

国立公害研究所研究報告 第112号  
Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 112, 1988.

## 光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究

Study on the Organic Aerosols in the Photochemically Polluted Air

## 有機エアロゾルの生成と挙動に関する研究

Studies on Formation and Behavior of Organic Aerosols

昭和58～61年度 特別研究報告

Research Report in 1983～1986

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

特別研究「光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究」  
(期間 昭和58～61年度)

本研究報告「有機エアロゾルの生成と挙動に関する研究」  
(研究期間 昭和58～61年度)

特別研究責任者：大喜多敏一\* 大気環境部長(昭和58～61年度)  
特別研究幹事：秋元 肇，福山 力  
報告書編集担当：福山 力

(\* 昭和62年3月退任)

## 序

大気中の光化学反応が大気汚染を複雑化し、光化学オキシダントや二酸化窒素汚染、さらには酸性雨といった複合型大気汚染の原因となることは今ではよく知られています。国立公害研究所では、これら光化学反応を伴う大気汚染現象の重要性に着目し、大気環境部を中心に主要な研究テーマの一つとして取り上げてきました。具体的には1977～1979年度、1980～1982年度の二期にわたる特別研究において、光化学スモッグ中のオゾンを中心とするガス状二次汚染物質、さらに硫酸塩、硝酸塩を主成分とする無機エアロゾルの生成について研究し、反応論的基礎に立ってそれらの生成機構を解明してきました。

これに引き続いて始められた本研究では、残された問題として光化学スモッグ中の有機エアロゾルに注目し、これまでの研究と合わせて光化学大気汚染反応の全体像を明らかにすることを目的としました。本報告書は、これに対応するため1983～1986年度にわたって行われた特別研究「光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究」の中で主として大気環境部エアロゾル研究室が担当した研究の成果を報文集の形でまとめたものです。本報告書ではエアロゾルチャンバーを用いた各種炭化水素からの有機エアロゾルの生成、野外エアロゾル中の炭素成分の測定、霧水中のアルデヒド、カルボン酸等の測定などが述べられています。特にエアロゾルチャンバーによる研究成果は、各種炭化水素からエアロゾルへの転換率を初めて系統的に明らかにしたもので、光化学有機エアロゾルに対する炭化水素の寄与率の議論等に有用なものと思います。

御一読下さり、御批判、御指導をお寄せ頂ければ幸いに存じます。

1988年2月

国立公害研究所 大気環境部  
部長 秋元 肇

## 目 次

Abstract .....	1
I. 研究成果の概要と意義 .....	3
福山 力	
II. 報 文	
1. シクロアルケン及び芳香族炭化水素からの有機エアロゾル生成 .....	11
泉 克幸・村野健太郎・水落元之・福山 力	
2. 大気エアロゾル中の炭素成分の挙動 .....	43
(1983年7月28日～30日の高崎市における観測例)	
水落元之・福山 力	
3. 霧水中のアルデヒド及びカルボン酸の測定 .....	63
村野健太郎・関口恭一・松本光弘・ソニア サラザール・泉 克幸・福山 力	
4. 金属酸化物上でのピレンのニトロ化 .....	87
内山政弘・太田幸雄・福山 力	
5. 気体分子との衝突による分子会合体の解離過程 .....	107
尾崎 裕・福山 力	

## CONTENTS

Abstract .....	1
I. Outline and Significance of the Studies Compiled in this Report .....	3
T. FUKUYAMA	
II. Papers	
1. Organic Aerosol Formation from Cycloalkenic and Aromatic Hydrocarbons .....	11
K. IZUMI, K. MURANO, M. MIZUOCHI and T. FUKUYAMA	
2. Variation of Carbon Contents in the Atmospheric Aerosols .....	43
(A Case Study at Takasaki City during July 28~30, 1983)	
M. MIZUOCHI and T. FUKUYAMA	
3. Determination of Aldehydes and Carboxylic Acids in Fogwater .....	63
K. MURANO, K. SEKIGUCHI, M. MATSUMOTO, S. SALAZAR, K. IZUMI and T. FUKUYAMA	
4. Oxidation of Pyrene on the Metal Oxides .....	87
M. UTIYAMA, S. OHTA and T. FUKUYAMA	
5. Dissociation of van der Waals Clusters in Collision with Gas Molecules .....	107
Y. OZAKI and T. FUKUYAMA	

## Abstract

This report contains five papers which describe the results of the studies conducted mainly in Aerosol Physics & Chemistry Section of Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies. All the studies were done as a part of the project "Study on the Organic Aerosols in the Photochemically Polluted Air", which was started in 1983 and carried on for four years.

The first paper in this report deals with determination of aerosol yield from cycloalkenic and aromatic hydrocarbons, which are main precursors of a atmospheric organic aerosols. One of the important results obtained is that the organic aerosols from cycloalkenes are produced exclusively by the reaction with  $O_3$ . It has also been found that the carbon-basis aerosol yield from cycloalkenes is dependent on their initial concentration, decreasing non-linearly as the concentration decreases. This implies that, in obtaining the yield in the actual environmental condition, an extrapolation of the result from higher concentration experiments to the lower concentration region should be done with caution. The aerosol yields from  $O_3$  reactions have been determined for several cycloalkenes with the concentration less than 1 ppm. The results have come out to be a few percent, and it is inferred on this basis that a portion of the hydrocarbons converted into the aerosol in the actual environment is considerably less than a prevalent estimate of 5 ~ 39%. Experiments with aromatic hydrocarbons have been done for 15 species including toluene, xylenes, etc., and the amount of aromatic aerosols formed in an urban atmosphere is evaluated.

In the second paper are described the results of the field observation done at Takasaki City in a period from July 28 to 30, 1983 to examine the variation of the particulate carbon contents. On the basis of the analysis of the carbon contents into polar, non-polar and elemental carbons, the relative contributions of the primary emission and the secondary formation are discussed.

The third paper reports on another field investigation carried out for determining the concentrations of aldehydes and carboxylic acids in fogwater. The observation place is Mt. Akagi, which is, like Takasaki City, a receptor site of the pollution transported from Tokyo Metropolitan Area. The time variations of aldehydes and acids are recorded for a particular fog event for about 16 hours.

The fourth paper is on a laboratory experiment done to study the catalytic nitration of pyrene. The activities of various catalysts such as  $SiO_2$ ,  $CuO$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ , etc. are examined with different conditions of temperature, humidity, amount of catalysts, etc. As a result, it is concluded that the nitration may proceed at the tail-pipe of an automobile.

The fifth paper is concerned with an experiment on the reaction of molecular clusters, which pertains to the gas-to-particle conversion process.

## I

# 研究成果の概要と意義

福山 力

この報告書は、昭和58年度から61年度まで4年間にわたって行われた特別研究「光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究」において大気環境部エアロゾル研究室が主として担当した研究活動で得られた結果を報文集の形でまとめたものである。

国立公害研究所では、光化学大気汚染発生の機構を解明することを目指して昭和52年度以来2期6年間の特別研究が行われた。上記の特別研究はこれらを延長ないし発展させて、いわば「光化学特研第3期」として始められたものである。最初の特別研究「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」(52年度~54年度)においてはオキシダント、特にオゾン(O<sub>3</sub>)の生成過程が詳しく調べられ、次いで「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」(55年度~57年度)では引き続いて気相二次汚染物生成メカニズムの解明を進める一方、粒子状二次汚染物にも研究対象を広げ、二酸化硫黄の酸化による硫酸エアロゾル生成に関する研究が新たなテーマとして加えられた。これらの特別研究によりオキシダントに代表される気相二次汚染物と硫酸ミストに代表される無機粒子状二次汚染物の生成過程についてはかなりの知見が得られたので、残された有機粒子状二次汚染物を取り上げて今までの成果と合わせ、光化学大気汚染の全体像を明らかにしようとするのが本特別研究の基本的な狙いである。

このように今回の研究の主な対象は有機エアロゾルであるが、それは大気エアロゾルの中でどの程度の割合を占めているのであろうか。野外採取された粒子状物質の分析例 (Schuetzle *et al.*, 1975; Cronn *et al.*, 1977; Countess *et al.*, 1980; Stevens *et al.*, 1980)によれば、質量基準でみた場合、有機成分が占める割合が最も大きく20から30%に達することが知られている。しかし、無機エアロゾルで硫黄を含むものは大部分が硫酸塩(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)、窒素を含むものは主として硝酸塩(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)あるいはアンモニウム塩(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)となっていて化学組成が比較的単純であるのに対して、有機エアロゾルは極めて多種類の物質が極微量ずつ集まって総和として大きな割合を占めているのが無機エアロゾルとは決定的に異なる点である。そのため成分分析をしようとすれば多量のサンプルが必要となり、測定の間分解能の低下は免れない。したがって大気中での生成反応を追跡することは難しい問題で、二次有機エアロゾル生成過程の研究は無機エアロゾルの場合に比べて遅れていたと言わざるを得ない。

都市域で捕集された粒子状物質中に最も多量に存在するのは直鎖のアルカン、アルケン類である(Daisey, 1980)が、これらは石油燃焼の際未燃物として排ガス中に含まれて放出される一次物

質であることが知られている。次に多いのはジカルボン酸類で、これはほとんどが大気中での化学反応によって生成し粒子化したものと考えられている。有機エアロゾル濃度の日変化が成分分析まで含めて観測された例は数少ないが、その一つ(Grosjean & Friedlander, 1975)によれば、ジカルボン酸濃度は日中に高く、同時に測定された  $O_3$  濃度と強い相関を示す。この事実より、ジカルボン酸の生成には光化学反応が関与しているものと推定される。大気中での酸化反応によりジカルボン酸を生ずる先駆体としてはジアルケンとシクロアルケンが考えられるが、後者はガソリンあるいは自動車排ガスの中に含まれることが確認されており、また環境大気中にも検出された(Grosjean & Friedlander, 1979)。これらの観測結果より、シクロアルケンは二次生成有機エアロゾルの先駆物質として研究上の優先度が最も高いものであるということが出来る。

上でも触れたが、有機エアロゾルには大気中の反応による二次の生成だけでなく、一次排出の寄与もあることはもちろんである。汚染抑止という観点に立った場合、一次排出物質と二次生成物とでは対策がおのずから異なってくるので、実大気におけるそれぞれの割合を知ることは重要な問題である。しかし既に述べたように、有機エアロゾルは極めて多種類の物質の微量混合物であるため、野外採取したサンプルを分析し、個々の成分を同定することにより一次、二次の寄与率を決めようとするのは一般的には困難であり、そのようなやり方は得策でもない。通常行われるのは有機成分を極性物質と非極性物質とに大別し、前者を二次生成物、後者を一次排出物と考えてそれぞれの挙動を調べる方法である。実際には一次排出物の中にも極性物質が含まれるであろうし、二次生成物にも極性の小さいものがあるかもしれないから、この方法はあくまでも近似法であって、近似のよしあしは実際の野外データに基づいた何らかの手段により検証されなければならない。一つのやり方は、一次排出されることあるいは二次生成されることがはっきりしている他の物質、例えば前者なら元素状炭素、後者なら  $O_3$  や硝酸塩といったもの、との濃度相関を調べて極性、非極性有機物濃度と一次・二次寄与率とを関係づけることである。もとより実環境中での諸物質の濃度変動は多様な要因によって決まるものであるから、このやり方で一義的な関係づけができるというものではなく、様々な状況下での観測データを蓄積して検討を加えることが必要である。

これまではもっぱら気相反応による有機エアロゾル生成を念頭に置いてきた。しかし、粒子相の有機物が均一気相反応だけによって生成するわけでないのはいうまでもないことである。まず、気相反応で生じた「乾いた」有機エアロゾルが雲や霧などの水滴粒子に捕捉されれば、移流、沈着などの過程は dry aerosol の場合とは全く異なってくるので、地表面への影響などを評価する際には液相への物質移動を考慮する必要がある。次に、ガス状の有機物が大気中で蒸気圧の低い物質に変化して粒子相に移る過程自体が気相反応に限られるものではない。大気中での二酸化硫黄→硫酸の酸化反応の場合と同様、炭化水素からアルデヒドやカルボン酸が生成する反応の場として気相だけでなく液相をも当然検討の対象に入れる必要がある。実際、有機酸は最近地球的規模で問題になっている酸性雨の原因物質にもなり得ることが指摘されており(畠山, 1987, 及びこ

こに引用された文献)、また我が国において酸性雨が人体への刺激という特有の影響を表した原因もギ酸ないしホルムアルデヒド、アクロレイン等の有機物であった可能性が示唆されている(大喜多, 1987; 藤田, 1987; 及びこれらに引用されている文献)が、これら有機酸やアルデヒド生成反応の少なくとも一部は雲粒あるいは雨滴などの液相で進むものと推定されている。しかし、そのように大気中の水滴が関係する不均一場における有機物の反応の研究は均一気相反応よりもさらに遅れていて、まず野外観測による実態データが必要とされている段階である。

有機物質が関与する不均一反応として、やはり最近になって研究の必要性が認められたのは多環芳香族炭化水素のニトロ化反応である。多環芳香族炭化水素はディーゼルエンジン排ガス等に含まれてそれ自身粒子状一次汚染物として排出され、発ガン性ないし変異原性をもつことは周知であるが、これが窒素酸化物などによりニトロ化されると生体への毒性はさらに増加することが明らかにされた。内燃機関からの排出ガスは相当高温であるから、その際の気-固反応によるニトロ化が可能性の一つとして考えられるし、また同時に排出される粒子あるいは別の起源で大気中に既に存在する粒子状物質、特に金属酸化物粒子の表面に吸着され、その触媒作用によりニトロ化される可能性もある。これらを考慮して、エンジン排気管からの排出時や環境大気中に放出された後に実際にニトロ化が進み得るか否かについての研究が始められている。しかし、ニトロ化剤として作用するのが  $\text{NO}_x$  なのか  $\text{HNO}_3$  なのか、どのような物質が触媒となってどれ位の速度で反応が進むのか、等についての報告には現在のところ研究者によって一致しない点も多く、より広範囲でよりよく制御された条件下での実験が要求されている。

標記特別研究の中心課題に設定された有機エアロゾルがかかわる諸問題を大気環境研究全般の中で位置づければ上述のとおりである。エアロゾル研究室ではこの特別研究を担当するに当たって、上に概観したような種々の側面に考慮を払い、さらに前期特研からの継続性や利用し得る設備、研究員の専門等をも考えに入れて、五つの具体的テーマを選んで研究を進めた。それらの内容と主な結果は次のとおりである。

#### 1) シクロアルケン及び芳香族炭化水素からの有機エアロゾル生成

有機エアロゾルの先駆物質として最も重要なものがシクロアルケンであることは前記のとおりで、既にいくつかのチャンバー実験が行われている。しかし、従来の研究のほとんどは光化学反応の生成物を分析し同定するという点を主眼にして行われており、実環境に近い条件下でシクロアルケンのどれ位の割合が反応して、さらに生成物のうちのどれ位の割合が粒子化するかについて量的な検討は十分でなかった。ところが、例えば炭化水素の排出規制といった具体的な大気汚染対策の観点からはそのようなデータが最も必要とされることは明らかである。そこで本研究ではエアロゾル収率の測定を第一目的として、シクロアルケン- $\text{NO}_x$  系の光化学反応を調べた。実験には当研究所大型研究施設の一つであるエアロゾルチャンバーを前期特研に引き続いて使用し、代表的シクロアルケンであるシクロヘキセンを中心としてシクロペンテン、シクロヘプテン

及びそれらのメチル誘導体について測定を行った。さらに、シクロアルケンから生ずるジカルボン酸と並んで有機エアロゾルの主要成分となっている芳香族化合物にも着目して、それらの先駆体である芳香族炭化水素をも測定対象として取り上げた。

今回の研究で明らかとなった第一の点は、大気中でシクロアルケンと反応する二つの主要な化学種である  $O_3$  と  $OH$  のうち、エアロゾル生成に寄与するのは前者であって後者との反応生成物は大部分が気相に残るということである。第二は炭化水素からのエアロゾル収率が炭化水素の初期濃度に非線形的に依存するということで、この知見は室内実験結果を実環境条件と結びつける際に重要である。例えば、シクロヘキセンの場合初期濃度が  $5 \sim 10 \text{ppm}$  のとき炭素基準収率は  $18 \pm 3.6\%$  であった。しかし初期濃度を低くして  $0.1 \text{ppm}$  とすると約  $4\%$  に減少した。このことから、従来しばしば行われたように高濃度実験の結果を外挿して環境濃度におけるエアロゾル収率を推定するのは危険であることが明らかとなった。芳香族炭化水素についてもエアロゾル収率を求め、それに基づいて現実的条件の下での芳香族起源エアロゾル生成量を推定することができた。

## 2) 大気エアロゾル中の炭素成分の挙動

有機エアロゾルに対して、一次排出または二次生成の起源別寄与率を求めようとするとき、それを操作的に極性及び非極性成分に分別することがどれほど有効であるかを検証するために、野外観測により極性及び非極性有機物の濃度変動を調べ、また同時に一次排出物として元素状炭素とアセチレン、二次生成物として硝酸塩の濃度を測定した。観測地点は、東京周辺からの汚染物移流のレセプターサイトである北関東地方に位置する高崎市に設定し、観測期間としては、海風の発達により太平洋側からの移流が起こりやすい夏期、1983年7月28日から30日の3日間を選んだ。炭素性粒子状物質を極性、非極性有機物及び元素状炭素に分離して定量するためには、溶媒抽出と熱炭素分析とを組み合わせる方法を採用した。極性有機成分と硝酸塩濃度との間に相関が現れたことや、また別に実施した気象観測により29日午後から30日にかけて認められた、東京地方からの光化学スモッグの移流に伴う極性成分の変動の様子などから、極性有機物の大部分が二次生成物であると推定された。さらに、夜間における極性炭素対元素状炭素の比が一次排出比に等しいと仮定して、二次生成炭素が占める割合を求めると、極性有機炭素に対して71%、有機炭素に対して45%、全炭素に対して27%となった。今回の研究はケーススタディと見るべき性格のものであるが、ここで得られた結果は有機粒子状物質の極性に基づく分類と発生源別の分類との間を関係づける具体的数値データとして役立つことが期待できる。

## 3) 霧水中のアルデヒド、カルボン酸濃度の測定

粒子相に存在する有機物としては dry aerosol だけでなく、水滴中の有機成分にも着目して、水滴を含む不均一反応場における物質移動や液相反応を調べる必要があることを先に述べた。し

かし、液相中の有機物そのものにまず注目して野外データを集めるためには、雨や雨雲よりも霧を観測対象とする方が有利な点が多い。霧は雲と異なり地上付近に発生するため、雲よりも高濃度の汚染物を取り込んでいて有意な分析結果を得やすく、また同じ理由で生成から消滅に至る全過程を時間的に追跡することができ、その点で最終結果だけを見ることに相当する雨水の分析より好都合である。さらに、周囲の気象条件や発生源からの汚染物の移流のようすを把握することも比較的容易である。このような理由により本研究では霧水中のアルデヒド、カルボン酸濃度を実測した。調査地点は、2)で炭素成分の挙動を調べた場合と同様の理由により、北関東地方に設定することとし、霧の発生頻度が高い赤城山を選んで1986年9月25日から10月1日までの期間に観測を行った。

9月29日夕刻に発生した霧は翌朝まで16時間以上継続したので、連続的に霧水を捕集し、pH、電気伝導度、無機イオン濃度に加えてアルデヒド、カルボン酸濃度の時間変化を求めた。霧発生直後に際立って高い汚染物濃度が観測される現象は、無機イオンについては既に報告されていたが、今回の観測で有機物も類似の挙動を示すことがわかった。これは生成当初の小さい霧粒への物質移動の特徴である。また、霧が存続している間中、汚染物は上記の予想どおり我が国で観測された平均的な雨水におけるよりもはるかに高濃度であった。有機物としてはギ酸、酢酸、コハク酸が持続的に検出され、霧発生初期にはプロピオン酸、グルタル酸、アジピン酸も見いだされた。ギ酸、酢酸濃度と硝酸イオン濃度あるいは電気伝導度との間に正の相関が認められたのは、これらの有機酸が人為発生源による一次排出物から光化学反応等により二次的に生成していることを伺わせる結果である。アルデヒドとして定量可能な濃度で観測されたのはホルムアルデヒドのみであったが、その濃度変化はギ酸、酢酸とは異なっていて、液相反応によるギ酸への酸化を示唆するような挙動も見られた。また、赤城山から約15km 風上の大間々町での汚染状況を並行して観測し、この二地点間の汚染物移流に関する知見も得られた。野外観測の基本的な方法論に従えば、今回得られた様々な結果を予測し得るモデルを構築し、それに基づくシミュレーションにより現象の解析と解釈を試みるのが次のステップである。

#### 4) 金属酸化物上でのピレンのニトロ化

多環芳香族炭化水素の大気中におけるニトロ化反応に関する知見を得るため、有効なニトロ化剤として働く物質は何か、どのような固体物質が触媒作用を持つか、反応が進む場はどこか、さらに、水分やSO<sub>2</sub>が共存するとニトロ化反応にどのような影響を与えるか、等従来の研究で明確にされていなかったり、矛盾する結果が得られていたりすることがらに着目して実験を行った。多環芳香族炭化水素の代表としてピレンを選び、ニトロ化剤としてNO<sub>2</sub>及びHNO<sub>3</sub>、また固体触媒としては、土壌粒子に含まれるSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、NiO、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、に加えてフライアッシュと石英フィルターを用いた。その結果、NO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>の系で特に顕著なニトロ化の進行が見られ、いくつかのデータを総合して反応場はピレン表面であると結論された。HNO<sub>3</sub>を単独

で用いたときのニトロ化は CuO の上でわずかに進む程度であったが、SO<sub>2</sub> を添加すると約10倍加速された。またこの研究で得られた反応速度のデータに基づいて、NO<sub>2</sub> による多環芳香族炭化水素のニトロ化は自動車の排気管付近で進行し得ること、さらに環境大気中でも無視できないことが推定された。

#### 5) 気体分子との衝突による分子会合体の解離過程

エアロゾル研究室では、実際の環境大気中でのエアロゾルの生成や挙動を問題とするだけでなく、できるだけ微視的な視点に立って気体分子からエアロゾル粒子への変換過程を明らかにすることを旨として、分子会合体に関する研究を進めてきた。現実の環境中での複雑な諸現象はもとより多くの微視的過程の集積に他ならず、それらに対する理解を深めるためには、分子レベルの基礎的な知見の蓄積が不可欠だからである。この特別研究においてもこの方針に従って、分子会合体が気体分子と衝突する際に起こる置換解離反応についての実験を行った。気体分子が凝縮・粒子化するときには、分子が数個から数十個集まった会合体がまず生成し、それが周囲の気体分子と何度も衝突し解離や再結合を繰り返して大きな粒子へ成長して行くと考えられており、この過程は核形成と呼ばれている。したがって凝縮・粒子化を微視的立場から解明しようとするれば、分子会合体が衝突の際どのような挙動を示すかを調べる必要があるが、特に分子会合体の置換解離反応は、実大気のような多成分系で最も起こりやすい異分子核形成のプロトタイプとみなすことができるという点で重要である。

この研究課題においては、分子会合体 A<sub>n</sub> (A=Ar, CO<sub>2</sub>) が標的分子 B (=CO<sub>2</sub>, Xe, CH<sub>3</sub>OH, CCl<sub>4</sub>) と衝突するとき起こる置換解離反応



で、放出される中性分子数 k を求める方法を初めて提案した。解離で生ずる中性分子 A を検出する手段がないために、分子数 k を決めることは困難とされていたが、本研究では k が標的分子 B の温度に依存することを利用し、温度変化の実験がこの問題を解決するための手掛かりとなることを示した。k に関する情報が得られたことにより、反応(1)に伴うエネルギー収支を定量的に検討することが可能となり、二成分会合体 A<sub>n</sub>B の解離エネルギー E<sub>diss</sub> を推定することができた。E<sub>diss</sub> は先に触れた異分子核形成を論ずるときに必要な基礎データの一つである。

さらに、本研究において展開された実験・解析の方法により、分子会合体をイオン化する際の解離分子数に関する知見も得られることがわかった。分子会合体を対象とするこれまでの実験における最大の問題点は、イオン化を経由することなく分子会合体を検出する方法がないということであった。イオン化の際には多かれ少なかれフラグメンテーションが避けられず、そのために中性分子会合体に関する情報が直接得られないのが常であったが、本研究はこの問題の解決にも寄与し得るものである。

本報告書は以上五つの課題についての研究内容と成果をそれぞれ第1章から第5章にかけて詳述したものである。このように本書は個々の研究に関する報文集であるが、各該当分野において我々の研究の背景となった既存知識の総括と、そこに我々が付け加えた知見の評価等については、さらに広い視野からの総説を「特別研究総合報告」として別に出版する予定である。

## 引用文献

- Countess, R. J., G. T. Wolff and S. H. Cadle (1980): The Denver winter aerosol: A comprehensive chemical characterization. *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, **30**, 1194-1200.
- Cronn, D. R., R. J. Charlson, R. L. Knights, A. L. Crittenden and B. R. Appel (1977): A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air by high-resolution mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, **11**, 929-937.
- Daisey, J. M. (1980): Organic compounds in urban aerosols. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **338**, 50-69.
- 藤田慎一(1987): 世界各地の酸性雨の現状—わが国の現状. 気象研究ノート, No. 158, 23-35.
- Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1975): Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere. *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, **25**, 1038-1044.
- Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1979): Formation of organic aerosols from cyclic olefins and diolefins. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 435-473.
- 畠山史郎(1987): 大気中の有機酸性物質とその生成機構. 大気汚染研究協会関東支部講演会要旨集, 東京, 22-26.
- 大喜多敏一(1987): 酸性雨の歴史. 気象研究ノート, No. 158, 1-6.
- Schuetzle, D., D. R. Cronn and A. L. Crittenden (1975): Molecular composition of secondary aerosol and its possible origin. *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 838-845.
- Stevens, R. K., T. G. Dzubay, R. W. Shaw, Jr., W. A. McClenny, C. W. Lewis and W. E. Wilson (1980): Characterization of the aerosol in the Great Smoky Mountains. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1491-1498.

## II-1 シクロアルケン及び芳香族炭化水素からの 有機エアロゾル生成 Organic Aerosol Formation from Cycloalkenic and Aromatic Hydrocarbons

泉 克幸<sup>1</sup>・村野健太郎<sup>1</sup>・水落元之<sup>2</sup>・福山 力<sup>1</sup>  
Katsuyuki IZUMI<sup>1</sup>, Kentaro MURANO<sup>1</sup>, Motoyuki MIZUOCHI<sup>2</sup>  
and Tsutomu FUKUYAMA<sup>1</sup>

### 要 旨

シクロアルケンあるいは芳香族炭化水素と窒素酸化物の混合気体からの光化学的エアロゾル生成反応について、既存データの少ないエアロゾル収率を求めることに重点をおいて、容積約 4 m<sup>3</sup> のエアロゾルチャンバーを用いた実験を行った。シクロアルケンからのエアロゾルは大部分 O<sub>3</sub> との反応により生成し、OH ラジカルとの反応生成物はほとんど粒子化しないことが確認された。シクロヘキセンの炭素基準エアロゾル収率は、初期濃度 ([C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]<sub>0</sub>) が 5 ~ 10 ppm のとき 18.3 ± 3.6% と測定された。しかし初期濃度を低くすると収率は非線形的に減少し、[C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]<sub>0</sub> = 0.1 ppm では約 4% となった。このことより、高濃度実験の結果を外挿して環境濃度におけるエアロゾル収率を推定する際には、十分な注意が必要であることが明らかとなった。いくつかのシクロアルケン類炭化水素について低濃度域で O<sub>3</sub> との暗反応によるエアロゾル収率を測定したところ、初期濃度 0.1 ppm 以下ではいずれもほぼ一定で 2 から 6% の範囲にあった。これらのデータより、実大気中のシクロアルケンからのエアロゾル生成率は従来報告されている値 5 ~ 39% よりもかなり小さいと推定される。さらにエアロゾル生成に対する相対湿度 (RH) の効果を調べ、体積基準の収率は RH が 40% を越えると増加するが炭素基準の収率には湿度依存性がないという結果を得た。このことから、反応で生成するエアロゾル粒子は吸湿性を持つけれど、気相反応そのものは水分の影響を受けないことがわかった。

芳香族炭化水素としてはトルエン、キシレン類、トリメチルベンゼン類、エチルトルエン類など 15 種の物質について実験を行った。初期濃度約 1 ppm のときの炭素基準エアロ

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2  
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

ゾル収率は概して5%前後であったが、p位に置換基を持つトルエン誘導体からの収率はいずれもその1/2程度に小さくなるのが特徴的であり、体積基準エアロゾル生成速度についても類似的通性が見られた。これにに対してm位に置換基がある場合には収率が大きくなる傾向が認められた。芳香族炭化水素の大気における消失過程としてはOHとの反応のみが重要なので、本研究で求めたエアロゾル収率と芳香族炭化水素及びOHの環境濃度とから、都市域における芳香族起源エアロゾルの生成量を推定したところ1日当たり $4.9 \mu\text{g}\cdot\text{Cm}^{-3}$ となることがわかった。

### Abstract

By using a  $4\text{-m}^3$  chamber, photochemical aerosol formation from mixtures of a cycloalkenic or an aromatic hydrocarbon and nitrogen oxides was investigated with the main purpose of determining the aerosol yield from such a hydrocarbon, for which little yield data are currently available. It was confirmed that the aerosol from cyclohexene ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) was produced by its reaction with ozone ( $\text{O}_3$ ), while the products of the reaction with OH radicals contributed only about 1% to the particle formation. The carbon-basis aerosol yield for  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  was determined to be  $18.3 \pm 3.6\%$ , when the initial concentration ( $[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0$ ) was in a range 5~10ppm. However, the yield was found to decrease non-linearly as the initial concentration was decreased, lowering to about 4%, when  $[\text{C}_6\text{H}_{10}]_0=0.1\text{ppm}$ . Consequently, it was pointed out that, in obtaining the yield in the actual environmental condition, an extrapolation of the result from higher concentration experiments to the lower concentration region should be done with caution. For several cycloalkenic hydrocarbons in lower initial concentrations, the aerosol yield from the dark reaction with  $\text{O}_3$  was determined. The resultant yield was constant in a range of 2~6% for each hydrocarbon studied, when the initial concentration was less than 0.1ppm. On the basis of these data obtained in this study, a portion of the hydrocarbon converted into the aerosol in the actual environment was estimated to be considerably less than the prevalent value 5~39%. In addition, the effect of the relative humidity on the particle formation was studied; it was observed that the volume-basis yield increased when RH exceeded 40%, whereas the carbon-basis yield was independent of RH. This implies that the aerosol products of the photochemical reactions are hygroscopic, but the gas-phase reactions themselves are not affected by the presence of water vapor. Experiments with aromatic hydrocarbons were done for 15 species such as toluene, xylenes, trimethylbenzenes, ethyltoluenes etc. For the initial concentration of 1 ppm, the carbon-basis aerosol yield was generally close to 5%, except for p-substituted toluenes, which had a significantly lower yield of about 2%. The volume-basis aerosol formation rate showed a similar trend. For m-substituted toluenes, however, the yield tended to be larger. Since the only important depletion pathway for the aromatics in the atmosphere is the reaction with OH, the yield data obtained in this study were combined with the estimates on the concentrations of aromatics and the OH radical in the urban atmosphere to evaluate the amount of the aerosol formed in that condition. As a result, it was inferred that the aromatics contributed considerably to the formation of the organic aerosols.

### 1 はじめに

大気中のエアロゾル粒子に含まれる有機物(有機エアロゾル)は、粒子状物質全重量のおよそ3割を占める主要な成分である。特に汚染大気中では、硫酸塩・硝酸塩エアロゾルとともに有機エ

エアロゾルが大気質を著しく低下させている。一例として1982年の Los Angeles 市街地における観測結果を示したのが図1である (Gray *et al.*, 1984)。粒径 $2.1\mu\text{m}$ 以下のエアロゾル粒子の重量濃度は年平均で $32.7\mu\text{g m}^{-3}$ であったが、その化学組成を重量パーセントで表すとこの図のようになる。有機エアロゾルの寄与は硫酸・硫酸塩の22%をしのいでおり、いわゆる元素状炭素の15%を合わせると含炭素エアロゾルの割合は全体の4割近くにもなる。

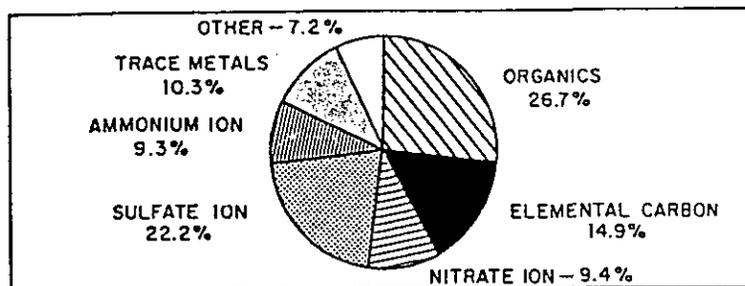


図 1 小粒径( $d_p < 2.1\mu\text{m}$ )大気エアロゾルの組成  
ロスアンジェルス市街で観測された1982年の平均値(Gray *et al.*, 1984)。

よく知られているように、大気エアロゾルはその起源によって一次粒子と二次粒子に分類される。前者は種々の排出・発生源から粒子状物質として直接放出されるもの、後者は気体として放出された前駆体物質が大気中で変質して生成するものである。光化学大気汚染が発生するときには、後者の二次生成エアロゾルの重量濃度が増加するのが特徴的である。図2は光化学スモッグ発生時の全エアロゾルに占める二次エアロゾルの重量の割合と、オゾン( $\text{O}_3$ )濃度との相関を示したものである (Grosjean & Friedlander, 1975)。二次エアロゾルの割合は $\text{O}_3$ 濃度の増加とともに増加しピーク時には全体の9割以上に達しているが、とりわけ有機成分の寄与が顕著である。このような有機成分の増加が、光化学反応による二次エアロゾル生成によってもたらされることは図3に示した観測結果 (Grosjean, 1984b)で裏付けることができる。この図は有機炭素濃度と元素状炭素濃度の比を夏期のスモッグ発生時と冬期とで比べたものである。排出源データから見積もったこの比の値は2.5で、冬期の観測値3.5はこれに近い。ところがスモッグが発生したときには10.0を越える値も観測された。一次的に排出される有機炭素対元素状炭素の比は季節によって変わらないと考えてよいから、夏期にこの比が増大することは有機エアロゾルが二次的に生成していることを意味している。

さて、上に引用したいくつかの観測例から光化学大気汚染に対して有機エアロゾルが重要な寄与をもつことは明らかであるが、それでは具体的にどのような有機物質がエアロゾルの中に含まれているのであろうか？ 表1にはスモッグ発生時に捕集したエアロゾルを分析した結果見いだされた主要な有機成分 (Appel *et al.*, 1979a)が記されている。注目すべきことはアジピン酸、グル

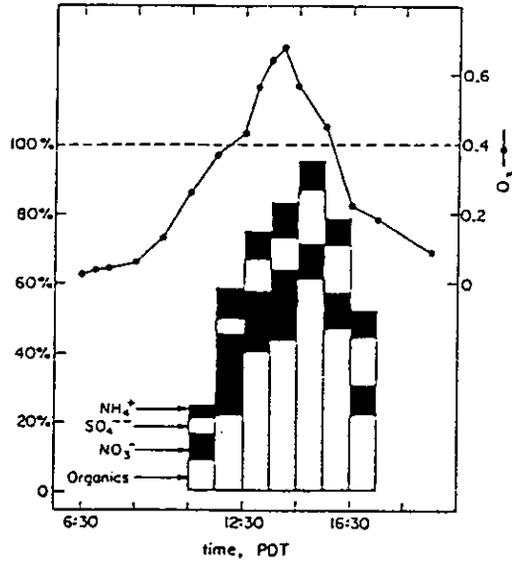


図 2 二次生成エアロゾル組成の日変化と  $O_3$  濃度(上の曲線)との相関  
1973年7月25日, ロサンゼルスにおける観測結果(Grosjean & Friedlander, 1975).

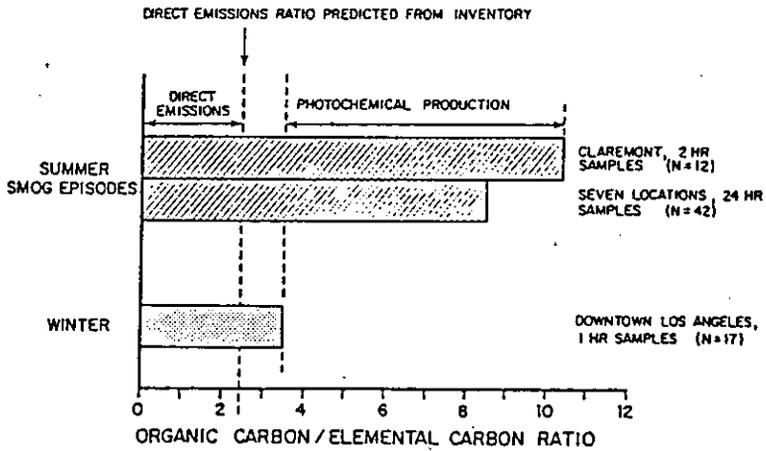


図 3 夏期と冬期における有機炭素と元素炭素の濃度比(Grosjean, 1984)

タル酸などの  $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸が相当量を占めることで, 同様のデータは Schuetzle ら(1975), Cronn ら(1977), Grosjean ら(1978), 及び Appel ら(1979b)によっても報告されているので疑いのない事実であるといつてよい。そしてこれらのジカルボン酸はガソリンや自動車排ガスに含まれるシクロアルケン類の光酸化によって二次的に生成することが確かめられている(Grosjean &

表 1 South Coast Air Basin の有機エアロゾル中に見いだされる物質

物質名	同定に使用した フラグメント	濃度範囲 ( $\mu\text{gm}^{-3}$ )
Alkanes plus alkenes	$\text{C}_5\text{H}_{11} + \text{C}_5\text{H}_9$	5 - 10
Phthalates	$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_3$	1.4 - 10
Hexanedioic acid (adipic acid)	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$	0.4 - 9
Pentanedioic acid (glutaric acid)	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	0.1 - 5
Heptanedioic acid (pimelic acid)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.1 - 2
Substituted benzenes	$\text{C}_7\text{H}_7$	0.1 - 2
Alkyl ( $\text{C}_4+$ ) benzenes	$\text{C}_9\text{H}_{11}$	0.03 - 1.1
Dihydroxybenzenes	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	0.02 - 0.7

(Appel *et al.*, 1979 a)

Friedlander, 1979)。表 1 に載せられているほかの主要有機成分はフタル酸類、置換ベンゼン類、ジヒドロキシベンゼン類などの芳香族化合物である。これらの物質は芳香族炭化水素の光酸化により生ずるものと思われるが、現在のところ大気中での生成過程に関する十分な情報が得られておらず由来は明らかでない。

粒子状大気汚染物質の中で有機エアロゾルが占める位置を概観すれば上記のとおりであるが、このような状況を考えて本研究ではシクロアルケン類炭化水素及び芳香族炭化水素を対象として取り上げて、今まであまり調べられていなかったエアロゾル取率に重点を置いて研究を進めることとした。この 2 種の炭化水素からのエアロゾル生成に関する従来の研究の概略及び本研究の基本的方針についてはそれぞれの節の冒頭でさらに詳しく述べる。

## 2 シクロアルケン類からのエアロゾル生成

前節で述べたように  $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸はスモッグエアロゾルの主要な有機成分であり、その前駆体炭化水素はシクロアルケン類であると考えられている。シクロアルケン類は光化学反応性とエアロゾル生成能がともに高いことが知られており (Appel *et al.*, 1979a), それが光酸化されてエアロゾルを生ずる過程は大気中における二次有機エアロゾル生成のモデルとしてスモッグチャンバー等を用いた多くの室内実験で取り上げられてきた (Kocmond *et al.*, 1977; Heisler & Friedlander, 1977; Grosjean & Friedlander, 1979, 1975年以前の報告は Grosjean の総説 (1977) にまとめられている)。このようにシクロアルケン類は有機エアロゾルの前駆体炭化水素として最もよく研究されている化合物である。しかし従来の研究では光酸化で生ずる凝縮性化学種の同定やそれらの生成にかかわる化学反応機構の解明に主な関心が向けられており、二次エアロゾルによる汚染の抑止という観点から最重要視されるべきエアロゾル取率についての定量的研究は乏しいのが実状である。取率に関する過去のデータとしては Grosjean と Friedlander (1979) による 5 - 39% という粗い見積もりがあるのみであったが、これに対して最近坂本ら (1984) は平均約 6%, 最大 10% 前後というかなり低い値を報告した。

一般に、大気中のアルケン炭化水素は  $O_3$  及び OH ラジカルとの反応により大部分が消失することが知られており、シクロアルケンについてもこれらの反応が主な消失経路である。 $O_3$  との反応については、最近 Hatakeyama ら (1985, 1987) が  $C_5 \sim C_7$  のシクロアルケンを対象として暗反応生成物の分析を行い凝縮性生成物は  $\alpha, \omega$ -ジアルデヒドと  $\omega$ -オキシカルボン酸であることを示し、エアロゾル収率も求めた。しかし粒子状物質生成全体に対して  $O_3$  反応及び OH 反応がそれぞれどれだけ寄与するかについて定量的なデータは得られていない。従来知見ではいずれの反応からも同じ化学種が生成するものと推定されていた (Grosjean & Friedlander, 1979) が、 $O_3$  及び OH との反応はそれぞれ機構が異なるので、同一の凝縮性化学種が得られるとは限らず、収率も異なっている可能性がある。また過去の研究では、炭化水素濃度が環境中濃度 (10ppb 以下) よりも 3~4 けた高い濃度域で実験が行われているため、得られた知見をそのまま環境濃度域でのエアロゾル生成に適用できるかどうかは明らかでない。さらに、実大気中でのエアロゾル生成過程に重要なかわりをもつ湿度の効果についても全く情報が得られていない。以上のような状況を考慮して本研究では、国立公害研究所に設置されている内容積  $4 m^3$  のエアロゾルチャンバーを反応容器として用い、シクロアルケンからエアロゾルへの変換率に焦点を絞って以下の実験を行った：

- 1)  $O_3$  及び OH ラジカルとの反応によるエアロゾル収率を別々に見積もるため、OH ラジカル源である亜硝酸メチル ( $CH_3ONO$ ) を添加して OH-シクロアルケン反応からのエアロゾル収率をまず求め、この値を用いてシクロアルケン- $NO_x$  系において  $O_3$ -シクロアルケン反応で生ずるエアロゾルの収率を評価した。
- 2) 相対湿度の効果を調べるために、異なった湿度条件下での光照射実験を行った。
- 3) エアロゾル収率に対する炭化水素濃度の影響を調べるため、シクロアルケンの初期濃度を变化させて光照射実験を行い、収率の濃度依存性を調べた。

## 2.1 実験

実験に用いたエアロゾルチャンバー及びその周辺測定系は国立公害研究所研究報告第60号 (R-60-'84) に収録された論文「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」で詳しく述べられている。実験の概要は次のとおりである。

真空 ( $\sim 10^{-4}$ Torr) に排気したチャンバー内に加湿清浄空気を全圧 820Torr となるまで導入し、湿度を調整した後、所要量のシクロアルケンと  $NO_x$  を添加して光照射を開始した。測定項目、測定装置及び測定法を表 2 に示す。

著者らが以前に行った  $SO_2$  の光酸化による硫酸ミスト生成実験 (Izumi *et al.*, 1986) において、静電式エアロゾル粒径分析器 (EAA) に使用するシースエアの湿度 (RH) がサンプリングするチャンバー内の空気の RH と一致していないと、EAA 内部で粒子からの水分の蒸発または粒子への凝縮が起こり粒径に関連した測定値に誤差をもたらすことが明らかにされた。そこでシクロアル

ケンの光酸化によって生成するエアロゾルに対しても同様のことが起こるかどうかを調べた。この実験ではチャンバー内空気の RH を 50% に設定しシクロヘキセン (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>) と NO<sub>x</sub> を導入して光照射した後、生成したエアロゾルを EAA に導きシースエアの RH が異なる条件で測定を行った。結果を図 4 に示す。最初の 2 点がシースエアの RH をチャンバー内空気の RH と同じ 50% に調節した場合、後の 2 点がシースエアのそれを RH < 1% とした場合の測定値である。エアロゾルの

表 2 実験の測定項目と使用された装置

反応容器	4 m <sup>3</sup> 真空排気型エアロゾルチャンバー (精製空気の純度: [THC] < 0.06 ppm-C, [NO <sub>x</sub> ] < 2ppb, [CN] < 1 cm <sup>-3</sup> )
測定項目	測定装置と方法
NO <sub>x</sub> , O <sub>3</sub>	化学発光法モニター (Monitor Lab. models, 8410, 8440)
炭化水素濃度	FID-GC (島津 GC-6A)
エアロゾルの全数濃度	凝縮核測定器 (CNC) (TSI, 3010)
エアロゾルの粒径分布とその全体積濃度 (V)	静電式エアロゾル粒径分析器 (EAA) (TSI, 3030)
エアロゾル有機炭素 (AOC)	石英繊維フィルターへのサンプリングと thermal carbon analyzer (TCA, Kimoto Denshi) による定量
エアロゾル有機窒素 (AON)	石英繊維フィルターへのサンプリングと NO <sub>x</sub> 計付き TCA による定量

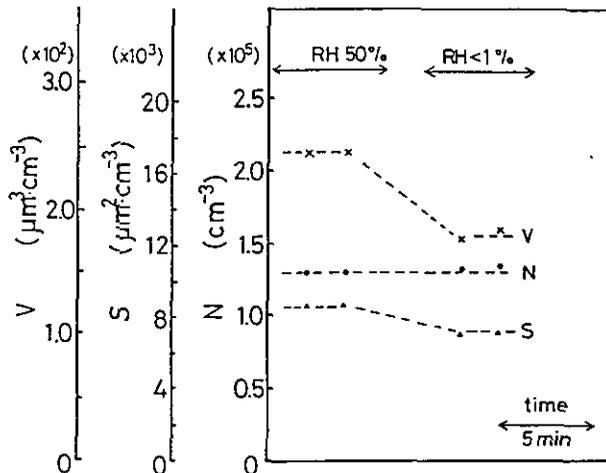


図 4 EAA 測定におけるシースエアの RH が全粒子数濃度 (N), 表面積濃度 (S), 体積濃度 (V) に及ぼす影響

初めの 2 回の測定では、シースエアの RH とチャンバー空気湿度が等しくなるように調節されており、後の 2 回では前者の RH の方がはるかに小さい。

総個数濃度(N)はRHが変化しても変わらないが、総面積濃度(S)及び総体積濃度(V)の値はRHの減少とともに著しく低下するのが認められた。この現象は、エアロゾル粒子中に存在する水と気相の水蒸気との間の平衡が速いことに起因し(Izumi *et al.*, 1986)、シクロアルケンの場合においても、EAAで正確な測定値を得るためにはシースエアの湿度調整が不可欠であることを示している。そこで以下の実験ではチャンパー内空気及びシースエアのRHが±3%以内で一致するように調整して測定を行った。

エアロゾルへの変換率を決定するためのいくつかの実験では、生成した粒子状物質をフィルター上に捕集した後、Thermal Carbon Analyzer (TCA)を用いて粒子中に含まれる炭素(エアロゾル有機炭素:AOC)の定量も行った。これらの実験では、あらかじめ873Kで6時間加熱して不純物を除去した石英繊維フィルター(Pallflex 2500 QAST, 17mmΦ)を使用し、捕集したサンプルをO<sub>2</sub>気流中773Kで触媒酸化してCO<sub>2</sub>に変換した後、TCAに組み込まれたNDIR-CO<sub>2</sub>計により炭素含量を決定した。NDIR-CO<sub>2</sub>計は既知量のアジピン酸を含浸させた石英繊維フィルターを用いて校正した。さらにTCAのCO<sub>2</sub>計をNO<sub>x</sub>計に置き換えて、エアロゾル中の窒素含量(エアロゾル有機窒素:AON)を求めた。この場合もキャリアーガスにはO<sub>2</sub>を使用し、酸化温度は1073Kとした。校正にはNaNO<sub>3</sub>またはNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>含浸フィルターを用いた。

一般にエアロゾルをフィルター上に捕集する場合、ガス状物質も同時にろ材に吸着されるので、エアロゾル粒子の分析値が吸着ガスの干渉を受ける可能性がある。このことを調べるために行った予備的な実験の結果を表3に示す。この実験では種々の条件下でシクロヘキセンからエアロゾルを発生させ、3枚ないし4枚重ねた石英フィルター(プレフィルター1枚及びバックアップフィルター2枚ないし3枚)を通して捕集して、バックアップフィルターに検出される炭素量及び窒素量を評価した。表3に記した流量の条件下ではろ材に吸着されるガス状物質中の炭素量はおよそ10μg-Cで、未使用のフィルターに含まれる炭素量1μg-Cの10倍程度になった。また炭素の吸着量はエアロゾルを発生させる際の初期ガス濃度、RH、サンプリング体積等に依存しないこと、熱処理の温度を高くしたり(run P-6, P-7)、硝酸蒸気に触れさせたり(run P-8)するような簡単な処理では減らないことが明らかとなった。一方、窒素の吸着量は0.3μg-N、未使用フィルター中の窒素含量とほぼ同じで、炭素に比べるとかなり小さいこともわかった。表のデータから1番目と2番目のバックアップフィルターへのガス吸着量に差はないとみなすことができるので、プレフィルターの分析値からバックアップフィルターの分析値の平均を差し引いたものをAOCあるいはAONの定量値とした。

## 2.2 結果と考察

### 2.2.1 エアロゾル生成

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>を用いた照射実験における気相成分濃度の経時変化の一例を図5に示す。初期条件は[C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]<sub>0</sub>~0.3, [NO]<sub>0</sub>~[NO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>~0.025ppm, RH~50%であった。NOは約20分でNO<sub>2</sub>(NO<sub>x</sub>-NO

表 3 石英フィルターによる反応混合ガスの吸着<sup>a)</sup>

run No.	反応条件	初期濃度 (ppm)					RH (%)	反応しなかった C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> 濃度 (ppm)	フィルター処理条件	バックアップフィルター上に見いだされた全CまたはN量 (μg-C or N)		サンプリング体積 (l)
		[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ]	[NO]	[NO <sub>2</sub> ]	[CH <sub>3</sub> ONO]	[O <sub>3</sub> ]				1 枚目	2 枚目	
P- 1	A	5.0	0.5	0.5	—	—	30	3.0	D	10.2	9.0	52.6
P- 2	A	5.0	0.5	0.5	—	—	30	0.2	D	9.4	8.8	39.5
P- 3	A	5.0	0.5	0.5	—	—	4.6	0.8	D	9.7	9.8	43.7
P- 4	A	10.0	1.0	1.0	—	—	30	6.1	D	11.1	11.5	44.1
P- 5	A	10.0	1.0	1.0	—	—	30	1.0	D	11.2	9.1	34.1
P- 6	A	10.0	1.0	1.0	—	—	30	0	E	13.7	12.9	335
P- 7	A	10.0	1.0	1.0	—	—	30	0	F	30.5	— <sup>b)</sup>	273
P- 8	A	10.0	1.0	1.0	—	—	30	0	G	12.5	9.9	32.0
P- 9 <sup>c)</sup>	A	5.0	0.5	0.5	—	—	48	0	D	0.3 <sup>c)</sup>	0.2 <sup>c)</sup>	117
P-10	B	1.0	2.2	—	0.6	—	30	0.35	D	9.0	9.0	337
P-11	C	0.5	—	—	—	2.0	30	0	D	5.9	5.8	261
P-12	C	1.0	—	—	—	2.0	30	0	D	8.2	6.8	183
P-13 <sup>d)</sup>	C	1.0	—	—	—	2.0	30	0	D	9.9	10.2	268

反応条件

- A: 光照射下の反応  
 B: CH<sub>3</sub>ONO の光分解で生成した OH と C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> の反応  
 C: C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> と O<sub>3</sub> の暗反応

フィルター処理条件

- D: 873K で 6 時間予熱  
 E: 1073K で 6 時間予熱  
 F: 1273K で 6 時間予熱  
 G: 1073K で 6 時間予熱後 HNO<sub>3</sub> 蒸気に暴露

- a) 光照射をしない条件で反応ガスを 3 枚または 4 枚重ねフィルター (プレフィルター 1 枚とバックアップフィルター 2 枚または 3 枚: Pallflex 2500 QAST, 17mm φ) を通して吸引。  
 b) 分析行わず。  
 c) この run では全 N 量を測定。  
 d) この run では 3 枚目のバックアップフィルター上の全 C 量も測定したところ 11.6 μg-C であった。

と図示されている)に酸化されて消滅するが、 $\text{NO}_x$  濃度はほとんど変化しない。 $\text{C}_6\text{H}_{10}$  はかなり急速に減少し80分で全量の80%が消失した。一方、 $\text{O}_3$  は照射開始と同時に生成が始まり40分まで増加が続き0.14ppm に達してほぼ一定となった。この実験例におけるエアロゾル生成の様子をEAAでモニターした結果を図6に示す。エアロゾル生成は12分から始まった。総個数濃度(N)はただちにピーク値の $3 \times 10^5 \text{cm}^{-3}$ に達した後、粒子間の凝集により減少した。これに対して総体積濃度(V)ははじめ直線的に増加したが、後半には $\text{C}_6\text{H}_{10}$ の濃度減少に対応して増加が緩やかになった。Vの最終値は約 $50 \mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ であった。粒子の密度を $1 \text{gcm}^{-3}$ と仮定すると、この値は $1 \text{m}^3$ の空気の中に $50 \mu\text{g}$ の粒子状物質が浮遊していることに対応する。ここでVの増加分 $\Delta V$ と $\text{C}_6\text{H}_{10}$ の減少分 $\Delta[\text{C}_6\text{H}_{10}]$ の比をV基準のエアロゾル収率と定義すると、図5及び図6のデータから照射終了時における値は $220 \mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3} \text{ppm}^{-1}$ と計算される。エアロゾルの粒径分布の広がり尺度である幾何標準偏差( $\sigma_g$ )の値は光照射の間ほぼ一定で $1.4 \pm 0.1$ であった。この値は $\text{SO}_2$ の光酸化で硫酸ミストが生成する場合と同程度の値であり、分布の広がりが比較的小さいことを示している。Nを基準とした粒子の幾何平均径( $\bar{d}_p$ )は反応後半に $\sim 0.08 \mu\text{m}$ でほぼ一定となった。

先に述べたように $\text{C}_6\text{H}_{10}$ はOH及び $\text{O}_3$ との反応で消失し、それぞれの反応から異なった量のエアロゾルが生成する可能性がある。そこでまずOHとの反応からのエアロゾル収率を決定するために $\text{CH}_3\text{ONO}$ をOHラジカル源として光照射実験を行った。この際過剰のNOを共存させるこ

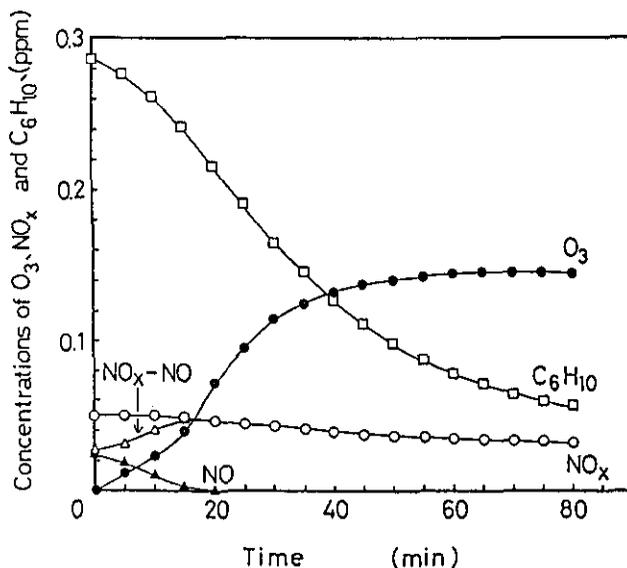


図 5  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ -NO- $\text{NO}_2$ 系を光照射したときの気相成分濃度変化  
初期濃度は $\text{C}_6\text{H}_{10}$ :0.29, NO:0.025,  $\text{NO}_2$ :0.025ppm. 光強度は $\text{NO}_2$ の光分解速度定数で表して $0.27 \text{min}^{-1}$ , 湿度は50%.

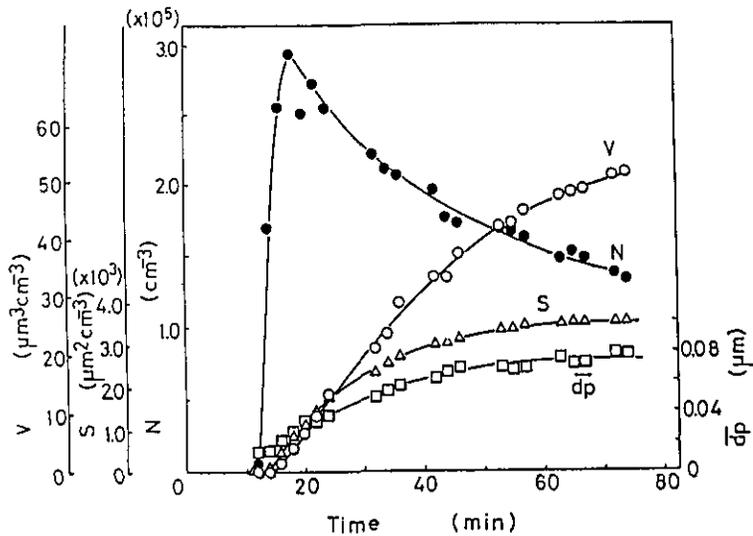
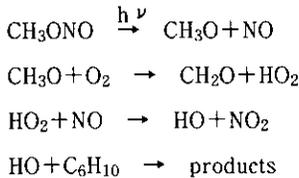


図 6 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-NO-NO<sub>2</sub>系を光照射したときのエアロゾル濃度 N, S, V の時間変化  
 $\bar{d}_p$  は N 基準の幾何平均径. 図 5 と同じ実験の結果.

とにより O<sub>3</sub> の発生を抑制し, OH と C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> の反応のみを進行させた (Atkinson *et al.*, 1982, 1983) :



実験結果を図 7 に示す。初期条件は [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]<sub>0</sub>~1.0, [NO]<sub>0</sub>~2.7, [CH<sub>3</sub>ONO]<sub>0</sub>~1 ppm, RH=50% であった。光照射 20 分で C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> は 0.3 ppm に減少したが、このときのエアロゾル生成量は体積濃度にして 3.5 μm<sup>3</sup>cm<sup>-3</sup> であった。したがって C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> の濃度減少は 0.7 ppm であるので、単位濃度当たりの体積基準エアロゾル収率は 5.0 μm<sup>3</sup>cm<sup>-3</sup>ppm<sup>-1</sup> と計算される。さらに 35 分と 110 分に CH<sub>3</sub>ONO と NO を追加して同様の測定を繰り返したところ、± 2 μm<sup>3</sup>cm<sup>-3</sup>ppm<sup>-1</sup> 以内で一致する値が得られた。この値は図 5, 図 6 から得られた収率 ~220 μm<sup>3</sup>cm<sup>-3</sup>ppm<sup>-1</sup> に比べ無視できるほど小さい。したがってエアロゾル粒子はほとんどすべて C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>+O<sub>3</sub> の反応で生成していると結論できる。そこで O<sub>3</sub> との反応で消失した量に相当する C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> 濃度に対して図 6 の V の値をプロットしたものが図 8 である。k<sub>1</sub> は O<sub>3</sub>+C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> の気相反応速度定数で、著者らが擬一次速度法に基づいて反応温度 303 ± 1 K で決定した値 0.144 ± 0.003 ppm<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup> を用いた。図 8 から、反応のごく初期を除いてエアロゾル体積濃度と C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> 消失濃度との間に比例関係が成立することが

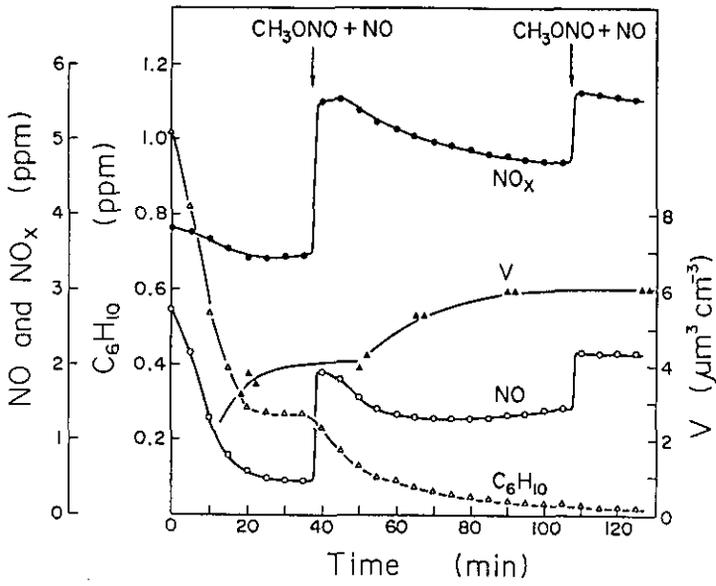


図 7  $C_6H_{10}$ - $CH_3ONO$ -excess NO 系を光照射したときのエアロゾル生成— $CH_3ONO$  の光分解で生ずる OH による  $C_6H_{10}$  の光酸化  
35分と110分に  $CH_3ONO$  と NO を追加して測定を繰り返した。

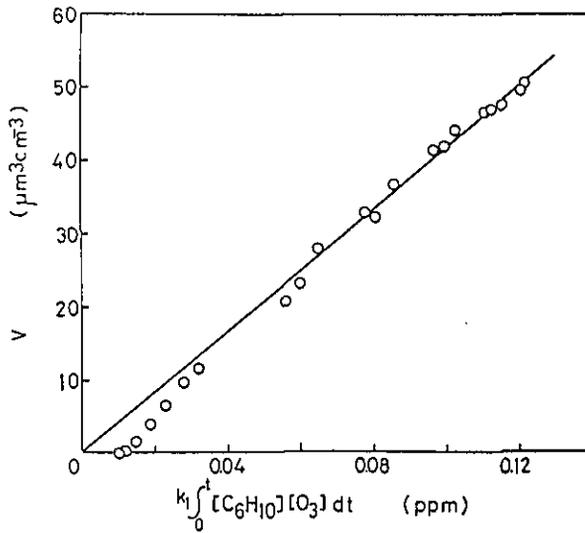


図 8  $O_3$  との反応量に相当する  $C_6H_{10}$  濃度と生成エアロゾルの全体積濃度との関係

わかる。これはエアロゾルがもっぱら  $O_3$  との反応により生成するという上記の結論から当然予想される結果である。消失濃度が小さい部分に見られる直線性からのはずれは、反応初期には生成物の一部しか粒子化しないことを意味している。畠山らによれば、 $C_6H_{10} + O_3$  反応の一次生成物は  $\alpha, \omega$ -ジアルデヒド及び  $\omega$ -オキシ- $\alpha$ -カルボン酸である。このうち前者は蒸気圧が高い(おそらく  $10^{-6}$  atm すなわち数 ppm) のでエアロゾル生成にはほとんど寄与しない。ところが後者の蒸気圧は比較的低いので、生成直後には気相に存在するが時間の経過とともに核形成を経て粒子化する。したがってエアロゾル濃度は初め  $C_6H_{10}$  の消失濃度に対応する値よりも小さいが、漸次それに比例するようになる、と考えれば図 8 に現れた直線性からのはずれを説明することができる。このような事情を考慮して、 $C_6H_{10}$  の消失濃度が 0.04 ppm 以下の測定点を無視して直線を当てはめ、その傾きから  $O_3$  反応で消失した  $C_6H_{10}$  単位濃度当たりのエアロゾル収率を求めると  $415 \pm 33 \mu m^3 cm^{-3} ppm^{-1}$  となる。これは先に記した  $C_6H_{10}$  の全消失濃度当たりの収率  $220 \mu m^3 cm^{-3} ppm^{-1}$  の 2 倍近い値である。言い換えれば、 $O_3$  及び OH と反応して消失する  $C_6H_{10}$  の量は同程度であるが、前者との反応だけがエアロゾル生成に寄与するということである。

### 2. 2. 2 炭素基準のエアロゾル収率

炭素重量基準のエアロゾル収率を決定するために、反応で生成した粒子状物質をフィルター捕集し、炭素含量を求めた。 $[C_6H_{10}]_0 < 1$  ppm ではフィルター上の粒子状物質に含まれる炭素量に比べろ材に吸着されるガス状物質中の炭素量の方が多くなるために、AOC の測定誤差が大きくなる。そこで  $[C_6H_{10}]_0$  を高くして 5 ~ 10 ppm の範囲で実験した。この結果をもとに単位体積の空気に含まれる炭素重量を、図 8 と同様、 $O_3$  との反応で消失した量に相当する  $C_6H_{10}$  濃度に対してプロットしたものが図 9 である。図の直線の傾きから  $O_3$  と反応した  $C_6H_{10}$  1 ppm 当たりのエアロゾル炭素生成量を求めると  $555 \pm 178 \mu g \cdot Cm^{-3} ppm^{-1}$  となる。炭素基準の収率を調べた実験結果を初期条件とともに表 4 にまとめた。このデータから、炭素基準の収率は  $[C_6H_{10}]_0$  や RH などの初期条件に依存せず一定の値となることが明らかである。5 回の実験をして平均値は  $528 \pm 104 \mu g \cdot Cm^{-3} ppm^{-1}$  となった。この値は % - 収率に換算すると  $18.3 \pm 3.6\%$  ( $2\sigma$ ) に相当し、最近 Hatakeyama ら (1985) が  $O_3 + C_6H_{10}$  の反応生成物の分析値より決めた凝縮性成分の収率  $13 \pm 3\%$  と誤差の範囲内で一致している。

本研究では系内に  $NO_x$  が存在するため、粒子状物質として含窒素化合物が生成している可能性がある。そこで図 9 に示した run (表 4 の run 1) と同じ初期条件下で光照射実験を行い、照射終了後エアロゾルをフィルター捕集して全窒素 (AON) を定量したところ AON 濃度は  $21 \mu g \cdot Nm^{-3}$  であった。一方、同じ反応時間における AOC 濃度は図 9 から  $1400 \mu g \cdot Cm^{-3}$  と推定されるので  $[AON]/[AOC]$  比の値は 0.015 である。仮に凝縮性生成物が炭素数 6 のモノナイトレートだけであるとすると、この比は 0.19 となるはずであるが実測値はそれよりもはるかに小さい。AOC もすべて炭素数 6 であると仮定して実測値から N を含むものと含まないもののモル比を計算する

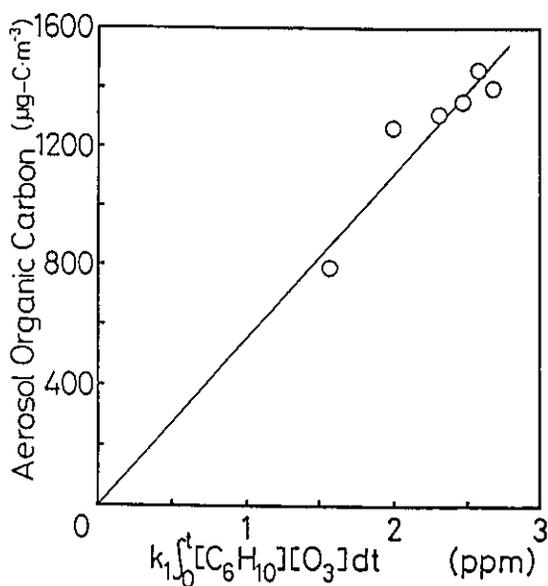


図 9 O<sub>3</sub> との反応量に相当する C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> 濃度と生成エアロゾルの炭素濃度 (単位体積空気当たり) との関係

表 4 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>+O<sub>3</sub> 反応で生成するエアロゾルの炭素基準収率

run No.	初期濃度				RH (%)	炭素基準収率 <sup>a)</sup> (μg-C m <sup>-3</sup> ppm-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> <sup>-1</sup> )
	[C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ]	[NO] (ppm)	[NO <sub>2</sub> ]			
1	4.81	0.45	0.70	4.6	555 ± 178	
2	4.93	0.44	0.61	30	538 ± 454	
3	5.17	0.50	0.58	53	646 ± 1370	
4	10.2	0.87	1.45	30	493 ± 528	
5	9.90	0.84	1.44	30	512 ± 138	
平均収率					528 ± 104	
炭素基準変換率 (%) <sup>b)</sup>					18.3 ± 3.6	

a) O<sub>3</sub> との反応量に相当する C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> 濃度に対する生成エアロゾルの炭素濃度のプロット (図 9) の傾きより求めた。

b) 303K, 1気圧で C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> 1 ppm は炭素濃度 2890 μg-C m<sup>-3</sup> に相当することを考慮して平均収率より計算。

と 1 : 12 となる。したがって、N を含むものの生成は重要でないと結論される。この結果は、6-nitratohexanoic acid が主要なエアロゾル生成物の一つであるという Grosjean & Friedlander (1979) の報告とは一致しない。この違いは彼らの実験と本実験における初期 NO<sub>x</sub> 濃度の差異によるものと考えられる。

## 2. 2. 3 湿度の影響

湿度影響を調べるために、 $[C_6H_{10}]_0 \sim 0.3$ ,  $[NO]_0 \sim [NO_2]_0 \sim 0.03\text{ppm}$  の初期条件で、RH を10～50%の範囲で変化させて実験を行った。結果を図10に示す。図の左の縦軸は  $O_3$  との反応による V 基準の収率で、図8と同様なプロットで得られる直線の傾きから求められる。RH  $\leq 30\%$  ではその収率は RH に依存しないが、RH  $\geq 40\%$  になると湿度の増加に伴って収率も増加する。ところで2.1で述べたようにエアロゾル粒子中の水と気相の水との平衡は速いので、EAA に使用するシースエア中の水分を除くと粒子中の水はただちに気相に放出される。チャンバー内の空気の RH と等しい RH = 50% のシースエアを使用したときの値 V に対し、RH < 1% のシースエアを用いて得られた V の値を  $V_d$  とすれば、図4から  $V_d/V \sim 0.73$  となる。この比を先に求めた V 基準のエアロゾル収率に掛けると  $V_d$  基準の収率が得られる。これが RH = 50% に対する図10の上方の黒丸である。同様にして RH = 40% の黒丸のデータも得られる。このように水分が除かれた後の体積基準収率は RH によらず一定である。これは炭素基準の収率が RH に依存しないという表4の結果とも整合性をもつ。したがって白丸で示した曲線の挙動は RH > 40% でエアロゾル粒子中に水が取り込まれて体積が増加することを示している。図6に示したように  $\bar{d}_p$  は照射の後半に一定値に達する。70分における値を RH に対してプロットしたのが図10の下方の曲線である。 $\bar{d}_p$  は RH  $\leq 30\%$  では RH に依存しないが、RH  $\geq 40\%$  ではかなり減少する。一方、CNC で測定した全個数濃度の増加速度 ( $d[CN]/dt$ ) は RH  $\leq 30\%$  でほぼ一定であったが、RH  $\geq 40\%$  では30%

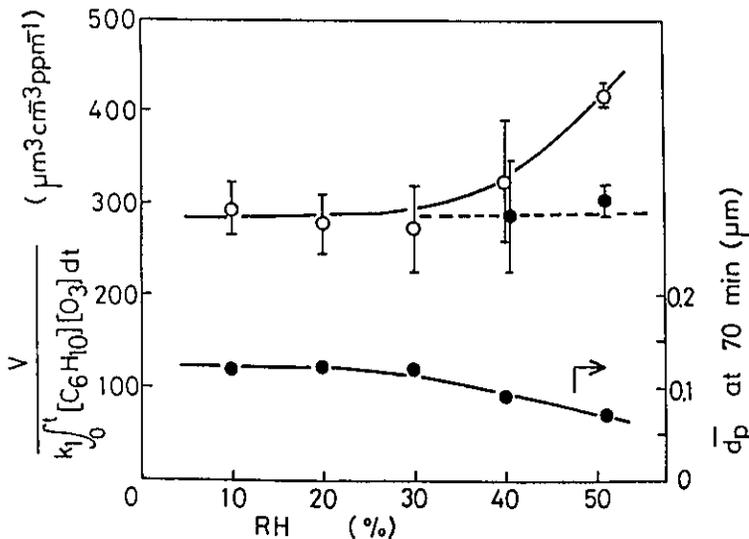


図 10 体積基準エアロゾル収率(上の曲線)及び反応終了時の平均径  $\bar{d}_p$ (下の曲線)の湿度依存性

上の曲線における黒丸は乾燥シースエアを用いて測定した体積濃度  $V_d$  に基づく収率。  $C_6H_{10}$  の初期濃度は0.3ppm.

以下の場合の値に比べて約1けた大きくなった。一般に、凝縮性化学種が2種類以上存在し、それらが相互作用をもつ系では単一の化学種からの均一核形成よりも速い核形成(異分子核形成)が起こる(Friedlander, 1977)。RH $\geq$ 40%におけるd[CN]/dtの増加は、この湿度領域における凝縮性生成物と水との相互作用によるV基準収率の増加に対応しており、異分子核形成により説明される。照射終了時のNの値もRH $\geq$ 40%で30%以下の場合に比べて1けた大きくなった。これは、RH $\geq$ 40%での異分子核形成に基づく(dN/dT)の増加によって、Nが増加したためである。一方RH $\sim$ 50%におけるVの増加はRH $\leq$ 30%に比べて1.4倍程度にしかならないので、個数の増加に応じて粒子が小さくなったと考えれば $\bar{d}_p$ の減少を理解することができる。

### 2. 2. 4 エアロゾル収率の初期濃度依存性

はじめに述べたように、従来の室内実験では炭化水素濃度が環境中濃度よりも3けた以上高い領域で研究が行われている。しかしエアロゾル収率は初期濃度に依存する可能性があるので[C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]<sub>0</sub>と収率の関係を調べて図11のような結果を得た。ここに示されたように、[C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]<sub>0</sub><1ppmで収率が顕著に小さくなり、[C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>]<sub>0</sub>~0.1ppmでは5ppmのときの1/10程度にまで減少することは注目に値する。ところで、Hatakeyamaら(1987)により行われたO<sub>3</sub>-シクロアルケン反応の生成物分析によれば、この反応からの主要な凝縮性生成物は図12にアンダーラインで示した $\omega$ -オキシカルボン酸と $\alpha, \omega$ -ジアルデヒドである。環境中ではこれらがさらに酸化されて $\alpha, \omega$ -ジカルボン酸になるものと考えられる。これらの物質の飽和蒸気圧についてジアルデヒド $\gg$ オ

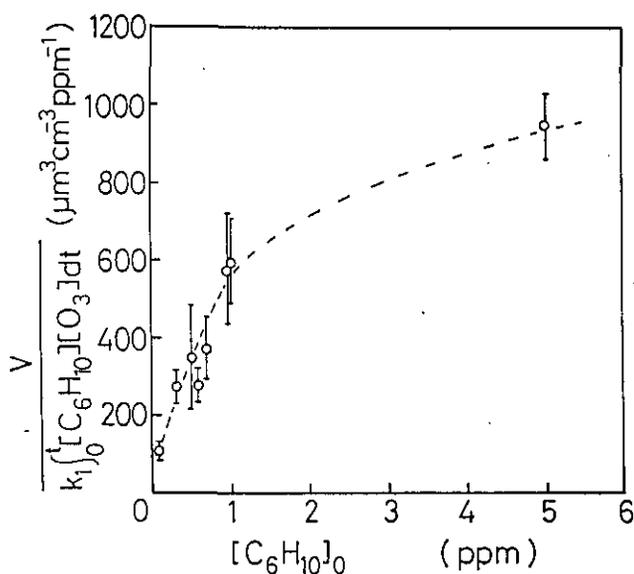


図 11 体積基準エアロゾル収率と C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> 初期濃度の関係

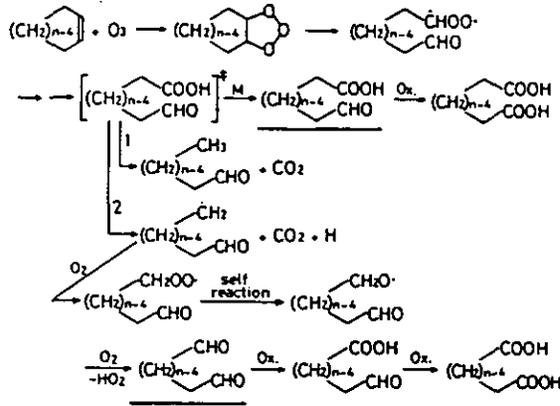


図 12  $O_3$ -シクロアルケン ( $C_nH_{2n-2}$ ,  $n=5, 6, 7$ ) 反応の一般化されたスキーム  
(Hatakeyama *et al.*, 1987)

キソカルボン酸の関係がある (Grosjean, 1977) ので、図11に見られる収率の濃度依存性はこれら2種類の物質が生成するものとして説明できる。すなわち、 $[C_6H_{10}]_0$ が高いときにはオキソカルボン酸とジアルデヒドの双方がエアロゾルとして凝縮するが、 $[C_6H_{10}]_0$ が十分に低くなるとジアルデヒドの分圧が飽和蒸気圧に達しないため気相に残存しエアロゾル生成に寄与できなくなるのでオキソカルボン酸だけがエアロゾル化する。図11の結果はジアルデヒドの飽和蒸気圧が1 ppm ( $10^{-3}$ Torr) 付近の値であることを示唆している。

### 2. 2. 5 低濃度領域における $O_3$ からのエアロゾル収率

2. 2. 1 及び 2. 2. 4 の項目で得られた結果から、

1) エアロゾルは  $O_3$  反応からのみ生成し、OH との反応は粒子生成に寄与しないこと、

2)  $O_3$  反応からのエアロゾル収率はシクロアルケンの初期濃度が小さくなると減少すること、が明らかとなった。したがって、環境中でのシクロアルケンからエアロゾルへの変換率を知るためには、ppb レベルの低濃度域における  $O_3$  反応からのエアロゾル収率を決定する必要がある。そのような低濃度の実験では生成エアロゾルをフィルターに捕集して炭素を定量することが不可能であるので、本研究では[AOC]とEAA測定で得られる  $V_d$  との関係をあらかじめ調べておき、 $V_d$  の測定値から[AOC]を導いた。シクロヘキセン及び次節で取り上げる種々の芳香族炭化水素の光酸化( $O_3$  との暗反応を含む)によりエアロゾルを発生させ、[AOC]と  $V_d$  の関係をプロットしたものが図13である。この図より両者の間に前駆体炭化水素の種類によらない単一の直線関係が存在することが明らかである。図中の直線の傾きは単位体積のエアロゾル粒子に含まれる炭素重量に相当しており、その値は  $0.49 \pm 0.02 g-C cm^{-3}$  と求められた。

エアロゾル収率を求めるための実験は  $RH=50\%$ ,  $[シクロアルケン]_0=10\sim 100$ ppb,  $[O_3]_0 \gg [シ$

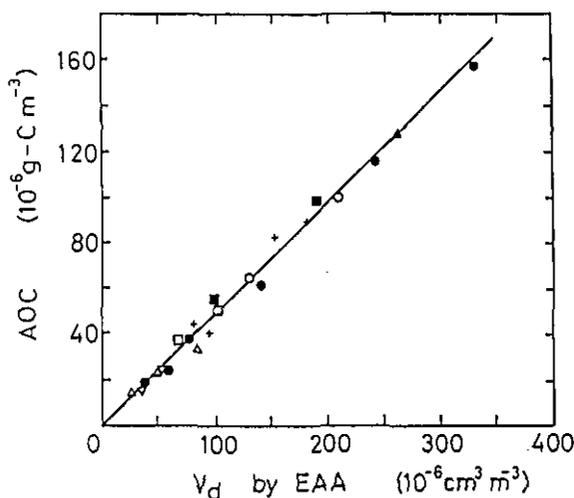


図 13 エアロゾル炭素濃度(AOC)と体積濃度  $V_d$  の関係  
 種々の異なる前駆体炭化水素を用いた測定結果. ■:ベンゼン, ○:トルエン,  
 △:o-キシレン, ●:m-キシレン, □:p-キシレン, ▽:1,3,5-トリメチル  
 ベンゼン, ▲:エチルベンゼン, +:シクロヘキセン.

クロアルケン] $_0$ という条件のもとで行われた。 $O_3$ と個々のシクロアルケンとの反応速度定数は既に決定されている(泉ら, 1985)ので, それに基づいて初期に加えたシクロアルケンの98%が40分で消失するように $[O_3]_0$ の値を設定した。50~60分の $V_d$ を測定し, その平均値から収率を計算した。このようにして求めた炭素基準のエアロゾル収率を[シクロアルケン] $_0$ に対してプロットしたものを図14, 15に示す。図中の $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ , 1-Me- $C_5$ , 1-Me- $C_6$ , 3-Me- $C_6$ , はそれぞれ, シクロペンテン, シクロヘキセン, シクロヘプテン, 1-メチルシクロペンテン, 1-メチルシクロヘキセン, 3-メチルシクロヘキセンを表す。この図からわかるように[シクロアルケン] $_0 < 100$ ppbではエアロゾル収率が[シクロアルケン] $_0$ に依存せず一定の値になっている。したがって, 各点の平均値を求め, それを $O_3$ 反応によるエアロゾル収率とした。それらの値は $C_5$ で $2.2 \pm 0.2\%$ ,  $C_6$ で $3.9 \pm 0.5\%$ ,  $C_7$ で $6.5 \pm 0.6\%$ , 1-Me- $C_5$ で $2.8 \pm 0.6\%$ , 1-Me- $C_6$ で $5.9 \pm 1.2\%$ , 3-Me- $C_6$ で $1.7 \pm 0.3\%$ となった。Hatakeyamaら(1987)が高濃度(70~470ppm)実験で得た $O_3$ -シクロアルケン反応の生成物分析の結果を表5に示した。オキシカルボン酸の収率は $C_5$ で $1 \pm 1\%$ ,  $C_6$ で $3 \pm 1\%$ ,  $C_7$ で $4 \pm 1\%$ と見積もられている。本研究で得たエアロゾル収率の値は彼ら得たオキシカルボン酸収率とよく一致する。それゆえppb濃度域で $O_3$ 反応から生成するエアロゾルは $\omega$ -オキシカルボン酸であると結論される。またこの結論は図11のエアロゾル収率の挙動に対してなされた説明が妥当であることも裏付けている。

太陽光照射を受けている大気中では, シクロアルケンの一部はOHと反応してエアロゾルを生ずることなく消失するから, 実環境条件下におけるシクロアルケンからの粒子状物質の生成率は,

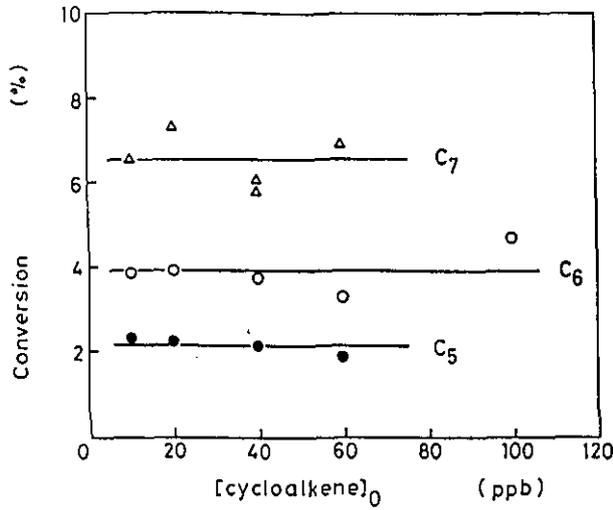


図 14 炭素数5～7のシクロアルケンとO<sub>3</sub>の反応によるエアロゾル収率のシクロアルケン初期濃度に対する依存性

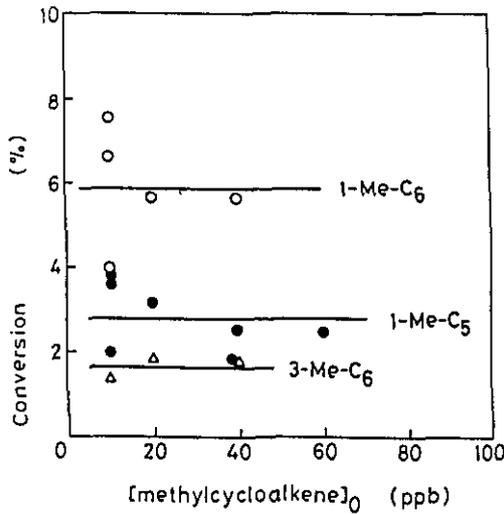


図 15 メチル置換シクロペンテン(C<sub>5</sub>)及びシクロヘキセン(C<sub>6</sub>)とO<sub>3</sub>の反応によるエアロゾル収率の炭化水素初期濃度に対する依存性

上で求めたO<sub>3</sub>反応による生成率より当然小さくなる。したがってGrosjeanとFriedlander(1979)が与えた5～39%という粗い見積もりよりもはるかに小さいと推定される。一方、実際のスモッグ中では種々のシクロアルケン濃度がいずれも10ppb以下(Grosjean & Friedlander, 1979)であるのに対して、 $\alpha$ ,  $\omega$ -ジカルボン酸濃度は0.4～9  $\mu\text{g m}^{-3}$ (Grosjean *et al.*, 1978; Schuetzle *et al.*,

表 5 オゾン-シクロアルケン反応の経路と分岐比 (Hatakeyama *et al.*, 1987)

反 応 経 路		分 岐 比		
(一 次 生 成 物)		C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>
$  \begin{array}{c}  \text{CH} \\  \parallel \\  (\text{CH}_2)_{n-2} + \text{O}_3 \\  \parallel \\  \text{CH}  \end{array}  $	$\rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-3}\text{CHO} + \text{CO}_2$ (C <sub>n-1</sub> monoaldehyde)	11±1	17±2	18±3
	$\rightarrow \text{CHO}(\text{CH}_2)_{n-3}\text{CH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}$ (C <sub>n-1</sub> dialdehyde)	31±7 <sup>a)</sup>	25±8 <sup>a)</sup>	12±10 <sup>a)</sup>
	$\rightarrow \text{CHO}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{COOH}$ (C <sub>n</sub> oxo carboxylic acid)	1±1	3±1	4±1
	$\rightarrow \text{CH}_2(\text{CH}_2)_{n-3}\text{CO} + \text{HCOOH}$	11±3	12±1	4±2
	↓ O <sub>2</sub>			
	CO + HCHO + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (C <sub>5</sub> )			
	CO + products (C <sub>6</sub> , C <sub>7</sub> )			
	$\rightarrow \text{CHO}(\text{CH}_2)_{n-3}\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$ (C <sub>n-1</sub> oxo alcohol)	24±19 <sup>b)</sup>	6±3 <sup>b)</sup>	5±3 <sup>b)</sup>
+ OH (?)	$\rightarrow \text{CHO}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CHO}$ (C <sub>n</sub> diadehyde)	3±1 <sup>c)</sup>	7±19 <sup>d)</sup>	34±22 <sup>d)</sup>
	sum	81	70	77

a) CO<sub>2</sub> 収率基準

b) CO 収率基準

c) エアロゾル収率基準

d) CO<sub>2</sub> 基準で推定したジアルヒド全収率とC<sub>n-1</sub> ジアルデヒド収率との差から計算

1975; Cronn *et al.*, 1977; Appel *et al.*, 1979b) という測定例がある。シクロアルケンの排出速度を数 ppb/h とすると、4 時間程度のラッシュアワーの間に放出されたシクロアルケンから生成するエアロゾルは、本研究の結果に基づいて概略 2 ~ 6 μgm<sup>-3</sup> と計算され、上に記したジカルボン酸濃度がほぼ説明される。最近、ジカルボン酸が自動車の排ガス成分として一次排出される (Kawamura & Kaplan, 1987) ことや、植物起源の不飽和脂肪酸の酸化により生成する (Yokouchi & Ambe, 1986) ことも報告されているが、スモッグエアロゾルにおけるそれらの寄与は小さいものと推定される。

### 3 芳香族炭化水素からのエアロゾル生成

環境大気中の芳香族炭化水素は、表 6 からわかるように、全非メタン炭化水素濃度の 2 ~ 3 割を占めている (Sexton & Westberg, 1984; Nelson *et al.*, 1983)。表 7 には米国の都市部で観測された芳香族の中の主要なものの濃度と存在比率を示した (Singh *et al.*, 1985)。それらは炭素 6 ~ 9 の揮発性の高いものであり、最も多いのがトルエンでベンゼンとキシレン類がこれに次いでいる。この表に記載されたもの以外に、プロピルベンゼンを検出した報告もある (酒巻ら, 1984)。最近、芳香族炭化水素の光酸化過程の研究が数多く見られるようになったが、それらの関心は主として気体状生成物を与える反応に向けられている。これに関する研究状況は Atkinson (1985) 及び

表 6 都市域における非メタン炭化水素濃度  
(午前6時～9時)

City	Total (ppbC)	% NMHC (carbon-%)		
		Olefins	Aromatics	Paraffins
Houston, TX	1360	8.3	25.6	47.2
Philadelphia, PA	580	5.2	23.4	66.7
Baltimore, MD	560	7.5	27.6	58.8
Washington, D.C.	570	7.3	28.5	56.1
Newark, NJ	580	9.1	24.6	60.0
Boston, MA	370	9.6	22.4	60.4

(Sexton &amp; Westberg, 1984)

表 7 都市域大気中の芳香族炭化水素の分布

Aromatic	Concentration (ppb)	Distribution (%)
benzene	1 - 9	21
toluene	1 - 17	36
o-xylene	0.3 - 4	7
m/p-xylene	0.6 - 10	15
ethylbenzene	1 - 5	9
3/4-ethyltoluene	0.2 - 3	4
trimethylbenzene		
1,2,4-	0.4 - 4	6
1,3,5-	0.1 - 2	2

(Singh *et al.*, 1985)

Atkinson & Lloyd (1984) の総説にまとめられている。他方、芳香族炭化水素はエアロゾルをかなり生ずることが知られている (Nojima *et al.*, 1975, 1976; Kocmond *et al.*, 1977; Appel *et al.*, 1979a; 1975年以前の研究については Grosjean, 1977を参照) にもかかわらず、粒子状物質生成に関する研究は比較的少なく、対象となったものはベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*o*-クレゾールに限られている。しかもシクロアルケンの場合と同様生成物の化学分析を中心とした研究が進められていて、エアロゾルの収率に関して正確な測定が行われていない。それゆえ既存のデータには大きなばらつきがある：ベンゼンについて 5～15.6% (Nojima *et al.*, 1975; Besemer, 1982)、トルエンに対して 1～11% (Nojima *et al.*, 1976; Spicer & Jones, 1977; Besemer, 1982; Gery *et al.*, 1985; Leone *et al.*, 1985)、*o*-キシレンに対して 1.5～5.6% (Gery *et al.*, 1987)、*o*-クレゾールに対して 4～19% (Grosjean, 1984a, 1985; McMurry & Grosjean, 1985) という値がそれぞれ報告されている。したがって現在のところ、大気中の有機エアロゾルに対する芳香族炭化水素の寄与を正しく評価することは不可能である。

本研究では以上のような状況を考慮して、芳香族炭化水素からのエアロゾル収率を決定し、さ

らに得られたデータに基づいてスモッグ中での有機エアロゾル生成量を見積もることを試みた。

### 3.1 実験

実験に用いた装置、実験の方法は前章で述べたシクロアルケンの場合と基本的に同じである。

### 3.2 結果と考察

この研究で取り上げた芳香族炭化水素は、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、メトキシベンゼン、及びキシレン、エチルトルエン、トリメチルベンゼン、プロピルベンゼンの各異性体の合計15種である。トルエン、キシレン、エチルベンゼンを用いた実験の結果を初期条件とともに表8に示した。炭化水素濃度はすべて1 ppmに設定し、またrun 1から5までNO濃度を0.2ppmとした。run 3, 6, 7はいずれもm-キシレンについての実験で、run 6ではNO初期濃度の影響を見るためにそれを2.5倍に増やし、またrun 7ではNOの代わりにNO<sub>2</sub>を用いてその効果を調べた。RHはすべてのrunで50%である。トルエンを用いたrun 1の気相成分濃度の経時変化を図16に示す。NO濃度はシクロヘキセンの場合(図5)と同様照射開始直後から単調に減少したが、消滅するまでに約60分を要した。O<sub>3</sub>の生成もシクロヘキセンの場合より遅く、照射開始後35分で初めて認められた。その後濃度はかなり急速に上昇して120分でピーク値([O<sub>3</sub>]<sub>max</sub>) 0.34ppmを示した。O<sub>3</sub>生成速度が最大となったのは50~80分の間で、同時にトルエンの消失速度も最大となった。同じrunにおけるエアロゾル生成の様子をEAAでモニターした結果が図17である。粒子生成が始まる時間はシクロヘキセンの場合(図6)よりも遅いが全体的なパターンは同じである。まず粒子数濃度Nが急激な立ち上がりを見せ、O<sub>3</sub>の出現とほぼ同時に最大値 $6 \times 10^4 \text{cm}^{-3}$ に達した。CNCで測定した凝縮核数濃度[CN]の時間変化もこれに類似したものであった。一方、Vは50分から80分にかけて直線的に増加し(この間の最大増加速度 $84 \mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3} \text{h}^{-1}$ )、 $63 \mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}$ に至ってほぼ平坦となった。図16との比較から、O<sub>3</sub>とVの挙動の間には極めてよい平行関係が認められる。N基準の幾何平均径 $\bar{d}_p$ が定常値の0.1 $\mu\text{m}$ に達するまでの時間は約1時間であり、また、 $\sigma_g$ の値は光照射の期間中変化せず $1.4 \pm 0.1$ で、いずれもシクロヘキセンの場合とほぼ等しかった。他の芳香族炭化水素についても同様の結果が得られた。

表8にはO<sub>3</sub>及びCN濃度の最大値(それぞれ[O<sub>3</sub>]<sub>max</sub>, [CN]<sub>max</sub>)が記され、気相反応の進行速度の目安としてこれらの最大値への到達時間も示してある。run 1~5の結果より、[O<sub>3</sub>]<sub>max</sub>の値には炭化水素の種類によって大きな差はないといえるが、[O<sub>3</sub>]<sub>max</sub>への到達時間は45分(m-及びp-キシレン)から150分(エチルベンゼン)の間で変化している。[CN]<sub>max</sub>への到達時間にもやはり炭化水素によって違いが見られるが、その大小関係の傾向は[O<sub>3</sub>]<sub>max</sub>に対するものと一致していない。粒子数濃度[CN]の増加速度は核形成速度にほぼ比例すると考えられるが、その最大値が $(d[\text{CN}]/dt)_{\text{max}}$ として同じ表に示されている。[CN]<sub>max</sub>及び $(d[\text{CN}]/dt)_{\text{max}}$ を基準とした場合、エチルベンゼンとm-キシレンのエアロゾル生成能が高いということが出来る。run 3, 6,

表 8 芳香族炭化水素を用いた光照射実験の初期条件と結果<sup>a)</sup>

run No.	HC	[HC] <sub>0</sub> (ppm)	[NO] <sub>0</sub> (ppm)	[O <sub>3</sub> ] <sub>max</sub>		[CN] <sub>max</sub>		$\left(\frac{d[CN]}{dt}\right)_{max}$ (10 <sup>4</sup> cm <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> )	(dV/dt) <sub>max</sub>		V <sub>f</sub> <sup>b)</sup> (μm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> )	$\bar{d}_p$ <sup>c)</sup> (μm)	(V <sub>d</sub> /V) <sup>d)</sup>
				time (min)	conc. (ppm)	time (min)	conc. (10 <sup>4</sup> cm <sup>-3</sup> )		time (min)	rate (μm <sup>3</sup> cm <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> )			
1	toluene	0.99	0.20	110	0.335	42	5.19	0.94	65	84	63	0.11	0.86±0.04
2	o-xylene	1.11	0.20	60	0.368	30	6.22	0.80	40	166	76	0.10	0.87±0.04
3	m-xylene	1.01	0.21	45	0.319	30	12.2	2.43	40	167	81	0.095	0.83±0.04
4	p-xylene	1.07	0.21	45	0.378	67	3.56	0.18	100	26	25	0.090	0.91±0.05
5	ethylbenzene	1.07	0.21	150	0.335	29	11.3	1.22	85	48	66	0.11	0.93±0.05
6	m-xylene	1.02	0.50	80	0.590	43	6.20	0.84	60	194	115	0.13	0.87±0.04
7 <sup>e)</sup>	m-xylene	1.14	0.57	85	0.71	55	3.57	0.26	70	>144	>92	>0.14	—

- a) 湿度50%、NO<sub>2</sub>光分解速度数で表した光強度0.27min<sup>-1</sup>  
 b) 光照射終了時における全体積濃度  
 c) 光照射終了時における個数基準幾何平均径  
 d) 乾燥シースエア及び湿度50%のシースエアで測定した体積濃度の比  
 e) このrunでは初期NO<sub>x</sub>としてNO<sub>2</sub>を使用。dV/dtが極大となる前にEAA測定を中断。

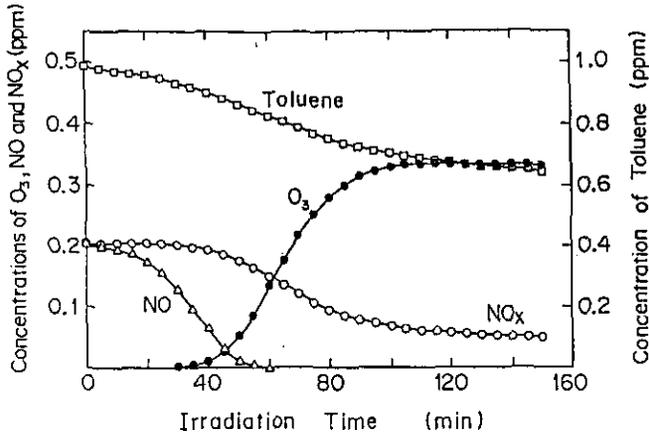


図 16 トルエン-NO 系を光照射したときの気相成分濃度変化  
初期濃度は、トルエン：1 ppm, NO：0.2ppm. 表 8 の run 1 に対応.

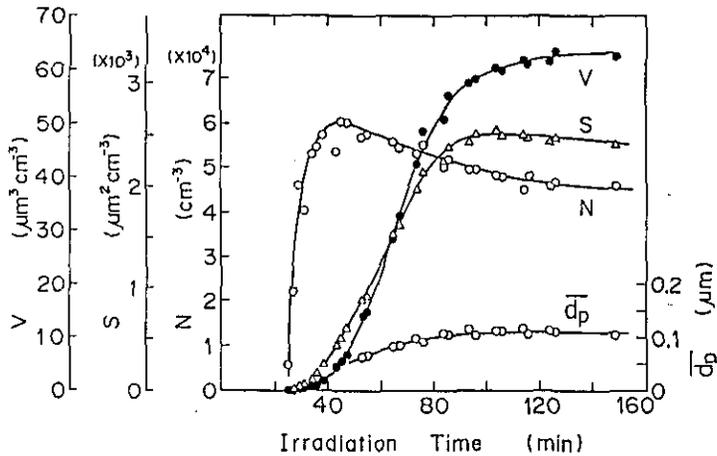


図 17 トルエン-NO 系を光照射したときのエアロゾル濃度及び  $\bar{d}_p$  の変化  
図16と同じ実験の結果. run 1.

7 の比較から、NO 初期濃度を増加させると、 $[CN]_{max}$  及び  $(d[CN]/dt)_{max}$  は減少すること、また、NO を  $NO_2$  に代えるとその傾向はさらに助長されることがわかった。エアロゾルの体積濃度の最大増加速度  $((dV/dt)_{max})$  及び  $V$  の最終値 ( $V_f$ ) も表 8 に載せてある。前者は *o*-キシレン～*m*-キシレン > トルエン > エチルベンゼン > *p*-キシレン の順に減少したのに対し、後者は *p*-キシレンを除いて  $63$  から  $81 \mu m^3 cm^{-3}$  の範囲にあり、どの炭化水素でも同程度であった。*p*-キシレンの  $V_f$  は他のものの約  $1/3$  であった。 $(dV/dt)_{max}$  及び  $V_f$  は NO 初期濃度の増加に伴って増加した (run 6) が、NO を  $NO_2$  に置き換えたときには (run 7) 粒径分布の上端が EAA の測定範囲を越えた (>

1  $\mu\text{m}$ ) ので、 $dV/dt$  が最大値をとる前に EAA 測定を中止した。このため  $(dV/dt)_{\max}$ 、 $V_f$  及び  $\bar{d}_p$  に対しては下限値のみを記した。照射終了時の  $\bar{d}_p$  は炭化水素の種類によらずほぼ同じで 0.09 ~ 0.11  $\mu\text{m}$  であり、また NO 初期濃度を高くしてもほとんど変化しない。

前節で述べたように、RH < 1% のシースエアを用いて測定される  $V_d$  は水を含まない正味の有機エアロゾルの体積濃度である。したがって  $V_d/V$  比はエアロゾル粒子の体積中に占める有機物の割合を表すことになる。この値が表 8 の最後の列に示されている。トルエンからのエアロゾルに対する  $V_d/V$  の比は  $0.86 \pm 0.04$  で、RH = 50% のときエアロゾル粒子体積の 86% を凝縮性有機物、残りを水が占めているわけである。表からわかるように芳香族炭化水素の  $V_d/V$  比はその種類によらず 0.83 ~ 0.91 の範囲にあり、全体的にシクロヘキセンの場合 (0.55 ~ 0.7) よりも大きい。このことは芳香族から生成したエアロゾル粒子の吸湿性がいずれも同程度で、シクロヘキセンからの粒子に比べれば吸湿性が高いことを意味している。この比を  $(dV/dt)_{\max}$  に掛けて有機エアロゾルの正味の生成速度の最大値 ( $(dV_d/dt)_{\max}$ ) を計算したものを表 9 に示す。芳香族炭化水素の大気中での消失過程としては OH ラジカルとの反応のみを考えればよいことが知られているので、同表には参考のため、OH との反応速度定数 ( $k_{\text{OH}}$ ) の値 (Atkinson, 1985) も記載したが、 $(dV/dt)_{\max}$  と  $k_{\text{OH}}$  の間に対応関係は見られない。

次に、消失した炭化水素の単位濃度当たりになんだけのエアロゾルが生成したかを見積もるために、 $V$  をトルエンの濃度減少に対してプロットしたものが図 18 である。横軸に切片が認められるが部分的には良好な直線関係が成立している。同様の結果は他の炭化水素についても得られた。切片の存在から、エアロゾルが検出される前に相当量のトルエンが消費されることがわかる。初期  $\text{NO}_x$  として  $\text{NO}_2$  を使用した場合にも切片は同程度であったので、切片の値は NO を  $\text{NO}_2$  に酸化するのに必要なトルエン濃度を表すのではないと結論され、エアロゾルはトルエンから直接生成するのではなく、その気相反応生成物の二次的な反応によって生ずることが示唆される。このことは  $k_{\text{OH}}$  と  $(dV_d/dt)_{\max}$  との間に相関がなかったことによっても支持される。これに関連して最近 Grosjean (1985) は、トルエンの光酸化生成物である *o*-クレゾールからモノニトロクレゾールを経由してジニトロクレゾールが生成し、これがエアロゾルとして凝縮すると報告している。上述の実験結果は彼の報告を裏付けるものと考えられる。

図 18 の直線部分の傾きは  $V$  を基準としたエアロゾル収率の最大値 ( $(\Delta V/\Delta [\text{HC}])_{\max}$ ) とみなすことができる。トルエンに対するその値は  $396 \pm 22 \mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}\text{ppm}^{-1}$  と求められた。さらに、この値に  $V_d/V$  を掛けると有機エアロゾルの正味の収率 ( $\Delta V_d/\Delta [\text{HC}])_{\max}$  は  $340 \pm 26 \mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}\text{ppm}^{-1}$  と求められた。他の炭化水素についての結果は表 9 に示してある。run 3 と 6 の比較から収率は  $\text{NO}_x$  濃度に依存しないことがわかる。また、*p*-キシレンを除けばどの芳香族炭化水素についても収率に大差はない。

$V_d$  基準の収率から  $V_d$  対 [AOC] の関係 (図 13) を用いて導いた炭素基準の最大収率、及び  $V_f$  と炭化水素の全消失量とから同様の手順で計算した総合的 (overall) 収率も表 9 に示してある。前者

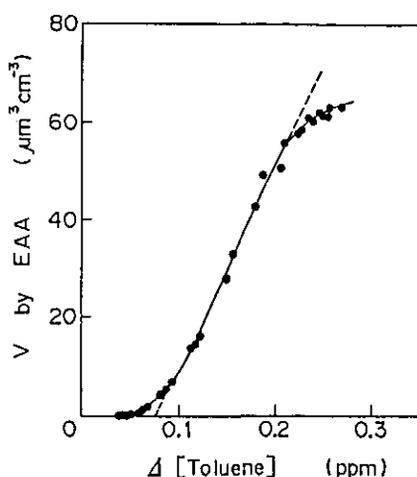


図 18 トルエン減少量と生成エアロゾル体積濃度の関係  
run 1

の値はいずれも 5%以下で、p-キシレンの収率だけが他のものの半分以下であった。総体的収率はもちろん最大収率よりかなり小さい。図18に示されたVの変化がS字状をしていることから、総体的収率の値が照射時間の関数となることは明らかである。序章で述べたように、エアロゾル収率としてばらついた値が報告されているのは実験によって照射時間が異なるためであろうと思われる。

表10に残りの10種の芳香族炭化水素に関する実験結果を示す。まず指摘できるのは個数基準のエアロゾル生成能の目安である $[CN]_{max}$ が表8のトルエン、キシレンに比して全般的に小さいことである。次に、体積基準で見たエアロゾルの最大生成速度は1, 2, 3-トリメチルベンゼン、m-エチルトルエンが大きく、n-プロピルベンゼン、スチレンではそれらの20分の1程度である。エチルトルエンの異性体の中ではp置換体、また3個のトリメチルベンゼンの中でもp位に置換基を持つ1, 2, 4異性体からのエアロゾル生成速度が際立って小さいのが特徴的である。表8のキシレンに関するデータも併せて考えると、p位に置換基をもつトルエン誘導体に対してエアロゾル生成速度が小さいという一般則がありそうに思われる。炭素基準の最大エアロゾル収率に関しても似たような傾向が見られる。収率が最も大きいのはメトキシベンゼンで6.8%、これに次ぐのがm-エチルトルエン、1, 3, 5-及び1, 2, 3-トリメチルベンゼンである。表9のデータも考慮すると、m位に置換基があるトルエン誘導体に対してエアロゾル収率が大きくなることが示唆される。

先に述べたように、芳香族炭化水素の消失過程としてはOHラジカルとの反応のみが重要である。したがって、大気中における個々の芳香族炭化水素及びOHラジカルの濃度がわかれば、表9, 10で求められたエアロゾル収率の値を用いて実際の環境条件下でのエアロゾル負荷量の上限

表 9 有機エアロゾル正味の生成速度と変換率

run No.	$(dV_d/dt)_{\max}^a)$ ( $\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}\text{h}^{-1}$ )	$(\Delta V/\Delta [\text{HC}])_{\max}$ ( $\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}\text{ppm}^{-1}$ )	$(\Delta V_d/\Delta [\text{HC}])_{\max}^b)$ ( $\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}\text{ppm}^{-1}$ )	conversion to AOC		$k_{\text{OH}}^c)$ ( $\times 10^{-12}\text{cm}^3$ $\text{molec}^{-1}\text{s}^{-1}$ )
				max. (%)	overall (%)	
1	72	396±22	340±26	4.9±0.4	3.1	6.2
2	144	389±25	338±27	4.3±0.4	2.8	14.7
3	139	421±40	349±37	4.4±0.5	2.6	24.5
4	24	174±10	158±12	2.0±0.2	0.9	15.2
5	45	389±30	362±33	4.6±0.5	3.0	7.5
6	169	377±21	328±25	4.2±0.4	2.7	—

a)  $(dV/dt)_{\max}$  に  $V_d/V$  をかけて算出.

b)  $(\Delta V/\Delta [\text{HC}])_{\max}$  に  $V_d/V$  をかけて算出.

c) 芳香族炭化水素と OH ラジカルの反応速度定数 (Atkinson, 1985).

表 10 芳香族炭化水素を用いた光照射実験の結果

HC	$[\text{CN}]_{\max}$ ( $10^4\text{cm}^{-3}$ )	$(\frac{dV}{dt})_{\max}$ ( $\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}\text{h}^{-1}$ )	$(\frac{\Delta V}{\Delta [\text{HC}])_{\max}$ ( $\mu\text{m}^3\text{cm}^{-3}\text{ppm}^{-1}$ )	$\frac{V_d}{V}$ (—)	$(\frac{dV_d}{dt})_{\max}$ ( $\mu\text{g}\text{-Cm}^{-3}\text{h}^{-1}$ )	$(\frac{\Delta V_d}{\Delta [\text{HC}])_{\max}$ ( $\mu\text{g}\text{-Cm}^{-3}\text{ppm}^{-1}$ )	conversion	
							max. (%)	overall (%)
methoxybenzene	0.49	65	524 ± 35	0.90	29	231 ± 21	6.8 ± 0.6	2.6
1,2,3-trimethylbenzene	2.96	140	445 ± 21	0.91	62	198 ± 16	4.6 ± 0.4	2.0
1,2,4- "	1.27	39	216 ± 7	0.93	18	98 ± 7	2.3 ± 0.2	1.1
1,3,5- "	3.27	122	534 ± 40	0.87	52	228 ± 22	5.2 ± 0.5	1.6
o-ethyltoluene	1.50	108	440 ± 20	0.93	49	201 ± 16	4.6 ± 0.4	3.1
m- "	2.50	163	596 ± 38	0.88	70	257 ± 23	5.9 ± 0.5	3.5
p- "	1.02	34	233 ± 13	0.95	16	108 ± 9	2.5 ± 0.2	1.4
n-propylbenzene	0.277	6.6	118 ± 9	0.93	3.0	54 ± 5	1.2 ± 0.1	0.9
isopropylbenzene	1.78	22	292 ± 11	0.94	10	134 ± 10	3.1 ± 0.2	2.2
styrene	1.31	8.9	40.5 ± 1.6	0.95	4.1	18.9 ± 1.4	0.49 ± 0.04	0.3

炭化水素からの有機エアロゾル生成の研究

値を見積もることができる。ここでは汚染された都市大気を想定して、炭化水素濃度としては表 7 (Singh, 1985)の最大値を用いることにする。また都市域での[OH]の日中における平均値は $(0.2 \sim 2) \times 10^{-7}$  ppm とされている (Hewitt & Harrison, 1985) ことから  $[OH] \sim 1 \times 10^{-7}$  ppm と仮定した。これらのデータ及び  $k_{OH}$  の値 (Atkinson, 1985) をもとに個々の芳香族の消失量 ( $\Delta [HC]$ ) を計算し、初期濃度に対する割合  $\Delta [HC]/[HC]_0$  を表11に示した。表中の  $f_{max}$  は表 9 及び10で求めた炭素基準エアロゾル収率の最大値である。ベンゼンに対する  $f_{max}$  には Besemer (1982) が報告した値 5% を採用した。 $\Delta [HC]$  に  $f_{max}$  を掛けて個々の炭化水素からの 1 日当たりのエアロゾル生成量を求めた結果が最後の列に示してある。これを合計するとエアロゾル炭素生成量の上限值は 1 日当たり  $4.87 \mu\text{g-Cm}^{-3}$  となる。その内訳を見るとトルエンからの寄与が最大で 27% を占める。m-キシレン、m-エチルトルエン、1, 3, 5-トリメチルベンゼンの大気濃度は低いが、OH に対する反応性が高いのでエアロゾル生成への寄与がかなり大きくなることにも注目する必要がある。スモッグ発生時の芳香族炭化水素の濃度は、表 7 に記された平均値を数倍上まわるといわれている (Singh *et al.*, 1985) ので、1 日当たりエアロゾル生成量は上で求められた上限値  $\sim 5 \mu\text{g-Cm}^{-3} \text{d}^{-1}$  を越えることが予想される。一方、夏の都市大気中の AOC 濃度は  $4 \sim 28 \mu\text{g-Cm}^{-3}$  の程度である (Grosjean, 1984b; Shah *et al.*, 1986) から、スモッグ中の有機エアロゾルに対する芳香族炭化水素由来のエアロゾルの寄与はかなり大きいと推定される。ただしここで行われた見積もりの基礎となるエアロゾル収率は ppm レベルの実験から求められたものであり、実環境に対応する ppb の濃度域ではシクロアルケンの場合と同様収率ももっと低くなる可能性もあるので、低濃度実験によりこの点を確認する必要がある。

表 11 汚染大気中における芳香族起源有機エアロゾル生成量の見積もり<sup>a)</sup>

HC	[HC] <sub>0</sub> <sup>b)</sup> (ppm)	k <sub>OH</sub> (10 <sup>4</sup> ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\Delta [HC]/[HC]_0$ (d <sup>-1</sup> )	f <sub>max</sub> <sup>d)</sup> (%)	$\Delta [HC] \times f_{max}$ ( $\mu\text{g-Cm}^{-3}\text{d}^{-1}$ )
toluene	0.017	0.88	0.47	4.9	1.32
o-xylene	0.004	2.1	0.78	4.3	0.52
m-xylene	0.005	3.5	0.92	4.3	0.77
p-xylene	0.005	2.2	0.79	2.0	0.31
ethylbenzene	0.005	1.1	0.55	4.6	0.50
m-ethyltoluene	0.0015	2.5	0.83	5.9	0.31
p-ethyltoluene	0.0015	1.7	0.70	2.5	0.12
1,2,4-trimethyl- benzene	0.004	5.0	0.97	2.3	0.39
1,3,5-trimethyl- benzene	0.002	7.1	0.99	5.2	0.45
benzene	0.009	0.19	0.13	5 <sup>e)</sup>	0.18
$\Sigma \Delta [HC] \times f_{max} = 4.87 \mu\text{g-Cm}^{-3}\text{d}^{-1}$					

- a) OH ラジカルの日中平均濃度は  $1 \times 10^{-7}$  ppm と仮定 (Hewitt & Harrison, 1985)
- b) 1979~1984年の間にアメリカ合衆国の12の都市で実測された平均濃度の最大値 (Singh *et al.*, 1985).
- c) Atkinson (1984).
- d) エアロゾル収率の最大値.
- e) 推定値.

#### 4 まとめ

二次生成有機エアロゾルの前駆体物質として重要なシクロアルケンと芳香族炭化水素を取り上げて、これらと  $\text{NO}_x$  との混合気体からの光化学エアロゾル生成を調べた。実験には  $4 \text{ m}^3$  のエアロゾルチャンバーを使用し、既存データが少ないエアロゾル収率を求めることを主眼として測定を行った。代表的シクロアルケンであるシクロヘキセンについての実験の結果、大気中でこの炭化水素と反応する二つの主要化学種 OH ラジカル及びオゾンのうち前者との反応生成物はほとんど粒子化せず、エアロゾル生成に寄与するのは後者であることが明らかとなった。シクロヘキセンからのエアロゾル収率はその初期濃度に非線形的に依存し、実際の環境濃度に対応するような低い濃度域での収率は、従来推定されていた値よりもかなり小さいことが判明した。このことは、高濃度実験の結果を外挿して環境条件でのエアロゾル収率を推定するのは危険であること、またシクロアルケン起源のエアロゾル寄与率は評価し直す必要があることを意味している。シクロヘキセンの他、シクロペンテン、シクロヘプテン、及びいくつかのメチルシクロアルケンについて低濃度領域でのエアロゾル収率を求めた。さらに、湿度の効果を調べたところ、水分はエアロゾルの体積を増す働きはするけれど、エアロゾル生成にかかわる気相反応には影響を与えないことがわかった。

芳香族炭化水素としてはトルエン、キシレン類、トリメチルベンゼン類、エチルトルエン類など15種の物質について実験を行った。初期濃度約  $1 \text{ ppm}$  のときの炭素基準エアロゾル収率は概して5%前後であり、メチル基の置換基効果が認められた。トルエンからのエアロゾル生成においては、粒子が検出される以前に相当量のトルエンが消費されることがわかり、エアロゾルはトルエンから直接生成するのではなく、その気相反応生成物の二次的な反応により生ずるものと推定された。芳香族炭化水素の大気中における消失過程としてはOHとの反応のみが重要なので、本研究で求めた芳香族炭化水素及びOHの環境濃度とエアロゾル収率とから、都市域における芳香族起源エアロゾルの生成量に関する見積もりを行った。

#### 引用文献

- Appel, B. R., S. M. Wall and R. L. Knights (1979a): Characterization of carbonaceous materials in atmospheric aerosols by high-resolution mass spectrometric thermal analysis. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 353-365.
- Appel, B. R., E. M. Hoffer, E. L. Kothny, S. M. Wall, M. Haik and R. L. Knights (1979b): Analysis of carbonaceous material in southern California atmospheric aerosols. 2. *Environ. Sci. Technol.*, **13** (1), 98-104.
- Atkinson, R. (1985): Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem. Rev.*, **85** (1), 69-201.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, A. M. Winer and J. N. Pitts Jr. (1982): Rate constants for the reaction of OH radicals with a series of alkenes at  $299 \pm 2 \text{ K}$ . *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 507-516.

- Atkinson, R., S. M. Aschmann and W. P. L. Carter (1983): Effects of ring strain on gas-phase rate constants. 2. OH radical reactions with cycloalkenes. *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**, 1161-1177.
- Atkinson, R. and A. C. Lloyd (1984): Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**(2), 315-444.
- Besemer, A. C. (1982): Formation of chemical compounds from irradiated mixtures of aromatic hydrocarbons and nitrogen oxides. *Atmos. Environ.*, **16**(6), 1599-1602.
- Cronn, D. R., R. J. Charlson, R. L. Knights, A. L. Crittenden and B. R. Appel (1977): A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air by high-resolution mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, **11**, 929-937.
- Friedlander, S. K. (1977): "Smoke, Dust and Haze - Fundamentals of Aerosol Behavior", John Wiley, New York.
- Gery, M. W., D. L. Fox, H. E. Jeffries, L. Stockburger and W. S. Weathers (1985): A continuous stirred tank reactor investigation of the gas-phase reaction of hydroxyl radicals with toluene. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 931-955.
- Gery, M. W., D. L. Fox, R. M. Kamens and L. Stockburger (1987): Investigation of hydroxyl radical reactions with o-xylene and m-xylene in a continuous stirred tank reactor. *Environ. Sci. Technol.*, **21**(4), 339-348.
- Gray, H. A., G. R. Cass, J. J. Huntzicker, E. K. Heyerdahl and J. A. Rau (1984): Elemental and organic carbon particle concentrations: a long-term perspective. *Sci. Total Environ.*, **36**, 17-25.
- Grosjean, D. (1977): "Aerosols" in "Ozone and Other Photochemical Oxidants", chapter 3, 45-125, National Academy of Sciences-National Research Council, Washington D. C.
- Grosjean, D. (1984a): Atmospheric reactions of ortho cresol: gas phase and aerosol products. *Atmos. Environ.* **18**(8), 1641-1652.
- Grosjean, D. (1984b): Particulate carbon in Los Angeles air. *Sci. Total Environ.*, **32**, 133-145.
- Grosjean, D. (1985): Reactions of o-cresol and nitrocresol with NO<sub>2</sub> in sunlight and with ozone-nitrogen dioxide mixtures in the dark. *Environ. Sci. Technol.*, **19**(10), 986-974.
- Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1975): Gas-particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **25**(10), 1038-1044.
- Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1979): Formation of organic aerosols from cyclic olefins and diolefins. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 435-473.
- Grosjean, D., K. V. Cauwenberghe, J. P. Schmid, P. E. Kelly and J. N. Pitts Jr. (1978): Identification of C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> aliphatic acids in airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, **12**(3), 313-317.
- Hatakeyama, S., T. Tanonaka, J. Weng, H. Bandow, H. Takagi and H. Akimoto (1985): Ozone-cyclohexene reaction in air: quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, **19**(10), 935-942.
- Hatakeyama, S., M. Ohno, J. Weng, H. Takagi and H. Akimoto (1987): Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air. *Environ. Sci. Technol.*, **21**(1), 52-57.
- Heisler, S. L. and S. K. Friedlander (1977): Gas-to-particle conversion in photochemical smog: aerosol growth laws and mechanisms for organics. *Atmos. Environ.*, **11**, 157-168.
- Hewitt, C. N. and R. M. Harrison (1985) Tropospheric concentrations of the hydroxyl radical - A review. *Atmos. Environ.*, **19**(4), 545-554.

- 泉 克幸・福山 力・水落元之・村野健太郎・尾崎 裕(1985): 炭化水素からの有機エアロゾル生成 (4) シクロアルケン- $\text{NO}_x$ -加湿空気系からのエアロゾル生成. 第26回大気汚染学会講演要旨集 (東京), p. 460.
- Izumi, K., M. Mizuochi, K. Murano, Y. Ozaki and T. Fukuyama (1986): Sulfuric acid aerosol formation by the reaction of OH radicals with  $\text{SO}_2$ . *Int. J. Environ. Studies*, **27**, 183-199.
- Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1987): Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, **21**(1), 105-110.
- Kocmond, W. C., J. Y. Yang, D. B. Kittelson, K. T. Whitby and K. L. Demerjian (1977): Aerosol formation in simple photochemical systems. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **8**(part 2), 101-135.
- Leone, J. A., R. C. Flagan, D. Grosjean and J. H. Seinfeld (1985): An outdoor smog chamber and modeling study of toluene- $\text{NO}_x$  photooxidation. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 177-216.
- McMurry, P. H. and D. Grosjean (1985): Gas and aerosol loss in Teflon film chambers. *Environ. Sci. Technol.*, **19**(12), 1176-1182.
- Nelson, P. F., S. M. Quigley and M. Y. Smith (1983): Sources of atmospheric hydrocarbons in Sydney: A quantitative determination using a source reconciliation technique. *Atmos. Environ.*, **17**(3), 439-449.
- Nojima, K., K. Fukaya, S. Fukui and S. Kanno (1975): Studies on photochemistry of aromatic hydrocarbons II. *Chemosphere* **4**, 77-82.
- Nojima, K., K. Fukaya, S. Fukui, S. Kanno, S. Nishiyama and Y. Wada (1976): Studies on Photochemistry of aromatic hydrocarbons III. *Chemosphere* **5**, 25-30.
- 酒巻史郎・高木博夫・秋元 肇(1984): 真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気光照射実験におけるオゾン生成の研究, 国立公害研究所研究報告, 第59号, 31-48.
- 坂本和彦・中尾伸介・大塚壮一・岩本一星・八巻直臣(1984): シクロヘキセン- $\text{NO}_x$ -空気系の光照射反応(V), シクロヘキセンから有機エアロゾルへの変換率, 第25回大気汚染学会講演要旨集(宇部), p. 410.
- Schuetzle, D., D. Cronn, A. L. Crittenden and R. J. Charlson (1975): Molecular composition of secondary aerosol and its possible origin. *Environ. Sci. Technol.*, **9**(9), 838-845.
- Sexton, K. and H. Westberg (1984): Nonmethane hydrocarbon composition of urban and rural atmospheres. *Atmos. Environ.*, **18**(6), 1125-1132.
- Shah, J. J., R. L. Johnson, E. K. Heyerdahl and J. J. Huntzicker (1986): Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the United States. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **36**(3), 254-257.
- Singh, H. B., L. J. Salas, B. K. Cantrell and R. M. Redmond (1985): Distribution of aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Atmos. Environ.*, **19**(11), 1911-1919.
- Spicer, C. W. and P. W. Jones (1977): The fate of aromatic hydrocarbons in photochemical smog systems: toluene. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **27**(11), 1122-1125.
- Yokouchi, Y. and Y. Ambe (1986): Characterization of polar organics in airborne particulate matter. *Atmos. Environ.*, **20**(9), 1727-1734.

II-2 大気エアロゾル中の炭素成分の挙動  
(1983年7月28日~30日の高崎市における観測例)  
Variation of Carbon Contents in the Atmospheric Aerosols  
(A Case Study at Takasaki City during July 28~30, 1983)

水落元之<sup>1</sup>・福山 力<sup>2</sup>  
Motoyuki MIZUOCHI<sup>1</sup> and Tsutomu FUKUYAMA<sup>2</sup>

要 旨

大気エアロゾル中の炭素成分濃度の日変化を調べ、一次排出、二次生成の寄与率を求めることを目的として、1983年7月28日から30日の間高崎市においてエアロゾルを3時間ごとに連続捕集し、溶媒抽出と熱炭素分析を組み合わせて非極性有機炭素(NPO)、極性有機炭素(PO)及び元素状炭素(EC)をそれぞれ定量した。NPO及びEC濃度とアセチレン濃度との間には高い相関が認められ、これらが一次排出炭素であるとする Appel らの定義を支持する結果が得られた。一方 PO 濃度は日中高く夜間に低くなる明確な日変化パターンを持ち、また全硝酸塩濃度と高い相関を示した。さらに、気相炭化水素からの粒子生成率の指標として、炭素数5以上の非メタン炭化水素濃度と PO 濃度との和に占める後者の割合を調べたところ、東京方面からの光化学スモッグの移流を受けた7月29日午後が高い値となった。これらの結果より PO の大部分が光化学反応による二次生成炭素であると推定された。[PO]/[EC]比の夜間の値が一次排出比を表すと仮定して、PO 及び全炭素中に占める二次生成炭素成分の割合を求めると、29日午後に対する値としてそれぞれ71、27%が得られた。

Abstract

In order to estimate the contributions of the primary emission and the secondary formation to the carbonaceous components in the atmospheric aerosols, the daily variations of the particulate carbon contents were examined at Takasaki City in a period from July 28 to 30, 1983. The aerosols were sampled continuously for every three hours and then put into solvent extraction and thermal carbon analysis to determine the concentrations of

- 
1. 国立公害研究所 技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2  
Engineering Division, the National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
  2. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

non-polar organic carbon (NPO), polar organic carbon (PO) and elementary carbon (EC) separately. The concentrations of NPO and EC were found to have strong correlations with acetylene concentration, and they were thus shown to be the primary carbons in accordance with Appel's definition. On the other hand, PO concentration exhibited a definite daily variation pattern that it was high in the daytime and low at night, and it was also strongly correlated with the total nitrate concentration. The percentage of [PO] in a sum [PO] + [NMHC ( $C \geq 5$ )] were examined, where [NMHC ( $C \geq 5$ )] represents the concentration of non-methane hydrocarbons having 5 or more carbon atoms. The percentage attained high values in the afternoon on July 29, when the photochemical smog was transported from Tokyo area. These results implied that most of PO was due to secondary formation by photochemical reactions. With an assumption that [PO] / [EC] ratio at night represented that ratio in the primary emission, percentage contributions of the secondary carbon to PO and to the total carbon were estimated to be 71 and 27%, respectively, in the afternoon on July 29.

## 1 はじめに

大気エアロゾル中の炭素成分は粒子状物質全質量の20~50%を占めるといわれている (Stevens *et al.*, 1980; Countess *et al.*, 1980; Stelson & Seinfeld, 1981)。炭素成分はさらに種々の有機化合物を構成する有機性炭素と黒色の元素状炭素とに大別される。この中で後者は太陽光を非常によく吸収するため (Toon & Pollack, 1980) 都市域での視程減少の原因となり (Wolff *et al.*, 1981; Pratsinis *et al.*, 1984), また大気のエネギー収支に関連して気候にも影響を及ぼす可能性が示唆されている (Budiansky, 1980; Trijonis, 1984)。

粒子状炭素成分の発生源としては燃焼に伴う一次排出とガス状炭化水素からの光化学反応等による二次生成が考えられる。しかし炭素成分の中で一次排出炭素 (primary carbon: PC) と二次生成炭素 (secondary carbon: SC) とが占める割合についてはまだ詳しい知見が得られていない。上に述べたように炭素がエアロゾル中の主要成分であることを考えると、PC と SC の割合を決めることは浮遊粒子状物質による汚染を抑止するための戦略上重要な意味をもっている。

本研究では大気エアロゾル中の一次及び二次炭素成分それぞれの挙動を調べることを目的として、夏期に東京湾岸地域から移流してくる光化学スモッグのレセプターサイトとなる高崎市 (Kurita *et al.*, 1985; 栗田・植田, 1985) で、1983年7月28日から30日の間連続的にエアロゾルの捕集を行った。これまでの室内実験及び野外調査から、SC はカルボキシル基またはカルボニル基をもつ極性の高い物質であり、PC は n-アルカン等の低極性物質あるいは元素状炭素であると考えられている (Sakamoto *et al.*, 1980a, b; Schuetzle *et al.*, 1975; Cronn *et al.*, 1977; Grosjean *et al.*, 1978)。そこで、捕集したエアロゾル中の炭素成分を Appel ら (1976, 1979) の溶媒抽出法に従って非極性有機物 (nonpolar organics: NPO), 極性有機物 (polar organics: PO) 及び元素状炭素 (elemental carbon: EC) に大別し、それぞれの濃度変動を検討した。Appel らは NPO, PO をそれぞれ PC, SC と定義しているが、大気的光化学反応性が低い冬期にも夏期と同程度の PO が存在

したという観測例に基づいてこの定義に対する疑問も提出されている (Gundel & Novakov, 1984)。今回の観測では粒子状物質に加えてガス状炭化水素、さらに大部分が光化学反応で二次生成する硝酸塩エアロゾルとガス状硝酸 (Grosjean, 1984a) の濃度をも同時に測定し、上記の問題に関する検討も含めて炭素成分の一次排出、二次生成について考察した。

## 2 実験

### 2.1 調査地点

高崎市は南関東地方の大気汚染物質の一次排出源である東京湾岸地域より北西約110kmに位置し、海拔高度は約90mである。夏期、海風の発達に伴って太平洋側からの大規模風に覆われることが多いが、そのような場合には東京湾岸からの一次汚染物が内陸へ移流する途中で光化学反応により二次的なスモッグに変換され、この風の風下に当たる高崎市周辺にしばしば侵入する (Kurita *et al.*, 1985; 栗田・植田, 1985)。今回の調査を行ったのは高崎市の中心部より北北東に約2kmの地点で、3階建の家屋の屋上に捕集器を設置した。周囲は水田と住宅が混在した地域で、西約3kmのところには関越自動車道が走っている。調査地点の位置を図1に示す。

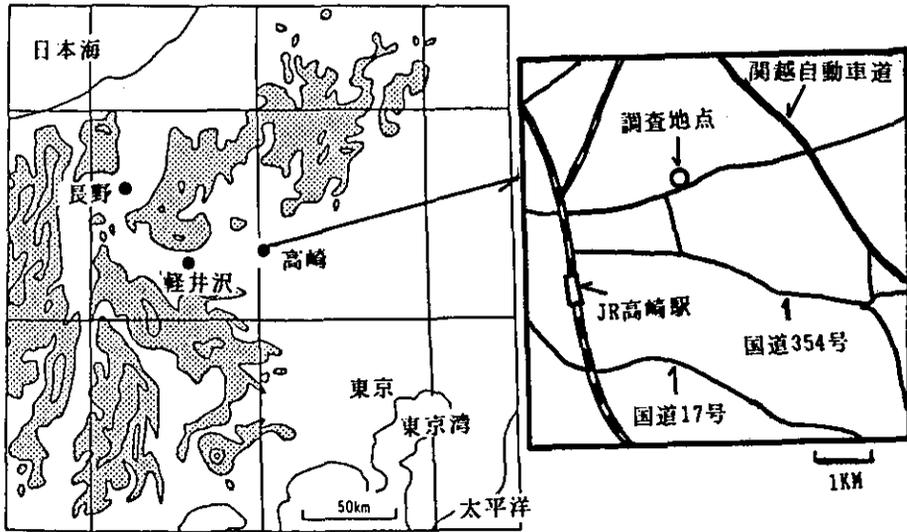


図 1 調査地点の概略図

### 2.2 サンプルング

大気エアロゾルはハイボリュームサンプラー (30  $\mu\text{m}$  cut; 紀本電子) を用い、石英フィルター (Pallflex 2500QAST) 上に捕集した。捕集流量は1.2m<sup>3</sup>/minで、3時間連続捕集するごとにフィルターを交換した。ブランク値を低減するために、石英フィルターはあらかじめ空气中600°Cで

6時間加熱処理を行ったものを使用した。

## 2.3 エアロゾル中の炭素成分の分析

### 2.3.1 分析法

エアロゾルを捕集した石英フィルターから直径8mmのディスク状試料を打ち抜いたものを二つ用い、一方をシクロヘキサンで抽出し、他方は初めベンゼンで抽出、抽出されなかった残渣からメタノール+クロロホルム1:1混合溶媒で引き続いて抽出を行った。抽出にはいずれもソックスレー抽出器を用い、抽出時間は一溶媒につき8時間であった。抽出操作終了後、残渣を取り出してアスピレーター減圧下窒素気流中で4時間乾燥させ、次いで以下に述べるサーマルカーボンアナライザー(TCA)により炭素濃度を定量した。分析操作の概略を図2に示す。

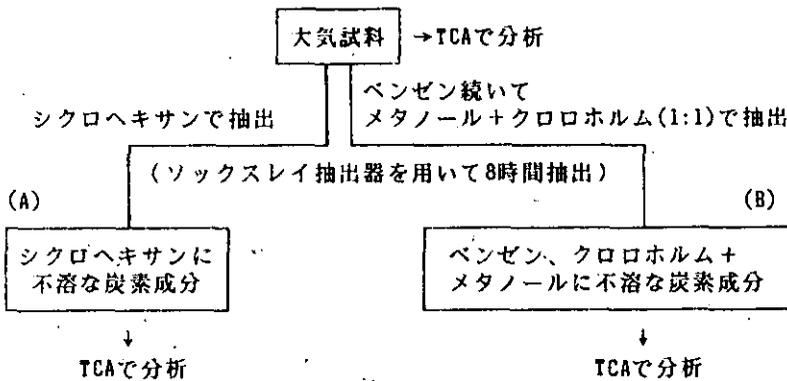


図 2 分析操作のフローチャート

### 2.3.2 TCA

TCA (Sakamoto *et al.*, 1983) の概略を図3に示す。分析試料中の炭素成分を酸素気流下900°Cに加熱した炉内で燃焼させ、Pt-CuO触媒上で二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)に変換する。CO<sub>2</sub>は非分散赤外分析計(NDIR)で検出され、濃度値がインテグレーターにより積算される。試料分析に先立って、一定量(50 μg-C相当量程度)のCO<sub>2</sub>をガスタイトシリンジでTCAに導入しNDIRのキャリブレーションを行った。また一定量のメタン(CH<sub>4</sub>)を同様にして導入することによりPt-CuO触媒の酸化効率をチェックした。この方法で得られた検量線を図4に示す。CO<sub>2</sub>への変換が最も進みにくいCH<sub>4</sub>について98%程度の酸化効率を得られたので実際の大気試料の分析には問題ないと判断した。

### 2.3.3 NPO, PO, EC濃度の決定

Appelら(1976)は炭素成分のうちシクロヘキサンに抽出されるものをNPO、シクロヘキサン

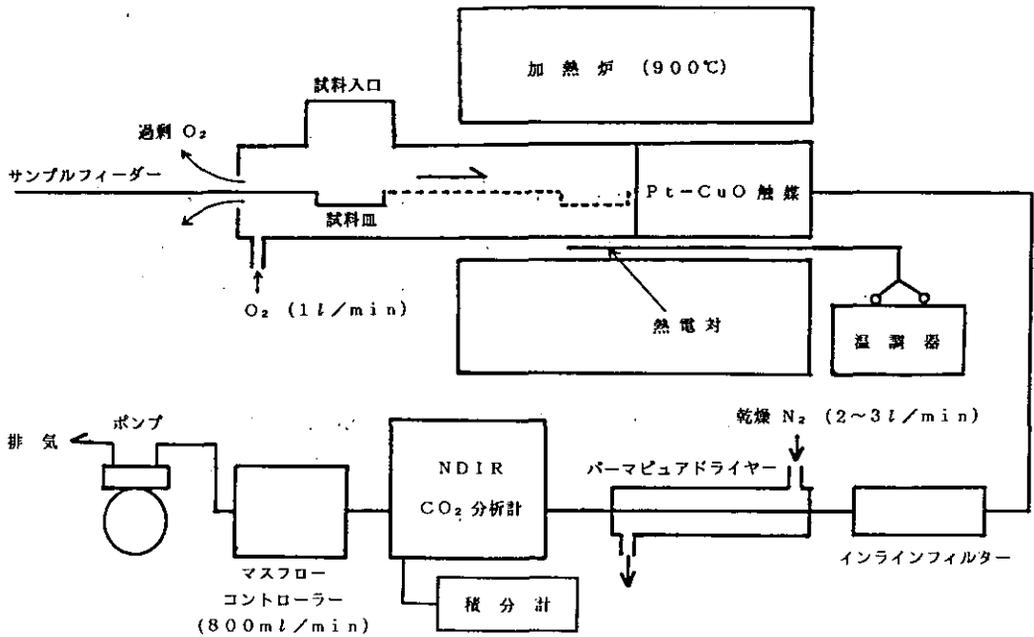


図 3 サーマルカーボンアナライザー (TCA) の概略

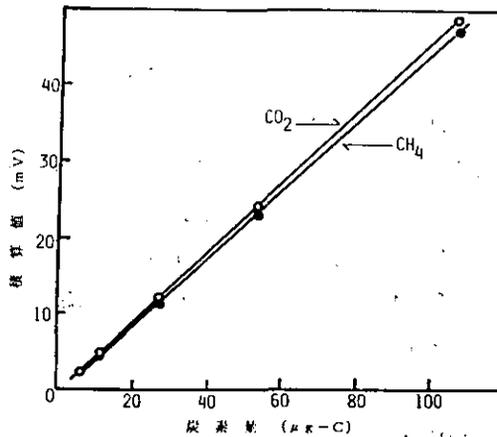


図 4 TCAによって得られた検量線

に抽出されずベンゼンまたはメタノール+クロロホルムに抽出されるものをPO, 後の二つの溶媒のいずれにも不溶のものをECと定義した。本研究においてもこの定義に従ってNPO, PO, ECの濃度をそれぞれ決定した。すなわち, 抽出操作を加えない試料をTCAで分析し全炭素成分 (total carbon: TC) 濃度を決定し; その値からシクロヘキサンに抽出されなかった炭素成分濃度(図2の(A))を差し引いたものをNPOとした。さらに, ベンゼン, メタノール+クロロホルム

のいずれにも抽出されずに残った炭素成分濃度(図2の(B))をECとし、TCからNPOとECの和を差し引いてPOを求めた。また、EC以外の炭素成分濃度すなわちTC-EC(=NPO+PO)を全有機炭素成分(total organic carbon: TOC)と定義した。

#### 2.4 ガス状非メタン炭化水素(non-methane hydrocarbon: NMHC)の採取及び分析

容積1L、テフロンコック付ガラス製真空瓶を3時間ごとに開いて空気試料を採取し(古塩, 1983)、水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフィーによりC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>の各炭化水素濃度を定量した(昆野, 1983)。

#### 2.5 硝酸塩エアロゾル、硝酸ガス及び硫酸塩エアロゾルの捕集と分析

ポリアミドフィルターを用いてエアロゾルと硝酸ガスを同時に捕集した後、捕集物をフィルターごとイオンクロマトグラフィー(IC)の陰イオン用溶離液で抽出してICによりNO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度を決め、それを、全硝酸塩(total nitrate: T-NO<sub>3</sub>)とした(水落ら, 1984)。また、テフロンフィルターに捕集したエアロゾルを同様に溶離液で抽出後ICで分析し、硫酸塩SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の濃度を決定した。これらのフィルターサンプリングでは大気中の全浮遊粒子状物質が捕集される。

### 3 結果

#### 3.1 分析の再現性

今回の分析法ではハイボリュームサンプラーを用いて8in.×10in.のフィルター上にエアロゾルを捕集し、その一部分を打ち抜いて分析試料としているため、フィルター上での捕集の均一性が問題となる。この点をチェックするため、フィルター全面より直径8mmの試料を30個ランダムに打ち抜きTC濃度を求めたところ、分析値の変動は変動係数にして3%以内であった。また、抽出操作後の炭素濃度の最終値は同一フィルターから打ち抜いた10個の試料の平均として決定したが、10個の分析値の変動係数は5%以内であった。以上の結果より、試料の代表性及び分析の再現性に問題はなかったと判断した。

#### 3.2 調査期間中の気象の概要

エアロゾル捕集と同時に進行された上空風等の立体調査(栗田・植田, 1986; 光本ら, 1986)によれば7月28日は海風の発達が悪く高崎市までは到達しておらず、この地域では終日山岳方面からの北風が吹いていた。しかし翌29日には海風が強くなり午後から夜間にかけて太平洋側から強い風が吹き込んだ。高崎市では同日の15時から18時にかけて海風の影響と思われる強い東風が観測された。30日の海風の発達は前日より早く、高崎市では11時頃から東風が吹き始めている。29日午後からの東風の吹き出しとともに高崎市の常時測定局でオキシダント濃度の増加が認められており、東京湾岸地域からの汚染に起因する光化学スモッグの移流が及んだものと推定された(佐々

木ら, 1986)。図5に29日15時の地上風系を示す。東京湾岸から長野県東部まで一続きの気流に覆われていることがわかる。

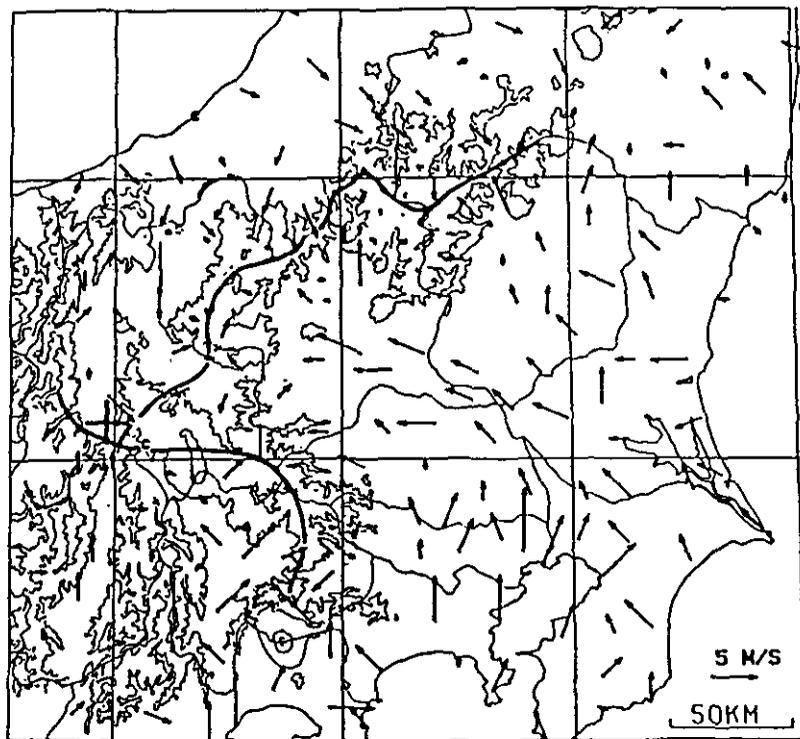


図 5 1983年7月29日15時の地上風系  
 図中の太線は海風の集束線を示す。  
 (栗田・植田, 1986)

### 3.3 炭素成分の日変化

NPO, PO, EC, T-NO<sub>3</sub> 濃度の日変化を図6に示す。PO濃度には、日中高く夜間に低くなる明確な日変化が見られる。NPO, EC濃度の日変化パターンはPOと若干類似しているものの変化の幅は小さかった。また、PO, EC濃度は東京方面からの光化学スモッグの移流の影響を受けた29日15時以降、前日に比べて高いレベルに移行したのが特徴的であるが、NPOには同様な増加は認められなかった。NPO, PO, EC濃度の最高値はそれぞれ11.4, 19.8, 21.4  $\mu\text{g-C}/\text{m}^3$ で、すべて29日15時から18時の間に出現しており、特にPOはこの時間帯に顕著なピークを示した。またNPO, PO, ECの平均濃度はそれぞれ7.80, 8.10, 12.8  $\mu\text{g-C}/\text{m}^3$ 、主要な無機エアロゾルである硫酸塩の平均濃度は8.72  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

Appelら(1976)は、二次汚染物生成の指標となるO<sub>3</sub>濃度とPO濃度の間に非常によい相関が

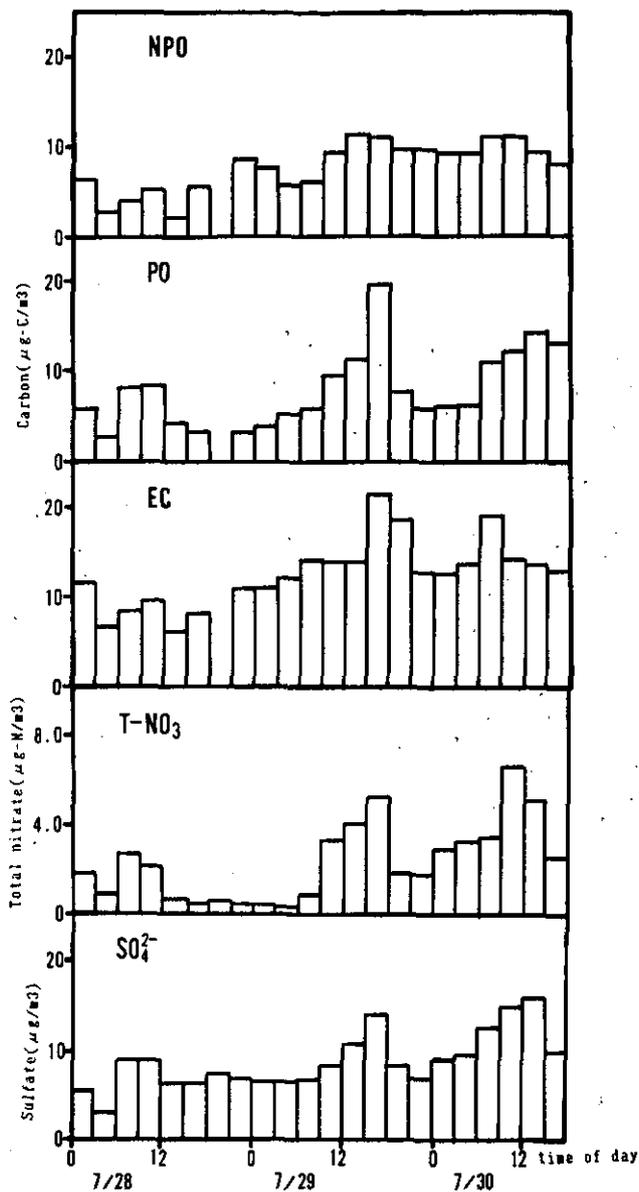


図 6 1983年7月28日～30日の高崎市におけるNPO, PO, EC, T-NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>の日変化

あることを見いだした。今回の観測ではO<sub>3</sub>濃度の測定を行わなかったため、同様の検討はできないが、O<sub>3</sub>と並んで代表的な光化学反応生成物であるT-NO<sub>3</sub>濃度とPO濃度の日変化の間には図6に示したように明らかな類似性が認められた。両者の相関関係を図7に示す。相関係数は0.83(n=21)であった。

全炭素成分に占める NPO, PO, EC の割合を日中 (6 時~18 時) 及び夜間 (18 時~ 6 時) に分けて表 1 に示す。括弧内は標準偏差である。それぞれの割合の大小関係は, 日中 EC>PO>NPO, 夜間 EC>NPO>PO となった。NPO, EC の割合が夜間に若干増加するのに対して, PO の割合は日中に夜間の1.6倍と大きく増加した。

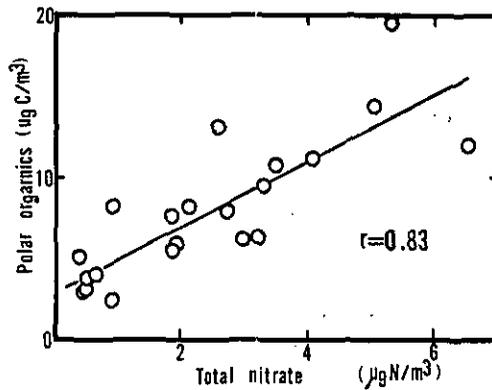


図 7 PO と T-NO<sub>3</sub> の関係 (n=21)

表 1 非極性, 極性及び元素状炭素の割合 (%)

	Non polar organics	Polar organics	Elemental carbon
Day*	25.3 (4.42)***	32.5 (5.77)	42.3 (4.26)
Night**	30.0 (4.64)	20.5 (2.91)	50.1 (3.75)

\*午前 6 時~午後 6 時  
 \*\*午後 6 時~午前 6 時  
 \*\*\*標準偏差

#### 4 考 察

##### 4.1 炭素成分の一次排出

アセチレンは化石燃料の燃焼に伴って排出され, 大気中での反応性が低いために燃焼起源一次排出物のトレーサーとして用いられている (Spicer *et al.*, 1976, 1978)。そこで今回の観測におけるアセチレン濃度と NPO, PO, EC 濃度の関係を見たのが図 8~10 である。それぞれの相関係数は 0.84, 0.63, 0.90 (n=21) であった。NPO, EC 濃度との相関が高かったことから, これらの大部分は燃料燃焼に伴う PC であると推定され, NPO と EC を PC とする Appel ら (1976) の定義と矛盾しない結果となった。一方 PO とアセチレン濃度との相関は低かったので, PO には燃焼以外の発生源の寄与が大きいと考えることができる。

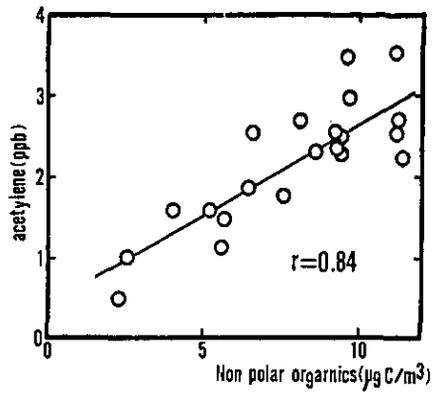


図 8 NPO とアセチレンの関係 ( $n=21$ )

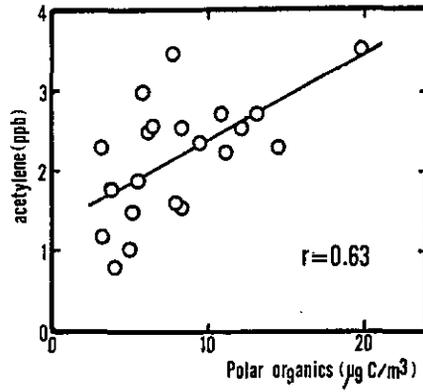


図 9 PO とアセチレンの関係 ( $n=21$ )

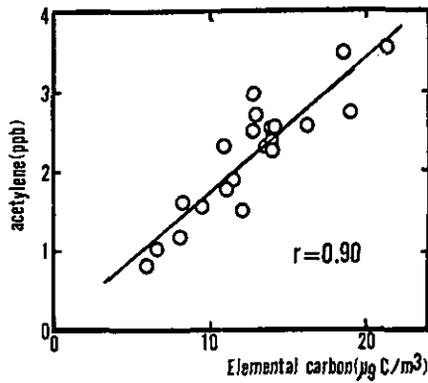


図 10 EC とアセチレンの関係 ( $n=21$ )

#### 4.2 炭素成分の二次生成

SCの主要部分を占めるのは、燃料の輸送や備蓄の際の漏えい、不完全燃焼、種々の工業活動に使用される溶媒の蒸発等により放出されたNMHCから光化学反応等で生成する極性の高い有機物であると考えられている。したがってPOに対しては二次生成の寄与が大きいと予想され、日中の反応の進行に伴ってNMHCからPOへの変換割合が増加するものと期待される。GrosjeanとFriedlander(1975)はNMHCから粒子状物質への変換率を表す量としてgas-to-particle distribution factor  $f_c$ を提案した。 $f_c$ は、粒子状の有機炭素濃度とNMHCとして気相にある炭素濃度の和の中で前者が占める割合として次式で定義される：

$$f_c/\% = \{[TOC]/([TOC] + [NMHC])\} \times 100 \quad (1)$$

しかし、NMHCの中で粒子生成能が高いのは炭素数が5以上のものであるとされている(Grosjean & Friedlander, 1980)ことと、NMHCから生成する粒子状物質はほとんどすべて極性有機物であることを考えると、NMHCからSCへの変換をより明確に表すためには(2)式のように定義し直した $f(c)$ の方が適当である。

$$f(c)/\% = \{[PO]/([PO] + [NMHC (C \geq 5)])\} \times 100 \quad (2)$$

7月28日～29日の間の $f(c)$ の変化を図11に示す。 $f(c)$ は日中25～30%に増加、夜間は5%程度に減少するという明確な日変化パターンを示した。また、東京方面からの光化学スモッグの移流があったと思われる7月29日15時～18時には高い値が持続していることがわかる。この結果は日中光化学反応によりNMHCからPOへの変換が進行することを示唆しており、POはT-NO<sub>3</sub>とよい相関を示したこと(図7)、アセチレンとの相関は弱かったこと(図9)を考え合わせると、今回測定されたPOの大部分がSCであると推測される。

Grosjean(1984b)はECを燃焼起源一次排出物のトレーサーと考え、大気的光化学反応性が低

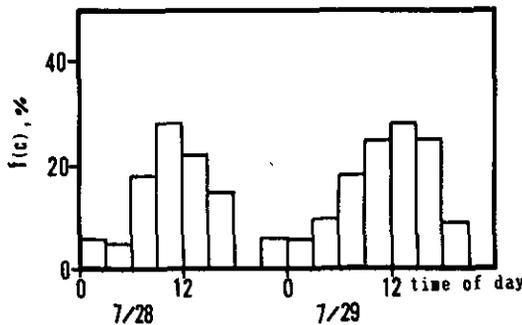


図 11 1983年7月28日～29日の高崎市における gas to particle distribution factors ( $f(c)$ )の日変化

い冬期には[TOC]/[EC]比の値が一次排出比にほぼ等しくなるとみなして、夏期の光化学スモッグ発生時における同比の増加分から有機炭素に対する二次生成の割合を推定した。ロセンゼルスで観測された夏期の[TOC]/[EC]は冬期の約3倍であった。

EC濃度とアセチレン濃度の相関が高かったこと(図10)から、今回の観測においてもECを燃焼排出物のトレーサーと見ることは可能で、Grosjeanの方法に習えば[TOC]/[EC]から二次生成の割合を推定することができる。しかし前述のようにSCは極性の高い有機物であると思われるので、[TOC]/[EC]よりも[PO]/[EC]の方が二次生成の指標として適切である。図12に[PO]/[EC]の日変化を示す。変化の様子は図11のf(c)に似ており、夜間(18時～6時)に比較的一定した値となった。ここで夜間の[PO]/[EC]が一次排出比を表すと仮定するとその値は0.41となる。これを用いて日中のSC濃度を次式により推定することができる。

$$\begin{aligned}
 [SC] &= [PO] - [PO]_{\text{PRIMARY}} \\
 &= [PO] - 0.41[EC]
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

こうして求めたSC濃度は29日15時～18時に最大値 $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を示し、TC、TOCに占める割合はそれぞれ27、45%であった。また同時帯においてPOの71%がSCであると推定された。上記のように光化学スモッグの移流に伴いSC濃度の絶対値には増大が認められたが、[SC]/[TOC]比の値は29日にも前日と同程度までしか増加しなかった。すなわち、炭素組成比は移流の影響を受けないことがわかった。ここで求めたSCは、夜間の[PO]/[EC]比が一次排出比に等しいと仮定して計算したものであるが、実際には夜間にもSCがいくらかは存在するであろうから一次排出比の真の値は0.41より小さく、したがって式(3)を使って導かれるSCの存在割合はもう少し大きくなる可能性がある。

坂本ら(1986)は1982年7月22、23日に行った首都圏上空での観測において、早朝と日中に測定した[TOC]/[EC]の値からTOCの50%程度がSCであると推定しており、今回の結果はこれとほぼ一致した。調査時期、気象条件等が異なるため両者の結果を単純に並列的に扱うことはできな

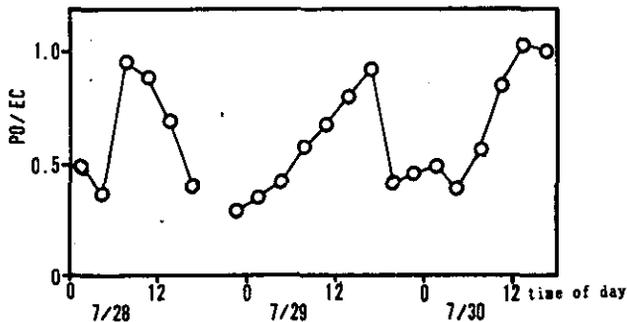


図 12 1983年7月28日～30日の高崎市における[PO]/[EC]の日変化

いが、高崎市が東京周辺からの汚染物に由来する光化学スモッグのレセプターサイトであることを考慮すると、 $[SC]/[TOC] \approx 0.4 \sim 0.5$  という値は南関東地域での夏期の日中における SC 生成ポテンシャルの目安を与えるものと思われる。

なお、今回の高崎市における観測データとの比較のために、同様の方法で筑波においてもエアロゾル炭素成分の測定を行った。その結果を付録に記した。

## 5 まとめ

光化学スモッグ中のエアロゾル粒子に含まれる炭素成分の挙動を検討するため、東京湾岸地域からの汚染のレセプターサイトである高崎市で1983年7月28日から30日の間エアロゾルの捕集を行った。同時に行われた上空風等の気象観測から29日15時～18時に東京方面からの光化学スモッグの顕著な移流が認められた。炭素成分に占める一次排出炭素(PC)と二次生成炭素(SC)の割合を決定するために、炭素成分を非極性有機物(NPO)、極性有機物(PO)、元素状炭素(EC)に分けて定量し、それぞれの日変化を調べた。NPO、ECの濃度は、化石燃料燃焼のトレーサーと考えられるアセチレンの濃度と非常によい相関( $r=0.84, 0.90; n=21$ )を示したことから、これらの炭素成分の大部分は燃料燃焼に伴って一次的に排出されるものと推定された。一方、PO濃度はアセチレン濃度との相関が弱かった( $r=0.63; n=21$ )のに対して、代表的光化学二次生成物である全硝酸塩の濃度との相関が強く( $r=0.84; n=21$ )、またガス状非メタン炭化水素からPOへの変換率を表す  $f(c) (= [PO]/([PO] + [NMHC(C \geq 5)]))$  が日中に増加することからPOの大部分はSCであると推定された。さらに、7月28～30日の夜間の $[PO]/[EC]$ の値を一次排出比とみなして炭素成分に占めるSCの割合を決定した。光化学スモッグの移流があった29日15時～18時にSC濃度は最大値  $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  を示し、全炭素成分及びPOに占める割合はそれぞれ27, 71%であった。

### 付録 筑波における観測結果

高崎市における野外観測は夏期の短い期間に限られたものであった。そこで筑波では、大気的光化学反応性が異なると予想される夏期と冬期の比較をすることも考えて、1985年夏、1986年冬及び夏にそれぞれ2～3週間の観測を行った。

#### (1) エアロゾルの捕集と分析

観測を行ったのは1985年7月17日～8月20日(85年夏期)、1986年2月4日～18日(86年冬期)、1986年7月28日～8月18日(86年夏期)の3期間で、場所は国立公害研究所大気汚染質実験棟5階のベランダ(高さ約12m)である。高崎市の場合には、エアロゾルを連続3時間捕集する度にフィルターを交換したのに対して、筑波では9時～17時、17時～翌日9時の12時間捕集ごとにフィルター交換を行い、これらの捕集時間に対応する試料をそれぞれ日中及び夜間試料とした。その他の捕集・分析法は高崎市の場合と同じで、炭素成分をNPO、PO、ECに分けて定量した。

二次生成の指標として用いた全硝酸塩の測定は85年夏期のみ行った。また高崎市では一次排出のトレーサーとしてアセチレンを用いたが、筑波ではその代わりに一酸化炭素(CO)を用いた。COの測定には非分散赤外分析計(NDIR, 富士電機)を用いた。

(2) 結果

(i) 炭素成分に占める NPO, PO, EC の割合

TC に対する NPO, PO, EC の割合を、各測定期間の日中及び夜間ごとに平均して表 1 A に示す。85年夏期と86年の夏期における各成分の割合はほぼ同じであるが、86年冬期には NPO の割合は増加し、PO は逆に減少した。EC の割合にはこれら二成分ほど明確な季節変化は見られない。また、夏期、冬期いずれにおいても、PO の割合が夜間に比較して日中に大きいことがわかる。夏期の結果を高崎市の場合(83年夏期, 表 1)と比べると、日中に PO の割合がやや小さく、EC が大きい傾向が認められ地域差が伺われる。後で記すように、PO から SC を導く(3)式を用いて高崎市における SC の割合を求め直すとこの傾向はさらにはっきりする。

表 1A 各測定期間の日中、夜間に観測された大気エアロゾル中の炭素成分に対する NPO, PO, EC の割合

	NPO		PO		EC	
	日中*	夜間**	日中	夜間	日中	夜間
85年夏期	25.8(%)	25.3	26.0	21.1	48.3	53.5
86年冬期	34.7	36.0	19.3	14.6	46.1	49.4
86年夏期	18.9	25.7	26.4	19.1	54.7	55.2

\* 9時~17時

\*\* 17時~9時

(ii) T-NO<sub>3</sub> 濃度と PO 濃度の関係

図 1 A に85年夏期における T-NO<sub>3</sub> 濃度と PO 濃度の関係を示す。相関係数は0.81 (n=38) と大きく、高崎市の場合と同様 PO に対して二次生成の寄与が大きいと推測される。

(iii) 炭素成分濃度と CO 濃度との関係

CO はアセチレンとともに燃料燃焼に伴う一次排出のトレーサーとして用いられる物質である(Grosjean, 1982)。NPO, PO, EC 濃度の関係を日中と夜間に分けてそれぞれ図 2 A, 3 A に示す。各図には 3 測定期間のデータがすべてまとめてプロットされている。また対応する相関係数を表 2 A に記した。NPO, EC 濃度は日中夜間とも CO 濃度とよい相関を示し、これらが主に燃焼起源一次排出物であることが示唆されている。一方、PO 濃度と CO 濃度との関係は全体的にばらつきが大きく、両者の間に明確な相関関係は見られない。これらの結果はいずれも高崎市の場合と同じである。

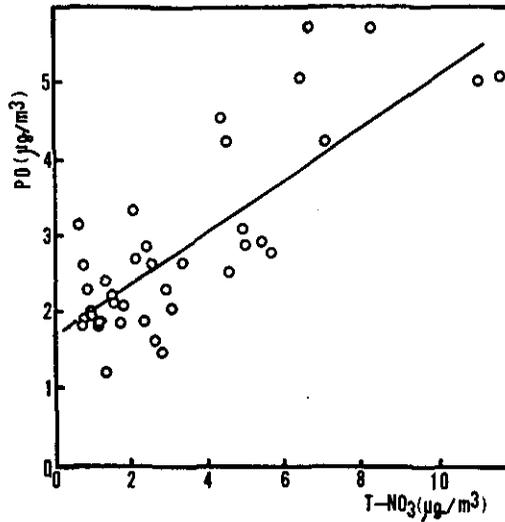


図 1A 85年夏期に筑波で観測された PO と T-NO<sub>3</sub> の関係

表 2A すべての測定期間を通しての日中、夜間の CO 濃度と NPO、PO、EC 濃度の関係における相関係数

	NPO	PO	EC	
日中	0.89	0.64	0.85	n=53
夜間	0.85	0.64	0.85	n=54

(iv) [PO]/[EC] 比を用いた二次生成炭素の推定

表 3 A に各測定期間中の [PO]/[EC] 比を日中、夜間別に記した。括弧内は標準偏差である。この比の値は、夏期、冬期を通して夜間に比べ日中に、また冬期よりも夏期に高くなることわかる。大気の光化学反応性が最も低かったと考えられる86年冬期の夜間に30.4%と今回の観測における最小値が得られた。これを一次排出比と考えると、高崎市におけるデータの解析に用いた値に比べてかなり小さい。高崎市での測定を行ったのは夏期の光化学スモッグ発生時であったために、日中生成した SC の一部が夜間に至るまで残存していた結果 [PO]/[EC] 比が大きくなっていった可能性があり、したがって今回得られた値の方が一次排出比として正確なものであろうと推察される。

上記の値 30.4% を用いて、TC、TOC に対する SC の寄与率を求めた結果が表 4 A である。夏期の日中に、SC が TC、TOC に占める割合はそれぞれ10、20%と推定され、また冬期においても日中には TC の 5%、TOC の10%程度が SC であることがわかった。さらに、ここで得られた一次排出比を高崎市のデータにも適用して SC の割合を計算し直してみると、日中の [SC]/[TC]、[SC]/[TOC] はそれぞれ20、34%、夜間で5、10%となる。夜間の SC 残存率は筑波と大差ないが、

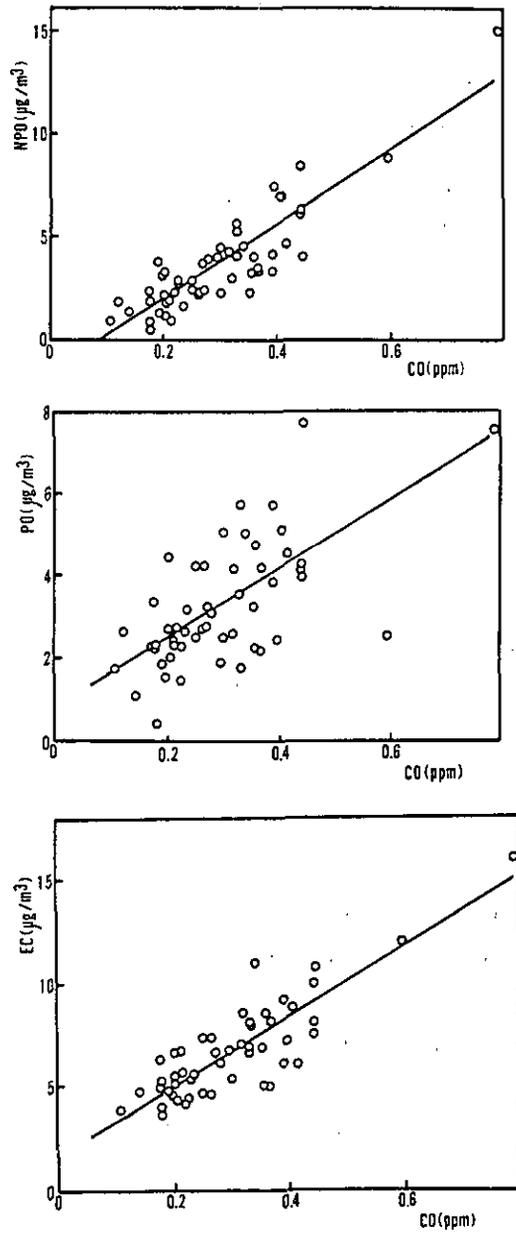


図 2A 日中のCO濃度とNPO, PO, EC濃度の関係  
85年夏期～86年冬期, 筑波における観測結果

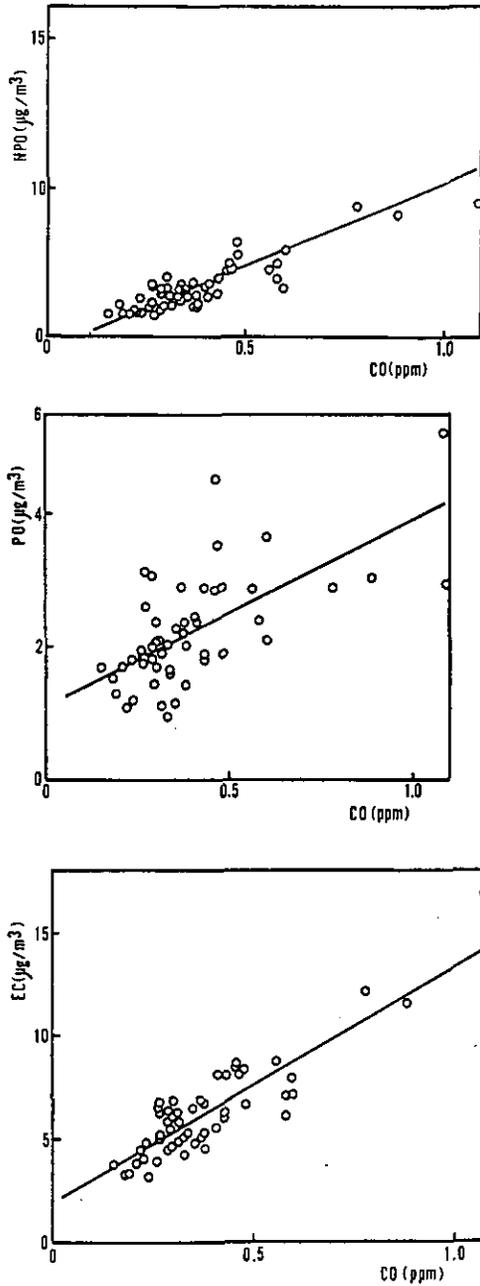


図 3A 夜間のCO濃度とNPO, PO, EC濃度の関係  
85年夏期~86年冬期, 筑波における観測結果

表 3A 各測定期間の日中、夜間における[PO]/[EC]比

	[PO]/[EC] (%)	
	日中	夜間
85年夏期	53.0(11.8)*	40.2(9.99)
86年冬期	42.8(15.1)	30.4(7.99)
86年夏期	48.2(12.8)	35.9(8.77)

\*( ) 標準偏差

表 4A [PO]/[EC]比によって推定されたSCのTC, TOCに対する割合

	[SC]/[TC], (%)		[SC]/[TOC], (%)	
	日中	夜間	日中	夜間
85年夏期	11	4.8	21	10
86年冬期	5.3	—	9.8	—
86年夏期	9.8	2.3	22	5.1

日中のSCの割合はかなり大きい。この結果の方が正確であるとすると、大規模人為発生源からの移流の影響が高崎市と筑波とは異なるためと解釈することができる。

## 引用文献

- Appel, B. R., P. Colodny and J. J. Wesolowski (1976): Analysis of carbonaceous materials in southern California atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 359-363.
- Appel, B. R., E. M. Hoffer, E. L. Kothny, S. M. Wall, M. Haik and R. L. Knights (1979): Analysis of carbonaceous materials in southern California atmospheric aerosols 2. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 98-104.
- Budiansky, S. (1980): New attention to atmospheric carbon. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1430-1432.
- Countess, R. J., G. T. Wolff and S. H. Cadle (1980): The Denver winter aerosol: A comprehensive chemical characterization. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **30**, 1194-1200.
- Cronn, D. R., R. J. Charlson, R. L. Knight, A. L. Crittenden and B. R. Appel (1977): A survey of the molecular nature of primary and secondary components of particles in urban air by high-resolution mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, **11**, 929-937.
- Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1975): Gas to particle distribution factors for organic and other pollutants in the Los Angeles atmosphere. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **25**, 1038-1044.
- Grosjean, D., K. V. Cauwenberge, J. P. Schmid, P. E. Kelly and J. N. Pitts, Jr. (1978): Identification of C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> aliphatic dicarboxylic acid in airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 313-317.
- Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1980): Formation of organic aerosols from cyclic olefins and diolefins. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 435-473.
- Grosjean, D. (1982): Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 254-262.

- Grosjean, D. (1984a): Distribution of atmospheric nitrogenous pollutants at a Los Angeles area smog receptor site. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 13-19.
- Grosjean, D. (1984b): Particulate carbon in Los Angeles air. *Sci. Total Environ.*, **32**, 133-145.
- Gundel, L. and T. Novakov (1984): Characterization of particles from several sources and three areas by solvent extraction. *Atmos. Environ.*, **18**, 273-276.
- 昆野信也(1983): 航空機による炭化水素成分の移動調査—手法の検討と分析結果. 国立公害研究所研究報告, 第44号, 143-155.
- 古塩英世(1983): 航空機を用いた  $\text{CH}_4$ , NMHC の観測手法の検討. 国立公害研究所研究報告, 第72号, 187-196.
- Kurita, H., K. Sasaki, H. Muroga, H. Ueda and S. Wakamatsu (1985): Long-range transport of air pollution under light gradient wind conditions. *J. Climate Appl. Meteor.*, **24**, 425-434.
- 栗田秀實・植田洋匡(1985): 傾度風が弱い場合の大気汚染物質の長距離輸送と熱的低気圧および総観気象の関係. 大気汚染学会誌, **20**, 252-260.
- 栗田秀實・植田洋匡(1986): 沿岸地域から内陸の山岳地域への大気汚染物質の輸送および変質過程. 大気汚染学会誌, **21**, 428-439.
- 光本茂記・植田洋匡・栗田秀實(1986): 大規模海風の関東山地越え(その2). 文部省科研費「環境科学」研究報告, B280-R11-2, 65-81.
- 水落元之・村野健太郎・泉 克幸・福山 力(1984): 拡散デニューゲーターを用いる大気中硝酸ガスと粒子状硝酸塩の同時定量. *分析化学*, **33**, 291-295.
- Pratsinis, S., E. C. Ellis, T. Novakov and S. K. Friedlander (1984): The carbon containing component of the Los Angeles aerosol: Source apportionment and contributions to the visibility budget. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **34**, 643-650.
- Sakamoto, K., S. Sasaki, S. Ootsuka, I. Iwamoto and N. Yamaki (1980a): Organic components in airborne particulate matter. I. Dependence of relative value of infrared absorption of  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  to that of  $\nu_{\text{CH}_2}$  on concentration of ozone. *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **15**, 426-428.
- Sakamoto, K., S. Sasaki, K. Takahashi, M. Mizuuti, S. Ootsuka, I. Iwamoto and N. Yamaki (1980b): Organic components in airborne particulate matter. II. Diurnal variation of relative value of infrared absorption of  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  and  $\nu_{\text{ONO}_2}$  to that of  $\nu_{\text{CH}_2}$ . *J. Japan Soc. Air Pollut.*, **15**, 429-432.
- Sakamoto, K., I. Ushijima, H. Kojima, S. Hara, S. Ootsuka, I. Iwamoto, N. Yamaki and T. Kimoto (1983): Determination of elemental carbon and organic carbon in atmospheric particulate matter by thermal carbon analyzer. *Proceeding of Vth World Congress on Air Quality*, Vol. 1, 343-350.
- 坂本和彦・原 誠志・八巻直臣・水落元之・村野健太郎・若松伸司・須山芳明(1986): 首都圏地域上空の粒子状炭素濃度の測定と有機粒子の二次生成. 大気汚染学会誌, **21**, 52-59.
- 佐々木一敏・栗田秀實・村野健太郎・水落元之・植田洋匡(1986): 大気汚染物質の長距離輸送時における硫酸塩, 硝酸塩の挙動. 大気汚染学会誌, **21**, 216-225.
- Schuetzle, D., D. Cronn and A. L. Crittenden (1975): Molecular composition of secondary aerosol and its possible origin. *Environ. Sci. Technol.*, **9**, 838-845.
- Spicer, C. W., J. L. Gemma, P. M. Schumacher and G. M. Ward (1976): The fate of nitrogen oxides in the atmosphere-second year report. PB Rep. No. 267784.
- Spicer, C. W., D. W. Joseph and G. F. Ward (1978): Investigation of nitrogen oxide with the plume of an isolated city. PB Rep. No. 290107.
- Stelson, A. W. and J. H. Seinfeld (1981): Chemical mass accounting of urban aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 671-679.

- Stevens, R. K., T. G. Dzubay, R. W. Shaw, Jr., W. A. McClenny, C. W. Lewis and W. E. Wilson (1980): Characterization of the aerosol in the Great Smoky Mountains. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1491-1498.
- Toon, O. W. and J. B. Pollack (1980): Atmospheric aerosols and climate. *Am. Sci.*, **68**, 268-277.
- Trijonis, J. (1984): Effect of diesel vehicles on visibility in California. *Sci. Total Environ.*, **36**, 131-140.
- Wolff, G. T. R. J. Countess, P. J. Groblicki, M. A. Ferman, S. H. Cadle and J. L. Muhlbaier (1981): Visibility-reducing species in the Denver. "Brown cloud" II. Sources and temporal patterns. *Atmos. Environ.*, **15**, 2485-2502.

## II-3 霧水中のアルデヒド及びカルボン酸の測定 Determination of Aldehydes and Carboxylic Acids in Fogwater

村野健太郎<sup>1</sup>・関口恭一<sup>2</sup>・松本光弘<sup>3</sup>・ソニア サラザール<sup>4</sup>・  
泉 克幸<sup>1</sup>・福山 力<sup>1</sup>

Kentaro MURANO<sup>1</sup>, Kyouichi SEKIGUCHI<sup>2</sup>, Mitsuhiro MATSUMOTO<sup>3</sup>

Sonia SALAZAR<sup>4</sup>, Katsuyuki IZUMI<sup>1</sup> and Tsutomu FUKUYAMA<sup>1</sup>

### 要 旨

水滴中での有機物の変質過程に関する知見を得る目的で、霧水の時系列的捕集を行い、pH や無機イオンだけでなくアルデヒド、カルボン酸を特に分析項目に加えて汚染物濃度の時間的変化を調べた。霧の発生頻度が高く、かつ関東平野の大規模発生源からの汚染物輸送の影響を受けやすい地域に位置する赤城山を調査地点に選び、1986年9月25日から10月1日まで観測を行った。9月30日夕刻から10月1日にかけて16時間以上継続した霧が見られたので、これを対象として分析を行った。霧水中の汚染物濃度は霧の発生直後2時間位特に高く、その後減少するパターンを示したが、全体として我が国の雨水の平均的汚染物濃度に比べるとはるかに高レベルであった。有機物としてはギ酸、酢酸、コハク酸が持続的に検出され、また発生初期にはプロピオン酸、グルタル酸、アジピン酸も見いだされた。定量可能な濃度で存在したアルデヒドはホルムアルデヒドのみであった。ギ酸、酢酸濃度と硝酸イオン濃度あるいは電気伝導度との間には正の相関が認められたことから、前二者は人為発生源によるものと推定された。しかし、ホルムアルデヒドはこれらとは異なった挙動を示した。赤城山の15 km 風上にある大間々町においてガス及び粒子状汚染物濃度

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki, 305 Japan.
2. 昭和58~61年度 国立公害研究所客員研究員 (群馬県衛生公害研究所 〒371 前橋市岩神町3-21-19)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present address : Gunma Institute of Public Health, Iwagami Machi 3-21-19, Maebashi, Gunma 371, Japan.
3. 昭和58~61年度 国立公害研究所客員研究員 (奈良県衛生研究所 〒630 奈良市大森町57-6)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present address : Nara Prefectural Institute of Public Health, Oomori cho 57-6, Nara 630, Japan.
4. 昭和61年度 国立公害研究所共同研究員 (メキシコ国立大学 地球物理研究所)  
Research Collaborator of the National Institute for Environmental Studies. Present address : Instituto de Geofisica, Universidad Nacional Autonoma de Mexico, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria 04510, Mexico D. F., Mexico.

を並行して測定したが、ここでは30日朝から濃度上昇が観測され、汚染気塊の移流を示唆する結果が得られた。また、今回の観測に先立って、液相中のアルデヒドの分析法を検討し、高速液体クロマトグラフ分析の最適条件を決定した。

### Abstract

In order to get information on the transformation of organic pollutants in water droplets in the atmosphere, fog water was sampled in time-series and analyzed for aldehydes and carboxylic acids as well as for pH and inorganic ions to examine the time variations of those concentrations. The observation was conducted in a period from September 25 through October 1, 1986, on Mt. Akagi, at which fogs are frequently observed, and which is also subject to the pollution transferred from the large-scale sources located in the Kantō Plain. Beginning in the evening on Sept. 30, a fog event lasted for more than 16 hours, and the samples from this event were analyzed in this study. The concentrations of the pollutants were found especially high for the first two hours of the fog evolution and then decayed gradually. On the average the pollution level of the fog was much higher than that of the typical rain water collected in Japan. As organic pollutants, formic, acetic and succinic acids were found persistently, and propionic, glutaric and adipinic acids were also detected in the early stages of the fog event. Formaldehyde was the only aldehyde that existed in significant concentration. The concentrations of formic and acetic acids were found to have positive correlation with nitrate concentration and with electric conductivity. From this result, the former two acids were estimated to be of anthropogenic origin. However, the behavior of formaldehyde was definitely different from that of the acids. A simultaneous observation of the gas and particulate pollutants were carried out in Oomama Town, which is located about 15 km upwind from Mt. Akagi; Increase in pollutants concentrations set in here in the morning on Sept. 30, thus suggesting a transfer of the polluted air mass to Mt. Akagi. Prior to the field observation, a methodological investigation on the analysis for aldehyde in solution was done, and the optimum condition for the high-performance liquid chromatography was established.

## 1 はじめに

大気中のアルデヒドの起源は、主に化石燃料などの不完全燃焼による一次排出と、光化学反応による二次生成とであるといわれている (Altshuller, 1984)。アルデヒドはヘンリー定数が大きいために液相に取り込まれやすく、雨水の酸性化に直接の寄与はしないものの、人体への刺激性をもつ成分として湿性大気汚染の研究において重要な物質である (環境庁, 1981)。またカルボン酸は大気中に放出された炭化水素に由来する安定酸化物であり、光化学反応により生成することがチャンバー実験によって確かめられている (Akimoto *et al.*, 1980)。Keeneら (1983)によれば、人為発生源から遠く離れた地点での雨水の酸性化には硫酸、硝酸の他にカルボン酸の寄与が認められる。カルボン酸は土壤中での分解が速いので生態系への影響は少ないといわれているが、雨水成分のイオンバランスを考える上で無視できない化学種であり、雨水や霧水の酸性化に関する最近のシュミレーションにおいては窒素、硫黄化合物の酸化だけでなく炭化水素—アルデ

ヒド—カルボン酸の酸化系列も取り上げられている (Adewuyi *et al.*, 1984)。Jacob (1986)の計算によると、雲水の中でのギ酸(HCOOH)濃度は雲水の pH に大きく依存する。すなわち、pH < 5 のときは、液相で生成した HCOOH は気相に揮散するが、pH > 5 では HCOO<sup>-</sup> として液相に留まり、OH ラジカル(OH(aq))により、次の反応  $\text{HCOO}^- + \text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2 + \text{OH}^-$  に従って容易に酸化される。ギ酸の生成速度が最も大きいのは pH ≈ 3.5 である。

生物学的発生源、人為的発生源から放出された有機物、あるいは光化学反応により大気中で生成した有機物の大部分は湿性降下物として除去される。そのため、雪や雨水中に含まれる有機物に関して数多くなされた従来の研究において、ほとんどの場合対象物質は全湿性降下物という形で扱われてきた (Lunde *et al.*, 1977 ; Grosjean & Wright, 1983 ; Kawamura & Kaplan, 1983, 1984 ; Guiang *et al.*, 1984 ; Keene & Galloway, 1984, 1986 ; Steinberg *et al.*, 1985 ; Norton, 1985 ; Kawamura *et al.*, 1985 ; Chapman *et al.*, 1986)。しかし大気中の有機物の挙動を詳しく知るためには、異なる化学種ごとの化学変化に関する時系列的な研究が必要であることは言うまでもない。この方向に沿う研究例の一つは Kawamura (1986) によって報告されたもので、彼らはロスアンジェルスで採取した雨について有機成分濃度の経時変化を調べ、生物学的及び人為的発生源の指標をそれぞれ求めた。本研究は水滴発生時点の観測が雨の場合よりも容易な霧を対象として、液相中のアルデヒド、カルボン酸濃度の時間変化を測定し、有機物の変質過程に関する知見を得ようとするものである。

関東地方には京浜・京葉工業地帯があり交通量も多く、固定及び移動発生源から大量の汚染物が排出される。これまで行われてきた関東地方を中心とする広域調査 (佐々木ら, 1986) によると、夏期にこれらの排出源から放出された汚染ガスは、早朝の北東風により相模湾地方へ運ばれ、午後には相模湾海風によって逆に北方の内陸部へ輸送される。この輸送過程において気塊中では光化学反応が進行し、その結果生成した二次汚染物は夕方から夜間にかけて東からの鹿島灘海風に乗って、関東地方北部または北西部の山岳地帯に達することが多い。このためこの地域に発生する霧には汚染物質が多量に取り込まれる可能性がある。そこで本研究では関東地方北西部に位置する赤城山において霧水の時系列的採取を行い、アルデヒドとカルボン酸濃度の時間変化を調べた。また同時に内陸部雨水についても両成分濃度を測定した。これらの観測結果は汚染物の輸送、液相への取り込みと変質に関するシュミレーションを行う際にモデルを検証するためのデータベースとして役立つことが期待される。なおアルデヒドの分析についてはまとまった報告がなかったので野外観測に先立って、液相アルデヒドの分析法に関する検討も行った。

## 2 実験

### 2.1 霧水と雨水の採取地点及び調査期間

野外観測を行った赤城山は関東地方北西部、東京からの距離約100 km のところにあり、その間に高地がないため海風 (南～南東風) が吹くときには東京周辺で排出される汚染物質が直接赤

城山に吹き付けることになる。山の南東面に位置する覚満淵東端の見晴台（標高約1400 m）で霧水採取及びガス・エアロゾルの測定を行い、これと並行して、この見晴台からさらに南東へ約15 km 山を下った大間々町の4階建建物の屋上において雨水、ガス・エアロゾルに関する観測を行った。赤城山の南東面はほぼ林になっていて、見晴台から10 km 以内に交通量の多い道路はない。観測地点を図1に示す。

調査期間は、赤城山で霧の発生頻度が高く、かつ汚染物質排出源をかかえる関東平野方面である程度光化学反応が進行し得る秋期を選び、1986年9月25日から10月1日の間に設定した。

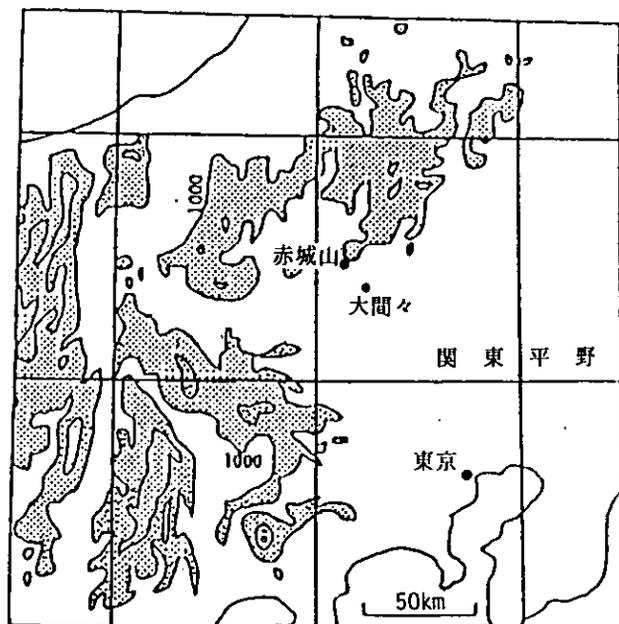


図 1 野外観測地点

## 2. 2 霧水・雨水の採取と分析の方法

使用した霧水捕集器は、0.5 mm  $\phi$  のポリエステル細線を多数縦に張り、後方からファンで空気を吸引する型のものである (Okita & Ohta, 1979)。霧粒はこの細線に衝突して水滴となり線に沿って下方へ落ちるので、それを500 ml のプロピレン容器で集めた。霧の濃さに応じて13分ないし2時間捕集した後液量を計り、粒子状物質を除くため直ちにオレフィン系ポリマーろ紙でろ過し、冷蔵庫保存してその後の化学分析試料とした。カルボン酸分析に用いた試料は、微生物活性を抑えるために試料量の約1/1000のクロロホルムを加えて保存した。雨水は全降雨採取と降雨量1 mm ごととの分別採取とを行った。分別採取には直径35.7 cm のロートを使用し、最大5 mm までの分取が可能であるが、今回観測された降雨はすべて全降雨量にして3 mm 以下であっ

た。捕集後の処理は霧水の場合と同様である。

電気伝導度(EC)は液温22.6~25.1℃の条件で電気伝導度計(東亜電波, Model CM-25E)により, またpHはガラス電極pHメーター(東亜電波, HM-5B)により測定した。無機陰イオン( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ )は炭酸系溶液を用いてイオンクロマトグラフ(Dionex Model 10)で定量した。アンモニウムイオンはフローインジェクション法により, アルカリ金属(Na, K)及びアルカリ土類金属(Ca, Mg)は原子吸光光度計(日立製作所, 偏光ゼーマン原子吸光分光光度計Z-6000)を使用してそれぞれ定量した。

エアロゾルのサンプリングには47 mm  $\phi$ のポリテトラフルオロエチレンろ紙を使用し, これを通過して出てくる $\text{SO}_2$ を6%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 水溶液含浸セルロースフィルター(東洋ろ紙, No. 51A)に捕集した。フィルター上に集まったエアロゾルは, 蒸留水で抽出後, 陰イオンをイオンクロマトグラフ(IC)で分析した。また,  $\text{SO}_2$ は0.024%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 水溶液20.5 mlで抽出,  $\text{SO}_4^{2-}$ に酸化した後ICで定量した。

### 2. 3 アルデヒド, カルボン酸の分析

アルデヒドの分析法は種々のものが報告されている(Lyles *et al.*, 1965; 三村ら, 1976; 三井・小島, 1977; Baba, 1975)が, 多成分同時分析の方法としては, 高感度検出を可能にするため, 2, 4-ジニトロフェニルヒドラジン(DNPH)でヒドラジン誘導体とした後高速液体クロマトグラフ(HPLC)を用いる方法(Papa & Turner, 1972)が一般的になりつつある。本研究でもこれを採用し, 次節3.1で述べるように, まずヒドラジン誘導体生成の適正条件を求め, その結果に基づいて次のような手順に従って液相中のアルデヒドを分析した。採取した霧水あるいは雨水2 mlに5 Nのリン酸40  $\mu\text{l}$ と1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$ のDNPH溶液500  $\mu\text{l}$ を加え, よくかくはんし室温で10分間以上放置した後HPLC分析に供した。定量のための検量線は, 大気中に存在する可能性が最も高い5種のアルデヒド(ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド, プロピオンアルデヒド, ブチルアルデヒド, ベンズアルデヒド)に対してShrinerら(1962)の方法により合成したヒドラジン誘導体標準物質を用いて作成した。

カルボン酸は既に述べたように, フィールド調査の現地でも過し, クロロホルムを加えて冷蔵庫保存してある試料を, 室温の状態に取り出して十分長時間放置した後イオン排除クロマトグラフ(ICE)に注入して分析した。

アルデヒドの分析条件を検討する際に使用したHPLCは島津製作所, LC2型(これにはカラム恒温槽(同, LC1型)と紫外可視分光光度計検出器(同, SPD1型)が付属している。), 野外試料の分析に用いたのは日本分光, TRIROTAR SR2(紫外可視分光光度計検出器, UVIDEC-100-IVが付属)である。またカルボン酸の分析に用いたICEは強カチオン交換樹脂を充てんした分離カラム(HPICE-AS3)とファイバーサプレッサーを装着したイオンクロマトグラフ(Dionex, 2000 i/SP)である。

標準溶液調製用のアルデヒド、カルボン酸、及びカルボン酸ナトリウム塩は市販の特級試薬（特級試薬がない場合は一級試薬）をそのまま使用した。アルデヒド分析の際、ヒドラジン誘導体化に用いた2,4-ジニトロフェニルヒドラジン（以下DNPHと略す）、HPLCの移動相溶媒に用いたアセトニトリル、メタノール、及びpH調整用のリン酸、塩酸もすべて同様の規格のものである。またICEによるカルボン酸分析の際の溶離液に使用したオクタンスルホン酸はDionex社製のものである。水はイオン交換樹脂を通した後さらに蒸留したものをを用いた。

### 3 結果と考察

#### 3.1 ヒドラジン誘導体の生成条件

DNPHを用いてアルデヒドをヒドラジン誘導体に変換する際には、i)添加するDNPH量、ii)誘導体化反応を促進するための溶液の酸性度、iii)反応時間、の3条件を適正に設定することが重要である。これまでの報告（牧野、1985）によると、アルデヒドの中で雨水に最も多く含まれるのはホルムアルデヒドであるが、その濃度が $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ を越えることはない。そこで、検量線作成に用いた5種のアルデヒドを $1 \mu\text{g}/\text{ml}$ ずつ含む溶液を調製し上記の3点についての検討を行った。

##### 3.1.1 DNPHの添加量

前記の溶液1 mlに $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$ のDNPH溶液を10から $300 \mu\text{l}$ まで変化させて添加し、その $50 \mu\text{l}$ をHPLCに注入してヒドラジン誘導体の生成率を求めた。ただし、あらかじめ10Nのリン酸

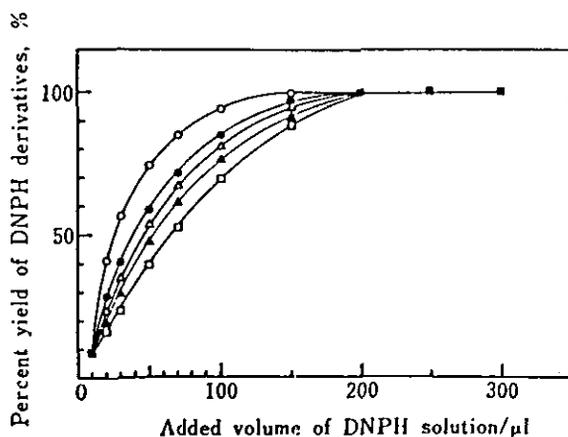


図 2 DNPH 添加量と誘導体生成率の関係

DNPH 溶液濃度:  $1000 \mu\text{g}/\text{ml}$

- HCHO    ● CH<sub>3</sub>CHO    △ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO    ▲ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO (n- and iso-)
- C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO    ■ total aldehydes

を20  $\mu$ l 添加し反応時間は10分とした。結果は図2に示すとおりで、1000  $\mu$ g/ml のDNP 溶液を200  $\mu$ l 添加することにより、アルデヒドをほぼ完全にヒドラジン誘導体に変換できることがわかった。

### 3. 1. 2 リン酸の添加量

前記の溶液1 ml に1000  $\mu$ g/ml のDNPH 溶液を200  $\mu$ l 添加し、0~10 N の濃度範囲のリン酸を20  $\mu$ l 加え、ヒドラジン誘導体生成率を求めた。ただし、反応時間は10分とした。図3に示した結果より、5 N のリン酸を20  $\mu$ l 添加すればアルデヒドをほぼ完全に誘導体化できることがわかった。

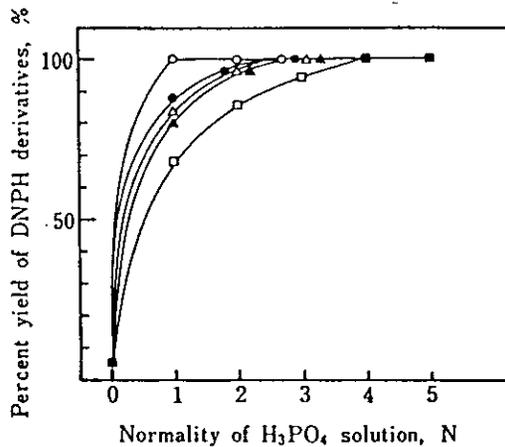


図 3 溶液の酸性度（リン酸濃度）とDNPH 誘導体生成率の関係

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : 20  $\mu$ l: ○ HCHO ● CH<sub>3</sub>CHO △ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO ▲ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO (n- and iso-) □ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO ■ 全アルデヒド

### 3. 1. 3 反応時間

前記の溶液1 ml に1000  $\mu$ g/ml のDNPH 溶液を200  $\mu$ l 及び5 N のリン酸20  $\mu$ l を添加し、反応時間を0~60分の範囲で変化させてヒドラジン誘導体生成率を求めた。この結果図4に示すように、反応時間は5分でアルデヒドをほぼ完全に誘導体化することができた。

以上の実験結果に基づいて決めたのが2.5に記した誘導体化の条件である。

### 3. 2 雨水中のアルデヒドの安定性

雨水中のアルデヒドの安定性を調べるため、前記5種のアルデヒドを濃度が約1  $\mu$ g/mlとなるように雨水に添加し、室温放置、冷蔵庫保存の各場合について、また、殺菌剤として塩化水銀(II)、

クロロホルムを添加した場合としない場合について、4か月間にわたって濃度変化を測定した。添加量は雨水試料1000 ml に対して1000  $\mu\text{g}/\text{ml}$  の塩化水銀(II) 溶液 1 ml であり、クロロホルムは100  $\mu\text{l}$  である。得られた結果を図5に示す。室温に放置した場合アルデヒドは徐々に分解し、

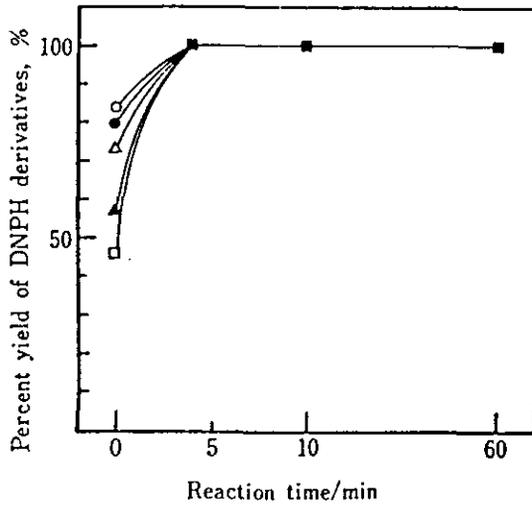


図 4 反応時間と DNPH 誘導体生成率の関係  
 ○ HCHO ● CH<sub>3</sub>CHO △ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO ▲ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO (n- and iso-)  
 □ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO ■ 全アルデヒド

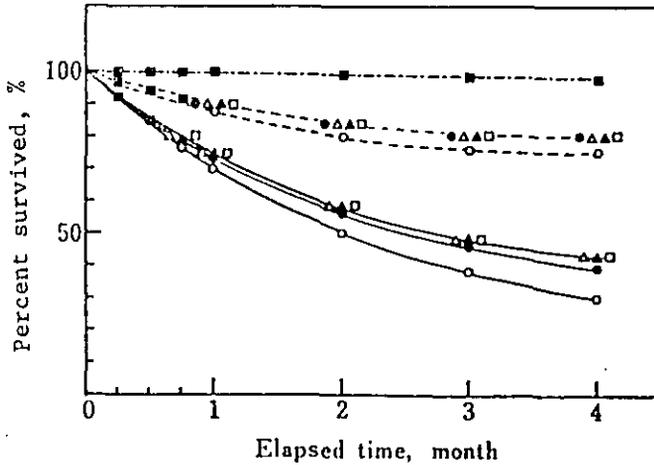


図 5 雨水中のアルデヒドの安定性  
 ○ HCHO ● CH<sub>3</sub>CHO △ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CHO ▲ C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CHO (n- and iso-)  
 □ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO ■ 全アルデヒド; -室温 (20~25℃) ---冷蔵庫 (4℃)  
 - · - HgCl<sub>2</sub> または CHCl<sub>3</sub> を添加

1か月後には約70%に、4か月後には30~40%に減少した。また冷蔵庫に保存した場合でも、室温保存時に比べて少ないもののやはり分解が進み、1か月後に約90%、4か月後には約80%に減少した。一方、塩化水銀(II)あるいはクロロホルムを添加した溶液では、室温放置、冷蔵庫保存いずれの場合もほとんど変化が見られず、4か月後まで安定であった。

### 3.3 カルボン酸の分析条件

#### 3.3.1 溶離液濃度の決定

雨水、霧水中のカルボン酸をICEにより分析する際に、溶離液として用いるオクタンスルホン酸の最適濃度を決定するために、他の条件は一定にして、その濃度を0.105~0.145 mMの間で変化させてカルボン酸標準溶液の測定を行った。標準溶液としては、大気中に存在する可能性が高い塩基酸三成分(ギ酸(FA)、酢酸(ACA)、プロピオン酸(PA))及び二塩基酸三成分(コハク酸(SA)、グルタル酸(GA)、アジピン酸(ADA))の計6成分をいずれも $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ もしくは $1.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 含む2種類の濃度のものを用意し、それぞれについて各カルボン酸の保持時間を測定して平均をとった。結果を図6に示す。これでわかるように、溶離液濃度の増加とともに各イオン種の保持時間も増加し、その割合は一塩基酸よりも二塩基酸の方が大きかったが、ここ

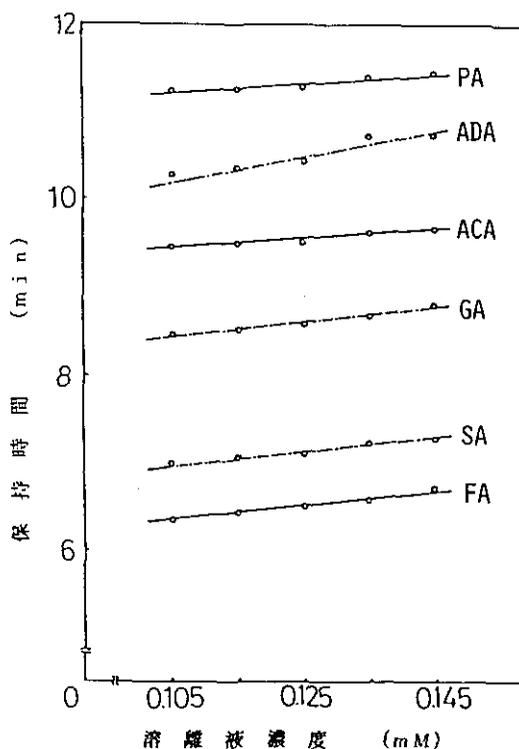


図 6 溶離液濃度と保持時間の関係

で用いた溶離液濃度の範囲では各イオン種が溶出する順番に変化はなく、常に FA → SA → GA → ACA → ADA → PA の順であった。イオン種の分離が最もよかったのは溶離液濃度が 0.125 mM のときで、これよりも濃度が低いと ADA と ACA の分離が悪く、高いと ADA と PA 及び ACA と GA の分離が悪くなる。しかし実際の試料の分析においては、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  などの無機強酸イオンのピークが現れるので、これらとカルボン酸の中で最も高濃度に存在する FA のピークとが重ならないように溶出させなければならない。そのため、溶離液濃度は 0.135 mM のものを用いて FA の溶出を遅らせた。

### 3. 3. 2 検出下限

カルボン酸分析における検出下限を調べるため、ACA を  $0.5 \mu\text{g/ml}$ 、他の 5 成分を  $0.25 \mu\text{g/ml}$  ずつ含み、さらに実際の環境試料の条件に近づけるために強電解質として  $\text{Cl}^-$ 、 $10 \mu\text{g/ml}$  を加えた標準液を調製し、高感度の条件で分析した。得られたクロマトグラム上で  $S/N = 2$  に相当する応答強度から検出下限を求めると、FA、SA、GA、ADA に対して  $70 \mu\text{g/ml}$ 、PA に対して  $80 \mu\text{g/ml}$ 、ACA に対して  $220 \mu\text{g/ml}$  となった。

### 3. 3. 3 被測定溶液の pH の影響

ICE によりカルボン酸濃度を測定する際には被測定液の pH に注意する必要がある。カルボン酸のような弱酸の解離度は pH に依存するが、ICE は電気伝導度による検出を行っているため、標準物質と実際の試料との間で pH に差があるとカルボン酸の解離度にも差が生じて測定値に影響する可能性があるからである。そこで、FA 及び ACA をそれぞれ  $2.0 \mu\text{g/ml}$ 、他の 4 成分をいずれも  $1.0 \mu\text{g/ml}$ 、さらに強酸として  $\text{NO}_3^-$  を  $50 \mu\text{g/ml}$  含む試験溶液を調製し、 $\text{HCl}$  または  $\text{H}_3\text{PO}_4$  を添加することにより、その pH を 2 から 5 の範囲で変化させて試験分析を行った。結果は図 7 に示すとおりで、FA と SA を除く 4 成分の応答は pH に依存しないことがわかった。FA

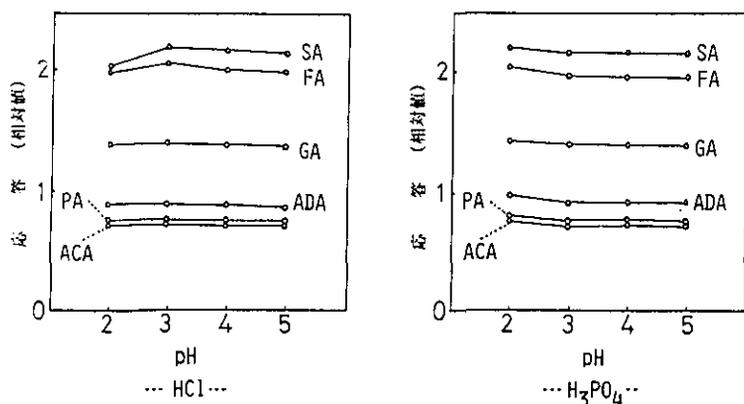


図 7 試料の pH 変化に対する電気伝導度検出器の応答

と SA の応答は pH が低いところで若干変化したが、これはこの二成分のピークに重なりがあるためと思われる。本研究で試料として扱う霧水や雨水の pH は 3 以上であることを考えると、被測定液の pH は分析結果に影響しないことが図 7 の結果から明らかとなった。

### 3. 4 フィールド調査の結果

観測期間中霧の発生が認められたのは、9月27日9:13~11:00, 28日19:00~21:15, 29日23:00頃~30日1:00, 30日9:30~12:00, 18:30頃~10月1日11:40の計5回であった。前4回の霧は濃度が薄く、時間的にも断続的なものであったが、このような状況の場合には、霧が消えているときに気相に存在する汚染物が霧水サンプラーの細線に保持されている水に溶解込むために、霧水の分析値と霧自体の汚染状態とが対応しなくなる可能性がある。これに対して30日夕方から発生した霧は山の斜面を吹き上がる気流に乗った濃密なもので、この場合には水溶性汚染物は事実上すべて液相に移っていて、上に述べたような霧水サンプルと実際の霧との間の組成の違いは生じないと考えられる。さらにこの霧は10時間以上持続したが、そのような気象条件から、かなり広範囲の汚染物移流の影響が霧の化学組成に及んでいると期待できる。これらの理由により今回はこの連続した霧について10月1日10時までの試料を対象として分析と結果の解析を行った。

霧水の捕集時刻、捕集量、pH、EC、イオン種濃度、アルデヒド濃度、カルボン酸濃度を表1(1)~(3)に示した。

#### 3. 4. 1 霧の汚染度

9月30日午後から16時間にわたって捕集した合計32個の霧水試料の pH は3005, 3014~3016の4例を除いて3.9より低く、EC は3014~3016, 3036の4例を除いて $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上で、 $150\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上が24例と大多数を占めていた。また酸性化の主因である $\text{SO}_4^{2-}$ と $\text{NO}_3^-$ の濃度はいずれも大部分の試料で $0.2\sim 0.3\mu\text{eq}/\text{ml}$ であった。これと比較し得る国内の霧のデータはないが、雨水の分析値について見れば pH は全般的に4以上であり、EC は平均 $30\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ はそれぞれ $0.06, 0.02\mu\text{eq}/\text{ml}$ の程度である(環境庁, 1986)。これらの数値から、今回分析の対象とした霧はかなり汚染度が高いものであったといえることができる。

表1(1)~(3)に示した観測結果で目立つのは、霧発生直後の試料(3005)の汚染物濃度がそれ以降に比べて際立って高いことである。このような濃度変化が霧の発生に伴ってしばしば見られることは無機イオンに対しては既に報告されている(Waldman *et al.*, 1982; Munger *et al.*, 1983)が、今回の観測で有機物濃度も類似のパターンをもつことが明らかとなった。

表1(2)には全無機イオン濃度に占める各イオンの比率を示した。初期の3サンプル(3005~3007)を除いて、無機イオンの組成はあまり変化していない。すなわち、約13時間にわたってほぼ均質な汚染気塊が赤城山に移流していたものと推定される。試料3023, 3024は他の試料に比

表 1(1) 赤城山で捕集した霧水の分析結果 (その1)

DATE	TIME	I.D.	捕集時間 min	捕集量 ml	捕集量 捕集時間	E.C.	pH	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
						$\frac{\mu S}{cm}$		$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$	$\frac{\mu eq}{ml}$
0930	18:30-20:53	3005	143	>560	—	243	4.00	0.100	0.446	0.737	0.354	0.685	0.296	0.034	0.322	0.101	
	20:53-21:06	3006	13	125	9.6	172	3.79	0.162	0.254	0.411	0.219	0.296	0.140	0.014	0.191	0.049	
	21:06-21:27	3007	21	193	9.2	171	3.73	0.186	0.220	0.373	0.229	0.257	0.129	0.013	0.166	0.049	
	21:27-21:57	3008	30	193	6.4	217	3.54	0.288	0.236	0.390	0.262	0.206	0.160	0.013	0.134	0.054	
	21:57-22:22	3009	25	193	7.7	226	3.49	0.324	0.265	0.411	0.275	0.193	0.191	0.013	0.119	0.061	
	22:22-22:41	3010	19	189	9.9	223	3.48	0.331	0.250	0.384	0.237	0.167	0.167	0.010	0.083	0.049	
	22:41-23:00	3011	19	193	10.2	210	3.50	0.316	0.234	0.382	0.233	0.218	0.144	0.009	0.073	0.045	
	23:00-23:25	3012	25	212	8.5	294	3.34	0.457	0.256	0.594	0.298	0.240	0.171	0.013	0.124	0.054	
	23:25-23:52	3013	27	239	8.9	242	3.41	0.389	0.210	0.485	0.248	0.246	0.124	0.011	0.083	0.039	
	23:52- 0:20	3014	28	312	11.1	72	4.11	0.078	0.125	0.117	0.093	—	0.073	0.005	0.033	0.023	
	1001	0:20- 0:38	3015	18	239	13.3	79	4.19	0.065	0.173	0.126	0.111	—	0.118	0.007	0.039	0.033
		0:38- 0:52	3016	14	185	13.2	73	4.22	0.060	0.146	0.123	0.111	—	0.102	0.006	0.034	0.029
		0:52- 1:20	3017	28	250	8.9	132	3.73	0.186	0.141	0.229	0.166	0.148	0.093	0.007	0.037	0.028
1:20- 1:40		3018	20	204	10.2	170	3.59	0.257	0.145	0.287	0.197	0.143	0.093	0.006	0.033	0.027	
1:40- 2:00		3019	20	185	9.3	189	3.54	0.288	0.152	0.305	0.204	0.126	0.110	0.006	0.031	0.030	
2:00- 2:31		3020	31	200	6.5	153	3.61	0.245	0.124	0.244	0.172	0.094	0.082	0.005	0.024	0.025	
2:31- 3:00		3021	29	212	7.3	205	3.45	0.355	0.153	0.285	0.246	0.122	0.096	0.006	0.026	0.026	
3:00- 3:30		3022	30	212	7.1	170	3.53	0.295	0.122	0.216	0.223	0.103	0.067	0.005	0.019	0.020	
3:30- 4:00		3023	30	62	2.1	298	3.30	0.501	0.211	0.426	0.375	0.208	0.137	0.011	0.039	0.039	
4:00- 4:54		3024	54	223	4.1	378	3.20	0.631	0.249	0.532	0.525	0.271	0.198	0.014	0.046	0.053	
4:54- 5:24		3025	30	281	9.4	191	3.52	0.302	0.178	0.321	0.223	0.117	0.160	0.008	0.029	0.043	
5:24- 5:54		3026	30	273	9.1	196	3.50	0.316	0.156	0.342	0.219	0.099	0.151	0.008	0.026	0.040	
5:54- 6:24		3027	30	239	8.0	215	3.44	0.363	0.157	0.326	0.254	0.101	0.129	0.007	0.024	0.034	
6:24- 6:56		3028	32	235	7.3	197	3.50	0.316	0.166	0.319	0.237	0.066	0.151	0.008	0.026	0.040	
6:56- 7:25		3029	29	223	7.7	179	3.53	0.295	0.151	0.276	0.219	0.086	0.132	0.007	0.024	0.035	
7:25- 7:56		3030	31	185	6.0	211	3.47	0.339	0.172	0.329	0.256	0.101	0.167	0.009	0.029	0.044	
7:56- 8:26		3031	30	146	4.9	256	3.41	0.389	0.241	0.415	0.303	0.143	0.232	0.012	0.039	0.058	
8:26- 8:55	3032	29	127	4.4	221	3.49	0.324	0.228	0.316	0.296	0.156	0.195	0.011	0.030	0.048		
8:55- 9:39	3033	44	208	4.7	137	3.71	0.195	0.169	0.202	0.191	0.107	0.138	0.009	0.025	0.038		
9:39- 9:55	3034	16	85	5.3	122	3.80	0.158	0.157	0.169	0.187	—	0.123	0.008	0.026	0.034		
9:55-10:15	3035	20	96	4.8	120	3.80	0.158	0.154	0.165	0.191	0.111	0.121	0.007	0.022	0.032		
10:15-	3036	30	112	3.7	93	3.90	0.126	0.118	0.107	0.136	0.103	0.092	0.006	0.019	0.025		

表 1(2) 赤城山で捕集した霧水の分析結果 (その2)<sup>a)</sup>

DATE	TIME	I.D.	時間当たり捕集量															
			T-CATION	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	
			T-ANION	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	T-ION	T-ION	T-ION	T-ION	T-ION	T-ION	T-ION	T-ION	T-ION
0930	18:30-20:53	3005	1.00	0.39	1.75	2.89	1.39	2.68	0.033	0.145	0.240	0.115	0.223	0.096	0.011	0.105	0.033	
	20:53-21:06	3006	0.96	1.56	2.44	3.95	2.10	2.84	0.093	0.146	0.237	0.126	0.170	0.081	0.008	0.110	0.028	
	21:06-21:27	3007	0.97	1.71	2.02	3.42	2.10	2.36	0.115	0.136	0.230	0.141	0.158	0.079	0.008	0.102	0.030	
	21:27-21:57	3008	0.96	1.86	1.52	2.51	1.69	1.32	0.165	0.135	0.224	0.151	0.118	0.092	0.007	0.077	0.031	
	22:57-22:22	3009	0.95	2.50	2.04	3.18	2.12	1.49	0.175	0.143	0.222	0.149	0.104	0.103	0.007	0.064	0.033	
	22:22-22:41	3010	0.93	3.29	2.48	3.82	2.36	1.66	0.197	0.149	0.229	0.141	0.100	0.099	0.006	0.050	0.029	
	22:41-23:00	3011	0.95	3.21	2.38	3.88	2.37	2.22	0.191	0.141	0.231	0.141	0.132	0.087	0.006	0.044	0.027	
	23:00-23:25	3012	0.92	3.88	2.17	5.03	2.52	2.03	0.207	0.116	0.269	0.135	0.109	0.077	0.006	0.056	0.025	
	23:25-23:52	3013	0.95	3.44	1.86	4.30	2.19	2.17	0.212	0.114	0.265	0.135	0.134	0.067	0.006	0.045	0.021	
	23:52- 0:20	3014	-	0.86	1.39	1.30	1.03	-	0.142	0.228	0.214	0.170	-	0.133	0.009	0.060	0.042	
	1001	0:20- 0:38	3015	-	0.86	2.30	1.68	1.48	-	0.096	0.257	0.188	0.166	-	0.176	0.010	0.058	0.049
		0:38- 0:52	3016	-	0.80	1.93	1.63	1.47	-	0.098	0.239	0.202	0.182	-	0.167	0.010	0.056	0.047
		0:52- 1:20	3017	0.93	1.66	1.26	2.04	1.48	1.32	0.180	0.137	0.221	0.161	0.143	0.090	0.006	0.036	0.027
1:20- 1:40		3018	0.89	2.62	1.48	2.93	2.00	1.46	0.216	0.122	0.241	0.165	0.121	0.078	0.005	0.028	0.023	
1:40- 2:00		3019	0.90	2.67	1.41	2.82	1.89	1.17	0.230	0.121	0.243	0.163	0.101	0.088	0.005	0.025	0.024	
2:00- 2:31		3020	0.88	1.58	0.80	1.57	1.11	0.61	0.242	0.122	0.240	0.169	0.093	0.081	0.005	0.024	0.024	
2:31- 3:00		3021	0.92	2.59	1.12	2.09	1.80	0.89	0.270	0.116	0.217	0.187	0.093	0.073	0.005	0.020	0.020	
3:00- 3:30		3022	0.91	2.09	0.87	1.53	1.57	0.73	0.276	0.114	0.202	0.208	0.096	0.062	0.005	0.018	0.018	
3:30- 4:00		3023	0.92	1.03	0.43	0.87	0.77	0.43	0.257	0.108	0.219	0.192	0.107	0.070	0.006	0.020	0.020	
4:00- 4:54		3024	0.93	2.61	1.03	2.20	2.17	1.12	0.251	0.099	0.211	0.208	0.108	0.079	0.005	0.018	0.021	
4:54- 5:24		3025	0.90	2.83	1.67	3.01	2.09	1.00	0.220	0.130	0.234	0.163	0.078	0.116	0.006	0.021	0.031	
5:24- 5:54		3026	0.89	2.88	1.42	3.11	1.99	0.90	0.233	0.115	0.252	0.161	0.073	0.112	0.006	0.019	0.029	
5:54- 6:24		3027	0.89	2.89	1.25	2.60	2.02	0.80	0.260	0.112	0.234	0.182	0.072	0.093	0.005	0.017	0.024	
6:24- 6:56	3028	0.84	2.32	1.22	2.35	1.74	0.49	0.238	0.125	0.240	0.178	0.050	0.114	0.006	0.020	0.030		
6:56- 7:25	3029	0.90	2.27	1.16	2.12	1.68	0.66	0.241	0.123	0.225	0.178	0.070	0.108	0.006	0.020	0.029		
7:25- 7:56	3030	0.91	2.02	1.02	1.96	1.53	0.60	0.234	0.119	0.228	0.177	0.070	0.115	0.006	0.020	0.031		
7:56- 8:26	3031	0.91	1.89	1.17	2.02	1.50	0.69	0.212	0.131	0.226	0.168	0.078	0.126	0.006	0.021	0.032		
8:26- 8:55	3032	0.91	1.42	1.00	1.38	1.29	0.68	0.202	0.142	0.197	0.184	0.097	0.121	0.007	0.019	0.030		
8:55- 9:39	3033	0.91	0.92	0.08	0.95	0.90	0.51	0.181	0.158	0.188	0.178	0.100	0.128	0.009	0.024	0.035		
9:39- 9:55	3034	-	0.84	0.83	0.90	0.99	-	0.184	0.182	0.197	0.216	-	0.143	0.009	0.030	0.039		
9:55-10:15	3035	0.89	0.76	0.74	0.79	0.92	0.54	0.165	0.160	0.171	0.199	0.116	0.126	0.007	0.023	0.033		
10:15-	3036	1.02	0.47	0.44	0.40	0.51	0.38	0.172	0.162	0.146	0.186	0.141	0.126	0.008	0.026	0.034		

<sup>a)</sup> T : total

霧水中のアルミニウム及びカルシウム濃度の測定

表 1(3) 赤城山で捕集した霧水の分析結果 (その3)<sup>a)</sup>

DATE	TIME	I.D.	FA		ACA		PA	SA	GA	ADA	TOTAL ORG.ACID	F A	ACA	FORM ALDEHYDE		HCOO <sup>-</sup>	FA	
			$\mu\text{g}$ ml	$\mu\text{eq}$ ml	$\mu\text{g}$ ml	$\mu\text{eq}$ ml	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_3^-$	$\mu\text{g}$ ml	$\mu\text{eq}$ ml	HCOO <sup>-</sup> +HCHO	ACA						
0930	18:30-20:53	3005	3.4	0.076	3.2	0.054	0.0048	0.0078	0.0011	0.0035	0.148	0.10	0.07				1.4	
	20:53-21:06	3006	2.1	0.046	2.4	0.040	0.0023	0.0037	0.0005	0.0018	0.095	0.11	0.10				1.1	
	21:06-21:27	3007	2.2	0.048	2.2	0.037	0.0019	0.0035	—	0.0017	0.092	0.13	0.10				1.3	
	21:27-21:57	3008	1.9	0.043	1.9	0.032	—	0.0035	—	0.0016	0.080	0.11	0.08				1.3	
	21:57-22:22	3009	1.6	0.035	1.6	0.027	0.0053	0.0032	—	0.0013	0.072	0.09	0.07				1.3	
	22:22-22:41	3010	1.4	0.031	1.6	0.026	0.0015	0.0027	—	0.0012	0.063	0.08	0.07				1.2	
	22:41-23:00	3011	1.5	0.033	1.4	0.024	0.0025	0.0026	—	0.0015	0.063	0.09	0.06	0.54	0.0026	0.93	1.4	
	23:00-23:25	3012	1.8	0.039	1.6	0.027	—	0.0038	—	0.0016	0.072	0.07	0.05	0.41	0.0020	0.95	1.5	
	23:25-23:52	3013	1.7	0.037	1.6	0.027	—	0.0032	—	0.0014	0.068	0.08	0.06	0.49	0.0023	0.94	1.4	
	23:52- 0:20	3014	0.8	0.017	0.9	0.015	—	0.0009	—	—	0.032	0.14	0.13	0.28	0.0013	0.93	1.1	
	1001	0:20- 0:38	3015	0.8	0.018	0.6	0.011	—	0.0009	—	—	0.030	0.14	0.09	0.20	0.0010	0.95	1.7
		0:38- 0:52	3016	0.7	0.014	0.6	0.011	—	0.0009	—	—	0.026	0.12	0.09	0.20	0.0010	0.94	1.4
		0:52- 1:20	3017	1.0	0.023	0.8	0.013	—	0.0016	—	—	0.037	0.10	0.06	0.25	0.0012	0.95	1.8
		1:20- 1:40	3018	1.1	0.023	0.8	0.014	—	0.0020	—	—	0.039	0.08	0.05	0.24	0.0011	0.95	1.7
1:40- 2:00		3019	1.0	0.022	0.9	0.015	—	0.0020	—	—	0.039	0.07	0.05	0.23	0.0011	0.95	1.5	
2:00- 2:31		3020	0.8	0.018	0.7	0.012	—	0.0016	—	—	0.031	0.07	0.05	0.21	0.0010	0.95	1.5	
2:31- 3:00		3021	1.0	0.022	0.9	0.014	—	0.0022	—	—	0.038	0.08	0.05	0.16	0.0008	0.97	1.5	
3:00- 3:30		3022	1.6	0.035	0.9	0.015	—	0.0022	—	—	0.052	0.16	0.07	0.14	0.0007	0.98	2.4	
3:30- 4:00		3023																
4:00- 4:54		3023	1.7	0.038	1.4	0.023	0.0022	0.0056	0.0007	0.0021	0.072	0.07	0.04	0.18	0.0009	0.98	1.6	
4:54- 5:24		3024	1.0	0.022	0.7	0.013	—	0.0019	—	0.0006	0.037	0.07	0.04	0.12	0.0006	0.97	1.8	
5:24- 5:54		3025	0.6	0.014	0.6	0.010	—	0.0015	—	—	0.026	0.04	0.03			1.00	1.4	
5:54- 6:24	3026	0.6	0.013	—	—	—	—	—	—	0.013	0.04	—	0.10	0.0005	0.96			
6:24- 6:56	3027	0.8	0.017	0.9	0.015	—	0.0020	—	—	0.034	0.05	0.05	—	—	1.00	1.1		
6:56- 7:25	3028	0.7	0.016	0.9	0.014	—	0.0018	—	—	0.032	0.06	0.05	0.09	0.0004	0.98	1.1		

<sup>a)</sup> FA : 辛酸 ; ACA : 酢酸 ; PA : プロピオン酸 ; SA : コハク酸 ; GA : グルタル酸 ; ADA : アジピン酸

べてECが高く(それぞれ 298, 378  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), pHが低く(3.30, 3.20)になっているが, 無機イオンの組成比で見れば以降の試料3025~3027と大差ない。単位体積の空気当たりの汚染物濃度に比例する量として, 単位時間(1分)のサンプリングで捕集された汚染物量を計算して表1(2)に載せたが, これも3023, 3024に対して特に高くなっているということはない。一方, 単位体積空気に含まれる霧水量(LWC)の目安として採取霧水量/サンプリング時間を求めてみると, 試料3023~3027についてそれぞれ 2.1, 4.1, 9.4, 9.1, 8.0となっており, 3023と3024はLWCの小さい霧に対応していることがわかる。これらの結果をまとめると, 観測期間中, 空気の体積当たりの汚染物濃度にほとんど変化はなかったのであるが, 10月1日3:30から4:54にかけてLWCが減少したために濃縮の効果によって霧水中のイオン濃度が高くなったのであると考えることができる。イオン種の総降下量という観点に立てば, 3023~3027に差はないが, 生態系との接触という点ではpHが低く汚染物濃度が高い3023と3024が「危険な霧」ということになる。このように直接影響の大きさを決める要因としてはLWCが重要である。

イオンバランスに対する指標として全陽イオンと全無機陰イオンの濃度比を表1(2)に示した。1から大きくはずれた値はないが, ほとんどすべての試料について, 無機イオンの寄与のみで既に陰イオン過剰となっていて, 今回定量しなかった陽イオンが含まれていた可能性を示唆している。また, 全陰イオンに占めるカルボン酸の割合は, 100%イオン化していると仮定して, 最低1.7, 最高10.1, 平均6.4%であった。

アルデヒドとして定量可能な濃度で観測されたのはホルムアルデヒドのみで, 他はすべてトレース量が検出されただけであった。図8はカルボン酸分析の代表的クロマトグラムである。ほ

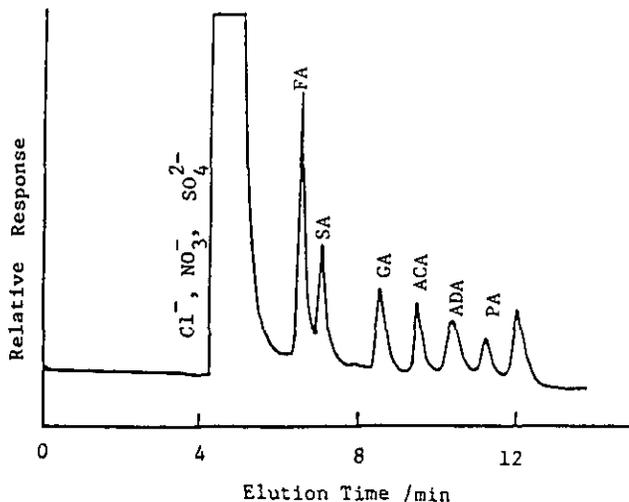


図 8 有機酸分析の代表的クロマトグラム

FA: ギ酸 SA: コハク酸 GA: グルタル酸 ACA: 酢酸 ADA: アジ  
ピン酸 PA: プロピオン酸

とんどの霧でFA, ACA, SAが検出され、汚染度の高い発生初期の霧ではPA, GA, ADAも検出された。各アルデヒド、カルボン酸について観測された濃度範囲と平均値を表2に示した。

ジカルボン酸としてSAがほとんどの霧で検出されたのは、今回の観測結果の中で注目すべきことの一つである。これに類似の観測例としては、大気エアロゾルの中でもSAがGAより高濃度で見いだされたというBarkenbusら(1983)の報告がある。一般的にジカルボン酸はシクロアルケンの酸化開裂により生成することを考えると、SAの前駆物質はシクロペンテンという可能性はある(Hatakeyama *et al.*, 1987)が、実際にこの物質が相当量大気中に放出されているのかどうかについては現在のところデータがなく、今後の詳しい観測及び発生源の調査が必要である。

雨を採取したのは9月25日17:30~20:30, 29日0:00~1:00, 9:00~12:00, 12:30~13:00, 10月1日6:00~13:00の5回であるが、今回は29日9:00からの雨及び10月1日の雨だけを分析した。ホルムアルデヒド、カルボン酸の濃度範囲と平均値を表3に示した。これらの濃度はいずれも霧水中の値と大きくは異なっていない。

表 2 霧水中に見いだされた有機成分濃度の範囲と平均値<sup>a)</sup>

	F A	ACA	P A	S A	G A	ADA	Total Org. Acid
	$\mu\text{eq}$						
	l	l	l	l	l	l	l
Min	13	—	—	—	—	—	13
Max	76	54	4.8	7.8	1.1	3.5	148
Mean	29	20	0.9	2.5	0.1	0.8	53.8

a) 略号は表1(3)と同じ。

### 3. 4. 2 pHとNO<sub>3</sub><sup>-</sup>及びカルボン酸濃度の相関

霧水のpH及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, FA, ACA各濃度の変動を図9に示した。霧の発生し始めの3サンプル(3005~3007)はNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が高い割にはpHは下がっていない。表1(1)からわかるように、これらの試料ではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>濃度が高いので、NH<sub>3</sub>の取り込みが大きくて酸が中和されたためであろうと推定される。しかし、21:27(3008)以降はpHの変化とNO<sub>3</sub><sup>-</sup>, FA, ACA濃度の変化の間に相関が認められる。DawsonとFarmer(1980)は気相中のFAとACA濃度が都市の風下ではリモートな地域よりも高くなることを見だし、これらが人為的発生源によるものであると結論した。また、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>も主として人為起源によるものであることが知られている(Norton, 1985)。これらの知見を考え合わせると、今回の観測においても人為発生源に由来するFAとACAが霧水に取り込まれた結果、21:27以降に認められたような濃度変化が現れたものと推測される。後に図11に関連して述べるが、FA, ACA濃度はECともよい相関を持つという事実もこの推測と矛盾しない。

表 3 大間々町で捕集した雨水の分析結果<sup>a)</sup>

OOMAMA RAIN86	DATE	TIME	E C	pH	F A		S A		G A		ACA		ADA		P A	TOTAL ORG. ACID			FORM ALDEHYDE	
					$\mu$ S	$\mu$ g	$\mu$ eq	$\mu$ g		$\mu$ eq	$\mu$ g	$\mu$ eq	$\mu$ g	$\mu$ eq						
					cm	ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml	ml		ml	ml	ml	ml	ml
1-TOTAL	0925	17:30-	42.8	4.32	5.0	0.11	0.22	0.00190	-	-	1.8	0.030	-	-	-	-	0.142	0.24	0.0078	
1-1		20:30	81.1	4.16	5.0	0.11	0.41	0.00351	0.16	0.0013	2.4	0.041	0.41	0.0028	0.49	0.0067	0.166	0.28	0.0092	
1-2			78.0	4.16	3.6	0.08	0.30	0.00254	0.15	0.0011	2.1	0.035	0.12	0.0008	0.27	0.0037	0.123	0.24	0.0080	
1-3			50.5	4.29	2.6	0.06	0.26	0.00221	-	-	1.8	0.030	0.11	0.0008	0.27	0.0037	0.095	0.20	0.0067	
3-TOTAL		9:00-	62.2	6.26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
3-1		12:00	54.0	6.34	6.0	0.15	0.20	0.00173	0.13	0.0010	4.2	0.071	0.07	0.0005	0.46	0.0063	0.234	0.26	0.0087	
5-TOTAL	1001	6:00-	26.3	6.09	2.5	0.06	-	-	-	-	0.7	0.012	-	-	-	-	0.068	0.08	0.0027	
5-1		13:00	63.0	4.26	0.6	0.01	0.19	0.00160	-	-	0.8	0.014	-	-	-	-	0.028	0.12	0.0040	
5-2			45.7	4.41	0.1	-	-	-	-	-	0.5	0.009	-	-	-	-	0.012	0.11	0.0036	
5-3			48.9	4.15	0.1	-	-	-	-	-	0.6	0.010	-	-	-	-	0.011	0.11	0.0036	

<sup>a)</sup>略号は表1(3)と同じ。

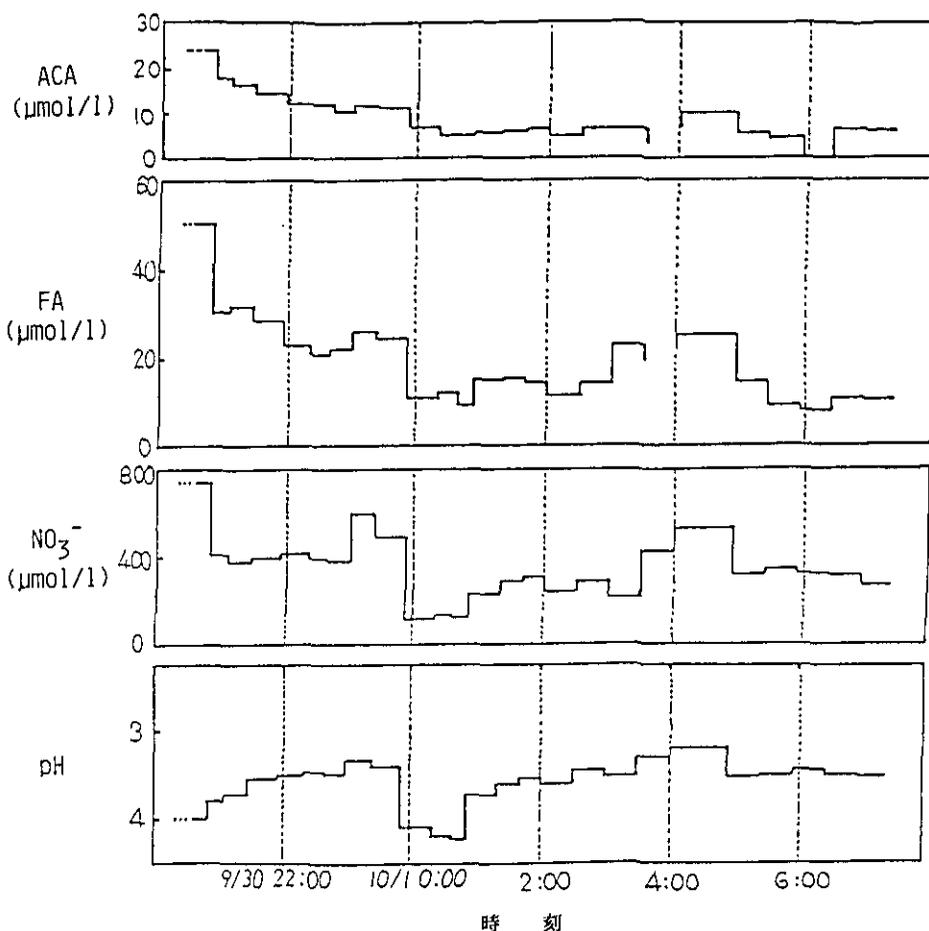


図 9 霧水の pH,  $\text{NO}_3^-$ , ギ酸イオン (FA), 酢酸イオン (ACA)濃度の経時変化

Norton (1985)は Boulder とその近郊の Niwot Ridge で雨と雪を採取して,  $\text{NO}_3^-$  と FA, ACA, シュウ酸の相関を調べ, これら 4 者の間に正の相関が見いだされたことから 4 者とも人為発生源によるものと考えた。彼が得た結果のうち FA 及び ACA と  $\text{NO}_3^-$  の相関を図10 (b) に示す。図10 (a) は今回のデータについて同様の相関プロットをしたもので, 図 9 から予想されるとおり正の相関を認めることができる。しかし, Norton の結果と比べると, カルボン酸濃度が同程度であるのに対して  $\text{NO}_3^-$  の方は約 1 けたの高濃度である点が異なっている。そのため, FA /  $\text{NO}_3^-$  比は最低 4.2, 最高 14.4, 平均 9.0%, また ACA /  $\text{NO}_3^-$  は最低 0, 最高 12.6, 平均 6.2% となり, いずれも Norton の値のほぼ 1/10 である。我々が Norton よりもはるかに高濃度の  $\text{NO}_3^-$  を観測したのは,  $\text{NO}_x$  排出量が多い関東地方の地域的特性と思われるが, 霧と雨ないし雪との違いが関係している可能性もある。

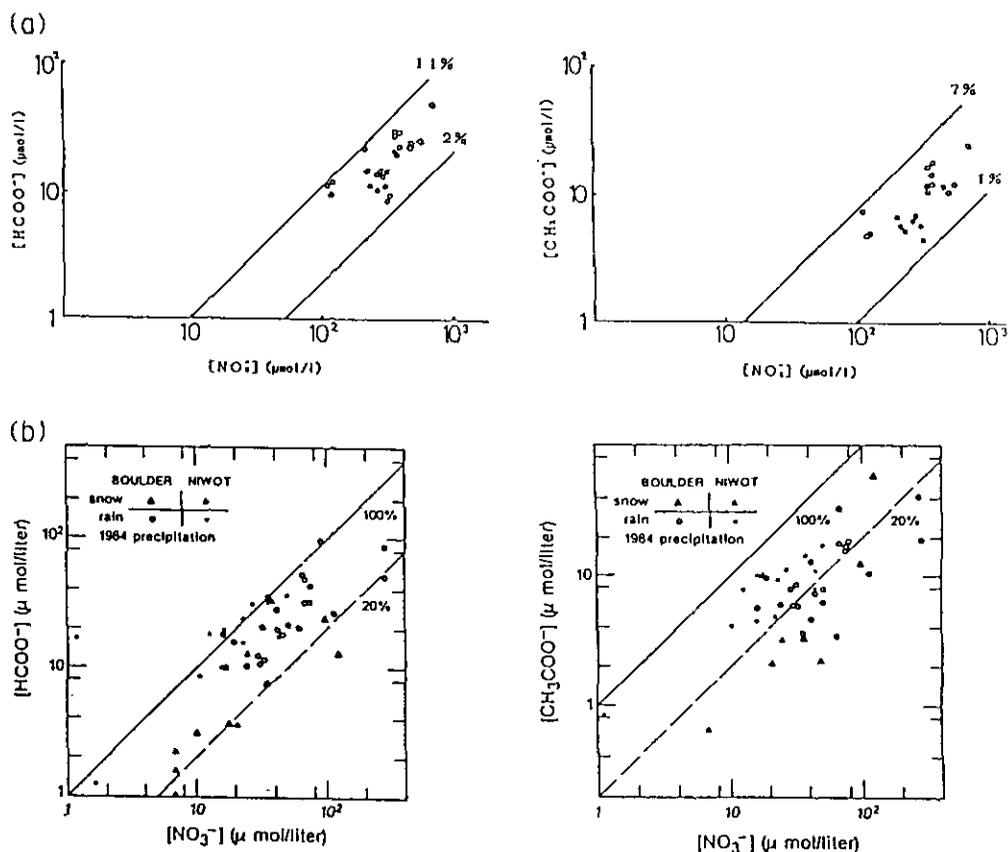


図 10  $NO_3^-$  濃度とギ酸イオン、酢酸イオン濃度の相関関係  
赤城山の霧水 (a) と Boulder 及び Niwot の降下物 (b) (Norton, 1985) の比較

### 3. 4. 3 カルボン酸とアルデヒドの相関

試料3011~3024について EC 及びホルムアルデヒド、カルボン酸 (FA, ACA) 濃度の経時変化を図11に示す。カルボン酸濃度と EC の増減傾向の間には類似性を認めることができる。EC への寄与が大きいのは、大部分が光化学反応などにより二次的に生成する無機イオン、 $SO_4^{2-}$ 、 $NO_3^-$  であり、一方 FA, ACA も一次排出された炭化水素の酸化により主に生成すると考えれば図の結果を定性的に理解することはできる。これに対してホルムアルデヒドの挙動は明らかに異なっていて、3021~3024で EC が増加するときにむしろ減少傾向を示しているのが特徴的で、またカルボン酸濃度との相関も悪い。3021~3024に対応する霧の中ではホルムアルデヒドから FA への液相酸化が進行していた可能性もあるが、今回の観測結果だけからははっきりしたことはわからない。

3011~3029に対して  $FA / (FA + \text{ホルムアルデヒド})$  を計算した結果を表1(3)に示したが、ど

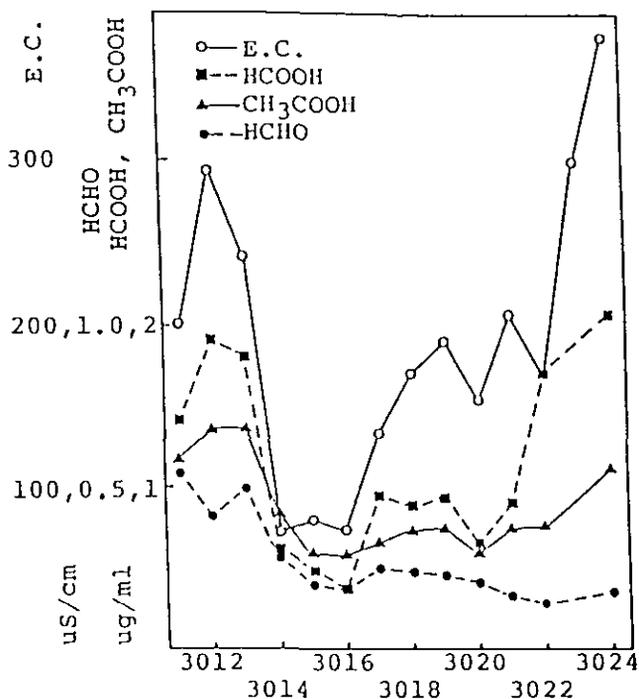


図 11 霧水 (試料3011~3024)中の EC, ギ酸及び酢酸イオン, ホルムアルデヒド濃度の経時変化

の試料についても92%以上の値が得られ, FAがフリーのホルムアルデヒドよりもはるかに多量に存在することがわかる。ただし, ホルムアルデヒドは  $\text{HSO}_3^-$  と反応してヒドロキシメタンスルホン酸となりやすいため, 全ホルムアルデヒドとしての量が少ないとは言えない。

### 3. 4. 4 汚染ガス, エアロゾル濃度の間の相関

赤城山と大間々町で並行して行った汚染ガス( $\text{SO}_2$ )及びエアロゾル( $\text{NO}_3^-(p)$ と $\text{SO}_4^{2-}(p)$ )濃度の測定結果を図12に示す。今回分析の対象とした持続的な霧が発生した30日の状況に着目すると, この日の朝から大間々町で, 次いで赤城山で汚染物濃度が上昇し始めており, 午後には大間々町で $\text{NO}_3^-(p)$ 及び $\text{SO}_4^{2-}(p)$ が観測期間中最高,  $\text{SO}_2$ が二番目の濃度を示し, また赤城山でも $\text{SO}_2$ と $\text{NO}_3^-(p)$ が最高濃度に達した。赤城山では霧の発生に伴って粒子状汚染物濃度の低下が見られたが, 大間々町では30日夜半にかけて $\text{SO}_2$ を含めた汚染物濃度が引き続き上昇している。おそらく, 東京方面から内陸部への汚染気塊の移流は10月1日に至るまで続き, それが大間々町を経て赤城山に達して霧の汚染レベルを高めたのであろう。

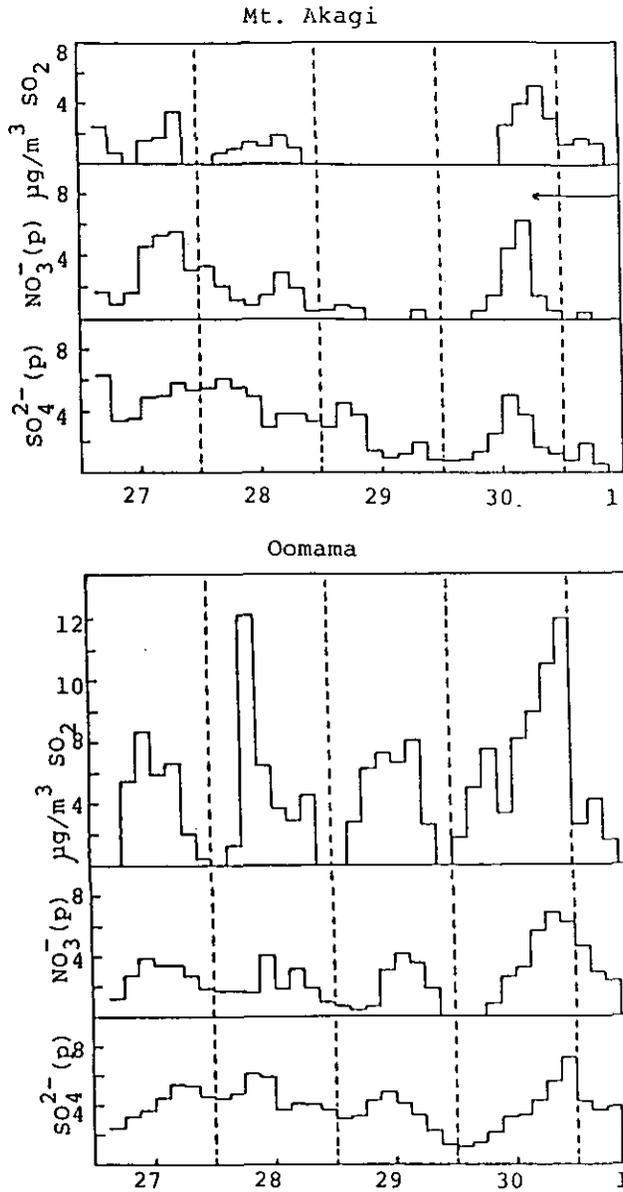


図 12 赤城山と大間々町における  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{p})$ 、 $\text{SO}_4^{2-}(\text{p})$  濃度の経時変化

#### 4 まとめ

湿性降下物（霧・雨）中のアルデヒド、カルボン酸の分析法を検討し、その結果に基づいて赤城山で採取した霧水の分析を行って汚染物濃度の時間変化を調べた。本研究で得られた主な結果は次のとおりである。

アルデヒドの分析法としては、試料 2 ml に 5 N のリン酸  $40 \mu\text{l}$  と  $1000 \mu\text{g/ml}$  の DNPH 溶液  $500 \mu\text{l}$  を加え、生成するヒドラジン誘導体を HPLC で定量するのが適当である。また、カルボン酸は、 $0.135 \text{ mM}$  のオクタンスルホン酸を溶離液として ICE に直接試料を注入して分析するのが最適分析法である。カルボン酸の解離度は溶液の酸性度に依存するので、ICE の電気伝導度検出器に対する pH の影響を調べたところ、 $\text{pH} = 3\sim 5$  の範囲では応答に変化はなく、霧水の分析には問題がないことがわかった。

赤城山では 1986 年 9 月 30 日夕刻から翌日にかけて 16 時間にも及ぶ霧が観測された。霧水中の汚染物濃度は我が国における平均的な雨よりもはるかに高く、 $\text{H}^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  が当量比で全イオン中それぞれ 20、22、17% を占めていた。霧発生直後に汚染物が高濃度を示すことは従来無機イオンについては報告されていたが、今回の観測により有機物も同様のパターンを持つことが明らかとなった。ギ酸、酢酸濃度は  $\text{HNO}_3^-$  濃度や EC との相関がよく、人為発生源によるものと考えられた。ホルムアルデヒドはカルボン酸とは異なった挙動を示し、濃度が霧粒中での反応により変化する可能性が示唆されたが、この点については今後の検証が必要である。またジカルボン酸の一つであるコハク酸が持続的に検出され、その起源を究めることが課題となった。今回の分析結果を Boulder での雨・雪のデータと比較したところ、カルボン酸濃度は同程度であるのに対して  $\text{NO}_3^-$  は赤城山の方が約一けたの高濃度であった。赤城山の 15 km 風上にある大間々町で並行して観測したガス・エアロゾルの濃度変化から、この間を汚染気塊が移流して霧の汚染度に影響したものと推測された。

## 引用文献

- Adewuyi, Y. G., S.-Y. Cho, R.-P. Tsay and G. R. Carmichael (1984) : Importance of formaldehyde in cloud chemistry. *Atmos. Environ.*, **18**, 2413-2420.
- Akimoto, H., H Bandow, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino and M. Okuda (1980) : Photooxidation of the propylene- $\text{NO}_x$ -air system studied by long-path Fourier transform infrared spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 172-178.
- Altshuller, A. P. (1984) : Measurements of the products of atmospheric photochemical reactions in laboratory studies and in ambient air — relationships between ozone and other products. *Atmos. Environ.*, **12**, 2383-2427.
- Baba, Y. (1975) : The gas chromatographic determination of carbonyl compounds as their thiosemicarbazone. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 270-272.
- Barkenbus, B. D., C. S. MacDougall, W. H. Griest and J. E. Caton (1983) : Methodology for the extraction and analysis of hydrocarbons and carboxylic acids in atmospheric particulate matter. *Atmos. Environ.*, **17**, 1537-1543.
- Chapman, E. G., Sklarew and J. S. Flickinger (1986) : Organic acids in spring-time Wisconsin precipitation samples. *Atmos. Environ.*, **20**, 1717-1725.

- Dawson, G. A. and J. C. Farmer (1980) : Formic and acetic acids in the atmosphere of the southwest U. S. A. *Geophys. Res. Lett.*, **7**, 725-728.
- Grosjean, D. and B. Wright (1983) : Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater. *Atmos. Environ.*, **17**, 2093-2096.
- Guiang, S. F. III, S. V. Krupa and G. C. Pratt (1984) : Measurements of S (IV) and organic anions in Minnesota rain. *Atmos. Environ.*, **18**, 1677-1682.
- Hatakeyama, S., M. Ohno, J.-H. Weng, H. Takagi and H. Akimoto (1987) : Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 52-57.
- Jacob, D. J. (1986) : Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxymonosulfate. *J. Geophys. Res.*, **91**, 9807-9826.
- 環境庁 (1981) : 湿性大気汚染調査総合報告書(総括編), 1.
- 環境庁 (1986) : 酸性雨調査研究 (酸性雨成分分析調査結果整理・解析), 71-72.
- Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1983) : Organic compounds in the rainwater of Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 497-501.
- Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1984) : Capillary gas chromatography determination of volatile organic acids in rain and fog samples. *Anal. Chem.*, **56**, 1616-1620.
- Kawamura, K., S. Steinberg and I. R. Kaplan (1985) : Capillary GC determination of short-chain dicarboxylic acids in rain, fog and mist. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **19**, 175-188.
- Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1986) : Compositional change of organic matter in rainwater during precipitation events. *Atmos. Environ.*, **20**, 527-535.
- Keene, W. C., J. N. Galloway and J. D. Holden, Jr. (1983) : Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world. *J. Geophys. Res.*, **88**, 5122-5130.
- Keene, W. C. and J. N. Galloway (1984) : Organic acidity in precipitation of North America. *Atmos. Environ.*, **18**, 2491-2497.
- Keene, W. C. and J. N. Galloway (1986) : Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, **91**, 14466-14474.
- Lunde, G., J. Gether, N. Gjos and M. B. S. Lande (1977) : Organic micropollutants in precipitation in Norway. *Atmos. Environ.*, **11**, 1007-1014.
- Lyles, G. R., F. B. Dowling and V. L. Blanchard (1965) : Quantitative determination of formaldehyde in the parts per hundred million concentration level. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **15**, 106-108.
- 牧野 宏 (1985) : 神奈川県における酸性雨調査. *環境技術*, **14**, 158-160.
- 三村春雄・金子幹宏・西山信一・福井昭三・菅野三郎 (1976) : 4-アミノ-3-ヒドラジノ-5-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール法 (AHMT法) によるホルムアルデヒド定量法. *衛生化学*, **22**, 39-41.
- 三井利幸・小島次雄 (1977) : 原子吸光分析法によるアルデヒド類の間接定量. *分析化学*, **26**, 182-186.
- Munger, J. W., D. J. Jacob, J. M. Waldman and M. R. Hoffmann (1983) : Fogwater chemistry in urban atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **88**, 5109-5121.
- Norton, R. B. (1985) : Measurement of formate and acetate in precipitation at Niwot Ridge and Boulder, Colorado. *Geophys. Res. Lett.*, **12**, 769-772.
- Okita, T. and S. Ohta (1979) : Measurements of nitrogenous and other compounds in the atmosphere and in cloudwater : A study of the mechanism of formation of acid precipitation. *In: Nitrogenous Air Pollutants*, Grosjean, D. (ed.), Ann Arbor Science, Ann Arbor., 289-305.

- Papa, L. P. and L. P. Turner (1972) : Chromatographic determination of carbonyl compounds as their 2, 4 -dinitrophenyl hydrazones 2. High pressure liquid chromatography. J. Chromatogr. Sci., **10**, 747-750.
- 佐々木一敏・栗田秀實・村野健太郎・水落元之・植田洋匡 (1986) : 大気汚染物質の長距離輸送時における硫酸塩, 硝酸塩等の挙動. 大気汚染学会誌, **21**, 216-225.
- Shriner, R. L., R. C. Fuson and D. Y. Curtin (1962) : The systematic identification of organic compounds, 4 th ed. John-Wiley and Sons, New York, 219 p.
- Steinberg, S., K. Kawamura and I. R. Kaplan (1985) : The determination of  $\alpha$  -keto acids and oxalic acid in rain, fog and mist by HPLC. J. Environ. Anal. Chem., **19**, 251-260.
- Waldman, J. M., Munger, D. J. Jacob, R. C. Flagan, J. J. Morgan and M. R. Hoffmann (1982) : Chemical composition of acid fog. Science, **218**, 677-680.

## II-4 金属酸化物上でのピレンのニトロ化 Oxidation of Pyrene on the Metal Oxides

内山政弘<sup>1</sup>・太田幸雄<sup>2</sup>・福山 力<sup>1</sup>

Masahiro UTIYAMA<sup>1</sup>, Sachio OHTA<sup>2</sup> and Tsutomu FUKUYAMA<sup>1</sup>

### 要 旨

多環芳香族炭化水素の大気中におけるニトロ化反応に関する知見を得るために、NO<sub>2</sub>及びHNO<sub>3</sub>を用いていくつかの固体触媒上でのピレンのニトロ化反応を調べた。触媒として取り上げたのはSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO、NiO、MnO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、フライアッシュ、及び石英フィルターである。NO<sub>2</sub>によるニトロ化反応においてはSiO<sub>2</sub>と石英フィルターが顕著な触媒活性を示したが、HNO<sub>3</sub>を単独でニトロ化剤として用いた場合にはCuOがわずかな活性を示したのみで他の触媒上では反応が全く進行しなかった。しかし、HNO<sub>3</sub>をNO<sub>2</sub>に添加するとニトロ化速度が1.3倍から5倍増大することが認められた。HNO<sub>3</sub>によるCuO上のニトロ化は高湿度条件下ではSO<sub>2</sub>の添加により10倍程度加速されたが、NO<sub>2</sub>を含む系では触媒の種類によりSO<sub>2</sub>の添加が反応を促進する場合と抑制する場合とがあり添加効果は単純ではなかった。NO<sub>2</sub>によるニトロ化はSiO<sub>2</sub>上では湿度によりほとんど影響されなかったのに対して、石英フィルター上では湿度の増加により反応が抑制された。また、HNO<sub>3</sub>-CuOの系では反応に誘導期が見られるのが特徴的で、反応温度を高くするほど誘導期は長くなった。以上のような実験結果に基づいて、NO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系のニトロ化における反応場はピレン表面であること、HNO<sub>3</sub>-CuO系では中間体としてCu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>が生成し、ニトロニウムイオンNO<sub>2</sub><sup>+</sup>を活性種としてニトロ化が進むものと推定された。本研究で得られた知見に基づいて、NO<sub>2</sub>による多環芳香族炭化水素のニトロ化は自動車の排気管出口付近で進行し得ること、さらに環境大気中においても無視できないことが明らかになった。

### Abstract

In order to get information on the nitration of polycyclic aromatics in the atmosphere, heterogeneous nitration of pyrene was investigated with NO<sub>2</sub> and HNO<sub>3</sub>. Catalysts examined

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.
2. 昭和58~61年度 国立公害研究所客員研究員 (北海道大学工学部 〒060 札幌市北区北13条西8)  
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present address: Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jou Nishi 8, Kita-ku, Sapporo 060, Japan.

in this study were  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ , flyash and a quartz filter. When  $\text{NO}_2$  was a nitration agent, definite catalytic activity was observed for  $\text{SiO}_2$  and the quartz filter, whereas only  $\text{CuO}$  was weakly active when  $\text{HNO}_3$  was used. However,  $\text{HNO}_3$  was found to increase the nitration rate by a factor of 1.3 ~ 5 as it was added to  $\text{NO}_2$ . An addition of  $\text{SO}_2$  accelerated the nitration by  $\text{HNO}_3$  decuply in a humid condition, but had both positive and negative effects on the nitration rate by  $\text{NO}_2$  depending on the sorts of the catalysts. The nitration by  $\text{NO}_2$  was little influenced by an increase in the humidity when the catalyst was  $\text{SiO}_2$ , but it was depressed when catalyzed by the quartz filter. A characteristic feature of the  $\text{HNO}_3$ - $\text{CuO}$  system was the presence of an induction period before the nitration set in; the period was elongated by an elevation of the reaction temperature. These experimental results led to inferences that the nitration in the  $\text{NO}_2$ - $\text{SiO}_2$  system proceeded on the pyrene surfaces, and that, in the  $\text{HNO}_3$ - $\text{CuO}$  system, an active species was a nitronium ion  $\text{NO}_2^+$ , which was produced via  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . On the basis of the information obtained in this study, it was pointed out that the nitration of the polycyclic aromatics by  $\text{NO}_2$  could proceed at the exit of an automobile tail pipe, and might not be despised also in the open atmosphere.

## 1 はじめに

様々な大気汚染物質の中でも変異原性が高いものとして多環芳香族ニトロ化合物が最近大きくクローズアップされている (Pitts *et al.*, 1978)。例えばピレンがニトロ化されて1-ニトロピレンになると変異原性は1万倍になるといわれているが、その1-ニトロピレンは大気中で検出され (森田ら, 1982; Pitts *et al.*, 1985 b), またディーゼル排ガス中の微粒子に3-ニトロフルオランテンとともに含まれることが確認された (野村総合研究所, 1984, 1985)。そのため多環芳香族ニトロ化合物の主要発生源がディーゼル車である可能性が指摘されている。ディーゼル車の台数は近年増加しつつあり、しかも走行距離の長い商用車にディーゼル車が多いことなどのため、ディーゼル黒煙による大気汚染は都市部や沿道で既に問題となっており、黒煙中に含まれる芳香族ニトロ化合物が人間の健康に影響を与えることはないか懸念されている。また多環芳香族ニトロ化合物は移動発生源から排出されるだけでなく、焼却炉、燃焼器具などから発生する多環芳香族炭化水素が窒素酸化物によってニトロ化されて生成する場合もある。実際、石炭ストーブのすすの中に1-ニトロピレンが検出されており (村尾, 1982), 室内汚染の観点からも芳香族ニトロ化合物への注意が喚起されている (Rosenkranz *et al.*, 1980)。

大気中での多環芳香族ニトロ化合物の生成過程として、i) 燃焼時におけるガス状多環芳香族化合物と  $\text{NO}_x$  等との均一気相ニトロ化反応、及び ii) 燃焼後粒子化した多環芳香族化合物と  $\text{NO}_x$  等との気相-固相不均一ニトロ化反応、の二つの反応経路が考えられる。i) は、例えば自動車の排気管前部、焼却炉煙突前部など高温の燃焼ガスが存在する条件で起こることが予想される反応であり、ii) は自動車排気管や焼却炉煙突の出口付近、トンネル内などで期待される。後者においては、排ガス中の多環芳香族化合物が同時に排出されるエアロゾル (フライアッシュ、すす

など)あるいは大気中のエアロゾル(土壌粒子, 無機塩粒子など)に付着したり, もしくはこれらのエアロゾルを核として凝結したりすることによって粒子化して不均一反応の場を形成するものと考えられる。そこでフライアッシュ,  $\text{SiO}_2$ , 金属酸化物などに担持させた多環芳香族の $\text{NO}_2$ によるニトロ化反応の研究が多数行われた(Wu & Niki, 1985; Grosjean *et al.*, 1983; Yokley *et al.*, 1985; Jaeger & Hanus 1980; Ramdahl *et al.*, 1984; Butler & Crossley, 1981)。しかし, 反応速度の値には各研究者により大きなばらつきが見られる。反応を一次としたときの半減期は, 例えばWuらによれば1 h, Butlerらによれば140 dであり, ニトロ化が進行しないという報告(Grosjean *et al.*, 1983)さえある。

水溶液におけるニトロ化反応の活性種がニトロニウムイオン $\text{NO}_2^+$ であることはよく知られているが, 金属酸化物を触媒としたときの反応機構はまだ明確にされていない。最近Eberson(1985)は非水溶媒として $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を用い, ピレンを含む数種の多環芳香族の $\text{N}_2\text{O}_4$ によるニトロ化を検討し, 活性種として $\text{N}_2\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ではなく,  $\text{N}_2\text{O}_4$ の誘導体 $\text{N}_2\text{O}_4\text{NO}^+$ を提案した。この結果から類推して気相 $\text{NO}_2$ と粒子状ピレンとの反応系においても $\text{NO}_2$ や $\text{N}_2\text{O}_4$ が直接ピレンをニトロ化しているとは考えにくく, 金属酸化物あるいは煤など多環芳香族の担体となっているものが触媒として作用している可能性が大きい。実際様々な担体を用いた実験の結果, ピレンの反応性には担体の種類によって顕著な違いがあることが見いだされている(Jaeger & Hanus, 1980; Ramdahl *et al.*, 1984; Yokley *et al.*, 1985)。例えばRamdahlらは $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , charcoalを担体として用いるとそれぞれの場合でニトロピレンへの転換率に差があることを見だし, この反応は担体上で生成した $\text{HNO}_3$ による液-固相互作用を含むと推定した。また, 八巻ら(1984, 1985)は大気中のニトロ多環芳香族の測定におけるアーティファクトを調べるという観点から, 捕集用ろ紙上でのニトロ化反応を詳細に検討し, 石英ろ紙が触媒として作用し反応を進めること, 及びろ紙上に添加したカーボンブラックが変換率を2-4倍大きくすることを報告した。しかし様々な触媒の活性について系統的な知見が得られているとは言えない。

ニトロ化剤として用いる窒素酸化物の種類による反応性の差異についてはPittsら(1985 a)やGrosjeanら(1983)による研究がある。Grosjeanらはベンゾ[*a*]ピレンをテフロン及びガラスファイバーフィルターに担持して $\text{NO}_2$ あるいは $\text{HNO}_3$ と反応させ, 後者のみがニトロ化を進め得ると結論した。しかしPittsらはフィルター上の多環芳香族は $\text{HNO}_3$ によりニトロ化されないと報告している。一方, Wuら(1985)は乾燥系で溶融シリカに担持させたピレンの $\text{NO}_2$ によるニトロ化反応を蛍光分光法で調べてピレンの減衰を確認した。また実験の際使用する $\text{NO}_2$ ガスに含まれている微量の $\text{HNO}_3$ ガスが反応に関与しているという推定(Jaeger & Hanus, 1980)もある。このように不均一反応の明確な反応機構はもとより, どの化合物がニトロ化剤として働くのかについてさえ定説がないのが現状である。

さらに, 不均一系でのニトロ化反応については, 実際に反応が進行する場がピレン表面, 触媒粒子表面, あるいは粒界のいずれであるのかが解明されていない。また金属酸化物の触媒能は履

歴に強く依存すること、異なる種類の金属酸化物が混合されると単独のときには見られなかった触媒作用が現れる場合があること（助触媒作用あるいは混合触媒作用）などがよく知られているが、多環芳香族のニトロ化についてはこれらの点に関する研究も十分ではない。しかも現実の大気中の金属酸化物粒子は単一の組成とは考えられないし、履歴も様々なものが混ざっているであろうから触媒作用は相当複雑と考えられ、正確な予測をするためには詳しい基礎的知見が要求されている。

以上のような状況を考えて、本研究では大気エアロゾルの中に見いだされるいくつかの金属酸化物について多環芳香族炭化水素のニトロ化反応に対する触媒作用を調べた。上に述べたように、 $\text{NO}_2$  あるいは  $\text{HNO}_3$  のいずれがニトロ化剤としての作用をもつのか明確でないので双方を用い、また多環芳香族の代表にはピレンを選んだ。また活性種と推定されている  $\text{HNO}_3$  ガスの生成反応 ( $\text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ ) に関与すると思われる水蒸気、すなわち湿度の効果を調べ、さらに主要な大気汚染ガスである  $\text{SO}_2$  の共存効果を見るためにそれを積極的に反応系に添加した。

## 2 実験

### 2.1 試薬

触媒として使用した金属酸化物及びフライアッシュとそれらの履歴を表1に示す。金属酸化物は500℃で3時間大気中にて焼成した後デシケーター中で室温まで放冷して反応に供した。ピレン（和光純薬，特級）はベンゼン溶液から再結晶し，酢酸エチルに溶解し80℃で蒸発乾固させたものを各金属酸化物と乳鉢ですり合わせた。光学顕微鏡で観測したところピレンの粒径は1～5 μmであった。石英フィルターを触媒とするときはピレンの酢酸エチル溶液に石英フィルター（東洋ろ紙 PALLFLEX 2500 QAST）を浸したものを110℃で10分間乾燥させ、フィルターの中央部

表 1 触媒の履歴及び粒径

粉体	粒径	
Flyash	1.5 μm	北海道電力苫東厚真 石炭専焼火力発電所電気集塵器より採取
SiO <sub>2</sub>	5 μm	WAKOJYUNYAKU Wakogel LC
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 μm	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> aq. より urea で均一沈殿法にて 水酸化物にして焼成
CuO	1.2 μm	WAKOJYUNYAKU
NiO	1.5 μm	WAKOJYUNYAKU
MnO <sub>2</sub>	1.10 μm	Merk, 90-95%
MgO	1 μm	Mg(OH) <sub>2</sub> を焼成
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 μm	Fe <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> aq. より NH <sub>4</sub> OHaq. で水酸化物にして 焼成

粒径は光学顕微鏡にて測定、MnO は針状

を直径1.2 cm に打ち抜いて使用した。反応ガス( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ )は市販の標準ガス(製鉄化学)を希釈して用いた。また検量線作成のためのニトロピレン純品は和光純薬, 特級試薬を使用した。

## 2. 2 反応操作

反応装置は通常の流通系で, その概略を図1に示す。反応温度は $20\sim 22^\circ\text{C}$ , 反応ガスの総流量は $350\text{ ml/min}$ に設定した。無触媒, 金属酸化物触媒, 石英フィルター触媒の各実験条件に応じて, それぞれピレン粒子, ピレン-金属酸化物混合物, ピレン担持石英フィルターをテフロンフィルター(住友電工, AF07P)の上に載せ反応管中に静置した。 $\text{HNO}_3$ ガスは濃硝酸上を通気することにより発生させ, 通気量及び希釈率を変化させることにより濃度を制御した。また, 反応ガスの湿度を一定に保つために次の方法をとった: 飽和NaCl溶液上あるいはモレキュラーシーブ管を通気させることによりそれぞれ相対湿度(RH)76%及び15%の定湿度気流を発生させ, これを反応ガスと混合した後反応管内に組み込んだ乾湿計により湿度をモニターした。反応ガスとして用いた $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ の濃度は導電率法により, また $\text{SO}_2$ の濃度はザルツマン法によりそれぞれ測定した。反応条件を一定に保ち種々の異なる時間で反応を打ち切り, テフロンフィルター上の反応試料を取り出して下記の方法でニトロピレンを定量することによりニトロ化反応の進行を追跡した。

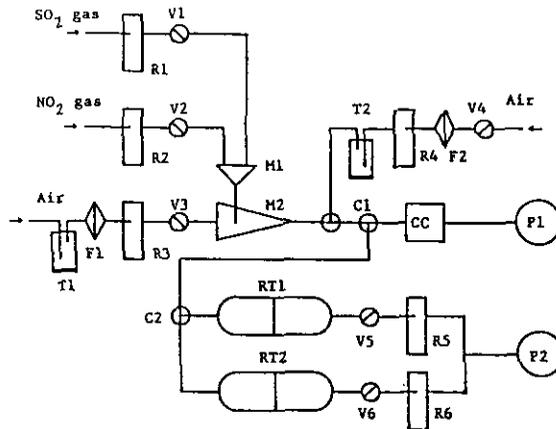


図 1 反応装置図

C : コック, CC : 誘電率計, F : フィルター, M : 混合器, P : ポンプ, R : 流量計  
RT1, RT2 : 反応管, T1 : 加湿器, T2 :  $\text{HNO}_3$  ガス発生器, V : ニードルバルブ

## 2. 3 ニトロピレンの定量

所定の反応時間が経過した後, 試料を1 ml の酢酸エチルで抽出しデカンテーションを行ってからGC-FID(日立, Model 164)を用いて反応生成物を分析した。ニトロピレンの純品を用

いてその保持時間から生成物を同定し、また検量線を作成して定量した。測定条件を表2に示す。反応生成物として検出されたのは1-ニトロピレンのみであった。

表 2 1-ニトロピレンのガスクロマトグラフによる分析条件

Column	Glass, d:3mm, t: 3m
Packing	Dexil 400 GC 3%/Gas Chrom Q 60-80 mesh
Temp.	260°C
Gas	N <sub>2</sub> : 3ml/min. H <sub>2</sub> : 20ml/min.

### 3 結果

ピレンを単独でテフロンフィルター上に置いた場合にはニトロピレンは検出されなかった。このことより、無触媒ではニトロ化が進まないこと及びテフロンフィルター AF 07 P が触媒活性を持たないことがわかる。これに対して金属酸化物、石英フィルターに担持させたピレンではニトロ化の進行が認められた。種々の触媒条件下におけるピレンからニトロピレンへの転換率を表3に示す。表からわかるように、ニトロ化剤としてNO<sub>2</sub>を用いたときにはSiO<sub>2</sub>と石英フィルターが大きな活性を示し(run 1)、HNO<sub>3</sub>を用いたときにはCuOでわずかにニトロ化が進んだだけで他の触媒は全く活性を示さなかった(run 2)。MgOは今回のすべての実験条件下で活性が認められなかった。種々の異なる条件を設定して行った実験の結果を以下に述べる。

表 3 種々の触媒上におけるピレンからニトロピレンへの変換率/%/(10mg h)

run No.	反応及び添加ガス濃度/ppm				触 媒							
	NO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	NiO	MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	フライアッシュ	石英フィルター
1	197	0	0	6.75	0.06	0.04	0.03	0.06	0.00	0.00	0.00	6.81
2	0	170	0	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	189	26	0	9.95	0.33	0.05	0.06	0.21	0.29	0.00	0.10	9.48
4	189	0	166	6.87	0.05	0.00	0.00	0.20	0.06	0.00	0.01	5.35
5	0	177	145	0.25	0.00	0.55	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
6	189	47	166	6.65	0.12	0.02	0.04	0.26	0.11	0.00	trace	4.71

22°C; R.H.: 66%

#### 3. 1 異種ガスの添加効果

##### 3. 1. 1 NO<sub>2</sub>に対するHNO<sub>3</sub>の添加効果

表3, run 3に示したように、NO<sub>2</sub>に少量のHNO<sub>3</sub>を添加すると、NO<sub>2</sub>単独でニトロ化が進んだ触媒については1.3~5倍程度転換率が増加し、NO<sub>2</sub>だけではニトロ化が進まなかったFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とフライアッシュにも活性が現れた。このようにHNO<sub>3</sub>はそれ自身ではCuO触媒の場合

を除いてニトロ化剤としての反応性をもたないが、NO<sub>2</sub>に添加するとその反応性を高める働きをすることがわかった。

### 3. 1. 2 SO<sub>2</sub>の添加効果

ニトロ化剤がNO<sub>2</sub>の場合にSO<sub>2</sub>を添加(表3, run 4)すると、MnO<sub>2</sub>で転換率が増加、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で新たに活性が発現したが、CuO, NiOの活性は消滅した。SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しては添加の効果がほとんど現れなかった。一方、ニトロ化剤がHNO<sub>3</sub>のとき(同, run 5)には、SO<sub>2</sub>の添加によってCuOの活性が10倍になり、SiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>にも活性が現れた。ところが、NO<sub>2</sub>とHNO<sub>3</sub>が共存する場合にSO<sub>2</sub>を加えると(同, run 6)、MnO<sub>2</sub>を除いたすべての触媒でNO<sub>2</sub>+HNO<sub>3</sub>の系(run 3)に比べて活性が減少した。このようにSO<sub>2</sub>の添加効果は単純ではない。

### 3. 2 混合触媒効果

NO<sub>2</sub>によるニトロ化に対して高い活性を示したSiO<sub>2</sub>を他の金属酸化物と混ぜたものの触媒作用を調べた結果が表4である。SiO<sub>2</sub>単独の場合に比べて全般的に転換率が低下し、負の混合触媒作用が見られたが、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>だけはHNO<sub>3</sub>を含まない条件下でわずかに活性を増した。

表 4 SiO<sub>2</sub>と混合した種々の触媒上におけるピレンから1-ニトロピレンへの変換率/%/(10mg h)

reactant (ppm)			oxides	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Flyash
NO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	(SiO <sub>2</sub> /Oxide)	—	2	1	1	2	2	2
89	0	0		2.61	1.83	0.92	0.32	2.84	0.66	1.63
85	0	166		2.77	1.76	1.05	1.33	3.09	0.87	1.92
89	47	0		7.72	4.73	2.89	3.42	6.76	3.63	3.95
85	40	166		4.43	2.15	1.45	1.94	4.37	1.40	2.21

22°C; R.H.: 66%

### 3. 3 ニトロ化転換率の経時変化

上に述べたように、NO<sub>2</sub>をニトロ化剤としたときにはSiO<sub>2</sub>が、またHNO<sub>3</sub>を用いたときにはCuOがそれぞれ最大の触媒活性を示したので、これらの系についてさらに種々の条件下でニトロピレン生成を経時的に追跡した。

#### 3. 3. 1 NO<sub>2</sub>をニトロ化剤としたときのSiO<sub>2</sub>の触媒作用

図2にSiO<sub>2</sub>を500°Cで3h大気中で焼成し、デシケーター中で室温まで放冷した後反応に供した結果と、1か月間放置してから用いた結果を示す。触媒作用がCO<sub>2</sub>などの大気中微量成分の影響を受けないことがわかる。図3は湿度を変化させた測定結果で、湿度の違いによる反応性の

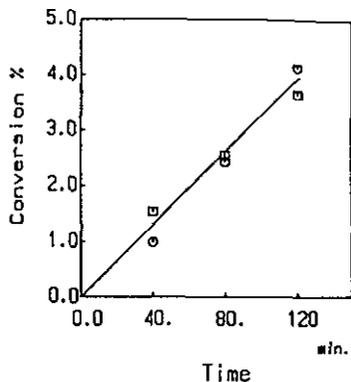


図 2 焼成直後と1か月放置した SiO<sub>2</sub> の活性の違い  
 経時変化; NO<sub>2</sub> /107 ppm, R.H. /68% 反応温度/10℃  
 ○: 300℃, 5時間焼成の後, 放冷した直後の SiO<sub>2</sub> の経時変化  
 □: 同じ SiO<sub>2</sub> を1か月放置した後の経時変化

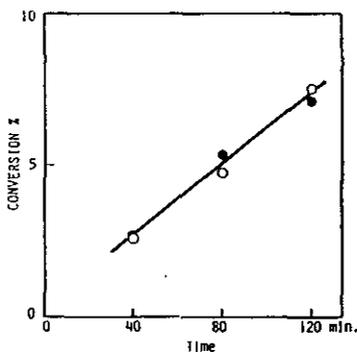


図 3 反応ガス中の湿度による SiO<sub>2</sub> の触媒活性の違い  
 ●: NO<sub>2</sub> /107 ppm, R.H. /14% ;  
 ○: NO<sub>2</sub> /107 ppm, R.H. /68%

違いは見られなかった。しかし NO<sub>2</sub> をニトロ化剤として石英フィルターに担持させたピレンのニトロ化を行うと、図 4 に示すように湿度の増大に伴って変換率の低下が観測された。SiO<sub>2</sub> 触媒と石英フィルター触媒とでこのように異なる湿度効果が現れる理由は今のところ明らかでないが、フィルターの方は担体が繊維状であるため湿度が増すと水分の毛管凝縮により活性点が失われるということが一つの可能性として考えられる。図 5 は NO<sub>2</sub> 濃度を変化させた場合である。図の直線の傾きからニトロ化の反応速度は NO<sub>2</sub> の分圧の1.5乗に比例するという結果が得られた。すなわち変換率を x とすると

$$dx / dt = k P_{NO_2}^{1.5}$$

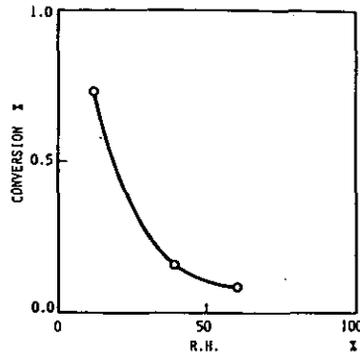


図 4 反応ガス中の湿度による石英フィルターの触媒活性の違い  
○ :  $\text{NO}_2$  / 30 ppm

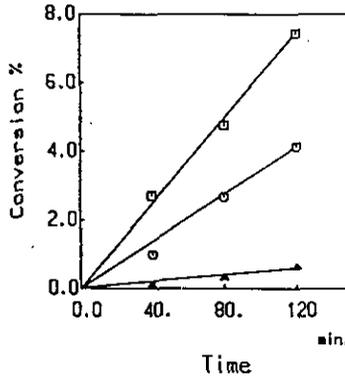


図 5  $\text{SiO}_2$  触媒活性の反応ガス中  $\text{NO}_2$  濃度依存性  
□ :  $\text{NO}_2$  / 107 ppm, R.H. / 68% , ○ :  $\text{NO}_2$  / 58 ppm, R.H. / 72% , △ :  $\text{NO}_2$  / 21 ppm, R.H. / 75%

が成立する。図 6 は反応温度を  $100^\circ\text{C}$  としたときの変換率の経時変化であるが、反応速度が増大する以外特別な変化は見られない。反応温度  $20^\circ\text{C}$  及び  $100^\circ\text{C}$  の結果から見掛けの活性化エネルギーを見積ると  $0.1 \text{ kcal/mol}$  となった。図 7 に示したのは  $\text{HNO}_3$  を添加したときの経時変化である。表 3, run 3 で認められた  $\text{HNO}_3$  の添加効果がここでは反応速度の明らかな増大として観測されている。図 8 は  $\text{SO}_2$  を添加したときの経時変化で、RH 13%, 66% いずれの場合にも添加効果は現れず、さらに、 $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$  の双方を加えた実験も行ったが、図 9 に示すようにこの場合にも添加効果は認められなかった。これらの結果はそれぞれ表 3, run 4 及び run 6 のデータを裏付けるものである。

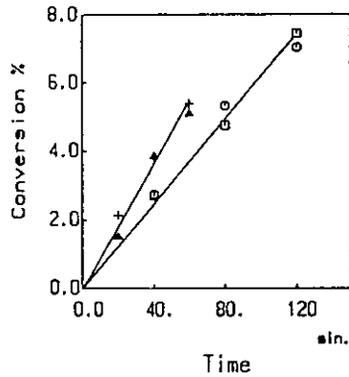


図 6  $\text{SiO}_2$  触媒活性の反応温度依存性  
 反応温度20℃ ; □ : R.H. 68% , ○ : R.H. 14% 反応温度100℃ ; △ : R.H. 68% ,  
 + : R.H. 14%

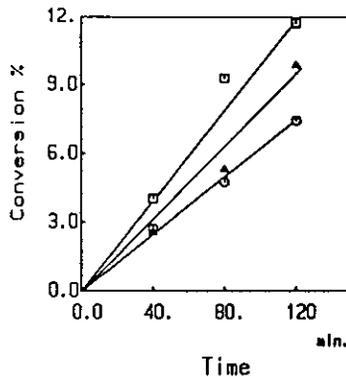


図 7  $\text{SiO}_2$  を触媒とした時の  $\text{HNO}_3$  ガスの添加効果  
 ○ :  $\text{HNO}_3$  / 0.0 ppm,  $\text{NO}_2$  / 107 ppm, R.H. / 68% , △ :  $\text{HNO}_3$  / 25 ppm,  
 $\text{NO}_2$  / 104 ppm, R.H. / 66% , □ :  $\text{HNO}_3$  / 97 ppm,  $\text{NO}_2$  / 101 ppm, R.H. / 68%

### 3. 3. 2 $\text{HNO}_3$ をニトロ化剤としたときの $\text{CuO}$ の触媒作用

変換率の経時変化を図10に示す。図からわかるように、 $\text{HNO}_3$  導入後約40 min の誘導期間が観測された。また、 $\text{HNO}_3$  に暴露したあとの  $\text{CuO}$ -ピレン混合物を酢酸エチルで抽出したところ液は青色を呈し(他の触媒の場合には抽出液は淡黄色), 反応の進行に伴ってこの色は濃くなった。このことは反応中間体として銅を含む塩が生成することを示唆している。図10には異なる湿度における観測結果が併せて示してあるが、低湿度の場合にいくらか活性が大きくなるのがわかる。図11は  $\text{SO}_2$  を添加した場合である。まず、図10及び11に○で示した直線の傾きを比べると、図11の方が  $\text{HNO}_3$  濃度が低いにもかかわらず反応速度は大きくなっていることがわかる。これは表

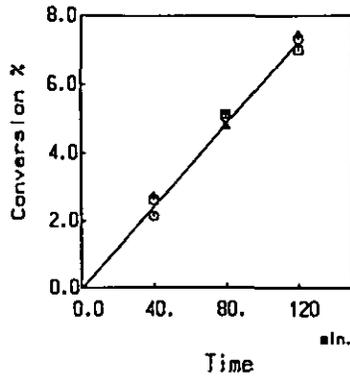


図 8 SiO<sub>2</sub> を触媒とした時の SO<sub>2</sub> ガスの添加効果  
 ○:SO<sub>2</sub>/166 ppm, NO<sub>2</sub>/103 ppm, R.H./13%; □:SO<sub>2</sub>/166 ppm, NO<sub>2</sub>/103 ppm, R.H./68%, SO<sub>2</sub>/0.0 ppm; △: NO<sub>2</sub>/107 ppm, R.H./68%

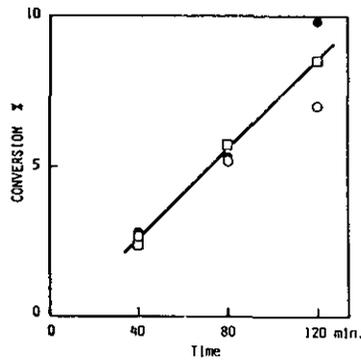


図 9 SiO<sub>2</sub> を触媒とし, HNO<sub>3</sub> が共存していた時の SO<sub>2</sub> ガスの添加効果  
 □:SO<sub>2</sub>/195 ppm, HNO<sub>3</sub>/36 ppm, NO<sub>2</sub>/99 ppm, R.H./64%; ○:SO<sub>2</sub>/166 ppm, HNO<sub>3</sub>/0.0 ppm, NO<sub>2</sub>/103 ppm, R.H./66%; ●:SO<sub>2</sub>/0.0 ppm, HNO<sub>3</sub>/25 ppm, NO<sub>2</sub>/99 ppm, R.H./68%

3のrun 5に見られたのと同様の添加効果である。これに対して●を結ぶ直線の傾きには両図でほとんど差がない。すなわち、高湿度 (RH = 65%程度) のときには添加効果が現れるが、低湿度 (RH = 19%程度) のときには現れない。図11には HNO<sub>3</sub> 濃度が低いほど誘導期が長くなる傾向が現れているが、反応温度を12℃及び24℃に設定した実験の結果 (図12) 温度を高くした場合にも誘導期が長くなることがわかった。反応温度をさらに高く55℃ないし100℃にすると4h経過してもニトロ化が認められなかった。これらの結果は、温度の上昇に伴って反応中間体の生成速度が小さくなるか、中間体生成にかかわる平衡関係が不利な方向に移行するか、いずれかであることを示している。

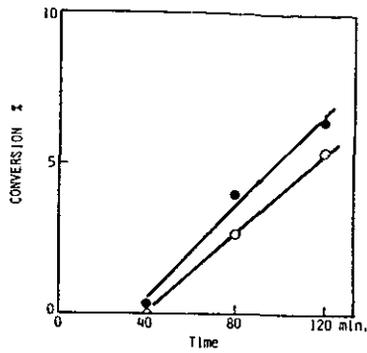


図 10 HNO<sub>3</sub> を反応ガスとしたときの CuO の触媒活性、転換率の経時変化  
 ○:HNO<sub>3</sub>/312 ppm, R.H./67% ; ●:HNO<sub>3</sub>/304 ppm,R.H./19%

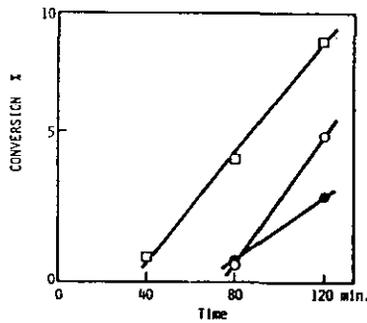


図 11 HNO<sub>3</sub> を反応ガスとしたときの CuO の触媒活性に対する SO<sub>2</sub> の添加効果、転換率の経時変化  
 □:HNO<sub>3</sub>/250 ppm, SO<sub>2</sub>/180 ppm, R.H. 61% ; ○:HNO<sub>3</sub>/187 ppm, SO<sub>2</sub>/149 ppm, R.H. 65% ; ●:HNO<sub>3</sub>/187 ppm, SO<sub>2</sub>/149 ppm,R.H. 18%

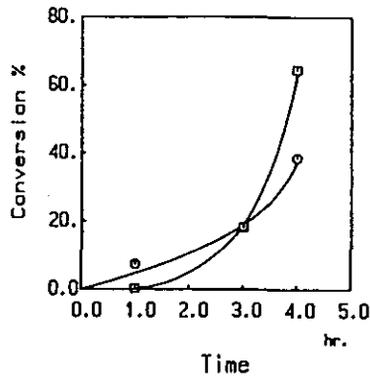


図 12 HNO<sub>3</sub> を反応ガスとしたときの CuO の触媒活性の温度依存性、転換率の経時変化  
 □:24 °C,HNO<sub>3</sub>/246 ppm,R.H./59% ; ○:12 °C,HNO<sub>3</sub>/275 ppm,R.H./49%

#### 4 考察

本研究において、ピレン単独ではニトロ化が進行しないことが確認され、 $\text{NO}_2$ によるニトロ化反応が $\text{SiO}_2$ などの金属酸化物の触媒を必要とすることが明らかとなった。 $\text{MgO}$ のような塩基性酸化物が触媒活性をもたないのは、これが $\text{NO}_2$ や $\text{HNO}_3$ を吸着ないし吸収し中和するためであると解釈することができる。同程度の濃度の $\text{NO}_2$ と $\text{HNO}_3$ を用いたとき、前者ではニトロ化が進むのに後者では進みにくいことから、 $\text{NO}_2$ から生成した $\text{HNO}_3$ によりニトロ化が進むのではないと結論することができる。 $\text{NO}_2$ 及び $\text{HNO}_3$ をニトロ化剤としたときにそれぞれ $\text{SiO}_2$ と $\text{CuO}$ が明確な触媒作用を示したので、これらの場合についてのさらに詳しい考察を以下に述べる。

##### 4.1 $\text{SiO}_2$ を触媒としたときのニトロ化反応

この反応系では反応物の一つ(ピレン)と触媒( $\text{SiO}_2$ )が固体なので、反応場として、(i)ピレン表面、(ii) $\text{SiO}_2$ 表面、(iii)粒界の三つの可能性がある。(i)の場合には $\text{SiO}_2$ により $\text{NO}_2$ から活性種が生じてピレン表面をニトロ化するのだと考えられ、(ii)の場合はピレンが $\text{SiO}_2$ 表面に蒸留されてから反応が進むと考えるのが妥当である。また(iii)の場合に予想される機構は(a)粒界で $\text{SiO}_2$ と接触しているピレンが触媒により活性化されて $\text{NO}_2$ と反応する、あるいは(b)毛管凝縮により粒界に水溶液層が形成され $\text{NO}_2$ から生成した $\text{HNO}_3$ がそこに溶け込んで溶液反応が進行する、の二つのである。今回得られた実験結果に基づいて、まず(iii)の粒界反応の可能性を否定することができる。その理由は次のとおりである：①図13に示したように、反応時間を長くすると転換率は40%以上までも単調に増加するが、粒界を形成するピレンの重量が全体の40%に及ぶとは考えられない。②ピレンの酢酸エチル溶液に $\text{SiO}_2$ を分散させ蒸発乾固した試料と、ピレン、 $\text{SiO}_2$ 両粒子を物理的に混合した試料とを用いてそれぞれ反応の進行を観測したと

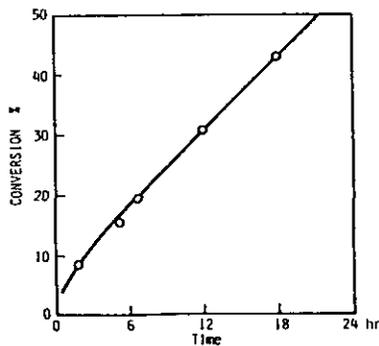


図 13  $\text{SiO}_2$ を触媒とするニトロ化  
転換率が40%以上になる。  
 $\text{NO}_2/107 \text{ ppm, R.H./14\%}$

ころ図14のような結果となった。溶液に触媒を分散させた試料の方が粒界の面積が大きいと思われるのに反応速度には有意の差が認められない。③粒界で反応が進めば毛管凝縮により粒界に形成される液相が関与するはずであるが、相対湿度が反応に影響しないことからそのような機構ではないと思われる。④粒界の面積は触媒量に比例し、したがっても粒界で反応が進行しているのならば反応速度は触媒量に比例すると予想されるのに実際は図15に示すように反応の進行は触媒量にあまり依存しない。また次の理由により(ii)のSiO<sub>2</sub>表面での反応の可能性も否定される。①反応生成物は触媒活性点に吸着されるので触媒毒として働くのが普通である。したがってもSiO<sub>2</sub>表面が反応の場であれば転換率が40%を越えるようなことはないと考えるのが妥当である。

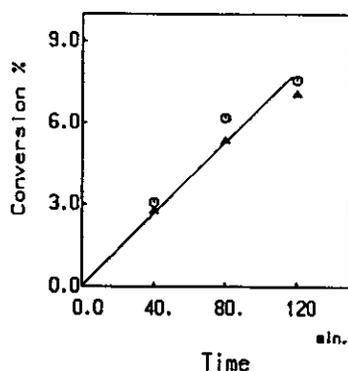


図 14 SiO<sub>2</sub> 触媒活性のピレンの担持法による違い  
 ○: ピレンを酢酸エチル溶液から蒸発乾固させたもの △: ピレンを乳鉢で混合したもの NO<sub>2</sub>/107 ppm, R.H./14%

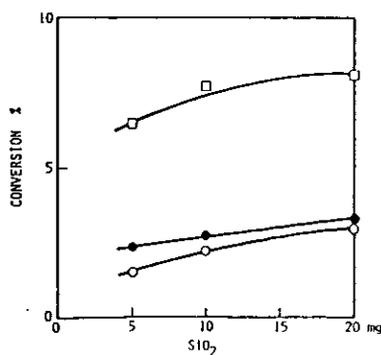


図 15 SiO<sub>2</sub> 触媒活性の触媒量依存性  
 □: NO<sub>2</sub>/89 ppm, HNO<sub>3</sub>/47 ppm, SO<sub>2</sub>/0.0 ppm, R.H./68%; ●: NO<sub>2</sub>/85 ppm, HNO<sub>3</sub>/0.0 ppm, SO<sub>2</sub>/166 ppm, R.H./66%; ○: NO<sub>2</sub>/89 ppm, HNO<sub>3</sub>/0.0 ppm, SO<sub>2</sub>/0.0 ppm, R.H./68%

② SiO<sub>2</sub> 表面積は当然触媒量に比例するが、上記④で述べたように触媒量は反応にほとんど影響を与えていない。反応場に関する可能性 (ii), (iii) を否定する根拠は上記のとおりであるが、これに対して (i) を支持する理由を次のように列挙することができる。①負の混合触媒作用が観測されたこと。これは SiO<sub>2</sub> によって生じた活性種がピレン表面で反応する前に他の金属酸化物に吸着されることを示唆する。②ピレン表面での反応が律速段階であるとする、ピレンの比表面積が大きいほど反応が速くなると予想される。同一の溶媒を用いて粒径を制御したピレンを調製することは困難なので、溶媒の種類を変えてピレンを調製し反応性の違いを調べた。その結果を表5に示す。これでわかるように、溶媒としてベンゼンを用いると転換率は酢酸エチルの場合の半分以下となる。またこの表には光学顕微鏡で測定したピレンの平均粒径も併せて示した。酢酸エチルから調製したときは1~5 μm の範囲にあり、多くは1 μm 付近に集中していたのに対して、ベンゼンからの場合はばらつきが大きく数十 μm のものも存在した。粒径分布の広がりが多いので定量的なことは言えないが、ピレンの粒径が大きいほど、すなわち比表面積が小さいほど反応が遅くなる傾向を認めることができる。③ (i), (ii) を否定する根拠として述べた「反応速度が触媒量に依存しない」という観測結果はピレン表面が反応の場であるという推測と矛盾しない。以上のような推論によって、SiO<sub>2</sub> 表面で NO<sub>2</sub> ガスが活性種に変化しそれがピレン表面でニトロ化反応を進めるのが実際の経路であると考えられる。

表 5 種々の溶媒から析出したピレンの粒径と反応性

Solvent	Size / μm	Conversion %/10mg h
Ethyl acetate	1	3.78
Cyclohexane	3	3.16
Benzene	10	1.69

Pyrene: 50mg NO<sub>2</sub>: 560ppm RH: 70%

HNO<sub>3</sub> 単独ではニトロ化がほとんど進まないことから、NO<sub>2</sub> から HNO<sub>3</sub> が生成して活性種となるのではないと考えられるのは既に述べたとおりである。しかし HNO<sub>3</sub> の添加により表3, run 3あるいは図7に示したように NO<sub>2</sub> によるニトロ化が促進されるので、反応の活性種は NO<sub>2</sub> 及び HNO<sub>3</sub> の双方と平衡関係にあるか、あるいは担体上にこれらの物質と競争吸着をする化学種であると考えられる。活性種として HNO<sub>2</sub> を想定した場合、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を想定した場合の添加効果のメカニズムをそれぞれ図16(a), (b)に示した。N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が高いニトロ化活性をもつことは Heyra (1962) によって指摘されている。

#### 4. 2 CuO の触媒作用

ニトロ化剤が HNO<sub>3</sub> の場合は CuO のみが特異的に触媒活性をもつ。また CuO によるニトロ化

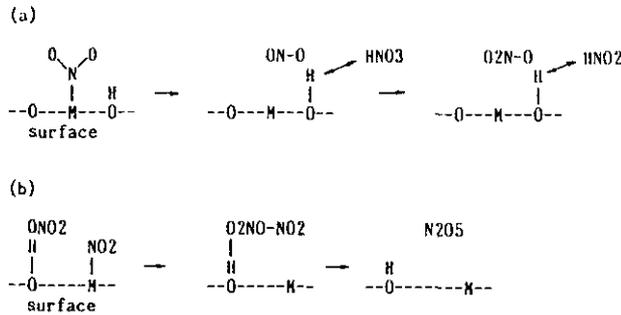


図 16 HNO<sub>3</sub> 添加効果のメカニズム

(a) 活性種を HNO<sub>2</sub> と考えた場合 HNO<sub>2</sub> と HNO<sub>3</sub> が競争吸着をし、表面で生成した HNO<sub>2</sub> を気相中に追い出す。(b) 活性種を N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と考えた場合 NO<sub>2</sub> から生成した HNO<sub>3</sub> と反応して N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が生成する。予め反応 HNO<sub>3</sub> が存在すれば反応が促進される。M: Metal, O: Oxygen

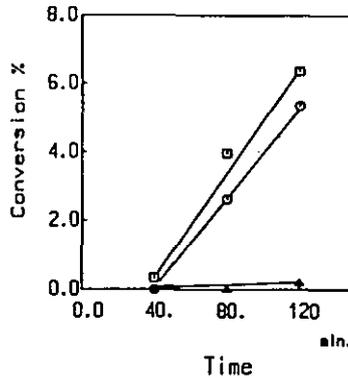
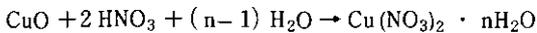


図 17 HNO<sub>3</sub> を反応ガスとしたときの CuO 触媒活性の濃度依存性

□ : R.H. /19% , HNO<sub>3</sub> /312 ppm; ○ : R.H. /67% , HNO<sub>3</sub> /312 ppm; △ : R.H. 73% , HNO<sub>3</sub> /127 ppm

の際には誘導期が現れる(図10, 11)。さらに図17に示したように反応速度は HNO<sub>3</sub> 濃度に強く依存する。これらの観測結果から単純に考えれば、



で生成する Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> がニトロ化の中間体になっていると推測される。実際、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 結晶粉体と粒子状ピレンとを混合して150℃で反応させるとところ1-ニトロピレンが生成した。HNO<sub>3</sub> に暴露したピレン-CuO からの酢酸エチル抽出液が青色を呈することも活性種が Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> であることを示唆する。CuO を用いたときに特徴的に現れる誘導期の間には CuO → Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の反応が

進行しているものと思われる。Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>によるニトロ化はMenkeのニトロ化法として知られている。

反応温度を高くすると誘導期が長くなる(図12)ことは定性的には次のように理解される。今問題にしている反応系の反応物は固相(CuO)と気相(HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O)で、生成物は固相(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O)である。この系に現れる各物質の標準生成ギブス関数は、

HNO<sub>3</sub>(g) : -75, H<sub>2</sub>O(g) : -229, CuO(s) : -129, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O : -1566 kJ/mol である。したがって仮に n = 3 のときについて見れば (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O) が 829 kJ/mol くらい安定である。しかし一般に化学ポテンシャルの温度依存性のこの配は固相より気相の方が大きいから、温度が高くなるにつれて反応物と生成物の化学ポテンシャルの差は減少し、したがって温度の上昇に伴って Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O の生成は平衡論的に不利になり、その結果として誘導期が長くなるものと解釈される。

多環芳香族炭化水素のニトロ化反応としては、HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混酸を用いる反応がよく知られており、活性種はニトロニウムイオン NO<sub>2</sub><sup>+</sup> であるといわれている。このことと、表3, run 5 あるいは図10, 11に示したように、高湿度の条件下でのみ SO<sub>2</sub> の添加効果が現れたことを考え合わせると、気相 HNO<sub>3</sub> によるニトロ化においても、上記のようにして生成する硝酸塩からさらにニトロニウムイオン NO<sub>2</sub><sup>+</sup> が生じてこれが活性種となっているものと推定される。ニトロニウムイオンが活性種であれば H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が助触媒となることが期待されるが、実際本実験で観測された SO<sub>2</sub> の添加効果は、触媒上に形成される水膜中で H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> が H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> へ酸化され、それが NO<sub>3</sub><sup>-</sup> から OH を引き抜いてニトロニウムイオン NO<sub>2</sub><sup>+</sup> の生成を促進することによると解釈できる。

1で述べたように Grosjean ら(1983)はガラスファイバーフィルター上での BaP のニトロ化が NO<sub>2</sub> で進行せず HNO<sub>3</sub> で進行したと報告しており、本研究の結果とは一見異なっている。しかし、彼らを用いたフィルター(Gelman, Type A/E)が塩基性(pH > 10)であることを考えると、本実験の塩基性触媒 MgO の場合と一致していると見ることができる。また彼らが使用した HNO<sub>3</sub> 濃度は明らかでないが、もし高濃度の条件下ならば NO<sub>2</sub><sup>+</sup> を活性種として HNO<sub>3</sub> によるニトロ化が進むものと予想される。

#### 4. 3 環境大気中でのニトロ化に関する見積もり

ピレン粒子の表面積の測定が困難であるため、ピレン単位表面積当たりの活性を評価することができないのでかなりの不確定を伴うが、実大気中でピレンのニトロが進むか否かの見積もりは次のとおりである。

大気エアロゾル粒子の平均的粒径を 0.1 μm とすると、粒子に付着しているピレン自身はその 1/10 の 0.01 μm 程度の実効的粒径をもつと予想される。反応場はピレン表面であるという前述の推測が正しければ、反応性はピレン粒子の比表面積に比例し、したがってピレン粒径に反比例す

ることになる。本実験で主に用いたのは酢酸エチルから調製したピレンで、その粒径は表5に示したようにほぼ $1\ \mu\text{m}$ であるから、実大気中でのピレン粒子に対する反応速度は今回測定された速度の100倍位になる可能性がある。一方、 $\text{NO}_x$ 濃度はガソリンエンジン車のマフラー直後でアイドリング時10 ppm, 低速走行時100 ppm, 加速時200 ppm程度、ディーゼルエンジン車の場合はこれらの値の10倍といわれているので、本実験で使用した濃度100 ppmは現実的な値であるといえる。結論としてピレンの半減期でいえば、本実験の条件下では約10 hであったから、自動車走行時の排気管出口付近では数分の程度でニトロピレンへの転換が進むということになる。

また、環境大気中の $\text{NO}_2$ 濃度を10 ppbとして式(1)を使えば転換速度は0.003%/hとなる。したがってエアロゾル粒子の滞留時間を数日とすればその間の転換率は0.1%位になり、しかもニトロ化に伴って変異原性が $10^4$ 倍にも増大することを考え合わせると、環境大気中においても多環芳香族炭化水素の $\text{NO}_2$ によるニトロ化反応に十分な注意が払われなければならないことがわかる。

## 5 まとめ

多環芳香族炭化水素はそれ自身発ガン性や変異原性を持つだけでなく、排出されるときあるいは大気中に出てからニトロ化されると、それらの毒性がさらに強くなることが指摘された。そこで、エンジン排気管からの排出時や環境大気中で実際にニトロ化が進むか否かについていくつかの研究が行われてきた。しかし、基礎的な立場からの反応機構が十分解明されていないのはもちろんのこと、有効なニトロ化剤として作用するのが $\text{NO}_2$ か $\text{HNO}_3$ か、どのような物質が触媒活性をもつのか、といった対策上すぐに必要なことがらについてさえ確定した知見が得られていなかった。本研究では、多環芳香族の代表としてピレンを選んで $\text{NO}_2$ 及び $\text{HNO}_3$ によるニトロ化反応を調べた。まず、ピレンを単独でテフロンフィルター上においた場合はニトロピレンは検出されず、無触媒ではニトロ化が進まないことが明らかとなった。触媒として土壌粒子中に含まれるいくつかの金属酸化物を用いたところ、 $\text{NO}_2 + \text{SiO}_2$ の系で顕著なニトロ化の進行が見られた。 $\text{HNO}_3$ を単独でニトロ化剤として用いた場合には、 $\text{CuO}$ がわずかな触媒活性を示すのみであったが、 $\text{HNO}_3$ を $\text{NO}_2$ に添加するとニトロ化速度が1.3から5倍増大した。また、湿度が高い場合、 $\text{HNO}_3 + \text{CuO}$ 系におけるニトロ化は $\text{SO}_2$ の添加により約10倍加速された。このように単独でニトロ化剤として働くのは $\text{NO}_2$ であるが、実際の環境条件ではむしろ混合ガスの効果に注意すべきことがわかった。本研究の結果に基づいて、 $\text{NO}_2$ による多環芳香族炭化水素のニトロ化は自動車の排気管付近で進行し得ること、環境大気中においても無視できないことが推定された。さらに、反応時間、湿度、触媒量や粒子の分散度、等の諸条件に対する反応速度の依存性から、 $\text{NO}_2$ によるニトロ化反応の場はピレン表面であること、 $\text{HNO}_3 + \text{CuO}$ 系では中間体として $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ が生成し、ニトロニウムイオン $\text{NO}_2^+$ を活性種として反応が進むこと、などの基礎的知見も得られた。

## 引用文献

- Butler, J.D. and P. Crossley (1981) : Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons absorbed on soot particles. *Atmos. Environ.*, **15**, 91-94 .
- Ebersson, L. and F. Rander (1985) : Nitration of polycyclic aromatic hydrocarbons by dinitrogen tetroxide. II . Synthetic and mechanistic aspects. *Acta Chem. Scand.*, B **39**, 343-356 .
- Grosjean, D., K. Fung and J. Harrison (1983) : Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 673-679 .
- Hey, D.H., J.A. Leonard and C.W. Ress (1962) : A novel intramolecular nucleophilic displacement. *J. Chem. Soc.*, 4579-4584 .
- Jager, J. and V. Hanus (1980) : Reaction of solid carrier-adsorbed polycyclic aromatic hydrocarbons with gaseous low-concentrated nitrogen dioxide. *J. Hyg. Epidemiol. Microbiol. Immunol.*, **24**, 1-12 .
- 森田邦正・深町和美・常盤 寛 (1982) : ガスクロマトグラフィーによる大気汚染芳香族ニトロ化合物の定量. *分析化学*, **31**, 225-260.
- 村尾直人 (1982) : 大気中の微粒子表面へのガス吸着とそれに伴う肺深部への微量ガス輸送効果に関する研究. 北海道大学, 博士論文.
- 野村総合研究所 (1984) : ディーゼル排出ガス影響調査, 378 p.
- 野村総合研究所 (1985) : ディーゼル排出ガス影響調査, 167 p.
- Pitts, J.N.Jr., K.A. van Cauwenberge, D. Grosjean, J.P. Schmid, D.R. Fitz and W.L. Belser, Jr. (1978) : Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons' facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, **202**, 515-519 .
- Pitts, J.N.Jr., J.A. Sweetman, R. Atkinson, A.M. Winer and W.P. Harger (1985a) : Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1115-1121 .
- Pitts, J.N.Jr., J.A. Sweetman, B. Zielinska, A.M. Winer and R. Atkinson (1985b) : Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions. *Atmos. Environ.*, **19**, 1601-1608 .
- Ramdahl, T., A. Bjoerseth, D.M. Lokensgard and J.N. Pitts, Jr. (1984) : Nitration of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed to different carriers in a fluidized bed reactor. *Chemosphere*, **13**, 527-534 .
- Rozenkranz, H.S., E.C. McCoy, D.R. Sanders, M. Butler, D.K. Kiriazides and R. Mermelstein (1980) : Nitropyrenes: isolation, identification and reduction of mutagenic impurities in carbon black and toners. *Science*, **209**, 1039-1043 .
- Wu, C. - H. and H. Niki (1985) : Fluorescence spectroscopic study of kinetics of gas-surface reactions between nitrogen dioxide and adsorbed pyrene. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1089-1094 .
- 八巻直臣・岩本一星・坂本和彦・大塚壮一・三田和義 (1984) : 環境大気中の多環芳香族ニトロ化合物の捕集法の検討. ディーゼル排出ガス影響調査, 野村総合研究所, 97-138.
- 八巻直臣・岩本一星・坂本和彦・大塚壮一・三田和義 (1985) : ディーゼル排ガス中のニトロ PAH の捕集方法の検討. ディーゼル排出ガス影響調査, 野村総合研究所, 23-43.
- Yokley, R.A., A.A. Garrison, G. Mamantov and E.L. Wehry (1985) : The effect of nitrogen dioxide on the photochemical and nonphotochemical degradation of pyrene and benzo [a] pyrene adsorbed on coal flyash. *Chemosphere*, **14**, 1771-1778 .

## II-5 気体分子との衝突による分子会合体の解離過程 Dissociation of van der Waals Clusters in Collision with Gas Molecules

尾崎 裕<sup>1</sup>・福山 力<sup>1</sup>

Yasushi OZAKI<sup>1</sup> and Tsutomu FUKUYAMA<sup>1</sup>

### 要 旨

超音速膨張法によりクラスター  $A_n$ ,  $A = \text{Ar}$ ,  $\text{CO}_2$  の分子線を生成させ、これを標的分子  $B = \text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CCl}_4$  を満たした衝突セル中に導いて置換解離反応を調べた。反応クラスター  $A_n$  及び生成クラスター  $A_{n-k}B$  を電子衝撃イオン化して、イオン強度のよどみ圧依存性からそれぞれのイオンの出現圧力  $P_0^*$  を定義した。同一の  $P_0^*$  を持つイオンはすべてそのよどみ圧で出現する中性クラスター  $A_n$  に由来するものと考えられることができるので、 $P_0^*$  を導入することにより事実上  $n$  ごとの反応を見ることが可能になった。また、置換解離反応の際放出される分子  $A$  の個数  $k$  が標的気体  $B$  の温度に依存することに着目してセル温度を変化させた実験を行い、 $k$  に関する情報とイオン化の際の解離分子数に関する情報とを分離して得ることができた。クラスターが関与する反応に伴って放出される中性分子数を求める実験手段は従来ほとんどなかったと言えるが、本研究はこの問題を解決するための一つの手掛かりを与えるものである。

さらに反応前後のエネルギー保存関係に関する考察を行い  $k$  に関する情報を二成分クラスター  $A_nB$  の解離エネルギー  $E_{\text{diss}}$  と結びつけた。その結果  $\text{Ar}_n + \text{CO}_2$  に対して求められた  $E_{\text{diss}}$  の値は  $\text{Ar}_n \rightarrow \text{Ar}_{n-1} + \text{Ar}$  の解離エネルギーと実験誤差の範囲内で一致することがわかった。一方イオン化の際の解離分子数に関する情報から、クラスター  $(\text{CO}_2)_{n-k} \text{C}-\text{H}_3\text{OH}$  がイオン化されるときにはその構造が大きく変化することが推定された。

クラスターが気体分子と衝突する際の挙動に関するこれらの知見は気体から液体あるいは固体粒子への凝縮過程を微視的に理解しようとするときの助けとなるものである。

### Abstract

By the supersonic expansion of a gas A,  $A = \text{Ar}$  or  $\text{CO}_2$ , a molecular beam containing clusters  $A_n$  was generated. The beam was introduced into a collision cell filled with a target gas B,  $B = \text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , or  $\text{CCl}_4$ , to bring about the dissociative exchange reactions. The reactants  $A_n$  and the products  $A_{n-k}B$  were ionized by electron-impact and mass-analyzed; by examining the dependence of the ion intensities on the stagnation pressure of

1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2  
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, 16-2 Onogawa,  
Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

the gas A, an "appearance pressure"  $P_o^*$  for each ion was defined. Since ions with the same  $P_o^*$  were considered to originate in the same reactant cluster  $A_n$  appearing at that  $P_o^*$ , the introduction of the appearance pressure enabled one to separately look at the reactions of different  $A_n$ . Then in order to take advantage of the fact that the number  $k$  of the molecules A released in the reaction was dependent on the temperature of the target gas, experiments with different cell temperatures were carried out. By this method information on  $k$  was distinguished from that on the number of molecules dissociated in the ionization. At present few experimental methods are available for studying the number of neutral molecules released in the cluster reactions; the present study gives a clue to break through this situation.

On the basis of the energy conservation between the reactants and the products, the number  $k$  was related to the energy  $E_{\text{diss}}$  required to dissociate the binary cluster  $AnB$ ;  $E_{\text{diss}}$  thus estimated for  $Ar_n + CO_2$  was found close to the dissociation energy for the process  $Ar_n \rightarrow Ar_{n-1} + Ar$ . On the other hand, the estimate on the number of molecules dissociated in the ionization led to inferences that the structure of the cluster  $(CO_2)_n CH_3OH$  greatly changed on the ionization, and that, in the ionization of  $Ar_{n-k} CCl_4$ , the release of Ar atoms from the cluster suppressed the decomposition of  $CCl_4^+$ , which is never produced by the ionization of free  $CCl_4$ .

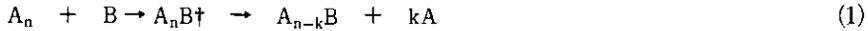
Several pieces of information in this study on the behavior of the clusters in collisions with gas molecules will help deepen the microscopic understanding of the condensation process from gas to liquid or solid particles.

## 1 はじめに

空間を分子が単独で運動している状態が気体であるが、温度を下げたりあるいは圧縮して密度を上げたりすると気体分子は凝縮して液体または固体へと相転移を起こす。これは分子の間に引力が働いているため、その種の力の中で最も一般的なものは van der Waals 力と呼ばれるものであることはよく知られている。気体から液体ないし固体への転移過程が環境科学の分野で極めて重要な問題であることは雲や雨あるいは雪の生成という気象現象を想起すれば明らかであるが、近年ではその他に光化学スモッグや硫酸ミスト等の大気汚染現象にも関連して研究が進められている。さて、気体が凝縮するときには分子が数個から数十個集まった集合体がまず生成し、それが周囲の気体分子と何度も衝突し解離や再結合を繰り返してある条件が満たされた場合にさらに大きな粒子へと成長してゆくといわれている (Abraham, 1974)。凝縮過程のごく初期に現れる小数分子の集合体をクラスター (分子会合体) という。したがって凝縮過程を微視的な立場から解明しようとするればそういったクラスターが衝突の際にどのような挙動を示すかを調べる必要がある。

van der Waals 力によってクラスターを構成している分子は通常の化学結合力に比べてはるかに弱い力で結合しており、その結合エネルギーは 0.01 eV のオーダーで常温の熱エネルギー (約 0.025 eV) の程度かそれ以下であるため、クラスターを他の原子・分子と衝突させたときに最も起こりやすいのは解離である。特にある分子 A のクラスター  $A_n$  が別の分子 B と衝突したとき、

A同志の結合力よりもAとBの間の結合力の方が強ければ $A_n$ を構成する分子の一部が解離する代わりにBがクラスターの中に取り込まれるような置換反応が起こる：



ここでは $A_n B^\ddagger$ は振動・回転励起された中間体である。(1)のような反応は異分子核形成のプロトタイプとみなすことができるものであるが、解離によって放出される中性分子を検出する有効な実験手段がないためにその詳細は明かにされていない。そこでvan der Waals クラスターの衝突解離の際放出される中性分子の個数 $k$ に関する情報を得るための一つの試みとしてこの研究を行った。

クラスターを対象とする研究で最も広く用いられている実験法はノズルビーム—電子衝撃イオン化—質量分析という方式(Hagena, 1984; 山内, 1986; 西, 1987)で、本研究においてもその方式に従って反応(1)を調べるための実験を行った。すなわち気体Aをノズルから超音速膨張させ、その際生成するクラスター $A_n$ を分子線の形で取り出し、反応セルに導いて気体Bと衝突させた後反応生成物 $A_{n-k} B$ とともに電子衝撃でイオン化して質量分析することにより検出した。しかしこのようなやり方は次の二つの問題点をもっている。(i)クラスター $A_n$ は種々の大きさのものの混合物として生成するので、異なる大きさのクラスターに由来するイオンが混ざって検出されることになる。(ii)電子衝撃により下記(2), (3)の解離(フラグメンテーション)がさらに起こるため、反応(1)における解離分子数 $k$ に関する情報を質量スペクトルから直ちに得ることはできない(Buck & Meyer, 1984)。



本研究では(i)への対応策として、気体Aのよどみ圧 $P_0$ を高くしてゆくとクラスター $A_n$ が $n$ の小さいものから順に生成することを利用して、質量分析で検出される各イオンごとに「出現圧力」 $P_0^*$ を求めた。そうすれば、同一の $P_0^*$ をもつイオンはすべてそのよどみ圧で出現する中性クラスター $A_n$ に由来するものと考えることができ、事実上各 $n$ ごとの反応を見ることができる。また、(ii)に対しては、標的気体Bの温度 $T_0$ を変化させたとき反応(1)における解離分子数 $k$ は $T_0$ に依存するが、イオン化の際の解離分子数 $i, j$ は依存しないことに着目し、温度変化の実験を行って両者に関する情報を分離した。このように本研究では、解離置換反応(1)だけではなくイオン化解離(2), (3)についての知見を得ることもできる。現在のところクラスター研究上最大のネックになっているのはイオン化に伴ってフラグメンテーションが避けられないことであるが、本研究で展開された実験解析の方法論はこの問題に取り組むための手がかりを与えるという意義をもつものである。

## 2 実験

実験に用いた装置及び測定系は、国立公害研究所研究報告第60号「炭化水素-窒素酸化物-硫酸化物系光化学反応の研究」(R-60-'84)第4章「分子会合体形成過程の研究」に記載されているものと基本的に同一である。装置の主要部分を図1に示す。クラスターの「原料」となる気体Aを $P_0 = 1 \sim 3$  atmでノズルNから真空中に噴出させ、超音速膨張による冷却でクラスター $A_n$ を生成させる。クラスターを含む気体流はスキマーS(ノズルスキマー距離: 9 mm)、コリメーターCを通過して分子線となり四重極マスフィルターQMFに至る。QMFでは入射したクラスターを20 eVの電子衝撃でイオン化して質量分析する。気体Aとして本研究で用いたのはAr及び $CO_2$ である。A = Arの場合には $P_0 \geq 2$  atm,  $CO_2$ では $P_0 \geq 1$  atmでクラスターの生成が顕著になり、 $P_0 \sim 3$  atmとすると両者とも約30分子の会合体まで確認された。先の実験と異なる点はCとQMFの間に円筒形の反応セルRCを挿入したことで、ここに標的気体Bを導入してクラスター $A_n$ と反応させた。Bとして用いたのは $CO_2$ ,  $N_2$ , Xe,  $CH_3OH$ 及び $CCl_4$ の5種の気体である。

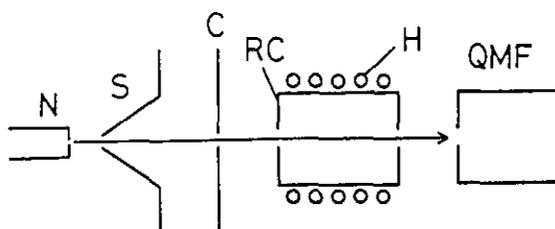


図 1 実験装置の概略

N: ノズル, S: スキマー, C: コリメーター, RC: 反応セル, H: ヒーター,  
QMF: 四重極マスフィルター

セルの外側にはヒーターが巻かれており300℃まで加熱することができる。加熱の均一性をチェックするためセルの温度は円筒側面及び底面の2か所の外面で熱電対により測定した。2点における温度差は10℃以内であった。またヒーターを設けない別のセルを製作、側面に電離真空計を取り付けてセル内の圧力を測定し、入射クラスタービーム強度の減衰率との関係をあらかじめ求めておき、加熱セルを用いた測定においては後者から前者を測定した。本実験では標的気体の圧力は一定でありさえすればよく圧力値そのものは結果にかかわらないのでこのやり方で十分である。以下の実験において標的気体の圧力はすべて約 $10^{-4}$  Torrである。この圧力でセル内に導入された標的気体はほぼ分子流となっており、セル内壁による反射を繰り返し両側面の開孔より排気されるまでに壁面と1000回程程度の衝突をするので、標的気体はセル本体と同じ温度に加熱されるものと結論した。また入射クラスターと標的分子の間で単一衝突の条件が満たされており、反応生成物としては一置換体のみが検出された。図1に現れる各エレメントの説明を表1にまと

めて示す。

### 3 結果と解析

出現圧力を定義するための測定例を図2に示す。この図はクラスターとして  $Ar_n$ 、標的として  $CO_2$  を用い、質量分析計の質量数を  $Ar_8^+$  または  $Ar_8CO_2^+$  に相当する値に固定し、標的気体の圧力を一定に保ちつつアルゴンよどみ圧を増加させて各イオンの強度をよどみ圧の関数として記録したものである。一般的に、よどみ圧  $P_0$  を増してゆくとときクラスター  $A_n$  の強度  $I_n$  は  $I_n \propto P_0^n$  に近い立ち上がりを示す (Hagena, 1984) ので、 $I_n \sim 0$  に対応する  $P_0$  付近で強度曲線は横軸に接する形となる。ところが、クラスターを電子衝撃によりイオン化して検出する際、イオンの強度測定にノイズが伴うのはもとより避けられないことであるから、そのような状況下で、イオンが検出される最小のよどみ圧をもって出現圧力を定義することは (電子衝撃によるフラグメンテーションの問題を別にしても) 不可能である。そこで本研究では、イオン強度対  $P_0$  の曲線を見ると、どのイオンについても強度の立ち上がりのあと  $P_0$  に対してほぼ線形に変化する部分が現れることに着目して、この部分を図2に示すように下方へ外挿してイオン強度 = 0 の軸と交わる点に対応するよどみ圧を出現圧力  $P_0^*$  と定義した。このように経験的に定義された  $P_0^*$  がどのような物理的意味をもっているかは必ずしも明確でないが、以下に述べるように本研究では  $P_0^*$  で出現するクラスターイオンのサイズの差に基づいて議論を展開するので、種々のイオンについ

表 1 実験装置各部の仕様

部品名	仕様 (寸法の単位は mm)
ノズル	電子顕微鏡対陰極用モリブデン製円板; 開孔径0.1, 厚さ0.2
スキマー	Beam dynamics 社, Model 2, ニッケル製; 開孔径0.65
コリメーター	ステンレス製円板; 開孔径1.5, 厚さ2.0
反応セル	ステンレス製円筒; 内径18, 長さ30, 両端の開孔径2.0
ヒーター	ニクロム線; 約40W
イオン源	Extranuclear 社, Model 041-1
質量分析器	Extranuclear 社, Model 162-8

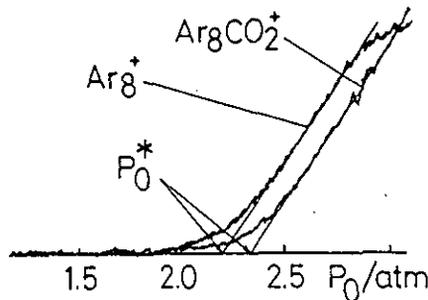


図 2 イオン強度とよどみ圧 ( $P_0$ ) の関係の一例

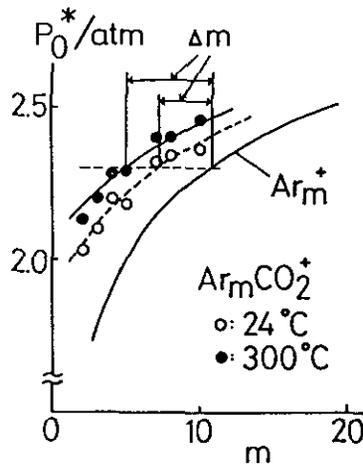


図 3 出現圧力  $P_0^*$  とクラスターサイズ  $m$  の関係

て統一的に  $P_0^*$  を定義する方法がありさえすればその物理的意味の不明確さはさしあたって支障とはならない。

図 3 は図 2 と同じ  $Ar_n + CO_2$  の系で観測される種々のクラスターイオンの出現圧力を、イオンに含まれる Ar 原子の個数  $m$  に対してプロットしたものである。一番下の実線はセルに標的気体を入れない場合の結果で、このときに観測されるのは当然 Ar のみを含むクラスターイオン  $Ar_m^+$  である。  $m = 2$ 、すなわち Ar 二量体は  $P_0^* = 0.4 \text{ atm}$  で出現し、  $P_0$  を増加させるに従って  $m$  の大きな多量体が順次検出される。次に標的気体  $CO_2$  (常温) をセルに導入すると  $CO_2$  1 分子を含む置換クラスターイオン  $Ar_mCO_2^+$  が生成するので、そのイオンについて  $P_0^*$  を求めて  $m$  に対してプロットしたのが白丸である。また黒丸は  $300^\circ\text{C}$  に加熱した標的気体を用いて同様の測定をした結果である。このようにして測定された  $P_0^* - m$  関係の大きな特徴は、図からわかるように、異なるイオン種あるいは異なる標的気体の温度で得られる曲線がほぼ平行になるということである。したがって、同一の  $P_0^*$  で出現する置換クラスターイオン  $Ar_mCO_2^+$  と未反応クラスターイオン  $Ar_m^+$  とのサイズ  $m$  の差  $\Delta m$  は  $P_0^*$  に事実上関係せずクラスターと標的気体の種類によって決まる量となる。しかし  $\Delta m$  が標的気体の温度には依存し、  $T_0$  が高くなると大きくなるのは図 3 に示されたとおりである。

さて、多量体が生成する程度によどみ圧が高い場合、反応セルに入る前のビーム中には様々の大きさのクラスターが混在している。しかし、よどみ圧を増加していったとき、ある大きさの未反応クラスターイオンと置換クラスターイオンとが同一のよどみ圧で出現したとすればそれらはいずれも同一の親クラスターから生成しているものと考えることができる。したがって、式 (1) ~ (3) を参照すれば、上で定義した  $\Delta m$  について次の関係が成立する。

$$\Delta m = k + j - i \tag{4}$$

右辺の3項の中で  $i$  は  $A_n$  のイオン化だけに関係する (式(3)) から  $T_b$  に依存しないことは自明である。一方第2項の  $j$  は式(2)に示されるように置換反応生成物  $A_{n-k}B$  のイオン化の際に解離する分子  $A$  の個数である。 $A_{n-k}B$  の内部エネルギーは置換反応(1)における中間体  $A_n B^\ddagger$  の内部エネルギーに関係し、後者は標的分子  $B$  の運動ないし内部エネルギーに依存する。したがって原理的には  $A_{n-k}B$  の内部エネルギーも  $B$  のエネルギーすなわち温度に依存し、その依存性は  $A_{n-k}B$  がイオン化されるときに解離する分子数  $j$  にも及ぶ可能性がある。しかし、イオン化過程(2)に際して  $A_{n-k}B$  に与えられるエネルギーは  $B$  (または  $A$ ) のイオン化ポテンシャルと同程度で10 eV のオーダーであるのに対して、 $A_n B^\ddagger$  の内部エネルギーは後で具体的に示すように0.1 eV のオーダーであること、しかも  $A_n B^\ddagger$  の内部エネルギーは  $k$  個の  $A$  分子が解離することによって緩和されるので  $B$  の運動ないし内部エネルギーが  $A_{n-k}B$  に持ち越されることはないことを見てよいこと、を考え合わせると、 $j$  の  $T_b$  に対する依存性は全く無視し得る程度のものであろう。以上の議論によって、式(4)右辺3項の中で標的分子  $B$  の温度  $T_b$  に依存するのは  $k$  だけであると結論される。

そこで次に  $k$  がどのように  $T_b$  に依存するかを調べることにする。そのために式(1)における反応系と生成系間のエネルギー保存関係を書き表すと

$$\begin{aligned} E_{\text{col}} + E_{\text{in}}(A_n) + E_{\text{in}}(B) + E_{\text{ass}}(A_n + B \rightarrow A_n B) \\ = E_{\text{KE}} + E_{\text{in}}(A_{n-k}B) + E_{\text{in}}(kA) + E_{\text{ass}}(A_{n-k}B + kA \rightarrow A_n B) \end{aligned} \quad (5)$$

各項の意味は次のとおりである。

$E_{\text{col}}$  : 反応系における  $A_n$  と  $B$  の相対運動エネルギー

$E_{\text{KE}}$  : 生成物の相対運動エネルギーの総和

$E_{\text{in}}(A_n), E_{\text{in}}(B), E_{\text{in}}(A_{n-k}B)$  : それぞれ  $A_n, B, A_{n-k}B$  の内部エネルギー

$E_{\text{in}}(kA)$  :  $k$  個の  $A$  の内部エネルギーの総和

$E_{\text{ass}}(A_n + B \rightarrow A_n B), E_{\text{ass}}(A_{n-k}B + kA \rightarrow A_n B)$  : それぞれ  $A_n$  と  $B, A_{n-k}B$  と  $k$  個の  $A$  から  $A_n B$  が生成するときの結合エネルギー

まず、本研究ではクラスターの生成が始まる「閾値」付近のよどみ圧で実験を行っているので、ノズルからの噴出直後  $A_n$  は周囲の  $A$  との衝突により結合と解離を繰り返しており、 $A_{n-1} + A$  への解離限界に近い状態にあると考えられる。一方、クラスター  $A_n$  と常温の標的  $B$  との衝突・置換反応(1)では、 $k$  個の分子が蒸発して必要最小限のエネルギーを持ち去ったところで  $A_{n-k}B$  が生成するのであろうからこれもやはり解離限界近い内部エネルギーを持つと思われる。クラスターは内部自由度が大きいので、解離限界付近で状態密度が急速に大きくなることもこの推論を支持する。ところが、クラスターを構成する分子が数個より多ければ  $A_n$  と  $A_{n-k}B$  の解離限界はほとんど等しくなるから結局

$$E_{\text{in}}(A_n) \sim E_{\text{in}}(A_{n-k}B) \quad (6)$$

が成立するとしてよいであろう。すなわち、 $A_n B^+ \rightarrow A_{n-k} B + kA$  の解離により緩和されるべきエネルギーは式(5)の左辺から  $E_{in}(A_n)$  を除いた3項である。これを  $E_{ex}$  とおくと

$$E_{ex} = E_{col} + E_{in}(B) + E_{ass}(A_n + B \rightarrow A_n B) \quad (7)$$

次に、 $A_n B^+ \rightarrow A_{n-k} B + kA$  の解離の際、 $A_n B^+$  のエネルギーは  $k$  個の  $A-A$  結合を切断するのに大部分が消費され生成物の内部エネルギーや相対運動エネルギーに分配される割合は少ないであろうと考えて、

$$E_{ass}(A_{n-k} B + kA \rightarrow A_n B) \gg E_{KE}, E_{in}(kA) \quad (8)$$

ここで二成分クラスター  $A_n B$  から分子を1個解離するのに必要なエネルギーを  $E_{diss}$  と書くことにして、 $k=1$  の場合について式(6)、(8)を考慮すると

$$E_{ass}(A_{n-1} B + A \rightarrow A_n B) = E_{diss} \quad (9)$$

さらに、クラスター  $A_n B, A_{n-k} B$  において  $B$  をとりまく  $A$  はすべてほぼ等価であると考えれば

$$\begin{aligned} E_{ass}(A_{n-k} B + kA \rightarrow A_n B) &= kE_{ass}(A_{n-1} B + A \rightarrow A_n B) \\ &= kE_{diss} \end{aligned} \quad (10)$$

式(6)~(10)を用いて式(5)を書き代えたと

$$E_{ex} = kE_{diss} \quad (11)$$

これを  $k$  について解いて式(4)に代入すれば

$$\Delta m = E_{ex} / E_{diss} + j - i \quad (12)$$

$E_{ex}$  は標的  $B$  の温度  $T_b$  を与えて式(7)の右辺の3項を評価することにより  $T_b$  の関数として求められるので、式(12)は  $\Delta m$  の  $T_b$  依存性を  $E_{ex}$  に対する依存性に変換したものに他ならない。この式より  $\Delta m$  を  $E_{ex}$  に対してプロットすれば直線関係が得られ、その傾きの逆数が  $E_{diss}$ 、縦軸切片が  $j-i$  となることがわかる。

$E_{ex}$  に含まれる各項を  $T_b$  の関数として計算する方法は次のとおりである：

(i)  $A_n$  と  $B$  の相対並進エネルギー  $E_{col}$

クラスター  $A_n$  及び標的分子  $B$  の速度をそれぞれ  $V, v$ 、また  $A_n$  と  $B$  の相対速度を  $V_r$  とすると、

$$E_{col} = (1/2)\mu \langle V_r^2 \rangle = (1/2)\mu (V^2 + \langle v^2 \rangle)$$

ただしここで  $\mu$  は  $A_n$  と  $B$  の換算質量、 $\langle \rangle$  は  $B$  の速度に関する平均を表す。クラスタービー

$\mu$  の速度ベクトルは十分揃っているものとして  $V$  の分布は無視して次式により求めた流束移動速度を用いた (Pauly & Toennies, 1968) :

$$V^2 = \langle V^2 \rangle \lim_{M \rightarrow \infty} M^2 \frac{\gamma}{3 + (3/2)(\gamma - 1)M^2}$$

ここで  $\langle V^2 \rangle$  はノズルから噴出する前の状態における  $A$  の二乗平均速度,  $M$  はマッハ数,  $\gamma$  は  $A$  の比熱比である。 $\langle V^2 \rangle$  及び  $\langle v^2 \rangle$  は通常の Maxwell-Boltzmann 分布についての平均として計算できる:

$$\begin{aligned} \langle V^2 \rangle &= 3kT_a / m_a \\ \langle v^2 \rangle &= 3kT_b / m_b \end{aligned}$$

ただし,  $T_a$  は噴出前の気体  $A$  の温度,  $m_a$ ,  $m_b$  はそれぞれ  $A$ ,  $B$  の質量である。また  $\mu$  の計算の際, 平均的な大きさのクラスターとして  $n=10$  を想定したが,  $B$  が  $A_n$  に比べて軽いので,  $\mu$  はほぼ  $B$  の質量で決まりクラスターサイズにはあまり依存しない。

(ii)  $B$  の内部エネルギー  $E_{in}(B)$

$B = N_2$ ,  $CO_2$  の内部エネルギーは, 温度の関数として与えられている定容比熱  $C_v$  (日本化学会, 1984) から並進エネルギーの寄与  $(3/2)kT$  を差し引いたものを数値的に積分して求めた:

$$E_{in}(B) = \int_0^{T_b} (C_v - (3/2)k) dT$$

また  $B = CH_3OH$ ,  $CCl_4$  に対しては比熱のデータがないので次のように計算した:

$$E_{in}(B) = E_{ROT} + E_{VIB}$$

$E_{ROT}$  にはエネルギー等分配則を適用して

$$E_{ROT} = (3/2)kT_b$$

$E_{VIB}$  は Boltzmann 平均を用いて

$$E_{VIB} = \frac{\sum (n_i) E_v(n_i) \exp(-E_v(n_i)/kT_b)}{\sum (n_i) \exp(-E_v(n_i)/kT_b)}$$

$$E_v(n_i) = \sum_i n_i \nu_i$$

ただし,  $n_i$ ,  $\nu_i$  はそれぞれ基準振動  $i$  ( $CH_3OH$  に対して  $i = 1 \sim 12$ ,  $CCl_4$  に対して  $i = 1 \sim 9$ ) の振動量子数とエネルギー (Herzberg, 1945) である。 $\sum (n_i)$  は量子数の組み合わせ ( $n_i$ ) についての和であるが, 実際の計算に当たっては和を打ち切る条件として  $E_v(n_i) < 2000 \text{ cm}^{-1}$  及び  $E_v(n_i) < 3000 \text{ cm}^{-1}$  の二つの試み, いずれを用いても結果にほとんど差がないことを確かめた。

(iii)  $A_n B$  の結合エネルギー  $E_{\text{ass}} (A_n + B \rightarrow A_n B)$

文献値がないので、クラスター  $A_n B$  において  $B$  は実質的に 3 個の  $A$  と結合していると考えて二量体  $AB$  の結合エネルギー (Lee & Kim, 1979; Lin *et al.*, 1979; Rotzoll & Lübbert, 1979; Pack *et al.*, 1982) の 3 倍とした。

以上の計算の結果を表 2 にまとめた。こうして求めた  $E_{\text{ex}}$  に対して  $\Delta m$  をプロットしたものが図 4 である。既に述べた  $Ar_n + CO_2$  系についての結果だけでなく、 $Ar_n + N_2$ ,  $Xe$  及び  $(CO_2)_n + CH_3OH$  系に関する結果も併せてプロットしてある。現在のところ標的気体の温度は常温と 300°C の 2 点のみであるが、式 (5) で表される線形関係を仮定すれば各系について図中に示したような直線が得られる。 $Ar_n + CO_2$  及び  $CO_2 + CH_3OH$  に対して、直線の傾きから  $E_{\text{diss}}$  を求め、また切片から  $j-i$  を推定した結果を表 3 に示す。 $E_{\text{diss},A}$  として示したのはクラスター  $Ar_n$  から  $Ar$  原子を 1 個を解離させるのに必要なエネルギー (Hoare *et al.*, 1980) であるが、今回の実験精度の範囲内ではこれと  $Ar_n + CO_2$  に対して実測された  $E_{\text{diss}}$  とが一致する。置換クラスター  $A_n B$  で  $n$  がある程度大きければ、 $A$  が解離するときに必要なエネルギーはほとんど  $A$  同志の結合だけで決まってしまう  $B$  の存在は  $E_{\text{diss}}$  に大きな影響を及ぼさないであろう。 $Ar_n + N_2$ ,  $Xe$  については標的の温度変化に伴う  $E_{\text{ex}}$  の変化が小さいので、上述の結果を考慮して直線の傾きは  $Ar_n + CO_2$  の場合と同じであると仮定して切片から  $j-i$  のみを決めた。

$j-i$  は  $Ar_n + CO_2$ ,  $N_2$ ,  $Xe$  のいずれも 0 に近いが、 $(CO_2)_n + CH_3OH$  系では 7 という大きな値となっているのが特徴である。この結果は、二成分クラスター  $(CO_2)_{n-k}CH_3OH$  がイオン化されるときに放出される  $CO_2$  分子の個数は  $(CO_2)_n$  のイオン化に際して放出される分子数よりも 7

表 2 クラスターと気体分子との衝突に関するエネルギー

クラスター A	標的 B	$T_b/K$	$E_{\text{col}}^a$	$E_{\text{in}}(B)^a$	$E_{\text{ass}}^{ab}$	$E_{\text{ex}}^a$
$Ar_n$	Xe	290	.189	0	.043	.232
		570	.215	0	〃	.258
〃	$N_2$	290	.078	.025	.033	.136
		570	.110	.052	〃	.195
〃	$CO_2$	290	.100	.032	.045	.177
		570	.131	.092	〃	.268
〃	$CCl_4$	290	.207	.104	.069	.380
$(CO_2)_n$	$CH_3OH$	290	.094	.052	.079	.225
		570	.128	.159	〃	.366

a) 単位は eV。

b) 本文中の  $E_{\text{ass}} (A_n + B \rightarrow A_n B)$ 。

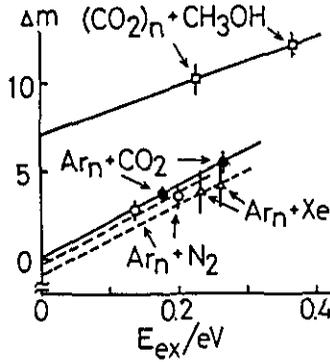


図 4  $\Delta m$  と  $E_{ex}$  の関係

● :  $Ar_n + CO_2$ , ○ :  $Ar_n + Xe$ , □ :  $(CO_2)_n + CH_3OH$

表 3 置換反応における解離エネルギーとイオン化における放出分子数

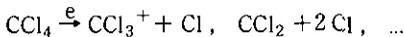
反応 クラスター	標的	$E_{diss}$ /eV	$E_{diss,A}^a$ /eV	$j-i$
$Ar_n$	$CO_2$	$0.05^{+0.05}_{-0.02}$	0.045	$0.0 \pm 1.5$
〃	$N_2$	(0.05)	—	$(-0.4)^b$
〃	$Xe$	(0.05)	—	$(-1.0)^b$
〃	$CCl_4$	(0.05)	—	$2 \sim 3^b$
$(CO_2)_n$	$CH_3OH$	$0.07^{+0.06}_{-0.03}$	—	$7.0 \pm 2.5$

a) 解離反応  $Ar_n \rightarrow Ar_{n-1} + Ar$  に必要なエネルギー。

b)  $E_{diss}$  が  $Ar_n + CO_2$  の場合と等しいと仮定して推定。

個多いことを意味している。 $CO_2$  よりも  $CH_3OH$  の方がイオン化ポテンシャルが低いので、前者がイオン化されて生成するイオンクラスターは  $CH_3OH^+$  を  $CO_2$  が取り巻くような構造をもっているであろう。ところが  $CH_3OH^+$  と  $CO_2$  の相互作用は中性  $CH_3OH$  と  $CO_2$  の間の相互作用に比べて異方性をはるかに強く、その結果イオン化に伴ってクラスターの構造が大きく変化すると予想される。 $j-i$  の値が大きいことはこの予想を定性的に裏付けるものである。これに対して、 $Ar_n + B$ ,  $B = CO_2, N_2, Xe$  の場合は  $B^+$  と  $Ar$  の相互作用の異方性が強くないのでイオン化の際の構造変化は小さく、したがって  $j-i$  は  $B$  の種類によらずほぼ 0 になるものと解釈することができる。

標的分子として  $CCl_4$  を用いて、 $Ar$  クラスターとの反応で得られた質量スペクトルを図 5 に示す。 $CCl_4$  は電子衝撃でイオン化した場合



のように解離イオン化され親イオンが生成しないという特徴をもっている (Deutsch et al.,

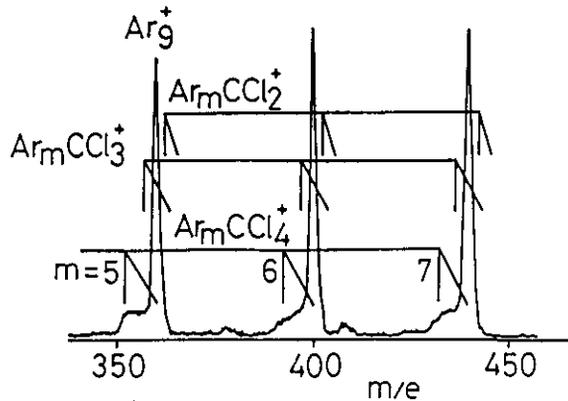


図 5  $Ar_n + CCl_4$  反応生成物の質量スペクトル

1985)。これはおそらく電子衝撃で直接生成する励起状態のイオン  $CCl_4^{+*}$  が速やかに分解してしまうためである。しかし  $CCl_4$  をクラスター中に取り込んでからイオン化すれば、Ar 原子がクラスターから放出されるという緩和経路が開かれるために  $CCl_4^{+*}$  の分解が抑止され、 $CCl_4^{+*}$  を含むクラスターイオンが検出されるとともに、イオン化に伴って放出される Ar 原子の個数  $j$  にも影響が現れることが予想される。

図 5 にはこの予想どおり  $Ar_m C^{35,37} Cl_4^+$  ( $m/e = 40m + 152 \sim 40m + 160$ ) が現れている。 $Ar_m C^{35,37} Cl_3^+$  ( $m/e = 40m + 117 \sim 40m + 123$ ) は  ${}^40Ar_m$  ( $m/e = 40m$ ) 及び  ${}^{36}Ar$   ${}^{40}Ar_{m-1}$  ( $m/e = 40m - 4$ ) と重なって明らかではないが、 $Ar_m C^{35,37} Cl_2^+$  ( $m/e = 40m + 82 \sim 40m + 86$ ) のピークは見いだされなかった。比較のため約  $2 \times 10^{-7}$  Torr の圧力で  $CCl_4$  を QMF のイオン化室に導入し 20 eV で電子衝撃して得た質量スペクトルには  $CCl_4^{+*}$  は現れなかったので、 $CCl_4$  に付加した Ar 原子が  $CCl_4^{+*}$  の分解を抑止することによって図 5 の結果が得られたことは間違いない。

図 6 は  $Ar_m^+$ 、 $Ar_m CCl_4^+$  の出現圧力をクラスターサイズ  $m$  に対してプロットしたものである。等しい  $P_0^*$  をもつ各イオンのサイズの差  $\Delta m$  はこの場合もほとんど  $m$  に依存せず  $10 \pm 1.5$  であった。そこで前述の方法により  $CCl_4$  に対する  $E_{ex}$  を計算し  $\Delta m$  との関係を示したのが図 7 である。図中で比較した  $A = Ar$ 、 $B = CO_2$ 、 $N_2$ 、 $Xe$  の各系についての測定点が原点を通る同一直線上にはほぼ並ぶのに対して、 $B = CCl_4$  についての結果はこの直線から上方にはずれている。先に触れたように、直線の傾きを定める  $E_{diss}$  は標的分子の種類にほとんど依存しないと考えてよいから、図の結果から  $Ar_n + CCl_4$  に対する  $j-i$  の値は 2~3 と推定される。前記の系では  $j-i \sim 0$  であるが  $A = Ar$ 、したがって  $i$  の値は共通であるから、 $B = CCl_4$  の場合には  $B = CO_2$ 、 $N_2$ 、 $Xe$  の系に比べて  $j$  が 2~3 個多いことになる。後の三者はいずれも電子衝撃で親イオン  $B^+$  が生成可能な分子であるが、それらに比べて 2~3 個余分の Ar が放出されることによりクラスター中の  $CCl_4^{+*}$  を緩和すると結論できる。一方置換反応 (1) で放出される Ar 原子の個数  $k$  は B

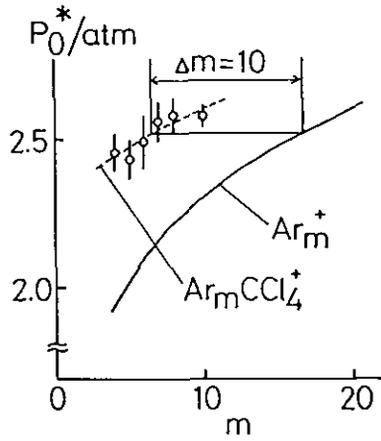


図 6  $Ar_m^+$ ,  $Ar_m CCl_4^+$  の出現圧力とクラスターサイズの関係

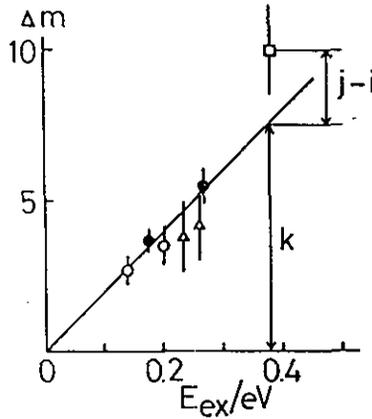
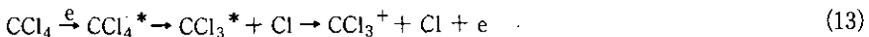


図 7  $\Delta m$  と  $E_{ex}$  の関係  $Ar_n + CCl_4$  の場合

=  $CCl_4$  (常温) の場合 7~8 であることが同じ図からわかるが、励起イオンの緩和に必要な Ar 原子の解離個数がそれよりかなり小さいのは注目すべきことである。 $CCl_4$  のイオン化—分解過程で放出されるエネルギーの大きさは明らかでないけれど、置換反応(1)における放出エネルギーに比べればかなり大きいであろう。それにもかかわらずイオン化においては Ar が 2~3 個余分に放出される程度で  $CCl_4^{+*}$  の分解が阻止されるということは、イオン化の際の Ar 放出の方がエネルギーバッファとしての効率がよいことを示している。ここまでの議論では  $CCl_4$  のイオン化—分解過程の中間状態としてイオンの励起状態  $CCl_4^{+*}$  を想定してきたが、もう一つの可能性として中性分子の励起状態を経由する過程



がある。しかし上に述べた実験結果からこの可能性は否定されると考えてよいであろう。クラスター内の  $\text{CCl}_4$  が(13)の経路でイオン化するのならば分解に伴うエネルギーの放出は中性クラスター内で起こることになり、中性分子間の結合エネルギーが小さいことから分解が抑止されるためには相当多数の Ar 原子が放出される必要があると思われるからである。

上で述べたような、クラスター中でイオンの分解が抑止されるという現象は水素結合クラスター  $(\text{H}_2\text{O})_n$  と Ar,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  の二成分クラスターについても報告されている (Sinohara *et al.*, 1986)。 $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n \geq 3$ ) の「親イオン」  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  は水クラスターを単独に電子衝撃したときには検出されないけれど、 $(\text{H}_2\text{O})_n \text{Ar}_m$  や  $(\text{H}_2\text{O})_n (\text{CO}_2)_m$  などの形でクラスターの中に取り組んでからイオン化すれば観測され、 $\text{CCl}_4$  の場合と同様 Ar あるいは  $\text{CO}_2$  がクラスターから放出されるという緩和経路によって  $(\text{H}_2\text{O})_n^{+*}$  の分解—プロトン化が抑止されるためであると解釈されている。我々も  $\text{D}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  の混合気体を膨張させて生成する二成分クラスター  $(\text{D}_2\text{O})_n (\text{CO}_2)_m$  を電子衝撃して  $(\text{D}_2\text{O})_n^+$  を得た。図 8 がその質量スペクトルである。縦線で示した  $(\text{D}_2\text{O})_n^+$  の一連のピークが  $\text{D}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  の二成分クラスターが存在する条件下でのみ見いだされた。このようにある分子種をクラスターの中に取り込むことによって単独でイオン化する際には生成しないイオン種を作り得ることは応用的にも有用な方法となる可能性が高い。

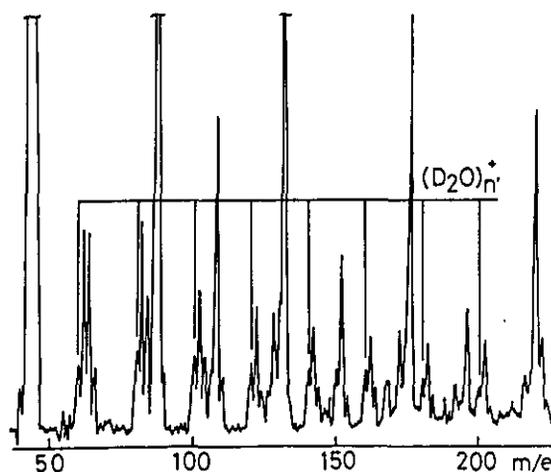


図 8 二成分クラスター  $(\text{D}_2\text{O})_n (\text{CO}_2)_m$  の質量スペクトル

#### 4 まとめ

気体分子からエアロゾル粒子への凝縮過程に関連をもつ反応として分子会合体 (クラスター) の衝突解離に着目し、クラスターが他の気体分子と衝突して置換解離反応を起こす際に放出され

る中性分子数 ( $k$ ) を実験的に決める一つの試みを行った。試料として Ar 及び  $\text{CO}_2$  ( $= A$ ) を用い、これを超音速膨張させて生成するクラスター  $A_n$  を含む分子線を衝突セル中で  $\text{CO}_2$ , Xe,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CCl}_4$  ( $= B$ ) などの標的分子と反応させた。本研究の方法論的要点は次の二つである。(i) 反応クラスター及び生成物クラスターを電子衝撃イオン化して検出し、各イオン強度のよどみ圧依存性から出現圧力  $P_0^*$  を定義したこと。 $P_0^*$  の導入により、クラスター  $A_n$  の反応を各サイズ  $n$  ごとに事実上分離することができ、置換解離及びイオン化の際の放出分子数に関する総体的情報が得られた。(ii) 標的ガス B の温度を変化させた測定を行ったこと。置換解離とイオン化のうち前者のみが温度変化の影響を受けるので、この二過程による放出分子数を分離することが可能になった。

このようにして置換解離反応に伴う放出分子数の情報を得、さらにエネルギー保存関係の考察により、それを二成分クラスター  $A_n B$  の解離エネルギー  $E_{\text{diss}}$  と結び付けた。その結果、 $\text{Ar}_n + \text{CO}_2$  に対して求められた  $E_{\text{diss}}$  の値は  $\text{Ar}_n \rightarrow \text{Ar}_{n-1} + \text{Ar}$  の解離エネルギーと誤差範囲内で一致することがわかり、 $A_n B$  の解離において B の存在は大きな影響力を持たないことが推測された。一方、イオン化の際の解離分子数に関する情報から、クラスター  $(\text{CO}_2)_{n-k} \text{CH}_3\text{OH}$  の電子衝撃イオン化に伴う構造変化や、 $\text{Ar}_{n-k} \text{CCl}_4$  がイオン化されるときに衝撃エネルギーの緩和過程についての知見が得られた。

## 引用文献

- Abraham, F.F. (1974) : Homogeneous Nucleation Theory. Academic Press, New York, 80-84.
- Buck, U. and H. Meyer (1984) : Scattering analysis of cluster beams: formation and fragmentation of small  $\text{Ar}_n$  clusters. Phys. Rev. Lett., **52**, 109-112.
- Deutsch, H, K. Leiter and T.D. Mark (1985) : Unimolecular decay of  $\text{CF}_4^+$  and  $\text{CCl}_4^+$ . Int. J. Mass Spectry Ion Proc., **67**, 191-197.
- Hagena, O.F. (1984) : Cluster formation in free jets : Results of theory and experiment. Proceedings of the 14 th Rarefied Gas Dynamics, vol.2. Oguchi, H. (ed.), Tsukuba 1984-7. Tokyo, Tokyo University Press, 721-732.
- Herzberg, G. (1945) : Infrared and Raman spectra. van Nostrand, London, 311, 335.
- Hoare, M.R. P. Pal and P.P. Wegener (1980) : Argon clusters and homogeneous nucleation : comparison of experiment and theory. J. Colloid Interface Sci., **75**, 126-137.
- Lee, S. and Y.S. Kim (1979) : Study of the Ar- $\text{N}_2$  interaction 2. Modification of the electron gas model potential at intermediate and large distances. J. Chem. Phys., **70**, 4856-4863.
- Lin, H. - M, M. Seaver, K.Y. Tang, A.E.W. Knight and C.S. Parmenter (1979) : The role of intermolecular potential well depth in collision -- Induced state changes. J. Chem. Phys., **70**, 5442-5457.
- 日本化学会(1984) : 化学便覧. 丸善, 東京, II - 259 - II - 260.
- 西 信之(1987) : クラスタービームの化学. 化学と工業, **40**, 270-273.

- Pack, R.T., J. J. Valentini, C.H. Becker, R. J. Buss and Y.T. Lee (1982) : Multiproperty empirical interatomic potential for ArXe and KrXe. *J. Chem. Phys.*, **77**, 5475-5485 .
- Pauly, H. and J.P. Toennies (1968) : Beam experiments at thermal energies. *In: Methods of Experimental Physics Vol. 7* , Bederson, B. and W.L. Fite (eds. ) , Academic Press, New York, 227-340 .
- Rotzoll, G. and A. Lubbert (1979) : Analysis of experimental total differential scattering data of non-spherical molecules with anisotropic potentials. Application to Ar-CO<sub>2</sub>. *J. Chem. Phys.*, **71**, 2275-2281 .
- Shinohara, H., N. Nishi and N. Washida (1986) : Photoionization of water clusters at 11 . 83 eV: Observation of unprotonated cluster ions (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> ions (2 ≤ n ≤ 10) . *J. Chem. Phys.*, **84**, 5561-5567 .
- 山内 薫・近藤 保(1986) : クラスターの化学. *分光研究*, **35**, 445-464 .

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ー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、重金属等の土壌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」の調整、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AGP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 distribution 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 特別研究中間報告。(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」の調整、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 土壌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 特別研究中間報告。(1983)
- 第45号 有機廃棄物、合成有機化合物、重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究――昭和53～55年度 特別研究総合報告。(1983)
- 第46号 有機廃棄物、合成有機化合物、重金属等の土壌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、重金属等の土壌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かく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)―湯ノ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 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究―昭和56～57年度 特別研究報告。(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、生態学的研究)
- ※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)
- 第72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2)―昭和55～57年度 特別研究報告(第4分冊)。(1985)
- ※第73号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究―昭和55～57年度 特別研究総合報告。(1985)
- ※第74号 都市域及びその周辺の自然環境に係る環境指標の開発に関する研究。環境指標―その考え方と作成方法―昭和59年度 特別研究報告。(1984)
- 第75号 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa.(1985)  
(琵琶湖底泥中の元素に関する陸水学及び環境化学的研究)
- 第76号 A study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere.(1985)  
(大気中モノテルペンの挙動に関する研究)
- 第77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58年度 特別研究報告。(1985)
- 第78号 生活環境保全に果たす生活者の役割の解明。(1985)
- 第79号 Studies on the method for long term environmental monitoring―Research report in 1980-1982.(1985)  
(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)
- ※第80号 海域における赤潮発生のモデル化に関する研究―昭和57/58年度 特別研究報告。(1985)

- 第81号 環境影響評価制度の政策効果に関する研究—地方公共団体の制度運用を中心として。(1985)
- 第82号 植物の大気環境浄化機能に関する研究—昭和57~58年度 特別研究報告。(1985)
- 第83号 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan. (1985)  
(日本の湖沼のユスリカの研究)
- 第84号 重金属環境汚染による健康影響評価手法の開発に関する研究—昭和57~59年度 特別研究総合報告。(1985)
- 第85号 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters. (1985)  
(フリーラジカルの反応速度と分光学的及び熱力学的パラメーターに関する研究)
- 第86号 GC/MSスペクトルの検索システムに関する研究。(1986)
- 第87号 光化学二次汚染物質の分析とその細胞毒性に関する研究—昭和53~58年度 総合報告。(1986)
- 第88号 都市域及びその周辺の自然環境等に係る環境指標の開発に関する研究Ⅱ. 環境指標—応用例とシステム—昭和59年度 特別研究報告。(1986)
- 第89号 Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing. (1986)  
(LANDSATリモートセンシングによる霞ヶ浦の水質計測)
- 第90号 ナショナルトラスト運動にみる自然保護にむけての住民意識と行動—知床国立公園内100平方メートル運動と天神崎市民地主運動への参加者の分析を中心として。(1986)
- 第91号 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national park regions. (1986)  
(人間による環境資源利用の経済分析—水環境と国立公園地域を対象にして)
- 第92号 アオコの増殖及び分解に関する研究。(1986)
- 第93号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究(I)—昭和58~59年度 特別研究総合報告第1分冊。(1986)
- 第94号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究(Ⅱ)—昭和58~59年度 特別研究総合報告第2分冊。(1986)
- 第95号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(I)—汚濁負荷の発生と流出・流達—昭和58~59年度 特別研究報告。(1986)
- ※第96号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(Ⅱ)—水草帯・河口域・池沼の生態系構造と機能—昭和58~59年度 特別研究報告。(1986)
- 第97号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(Ⅲ)—水路及び土壌による水質の浄化—昭和58~59年度 特別研究報告。(1986)
- 第98号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(Ⅳ)—自然浄化機能を活用した処理技術の開発と応用—昭和58~59年度 特別研究報告。(1986)
- 第99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56~59年度 特別研究総合報告。(1986)
- 第100号 バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究—特定汚染選択的検出法及び高感度分析技術の開発—昭和58~60年度 特別研究報告。(1986)
- 第101号 複合ガス状大気汚染物質の生体影響に関する実験的研究—昭和57~60年度 特別研究報告。(1986)
- 第102号 地球規模大気質変動に関する予備的研究。(1986)
- 第103号 環境調和型技術としての電気自動車の評価に関する基礎的研究。(1987)
- 第104号 Studies on chironomid midges in lakes of the Akan National Park. (1987)  
(北海道阿寒国立公園の湖におけるユスリカ相の研究)
- 第105号 畑地土壌における水分と諸元素の動態。(1987)
- ※第106号 筑波研究学園都市における景観評価と景観体験に関する研究。(1987)
- 第107号 遠隔計測による環境動態の評価手法の開発に関する研究—昭和59~60年度 特別研究報告。(1987)
- ※第108号 植物の大気環境浄化機能に関する研究—昭和57~60年度 特別研究総合報告。(1987)
- 第109号 地域環境評価のための環境情報システムに関する研究。(1987)
- 第110号 海域における赤潮発生モデル化に関する研究—昭和59~60年度 特別研究総合報告。(1987)
- 第111号 Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to the Study of Silicate Minerals. (1987)  
(ケイ酸塩鉱物研究へのX線光電子分光法の応用)
- 第112号 光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究—有機エアロゾルの生成と挙動に関する研究—昭和58~61年度 特別研究報告。(1988)

※ 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(Deptera, 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(Deptera).(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 1979.(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 argal 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—with special reference to heavy metals—.(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 significance of sediment in nutrient 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 fishes and crustacia in Lake Kasumigaura—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 oxides-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 oxides-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 oxides-sulfur oxides system — Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere(Part 1) —Research report in 1980-1982,Part 3.(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)
- No. 72 \* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere — Research report in 1980-1982,

- Part 4.(1985)
- ※No. 73 \* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Final report in 1980-1982.(1985)
  - ※No. 74 \* A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality—Environmental indices—Basic notion and formation.(1984)
  - No. 75 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa.(1985)
  - No. 76 A study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere.(1985)
  - No. 77 \* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1983.(1985)
  - No. 78 \* Study on residents' role in conserving the living environment.(1985)
  - No. 79 Studies on the method for long term environmental monitoring—Research report in 1980-1982.(1985)
  - No. 80 \* Modeling of red tide blooms in the coastal sea—Research report in 1982-1983.(1985)
  - No. 81 \* A studies on effects of implementing environmental impact assessment procedure —With particular reference to implementation by local governments.(1985)
  - No. 82 \* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants—Research report in 1982-1983.(1985)
  - No. 83 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan.(1985)
  - No. 84 \* A comprehensive study on the development of assessment techniques for health effects due to environmental heavy metal exposure—Final report in 1982-1984.(1985)
  - No. 85 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters.(1985)
  - No. 86 \* A novel retrieval system for identifications of unknown mass spectra.(1986)
  - No. 87 \* Analysis of the photochemical secondary pollutants and their toxicity on cultured cells—Research report in 1978-1983.(1986)
  - No. 88 \* A comprehensive study on the development of indices systems for urban and suburban environmental quality II —Environmental indices—Applications and systems.(1986)
  - No. 89 Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing.(1986)
  - No. 90 \* National trust movement in Japanese nature conservation — Trustworthy or illusion?(1986)
  - No. 91 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national park regions.(1986)
  - No. 92 \* Studies on the growth and decomposition of water-bloom of *Microcystis*.(1986)
  - No. 93 \* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil(I)—Research report and papers(Part 1)in 1983-1984.(1986)
  - No. 94 \* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil(II)—Research report and papers(Part 2)in 1983-1984.(1986)
  - No. 95 \* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(I)—Drainage and flowing down of pollutant load— Research report in 1983-1984.(1986)
  - ※No. 96 \* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(II)—Structure and function of the ecosystems of littoral zone — Research report in 1983-1984.(1986)
  - No. 97 \* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(III)—Self-purification in stream and soil—Research report in 1983-1984.(1986)
  - No. 98 \* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality management(IV)—Development and application of wastewater treatment technologies utilizing self-purification ability—Research report in 1983-1984.(1986)
  - No. 99 \* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems—Final report in 1981-1984.(1986)
  - No.100 \* Studies on the methods for long-term monitoring of environmental pollutants in

the background regions—Development of highly sensitive and selective analytical methods for measurement of pollutants in the background regions—Progress report in 1983-1985.(1986)

- No.101\* Experimental studies on the effects of gaseous air pollutants in combination on animals.(1986)
- No.102\* A review on studies of the global scale air quality perturbation.(1986)
- No.103\* Technological assessment of electric vehicle from the environmental protection viewpoint.(1987)
- No.104 Studies on chironomid midges in lakes of the Akan National Park.(1987)  
Part I .Distribution of chironomid larvae in Lake Akan, Lake Panke and Lake Kussyaro.  
Part II .Chironomid midges collected on the shore of lakes in the Akan National Park, Hokkaido(Diptera, Chironomidae)
- No.105\* Formulation of the dynamic behavior of water and solutes leaching through the field soil.(1987)
- ※No.106\* Appraised landscape and thier environmental value in Tsukuba Science City.(1987)
- No.107\* Studies on remote sensing for spatial and temporal analysis of environment—Research report in 1984-1985.(1987)
- ※No.108\* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants—Final report in 1982-1985.(1987)
- No.109\* Studies on environmental information system for regional environmental evaluation.(1987)
- No.110\* Modeling of Red Tide Blooms in the Coastal Sea — Final report in 1984-1985.(1987)
- No.111 Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to the Study of Silicate Minerals.(1987)
- No.112\* Study on the Organic Aerosols in the Photochemically Polluted Air — Studies on Formation and Behavior of Organic Aerosols — Research report in 1983-1986.(1988)

\* in Japanese  
※ out of stock

[昭和62年10月22日受領]

**RESEARCH REPORT FROM  
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN**

No.112

**国立公害研究所研究報告 第112号**  
(R-112-'88)

---

昭和63年2月29日発行

発行 環境庁 国立公害研究所

〒305 茨城県つくば市小野川16番2

---

印刷 株式会社 イセブ

〒305 茨城県つくば市天久保2-11-20

**Published by the National Institute for Environmental Studies**  
**16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan**  
**February 1988**