

国立公害研究所研究報告 第59号

Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 59, 1984.

炭化水素—窒素酸化物—硫黄酸化物系光化学反応の研究

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

光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究

Photochemical Ozone Formation Studied by the Evacuatable Smog Chamber

大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究

Atmospheric Photooxidation Mechanisms of Selected Organic Compounds

昭和55～57年度 特別研究報告 (第1分冊)

Research Report in 1980—1982, Part 1

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

序

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

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

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

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

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

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

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

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

昭和 59 年 3 月

国立公害研究所
所長 近藤次郎

目 次

I. 研究成果の概要と意義	1
大喜多敏一	
II. 報 文	
1. 種々の炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応におけるオゾン生成に関する研究	7
酒巻史郎・秋元 肇	
2. 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	31
酒巻史郎・高木博夫・秋元 肇	
3. C_6 - C_7 シクロアルカン類の NO -空気系での光酸化反応	49
鷺田伸明・坂東 博・高木博夫・秋元 肇	
4. アルコキシラジカル類のレーザー誘起けい光	63
井上 元・秋元 肇	
5. オレフィン-オゾン-空気系の反応におけるギ酸生成について 一ギ酸生成に及ぼす水の効果と二次生成物の分解一	79
畠山史郎・坂東 博・奥田典夫・秋元 肇	
6. 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	97
酒巻史郎・畠山史郎・秋元 肇	
7. プロピレン- NO_x -空気系光酸化反応の計算機シミュレーション	111
秋元 肇	
8. 空気中における有機硫黄化合物の光酸化反応 一二氧化硫黄及びスルホン酸の生成一	137
畠山史郎・秋元 肇	

Contents

I. Outline and Significance of the Studies	1
T. OKITA	
II. Paper	
1. Photochemical Ozone Formation in the Irradiated Various Hydrocarbon-NO _x -Air Systems	7
F. SAKAMAKI and H. AKIMOTO	
2. Photochemical Ozone Formation in the Irradiation of Sampled Ambient Air Using an Evacuatable Smog Chamber	31
F. SAKAMAKI, H. TAKAGI and H. AKIMOTO	
3. Photooxidation of C ₅ , C ₆ , C ₇ Cycloalkanes in the NO-Air System	49
N. WASHIDA, M. BANDOW, H. TAKAGI and H. AKIMOTO	
4. Laser Induced Fluorescence Studies on Alkoxy Radicals	63
G. INOUE and H. AKIMOTO	
5. Production of Formic Acid in the Reaction of Olefin-Ozone-Air Systems —Water Vapor Effect on the Production of Formic Acid and the Decomposition of Secondary Products—	79
S. HATAKEYAMA, H. BANDOW, M. OKUDA and H. AKIMOTO	
6. Formation of Nitrous Acid in the Reaction of Nitrogen Oxides with Water Vapor in a Smog Chamber	97
F. SAKAMAKI, S. HATAKEYAMA and H. AKIMOTO	
7. Computer Modeling for the Propylene-NO _x -Air Photooxidation Reaction	111
H. AKIMOTO	
8. Photooxidation of Organic Sulfur Compounds in Air —Production of Sulfur Dioxide and Sulfonic Acids—	137
S. HATAKEYAMA and H. AKIMOTO	

I

研究成果の概要と意義

大喜多 敏 一

1. はじめに

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

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

以上の課題の重要性は今日も変わらないが、現段階ではさらに二次生成物質、例えば硫酸塩、硝酸、ホルムアルデヒド等の重要性が認識されつつある。特に酸性雨問題がクローズアップするとともに、大気中における硫酸、硝酸の生成への光化学反応の関与が注目されている。したがって現時点ではオキシダントの規制と同時に二次物質に対する対応が必要となってきた。

我が国全体としては昭和 56, 57 年におけるオキシダント注意報発令日数は約 60 日であり、また眼やのど等の被害届出人数は 443~780 名となっているが、この数の減少が果たして炭化水素等の規制の効果なのか、また天候がどの程度影響を与えているのか定量的な把握がまだ十分に行われていない。そのような中で昭和 56 年 7 月には町田市の中学校において学生が入院するいわゆる光化学大気汚染による被害が発生している。したがって今後の燃料の質、量の変化の予想を踏まえて定量的な光化学大気汚染対策を実行せねばならない。

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

2. 研究プロジェクトの構成

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

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

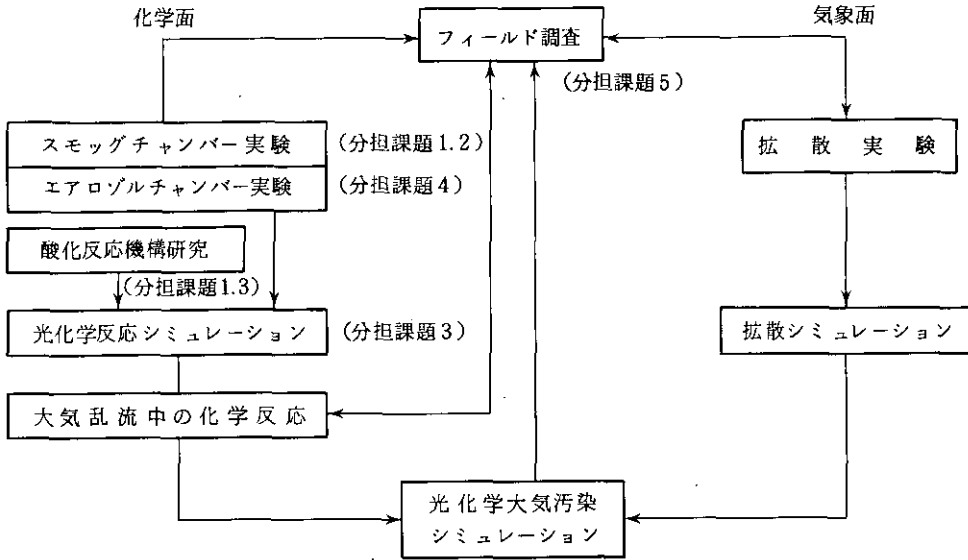


図1 研究プロジェクトの機構

本研究プロジェクトでは、図の構成の中次の五つの分担課題を行った。

- (1) 複合大気汚染ガスに対する光化学反応生成物の研究
- (2) 複合大気汚染ガスの光化学反応性に関する研究
- (3) 光化学大気汚染シミュレーションのための化学反応モデル開発
- (4) 二酸化硫黄-炭化水素-窒素酸化物系におけるエアロゾル生成に関する研究
- (5) 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究

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

本報告ではスモッグチャンバー実験、炭化水素酸化反応機構研究及び光化学反応シミュレーションについて記載した。その内容は次のようである。

- (a) 種々の炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応におけるオゾン生成に関する研究 (報文1)
- (b) 環境大気光照射実験におけるオゾン生成の解析 (報文2)

- (c) C₅-C₇ シクロアルカン類の NO-空気系での光酸化反応 (報文 3)
- (d) アルコキシラジカル類のレーザー誘起けい光による検出 (報文 4)
- (e) オレフィン-オゾン-空気系におけるギ酸生成について——ギ酸生成に及ぼす水の効果と二次生成物の分解——(報文 5)
- (f) 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 (報文 6)
- (g) プロピレン-NO_x-空気系光酸化反応の計算機シミュレーション (報文 7)
- (h) 空気中における有機硫黄化合物の光酸化反応——二酸化硫黄及びスルホン酸の生成——(報文 8)

3. 研究成果

前節に示した 8 項目の研究テーマについての成果を次のように 6 項目に大別した。

3.1 スモッグチャンバーを用いた炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応により生成されたオゾン濃度に及ぼす反応パラメーターの効果 (報文 1, 2 参照)

一連のスモッグチャンバー実験により次のことが結論された。

(i) 炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応により生成される窮極の最大オゾン濃度 $[O_3]_{max}$ は一般に $[O_3]_{ps}$ に比例する。ここで $[O_3]_{ps}$ は炭化水素の存在しない場合、窒素酸化物から生成するオゾンの光定常濃度である。

(ii) $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ 比は $[HC]_0/[NO_x]_0$ 比に対して炭化水素成分ごとに一義的に定まり、これを「オゾンの一般化等濃度曲線」と呼ぶことができる。この曲線が決定されれば、これから任意の NO_x, 炭化水素の初期濃度, 光強度に対して $[O_3]_{max}$ を予測することができる。

(iii) $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ 比を「オゾン生成ポテンシャル」と呼ぶ。オゾン生成ポテンシャルは一般に $[HC]_0/[NO_x]_0$ 比とともに増加するが、炭化水素成分ごとに定まるある比の値以上では $[HC]_0/[NO_x]_0$ によらずほぼ一定となる。この領域を炭化水素過剰領域と呼び、このときの比の値を「最大オゾン生成ポテンシャル」と呼ぶことができる。

(iv) 実験より求めた最大オゾン生成ポテンシャルの値はパラフィン系炭化水素が最も大きく、次いでオレフィン系炭化水素, 芳香族炭化水素の順であった。また土浦市内で採集した環境大気試料の最大オゾン生成ポテンシャルの値はプロピレンの約 75% であった。

(v) 光照射開始後オゾン生成速度が最大となる付近では、生成速度は反応系中に存在する OH ラジカル濃度と炭化水素初期濃度との積に比例する。

$$(d[O_3]/dt)_{max} = k_e [OH]_{max} [HC]_0$$

(vi) 上式の比例定数 k_e は $[HC]_0/[NO_x]_0$ 比とともに増加するが、炭化水素成分ごとに定まるある比の値以上ではこの比によらずほぼ一定の値となる。この値を「実効オゾン生成速度定数」

と呼ぶことにする。各種炭化水素の混合物についての定数は各成分についての定数の濃度荷重算術平均値で表すことができることが、混合ガス及び環境大気試料の実験より分かった。したがって実効オゾン生成速度定数はオゾンの生成速度面からみた有用な光化学反応性指標となるばかりでなく、環境大気のような複合汚染大気の光化学反応性を総括的に定量化するのに極めて有用なパラメーターである。

(vii) 実効オゾン生成速度定数は OH と炭化水素との素反応速度定数 k_{OH} と良い相関を持ち、一般に $k_{OH} < k_e < 2k_{OH}$ の範囲の値をとることが分かった。また環境大気試料の実効オゾン生成速度定数に対しては、炭化水素以外にアルデヒド類の寄与が大きいことが分かった。

3.2 シクロアルカンの光酸化 (報文 3 参照)

各種炭化水素の中シクロアルカンの光酸化については未知の分野であるので、特に反応生成物を中心として光化学反応実験を行った。実験は C_5-C_7 シクロアルカン (1-20 ppm) - NO (1-7 ppm) - H_2O (相対湿度 60-80%) - 空気 (1.気圧) について行った。生成物としては環の水素引き抜き反応から予想されるシクロアルカノン、シクロアルキルナイトレートが見いだされたが、それらの収率はシクロヘキサンからのシクロヘキサノンの収率が 23% と比較的大きかった他はいずれも 10% 以下と小さく、いずれも主生成物ではないことが分かった。これら以外の生成物としてはホルムアルデヒド、ギ酸、アセチレンが見いだされたが、それ以外に大量のカルボニル化合物が生成していることが、赤外吸収スペクトルから明らかになった。これらのカルボニル化合物は、シクロアルカン類が酸化される途中で環の開裂が起こり、そのフラグメントから生成するジカルボニル化合物と考えられる。シクロアルカン類の大気中酸化反応による環の開裂は初めて見いだされた事実で、その反応機構について考察を行った。

3.3 アルコキシラジカル類のレーザー誘起けい光による直接検出 (報文 4 参照)

アルコキシラジカル ($RO\cdot$) は炭化水素の大気中における光酸化反応において重要な役割を果たしていると考えられているが、その素反応速度定数を求めるためには $RO\cdot$ を直接検出し、濃度をモニターしなければならない。

本研究では種々のラジカル源より生成した CH_3O 、 C_2H_5O 、 C_2H_3O ラジカルを波長可変パルス紫外レーザー光を用いて励起し、レーザー誘起けい光の測定に初めて成功した。アルコキシラジカルについては従来、吸収スペクトルも分かっていたが、この研究で測定されたけい光スペクトル及び、励起スペクトル等の解析から、これらラジカルの基底状態、励起状態の振動構造についての情報、励起状態の発光寿命が求められた。

また以上の技術は米国において早速 CH_3O 、 C_2H_5O ラジカルの素反応速度定数に応用され、例えば NO と CH_3O の反応速度が $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求まった。さらに、 C_2H_3O ラジカルがエチレンと酸素原子の反応で見いだされたことにより、チャンバー実験でも重要なこの反

応の反応経路が従来考えられていたものと違うことが明らかとなり、この反応が素反応論的にも見直されるきっかけの一つともなった。

3.4 プロピレン- NO_x - H_2O -空気系におけるギ酸の生成 (報文 5 参照)

光化学スモッグ中でギ酸が検出されており、ギ酸は水に可溶性なので湿性大気汚染にも影響を与えるものと思われる。前に行ったプロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応において、加湿した場合にギ酸が生成することを見いだしたが、これはプロピレンとオゾンの反応に対する水の効果であることを確認し、オゾン-オレフィン反応に関与するラジカル種としては Criegee 中間体と呼ばれる CH_2OO ラジカルが中心的な役割を果たしていることを予想した。この加湿によるギ酸の収率の増加の機構を確定するために、次の 3 種の実験を行った。(1) プロピレン-オゾン-空気暗反応、この場合ギ酸生成の収率の加湿による増大が認められた。(2) ケテンの光分解で生ずる CH_2 と酸素との反応で CH_2OO を発生させ、これの分解反応に対する水の効果を調べた所、 CH_2OO と水が直接反応してギ酸を生成していることが明らかとなった。(3) エチレン-オゾン-空気の暗反応で無水ギ酸及び未知の化合物 X の生成が認められ、反応の後半においては後者の分解がギ酸の生成に寄与しているらしいことが分かった。

3.5 光化学反応に対する亜硝酸の寄与 (報文 6, 7 参照)

従来の加湿系光化学チャンバー実験結果を説明するために、未知ラジカル源を考慮しなければならぬという提案がなされていたが、それに対してチャンバー壁面における NO_2 と水蒸気の不均一反応に基づき亜硝酸 (HONO) が生成され、その光分解によって生じた OH を考慮すれば、実験結果を再現できることを実験及び反応のモデル計算の両者より確かめることができた。エアロゾル等を介した大気中での不均一反応による HONO の生成等についての研究の端緒を開くものとして注目される。

また同時に気相での $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$ の反応定数の上限値が $k = 3.0 \pm 1.4 \times 10^{-10}$ $\text{ppm}^{-2}\text{min}^{-1}$ と求められたが、これは従来の報告値より 1 けた小さい。

3.6 空気中におけるチオール類及びスルフィド類の光酸化 (報文 8 参照)

スモッグチャンバーを用い有機硫黄化合物- NO -空気系の光化学反応実験を行い、チオール類、スルフィド類、ジメチルジスルフィドの空気中における光酸化反応を調べた。主な含硫生成物は SO_2 及びスルホン酸であり、その収率は CH_3SCH_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$ 、 CH_3SH 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ 、 CH_3SSCH_3 に対してそれぞれ (SO_2 , スルホン酸), 21, >50%; 45, >30%; 29, 40%; 54, 35%; 22, 60% であった。硫酸の収率はいずれの場合も 2% 以下であった。反応の第 1 段階は CH_3SH と CH_3SSCH_3 においては S 原子への OH の付加で進むことが明らかとなった。 CH_3SCH_3 においても付加反応で進んでいる可能性が高い。いずれの場合においても CH_3S 、 CH_3SOH 中間体と O_2 との反

太喜多 敏一

応が最終生成物の SO_2 、スルホン酸を生成するものと思われる。

現在、海面等より発生する CH_3SCH_3 等の有機硫黄化合物が対流圏内の硫黄化合物の循環に対して重要な役割を果たしていることが認められつつあるが、従来有機硫黄化合物より SO_2 への変換率を 100% とすると、有機硫黄化合物の推定発生量と SO_2 濃度の関係に矛盾がみられた。有機硫黄化合物より SO_2 への変換率が 100% よりかなり小さいという本実験結果はその矛盾を解消するものと思われる。

4. まとめ

以上特別研究「炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究」の成果の中、スモッグチャンバー実験による炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応によるオゾン生成機構、特に最大オゾン生成ポテンシャル及び実効オゾン生成速度定数の環境大気的光化学反応性の予測への応用、シクロアルカンの光酸化生成物、さらに上記系を加湿した場合に発生する HONO の反応に及ぼす影響、シクロアルカン類の酸化反応機構、アルコキシラジカルのレーザー誘起けい光、ギ酸の生成機構についての研究結果について略述し、また有機硫黄化合物の光化学反応による二酸化硫黄及びスルホン酸の生成についても述べた。

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

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

II-1

種々の炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応における
オゾン生成に関する研究

Photochemical Ozone Formation in the Irradiated
Various Hydrocarbon-NO_x-Air Systems

酒巻史郎¹・秋元 肇¹

Fumio SAKAMAKI¹ and Hajime AKIMOTO¹

要 旨

真空排気・焼き出し可能型スモッグチャンバーを用いて種々の炭化水素-NO_x-空気系光照射実験を行い、オゾン生成についての研究を行った。最初に 11 種の炭化水素について、それらの光照射実験から得られるオゾンの最大生成濃度の各種反応因子に対する依存性を調べ、それぞれの最大オゾン生成ポテンシャル値 P を決定した。得られた P 値の比較から、一般にパラフィン系炭化水素のオゾン生成ポテンシャルが最も高く、次いでオレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素の順であること、また炭素数の多い炭化水素ほどオゾン生成ポテンシャルが小さいことがわかった。次に 26 種の炭化水素について、それぞれの光照射実験から得られる最大オゾン生成速度と OH ラジカル濃度からその実効オゾン生成速度定数 k_e を決定した。大部分の炭化水素の k_e 値は $k_{OH} < k_e < 2k_{OH}$ であった。また、プロピレン-トルエン-NO_x-空気系及びプロピレン- n -ブタン-NO_x-空気系の 2 成分炭化水素系の光照射実験を行い、複合炭化水素系の光化学反応性はその構成炭化水素の反応性によって決定されることを明らかにした。

Abstract

Photochemical experiments were performed for the purpose of investigating the formation of ozone in various hydrocarbon-NO_x-Air systems using an evacuable and bakable smog chamber. Firstly, the dependencies of the maximum concentration of ozone on the initial concentrations of reactants and the light intensity were examined for the photochemical experiments of 11 hydrocarbon species and their maximum ozone formation potentials (P) were determined. From the comparison of P values, it was found as a general tendency that paraffinic hydrocarbons have the highest ozone formation potential, olefinic

*本研究の一部は下記雑誌に発表。

A part of this study has been published in ; Environ. Sci. Technol., 15, 665 (1981).

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

hydrocarbons have the next high, and aromatic hydrocarbons have the lowest and that a ozone formation potential decreases as the carbon numbers of hydrocarbon increases. Secondly, the effective ozone formation rate constants (k_e) of 26 hydrocarbon species were determined from the maximum ozone formation rate and the maximum OH radical concentration estimated from the decay of hydrocarbons. The k_e of most hydrocarbon was $k_{OH} < k_e < 2k_{OH}$. Thirdly, photochemical experiments of two-component hydrocarbon system such as propylene-toluene and propylene-*n*-butane were performed. An overall reactivity of multi-component hydrocarbon system was found to be determined by the reactivities of the individual component hydrocarbons.

はじめに

環境中に放出された種々の炭化水素と窒素酸化物の混合系に太陽光が作用することによって引き起こされる光化学大気汚染現象を解明し、抑制していくためには、光化学二次汚染物質中の主物質である光化学オキシダント、特にその大部分を占めるオゾン (O_3) について、その生成に関する一般則を明らかにする必要がある。光化学スモッグ現象においてオゾンが生成することは既に 1950 年代初期に Haagen-Smit によって明らかにされているが¹⁾、以来、数多くの研究者によってスモッグチャンバー実験や計算機シミュレーションあるいは野外調査等をおしてオゾンもしくはオキシダントの生成についての研究が行われてきている。特にオゾン生成からみた各種炭化水素の光化学反応性評価に関しては、一定時間光照射後の最大オゾン生成濃度に基づく方法がいくつ報告されているが^{2,3)}、オゾンの生成はその反応条件や実験方法によっても異なってくるため、単一の条件下で一律的に求められた生成量の比較による以前の反応性評価結果は必ずしも妥当なものではない。

したがって、種々の反応条件によって特性が大きく変化するオゾン生成をできるだけ包括的あるいは一般的に表すことができるならば光化学大気汚染現象に対するオゾン抑止戦略の上からも価値のあることと思われる。そのような試みの一つとして Shen ら⁴⁾ はシクロヘキセン- NO_x 系について、その反応物初期濃度と最大生成オゾン濃度との間の一般的な関係について議論を行っている。また既に我々はプロピレン- NO_x -空気系のスモッグチャンバー光照射実験と計算機シミュレーションとから各種反応因子と生成するオゾンの最大生成量及び生成速度との間の関係について検討し、それらの間の一般的な関係について明らかにしてきた⁵⁻⁸⁾。これらの関係は、“オゾン生成ポテンシャル”、“実効オゾン生成速度定数”という二つの概念に基づく一般化反応性指標として提示されている。ここで前者はオゾンの最大生成量に関する反応指標であり、後者はその生成速度に関する指標である。そこで本研究では、国立公害研究所の真空排気型スモッグチャンバーを使用して各種の炭化水素- NO_x -空気系光照射実験を行い、プロピレン- NO_x -空気系実験から導き出されたこれら二つの一般化反応指標の概念が他のオレフィン、パラフィン、芳香族の各炭化水素に対しても適用できることを明らかにし、それら指標に基づいて各炭化水素の光化学反応性について考察することを目的とした。さらに炭化水素 2 成分を含む複合炭化水素- NO_x -空気系の光

照射実験を行い、複合炭化水素系の全体の光化学反応性とその構成炭化水素の個別反応性との関係について明らかにすることを目的とした。

実験

実験に使用した真空排気型スモッグチャンバーの詳細については以前に報告⁹⁾しているのでここでは省略する。実験はチャンバー壁面温度 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $\text{RH} = 45 \pm 10\%$ の条件で行った。試料空気への加湿は、空気精製装置によって供給される乾燥空気 ($\text{H}_2\text{O} \leq 1 \text{ ppm}$, $\text{NO}_x \leq 2 \text{ ppb}$, 全炭化水素 $\leq 30 \text{ ppbC}$) に加熱水蒸気を所定湿度になるように混合させることによって行った。

NO_x 及びオゾンの分析は通常の化学発光型 NO_x 分析計と化学発光型オゾン分析計によって行った。炭化水素の分析は FID-ガスクロマトグラフによって行った。なお充てん剤としてオレフィン及びパラフィン系炭化水素に対してはポラパック Q (2 m-SUS カラム, $80 \sim 140^\circ\text{C}$) を、芳香族炭化水素に対しては SE-30 (3 m-SUS カラム, $100 \sim 130^\circ\text{C}$) を使用した。実験に使用した炭化水素試料は市販の最高純度品を購入し、液体窒素温度で真空脱気してから実験に使用した。

結果及び考察

1. オゾン生成ポテンシャル

先にプロピレン- NO_x -空気系実験における最大オゾン濃度, $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の解析から NO_x に比べて炭化水素が過剰といえる領域 (炭化水素過剰領域) では、得られる $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は NO_x 初期濃度 $[\text{NO}_x]_0$ と照射光量 k_1 (NO_2 の光分解速度定数) の各々の平方根に近似的に比例することを明らかにした^{5,6)}。一方、炭化水素の存在しない NO_2 -空気系に光が照射されると NO_2 は速やかに光分解し、反応 (1)~(3) によって NO と O_3 が生成して $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{O}_3$ 間に光定常状態が成立する。



この光定常状態でのオゾンの生成量 $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ は次式 (I),

$$[\text{O}_3]_{\text{ps}} \simeq \frac{k_1}{k_3} [\text{NO}_x]_0 \quad (I)$$

で近似できる⁵⁾ことから炭化水素過剰領域でのプロピレン- NO_x -空気系実験で得られた $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ と比例関係となることが示唆された。したがってその比例定数 $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ をもってプロピレンのオゾン生成ポテンシャル (Ozone Formation Potential) と定義した。すなわちこのオゾン生成ポテンシャルという概念は、プロピレンが存在しない場合に比べてプロピレンが同一量の NO_x から $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 倍のオゾンを生成させる能力を有していることを表したものである。なお、これまでの研究⁵⁻⁷⁾及び本研究での $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 値の算出は (I) の近似式でなく、反応

(1)～(3)についての定常状態方程式から導き出される(II)式,

$$[\text{O}_3]_{\text{ps}} = \frac{-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1k_3 [\text{NO}_x]_0}}{2k_3} \quad (\text{II})$$

によって行った。また $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ 値は限られた照射時間内での値ではなく、長時間の光照射を続行させることによって得られる究極のオゾンの極大値である。

(1) オレフィン系炭化水素

オレフィン系炭化水素としてプロピレンとともにエチレン, 1-ブテン, 1-ペンテンの末端オレフィンと, 内部オレフィンとして trans-2-ブテンについて実験を行った。

4種類の末端オレフィンについてその炭化水素過剰領域でのオレフィン- NO_x -空気系光照射実験から求めた $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ 値と各実験の $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 値との対応を図1に示した。なお, これら実験では炭化水素初期濃度 $[\text{HC}]_0$ を 0.5 ppm, 照射光量を $k_1 = 0.21$ (エチレン), 0.24 (プロピレン), 0.21 (1-ブテン), 0.20 (1-ペンテン) min^{-1} と一定にし, NO_x 初期濃度 $[\text{NO}_x]_0$ を 0.01 ppm から約 0.4 ppm まで変化させている。4種のオレフィンとも $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ と $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の間には良い比例関係が成立していることがこの図から理解できる。その比例関係を最小二乗法によって表すと次のようになる。

$$\begin{aligned} [\text{O}_3]_{\text{max}} &= 10.8 [\text{O}_3]_{\text{ps}} \quad \text{for } \text{C}_2\text{H}_4 \\ [\text{O}_3]_{\text{max}} &= 9.2 [\text{O}_3]_{\text{ps}} \quad \text{for } \text{C}_3\text{H}_6 \\ [\text{O}_3]_{\text{max}} &= 8.5 [\text{O}_3]_{\text{ps}} \quad \text{for } 1\text{-C}_4\text{H}_8 \\ [\text{O}_3]_{\text{max}} &= 8.2 [\text{O}_3]_{\text{ps}} \quad \text{for } 1\text{-C}_5\text{H}_{10} \end{aligned}$$

これら各式の比例定数が, 先の定義の各オレフィンのオゾン生成ポテンシャルに該当する。

以前に報告^{5,6)}したプロピレン- NO_x -空気系実験やこれらオレフィンの実験では主に炭化水素過剰領域におけるオゾン生成量に着目して解析を行ってきたが, プロピレン- NO_x -乾燥空気系の計算機シミュレーション⁷⁾による広範囲の濃度領域におけるオゾン生成の予測結果によると, $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 値はプロピレン過剰領域では一定となり, 実験結果を良く裏付けることができた。さらにそれ以外の濃度領域でも $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 値は $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 値に対して一元的に定まる量であることが示され, この結果として $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 値をその $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 値に対してプロットすることにより, 生成するオゾンの“一般化等濃度曲線”が得られることも示唆された。そこで先に報告⁶⁾したプロピレン- NO_x -加湿空気系光照射実験結果に対して同様の整理を試みた結果を図2に示した。先の計算機シミュレーションによる予測結果と同様に $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}_x]_0$ に対してプロットした $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ のすべての実験値はほぼ1本の曲線によって表されることがこの図より理解できる。すなわち, この図中の曲線がプロピレン- NO_x -加湿空気系の生成最大オゾンの一般化等濃度曲線である。この曲線から $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 値は $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 値によって一元的に定まる値であり, さらにまた $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0 \geq 2$ であるようなプロピレン過

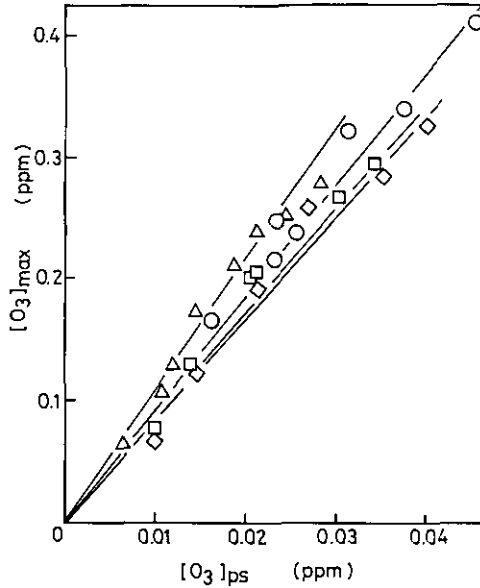


図1 1-オレフィン系炭化水素-NO_x-空気系における最大オゾン生成濃度 [O₃]_{max} と光定常オゾン濃度 [O₃]_{ps} との比較
エチレン(△), プロピレン(○), 1-ブテン(□), 1-ペンテン(◇)

剰領域では [O₃]_{max}/[O₃]_{ps} 値は一定となることがわかる。したがって先に図1に示した各直線の傾きはこの炭化水素過剰領域でのオゾン生成ポテンシャル [O₃]_{max}/[O₃]_{ps} の一定値と一致するものであることは容易に理解できる。また図1の各直線の傾きとして求められた値は図2の一般化等濃度曲線からわかるように [O₃]_{max}/[O₃]_{ps} 値の最大値となることから、ここで改めてこれら値を各オレフィンの最大オゾン生成ポテンシャル値 *P*,

$$([O_3]_{\max}/[O_3]_{ps})_{\max} \equiv P \quad (\text{III})$$

と定義することにした。

次に内部オレフィンとして trans-2-ブテンを使用して、種々のブテン-NO_x-空気系実験を行った結果を図3に示した。この図は図2と同様に [O₃]_{max} の結果をオゾン生成ポテンシャル [O₃]_{max}/[O₃]_{ps} の形で [HC]₀/[NO_x]₀ に対してプロットしたものであり、やはりこの場合もすべての実験点が1本の曲線で表されることがわかる。図2のプロピレンの等濃度曲線の場合と異なり、この trans-2-ブテンではブテンが [HC]₀/[NO_x]₀ > 7 のようにさらに過剰となるとその [O₃]_{max}/[O₃]_{ps} は低下する傾向となった。これは生成物であるオゾンと trans-2-ブテンの反応がプロピレンの場合よりも約22倍速いためであろう¹⁰⁾。一般に内部オレフィンの場合は末端オレフィンに比べてオゾンとの反応が速いためこのような濃度領域内でも図3のように [O₃]_{max}/

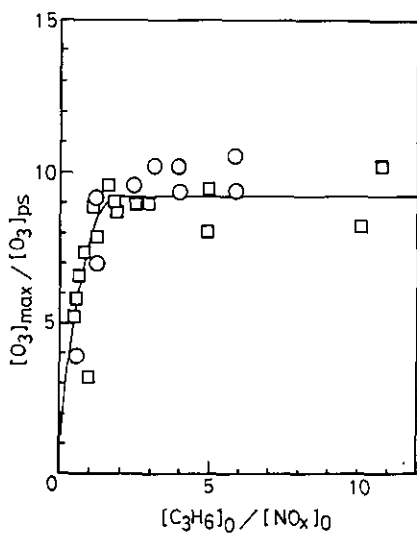


図2 プロピレン- NO_x -加湿空気系における $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の初期濃度比 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}_x]_0$ に対する依存性結果

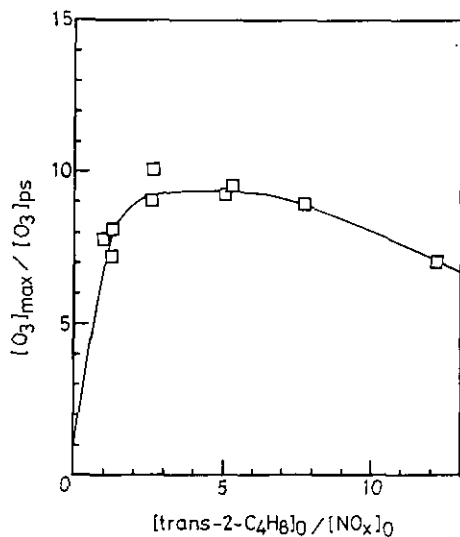


図3 trans-2-ブテン- NO_x -空気系における $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の初期濃度比 $[\text{trans-2-C}_4\text{H}_6]_0/[\text{NO}_x]_0$ に対する依存性結果

$[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ が低下する傾向が観察されたものと思われる。プロピレンの場合にも図2に示したよりもプロピレン大過剰の実験を行えば同様に $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の低下傾向が現れるものと思われる。なお、図3中の $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ が最大となっている $2 < [\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0 < 7$ の領域におけるその値

(9.2) を trans-2-ブテンの最大オゾン生成ポテンシャル値 P とした。

(2) パラフィン系炭化水素

パラフィン系炭化水素として n -ブタン, n -ペンタン, n -ヘキサン, n -ヘプタンの直鎖状パラフィン4種について実験を行った。

最初にパラフィン系炭化水素の場合に得られる最大オゾン生成濃度 $[O_3]_{max}$ の光照射光量 k_1 及び NO_x 初期濃度 $[NO_x]_0$ に対する依存性を明らかにするため, 例として n -ペンタン- NO_x -空気系についてそれらの依存性を検討した結果を図4及び図5に示す。両図から $[O_3]_{max}$ は k_1 , $[NO_x]_0$ の増加とともに増加し, また先のプロピレン- NO_x -空気系実験において得られた結果と同様に, $[O_3]_{max}$ はほぼ, $\sqrt{k_1}$ と $\sqrt{[NO_x]_0}$ の各々に比例して増加することがわかる。したがって, $[O_3]_{max}$ と $\sqrt{k_1}$, $\sqrt{[NO_x]_0}$ との間に近似的に比例関係が成立することからオレフィン系炭化水素の場合と同様にパラフィン系炭化水素もその $[O_3]_{max}$ をオゾン生成ポテンシャル $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ の形で表すことが可能であると結論される。

次に4種の n -パラフィンについてその最大オゾン生成濃度 $[O_3]_{max}$ の炭化水素初期濃度 $[HC]_0$ に対する依存性を検討した。 $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ の $[HC]_0$ に対する依存性を図6に示す。なお, これら実験は $[NO_x]_0 = 0.04$ ppm 一定の条件で行ったものである。各パラフィンの $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ の

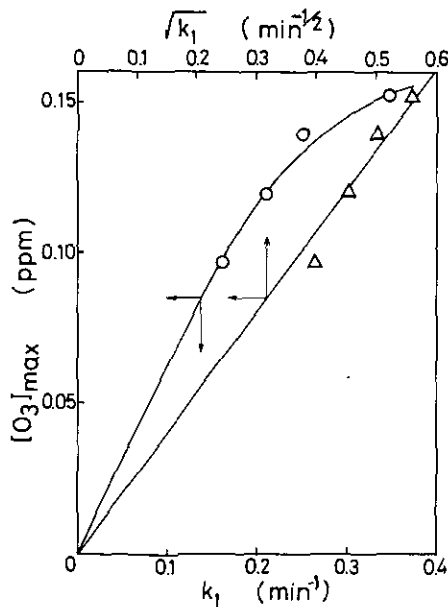


図4 n -ペンタン- NO_x -空気系における最大オゾン生成濃度 $[O_3]_{max}$ の照射光量 k_1 への依存性結果
 $[n-C_5H_{12}]_0 = 0.5$ ppm, $[NO_x]_0 = 0.04$ ppm

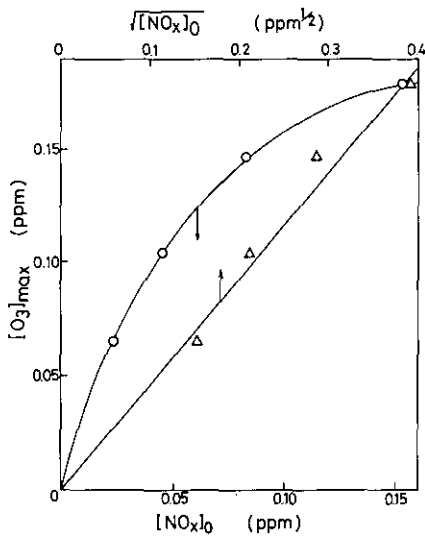


図5 n -ペンタン- NO_x -空気系における最大オゾン生成濃度 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の NO_x 初期濃度 $[\text{NO}_x]_0$ への依存性結果
 $[n\text{-C}_5\text{H}_{12}]_0 = 0.5 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.165 \text{ min}^{-1}$

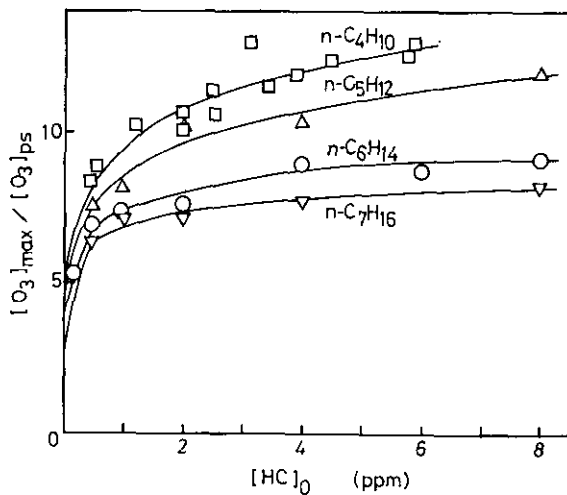


図6 各種 n -パラフィン- NO_x -空気系における $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の炭化水素初期濃度 $[\text{HC}]_0$ への依存性結果
 $[\text{NO}_x]_0 = 0.04 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.165 \text{ min}^{-1}$

結果はそれぞれ1本の曲線で表されることは図3, 4に示したオレフィンの結果と同様であるが, これらパラフィンの場合, $[HC]_0/[NO_x]_0$ 比が約200まで実験を行ったが, オレフィンのように $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ が一定もしくは最大となる結果はまだ得られなかった。そこでこれらパラフィン系炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル P を決定するために図6に示した $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ の結果を $[HC]_0$ の逆数に対してプロットし, そのゼロ挿外した値すなわち $[HC]_0$ が無限大での値をもってパラフィンの P 値とすることにした。そのようにして決定された各々の最大オゾン生成ポテンシャル値 P は, n -ブタン(14), n -ペンタン(13), n -ヘキサン(9.4), n -ヘプタン(8.6)である。

(3) 芳香族炭化水素

芳香族炭化水素としてトルエンと m -キシレンについて実験を行った。

最初に芳香族炭化水素の場合に得られる最大オゾン濃度 $[O_3]_{max}$ の照射光量 k_1 及び NO_x 初期濃度 $[NO_x]_0$ に対する依存性を明らかにするため例としてトルエン- NO_x -空気系についてそれら依存性を検討した。その結果を図7及び図8に示す。両図から $[O_3]_{max}$ は k_1 , $[NO_x]_0$ の増加とともに増加し, ほぼ $\sqrt{k_1}$, $\sqrt{[NO_x]_0}$ と比例関係にあることがわかる。したがって, オレフィン系炭化水素, パラフィン系炭化水素と同様にこの芳香族炭化水素の場合もその $[O_3]_{max}$ をオゾン生成ポテンシャル $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ の形で記述できると結論される。

様々のトルエン- NO_x -空気系実験で得られた $[O_3]_{max}$ を $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ の形で $[HC]_0/[NO_x]_0$

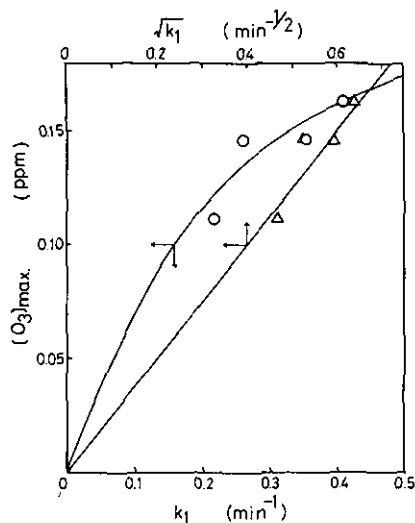


図7 トルエン- NO_x -空気系における最大オゾン生成濃度 $[O_3]_{max}$ の照射光量 k_1 への依存性結果
 $[HC]_0 = 0.5 \text{ ppm}$, $[NO_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$

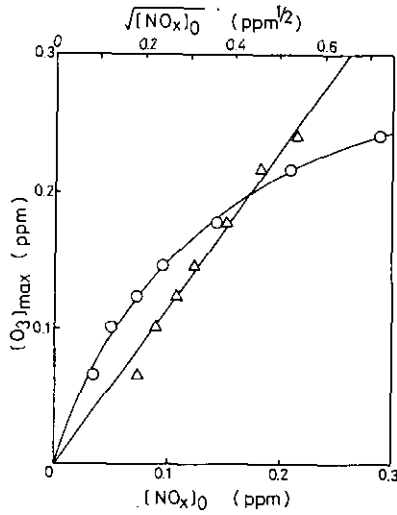


図8 トルエン- NO_x -空気系における最大オゾン生成濃度 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ の NO_x 初期濃度 $[\text{NO}_x]_0$ への依存性結果
 $[\text{HC}]_0 = 0.5 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.26 \text{ min}^{-1}$

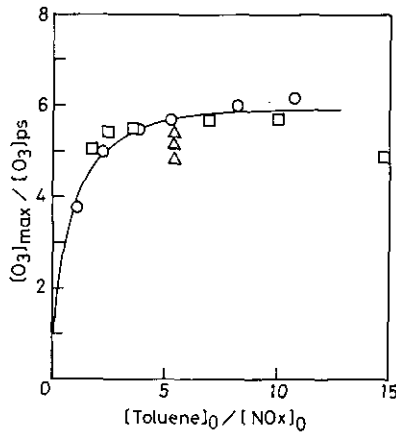


図9 トルエン- NO_x -空気系における $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の初期濃度比 $[\text{Toluene}]_0/[\text{NO}_x]_0$ への依存性結果

に対して整理した結果を図9に示した。すべての実験結果が一つの曲線で表されることが図から理解できる。この図中の曲線がトルエンの生成最大オゾンの一般化等濃度曲線である。この図において $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 値が $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0 \geq 6$ で一定となっている値 (5.9) をトルエンの最大オゾン生成ポテンシャル値 P とした。

同様に m -キシレン- NO_x -空気系実験で得られた $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ を $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の形で $[\text{HC}]_0/$

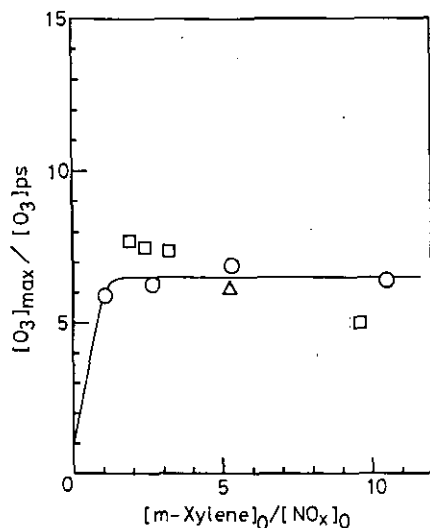


図10 m -キシレン- NO_x -空気系における $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の初期濃度比 $[m\text{-Xylene}]_0/[\text{NO}_x]_0$ への依存性結果

$[\text{NO}_x]_0$ に対して整理した結果を図10に示した。やはり、すべての実験点がほぼ一つの曲線で表され、この曲線が m -キシレンの生成最大オゾンの一般化等濃度曲線である。この曲線から、 $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0 \geq 2$ においてほぼ一定となっている $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の値 (6.5) を m -キシレンの最大オゾン生成ポテンシャル値とした。

(4) 各種炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル

これまで求めたオレフィン、パラフィン、芳香族炭化水素合計11種類の最大オゾン生成ポテンシャル値 P を表1にまとめた。なお、これら P 値は各々の炭化水素の一般化等濃度曲線から理解できるように実験データのばらつきから少なくとも $\pm 10\%$ 前後の誤差を持つ値である。

表1にまとめられた P 値は必ずしも同一の $[\text{HC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比の条件で得られた値ではないために各炭化水素間での単純な比較はできないが、表1から一般的な傾向として、従来、光化学反応性が低いとされていた^{2,3)}パラフィン系炭化水素が濃度条件によっては最もオゾンを作りやすく、次いでオレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素の順であること、また同種の炭化水素の中では、エチレン>プロピレン>1-ブテン>1-ペンテン、あるいは、 n -ブタン> n -ペンタン> n -ヘキサン> n -ヘプタンのように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は低下する傾向にあることが理解できる。

炭化水素が大きくなるとその光酸化反応中に生成する過酸化ラジカル RO_2 は単に NO を酸化する、

表1 各種炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル*P*

Hydrocarbon	<i>P</i>
Ethylene	10.8
Propylene	9.2
1-Butene	8.5
1-Pentene	8.2
trans-2-Butene	9.2
<i>n</i> -Butane	14
<i>n</i> -Pentane	13
<i>n</i> -Hexane	9.4
<i>n</i> -Heptane	8.6
Toluene	5.9
<i>m</i> -Xylene	6.5



だけでなく、NO と結合する反応、



の寄与が大きくなり¹¹⁾、結果としてNO₂が硝酸エステルとして反応系から除去されるため、NO_xの同一初期濃度から生成するオゾンの量は低下するものと思われる。同種の炭化水素の中で炭素数の多いものほどオゾン生成ポテンシャルが小さくなっているのはこのためであろうと考えられる。また芳香族炭化水素のオゾン生成ポテンシャルが低いのも同様にその光酸化反応機構中に生成するラジカル中間体がNO_xを取り込んでニトロ化合物等の安定分子となり、反応系からNO_xが除去されてしまう割合が多いためと考えられる。また一般にパラフィン系炭化水素に比較してオレフィン系炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャルが低かったのはオレフィンの場合、生成したオゾンがオレフィンとの反応で一部消費されてしまうためであろう。

本研究で求めた各炭化水素のオゾン生成ポテンシャルの絶対値は個々のスモッグチャンバーの特性すなわち光源波長分布や壁面材質などに依存するものである。しかしながら各炭化水素間の相対関係については普遍であると考えられるため本研究で明らかにした各炭化水素のオゾン生成ポテンシャルは今後、実際の環境中でのオゾンの抑止戦略にとっても炭化水素のオゾン生成能力の基礎的データとして極めて価値のあるものと考えられる。また、個々のスモッグチャンバーでのプロピレンなどの代表的な共通の炭化水素のオゾン生成ポテンシャル値を比較することによってスモッグチャンバー間の性能の定量的な比較が可能となることが期待される。

2. 実効オゾン生成速度定数

先にプロピレン- NO_x -乾燥空気系実験におけるプロピレン減少速度の解析からその光酸化反応中に生成している OH ラジカル濃度の見積もりを行い、各種反応因子に対するその生成傾向を明らかにした¹²⁾。さらにまたそのプロピレン- NO_x -乾燥空気系計算機シミュレーションによってオゾン生成速度と OH ラジカル生成濃度との間の相関性を明らかにし、見掛け上オゾンはプロピレンと OH ラジカルとの反応、



によって生成しているとみなせられることを解析した⁸⁾。このことから、この見掛けの2次反応の速度定数を実効オゾン生成速度定数 (Effective Ozone Formation Rate Constant) k_e と命名し、これをもってオゾン生成速度に関する炭化水素の反応性指標とすることが提唱されている⁸⁾。

プロピレン系に対する実験と計算機シミュレーションによって提案された実効オゾン生成速度定数という概念の他の炭化水素への一般的適用性を検証するために、例として n -ペンタン- NO_x -空気系におけるオゾン生成速度について検討を行った結果を図 11 に示した。なお図の横軸に使用されている光酸化反応中に生成する OH ラジカルの最大濃度 $[\text{OH}]_{\text{max}}$ は n -ペンタンの擬一次最大減少速度から求められたものである。パラフィン系炭化水素や芳香族炭化水素の減少は専ら OH ラジカルのみによると考えられるので、

$$-\frac{d}{dt}[\text{HC}] = k_{\text{OH}}[\text{HC}][\text{OH}] \quad (IV)$$

すなわち、

$$\begin{aligned} [\text{OH}] &= -\frac{1}{k_{\text{OH}}[\text{HC}]} \frac{d}{dt}[\text{HC}] \\ &= -\frac{1}{k_{\text{OH}}} \frac{d}{dt} (\ln[\text{HC}]) \end{aligned} \quad (V)$$

から生成する OH ラジカル濃度を推定することができる。ここで k_{OH} は炭化水素と OH ラジカルの二次反応速度定数である。図 11 からオゾン生成速度と積 $[\text{OH}]_{\text{max}} \cdot [\text{HC}]_0$ との間には比例関係、

$$\frac{d}{dt} \text{O}_3 \propto [\text{OH}]_{\text{max}} \cdot [\text{HC}]_0 \quad (VI)$$

が成立していることを認めることができる。このように、プロピレン- NO_x -乾燥空気系の計算機シミュレーションから導かれた実効オゾン生成速度定数 k_e の概念は他の炭化水素に対しても十分適用可能であると考えられる。なお、比例関係(VI)の比例定数すなわち図 11 中の直線の傾きから n -ペンタンの実効オゾン生成速度定数値は $k_e = 7.9 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ と求められた。

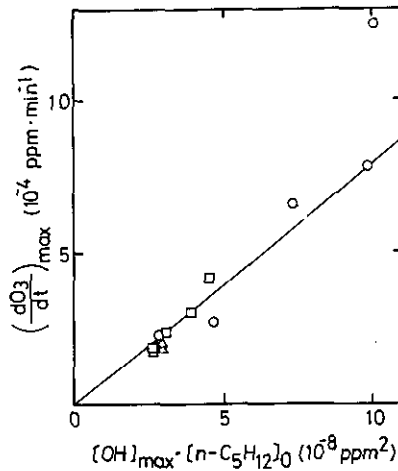


図 11 n -ペンタン- NO_x -空気系における最大オゾン生成速度 $(\frac{d}{dt} O_3)_{max}$ と $[OH]_{max} \cdot [n-C_5H_{12}]_0$ 積との関係

オレフィン系炭化水素 5 種, パラフィン系炭化水素 12 種, 芳香族炭化水素 9 種について炭化水素- NO_x -空気系光照射実験を行い, 反応中生成する OH ラジカル濃度とオゾン生成速度との対応から求めた各炭化水素の実効オゾン生成速度定数値 k_e をその OH ラジカルとの反応速度定数とともに表 2 にまとめた。 k_e 値の中で誤差範囲 ($\pm 1\sigma$) の明示してある値は複数の実験から求められた値の平均値である。個々の炭化水素について, この表 2 のようにその k_e 値を決定したことは, 反応速度面での炭化水素の実験的な光化学反応性を定量的に評価することを可能にしたという点で, 意義のあることと考えられる。

光化学スモッグ現象は主に炭化水素と OH ラジカルとの反応が律速段階となる連鎖反応で進行することから¹³⁾, 速度面での炭化水素の光化学反応性評価のための絶対反応性指標として, 炭化水素と OH ラジカルとの二次反応速度定数 k_{OH} を使用することが Darnall ら¹⁴⁾ や Wu ら¹⁵⁾ によって提案されている。 k_{OH} は素反応に基づくもので定義が明確であり, その値も種々の方法により絶対測定がなされている¹⁶⁾。種々の炭化水素について報告されている¹⁶⁾ k_{OH} の値を表 2 に示した。しかし, 従来, 炭化水素と OH ラジカルとの反応の速度定数 k_{OH} と実際のオゾン生成速度との対応については明らかにされていなかった¹⁷⁾。本研究で求められた実効オゾン生成速度定数 k_e は, 真の化学反応に基づくものではないが, 炭化水素-OH 反応とオゾン生成とを直接結びつけたものとして興味を持たれる。表 2 にまとめた個々の炭化水素の k_{OH} と k_e の比較結果を図 12 に示した。図より全般に k_{OH} と k_e は良い正の相関をなしていることが認められ, 特に大部分の炭化水素では,

表2 各種炭化水素の実効オゾン生成速度定数 k_e

No. Hydrocarbon	$k_e(\pm\sigma) \times 10^{-3}$ (ppm ⁻¹ min ⁻¹)	$k_{OH} \times 10^{-3}$ (ppm ⁻¹ min ⁻¹)
O-1 Ethylene	19±4	14.8
O-2 Propylene	40±10	37.1
O-3 1-Butene	43±8	52.2
O-4 Isobutene	75	75.0
O-5 1-Pentene	53±13	43.1
P-1 <i>n</i> -Butane	6.4±2.1	4.03
P-2 Isobutane	5.9	3.73
P-3 <i>n</i> -Pentane	7.9±1.6	5.54
P-4 Isopentane	7.4	4.6
P-5 <i>n</i> -Hexane	9.9±2.7	8.6
P-6 2-Methylpentane	27	7.4
P-7 3-Methylpentane	18	10.1
P-8 2,2-Dimethylbutane	6.2	2.9
P-9 2,3-Dimethylbutane	11	6.4
P-10 <i>n</i> -Heptane	5.8±1.4	9.3
P-11 2-Methylhexane	15	9.1
P-12 3-Methylhexane	20	9.1
A-1 Benzene	2.0	1.78
A-2 Toluene	11.2±1.4	9.5
A-3 Ethylbenzene	13	11.1
A-4 <i>o</i> -Xylene	34	21.2
A-5 <i>m</i> -Xylene	49±3	34.9
A-6 <i>p</i> -Xylene	25	22.6
A-7 1,2,4-Trimethylbenzene	86	59.2
A-8 1,3,5-Trimethylbenzene	160	92.4
A-9 <i>p</i> -Ethyltoluene	20	18.1

$$k_{OH} < k_e < 2k_{OH}$$

の関係となっていることがわかる。炭化水素-NO_x系光酸化反応における炭化水素のNO酸化効率はWashidaら¹⁰⁾によって大多数の炭化水素で2付近であると報告されており、また炭化水素の減少量 $\Delta[\text{HC}]$ とNO₂の生成量 $\Delta[\text{NO}_2]$ を比較したStephensら¹⁹⁾の実験でも $\Delta[\text{NO}_2]/\Delta[\text{HC}] = 1\sim 2$ となっている。したがって大部分の炭化水素の k_e 値がその k_{OH} 値の1~2倍の値となったことはこれら各炭化水素のNO酸化効率を反映した結果であり、OHラジカルによる炭化水素の光酸化反応に基づく妥当な結果であると考えられる。

k_e と反応機構との間のより詳しい議論は文献8に与えられている。このように k_e は直接的にオゾンの生成速度を反映した反応指標として、炭化水素の“Smog reactivity”の定量的な評価のために極めて有用と考えられる。

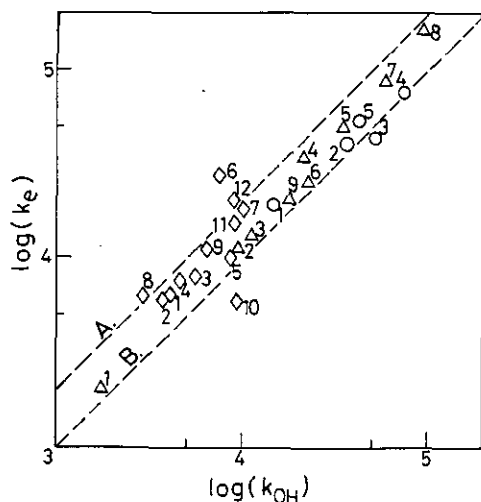


図12 種々の炭化水素の k_e と k_{OH} の比較

直線 A: $k_e = k_{OH}$, B: $k_e = 2k_{OH}$

オレフィン系炭化水素(○), パラフィン系炭化水素(◇), 芳香族炭化水素(△)

(各記号の添字は表2中の炭化水素の番号と対応)

3. 複合炭化水素系におけるオゾン生成

実際の環境大気のように複数の炭化水素が存在する系における光化学オゾン生成とその個々の構成炭化水素の光化学反応性との関係を明らかにすることは、今後、実際の環境中でのオゾン生成機構の解明とそのオゾン抑止戦略の上で極めて有意義なことと思われる。そこで本研究では多成分炭化水素系として最も簡単な、プロピレン-トルエン及びプロピレン-*n*-ブタンの2種類の2成分炭化水素系について検討を行った。

(1) プロピレン-トルエン-NO_x-空気系

実験はプロピレン単独で炭化水素過剰条件を満たしている系にトルエンを0~2 ppm 付け加えることによって行った。得られた各実験のオゾンの生成曲線を図13に示した。プロピレン単独の場合と比較して、トルエン共存濃度が増加するとオゾンの生成は加速されるが生成量は減少する傾向を示すことがわかる。最大オゾン生成濃度 $[O_3]_{max}$ とそのオゾン生成ポテンシャル値 $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ のトルエン濃度に対する依存性を示した図14から $[O_3]_{max}$ がトルエン濃度の増加とともに減少していることがはっきりとわかるが、これは表1に示された様にプロピレン ($P=9.2$) よりもオゾン生成ポテンシャルの小さいトルエン ($P=5.9$) の割合が増大するにつれ、2成分系全体のオゾン生成ポテンシャルが低下するためであると考えられる。すなわち、この2成分系の全体のオゾン生成ポテンシャルはそれを構成しているプロピレンとトルエンのオゾン生成ポ

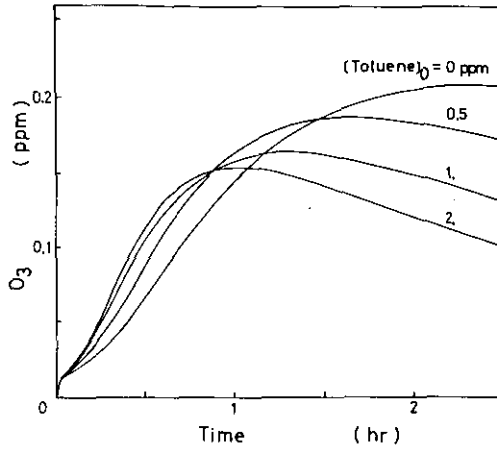


図 13 プロピレン-トルエン- NO_x -空気系実験のオゾン生成曲線の比較
 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 0.5 \text{ ppm}$, $[\text{NO}_x]_0 = 0.09 \text{ ppm}$, $k_1 = 0.19 \text{ min}^{-1}$

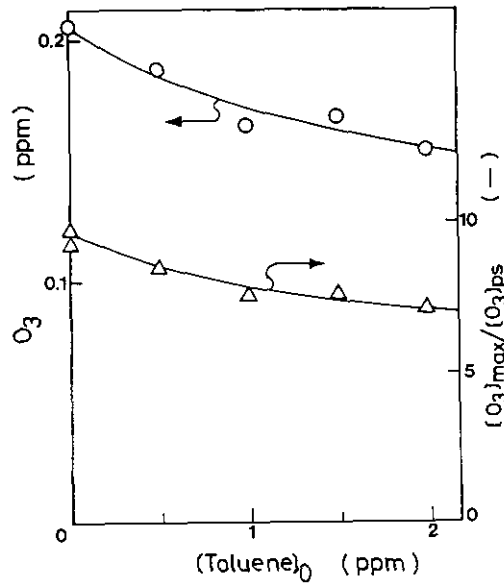


図 14 プロピレン-トルエン- NO_x -空気系における最大オゾン生成濃度 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ 及び $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ のトルエン初期濃度に対する依存性

テンシャルを反映して決定されていると考えられる。

図 13 に示した各々のオゾン生成曲線の最大こう配から求めたオゾンの最大生成速度 $(\frac{d}{dt} \text{O}_3)_{\text{max}}$ のトルエン濃度に対する依存性結果を図 15 に示した。なお図中にはプロピレンの減衰から求めた OH ラジカルの最大生成濃度も同時にプロットしたが、当然ながらこれら値はトルエン

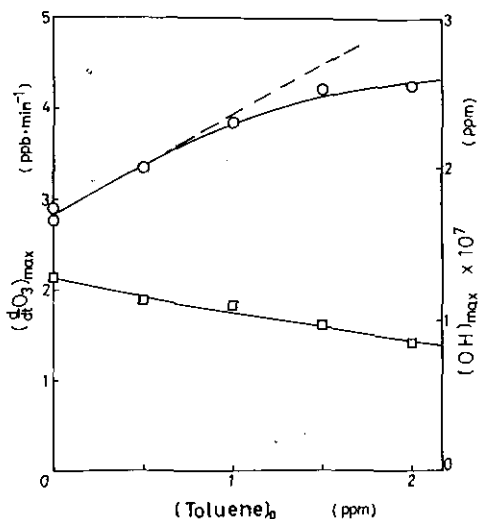


図 15 プロピレン-トルエン-NO_x-空気系における最大オゾン生成速度 $(\frac{d}{dt} O_3)_{max}$ 及び OH ラジカル最大生成濃度 $[OH]_{max}$ のトルエン初期濃度に対する依存性

の減少速度から求めた OH ラジカル濃度と良く一致していた。トルエン濃度の増加によって系全体の炭化水素濃度が増大するためにオゾン生成速度は増加しているが、必ずしもその増加量はトルエン濃度に比例してはいなかった。このことはトルエン濃度の増加とともに反応系中に生成する OH ラジカル濃度が低下したためであろう。

図 15 に示された最大オゾン生成速度と OH ラジカル濃度からこの 2 成分系の全体の実効オゾン生成速度定数すなわち総括実効オゾン生成速度定数 $(k_e)_{obs.}$ は次式から求めることができる。

$$\left(\frac{d}{dt} O_3\right)_{max} = (k_e)_{obs.} ([C_3H_6]_0 + [Toluene]_0) \cdot [OH]_{max}$$

すなわち、

$$(k_e)_{obs.} = \left(\frac{d}{dt} O_3\right)_{max} / ([C_3H_6]_0 + [Toluene]_0) \cdot [OH]_{max}$$

一方、またこの 2 成分系の総括実効オゾン生成速度定数を、プロピレン、トルエンの各々の実効オゾン生成速度定数値からその濃度加重平均として、

$$(k_e)_{calc.} = \frac{[C_3H_6]_0 \cdot k_e^{C_3H_6} + [Toluene]_0 \cdot k_e^{Toluene}}{[C_3H_6]_0 + [Toluene]_0}$$

求めることを試み、実測値 $(k_e)_{obs.}$ と計算値 $(k_e)_{calc.}$ との比較を行った (図 16)。その結果、図 16 に示されているように両者の間には 1 対 1 の良い対応関係が成立することがわかった。したがって、このことからプロピレン-トルエンのようなオレフィン-芳香族の 2 成分炭化水素系の総括実

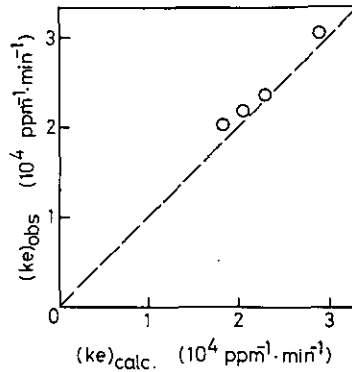


図 16 プロピレン-トルエン- NO_x -空気系の総括実効オゾン生成速度定数の実測値 $(k_e)_{\text{obs}}$ と計算値 $(k_e)_{\text{calc.}}$ の比較

効オゾン生成速度定数値はそれを構成する個々の炭化水素の実効オゾン生成速度定数の濃度加重平均として求めることができると結論される。

(2) プロピレン- n -ブタン- NO_x -空気系

実験は同様にプロピレン単独で炭化水素過剰条件を満たしている系に n -ブタンを 0~8 ppm 付け加えることによって行った。得られた各実験の最大オゾン生成濃度 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ とそのオゾン生成ポテンシャル値 $[\text{O}_3]_{\text{max}}/[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の n -ブタン濃度に対する依存性結果を図 17 に示した。この場合、プロピレン-トルエン系とは異なり、 n -ブタン濃度が増加すると $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ も増大する傾向となった。このことは n -ブタンの最大オゾン生成ポテンシャルが $P=14$ と、プロピレン ($P=9.2$) よりも大きいため 2 成分系中の n -ブタンの割合が増大することによって系全体のオゾン生成ポテンシャルが大きくなったためである。したがって、このプロピレン- n -ブタン系の場合もそのオゾン生成ポテンシャルはそれを構成するプロピレンと n -ブタンのポテンシャルによって決定されていると考えられる。

次にオゾンの最大生成速度と OH ラジカルの最大生成量の n -ブタンに対する依存性結果を図 18 に示した。やはり、 n -ブタン濃度の増加とともにオゾンの生成速度の増加は観察されるが、同時に OH ラジカル濃度が減少するために直線的な増加とはなっていない。図 18 に示したオゾンの最大生成速度と OH ラジカルの最大生成濃度を利用して、

$$(k_e)_{\text{obs.}} = \left(-\frac{d}{dt} \text{O}_3\right)_{\text{max}} / ([\text{C}_3\text{H}_6]_0 + [n\text{C}_4\text{H}_{10}]_0) \cdot [\text{OH}]_{\text{max}}$$

として求められるこの 2 成分系の総括実効オゾン生成速度定数の実験値 $(k_e)_{\text{obs.}}$ と、プロピレン、 n -ブタンの各々の実効オゾン生成速度定数値の濃度加重平均として、

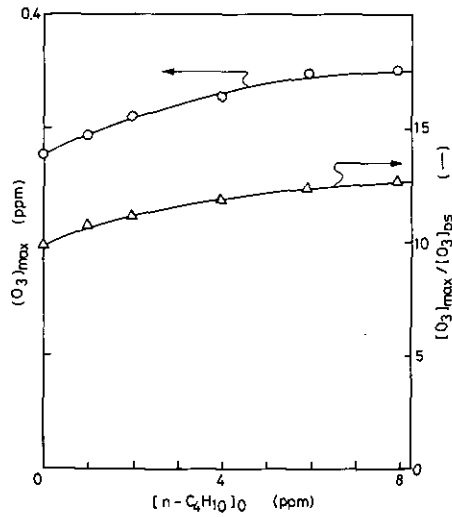


図 17 プロピレン-*n*-ブタン- NO_x -空気系における最大オゾン生成濃度 $[O_3]_{max}$ 及び $[O_3]_{max}/[O_3]_{ps}$ の *n*-ブタン初期濃度に対する依存性
 $[C_3H_6]_0 = 0.5$ ppm, $[NO_x]_0 = 0.1$ ppm, $k_1 = 0.31 \text{ min}^{-1}$

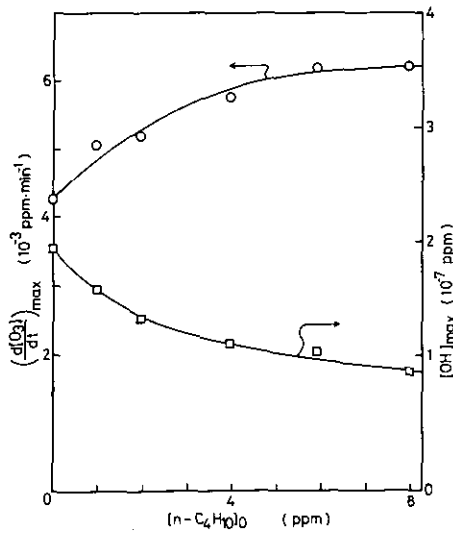


図 18 プロピレン-*n*-ブタン- NO_x -空気系における最大オゾン生成速度 $(\frac{d}{dt} O_3)_{max}$ 及び OH ラジカル最大生成濃度 $[OH]_{max}$ の *n*-ブタン初期濃度に対する依存性

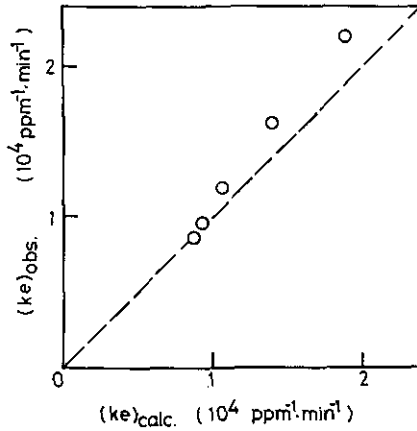


図 19 プロピレン-*n*-ブタン-NO_x-空気系の総括実効オゾン生成速度定数の実測値 (k_e)_{obs.} と計算値 (k_e)_{calc.} の比較

$$(k_e)_{\text{calc.}} = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6]_0 \cdot k_e^{\text{C}_3\text{H}_6} + [n\text{-C}_4\text{H}_{10}]_0 \cdot k_e^{n\text{-C}_4\text{H}_{10}}}{[\text{C}_3\text{H}_6]_0 + [n\text{-C}_4\text{H}_{10}]_0}$$

と求められる計算値 (k_e)_{calc.} との比較を行った結果を図 19 に示した。やはり両者の間には 1 対 1 の良い対応関係の成立することがわかり、このプロピレン-*n*-ブタン系においてもその総括実効オゾン生成速度定数はプロピレン、*n*-ブタンの各々の実効オゾン生成速度定数値の濃度加重平均として求められると結論できる。

以上のプロピレン-トルエン及びプロピレン-*n*-ブタン系の結果から、一般に多成分炭化水素系の光化学反応性はそれを構成する個々の炭化水素の成分組成から推定できることが明らかとなった。また、特に総括実効オゾン生成速度定数はその構成炭化水素の個別の値から濃度加重平均(加則)によって求められることが結論される。

まとめ

(1) 種々の炭化水素-NO_x-空気系光照射実験を行い、そのオゾンの最大生成濃度について検討し、11種の炭化水素の最大オゾン生成ポテンシャル値 P を決定した。また、一般にパラフィン系炭化水素が最もオゾン生成ポテンシャルが大きく、次いでオレフィン系炭化水素、芳香族炭化水素の順であること、同種の炭化水素の中では炭素数の大きいものほどオゾン生成ポテンシャルは小さくなる傾向があることを明らかにした。

(2) 種々の炭化水素-NO_x-空気系光照射実験を行い、そのオゾンの最大生成速度について検討し、26種の炭化水素の実効オゾン生成速度定数 k_e を決定した。その k_e 値は k_{OH} 値と良く対応し、大多数の炭化水素で $k_{\text{OH}} < k_e < 2k_{\text{OH}}$ であることを明らかにした。

(3) プロピレン-トルエン及びプロピレン-*n*-ブタン系実験から多成分炭化水素系の総括オゾン生成ポテンシャルと総括実効オゾン生成速度定数はそれを構成する個々の炭化水素の成分組成から推定できることが示された。特に後者の場合は個々の炭化水素の k_e 値の濃度加重平均として求めることができることを明らかにした。

引用文献

- 1) Haagen-Smit, A. J. (1952): Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342-1346.
- 2) Hess, J. M. and W. A. Glasson (1968): Hydrocarbon Reactivity and Eye Irritation. *Environ. Sci. Technol.*, **2**, 1109-1116.
- 3) Farley, F. F. (1977): Photochemical Reactivity Classification of Hydrocarbons and Other Organic Compounds, *Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and Its Control*, Proceedings, II, 713-726, EPA-600/3-77-001b.
- 4) Shen, C. H., G. S. Springer and D. H. Stedman (1977): Photochemical Ozone Formation in Cyclohexene-Nitrogen Dioxide-Air Mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 151-158.
- 5) (a) Akimoto, H., F. Sakamaki, M. Hoshino, G. Inoue, and M. Okuda (1979): Photochemical Ozone Formation in Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 53-58.
(b) 秋元 肇・酒巻史郎・星野幹雄・井上 元・奥田典夫 (1978): 真空排気型スモッグチャンパ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.
- 6) (a) Sakamaki, F., H. Akimoto and M. Okuda (1980): Water Vapor Effect on Photochemical Ozone Formation in a Propylene-NO_x-Air System. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 985-989.
(b) 酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫 (1979): プロピレン-窒素酸化物-加湿空気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9号, 61-73.
- 7) Sakamaki, F., M. Okuda, H. Akimoto, and H. Yamazaki (1982): Computer Modeling Study of Photochemical Ozone Formation in the Propene-Nitrogen Oxides-Dry air System. Generalized Maximum Ozone Isopleth. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 45-52.
- 8) Akimoto, H. and F. Sakamaki (1983): Correlation of the Ozone Formation Rates with Hydroxyl Radical Concentrations in the Propylene-Nitrogen Oxide-Dry air System. Effective Ozone Formation Rate Constant. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 94-99.
- 9) (a) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda (1979): Design and Characterization of the Evacuatable and Baked Photochemical Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471-475.
(b) 秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・鷺田伸明・奥田典夫 (1978): 真空排気型スモッグチャンパ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.
- 10) Stedman, D. H., C. H. Wu and H. Niki (1973): Kinetics of Gas-Phase Reactions of Ozone with Some Olefins. *J. Phys. Chem.*, **77**, 2511-2514.
- 11) Darnall, K. R., W. P. L. Carter, A. M. Winer, A. C. Lloyd and J. N. Pitts, Jr. (1976): Importance of RO₂+NO in Alkyl Nitrate Formation from C₄~C₆ Alkane Photooxidation under Simulated Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem.*, **80**, 1948-1950.
- 12) (a) Akimoto, H., F. Sakamaki, G. Inoue, and M. Okuda (1980): Estimation of OH Radical Concentration in a Propylene-NO_x Dry Air System. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 93-97.

- (b) 秋元 肇・酒巻史郎・井上 元・奥田典夫 (1979) : プロピレン-窒素酸化物-乾燥空気系光酸化反応におけるプロピレンの減衰速度とOHラジカル濃度の推定. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 47-59.
- 13) Heicklen, J., K. Westberg and N. Cohen (1971) : Chemical Reaction in Urban atmospheres, 55-59, edited by C. S. Tuesday. American Elsevier Press, New York.
 - 14) Darnall, K. R., A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1976) : Reactivity Scale for Atmospheric Hydrocarbons based on Reaction with Hydroxyl Radical. Environ. Sci. Technol., **10**, 692-696.
 - 15) Wu, C. H., S. M. Japar and H. Niki (1976) : Relative Reactivities of OH-Hydrocarbon Reactions from Smog Reactor Studies. J. Environ. Sci. Health, **A 11**, 191-200.
 - 16) 例えば, 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, Adv. Photochem., **11**, 375-488.
 - 17) Winer, A. M., K. R. Darnall, R. Atkinson and J. M. Pitts, Jr. (1979) : Smog Chamber Study of the Correlation of Hydroxyl Radical Rate Constants with Ozone Formation. Environ. Sci. Technol., **13**, 822-826.
 - 18) Washida, N., G. Inoue, H. Akimoto and M. Okuda (1978) : Potential of Hydrocarbons for Photochemical Conversion of NO to NO₂. Bull. Chem. Soc. Jpn., **51**, 2215-2221.
 - 19) Stephens, E. R. and M. A. Price (1969) : Atmospheric Photochemical Reactions in a Tube Flow Reactor. Atmos. Environ., **3**, 573-582.

II-2

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

Photochemical Ozone Formation in the Irradiation of Sampled
Ambient Air Using an Evacuatable Smog Chamber

酒巻史郎¹・高木博夫²・秋元 肇¹

Fumio SAKAMAKI¹, Hiroo TAKAGI² and Hajime AKIMOTO¹

要 旨

真空排気型スモッグチャンバーを用いて土浦市内において早朝サンプリングされた環境大気的光照射実験を行った。これらの実験から試料に用いられた環境大気のオゾン生成ポテンシャルが 6.9 ± 1.3 , 実効オゾン生成速度定数の平均値が $(5.4 \pm 0.7) \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1}$ と決定された。得られたオゾン生成ポテンシャルの値は同じチャンバーで得られたプロピレンに対する値の約 75% であり, 実験の範囲内で $[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比 (5.8-28.6) にあまり依存しないことから, 用いられた環境試料がほぼ炭化水素過剰領域に入っていることがわかった。一方, 実験的に得られた実効オゾン生成速度定数の値は, 炭化水素, 含酸素化合物の組成分析値をもとに, 個々の炭化水素に対する実効オゾン生成速度定数から加成性を仮定して計算された計算値 $(5.8 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1}$ と非常によく一致することがわかった。これらのことから今後環境大気的光化学大気汚染予測モデルに用いられる反応モデルの構成に当たっては, 計算されるオゾン生成ポテンシャル及び実効オゾン生成速度定数の値をスモッグチャンバー実験からの実測値に合うようにとることによって, オゾン生成に対する予測精度が向上することが期待される。

Abstract

Photochemical ozone formation for the sampled ambient polluted air was studied using an evacuatable and bakable smog chamber at NIES. The ambient air was sampled during 8:00-8:20 am at Tsuchiura City, Ibaraki. Ozone formation potential and average effective ozone formation rate constant (k'_e) of the sample air was determined to be 6.9 ± 1.3 and $(5.4 \pm 0.7) \times 10^3 \text{ ppm C}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectively. The former is about 75% of that for propylene obtained in the same smog chamber. It did not depend strongly on the ratio of

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

$[\text{NMHC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ (5.8-28.6) under the experimental conditions, which means the sample is in the hydrocarbon excess region. The average effective ozone formation rate constant thus determined experimentally agreed well with the calculated value of $(5.8 \pm 0.6) \times 10^3 \text{ ppmC}^{-1} \text{ min}^{-1}$, based on the analyzed compositions of hydrocarbons and oxygen-containing compounds and the previously determined k_e value for each compound. These results suggest that the reliability of prediction of photochemical ozone formation in the ambient air will be increased by adjusting the ozone formation potential and effective ozone formation rate constant predicted from the reaction model to those obtained in smog chamber experiments.

はじめに

環境大気的光化学反応性をその汚染物質成分組成と関連付けて定量的に把握することは、光化学オキシダント予測モデルを作製し、これに基づいて光化学スモッグ抑止戦略を確立するための1ステップとして極めて重要である。この目的のため従来、汚染大気に炭化水素組成を似せた汚染大気シミュレートガス、自動車排気ガス等の光照射実験は数多く行われているが、実際の環境汚染大気を採取してスモッグチャンバー実験を行った例は余り多くない。しかもそれらの研究の多くは、試料中に含まれる炭化水素成分の相対減衰速度に着目したものが多く¹⁻⁴⁾、オゾン生成からみた環境大気的光化学反応性に注目したものは少ない^{5,6)}。

我々は従来、真空排気型スモッグチャンバーを用いて炭化水素-窒素酸化物系光化学反応におけるオゾン生成について、オゾンの最大生成濃度及び最大生成速度の両面から研究を進め、炭化水素、窒素酸化物初期濃度とそれらの間の関係をそれぞれ最大オゾン生成ポテンシャル、実効オゾン生成速度定数という二つのパラメーターで一般化することに成功した⁷⁻⁹⁾。そこで本研究においては真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気的光照射実験データを、オゾン生成ポテンシャル、実効オゾン生成速度定数の両面から解析し、採取された環境試料についてそれら定数を決定するとともに、実験的に観測されたオゾン生成濃度、生成速度と試料中の有機化合物組成との関係を明らかにすることを目的とした。

従来環境大気試料のオゾン生成ポテンシャルについては、我が国の移動チャンバー車の光照射実験データを解析した結果が報告されており⁶⁾、真空排気型スモッグチャンバーの結果との比較に興味を持たれる。また環境大気の実効オゾン生成速度定数については、一部移動チャンバー車の実験結果の解析がなされているが、試料の成分組成との対応についての議論はなされていない。

スモッグチャンバーによって求められた環境大気的光化学反応性が、試料中の有機化合物の組成成分から加成性を仮定して予測し得るかどうかは、チャンバー実験結果を実際の環境大気中の光化学大気汚染現象の予測に適用する上での大きな問題点の一つでありこの点からも本研究は重要であると思われる。

実験

1. 環境大気の採取方法

環境大気の採取はアフロン（四フッ化エチレン-エチレン共重合体）フィルム製の2基のサンプリングバッグを内蔵したコンテナ型大気サンプリング装置を用いて行われた。サンプリングバッグは1基の断面2m×2mの蛇腹構造となっており、その一端は床面に、他端は天板に固定され、天板をモーター駆動で引き上げることによって蛇腹を引き伸し外気を採気することができる。天板を十分引き上げたときの、バッグの高さは約1.5m、採気容量はバッグ1個につき約3.5m³、合計約7m³である。7m³の大気採取に要する時間は、蛇腹を引き上げる速度を変えることによって20-120分の間で可変であるが、本研究では約20分の採気時間で採気を行った。

バッグを内蔵したサンプリング用コンテナは縦、横、高さそれぞれ4.2m、2.0m、2.4mのアルミ製箱型で、断熱材としてグラスウールが用いられている。コンテナは4トン積クレーン車に搭載してサンプリング地点に運搬し、採気はコンテナ上に直立に接続される吸入筒を通じて行われた。吸入筒は長さ3.6mで外径76mmの鉄管及び内径50mmのテフロン管の二重管より成っており、先端には粒子状物質除去用のアブソリュートフィルター（ケンブリッジ社製1-50型）が取り付けられている。トラック搭載時の吸入口の高さは地上約7mである。

本研究では環境大気の採取は研究所より約10km離れた茨城県土浦市内の交通量の比較的多い道路より約10m離れた駐車場で行われた。採気は午前7時30分頃より行われ、バッグ内の空気を現地の大気で1度置換した後、午前8時-8時20分の間の大気を採取した。試料空気は研究所に運搬した後、サンプリング装置とスモッグチャンバーとを空気導入用連結管（内径50mmのテフロン管、外周PVCダクトホース）を用いて接続し、あらかじめ真空排気されたチャンバー内に引圧で導入された。試料空気をチャンバー内に移した後のサンプリングバッグは空気清浄装置よりの精製空気ではパージし、次回の実験に備えた。

本研究に用いられたサンプリング装置の外観及び、サンプリングの様子を図1に示す。

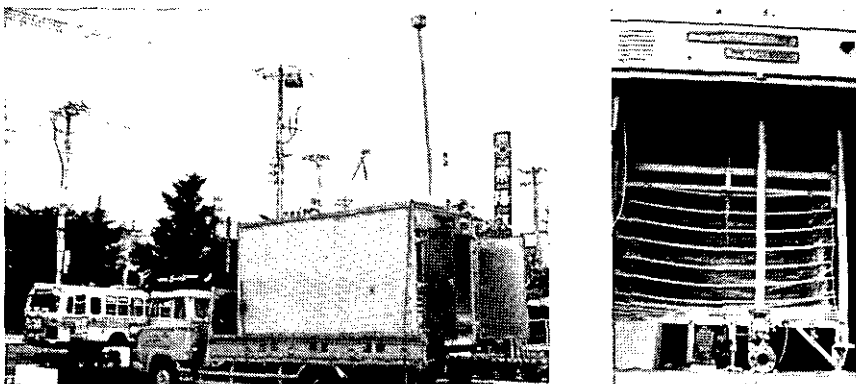


図1 (a) コンテナ型バッグサンプリングの外観

(b) 同上内部

2. 炭化水素，含酸素化合物の分析方法

試料空気中の有機化合物の分析は低沸点炭化水素 (C_2-C_6)，高沸点炭化水素 (C_6-C_{10})，含酸素化合物の3種に分けて3台のFIDガスクロマトグラフ(島津GC-6A)を使用して行った。試料空気の濃縮用サンプリング管としてはいずれの場合にもガスクロ用3ml計量管(ステンレス製，内径3mmのU字管)にテナックスGC60/80メッシュ約0.3gを充てんしたものを使用した。これらの濃縮管はグラステープで被覆し，ニクロム線ヒーターを巻きつけた後再びグラスワールで被覆し，加熱昇温できるようにした。

低沸点炭化水素については上記U字管を用い液体酸素温度で試料空気を100-120 ml/minの速さで吸引し，全量1-3lの試料を濃縮した。試料空気流量は湿式ガスメーターによって計測した。低沸点炭化水素分析用カラムとしては1%スクワラン/活性アルミナ80/100メッシュ(ステンレス3mm ϕ ，3m)を用い，試料導入後53°Cで5分間保持後4°C/minで100°Cまで昇温し，以後100°Cで保持した。試料の導入に当たっては濃縮管を液体窒素に浸したままガスクロ側配管に接続し，液体窒素をとり除いた後，U字管ヒーターに電圧をかけ200°Cまで加熱するが，U字管温度が30°Cになったとき分析用カラムへの導入を行った。分析用カラム内に蓄積する高沸点炭化水素を流出させるため，随時カラムのバックフラッシュを行った。低沸点炭化水素の絶対濃度校正は混合標準ガス(C_2H_4 ， C_3H_8 ， $n-C_4H_{10}$ ， C_2H_2 ， $c-2-C_4H_8$ ， $i-C_5H_{12}$ 各約100 ppm)をガスタイトシリンジを使って直接導入し，各成分の感度を求めたが， C_2H_2 以外の他の5成分の炭素当たりの感度を平均したものを各成分の感度として使用した。 C_2H_2 についてはその感度を単独で使用した。

高沸点炭化水素については前記のU字管を用い，冷却せず室温で濃縮を行った。濃縮量，流速等は低沸点炭化水素の場合と同様である。分析に際しては，U字管をガスクロ側配管に接続した後加熱し，試料を液体窒素で冷却したキャピラリートラップへいったん移し換えた後，この第2段トラップを加熱することによって試料を分析用カラムへ導入した。分析用カラムとしてはスクアランコート(スクワラン)のステンレスキャピラリーカラム(90m \times 0.25mm ϕ)を使用した。上記の第2段トラップはその一部をガスクロ本体の外へ引き出し，コイル状に巻いたものである。カラム温度は試料導入後25分間50°Cに保持した後2°C/minで95°Cまで昇温し以後この温度に保持した。各ピークの同定はガソリン蒸気を上記の方法で分析した結果から，Hivelyら¹⁰⁾によって与えられている相対保持時間を参考に行った。高沸点炭化水素各成分の濃度は標準ガス(n -ヘプタン \sim 470 ppm/ N_2)を同様の操作で分析し，その応答値から相対感度法を用いて算出した。各炭化水素の相対感度比としてはEtlreら¹¹⁾によって与えられているものを使用した。

含酸素化合物については低沸点炭化水素と同様の方法で低温濃縮を行った。分析に用いられたカラム配管のシステム図を図2に示した。分析に当たっては，まず図のサンプリング用濃縮管(トラップ1)を加熱してトラップ2へ試料を移し，次いでバルブIをパージ側にしたままでトラップ2を加熱する。トラップ2加熱10分後，バルブIIをパージ側にしたまま，バルブIを切り換える。

Flow System for the Analysis of Aldehydes and Alcohols

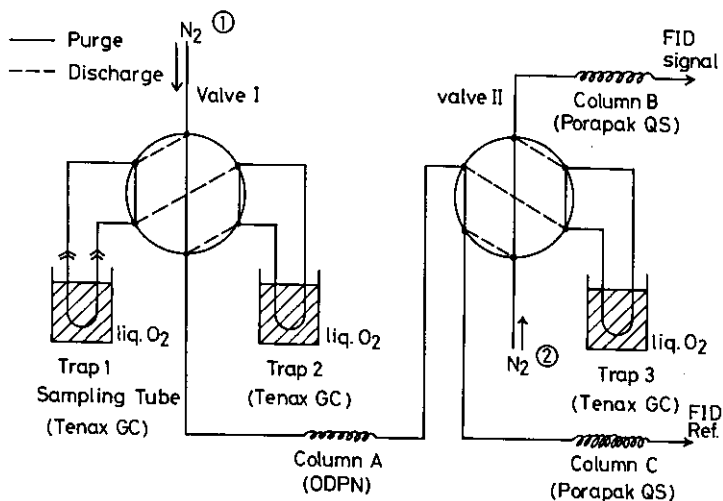


図2 含酸素化合物ガスクロ分析配管システム図

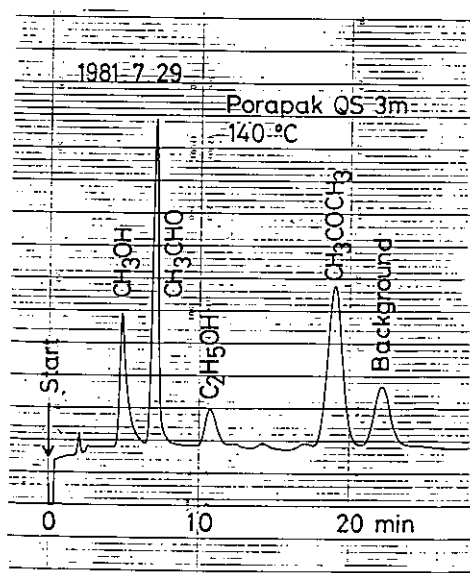


図3 含酸素化合物ガスクロマトグラム例

バルブ I 切り換え 1 分後にバルブ II をトラップ 3 側に切り換え試料をトラップ 3 に濃縮する。この一連の操作により、試料中の低沸点炭化水素はプレカラム A (ODPN 60-80 メッシュ, 55°C, ステンレス 1 m, 3 mmφ) を 1 分以内に通過して流出, パージされ, 流出時間の遅い含酸素化合物及び高沸点炭化水素はトラップ 3 に移し換えられる。次いでトラップ 3 を加熱し, バルブ II を

分析用カラム（カラム B）側に切り換えることにより含酸素化合物の分析を行った。分析用カラム及び圧力調製用カラム（カラム C）としてはポラパック QS 80-100 メッシュ、140 °C（ステンレス、3 m、3 mmφ）を使用した。この方法で分析された含酸素化合物はアセトアルデヒド、メタノール、エタノール、アセトンである。ガスクロマトグラムの一例を図 3 に示した。なお高沸点炭化水素及び水分などはポラパック QS カラム内に残留するので、1 回分析完了後に 200 °C でバックフラッシュした。

3. DNPH 法によるアルデヒドの分析

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの分析には DNPH-GC 法を併用した。サンプルの捕集にはフリテッドバブラー（フィルター#2）を使用し、2,4-ジニトロフェニルヒドラジン/2 N リン酸水溶液を各 20 ml 入れて 2 連に連結し、1 l/min の吸引速度でチャンバー内より試料を 10 l 捕集した。捕集した試料は分液ロートに移し 10 ml の CCl₄ を加えよく振とう、静置させた後 CCl₄ 抽出液を 1 ml まで濃縮した。分析に当たっては濃縮した試料のうち 10 μl をマイクロシリンジでガスクロマトグラフに注入し得られた面積より濃度を求めた。分析用カラムとしては 2% OV-17 Chromosorb WAW, DMCS 60/80 メッシュ（ガラスカラム 3 m×3 mmφ、245 °C）を使用した。定量はホルムアルデヒド、アセトアルデヒドそれぞれに対する検量線を用いて行った。

図 4 は DNPH-GC 法及び前項で述べた GC 法によるアセトアルデヒドの定量値を長光路 FTIR による分析値と比較したものである。比較はスモッグチャンバー内にプロピレン 2 ppm, NO₂ 1 ppm を導入し、光照射によって生成したアセトアルデヒドを、三つの方法で同時に分析す

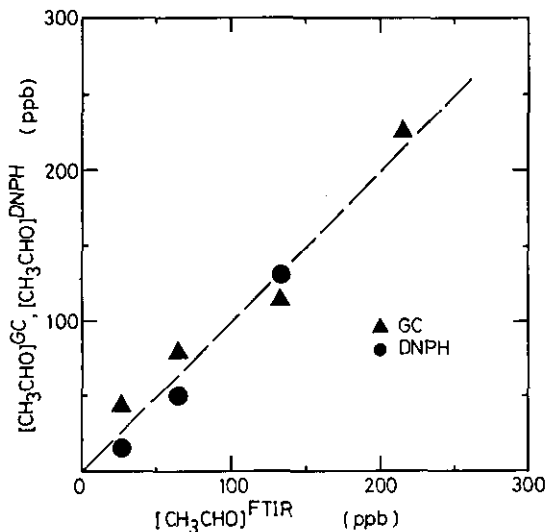


図 4 GC 法及び DNPH 法によるアセトアルデヒド分析値と長光路 FTIR 法による分析値の比較

る方法で行われた。図4に示すようにDNPH法及びGC法による分析値はFTIRによる分析値に対し45°の直線上にのっているが、DNPH法の誤差は±5ppb程度と見積もられ、またFTIR法も環境試料については感度不足であるので、アセトアルデヒドの濃度としてはGC法による値を採用した。

4. 非メタン有機化合物濃度の測定

非メタン有機化合物総量の測定には市販のいわゆる「非メタン炭化水素計」(島津 HCM-3 AS)を使用した。後にみるように本研究で用いられた環境試料では、炭化水素類以外の含酸素化合物の量が多いため、非メタン計の指示値には炭化水素以外の含酸素化合物が多く含まれていると考えられ、これを非メタン有機化合物(NMOG)と総称することとした。非メタン計の校正はメタンの標準ガスをもとに行った。

本研究の過程において非メタン計の指示値が、試料中の水分の影響で正の干渉を受けていることが推測されたのでこれを明らかにするため、スモッグチャンバーシステムに付属の空気精製装置(スタンダードテクノロジー, SGGU-S)からの精製空気及び、これに加湿したものを非メタン計に導入し、そのクロマトグラムを比較した。図5に示すように加湿空気ではインジェクションシグナルの直後にピークが現れ非メタン有機化合物として加算されることがわかった。この

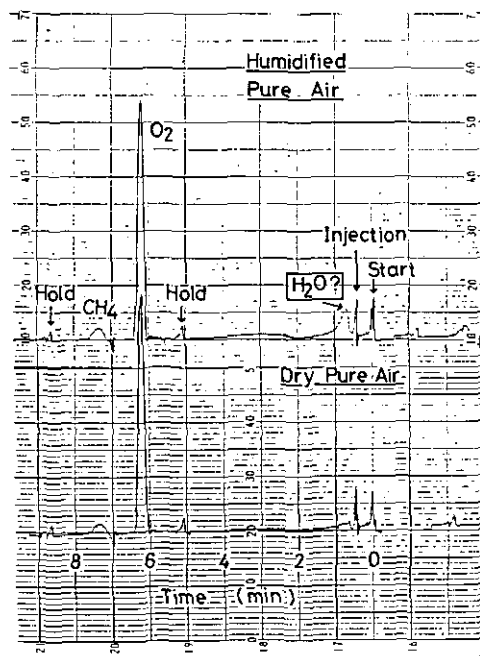


図5 非メタン炭化水素に乾燥精製空気及び加湿精製空気を導入したときのクロマトグラムの比較

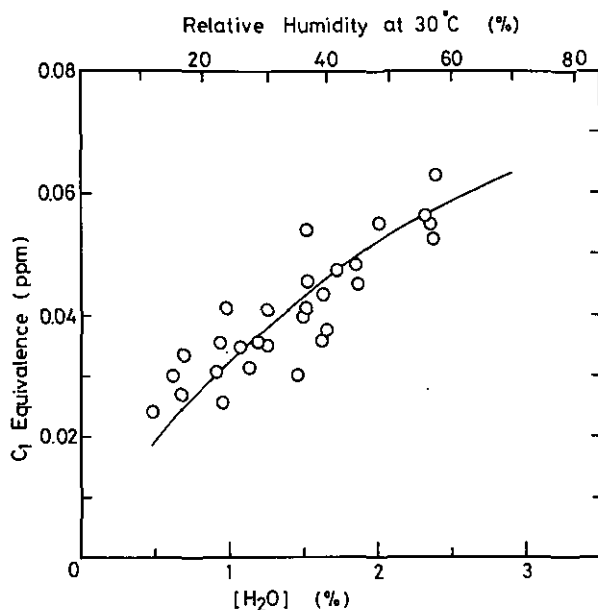


図6 非メタン炭化水素に対する H₂O 干渉の C₁ 換算値

「H₂O ピーク」が H₂O 自身によるものか、H₂O 中の不純物によるものか、H₂O によって置換されてカラムから流出した有機物質によるものか断定はできないが、このピークが新しいカラムでも同様に現れ、また加湿に用いられた蒸留水の精製度に依存しないことから、H₂O 自身による FID 検出器への干渉ではないかと考えられる。この H₂O の干渉は図6に示すように、H₂O 濃度とともに増加し、30°Cでの相対湿度40%で0.05 ppmCに相当する。本研究では図6から得られる H₂O の寄与を非メタン計の指示値から差し引いたものを各試料の非メタン有機化合物濃度とした。

5. 一酸化炭素濃度の測定

CO 濃度の測定はスモッグチャンバー組み込みの長光路フーリエ変換赤外分光光度計 (Digilab-Block Engineering, FTS-496S) を用いて行われた。用いられた光路長は130パス、221.5 m、測定は1 cm⁻¹で行われた。濃度測定に用いられたのは CO の 2177 cm⁻¹, R(8)線で吸光係数は以前報告したものを使用した。

結果及び考察

実験は1980-81年にわたり合計13回行われた。これら実験に用いられた試料の初期濃度条件と実験条件を表1(1)(2)に示した。表中の [NMOG]₀^M は市販の非メタン計で測定された非メタン有機化合物初期濃度 (ppmC), Σ [HC]₀ は組成分析より成分濃度の和として求められた非メタン

炭化水素の初期濃度、 $\Sigma [\text{NMOG}]_0$ (ppmC) は組成分析に基づく非メタン炭化水素の C_1 換算濃度に表 1(2) に示された含酸素化合物のガスクロ感度に基づく C_1 換算濃度を加えたものである。含酸素化合物の組成分析は 1981 年の試料についてのみなされたので $[\text{NMOG}]_0$ の算出はこれらについてのみ行われた。表 1(2) の $\Sigma [\text{NMOG}]_0 / \Sigma [\text{NMOG}]_0^M$ は非メタン有機化合物の組成分析値の合計を市販非メタン計の測定値と比較したもので、前者は平均して後者の約 80% であった。これに対し含酸素化合物を考慮しない場合の $\Sigma [\text{HC}]_0$ (ppmC) は非メタン計による測定値の 40-60% にすぎず、本研究で用いられた環境試料、中でも夏季の試料については炭化水素に比べて含酸素化合物の割合が多いのが大きな特徴である。表 1(1) に見られるように、実験に用いられた環境試料中の NMOG 及び NO_x の初期濃度はそれぞれ 0.25-0.70 ppmC, 0.032-0.12 ppm の範囲にあり、中程度汚染地域の典型値をカバーしているものと思われる。

表 2 にはこれら 13 回の実験試料のうち比較的組成の類似している 1980 年 3 月及び 1981 年 3 月の試料について、分析された全炭化水素成分のモル濃度比 (パーセント) 及び各成分についてのその平均値を示した。表 2 にみるように、これら 3 月の試料の炭化水素組成はパラフィン 43.2%, オブフィン 20.2%, アロマティックス 21.1%, アセチレン 15.6% となっており自動車排気ガス組成に近いものと思われる。本報告書の前報文⁹⁾ に述べられている炭化水素 26 種混合試料の組成比は表 3 の成分比に基づいて選ばれたものである。これに対し夏季の試料は表 2(1) にみられるようにアロマティックスが多く、オレフィン、アセチレンが少ないのが特徴であった。

1. 環境大気のおゾン生成ポテンシャル

環境大気のおゾン生成ポテンシャルを求めるため本研究の実験結果について $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ vs. $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ のプロットを行ったものが図 7 である。ここで $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ は本報告書、前報文の式 (II) で定義されたパラメーター、 $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ は究極のおゾン最大濃度 (極大値) である。これら 13 回の実験の $[\text{NMOG}]_0^M / [\text{NO}_x]_0$ 比は 5.8-28.6 の間に分布しているが、本実験のばらつきの範囲内においては $[\text{O}_3]_{\text{max}} / [\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 比の $[\text{NMOG}]_0^M / [\text{NO}_x]_0$ 比に対する依存性はみられなかった。

前報文⁹⁾ にみられたように $[\text{O}_3]_{\text{max}} / [\text{O}_3]_{\text{ps}}$ の値は一般に炭化水素、窒素酸化物の初期濃度比に依存するが、ある程度以上の $[\text{HC}]_0 / [\text{NO}_x]_0$ に対してはこの比の値によらず一定の値をとり、炭化水素過剰領域が定義される。環境大気的光照射実験に対しても環境庁委託移動用スモッグチャンバーによる調査においては、 $[\text{O}_3]_{\text{max}} / [\text{O}_3]_{\text{ps}}$ 比は $[\text{NMOG}]_0^M / [\text{NO}_x]_0 < 6$ では $[\text{NMOG}]_0^M / [\text{NO}_x]_0$ とともに増加するが、 $[\text{NMOG}]_0^M / [\text{NO}_x]_0 \geq 6$ ではほぼ一定となり炭化水素過剰領域に入ることが示されている。このことからみて本実験で用いられた環境大気試料は炭化水素過剰領域にあるものとみなされ、図 7 の $[\text{O}_3]_{\text{max}}$ vs. $[\text{O}_3]_{\text{ps}}$ のプロットの傾きからこれら環境試料に対する平均のおゾン生成ポテンシャルを求めることができる。このようにして求められた環境大気のおゾン生成ポテンシャルの値は 6.9 ± 1.3 となり、加湿空気系に対するプロピレンの最大おゾン生成ポテンシャルの値 9.2 の 75% の値であった。これに対し移動用スモッグチャンバー調査にお

表1 (1) 環境大気実験の試料初期濃度と実験条件

Run (Date)	[NMOG] ₀ ^M ppmC ^(a)	[NO _x] ₀ ppm	CO ppm	R. H. (%) at 30°C	k ₁ min ⁻¹	Hydrocarbon Composition (molar %)					Σ[HC] ₀ ppb
						Paraffin	Olefin	Aromatics	Acetylene	Unknown	
K 1(80-3-3)	0.68	0.087	1.91	<20	0.20	43.4	20.7	20.5	15.4	n.d.	86.1
K 2(80-3-5)	0.38	0.038	0.98	<20	0.20	43.1	18.7	23.3	14.9	n.d.	57.4
K 3(80-3-7)	0.70	0.120	2.38	17	0.20	41.7	20.6	22.1	15.6	n.d.	118.8
K 4(80-7-28)	0.40	0.014	0.49	43	0.32	41.5	10.7	35.7	12.1	n.d.	23.7
K 5(80-7-30)	0.40	0.023	0.60	29	0.32	38.4	15.0	33.9	12.8	n.d.	31.2
K 6(80-8-1)	0.28	0.052	0.42	39	0.32	40.8	16.4	29.5	13.4	n.d.	29.6
K 7(80-8-5)	0.25	0.037	0.40	40	0.32	49.9	12.9	27.9	9.3	n.d.	28.2
K 8(80-8-7)	0.45	0.041	0.96	38	0.32	36.1	16.1	35.0	12.8	n.d.	55.5
K 9(81-3-16)	0.26	0.032	(0.76) ^(b)	6	0.29	44.7	20.2	18.1	14.5	2.6	43.1
K 10(81-3-18)	0.40	0.052	(1.17)	8	0.29	43.8	18.5	20.3	15.1	2.4	66.6
K 11(81-3-23)	0.44	0.063	(1.29)	27	0.29	39.6	21.8	19.5	17.3	1.8	80.3
K 12(81-7-27)	0.37	0.055	0.42	50	0.29	37.6	14.4	37.6	9.0	1.3	25.6
K 13(81-7-29)	0.40	0.032	0.43	60	0.29	34.3	11.7	46.8	6.0	1.2	40.7

(a) 市販の「非メタン炭化水素計」による測定値、水分干渉補正済

 (b) [CO]₀/[NHOG]₀^Mの比の値を Run 1-3 に等しいと仮定したときの推定値

表1 (2) 環境大気実験試料中の含酸素化合物組成及び非メタン有機化合物濃度の組成分析値と「非メタン炭化水素計」による測定値の比較

Run	Initial Concentrations (ppb v/v)					Σ[NMOG] ₀ ppmC	Σ[NMOG] ₀ /[NMOG] ₀ ^M
	HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COCH ₃		
K 9	11	12.0	5.6	3.1	4.8	0.20	0.82
K10	14	11.8	8.3	6.9	4.9	0.32	0.80
K11	13	14.6	4.3	1.7	4.3	0.37	0.84
K12	39	24.3	26.9	8.8	45.6	0.31	0.84
K13	24	11.0	17.3	3.4	11.8	0.28	0.70

表2 実験に用いられた環境大気試料の炭化水素組成 (mol %)

Carbon Number	Compounds	K-1 800303	K-2 800305	K-3 800307	K-9 810316	K-10 810318	K-11 810323	Average
Paraffins								
C ₂	Ethane	5.83	7.86	4.50	13.04	8.71	6.85	7.80
C ₃	Propane	8.83	9.13	7.06	6.79	6.77	5.00	7.26
C ₄	<i>i</i> -Butane	2.30	2.13	1.25	2.31	2.29	1.97	2.04
	<i>n</i> -Butane	5.63	4.36	3.10	4.86	4.90	4.15	4.50
C ₅	<i>i</i> -Pentane	4.51	4.36	5.74	4.91	5.80	5.74	5.18
	<i>n</i> -Pentane	2.94	2.84	3.52	3.05	3.80	3.45	3.27
C ₆	2-Methyl Pentane 3-Methyl Pentane)	5.68	4.74	6.88	4.53	6.05	5.95	5.64
	<i>n</i> -Hexane	2.09	2.25	2.58	1.69	2.39	2.33	2.22
C ₇	Methylcyclopentane	0.41	0.37	0.58	0.31	0.31	0.33	0.39
	Cyclohexane	0.16	0.05	0.10	0.07	0.12	0.08	0.10
	2-Methylhexane	0.80	0.71	1.11	0.50	0.62	0.68	0.74
	2, 3-Dimethylpentane	0.19	0.17	0.29	0.07	0.12	0.13	0.16
	3-Methylhexane	0.82	0.77	1.14	0.55	0.69	0.77	0.79
C ₈	<i>n</i> -Heptane	1.23	1.15	1.24	0.98	0.77	0.99	1.06
	Methylcyclohexane	0.26	0.14	0.15	0.10	0.11	0.11	0.15
	2-Methylheptane	0.33	0.28	0.37	0.26	0.23	0.30	0.30
	4-Methylheptane	0.09	0.09	0.13	0.10	0.09	0.11	0.10
	3-Methylheptane	0.38	0.30	0.47	0.29	0.31	0.37	0.35
C ₉	<i>n</i> -Octane	1.16	0.71	0.55	0.83	0.40	0.60	0.71
	3, 5-Dimethylheptane	—	—	0.06	0.17	0.09	0.08	0.10
	2-Methyloctane	0.08	0.09	0.09	0.07	0.06	0.06	0.18
	3-Methyloctane	0.10	0.12	0.37	0.10	0.08	0.08	0.14
	<i>n</i> -Nonane	0.20	0.37	0.18	0.29	0.15	0.16	0.23
	Sub Total	43.42	42.98	41.46	45.86	44.87	40.29	43.15
Olefins								
C ₂	Ethylene	16.10	14.73	16.68	17.35	15.29	17.93	16.35
C ₃	Propylene	4.08	3.26	3.44	2.88	3.23	3.65	3.42
C ₄	1-Butene	0.13	0.12	—	—	—	—	0.13
	1, 3-Butadiene	—	—	—	0.31	0.25	0.42	0.33
C ₅	<i>i</i> -Butene	0.27	0.26	—	—	—	—	0.20
	1-Pentene	—	—	—	0.14	0.18	0.20	0.17
	Sub Total	20.58	18.37	20.12	20.69	18.95	22.20	20.15
Aromatics								
C ₆	Benzene	2.96	3.28	3.51	3.00	2.86	3.11	3.12
C ₇	Toluene	12.00	11.31	9.28	6.39	7.93	6.87	8.96
C ₈	Ethylbenzene	1.21	2.54	1.68	1.14	1.29	1.15	1.50
	<i>p</i> -Xylene	0.79	1.25	1.34	1.00	1.06	1.08	1.09
	<i>m</i> -Xylene	2.14	3.22	3.58	2.26	2.49	2.59	2.71
	<i>o</i> -Xylene	0.84	1.34	1.59	1.29	1.43	1.46	1.33
C ₉	<i>i</i> -Propylbenzene	—	—	—	0.14	0.09	0.03	0.09
	<i>n</i> -Propylbenzene	0.12	0.09	0.13	0.14	0.14	0.23	0.14
	1-Methyl-4-Ethylbenzene	0.17	0.37	0.51	0.81	0.88	0.86	0.60
	1-Methyl-3-Ethylbenzene	0.12	0.14	0.19	0.31	0.37	0.33	0.24
	1-Methyl-2-Ethylbenzene	0.08	0.09	0.08	0.24	0.31	0.29	0.18
	1, 3, 5-Trimethylbenzene	0.06	0.09	0.24	0.52	0.43	0.46	0.30
	1, 2, 4-Trimethylbenzene	0.12	0.26	0.42	1.29	1.22	1.19	0.75
	1, 2, 3-Trimethylbenzene	—	—	—	—	0.25	0.23	0.24
Sub Total	20.60	23.98	22.54	18.55	20.75	19.87	21.05	
	Acetylene	15.41	14.67	15.88	14.90	15.42	17.65	15.66
	Total	100.01	100.0	100.0	100.0	99.99	100.01	100.01

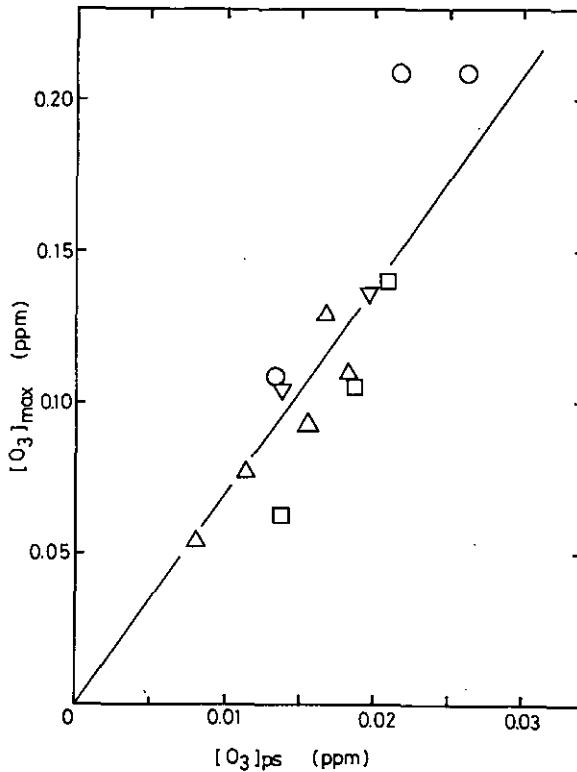


図7 環境大気試料に対する $[O_3]_{max}$ 対 $[O_3]_{ps}$

いて求められたオゾン生成ポテンシャルの値は環境大気に対して 5.5 ± 0.6 、プロピレンに対して 6.9 ± 0.8 で、前者は後者の $80 \pm 9\%$ となり本研究の結果に近い値が得られている⁶⁾。

2. 環境大気の実効オゾン生成速度定数

前報文の結果から環境大気試料に対するオゾン生成速度についても一般に

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

が成立し、実効オゾン生成速度定数が定義できることが期待される。ここで $(d[O_3]/dt)_{av}^{exp}$ 、 $[OH]_{av}$ はオゾン生成速度が最大となる付近でのそれぞれの時間平均値、 $k_e'^{exp}$ は上式から実験的に決定される C_1 ベースでの実効オゾン生成速度定数である。 $[OH]_{av}$ は前報と同様に個々の炭化水素の減衰速度から計算されるが、特に環境大気の実験では試料中の濃度が比較的高い炭化水素の中でオゾンとの反応が無視でき、しかも OH ラジカルとの反応速度が比較的大きい n -ブタン、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、トルエン、エチルベンゼン、 p -キシレン、 m -キシレン、 o -キシレンを選び、これらの減衰速度から

$$\ln\left(\frac{[\text{HC}]_t}{[\text{HC}]_0}\right) = -k_{\text{OH}}^i [\text{OH}]_{\text{av}} \quad (\text{II})$$

の関係を仮定して計算した。計算に用いる k_{OH} の値としては n -ブタン (2.72), n -ペンタン (3.74), n -ヘキサン (5.90), トルエン (6.40), エチルベンゼン (7.50), p -キシレン (15.3), m -キシレン (23.6), o -キシレン (14.3) (単位はそれぞれ $10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) を採用した¹²⁾。

実効オゾン生成速度定数の解析は、含酸素化合物の組成分析の行われた K9-K13 の Run について行ったが、これらの Run についてはオゾン生成速度の最大はほとんどの場合光照射開始直後にみられたので $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{av}}$ 及び $[\text{OH}]_{\text{av}}$ の算出には光照射後 0-1 時間の平均値を用いた。図 8 は上記の個々の炭化水素の 0-1 時間の減衰時間を k_{OH} に対してプロットした一例である。最小自乗法によるこのプロットの直線の傾きから 0-1 時間の $[\text{OH}]_{\text{av}}$ の平均値が求められる。このようにして求められた $[\text{OH}]_{\text{av}}$ と $(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{av}}$ の実測値を表 3 に掲げた。

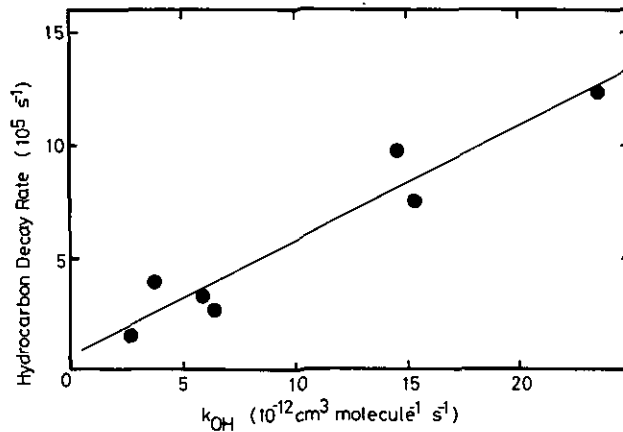


図 8 環境大気光照射実験における各種炭化水素の 0-1 時間の減衰速度 vs. k_{OH} のプロット

(k_{OH} の大きさの順に n -ブタン, n -ペンタン, n -ヘキサン, n -ヘプタン, トルエン, o -キシレン, p -キシレン, m -キシレン)

表 3 環境大気試料の実効オゾン生成速度定数の解析

Run	$(d[\text{O}_3]/dt)_{\text{av}}^{\text{exp}}$ ppm min ⁻¹	$[\text{OH}]_{\text{av}}$ ppm	k_e^{exp} ppmC ⁻¹ min ⁻¹	$\bar{k}_e(\text{NMHC})$ ppmC ⁻¹ min ⁻¹	$\bar{k}_e(\text{NMOG})$ ppmC ⁻¹ min ⁻¹
K 9	2.60×10^{-4}	2.09×10^{-7}	4.8×10^3	3.2×10^3	6.5×10^3
K10	2.80	1.37	5.1	3.1	5.6
K11	4.98	2.03	5.6	3.3	5.8
K12	8.50	3.66	6.6	2.6	6.2
K13	7.10	3.56	5.0	2.4	5.0
average	—	—	5.4 ± 0.7	2.9 ± 0.4	5.8 ± 0.6

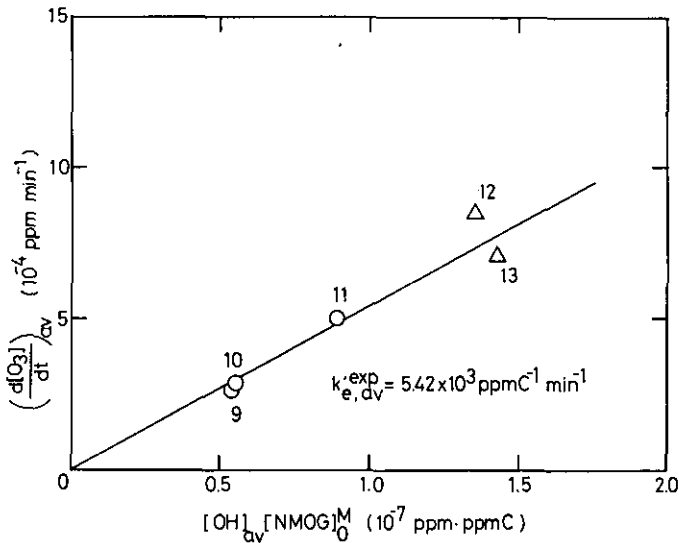


図9 環境大気試料に対する $(d[O_3]/dt)_{av}$ vs. $[OH]_{av} \cdot [NMOG]_0^M$ のプロット

これらの値をもとに式(I)のプロットを行ったものが図9である。図9のプロットは原点を通る直線上に乗っており、このことはこれらいくつかの環境大気試料については、実効オゾン生成速度定数が試料によらずほぼ一定であることを示している。図9の傾きからこれら環境大気試料の実効オゾン生成速度定数の平均値として $(5.4 \pm 0.7) \times 10^3 \text{ ppmC}^{-1} \text{ min}^{-1}$ が得られた。

一方成分組成分析より求められた各種有機化合物の組成から予測される実効オゾン生成速度定数は本報告書前論文表2に与えられた個々の成分に対する k_e の値を用いて

$$k_e' = \Sigma k_e^i [OG]_i^0 / \Sigma [OG(\text{ppmC})]_0 \quad \text{(III)}$$

で計算することができる。なお表に与えられていない炭化水素については類似炭化水素に対する値を用い、含酸素化合物については $k_e = 1.5k_{OH}$ 、特にホルムアルデヒドについては $k_e = k_{OH}$ 、COについては実験的に求められた暫定的な k_e 値 $0.20 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ を使用した。(III)式に従った k_e' 値の計算例を表4に示した。このような方法で計算された k_e' の値と個々の Run に対して $[OH]_{av}$ 、

$(d[O_3]/dt)_{av}$ 、 $[NMOG]_0$ の実測値から求められた k_e' の値との比較を表3に掲げた。表中の k_e' (NMHC) は上記の計算において環境大気試料中成分の内、含酸素化合物及びCOの存在を無視して、炭化水素成分組織のみから計算された実効オゾン生成速度定数であり、 k_e' (NMOG) は分析されたすべての有機化合物及びCOを考慮に入れて計算された実効オゾン生成速度定数である。表3から明らかなように、実際の環境大気の k_e' の値は炭化水素成分のみから予測される \bar{k}_e' の値の2倍近く、少なくとも本研究で用いられた環境大気試料については炭化水素成分のみからは環境大気の光化学反応性を正しく予測し得ないことがわかった。これに対し含酸素化合物及びCOを含めた全有機化合物成分から予測される \bar{k}_e' の平均値は表3に示すように $(5.8 \pm 0.6) \times 10^3$

ppmC⁻¹min⁻¹で実測の実効オゾン生成速度定数 $(5.4 \pm 0.7) \times 10^3$ ppmC⁻¹min⁻¹ と誤差内で非常に良く一致する。含酸素化合物の内では特にアルデヒド類の寄与が重要である。

結 論

以上の結果から実際の環境大気においても含まれる有機化合物の成分組成が分析されればそれらの構成要素の k_e 値から複合系全体の光化学反応性を定量的に数値化して予測することができることが明らかとなった。また環境大気のオゾン生成ポテンシャルについても、プロピレンに対する相対値として定義され得ることが明らかとなった。したがって今後環境大気的光化学大気汚染予測モデルに用いられる反応モデルの構成に当たっては、計算されるオゾン生成ポテンシャル及び実効オゾン生成速度定数の値をスモッグチャンバー実験からのそれらの実測値に合うよにとることによって、オゾン生成に対する予測精度が向上することが期待される。

謝 辞

本研究における炭化水素及び含酸素化合物の組成分析は主として製鉄化学(株)猪藤融正, 立林富治, 山崎保雄, 野田紳二郎の各氏によってなされたものであり, その協力を深く感謝します。また DNPH 法によるアルデヒド類の分析に御協力頂いた(財)日本環境衛生センターの長島常一氏に深く感謝致します。

表4 環境大気試料に対する k_e 値の計算例

酒巻史郎・高木博夫・秋元 隆

Carbon Number	Compounds	FID sens. as C ₁	$k_e \times 10^{-3}$ ppm ⁻¹ min ⁻¹	K-9 (810316)			K-10 (810318)			K-11 (810323)			K-12 (810727)			K-13 (810729)		
				ppb	ppbC	k_e [ppb]	ppb	ppbC	k_e [ppb]	ppb	ppbC	k_e [ppb]	ppb	ppbC	k_e [ppb]	ppb	ppbC	k_e [ppb]
Paraffins																		
C ₂	Ethane	2	0.64 ^(a)	5.47	10.93	3.5	5.66	11.31	3.6	5.40	10.79	3.5	1.29	2.59	0.8	1.36	2.71	0.9
C ₃	Propane	3	4.5 ^(a)	2.85	8.56	12.8	4.40	13.19	19.8	3.95	11.85	17.7	1.34	4.04	6.0	1.56	4.66	7.0
C ₄	<i>i</i> -Butane	4	5.9	0.97	3.86	5.7	1.49	5.98	8.8	1.55	6.22	9.1	0.41	1.65	9.7	0.73	2.93	17.3
	<i>n</i> -Butane	4	6.4	2.04	8.18	13.1	3.18	12.72	20.4	3.27	13.09	20.9	0.93	3.74	6.0	1.75	7.03	11.2
C ₅	<i>i</i> -Pentane	5	7.4	2.06	10.30	15.2	3.77	18.83	27.9	4.53	22.67	33.5	1.69	8.48	12.5	2.53	12.66	18.7
	<i>n</i> -Pentane	5	7.9	1.28	6.40	10.1	2.47	12.35	19.5	2.72	13.60	21.5	1.02	5.13	8.1	1.36	6.80	10.7
C ₆	2-Methylpentane)	6	16	1.90	11.41	30.4	3.93	23.56	62.9	4.69	28.14	75.0	1.03	6.23	16.5	1.75	10.52	28.0
	3-Methylpentane)																	
	<i>n</i> -Hexane	6	9.9	0.71	4.29	7.0	1.55	9.29	15.3	1.84	11.03	18.2	0.66	4.00	6.5	0.85	5.13	8.4
C ₇	Methylcyclopentane	5.58	16	0.13	0.76	2.1	0.20	1.06	3.2	0.26	1.47	4.2	0.07	0.39	1.1	0.08	0.46	1.3
	Cyclohexane	5.58	16	0.03	0.13	0.5	0.08	0.46	1.3	0.06	0.37	1.0	—	—	—	—	—	—
	2-Methylhexane	7.14	15	0.21	1.50	3.2	0.40	2.88	6.0	0.54	3.85	8.1	0.12	0.85	1.8	0.18	1.25	2.7
C ₈	2, 3-Dimethylpentane	7.14	16	0.03	0.21	0.5	0.08	0.57	1.3	0.10	0.71	1.6	—	—	—	—	—	—
	3-Methylhexane	7.14	17	0.23	1.67	5.1	0.45	3.26	7.7	0.61	4.36	10.4	(0.12) ^(a)	0.85	2.0	0.19	1.35	3.2
	<i>n</i> -Heptane	7.00	5.8	0.41	2.87	2.4	0.50	3.54	2.9	0.78	5.48	4.5	0.29	2.03	1.7	0.52	3.66	3.0
	Methylcyclohexane	6.57	16	0.04	0.24	0.6	0.07	0.47	1.1	0.09	0.64	1.4	—	—	—	—	—	—
	2-Methylheptane	7.74	16	0.11	0.91	1.8	0.15	1.20	2.4	0.24	1.87	3.8	0.08	0.61	1.3	0.16	1.25	2.6
C ₉	4-Methylheptane	8.14	16	0.04	0.35	0.6	0.06	0.50	1.0	0.09	0.75	1.4	0.02	0.13	0.3	0.04	0.36	0.6
	3-Methylheptane	8.06	16	0.12	1.02	1.9	0.20	1.65	3.2	0.29	2.33	4.6	0.08	0.67	1.3	0.13	1.09	2.1
	<i>n</i> -Octane	7.74	5.8	0.35	2.71	2.0	0.26	2.04	1.5	0.47	3.67	2.7	0.28	2.19	1.6	0.58	4.48	3.4
	3, 5-Dimethylheptane	8.84	16	0.07	0.65	1.1	0.06	0.51	1.0	0.06	0.54	1.0	—	—	—	—	—	—
	2-Methyloctane	8.84	16	0.03	0.27	0.5	0.04	0.37	0.6	0.05	0.49	0.8	0.03	0.27	0.5	0.05	0.42	0.8
C ₉	3-Methyloctane	8.84	16	0.04	0.33	0.6	0.05	0.49	0.8	0.06	0.59	1.0	0.02	0.16	0.3	0.03	0.23	0.5
	<i>n</i> -Nonane	8.78	5.8	0.12	1.07	0.7	0.10	0.95	0.6	0.13	1.19	0.8	0.13	1.17	0.8	0.14	1.25	0.8
	Sub Total (Av. C number)			19.24	78.62	121.4	29.15	127.18	212.8	31.78	145.70	246.7	9.61	45.18	78.8	13.99	68.24	123.2
				(4.09)			(4.36)			(4.58)								
Olefins																		
C ₂	Ethylene	2	19	7.28	14.56	138.3	9.93	19.85	188.7	14.14	28.28	268.7	3.05	6.11	58.0	3.96	7.92	75.2
C ₃	Propylene	3	40	1.21	3.64	48.4	2.10	6.30	84.0	2.88	8.63	115.2	0.64	1.93	25.6	0.80	2.40	32.0
C ₄	1-Butene	4	43	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	1, 3-Butadiene	4	149 ^(a)	0.13	0.50	19.4	0.16	0.64	23.8	0.33	1.30	49.2	—	—	—	—	—	—
C ₅	<i>i</i> -Butene	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Pentene	5	53	0.06	0.31	3.2	0.12	0.61	6.4	0.16	0.80	8.5	—	—	—	—	—	—
	Sub Total (Av. C number)			8.68	19.01	209.3	12.31	27.40	302.9	17.51	39.01	441.6	3.69	8.04	83.6	4.76	10.32	107.2
				(2.19)			(2.23)			(2.23)								

Carbon Number	Compounds	FID sens. as C ₁	k _e min ⁻¹	K-9 (810316)			K-10 (810318)			K-11 (810323)			K-12 (810727)			K-13 (810729)		
				ppb	ppbC	k _e [ppb]	ppb	ppbC	k _e [ppb]	ppb	ppbC	k _e [ppb]	ppb	ppbC	k _e [ppb]	ppb	ppbC	k _e [ppb]
Aromatics																		
C ₆	Benzene	6.11	2.0	1.26	7.73	2.5	1.86	11.36	3.7	2.45	15.00	4.9	1.12	6.82	2.20	1.55	9.44	3.1
C ₇	Toluene	6.89	11	2.68	18.48	29.5	5.15	35.50	56.7	5.42	37.35	59.6	6.12	42.22	67.3	14.09	97.12	155.0
C ₈	Ethylbenzene	7.64	13	0.48	3.68	6.2	0.84	6.48	10.9	0.91	7.01	11.8	0.48	3.65	6.2	0.80	6.14	10.4
	<i>p</i> -Xylene	7.42	25	0.42	3.12	10.5	0.69	5.18	17.3	0.85	6.32	21.3	0.23	1.70	5.8	0.28	2.08	7.0
	<i>m</i> -Xylene	7.71	49	0.95	7.38	46.6	1.62	12.53	79.4	2.04	15.74	100.0	0.72	5.52	35.3	1.01	7.82	49.5
	<i>o</i> -Xylene	7.56	34	0.54	4.14	18.4	0.93	7.05	31.6	1.15	8.70	39.1	0.37	2.81	12.6	0.56	4.21	19.0
C ₉	<i>i</i> -Propylbenzene	8.14	13	0.06	0.54	0.8	0.06	0.53	0.8	0.02	0.24	0.3	—	—	—	—	—	—
	<i>n</i> -Propylbenzene	8.48	13	0.06	0.53	0.8	0.09	0.83	1.2	0.18	1.60	2.3	—	—	—	—	—	—
	1-Methyl-4-ethylbenzene	8.40	20	0.34	2.89	6.8	0.57	4.80	11.4	0.68	5.72	13.6	0.14	1.15	2.8	0.11	0.90	2.2
	1-Methyl-3-ethylbenzene	8.48	49	0.13	1.17	6.4	0.24	2.04	11.8	0.26	2.27	12.7	(0.06)	0.55	2.9	0.11	0.92	5.4
	1-Methyl-2-ethylbenzene	8.56	34	0.10	0.91	3.4	0.20	1.71	6.8	0.23	2.04	7.8	0.06	0.55	2.0	(0.04)	0.34	1.4
	1,3,5-Trimethylbenzene	8.23	160	0.22	1.88	35.2	0.28	2.37	44.8	0.36	3.04	57.6	0.01	0.09	1.6	(0.02)	0.16	3.2
	1,2,4-Trimethylbenzene	8.14	86	0.54	4.42	46.4	0.78	6.51	67.9	0.94	7.66	80.8	0.25	2.00	21.5	0.38	3.02	32.7
	1,2,3-Trimethylbenzene	8.24	86	—	—	—	0.16	1.33	13.8	0.18	1.54	15.5	(0.05)	0.41	4.3	0.10	0.79	8.6
	Sub Total			7.78	56.87	213.5	13.48	98.22	358.1	15.67	114.23	427.3	9.61	67.47	164.5	19.05	164.5	297.5
	(Av. C number)			(7.31)			(7.29)			(7.28)								
	Acetylene	2.20	0.15 ^(a)	6.25	13.75	0.9	10.02	22.05	1.5	13.92	30.64	2.1	2.31	5.08	0.3	2.43	5.34	0.3
	Unknown, Grouping																	
C ₆		6	13 ^(b)	0.09	0.61	1.2	0.60	3.72	7.8	0.55	3.40	7.2	0.14	0.86	1.8	0.33	1.98	4.3
C ₇		7	13 ^(b)	0.57	4.03	7.4	0.35	2.49	4.6	0.29	2.06	3.8	—	—	—	0.01	0.09	0.1
C ₈		8	13 ^(b)	0.23	1.85	3.0	0.33	2.66	4.3	0.38	3.02	4.9	0.03	0.24	0.4	0.04	0.34	0.5
C ₉		9	13 ^(b)	0.22	1.85	2.9	0.32	2.69	4.2	0.24	2.01	3.1	0.16	1.42	2.1	0.12	1.06	1.6
	Sub Total			1.11	8.34	14.5	1.60	11.56	20.9	1.46	10.49	19.0	0.33	2.52	5.3	0.50	3.47	6.5
Non-methane Hydrocarbon Total				43.06	176.59	559.6	66.56	286.41	896.2	80.34	340.07	1136.7	25.55	128.29	331.5	40.73	220.31	534.7
Average Carbon Number				(4.01)			(4.23)			(4.20)			(5.02)			(5.41)		
Aldehydes																		
C ₁	Formaldehyde	0	14 ^(c)	11	0	154	14	0	196	13	0	182	39	0	546	24	0	336
C ₂	Acetaldehyde	1	35 ^(a)	12.0	12.0	420	11.8	11.8	413	14.6	14.6	511	24.3	24.3	850.5	11.0	11.0	385.0
	Sub Total			23.0	12.0	574	25.8	11.8	609	27.6	14.6	693	63.3	24.3	1396.5	35.0	11.0	721.0
Alcohols & Ketone																		
C ₁	Methanol	0.6	2.2 ^(a)	5.6	3.4	12.3	8.3	5.0	18.3	4.3	2.6	9.5	26.9	18.8	59.2	17.3	12.1	38.1
C ₂	Ethanol	1.1	5.5 ^(a)	3.1	3.4	17.1	6.9	7.5	38.0	1.7	1.9	9.4	8.8	13.2	48.4	3.4	5.0	18.7
C ₃	Acetone	1.8	0.53 ^(a)	4.8	8.6	2.5	4.9	8.8	2.6	4.3	7.8	2.3	45.6	128.8	24.2	11.8	30.6	6.3
	Sub Total			13.5	15.4	31.9	20.1	21.3	58.9	10.3	12.3	21.2	81.3	160.8	131.8	32.5	47.7	63.1
C ₁	Carbon Monoxide	0	0.20	790	0	158	1190	0	238	1330	0	266	420	0	84	430	0	86
	Grand Total			204.0	1323.5	319.5	1802.1	367.0	2116.8	367.0	2116.8	313.4	1943.8	279.0	1404.8			
	k _e (10 ³ ppmC ⁻¹ min ⁻¹)					6.49		5.64		5.77		6.20		5.04				

(a) Assume $k_e = 1.5 k_{OH}$; The values of k_{OH} for C₂H₆, C₃H₈, 1, 3-C₄H₁₀, C₂H₂, CH₃CHO, CH₃OH, C₂H₅OH and CH₃COCH₃, selected were 0.42, 2.93, 99.3, 0.10, 23.0, 1.45, 3.63 and 0.35×10^{-3} ppm⁻¹min⁻¹, respectively. The k_{OH} value for CH₃COCH₃ was taken to be equal to that of biacetyl.

(b) Assume $k_e = \frac{1}{2} (k_e \text{ n-Hexane} + k_e \text{ 2-Methylpentane})$

(c) Assume $k_e = k_{OH}$

(d) Values in parenthesis are those estimated.

引用文献

- 1) Stephens, E. R. and W. E. Scott (1962): Relative Reactivity of Various Hydrocarbons in Polluted Atmospheres. *Am. Pet. Inst., Sect. 3*, **42**, 665-670.
- 2) Stephens, E. R. and F. R. Burleson (1967): Analysis of the Atmosphere for Light Hydrocarbons. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **17**, 147-153.
- 3) Altschuller, A. P., S. L. Kopczynski, W. A. Lonneman and F. D. Sutterfield (1970): A Technique for Measuring Photochemical Reactions in Atmospheric Samples. *Environ. Sci. Technol.*, **6**, 503-506.
- 4) Kopczynski, S. L., W. A. Lonneman, F. D. Sutterfield and P. E. Darley (1972): Photochemistry of Atmospheric Samples in Los Angeles. *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 342-347.
- 5) Kelly, N. A. (1981): An Analysis of Ozone Generation in Irradiated Houston Air. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **31**, 565-567.
- 6) Shibuya, K., T. Nagashima, S. Imai and H. Akimoto (1981): Photochemical Ozone Formation in the Irradiation of Ambient Air Samples by Using a Mobile Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, 661-665.
- 7) Sakamaki, F., M. Okuda and H. Akimoto (1982): Computer Modeling Study of Photochemical Ozone Formation in the Propene-Nitrogen Oxides-Dry Air System. Generalized Maximum Ozone Isoleth. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 45-52.
- 8) Akimoto, H. and F. Sakamaki (1983): Correlation of the Ozone Formation Rates with Hydroxyl Radical Concentrations in the Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System: Effective Ozone Formation Rate Constant. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 94-99.
- 9) 酒巻史郎・秋元 肇 (1984): 種々の炭化水素-窒素酸化物-空気系光化学反応におけるオゾン生成に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第59号, 7-29.
- 10) Hively, R. A. and R. E. Hinton (1968): Variation of the Retention Index with Temperature on Squalane Substrates. *J. Gas Chromatog.*, **6**, 203-217.
- 11) (a) Etlre, L. S. (1962): *Gas Chromatography*. Academic Press, New York. p. 307.
(b) 加藤龍夫 (1975): 大気汚染のガスクロマトグラフ技術, 三共出版. p. 54-55.
- 12) 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. *Adv. Photochem.*, **11**, 375-488.

II-3

C₅-C₇シクロアルカン類の NO-空気系での光酸化反応 Photooxidation of C₅, C₆ and C₇ Cycloalkanes in the NO-Air System

鷺田伸明¹・坂東 博¹・高木博夫²・秋元 肇¹

Nobuaki WASHIDA¹, Hiroshi BANDOW¹, Hiroo TAKAGI²
and Hajime AKIMOTO¹

要 旨

C₅-C₇シクロアルカン-NO-H₂O-空気系の光酸化反応について研究を行った。反応生成物の分析は FID ガスクロマトグラフ (GC), GC/MS, FTIR を用いて行われた。環を保ったままの生成物としてはシクロアルカノンとシクロアルキルナイトレイトが見いだされた。C₅-C₇シクロアルカンについてシクロアルキルナイトレイトの生成収率はほぼ一定 (0.05-0.1) であるが、シクロアルカノンの収率には大きな差異が見いだされた (C₅, C₆, C₇ についてそれぞれ 0.0016, 0.23, 0.031)。これらの差異はシクロアルカン環のひずみによる環の開裂のしやすさに寄因すると思われるが、シクロアルカノン、シクロアルキルナイトレイトはシクロヘキサンの場合以外は主生成物ではない。主生成物は環の開裂によって生成するカルボニル化合物であることがわかったが、それらの同定はなされなかった。これらカルボニル化合物の収率はシクロアルカン減少量の約 45% と推定される。その他の開環化合物としてはホルムアルデヒド (収率 3.9%) が見いだされた。これらカルボニル化合物及びホルムアルデヒドの生成は振動励起したシクロアルコキシラジカルの環開裂分解によって説明し得るものと思われる。

Abstract

Photooxidation of C₅-C₇ cycloalkane-NO-H₂O-air systems was investigated. Reaction products were analyzed by FID gas chromatography (GC), GC/MS, and FTIR.

* 本研究の一部は下記雑誌に発表。

A part of this study has been published in; J. Phys. Chem., 85, 2701 (1981)

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

Cycloalkanone and cycloalkyl nitrate were observed to form as undegraded products. Among the C₅-C₇ cycloalkanes, the ratios of cycloalkyl nitrate produced to cycloalkane consumed were nearly equal (0.05-0.1), while marked variations were observed in the ratios of cycloalkanone produced to cycloalkane consumed (0.0016, 0.23, and 0.031 for C₅, C₆, and C₇ cycloalkanes, respectively). These differences were explained by ring rupture of cycloalkane ring, assuming that the extent of the ring rupture process depends on the strain energy of the cycloalkane ring. Cycloalkanone and cycloalkyl nitrate were minor product except for cyclohexanone, which amounted 20-30% of cyclohexane consumed. Formaldehyde was observed as a ring rupture product (3-9% of cycloalkane consumed). Major products were unidentified carbonyls produced by ring cleavage reactions. These carbonyls amounted to about 45% of cycloalkane consumed. Formation of carbonyls and formaldehyde could be explained by the ring cleavage decomposition of the vibrationally hot cycloalkyloxy radicals.

はじめに

NO-水-空気系での炭化水素の光酸化反応とその生成物分析は光化学大気汚染現象解明のためのモデル実験としてよく用いられてきた方法である。この方法を用いてこれまでにアルカン類¹⁻⁷⁾、アルケン類⁸⁻¹⁰⁾、さらには芳香族炭化水素¹¹⁻¹⁸⁾の光酸化反応生成物の研究が行われてきた。ここではこれまであまり研究が行われなかった環状飽和炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンについてNO-水-空気系での光酸化反応の研究について述べる。この研究において興味ある点は以下である。(1) いかなる生成物が生成するか。常識的にはOHとシクロアルカンの反応でシクロアルキルラジカルが生成し、そのラジカルとO₂、NO、NO₂の反応で、シクロアルカノンとシクロアルキルナイトレイトの生成が考えられる。(2) C₅-C₇までのシクロアルカンの中で生成物に特異性が現れるか。(3) 同じ環状炭化水素である芳香族炭化水素の場合に起こるような環の開裂反応は起こるか。

以上の興味を持ってシクロアルカンの光酸化反応実験を行った。

実 験

実験は2種類の装置を用いて行った。一つはパイレックス製反応容器(内径240 mm, 長さ1,660 mm, 容積67 dm³)で、油を用いない真空排気系で排気できるものである。光源はキセノンアーク灯(500 W)を用いている。実験条件はシクロアルカン(1-20 ppm), NO(1-7 ppm), 水(相対湿度60-80%), 空気(1気圧)の混合気体を照射して行った。この装置の詳細並びに気体の混合、サンプリングの仕方については既に報告したもの^{13,14,16)}と同じであるので割愛する。生成物の分析はガスクロマトグラフ(GC), ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS及びGC/PIMS^{16,19)})を用いて行った。標準サンプルとして用いたシクロアルキルナイトレイト類は当研究室で合成した²⁰⁾。

本研究で用いたもう一つの反応容器はステンレス製反応容器(内面テフロンコーティング, 内径500 mm, 長さ3,550 mm, 体積0.79 m³)で、油拡散ポンプと油回転ポンプで真空排気を行って

いる。反応容器は 80°C まで昇温でき、到達真空度は 1×10^{-6} Torr である。光源は反応容器の内壁に取り付けた 14 本のブラックライト (40 W, 東芝 FL 40 BLB) を用いている。この光源の NO₂ 光分解速度は 0.22 min^{-1} である。生成物の分析は長光路 FTIR (分光器は Nicolet 7199) を用いて行った。チャンバーの内部に多重反射セル (ミラー間の距離約 3 m 反射回数 69 回) を取り付け全光路約 210 m を得た。

結 果

1. GC 分析

C₅-C₇シクロアルカンの光酸化生成物を FIDGC で分析したところ各アルカンについて 3 種類の生成物が検出された。その中の 1 種はシクロアルカンよりも短い保持時間のところにピークが現れ、この生成物はシクロアルカンの環の開裂に起因する低沸点化合物であると考えられた。他の 2 種の生成物はシクロアルカノンとシクロアルキルナイトレイトであると同定された (同定は GC/MS や GC/PIMS を用いて行われ、標準サンプルのマスパターンと GC の保持時間により行った)。シクロアルカノン、シクロアルキルナイトレイトの生成量は共に照射時間に比例して増加した。生成したシクロアルカノンとシクロアルキルナイトレイトの生成量とシクロアルカンの減少量の比 (両者の各々の生成収率) を種々の実験条件で測定し、計算した結果を表 1 に示す。各値は一つの実験に対して 7-9 回の測定を行った結果の平均値である。全照射時間と最終的なシクロアルカンの変化率も表に載せてある。各値は各生成物の FIDGC のピーク面積と標準サンプルの FIDGC への感度から計算したものである。

表 1 で明らかのように、生成したシクロアルカノンの収量が C₅-C₇のシクロアルカンに対して大きく異なっていることがわかる。例えばシクロペンタンとシクロヘキサンの場合を比べると、約 100 倍の差がある。それに比べてシクロアルキルナイトレイトの収量は C₅-C₇のシクロアルカノンの間であまり差がない。表 1 でもう一つの顕著なことは、シクロアルカノンもシクロアルキルナイトレイトも主生成物ではないことである (シクロヘキサンの場合のみシクロヘキサノンは主生成物の一つと云いうる)。

2. 長光路 FITR 分析

シクロアルカンの光酸化の主生成物は何であるかを明らかにするために長光路 FTIR を用いて生成物の分析を行った。この実験の場合、もし加湿系で実験を行うと水の吸収が生成物の赤外吸収測定を防げるので実験は水を加えない系で行った (水を加えない系では系全体の反応の速度は少し遅くなるが反応そのものは本質的に違わない)。カルボニル化合物、ナイトレイト、H₂CO, HCOOH, C₂H₂ それに少量の CH₄ が光酸化生成物として観測された。各生成物の生成量をシクロアルカンの減少量に対してプロットした結果は図 1 に示されている。ここで H₂CO, HCOOH, C₂H₂ の濃度は各々の分子の吸収係数を用いて計算した。全ナイトレイトの量は CH₃ONO₂, C₂H₅

表1 種々の実験条件で得られたシクロアルカノン及びシクロアルキルナイトレイトの生成量とシクロアルカンの減少量の比 (GC 分析による)

initial concn. ppm		$\Delta[\text{cycloalkanone}]/$ $-\Delta[\text{cycloalkane}], (\pm\%)$	$\Delta[\text{cycloalkyl nitrate}]/$ $-\Delta[\text{cycloalkane}], (\pm\%)$	final cycloalkane unreacted, %	total irrdn time, min
cycloalkane	NO				
Cyclopentane					
7.8	1.2	0.00052 (90)	0.029 (30)	80	478
9.2	2.4	0.00098 (110)	0.042 (40)	89	429
8.1	6.1	0.00175 (70)	0.049 (25)	88	483
2.8	5.7	0.00400 (130)	0.069 (25)	92	360
1.3	6.3	0.00158 (40)	0.036 (30)	69	434
		av 0.00159±0.00152	av 0.045±0.015		
Cyclohexane					
9.5	1.2	0.44 (50)	0.163 (30)	97	343
9.3	2.5	0.14 (30)	0.054 (45)	86	360
8.7	6.2	0.18 (20)	0.079 (40)	90	358
2.9	6.1	0.14 (50)	0.057 (50)	82	341
0.8	6.1	0.23 (30)	0.095 (60)	88	305
		av 0.23±0.13	av 0.090±0.044		
Cycloheptane					
8.8	0.8	0.031 (20)	0.039 (20)	95	309
7.9	2.3	0.024 (15)	0.037 (30)	89	306
8.8	5.5	0.041 (20)	0.047 (15)	87	296
3.0	5.6	0.025 (20)	0.054 (40)	73	335
1.0	5.4	0.025 (15)	0.061 (20)	73	322
20.0	5.8	0.039 (30)	0.063 (15)	84	342
		av 0.031±0.008	av 0.050±0.011		

ONO₂の 863 cm⁻¹ (O-NO₂の伸縮振動に相当) での吸収係数の平均値 (1.25×10⁻² Torr⁻¹cm⁻¹) を用いて計算した。全カルボニル化合物の量 (モノカルボニル化合物として計算) は種々のカルボニル化合物, (CH₃)₂CO, CH₃CHO, CH₃COOH, (CH₃CO)₂O, (CH₃CO)(HCO)O, シクロ-C₅H₉O, シクロ-C₆H₁₀O, の 1,780 cm⁻¹ 付近の C=O 伸縮振動に起因する吸収の平均積分吸収量を用いて計算 (吸収の積分値で 0.374 cm⁻² Torr⁻¹) した。この全カルボニルには H₂CO と HCOOH は含まれていない (H₂CO と HCOOH の寄与は差し引かれている)。またシクロヘキサンの光酸化で生じるシクロヘキサノンだけは単独に分離測定が可能であったので図 1b に示すように分離してプロットしてある。

図 1a, b, c, に示された直線の傾きから生成した全ナイトレイトとシクロアルカンの減少量の比は, シクロペンタン, シクロヘキサン, シクロヘプタンにおいて各々 0.13, 0.22, 0.25 と求められた。ここで言う全ナイトレイトにはシクロアルキルナイトレイトはもちろんそれ以外のナイトレイト化合物も含まれる訳であるから, 上記の値は表 1 で示したシクロアルキルナイトレイトの量より多くても不思議はない。また生成したシクロヘキサノンと減少したシクロヘキサノンの比

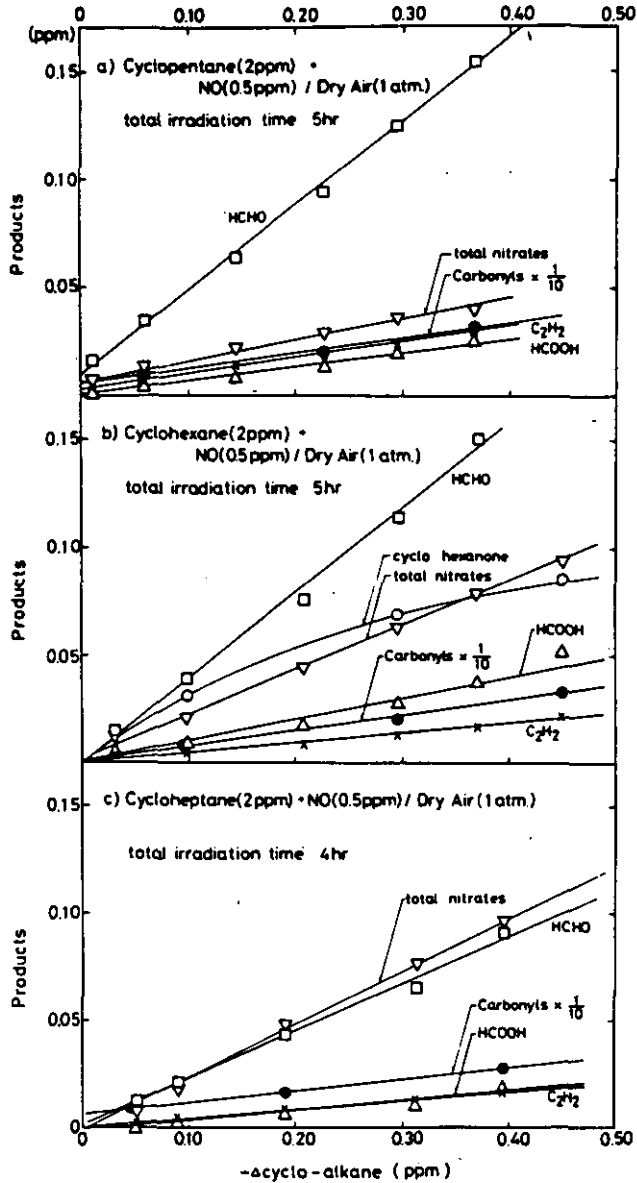


図1 長光路 FTIR を用いて測定した光酸化生成物の絶対量と減少したシクロアルカンの関係
 全カルボニル (H₂CO, HCOOH, シクロヘキサノンは含まず) の値は 10 倍される。

(プロットが直線でないため 0.15-0.25 と求められた) は表 1 のシクロヘキサノンの収率とよく一致している。図 1a, b, c で示した結果はいずれの場合もカルボニル化合物が主生成物であることを示している。

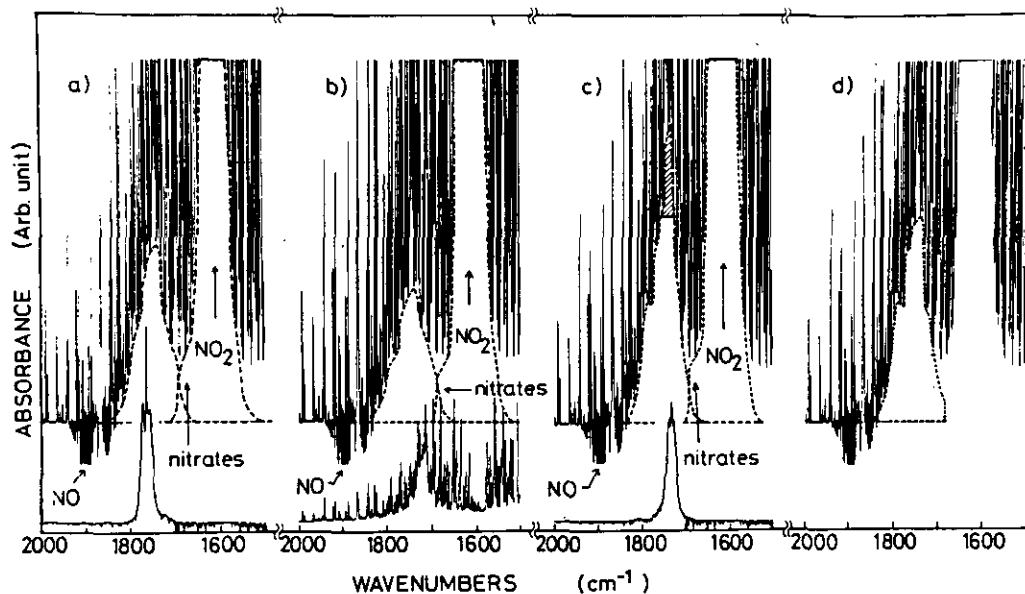


図2 長光路 FTIR を用いたカルボニルの吸収スペクトル
 (a) シクロペンタン, (b) シクロヘプタノン, (c) シクロヘキサノンの光酸化による。下のスペクトルは, (a)シクロペンタノン, (b)シクロヘプタノン, (c)シクロヘキサノンの各標準スペクトル。(d)はスペクトル(c)からシクロヘキサノンの吸収を差し引いたもの。

図2はシクロペンタン(a), シクロペンタン(b), シクロヘキサノンの光酸化反応で測定されたカルボニル化合物の吸収スペクトルである。強い水の吸収の下に 1,700-1850 cm^{-1} に相当するカルボニル化合物の C=O 伸縮振動の吸収が見える。各スペクトルの下に示したスペクトルはそれぞれに相当するシクロアルカノンすなわちシクロペンタノン(a), シクロヘプタノン(b), シクロヘキサノンの標準スペクトルである。図から明らかな様にシクロヘキサノンの場合のみシクロヘキサノンの吸収が明らかである (図2cの斜線部分)。このシクロヘキサノンの吸収をcのスペクトルから引いた残りのスペクトルを図2dに示してある。この残りの吸収はシクロヘキサノン以外のカルボニル化合物の吸収である。シクロペンタン(a), シクロヘプタノンの場合は、シクロペンタノン, シクロヘプタノンの吸収は測定できる程の量としては現れていない。このことは表1で示した結果, すなわちシクロペンタノンとシクロヘプタノンの収率が非常に小さいこととよく一致している。

測定されたカルボニル化合物の C=O 伸縮振動に相当する吸収帯は幅広い吸収帯となって現れている。このことは生成したカルボニル化合物が数種類から成り立っているか, 又はジカルボニル化合物である可能性を示している。各々の測定された生成物の収率を計算した結果を表2に示す。また炭素バランスを明らかにするために炭素数で規格化した収率も示してある。表2で明ら

表2 シクロアルカンの減少量が0.20 ppmの点で求めた各生成物の生成量と炭素数で規格化した収量 (FTIR 分析の結果)

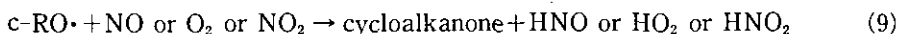
	carbonyls	cyclo-alkanone	nitrate	H ₂ CO	HCOOH	C ₂ H ₂	total
Cyclopentane							
yield, ppm	0.20		0.026	0.088	0.014	0.018	
carbon no. to normalize	2.2/5		4.7/5	1/5	1/5	2/5	
normalized yield, ppm	0.088		0.024	0.018	0.003	0.007	
% to 0.20 ppm	44		12	9.0	1.5	3.5	70
Cyclohexane							
yield, ppm	0.16	0.054	0.044	0.080	0.021	0.010	
carbon no. to normalize	2.6/6	6/6	5.6/6	1/6	1/6	2/6	
normalized yield, ppm	0.069	0.054	0.041	0.013	0.004	0.003	
% to 0.20 ppm	43	27	20	6.5	2.0	1.5	100
Cycloheptane							
yield, ppm	0.17		0.049	0.045	0.009	0.009	
carbon no. to normalize	3.2/7		6.8/7	1/7	1/7	2/7	
normalized yield, ppm	0.078		0.048	0.006	0.001	0.003	
% to 0.20 ppm	45		24	3.2	0.6	1.3	74

かなように HCOOH, C₂H₂の収率は極めて低くまた H₂CO の収率も 3-9%程度である。それに対して恐らく環の開裂によって生成したであろうカルボニル化合物は主生成物である。表2で示したカルボニル化合物及びナイトレイトの平均炭素数をどのようにして仮定したかについては後で述べることにする。

考 察

NO-水-空気系でのシクロアルカンの光酸化は主に HONO の光分解²¹⁾で生成した OH ラジカルによって反応が開始される。OH ラジカルとシクロアルカン (c-RH) の反応は水素原子引き抜き反応よりまずシクロアルキルラジカル (c-R[•]) が生成する。シクロアルカノンとシクロアルキルナイトレイトの生成過程は以下であると考えられる。





シクロアルキルナイトレイトは反応(6)又は(8)で生成する。図3にはシクロペンタンの光酸化の場合のNO, NO₂, O₃の各濃度が照射時間に対してプロットしてある。シクロヘキサン, シクロヘプタンの場合のNO, NO₂, O₃の照射時間依存性は図に示さないがその様相は図3とほぼ同様である。図3から明らかなように, NOがNO₂に変換される前でも後でもナイトレイトの生成量はシクロアルカンの減少量に対して1次である(図1a)。したがってナイトレイトの生成速度は特にNO₂の濃度に比例している訳ではない。このことはナイトレイトの生成ルートとして(8)の他にDarnallら⁹が主張している(6)の反応が重要であることを示している。

反応(7)で示した環の開裂は恐らく反応(5)で生成したホットな(振動励起した)シクロアルコキシルラジカルの分解によって起こると考えられる。シクロアルコキシルラジカルの生成反応は,

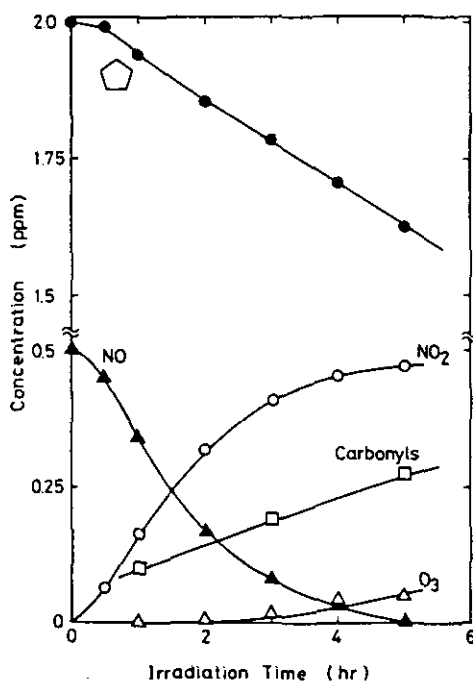
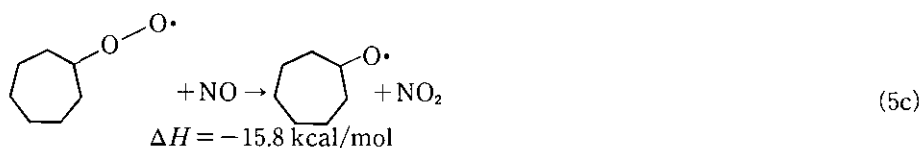
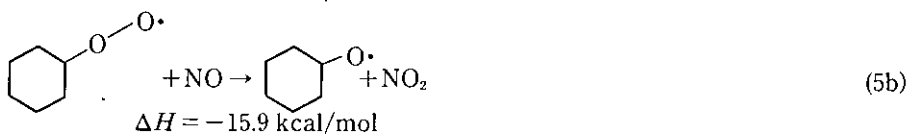
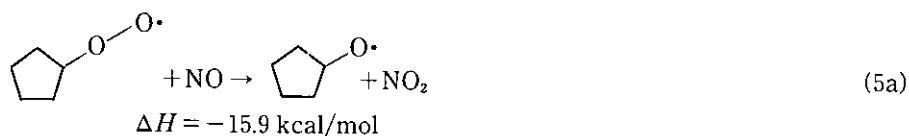


図3 シクロペンタンの光酸化によるNO, NO₂, O₃, シクロペンタン及び全カルボニルの濃度の照射時間依存性
実験条件は図1aと同じ。



シクロアルコキシルラジカルの分解は、



ここでシクロアルキルパーオキシラジカル、シクロアルコキシルラジカル、さらに $\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n$ CHO ラジカルの生成熱はフリーラジカルの group additivity 則²²⁾を用いて計算した*1。振動励起

* 1 シクロアルコキシルラジカルの ΔH_f° (C₅-C₇に対して -5.9, -17.0, -15.4 kcal/mol) は group additivity 則と環のひずみエネルギーから計算した。例えば、

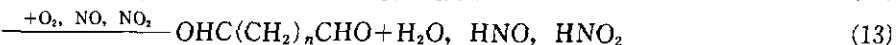
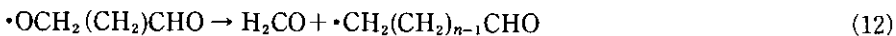
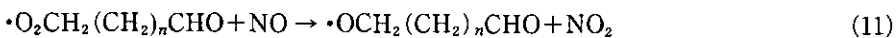
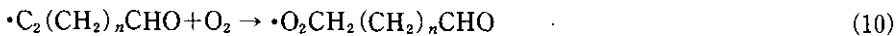
$\Delta H_f^\circ[\text{シクロペンチルオキシ}] = [\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})(\dot{\text{O}})] + 4[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] + \text{環の補正} = -5.9 \text{ kcal/mol}$ である。

また $\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$ ラジカルの ΔH_f° の値、 $n=3, 4, 5$ に対し -8.3, -13.3, -18.2 kcal/mol は例えば、 $\Delta H_f^\circ[\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CHO}] = [\cdot\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2] + 2[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})] + [\text{C}-(\text{H})_2(\text{C})(\text{CO})] + [\text{CO}(\text{C})(\text{H})] = -8.3 \text{ kcal/mol}$ である。

シクロアルキルパーオキシラジカルについては、まずシクロアルキル-OOH 分子の ΔH_f° 、C₅-C₇について各々 -41.6, -52.7, -51.2 kcal/mol を求め、ROO-H の結合エネルギーを約 90 kcal/mol と仮定し、シクロアルコキシルラジカルの ΔH_f° の値として -3.7, -14.8, -13.3 kcal/mol (C₅-C₇に対して) を求めた。

したホットなシクロアルコキシルラジカルが開裂反応を起こすときの余剰エネルギーは C₅-C₇のシクロアルコキシルラジカルに対して各々18.3, 12.2, 18.6 kcal/molである(反応(5)+(7))。したがって反応(7)の単分子分解速度は C₆と C₇の場合の方が C₅の場合より速いと考えられる。さらにこの余剰エネルギーの大きさの相違は C₅-C₇の環のひずみエネルギーの大きさの差に起因しているものである。環の開裂反応(7)は反応(8)及び(9)と競争している反応である。反応(9)の余剰エネルギーは 33-36 kcal/molで C₅-C₇のシクロアルカンに対してほぼ一定である。したがってシクロヘキサンの場合のみシクロヘキサノンの収量が多かったことはシクロヘキサンの環のひずみエネルギーが他のシクロペンタンやシクロヘプタンよりも小さいことで説明される。他方シクロアルキルナイトレイトの収率は実験でも計算でも C₅-C₇のシクロアルカンの間であまり差が無いということになる。反応(8)は反応(7)と競争している反応であるからシクロヘキサンの場合ナイトレイトの収量が減少しても良いはずであるが、実験ではそれは認められなかった。このことはシクロアルキルナイトレイトの生成ルートとして反応(6)が重要であることを間接的に示している。

反応(7)で生成した・CH₂(CH₂)_nCHO ラジカルはさらに小さなフラグメントに分解しうる。



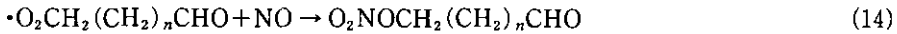
反応(11)で生成した振動励起したホットな・OCH₂(CH₂)_nCHO ラジカルは反応(12)で H₂CO + CH₂(CH₂)_{n-1}CHO に分解する場合 8 kcal/mol の余剰エネルギーを有する。また反応(12)で生成した・CH₂(CH₂)_{n-1}CHO ラジカルは反応(10)に戻り(10)-(12)の繰り返しで最終的にはグリオキザール, (CHO)₂, にまで分解しうる。表 2 に示したとおり, H₂CO の生成量とカルボニル化合物の生成量の比は C₅-C₇のシクロアルカンの場合で各々0.44:1, 0.50:1, 0.26:1である。もし測定されたカルボニル化合物が反応(13)で示したジカルボニル, OHC(CH₂)_nCHO, であるなら, 測定した C=O 伸縮振動に基づくカルボニルの吸収の積分値は 1 個のジカルボニル分子に対し 2 倍の吸収強度を持っていることになる。もしそうであるならば上記の H₂CO とカルボニル化合物の生成比は本当は 0.88:1, 1:1, 0.52:1 のはずである。H₂CO が反応(12)で生成したと仮定するならば, この比の値から反応(12)と(13)の競争反応のフラクション比が推計できる*²。得られた反応(12)と(13)のフラクション比はシクロペンタンで 0.47:0.53, シクロヘキサンの場合で 0.50:0.50, シクロヘプタンで 0.34:0.66 である。これらの値は反応(12)と(13)のフラクション比がほぼ 1:1 で

* 2 反応(12)のフラクションを f , 反応(13)のフラクションを $1-f$ とし, f が反応(10)-(13)の間で n に関係なく一定と仮定すると $f = p/(1+p)$ となる。ここで P は H₂CO とカルボニルの生成比である。例えばシクロペンタンの場合 $p = 0.58$ から $f = 0.47$ が求められる。

あることを示している。

最後に反応(10)–(13)のサイクルで生成するカルボニル化合物の平均炭素数を推計してみた*3。推計された値は C₅-C₇のシクロアルカンの場合で各々4.3, 5.2, 6.5 と求められた。反応(10)–(13)で生成するカルボニル化合物はみな2個の C=O 基を持つので、1個の C=O 当たりの平均炭素数は各々2.2, 2.6, 3.2 となる。表2で示した炭素数による規格化の計算ではこの数値を用いて計算を行った。

ナイトレイトの平均炭素数の見積もりは大変困難である。ここではナイトレイト化合物は反応(10)に続いて起こる反応(14)で生成するものと仮定し、1/2(4.3+5), 1/2(5.2+6), 1/2(6.5+7)を C₅-C₇のシクロアルカンの場合生成するナイトレイトの平均炭素数と仮定して計算している。



もちろん反応(13)で生成する OHC(CH₂)_nCHO や反応(14)で生成する O₂NOCH₂(CH₂)_nCHO は光分解や OH との反応で分解している可能性がある(上記の計算ではそれを無視している)。そのような場合、カルボニル化合物やナイトレイトの平均炭素数はもっと小さくなり、規格化を行ったときの収率はもっと下がり、規格化後の各生成成分の総和(表2の右端の値、C₅-C₇のシクロアルカンで70, 100, 74%)はもっと小さな値となる。

謝 辞

青山学院大学理工学部遠藤忠助教授にはシクロアルキルナイトレイトの合成法に関していろいろ御指導頂いた。ここに改めて感謝の意を表したい。

引 用 文 献

- 1) Altshuller, A. P., S. L. Kopczynski, D. Wilson, W. Lonneman and F. D. Sutlerfield (1969): Photochemical Reactivities of *n*-Butane and Other Paraffinic Hydrocarbons, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **19**, 787-794.
- 2) Buffalini, J. J., B. W. Gay and S. L. Kopczynski (1971): Oxidation of *n*-Butane by the Photolysis of NO₂, *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 333-336.
- 3) Carter W. P. L., K. R. Darnall, A. C. Lloyd, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1976): Evidence for Alkoxy Radical Isomerization in Photooxidations of C₄-C₆ Alkanes under Simulated Atmospheric Conditions. *Chem. Phys. Lett.*, **42**, 22-27.
- 4) Darnall, K.R., W. P. L. Carter, A. M. Winer, A. C. Lloyd and J. N. Pitts, Jr. (1976): Importance of RO₂+NO in Alkyl Nitrate Formation from C₄-C₆ Alkane Photooxidations under Simulated Atmospheric Conditions. *J. Phys. Chem.*, **80**, 1948-1950.

* 3 反応(10)–(13)で生成するカルボニルの平均炭素数は C_nシクロアルカンに対して $\{n(1-f) + (n-1)f(1-f) + (n-2)f^2(1-f) + \dots + 2f^{n-1}(1-f)\} / \{1-f + f(1-f) + f^2(1-f) + \dots + f^{n-2}(1-f)\}$ で表される。

- 5) Cox, R.A., R. G. Derwent, P. M. Holt and J. A. Kerr (1976): Photo-Oxidation of Methane in the Presence of NO and NO₂. *J. Chem. Soc. Faraday 1*, **72**, 2044-2060.
- 6) Paraskevopoulos, G. and R. J. Cvetanovic (1977): Photooxidation of Isobutane by Nitrogen Dioxide at 366 nm. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2598-2601.
- 7) 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 Propane and *n*-Butane in Photochemical Smog. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 45-99.
- 8) Altshuler, A. P., S. L. Kopczynski, W. A. Lonneman, T. L. Becker and R. Slater (1967): Chemical Aspects of the Photooxidation of the Propylene-Nitrogen Oxide System. *Environ. Sci. Technol.*, **1**, 899-914.
- 9) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1978): Mechanism for Hydroxyl Radical Initiated Oxidation of Olefin-Nitric Oxide Mixtures in Parts per Million Concentration. *J. Phys. Chem.*, **82**, 135-137.
- 10) Akimoto, H., H. Bandow, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino and M. Okuda (1980): Photooxidation of the Propene-NO_x-Air System Studied by Long-Path Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 172-178.
- 11) Kopczynski, S. L. (1964): Photooxidation of Alkylbenzene-Nitrogen Dioxide Mixtures in Air. *Int. J. Air Water Pollut.*, **8**, 107-120.
- 12) (a) Nojima, K., K. Fukaya, S. Fukui and S. Kanno (1974): The Formation of Glyoxals by the Photochemical Reaction of Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Nitrogen Monoxide. *Chemosphere*, **3**, 247-252.
 (b) Nojima, K., K. Fukaya, S. Fukui and S. Kanno (1975): Studies on Photochemistry of Aromatic Hydrocarbons II. The Formation of Nitrophenols and Nitrobenzene by the Photochemical Reaction of Benzene in the Presence of Nitrogen Monoxide. *Chemosphere*, **4**, 77-82.
 (c) Nojima, K., K. Fukaya, S. Fukui, S. Kanno, S. Nishiyama and Y. Wada (1976): Studies on Photochemistry of Aromatic Hydrocarbons III. Formation of Nitrophenols by the photochemical Reaction of Toluene in the Presence of Nitrogen Monoxide and Nitrophenols in Rain. *Chemosphere*, **5**, 25-30.
- 13) Hoshino, M., H. Akimoto and M. Okuda (1978): Photochemical Oxidation of Benzene, Toluene, and Ethylbenzene Initiated by OH Radicals in the Gas Phase. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 718-724.
- 14) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, M. Okuda and N. Washida (1978): Reaction Mechanism of the Photooxidation of the Toluene-NO₂-O₂-N₂ System in the Gas Phase. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2496-2502.
- 15) Darnall, K. R., R. Atkinson and J. N. Pitts, Jr. (1979): Observation of Biacetyl from the Reaction of OH Radicals with *o*-Xylene. Evidence for Ring Cleavage. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1943-1946.
- 16) Takagi, H., N. Washida, H. Akimoto, K. Nagasawa, Y. Usui and M. Okuda (1970): Photooxidation of *o*-Xylene in the NO-H₂O-Air System. *J. Phys. Chem.*, **84**, 478-483.
- 17) Atkinson, R., W. P. L. Carter and A. M. Winer (1983): Effects of Presence on Product Yields in the Nitrogen Oxide (NO_x) Photooxidation of Selected Aromatic Hydrocarbons. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1605-1610.
- 18) Takagi, H., N. Washida, H. Akimoto and M. Okuda (1982): Observation of 3-Hexene-2,5-Dione in the Photooxidation of 1, 2, 4-Trimethylbenzene in the NO-H₂O-Air System. *Spectrosc. Lett.*, **15**, 145-152.
- 19) Washida, N., H. Akimoto, H. Takagi and M. Okuda (1978): Gas Chromatography/Photoionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, **51**, 910-915.
- 20) Kornlum, N. and C. Teitelbaum (1952): *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3076 (1952).
- 21) (a) Chang, W. H., R. J. Nordstrom, J. G. Calvert and J. H. Shaw (1976): Kinetic Study of HONO Formation and Decay Reactions in Gaseous Mixtures of HONO, NO, NO₂, H₂O and N₂. *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 674-682.
 (b) Wu, C. H., S. W. Japer, L. I. Davis Jr., H. Hanabusa, D. Killinger, H. Niki and B. Weinstock (1976): Hydroxyl Radical Measurements in a Photochemical Reactor by Laser-Induced Fluorescence. *Int. J. Chem.*

Kinet., **8**, 765-776.

(c) Cox, R. A. and R. G. Derwent (1976/77): The Ultra-violet Absorption Spectrum of Gaseous Nitrous Acid. *J. Photochem.*, **6**, 23-34.

- 22) Benson, S. W. (1976): *Thermochemical Kinetics, Method for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. 2nd ed. Wiley, New York, 53-77.

II-4

アルコキシラジカル類のレーザー誘起けい光 Laser Induced Fluorescence Studies on Alkoxy Radicals

井上 元¹・秋元 肇¹

Gen INOUE¹ and Hajime AKIMOTO¹

要 旨

波長可変パルス紫外レーザーを用い、Methoxy(CH₃O)、Ethoxy(C₂H₅O)及びVinoxy(C₂H₃O) radical を X²E から A²A₁ に励起し、この励起状態からのけい光を初めて測定した。種々のラジカル源を用い同一の励起スペクトルが得られるか否かによって物質を同定した。けい光励起スペクトルや分散けい光スペクトル、重水素置換体スペクトルなどから、これらの基底・励起状態の振動構造についての情報を得た。励起状態の発光寿命を求めた。この方法により、従来直接検出ができなかったラジカルについて、素反応速度を求める手がかりをつかんだ。

Abstract

The laser induced fluorescence spectra of methoxy (CH₃O), ethoxy (C₂H₅O) and vinoxy (C₂H₃O) radicals were observed for the first time using a turnable pulsed UV dye laser. The chemicals were identified using several radical sources to obtain the same excitation spectra. The structural parameters and vibrational energies of both the ground and excited states were obtained from the analysis of the fluorescence excitation spectra, the dispersed fluorescence spectra and those of the deuterated compounds. The radiative lifetimes were obtained for these excited states. This method enabled us to obtain the reaction rate constants for these radicals which were not able to detect by other methods.

はじめに

アルコキシラジカル(RO[•])はHO[•]ラジカルとその電子状態・反応機構などが類似している¹⁾。これらはまた、燃焼反応・炭化水素の大気中における光酸化反応において重要な役割を果たすと考えられている²⁻⁷⁾。しかしながら、これらアルコキシラジカルは陽イオンとして不安定で、プロトンを放出してカルボニルとなると考えられ、このためラジカルの検出手段としての質量分析器が

*本研究の一部は下記雑誌に発表

A part of this study has been published in; J. Chem. Phys., 73, 591 (1980), 74, 425 (1981), 75, 2060 (1981).

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

使用できず、その反応速度等も全く未解明であった。実際、生成物分析などから RO \cdot の存在が確かめられているような系に対しても、また、ラジカルのイオン化には最も適していると考えられる光イオン化の方法をもってしても検出が不可能であった。

分光学的にもわずかなデータしかなく、CH $_3$ O や C $_2$ H $_5$ O について Style と Ward⁸⁾ や Ohbayashi⁹⁾ による、真空紫外光を CH $_3$ ONO や C $_2$ H $_5$ ONO に照射した際に見られるけい光測定の研究しかなされていなかった。

本研究で¹⁰⁻¹²⁾ 初めてレーザーけい光法により感度良くこれらラジカルを直接検出できるようになり、その後、化学反的及び分光学的研究が大きく発展した。

a. CH $_3$ O, C $_2$ H $_5$ O ラジカル

CH $_3$ O に関しては、本研究に先立ち、Radford と Russel^{13,14)} による LMR スペクトルがとられ、Radford はそれを化学反応速度の測定に応用したが、そのスペクトルは極めて複雑であり検出感度も高いとは言い難い。Wendt と Hunziker^{15,16)} は我々とほぼ同時期に HCOOCH $_3$ の水銀光増感反応により CH $_3$ O を生成させ、励起光変調一紫外吸収法により吸収スペクトルを得ることに成功した。その吸収スペクトルは低分解能であり、検出感度は極めて悪いため、分光学的にもまた化学反応への応用の点でも限界があった。他方、非経験的な分子軌道の理論計算で C-O の結合距離などが計算されていた¹⁷⁾。

本研究は CH $_3$ O を初めて高感度・高分解能で検出し、その分子構造論的情報を与えたが、その反応速度を測定するための強力な紫外レーザーや高分解能色素レーザーを持っていないため、この方法を化学反応に応用することができなかった。本研究の発表後 Sander ら^{18,19)} は CH $_3$ ONO を 266 nm のパルス光で光分解し、もう一つの UV 色素レーザーでレーザー励起けい光を測定した。第 1 の光分解用レーザーと、第 2 の probe 用レーザーの遅延時間を変化させけい光強度の変化を求めることにより、ラジカル濃度の時間変化を求めた。CH $_3$ ONO に他の反応相手となる気体を加えておくことにより、ラジカルがこれら気体と反応する速さを求めることができた。

注目すべき点としては、NO と CH $_3$ O の反応速度は効率良く HNO が生成することから速いと予測されていたが、これが 2×10^{-11} cm 3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ と求まった。O $_2$ との反応は CH $_2$ O + HO $_2$ を生成し、炭化水素の酸化反応の重要なステップと考えられていたが、その速度は室温では極めて遅いこと ($< 2 \times 10^{-15}$ cm 3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$) がわかった。第 3 に、オレフィンへの付加反応も OH と異なり遅いことがわかった。

このように CH $_3$ O と O $_2$ との反応速度が遅い (室温では) ことがわかったため、もし、高温での速度も同様であれば燃焼反応のモデルに重大な影響を与えることになった。そこで、Gutman ら²⁰⁾ は CH $_3$ O + O $_2$ の反応を 140-355 $^{\circ}$ C で測定し、 $6.3 \times 10^7 \exp(-2.6 \text{ kcal/RT})$ cm 3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ を求めた。すなわち、室温では 1.3×10^{-15} cm 3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ であるが、flame 中では 1×10^{-13} cm 3 molecule $^{-1}$ s $^{-1}$ 程度となる。

分光学的にはその後二つの大きな進展があった。Smalley²¹⁾は超音速分子線により CH₃O のレーザーけい光を測定した。CH₃ONO を高圧の He(Ar) に Seed しピンホールから急激に膨張させた直後で光分解用の大出力紫外光を照射する。CH₃ONO は CH₃O と NO に光分解しその分解生成物は過剰エネルギーを持っているため、振動・回転励起している。しかし、ピンホール直後ではいまだ圧力が高いため、He(Ar) と熱平衡に達し、その後の急速膨張により数度 (K) にまで冷却される。このため、大きな分子であるため回転構造が極めて複雑で通常の分解能のレーザーでは分光できない CH₃O について、その回転線が数本しか現れないまで単純化することができ、分子の構造に関する情報が得られた。その他レーザー光分解²²⁾、リドベルグ原子とメタノールの反応²³⁾ で発光がみられ希ガスマトリクスでも赤外スペクトルが求められた²⁴⁾。こうした実験上の発展に対応して ab initio の理論計算が行われ、CH₃O ラジカルの構造・電子状態が求められた²⁵⁻²⁹⁾。

b. C₂H₃O ラジカル

Vinoy radical に関連しても本研究³⁰⁾に前後して大きな進展があった。本研究に先立ち Ramsay³¹⁾はその review 的論文において、閃光分解紫外光吸収法によりスペクトルが得られたことを報告していたが、スペクトルの同定はなされていなかった。

本研究で酸素原子とエチレンの反応で C₂H₃O ラジカルの効率のよい生成を初めて確認した。



それに前後して、Lee ら³²⁾は酸素原子とエチレンの交叉分子線において生成した分子の角度分布からこの反応が唯一の反応経路であるとした。すなわち、酸素原子とエチレンの分子線を真空中で直角に交叉させ、その生成物を交叉線を中心とする円上を動く質量分析器によって検出し、各質量数の生成物の角度分布を求めた。CH₃O⁺の場合と同様 C₂H₃O⁺は不安定であり、質量分析器で検出したのは C₂H₂⁺であったが、衝突する O+C₂H₄とその生成物間の運動量の保存則から、これが C₂H₃O のイオン化に伴う fragment であることを明らかにした。そして分子線条件下では従来考えられてきた反応経路³³⁾



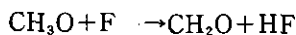
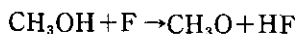
は全く起こらず、反応(1)がすべてであるとした。同様の結論が他のグループ(Clemo ら³⁴⁾)によっても結論付けられ、臭素置換体 (C₂H₃Br)³⁵⁾と酸素原子の反応なども精力的に研究された。また我々は十分な排気能力のあるポンプがないため分子線実験ができなかったがその後分子線とレーザーけい光法を組み合わせた実験も Strausz ら³⁶⁾らによって行われた。この反応は C₂H₄ と O (³P) の作る三重項のポテンシャル面での反応経路を考えると、C₂H₃O+H に correlate し、CH₃+HCO などの経路に至るには途中で一重項の (CH₃-HCO)* を経由する必要がある、triplet

-singlet の系間交差が必要となるため single collision の実験条件では後者の反応経路をとらないためと説明されている³⁷⁾。実際 Hunziker ら³⁸⁾ は C_2H_4 , C_3H_6 , $C_4H_8 + O(^3P)$ の反応を変調法で行い C_2H_3O の吸収強度の圧力効果を調べ、高圧では singlet への乗り移りが起こるため C_2H_3O の収率が下がることを報告した。こうした実験の発展と並行して理論計算も精力的に行われ、Dupuis ら³⁷⁾ や Pudzianowski と Loew³⁹⁾ 及び Strausz ら⁴⁰⁾ の反応経路の計算、Dupuis ら⁴¹⁾ や Huyser ら⁴²⁾ の構造計算などはすべてこうした反応機構を支持した。

CH₃O ラジカル

実験

CH₃O ラジカルはメタノールとフッ素原子との fast flow reactor (14 m/s at 0.9 Torr) 中での反応によって生成した。フッ素原子は He 中に希釈した CF₄ のマイクロ波放電により生成し、放電管にはフッ素との反応を避けるため水冷したアルミ管を用いた。従来使用されてきた水冷しない石英管に比べこの方法はフッ素原子の濃度を高めかつ放電安定性を大幅に向上させた。CF₄ が 10 mTorr まではけい光強度は CF₄ の濃度に比例して上昇するが、それ以上では上昇が遅くなり、CH₃O ラジカルの濃度が定常状態となる。



けい光強度は CH₃OH が 2 mTorr で最大となり、それ以上では減少するが、これは流れの条件に依存する。

閃光励起色素レーザー (CMX-4 Chromatix) はキャパシターを変換するなどの改善により紫外光出力を上げ、パルス幅を短くするなどの工夫をこらした。同軸型のフローチューブで CH₃OH と F を混ぜたその下流 1 cm 程度の地点をレーザー光照射する。第 2 高調波で 1/2 波長にされた色素レーザーの出力は 0.6 μs のパルス幅で、スペクトル幅は 4.5 cm⁻¹ である。35750-31000 cm⁻¹ に渡って出力波長は 1 m の Jovin-Yvon RH 型分光器 (2400 g/mm のグレーティング) によって較正された。色素は Fluoro 555, Rh 575, Rh 590, Kiton Red 620 (Excitation Chemical 社) を使った。レーザーの出力は紫外光に感度のある既に感度較正されたシリコンフォトダイオードを用い、波長を固定しレーザーを照射している期間中の出力を積算して求めた。20 cm の分光器 (Spex) によって励起けい光スペクトルを求め、また、1 m の分光器で分散けい光スペクトルを求めた。励起けい光スペクトルを求めるための 20 cm の分光器は入口スリットを 5 nm 分解能、出口スリットを 20 nm の分解能に設定し台型の 25 nm 幅のスリット函数となるようにし、中心波長は常にレーザーよりも 15 nm 長波長側にセットした。浜松 TV, R106 の光電子増倍管と、分光器の波長に対する感度変化は、浜松 TV 製重水素放電管を第二次標準とし、一次標準を NBS で較正した放射光測定器として較正した。

スペクトルを求めるには、光電子増倍管の出力を増幅器-Discriminatorで整形し、ゲート開閉可能な二並列計数装置で計数した。炎からの背光(OH*, HF*, CF₂*など)、CH₃O+Fの反応で生成するCH₂OのLIF信号、CF₄中にある不純物酸素原子に起因するOH*などはかなり強い。CH₂O(又はCD₂O)のレーザーけい光寿命は31000 cm⁻¹以上では15(50)ns以下であるから、ゲートはレーザー光の立上がりから1 μs遅れて開くようにし、CH₂O(CD₂O)のレーザーけい光を除去した。二並列入力のうち一方は、レーザーに対し、20 μsほど遅らせて開き、常に光っている化学発光強度を測るのに使用された。OHの発光寿命は0.8 μsと長いのでCH₃Oのスペクトルは非常に妨害を受けるが、OHのけい光スペクトルはシャープなので簡単に区別できる。

結果及び考察

(1) CH₃とCD₃Oの励起スペクトル

図1, 2にCH₃OとCD₃Oのけい光励起スペクトルを示す。主なピークは670-630 cm⁻¹の間隔で(表1)CH₃OとCD₃Oの差異は小さい。このことはこのプログレッションが励起状態におけるC-Oの伸縮振動に対応していることを示している。30860 cm⁻¹近辺では31540 cm⁻¹のピークに比べ10⁻³以下の信号であり、31540 cm⁻¹が0"-0"遷移のエネルギーであることを示している。副ピークは主ピークの350 cm⁻¹だけ低エネルギー側に現れる。この差はCD₃Oでもほとんど変わらない。この副ピークは主ピークの10%程度の強度である。反応(1)は31.9 kcal発熱であり、そのほとんどはHFの振動エネルギーになっていると考えられるが、その一部はCH₃Oの内部エネルギー

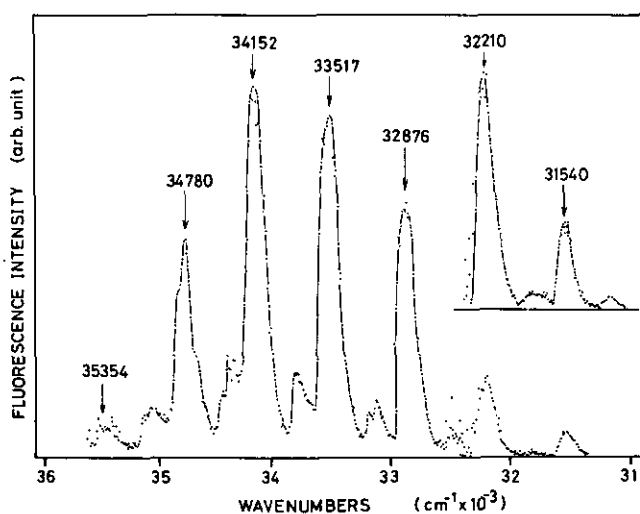
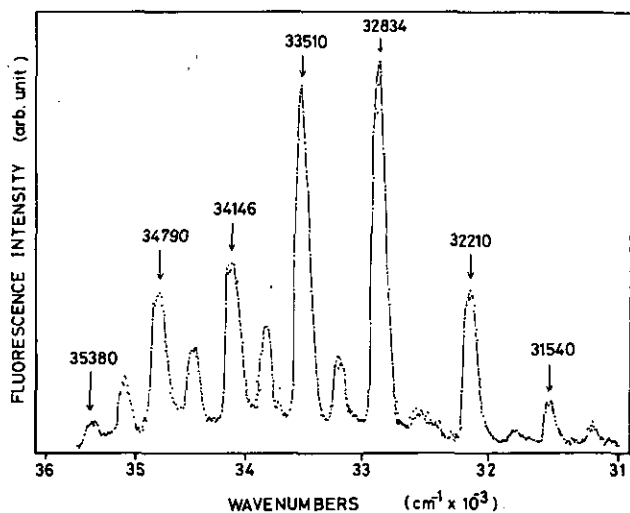


図1 CH₃Oの励起けい光スペクトル

励起光の波長幅は4.5 cm⁻¹でけい光は励起光より500-2000 cm⁻¹長波長をモニターした。けい光強度はレーザー出力と検出系の感度について補正してある。



J. Chem. Phys., Vol. 72, No. 3, 1 February 1980

図2 CD₃Oの励起けい光スペクトル表1 CH₃O及びCD₃Oの吸収の波数 (cm⁻¹)

Vibrational state in upper state (ν')		0	1	2	3	4	5	6
CH ₃ O	observed	31,540	32,210	32,876	33,517	34,152	34,780	35,354
	calculated	31,536	32,214	32,876	33,522	34,152	34,766	35,363
	difference	-4	+4	0	+5	0	-14	+9
CD ₃ O	observed	31,546	32,210	23,834	33,510	34,146	34,790	35,380
	calculated	31,543	32,198	32,850	33,500	34,146	34,789	35,430
	difference	+3	-12	+16	-10	0	-1	+50

ギーや並進エネルギーとなる可能性がある。CH₃やH₃-C-Oの変角伸縮などHに関するモードであれば、CH₃OとCD₃Oの差は大きいはずであるが、実際はそうではない。したがってこの副ピークはC-Oの伸縮振動が励起された状態からの吸収であると結論付けられる。この場合、副ピークは後述するように求めた振動エネルギーからCH₃OとCD₃Oに対し344と355 cm⁻¹離れた点に現れるはずであり測定値によく一致する。さらにこの差が短波長に行くほど小さくなることも、励起状態の非調和性が大きく、 $F(\nu+1)-F(\nu)$ が ν が大きくなると小さくなっていくという予想に一致する。表に示したピークの値から最小自乗法により、

$$F_{\nu'} = \omega_0 + \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2$$

$$= 31200 + 683.4\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - 6.0\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{for CH}_3\text{O}$$

$$F_{\nu'} = 31268.2 + 644.5\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - 0.9\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{for CD}_3\text{O}$$

と求まった。

各ピークは高エネルギー側に急であり、長波長（低エネルギー）側に尾を持つ形をしており、その半値幅は CH₃O では 180 cm⁻¹、CD₃O では 120 cm⁻¹ となり、CD₃O の方が小さくなっている。

(2) けい光スペクトル

図 3, 4, 5 に A²A₁ の $\nu' = 0, 1, 2$ に励起した場合のけい光を分光したものを示す。31540 cm⁻¹ の紫外レーザーで励起した場合、けい光は 1013 cm⁻¹ の間隔で 3 番目のピークが最大となるスムーズな包絡線となる。一般に $\nu' = 0$ からのけい光のみが、その振動状態の波動関数を反映してそのような一つの山を持った包絡線を描くことから、この 31540 cm⁻¹ の吸収は 0''-0'' 遷移に対応することが明確になった。以前 Style と Word⁸⁾ は 30465 cm⁻¹ を、また、Ohbayashi, Akimoto と Tanaka⁹⁾ は 32800 cm⁻¹ を、それぞれ 0'-0'' 遷移と考えていたがこれらの帰属は振動量子数がそれぞれ ±1 量子ずつずれていることがわかった。

けい光スペクトルに現れたピークの間隔から基底状態の振動レベルのエネルギー間隔が、

$$F_{\nu''} = 1022\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - 3.2\left(\nu + \frac{1}{2}\right)$$

と求まった (表 2)。またけい光の各ピークの幅は 140 cm⁻¹ 程度であった。

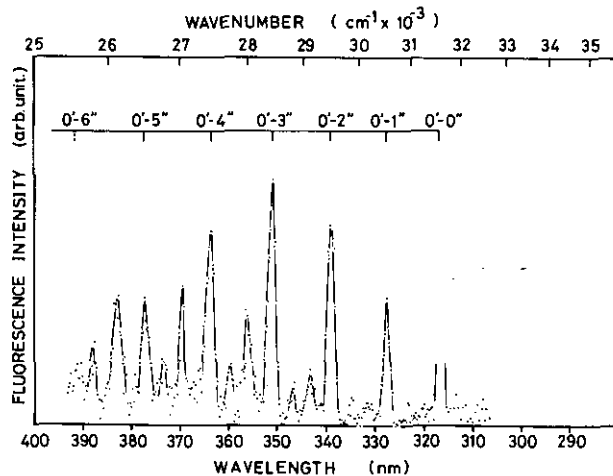


図 3 CH₃O を 31540 cm⁻¹ で励起し²A₁ の $\nu_3' = 0$ に励起したときのけい光スペクトル

分解能は 0.4 nm でありけい光強度は検出系の相対感度で補正してある。

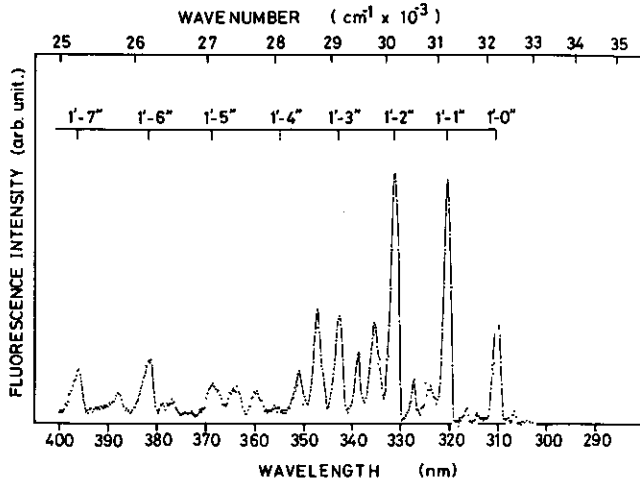


図4 CH₃Oを32210 cm⁻¹で励起し²A₁のv₃'=1に励起したときのけい光スペクトル

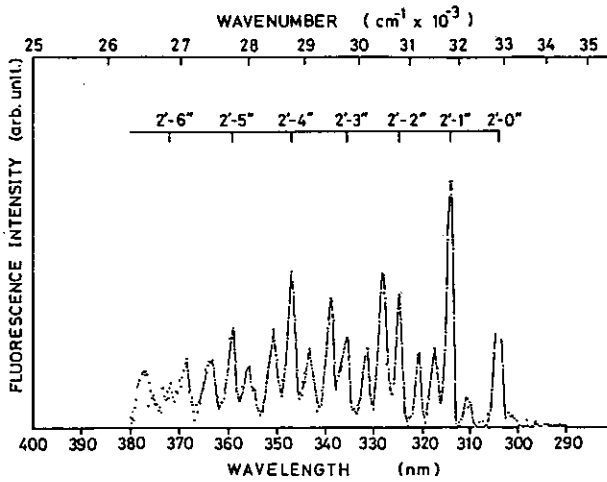
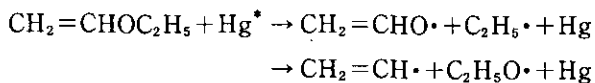
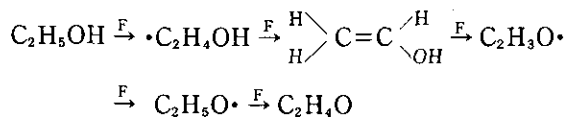


図5 CH₃Oを32876 cm⁻¹で励起し²A₁のv₃'=2に励起したときのけい光スペクトル



(b) (a)と共通の分子を生成するが図6のスペクトルがとれない系

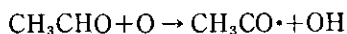
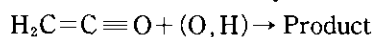
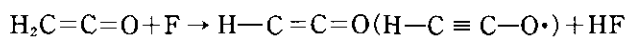
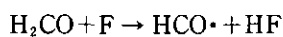


表3 C₂H₃O及びC₂D₃Oの吸収波数 (cm⁻¹)

Vibrational mode of the upper state	(0', 0', 0')	(0', 0', 1')	(1', 0', 0')	(0', 1', 0')
CH ₂ CHO	28,798 (0)	29,230 (432)	29,670 (872)	29,908 (1110)
CD ₂ CDO	28,840 (0)	a	29,608 (768)	29,820 (980)

^a Not observed.

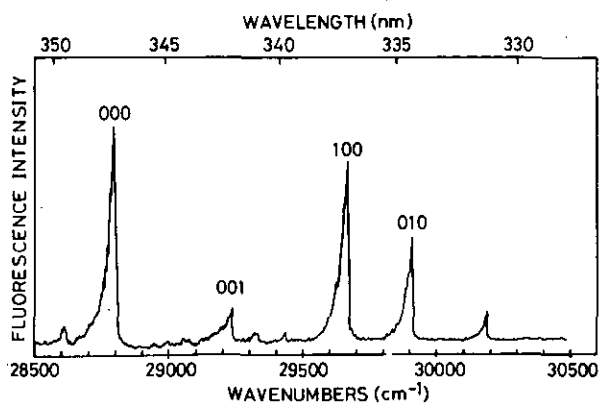
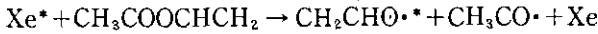
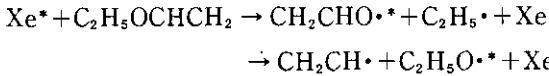


図6 C₂H₃Oの励起けい光スペクトル

励起光の波数幅は4.5 cm⁻¹でけい光強度はレーザー光強度で補正してある。CH₃CHO, CF₄, Heの圧力は各々3 mTorr, 2 mTorr, 2.8 Torrである。

(a)に共通する分子は C_2H_3O であり、(a)で生成する他のラジカルは、(b)の系でも生成することができるが、図6のスペクトルを与えない。したがって、図6に対応する物質は Vinyoxy radical (C_2H_3O)である。

低分解能でかつ一つの電子・振動状態からのけい光ではないため必ずしも同一とはいえないが、 $C_2H_5OCHCH_2$ や $CH_3COOCHCH_2$ と Xe の準安定状態 (67068 cm^{-1}) との反応でもほぼ同一領域に類似のけい光スペクトルが得られた。



この他の系、 $Xe^* + CH_3CHO$, $(CH_3)_2CO$, $(CH_3CO)_2$ からはこのようなけい光は見られなかった。

Band の帰属

CH_2CHO のけい光励起スペクトルは CH_3O や C_2H_5O の場合と異なりプログレッションが現れず、異なった振動モードに対応する三つのピークがみられる。この各々のピークに励起レーザー波長を合わせ、けい光を分光してみることにより、励起状態及び基底状態の振動エネルギーを決定できた (図7-10)。その結果を表4に示す。

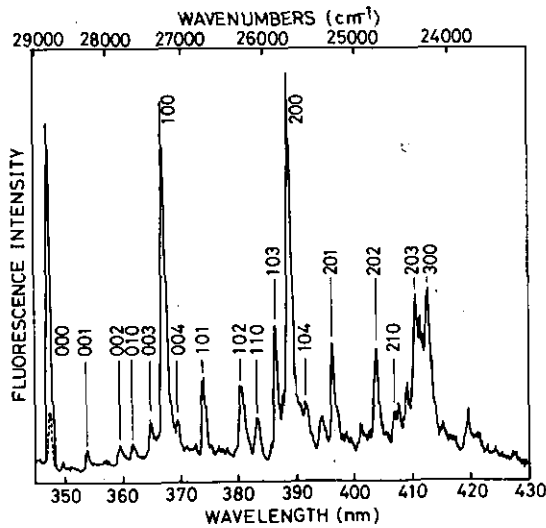


図7 $CH_3CHO + F$ の反応系で 28798 cm^{-1} で ($0', 0', 0'$) に励起した場合の C_2H_3O のけい光スペクトル
 CH_3CHO , CF_4 , He は 5 Torr , 3 Torr 及び 1.8 Torr であり、分解能は 0.4 nm である。

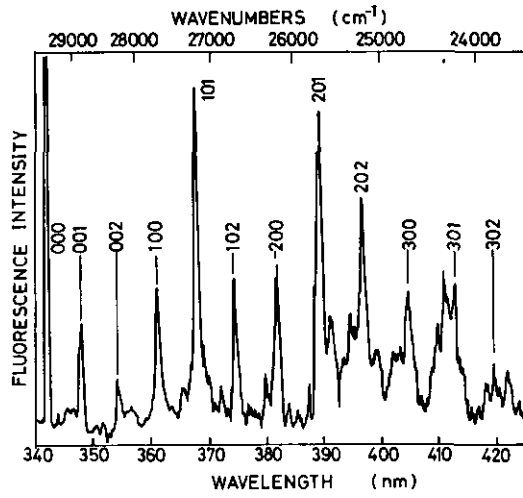


図8 C_2H_3O を 29230 cm^{-1} の光で ($0', 0', 1'$) に励起した場合のけい光スペクトル
実験条件は図7に同じ。

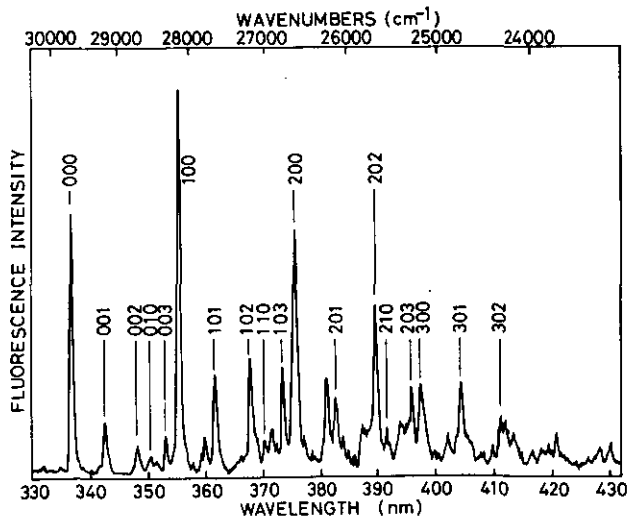
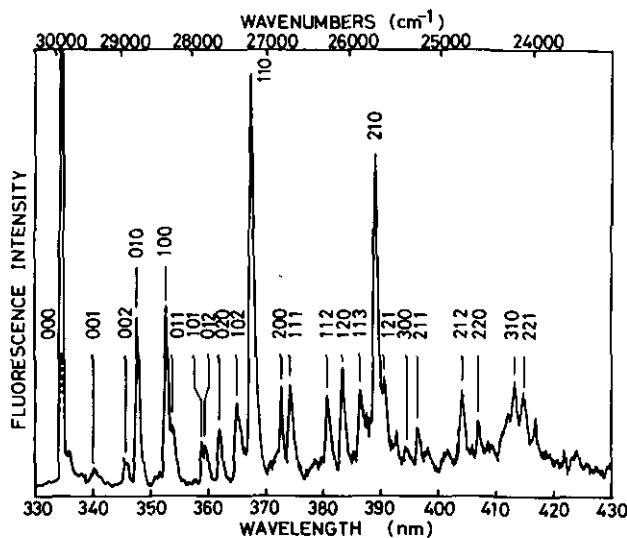


図9 C_2H_3O を ($1', 0', 0'$) に励起した場合のけい光スペクトル

図10 C_2H_3O を $(0', 1', 0')$ に励起した場合のけい光スペクトル表4 C_2H_3O ラジカルの電子振動エネルギー

		T_0	ν_1	ν_2	ν_3
CH_2CHO	ground state	0	1560	1150	530
	excited state	28,798	872	1110	432
CD_2CDO	ground state	0	1540	1050	445
	excited state	28,840	768	980	a

^a Not observed.

考 察

Vinoxy radical (CH_2CHO) はアリルラジカル ($CH_2=CH-\dot{C}H_2$) と類似した電子状態を持つ。 π 電子はアリルラジカルでは三つの炭素原子に広がっていると考えられるが、Vinoxy radical では異種の原子 (CH_2 の代わりに O) が入っているため、 π 電子は極在化し、 $C=O$ か $C=C$ の二重結合性が大きいと考えられる。

非経験的な理論計算があるが、この二つの構造のどちらが安定かを予測するだけの精度がない。したがって $C-C$ と $C-O$ の伸縮がカップルしたモードであれば、電子状態の変化に対して同程度の振動エネルギーの変化を示すであろうが、実際にはそうではない。従って ν_1 と ν_2 モードは $C-C$ と $C-O$ の極在的な振動に対応すると考えられる。どちらのモードがどちらの結合に対応するのかを明らかにするため、 $C-C$ の π 結合のエネルギーと $C-O$ の π 結合のエネルギーを計算してみる。 $C-C$ の π 結合エネルギーは CH_3-CH_3 の水素原子を取り去るエネルギー (この場合 $CH_3-CH_2\cdot$ と

なる)と、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\cdot$ からHを取り去るエネルギー(この場合 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ が生じる)との差として $60.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ と求まる。同様にC-Oの π 結合エネルギーは $\text{CH}_3\text{O-H}$ と $\text{CH}_2\text{O-H}$ から水素を取り去るエネルギー差であるから、 $71\sim 76 \text{ kcal mol}^{-1}$ である。したがってC=O結合はC=C結合よりも $10\sim 15 \text{ kcal mol}^{-1}$ 安定化しており、高い振動数 ν_1 モード(1560 cm^{-1})が強い結合C-Oに対応し、低い振動数の ν_2 モードがC-Cに対応すると結論される。

分子の結合距離と結合エネルギーの対数とは比例関係があり、また結合指数の対数とも比例関係があることは良く知られている。モース型のポテンシャルを仮定すると、 $\log \nu \propto 1/2 \log D$ (ν は振動エネルギー、 D はその結合の解離エネルギー)の関係がある。C-O及びC-Cの振動エネルギーから、この結合指数はそれぞれ1.74及び1.21と求まり、C=Oの二重結合性がC=Cよりも強いと結論される。同様にC-O及びC-Cの結合距離は各々 1.2\AA と 1.48\AA と推定される(表5)。

表5 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ラジカルの結合次数の指数

	Bond length (Å)		Bond order ^a		Vibrational energy(cm^{-1})	
	C-C	C-O	C-C	C-O	C-C	C-O
This work	1.48	1.27	1.21 (1.23)	1.74 (1.77)	1150	1560
<i>Ab initio</i>	1.40 ^b	1.34 ^b	1.62 (1.63)	1.37 (1.37)
MINDO/3	1.43 ^c	1.20 ^c	1.46 (1.19)	2.22 (1.81)
Reference value	1.34 ^d	1.23 ^d	2	2	1650 ^d	1700 ^d
	1.54 ^d	1.43 ^d	1	1	1000 ^d	1100 ^d

^a The values in parentheses are the normalized values.

^b RHF+CI, STO-3G calculations (Ref. 17).

^c MINDO/3 with CI (Ref. 17).

^d Typical values are tabulated.

引用文献

- 1) Nangia, P. S., S. W. Benson (1979): Thermochemistry of organic polyoxides and their free radicals. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1138-1142.
- 2) Barker, J. R., S. W. Benson and D. M. Golden (1977): The decomposition of dimethyl peroxide and the rate constant for $\text{CH}_3\text{O}+\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O}+\text{HO}_2$. *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 31-53.
- 3) Batt, L. (1979): The gas-phase decomposition of alkoxy radicals. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 977-993.
- 4) Batt, L. and G. N. Robinson (1979): Reaction of methoxy radicals with oxygen, I, using dimethyl peroxide as a thermal source of methoxy radicals. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 1045-1053.
- 5) Selby, K. and D. J. Waddington (1979): Reactions of oxygenated radicals in the gas-phase Part 4. Reactions of methoxy and methylperoxy radicals. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 1259-1263.
- 6) Batt, L. and G. N. Rattray (1979): The reaction of Methoxy radicals with nitric oxide and nitrogen dioxide. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 1183-1196.
- 7) Batt, L., J. P. Burrows and G. N. Robinson (1981): On the isomerization of methoxy radical: relevance to atmospheric chemistry and combustion. *Chem. Phys. Lett.*, **78**, 467-470.
- 8) Style, D. W. and Ward, J. C. (1953): Fluorescence spectra from ethyl nitrate. *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 999-1002.

- 9) Ohbayashi, K., H. Akimoto and I. Tanaka (1977): Emission spectra of methoxyl, ethoxyl and isopropoxyl radicals. *J. Phys. Chem.*, **81**, 798-802.
- 10) Inoue, G., H. Akimoto and M. Okuda (1979): Laser-induced fluorescence spectra of methoxy radical. *Chem. Phys. Letters*, **63**, 213-216.
- 11) Inoue, G., H. Akimoto and M. Okuda (1979): Laser-induced fluorescence of methoxy radical. *Proc. Yamada Conf. Free Radicals*, 137-9.
- 12) Inoue, G., H. Akimoto and M. Okuda (1979): Spectroscopy of the methoxy radicals $A^2A_1-X^2E$ system by laser-excited fluorescence method. *J. Chem. Phys.*, **72**, 1769-1775.
- 13) Russell, D. K. and J. E. Radford (1980): Analysis of the LMR spectra of methoxy radical. CH_3O . *J. Chem. Phys.*, **72**, 2750-2759.
- 14) Radford, J. E. and D. K. Russell (1977): Spectroscopic detection of methoxy (CH_3O). *J. Chem. Phys.*, **66**, 2222-2224.
- 15) Hunziker, H. E. (1979): Electronic absorption spectra of methoxy- and cis triplet acetylene. *Proc. Yamada Conf. Free Radicals*, 118-130.
- 16) Wendt, J. R. H. E. Hunziker (1979): Electronic absorption spectrum of methoxy radical. *J. Chem. Phys.*, **71**, 5202-5205.
- 17) Yarkony, D. R., H. E. Schaefer III and S. Rothenberg (1974): Geometries of the methoxy radical (X^2E and A^2A_1 states) and the methoxide ion. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 656-659.
- 18) Sanders, N., J. E. Butler, L. R. Pasternack and J. R. McDonald (1980): Methoxy radical (X^2E) production from 266 nm photolysis of methyl nitrite and reaction with nitric oxide. *Chem. Phys.*, **48**, 203-208.
- 19) Sanders, N., J. E. Buttler and C. R. Pasternack (1980): Methoxy radical (X^2E) production form 266 nm photolysis of methyl nitrite and reaction with nitric oxide. *Chem. Phys.* **49**, 17-22.
- 20) Gutman, D., N. Sanders and J. E. Butler (1982): Kinetics of the reaction of methoxy and ethoxy radicals with oxygen. *J. Physm. Chem.*, **86**, 66-70.
- 21) Powers, D. E., J. B. Hopkins and R. E. Smalley (1981): Laser production of jet-cooled radicals, Methoxy and methoxy-argon. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2711-2713.
- 22) Ebata, T., H. Yanagishita, K. Obi and I. Tanaka (1982): $A \rightarrow X$ fluorescence spectra of alkoxy radicals generated by the argon monofluoride laser photolysis of alkyl nitrites. *Chem. Phys.*, **69**, 27-33.
- 23) Sutoh, M., N. Washida, H. Akomoto, M. Nakamura and M. Okuda (1980): The emission of methoxy radical from the reactions of metastable rare gas atoms with methanol. *J. Chem. Phys.* **73**, 591-593.
- 24) Jacox, M. E. (1981): The reaction of excited argon atoms and of fluorine atoms with methanol. Vibrational spectrum of methoxy radical isolated in solid argon. *Chem. Phys.*, **59**, 213-230.
- 25) Hougen J. T. (1980): Double group considerations, Jahn-Teller-induced rovibronic effects, and the nuclear spin-electron symmetry C_{3v} in an electronic 2E state. *J. Mol. Spectrosc.*, **81**, 73-92.
- 26) Cooper, D. L. (1982): Spin-orbit coupling constants for the 2E states of methoxy radical and fluoromethane ion. *J. Chem. Phys.*, **76**, 2765-2766.
- 27) Jackels, C. F. (1982): A theoretical potential energy surface study of several states of the methoxy radical. *J. Chem. Phys.*, **76**, 505-515.
- 28) Bair, R. A. and W. A. Goddard III (1982): Ab initio studies of the structures of peroxides and peroxy radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2719-2724.
- 29) Saebø, S., L. Radom and H. F. Schaefer III (1983): The weakly exothermic rearrangement of methoxy radical to the hydroxy methyl radical. *J. Chem. Phys.*, **78**, 845-852.
- 30) Inoue, G and H. Akimoto (1981): Laser-induced fluorescence of the C_2H_3O radical. *J. Chem. Phys.* **74**, 425-433.

- 31) Ramsay, D. A. (1965): *J. Chem. Phys.*, **43**, s18.
- 32) Bass, R. J., R. J. Baseman, C. He and Y. T. Lee (1981): Reaction of oxygen atoms with ethylene and vinyl bromide. *J. Photochem.*, **17**, 389-396.
- 33) Cvetanovic, R. J. (1963): Addition of atoms to olefins in the gas phase *Adv. Photochem.* **1**, 115.
- 34) Clemo, A. R., G. L. Duncan and R. Grice (1982) Reactive scattering of a supersonic oxygen-atom beam; $O + C_2H_4, C_2H_2$. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **78**, 1231-1238.
- 35) He, C., R. J. Bass, R. J. Baseman, R. Tse and Y. T. Lee (1989): Crossed molecular beam studies of the reaction of $O(^3P)$ with C_2H_3Br . *J. Phys. Chem.*, **86**, 3547.
- 36) Strausz, O. P., R. K. Gosavi, G. R. DeMaré and I. G. Csizmadia (1979): Laser-Induced fluorescence of CH_2CHO produced in the crossed molecular beam reaction of $O(^3P)$ with Olefins. Relaxation in torsional motion of triplet oxirane. *Chem. Phys. Lett.*, **62**, 539.
- 37) Dupuis, M., J. J. Wendoloski, T. Takada and W. A. Lester Jr. (1982): Theoretical study of electrophilic addition; $O(^3P) + C_2H_4$. *J. Chem. Phys.*, **76**, 481.
- 38) Hunziker, M. E., H. Knepe and H. R. Wendt (1981): Photo-chemical modulation spectroscopy of oxygen atom reaction with olefins. *J. Photochem.*, **17**, 377-387.
- 39) Pudzianowski, A. T. and G. H. Loew (1980): Quantum-Chemical studies of model cytochrome P450 hydrocarbon oxidation mechanisms. 1. A MINDO/3 study of hydroxylation and epoxidation pathways for methane and ethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5443.
- 40) Strausz, O. P., R. K. Gosavi, G. R. DeMare, M. R. Peterson and I. G. Csizwadia (1980): A theoretical study on the thermodynamic properties of the formation and decomposition of methyl oxirane via triplet mechanisms. *Chem. Phys. Lett.*, **76**, 31.
- 41) Dupuis, M., J. J. Wendoloski and W. A. Lester, Jr. (1982): Electronic structure of vinoxy radical CH_2CHO . *J. Chem. Phys.*, **76**, 488.
- 42) Huyser, E. S., D. Feller, W. T. Borden and E. R. Davidson (1982): A theoretical study of the acetaldehyde-derived radical. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 2956.

II-5

オレフィン-オゾン-空気系の反応におけるギ酸生成について ——ギ酸生成に及ぼす水の効果と二次生成物の分解——

Production of Formic Acid in the Reaction of Olefin- Ozone-Air Systems —— Water Vapor Effect on the Production of Formic Acid —— and the Decomposition of Secondary Products

島山史郎¹・坂東 博¹・奥田典夫¹・秋元 肇¹

Shiro HATAKEYAMA, Hiroshi BANDOW, Michio OKUDA
and Hajime AKIMOTO

要 旨

プロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応において見いだされた、加湿によるギ酸の収率の増加の機構を確定するために3種類の実験が行われた。(1) プロピレン-オゾン-空気の暗反応を真空排気型スモッグチャンバー及び内容積11 Lの石英製セルを用いて行った。この場合にもギ酸生成の収率に加湿による増大が認められた。(2) ケテンの光分解で生ずるCH₂と酸素との反応でCH₂OOを発生させ、これの分解反応に対する水の効果を調べた。やはり加湿によるギ酸の収率増加が見られたが、H₂¹⁸Oを用いた実験からHC¹⁸OOH及びHCO¹⁸OHの生成が認められ、CH₂OOと水が直接反応してギ酸を生成していることが明らかとなった。(3) エチレン-オゾン-空気の暗反応で無水ギ酸及び未知の化合物Xの生成が認められ、反応の後半においては後者の分解がギ酸の生成に寄与しているらしいということがわかった。

Abstract

Three kinds of experiments were carried out in order to elucidate the mechanism of the effect of water vapor on the yield of formic acid which was found in the photooxidation of propylene-NO_x-air systems. (1) Dark reactions of propylene-ozone-air systems in an evacuable large volume smog chamber and an 11-L quartz vessel were carried out. Water vapor effect on the yield of formic acid was also observed. (2) Water vapor effect on the reaction of authentically formed CH₂OO which was prepared by the reaction of methylene and oxygen was investigated. Addition of water vapor to the reaction systems increased the

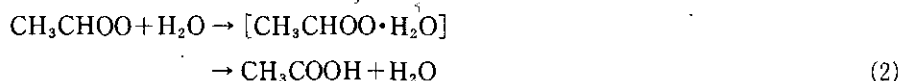
-
- 本研究の一部は下記雑誌に発表。
A part of this study was published in *J. Phys. Chem.*, **85**, 2249 (1981).
 - 1. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県筑波郡谷田部町
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan.

yield of formic acid, too. By use of $H_2^{18}O$ production of $HC^{18}OOH$ and $HCO^{18}OH$ were observed. On this basis it became clear that formic acid was produced mainly with a direct reaction of CH_2OO and water. (3) An unknown compound X was detected in the dark reaction of ethylene with ozone in air, and it was found that this species had a considerable contribution on the production of formic acid on the last stage.

はじめに

大気中での化学反応に対する水蒸気の効果には、いまだ未解決の問題が多く残されている。既に我々はプロピレン-窒素酸化物-空気系の光酸化反応におけるオゾンの生成量及び生成速度に対する水の効果¹⁾並びにギ酸の生成に対する水の効果²⁾を見だし報告している。この系でのギ酸の生成プロフィールを検討すると、系内にオゾンが生成してから後に生成が始まっており、OH ラジカルとの反応によって主に生成するアルデヒド類とはその挙動が異なっている。したがって、ギ酸生成に対する水の効果はオゾン-オレフィン反応に対するものであろうと推測される。また、先の報告にも述べたが、ギ酸はオレフィンが消費された後も増加しており、二次生成物の分解等によるギ酸生成の効果も考えられる。

オゾン-オレフィン反応に関与するラジカル種としては Criegee 中間体と呼ばれる CH_2OO ラジカル (ペルオキシメチレン) が中心的な役割を果たしている。既に Calvert らは³⁾ Cox と Penkett⁴⁾ が見いだした *cis*-2-ブテン-オゾン反応による SO_2 の酸化反応に対する水の抑制効果に対し、 SO_2 の酸化に関与すると考えられている CH_3CHOO と水との反応を仮定し、次式のように CH_3CHOO が水とコンプレックスを形成して酢酸の生成をもたらす反応が SO_2 の酸化反応と競争するものと提唱している。



Hamilton と Lii⁵⁾ は HO_2 ラジカルの二分子反応において、水とコンプレックスを形成した HO_2 はしていないものより約 8.5 倍も速く反応することを見いだしている。 HO_2 よりも双極子モーメントが大きいと見積られる CH_2OO が水とコンプレックスを形成する可能性は非常に大きいと言えよう。

また、オゾン-オレフィン反応においてはオゾニド等種々の過酸化物が生成することが知られているが、その他にもこれまで未同定の過酸化物が生成する可能性があり、これらの加水分解等によって水がギ酸生成に関与することも考えられる。

本研究では、エチレン、プロピレンとオゾンの暗反応における水の効果を検討し、同時に、Criegee 中間体に対する水の効果のみを取り出して調べるために同中間体をケテンの光分解によって発生させたメチレンと酸素との反応で別途発生させ、ギ酸生成に対する水の効果を調べた。さ

らに H_2^{18}O を用いて、生成するギ酸中の同位体の有無を調べた。

実験

プロピレン-オゾンの暗反応は真空排気型スモッグチャンバー⁶⁾及び長さ 100 cm, 内径 12 cm, 内容積約 11 l で光路長 40 m の長光路赤外分光用の多重反射鏡を組み込んだ石英製セル (通称ミニセル) を用いて行った。

エチレン-オゾンの反応はミニセルのみで行った。ケテンの光分解にはミニセルを用い、まわりを 4 本のブラック・ライト蛍光灯 (東芝 FL 20S・BLB, $310 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} \approx 360 \text{ nm}$) で同軸状に囲み光照射を行った。

ケテンは 550°C でジケテンを分解して発生させ⁷⁾, trap-to-trap 蒸留で精製した。

オゾンはオゾン発生機 (日本オゾン 0-1-2 型) に純酸素を通して発生させた。空気は精製空気又はボンベ詰め Research Grade の空気を用い, 1 気圧の条件下で反応を行った。 H_2^{18}O は Merck Sharp and Dohme Canada Ltd. の同位体含有率 95% 以上のものを用いた。

またケテン-水-空気系においては, 壁面での不均一反応の効果を調べるため, 内容積約 500 ml のパイレックス・ガラス製で S/V 比の異なる 2 種類の容器を用いて反応を行った。一つは球で $S/V \approx 0.6 \text{ cm}^{-1}$, 他は管をつないで作った容器で $S/V \approx 2.5 \text{ cm}^{-1}$ である。照射後, 反応混合物をミニセルに移し生成物を分析した。

反応物・生成物の定性・定量にはすべて長光路赤外分光計を用い, 分解能 1 cm^{-1} で測定した。定量に用いられたピーク及び吸光係数は以下のとおりである。底 $10, 30^\circ\text{C}$ における $\text{Torr}^{-1} \text{ m}^{-1}$ の単位で表してある。

C_3H_6 (912 cm^{-1} , 0.475), C_2H_4 (950 cm^{-1} , 0.880), CH_2CO ($2,138 \text{ cm}^{-1}$, 1.94), HCOOH ($1,105 \text{ cm}^{-1}$, 1.24), HCHO ($2,780 \text{ cm}^{-1}$, 0.250), O_3 ($1,056 \text{ cm}^{-1}$, 0.711), CH_3CHO ($2,704 \text{ cm}^{-1}$, 6.15×10^{-2})。CO 及び CO_2 は前報²⁾ に報告した検量曲線より求めた。

ケテン- H_2^{18}O -空気系の光酸化反応で生成する同位体でラベルされたギ酸の同定のため, 乾燥したギ酸と H_2^{18}O の混合物を 90°C に約 3 時間加熱することにより 3 種類の同位体置換されたギ酸を得た。 $\nu_{\text{C-O}}$ (無置換 HCOOH では $1,105 \text{ cm}^{-1}$) に対応するバンドが $1,101, 1,078, 1,074 \text{ cm}^{-1}$ に現れる。これらはそれぞれ, HC^{18}COH , HCO^{18}OH , $\text{HC}^{18}\text{O}^{18}\text{OH}$ に帰属された。これらの帰属は次のように行われた。同位体置換ギ酸調製の際, H_2^{18}O の比率を大きくすると最も低波数 ($1,074 \text{ cm}^{-1}$) にピークを持つものの生成量が増加する。したがって, これが $\text{HC}^{18}\text{O}^{18}\text{OH}$ と帰属される。C-O 部分の類似性を考慮すると HC^{18}OOH は HCOOH に, HCO^{18}OH は $\text{HC}^{18}\text{O}^{18}\text{OH}$ に近いものと考えられるので, 高波数の $1,101 \text{ cm}^{-1}$ を HC^{18}OOH に, $1,078 \text{ cm}^{-1}$ を HCO^{18}OH に帰属した。各置換体の分離は行っていない。

結果と考察

プロピレン-オゾン-空気系暗反応

図1及び図2に真空排気型スモッグチャンバーにおける乾燥系 ($H_2O < 10^{-3}$ Torr) 及び加湿系 (初期 $H_2O = 12.7$ Torr) におけるプロピレン-オゾン反応の反応物・生成物の時間変化を示す。ギ酸の生成量が加湿系において明らかに増加しているのがわかる。ミニセルで行った実験結果も含めて各生成物の収率を表1に示した。またギ酸とCOについて、その収率を初期の水の量に対してプロットしたのが図3である。両者から明らかのように、HCHO, CH_3CHO , CO_2 の収率が水の濃度に対してほとんど依存しないのに比較して、ギ酸の収率は水の濃度とともに増加し、COは減少の傾向を示す。また図3に示したように、大型スモッグチャンバーとミニセルでの結果が同じ曲線上にプロットされることは、この効果が壁面上での反応によるものではないことを示唆している。ギ酸とCOに対してきっこう(拮抗)する水の効果を得られたことは、両者に対する共通の前駆体と水の反応を意味するものである。

一般にオレフィン-オゾンの反応はCriegeeの機構に従ってスキームIの経路で進行することが知られている⁸⁻¹³。aの経路で生成したペルオキシメチレン(CH_2OO)はさらに(3)~(6)の機構

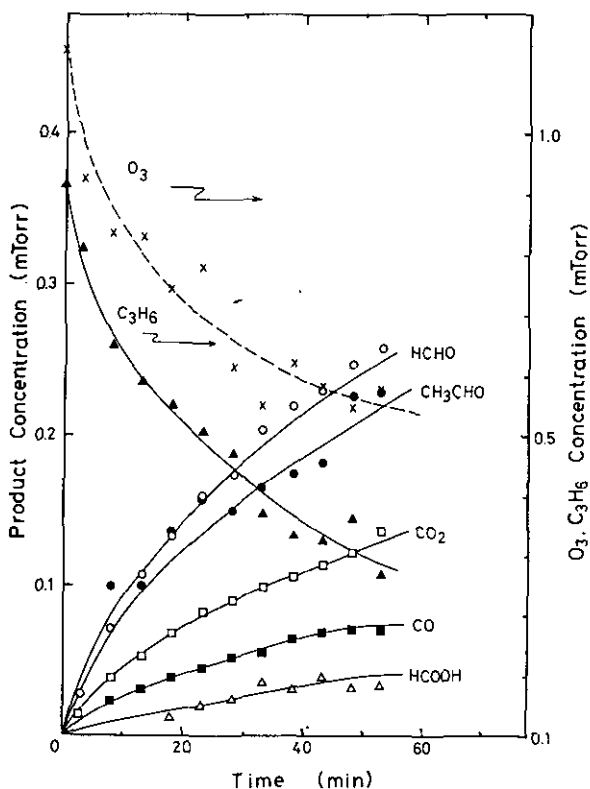


図1 プロピレン-オゾン-乾燥空気系における反応物・生成物の時間変化

表1 プロピレン-オゾン反応の生成物の収率に対する水の効果

Run No.	C ₃ H ₆ (mTorr)	O ₃ (mTorr)	H ₂ O (Torr)	-ΔO ₃	HCHO	CH ₃ CHO	CO ₂	CO	HCOOH
1	0.91	1.14	<10 ⁻³	1.08	0.45	0.38	0.26	0.17	0.074
2	1.77	0.76	12.7	0.73	0.44	0.44	0.25	0.12	0.375
3	9.60	4.89	<10 ⁻³	0.81	0.46	0.37	0.30	0.19	0.074
4	9.60	5.66	1.8	0.78	0.45	0.34	0.24	0.14	0.108
5	9.60	4.73	4.6	0.73	0.44	0.36	0.23	0.12	0.136
6	9.60	4.93	9.1	0.82	0.47	0.39	0.31	0.11	0.236
average					0.45	0.38	0.27		

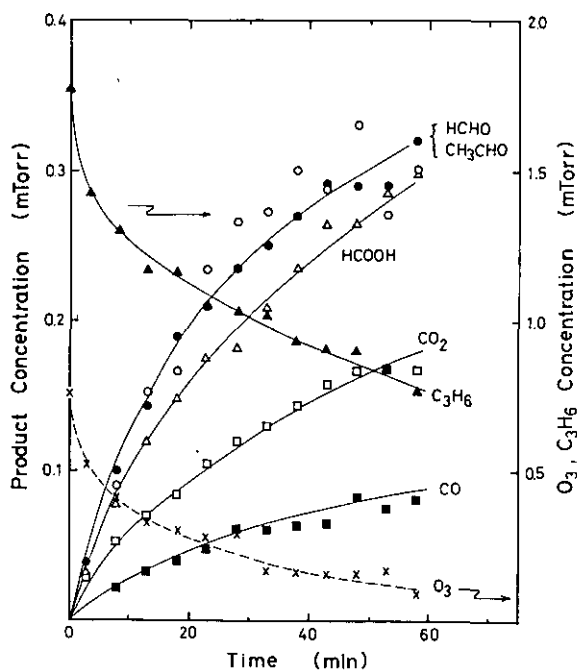
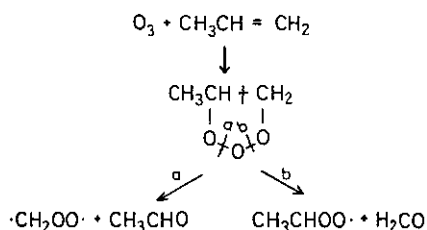


図2 プロピレン-オゾン-加湿空気系における反応物・生成物の時間変化

で単分子的に反応してギ酸やCO, CO₂を生成するものと考えられている^{8,12,13)}。

スキーム I



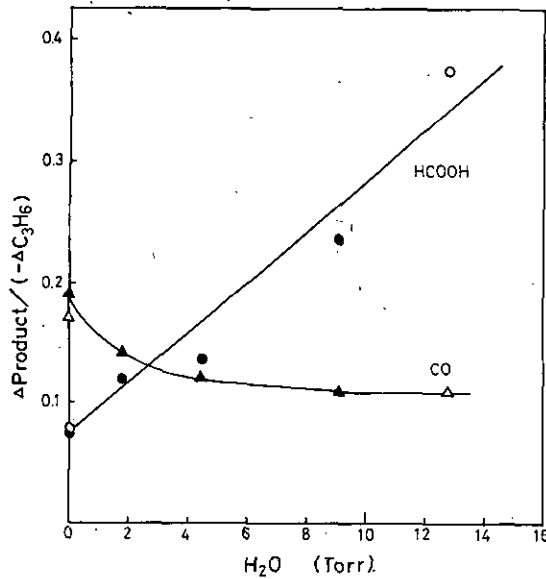
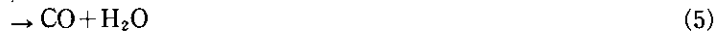
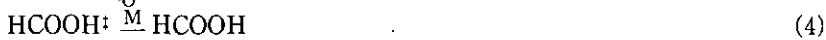


図3 加えた水に対するギ酸及び一酸化炭素の収率



したがって、ギ酸とCOに対する相きっこう(拮抗)する水の効果は、両者の共通の前駆体であるペルオキシメチレンに対する水の効果である可能性が強い。

ケテン-水-空気系光酸化反応

そこでペルオキシメチレン自体との水の反応を検討するため、メチレン(CH₂)と酸素との反応によってペルオキシメチレンを発生させることが検討された。メチレンの前駆体としてはケテンとジアゾメタンがあるが、ジアゾメタンからはエネルギーの高い一重項のメチレンが発生し、酸素や水と異なった反応をするので¹⁴⁾、本研究ではケテンが用いられた。

ケテンは近紫外光による分解では三重項のメチレンを発生することが知られており、空気中では次式のように酸素と反応するものと考えられる。



$$\Delta H = -63.2 \text{ kcal/mol}^{15)}$$

実際、Hsu と Lin¹⁶⁾ は³CH₂と O₂との反応で振動励起された CO が生成することを見だし、(8)と(5)の反応が引き続いて起こっているものと述べている。また酸素存在下におけるケテンの光分解でギ酸が生成することは以前から報告があり、³CH₂と O₂との速い反応によって説明されている¹⁷⁾。また類似の反応が溶液中の反応として Murray と Suzui によって報告されているが¹⁸⁾、彼らはジフェニルカルベン (Ph₂C:) と O₂との反応で Criegee 中間体 (Ph₂COO) を発生させ、これとアルデヒドとの反応でオゾンイドが生成することを見いだしている。

したがって、ケテン-水-空気系の光酸化反応で、プロピレン-オゾン系と同じペルオキシメチレンが発生するものと期待される。

空気 1 気圧の下でケテンを光分解すると、生成物として、CO、CO₂、HCOOH、HCHO、O₃、及び 1,162 cm⁻¹に幅広の吸収を持つ未同定の物質が得られる。オゾンの生成は化学発光オゾン計でも確認された。この系でも、ギ酸の収率は水の添加によって顕著に増加し CO は減少の傾向を示す。HCHO の収率は水によってほとんど影響を受けない。光照射している場合、壁面からの CO₂ の脱着が見られ、その再現性が悪いので、CO₂については定量的な議論ができなかった。

図 4 及び図 5 に乾燥系及び水 1 Torr 加えた系における生成物の時間変化を示した。いずれの場合にも、初期にはギ酸が直線的に増加しており、ギ酸が二次的な生成物ではないことを示唆している。表 2 には種々の水の濃度における生成物の収率が示されている。

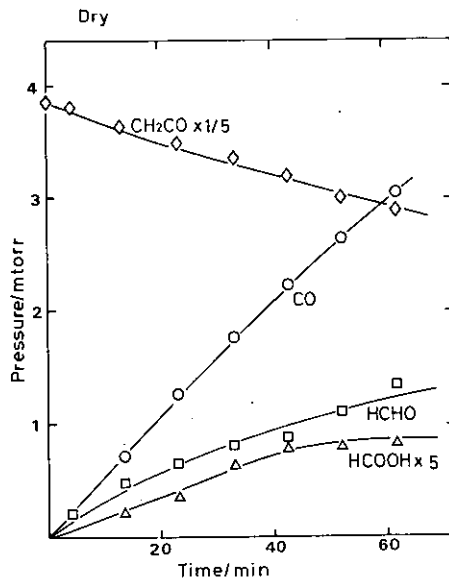


図 4 ケテン-乾燥空気系光照射時の反応物・生成物の時間変化

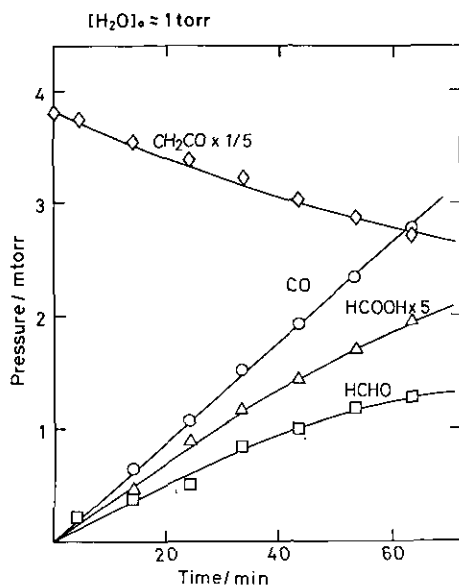


図5 ケテン-加湿空気系光照射時の反応物・生成物の時間変化

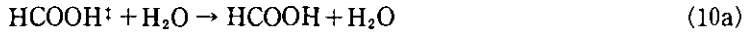
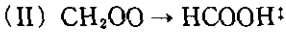
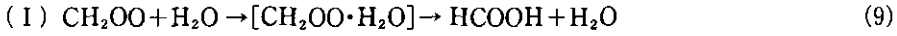
表2 空気中におけるケテン光分解反応生成物に対する水の効果

$\frac{[H_2O]_0}{\text{mTorr}}$	$\frac{[CH_2CO]_0}{\text{mTorr}}$	$\frac{\Delta HCOOH}{\Delta CH_2CO}$	$\frac{\Delta CO}{\Delta CH_2CO}$	$\frac{\Delta HCHO}{\Delta CH_2CO}$	$\frac{\Delta O_3}{\Delta CH_2CO}$
0	18.92	0.022	0.512	0.228	0.035
0	19.29	0.039	0.591	0.312	
260	17.74	0.042	0.430	0.200	
280	19.84	0.042	0.482	0.230	0.057
920	19.03	0.057	0.433	0.244	0.040
920	19.05	0.067	0.434	0.244	0.061
1830	17.02	0.065	0.447	0.287	
1830	16.13	0.068	0.466	0.280	
2750	16.25	0.073	0.483	0.283	
2750	16.25	0.086	0.448	0.271	
3660	17.60	0.096	0.380	0.340	
3660	17.66	0.103	0.440	0.345	0.081

不均一反応の寄与を調べるため、内容積約 500 ml の S/V 比の異なる 2 種類の容器でケテン-水-空気系に光照射を行ったところ、S/V 比の大きい容器では、壁面上でケテンと水が反応して生成したと見られる酢酸が主に生成し、ギ酸の生成はごくわずかであった。暗反応では酢酸のみが生成し、ギ酸は生成しない。一方、S/V 比の小さな容器での光反応ではギ酸の収量は酢酸よりずっと多くなる。したがってギ酸の生成は気相の均一反応によるもので壁面の寄与は小さいと考えられる。

以上の結果から、ギ酸生成に対する水の効果は、気相均一系での CH_2OO の反応に対する水の効果であることが結論される。

ところで、 CH_2OO からのギ酸生成過程に対する水の関与の仕方としては次の二とおりが考えられる。



(I)はコンプレックスを形成してギ酸生成を有利にする経路で、 H_2O と CH_2OO の間でO原子を交換する可能性もある。(II)は反応(5)、(6)と競争する励起ギ酸の失活過程である。いずれの場合にもCOの減少がギ酸の増加を埋め合わせる形となる。

この両者のいずれが主な効果を示しているかを決定するため、 ^{18}O でラベルされた水を用いて反応を行った。その結果、図6に示したように、ラベルされていないギ酸とともに、2種類の ^{18}O でラベルされたギ酸の生成が認められた。二つとも ^{18}O ラベルされたギ酸は生成しない。無ラベルのギ酸と H_2^{18}O の気相混合物を同一条件下で光照射してもラベルされたギ酸は生成しないので、ラベルされたギ酸はいったん生成した無ラベルのギ酸と H_2^{18}O との交換反応で生成したものでなく、 H_2^{18}O と CH_2OO との直接反応で生成したものと考えることができる。

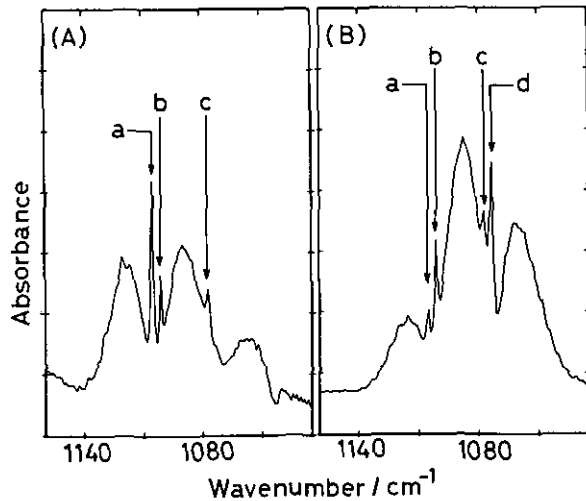


図6 (A) CH_2OO と H_2^{18}O の反応によって生成した HCOOH , HC^{18}OOH , HCO^{18}OH

(B) 合成された各種の同位体置換されたギ酸の IR スペクトル

a: HCOOH , b: HC^{18}OOH , c: HCO^{18}OH , d: $\text{HC}^{18}\text{O}^{18}\text{OH}$

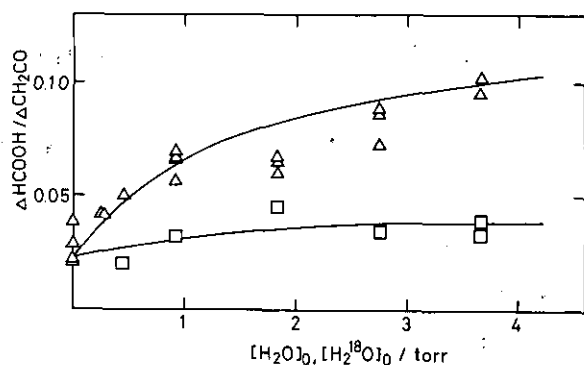


図7 H₂O 又は H₂¹⁸O 濃度に対する無置換のギ酸の収率
 Δ: H₂O 添加時の HCOOH, □: H₂¹⁸O の添加時の HCOOH.

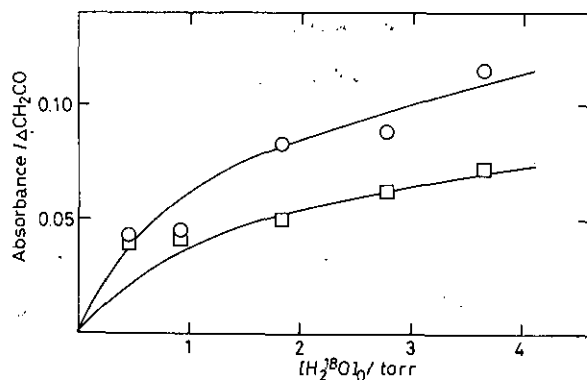


図8 H₂¹⁸O 添加時の H₂¹⁸O 濃度に対する 2 種の同位体標識されたギ酸の [吸光度] / [消費されたケテンの量]
 □: HCO¹⁸OH, ○: HC¹⁸OOH

図7は加えた水又は H₂¹⁸O の濃度に対する無ラベルのギ酸の収率をプロットしたものである。H₂¹⁸O を加えた系でも無ラベルのギ酸の収率は多少増加するが H₂O を加えたときに比較するとその増加量は非常に少ない。図8には、H₂¹⁸O の濃度に対する HC¹⁸OOH 及び HCO¹⁸OH の吸光度の変化を示した。ラベルされたギ酸も H₂¹⁸O の増加に伴って増加することがわかる。ラベルされたギ酸を単離することができないため、絶対的な収量を求めることはできなかったが、その増加の割合は H₂O 添加の場合のギ酸の増加とよい対応を示している。

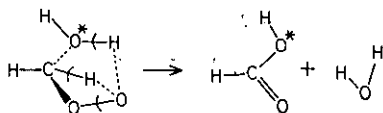
H₂¹⁸O を加えた場合に無ラベルのギ酸の収率の増加が見られることは、CH₂OO と H₂O との直接反応(9)の他に、水による励起ギ酸の失活もギ酸の収率の増加にある程度関与しているものと考えられる。しかし、H₂O の代わりに CH₃F 約 1 Torr を加えてケテン-空気系に水照射を行ったところ、得られたギ酸の収率は 0.038 で、乾燥系とほとんど同じだった。同様の結果はプロピレン-オ

ゾン-空気系に CF_4 を加えた場合にも得られている。したがって CH_3F や CF_4 のような非極性の物質にはギ酸生成に対する効果がないものと考えられる。

図7にも見られるように、 H_2O 添加系では H_2O の収率の増大が大きいのに対して、 $H_2^{18}O$ 添加系ではその増大が小さく、 ^{18}O -ラベルされたギ酸が生成していることは、水蒸気の存在下でのギ酸生成の増大は主に CH_2OO と水との直接反応——おそらくコンプレックス経由による——に由来するものであると結論される。

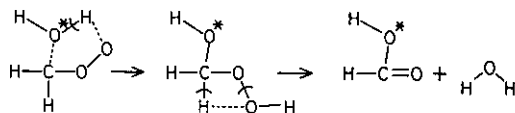
CH_2OO と H_2O^* (ラベルされた水) との直接反応の機構としては2種類が考えられる。第1はスキームIIに示したような1段階の機構で、同様のコンプレックスが *cis*-2-ブテン-オゾン系における SO_2 の酸化反応に対する水の抑制効果に対して CH_3CHOO と H_2O との間に生ずるものと仮定されている⁹⁾。

スキームII



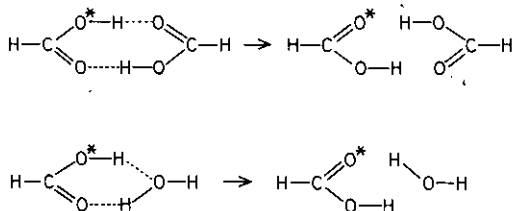
第2はスキームIIIに示したように、ヒドロキシヒドロペロキシドを経由するものである。アルコールとの間の類似の化合物アルコキシヒドロペロキシドは Criegee 中間体とアルコールとの反応で生成することが知られている¹⁹⁾。

スキームIII



以上のいずれの機構によっても、 ^{18}O によってラベルされるのはヒドロキシル酸素のはずであるが、水ないしギ酸とのプロトン交換反応スキームIVは気相又は壁面上で非常に速く起こることが知られているので、どちらの機構で進んでも2種類のラベルされたギ酸が観測されることになる。 CH_2OO の双極子モーメントの計算値 3.03 D は、水とコンプレックスを作ることが知られている HO_2 ラジカルの 2.43 D よりもずっと大きいので、水とコンプレックスを形成する可能性は非常に大きいと言えよう。

スキームIV



エチレン-オゾン-空気系暗反応

エチレン-オゾン-空気系においても図9に明らかなように、水の濃度が増加するに従ってギ酸の収量が増大している。これも同様に CH_2OO の反応に対する水の効果が主な役割を果たしているものと見ることができよう。しかし、エチレン系の場合、特に反応の後半においてギ酸生成の挙動に著しい変化が見いだされ、水の効果も単純に考えることができないものであることがわかった。

エチレン-オゾン反応の主生成物は CO , CO_2 , HCHO , HCOOH であるが、その他に2種類の未知物質が存在することが、既知化合物の標準スペクトルを反応混合物のスペクトルから引き算することによって見いだされた。図10の上段のスペクトルはこの二つの混合物のスペクトルであるが、うち1種類の化合物はかなり不安定で、室温で放置しておくと消失する。残った化合物のスペクトルが中段のYである。Yのスペクトルを先の混合物から差し引くことにより下段の化合物Xのスペクトルが得られた。Yのスペクトルは、最近我々が行った種々のオゾニドの気相における光分解²⁰⁾から得られた無水ギ酸 HCOOCHO のスペクトル(図11)と極めてよい一致を示すので、無水ギ酸であることが同定された。

Xは未同定であるが、最近 Su ら¹²⁾は全く同様なエチレン-オゾン-空気系の反応で、Xと同様のIRスペクトルを示す化合物を見だし、ギ酸ヒドロキシメチル(HCOOCH_2OH)に暫定的に帰属

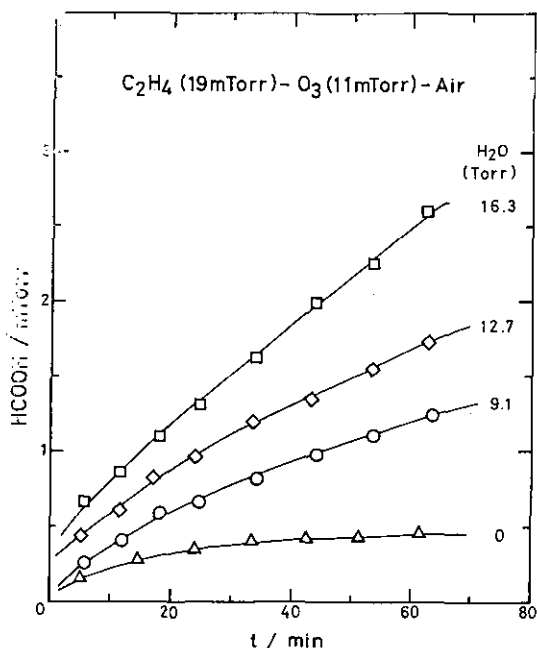


図9 4種類の濃度の水存在下でのエチレン-オゾン反応におけるギ酸の生成量の時間変化

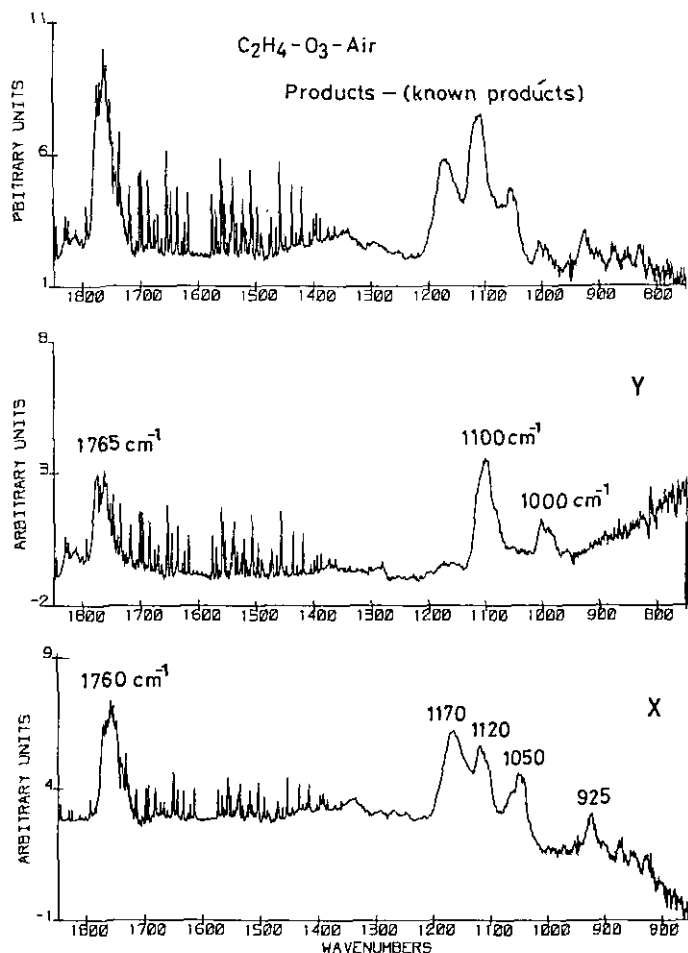


図10 未知化合物のIRスペクトル

している。また Niki ら²¹⁾も同反応の生成物のIRスペクトルを詳細に検討して、ギ酸ヒドロキシメチルの *s*-シス, *s*-トランスの異性体の混合物に帰属している。

図12はエチレンの減少量に対して各生成物の量又は吸光度をプロットしたものである。反応の後半でギ酸が鋭く立ち上がって来るのが見られ、何らかの二次反応がギ酸の生成に関与しているものと考えられる。図12から考えれば、化合物Xの急激な減少がギ酸の増加によく対応しており、化合物Xの分解が反応の後半におけるギ酸生成の原因であると結論できる。これに対して無水ギ酸の生成曲線はギ酸や化合物Xのような特徴的な形状を示さないように見える。実際、エチレンがすべて消費された後反応系を放置しておく、化合物Xは素早く減少し消滅するが、無水ギ酸はほとんど減少せず、気相ではかなり安定なものであることがわかる。したがって、無水ギ酸は硫酸エアロゾルを生ずるSO₂添加系などを除いてはギ酸の重要な前駆体とはなっていない。

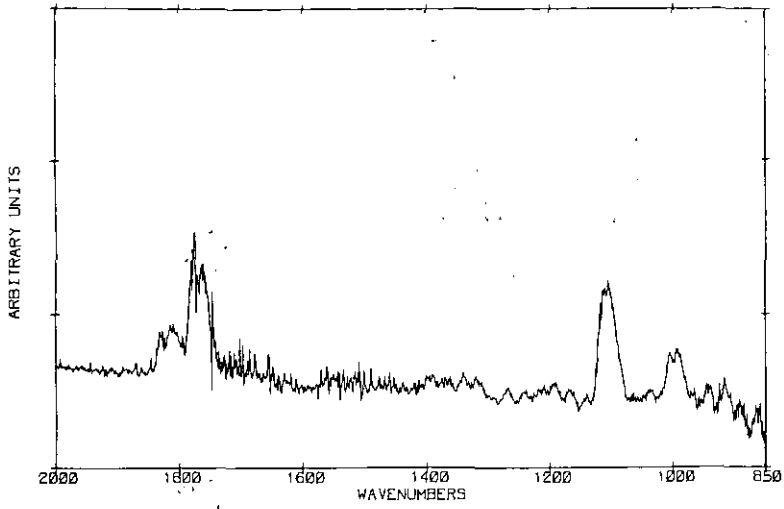


図 11 プロピレン・オゾンドの光分解で得られた無水ギ酸の IR スペクトル

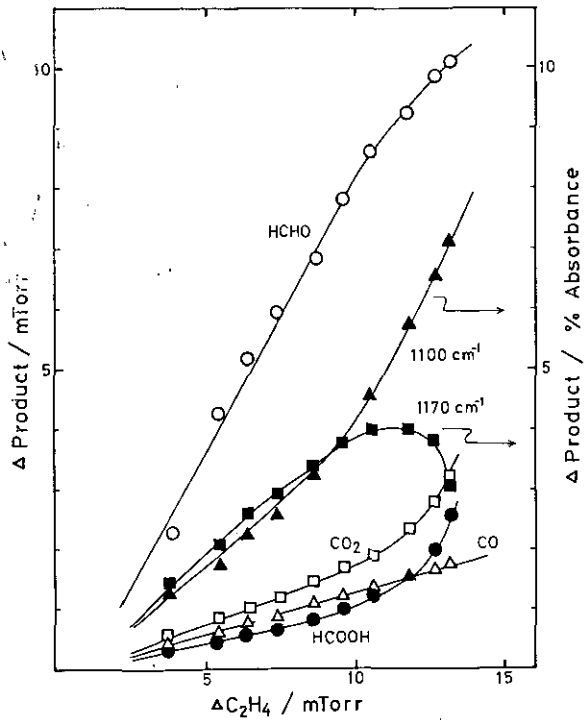


図 12 減少したエチレン量に対する生成物の収量又は吸光度

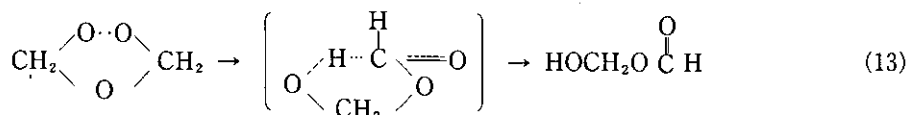
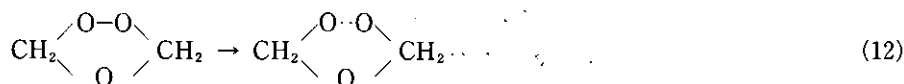
いものと考えられる。

Suらの無水ギ酸及び化合物 X (彼らの帰属によればギ酸ヒドロキシメチル) の生成機構に関する説明は次のようなものである。

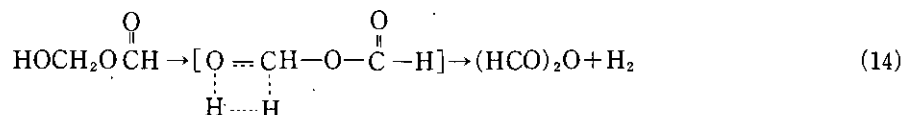
エチレン-オゾン反応では液相反応での主生成物であるエチレン・オゾニドがほとんど検出されない。これは(11)の反応の ΔH が,



-81 kcal/mol と非常に発熱的であるため、生じたオゾニドは高く励起されており、すぐに分解してしまうためである。この分解が次式のように進んで化合物 X を生成する。



X はさらに分解して(14)式の機構で無水ギ酸を生成するというものである。



しかし既に述べたように化合物 X と無水ギ酸の消滅・生成は必ずしもはっきり対応しておらず、無水ギ酸はむしろ化合物 X とは別のルートから生成していると考えたほうがよいのではないかとと思われる。この点に関しては今後さらに詳細な研究が必要である。

以上のようにオゾニドや化合物 X 等のようにオレフィン-オゾン反応の生成物からの二次反応でギ酸が生成することがわかった。無水ギ酸もエアロゾルの中などの不均一反応では当然加水分解を受け得るので、オレフィン-オゾン反応におけるギ酸生成に対する水の効果には一部にはこれら生成物の加水分解等も関与しているものと考えられる。

まとめ

プロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応におけるギ酸の生成に及ぼす水の効果はプロピレン-オゾンの反応に対する水の効果であることが確認された。水の効果のうちで主要なものは、オレフィン-オゾン反応において生ずる Criegee 中間体に対するもので、特に同中間体と水とが錯体を

しかし既に述べたように化合物 X と無水ギ酸の消滅・生成は必ずしもはっきり対応しておらず、無水ギ酸はむしろ化合物 X とは別のルートから生成していると考えたほうがよいのではないかと思われる。この点に関しては今後さらに詳細な研究が必要である。

以上のようにオゾニドや化合物 X 等のようにオレフィン-オゾン反応の生成物からの二次反応でギ酸が生成することがわかった。無水ギ酸もエアロゾルの中などの不均一反応では当然加水分解を受け得るので、オレフィン-オゾン反応におけるギ酸生成に対する水の効果には一部にはこれら生成物の加水分解等も関与しているものと考えられる。

まとめ

プロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応におけるギ酸の生成に及ぼす水の効果はプロピレン-オゾンの反応に対する水の効果であることが確認された。水の効果のうちで主要なものは、オレフィン-オゾン反応において生ずる Criegee 中間体に対するもので、特に同中間体と水とが錯体を形成して、OH の交換をも起こす直接反応が重要な役割を果たしているが、励起状態として生ずるギ酸の失活、安定化への効果も若干寄与している。しかし非極性分子にはこの様な効果は見られない。

またオレフィン-オゾン反応の後半においては、オゾニドの分解等で生じたと考えられるいくつかの二次生成物の分解もギ酸生成に関与していることがわかった。

引用文献

- 1) a) 酒巻史郎・秋元 肇・奥田典夫 (1979): プロピレン-窒素酸化物-加湿空気系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9号, 61-73.
b) Sakamaki, F., H. Akimoto and M. Okuda (1980): Water Vapor Effect on Photochemical Ozone Formation in a Propylene-NO_x-Air System. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 985-989.
- 2) a) 秋元 肇・坂東 博・酒巻史郎・井上 元・星野幹雄・奥田典夫 (1979): 長光路フーリエ変換赤外分光器によるプロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応生成物に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 9-27.
b) 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 Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **14**, 172-179.
- 3) Calvert, J. G., F. Su, J. W. Bottenheim and O. P. Strausz (1978): Mechanism of the Homogeneous Oxidation of Sulfur Dioxide in The Troposphere. *Atmos. Environ.*, **12**, 197-226.
- 4) Cox, R. A. and A. Penkett (1972): Aerosol Formation from Sulphur Dioxide in the Presence of Ozone and Olefinic Hydrocarbons. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **68**, 1735-1753.
- 5) Hamilton, E. J. and R.-R. Lii (1977): The Dependence on H₂O and on NH₃ of the Kinetics of the Self-Reaction of HO₂ in the Gas-Phase Formation of HO₂·H₂O and HO₂·NH₃ Complexes. *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 875-885.
- 6) a) 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.
- b) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda (1979): Design and Characterization of the Evacuatable and Bakable Photochemical Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471-475.
- 7) Andreades, S. and H. D. Carlson (1973): Ketene. *Org. Synth., Coll. Vol.*, **V**, 679-684.
- 8) Herron, J. T. and R. E. Huie (1977): Stopped-Flow-Studies of the Mechanisms of Ozone-Alkene Reactions in the Gas Phase, Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5430-5435.
- 9) Martinez, R. I., R. E. Huie and J. T. Herron (1977): Mass Spectrometric Detection of Dioxirane, H_2COO , and Its Decomposition Products, H_2 and CO, from the Reaction of Ozone with Ethylene. *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 457-459.
- 10) Suenrum, R. D. and F. J. Lovas (1978): Dioxirane., Its Synthesis, Microwave Spectrum, Structure, and Dipole Moment. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5117-5122.
- 11) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1977): Fourier Transform IR Spectroscopic Observation of Propylene Ozonide in the Gas Phase Reaction of Ozone-cis-2-Butene-Formaldehyde. *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 327-330.
- 12) Su, F., J. G. Calvert and J. H. Shaw (1980): A FT IR Spectroscopic Study of the Ozone-Ethene Reaction Mechanism in O_2 -Rich Mixtures. *J. Phys. Chem.*, **84**, 239-246.
- 13) a) Wadt, W. R. and W. A. Goddard, III (1975): The Electronic Structure of the Criegee Intermediate. Ramification for the Mechanism of Ozonolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3004-3021.
 b) Harding, L. B. and W. A. Goddard, III (1978): Mechanism of Gas-Phase and Liquid-Phase Ozonolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7180-7188.
- 14) Hatakeyama, S., H. Bandow, M. Okuda and H. Akimoto (1981): Reactions of CH_2OO and CH_2 ($^1\text{A}_1$) with H_2 O in the Gas Phase. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2249-2254.
- 15) ΔH_f° の値はすべて H. Okabe (1978) *Photochemistry of Small Molecules*. Wiley, New York によった。ただし CH_2OO の $\Delta\text{H}_f^\circ \sim 29.1$ kcal/mol は文献 13 b) より引用した。
- 16) Hsu, D. Y. and M. C. Lin (1977): The Production of Vibrationally Excited CO from the Reaction of CH_2 with O_2 and CO_2 . *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 507-509.
- 17) Holroyd, R. A. and W. A. Noyes, Jr. (1956): Photochemical Studies. L. The Ketene-Oxygen System at High Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.*, 4831-4836.
- 18) Murray, R. W. and A. A. Suzui (1973): Mechanism of Ozonolysis. A New Route to Ozonides. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 3343-3348.
- 19) a) Criegee, R. (1975): Mechanismus der Ozonolyse. *Angew. Chem.*, **87**, 765-771.
 b) Bailey, P. S. (1978): Ozonation in Organic Chemistry, Vol. 1, Academic Press, New York, pp. 37, pp. 111.
- 20) Hatakeyama, S. and H. Akimoto (1983): Photolysis of Ozonides in the Gas Phase. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 655-656.
- 21) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1981): A FTIR Study of Transitory Product in the Gas-Phase Ozone-Ethylene Reaction. *J. Phys. Chem.*, **85**, 1024-1027.

II-6

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*

Formation of Nitrous Acid in the Reaction of Nitrogen Oxides
with Water Vapor in a Smog Chamber

酒巻史郎¹・島山史郎¹・秋元 肇¹

Fumino SAKAMAKI¹, Shiro HATAKEYAMA¹ and Hajime AKIMOTO¹

要 旨

本研究では、現在注目されているスモッグチャンバー内における未知のラジカル供給源 (Unknown radical source) を解明するために大気圧下での NO_x と H_2O の暗反応について検討を行った。その結果、 NO_2 と H_2O の反応によって亜硝酸 (HONO) と NO が生成することを見出したが、それらの生成は非化学量論的であったために壁面での不均一反応によるものと推定した。なお、硝酸の生成は少なくとも気相では認められなかった。反応速度は NO_2 及び H_2O に対して各々 1 次であり、反応初期では HONO と NO は時間とともに直線的に増加した。同様の反応は、速度は異なるけれども、10 l の石英セル中でも起こることが認められ、そのセルを使用して NO_2 と重酸素置換された水 (H_2O^{18}) を反応させたところ、 H^{18}ONO のみが生成していることがわかった。また本研究で明らかにした NO_2 と H_2O の不均一反応を考慮することによって気相での NO と NO_2 と H_2O の 3 次反応 ($\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$) の反応速度定数の上限値を $(3.0 \pm 1.4) \times 10^{-10} \text{ppm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ と見積もることができた。この値は従来の報告値よりもさらに 1 けたほど小さな値となっている。スモッグチャンバー実験を行う際に、 NO_2 と H_2O の暗反応によって生成する HONO は反応初期における HONO の存在量と、照射中のその光分解による OH ラジカルの連続的な供給との両者に対して重要な寄与を為していると考えられた。

Abstract

Dark reaction of NO_x and H_2O vapor in 1 atm of air was studied for the purpose of elucidating the recently discussed unknown radical source in smog chambers. Nitrous acid and nitric oxide were found to be formed by the reaction of NO_2 and H_2O in an evacuable and bakable smog chamber. No nitric acid was observed in the gas phase. The reaction is

* 本研究の一部は下記雑誌に発表。

A part of this study has been published in; Int. J. Chem. Kinetics, 15, 1013 (1983).

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

not stoichiometric and thought to be heterogeneous wall reaction. The reaction rate is in the first order with respect to NO_2 and H_2O , and the concentrations of HONO and NO initially increase linearly with time. The same reaction proceeds with a different rate constant in a quartz cell and the reaction of NO_2 and H_2^{18}O gave H^{18}ONO exclusively. Taking into consideration the heterogeneous reaction of NO_2 and H_2O , the upper limit of the rate constant of the third order reaction, $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$, was deduced to be $(3.0 \pm 1.4) \times 10^{-10} \text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$, which is one order of magnitude smaller than the previously reported value. Nitrous acid formed by the heterogeneous dark reaction of NO_2 and H_2O should contribute significantly both to an initially present HONO and to continuous supply of OH radical by photolysis in smog chamber experiments.

はじめに

適当な反応モデルに基づく計算機シミュレーションによってスモッグチャンバー実験データを再現させることは炭化水素- NO_x -空気系光酸化反応機構を解明して行く上での一つの重要な研究手段である。しかしながらそのようなシミュレーションによる最近の研究によればスモッグチャンバー実験結果を十分良く再現させるためにはその反応モデル中に未知のラジカル供給源を考慮しなければならないことが指摘されている^{1-3,7,8)}。例えば Carter ら¹⁾や Atkinson ら²⁾は壁面からの仮想的な OH ラジカルの供給をそのモデルに組み込むことを行っているし、また Hendry ら³⁾は HO_2 ラジカルの供給を同様に仮想している。しかし、また、必ずしもそのような対応方法を取らずに反応初期に一定量の亜硝酸 (HONO) の存在を仮定するだけでシミュレーション結果を適合させることも行われている⁴⁻⁶⁾。

最近行われた Carter ら^{7,8)}の研究では彼らのスモッグチャンバー内での実測された光酸化速度を説明するために必要なラジカル供給量は照射光量に比例し、 NO_2 濃度に直線的に依存すると結論されている^{7,8)}。また湿度にも依存するが、NO 濃度にはよらないこともその中で報告されている。Carter らは初期に HONO の存在を仮定することはその速やかな光分解のためにラジカル供給は急速に減少してしまい、光照射中の数時間にわたるその供給の必要を満足できないと批判しているが、一方、彼らの壁面からのラジカル供給の仮定に対しても Killus ら⁹⁾によって疑問が投げかけられている。

したがって、以上のような現状から本研究はすべてのスモッグチャンバー研究にとって共通の問題となるであろう未知ラジカル供給源を解明することを目的として、国立公害研究所の真空排気型スモッグチャンバーを使用して NO_x と水蒸気 (H_2O) の暗反応について検討を試みたものである。また、それに関連して三体反応 ($\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$) の速度定数についても検討を行った。

実験

使用した国立公害研究所のスモッグチャンバーの詳細については既に報告したとおりである¹⁰⁾。チャンバー内壁面は PFA-テフロン (テトラフルオロエチレン-パーフルオアルキルビニル

エーテル共重合体)被覆部(約 20 m²)と石英及びパイレックス・ガラス部(約 2 m²)から成り、全体の表面積対体積比は $S/V=3.7 \text{ m}^{-1}$ である。またチャンバー内部には、その表面積はわずかな量であるが、金で被覆された多重反射鏡とその金属製保持台が組み込まれている。

実験は所定量に調湿した空気をチャンバー内へ約 1 気圧まで導入した後、1/8 インチのガラス被覆ステンレス管を通して目的量の NO₂ を乾燥空気でチャンバー内部へ圧入することによって行った。また、いくつかの実験では NO₂ 導入後、さらに NO を乾燥窒素で続いてチャンバー内部へ導入し、実験を行っている。なお、これら実験中、チャンバー内部のかくはん(攪拌)は常に行っている。また、H₂¹⁸O(カナダ・メルク製、純度 95%以上)を使用する実験は、金被覆した多重反射鏡を装えた石英セル(長さ 1 m, 内径 12 cm, 容積 11 l, $S/V=33 \text{ m}^{-1}$)で行った。

NO₂, NO 及び HONO の測定は長光路赤外分光器(LP-FTIR)によって行った。光路長は 221.5 m(スモッグチャンバー)と 40 m(石英セル)とし、通常、分解能 0.5 cm⁻¹, 積算回数 256 回(所要時間約 10 分)の条件で測定した。各物質の吸光係数は実測によって求めたが、その際 HONO の濃度測定は Cox の方法¹¹⁾を参考とし、また 30°Cでの trans-HONO と cis-HONO の平衡定数は JANAF の表¹²⁾から $[\text{trans-HONO}]/[\text{cis-HONO}]=2.7$ と求めた。実際に使用した吸光係数(10 base, 30°C)は、trans-HONO; $9.68 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (1264 cm⁻¹), cis-HONO; $2.26 \times 10^{-3} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (853 cm⁻¹), NO₂; $1.15 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (2920 cm⁻¹), NO; $1.61 \times 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (1876 cm⁻¹)である。なお、ここで求めた HONO の吸光係数は Chan ら¹³⁾の値よりも 3~4 割小さな値となっている。また低濃度の NO を測定するために通常の化学発光型 NO_x 計も使用した。

実験結果

NO, NO₂, H₂O の気相三体反応(1)による亜硝酸の生成についてはこれまでいくつかの研究が報告されているが¹³⁻¹⁶⁾, 本研究では最初にスモッグチャンバー内の HONO の生成がこの三分子反応によるものか否かの検討を行った。



図 1 には、H₂O 濃度を約 $1.2 \times 10^4 \text{ ppm}$ (相対湿度: RH=約 20% at 30°C) の空気を満たしたチャンバー内に NO₂, NO を順次、加えていったときの HONO の生成傾向を示した。ここで最初に NO₂ を添加した時点をも $t=0$ としている。また NO_x 総量は約 20 ppm 一定である。この図から、(i) NO₂ 初期濃度の高い実験ほど HONO 生成速度は大きく、反応(1)から期待されるべき NO₂/NO=1 の実験での HONO 生成速度が必ずしも最も大きくはないこと、(ii) NO 添加前から HONO 生成が始まっていること、が認められる。これらの事実から HONO の生成は NO よりも NO₂ に強く依存していること、すなわちその生成主経路は反応(1)でないことが理解できる。また、硝酸(HNO₃)の気相中での存在は赤外分光器では確認できなかった。したがって硝酸は生成

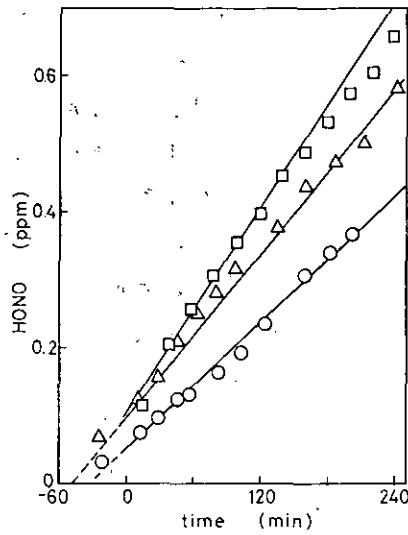


図1 NO-NO₂-H₂O-空気系実験における亜硝酸の生成経時変化
 [NO]₀ + [NO₂]₀ ≃ 20 ppm. [NO₂]₀ = 15.25 (□), 10.89 (△), 5.25 ppm (○). [H₂O]₀ ≃ 1.2 × 10⁴ ppm.

表1 NO-NO₂-H₂O-空気系実験の初期条件と亜硝酸生成速度のまとめ

Run No.	[NO ₂] ₀ ppm	[NO] ₀ ppm	[H ₂ O] ₀ 10 ⁴ ppm	$d[\text{HONO}]/dt$ 10 ⁻⁴ ppm min ⁻¹	$(d[\text{HONO}]/dt)_{\text{correc.}}$ 10 ⁻⁴ ppm min ⁻¹	k_1 10 ⁻¹⁰ ppm ⁻² min ⁻¹
1	5.25	13.30	1.16	13.9	7.7	4.8
2	10.89	9.64	1.14	18.5	6.0	2.5
3	15.08	4.96	1.25	23.5	4.5	2.4
4	23.01	18.12	1.93	65.5	20.6	1.3
5	5.25	13.62	1.09	12.1	6.3	4.1
average						3.0 ± 1.4

しなかったのか、生成しても気相中には検出限界(10 ppb)以下しか存在しないと考えられる。これら NO-NO₂-H₂O-空気系実験の初期条件と実験結果は表1にまとめておいた。なお、表1中の k_1 については後に触れる。

HONOは主に NO₂-H₂O系の反応によって生成していると考えられたため次に、NO₂-H₂O-空気系における HONO 生成について検討した。その NO₂-H₂O-空気系実験における典型的な NO₂, NO, HONO の経時変化を図2に示した。HONOは時間とともに直線的に増加しており、また少量の NO も同様に増加していることが認められる。図2のように各実験の経時変化から求めた HONO 及び NO の生成速度と NO₂ 減少速度を NO₂ 初期濃度及び H₂O 初期濃度に対して図示化したのが図3及び図4である。なお、これらの実験の初期条件と各速度は表2にまとめて

掲げた。図3から HONO 及び NO 生成速度は NO_2 濃度に比例していること、また図4からそれらは H_2O 濃度に対しても直線的に依存していることがわかる。それら依存性を最小二乗法によって記述すると次のように表される。ただし、式中の誤差は 1σ である。

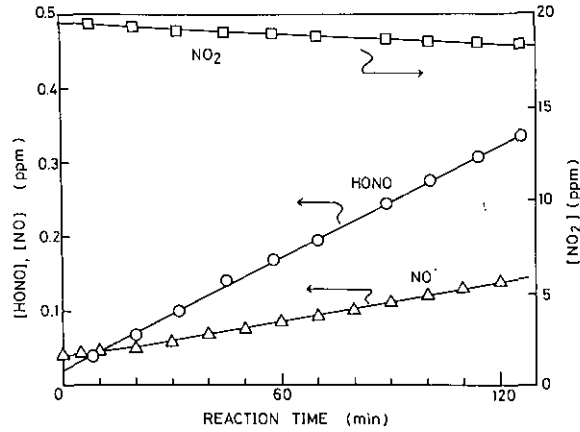


図2 NO_2 - H_2O -空気系における HONO, NO, NO_2 の経時変化
 $[\text{NO}_2]_0 = 19.56$, $[\text{NO}]_0 = 0.04$, $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 1.0 \times 10^4$ ppm

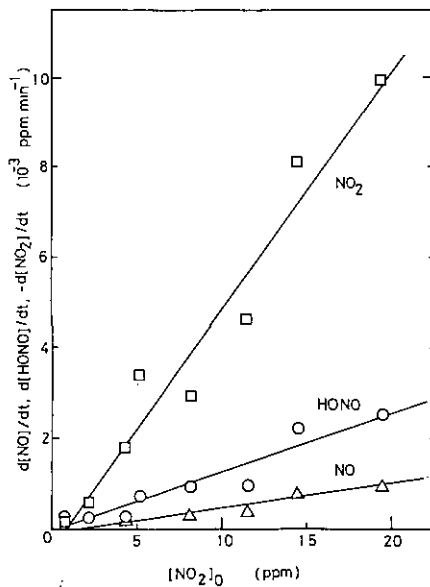


図3 NO_2 - H_2O -空気系における NO_2 減少速度と HONO 及び NO 生成速度の NO_2 濃度に対する依存性結果
 $[\text{H}_2\text{O}]_0 \approx 9.6 \times 10^3$ ppm

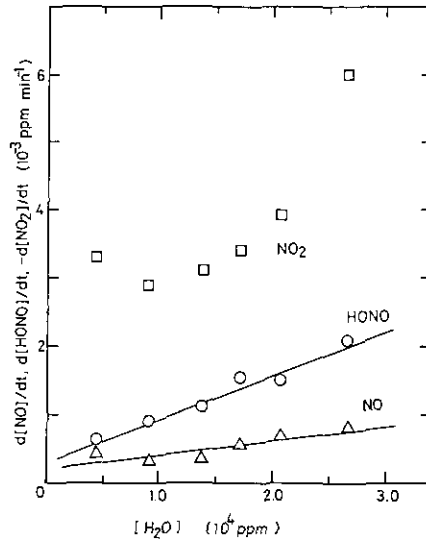


図4 NO₂-H₂O-空気系におけるNO₂減少速度とHONO及びNO生成速度の水蒸気濃度に対する依存性結果
 [NO₂]₀ ≃ 8.3 ppm

表2 NO₂-H₂O-空気系実験の初期条件と各速度のまとめ

Run	[NO ₂] ₀ ppm	[NO] ₀ ppm	[H ₂ O] ₀ 10 ⁴ ppm	[NO ₂] ₀ ・[H ₂ O] ₀ 10 ⁴ ppm ²	-d[NO ₂]/dt 10 ⁻³ ppm min ⁻¹	d[NO]/dt 10 ⁻⁴ ppm min ⁻¹	d[HONO]/dt 10 ⁻⁴ ppm min ⁻¹
6	0.78	0.00	1.07	0.8	0.19	—	3.0
7	2.15	0.02	0.86	1.8	0.60	—	2.5
8	4.37	0.02	0.88	3.8	1.8	1.81	2.4
9	5.25	0.00	1.09	5.7	3.4	—	7.4
10	8.21	0.05	0.90	7.4	2.9	3.20	9.0
11	11.53	0.04	0.96	11.1	4.6	3.50	9.7
12	14.53	0.04	0.94	13.7	8.1	7.80	22.2
13	19.56	0.04	1.00	19.6	9.9	9.07	25.2
14	8.26	0.02	0.44	3.6	3.3	4.38	6.3
15	8.26	0.05	1.38	11.4	3.1	3.50	11.3
16	8.30	0.05	1.72	14.2	3.4	5.65	15.4
17	8.44	0.06	2.07	17.5	3.9	6.75	14.7
18	8.26	0.07	2.66	22.0	6.0	7.95	20.9

$$\frac{d[\text{HONO}]}{dt} = (1.30 \pm 0.17) \times 10^{-4} [\text{NO}_2] + (-0.59 \pm 1.79) \times 10^{-4} \text{ppm} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{I})$$

$$\text{for } [\text{H}_2\text{O}] \simeq 0.96 \times 10^4 \text{ppm}$$

$$\frac{d[\text{HONO}]}{dt} = (6.34 \pm 0.66) \times 10^{-8} [\text{H}_2\text{O}] + (3.21 \pm 1.11) \times 10^{-4} \text{ppm} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{II})$$

$$\text{for } [\text{NO}_2] \simeq 8.3 \text{ppm}$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = (5.15 \pm 1.00) \times 10^{-5} [\text{NO}_2] + (-0.92 \pm 1.28) \times 10^{-4} \text{ppm} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{III})$$

$$\text{for } [\text{H}_2\text{O}] \simeq 0.96 \times 10^4 \text{ppm}$$

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = (2.00 \pm 0.61) \times 10^{-8} [\text{H}_2\text{O}] + (2.17 \pm 1.04) \times 10^{-4} \text{ppm} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{IV})$$

$$\text{for } [\text{NO}_2] \simeq 8.3 \text{ppm}$$

(I), (II)式で表記されるように HONO 生成速度が NO₂及び HONO に擬一次的に依存していることから、この HONO 生成速度は、非量論的ではあるけれども、反応式(2)のように記述されるところと考えられる。



HONO 生成速度と [NO₂]・[H₂O]積との間の関係は最小二乗法によって次のように記述される。

$$\frac{d[\text{HONO}]}{dt} = (1.01 \pm 0.13) \times 10^{-8} [\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}] + (1.25 \pm 1.62) \times 10^{-4} \text{ppm} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{V})$$

この式中の定数；(1.01±0.14)×10⁻⁸ppm⁻¹・min⁻¹が反応式(2)の見掛け上の2次反応速度定数に対応するものである。また、(V)式の切片は乾燥空気系における壁面上の吸着水と NO₂の反応による HONO 生成項を表していると考えられる。同様に擬一次反応(3)；



の速度定数は (II)式から (3.90±1.34)×10⁻⁵ min⁻¹と求めることができる。

NOの生成に関しても (V)式と同様に次のように記述することができ、

$$\frac{d[\text{NO}]}{dt} = (3.29 \pm 0.73) \times 10^{-9} [\text{NO}_2][\text{H}_2\text{O}] + (1.27 \pm 1.01) \times 10^{-4} \text{ppm} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{VI})$$

この (VI)式と (IV)式から見掛け上の NO 生成反応、



の速度定数を $k_4 = (3.29 \pm 0.73) \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, $k_5 = (2.61 \pm 1.25) \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ と求めることができる。

NO_2 の減少速度については図 3 から次式のように記述することができる。

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = (5.22 \pm 0.48) \times 10^{-4} [\text{NO}_2] + (-3.90 \pm 4.93) \times 10^{-4} \text{ ppm} \cdot \text{min}^{-1} \quad (\text{VII})$$

$$\text{for } [\text{H}_2\text{O}] \simeq 0.96 \times 10^4 \text{ ppm}$$

この(VII)式と、(I), (III)式との比較から HONO と NO の生成速度の合計は NO_2 の減少速度の約 35% にすぎないことがわかる。残りの NO_2 の減少は NO_2 もしくは他の生成窒素化合物の壁面上への吸着によるものと推定される。

HONO 生成機構を検討するためにスモッグチャンバーの代わりに 10 l の石英セルを使用して NO_2 - H_2O 系の実験をいくつか行った。その結果、HONO と NO の生成は認められたが硝酸の生成はやはり確認できなかった。空気の代わりに窒素雰囲気で行っても同様な結果であった。ただこの石英セルを使用した場合には HONO 生成速度は必ずしも反応中一定ではなく、反応時間とともに減少する傾向であった。また反応物を導入直後にもう HONO は相当高濃度に生成していた。そのため、石英セル実験での速度解析は行わなかったが、スモッグチャンバー内での反応に比べて反応初期においては 3~6 倍程度の速さで HONO が生成していることが認められた。

また水中の酸素を同位体置換した H_2^{18}O を使用して反応機構の検討も行った。 NO_2 - H_2^{18}O -空気系と NO_2 - H_2^{16}O -空気系の両系において生成した亜硝酸の赤外吸収を比較のために図 5 に示した。図 5(a) に示した NO_2 - H_2^{18}O -空気系実験によって得られた、1251.0, 838.2, 780.3 cm^{-1} の吸収は $\text{H}^{18}\text{ON}^{16}\text{O}$ の吸収の文献値 (1251, 840, 779 cm^{-1}) と良く一致している¹⁷⁾。したがって、 NO_2 - H_2^{18}O -空気系においては選択的に $\text{H}^{18}\text{ON}^{16}\text{O}$ が生成していると考えられる。なお、 $\text{H}^{18}\text{ON}^{18}\text{O}$ も分解能の誤差内で同様な吸収を与えるが、この可能性は NO_2 - H_2^{18}O 系では考えられない。

考 察

気相での NO_2 と水蒸気の反応についての研究はこれまでいくつか企てられているが^{18,19)}、この反応に対する均一反応と不均一反応の寄与を明確に分離できていないこととその生成物分析が不十分であるために必ずしも明確な結論は得られていない。England ら¹⁸⁾ は 4.4 l のパイレックス容器 ($S/V = 35.5 \text{ m}^{-1}$) を用いて数 ppm 程度の NO_2 と水蒸気との反応について検討し、 NO_2 の初期減少速度は H_2O に対して 1 次また NO_2 に対して 2 次であったと報告している。また、その生成

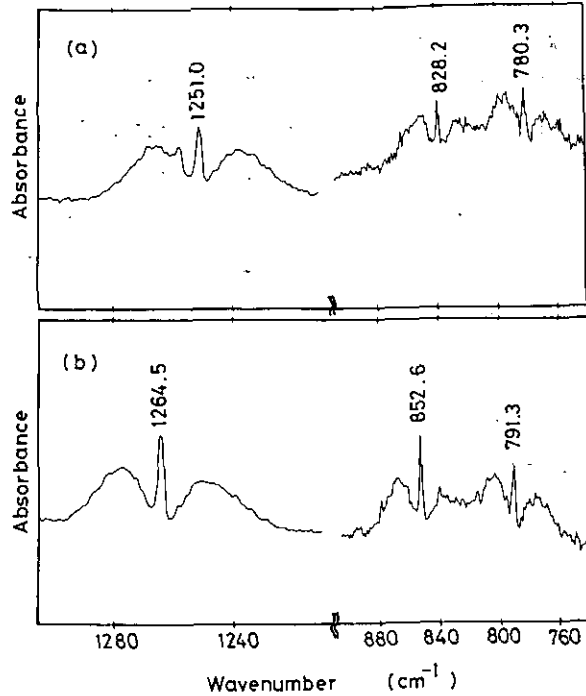


図5 NO₂-H₂¹⁸O-空気系(a)及びNO₂-H₂¹⁶O-空気系(b)における生成亜硝酸の赤外吸収スペクトル図
 [NO₂]₀ ≒ 50 ppm, [H₂O]₀ = 4.7 × 10³ ppm

物としてはNOのみは同定したが残りは単に硝酸であると推定しているにすぎない。またS/V比を変化させても変化がなかったことからこの反応は気相で均一的に進行しているものと考えた。他方、Brinkら²⁰⁾は300 lのパイレックス容器及び500 lのポリエチレン容器の中でのNO₂-水蒸気混合物中にNOとHONOが生成していることを認め、またその反応速度はCu, Mo, Znなどの酸化物のようなエアロゾルの存在下では加速されることを報告している。

ここでは本研究によって明らかにされた知見を要約し、他の研究と比較すると次のようになる。

(1) 気相反応生成物はNOとHONOの2種類であり硝酸は検出されなかった。この結果はBrinkらの結果と一致するが、Englandらの硝酸生成の推定とは異なる。また本研究でのNOの収率(0.099 ± 0.028)とEnglandらのそれ(≤ 0.15)とは比較的良く一致する。

(2) EnglandらによればNO₂に対する反応次数は2次であったが本研究では1次であった。またH₂Oに対するHONO及びNOの生成の反応次数も1次であった。また図4中にも示されているようにNO₂の減少速度は低H₂O濃度領域で有限の値となっているが、この値は以前に報告¹⁰⁾した乾燥空気中での低濃度NO₂の減少速度に対応するものである。

(3) 本研究では反応容器によって反応速度が異なることが認められ、Englandらの結論とは

異なったものとなった。

以上のことから、気相反応であるという England らの結論とは反対に、本研究では NO と HONO を生成させる NO₂ と H₂O の反応は不均一な表面反応であると結論した。NO₂ に対して 2 次であり、また S/V 比に依存しないという England らの結果は、彼ら自身が指摘したように、複雑な NO₂ の減衰現象とまた表面への NO₂ の吸着の飽和現象によってもたらされたものと推定される。この NO₂ と H₂O の表面反応はパイレックス・ガラスや石英、テフロンなどの通常の反応容器に使用されるような材料表面上で普遍的に起こるものと考えられる。

水溶液中の NO₂ の反応^{21,22)} の類推からこの反応機構として以下のものが提案されている¹⁸⁾。



全体として

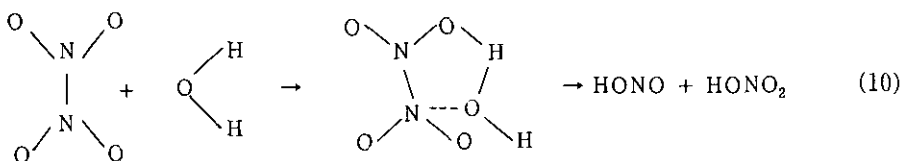


あるいは



しかし、NO₂ に対して反応次数が 1 次であり、また硝酸(HONO₂)の生成が認められなかったという本研究の結果から反応(7)は気相中では重要でないと言える。もし気相中で硝酸が生成しているならば、以前のスモッグチャンバー実験においてその生成は観察されている²³⁾ ことから本研究においても当然、観察されてしかるべきであると考えられる。また ppm 濃度領域においては気相においてもガラス表面上においても反応(-1)は遅いことが知られており¹³⁾、NO の生成は反応(-1)によるものとは考えられない。また NO の生成が NO₂ に対して 1 次であったことも反応(-1)の可能性を否定するものである。

図 3 中に示されているように気相において窒素収支がとれていないことから表面上に強く吸着して残っている HONO₂ あるいは NO₃ の生成の可能性を否定できないために、HONO と HONO₂ を生成させる表面吸着水と NO₂、あるいは N₂O₄ との不均一反応(すなわち表面上での反応(7))の寄与については除外することはできない。しかしながら、England ら¹⁸⁾によって提案されたような反応機構(10)は、



本研究の同位体を使用した実験結果からは説明することはできない。すなわち、この反応機構によるならば NO_2 と H_2^{18}O の反応からは HONO と $\text{H}^{18}\text{ONO}_2$ が生成することになるが、本研究では H^{18}ONO の生成しか確認できていない。また HONO 生成が NO_2 に対して 1 次の依存性を示したことも反応式(10)とは矛盾するものである。

現段階においてその詳細な表面反応機構については説明することができないが、 H^{18}ONO が生成したことから表面に化学吸着した OH と吸着 NO_2 との反応によって HONO が生成しているものと思われる。なお NO_2 の解離吸着は金属もしくはその酸化物表面で専ら起こり²⁵⁻²⁷⁾、シリカ表面では起こらないようである。

本研究によって亜硝酸 (HONO) は専ら NO_2 と H_2O の反応によって生成することが明らかにされたが、この結果を利用して $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 空気系実験結果の解析から反応(1),



の 3 次速度定数について検討した。この反応(1)による HONO 生成速度 ($\frac{d}{dt}[\text{HONO}]$)_{correc.} は見掛け上の HONO 生成速度 $\frac{d}{dt}[\text{HONO}]$ から (V) 式を利用して反応(4)の寄与を消去することによって表 1 のように求めた。この修正された HONO 生成速度から反応(1)の速度定数 k_1 は表 1 のように求められ、その平均値として $k_1 = (3.0 \pm 1.4) \times 10^{-10} \text{ ppm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ を得ることができた。ただし、この値はまだ NO の熱酸化の寄与の補正がなされていないため真実の k_1 値の上限値に過ぎないものである。なおこの値は従来、信頼されていた Chan ら¹³⁾ の報告値 $k_1 = (2.2 \pm 0.7) \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ よりも約 1 けた小さな値となっている。

本研究でその生成について明らかにした亜硝酸は光化学大気汚染現象においてもその光分解(11)によって OH ラジカルを供給する役目をし、重要な寄与をする物質である。



スモッグチャンバー実験においても亜硝酸の存在は反応初期速度に対して大きな影響を与え、また逆に実験のばらつきの原因ともなり得る。 NO_x 導入時とその後の光照射開始までの時間の長短によってその存在量が異なることになるからである。例えば、本研究から $[\text{NO}_2] = 0.1 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 2.0 \times 10^4 \text{ ppm}$ の条件では 2 時間後には亜硝酸は 2.4 ppb 生成することになり、反応初期の光酸化速度に対して十分影響を与え得る。したがって、チャンバー実験を精度良く行うためには反応物質の導入とその後の光照射までの時間をできるだけ一定に保つことが望ましいと言えよう。実際に Harries ら²⁸⁾ によって高濃度の亜硝酸の存在が汚染大気中において観察されているが、この場合も汚染空気中のエアロゾル粒子を含むような同様な不均一反応によって生成したものかもしれない。また、Carter ら⁸⁾ によって指摘されたスモッグチャンバー実験における“未知ラジカル供給源”は、彼らの明らかにした各種反応パラメーターに対するその依存性傾向と本研究で明らかにした亜硝酸の生成傾向とが一致するため、 NO_2 と H_2O の反応によって生成する亜硝酸に

起因するものと考えられる。

まとめ

真空排気型スモッグチャンバーを使用して NO_x と H_2O の反応による亜硝酸 (HONO) の生成について検討した結果、亜硝酸は主に NO_2 と H_2O の反応によって生成することを明らかにできた。また、 NO と NO_2 と H_2O の 3 次反応の速度定数の上限値を $k_1 = (3.0 \pm 1.4) \times 10^{-10} \text{ ppm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ と見積もった。また、本研究によって NO_2 と H_2O の暗反応によって生成する亜硝酸がスモッグチャンバー実験や環境大気中の光化学大気汚染現象に対して影響を与えることを指摘できた。

引用文献

- 1) 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.
- 2) Atkinson, R., W. P. L. Carter, K. R. Darnall, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1980): A Smog Chamber and Modeling Study of the Gas Phase NO_x -Air Photooxidation of Toluene and the Cresols. *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 779-836.
- 3) Hendry, D. G., A. C. Baldwin, J. R. Barker and D. M. Golden (1978): Computer Modeling of Simulated Photochemical Smog. EPA-600/3-78-059. June.
- 4) Falls, A. H. and J. H. Seinfeld (1978): Continued Development of a Kinetic Mechanism for Photochemical Smog. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1398-1406.
- 5) Whitten, G. Z., J. P. Killus and H. Hogo (1980): Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanisms, Vol. 1, Final Report, EPA-600/3-80-028a, February.
- 6) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1982): A Mechanism Describing the Photochemical Oxidation of Toluene in Smog. *Atmos. Environ.*, **16**, 1973-1988.
- 7) Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1981): Evidence for Chamber Dependent Radical Sources: Impact on Kinetic Computer Models for Air Pollution. *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 735-740.
- 8) Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer, J. N. Pitts, Jr. (1982): Experimental Investigation of Chamber-Dependent Radical Sources. *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 1071-1103.
- 9) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1981): Comments on "A smog Chamber and Modeling Study of the Gas-Phase NO_x -Air Photooxidation of Toluene and the Cresols". *Int. J. Chem. Kinet.*, **13**, 1101-1103.
- 10) (a) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda (1979): Design and Characterization of the Evacuatable and Baked Photochemical Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471-475.
(b) 秋元肇・星野幹雄・井上元・酒巻史郎・鷲田伸明・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.
- 11) Cox, R. A. (1974): The Photolysis of Gaseous Nitrous Acid. *J. Photochem.*, **3**, 175-188.
- 12) Stull, D. R. and H. Prophet (1971): JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, NSRDS-NBS 37.
- 13) Chan, W. G., R. J. Nordstrom, J. G. Calvert, J. H. Shaw (1976): Kinetic Study of HONO Formation and Decay

- Reactions in Gaseous Mixtures of HONO, NO, NO₂, H₂O and N₂, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 674-682.
- 14) Wyne L. G. and D. M. Yost (1951): *J. Chem. Phys.* **19**, 41.
 - 15) Graham, R. F. and B. J. Tyler (1972): Formation of Nitrous Acid in a Gas-phase Stirred Flow Reactor. *J. Chem. Soc. Faraday I*, **68**, 683-688.
 - 16) England, C. and W. H. Corcoran (1974): The Rate and Mechanism of Air Oxidation of Part-per-Million Concentrations of Nitric Oxide in the Presence of Water Vapor. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **14**, 55-63.
 - 17) McGraw, G. E., D. L. Bernitt and I. C. Hisatsune (1966): Infrared Spectra of Isotopic Nitrous Acid. *J. Chem. Phys.*, **45**, 1392.
 - 18) England, C. and W. H. Corcoran (1974): Kinetics and Mechanisms of the Gas Phase Reaction of Water Vapor and Nitrogen Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 373-384.
 - 19) Goyen, G. G. (1963): *J. Colloid. Sci.* **18**, 616.
 - 20) Ten Brink, H. M., J. A. Bontje, H. Spoelstra and van de Vate, J. F. (1978): The Interaction between NO_x, O₃ and Airborne Particles. *Atmospheric Pollution 1978*, (Studies in Environmental Science, Vol. 1). Ed. M. M. Benarie, Elsevier, Amsterdam, p. 239.
 - 21) Ocel, A. E. and J. H. Seinfeld (1977): Nitrate Formation in Atmospheric Aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 1000-1006.
 - 22) Lee, Y.-N. and S. E. Schwartz (1981): Reaction Kinetics of Nitrogen Dioxide with Liquid Water at Low Partial Pressure. *J. Phys. Chem.* **85**, 840-848.
 - 23) (a) Akimoto, H., H. Bandow, F. Sakamaki, G. Inoue, M. Hoshino and M. Okada (1980): Photooxidation of the Propylene-NO_x-Air System Studied by Long-Path Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 172-178.
 (b) 秋元肇・坂東博・酒巻史郎・井上元・星野幹雄・奥田典夫 (1979): 長光路フーリエ変換赤外分光器によるプロピレン-窒素酸化物-空気系光酸化反応生成物に関する研究. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 9-27.
 - 24) Little, L. H. (1966): *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, New York, 及びその中の引用文献.
 - 25) Brundle, C. R. (1976): XPS and UPS Studies of the Interaction of Nitrogen-Containing Molecules with Nickel: The Use of Binding Energy Patterns and Relative Intensities to Diagnose Surface Species. *J. Vac. Sci. Technol.*, **13**, 301-309.
 - 26) Contour, J. P. and C. Mouvier (1975): X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Nitrogen Oxides Adsorbed on Iron Oxides. *J. Catalysis*, **40**, 342-348.
 - 27) Parkyn, N. D. (1973): Adsorption Sites on Oxides. *Infra-red Studies of Adsorption of Oxides of Nitrogen*. 5th Int. Congr. Catalysis, North Holland, Amsterdam, 255-267.
 - 28) Harris, G. W., W. P. L. Carter, A. M. Winer, J. N. Pitts, Jr., U. Platt and D. Perner (1982): Observations of Nitrous Acid in the Los Angeles Atmosphere and Implications for Predictions of Ozone-Precursor Relationships. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 414-419.

II-7

プロピレン- NO_x -空気系光酸化反応の
計算機シミュレーション

Computer Modeling for the Propylene- NO_x -Air
Photooxidation Reaction

秋元 肇¹

Hajime AKIMOTO¹

要 旨

最近明らかにされた、スモッグチャンバー内での不均一反応による亜硝酸 (HONO) の生成を考慮した、精密モデルに基づく計算機シミュレーションを、プロピレン- NO_x -空気系について行った。HONO の初期濃度として、乾燥空気系に対しては 0.0-2.0ppb、加湿空気系 (R. H=50±10%) に対しては 2-8ppb を仮定することにより、国立公害研究所の真空排気型光化学スモッグチャンバーで得られた実験データ (初期濃度領域 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0=0.1-0.5$, $[\text{NO}_x]_0=0.02-0.29$ ppm) は、シミュレーションによって良く再現され、少なくともプロピレン系に対しては壁面での HONO 生成以外の未知ラジカル源を仮定する必要のないことがわかった。光照射開始後に、 NO_2 と H_2O から不均一反応によって生成する HONO による OH への寄与は一般に小さく、 $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}_x]_0$ の非常に小さい実験を除いては無視し得る程度であることがわかった。実験データを再現するために必要とされる HONO の初期濃度は、ヒドロキシプロピルペルオキシラジカル $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)\text{CH}_2\text{OH}]$ 及び $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$ と NO との反応における硝酸エステル生成成分比に強く依存する。シミュレーションの結果からはこれらの反応によるヒドロキシプロピルナイトレート、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{OH}$ 及び $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{ONO}_2$ の生成が示唆され、これを仮定することによって以前報告された生成物中のナイトレートの赤外吸収帯強度の時間プロファイルをよく説明できることがわかった。

Abstract

A computer modeling for the photooxidation of propene- NO_x -air system has been conducted taking into account the recently revealed heterogeneous HONO formation in a smog chamber. Most of experimental data in the concentration range of $[\text{C}_3\text{H}_6]_0=0.1-0.5$ and $[\text{NO}_x]_0=0.02-0.29$ ppm obtained before in the evacuable and bakable smog chamber

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

at NIES was successfully reproduced by assuming typically initial HONO concentrations of 0.0-2.0 ppb in the dry air and 2-8 ppb in the humid air (R.H. = 50 ± 10%), respectively, without invoking any other uncharacterized radical input. The contribution of the additional OH input due to HONO heterogeneously formed from NO₂ and H₂O during irradiation of light to the photooxidation rate was found to be minor even for the runs with low [C₃H₆]₀/[NO_x]₀ ratio, and insignificant for most of other runs. The amount of initial HONO required to give best fit is sensitive to the branching ratio of the nitrate-forming process in the reaction of hydroxy-propylperoxy radicals [CH₃CH(O₂)CH₂OH and CH₃CH(OH)CH₂O₂] with NO, and the formation of hydroxypropyl nitrate [CH₃CH(ONO₂)CH₂OH and CH₃CH(OH)CH₂ONO₂] has been suggested.

はじめに

素反応精密モデルに基づくスモッグチャンバーデータの計算機シミュレーションは、大気中における有機化合物及び無機化合物の光酸化過程を解明するための有力な手段であるが、最近のいくつかの計算機シミュレーションの研究¹⁻³⁾では実験データを再現するために性格の明確でない未知のラジカル源が導入されている。特に Carter ら⁴⁾はこの未知ラジカル源について詳しく議論し、一つは初期に存在する亜硝酸(HONO)の光分解による OH ラジカル、他は光照射開始 60 分以降に主要となる一定速度で供給される OH ラジカル、の二つの性格の異なるラジカル源が、彼らの真空排気型及び他の型のスモッグチャンバーデータの再現には必要であると結論している。Hendry ら³⁾もシミュレーションで実験データを再現するために同様の手法を用い、初期 HONO と、一定速度で供給され続ける HO₂ ラジカルの二つを仮定している。これに対し Whitten ら⁵⁾、Killus と Whitten⁶⁾、Falls と Seinfeld⁷⁾ は、NO_x 導入時に生成されると思われる初期 HONO のみを仮定して、実験データが再現されることを報告している。

化学反応モデルによるスモッグチャンバーデータの再現にそのような未知ラジカル源が必要とされるか否かは、光化学大気汚染予測モデルのデータベースとしてのチャンバーデータの有用性を左右する重大な問題であるので、我々は実験とシミュレーションの両面からこの問題の追求を行った。実験的研究⁸⁾については本報告書の報文 6 で詳しく述べられるが、この研究によりスモッグチャンバー内では NO₂ と H₂O の壁面不均一反応で HONO が生成することが明らかとなった。この反応は暗反応であり、気相に放出される HONO の生成速度は気相中の NO₂ 及び H₂O 濃度に比例する。このことはチャンバー実験における HONO の初期濃度は NO₂ 導入後光照射開始時までの時間間隔にほぼ比例して増大し、また光照射後は気相に存在する NO₂、H₂O の濃度に比例して HONO が生成し、その光分解で OH ラジカルが供給されることを意味している。この事実は初期 HONO のみを仮定した Whitten ら^{5,6)}及び Falls と Seinfeld⁷⁾のアプローチとも、初期 HONO 及び定速のラジカル供給を仮定した Carter ら^{1,4)}、Atkinson ら²⁾、Hendry ら³⁾のアプローチとも異なっているので、本研究では、初期 HONO 及び国立公害研究所真空排気型スモッグチャンバーで実測された HONO 生成速度定数を反応モデルに組み込み、実験データの再現を試みた。

以前我々の報告した^{9,10)}プロピレン-NO_x-乾燥空気系計算機シミュレーションには、初期

HONO も光照射後の未知ラジカル供給のいずれも含まれていない。この以前のモデルは「最大オゾン生成ポテンシャル」「最大オゾン生成速度」等オゾン生成に関し、実験的に見いだされた一般化パラメーター間の関係を再現することに成功したが、光酸化反応の時間プロフィールについては、実験データに対してシミュレーションの方が初期酸化反応速度に遅れが見られることを報告したのみで、それ以上時間プロフィールを一致させる試みは行われなかった。本研究においては、最近の反応速度定数及び、国立公害研究所の真空排気型スモッグチャンバーについて実験的に決定された HONO の生成速度定数を用いて、チャンバーデータの計算機シミュレーションを行い、壁面での HONO 生成の光化学反応への寄与を定量的に評価するとともに、それ以外の未知のラジカル源の仮定が必要であるかどうかを明らかにすることを目的とした。

実験

本研究で用いられた実験データは、国立公害研究所の真空排気、焼き出し型スモッグチャンバーで得られた C₃H₆-NO_x-乾燥空気 ([H₂O] < 1 ppm) 系及び C₃H₆-NO_x-加湿空気系 30°C に対するもので、実験方法及び個々の Run の時間プロフィールについては以前報告されている¹¹⁻¹⁴⁾。シミュレーションのデータベースとして用いられたのは、初期濃度条件 [C₃H₆]₀ = 0.1-0.5 ppm, [NO_x]₀ = 0.02-0.3 ppm の乾燥空気系、加湿空気系 (R. H. = 50 ± 10%) それぞれ約 25 Run ずつ、及び生成物の全分析のなされた高濃度実験 ([C₃H₆]₀ ≃ 3.0 ppm, [NO_x]₀ ≃ 1.5 ppm) 乾燥空気系、加湿空気系 (R. H. = 40%) 各 1 Run ずつである。

計算機シミュレーションのプログラムとして Whitten と Hogo¹⁵⁾ によって書かれたステップサイズ可変の Gear 法¹⁶⁾ アルゴリズムによる CHEMK プログラムを修正したものを用いた。計算は国立公害研究所の Hitac M-180 によって行われた。計算はすべて単精度で誤差許容パラメーターを $\epsilon = 0.001$ として行ったが、 ϵ をこれ以上 1 けた小さくしても、シミュレーション結果は 1% 以上変化しなかった。

本研究ではシミュレーション結果と実験データとの差を定量的に評価するための誤差指標 δ を

$$\delta(\%) = \frac{1}{128} \left\{ \sum_{n=1}^{128} \frac{(C_{\text{obs}}(n) - C_{\text{calc}}(n))^2}{(C_{\text{obs}}^{\text{max}})^2} \right\}^{1/2} \times 100 \quad (1)$$

で定義し、各 Run について δ を計算プログラムを元の CHEMK プログラムに追加した。ここで $C_{\text{obs}}(n)$, $C_{\text{calc}}(n)$ は時間ステップ n におけるある化学種の実測値及び計算値、 $C_{\text{obs}}^{\text{max}}$ はその化学種の実測値の最大値である。時間ステップ n における計算値及び実測値は、初時間 t_1 、経時間 t_2 の間を 128 等分しその間を Aitkin-Lagrange 法によって補間することによって算出した。また、本研究ではグラフ出力サブルーチンを元の CHEMK プログラムに追加した。

反応機構

本研究では以前報告した⁹⁾ 反応モデルを最近の反応速度定数, 反応機構に関する知見を基に更新して使用した。本研究で使用した反応モデルの全体を表 1 に掲げ, 以前のモデルに比較して更新した点を以下に述べる。

表 1 C₃H₆-NO_x-空気系の光化学反応モデル

reaction No.	reaction	rate constant ^a	ref.
Photochemical Reactions			
1	NO ₂ + hν → NO + O(³ P)	1.0 ^b	[9]
2	O ₃ + hν → O(¹ D) + O ₂	3.9 × 10 ⁻³	
3	→ O(³ P) + O ₂	2.0 × 10 ⁻²	
4	HONO + hν → OH + NO	1.5 × 10 ⁻¹	
5	H ₂ O ₂ + hν → 2OH	4.9 × 10 ⁻⁴	
6	NO ₃ + hν → NO + O ₂	4.3	
7	→ NO ₂ + O(³ P)	1.3 × 10 ¹	
8	HCHO + hν $\xrightarrow{O_2}$ HO ₂ + HCO	2.0 × 10 ⁻³	
9	→ H ₂ + CO	3.2 × 10 ⁻³	
10	CH ₃ CHO + hν $\xrightarrow{O_2}$ CH ₃ O ₂ + HCO	2.6 × 10 ⁻³	
11	C ₂ H ₅ CHO + hν $\xrightarrow{O_2}$ C ₂ H ₅ O ₂ + HCO	2.6 × 10 ⁻³	
12	CH ₃ COCHO + hν $\xrightarrow{O_2}$ CH ₃ C(O)O ₂ + HCO	1.5 × 10 ⁻¹	
13	CH ₂ CO + hν $\xrightarrow{O_2}$ CH ₂ O ₂ + CO	2.4 × 10 ⁻³	
14	$\xrightarrow{O_2}$ $\overline{CH_2OO}$ + CO	9.7 × 10 ⁻³	
15	CH ₃ ONO + hν → CH ₃ O + NO	1.3 × 10 ⁻¹	
16	C ₂ H ₅ ONO + hν → C ₂ H ₅ O + NO	1.3 × 10 ⁻¹	
Inorganic Reactions			
17	O(³ P) + O ₂ + M → O ₃ + M	3.6 × 10 ⁻³⁴	[9][28]
18	O(³ P) + NO ₂ → NO + O ₂	9.1 × 10 ⁻¹²	[9][28]
19	O(³ P) + NO ₂ + M → NO ₃ + M	1.0 × 10 ⁻³¹	[9][28]
20	O(³ P) + NO + M → NO ₂ + M	1.1 × 10 ⁻³¹	[9][28]
21	O(³ P) + O ₃ → 2O ₂	9.6 × 10 ⁻¹⁵	[9][28]
22	O(¹ D) + M → O(³ P) + M	2.8 × 10 ⁻¹¹	[9][28]
23	O(¹ D) + H ₂ O → 2OH	2.3 × 10 ⁻¹⁰	[9][28]
24	O(¹ D) + O ₃ → 2O ₂	2.4 × 10 ⁻¹⁰	[9][28]
25	O ₃ + NO → NO ₂ + O ₂	1.8 × 10 ⁻¹⁴	[9][28]
26	O ₃ + NO ₂ → NO ₃ + O ₂	3.7 × 10 ⁻¹⁷	[9][28]
27	O ₃ + OH → HO ₂ + O ₂	5.5 × 10 ⁻¹⁴	[9][28]
28	O ₃ + HO ₂ → OH + 2O ₂	1.1 × 10 ⁻¹⁵	[9][28]
29	2NO + O ₂ → 2NO ₂	1.9 × 10 ⁻³⁸	[9][28]
30	NO + NO ₃ → 2NO ₂	1.9 × 10 ⁻¹¹	[9][28]
31	NO + OH → HONO	1.2 × 10 ⁻¹¹ #	[9][28]
32	NO + HO ₂ → OH + NO ₂	8.1 × 10 ⁻¹²	[9][28]
33	NO ₂ + NO ₃ → N ₂ O ₅	1.9 × 10 ⁻¹²	[9][28]

表 1 (つづき)

reaction No.	reaction	rate constant ^a	ref.
34	NO ₂ +NO ₃ → NO+NO ₂ +O ₂	4.3×10 ⁻¹⁶	[9][28]
35	NO ₂ +OH → HNO ₃	1.1×10 ⁻¹¹	[9][28]
36	NO ₂ +HO ₂ → HO ₂ NO ₂	1.2×10 ⁻¹²	[9][28]
37	HO ₂ NO ₂ → HO ₂ +NO ₂	1.3×10 ⁻¹	[9][28]
38	HONO+OH → NO ₂ +H ₂ O	6.6×10 ⁻¹²	[40]
39	HNO ₃ +OH → NO ₃ +H ₂ O	1.3×10 ⁻¹³	[41]
40	N ₂ O ₅ → NO ₂ +NO ₃	3.7×10 ⁻¹	[9][28]
41	HO ₂ +HO ₂ → H ₂ O ₂ +O ₂	2.5×10 ⁻¹²	
42	HO ₂ +HO ₂ +H ₂ O → H ₂ O ₂ +O ₂ +H ₂ O	3.5×10 ⁻³⁰	[9][28]
43	H ₂ O ₂ +OH → HO ₂ +H ₂ O	8.4×10 ⁻¹³	[9][28]
44	CO+OH $\xrightarrow{O_2}$ HO ₂ +CO ₂	3.0×10 ⁻¹³	[9][28]
Wall Reactions			
45	O ₃ → O ₃ (wall)	(1.1 ^c , 2.2 ^d , 2.1 ^e , 4.0 ^f) × 10 ⁻⁵	this work
46	NO ₂ → NO ₂ (wall)	(0.72 ^c , 1.1 ^d , 1.4 ^e , 2.2 ^f) × 10 ⁻⁵	[39]
47	NO ₂ → HONO	6.5×10 ⁻⁷	[8]
48	NO ₂ +H ₂ O → HONO	7.0×10 ⁻²⁴	[8]
49	N ₂ O ₅ +H ₂ O → 2HNO ₃	4.5×10 ⁻²¹	adj
50	HNO ₃ → HNO ₃ (wall)	8.0×10 ⁻⁵	this work
Propene+O(³ P) Reaction System			
51	C ₃ H ₆ +O(³ P) $\xrightarrow{O_2}$ CH ₂ CO+HO ₂ +CH ₃ O ₂	8.1×10 ⁻¹³	} this work [32][34]
52	$\xrightarrow{O_2}$ C ₂ H ₅ O ₂ +HCO	9.9×10 ⁻¹²	
53	→ CH ₃ CHCH ₂ O	1.35×10 ⁻¹²	
54	→ C ₂ H ₅ CHO	1.35×10 ⁻¹²	
55	CH ₃ O ₂ +NO → CH ₃ O+NO ₂	8.0×10 ⁻¹²	
56	C ₂ H ₅ O ₂ +NO → C ₂ H ₅ O+NO ₂	8.0×10 ⁻¹²	} [1][9]
57	CH ₃ O ₂ +NO ₂ → CH ₃ O ₂ NO ₂	1.3×10 ⁻¹¹	
58	CH ₃ O ₂ NO ₂ → CH ₃ O ₂ +NO ₂	1.0×10 ¹	} [1][9]
59	C ₂ H ₅ O ₂ +NO ₂ → C ₂ H ₅ O ₂ NO ₂	1.3×10 ⁻¹¹	
60	C ₂ H ₅ O ₂ NO ₂ → C ₂ H ₅ O ₂ +NO ₂	1.0×10 ¹	
61	CH ₃ O ₂ +HO ₂ → CH ₃ OOH+O ₂	2.9×10 ⁻¹²	} [2][9]
62	C ₂ H ₅ O ₂ +HO ₂ → C ₂ H ₅ OOH+O ₂	2.9×10 ⁻¹²	
63	2CH ₃ O ₂ → 2CH ₃ O+O ₂	1.6×10 ⁻¹³	} [1][9]
64	→ CH ₃ OH+HCHO+O ₂	2.7×10 ⁻¹³	
65	→ CH ₃ OOCH ₃ +O ₂	3.0×10 ⁻¹⁴	
66	2C ₂ H ₅ O ₂ → C ₂ H ₅ OOC ₂ H ₅ +O ₂	4.5×10 ⁻¹⁴	[9]
67	CH ₃ O+NO → CH ₃ ONO	1.7×10 ⁻¹¹	} [30]
68	→ HCHO+HNO	3.0×10 ⁻¹²	
69	C ₂ H ₅ O+NO → C ₂ H ₅ ONO	1.7×10 ⁻¹¹	} [30]
70	→ CH ₃ CHO+HNO	3.0×10 ⁻¹²	
71	CH ₃ O+NO ₂ → CH ₃ ONO ₂	1.4×10 ⁻¹¹	} [1][9]
72	→ HCHO+HNO	2.4×10 ⁻¹²	
73	C ₂ H ₅ O+NO ₂ → C ₂ H ₅ ONO ₂	1.4×10 ⁻¹¹	
74	→ CH ₃ CHO+HNO	2.4×10 ⁻¹²	
75	CH ₃ O+O ₂ → HCHO+HO ₂	1.3×10 ⁻¹⁵	[31]

表1 (つづき)

reaction No.	reaction	rate constant ^a	ref.
76	$C_2H_5O + O_2 \rightarrow CH_3CHO + HO_2$	6.6×10^{-15}	[31]
77	$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	5.6×10^{-12}	[28]
78	$CH_3C(O)O_2 + NO \xrightarrow{O_2} CH_3O_2 + CO_2 + NO_2$	3.0×10^{-12}	this work [35][36]
79	$CH_3C(O)O_2 + NO_2 \rightarrow CH_3C(O)O_2NO_2$	2.0×10^{-12}	
80	$CH_3C(O)O_2NO_2 \rightarrow CH_3C(O)O_2 + NO_2$	1.4×10^{-3}	adj
81	$CH_3C(O)O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3C(O)O_2H + O_2$	3.0×10^{-12}	[1][9]
82	$C_2H_5C(O)O_2 + NO \xrightarrow{O_2} C_2H_5O_2 + CO_2 + NO_2$	3.0×10^{-12}	this work
83	$C_2H_5C(O)O_2 + NO_2 \rightarrow C_2H_5C(O)O_2NO_2$	2.0×10^{-12}	
84	$C_2H_5C(O)O_2NO_2 \rightarrow C_2H_5C(O)O_2 + NO_2$	1.4×10^{-3}	adj
85	$C_2H_5C(O)O_2 + HO_2 \rightarrow C_2H_5C(O)O_2H + O_2$	3.0×10^{-12}	[1][9]
Propene+O ₃ Reaction System			
86	$C_3H_6 + O_3 \rightarrow CH_3CHO + CH_2O_2$	2.1×10^{-18}	this work
87	$\rightarrow CH_3CHO + CH_2\begin{matrix} O \\ / \backslash \\ O \end{matrix}$	3.4×10^{-18}	
88	$\rightarrow CH_3CHO_2 + HCHO$	1.0×10^{-18}	
89	$\rightarrow CH_3CH\begin{matrix} O \\ / \backslash \\ O \end{matrix} + HCHO$	4.5×10^{-18}	[28]
90	$CH_2O_2 + NO \rightarrow HCHO + NO_2$	1.5×10^{-14}	this work
91	$CH_3CHO_2 + NO \rightarrow CH_3CHO + NO_2$	1.5×10^{-14}	
92	$CH_2O_2 + NO_2 \rightarrow HCHO + NO_3$	3.0×10^{-17}	this work
93	$CH_3CHO_2 + NO_2 \rightarrow CH_3CHO + NO_3$	3.0×10^{-17}	
94	$CH_2O_2 + HCHO \rightarrow \text{product}$	1.8×10^{-16}	this work
95	$CH_2O_2 + CH_3CHO \rightarrow \text{product}$	1.8×10^{-16}	
96	$CH_3CHO_2 + HCHO \rightarrow \text{product}$	1.8×10^{-16}	
97	$CH_3CHO_2 + CH_3CHO \rightarrow \text{product}$	1.8×10^{-16}	[23]
98	$CH_2O_2 + H_2O \rightarrow HCOOH + H_2O$	2.2×10^{-19}	this work
99	$CH_3CHO_2 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + H_2O$	2.2×10^{-19}	
100	$CH_2O_2 \rightarrow CH_2\begin{matrix} O \\ / \backslash \\ O \end{matrix}$	3.6×10^{-2}	this work
101	$CH_3CHO_2 \rightarrow CH_3CH\begin{matrix} O \\ / \backslash \\ O \end{matrix}$	3.6×10^{-2}	
102	$CH_2O_2 + HO_2 \rightarrow HCHO + OH + O_2$	1.1×10^{-15}	this work
103	$CH_3CHO_2 + HO_2 \rightarrow CH_3CHO + OH + O_2$	1.1×10^{-15}	
104	$CH_2\begin{matrix} O \\ / \backslash \\ O \end{matrix} \rightarrow H_2 + CO_2$	(0.18)	[29]
105	$\rightarrow CO + H_2O$	(0.67)	
106	$\xrightarrow{2O_3} 2HO_2 + CO_2$	(0.09)	
107	$\rightarrow HCOOH$	(0.06)	adj
108	$CH_3CH\begin{matrix} O \\ / \backslash \\ O \end{matrix} \rightarrow CH_4 + CO_2$	(0.39)	
109	$\rightarrow CH_2CO + H_2O$	(0.13)	adj
110	$\rightarrow CH_3O_2 + HO_2 + CO_2$	(0.25)	
111	$\xrightarrow{O_2} CH_3O_2 + CO + OH$	(0.19)	adj
112	$\rightarrow CH_3O + HO_2 + CO$	(0.04)	

表1 (つづき)

reaction No.	reaction	rate constant ^a	ref.
Propene+OH Reaction System			
113	$C_3H_6 + OH \xrightarrow{O_2} CH_3CH(O_2)CH_2OH$	1.6×10^{-11}	[1][9]
114	$C_3H_6 + OH \xrightarrow{O_2} CH_3CH(OH)CH_2O_2$	8.6×10^{-12}	
115	$CH_3CH(O_2)CH_2OH + NO \rightarrow CH_3CH(O)CH_2OH + NO_2$	1.9×10^{-11}	[1][9]
116	$\rightarrow CH_3CH(ONO_2)CH_2OH$	1.0×10^{-12}	adj
117	$CH_3CH(OH)CH_2O_2 + NO \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2O + NO_2$	1.9×10^{-11}	[1][9]
118	$\rightarrow CH_3CH(OH)CH_2ONO_2$	1.0×10^{-12}	adj
119	$CH_3CH(O)CH_2OH \xrightarrow{O_2} CH_3CHO + HCHO + HO_2$	6.0×10^5	[9]
120	$CH_3CH(OH)CH_2O \xrightarrow{O_2} CH_3CHO + HO_2 + HCHO$	6.0×10^5	
121	$CH_3CH(O)CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3C(O)CH_2OH + HO_2$	1.2×10^{-15}	[1][9]
122	$CH_3CH(OH)CH_2O + O_2 \rightarrow CH_3CH(OH)CHO + HO_2$	1.2×10^{-15}	
123	$CH_3CH(O_2)CH_2OH + HO_2 \rightarrow CH_3CH(O_2H)CH_2OH + O_2$	2.9×10^{-12}	[1][9]
124	$CH_3CH(OH)CH_2O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2O_2H + O_2$	2.9×10^{-12}	
125	$CH_3C(O)CH_2OH + OH \rightarrow CH_3C(O)CHO + HO_2 + H_2O$	7.0×10^{-12}	[1][9]
126	$CH_3CH(OH)CHO + OH \rightarrow CH_3C(O)CHO + HO_2 + H_2O$	1.3×10^{-11}	
127	$CH_3CH(OH)CHO + OH \xrightarrow{O_2} CH_2CH(OH)C(O)O_2 + H_2O$	1.6×10^{-11}	[1][9]
128	$CH_3CH(OH)C(O)O_2 + NO \xrightarrow{O_2} CH_3CHO + HO_2 + CO_2 + NO$	3.0×10^{-12}	
129	$CH_3CH(OH)C(O)O_2 + NO_2 \rightarrow CH_3CH(OH)C(O)O_2NO_2$	2.0×10^{-12}	this work
130	$CH_3CH(OH)C(O)O_2NO_2 \rightarrow CH_3CH(OH)C(O)O_2 + NO_2$	1.4×10^{-3}	
131	$CH_3CH(OH)C(O)O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3CH(OH)C(O)O_2H + O_2$	3.0×10^{-12}	[1][9]
132	$CH_3C(O)CHO + OH \xrightarrow{O_2} CH_3C(O)O_2 + CO + H_2O$	1.6×10^{-11}	[1][9]
Propene-NO ₃ Reaction System			
133	$C_3H_6 + NO_3 \xrightarrow{O_2} CH_3CH(O_2)CH_2ONO_2$	5.5×10^{-15}	[9]
134	$\xrightarrow{O_2} CH_3CH(ONO_2)CH_2O_2$	2.7×10^{-15}	
135	$CH_3CH(O_2)CH_2ONO_2 + NO \rightarrow CH_3CH(O)CH_2ONO_2 + NO_2$	1.9×10^{-11}	[9]
136	$\rightarrow CH_3CH(ONO_2)CH_2ONO_2$	8.0×10^{-12}	
137	$CH_3CH(ONO_2)CH_2O_2 + NO \rightarrow CH_3CH(ONO_2)CH_2O + NO_2$	1.9×10^{-11}	[9]
138	$\rightarrow CH_3CH(ONO_2)CH_2ONO_2$	8.0×10^{-12}	
139	$CH_3CH(O_2)CH_2ONO_2 + HO_2 \rightarrow CH_3CH(OOH)CH_2ONO_2 + O_2$	2.9×10^{-12}	[9]
140	$CH_3CH(ONO_2)CH_2O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3CH(ONO_2)CH_2OOH + O_2$	2.9×10^{-12}	
141	$CH_3CH(O)CH_2ONO_2 + NO_2 \rightarrow CH_3CH(ONO_2)CH_2ONO_2$	1.4×10^{-11}	[9]
142	$CH_3CH(ONO_2)CH_2O + NO_2 \rightarrow CH_3CH(ONO_2)CH_2ONO_2$	1.4×10^{-11}	
143	$CH_3CH(O)CH_2ONO_2 + O_2 \rightarrow CH_3C(O)CH_2ONO_2 + HO_2$	3.0×10^{-15}	this work
144	$CH_3CH(ONO_2)CH_2O + O_2 \rightarrow CH_3CH(ONO_2)CHO + HO_2$	3.0×10^{-15}	
145	$CH_3CH(O)CH_2ONO_2 \rightarrow CH_3CHO + HCHO + NO_2$	3.0×10^5	[9]
146	$CH_3CH(ONO_2)CH_2O \rightarrow CH_3CHO + HCHO + NO_2$	3.0×10^4	adj
Aldehyde Reactions			
147	$HCHO + OH \rightarrow HCO + H_2O$	9.4×10^{-12}	[1][9]
148	$CH_3CHO + OH \xrightarrow{O_2} CH_3C(O)O_2 + H_2O$	1.6×10^{-11}	[1][9]

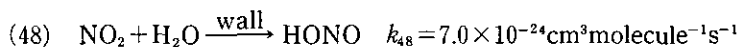
表1 (つづき)

reaction No.	reaction	rate constant ^a	ref.
149	$C_2H_5CHO + OH \xrightarrow{O_2} C_2H_5C(O)O_2 + H_2O$	1.6×10^{-11}	[1][9]
150	$HCHO + NO_3 \rightarrow HCO + HNO_3$	1.8×10^{-15}	[1][9]
151	$CH_3CHO + NO_3 \xrightarrow{O_2} CH_3C(O)O_2 + HNO_3$	2.0×10^{-15}	[1][9]
152	$C_2H_5CHO + NO_3 \xrightarrow{O_2} C_2H_5C(O)O_2 + HNO_3$	2.0×10^{-15}	[1][9]

- a. Units and s^{-1} , $cm^{-3} \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ and $cm^6 \text{ molecule}^{-2} s^{-1}$ for first-, second-, and third-order rate constants, respectively. All rate constants are given for 303K. Values in parentheses are branching ratio normalized to unity.
- b. The photolysis rates for the photochemical reactions are relative rates to that of NO_2 photolysis. 光分解の相対速度定数については、最近報告されている量子収率、吸光係数に基づく新しい値に現在改訂中であるが、ここでは以前の論文⁹⁾に用いた値をそのまま使用した。
- c. Decay rate constant for high concentration dry runs.
- d. Decay rate constant for high concentration humid runs.
- e. Decay rate constant for high concentration dry runs.
- f. Decay rate constant for high concentration humid runs.
- g. N_2 1気圧中の最近の値はここで用いられたものより小さな値、例えば $6.7 \times 10^{-12} cm^3 \text{ molecule}^{-1} s^{-1}$ (C. Anastasi, I. W. M. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday* 2, **74**, 1056 (1978))が報告されている。

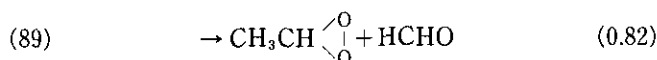
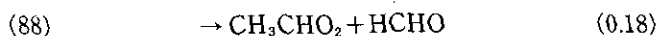
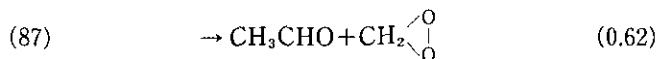
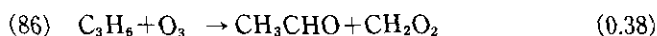
1) 不均一反応による HONO 生成

真空排気型光化学スモッグチャンバーについて実験的に決定された⁸⁾次の反応式をモデルに付け加えた。



2) オゾン-プロピレン反応機構

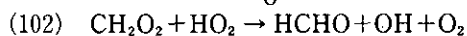
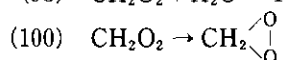
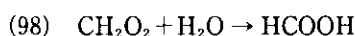
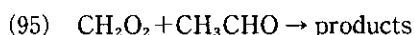
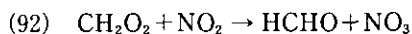
オゾン-プロピレン反応の初期開裂経路としては



の四つを考慮した。ここで CH_2O_2 , CH_3CHO_2 は振動安定化し、アルデヒド、 SO_2 等との二分子反応に預かり得るピラジカル中間体、 $CH_2 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$, $CH_3CH \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$ は CO , CO_2 等に単分子分解するジオキシ

ラン中間体を表す。反応における CH₂O₂, CH₃CHO₂の生成比は Herron と Huie¹⁷⁾, Kan ら¹⁸⁾, Niki ら^{19,20)}, Su ら²¹⁾, 島山と秋元²²⁾ の C₂H₄ 及び 2-C₄H₈ と O₃ との反応における実験値を基に上記の値を採用した。

安定化ピラジカルの反応としては



及び対応する CH₃CHO₂の反応を考慮した。反応(90)(92)の速度定数は O₃+NO, O₃+NO₂の反応速度定数に近いと仮定し, 反応(94)(95)の速度定数は Nangia と Benson²³⁾の推定(E ≲ 2 Kcal mol⁻¹, A ≅ 5×10⁻¹⁵cm³molecule⁻¹s⁻¹)に基づき, その下限値 1.8×10⁻¹⁶cm³molecule⁻¹s⁻¹を採用した。反応(98)の速度定数は Cox と Penkett²⁴⁾のデータに基づいて Calvert ら²⁵⁾が再解析した相対反応速度比 k₉₈/k_{98a}=(6.1±0.3)×10⁻⁵,



及び Niki²²⁾のデータから Herron ら²⁶⁾が導いた

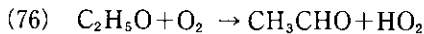
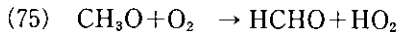
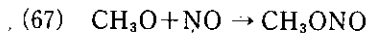


の反応速度比 k₉₆/k_{99a}<0.05 から k₉₆=k₉₄, k_{98a}=k_{99a}を仮定して k₉₈=2.2×10⁻¹⁹cm³molecule⁻¹s⁻¹を推定した。さらに振動失活した CH₂O₂の単分子分解速度定数 k₁₀₀は k₁₀₀/k_{98a}≅1×10¹³molecule⁻¹s⁻¹²⁷⁾に基づいて k₁₀₀=3.6×10⁻²s⁻¹を仮定した。CH₂O₂-HO₂反応の速度定数は O₃-HO₂の反応速度定数²⁸⁾に等しいと仮定した。また CH₃CHO₂に対する反応速度定数はすべて相当する CH₂O₂のものに等しいと近似した。

CH₂ $\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ の分解経路は Herron と Huie²⁹⁾によって報告されている比に固定し, 一方 CH₃CH $\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ の分解経路によるラジカル生成比は可変パラメーターとした。

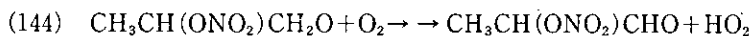
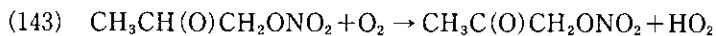
2) アルコキシラジカルの反応

CH₃O, C₂H₅O ラジカルの反応

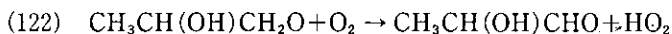
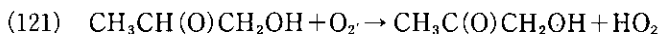


については、最近レーザー誘起けい光法による速度定数 $k_{67} \pm k_{68} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ ³⁰⁾, $k_{75} = 1.3 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ ³¹⁾, $k_{76} = 6.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ³¹⁾が報告されているので本研究ではこれらの値を使用した。

また置換されたオキシラジカルの反応



及び



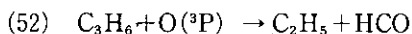
の速度定数としては上の k_{75} , k_{76} と同程度の値を

$$k_{143} = k_{144} = 3 \times 10^{-15}, \quad k_{121} = k_{122} = 1.2 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

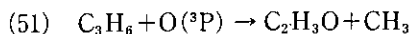
と仮定して使用した。

3) 酸素原子-プロピレン反応

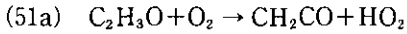
酸素原子とプロピレンの反応については長い間



の反応が考えられてきたが、最近の Hunziker ら³²⁾の研究によるとこれらの反応の他に



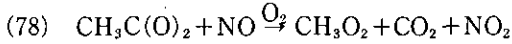
が起っていることが明らかになっている。本研究では Hunziker ら³²⁾の報告及び Cvetanović の報告³³⁾から反応(51)(52)(53)(54)の相対比として 0.18 : 0.22 : 0.30 : 0.30 を仮定し、全反応速度定数としては $4.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ³⁴⁾を採用した。生成した $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ の反応としては



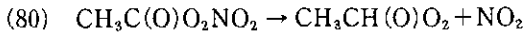
のみを仮定した*。

4) アシルペルオキシラジカルの反応

アセチルペルオキシラジカル CH₃C(O)O₂の反応



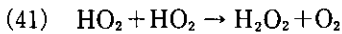
については Hendry と Kenley³⁵⁾ の値 $k_{78} = 3.3 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_{78}/k_{79} = 3.1 \pm 0.5$, 及び Cox と Roffey³⁶⁾ の値 $k_{79} = 1.8 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_{78}/k_{79} = 1.7$ を基に再評価し, $k_{78} = 3.0 \times 10^{-12}$, $k_{79} = 2.0 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ を使用した。また PAN の熱分解反応,



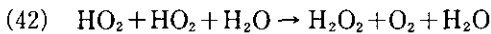
については後に述べるように, 実験値を参考に可変パラメーターとしてその影響を調べてみた。C₂H₅C(O)O₂, C₂H₅C(O)O₂NO₂等の取扱いはそれぞれ CH₃C(O)O₂, CH₃C(O)O₂NO₂に準じた。

5) 反応速度定数に対する水の影響

HO₂同士の反応



に対する H₂O の影響が Hamilton と Lii³⁷⁾ によって報告されている。本研究ではこれを考慮して反応(41)の他に反応

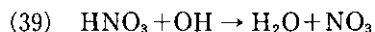


を導入し, 反応速度定数として, $k_{41} = 2.5 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_{42} = 3.5 \times 10^{-30} \text{cm}^6 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ ³⁸⁾ を使用した。HO₂の反応以外では O₃ と NO₂の壁面での減衰速度の湿度依存性³⁹⁾ を考慮した。(表1参照)。また N₂O₅ と H₂O の反応の速度定数は後に述べるように可変パラメーターとした。

*注 最近の研究 (D. Gutman, H. H. Nelson, J. Phys. Chem., 87, 3901 (1983)) のよれば大気圧下における C₂H₃O と O₂との反応は C₂H₃O + O₂ → CH₂(O₂)CHO の付加反応が主であると考えられるがシミュレーション結果にはほとんど影響を与えない。

6) その他の反応

その他本研究で新たにつけ加えた反応は



の二つである^{40,41)}。それ以外には $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2\text{NO}_2$ の反応, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OHCH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHO}$ の光分解反応等, 重要でないと思われる反応を取り除いた他, 以前の反応モデル^{9,42)}の機構, 反応速度定数を用いている。

結 果

可変パラメーターの最適値の選択

(1) HONO 初期濃度及び反応(116)(118)の光酸化反応速度への影響

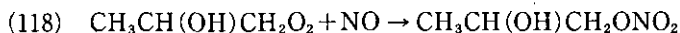
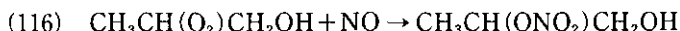
スモッグチャンバー内への NO_x 導入後, 光照射開始時までの暗反応で生成すると思われる HONO の光酸化反応速度への影響を検討するため, まず乾燥空気系, 高濃度実験について, HONO の初期濃度を変化させた一連のシミュレーションを行った。この際, 実験に用いられた化学発光法の窒素酸化物測定器では HONO は“ NO_x ”として検出されているものと仮定して

$$[\text{HONO}]_0 + [\text{NO}_2]_0 = [\text{NO}_x - \text{NO}]_0 \quad (\text{II})$$

を満足する様 $[\text{HONO}]_0$ の増分を $[\text{NO}_2]_0$ の減分で補償した。また初期の光酸化反応速度は $[\text{HONO}]_0$ だけでなく, $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ 変換反応



に対するナイトレート生成反応



の比に極めて敏感であることがわかったので, $[\text{HONO}]_0$ を変化させると同時に $k_{116} = k_{118}$, $k_{115} = k_{117} = 1.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を一定に保ちつつ k_{116} と k_{118} を同時に変化させてシミュレーションを行ってみた。

図1は計算値と実験値との誤差パラメーター δ を $\delta_{\text{AV}} = (\delta_{\text{C}_3\text{H}_6} + \delta_{\text{NO}} + \delta_{\text{O}_3})/3$ と定義したとき $[\text{HONO}]_0$, k_{116} の変化に対する $\delta_{\text{AV}}(\%)$ をプロットしたものである。図1に見るように一般に $[\text{HONO}]_0$ を0から少しずつ増加させると δ_{AV} の低下がみられるが, これは初期 HONO を仮定することによって, これを仮定しないときに見られた反応初期における光酸化反応の遅れが取り除

かれ、シミュレーションと実験値の一致が改善されるためである。図1は[HONO]₀とk₁₁₆を同時に変化させたとき、例えば[HONO]₀=1, 2, 5, 9 ppb, k₁₁₆=0.8, 1.0, 1.4, 1.8×10⁻¹²cm³molecule⁻¹s⁻¹のそれぞれの組合せで、ほとんど同じδ_{AV}の値が得られることを示している。また図2には加湿空気系、高濃度実験に対する同様のプロットを示したが、この場合にも乾燥空気系の場合と同様[HONO]₀=1, 4, 7, 9 ppb, k₁₁₆=0.4, 0.8, 1.0, 1.2×10⁻¹²cm³molecule⁻¹s⁻¹のそれぞれの組合せに対して同程度の一致がみられることを示している。このことは計算値と実験値間の最善の一致を与える[HONO]₀の値は反応(116)の速度定数に依存しており、k₁₁₆, [HONO]₀の最適値はこれらの実験からは一義的に決定できないことを示している。一方初期HONOの影響は低濃度実験に対してより顕著であることがわかった。その一例として図3には[C₃H₆]₀=0.1, [NO_x-NO]₀=0.0028, [NO]₀=0.0488 ppm (Run DL007) に対するシミュレーション結果を示した。このRun に対しては初期HONOを仮定しない場合には光化学反応は照射後数時間ほとんど進行せず、シミュレーションは実験と全く合わないが、図3にみるように[HONO]₀として1.5 ppbを仮定することによってよい一致が得られることがわかる。

k₁₁₆の上限下限値はそれぞれRun DL007, DL013より1.0×10⁻¹²<k₁₁₆(cm³molecule⁻¹s⁻¹)<2.0×10⁻¹²と決定された。すなわちRun DL013ではk₁₁₆を1.0×10⁻¹²cm³molecule⁻¹s⁻¹より小さくとると[HONO]₀=0ととっても初期反応速度の計算値は実験値を上回ってしまう。一方Run DL007ではk₁₁₆を2.0×10⁻¹²cm³molecule⁻¹s⁻¹より大きくすると、best fitを得るのに必要とされる[HONO]₀の濃度は[NO_x-NO]₀の値を超えてしまう。他のすべてのRun についてはこの

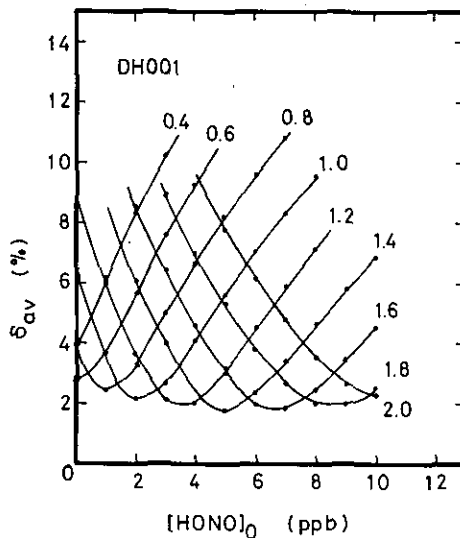


図1 Run DH001 に対する $\delta_{AV} = (\delta_{C_3H_6} + \delta_{NO} + \delta_{O_3})/3$ と $[HONO]_0$, $k_{116} (=k_{118})$ の関係

図中の数字は $10^{-12}\text{cm}^3\text{molecule}^{-1}\text{s}^{-1}$ 単位での k_{116} の値。

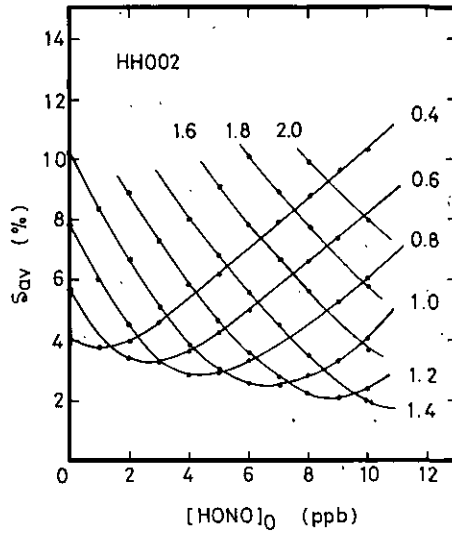


図 2 Run HH002 に対する $\delta_{AV} = (\delta_{C_3H_6} + \delta_{NO} + \delta_{O_3})/3$ と $[HONO]_0, k_{166} (=k_{118})$ の関係

図中の数字は $10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ 単位での k_{166} の値。

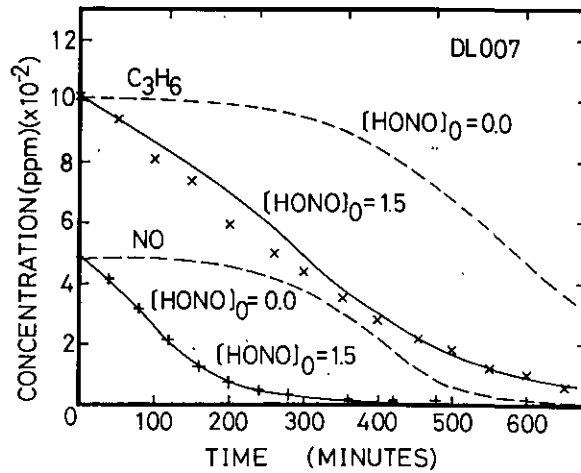


図 3 Run DL007 に対する $[HONO]_0$ の影響

図中の濃度は ppb 単位。

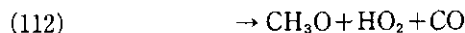
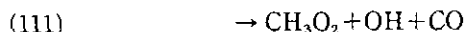
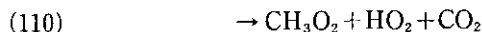
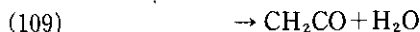
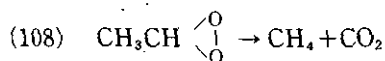
上, 下限値内の k_{166} を仮定することにより, 妥当な $[HONO]_0$ に対して best fit を得ることができた。

他方 PAN の生成収率も $k_{166} (=k_{118})$ にかかなり敏感で, k_{166} が大きくなるとその収率が低下することがわかった。後にみるように本研究で用いられたモデルでは一般に PAN の収率が低く見積

もられる傾向があるので、ここでは k_{116} はその下限値 $1.0 \times 10^{-12} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ に設定した。このことは OH 置換のプロピルペルオキシラジカルと NO の反応におけるナイトレート生成の経路を 5.0% と仮定したことになる。

(2) ジオキシラン単分子分解におけるラジカル生成比のオゾン生成速度への影響

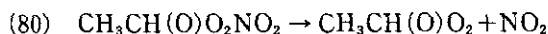
NO が NO₂ へ変換した後のオゾンの立ち上がり速度は、特に高濃度実験においてオゾン-プロピレン反応で生成するジオキシラン $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ の単分子分解におけるラジカル生成比に敏感であることがわかった。すなわちオゾン反応におけるラジカル生成比の増加はオゾン自身の生成速度の増加をもたらす。前に述べたように $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ の単分子分解比は Herron と Huie²⁹⁾ の値を採用し、 $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ の分解については次の反応経路を仮定した。



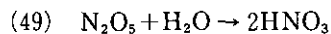
Dodge と Arnsts⁴³⁾ に従って $k_{111}/k_{110}=0.8$, $k_{112}/k_{110}=0.2$ に固定したまま $(k_{110}+k_{111}+k_{112})/(k_{108}+k_{109})$ を変化させたところ、高濃度実験 (DL001) について $(k_{110}+k_{111}+k_{112})/(k_{108}+k_{109}+k_{110}+k_{111}+k_{112})=0.48$ ととったとき best fit が得られたので本研究ではこの値を採用した。

(3) 最大値到達後のオゾン減衰に対する PAN 熱分解速度の影響

最大値到達後のオゾンの減衰速度は反応系内に除々に供給される NO₂ の量に極めて敏感である。本研究では PAN の熱分解反応、



の速度定数を変化させることによってオゾン減衰の fit を試みた。反応 (80) の反応速度定数としては Cox と Roffey³⁶⁾, Hendry と Kenley³⁵⁾ によってそれぞれ $\log(k_{80}/\text{s}^{-1}) = (14.90 \pm 0.60) - (24,850 \pm 760)/\theta$ 及び $(16.29 \pm 0.60) - (26,910 \pm 900)/\theta$ ($\theta = 2,303RT$, cal molecule⁻¹ 単位) が報告されており、これらから計算される 303K における k_{80} の値は 8.2×10^{-4} 及び $6.5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ となる。一方 Cox と Roffey³⁶⁾ は 303K における値 $(1.06 \pm 0.68) \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ を報告している。本研究では高濃度 Run (DH001, DH003, HH002, HH004) 及び高光強度 Run (DL023, DL024, DK025) に対する best fit から $k_{80} = 1.4 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ を仮に採用した。

(4) N_2O_5 と H_2O の不均一反応 N_2O_5 と H_2O の反応

はチャンバー表面における不均一反応と考え加湿空気系高濃度 Run (HH002) に対して best fit を与える値 $k_{49} = 4.5 \times 10^{-21} \text{cm}^3 \text{molecule}^{-1} \text{s}^{-1}$ を採用した。

計算機シミュレーションの結果

表 1 に与えられた反応モデル及び以上の議論から決定された反応速度定数を用いて計算されたシミュレーションの結果を表 2, 3 にまとめた。計算に当たっては $[HONO]_0$ を可変パラメーターとし、 $\delta_{C_3H_6} + \delta_{NO}/2$ を最小とする $[HONO]_0$ を個々の Run について決定した。表 2, 3 にはそれぞれ乾燥空気系, 加湿空気系についてこのような方法で定められた $[HONO]_0$ の値及びこのときの $[O_3]_{\max}$ の計算値, $(\delta_{C_3H_6} + \delta_{NO})/2$, δ_{O_3} の値を掲げた。

表 2 C_3H_6 - NO_x -乾燥空気系に対する計算機シミュレーションの結果^(a)

Run No.	$[C_3H_6]_0$ ppm	$[NO_x]_0$ ppm	$[NO]_0$ ppm	$[NO_2]_0$ ppm	$[HONO]_0$ ppm	$[O_3]_{\max}^{obs}$ ppm	$[O_3]_{\max}^{calc}$ ppm	t_1^{obs} min ^(b)	t_2 min ^(c)	$(\delta_{C_3H_6} + \delta_{NO})/2$ %	δ_{O_3} %
DH001	3.05	1.500	1.477	0.021	0.002	1.195	1.246	225	350	1.9	2.7
DH003	3.06	1.583	0.016	1.367	0.200	1.304	1.358	70	250	3.7	6.7
DL002	0.100	0.020	0.0154	0.0040	0.002	0.067	0.102	420	430	10.0	18.5
DL003	0.100	0.026	0.0046	0.0204	0.0005	0.078	0.117	540	510	11.5	22.6
DL004	0.101	0.034	0.0329	0.0008	0.0005	0.116	0.131	720	700	5.5	14.4
DL005	0.100	0.036	0.0040	0.309	0.001	0.106	0.136	540	600	8.8	14.1
DL006	0.099	0.043	0.0217	0.0198	0.0015	0.115	0.143	660	660	8.4	16.9
DL007	0.101	0.052	0.0488	0.0013	0.0015	0.126	0.150	750	660	3.4	8.6
DL008	0.100	0.063	0.0478	0.0147	0.0005	0.164	0.160	1110	950	7.8	3.4
DL010	0.499	0.045	0.0040	0.0412	0.000	0.151	0.176	150	360	6.9	11.9
DL011	0.500	0.090	0.0082	0.0794	0.002	0.236	0.266	160	210	8.8	8.8
DL013	0.497	0.090	0.0818	0.0083	0.000	0.217	0.250	315	420	4.3	10.4
DL014	0.501	0.187	0.0110	0.1683	0.008	0.363	0.381	200	250	4.4	3.0
DL015	0.498	0.290	0.255	0.0330	0.002	0.443	0.405	660	580	4.0	7.2
DL016	0.0499	0.038	0.0035	0.0342	0.0005	0.085	0.102	960	660	15.1	7.1
DL017	0.149	0.039	0.0034	0.0354	0.0005	0.139	0.152	420	390	8.1	6.5
DL019	0.301	0.039	0.0049	0.0342	0.000	0.136	0.163	200	360	12.2	13.8
DL020	0.402	0.039	0.0046	0.0347	0.000	0.139	0.163	170	330	12.5	13.1
DL021	0.200	0.086	0.0092	0.0751	0.002	0.217	0.225	630	390	9.9	9.0
DL023	0.500	0.085	0.0115	0.0725	0.001	0.390	0.373	110	120	9.9	10.2
DL024	0.500	0.900	0.0120	0.0780	0.000	0.366	0.357	130	130	7.8	12.2
DL025	0.500	0.083	0.0094	0.0736	0.000	0.307	0.311	135	300	10.5	4.7
DL026	0.500	0.088	0.0087	0.0784	0.001	0.271	0.285	140	300	6.0	3.8
DL027	0.500	0.089	0.0068	0.0821	0.000	0.234	0.238	160	300	6.5	2.6

(a) $k_1 = 0.27 \text{min}^{-1}$ for DH001 and 002; $k_1 = 0.367, 0.308, 0.247, 0.189$ and 0.130min^{-1} for DH023, 024, 025, 026 and 027, respectively; $k_1 = 0.16 \text{min}^{-1}$ for all other runs.

(b) The time when experimental maximum ozone was observed.

(c) Interpolation to calculate δ was made between the start of irradiation and t_2 .

表3 C₃H₆-NO_x-加湿空気系に対する計算機シミュレーションの結果^(a)

Run No.	[C ₃ H ₆] ₀ ppm	[NO _x] ₀ ppm	[NO] ₀ ppm	[NO ₂] ₀ ppm	[HONO] ₀ ppm	[O ₃] _{max} ^{obs} ppm	[O ₃] _{max} ^{calc} ppm	t _{max} ^{obs} min ^(b)	t ₂ min ^(c)	(δ _{C₃H₆} + δ _{NO})/2 %	δ _{O₃} %
HH002	3.04	1.403	1.358	0.037	0.007	1.04	1.07	180	380	2.2	3.3
HH004	3.01	1.516	0.012	1.444	0.060	1.15	1.20	55	260	6.8	8.9
HL011	0.498	0.046	0.0022	0.0429	0.001	0.165	0.193	110	300	4.9	13.7
HL012	0.497	0.084	0.0025	0.0757	0.006	0.215	0.274	110	300	2.1	19.0
HL013	0.508	0.087	0.0031	0.0756	0.008	0.246	0.279	90	180	4.9	11.7
HL014	0.500	0.101	0.0108	0.0859	0.004	0.241	0.297	110	300	3.7	18.0
HL015	0.497	0.144	0.0037	0.132	0.008	0.322	0.352	140	300	3.5	7.0
HL017	0.504	0.284	0.006	0.258	0.020	0.410	0.438	225	300	3.8	5.6
HL018	0.208	0.086	0.0032	0.0766	0.006	0.222	0.225	280	320	4.1	4.0
HL019	0.207	0.136	0.003	0.127	0.006	0.291	0.249	450	450	3.5	6.7
HL020	0.205	0.197	0.003	0.186	0.008	0.329	0.268	630	(480)	4.9	3.9
HL021	0.103	0.010	0.0016	0.0081	0.0005	0.049	0.070	215	300	13.0	23.5
HL022	0.104	0.021	0.0031	0.0172	0.001	0.081	0.104	225	300	9.2	15.5
HL023	0.101	0.035	0.0024	0.0302	0.002	0.122	0.128	300	350	6.5	4.4
HL024	0.103	0.055	0.0030	0.0484	0.004	0.159	0.153	360	400	5.8	2.1
HL025	0.100	0.083	0.0030	0.0755	0.004	0.159	0.164	580	(270)	6.0	9.0
HL026	0.101	0.085	0.0024	0.0770	0.006	0.183	0.167	490	480	4.2	3.2
HL027	0.095	0.099	0.0028	0.0901	0.006	0.208	0.164	640	(480)	4.1	6.3
HL028	0.102	0.135	0.003	0.124	0.008	0.223	0.174	860	(540)	5.3	2.1
HL029	0.105	0.170	0.004	0.154	0.012	0.226	0.175	840	(540)	4.2	1.2
HL030	0.102	0.189	0.003	0.166	0.020	0.213	0.167	920	(600)	6.2	4.5
HL031	0.102	0.238	0.003	0.227	0.008	0.215	0.156	1260	(780)	5.6	3.9
HL033	0.050	0.0865	0.0029	0.0756	0.008	0.092	0.100	680	(330)	10.0	2.6
HL034	0.263	0.0836	0.0033	0.0743	0.006	0.235	0.240	215	300	2.6	3.1

(a) k₁ = 0.27 min⁻¹ for HH002 and 004 ; k₁ = 0.24 min⁻¹ for all other runs.

(b) The time when experimental maximum ozone was observed.

(c) Interpolation to calculate δ was made between the start of irradiation and t₂. The time in parenthesis mean that t₂ is selected much earlier the experimental maximum of ozone appears. See text.

図4, 5は乾燥空気系, 加湿空気系に対する高濃度 Run (DH001, HH002) の各反応物, 生成物について時間プロファイルの計算値と実験値⁽⁴⁾とを比較したものである。また表4にはこれらの各 Run に対する各生成物についての δ の値を掲げた。これらの図表に見られるように本研究のシミュレーションは HNO₃ を除いては非常に良く実験を再現できることがわかった。PAN については計算値は実験より 10% 低く見積もられているが含窒素化合物の収支については後に詳しく述べる。また HNO₃ については壁面減衰速度の時間依存性 (飽和効果) を考慮しないと実験値の再現はできないが, 本研究ではそのような試みは特に行わなかった。

低濃度実験については表2に示すように, 本研究のモデルに基づくシミュレーションは乾燥空気系に対しては 0.0-2.0 ppb の [HONO]₀ を仮定することにより C₃H₆ と NO の時間プロファイルを 10% 以内で, また加湿空気系に対しては 1-8 ppb の [HONO]₀ を仮定することにより, その時間プロファイルを 5% 以内で再現することができた。O₃ については, 表2, 3 に示した [O₃]_{max}, δ_{O₃} からわかるようにシミュレーションはいくつかの Run に対して実験値を非常に良く再現するが, 他のいくつかの Run については高めに予測する傾向がみられた。低濃度実験に対するシミュ

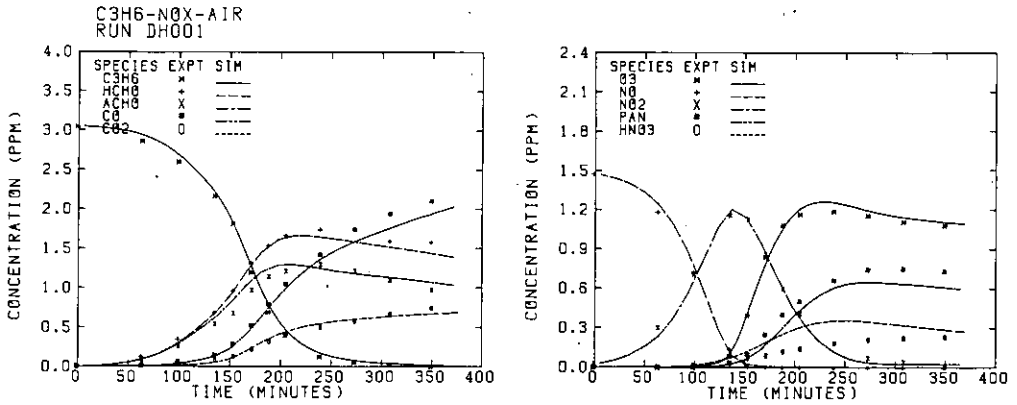


図 4 Run DH001 に対するシミュレーションと実験値の比較
 $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$, (a) C_3H_6 , HCHO, CH_3CHO , CO, CO_2 ; (b) O_3 , NO, NO_2 , PAN, HNO_3

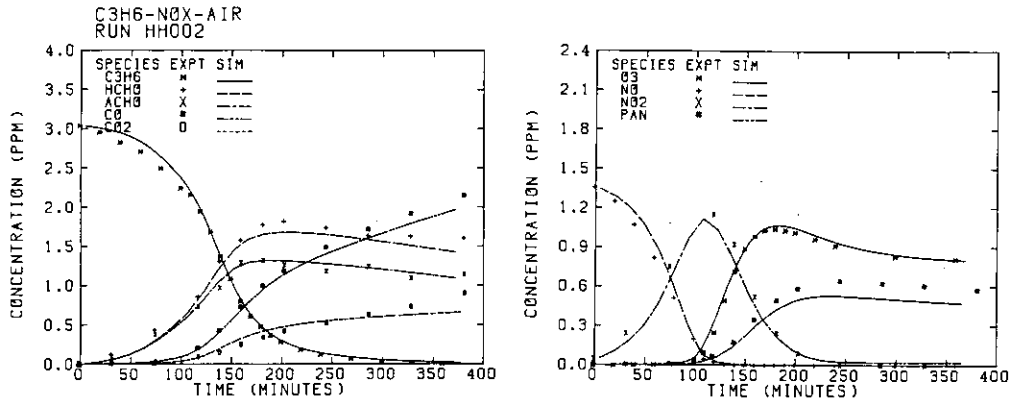


図 5 Run HH002 に対するシミュレーションと実験値の比較, $k_1 = 0.27 \text{ min}^{-1}$
 (a) C_3H_6 , HCHO, CH_3CHO , CO, CO_2 ; (b) O_3 , NO, NO_2 , PAN, HNO_3

レーション結果の例を図 6-10 に示した。図 6, 7 は乾燥空気系実験 (DL013, DL014) に対するシミュレーション結果の一例を示したものである。光強度の大きい Run (DL023, 024, 025) に対しては C_3H_6 , NO の減衰速度を最適化した場合 O_3 の立ち上がり速度に多少の遅れがみられた。その一例を図 8 に示したが、この不一致は光強度の大きいときチャンバー内の温度が多少上昇して、見かけの有効オゾン生成速度が大きくなっているためかも知れない。加湿系実験に対するシミュレーションの例を図 9, 10 に示した。図 10 に示すように $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比の非常に低い Run でもシミュレーションは最初の数時間実験を良く再現できることがわかった。図 11 は加湿系実験に対する不均一反応による HONO 生成反応 (47) (48) の影響を示したものである。図 11 に示されるように、ここで選ばれた $[\text{C}_3\text{H}_6]_0/[\text{NO}_x]_0$ 比の低い Run では HONO 生成反応の影響は

表4 C₃H₆-NO_x系高濃度実験に対するシミュレーションと実験データの合致

Species	δ (%)	
	Run DH001 ^(a)	Run HH002 ^(b)
C ₃ H ₆	1.5	1.2
HCHO	4.0	5.5
CH ₃ CHO	5.7	4.6
CO	4.0	3.2
CO ₂	4.4	7.6
O ₃	2.7	2.9
NO	2.2	2.8
NO ₂	4.2	5.4
PAN	8.6	11.2
HNO ₃	28.0	—

(a) [HONO]₀ = 2.0 ppb

(b) [HONO]₀ = 6.6 ppb

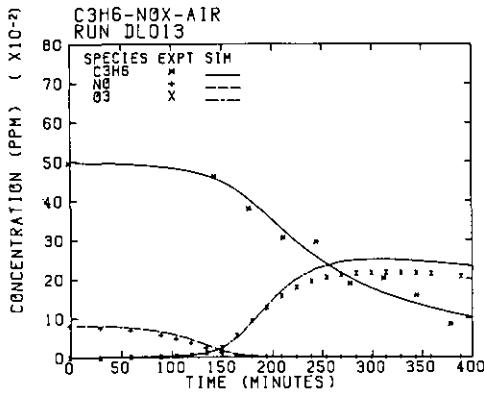


図6 Run DL013 に対するシミュレーションと実験値の比較 $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$

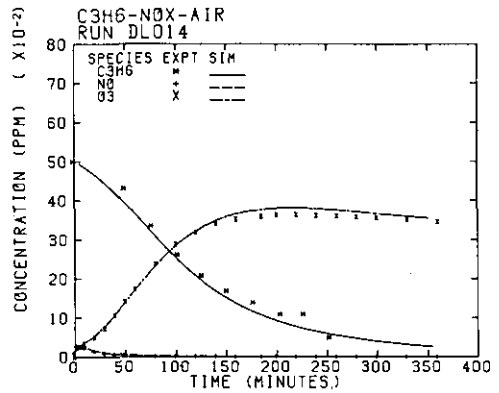


図7 Run DL014 に対するシミュレーションと実験値の比較 $k_1 = 0.16 \text{ min}^{-1}$

明らかにみられるが、他の大部分の Run についてはその影響はずっと小さく、光照射開始後に壁面で生成する HONO の影響は余り大きくないことがわかった。

考 察

不均一反応による HONO の生成及び「未知ラジカル源」

本研究の結果は、国立公害研究所の真空排気型光化学スモッグチャンバーで得られたプロピレン-NO_x系の実験結果のシミュレーションに関しては、乾燥空気系、加湿空気系のいずれについても「未知ラジカル源」を導入する必要のないことを明らかに示唆している。さらに、実験的に確

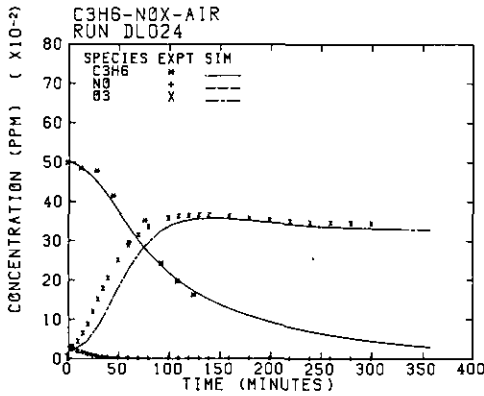


図 8 Run DL024 に対するシミュレーションと実験値の比較 $k=0.308 \text{ min}^{-1}$

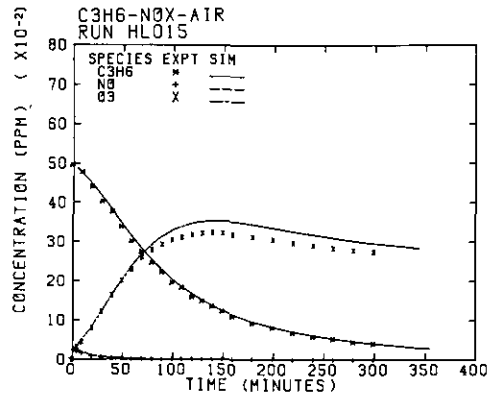


図 9 Run HL015 に対するシミュレーションと実験値の比較 $k=0.24 \text{ min}^{-1}$

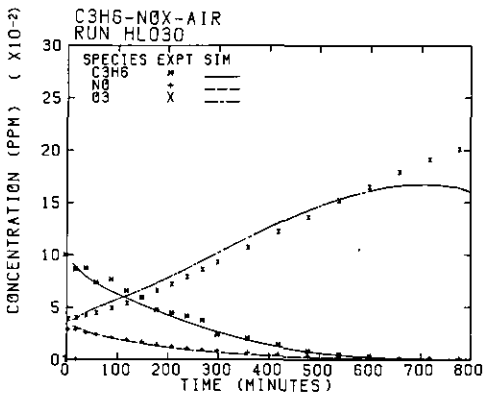


図 10 Run HL030 に対するシミュレーションと実験値の比較 $k_1=0.24 \text{ min}^{-1}$

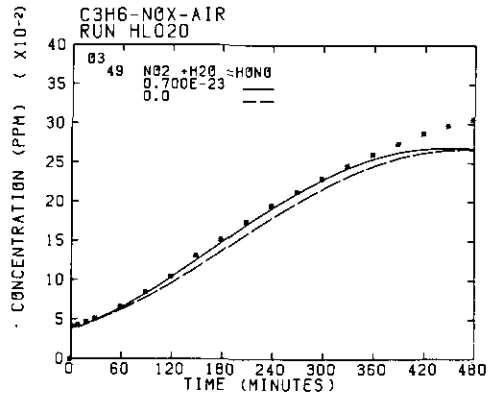


図 11 Run HL020 に対する HONO 生成反応 [反応(48), (49)] の効果 $k_1=0.24 \text{ min}^{-1}$

立されているチャンパー壁面での不均一反応による HONO 生成 (反応(47)(48)) の効果としては、光照射中にこれらの反応で HONO が生成し OH が追加的に供給されることよりむしろ照射開始前にこれらの反応で生成した HONO が「初期 HONO」として光化学反応全体に及ぼす影響の方がずっと大きいことがわかった。

これら不均一反応による HONO 生成の効果をより定量的に評価するために、OH の生成に対する各反応の寄与、HONO の生成、消滅に対する各反応の寄与を加湿空気系のいくつかの Run について解析したものが表 5 である。表 5 に選んだ Run としては不均一反応による HONO 生成の絶対量が最大となると思われる高濃度実験 (HH002)、HONO 光分解による OH 供給の相対比が最大となると思われる $[\text{NO}_x]_0/[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ 比の高い実験 (HL020) およびより典型的な低濃度実験

表5 計算機シミュレーションによる OH 生成速度 HONO 生成速度, HONO 消失速度の解析
k₁=0.24 min⁻¹

Reaction	Run No. time (min)	HH002 120	HL020 120	HL015 60
OH Formation Rate (ppb min ⁻¹)				
(4) HONO+hν → OH+NO		0.643	0.053	0.064
(23) O(¹ D)+H ₂ O → 2OH		0.090	0.023	0.027
(28) O ₃ +HO ₂ → OH+O ₂		0.044	0.001	0.040
(32) NO+HO ₂ → OH+NO ₂		21.9	0.775	2.92
(105) CH ₃ CH ₂ $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$ → CH ₃ O ₂ +CO+OH		0.911	0.017	0.098
sum		23.6	0.869	3.13
HONO Formation Rate (ppb min ⁻¹)				
(31) OH+NO $\xrightarrow{\text{M}}$ HONO		0.085	0.018	0.007
(47) NO ₂ $\xrightarrow{\text{wall}}$ HONO		0.041	0.005	0.004
(48) NO ₂ +H ₂ O $\xrightarrow{\text{wall}}$ HONO		0.177	0.022	0.015
(72) CH ₃ O+NO ₂ → HCHO+HONO		0.030	0.000	0.000
sum		0.333	0.045	0.026
HONO Destruction Rate (ppb min ⁻¹)				
(4) HONO+hν → OH+NO		0.643	0.053	0.064
(38) HONO+OH → NO ₂ +H ₂ O		0.032	0.001	0.003
sum		0.675	0.054	0.067

(HL015)の三つである。また各反応の寄与を評価する光照射時間としては O₃ の生成速度が最大となる付近の時間を選んだ。表5 から明らかのように選ばれた時間は初期 HONO の光分解寿命 (約 30 分) よりずっと後であるにもかかわらず、HONO の生成速度と消失速度は等しくなく HONO は光定常濃度に達していないこと、また不均一反応(47)、(48)は HONO の全生成速度の約 60%-70%に達していることがわかる。しかし OH ラジカルの生成反応としてはいずれの場合にも HO₂+NO が最も重要であり HONO 光分解の寄与は HH002, HL020, HL015 の各 Run に対してそれぞれ 2.7, 6.1, 2.0%にすぎないことがわかる。このように不均一反応(47)(48)で光照射中に生成した HONO の OH に対する寄与は一般は 5%以下であり、このことは図 11 で反応(47)(48)を無視したときの影響が余り大きくないことと一致している。この結論は従来の計算機シミュレーションの中で初期 HONO のみを仮定した Whitten ら⁵⁾, Killus と Whitten⁶⁾, Falls と Seinfeld⁷⁾ の手法を支持するようと思われる。

これに対し Carter ら⁴⁾は、彼らのスモッグチャンバー実験に対する計算機シミュレーションにおいては未知の Source からの OH ラジカルを常に一定量供給し続けることが必要であり、初期

HONO を仮定しただけでは、その効果が持続しないため実験を再現できないと結論している。しかし本研究の結果によれば、初期 HONO の影響は照射後 30-60 分だけでなく、図 3 に示したように数時間にわたって影響を及ぼすことが明らかであり、また Carter ら¹⁾ 及び Atkinson ら²⁾ によって仮定された「未知のラジカル源」からの OH の供給速度 $0.1-0.6 \text{ ppb min}^{-1}$ は表 5 に示された我々のスモッグチャンバー内での壁面反応による HONO に基づく OH 供給速度より数倍も大きい。これらの事実は彼らのスモッグチャンバー内での HONO 生成速度が我々のスモッグチャンバー内での HONO 生成速度に比べ数倍大きいのか、又は彼らの反応モデルそのものに問題があることを示唆している。

オキシダント及び硝酸エステルの収量

表 6 は典型的な三つの Run に対してシミュレーションによって計算された各種オキシダント及び硝酸エステルの収量を比較したものである。比較は $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ がほぼ等しく $[\text{NO}_x]_0$ の異なる Run 及び $[\text{NO}_x]_0$ がほぼ等しく $[\text{C}_3\text{H}_6]_0$ の異なる Run について、それぞれオゾンの最大濃度を与える時間及びそれより更に十分時間のたった“aged smog”の状態についてなされた。本研究の反応モデルによる計算ではオキシダントとしては O_3 , PAN, H_2O_2 及びヒドロキシプロピルヒドロペルオキシドが、また硝酸エステルとしては硝酸ヒドロキシプロピルナイトレート及びプロピレングリコールジナイトレート (PGDN) が主生成物であるが、硝酸については前に述べたように壁面への吸着が特異的で実験との一致が得られなかったので表 6 からは省いた。これら以外のオキシダント、硝酸エステルの生成はほとんど無視し得る程度にすぎない。表 6 から明らかなようにオキシダントの中で H_2O_2 及びヒドロキシプロピルヒドロペルオキシドの生成濃度は $[\text{NO}_x]_0$

表 6 $\text{C}_3\text{H}_6\text{-NO}_x$ -加湿空気系におけるオキシダントと硝酸エステルの生成量の比較
 $k_1 = 0.24 \text{ min}^{-1}$

Run No.	HL024	HL011		HL015		
Initial Concentration (ppb)	$[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 103$ $[\text{NO}_x]_0 = 55.4$	$[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 498$ $[\text{NO}_x]_0 = 46.1$		$[\text{C}_3\text{H}_6]_0 = 497$ $[\text{NO}_x]_0 = 144$		
Species	time (min)	360 ^a	120 ^a	360	150 ^a	360
O_3		153	193	159	352	280
$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2\text{NO}_2$		15.8	15.2	16.0	54.5	56.5
H_2O_2		3.8	15.3	54.2	14.7	47.5
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OOH})\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OOH} \end{array} \right\}$		0.3	3.6	10.3	2.3	4.9
$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{ONO}_2 \end{array} \right\}$		3.7	6.9	9.0	11.2	12.5
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$		0.1	0.8	1.4	1.9	2.6

a. The time at which ozone concentration reaches the maximum.

一定のとき[C₃H₆]₀とともに増加し、逆に[C₃H₆]₀一定のとき[NO_x]₀の増加とともに多少減少する。またこれらのオキシダントの濃度はO₃が最大濃度に達した後も照射時間が経過するに従って増加し続け“aged smog”中でその重要性を増すことがわかる。また“aged smog”中のH₂O₂濃度としては5-50 ppbが予測されこれは実際の汚染野外大気中で観測されている⁴⁵⁾濃度と同程度である。

硝酸, PAN 以外の硝酸エステルのうちでは PGDN のみが実験的に生成が確認されている^{44,46)}。図 12 は実験的に報告されている^{46b)} PGDN の時間プロフィールをシミュレーションの予測とを高濃度実験 (HH002) について比較したものである。非常に興味深いことは実験的に得られた PGDN の時間プロフィールがシミュレーションによる PGDN 自身の時間プロフィールよりむしろ、PGDN とヒドロキシプロピルナイトレートの和の時間プロフィールに良く一致することである。実験で報告された PGDN の濃度はナイトレートの赤外吸収バンドの強度に基づいているので、もし PGDN 以外の硝酸エステルで相当量生成している物質があるとすれば、これを含んでいる可能性が高い。ヒドロキシプロピルナイトレートの生成はまだ実験的には確認されていないが Atkinson ら⁴⁷⁾ によって報告されているアルキルペルオキシラジカルと NO との反応によるナイトレートに相当するものと考えられる。図 12 における PGDN, ヒドロキシプロピルナイトレート濃度の和の実験値と計算値の比較では、後者の吸光係数がかわっていないため絶対値の一致は単なる偶然にすぎないが、それらの時間プロフィールの一致は、本研究の反応モデルで予測されているヒドロキシプロピルナイトレートが、実際の反応系でも生成していることを示唆している。表 6 の結果によればこの硝酸エステルの生成濃度は[C₃H₆]₀=0.1-0.5, [NO_x]₀=0.05-0.14 ppm の条件下で 4-12 ppb に達し、一般に PGDN より高濃度に生成すると思われるので、ヒ

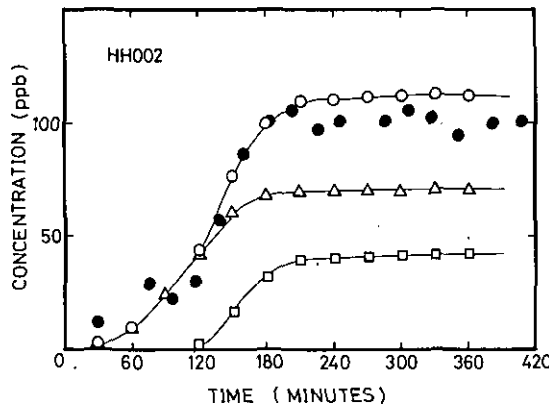


図 12 Run HH002 に対する PGDN 及びヒドロキシプロピルナイトレートのシミュレーション予測結果と実験値の比較
 計算値: PGDN(□), ヒドロキシプロピルナイトレート(△)及びそれらの和(○)。
 PGDN として報告された^{46b)}ナイトレートの実験値(●)

ドロキシナイトレートの同定は今後オレフィン系炭化水素に対する反応モデルをより信頼性の高いものにするためにも、また実際の光化学スモッグ中の光化学二次生成物を明らかにする上でも重要であろう。

謝 辞

本研究に当たって新たに開発した部分の計算機シミュレーションプログラムの作製並びにシミュレーションのテストランで協力していただいた日本科学技術研修所の栗原氏に感謝致します。また本研究で議論していただいた当研究所大気環境部井上元、酒巻史郎両氏に感謝致します。

引 用 文 献

- 1) 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.
- 2) Atkinson, R., W. P. L. Carter, K. R. Darnall, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1980): A Smog Chamber and Modeling Study of the Gas Phase NO_x -Air Photooxidation of Toluene and the Cresols. *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 779-836.
- 3) Hendry, D. G., A. C. Baldwin, J. R. Barker and D. M. Golden (1978): Computer Modeling of Simulated Photochemical Smog. EPA-600/3-78-059. June.
- 4) Carter, W. P. L., R. Atkinson, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1982): Experimental Investigation of Chamber Dependent Radical Sources. *Int. J. Chem. Kinet.*, **14**, 1071-1103.
- 5) Whitten, G. Z., J. P. Killus and H. Hogo (1980): Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanisms. Vol. 1, Final Report, EPA-600/3-80-028a, February.
- 6) Killus, J. P. and G. Z. Whitten (1982): A Mechanism Describing the Photochemical Oxidation of Toluene in Smog. *Atmos. Environ.*, **16**, 1973-1988.
- 7) Falls, A. H. and J. H. Seinfeld, (1978): Continued Development of a Kinetic Mechanism for Photochemical Smog. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1398-1406.
- 8) 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.
- 9) Sakamaki, F., M. Okuda and H. Akimoto (1982): Computer Modeling Study of Photochemical Ozone Formation in the Propene-Nitrogen Oxides-Dry Air System. Generalized Maximum Ozone Isoleth. *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 45-52.
- 10) Akimoto, H. and F. Sakamaki (1983): Correlation of the Ozone Formation Rates with Hydroxyl Radical Concentrations in the Propylene-Nitrogen Oxide-Dry Air System: Effective Ozone Formation Rate Constant. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 94-99.
- 11) Akimoto, H., F. Sakamaki, M. Hoshino, G. Inoue and M. Okuda (1979): Photochemical Ozone Formation in Propene-Nitrogen Oxide-Dry Air System. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 53-58.
- 12) Sakamaki, F., H. Akimoto and M. Okuda (1980): Water Vapor Effect on Photochemical Ozone Formation in a Propylene- NO_x -Air System. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 985-989.

- 13) 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。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。国立公害研究所研究報告, 第4号, 53-93.
- 14) 酒巻史郎・秋元肇・奥田典夫 (1979) : プロピレン-窒素酸化物-加湿空気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9号, 61-73, 103-148.
- 15) Whitten, G. Z. and H. Hogo (1980) : Modeling of Simulated Photochemical Smog with Kinetic Mechanisms, Vol. 2. CHEMK; A Computer Modeling Scheme for Chemical Kinetics. EPA-600/3-80-0286, February.
- 16) Gear, C. W. (1971) : Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equation. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.
- 17) Herron, J. T. and R. E. Huie (1978) : Stopped-Flow Studies of the Mechanisms of Ozone-Alkene Reactions in the Gas Phase, Propene and Isobutene. Int. J. Chem. Kinet., **10**, 1019-1041.
- 18) Kan, C. S., F. Su, J. G. Calvert and J. H. Show (1981) : Mechanism of the Ozone-Ethene Reaction in Dilute N₂/O₂ Mixtures Near 1-atm Pressure. J. Phys. Chem., **85**, 2359-2363.
- 19) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1981) : A FTIR Study of a Transitory Product in the Gas-Phase Ozone Ethylene Reaction. J. Phys. Chem. **85**, 1024-1027.
- 20) Niki, H., P. D. Maker C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1977) : Fourier Transform IR Spectroscopic Observation of Propylene Ozonide in the Gas Phase Reaction of Ozone-cis-2-Butene-Formaldehyde. Chem. Phys. Lett., **46**, 327-330.
- 21) Su, F., J. G. Calvert and J. H. Show (1980) : A FTIR Spectroscopic Study of the Ozone-Ethene Reaction Mechanism in O₂-Rich Mixtures. J. Phys. Chem., **84**, 239-246.
- 22) 畠山史郎・秋元肇 (1983) : 未発表データ, オゾン-エチレン, *t*-2-ブテン反応における SO₂ の酸化収率に基づくプロピレンに対する H₂SO₄ の収率はエチレン及び *t*-2-ブテンに対する収率の平均値に近い。
- 23) Nangia, P. S. and S. W. Benson (1980) : The Kinetics of the Interaction of Peroxy Radicals. II Primary and Secondary Alkyl Peroxy. Int. J. Chem. Kinet., **12**, 43-53.
- 24) Cox, R. A. and S. A. Penkett (1972) : Aerosol Formation from Sulfur Dioxide in the Presence of Ozone and Olefinic Hydrocarbons. J. Chem. Soc. Faraday I., **68**, 1735-1753.
- 25) Calvert, J. G., F. Su, J. W. Bottenheim and O. P. Strausz (1978) : Mechanism of the Homogeneous Oxidation of Sulfur Dioxide in the Troposphere. Atmos. Environ. **12**, 197-226.
- 26) Herron, J. T., R. I. Martinez and R. E. Huie (1982) : Kinetics and Energetics of the Crigee Intermediate in the Gas Phase, I. The Crigee Intermediate in Ozone-Alkene Reactions. Int. J. Chem. Kinet., **14**, 201-224.
- 27) 畠山史郎・林子瑜・秋元肇 (1983) : 未発表データ
- 28) (a) Baulch, D. L., R. A. Cox, R. F. Hampson, J. A. Kerr, J. Troe and R. T. Watson (1980) : Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. J. Phys. Chem. Ref. Data, **9**, 295-471.
(b) Hampson, R. F. (1980) : Chemical Kinetic and Photochemical Data Sheets for Atmospheric Reactions. U. S. Department of Transportation Report No. FAA-EE-80-17.
- 29) Herron, J. T. and R. E. Huie (1977) : Stopped Flow Studies of the Mechanisms of Ozone-Alkene Reactions in the Gas Phase, Ethylene. J. Am. Chem. Soc., **99**, 5430-5435.
- 30) Sanders, N., J. E. Butler, L. R. Pasternack and J. R. McDonald (1980) : CH₃O (\bar{X}^2E) Production from 266 nm Photolysis of Methyl Nitrite and Reaction with NO. Chem. Phys., **48**, 203-208.
- 31) Gutman, D., N. Sanders and J. E. Butler (1982) : Kinetics of the Reactions of Methoxy and Ethoxy Radicals with oxygen. J. Phys. Chem., **86**, 66-70.
- 32) Hunziker, H. E., H. Knepe and H. R. Wendt (1981) : Photochemical Modulation Spectroscopy of Oxygen Atom Reactions with Olefins. J. Photochem., **17**, 377-387.

- 33) Cvetanović, R. J. (1963): Addition of Atoms to Olefins in the Gas Phase. *Adv. Photochem.*, **1**, 115-182.
- 34) Atkinson, R. and J. N. Pitts, Jr., (1977): Absolute Rate Constants for the Reaction of O (³P) Atoms with a Series of Olefins over the Temperature Range 298-439°K. *J. Chem. Phys.*, **67**, 38-43.
- 35) Hendry, D. G. and R. A. Kenley (1977): Generation of Peroxy Radicals from Peroxy Nitrates (RO₂NO₂). Decomposition of Peroxyacyl Nitrates. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3198-3199.
- 36) Cox, R. A. and M. J. Roffey (1977): Thermal Decomposition of Peroxyacetylnitrate in the Presence of Nitric Oxide. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 900-906.
- 37) Hamilton, E. J., Jr. and R. R. Lii (1977): The Dependence on H₂O and on NH₃ of the Kinetics of the Self-Reaction of HO₂ in the Gas-Phase Formation of HO₂ · H₂O and HO₂ · NH₃ Complexes. *Int. J. Chem. Kinet.*, **9**, 875-885.
- 38) Atkinson, R., A. C. Lloyd and L. Wings, An Updated Chemical Mechanism for Hydrocarbon/NO_x/SO₂ Photooxidations Suitable for Inclusion in Atmospheric Simulation Models. *Atmos. Environ.*, **16**, 1341-1355.
- 39) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda (1979): Design and Characterization of the Evacuable and Bakable Photochemical Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471-475.
- 40) Cox, R. A., R. G. Derwent and P. M. Holt (1976): Relative Rate Constants for the Reactions of OH Radicals with H₂; CH₄; CO, NO and HONO at Atmospheric Pressure and 296K. *J. Chem. Soc. Faraday I.*, **72**, 2031-2043.
- 41) Ravishankara, A. R., F. L. Eisele and P. H. Wine (1982): Study of Reaction of OH with HNO₃ Kinetics and NO₃ Yield. *J. Phys. Chem.*, **86**, 1854-1858.
- 42) 文献9) Table II中の反応(37) (38) (39)の反応速度定数には印刷の誤りがあるので本論文表Iの値に訂正する。
- 43) Dodge, M. and R. R. Arnts (1969): A New Mechanism for the Reaction of Ozone with Olefins. *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 399-410.
- 44) (a) 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.
 (b) 秋元肇・坂東博・酒巻史郎・井上元・星野幹雄, 奥田典夫 (1979): 長光路フーリエ変換赤外分光器によるプロピレン-窒素化合物-空気系光酸化反応生成物に関する研究. スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素化合物光化学反応の研究. 国立公害研究所研究報告, 第9号, 9-27.
- 45) Kok, G. L., K. R. Darnall, A. M. Winer, J. N. Pitts, Jr. and B. W. Gay (1978): Ambient Air Measurements of Hydrogen Peroxide in the California South Coast Basin. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 1077-1080.
- 46) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, H. Bandow and M. Okuda (1978): Formation of Propylene Glycol 1, 2-Dinitrate in the Photooxidation of a Propylene-Nitrogen Dioxides System. *J. Environ. Sci. Health* **A13**, 677-686.
- 47) Atkinson, R., S. M. Ashmam, W. P. L. Carter, A. M. Winer and J. N. Pitts, Jr. (1982): Alkyl Nitrate Formation from the NO_x-Air Photooxidations of C₂-C₉ n-Alkanes. *J. Phys. Chem.* **86**, 4563-4569.

II-8

空気中における有機硫黄化合物の光酸化反応
—— 二酸化硫黄及びスルホン酸の生成* ——

Photooxidation of Organic Sulfur Compounds in Air
—— Production of Sulfur Dioxide and Sulfonic Acids* ——

島山史郎¹・秋元 肇¹

Shiro HATAKEYAMA¹ and Hajime AKIMOTO¹

要 旨

有機硫黄化合物(チオール類, スルフィド類, ジメチルジスルフィド)の空気中における光酸化反応が行われた。主な含硫生成物は SO_2 及びスルホン酸であり, その収率は CH_3SCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$, CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, CH_3SSCH_3 に対しそれぞれ (SO_2 , スルホン酸), 21, >50%; 45, >30%; 29, 40%; 54, 35%; 22, 60% であった。硫酸の収率はいずれの場合も 2% 以下であった。同時に CH_3SCH_3 , CH_3SH , CH_3SSCH_3 と OH との反応機構が詳細に検討された。反応の第 1 段階は CH_3SH と CH_3SSCH_3 においては S 原子への OH の付加で進むことが明らかとなった。 CH_3SCH_3 においても付加反応で進んでいる可能性が高い。いずれの場合においても CH_3S , CH_3SOH 中間体と O_2 との反応が最終生成物の SO_2 , スルホン酸を生成しているものである。

Abstract

Photooxidation of organic reduced-sulfur compounds (sulfides, thiols, disulfides) were carried out. Main sulfur-containing products were sulfur dioxide (SO_2) and sulfonic acids (RSO_3H). Their yields were (SO_2 , RSO_3H) 21, >50%; 45, >30%; 29, 40%; 54, 35%; 22, 60% for CH_3SCH_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$, CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, and CH_3SSCH_3 , respectively. Yield of sulfuric acid was less than 2% in every case. The mechanism of the reaction of OH radical with CH_3SCH_3 , CH_3SH , and CH_3SSCH_3 was also studied in detail. The first step of the reaction of OH with CH_3SH and CH_3SSCH_3 is an addition of OH on the S atom of reactants. It was also indicated that the reaction of OH with CH_3SCH_3 proceeds via addition. In all the cases the reaction of intermediate CH_3S and CH_3SOH with O_2 gives the final products, SO_2 and sulfonic acids.

* 本研究の一部は下記雑誌に発表

A part of this study was published in *Geophys. Res. Lett.*, 9, 583 (1982) and *J. Phys. Chem.*, 87, 2387 (1983).

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

はじめに

硫黄化合物は二酸化硫黄 (SO_2) や硫酸エアロゾル (H_2SO_4)、硫酸塩エアロゾル (SO_4^{2-}) 等の形で、大気汚染物質の中で重要な位置を占めている。既に 1960 年代から気圏、水圏、生物圏を含めた全地球的な硫黄の物質収支の見積もりが始められている¹⁻⁴⁾。このような見積もりにおいては常に自然界から主に生物活動によって放出される還元状態の硫黄化合物⁵⁾を計算に含める必要性が指摘されている。その量は 36~280 TgS/yr と大きな幅があるが、いずれにしても人為的に放出されている SO_2 と同程度以上の寄与があるものと考えられている。

放出されている還元状態の硫黄化合物も、以前は硫化水素 (H_2S) と考えられていたが、最近ではジメチルスルフィド (CH_3SCH_3 , DMS) をはじめとする有機硫黄化合物が重要であると指摘され⁶⁾、海上⁷⁾と陸上⁸⁾での放出量の直接測定も最近始められている。

硫黄収支の見積もりを正確にするには、放出量を正確に求めると同時に消滅過程を明確にする必要があるが、大気中における有機硫黄化合物の酸化経路について研究した例はほとんどない。

最近 DMS をも取り入れた硫黄収支のモデル計算がいくつか報告されているが⁹⁾、いずれも DMS の酸化生成物が 100% SO_2 であるとされている。唯一 Sze と Ko¹⁰⁾ による計算では SO_2 の収率が大気中の SO_2 濃度に大きな影響を与え得るとされている。

大気中における有機硫黄化合物の酸化反応によって SO_2 が生成することは Cox と Sandalls¹³⁾ 及び Cox と Sheppard¹⁴⁾ によって見いだされているが、その収率や詳しい反応機構については全く検討されていない。

我々は、大気中の硫黄化合物の酸化反応で最も重要な役割を果たしていると考えられる OH ラジカルと種々の有機硫黄化合物(チオール類 RSH, スルフィド類 RSR, ジメチルジスルフィド, CH_3SSCH_3 , DMDS) との反応を行い、 SO_2 の収率を求めた。またアルキルスルホン酸類 (RSO_3H) が主な生成物であることを見だし、有機硫黄化合物と OH ラジカルの反応機構を詳細に検討した。

実 験

OH ラジカルの発生法としては以下の三つの方法を用い、反応系によって適宜使用した。

- (i) 通常のチャンバー実験と同様の NO_x との混合系への光照射。
- (ii) アルキル亜硝酸エステル (RCH_2ONO) - NO 系への光照射による $\text{RCH}_2\text{ONO} + h\nu \rightarrow \text{RCH}_2\text{O} + \text{NO}$, $\text{RCH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RCHO} + \text{HO}_2$, $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH}$ の反応で生成する OH の利用。
- (iii) オレフィン- NO_x -空気系の光化学反応によって生成する OH の利用。

OH ラジカルの発生に用いたアルキル亜硝酸エステルは CH_3ONO 、及び $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ 、 $\text{C}_2\text{D}_5\text{ONO}$ であり、いずれもメタノール¹³⁾ またはエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$)¹⁴⁾ のニトロソ化によって合成し、trap-to-trap 蒸留法で精製して用いた。

気体状物質の分析には容積約 11 l の石英製円筒形セルを用いた。このセルには長光路赤外分光

用の多重反射鏡がとり付けてあり、40 m の長光路赤外分光法 (LP-FTIR) によって分析できる。通常は分解能 1 cm^{-1} 、積算回数 128 回で分析を行ったが、非常に速い反応の場合には 64 回、32 回の積算も用いた。照射用光源はブラック・ライト蛍光灯 (東芝・FL20S・BLB, $310 \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max}} \approx 360 \text{ nm}$) 6 本で、光量は NO_2 の光分解速度定数 k_1 で表して 0.28 min^{-1} である。

壁面の効果及び低濃度時の反応を検討するために本研究所に設置されている内容積約 6 m^3 の真空排気型大型スモッグチャンバーも用いて実験を行った。本チャンバーの詳細については既に報告されている^{15,16)}。

FT-IR による定量に用いた吸光係数は次のとおりである。(底 10, 単位 $\text{Torr}^{-1}\text{m}^{-1}$, 30°C)

CH_3SH , 0.047 (2949 cm^{-1} , peak to valley); DMS , 0.149 (2970 cm^{-1} , peak to valley); DMDS , 0.135 (2929 cm^{-1} , peak to valley); SO_2 , 0.685 (1375 cm^{-1} , R branch); NO , 0.087 (1876 cm^{-1} , Q branch); NO_2 , 1.54 (1603 cm^{-1}); HNO_3 , 1.38 (1326 cm^{-1} , peak to Q-R valley); CH_3ONO , 0.399 (820 cm^{-1}); CH_3SNO , 1.30 (1545 cm^{-1}); CH_3OH , 0.755 (1035 cm^{-1} , peak to valley)。

粒子状物質の分析には 1 l 球状, 3 l 円筒状, 11 l 円筒状の 3 種類の Pyrex 製容器を用いた。ブラック・ライト蛍光灯で光照射を行い、反応終了後 3 時間放置してエアロゾルを沈降させた。内容物をエーテルで洗い出し、ジアゾメタンで処理してメチルエステルとし、一定量に希釈した後ガスクロマトグラフィー又はガスクロマトグラフ質量分析計で定性・定量を行った。

結 果

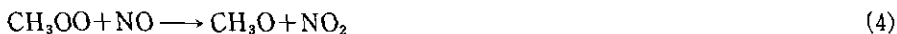
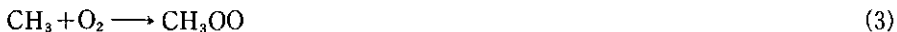
I. SO_2 の収率

(A) $\text{RSR} + \text{OH}$

スルフィド系に対しては (i) と (ii) の 2 種類の方法で反応を行い SO_2 の収率を求めた。

$\text{RSR}-\text{NO}_x$ 系光照射では NO [$1.5 \sim 30.0 \text{ mTorr}$] (2~3% の NO_2 を含む) - DMS [$6 \sim 15 \text{ mTorr}$] の混合物を $\text{O}_2 \sim 60 \text{ Torr}$, $\text{N}_2 \sim 680 \text{ Torr}$ の下で光照射した。

この反応系は以下の式で記述できる。



本実験系では O 原子の寄与も考慮に入れる必要がある。 DMS の減少速度は

$$-d[\text{DMS}]/dt = k_2[\text{O}][\text{DMS}] + k_7[\text{OH}][\text{DMS}] \quad (8)$$

と表せる。定常状態を仮定して計算した O 原子の濃度から (8) 式における O 原子の寄与を見積もると NO 濃度に依存して変化し、初期 NO が低いと O 原子の寄与も低いことがわかった。

種々の初期濃度の NO 存在下での SO₂ の収率を図 1 の黒丸にプロットした。初期 NO 濃度が低い所では、NO 濃度の低下に対応して SO₂ 収率が下がり、O 原子による反応よりも OH ラジカルの反応の方が SO₂ の収率が多少低いことを示唆しているように思われる。

一方、アルキル亜硝酸エステル光分解系では初期 NO を零とし、反応開始後短時間のところで測定すれば O 原子の寄与は無視できるものと考えられる。このようにして求めた SO₂ の収率をプロットしたのが図 1 の白丸で、黒丸のプロットの外挿値とよい一致を示す。したがってこの値が OH ラジカルとの反応のみによる SO₂ の収率を示していると考えられる。得られた値は 20.7 ± 1.2% であった。ジエチルスルフィドもこれと全く同様の傾向を示した。SO₂ の収率は 45% である。

粒子状物質の分析結果を図 2、及び図 3 に示す。ガスクロマトグラムの保持時間の一致、マススペクトルのフラグメント・パターンの標準物質との一致から硫酸とメタンスルホン酸 (C₂H₅SC₂H₅ の場合はエタンスルホン酸) の生成が確認された。スルホン酸類の収率は初期 NO の濃度に対して SO₂ の場合とは逆の依存性を示し、DMS の場合図 4 のようになる。OH ラジカルだけの反応を考えた場合にはスルホン酸の収率は 50% 以上と見積もることができる。ジエチルスルフィドでは 30% 以上である。硫酸の収率は低く 2% 以下である。

最近 Grosjean ら¹⁸⁾ は屋外チャンバーを用いた実験で NO_x ~ 0.5 ppm, DMS 1 ~ 1.5 ppm の低濃度の実験では SO₂ がほぼ 100% 生成すると報告しているが、我々のスモッグチャンバーを用いた実験では図 5 に示すように、SO₂ の収率は 20% 程度であり、かつ気体状態のメタンスルホン酸の存在が確認された。また Niki ら¹⁹⁾ が亜硝酸エチルの光分解を用いて行った DMS の酸化でも

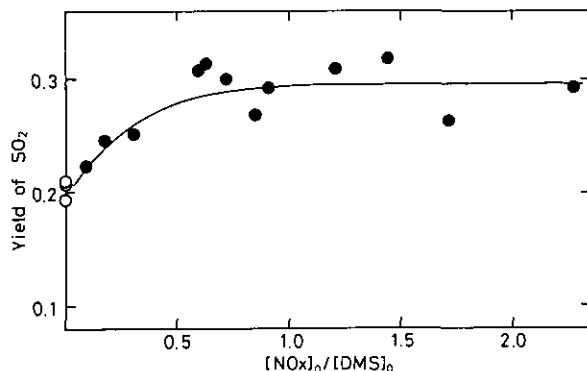


図 1 初期 NO_x 濃度に対する SO₂ 収率の変化

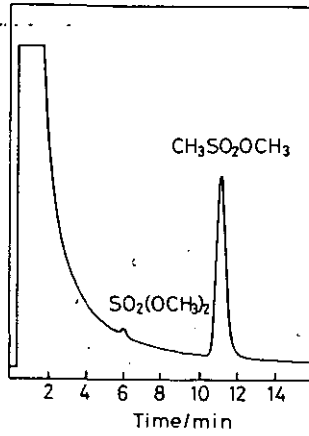


図2 ジアゾメタン処理後の粒子状生成物のガスクロマトグラム

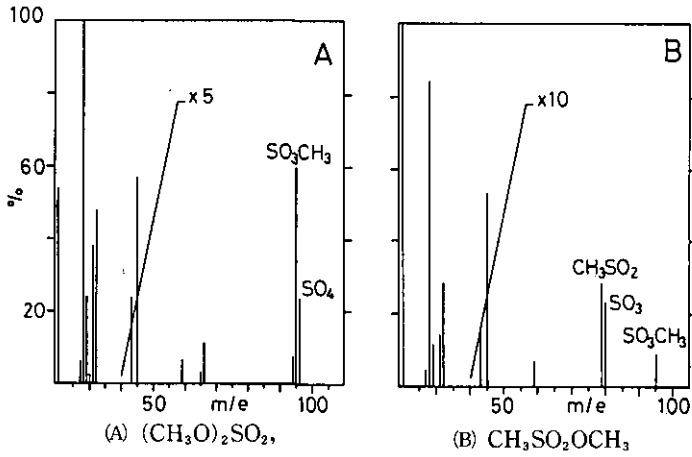


図3 ジアゾメタン処理後の粒子状生成物のマススペクトル

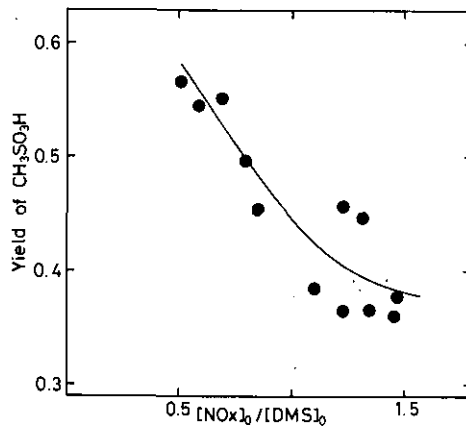


図4 初期 NO_x 濃度に対する $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 収率の変化

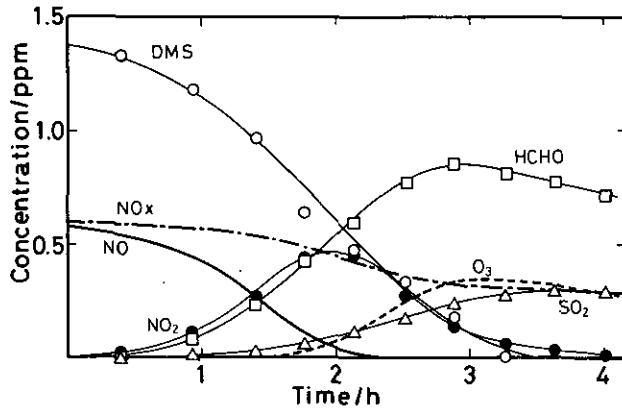


図5 スモッグチャンバーによる DMS-NO-空気系光照射における反応物・生成物の変化

我々の結果とよく一致する結果が得られており、OH ラジカルによる DMS の酸化反応による SO₂ の収率は 20 % 程度であると考えてよいものと思われる。

(B) RSH+OH

チオールはスルフィドと異なり RSH-NO-空気系への光照射系では速い連鎖反応を起こさない。そこで亜硝酸アルキルを用いて酸化反応を行った。

SO₂ の収率は CH₃SH が 29 %、C₂H₅SH が 54 % であり、スルホン酸はメチルが 40 %、エチルが 35 % であった。硫酸の収率は 2 % 以下である。

(C) CH₃SSCH₃+OH

DMDS も NO との混合物への光照射では速い連鎖反応を起こさないので亜硝酸アルキル光分解を用いて OH による酸化反応を行った。生成物の収率は SO₂ 44 %、メタンスルホン酸 120 % (硫酸回収率としてはそれぞれ 20 %、60 %) であり、硫酸はやはり 2 % 以下である。

II. 反応

(A) CH₃SCH₃+OH

DMS-NO-空気系光照射からは SO₂、CH₃SO₃H、H₂SO₄ の他に図 6 に示すような種々の気体状物質が生成する。特に CH₃ONO、CH₃ONO₂ のように DMS から C-S 結合が切れて生成するメチル基に由来する化合物の量が多いことが特徴である。メチル基は (3)~(6) の反応で NO₂ を生成する。したがって高濃度の DMS を使う系では O 原子と DMS との反応が問題となり得る。

亜硝酸アルキルの光分解を用いた系においても事情はよく似ており、NO の酸化が急速に起こ

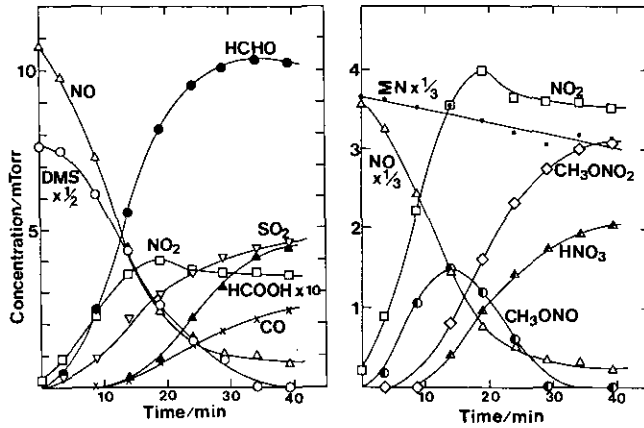


図6 石英セルにおける DMS-NO-空気系光照射での反応物・生成物の変化

表1 DMS-RONO-NO系 2 分間光照射後の反応物と生成物

$[DMS]_0$ mTorr	$[NO]_0$ mTorr	RONO	$[RONO]_0$ mTorr	$-\Delta DMS$ mTorr	$\Delta HCHO$ mTorr	ΔSO_2 mTorr
14.35	0	CH ₃ ONO	42.15	5.22	—	0.99
11.39	0		26.54	2.72	—	0.58
8.35	0		31.17	2.18	—	0.55
7.55	0		21.30	1.63	—	0.30
5.78	0		28.42	2.03	—	0.53
16.06	1.94		7.89	3.66	—	0.62
14.20	1.69		11.08	3.69	—	0.64
13.32	1.25		9.82	3.70	—	0.66
15.28	14.02	C ₂ D ₅ ONO	26.28	2.89	2.14	0.55
8.82	14.02		15.03	1.12	1.36	0.31

る。

Niki ら⁹⁾ は亜硝酸エチルを用いた DMS の酸化反応で CH₃SNO の生成を報告しているが、我々の実験系においては大量の初期 NO の存在下においても CH₃SNO の存在は確認できなかった。

反応物と主な生成物を表 1 に掲げた。

(B) CH₃SH+OH

CH₃SH-RCH₂ONO-(NO)-空気系の光酸化反応においては SO₂, NO, NO₂, HCHO, RCHO, 及び RCH₂OH が主な気体状生成物である。また CH₃SO₃H も一部気体として FTIR で検出される。特に大型スモッグチャンバーを用いた実験においては、Chackalackal と Stafford²⁰⁾ によって報告されている 3611, 1404, 1204 cm⁻¹ の吸収が非常にはっきりと確認された(図 7 参照)。また

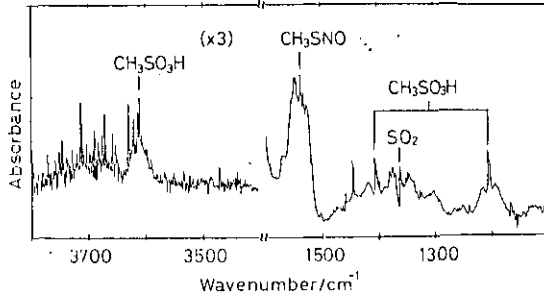


図7 スモッグチャンバーによる $\text{CH}_3\text{SH}-\text{CH}_3\text{ONO}$ -空気系光照射で生成する $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ の IR スペクトル

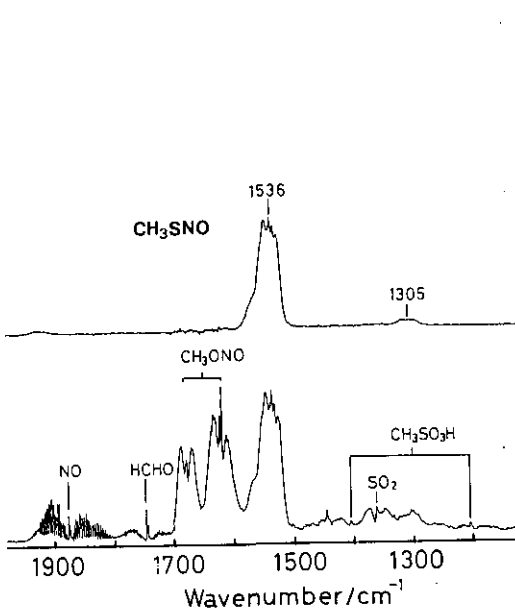


図8 CH_3SNO の IR スペクトル
(下) CH_3SH の光酸化によって得られた CH_3SNO
(上) 別途合成した CH_3SNO

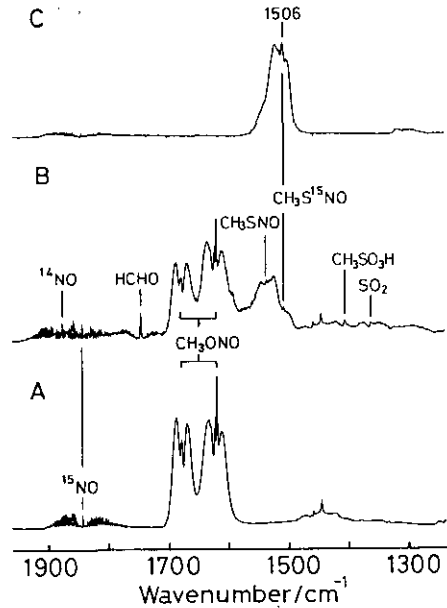


図9 $\text{CH}_3\text{SH}-\text{CH}_3\text{ONO}-^{15}\text{NO}$ -空気系光照射の生成物
(A) 光照射前 (B) 2分照射後
(C) 別途合成した $\text{CH}_3\text{S}^{15}\text{NO}$

不安定な中間生成物として CH_3SNO が生成することが生成物の IR スペクトルと、Phillippe²¹⁾ の方法で合成した CH_3SNO の IR スペクトルとの比較 (図8) から確認された。

初期に ^{15}NO を存在させておいても、最初に生成してくる CH_3SNO の大部分は図9に示すように ^{15}N でラベルされない。

反応物と生成物を表2に示す。図10には時間変化を示した。 CH_3SH や CH_3ONO が急速に消

表2 CH₃SH-RONO-NO-空気系1分間光照射後の反応物と生成物

$[MT]_0$ mTorr	$[NO]_0$ mTorr	RONO	$[RONO]_0$ mTorr	number of lamps	$-\Delta MT$ mTorr	$\Delta HCHO$ mTorr	ΔCH_3OH mTorr	$\Delta MeSNO$ mTorr	ΔSO_2 mTorr
16.94	0	CH ₃ ONO	41.43	6	14.26	—	15.42	5.05	1.50
18.60	0		40.35	6	17.42	—	12.56	6.73	1.05
16.46	0		39.86	4	14.21	—	12.09	4.16	1.16
14.58	5.04		29.74	6	8.26	—	5.89	4.26	0.44
14.79	8.36		27.69	6	4.07	—	3.99	3.54	0.58
14.20	14.27		26.82	6	1.87	—	1.97	1.85	0
16.88	0		28.37	2	1.50	—	1.71	1.21	0
15.49	14.77		28.48	2	1.88	—	1.27	1.38	0
16.93	0	C ₂ H ₅ ONO	31.92	6	14.14	1.41	—	5.56	1.49
15.47	0	C ₂ D ₅ ONO	28.33	6	9.74	1.58	—	2.96	1.31

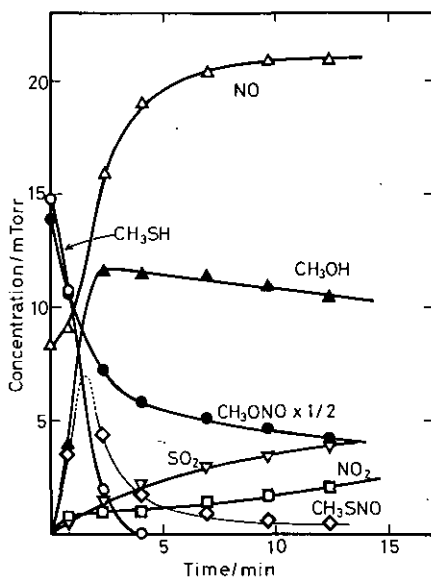


図10 CH₃SH-CH₃ONO-NO-空気系光照射における反応物・生成物の時間変化

費されるにもかかわらず NO が酸化されずむしろ蓄積される点が特徴である。

初期に NO が存在しないと図11に示すように CH₃SNO と CH₃OH の生成はむしろ速くなる。

このように CH₃SNO とアルコールが同時に生成する機構を解明するため、次に掲げるいくつかの可能性をチェックした。

1) CH₃SH+CH₃ONO の暗反応

CH₃SH と CH₃ONO は暗条件下でも反応し、CH₃SNO と CH₃OH を与える。壁面の影響が大きく、汚れた反応容器では反応が速い。しかし図12に示したように、光照射下での CH₃SNO の

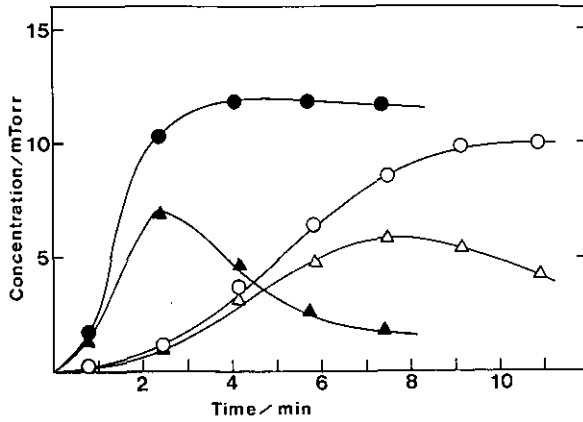


図 11 初期 NO がある系とない系における $\text{CH}_3\text{SH}-\text{CH}_3\text{ONO}$ -空気系光照射による CH_3SNO と CH_3OH の変化
 (●) CH_3OH , (▲) CH_3SNO , $[\text{NO}]_0=0$
 (○) CH_3OH , (△) CH_3SNO , $[\text{NO}]_0=14.8 \text{ mTorr}$

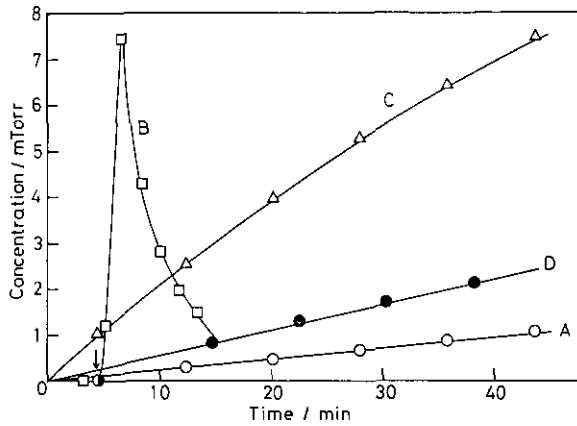


図 12 CH_3SNO の生成
 (A) 光照射実験前 (B) 光照射実験 矢印の時刻より照射開始 (C) 光照射実験に続いて行われた暗反応 (D) 光照射実験終了後6時間真空排気し、12時間精製空気に曝露した後の暗反応。

生成曲線は暗反応のものとは全く異なっている。

光照射によって壁面での反応が促進されるという可能性を調べるためにさらに二つの実験が行われた。

一つは RONO の光分解を起こさない波長 500 nm 以上の光の照射実験で、図 12 曲線 B に見られるような CH_3SNO の生成促進は観測されなかった。

もう一つは、大型スモッグチャンバーを用いた実験で、この際壁面の光照射を避けるため、円

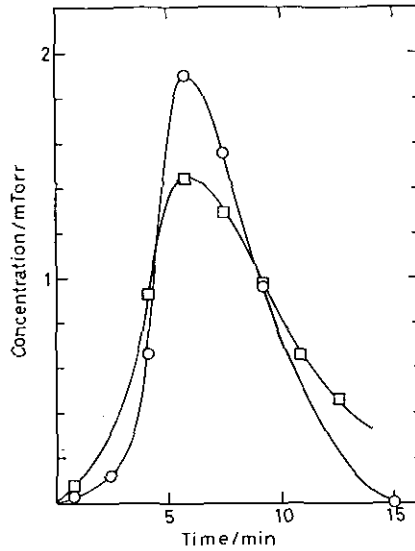


図 13 CH_3SNO 生成の時間変化
○: スモッグチャンバー, □: 石英セル

筒軸中心付近の 6 灯のキセノン・アークランプのみを光源として用いた。大型チャンバー ($S/V \approx 3.7 \text{ m}^{-1}$) を用いた実験から図 13 に示すように 11 l 石英セル ($S/V \approx 33 \text{ m}^{-1}$) の場合とよく一致する CH_3SNO の生成曲線が同一濃度条件で得られた。

2) 窒素中での $\text{CH}_3\text{SH}-\text{CH}_3\text{ONO}$ 系への光照射では CH_3SNO も CH_3OH もほとんど生成しない。

3) CH_3ONO の空気中での光分解はほとんど CH_3OH を生成しない。また CH_3SH 存在下に比較して CH_3ONO 分解速度が小さい。

4) 光量を変えても CH_3SNO や CH_3OH の収量にはほとんど変化がなく、ラジカル-ラジカル反応の寄与は低いものと考えられる。

5) CH_3S ラジカルの反応をチェックするため $\text{CH}_3\text{SNO}-\text{CH}_3\text{ONO}$ の混合気体に 500 nm 以上の可視光を照射したが CH_3OH はほとんど生成しなかった。

次に 2-メチル-2-ブテン-NO-空気光照射系に CH_3SH を添加して反応を追跡した。反応物・生成物の時間変化を図 14 に示す。 SO_2 の収率は時間によらず一定で、その値、28.7% は RONO を用いた実験から得られた値とよい一致を示す。微量の CH_3SNO の生成が認められた。

(C) $\text{CH}_3\text{SSCH}_3 + \text{OH}$

DMDS と OH との反応における主な気体状生成物を表 3 に示す。また図 15 には反応物・生成物の時間変化を示した。この場合にもさきの CH_3SH の場合と同様に NO の酸化が遅い。

反応の初期においては CH_3SNO の収率は初期に存在する NO の濃度に依存する (図 16)。

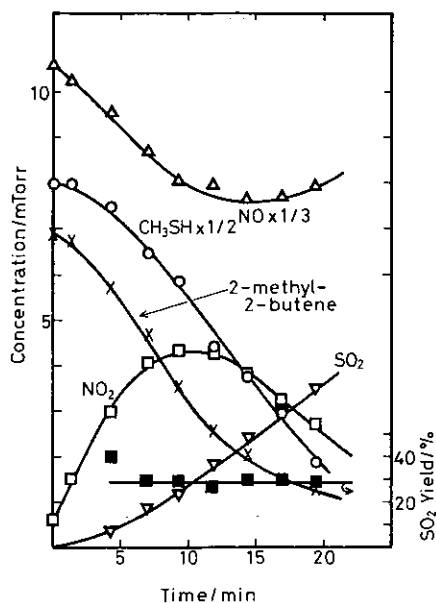


図 14 CH_3SH -2-メチル-2-ブテン- NO -空気照射系における反応物・生成物の変化
 ■は SO_2 の収率を示す。

表 3 DMDS- RONO - NO -空気系 2 分間照射後の反応物と生成物

$[\text{DMDS}]_0$ mTorr	$[\text{NO}]_0$ mTorr	RONO	$[\text{RONO}]_0$ mTorr	$-\Delta\text{DMDS}$ mTorr	ΔHCHO mTorr	ΔMeSNO mTorr	ΔSO_2 mTorr	$\frac{\Delta\text{MeSNO}}{\Delta\text{SO}_2}$
18.90	0	CH_3ONO	39.60	12.99	—	0.46	2.53	0.18
13.02	7.14		9.10	1.93	—	0.46	0.42	1.10
18.60	7.39		12.95	2.08	—	0.48	0.50	0.96
17.91	11.42		25.49	3.51	—	0.68	0.90	0.76
14.15	13.11		10.43	1.12	—	0.34	0.18	1.87
18.25	15.18		11.05	1.57	—	0.42	0.40	1.05
13.73	23.38		10.37	0.74	—	0.35	0.15	2.42
17.80	11.42	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$	9.10	2.68	0.67	0.53	0.65	0.82
17.89	11.61		11.87	3.10	0.91	0.58	0.73	0.79
17.89	11.61		7.13	2.90	0.86	0.74	0.97	0.76
14.48	4.98	$\text{C}_2\text{D}_5\text{ONO}$	10.23	2.48	0.80	0.39	0.44	0.88
16.39	8.08		23.92	3.44	0.88	0.69	0.67	1.03
14.40	21.78		10.29	1.65	—	0.36	0.20	1.82

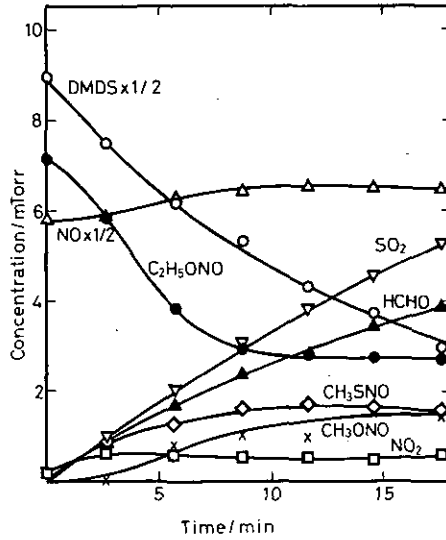


図 15 DMDS-C₂H₅ONO-NO-空気光照射系における反応物・生成物の変化

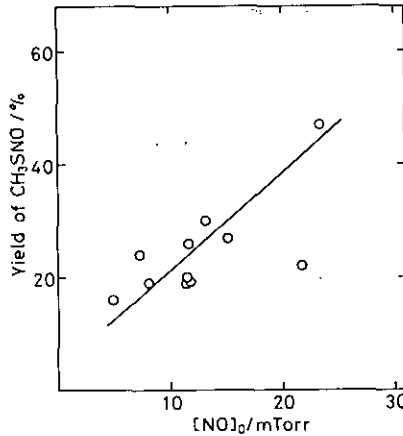


図 16 DMDS-RONO-NO-空気系光照射 2 分後の CH₃SNO 収率の初期 NO 濃度に対する依存性

(D) CH₃S ラジカルの二次的反応

CH₃S ラジカルの空気中での反応を調べるために、DMDS と CH₃SNO の光分解を空気中で行った。

DMDS の光分解はブラック・ライトを光源とする 300 nm 以上の光²²⁾を用いて行った。短波長の光を用いると SO₂ の収率が減少するがこれは C-S 結合切断の寄与が増加する²³⁾ためであろうと考えられる。ブラック・ライトを用いた場合 SO₂, HCHO の収率はいずれも 90% 以上であるが

CH₃OH の生成はほとんど認められない。CH₃SO₃H の収率は約 10 % であり、DMDS の初期濃度が高いと CH₃SO₃H の収率も高くなる。

CH₃SNO の 500 nm 以上の可視光による光分解 (1 気圧空气中) からは HCHO, NO, NO₂, SO₂, DMDS, CH₃SO₃H が主に生成する。CH₃ONO や CH₃ONO₂ は検出されなかった。SO₂ の収率は 26±7 % であった。

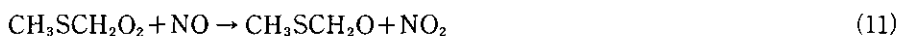
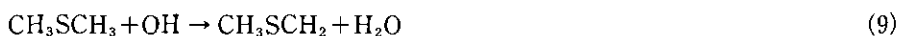
考 察

(A) CH₃SCH₃+OH

DMS と OH との反応機構に関しては、速度論的考察による三つの報告がある。

Atkinson ら²⁴⁾はこの反応に対して負の温度依存性を観測した。しかし彼らはこの反応が H 引き抜きで進むものと考えた。これは、もし付加反応で進むなら、O 原子の反応の場合と同様に CH₃置換の効果で CH₃SCH₃の方が CH₃SH よりも速度定数が大きくなるはずなのに実際は小さいからである。一方、Kurylo²⁵⁾はやはり負の温度依存性を観測したが、上に述べた効果は CH₃の立体障害によるものと考え、反応は付加で進むと推定した。また Wine ら²⁶⁾は Atkinson や Kurylo の値の約半分の小さな速度定数と正の温度依存性を報告した。彼らは CH₃SCH₃の C-H 1 個当たりの速度定数がアルカンや CH₃OH のそれとよく一致することから、主な反応経路は H 引き抜きと推論している。

もし反応が H 引き抜きで進むならば、反応機構は Atkinson ら²⁷⁾によって提案された以下の式になろう。



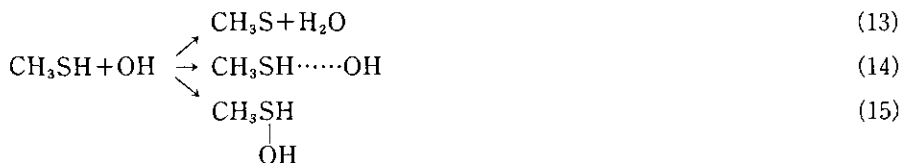
Niki ら¹⁹⁾による CH₃SNO の検出はこの機構を支持するように見えるが、もし最終的な含硫生成物がすべて CH₃S からできるのならば SO₂ や CH₃SO₃H の収率は DMS の場合も、CH₃SH の場合と等しくなるはずである。しかし実測された収率は DMS の場合の方が SO₂ の収率が低く、CH₃SO₃H の収率は高くなっている。したがって H 引き抜きだけで実験結果を説明することはできず、S 原子への OH 付加反応も存在するものと思われるが、一つに決定することは現在のところできない。

(B) CH₃SH+OH

CH₃SH は 300 nm 以上の光を吸収しない²²⁾ので、CH₃SH-RONO-NO-空気系光化学反応の第 1 段階は RONO の光分解でアルコキシラジカルと NO を生成する反応である。これに引き続く

(5), (6)の反応によって生成する OH ラジカルが CH_3SH と反応する。

この反応の第1段階は, Atkinson らによれば, 弱い RS-H の H 引き抜き反応^{27,28)} であると考えられるが, Wine ら²⁶⁾ は $\text{CH}_3\text{SH}\cdots\cdots\text{OH}$ 錯体生成の可能性を示唆している。この反応が負の温度依存性を示す^{26,28)} ことを考えれば OH の S 原子上への付加反応を仮定することも可能である。



CH_3SNO の生成は (13) の反応とそれに続いて起こる CH_3S と NO の再結合を示唆しているように見える。しかし, CH_3SNO の生成は初期に NO を存在させなくても非常に速い(図 11)。 CH_3SNO の収率は 80% にも達する。さらに図 11 に示すように, CH_3ONO を用いた場合, 同時に CH_3OH が生成する。初期の収量比 $\Delta[\text{CH}_3\text{SNO}]/\Delta[\text{CH}_3\text{OH}]$ はほぼ 1 である。これらの事実は CH_3SNO と CH_3OH が一つの前駆体から生成していることを示している。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ を使えば CH_3OH の代わりに $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ が生成する。以上の結果は単純な S-H 引き抜き反応のみでは説明することが不可能であり, 次のいくつかの可能性をチェックする必要がある。

- 1) $\text{CH}_3\text{SH} + \text{RCH}_2\text{ONO} \rightarrow \text{CH}_3\text{SNO} + \text{RCH}_2\text{OH}$ の暗反応
- 2) $\text{RCH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{SH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{S}$
- 3) $\text{RCH}_2\text{O} + \text{RCH}_2\text{O} \rightarrow \text{SCHO} + \text{RCH}_2\text{OH}$
- 4) ラジカル-ラジカルの反応
- 5) CH_3S ラジカルと RCH_2ONO の反応
- 6) $\text{CH}_3\text{SH}\cdots\cdots\text{OH}$ 錯体又は $\text{CH}_3\text{S(H)OH}$ 付加体と RCH_2ONO の反応

以上の可能性を次のように詳細に検討した。

1) 図 12 に示したように $\text{CH}_3\text{SH}-\text{CH}_3\text{ONO}$ 光照射系における CH_3SNO の生成曲線は暗反応のものとは大きく異なり, 非常に速い立ち上がりと素早い減少を示す(曲線 B)。 CH_3SNO の速い減少は光分解によるものと考えられる。アルキルチオナイトライト類 (RSNO) は, 340, 520, 550 nm 付近に吸収極大を持つことが知られている²⁹⁾。340 nm 付近の吸収はかなり強く ($\epsilon \approx 700$), またブラック・ライトの放射する光とよく重なっている。図 12 は, CH_3SH と CH_3ONO の暗反応で確かに CH_3SNO と CH_3OH が生成し得ることを示しているが, 我々の用いた条件下での光化学反応系ではその寄与は非常に小さいことを明確に示している。

また図 13 に示したように, CH_3SNO の生成曲線は 6 m^3 の大型チャンバーを用いたときと, 11 l の石英セルを用いたときではほとんど同じである。これらの反応容器はその S/V 比が大きく異なっているので, この結果からの壁面での不均一反応の影響も無視し得るものと結論される。

2) N_2 中での $\text{CH}_3\text{SH}-\text{CH}_3\text{ONO}$ 光照射系の結果はこの可能性を否定するものである。 CH_3

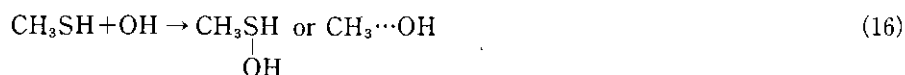
SHの消費速度が小さいことは、空気中では CH_3O と CH_3SH とで CH_3OH が生成する反応は無視し得ることを示す。

3) 空気中における CH_3ONO の光分解は CH_3OH を全く生成しないので、 CH_3O ラジカルの不均化は CH_3OH の生成に関与していない。

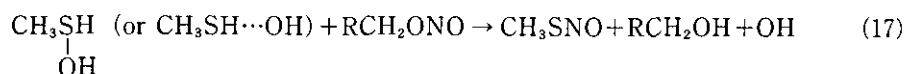
4) 光量を変化させても CH_3OH や CH_3SNO の収量は変化しないのでラジカル-ラジカル反応の寄与は小さいものと考えられる。

5) $\text{CH}_3\text{ONO}-\text{CH}_3\text{SNO}$ の可視光照射ではほとんど CH_3OH が生成しないので CH_3S と CH_3ONO の反応の寄与も否定される。 CH_3ONO 単独の光分解よりも CH_3SH の存在する系の方が CH_3ONO の減少が速いことは CH_3S 以外の何らかの中間体が CH_3ONO と反応して CH_3OH を生成していることを示すものであろう。

以上のような考察から我々は $\text{CH}_3\text{S}(\text{H})\text{OH}$ 付加体又は $\text{CH}_3\text{SH}\cdots\text{OH}$ 錯体が RCH_2ONO と反応して対応するアルコールと CH_3SNO を生成しているものと結論した。最も直接的な証拠は ^{15}NO 添加系の反応から得られた。図9に示すように初期 ^{15}NO を添加しても、生成してくる CH_3NO の大部分は ^{15}N でラベルされていない。少量の $\text{CH}_3\text{S}^{15}\text{NO}$ は1度生成した CH_3SNO の光分解で生じた CH_3S と ^{15}NO との再結合によるものであろう。 CH_3SH の消費が10%以下であるような初期の段階では100%に近い収率で CH_3SNO が生成するから、OHと CH_3SH の反応の第一段階は次式のような付加又は錯体形成であらう。



生成した中間体が RCH_2ONO と反応して CH_3SNO 、 RCH_2OH とOHを生成するものと考えられる。



SO_2 や $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ は生成した CH_3SNO の光分解で生じる CH_3S ラジカルと酸素との反応で生成する。 CH_3S ラジカルの反応については後述する。

大気中での CH_3SH の酸化反応を議論するには、亜硝酸アルキルのように付加体と速く反応するものがない系を用いた実験が必要である。そこで2-メチル-2-ブテン-NO- CH_3SH -空気系に光照射を行った。既に述べたように $\text{CH}_3\text{SH}-\text{NO}$ -空気系では連鎖反応が起こらないので、この反応はオレフィンの光酸化に由来するOHを担体とする連鎖反応である。 CH_3SH の消費に対するO原子の寄与は1%以下である。 SO_2 の収率は亜硝酸アルキル光分解系の値とよく一致しており、両反応が共通の中間体を經由していることを示唆している。最も有力な候補は CH_3S である。この推定が正しいとすると、 $\text{CH}_3\text{S}(\text{H})\text{OH}$ 付加体は亜硝酸アルキルが存在していない系では CH_3S と H_2O に分解していくものと見なすことが可能である。

(C) $\text{CH}_3\text{SSCH}_3 + \text{OH}$

DMDS は 300 nm 以上の光も吸収する²²⁾が、その分解速度は我々の実験条件では $1.61 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ と非常に小さく、20 分間の光照射による分解量は他の反応を無視しても高々 4% である。したがってこの場合も反応は亜硝酸アルキルの光分解で(5), (6)式に従って生成する OH ラジカルによって進行するものと考えてよい。

DMDS-OH 反応の第 1 ステップは付加であると考えられる。その証拠は CH_3SNO の生成である。DMDS の場合、 CH_3SH の場合とは異なって、 CH_3SNO の生成は初期の NO 濃度に依存する(図 16 参照)。また ^{15}NO を存在させた場合、 $\text{CH}_3\text{S}^{15}\text{NO}$ が主に生成する。これらの事実は CH_3SNO が CH_3S と NO の再結合で生成することを意味し、DMDS と OH との反応で CH_3S が生成することを強く示唆している。

したがって DMDS と OH との反応の第一段階は OH の S 上への付加とそれに引き続いて起こる S-S 結合の切断で記述されよう。



SO_2 と $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ は生成した CH_3S や CH_3SOH の 2 次的反応で生成するものと考えられる。この反応については後述する。この系においては CH_3SH の場合に比較して、 SO_2 の収率より $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ の収率が非常に高いことが特徴である。 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ の高収率は CH_3SOH に帰因しているものであろう。

DMDS と OH との反応に関する報告は非常に少ない。Cox と Sheppard¹²⁾ は 1 気圧の空气中で $297 \pm 2 \text{ K}$ における反応速度を競争法で求め $(2.23 \pm 0.80) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と報告した。Wine ら²⁶⁾ は直接法で速度定数を求め $(5.9 \pm 3.3) \times 10^{-11} \exp[(380 \pm 160)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $(1.98 \pm 0.18) \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (298 K) の値を報告している。観測された負の温度依存性から、反応は S 原子への OH の付加で進む S-S 切断が引き続き起こるものと推定した。我々の結果はこの推定を裏付けるものである。同様の付加-分解の機構は DMDS-O 原子の反応に対しても提唱されている³⁰⁾。

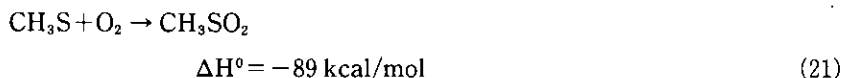
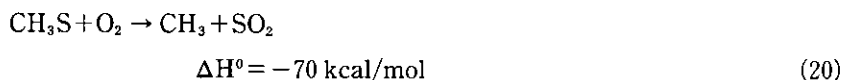
(D) CH_3S , CH_3SOH の二次的反応

既に何度も述べたように、還元状態の硫黄化合物の光酸化反応は、最終的には CH_3S 又は CH_3SOH と O_2 ないし NO_x との二次的反応によって生成物が決定される。

CH_3S の反応については Knight ら^{31,32)} によってかなり詳しく調べられている。 CH_3S ラジカルの反応性は O-原子類似体である CH_3O ラジカルとはかなり異なっており、 CH_3S 自身の二体反

応では不均化よりも再結合が起こりやすく, $k_{\text{dispro}}/k_{\text{recomb}}=0.94^{32)}$ である。しかし大気中での光酸化反応を考える上で重要な CH_3S と O_2 との反応に関する研究は少ない。

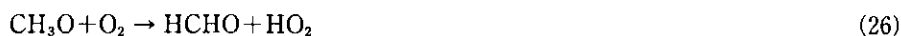
可能な $\text{CH}_3\text{S}+\text{O}_2$ の反応経路としては次の三つが考えられる。



(19)の O_2 による H 引き抜きは CH_3O の場合には主要な反応であるが, CH_3S の場合にはエネルギー的に最も不利である。また $\text{CH}_2=\text{S}$ も IR で検出されず, その寄与は無視できる。Cullis と Roselaar³⁶⁾ は高温における CH_3SH の熱的酸化反応において SO_2 とホルムアルデヒドの生成を見だし, (20)が CH_3S と O_2 の主経路であると推定した。また Kirchner ら³⁷⁾ も O_2 存在下における $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ または $\text{C}_2\text{H}_5\text{SSC}_2\text{H}_5$ の光分解でアセトアルデヒドと SO_2 の生成がほぼ定量的に起こることを確認し, (22)式の機構を提唱した。



しかし, 本研究で得られた結果はこの機構では説明できない。DMDS の空気中での光分解からは SO_2 と HCHO が 90% 以上の収率で生成するが, CH_3OH の生成は見られない。もし HCHO が(20)式の反応で放出される CH_3 と O_2 との反応によるものであれば反応は



となる。(24)と(25)の速度比は $1:1.7^{38)}$ であるから CH_3 が HCHO の前駆体であるならば HCHO の 46% の CH_3OH が生成するはずである。近紫外光による DMDS の光分解は CH_3S を与えることが知られているが, 本研究の結果は反応(20)の寄与を否定する。また CH_3 が放出されるなら NO 存在下では $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ への速い酸化が起こるはずであるが, 図 10 や図 15 に見られるように, そのような反応も起こらない。このことも(20)の寄与を否定している。

さらに CH_3SNO の可視光光分解や $\text{C}_2\text{D}_5\text{ONO}$ を用いた DMDS, CH_3SH の光酸化において CH_3ONO や CH_3ONO_2 が生成しないことも $\text{CH}_3\text{S}+\text{O}_2$ の反応で CH_3 が放出されないことを示している。

以上の結果 CH_3S と O_2 の反応の唯一の経路は(2)の付加反応であると結論される。現在のところ SO_2 と HCHO の生成機構は不明であるが、付加体から生成しているものであろう。また DMDS や CH_3SNO の光分解で生成する $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ も付加体の後続反応で生成しているものと考えられる。

CH_3S と O_2 ないし NO_x との二次的反応は、以下の式のように表せよう。



窒素の物質収支が反応の進行とともに悪くなることを考えると、何か未知の反応が起こっていることが考えられる。また硫黄の物質収支もとれていない。何か硫黄と窒素の両方を含む化合物が生成しているのかもしれない。次のような反応が可能である。



いくつかの未同定の IR 吸収がこれらに対応するのではないと思われる。

DMDS 光酸化系においては CH_3SNO と SO_2 の生成比は初期 NO 濃度に比例することが見いだされた。生成比は表 3 に掲げてある。また図 17 には初期 NO 濃度に対する $[\text{CH}_3\text{SNO}]/[\text{SO}_2]$ を示した。 CH_3SOH からは SO_2 や CH_3SNO は生成しないと仮定すると、速度定数の比 k_{27}/k_{28} を CH_3SNO と SO_2 の生成比から算出できる。

$$\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{SNO}]}{\Delta[\text{SO}_2]} = \frac{k_{27}[\text{NO}]}{0.3k_{28}[\text{O}_2]} \quad (36)$$

ここでは 0.3 は CH_3SH や DMDS の NO 存在下での酸化ないし CH_3SNO の光分解における SO_2 の平均収率と仮定した。図 17 の直線の傾きと、 $[\text{O}_2] \approx 76 \text{ Torr}$ から $k_{27}/k_{28} = 2 \times 10^3$ の値が得られた。この値は CH_3O の NO と O_2 に対する反応の速度定数比より約一けた小さい。

CH_3SOH (メタンスルフェン酸) はもう一つの重要な中間体である。 $\text{DMDS} + \text{OH}$, $\text{DMS} + \text{OH}$ 等の反応で生成している可能性が高い。スルフェン酸類は有機化学の分野でよく研究されており^{39,40)}。また最近ではこれが液相におけるチオール類の酸化反応の重要な中間体であると報告されている⁴¹⁾。 CH_3SOH は最も単純な構造のスルフェン酸であり、その気相での構造は二価硫黄型

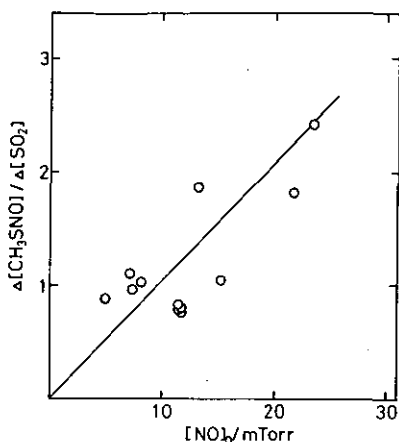
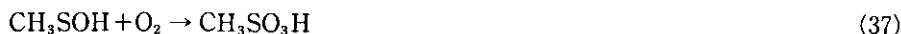


図 17 DMDS-RONO-NO-空気系照射 2 分後における $\Delta[\text{CH}_3\text{SNO}]/\Delta[\text{SO}_2]$ 比の初期 NO 濃度に対する依存性

の $\text{CH}_3\text{-S-O-H}$ であって $\text{CH}_3\text{-S(H)=O}$ 型ではないことがマイクロ波スペクトルによって明らかにされている⁴²⁾。気相での半減期は 25°C , 0.1 Torr において約 1 分である。これと O_2 との反応はまだ知られていないが、高い反応性を持っていることを考えると容易に反応するものと考えられる。DMDS と OH との反応において高い収率で $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ が得られることを考えると、次のような反応が起こっているものと考えられる。



(E) 大気化学上の意義

はじめにも述べたように、最近の全地球的硫黄化合物の物質収支に関する見積もりにおいては、還元状態の硫黄化合物の自然界からの放出が大きな寄与を示すことが指摘されている。モデル計算においても DMS を重要な硫黄源として取り入れているものも現れている。例えば Logan ら^{9b)} は SO_2 が DMS 光酸化の唯一の含硫生成物であるとして計算し、Nguyen ら^{7a)} が報告した自然界からの DMS の放出量 25 Tg S/y を用いると SO_2 の海上境界層における濃度が 100 pptv と実測値よりも大きくなってしまいうので DMS の発生量はもっと少ないはずであると報告した。Graedel^{9a)} も実測の SO_2 濃度と DMS の光酸化反応速度から DMS の発生量を 15 Tg S/y と低く見積もった。しかし我々の得た DMS 光酸化の際の低い SO_2 収率 (21%) を考えれば、DMS 放出量の見積もりはもっと大きくなるはずである。

また最近の研究では、これまで対流圏内においても重要と考えられていた COS , CS_2 と OH との反応が非常に遅いことがわかり⁴³⁾、対流圏における還元状態の硫黄化合物として DMS や他の有機硫黄化合物の重要性⁴⁴⁾ がさらに明確なものとなってきている。

本研究で明らかとなったように、有機硫黄化合物の光酸化においては反応生成物としてスルホン酸類が高い収率で得られる。スルホン酸は安定な化合物であるから SO_4^{2-} とはならず、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 又は CH_3SO_3^- として除去されると考えられる。Panter と Penzhorn⁴⁵⁾ による実大気中のエアロゾルからのメタンスルホン酸の検出はこのことをよく裏付けている。これまで大気中における硫黄の循環は、 H_2S 、 SO_2 、 SO_4^{2-} によってのみ論じられてきた。しかし DMS や他の有機硫黄化合物の自然界からの放出量がかなり大きなものであることを考えると、これらやその酸化生成物であるスルホン酸をも考慮に入れたモデルが作られるべきであろう。

まとめ

有機硫黄化合物の OH による酸化反応からは主に SO_2 とスルホン酸が生成することが見いだされた。 SO_2 の収率は、これまでの推定値 100% よりかなり小さく、DMS、 CH_3SH 、DMDS についてそれぞれ 21、29、22% であった。

OH との反応機構が詳細に検討され、 CH_3SH 、DMDS は第一段階が S 原子上への付加で進むこと、DMS も付加で進む可能性が高いことが判明した。また最終生成物である SO_2 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ は反応の過程で生じる中間体の CH_3S 、 CH_3SOH と O_2 との反応で生成しているものであることがわかった。

謝辞

ガスクロマトグラフ質量分析計による分析を手伝って下さった本研究所技術部員、高木博夫氏に感謝致します。

引用文献

- 1) Kelog, W. W., R. D. Cadle, E. R. Allen, A. L. Lazrus and E. A. Martell (1972): The Sulfur Cycle. *Science*, **175**, 587-596.
- 2) Friend, J. P. (1973): The Global Sulfur Cycle. in *Chemistry of the Lower Atmosphere*, Plenum, New York, 177-201.
- 3) Granat, L., H. Rodhe and R. O. Hallberg (1976): The Global Sulfur Cycle. *Ecol. Bull. (Stockholm)*, **22**, 89-134.
- 4) Cullis, C. F. and M. M. Hirschler (1980): Atmosphere Sulphur: Natural and Man-Made Sources. *Atmos. Environ.*, **14**, 1263-1278.
- 5) Graedel, T. E. (1977): The Homogeneous Chemistry of Atmospheric Sulfur. *Rev. Geophys. Space Phys.*, **15**, 421-428.
- 6) Lovelock, J. E., R. J. Moggo and R. A. Rasmussen (1972): Atmospheric Sulphide and the Natural Sulphur Cycle. *Nature*, **237**, 452-453.
- 7) a) Nguyen, B. C., A. Caudry, B. Bonsang and G. Lambert (1978): Reevaluation of the Role of Dimethyl

- Sulphide in the Sulphur Budget. *Nature*, **275**, 637-639.
- b) Barnard, W. R., M. O. Andreae, W. E. Watkins, H. Bingemer and H. -W. Georgii (1982): The Flux of Dimethylsulfide from the Oceans to the Atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **87**, 8787-8793.
- 8) Aneja, V. P., A. P. Aneja and D. F. Adams (1982): Biogenic Sulfur Compounds and the Global Sulfur Cycle. *J. Air Pollut. Control Ass.*, **32**, 803-807.
- 9) a) Graedel, T. E. (1977): Reduced Sulfur Emission from the Open Oceans. *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 329-331.
 b) Logan, J. A., M. B. McElroy, S. C. Wofsy and M. J. Prather (1979): Oxidation of CS₂ and COS: Sources for Atmospheric SO₂. *Nature*, **281**, 185-188.
- 10) Sze, N. D. and M. K. W. Ko (1980): Photochemistry of COS, CS₂, CH₃SCH₃, and H₂S: Implication for the Atmospheric Sulfur Cycle. *Atmos. Environ.*, **14**, 1223-1239.
- 11) Cox, R. A. and F. J. Sandalls (1974): The Photo-Oxidation of Hydrogen Sulphide and Dimethyl Sulphide in Air. *Atmos. Environ.*, **8**, 1269-1281.
- 12) Cox, R. A. and D. Sheppard (1980): Reaction of OH Radicals with Gaseous Sulphur Compounds. *Nature*, **284**, 330-331.
- 13) Hartung, W. H. and F. Crossley (1943): Isonitrosopropiophenone. *Org. Synth., Coll.*, Vol. II, 363-364.
- 14) Semon, W. L. and V. R. Damerell (1943): Dilethylglyoxime. *Org. Synth. Coll.*, Vol. II, 204-208.
- 15) 秋元 肇・星野幹雄・井上 元・酒巻史郎・鷲田伸明・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. 国立公害研究所報告, 第4号, 17-38.
- 16) Akimoto, H., M. Hoshino, G. Inoue, F. Sakamaki, N. Washida and M. Okuda (1978): Design and Characterization of the Evacuatable and Bakable Photochemical Smog Chamber. *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471-475.
- 17) Slagle, I. R., R. E. Graham and D. Gutman (1976): Direct Identification of Reactive Routes and Measurement of Rate Constants in the Reactions of Oxygen Atoms with Methanethiol, ethanethiol, and Methyl Sulfide. *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 451-458.
- 18) Grosjean, D. and R. Lewis (1982): Atmospheric Photooxidation of Methyl Sulfide. *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 1203-1206.
- 19) Niki, H., P. D. Maker, C. M. Savage and L. P. Breitenbach (1983): An FTIR Study of the Mechanism for the Reaction HO+CH₃SCH₃. *Int. J. Chem. Kinet.*, **15**, 647-654.
- 20) Chackalackal, S. M. and F. E. Stafford (1966): Infrared Spectra of Methane-, Fluoro-, and Chlorosulfonic Acids. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4815-4819.
- 21) Phillippe, R. J. (1961): The Infrared Spectrum of Methyl Thionitrite. *J. Mol. Spectrosc.*, **6**, 492-496.
- 22) Sheraton, D. F. and F. E. Murray (1981): Quantum Yields in the Photolytic Oxidation of Some Sulphur Compounds. *Can. J. Chem.*, **59**, 2750-2754.
- 23) Callear, A. B. and D. R. Dickson (1970): Transient Spectra and Primary Processes in the Flash Photolysis of CH₃SSCH₃, CH₃SCH₃, CH₃SH, and C₂H₅SH. *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1987-1995.
- 24) Atkinson, R., R. A. Perry and J. N. Pitts, Jr. (1978): Rate Constants for the Reaction of OH Radicals with COS, CS₂, and CH₃SCH₃ over the Temperature Range 299-430K. *Chem. Phys. Lett.*, **54**, 14-18.
- 25) Kurylo, M. J. (1978): Flash Photolysis Resonance Fluorescence Investigation of the Reaction of OH Radicals with Dimethyl Sulfide. *Chem. Phys. Lett.*, **58**, 233-237.
- 26) Wine, P. H., N. M. Kreutter, C. A. Gump and A. R. Ravishankara (1981): Kinetics of OH Reactions with the Atmospheric Sulfur Compounds H₂S, CH₃SH, CH₃SCH₃, and CH₃SSCH₃. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2660-2665.
- 27) Atkinson, R., K. R. Darnall, A. M. Winer, A. C. Lloyd and J. N. Pitts, Jr. (1979): Kinetics and Mechanisms of the Reaction of the Hydroxyl radical with Organic Compounds in the Gas Phase. *Adv. Photochem.*, **11**, 375

-488.

- 28) Atkinson, R., R. A. Perry and J. N. Pitts, Jr. (1977): Rate Constants for the Reaction of the OH Radical with CH_3SH , and CH_3NH_2 over the Temperature Range 299-426K. *J. Chem. Phys.*, **66**, 1578-1581.
- 29) Oae, S., Y. H. Kim, D. Fukushima and K. Shinham (1978): New Syntheses of Thionitrites and Their Chemical Reactivities. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1978**, 913-917.
- 30) Cvetanović, R. J., D. L. Singleton and R. S. Irwin (1981): Gas-Phase Reactions of O (^3P) Atoms with Methanethiol, Ethanethiol, Methyl Sulfide, and Dimethyl Disulfide. 2. Reaction Products and Mechanisms. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3530-3539.
- 31) Steer, R. P., B. L. Kalra and A. R. Knight (1967): Reactions of Thiyl Radicals. I. Methylthiyl Recombination and Thionitrite Formation in the Photolysis of Methanethiol. *J. Phys. Chem.*, **71**, 783-784.
- 32) Tycholiz, D. R. and A. R. Knight (1973): Reactions of Thiyl Radicals. IX. Sensitized Photolysis of Methyl Sulfide. Pressure Dependence of Methylthiyl Radical Disproportionation—Combination. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1726-1731.
- 33) ΔH は反応物・生成物の ΔH_f° から計算した, HO_2 及び CH_3 の ΔH_f° は文献 34, 含硫黄化合物の ΔH_f° は文献 35 から引用した.
- 34) Okabe, H. (1978): *Photochemistry of Small Molecules*. Wiley, New York.
- 35) Benson, S. W. (1978): *Thermochemistry and Kinetics of Sulfur-Containing Molecules and Radicals*. *Chem. Rev.*, **78**, 23-35.
- 36) Cullis, C. F. and L. C. Roselarr (1959): The Gaseous Oxidation of Alkane Thiol. *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 272-279.
- 37) Kirchner, K., R. Vetterman and H. Indruch (1978): Kinetics of the Reactions of Mercaptans with O(^3P) under Consideration of the Influence of Molecular Oxygen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 1223-1230.
- 38) Hampson, R. F., Jr. and D. Garvin (1978): Reaction Rate and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry -1977. National Bureau of Standards Special Publication 513.
- 39) Shelton, J. R. and K. E. Davis (1973): Decomposition of Sulfoxides. II. Formation of Sulfenic Acids. *Int. J. Sulfur Chem.*, **8**, 205-216.
- 40) Davis, F. A., R. H. Jenkins, Jr., S. Q. A. Rizvi and S. G. Yocklovich (1981): Chemistry of Sulfenic Acids. 3. Studies of Sterically Hindered Sulfenic Acids Using Flash Vacuum Pyrolysis. *J. Org. Chem.*, **46**, 3467-3474.
- 41) Davis, F. A. and R. L. Billmers (1981): Chemistry of Sulfenic Acids. 4. The First Direct Evidence for the Involvement of Sulfenic Acids in the Oxidation of Thiols. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7016-7018.
- 42) Penn, R. E., E. Block and L. K. Revelle (1978): Methanesulfenic Acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3622-3623.
- 43) a) Ravishankara, A. R., N. M. Kreutter, R. C. Shah and P. H. Wine (1980): Rate of Reaction of OH with COS. *Geophys. Res. Lett.*, **11**, 861-864.
b) Wine, P. H., R. C. Shah and A. R. Ravishankara (1980): Rate of Reaction of OH with CS_2 . *J. Phys. Chem.*, **84**, 2499-2503.
- 44) Chameides, W. L., P. H. Wine and A. R. Ravishankara (1981): The Budget of Tropospheric Sulfur Species. *EOS Trans. AGU*, **62**, 289.
- 45) Panter, P. and R. -D. Penzhorn (1980): Alkyl Sulfonic Acids in the Atmosphere. *Atmos. Environ.*, **14**, 149-151.

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第 1 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究——霞ヶ浦を対象域として——昭和51年度。(1977)
第 2 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51, 52年度 研究報告。(1978)

(改 称)

国立公害研究所研究報告

- 第 3 号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属9種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第 4 号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和52年度 中間報告。(1978)
- 第 5 号 芳香族炭化水素—窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究——昭和51, 52年度 研究報告。(1978)
- 第 6 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅱ)——霞ヶ浦を中心として。——昭和53年度。(1979)
- 第 7 号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- 第 8 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和52, 53年度 研究報告。(1979)
- 第 9 号 スモッグチャンバーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究——昭和53年度 中間報告。(1979)
- 第 10 号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究——昭和51~53年度 特別研究報告。(1979)
- 第 11 号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第 12 号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
(コンピュータ制御装置を利用したフレイムおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第 13 号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
(多摩川に発生するユスリカの研究
— 第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係 —
— 第2報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について —)
- 第 14 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)
- 第 15 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究——昭和54年度 特別研究報告。(1980)
- 第 16 号 計測車レーザーレーダーによる大気汚染遠隔計測。(1980)
- 第 17 号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果——臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究——昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)

- 第 18 号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
(環境標準試料「リョウブ」の調製, 分析および保証値)
- 第 19 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅲ) — 霞ヶ浦(西浦)の湖流 — 昭和53, 54年度.
(1981)
- 第 20 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅳ) — 霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖
水環境に及ぼす影響 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 21 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅴ) — 霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価 —
昭和53, 54年度. (1981)
- 第 22 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅵ) — 霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量 — 昭和53,
54年度. (1981)
- 第 23 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅶ) — 湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究 —
昭和53, 54年度. (1981)
- 第 24 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅷ) — 富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関す
る研究 — 昭和53, 54年度. (1981)
- 第 25 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅸ) — [*Microcystis*] (藍藻類)の増殖特性 — 昭和53,
54年度. (1981)
- 第 26 号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(X) — 藻類培養試験法による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 Orthocladiinae recorded at the summer survey and their distri-
bution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
— 第3報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科 Orthocladiinae 各種の記載と, その分
布の下水汚染度との関係について —
— 第4報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載 —)
- 第 30 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報
告. (1982)
- 第 31 号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和55年度
特別研究報告. (1981)
- 第 32 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における
光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1) — 昭和54年度 特別研究報告. (1982)
- 第 33 号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究 — 大気運動と大気拡散過程のシミュレーション
— 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 34 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和55年度 特別研究報告. (1982)
- 第 35 号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究. (1982)
- 第 36 号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究 — 昭和55, 56年度 特別研究報告.
(1982)
- 第 37 号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究. (1982)
- 第 38 号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
(環境標準試料「池底質」の調製, 分析及び保証値)
- 第 39 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1982)

- 第 40 号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究 — 昭和56年度 特別研究報告. (1983)
- 第 41 号 土壤環境の遠隔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 Orthocladiinae recovered from the main stream in the June survey.
 Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
 (多摩川に発生するユスリカ類の研究
 — 第 5 報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する 6 月の調査成績とユスリカ亜科に属する 15 新種等の記録 —
 — 第 6 報 多摩本流より 6 月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について —
 — 第 7 報 多摩本流より 3 月に採集されたユスリカ科の各種について —)
- 第 44 号 スモッグチャンバーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究. — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究 (フィールド研究 2) — 昭和54年度 特別研究中報告. (1983)
- 第 45 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和53年~55年度 特別研究報告. (1983)
- 第 46 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告 第 1 分冊. (1983)
- 第 47 号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壤生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究 — 昭和54, 55年度 特別研究報告 第 2 分冊. (1983)
- 第 48 号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析. (1983)
- 第 49 号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究 — 昭和57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 50 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (I) — 霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 51 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (II) — 霞ヶ浦の湖内物質循環とそれを支配する因子 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 52 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (III) — 霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 53 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (IV) — 霞ヶ浦の魚類及び甲殻類現存量の季節変化と富栄養化 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 54 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (V) — 霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 55 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VI) — 富栄養化防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 56 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VII) — 湯の湖における富栄養化とその防止対策 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 57 号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究 (VIII) — 総括報告 — 昭和55~57年度 特別研究報告. (1984)
- 第 58 号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究 — 昭和55~57年度 特別研究総合報告. (1984)

- 第 59 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究 — 大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告(第1分冊)。(1984)
- 第 60 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 光化学エアロゾル生成機構の研究 — 昭和55~57年度 特別研究報告(第2分冊)。(1984)
- 第 61 号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究 — 環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1) — 昭和55~57年度 特別研究報告(第3分冊)。(1984)
- 第 62 号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究 — 昭和56~58年度 特別研究中間報告。(1984)
- 第 63 号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究 — 昭和56年度 特別研究報告。(1984)
- 第 64 号 複合大気汚染の植物影響に関する研究 — 昭和54~56年度 特別研究総合報告。(1984)
- 第 65 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 1. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第1分冊)
- 第 66 号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 2. (1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響 — 第2分冊)
- 第 67 号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究 — 昭和54~56年度 特別研究総合報告。(1984)
- 第 68 号 汚泥の土壤還元とその環境に関する研究 — 昭和56~57年度 特別研究総合報告。(1984)
- 第 69 号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究。(1984)
- 第 70 号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park (1984)
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究
— 第1部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究 —
— 第2部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 形態学的研究 —)
- 第 71 号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析。(1984)

Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1976. (1977)
- No. 2* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1977. (1978)

[Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to:]

Research Report from the National Institute for Environmental Studies

- No. 3 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
- No. 4* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1977. (1978)
- No. 5* Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on Cultured Cells – Research report in 1976-1977. (1978)
- No. 6* Man activity and aquatic environment – with special references to Lake Kasumigaura – Progress report in 1977-1978. (1979)
- No. 7 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
- No. 8* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1979)
- No. 9* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1978. (1979)
- No.10* Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants – Progress report in 1976-1978. (1979)
- No.11 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
- No.12 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
- No.13 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
- Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
- Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
- No.14* Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.15* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants – Research report in 1977-1978. (1980)
- No.16* Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar. (1980)
- No.17* Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes – Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region – Progress report in 1978-1979. (1980)
- No.18 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
- No.19* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Lake current of Kasumigaura (Nishiura) – 1978-1979. (1981)
- No.20* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment – 1978-1979. (1981)

- No.21* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.22* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura – 1978-1979. (1981)
- No.23* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Applicability of trophic state indices for lakes – 1978-1979. (1981)
- No.24* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources – 1978-1979. (1981)
- No.25* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Mycrocystis* – 1978-1979. (1981)
- No.26* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas – Determination of 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. (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 Orthoclaudiinae recovered from the main stream in the June survey.
- Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
- No.44* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system – Progress report in 1979 – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the *environmental atmosphere (Part 2)*. (1983)
- No.45* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Outlines of special research project – 1978-1980. (1983)
- No.46* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 1. (1983)
- No.47* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem – Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
- No.48* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
- No.49* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution – Research report in 1982. (1984)
- No.50* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Estimation of input loading of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.51* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – The function of the ecosystem and the importance of sediment in national cycle in Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.52* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.53* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Seasonal changes of the biomass of fish and crustacea in Lake Kasumigaura and its relation to the eutrophication. – 1980-1982. (1984)
- No.54* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura. – 1980-1982. (1984)
- No.55* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Measures for eutrophication control. – 1980-1982. (1984)
- No.56* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Eutrophication in Lake Yunoko. – 1980-1982. (1984)
- No.57* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters – Summary of researches. – 1980-1982. (1984)
- No.58* Studies on the method for long term environmental monitoring – Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)
- No.59* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber – Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds – Research report in 1980-1982, Part 1 (1984)
- No.60* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Formation mechanisms of photochemical aerosol – Research report in 1980-1982, Part 2 (1984)
- No.61* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen-sulfur oxides system – Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). – Research report in 1980-1982, 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 I. (1984)
- No.66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants – Part 2. (1984)
- No.67* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques – Project research report in 1979-1981. (1984)
- No.68* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil – Research report in 1981-1983. (1984)
- No.69* Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji – Basic research report. (1984)
- No.70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park – Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park. – Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- No.71* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)

* in japanese