

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No.113, 1988.

国立公害研究所研究報告 第113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

Study on the Organic Aerosols in the Photochemically Polluted Air

昭和58～61年度 特別研究総合報告

Final 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)

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・鷺田伸明・秋元 肇

(\* 昭和62年3月退任)

## 序

ばい煙などの一次排出物とは明らかに異なったタイプの大気汚染が、米国をはじめ先進国の都市部で見られるようになったのは、もう30年以上前のことである。初期の研究により、主として自動車から排出される窒素酸化物と炭化水素により汚染された大気に太陽光が作用して光化学反応が進行し、オゾンなどの酸化性二次汚染物質が蓄積されるのがその原因であることが明らかにされ、「光化学スモッグ」という言葉が生まれたことはよく知られている。我が国でも昭和45年頃からこの種の被害が顕在化し始めた。昭和49年に創設された当研究所はすぐにこの問題に取り組み、昭和52年には大型施設としてスモッグチャンバーを完成させ、オゾン生成の詳しい機構を解明するために特別研究「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」を開始した。さらに昭和54年にはエアロゾルチャンバーが実験施設に加わり、上記の特別研究を引き継いで昭和55年から始められた「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」においては、粒子状二次汚染物質にも研究対象を拡大して二酸化硫黄から硫酸への酸化過程を調べた。

この間、光化学大気汚染に関する内外の研究成果を踏まえて多大の行政上の努力が重ねられた結果、局地的で高濃度の汚染が発生する回数には著しい減少が見られた。しかしその一方で汚染の広域化が進み、単一物質の影響が支配的でいわゆるエピソードを起こすような形態に代わって、多くの微量成分の複雑に関与した複合的・慢性的な汚染形態が一般化してきた。このような状況に対処しようとするときに問題点として出てきたのが有機エアロゾルであった。大気中の粒子状物質を集めて分析してみると最も多い成分は有機物であるが、それらは構造が複雑な上に極めて多種類のものが大気中に放出されているので組成や変質過程を明らかにするのは容易ではなく、そのために有機エアロゾルの研究は無機エアロゾルに比べて大幅に遅れていた。光化学大気汚染の研究に残されたこの課題を対象として昭和58年から4年間にわたって行われたのが本特別研究「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」である。

本研究では、大気エアロゾルの二次有機成分として最も多く見いだされるのがジカルボン酸であることを考えて、その先駆体であるシクロアルケンについて光化学反応による粒子状生成物の同定と収率の測定を行った。特に、従来調べられたことがなかった低濃度領域における収率の測定結果に基づいて、大気中に放出されたシクロアルケンのどれだけの割合が有機エアロゾルに変化するかを定量的に評価することが初めて可能となった。また数多くの生成物の種類と生成比が明らかにされ、収率のデータと合わせてシクロアルケンからの有機エアロゾル生成の機構が詳しく理解された。収率の測定対象はさらに気体状有機物の主要成分である芳香族炭化水素にも拡張された。これらの室内実験ではエアロゾル中に同定されたコハク酸、グルタル酸、アジピン酸な

どのジカルボン酸は、赤城山で行った野外観測において霧水の中に含まれることが確かめられた。

環境科学全般にそうであるように、大気汚染の研究でも実環境の条件にできるだけ近づこうとする努力とともに、複雑な過程を素過程に分解し、微視的立場で対象を究めることも必要である。この観点から遊離基や分子会合体など大気中の化学反応の進行役を担っている極微量化学種の分光学的性質や衝突過程に関する実験も行われた。

光化学大気汚染の発生にかかわる諸過程について上で述べたような基礎的研究で得られた結果は、全体を統括するモデルを構築することによって汚染現象の予測や予防に役立つものとなる。本研究においても前期特別研究に引き続きオキシダント生成を予測することを目標とした反応モデル開発の努力がなされた。

光化学大気汚染に関する当研究所の特別研究は本研究の終了をもってちょうど10年を数えることとなった。もとより当初の目標のすべてが達成されたわけではないが、本報告書と合わせて前二期の成果報告をたどっていただければ、環境問題が一般の人の意識に上って以来その中心的課題の一つであった光化学大気汚染現象の全体像がかなり明確に浮かび上がってくるであろう。お読みいただいた方々の御批判をお願いしたい。

昭和63年3月

国立公害研究所

所長 江上 信雄

# 目 次

Summary	1
I. 研究の目的と成果の意義	3
(秋元 肇・福山 力)	
II. 研究の総括	
1. 炭化水素の有機エアロゾル生成能に関する研究	23
(泉 克幸)	
2. 光化学有機エアロゾルの生成機構に関する研究	45
(島山史郎)	
3. エアロゾル生成にかかわる反応中間体の分光学的研究	57
(井上 元)	
4. 分子会合体の生成と反応に関する研究	73
(福山 力・鷺田伸明)	
5. 霧水中のアルデヒド及びカルボン酸の研究	101
(村野健太郎)	
6. 光化学大気汚染予測のための化学反応モデルに関する研究	123
(酒巻史郎)	

## CONTENTS

Summary .....	1
I. Aims and Significance of the Studies .....	3
(Hajime Akimoto and Tsutomu Fukuyama)	
II. Summary of the Studies	
1. Study of Organic Aerosol Formation-Potential from Hydrocarbons .....	23
(Katsuyuki Izumi)	
2. Study on the Mechanism for the Formation of Photochemical Organic Aerosols .....	45
(Shiro Hatakeyama)	
3. Spectroscopic Studies on the Intermediate Radicals Related to Aerosol Formation .....	57
(Gen Inoue)	
4. Formation and Reactions of Molecular Clusters .....	73
(Tsutomu Fukuyama and Nobuaki Washida)	
5. Study on Aldehydes and Carboxylic Acids in Fogwater .....	101
(Kentarō Murano)	
6. Study on the Chemical Reaction Modeling for Photochemical Air Pollution .....	123
(Fumio Sakamaki)	

## Summary

The studies have been conducted on the mechanism of aerosol formation in photochemically polluted air particularly focusing on organic aerosols. The project was executed during 1983-86 with the following subthemes.

- (1) Chemical composition and reaction mechanism of organic aerosols.
- (2) Organic aerosol formation-potentials of various hydrocarbons.
- (3) Spectroscopic study on the intermediate radicals related to aerosol formation.
- (4) Formation and reactions of molecular clusters.
- (5) Chemical reaction models for the prediction of photochemical air pollution.

Organic aerosol from cycloalkenes under the irradiation with  $\text{NO}_x$  and air was found to be formed solely from ozone reaction and not from OH reaction. Aerosol yield as defined by the particulate carbon-mass yield per hydrocarbon molecule consumed by the ozone-cycloalkene reactions has been determined for six different molecules under the initial concentration of 10-100 ppb where the yield was found to be constant.

The obtained values (in %) are  $2.2 \pm 0.2$  (cyclopentene),  $3.9 \pm 0.5$  (cyclohexene),  $6.5 \pm 0.6$  (cycloheptene),  $2.8 \pm 0.6$  (1-methylcyclopentene),  $5.9 \pm 1.2$  (1-methylcyclohexene), and  $1.7 \pm 0.3$  (3-methylcyclohexene). The aerosol yield increases with increasing hydrocarbon concentration over 100 ppb. Humidity was found to affect only the size distribution and number density of organic aerosols and not to affect the aerosol carbon yield.

Total product analysis was performed both for gaseous and particulate compounds in the ozone reactions of cyclopentene, cyclohexene and cycloheptene. Primary particulate products from  $\text{C}_n$  cycloalkenes are dialdehyde and  $\omega$ -oxocarboxylic acids with  $n$  and  $n-1$  carbon numbers. It has been revealed that successive oxidation of dialdehyde  $\rightarrow$  oxocarboxylic acid  $\rightarrow$  dicarboxylic acid proceeds after condensation. Reaction mechanisms and branching ratio of ozone-cycloalkene reactions have been proposed. Organic aerosol from the alkylbenzenes- $\text{NO}_x$ -air system was found to be formed by the secondary photooxidation of products. Aerosol carbon yields for eight different aromatic hydrocarbons have been determined which ranged in 0.5-6.8%.

Field measurement of dicarboxylic acids, carboxylic acids and aldehydes in fogwater was made at Mt. Akagi in northern Kanto area. The ratio of concentrations of carboxylic acid to nitrate ion has been discussed.

Spectroscopic study on  $\text{CH}_3\text{S}$  radical which is an intermediate of the atmospheric oxidation of dimethylsulfide (DMS) to form methane sulfonic acid and  $\text{SO}_2$ , has been conducted by laser-induced

fluorescence (LIF) method. The LIF spectrum of  $\text{CH}_3\text{S}$  was obtained for the first time and spectroscopic constants of the ground and excited states were determined. Matrix isolated infrared spectrum of  $\text{HOSO}_2$  radical, which is an intermediate of  $\text{OH} + \text{SO}_2$  reaction to give  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , was obtained in the low temperature argon matrix (11 K). Vibrational frequencies of the radical were determined from the isotope labeling ( $^{18}\text{O}$ ) study.

Formation and reaction of molecular clusters were studied by nozzle expansion-mass spectroscopic methods. Dissociative substitution reactions of  $\text{Ar}_n$  and  $(\text{CO}_2)_n$  with  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Xe}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  and  $\text{CCl}_4$  were investigated, and the dependence of the number of expelled neutral molecules ( $\text{Ar}$  or  $\text{CO}_2$ ) on the temperature of the target molecules has been elucidated. Photoionization technique was employed to study the clusters of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  and amines. Magic numbers and possible structures of each clusters have been discussed. Intra-cluster reactions of cyclohexane-acetylene, ethylene heteroclusters followed by photoionization have been studied and the discussions were made in comparison with inter-molecular ion-molecule reactions.

Reaction models for the prediction of photochemical air pollution have further been developed. Heterogeneous reaction of  $\text{NO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  on the chamber wall to emit  $\text{HONO}$  into gas phase was found to be responsible for the "unknown radical source". Further, the reaction was found to be photoenhanced to emit increased amount of  $\text{HONO}$  under irradiation. Methodology of validation of reaction models against chamber data has been proposed by taking into account these characterization of the heterogeneous  $\text{HONO}$  formation.



# I 研究の目的と成果の意義

## 1 研究の経緯と目的

1950年代に硫黄酸化物、降下ばいじんを典型汚染物質として顕在化した我が国の大気汚染は、高度成長・モータリゼーションを契機として、1970年代の初めより光化学スモッグ、窒素酸化物に代表される複合大気汚染の時代に入った。図1には我が国における光化学大気汚染の推移を示すために、1973～1985年におけるオキシダント濃度0.12 ppmを越えた平均日数(継続測定局において0.12 ppm以上の濃度が出現した日数の総和を継続測定局数で除した数値)を、図2には東京都におけるこの期間の非メタン炭化水素、窒素酸化物、浮遊粒子状物質の年平均値の推移を示した。図にみられるように、光化学オキシダント濃度は1975年以降減少傾向を続けてきたが、最近再び増加の兆しを見せている。1985年における光化学オキシダント最高濃度は横浜市で0.219 ppm、その他埼玉、神奈川、大阪の合わせて数地点で0.2 ppmを越す値が報告されている。また環境基準を尺度とすると昼間(5～20時)のオキシダントの1時間値が0.06 ppmを越えた時間数の昼間の全測定時間数に対する割合が5%以上の測定局が全国で26.3%となっている。また図2の例に見られるように、浮遊粒子状物質濃度の環境基準が、多くの測定局で未達成であることが着目される。

光化学スモッグは歴史的には1940年代に米国ロサンゼルス盆地で発生し、目の刺激、植物・農作物被害、ゴムタイヤのひび割れ等が古くから知られていたが、我が国においては1970年頃から人体に対する重篤急性障害を伴った形で発生し、にわかに社会的注目を集めることとなった。この新しい型の大気汚染の特徴は大気中の化学反応によって生成する光化学オキシダント、光化学エアロゾル等のいわゆる光化学二次汚染物質が主役を占めたことであり、その抑止対策を進める当たり、これら二次汚染物質の生成機構の解明が強く要請されるに至った。国立公害研究所ではそれらの要請に対応して、1977～79年度(第I期)に特別研究「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」を、1980～82年度(第II期)に特別研究「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」を実施した。本特別研究「光化学汚染大気汚染中の有機エアロゾルに関する研究」はこれに引き続いて1983～86年度に実施されたもので、化学面からの光化学スモッグ生成機構研究の第III期に相当する。

光化学スモッグ生成機構研究の第I、II期においては、主としてオゾンを中心とするガス状二次汚染物質、及び硫酸塩・硝酸塩を中心とする無機エアロゾルに着目し、それらの生成機構の研究を行った。特に光化学スモッグの指標物質として最も重要なオゾンについては、光化学スモッグチャンバー実験により一次汚染物質である炭化水素、窒素酸化物濃度とオゾン生成との間の一

---

執筆担当：秋元 肇 (大気環境部)  
福山 力 (大気環境部)

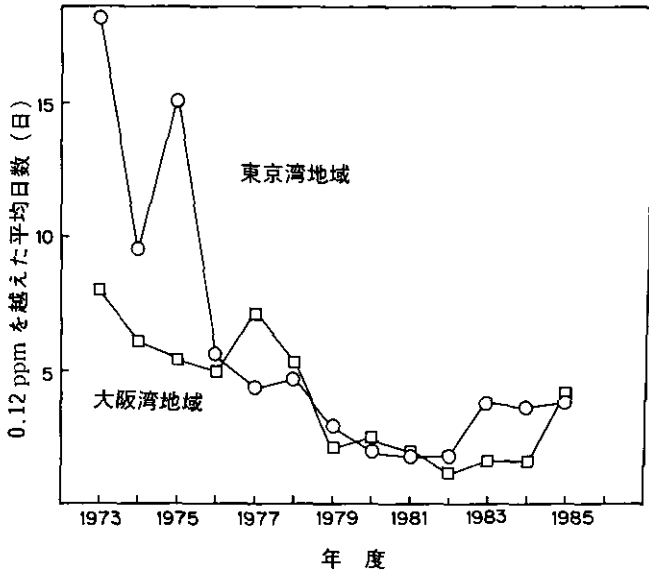


図1 オキシダント濃度0.12 ppm以上の平均日数（継続測定局における0.12 ppm以上の日数を測定局数で除いたもの）の経年変化  
 （環境庁大気保全局「一般環境大気測定局測定結果報告」昭和53, 55, 60年度版のデータより作製）

一般的な関係を確立し、光化学オキシダント抑止対策に対する理論的根拠を提供することができた。また光化学スモッグ中の硫酸ミスト等の生成に関し、エアロゾルチャンパー等を用いた実験からその生成機構、粒径分布等についての新しい知見を提供した。

本研究においては第I・II期に取り上げられなかった光化学スモッグ中の有機エアロゾルの生成について各種炭化水素からのエアロゾル生成収率、生成機構等を明らかにすることを中心の課題とし、さらにエアロゾル生成に係る中間体ラジカルの分光学的研究、エアロゾル成長のもととなる分子会合体（クラスター）の生成と反応等についての研究を行うことを目的とした。また、実際の野外大気中で一次汚染物質濃度の変動が、オキシダント濃度にどのような影響を与えるかを予測するいわゆる光化学大気汚染予測モデルの確立に向けて、反応モデルの開発を引き続き行うことを目的とした。

これらの目的を達成するため、本研究では次のサブテーマを掲げ研究を実施した。

- (1) 有機エアロゾルの同定と生成機構に関する研究
- (2) 炭化水素のエアロゾル生成能に関する研究
- (3) エアロゾルの分光学的性質に関する研究
- (4) 分子会合体の化学反応に関する研究
- (5) 光化学スモッグ発生予測のためのシミュレーションモデルに関する研究

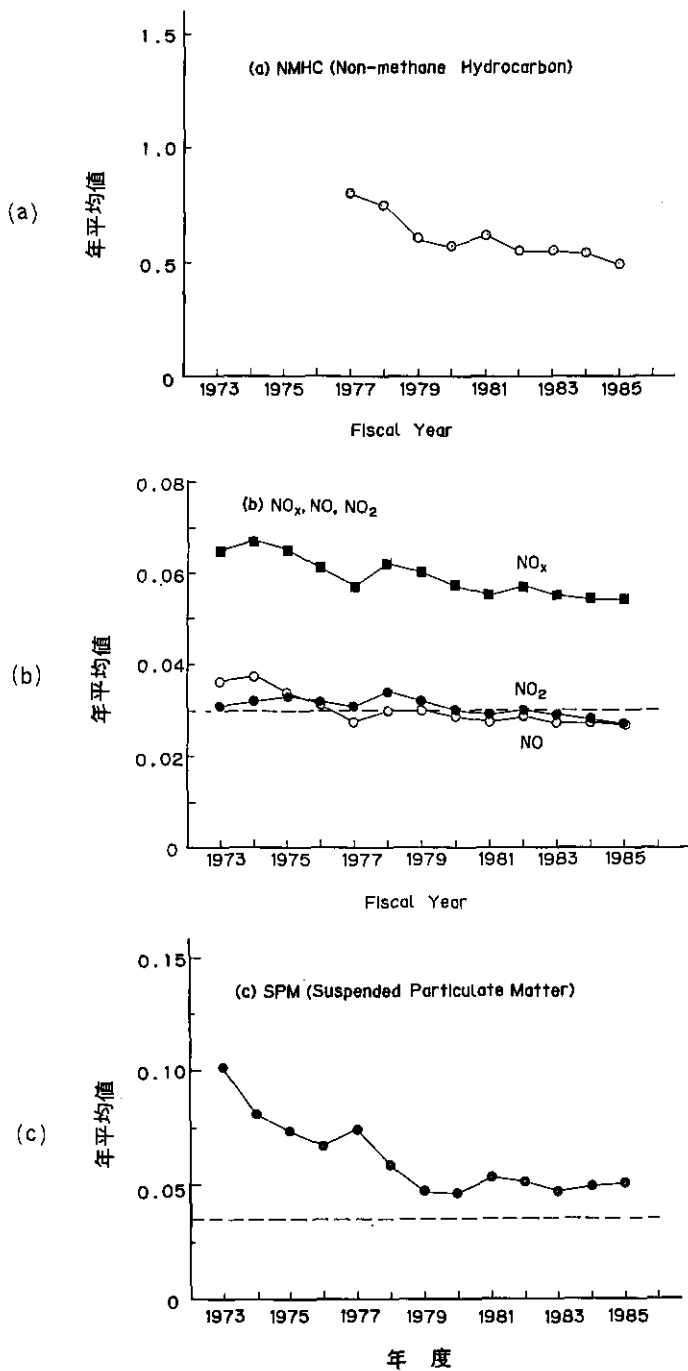


図2 東京都における (a) NMHC, (b) NO<sub>x</sub>, (c) SPM の年平均値の推移  
 破線は NO<sub>2</sub> 及び SPM の環境基準値の年平均換算値  
 (東京都環境保全局「昭和60年度大気汚染状況測定結果」より作製)

本特別研究では、大気環境部を中心に、技術部の協力を得てプロジェクトが組まれたが、上記サブテーマの内、課題(1)(3)(5)は主に大気化学研究室が、課題(2)はエアロゾル研究室が分担し、課題(4)は大気化学研究室とエアロゾル研究室が共に分担した。また野外測定は課題(1)の一部としてエアロゾル研究室で行われ、課題(5)については一部、大気環境計画研究室の協力を得た。

なお、従来国立公害研究所では光化学大気汚染現象の解明を、化学面、気象面の両面から遂行してきたが、全体の研究の流れ図を図3にまとめた。光化学スモッグを主テーマとする全体プロジェクトはさし当たり本特別研究をもって終了するが、関連課題の一部は今後地球規模対流圏化学をテーマとする特別研究「地球温暖化に係る炭素系大気微量成分のグローバル変動に関する先導的研究」(1987~90年度)、及び酸性降下物長距離輸送をテーマとする特別研究「雲物理過程を伴う列島規模大気汚染に関する研究」(1986~89年度)に引き継がれる。また、光化学大気汚染予測モデルについては、引き続き環境庁大気保全局との協力の下にその実用化の努力がなされる予定である。

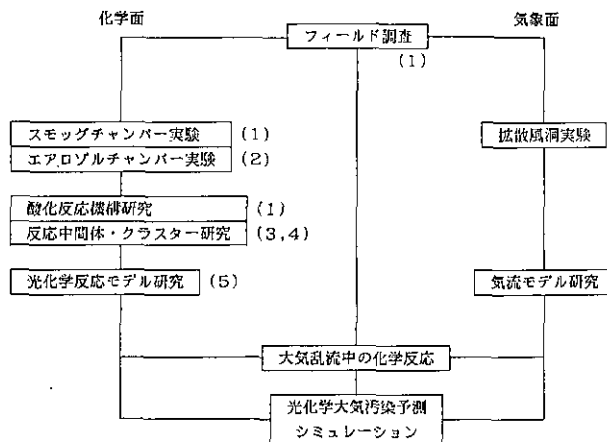


図3 研究流れ図(図中の数字は本研究の関連サブテーマ番号)

〔研究組織〕

A 研究担当者

大気環境部 部長

大喜多敏一\* (\*現在, 桜美林大学)

大気環境部 大気化学研究室

秋元 肇・鷺田伸明・井上 元・坂東 博・畠山史郎・酒巻史郎・鈴木 睦・橋本 訓

大気環境部 エアロゾル研究室

福山 力・村野健太郎・泉 克幸・尾崎 裕・内山政弘

大気環境部 大気環境計画研究室

植田洋匡・若松伸司・鶴野伊津志

技術部 理工施設管理室

高木博夫・水落元之

## B 客員研究員

- 近藤 保 (東京大学理学部) 58, 59 年度  
須山 芳明 (神奈川県公害センター) 58 年度  
昆野 信也 (埼玉県公害センター) 58 年度  
菊地 立 (千葉県公害研究所) 58 年度  
五井 邦宏 (埼玉県公害センター) 58 年度  
笠原三紀夫 (京都大学原子エネルギー研究所) 58~61 年度  
栗田 秀実 (長野県衛生公害研究所) 58 年度  
蟻川 達男 (東京農工大学工学部) 58 年度  
森川 陽 (東京工業大学工学部) 58~61 年度  
坂本 和彦 (埼玉大学工学部) 58~61 年度  
中村 晃 (北海道大学工学部) 58 年度  
原田 義也 (東京大学教養学部) 58, 59 年度  
梶本 興亜 (東京大学教養学部) 58~61 年度  
川崎 昌博 (三重大学工学部) 58~61 年度  
小鹿原猪一 (東京理科大学理工学部) 58~61 年度  
篠原 久典 (分子科学研究所) 59~61 年度  
永田 敬 (東京大学理学部) 59~61 年度  
永瀬 茂 (横浜国立大学教養学部) 59~61 年度  
土屋 荘次 (東京大学教養学部) 59 年度  
幸田清一郎 (東京大学工学部) 59, 60 年度  
山崎 秀郎 (東京工業大学理学部) 58~61 年度  
田口 圭介 (大阪府公害監視センター) 59 年度  
関口 恭一 (群馬県衛生公害研究所) 59~61 年度  
阿知波洋次 (東京都立大学理学部) 59~61 年度  
篠野 嘉彦 (東京工業大学理学部) 59 年度  
小尾 欣一 (東京工業大学理学部) 60 年度

太田 幸雄 (北海道大学工学部) 60, 61 年度  
伊吹 紀男 (京都大学化学研究所) 60 年度  
松本 光弘 (奈良県衛生研究所) 60, 61 年度  
飯豊 修司 (千葉県公害研究所) 61 年度  
伊瀬 洋昭 (東京都環境科学研究所) 61 年度  
加藤 重樹 (東京大学教養学部) 61 年度  
本間 健二 (東京大学教養学部) 61 年度

## 2 研究成果の概要と意義

我が国では粒径  $10\ \mu\text{m}$  (ミクロン) 以下の微小粒子で、環境大気中に浮遊している物質を浮遊粒子状物質と定義し、その環境基準が 1 時間値の日平均値  $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下、1 時間値  $200\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  以下と定められている。この環境基準の長期的評価に対応する年平均値の目安は  $35\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  とされているが、環境基準未達成の地域において、浮遊粒子状物質の年平均値は市街と郊外で大差がないのが特徴である (例えば東京都では自動車排出ガス測定局、区部、多摩部一般環境大気測定局の平均はそれぞれ  $52, 50, 47\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  : 昭和 59 年度)。このことは浮遊粒子状物質の中味として、排出源から直接排出される一次粒子 (例えばディーゼル黒煙、燃焼起源の多環芳香族化合物、金属酸化物等) の他に二次粒子、すなわち光化学エアロゾルの寄与が大きいことを示唆している。事実都市大気中のエアロゾルでは、二次粒子としての無機エアロゾル (硫酸塩、硝酸塩) 及び有機エアロゾルが主成分であることを示す多くの測定例が報告されている。特に、夏季の都市大気エアロゾル中では有機エアロゾルの寄与が大きく、浮遊粒子状物質の環境基準達成を含めて光化学スモッグ問題を解決するためには有機エアロゾルに関する研究は不可欠である。しかし光化学無機エアロゾルの成分がほとんど硫酸塩、硝酸塩に限られているのに対し、有機エアロゾルはその成分が極めて複雑で、多種類にわたっているため、それらの同定や生成機構の研究は容易ではなく、有機エアロゾルに関する研究は無機エアロゾルに比べて遅れているのが現状である。

従来の研究により、光化学有機エアロゾル成分としてはジカルボン酸 ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ) 等に代表される二官能性アルキル化合物 ( $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}$  ; X, Y は  $\text{COOH}$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{OH}$  等の官能基) が主成分で、その他には芳香族化合物 (アルキルベンゼン類) の酸化生成物の含まれることが知られている。二官能性アルキル化合物は主としてシクロアルケン (シクロオレフィン) 類及びジオレフィン類の大気中における酸化反応によって生成することが知られているが、その反応機構については従来、生成物の同定や定量が不十分なための不確かな点が多く、また実際のエアロゾル収率についても信頼のおける定量的なデータは得られていない。

本研究においてはまず、ガソリン中及び自動車排気ガスより排出され、大気中への放出量が最も多いと思われる  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ ,  $\text{C}_7$  のシクロアルケン類について、大気中における酸化反応による有機

エアロゾル生成の特徴を明らかにした。光化学汚染大気中におけるこれら化合物の反応としてはOHラジカルによる光化学的酸化反応と、光を直接必要としないオゾンによる反応とが考えられるが、エアロゾルを直接生成するのは後者のオゾン反応のみであることがわかった。オゾン反応によるエアロゾルの収率は、シクロアルケン濃度に強く依存し、濃度とともに著しく増加するが、10-100 ppbの領域ではほぼ一定となることを見いだされ、これから実際の野外汚染大気条件下でのエアロゾル変換率(反応分子当たりの炭素重量基準でのエアロゾル収率)が決定された。得られた値はC<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>の6種類のシクロアルケン類について1.7~6.5%の範囲で(平均3.8%)であり、一般に炭素数の増加とともに増加することがわかった。エアロゾルの生成には大気中の湿度が強く影響することが通常言われているが、オゾン反応によるシクロアルケン類からのエアロゾル生成の場合、反応によるエアロゾル収率は湿度に因らず一定であり、湿度は個別エアロゾル粒子の粒径・粒子数等にも影響を与えていることが、本研究により明らかとなった。

次に、このようにシクロアルケンのオゾン反応により生成される有機エアロゾルの化学組成及びそれらの生成機構について定量的に研究し、反応の全体像を明らかにするためC<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>のシクロアルケンについて、ガス状生成物、粒子状生成物の全分析を行った。その結果、炭素数n個のシクロアルケン(C<sub>n</sub>)から生成する粒子状生成物の内では、炭素数n個及びn-1個のジアルデヒド(OHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CHO)とω-オキソカルボン酸(OHC-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-COOH)(m=n-2, n-3)が初期生成物であり、それらが粒子化した後不均一反応により、ジアルデヒド→オキソカルボン酸→ジカルボン酸と逐次的に酸化されることが見いだされた。初期反応生成物の中でω-オキソカルボン酸は蒸気圧が低いため、環境大気中でも単独でエアロゾル化するものと考え、本研究の生成物分析の結果からシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンからのエアロゾル変換率としてそれぞれ1±1, 3±1, 4±1%が得られた。この値を前記のエアロゾル粒子の直接測定による値2.2±0.2, 3.9±0.5, 6.5±0.6%と比較すると、ほぼ一致するが多少小さな値となっている。従来、環境大気中の有機エアロゾル成分としては、グルタル酸(C<sub>5</sub>)、アジピン酸(C<sub>6</sub>)等のジカルボン酸が最も多く、その他オキソカルボン酸、及び本来それ自身では蒸気圧が高いため粒子化しないと思われるジアルデヒド類もかなり含まれていることが報告されている。本研究の結果とこれらの結果と合わせ考えると、実際の環境大気中でもオキソカルボン酸が初期にエアロゾル化し、これにジアルデヒドが吸着により取り込まれると同時に、エアロゾル表面上で上記の逐次酸化反応が起こりジカルボン酸にまで酸化されるという機構が推察される。また、シクロアルケン-オゾン反応の気相反応機構が、生成物の全分析の結果をもとに明らかにされた。

次に、トルエン、キシレン等の芳香族化合物の大気中光酸化反応による有機エアロゾル生成収率を明らかにするため、エアロゾルチャンバーを用いた芳香族炭化水素-NO<sub>x</sub>系の光照射実験が行われた。その結果芳香族炭化水素からのエアロゾル生成に、反応物から直接生成するのではなく、気体状反応生成物が更に反応して二次的に生ずるものと結論された。本研究では芳香族エア

ロゾル成分の化学組成分析は行われなかったが、従来の研究により例えばトルエンからクレゾール、ニトロクレゾールを経由して生成されると思われる凝縮性化学種が有機エアロゾルとして検出されることが報告されており、これらの結果は本研究の結果と一致する。本研究においては光照射実験におけるエアロゾル生成の経時変化から、15種のアルキルベンゼン類及びスチレンについて系統的にエアロゾル変換率を求めた。得られた値はアルキルベンゼン類に対して1.2-6.8% (平均4.0%)、スチレンで0.5%であったが、実験条件として十分低濃度まで行えなかったため、これらの数値は上限値と考えられる。

本研究で得られたエアロゾル変換率の最大値を用い、炭化水素濃度、OHラジカル濃度として典型的な高濃度汚染日の値を用いて試算すると、芳香族炭化水素からの有機エアロゾル生成量は1日当たり $\sim 5 \mu\text{g-C m}^{-3}$ 程度となる。他方、シクロアルケン類の場合には、大気中のオゾン反応による消失速度が大きいため大気中の実測濃度のみからエアロゾル生成量を見積もることができず、それらの排出強度のデータが必要である。現在シクロアルケン類の排出強度のデータは得られていないが、例えば早朝4時間の自動車排気ガスによる排出強度が $\sim 5 \text{ ppb/h}$ であれば、本研究で求められたエアロゾル変換率4%を用いると、これから $\sim 5 \mu\text{g-C m}^{-3}$  (全重量密度で $\sim 10 \mu\text{g-C m}^{-3}$ )の有機エアロゾルが生成することとなる。本研究により室内実験から見積もられたこれらの値は光化学汚染大気中における有機エアロゾルの実測値 $4-28 \mu\text{g-C m}^{-3}$ と矛盾せず、そのかなりの部分が本研究で明らかにされた生成機構で定量的に説明され得ることを示唆している。

光化学汚染大気中の粒径 $2 \mu\text{m}$ 以下の微小粒子中では有機エアロゾル及び硫酸塩・硝酸塩の光化学二次エアロゾルが大半を占めることが知られており、本研究は浮遊粒子状物質の削減対策に有用な基礎データを提供するものと思われる。ただし、我が国では浮遊粒子状物質の定義が粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下となっており生成源の異なる粒径 $2 \mu\text{m}$ 以上の粒子と、それ以下の粒子とがこみで評価されてしまうのは不都合である。浮遊粒子状物質の環境基準達成のための議論においても、それらを分けて議論する必要があることが、本研究の成果からも改めて認識されよう。

ジカルボン酸等の有機酸は、酸性降下物としても興味を持たれる。本研究においては赤城山における酸性霧中のジカルボン酸、モノカルボン酸及びアルデヒドを無機イオンと同時に測定した。測定結果を米国ボールダーでの雨・雪のデータと比較すると、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。これらの研究は今後、酸性降下物の研究に引き継がれる。

エアロゾルの生成過程をさらに詳しく理解するためには、エアロゾル生成に係る反応中間体(ラジカル等)及び分子クラスターに関する分子レベルでの研究が必要である。本研究では有機・無機エアロゾルの生成に関与するいくつかのラジカルについてのレーザー誘起蛍光法、低温マトリックス赤外分光法による研究、及び有機・無機クラスターについて質量分析計を用いた実験を行った。レーザー誘起蛍光法による研究では、還元型硫黄化合物(ジメチルスルフィド、DMS



等)からメタンスルホン酸,  $\text{SO}_2$ 等を生成する大気中酸化反応中間体として重要なメチルチオラジカル ( $\text{CH}_3\text{S}$ )について分光学的研究を行った。 $\text{CH}_3\text{S}$ については従来化学発光スペクトルのみが知られていたが、本研究でレーザー誘起蛍光スペクトルを測定することに成功し、得られた蛍光スペクトル、及び励起スペクトルからこのラジカルの基底状態及び励起状態の正確な分光定数が初めて得られた。 $\text{CH}_3\text{S}$ ラジカルは、以前の特別研究において光化学スモッグ反応中間体として詳しく研究されたメトキシラジカル ( $\text{CH}_3\text{O}$ )の同族体であり、分光学的には共通の性質がみられたが、反応性においては $\text{CH}_3\text{O}$ は大気中の酸素分子と容易に反応してホルムアルデヒド ( $\text{CH}_2\text{O}$ )を与えるのに対して、 $\text{CH}_3\text{S}$ と酸素との反応は極めて遅いなど大きな違いが見られた。本研究で $\text{CH}_3\text{S}$ のレーザー誘起蛍光が得られたことにより、この方法を利用して地球規模大気化学で重要な還元型硫黄化合物の酸化反応素過程が今後明らかになることが期待される。

光化学汚染大気中の $\text{SO}_2$ は主としてOHラジカルにより酸化され、最終生成物として硫酸ミストを与えることは従来からよく知られている。しかしながら、この一連の反応は必ずしも素反応論的に確立されておらず、特にその反応中間体は従来分光学的に検出されていない。本研究においては、OHと $\text{SO}_2$ の直接反応生成物と思われる $\text{HOSO}_2$ ラジカルを低温アルゴンマトリックス (11 K)中に生成し、その赤外吸収スペクトルをフーリエ変換赤外分光光度計で測定することに成功した。大気中において $\text{HOSO}_2$ ラジカルは $\text{O}_2$ と反応して $\text{HO}_2$ と $\text{SO}_3$ を与え、 $\text{SO}_3$ が水と反応して硫酸ミストとなるという反応経路が最近見いだされているが、今後更に分光学的手段による素反応過程の確立が期待される。

分子会合体(クラスター)に関する研究としては、クラスターと気体分子の衝突反応及び光イオン化によるクラスター内反応を調べた。まず、クラスターと気体分子の衝突反応についての研究は、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するので、現実の環境中での複雑な諸現象に対する分子レベルの基礎的な知見を得るための研究の一つである。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 $\text{A}_n$ ( $\text{A}=\text{Ar}, \text{CO}_2$ )が標的分子 $\text{B}$ ( $=\text{CO}_2, \text{N}_2, \text{Xe}, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{CCl}_4$ )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を求める方法を初めて提案した。また、この情報からさらに解離置換反応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、異分子核形成を論ずるときに必要な基礎データの一つが得られた。

もう一つのテーマである光イオン化によるクラスター内イオン反応の研究は、溶媒及び溶質に相当する分子を一つのクラスターに会合させ、その内部でのイオン-分子反応をいわば「孤立系

での溶液反応」として捕えることにより、気相反応素過程についての詳しい知識を凝縮相に拡張しようとするものである。これは、水滴やエアロゾル粒子を含む環境大気中で無視することのできない不均一反応に対する気相均一反応の側からのアプローチということができる。今回の主な研究対象は水、アンモニア、アミン、メタノール、ギ酸等水素結合クラスター内でのプロトン移動反応及びシクロヘキサン-エチレン、アセチレン系での水素引き抜き反応である。前者においてはクラスターのサイズとプロトン移動反応の起こる確率の関係を調べ、その結果水、アンモニア、アミンにおいては見掛け上プロトン移動を起こさないクラスターの親イオンが存在すること、またアルコールやカルボン酸では必ずしも OH 基の水素のみがプロトン移動を起こすのではなく、炭素に結合した水素もプロトン移動を起こすことが明らかとなった。後者においては、クラスター内に生成したシクロヘキサンイオンから 1~6 個の水素が効率よく引き抜かれることがわかり、さらにアルゴン原子を共存させたときの効果やシクロヘキサン二量体イオンからの引き抜き反応に複数個のアセチレン分子の関与が認められたことなど分子集合体中の反応の理解につながる実験事実が得られた。

光化学大気汚染予測モデルの開発は、光化学スモッグ研究の最終目標の一つと考えられ、第 I、II 期の特別研究を通じて段階的に行われてきた。ところが反応モデルの開発の際に、光化学チャンバー実験データをモデルの検証に利用するに当たって、チャンバー内の反応が均一気相反応だけでは説明できず、表面反応により OH ラジカルが余分に供給されているという報告が従来からなされている。光化学スモッグ抑止のために炭化水素、窒素酸化物のいずれをどの程度削減することが有効であるかをモデル計算によって予測する光化学大気汚染長期予測シミュレーションにおいては、反応モデルがその結論を左右するクリティカルな重要性をもつことが指摘されており、この点で信頼性における反応モデルを開発するためには、この「未知ラジカル」の問題を解決することが必要と思われる。本研究においてはこのための実験が行われ、チャンバー壁面における  $\text{NO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の不均一反応によって亜硝酸 (HONO) が気相に放出されること、さらに照射下ではこの亜硫酸生成が光触媒反応により促進されることが明らかにされた。この結果、従来「未知ラジカル」と呼ばれていたものは、試料のチャンバー導入時又は導入後に不均一暗反応で生成され蓄積された「初期亜硝酸」及び光照射開始後引き続き上の反応で生成され気相に供給され続ける亜硝酸の光分解によって生成する OH ラジカルであることが結論された。これらの効果を考慮することによって光化学チャンバー実験の結果は反応モデルによりよくシミュレートできることが n-ブタンの実験を例として示された。これに基づき飽和炭化水素(アルカン類)、不飽和炭化水素(アルケン類、アルキルベンゼン類)に対する簡易反応モデルの開発が試みられた。本研究では特に、これら反応モデルのチャンバー実験に対する検証を系統的に行う手法について検討され、提言がなされた。光化学大気汚染予測モデルについては、今後引き続き実用化の方向で努力がなされる予定である。

### 3 今後の研究

昭和52年以来3期10年にわたって行われてきた光化学大気汚染に関する特別研究は本研究をもって一段落することとなる。都市部の光化学スモッグに象徴されるような局地的で高濃度の汚染発生の機構については一とおりの理解が得られ、それに基づく行政的施策も効果を上げつつある現在、大気環境科学における次の課題として注目されるのは地球規模の大気質変動の問題である。その中には、二酸化炭素その他の微量気体濃度の増加による地球の温暖化、ハロカーボン類による成層圏オゾン層破壊、汚染物の長距離輸送による遠隔地域での雨水の酸性化等として既に社会的に話題となっているものもある。言うまでもなく大気へのエネルギーはほとんどすべてが太陽光の形で与えられるわけであるから、物質の変化という視点から見る限り上記の諸問題の根底にあるものはやはり光化学過程である。したがって光化学大気汚染の研究を通して獲得された知見は地球規模の問題に取り組む際に強固な基礎となるものである。その基礎の上に立って、例えばメタンのような大気汚染の立場からは問題とならなかった安定微量成分の長期的挙動や、光化学スモッグエピソードを想定する際には登場してこなかった水滴や既存粒子を含む不均一場での反応、さらには気象学的大気運動の中での化学過程、など研究上の新たな側面を展開してゆくことが今後進むべき道であろう。

## 発 表 一 覧

### A 印刷発表

- 秋元 肇 (1986) : 光化学反応による大気汚染 (1) — その解析と予測. 環境技術, 15, 569-578.
- 秋元 肇 (1986) : 光化学反応による大気汚染 (2) — その解析と予測. 環境技術, 15, 657-665.
- 秋元 肇 (1986) : 光化学反応による大気汚染 (3) — その解析と予測. 環境技術, 15, 818-826.
- Akimoto, H. and H. Takagi (1986) : Formation of methyl nitrite in the surface reaction of nitrogen dioxide and methanol. 2. Photoenhancement. Environ. Sci. Technol., 20, 393-397.
- Akimoto, H., H. Takagi and F. Sakamaki (1987) : Photoenhancement of the nitrous acid formation in the surface reaction of nitrogen dioxide and water vapor: Extra radical source in smog chamber experiments, Int. J. Chem. Kinet., 19, 539-551.
- 福山 力 (1983) : 大気中での  $\text{SO}_2$  および  $\text{NO}_x$  の酸化過程. 環境技術, 12, 806-812.
- Hashimoto, S., G. Inoue and H. Akimoto (1984) : Infrared spectroscopic detection of the  $\text{HOSO}_2$  radical in argon matrix at 11K. Chem. Phys. Lett., 107, 198-202.
- Hashimoto, S., H. Bandow, H. Akimoto, J. Weng and X. Tang (1984) : Products and mechanism for the OH radical initiated oxidation of acrylonitrile, methacrylonitrile and allylcyanide in the presence of NO. Int. J. Chem. Kinet., 16, 1385-1399.
- Hatakeyama, S., H. Kobayashi and H. Akimoto (1984) : Gas-phase oxidation of  $\text{SO}_2$  in the ozone-olefin reactions. J. Phys. Chem., 88, 4736-4739.
- Hatakeyama, S., K. Izumi and H. Akimoto (1985) : Yield of  $\text{SO}_2$  and formation of aerosol in the photo-oxidation of DMS under atmospheric conditions. Atmos. Environ., 19, 135-141.
- 畠山史郎 (1985) : 還元状態有機硫黄化合物の大気中への放出と酸化反応—全地球的な硫黄循環への寄与—, 大気汚染学会誌, 20 (1), 1-11.
- Hatakeyama, S., S. Honda, N. Washida and H. Akimoto (1985) : Rate constants and mechanism for reactions of ketenes with OH radicals in air at  $299 \pm 2\text{K}$ . Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2157-2162.
- Hatakeyama, S., S. Honda and H. Akimoto (1985) : Reactions of ketene, methylketene, ethylketene, and dimethylketene with ozone in air. Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 2411-2412.
- 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, 935-942.

- Hatakeyama, S., N. Washida and H. Akimoto (1986) : Rate constants and mechanism for the reaction of OH (OD) radicals with acetylene, propyne, and 2-butyne in air at  $297 \pm 2$  K. *J. Phys. Chem.*, 90, 173-178.
- Hatakeyama, S., H. Kobayashi, Z. Lin, H. Takagi and H. Akimoto (1986) : Mechanism for the reaction of  $\text{CH}_2\text{OO}$  with  $\text{SO}_2$ . *J. Phys. Chem.*, 90, 4131-4135.
- 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.
- Inoue, G. and M. Suzuki (1986) : Laser induced fluorescence of HCCO(DCCO) radical formed in  $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{D}_2)$  reaction *J. Chem. Phys.*, 84, 3709-3716.
- Izumi, K., M. Mizuochi, K. Murano, Y. Ozaki and T. Fukuyama (1986) : Sulfuric acid aerosol formation by the reaction of HO radicals with  $\text{SO}_2$  *Intern. J. Environ. Stud.*, 27, 183-199.
- Izumi, K., M. Mizuochi, K. Murano and T. Fukuyama (1987) : Humidity effects on photochemical aerosol formation in the  $\text{SO}_2$ -NO- $\text{C}_3\text{H}_8$ -air system *Atmos. Environ.*, 21, 1541-1553.
- 水落元之・村野健太郎・泉 克幸・福山 力 (1984) : 拡散デューダーを用いる大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量. *分析化学*, 33, 291-295.
- 村野健太郎・水落元之・鶴野伊津志・福山 力・若松伸司 (1983) : 大気エアロゾル中の陰・陽イオンのイオンクロマトグラフィーによる定量. *分析化学*, 32, 620-625.
- 村野健太郎 (1985) : 酸性霧. *ぶんせき*, 1985, 635-637.
- Ozaki, Y., K. Murano, K. Izumi and T. Fukuyama (1985) : An anomaly in the intensity distribution of binary cluster ions  $\text{Ar}_n\text{X}^+$ . *At. Collision Res. Jpn.*, 11, 186-188.
- Ozaki, Y., K. Murano, K. Izumi and T. Fukuyama (1985) : Dimer concentrations in supersonic molecular beams of Ar and  $\text{CO}_2$ . *J. Phys. Chem.*, 89, 5124-5132.
- Ozaki, Y., K. Izumi, K. Murano and T. Fukuyama (1986) : Fragmentation of  $\text{CO}_2$  clusters in the electron-impact ionization. *At. Collision Res. Jpn.*, 12, 163-165.
- 尾崎 裕 (1986) : クラスターの He 原子による散乱. *化学と工業*, 39, 864-865.
- Sakamaki, F., S. Hatakeyama and H. Akimoto (1983) : Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber. *Int J. Chem. Kinet.*, 15, 1013-1029.
- 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 ( 1 ), 52-59.

- Shinohara, H., N. Nishi and N. Washida (1984) : Photoionization of ammonia clusters in a pulsed supersonic nozzle beam by vacuum-UV rare-gas resonance lines. Chem. Phys. Lett., 106, 302-306.
- Shinohara, S., N. Nishi and N. Washida (1985) : Photoionization of ammonia clusters: Detection and distribution of unprotonated cluster ions  $(\text{NH}_3)_n^+$ ,  $n=2-25$ . J. Chem. Phys., 83, 1939-1947.
- Shinohara, H., N. Nishi and N. Washida (1986) : Photoionization of water cluster at 11.83 eV: Observation of unprotonated cluster ions  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  ( $2 \leq n \leq 10$ ). J. Chem. Phys., 84, 5561-5567.
- Suzuki, M., G. Inoue and H. Akimoto (1984) : Laser induced fluorescence of  $\text{CH}_3\text{S}$  and  $\text{CD}_3\text{S}$  radicals. J. Chem. Phys., 81, 5405-5412.
- Takagi, H., S. Hatakeyama and H. Akimoto (1986) : Formation of methyl nitrite in the surface reaction of nitrogen dioxide and methanol. 1. Dark reaction. Environ. Sci. Technol., 20, 387-393.
- Wasida, N., H. Shinohara, U. Nagashima and N. Nishi (1985) : Ionization of  $\text{NO}_2$  clusters in a supersonic nozzle beam: Appearance of the odd number cluster ions of  $\text{NO}_2$ . Chem. Phys Lett., 121, 223-227.

## B 口頭発表

- 秋元 肇 :  $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NO}_x$ 系光化学に対する計算機シミュレーション——スモッグチャンバー内未知ラジカル源についての検討——. 第25回大気汚染学会, 宇部, (59.11).
- 秋元 肇・橋本 訓・永瀬 茂 :  $\text{HOSO}_x$ 型ラジカルの分子構造. 日本化学会第50春季年会, 東京, (60.4).
- 秋元 肇・高木博夫 :  $\text{NO}_2$ とメタノールの表面光反応による亜硝酸メチル生成の促進. 第26回大気汚染学会, 東京, (60.11).
- 秋元 肇・高木博夫 : 表面不均一反応による  $\text{NO}_2$ と  $\text{H}_2\text{O}$ からの亜硝酸生成に対する光触媒効果. 文部省「環境科学」第1回環境科学シンポジウム, 東京, (61.11).
- 福山 力・尾崎 裕 : クラスターの生成と反応. 分子クラスター研究会, 岡崎, (60.3).
- 橋本 訓・秋元 肇 :  $\text{O}_2$ , Ar マトリックス中における  $\text{HOSO}_x$ ラジカルの赤外吸収スペクトルによる検出. 分子構造総合討論会, 名古屋, (59.10).
- Hashimoto, S., G. Inoue and H. Akimoto: Spectroscopic detection of  $\text{HOSO}_x$  spectra in low temperature matrices. The 1984 Int. Chem. Congr. Pac. Basin Soc. Honolulu, (59.12).
- 畠山史郎・小林 啓・林 子瑜・高木博夫・秋元 肇 : 気相における Criegee 中間体の反応性. 第18回高速反応討論会, 東京, (58.11).

- 島山史郎・小林 啓・秋元 肇：オゾン-オレフィン反応系における  $\text{SO}_2$  の酸化(1), 第24回大気汚染学会, 四日市, (58.11).
- 島山史郎・林 子瑜・小林 啓・高木博夫・秋元 肇：オゾン-オレフィン反応系における  $\text{SO}_2$  の酸化(2), 第24回大気汚染学会, 四日市, (58.11).
- 島山史郎・秋元 肇・小林 啓：オレフィン-オゾン反応の中間体による  $\text{SO}_2$  の酸化反応, 第1回エアロゾル科学・技術研究討論会, 筑波, (58.8).
- 島山史郎・翁 建華・田野中武志・高木博夫・坂東 博・秋元 肇：気相におけるシクロヘキセンとオゾンとの反応機構, 日本化学会第49春季年会, 東京, (59.4).
- 島山史郎・田野中武志・翁 建華・高木博夫・坂東 博・秋元 肇：シクロヘキセンとオゾンとの反応, 第25回大気汚染学会, 宇部, (59.11).
- 島山史郎・林 子瑜・高木博夫・秋元 肇： $\text{CH}_2\text{OO}$  に対する  $\text{HCHO}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{SO}_2$  の相対反応速度定数, 第1回化学反応討論会, 筑波, (59.11).
- 島山史郎・秋元 肇：Criegee 中間体と  $\text{SO}_2$  の付加反応機構, 第2回化学反応討論会, 岡崎, (60.12).
- 島山史郎・大野正文・翁 建華・高木博夫・秋元 肇：シクロペンテンとオゾンとの反応, 日本化学会第50春季年会, 東京, (60.4).
- 島山史郎・高木博夫・秋元 肇・田野中武志・大野正文：シクロオレフィン-オゾン反応によるエアロゾル生成, 第3回エアロゾル科学・技術研究討論会, 東京, (60.8).
- Hatakeyama, S., H. Kobayashi, Z. Lin, H. Takagi and H. Akimoto: Mechanism for the reaction of  $\text{CH}_2\text{OO}$  with  $\text{SO}_2$ , 17th Informal Conf. Photochem. Boulder (USA), (61.6).
- 島山史郎・大野正文・翁 建華・高木博夫・秋元 肇： $\text{C}_5\sim\text{C}_7$  シクロオレフィン-オゾン反応におけるガス状・粒子生成物の収率と反応経路の分岐比, 日本化学会第53秋季年会, 名古屋, (61.10).
- 島山史郎・大野正文・翁 建華・高木博夫・秋元 肇：大気条件下におけるシクロオレフィン-オゾン反応-反応機構とエアロゾル生成収率, 第27回大気汚染学会, 京都, (61.11).
- 井上 元・鈴木 睦： $\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2$  反応によって生成した  $\text{HCCO}$  ラジカルの  $\text{LIF}$  による検出, 第1回化学反応討論会, 筑波, (59.11).
- 井上 元・鈴木 睦： $\text{HCCO}$  ラジカルのレーザー蛍光, 日本化学会第50春季年会, 東京, (60.4).
- Inoue, G., and M. Suzuki: Laser induced fluorescence of  $\text{HCCO}$  ( $\text{DCCO}$ ) radical formed in  $\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2(\text{C}_2\text{D}_2)$  reaction. XIIth Int. Conf. Photochem. Tokyo, (60.8).
- 井上 元・鈴木 睦： $\text{HCCO}$  ラジカルの電子回転スペクトル, 1985年分子構造討論会, 東京, (60.9).
- 泉 克幸・福山 力・水落元之・村野健太郎・尾崎 裕：炭化水素からの有機エアロゾル生成

- (1) シクロヘキセン- $\text{NO}_x$ -加湿空気系からの有機エアロゾル生成, 第 25 回大気汚染学会, 宇部, (59.11).
- 泉 克幸・福山 力・水落元之・村野健太郎・尾崎 裕: 炭化水素からの有機エアロゾル生成 (2) シクロヘキセン- $\text{NO}_x$ 系からのエアロゾル生成に及ぼす水分効果及びエアロゾル転換率の検討, 日本化学会第 50 春季年会, 東京, (60.4).
- 泉 克幸・福山 力・水落元之・村野健太郎・尾崎 裕: 炭化水素からの有機エアロゾル生成 (3) シクロヘキセン- $\text{NO}_x$ -加湿空気系からのエアロゾル生成, 第 3 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 東京, (60.8).
- 泉 克幸・福山 力・水落元之・村野健太郎・尾崎 裕: 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, 東京, (60.11).
- 泉 克幸・福山 力: 炭化水素からの有機エアロゾル生成 (5) 芳香族炭化水素- $\text{NO}_x$ 系からのエアロゾル生成, 日本化学会第 52 春季年会, 京都, (61.4).
- 泉 克幸・福山 力: 炭化水素からの有機エアロゾル生成 (6) 芳香族炭化水素- $\text{NO}_x$ 系からのエアロゾル生成, 第 4 回エアロゾル科学・技術研究討論会, 名古屋, (61.8).
- 泉 克幸・福山 力: 炭化水素からの有機エアロゾル生成 (7) 芳香族炭化水素- $\text{NO}_x$ 系からのエアロゾル生成, 第 27 回大気汚染学会, 京都, (61.11).
- 泉 克幸・福山 力: 炭化水素からの有機エアロゾル生成 (8) トルエンからの光化学エアロゾル生成に対する湿度の影響, 日本化学会第 54 春季年会, 東京, (62.4).
- 尾崎 裕・村野健太郎・泉 克幸・福山 力: 超音速分子線中で Ar および  $\text{CO}_2$  のクラスターの生成, 第 18 回高速反応討論会, 東京, (58.11).
- 尾崎 裕・泉 克幸・村野健太郎・福山 力:  $\text{Ar}_2\text{X}^+$  ( $\text{X}=\text{Xe}, \text{N}_2, \text{CO}_2, \text{CH}_3\text{OH}$ ) クラスターイオンの安定性, 分子構造総合討論会, 名古屋, (59.10).
- 尾崎 裕・泉 克幸・村野健太郎・福山 力: Ar,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  クラスターの反応 — 交換反応による減衰断面積, 分子構造総合討論会, 名古屋, (59.10).
- 尾崎 裕・泉 克幸・村野健太郎・福山 力: Ar/ $\text{CO}_2$  および Ar/ $\text{N}_2$  混合気体からの二成分クラスターの生成, 第 1 回化学反応討論会, 筑波, (59.11).
- 尾崎 裕・村野健太郎・泉 克幸・福山 力: 二酸化炭素クラスターと水分子の衝突によって生成する二成分クラスターイオンの安定性, 日本化学会第 50 春季年会, 東京, (60.4).
- 尾崎 裕・泉 克幸・村野健太郎・福山 力: 水およびアルコールクラスターと重水の交換反応, 日本化学会第 52 春季年会, 京都, (61.4).
- 尾崎 裕: クラスターの生成および原子分子との衝突, 日本化学会第 53 秋季年会, 名古屋, (61.10).
- 尾崎 裕・泉 克幸・村野健太郎・福山 力: Ar クラスターと Xe,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  の衝突による二成



- 分クラスターの生成, 1986 分子構造総合討論会, 豊中, (61.11).
- 尾崎 裕・泉 克幸・村野健太郎・福山 力: Ar および CO<sub>2</sub> クラスターの交換反応一生成物強度の綴み圧依存性, 日本化学会第 54 春季年会, 東京, (62.4).
- 酒巻史郎・秋元 肇: CO-NO<sub>x</sub>-空気系における光化学オゾン生成に関する研究, 第 24 回大気汚染学会, 四日市, (58.11).
- 酒巻史郎・秋元 肇: オゾン生成に基づくホルムアルデヒドの光化学反応性の検討, 日本化学会第 49 春季年会, 東京, (59.4).
- 酒巻史郎・秋元 肇: 計算機シミュレーションによるアセト及びホルムアルデヒド-NO<sub>x</sub>-空気系における光化学オゾン生成に関する研究, 第 25 回大気汚染学会, 宇部, (59.11).
- 酒巻史郎・秋元 肇: 簡易反応モデルに基づくパラフィン系炭化水素のオゾン生成能の検討, 第 25 回大気汚染学会, 宇部, (59.11).
- 酒巻史郎・秋元 肇: 脂肪族炭化水素の光酸化簡易反応モデルの製作と光化学オゾンの生成予測, 化学工学協会第 50 年会, 横浜, (60.3).
- 酒巻史郎・秋元 肇: オレフィン-NO<sub>x</sub>-空気系簡易反応モデルの製作, 日本化学会第 50 春季年会, 東京, (60.4).
- 酒巻史郎・秋元 肇: 計算機シミュレーションによるトルエン-NO<sub>x</sub>-空気系光酸化反応中の光化学オゾンの生成傾向の検証, 化学工学協会第 19 回秋季大会, 名古屋, (60.10).
- 酒巻史郎・秋元 肇: プロピレン-n-ブタン-NO<sub>x</sub>-空気系における光化学オゾン生成の計算機シミュレーション, 第 26 回大気汚染学会, 東京, (60.11).
- 酒巻史郎・秋元 肇: トルエン-NO<sub>x</sub>-空気系光酸化反応の計算機シミュレーション, 第 2 回化学反応討論会, 岡崎, (60.12).
- 酒巻史郎・秋元 肇: プロピレン-トルエン-NO<sub>x</sub>-空気系における光化学オゾン生成の計算機シミュレーション, 日本化学会第 52 春季年会, 京都, (61.4).
- 酒巻史郎・秋元肇: 複合炭化水素-NO<sub>x</sub>-空気系の光化学オゾン生成ポテンシャル, 第 27 回大気汚染学会, 京都, (61.11).
- 酒巻史郎・秋元肇: n-ブタン-NO<sub>x</sub>-空気系計算機シミュレーションによるスモッグチャンパー内未知ラジカル源の検討, 日本化学会第 54 春季年会, 東京, (62.4).
- 鈴木 睦・井上 元・秋元 肇: CH<sub>3</sub>S ラジカルの LIF 励起スペクトル, 分子構造総合討論会, 仙台, (58.8-9).
- 鈴木 睦・井上 元・秋元 肇: CH<sub>3</sub>S・CD<sub>3</sub>S・ラジカルのレーザー励起蛍光, 日本化学会第 49 春季年会, 東京, (59.4).
- 鈴木 睦・井上 元・秋元 肇: CH<sub>3</sub>S ラジカルの spin-軌道状態間の構造の差異について, 分子構造総合討論会, 名古屋, (59.10).
- Suzuki, M., G. Inoue and H. Akimoto: Mode selective predissociation of CH<sub>3</sub>S and CD<sub>3</sub>S

in  $^2A_1$  state. The 1984 Int. Chem. Congr. Pac. Basin Soc. Honolulu, (59.12).

鈴木 睦・井上 元・笠谷和男・川崎昌博・佐藤博保：SD の  $^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$  における Lifetime の J 依存性。日本化学会第 50 春季年会，東京，(60.4)。

高木博夫・畠山史郎・秋元 肇・幸田清一郎：メタノールと  $\text{NO}_2$  の反応における亜硝酸メチル，硝酸の生成。第 25 回大気汚染学会，宇部，(59.11)。

高木博夫・畠山史郎・秋元 肇：メタノールと  $\text{NO}_2$  の不均一暗反応および光反応，日本化学会第 50 春季年会，東京，(60.4)。

高木博夫・秋元 肇：光化学反応チャンバー内での  $\text{NO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の不均一反応による亜硝酸生成に対する光促進。第 27 回大気汚染学会，京都，(61.11)。

水落元之・村野健太郎・佐々木一敏・薩摩林光・坂本和彦：長距離輸送に伴う粒子状炭素の挙動。第 25 回大気汚染学会，宇部，(59.11)。

水落元之：環境大気中のカーボン分析（溶媒抽出法と熱分離法の比較について）。大気汚染学会関東支部，粒子状物質部会，測定方法部会，筑波，(60.3)。

水落元之・福山 力・薩摩林光：夏期における有機エアロゾルの挙動。第 3 回エアロゾル科学・技術研究討論会，東京，(60.8)。

水落元之・福山 力：大気浮遊粒子状炭素の分析法に関する検討。第 26 回大気汚染学会，東京，(60.11)。

水落元之・福山 力：大気中の有機エアロゾル(1)：夏季の筑波における挙動。日本化学会第 52 春季年会，京都，(61.4)。

水落元之・福山 力：大気中の有機エアロゾル(2)：夏期および冬の筑波における挙動。第 4 回エアロゾル科学・技術研究討論会，名古屋，(61.8)。

村野健太郎・水落元之・泉 克幸・福山 力・尾崎 裕・氏家淳雄・関口恭一・寺田信之：赤城山における酸性霧の組成。日本化学会第 50 春季年会，東京，(60.4)。

村野健太郎・寺田信之・水落元之・尾崎 裕・泉 克幸・福山 力・植田洋匡・大喜多敏一・佐々木一敏・栗田秀實：軽井沢で観測された放射霧と雨の化学組成。第 26 回大気汚染学会，東京，(60.11)。

村野健太郎・関口恭一・岡田幸治・佐々木一敏・泉 克幸・尾崎 裕・福山 力・氏家淳雄：酸性霧中のカルボン酸の測定。日本化学会第 52 春季年会，京都，(61.4)。

村野健太郎・関口恭一・佐々木一敏・尾崎 裕・福山 力・氏家淳雄：赤城山の南東面に発生する酸性霧の化学組成。文部省「環境科学」第 1 回環境科学シンポジウム，東京，(61.11)。

村野健太郎・関口恭一・佐々木一敏・尾崎 裕・福山 力・氏家淳雄：赤城山の南東面に発生する霧の化学組成(II)。第 27 回大気汚染学会，京都，(61.11)。

Murano, K., M. Mizuochi, K. Izumi and T. Fukuyama: Determination of gaseous nitric acid and aldehyde concentrations in photochemical smog episodes at Tokorozawa, Japan.

The 1984 Int. Chem. Congr. Pac. Basin Soc. Honolulu, (59.12).

村野健太郎・関口恭一・ソニア・サラザール・尾崎 裕・福山 力・氏家淳雄・大喜多敏一：酸性霧中のアルデヒド，カルボン酸の測定，日本化学会第 54 春季年会，東京，(62.4)。

内山政弘・福山 力・大喜多敏一：固体酸（酸性白土，ゼオライト）を用いた  $\text{SO}_2$  の酸性反応，第 26 回大気汚染学会，東京，(60.11)。

内山政弘・木村義昭・太田幸雄：粒子上での  $\text{SO}_2$  の吸着及び酸化反応，第 26 回大気汚染学会，東京，(60.11)。

鷺田伸明・篠原久典・長嶋雲兵・西 信之： $\text{NO}_2$  クラスターのイオン化と奇数クラスターイオンの出現，日本化学会第 50 春季年会，東京，(60.4)。

鷺田伸明・篠原久典・長嶋雲兵・西 信之： $\text{NO}$ ， $\text{NO}_2$  およびその混合クラスター分子の生成と光イオン化過程，日本化学会第 51 秋季年会（含連合討論会）化学関係学協会連合協議会研究発表会・合同大会，金沢，(60.10)。

Washida, N., H. Shinohara and N. Nishi: Polymerization of  $\text{NO}_2$  and  $\text{NO}$  in a supersonic nozzle expansion. Int. Conf. Chem., Kinet., Gaithersburg (USA), (60.6).

鷺田伸明・篠原久典・長嶋雲兵・西 信之：光イオン化法によるメタノールクラスターのプロトン移動反応，第 2 回化学反応討論会，岡崎，(60.12)。

鷺田伸明：光イオン化法を用いたクラスター分子内反応，日本化学会第 53 秋季年会，名古屋，(60.10)。

鷺田伸明・阿知波洋次・城丸春夫・木村克美：メタノールおよびギ酸クラスターのシンクロトロン放射光によるイオン化，1986 分子構造総合討論会，豊中，(61.10)。

鷺田伸明・梶本興重：光イオン化法を用いたメチルアミン類クラスターの分子内イオン反応，光化学討論会，大阪，(61.11)。

鷺田伸明・梶本興重：アミン類クラスターの分子内イオン反応，日本化学会第 54 春季年会，東京，(62.4)。

## C 研究報告書

### 国立公害研究所研究報告第 112 号

Abstract .....	1
I 研究成果の概要と意義 .....	3
福山 力	
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 .....	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	

## II-1 炭化水素の有機エアロゾル生成能に関する研究

### 1.1 はじめに

#### 1.1.1 有機エアロゾルの重要性

大気中の浮遊粒子状物質に存在する炭素は元素重量基準で酸素に次ぐ主要な成分であり、対流圏の全エアロゾル重量に占める含炭素成分の比率は10%を越えるものと推定されている<sup>1)</sup>。その含炭素成分は、有機成分(有機エアロゾル)といわゆる元素状炭素(エレメンタルカーボン)とに大別される。それらの存在割合は人為活動の増大とともに増加し、都市域ではエアロゾルの全重量の3割を越えることが知られている<sup>2,3)</sup>。図1に、その一例として、Los Angelesで1982年に

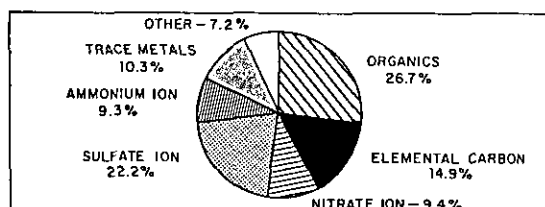


図1 粒径 $2.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒径域のエアロゾル粒子に占める主要成分の重量組成<sup>4)</sup>(Los Angeles郊外の1982年の年平均値)

捕集されたエアロゾル粒子( $dp < 2.1\mu\text{m}$ )中の主要成分の年平均重量組成を示す<sup>4)</sup>。その総重量濃度は約 $33\mu\text{gm}^{-3}$ であった。含炭素成分の割合は全体の4割に達しており、有機成分の割合は硫酸及び硫酸塩の22%を上回っている。このように、有機エアロゾルは、都市大気エアロゾルの最も主要な成分となっている<sup>5)</sup>。しかし、有機エアロゾルは微量でしかも非常に多数の有機化合物により構成されているので、その組成は非常に複雑である。このことが硫酸塩エアロゾルや硝酸塩エアロゾルなどの無機エアロゾルと本質的に異なる点であり、大気中における有機エアロゾルの挙動の理解を困難にしている由縁である。それらは、1) アルカン類、2) 多環芳香族炭化水素、3) ガスクロマトグラフで分離されない極性の有機物、4) アルデヒド、5) ケトン、6) エステル及びラクトン、7) アルコール類、8) モノカルボン酸類、9) ジカルボン酸類、などの溶媒に易溶な成分<sup>6,7)</sup>を含み、土壌に由来すると言われている難溶性もしくは不溶性のフミン酸なども

含んでいる<sup>8)</sup>。これらの酸素を含んだ成分のほか、さらに、窒素を含む有機物の存在も知られている<sup>9)</sup>。多環芳香族炭化水素が発がん性を示すことは良く知られているが、有機成分中の塩基性及び酸化された中性の炭化水素にも発がん性物質が含まれており、また、脂肪族、酸性及び酸化された炭化水素には発がんを促進するものが含まれている<sup>10)</sup>。さらに、極性が中程度の有機溶媒により抽出される成分は変異原性が高いとされている<sup>10)</sup>。

大気中の寿命や光の散乱などのエアロゾルの物理的性質を支配する因子として粒径分布がある。一般に、含炭素成分は粒径  $2\mu\text{m}$  以下の微小粒径域にその大部分が存在する<sup>3)</sup>ため、視程の低下に重要な役割を果たし、エアロゾルとしての寿命も長い。元素炭素 (EC) と有機成分 (OC) の分布が酷似している<sup>3)</sup>ことから、それらは大気中で類似の動力学的挙動を示し、EC と OC のエアロゾルとしての寿命には差がないものと推定される。

### 1.1.2 大気中の光化学有機エアロゾル生成

大気エアロゾルをその発生の形態から分類すると、発生源や放出源から大気中に粒子として直接排出される一次粒子と、気体として放出された前駆体物質が変質して粒子化する二次粒子とに分けることができる。上述の EC は、大気中での生成が明らかにならないので一次粒子に分類されるが、後で述べるように、OC には一次粒子だけでなく光化学反応によって生成する二次粒子も含まれている。後者の二次生成の寄与を推定するための多くの研究がこれまでに行われている。この種の研究は、地域的な特性を反映してスモッグの多発する米国の北東部や Los Angeles を中心に行われている。EC をトレーサーとして、種々の発生源データから見積もられた OC と EC との濃度比 (OC/EC 比) と、スモッグ発生時の OC/EC 比との比較により二次生成の寄与率を推定する試みが Los Angeles でなされた。その見積もりの例を図 2 に示す<sup>11)</sup>。排出源データからの計算値は 2.5 であり、冬期の平均値 3.5 にかなり近い。一方、夏期のスモッグ発生時には 8.5~10.5 になるので、この値と冬期の値の差に相当する量の有機エアロゾルが二次的に生成していると推定された。これは、スモッグエピソードの全 OC の 71~79% に相当する。同様の手法を用いることにより、全 OC に対する寄与率として、Pratsinis ら<sup>12)</sup>は Los Angeles の海岸付近の発生源地域である Lennox で 17%、内陸のリセプター地域である Duarte で 30% の推定値を得ており、我が国でも、坂本ら<sup>13)</sup>が関東地方上空の航空機調査の結果から約 50% の値を報告している。また、Daisey ら<sup>14)</sup>は捕集されたサンプルの溶媒抽出を行い、アメリカ北東部で 47~20% を得た。最近、水落ら<sup>15)</sup>も高崎のデータを基に、極性溶媒に抽出される有機成分のうち最大 71% が二次生成によると推定した。このように、二次生成有機エアロゾルはスモッグエアロゾルの主要な成分であるので、その挙動を理解し、生成メカニズムを明らかにすることはエアロゾル汚染の規制戦略の観点から重要である。

光化学スモッグ発生時には、二次生成エアロゾルの濃度が顕著に増加することが古くから知られている。典型的な一例を図 3 に示す<sup>16)</sup>。左の縦軸は全エアロゾルに占める二次生成成分

( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ )と有機成分の重量の割合を表し、右の縦軸はオゾン濃度 (ppm) を示す。オゾン濃度の増加に伴って、有機成分と二次生成成分の割合が極端に増加し、全体の9割を越えている。とりわけ、有機成分の寄与が大きい。さきに述べたように、有機成分には一次粒子成分も含まれているが、図3に認められる有機成分とオゾンとの明りょうな正の相関はその大部分が

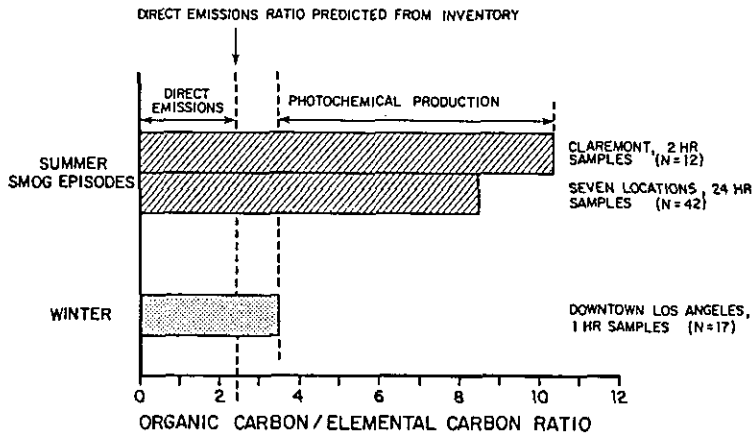


図2 夏のスモッグエピソード及び冬期における元素状炭素濃度に対する有機炭素濃度の比 (OC/EC 比)<sup>11)</sup>

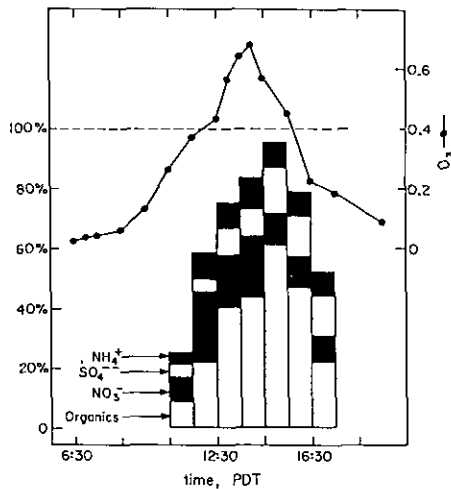


図3 スモッグエピソードで観測された全エアロゾル重量に占める主要成分の割合とオゾン濃度との相関<sup>6)</sup> (1973年7月, Los Angeles 郊外) オゾン濃度の単位は ppm

光化学反応によって気体状の炭化水素から二次的に生成していることを示すものである。このような有機成分に存在する化合物のおおまかな組成を質量分析法によって調べたものを表1に示す<sup>17)</sup>。アルカン類は一次排出によるものである<sup>1)</sup>。フタル酸類、ヒドロキシベンゼン類の起源はさだかではないが、いずれもベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素の光化学反応生成物と思われる<sup>18)</sup>。ここで、特に注目されることは、アジピン酸 ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ )、グルタル酸 ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ ) 及びピメリン酸 ( $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ ) 等のジカルボン酸がかなり高濃度に存在することである。図4<sup>19)</sup>にも示すように、ジカルボン酸濃度とオゾン

表1 スモッグエピソードにおけるエアロゾルの有機成分に含まれる主要な化合物<sup>17)</sup> (1973年7月, Los Angeles 郊外のリセプター地域)

化合物	同定に使用したフラグメント	濃度範囲 ( $\mu\text{gm}^{-3}$ )
アルカンとアルケン	$\text{C}_8\text{H}_{11} + \text{C}_9\text{H}_9$	5~10
フタル酸類	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3$	1.4~10
アジピン酸	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	0.4~9
グルタル酸	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	0.1~5
ピメリン酸	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$	0.1~2
置換ベンゼン類	$\text{C}_7\text{H}_7$	0.1~2
アルキル ( $\text{C}_{4+}$ ) ベンゼン類	$\text{C}_9\text{H}_{11}$	0.03~1.1
ジヒドロキシベンゼン類	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	0.02~0.7

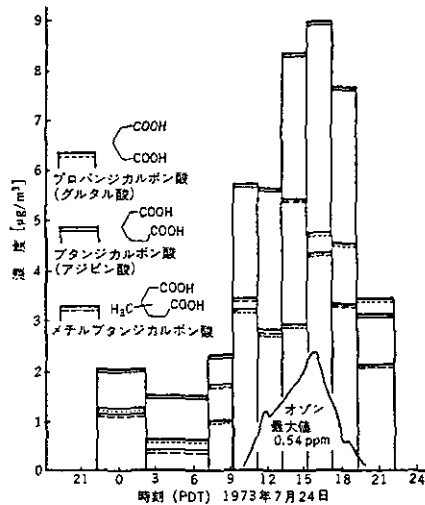


図4 スモッグエピソードにおけるジカルボン酸とオゾンとの相関<sup>19)</sup> (1973年7月, Los Angeles 郊外の West Covina)



濃度との間に正の相関が認められることから、ジカルボン酸は大気中の光化学反応によって二次的に生成しているものと考えられる。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ペンテンやシクロヘキセンなどのC<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>のシクロアルケン(環状オレフィン)類の光酸化反応により生ずる<sup>20)</sup>と言われており、図3に示されたような激しいスモッグにおいては、日中、数 $\mu\text{gm}^{-3}$ に達して有機成分の相当量を占めることが他の報告からも明らかにされている<sup>17,18,21-23)</sup>。

### 1.1.3 有機エアロゾル生成の研究の必要性

前節に述べたような実情を背景にして、ガス状の炭化水素からのエアロゾル生成をスモッグチャンバーを用いて実験的に再現する試みが古くからなされている。Grosjeanがその結果を要約したもの<sup>19)</sup>(中島・宗森)を、表2に示す。同表には、各種炭化水素のエアロゾル生成能の大きさを、シクロヘキセンを100として相対的に評価した値が記されている。ここに記された生成能の値は、炭化水素、NO<sub>x</sub>、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)等の初期濃度や相対湿度の異なった種々の実験条件下で求められた値である。SO<sub>2</sub>が存在すると有機エアロゾルとともに硫酸ミストが生成するので、SO<sub>2</sub>共存下のデータには、硫酸ミスト生成能も含まれることになる。したがって、ここでは、SO<sub>2</sub>が共存しないときのデータの比較が必要である。炭素数の大きな(8以上)オレフィン、 $\alpha$ -ピネン(テルペン)を含む環状オレフィン(シクロアルケン)類、ジオレフィン類などのオレフィン系炭化水素の生成能が高いことがわかる。これらの炭化水素のうちで、大気中に存在が認められているものはテルペンとシクロアルケン類である。表2にも示されているように、いずれも気相反応性が高い。前者は植物から放出される自然起源の炭化水素であり、都市大気エアロゾルへの寄与は小さいと考えられる。シクロアルケン濃度の測定例<sup>19)</sup>を表3に示す。ガソリンにはかなり高濃度に含まれていること、大気濃度としては約10 ppbの実測例があることがわかる。環境大気中の推定値に関しては、後で述べる。このように、シクロアルケン類は都市大気中に存在が認められ、気相反応性が高くしかもエアロゾル生成能も高い重要な炭化水素として位置づけられている。







表2では生成能が低いとされているが、大気濃度が高く、光照射によって効率良くエアロゾルを生ずる炭化水素として、芳香族炭化水素(本報告ではナフタレン以上の多環芳香族炭化水素を除いたものを単に芳香族炭化水素と呼ぶ)が古くから知られている<sup>19,24-28)</sup>。それらは、都市大気中の全非メタン炭化水素濃度の2~3割を占めている<sup>29-31)</sup>。米国の主要な12都市において1979~1984年に測定された平均濃度の値とその分布を、表4<sup>32)</sup>に示す。トルエンが最も主要な成分であるが、キシレン類やエチルベンゼン等のC<sub>8</sub>の芳香族も多く存在する。Nojimaら<sup>24,25)</sup>の先駆的な室内実験の研究によって、芳香族炭化水素から生ずる凝縮性生成物は主としてモノニトロクレゾールやジニトロクレゾール等のニトロフェノール系統のものであることが明らかにされた。最近Geryら<sup>33)</sup>もトルエンからのエアロゾル粒子の主成分がモノニトロクレゾールである

表2 炭化水素のエアロゾル生成能と気相反応性<sup>19)</sup>

前 駆 体	エアロゾル生成能 <sup>a)</sup>										気相反応性 <sup>b),c)</sup>	
	二酸化硫黄共存せず					二酸化硫黄共存下						
	b)	c)	d)	e)	f)	g)	b)	c)	d)	e)		g)
I. オレフィン												
アルケン:												
エチレン	0	2.8	—	—	—	—	12.6	63	44	1	—	48.5
プロピレン	—	—	12.4	—	—	—	—	—	69	—	—	100
1-ブテン	—	1.4	—	—	—	—	—	81	—	1	—	83
cis-2-ブテン	—	1.4	—	—	—	—	—	86	—	—	—	202
trans-2-ブテン	0	—	—	—	—	—	144	—	—	—	—	320
イソブテン	0	0	—	—	—	—	40	—	—	—	—	100
2-メチル-2-ブテン	3.6	—	—	—	—	—	96	—	—	2.6	—	543
3-メチル-1-ブテン	—	2.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77
1-ペンテン	0.9	2.8	—	—	—	—	96	87	—	2.7	—	60
cis-及び trans-2-ペンテン	—	0	—	—	—	—	—	86	—	—	—	187
1-ヘキセン	—	1.4	—	—	—	—	—	96	—	—	—	48.5
cis-及び trans-2-ヘキセン	—	7	—	—	—	—	—	86	—	—	—	171 (trans)
cis-3-メチル-2-ペンテン	—	5.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,3-ジメチル-2-ブテン	2.7	—	—	—	—	0	100	—	—	—	—	10 <sup>g)</sup>
1-ヘブテン	—	—	10.5	≅0	1	—	—	—	—	6.5	—	43
cis-及び trans-3-ヘブテン	—	12.6	0	—	—	—	—	96	—	11.7	—	134 (trans)
5-メチル-1-ヘキセン	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
1-オクテン	—	—	—	—	1	—	—	—	88	—	—	42.8
trans-4-オクテン	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	94.5
イソオクテン	—	94	28	—	—	—	—	94	81	—	—	—
環状オレフィン:												
シクロペンテン	—	75	58	—	—	—	—	—	—	—	—	657
シクロヘキセン	100	100	100	—	100	100	107	100	91	100	—	100
α-ピネン	—	—	140	—	200	—	—	—	137	—	—	—
ジオレフィン:												
1,3-ブタジエン	3.6	33	—	—	—	—	150	91	85	—	—	123
イソprene	—	—	—	—	—	—	—	—	75	—	—	106
1,5-ヘキサジエン	—	104	—	—	45	—	—	111	—	—	—	—
1,6-ヘプタジエン	—	—	—	—	178	—	—	—	—	—	—	—
2-メチル-1,5-ヘキサジエン	—	—	—	—	122	—	—	—	—	—	—	—
1,7-オクタジエン	—	—	—	—	200	—	—	—	—	—	—	—
2,6-オクタジエン	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
ジシクロペンタジエン	—	124	—	—	—	—	—	111	—	—	—	—
II. パラフィン												
メタン	0	—	—	—	—	—	0	—	25	—	—	2.86
シクロプロパン	—	4.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
n-ブタン	—	—	—	—	—	—	—	2.8	—	0.55	—	21.2
n-ペンタン	0	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	26.5
2,2-ジメチルプロパン	0	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	10.0
シクロペンタン	0	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	26.2
2-メチルブタン	0	—	—	—	—	—	0	—	—	0.65	—	28.0
2-メチルペンタン	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—	—	26.8
シクロヘキサン	—	0	—	—	—	—	—	—	—	1.4	—	27.6
イソオクタタン	—	—	6.2	—	—	—	—	—	12.4	0.25	—	21.1
2,6-ジメチルヘブタン	—	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	—
III. 芳香族												
ベンゼン	0	—	10.5	—	—	—	4.5	—	—	10.8	—	9.4
トルエン	0	—	—	8.5	—	0	9	—	—	8.6	—	37.2
o-キシレン	—	—	—	—	9	—	—	—	—	—	—	74.5
m-キシレン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	29.4	—	106
p-キシレン	0	—	—	—	—	—	0	—	—	—	—	60
エチルベンゼン	0	—	—	—	1	—	12.6	—	69	—	—	34.3
メチルベンゼン	—	—	—	9	1	—	—	—	50	9.0	—	146
1,2-ジエチルベンゼン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23.4	—	48.5
i-ブチルベンゼン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24.4	—	16.8
n-ブチルベンゼン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22.2	—	—
IV. アルデヒド												
ヘキサナール	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	—	—
ヘプタナール	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
グルタルアルデヒド	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	—
V. アルケン												
1-ブチン	0	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—	—

a) シクロヘキセンを基準とする (=100). b) Renzetti と Doyle<sup>17)</sup> のデータによる. c) Prager ら<sup>18)</sup> のデータによる. d) Groblicki と Nebel<sup>16)</sup> のデータによる. e) Wilson ら<sup>12),23)</sup> のデータによる. f) O'Brien ら<sup>15)</sup> のデータによる. g) Grosjen のデータ (未発表) による. h) Glasson と Tuesday<sup>14)</sup> による一酸化窒素の光酸化速度のデータによる.

表 3<sup>19)</sup> シクロアルケン類の実測濃度<sup>a)</sup>

前駆物質	ガソリン [wt%] <sup>b)</sup>	排出ガス <sup>b)</sup> [2 ppm非メ タン炭化水 素中の ppb]	環境大気 [ppb]		
			測定値 <sup>b)</sup>	推定値 (朝の ロサンゼルス) <sup>c)</sup>	
シクロペンテン 	0.13~0.18	1.0	2~9	ロサンゼルス 4.4 リバーサイド	5
4-メチルシクロペンテン 	CH <sub>3</sub> 0.04~0.08	+	—		2
1-メチルシクロペンテン 	CH <sub>3</sub> 0.14~0.18	+	—		5
シクロヘキセン 	0.14~0.55	5.0	—		12
3-メチルシクロヘキセン 	CH <sub>3</sub> +	6.0	—		6
4-メチルシクロヘキセン 	CH <sub>3</sub> +		—		6
合計	0.45~1.0	12			36

a) Grosjean と Friedlander のデータ (未発表)。

b) + : 確認されたが濃度は測定されなかった。— : 見いだされなかった。

c) ガソリンと自動車排出ガスのデータ : 平均分子量を 82 (シクロヘキセンの分子量)、気相反応を 100%、気相からエアロゾルへの転化率を 30% と仮定すると、36 ppb の環状オレフィン は約 36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  の二官能エアロゾルを生成することになる。

表 4 米国の主要 12 都市における芳香族炭化水素  
の 1979~1984 年の平均濃度とその組成<sup>32)</sup>

芳香族	濃度 (ppb)	平均の体積比率 (%)
ベンゼン	1~9	21
トルエン	1~17	36
<i>o</i> -キシレン	0.3~4	7
<i>m/p</i> -キシレン	0.6~10	15
エチルベンゼン	1~5	9
<i>m/p</i> -エチルトルエン	0.2~3	4
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.4~4	6
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.1~2	2

と報告し、Grosjean<sup>34,35)</sup> はジニトロクレゾールだけがエアロゾルになると報告している。これらの芳香族炭化水素に由来する成分のうちで、モノニトロ化合物だけが雨水や雪の中に同定されている<sup>25,36,37)</sup> が、大気エアロゾル中にモノ及びジニトロ体が検出された報告は見当たらない。し

かし、表1に示したように、実際に芳香族炭化水素に由来すると思われる有機成分が大気エアロゾル中に見いだされることや、スモッグエアロゾルの有機成分が必ずしもシクロアルケン由来の成分だけでは説明しきれない<sup>18,23)</sup>ことを考えると、芳香族炭化水素が光化学有機エアロゾル生成に重要な役割を果たしている可能性が非常に高い。この点を明らかにするためには、(1)室内実験により凝縮性化学種の同定定量を行うこと、(2)エアロゾルへの変換率を室内実験により求め、これに基づく大気エアロゾル濃度の見積もりを行うこと、(3)野外調査を行って(1)で検出された凝縮種を定量し、(2)で求められた見積もりの妥当性を検証すること、が必要と思われた。

以上のような事情から、室内実験に基づく有機エアロゾル生成の研究が「サブテーマII.炭化水素のエアロゾル生成能に関する研究」としてエアロゾルチャンバーを用いて行われた。特に、シクロアルケン類からの有機エアロゾル生成を調べることは最も重要な課題であり、最優先されるべきものと考えられた。これに関しては、既にいくつかの先駆的な室内実験による研究<sup>20)</sup>(これ以前のものについては、中島・宗森の訳書<sup>19)</sup>を参照されたい。)がなされていたが、後でも述べるように、実際の環境条件に照らし合わせて行われたものはほとんどなかったので、本研究ではまずこの問題が取り上げられた。芳香族炭化水素からのエアロゾル生成に関しては、この研究が始まる時点では、上述の(1)に関連したNojimaら<sup>24,25)</sup>の情報以外にはほとんどデータが得られていなかった。大気中でのエアロゾル濃度の実測データが重量濃度基準で得られていることを考慮して、本研究では、炭化水素からエアロゾルへの重量基準の変換率を決定することに特に焦点が絞られた。また、シクロアルケン類に比べ気相反応速度が遅い芳香族炭化水素についてはエアロゾル生成速度の測定も行われた。すべての実験は、国立公害研究所に設置されているエアロゾルチャンバーを用いて行われた。実験の方法及び結果の詳細に関しては、既に国立公害研究所研究報告第112号に述べられているので、その報告を参照されたい。

## 1.2 研究の成果と過去のスモッグチャンバー実験結果との比較

### 1.2.1 シクロアルケン類からの光化学有機エアロゾル生成

#### (1) 高濃度実験におけるエアロゾル変換率

シクロアルケンのようなオレフィン系炭化水素の大気中における主要な消失反応過程は、オゾン(O<sub>3</sub>)との反応及び微量存在するOHラジカルとの反応であることが知られている。後者のOHとの反応が太陽光照射下の日中だけ進行するのに対し、前者のオゾン反応は日中のみならず夜間の暗反応においても進行し得る。これらの反応過程は、それぞれ反応機構が異なるので、一般に、生成物もその収率も異なっている。したがって、この二つの反応経路からエアロゾルへの変換率をそれぞれ別々に見積もることは、実大気中のエアロゾル生成率を推定する際に有用であり、また、反応機構のうえからも興味もたれる。GrosjeanとFriedlander<sup>20)</sup>はシクロアルケンの初期濃度が0.5~2.1 ppmの範囲でスモッグチャンバー実験を行い、これらの反応経路から

ジカルボン酸が主として生成し、基本的に同じ生成物が得られるものと推定した。さらに、彼らは両反応過程を含んだ全エアロゾル変換率の値としてシクロヘキセン ( $C_6H_{10}$ ) に対して 5~17%、シクロペンテン ( $C_5H_8$ ) に対して 33~39% を報告している。本研究では、初めに、OH- $C_6H_{10}$  反応からのエアロゾル変換率を見積もるために、亜硝酸メチル ( $CH_3ONO$ ) を OH ラジカル源として用い、 $O_3$  が存在しない条件下で ppm 濃度の  $C_6H_{10}$  の光照射実験を行った。その結果、OH- $C_6H_{10}$  反応からは実質的にエアロゾルが生成しないことが明らかとなった。そこで、実際に  $O_3$  生成を伴う系 ( $C_6H_{10}$  と  $NO_x$  の混合物の光照射実験) で測定された生成エアロゾルの体積濃度 ( $V$ ) と、 $O_3$  との反応によって消失した  $C_6H_{10}$  濃度 ( $k_1 \int [O_3] [C_6H_{10}] dt$ ) との関係調べてみると、図 5 に示されているように、これらの間には直線関係が認められた。以上の結果は、エアロゾル粒子が  $C_6H_{10}$  と  $O_3$  との反応のみによってもたらされていることを示すものである。それゆえ、図 5 の直線の傾きは、 $V$  を基準とした  $O_3$  反応からの変換率を表す。また、炭素重量を基準にしたエアロゾル変換率を決定するために、5~10 ppm の  $C_6H_{10}$  と 1~2 ppm の  $NO_x$  を含む空気の光照射実験を行い、生成した粒子状物質をフィルター上に捕集して全炭素を定量した。その結果、 $O_3$  反応によって消失した  $C_6H_{10}$  の炭素のうち、 $18.3 \pm 3.6\%$  が粒子化していることが明らかにされた。オゾン-シクロヘキセン反応からの粒子状物質の収率は、「サブテーマ I. 有機エアロゾルの生成機構に関する研究」の一環として畠山ら (本報告 II-2 を参照) により別に見積もられている。彼らは、生じた凝縮性化学種の定量分析に基づいてその値を  $13 \pm 3\%$  と推定している。本研究で得られた値は彼らのものと誤差の範囲内で一致しており、分析方法や実験方法の違いを考慮すれば、両者の結果は非常によく一致していると考えられる。

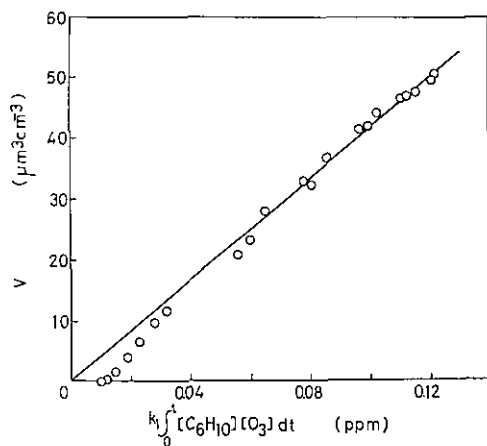


図 5 オゾン反応によって消失したシクロヘキセン濃度に対する生成エアロゾルの全体積濃度 ( $V$ ) のプロット

(2) エアロゾル生成に対する湿度効果

実大気中には水蒸気として多量の水が存在するが、凝縮性の化合物を生成する反応過程やこれに続く粒子化の過程に気相の水がどのような影響を及ぼすかという、いわゆる相対湿度効果についてはこれまで全く情報が得られていなかった。本研究では、このことを調べるために、 $C_6H_{10}$ と $NO_x$ 濃度及び照射光強度を一定にして、異なった相対湿度(RH)条件下で実験を行った。その結果を図6に示す。左の縦軸は図5で説明した体積濃度基準のエアロゾル変換率を表し、右のそれは照射開始後70分におけるエアロゾル粒子の数濃度基準の幾何平均径( $\bar{d}_p$ )を示す。変換率の値(白抜き丸)はRH 30%以下では一定であるが、RH 40%以上では増大している。ところが、RH 40及び50%で生成したエアロゾル粒子の全体積に占める有機物の比率は、それぞれ、88%、73%と求められた。これらの値をそれぞれのRHにおける変換率の値にかけ算すると、破線で結ばれた黒丸のデータとなった。このことは、この湿度領域における有機物の収率がRH 30%以下の値と変わらないことを示す。更に、炭素基準のエアロゾル変換率の値もRHに依存しなかったことから、RH 40%以上での変換率の増大の原因は、気相に存在する水が相平衡のためにエアロゾル粒子中に取り込まれたためであると結論された。このように、水は凝縮性化学種を生ずる化学反応過程に影響を及ぼさないことが明らかとなった。しかし、後続の粒子生成過程に対しては、顕著な湿度効果が認められた。核生成速度(単位時間に生ずる粒子の個数濃度)はRH 40%以上で著しく増加し、総個数濃度もRH 40%以上で1けた以上大きくなった。その結果70分における総個数濃度が体積濃度基準の変換率の増加をはるかに上回り、 $\bar{d}_p$ がRH 40%以上で小さくなったと考えられた。RH 40%以上における粒子中への水の取り込みは、水と凝縮種との相互作用の存在を意味するので、この湿度領域での核生成速度の増加は、いわゆる異分子核生成<sup>38)</sup>により矛盾なく説明できる。

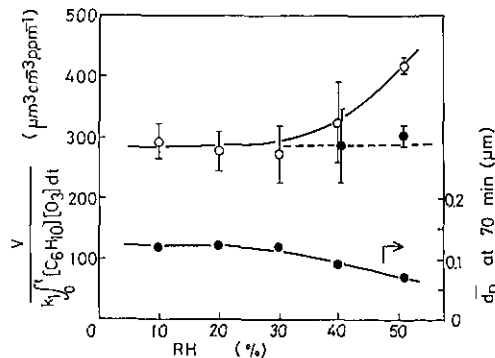


図6 オゾン反応からの体積濃度(V)基準のエアロゾル変換率と、照射開始後70分における生成粒子径の湿度依存性  
シクロヘキセンの初期濃度は0.3 ppm。

### (3) 環境濃度域におけるエアロゾル変換率

ある化合物がエアロゾルとなるか否かは、その分圧が飽和蒸気圧を越えるかどうかによる。その分圧が飽和蒸気圧に達しない場合にはガスとして気相にとどまり、越えた場合には、越えた分圧に相当する量が相変化によりエアロゾルとして凝縮する。シクロアルケンなどのオレフィン系炭化水素の光酸化反応生成物は、主として、二重結合が開裂したアルコール、アルデヒドあるいは酸であると考えられている。一般に、それらの飽和蒸気圧は、アルコール>アルデヒド>酸の順に小さくなるので、生成した酸の蒸気圧と前駆体であるオレフィン炭化水素の初期濃度との兼ねあいによってエアロゾル生成が支配される。ところが、一般に、前駆体炭化水素の光酸化反応生成物の組成は単純ではなく、主生成物とともに飽和蒸気圧の異なったいくつかの化合物も副生する。例えば、シクロヘキセンからはアジピン酸を含む9種類の、シクロペンテンからは8種類の、凝縮性生成物が同定された<sup>20)</sup>。これらの生成物の大部分は飽和蒸気圧の値が知られていないので、個々の生成物に対応するシクロアルケンのいき(下限)濃度値は不明である。したがって、上に述べたエアロゾル変換率の値及び表2に示された相対的な生成能の大きさは実験の初期濃度を変えると違った値になる可能性がある。このような観点から過去に行われた研究を眺めてみると、まず最も大きな問題点として挙げられることは、化学分析を容易にするために、炭化水素の濃度を実際の大気濃度に比べはるかに高い値に設定して実験が行われていたことである。表3にも記されているように、シクロアルケン類の実大気濃度は上述の室内実験の濃度域に比べ2~3けた低いので、この低濃度域に対して(1)で求めた変換率の値を適用してよいかどうかの検証を行う必要があった。そこで、 $C_6H_{10}$ の初期濃度に対するエアロゾル変換率の依存性を調べたものを、図7に示す。同図の縦軸には、オゾン反応からの体積濃度基準の変換率の値がプロットされている。その値は $C_6H_{10}$ 濃度の減少に伴って顕著に小さくなっており、0.1 ppm 付近では5 ppm での値の1/10程度にまで低下している。

(1)、(2)及び(3)の各節で導かれた結論をまとめると、下記ようになる。

- (1) エアロゾル粒子はオゾン反応からのみ生成し、OH との反応生成物は粒子生成に寄与しない。
- (2) オゾン反応からのエアロゾル収率は、相対湿度によらない。
- (3) オゾン反応からのエアロゾル収率はシクロアルケンの濃度に依存し、その濃度の減少とともに小さくなる。

これらの結論から、実際の大気中における変換率を知るためには、実大気濃度である10 ppb程度の低濃度領域におけるオゾン反応からのエアロゾル収率を決定する必要があることになる。これについて調べた結果を、図8、9に示す。図の縦軸の値はいずれも炭素重量基準の変換率である。シクロアルケン濃度が10~100 ppbの範囲では変換率の値がその濃度に依存しないことが明らかとなった。したがって、環境濃度域におけるオゾン反応からのエアロゾル変換率を、各実験点の平均値から求めた。それらの値は、シクロペンテン( $C_5$ )で $2.2 \pm 1.0\%$ 、シクロヘキセン

(C<sub>6</sub>)で3.9±0.9%, シクロヘプテン (C<sub>7</sub>)で6.5±0.9%, 1-メチルシクロペンテン (1-Me-C<sub>5</sub>)で2.8±0.8%, 1-メチルシクロヘキセン (1-Me-C<sub>6</sub>)で5.9±1.2%, 3-メチルシクロヘキセン (3-Me-C<sub>6</sub>)で1.7±1.2%であった。

最近の畠山ら (本報告書, II-2を参照)の実験結果によれば, C<sub>n</sub>のシクロアルケンとオゾンの

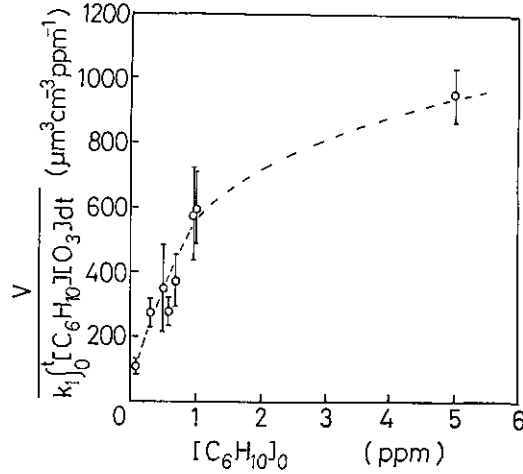


図7 オゾン反応からの体積濃度 (V) 基準のエアロゾル変換率のシクロヘキセン初期濃度に対する依存性

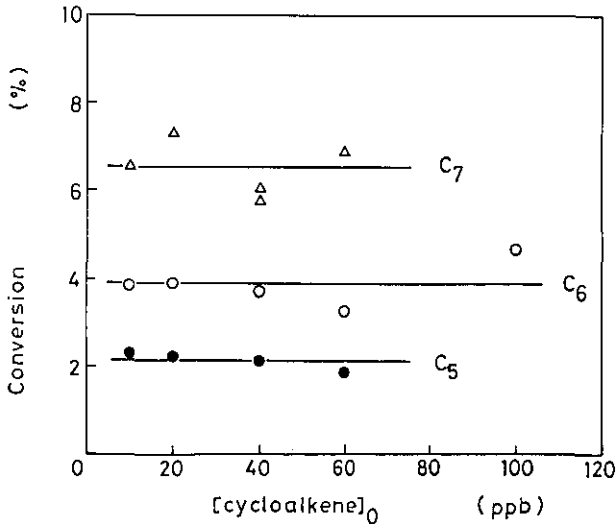


図8 低濃度領域におけるオゾン-シクロアルケン反応からのエアロゾル変換率の濃度依存性

C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>は, それぞれ, シクロペンテン, シクロヘキセン, シクロヘプテンを表す。



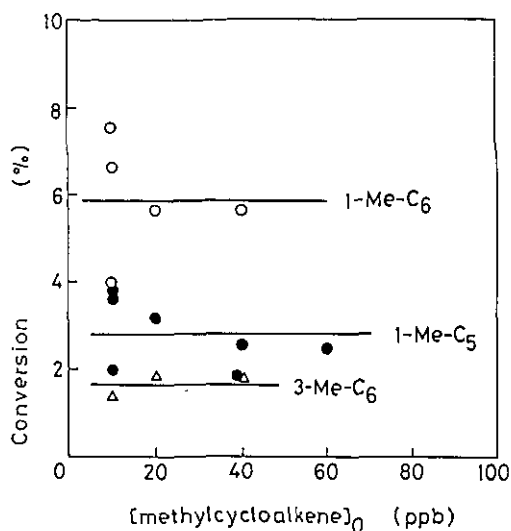


図9 低濃度領域におけるオゾン-メチルシクロアルケン反応からのエアロゾル変換率の濃度依存性  
 1-Me-C<sub>5</sub>, 1-Me-C<sub>6</sub>, 3-Me-C<sub>6</sub>は、それぞれ、1-メチルシクロペンテン、1-メチルシクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセンを表す。

反応によって初期に生成する凝縮性化学種は、 $C_{n-1}$ ,  $C_n$ の $\alpha$ ,  $\omega$ -ジアルデヒドと $C_n$ の $\alpha$ -オキソ- $\omega$ -カルボン酸である。飽和蒸気圧の大きさは、ジアルデヒド $\gg$ オキソカルボン酸であるので、上述のような考え方に従えば、シクロアルケン濃度が高いときにはこれらの両者がエアロゾルとして凝縮するが、その濃度が低いときにはオキソカルボン酸だけが凝縮する。ジアルデヒドに対応するシクロヘキセンのいき濃度値をおおよそ1 ppm, オキソカルボン酸に対応するそのいき濃度値を1 ppb以下と仮定すれば、図7及び図8, 9に示したエアロゾル変換率の濃度依存性は合理的に説明できる。さらに、島山ら(本報告書, II-2を参照)は高濃度実験で求めたオゾン反応からのオキソカルボン酸の生成収率を環境濃度域に外推し、その値を $C_5$ に対して $1\pm 1\%$ ,  $C_6$ に対して $3\pm 1\%$ ,  $C_7$ に対して $4\pm 1\%$ と推定している。著者らが低濃度領域で決定した変換率は、 $C_7$ に対して少し大きめの値となっているものの、彼らの推定値とよく一致する。したがって、ppb濃度域でオゾン反応から凝縮する化学種は、 $\alpha$ -オキソ- $\omega$ -カルボン酸であると結論される。図4や表1で定量されたジカルボン酸は、このオキソカルボン酸がさらに酸化されて生じたものであると考えられる。

前にも述べたように、太陽光照射下では、OHラジカルとの反応もシクロアルケンを消失させる。この反応からはエアロゾルが生じないことを考慮し、OHラジカル濃度([OH])とオゾン濃度([O<sub>3</sub>])を仮定すれば、スモッグ中におけるエアロゾル変換率の値を見積もることができる。その結果を、表5に示す。この表では、都市大気に典型的な三つの汚染状況が、日中におけ

表5 スモッグ条件下におけるシクロアルケンからのエアロゾル変換率の見積もり

シクロアルケン <sup>a)</sup>	O <sub>3</sub> 反応からのエアロゾル変換率 (%)	速度定数値 <sup>b)</sup>		ケース 1 <sup>c)</sup> 激しい汚染		ケース 2 <sup>c)</sup> 中程度の汚染		ケース 3 <sup>c)</sup> 中程度の汚染	
		k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>	[OH]=1×10 <sup>-7</sup> ppm [O <sub>3</sub> ]=0.2 ppm		[OH]=1×10 <sup>-7</sup> ppm [O <sub>3</sub> ]=0.1 ppm		[OH]=5×10 <sup>-8</sup> ppm [O <sub>3</sub> ]=0.1 ppm	
		(ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )		r <sup>d)</sup>	変換率(%)	r <sup>d)</sup>	変換率(%)	r <sup>d)</sup>	変換率(%)
C <sub>5</sub>	2.2	0.942	9.9×10 <sup>4</sup>	0.950	2.1	0.905	2.0	0.950	2.1
C <sub>6</sub>	3.9	0.144	1.0×10 <sup>5</sup>	0.742	2.9	0.590	2.3	0.742	2.9
C <sub>7</sub>	6.5	0.423	1.1×10 <sup>5</sup>	0.885	5.8	0.794	5.2	0.885	5.8
1-Me-C <sub>6</sub>	5.9	0.277	1.4×10 <sup>5</sup>	0.798	4.7	0.664	3.9	0.798	4.7

a) C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, 1-Me-C<sub>6</sub> 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-メチルシクロヘキセンを表す。

b) k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> はそれぞれ、シクロアルケンの O<sub>3</sub> との反応、OH ラジカルとの反応の速度定数を表す。k<sub>1</sub> として本研究で求められた値を、k<sub>2</sub> として Atkinson が報告している値<sup>39)</sup>を使用した。

c) [OH], [O<sub>3</sub>] については、都市大気中の日中における平均濃度を仮定した。

d) シクロアルケンの全消失に占める O<sub>3</sub> 反応の割合を表す (本文参照)。

る OH とオゾンの平均濃度の組み合わせにより表現されている。オゾン及び OH とシクロアルケンとの気相反応速度定数の値を、それぞれ、k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> とすれば、シクロアルケンの全消失に占めるオゾン反応の割合 (r) は、

$$r = k_1 [O_3] / (k_1 [O_3] + k_2 [OH])$$

として計算できる。ここで、k<sub>1</sub> として本研究で決定された値を、k<sub>2</sub> として Atkinson<sup>39)</sup> が報告している値を用いた。この r と、図 8, 9 で決定されたオゾン反応からのエアロゾル変換率の値とを掛け算して、推定変換率が求められた。1-Me-C<sub>5</sub>, 3-Me-C<sub>6</sub> に対する k<sub>2</sub> 値が得られていないので、これらのものに対する見積もりは行われなかった。激しく汚染されたケース 1 では、r の値からもわかるように大部分のシクロアルケンがオゾンとの反応によって失われるために、推定変換率の値はオゾン反応からのそれと大差がない。中程度に汚染されたケース 2 では、ケース 1 に比べ、推定変換率の値がやや小さくなるが、ケース 1 と類似の状況になると推定された。ここで、特に注意すべきことは、中程度に汚染されたケース 3 の推定変換率がケース 1 と同じ値になることである。定義からも明らかなように、r の値が [OH] と [O<sub>3</sub>] の比によって支配されるので、その比の値が同じならば同一の変換率となる。ケース 1 とケース 3 の値が同じになる理由はこのことによる。[OH] は汚染の程度によってそれほど変化しないこと、[O<sub>3</sub>] はバックグラウンド濃度でも 50 ppb 程度あることが知られているので、エアロゾル変換率の計算値は汚染の有無にあまり依存しないと考えられる。しかし、シクロアルケンは人為起源の炭化水素であるので、汚染度の低いところではその大気濃度が低くなる。オキシカルボン酸の飽和蒸気圧の値はわからないので、これに対応するシクロアルケンのいき濃度値は不明である。したがって、上述のような計算上の変換率の値がどの程度の低濃度域まで適用可能かはわからない。

以上のようにして見積もられた値は、さきに述べた Grosjean と Friedlander の推定値<sup>20)</sup> よりもかなり小さい。特に、シクロペンテン ( $C_5$ ) については1けた以上小さいことが明らかとなった。大気中のジカルボン酸がオキソカルボン酸の酸化により生じたと考え、表5の推定変換率の値を用いて、図4のジカルボン酸濃度を生じさせるのに必要なシクロアルケン濃度を計算すると、 $C_5$ が5~20 ppb,  $C_6$ が10~20 ppbとなる。これらの値は、表3に記された環境大気の推定濃度に比べかなり高い値である。ところが、シクロアルケンの寿命はエアロゾルのそれ(日単位)に比べるとはるかに短い。表5の $\tau$ の値からも明らかのように、スモッグの中ではシクロアルケンは大部分がオゾン反応によって短時間のうちに消失する。例えば、シクロアルケンに対してオゾンが過剰に存在する場合(図4の朝9~12時の間を想定していただきたい。),  $[O_3]$ が50 ppbであると $C_5$ の半減期は約15分、 $C_6$ のそれは約1.5時間と計算される。したがって、実大気濃度が測定されている $C_5$ を例にとれば、発生源から放出された $C_5$ はただちに消失し、その一部がエアロゾルに変換されて大気中に蓄積されることになる。仮に、 $C_5$ の排出速度を5 ppb/hとするとラッシュアワーの4時間に放出された $C_5$ によって図4のグルタル酸のほぼ全量を説明できることになる。ただし、 $C_5$ とオゾンとの反応から凝縮する化学種は、既に述べたように、オキソカルボン酸であり、実際の大気中で検出されたものは、ジカルボン酸である。オキソカルボン酸からジカルボン酸への酸化が数時間で進行し得ることを畠山ら(本報告, II-2を参照)が明らかにしている。それゆえ、実大気中で検出された凝縮性化学種と本研究で明らかにされたそれとの違いは、エアロゾルの寿命が長いために実際の大気中でジカルボン酸への酸化が起こっていたかあるいは、野外におけるサンプリング後にそのような酸化が起こっていたことによるものと考えられる。

### 1.2.2 芳香族炭化水素からの光化学有機エアロゾル生成

#### (1) 有機エアロゾルの生成速度

芳香族炭化水素の光酸化反応の研究は、主として、気相反応生成物とその生成にかかわる反応機構に関心が向けられており、粒子状物質に関しては、最近いくつかの報告がみられるようになってきたに過ぎない。しかも、それらは凝縮性生成物の化学分析に焦点が絞られているので、エアロゾル生成速度に関するデータとして比較すべきものは現在のところ報告されていない。表4に示したものの以外にも都市大気中にはスチレンや $C_9$ の芳香族も存在する<sup>40,41)</sup>ので、これらのものを含めた合計15種類の芳香族炭化水素(HC)について調べた。NO<sub>x</sub>を加えて光照射を行うと、オゾンの生成に伴ってエアロゾルの生成が観測された。炭化水素の消失速度が最大となるときにオゾンの生成速度が最大となったが、このときに、体積濃度(V)基準のエアロゾル生成速度も最大となることが明らかとなった。また、オゾン濃度の増加の停止とともにエアロゾルの増加速度も零となることもわかった。

光照射下における芳香族炭化水素の消失反応過程は、OHラジカルとの反応のみが重要であ

る。ベンゼンとOHとの反応は遅いので、ベンゼンを用いた実験は行われなかった。表6に、実験結果を要約した。 $V_d/V$ 比の値は、実験の湿度(RH50%)条件下で生成したエアロゾル粒子の全体積に占める有機物の体積の割合を表すので、 $(1-V_d/V)$ の値は水が占める体積比率となる。芳香族から生成する粒子状物質の $V_d/V$ 比の値は、シクロアルケンからの粒子状物質のそれに比べ、やや大きな値であった。炭素重量を基準としたエアロゾルの最大生成速度( $(d[AOC]/dt)_{max}$ )は、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*m*-エチルトルエンの値が約 $70 \mu\text{g-C m}^{-3}\text{h}^{-1}$ で最も大きいこと、1,3,5-トリメチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、*o*-エチルトルエンに対する値も大きいことがわかった。また、初期 $\text{NO}_x$ の濃度を高くすると、エアロゾル生成速度が大きくなることが示された。この生成速度に対するRHの影響は、Vを基準とした値がRHの増加とともに大きくなるのに対し、炭素重量基準の値はRHに依存しないことが明らかとなった。したがって、先に述べたシクロアルケンからのエアロゾルに対する湿度効果と同様に、V基準の速度の増加はエアロゾル粒子への水の取り込みによるものであることが明らかとなった。なお、表6に記されたエアロゾル生成速度と、個々の炭化水素のOHラジカルに対する反応速度定数( $k_2$ )との間には相関が認められないことがわかった。

表6 芳香族炭化水素からのエアロゾル生成実験結果の要約<sup>a)</sup>

HC	$V_d/V$ (-)	$(d[AOC]/dt)_{max}$ ( $\mu\text{g-Cm}^{-3}\text{h}^{-1}$ )	炭素基準の変換率(%)	
			最大値	全変換率
トルエン	0.86	35	4.9±0.4	3.1
<i>o</i> -キシレン	0.87	71	4.3±0.4	2.8
<i>m</i> -キシレン	0.83	68	4.4±0.5	2.6
<i>m</i> -キシレン <sup>b)</sup>	0.87	83 <sup>b)</sup>	4.2±0.4	2.7
<i>p</i> -キシレン	0.91	12	2.0±0.2	0.9
エチルベンゼン	0.93	22	4.6±0.5	3.0
メトキシベンゼン	0.90	29	6.8±0.6	2.6
1,2,3-トリメチルベンゼン	0.91	62	4.6±0.4	2.0
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.93	18	2.3±0.2	1.1
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.87	52	5.2±0.5	1.6
<i>o</i> -エチルトルエン	0.93	49	4.6±0.4	3.1
<i>m</i> -エチルトルエン	0.88	70	5.9±0.5	3.5
<i>p</i> -エチルトルエン	0.95	16	2.5±0.2	1.4
<i>n</i> -プロピルベンゼン	0.93	3.0	1.2±0.1	0.9
イソプロピルベンゼン	0.94	10	3.1±0.2	2.2
ステレン	0.95	4.1	0.49±0.04	0.3

a) 実験の初期条件は、 $[\text{HC}]_0 \sim 1 \text{ ppm}$ 、 $[\text{NO}]_0 \sim 0.2 \text{ ppm}$ 、相対湿度 50%、 $\text{NO}_2$ の光分解速度から測定した照射光強度 $\sim 0.27 \text{ min}^{-1}$ であった。

b)  $[\text{NO}]_0 \sim 0.5 \text{ ppm}$ 。

## (2) 有機エアロゾルへの変換率

エアロゾルへの変換率を見積もるために、光照射によって減少した炭化水素濃度 ( $\Delta[\text{HC}]$ ) に対して、生成したエアロゾルの体積濃度の値 ( $V$ ) がプロットされた。トルエンを用いて得られたものを、図 10 に示した。他の炭化水素を用いた場合にも類似のプロットが得られた。初期

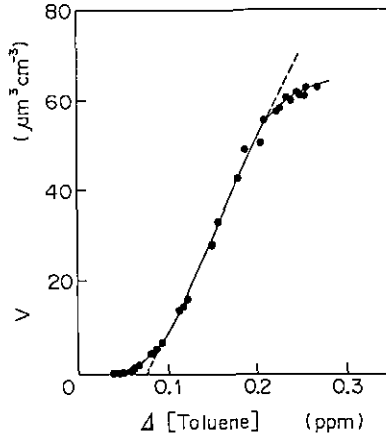


図 10 反応によって減少したトルエン濃度に対する生成エアロゾルの全体積濃度 ( $V$ ) のプロット

$\text{NO}_x$ として  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ のいずれを用いても、横軸上には同じ値の切片を生ずることから、エアロゾルがトルエンから直接生成しているのではなく、トルエンからの気体状反応生成物が更に反応して生ずるものと結論された。このことは、 $(d[\text{AOC}]/dt)_{\text{max}}$ の値と、 $k_2$ の値とが上述のように相関を示さなかったことから支持される。トルエンの光酸化反応によって生ずる凝縮性化学種は、その主要な気相生成物として知られているクレゾールから、ニトロクレゾールを経由して生成するジニトロクレゾールであると、最近、報告されている<sup>34,35)</sup>ので、これらの実験結果は、その報告と矛盾しない。また、図中に破線で示したように、部分的に良好な直線関係が成立している。この直線の傾きは初期  $\text{NO}_x$ が  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ のいずれであっても同じ値になること、初期  $\text{NO}_x$ の濃度を変えてもその値は変わらないことが明らかになった。これらの事実から、その傾きの値は  $V$ を基準とした変換率の最大値を表すものと考えられた。 $V$ 基準のその値を炭素濃度基準のものに換算した値を表 6 に示した。エアロゾル変換率に対する湿度影響は、図 6 に示されたシクロヘキセンエアロゾルに対するものと同様であった。すなわち、 $V$ 基準の値が湿度の増加とともに大きくなるのに対し、炭素濃度基準の値は一定であった。このことから、気相の水は凝縮性化学種を生じさせる反応過程には何らの影響も及ぼさないことが明らかとなった。以上のことから、表 6 の最大変換率の値は、種々の大気条件下でのエアロゾル変換率の上限値を表すものと考えられる。大気濃度が高いもので、変換率の値も大きいものとしてはトルエン、*o*-キシレン及

び  $m$ -キシレンが挙げられる。2~4 時間程度の光照射実験で得られた  $V$  の最終値と、そのときの  $\Delta[\text{HC}]$  とから計算された全変換率の値も表 6 に記した。いずれの値も 4% 以下であった。

ところで、図 10 の横軸は時間軸に対応するので、1 回の実験で得られるエアロゾル収率の値は光照射時間に依存していることになる。エアロゾル変換率の値として研究者によってかなりばらついた値がこれまでに報告されているが、最大変換率以下におけるばらつきの大部分はこの収率の時間依存性によると思われる。このように考えると、トルエンに対する最大変換率 4.9% は他の研究者の値<sup>26,33,42,43)</sup>をうまく説明できる。また、最近、 $o$ -キシレンに対して 1.5~5.6% の値が報告されている<sup>44)</sup>が、この値についても同様である。

### (3) 大気中における芳香族炭化水素からのエアロゾル生成量の見積もり

前節で求められた最大変換率の値は高濃度実験で得られたものであるもので、これらを環境濃度域でのエアロゾル生成量の見積りに適用する際には低濃度実験による検証が必要である。ところが、本研究で使用された精製空気に 10~20 ppb の  $\text{NO}_x$  を添加し、光照射を行うと、2 時間で約  $2 \mu\text{g-C m}^{-3}$  に相当するエアロゾルが生成することがわかった。この濃度は、トルエンの初期濃度を 50 ppb として照射実験を行ったときの全エアロゾル生成量の約 3 割に相当していた。このようなエアロゾルは、精製空気中に含まれる不純物によるものであるもので、これを除去するために、空気精製装置の洗浄を行うなどの努力がなされたが、改善されなかった。このような理由から、ppm 濃度域で求めた変換率の値を環境濃度域にも適用してよいかどうかの検証を行うことができなかった。しかし、トルエンの初期濃度を 1 ppm から 0.2 ppm まで低下させたところ、予想に反して変換率の値が 2 倍近くにまで増加した。この理由は現在わかっていない。

このような実情であったが、表 6 に与えたデータが、大気中における変換率の上限値を表すと仮定すれば、都市大気中におけるエアロゾル負荷量の上限値 ( $\Delta[\text{HC}] \times f_{\text{max}}$ ) を計算することが可能である。前にも述べたように、芳香族炭化水素の消失反応過程としては OH ラジカルとの反応のみが重要であるので、都市大気中の個々の芳香族の濃度 ( $[\text{HC}]_0$ ) が既知であれば、OH ラジカル濃度 ( $[\text{OH}]$ ) を仮定するとそれぞれに対するスモッグ中の消失量 ( $\Delta[\text{HC}]$ ) を計算できる。この  $\Delta[\text{HC}]$  と前節で求められた最大のエアロゾル変換率 ( $f_{\text{max}}$ ) とを組み合わせると、都市大気中の  $\Delta[\text{HC}] \times f_{\text{max}}$  が得られる。得られた値と比較すべき大気エアロゾルの実測値が国内では得られていないので、米国におけるデータを用いて議論を進めることにする。表 4 に示された炭化水素濃度は年平均値であるので、 $[\text{HC}]_0$  としてそれらの最高値を採用した。結果を、表 7 に示した。ここで、ベンゼンに対する  $f_{\text{max}}$  として Besemer<sup>42)</sup> が報告している 5% を採用した。日中の都市大気中における  $[\text{OH}]$  の平均値<sup>45)</sup> は、 $1 \times 10^{-7}$  ppm と仮定し、Atkinson<sup>39)</sup> によって報告されている OH ラジカルと個々の芳香族に対する反応速度定数値 ( $k_2$ ) を用いて、 $\Delta[\text{HC}]$  を求めた。この計算によると、芳香族の全炭素の 62% が一日で消失する。表 7 には、参考のために、それぞれの炭化水素に対する一日当たりの消失率 ( $\Delta[\text{HC}]/[\text{HC}]_0$ ) の値も示した。見積

表7 都市大気中における芳香族炭化水素からのエアロゾル負荷量の上限值<sup>a)</sup>

HC	[HC] <sub>0</sub> <sup>b)</sup> (ppm)	k <sub>2</sub> <sup>c)</sup> (10 <sup>4</sup> ppm <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Δ[HC]/[HC] <sub>0</sub> (d <sup>-1</sup> )	f <sub>max</sub> <sup>d)</sup> (%)	Δ[HC]×f <sub>max</sub> (μg-Cm <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup> )
トルエン	0.017	0.88	0.47	4.9	1.32
<i>o</i> -キシレン	0.004	2.1	0.78	4.3	0.52
<i>m</i> -キシレン	0.005	3.5	0.92	4.3	0.77
<i>p</i> -キシレン	0.005	2.2	0.79	2.0	0.31
エチルベンゼン	0.005	1.1	0.55	4.6	0.50
<i>m</i> -エチルトルエン	0.0015	2.5	0.83	5.9	0.31
<i>p</i> -エチルトルエン	0.0015	1.7	0.70	2.5	0.12
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.004	5.0	0.97	2.3	0.39
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.002	7.1	0.99	5.2	0.45
ベンゼン	0.009	0.19	0.13	5 <sup>e)</sup>	0.18
ΣΔ[HC]×f <sub>max</sub> =4.87 μg-Cm <sup>-3</sup> d <sup>-1</sup>					

- a) OH ラジカル濃度の日中の平均値を  $1 \times 10^{-7}$  ppm と仮定<sup>45)</sup>した。  
 b) 米国の主要 12 都市における年平均値<sup>32)</sup> (1979-1984 年) の最高値を採用した。  
 c) Atkinson の報告値<sup>39)</sup>を使用。  
 d) 表 6 に示された炭素基準の最大変換率値。  
 e) Besemer の報告値<sup>42)</sup>を採用。

もられた上限値を合計すると、 $4.87 \mu\text{g-C m}^{-3}\text{d}^{-1}$  となった。このうちで、最も大きな寄与を持つものはトルエンであり、全体の 27% を占める。トルエンに比べると大気濃度は低い、寄与が大きいものとして、*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がある。これらのものからのエアロゾル生成速度は大きいので、規制戦略の観点から、トルエンとともにこれらの炭化水素も重要な芳香族として位置づけられよう。

夏の都市大気に含まれる粒子状有機炭素 (AOC) の濃度は、 $4 \sim 28 \mu\text{g-C m}^{-3}$  であると報告されている<sup>41, 46)</sup> ので、上で求めた上限値約  $5 \mu\text{g-C m}^{-3}\text{d}^{-1}$  はそのような AOC のかなりの部分を占め得る。表 7 に示した [HC]<sub>0</sub> の値は酒巻ら<sup>40)</sup> が土浦市の大気について報告しているものよりもかなり高いが、米国のスモッグエピソードにおいては、その [HC]<sub>0</sub> を数倍上回るとされている<sup>32)</sup>。したがって、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ものと推定される。

### 1.3 おわりに

本研究では、夏の都市大気中で重要であると考えられる光化学有機エアロゾル生成を、エアロゾルチャンパーを用いて室内実験により調べた。まず、シクロアルケンからのエアロゾル生成の実験が行われた。その結果、粒子状物質はオゾン反応によって生成することが示され、大気濃度領域におけるエアロゾル変換率の値が初めて決定された。この値はこれまで信じられていたものよりもほぼ 1 けた小さいこと、また、この値を用いると、実際の大気中のシクロアルケン濃度と

シクロアルケンに由来するエアロゾル濃度との関係が合理的に説明できることが明らかにされた。次に、芳香族炭化水素からのエアロゾル変換率の値が ppm 濃度域で決定された。得られた変換率の値を用いて、都市大気に対するエアロゾル負荷量の上限值が推定された。この計算によれば、芳香族炭化水素は都市大気中の光化学有機エアロゾルの重要な起源であることが示唆された。しかし、推定の基となった変換率の値を ppb 濃度域において検証することが問題点として残された。また、芳香族の重要性を更に明確にするためには、室内実験からの生成物分析と、実際の野外調査に基づく成分分析及びその挙動の解析の両側面からの研究が、今後必要であると考えられる。

### 引用文献

- 1) 泉 克幸 (1986): 対流圏の有機エアロゾル. 国立公害研究所研究報告, 第 102 号, 133-148.
- 2) Ohta, S. and T. Okita (1984): Measurement of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas. *Atmos. Environ.*, **18**(11), 2439-2445.
- 3) Wolff, G. T., P. J. Groblicki, S. H. Cadle and R. J. Countess (1982): Particulate carbon at various locations in the United States. *In: Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle.*, G. T. Wolff and R. L. Klimisch (*eds.*), Plenum Press, New York, 297-315.
- 4) Gray, H. A., G. R. Cass, J.J. Huntzicker, E. K. Heyerdahl and J. A. Rau (1984): Elemental and organic carbon particulate concentrations: a long-term perspective. *Sci. Total Environ.*, **36**, 17-25.
- 5) Mueller, P. K., K. K. Fung, S. L. Heisler, D. Grosjean and G. M. Hidy (1982): Atmospheric particulate carbon observations in urban and rural areas of the United States. *In: Particulate Carbon, Atmospheric Life Cycle.*, G. T. Wolff and R. L. Klimisch (*eds.*), Plenum Press, New York, 343-370.
- 6) Ip, W. M., R. J. Gordon and E. C. Ellis (1984): Characterization of organics in aerosol samples from a Los Angeles receptor site using extraction and liquid chromatography methodology. *Sci. Total Environ.*, **36**, 203-208.
- 7) Yokouchi, Y. and Y. Ambe (1986): Characterization of polar organics in airborne particulate matter. *Atmos. Environ.*, **20**(9), 1727-1734.
- 8) Mukai, H. and Y. Ambe (1986): Characterization of a humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin. *Atmos. Environ.*, **20**(5), 813-819.
- 9) Dod, R. L., L. A. Gundel, W. H. Benner and T. Novakov (1984): Nonammonium reduced nitrogen species in atmospheric aerosol particles. *Sci. Total Environ.*, **36**, 277-282.
- 10) Daisey, J. M. (1980): Organic compounds in urban aerosols. *Ann. New York Acad. Sci.*, **338**, 50-69.
- 11) Grosjean D. (1984): Particulate carbon in Los Angeles air. *Sci. Total Environ.*, **32**, 133-145.
- 12) Pratsinis, S., E. C. Ellis, T. Novakov and S. K. Friedlander (1984): The carbon containing



- component of the Los Angeles aerosol: source apportionment and contribution to the visibility budget. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **34**(6), 643-650.
- 13) 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測定と有機粒子の二次生成. *大気汚染学会誌*, **21**(1), 52-59.
  - 14) Daisey, J. M., M. Morandi and P. J. Lioy (1984): Regional and local influences on the nature of airborne particulate matter at four sites in New Jersey during Summer 1981. *Atmos. Environ.*, **18**(7), 1411-1419.
  - 15) 水落元之・福山 力 (1988): 大気エアロゾル中の炭素成分の挙動. 国立公害研究所研究報告, 第112号, 43-62.
  - 16) 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.
  - 17) Appel, B. R., S. M. Wall and R. L. Knights (1979): Characterization of carbonaceous materials in atmospheric aerosols by high-resolution mass spectrometric thermal analysis. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 353-365.
  - 18) 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.
  - 19) Grosjean, D. (1977): 環境汚染物質の生体への影響, vol.13, 光化学オキシダント(上) 中島泰知・宗森信訳, 東京化学同人, 東京, 45-121.
  - 20) Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1979): Formation of organic aerosols from cyclic olefins and diolefins. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 435-473.
  - 21) 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.
  - 22) Grosjean, D., K. V. Cauwenberghe, J. P. Schmid, P. E. Kelley and J. N. Pitts, Jr. (1978): Identification of C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> aliphatic dicarboxylic acids in airborne particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, **12**(3), 313-317.
  - 23) Appel, B. R., E. M. Hoffer, E. L. Kothny, S. M. Wall, M. Haik and R. L. Knights (1979): Analysis of carbonaceous material in southern California atmospheric aerosols. 2. *Environ. Sci. Technol.*, **13**(1), 98-104.
  - 24) Nojima, K., K. Fukaya, S. Fukui and S. Kanno (1975): Studies on photochemistry of aromatic hydrocarbons II. *Chemosphere No. 2*, 77-82.
  - 25) Nojima, K., K. Fukaya, S. Fukui, S. Kanno, S. Nishiyama and Y. Wada (1976): Studies on photochemistry of aromatic hydrocarbons III. *Chemosphere No. 1*, 25-30.
  - 26) 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.
  - 27) 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.
  - 28) 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.
  - 29) 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.
- 30) Sexton, K. and H. Westberg (1984): Nonmethane hydrocarbon composition of urban and rural atmospheres. *Atmos. Environ.*, **18**(6), 1125-1132.
  - 31) Grosjean, D. and K. Fung (1984): Hydrocarbons and carbonyls in Los Angeles air. *J. Air Pollut. Contr. Assoc.*, **34**(5), 537-543.
  - 32) 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.
  - 33) 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.
  - 34) Grosjean, D. (1984): Atmospheric reactions of ortho cresol: gas phase and aerosol products. *Atmos. Environ.*, **18**(8), 1641-1652.
  - 35) Grosjean, D. (1985): Reactions of o-cresol and nitrocresol with NO<sub>x</sub> in sunlight and with ozone-nitrogen dioxide mixtures in the dark. *Environ. Sci. Technol.*, **19**(10), 968-974.
  - 36) Leuenberger, C., M. P. Ligocki and J. F. Pankow (1985): Trace organic compounds in rain, 4. Identities, concentrations, and scavenging mechanisms for phenols in urban air and rain. *Environ. Sci. Technol.*, **19**(11), 1053-1058.
  - 37) Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1986): Biogenic and anthropogenic organic compounds in rain and snow samples collected in southern California. *Atmos. Environ.*, **20**(1), 115-124.
  - 38) Friedlander, S. K. (1977): エアロゾルの科学, 早川一也・芳住邦雄訳, 産業図書, 東京, 230-256.
  - 39) 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.
  - 40) 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書, 第59号, 31-48.
  - 41) Guicherit, R. and F. L. Schulting (1985): The occurrence of organic chemicals in the atmosphere of the Netherlands. *Sci. Total Environ.*, **43**, 193-219.
  - 42) Besemer, A. C. (1982): Formation of chemical compounds from irradiated mixtures of aromatic hydrocarbons and nitrogen oxides. *Atmos. Environ.*, **16**(6), 1599-1602.
  - 43) Leone, J. A., R. C. Flagan, D. Grosjean and J. H. Seinfeld (1985): An outdoor smog chamber and modeling study of toluene-NO<sub>x</sub> photooxidation. *Int. J. Chem. Kinet.*, **17**, 177-216.
  - 44) 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.
  - 45) Hewitt, C. N. and R. M. Harrison (1985): Tropospheric concentrations of the hydroxyl radical -A review. *Atmos. Environ.*, **19**(4), 545-554.
  - 46) 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.

## II-2 光化学有機エアロゾルの生成機構に関する研究

### 2.1 はじめに

エアロゾルは $\text{NO}_x$ や $\text{SO}_2$ 、オキシダント等のガス状大気汚染物質と並んで重要な大気汚染物質の一つである。特に視程の低下や健康被害をもたらす主要因としてその低減には様々な対策がとられているが粒子状物質の環境基準未達成の地域がいまだに多く残っているなど、環境行政の面からも問題が残されており、また科学的な面においても二次粒子状物質の生成に関する研究は多くなく、ガス状汚染物質の研究に比較して立ち遅れている。近年、米国においてACHEX (California Aerosol Characterization Experiment) と呼唱するプログラムによる野外測定を中心とした研究が行われ、都市大気中のエアロゾルの性状についてかなりのデータが発表された<sup>1)</sup>。その結果大気中のエアロゾルの組成や二次粒子状物質の生成機構に関してもかなりの知見が得られた。これ以外にも野外測定や実験室における研究がいくつかなされているが、光化学有機エアロゾルの生成機構の観点から言えば、これまでの研究はまだ不十分なものである。大気汚染現象は発生・変質・沈着の三つの過程で語られるが、二次エアロゾルの生成過程はガス状物質の変質過程であると同時に粒子状物質の発生過程でもある。したがって有機エアロゾルの生成機構はこの二つの過程を理解する上で非常に重要なステップの一部であり、より詳細なデータの蓄積とそれに基づく反応機構の解釈が必要である。

さて、人為的でないしは自然界から放出された炭化水素類の光酸化反応によって生成する二次有機エアロゾルの重要性は、実際の大気中のエアロゾル中に占める有機物の量によって左右されるとも言えるが、図1の、Hidyら<sup>2)</sup>によって報告されたロサンゼルス周辺地域で捕集されたエアロゾルの組成を見ると、有機エアロゾルの寄与は硫酸塩や硝酸塩に勝るとも劣らず高いことがわかる。

有機エアロゾルの中には、多環芳香族化合物等の一次粒子状物質と二次粒子状物質があるが、Schuetzleら<sup>3)</sup>によれば全有機エアロゾルの中で、二次的に生成する二官能性アルキル化合物( $\text{X}-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}$ )の寄与が最も高く約80%を占めている。実際の都市大気中のエアロゾルに見いだされる二官能アルキル化合物は表1に示すようにジアルデヒド、オキソカルボン酸、ジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸など多岐にわたっているが、これらの化合物は主にシクロオレフィンやジオレフィンとオゾンまたはOHラジカルとの反応によって生成したものと推定されている<sup>5,6)</sup>。GrosjeanとFriedlander<sup>7)</sup>は屋外チャンバーを用いてppm濃度のシクロオレフィンまたはジオレフィンと $\text{NO}_x$ の混合物の光照射実験を行い、表1に掲げたような二官能性アルキル化

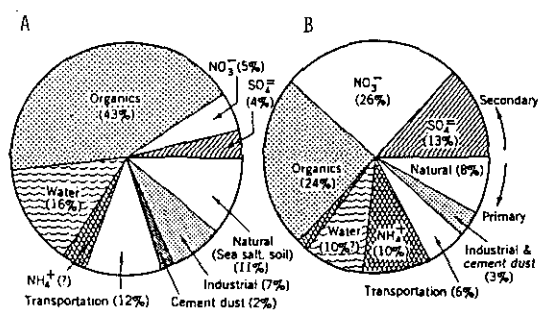


図1 ロサンゼルス地区の二つの場所で捕集されたエアロゾルサンプルの組成<sup>2)</sup>  
 A: Pasadena, 9/20/72, 2時間, 12時~14時, 全質量  $79 \mu\text{g}/\text{m}^3$   
 B: Pomona, 10/24/72, 2時間, 12時~14時, 全質量  $178 \mu\text{g}/\text{m}^3$

表1 都市大気中のサブミクロン・エアロゾル中に  
 見いだされた二官能性アルキル化合物<sup>3,4)</sup>

Compound	n
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$	1-5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$	3-5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	3-5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{ONO}$ or $\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{ONO}_2$	3-5
$\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$	3-5
$\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$	3-5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COONO}$ or $\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{COONO}_2$	3-5
$\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{COONO}$	3, 4
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COONO}_2$	4, 5
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{ONO}_2$	3, 4

化合物の生成を見いだした。生成したエアロゾルは炭素数ベースで初期オレフィンの5~39%に達することを報告し、オゾン+シクロヘキセンに対し図2, 3のような反応機構を推定した。しかしこれらは単に同定された化合物の化学的な性状のみに基づいて推定されたものにすぎず、信頼性は必ずしも高くない。

シクロオレフィンの酸化反応の気体状生成物に関しては粒子状生成物以上に研究例が少く、これまでほとんどデータがなかった。VrbaskiとCvetanovic<sup>8)</sup>はシクロヘキセンとオゾンの反応の生成物をガスクロマトグラフで分析し、 $\text{CO}_2$  (収率59%)、エチレン(12%)、ギ酸(29%)、アセトアルデヒド(1%)を報告した。またNikiら<sup>9)</sup>はFT-IRを用いてシクロペンテン、シクロヘキセンとオゾンの反応の生成物を分析し、両者に共通の生成物として $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、ギ酸、エチレンを、またシクロペンテン系のみホルムアルデヒドを見いだした。またいずれの系からも  $2815 \text{ cm}^{-1}$  と  $2715 \text{ cm}^{-1}$  付近の吸収を持つ未同定のアルデヒドと思われる化合物の生成を報告し

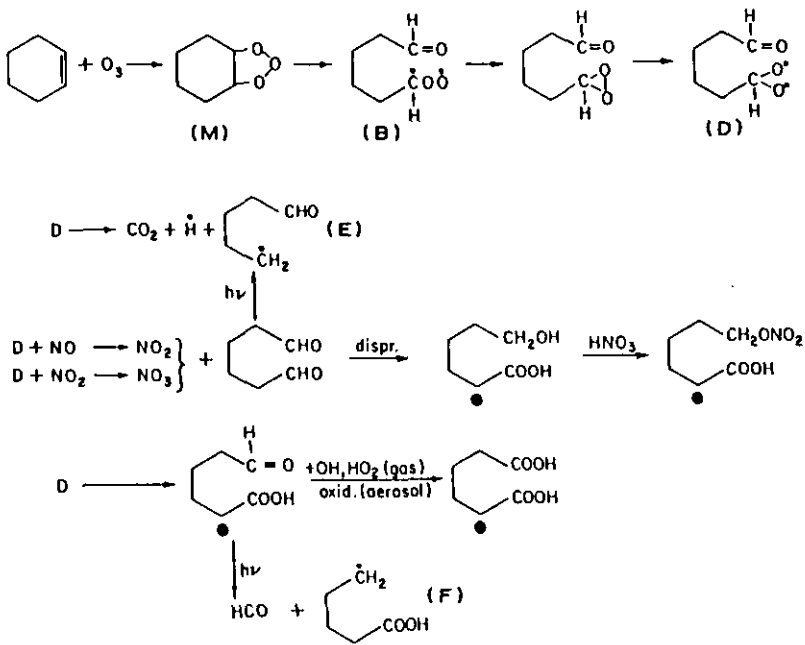


図2 シクロヘキセン-オゾン反応の推定機構(1)

●はエアロゾル中に検出された化合物<sup>7)</sup>

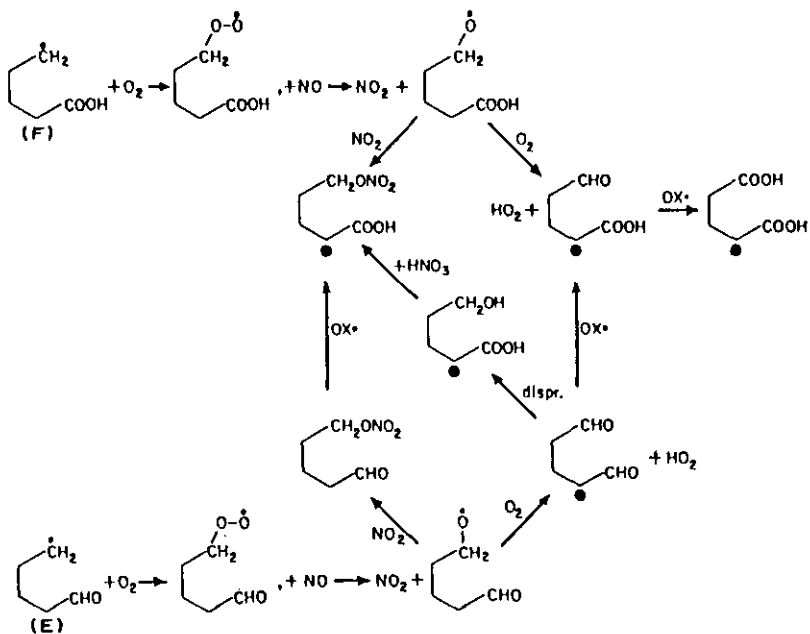


図3 シクロヘキセン-オゾン反応の推定機構(2)

C<sub>5</sub>化合物の生成経路<sup>7)</sup>

ている。

このように、有機エアロゾルの重要な発生源であると考えられるシクロオレフィン類の酸化反応については、これまでいくつかの研究例が報告されてはいるものの、生成物の同定や定量が不十分であり、生成機構も不確実な推定にすぎなかった。

本研究では定量的なデータに基づいて有機エアロゾルの生成機構を解明することを主要な目的として、重要なエアロゾルの発生源であると示唆されている<sup>10-12)</sup>シクロオレフィン類とオゾンとの反応を研究した。この反応は重要な自然発生炭化水素であるモノテルペン類(その放出量は $1\sim 8\times 10^8$  t/yと推定されている<sup>13)</sup>)のオゾンによる消滅過程のモデル反応としても重要性を持っている。最終的には粒子状物質のみでなく、気体状生成物の分析も行ってシクロオレフィン+オゾンの反応の全体像を明らかにした。

## 2.2 シクロオレフィン+オゾン反応の生成物の分析

シクロオレフィン類とオゾンの反応からは気体状生成物と粒子状生成物の両方が生成するものと考えられるにもかかわらず、この両者を分析した研究は皆無であった。

気体状物質の分析には既に触れたように Vrbaski と Cvetanovic<sup>8)</sup>によって用いられたガスクロマトグラフと、Nikiら<sup>9)</sup>によって用いられた FT-IR の使用例がある。また前者では通常の分散型 IR 分光計も用いられている。シクロオレフィン+オゾン反応の生成物には種々の含酸素化合物の存在が予想され、これらの化合物の ppm 濃度での分析には FT-IR の利用が最も確実かつ簡便である。我々は反応容器として内容積約 6 m<sup>3</sup>の内面をテフロン被覆したステンレス製真空排気型光化学チャンバーを用い(チャンバーの詳細については文献 14, 15 を参照されたい。), チャンバーに付設された長光路 FT-IR (Digilab 社製, 光路長 221.5 m)を用い、分解能 1 cm<sup>-1</sup>, スキャン回数 64 回または 128 回(積算時間~2.5 分または~5 分)で反応物・生成物を分析した。詳細な実験条件については文献 16 に記載されている。反応の初期条件は 0.7~2 ppm のオゾンと 0.7~2 ppm のシクロアルケンである。一部、~180 ppm のシクロアルケンと~210 ppm のオゾンを用いた高濃度実験を行い、Porapak Q を充てん剤としてガスクロマトグラフによる分析も行った。

粒子状生成物の分析にはこれまでガスクロマトグラフ, ガスクロマトグラフ-質量分析計(GC/MS)等が用いられている。本研究ではガスクロマトグラフ及び GC/MS の両者を併用し、分析を確実にした。また収率の定量性をはかるため、従来よく用いられているフィルター上へのサンプリングではなく、小容量の反応容器(約 4 l)を用いて反応を行い、生成物をすべて溶媒で洗い出した後濃縮し、カルボン酸類をメチルエステルに誘導してから分析するという方法を採用した。

これまでの研究においては、生成物の同定に関してはアジピン酸等の安定で入手可能な化合物を除いて主にマススペクトルのフラグメント・パターンから推定するという方法がとられてい

た。本研究では、同定を更に確実なものとするために、生成が予想される化合物はすべて合成し（一部カルボン酸についてはメチルエステルを直接合成した）ガスクロマトグラム、マススペクトルを比較した。本研究で同定のために合成された化合物は、アジピンアルデヒド ( $\text{OHC}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ )<sup>17)</sup>、6-オキソヘキサン酸 ( $\text{HOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ )<sup>17)</sup>、5-オキソペンタン酸メチル ( $\text{HOH}(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3$ )<sup>18)</sup>、5-ヒドロキシペンタン酸メチル ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{COOCH}_3$ )<sup>19)</sup>、6-ヒドロキシヘキサン酸メチル ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$ )<sup>20)</sup>、5-ヒドロキシペンタナール ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ )<sup>21)</sup>等である。

### 2.3 気体状物質の生成と収率

シクロオレフィン ( $\text{c-C}_n\text{H}_{2n-2}$ ) とオゾンの反応から生成する気体状物質の収率は表2に示したとおりである (FT-IR によって測定)。主生成物はアルデヒド類 ( $\text{C}_{n-1}$  と  $\text{C}_n$  のジアルデヒド及び  $\text{C}_{n-1}$  のモノアルデヒド)、ギ酸,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  である。シクロペンテンの場合にはエチレンとホルムアルデヒドも主要な生成物である。図4に示すように  $\text{C}_{4-6}$  のモノアルデヒドと  $\text{C}_{5-7}$  のジアルデヒドの IR スペクトルは非常によく似ており、 $2715\text{ cm}^{-1}$  のアルデヒド C-H の吸収係数はジアルデヒドのものがモノアルデヒドの約2倍となる。表2の“formyls”はこの吸収を用いて求めた全アルデヒドで  $[(\Delta\text{C}_{n-1}\text{モノアルデヒド}) + 2 \times (\Delta\text{C}_{n-1}\text{ジアルデヒド}) + 2 \times (\Delta\text{C}_n\text{ジアルデヒド})] / (-\Delta\text{シクロオレフィン})$  に対応する。表のモノアルデヒド収率は高濃度実験において GC により求めたものであるが、モノアルデヒドの収率には反応物の濃度に対する依存性が見られないので低濃度の場合にも同じ収率であると見なした。ジアルデヒドはかなりの蒸気圧を持っているので大型チャンパーの実験ではほとんど気相に存在するものと考えられる。したがって上式の値よりモノアルデヒドの収率を引いて1/2倍したものがジアルデヒドの収率である。モノアルデヒドの収率は環が大きくなると高くなるのがわかる。気体状物質の濃度の時間変化の典型例としてシクロペンテン系の結果を図5に示した。 $\text{C}_{5-7}$  のいずれの場合にも“Formyls”は他の気体状生成物と異なってシクロオレフィン消滅後に減少を示し、エアロゾル化や壁への沈着が起ることを示唆する。

表2 シクロオレフィン ( $\text{c-C}_n\text{H}_{2n-2}$ ) - オゾン反応による気体状生成物の収率 (%)

reactant	formyls <sup>a</sup>	HCOOH	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	HCHO	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> CHO	dialdehydes <sup>c</sup>
c-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	57±27	11±3	35±16	42±6	12±2	13±3	11±1 <sup>b</sup>	23±14
c-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	80±20	12±1	18±2	42±6	1 <sup>b</sup>	0	17±2 <sup>b</sup>	32±11
c-C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	110±20	4±2	9±1	30±7	0.3 <sup>b</sup>	0	18±3 <sup>b</sup>	46±12

<sup>a</sup> Formyls =  $[2(\Delta\text{CHO}(\text{CH}_2)_{n-2}\text{CHO}) + 2(\Delta\text{CHO}(\text{CH}_2)_{n-3}\text{CHO}) + (\Delta\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-3}\text{CHO})] / (-\Delta\text{cycloolefin})$ .

<sup>b</sup> GC によって決定された値.

<sup>c</sup> 本文参照.

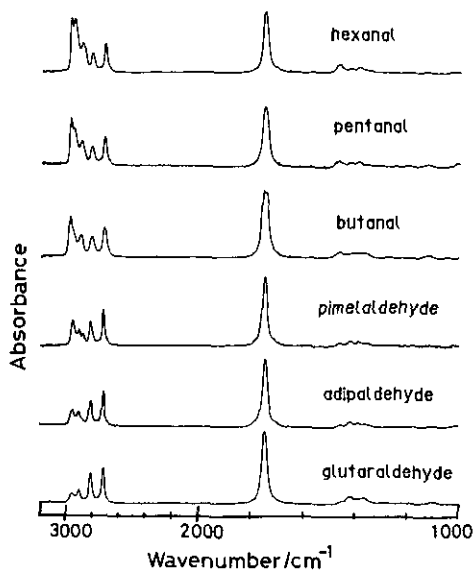


図4 C<sub>4-6</sub>モノアルデヒド及びC<sub>5-7</sub>ジアルデヒドのIRスペクトル

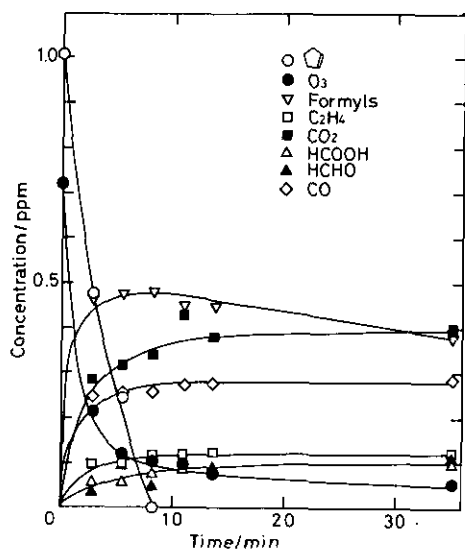


図5 シクロペンテン-オゾン反応系における反応物・生成物の濃度の時間変化

ホルムアルデヒドとエチレンの高収率はシクロペンテンに特徴的である。<sup>18</sup>O<sub>3</sub>を使った実験から、ギ酸は<sup>18</sup>Oですべてラベルされる(HC<sup>18</sup>O<sup>18</sup>OHが生成)のに対し、ホルムアルデヒドは全くラベルされないことがわかった。したがって前者はオゾン反応の一次生成物、後者は二次生成物である。CO<sub>2</sub>及びCOも<sup>18</sup>Oでラベルされるのでオゾン反応の一次生成物である。表2からわか



るように、 $C_1$ 、 $C_2$ の化合物を生成する環開裂反応は環が小さいほど起こりやすい。

## 2.4 粒子状生成物の生成と収率

同定・定量された粒子成物質は $C_{n-1}$ と $C_n$ のジアルデヒド、 $\omega$ -オキシカルボン酸、ジカルボン酸である(シクロペンテンからのコハクアルデヒド、4-オキシ酪酸を除く)。シクロペンテンからのコハクアルデヒド( $OHC(CH_2)_2CHO$ )及び4-オキシ酪酸もMSのフラグメント・パターンで見ると生成しているものと考えられるが、標準物質が合成できなかったので定量しなかった。各生成物の収率の時間変化の典型例としてシクロヘキセン系の結果を図6, 7に示す。シクロペンテン系及びシクロヘプテン系の結果は表3にまとめた。図6, 7, 表3から明らかのように、ジアルデヒドは時間とともに単調に減少、 $\omega$ -オキシカルボン酸はいったん増加した後減少、ジカルボン酸は単調に増加する。このことは、ジアルデヒド $\rightarrow$ オキシカルボン酸 $\rightarrow$ ジカルボン酸という継続的な酸化反応が反応系内で——おそらく反応容器壁面上で——起こっていること

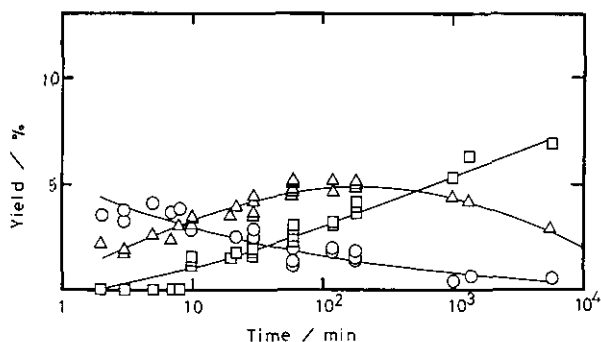


図6 シクロヘキセン-オゾン反応系における粒子状生成物の収率の時間変化  
(1)  $C_6$ 化合物。○: グルタルアルデヒド, △: 5-オキシペンタン酸, □: グルタル酸

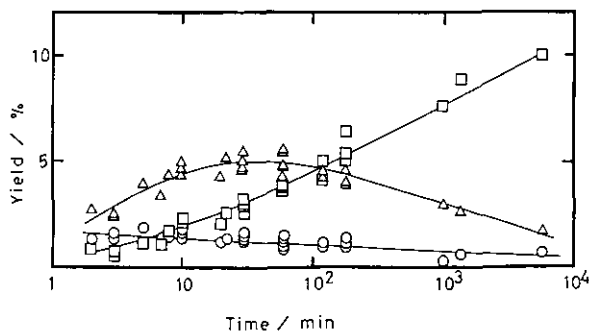


図7 シクロヘキセン-オゾン反応系における粒子状生成物の収率の時間変化  
(2)  $C_6$ 化合物。○: アジビナルデヒド, △: 6-オキシヘキサン酸, □: アジピン酸

表3 シクロペンテン及びシクロヘプテンとオゾンとの反応<sup>a</sup>における二官能基化合物の収率(%)の時間変化

生成物	シクロペンテン			シクロヘプテン					
	C <sub>5</sub> 化合物			C <sub>6</sub> 化合物			C <sub>7</sub> 化合物		
	5 min	1 h	24 h	5 min	1 h	24 h	5 min	1 h	24 h
ジアルデヒド	2.2±0.8	1.5±0.9	0.3±0.2	0.7±0.1	0.3±0.1	0.2±0.1	1.2±0.2	1.0±0.1	0.7±0.1
オキソカルボン酸	1.3±0.5	1.8±0.3	1.4±0.2	2.5±0.2	3.2±0.2	2.3±0.2	4.9±0.3	6.1±0.5	4.0±0.4
ジカルボン酸	0.4±0.1	0.6±0.2	1.7±0.2	0.3±0.1	0.9±0.2	4.2±0.2	2.5±0.3	4.5±0.5	8.8±0.5
合計	3.9	3.9	3.4	3.5	4.4	6.7	8.6	11.5	13.5

<sup>a</sup> シクロペンテン 270 ppm, オゾン 340 ppm; シクロヘプテン 200 ppm, オゾン 270 ppm.

を明らかに示唆しているものである。このような継続的な反応は図2, 3に示した Grosjean と Friedlander<sup>7)</sup>による報告においても推定されていたが、本研究において初めて定量的データに基づいて明確となった。

## 2.5 シクロオレフィンとオゾンとの反応の機構の全体像

オゾンと鎖状オレフィンとの反応は非常に数多くの研究がなされているが<sup>22)</sup>、シクロオレフィンとオゾンとの反応に関する研究は少ない。シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテンとオゾンとの反応の生成物はいずれもよく類似しており、シクロオレフィンに共通した一般化された反応機構を推定することが可能である。図8と9にこのような一般化した反応機構を示す。

図8のステップ1とステップ2は Criegee 中間体から CO<sub>2</sub> が脱離する際の分子機構とラジカル機構で、エチレン+オゾン反応から生成する CH<sub>2</sub>OO 中間体の分解 CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub>+2 H に

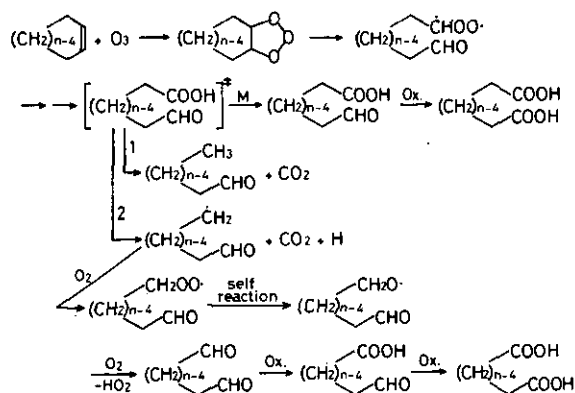


図8 シクロオレフィン-オゾン反応の機構(1)

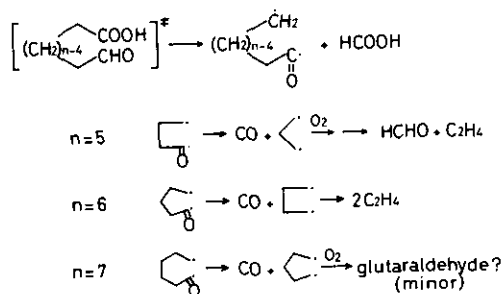
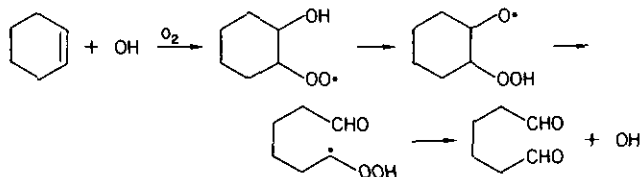


図9 シクロオレフィン-オゾン反応の機構(2)

対応する<sup>23)</sup>。したがって、本研究でシクロオレフィン+オゾン系の反応生成物として初めて見いだされたモノアルデヒドはこのCO<sub>2</sub>脱離反応の分子機構によって説明することができる。

C<sub>n-1</sub>のジアルデヒドはステップ2で生成したω-オキシアルキルラジカルとO<sub>2</sub>の反応に由来し、図に示したように通常のアルキルラジカルの酸化反応と同様の<sup>24)</sup>反応機構でジアルデヒドが生成する。既に述べたようにこのジアルデヒドの、おそらく壁面上での酸化反応によってC<sub>n-1</sub>のω-オキシカルボン酸、ジカルボン酸が生成する。

また図8に示したように、C<sub>n</sub>のオキシカルボン酸の少なくとも一部はCriegee中間体の転位反応で生成した励起されたオキシカルボン酸の衝突安定化によって生成するものと考えられる。このC<sub>n</sub>オキシカルボン酸の別のソースと考えられるC<sub>n</sub>ジアルデヒドの生成機構は現在のところはっきりしていない。RR'COO+O<sub>2</sub>→RR'CO+O<sub>3</sub>型の反応によるC<sub>n</sub>ジアルデヒドの生成とオゾンの再生の可能性を検討するため<sup>16</sup>O<sub>2</sub>中<sup>18</sup>O<sub>3</sub>を用いた実験を行ったが<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O<sub>2</sub>や<sup>16</sup>O<sub>3</sub>の生成は認められなかったのでこの反応は起こっていない。シクロヘキセンの光酸化反応(主にOHラジカルの反応)では高収率でアジピンアルデヒドが生成すること<sup>7,16)</sup>、及び図5に示すように、シクロオレフィンの減少がオゾンの減少よりずっと多いことから考えると、C<sub>n</sub>ジアルデヒドはオゾン反応によって副生したOHラジカルによって生成しているものと考えられることができる。可能性のある反応機構として次式のようなOH再生反応を考えることができる。



エチレン、CO、ギ酸などの生成は図9の機構で説明できる。特にシクロペンテンの場合、エチレン、ホルムアルデヒド、ギ酸がほぼ等量生成しており、この機構によく対応している。シクロヘキセン、シクロヘプテンの場合には何か未同定の生成物がギ酸に見合うだけ生成しているものと思われる。

さて、図 8, 9 に反応機構から、それぞれの反応経路の分岐比を見積もることができる。まずモノアルデヒドの収率を CO<sub>2</sub> 脱離反応の分子機構の割合に等しいと見なすことができよう。したがって CO<sub>2</sub> の残りはラジカル機構によって生成したものと考えられる。この値はジアルデヒド、オキシカルボン酸、ジカルボン酸の収率の和にはほぼ等しい。次に Criegee 中間体の衝突安定化の割合は C<sub>n</sub> のオキシカルボン酸の初期収率と等しいと考えることができる。ギ酸脱離反応の起こる割合はギ酸の収率に示される。CO とギ酸の収率が等しければ CO の生成経路は図 9 の式のみであると考えられるが実際には常に CO の収率の方が高い。このことは Criegee 中間体の分解プロセスとして、最も単純な Criegee 中間体の CH<sub>2</sub>OO → CO + H<sub>2</sub>O に対応する CO + OHC(CH<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>OH の反応の存在を示唆している。この化合物そのものや、酸化生成物である HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n-2</sub>OH を検出することはできなかったが、これまでの報告にはシクロペンテンやシクロヘキセンとオゾンとの反応の生成物として 4-ヒドロキシブタン酸 (HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH) や 5-ヒドロキシペンタン酸 (HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OH) の検出が示されており本研究の反応系においてもこのような反応は起こっていると考えられよう。ただこの反応が重要なのは主にシクロペンテン系のみである。

見積もられた反応経路の分岐比を表 4 にまとめた。

シクロオレフィンとオゾン及び OH ラジカルとの反応の速度定数はそれぞれ (1~3) × 10<sup>-16</sup> 25) 及び (6~7) × 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molec<sup>-1</sup> S<sup>-1</sup> 26) なので、汚染大気中でのオゾンと OH の濃度 ~ (1~3) ×

表 4 オゾン-シクロオレフィン反応における反応経路とその分岐比

反 応 経 路 (一次生成物)	分 岐 比			
	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	
$  \begin{array}{c}  \text{CH} \\  \diagdown \quad \diagup \\  (\text{CH}_2)_{n-2} \parallel \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{CH}  \end{array}  + \text{O}_3  $	→ CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> CHO + CO <sub>2</sub> (C <sub>n-1</sub> monoaldehyde)	11 ± 1	17 ± 2	18 ± 3
	→ CHO(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> CH <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> + H (C <sub>n-1</sub> dialdehyde)	31 ± 7 <sup>a</sup>	25 ± 8 <sup>a</sup>	12 ± 10 <sup>a</sup>
	→ CHO(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-2</sub> COOH (C <sub>n</sub> oxo carboxylic acid)	1 ± 1	3 ± 1	4 ± 1
	→ CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> CO + HCOOH ↓ 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> )	11 ± 3	12 ± 1	4 ± 2
	→ CHO(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-3</sub> CH <sub>2</sub> OH + CO (C <sub>n-1</sub> oxo alcohol)	24 ± 19 <sup>b</sup>	6 ± 3 <sup>b</sup>	5 ± 3 <sup>b</sup>
+ OH (?)	→ CHO(CH <sub>2</sub> ) <sub>n-2</sub> CHO (C <sub>n</sub> dialdehyde)	3 ± 1 <sup>c</sup>	7 ± 19 <sup>d</sup>	34 ± 22 <sup>d</sup>
合 計		81	70	77

<sup>a</sup> CO<sub>2</sub> の収率に基づく。 <sup>b</sup> CO の収率に基づく。 <sup>c</sup> エアロゾルの収率に基づく。

<sup>d</sup> 全ジアルデヒド収率 (表 2) と CO<sub>2</sub> 収率から計算した C<sub>n-1</sub> ジアルデヒド収率の差より見積もった値。

$10^{12}$ 及び $\sim 3 \times 10^6$  molec  $\text{cm}^{-3}$ を用いると、シクロオレフィンの消滅過程としてオゾンとOHはほぼ同等の寄与を持つと考えられる。

## 2.6 おわりに

2.1節でも述べたように二官能性アルキル化合物は大気エアロゾル中に様々な形で見いだされているが、最近とりわけジカルボン酸のエアロゾル中や霧水・雨水中の濃度が報告され、光化学大気汚染の指標的な物質として注目されている。今後更に発生源やソースとなっている前駆物質を特定するに足る野外観測、分析の充実と、実験室における反応速度反応機構に関するデータの蓄積が強く望まれる。

## 引用文献

- 1) Hidy, G. M., P. K. Muller, D. Grosjean, B. R. Appel and J. J. Wesolowski (*eds.*) (1980): The Character and Origins of Smog Aerosols. (*Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**), Wiley, New York, 776p.
- 2) Hidy, G. M., B. R. Appel, R. J. Charlson, W. E. Clark, S. K. Friedlander, D. H. Hutchison, T. B. Smith, J. Suder, J. J. Wesolowski and K. T. Whitby (1975): Summary of the California Aerosol Characterization Experiment. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **25**, 1106-1114.
- 3) 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**, 838-845.
- 4) 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.
- 5) O'Brien, R. J., J. R. Holmes and A. H. Bockian (1975): Formation of Photochemical Aerosol from Hydrocarbons., *Chemical Reactivity and Products. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 568-576.
- 6) National Research Council 編 (1981): 環境汚染物質の生体への影響, **13**, 光化学オキシダント(上). 中島泰和・宗森 信訳, 東京化学同人, 東京, 262 p.
- 7) Grosjean, D. and S. K. Friedlander (1980): Formation of Organic Aerosols from Cyclic Olefins and Diolefins. *Adv. Environ. Sci. Technol.*, **9**, 435-473.
- 8) Vrbaski, T. and R. J. Cvetanovic (1960): A Study of the Products of the Reactions of Ozone with Olefins in the Vapor Phase as Determined by Gas-Liquid Chromatography. *Can. J. Chem.*, **38**, 1063-1069.
- 9) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage, and L. P. Breitenbach (1983): Atmospheric Ozone-Olefin Reactions. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 312A-322A.
- 10) Globlicki, P. J. and G. J. Neble (1971): The Photochemical Formation of Aerosols in Urban Atmospheres. In: *Chemical Reactions in Urban Atmosphere*. Tuesday, C. S. (*ed.*), Elsevier, New York, 24-264.
- 11) Ripperton, L. A., H. E. Jeffries, and O. White (1972): Formation of Aerosols by Reaction of

Ozone with Selected Hydrocarbons. *Adv. Chem. Ser.*, **113**, 219-231.

- 12) Lipeles, M., D. A. Landis, and G. M. Hidy (1975): The Formation of Aerosols in a Photochemical Fast Flow Reactor. CRC-APRAC-CAPA-8-71-4, Environmental Protection Agency, PB-248590, 67p.
- 13) Yokouch, Y. and Y. Ambe (1985): A Study on the Behavior of Monoterpenes in the Atmosphere. *Res. Rep. Natl. Inst. Environ. Stud.*, **76**, 72p. (及びこれに引用された論文).
- 14) 秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・鷺田伸明・奥田典夫 (1978): 真空型光化学スモッグチャンバーの設計とその特性. 国立公害研究所研究報告, 第4号, 17-38.
- 15) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda (1978): Design and Characterization of the Evacuatable and Baked Photochemical Smog Chamber. *Environ. Sci Technol.*, **13**, 471-475.
- 16) 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**, 935-942.
- 17) 日本化学会編 (1957): 実験化学講座 17, 有機化合物の反応 I (上), 丸善, 東京, 445-446.
- 18) Huckstep, M. and J. K. Taylor (1982): A Convenient Method of Preparing the Leukotriene Precursor Methyl 5-Oxopentanoate. *Synthesis*, **1982**, 881-882.
- 19) Marvel, C. S. and E. R. Birkheimer (1929): The Preparation of the Sodium Salts of Omega-Hydroxybutyric, -valeric, and -caproic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 260-261.
- 20) Fox, S. W. and E. H. Polak (1951): Preparation of an Intermediate for Synthesis of Lysine:  $\epsilon$ -Bromocaproic Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4979-4980.
- 21) Schniepp, L. E. and H. H. Geller (1946): Preparation of Dihydropyran, S-Hydroxyvaleraldehyde and 1, 5-Pentenediol from Tetrahydrofurfuryl Alcohol, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1646-1648.
- 22) Bailey, P. S. (1978, 1982): *Ozonation in Organic Chemistry*. Vol. 1, Vol. 2, Academic Press, New York.
- 23) Herron, J. T. and R. E. Huie (1977): Stopped-Flow Studies of the Mechanisms of Ozone-Alkene Reactions in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5430-5435.
- 24) Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts, Jr. (1986): *Atmospheric Chemistry*. Wiley, New York, 417-431.
- 25) Atkinson, R. and W. P. L. Carter (1984): Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Acc. Chem. Res.*, **84**, 437-470.
- 26) Atkinson, R. (1986): Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the Hydroxyl Radical with Organic Compounds under Atmospheric Conditions. *Chem. Rev.*, **86**, 69-201.

## II-3 エアロゾル生成にかかわる反応中間体の分光学的研究

### 3.1 はじめに

エアロゾルは、オゾン、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ と並んで重要な大気汚染物質である。これには、自動車をはじめとする燃焼機関内での不完全燃焼に伴って生成し、大気中に排出される一次粒子状物質と、大気中に排出されたガス状物質が光化学反応を起こしてその結果生成する二次粒子物質がある。この二次粒子物質の生成にかかわる反応機構を解明し、速度常数を求めることは、光化学大気汚染のモデリングにとって重要な研究課題となっている。

ここでは、まず二次粒子状物質の生成にかかわるラジカル反応について述べ、次いで、これらのラジカルの分光学的計測方法や本研究で行われた幾つかのラジカルの測定例を示しながら分光学的性質について述べる。

### 3.2 エアロゾルの生成にかかわるラジカル

二次粒子物質としては、硫酸・硝酸等を含む酸性エアロゾルと、高沸点有機化合物の二つに大別できる。硫酸・硝酸は主として大気中に放出された $\text{SO}_2$ 、還元性硫黄、 $\text{NO}_x$ の酸化反応で生成するが、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ に至る酸化機構についてはいまだ明らかでない部分がある。

#### 3.2 $\text{SO}_2$ の酸化反応

$\text{SO}_2$ の酸化反応はOHによるものと、オゾン・オレフィン反応で生成するCriegee反応中間体との反応によるものに大別される。すなわち



$\text{SO}_2 + \text{OH}$ の反応速度は、後に述べるレーザー蛍光法によるOHラジカルの検出手法により、 $\text{SO}_2$ の存在下でOHラジカルの濃度が減衰する速度を測ることにより詳細に測定されている。その結果、低圧限界では

$$k_0 = (3.0 + 1.0) \times 10^{-31} (T/300)^{3.3} \quad \text{cm}^6 \text{molec}^{-2} \text{s}^{-1}$$

高圧限界では温度に依存せず

$$k_{\infty} = (1.5 + 0.5) \times 10^{-12} \quad \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$$

と求まっている<sup>1)</sup>。ある圧力で速度常数  $k(M, T)$  は

$$k(M, T) = \frac{k_0(T)[M] \quad 1 / \{1 + (\log k_0(T)[M]^2 / k_{\infty}(T))\}}{1 + k_0(T)[M] / k(t)} \quad 0.6$$

で計算できる。ここで  $[M]$  は空気の濃度である。付加体を安定化する第三体  $M$  の効果については  $\text{He}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  が比較され、この比は 1.0, 4.0, 3.9, 16.6, 19.3 であることが明らかになった<sup>2)</sup>。したがって空気の組成が若干変化しても大きな影響は無い。さらに大気圧下では  $[M] = 2.7 \times 10^{19} \text{ molec cm}^{-3}$  であるから、ほぼ  $k_{\infty}(T)$  と考えて良い。この反応の生成物は直接に検出されていないが、この反応速度の結果から  $\text{SO}_2 + \text{OH} + M$  の三体衝突によって安定化する付加反応であることは明らかで、生成物は  $\text{HOSO}_2$  である。

しかし、 $\text{HOSO}_2$  がどのような速度でさらに反応していくかは明らかでない。これは  $\text{HOSO}_2$  を直接的に検出する方法がなかったためである。3.3 で述べるように、橋本らは希ガスマトリクスにアイソレートした  $\text{HOSO}_2$  を赤外吸収法で検出し分光学的研究を行った<sup>3)</sup>。このデータを基に半導体赤外レーザーを用いれば、気相でこれを検出できる可能性はあるが、赤外吸収強度は一般に小さいので高濃度条件でのみ可能であろう。 $\text{HOSO}_2$  は大気中では  $\text{O}_2$  と結合した  $\text{HOSO}_2\text{O}_2$  を作るか



又は  $\text{O}_2$  と反応し  $\text{HO}_2 + \text{SO}_3$  になると考えられている。



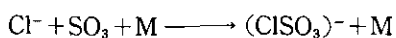
前者は約  $16 \text{ kcal mol}^{-1}$  の発熱で、後者はわずかに吸熱反応であると予想されている。他には、 $\text{H}_2\text{O}$  との反応、 $\text{NO}_2$  との付加体生成が考えられるが、通常の大気中では  $\text{O}_2$  との反応に比べ重要とは考えられない。

Margitan<sup>4)</sup> は flash photolysis/resonance fluorescence 法により  $\text{SO}_2 + \text{OH}$  の反応系に  $\text{NO}$  を加えると  $\text{OH}$  が再生されることを見だし、そのことから反応 5 が重要であると考え、simulation から  $k_5 = 4 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  の値をえた。また、Martin ら<sup>5)</sup> はこの反応を discharge-flow EPR 法で測定し  $k_5 = 3.5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  の値を得た。Gleason ら<sup>6)</sup> は、



及び

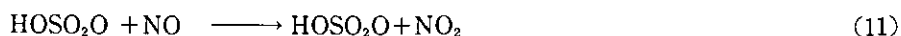
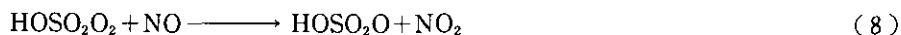




のラジカルイオン反応を利用した質量分析器によって  $\text{HOSO}_2$  や  $\text{SO}_3$  を検出し

$k_5 = (4.37 + 0.66) \times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  を得た。更に坂東ら<sup>7)</sup>は LMR により反応(5)で生成した  $\text{HO}_2$  ラジカルを検出した。これらの実験事実から、反応(5)が最も重要なプロセスであることは疑い無くなった。また、この反応は  $\text{HO}_2$  の生成  $=\text{OH}$  の再生を伴うので連鎖反応となる点でも重要である。

他方、 $\text{O}_2$  の付加体に後続する後続する反応としては、以下のような様々な機構が提案されている<sup>8)</sup>が、これらはすべて直接に素反応を取り扱ったものではなく、安定な生成物の量的関係や、熱力学的な予測から推定した speculation に過ぎず、信頼できない。



etc.

オゾンが  $\text{SO}_2$  を直接酸化しないが、これに更にオレフィンを加えると酸化反応が進行することが Cox ら<sup>9)</sup>によって報告され、また、Calvert<sup>10)</sup>はこの反応が  $\text{H}_2\text{O}$  と競争することから、オゾン・オレフィン反応で生成する Criegee が  $\text{SO}_2$  を酸化するのではないかと指摘した。その後の畠山ら<sup>11)</sup>の研究によりオゾン・オレフィン反応で生成する Criegee intermediate は低圧では異性化反応を起こすが、大気圧下では安定化し、これが  $\text{SO}_2$  と反応する。しかし  $\text{H}_2\text{O}$  により異性化が加速されると、すべて  $\text{RCOOH}$  となるので、 $\text{H}_2\text{O}$  の存在化では  $\text{SO}_2$  の酸化が抑えられるという結論が得られた。しかし  $\text{RCHO}$  は直接的な検出手段がないため、その反応速度が求められず、最大の課題として残っている。

他の反応メカニズム、例えば  $\text{SO}_2$  と  $\text{O}(^3\text{P})$ <sup>12)</sup>,  $\text{HO}_2$ <sup>13)</sup>,  $\text{CH}_3\text{O}_2$ <sup>14,15)</sup> などとの反応は実際の大气中では  $\text{OH}$  や  $\text{RCHO}_2$  との反応に比し無視できる。

気相では  $\text{H}_2\text{O}_2$  は  $\text{SO}_2$  を酸化しないが、水滴に取りこまれた  $\text{H}_2\text{O}_2$  は液相で  $\text{HO}_2^-$  となり  $\text{SO}_2$  を酸化するとみられ、多くの研究がなされている<sup>8)</sup>。最近大気中の過酸化水素の測定が広く行われるようになったため<sup>16)</sup>、この反応の重要性が評価できるようになりつつある。

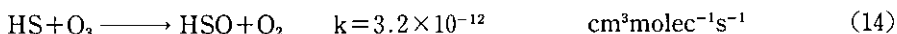
### 3.2.2 還元性イオウ化合物の酸化

$\text{SO}_2$  の発生源としては、化石燃料の燃焼から直接排出されるものの他に、火山や生物に源を持

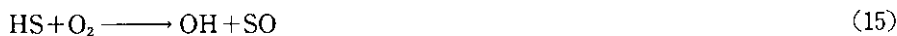
つ  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$  などの酸化反応によって生成するものもある。対流圏ではこれら還元性硫黄化合物の酸化反応は  $\text{OH}$  ラジカルと反応によって開始される。



この反応速度は室温で  $4.7 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  で活性化エネルギーはほとんどない<sup>17)</sup>。したがって、単純な水素原子の引き抜き反応ではなく、一度  $\text{H}_2\text{SOH}$  という complex をつくり、その後  $\text{HS} + \text{H}_2\text{O}$  を生成している可能性が大きい。こうして生成した  $\text{HS}$  ラジカルと  $\text{O}_2$  との反応は大変遅いため、 $\text{HS}$  は主として  $\text{O}_3$  と反応すると考えられている。



しかし、



の反応速度の上限が  $1.0 \times 10^{-17} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  とされているが<sup>18)</sup>、もし、この速度が  $3 \times 10^{-19} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  以上であれば、 $\text{HS} + \text{O}_2$  の反応の方が重要になる。現在の反応速度測定法ではこのような遅い反応速度は測定しにくい、遅くとも重要な反応はこの他にも多いので  $10^{-20} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  程度の反応速度が測れる新たな手法の開発が望まれる。

ここで生成した  $\text{HSO}$  と  $\text{O}_2$  との反応も遅く<sup>19)</sup>

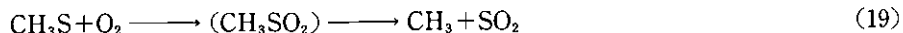


の反応が後続すると考えられるが、いまだ確立されたメカニズムではない。 $\text{HS}$ <sup>18)</sup> や  $\text{HSO}$ <sup>20)</sup> は共にレーザー蛍光法で検出できるが、よいラジカル源がないため反応速度等が詳しく研究されていない。

$\text{CH}_3\text{SH} + \text{OH}$  の反応も水素原子の引き抜き反応と考えられる。



この反応速度も負の温度依存性をもち<sup>21)</sup>、 $\text{H}_2\text{S} + \text{OH}$  の場合と同様に付加体が生成したのち反応が進むと考えられる。 $\text{CH}_3\text{S}$  は 3.3 に述べるように鈴木ら<sup>22)</sup> によってレーザー蛍光で測定可能となったが、この方法で測定した酸素との反応速度は極めて遅く測定限界以下であった。 $\text{CH}_3\text{S} + \text{O}_2$  の反応機構は



と考えられ、Niki<sup>23)</sup>や Grosjean<sup>29)</sup>等はこの両方のプロセスが有ると考え、他方畠山ら<sup>25)</sup>は後者のみであると主張している。

### 3.2.3 硝酸の生成

硝酸の生成は硫酸のそれに比べ反応機構は単純で、ほとんどが NO<sub>2</sub> と OH との反応で直接生成する。



この反応速度は低圧限界で  $k_0 = 2.3 \times 10^{-30} (\text{T}/298)^{-2.9} \text{cm}^6 \text{molec}^{-2} \text{s}^{-1}$ 、であり、高圧限界で  $k = 1.2 \times 10^{-11} (\text{T}/298)^{-1.6} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  である<sup>26)</sup>。そのほか、



というメカニズムがあるが<sup>27)</sup>、NO<sub>3</sub>の光分解が可視光線で起こり昼間は速いので重要でない。しかし夜間はOHの濃度も下がっているので、この反応が重要である。NO<sub>3</sub>は可視光の吸収やレーザー蛍光での検出が可能であり<sup>28,29)</sup>、反応速度の測定や実大気中での測定もなされている。

## 3.3 分光学的方法によるラジカルの測定

### 3.3.1 分光学的方法によるラジカルの測定法

3.2で述べた反応のメカニズムで重要な役割を果たしたラジカルは、OH、HO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>などHO<sub>x</sub>系、HS、HSO、HOSO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>S、SO<sub>3</sub>などSO<sub>x</sub>系、NO<sub>3</sub>等NO<sub>x</sub>系、などがあるが、これはいずれもイオンとして不安定で質量分析機で測定が困難なものである。そのため、主として分光学的方法が取られている。硫黄を含むラジカルの検出とその反応については、坂東の総説<sup>30)</sup>を参照されたい。

レーザー蛍光法は最も高感度で、時間分解能の優れた測定手段であり、in situな測定でもあるので、反応速度の測定に広く用いられている。とりわけ光分解によりパルス的にラジカルを生成させその減衰を直接測定する場合は、例えば、SO<sub>2</sub>+OH+NO系について既に述べたように<sup>4)</sup>二次的な反応でOHが再生することが直接的に測定でき、反応機構の解明にも決定的な役割を果たす。レーザー蛍光の他にも、共鳴蛍光法・共鳴吸収法・紫外吸収法等も、感度の点でレーザー蛍光に劣るものの、有効な方法である。しかしながら、光励起によって生成した電子励状態が安定で、効率良く蛍光を発するとは必ずしも期待できず、むしろ直接光分解・前期解離・衝突による消光によって蛍光を出さない分子の方が多い。上記のラジカルのうちレーザー蛍光で測定

できるものは、OH, HS, HSO, CH<sub>3</sub>S, NO<sub>3</sub>にすぎない。

赤外吸収やマイクロ波吸収法は、吸収強度が小さいため検出感度は劣るが、低圧で高分解能で測定できる場合には有力な測定法である。また、等核二原子分子を除いてはすべての分子の測定が原理的には可能である点が大きな特長である。実際レーザーと組み合わせた LMR や半導体レーザーによる測定は反応速度の測定に用いられている (OH, HO<sub>2</sub> 等)。新しいラジカルの検出をこの方法で試みる前に、そのラジカルがどの波長領域に吸収を持つかを他の実験又は理論計算から予見しなくてはならない。その一方法としてマトリクスアイソレーション法を位置付けることができる。Ar などの希ガスを 10 K 程度に冷却した CsI や金属鏡に吹き付けるとガラス状に固化する。希ガスにあらかじめ 10<sup>-2</sup>~10<sup>-4</sup> 程度の物質を添加すると、これは希ガスのマトリクスに分離されてトラップされる。この状態では溶媒や溶質間の相互作用が小さいため、冷却された気体に類似した赤外スペクトルが得られる。しかも熱伝導で冷却可能な厚さまで積み重ね、光学的厚さを増すこともできる。また、トラップされたラジカルは化学的に安定化しているので時間をかけ良い検出感度で測定できる。この方法で測定されたラジカルは数十種類にも上り<sup>31)</sup> 優れた方法であることは実証されている。ラジカルの生成方法としては、気相での放電で生成したものを固化する 경우가多く、また、気相での化学反応、固体表面からの蒸発やスパッタリングなどの方法も用いられる。他方、マトリクス中に既にトラップされた安定分子を光分解することもできるが、光分解で二つの大きなフラグメントに分かれる場合は、マトリクスのケージの中に閉じ込められているため、その中で再結合しラジカルとして蓄積しない場合も多い。光分解で水素原子のように軽い原子を放出する場合は、これがケージから外に逃れてしまうためラジカル生成法として有効である。次節に述べる HOSO<sub>2</sub> の生成法は、気相で生成したラジカルと分子を同時に固化し、その冷却過程で付加体を生成させるという新しい試みであり、他の付加体として生成するタイプのラジカルの研究にも応用できる手法である。

次に、HS (DS) に例をとり、レーザー蛍光法でラジカルを測定する場合重要となる蛍光収率・蛍光寿命を議論する。次いで、CH<sub>3</sub>S ラジカルに例をとり、大きな分子のスペクトルの解析法等について説明する。最後に HOSO<sub>2</sub> について、マトリクス・アイソレーション法による分子の同定法やこの方法の特長等を説明する。

### 3.3.2 SH, SD の蛍光寿命

SH ラジカルは flash-photolysis absorption measurement によって既に Ramsay と Herzberg<sup>32)</sup> によって分光学的に研究され、320~330 nm に A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → X<sup>2</sup>Π 遷移があることが明らかになっている。また、レーザー光分解・レーザー蛍光法によって H<sub>2</sub>S の光分解によって生成する HS の振動回転分布が Hawkins ら<sup>33)</sup> によって測定されている。

SH の A<sup>2</sup> 状態は OH と同様に結合した状態であるが、repulsive な 'Σ<sup>-</sup> 状態とまじりあい<sup>34)</sup>、電子励起状態の高い振動レベルに励起すると直ちに分解し H+S となり蛍光を出さない。v''=0

のレベルは比較的安定で蛍光を発する。このレベルも弱く前期解離しているため、その蛍光寿命は3~0.7 nsであり<sup>35)</sup>、この寿命はレーザー蛍光法では測定できない。他方、SDのそれは我々の測定で50~200 nsであることが明らかになった<sup>36)</sup>。前期解離の速度の対数を各レベルの振動回転エネルギーに対してプロットすると図1となる。このように良い直線関係が得られ、この前期解離がトンネル効果によって生じていることが明らかとなった。

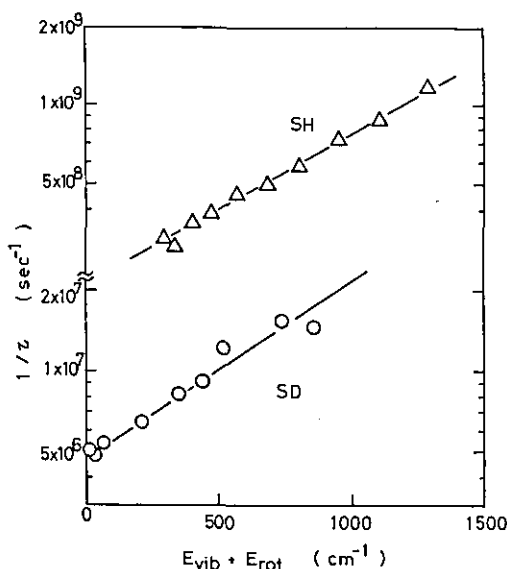


図1 SH及びSDの蛍光寿命の逆数を励起状態 $^2\Sigma^+$ の振動回転エネルギーに対してプロットした。SHはref.34よりとったSDは本文数データ。

### 3.3.3 $\text{CH}_3\text{S}$ , $\text{CD}_3\text{S}$ のレーザー蛍光

$\text{CH}_3\text{S}$ は $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ のKrF(248nm)レーザー光分解、 $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ のArF(193nm)レーザー光分解で生成させた。反応容器に1~2 mtorrのDMDSを数TorrのHeとともに導入した。 $\text{CH}_3\text{SH}$ の光分解ではSHのみが生成し、 $\text{CH}_3\text{S}$ は生成しなかった。また、脱硫反応として知られる $\text{CH}_3\text{SH} + \text{H}$ の反応でも生成が認められたが、 $\text{S}_2$ が大量に生成し、測定が妨害されるので、分光学的研究には使わなかった。また、光分解でも分解光のfluenceが大きいと $\text{S}_2$ が生成した。プローブレーザーはYAGレーザー励起の色素レーザーの出力(LDS750)をKDP結晶で紫外光に変換し使用した。二つのレーザーの出力はホットダイオードでモニターし、蛍光強度の補正に使用した。蛍光はf/1の光学系で集光したのち散乱光をカットするためのスリットなどを経て、光電子増倍管で検出した。信号は300 MHzのアンプで増幅し10 ns, 8 bitのADCでデジタル化したのち、ミニコンピュータに送りリアルタイムで処理を行った。

図2はCH<sub>3</sub>Sの蛍光を測定しながらプローブレザーの波長を変えた場合に得られるスペクトルで、横軸に励起波長・縦軸に蛍光強度をプロットしたものである。光分解のエキシマーレーザーとプローブの色素レーザーの時間は30 μsとしてある。この際、プローブレザーを照射した後、最初の50 nsの間に得られた蛍光、次の50-200 ns及び200-700 nsに発光した蛍光の強度をそれぞれ分けて記録しそれを図の(a), (b), (c)にプロットしてある。星印の付いたピークはその蛍光寿命が大変短いため図2(b)では既に消えている。これはS<sub>2</sub>によるものである。371.2 nmの強いピークは時間がたってもそれほど減衰せず、365.8 nmのピークは速く減衰する。このことは、HS (HD)の場合と同様に、短波長で励起した場合に生成する高い振動準位にある励起状態は、短い寿命をもっていること、すなわち前期解離があることを示唆している。また、例えば365.8 nmのピークは369.8 nmと同じ速さで減衰するが、このような寿命の等しい二つの対になったピークは、異なった基底状態から、同じ励起準位に励起するプロセスに対応しているためと考えられる。すなわちHSの場合と同様に基底状態の電子状態はスピン・軌道相互作用のため二つに開裂していると予想されるので、これをそれぞれ<sup>2</sup>E<sub>3/2</sub>, <sup>2</sup>E<sub>1/2</sub>と帰属した。CD<sub>3</sub>Sの

Fluorescence of CH<sub>3</sub>S and CD<sub>3</sub>S

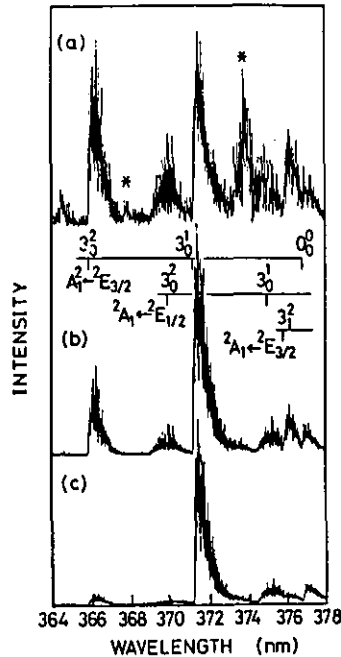


図2 ジメチルサルファイドを248 nmで光分解して得られたCH<sub>3</sub>Sのレーザー励起蛍光スペクトル  
 蛍光強度をそれぞれ(a)0-50, (b)50-200, (c)200-700 nsの間積分して得られたもの。光分解レーザーとプローブレザーの間は30 μsである。

スペクトルも基本的には同じようなものになり、このスピン・軌道スプリッティングの大きさは280ないし260  $\text{cm}^{-1}$ と求まった。

プローブレーザーの波長を例えば371.2 nmに固定し、蛍光を分光器で分光して得られたスペクトルを、図3に示す。励起された状態は軌道角運動量が零なのでスピン軌道相互作用によるスプリッティングがないが、基底状態の各振動レベルだけではなく、二つのサブレベルへの遷移も起こるので、多くのピークが現れ複雑である。また、このように5原子で構成される比較的大きな分子では、内部状態間のエネルギー移動が速いので、スペクトルには振動緩和したレベルからの発光もあり、一層複雑なものになる。このようなスペクトルの解析から  $\text{CH}_3\text{S}$  ラジカルの各振動エネルギーを求めたが、その結果を表1に示す。

次に上記の方法で分光して得られたスペクトルの各バンドの強度分布(図4)は、基底状態と励起状態の波動関数の重なり方で決まるが、ここに現れたプログレッションはC-S伸縮振動だから基底励起状態間のC-S間の距離の違いによって決まる。基底状態については理論計算があり、1.76 Åとされている<sup>37)</sup>。これをもとに実験結果の強度分布に最適化して新たに励起状態のC-S間距離が2.025 Åと求まった。各バンドの形は励起状態と基底状態の回転常数によって決まるが、主軸(C-S軸)のまわりの回転モーメントが小さく、したがって回転定数が大きいので、基底・励起状態間のこの回転定数の差によって決まる。H-Cの距離は一般にほとんど変化しないので、HCSの角度に強く依存する。レーザーの分解能が良くないので回転構造は分離できなかったが、ピークの形から、 $A^2E_{3/2}$ のHCS角は100度、 $A^2E_{1/2}$ のそれは110.9度であることがわかった(図5)。

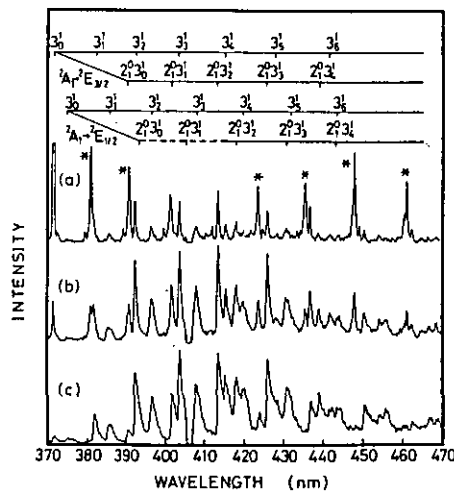


図3  $\text{CH}_3\text{S}$  を371.42 nm ( $3_0^0$  band) 励起し蛍光を分光して得られたスペクトル  
(a), (b), (c)の積分時間は図3と同じ。

表1 CH<sub>3</sub>S と CD<sub>3</sub>S の基本振動数とスパン軌動結合定数 (in cm<sup>-1</sup>)

	CH <sub>3</sub> S		CD <sub>3</sub> S	
	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	<sup>2</sup> E <sub>3/2</sub>	<sup>2</sup> A <sub>1</sub>	<sup>2</sup> E <sub>3/2</sub>
$\nu_2$ this work	n.d.	1316±4 1360±70 <sup>a</sup> 1040±80 <sup>b</sup>	837±1	n.d. 1100±50 <sup>a</sup>
$\nu_3$ this work	403±1	740±4 770±50 <sup>a</sup> 680±40 <sup>b</sup> 670±70 <sup>d</sup>	395±1	667 <sup>c</sup> ±1 660±60 <sup>a</sup>
		<sup>2</sup> E		<sup>2</sup> E
A this work		-280±20 -280±50 <sup>a</sup>		-260±20 -260±50 <sup>a</sup>

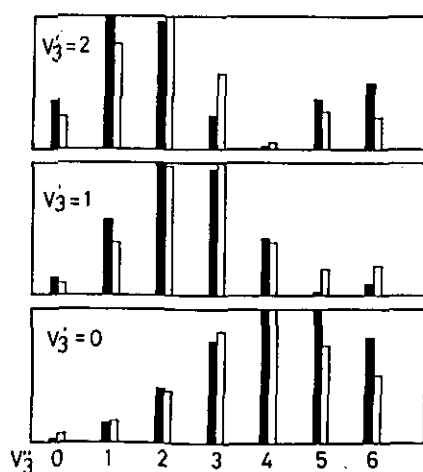


図4 分散蛍光スペクトルから得られた CH<sub>3</sub>S の D<sub>3</sub> バンド強度 (黒棒) とフランクコンドン因子 (白棒) を比較した図  
ここで、基底状態の C-S 結合距離を 1.76 Å、励起状態を 2.025 Å とした。

蛍光は時間に対して指数的に減衰するが、その減衰速度を系の圧力に対してプロットすると直線関係が得られる。その直線の零圧力の切片から蛍光寿命を求めた結果を表 2 に示す。CH<sub>3</sub>S については  $\nu=3$ 、CD<sub>3</sub>S については  $\nu=4$  以上のレベルからの発光はなく、前期解離していることを示唆している。CH<sub>3</sub>S と CD<sub>3</sub>S との間に SH (SD) の場合のような蛍光寿命の差がないことから、この前期解離は C-H 結合が切れるものではないことが明らかである。また、360.6 nm と 360.0 nm のピークの寿命を比べてわかるように、 $\nu_3$  モード (C-S の伸縮振動) を励起すると、



luorescence of CH<sub>3</sub>S and CD<sub>3</sub>S

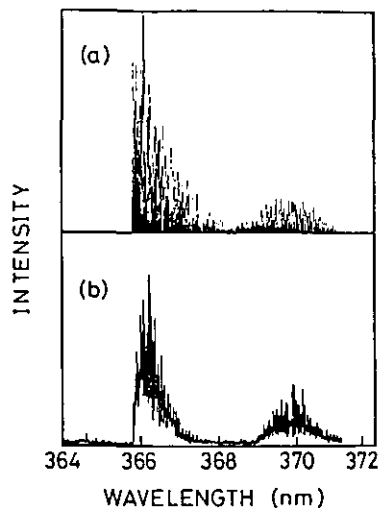


図5  ${}^2A_1 \leftarrow {}^2E_{3/2}$  と  ${}^2A_1 \leftarrow {}^2E_{1/2}$  の  $3_0^2$  バンドの形, (a) が計算結果, (b) は実験結果  
 ここで回転強度は 300 k, C-S 距離は図 4 と同じ。C-H 結合距離は 1.10 Å に固定し, H-C-S 角は  ${}^2A_{1/2}$  と  ${}^2A_1$  で  $100^\circ$ ,  ${}^2E_{3/2}$  で  $110.9^\circ$  とした。

表 2 CH<sub>3</sub>S と CD<sub>3</sub>S の A<sup>2</sup>A<sub>1</sub> 状態の蛍光寿命

Excitation wavelength (nm)	Transition	Lifetime (μs)	
CH <sub>3</sub> S	377.0	0 <sub>g</sub>	0.31 ± 0.02
	371.4	3 <sub>g</sub>	0.40 ± 0.02
	381.7	3 <sub>1</sub>	0.37 ± 0.02
	366.0	3 <sub>g</sub>	0.19 ± 0.01
	376.0	3 <sub>2</sub>	0.19 ± 0.01
CD <sub>3</sub> S	376.5	0 <sub>g</sub>	0.45 ± 0.11
	370.9	3 <sub>g</sub>	0.38 ± 0.02
	365.7	3 <sub>g</sub>	0.45 ± 0.02
	360.6	3 <sub>g</sub>	0.03 <sup>a</sup>
	360.0	2 <sub>3</sub> 3 <sub>g</sub>	0.45 ± 0.02
	355.0	2 <sub>3</sub> 3 <sub>g</sub>	0.01 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> The lifetime was estimated from the intensity ratio in the excitation spectra.

他のモードを励起したレベルより, たとえ全振動エネルギーは低くとも蛍光寿命が短くなっている。このことは前期解離が C-S の結合が切れる方向に起こることを示唆している。

### 3.3.4 希ガスマトリクス法によるラジカルの分光学的研究

市販のクライオポンプの先端に CsI の板を付けた同ブロックを取り付け、11 K まで冷却した。温度は半導体センサーで測り、11~100Kの範囲で±1Kの制度で制御した。コールドヘッドは赤外測定用の KBr 窓と、光分解用のランプを取り付けるポートを持った真空容器内に置かれている。CsI の板は赤外光と真空紫外の光の双方に対し 45 度の位置にある。HOSO<sub>2</sub> ラジカルは、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の 185.254 nm 水銀共鳴線による光分解、または、H<sub>2</sub>O の 147 nm Xe 共鳴線による光分野によって生成する OH と、SO<sub>2</sub> を同時に 10 K の CsI に吹き付ける方法で生成させた。この際、SO<sub>2</sub>:Ar は 1:250、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:Ar は 1:250 とし、それぞれ別のガラス管から導入した。ガスは CsI 全体に広がる流れとし、光分解は気相で起こるようにした。

得られた赤外吸収スペクトルを図 6 に示す。(a) は SO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を光分解せずに固化した場合で、(b) は光分解をした際に得られたスペクトルである。H<sub>2</sub>O の光分解系でも同様なスペクトルが得られた。しかし、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> や H<sub>2</sub>O のみで SO<sub>2</sub> を加えなかった場合は、3452.2 cm<sup>-1</sup> に OH の吸収が見られただけで、図 6 に見られるピークは生じなかった。H<sub>2</sub>O をマトリクスにトラップした後、147 nm 光を照射しても OH の生成は見られなかったが、これは Janousek ら<sup>37)</sup>の結果と一致した。また、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の蒸着中に光分解したときは HO<sub>2</sub> のピークは現れなかった。SO<sub>2</sub> のみをマトリクス中で光分解しても、SO、SO<sub>3</sub>、SO<sub>4</sub> などのスペクトルは現れなかった。SO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O をマトリクス中にトラップした後、光分解をした場合は生成が認められなかった。すなわち OH と SO<sub>2</sub> は、マトリクスのできる固体表面上で結合し、そのまま希ガス中に埋め込まれたと考えられる。図 6-(b) に見られるように 6 の新しいピークが現れたが、これらは H<sub>2</sub>O や H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> に共通であった。マトリクスを 23 K に 15 分暖めたところ、1286.8 と 1285.4 nm のピークはそのま

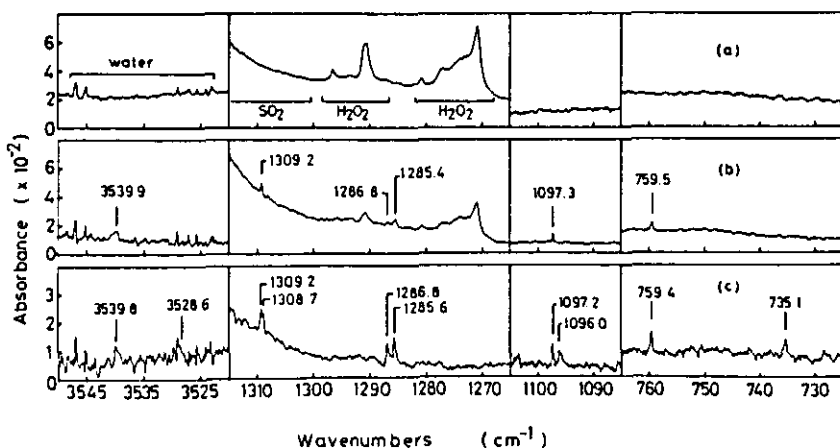


図 6 アニール後の赤外スペクトルは、(a) は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ar と SO<sub>2</sub>/Ar の混合物を光分解にかけた場合、(b) はこれを水銀ランプで照射した場合、(c) は H<sub>2</sub><sup>18</sup>O-H<sub>2</sub><sup>16</sup>O (1:1) を使用し Xe ランプを照射した場合

まで、残りの4ピークは2/3程度に小さくなった。また、別のサンプルを25度に暖めたところ、二つのピークは1/3程度に減少したが、残りの4ピークは2/3にしか減らなかった。SO<sub>2</sub>に対しOHが多い条件でマトリクスをつくり、20 Kに20分置いたところ、四つのピークはその強度を40%ほど増した。このように、様々な条件下でのスペクトルのピーク強度の比は、表3に示した四つのピークについてはすべて一定であったが、1286.8と1285.4 nmのピークは異なった挙動を示した。このような実験結果から、表の4ピークはHOSO<sub>2</sub>のそれで、残りの2ピークは、未確認の化合物であると結論した。また、図6-(c)は<sup>18</sup>OでラベルしたH<sub>2</sub>Oを使った場合のスペクトルである。理論計算の結果や、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の振動エネルギーとの比較、アイソトープシフトの大きさから、変角振動の帰属を行った。その結果を表3に示す。

表3 HOSO<sub>2</sub> (11 K, Ar 中) の赤外吸収バンドとその帰属

SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Ar SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O/Ar	SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O/Ar	Assignment
3539.9	3528.6	O-H st.
1309.2	1308.7	S(=O) <sub>2</sub> asym. st.
1097.3	1096.0	S(=O) <sub>2</sub> sym. st.
759.5	735.1	S-OH st.

### 3.4 まとめ

SO<sub>2</sub>や還元性硫黄の酸化反応にかかわるラジカルの分光学的研究を行い、その性質を明らかにすると同時に、今後の研究の手掛かりを与えることができた。今後の課題としては、HOSO<sub>2</sub>を実際に気相で測定しその反応速度を求めること、HSOの反応速度を測定すること、RHCO<sub>2</sub>ラジカルの分光学的検出方法を開発することが残されている。また、極めて遅いが重要な反応速度を測定する新たな方法を開発することも必要である。

### 引用文献

- 1) Ming-Tang Lwu (1982): Rate constants for the reaction of OH with SO<sub>2</sub> at low pressure. J. Phys. Chem., **80**, 4558-4562.
- 2) Wine, P. H., R. J. Thompson, A. R. Rvishankara, D. H. Semmes, C. A. Gump, A. Torabi and J. M. Nicovich (1983): Kinetics of the reaction OH + SO<sub>2</sub> + M → HOSO<sub>2</sub> + M. Temperature dependence of the fall-off region. J. Phys. Chem., **88**, 2095-5104.
- 3) Hashimoto, S., G. Inoue and H. Akimoto (1984): Infrared Spectroscopic detection of the HOSO<sub>2</sub> radical in argon matrix at 11K. Chem. Phys. Lett., **107**, 198-202.
- 4) Margitan, J. J. (1984): Mechanism of the atmospheric Oxidation of sulfur dioxide catalysis by

- hydroxyl radicals. *J. Phys. Chem.*, **88**, 3314-3318.
- 5) Martin, D., J. L. Jourdain and G. E. LeBras (1980): Discharge flow measurement of the rate constants for the reactions  $\text{OH} + \text{SO}_2 + \text{He}$  and  $\text{HOSO}_2 + \text{O}_2$  in relation with the atmospheric oxidation of  $\text{SO}_2$ . *J. Phys. Chem.*, **90**, 4143-4147.
  - 6) Gleason, J. F., A. Ainha and C. J. Howard (1987): Kinetics of the gas-phase reaction  $\text{HOSO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_3$ . *J. Phys. Chem.*, **96**, 719-724.
  - 7) Bandow, H. and C. J. Howard: Atmospheric oxidation of  $\text{SO}_2$ : Detection of  $\text{HO}_2$  radicals in the reaction of  $\text{OH} + \text{SO}_2 (+\text{M})$ . (to be published)
  - 8) (See for example) Calvert, J. G. (1984):  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_2$  oxidation mechanisms. Atmospheric considerations. Butterworth Pub.
  - 9) Cox, R. A., S. A. Penkett (1972): Aerosol formation from sulfur dioxide in the presence of ozone and olefinic hydrocarbone. *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, **68**, 1735-1747.
  - 10) Calvert, J. G., G. Su, J. W. Bottenheim and O. P. Strausz (1978): Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere. *Atmos. Environ.*, **12**, 197-266.
  - 11) Hatakeyama, S., H. Kobayashi and H. Akimoto (1984): Gas-phase oxidation of  $\text{SO}_2$  in the Ozone-Olefin reactions. *J. Phys. Chem.*, **88**, 4736-4739.
  - 12) Westenberg, A. A. and N. deHaas (1975): Rate of the reaction  $\text{O} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$ . *J. Chem. Phys.*, **63**, 5411-5415.
  - 13) Burrows, J. P., D. I. Cliff, G. W. Harris, B. A. Thrush and J. P. Wilkinson (1979): Atmospheric reactions of the  $\text{HO}_2$  radical studied by laser magnetic resonance spectroscopy. *Proc. Roy. Soc. London*, **A368**, 463-481.
  - 14) Sander, S. P. and R. T. Watson (1981): A Kinetic study of the reaction of  $\text{SO}_2$  with  $\text{CH}_3\text{O}_2$ . *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 473-475.
  - 15) Cocks, A. T., R. P. Fernando and I. S. Fletcher (1986): The gas-phase reaction of the methoxyperoxy radical with sulphur dioxide. *Atm. Environ.*, **20**, 2359-2366.
  - 16) Lazrus, A. L., G. L. Kok, J. A. Lind, S. N. Gitlin, B. B. Heikes and R. E. Shetter (1986): Automated fluorometric method for hydrogen peroxide in air. *Anal. Chem.*, **58**, 594-597.
  - 17) Cox, R. A. and D. Sheppard (1980): Reaction of OH radicals with gaseous sulfur compounds. *Nature*, **284**, 330.
  - 18) Tiee, J. J., F. B. Wampler, R. C. Oldenborg and W. W. Rice (1981): Spectroscopy and reaction Kinetics of SH radicals. *Chem. Phys. Lett.*, **82**, 80-84.
  - 19) Lovejoy, K. R., N. S. Wang and C. J. Howard (1987): Kinetic studies of the reaction of HSO with  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{O}_2$ . *J. Phys. Chem.*, **91**, 5748-5755.
  - 20) Kakimoto, M., S. Saitou and E. Hirota (1980): Dopplerlimited dye laser excitation spectroscopy of the HSO radical, *J. Molec. Spect.*, **80**, 334-350.
  - 21) Wine, P. H., R. J. Thompson and D. H. Semmes (1984): Kinetics of OH reactions with aliphatic thiols. *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 1623-1636.
  - 22) Suzuki, M., G. Inoue and H. Akimoto (1984): Laser induced fluorescence of  $\text{CH}_3\dot{\text{S}}$  and  $\text{CD}_3\dot{\text{S}}$  radicals. *J. Chem. Phys.*, **81**, 5405-5412.
  - 23) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1983): An Ftir study of the

- mechanism for the reaction  $\text{HO} + \text{CH}_3\text{SCH}_3$ . *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**, 647-654.
- 24) Grosjean, D. (1984): Photooxidation of methyl sulfide, ethyl sulfide and methanethiol. *Env. Sci. Tech.*, **18**, 460-468.
  - 25) Hatakeyama, S. and H. Akimoto (1983): Reaction of OH radicals with methane thiom, dimethyl sulfide and dimethyl disulfide in air. *J. Phys. Chem.*, **87**, 2387.
  - 26) Anderson, L. G. (1980): Absolute rate constants for the reaction of OH with  $\text{NO}_2$  in  $\text{N}_2$  and He from 295-389 K. *J. Phys. Chem.*, **84**, 2152-2155.
  - 27) Cantell, C. A., W. R. Stockwell, L. G. Anderson, K. L. Busarow, D. Perner, A. Schmeltekopf, J. G. Calvert and H. S. Johnston (1985): Kinetic study of the  $\text{NO}_3 + \text{CH}_2\text{O}$  reaction and its possible role in nighttime tropospheric chemistry. *J. Phys. Chem.*, **89**, 139, 4160.
  - 28) Ishiwata, T., I. Fujiwara, Y. Naruge, K. Obi and I. Tanaka (1983): Study of  $\text{NO}_3$  by laser induced fluorescence. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1349.
  - 29) Nelson, H. H., L. Pasternack and J. R. McDonald (1983): Laser-induced excitation and emission spectra of  $\text{NO}_3$ . *J. Phys. Chem.*, **87**, 1286-1288.
  - 30) 坂東 博 (1986): 成層圏における硫黄化合物の化学反応. 国立公害研究所研究報告, 第 102 号, 249-270.
  - 31) (See for example) Barnes, A. J., W. J. Orville-thomas, A. Muller and R. Graufres (1980): Matrix Isolation Spectroscopy. D. Reidel Pub. Co. vol. 76.
  - 32) Herzberg, G. and R. A. Ramsay (1955): *Proc. Roy. Soc.* **A233**, 34-40.
  - 33) Hawkins, W. G. and P. L. Houston (1980): 193nm photodissociation of  $\text{H}_2\text{S}$ : The SH internal energy distribution. *J. Chem. Phys.*, **73**, 297-302.
  - 34) Hawkins, W. G. and P. L. Houston (1982): Rotational distributions in the photodissociation of bent diatomic:  $\text{H}_2\text{S}$ . *J. Chem. Phys.*, **76**, 729-730.
  - 35) Becker, K. H. and D. Haaks (1922); *J. Photochem.*, **1**, 177-1811.
  - 36) Suzuki, M., G. Inoue and M. Kawasaki: Fluorescence lifetimes of SD radical. (to be published)
  - 37) Janousek, B. K. and J. I. Brauman (1980): Electron photodetachment of thiomethoxyl and deuteriothiomethoxy anions. *J. Chem. Phys.*, **72**, 694-700.

## II-4 分子会合体の生成と反応に関する研究

### 4.1 はじめに

原子・分子は希薄気体中では孤立した状態にある。気体の密度が増すとお互いに衝突する回数が増加し、会合体（クラスター）が形成されるようになる。さらに密度が増加すると粒子間の相互作用のため、ついには凝縮を起し、液体や固体となる。したがってこの凝縮過程に現れるクラスター分子は、気体（原子・分子）が粒子（凝縮相、液体や固体）化する際の前駆体であり、クラスター分子の研究は、エアロゾルの生成、酸性雨の発生、超微粒子や薄膜の成長、表面反応などいまだ明らかでない複雑な物理・化学過程を解明するためのヒントを与える基礎的研究である。

このようにクラスター分子は分子の集合体であるが、同時に一種の不安定分子である。その研究の歴史は、同じ不安定分子であるフリーラジカルの研究が今世紀の初頭に始まったのに比較して極めて浅い。すなわち、真空中に単離されたクラスター分子を作り出し、検出・測定する実験が行われるようになったのは1970年以後のことである。このような実験は、分子線法、特に超音速ノズルビームの方法を用いてはじめて可能となった。

クラスターは原子や分子の会合体であるから一般には、 $M$  という原子又は分子が  $n$  個会合したとすると  $(M)_n$  という形で書き表せる。 $n < 10$  ではクラスターはそれ程大きくないので準分子的性質を持ち、 $10 < n < 100$  の領域ではいくつかの安定な幾何学的構造を持ち、クラスターは新しい物質としての性質を持つと考えられる。クラスターは質量数が比較的大きく、しかも実験室では真空中で生成することになるので検出方法としては質量分析法が現在のところ最も有効である。しかし質量スペクトルを測定するためにはクラスターをイオン化することが必要であり、その際クラスターが分解したり、イオンクラスターの強い安定構造に影響されて中性クラスターのサイズ分布などの正しい情報が得られない可能性がある。したがってクラスターのイオン化過程の研究は、中性とイオンクラスターの相関を明らかにする上で重要である。

本研究においてはまず4.2で分子会合体と他の原子・分子との衝突反応について報告する。この研究では反応によって生成したクラスター分子を電子衝撃法でイオン化することによって、クラスター分子の解離エネルギーや、結合エネルギーを見積もるという極めて基礎的かつ重要なデータが得られている。次に4.3では、クラスター分子を光イオン化することによって、クラスター分子内でイオン—分子反応を起こさせる“クラスター分子内イオン反応”が述べられている。この研究では気相のイオン—分子反応とより凝縮相に近いクラスター内での反応との類似

---

執筆担当：福山 力（大気環境部）  
鷲田伸明（大気環境部）

点・相違点が明らかにされることになる。

クラスター分子の研究は、その研究の歴史はごく浅く、研究の端緒が開かれたばかりであり、基礎的研究の積み重ねが目下進行中であり、現在の研究が直接気体から粒子又はエアロゾルへの変換の過程を説明するものではない。しかしながらクラスター分子の研究の中から将来必ずエアロゾル形成やその表面での反応の分子論的説明がなされていくのであろうことは衆目の一致するところである。

最後に、現在発展中のこの分野全体にわたる詳しい内容については、優れた総説<sup>1-4)</sup>を参照して欲しい。

## 4.2 分子会合体の衝突反応

### 4.2.1 研究の背景と目的—核形成とクラスターの反応

雲や霧あるいは雪が生ずるのはいうまでもなく水蒸気が水滴や氷晶粒に変化するためであるし、また光化学スモッグ、二次粒子としての硫酸ミストなどは気体として放出された汚染物が化学反応を経て粒子状物質に変わることによって生成するものである。これらの気象現象や大気汚染現象を思い浮かべてみれば、大気環境の科学において、気体から液体又は固体粒子への相転移すなわち気体—粒子 (G-P) 変換が重要な意義をもっていることはおのずと明らかであろう。この過程の物理的描像を得るために、まず、最も簡単な場合として単一成分系について考えてみよう。相転移が起こるための熱力学的な条件は、気相の圧力が同じ温度における液相(または固相)の飽和蒸気圧よりも大きくなること、すなわち過飽和状態が実現されることである。一般に気体の中では分子同志が絶えず衝突し、その際分子間に働く引力によって数個程度の分子が集まった会合体(クラスター)が一時的に形成され、これがすぐに解離してもとの単独分子に戻るといったことが繰り返されており、極微量ではあるが一定濃度のクラスターが常に存在する。過飽和の条件が満たされたときにはクラスターの大きさがある臨界値を越えると、大きくなるほどエネルギーの低下が起こることになるので小さなクラスターは準安定となる。したがって熱的なゆらぎによって臨界値よりも大きなクラスターがいったん生成すると周囲の分子が次々に付着して巨視的な粒子へと成長する。このように、臨界クラスターの発生によって熱力学的に準安定な状態が安定状態へ移行する過程のことを核形成と呼び、単一成分系における核形成は特に単分子均一核形成と呼ばれている。しかし実際にはこの過程は極めて起こりにくく、例えば水蒸気だけでその他の不純物を全く含まない系では水蒸気圧が水の飽和蒸気圧の4倍位にならないと水滴の形成が始まらないことが確かめられている<sup>5)</sup>。これは単分子均一核形成によって気液界面が形成される際に高いエネルギー障壁が存在するためである。ところが2種以上の気体を含む多成分系では事情が一変し、混合による自由エネルギーの低下により障壁が低くなるので核形成の速度ははるかに大きくなる。この場合の核形成を異分子均一核形成と呼ぶ。現実の環境大気はもちろん多成分系であるから、均一核形成が起こるとすれば常に異分子過程である。実大気のように多かれ

少なかれ微小粒子が初めから存在するような系では、それらの粒子表面への凝縮によって気体が粒子相へ移る過程、すなわち不均一凝縮が均一核形成より起こりやすく、気象現象を支配する水の G-P 変換が不均一過程であることはよく知られている。しかし一方、大気汚染現象すなわち粒子状二次汚染物質の生成を考える上では異分子均一核形成過程が重要性をもっている。化学反応で例えば硫酸のように極めて蒸気圧の低い物質が生成したときには、その分子が拡散して既存粒子と出会う前に均一核形成が進行するからである。

上で述べたことからわかるように、均一核形成はクラスターを出発点として、過飽和の条件下でこれに周囲の気体分子が次々に衝突してエネルギー障壁を越えて行く過程である。したがって、この過程を微視的立場から理解しようとするればクラスターと気体分子との衝突反応に関する知識が必要で、とりわけ重要なのはあるクラスターが、その構成分子とは異なる種類の気体分子と衝突してこれをクラスター内に取り込む



のような型の置換反応である。これは異分子核形成の出発点となる多成分クラスターの生成反応に他ならない。しかし、今のところこのようなクラスター反応に関する知見は非常に不足している、そのため核形成の速度論においてはクラスター衝突の頻度因子を 1 と仮定する近似を用いるのが常となっている<sup>5)</sup>。クラスター反応を調べることは弱い相互作用に基づく化学反応の問題としてそれ自体興味深い研究テーマであるが、その上に G-P 変換の主要過程としての核形成を分子論的に基礎づけ精密化してゆくための必要条件としての意義をも持つものである。

気体分子を結びつけて粒子の生成をもたらす原動力は分子間引力であるが、その中で最も一般的なものは周知のように van der Waals 力である。この極めて弱い引力の作用で結びついている会合体すなわち van der Waals クラスタが関与する反応を通常安定分子の反応と同程度に精密に調べることができるようになったのはそれ程古いことではない。1956 年 Becker ら<sup>6)</sup>によって、超音速分子線の中で van der Waals クラスタが生成することが見いだされて以来、この実験手段はクラスターの研究で最も多く用いられるようになり、1974 年には King ら<sup>7)</sup>により反応を調べるために応用された。しかし、おそらく実験上の制約のためにクラスター反応についてその後の研究例は少なく、この分野で活動的なグループは Herschbach の一派に限られているようである。彼らの最新の仕事として希ガスクラスターと希ガス原子との置換反応についての Worsnop らの報告<sup>8)</sup>があるので、ここではそれに注目してみることにしたい。彼らが扱ったのは次のような二量体の反応



であり、これは式 (1) で  $n=2$ ,  $k=1$  の場合に相当し、クラスターが関与する置換反応の最基本



型ともいうべきものだからである。

図1が彼らの用いた交差分子線法の装置である。希ガスクラスター $R_2$ と希ガス原子 $S$ が双方とも超音速分子線の形で直角に交差し、交換反応の生成物 $RS$ が電子衝撃でイオン化された後四重極マスフィルターを通して検出される。検出器は衝突中心の周りに回転可能で、生成物の角度分布が測定できるように設計されている。さらに衝突中心と検出器の間に設けられたチョッパーで信号が変調され、交差相関変調法という一種の飛行時間法により生成物の速度分布を測定することもできる。したがってこの実験では角度と速度に関する二重微分散乱断面積を得ることができる。その一例として $Ar_2+Xe$ 系についての測定結果を図2に示す。これは、重心系における散乱角と速度の分布をマップの形にしたもので散乱中心からの距離が速度に対応する。Worsnopらはこの断面積マップのボタンが例えば



といったイオン-分子反応について4~15 eVの衝突エネルギー領域で観測された二重微分散乱断面積のボタン<sup>9)</sup>と類似していることを見いだした。式(2)及び(3)で表される2種の反応系

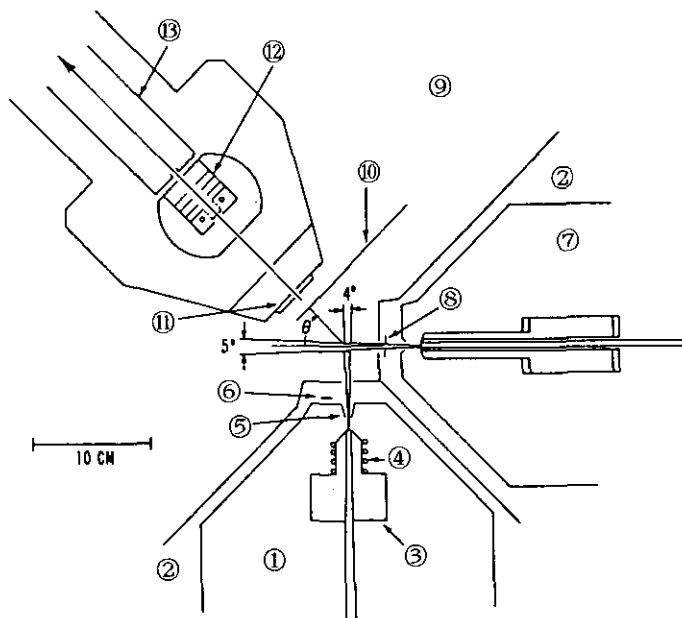


図1 Worsnopらが用いた交差分子線クラスター反応装置<sup>9)</sup>

- ① クラスター分子線源 (排気速度: 2400 l/s) ② 緩衝室 (排気速度: 1200 l/s) ③ 冷却された銅のブロック ④ ヒーター ⑤ スキマー ⑥ ビームシャッター ⑦ 標的分子線源 (排気速度: 2400 l/s) ⑧ ビームチョッパー ⑨ 散乱室 (排気速度: 4200 l/s) ⑩ 交差相関チョッパー ⑪ ゲートバルブ ⑫ イオン化室 ⑬ マスフィルター

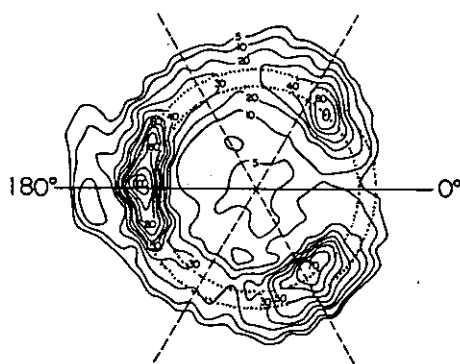


図2  $\text{Ar}_2 + \text{Xe} \rightarrow \text{ArXe} + \text{Ar}$  に対する二重微分散乱断面積<sup>8)</sup>

衝突エネルギー：0.056 eV；点線の円は運動学的に許容される速度の範囲を示す。

では、衝突エネルギー  $E$  及び標的分子の結合エネルギー  $\epsilon$  がそれぞれ数オーダー異なるけれど、両者の比をとると  $E/\epsilon \gg 1$  となるのが共通の特徴である。このような条件の下では、生成物の重心系における速度はエネルギー及び運動量の保存則によって決まる狭い範囲に限定される。図にはこの範囲が点線の円で示されているが、実測強度もこの領域に鋭いピーク持っている。しかし角度分布の方はそのような運動学的 (Kinematical) 条件によって決まるのではなく、反応する化学種間の相互作用そのものが関係する問題である。ここで極めて示唆的なことは、反応 (3) の生成物の角度分布が Sequential Impulse Model (SIM) と呼ばれる比較的簡単な反応モデルでよく再現できるということである<sup>10)</sup>。SIM の基本的な考え方は、反応  $A + BC$  を  $A + B$  及び  $B + C$  という引き続く 2 回の剛体球衝突に分けて扱い、 $A$  と  $C$  の最終的な相対エネルギーが  $AC$  の結合エネルギーよりも小さくなれば置換反応が進んで  $AC$  が生成するとするものである<sup>11)</sup>。上で述べたように、二重微分散乱断面積の類似性から、反応 (2) を解釈するためにも同じモデルが有効であろうと予想される。Worsnop らがこの予想に基づいて重心系での角度分布を理論計算した結果が図 3 である。点線及び破線で示された曲線の和が理論値であるが、実測値 (実線) に現れた二つのピークをよく再現している。さらに彼らは全散乱断面積を  $E$  の関数として計算し、その依存性が実測結果と一致することに基づいて  $E = 0.1 \text{ eV}$  における  $\text{Ar}_2 + \text{Xe} \rightarrow \text{ArXe} + \text{Ar}$  の反応断面積を約  $1 \text{ \AA}^2$  と見積もった。

上に述べたようにクラスターの交換反応の中で最も単純でかつ基本的な希ガス二量体と希ガス原子の反応は Worsnop らによって詳しく調べられた。この研究の持つ重要な意義は、van der Waals クラスターの反応とイオン分子反応という一見全く異なった反応の間に類似性を見いだしたことである。この発見によってクラスターの交換反応にもイオン分子反応と同じモデルを適用して理論的に解釈する見通しが得られ、また速度論において最も重要な量である反応断面積の絶対値を推定する道が開かれた。

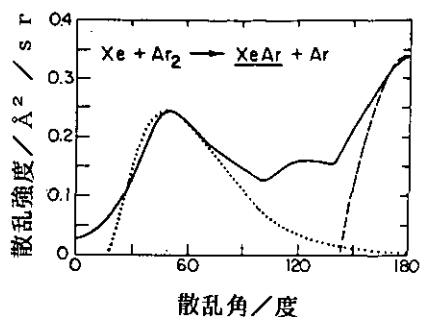


図3  $\text{Ar}_2 + \text{Xe} \rightarrow \text{ArXe} + \text{Ar}$  に対する重心系の微分散乱断面積<sup>8)</sup>  
 実線が実測値、点線と破線の和が理論値。

#### 4.2.2 研究成果—クラスターと気体分子の反応

前節で述べた Worsnop らの研究で扱われたのは希ガス二量体の反応であるが、次のステップはいうまでもなく式(1)で  $n > 2$  とすること、すなわち多量体の反応へと進むことである。そこで我々は希ガス多量体と気体分子との置換反応を研究対象として取り上げることとして、クラスターを生成する気体 A として Ar と  $\text{CO}_2$ 、標的気体 B として  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , Xe,  $\text{CH}_3\text{OH}$  及び  $\text{CCl}_4$  を用いた実験を行った。我々が使用した実験装置の概要を図4に示す。クラスター生成の方法は Worsnop らと同じで、ノズル(開孔径 0.1 mm) N から気体 A を超音速膨張させ、その際の冷却により生ずるクラスターを分子線として取り出して別の気体分子 B と反応させた。Worsnop らの実験は標的気体 B にも分子線を用いる交差分子線法であるが、我々はより複雑な系を対象とすることを考慮して実験・解析の面で有利な反応セル法を採用した。すなわち、気体 B は反応セル RC の中に導入され、ここでクラスター  $A_n$  と反応し、生成物  $A_{n-1}B$  は下流で  $A_n$  とともに電子衝撃イオン化された後マスフィルター-QMFを通して検出される。さて、式(1)で表されるような反応の研究を二量体から多量体へと発展させようとする二つの実験的困難が生ずる。第一は、ノズルからの超音速膨張で生成するクラスターは種々の大きさのものの混合物となるので、反応クラスター  $A_n$  のサイズ  $n$  を特定することが難しいという点である。ノズルから膨

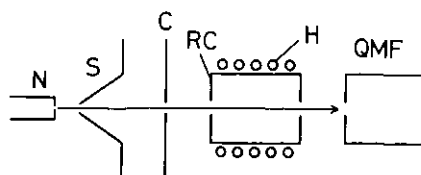


図4 本研究で使用したクラスター反応装置

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

張する直前の気体 A の圧力、いわゆるよどみ圧  $P_0$  を高くしてゆくとする圧力でまず二量体が生じ、さらに高い  $P_0$  で三量体、四量体……が順次生成する。一般に、二量体と三量体とではそれらの生成が始まる最低の  $P_0$  の間にかかなりの差があるので、適当な  $P_0$  値を設定することによりクラスターとして二量体だけを含まるビームを作るのは比較的簡単である。しかし、三量体以上の多量体を生成させればそれより小さいクラスターはもちろん混入してくるし、その上多量体のサイズ  $n$  は 3 を越えるとわずかな  $P_0$  の差で急激に増加する性質をもつために、 $P_0$  によってクラスターサイズを制御することは二量体の場合を除いて不可能といってよい。第二の困難はクラスターを質量分析法で検出するために電子衝撃イオン化すると、反応クラスター  $A_n$  及び生成クラスター  $A_{n-k}B$  がそれぞれ (4), (5) のように解離 (フラグメンテーション) を起こすため、反応 (1) における解離分子数  $k$  に関する情報が質量スペクトルからすぐには得られないことである。



したがって化学量論的立場から反応 (1) を把握するためには、何らかの方法でフラグメンテーションの程度を評価してイオン化前のクラスターサイズに関する情報を引き出さなければならない。

我々の研究では第一の困難を克服するために、クラスターイオン強度とよどみ圧  $P_0$  の関係を精密に測定し、各イオン種ごとに「出現圧力」を定義した。そのための測定例を図 5 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  $Ar_n^+$  または  $Ar_nCO_2^+$  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  $P_0$  の関数として記録したものである。一般的に、 $P_0$  を増してゆくとときクラスターの強度は明確な閾値を示さないで、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不可能である。この事情は、電子衝撃によるイオン化効率曲線からイオン化ポテンシャルを決めるのが困難であることに類似している。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 5 に示すように下方へ外挿してイオン強度 = 0 の軸と交じわる点に対応するよどみ圧を出現圧力  $P_0^*$  と定義した。これはイオン化効率曲線の解析においてしばしば用いられるのとよく似たやり方である。このように操作的に定義された  $P_0^*$  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  $P_0^*$  の値そのものを問題にするのではなく、一定の  $P_0^*$  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 6 は図 5 と同じ  $Ar_n + CO_2$  の系で観測されるクラスターイオンの出現圧力を、イオンに含ま

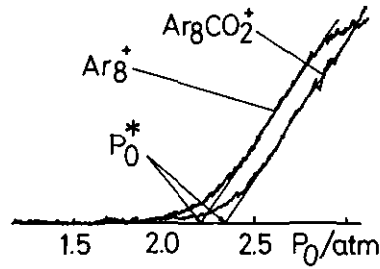


図5 イオン強度とよどみ圧 ( $P_0$ ) の関係の一例  
—  $P_0^*$  の定義

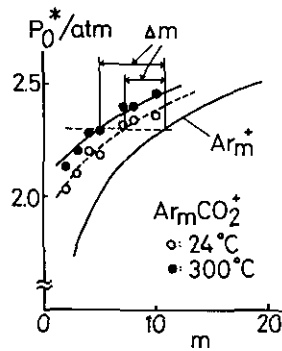


図6 出現圧力  $P_0^*$  とクラスターサイズ  $m$  の関係

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  $P_0^*=0.4$  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  $CO_2$  一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。このようにして測定された  $P_0^*-m$  関係の著しい特徴は、図からわかるように、反応クラスター及び生成クラスターに対す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  $P_0^*$  で出現する生成クラスターイオン  $Ar_mCO_2^+$  と反応クラスターイオン  $Ar_m^+$  とのサイズの差  $\Delta m$  は事実上  $P_0^*$  に依存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。

多量体が生成する程度に  $P_0^*$  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、 $P_0^*$  を増加させていったとき、ある大きさの反応クラスターイオンと生成クラスターイオンが同一の  $P_0^*$  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)、(4)、(5)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。

$$\Delta m = k + j - i \quad (6)$$

このようにして、 $P_0^*$  という量を導入することによってクラスター  $A_n$  の反応を各サイズごとに実質的に分離して観測することが可能となったわけである。

さて、先に記した第二の困難を具体的に表現し直せば、式(6)からわかるように、 $\Delta m$  として求められるのは中性クラスターの反応(1)における解離分子数  $k$  とイオン化(4)、(5)の際に解離する分子数  $i, j$  の双方を含んだ量であって、それら個々の値はすぐにはわからないということである。我々は標的気体の温度  $T_b$  を変化させる実験によりこの問題を解決することを試みた。式(6)の右辺の3項の中で  $i$  は  $A_n$  のイオン化だけに関係する(式(4))から  $T_b$  に依存しないことは自明である。一方第二項の  $j$  は式(5)に示されるように反応生成物  $A_{n-k}B$  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  $A_nB^+$  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(5)に際して  $A_{n-k}B$  に与えられるエネルギーは  $B$  (又は  $A$ ) のイオン化ポテンシャルと同程度で  $10 \text{ eV}$  のオーダーであるのに対して、 $A_nB^+$  の内部エネルギーは  $0.1 \text{ eV}$  のオーダーであること、しかも  $A_nB^+$  の内部エネルギーは  $k$  個の  $A$  分子が解離することにより緩和されるので  $B$  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り、式(6)右辺3項の中で標的分子の温度  $T_b$  に依存するのは  $k$  だけであると結論される。したがって  $T_b$  を変化させて  $\Delta m$  を測定すれば  $k$  に関する情報を  $i, j$  から分離して手に入れ得ることになる。

この目的のために、図4に示した実験装置では反応セルの周囲にヒーター  $H$  が取り付けられていて、標的気体を  $300^\circ\text{C}$  まで加熱することができる。 $\text{Ar}_n + \text{CO}_2$  系について  $T_b = 300^\circ\text{C}$  で実験した結果が図6の黒丸である。この場合にも反応クラスター、生成クラスターから生ずる各イオンに対する  $P_0^* - m$  関係の平行性が成立し常温のときと同様  $\Delta m$  を定義することができる。この図から  $T_b$  を高くすると  $\Delta m$  が大きくなることがわかるが、これは  $k$  の増加によるものであることは上に述べたとおりである。それでは、 $k$  は  $T_b$  に対してどのような依存性を持つのであろうか？ 詳しい導出過程を文献12)にゆずって結果のみを記すと、

$$k = E_{\text{ex}}(T_b) / E_{\text{diss}} \quad (7)$$

という関係が得られる。ただしここで  $E_{\text{ex}}(T_b)$  は中間体  $A_nB^+$  が  $A_nB^+ \rightarrow A_{n-k}B + kB$  のように解離するときに緩和されるエネルギーで、 $T_b$  の関数として計算される量である。また  $E_{\text{diss}}$  は二成分クラスター  $A_nB$  から分子  $A$  を一個解離させるのに必要なエネルギーである。式(7)を

(6)に代入すると

$$\Delta m = E_{ex}(T_b)/E_{diss} + j - i \quad (8)$$

となり、 $\Delta m$ 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 $E_{diss}$ 、切片が $j-i$ となることがわかる。 $T_b$ を与えて $E_{ex}$ を計算する方法については文献12)を参照されたい。このプロットを図7に示した。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 $300^\circ C$ の2点のみであるが、式(8)で表される線形関係を仮定すれば各系に対して図中に示したような直線が得られる。その傾きと切片からそれぞれ求めた $E_{diss}$ と $j-i$ の値を表1にまとめた。

$Ar_n + CO_2$ に対する $E_{diss}$ の値は、 $Ar_n$ から $Ar$ 原子1個を解離させるのに必要なエネルギー

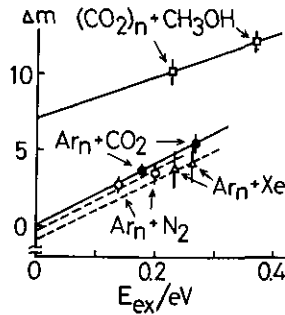


図7  $\Delta m$ と $E_{ex}$ の関係

● :  $Ar_n + CO_2$ , ○ :  $Ar_n + N_2$ , △ :  $Ar_n + Xe$ , □ :  $(CO_2)_n + CH_3OH$

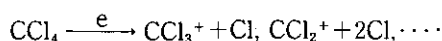
表1 置換反応における解離エネルギーとイオン化における放出分子数

反応クラスター	標的	$E_{diss}$ /eV	$E_{diss,A}^a$ /eV	$j-1$	$\epsilon^b$ /ev	
$Ar_n$	$CO_2$	+0.05	0.045 <sup>c</sup>	$0.0 \pm 1.5$	0.012 <sup>d</sup>	
		-0.02				
	$N_2$	(0.05)	—			$(-0.4)^e$
	$Xe$	(0.05)	—			$(-1.0)^e$
$(CO_2)_n$	$CH_3OH$	+0.06	—	$7.0 \pm 2.5$	0.018 <sup>f</sup>	
		-0.03				

a) 解離反応  $Ar_n \rightarrow Ar_{n-1} + Ar$  に必要なエネルギー。 b) 二量体 ( $Ar_2$  または  $(CO_2)_2$ ) の結合エネルギー。 c) 文献<sup>14)</sup>。 d) 文献<sup>15)</sup>。 e)  $E_{diss}$  が  $Ar_n + CO_2$  の場合と等しいと仮定して推定。 f) 文献<sup>16)</sup>。

$E_{diss,A}$ と今回の実験精度の範囲内で一致する。置換クラスター $A_nB$ である程度大きければ、Aが解離するときの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 $E_{diss}$ に大きな影響を及ぼさないのであろう。また $\epsilon$ として示したのはAr及び $CO_2$ 二量体の結合エネルギーであるが、 $Ar_n$ 、 $(CO_2)_n$ を含む系で実測された $E_{diss}$ はいずれも対応する二量体の $\epsilon$ の4倍程度になっており、多量体 $A_n$ の中の分子Aは周囲の4個位の分子と実質的に結合していることがわかる。一方、 $j-i$ について得られた値を見ると、 $Ar_n+CO_2$ 、 $N_2$ 、 $Xe$ の場合はいずれも0に近いが、 $(CO_2)_n+CH_3OH$ 系では7という大きな値になっているのが特徴的である。この結果から二成分クラスター $(CO_2)_{n-k}CH_3OH$ がイオン化されるときに構造が大きく変化することが推定される<sup>12)</sup>。

我々の研究で得られたもう一つの成果は、 $Ar_n+CCl_4$ の系で $CCl_4^+$ イオンを含むクラスターが検出されたことである。この反応で得られた質量スペクトルを図8に示す。 $CCl_4$ は電子衝撃でイオン化した場合



のようにフラグメンテーションが起こり、親イオンが生成しないという特徴をもっている<sup>13)</sup>。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Ar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8にはこの予想どおり $Ar_m C^{35,37}Cl_4^+$ が認められる。また表1に示すように $Ar_n+CCl_4$ に対する $j-i$ は2~3となり、同じクラスター $Ar_n$ と $CO_2$ 、 $N_2$ あるいは $Xe$ の反応の場合より $j$ の値がそれだけ大きくなっている。後の3個の標的分子はいずれも電子衝撃で親イオンが生成可能な分子であるが、標的が $CCl_4$ のときはそれらに比べて2~3個余分のAr原子が放出されることによりクラスター中の $CCl_4^{*+}$ が緩和することが明らかとなった。

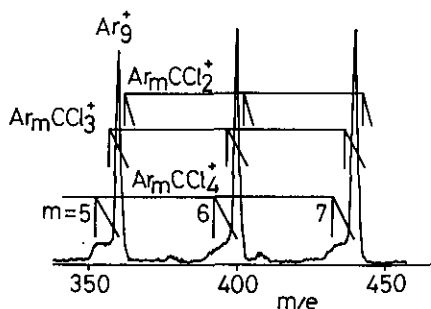


図8  $Ar_n+CCl_4$ 反応生成物の質量スペクトル  
斜めの線はClの同位体による幅を示す。



### 4.2.3 まとめ

大気中で起こる G-P 変換のなかで、ガス状一次大気汚染物質から粒子状二次汚染物質への変換は多くの場合異分子均一核形成を通して進行する過程である。そしてこの過程を微視的な立場から十分に理解するためには、クラスター反応、とりわけクラスターと気体分子との交換反応についての知見が必要とされている。この種の反応に関する実験的研究は Herschbach のグループの Worsnop らによって着手され、希ガス二量体+希ガス原子の系が交差分子線法によって調べられた。我々は研究対象を多量体の反応系に発展させ、分子線-ガスセル法による実験を行った。その際に生ずる二つの困難な問題、すなわち (i) 反応に関与する多量体のサイズを決めること、及び (ii) 反応により解離する中性分子の個数を決めること、をそれぞれ解決する方法論的基礎を得た。その要点は次のとおりである。(i) 反応クラスター及び生成物クラスターのイオン強度をよどみ圧の関数として測定し、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  $A_n$  の反応を各サイズごとに事実上分離することが可能となり、置換反応及び電子衝撃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。置換反応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区別して決めることが可能になった。

クラスターの反応で放出される中性分子の個数は従来実験的に求められたことがなかったが、我々は上に述べた方法でこれに関する初めてのデータを得ることができた。本研究で示されたように、このデータからさらに二成分クラスターの解離エネルギーが導かれ、クラスターの構造に関する議論を展開することができる。一方イオン化の際の解離分子数はイオン化に伴う構造変化やエネルギー分配に関する知見を与えるものである。さらに、現在のところクラスター研究の最大のネックになっているのは、検出のためのイオン化でフラグメンテーションが避けられず、もとの中性クラスターに関する情報が失われることであるが、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掛かりを与えるという意義をも持つものである。また、本研究で扱った  $Ar_n + CCl_4$  の系において、 $CCl_4$  を単独でイオン化したときには観測されない親イオン  $CCl_4^+$  が Ar クラスターの中では生成することが見いだされたが、この過程の応用として、例えば複雑な有機分子など、電子衝撃イオン化したとき通常はフラグメンテーションしか起こらないような分子の親イオンをクラスター形成を利用して観測する方法が開発できる可能性もある。

## 4.3 光イオン化質量分析法を用いたクラスター分子内イオン反応の研究

### 4.3.1 研究の背景と目的—クラスター分子内イオン反応

一般に大気化学反応のような気相の反応では、ラジカル反応を中心として諸々の反応が進行することはよく知られている。それに対して溶液反応では、イオン反応が重要な反応になる。その理由は、例えば水に液解しやすい分子の多くは、水に溶けることによってイオンになりやすくなる(すなわち、水の溶媒効果によってイオン化しやすくなる)ためである。酸性雨を例にとれば、

大気中では中性な窒素や硫黄の酸化物が水滴に溶け、イオン化するが故に酸性を示すのである。

既に4.1で述べたように、クラスター分子は気相における孤立原子・分子と凝縮相との中間に位置している。したがって凝縮相でのイオン反応を分子論的にミクロに研究するには、クラスター分子を対象としてそのイオン反応を研究する必要がある。研究対象となる最も代表的なイオン反応は、プロトン移動反応とイオン対創成であり、どちらも溶媒効果の大きい反応である。プロトン移動反応の代表的な例は、水やアンモニアのイオン反応で $\text{H}_3\text{O}^+$ や $\text{NH}_4^+$ のイオンが生成する反応であり、これらについては後に紹介する。またイオン対創成は、例えばHClが $\text{H}^+$ と $\text{Cl}^-$ に解離したり、 $\text{HNO}_3$ が $\text{H}^+$ と $\text{NO}_3^-$ に解離する反応で、よく知られているように水に溶けることによって解離エネルギーは極端に低くなるのである。

ここでは主にプロトン移動反応のクラスター分子内での反応について紹介し、イオン対創成については割愛することにする。方法としてはここでは主として光イオン化法を用いた結果を紹介する。光イオン化法を用いることの利点としては、1) 分子をイオン化ポテンシャルの近くでイオン化することができるため、イオン化がソフトに行われ、いわゆるイオン化における分子のフラグメンテーションを最少限度におさえることができること、2) 単色性に優れた狭いエネルギー幅で、しかもエネルギーを変化させてイオン化することができることである。プロトン移動反応やイオン対創成をクラスター分子内で研究することの意義と特徴としては1) 溶液中でのイオン反応を孤立した小さな系の中で行うことができる。すなわち2) 溶質溶媒の分子の数を選択して反応を追跡することができる、3) 反応を小さな衝突エネルギー、大きな反応断面積で行うことができる、4) 反応系の構造的な立体効果を研究することができる、等である。

### 4.3.2 クラスター分子内イオン反応の研究

#### (1) 実験装置

クラスターの実験装置は通常、超音速ノズルビーム源、ビームのイオン化室、四重極マスフィルター、イオンの検出系から成る。我々の用いている装置を図9に示す。超音速ノズルビームによりクラスターを生成し、光イオン化質量分析計のイオン化室に導き、四重極質量分析計(ULVAC M-400)を通して質量スペクトルを得るものである。ノズルは径が $100\ \mu\text{m}$ のものを用い、イオン化室との間に $500\ \mu\text{m}$ のスキマーを設けた。ノズルとスキマーの間は10インチの油拡散ポンプと $500\ \text{m}^3/\text{h}$ のメカニカルブースターポンプで排気し、通常 $10^{-4}\text{Torr}$ で実験を行う。イオン化室は $250\ \text{l/s}$ のターボ分子ポンプで排気し、通常 $10^{-5}\text{Torr}$ 、イオンの検出はチャンネルトロンを用い、検出室は $1500\ \text{l/s}$ のターボ分子ポンプで排気し、通常 $10^{-7}\text{Torr}$ で実験を行っている。光イオン化光源として希ガス(Ar, Kr, Xe)の共鳴線を用いている。

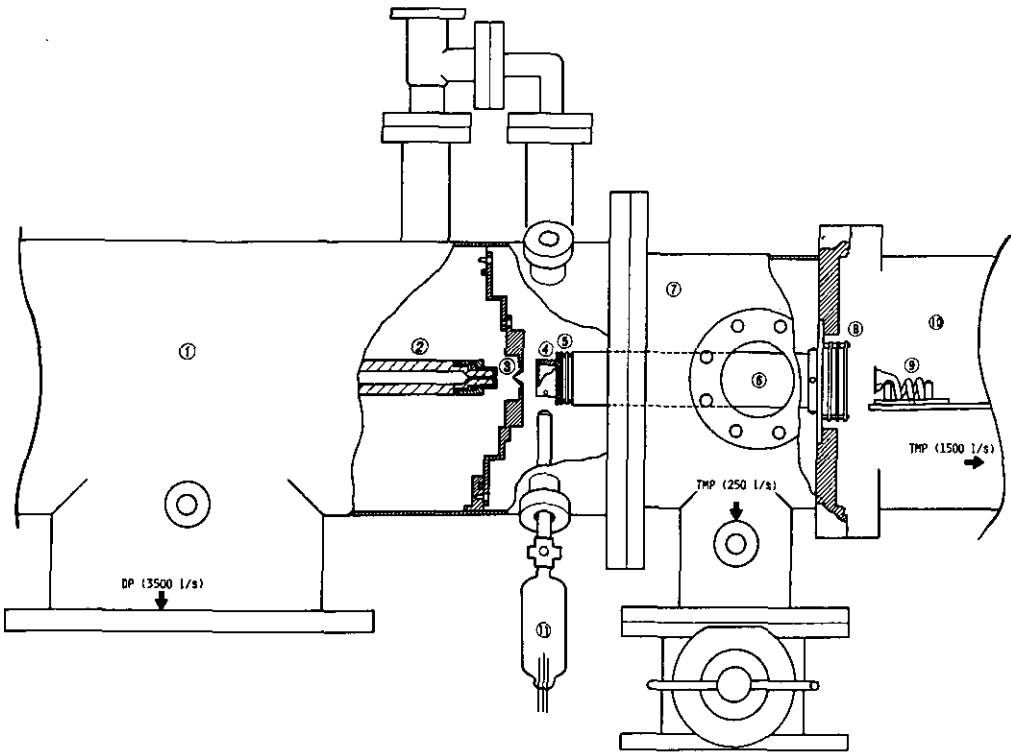
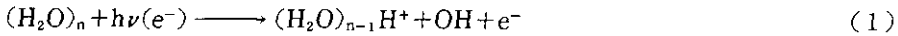


図9 本研究で用いた超音速ノズル源と光イオン化質量分析装置

- (1) ノズル源チャンバー, (2) ノズル源 ( $\phi=100\ \mu\text{m}$ ), (3) スキマー, (4) イオン化室,  
 (5) イオンレンズ, (6) 四重極マスフィルター, (7) 四重極チャンバー, (8) イオンレン  
 ズ, (9) チャンネルトロン, (10) 検出系チャンバー, (11) 光イオン化用ランプ

(2) 水のクラスターにおけるプロトン移動反応

水のクラスターはイオン化するとプロトン移動反応を起こすことが知られている<sup>17)</sup>。



水のクラスターを 40 eV の電子衝撃法でイオン化した際に測定された  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  イオンの  $n=17-32$  までの質量スペクトル<sup>17)</sup>を図 10 に示す。図で明らかなように  $n=21$  と  $22$  の間に不連続性が見られる。これは  $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_{30}^+$  イオンが図 11 に示すような  $\text{H}_3\text{O}^+$  を中心として  $\text{O}\cdots\text{H}$  の水素結合をつくりながらまわりを 20 個の水でとり囲むような安定構造を持つためと説明され<sup>17)</sup>、このような不連続な点はマジックナンバーと呼ばれている。

常温での蒸気圧程度の水をよどみ圧 1.5 気圧の Ar で希釈 (seed すると言う) してノズルから噴射し, Ar の共鳴線 (11.83 eV) でイオン化した場合の水のクラスターの質量スペクトル<sup>18)</sup>を図 12 (a) に示す。二量体を除けば,  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  イオンは観測されず,  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  イオンのみ観測

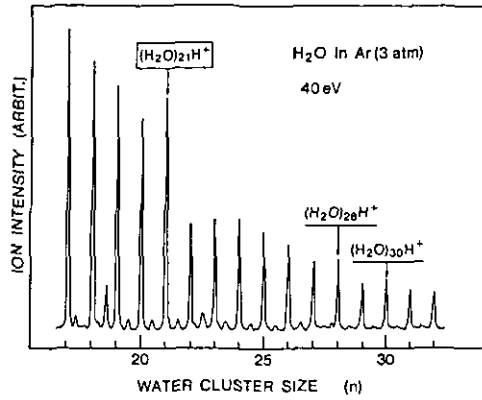


図10 水のクラスターイオン  $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$  の  $n=17-32$  領域での質量スペクトル  
40 eV の電子衝撃によるイオン化、マジックナンバーは矢印で示してある。

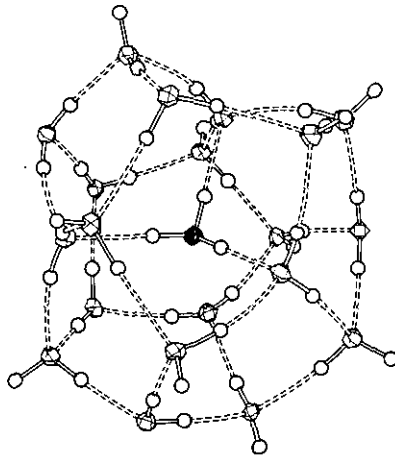


図11 水のマジックナンバーイオン  $(\text{H}_2\text{O})_{20}\text{H}_3\text{O}^+$  の構造  
中心の黒は  $\text{H}_3\text{O}^+$  イオンを作っている O 原子を示す。

される。同様な結果は電子衝撃によるイオン化でも得られる。この事実は図13の反応座標で示すように以下で説明される。すなわち、中性の  $(\text{H}_2\text{O})_n$  における  $\text{H}_2\text{O}$  間の結合距離よりも  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  イオンでの  $\text{H}_2\text{O}$  間の結合距離は短い(イオンクラスターの方が強く結合している)。したがって光を吸収し、 $(\text{H}_2\text{O})_n$  の構造を変えないでイオンとなった  $[(\text{H}_2\text{O})_n^+]_{\text{VIP}}$  のエネルギーは  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  の最低エネルギーや  $(\text{H}_2\text{O})_{n-1}\text{H}^+ + \text{OH}$  への解離エネルギーよりも高い。その結果反応(1)のプロトン移動を伴う解離反応が起こるのである。ただし二量体だけは  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$  への解離エネルギーが高く<sup>19)</sup>(実験値は 1.58 eV<sup>20)</sup>, ab-initio 計算値は 2.5 eV<sup>19)</sup>), そのため  $(\text{H}_2\text{O})_2^+$  が観測される。Ar のよどみ圧を3気圧に高めると図12(b)に示すように  $n \geq 3$  でも

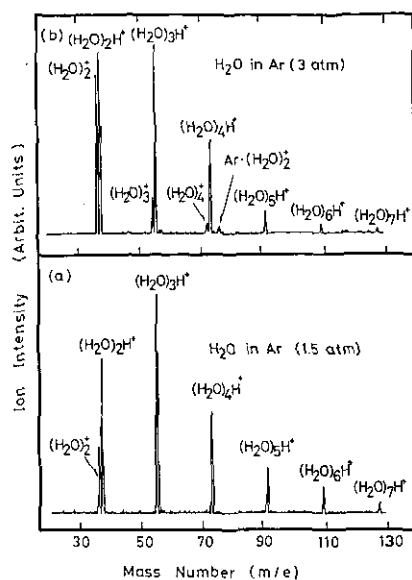


図 12 Ar の共鳴線 (11.83, 11.62 eV) で光イオン化した水のクラスタの質量スペクトル  
 (a) よどみ圧 (Ar seed) 1.5 気圧。 (b) よどみ圧 (Ar seed) 3 気圧。 ノズル温度 25°C。

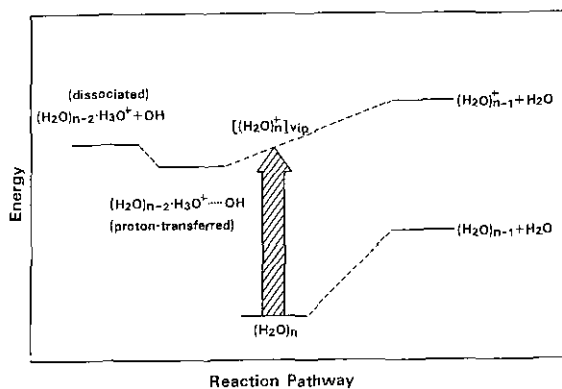


図 13 水のクラスター  $(\text{H}_2\text{O})_n$  のイオン化過程に関するエネルギーと反応チャンネルの関係図

$(\text{H}_2\text{O})_n^+$  のイオンが観測される<sup>18)</sup>。さらによどみ圧を 5 気圧にまで高めると、図 14 に示すように  $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  の出現の割合は増大し、さらに  $(\text{Ar})_m(\text{H}_2\text{O})_n^+$  のような Ar と  $\text{H}_2\text{O}$  の混合クラスターイオンが観測される。このことは Ar と  $\text{H}_2\text{O}$  の混合クラスターが光イオン化された際、Ar が解離し、クラスターの内部余剰エネルギーを持ち去るため、 $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  が図 13 のポテンシャル

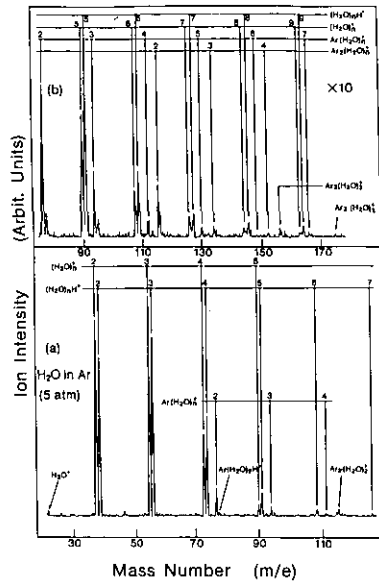
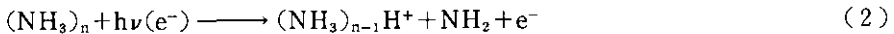


図 14 Ar の共鳴線 (11.83, 11.62 eV) で光イオン化した水のクラスターの質量スペクトル  
ノズル温度 25°C, よども圧 5 気圧。

の谷に入ることができるためと考えられる。なお、ポテンシャルの谷にあるイオンが、 $(\text{H}_2\text{O})_n^+$  か  $(\text{H}_2\text{O})_{n-2}\text{H}_3\text{O}^+\cdots\text{OH}$  かは明らかではないが、現在は後者であると考えている。

### (3) アンモニア及びアミン類クラスター分子内プロトン移動反応

アンモニアのクラスターも水と同様イオン化によってプロトン移動反応を起こすことが知られている<sup>21)</sup>。



$\text{NH}_3$  のクラスターを Ar の共鳴線でイオン化した際の質量スペクトル<sup>22)</sup>を図 15 に示す。 $\text{NH}_3$  クラスターでは水のクラスターと異なって  $(\text{NH}_3)_n^+$  イオンが弱いがすべての  $n$  に対して現れている。しかしその出現の割合はクラスターサイズ ( $n$ ) に依存しており、 $n=6$  で一度最少になり、その後再び増加していく。すなわち (3) の反応が (2) と競争して存在する。



$(\text{NH}_3)_n^+$  と  $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{H}^+$  の比をサイズ ( $n$ ) に対してプロットした結果を図 16 に示す。比の値は  $n=6$  で最少となり再び増加する様子がよくわかる。このことは  $(\text{NH}_3)_5\text{H}^+$  イオンが図 17 の構

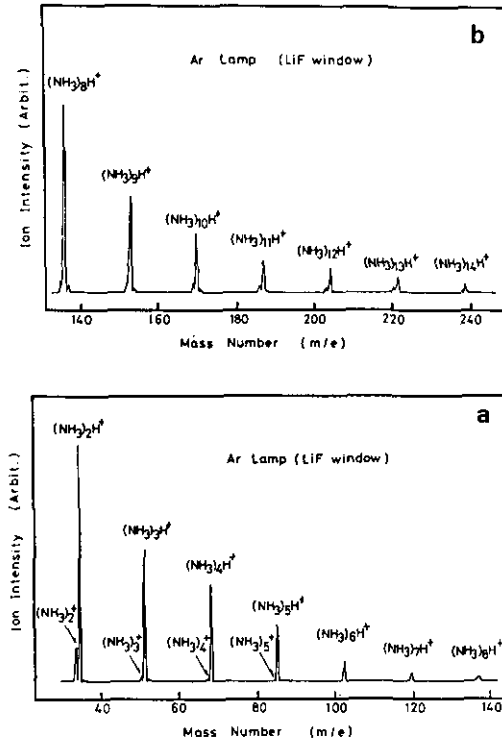


図 15 Ar の共鳴線 (11.83, 11.62 eV) で光イオン化したアンモニアのクラスターの質量スペクトル  
ノズル温度 25°C, よどみ圧 1 気圧。

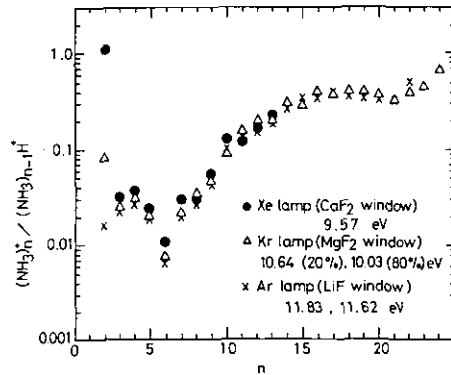


図 16  $(\text{NH}_3)_n^+ / (\text{NH}_3)_{n-1}\text{H}^+$  の値のサイズ (n) 依存性  
Xe, Kr, Ar の三種類のランプが使用されている。

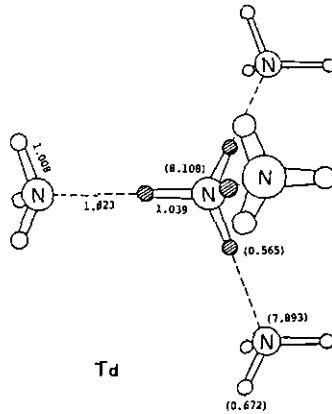


図 17 ab-initio 計算による  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$  の安定構造

造を持った，すなわち  $\text{NH}_4^+$  イオンを中心にしてその周囲を 4 個の  $\text{NH}_3$  が  $\text{N}\cdots\text{H}$  の水素結合を作ってとり囲んだ極めて安定なイオンを作る<sup>23)</sup> ( $n=6$  がマジックナンバーになっている) ことで説明される。 $(\text{NH}_3)_n^+$  イオンは  $\text{H}_2\text{O}$  の時と同様  $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+\cdots\text{NH}_2$  の形で存在しているものとするのが妥当である。

モノ，ジ，トリメチルアミンについて同様の研究が行われた。研究において興味ある点は，1) アミンに  $\text{CH}_3$  基が入ると， $\text{CH}_3$  は水素結合を作りにくいことから，安定イオン(マジックナンバー)が  $n$  の小さい方にシフトしていくかどうか，2) アミンの塩基性度は  $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$  の順で大きくなる<sup>24)</sup>。したがってプロトン親和力もこの順序で大きい。プロトン移動反応(2)はプロトン親和力の大きさに関係するかどうか。以上 2 点である。アミン類のクラスターを光イオン化するとアンモニアと同様クラスター分子内プロトン移動反応による  $(\text{A})_{n-1}\text{H}^+$  イオンと，プロトン移動を起こさずに安定して存在する  $(\text{A})_n^+$  イオンの両イオンが検出された。



$(\text{A})_n^+$  と  $(\text{A})_{n-1}\text{H}^+$  のイオンの比をクラスターサイズ  $n$  に対してプロットした結果を図 18 に示す。 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  は図に示していないが， $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  の場合，出現イオンはすべて反応(3')による  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]_n^+$  イオンでプロトン移反応(2)は起こらないため図に示していない。このことは  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  が  $\text{N}\cdots\text{H}$  結合による水素原子を持たないことに起因していると考えられる。図 18 から明らかなように  $(\text{A})_n^+ / (\text{A})_{n-1}\text{H}^+$  の値の最小値は  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  で  $n=5$ ， $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  で  $n=4$  と  $\text{NH}_3$  から見て  $\text{CH}_3$  が一つ加わるごとにマジックナンバーが  $-1$  ずつシフトしている。このこと



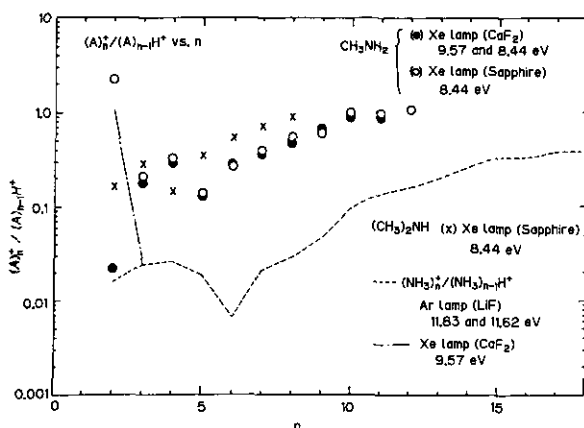


図 18  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  クラスターの光イオン化によって得られた  $(\text{A})_n^+ / (\text{A})_{n-1}\text{H}^+$  の値のクラスターサイズ ( $n$ ) 依存性  
 図 16 で示した  $\text{NH}_3$  の結果も点線で示してある。

より  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \cdot (\text{CH}_3\text{NH}_2)_3$  及び  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2$  が安定なイオンであることが分かる。 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  のプロトン親和力は  $\text{NH}_3$  のそれより大きい。したがって本来  $(\text{A})_n^+ / (\text{A})_{n-1}\text{H}^+$  の値は  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3$  の順で大きくならなければならない。しかしながら結果は図 18 で分かるように逆であった。このことは  $(\text{A})_n^+$  の安定性を決める因子がプロトン親和力 (プロトン移動反応による解離の起こりやすさ) だけではなく、 $(\text{A})_n$  のイオン化電圧 ( $(\text{A})_n^+$  イオンの安定性、ポテンシャルの深さ) にも依存していることを示す。事実、イオン化電圧<sup>25)</sup> はプロトン親和力とは逆に、 $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  の順で低くなっている。さらにプロトン移動による解離反応は、緩和による内部余剰エネルギーの散逸が関係する。振動の自由度の大きい  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  や  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  では緩和によりプロトン移動反応が抑制されることを考慮に入れなければならない。

#### (4) メタノール、ギ酸クラスターにおけるプロトン移動反応

メタノールのクラスター分子  $(\text{CH}_3\text{OH})_n$  はイオン化に伴いクラスター分子内プロトン移動反応を起こし、 $(\text{CH}_3\text{OH})_n^+$  よりむしろ  $(\text{CH}_3\text{OH})_{n-1}\text{H}^+$  を生成する<sup>26)</sup>。この場合のプロトンはメタノールの OH 基の水素から生じると考えがちであるが、気相の  $\text{CD}_3\text{OH}^+ + \text{CD}_3\text{OH}$  のイオン分子反応の結果は、 $(\text{CD}_3\text{OH})\text{H}^+$  と  $(\text{CD}_3\text{OH})\text{D}^+$  の両イオンが生成することを示している<sup>27)</sup>。ここでは  $(\text{CD}_3\text{OH})_n$  クラスターの光イオン化において、プロトン移動が H で起こるか、D で起こるかの研究について述べる。

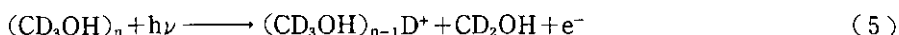
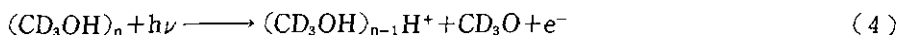


図-19に  $m/e=26-76$  の範囲で測定した  $\text{CH}_3\text{OH}$  (a) と  $\text{CD}_3\text{OH}$  (b) のクラスターイオンの質量スペクトルを示す。 $\text{CH}_3\text{OH}$  (a) では  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  ( $m/e=31$ )  $\text{CH}_3\text{OH}^+$  (32),  $(\text{CH}_3\text{OH})\text{H}^+$  (33),  $(\text{CH}_3\text{OH})_2\text{H}^+$  (65) の他に弱い $^{13}\text{C}$  及び $^{18}\text{O}$  のアイソトープシグナルが現れている。 $\text{CD}_3\text{OH}$  (b) では  $\text{CD}_2\text{OH}^+$  ( $m/e=33$ ),  $\text{CD}_3\text{OH}^+$  (35),  $(\text{CD}_3\text{OH})\text{H}^+$  (36),  $(\text{CD}_3\text{OH})_2\text{H}^+$  (71) に加えて $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$  のアイソトープシグナルをしのぐ強度で  $(\text{CD}_3\text{OH})\text{D}^+$  ( $m/e=37$ ),  $(\text{CD}_3\text{OH})_2\text{D}^+$  (72) が出現している。 $\text{CD}_3\text{OH}$  系において $^{13}\text{C}$  と $^{18}\text{O}$  の天然同位体比を差し引いた後の  $(\text{CD}_3\text{OH})_{n-1}\text{D}^+$  と  $(\text{CD}_3\text{OH})_{n-1}\text{H}^+$  の比 (以下  $\text{D}^+/\text{H}^+$  と書く) のクラスターサイズ依存性を図 20 に示す。 $\text{D}^+/\text{H}^+$  の値は  $n=2$  において 0.84 と大きな値を持ち  $n=4$  で 0.026 と最小値を持つことが分かる。メタノールクラスターの二量体の構造は図 21 の (I) と考えられ三量体以上は (II) の様な環状構造である<sup>28)</sup> と考えられている。二量体以外では  $\text{D}^+/\text{H}^+$  の比が非常に小さいことはこの環状構造と関係があると考えられる。さらに  $\text{D}^+/\text{H}^+$  の値が  $n=4$  で最小になることは  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$  ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )<sub>2</sub> のイオンが極めて安定なイオン (マジックナンバー) であることに起因していると思われる。二量体から出現する  $(\text{CD}_3\text{OH})\text{D}^+$  についてはその前駆体である中性クラスターが図 21 の (I) の型なのか, または別の  $\text{D}\cdots\text{O}$  水素結合を持ったクラスターなのかは, シンクロトロン放射光を用いた  $(\text{CD}_3\text{OH})\text{D}^+$  と  $(\text{CD}_3\text{OH})\text{H}^+$  のイオン化効率曲線の測定において両

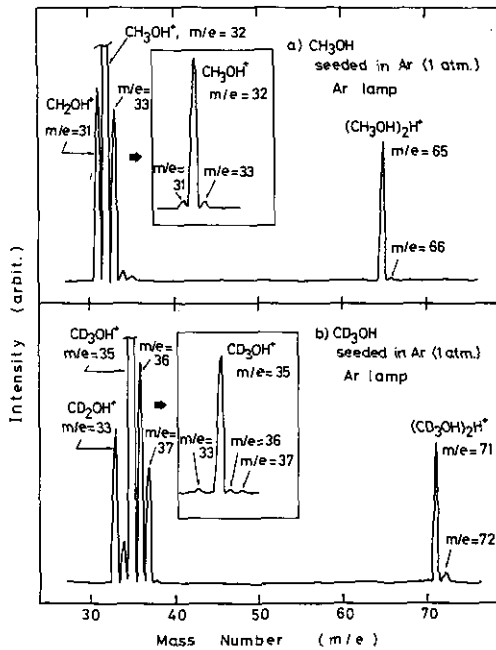


図 19  $m/e=26-76$  の範囲で測定した (a)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , (b)  $\text{CD}_3\text{OH}$  のクラスターの光イオン化質量スペクトル  
光イオン化光源は Ar ランプ。よどみ圧 (Ar) 1 気圧。

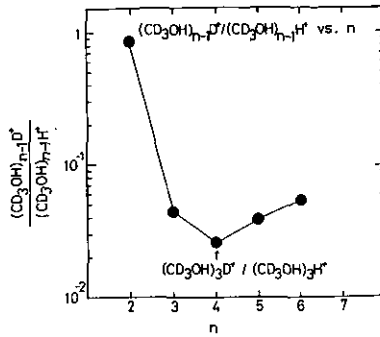


図 20  $CD_3OH$  クラスターの光イオン化で得られたイオン  $(CD_3OH)_{n-1}D^+$  と  $(CD_3OH)_{n-1}H^+$  の強度比の値のクラスターサイズ依存性

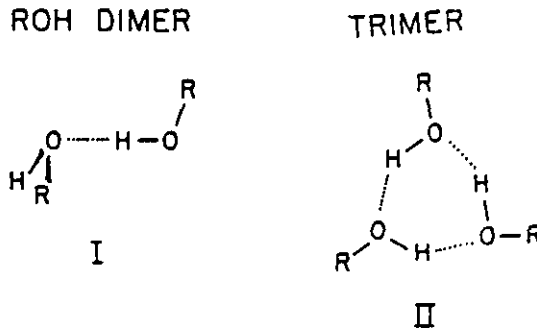


図 21 アルコールの二量体及び三量体の予想されている構造

イオンの出現の効率曲線がよく一致することから、両イオンの前駆体である中性クラスターは一種類(図 21 の I)であると判明した。したがってイオン化の後、極めて速い速度でクラスター分子内で H-D 交換が行われると考えられる。

ギ酸については同様な実験が  $DCOOH$  を用いて行われた。この場合の  $D^+/H^+$  の値のクラスターサイズ依存性は図 22 のようになる。この場合もマジックナンバーである  $n=2$  で  $D^+/H^+$  の値は最少になる。 $(DCOOH)H^+$  と  $(DCOOH)D^+$  のイオン化効率曲線を図 23 に示す。両イオンの効率曲線はよく一致し、ギ酸の場合もメタノールと同様、同一の二量体からイオン化後の H-D 交換によって両イオンが出現していると結論された。

#### 4.3.3 5シクロヘキサン/アセチレン混合クラスターのイオン化による水素移動反応

シクロヘキサンイオンとアセチレンの反応は気相や液相での光化学や放射線化学で研究されており、シクロヘキサンイオンから水素原子・分子が引き抜かれることが知られている。

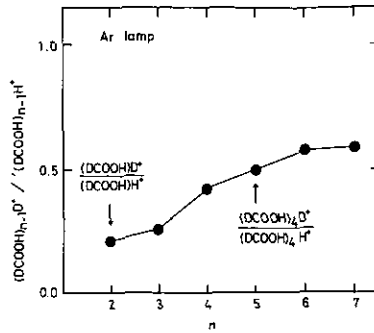


図22 DCOOH クラスターの光イオン化で得られた  $(\text{DCOOH})_{n-1}\text{D}^+$  /  $(\text{DCOOH})_{n-1}\text{H}^+$  の値のクラスターサイズ依存性

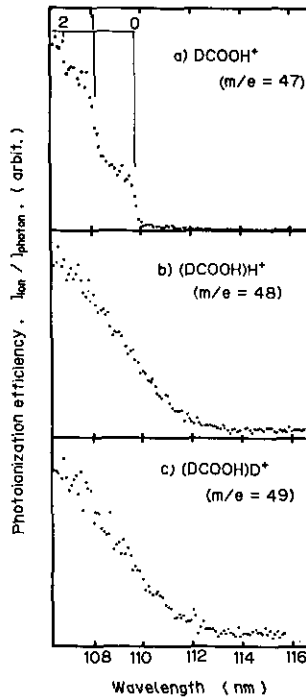
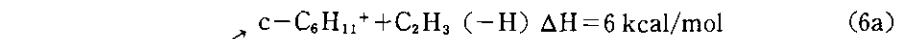
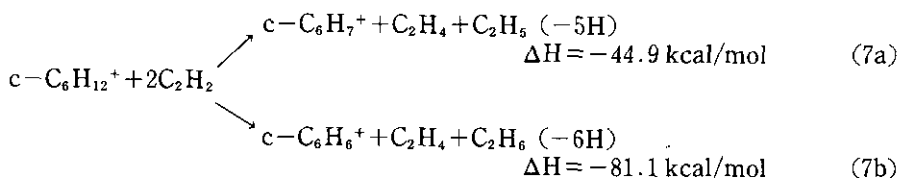
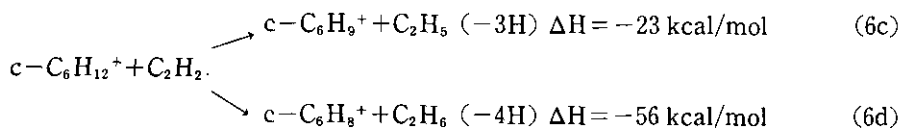


図23 シンクロトロン放射光を用いて測定した、DCOOH,  $(\text{DCOOH})_2$  の光イオン化によって生じる  $\text{DCOOH}^+$ ,  $(\text{DCOOH})\text{H}^+$ ,  $(\text{DCOOH})\text{D}^+$  の各イオンのイオン化効率曲線



上の反応で (6a) は水素原子 1 個, (6b) は水素原子 2 個の引き抜き反応である。反応の生成熱からは b が有利であるが  $\sigma(\text{H})/\sigma(2\text{H})$  の値は衝突エネルギーが 0.4-2.5 eV の範囲で 10-60 と (6a) の反応の方が優先している。この反応をクラスター分子内で起こさせることを試みる。気相のイオン-分子反応と比較してクラスター分子内イオン反応では 1) 反応の衝突エネルギーが小さいこと, 2) 反応の衝突断面積が大きいこと, 3) 反応に配向性を持たせることができること, 等が特徴となる。反応 (6) では, (6a), (6b) に加えて (6c), (6d) のような反応やアセチレンが 2 個関与した (7a), (7b) のような反応が期待される。



シクロヘキサンとアセチレンの混合クラスターは、シクロヘキサン溶液にヘリウムで希釈したアセチレン (He 中 20%) をバブリングしてノズルから超音速分子線として生成する。生成したクラスターは Kr の共鳴線 (CaF<sub>2</sub> 窓, 10.03 eV) を用いてイオン化する。シクロヘキサンの IP<sub>1</sub> は 9.8 eV であるのに対し, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> の IP<sub>1</sub> は 11.4 eV であるので, Kr の共鳴線ではシクロヘキサンのみイオン化されることになる。このようにして測定された質量スペクトルを図 24 に示す。a) はシクロヘキサンとアセチレンの混合クラスターをイオン化した場合, b) はシクロヘキサンのみ, c) はアセチレンのみを各々 He で seed した場合である。図から分かるようにシクロヘキサンから -H ~ -4H の水素が引き抜かれたイオンが観測されている。よどみ圧を 4 気圧以上にするると, -5H, -6H のイオンシグナルも現れる。これらの -nH のシグナル強度を全シグナル強度で規格化し, それをよどみ圧に対してプロットした結果を図 25 に示す。特に -4H, -5H, -6H のシグナルがよどみ圧 4 気圧から増大していることが分かる。このことはこれらのシグナルがシクロヘキサンと 2 個以上のアセチレンのクラスターから生じている (反応 7a, 7b のタイプである) ことを示している。

#### 4.3.4 まとめ

以上クラスター分子内でのプロトン移動反応と, クラスター分子内水素引き抜き反応について述べた。クラスター内イオン反応は, 溶質, 溶媒に相当する分子をクラスターに会合させ, 各々の分子の数を選定した状態で, 孤立系で反応させるという溶液反応をマイクロに捕える試みであ

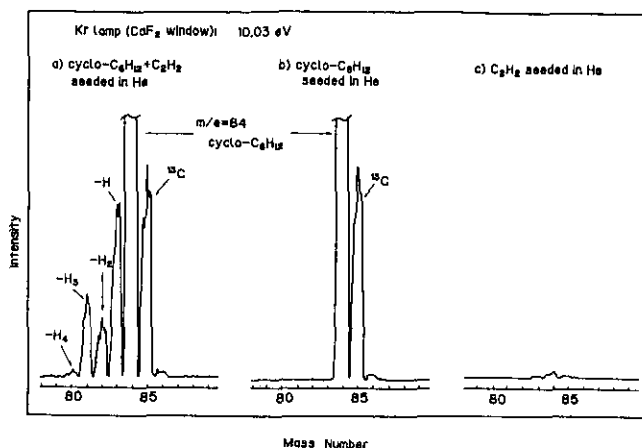


図 24 シクロヘキサンーアセチレンの混合クラスター系で測定された質量スペクトル

Kr ランプ (CaF<sub>2</sub> 窓, 10.03 eV) を光イオン化光源として用いている。(a) シクロヘキサンーアセチレン系, (b) シクロヘキサンのみ, (c) アセチレンのみ。よどみ圧 (Ar) 2 気圧。

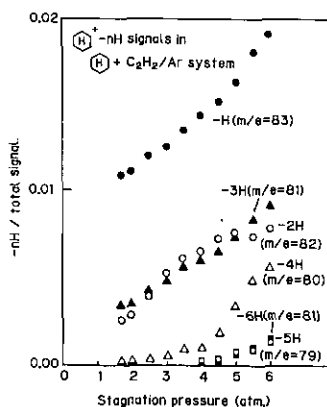


図 25  $n$  個の水素原子を引き抜かれた各シクロヘキサンイオンの強度のよどみ圧 (Ar) 依存性

る。その意味においては今回の研究で分子集合体の反応の理解につながる多くの実験事実が得られ、研究の方法としての正しさが実証された。

今回研究対象とした水、アンモニア、アミン、メタノール、ギ酸等の水素結合クラスター内でのプロトン移動反応においては、クラスターサイズとプロトン移動の起る確率の関係が調べられ、その確率が、クラスター分子のプロトン親和力、イオン化電圧、振動の自由度、プロトン化したイオンの安定性などの因子により決定されるであろうことが判明した。またプロトン移動を

起こさないクラスターの親イオンも安定に存在し得ることが明らかとなった。さらにプロトン移動する水素原子は、必ずしも水素結合している水素原子だけではなく、メチル基のように炭素と結合している水素原子がスクランブルを起こして移動し得ることも判明した。シクロヘキサナーアセチレン系の反応においては、気相の反応と異なって、クラスター内に生成したシクロヘキサニオンから1~6個もの水素が効率よく引き抜かれ、クラスター内で新しい反応ルートが開かれるという化学反応の面白さと複雑さを提示する興味深い結果が得られた。

これらのクラスター分子の反応の研究の積み重ねによって、気相反応と凝縮相の反応の接点がいよいよ明らかになり、気相から凝縮相への変化過程少しずつ解明されていくことと思う。

### 引用文献

- 1) 山内 薫・近藤 保 (1986): クラスターの化学. 分光研究, **35**, (6), 445-464.
- 2) 友田真二 (1986): 水分子クラスターのイオン化エネルギー. IONICS (アイオニクス), 第4号, 15-30.
- 3) Bartell, L. S., F. G. Celii, K. C. Janda, R. Beuhler, L. Friedman, J. Koutecky, P. Fantucci, A. W. Castleman, Jr., R. G. Keesee, J. C. Phillips, A. C. Legon and D. J. Millen (1986): Gas Phase Clusters. Chem. Rev., **86**, 491-657. (クラスターに関する総説が7報収録されている。)
- 4) Märk, T. D. and A. W. Castlman, Jr. (1985): Experimental Studies on Cluster Ions. Adv. Atom. Mol. Phys., **20**, 65-172
- 5) 三崎方郎 (1981): エアロゾルの挙動. 気象研究ノート, 第142号, 1-88.
- 6) Becker, E. W., K. Bier and W. Henkes (1956): Strahlen aus Kondensierten Atomen und Molekeln im Hochvakuum. Z. Phys., **146**, 333-338.
- 7) King, D. L., D. A. Dixon and D. R. Herschbach (1974): Molecular beam chemistry. Facile six-center reactions of dimeric chlorine with bromine and with hydrogen iodide. J. Am. Chem. Soc., **96**, 3328-3330.
- 8) Worsnop, D. R., S. J. Buelow and D. R. Herschbach (1986): Molecular beam study of van der Waals bond exchange in collisions of noble gas atoms and dimers. J. Phys. Chem., **90**, 5121-5130.
- 9) Gillen, K. T., B. H. Mahan and J. S. Winn (1973): Dynamics of the atomic oxygen (+) ion-molecular hydrogen reaction I. Reactive scattering of atomic oxygen (+) ion (<sup>4</sup>S) at relative energies below 15 eV. J. Chem. Phys., **58**, 5373-5384.
- 10) Mahan, B. H. and W. E. W. Ruska (1976): Dynamics of the reaction of N<sup>+</sup> with H<sub>2</sub> IV. Reactive scattering at relative energies above 6 eV. J. Chem. Phys., **65**, 5044-5051.
- 11) Mahan, B. H., W. E. W. Ruska and J. S. Winn (1976): Sequential impulse model of direct reactions. J. Chem. Phys., **65**, 3888-3896.
- 12) 尾崎 裕・福山 力 (1988): 気体分子との衝突による分子会合体の解離過程. 国立公害研究所研究報告, 第112号, 107-122.
- 13) Deutsch, H., K. Leiter and T. D. Mark (1985): Unimolecular decay of CF<sub>4</sub><sup>+</sup> and CCl<sub>4</sub><sup>+</sup> Int. J. Mass Spectry and Ion Proc., **67**, 191-197.

- 14) 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.
- 15) Parson, J. M., P. E. Siska and Y. T. Lee (1972): Intermolecular potentials from crossed-beam differential elastic scattering measurements IV. Ar + Ar. *J. Chem. Phys.*, **56**, 1511-1516.
- 16) Kitaigorodskii, A. I., K. V. Mirskaya and V. V. Nauchitel (1970): Interaction of the C...O and O...O atoms in CO<sub>2</sub> crystals. *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)*, **14**, 769-771. に報告されている異方性ポテンシャルを平均して求めた.
- 17) Nagashima, U., H. Shinohara, N. Nishi and H. Tanaka (1986): Enhanced Stability of Ion-clathrate Structures for Magic Number Water Clusters. *J. Chem. Phys.*, **84**, 209-214.
- 18) Shinohara, H., N. Nishi and N. Washida (1986): Photoionization of Water Clusters at 11.83 eV. *J. Chem. Phys.*, **84**, 5561-5567.
- 19) Tomoda, S. and K. Kimura (1983): Proton-Transfer Potential-Energy Surfaces of the Water Dimer Cation (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup> in the 1<sup>2</sup>A' and 1<sup>2</sup>A' States. *Chem. Phys.*, **82**, 215-227.
- 20) Ng, C. Y., D. J. Trevor, P. W. Tiedeman, S. T. Ceyer, P. L. Kronebush, B. H. Mahan and Y. T. Lee (1977): Photoionization of Dimeric Polyatomic Molecules: Proton Affinities of H<sub>2</sub>O and HF. *J. Chem. Phys.*, **67**, 4235-4237.
- 21) Stephan, K., J. H. Futrell, K. I. Peterson, A. W. Castleman Jr., H. E. Wagner, N. Djuric and T. D. Märk (1982): An Electron-Impact Study of Ammonia Clusters in a Supersonic Molecular Beam: Appearance Potentials of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>, (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, (NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>H<sup>+</sup> and (NH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>. *Int. J. Mass Spectry. Ion Phys.*, **44**, 167-181.
- 22) Shinohara, H., N. Nishi and N. Washida (1985): Photoionization of Ammonia Clusters: Detection and Distribution of Unprotonated Cluster Ions (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>, n=2-25. *J. Chem. Phys.*, **83**, 1939-1947.
- 23) Hirao, H., T. Fujikawa, H. Konishi and S. Yamabe (1984): A Theoretical Study of Ammonia Polymers and Cluster Ions. *Chem. Phys. Lett.*, **104**, 184-190.
- 24) Lias, S. G., J. F. Liebman and R. D. Levin (1984): Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules ; Heats of Formation of Protonated Molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 695-808.
- 25) Levin, R. D. and S. G. Lias (1982): Ionization Potential and Appearance Potential Measurements, 1971-1981. *NSRDS-NBS71*, 1-628.
- 26) Cook, K. D., G. G. Jones and J. W. Taylor (1980): A Photoionization Study of Hydrogen-Bound Clusters in a Supersonic Molecular Beam, *Int. J. Mass Spectry. Ion Phys.*, **35**, 273-292.
- 27) Thynne, J. C. J., F. K. Amenu-Kpods and A. G. Harrison (1966): Ion-Molecule Reactions in Methyl Alcohol and Methyl-d<sub>3</sub> Alcohol. *Can. J. Chem.*, **44**, 1655-1661.
- 28) Odutola, J. A., R. Viswanathan and T. R. Dyke (1979): Molecular Beam Electric Deflection Behavior and Polarity of Hydrogen-Bonded Complexes of ROH, RSH, and RNH. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4787-4792.



## II-5 霧水中のアルデヒド及びカルボン酸の研究

### 5.1 はじめに

光化学スモッグ解明のための研究により大気中の均一気相反応は明らかになり、光化学反応のシミュレーションが、多数の研究者により、行われるようになってきた<sup>1)</sup>。酸性雨に代表される広域的な大気汚染物質の液相中での変換と移流に関しては、明らかでない点が多い。大気中の二次生成物質の前駆物質としては、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、炭化水素(HC)が主であるが、これらの物質のうち、前二者からの酸化物の、大気中に多量に存在する水滴(雲, 雨, 霧)中での、測定例は多いが、HCからの酸化物は、アルデヒド、カルボン酸等を含み種類が多く、測定例も少ない。

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る<sup>2)</sup>。アルデヒドはヘンリー定数が大きいため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<sup>3)</sup>。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<sup>4)</sup>。Keeneら<sup>5)</sup>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。カルボン酸は土壌中での分解が速いので生態系への影響は少ないと言われているが、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ミュ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<sup>6)</sup>。

### 5.2 液相中のアルデヒドの測定

液相中のアルデヒドの測定例は少ない。Klippelらは、西ドイツの降雨中のホルムアルデヒドの測定を比色法により行った<sup>7)</sup>。1974年から1977年の多数の降雨中のホルムアルデヒド濃度は、

表1 ホルムアルデヒドの測定値

Location, year	Rain water	
	Concentr. ( $\mu\text{g gH}_2\text{O}^{-1}$ )	No. of falls
Mainz, 1974-77	$0.174 \pm 0.085$	38
Deuselbach, 1974-76	$0.141 \pm 0.048$	19
Ireland, 1975, 1977	$0.142 \pm 0.059$	16
Ireland, very clean air, 1977	$0.111 \pm 0.059$	5

執筆担当：村野健太郎（大気環境部）

表1に示したように、 $0.111\sim 0.174\ \mu\text{g gH}_2\text{O}^{-1}$ であり、ほぼ均一な濃度を示していた。神奈川県においては、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) により、最も汚染されている初期1mm降雨中のホルムアルデヒドの平均濃度が得られた<sup>9)</sup>。昭和58年度は、川崎、横浜、平塚で、それぞれ、 $0.19, 0.25, 0.41\ \mu\text{g ml}^{-1}$ であった。10か年の平均値でも、三地点に大きな差はなく、それぞれ、 $0.24, 0.29, 0.32\ \mu\text{g ml}^{-1}$ であった。

上に示されている雨水中のアルデヒドの測定例は、単一成分として最も濃度の高いホルムアルデヒドに関するものであり、他の脂肪族アルデヒドや芳香族アルデヒドを同時に測定した例は極めて少ない。

アルデヒドの分析方法は種々のものが報告されているが、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 (以下、DNPHと略記) で誘導体化した後、HPLCを用いる方法 (以下、DNPH-HPLCと略記) が一般的な分析法<sup>9,10)</sup> になりつつある。

SteinbergとKaplanは、米国のLos Angelesで捕集された、ミスト、雨、霧水中のアルデヒドの定量を行った<sup>11)</sup>。表2に結果を示したが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール、ピルブアルデヒドが定量された。雨水中のホルムアルデヒドは $2.77\sim 15.3\ \mu\text{M}$ であり、ホルムアルデヒドの最高濃度 ( $75.2\ \mu\text{M}$ ) は、1983年6月11日にHeninger flatsで捕集されたミスト中に見いだされた。

GrosjeanとWrightは、California州で捕集された、ミスト、雨、雲、霧水中のアルデヒドを定量した<sup>12)</sup>。雨水中では、ホルムアルデヒドは、ほとんど検出されず、 $0.06\ \mu\text{g ml}^{-1}$ の一例が

表2 ミスト、雨、霧水中のアルデヒド濃度 ( $\mu\text{M}$ )

Date	Formaldehyde	Acetaldehyde	Glyoxal	Pyruvaldehyde	$\Sigma$
Rain					
8/18-8/19/83	6.90	0.24	0.43	0.35	7.92
8/18/83	15.30	0.80	3.98	3.42	23.50
4/28-4/29/83	12.61	1.02	0.23	0.78	0.78
2/11/82	7.34	7.1	0.78	0.36	0.36
1/20-1/21/82	2.77	0.86	0.24	n.m. <sup>a</sup>	3.87
1/1/82	4.54	0.86	0.61	0.71	6.72
Fog					
Topanga canyon 5/26/83	60.70	3.50	34.10	12.50	110.80
Heninger flats 6/11/83	51.8	1.0	14.2	20.5	87.5
Mist					
Topanga canyon 5/26/83	55.80	4.90	20.80	15.00	96.50
Heninger flats 6/11/83	75.2	1.2	29.6	21.3	127.3

<sup>a</sup> n.m.=not measurable.

検出された。ミスト、雲、霧水中のアルデヒド濃度は、 $0\sim 2.30\ \mu\text{g ml}^{-1}$ であった。

### 5.3 液相中のカルボン酸の測定

液相中のカルボン酸の測定は、二つの主な分析方法により行われている。水溶液試料を粒子状物質を除いただけで、イオンクロマトグラフ (IC) に注入する方法と、誘導体化して、ガスクロマトグラフ (GC) で分析する方法である。前者は簡便であるが、感度が低く、短鎖のカルボン酸の分析に適している。液相中のカルボン酸イオンとして、主要な成分はギ酸、酢酸、シュウ酸、コハク酸イオンであるので、ICを使用する方法で、十分定量可能である。後者によると、長鎖のカルボン酸も検出されるが微量であり、分析化学的には、興味の対象となっているが、酸性物質としての寄与は小さい。

Kawamura と Kaplan は p-プロモフェナシルエステル誘導体化して、雨、霧水中の直鎖カルボン酸 ( $C_1\text{-}C_7$ ) を、キャピラリーGC により定量した<sup>13)</sup>。雨水中では、ギ酸 ( $C_1$ )、酢酸 ( $C_2$ ) が主成分を占め、 $C_1 > C_2$ 、 $C_1 \approx C_2$ 、 $C_1 < C_2$  の場合が見いだされている。 $C_1$  は  $2.17\sim 20.2\ \mu\text{M}$  で、 $C_2$  は  $2.57\sim 102\ \mu\text{M}$  であった。霧水中では、 $C_1 > C_2$  であり、雨水と比較して、 $C_1$  は 5 倍以上高濃度であり、 $C_2$  は、雨水中の最高濃度よりは低かった。

Kawamura らは、ミスト、雨、霧水中の短鎖ジカルボン酸を、ジブチルエステル誘導体化後、キャピラリーGC で定量した<sup>14)</sup>。定量可能であったのは、 $C_2$  (シュウ酸) から  $C_{10}$  (セバシン酸) であり、シュウ酸が最高濃度であり、続いて、コハク酸やマロン酸が高濃度であった。

IC による方法は、強カチオンイオン交換樹脂カラムを使用し、Donnan のイオン排除の原理により、共存する強電解質を先に溶出させ、弱電解質である有機酸を遅れて溶出させるものである<sup>15)</sup>。Keene らは、イオンバランスの定量的な一致を見るためにリモートな地点での雨水中カルボン酸の定量を行った。ギ酸、酢酸イオンのみを定量したが、オーストラリアの Katherine で捕集した雨水においては、ギ酸、酢酸、両イオンによる全酸性度への寄与は、 $0.6\sim 43.7\ \mu\text{eq l}^{-1}$  であり、主要陰イオン ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) の合計濃度よりも大きい場合があった。

Norton はイオン排除クロマトグラフィー (ICE) を使用して、米国 Colorado 州 Niwot Ridge と Boulder で捕集した、雨、雪を分析した<sup>16)</sup>。得られたクロマトグラムを図 1 に示した。ギ酸、酢酸イオンは  $\text{NO}_3^-$  との相関が良く、人為的排出源によるものと考えられた。ギ酸イオンは  $0\sim$  約  $100\ \mu\text{M}$ 、酢酸イオンは約  $0.7\sim 60\ \mu\text{M}$  であった。

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<sup>5,7,8,11-14,16-23)</sup>。

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

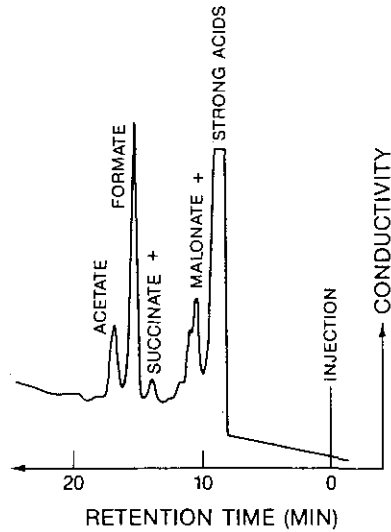


図1 ICEによる有機酸分析のクロマトグラム

らによって報告されたもので、彼らは Los Angeles 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<sup>24)</sup>。

#### 5.4 霧水の化学組成

現在、北米や北欧で大きな社会問題となっているものに酸性雨がある。酸性雨の研究は世界各地において精力的に行われている。酸性雨と同様の現象として酸性霧がある。この酸性霧は以下に述べる理由により、酸性雨より生態系に与える影響は大きい。まず、霧は地表面付近で発生し、滞留時間が長いので、汚染物質を多量に取り込む可能性がある。また微少滴であるため、滞留時間が長く、酸性雨の場合のように、初期降雨が多量の後続雨水により洗い流されることがなく作用時間が長い。1個の粒子が小さく pH が低いために、植物の葉などへの影響のしきい値があるとすれば酸性霧の方が影響は大きい。

このように酸性霧の影響は大きいと考えられるのに、酸性霧の研究例は雨に比べると非常に少ない。これは、サンプリング装置が、雨のように簡便でない、多項目の化学分析ができるほどに霧の発生する機会は少ない、サンプリングを自動化することが難しい等の理由による。しかしながら、霧の研究は、1950年代、60年代から何回も行われてきた。

Houghton は北米の北東海岸で霧の捕集を行ったが、山岳の霧では pH 3.0 を示すものが観測された。海上から風が吹く場合の霧では、塩素イオン ( $\text{Cl}^-$ ) が高濃度であったが、硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) は、捕集した霧水の中では濃度変化が少なかった。全測定のうちで、最高のイオン濃度を示したものは島で集めた霧であり、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  が、それぞれ、204、125  $\mu\text{g ml}^{-1}$  含まれてい

た<sup>25)</sup>。山頂と海の沿岸での霧の観測を Mrose は行った。最も多く観測されたのは pH 4.2 の霧であり、pH の最低値は、3.4 であった。ほとんどのケースでアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) が最も高濃度で、次が  $\text{SO}_4^{2-}$  で、 $\text{NO}_3^-$  がイオンの中では最低濃度を示していたが、沿岸の霧の場合だけ、 $\text{Cl}^-$  が  $\text{SO}_4^{2-}$  より濃度が高かった<sup>26)</sup>。

大喜多は日本の山岳地帯において霧の観測を行った。乗鞍岳で pH 3.4~5.9 の霧水が得られたが、全体的に  $\text{SO}_4^{2-}$  の方が高濃度で、 $\text{NO}_3^-$  が低濃度を示す霧であった。筑波山は冬期の観測であったためか、pH 5.6~6.5 であった<sup>27)</sup>。

1980年代から、光化学スモッグの頻発する米国西部の Los Angeles で冬期に霧が発生することから、観測が Hoffmann らのグループにより精力的に行われている<sup>28)</sup>。ロサンゼルス盆地とサン・ウォーキン・バレーにおいて捕集された霧は主成分として、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}^+$  を含有し、最低 pH は 2.2、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が、それぞれ、10.0、12.0、5.0 meq/l<sup>-1</sup> という、酸性度の高いもので最も詳しく霧水中のイオン種濃度が調べられたのは、1981年12月7日 23:00~8日9:00 の間に Lennox で発生した霧であった。イオン種濃度の経時変化を図2に、23:00~24:00 に捕集された霧水中のイオン種濃度を1とした時の、各イオン種とホルムアルデヒド濃度の変動を図3に示した。これらの図によると、発生初期には、 $\text{NO}_3^- \gg \text{SO}_4^{2-}$  であり、イオン種の中では最も  $\text{NO}_3^-$  濃度が高く、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$  の濃度が低く、 $\text{H}^+$  も高い。 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{F}^- + \text{Cl}^-$ 、ホルムアルデヒド濃度は10時間にわたる霧の発生期間中大きな変動は示していない。霧の発生途中の0:00~6:30では、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}^+$  濃度が減少しており、全イオン種濃度としては、発生初期、消失直前と比較すると低い。霧の消失直前には、再度全イオン種濃度として、高濃度を示しているが、特に  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$  濃度の増加が著しく、酸性度は高くなっていない。これは、海塩粒子や自動車の走行による粒子状物質の寄与が大きく、 $\text{Ca}^{2+}$  等の中和効果によるものである。彼らは、エアロゾルが水分を吸収して霧となり、

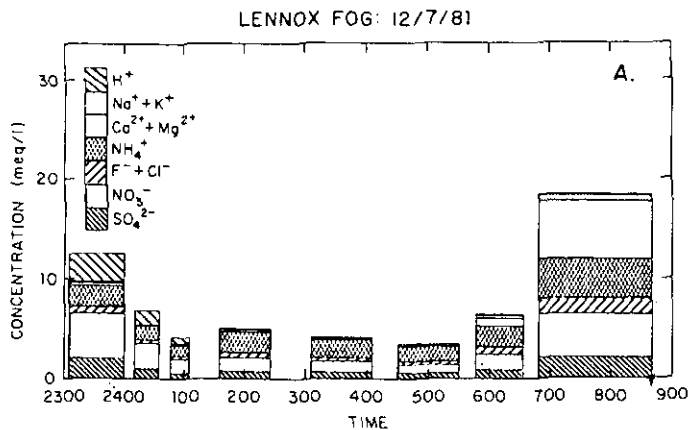


図2 Lennox で捕集した霧水の化学組成の経時変化

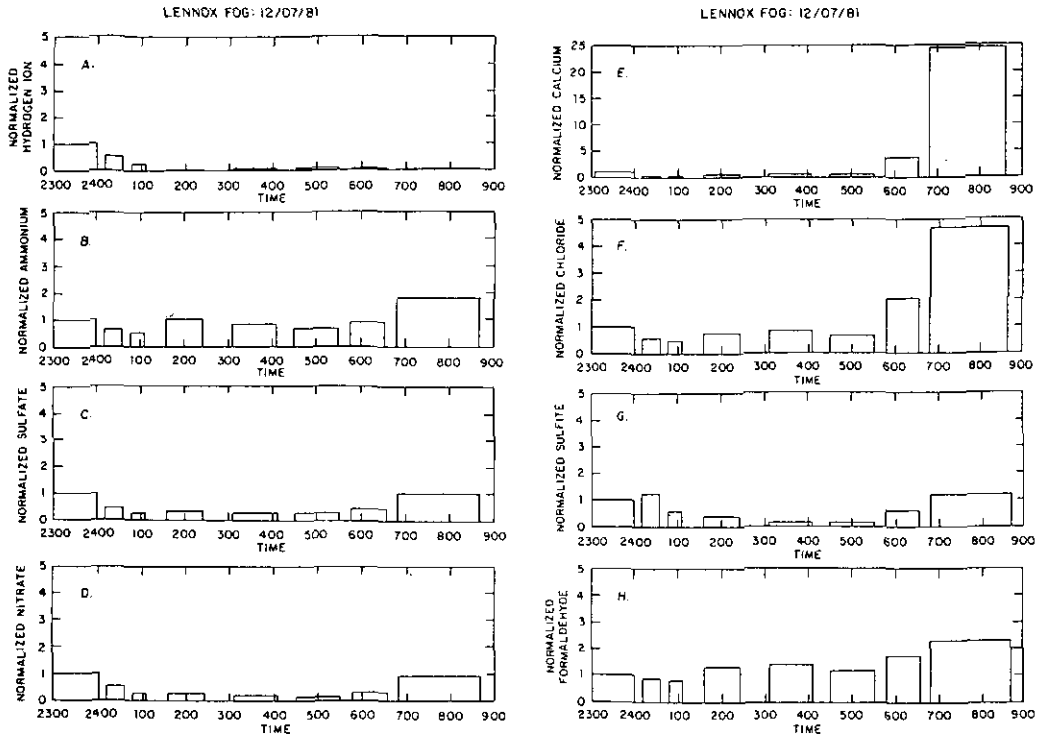


図3 初期に発生した霧水中的の成分濃度を1とした時の化学組成の経時変化  
 1981年12月7~8日にLennoxで捕集,  $Mg^{2+}$ と $Na^+$ は, それぞれ,  $Ca^{2+}$ と $Cl^-$ と同様であるので省略した。

霧が乾燥してエアロゾルになるという変換を繰り返して, 霧中に汚染物質が濃縮されるというメカニズムを考えている。 $NO_3^-$ と $SO_4^{2-}$ の当量比は2.5~1の間に収まっており,  $NO_3^-$ 過剰と言える。

米国東部のNew York州, Albanyで, 1982年10月に捕集された霧は汚染度があまり高くなく, pHは4.3~6.4の範囲であった<sup>29)</sup>。pH 6.4の霧は, 10月1日9:20~9:50に捕集された, 霧水量 $0.02\text{ gm}^{-3}$ という薄い霧であり,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 濃度が, それぞれ218,  $1360\text{ }\mu\text{eq l}^{-1}$ であるが,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ 濃度が, それぞれ, 425,  $350\text{ }\mu\text{eq l}^{-1}$ と測定期間の最高濃度を示していた。最もpHの低い(4.3)霧はpH 6.4の霧の2時間前に発生したが,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 濃度が, それぞれ, 126,  $200\text{ }\mu\text{eq l}^{-1}$ とpH 6.4の霧より濃度が低いが,  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ 濃度も, それぞれ, 150,  $74\text{ }\mu\text{eq l}^{-1}$ と低く, 酸性度の高い霧となった。汚染物濃度は, Los Angelesの霧と比較すると極端に低く,  $SO_4^{2-} > NO_3^-$ というのが, 東部における $SO_x$ 放出量の大きさを示していた。

### 5.5 液滴を含むシミュレーション

雲・霧・雨水中での液相反応のシミュレーションは多数行われている。雲を流通式の反応リア

クターとした取り扱いには Hong らがやっている (図 4)<sup>30)</sup>。SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, HNO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を主要な化学種とし、物質移動を使用して、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-S(IV)、O<sub>3</sub>-S(IV)、Mn<sup>2+</sup>-S(IV) の酸化反応の重要性を考えている。雲のパラメーター (雲粒の粒径、降雨強度、雲水量、上昇気流速度) の効果を評価するようになってきている。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の生成速度は 3%~230% h<sup>-1</sup> であり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> や O<sub>3</sub> の酸化が重要である。

速度論、平衡論の混合モデルにより、夜間の都市霧の化学組成が検討された<sup>31)</sup>。S(IV) の酸化には Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> を触媒とした O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> が寄与していた。ハイドロキシメタンスルホン酸 (HMSA) の生成は霧水の酸性化に寄与する S(IV) の S(VI) への酸化を遅らせることはなかった。気相の HNO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は直ちに液相へ除去されるが、水溶液中の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は、直ちに S(IV) の酸化に消費され、液相の NO<sub>3</sub><sup>-</sup> には気相からの HNO<sub>3</sub> の溶け込みがきいている。使用した反応を表 3, 4 に、反応速度式を表 5 に、シミュレーションの結果の一例を図 5 に示した。

気相の反応 (80), 気相-液相の平衡 (12), 液相の反応 (27) を考慮した数学モデルが開発された<sup>32)</sup>。このモデルは 4 種の条件, ((1) Adirondack 山地の非沈降性の雲, (2) Ohio 川谷の降雨雲, (3) Los Angeles の夜間の霧, (4) Los Angeles の夜間の非沈降性雲) で実測値の, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成と比較された。雲や霧の存在下では, pH が低下すると, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> が S(IV) の酸化を支配し, 100% h<sup>-1</sup> の変換率になる。pH ≥ 4 では O<sub>3</sub> が約 10% h<sup>-1</sup> の変換率で S(IV) の酸化に寄与する。OH ラジカルや HNO<sub>2</sub> による SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 生成は無視できる。NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の生成に関しては, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O → 2 HNO<sub>3</sub> が主要な生成パスになるが不明な点が多い。また, NO<sub>3</sub> ラジカル, OH

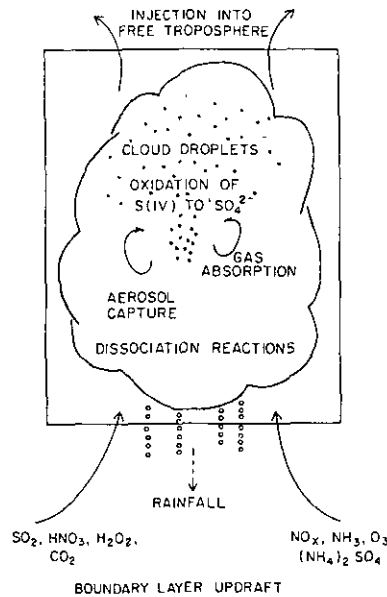


図 4 雲中での硫酸塩生成の流通型反応モデル

表3 各液相反応のヘンリー定数と平衡

Reaction No.	Reaction	pK*	$\Delta H^{\circ}_{298.15}$ , kcal mole <sup>-1</sup>	Reference*
(R1)	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	14.00	13.35	SM
(R2)	$\text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0.095	-6.25	SM
(R3)	$\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	1.89	-4.16	SM
(R4)	$\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^{2-}$	7.22	-2.23	SM
(R5)	$\text{HNO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	-6.51	-17.3	SW
(R6)	$\text{HNO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HNO}_2(\text{l})$	-1.7	-9.5	SW
(R7)	$\text{HNO}_2(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	3.29	2.5	SW
(R8)	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.47	-4.85	SM
(R9)	$\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	6.37	1.83	SM
(R10)	$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	10.33	3.55	SM
(R11)	$\text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-3.85	-12.85	LB
(R12)	$\text{HOCH}_2\text{SO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HOCH}_2\text{SO}_3^-$	< 0 ‡	U §	R
(R13)	$\text{HOCH}_2\text{SO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + ^-\text{OCH}_2\text{SO}_3^-$	11.7	U	SA
(R14)	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1.77	-8.17	SM
(R15)	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	4.77	0.9	SM
(R16)	$\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{l})$	2.90	-3.58	P
(R17)	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-4.85	-14.5	MD
(R18)	$\text{O}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{O}_3(\text{l})$	2.03	-5.04	L-B
(R19)	$\text{CaHCO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	11.6	-2.78	SM
(R20)	$\text{CaSO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	2.30	-1.65	SM
(R21)	$\text{NaSO}_4^- \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	0.70	-2.23	SM
(R22)	$\text{FeSO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	4.20	5.4	SM
(R23)	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	5.60	U	SM
(R24)	$\text{FeCl}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^-$	1.40	-7.91	SM
(R25)	$\text{FeOH}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	12.30	0.04	SM
(R26)	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$	23.3	U	SM
(R27)	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	39.0	20.7	SM
(R28)	$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$	25.7	16.2	SM
(R29)	$\text{FeSO}_3^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_3^{2-}$	10.0	U	this laboratory
(R30)	$\text{MnSO}_4(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	2.30	-3.39	SM
(R31)	$\text{MnCl}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{Cl}^-$	1.10	-8.01	SM
(R32)	$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	2.20	-4.91	SM

\* K is in M atm<sup>-1</sup> or M<sup>n</sup>. Temperature in 298°K.

\* Reference code : SM=Sillén and Martell [1964] ; SW=Schwartz and White [1981] ; LB=Ledbury and Blair [1925] ; SA=Sorensen and Andersen [1970] ; MD=Martin and Damschen [1981] ; L-B=Landolt-Börnstein [1976] ; R=Roberts *et al.* [1971] ; P=Perry [1963].

‡ The pK for this reaction is very low.

§ Unknown,  $\Delta H = 0$  is assumed in the calculation.

ラジカル, HO<sub>2</sub> ラジカルの寄与に関しても不明な点が多い。

液相化学におけるアルデヒドの重要性が, シミュレーションの観点から指摘された<sup>6)</sup>。このモデルは HCHO, OH, HO<sub>2</sub> を化学種として含み, HCHO の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH, HO<sub>2</sub> との反応を考慮し,



表4 液相反応の反応式

Reaction No.	Reaction Stoichiometries
(R33)	$\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
(R34)	$\text{HSO}_3^- + \text{O}_3(\text{l}) \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{O}_2$
(R35)	$\text{HSO}_3^- + 1/2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{HSO}_4^-$
(R37)	$2\text{HNO}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{HNO}_2(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+$
(R38)	$\text{HNO}_2(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$
(R39)	$\text{NO}_2^- + \text{O}_3(\text{l}) \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$

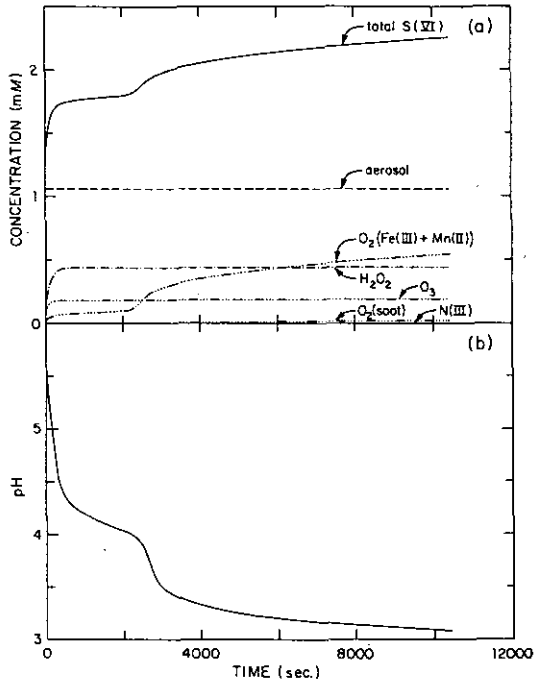
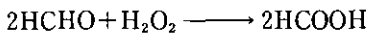


図5 pH, 全硫酸塩量 (total S(VI)), 硫酸塩エアロゾル, 種々の S(IV) 酸化剤の寄与の経時変化 (霧水量=0.1 g/m<sup>3</sup>, 温度 1°C, 他の条件は表 6 のとおり)

液滴中での次の反応による HCOOH の生成を考えている。



HCHO 濃度が 0, 0.3, 1.0 ppb と増加すると,  $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度は 8, 4,  $3.5 \times 10^2$  mole  $\text{m}^{-3}$  となり減

表5 S(IV) から S(VI), N(III) から N(V) への液相酸化反応の速度論式

Reaction No.	Reaction	Conditions	Rate, $M s^{-1}$ at 25°C*	Activation Energy, kcal mole <sup>-1</sup>	Reference'
(R33)	S(IV)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		$\frac{d[S(VI)]}{dt} = \frac{8 \times 10^4 [H_2O_2(l)] [SO_2(l)]}{0.1 + [H^+]}$	7.3	M
(R34)	S(IV)+O <sub>3</sub>	pH < 3	$\frac{d[S(VI)]}{dt} = \frac{1.9 \times 10^4 [SO_2(aq)] [O_3(l)]}{[H^+]^{1/2}}$	6	M
		pH > 3	$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 4.19 \times 10^5 \left(1 + \frac{2.39 \times 10^{-4}}{[H^+]}\right) [O_3(l)] [SO_2(aq)]$	6	Ma
(R35)	S(IV)+O <sub>2</sub> (with Fe(III) and Mn(II))	[SO <sub>2</sub> (aq)] > 10 <sup>-5</sup> , pH < 4	$\frac{d[S(VI)]}{dt} = \frac{4.7 [Mn(II)]^2}{[H^+]^2} + \left( \frac{0.82 [Fe(III)] [SO_2(aq)]}{[H^+]} \left(1 + \frac{1.7 \times 10^3 [Mn(II)]^{1.5}}{6.3 \times 10^{-6} + [Fe(III)]}\right) \right)$	21.8	M
		[SO <sub>2</sub> (aq)] < 10 <sup>-5</sup> , pH < 4	$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 3 \left( 5000 [Mn(II)] [HSO_3^-] + \frac{0.82 [Fe(III)] [SO_2(aq)]}{[H^+]} \right)$	21.8	M
		[SO <sub>2</sub> (aq)] > 10 <sup>-5</sup> , pH > 4	$\frac{d[S(VI)]}{dt} = \frac{4.7 [Mn(II)]^2}{[H^+]^2} + 1 \times 10^7 [Fe(III)] [SO_2(aq)]^2$	27.3	M
		[SO <sub>2</sub> (aq)] < 10 <sup>-5</sup> , pH > 4	$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 5000 [Mn(II)] [HSO_3^-]$	27.3	M
(R36)	S(IV)+O <sub>2</sub> (with soot)‡		$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 2.54 \times 10^7 [O_2(l)]^{0.69} \cdot C_x \frac{[SO_2(aq)]^2}{1 + 3.06 \times 10^6 [SO_2(aq)] + 1.5 \times 10^{12} [SO_2(aq)]^2}$	11.7	B
(R37)	S(IV)+N(III)	pH < 3	$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 142 [H^+] [HNO_2(aq)] [SO_2(aq)]$	12 §	M
		pH > 3	$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 2.2 [HNO_2(l)] [HSO_3^-]$	12 §	O
(R38)	N(III)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 4.6 \times 10^3 [H^+] [H_2O_2(l)] [HNO_2(l)]$	13.2	DM
(R39)	N(III)+O <sub>3</sub>		$\frac{d[S(VI)]}{dt} = 5 \times 10^5 [O_3(l)] [NO_2^-]$	13.8	DM

\* [SO<sub>2</sub>(aq)] = [SO<sub>2</sub>(l)] + [HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>] + [SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]; [HNO<sub>2</sub>(aq)] = [HNO<sub>2</sub>(l)] + [NO<sub>2</sub><sup>-</sup>].

' Reference code : M = Martin [1982]; Ma = Maahs [1982]; B = Brodzinsky et al. [1980]; O = Oblath et al. [1981]; DM = Damschen and Martin [1982].

‡ C<sub>x</sub> is the concentration of active carbon in g l<sup>-1</sup>.

§ Assumed.

少する。また、SO<sub>2</sub>が0.5, 1.0 ppbの時には20分後の液相中のHCOO<sup>-</sup>濃度は0.5, 0.25 μmole l<sup>-1</sup>となり、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に関して、HCHOとS(IV)の競争反応が起こっている。

## 5.6 研究目的と研究内容

### 5.6.1 目的

以上、液相中のアルデヒド、カルボン酸の測定例を述べ、更に霧水の測定例を述べたが、国内での霧水測定例は非常に少なく、有機成分は、霧水中から対象を雨水にまで拡大しても測定例がほとんどないため、以下に述べるような理由で、関東地方北西部に位置する赤城山を調査地点として、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るために、フィールド調査を行った。特に諸外国が、eventとしての測定を主に行っているので、時系列的変化を詳しく調べた。このようなフィールド調査の結果は、汚染物質の輸送、液相への取り込みと変質に関する

表6 汚染地域における霧が生成する前の汚染ガス、凝縮核の組成

Atmospheric Trace Gases			
	Concentration, ppb	Reference	
SO <sub>2</sub>	20	SCAQMD data*	
HNO <sub>2</sub>	1	Hanst <i>et al.</i> [1982]	
HNO <sub>3</sub>	3	id.	
NH <sub>3</sub>	5	id.	
CH <sub>2</sub> O	30	Grosjean [1982]	
O <sub>3</sub>	10	SCAQMD data	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	Hanst <i>et al.</i> [1976]	
Condensation Nuclei†			
	Concentration, μg m <sup>-3</sup>		Concentration, μg m <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10	NH <sub>4</sub>	6.65
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	10	Na <sup>+</sup>	.61
Cl <sup>-</sup>	1.1	Fe(III)	.5
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1.83	Mn(II)	.02
C <sub>x</sub> (soot)	30	Ca <sup>2+</sup>	1.22

The air mass is typical of the industrial coastline of the Los Angeles basin for an inversion height of about 30 m. P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.21 atm, P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=330 ppm.

\* Data from the permanent records of the South Coast Air Quality Management District.

† (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaCl, CaCO<sub>3</sub>, metal oxides, and soot. References: Gartrell *et al.* [1980]; Appel *et al.* [1980].

シミュレーションの有機成分を含んだ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。

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<sup>33)</sup>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方面へ運ばれ、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。

### 5.6.2 フィールド調査

1986年9月下旬にフィールド調査を行ったが、長時間継続して霧が発生したのは、9月30日夕方から10月1日午前中であった。この16時間以上続いた霧水の分析を主に行ったため、この結果について述べる。調査地点、霧水の採取と無機イオンの分析方法、アルデヒド、カルボン酸の分析方法、ガス・エアロゾルの測定方法の詳細は文献<sup>34)</sup>に述べた。

### 5.6.3 結果

#### (1) 霧の汚染度

霧水の捕集時刻、捕集量、pH、E.C.、イオン種濃度、アルデヒド濃度、カルボン酸濃度を表7(1)~(3)に示した。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、E.C.は3114~3016、3036の4例を除いて $100\mu\text{S cm}^{-1}$ 以上で、 $150\mu\text{S cm}^{-1}$ 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 $0.2\sim 0.3\mu\text{eq ml}^{-1}$ 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、E.C.は平均 $30\mu\text{S cm}^{-1}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ はそれぞれ $0.06$ 、 $0.02\mu\text{eq ml}^{-1}$ の程度である<sup>35)</sup>。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。

表7(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<sup>28)</sup>が、今回の観測で有機物濃度も類いのパターンをもつことが明らかとなった。

表7(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16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は他の試料に比べてE.C.が高く(それぞれ298、 $378\mu\text{S cm}^{-1}$ )、pHが低く(3.30、3.20)なっているが、

表7(1) 赤城山で捕集した霧水の分析結果(その1)

DATE	TIME	I.D.	PERIOD min	AMOUNT ml	AMOUNT PERIOD	E.C. $\mu$ S cm	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>	
								$\mu$ eq ml	$\mu$ eq ml	$\mu$ eq ml	$\mu$ eq ml	$\mu$ eq ml	$\mu$ eq ml	$\mu$ eq ml	$\mu$ eq ml		
930	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	0.107	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	0.308	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		
10:15-10:36	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7(2) 赤城山で捕集した霧水の分析結果(その2)

DATE	TIME	I.D.	時間当り捕集量															
			$\frac{\text{T-CATION}}{\text{T-ANION}}$	H <sup>+</sup> $\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	Cl <sup>-</sup> $\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> $\frac{\mu\text{eq}}{\text{min}}$	H <sup>+</sup> T-ION	Cl <sup>-</sup> T-ION	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> T-ION	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> T-ION	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> T-ION	Na <sup>+</sup> T-ION	K <sup>+</sup> T-ION	Ca <sup>2+</sup> T-ION	Mg <sup>2+</sup> T-ION	
930	18:30-20:53	3005	1.00	—	—	—	—	—	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	
	21:57-22:22	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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	1001	0:20- 0:38	3015	—	0.86	2.30	1.68	1.48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		0:38- 0:52	3016	—	0.80	1.93	1.63	1.47	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		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	0.80	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	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
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		
10:15-10:36	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		

表7(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	FA NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ACA NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	FORM ALDEHYDE		HCOO <sup>-</sup> HCOO <sup>-</sup> +HCHO	FA ACA		
			μg ml	μeq ml	μg ml	μeq ml	μeq ml	μeq ml	μeq ml	μeq ml				μeq ml	μg ml			μeq ml	
930	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																	
3:30- 4:00		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	
4:00- 4:54		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	
4:54- 5:24	3025	0.6	0.014	0.6	0.010	—	0.0015	—	—	0.026	0.04	0.03			1.00		1.4		
5:24- 5:54	3026	0.6	0.013	—	—	—	—	—	—	0.013	0.04	—	0.10	0.0005	0.96				
5:54- 6:24	3027	0.8	0.017	0.9	0.015	—	0.0020	—	—	0.034	0.05	0.05			1.00		1.1		
6:24- 6:56	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: ギ酸; 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

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7（2）に載せたが、これも 3023, 3024 に関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7（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おり、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。

ほとんどの霧で 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8に示した。

シカルボン酸として SA がほとんどの霧水で検出されたのは、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<sup>36)</sup>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がある<sup>37)</sup>が、実際にこの物質が相当量大気中に放出されているかどうかについては現在のと

表8 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>

	FA	ACA	PA	SA	GA	ADA	Total Org. Acid
	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{l}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{l}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{l}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{l}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{l}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{l}}$	$\frac{\mu\text{eq}}{\text{l}}$
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

<sup>a)</sup> 略号は表7（3）と同じ。



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。

(2) pH と  $\text{NO}_3^-$ 、ホルムアルデヒド及びカルボン酸濃度の相関

霧水の pH 及び  $\text{NO}_3^-$ 、FA、ACA 各濃度の変動を図 6 に示した。霧の発生し始めの 3 サンプル (3005~3007) は  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  濃度が高い割には pH は下がっていない。表 1 からわかるように、これらの試料では  $\text{NH}_4^+$  濃度が高いので、 $\text{NH}_3$  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  $\text{NO}_3^-$ 、FA、ACA 濃度の変化の間に相関が認められる<sup>39)</sup>。

Norton 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<sup>16)</sup>。彼が得た結果のうち FA 及び ACA と  $\text{NO}_3^-$  の相関を図 7 (b) に示す。図 7 (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 6 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  $\text{NO}_3^-$  の方は約一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

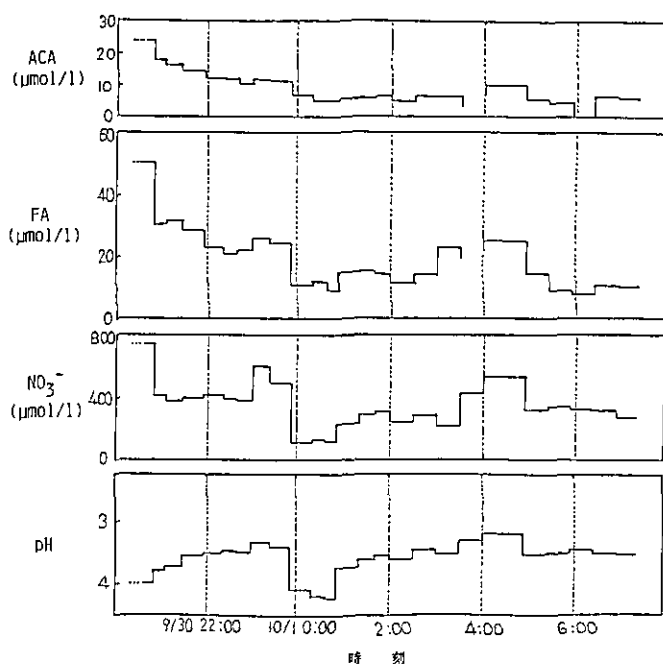


図 6 霧水の pH、 $\text{NO}_3^-$ 、ギ酸イオン (FA)、酢酸イオン (ACA) 濃度の経時変化

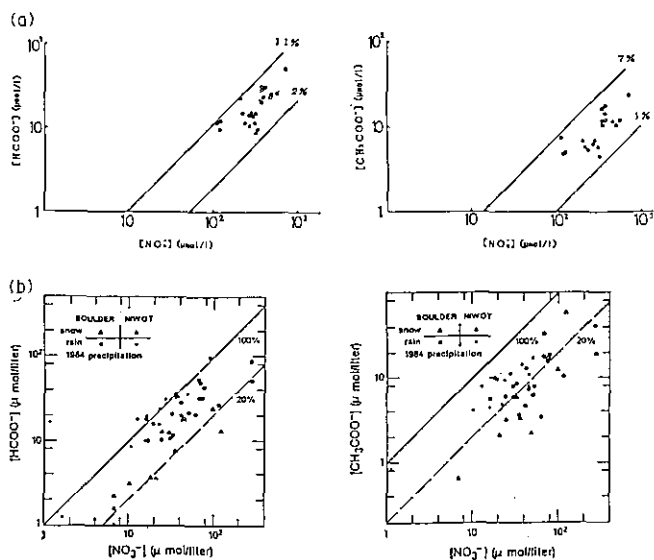


図7  $\text{NO}_3^-$ 濃度とギ酸イオン、酢酸イオン濃度の相関関係、赤城山の霧水(a)とBoulder及びNiwo Ridgeの降水物(b) (Norton, 1985)の比較

いに関係している可能性もある。

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8に示す。カルボン酸濃度とE.C.の増減傾向の間には類似性を認めることができる。E.C.への寄与が大きいの、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、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 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E.C.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分からない。

### (3) 汚染ガス、エアロゾル濃度間の相関

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9に示す。今回分析の対象とした持続的な霧が発生した30日の状況を着目すると、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2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 $\text{SO}_2$ を含めた汚染濃度が引き続き上昇して

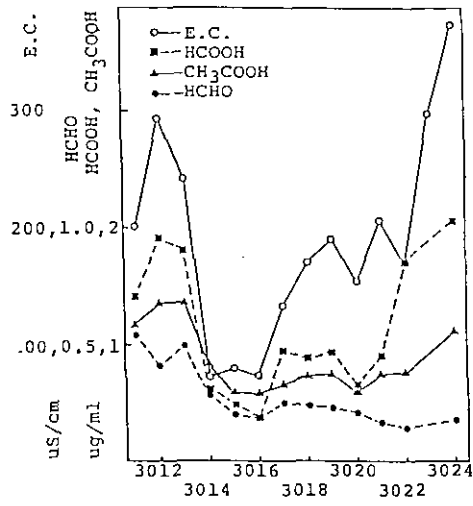


図8 霧水（試料3011～3024）中のE.C., ギ酸及び酢酸イオン, ホルムアルデヒド濃度の経時変化

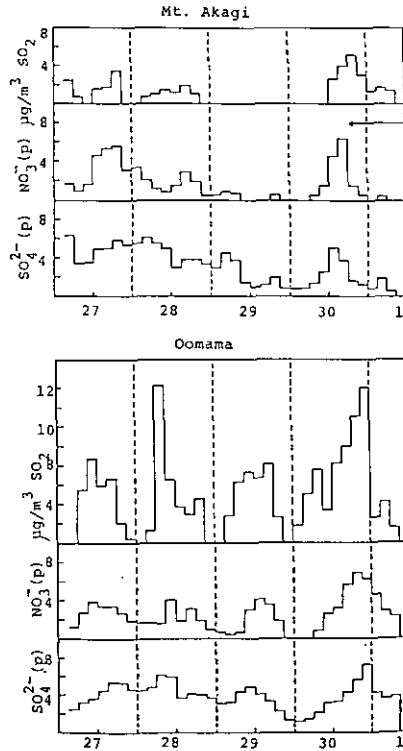


図9 赤城山と大間々町におけるSO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>(p), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(p)濃度の経時変化

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。

## 5.7 結 論

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、 $H^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 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 $NO_3^-$ 濃度やE.C.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ろう。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。今回の分析結果をボールダーでの雨・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 $NO_3^-$ は赤城山の方が約一けた高濃度であった。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。

この観測結果によると、赤城山においては非常に汚染された霧が観測されており、霧が頻発するため、生態系への影響を調べる必要があることを示している。また、アルデヒド、カルボン酸、 $NO_3^-$ 濃度、pH間の相関において、アルデヒドのみが異なった挙動を示す場合があり、更に観測を積み重ねる必要があることが示された。これらの観測データは、有機成分まで含んだ汚染霧生成のシミュレーションの世界的にも有用なデータベースとなるであろう。

## 引 用 文 献

- 1) Leone, J. A. and J. H. Seinfeld (1985): Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmos. Environ.*, **19**, 437-464.
- 2) 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.
- 3) 環境庁 (1981): 湿性大気汚染調査総合報告書 (総括編), 1.
- 4) Akimoto, H., H. Bandow, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino and M. Okuda (1980): Photooxidation of the propylene- $NO_x$ -air system studied by long-path Fourier transform infrared spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 172-178.
- 5) 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.
- 6) Adewuyi, Y. G., S.-Y. Cho, R.-P. Tsay and G. R. Carmichael (1984): Importance of formalde-

- hyde in cloud chemistry. *Atmos. Environ.*, **18**, 2413-2420.
- 7) Klippel, W. and P. Warneck (1978): Formaldehyde in rain water and on the atmospheric aerosol. *Geophys. Res. Lett.*, **5**, 177-179.
  - 8) 牧野 宏 (1985): 神奈川県における酸性雨調査. *環境技術*, **14**, 158-160.
  - 9) Fung, K. and D. Grosjean (1981): Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2, 4-dinitrophenylhydrazones by high-performance liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **53**, 168-171.
  - 10) Kuwata, K., M. Uebori, H. Yamasaki, Y. Kuge and Y. Kiso (1983): Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography. *Anal. Chem.*, **55**, 2013-2016.
  - 11) Steinberg, S. and I. R. Kaplan (1984): The determination of low molecular weight aldehydes in rain, fog and mist by reversed phase liquid chromatography of the 2, 4-dinitrophenylhydrazone derivatives. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **18**, 253-266.
  - 12) Grosjean, D. and B. Wright (1983): Carbonyls in urban fog, ice fog, cloudwater and rainwater. *Atmos. Environ.*, **17**, 2093-2096.
  - 13) 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.
  - 14) 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.
  - 15) Pohl, C. A. and E. L. Johnson (1980): Ion chromatography-The state-of-the-art. *J. Chromatogra. Sci.*, **18**, 442-452.
  - 16) Norton, R. B. (1985): Measurement of formate and acetate in precipitation at Niwot Ridge and Boulder, Colorado. *Geophys. Res. Lett.*, **12**, 769-772.
  - 17) Lunde, G., J. Gether, N. Gjos and M. B. S. Lande (1977): Organic micropollutants in precipitation in Norway. *Atmos. Environ.*, **11**, 1007-1014.
  - 18) Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1983): Organic compounds in the rainwater of Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 497-501.
  - 19) 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.
  - 20) Keene, W. C. and J. N. Galloway (1984): Organic acidity in precipitation of North America. *Atmos. Environ.*, **18**, 2491-2497.
  - 21) 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.
  - 22) 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.
  - 23) Chapman, E. G., D. S. Sklarew and J. S. Flickinger (1986): Organic acids in springtime Wisconsin precipitation samples. *Atmos. Environ.*, **20**, 1717-1725.
  - 24) Kawamura, K. and I. R. Kaplan (1986): Compositional change of organic matter in rainwater during precipitation events. *Atmos. Environ.*, **20**, 527-535.
  - 25) Houghton, H. G. (1955): On the chemical composition of fog and cloud water. *J. Meteorol.*, **12**, 355-357.

- 26) Mrose, H. (1966): Measurements of pH, and chemical analyses of rain-, snow-, and fog-water. *Tellus*, **18**, 266-270.
- 27) Okita, T. (1968): Concentration of sulfate and other inorganic materials in fog and cloud water and aerosol. *J. Meteorol. Soc. Japan.*, **46**, 120-127.
- 28) 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.
- 29) Fuzzi, S., R. A. Castillo, J. E. Justo and G. G. Lala (1984): Chemical composition of radiation fog water at Albany, New York, and its relationship to fog microphysics. *J. Geophys. Res.*, **89**, 7159-7164.
- 30) Hong, M. S. and G. R. Carmichael (1983): An investigation of sulfate production in clouds using a flow-through chemical reactor model approach. *J. Geophys. Res.*, **88**, 10733-10743.
- 31) Jacob, D. J. and M. R. Hoffmann (1983): A dynamic model for the production of  $H^+$ ,  $NO_3^-$ , and  $SO_4^{2-}$  in urban fog. *J. Geophys. Res.*, **88**, 6611-6621.
- 32) Seigneur, C. and P. Saxena (1984): A study of atmospheric acid formation in different environments. *Atmos. Environ.*, **18**, 2109-2124.
- 33) 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.
- 34) 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 (1988): 霧水中のアルデヒド及びカルボン酸の測定. *国立公害研究所研究報告*, 第 112 号, 63-86.
- 35) 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.
- 36) 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.
- 37) 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.

## II-6 光化学大気汚染予測のための化学反応モデルに関する研究

### 6.1 はじめに

実際の環境大気中で起こる光化学大気汚染現象を予測するためには汚染質の大気中への放出量を予測するための発生源モデルや移流・拡散を記述する物理モデルとともに、大気中で起こっている化学反応を記述する化学反応モデルを必要とする。化学反応モデルの開発は、これまで報告されている主なモデルについて既に秋元によってまとめられているように、1970年代初頭より行われている<sup>1)</sup>。それら各々のモデルはその開発時点で得られる素反応と反応機構に関する知見に基づいて制作されたものであるが、必ずしもそれら知見が十分なものでないことと実際上のモデルの大きさの制限からそれら知見を集約・簡素化したものにならざるを得ないことからその妥当性の検証をスモッグチャンバー実験の再現によって行っているのが現状である。しかし、スモッグチャンバー実験そのものにも問題があるため、あるモデルがある特定のチャンバー実験結果を再現できたとしても必ずしもそのモデルが正確であるとは言うことはできない。例えば、Leone と Seinfeld<sup>2)</sup>が指摘するように複数のモデルを同一初期条件で動かしてもその各々の結果はなかなか一致するものではない。このモデル間の不一致の原因は実際に起こっている化学反応に関する情報の不完全さにも起因するが、また各モデルの検証に使用されたスモッグチャンバー実験の正確さにも依存する。ここでいうチャンバー実験の正確さとは気相での化学反応変化に対してチャンバー固有の現象を如何に分離して評価されているかにある。すなわち、チャンバー内部の汚れを抑えることや使用ガスの純度を高めることは当然のことであるが、また反応モデル中の重要なパラメーターとなる光源の波長分布やチャンバー壁面での不均一反応等が正確に把握されているか否かにある。

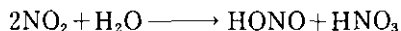
現在、チャンバー実験を反応モデル計算で再現させる場合に最も問題になっていることは、気相の化学反応機構のみから作成された反応モデル計算結果ではチャンバー実験結果に対して遅れが生じ、実験結果を再現できないことである。この問題をカリフォルニア大学の Carter らはスモッグチャンバー壁面からの気相への OH ラジカルの供給を仮定することによって便宜的に解決をしているが<sup>3)</sup>、そのラジカル供給源については依然として未解決のままにされている。一方、国立公害研究所の真空排気型スモッグチャンバーでの実験からチャンバー壁面での NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O との反応から亜硝酸 (HONO) が生成することが見いだされ<sup>4)</sup>、その後 Pitts らによってカリフォルニア大学リバーサイド分校の複数のスモッグチャンバーにおいてもこの亜硝酸の生成現象は観察された<sup>5)</sup>。亜硝酸は太陽光によって光分解されて OH ラジカルを生成させるためにこの

不均一反応が Carter らの言うところの未知ラジカル源である可能性が考えられたが、同時にまた Pitts らはそのチャンバー内で測定された亜硝酸の生成速度ではモデル計算の際に必要なとされる未知ラジカル源からの OH ラジカルの供給速度を満足しないとの指摘をした<sup>5)</sup>。しかし、最近の国立公害研究所の研究から先に観察された NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O からの亜硝酸の生成反応が光によって促進される現象が見いだされた。そこで本研究では次節の 6.2 においてこの亜硝酸生成の光促進現象について述べ、6.3 においてこの光促進現象を反応モデル中に組み込むことによってスモッグチャンバー実験結果が十分よく再現できることを示し、今後スモッグチャンバー実験結果に基づいて反応モデルを開発していく上での重要な知見を得たことを明らかにする。また 6.4 においてパラフィン系炭化水素についての簡易反応モデルを開発した結果について紹介し、そのモデルを使用した計算から予測されるパラフィン系炭化水素のオゾン生成傾向について述べる。

## 6.2 NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O からの亜硝酸生成反応の光促進現象

前節でも述べたようにチャンバー壁面での NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O との不均一反応によって亜硝酸が生成することは既に明らかにされているが、さらにこの反応が光によって促進されることを明らかにするために NO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O 系のスモッグチャンバー実験とその計算機シミュレーションを行った結果についてこの節では述べる。

スモッグチャンバー実験は NO<sub>2</sub> 初期濃度が約 4 ppm と 20 ppm の 2 系列について行った。スモッグチャンバー内に加湿空気を 1 気圧充てん後、所定濃度の NO<sub>2</sub> をスモッグチャンバー内に導入し、暗条件下で約 2 時間反応を行わせた後に光照射を行い、暗条件下及び光照射下での NO<sub>2</sub> の減衰と HONO 及び NO の生成をフーリエ変換型赤外分光器 (FTIR) と化学発光型 NO<sub>x</sub> 分析計で測定した。照射光量は NO<sub>2</sub> の光分解速度定数で 0.17~0.46 min<sup>-1</sup> と変化させた。暗条件下では気相での硝酸の生成は観察されなかったが、亜硝酸生成反応の化学量論式は、



と記述されるものであろう。上の式で生成する硝酸はスモッグチャンバー壁面に吸着されたまま存在しているものと考えられる。なお、光照射を開始すると気相での硝酸の生成が観察されたが、これは HONO の光分解によって生成する OH ラジカルと NO<sub>2</sub> との気相反応によって生成する硝酸である。このスモッグチャンバー実験結果を再現させるために表 1 に示した 24 式で構成される NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-空気系の反応モデルを作成した。ここで HONO 生成反応の量論式は上記のものと思われるが、実際のスモッグチャンバー実験における HONO 生成の NO<sub>2</sub> 濃度依存性が NO<sub>2</sub> に対して一次であったことからこのモデルでは HONO 及び HNO<sub>3</sub> 生成反応を表 1 中の式 (21), (22) のように表し、またそれらの擬二次速度定数を等しいと仮定した。

NO の生成反応はその依存性から式 (23) で表した。反応式 (20) から (23) の速度定数を調整パラメーターとして暗条件下での各実験結果の再現を試みて得られた最適速度定数結果を初期条



表1 NO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-空気系の光化学反応モデル

No.	Reaction	$k_{298}$ (cm <sup>3</sup> molec <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	E/R(K <sup>-1</sup> )	ref.
1	NO <sub>2</sub> + hν → NO + O( <sup>3</sup> P)	(1.0) <sup>a</sup>	—	6)
2	O <sub>3</sub> + hν → O <sub>2</sub> + O( <sup>1</sup> D)	(7.6 × 10 <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	—	6)
3	O <sub>3</sub> + hν → O <sub>2</sub> + O( <sup>3</sup> P)	(5.1 × 10 <sup>-2</sup> ) <sup>a</sup>	—	6)
4	HONO + hν → OH + NO	(1.8 × 10 <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	—	6)
5	O( <sup>3</sup> P) + O <sub>2</sub> $\xrightarrow{M}$ O <sub>3</sub>	1.4 × 10 <sup>-14</sup>	—	7)
6	O( <sup>3</sup> P) + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub>	9.3 × 10 <sup>-12</sup>	—	7)
7	O( <sup>3</sup> P) + NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{M}$ NO <sub>3</sub>	1.5 × 10 <sup>-12</sup>	—	7)
8	O( <sup>3</sup> P) + NO $\xrightarrow{M}$ NO <sub>2</sub>	1.6 × 10 <sup>-12</sup>	—	7)
9	O( <sup>1</sup> D) $\xrightarrow{M}$ O( <sup>3</sup> P)	7.0 × 10 <sup>8</sup>	—	7)
10	O( <sup>1</sup> D) + H <sub>2</sub> O → 2OH	2.2 × 10 <sup>-10</sup>	—	7)
11	O <sub>3</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.8 × 10 <sup>-14</sup>	1370	7)
12	O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	3.2 × 10 <sup>-17</sup>	2450	7)
13	2NO + O <sub>2</sub> → 2NO <sub>2</sub>	1.9 × 10 <sup>-38</sup>	—	8)
14	NO + NO <sub>2</sub> → 2NO <sub>2</sub>	3.0 × 10 <sup>-11</sup>	-250	7)
15	NO + OH $\xrightarrow{M}$ HONO	4.6 × 10 <sup>-12</sup>	—	7)
16	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> $\xrightarrow{M}$ N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.2 × 10 <sup>-12</sup>	—	7)
17	NO <sub>2</sub> + OH $\xrightarrow{M}$ HNO <sub>3</sub>	1.1 × 10 <sup>-11</sup>	—	7)
18	HONO + OH → NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	6.6 × 10 <sup>-12</sup>	—	9)
19	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	4.4 × 10 <sup>-2</sup>	11150	7)
20	NO <sub>2</sub> → NO <sub>2</sub> (wall)	variable	—	—
21	NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HONO	variable	—	—
22	NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HNO <sub>3</sub> (wall)	variable	—	—
23	NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → NO	variable	—	—
24	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>3</sub> (wall)	2.0 × 10 <sup>-21</sup>	—	6)

<sup>a</sup> Relative rate.

<sup>b</sup> For the first-order and third-order reactions [reactions (9), (19) and (13)], the units are s<sup>-1</sup> and cm<sup>3</sup>molec<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, respectively.

件とともに表2に示した。生成するNOの測定はNO<sub>2</sub>濃度の低濃度実験1-6のみで行ったが、これら実験で得られた反応(23)と(21)の速度定数の比は0.30 ± 0.05となり、以前の実験<sup>4)</sup>で得られた結果0.33 ± 0.07と良く一致している。なおNO<sub>2</sub>高濃度実験では低濃度実験で得られたこの速度定数比を利用して反応式(23)の速度定数を0.60 × 10<sup>-23</sup> cm<sup>3</sup>molec<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>と仮定した。反応(21)及び(22)の速度定数は表2に示されたようにNO<sub>2</sub>低濃度実験と高濃度実験で(0.65 ± 0.12) × 10<sup>-23</sup>と(1.98 ± 0.29) × 10<sup>-23</sup> cm<sup>3</sup>molec<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>であった。両者間で約3倍の値の違いがあるのは実験を行った期間にずれがあるためであり、低濃度実験の値が以前の実験<sup>4)</sup>での値(0.68 ± 0.09) × 10<sup>-23</sup> cm<sup>3</sup>molec<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>とよく一致するのに対して高濃度実験の値が大きくなったのはその実験を行う前にSO<sub>2</sub>を含むチャンパー実験を行ったためにチャンパー壁面の酸性度が増

表2 初期濃度条件と暗状態で得られた各速度定数の最適合値

Run No.	[NO <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> ppm	[HONO] <sub>0</sub> ppm	[H <sub>2</sub> O]		k <sub>20</sub> 10 <sup>-6</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>21</sub> =k <sub>22</sub> 10 <sup>-23</sup> cm <sup>3</sup> molec <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	k <sub>23</sub> 10 <sup>-23</sup> cm <sup>3</sup> molec <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
			R.H.(%)	10 <sup>3</sup> ppm			
1	4.51	0.023	64	2.7	0.740	0.563	0.131
2	4.30	0.029	64	2.7	0.600	0.593	0.166
3	4.31	0.024	66	2.8	0.622	0.557	0.188
4	3.98	0.040	63	2.6	0.819	0.598	0.220
5	3.93	0.062	65	2.6	1.300	0.657	0.169
6	4.46	0.032	65	2.9	0.526	0.949	0.280
				av.	0.77±0.26	0.65±0.14	0.19±0.05
7	21.0	0.065	20	0.83	0	1.73	0.60
8	21.2	0.028	24	1.01	0	1.64	0.60
9	21.4	0.014	20	0.84	0	2.46	0.60
10	20.8	0.020	20	0.84	0	2.10	0.60
11	21.3	0.087	21	0.86	0	1.99	0.60
				av.	0	1.98±0.29	0.60

し、表面の活性が増加していたためと思われる。

光照射が開始されると NO<sub>2</sub> と HONO はその光分解によって減少し、NO と HNO<sub>3</sub> が生成する。図1及び図2に低濃度実験と高濃度実験の典型的な時間変化を示した。図中の破線は表2の暗条件下での最適速度定数値を使用して表1の反応モデルによって予測した結果である。両図から HONO の減少に関してモデルによる予測結果は明らかに実験結果よりも速くなっていることが分かる。この原因として光照射によって HONO 生成反応が加速されたことが考えられるために反応(21)及び(22)の速度定数を調整パラメーターとして光照射開始後の HONO の減少を再現することを試みた。なおこの際の反応(20)及び(23)の速度定数は暗条件下で得られた最適値をそのまま使用した。得られた最適条件での計算結果を両図中に実線で示したが、HONO のみならず NO<sub>2</sub> や NO の実験結果も良く再現されている。この光照射中での反応(21)の最適速度定数を k'<sub>21</sub> で表すことにし、その値及び暗条件での最適値 k<sub>21</sub> との比を表3にまとめた。なお表3中の δ は実験値と計算値との偏差を定量的に評価する誤差指数<sup>10)</sup>であり、この値を最小とする場合が最も良い適合状態である。表3中に示された各 δ 値はほとんど数%程度であり、これら値から実験結果が良く再現されているということができよう。表3中に示した速度定数の比 k'<sub>21</sub>/k<sub>21</sub> は皆1より大きく光が照射されることによって HONO 生成反応が加速されていることが理解される。またこの比を照射光量強度に対して図示化した図3から両者の間に正の相関関係が成立していることがはっきりと認められ、HONO 生成反応(21)には光促進現象があることが分かる。図3からはデータのばらつきのために直線関係は必ずしも認め難いが、表3に掲げた全実験データから両者の間は次の一次の関係式

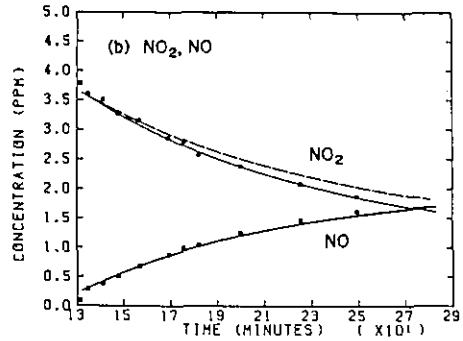
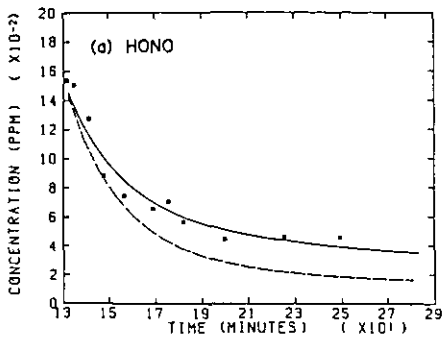


図1 NO<sub>2</sub> 低濃度実験 (実験 2) の照射時の NO<sub>2</sub>, NO 及び HONO の濃度変化の実験結果 (点) と計算結果 (線) の比較  
 実線と破線は反応 (21) 及び (22) の光促進現象を考慮した場合としない場合を示す。

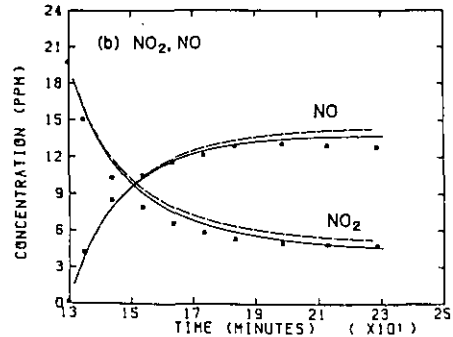
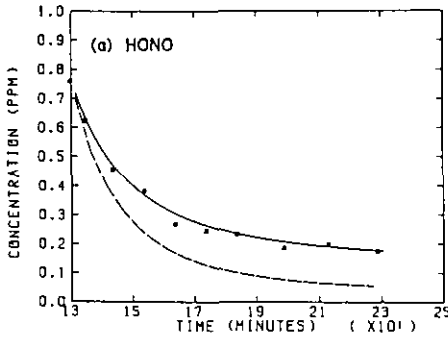


図2 NO<sub>2</sub> 高濃度実験 (実験 11) の照射時の NO<sub>2</sub>, NO 及び HONO の濃度変化の実験結果 (点) と計算結果 (線) の比較  
 実線と破線は反応 (21) 及び (22) の光促進現象を考慮した場合としない場合を示す。

$$(k'_{21}/k_{21} - 1) = (6.8 \pm 2.5)k_1 \quad (1)$$

で表すことができ ( $k_1$  の単位は  $\text{min}^{-1}$ ), この式の係数 ( $6.8 \pm 2.5$ ) が HONO 生成反応 (21) の光促進係数 (photoenhancement factor) となる。なお誤差の値は標準偏差 (1 $\sigma$ ) である。

ここで明らかにしたスモッグチャンパー内での NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O から HONO が生成する反応の光促進現象の反応機構についてはまだ明確にはされていないが、式 (1) のように個々のスモッグチャンパー内での HONO 生成現象を定量的に評価することができるならばそのスモッグチャンパーで行われた実験を解析していく上でより有益な結果を得ることができるようになるであろう。

表3 初期条件<sup>a</sup>,  $k'_{21}$  の最適値と光照射時の各成分の誤差指数  $\delta$

Run <sup>b</sup> No.	$[\text{NO}_2]_t$ ppm	$[\text{NO}]_t$ ppm	$[\text{HONO}]_t$ ppm	$t^c$ min	$k_1$ $\text{min}^{-1}$	$k'_{21}=k'_{22}$ $10^{-23}\text{cm}^3$ $\text{molec}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k'_{21}/k_{21}$	$\delta(\text{NO}_2)$ %	$\delta(\text{NO})$ %	$\delta(\text{HONO})$ %
1	3.99	0.07	0.146	130	0.170	0.793	1.41	1.9	2.0	4.2
2	3.80	0.08	0.154	132	0.226	1.43	2.41	2.3	3.9	7.5
3	3.86	0.08	0.139	130	0.282	1.30	2.33	3.9	2.2	10.1
4	3.47	0.09	0.153	130	0.338	1.72	2.88	2.0	8.2	10.2
5	3.57	0.09	0.226	160	0.383	3.20	4.87	4.1	7.2	6.5
6	3.33	0.11	0.227	135	0.463	6.10	6.42	9.0	7.7	6.7
7	19.68	0.19	0.628	130	0.170	3.93	2.27	4.6	3.5	6.1
8	19.67	0.24	0.675	130	0.226	3.77	2.30	3.6	5.3	4.5
9	19.61	0.16	0.951	130	0.282	7.80	3.20	3.7	4.1	5.2
10	19.25	0.19	0.696	130	0.338	5.46	2.60	3.6	5.0	3.2
11	19.78	0.17	0.761	130	0.383	8.49	4.27	3.6	3.3	2.2

<sup>a</sup> Concentrations at the start of irradiation obtained by the extrapolation of the dark period data.

<sup>b</sup> Run numbers are in common with Table 2.

<sup>c</sup> Start time of irradiation after the introduction of  $\text{NO}_2$ .

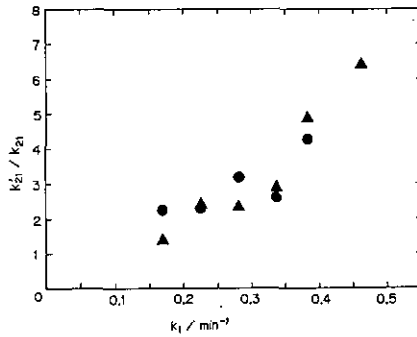


図3 照射光量  $k_1$  に対する HONO 生成反応 (21) の反応速度定数比  $k'_{21}/k_{21}$  の依存性結果

$[\text{NO}_2]_0 = 4 \text{ ppm}$  ( $\blacktriangle$ ),  $20 \text{ ppm}$  ( $\bullet$ ).

### 6.3 n-ブタン- $\text{NO}_x$ -空気系を例としたスモッグチャンバー実験の計算機シミュレーション

前節で明らかにした HONO 生成反応の光促進現象を反応モデルに組み込むことによってスモッグチャンバー実験結果が十分良く再現できることを示すためにその反応性が中程度でプロピレン等の高反応性の炭化水素よりも未知ラジカル源の影響を受けやすく、また比較的その光酸化反応機構が確立されている n-ブタンを例として、その n-ブタン- $\text{NO}_x$ -空気系のスモッグチャンバー実験に対してシミュレーションを行った結果をこの節で紹介する。作成した n-ブタン

-NO<sub>x</sub>-空気系の反応モデルは Carter らが開発した反応モデル<sup>3)</sup>を基本とし、その後得られた知見によって若干の修正をしたもので反応式数 138, 反応種数 80 で構成されるものである。また使用した反応速度定数値もできるだけ最新の報告値<sup>7,11,12)</sup>に従った。再現すべきチャンバー実験データは国立公害研究所 (NIES) の真空排気型スモッグチャンバーのものだけでなく、カリフォルニア大学リバーサイド分校 (UCR) の真空排気型スモッグチャンバーのものも併せて使用した。その各実験の初期条件を表 4 に示した。また暗条件での NO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O とからの HONO 生成反応 (21) の速度定数として国立公害研究所のスモッグチャンバー実験に対しては以前の実験<sup>4)</sup>で得られた値  $(0.68 \pm 0.09) \times 10^{-23} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  を使用し、UCR の実験に対しては Pitts らの実験<sup>9)</sup>から  $(0.5 \pm 0.1) \times 10^{-23} \text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1}$  を導出して使用した。

図 4 は計算によってオゾンの生成を再現させた結果の例である。図 4 中の曲線 A は反応モデル中にラジカルを供給する反応を何も組み込まなかった場合の計算結果であるが、実験結果よりもはるかに遅れた結果となり、何らかの外部からのラジカル供給を必要とすることが理解され

表 4 国立公害研究所 (NIES) 及びカリフォルニア大学 (UCR) のスモッグチャンバーでの n-ブタン-NO<sub>x</sub>-空気系光照射実験の初期条件

Run No.	[HC] <sub>0</sub> (ppm)	[NO <sub>x</sub> ] <sub>0</sub> (ppm)	$\frac{[\text{HC}]_0}{[\text{NO}_x]_0}$	$\frac{[\text{NO}]_0}{[\text{NO}_x]_0}$	R.H. (%)	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )
NIES 1003	2.025	0.0451	45	0.07	55	0.26
1006	5.887	0.0430	137	0.05	53	0.26
UCR 162	2.050	0.505	4	0.76	77	0.35
178	1.960	0.099	20	0.89	57	0.33

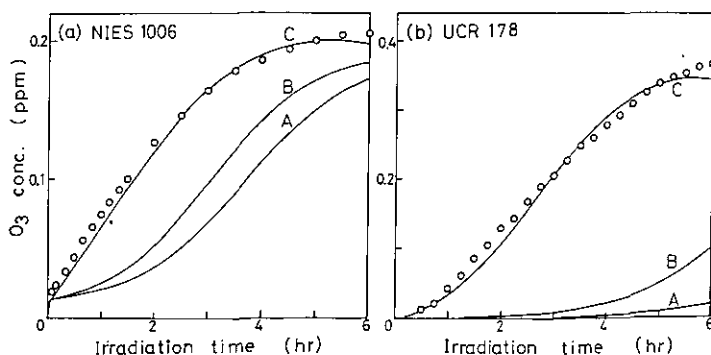


図 4 モデル計算による NIES1006 及び UCR178 スモッグチャンバー実験におけるオゾン生成の再現結果

○: 実験値, 曲線 A: ラジカル供給を何も考慮しないで計算した結果, 曲線 B: 暗条件での k<sub>21</sub> 値を使用して計算した結果, 曲線 C: 最適適合条件 (表 5) での計算結果。

る。一方、曲線 B はモデル中に HONO 生成反応 (21) を組み込んで計算した結果であるが、その暗条件で得られた速度定数を使用した計算ではやはり実験結果よりも遅れが見られ、Pitts らが指摘したように<sup>9)</sup> HONO 生成の暗反応だけは実験結果を再現できないことが分かる。曲線 B と実験結果とを比較してみると、反応初期の遅れが認められることから反応中の HONO 生成反応とは別に反応初期にラジカルの供給が必要であることが理解される。HONO 生成反応は光照射中だけでなく照射前の準備段階すなわち反応ガスの NO<sub>x</sub> をスモッグチャンバー内に導入した段階から既に起こっているものであるから光照射開始時には HONO がたまっているはずである。この光照射開始時まで蓄積した HONO が照射開始によって一気に光分解して OH ラジカルの供給の役割をしているものと考えられるため、モデルによって実験結果の再現をする際には HONO 生成反応 (21) の速度定数  $k'_{21}$  とともに光照射開始時に存在する HONO の濃度  $[HONO]_0$  を調整パラメーターとして国立公害研究所のスモッグチャンバー実験に対しては n-ブタン、NO、O<sub>3</sub> の 3 成分の誤差指数の平均  $\delta$  (av.) を、また UCR 実験に対してはさらに NO<sub>2</sub> も含めた 4 成分の誤差指数の平均を最小にするように最適化を試みた。その結果を表 5 にまとめたが、平均誤差指数  $\delta$  (av.) が 3~6% の値で各実験結果を再現できた。この最適条件での計算結果が図 4 中の曲線 C である。またその他の成分も含めた再現結果の例を図 5 に示した。得られた最適条件での HONO 生成反応の速度定数  $k'_{21}$  とその暗条件での値  $k_{21}$  との比を表 5 中に計算値として掲げたが、各実験ともその値は 1 より大きく、前節で明らかにした HONO 生成反応の光促進現象の存在を裏付けるものである。表 5 中のその比の推定値は光促進現象を記述する前節の式 (1) から求められた値であり、国立公害研究所の実験に対しては推定値と計算値とが誤差範囲内で良く一致していることが分かる。一方、UCR 実験に対しては計算値の方が推定値よりも約 2 倍程度大きな値となっているがこのことは式 (1) が国立公害研究所のスモッグチャンバーに対して求められたものであり、その不均一反応性から個々のスモッグチャンバーによって光促進現象の効率が異なるものと考えられるからこれら値が一致しなくても不思議ではなく逆にその比較から UCR スモッグチャンバーの方が国立公害研究所のスモッグチャンバーよりも光促進効果が約 2 倍程度大きいと推察される。

表 5 HONO 初期濃度及び HONO 生成速度定数  $k'_{21}$  の最適値とそのときの平均誤差指数  $\delta$  (av.)

Run No.	[HONO] <sub>0</sub> (ppb)	$k'_{21} \times 10^{23}$ (cc/mole.s)	$\delta$ (av.) (%)	$k'_{21}/k_{21}$	
				計算値	(推定値)
NIES 1003	1.6	2.2	4.30	3.2±0.4	(2.8±0.7)
	1006	1.8	3.79	2.4±0.4	(2.8±0.7)
UCR 162	18	2.7	5.93	5.4±1.1	(3.4±0.9)
	178	4.0	3.74	6.4±1.3	(3.2±0.8)

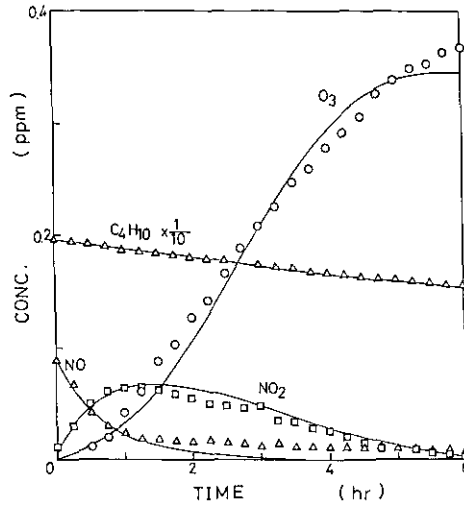


図5 UCR178 スモッグチャンバー実験結果(点)の最適再現結果(線)

以上のように HONO 初期濃度と、 $\text{NO}_2$  と  $\text{H}_2\text{O}$  とからの HONO 生成反応の光促進現象を反応モデルに組み込むことによってスモッグチャンバー実験結果を良く再現できることが明らかにされたが、個々のスモッグチャンバーによってその表面状態が異なるためその中の HONO 生成反応の反応速度やその光促進効率も当然異なることが考えられる。そのためスモッグチャンバー実験結果を反応モデル計算に使用することを考えるならば各スモッグチャンバーごとにそれら値を測定しておく必要があると思われる。また HONO 初期濃度が重要な反応パラメーターとなるため実際にこの ppb レベルの HONO を測定することを今後考えなければならないであろう。

### 6.3 パラフィン系炭化水素の簡易反応モデルの開発

前節ではスモッグチャンバー実験の方の不明確な点を明らかにするために反応モデルはできるだけその素反応機構に忠実な精密反応モデルを作成して使用したが、大気中に存在する多くの炭化水素についてすべてその精密反応モデルを作成することはその労力の点とまた反応情報の欠如の点から得策ではないし、また環境大気のように複数の炭化水素が共存する反応系をシミュレートするためにも個々の炭化水素についてはより簡略化され、集約化することが可能な反応モデルを開発する必要がある。そこでこの節では前節で作成した  $n$ -ブタン- $\text{NO}_x$ -空気系の精密反応モデルを参考としてパラフィン系炭化水素について汎用性のある簡易反応モデルを作成した結果について紹介する。

作成した簡易反応モデルは反応式数 102, 反応種数 49 から構成されるもので、その無機反応部分とアルデヒドの反応部分は精密反応モデルと差はない。ただ、炭化水素の反応部分を表 6 の

表6 パラフィン-NO<sub>x</sub>-空気系簡易反応モデルの  
パラフィン炭化水素の反応部分

No.	Reaction	
1	HC + OH	→ PO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
2	HC + OH	→ SO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
3	HC + OH	→ TO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
4	PO <sub>2</sub> + NO	→ PO + NO <sub>2</sub>
5	PO <sub>2</sub> + NO	→ PON
4'	SO <sub>2</sub> + NO	→ SO + NO <sub>2</sub>
5'	SO <sub>2</sub> + NO	→ SON
4''	TO <sub>2</sub> + NO	→ TO + NO <sub>2</sub>
5''	TO <sub>2</sub> + NO	→ TON
6	PO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
6'	SO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
6''	TO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	→ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
7	PO + O <sub>2</sub>	→ MCHO + HO <sub>2</sub>
7'	SO + O <sub>2</sub>	→ MEK + MO <sub>2</sub>
8	PO	→ HCHO + MO <sub>2</sub>
8'	SO	→ MCHO + MO <sub>2</sub>
8''	TO	→ MEK + MO <sub>2</sub>
9	PO + NO <sub>2</sub>	→ PON
9'	SO + NO <sub>2</sub>	→ SON
9''	TO + NO <sub>2</sub>	→ TON
10	PON + OH	→ H <sub>2</sub> O + SO <sub>2</sub>
10'	SON + OH	→ H <sub>2</sub> O + SO <sub>2</sub>
10''	TON + OH	→ H <sub>2</sub> O + PO <sub>2</sub>
11	MEK + OH	→ PO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
12	MEK	→ MO <sub>2</sub> + MCO <sub>3</sub>

P=Primary-, S=Secondary-, T=Tertiary-Alkyl  
Group, M=CH<sub>3</sub>, E=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, XON=Alkylnitrate

ように簡略化してある。パラフィン系炭化水素との反応種はOHラジカルのみを考慮し、その反応をOHラジカルが引き抜く水素の位置によって1~3の反応に分離した。反応1から3の速度定数は各炭化水素とOHラジカルとの速度定数 $k_{OH}$ を炭化水素中の各水素の引き抜きされやすさの比

$$\text{primary-H} : \text{secondary-H} : \text{tertiary-H} = 1 : 9 : 32$$

と、その各水素の数から按分して求めた。生成する有機過酸化ラジカルはその引き抜かれる水素の位置によって便宜的に3種類(PO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, TO<sub>2</sub>)に区別した。有機過酸化ラジカルとNOとの反応速度定数はCH<sub>3</sub>O<sub>2</sub>+NOの速度定数值<sup>11)</sup> $7.6 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1} (=k_4 + k_5)$ を使用し、ナイトレート<sub>2</sub>の生成比率 $\alpha (=k_5 / (k_4 + k_5))$ を各炭化水素実験ごとの調整パラメーターとした。また有機過酸化ラジカルの停止反応としてHO<sub>2</sub>ラジカルとの反応6を加え、その生成過酸化物



を  $H_2O_2$  で代表させた。有機酸化ラジカル (PO, SO, TO) は  $O_2$  によって水素を引き抜かれてアルデヒド (反応7) またはケトン (反応7') になるか, 単分子分解する (反応8)。なお  $NO_2$  と反応してナイトレートを生成させる反応も組み込んである (反応9)。ここで本モデルでは簡単のために炭素数が2以上のアルデヒドはすべてアセトアルデヒド (MCHO) で, ケトンはメチルエチルケトン (MEK) で代表させている。また生成するアルデヒド, ケトン, ナイトレートの反応もモデル中に組み込んである。

このようにして作成した反応モデルを使用して直鎖状パラフィン- $NO_x$ -空気系のスモッグチャンバー実験結果に対して HONO 初期濃度とナイトレート生成比率  $\alpha$  を調整パラメーターとし, モデルの適合性の検証を行った。その結果得られた  $\alpha$  値 (adj.) を表7に掲げたが文献値<sup>14)</sup>  $\alpha$  (lit.) よりもやや小さめとなる値が得られた。この調整値  $\alpha$  (adj.) を使用して直鎖状パラフィン- $NO_x$ -空気系スモッグチャンバー実験において得られる最大オゾン濃度  $[O_3]_{max}$  を計算し, その炭化水素- $NO_x$  初期濃度比  $[HC]_0/[NO_x]_0$  に対する依存性を示したのが図6の各線である。計算で得られた各曲線は図中に点で示したスモッグチャンバー実験結果の傾向を良く再現していることが分かる。(ここで  $[O_3]_{ps}$  値は  $NO_x$  初期濃度と照射光量から導き出される値<sup>15)</sup> であり, この値によって  $[O_3]_{max}$  値を無次元化した量:  $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$  がオゾン生成ポテンシャル P である。またこの図中の曲線は一般化等濃度曲線にあたる。) 図6に示した  $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$  値をさらに  $[NO_x]_0/[HC]_0$  に対して図示化し, そのゼロ挿外 (すなわち  $[HC]_0 \rightarrow \infty$ ) して求められる各炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル値;

$$P_{max} = ([O_3]_{max}/[O_3]_{ps})_{max}$$

も表7に掲げたが実験で求められたポテンシャル値 P (ex.) の誤差 ( $\pm 1$ ) を考慮すれば  $P_{max}$  の実験値と計算値は良く一致しているといえよう。

さらにこの簡易反応モデルを使用して分岐状の炭化水素も含めた各種パラフィン系炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル値を求めた結果を表8にまとめた。このモデルによる計算から炭化水素中の炭素数が多くなるとオゾン生成ポテンシャル値が低下する傾向があること, また炭素数

表7 直鎖状パラフィン系炭化水素のナイトレート生成比率  $\alpha$  と予測最大オゾン生成ポテンシャル値

炭化水素	$k_{OH} \times 10^{-9}$	$\alpha$		$P_{max}$	
		lit.	adj.	cal.	ex.
n-Butane	3.74	0.077	0.077	14.9	14
n-Pentane	5.98	0.129	0.112	12.5	13
n-Hexane	8.27	0.223	0.165	9.3	9.4
n-Heptane	10.6	0.309	0.195	7.7	8.6

$k_{OH}$ : ppm<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>

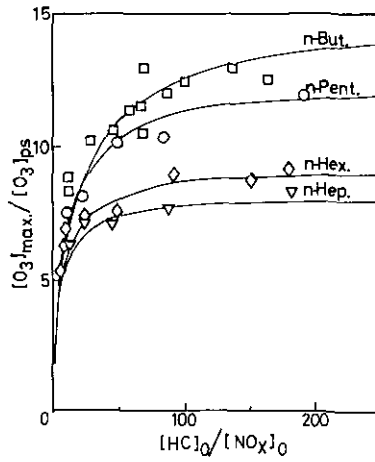


図6 各種直鎖状パラフィン系炭化水素のスモッグチャンバー実験の生成最大オゾン濃度の再現結果  
(各点は実験結果を示し、各曲線がモデル計算によって得られた結果である。)

表8 モデル計算による各種パラフィン系炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャルの予測値

炭素数	炭化水素	$k_{OH} \times 10^{-3}$	$P_{max}$
C <sub>4</sub>	n-Butane	3.74	14.9
	iso-Butane	3.66	18.2
C <sub>5</sub>	n-Pentane	5.98	12.5
	iso-Pentane	4.49	15.3
	neo-Pentane	1.51	12.5
C <sub>6</sub>	n-Hexane	8.27	9.3
	2-Methylpentane	7.26	11.6
	3-Methylpentane	9.87	11.6
	2,2-Dimethylbutane	2.81	9.5
	2,3-Dimethylbutane	6.23	13.4
C <sub>7</sub>	n-Heptane	10.6	7.7
	iso-Heptane	8.95	9.5

$k_{OH} : \text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$

が同じ炭化水素では tertiary-H を多く持つものほどポテンシャル値は大きくなる傾向があることが推察される。

#### 6.4 おわりに

現在、光化学大気汚染現象中で起こっている化学反応をモデル化するに当たってはスモッグチャンバー実験結果を再現させることによって検証することが最も一般的な方法として認められているが、そのためにはスモッグチャンバー固有の問題の解決がなされていなければならない。その点で6.2, 6.3で明らかにしたスモッグチャンバー内でのHONOの生成現象は今後、モデルによってスモッグチャンバー実験結果の再現を試みる場合には必ず考慮しなければならないことであり、各スモッグチャンバーでHONO生成現象の定量的な把握が望まれる。また6.4においてパラフィン系炭化水素の簡易反応モデルを紹介したが、この程度の簡易モデルでも広範囲のスモッグチャンバー実験結果を定量的に再現できることが検証できることから実用上、有効であるということができよう。またモデルに汎用性を持たせることによってまだスモッグチャンバー実験が行われていない多数の炭化水素の反応性の予測が可能となり、今後このような汎用性のある簡易モデルを開発して行くことによってより多くの知見が得られることが期待される。

#### 引用文献

- 1) 秋元 肇(1985): 光化学大気汚染の反応シミュレーションに関する研究, 国立公害研究所研究報告, 第73号, 79-95.
- 2) Leone, J. H. and J. H. Seinfeld (1985): Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog. *Atmos. Environ.*, **19**, 437-464.
- 3) Carter, W. P. L., A. C. Lloyd, J. L. Sprung and J. N. Pitts, Jr. (1979): Computer modeling of smog chamber data; Progress in validation of a detailed mechanism for the photooxidation of propene and n-butane in photochemical smog. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 45-101.
- 4) (a) Sakamaki, F., S. Hatakeyama and H. Akimoto (1983): Formation of nitrous acid and nitric oxide in the heterogeneous dark reaction of nitrogen dioxide and water vapor in a smog chamber. *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**, 1013-1029.  
(b) 酒巻史郎・畠山史郎・秋元 肇(1984): スモッグチャンバー内における亜硝酸の生成現象に関する研究, 国立公害研究所研究報告, 第59号, 97-109.
- 5) Pitts, J. N. Jr., E. S. Sanhueza, R. Atkinson, W. P. L. Carter, A. M. Winer, G. W. Harris and C. N. Plum (1984): An investigation of the dark formation of nitrous acid in environmental chambers. *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 919-939.
- 6) Akimoto, H. and H. Takagi (1986): Formation of methyl nitrite in the surface reaction of nitrogen dioxide and methanol 2. Photoenhancement. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 393-397.
- 7) NASA Panel for Data Evaluation (1985): Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation No. 7, July 1 JPL Publication No. 85-37.
- 8) Hampson, R. F. Jr. (1980): Chemical kinetic and photochemical data sheets for atmospheric reactions. FAA-EE-80-17, U. S. Department of Transportation, Washington DC.
- 9) Cox, R. A., R. G. Derwent and P. M. Holt (1976): Relative rate constants for the reaction of OH

radicals with H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, NO and HONO at atmospheric pressure and 296K. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **72**, 2031-2043.

- 10) 秋元 肇 (1984): プロピレン-NO<sub>x</sub>-空気系光酸化反応の計算機シミュレーション. 国立公害研究所研究報告, 第 59 号, 111-136.
- 11) Atkinson, R. and A. C. Llyod (1984): Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 315-444.
- 12) Carter, W. P. L. and R. Atkinson (1985): Atmospheric chemistry of alkanes. J. Atmos. Chem., **3**, 377-405.
- 13) Atkinson, R., K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1979): Kinetics and mechanisms of the reactions of the hydroxyl radical with organic compounds in the gas phase. Ad. in Photochem., **11**, 375-488.
- 14) Atkinson, R., S. M. Ascham, W. P. L. Carter, A. M. Winer and J. N. Pitts Jr. (1982): Alkyl nitrate formation from the NO<sub>x</sub>-air photooxidations of C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> n-alkanes. J. Phys. Chem., **86**, 4563-4569.
- 15) 秋元 肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・奥田典夫 (1978): 真空型光化学スモッグチャンバーによる, プロピレン-窒素酸化物系光酸化反応におけるオゾン生成の研究. 国立公害研究所研究報告, 第 4 号, 53-66.

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 スモッグチャンパーによる炭化水素-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 スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和53年度 中間報告。(1979)
- 第10号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究—昭和51~53年度 特別研究報告。(1979)
- ※第11号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity.(1980)  
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第12号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation.(1980)  
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第13号 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1980)  
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.  
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.  
(多摩川に発生するユスリカの研究  
—第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係—  
—第2報 その一支流に見出された Chironominae亜科の20種について)
- 第14号 有機廃棄物、合成有機化合物、重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究—昭和53、54年度 特別研究報告。(1980)
- ※第15号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究—昭和54年度 特別研究報告。(1980)
- 第16号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測。(1980)
- ※第17号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果—臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究—昭和53、54年度 特別研究報告。(1980)
- 第18号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material.(1980)  
(環境標準試料「リョウブ」の調整、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パ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の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)
- 第113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 -- 昭和58~61年度 特別研究総合報告。(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, *Microcystis*—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 their 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)
- No.113\* Study on the Organic Aerosols in the Photochemically Polluted Air — Final  
report in 1983-1986.(1988)

(昭和 62 年 11 月 30 日受領)

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

No. 113

**国立公害研究所研究報告 第 113 号**

(R-113-'88)

---

昭和 63 年 3 月 31 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 明文社

〒 103 東京都中央区日本橋蛸殻町 1-24-8

**Published by the National Institute for Environmental Studies**

**16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan**

**March 1988**