

京都大学 正 頁 ○池田有光
平岡正勝

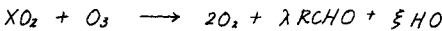
1. はじめに

大気汚染でいういわゆる光化学スモッグについては、その生因となる主成分から、SO_x-空気系と、炭化水素(HCと書く)-NO_x-空気系の二つに分離して反応現象が解明されてきている。これは前者による高濃度汚染が後者による高濃度汚染の発生期と異なると考えられてきたことと、反応現象が複雑で不明な部分が多いために、SO_xと炭化水素を分離して扱う方が研究解明し易いことに原因している。しかしながら夏季の光化学スモッグ発生メカニズムを解明する過程では、大気中に含まれるSO₂をHC-NO_x-空気系によるオキシダント生成反応に加えて、その作用を解明することが現象をより忠実に示す点と、不確かな人体等への被害の原因を探るためにも必要である。

2. 反応モデル

これまでに筆者は、Spindt (1) と Altshuller (2) らによるプロピレン-NO_x-空気系の光化学反応実験結果を利用して、HC-NO_x-空気系の光化学反応集約モデルを作成している。それによると基本とした反応式は29式、14の化学種から成り立ち、もっとも簡単な集約モデルは、11の反応式と7の化学種から成り立っている(3)。HC-NO_x-空気系の光化学反応モデル化で7成分の化学種よりも少ない成分によってはHC, NO, NO₂, O₃の4成分の濃度変動さそうまくシミュレートさせることは不可能となる。この7成分の化学種とは、HC, NO, NO₂, O₃, 過酸化ラジカル(XO₂), HOラジカル, およびO原子である。今回の研究では、もっとも簡単なモデルに再検討を加えた。すなわち7成分11式では単純化しすぎたために実際の反応機構から相当はずれた表現になっているのでHCの分解で生ずる中間生成物であるアルデヒド(RCHO)を加え、さらにMcNellis (4)が行ったHC-O₃-H₂O-空気系の暗反応実験結果から光化学反応に關与しない反応式の構造を調べることによって改良を加えた。彼の実験結果によると、初期のHC/O₃濃度比が変れば暗反応中に消費されるHCとO₃の割合も変化する。

そこで次の反応が加えられた。



Sanderら(5)はSO₂-HC-NO_x-空気系の光化学反応式について多くの人々の研究結果(6,7)をまとめている。

その結果をふまえて簡略化を試みたものが表-1にあげたモデルである。

McNellis (4)は反応系にNO_xを含む実験や、光照射実験を行っていないので表-1にあげた反応式のすべてをそれで検証することはできない。しかし一部の式については行えるので次にその検討結果を示す。

SO₂が存在するとき、仮にSO₂+HOの反応のみを採用すると、SO₂の時間とともに減少する速度は計算結果の

Table 1 The Simplified Photochemical Reaction Model of SO₂-HC-NO_x-Air Mixtures

Reaction		Rate coef. (k _i)
1	NO ₂ + hν → NO + O	k _a
2	O + O ₂ + M → O ₃ + M	2×10 ⁻⁵
3	HO + NO ₂ + M → HNO ₃ + M	0.011
4	O ₃ + NO → NO ₂ + O ₂	30.0
5	XO ₂ + NO → NO ₂ + λRCHO + ξHO	400
6	XO ₂ + NO ₂ → Products	3
7	RCHO + hν → αXO ₂	0.042k _a
8	RCHO + HO → βXO ₂	25000
9	HC + O → γXO ₂ + εRCHO	5500
10	HC + HO → θXO ₂	22000
11	HC + O ₃ → γXO ₂ + εRCHO	0.0123
12	XO ₂ + XO ₂ → Products	2000
13	SO ₂ + hν → SO ₂ *	0.02k _a
14	SO ₂ * + SO ₂ → H ₂ SO ₄ + SO ₂	5400
15	SO ₂ * → SO ₂	4400
16	SO ₂ + HO → H ₂ SO ₄	780
17	SO ₂ + XO ₂ → H ₂ SO ₄ + λRCHO + ξHO	
18	XO ₂ + O ₃ → 2O ₂ + λRCHO + ξHO	
19	HC + XO ₂ → λRCHO + ξHO	
λ=0.7, ξ=0.75 α=1.4 β=1.4		
γ=1.5 ε=1.0 θ=1.33 k ₁₇ =1.6		
k ₁₈ =1.5 k ₁₉ =0.6		

方が小さくなる。反応速度定数 k_{16} (表-1中 α_{16} 式)を増や
すと、HCの減少があらわれ、もとの反応系に不都合に
作用する。これを解決する方法として、 SO_2 と XO_2 の反応
を加えた。得られた実験値によく一致する反応式と速度
定数、化学量論係数を表-1にあげている。図.1,2は
McNelisの実験結果と、計算による反応曲線、図.3は
Spindtの実験結果と計算による反応曲線を示しておく。

3. 結論

反応モデルの検証は暗反応でかつ NO_x が存在しない場
合に限定しているが、次のような新しい知見を得て、その
結果を利用して簡略モデルの改良を行った。

- (i) O_3 の消費は過酸化ラジカルとの反応によって促進され
この効果を無視すべきではない。
- (ii) HCの消費には HO ラジカルとの反応の他に、過酸化ラ
ジカル XO_2 による反応が重要である。 O_3 による酸化は無
視できる。
- (iii) H_2O は SO_3 と H_2SO_4 にするが一般の大気中に含まれる
 H_2O の濃度のオーダーに対して SO_3 は速やかに H_2SO_4 に変
換し、 SO_3+H_2O の反応を無視して、生成された SO_3 と
 H_2SO_4 とあっても、反応系に影響が出ない。

NO_x が系に入ったときや、さらに光照射のある場合に
いては利用できるデータが入りてき次第
検証し、 SO_2 - NO_x -HC-空気を反応メカニ
ズムの総合的な検討によりモデルをより親類
できるものに改良する必要がある。

3.1 参考文献

- (1) Spindt, R.S. (1972) : Advances in Env.
Sci. & Tech., Vol. 4, p83
- (2) Altshuller, A.P. (1967) : Env. Sci. &
Tech., Vol. 1 p899
- (3) 池田有光ら (1977) : 大気汚染研究,
11, 6, p19-40
- (4) McNelis, D.N., (1974) : Office of Res.
& Dev. Rep. EPA-650/4-74-034, Aug.,
- (5) Sander, S.P., (1976) : Env. Sci. &
Tech., 10, 12, p1114-1123
- (6) Smith, J.P., (1974) : Env. Sci. &
Tech., 8, 8, p742-746
- (7) Wilson, Wm. E., (1972) : JAPCA
22, 1, p27-32

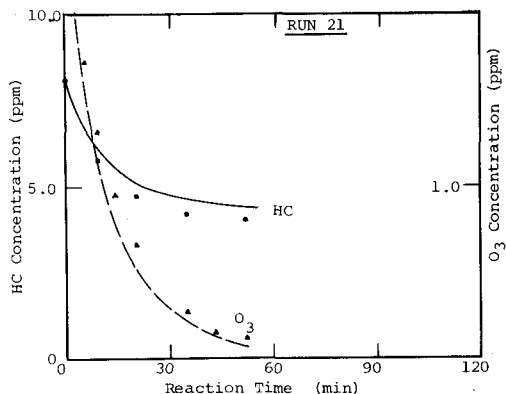


Fig. 1 The Dark Reaction of Propylene- O_3 -Air Mixtures: Experimental Data by McNelis and Simulation Curves

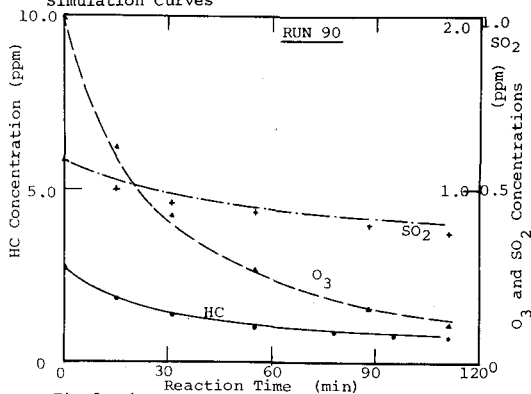


Fig. 2 The Dark Reaction of Propylene- O_3 - SO_2 Air Mixtures: Experimental Data by McNelis and Simulation Curves

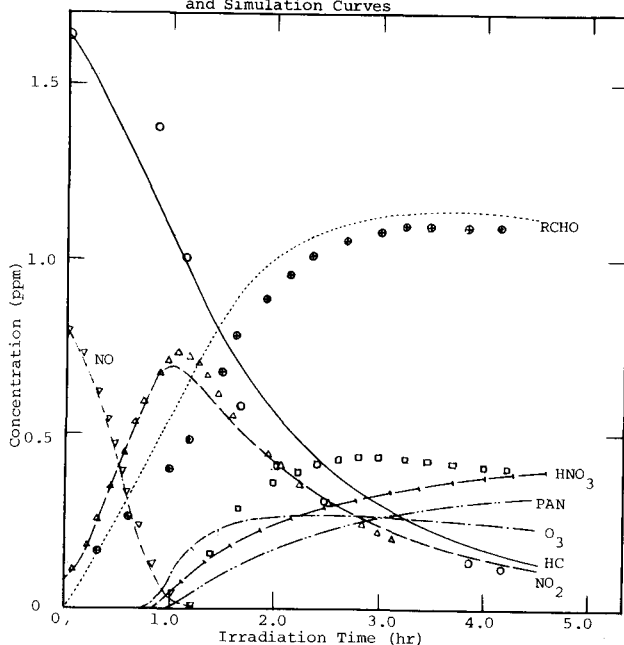


Fig. 3 The Photooxidation of Propylene- NO - NO_2 -Air Mixtures: Experimental Product Rate Data From the Gulf Research and Development Co. Lab. and Computer Simulation Curves estimated by the Model Shown by Table-1