で生成する Criegee 中間体が実大気中ではほとんど重要度を持たないと推定していたが、最近のオゾン-オレフィン反応の研究結果を取り入れた計算機シミュレーションでは Criegee 中間体の役割を認めている^{35,36)}。したがって、汚染大気中での SO₂ の酸化反応については、OH ラジカルと Criegee 中間体との相対的重要度を検討する必要があるものと思われる。本研究では汚染大気中での挙動が比較的良好に知られているプロピレンを炭化水素として選び、C₃H₆-NO_x-SO₂ 系の光照射実験を行った。

実験に際し、チャンバーの特性試験を行った結果、加湿空気をを用いた場合、非照射下で O₃ を添加すると気相の SO₂ 濃度が減少し、逆に、NO_x を添加して気相の O₃ を消失させると SO₂ 濃度が增加することがわかった。このことは反応容器壁面で SO₂ の可逆的な吸脱着が起こることを示唆しており、しかもその速度が大きいため、光化学反応による SO₂ の酸化速度を SO₂ の濃度減少から測定できないことがわかった。一方、加湿しない空気 ([H₂O] < 1 ppm) をを用いた場合、このような壁面上での SO₂ の吸脱着が起こらないことがわかったので、本研究では乾燥空気をを用いて実験を行った。

3.2 実験

国立公害研究所に設置されている内容積 4 m³ のエアロゾルチャンバーを反応容器として使用した。チャンバーの構成とその特性については、II.2' で報告した。炭化水素、窒素酸化物、粒子状物質等の不純物を除去した乾燥空気 ([H₂O] < 1 ppm, [THC] < 0.1 ppm C, [NO_x] < 2 ppb, [CN] < 0.1 cm⁻³) を真空に排気したチャンバーに、各測定機による空気の引き出しを考慮して 820 Torr まで導入した。次に、所要量の C₃H₆, NO_x (主として NO), SO₂ を添加してファンでかくはんし、濃度を均一にした後、ファンを停止して光照射を開始した。チャンバー内の気温は照射により徐々に上昇し、6 時間の照射により 34°C までの昇温が認められた。C₃H₆ 濃度は FID 付

きガスクロマトグラフ (Porapak Q, 135°C) により測定した。NO_x, O₃ は化学発光法の NO_x 計, O₃ 計により, また, SO₂ 濃度は炭化水素除去器付き紫外線けい光法 SO₂ 計によりモニターした。照射光強度は, あらかじめ NO₂ の光分解速度定数 (k_1) をソーラーシミュレーターのランプ電流値に対して文献の方法^{24,25)} により測定しておき, 所定のランプ電流値で使用した。

3.3 結果と考察

(1) 典型的な実験例における SO₂ の酸化

C₃H₆ (1 ppm), NO (0.2 ppm), SO₂ (0.1 ppm), 照射光強度 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ で実験を行った場合の気相成分濃度の経時変化を図 3.1 に示した。照射開始後プロピレンの減少とともに, まず NO が徐々に NO₂ (NO_x-NO と表示) に酸化され, 2 時間弱で NO₂ がピークに達している。O₃

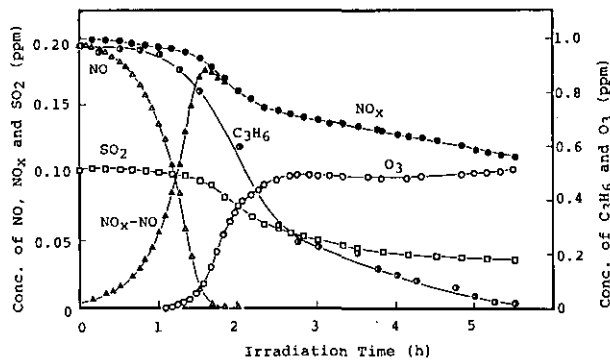


図 3.1 C₃H₆ (1.0 ppm) - NO (0.2 ppm) - SO₂ (0.1 ppm) - 乾燥空気系の光照射反応に伴う気相成分濃度変化の典型例
 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ 。

の生成は 80 分程度から認められ, NO₂ のピークを過ぎると急激に増加して 3 時間弱でピークの値の 0.5 ppm に達していることがわかる。この時, プロピレンは約 0.4 ppm 残存している。一方, SO₂ は照射開始後 60 分まではほとんど減少せず, オゾンの生成とともに減少が始まり 4 時間で全体の 50%以上が消費されていることがわかる。このような O₃ の生成に伴う SO₂ の顕著な消費のパターンは, 従来のスモッグチャンバー実験の結果と一致している^{19,21-23)}。この時の SO₂ 及び C₃H₆ の消失速度の経時変化を図 3.2 に示した。SO₂ の消失速度は SO₂ 計のノイズのために少しばらついてはいるが, 照射開始後 1 時間から顕著に増加して最大値約 60%h⁻¹ を示した後, 徐々に減少している。一方, C₃H₆ は短い誘導期を経て反応開始直後から消失が認められるが, その消失速度は 1 時間から増加し, 2~4 時間の間は一定の値を示している。

一般に, 汚染大気中のオレフィン炭化水素は, その大部分が OH ラジカル及び O₃ との反応に

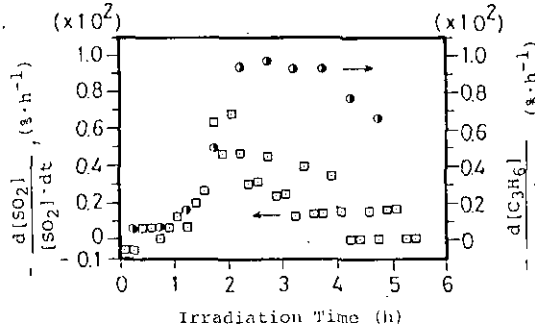


図 3.2 C_3H_6 (1.0 ppm) - NO (0.2 ppm) - SO_2 (0.1 ppm) - 乾燥空気系の光照射反応に伴う SO_2 及び C_3H_6 の相対反応速度の時間変化
 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$.

よって消失することが知られている^{26,28)}。したがって OH 、 O_3 との反応速度定数がそれぞれ既知のオレフィンを用いた場合、式 (3.1) を用いて、オレフィンの減少速度と O_3 濃度の経時変化の実測値とから、気相の OH 濃度 ($[OH]$) を推定することができる。

$$-\frac{d[C_3H_6]}{dt} = k_{OH}[C_3H_6][OH] + k_{O_3}[O_3][C_3H_6] \quad (3.1)$$

図3.3に式 (3.1) の積分式を用いて見積もった $[OH]$ の経時変化を示した。ここで、 k_{OH} 、 k_{O_3} の値は、Atkinsonらの値²⁹⁾ $(4.04 \pm 0.40) \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} (= (2.51 \pm 0.25) \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})$ 、Japar らの値³⁰⁾ $0.0209 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1} (= (1.30 \pm 0.01) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1})$ をそれぞれ使用した。曲線 (b) はプロピレンの全消失量からオゾンによる消失量を差し引いて、 OH の寄与を示したものである。これから $[OH]$ を計算した。 NO_x として NO を使用した場合、 $[OH]$ は誘導期を経て増加し、 NO が NO_2 に酸化されると一定の値を示すことが報告されている²⁹⁾。曲線(a)より、

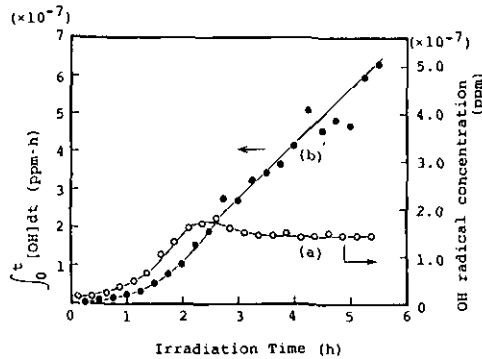


図 3.3 OH 遊離基濃度の時間変化

(a) $[OH]$; (b) を微分して得られる。

(b) C_3H_6 の消費量から O_3 による消費を考慮して求めた $[OH]$ の積分値。

[OH] は誘導期を経て、2~5 時間でほぼ一定の値 1.6×10^{-7} ppm (4.4×10^6 molec cm^{-3}) を示した。秋元らは²⁶⁾、SO₂ を含まない C₃H₆-NO_x 系において、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}_x]_0 > 2\sim 3$ では $[\text{OH}]_{\text{max}}$ が照射光強度 k_1 と $[\text{NO}_x]_0$ のみに依存することを見だし、 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ を推定する実験式を提示している。この式を用いて計算された値は、 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ 、 $[\text{NO}_x]_0 = 0.2 \text{ ppm}$ の場合に、 $(4.5 \pm 1.1) \times 10^6 \text{ molec cm}^{-3}$ となり、ここで推定した値とよい一致を見せている。

一方、SO₂ の消失については、従来、光化学反応の連鎖媒体である微量の過酸化ラジカル(HO₂, CH₃OO, CH₃C(O)OO 等) や OH ラジカルとの反応が重要であるといわれてきたが、最近の研究により、OH と SO₂ との反応に比べて他のラジカルと SO₂ との反応速度ははるかに遅いことがわかってきた⁵⁻⁸⁾。したがって

$$-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} [\text{SO}_2][\text{OH}] + k_w [\text{SO}_2] + \text{res} [\text{SO}_2] \quad (3.2)$$

ここで、 $k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2}$ は OH と SO₂ の大気圧下における二分子反応速度定数、 k_w は SO₂ のチャンパー壁面への減衰速度を SO₂ に対し 1 次と見なして評価した値である。本研究では炭化水素としてプロピレンを使用しているの、res はオゾンとプロピレンとの反応で生成する Criegee 中間体の寄与及び、その他の活性種の寄与を含んでいる。式 (3.2) から

$$\ln \frac{[\text{SO}_2]_0}{[\text{SO}_2]} = k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^t [\text{OH}] dt + k_w t + \text{Res} \quad (3.3)$$

ここに、 $\text{Res} = \int_0^t \text{res} dt$

式 (3.3) をもとに、プロピレンの消失速度から見積もった [OH] を用いてプロットした結果を図 3.4 に示した。 $k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2}$ は Calvert らの推奨値⁴⁾ $1.1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($= 1600 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$) を使用し、 k_w はチャンパーの特性試験で求められた O₃ 共存下における SO₂ の壁への減衰定数を用いた。SO₂ の消失は照射開始後 1.5 時間から顕著に増加するが、OH の寄与は小さく、壁面への

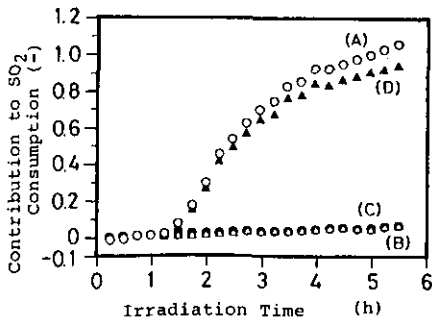


図 3.4 SO₂ の消費量に対する OH と器壁沈着の寄与

- (A) 全消費量 $\ln([\text{SO}_2]_0/[\text{SO}_2])$
- (B) OH の寄与 $k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^t [\text{OH}] dt$
- (C) 器壁沈着の寄与 $k_w t$
- (D) (A)から(B), (C)を差し引いた残余分

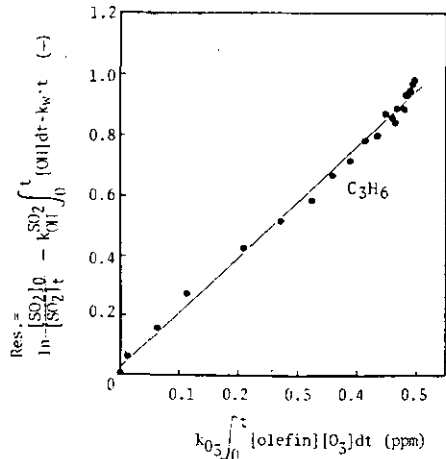
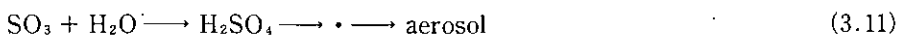
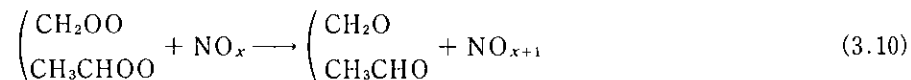
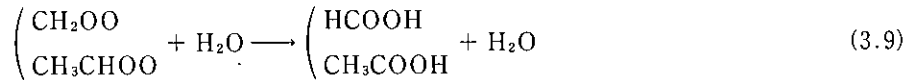
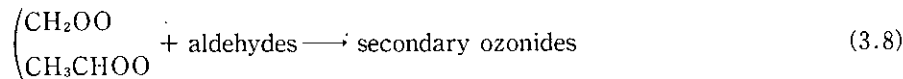
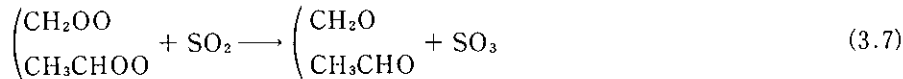
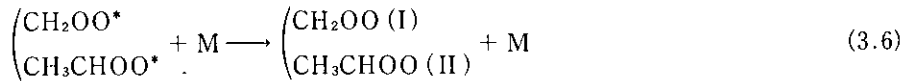
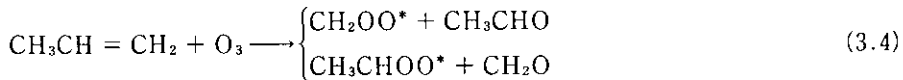


図 3.5 式 (3.3) における Res とオゾン-オレフィン反応量との関係

減衰と同程度で、(D) が全体の 90%以上を占めている。図 3.5 は式 (3.3) における Res をオゾン-プロピレン反応量に対しプロットしたものである。縦軸は OH の寄与をあらかじめ差し引いた値であり、横軸のオゾン-プロピレン反応量に対しほぼ原点を通る直線関係を与えている。このことはオゾン-オレフィン反応で生成する活性種が SO₂ を消失させていることを強く示唆している。SO₂ の酸化におけるオゾン-オレフィン反応の重要性については、Cox ら^{11,12)}、McNelis ら¹³⁾、Friedlander ら¹⁸⁾ によってすでに指摘されているが、一方、OH ラジカルと SO₂ の反応が現在では最重要視されており、これらの反応が SO₂ の消失に、それぞれどの程度寄与しているかを見積った報告はこれまでにない。最近のオゾン-オレフィン反応の研究の結果、反応(3.4)で生成した振動励起状態の中間体は反応(3.6)でその一部が安定化し、大気中の水、アルデヒド、SO₂、NO_x 等と二分子的に反応することや、プロピレンをオレフィンとした場合、反応(3.6)で生成する安定化された Criegee 中間体 (I, II) の生成率が大気圧下では、消費されたプロピレンの約 26%であることがわかってきた¹⁵⁻¹⁷⁾。この実験例では、[C₃H₆]₀ = 1 ppm, [NO]₀ = 0.2 ppm であるので、オゾン生成が容易な条件となっている。このためにオゾン-オレフィン反応によりプロピレンの約 45%が消失することが図 3.5 からわかる。



ここでは水を含まない乾燥空気を使用しているため、主要な競争反応である反応 (3.9) が抑制されることから、反応(3.7)による SO₂ との反応が重要度を増す。その結果、SO₂ の酸化速度が従来いわれている値 (0.5%h⁻¹ ~ 5%h⁻¹ 程度) より大きくなったものと考えられる。実大気中では、

反応 (3.9) によって Criegee 中間体の失活が顕著に起こる^{4,12,31)}ことが知られているので、Criegee 中間体による SO₂ の酸化速度は遅くなるものと予想される。

(2) 種々の [NO_x]₀, [C₃H₆]₀ のもとでの SO₂ の酸化速度

SO₂ の消失速度は図 3.2 に示したように、O₃ の生成に伴ってその最大値が観測された。この最大値は行った実験のほとんどすべての場合に見られたので、[C₃H₆]₀, [NO_x]₀, [SO₂]₀, k₁ 値のそれぞれに対してこの値がどのような依存性を示すかを調べることは重要である。図 3.2 の例からもわかるように、SO₂ の消失速度は SO₂ 計のノイズのためにばらつきがあり、実測された生データそのものからは精度良く消失速度が求まらない。そこで得られた SO₂ 濃度の経時変化を計算機で処理して、ノイズによる誤差が最も小さくなるように平滑化処理を行い、これをもとに $R \left(= \left(\frac{-d[SO_2]}{[SO_2] dt} \right) \right)$ を計算した。まず、[SO₂]₀ = 0.1 ppm, k₁ = 0.27 min⁻¹ に固定し、種々の [C₃H₆]₀, [NO_x]₀ に対する R_{max} の依存性を調べた。[NO_x]₀ を 0.1~1.0 ppm に固定して、[C₃H₆]₀ を変えた時の R_{max} を図 3.6 に示す。[NO]₀ = 0.2 ppm では、[C₃H₆]₀ に対し 1 次に近い依存性を示しているが、[NO]₀ = 1.0 ppm では、見かけ 1 次より高次の依存性を示している。いずれの場合も、[C₃H₆]₀ が高いほど SO₂ の酸化速度は速いことがわかる。図 3.7 に、[C₃H₆]₀ を 0.2 ppm~2 ppm に固定して [NO]₀ を変えた場合の依存性を示す。[C₃H₆]₀ = 0.4 ppm では -1.1 次、[C₃H₆]₀ = 2 ppm の場合、-0.47 次であった。いずれも、[NO]₀ が低いほど SO₂ の酸化は速いことがわかる。図 3.8 に [C₃H₆]₀ / [NO]₀ 比 (= r) を 1~5 に固定して実験を行った場合の [C₃H₆]₀ に対する R_{max} の依存性を示す。SO₂ の消失速度は r に強く依存しており、r が大きいほど速い。これらの

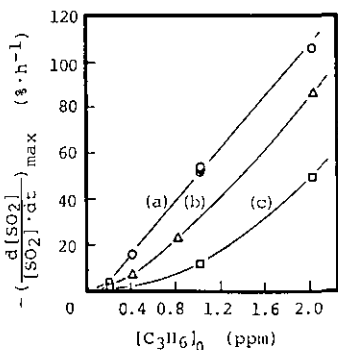


図 3.6 C₃H₆-NO-SO₂ (0.1 ppm)-乾燥空気系における $-\left(\frac{d[SO_2]}{[SO_2] dt}\right)_{max}$ と [C₃H₆]₀ との関係
k₁ = 0.27 min⁻¹. (a) [NO]₀ = 0.2, (b) [NO]₀ = 0.4, (c) [NO]₀ = 1.0 ppm

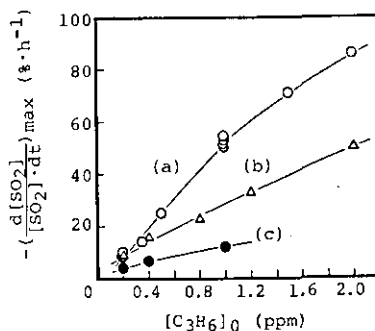


図 3.7 C₃H₆-NO-SO₂ (0.1 ppm)-乾燥空気系における $-\left(\frac{d[SO_2]}{[SO_2] dt}\right)_{max}$ と [NO]₀ との関係
k₁ = 0.27 min⁻¹.
(a) [C₃H₆]₀ = 0.2
(b) [C₃H₆]₀ = 0.4
(c) [C₃H₆]₀ = 2.0 ppm

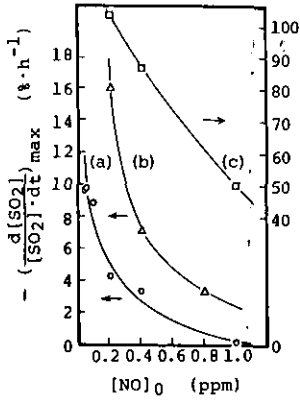


図 3.8 C_3H_6 -NO- SO_2 (0.1 ppm)-乾燥空気系における $-(d[SO_2]/[SO_2] dt)_{max}$ と $[C_3H_6]_0$ との関係

$k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$. $[C_3H_6]_0/[NO]_0$ を一定にした場合。

- (a) $[C_3H_6]_0/[NO]_0 = 5$
- (b) $[C_3H_6]_0/[NO]_0 = 2$
- (c) $[C_3H_6]_0/[NO]_0 = 1$

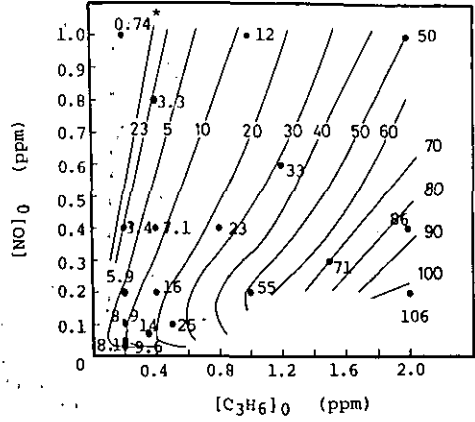


図 3.9 C_3H_6 -NO- SO_2 (0.1 ppm)-乾燥空気系における $-(d[SO_2]/[SO_2] dt)_{max}$ の等値マップ

$k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$.

* O_3 生成は認められなかった。

結果をもとに、 R_{max} の値を $[C_3H_6]_0$, $[NO]_0$ に対して等高線図に示したものを図 3.9 に示す。 $[NO]_0$ に対して、 $[C_3H_6]_0$ が高濃度となるグラフの右側ほど、 R_{max} は大きいことがわかる。 $r < 2$ では、等高線が原点を中心とする放射線状になっており、その値は小さく、 $[C_3H_6]_0$, $[NO]_0$ の初期濃度によらず r のみに依存している。一方、 $r > 2$ のいわゆるオレフィン過剰域では、 R_{max} は $[C_3H_6]_0$ の増加に伴って急激に大きくなっている。図 3.6~3.8 のデータをもとに、 R_{max} を r に対してプロットしたものを図 3.10 に示した。図中の数字は、 $[C_3H_6]_0$ を ppm 単位で表したものである。 r が大きいほど 1 次消失速度は大きく、 $r > 2$ では $[C_3H_6]_0$ にも依存して速度が増大していることがわかる。また r に対する依存性は 1 次より低い。Miller¹⁹⁾ は、汚染大気を想定して、オレフィンを含む種々の炭化水素を混合した人工空気 (加湿) の光照射実験を行い、 SO_2 の消失速度の最大値が $[\text{非メタン炭化水素}]_0/[NO_x]_0$ の比 (r') のみに依存することを報告している。しかし、本研究の結果から、同じ r' の空気を用いた場合、非メタン炭化水素に占めるオレフィン炭化水素の割合が多いと SO_2 の消失速度が速くなることがわかる。このような様々な $[C_3H_6]_0$, $[NO_x]_0$ の条件下で、OH とオゾン-オレフィン反応がそれぞれどの程度重要であるかを調べるため、 R_{max} をこの時のオゾン-オレフィン反応の速度 ($k_{O_3}[O_3][C_3H_6]$) に対してプロットしたものを図 3.11 に示す。図には、 $[NO_x]_0 = 0.2 \text{ ppm}$, $[SO_2]_0 = 0.1 \text{ ppm}$ で行った実験の結果をすべて示した。この図から、 SO_2 の消失速度の最大値は、オゾン-オレフィン反応の速度に対しほぼ 1 次であることがわかるが、縦軸に正の切片がある。これは、縦軸の値に OH ラジカルの寄与が含まれ

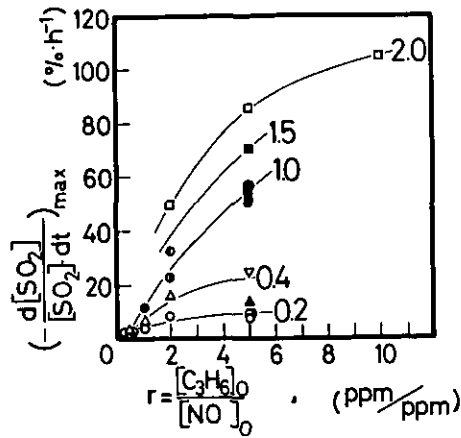


図 3.10 C_3H_6 -NO- SO_2 (0.1 ppm)-乾燥空気系における $-(d[SO_2]/[SO_2]dt)_{max}$ と $r = [C_3H_6]_0/[NO]_0$ との関係
 図中の数値は $[C_3H_6]_0$ (ppm)。

ているためであると考えられる。 SO_2 の消失速度のうちわけを、OHラジカルによる寄与と、これ以外の寄与とに分けるために、

$$\left(-\frac{d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max} = \left(-\frac{d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}^{OH} + \left(-\frac{d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}^{Res} \quad (3.12)$$

と表すと

$$\left(-\frac{d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}^{OH} = k_{OH}^{SO_2} [OH] [SO_2] \quad (3.13)$$

から

$$\left(-\frac{d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}^{OH} = \left(k_{OH}^{SO_2} [OH]\right)_{max} \quad (3.14)$$

として、OHラジカルの寄与を計算できる。

したがって、

$$\left(-\frac{d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}^{Res} = \left(-\frac{d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max} - \left(k_{OH}^{SO_2} [OH]\right)_{max} \quad (3.15)$$

として、OHラジカル以外の活性種による SO_2 の消失速度を計算できる。これに基づいて、プロットしたものが図3.12である。ほぼ原点を通る良い直線関係が得られている。したがって、 C_3H_6 - NO_x - SO_2 系では、オゾン-オレフィン反応で生成するCriegee中間体による SO_2 の酸化が重要であることが強く示唆される。また、図3.11と図3.12の比較により、オゾン-オレフィン反応が速いところでは、OHの寄与の割合は小さく、逆にオゾン-オレフィン反応が遅いところではOHの寄与が大きいことがわかる。

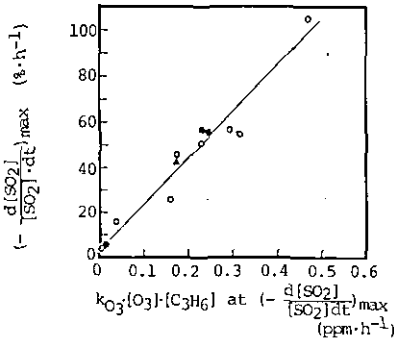


図 3.11 C₃H₆-NO_x (0.2 ppm)-SO₂ (0.1 ppm) 乾燥空気系における $-(d[SO_2]/[SO_2]dt)_{max}$ とそれに対応する $k_{O_3}[O_3][C_3H_6]$ との関係
○ : NO_x として NO を使用
● : NO_x として NO₂ を使用
▲ : $[NO_2]_0/[NO]_0 = 1$

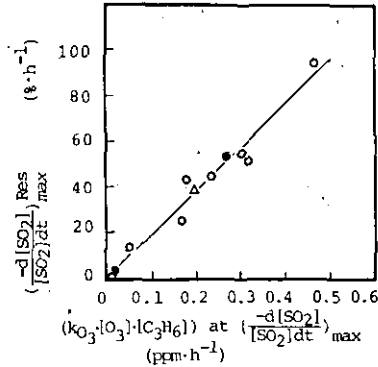
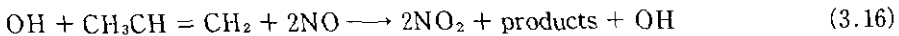


図 3.12 C₃H₆-NO_x (0.2 ppm)-SO₂ (0.1 ppm) 乾燥空気系における $-(d[SO_2]/[SO_2]dt)_{max}^{Res}$ と $k_{O_3}[O_3][C_3H_6]$ ($-(d[SO_2]/[SO_2]dt)_{max}$ に対応する値) との関係
○ : NO_x として NO を使用
● : NO_x として NO₂ を使用
△ : $[NO_2]_0/[NO]_0 = 1$

C₃H₆-NO系でのO₃生成過程は、OHを連鎖媒体とする複雑なラジカル反応であることが知られている。しかし、ここでC₃H₆とNOの量論関係に着目すれば、



で示されるおよそ1:2の反応であるとされ^{32,33)}、NOの酸化で生成したNO₂からO₃が蓄積されてゆくものと考えられている。



反応(3.17)~(3.19)で生成したO₃は、未反応のC₃H₆と反応する。ここで、 $r < 2$ の場合でもNO₂がある程度蓄積されると、反応(3.17)(3.18)によってO₃が生成して反応(3.4)が起さるために、SO₂の消失に対してオゾン-オレフィン反応の寄与が生ずる。図3.9で等高線が原点を中心とする放射線状となった理由として次の2点が考えられる。(i)反応(3.16)の量論関係によって r が大きいほどSO₂の酸化速度は増大すると予想される。(ii) r が一定の場合、C₃H₆濃度の増加は反応(3.4)の速度の増大をもたらすが、同時に反応生成物の濃度も増加させる。Criegee

中間体と生成物の反応 (3.8), (3.10) は (3.7) に対して競争的であるために生成物濃度の増加は (3.7) を抑制するように働く。したがって (3.4) の速度増大と (3.8), (3.10) による抑制効果とが相殺されると予想される。一方, $r > 2$ の場合には反応 (3.16) の量論関係よりも多くの C_3H_6 が存在するために未反応の C_3H_6 濃度が増加して, オゾン-オレフィン反応が顕著に起こり, SO_2 の酸化速度が C_3H_6 濃度に対し 1 次に近い依存性を示すものと考えられる。

(3) C_3H_6 - NO_x 系への SO_2 の添加効果

炭化水素- NO_x 系の気相光化学反応に及ぼす SO_2 の添加効果については, 報告されている実験データが少ない。 SO_2 の添加によって, $NO \rightarrow NO_2$ の酸化速度が低下しオキシダントの最高濃度が低下するという Wilson ら³⁷⁾ の報告や, オキシダントの生成のみが抑制されるという Ripertón ら³⁸⁾ の報告もあるが, 一方, 何らの効果も認められないという Miller¹⁹⁾, Altshuller³⁹⁾ の報告もあって, 結論は見いだされていない。本研究で得られた SO_2 の添加効果の結果をまとめて表 3.2 に示した。 $[C_3H_6]_0$, $[NO]_0$, 照射光強度 (k_1) を一定にして SO_2 の初期濃度のみを変化させた実験を繰り返したときの結果である。図 3.13 に $[SO_2]_0$ に対する $[O_3]_{max}$ の依存性を示した。得られた $[O_3]_{max}$ は $[SO_2]_0$ によらず, 一定の値を示し, その値は, 秋元らによって C_3H_6 - NO_x 系 ($[C_3H_6]_0/[NO_x]_0 > 3$) に対して報告されている値²⁵⁾ $[O_3]_{max} = (12.4 \pm 1.5) \cdot [O_3]_{ps} = 0.545 \pm 0.066$ ppm の範囲に含まれている*。図 3.14 に, $[SO_2]_0$ に対する $[OH]_{max}$ の依存性を示した。ここで, $[OH]_{max}$ は, NO が NO_2 に転換され NO_2 がピーク値に達した時間 (t_1) から $[O_3]_{max}$ に至

表3.2 SO_2 初期濃度がオゾン及び OH の極大濃度に及ぼす影響
 $C_3H_6(1.0ppm)-NO(0.2ppm)-SO_2$ -乾燥空気系, $k_1=0.27min^{-1}$

実験 No	初期濃度			$[NO_x-NO]_{max}$		$[O_3]_{max}$		t_2-t_1 (min)	$\int_{t_1}^{t_2} [OH]dt$ (ppm min)	$[OH]_{max}^{a)}$ (ppm)
	$[C_3H_6]_0$ (ppm)	$[NO]_0$ (ppm)	$[SO_2]_0$ (ppm)	time(t_1) (min)	Conc. (ppm)	time(t_2) (min)	Conc. (ppm)			
1	1.01	0.202	0	110	0.188	190	0.485	80	1.65×10^{-5}	2.06×10^{-7}
2	1.01	0.199	0.051	120	0.178	210	0.501	90	1.44×10^{-5}	1.60×10^{-7}
3	1.02	0.199	0.101	95	0.174	165	0.469	70	1.12×10^{-5}	1.60×10^{-7}
4	0.970	0.198	0.099	100	0.184	180	0.500	80	1.62×10^{-5}	2.03×10^{-7}
5	1.01	0.196	0.150	95	0.176	170	0.505	75	1.57×10^{-5}	2.09×10^{-7}
6	0.987	0.197	0.197	112.5	0.177	190	0.521	77.5	1.50×10^{-5}	1.94×10^{-7}
7	0.999	0.199	0.384	110	0.179	185	0.504	75	1.62×10^{-5}	2.16×10^{-7}
8	0.963	0.200	0.756	127.5	0.180	200	0.494	72.5	1.41×10^{-5}	1.95×10^{-7}
9	2.07	0.397	0.199	90	0.363	130	0.668	40	0.94×10^{-5}	2.35×10^{-7}
10	2.01	0.396	0.103	95	0.367	140	0.670	45	0.95×10^{-5}	2.11×10^{-7}

a) $[OH]_{max} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} [OH]dt}{t_2 - t_1}$



* 炭化水素を含まない清浄空気に NO_2 を添加し, 光照射すると, (3.17) ~ (3.19) 及び (3.20) によって O_3 は定常濃度に達する。この濃度を $[O_3]_{ps}$ とする。添加した NO_2 の濃度を $[NO_x]_0$ とすれば,

$[O_3]_{ps} = (-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1k_2[NO_x]_0})/2k_2$

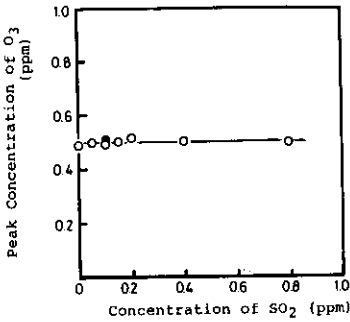


図 3.13 O₃ 極大濃度と SO₂ 初期濃度との関係

C₃H₆ (1.0 ppm) - NO_x (0.2 ppm) - SO₂
 - 乾燥空気系 ([H₂O] < 1 ppm)
 k₁ = 0.27 min⁻¹.
 ● : NO_x として NO₂ を使用
 ○ : NO_x として NO を使用

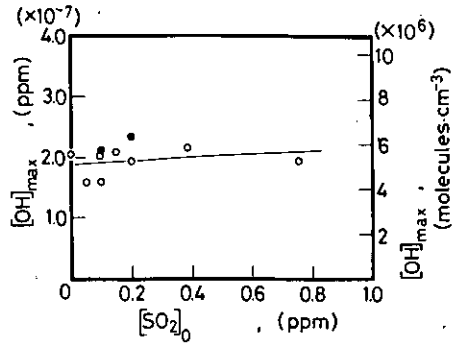
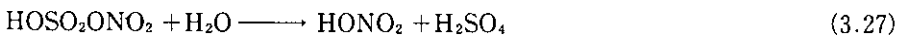
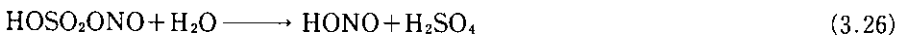
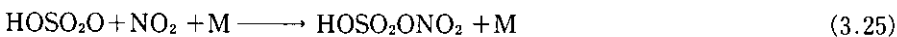
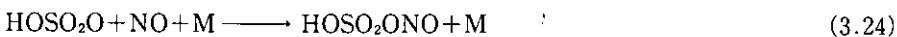
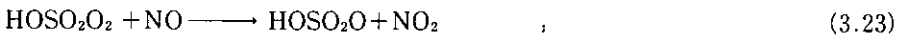
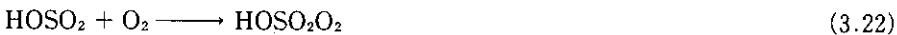


図 3.14 OH 極大濃度と SO₂ 初期濃度との関係

C₃H₆ - SO₂ - 乾燥空気系
 k₁ = 0.27 min⁻¹.
 ○ : [C₃H₆]₀ = 1.0 ppm, [NO] = 0.2 ppm
 ● : [C₃H₆]₀ = 2.0 ppm, [NO] = 0.4 ppm

る時間 (t_2) までの [OH] の平均値を意味する。 t_1 から t_2 までの時間内で [OH] はほぼ最大となることが知られている³²⁾。得られた [OH]_{max} 値も [SO₂]₀ によらずほぼ一定の値を示し、秋元ら²⁶⁾ によって求められたプロピレン-NO_x 系での [OH]_{max} の値 ([NO_x]₀ = 0.2 ppm に対して), [OH]_{max} = (1.67 ± 0.35) × 10⁻⁷ ppm (= (4.50 ± 0.95) × 10⁶ molec cm⁻³) と誤差の範囲内で一致しており、[NO_x]₀ = 0.4 ppm の点に対しても、同様である。したがって、[OH]_{max} は、[SO₂]₀ < 0.8 ppm では SO₂ の存在によらないものと考えることができる。

SO₂ と OH の反応で、反応 (3.21) 以下の経路はまだわかっていない。反応 (3.21) ~ (3.27) のような一連の反応経路で、ラジカル連鎖の停止反応となっていれば、



反応 (3.26) を除き、OH は再生しないので SO₂ の増加に伴って、[OH] は低下するものと予想される。[OH] が低くなると反応 (3.16) の速度が遅くなるので炭化水素の消失速度が低下すると考

えられるが、本研究においては SO_2 と C_3H_6 の消失の初期速度の比が、

$$\frac{\left(-\frac{d[\text{C}_3\text{H}_6]}{dt}\right)}{\left(-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt}\right)} = \frac{k_{\text{OH}}[\text{C}_3\text{H}_6][\text{OH}]}{k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2}[\text{SO}_2][\text{OH}]} = \frac{40400 \times 1}{1600 \times 0.8} = 31$$

であることから、 OH は SO_2 よりも C_3H_6 と反応する割合が圧倒的に大きく、反応 (3.16) の速度は SO_2 の存在によって実質的な影響を何ら受けないものと推定される。反応 (3.16) の主生成物はアルデヒド類であり、これらの光分解によって $[\text{OH}]$ が増加する³⁶⁾。したがって、気相のアルデヒド濃度は、この程度の SO_2 濃度では SO_2 によらないものと考えられ、連鎖の停止は $[\text{SO}_2]_0 > 10 \text{ ppm}$ の領域で現れるものと推定される。 SO_2 による OH 連鎖の停止の問題と、反応 (3.21) ~ (3.27) に関連して、最近、Calvert ら³⁶⁾ は連鎖が停止しない反応 (3.29) を提示している。

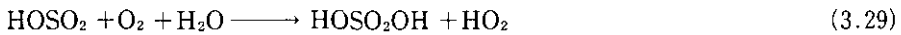


図 3.15 に、 SO_2 の 1 次消失速度の最大値の $[\text{SO}_2]_0$ に対する依存性を、図 3.16 に SO_2 の消失速度の最大値の $[\text{SO}_2]_0$ に対する依存性をそれぞれ示した。図 3.16 で、 $[\text{SO}_2]_0 < 0.2 \text{ ppm}$ では $\left(-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt}\right)_{\text{max}}$ が直線的に増加するのに対し、 $[\text{SO}_2]_0 \sim 0.4 \text{ ppm}$ では一定値に達する傾向を示している。このことは、 SO_2 を酸化する活性種の濃度に上限値があることを示唆しており、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ および $[\text{NO}]_0$ が一定のもとでは反応 (3.4) のオゾン-オレフィン反応量が一定であることを考えると、反応 (3.4) 以下の反応のスキームと矛盾しない。

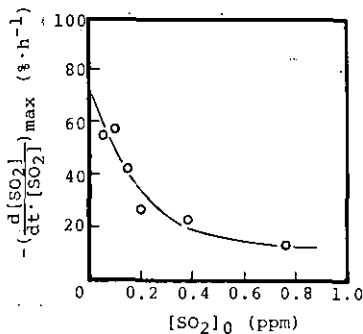


図 3.15 $-\left(\frac{d[\text{SO}_2]}{dt}\right)_{\text{max}}$ と SO_2 初期濃度との関係

C_3H_6 (1.0 ppm) - NO (0.2 ppm) - SO_2
-乾燥空気系 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ 。

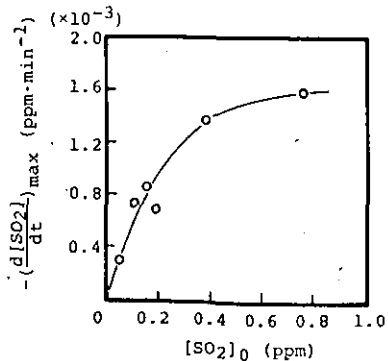


図 3.16 $-\left(\frac{d[\text{SO}_2]}{dt}\right)_{\text{max}}$ と SO_2 初期濃度との関係

C_3H_6 (1.0 ppm) - NO (0.2 ppm) - SO_2
-乾燥空気系 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ 。

Miller¹⁹⁾ や、Friedlander ら¹⁸⁾ によって考えられていたような、SO₂ 消失速度がSO₂ に対して1次の依存性を持つという仮定は水分の効果を考慮に入れても必ずしも成立しないことが予想される。Calvert ら³⁶⁾ も、計算機シミュレーションの結果からSO₂ の酸化速度は従来考えられていたようにSO₂ に1次にはならないことを指摘している。

(4) 照射光強度に対する依存性

[C₃H₆]₀ = 1.0 ppm, [NO]₀ = 0.2 ppm, [SO₂]₀ = 0.1 ppm に固定して照射光強度 (k_1) に対する R_{\max} の依存性を調べたものを図 3.17 に示す。 R_{\max} の、 k_1 に対する依存性は1次よりも低く、 0.67 ± 0.19 (3σ) 次に比例することがわかった。図 3.18 に、このときに生成する [O₃]_{max} の値を $\sqrt{k_1}$ に対しプロットしたものを示す。秋元ら²⁵⁾ によって報告されている $\sqrt{k_1}$ 則に従っていることがわかる。

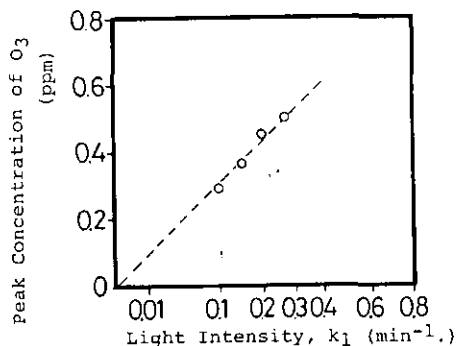
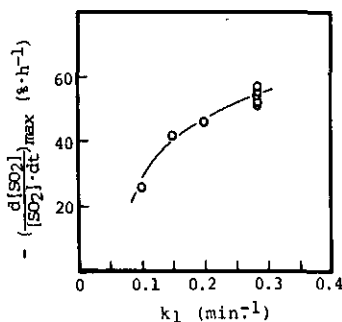


図 3.17 $-d[SO_2]/[SO_2]dt_{\max}$ と光強度 (k_1) との関係
C₃H₆ (1.0 ppm) - NO (0.2 ppm) - SO₂ (0.1 ppm) - 乾燥空気系

図 3.18 O₃ 極大濃度と光強度 (k_1) との関係
C₃H₆ (1.0 ppm) - NO (0.2 ppm) - SO₂ (0.1 ppm) - 乾燥空気系 ([H₂O] < 1 ppm)

(5) いくつかのオレフィン炭化水素を用いた場合のSO₂の酸化

いくつかの簡単なオレフィンを用いて実験を行った結果を表 3.3 に示す。実験は、オレフィン (1 ppm) - NO (0.2 ppm) - SO₂ (0.1 ppm) - $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ で行われた。いずれのオレフィンの場合も、オゾンが生成してから R_{\max} が出現した。表には、参考のために各オレフィンと OH, O₃ との反応速度定数を示した。SO₂ を酸化する相対的な速度は、C₂H₄ < 1,3-C₄H₆ < 1-C₄H₈ < C₃H₆ < *cis*-C₄H₈ < *trans*-C₄H₈ の順となっている。 R_{\max} は k_{OH} よりも k_{O_3} との相関がよいことがわかるが、その内訳でみると R_{\max}^{RES} は k_{O_3} と同様、異なるオレフィンに対して一けた近い変化を見せているのに対し、OH の寄与を表す R_{\max}^{OH} は 2~3 倍程度でオレフィンによる差は大きくない。後者は C₃H₆ > C₂H₄ > 1-C₄H₈ の順になっているおり、酒巻ら⁴⁰⁾ によるオレフィンの OH

生成ポテンシャルの順 $C_3H_6 > C_2H_4 \geq 1-C_4H_8$ と良く一致している。 R_{max}^{Res} が k_{O_3} と良い相関を示すことは、オゾン-オレフィン反応で生成する中間体によって大部分の SO_2 が酸化されるという前述のスキームを強く支持している。

表3.3 乾燥空気系でいくつかのオレフィンを用いた実験結果^{a)}

オレフィン	max time (min)	$\left(\frac{-d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}$	$\left(\frac{-d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}$	$[O_3]_{max}$	$[OH]_{max}$	反応速度定数		$\left(\frac{-d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}^{Res}$	$\left(\frac{-d[SO_2]}{[SO_2]dt}\right)_{max}^{OH}$
		(% h ⁻¹)	における OH の寄与 (%)			(ppm)	(nm)		
C_2H_4	400	14.5	12.7	0.692	1.8×10^{-7}	1.26×10^4	0.00305	12.7	1.8
C_3H_6	120	56	4.2	0.500	1.9×10^{-7}	4.04×10^4	0.0209	53.6	2.3
1- C_4H_8	210	51	2.7	0.401	1.5×10^{-7}	5.68×10^4	0.0198	50.1	1.3
cis-2- C_4H_8	40	110	2.5	0.420 ^{b)}	2.5×10^{-7}	8.64×10^4	0.257	107	2.8
trans-2- C_4H_8	20	119	2.7	0.424 ^{b)}	2.8×10^{-7}	11.3×10^4	0.418	116	3.2
1,3- C_4H_8	130	46	2.5	0.548	1.1×10^{-7}	11.0×10^4	0.0135	44.9	1.2

a) 初期条件: $[Olefin]_0 = 1.0 \text{ ppm}$, $[NO]_0 = 0.20 \text{ ppm}$, $[SO_2]_0 = 0.10 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$, 温度 29°C

b) O_3 濃度の極大は観測されなかった。

c) ref. 29

d) ref. 30

図 3.19 に、図 3.4 と同様なプロットを各オレフィンについて行ってみた結果を示す。縦軸の値は、壁への SO_2 の減衰及び OH の寄与が差し引かれているので、傾きをそれぞれのオゾン-オレフィン反応量当たりの相対的な SO_2 酸化能力と見なすことができる。図で、2- C_4H_8 を用いた場合は、いずれも γ 切片が負になっている。 SO_2 計の応答時間が 1 分であるため、完全に応答するまでには 4~5 分を要するが、これに比べて反応が速すぎるために、 SO_2 計の応答に遅れが生じて負の切片が生じたものと考えられる。2- C_4H_8 の場合の SO_2 計の遅れを考慮すれば、傾きはシス、トランスともに C_2H_4 の約 1/2 程度となる。Niki ら^{15,41)} によれば、trans-2- C_4H_8 を用いて中間体

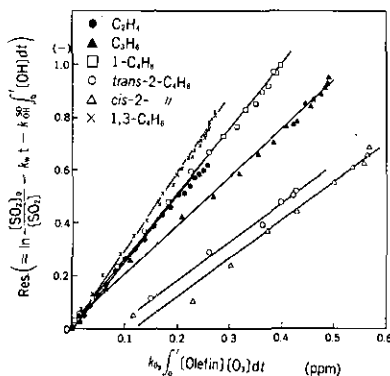
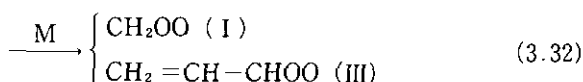
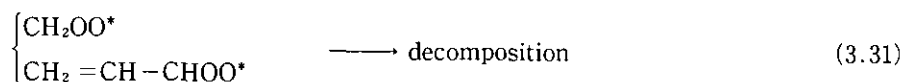
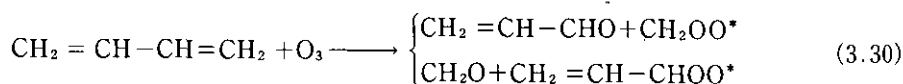


図 3.19 式 (3.3) における Res とオゾン-オレフィン反応量との関係
種々のオレフィンに対する結果。

(II) の生成率を調べると、 C_4H_8 当たり 18% 程度で C_2H_4 からの中間体 (I) の生成率の約半分であるとされている。Niki らの結果をもとにすると、 SO_2 を酸化する中間体 (I 及び II の合計) の生成率は、 C_3H_6 及び $1-C_4H_8$ についていずれも C_2H_4 からのその 2/3 になると予想される。プロットから得られた傾きは、 C_2H_4 のそれに対し、 $2-C_4H_8$ では 1/2、 C_3H_6 では 2/3 となっており、予想と一致する。しかし、 $1-C_4H_8$ の場合、 C_2H_4 と同程度であることから、予想に反している。 $1-C_4H_8$ のオゾン-オレフィン反応では C_2H_4 が副生することが知られているが、Martinez ら¹²⁾ の報告によれば、 $1-C_4H_8$ から C_2H_4 への収率は 2~4% 程度で小さい。したがって、 C_2H_4 の副生では SO_2 の酸化に対するこのような $1-C_4H_8$ の重要度は説明できないので今後さらに検討を要する。また、 $1,3-C_4H_6$ のようなジオレフィンを用いた場合、 O_3 との反応によって生成する C_3H_4O (アクロレイン) もまた O_3 と反応して SO_2 を酸化するものと予想されるが、中間体 (III) の生成率



や挙動は知られていない。上述の図 3.19 を用いた議論は、厳密には SO_2 の酸化の進行に伴って反応 (3.7)、(3.8) の寄与が変わってくるので、 SO_2 の高濃度下の実験によって確認を行う必要があると考えられる。

引用文献

- 1) Hidy, G.M. and C.S. Burton (1975): Int. J. Chem. Kinet., Symposium No1, 509-542.
- 2) Grosjean, D. and S.K. Friedlander (1975): J. Air Pollut. Contr. Assoc., **25**, 1034-1044.
- 3) Appel, B.K., E.V. Kothny, E.M. Hoffer, G.M. Hidy and J.J. Wesolowski (1978): Environ. Sci. Technol., **12**, 418.
- 4) Calvert, J.G., J.W. Bottenheim and O.P. Strausz (1978): Atmos. Environ., **12**, 197-226.
- 5) Sanhueza, E., R. Simonatis and J. Hecklen (1979): Int. J. Chem. Kinet., **11**, 907.
- 6) Graham, R.A., A.M. Winer, R. Atkinson and J.N. Pitts, Jr. (1979): J. Phys. Chem., **83**, (12), 1563.
- 7) Kan, C.S., J.G. Calvert and J.H. Shaw (1981): J. Phys. Chem., **85** (9), 1126.
- 8) Burrows, J.P., D.I. Cliff, G.W. Harris, B.A. Thrush and J.P.T. Wilkinson (1979): Proc. Roy. Soc., London, A **368**, 463-81.
- 9) Davis, D.D., W. Heaps, D. Philent and T. McGee (1979): Atmos. Environ., **13**, 1197.
- 10) Luria, M., K.J. Olszyna, and J.F. Meagher, (1983): J. Air Pollut. Contr. Assoc. **33** (5), 483.

- 11) Cox, R.A. and S.A. Penkett, (1971): *Nature* **230**, 321.
- 12) Cox, S.A. and S.A. Penkett, (1972): *J. Chem. Soc. Faraday Tsans I*, **68**, 1735.
- 13) McNelis, D.N., L. Ripperton, W.E. Wilson, P.L. Hanst, and B.W., Gay, Jr. (1975): *ACS Symp. Ser.* **17**, 187.
- 14) Niki, H., P.D. Maker, C.M. Savage and L.P. Breitenbach (1977): *Chem. Phys. Lett.* **46** (2), 327.
- 15) Niki, H., P.D. Maker, C.M. Savage and L.P. Breitenbach (1983): *Environ. Sci. Technol.* **17** (7), 312A.
- 16) Su, Fu, J.G. Calvert, and J.H., Shaw (1980): *J. Phys. Chem.*, **84** (3), 239.
- 17) Kan, C.S., Fu, Su, J.G. Calvert, and J.H. Shaw (1981): *J. Phys. Chem.*, **85** (16), 2359.
- 18) Roberts, P.T. and S.K. Friedlander (1976): *Environ. Sci. Technol.*, **10** (6), 573.
- 19) Miller, D.F. (1978): *Atmos. Environ.*, **12**, 273.
- 20) Calvert, J.G. and W.R. Stockwell (1984): "SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms in Atmospheric Considerations." Vol. 3 in "Acid Precipitation", Ed. J.G. Calvert, Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan.
- 21) Sander, S.P. and J.H. Seinfeld (1976): *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 1114.
- 22) Kocmond, W.C., J.Y. Yang, D.B. Kittelson, K.B. Whitby and K.B. Demerjian, (1977): *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **8** (part2), 101.
- 23) Wilson, W.E., Jr. and A. Levy (1970): *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **20** (6), 385.
- 24) Wu, C.H. and H. Niki (1975): *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 46.
- 25) 秋元肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上元・奥田典夫 (1978): 国立公害研究所研究報告, 第4号, 53.
- 26) 秋元肇・酒巻史郎・井上元・奥田典夫 (1979): 国立公害研究所研究報告, 第9号, 47.
- 27) Calvert, J.G. (1976): *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 257.
- 28) Carter, W.P.L., A.C. Lloyd, J.L. Sprung and J.N. Pitts, Jr. (1979): *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 45.
- 29) Atkinson, R. and J.N. Pitts, Jr. (1975): *J. Chem. Phys.* **63**, 3591.
- 30) Japer, S.M., C.H. Wu and H. Niki (1974): *J. Phys. Chem.*, **78**, 2318.
- 31) Hatakeyama, S., H. Bandow, M. Okuda and H. Akimoto (1981): *J. Phys. Chem.*, **85** (15), 2249.
- 32) 秋元肇・坂東博・酒巻史郎・井上元・星野幹雄・奥田典夫 (1979): 国立公害研究所研究報告, 第9号, 9.
- 33) Atkinson, R., K.R. Darnall, A.C. Lloyd, A.M. Winer and J.N. Pitts, Jr. (1979): *Adv. Photochem.*, **11**, 375.
- 34) Newman, L. (1981): *Atmos. Environ.*, **15**, 2231.
- 35) Atkinson, R., A.C. Lloyd and L. Winges. (1982): *Atmos. Environ.* **16**, 1341.
- 36) Calvert, J.G. and W.R. Stockwell (1983): *Environ. Sci. Technol.*, **17** (9), 428A.
- 37) Willson, W.E. and A. Levy (1970): *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **20** (6), 385.
- 38) Ripperton, L.A., C.E. Decker and W.W. Page (1965): *ACS. 150 th Meeting, Atlantic City, N.J., Sept. 12 ~ 17.*
- 39) Altshuller, A.P. (1970): 63th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, St. Louis, Mo.
- 40) Sakamaki, F., H. Akimoto and M. Okuda (1981): *Environ. Sci. Technol.*, **15** (6), 665
- 41) Niki, H., P.D. Maker, C.M. Savage and L.P. Breitenbach (1980): *J. Phys. Chem.*, **84**, 14.
- 42) Martinetz, R.I, J.T. Herron and R.E. Huie (1981): *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3807.

4. 乾燥空気中における、オレフィン-NO_x-SO₂系からの光化学エアロゾル生成

4.1 序

大気中の粒子には、粒子状物質として直接排出された1次粒子と、気体状物質が物理的・化学的な変化を受けて粒子化した2次粒子とがある。汚染大気中では、光化学的反応によって生成する2次粒子が重要であるとされ、反応生成物の粒子化の過程においては、SO₂からの2次粒子が核となって生成粒子の性状に著しく影響を与えることが知られている。一方、大気中の2次粒子のうち硫酸・硫酸塩エアロゾルは、SO₂が硫酸に酸化されて生成したものが大部分を占めているといわれ、最近の欧米の酸性雨問題においても主要な要因物質と見なされている。これらの理由により、SO₂からの2次粒子生成過程を調べることは重要である。

2次粒子生成の過程は、粒子表面での不均一反応や、液滴化したエアロゾル中での反応もあるが、特に、汚染大気中では、均一気相酸化によって生成した気体状の硫酸分子がエアロゾル化する過程が重要と見なされている¹⁻³⁾。このような均一気相系からの硫酸エアロゾルの生成過程は、SO₂から硫酸分子への酸化反応過程と、生成した硫酸分子がエアロゾル化する物理的な過程を含んでいる。実大気中では、この粒子生成の過程に、中和・移流・拡散・沈着・沈降等の過程が加わるので非常に複雑な様相を呈している。したがって、制御された条件下でのスモッグチャンバー実験により、2次粒子生成過程のみを分離して扱うことが大気汚染の機構を解明する上で重要である。

スモッグチャンバーを用いたSO₂からの2次粒子生成の研究は数多くなされてきた。笠原ら^{4,5)}は、凝縮核計数器(CNC)を用いて炭化水素-NO_x-SO₂系の初期過程について研究し、気相成分濃度、相対湿度が粒子生成に及ぼす効果を検討した。また、新粒子生成に及ぼす既存粒子の影響についても検討を行っている⁶⁾。一方、2次粒子の成長過程は、Whitbyらによる静電式粒径分析器(EAA)の開発により、0.01~1 μmの微小粒径域の粒子の挙動を知ることができるようになって、その特徴が明らかになってきた⁷⁻¹¹⁾。McMurryら^{11,12)}は、粒子化過程の考察を行い、凝集と凝縮が支配的な過程であることを報告し、この時の粒径分布について理論的考察を行った。Miller¹³⁾は、汚染大気を想定したスモッグチャンバー実験を行い、気相のSO₂の酸化速度と硫酸生成量について報告している。また、Luriaら¹⁴⁾は、最近、ブルームからの2次粒子生成の実験を行い、硫酸生成量と粒子生成機構の実験的考察を行っている。嶋田¹⁵⁾も、種々の炭化水素について硫酸生成能を検討している。しかし、Millerの報告を除けば、生成エアロゾル量に及ぼす実験条件の影響はほとんど検討されておらず、どの様な条件下でエアロゾル生成量が多いか、またどの様な性状のエアロゾルが生成するのかはほとんどわかっていない。

SO₂ から 2 次粒子への転換率を検討したものは少ないが、Roberts ら¹⁶⁾ は、SO₂ から粒子状物質への転換はほぼ定量的であると報告している。一方 Spicer ら¹⁷⁾ は硫酸収率が気相から消失した SO₂ の 50% 程度しかないことを報告しているが、詳細は明らかではない。

エアロゾル生成に先立つ乾燥空気系での SO₂ の酸化反応機構と、実験条件([C₃H₈]₀ / [NO_x]₀, [SO₂]₀, 照射光強度等) が及ぼす SO₂ の酸化反応速度に対する影響については前節 (II・3) で述べた。したがって、ここでは生成した凝縮性物質がエアロゾル化する過程、特に、従来実験されていなかった乾燥空気中での生成エアロゾルの挙動と、実験の初期条件が及ぼす生成エアロゾル量への影響について述べる。またさらに、SO₂ から硫酸への転換率についても検討した。

4.2 実験

国立公害研究所に設置されている内容積 4 m³ のエアロゾルチャンバーを使用し、前節 (II・3) と同じ操作により、乾燥空気中 ([H₂O] < 1 ppm, [CN] < 0.1 cm⁻³) で実験を行った。粒子総数濃度 ([CN]) は *n*-ブタノールを凝縮剤とする凝縮核計数器 (CNC) を用いてモニターした。また、0.01~1 μm 粒径の粒子は、静電式粒径分析器 (EAA) を使用して間欠的に測定を行った。EAA に使用する sheath air の露点が、チャンバー内の空気の露点と一致するように、ポンベ詰め空気 (露点 -60°C 以下) を用いた。得られた EAA の出力は、電流値に換算した後、Twomey の方法^{18,19)} によって計算機処理し、粒径分布を推定した。乾燥空気中では、エアロゾルの粒径が 0.5 μm 以上に成長しなかったため、光散乱式の粒径分析器は使用しなかった。また、SO₂ から硫酸への転換率を求める手順は、図 4.10 に示したように、インピンジャーを用いて、エアロゾルと SO₂ を捕集し、インピンジャー中の硫酸量をイオンクロマトグラフ (Dionex 10) によって定量した。インピンジャー通過後のガスを、FPD 全硫黄分析計 (紀本電子) で分析した。インピンジャー内の吸収液については、さらに、全硫黄分析計 (Dohrman Envirotech MCTS-30D) により全硫黄分の定量を行った。

4.3 結果と考察

(1) 典型的な実験結果の例

図 4.1(a) に典型的な実験で得られた凝縮核 (CN) 濃度の経時変化を示した。また参考のために、図 4.2 に、このときの気相成分濃度の経時変化も示した。図 4.1(a) では、CN は 55 分から検出され、100 分で最大値 ([CN]_{max}) 1.53 × 10⁵ cm⁻³ に達した。ピークを過ぎると急激に減少したが、減少速度は徐々に低下して 5 時間で 4 × 10⁴ cm⁻³ にまで減少した。一般に、密閉容器内に存在する粒子状物質の個数濃度の減少は、凝集・沈着・沈降・蒸発などによりもたらされる。ここで生成する粒子は粒径が 1 μm 以下の微小粒子であるため、沈降は無視できる。粒子の蒸発、生成がなければ、

$$-\frac{d[\text{CN}]}{dt} = \beta [\text{CN}] + K_c [\text{CN}]^2 \quad (4.1)$$

$$-\frac{1}{[\text{CN}]} \cdot \frac{d[\text{CN}]}{dt} = \beta + K_c [\text{CN}] \quad (4.2)$$

ここで、 K_c 、 β は、それぞれ粒子の凝集定数、沈着定数を表す。式(4.2)に従ってプロットしたのが図4.1(b)である。傾きから、 $K_c = (1.25 \pm 0.28) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ が得られた。Fuchs²⁰⁾が計算した凝集定数によれば、おおよそ $0.2 \mu\text{m}$ と $0.04 \mu\text{m}$ の粒子間の値に相当している。この値は、Kocmondらによる加湿系の実験の報告⁵⁾をもとに計算した値とよく一致し、またLuriaら¹⁴⁾によって報告されている加湿系の値ともよく一致している。一方、プロットの切片は、凝集する

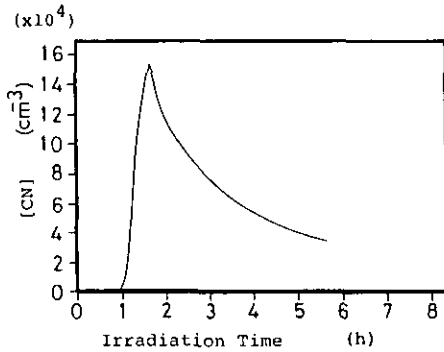


図 4.1 (a)凝縮核個数濃度の時間変化

C_3H_6 (1.0ppm)- NO (0.2ppm)- SO_2 (0.1ppm)-乾燥空気系(H_2O) < 1ppm)
 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$

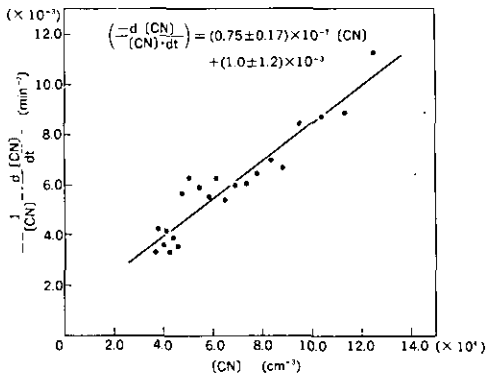


図 4.1 (b)凝縮核個数濃度[CN]とその
 相対減少速度との関係

図 4.1 (a)と同一条件で測定

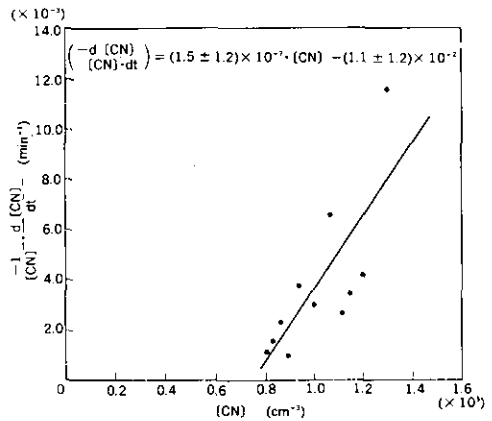


図 4.1 (c)凝縮核個数濃度[CN]とその
 相対減少速度との関係

C_3H_6 (2.0ppm)- NO (0.4ppm)- SO_2
 (0.2ppm)-乾燥空気系, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ 。

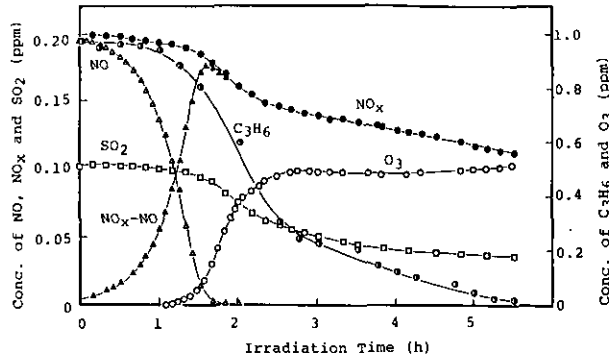


図 4.2 C_3H_6 (1.0ppm)-NO(0.2ppm)- SO_2 (0.1ppm)-乾燥空気系の光照射に伴う気相成分濃度変化の典型例
 $k_1=0.27\text{min}^{-1}$.

粒子の平均的な粒径に対する β 値を表していると考えられるが、図 4.1(c)の例からもわかるように、 β は必ずしも正の値にならない。それゆえ、式 (4.2) は十分ではなく、この式に生成項を含めて考える必要があると思われる。しかし、極大値をすぎた直後の急激な粒子数の減少は、その大部分が粒子間の凝集によってもたらされているものと考えられる。

図 4.3(a)に、数濃度基準の粒径分布の経時変化を示す。時間とともに粒子の急激な成長が起こるが、やがて、 $0.2\ \mu\text{m}$ 付近で成長が停止する。粒子数の減少は、主として $0.04\ \mu\text{m}$ 付近で著しいことから、上で得られた K_0 の値が妥当なものであることがわかる。しかし、わずかではあるが、反応の後半でも $0.02\ \mu\text{m}$ 以下の核生成領域の粒子が生成していることが認められる。図 4.1(c)の実験例の粒径分布を図 4.3(d)に示した。この例でも同様の事実が認められる。このことは、上述

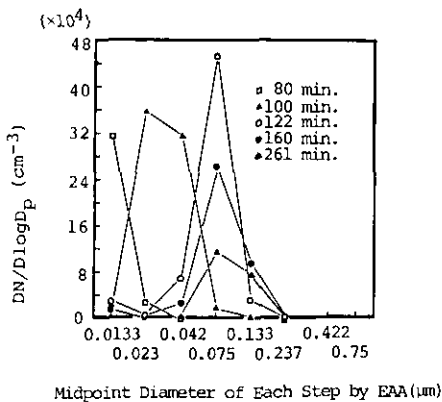


図 4.3 (a)光照射に伴う個数濃度分布の変化
 C_3H_6 (1.0ppm)-NO(0.2ppm)- SO_2 (0.1ppm)-乾燥空気系, $k_1=0.27\text{min}^{-1}$.

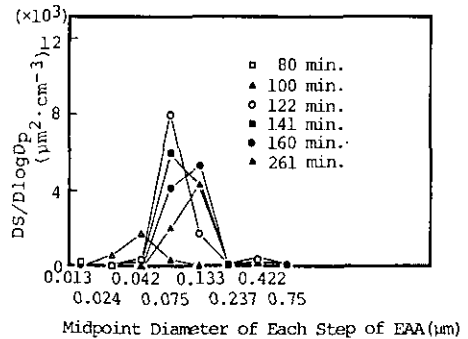


図 4.3 (b)光照射に伴う表面積濃度分布の変化
 C_3H_6 (0.1ppm)-NO(0.2ppm)- SO_2 (0.1ppm)-乾燥空気系, $k_1=0.27\text{min}^{-1}$.

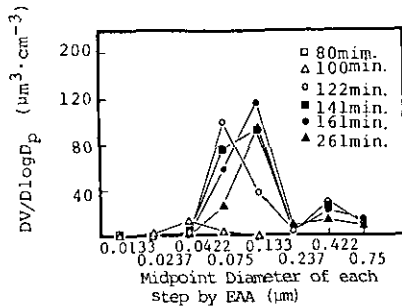


図 4.3 (c) 光照射に伴う体積濃度分布の変化
 C_3H_6 (1.0ppm)- NO (0.2ppm)- SO_2 (0.1ppm)-乾燥空気系, $k_1=0.27min^{-1}$.

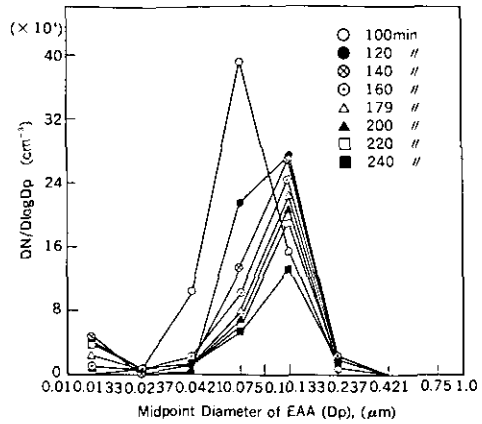


図 4.3 (d) 光照射に伴う個数濃度分布の変化
 C_3H_6 (2.0ppm)- NO (0.4ppm)- SO_2 (0.2ppm)-乾燥空気系, $k_1=0.27min^{-1}$.

の β が負になることに対応しており、反応の後半でもある程度粒子の生成が起こっていることを示唆している。図 4.3(b), (c) に、図 4.3(a) に対応する表面積基準及び、体積基準の粒径分布を示した。いずれの分布にも、核生成領域の粒子は認められず、 $0.23 \mu m$ 付近を境とする二山型の分布である。図から $0.75 \mu m$ 以上に粒子が成長しているようにみえるが、光散乱式の粒径分析器 (Royco 社製 LAS 226) を用いて測定した結果によると、 $0.75 \mu m$ 以上に粒子はほとんど存在しないことがわかった。LAS 226 と EAA の測定結果は、室内エアロゾルではかなりよく一致するが、 SO_2 から光化学的に生成したエアロゾルに対しては、必ずしも感度が一致しないことがわかっており、この点は今後の検討課題である。図 4.3(c) に比べて、 SO_2 の初期濃度を増加させることにより ($[SO_2]_0 = 0.4 ppm$) エアロゾルの生成体積が大きくなった場合の粒径分布 (体積基準) の経時変化を図 4.3(e) に示した。生成体積が小さい初期には二山型分布であるが、体積の増加につれて $0.23 \mu m$ の粒子が増加して、一山分布へと遷移していくことがわかる。 $[SO_2]_0$ をさらに増加させると、完全に一山分布を示した。Roberts ら¹⁶⁾ は、1-hexene や 1-heptene のような C_6 以上の炭化水素に NO_x , SO_2 を加えた加湿系のスモッグチャンバー実験を行い、生成エアロゾルを低圧インパクターで分級捕集して硫黄分を分析したところ、 $0.2 \mu m$ 付近を境とする二山型の分布となったことを報告している。 C_6 以上のオレフィンを用いると $0.3 \mu m$ 以上の比較的大きな粒径の有機酸エアロゾルが生成することが知られている²¹⁾。彼らの実験では C_6 以上のオレフィンを使用しているために、 $0.3 \mu m$ 以上のエアロゾルが生成し、これに SO_2 から生成した硫酸が凝縮して、二山型分布を与えた可能性もある。McMurry ら¹²⁾ は、 C_3H_6 - NO_x - SO_2 -加湿空気系で生成するエアロゾルの粒径分布を EAA で測定し、 $0.2 \mu m$ 付近をピークとする一山型の分布を報

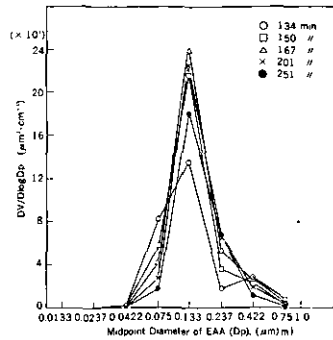


図 4.3 (e)光照射に伴う体積濃度分布の変化

C_3H_8 (1.0ppm)- NO (0.2ppm)- SO_2 (0.4ppm)-乾燥空気系, $k_1=0.27min^{-1}$ 。

告している。本研究では、 SO_2 を添加しない場合 EAA でエアロゾルが検出されないことから、生成エアロゾル体積が少ない場合に見られる $0.3 \mu m$ 以上の分布が有機酸等によるものでないことは明らかである。したがってこの粒径域のエアロゾルと $0.24 \mu m$ 以下の粒径域のエアロゾルとは同一組成のエアロゾルであるものと考えられ、エアロゾルの生成体積が少ないときの二山型分布は、エアロゾルの生長に伴って出現する特有の粒径分布であると思われる。

図 4.4 (a)に、図 4.3 (a), (b), (c)から得られた生成エアロゾルの総数濃度 (TDN)、総表面積濃度 (TDS)、総体積濃度 (TDV)の経時変化を示した。

$$\left. \begin{aligned} TDN &= \sum \left(\frac{DN}{D \log D_p} \right) D \log D_p \\ TDS &= \sum \left(\frac{DS}{D \log D_p} \right) D \log D_p \\ TDV &= \sum \left(\frac{DV}{D \log D_p} \right) D \log D_p \end{aligned} \right\} \quad (4.3)$$

参考のために、図中に SO_2 濃度の減少速度も示した。 TDN の経時変化は、CNC で得られたものと一致し値もよく合っている。この一致の理由は、EAA による測定では $0.01 \mu m$ 以下の粒子は測定対象から除外されていること、また CNC は、 $0.01 \mu m$ 以下の微小粒子を実質的に測定できない¹²⁾ ことによるとと思われる。一方、 TDS 、 TDV は、よく似た経時変化を示した。 SO_2 の消失が速いところで TDV の増加速度も大きいことから、ガス→粒子への転換速度は大きいことがわかる。 TDS 、 TDV とともに、約 2 時間でピーク値に達しその後減少に転じている。特に、 TDV は図 4.4 (b)に示したように時間とともに指数関数的に減少し、その速度定数は $0.15 \sim 0.25 h^{-1}$ に達している。不揮発性粒子のチャンパー内の沈着定数は体積平均径 $0.12 \mu m$ で $\beta=0.03 h^{-1}$ 程度である (特性試験 II・2) ので、光照射下であることを考慮に入れても消失は速すぎて沈着のみでは説明できない。沈降は無視しうる粒径であるので、粒子の再蒸発も同時に起こっていると考えられる。常温で蒸気圧が硫酸と同程度のジオクチルフタレートや、ジブチルセバケートなどのサブミクロンエアロゾルについて再蒸発現象が起こることがよく知られている²²⁾。

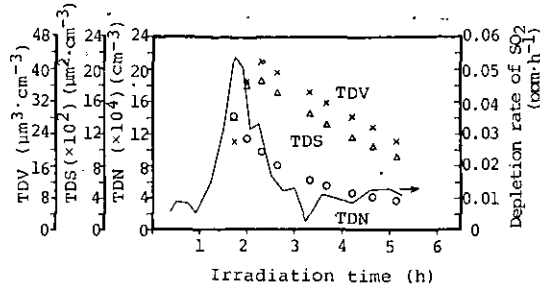


図 4.4 (a) SO_2 減少速度及び粒子濃度の時間変化
 $\text{C}_3\text{H}_6(1.0\text{ppm})\text{-NO}(0.2\text{ppm})\text{-SO}_2(0.1\text{ppm})\text{-乾燥空気系}$, $k_1=0.27\text{min}^{-1}$ 。

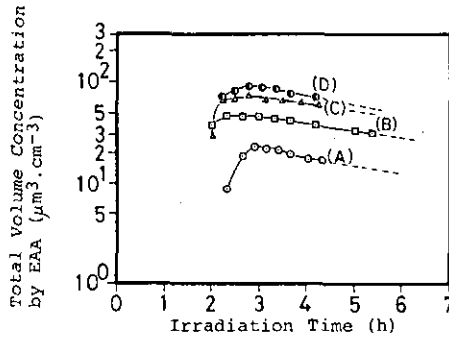


図 4.4 (b)総体積濃度の時間変化
 初期条件： $[\text{C}_3\text{H}_6]_0=1.0\text{ppm}$, $[\text{NO}]_0=0.2\text{ppm}$, $k_1=0.27\text{min}^{-1}$
 (A)： $[\text{SO}_2]_0=0.05$, (B)： $[\text{SO}_2]_0=0.15$, (C)： $[\text{SO}_2]_0=0.20$, (D)： $[\text{SO}_2]_0=0.40\text{ppm}$ 。

スモッグチャンバー実験で光化学的に生成するエアロゾルの粒径分布について多くの場合 Self-Preserving Distribution Function (SPDF) が存在するといわれている¹⁰⁾。粒子体積の増加速度が一定で、粒子の成長過程が凝集と凝縮により支配されている場合には、実験的に、

$$\frac{(TDS)}{(TDN)^{1/3}(TDV)^{2/3}} = 4.35 \quad (4.4)$$

となることが、McMurry ら⁹⁾によって示された。図 4.4(a)からは、計算値が 1.0 程度となり 4.35 より小さな値となる。これは前述のような、沈着・蒸発が顕著に進行するためと考えられる。生成エアロゾルの粒径(幾何平均)と、分布の幾何標準偏差(σ_g)の経時変化を図 4.5 に示した。幾何平均径は、生成の初期には増大するが、すぐに一定値に達してしまうことが図 4.3(a), (d)からもわかる。図 4.5 の例では、 $0.02\ \mu\text{m}$ 以下の粒子生成が反応後半でもわずかにあるが、分布は比較的広く σ_g 値は 1.6~1.7 である。Kocmond ら⁸⁾, Heisler ら²³⁾は、 SO_2 を含む加湿空気系のスモッグチャンバー実験で、均一気相系から生成する光化学エアロゾルの粒径分布は一山型である

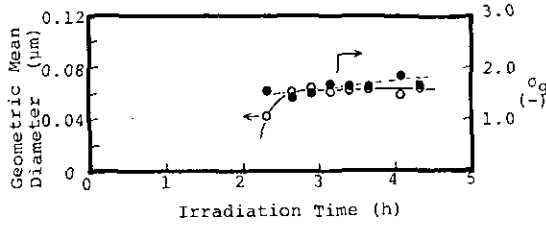


図 4.5 幾何平均径及び幾何標準偏差の時間変化

C_3H_6 (1.0ppm)-NO(0.2ppm)- SO_2 (0.05ppm)-乾燥空気系。TDVは175minに極大。

こと、また、 $\sigma_g < 1.6$ で分布が比較的狭いことを報告している。

(2) SO_2 濃度の影響

$[C_3H_6]_0 = 1.0$ ppm, $[NO]_0 = 0.2$ ppm, 照射光強度 ($k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$) を一定にして, $[SO_2]_0$ のみを変化させて実験を行った。図 4.5 に示したように, 生成粒子の幾何平均径 ($(\overline{D_p})_g$) は一定値に漸近するので, この値を $[SO_2]_0$ に対しプロットしたものを図 4.6 (a) に示す。 $(\overline{D_p})_g$ は, $[SO_2]_0 = 0.2$ ppm 以上ではほとんど増大しない。図中に, $[CN]_{max}$ に対する $[SO_2]_0$ の影響も示したが, $[SO_2]_0 = 0.1$ ppm 以上では, ほぼ一定値の $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ 程度である。 $[SO_2]_0 = 1 \sim 2$ ppm の高濃度における実験でも $[CN]_{max} = 1.4 \sim 1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ であるので, この値が系内に既存粒子を存在させない場合の上限値であると考えられる。なお, SO_2 を添加しない場合には, CNC により僅かに $2 \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$ 程度が検出されたが EAA では検出できなかった。プロピレンとオゾンとの暗反応で, 組成はわからないが微量のエアロゾルが生成することが知られている²⁴⁾ ので, ここで

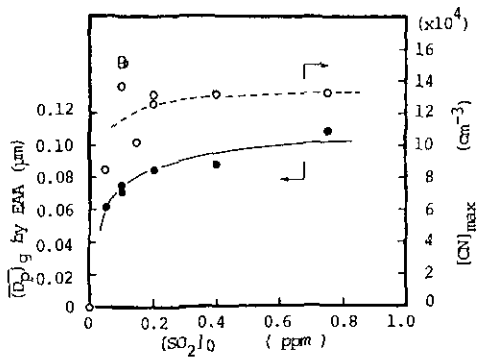


図 4.6 (a)幾何平均径 $(\overline{D_p})_g$ 及び凝縮核個数濃度の極大値 $[CN]_{max}$ と SO_2 初期濃度の関係

C_3H_6 (1.0ppm)-NO(0.2ppm)- SO_2 -乾燥空気系, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ 。

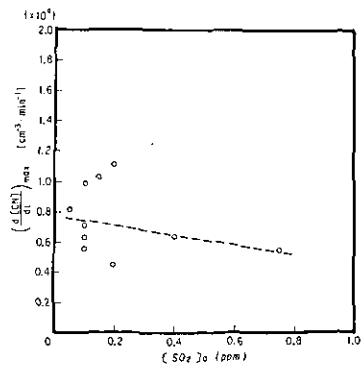


図 4.6 (b)凝縮核個数濃度の極大増加速度と SO_2 初期濃度との関係

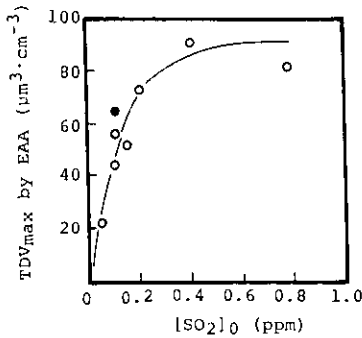


図 4.6 (c) TDV_{max} と SO_2 初期濃度との関係

$C_3H_6(1.0\text{ppm})-NO_x(0.2\text{ppm})-SO_2$

-乾燥空気系, $k_1=0.27\text{min}^{-1}$ 。

○ : NO_x として NO を使用

● : NO_x として NO_2 を使用

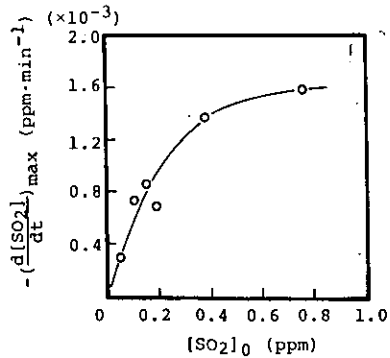


図 4.7 SO_2 の極大減少速度 $-(d[SO_2]/dt)_{max}$ と SO_2 初期濃度との関係

$C_3H_6(1.0\text{ppm})-NO(0.2\text{ppm})-SO_2$

-乾燥空気系, $k_1=0.27\text{min}^{-1}$ 。

検出された微量のエアロゾルはオゾン-オレフィン反応生成物であると考えられる。図 4.6(b)は、粒子の生成速度の最大値 $\left(\frac{d[CN]}{dt}\right)_{max}$ を $[SO_2]_0$ に対しプロットしたものである。データにはばらつきがあるが、 $[SO_2]_0$ によらずほぼ一定の傾向を示した。図 4.6(c)には、 TDV の経時変化から得られる最大値 (TDV_{max}) を $[SO_2]_0$ に対しプロットしたものを示す。 $[SO_2]_0 < 0.2$ ppm で TDV_{max} は $[SO_2]_0$ に対しほぼ 1 次であるが、 $[SO_2]_0 > 0.5$ ppm では頭打ちになっている。この傾向は、図 4.7 に示した $\left(\frac{-d[SO_2]}{dt}\right)$ の $[SO_2]_0$ に対する依存性とよく合っている。このことは、プロピレンのようなオレフィン炭化水素を用いた場合、生成エアロゾル量は SO_2 に対し必ずしも 1 次にならないことを示すものである。

(3) プロピレン, NO_x の初期濃度の影響

$[SO_2]_0 = 0.1$ ppm, 照射光強度 ($k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$) 及び $[C_3H_6]_0 / [NO]_0$ 比 (r) の値を一定にして実験を行った。 $[CN]_{max}$ の値を $[C_3H_6]_0$ に対してプロットしたものを図 4.8(a) に示す。 $r = 2$ の場合、 $[C_3H_6]_0$ とともに $[CN]_{max}$ は増加する。しかし $r = 5$ の場合、 $[CN]_{max}$ は $[C_3H_6]_0 < 0.5$ ppm では $[C_3H_6]_0$ に対しほぼ 1 次で増加するが、 $[C_3H_6]_0 > 1$ ppm では、一定の値 $1.4 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ に達してしまうことがわかった。このとき得られる TDV_{max} の値は、図 4.8(b) からわかるように $[C_3H_6]_0$ に対してほぼ 1 次の依存性を示し、気相の SO_2 の消失速度とよい相関を示した。(II・3・図 3.6 参照)

SO_2 の酸化によって生成する光化学エアロゾル量についても、 SO_2 の酸化速度に対する取り扱いと同様な扱いが可能であると仮定する。すなわち OH と SO_2 の反応を経て SO_2 が酸化され、生成した凝縮性物質がエアロゾル化すると考え、また OH 以外の活性種と SO_2 との反応によっても

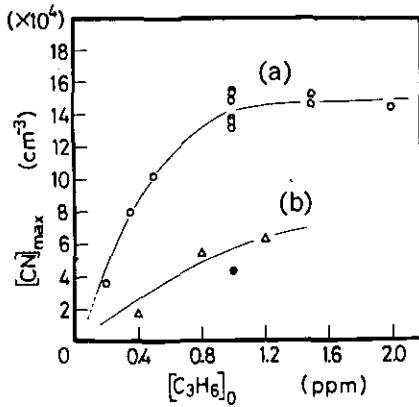


図 4.8 (a)凝縮核個数濃度の極大値 $[CN]_{max}$ と C_3H_6 初期濃度との関係
 C_3H_6 -NO-SO₂ (0.1ppm)-乾燥空気系, $k_1=0.27min^{-1}$
 (a) : $[C_3H_6]_0 / [NO]_0 = 5$
 (b) : $[C_3H_6]_0 / [NO]_0 = 2$

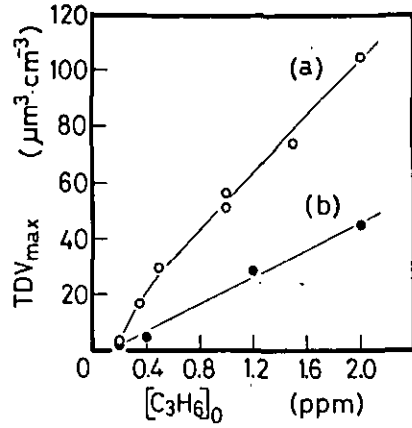


図 4.8 (b) TDV_{max} と C_3H_6 初期濃度との関係
 C_3H_6 -NO-SO₂ (0.1ppm)-乾燥空気系, $k_1=0.27min^{-1}$.
 (a) : $[C_3H_6]_0 / [NO]_0 = 5$
 (b) : $[C_3H_6]_0 / [NO]_0 = 2$

エアロゾルが生成すると考えると、生成エアロゾルの体積を TDV とすれば、

$$TDV = TDV^{OH} + TDV^{Res} \quad (4.5)$$

が成立するものと予想される。ここで、 Res は OH 以外の活性種の寄与を表す。一方、 SO_2 に対しては、 k_w を壁面への SO_2 の 1 次減衰速度定数、 res を OH 以外の SO_2 の酸化種とすれば、

$$-\frac{d[SO_2]}{dt} = k_{OH}^{SO_2} [OH][SO_2] + k_w [SO_2] + res [SO_2] \quad (4.6)$$

これより

$$-\int_0^t d[SO_2] = k_{OH}^{SO_2} \int_0^t [OH][SO_2] dt + k_w \int_0^t [SO_2] dt + Res \quad (4.7)$$

ここで、

$$Res = \int_0^t res [SO_2] dt \quad (4.8)$$

である。 TDV の経時変化 (図 4.4 (a)) からわかるように、沈着や再蒸発が後半で起こるので、上述の取り扱いを、これらがあまり影響しないと思われる TDV_{max} に対して行ってみる。 TDV_{max} となる時間を t_{max} とすれば、

$$TDV_{max} = TDV_{max}^{OH} + TDV_{max}^{Res} \quad (4.9)$$

$$TDV_{\max} \propto \left(- \int_0^{t_{\max}} d[\text{SO}_2] - k_w \int_0^{t_{\max}} [\text{SO}_2] dt \right) \quad (4.10)$$

OH から生成するエアロゾルに対しても同じ比例定数が使用できるものと仮定すると、

$$TDV_{\max}^{\text{OH}} \propto k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^{t_{\max}} [\text{OH}][\text{SO}_2] dt \quad (4.11)$$

したがって、 TDV_{\max}^{Res} を計算できる。これを t_{\max} におけるオゾン-オレフィン反応量に対してプロットしたものを図 4.8(c) に示した。ここで $k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2}$ の値は、Calvert らの推奨値²⁵⁾ $(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ を用いた。オゾン-オレフィン反応量を $X \text{ppm}$ 、 TDV_{\max}^{Res} を $Y \mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ とすると図の(a), (b)に対してそれぞれ次のようなほぼ原点を通る直線関係が得られた。

$$Y = (167 \pm 49) X + (1.0 \pm 16.7), \quad (r = 5, \text{誤差幅は } 3\sigma \text{ 値に相当}) \quad (4.12)$$

$$Y = (89 \pm 39) X - (2.6 \pm 10.9), \quad (r = 2, \text{誤差幅は } 3\sigma \text{ 値に相当}) \quad (4.13)$$

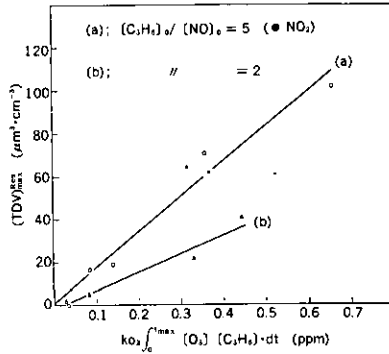
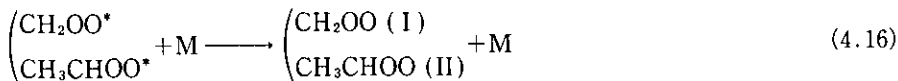
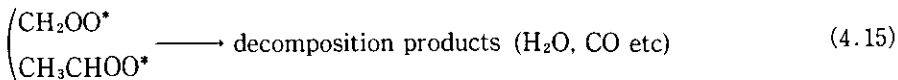
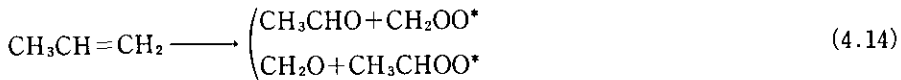
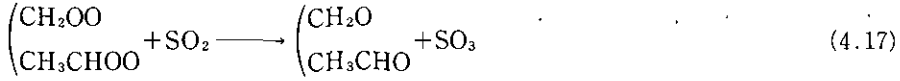


図 4.8 (c) $(TDV_{\max}^{\text{Res}})$ と TDV 極大時におけるオゾン-オレフィン反応量との関係

このことは、エアロゾル生成においても、OH 以外の活性種として、オゾン-オレフィン反応から生成する Criegee 中間体が重要であることを示している。本研究では、水をほとんど含まない乾燥空気を用いている。反応 (4.17) で生成した SO_3 の蒸気圧は高い³⁰⁾ ので SO_3 そのもののエアロゾル化の可能性は少ないものと思われる。オゾン-オレフィン反応では、反応量の 30%~40%が、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ などに分解する²⁶⁻²⁹⁾ と考えられており、





本研究の典型的な実験例では、オゾン-オレフィン反応の速度が $3 \times 10^{-2} \text{ ppm min}^{-1}$ 程度であることから、反応 (4.18) の速度定数として Castleman ら³¹⁾ の値を用いれば、1 ppm 以下の水分濃度でも SO_3 から H_2SO_4 への転換は十分に速いと推定される。生成エアロゾルをフィルターに捕集し IC 分析を行った結果、硫酸イオンが主生成物であることがわかった。また、乾燥空気中で行われた SO_2 共存下のオゾン-オレフィン反応の実験でも、エアロゾル化した H_2SO_4 のスペクトルが見いだされている^{26,29)}。したがって、本研究で SO_2 から生成するエアロゾルは硫酸であると考えられる。

図 4.5 に示したように、生成エアロゾルの粒径は一定値に達するので、これを $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ に対してプロットしたものを図 4.8 (d) に示した。

粒径が $0.04 \sim 0.13 \mu\text{m}$ 程度の微小なエアロゾルが生成することがわかった。

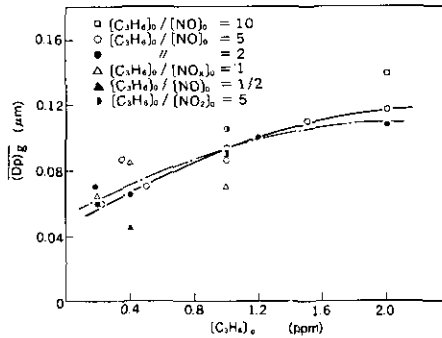


図 4.8 (d)幾何平均径 $(D_p)_g$ と C_3H_6 初期濃度との関係
 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ 。 $[\text{SO}_2]_0 = 0.1 \text{ ppm}$

(4) SO_2 から硫酸への転換率の検討

次に、EAA 測定が行われた実験について、 TDV_{max} と、 TDV_{max} における SO_2 の消失量 ($\Delta [\text{SO}_2]$) との関係を求めたものを図 4.9 に示す。 $\Delta [\text{SO}_2]$ 値に対しては、 SO_2 の壁への減衰を補正した値を用いた。この図より次の関係式が得られる。

$$TDV_{\text{max}} = (1.8 \pm 0.2) \cdot \Delta [\text{SO}_2] - (18.5 \pm 16.9) \quad (4.19)$$

誤差幅は 3σ 値に相当している。横軸に切片が認められるが、一定の比例関係が存在して、 SO_2

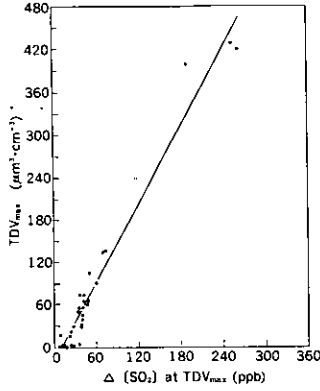


図 4.9 TDV の極大値とそれに対する SO_2 消費量との関係

1 ppb 当たり $1.8 \mu m^3 cm^{-3}$ のエアロゾルが生成していることがわかった。最近の測定³²⁾によれば、硫酸の蒸気圧は 303 K で約 32 ppb と計算される。図の横軸の切片は約 20 ppb で、これにかなり近い値となり、気相の水分濃度が低いために硫酸-水の 2 成分系ではなく、硫酸だけの 1 成分系に近い核生成が起こっているものと推定される。

SO_2 からエアロゾル (硫酸) への転換率を検討する実験を $[C_3H_6]_0 = 5 ppm$, $[NO_x]_0 = 1 \sim 3.8 ppm$, $[SO_2]_0 = 1 ppm$ の高濃度域で行った。実験の模式図を図 4.10 に、結果を表 4.1 にそれぞれ示した。図中の拡散デニューダーは気相の SO_2 を定量的に除去できるように流速を考慮して、長さ約 1 m, 内径約 4 mm のガラス管の内面に NaOH を付着させたものである。サンプルの捕集は、光照射停止後 1 時間程度行った。捕集終了後、約 0.7 ppm の SO_2 を含むガスを拡散デニューダーに導入し、出口ガスに SO_2 が検出されないことを確認した。インピンジャーには、0.1 wt % H_2O_2 水溶液を入れてあるので、気相の SO_2 は定量的に硫酸として捕集される。捕集後、イオンクロマトグラフ (IC) によって SO_4^{2-} の定量を行った。インピンジャー通過後のガスをテドラバッグに捕集し、ただちに FPD 分析計で分析したが、硫黄分は検出されなかった (5 ppb-S 以下)。念のために、インピンジャーの直後にテフロンフィルターを取り付け、フィルターに捕集される SO_4^{2-} の分析も行ったが、 SO_4^{2-} はほとんど検出されなかった。したがって、インピンジャーを通過する含硫黄化合物はないものと考えられる。さらに、インピンジャーの吸収液を、全硫黄分析計で分析したところ、硫黄量は SO_4^{2-} 量と一致した (99 ± 1%)。したがって、生成物は、 H_2O_2 水溶液に吸収させると SO_4^{2-} として検出されるものであることがわかった。

表 4.1 の AS は、デニューダー通過後のインピンジャー内吸収液の分析値を、TS はデニューダーを使用しないときのインピンジャー内吸収液の分析値をそれぞれ表す。したがって、AS は、粒子状物質に由来する SO_4^{2-} を表すことになる。また、TS と AS の差は気相に未反応で存在する SO_2 濃度に相当しており、この値は紫外線けい光法で測定した SO_2 濃度の値とよく一致している。いずれも、 TDV_{max} を過ぎたところで $SO_2 \rightarrow SO_4^{2-}$ への転換率を求めているために、得

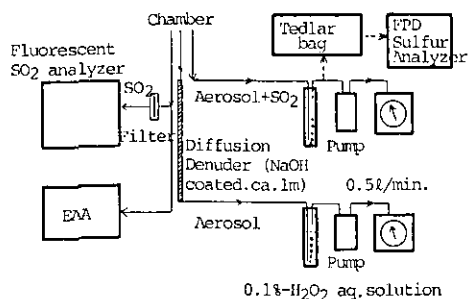


図 4.10 硫黄収支測定実験の概念図

表 4.1 乾燥空気系における硫黄収支に関する実験結果

実験 No	IC による硫酸塩分析 ^{a)}			気相の SO ₂			硫黄収支
	[SO ₄ ²⁻] (μgm ⁻³)	[SO ₂] _{eq} (ppb)	TS-AS (ppb)	[SO ₂] ₀ (ppb)	[SO ₂] _f ^{f)} (ppb)	Δ[SO ₂] (ppb)	$\frac{[\text{SO}_2]_{\text{eq}}(\text{AS})}{\Delta[\text{SO}_2]} \times 100$ (%)
1 ^{a)}	TS	2650	619	957	526	431	16
	AS	302	71				
2 ^{b)}	TS	2980	696	948	642	306	24
	AS	313	73				
3 ^{c)}	TS	3580	837	939	684	255	60
	AS	—	—				

- a) C₃H₆(5.0ppm)-NO(1.0ppm)-SO₂(1.0ppm); 3.5 時間光照射後捕集
- b) C₃H₆(5.0ppm)-NO(2.5ppm)-SO₂(1.0ppm); 3.5 時間光照射後捕集
- c) C₃H₆(5.0ppm)-NO(3.8ppm)-SO₂(1.0ppm); 1.5 時間光照射後捕集
照射停止後チャンバー壁の温度は 90°C に上昇
- d) インピンジャーを用い、0.1% H₂O₂ 水溶液 25ml に捕集後 IC にて分析
- e) SO₂ 1ppbv は硫酸塩 4.28 μgm⁻³ に相当
- f) 気相における残存濃度
- g) [SO₂]_{eq}(AS) = [SO₂]_{eq}(TS) - [SO₂]_f を仮定して計算

られた値は低いですが、Run 3 では、捕集開始と同時にチャンバー壁面の温度を 90°C に加熱したときの結果であり転換率が高くなっている。紫外線けい光法の SO₂ 計でモニターした結果では、昇温によって気相の SO₂ 濃度に変化することはなかった。沈着・再蒸発によって壁面に付着していたエアロゾルが昇温により気相に蒸気として放出されたためと思われる。しかし、チャンパー両側面のカバーフランジ部（チャンパー内面積の約 45% に相当）は、1 時間程度の加熱ではほとんど昇温しないので、これを考慮すれば、転換率はほぼ定量的と見なせる。

従来、炭化水素-NO_x-SO₂ 系の光化学エアロゾル生成の研究は加湿系でのみ行われており、硫黄に関する物質収支(Sのエアロゾルへの転換率)の検討が行われた例は少ない。最近、Spicerら¹⁷⁾は、テフロン被覆したチャンパーを用いて実験を行い、消失した SO₂ 当たりの硫黄収量が 50% 程

度であることから、エアロゾル化した硫酸の壁面への沈着や、壁面上での SO_2 の不均一反応があるものと推定している。また、Robertsら^{16,33)}は、テフロンバッグ製のスモッグチャンバーで、1-heptene- NO_x - SO_2 -系からの光化学エアロゾルの生成実験を行い、 SO_2 からエアロゾル中の硫黄分への転換率を検討した。気相から消失した SO_2 の $98 \pm 9\%$ の硫黄分がエアロゾル中に存在していると報告しているが、 1200°C で生成物を燃焼させているので、生成エアロゾルが有機性の含硫黄エアロゾルであるか、あるいは硫酸だけのエアロゾルであるかはわかっていない。また、これらの研究では、本研究の特性試験 (II・2) に述べられたような SO_2 の物質収支に関連する壁面上での吸脱着や不均一反応などの検討がなされてないので問題もあるように思われる。水を全く含まない乾燥空気中では、炭化水素を添加せずに NO_2 - SO_2 系に紫外光照射を行うと、生成物として硫酸水素ニトロソニウム (NOHSO_4) が得られることが報告されている³⁴⁾ので、本研究でもこれに類似の化合物がエアロゾル化している可能性もある。これらは非常に吸湿性が強く水に接触すれば直ちに分解して硫酸になるので、フィルター捕集後の通常の分析やインピンジャーに捕集する方法では、生成エアロゾルが硫酸であるか NOHSO_4 のような縮合性の酸であるかは断定できない。しかし、これらの縮合性の酸は固体であり、 200°C 以上まで SO_3 や硫酸を放出しない³⁴⁾ことから、 100°C 程度のチャンバー壁面の加熱によって硫酸収量が増加することは、これらの酸の生成では説明しがたい。したがって、エアロゾル化した生成物は硫酸である可能性が高いものと考えられる。

(5) いくつかのオレフィン炭化水素を用いた場合

$\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ のオレフィンを用いて、 $[\text{Olefin}]_0 = 1.0\text{ppm}$, $[\text{NO}]_0 = 0.2\text{ppm}$, $[\text{SO}_2]_0 = 0.1\text{ppm}$, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$ の条件で実験を行った。結果をまとめて表 4.2 に示した。最大粒子生成数濃度 (TDN_{max}) は、 $\text{C}_2\text{H}_4 \approx 1,3\text{-C}_4\text{H}_6 < 1\text{-C}_4\text{H}_8 < \text{C}_3\text{H}_6 \ll \text{cis-C}_4\text{H}_8 < \text{trans-C}_4\text{H}_8$ の順となり、定性的にオレフィンと O_3 との反応速度定数の大きさの順序と一致した。特に、2-ブテンを用いた場合、 TDN_{max} は、 C_3H_6 を用いた場合に見いだされた $[\text{CN}]_{\text{max}}$ の上限値 $1.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ よりはるかに大きい。数濃度からみた 2-ブテンの高い粒子生成能を示すものである。

TDV_{max} の値は、 $\text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_3\text{H}_6 < 1\text{-C}_4\text{H}_8 < \text{cis-C}_4\text{H}_8 \approx \text{trans-C}_4\text{H}_8 < 1,3\text{-C}_4\text{H}_6$ の順となった。しかし、粒子生成速度の最大値 ($(d(\text{TDV})/dt)_{\text{max}}$) は、オレフィンと O_3 との反応速度定数の順序に一致し、主として、エアロゾル生成がオゾン-オレフィン反応によってもたらされていることを支持している。 $(d(\text{TDV})/dt)_{\text{max}}$ の値と最大値を示したときの SO_2 の消失速度 $-(d[\text{SO}_2]/dt)$ との関係を図 4.11 に示した。縦軸の切片が負になるので、 SO_2 の消失が遅い場合には SO_2 が定量的にエアロゾル化されていないことが示唆される。これは、前述の沈着・再蒸発が寄与しているためと思われる。消失 SO_2 当たりの TDV_{max} 値は、 $\text{trans-C}_4\text{H}_8$ で約 $4.4 \mu\text{m}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ ppb} \cdot \text{SO}_2^{-1}$ となり、 C_3H_6 の $1.8 \mu\text{m}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ ppb} \cdot \text{SO}_2^{-1}$ に比べ 2.4 倍大きい。ブテンを用いると、II・6 に述べるように、有機性のエアロゾルが増加することがその原因の一つと考えられる。

表4.2 いくつかのオレフィンを用いた光化学エアロゾル生成実験結果^{a)}

オレフィン	TDN_{max}		TDS_{max}		TDV_{max}		$\left(\frac{d(TDV)}{dt}\right)_{max}$ ($\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}\text{min}^{-1}$)	time (min)	$\left(\frac{-d[\text{SO}_2]}{dt}\right)^b$ (ppm min ⁻¹)	$(\overline{D_p})_g^c$ (μm)	TDV が極大のときの反応量		反応速度定数 (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	
	time (min)	conc. (cm^{-3})	time (min)	conc. ($\mu\text{m}^2\text{cm}^{-3}$)	time (min)	conc. ($\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$)					[Olefin] (ppm)	[SO ₂] (ppm)	k_{OH}^d	$k_{O_3}^e$
C ₂ H ₄	190	4.6×10^4	510	8.7×10^2	510	23.4	0.16	360~460	0.19	0.11	0.574	0.039	1.26×10^4	0.00305
C ₃ H ₆	106	16.4×10^4	147	2.5×10^3	147	52	1.7	110~130	0.43	0.075	0.609	0.034	4.04×10^4	0.0209
1-C ₄ H ₈	130	12.2×10^4	220	3.5×10^3	220	84	3.0	165~195	0.47	0.11	0.565	0.038	5.68×10^4	0.0198
<i>cis</i> -2-C ₄ H ₈	34	50×10^4	47	9.1×10^3	63	187	11	20~40	1.26	0.11	0.950	0.047	8.64×10^4	0.257
<i>trans</i> -2-C ₄ H ₈	10	98×10^4	18	9.5×10^3	42	181	14	10~20	1.42	0.10	0.883	0.041	11.3×10^4	0.418
1,3-C ₄ H ₈	108	8.0×10^4	240	5.9×10^3	240	219	2.2	90~140	0.49	0.19	0.921	0.051	11.0×10^4	0.0135

a) 初期条件: [Olefin]₀=1.0ppm, [NO]₀=0.2ppm, [SO₂]₀=0.1ppm, $k_1=0.27\text{min}^{-1}$, 温度 $29 \pm 1^\circ\text{C}$ b) $d(TDV)/dt$ が極大となったときの値の平均値

c) 幾何平均径の定常値

d) Reference 35

e) Reference 36

SO₂ 共存下の C₂H₄ と O₃ との反応においても、エアロゾルの生成によって気相から消失した C₂H₄ と生成物の間の炭素収支が合わなくなることが報告されている²⁶⁾。

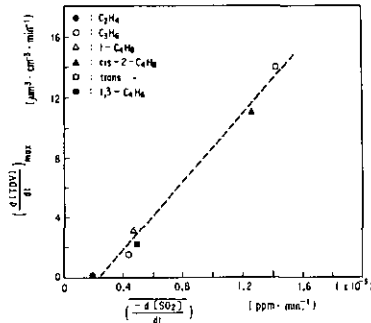


図 4.11 TDVの極大増加率 $(d(TDV)/dt)_{max}$ とそれに対応する SO₂ の平均減少速度 $-d[SO_2]/dt$ との関係

謝 辞

全硫黄分析計 (Dohrman Envirotech MCTS-30 D) を使用させていただいた工業技術院・公害資源研究所・公害 2 部 2 課・肥沼先生に深く感謝いたします。

引用文献

- 1) McMurry, P.H. and J.C. Wilson (1982): Atmos. Environ., **16** (1), 121-134.
- 2) Calvert, J.G. and W.R. Stockwell (1983): Environ. Sci. Technol., **17** (9), 428A-443A.
- 3) Saltzman, E. S., G.W. Brass and D.A. Price (1983): Geophys. Res. Lett., **10** (7), 513-516.
- 4) Kasahara, M. (1975): "Aerosol Particle Formation from Photochemical Oxidation of Sulfur Dioxide Vapor," Doctor Thesis, Institute of Atomic Energy, Kyoto Univ.
- 5) Kasahara, M. and K.Takahashi (1976): Atmos. Environ., **10**, 475.
- 6) Kasahara, M, K.Takahashi and S.Tohno (1980): "Atmospheric Pollution", Ed. by M. M. Benarie, "Studies in Environmental Science" **8**, 221-226.
- 7) Husar, R.B. and K.T.Whitby (1973): Environ. Sci. Technol., **7**, 241-247.
- 8) Kocmond, W.C., J.Y. Yang, D.B. Kittelson, K.T. Whitby and K.L. Demerjian (1977): Adv. Environ. Sci. Technol., **8** (part2), 101-134.
- 9) McMurry, P.H. and S.K. Friedlander (1978): J. Colloid Interface Sci., **64** (2), 248-256.
- 10) Friedlander, S.K. (1978): Atmos. Environ., **12**, 187-195.
- 11) 笠原三紀夫・高橋幹二 (1978): 公害と対策, **14**, 1333-1348.
- 12) McMurry, P.H. and S.K. Friedlander (1979): Atmos. Environ., **13**, 1635-1651.
- 13) Miller, D.F. (1978): Atmos. Environ., **12**, 273-280.
- 14) Luria, M., L. Stockburger, K.J. Olszyna and J.F. Meagher (1982): Atmos. Environ., **16** (4), 697-708.

- 15) 嶋田 勇 (1981): 大気汚染学会誌, **16** (1), 12-17.
- 16) Roberts, P.T. and S.K. Friedlander (1976): Environ. Sci. Technol., **10** (6), 573-580.
- 17) Spicer, C.W., G.M. Sverdrup and M.R. Kuhlman (1981): Atmos. Environ., **15** (10/11), 2353-2365.
- 18) Twomey, S. (1975): J. Comp. Phys., **18**, 188.
- 19) 東野達・高橋幹二 (1980): 粉体工学会誌, **17** (10), 565-578.
- 20) Fuchs, N.A. (1964): "The Mechanics of Aerosols", Pergamon Press., New York, Chapter VII, 249.
- 21) Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants (1977): "Ozone and Other Photochemical Oxidants", National Academy of Sciences, Washington, Chapter 3.
- 22) Davis, E.J. and A.K. Ray (1978): J. Aerosol Sci., **9**, 411-422.
- 23) Heisler, S.L. and S.K. Friedlander (1977): Atmos. Environ., **11**, 157.
- 24) Wu, M.S., J.M. Bogard and J.R. Brock (1978): J. Environ. Sci. Health, **A 13** (8), 571-584.
- 25) Calvert, J.G., J.W. Bottenheim and O.P. Strausz (1978): Atmos. Environ., **12**, 197-226.
- 26) Su, Fu, J.G. Calvert and J.H. Shaw (1980): J. Phys. Chem., **84** (3), 239-246.
- 27) Kan, C.S., Fu, Su, J.G. Calvert and J.H. Shaw (1981): J. Phys. Chem., **85** (16), 2359-2363.
- 28) Niki, H., P.D. Maker, C.M. Savage and L.P. Breitenbach (1981): J. Phys. Chem., **85** (8), 1024-1027.
- 29) Niki, H., P.D. Maker, C.M. Savage and L.P. Breitenbach (1983): Environ. Sci. Technol. **17** (7), 312A-322A.
- 30) 日本化学会編 (1975): 硫黄酸化物, 環境汚染物シリーズ, 丸善, 第1章, 3-16.
- 31) Castleman, A.W. Jr, R.E. Davis, H.R. Munkelwitz, I.N. Tang and W.P. Wood (1975): Int. J. Chem. Kinet., Symp., **1**, 629.
- 32) Ayers, G.P., R.W. Gillett and J.L. Gras (1980): Geophys. Res. Lett., **7** (6), 443-436.
- 33) Roberts, P.T. and S.K. Friedlander (1976): Atmos. Environ., **10**, 403-408.
- 34) Schroeder, W.H. and P. Urone (1978): Environ. Sci. Technol., **12**, 545.
- 35) Atkinson, R. and J.N. Pitts, Jr. (1975): J. Chem. Phys., **63**, 3591.
- 36) Japar, S.M., C.H. Wu and H. Niki (1974): J. Phys. Chem., **78**, 2318-2320.

5. 加湿空気中における $C_3H_6-NO_x-SO_2$ 系からの 光化学エアロゾル生成

5.1 序

実大気中における硫酸・硫酸塩エアロゾルの挙動は、それらの中和反応等の化学的な過程に加えて、移流・拡散・沈降・沈着等の物理的な過程が共存するために極めて複雑である。こうした複雑さを避けて光化学的酸化過程を調べるために、多くのスモッグチャンバー実験がなされた。

SO_2 の酸化反応機構に注目したスモッグチャンバー実験では、そのほとんどが野外空気あるいは人工空気にオレフィン炭化水素を添加して、汚染大気を想定した研究が行われている。Friedlanderら¹⁾は、硫酸塩エアロゾルの生成にはオゾン-オレフィン反応が重要であるとの指摘をしている。Miller²⁾は、汚染大気に見いだされる炭化水素組成(オレフィンを含む)でその濃度域にある人工空気をを用いて実験を行った。その結果、 SO_2 とOHの反応だけでは硫酸収量の50%しか説明できないと報告している。野外観測の結果では、Davisら³⁾は、OHと SO_2 だけの反応で大気中の硫酸生成は説明できると主張しており、最近、Luriaら⁴⁾も、炭化水素を添加しないブルームのスモッグチャンバー実験の結果から、これを支持する報告を行っている。このような SO_2 の酸化機構に関する議論は、炭化水素の種類やその濃度、また O_3 の有無等の区別を行わずになされており、共存する炭化水素によっては SO_2 の酸化機構が異なっている可能性が十分考慮されていない。個々の炭化水素のエアロゾル生成能を知るという立場からも、炭化水素の分類を行った上での生成機構に関する検討が必要である。

他方、硫酸塩生成に対する水分効果(相対湿度)の野外調査報告は数多くなされている。これらのほとんどが2次的な水分効果、すなわち、反応そのものに与える直接の影響ではなく、高湿度下のエアロゾルの液滴化が溶液内反応の場を与えるというものである。これに関しては、 SO_2 の酸化反応機構と物理的なエアロゾルの成長過程との関連からも検討されている⁵⁾。しかし、均一気相反応そのものに与える影響を検討した実験例は、笠原らによる粒子生成初期過程の研究^{6,7)}、Coxらによるオゾン-オレフィン反応の研究^{8,9)}以外に見当たらず、計算機シミュレーションに関しても、最近のCalvertら¹⁰⁾の結果が報告されているのみである。硫酸生成に続く粒子生成過程に及ぼす湿度影響の情報は乏しく、粒径分布に及ぼす影響に至ってはほとんどわかっていない。

このような観点から、本研究ではプロピレンを炭化水素として使用し、硫酸生成量及び生成エアロゾルの粒径分布に及ぼす水分効果について検討を行った。

5.2 実験

反応容器として、国立公害研究所に設置されたエアロゾルチャンバーを使用した。チャンバー

の構成とその特性はII.2で述べた。空気精製装置により不純物を除去した加湿清浄空気を、真空に排気したチャンバーに導入し、820 Torr に調圧した ($[\text{NO}_x] < 2 \text{ ppb}$, $[\text{THC}] < 0.1 \text{ ppmC}$, $[\text{CN}] < 0.1 \text{ cm}^{-3}$)。これに所要量の C_3H_6 , NO , SO_2 を添加しファンでかくはんして均一に混合した後、ファンを停止して光照射を開始した。 C_3H_6 濃度は FID 付きガスクロマトグラフ (Porapak Q, 135°C) により測定した。 NO_x , O_3 は化学発光法の NO_x 計, O_3 計により, SO_2 は、炭化水素除去器付き紫外線けい光法の SO_2 計によりそれぞれモニターした。照射光強度はあらかじめ NO_2 の光分解速度定数 (k_1) から決定した。また、生成エアロゾルの総個数濃度はブタノールを凝縮剤とする凝縮核計数器 (CNC) により連続的にモニターし、粒径分布は静電式粒径分析器 (EAA) により間欠的に測定した。EAAによる測定で得られたエレクトロメーターの電流値を Twomey の方法^{11,12)} によって計算機処理し、粒径分布を推定した。なお、EAA で測定する際に使用する sheath air の水分量は、チャンバー内の空気の初期水分量と一致するように (露点で $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内) 調節した。生成エアロゾルの捕集は、テフロンフィルター (住友電工 FP03, $47\text{mm}\phi$, ポア径 $0.3 \mu\text{m}$) を用いて行った。捕集したフィルターを、イオンクロマトグラフに使用するアニオン分析用溶離液 5ml, あるいは蒸留水 5ml を用いて、30 分間振とう器抽出し、溶出した SO_4^{2-} イオンをイオンクロマトグラフ (DIONEX 10) により定量した。

5.3 結果と考察

エアロゾル生成の実験に先立ち、生成エアロゾルがチャンバー内でどの程度沈着や再蒸発などによって消失するかを評価するため、EAA を用いて非照射下におけるエアロゾル体積の減少を調べた。結果を表 5.1 に示す。光照射するとエアロゾルが生成するので、照射下での消失を測定するのは不可能である。光照射を O_3 の生成と同時に停止したので、反応は初期で停止され、粒子の幾何平均径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下の微小な値にとどまっている。生成エアロゾルの全体積は照射停止後 20 分程度から経過時間に対し直線的に減少した。後述するように、 O_3 が気相に残存していると

表 5.1 光照射停止後における光化学エアロゾルの減衰速度^{a)}

初 期 条 件				幾何平均径 (μm)	減衰速度 ^{b)} ($\text{vol}\text{-}\% \text{h}^{-1}$)
$[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ (ppm)	$[\text{NO}]_0$ (ppm)	$[\text{SO}_2]_0$ (ppm)	RH (%)		
1.0	0.2	0.1	36	0.095~0.105	4.3
1.0	0.4	1.0	34	0.090~0.095	5.5
1.0	0.4	0.2	50	0.060~0.065	4.1
1.0	0.4	1.0	50	0.08	3.2

a) 反応混合気体に対する光照射はオゾン生成と同時に停止。オゾン-オレフィン反応により非照射時にエアロゾルが生成するのを避けるためエアロゾルの減衰速度はオゾンが完全に消失してから測定。(EAA を使用)。

b) エアロゾル体積濃度は時間に対して線型に減少。

オゾン-オレフィン反応が進行してエアロゾルが生成するので、 O_3 が消失してから1時間後に減少率の測定を開始し、3~4時間の平均値を求めた。いずれも数% h^{-1} 程度の消失速度である。 Na_2SO_4 を用いた特性試験の結果から、光照射下では非照射下にくらべ沈着速度が大きくなるものと予想されるが3~4時間の照射では生成エアロゾル体積の測定値に対して大きな誤差にはならないと思われる。

(1) 気相成分

図5.1に、 $[C_3H_6]_0 \cong 1\text{ppm}$, $[NO]_0 \cong 0.2\text{ppm}$, $[SO_2]_0 \cong 0.2\text{ppm}$, $RH=30\%$, $k_1 = 0.27\text{min}^{-1}$ で実験を行った場合の気相成分の経時変化を示す(表5.2のRun3)。照射とともに、NOが NO_2 に酸化されて60分で O_3 が生成し、 NO_2 (NO_x -NOで表示)も80分でピークに達している。さらに、 O_3 のピークも145分で出現し、乾燥空気系に比べ反応がかなり早くなっている。図5.2に、オゾンによる C_3H_6 の消失を考慮して C_3H_6 の消失速度から計算した ^{13}OH ラジカル濃度($[OH]$)の経時変化を示した。 $[OH]$ は、 C_3H_6 - NO_x - SO_2 -乾燥空気系で $[NO_x]_0 = 0.2\text{ppm}$ に対して推定された値 $1.8 \times 10^{-7}\text{ppm}$ よりも高い。そのピーク位置も90分付近であり、乾燥空気系の140分付近に比べてかなり早く出現している。これは、加湿空気を用いているためにチャンバー壁面やエアロゾル表面での不均一反応によって亜硝酸が生成し¹⁴⁾、亜硝酸の光分解によって $[OH]$ が高くなり、この結果NOの酸化が速くなったことによると考えられる。亜硝酸の生成経路は、反応(5.1)、(5.2)及び(5.3)が考えられている¹⁵⁾。

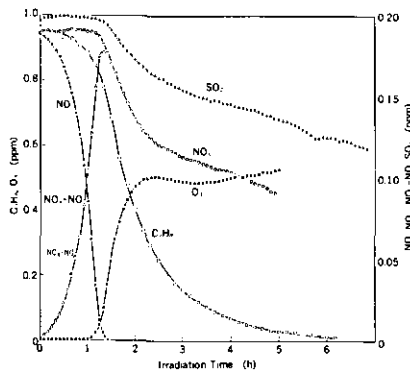
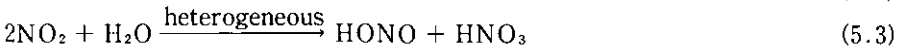


図 5.1 C_3H_6 (1.0ppm)- NO (0.2ppm)- SO_2 (0.2ppm)-加湿空気系の光照射反応に伴う気相成分濃度変化

$RH=30\%$, $k_1=0.27\text{min}^{-1}$ 表 5.2, 実験 3。

表 5.2 実験の初期条件と結果. $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$

実験 No	初期条件				$TDV_f^{a)}$ ($\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$)	硫酸陰イオン ^{b)}		$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{TDV_f} = R$ ($\text{g}\cdot\text{SO}_4^{2-}\cdot\text{cm}^{-3}$)	$[\text{O}_3]_{\text{max}}$		$[\text{CN}]_{\text{max}}$		TDV_{max} ($\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$)
	$[\text{C}_2\text{H}_6]_0$ (ppm)	$[\text{NO}]_0$ (ppm)	$[\text{SO}_2]_0$ (ppm)	RH (%)		$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{loss}}$ ($\mu\text{g}\text{m}^{-3}$)	当量 $[\text{SO}_2]^{c)}$ (ppb)		time (min)	conc. (ppm)	time (min)	conc. (cm^{-3}) ($\times 10^4$)	
1	0.990	0.191	0.197	8.2	164	119	27.8	0.726	140	0.488 (0.499) ^{d)}	104	2.05	— ^{e)}
2	0.997	0.191	0.198	16.2	234	111	25.9	0.474	125	0.522 (0.534) ^{d)}	36	5.60	234
3	0.954	0.189	0.197	30	193	71.2	16.6	0.369	145	0.505 (0.519) ^{d)}	31	10.1	— ^{e)}
4	1.00	0.186	0.203	31	190	69.3	16.2	0.365	135	0.490 (0.508) ^{d)}	23	10	— ^{e)}
5	0.970	0.193	0.203	39	191	59.8	14.0	0.313	140	0.438 (0.446) ^{d)}	19	6.7	— ^{e)}
6	0.975	0.187	0.092	45	110	23.9	5.6	0.217	140	0.490 (0.507) ^{d)}	46	3.46	110
7	1.96	0.186	0.093	43	124	34.6	8.1	0.279	85	0.469 (0.486) ^{d)}	48	4.60	157

- a) EAA で測定した TDV の最終値。
- b) フィルター捕集して IC 分析。
- c) 1 ppb SO_2 は, $4.28 \mu\text{g SO}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ に当量。
- d) $[\text{O}_3]_{\text{max}} \propto \sqrt{[\text{NO}]_0}$ の関係を用いて $[\text{NO}]_0 = 0.2 \text{ ppm}$ の場合に換算した値。
- e) TDV に極大は観測されず。

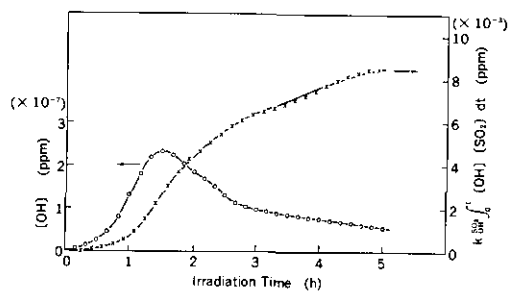
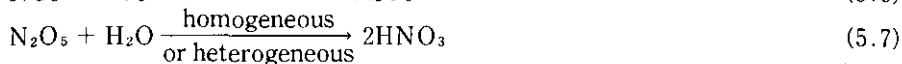
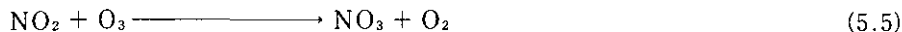


図 5.2 OH 濃度及び OH+SO₂ 反応量 (式 (5.13) により推定) の時間変化
表 5.2, 実験 3。

また, 乾燥空気系に比べて O₃ 生成後の NO_x の減少が速く, 5 時間後には初期 NO_x の 50% に減少した。O₃ の生成によって反応 (5.5) ~ (5.7) が進行し^{16,17)}, 生成した硝酸がチャンバー壁面へ吸着する¹⁸⁾ ためと考えられる。



一方, O₃ は 145 分で一度ピーク値に達し, その後再び増加した。このピーク値をここで $[\text{O}_3]_{\text{max}}$

と定義する。 $[O_3]_{\max}$ は、II.3で測定された乾燥空気系 ($[H_2O] < 1\text{ppm}$) での値と同程度であり、酒巻ら¹⁹⁾ によって報告されている SO_2 を含まない系での値 ($[NO_x]_0 = 0.2\text{ppm}$ に対し、 $[O_3]_{\max} = 0.405 \pm 0.001\text{ ppm}$) に比べて、約 25% 高い値である。酒巻ら²⁰⁾ は、炭化水素を添加しない加湿空气中で照射を行うと $[NO_2]_0 = 0.1\text{ ppm}$, $[SO_2]_0 = 1 \sim 4\text{ ppm}$ の濃度域では、最高 0.1 ppm 程度の O_3 が生成することを報告している。しかし、本研究では $[SO_2]_0 = 0.2\text{ ppm}$ であり、このような SO_2 による O_3 生成を考慮しても観測された $[O_3]_{\max}$ の値は説明できないので、今後検討を要する。 $[O_3]_{\max}$ 値のデータは表 5.2 にも示した。

(2) エアロゾル

CNC を用いて測定した生成エアロゾルの個数濃度の経時変化を図 5.3 に示す。数分間の誘導期を経て、凝縮核濃度 ($[CN]$) は急激に増加し、30 分で最大値 ($[CN]_{\max}$) $1.01 \times 10^5\text{ cm}^{-3}$ に達している。乾燥空気を用いた場合 $[CN]_{\max}$ は O_3 生成後に出現したのに対し、加湿系では O_3 の生成よりはるかに早く出現した。ピークを過ぎると急激に減少し、照射開始後 5 時間で $3.5 \times 10^4\text{ cm}^{-3}$ までに減少した。こうした急激な粒子数濃度の減少は、粒子間の凝集によってもたらされるといわれている。粒子間の凝集定数を K_c 、反応容器表面への沈着定数を β とする。もし、新粒子生成がなければ

$$-\frac{d[CN]}{dt} = \beta[CN] + K_c[CN]^2 \tag{5.8}$$

が成立する。式 (5.8) を変形して、式 (5.9) に従って $[CN]$ の減少速度を $[CN]$ に対してプロットしたものが図 5.4 である。

$$-\frac{1}{[CN]} \frac{d[CN]}{dt} = \beta + K_c[CN] \tag{5.9}$$

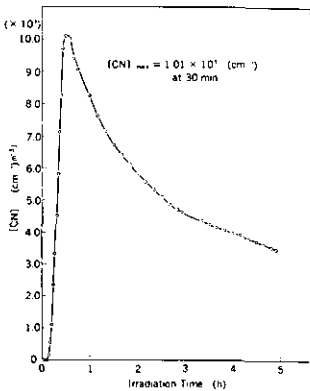


図 5.3 凝縮核個数濃度 $[CN]$ の時間変化
表 5.2, 実験 3。

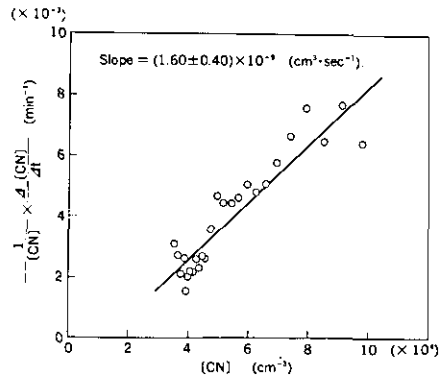
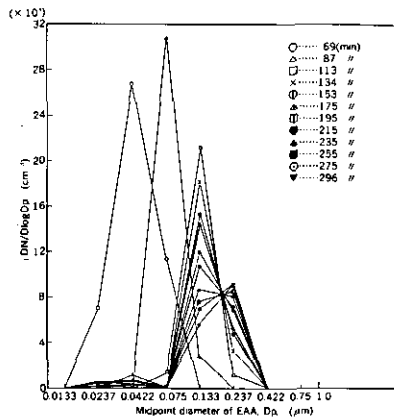


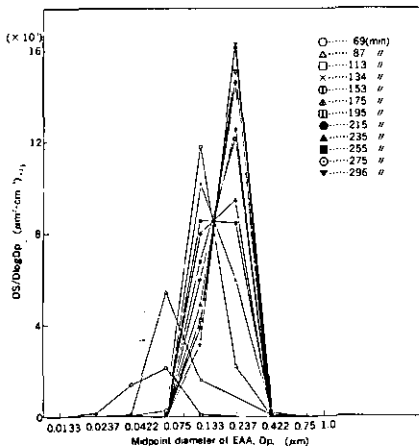
図 5.4 凝縮核個数濃度 $[CN]$ とその相対減少速度との関係
表 5.2, 実験 3。

プロットの切片が負の値 $(-1.2 \pm 0.9) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 2σ 値に相当)を示した。他のいくつかの例に対しても切片が負になることから、沈着に比べ速い粒子の生成があるものと考えられる。一方、傾きは $K_c = (1.60 \pm 0.27) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ であり、Kocmondら²¹⁾, Luriaら²²⁾によって報告されている値 $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ と良く一致した。Fuchsの理論計算値²³⁾によると、 $0.04 \mu\text{m}$ と $0.2 \mu\text{m}$ の粒子間の K_c に相当している。

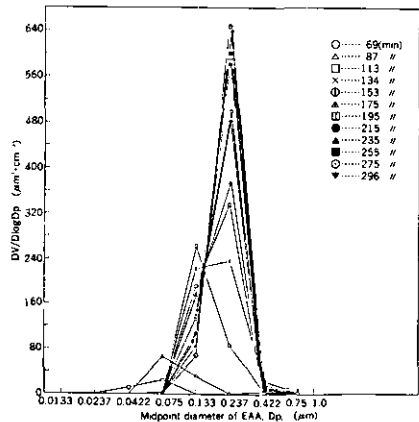
図5.5(a)~(c)に、EAAを用いて粒径分布を測定した結果を示す。EAAのカタログ仕様では $0.01 \mu\text{m}$ 以下の粒子についても測定可能とされているが、測定ステップの1, 2段 ($0.003 \sim 0.01 \mu\text{m}$) は出力電流が不安定なため、測定結果から除外してある。数濃度基準 ($DN/D\log D_p$), 表面積濃度基準 ($DS/D\log D_p$), 体積濃度基準 ($DV/D\log D_p$) の粒径分布を(a), (b), (c)にそれぞれ



(a) 個数基準濃度



(b) 表面積基準濃度



(c) 体積基準濃度

図 5.5 粒径分布の時間変化
表 5.2, 実験 3.

れ反応時間の経過とともに示した。(a)から、反応の初期には粒子が速く成長しているが、時間とともに $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ に蓄積され、やがて $0.3\ \mu\text{m}$ 付近で成長が停止することがわかる。また、凝集による粒子数の減少が支配的な反応の後半では、 $0.075\ \mu\text{m}$ 付近に谷ができる二山型分布と見なすことができる。前述の K_c の値が $0.04\ \mu\text{m}$ と $0.2\ \mu\text{m}$ の粒子間の凝集定数に匹敵していることと対応している。式(5.9)のプロットが負の切片を持つと推定されること、 $0.04\ \mu\text{m}$ の粒子と $0.2\ \mu\text{m}$ の粒子間の凝集が速いことを考え合わせると、 $0.04\ \mu\text{m}$ 付近の粒子が定常的に供給されていることが示唆され、反応の後半では、既存粒子間の凝集だけが起り、新粒子生成は起こらないとされた従来の説明は不十分であると思われる。しかしながら、 $0.04\ \mu\text{m}$ 付近の粒子は表面積、体積が極端に小さいために(b)、(c)の粒径分布には寄与せず、表面積基準あるいは体積基準の分布は一山型となった。体積平均径は $0.3\ \mu\text{m}$ 付近にとどまり、 $0.4\ \mu\text{m}$ 以上にはほとんど成長していない。念のため、光散乱式粒子計数器(Royco LAS 226)を用いて測定を行ったが、 $0.6\ \mu\text{m}$ 以上の粒子はほとんど存在しないことがわかった。本実験結果ではRobertsら¹⁾が1-hexene(あるいは1-heptene)- NO_x - SO_2 系で観測したような二山型の分布は観測されず、McMurryら²⁴⁾による C_3H_6 - NO_x - SO_2 系の結果と同様に体積基準粒径分布は一山型であった。後述するように、粒子の成長は凝集と凝縮過程によって支配されているために、乾燥空気系で見いだされた分布と同様、(II.4 乾燥空気系でのエアロゾル生成)、二山型分布は、粒子の成長によって一山型分布へ遷移しているとも考えられる。

図5.6に、図5.5(a)~(c)の分布をもとに、各粒径の総和を求めて図示した。

$$\left. \begin{aligned} TDV &= \sum \left(\frac{DV}{D \log D_p} \right) \cdot D \log D_p \\ TDS &= \sum \left(\frac{DS}{D \log D_p} \right) \cdot D \log D_p \\ TDN &= \sum \left(\frac{DN}{D \log D_p} \right) \cdot D \log D_p \end{aligned} \right\} \quad (5.8)$$

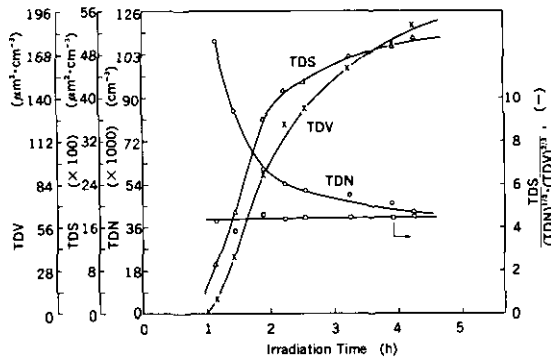


図 5.6 TDN , TDS , TDV 及び $TDS(TDN)^{-\frac{1}{3}}(TDV)^{-\frac{2}{3}}$ の時間変化
表 5.2, 実験 3。

TDN の最初の 2 点は CNC で測定した値より 40%程度大きな値であるが、これ以後は *TDN* と [CN]がよく一致している。これらがよく一致している理由は、II.4 で述べたように、測定可能な粒径域が両測定器で一致している²⁹⁾ ことによるものと思われる。*TDV* は照射後 60 分から検出され、60~150 分の間は一定の速度で増加してその後も徐々に増加している。*TDS* は *TDV* と類似の挙動を示した。

従来、光化学エアロゾル生成における粒子成長過程は凝縮と凝集が支配的に進行する過程であり、体積の増加速度が一定のもとでは凝集による表面積の減少と凝縮による表面積の増加とが釣り合っ、定常な表面積濃度が存在する²⁶⁾ といわれている。図 5.6 では、*TDS* は定常的な値に達していないが、これに近い傾向を示している。また、Friedlander らは(例えば総説として、文献 27, 28) スモッグチャンバー実験で生成するエアロゾルの粒径分布について理論的な考察を行い、光化学的に生成するエアロゾルの粒径分布については、エアロゾルの性質によらず Self-Preserving Distribution Function (SPDF) が存在することを報告している。McMurry ら²⁹⁾ は、SPDF では *TDN* が最大になるエアロゾル生成の中期において、*TDV* の増加速度が一定で凝集と凝縮の過程が支配的であれば、実験的に

$$\frac{TDS}{(TDN)^{1/3} \cdot (TDV)^{2/3}} = 4.35 \quad (5.9)$$

となることを示した。本研究で得られたデータをもとにプロットを行った結果を図 5.6 に示す。他の例についても同様な値が得られ、その値が 4.3~4.4 の間に収まることがわかった。したがって、 C_3H_6 - NO_x - SO_2 -加湿空気系で生成したエアロゾルに対しても、時間によらない平衡粒度分布 (SPDF) が存在するという従来の説を確認した。

EAA で求めた生成粒子の幾何平均径の経時変化を図 5.7 に示した。粒径の成長は 2 時間以内は速いがそれ以後は一定の値 $0.18 \mu m$ に達することがわかる。反応の後半では凝集による数の減少が遅くなるが、一方、体積の増加速度も遅くなっている (粒径の増加速度は、体積の増加速度

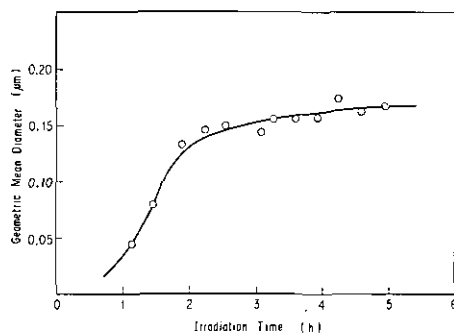


図 5.7 幾何平均径の時間変化
表 5.2, 実験 3。

の1/3乗に比例すると予想される)ことから、粒径の時間依存性が小さくなったものと考えられる。

(3) 硫酸生成量とSO₂の酸化速度

照射停止直後、エアロゾルをフィルターに捕集して硫酸量を分析した結果を表5.2に示した。

ICによるエアロゾルの分析結果では、エアロゾル中にNO₃⁻イオンは全く検出されなかった。これは従来の加湿系の実験結果と一致する。従来、スモッグチャンバー実験で均一気相から生成する硫酸エアロゾルについては、その体積濃度と硫酸濃度が比例関係にあると考えられてきたが²⁹⁾、最近、Luriaら^{4,22)}は実験的にこの関係が成立することを報告した。本研究においてもこれが正しいと仮定すると、エアロゾル捕集時のTDV値(TDV_f)と硫酸量の測定結果とを用いて、硫酸へ転換されたSO₂濃度([SO₂]_{eq})を、図5.6のTDVの経時変化から推定できる。[SO₂]_{eq}の経時変化と、図5.1のSO₂濃度([SO₂])の経時変化とから、硫酸生成速度からみたSO₂の酸化速度 $\left(\frac{d[\text{SO}_2]_{\text{eq}}}{[\text{SO}_2] \cdot dt}\right)$ が計算される。この経時変化を図5.8に示した。EAAは1回のサンプリングに要する吸引量が多いため、測定を間欠的に行っている。このために、1時間以前の酸化速度は測定できなかった。酸化速度は100分で最大値5.2% h⁻¹を示した後、3時間で2% h⁻¹に低下している。この値はLuriaら²²⁾が炭化水素を添加しないブルームの光照射実験で得た値(0.05~1.7% h⁻¹)よりもかなり大きく、また野外のブルーム中での観測値³⁰⁾(0.9~3.4% h⁻¹)よりも大きな値である。

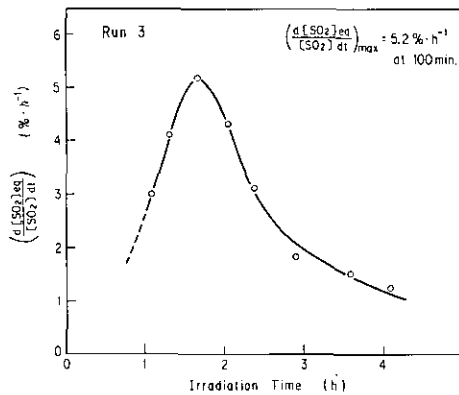


図 5.8 硫酸生成速度からみたSO₂酸化速度
($d[\text{SO}_2]_{\text{eq}} / [\text{SO}_2] dt$)の時間変化
表5.2, 実験3。

炭化水素-NO_x-SO₂系の光照射下でのSO₂の酸化過程においては、最近のいくつかの研究により従来いわれていた、HO₂、CH₃OO、CH₃C(O)OOなどの過酸化ラジカルは重要でなく³¹⁻³⁵⁾、OHラジカルのみが重要であることがわかってきた。



反応 (5.10) ~ (5.11) による硫酸生成の詳しい過程はわかっていないが、反応 (5.10) が律速であることが知られている³⁵⁾。反応 (5.10) は厳密には 3 分子反応であるが、大気圧下では 2 分子反応との遷移領域にあり、実効的な 2 分子反応速度定数が推定されている³⁶⁾。この速度定数と図 5.2 の [OH]、並びに図 5.1 の [SO₂] の値とから、

$$-\frac{d[\text{SO}_2]}{dt} = k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} [\text{OH}] [\text{SO}_2] \quad (5.12)$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{OH}} = k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} \int_0^t [\text{OH}] [\text{SO}_2] dt \quad (5.13)$$

$k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2}$ の値として Calvert ら³⁵⁾ の推奨値 $k_{\text{OH}}^{\text{SO}_2} = (1.1 \pm 0.3) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を用いると、反応 (5.10) による SO₂ の酸化速度は 100 分で最大値 2.2% h⁻¹ と計算される。また、式 (5.13) に従って [SO₂]_{OH} を求めたものを図 5.2 に示した。[SO₂]_{OH} は 1 時間から 2 時間の間は直線的に、これ以後はゆっくり増加して図 5.6 の TDV と類似の挙動を示している。しかし、エアロゾルの分析で得られた硫酸量 71.2 μg-SO₄²⁻ m⁻³ は、16.6 ppb の SO₂ ([SO₂]_{eq}) に相当し、OH から予想される SO₄²⁻ 量の 2 倍近い値となっている。表 5.4 に、O₃ が生成しなかった場合のデータを参考として示す。この値についてはさらに詳細な検討が必要であるが、硫酸生成量は式 (5.13) によって計算した値とよく一致する。本研究ではプロピレンを炭化水素として使用しているので、O₃ が生成している場合にはオゾン-オレフィン反応の寄与が考えられる。[SO₂]_{eq} のうち、OH 以外の活性種によりもたらされた SO₂ 濃度を [SO₂]_{res} とすると、

$$[\text{SO}_2]_{\text{res}} = [\text{SO}_2]_{\text{eq}} - [\text{SO}_2]_{\text{OH}} \quad (5.14)$$

が成立する。[SO₂]_{res} ppm をオゾン-オレフィン反応量 ppm に対してプロットしたのが図 5.9 である。O₃ と C₃H₆ との反応速度定数³⁷⁾ は、 $k_{16} = (1.30 \pm 0.01) \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ molec}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を使用した。これより、

$$[\text{SO}_2]_{\text{res}} = \left[(20.1 \pm 4.9) \cdot k_{\text{O}_3} \int_0^t [\text{O}_3] [\text{C}_3\text{H}_6] dt + (0.14 \pm 1.34) \right] \times 10^{-3} \quad (5.15)$$

(相関係数 0.97, 誤差幅は ±3σ に相当)

が導かれ、原点を通るよい直線関係があることがわかった。したがって、[SO₂]_{res} はオゾン-オレフィン反応の結果生成する Criegee 中間体 (I, II) によりもたらされることが示唆される。

オゾン-オレフィン反応は複雑な反応であるが、反応 (5.18) によって振動緩和された中間体 I, II の生成量は、プロピレン当たりそれぞれ 18%, 38% 程度と考えられている³⁸⁻⁴²⁾。

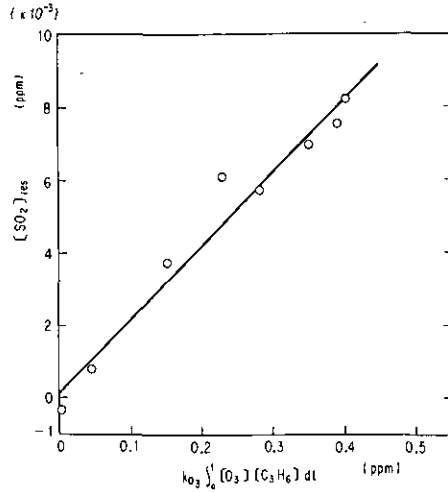
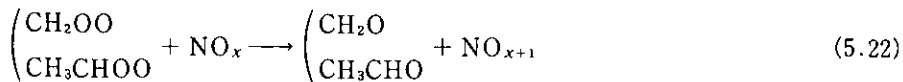
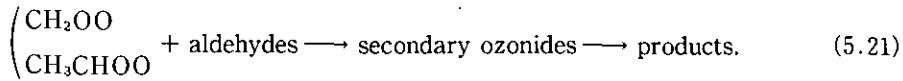
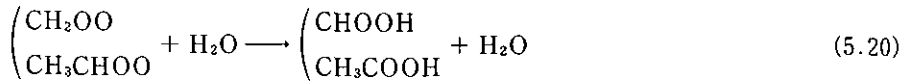
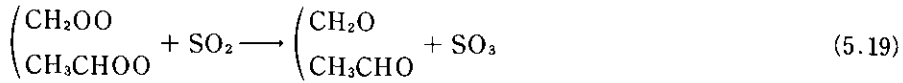
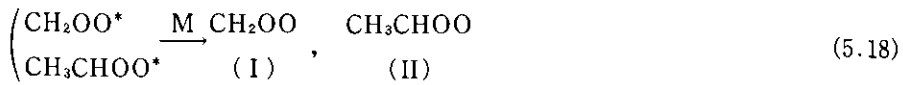
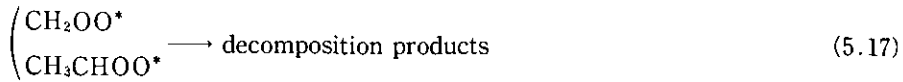
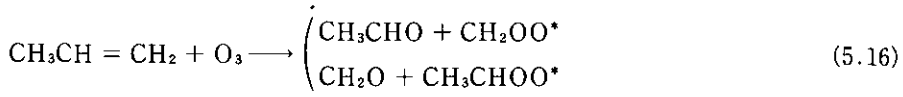


図 5.9 式 (5.13) (5.14) から求めた $[SO_2]_{res}$ とオゾン-オレフィン反応量との関係



中間体 I, II による SO_2 の酸化は速い過程であり, 乾燥空気を用いた場合でも硫酸が生成してエアロゾル化していることが知られている^{38,40)}。しかし, 中間体 I, II は (5.20) ~ (5.22) に示し

たような反応によって消失し、特に実大気中では、反応 (5.20) が顕著に起こるために大気中の重要度は低いものと考えられていた³⁵⁾。厳密には、反応の進行に伴って反応 (5.21) ~ (5.22) の寄与が変わってくるので、図 5.9 のような取り扱い、これらの反応の寄与を無視しうる高濃度の SO₂ を含む実験について行われるべきである。

(4) 水分効果

大気中の水の濃度を考慮すると反応 (5.23) は非常に速い反応であり⁴³⁾、生成した SO₃ は直ちに硫酸分子になるものと思われる。硫酸生成量に及ぼす水分の効果は反応 (5.19) と (5.20) の競争によりもたらされるものと考えられる。一方、生成エアロゾルの粒径分布に対する水分の影響は、反応 (5.23) に続くエアロゾル生成のプロセスで現れるのであろう。表 5.2 及び表 5.3 に、水分の影響を調べた結果を示す。粒子数濃度の最大値 ($[CN]_{max}$) は、相対湿度 (RH) が小さいとき RH の増加に伴い大きくなったが、図 5.10 に示したように RH ~ 30% で極大となり、それよりも大きい RH に対して $[CN]_{max}$ は逆に減少した。 $[O_3]_{max}$ に到達する時間は RH による顕著な差が認められないが $[CN]_{max}$ に達するまでの時間は乾燥系の場合に比べて著しく短くなっている。図 5.11 に示したように、粒子の生成速度は RH に対し 1 次に近い依存性を示すことがわかった。 $[CN]_{max}$ は O₃ の生成前に出現していることから、初期の粒子生成過程は OH と SO₂ との反応で生成した硫酸分子により起こるものと考えられる。ここで図 5.3 に戻り、粒子生成の誘導期を 10 分と仮定する。粒子生成はまだほとんど起こっていないので、生成した硫酸分子は気相に蒸気として存在するものと考えられる。この時の硫酸の蒸気圧を $[SO_2]_{OH}$ から求めると 10⁻² ppb のオーダーである。最近の測定データ^{44,45)} によると硫酸の蒸気圧は従来の値より約 1 けた低いことが報告されているので、これを考慮して、笠原⁶⁾ の粒子生成速度曲線から粒子生成速度を求めると

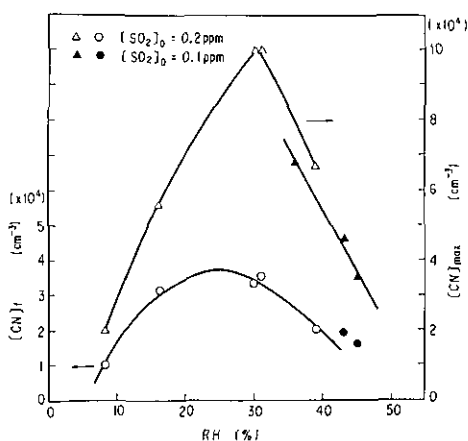


図 5.10 凝縮核個数濃度の極大値 $[CN]_{max}$ 及び最終値 $[CN]_f$ と相対湿度との関係

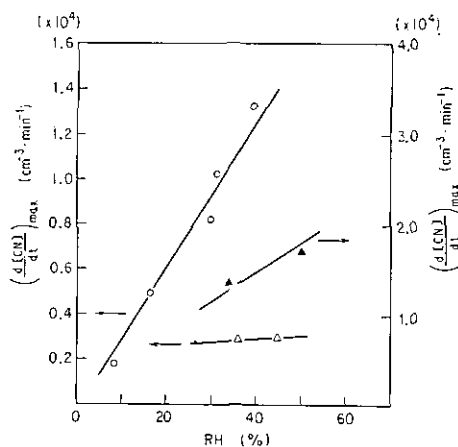


図 5.11 凝縮核個数濃度増加速度の極大値 $(d[CN]/dt)_{max}$ と相対湿度との関係

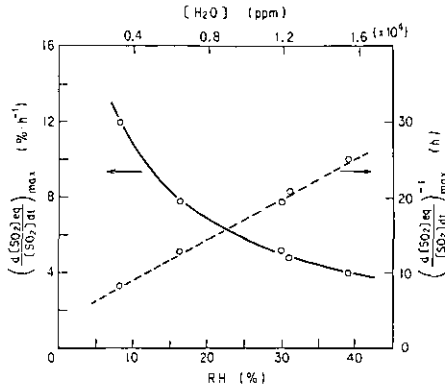


図 5.12 硫酸生成速度からみた SO₂ 酸化速度の極大値 $(d[SO_2]_{eq} / [SO_2] dt)_{max}$ 及びその逆数と相対湿度との関係

$1 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$ 程度となり、ここで実測された [CN] の増加速度とオーダー的に一致する。しかし、RH 50%以上で $[CN]_{max}$ が減少する原因は不明であり検討を要する。

硫酸生成量からみた SO₂ の酸化速度は図 5.12 に示したように水の濃度に伴って減少する。また、硫酸生成量も表 5.2 からわかるように RH が高いほど少ない。一方 $[SO_2]_{OH}$ は表 5.3 からかなり一定で、消費された C₃H₆ ($\Delta[C_3H_6]$) 当たりでも、図 5.13(a) に示したように RH によらずほぼ同一の挙動を示した。しかし、式 (5.13) からわかるように、反応の進行にともなって $[SO_2]$ が減少するので、 $[SO_2]_{OH}$ は $[SO_2]$ に依存する。式 (5.12) を変形して、

$$-\int_0^t \frac{d[SO_2]}{[SO_2]} = k_{OH}^{SO_2} \int_0^t [OH] dt \quad (5.24)$$

右辺の値を $\Delta[C_3H_6]$ に対しプロットすると図 5.13(b) のように $[SO_2]$ に依存しないほぼ直線の関係が得られる。 $\Delta[C_3H_6] > 0.8 \text{ ppm}$ 以上における増加は、C₃H₆ の反応生成物の寄与によるものと思われる。酒巻ら⁴⁶⁾ は、オレフィン炭化水素の OH 生成能を評価し、 $[HC] / [NO_x]$ 比が大きい (5 以上) ところでは見かけ OH 生成能が小さくなることを報告している。したがって、

表 5.3 実験結果の解析^{a)}

実験 No	$(\frac{d[SO_2]_{eq}}{[SO_2] \cdot dt})_{max}$		$(\frac{d[SO_2]_{eq}}{[SO_2] \cdot dt})_{max}^{OH}$	$(\frac{d[SO_2]_{eq}}{[SO_2] \cdot dt})_{max}^{res}$	$\frac{[SO_2]_{res}}{k_{O_3} \int_0^t [O_3][C_3H_6] dt}$	最終値	
	time (min)	(%h ⁻¹)				(%h ⁻¹)	$[SO_2]_{OH}$ (ppb)
1	90	12	2.3	9.7	—	7.6	20.2
2	90	7.9	2.3	5.6	4.0×10^{-2}	6.5	19.4
3	100	5.2	2.2	3.0	2.0×10^{-2}	8.0	8.6
4	90	4.8	2.2	2.6	1.9×10^{-2}	7.2	9.0
5	110	4.0	1.9	2.1	1.6×10^{-2}	7.4	6.6
6	100	2.5	2.3	0.2	0.25×10^{-2}	—	—
7	70	9.1	1.6	7.5	0.96×10^{-2}	—	—

a) 実験 No. は表 5.2 に対応。

表 5.4 オゾンが生成しなかった場合の結果^{a)} $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$

実験 No.	初期条件				硫酸陰イオン ^{b)}		[SO ₂] _{res} (ppb)	[CN] _{max}		$(\frac{d[CN]}{dt})_{max}$ (cm ⁻³ min ⁻¹)
	[C ₃ H ₆] ₀ (ppm)	[NO] ₀ (ppm)	[SO ₂] ₀ (ppm)	RH (%)	[SO ₄ ²⁻] _{obs} (μgm ⁻³)	[SO ₄ ²⁻] _{eq} (ppb)		time (min)	conc. (cm ⁻³)	
1	0.98	0.18	0.19	52	3.17	0.74	0.78	—	—	—
2	0.98	0.37	0.92	34	16.5	3.9	4.0	18	12.9 × 10 ⁴	1.35 × 10 ⁴
3	0.97	0.36	0.20	50	—	—	—	24	11.6 × 10 ⁴	1.20 × 10 ⁴
4	0.97	0.36	0.96	50	—	—	—	18	15.2 × 10 ⁴	1.70 × 10 ⁴
5	1.0	0.2	0.1	36	—	—	—	33 ± 5	6.80 × 10 ⁴	0.40 × 10 ⁴

- a) 照射時間：1～1.7 時間。
- b,c) 表 5.2 の脚注を見よ。
- d) 式 (5.13) を用いて推定した SO₂ の消費量。

[C₃H₆]/[NO_x] 比が小さく、O₃ が生成しない領域で今後硫酸生成量を検討することが必要であると思われる。

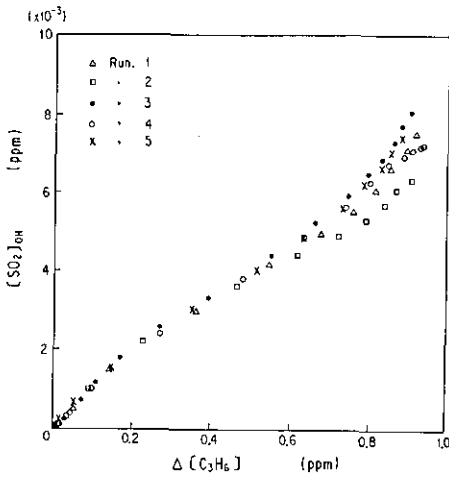


図 5.13(a) 式 (5.13) より求めた [SO₂]_{OH} と C₃H₆ 減少量との関係

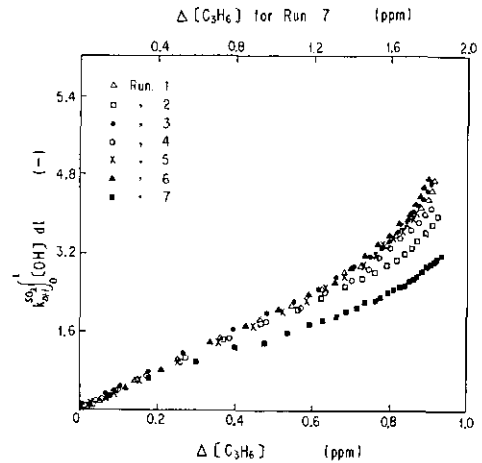


図 5.13(b) 式 (5.24) より求めた積分 $k_{OH}^{SO_2} \int_0^t [OH] dt$ と C₃H₆ 減少量との関係

図 5.9 と同様なプロットを行い、得られた傾きの値 ($[SO_2]_{res} / (k_{O_3} \int_0^t [O_3][C_3H_6] dt)$) を表 5.3 に示した。RH が高くなると、この値は図 5.12 の $(d[SO_2]_{eq} / [SO_2] dt)_{max}$ の値に対応して減少した。[SO₂]_{res} はオゾン-オレフィン反応で生成する硫酸量に対応するので、反応 (5.20) の寄与の増加により上記の傾きが小さくなったものと思われる。RH=40%では、反応したプロピレン当たり 1.5%が SO₂ を酸化して硫酸を生成していることになる。生成エアロゾルの酸度を表す R (表 5.2) は湿度が高いほど低く、系内の水蒸気圧との平衡によって酸度が低下していることがわかる。

これを図 5.14 に示した。RH=30%における R の値は $0.38 \text{ g-SO}_4^{2-} \text{ cm}^{-3}$ である。これをモル濃度に換算すると⁴⁷⁾ $3.9 \text{ mol-SO}_4^{2-} \text{ l}^{-1}$ となり、モル比で $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} \approx 1 : 12$ となる。同図の上側の実線は 30°C において、気相の水 (RH) と平衡にある硫酸水溶液の硫酸密度である⁴⁷⁾。実験の初期水蒸気圧 9 mmHg と平衡な硫酸水溶液の硫酸密度は $0.75 \text{ g-SO}_4^{2-} \text{ cm}^{-3}$ であるが、図 5.14 の実験値は 0.38 で相平衡値の半分程度となっている。硫酸水溶液を噴霧して発生させた硫酸エアロゾルの場合、エアロゾル粒子が気相の水蒸気と非常に速く平衡し、さらに $0.05 \mu\text{m}$ 以上の粒径域では Kelvin 効果が認められていない⁴⁸⁾ ので、ここで得られたデータは相対的な酸度を表しているものと考えらるべきである。測定されたデータと相平衡データとのこのようなずれの原因は、EAA で得られた TDV 値の絶対量に対する校正が行われていないためと考えられ、今後、検討を要する。

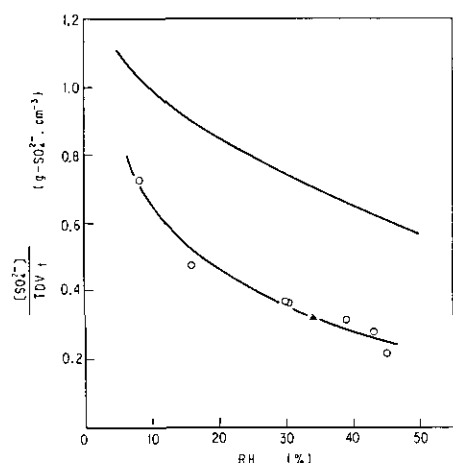


図 5.14 エアロゾル単位体積当たりの硫酸濃度と相対湿度との関係

上の実線は気相の水蒸気と平衡状態にある硫酸水溶液の硫酸密度 (Bray のデータ⁴⁷⁾より計算。)

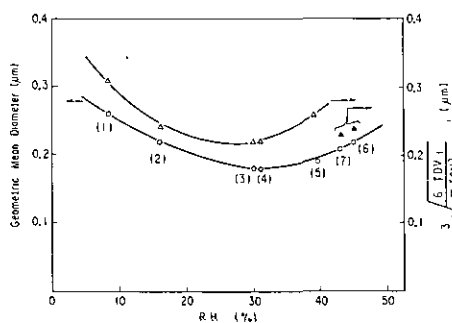


図 5.15 幾何平均径及び体積基準平均径と相対湿度との関係

図中の番号は表 5.2 の実験 No. に対応。

次に、生成したエアロゾルの粒子径に対する RH の影響を図 5.15 に示した。図 5.7 に示したように EAA で求めた幾何平均径が反応後半で一定値に漸近するので、左の縦軸はこの値を用いた。また右の縦軸は、フィルター捕集時におけるエアロゾル体積 (TDV_l) と $[\text{CN}]_l$ の値 ($[\text{CN}]_l$) とから体積平均径に相当する値を求めたものである。両者の RH に対する依存性はよく一致している。通常、幾何平均径 < 体積平均径となることが知られている。図中の番号は、表 5.2 の Run No. と対応する。相対湿度 30% 付近で生成粒子径が最小となった。このような実験事実は今まで報告されていない。厳密には、生成硫酸量が一定の時の粒子径に対する考察も必要と思われるが、

定性的には次のように理解できる。前述のように、核生成は O_3 の生成前に終了しているの、生成粒子数は初期段階の $[CN]_{max}$ で決まり、 $[CN]_{max}$ が大きい場合には図 5.10 に示したように反応後半でも $[CN]$ は大きい。オゾン-オレフィン反応は $[CN]_{max}$ を過ぎてから進行するので、これによって生成する硫酸は新粒子生成にはほとんど寄与せず、既存粒子上へ凝縮する。凝縮過程では気相の水分濃度と平衡するように水分を取り込んで粒径の成長が起こる。低湿度側では、高湿度側と比較して硫酸生成量が大きいので粒径が大きくなる。高湿度側では硫酸生成量は減少するが、気相の水分濃度が高いので TDV 値は減少せず、生成粒子数が少ないために粒径は大きくなるものと思われる。

引用文献

- 1) Roberts, P. T. and S. K. Friedlander (1976): Environ. Sci. Technol., **10** (6), 573.
- 2) Miller, D. F. (1978): Atmos. Environ., **12**, 273-280.
- 3) Davis, D. D., W. Heaps, D. Philent and T. McGee (1979): Atmos. Environ., **13**, 1197.
- 4) Luria, M., K. J. Olszyna and J. F. Meagher (1983): J. Air Pollut. Contr. Assoc., **33** (5), 483.
- 5) McMurry, P. H. and J. C. Wilson (1982): Atmos. Environ., **16** (1), 121-134.
- 6) Kasahara, M. (1975): "Aerosol Particle Formation from Photochemical Oxidation of Sulfur Dioxide Vapor", Doctor Thesis, Institute of Atomic Energy, Kyoto Univ.
- 7) Kasahara, M. and K. Takahashi (1976): Atmos. Environ., **10**, 475.
- 8) Cox, R. A. and S. A. Penkett (1971): Nature, **230**, 321.
- 9) Cox, R. A. and S. A. Penkett (1972): J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., **68**, 1735-1753.
- 10) Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1983): Environ. Sci. Technol., **17** (9), 428A-443A.
- 11) Twomey, S. (1975): J. Comp. Phys., **18**, 188.
- 12) 東野 達・高橋幹二 (1980): 粉体工学会誌, **17** (10), 565-578.
- 13) 秋元 肇・酒巻史郎・井上 元・奥田典夫 (1979): 国立公害研究所研究報告, 第9号, 61-73.
- 14) Kaiser, E. W. and C. H. Wu (1977): J. Phys. Chem., **81**, 1701-1706.
- 15) 鷲田伸明・秋元 肇 (1983): 「無機光化学」化学総説, No. **39**, 14-38 日本化学編.
- 16) Morris, E. D., Jr. and H. Niki (1973): J. Phys. Chem., **77**, 1929-1932.
- 17) Atkinson, R., A. C. Lloyd and L. Wings (1982): Atmos. Environ., **16**, 1341-55.
- 18) Spicer, C. W., G. M. Sverdrup and M. R. Kuhlman (1981): Atmos. Environ., **15** (10/11), 2353-2365.
- 19) 酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫 (1979): 国立公害研究所研究報告, 第9号, 61-73.
- 20) 酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫 (1981): 第22回大気汚染学会講演要旨集, 453.
- 21) Kocmond, W. C., J. Y. Yang, D. B. Kittelson, K. T. Whitby and K. L. Demerjian (1977): Adv. Environ. Sci. Technol., **8** (part 2), John-Wily & Sons, Inc., 101-134.
- 22) Luria, M., L. Stockburger, K. J. Olszyna and J. F. Meagher (1982): Atmos. Environ., **16** (4), 697-708.
- 23) Fucks, N. A. (1964): "Mechanics of Aerosols", Pergamon Press, New York, 294.
- 24) McMurry, P. H. and S. K. Friedlander (1979): Atmos. Environ., **13**, 1635-1651.
- 25) McMurry, P. H. (1980): J. Colloid Interface Sci., **78** (2), 513-527.
- 26) Husar, R. B. and K. T. Whitby (1973): Environ. Sci. Technol., **7**, 241-247.
- 27) Friedlander, S. K. (1978): Atmos. Environ., **12**, 187-195.
- 28) 笠原三紀夫・高橋幹二 (1978): 公害と対策, **14** (12), 1333-1348.

- 29) McMurry, P. H. and S. K. Friedlander (1978): *J. Colloid Interface Sci.* **64**(2), 248-257.
- 30) 例えば McMurry, P. H., D. J. Rader and J. L. Stith (1981): *Atmos. Environ.*, **15** (10/11), 2315-2327.
- 31) Sanhueza, E., R. Simonatis and J. Heicklen (1979): *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 907.
- 32) Graham, R. A., A. M. Winer, R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr. (1979): *J. Phys. Chem.*, **83** (12), 1563.
- 33) Kan, C. S., J. G. Calvert and J. H. Shaw (1981): *J. Phys. Chem.*, **85** (9), 1126.
- 34) Burrows, J. P., D. I. Cliff, G. W. Harris, B. A. Thrush and J. P. T. Wilkinson (1979): *Proc. Roy. Soc., London*, **A368**, 463-41.
- 35) Calvert, J. G., J. W. Bottenheim and O. P. Strausz (1978): *Atmos. Environ.*, **12**, 197-226.
- 36) 総説として, Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1984): "SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms; Atmospheric Considerations." vol. 3 in "Acid Precipitation" Ed. by J. G. Calvert, Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan.
- 37) Japar, S. M., C. H. Wu. and H. Niki (1974): *J. Phys. Chem.*, **78** (23), 2318-2320.
- 38) Su, Fu, J. G. Calvert and J. H. Shaw (1980): *ibid* **84** (3), 239-246.
- 39) Kan, C. S., Fu, Su, J. G. Calvert and J. H. Shaw (1981): *ibid* **85** (16), 2359-2363.
- 40) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1981): *ibid* **85** (8), 1024-1027.
- 41) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1983): *Environ. Sci. Technol.*, **17** (7), 312A-322A.
- 42) Martinez, R. I., J. T. Herron and R. E. Huie (1981): *J. Am. Chem. Soc.*, **103** (13), 3807-3820.
- 43) McGraw, R. (1982): *J. Phys. Chem.*, **86** (14), 2750-2752.
- 44) Chu, Kwo-Sun and R. Morrison (1980): "The Vapor Pressures and Latent Heat of Aqueous Sulfuric Acid at Phase Equilibrium", in "Environmental and Climatic Impact of Coal Utilization", Ed. by J. J. Singh and A. Deepak, Academic Press, New York, 293-306.
- 45) Ayers, G. P., R. W. Gillett and J. L. Gras (1980): *Geophys. Res. Lett.*, **7** (6), 433-436.
- 46) Sakamaki, F., H. Akimoto and M. Okuda (1980): *Environ. Sci. Technol.*, **15** (6), 665-671.
- 47) Bray, W. H. (1970): *J. Materials*, **5**, 233-248.
- 48) Liu, B. Y. H., D. Y. H. Pui, K. T. Whitby, D. B. Kittelson, Y. Kousaka and R. L. McKenzie (1978): *Atmos. Environ.* **12**, 99-104.

6. オレフィン-NO_x-SO₂系から生成する光化学 エアロゾルの組成

6.1 序

光化学スモッグ発生時には、2次生成の粒子が顕著に増加することが知られており、2次粒子生成においては特にSO₂ (SO₂からの光化学反応生成物)が重要な役割を果たしていると考えられている。しかし、スモッグ中の光化学反応は非常に複雑であり、その反応生成物であるエアロゾルの組成は十分解明されていない。SO₂から生成した粒子に含まれる硫黄成分には、酸化を受けていないものと、酸化されたものがある。前者としてはSO₂が水に溶解して遷移金属と錯体化したものや、組成が明らかでない有機性の化合物が報告されている¹⁾。後者としては、硫酸(H₂SO₄)、硫酸水素アンモニウム(NH₄HSO₄)、硫酸アンモニウム((NH₄)₂SO₄)がよく知られており、石油燃焼炉のプルームに見いだされた微量成分のジメチル硫酸やモノメチル硫酸も知られている¹⁾。大気中では、ジメチルスルフィド(CH₃SCH₃)や、メチルメルカプタン(CH₃SH)などの還元態硫黄化合物から生成するメタンスルホン酸(CH₃SO₂OH)の存在も知られているが¹⁾、H₂SO₄、NH₄HSO₄、(NH₄)₂SO₄が主要成分であり含硫黄エアロゾルの大部分が水溶性のサルフェートであることが報告されている²⁾。

一方、大気中のSO₂からのエアロゾル生成をシミュレートするための室内実験で、組成分析が行われた例は極めて少ない。オゾン-オレフィン反応下での硫酸生成^{3,4)}や、不揮発性の高分子量物質の生成⁵⁾、乾燥空気中での硫酸水素ニトロソニウム(NOHSO₄)の同定⁶⁾が報告されているのみであり、汚染大気を想定したスモッグチャンバー実験で得られたエアロゾルに関しては報告が見当たらない。

一般に、組成分析は個々の成分に注目して分離(精製)した後、同定・定量する方法が行われるが、スモッグチャンバー実験で生成するエアロゾルは収量が少ないことや組成が複雑なために分離したうえでの定量は難しい。本研究ではまずその手はじめとして、元素分析的な組成分析を行った。含硫黄成分については、II.4で述べたのでここでは主として窒素含有量と炭素含有量について調べた結果を述べる。

6.2 実験

浮遊状態のエアロゾルのみを捕集するために、国立公害研究所の4 m³のエアロゾルチャンバーを使用してフィルターに捕集後分析を行った。窒素含有量の定量は、フロロポアフィルター(住友電工FP-03, 47 mmφ, ポア径0.3 μm)に捕集したエアロゾルをイオンクロマトグラフ(IC)用アニオン溶離液5 mlに溶出させて、Dohrman DN-10全窒素分析計で行った。また、別にIC

による硝酸イオン、硫酸イオンの定量も行った。炭素含有量の定量は、500°Cで熱処理した石英繊維フィルター (Pallflex 2500 QAST, 17 mmφ) に捕集後、埼玉大学工学部八巻研究室の協力を得て、全炭素分析計 (TCA)⁷⁾により行われた。捕集時にフィルターを直列二段に接続し、後段のフィルターに検出される炭素分をガス状生成物のフィルターへの吸着と見なして、これを前段の値から差し引き、その差を粒子状物質によるものとした。また、生成エアロゾル中に占める炭素量、窒素量の割合を知るため、捕集したフィルター上の硫酸イオンの定量も行った。静電式粒径分析器 (EAA) を用いて捕集時のエアロゾルの全体積値 (TDV) も測定した。

6.3 結果

分析に必要なエアロゾルの収量を多くするため高濃度域で実験を行った。実験条件を表 6.1 に示した。オレフィンの違いによる影響を調べるために C₂~C₄ のオレフィンを用いた。また、実験は乾燥空気系 ([H₂O] < 1 ppm) と加湿空気系 (11%RH) で行い、照射光強度 (k₁) は一定値 0.27 min⁻¹ で行った。反応を速くするために NO_x として NO₂ を使用した。Run 1, 2 は窒素分析のために行われ、Run 3~9 は炭素分析のために行われた。表には参考のためエアロゾルの捕集を行った時間を照射開始からの経過時間として示し、このときのオレフィンの平均の消失量も示した。図 6.1 に Run 1, 2 で分析したイオンクロマトグラフ (IC) のクロマトグラムを示した。(a) は Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ を含む標準溶液であり、(b)(c) はそれぞれ Run 1, Run 2 で得られたエアロゾルのクロマトグラムである。(b) には、保持時間 1.68, 2.54, 3.33 分に未知のピークがあり、5.99 分には微量の NO₃⁻ のピークが認められる。一方、(c) には NO₃⁻ のピークは全く認められない。したがって加湿系ではエアロゾル中には硝酸イオンは含まれないことがわかる。このことは従来からいわれている結果と一致し、硝酸の蒸気圧が高いことから妥当である。

表 6.1 実験の初期条件及びエアロゾルサンプリング時間^{a)}

実験 No.	用いた オレフィン	初 期 条 件				エアロゾル サンプリング時間 (min)	サンプリング時間内の オレフィン平均反応率 (%)
		[Olefin] ₀ (ppm)	[NO ₂] ₀ (ppm)	[SO ₂] ₀ (ppm)	RH (%)		
1	C ₃ H ₆	10.0	3.0	2.0	- ^{b)}	20~100	75
2	C ₃ H ₆	9.94	2.73	2.00	11	95~220	78
3	C ₂ H ₄	9.54	2.90	1.93	- ^{b)}	105~200	53
4	C ₃ H ₆	10.0	2.82	1.93	- ^{b)}	35~105	76
5	1-C ₄ H ₈	10.6	2.90	1.96	- ^{b)}	40~110	78
6	cis-C ₄ H ₈	8.94	2.87	1.92	- ^{b)}	40~205	99
7	C ₃ H ₆	10.0	2.67	1.97	11	25~105	65
8	1-C ₄ H ₈	10.3	2.74	1.96	11	45~120	71
9	cis-C ₄ H ₈	8.72	2.60	1.94	11	40~120	99

a) 照射光強度 k₁ = 0.27 min⁻¹。

b) [H₂O] < 1 ppm。

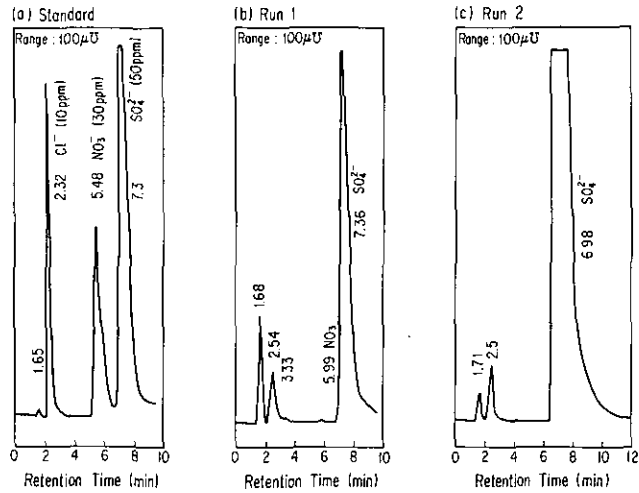
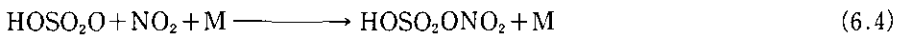
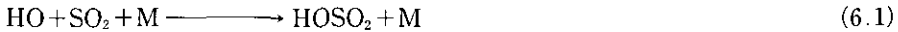
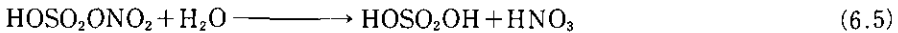


図 6.1 表 6.1, 実験 1 及び 2 においてフルオロポアフィルターに捕集されたエアロゾルのイオンクロマトグラム
(a) 標準試料, (b) 実験 1, (c) 実験 2。

II.3 で述べたように, SO_2 を酸化する反応として乾燥空気中では主要ではないが, OH と SO_2 との反応からニトロシル硫酸 ($\text{HOSO}_2\text{ONO}_2$) の生成の可能性が指摘されている⁹⁾:



これがフィルター上に捕集されて加水分解し, IC によって NO_3^- が検出された可能性もある。



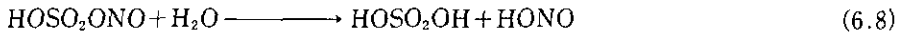
しかし, $\text{HOSO}_2\text{ONO}_2$ は非常に強い吸湿性を持ち, 微量の水分によって反応 (6.5) が進行するといわれている。本研究では, フィルター捕集後に室内空気と接触しているので, このとき反応 (6.5) によってただちに硝酸が揮散しフィルター上には硫酸しか残っていなかった可能性が高い。また, フィルター捕集後, 室内空気に接触させずにただちに濃アンモニア水の蒸気に接触させて IC 分析を行ってみた。もし, フィルター上に $\text{HOSO}_2\text{ONO}_2$ が存在すれば, 反応 (6.5) で生成する HNO_3 は過剰の NH_3 との反応により, 硝酸アンモニウムとして残存するものと予想される。



分析結果では NO_3^- のピークは有意に増大しなかった。さらに、反応 (6.4) と同様に、



硫酸水素ニトロソニウムの生成の可能性も指摘されている⁹⁾が、



HOSO_2ONO と水との反応で生成する NO_2^- イオンは検出されなかった。なお、 NO_2^- イオンは水溶液中ではかなり安定であり、 $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ への酸化は容易には起こらない。したがって、乾燥空気を用いた場合、エアロゾルから検出される NO_3^- のピークは、フィルターやエアロゾルに吸着した硝酸、あるいはエアロゾル中の硝酸エステル等からの加水分解生成物である可能性が強い。

II.4 で述べたように含硫黄化合物としては、 SO_4^{2-} 以外には検出されないことから 1.68~3.33 分のピークは有機酸 (含窒素化合物を含む) によるものと思われる。 C_3 のオレフィンを用いているのでギ酸、酢酸、プロピオン酸の生成も予想される。ギ酸、プロピオン酸は、この分析条件ではピークが分離されずに 2.5 分付近に検出される。そこで、これらの酸のピークを分離できる条件で IC による定量を行った。その結果、プロピオン酸は検出されないこと、ギ酸、酢酸は痕跡量 ($1 \mu\text{g m}^{-3}$ 以下) であることがわかった。また、IC に対するギ酸、酢酸の感度を考慮すると、2.5 分のピークはこれらの酸では説明できないほど大きい。ギ酸、酢酸が痕跡量しか検出されないことはそれらの蒸気圧の点から妥当である⁹⁾が、これらの酸の存在は気体状の酸がエアロゾルやフィルターに吸着したためとも考えられる。

表 6.2 に全窒素分析を行った結果を示した。加湿条件下で生成したエアロゾルには窒素を含むエアロゾル成分がないものと見なせる。乾燥空气中で得られたエアロゾルには、窒素成分が認められるが、 SO_4^{2-} 量に比べると微量であることがわかる。

表 6.3 に全炭素分析計 (TCA) を用いて分析を行った結果を示した。TCA は、環境中の含炭素エアロゾルのキャラクタリゼーションに使用されており、含まれている炭素分の種類によって揮

表 6.2 光化学エアロゾルの窒素分析結果^{a)}

実験 ^{b)} NO.	IC 分 析		全 窒 素 分 析 ^{c)}		
	$[\text{NO}_3^-]$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$[\text{SO}_4^{2-}]$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	窒素濃度 ($\mu\text{g-N m}^{-3}$)	当量 NO_3^- 濃度 ($\mu\text{g-NO}_3^- \text{ m}^{-3}$)	当量 NO_2 濃度 (ppb)
1	1.69	360	4.7	20.8	7.5
2	0	1560	0	0	0

a) エアロゾルをフルオロポアフィルター (住友電工, FP-03) に捕集, 振とう機を用いて IC 溶解液 5 ml で抽出して分析。

b) 実験 No. は表 6.1 に対応。

c) Dohrman DN-10 全窒素分析器を使用。

表 6.3 光化学エアロゾルの炭素分析結果^{a)}

実験 ^{b)} No.	炭 素 分 析 ^{c)}		当量オレフィン濃度		硫酸陰イオン ^{d)} ($\mu\text{g-SO}_4^{2-}\text{m}^{-3}$)	TDV ^{e)} ($\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}$)	[Carbon] ((Total Carbon)÷[SO ₄ ²⁻])	
	Organic ^{f)} ($\mu\text{g-Cm}^{-3}$)	Elemental ^{g)} ($\mu\text{g-Cm}^{-3}$)	Organic (ppb)	Elemental (ppb)			Organic (%)	Elemental (%)
3	32.9	15.7	30.7	14.7	107	>125	21	10
4	75.6	68.5	47.1	42.7	>70.0	>420	<35	<32
5	171	256	79.9	120	>219	>1280	<27	<40
6	130	85.3	60.7	39.9	1340	>1100	8.4	5.5
7	2.8	8.2	1.7	5.1	>1580	-	<0.1	<0.3
8	18.2	51.6	8.5	24.1	>1800	>1570	<0.5	<1.3
9	55.1	48.9	25.7	22.9	>1850	>2300	<1.3	<1.2
-	(0.3) ^{h)}	(2.8) ^{h)}						
-	(0.4) ^{h)}	(2.3) ^{h)}						

- a) バックグラウンドの炭素を減らすため石英フィルター (Pallflex 2500QAST) を 500°C 以上に加熱したものを用いてエアロゾルを捕集。サンプリング体積 300~600 l
- b) 実験 No. は表 6.1 に対応
- c) Thermal Carbon Analyzer (TCA) を使用, フィルターに吸着されたガス状物質の量を補正して求めた値。
- d) TCA を用いて 400°C 以下で検出された炭素量。
- e) TCA を用いて 400°C から 800°C の間で検出された炭素量。
- f) イオンクロマトグラフィーで分析。
- g) フィルター捕集したエアロゾルの全体積濃度 (EAA で測定) の平均値。
- h) フィルター 1 枚あたりのバックグラウンド炭素量。μg-C。

発する温度が異なることを利用して、揮発した成分を燃焼させた後に炭素分を CO₂ として検出する装置である⁷⁾。一般に、400°C 以下で揮発し検出される成分を有機性 (Organic) 炭素、400~800°C で検出される成分を元素性 (Elemental) 炭素と称し、前者は 2 次生成の有機エアロゾルと見なしうる成分、後者は燃焼やディーゼル排ガス等の 1 次排出の炭素性エアロゾルと見なしうる成分であるとされている¹⁰⁾。表には参考のために、フィルターのバックグラウンド値も示した。直列に二段に連結したフィルターの後段で検出された炭素分をガス状生成物の吸着量と見なして、前段フィルターの分析値から差し引いた値をエアロゾルの炭素分析値とした。表中の Run 4, 5, 7, 8, 9 の硫酸濃度には下限値が表示されている。これは以下の理由による。

炭素分析のために最初にエアロゾルを捕集するとチャンバー内圧が低下するので、窒素を導入してチャンバー内圧を 800 Torr まで昇圧した。ここでかくはんを行って濃度を均一にするとエアロゾルが沈着するので、かくはんを行わずにチャンバー内の濃度が不均一のまま捕集を行った。したがって単純に希釈率から濃度を計算できないので、下限値のみが得られる。EAA 測定の結果も同じ理由で下限値が与えられている。表から、エアロゾル中には多量の有機物が存在し、Run 5 の 1-ブテンでは消費された炭化水素の約 2.5% の炭素分がエアロゾル中に存在することがわかった。その濃度は C₂ < C₃ < C₄ の順になり、乾燥空気系での生成量が多くなっている。特に、400°C

以上の高温で揮発する炭素は、高分子化した不揮発性の生成物による⁵⁾ものと考えられる。しかし、SO₂を含まない系では、炭化水素からの含炭素エアロゾルへの転換率は、用いた炭化水素濃度に依存する¹¹⁾ことが知られているので、この結果をただちに大気に適用することはできないと考えられ、今後 SO₂ 濃度の影響及び炭化水素濃度依存性を検討する必要があるものと思われる。

謝 辞

本研究を行うに当たり多くの方々のご協力を頂いた。全窒素分析計を使用させて下さった工業技術院公害資源研究所・公害二部二課・肥沼先生、熱処理したフィルターの提供と TCA 分析を行っていただいた埼玉大工学部八巻研究室の坂本先生、また、IC による弱酸の分析(Dionex 2010 i, ICE カラム使用)をさせていただいた安部商事^株にそれぞれ感謝致します。

引 用 文 献

- 1) Eatough, D. J. and L. D. Hansen (1983): *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **12**, Ed. S. E. Schwartz, John Wiley & Sons., New York, chapter 5. 221-268.
- 2) Canelli, E. and L. Husain (1982): *Atmos. Environ.*, **16** (5), 945-949.
- 3) Su, Fu, J. G. Calvert and J. H. Shaw (1980): *J. Phys. Chem.*, **84** (3), 239-246.
- 4) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1983): *Environ. Sci. Technol.*, **17** (7), 312A-322A.
- 5) Schulten, H. R. and U. Schurath (1975): *J. Phys. Chem.*, **79** (1), 51-57.
- 6) Schroeder, W. H. and P. Urone (1978): *Environ. Sci. Technol.*, **12** (5), 545-550.
- 7) 坂本和彦・原 誠志・大塚壮一・岩本一星・八巻直臣・紀本岳志 (1982): 第 23 回大気汚染学会講演要旨集 (宮崎), 571.
- 8) Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1984): "SO₂, NO and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations." vol. 3 in "Acid Precipitation" Ed. by J. G. Calvert, Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, Michigan.
- 9) 中島泰知・宗森信訳 (1981): 環境汚染物質の生体への影響, 13 巻 光化学オキシダント (上), 東京化学同人, 第 3 章.
- 10) Cadle, S. H. and P. J. Groblicki (1982): "An Evaluation of Methods for the Determination of Organic and Elemental Carbon in Particulate Samples", in "Particulate Carbon", Ed. G. T. Wolff and R. L. Klimisch, Plenum Press, New York, 89-110.
- 11) Duce, R. A., V. A. Mohnen, P. R. Zimmerman, D. Grosjean, W. Cautreels, R. Chatfield, R. Jaenicke, J. A. Ogren, E. D. Pellizzari and G. T. Wallace (1983): *Rev. Geophys. Space Phys.*, **21** (4), 921-952.

7. 遊離基 OH と SO₂ の反応に対する 速度定数の再測定

7.1 序

遊離基 OH が SO₂ に付加する反応



は大気中における SO₂ の主要な気相消失経路であると考えられている。SO₂ の酸化過程を考える上で反応(1)は重要であるので今までに多くの実験的研究がなされており、それらに関する総説が最近 Calvert と Stockwell によって発表された¹⁾。

反応(1)は低圧では3次反応であるが、対流圏に相当する程度の圧力では3次反応から2次反応への遷移領域にある。大気圧付近で求めた実効的な2次反応速度定数 k_1 は第三体 M の圧力と種類に依存し、このことが k_1 を決める実験を複雑にしている。

低圧条件下では、せん光分解-共鳴けい光法によって k_1 の絶対値を決めることができる²⁻⁶⁾。環境問題の立場からは、対流圏の圧力の下で k_1 を決めることが最も重要であるが、励起状態の OH は O₂ あるいは N₂ によって失活されてしまうため、上記の方法を適用することはできない。高圧下で k_1 の値を求めるためには競争反応法を用いる必要があり、Castleman と Tang⁷⁾, Cox⁸⁾, あるいは Cox と Sheppard⁹⁾ はこの方法による k_1 の測定を行った。しかし、これらの測定の中で、SO₂ の消失速度を直接測っているのは Cox と Sheppard だけである。さらに、Castleman と Tang 及び Cox の実験では OH + CO → H + CO₂ が基準反応として用いられたが、この反応の速度定数は圧力依存性を持つことが後にわかり、このことを考慮しないで求めた彼等の k_1 値は修正を要することが判明した。一方 Cox と Sheppard は基準反応物質として C₂H₄ を使用した。しかし、Calvert と Stockwell が指摘したように、アルケンを基準物質として用いると、これが OH + SO₂ 反応によって生成する遊離基とさらに反応するため k_1 は過少に測定される可能性があり、この点で Cox と Sheppard の値も再検討を必要とする。

Calvert と Stockwell は、Castleman と Tang の測定値をもとにして、OH + CO 反応の速度定数に見いだされた圧力依存性を補正し、 $k_1 = 1.14 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ という推定値を導いた。この値は Leu が低圧で行った実験の結果を高圧へ外挿したものとよく一致する。また低圧における測定は Davis ら³⁾ 及び Harris ら⁶⁾ によっても行われ、大気圧下に対する外挿値として前者は $k_1 = \left(0.9 \begin{smallmatrix} +0.25 \\ -0.15 \end{smallmatrix}\right) \times 10^{-12}$ 、後者は粗い推定値であるが $k_1 \approx 1.0 \times 10^{-12}$ を報告している。Calvert と

*この節の内容は Environ. Sci. Technol. 18, 116-118(1984)に発表した。またこの研究には吉岡昌夫(日本科学工業)が参加している。

Stockwell が与えた k_1 の値はこれらとも矛盾しない。しかし彼等の値は直接測定されたものではないので、基準反応としてより適当なものを用い、 SO_2 の消失を実測することによって大気圧下における k_1 の値を再測定し、Calvert と Stockwell の推定値の確度を検証することが望ましい。

最近 Atkinson らは新しい競争反応法を提案した¹⁰⁾。彼等の方法は CH_3ONO から OH を発生させて、大気圧における OH 遊離基反応の速度定数を定めるものである。この方法によれば $3 \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以上の速度定数を正確に決定することができる。本研究ではこの方法を採用し、基準物質として $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ を用いて $\text{OH} + \text{SO}_2$ 反応の速度定数を再測定した。 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ を用いることにより、アルケンを基準としたときに生ずる前述の問題を避けることができる。また実験装置としては最近国立公害研究所に設置されたエアロゾルチャンバーを使用し、従来の実験よりも実大気に近い条件の下で測定を行った。

7.2 実験

反応容器として使用したエアロゾルチャンバーは真空排気型で内容積は 4 m^3 、内壁面はガラスライニング又はテフロンコートが施されている。反応に用いる空気はあらかじめ乾燥し、フィルターにより粒子を除去後、さらに、 400°C に加熱した白金触媒、 -160°C に冷却したモレキュラーシーブ、アブソルートフィルターを通して精製した。この精製空気中の不純物は、 H_2O 1ppmv 以下、 NO_x 2ppbv 以下、炭化水素の全量 0.04 ppmC 以下、粒子状物質（凝縮核） 5 個 cm^{-3} 以下であった。この空気を約 820 Torr でチャンバーに充てんした。反応ガスは体積を定量した後チャンバーに導入し、チャンバー内の 2 基のファンを数分間まわしてガスを混合してから光照射を開始した。光照射時間中、温度と反応ガス濃度を均一に保つためにかくはんを続けた。反応ガスの初期濃度を表 7.1 に示す。 SO_2 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 及び NO は Matheson 社の最純級のもので、真空蒸留によってさらに精製してから使用に供した。予備実験において、 $0.1 \sim 0.5 \text{ ppm}$ の O_3 が共存すると SO_2 の器壁への吸着が速くなることが認められたので、 O_3 の生成を抑制するために NO を添加した。Atkinson らの方法¹⁰⁾にしたがい、 OH 遊離基は CH_3ONO から生成した。この CH_3ONO

表7.1 初期条件及び式(8)のこう配^{a)}

実験No.	初 期 濃 度 (ppm)				$k_w^b)$ (ppm min ⁻¹)	こう配 (-)
	[C ₄ H ₁₀]	[SO ₂]	[CH ₃ ONO]	[NO]		
1	1.32	0.201	1.95	2.40	-1.9×10^{-5}	0.423 ± 0.011
2	1.28	0.199	3.0	3.08	8.4×10^{-6}	0.435 ± 0.018
3	1.32	0.402	1.95	2.48	1.4×10^{-5}	0.445 ± 0.011
4	1.31	0.387	4.0	4.0	-5.3×10^{-5}	0.475 ± 0.028
5	1.29	0.376	6.0	5.81	6.9×10^{-5}	0.424 ± 0.030
6	1.26	0.784	1.95	2.24	2.6×10^{-5}	0.388 ± 0.008
7	1.29	2.04	1.95	2.43	-9.1×10^{-6}	0.378 ± 0.011

a) すべての実験は温度 $303 \pm 1 \text{ K}$ 及び NO_2 の光分解速度定数 $k = 0.20 \text{ min}^{-1}$ の条件下で行われた。

b) $[\text{SO}_2]$ について 1 次として求めた壁への沈着速度定数。

は NaNO_2 と CH_3OH とから合成¹¹⁾し、 -78°C で2度真空蒸留した後に -198°C で暗所保存したものをを用いた。

反応温度は $303 \pm 1 \text{ K}$ 、光照射用の光源は 1.6 kW キセノンランプ 12 本である。キセノンランプの光から 290 nm より短波長の成分を除き、分光分布を実太陽光のものに近付けるためにパイレックスフィルターを使用した。また、あらかじめ NO_2 の光分解速度定数 (k) を測定することにより照射光強度を決めた。

反応ガス濃度をモニターするために用いたガス分析計は、 NO_x 計、 O_3 計が化学発光方式、 SO_2 計が紫外線けい光方式のものである。また CH_3ONO と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の濃度は、FID 検出器を備えたガスクロマトグラフによって 10 分ごとに測定した。光照射は 70 分間で停止したが、 SO_2 のチャンパー内壁への吸着速度定数 k_w を求めるため、さらに 2 時間の濃度測定を続けた。その後で SO_2 計及びガスクロマトグラフの再校正を行った。反応中のサンプリングのため、チャンパー内圧力は終了時には 780 Torr にまで低下した。

7.3 結果の検討

反応に伴うガス濃度変化の典型的な例(実験・1)を図 7.1 に示す。 O_3 の生成は認められなかった。 CH_3ONO 濃度は時間に対して指数関数的に減少し、約 1 時間で消失した。このことにより次の反応(2)~(4)が速やかに進行したことがわかる。



また、 CH_3ONO 濃度の減少に伴い $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 及び SO_2 も減少した。遊離基 OH の濃度は $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の減少速度から次式(5)によって計算された。

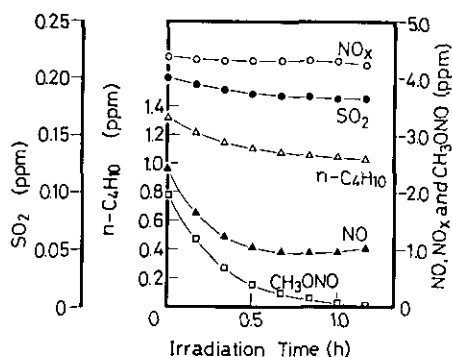


図 7.1 SO_2 、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 、 CH_3ONO 、 NO 混合系における気相成分変化の典型例 実験 1。

$$-\frac{d[n\text{-C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = k_5[\text{OH}][n\text{-C}_4\text{H}_{10}] \quad (5)$$

ここで k_5 の値は文献 12) に報告されているものを用いた。この方法により推定した OH 濃度は反応開始後 10 分間で 1.5×10^{-6} ppm を越え、その後徐々に低下した。

一方、NO 濃度は 20 分間で 50% 減少したが、その後わずかに増加するのが認められた。これは、反応初期に OH と NO の濃度が高いため、反応 (6) が進んで HONO が蓄積し、この反応に引き続いて遅い分解反応 (7) が起ったことによるものと思われる。反応 (7) の光分解係数は $J_7 = 1.27 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ¹³⁾ で反応 (2) に対する $J_2 = 6.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ¹⁴⁾ に比べると約 1/5 である。



光照射に伴う SO_2 及び $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の減少量 ($\Delta[\text{SO}_2]$ と $\Delta[n\text{-C}_4\text{H}_{10}]$) を実験・1 の場合について図 7.2 に示す。 SO_2 の反応による正味の減少量は、壁への吸着量を補正することによって得られる。すなわち、吸着の寄与 $k_w t$ を差し引いて、 SO_2 濃度と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ 濃度との間には次の関係式 (8) が成立する。

$$\ln \frac{[\text{SO}_2]_0}{[\text{SO}_2]_t} - k_w t = \frac{k_1}{k_5} \ln \frac{[n\text{-C}_4\text{H}_{10}]_0}{[n\text{-C}_4\text{H}_{10}]_t} \quad (8)$$

ここで添字 0 及び t は、それぞれ反応初期及び時刻 t の濃度を表す。

図 7.3 には実験・1 の場合について、式 (8) の左辺に対応する量を $\ln [n\text{-C}_4\text{H}_{10}]_0 / [n\text{-C}_4\text{H}_{10}]_t$ の関数としてプロットした。このプロットは予想どおり原点を通る直線となる。最小二乗法で原点を通る直線をあてはめることによりこう配は 0.423 ± 0.011 と決定された。さらに 6 回の実験を行ってそれらの結果を同様に解析した。各実験で得られたこう配の値を標準偏差の 3 倍とともに

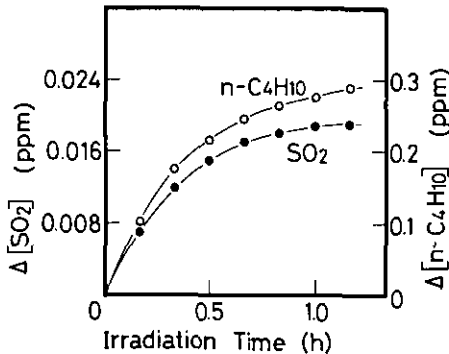
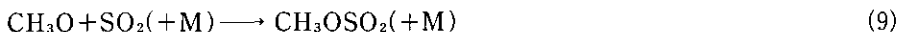


図 7.2 SO_2 (●) 及び $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (○) 減少量の時間変化 実験 1。

表 7.1 に示す。

厳密に言えば、式(8)は反応(1)のみが SO_2 の消失経路である場合に限り成立する。実際には SO_2 あるいは $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の濃度に影響を与えるような副反応が起こっている可能性がある。副反応として考えられるものの一つは、反応(3)によって生じる HO_2 遊離基と SO_2 との反応である。しかし、Graham ら¹⁵⁾ 及び Burrows ら¹⁶⁾ による最近の研究の結果、 $\text{HO}_2 + \text{SO}_2$ の反応速度定数は、反応(1)の速度定数よりも約5けた小さいことがわかった。したがって、 HO_2 が存在しても式(8)はそのまま成立するとしてよい。

もう一つ可能性のある副反応は、遊離基 CH_3O と SO_2 の付加反応である：



遊離基 CH_3O は、 CH_3ONO から OH が生成される途中で反応(2)によって生ずるので、もし反応(9)が反応(1)に干渉するとすれば、図 7.3 に示したプロットのこう配は CH_3ONO の初期濃度に見かけ上依存するはずである。そこで反応(9)の影響を調べるため、実験 1 から 5 において、種類の異なる CH_3ONO 初期濃度を用い、こう配が $[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ に依存するかどうかを見た。その結果は図 7.4 に示すとおりで、こう配は $[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ に依存しないことがわかった。最近 Kan ら¹⁷⁾ は、反応(9)は反応(1)に影響しないという結論を得ているが、上記の事実はこれと一致する。

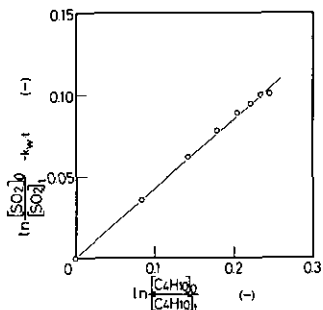


図 7.3 $\ln\{n\text{-C}_4\text{H}_{10}\}_0 / \{n\text{-C}_4\text{H}_{10}\}_t$ に対する $\ln\{\text{SO}_2\}_0 / \{\text{SO}_2\}_t - kwt$ のプロット
実験 1。

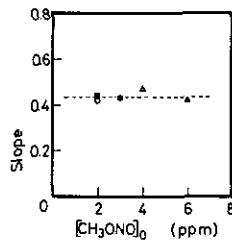


図 7.4 $[\text{CH}_3\text{ONO}]_0$ と式(8)のこう配との関係
記号○、●、■、△及び▲はそれぞれ実験・1, 2, 3, 4 及び 5 に対応する。

これに対して SO_2 の初期濃度を高くとった実験・6 及び 7 においてはこう配の値はわずかではあるが有意に小さくなることが認められた。このことより、反応(1)の遊離基生成物(例えば HOSO_2)と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ との 2 次的な反応が起こっている可能性が示唆される。したがってこの 2 回の実験の結果はこう配の最終値を導く際に除外した。各回の実験の加重平均(重率は標準偏差の 2 乗に逆比例するものとした)をとることによりこう配の最終値は 0.436 ± 0.021 と決定された。誤差限界は標準偏差の 3 倍である。上記のこう配の値が k_1/k_5 に等しいものとし、 k_5 としては Perry

ら¹²⁾が与えた Arrhenius 表式を用いて反応温度 303 K に対して得られる値 $k_8 = (2.79 \pm 0.28) \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ を用いると, $k_1 = (1.22 \pm 0.13) \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$ が導かれる。ここで得られた k_1 の値は Calvert と Stockwell の推定値に一致する。したがって今回の直接測定によって彼等の推定値の確度が確かめられたと結論される。

引用文献

- 1) Calvert, J. G. and W. R. Stockwell (1984): "Acid Precipitation": vol. 3. "SO₂, NO, and NO₂ Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations", Ann Arbor Science Publishers Inc. Michigan.
- 2) Harris, G. W. and R. P. Wayne (1975): J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **71**, 610-617.
- 3) Davis, D. D., A. R. Ravishankara and, S. Fischer (1979): Geophys. Res. Lett., **6**, 113-116.
- 4) Leu, M. T. (1982): J. Phys. Chem., **86**, 4558-4562.
- 5) Atkinson, R., R. A. Perry and J. N. Pitts, Jr. (1976): J. Chem. Phys., **65**, 306-310.
- 6) Harris, G. W., R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr. (1980): Chem. Phys. Lett., **69**, 378-382.
- 7) Castleman, Jr., A. W. and I. N. Tang (1977): J. Photochem., **6**, 349-354.
- 8) Cox, R. A. (1974): J. Photochem., **3**, 291-304.
- 9) Cox, R. A. and D. Sheppard (1980): Nature, **284**, 330-331.
- 10) Atkinson, R., W. P. L. Carter, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1981): J. Air. Pollut. Contr. Assoc., **31**, 1090-1092.
- 11) Blatt, A. H. ed. (1966): "Organic Synthesis", John Wiley & Sons Inc., New York, Collective Volume II, p. 363-364.
- 12) Perry, R. A., R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr. (1976): J. Chem. Phys., **64**, 5314-5316.
- 13) Demerjian, K. L., K. L. Schere and J. T. Peterson (1980): Adv. Environ. Sci. Technol., **10**, 369-459.
- 14) Taylor, W. D., T. D. Allston, M. J. Moscato, G. B. Fazekas, R. Kozlowski and G. A. Takacs (1980): Int. J. Chem. Kinet., **12**, 231-240.
- 15) Graham, R. A., A. M. Winer, R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr. (1979): J. Phys. Chem., **83**, 1563-1567.
- 16) Burrows, J. P., D. I. Cliff, G. W. Harris, B. A. Thrush and J. P. T. Wilkinson (1979): Proc. Roy. Soc., London, **A368**, 463-481.
- 17) Kan, C. S., J. G. Calvert and J. H. Shaw (1981): J. Phys. Chem., **85**, 1126-1132.

III 大気中のエアロゾルの化学組成と粒径分布

Chemical Composition and Size Distribution of Atmospheric Aerosol

1. 大気エアロゾル中の硝酸イオン，硫酸イオンの短時間サンプリング
測定107
2. 大気エアロゾル中の硝酸イオン，硫酸イオンの濃度測定 —— 冬期
におけるフィールド調査——127
3. 大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量157
4. クロマトグラフィーを使用したガス・粒子状大気汚染物質の測定シ
ステム169
5. 粒径分布測定器の校正方法189

大気エアロゾル中の硝酸イオン、
硫酸イオンの短時間サンプリング測定

Measurement of Nitrate and Sulfate Ion Concentrations in
Ambient Aerosol by Short-Time Sampling

村野健太郎¹・泉 克幸¹・水落元之²・福山 力¹

Kentaro MURANO¹, Katsuyuki IZUMI¹, Motoyuki MIZUOCHI²
and Tsutomu FUKUYAMA¹

要 旨

光化学大気汚染を解明するためには、フィールド調査により汚染状況を調べ光化学スモッグの発生条件を把握することが必要である。光化学スモッグの頻発地帯である埼玉県南部において、気象要素、汚染ガス濃度、エアロゾルの個数濃度、大気エアロゾル中の陰イオン濃度を測定する総合的なフィールド調査を行った。特にエアロゾル中の陰イオン(硝酸イオン、硫酸イオン)濃度の変化を調べるために、ポリテトラフルオロエチレンフィルターを捕集材とし、連続エアサンプラーによりエアロゾルを捕集し、抽出後、イオンクロマトグラフィーで分析する方法を用いたところ、30分間の短時間サンプリングで濃度変化を求めることができた。この調査により次の知見が得られた。

- (1) 日中、光化学反応により、硝酸イオン、硫酸イオンが、オゾン濃度とほぼ同時に高濃度となる。
- (2) 夕方の硫酸イオンの増加は、ディーゼルエンジンからの寄与と考えられる。
- (3) 夜間、相対湿度の高いときには、液滴の存在により、硝酸イオン、硫酸イオンが生成し高濃度となる。

Abstract

In order to get information on the mechanism of the occurrence of photochemical air

-
1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
 2. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

pollution, field surveys were conducted at Tokorozawa and Urawa Cities, which are located in the southern part of Saitama Prefecture, as around those cities photochemical smog had been observed frequently. In these surveys, measurements were made on the meteorological parameters (such as temperature, relative humidity, and wind velocity and direction), concentrations of gaseous pollutants, number concentration of aerosol and anion concentrations in the particulate samples collected on the filter. The sampling was conducted by a sequential sampler with polytetrafluoroethylene filter for every 30 minutes. The filter deposits were then extracted and put into chemical analyses by ion chromatography.

The following information was obtained by analyzing the time variation patterns for the above mentioned observation items:

- 1) In the daytime, the nitrate and sulfate ions showed high concentrations at the time of ozone maxima, indicating that those ions were of the photochemical origin.
- 2) The sulfate ion concentration increased also in the evening; this probably was due to emission from cars with diesel engines.
- 3) In the nighttime when the relative humidity was high, nitrate and sulfate ions were produced in the water droplets to bring about high concentrations.

1. はじめに

大氣中に排出された窒素酸化物、硫黄酸化物は、均一気相光化学反応や不均一反応により、一部、硝酸塩、硫酸塩に変換される。これら硝酸塩、硫酸塩は粒子状物質（エアロゾル）として大氣中に浮遊し、人体への悪影響や視程障害の原因物質となっている¹⁾。

ガス状汚染物質濃度は現在各地において、1時間値として測定されており、その経時変化はよく知られている。しかし、エアロゾル中の硝酸イオン (NO_3^-)、硫酸イオン (SO_4^{2-}) 濃度の測定値は、数時間から、1日程度の長時間のサンプリングによる平均値であり、両イオンの存在量の時間的な変動は、国外において、1~2時間値が数例求められているにすぎない^{1,2)}。筆者らは、両イオンの含有量の少ないロール状ポリテトラフルオロエチレンフィルターを捕集材に使用して、連続エアースンプラーで大氣エアロゾルを捕集し、水溶性陰イオンを抽出後イオンクロマトグラフィ (IC) で分析することにより、大氣エアロゾル中の NO_3^- 、 SO_4^{2-} の30分間ごとの濃度変化を測定することができた。

関東地方では、京浜、京葉工業地帯と移動発生源からの排出ガスが、夏期は早朝の陸風により相模湾上に運ばれ、その後相模湾からの海風により内陸部へ移動しつつ光化学反応を起こし、埼玉県南部で光化学スモッグが発生しやすくなる³⁾。埼玉県南部の所沢市と浦和市において、5月末と7月末に光化学スモッグの調査を行ったが、5月末には夏の光化学スモッグと同様な汚染パターンが認められた。7月末には夜間霧の発生した時とオゾン (O_3) 濃度の上昇とともに高濃度の NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度が観測されたので、同時に測定した気象要素、汚染ガス濃度、エアロゾルの個数濃度変化と合わせて述べる。

2. 調査地点及び期間

調査は、埼玉県所沢市の公害研修所敷地内で、1980年5月28、29日に行った。当所は埼玉県南部にあり、所沢市の中心部より北方へ約1kmの場所で周りは住宅地である。観測地点を図1.1に示した。

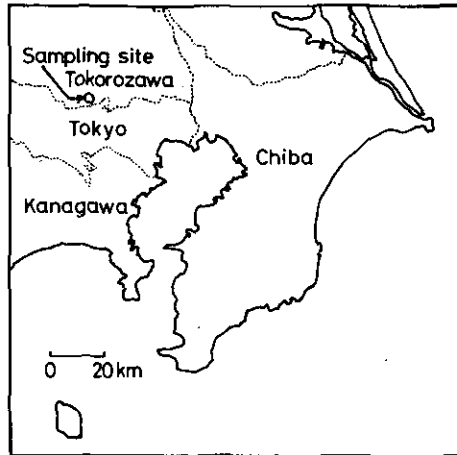


図 1.1 観測地点

同年7月20、21日には、浦和市の埼玉県公害センター敷地内で調査を行った。センターの周囲は田園地帯であるが、約100m南東方面に、幹線道路北浦和-所沢線があり、南方面の風の場合には移動発生源による影響があるものと考えられる。

3. 方法

各測定機をバス型計測車内に設置し、計測車を建物による風の影響の少ない場所に固定した。計測車の屋上約1.5m(地上、約4m)の高さで大気をサンプリングし、計測車内で各測定機に分配した。

気温、湿度はサーミスタ式気温気湿差計で測定した。風向、風速は光電式風向風速計により連続測定を行い、10分間ごとの瞬時値を測定値とした。紫外線強度測定はEppley社の紫外線光度計を使用した。

窒素酸化物濃度、オゾン濃度は、それぞれオゾン、エチレンによる化学発光方式測定器紀本電子製MCSAM-Fで測定し、3秒間の平均値をデータロガーに取り込み、10分間の平均値を測定値とした。

凝縮核(Condensation Nuclei, 以下CNと略す)濃度は、Environment/One社製凝縮核計数器(CNC)により3秒間の平均値をデータロガーに入力し、10分間の平均値を求めた。

光散乱粒子(Light Scattering Particle, 以下LSPと略す)濃度は、光散乱式粒径分析器、

LAS 226 (Royco 社製) で測定した。吸引量は 5 ml/s で、He-Ne レーザーを光源として、広い散乱角の散乱光を集光し、粒径と電圧パルスの相関により粒径分布を求めている。粒径は 0.12~6.12 μm が 15 段に分けられ、6.12 μm 以上が 16 段目になっている。ポリスチレンラテックス標準粒子によりキャリブレーションを行い、実際の測定では、10 分ごとに印字した。

エアロゾルの捕集は紀本電子製連続エアースンプラーで 30 分間行った。このサンプリング方式には次の三つの特徴がある。(i) 吸引ポンプとしてハイボリュームサンプラー用のポンプを使用しているので、吸引流量が比較的大きい。(約 350 l/min)，(ii) フィルターとして硝酸イオン、硫酸イオンの含有量の少ないポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルター AF 07 P (住友電工製) を使用している。(iii) AF 07 P は 100 mm 幅のロール状のものを使用しているので巻き取りが可能で連続サンプリングに適している。サンプラーの吸引流量校正は、ハイボリュームサンプラー校正用のルーツメーターとオリフィスキャリブレーターにより行った。大気のサンプリング終了後 PTFE フィルターの捕集面 (80 mm ϕ) を切り抜き、50 ml 共栓三角フラスコに入れ、イオンクロマトグラフィー (IC) の陰イオン分析用溶離液 10 ml を加え、振とう器により、30 分間水溶性成分を抽出した。抽出液中の粒子状物質を 13 mm ϕ のフロリナートフィルター (ミリポア社製) により除去し、含まれる陰イオンを IC により分析した。IC は操作性がよく、高度感、高精度であるため、既にエアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオンの分析に多く使用されている⁴⁾。

IC の操作条件は、溶離液: Na_2CO_3 , 0.0024 M, NaHCO_3 , 0.003 M, プレカラム, 分離カラム, 3 \times 500 mm, 除去カラム, 6 \times 250 mm, 流量 97.5 ml/h, ループ容積, 100 μl であった。

抽出後のフィルターについて、同様の抽出操作を繰り返して、抽出量を求めたところ、1 回目の

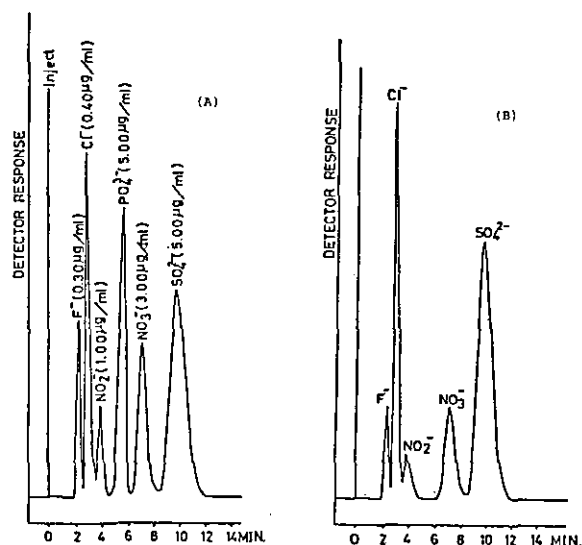


図 1.2 標準サンプルとエアロゾル中の陰イオンのクロマトグラム

抽出によって、99.3%以上が抽出されていた。抽出方法については超音波抽出等も行ったが、振とう器による抽出が最も効果的であった。また、粒子状物質のフィルターの通過の有無を調べるため、PTFE フィルターを2枚重ねにしてサンプリングを行い、2枚のフィルターをそれぞれ抽出して陰イオンを定量したが、2枚目での両イオンの存在は1.8%以下であった。ICの代表的なクロマトグラフを図1.2に示した。

4. 結果

4.1 所沢市における調査

4.1.1 気象状況

5月28日は大体晴れの天気であった。気象要素の状況は図1.3(a)に示した。風向きは10:00までは北系、以後は南系であり、風速は2 m/s以下であった。相対湿度は早朝と夜間高く、昼間は30%程度であった。紫外線量は最高3 cal/cm²hであった。

5月29日は観測地点附近は終日どんよりした真夏を思わせる天気であり、風向の変化は図1.4(a)に示したように前日と同様で、風速は2 m/s以下であった。温度は前日に比べると高く最高30°C近くまで上昇し、相対湿度と紫外線量は前日と同様の変化を示した。

4.1.2 汚染ガス濃度

5月28日の汚染ガス濃度の変化は図1.3(b)に示した。一酸化窒素(NO)濃度は日中低く、夜間19:00以降に60 ppb程度まで高くなっている。窒素酸化物(NO_x)濃度は昼間は一定値(約25 ppb)であり、18:00以降増加し100 ppbを越えている。オゾン(O₃)濃度は紫外線量の増加に少し遅れて増加し、13:00前後に最高濃度125 ppbを示した。以後徐々に減少しており、NOとは逆の相関を示す。

5月29日の汚染ガス濃度の変化は図1.4(b)に示したが、NO濃度は一日中低かった。一方、NO_xは4:00より20~30 ppbを示し、17:00以降増加して最高70 ppbを示した。6:00以降急激にO₃濃度が増加して、14:00頃に150 ppbに達し、20:00前後に急激に減少している。

4.1.3 エアロゾルの個数濃度と硫酸イオン、硝酸イオン濃度

5月28日のCN濃度は図1.3(b)に示したように18:00までは5×10⁴個/cm³以下であるが、以後、1×10⁵個/cm³近くまで増加している。29日も図1.4(b)に示したように18:00以前は5×10⁴個/cm³以下で、18:00以降5×10⁴個/cm³を越えている。

SO₄²⁻濃度は5月28日は4 μg/m³から徐々に増加し7 μg/m³になっているが、時間変化は大きくない。5月29日は10:00以降10 μg/m³程度の値を示しているが、13:00~15:00にかけてO₃濃度の変化と対応するような小さなピークが認められる。17:00より濃度が増加して、19:00頃に最大値15 μg/m³程度まで増大し、20:00より減少した。

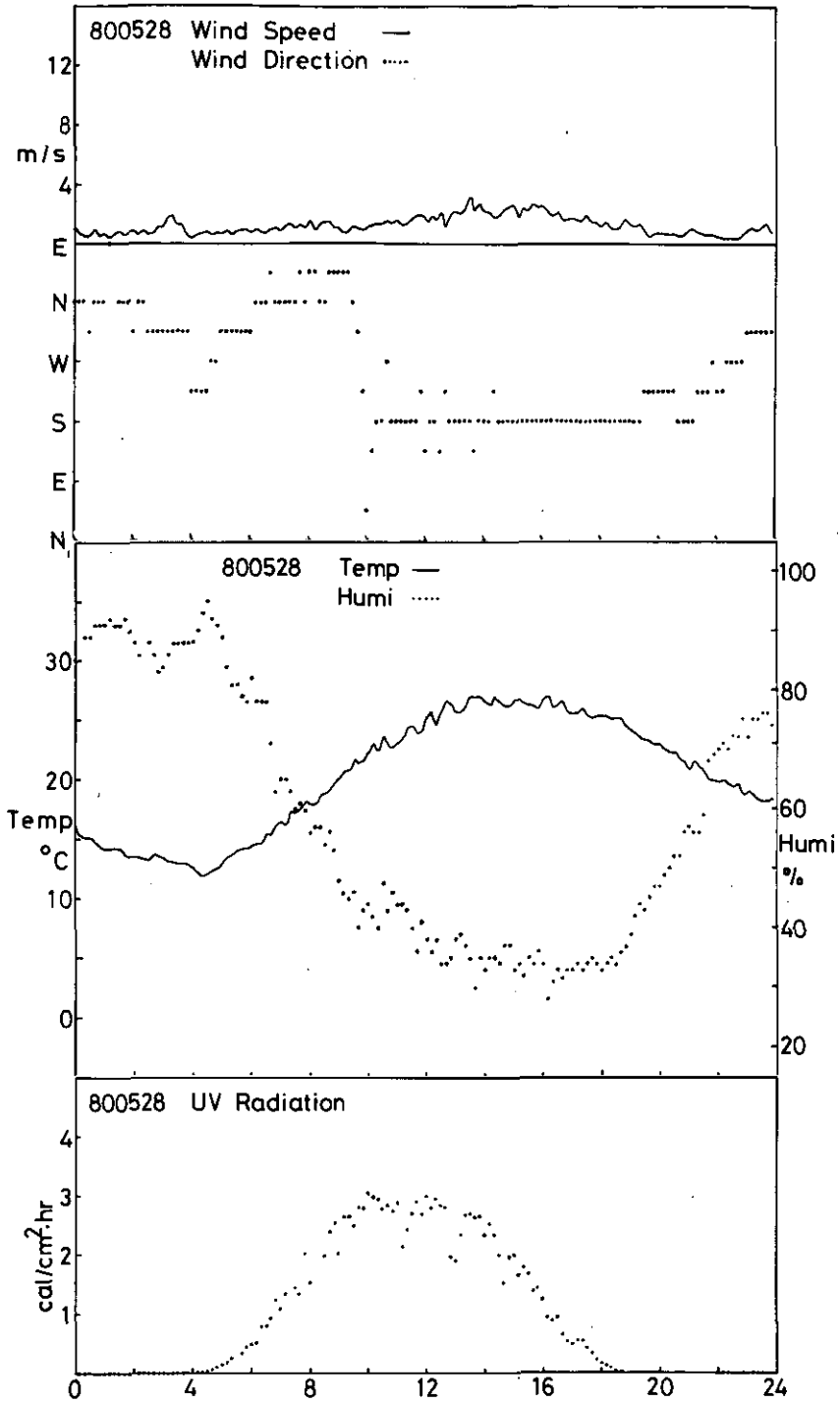


図 1.3 (a) 5月28日の気象要素の変化

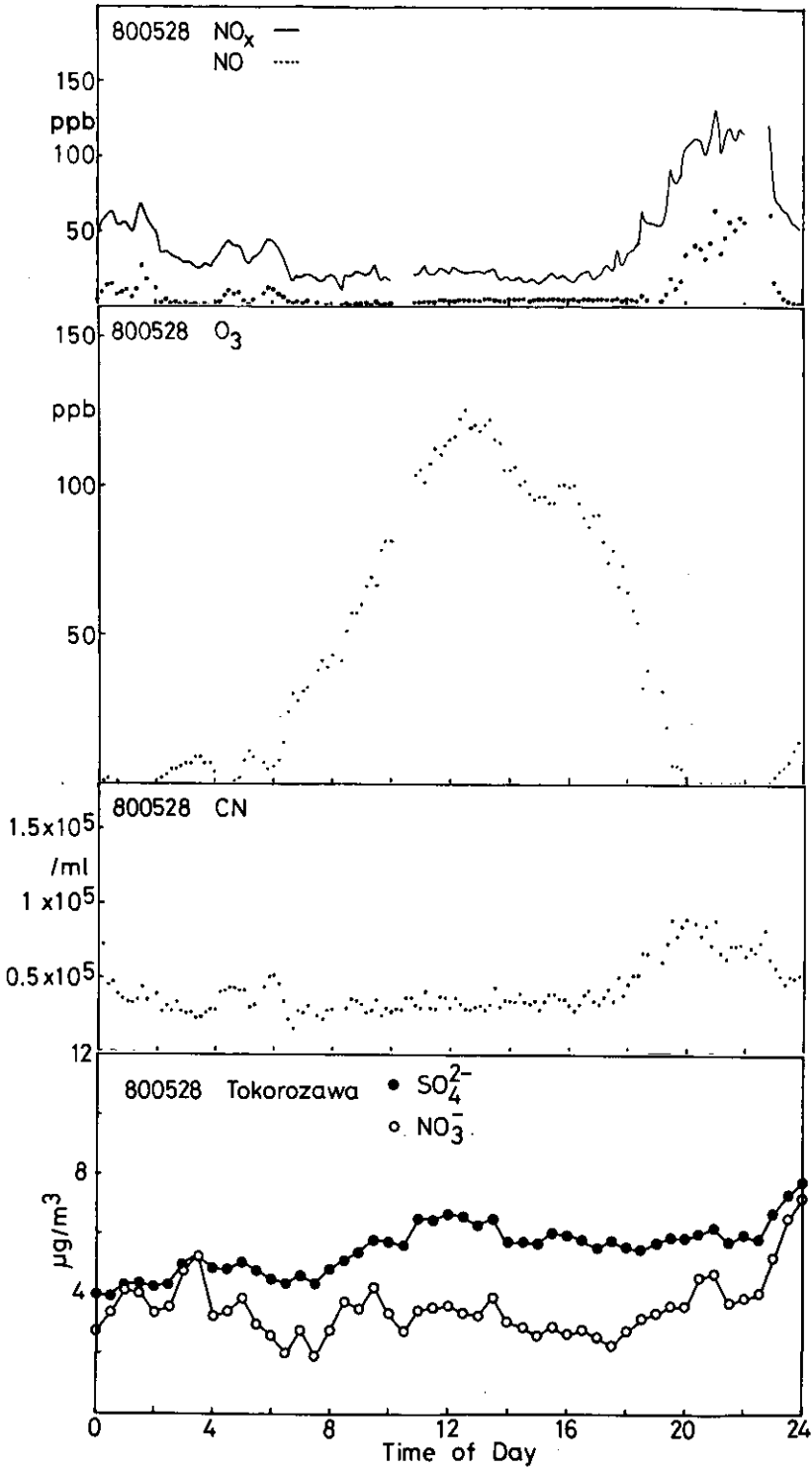


図 1.3 (b) 5月28日の汚染ガス、凝縮核、硝酸イオン、硫酸イオンの濃度変化

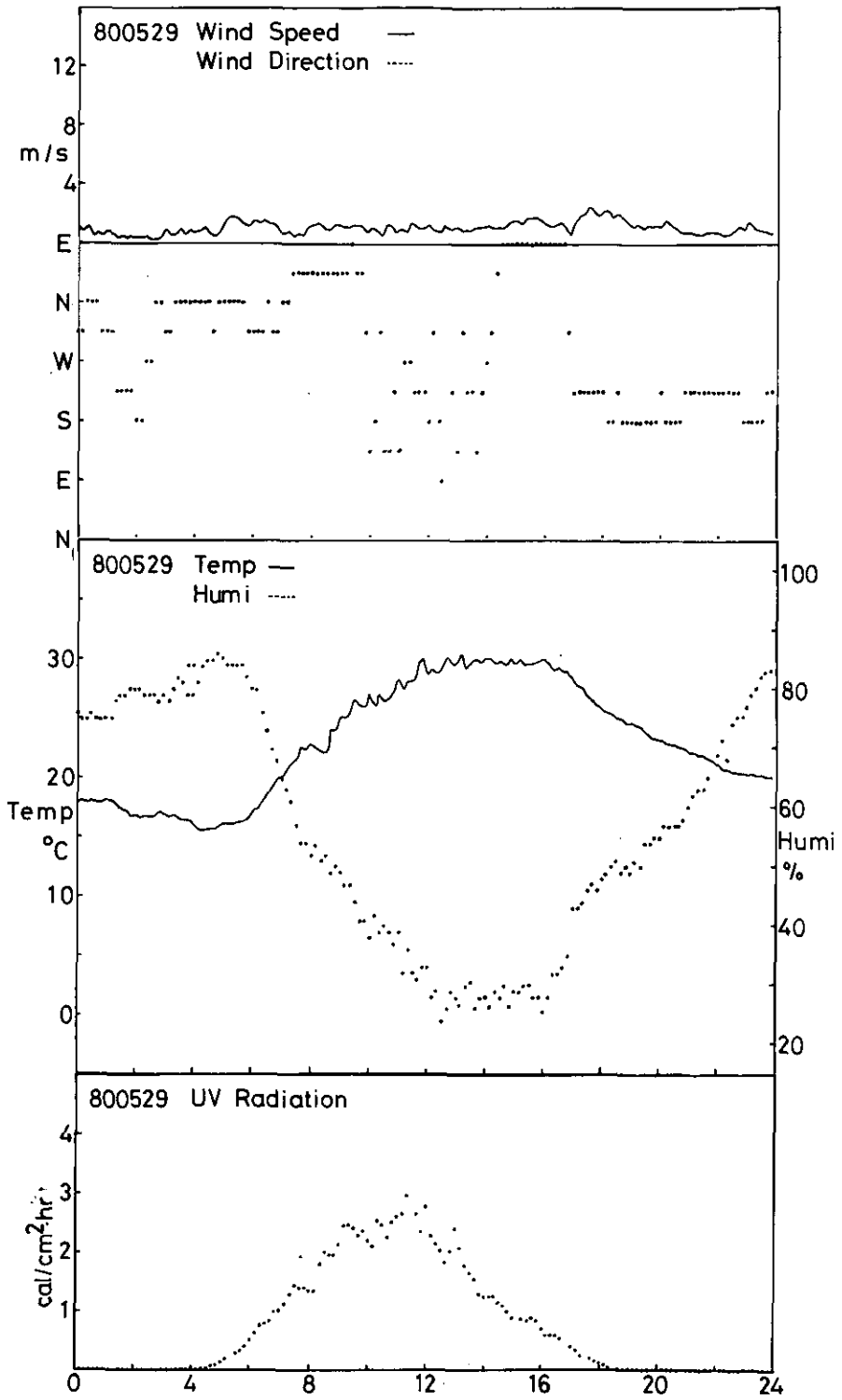


図 1.4 (a) 5月29日の気象要素の変化

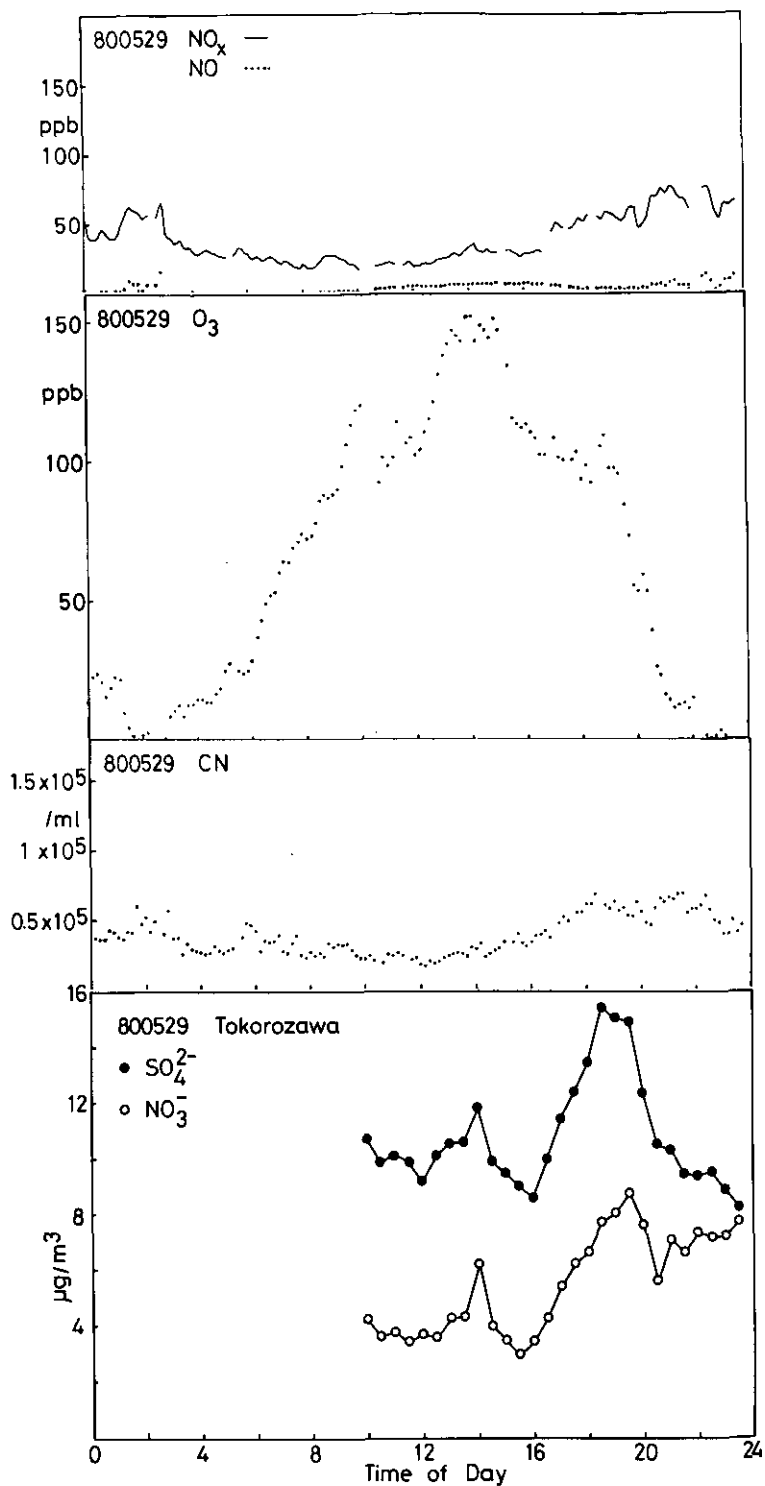


図 1.4 (b) 5月29日の汚染ガス、凝縮核、硝酸イオン、硫酸イオンの濃度変化

NO₃⁻濃度は、28日は日中3~4 μg/m³であるが、夜間に大きな値を示し、20:00より徐々に増加して、24:00には7 μg/m³以上となっている。5月29日は、日中は低濃度で4 μg/m³程度であったが、13:00~15:00にかけてSO₄²⁻濃度の増加に対応して、6 μg/m³まで増加した。また、17:00以降もSO₄²⁻濃度の増加と一致した挙動を示し、20:00に最高値9 μg/m³まで増加した。しかし、20:00以降NO₃⁻濃度の減少は、SO₄²⁻の減少ほど大きくはなかった。

4.2 浦和市における調査

4.2.1 気象状況

7月20日は朝夕は雲が多く、日中はよく晴れた。気象要素の状況は図1.5(a)に示した。風向は、8:00までは北~北東系で、8:00~13:00は変化が激しく、13:00以降は南東系であった。風速は3.5 m/s以下であった。相対湿度は6:00まで100%と高く霧が発生していたが、昼間は50%まで低くなり、夕方から夜にかけてまた高くなった。紫外線量は、日中高く最高3.5 cal/cm²hであった。

7月21日はうす雲がやや多かったが大體晴れの天気であった。気象要素の状況は図1.6(a)に示した。風向はほぼ前日と同様の経時変化を示し、風速が少し大きかった。相対湿度は早朝、夜間高く日中低い。早朝の高湿度は前日ほどではなかった。紫外線量は前日ほどなだらかな変化は示さず最高値はほぼ前日と同様(3.5 cal/cm²h)であった。

4.2.2 汚染ガス濃度

7月20日のガス濃度の変化は図1.5(a),(c)に示した。NO濃度は早朝20~25 ppbを示した他は一日中低かった。NO_x濃度は早朝60 ppbから徐々に減少し、日中は低く、夕方から夜にかけて40 ppbにまで上昇した。O₃濃度は8:00から上昇し11:00~17:00が高く75~80 ppbであった。

7月21日は図1.6(a),(c)に示したように、NO濃度は6:00~8:00の間を除いては一日中低かった。NO_xは6:00~8:00、13:00~14:00に40~50 ppbを示したが他は一日中25~30 ppbであった。O₃濃度は午前中に急激な上昇を示し、13:00には最大値225 ppbを示し、その後夕方には減少していった。

4.2.3 エアロゾルの個数濃度と硝酸イオン、硫酸イオン濃度

両日のCNとLSP濃度の変化はLSPを三つのレンジに分けて、 $\geq 0.12 \mu\text{m}$ 、 $\geq 0.42 \mu\text{m}$ 、 $\geq 1.17 \mu\text{m}$ として図1.5(b)、1.6(b)に示した。

7月20日はCN濃度は16:00から 5×10^4 個/mlまで増加しているが他の時刻は濃度が低い。LSP $\geq 0.12 \mu\text{m}$ は0:00から減少し、5:00頃にピークを示しているが、他は変動が少ない。LSP $\geq 0.42 \mu\text{m}$ 、LSP $\geq 1.17 \mu\text{m}$ も5:00前後にかなり大きなピークが認められる。

同日のNO₃⁻、SO₄²⁻濃度変化は図1.5(c)に示したが、両イオンとも0:00から徐々に減少し、

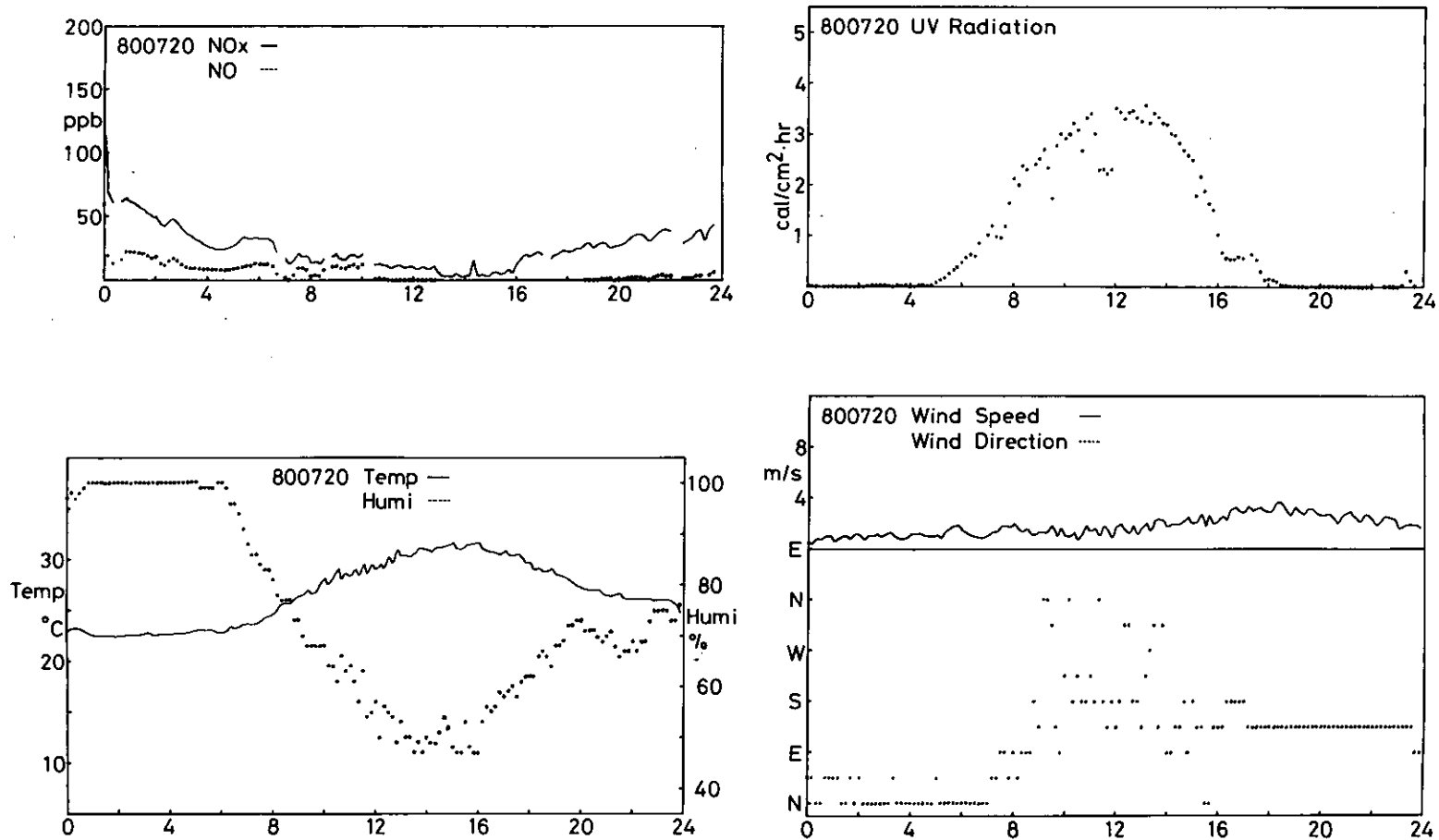


図 1.5 (a) 7月20日の気象要素と, NO, NO_xの濃度変化

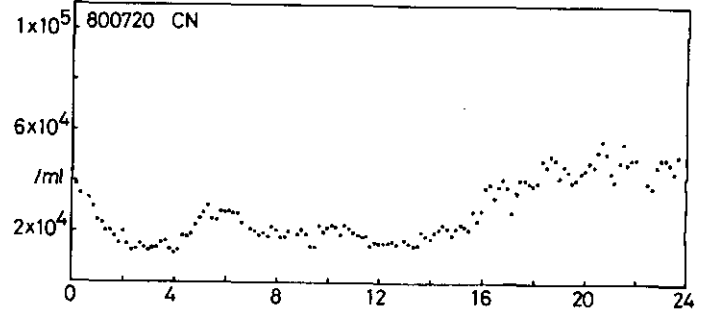
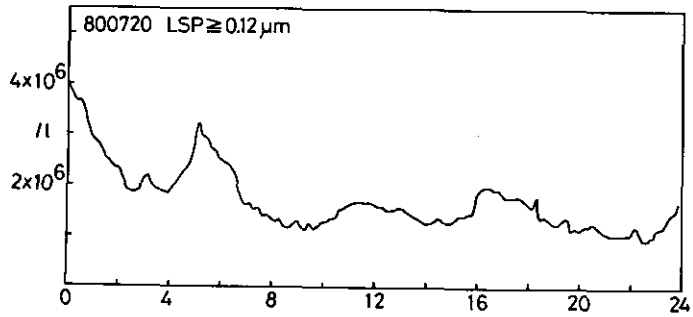
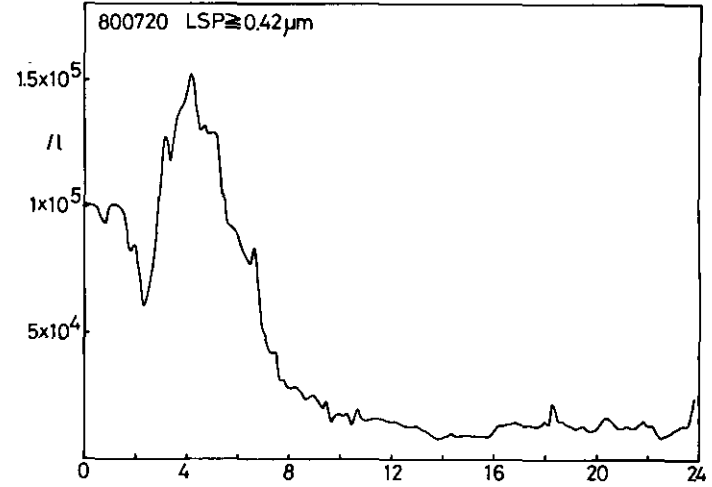
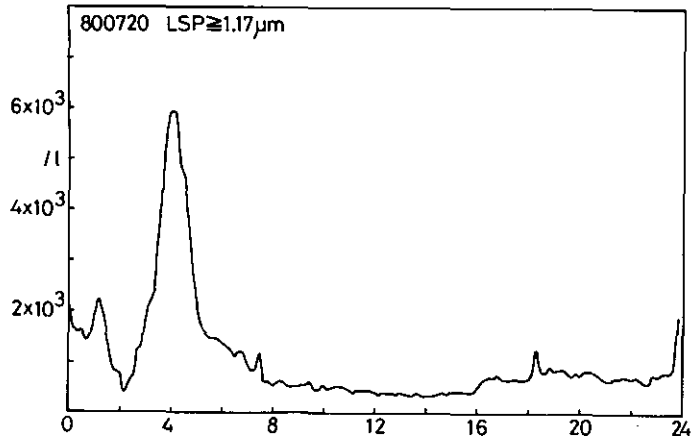


図 1.5 (b) 7月20日の凝縮核, LSPの濃度変化

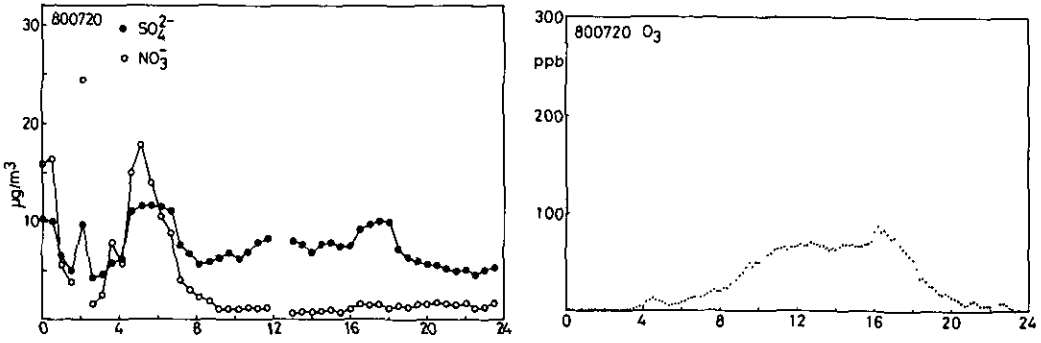


図 1.5 (c) 7月20日のオゾン，硝酸イオン，硫酸イオンの濃度変化

5:00 にピークを示し，その後は NO_3^- 濃度は低く， SO_4^{2-} 濃度は， $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 程度で 18:00 から減少を示していた。

7月21日は前日と比べ，CN 濃度は全般的に高い。6:00 にピークを示し，8:00 から増加し 13:00～19:00 まで一定の濃度を示し，19:00 以降減少している。LSP $\geq 0.12 \mu\text{m}$ は CN と同様の濃度変化を示している。LSP $\geq 0.42 \mu\text{m}$ ，LSP $\geq 1.17 \mu\text{m}$ も同様の変化を示しているが，13:00～19:00 の部分が一定ではなくて，13:00 前後のピークを形作るようなパターンになっている。 NO_3^- ， SO_4^{2-} の濃度変化は図 1.6 (c) に示したように，同様のパターンを示しているが濃度の絶対値には差がある。13:00 のピークは， O_3 濃度，LSP $\geq 0.42 \mu\text{m}$ ，LSP $\geq 1.17 \mu\text{m}$ と同様である。 SO_4^{2-} の場合はピークが時刻の遅い方へブロードになっているが， NO_3^- はシャープである。15:00 からの濃度減少は絶対的に同程度であり，約 $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 減少した。 NO_3^- より SO_4^{2-} の方が O_3 と相関の大きい濃度変動を示した。

5. 考 察

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) フィルターと連続エアサンプラーをエアロゾルの捕集に使用し，エアロゾル中の水溶性の硝酸イオン，硫酸イオンを水溶液として抽出し，イオンクロマトグラフィーで定量することにより，大気エアロゾル中の硫酸イオン，硝酸イオンの短時間の濃度変化を調べることができた。

大気中の硝酸塩，硫酸塩は，まず下記の(a)，(b)，(c)により酸が生成し，大気中のアンモニアやエアロゾル中の塩により中和されて生成するものと考えられている。(a)気相均一系光化学反応，(b)エアロゾル表面上での不均一反応，(c)ミスト状のエアロゾル内部での溶液反応。

上述の生成機構のうちで，(a)に関してはよく調べられており，反応速度定数が決定されている。これらを用いて多くのシミュレーションが行われ，各素反応の重要度が評価されている。硫酸では次の式に示すように

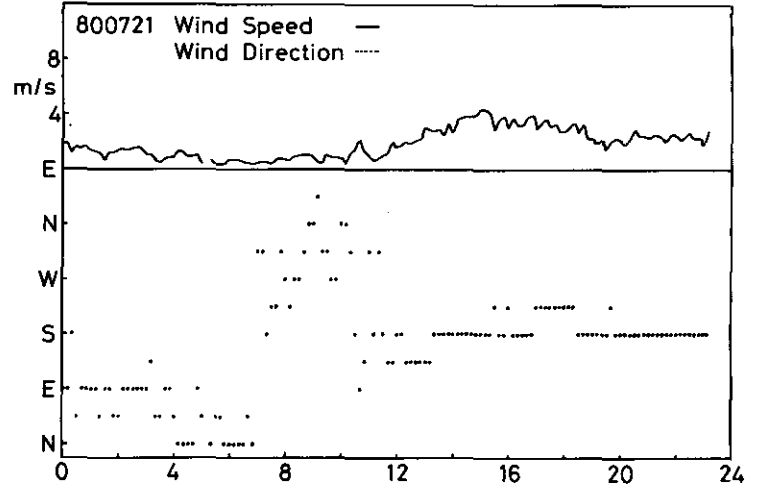
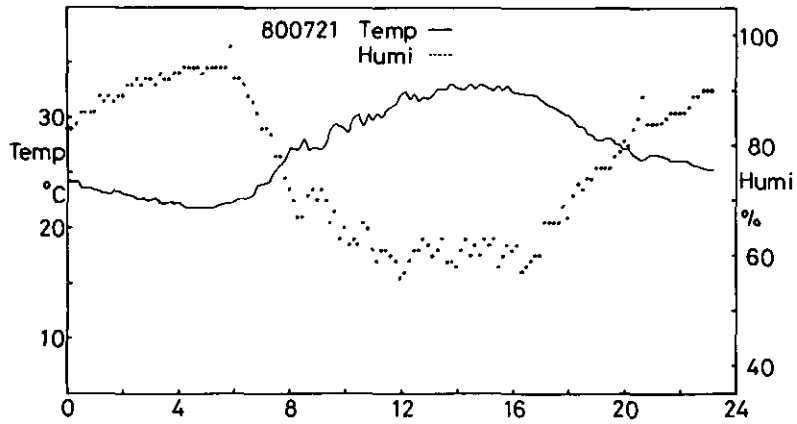
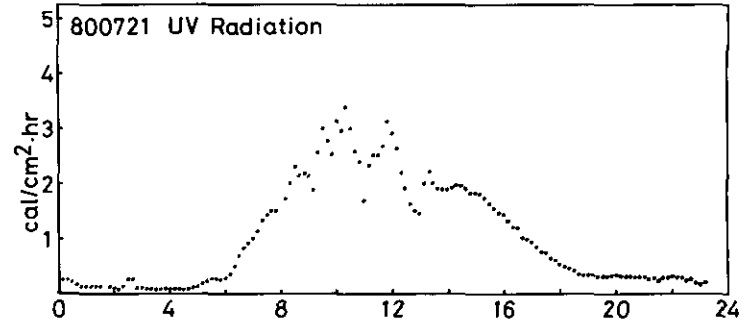
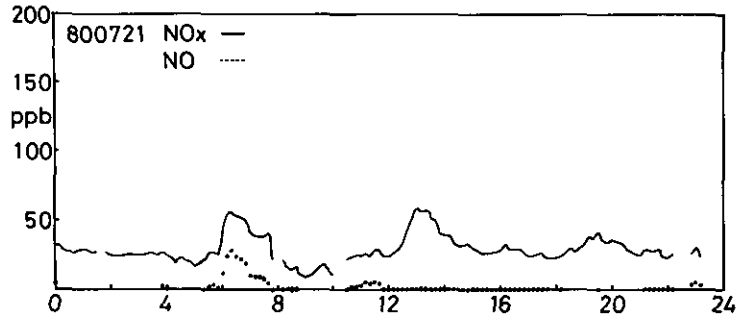


図 1.6 (a) 7月21日の気象要素と、NO、NO_xの濃度変化

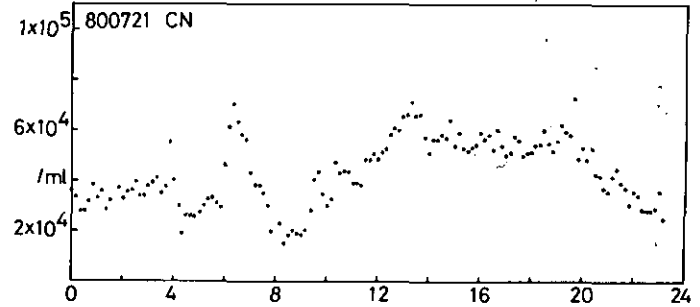
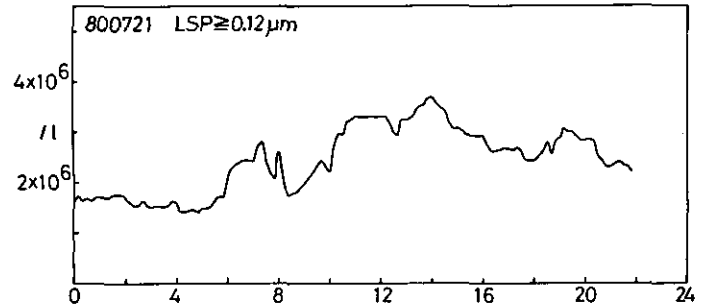
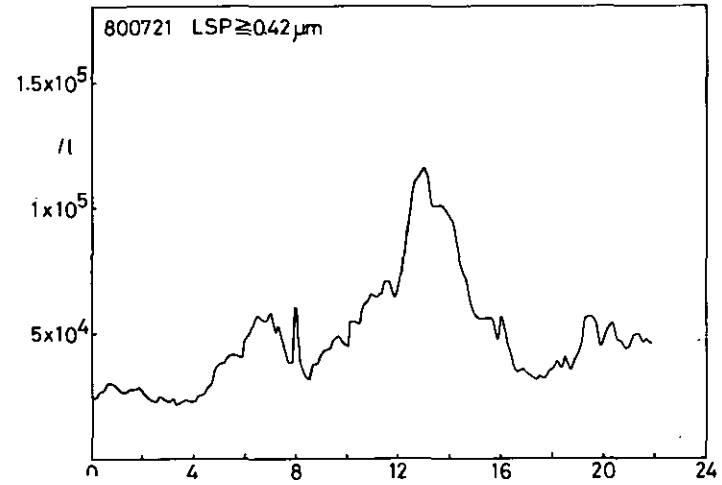
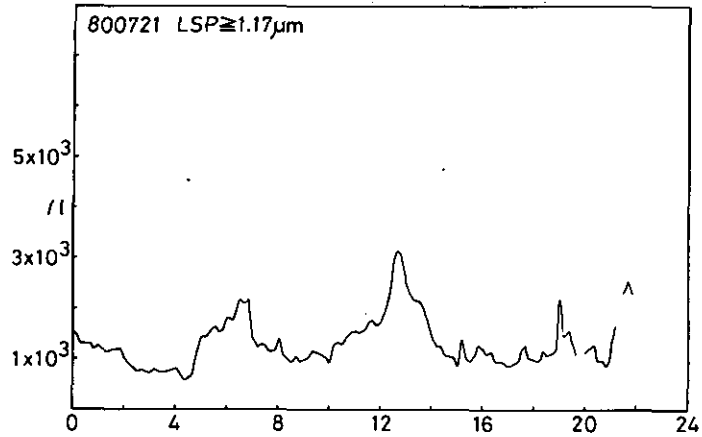


図 1.6 (b) 7月21日の凝縮核, LSPの濃度変化

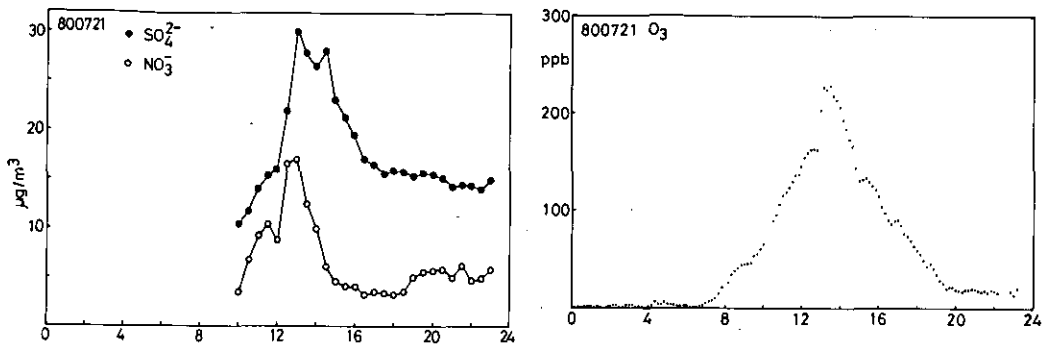
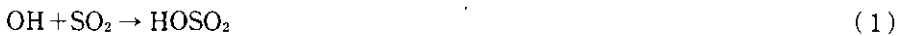


図 1.6(c) 7月21日のオゾン，硝酸イオン，硫酸イオンの濃度変化



OH, HO₂, CH₃O₂ ラジカルなどと SO₂ の反応が主であると考えられていたが⁵⁾，最近の速度定数の再評価によって(1)の寄与が最も大きく，(2)，(3)は大気中ではほとんど寄与しないものと結論された⁶⁾。

一方，硝酸の場合は $\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HONO}_2 + \text{M}$ が，大気中における硝酸生成の重要な過程であるとされている⁷⁾。

(b)に関しては，炭素表面上や⁸⁾，金属酸化物表面⁹⁾での硫酸塩の生成が知られている。一方，硝酸塩の生成は知られていない。

(c)は，古くから調べられている。水溶液中で，Cu²⁺，Fe³⁺，Mn²⁺ イオンによる SO₂ の酸化反応の速度式も提出されており¹⁰⁾，これらのイオンとエアロゾル中の硫酸塩濃度との正の強い相関が認められている¹¹⁾。

さらに，O₃ や光化学反応の最終生成物である H₂O₂ が液滴中に存在すると，SO₂ から硫酸イオンへの酸化が促進されるとの報告もある¹²⁾。

硝酸については，以下に示す HNO₃ の生成反応以外には，その生成機構は明らかとなっていない。



しかし，(b)，(c)いずれについても大気中で両イオンの生成にどの程度寄与しているかは評価され

ていない。

最近の研究によれば、ディーゼルエンジンから粒子状物質が放出され、同時に硫酸あるいは硫酸塩が放出されているという報告がある¹³⁾。硝酸塩に関しては、道路近傍の測定で高濃度が測定されていないことから¹⁴⁾、自動車の排出ガスに硝酸塩は含まれていないと考えられる。

今回の調査においては、日中は湿度が低いことより液滴中の反応の寄与は少ないものと予想される。4日間とも晴れであったため、強い紫外線照射により、 O_3 が 80 ppb 以上の高濃度を示し、特に 5 月 29 日、7 月 21 日は、光化学反応が起こっていると考えられる。

まず日中の、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度に関して考察する。5 月 28 日は O_3 濃度の最高時刻に少し高い濃度を示しているが大きな変化は見られない。29 日は O_3 濃度の最高時刻である 14:00 に NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度がそれぞれ、 $6\mu g/m^3$ 、 $11\mu g/m^3$ 以上と顕著な増加を示した。光化学反応により、 O_3 生成と同時に OH ラジカルの濃度が増加することから¹⁵⁾、均一相光化学反応により、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} が生成したものと考えられる。CN 濃度がこの時刻に増加を示していないのは、大気中に既に存在した粒子に、生成した硝酸、硫酸が凝縮したためであろう。

7 月 21 日は、特に激しい光化学スモッグの発生した日であり、 O_3 濃度は 200 ppb を越えている。 O_3 濃度が、10:00 頃から急上昇しピークを形成しているのに反し、CN、 $LSP \geq 0.12\mu m$ は、10:00~12:00 の上昇は見られるがピークの形を成していない。しかし、最も大粒子である $LSP \geq 0.42\mu m$ 、 $LSP \geq 1.17\mu m$ はピークの形をなし、個数濃度増加が少し遅れている。これは、光化学反応初期には低蒸気圧の物質が多量に生成し凝縮核を作り、CN 濃度が高くなるが、それ以降は低蒸気圧物質は凝縮核に凝縮し、さらに凝縮核同志あるいは、粒子同志の凝集が起こるために、大粒子側が増加し、小粒子側の個数濃度増加は頭打ちとなるためである。 O_3 、粒子個数、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 濃度の相関は良く、前述したように、OH ラジカルとの反応により、両イオンが多量に生成していることがわかる。

次に夜間の硝酸イオン、硫酸イオンの濃度変化について述べる。28、29 日、両日とも、日没から夜にかけて、CN と NO_x が同時刻に増加していることから、これらは自動車の走行による 1 次排出源からの汚染と考えられる。前述したように、ディーゼル車からは硫酸イオンが排出されるので、夕方の硫酸イオン濃度の増加にはディーゼルエンジンの寄与も考えられる。一方、この頃から、相対湿度が上昇し、硝酸イオン、硫酸イオンは急に増加している。相対湿度が 70% を超えるとエアロゾルが液滴化するとの報告がある¹⁶⁾。また、Wolff らによれば、高湿度となる夜間に、硫酸イオンの高濃度が観測されている¹⁷⁾。したがって、夜間の高湿度下の状況では液滴がかなり存在しているものと考えられる。図 1.4 (b) に示したように、29 日の場合は夜間 O_3 が残存することから気相に N_2O_5 が生成したものと推定される。 N_2O_5 は水と反応するか、液滴に取り込まれて硝酸を生成する。

上述した一般的な傾向の他に 29 日の夕方には特殊な場合が見られる。19:00 前後にオゾン濃度の肩が見られるが、同時に CN、硝酸イオン、硫酸イオンも増加しピークを示している。紫外線

量は極端に少ないことから、他の地域で光化学反応により汚染された気団が移流して来たものと推定される。

7月20日は、2:00~6:00に相対湿度が高く、霧の発生が肉眼でも確かめられた。CN濃度はそれほど高くなく、水滴の存在を示すように、 $LSP \geq 0.42 \mu m$, $LSP \geq 1.17 \mu m$ 濃度が高かった。この時刻は、 O_3 濃度は低くて10 ppb以下であるが、 NO_3^- ; SO_4^{2-} 濃度が非常に高かった。主風向は北方であり、特殊な排出源は考えられないため、水滴中に前日の汚染物質が溶け込み、溶液内反応により両イオンが生成したか、上述したように N_2O_5 が発生し、硝酸イオンに転換したと考えられる。 NO_3^- に関しては夜間にこのような高濃度となるような例は、従来、知られておらず、硝酸塩エアロゾルの生成過程においても液滴の存在が重要であることが示唆される。

6. まとめ

硝酸イオン、硫酸イオン含有量の少ない、ポリテトラフルオロエチレンフィルターを捕集材とし、大気エアロゾルを連続エアースンプラーで捕集し、水溶性成分を抽出し、ICで分析することにより、高い時間分解能で、両イオンを定量することができた。

気象要素、汚染ガス濃度、エアロゾルの個数濃度、エアロゾル中の陰イオン濃度を同時に測定することにより、両イオン濃度の挙動が説明できた。光化学スモッグの頻発地帯である埼玉県南部において、調査を行い

- (1) 日中、光化学反応により、硝酸イオン、硫酸イオンが、オゾン濃度とほぼ同時に高濃度となる、
 - (2) 夕方の硫酸イオンの増加は、ディーゼルエンジンからの寄与と考えられる、
 - (3) 夜間、相対湿度の高いときは液滴の存在により、硝酸イオン、硫酸イオンが生成し高濃度となる、
- 等の知見を得ることができた。

引用文献

- 1) Appel B. R., E. L. Kothny, E. N. Hoffer, G. M. Hidy and J. J. Wesolowski (1978): *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 418.
- 2) Grosjean D. and S. K. Friedlander (1975): *J. Air Pollut. Cont. Assoc.*, **25**, 1038.
- 3) 若松伸司・小川靖・村野健太郎・奥田典夫・鶴田治雄・五井邦宏・油本幸夫(1981): *大気汚染学会誌*, **16**, 199.
- 4) Mulik, J., R. Puckett, D. Williams and E. Sawicki (1976): *Anal. Lett.*, **9**, 653.
- 5) Calvert, J. G., F. Su, T. W. Bottenbeien and O. P. Strausz (1978): *Atmos. Environ.*, **12**, 197.
- 6) Kan, C. S., J. G. Calvert and J. H. Shaw (1981): *J. Phys. Chem.*, **85**, 1126.
- 7) Calvert, J. G., (1976): *Environ. Sci. Technol.* **10**, 256.
- 8) Novakov, T., S. G. Chang, and A. B. Harker (1974): *Science*, **186**, 259.

- 9) Barbaray, B., J. P. Contour and G. Mouvier (1978): *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1294.
- 10) Huie, R. E. and N. C. Peterson (1983): "Trace Atmospheric Constituents" Ed. S. E. Schwartz, 117, Wiley-Interscience Publishers.
- 11) Baseet, H. and W. Parker (1951): *J. Chem. Soc.*, **47**, 1540.
- 12) Martin, L. R. and D. E. Damschen (1981): *Atmos. Environ.*, **15**, 1615.
- 13) Schuetzle, D., L. M. Shewes, G. E. Fisher, S. P. Levine and R. A. Gorse, Jr. (1981): *Anal. Chem.*, **53**, 837.
- 14) 玉置元則・平木降年・梅田弘志(1978): 兵庫県公害研究所報告, **10**, 19.
- 15) Graedel, T. E., L. A. Farrow. and T. A. Weber (1976): *Atmos. Environ.*, **10**, 1095.
- 16) 小野 晃(1979): 大気環境の科学, vol 2,大気汚染物質の動態 p. 97.
- 17) Wolff, G. T., P. R. Monson and M. A. Ferman (1979): *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 1271.

大気エアロゾル中の硝酸イオン，硫酸イオンの濃度測定
——冬期におけるフィールド調査——

Determination of Nitrate and Sulfate Ion Concentrations in Ambient Aerosol
——Field Observation in Winter Season——

村野健太郎¹・水落元之²・泉 克幸¹・福山 力¹

Kentarō MURANO¹, Motoyuki MIZUOCHI², Katsuyuki IZUMI¹
and Tsutomu FUKUYAMA¹

要 旨

筑波，八丈島，名古屋市南東海上上空における冬期の調査で，大気エアロゾル中の硝酸イオン，硫酸イオンのバックグラウンド値とみなせる濃度が測定できたが，それぞれ， $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下， $2\sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。

Abstract

Field surveys at Tsukuba and Hachijo Island as well as an aerial survey over the sea in the southeast off the coast of Nagoya City were conducted to assess the background levels of anion concentrations in the atmospheric aerosol. In the predominance of northwesterly winds in each survey, the background levels of nitrate and sulfate ion concentrations were determined to be less than 1 and $2\sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively.

1. はじめに

大気エアロゾル中の硝酸イオンや硫酸イオンは，種々の排出源から放出された窒素酸化物や硫黄酸化物の光化学反応による転換あるいは，粒子表面，液滴中での反応による転換で生成するとともに，排出源から1次汚染物質として直接放出されたり，土壌粒子，海塩粒子等に含まれて存在している。

-
1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
 2. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

夏期のフィールド調査による測定例は前報に示したが、冬期の両イオン濃度の変動を以下に述べるフィールド調査で測定した。所沢では逆転層高度が低くて、1次発生の汚染物濃度がかかなり高かったが、筑波の高層気象台敷地内および八丈島における調査では、いずれも北西風が強く、両イオン濃度はバックグラウンド値に近いと思われる低い値を示した。また名古屋市の南方海上において、小型航空機を使用した調査を行い両イオンとアンモニウムイオンの高度分布に関する知見を得た。

2. 調査地点及び期間

調査は、1979年12月4日～6日の3日間、埼玉県所沢市の公害研修所敷地内において、また1980年3月8日～11日に茨城県筑波郡谷田部町の高層気象台敷地内において行った。後者の調査地点は近傍に特殊な排出源がなく、道路から100m以上離れており、しかも交通量が少ないため、移動発生源に依存しない調査に適した地点であった。八丈島においては1981年1月14日～19日と12月14日～19日に北西風が直接に吹きつける、海岸からの標高が約80mの大越鼻燈台を基地としてエアロゾルのサンプリングを行った。1983年2月3日～5日には、大阪八尾空港を基地として、小型航空機セスナ404を使用し、名古屋市南東方面の海上上空で、エアロゾルのサンプリングを行った。

3. 調査方法

所沢と筑波の調査項目は前報に述べたのとほぼ同様であり、表2.1に示した。八丈島での調査は科研費「環境科学」特別研究の共同研究であったため電源容量の関係上、連続エアースンプラー

表2.1 フィールド調査の測定項目

Meteorology	Wind Direction
	Wind Speed
	Temperature
	Relative Humidity
	UV Radiation
Pollutant Gas	Eppley UV Radiometer
	Nitrogen Oxide (NO)
	Oxides of Nitrogen (NO _x) Kimoto MCSAM-F Chemiluminescent NO _x , O ₃ Monitor
Aerosol	Condensation Nuclei (CN \leq 0.1 μ m)
	Environment/One Condensation Nuclei Counter (CNC)
	Light Scattering Particle (LSP \geq 0.1 μ m)
	Royco Optical Particle Counter (OPC)
	Sulfate (SO ₄ ²⁻) Nitrate (NO ₃ ⁻) Kimoto Auto Sampler + Dionex Ion Chromatograph

による大気エアロゾル中の塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオンの定量のみを、1時間のサンプリング時間で行った。サンプリング方法と分析方法は前報に述べたとおりである。

海上における、エアロゾル中の無機イオン（塩素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、アンモニウムイオン）の高度分布を調べるために、セスナ404のノーズから内径13mmのテフロンチューブをさし出し、航空機内部の連続エアサンプラーで、10分間ずつのサンプリングを行った。分析方法は前報とほぼ同じであるが、抽出を蒸留水で行い、アンモニウムイオンの定量もイオンクロマトグラフィーで行った。

4. 結果と考察

4.1 所沢市における調査

調査期間の3日間はほぼうす曇りで、風は微風であった。図2.1(c)に示したように紫外線量は低くて、オゾンの発生が少ない(約50ppb)こととよく対応している。12月6日のNO、NO_x、O₃濃度の変化、凝縮核(CN)($\leq 0.1 \mu\text{m}$)、光散乱粒子(LSP) $\geq 0.5 \mu\text{m}$ 濃度の変化を図2.1(a)、(b)に示した。午前中(7:00~9:00)と夕方(16:00~18:00)に、NO、NO_x濃度が200ppbを越え、エアロゾルの個数濃度が、LSP 2×10^5 個/l、CN 2×10^5 個/ml以上と、高くなり、降雨があった12月6日の夕方を除いて、3日間とも同様の変化を示した。

大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオンの濃度変化を図2.1(c)に示した。硫酸イオンは夕方18:00前後の小雨による濃度減少以外は濃度変化は小さい。この大粒の小雨による濃度減少は、NO、NO_x、CN、LSPに共通して現れた。小雨の後、O₃が再び観測され、NO、NO_x、CN、LSPが濃度増加を示している。硝酸イオン濃度は0:00より、LSPの濃度と似たパターンで減少し、早朝6時すぎに極小となったあと増加して8:30~9:30にピークを示している。これは午前中のラッシュアワーに対応しており、自動車の走行に関係があると思われる。硝酸イオンの生成には次の可能性があるが明らかではない。

- (1) 自動車による砂じんの巻き上げ。
- (2) 高濃度のNO、NO_xの光化学反応による硝酸イオンの生成(紫外線量が若干測定されている)。
- (3) フィルター上の粒子での高濃度NO、NO_xの触媒反応による生成。

10:00以降は硝酸イオンの濃度変動は硫酸イオンと同様であった。

図2.2は12月4、5の結果である。5日の19:00前後は、LSP $\geq 0.5 \mu\text{m}$ の濃度からわかるようにラッシュアワーの汚染が裾をひいている状態であった。

4.2 筑波における調査

調査期間の天気概況は以下に述べるとおりであった。

3月8日：終日晴れの天気であったが、夕方まで風が強かった。

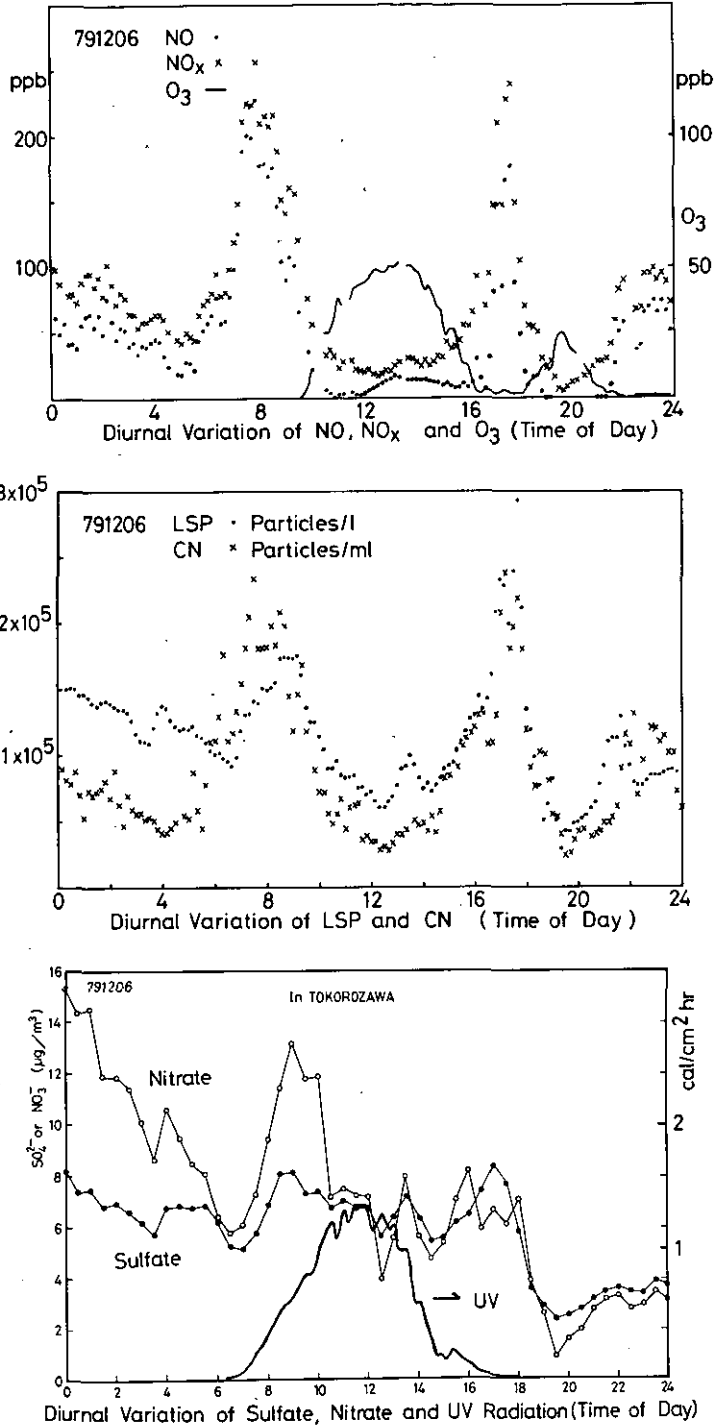


図 2.1 791206 の NO, NO_x, O₃, CN, LSP, 硝酸イオン, 硫酸イオン濃度と紫外線量の経時変化

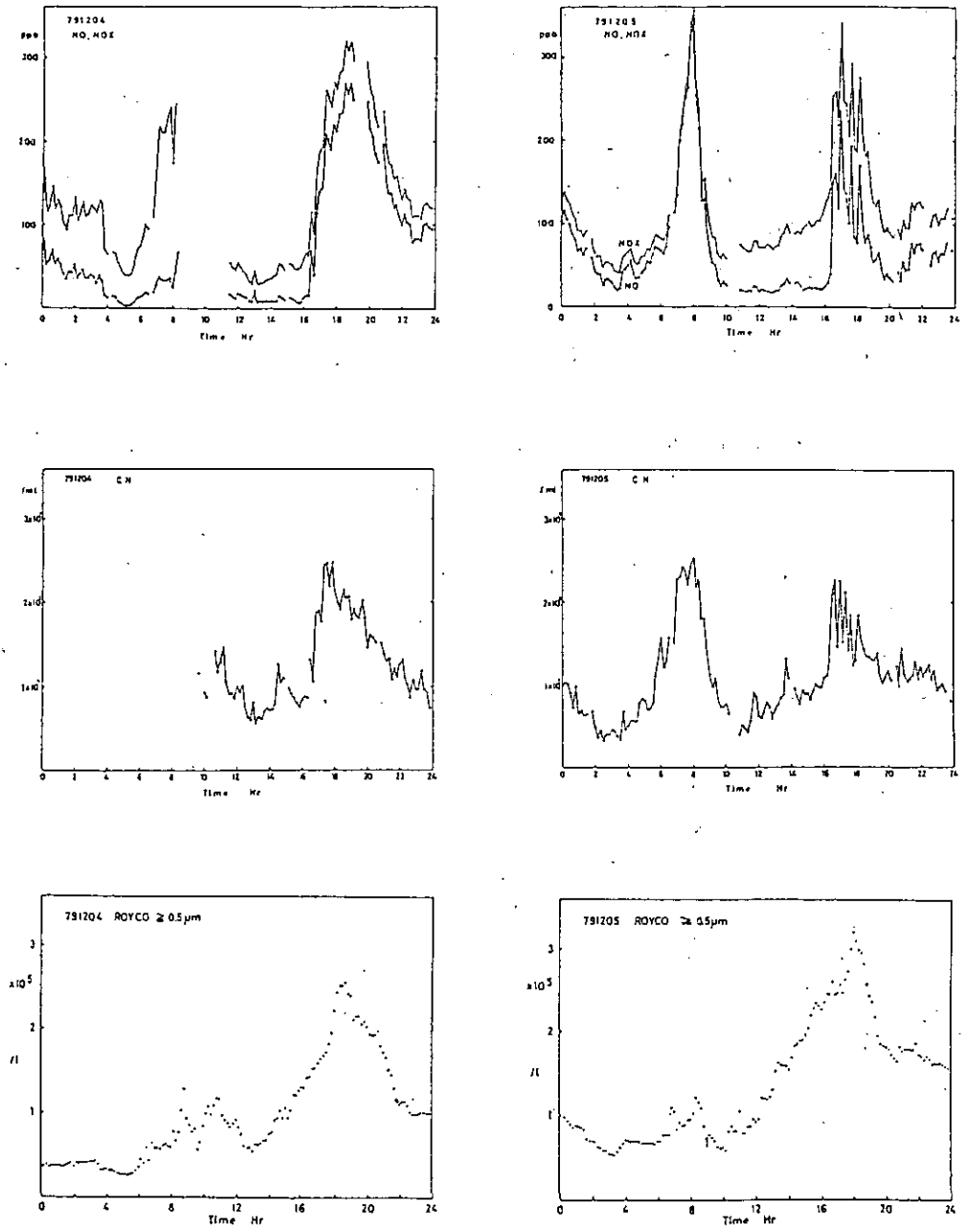


図 2.2 791204, 791205 の NO, NO_x, CN, LSP 濃度の経時変化

3月9日：午前中曇りで午後から雨となった。

3月10日：終日晴れていたが風が強かった。

3月11日：午前中やや曇が多かったが大体晴れの天気であった。

3月8日は昼間は風が強くと主風向は北系であったため、紫外線量が多いにもかかわらず光化学反応による O_3 の生成は見られず図2.3に示したように20:00まで30~40 ppbのオゾン濃度が観測された。 NO_x 濃度は8:00前後の通勤時刻を除いては10 ppb以下であった。午後風が弱まり、20:00から東系の風になった。この変化と同時に NO_x 濃度が約20 ppbに増加し、 O_3 濃度が20 ppb以下に減少した。20:00からの風向変化は図2.4に示したように同時にCN濃度とLSP $\geq 1.17 \mu m$ に大きな増加をもたらし、大気エアロゾル中の硝酸イオン濃度も徐々に増加した。このように20:00の風向変化により、いくつかの汚染物質の濃度が同時に増加した。硫酸イオン濃度は14:00頃から増加を示し、3~4 $\mu g/m^3$ の濃度に達した。

3月10日は典型的な西高東低の冬型の気圧配置であり、1日中風向が北西と一定で、風速が5 m/sを越えていた。このため夜間になっても湿度が増加しなかった。3月8日と同様に紫外線量は大きかったが風が強かったために、図2.5に示したように光化学反応による O_3 の生成は見られず、1日中 NO_x 濃度が5 ppb以下であり、 O_3 濃度は30~40 ppbのバックグランド濃度であった。強風による砂じんの舞い上がりが起こり、図2.6に示したように、CN、LSP濃度が高く、特にLSP $\geq 4.02 \mu m$ の大粒子が高濃度を示した。しかしながらこのような砂じん中には硫酸、硝酸イオンが含まれてないらしく、両イオン濃度は、1日中低く、硫酸イオンは1.5 $\mu g/m^3$ 以下、硝酸イオン濃度は0.5 $\mu g/m^3$ 以下であった。

3月11日もほとんど1日中北西の風が吹き風速は12:00~16:00にかけて6 m/s以上であった。図2.7に示したように NO_x 、 O_3 濃度の変化はなく3月10日と同様であった。しかし、図2.8に示したようにエアロゾルの濃度変化は、かなり変わったパターンを示した。CN濃度は11:00~15:00の風が強い時に高いがLSP $\geq 0.12 \mu m$ の小粒子の濃度変化がなく、CNと異なっていた。LSP $\geq 1.17 \mu m$ 、LSP $\geq 4.02 \mu m$ は風速の変化と対応するように風速の大きい時に高濃度を示した。エアロゾル中の硫酸イオン、硝酸イオン濃度は変化に乏しく、硝酸イオンは1 $\mu g/m^3$ 以下の低濃度、硫酸イオン濃度は1~2 $\mu g/m^3$ であった。

4.3 八丈島における観測

1980年1月の観測においては、サンプリング地点が八丈島の最も北西に面した地点であり、北西風が強い日が多かったので島の排出源からの寄与はないものと考えられる。サンプリングは海面より80 mの地点で行ったため海塩粒子の影響は避けられない。

観測期間中の気流の流跡線解析が気象研究所により行われ、データが提出されているので、その1例を図2.9に示す。これより中国大陸あるいは日本本土からのエアロゾルの輸送の可能性が考えられる。

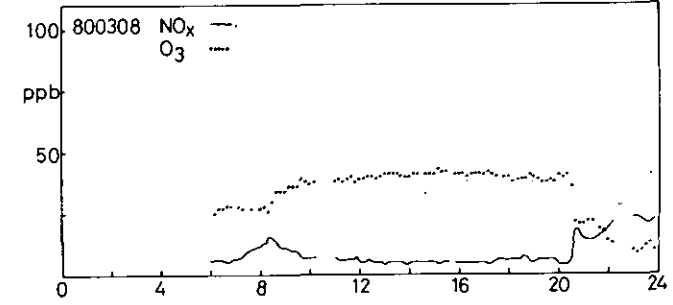
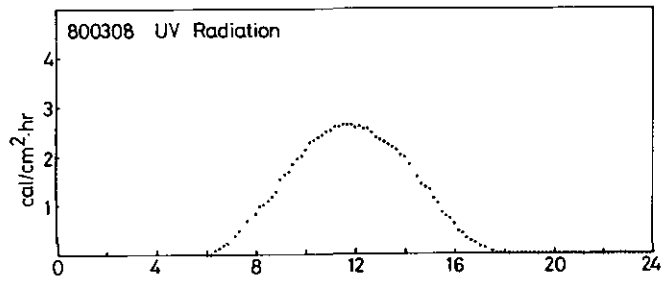
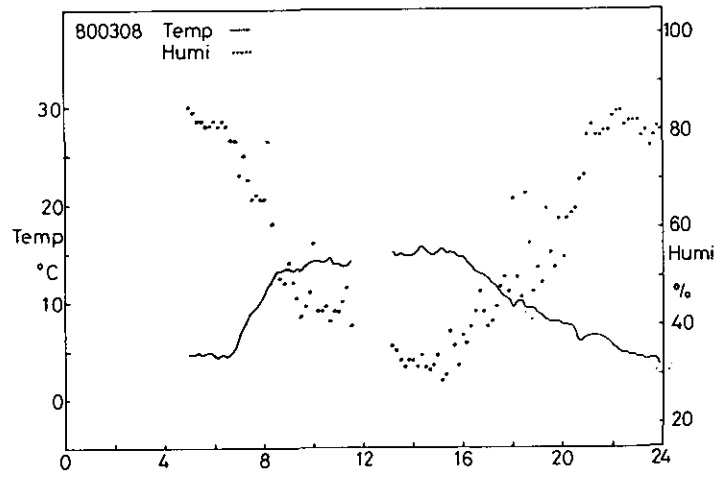
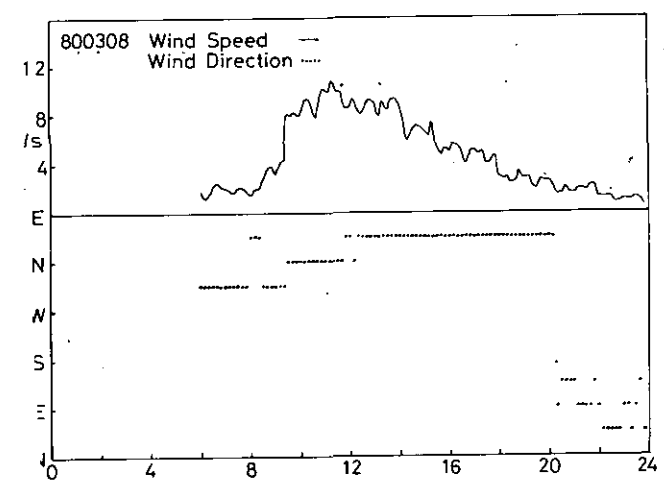


図 2.3 830308 の風向，風速，気温，相対湿度，紫外線量，NO_x，O₃ の経時変化

大気エアロゾル中の硝酸イオン，硫酸イオンの濃度測定

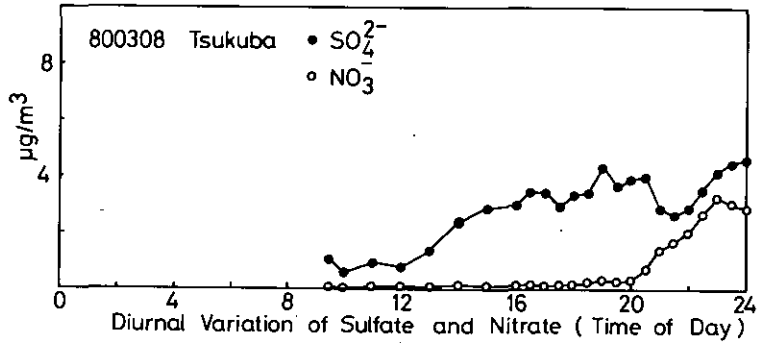
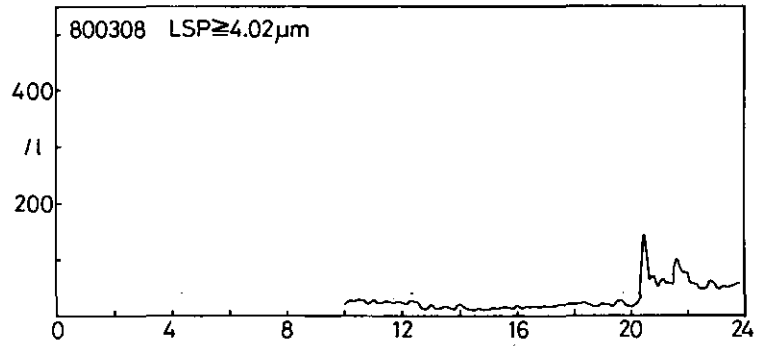
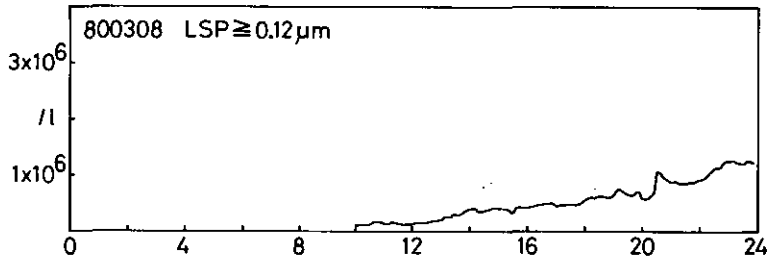
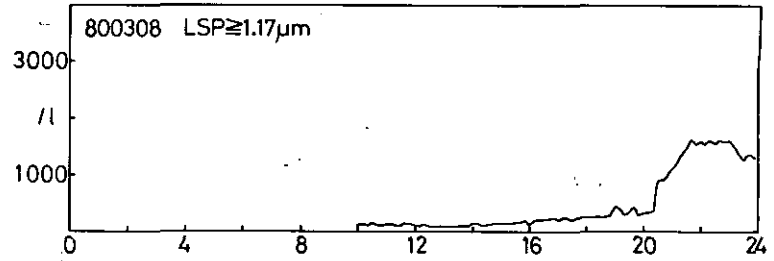
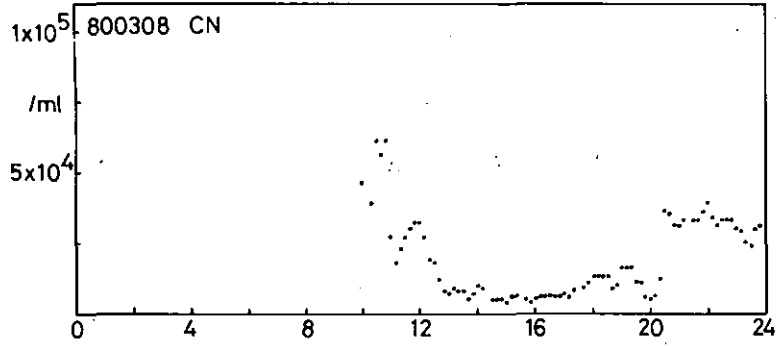


図 2.4 830308 の CN, LSP, 硝酸イオン, 硫酸イオン濃度の経時変化

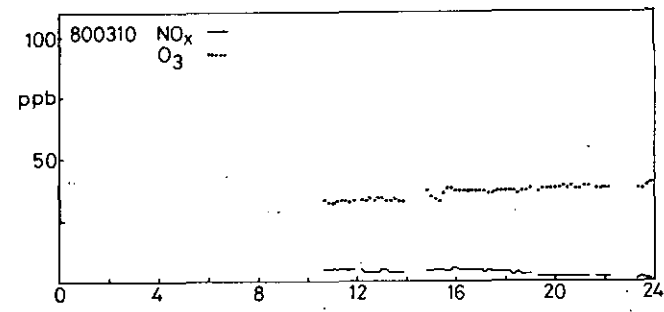
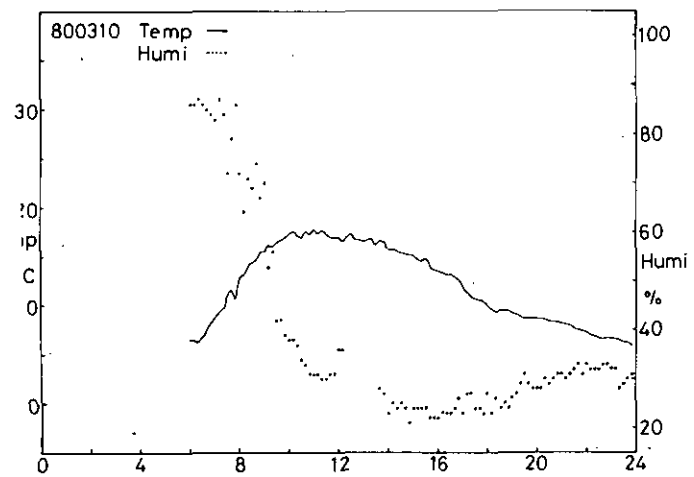
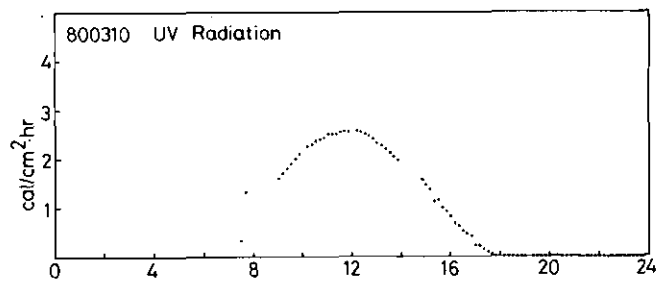
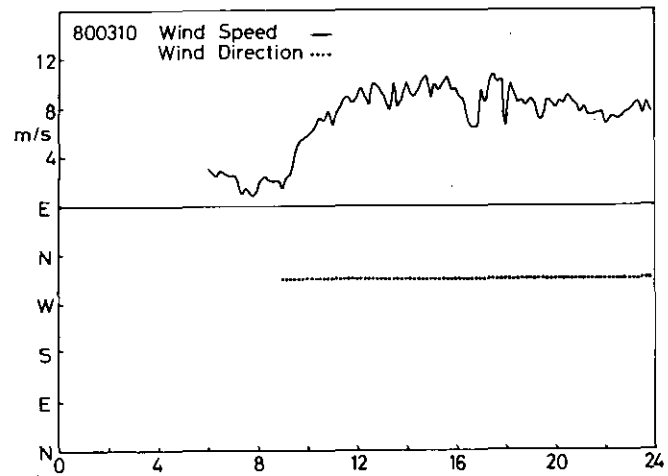


図 2.5 800310 の風向，風速，気温，相対湿度，紫外線量，NO_x，O₃ の経時変化

大気エアロゾル中の硝酸イオン，硫酸イオンの濃度測定

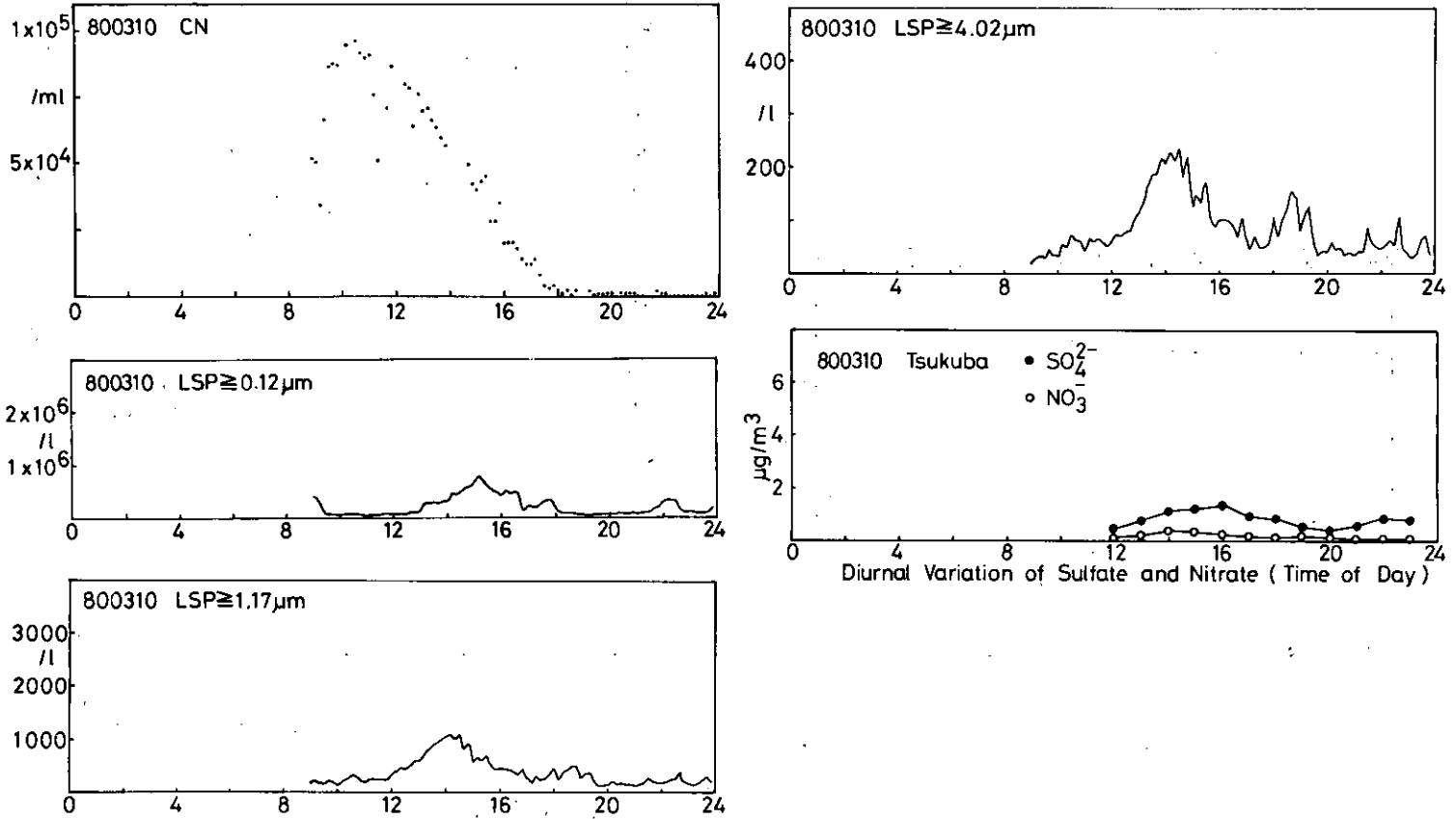


図 2.6 800310 の CN, LSP, 硝酸イオン, 硫酸イオン濃度の経時変化

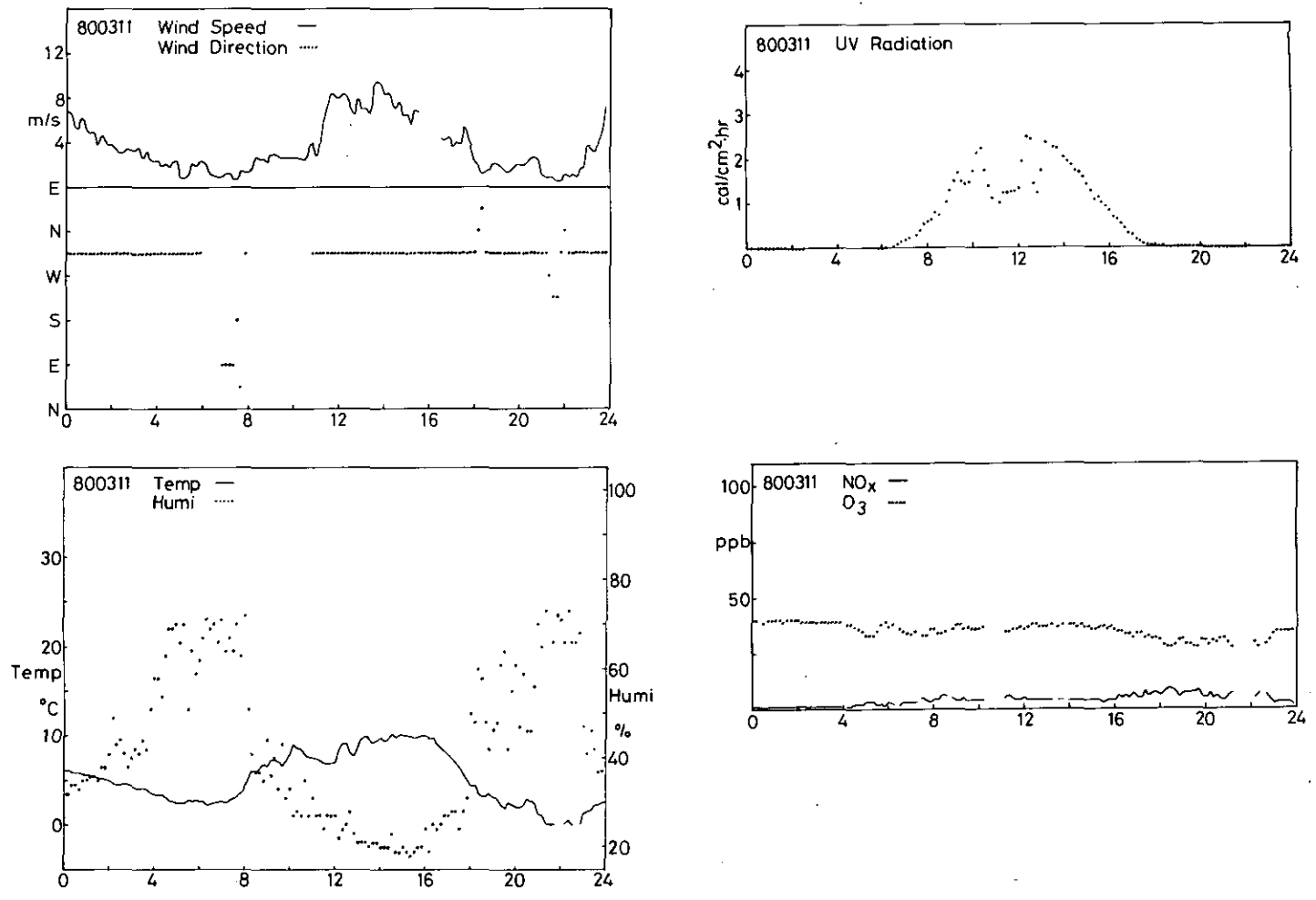


図 2.7 800311 の風向、風速、気温、相対湿度、紫外線量、NO_x、O₃ の経時変化

大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオンの濃度測定

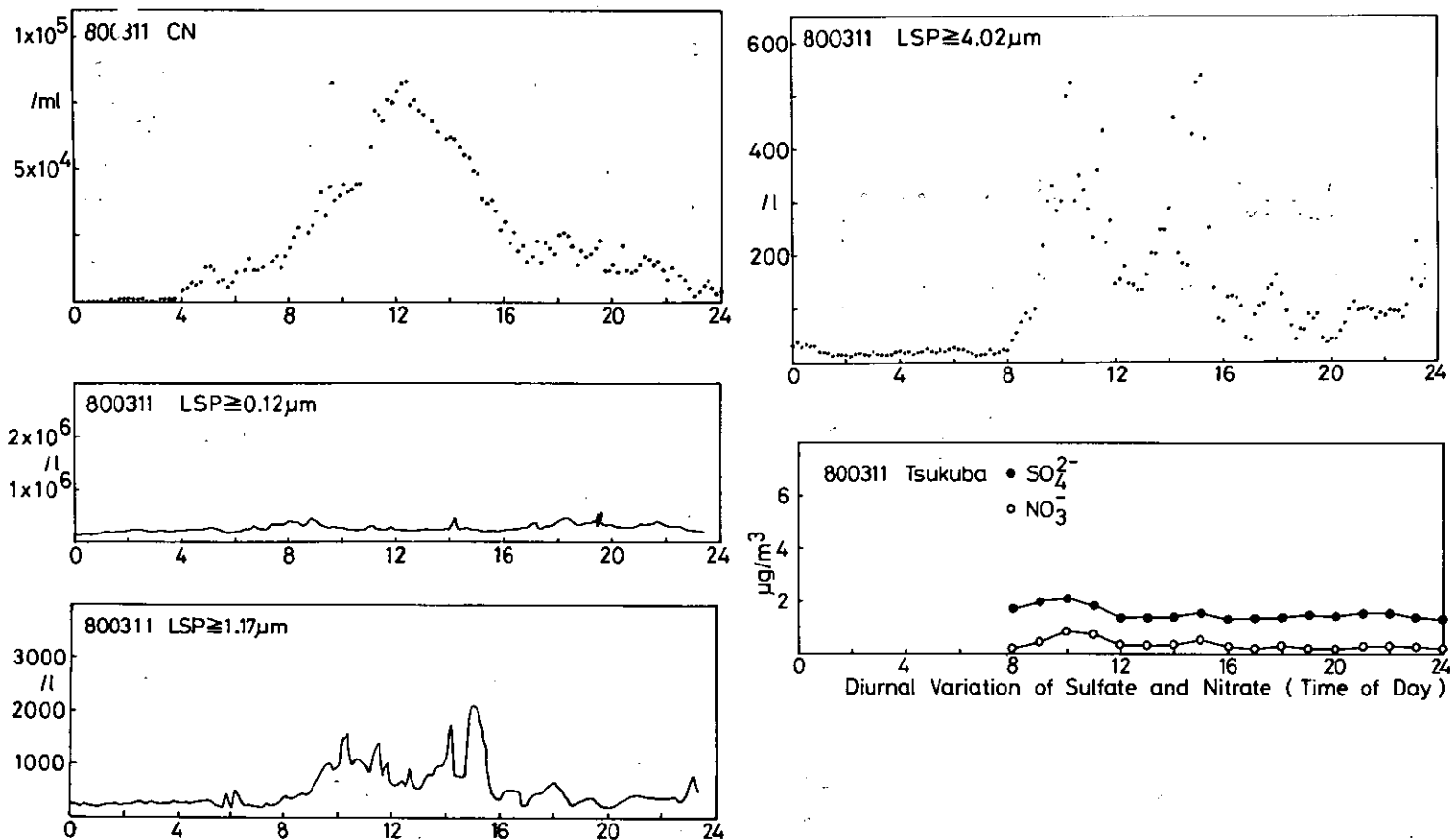


図 2.8 800311 の CN, LSP, 硝酸イオン, 硫酸イオン濃度の経時変化

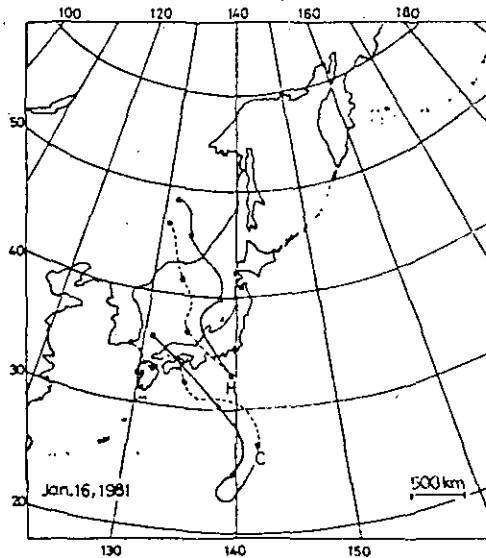


図 2.9 810116 の八丈島における流跡線解析(気象研究所)

- 島に9時に到着するもの
- 島に21時に到着するもの
- 点は12時間ごとの位置

陰イオンの濃度変化は、表 2.2 と図 2.10 に示したが硝酸イオン濃度は低くて、 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えることはほとんどなかった。硫酸イオン濃度は 1 月 15 日に $2\sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であり、16 日の 13:00 頃 $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し 16:00 にかけて急激に減少し、17, 18 日は低かった。19 日には $3\sim 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の高濃度を示した。塩素イオン濃度は変化に乏しく、16 日 12:00~13:00 に $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の高濃度を示した。硝酸イオン濃度は人為的発生源に基づくものであるが、19 日に高濃度を示した硫酸イオンの発生源は不明である。

12 月の観測においては、風が北西方向のみではなく、島の発生源からの影響が少し現れた。陰イオン濃度の変化を表 2.3 と図 2.11 に示した。

硝酸イオン濃度は極端に低く、 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を越えたのは、18 日の 16:00 前後だけであった。硫酸イオン濃度も全般的に低かったが、18 日 17:00 からは高濃度を示し、19 日の 8:00 頃から減少した。特に風速が大きく、海塩粒子が多量に存在したと考えられる 19 日の 16:00 以降も低い値を示していた。硝酸イオン、硫酸イオンは海水中にはほとんどないため、本州あるいは中国大陸からの長距離輸送も考えられる。

塩素イオン濃度は 16 日 13:00~16:00 頃高濃度を示し、20:00 以降低くなっている。17 日の 10:00~20:00 にかけては再び高濃度を示し、21:00 から低い値を示している。硝酸イオン、硫酸イオンが高濃度を示した 18 日の 17:00 前後は特に高い値とはなっていない。19 日 16:00 頃から風が強くなって、海塩粒子が飛んで来るようになったとき、塩素イオン濃度が極端に増加した。

表 2.2 八丈島における陰イオン濃度 (810114~810119)

DATE	SAMPLING MID TIME	ION CONCENTRATION		
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻
810114	10: 30	1.35	0.22	0.99
	11: 30	1.59	0.24	1.11
	12: 30	1.53	0.22	1.21
	13: 30	1.82	0.21	1.43
	14: 30	1.76	0.37	1.29
	15: 30	1.74	0.24	1.25
	16: 30	1.83	0.29	1.18
	17: 30	1.79	0.29	1.34
	18: 30	1.76	0.33	1.34
	19: 30	1.61	0.40	1.47
	20: 30	1.74	0.42	1.45
	21: 30	1.81	0.45	1.62
	22: 30	1.59	0.46	1.53
23: 30	1.47	0.59	2.07	
810115	0: 30	1.53	0.78	2.70
	1: 30	1.49	0.63	2.31
	2: 30	1.81	0.49	2.16
	3: 30	1.40	0.51	2.45
	4: 30	1.43	0.46	2.37
	5: 30	1.56	0.57	2.76
	6: 30	1.78	0.50	2.75
	7: 30	1.65	0.38	2.77
	8: 30	1.75	0.42	3.15
	9: 30	1.67	0.51	3.28
	10: 30	1.34	0.54	2.86
	11: 30	1.39	0.57	2.86
	12: 30	1.44	0.57	2.76
13: 30	1.28	0.50	2.22	
14: 30	1.00	0.42	1.94	
15: 30	0.96	0.49	2.18	
16: 30	1.07	0.55	2.41	
17: 30	0.88	0.44	2.42	
18: 30	0.65	0.37	2.40	
19: 30	0.60	0.37	2.60	
20: 30	0.29	0.38	2.56	
21: 30	0.23	0.38	2.95	

表 2.2 (続 き)

DATE	SAMPLING MID TIME	ION CONCENTRATION		
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻
810116	12: 30	3.69	1.02	3.83
	13: 30	3.44	1.19	4.00
	14: 30	0.48	0.55	3.35
	15: 30	1.09	0.36	2.40
	16: 30	1.15	0.32	1.41
	17: 30	1.06	0.27	1.17
	18: 30	0.98	0.41	0.75
	19: 30	1.17	0.44	0.94
	20: 30	1.38	0.19	0.64
	21: 30	1.42	0.33	0.71
	22: 30	1.48	0.38	0.81
	23: 30	1.73	0.24	0.64
810117	0: 30	1.51	0.18	0.56
	1: 30	1.34	0.25	0.70
	2: 30	1.51	0.24	0.72
	3: 30	1.66	0.22	0.68
	4: 30	1.50	0.14	0.50
	5: 30	1.65	0.15	0.50
	6: 30	1.86	0.14	0.50
	7: 30	1.47	0.11	0.45
	8: 30	1.26	0.14	0.46
	9: 30	1.44	0.18	0.59
	10: 30	1.77	0.18	0.65
	11: 30	1.37	0.20	0.65
	12: 30	1.57	0.21	0.67
	13: 30	1.49	0.31	0.77
	14: 30	1.35	0.28	0.73
	15: 30	1.43	0.35	0.80
	16: 30	1.02	0.33	0.76
17: 30	0.81	0.40	1.01	
18: 30	0.49	0.39	1.24	
19: 30	0.86	0.41	1.14	
21: 30	1.11	0.43	1.13	
22: 30	0.44	0.45	1.01	
23: 30	0.63	0.52	1.15	

表 2.2 (続 き)

DATE	SAMPLING MID TIME	ION CONCENTRATION		
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻
810118	0: 30	0.58	0.60	1.26
	1: 30	0.69	0.51	1.16
	2: 30	0.71	0.44	1.01
	3: 30	0.60	0.36	1.04
	4: 30	0.66	0.34	1.02
	5: 30	0.69	0.44	1.01
	6: 30	0.60	0.43	1.09
	7: 30	0.51	0.35	1.00
	8: 30	0.45	0.32	1.00
	9: 30	0.55	0.23	0.96
	10: 30	0.44	0.30	1.62
	11: 30	0.34	0.26	1.51
	12: 30	0.25	0.26	1.50
	13: 30	0.23	0.22	1.53
	14: 30	0.23	0.18	1.28
15: 30	0.31	0.31	1.27	
810119	10: 30	0.80	0.55	3.49
	11: 30	0.94	0.52	3.34
	12: 30	0.69	0.47	3.78
	13: 30	0.87	0.45	4.04
	14: 30	0.79	0.43	4.33
	15: 30	0.81	0.43	4.09
	16: 30	0.96	0.36	3.30
	17: 30	1.19	0.37	3.34
	18: 30	1.03	0.41	6.33
	19: 30	1.09	0.52	2.92
	20: 30	0.91	0.65	2.94
	21: 30	1.19	0.75	3.06
	22: 30	1.28	0.57	2.85
23: 30	1.01	0.54	2.73	

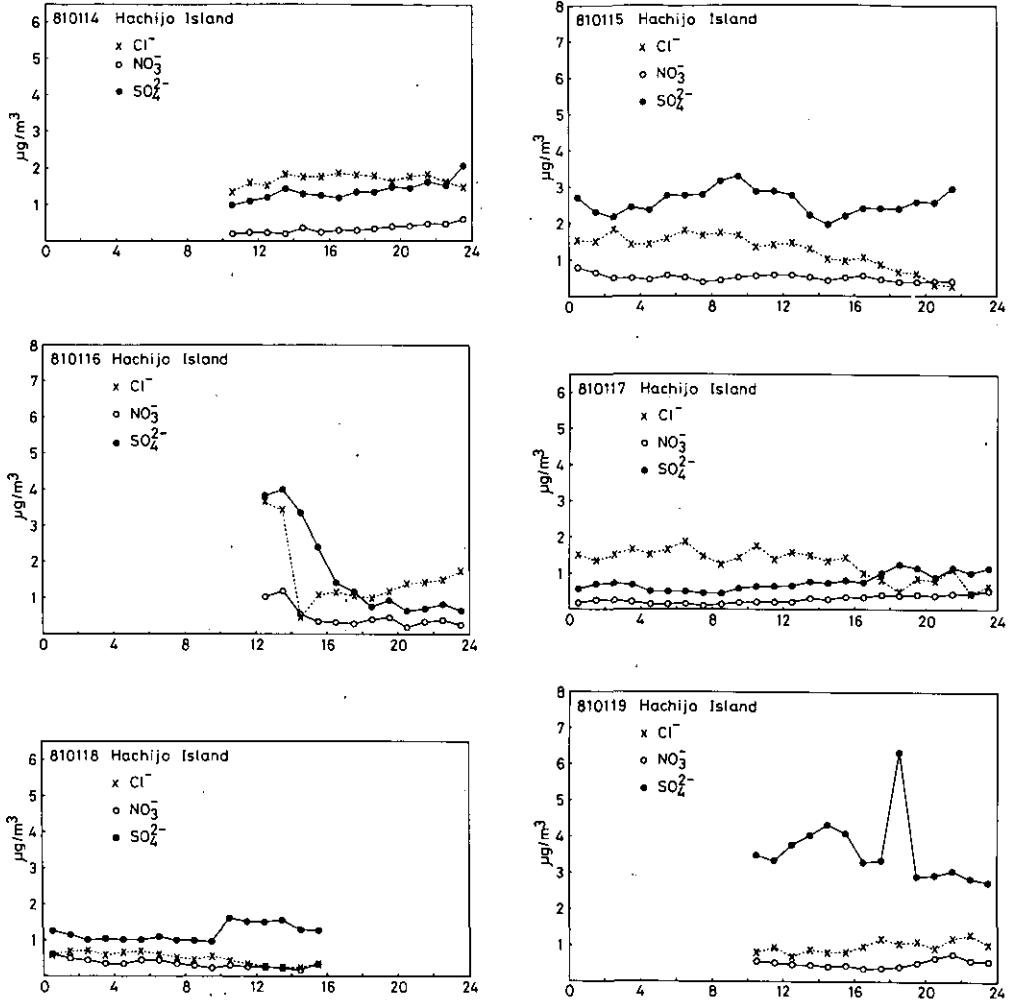


図 2.10 810114～810119 の八丈島における陰イオン濃度の経時変化

4.4 名古屋市南東海上における大気エアロゾル中の無機イオンの高度分布

2月3日～5日の飛行コースを図2.12に、陰・陽イオン濃度の経時変化を表2.4に示し、さらに飛行高度とともに図2.13、2.14にも示した。飛行を順番にRUN1、2、3、4とする。塩素イオン(Cl^-)、硝酸イオン(NO_3^-)、アンモニウムイオン(NH_4^+)濃度は低くて変化に乏しいが、硫酸イオン(SO_4^{2-})濃度は少し高く変化に富んでいる。

RUN1の飛行においては、高度750mから1,200mに上昇すると若干の濃度減少の傾向が全イオンについて見られ、 SO_4^{2-} 濃度の変化が顕著である。この変化は気象研究所により測定された光散乱粒子濃度(LSP $\geq 0.3\mu\text{m}$)変化、図2.15と正の相関がある。

RUN2においては各イオンとも濃度変動は小さい。RUN1、2は飛行高度変化が少ないが、

表 2.3 八丈島における陰イオン濃度(811214~811219)

DATE	SAMPLING MID TIME	ION CONCENTRATION		
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻
811214	11:00	1.34	0.22	0.79
	12:00	0.94	0.16	0.63
	13:00	0.93	0.10	0.51
	14:00	1.29	0.12	0.67
	15:00	1.29	0.10	0.77
	16:00	1.22	0.10	0.81
	17:00	0.99	0.16	0.97
	18:00	1.05	0.20	1.09
	19:00	1.14	0.20	1.07
	20:00	1.14	0.20	1.02
	21:00	1.23	0.28	1.14
	22:00	1.19	0.22	0.91
	23:00	0.99	0.16	0.68
811215	0:00	0.94	0.15	0.69
	1:00	1.04	0.16	0.71
	2:00	0.89	0.17	0.77
	3:00	0.77	0.19	0.88
	4:00	0.89	0.18	0.85
	5:00	0.86	0.16	0.85
	6:00	0.78	0.15	0.78
	7:00	0.94	0.14	0.85
	8:00	1.06	0.11	0.65
	9:00	1.12	0.12	0.70
	10:00	1.07	0.10	0.66
	11:00	1.05	0.11	0.53
	12:00	1.38	0.19	0.76
	13:00	0.93	0.13	0.70
14:00	0.89	0.13	0.665	
15:00	0.88	0.12	0.67	
16:00	1.08	0.12	0.78	
17:00	1.49	0.10	0.50	
18:00	1.63	0.08	0.69	
19:00	1.83	0.11	0.67	
20:00	1.70	0.15	0.70	
21:00	1.65	0.13	0.70	
22:00	1.29	0.09	0.60	

表 2.3 (続 き)

DATE	SAMPLING MID TIME	ION CONCENTRATION		
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻
811215	23: 00	1.21	0.10	0.54
811216	0: 00	1.56	0.12	0.53
	1: 00	2.05	0.11	0.53
	2: 00	2.10	0.20	0.60
	3: 00	1.91	0.30	0.65
	4: 00	1.91	0.30	0.68
	5: 00	1.08	0.40	0.74
	6: 00	0.83	0.35	0.60
	7: 00	0.67	0.52	0.82
	8: 00	0.51	0.33	0.59
	9: 00	0.44	0.09	0.46
	10: 00	0.58	0.24	0.53
	11: 00	—	—	—
	12: 00	1.77	0.22	0.73
	13: 00	2.88	0.27	0.84
	14: 00	2.60	0.67	1.26
	15: 00	2.06	0.43	0.79
	16: 00	1.95	0.38	0.72
	17: 00	1.52	0.34	0.62
	18: 00	1.67	0.33	0.60
19: 00	1.44	0.28	0.51	
20: 00	0.56	0.18	0.33	
21: 00	0.67	0.20	0.40	
22: 00	0.43	0.15	0.31	
23: 00	0.38	0.16	0.32	
811217	0: 00	0.37	0.17	0.34
	1: 00	0.32	0.17	0.31
	2: 00	0.54	0.18	0.33
	3: 00	0.71	0.20	0.40
	4: 00	0.49	0.18	0.39
	5: 00	0.58	0.17	0.41
	6: 00	0.70	0.20	0.46
	7: 00	0.64	0.21	0.51
	8: 00	—	—	—
9: 00	—	—	—	

表 2.3 (続 き)

DATE	SAMPLING MID TIME	ION CONCENTRATION		
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻
811217	10: 00	3.11	0.69	1.46
	11: 00	1.85	0.67	1.25
	12: 00	2.07	0.60	1.20
	13: 00	1.95	0.55	1.08
	14: 00	2.49	0.46	1.09
	15: 00	2.61	0.48	0.97
	16: 00	2.84	0.39	0.88
	17: 00	2.73	0.46	0.83
	18: 00	3.43	0.48	0.96
	19: 00	2.89	0.36	0.79
	20: 00	2.97	0.34	0.87
	21: 00	1.50	0.30	0.83
	22: 00	0.84	0.27	0.69
23: 00	0.38	0.40	0.76	
811218	0: 00	0.39	0.68	1.17
	1: 00	0.85	1.18	1.58
	2: 00	0.73	1.17	1.64
	3: 00	0.34	0.82	1.47
	4: 00	0.53	0.94	1.43
	5: 00	0.43	0.78	1.34
	6: 00	0.47	0.84	1.44
	7: 00	0.79	0.97	1.50
	8: 00	0.67	0.77	1.28
	9: 00	0.23	0.51	1.07
	10: 00	0.63	0.58	1.22
	11: 00	1.54	0.68	1.41
	12: 00	2.23	0.76	1.66
	13: 00	1.51	0.63	1.44
14: 00	0.39	0.65	1.36	
15: 00	1.23	1.50	2.35	
16: 00	1.34	1.95	3.23	
17: 00	—	1.85	3.04	
18: 00	0.61	1.28	2.50	
19: 00	0.20	0.95	2.56	
20: 00	0.33	0.94	2.55	
21: 00	0.35	0.93	2.46	
22: 00	0.36	0.82	2.41	

表 2.3 (続 き)

DATE	SAMPLING MID TIME	ION CONCENTRATION		
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻
811218	23: 00	0.24	0.76	2.29
811219	0: 00	0.21	0.73	2.20
	1: 00	0.31	0.77	2.26
	2: 00	0.29	0.75	2.18
	3: 00	0.22	0.71	1.99
	4: 00	0.36	0.78	2.15
	5: 00	0.35	0.83	2.20
	6: 00	0.37	0.81	2.19
	7: 00	0.50	0.86	2.22
	8: 00	1.31	1.10	2.21
	9: 00	0.67	0.53	1.70
	10: 00	0.91	0.31	1.13
	11: 00	0.85	0.28	1.11
	12: 00	1.21	0.28	1.26
	13: 00	2.29	0.30	1.40
14: 00	1.94	0.40	1.24	
15: 00	2.04	0.29	0.85	
16: 00	2.18	0.20	0.58	
17: 00	2.96	0.11	0.36	
18: 00	4.06	0.10	0.37	
19: 00	5.12	0.09	0.40	
20: 00	5.62	1.00	0.44	
21: 00	5.61	0.11	0.44	
22: 00	6.71	0.10	0.46	

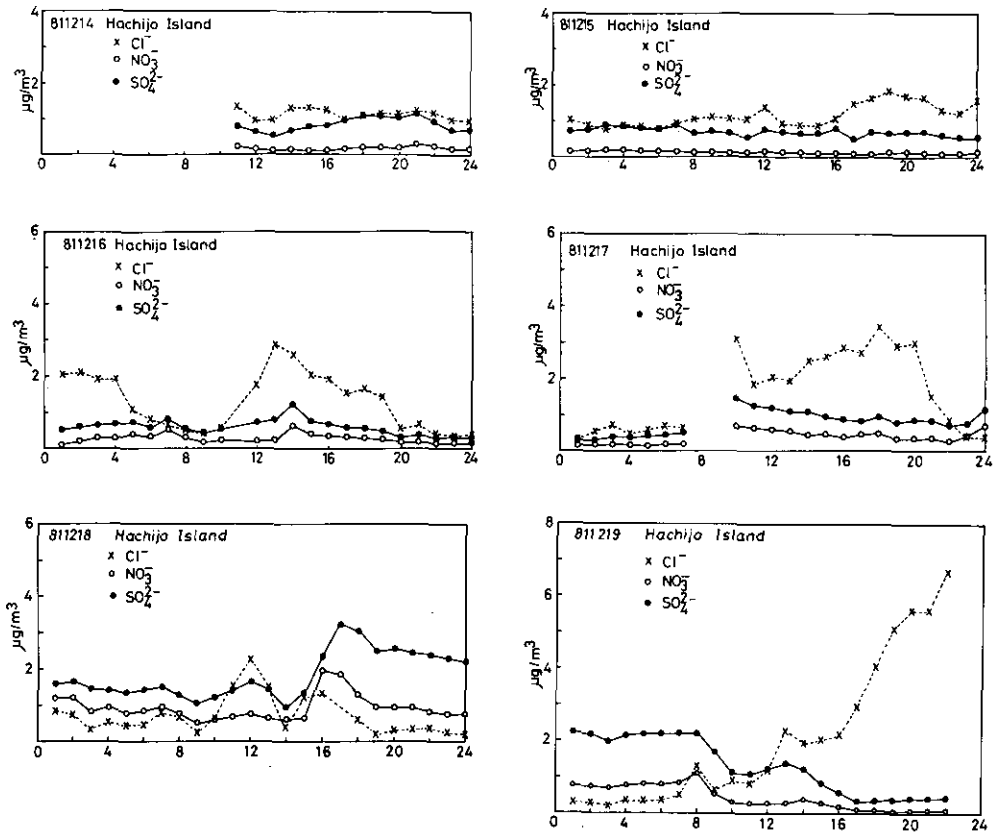


図 2.11 811214～811219 の八丈島における陰イオン濃度の経時変化

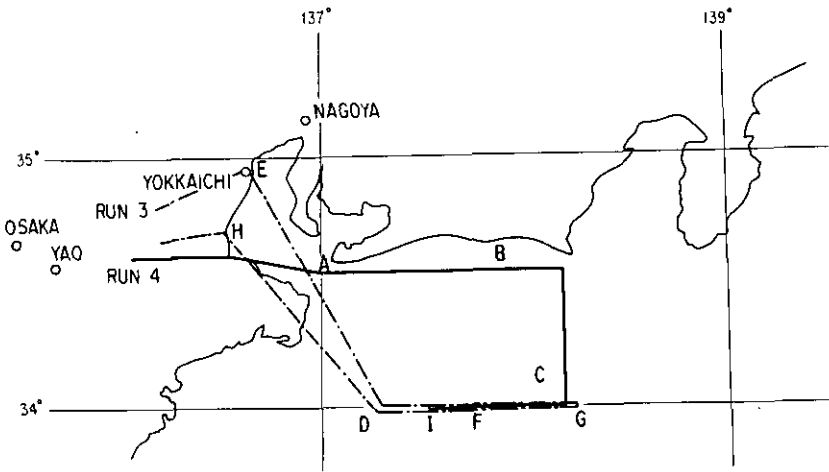
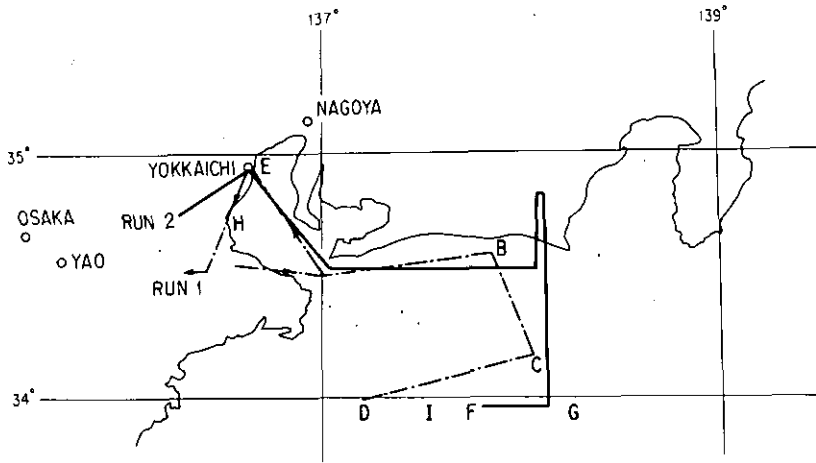


図 2.12 航空機調査における RUN1, 2, 3, 4 の飛行コース

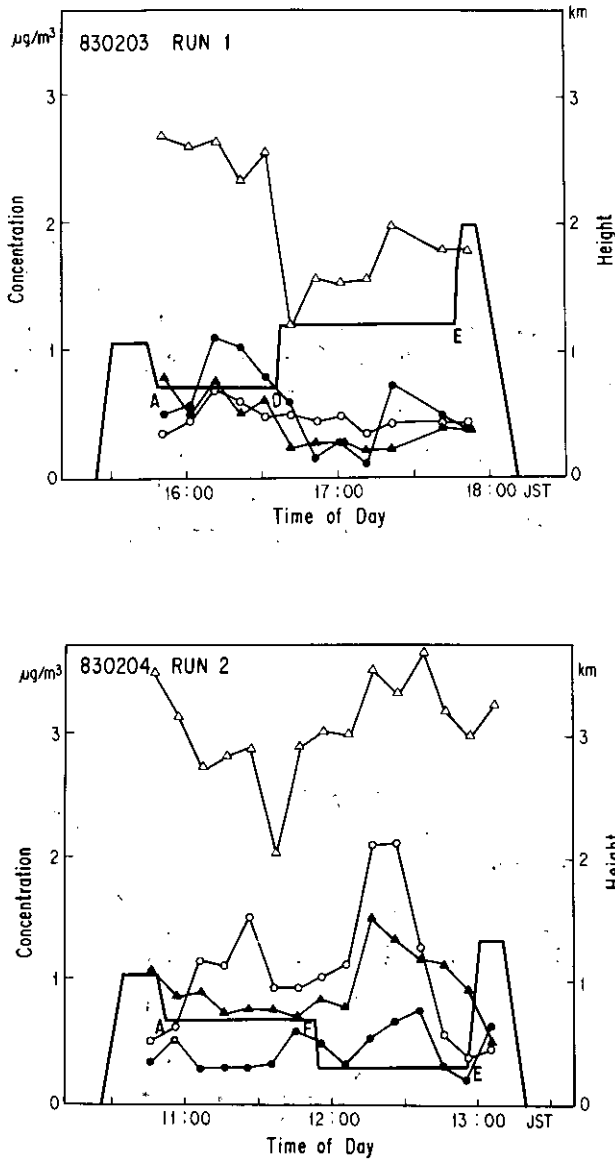


図 2.13 RUN1, 2 の高度, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 濃度変化

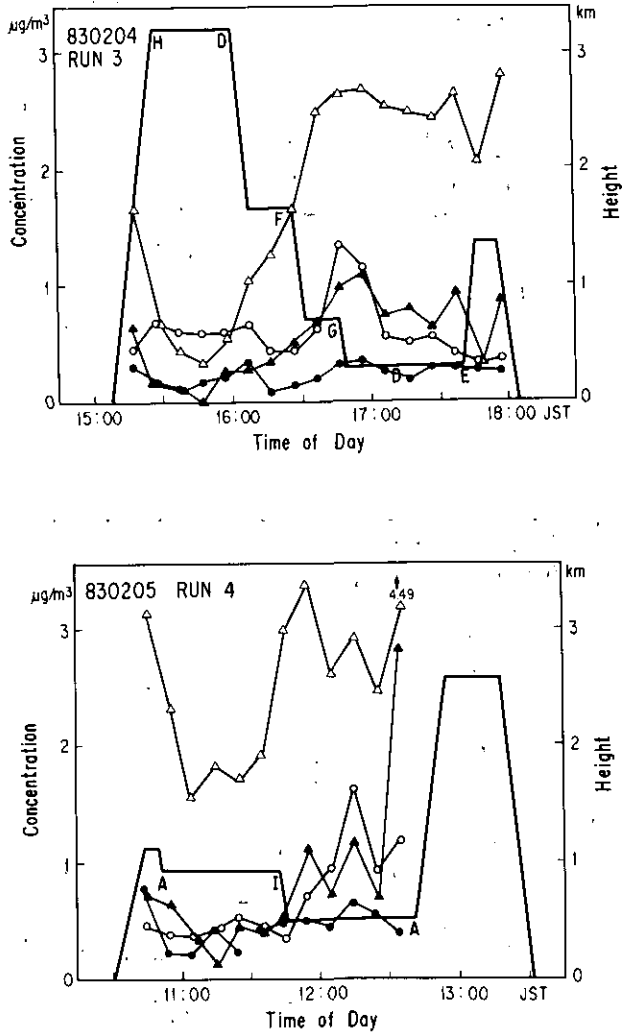


図 2.14 RUN3, 4 の高度, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ 濃度変化

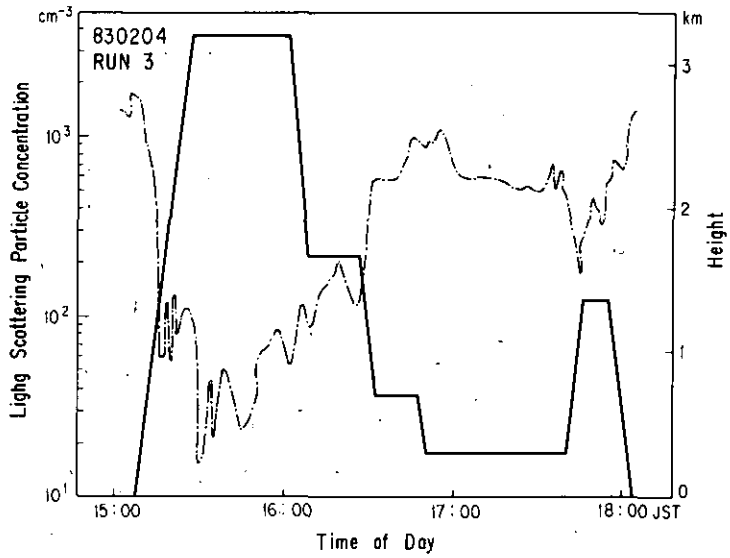
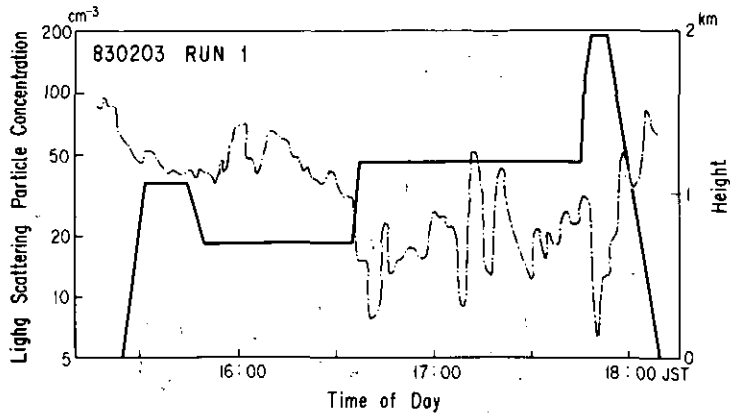


図 2.15 気象研究所により測定された LSP $\geq 0.3\mu\text{m}$ 濃度変化(RUN1, 3)

表 2.4 名古屋市東南海上上空における陰・陽イオン濃度

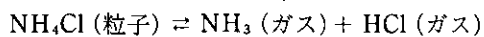
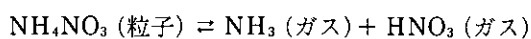
DATA	SAMPLING		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
	START	MID				
830203	15: 46	15: 51	0.50	0.36	2.64	0.79
RUN 1	15: 56	16: 01	0.56	0.46	2.60	0.50
	16: 06	16: 11	1.09	0.67	2.63	0.76
	16: 16	16: 21	1.02	0.59	2.33	0.52
	16: 26	16: 31	0.79	0.48	2.55	0.61
	16: 36	16: 41	0.61	0.49	1.20	0.22
	16: 46	16: 51	0.15	0.44	1.56	0.29
	16: 56	17: 01	0.28	0.49	1.53	0.28
	17: 06	17: 11	0.12	0.35	1.55	0.22
	17: 16	17: 21	0.72	0.42	1.97	0.23
	17: 26	17: 31	—	—	—	—
	17: 36	17: 41	0.46	0.42	1.98	0.39
	17: 46	17: 51	0.36	0.43	1.78	0.39
830204	10: 41	10: 46	0.33	0.51	3.51	1.08
RUN 2	10: 51	10: 56	0.53	0.61	3.15	0.87
	11: 01	11: 06	0.26	1.14	2.73	0.90
	11: 11	11: 16	0.29	1.11	2.81	0.74
	11: 21	11: 26	0.30	1.50	2.87	0.76
	11: 31	11: 36	0.32	0.93	2.04	0.76
	11: 41	11: 46	0.59	0.93	2.90	0.71
	11: 51	11: 56	0.49	1.03	3.03	0.83
	12: 01	12: 06	0.31	1.12	3.00	0.79
	12: 11	12: 16	0.53	2.09	3.53	1.50
	12: 21	12: 26	0.67	2.11	3.36	1.33
	12: 31	12: 36	0.76	1.26	3.67	1.17
	12: 41	12: 46	0.31	0.57	3.20	1.13
	12: 51	12: 56	0.20	0.35	3.00	0.94
	13: 01	13: 06	0.64	0.45	3.25	0.50

RUN 3 においては高度 3,000 m 以上の飛行があり、3,000 m 以上と 1,000 m 以下でイオンの分布に大きな差があることがわかった。特に、SO₄²⁻ 濃度は低高度において高高度に比べて約 5 倍大きく、図 2.15 に示した LSP ≥ 0.3 μm の濃度変化と一致した動きを示している。

RUN 4 においては、11:00~11:50 に SO₄²⁻ 濃度が減少しているが他のイオンは濃度が低く変化が明らかではない。SO₄²⁻ の分布は、LSP ≥ 0.3 μm との相関があり、図 2.16 に示すように、上空ほど単調減少する高度分布が得られた。これは硫酸イオンが変質を受けにくいことによるものと思われる。他のイオンの高度分布が単純でないのは、次に示すようにガス一粒子の平衡状態にあたり、ガス一粒子の相互作用により、大気エアロゾル中の濃度が一定ではないことによるのであろう。

表 2.4 (続 き)

DATA	SAMPLING		Cl ⁻	NO ₃ ⁻ μg/m ³	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺
	START	MID				
830204	15: 12	15: 17	0.31	0.55	1.68	0.64
RUN 3	15: 22	15: 27	0.17	0.66	0.69	0.17
	15: 32	15: 37	0.12	0.61	0.43	0.12
	15: 42	15: 47	0.18	0.60	0.35	0.00
	15: 52	15: 57	0.21	0.60	0.60	0.25
	16: 02	16: 07	0.35	0.67	1.05	0.29
	16: 12	16: 17	0.10	0.45	1.19	0.36
	16: 22	16: 27	0.16	0.45	1.61	0.52
	16: 32	16: 37	0.22	0.63	2.50	0.67
	16: 42	16: 47	0.34	1.36	2.65	0.99
	16: 52	16: 57	0.36	1.16	2.69	1.09
	17: 02	17: 07	0.28	0.57	2.54	0.75
	17: 12	17: 17	0.20	0.51	2.50	0.81
	17: 22	17: 27	0.30	0.56	2.45	0.65
	17: 32	17: 37	0.29	0.42	2.67	0.95
	17: 42	17: 47	0.28	0.33	2.07	0.35
	17: 52	17: 57	0.27	0.36	2.92	0.88
830205	10: 40	10: 45	0.78	0.43	3.14	0.72
RUN 4	10: 50	10: 55	0.23	0.36	2.30	0.64
	11: 00	11: 05	0.22	0.34	1.55	0.34
	11: 10	11: 15	0.42	0.40	1.83	0.13
	11: 20	11: 25	0.24	0.51	1.72	0.46
	11: 30	11: 35	0.44	0.42	1.92	0.44
	11: 40	11: 45	0.49	0.33	3.00	0.51
	11: 50	11: 55	0.50	0.69	3.37	1.10
	12: 00	12: 05	0.44	0.92	2.58	0.71
	12: 10	12: 15	0.64	1.62	2.93	1.16
	12: 20	12: 25	0.54	0.91	2.45	0.69
	12: 30	12: 35	0.40	1.18	4.49	2.81



北西風が主であったことを考えると、冬期におけるこれらのイオンの発生源は、関西地方や中国大陸等の可能性があるが明らかではない。関西地方より北西側の飛行をコントロールとして実施すべきであった。

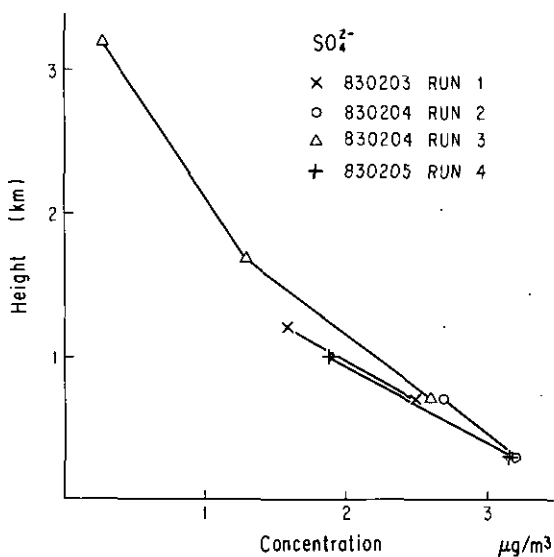


図 2.16 SO_4^{2-} の高度分布

5. まとめ

1次発生源からの寄与の少ない場所において、光化学反応の寄与の少ない冬期にフィールド調査を行うことは、光化学スモッグ発生時との比較を行うために重要である。筑波、八丈島、名古屋市南東海上上空における調査では、 NO 、 NO_x 、あるいは粒子状物質の濃度が低かったこと、 O_3 の濃度がほぼ一定であったことから判断して、大気エアロゾル中の硝酸イオン、硫酸イオンのバックグラウンド値とみなせる濃度が測定できたが、それぞれ、 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下、 $2 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下であった。

謝 辞

八丈島と名古屋市南東海上上空の調査は、昭和 55, 56, 57 年度の科研費「環境科学特別研究」エアロゾルの滞留時間（代表者：大喜多敏一北大教授）によった。関係者各位に厚く感謝いたします。

大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量

Determination of Gaseous Nitric Acid and Particulate Nitrate in the Atmosphere

水落元之¹・村野健太郎²・泉 克幸²・福山 力²

Motoyuki MIZUOCHI¹, Kentaro MURANO², Katsuyuki IZUMI²
and Tsutomu FUKUYAMA²

要 旨

大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量法として、Denuder Difference Experiment (DDE)を用いる方法を検討した。拡散デニューダーにはナイロンチューブを使用した。外径 1/4 インチ、長さ 50 cm のナイロンチューブを 10 本並列にパイレックスガラス製アダプターに装着した拡散デニューダーを用い捕集流量 10 l/min で、硝酸ガス捕集効率 98% 以上、粒子透過率 95% 以上が得られた。また捕集材にポリアミドフィルターを用いると、硝酸ガス、粒子状硝酸塩同時捕集が可能であった。試料を捕集したポリアミドフィルターはアルカリ溶液 (0.002 M Na₂CO₃/0.003 M NaHCO₃) で抽出し、イオンクロマトグラフィーで硝酸イオンの定量を行った。1 ppb の硝酸ガスを 2 時間程度の捕集時間で定量できることがわかった。

Abstract

Gaseous nitric acid and particulate nitrate in the atmosphere are determined by the denuder difference experiment (DDE). The DDE is a relatively simple method and requires two parallel samplers. Both samplers consist of a polyamide filter and one of them is used to determine both gaseous nitric acid and particulate nitrate and the other, preceded by a diffusion denuder to remove gaseous nitric acid, to determine particulate nitrate. Gaseous nitric acid is determined by taking the difference of the amount collected by the samplers.

The diffusion denuder consists of 10 nylon tubes (4.2 mm i. d., 50 cm length) and two

-
1. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
 2. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

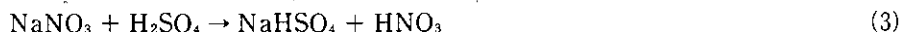
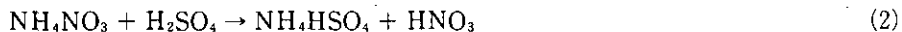
Pyrex glass adaptors. The tubes are placed in a parallel configuration between the two adaptors.

Polyamide filter was capable of collecting gaseous nitric acid and particulate nitrate simultaneously. The filter deposit was analyzed for nitrate ion by ion chromatography. The collection efficiency of the diffusion denuder (sampling flow rate was 10 l/min) for gaseous nitric acid was about 99 %, and penetration efficiency was over 95 % for either model particulate nitrate (NaNO_3 , ca. $0.1 \mu\text{m}$ dia.) or ambient particulate nitrate. For determination of 1 ppb gaseous nitric acid, sampling period of two hours was required.

1. 緒 言

大気中の硝酸ガス・粒子状硝酸塩濃度を測定することは、1次排出された NO_x の変換過程を知るために不可欠であり、またそれらの酸性雨への影響を考える上でも重要である。

従来大気中の硝酸ガス、粒子状硝酸塩を測定する方法として、前段のフィルターで粒子状硝酸塩を捕集し、透過してきた硝酸ガスを後段の NaCl 含浸フィルター¹⁾あるいはナイロンフィルターで捕集し分析する方法が、その簡便さから多く用いられてきた。しかしこの方法については近年以下に示す反応が前段のフィルター上で起こるとされ^{2,3)},



硝酸ガス、粒子状硝酸塩濃度を決定する上で大きな誤差要因となる可能性が指摘された。(1)~(3)があらかじめ前段に捕集されていた粒子状硝酸塩が硝酸ガスを放出する反応で、(4)は反対に前段のフィルター上で硝酸ガスを粒子状硝酸塩として捕集する反応である。特に都市大気中では(1)~(3)が重要であり、硝酸ガスを過大に、粒子状硝酸塩を過小に評価している可能性がある。またアンダーセンサンプラーの測定より言われている大粒子モードの NaNO_3 も過大評価されていると考えられる。

そこで本報では Shaw らによって報告されている、Denuder Difference Experiment (DDE)⁴⁾により、大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の分別定量を試みた。DDE の概略を図 3.1 に示す。主要部分は並行したサンプラー(A)、(B)であり、各々のサンプラーにはポリアミドフィルターが装着される。また(A)には、サンプラーの前へ、硝酸ガスを捕集する拡散デニューダーを配置し、(A)、(B)同時に捕集を行う。(A)には粒子状硝酸塩が捕集され、(B)には粒子状硝酸塩に硝酸ガスを加えたものが捕集される。また両者の差量によって硝酸ガス濃度を決定する。この方法では上記の拡散デニューダーと、粒子状硝酸塩と硝酸ガスを同時に捕集するような捕集材が必要である。まず拡散デニューダーには従来、 NaF 、 MgO 、 Na_2CO_3 等をガラス管にコーティング^{5,6)}したものが用い

られてきたが、上記試薬がアルコールに難溶なためそのコーティングは煩雑で技術を要する。そこで本報では拡散デニューダーにナイロンチューブ、捕集材には先ほど述べた、ポリアミドフィルターを用いそれぞれの特性を調べた。

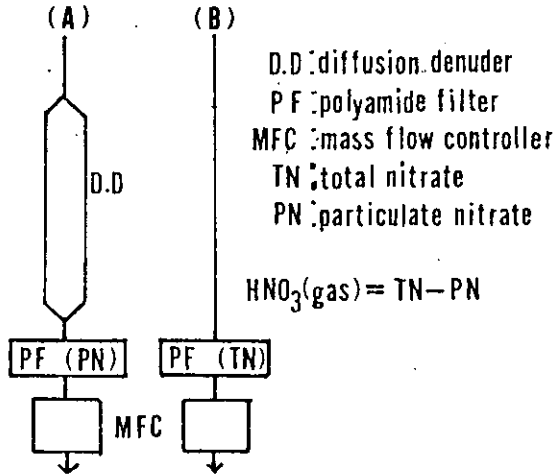


図 3.1 DDE の概略

2. 実験

2.1 拡散デニューダーの製作

拡散デニューダーには外径 1/4 インチ (内径 4.2 mm) のナイロンチューブ (ニッター-ムアー, シンフレックスチューブ N 2-1) を 5 本あるいは 10 本, 長さを 50~80 cm まで変えたものを, パイレックスガラス製アダプターに並行に装着し, 全体をアクリル管で保持したものを使用した。なお本文中で拡散デニューダーを次のように表す。

$$D(a, b, c)$$

ここで a = ナイロンチューブの本数, b = ナイロンチューブの長さ (cm), c = 捕集流量 (l/min) であり, 例えば $D(10, 50, 10)$ は, 長さ 50 cm のナイロンチューブを 10 本並列に装着した拡散デニューダーを, 捕集流量 10 l/min で使用したものである。

2.2 硝酸ガスの発生

図 3.2 に示した拡散セルを用いる装置により, 数 10 ppb の硝酸ガスを発生させた。本装置は, 拡散ライン, 乾燥ライン, 加湿ラインの空気流量を変化させることによって, 発生濃度 (5 ppb~900 ppb), 発生相対湿度 (0~90%) が可変であり, またアルデヒド, アンモニア, 塩化水素等の発生も可能である。

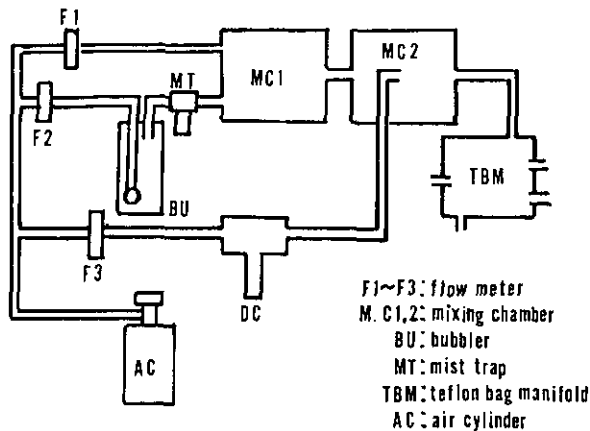


図 3.2 硝酸ガス発生装置の概略

2.3 捕集試料の抽出

試料を捕集したポリアミドフィルターは、50 ml 共栓付三角フラスコへ入れ、イオンクロマトグラフィーのアニオン分析用溶離液 (0.002 M Na_2CO_3 /0.003 M NaHCO_3) 10 ml を加え、60 分間振とうし、抽出を行った。

2.4 分析

試料抽出液中の硝酸イオンは、イオンクロマトグラフィー (Dionex 社製 Model 10) により分析した。

3. 結果及び考察

3.1 ポリアミドフィルターによる硝酸ガスと粒子状硝酸塩の捕集

3.1.1 硝酸ガスの捕集

ポリアミドフィルターの硝酸ガス捕集効率について、捕集流量と相対湿度の関係を図 3.3 に示す。捕集面は直径 47 mm、硝酸ガス濃度は約 100 ppb であった。50 l 程度の大流量でも相対湿度にはほとんど影響されず、ほぼ 100% の捕集効率を得た。またグラスファイバーフィルター (Gelman type-AE) でも同様の結果を得たが、 NO_2 が吸着されて硝酸塩に変換される可能性があること、必要な抽出液量が大きいため、の理由により使用しなかった。ポリアミドフィルターによる NO 、 NO_2 の捕集は、高湿度条件でもほぼ 1% 以下であり、硝酸ガス捕集には影響を及ぼさないものとする。

3.1.2 粒子状硝酸塩の捕集

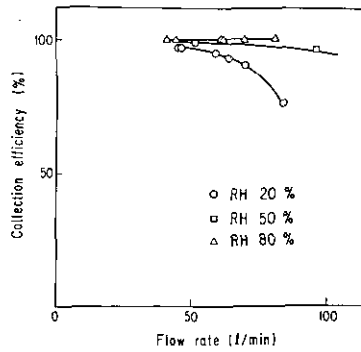


図 3.3 ポリアミドフィルターによる硝酸ガスの捕集：捕集流量と相対湿度の関係

ポアサイズ $0.6 \mu\text{m}$ のポリアミドフィルターについて検討を行った。1 段目にポリアミドフィルター、2 段目に粒子捕集効率の高いとされているポアサイズ $1 \mu\text{m}$ のテフロンフィルターを装着し、大気捕集を行い両者の比によって捕集効率を求めた。表 3.1 に示すように粒子状硝酸塩は、2 段目には検出されなかった。しかしポリアミドフィルターは硝酸ガスを捕集するため、1 段目の硝酸塩濃度は、硝酸ガスと粒子状硝酸塩を加えた見かけの値である。また 2 段目のテフロンフィルター上で緒言(1)式に示したような反応が起き、1 段目を透過してきた粒子状硝酸塩がテフロンフィルター上から揮散してしまった可能性があるため、粒子状硫酸塩についても 1 段目、2 段目に捕集された量を調べたところ、前者に 100% 捕集されていることがわかった。このことから、硝酸塩も同様であろうと判断した。

表 3.1 ポリアミドフィルターによる粒子状物質の捕集

	Particulate matter concentration (μg)				Collection efficiency	
	1 st (polyamide)		2 nd (teflon)		(%)	
	NO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	SO_4^{2-}
1.	2.51	7.87	0	0	100	100
2.	5.53	7.77	0	0	100	100
3.	4.68	6.90	0	0	100	100
4.	5.61	9.70	0	0	100	100

Sampling flow rate = 10 l/min

3.1.3 ガス、粒子同時捕集

緒言でも述べたように DDE では、分析操作を簡便にし、定量限界を上げるために硝酸ガス、粒子状硝酸塩を一つのフィルターで捕集し、1 回の分析で定量する必要がある。そこでポリアミドフィルターでの同時捕集を検討した。硝酸ガス、粒子状硝酸塩、硫酸ミストが同時に発生し、気

表 3.2 ポリアミドフィルターによる硝酸ガス、
粒子状硝酸塩の同時捕集

	Nitrate concentration (μg)		Collection efficiency (%)
	1st filter	2nd filter	
1.	24.5	1.10	95.5
2.	32.6	1.30	96.0
3.	44.3	1.82	95.9
4.	41.8	1.72	95.9
5.	41.4	0.227	99.5
6.	18.1	1.14	93.7

Sampling flow rate = 10 l/min

温も高く (30~35°C) になっている光化学スモッグ発生時にポリアミドフィルターを2枚重ねて測定を行い、捕集効率を調べた。表 3.2 に示すように、ほぼ 95%以上の効率が得られ、同時捕集は可能であると考えられる。

3.2 拡散デニューダーによる硝酸ガス捕集

図 3.2 に示した発生装置により、硝酸ガスを 50~100 ppb 程度発生させ、捕集の傾向を検討した。実験方法を図 3.4 に示す。ここで捕集効率 (Collection efficiency = CE) は次式によって求めた。

$$CE (\%) = (1 - C_1/C_2) \times 100$$

図 3.4 に示したようにテフロンバッグマニホールドより硝酸ガスを(a), (b)へ並行に捕集する。(a)は拡散デニューダーを通過してきた硝酸濃度でこれを C_1 とした。また(b)はマニホールド中の硝酸ガスをそのまま捕集しておりこれを C_2 とし、硝酸ガス発生濃度とした。実験は 30 分おきに (a), (b)のフィルターをそれぞれ交換し、約 8 時間連続して行った。

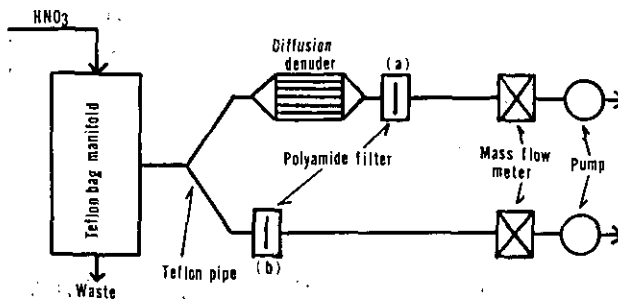


図 3.4 ナイロンチューブによる硝酸ガス捕集実験の概略

表 3.3 拡散デニューダーによる硝酸ガスの捕集

Denuder description	Generating HNO ₃ (ppb), C ₁				Penetrating HNO ₃ C ₂		Collection efficiency (%)	
	0-30min	420-450min	ave.	CV*	0-30min	420-450min	0-30min	420-450min
1. D(5,50,5)	72.4	70.0	73.2	0.05	0.062	1.45	99.2	97.9
2. D(5,50,6)	79.8	80.1	83.3	0.09	2.04	2.75	97.2	96.6
3. D(5,50,8)	58.8	75.5	69.5	0.18	2.30	7.28	96.0	90.4
4. D(5,50,10)	64.7	58.0	56.2	0.16	5.03	9.13	92.2	84.3
5. D(5,60,6)	82.2	65.9	76.3	0.11	0.415	0.519	99.5	99.2
6. D(5,60,8)	74.4	66.4	74.5	0.12	0.779	1.87	99.0	97.2
7. D(5,60,10)	67.6	62.2	63.1	0.06	0.634	3.30	99.1	94.7
8. D(5,80,10)	78.0	60.5	72.6	0.12	0.997	0.915	98.7	98.4
9. D(10,50,10)	63.7	62.2	62.3	0.02	0	0.311	100	95.8(RH=20)
10. D(10,50,10)	53.6	62.4	62.0	0.06	0	0	100	100 (RH=60)
11. D(10,50,10)	92.5	86.2	96.0	0.07	0	0	100	100 (RH=40)
12. D(10,50,10)	36.8	89.4	79.0	0.20	0	0	100	100 (RH=90)
13. D(10,70,20)	41.7	41.0	43.2	0.07	0	0	100	100

CV* = Coefficient of variation

表 3.3 にそれぞれのデニューダーについて初期 0~30 分, 最終 420~450 分の捕集効率を示し, ナイロンチューブ長さ, 本数, 捕集流量と捕集効率の関係を検討する。なお発生装置より発生させた硝酸ガス濃度には各々の測定ごとに変動係数にして 0.05~0.20 の変動があり, 一定条件での検討はできなかった。しかし, ナイロンチューブの硝酸ガスの捕集傾向を知るためには十分であると考える。

3.2.1 捕集流量と捕集効率の関係

図 3.5, 3.6 に捕集効率の経時変化と捕集流量との関係を示す。長さ 50, 60 cm のナイロンチューブを 5 本並列に装着した拡散デニューダーについて捕集流量を 5, 6, 8, 10 l/min (60 cm は 6, 8, 10 l/min) と変化させて関係を調べた。捕集流量の増加に伴って捕集効率は減少していく傾向にあった。

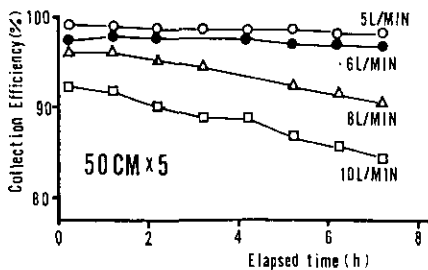


図 3.5 拡散デニューダーの硝酸ガス捕集効率の経時変化: 捕集流量の影響(チューブ長さ 50 cm)

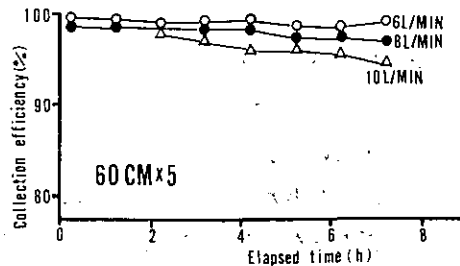


図 3.6 拡散デニューダーの硝酸ガス捕集効率の経時変化: 捕集流量の影響(チューブ長さ 60 cm)

3.2.2 チューブ長さ と 捕集効率 の 関係

図 3.7, 3.8 にナイロンチューブの長さ と 捕集効率 の 関係 を 示す。こ こ で は ナイロンチューブを 5 本 並列 に 装 着 し た 拡散デニューダーについ て、チューブ長さを 50, 60, 80 cm と 変 化 さ せ、捕集流量をそれぞれ 8, 10 l/min と して 関 係 を 調 べ た。同 じ 捕集流量ではチューブ長さの増加に伴って捕集効率は増大する傾向にあった。

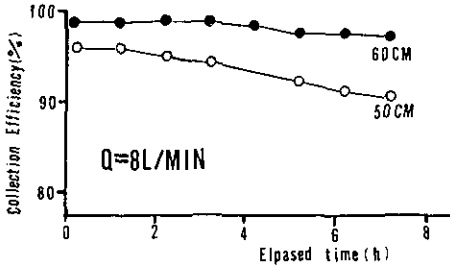


図 3.7 拡散デニューダーの硝酸ガス捕集効率の経時変化：ナイロンチューブ長さの影響(捕集流量 8 l/min)

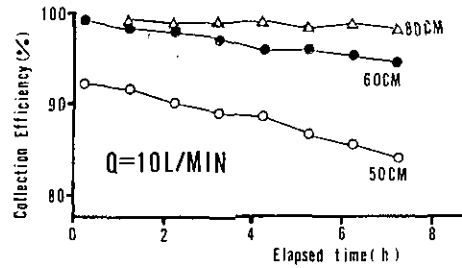


図 3.8 拡散デニューダーの硝酸ガス捕集効率の経時変化：ナイロンチューブ長さの影響(捕集流量 10 l/min)

3.2.3 チューブ本数 と 捕集効率 の 関係

D (5, 50, 5) では、硝酸ガス捕集効率が 97% 程度であったが、チューブ本数を 10 本にした D (10, 50, 10) では、(捕集流量も 2 倍の 10 l/min にした) 99% 以上の捕集効率を得られた。

3.2.4 相対湿度 (RH) と 捕集効率 の 関係

D (10, 50, 10) について RH を 20, 40, 60, 90% と 変 化 さ せ て 捕集効率 と の 関 係 を 調 べ た。い ず れ の 相 対 湿 度 に お い て も 捕集効率は 99~100% で あり、RH に 関 係 な く 高 い 捕集効率が得られた。

3.2.5 フィールド測定での使用の可能性について

実大気中においては、硝酸ガス濃度が今回実験に用いた数 10 ppb より十分に低いと考えられ、(~10 ppb) また拡散デニューダーの硝酸ガス捕集効率が RH にも影響されないことからナイロンチューブを用いた拡散デニューダーは実大気中においても十分な硝酸ガス捕集効率を有するものとする。また実大気測定においては、捕集流量は大きいことが望ましい。そこで現有しているポンプの能力等を考慮して 20 l/min の捕集流量を目標として D (10, 70, 20) で良好な捕集効率を得られた。

3.3 拡散デニューダーの粒子状硝酸塩の透過率

DDE では拡散デニューダーでの粒子の捕集がないことが必要条件である。そこで定出力アトマイザーより発生させた NaNO_3 粒子と実際の大气中の粒子状硝酸塩について透過率を調べた。ここで透過率 (Penetration efficiency = PE) は次式によって求めた。

$$PE (\%) = (C_1/C_2) \times 100$$

ここで C_1 は拡散デニューダーを透過した後で捕集された粒子状硝酸塩濃度、 C_2 は直接捕集された粒子状硝酸塩濃度である。

粒子状物質が拡散デニューダーのような管内を通過するとき、その透過率は次の Gormley-Kennedy 式⁷⁾ によって計算できる。

$$f = n/n_0 = 0.819\exp(-3.657\alpha) + 0.097\exp(-22.3\alpha) + 0.033\exp(-57\alpha)$$

ここで f = 透過率、 n = 出口濃度、 n_0 = 入口濃度、 $\alpha = \pi D l / Q$ 、 D = 粒子の拡散係数 (cm^2s^{-1})、 l = 管の長さ (cm)、 Q = 捕集流量 (cm^3s^{-1})、またこの式は管内流れが層流の時のみ成立する。D(10, 50, 10)、D(10, 70, 20) ではレイノルズ数が 100 以下となり、十分に層流状態になっている。また直径 $0.01 \mu\text{m}$ の粒子の場合 ($D = 2.4 \times 10^{-5} \text{cm}^2\text{s}^{-1}$) では透過率が 95% 程度と計算できる。実際の大气中の粒子状物質の粒径は、 $0.01 \mu\text{m}$ より大きな部分がかなりあるので、95% 以上の粒子透過率が見込める。

表 3.4 に D(10, 50, 10)、D(10, 70, 20) の粒子状硝酸塩の透過率を示す。D(10, 70, 20) については大气中の粒子状硝酸塩のみ、D(10, 50, 10) については、発生させた粒子状硝酸塩、

表 3.4 拡散デニューダーの粒子状硝酸塩の透過率

	Particle description	Sampling time (min)	Particulate nitrate conc. ($\text{NO}_3^- \mu\text{g}/\text{m}^3$)		Penetration efficiency C_1/C_2 (%)
			C_1 ^{a)}	C_2 ^{b)}	
D(10,50,10)	1. NaNO_3 ^{c)}	125	85.6	88.2	97.0
	2. NaNO_3	80	75.6	74.2	101.0
	3. NaNO_3	120	78.3	81.1	95.6
	4. NaNO_3	187	26.0	26.8	97.4
	5. NaNO_3	315	25.6	26.6	96.2
	6. Ambient ^{d)}	670	1.40	1.43	97.9
	7. Ambient	555	5.91	6.18	95.6
	8. Ambient	345	1.87	1.94	96.1
	9. Ambient	260	5.27	5.61	94.0
	10. Ambient	394	0.675	0.658	102.5
D(10,70,20)	11. Ambient	270	0.793	0.927	85.5
	12. Ambient	185	2.97	3.61	82.3
	13. Ambient	765	2.35	2.94	79.9
	14. Ambient	160	1.69	1.77	95.5

a) C_1 = Particulate nitrate concentration through the diffusion denuder.

b) C_2 = Particulate nitrate concentration without the diffusion denuder.

c) Generating polydispersed particulate nitrate from a 0.002 M NaNO_3 solution with a constant output atomizer.

d) Ambient particulate nitrate.

大気の子状硝酸塩とも95%程度の透過率が得られた。D(10, 70, 20)については、透過率が80%~96%と大きく変動した。この理由は、大粒子側(直径約2~8 μm)に存在しているといわれている硝酸ナトリウムが、出口側のガラスアダプター上へインパクションを起こしてしまうためと考えられ、現在、アダプターをそのような影響のないものへ改良中である。

3.4 フィールドでの測定例

D(10, 50, 10)を使用し、1983年7月28日~30日まで64時間連続測定を行った。捕集時間は3時間であった。結果を図3.9に示す。南系の風になった7月29日からは、高濃度の硝酸ガス、粒子状硝酸塩濃度が出現し、特に7月29日15時~18時にかけては、東京方面からの移流と考えられるピークが出現した。また図3.10に示したように全硝酸塩に対する硝酸ガスの割合は日中に高くなる傾向を示し、高温時(30~34 $^{\circ}\text{C}$)に、粒子状硝酸塩として存在する割合が小さいことを示しており、 NH_4HO_3 の存在のしにくさを示唆しているものと考えられる。

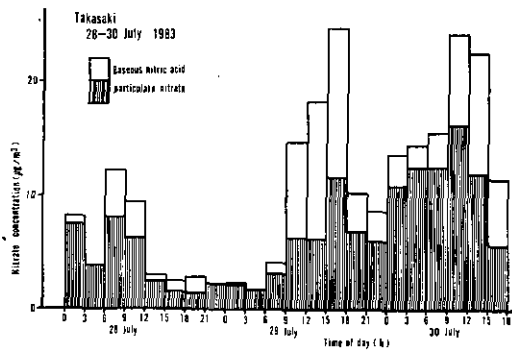


図 3.9 硝酸ガス、粒子状硝酸塩の日変化：高崎市，1983年7月28日~30日

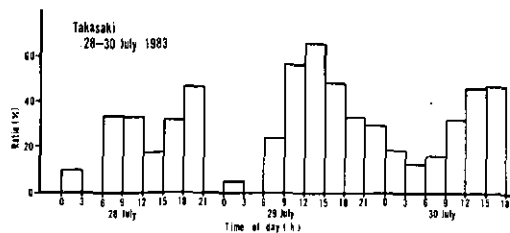


図 3.10 全硝酸塩に対する硝酸ガスの割合の日変化：高崎市，1983年7月28日~30日

4. 結 言

大気中の硝酸ガス、粒子状硝酸塩を測定する際、従来の吸収フィルターを用いる方法では、あらかじめ捕集された粒子状硝酸塩からの硝酸ガスの揮散等が問題とされていたが Denuder Difference Experiment (DDE) を用いると、それらの影響を受けずに比較的簡便に測定することが可能である。従来の DDE では、拡散デューダーの製作が煩雑で困難であったが、本報では拡散デニューダーにナイロンチューブを使用することによって、拡散デニューダー製作の手間が軽減され、より簡便な測定が可能になった。また拡散デニューダーの硝酸ガス捕集効率は D(10, 50, 10), D(10, 70, 20) それぞれ 99% 以上であり、粒子状硝酸塩透過率は D(10, 50, 10) ではほぼ 95% 程度、D(10, 70, 20) については 80~96% 程度であった。後者については、アダプターのデザインに問題があると考えられ、現在検討中である。捕集材にポリアミドフィルターを用いることによって、硝酸ガス、粒子状硝酸塩の同時捕集が可能であった。特に差量で決定する硝酸ガスについては、D(10, 50, 10) を用い捕集時間 2 時間で 1 ppb 程度の定量が可能である。

引 用 文 献

- 1) Okita, T., S. Morimoto, M. Izawa and S. Konno (1976): *Atmos. Environ.*, **10**, 1085-1089.
- 2) Harker, A. B., L. W. Richards and W. E. Clark (1977): *Atmos. Environ.*, **11**, 87-91.
- 3) Stelson, A. W., S. K. Friedlander and J. H. Seinfeld (1979): *Atmos. Environ.*, **13**, 369-371.
- 4) Shaw, R. W., T. G. Dzubay and R. K. Stevens (1979): U. S. EPA Research Report EDA-60012-79-051, 79.
- 5) Forrest, J., D. J. Spandau, R. L. Tanner and L. Newman (1982): *Atmos. Environ.*, **16**, 1473-1485.
- 6) Shaw, R. W., R. K. Stevens and J. Bowermaster (1982): *Atmos. Environ.*, **16**, 845-853.
- 7) Gormley, P., and M. Kennedy (1949): *Proc. R. Ir. Acad.*, **52A**, 133-169.

クロマトグラフィーを使用したガス・粒子状
大気汚染物質の測定システム

Measuring System for Gaseous and Particulate
Air Pollutants by Chromatographic Method

水落元之¹・村野健太郎²・泉 克幸²・福山 力²

Motoyuki MIZUOCHI¹, Kentaro MURANO², Katsuyuki IZUMI²
and Tsutomu FUKUYAMA²

要 旨

光化学スモッグ発生時の汚染物濃度を調べる目的でクロマトグラフィーを使用するガス、粒子状物質(SO₂, NH₃, NH₄⁺, RCHO, 酸性硫酸塩)の測定システムを開発するとともに、夏期に埼玉県南部でフィールド調査を行った。

捕集時のガス-粒子状物質の相互作用による artifact を少なくするため拡散チューブを使用した。SO₂は6%K₂CO₃含浸フィルターにより、また粒子状物質はポリテトラフルオロエチレンフィルターにより捕集した。NH₃, NH₄⁺, HNO₃ガス, NO₃⁻は差量法により分別定量した。アルデヒドは、2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンと反応させ、高速液体クロマトグラフィーで定量した。酸性硫酸塩は拡散デニューダーによりアンモニアを除去して、ポリテトラフルオロエチレンフィルターにより捕集し、ジアゾメタンで誘導体化反応を行い、GC-FPDで定量した。

上述の測定システムを用いてフィールド調査を行い、硝酸イオン、アンモニア、アンモニウムイオンに対してガス-粒子分布因子が求まった。

Abstract

A measuring system based on chromatographic techniques was developed to separately

1. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

determine the concentrations of gaseous and particulate pollutants such as SO_2 , NH_3 , NH_4^+ , RCHO and acidic sulfate. The system was used in a summertime field survey in the southern part of Saitama Prefecture to get information on the photochemical smog formation mechanism.

In the measuring system, a diffusion denuder is used to minimize the artifact caused by the interaction between the gaseous and particulate matter. SO_2 is collected by a filter impregnated with 6% K_2CO_3 , and particulates are collected by polytetrafluoroethylene (PTFE) filter for ion analysis. Concentrations of NH_3 , NH_4^+ , HNO_3 gas and NO_3^- are determined separately by the denuder difference experiment. Aldehydes are derivatized by the reaction with 2, 4-dinitrophenylhydrazine and their concentrations are determined by high performance liquid chromatography. Acidic sulfate is collected by PTFE filter after removing ammonia by the diffusion denuder, derivatized with diazomethane and then its concentration is determined by FPD gas chromatography.

In the field survey, gas-particle distribution factors were obtained for the following two pairs of gaseous and particulate components: $\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-$ and $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$

1. はじめに

光化学スモッグ現象の解明には、ガス状物質と粒子状物質をそれぞれ定量することが必要であるが、これまでのガス-粒子の分離法は、ガス吸着の少ない前段フィルターで粒子を捕集し、後段フィルターでガスを捕集するものであった¹⁾。フィルター上の粒子状物質と通過ガスの反応や、粒子状物質が揮散して、ガスとして測定されるなど、アンモニア、アンモニウムイオン、硝酸ガス、硝酸塩の測定は、artifactの影響を強く受けて測定精度が悪かった。これらの影響を除くものとして、拡散チューブ (diffusion denuder) が開発され²⁾、この利用により精度高い測定が可能となった。硝酸ガス-粒子状硝酸塩の分別定量法については前報に述べたので、以下の各項目に述べるように、汚染物質として、二酸化硫黄 (SO_2)、アンモニア (NH_3)、無機イオン成分 (Cl^- , NO_3^- , NH_4^+)、アルデヒド (RCHO)、酸性硫酸塩 (H_2SO_4 , NH_4HSO_4) を対象とするクロマトグラフを利用する測定方法の開発について述べるとともに8月に行ったフィールド調査の結果を報告する。

硫酸塩エアロゾルの前駆体である SO_2 は、大気汚染物質の代表的存在であり、古くから広く測定が行われている。現在自動測定法としては、溶液導電率法、連続けい光法が広く用いられている。しかし前者は硝酸ガス、アンモニアガスによる誤差が考えられ、後者は温度ドリフトがあり、精度の高い測定ができない。前段のフィルターで粒子状物質を除去、後段のアルカリ含浸フィルターで SO_2 を捕集し、水抽出後硫酸イオン (SO_4^{2-}) として定量する方法が大喜多ら³⁾ によって報告されているので、この方法について検討を行った。

大気中の NH_3 測定法として前段のフィルターで粒子状物質を除去し、 NH_3 を後段のシュウ酸等を含浸させたフィルターへ捕集する方法が広く用いられているが⁴⁾、次に示すような artifact が前段のフィルター上で起こると考えられ、正しい測定はできない。

negative artifact



positive artifact



都市大気中では特に、(1)が考えられ、実際には NH_3 を低く測定している可能性がある。 NH_3 の測定に対しても HNO_3 測定で用いたのと同様の Denuder Difference Experiment (DDE) を適用することについて検討を行った。

大気中のアルデヒド類は光化学スモッグの原因物質として、光化学反応において重要な役割を果たしている⁵⁾。 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルデヒドの定量を目標として、桑田ら⁶⁾の報告にしたがい、アルデヒド類を 2-4 ジニトロフェニルヒドラジン (DNPH) -リン酸溶液を含浸させた、Sep-PAK C_{18} カートリッジ (Waters Associates) 上に捕集、誘導体化し、溶出後高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析する方法を検討した。

大気中における重要な酸性物質である硫酸エアロゾル (硫酸ミスト= H_2SO_4) の分析は特定溶媒に H_2SO_4 のみを吸収させる方法、熱的に H_2SO_4 のみを揮散させる方法等が取られてきたが、前者では溶媒の精製が面倒でありまた後者では装置が複雑になる点など問題が多い。そこで今回は、大喜多らによって報告されている方法⁷⁾により、大気中の H_2SO_4 の定量を試みた。

2. 測定方法と検討

2.1 SO_2 の測定

2.1.1 SO_2 捕集材の選定

大喜多らはアルカリ試薬をフィルター上に保持するために数%のグリセリンを使用しているが、抽出液をイオンクロマトグラフィー (IC) で分析する場合に、IC のカラムに大きな影響を与えたと考えられるので、グリセリンを使用せずにアルカリ試薬を含浸させた場合について検討を行った。

含浸フィルターは、 SO_4^{2-} ブランクの少ない東洋 No 51 A セルロースフィルターを含浸液へ 30 分間浸し、デシケーター中で一昼夜放置することによって調製した。

約数 10 ppb 程度の SO_2 は数 100 ppb のボンベ詰標準ガスを流量比混合により希釈して発生させた。

2.1.2 含浸液の選定及び捕集流量の決定

図4.1に炭酸カリウム (K_2CO_3)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) の各 2, 4, 6% 水溶液を含浸して調製したフィルターについて SO_2 捕集効率を求めた結果を示す。フィルターは直径 47 mm、捕集流量は 20 l/min であった。次にこの中で良好な捕集効率を示した

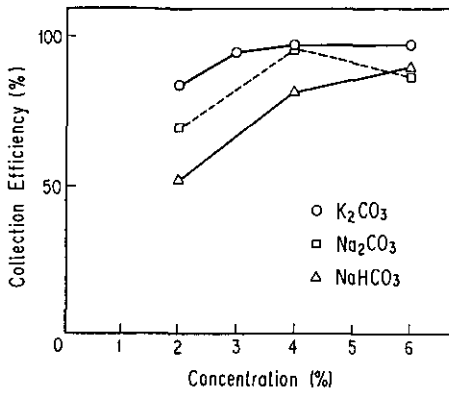


図 4.1 含浸フィルター (K₂CO₃, Na₂CO₃, NaHCO₃) の SO₂ 捕集効率

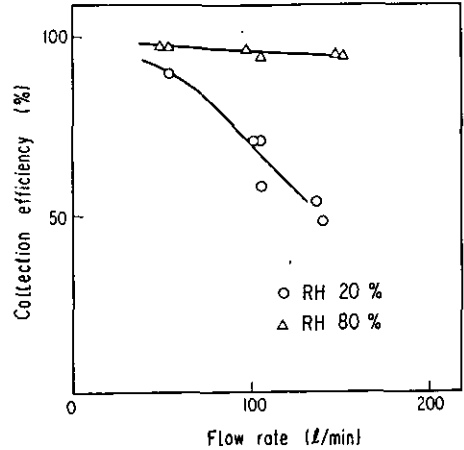


図 4.2 6%K₂CO₃ 含浸フィルターの SO₂ 捕集効率

6%K₂CO₃ 含浸フィルターについて捕集流量と相対湿度 (RH) の関係について検討を行った。結果を図 4.2 に示す。低湿度 (RH = 20%) で捕集流量の増加とともに捕集効率は減少していく。しかし 50 l/min 以下の捕集流量であれば、実際の大気中においては (RH = 30~100%) ほぼ 95% 以上の捕集効率を得られる。

2.1.3 分析

試料を捕集したフィルターは蒸留水 20 ml で抽出し、IC により分析を行った。図 4.3(a) に示すように SO₂ は SO₃²⁻、SO₄²⁻ の両者として検出される。この場合、2 成分に対する検量線が必要となり、不都合が多くなる。そこで抽出液に 1% H₂O₂ 水溶液 0.5 ml を加えることによって SO₃²⁻ を SO₄²⁻ へ変換させ SO₄²⁻ として定量を行った。図 4.3(b) に示すように H₂O₂ を加えると SO₃²⁻ はすべて SO₄²⁻ へ変換された。検出下限は捕集流量 20 l/min, 捕集時間 2 時間で 0.2 ppb (S/N = 3) であった。

2.2 アンモニアと粒子状アンモニウムイオンの測定

2.2.1 捕集材の選定

DDE で NH₃ の測定を行う場合、HNO₃ 測定と同様に、粒子状アンモニウム塩と NH₃ を同時に捕集するような捕集材が必要となる。そこで粒子捕集率の高い石英フィルターを用い、酸を含浸させ NH₃、粒子状アンモニウム塩の捕集効率について検討した。

含浸フィルターはパールフレックス 2500 QAST 石英フィルターを含浸液へ 30 分間浸し、デシケーター中で一昼夜放置することによって調製した。

数 10 ppb の NH₃ は HNO₃ 発生に用いたのと同じ拡散セルによって発生させた。

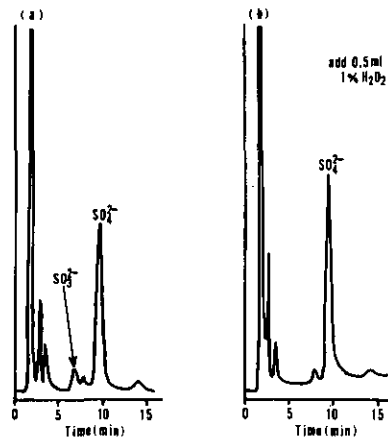


図 4.3 SO₂ 捕集用フィルターの抽出液の陰イオンクロマトグラム(a), 1% H₂O₂ 0.5 ml を加えたとき(b)

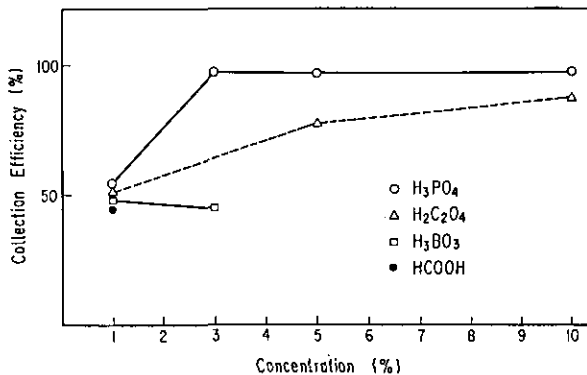


図 4.4 含浸フィルター (H₃PO₄, H₂C₂O₄, H₃BO₃, HCOOH) の NH₃ 捕集効率

2.2.2 含浸液の選定及び捕集流量の決定

図 4.4 にリン酸 (H₃PO₄), シュウ酸 ((COOH)₂), ホウ酸 (H₃BO₃) の各溶液濃度に対する NH₃ の捕集効率を示す。捕集面積は直径 47 mm, 捕集流量は 20 l/min であった。5%リン酸で良好な結果が得られた。次にこの含浸フィルターの捕集流量と RH の関係を図 4.5 に示す。捕集効率は RH に影響されず 47 mm 換算にして 200 l/min 程度の捕集流量で良好な結果が得られた。

2.2.3 5%リン酸含浸石英フィルターによる NH₃, 粒子状アンモニウム塩の同時捕集

図 4.6 に 5%リン酸含浸石英フィルターを 2 枚重ねて, 外気捕集を行った結果を示す。前段に捕集された NH₄⁺ と後段のそれとの比によって捕集効率を求めた。夏期の 1 日をとおしてほぼ 95% 以上の効率が得られた。以上の結果から同時捕集は可能であると考えられる。

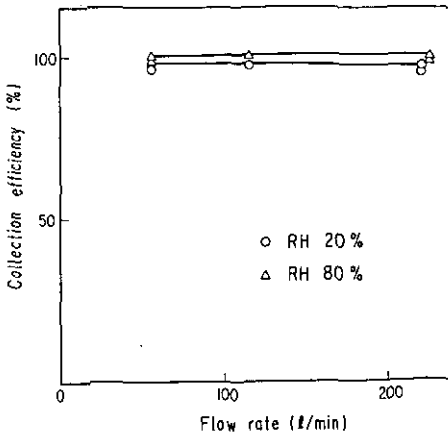


図 4.5 5%リン酸含浸フィルターの捕集効率の流量依存性

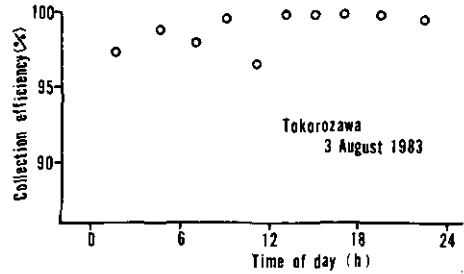


図 4.6 5%リン酸含浸フィルターによる NH_3 、 $\text{NH}_4^+(\text{p})$ の同時捕集効率

2.2.4 拡散デニューダーの特性

NH_3 捕集用の拡散デニューダーの製作は原ら⁸⁾の方法により、内径 8 mm、長さ 1 m のパイレックスガラス管内壁にシュウ酸をコーティングし、4 本並列に束ねたものを使用した。この拡散デニューダーによる NH_3 の捕集効率を図 4.7 に示す。発生濃度には変動係数にして 7% の変動があるが、約 90 ppb の NH_3 に対して 10 時間経過しても 99% 以上の効率が得られた。大気濃度は 90 ppb より十分に低いと考えられるので、10 時間までの使用は可能である。次に拡散デニューダーを通した大気試料と通さないものを並行に捕集し、その比によって、拡散デニューダーの粒子状アンモニウム塩に対する透過率を検討した。この場合大気試料をフィルター上へ捕集するため、アンモニウム塩では捕集フィルター上で式(1)、(2)のような反応が起き、正確な比較ができないと考える。そこでアンモニウム塩と同じ粒径モードにあり、かなりの部分がアンモニウム塩として存在している硫酸塩で透過率を求めた。表 4.1 に示すように約 95% の結果が得られたのでアンモニウム塩の透過率も同程度であろうと推定される。以上のことよりこの拡散デニューダーを DDE へ使用できると結論できる。

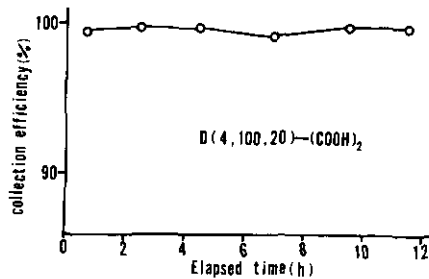


図 4.7 シュウ酸塗布拡散デニューダー (4 本, 100 cm, 20 l/min) の NH_3 捕集効率の経過時間依存性

表 4.1 拡散デニューダーの粒子透過率

	Sampling period (min)	Sulfate concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		efficiency, C_1/C_2 (%)
		C_1^{**}	C_2^{***}	
1.	210	0.449	0.432	104
2.	400	0.972	1.02	95.3
3.	775	1.91	1.94	98.5
4.	345	1.35	1.33	102
5.	820	1.80	1.93	93.3

* D (4, 100, 20) = 4 tubes (coated oxalic acid), 100 cm length, sampling flow rate was 20 l/min.
 ** C_1 = Sulfate, through the diffusion denuder.
 *** C_2 = Sulfate, without through the diffusion denuder.

2.2.5 分析

試料を捕集したフィルターは蒸留水 20 ml で抽出し、IC により NH_4^+ について分析した。検出下限は捕集流量 20 l/min, 捕集時間 2 時間で 1.5 ppb (S/N=3) であった。

2.3 無機イオン成分の測定

エアロゾル中の無機イオンのうち水に可溶性 Cl^- , NO_3^- , NH_4^+ について定量を行った。試料の捕集には SO_2 , HNO_3 等のガス状汚染物質の吸着の少ない PTFE フィルターを用いた。

捕集された大気試料は蒸留水で抽出し、IC により分析した。陰イオン、陽イオンの典型的なクロマトグラムを図 4.8 に示す。

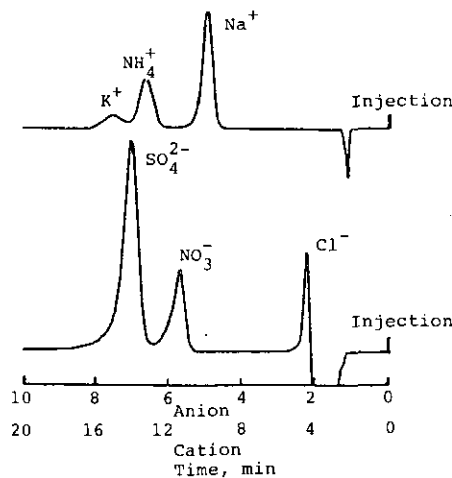
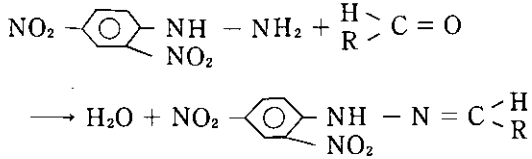


図 4.8 大気エアロゾル中の無機成分（陰イオン、陽イオン）の代表的なクロマトグラム

2.4 アルデヒドの測定

DNPH によるアルデヒド類の誘導体化の反応を以下に示す。



2.4.1 含浸カートリッジの調製及び保存

含浸カートリッジは Sep-PAK C₁₈ カートリッジをアセトニトリルで洗浄した後、0.2%DNPH-1%リン酸-アセトニトリル溶液を 2 ml 通し、カートリッジの空部の液を吸い取り、窒素気流中アスピレーター減圧下で 3 時間乾燥させ調製した。また市販の DNPH は大きなブランクを与えるので、アセトニトリルで再結晶し、図 4.9 に示すようなブランク値を得た。DNPH は非常に反応性が高く、簡単に誘導体を作る。したがってフィールド調査においてはその保存に注意が必要である。カートリッジの両端をシリコンキャップで封じ、シールテープによりシールした 20 ml ねじ口びん中に保存すると、1 週間程度の期間ではブランク値の大きな増加は見られなかった。

2.4.2 大気試料の捕集

大気試料は直径 13 mm の PTFE フィルターで粒子状物質を除去し、1 l/min で捕集した。この捕集流量での捕集効率を、カートリッジを 2 本直列に接続し、1 段目と 2 段目の捕集量によって求めた。表 4.2 に示すように C₁ ~ C₄ のアルデヒドについて良好な結果が得られた。

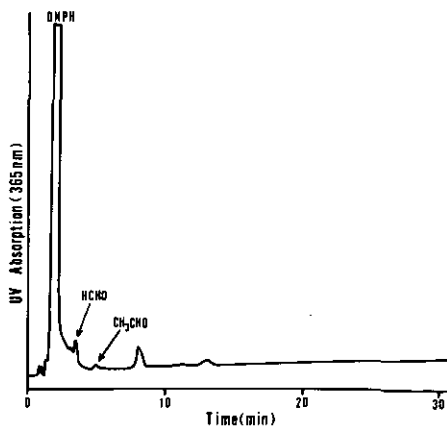


図 4.9 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンの液体クロマトグラム

表 4.2 DNPH 含浸 Sep-PAK C₁₈ カートリッジのアルデヒド捕集効率

Aldehyde	Counts of integrator (μ v)		Collection efficiency (%)
	1 st cartridge	2 nd cartridge	
1. HCHO	131385	800	99.4
CH ₃ CHO	97140	3436	96.5
C ₂ H ₅ CHO	31622	0	100
n-C ₃ H ₇ CHO	210714	0	100
2. HCHO	220264	2986	98.6
CH ₃ CHO	211015	3574	98.3
C ₂ H ₅ CHO	29629	0	100
n-C ₃ H ₇ CHO	158358	0	100

Sampling flow rate=1.01/min

2.4.3 分析

捕集された試料はアセトリル 2 ml で抽出し、HPLC で分析した。HPLC の分析条件を表 4.3 に示す。また図 4.10 には典型的なクロマトグラムを示す。1 ppb 程度の C₁ ~ C₄ のアルデヒドについては 2 時間程度の捕集時間で、アセトニトリルによる抽出操作のみで比較的簡便に定量できる。検出下限は、捕集流量 1 l/min, 捕集時間 2 時間で、HCHO = 0.7 ppb, CH₃CHO = 0.5 ppb, C₂H₅CHO = n-C₃H₇CHO = 0.2 ppb (S/N = 3) であった。

表 4.3 アルデヒド分析のための液体クロマトグラフィーの分析条件

Column	Radial PAK C ₁₈ Cartridge, 10 cm × 0.8 cm (Waters)	
Mobile phase	CH ₃ OH : H ₂ O = 70 : 30	
Detector	UV 365 nm	
Flow rate	2.5 ml/min	
Column temp.	Room temp. (26°C)	
Retention time	HCHO	3.40 min
	CH ₃ CHO	4.90 min
	C ₂ H ₅ CHO	7.40 min
	n-C ₃ H ₇ CHO	10.80 min

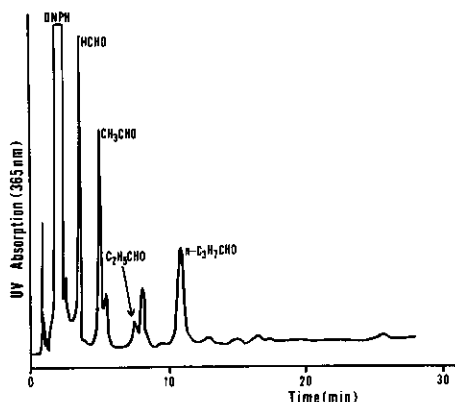


図 4.10 大気中アルデヒド類の代表的な液体クロマトグラム

2.5 硫酸（酸性硫酸塩）の測定

ここで用いた方法は、 NH_3 を除去する拡散デニューダーを使用することによって、フィルター上へ H_2SO_4 を捕集する際の NH_3 による中和反応を防ぎ、捕集された H_2SO_4 をジアゾメタンによりメチル化し、ジメチル硫酸 ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$) として定量するものである。試料の捕集には PTFE フィルターを用いた。

2.5.1 大気試料の捕集

NH_3 捕集に使用した拡散デニューダーを用い、捕集流量 20 l/min で大気試料を捕集した。

2.5.2 分析

メチル化に使用するジアゾメタンは有害、爆発性であり、かつ保存することが困難な物質であるため、使用時に簡単にガスとして発生させる方法をとった。図 4.11 に発生装置とメチル化装置の概略を示す。A は窒素ポンプ、B は流量計、C にエーテル 10 ml、D に水酸化カリウム 5~6 粒を水 1~2 ml に溶解したものとエチルアルコール 10 ml、E にエーテル 10 ml と試料を捕集したる紙を入れる。全装置を連結した後、窒素ガスを 20~40 ml/min で流しておく。D に N-メチル-N-ニトロ-N-ニトロソグアニジン (MNNG) のアセトン溶液 (1 wt%) を 5 ml 程度入れると、ただちにジアゾメタンガスが発生し、E で H_2SO_4 のメチル化が行われる。当量点は E のエーテル溶液が黄色に変化したときである。次に内部標準物質として硫酸ジエチル ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$) を既知量加え、200 μl 程度まで濃縮して、GC-FPD で定量を行った。表 4.4 に GC-FPD の分析条件を示す。

FPD の応答は S の量に対して直線ではないので、検量線は島津クロマトパック CR 1 B の指数関数法によった。典型的な大気試料のクロマトグラムを図 4.12 に示す。内部標準 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$ 量

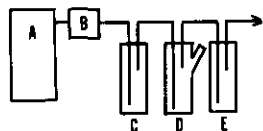


図 4.11 ジアゾメタンの発生装置
 A : N₂ ボンベ B : 流量計
 C : エーテル 10ml
 D : KOH 溶液 + エチルアルコ
 ール 10ml
 E : エーテル 10ml + 捕集した
 フィルター

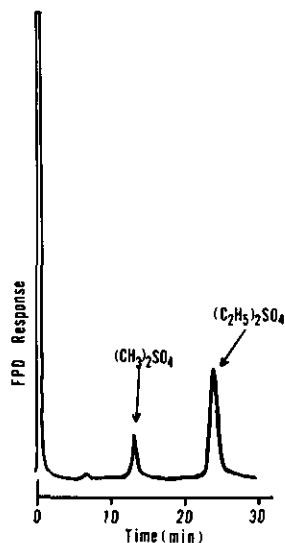


図 4.12 硫黄化合物のクロマトグラム

表 4.4 GC-FPD の分析条件

1. Column	3 mm i. d. × 1.5 m, glass Liquid phase Ucon oil 50 HB 2000 Support Uniport B, 60/80 mesh
2. Injection temp	150°C
3. Column temp	90°C iso
4. Detector temp	170°C
5. Flow rate	
Carrier gas (N ₂)	80 ml/min
H ₂	160 ml/min
Air	90ml/min
6. Retention time	
(CH ₃) ₂ SO ₄	13 min
(C ₂ H ₅) ₂ SO ₄	25 min

により濃縮量を決定し、(CH₃)₂SO₄ 量から H₂SO₄ 濃度を求めた。

この方法を用いると大気中の H₂SO₄ 濃度を簡便に求めることができるが、大気中に存在していると言われている硫酸水素アンモニウム (NH₄HSO₄) も同時に (CH₃)₂SO₄ として分析してしまい両者の区別はできない。しかし大気中の硫酸塩として優勢に存在している硫酸アンモニウム ((NH₄)₂SO₄) とは区別でき、この方法によって酸性硫酸塩としての濃度決定は可能であると考ええる。検出下限は捕集流量 20 l/min, 捕集時間 2 時間で 0.05 μg/m³ (S/N=3) であった。

表 4.5 8月3日のガス、大気エアロゾル中のイオン濃度とガス-粒子分布因子

		0-3	3-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-21	21-24
SO ₂	μmol/m ³	0.14	0.11	0.26	0.34	0.10	0.10	0.10	0.09	0.08	0.07
SO ₂	ppb	3.10	2.55	5.75	7.68	2.29	2.34	2.25	2.07	0.80	1.66
DDE HNO ₃ (g)	μmol/m ³	0.09	0.01	0.06	0.09	0.09	0.20	0.17	0.10	0.07	0.06
HNO ₃ (g)	ppb	1.97	0.27	1.24	1.91	1.99	4.48	3.72	2.25	1.58	1.33
NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	0.06	0.11	0.16	0.25	0.40	0.09	0.07	0.08	0.09	0.14
NO ₃ ⁻ (p)	μg/m ³	3.49	7.08	9.96	15.4	25.1	5.42	4.34	4.98	5.72	8.82
T-NO ₃ ⁻	μmol/m ³	0.15	0.12	0.22	0.34	0.49	0.29	0.24	0.18	0.16	0.20
NO ₃ ⁻ (p)/(HNO ₃ (g)+NO ₃ ⁻ (p))		0.40	0.92	0.73	0.74	0.82	0.31	0.29	0.44	0.56	0.70
TI-NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	0.09	0.12	0.22	0.26	0.21	0.06	0.07	0.08	0.11	0.17
(DDE-TI) NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	-0.03	-0.01	-0.06	-0.01	0.19	0.03	0.00	0.00	-0.02	-0.03
DDE NH ₃ (g)	μmol/m ³	0.79	0.47	0.11	0.09	0.38	0.35	0.38	0.23	0.09	0.18
NH ₃ (g)	ppb	17.7	10.4	2.46	1.90	8.42	7.89	8.40	5.18	2.03	3.92
NH ₄ ⁺ (p)	μmol/m ³	0.34	0.55	1.17	1.29	0.90	0.44	0.37	0.54	0.61	0.56
NH ₄ ⁺ (p)	μg/m ³	6.04	9.84	21.1	23.2	16.2	7.96	6.68	9.84	11.0	10.1
NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (p)	μmol/m ³	1.13	1.02	1.28	1.38	1.28	0.79	0.75	0.77	0.70	0.74
NH ₄ ⁺ (p)/(NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (p))		0.30	0.54	0.91	0.93	0.70	0.56	0.49	0.70	0.87	0.76

表 4.6 8月4日のガス、大気エアロゾル中のイオン濃度とガス-粒子分布因子

		0-3	3-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-21	21-24
SO ₂	μmol/m ³	0.06	0.10	0.14	0.15	0.16	0.15	0.22	0.20	0.09	0.06
SO ₂	ppb	1.35	2.15	3.13	3.26	3.64	3.39	4.95	4.38	2.00	1.40
DDE HNO ₃ (g)	μmol/m ³	0.05	0.03	0.08	0.18	0.30	0.33	0.08		0.09	0.10
HNO ₃ (g)	ppb	1.05	0.76	1.73	4.08	6.83	7.44	1.74		2.07	2.15
NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	0.19	0.21	0.38	0.37	0.32	0.14	0.11		0.11	0.15
NO ₃ ⁻ (p)	μg/m ³	11.8	12.9	23.4	23.1	19.9	8.72	7.09		6.66	9.15
T-NO ₃ ⁻	μmol/m ³	0.24	0.24	0.46	0.55	0.62	0.47	0.19		0.20	0.25
NO ₃ ⁻ (p)/(HNO ₃ (g)+NO ₃ ⁻ (p))		0.79	0.88	0.83	0.67	0.52	0.30	0.58		0.55	0.60
TI-NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	0.23	0.28	0.43	0.37	0.20	0.08	0.11	0.10	0.11	0.16
(DDE-TI) NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	-0.04	-0.07	-0.05	0.00	0.12	0.06	0.00		0.00	-0.01
DDE NH ₃ (g)	μmol/m ³	0.41	0.69	0.42	0.23	0.23	0.25	0.18	0.22	0.26	0.26
NH ₃ (g)	ppb	9.25	15.6	9.46	5.10	5.23	5.60	4.08	4.94	5.85	5.85
NH ₄ ⁺ (p)	μmol/m ³	0.75	0.68	1.01	0.97	0.87	0.56	0.79	0.49	0.52	0.69
NH ₄ ⁺ (p)	μg/m ³	13.5	12.2	18.1	17.5	15.6	10.0	14.2	8.73	9.30	12.4
NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (p)	μmol/m ³	1.16	1.37	1.43	1.20	1.10	0.81	0.97	0.71	0.78	0.95
NH ₄ ⁺ (p)/(NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (p))		0.65	0.50	0.71	0.81	0.79	0.69	0.81	0.69	0.67	0.73

表 4.7 8月9日のガス、大気エアロゾル中のイオン濃度とガス-粒子分布因子

		0-3	3-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-21	21-24
SO ₂	μmol/m ³	0.14	0.09	0.14	0.13	0.09	0.11	0.11	0.14		
SO ₂	ppb	3.13	2.10	3.06	2.98	2.00	2.44	2.50	3.22		1.57
DDE HNO ₃ (g)	μmol/m ³	0.02	0.01	0.05	0.12		0.18	0.14	0.07		0.02
HNO ₃ (g)	ppb	0.55	0.26	1.19	2.72		4.05	3.22	1.51		1.55
NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	0.12	0.09	0.11	0.11		0.06	0.07	0.09		0.05
NO ₃ ⁻ (p)	μg/m ³	7.33	5.46	6.66	6.97		3.89	4.40	5.37		3.02
T-NO ₃ ⁻	μmol/m ³	0.14	0.10	0.16	0.23		0.24	0.21	0.16		0.07
NO ₃ ⁻ (p)/(HNO ₃ (g)+NO ₃ ⁻ (p))		0.86	0.90	0.69	0.48		0.25	0.33	0.56		0.71
TI-NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	0.10	0.07	0.08	0.06	0.04	0.04	0.04	0.08		0.05
(DDE-TI) NO ₃ ⁻ (p)	μmol/m ³	0.02	0.02	0.03	0.05		0.02	0.03	0.01		0.00
DDE NH ₃ (g)	μmol/m ³	0.64	0.52	0.62	0.41	0.34	0.37	0.33	0.58		0.55
NH ₃ (g)	ppb	14.3	11.7	13.8	9.08	7.65	8.23	7.38	12.7		12.2
NH ₄ ⁺ (p)	μmol/m ³	0.40	0.35	0.33	0.36	0.28	0.24	0.28	0.32		0.15
NH ₄ ⁺ (p)	μg/m ³	7.25	6.33	5.92	6.50	5.05	4.39	5.07	5.68		2.78
NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (p)	μmol/m ³	1.04	0.87	0.95	0.77	0.62	0.61	0.61	0.89		0.70
NH ₄ ⁺ (p)/(NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (p))		0.38	0.40	0.35	0.47	0.45	0.39	0.46	0.36		0.21

表 4.8 8月10日のガス、大気エアロゾル中のイオン濃度とガス-粒子分布因子

		0-6	6-8	8-10	10-12	12-14	14-16	16-18	18-21	21-24
SO ₂	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.16	0.08	0.09	0.13	0.05	0.10	0.11	0.11	0.14
SO ₂	ppb	3.48	1.77	1.94	2.98	1.07	2.20	2.40	2.46	3.21
DDE HNO ₃ (g)	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.02	0.02	0.04	0.07	0.14	0.10	0.06	0.04	0.02
HNO ₃ (g)	ppb	0.47	0.55	0.80	1.50	3.03	2.23	1.42	0.90	0.54
NO ₃ ⁻ (p)	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.12	0.07	0.12	0.13	0.05	0.08	0.08	0.07	0.07
NO ₃ ⁻ (p)	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	7.19	4.50	7.30	8.27	3.31	5.03	5.06	4.44	4.18
T-NO ₃ ⁻	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.14	0.09	0.16	0.20	0.19	0.18	0.14	0.11	0.09
NO ₃ ⁻ (p)/(HNO ₃ (g)+NO ₃ ⁻ (p))		0.86	0.78	0.75	0.67	0.26	0.44	0.57	0.64	0.78
TI-NO ₃ ⁻ (p)	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.11	0.07	0.11	—	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08
(DDE-TI) NO ₃ ⁻ (p)	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.01	0.00	0.01	—	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01
DDE NH ₃ (g)	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.40	0.16	0.30	0.09	0.21	0.27	0.46	0.27	0.46
NH ₃ (g)	ppb	8.85	3.55	6.78	2.12	4.60	6.11	10.2	6.11	10.4
NH ₃ ⁺ (p)	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.46	0.43	0.41	0.67	0.36	0.31	0.21	0.32	0.45
NH ₃ ⁺ (p)	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	8.29	7.75	7.35	12.0	6.40	5.59	3.79	5.69	8.06
NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (p)	$\mu\text{mol}/\text{m}^3$	0.86	0.59	0.71	0.76	0.57	0.58	0.67	0.59	0.91
NH ₄ ⁺ /(NH ₃ (g)+NH ₄ ⁺ (p))		0.53	0.73	0.58	0.88	0.63	0.53	0.31	0.54	0.49

3. 調査場所及び日時

フィールド調査は埼玉県南部の所沢市の公害研修所で行った。サンプリング場所は宿泊棟の屋上であった。調査日時は8月3～4日、8月9～10日で、48時間の連続調査を2回行った。サンプリング時間は、0-3、3-6、6-8、8-10、10-12、12-14、14-16、16-18、18-21、21-24時の10区分に分けた。

4. 結果と考察

二酸化硫黄 (SO₂)、硝酸ガス (HNO₃)、硝酸イオン (NO₃⁻)、アンモニア (NH₃)、アンモニウムイオン (NH₄⁺) の測定結果を、8月3、4、9、10日に分けて表 4.5～4.8 に示した。以下各項目ごとに考察する。

4.1 二酸化硫黄

SO₂ 濃度の経時変化を表 4.5～4.8 と図 4.13, 4.14 に示した。SO₂ は 1～8 ppb の測定値であり、所沢市の環境濃度としては妥当な値であった。SO₂ 濃度は8月3日は6:00～10:00に高く、早朝と午後は低かった。8月4日は16:00～18:00に高く、9、10日は濃度の増減は激しくはない。

4.2 硝酸ガス、粒子状硝酸塩

HNO₃ 濃度の日内変化を図 4.15, 4.16 に示した。8月3～4日は、12:00～14:00に最高濃度 4.48, 7.44 ppb をそれぞれ示している。8月9～10日は、全体的に濃度は低いが、12:00～14:00は他の時刻よりも高濃度を示し、HNO₃ が光化学反応により生成することを示唆している。

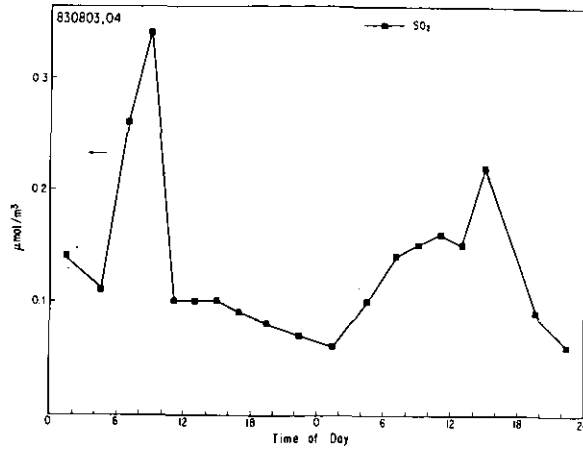


図 4.13 8月3～4日のSO₂濃度

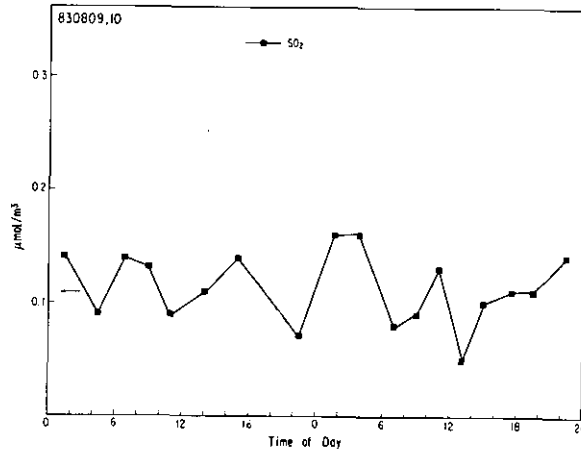


図 4.14 8月9～10日のSO₂濃度

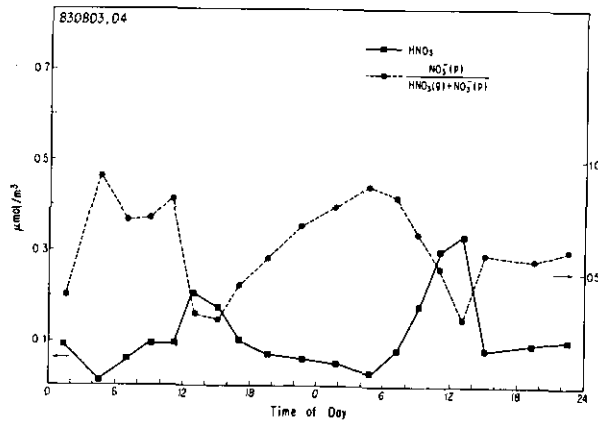


図 4.15 8月3～4日のHNO₃ガス濃度とガス-粒子分布因子

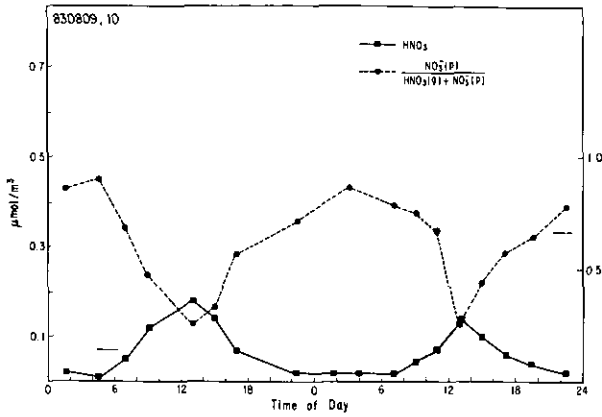


図 4.16 8月9～10日のHNO₃ガス濃度とガス-粒子分布因子

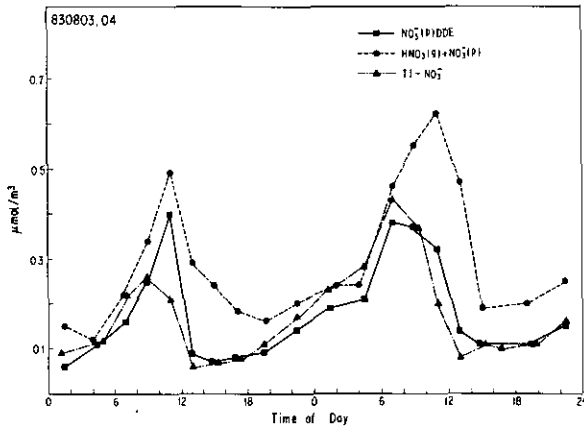


図 4.17 8月3～4日のNO₃⁻(p), HNO₃(g)+NO₃⁻(p), TI-NO₃⁻濃度

粒子状硝酸塩(NO₃⁻(P))は、図4.17, 4.18に示したように8月3日は、10:00～12:00に、8月4日は6:00～8:00に最高濃度25.1, 23.4 μg/m³を示している。9, 10日は濃度変動は小さく、10日は10:00～12:00に最高濃度を示している。全硝酸イオン(硝酸ガス+粒子状硝酸塩)は、8月3～4日は10:00～12:00にピークを示している。9, 10日は日中少し高くなる傾向はあるが、ピークはなだらかである。

ガス-粒子分布因子 $f_{NO_3^-} = NO_3^-(P)/(HNO_3 + NO_3^-(P))$ は、図4.15, 4.16に示したように午前中高く、午後低くなる傾向が全体的に見られる。NH₄NO₃は以下に示す平衡状態にあり、午後気温が上昇すると平衡関係が右にずれるためである⁹⁾。



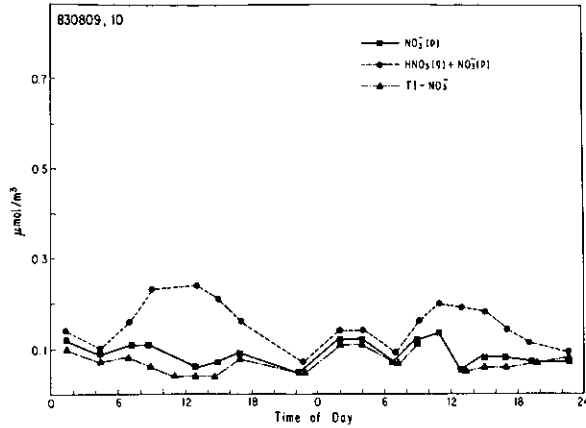
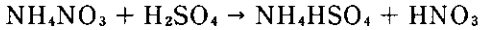


図 4.18 8月9～10日のNO₃⁻(p), HNO₃(g) + NO₃⁻(p), TI-NO₃⁻濃度

NH₄NO₃が生成してフィルター上に捕集されても上述の平衡関係から気温の高いときにはNH₄NO₃の揮散が起こる。このため、フィルター法による粒子状硝酸塩の測定値には疑問が持たれていたが、実際午後の測定では、DDE法に比較してフィルター法の粒子状硝酸塩濃度は低い値を示した。両測定法の差を表4.5～4.8に示す。しかし、この両測定法による差は上述の揮散のみではなく、光化学反応により硫酸が生成すると、フィルター上のNH₄NO₃と硫酸の反応により、以下に示すように硝酸塩がフィルター上から除かれることから説明できる¹⁰⁾。



4.3 アンモニア、アンモニウムイオン

NH₃, NH₄⁺, NH₃ + NH₄⁺濃度, ガス-粒子分布因子 $f_{\text{NH}_4^+} = \text{NH}_4^+ / (\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+)$ を図4.19～4.22に示した。NH₃濃度の日内変化には系統的なパターンがなく、Bosの測定結果¹¹⁾とは異なっている。彼は、アンモニアの発生源は土壤中の微生物の活動が主であるために、アンモニアとメタンと気温が相関があり、前二者が日中に高濃度を示す結果を8月下旬と10月にオランダで得た。濃度範囲は2～8 μg/m³で我々の測定値より少し低い値であった。

我々の測定法はDDE法であるのでフィルター法と異なり artifactを受けず精度の高い測定であるが、他の測定例としては、拡散チューブを使用し、吸着したNH₃を溶かし出しNH₄⁺として定量するFerm¹²⁾の測定や、タングステン酸をコートした拡散チューブにNH₃を吸着させ、熱脱離したNH₃をNOに酸化してNO計で測定するMcClennyらの方法¹³⁾が精度の高い測定例といえる。Fermはスウェーデンにおいて、10～11月にかけて最高0.6 μg/m³の低い測定値を得ている。McClennyらは7月に0.3～0.9 ppb, 8月に0.8～8 ppbの値を得ているが、日中濃度が高い傾向が少し見られる。

NH_4^+ は、8月3、4日は6:00~12:00頃濃度が高く、9、10日は10日の10:00~12:00を除いて低い値を示している。 $\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$ も NH_4^+ と同様の傾向を示している。 $f_{\text{NH}_4^+}$ は8月3日の6:00~10:00には極端に大きくて、 NH_4^+ が90%以上を占めている。この時間帯には f_{S} や f_{NO_3} が高いために、 NH_3 が光化学反応により生成した酸と反応して、 NH_4^+ としてエアロゾル化しているものと考えられる。

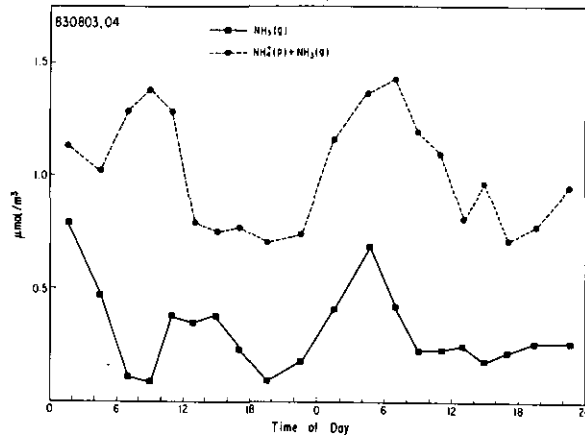


図 4.19 8月3~4日の $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{NH}_4^+(\text{p}) + \text{NH}_3(\text{g})$ 濃度

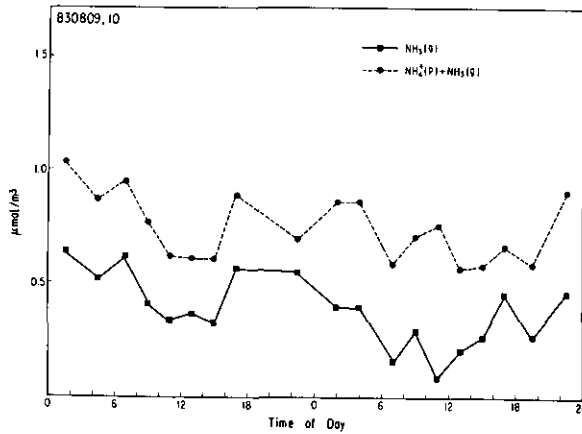


図 4.20 8月9~10日の $\text{NH}_3(\text{g})$ 、 $\text{NH}_4^+(\text{p}) + \text{NH}_3(\text{g})$ 濃度

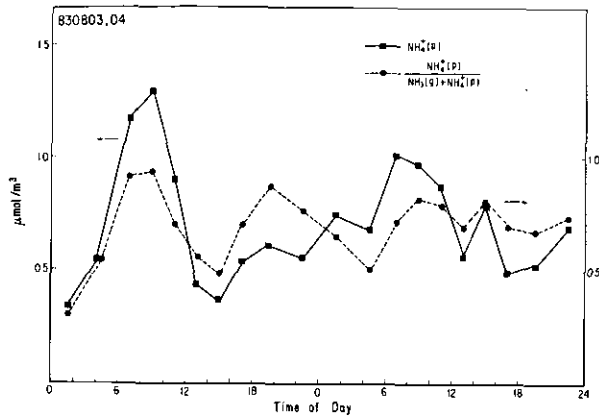


図 4.21 8月3～4日の NH_4^+ (p)濃度とガス-粒子分布因子

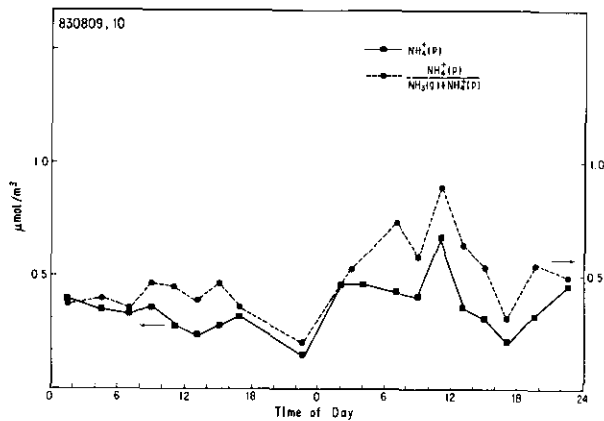


図 4.22 8月9～10日の NH_4^+ (p)濃度とガス-粒子分布因子

4.4 脂肪族アルデヒド

ホルムアルデヒド (HCHO), アセトアルデヒド (CH_3CHO), プロピオンアルデヒド ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$), ブチルアルデヒド ($\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$)の8月3日の濃度変化を表4.9と図4.23に示した。ブチルアルデヒドは、*n*-ブチル、イソブチルの混合物である。日内変化は4種のアルデヒド共、夜間濃度が低く、昼間高いパターンを示している。HCHOは8:00～10:00に最高濃度を示し、 CH_3CHO は8:00～14:00に高い濃度を示している。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ は全体的に濃度が低い。 $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ は10:00～16:00に高濃度を示し炭素数が大きいほどピークが遅い方へ移動する傾向が見られる。 CH_3CHO と $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ は夜間と昼間の濃度差が大きく、光化学反応により大気中に生成している可能性が高いが、前駆物質は明らかでない。アルデヒドは光化学的に反応性に富み、自身も有害であるため更に測定を重ね前駆物質を明らかにすることが必要である。

表 4.9 8月3日のアルデヒド濃度

Date	Period	HCHO	CH ₃ CHO	C ₂ H ₅ CHO		C ₃ H ₇ CHO
				ppb		
830803	0-3	2.86	2.93	0.37		ND
	3-6	3.03	3.37	0.45		ND
	6-8	3.68	5.23	0.72		ND
	8-10	5.45	8.65	1.52		3.00
	10-12	4.46	9.05	2.30		7.88
	12-14	2.48	7.90	2.28		7.88
	14-16	2.16	6.76	2.02		8.55
	16-18	2.15	5.27	1.73		6.82
	18-21	1.49	3.02	0.96		5.25
21-24	1.62	2.70	0.75		3.37	

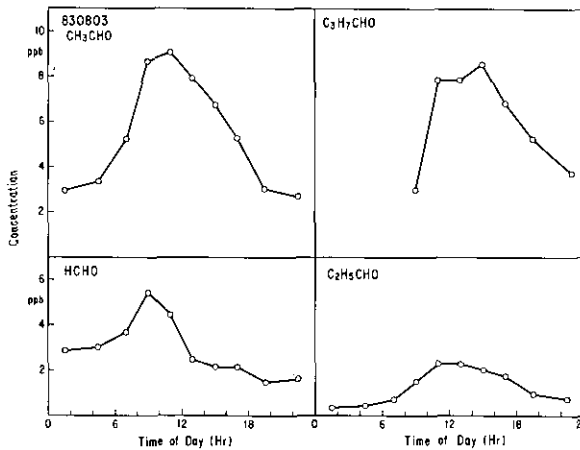


図 4.23 8月3日のアルデヒド濃度

5. まとめ

クロマトグラフィー（ガス、イオン、液体）や、拡散デニューダー等の最近開発された手法の併用により、ガス状、粒子状の大気汚染物質の測定システムを構成した。

大気エアロゾル中の無機イオン (NO_3^- , NH_4^+) は PTFE フィルター上に捕集後、水溶性成分を抽出して、 SO_2 は 6% K_2CO_3 含浸セルロースフィルターで捕集し、1% H_2O_2 水で SO_4^{2-} に変換した後 IC で定量した。硝酸ガス-粒子状硝酸塩の定量は前報に示した拡散デニューダーを使用する差量法により行った。アンモニア-粒子状アンモニウム塩の分別定量は、ガス、粒子の同時捕集材に 5%リン酸含浸石英フィルターを使用し差量法により行った。アルデヒドは 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジンを含浸した Sep-PAK C_{18} カートリッジでアルデヒドを固定し、アセトニト

リルで抽出後、液体クロマトグラフィーで分析する方法で良好な結果を得た。酸性硫酸塩は拡散デニューダーによりアンモニアを除去して中和を防ぐ方法で捕集した。ジアゾメタンによりジメチル硫酸とした後、GC-FPDにより定量し良好な結果を得た。

このシステムにより埼玉県所沢市でフィールド調査を行った。全硝酸イオン濃度は日中高くなり、光化学反応により生成していることを示していたが、これまでの粒子状硝酸塩測定法が昼間は大きな誤差を与えることが明らかになった。

アンモニアガスについて今までに報告されているような典型的な日内変化はみられなかった。

引用文献

- 1) Forrest, J., R. L. Tanner, D. J. Spandau, T. D'Ottario and L. Newman (1980): *Atmos. Environ.*, **14**, 137.
- 2) Forrest, J., D. J. Spandau, R. L. Tanner and L. Newman, (1982): *Atmos. Environ.*, **16**, 1473. Shaw, TR., R. W., R. K. Stevens, J. Bowermaster, J. W. Tesch and E. Tew (1982): *Atmos. Environ.*, 845.
- 3) 太田幸雄・大喜多敏一・原 宏 (1978): *大気汚染会誌*, **13**, 239.
- 4) Cadle, S. H., R. J. Countess and N. A. Kelly (1982): *Atmos. Environ.*, **16**, 2501.
- 5) Graedel, T. E., L. A. Farrow and T. A. Weber (1976): *Atmos. Environ.*, **10**, 1095.
- 6) Kuwata, K., M. Uebori, H. Yamasaki, Y. Kuge and Y. Kiso (1983): *Anal. Chem.*, **55**, 2013.
- 7) 大喜多敏一・日下文博・太田幸雄 (1981): 第22回大気汚染学会講演要旨集, 553.
- 8) Hara, H., M. Kurita and T. Okita (1982): *Atmos. Environ.*, **16**, 1565.
- 9) Stelson, A. W. and J. H. Seinfeld (1982): *Atmos. Environ.*, **16**, 983.
- 10) Harker, A. B., L. W. Richards and W. E. Clark (1977): *Atmos. Environ.*, **11**, 87.
- 11) Bos, R. (1980): *J. Air Pollut. Cont. Assoc.*, **30**, 1222.
- 12) Ferm, M., (1979): *Atmos. Environ.*, **13**, 1385.
- 13) McClenny, W. A., P. C. Ctalley, R. S. Braman and T. J. Shelley (1982): *Anal. Chem.*, **54**, 365.

粒径分布測定器の校正方法

Calibration Method for Size Distribution
Measuring Instruments村野健太郎¹・水落元之²・泉 克幸¹・福山 力¹Kentarō MURANO¹, Motoyuki MIZUOCHI², Katsuyuki IZUMI¹
and Tsutomu FUKUYAMA¹

要 旨

光散乱式粒径分析器 (OPC) と静電式粒径分析器 (EAA) の校正方法を検討した結果を報告する。OPC については、標準ラテックス粒子懸濁液を噴霧して発生させた単分散エアロゾルを用いて校正を行ったところ、粒径 2 μm 以下のレンジでは表示値が正しいことが確かめられた。

一方、EAA の絶対校正は困難であるため、電解質溶液から多分散エアロゾルを定濃度で発生させる方法を確立し、これにより感度の安定性等をチェックすることで校正に替えることとした。この目的のため、噴霧器、蒸発凝縮器、拡散乾燥器、混合チャンバーを組合せた粒子発生システムを製作し、噴霧圧と溶液濃度を一定にすれば定濃度エアロゾルを発生できることを確かめた。

Abstract

A commercially available optical particle counter (OPC) was calibrated by applying it to the measurement on the monodisperse polystyrene latex (PSL) aerosols of known particle sizes. For the size ranges less than 2.02 μm , the OPC was shown to give size distributions consistent with those stated for the PSL aerosols.

The absolute calibration of an electrical aerosol analyzer (EAA) was not feasible,

-
1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
 2. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

because, for the size range covered by the EAA, it was difficult to generate the aerosols of known size distributions. Therefore, as a practical way which could be substituted for the calibration, the stability of the EAA sensitivity was examined for the several times during the measurements. For this purpose, polydisperse aerosols were generated from aqueous solutions of sodium sulfate. The generating system was composed of an atomizer, a vaporization condenser, a diffusion dryer and a mixing chamber. Since the concentration of the particles generated from this system was dependent on the atomizing pressure and the concentration of the solution, these were kept constant throughout the stability examination of the EAA. The reproducibility of the size distributions obtained by the EAA was found to be good.

1. はじめに

エアロゾルの粒径分布測定器としては、種々の装置が市販されているが、real time で濃度の求まるものは種類が限られている。エアロゾルチャンバー内で光化学反応によりエアロゾル粒子が、発生し成長していく現象を調べるために、また大気中のエアロゾルの粒径分布を調べるために、小粒子側 ($0.01\ \mu\text{m}$ ~ $1.0\ \mu\text{m}$) に静電式粒径分析器 (EAA) を、大粒子側 ($0.12\ \mu\text{m}$ ~ $13\ \mu\text{m}$) に光散乱式粒径分析器 (OPC) を使用した。これらの装置の校正は難しいため、標準ラテックスを用いる既存の校正法と、一定濃度のエアロゾル粒子を発生させて感度変動を測定し、校正法に準ずるとする方法について述べる。

2. 実験方法

2.1 粒子発生

光散乱式粒径分析器校正用の標準ラテックス粒子は、Dow Chemical 社の標準ラテックス粒子懸濁液 ($1.091\ \mu\text{m}$ 以下はポリスチレン, $2.02\ \mu\text{m}$ はポリビニルトルエン, $3.44\ \mu\text{m}$ はポリスチレン/ポリビニルトルエン, $5.7\ \mu\text{m}$ はポリスチレン/ポリジビニルベンゼン) を蒸留水で希釈して、Royco 社製粒子発生器により、噴霧して発生させた。使用した粒径は、 0.220 , 0.500 , 1.091 , 2.02 , 3.44 , $5.7\ \mu\text{m}$ であった。

多分散エアロゾル粒子の発生は、固体の無機電解質を蒸留水に溶解して原液とし、その原液を適宜、 $1/10$, $1/100$, $1/1000$ に希釈して噴霧させ、除じん空気で希釈して行った。空気源としては、 $40\ \text{psi}$ 以上で粒子の除去してあるものであれば何でもよく、空気ポンプや、コンプレッサーから発生した空気を除塵後使用した。空気圧は粒子の発生量に影響するので、可変にして使用した。噴霧器としては、日本科学工業製 MODEL 3076 定出力アトマイザーを使用し、発生した粒子を蒸発凝縮器を通し、シリカゲルを周囲に入れた拡散乾燥器を直列に 2 台置いて除湿した。次いで、除じん空気 $25\ \text{l/min}$ により希釈し、混合チャンバー内でエアロゾル濃度を均一にした。これらの発生装置の構成を図 5.1 に示した。

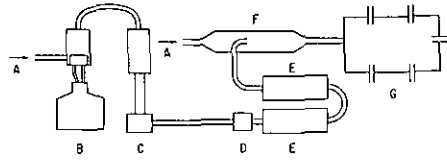


図 5.1 粒子発生装置

A: 清浄空気源 B: 噴霧器 C: 蒸発凝縮器 D: ミストトラップ E: 拡散乾燥器
F: 希釈器 G: 混合チャンバー

2.2 測定器とデータ処理

0.12 μm 以上の光散乱式粒径分析器としては、0.12 μm ~6.12 μm を 15 レンジに分け、6.12 μm 以上を最高レンジとした Royco 社製、Model 226, 236 を使用した。大型電子計算機 (Hitac M-180) によりデータを処理し $\Delta N/\Delta \log D_p$ 対 D_p の表示にした。

微粒子側は静電式粒径分析器 (日本科学工業製 Model 3030) を使用した。粒子の電気移動度の差により、粒子の個数濃度を 0.0036 μm ~1.0 μm を 10 レンジに分けて測定できるが、小粒径側 2 レンジは測定値が不安定であるのでデータ化せず、0.01~1.0 μm を測定範囲とした。データ処理は cross sensitivity を考慮し、Twomey の方法により行い、 $\Delta N/\Delta \log D_p$ 対 D_p で表示した。

3. 結果と考察

3.1 標準ラテックス粒子による OPC の校正

発生させた標準ラテックス粒子の粒径分布を図 5.2, 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7 に示した。標準ラテックス溶液は、溶融安定剤を含んでいるために、標準ラテックス粒子より粒径の小さい側に

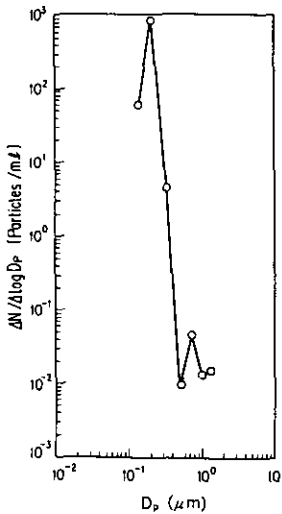


図 5.2 0.220 μm ラテックス粒子の粒径分布

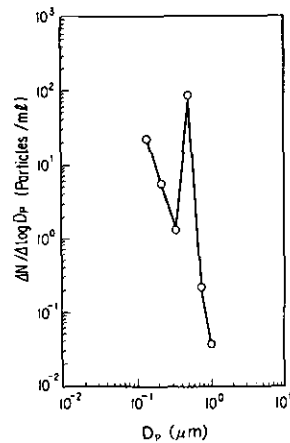


図 5.3 0.500 μm ラテックス粒子の粒径分布

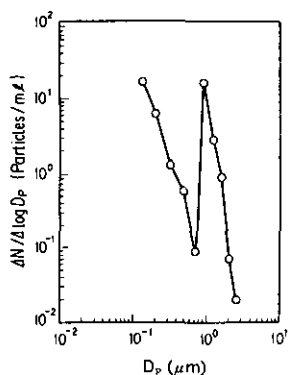


図 5.4 1.091 μm ラテックス粒子の粒径分布

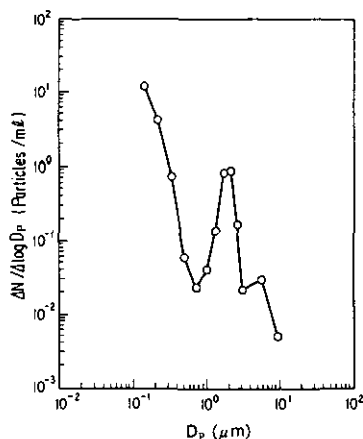


図 5.5 2.02 μm ラテックス粒子の粒径分布

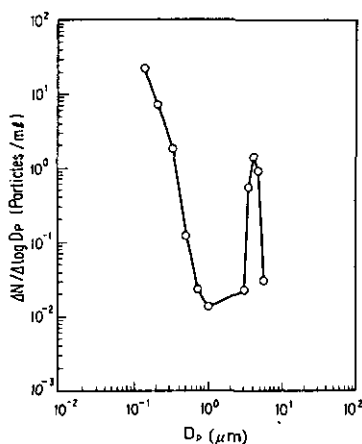


図 5.6 3.44 μm ラテックス粒子の粒径分布

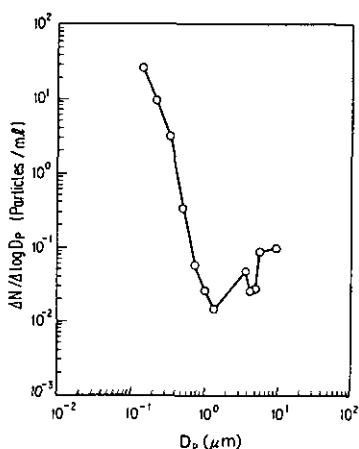


図 5.7 5.7 μm ラテックス粒子の粒径分布

安定剤粒子が出現する。しかしながら図 5.2, 5.3, 5.4 の $0.220\ \mu\text{m}$, $0.500\ \mu\text{m}$, $1.091\ \mu\text{m}$ では、その粒子濃度が最高を示すべきレンジ 2 ($0.17\sim 0.27\ \mu\text{m}$), 4 ($0.42\sim 0.62\ \mu\text{m}$), 6 ($0.87\sim 1.17\ \mu\text{m}$) にそれぞれ高濃度が実測されている。

OPC は粒子からの散乱光を増幅し生じた電圧パルスをも波高分別しているため増幅率の適合性が必要である。 $0.220\ \mu\text{m}$, $0.500\ \mu\text{m}$ 粒子がそれぞれ、レンジ 2, 4 に収まっていることは、増幅率が境界粒径から計算できて、 $0.220\ \mu\text{m}$, $0.500\ \mu\text{m}$ 粒子に対してそれぞれ 77%~123%, 84%~124% にあることを示しているが、これ以上の正確な測定はマルチチャンネルアナライザーを使用しないと不可能である。 $2.02\ \mu\text{m}$ 粒子は、レンジ 9 ($1.92\sim 2.37\ \mu\text{m}$) で高濃度を示すべきであるが、実際に高濃度を示したのはレンジ 8 ($1.52\sim 1.92\ \mu\text{m}$) である。レンジ 8, 9 の境界粒径は

1.92 μm で、2.02 μm と近接しているので分解が十分でなく、レンジ 8 にも高濃度が出現したものと考えられる。3.44 μm 粒子ではレンジ 11, 12 にあらわれるべき高濃度が、レンジ 12, 13, 14 にあらわれており、電圧パルスの増幅率が少し高いことを示唆している。

3.1 噴霧器による固体粒子の発生

噴霧器による固体粒子の発生の場合は、種々の条件により発生粒子数濃度、粒径分布が変化してくる。噴霧のための圧力、溶液濃度、溶質の種類により粒径分布は大きく変わるため各項目について述べる。

3.2.1 圧力変化

硫酸ナトリウムの 0.00015 mol/l 溶液を使用して圧力を 20, 25, 30, 35 psi と変化させたときの粒径分布の変化を図 5.8 に示した。

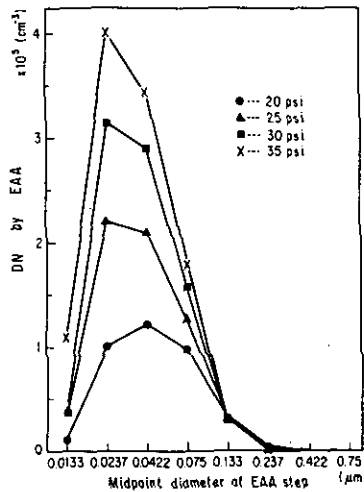


図 5.8 粒子個数濃度の発生圧力依存性

0.0133 μm は不安定であるため除くと、0.0237~0.075 μm の粒子の個数濃度が圧力増加に伴って増加している。0.133 μm 以上には顕著な変化は認められない。

3.2.2 溶液濃度

圧力を 20 psi に保ち溶液濃度を、0.000015, 0.00015, 0.0015 mol/l と変化させた時の粒径分布の変化を図 5.9 に示した。0.0133 μm は不安定であるが、0.0237~0.237 μm の間は溶液濃度が増加するとともに個数濃度が増加している。

同一の溶液濃度、同一圧力による繰り返し実験の結果を図 5.10 に示した。0.0237 μm の個数濃

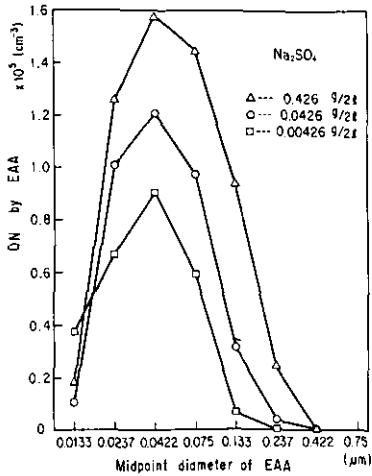


図 5.9 粒子個数濃度の溶液濃度依存性

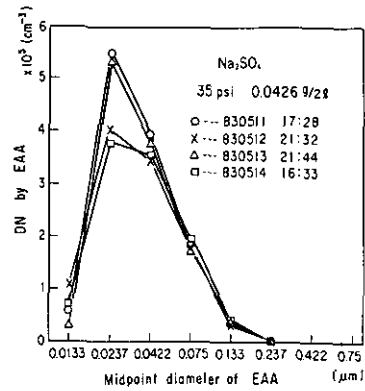


図 5.10 粒子個数濃度の再現性

を除いては再現性が良いので、発生システムを同一条件にし、同一の溶液濃度、圧力を使用すれば EAA の感度低下や異常等は容易にチェックできるものと考えられる。

4. まとめ

OPC の校正は、標準ラテックス粒子を噴霧して発生させ行ったが、0.220, 0.500, 1.091, 2.02 μm までは、対応する粒径域に粒子数が最も多く、各レンジの表示値がほぼ正しいことを示した。しかしながら、3.44, 5.7 μm では発生粒子濃度が低く発生法に問題があり、他の単分散粒子発生法（例えば、振動オリフィス法）を検討する必要があるだろう。

EAA の校正のための多分散粒子発生量は、噴霧圧と固体電解質の溶液濃度に依存する。これらを固定した場合の 4 回の粒径分布の再現性は良く、EAA の感度変化等を調べることで校正の替わりとすることができた。

IV 分子会合体形成過程の研究

Study on the Molecular Cluster Formation Processes

要 旨	195
Abstract	195
1. 序	197
2. 実験装置及びその性能試験	199
3. Ar 及び CO ₂ の二量体濃度とよどみ圧の関係	207

IV 分子会合体形成過程の研究

Study on the Molecular Cluster Formation Processes

尾崎 裕¹・泉 克幸¹・村野健太郎¹・福山 力¹

Yasushi OZAKI¹, Katsuyuki IZUMI¹, Kentaro MURANO¹
and Tsutomu FUKUYAMA¹

要 旨

エアロゾル生成の初期過程と考えられる分子会合体（クラスター）の生成過程を調べる目的で、超音速分子線装置を製作し、実験を行った。この実験では、試料ガスを数気圧の圧力でノズルから真空中に噴出させ、断熱膨張によって生成するクラスターを四重極質量分析計で検出する。まず、分子線の強度や検出効率などの基本的性能に関する検討を行い、次いで Ar, CO₂, CH₃OH, N₂, SF₆等の試料を用いてクラスター生成の状況を調べた。はじめの三つの分子について顕著なクラスター形成が観測された。

次に、分子の凝縮に関連した知見を得るため、Ar 及び CO₂ について二量体濃度とよどみ圧 (P_0) との関係調べた。Ar, CO₂ の二量体濃度はそれぞれ $P_0^{1.46 \pm 0.19}$, $P_0^{2.03 \pm 0.23}$ に比例するという結果が得られ、これは既存のデータと一致する。単原子分子の二量体濃度と P_0 の関数関係については Knuth が理論的解釈を行っているが、彼の取扱いはそのままでは多原子分子の場合に適用できない。そこで本研究では、二量体内部で二つの分子が相対的に回転する自由度を取り入れるように理論的扱いを拡張し、CO₂ へ適用した。その結果、CO₂ 二量体濃度が P_0 に対して Ar よりも強い依存性を示すのは、(CO₂)₂ の平衡濃度の温度依存性が Ar₂ に比べて大きいことに起因することが判明した。またこの取扱いにより二量体形成の律速段階の速度定数についての知見も得られた。

Abstract

The cluster formation process, which is regarded as a foregoing process for aerosol formation, was investigated by use of a supersonic molecular beam apparatus. Sample gases with stagnation pressures of several atmospheres were expanded into a vacuum chamber through a nozzle and the clusters produced by the adiabatic expansion were detected by a quadrupole mass analyzer. The intensity of the molecular beam and the detection efficiency were investigated to check the basic performance of the apparatus. Then the cluster

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16 番 2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Yatabe-machi,
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

formation was examined for several gases such as Ar, CO₂, CH₃OH, N₂ and SF₆. Considerable extent of clustering was observed for the former three molecules.

In order to get information on the mechanism of molecular condensation, the dependence of the dimer concentration on the stagnation pressure (P_0) was measured for Ar and CO₂. The Ar and CO₂ dimer concentrations were found to be proportional to $P_0^{1.46 \pm 0.19}$ and $P_0^{2.03 \pm 0.23}$, respectively, in agreement with the existing data. Theoretical interpretation of the dimer concentration as a function of P_0 had been developed for monatomic gases by Knuth. However, his treatment was not readily applicable to polyatomic molecules. Hence in the present study the theoretical formulation was extended to include the degrees of freedom for relative rotation of the monomer components in a dimer, and applied to CO₂ molecule. As a result, it was shown that the steeper P_0 dependence of the CO₂ dimer concentration was due to the stronger temperature dependence of the equilibrium concentration of (CO₂)₂ than Ar₂, and some information was obtained on the rate constant for the rate determining step in the dimer formation.

1. 序

地表付近の大気の中には質量濃度にして $20\sim 40 \mu\text{gm}^{-3}$ 、個数濃度で $10^3\sim 10^5$ 個 cm^{-3} 程度の粒子状物質が常に含まれている。この粒子状物質のうち、質量の $30\sim 40\%$ が 2 次粒子、すなわちガス状物質として放出された後に種々の物理・化学的变化によって粒子化したものである。個数で見れば 2 次粒子の割合は 90% 以上にもなる。そしてこれらの粒子は雲の形成や降雨などに関与して気象学上重要な役割を果たしている。

大気が人間活動によって汚染されれば、粒子状物質の濃度は上記の値に比べてもちろん増大する。特に、第 2 次大戦後新しいタイプの大気汚染として世界各地で問題になりはじめたいわゆる光化学スモッグには、窒素酸化物、硫黄酸化物、炭化水素等のガス状汚染物質が、太陽光を受けて複雑な光化学反応を起こし、蒸気圧の低い物質へ転換されて生じた 2 次粒子が含まれており、視程の低下や、人間の呼吸器への障害を引き起こすことが知られている。

このような背景を考えると、気体から粒子への変換過程を調べることは、大気汚染の機構を解明するという立場からだけでなく、より広く環境科学一般の視野において基本的な重要性を持つものであることが理解される。さらにこの変換過程は、凝縮に伴う相変化の問題、あるいは量子力学によって支配されるような微視系から、人間の知覚で直接とらえ得る巨視系への移行過程として基礎科学の分野にも極めて興味深い問題を提供するものであり、多くの実験的、理論的研究がなされてきた。

気体分子から液相あるいは固相の粒子が形成される過程の初期には、気体分子が数個程度分子間力によって凝集した分子会合体（クラスター）が生成し、これが「核」となってさらに大きな粒子、すなわち粒径 100 \AA 以上で通常エアロゾル粒子と呼ばれるものへと成長すると考えられている。この初期過程を核形成 (nucleation) という。核形成過程を調べる実験手段としては、大別すると、膨張型あるいは拡散型の霧箱を用いる静的な方法と、気体流の噴出膨張や混合によって過冷却状態を実現する動的な方法の二つがある。本研究では、粒子形成のごく初期をできるだけ微視的な立場から調べることを目的とし、さらに将来極微粒子の関与する化学反応等をも研究対象に含めることを念頭において、後者に属する方法の一つである超音速分子線法を実験手段として採用することとした。

この方針に従って、数気圧までの加圧気体を 100μ 程度の細孔（ノズル）より真空中に噴出して分子線を形成させるのに必要な排気系を備えた「エアロゾル核分析装置」を製作した。この装置内でノズルから噴出した気体は断熱膨張により冷却され、分子は凝縮して二量体から十数分子までの会合体が作られる。これを分子線の形で高真空中に取り出して電子衝撃でイオン化し質量分析法により検出するのが基本的な測定法である。ノズルから噴出する直前の圧力 P_0 （これをよど

尾崎 裕・泉 克幸・村野健太郎・福山 力

み圧という)を変化させることによって膨張,冷却の程度を変化させることができ,それに伴って会合のでき方も変わってくる。本研究では主として Ar 及び CO_2 を試料として二量体 Ar_2 や $(\text{CO}_2)_2$ の濃度と P_0 の依存関係を測定し,分子間力や粒子形成反応のモデルを用いて実験結果に理論的解釈を与えることを試みた。

2. 実験装置及びその性能試験

2.1 実験装置

エアロゾル核分析装置の平面図を図 2.1 に示す。本体は直径 1 m 高さ 50 cm のステンレス製容器で、測定室 (図 2.1, A) と二つの緩衝室 (図 2.1, B) で構成されている。測定室は 10 インチ、緩衝室は 6 インチの油拡散ポンプで排気される。緩衝室にはそれぞれ 10 インチの油拡散ポンプで排気されるビームソース (図 2.1, BS) が接続され、これらは取り外し可能である。

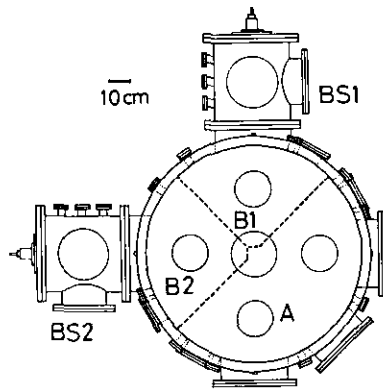


図 2.1 エアロゾル核分析装置平面図

本体は測定室 (A) と緩衝室 (B1, B2) に分かれている。それぞれの緩衝室にはビームソース (BS1, BS2) が接続されている。A, BS1, BS2 は 10 インチ、B1, B2 は 6 インチの油拡散ポンプで排気される。

本研究の目的であるクラスターの生成-検出の実験では本体とビームソースの一つを用いる。装置の断面を図 2.2 に示す。ガス導入管とビームソース部はノズル (Mo 製電子顕微鏡用対陰極) により、ビームソース部と緩衝室はスキマー (Beam Dynamics 社製) により、また緩衝室と測定室はコリメーター (ステンレスディスク) によりそれぞれ仕切られている。導入された試料気体はノズル、スキマー、コリメーターを通して分子線を形成し、測定室で検出される。ノズルとスキマー間の距離 (d_{n-s}) は 1~12 mm の範囲で外部から変化させることができる。ノズル、スキマー、コリメーターのアライメントは He-Ne レーザーを用いて行った。

試料気体を取扱うための真空系を図 2.3 に示す。試料としては (i) ポンベからの気体試料, (ii) 2 種類のポンベからの混合気体, (iii) 液体の蒸気, (iv) 液体蒸気とポンベからの気体の混合気体, が導入できるようになっている。ポンベからの気体はライン I から導入され、途中で必

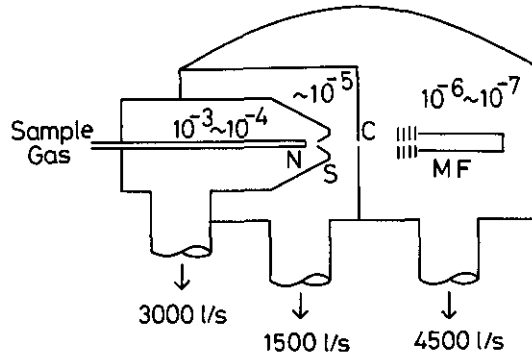


図 2.2 エアロゾル核分析装置断面図

N: ノズル, S: スキマー, C: コリメーター, MF: 四重極マスフィルター, 図中の数値は典型的な実験中の圧力 (Torr)。下の数値は各室の排気速度。

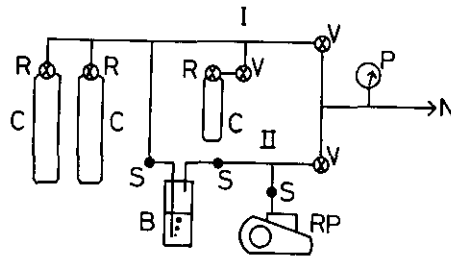


図 2.3 試料導入用真空系

C: ガスポンプ, R: 減圧弁, V: 流量調整弁, S: コック, RP: 油回転ポンプ (排気速度 300l/min), P: 圧力計, B: バブラー。気体はライン I, 液体蒸気はライン II を使う。

要に応じて他の気体が混合できる。液体試料を用いるときは容器 B を使用し、蒸気はライン II を通して導入される。また他の気体試料と混合する場合には容器 B をバブラーとして使用できる。試料系は 10 気圧程度まで耐え、腐蝕されないようにすべてステンレスパイプで配管されている。

導入パイプ中の圧力 (よどみ圧, P_0) は圧力トランスデューサー (Setra 社, Model 204) によって測定した。ビームソース部, 緩衝室, 測定室の圧力は電離真空計 (日本真空, GI-TL 2) で測定した。試料ガスを導入しないときビームソース部, 緩衝室, 測定室の圧力は $\sim 8 \times 10^{-8}$ Torr であった。表 2.1 に Ar を導入したときの真空度の変化を示す。いずれの P_0 においても $P_1 > P_n > P_m$ となり差動排気がなされていることがわかる。 P_m は 10^{-6} Torr の桁であり四重極マスフィルターを動作させるために十分な低圧に維持されている。

表 2.1 真空容器内の圧力のよどみ圧依存性^{a,b)}

P_0/atm	P_I/Torr	P_{II}/Torr	P_{III}/Torr
0.12	2.1×10^{-4}	5.1×10^{-6}	1.0×10^{-6}
0.37	5.0×10^{-4}	1.6×10^{-5}	1.3×10^{-6}
0.75	1.0×10^{-3}	3.1×10^{-5}	1.6×10^{-6}
1.50	1.6×10^{-3}	5.6×10^{-5}	2.2×10^{-6}

a P_0 :よどみ圧, P_I :ビームソース部の圧力, P_{II} :緩衝室内の圧力, P_{III} :測定室内の圧力。

b 実験には Ar ガスを用いた。ノズルスキマー間距離は 9 mm であった。

2.2 測定系

測定は四重極マスフィルターと通常のパルス計数回路で行った。図 2.4 に概略を示す。検出系はイオン源, イオンレンズ, 四重極マスフィルター, 及びチャンネルトロンにより構成され, コリメーターの正面に設置される。分子線はイオン源 (Extranuclear 社, Mode 041-1) で電子衝撃によってイオン化され, 生成したイオンはイオンレンズで収束されて四重極マスフィルター (Extranuclear 社, Model 162-8) で質量分析される。イオンはチャンネルトロン (Galileo, 4501 type) で検出され, 出力パルスは前置増幅器 (Ortec 9301), 増幅波高選別器 (Ortec 9302) を通りパルスカウンター (Ortec 9349) で計数される。質量数の掃引はオシロスコープ (Tektronix, 7904) の鋸歯状波をもとに四重極マスフィルターの電源 (Extranuclear 社, Model 011-15) によって行う。スペクトルはオシロスコープの X 軸に鋸歯状波, Y 軸にパルスカウンターからのアナログ出力を入力して得られる。同様の出力を XY プロッターによって記録することもできる。一方, シグナルが弱いときには波高選別器からの出力をマルチチャンネルアナライザー (Canberra,

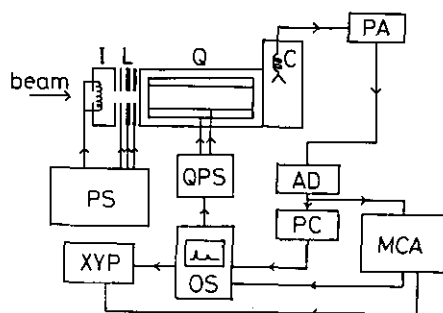


図 2.4 測定系概略図

I:イオン化室, L:イオンレンズ, Q:四重極マスフィルター, C:チャンネルトロン, PA:前置増幅器, AD:増幅波高選別器, PC:パルスカウンター, MCA:マルチチャンネルアナライザー, OS:オシロスコープ, QPS:四重極マスフィルター電源, XYP:XYプロッター, PS:イオン化及びイオンレンズ用電源。

Series 80) によって積算した。積算時間は 10 分～2 時間程度でオシロスコープの 10～150 倍の感度が得られる。典型的な実験条件を表 2.2 に示す。

イオンレンズ、マスフィルターのイオン透過率の質量数依存性は標準試料の Perfluorokerosene (PFK, ガスクロ工業) を用いて調べた。PFK のマスパターンを磁場型質量分析計 (国立公害研, 計測技術部) を用いて測定しこれを基準とした。一方, 本装置のマスフィルターを用いて同一温度 (60°C), 同じ電子衝撃エネルギー (70 eV) で質量スペクトルをとり, 質量 0～400 の範囲で各ピークの強度を磁場型質量分析計で得た対応するピークの強度で割ってイオン透過率の質量数に対する依存性を求めた。PFK のスペクトルと相対透過率の一例を図 2.5, 図 2.6 に示す。透過率はマスフィルターの分解能に依存するので, 実験ごとに測定する必要がある。

表 2.2 典型的な実験条件

Quadrupole Mass Filter	Mass Range (M)	0～500 a.u.
	Resolution (M/ Δ M)	50～100
	Sweep Time	50 s
Electron Gun	Emission Current	0.5 mA
	Electron Energy	30 V
Molecular Beam Source	Nozzle Diameter	ϕ 0.1 mm
	Skimmer Diameter	ϕ 0.65 mm
	Collimator Diameter	ϕ 1.5 mm

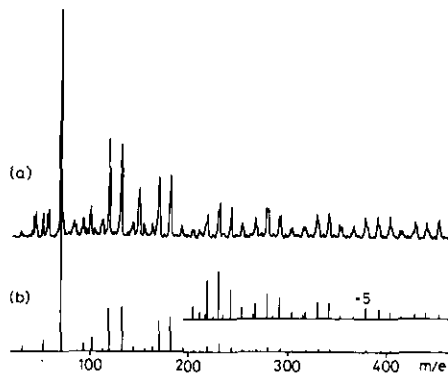


図 2.5 Perfluorokerosene (PFK) の質量スペクトル
(a): エアロゾル核分析装置の四重極マスフィルターを使用, (b): 磁場型質量分析計を使用。いずれの場合も PFK は 60°C に加熱して測定した。

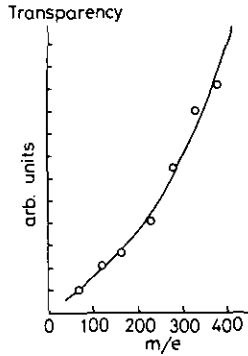


図 2.6 PFK のスペクトル(図 2.5)から推定される四重極マスフィルターのイオン透過率の質量数 (m/e) 依存性
 クラスターの検出感度を上げるため、大きな m/e で透過率が大きくなるように調整されている。

2.3 分子線強度

容器内で分子線が形成されれば分子線中では他の場所よりも分子濃度が高いはずである。このことを調べるため、Ar を試料としてバックグラウンド圧力 (P_{II}) 及びマスフィルターをノズルの正面に置いて測定した Ar^+ 電流 (I_{Ar^+}) のノズルスキマー間距離 (d_{n-s}) に対する依存性を調べた。 I_{Ar^+} は Ar 濃度に比例すると考えてよい。図 2.7 に測定結果を示す。 P_{II} は短い d_{n-s} で大きく、 d_{n-s} が長くなるにつれて単調に減少してゆく。一方、 I_{Ar^+} は $1\text{ mm} < d_{n-s} < 4\text{ mm}$ では減少するが、 $d_{n-s} > 4\text{ mm}$ で増加し、最大値を経て再び減少してゆく。このことから $d_{n-s} \leq 4\text{ mm}$ では分子線が形成されておらず測定室内の圧力はほぼ均一になっていると推定される。そこで $d_{n-s} \leq 2\text{ mm}$ での P_{II} と I_{Ar^+} を比較すると P_{II} と I_{Ar^+} はほぼ比例しており $P_{II} = 10^{-5}\text{ Torr}$ は $I_{Ar^+} = 7 \times 10^4\text{ cps}$ に対応することがわかる。 $d_{n-s} = 7\text{ mm}$ で I_{Ar^+} は最大値、 $1.8 \times 10^5\text{ cps}$ 、をとるが、上で得ら

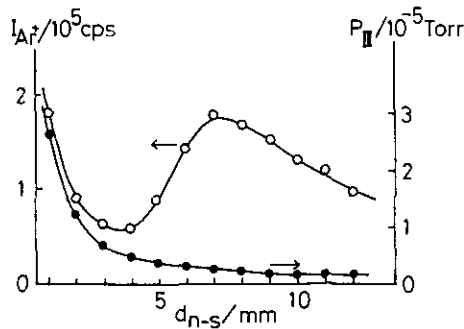


図 2.7 質量分析計のシグナル (I_{Ar^+}) と測定室内の圧力 (P_{II}) のノズルスキマー間距離 (d_{n-s}) 依存性
 Ar は $P_0 = 0.98\text{ atm}$ で導入した。

れた関係を用いて圧力に換算すると 2.6×10^{-5} Torr に相当する。同じ d_{n-s} で P_{th} は 2.0×10^{-6} Torr であるので、分子線中の Ar 濃度 2.6×10^{-5} Torr はバックグラウンド濃度の約 13 倍になっている。CO₂ でも $P_0 = 0.87$ atm で同様の実験を行ったところ、分子線中の濃度 (6.4×10^{-6} Torr) はバックグラウンド濃度 (3.5×10^{-7} Torr) の約 18 倍であった。

2.4 クラスターの生成

装置の性能を調べるためにいくつかの種類分子についてクラスター生成の実験を行った。結果を表 2.3 にまとめた。

表 2.3 観測された多量体

sample gas	P_0 /atm	n_{max}^a	I_d/I_m^b
Ar	0.5~3.5	17	7×10^{-3} (2.0)
Xe	0.5~0.8	2	1.3×10^{-3} (0.7)
CH ₃ OH	0.13	5	1.0 (0.13)
CO ₂	0.3~2.5	24	2.5×10^{-2} (1.0)
SF ₆	0.4~3.0	not observed	—
N ₂	0.4~3.0	2	5×10^{-4} (2.9)

a 観測された最大の多量体中の分子数。

b 二量体と単量体のイオン強度の比；() 内の値は表中の I_d/I_m 値が観測されたときのよどみ圧 (atm)。CH₃OH については I_d/I_m は $I_{CH_3OH_2^+}/I_{CH_3OH^+}$ から計算した。本文を見よ。

希ガスの一例として Ar を用いたときのスペクトルを図 2.8 に示した。 $P_0 = 2.8$ atm で Ar₁₇ まで生成していることがわかる。Ar₂ は $P_0 \approx 1$ atm から強く現れ P_0 が増加するにつれて強くなる。多量体は $P_0 \approx 2$ atm から顕著にみられるようになる。Xe は高压での実験を行わなかったが、 $P_0 \approx 0.5$ atm で二量体がみられる。Xe の方が Ar ($P_0 \approx 1$ atm で Ar₂ が顕著にみられる) よりも低い圧力 (0.5 atm) で二量体の生成がみられた。このことは Ar-Ar の分子間力よりも Xe-Xe の分子間力の方が強い¹⁾ ことに起因する。

水素結合を形成する分子の例として CH₃OH のスペクトルを測定した (図 2.9)。CH₃OH を室温での蒸気圧 (0.13 atm) で噴出させると (CH₃OH)₄H⁺ まで検出された。水素結合を形成する分子ではクラスターは一般に、



の形で検出されるので図 2.9 の質量スペクトルより (CH₃OH)₅ まで生成していることがわかる。水素結合を作る分子はかなり低い P_0 でも多量体を生成するが、 $n > 5$ の大きな多量体を得るにはノズルを加熱し P_0 を高くする必要がある。CH₃OH を Ar ガスをキャリアーとして膨張させる

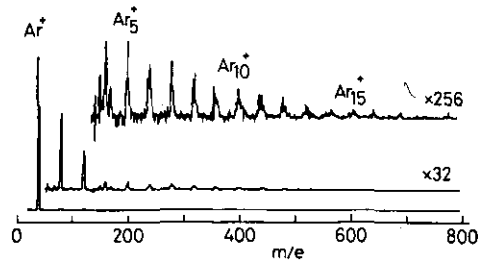


図 2.8 Ar 多量体の質量スペクトル
Ar は $P_0 = 2.8$ atm で導入した。Ar₁₇⁺ まで検出された。

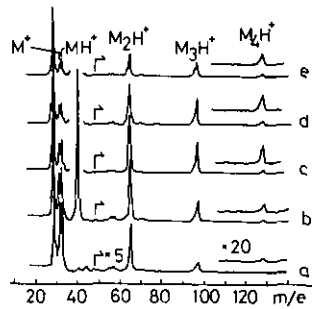


図 2.9 CH₃OH の多量体の質量スペクトル
M は CH₃OH を示す。a: CH₃OH のみを $P_0 = 0.13$ atm で導入。b-e: CH₃OH を Ar をキャリアーとして測定 (Ar 圧は 0.13 (b), 0.45 (c), 0.74 (d), 及び 1.05 atm (e))。 (CH₃OH)_n は (CH₃OH)_{n-1}H⁺ = M_{n-1}H⁺ の形で検出される。m/e=40 のピークは Ar⁺。

と多量体の相対強度が増す(図 2.9)。この種の現象は既に報告されており、Ar ガスによって多量体が分子線の中心付近に閉じ込められることによると推定されている²⁾。本装置でもこの現象が見いだされたことは分子線の中心部を質量分析計で検出していることを示している。

CO₂ は $P_0 = 0.4$ atm で二量体が検出され、約 1 atm 以上で多量体の生成がみられる(図 2.10)。CO₂ は Ar と比較すると多量体を生成しやすい(表 2.3)。しかし、CH₃OH の多量体が検出される $P_0 = 0.13$ atm では CO₂ の二量体はまだほとんど生成しない。

多量体の生成には、冷却あるいはより高いよどみ圧が必要である SF₆ や N₂ では二量体さえ検出できないかあるいは検出されても極めて弱い(表 2.3)。この種の試料ガスの多量体を生成するには、ノズル部を冷却する必要があると考えられる。

以上の 6 種類の試料を用いた実験の結果、極めて多量体を生成しにくいもの (SF₆, N₂ など) を除いて、十分な濃度で多量体が得られることがわかった。本研究ではまだ行っていないが、ノ

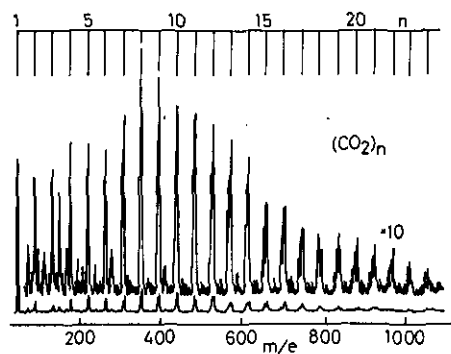


図 2.10 CO_2 の多量体の質量スペクトル

CO_2 は $P_0 = 2.0 \text{ atm}$ で導入した。同定された $(\text{CO}_2)_n$ 以外のピークはすべてバックグラウンドノイズ。

ズル部の加熱、冷却を行うとさらに多くの試料について多量体の生成が可能になるであろう。

謝 辞

磁場型質量分析計によって PFK のマスパターンを測定していただいた国立公害研究所計測技術部の伊藤裕康氏に感謝します。

引用文献

- 1) 木原太郎 (1976): 岩波全書 286, 「分子間力」, 岩波書店。
- 2) 篠原久典・西信之 (1982): 日本化学会第 45 回春季年会予稿集 I, 439。

3. Ar 及び CO₂ の二量体濃度とよどみ圧の関係

3.1 序

超音速ノズルビーム中での二量体の生成は種々の分子について調べられてきた¹⁾。しかし、生成した二量体の濃度と分子間力との定量的関係などの詳しいことはまだ十分明らかになっていない。二量体濃度のよどみ圧 (P_0) 依存性は実験的に最もよく調べられているが、単原子分子から多原子分子にわたる統一的な理論的取扱いはこれまでのところなされていない。

最近、Knuth は単原子分子について二量体生成を理論的に解析した²⁾。彼は二量体の生成が、



の二つの素過程で構成されていると考えた²⁾。分子, A, は二個の衝突によって準安定な二量体, A_2^* ³⁾, を生成し, それにさらに他の分子との衝突により安定化して二量体, A_2 , を生成する。Knuth は式 (3.2) の過程が律速であることを示し, その緩和時間から sudden freeze model を用いて二量体濃度を計算した。この結果, 希ガスの二量体濃度は P_0 の 5/3 乗に比例するという結論を得, これは実験結果と一致した⁴⁾。

しかしながら, 単原子分子に関する Knuth の取扱いはそのままでは多原子分子には適用できない。例えば, CO₂ の二量体濃度は P_0 の約 2 乗に比例することが実験的に知られている⁵⁻⁸⁾。Knuth のモデルを CO₂ が球対称な分子間力を持つとして適用し, 二量体濃度が P_0 の何乗に比例するかを調べると, 比熱比 γ , の違いを考慮しても 5/3 を越えない。このことは, sudden freeze model の計算に必要な平衡状態での二量体濃度, 及び準安定な二量体濃度などを CO₂ の場合にも正確に推定する必要があることを示している。

以上のことから, 本研究では単原子分子の一例として Ar, 多原子分子として CO₂ を用いて, それぞれの二量体濃度の P_0 依存性を再測定し, Knuth の取扱いを多原子分子にも適用できるように拡張して実験結果の理論的検討を行った。CO₂ の分子間力は固体の構造や理論的計算によってよく知られている⁹⁻¹¹⁾。この分子間力をもとに (CO₂)₂ 及び (CO₂)₂^{*} の平衡濃度を計算した。Ar₂ 及び (CO₂)₂ の濃度の P_0 依存性に加えて, Ar₂ と (CO₂)₂ の濃度比に基づいて Ar 及び CO₂ に対する過程 (3.2) の反応速度の違いについても議論した。

3.2 実験

Ar 及び CO₂ をエアロゾル核分析装置 (IV章 2.1 節, 図 2.1, 2.2 参照) に導入してマスフィル

ターを用いて二量体を検出した。ノズルスキマー間距離は9 mmとした。よどみ圧, P_0 , を0.4~3 atmの範囲で変化させ、二量体イオン強度, I_d , と単量体イオン強度, I_m , の比のよどみ圧依存性を求めた。Ar 及び CO_2 に対してイオンレンズの電圧等はすべて同一条件で測定を行った。

3.3 実験結果

CO_2 の二量体イオン強度, I_d , と単量体イオン強度, I_m , の比をよどみ圧, P_0 , の関数としてプロットしたのが図3.1である。 $\log(I_d/I_m)$ は $\log P_0$ に対してほぼ直線的に増加し、その傾きは2に近い。ノズルスキマー距離, d_{n-s} , を変化させて測定を繰り返したが、傾きは d_{n-s} にほとんど依存せず平均 2.03 ± 0.23 であった。この結果はこれまでの報告^{5,8)} とよく一致している。

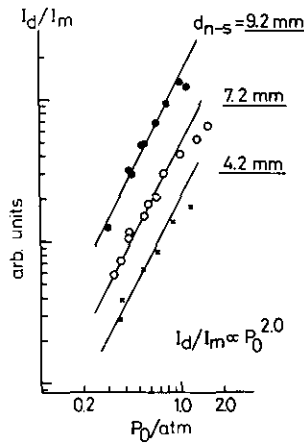


図 3.1 CO_2 の二量体濃度 (I_d) と単量体濃度 (I_m) の比のよどみ圧 (P_0) 依存性
 I_d/I_m は P_0 の 2 乗に比例している(実線)。 $d_{n-s} = 7.2$ 及び 9.2 mm のときの I_d/I_m は
 $d_{n-s} = 4.2$ mm での I_d/I_m のそれぞれ 1.06, 0.92 倍であった。

P_0 が 1 atm を越えると I_d/I_m の増加が小さくなり、 $\log(I_d/I_m)$ と $\log P_0$ との関係は直線からはずれる。この圧力領域で質量スペクトルを測定すると、三量体、四量体などの生成が顕著に認められる。このことより $P_0 > 1$ atm では二量体の中からさらに高次の多量体の生成へ寄与するものの割合が増加し、 P_0 を増しても二量体の相対濃度 I_d/I_m はもはや増えなくなるものと考えられる。以下の議論ではすべて三量体以上の多量体の生成が無視できる $P_0 < 1$ atm の圧力領域での二量体相対濃度とよどみ圧との関係を問題とする。

図 3.2 には Ar に対する $I_d/I_m - P_0$ プロットを示す。今回の測定結果より、Ar について、 $I_d/I_m \propto P_0^{1.46 \pm 0.19}$ という関係が得られたが、この指数値は従来の実験値^{4,8)} 及び Knuth による理論値 $5/3$ とほぼ一致する。

図 3.2 には Ar と同一条件下で測定した CO_2 の結果も併せて示した。この図より CO_2 と Ar の相対二量体濃度は $P_0 = 0.6 \text{ atm}$ で 6.8 ± 2.7 , $P_0 = 1.0 \text{ atm}$ で 11.0 ± 4.4 と求められる。ただしこれらの値を求める際、 CO_2 及び Ar に対して単量体と二量体のイオン化効率の比が等しいと仮定し、また質量分析計の透過率の質量数依存性もないものとした。これらの仮定に基づく不確かさに加えて、 I_d/I_m が d_{n-s} にわずかに依存する(図 3.1 の説明をみよ)ことによる不確定、ランダム誤差の寄与を考慮して、全体として 40% の誤差を見積もった。

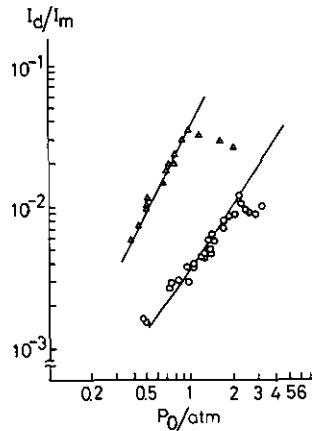


図 3.2 Ar(o) 及び $\text{CO}_2(\Delta)$ の I_d/I_m の P_0 依存性

実線は理論計算の結果を示す。 I_d/I_m 軸は Ar での計算値と実測値が一致するように決めた。 CO_2 では $P_0 > 1 \text{ atm}$, Ar では $P_0 > 2 \text{ atm}$ で実測値と計算値のずれが顕著になる(本文を見よ)。Ar と CO_2 は同一条件下で測定した。 d_{n-s} は 9 mm であった。

3.4 考察

(i) 二量体濃度の計算—sudden freeze model—

ノズルから噴出した分子は断熱膨張によって冷却されながら分子線を形成する。ノズルからの距離 l での分子線のマッハ数 M , は

$$M = A \left(\frac{l}{d_0} \right)^{\gamma-1} \quad (3.3)$$

となる^{12,13)}。ここで d_0 はノズルの直径である。 A は定数で Ar などの単原子分子では 3.26 である^{12,13)} が三原子以上の多原子分子に対する値は与えられていない。 CO_2 の比熱比, γ , は 273 K で 1.31, 197 K で 1.37 である¹⁴⁾。このことから, 200 K 以下では γ は二原子分子の比熱比, 7/5, にほぼ等しく, CO_2 は振動の自由度が凍結され, 二原子分子とみなされることがわかる。そこで CO_2 に対する A の値として二原子分子の値, 3.65^{12,13)} を用いた。

分子線の温度 T はマッハ数に依存し^{12,13)},

$$T = T_0 (1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2)^{-1} \quad (3.4)$$

である。ここで T_0 はよどみ領域での温度、300 K である。一方、分子線の密度、 n は断熱変化の条件から、

$$n = n_0 (T/T_0)^{1/(\gamma-1)} \quad (3.5)$$

と表される^{12,13)}。ここで n_0 はよどみ領域での濃度であり、 P_0 と T_0 から得られる。

以上述べたような分子線の熱力学的性質をもとに二量体の生成は次のように考えられる。ノズルから噴出した後しばらくは分子の濃度が十分高いので素過程 (3.1) 及び (3.2) は平衡が成立する。このとき二量体と単量体の濃度比、 n_d/n は、

$$x_d \equiv \frac{n_d}{n} = K_d n \quad (3.6)$$

となる。ここで K_d は二量体生成反応、



の平衡定数である。CO₂ では式 (3.5) から $n \propto T^{2.7}$ であるが、 K_d は低い T で急激に大きくなる ((ii) 参照)。このため x_d は温度が下がる、すなわち分子線の下流にゆくにつれて増加してゆく。ところが膨張が進むと分子濃度が低くなり衝突数が減って過程 (3.1)、(3.2) が平衡に到達しなくなる。過程 (3.2) が律速であるから ((v) 参照)、この過程が先に‘凍結’される。この結果 x_d はある一定値に収束してゆき、その収束値が検出器によって測定される。

上記の‘凍結’は現実には有限の時間内に起きるものであるが、これがある‘凍結’温度、 T_s で急激に起きるとする近似が sudden freeze model²⁾ である。すなわち、 x_d は温度 $T > T_s$ では平衡濃度 (3.6) に従い、 $T = T_s$ を境に不連続的に凍結され $T \leq T_s$ では T_s での平衡濃度に等しくなるとする近似である²⁾。Knuth は T_s を求める式として、

$$\frac{D\tau}{Dt} = \frac{1}{2} \quad (3.8)$$

を提案した^{2,15)}。ここで τ は過程 (3.2) の緩和時間で、過程 (3.2) の順方向反応速度定数、 k_f , A , A_2 , A_2^* のそれぞれの平衡濃度 n , n_d , n_d^* を用いて、

$$\frac{1}{\tau} = k_f \frac{n_d + n_d^*}{n_d} n \quad (3.9)$$

と表される²⁾。式 (3.8) 中の D/Dt は流線に沿ったラグランジュ微分である。 t をノズルから噴出した後の経過時間とすると、ノズルの近くでは衝突数が大きく、 $\tau \ll t$ であり、 $D\tau/Dt \approx 0$ である。一方緩和時間の変化、 $D\tau$ がその変化に要する時間、 Dt と同程度になると τ も t と同程度になり、‘凍結’はこの付近で起きることになる。‘凍結’の条件を決める式 (3.8) の右辺の $1/2$ は

Knuth が種々の緩和過程を考察し経験的に決めたものである¹⁵⁾。

式 (3.9) 中の k_t にはアレニウス型、

$$k_t = k_t^0 e^{-E^*/kT} \quad (3.10)$$

を仮定した。もし (3.1) と (3.7) の平衡定数 K_d^* , K_d が知られると n は式 (3.5) で与えられ、 n_d , n_d^* は、

$$n_d = K_d n^2 \quad (3.11)$$

$$n_d^* = K_d^* n^2 \quad (3.12)$$

から計算される。この結果、 k_t^0 , E^* の値を与えれば式 (3.9) より τ が得られ、これを式 (3.8) に代入して T_s が計算される。最終的に検出される二量体と単量体の濃度比 x_d は、温度の関数である K_d 及び n を用いて式 (3.6) を $T = T_s$ に対して評価することにより求まる。

以上のように K_d , K_d^* が得られれば種々の k_t^0 と E^* の推定値の組合せに対して二量体と単量体の濃度比を計算し、実験結果と比較することによって k_t^0 , E^* を決めることができる。 K_d , K_d^* は Ar に対しては計算されている^{2,3,16,17)} が、CO₂ のような球対称でない分子についてはほとんどわかっていない。以下の (ii) 及び (iii) 節では CO₂ に対する K_d , K_d^* を計算する方法を述べる。

(ii) 二量体の平衡濃度

反応 (3.7) の平衡定数、 K_d は単量体、及び二量体の分配関数 (Z_m 及び Z_d) を用いて、

$$K_d = Z_d / (Z_m)^2 \quad (3.13)$$

と表され¹⁾、単原子分子については、Lennard-Jones 型の分子間力に対してよく調べられている^{2,3,16,17)}。しかし CO₂ では、(a) (CO₂)₂ は CO₂ の回転に対応する自由度を持っている、(b) 分子間力は球対称ではなく CO₂ の方向に依存する、という 2 点で違いがある。

図 3.3 に Knuth (Ia²⁾) と Anderson ら (Ib¹⁶⁾) による Ar の K_d を示す。これらは量子論的に各固有状態のエネルギー、 E_i を計算し、 $e^{-E_i/kT}$ の総和をとることによって Z_m , Z_d を求めたものに相当する。今回分子間力として Lennard-Jones 型ポテンシャル ($\sigma = 3.35 \text{ \AA}$, $\epsilon = 140 \text{ K}^2$) を用いて同様の方法で $T = 30 \sim 100 \text{ K}$ での Ar の K_d を計算すると彼らの結果と一致した。このような量子論的な計算はポテンシャルが正しいとするとかなり正確な K_d を与える。しかし、CO₂ では上記(a), (b)の理由で計算が複雑になり実行できない。そこで CO₂ については古典論を用いて K_d を求めることを試み、正確さをチェックするためにまず Ar に対して古典論による計算を行い量子論的な計算結果と比較した。

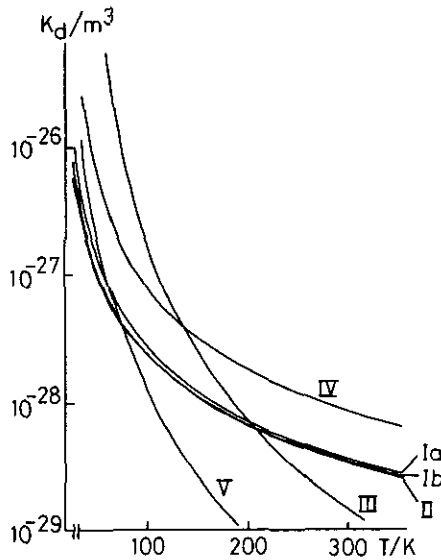


図 3.3 Ar 及び CO₂ の二量体生成反応, $A + A \rightleftharpoons A_2$ の平衡定数, K_d の温度依存性
 Ia: Ar (Knuth²⁾, Ib: Ar (Anderson ら¹⁵⁾, II: Ar (式(3.17)による), III: CO₂ (式(3.19) 及びポテンシャル (3.20) による), IV: CO₂ (式(3.17) 及び Lennard-Jones パラメーター, $\epsilon=142 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma=3.61 \text{ \AA}$ を用いた), V: CO₂ (式(3.19) 及び Lennard-Jones パラメーター, $\epsilon=142 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma=3.61 \text{ \AA}$ を用いた)

古典論では並進の分配関数を除いた二量体の分配関数, Z_d' は,

$$Z_d' = \frac{1}{2h^N} \int_C e^{-x_i/kT} dpdq \quad (3.14)$$

とかける¹⁷⁾。 h , N , \mathcal{H} , p , q はそれぞれプランク定数, 系の自由度, 内部自由度に対する古典的ハミルトニアン, N 個の自由度に対する運動量及び座標を表す。 C は積分領域を表し, 内部エネルギーが負の領域とした。つまり, もし内部エネルギーが正であれば十分長時間の後には 2 個の単量体に解離してしまうので安定な二量体とはみなせないからである。 Ar₂ では並進の自由度を除くと自由度は 3 でハミルトニアンは,

$$\mathcal{H} = \frac{P_R^2}{m} + \frac{P_\theta^2}{mR^2} + \frac{P_\phi^2}{mR^2 \sin^2 \theta} + V(R) \quad (3.15)$$

で与えられる。ここで m は Ar 原子の質量であり, R は Ar—Ar 距離, θ , ϕ は空間固定座標軸に対する Ar—Ar 軸の極座標である。 $V(R)$ は Ar—Ar のポテンシャルを表す。 P_R , P_θ , P_ϕ は R , θ , ϕ に対する運動量である。式(3.15)を(3.14)に代入し, $x_1^2 = P_R^2/mkT$, $x_2^2 = P_\theta^2/mR^2kT$, $x_3^2 = P_\phi^2/mR^2 \sin^2 \theta kT$ の変数変換を行うと,

$$Z_d' = \frac{(mkT)^{\frac{3}{2}}}{2h^3} \int_C e^{-(x_1^2+x_2^2+x_3^2)} dx_1 dx_2 dx_3 R^2 \sin \theta e^{-V(R)/kT} dR d\theta d\phi \quad (3.16)$$

となる。ここで積分領域 C は $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + V(R)/kT < 0$ と書ける。さらに x_1, x_2, x_3 を極座標に変換し $x^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ とすると、角度部分の積分は半径 x の 3次元球の表面積となる。 Θ, Φ に関する積分を行うと、

$$Z_d' = \frac{8\pi^2(mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \int_0^\infty \left[\int_0^{\sqrt{-V(R)/kT}} x^2 e^{-x^2} dx \right] R^2 e^{-V(R)/kT} dR \quad (3.17)$$

となる。[]内は部分積分によって誤差関数に帰着され、 R と T の関数になる。この結果、与えられた T に対して (3.17) の R に関する積分を数値的に行えば Z_d' が得られる。この Z_d' と Ar_2 の並進の分配関数¹⁸⁾の積が Z_d となり、 Ar の分配関数 (並進の自由のみを持つ)¹⁸⁾、 Z_m を用いて式 (3.13) から K_d が求まる。

図 3.3 の曲線 II はこのように古典論で計算した Ar に対する K_d である。量子論的に計算した曲線 I a, I b と II の間には低温で幾分ずれがみられるが $T \geq 50$ K ではほぼ一致している。このことは、 CO_2 についても古典論的な方法でかなり正確な K_d が得られることを示している。

$(CO_2)_2$ では CO_2 分子内の振動は凍結されている ((i) 参照) とすると内部自由度は 7 であり、ハミルトニアンは、

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{P_R^2}{m_{CO_2}} + \frac{P_{\theta_1}^2}{m_o r_o^2} + \frac{P_{\theta_2}^2}{m_o r_o^2} + \frac{P_{\phi_1}^2}{m_o r_o^2 \sin^2 \theta_1} + \frac{P_{\phi_2}^2}{m_o r_o^2 \sin^2 \theta_2} \\ & + \frac{P_\Theta^2}{m_{CO_2} R^2} + \frac{P_\Phi^2}{m_{CO_2} R^2 \sin^2 \Theta} + V(R, \theta_1, \theta_2, \phi_1 - \phi_2) \end{aligned} \quad (3.18)$$

を用いた。ここで座標 $R, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2, \Theta, \Phi$ は図 3.4 に示したようにとった。 m_{CO_2}, m_o はそれぞれ CO_2 分子、O 原子の質量であり、 r_o は CO_2 分子の O—O 距離で 2.3292 Å とした。 CO_2 — CO_2 間のポテンシャルはそれほど強くないので各 CO_2 はかなり自由に回転していると考えられる。そこで二量体全体の回転運動は各 CO_2 分子が質点であるとして取り扱った。この結果、 $(CO_2)_2$ 全体の回転は式 (3.18) の第 6, 7 項のように簡単に表される。

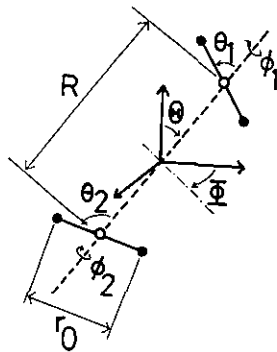


図 3.4 $(CO_2)_2$ の内部座標

白丸, 黒丸はそれぞれ C 及び O 原子を示す。点線は CO_2 — CO_2 の分子間軸。 $\phi = \phi_1 - \phi_2$ 。

式 (3.18) を (3.14) に代入し, (3.16), (3.18) と同様に変換すると最終的に,

$$Z_d' = \frac{16}{15} \pi^5 m_{\text{CO}_2}^{\frac{3}{2}} m_0^2 \left(\frac{\sqrt{kT}}{h} \right)^7 r_0^4 \\ \times \int R^2 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \left[\int_0^{\sqrt{-V/kT}} x^6 e^{-x^2} dx \right] e^{-V/kT} dR d\theta_1 d\theta_2 d\phi \quad (3.19)$$

となる。ここで $\phi = \phi_1 - \phi_2$ であり, V は $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ を表す。Ar との顕著な違いの一つは Ar では 3次元球の表面積を与えた運動量についての積分が, 自由度の違いによって 7次元球の表面積になることである。その結果, Ar では x^2 を含む [] 内の積分が x^6 を含むようになる (式 (3.17) 参照)。この違いは $\sqrt{-V/kT}$ が 0 に近づくにつれ, すなわち T が V に比べて大きくなるにつれて, $(\text{CO}_2)_2$ に対する [] 内の積分が Ar₂ に対する [] 内の積分よりも急速に小さくなることを示している。この結果, $(\text{CO}_2)_2$ の Z_d' は Ar の Z_d' よりも高温で急速に小さくなる。

$(\text{CO}_2)_2$ の分配関数は $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ を用いて式 (3.19) を数値的に積分することによって得られる。 $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ は Kitaigorodskii らの報告したもの⁹⁾,

$$V = \sum_{ij} [A_{ij} \exp(-\alpha_{ij} R_{ij}) - B_{ij} R_{ij}^{-6}] + u_q \quad (3.20)$$

を用いた。ここで i, j は第 1 分子と第 2 分子に含まれている原子を示し, R は原子間距離である。パラメーター A_{ij} , α_{ij} , B_{ij} 及び四重極相互作用, u_q を表 3.1 に示した。このポテンシャルでは $(\text{CO}_2)_2$ は T 型の構造よりも平行型の配置で CO_2 の分子軸が C—C の軸に対して 60° 傾いている構造 (図 3.4 において $\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$, $\phi_1 - \phi_2 = 0^\circ$) の方が安定である。この安定構造は最近の理論計算でも支持されている^{10,11)}。

表 3.1 CO_2 の分子間ポテンシャル (cm^{-1} と Å 単位)

Atomic Pair	A_{ij}	α_{ij}	B_{ij}
CC	1.47×10^7	3.58	1.235×10^6
CO	1.998×10^7	3.85	1.096×10^6
OO	2.719×10^7	4.18	9.064×10^4
Quadrupole interaction:			
$u_q = 6.60 \times 10^4 \cdot R^5 [17 \cos^2 \theta_1 \cos^2 \theta_2 - 5(\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2)$			
$+ \sin^2 \theta_1 \sin^2 \theta_2 \cos^2 \phi + 1 - 16 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \phi]$			

上記の $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ を用いて式 (3.19) を数値積分すると $(\text{CO}_2)_2$ の Z_d' が得られる。 Z_d' と並進の分配関数¹⁸⁾ との積をとると Z_d が得られる。ここで考えている実験条件の下では CO_2 は二原子分子とみなすことができ, 二原子分子の分配関数はよく知られている¹⁸⁾ ので, 式 (3.13) から CO_2 に対する K_d が求まる。計算結果を図 3.3, 曲線 III に示す。内部自由度の違いから予想されたように Ar に比べて高温で急速に小さくなる。多原子分子で自由度が増えることの効果は同

じポテンシャルに対して式(3.17)及び(3.19)を計算して比較するとより明らかにわかる。(CO₂)₂のポテンシャル(式(3.20))を球対称な Lennard-Jones ポテンシャルで近似すると $\epsilon = 142 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma = 3.61 \text{ \AA}$ を得る。図 3.3 の曲線IV及びVはこの Lennard-Jones パラメーターを用いてそれぞれ式(3.17), (3.19) から計算した K_d である。曲線IVは Ar の K_d よりも大きな値ではあるが、温度依存性はほぼ同じである。ところが曲線Vは高温で急速に小さくなる。この式(3.17)及び(3.19)の [] 内の違いに起因する K_d の違いは、現象的には (CO₂)₂ 内の CO₂ の回転による前期解離を表していると考えられる。高温下で Ar にはない CO₂ の回転の自由度に解離に十分なエネルギーが与えられた場合 (CO₂)₂ では解離してしまうのである。低温で曲線IVとVが近づくのは低温ではこのような解離の寄与が小さいためと考えられる。

図 3.3 の曲線IIIとVを比較することにより CO₂ に対する分子間ポテンシャルの異方性の効果を見ることができる。曲線IIIではポテンシャルの異方性が考慮されているので、二つの CO₂ 分子は特定の安定な配向をとることができ、そのために球対称ポテンシャルから導かれた曲線Vよりも大きな K_d を与えると考えられる。この違いは低温で顕著になる。

(iii) 準安定な二量体の平衡定数

Knuth は Ar の準安定な二量体の平衡濃度, n_d^* , を Bunker の式¹⁷⁾,

$$n_d^* = \frac{9}{2} \sqrt{2\pi} \sigma^3 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} n^2 \quad (3.21)$$

を用いて計算した。ここで ϵ 及び σ は Lennard-Jones ポテンシャルのパラメーターである。Bunker は二分子がエネルギー E , 衝突パラメーター b で衝突するとき遠心力と分子間引力の作る障壁の位置¹⁷⁾,

$$r_{\max} = \left(\frac{12\epsilon\sigma^6}{b^2E} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.22)$$

に着目し、それぞれの E, b の衝突で分子間距離が r_{\max} より小さい領域での滞在時間を計算した。この滞在時間の E, b に対する平均値を求めて式(3.21)を得た¹⁷⁾。

(CO₂)₂ に対する同様の計算は、やはりポテンシャルの複雑さのために行えない。そこで K_d の場合と同様に古典的な分配関数を用いて計算した。ただし積分領域, C はここでは全エネルギーが正の領域とした。というのは準安定二量体, A_2^* は本来 $A + A$ に解離するもので全エネルギーは正になるからである³⁾。ところがこの条件だけでは A_2^* と二つの単量体, $A + A$ を区別することができない。そこで式(3.22)の r_{\max} を用いて $A - A$ 間距離が r_{\max} よりも小さいものを A_2^* とし, r_{\max} よりも大きいものを $A + A$ とした。この A_2^* の定義は Bunker によるものと同じであり, 位相積分は Ar に対して式(3.21)と同じ結果を与えるはずである。しかし, 式(3.22)の r_{\max} は E と b の関数であり, 位相積分(3.17)あるいは(3.19)は変数として T しか含んでいない。このため直接式(3.22)が使えないので r_{\max} を次の R_{\max} に変換した。

$$R_{\max} = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{\pi b_{\max}^2} \int_0^{b_{\max}} r_{\max} 2\pi b db \right] f(E, T) dE \quad (3.23)$$

ここで [] 内は r_{\max} の衝突パラメーター b に対する平均であり、 b_{\max} は遠心力障壁を越える最大の衝突パラメーター、

$$b_{\max} = \sqrt{3} \sigma \left(\frac{\epsilon}{E} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (3.24)$$

である¹⁷⁾。式 (3.23) 中の [] 内を積分し、マックスウェルの速度分布、 $f(E, T)$ 、を用いてエネルギーについて平均すると R_{\max} は温度のみの関数となり、

$$R_{\max} = 1.90 \left(\frac{\epsilon}{kT} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma \quad (3.25)$$

が得られる。

図 3.5、曲線 I は Ar_2^* に対して Bunker の式 (3.21) を用いて計算した K_d^* であり、曲線 II は上記の R_{\max} 、式 (3.17) を用いて求めた K_d^* である。両者を比較すると幾分ずれはみられるが、ほぼ近い値が得られている。小さなずれは式 (3.25) の R_{\max} を用いた近似に起因すると考えられる。

$\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ の分子間力を Lennard-Jones ポテンシャルで近似したときの $\sigma = 3.61 \text{ \AA}$ 、 $\epsilon = 142 \text{ cm}^{-1}$ ((ii) 参照) を用いると各 T で R_{\max} が求まる。その値は $T = 50, 100, 300 \text{ K}$ でそれぞれ 8.7, 7.7, 6.4 \AA となる。各温度で $(\text{CO}_2)_2$ の C-C 間距離が R_{\max} 以下のものが準安定二量体、 $(\text{CO}_2)_2^*$ 、であるとし、式 (3.19) を全エネルギーが正、 $R = 0 \sim R_{\max}$ の区間で積分した。 $(\text{CO}_2)_2^*$ の並進の分配関数と CO_2 の分配関数を用いて K_d^* を求め、図 3.5、曲線 III にその結果を示す。ま

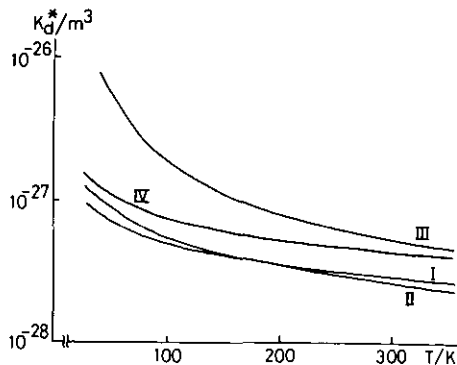


図 3.5 Ar 及び CO_2 の準安定二量体生成反応、 $A + A \rightleftharpoons A_2^*$ の平衡定数、 K_d^* 、の温度依存性

I : Ar (式 (3.21) による)、II : Ar (式 (3.17) 及び (3.25) を用いた)、III : CO_2 (式 (3.19)、(3.25) 及びポテンシャル (3.20) を用いた)、IV : CO_2 (Lennard-Jones パラメーター、 $\epsilon = 142 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\sigma = 3.61 \text{ \AA}$ を用いて式 (3.21) による)

た $\text{CO}_2\text{--CO}_2$ の平均的 Lennard-Jones ポテンシャルのパラメーターを用いて Bunker の式 (3.21) から求めた K_d^* が曲線IVである。曲線IIIとIVを比較すると曲線IIIがずっと大きな値を与え、特に低温において顕著である。曲線IVでは CO_2 を単原子分子で近似し、ポテンシャルの異方性が全く考慮されていないのに対して、曲線IIIでは R_{max} を決めるのに球対称ポテンシャルを用いているが、ポテンシャルの異方性、内部自由度などが式 (3.19) を用いて考慮されている。この結果、ポテンシャルの異方性、内部自由度を考慮すると K_d^* がかなり大きくなることがわかった。今回得られた CO_2 に対する K_d , K_d^* の値を表 3.2 にまとめた。

表 3.2 CO_2 の二量体及び準安定二量体生成反応の平衡定数^{a)}

T/K	$K_d/10^{-28}\text{m}^3$	$K_d^*/10^{-28}\text{m}^3$
50	2943	56.2
60	533	41.1
70	161	31.9
80	65.7	25.8
90	32.8	21.7
100	18.0	18.8
120	7.08	14.8
140	3.43	12.1
160	1.89	10.3
180	1.14	8.99
200	0.733	8.04
250	0.297	6.45
300	0.145	5.35
350	0.0805	4.62
400	0.0485	4.02

a K_d : 反応, $\text{CO}_2 + \text{CO}_2 = (\text{CO}_2)_2$ の平衡定数, K_d^* : 反応, $\text{CO}_2 + \text{CO}_2 = (\text{CO}_2)_2^*$ の平衡定数。

(iv) 安定化の反応速度定数

表 3.2 に示した K_d , K_d^* を用いて (i) 節で述べた sudden freeze model 計算を行い、二量体と単量体の濃度比を求めた。 k_f^0 , E^* としていくつかの推定値を用いて得た結果を図 3.6 に示す。曲線 I ~ III はほぼ実測値を再現している。'凍結'温度 T_s は $P_0 = 0.5 \sim 2.0$ atm で 45 ~ 65 K であった。 CO_2 の比熱比, γ は 1.37 であり Ar の 1.67 より小さい。このことはノズルから噴出した CO_2 の分子線が Ar よりも冷えにくいことを示している。そのため γ の違いだけからでは I_d/I_m ($=x_d$) は P_0 の 5/3 乗よりも緩やかな P_0 依存性が予想される。ところが図 3.6 に示されたように、かなり広い範囲の k_f に対して CO_2 の I_d/I_m は P_0 の 1.8 ~ 2.5 乗に比例するという計算結果が得られた。これは主として K_d の T 依存性に起因すると考えられる。図 3.3 に示されたように、 CO_2 の K_d は T の -4 ~ -6 乗に比例し、Ar の K_d が T の -2 ~ -3 乗に比例するのに比べて

ずっと温度依存性が大きい。この結果、分子線の温度の下降は CO_2 の方が緩やかでも、二量体の濃度増加は急激になるのである。

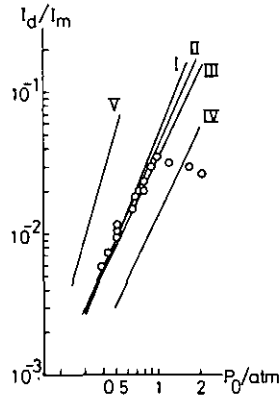


図 3.6 CO_2 の I_d/I_m の実験値 (o) と計算値 (I~V)

直線 I~V はそれぞれ $(k_f^0, E^*) = (1.6 \times 10^{-15}, 110), (2.2 \times 10^{-15}, 130), (4.3 \times 10^{-15}, 160), (1.4 \times 10^{-15}, 160)$ 及び $(1.6 \times 10^{-15}, 60)$ を用いたときの sudden freeze model による計算結果。 k_f^0, E^* はそれぞれ $\text{molecule}^{-1}\text{m}^3\text{s}^{-1}, \text{cm}^{-1}$ 単位。

図 3.6 に示されるように $(k_f^0, E^*) = (1.6 \times 10^{-15}, 110), (2.2 \times 10^{-15}, 130), (4.3 \times 10^{-15}, 160)$ の組合せで実験値が再現される。sudden freeze model の性格から実験値を再現する k_f の値は T_s (約 55 K) 付近でしか意味を持たない。そこで、 $T_s = 55 \text{ K}$ での k_f の値を計算すると上記の (k_f^0, E^*) に対して $9.2 \times 10^{-17}, 7.3 \times 10^{-17}, 6.5 \times 10^{-17} \text{ molecule}^{-1}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ となりほぼ一定値を与える。この結果 $k_f(55 \text{ K}) \approx 7 \times 10^{-17} \text{ molecule}^{-1}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ と推定される。一方、 E^* は $\log(I_d/I_m)$ の傾きに影響を与え (図 3.6), $110 \sim 160 \text{ cm}^{-1}$ と推定される。

反応速度 $k_f(55 \text{ K}) \approx 7 \times 10^{-17} \text{ molecule}^{-1}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ は二量体濃度の大きさから求まり、 P_0 依存性 (図 3.6 の傾き) にはほとんど関係しない。二量体濃度の大きさは Ar に対して実験値と Knuth の理論計算を一致させて決めたので (図 3.2), k_f の値は CO_2 と $(\text{CO}_2)_2$ のイオン効率の比と Ar と Ar_2 のイオン効率の比が等しいと仮定して求めたものである。イオン化効率に関してはほとんど詳しいことがわかっていないので上記の仮定をしたが、今後の問題として検討してゆく必要がある。

Knuth は Ar_2^* が Ar との衝突により安定化される反応確率が 0.4 となることを報告している²⁾。これは $k_f^0 = 1.0 \times 10^{-16} \text{ molecule}^{-1}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ に相当する。 E^* は 60 cm^{-1} であるから²⁾, Ar では $k_f(55 \text{ K}) = 2.0 \times 10^{-17} \text{ molecule}^{-1}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ となる。本研究で得られた CO_2 での値 $7 \times 10^{-17} \text{ molecule}^{-1}\text{m}^3\text{s}^{-1}$ は Ar の場合の約 3 倍である。これは CO_2 が振動回転の自由度を持っていることを考えると妥当な値である。Ar では Ar_2^* の安定化に伴って放出されるエネルギーは並進エネルギーにしか移

行できないが、CO₂では振動回転の自由度にも移行できる。(CO₂)₂*は振動回転励起しており、CO₂との衝突による振動—振動及び回転—回転の緩和速度は振動—並進、回転—並進の緩和速度よりもずっと大きい¹⁹⁾。Ar₂*とArの衝突では振動—並進、回転—並進の緩和しか起きないから、Arの*k_t*よりもCO₂の*k_t*が大きくなるであろう。

*E**は主に図3.6の直線の傾きによって決まり、イオン化効率の不確かさの影響を受けない。CO₂の*E**の値、110~160 cm⁻¹はArに対するでの値、60 cm⁻¹よりもやや大きい。Knuthはscaling lawを用いて*E**はLennard-Jonesポテンシャルの深さεの0.6倍となることを希ガスについて報告している²⁾。CO₂ではε=142 cm⁻¹であるから((ii)節)、*E**=0.8ε~1.1εとなる。

このようにCO₂の非対称ポテンシャルに対して*K_d*及び*K_d**を計算することによってCO₂の二量体濃度の*P₀*依存性が再現された。用いた安定化の過程(3.2)の反応速度定数もArに比べて妥当なものであった。このことは(CO₂)₂の生成も主として過程(3.1)及び(3.2)を経て起きていることを示している。

(v) 律速過程

(iv)節でのsudden freeze modelによる計算ではArに対するKnuthの推定²⁾に従って、CO₂でも過程(3.2)が律速になるとした。そこで議論がself-consistentであることを示すために(iv)節で得られた*k_t*を用いてCO₂で過程(3.2)が律速になることを証明する。

過程(3.1)、(3.2)の緩和時間をそれぞれτ*, τとするとτ*/τは、

$$\tau^*/\tau = \frac{k_t + k_r}{k_r^*} n = \frac{k_t}{k_r^*} \left[1 + \frac{n_d^*}{n_d} \right] \frac{n_d^*}{n} \quad (3.26)$$

となる²⁾。ここで*k*, *k**は過程(3.1)、(3.2)の反応速度定数であり、添字f, rは順、逆反応を表す。*n_d*, *n_d**は二量体と準安定な二量体の平衡濃度である。律速段階が問題となるのは‘凍結’温度、*T_s*=55 K((iv)節参照)付近であるから、この温度でのτ*/τを求める。*P₀*として典型的なよどみ圧、1.0 atmを用いると単量体濃度、*n*は式(3.5)から2.5×10²³ molecule m⁻³となる。この値と式(3.11)、(3.12)及び表3.2の値から*n_d*, *n_d**はそれぞれ55 Kにおいて9.4×10²¹, 3.0×10²⁰ molecule m⁻³と計算される。

*k_t**は以下のように推定される。*k_t**は二分子が接近し準安定二量体を形成する、すなわち遠心力障壁を越える速度である((iii)節参照)。この反応の断面積は遠心力障壁を越える最大の衝突パラメーター*b_{max}*を用いて、π*b_{max}*²となる。*b_{max}*は式(3.24)においてLennard-Jonesパラメーター(σ=3.61 Å, ε=142 cm⁻¹)と55 Kでの平均並進エネルギー57 cm⁻¹を*E*に代入して7.3 Åと推定され、断面積は170 Å²となる。55 KでのCO₂の並進速度、175 m/sを考慮すると、この断面積は3.0×10⁻¹⁶ molecule⁻¹m³s⁻¹の*k_t**に相当することがわかる。

以上の*n*, *n_d*, *n_d**, *k_t**と(iv)節で得られた*T*=55 Kでの*k_t*≃7×10⁻¹⁷ molecule⁻¹m³s⁻¹を用いて式(3.26)からτ*/τ=2.8×10⁻⁴となる。これは過程(3.1)が過程(3.2)に比べて3500

倍速く平衡に達することを示しており、確かに過程 (3.2) が律速になっていることがわかる。

3.5 結 び

超音速ノズルビーム中での CO_2 の二量体生成も、Knuth が希ガスに対して導入した準安定二量体を経る機構で説明できることがわかった。 CO_2 の二量体濃度の P_0 依存性が Ar のそれよりも大きくなる理由は二量体生成反応 (3.7) の平衡定数 K_d の温度依存性に起因することが、 K_d を計算した結果明らかになった。イオン化効率の不確かさは今後の課題として残ってはいるが、安定化の反応 (3.2) の速度定数として妥当な値が得られた。 CO_2 の場合の活性化エネルギー E^* は Ar の場合よりやや大きい値が得られた。

引 用 文 献

- 1) Kotake, S. and I. I. Glass (1978): UTIAS Review No. 42, CN ISSN 0082-5247.
- 2) Knuth, E. L. (1977): J. Chem. Phys. **66**, 3515.
- 3) Stogryn, D. E. and J. O. Hirschfelder (1959): J. Chem. Phys. **31**, 1531.
- 4) Vasile, M. J. and F. A. Stevie (1981): J. Chem. Phys. **75**, 2399.
- 5) Dorfeld, W. G. and J. B. Hudson (1973): J. Chem. Phys. **59**, 1253.
- 6) Dorfeld, W. G. and J. B. Hudson (1973): J. Chem. Phys. **59**, 1261.
- 7) Golomb, D., R. E. Good, A. B. Bailey, M. R. Busby and R. Dawbarn (1972): J. Chem. Phys. **57**, 3844.
- 8) Yamashita, M., T. Sano and S. Kotake (1979): Trans. Jpn. Soc. Aero. Space Sciences, **21**, 165.
- 9) Kitaigorodskii, A. I., K. V. Mirskaya and V. V. Nauchitel (1970): Soviet Phys. Cryst. **14**, 769.
- 10) Brigot, N., S. Odier, S. H. Walmsley and J. L. Whitten (1977): Chem. Phys. Lett. **49**, 157.
- 11) Eters, R. D., K. Flurchick, R. P. Pan and V. Chandrasekharan (1981): J. Chem. Phys. **75**, 929.
- 12) 三上直彦 (1980): 応用物理 **49**, 802.
- 13) H. Ashkenas and F. S. Sherman (1966): Rarefied Gas Dynamics, Forth Symp. ed. J. H. de Leeven (Academic Press, New York) II, 84.
- 14) 日本化学会編(1975): 化学便覧, 丸善, 東京.
- 15) Knuth, E. L. (1972): Proceedings of the 1972 Heat Transfer and Fluid Dynamics Institute, ed. R. B. Landis and R. G. Hordemann (Stanford U. P., Stanford, CA), 89.
- 16) Anderson, J. B., R. P. Andres, J. B. Fenn and G. Maise (1967): Rarefied Gas Dynamics (Academic Press, New York) II, 106.
- 17) Bunker, D. L. (1960): J. Chem. Phys. **32**, 1001.
- 18) 市村浩 (1971): 統計力学, 裳華房.
- 19) Levine, R. D. and R. B. Bernstein (1974): Molecular Reaction Dynamics (Oxford U. P.).

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究——霞ヶ浦を対象域として——昭和51年度。(1977)
第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51, 52年度 研究報告。(1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- ※第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属9種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和52年度 中間報告。(1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素—窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究——昭和51, 52年度 研究報告。(1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅱ)——霞ヶ浦を中心として。——昭和53年度。(1979)
- ※第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- ※第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和52, 53年度 研究報告。(1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和53年度 中間報告。(1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51~53年度 特別研究報告。(1979)
- 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
(多摩川に発生するユスリカの研究
— 第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係 —
— 第2報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について —)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)
- ※第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和54年度 特別研究報告。(1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測。(1980)
- ※第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果——臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)

- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- ※第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅲ) — 霞ヶ浦 (西浦) の湖流 — 昭和53, 54年度.
(1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅳ) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖
水環境に及ぼす影響 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅴ) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 —
昭和53, 54年度. (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅵ) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和53,
54年度. (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅶ) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 —
昭和53, 54年度. (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅷ) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関す
る研究 — 昭和53, 54年度 (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅸ) — *Microcystis* (藍藻類) の増殖特性 — 昭和53,
54年度. (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅹ) — 藻類培養試験法による A G P の測定 — 昭和53,
54年度. (1981)
- 第 27 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究 (Ⅺ) — 研究総括 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 28 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告. (1981)
- 第 29 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distri-
bution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
— 第 3 報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthoclaadiinae 各種の記載と, その分
布の下水汚染度との関係について —
— 第 4 報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- ※第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報
告. (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和55年度
特別研究報告. (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における
光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和54年度 特別研究報告. (1982)
- 第 33 号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション
— 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- 第 36 号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和55, 56年度 特別研究報告.
(1982)
- 第 37 号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究. (1982)
- 第 38 号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
(環境標準試料「池底質」の調製, 分析及び保証値)
- 第 39 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1982)

- 第 40 号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1983)
- 第 41 号 土壤環境の計測と評価に関する統計学的研究. (1983)
- 第 42 号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究. (1983)
- ※第 43 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)
 Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.
 Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.
 Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
 (多摩川に発生するユスリカ類の研究
 — 第 5 報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する 6 月の調査成績とユスリカ亜科に属する 15 新種等の記録 —
 — 第 6 報 多摩本流より 6 月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について —
 — 第 7 報 多摩本流より 3 月に採集されたユスリカ科の各種について —)
- 第 44 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究. — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和54年度 特別研究中報告. (1983)
- 第 45 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和53年~55年度 特別研究報告. (1983)
- 第 46 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告 第 1 分冊. (1983)
- 第 47 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告 第 2 分冊. (1983)
- 第 48 号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析. (1983)
- 第 49 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 50 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) — 霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 51 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (II) — 霞ヶ浦の湖内物質循環とそれを支配する因子 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 52 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 53 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦の魚類及び甲殻類現存量の季節変化と富栄養化 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 54 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 55 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VI) — 富栄養化防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 56 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII) — 湯の湖における富栄養化とその防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 57 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VIII) — 総括報告 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 58 号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究 — 昭和55~57年度 特別研究総合報告. (1984)

- 第 59 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究 — 大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告 (第 1 分冊). (1984)
- 第 60 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学エアロゾル生成機構の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告 (第 2 分冊). (1984)
- 第 61 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 1) — 昭和55~57年度 特別研究報告 (第 3 分冊). (1984)
- 第 62 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和56~58年度 特別研究中間報告. (1984)
- 第 63 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1984)
- 第 64 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54~56年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 65 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 1. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第 1 分冊)
- 第 66 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 2. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第 2 分冊)
- 第 67 号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究 — 昭和54~56年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 68 号 汚泥の土壤還元とその環境に関する研究 — 昭和56~57年度 特別研究総合報告. (1984)
- 第 69 号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究. (1984)
- 第 70 号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park (1984)
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究
— 第 1 部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究 —
— 第 2 部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 形態学的研究 —
- 第 71 号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析. (1984)

※印 残部なし

Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1976. (1977)
- No. 2* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1977. (1978)

[Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to:]

Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- ※ No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1977. (1978)
- No. 5* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells – Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1977-1978. (1979)
- ※ No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- ※ No. 8* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1978. (1979)
- No.10* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1978. (1979)
- No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
 - Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
 - Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem – Progress report in 1978-1979. (1980)
- ※ No.15* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1980)
- No.16* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- ※ No.17* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes – Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- ※ No.19* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Lake current of Kasumigaura (Nishiura) – 1978-1979. (1981)
- No.20* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978-1979. (1981)

- No.21* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.22* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.23* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978-1979. (1981)
- No.24* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978-1979. (1981)
- No.25* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Mycrocystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of algal growth potential by algal assay procedure – 1978-1979. (1981)
- No.27* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Summary of researches – 1978-1979. (1981)
- No.28* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Progress report in 1979-1980. (1981)
- No.29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
 Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
 Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- * No.30* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1979-1980. (1982)
- No.31* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1980. (1981)
- No.32* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). (1982)
- No.33* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Simulation of atmospheric motions and diffusion processes – Progress report in 1980. (1982)
- No.34* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1980. (1982)
- No.35* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- No.36* Studies on the method for long term environmental monitoring – Progress report in 1980-1981. (1982)
- No.37* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy – The evaluation laboratory of Man-environment Systems. (1982)
- No.38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- No.39* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution – Research report in 1981. (1983)
- No.40* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1981. (1983)
- No.41* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil. (1983)
- No.42* Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
- * No.43 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)

Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.

Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.

Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.

- No.44* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
- No.45* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Outlines of special research project – 1978-1980. (1983)
- No.46* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 1. (1983)
- No.47* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
- No.48* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
- No.49* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution – Research report in 1982. (1984)
- No.50* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Estimation of input loading of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.51* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – The function of the ecosystem and the importance of sediment in natural cycle in Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.52* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.53* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Seasonal changes of the biomass of fish and crustacea in Lake Kasumigaura and its relation to the eutrophication. – 1980-1982. (1984)
- No.54* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.55* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Measures for eutrophication control. – 1980-1982. (1984)
- No.56* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Eutrophication in Lake Yunoko. – 1980-1982. (1984)
- No.57* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Summary of researches. – 1980-1982. (1984)
- No.58* Studies on the method for long term environmental monitoring – Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)
- No.59* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber – Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds – Research report in 1980-1982 Part 1. (1984)
- No.60* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Formation mechanisms of photochemical aerosol – Research report in 1980-1982 Part 2. (1984)
- No.61* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). – Research report in 1980-1982. (1984)

- No.62* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems – Progress report in 1980-1983. (1984)
- No.63* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment – Progress report in 1981. (1984)
- No.64* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Final report in 1979-1981. (1984)
- No.65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 1. (1984)
- No.66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 2. (1984)
- No.67* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques – Project research report in 1979-1981. (1984)
- No.68* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil – Research report in 1981-1983. (1984)
- No.69* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji – Basic research report. (1984)
- No.70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park – Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park. – Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- No.71* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)

* in japanese

※ out of stock

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No. 60

国立公害研究所研究報告 第60号
(R-60-'84)

昭和59年7月31日発行

編集 国立公害研究所編集委員会
発行 環境庁 国立公害研究所
茨城県筑波郡谷田部町小野川16番2

印刷 前田印刷株式会社筑波支店
茨城県筑波郡谷田部町東新井14-5

Published by the National Institute for Environmental Studies
Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
July 1984