

京都大学工学部 正会員 池田 有光
 同上 " 平岡 正勝
 京都大学工学部 学生会員 ○庄子 房夫
 三菱重工横浜造船所 山田 明弘

1. はじめに

環境中へ放出される炭化水素は多成分におよび、それぞれ反応性が異なる。光化学反応動力学モデルを環境大気へ適用するとき、炭化水素は非メタン炭化水素濃度 (NMHC: ppm C) を、プロピレンやn-ブタン濃度へ経験的に換算する方法、Carbon bond mechanismのモデルのように主に族ごとの濃度区分がとられている。これまでは炭化水素の混合物として各々の成分の反応性を論理的に十分考慮していない。

本報告は実用上に主眼を置いて、炭化水素の混合物を2~3種の成分への濃度にまとめる方法を示し、その結果がO₃やPAN濃度の推定精度を向上させることを示す。

2. 複合的な反応性の評価

炭化水素の反応性の評価は、HOラジカルとの反応速度定数の大きさ、スモッグチャンバー実験によるO₃最大濃度、NO₂最大濃度到達時間、NO_xの減少速度等種々の表現がなされる。しかし少なくともいくつかの尺度を同時に含む反応性に対する総合的な評価が必要である。ここでは柳原の反応性指標の研究結果のうちTable 1にあげた諸目のデータを利用し、算法には二つの方法を行った。

i) クラスター分析: Table 1の反応性指標からTable 2にあげる組合せを想定し、それぞれのケースについて3つのクラスターに分類した。類似性の尺度はユークリッド距離、算法にはワード法を用いた。

Table 3にその結果を示す。

Table 1 Reactivity index of hydrocarbons obtained by Yanagihara ¹⁾

A : NO ₂ peak time	G : hydrocarbon depletion rate THC (5hrs)
B : NO _x decrease (5hrs)	H : hydrocarbon depletion rate specific HC (5hrs)
C : NO depletion rate	I : HCHO (4hrs)
D : O ₃ dosage (5hrs)	J : Pan (5hrs) relative ratio to C ₃ H ₆
E : O ₃ maximum (5hrs)	
F : O ₃ formation rate	

ii) 反応性のベクトル的な計算による方法: 反応性指標をnヶ考え、これをX_j (j=1, 2, ..., n) とする。これらの特性を成分とするベクトルVをnという炭化水素種について次のように定義する。

$$V_i = (X_1^i, X_2^i, \dots, X_n^i)^T$$

一次独立なnヶのVを用いて任意のVを表現することが可能である。求めたい特性ベクトルをV_iとすると、

$$V_i = A a_i \quad : \quad A = (V_1, V_2, \dots, V_n), \quad a_i = (a_1^i, a_2^i, \dots, a_n^i)^T$$

いまn=2として基底ベクトルとしてV_{プロピレン}, V_{n-ブタン}を送ぐと、3種以上の反応特性を考慮したい場合プロピレンおよびn-ブタン濃度への換算は一意には決まらないので次式の条件を満たすように係数a_iを決めることにする。

$$\|V_i - A a_i\| \rightarrow \text{minimum}$$

ここでは3種類の反応性指標を送んでプロピレンとn-ブタンへ環境大気中の炭化水素濃度の変換を行なった。ある種の炭化水素濃度をC_iとすると、炭化水素混合物のプロピレン、n-ブタンへの換算濃度は次式で与えられる。

$$\text{プロピレン (ppm)} = \sum C_i a_{\text{プロピレン}}^i, \quad \text{n-ブタン (ppm)} = \sum C_i a_{\text{n-ブタン}}^i$$

利用したデータは環境庁傘に調査で行われた移動用光化学スモッグチャンバーによる調査結果である。^{3, 4)}

3. 検証

濃度評価法の有効性はOZIPPモデルと統計モデルとによって行なった。推定物質には照射反応開始5時間後のO₃濃度、同7時間後のPAN濃度を使用した。統計モデルは非線型回帰式 (Table.5) を想定した。同式中のO_{3ps} は初期NO_x濃度と光量から求められる光定常濃度である。

Table 3 Results of Cluster analysis for each set of reactivity index

Kind of Set	I Group	II Group	III Group
(1) (2)(3) (4) (10)	Paraffins(all) Benzene	Toluene Ethylbenzene Ethylene p-Xylene	Propylene 1-Butene m-Xylene o-Xylene
(5)	Paraffins(all) Benzene	Propylene 1-Butene m-Xylene o-Xylene Ethylene p-Xylene	Toluene Ethylbenzene
(6)	Paraffins(all) Benzene	Toluene Ethylbenzene Ethylene p-Xylene o-Xylene	Propylene 1-Butene m-Xylene
(7)	Paraffins(all) Benzene Toluene Ethylbenzene	Propylene Ethylene p-Xylene	1-Butene m-Xylene o-Xylene
(8) (9)	Paraffins(all) Benzene	Ethylene 1-Butene Toluene Ethylbenzene p-Xylene	Propylene m-Xylene o-Xylene

Table 2 Set of reactivity index used in Cluster analysis and vectorial concentration-conversion

Set Number	Used reactivity index and grouping			
	NO _x	O ₃	HC	others
1	A, B, C	D, E, F	G, H	I, J
2	B	E, F	G, H	
3	B	F	G	
4	A, B, C			
5	B	E	H	
6	B	E	G	
7		D, E, F		
8	B	F	H	
9	C	F	H	
10	B C	E, F	G, H	

Table 4 Experimental value in smog chamber and estimated value by OZIPP model of O₃ concentration(ppm) at 5 hours(irradiation time)

Run NO.	Experiment data	OZIPP model		
		OZIPP	Set-5	Set-9
1	0.126	0.117	0.143	0.109
2*	0.075	0.018	0.015	0.014
3	0.087	0.167	0.108	0.097
4	0.095	0.128	0.161	0.151
5	0.141	0.237	0.248	0.175
6	0.125	0.187	0.218	0.160
7	0.102	0.201	0.187	0.157
8	0.167	0.177	0.221	0.188
9	0.170	0.236	0.269	0.225
10	0.140	0.203	0.212	0.165
11*	0.090	0.017	0.014	0.010
12	0.150	0.280	0.324	0.320
13*	0.072	0.005	0.007	0.006
14	0.065	0.151	0.111	0.066
15	0.063	0.113	0.088	0.072
16	0.050	0.108	0.094	0.077
17	0.049	0.115	0.093	0.072
correlation coefficient		0.701	0.913	0.818
sum of square of residual		0.013	0.009	0.008
unbiased dev.		8.7(-4)	5.8(-4)	6.4(-4)
standard dev.		0.029	0.024	0.025

Table 5 Fitting of nonlinear regression equation and error for O₃ (5hrs) and PAN (7hrs) concentrations

引用文献:	Case	Nonlinear regression equation	Error sum of squares	Residual mean sq.	Corr. coeff.
1) 柳原茂: 炭化水素の光化学反応, 産業公害, 13, 6, (1977)	O ₃ (ppm)	3.76 [O _{3ps}] * 0.99	0.0131	0.817(-3)	0.70
	Set-3	1.34 [O _{3ps}] * 0.67 [NMHC] * 0.22	0.0094	0.586(-3)	0.79
	Set-5	1.55 [O _{3ps}] * 0.59 * ([Prop] + 0.14 [But]) * 0.19	0.0084	0.525(-3)	0.82
	Set-6	1.50 [O _{3ps}] * 0.60 * ([Prop] + 1.00 [But]) * 0.25	0.0078	0.483(-3)	0.84
	Set-8	1.48 [O _{3ps}] * 0.59 * ([Prop] + 0.20 [But]) * 0.19	0.0085	0.530(-3)	0.82
2) Whitten, G.Z. and H. Hogo: EPA-600/8-78-014a, July, (1978)	Set-9	1.18 [O _{3ps}] * 0.55 * ([Prop] + 1.18 [But]) * 0.29	0.0075	0.471(-3)	0.84
	Cluster Set-1	0.85 [O _{3ps}] * 0.51 * ([Prop] + 4.45 [But]) * 0.23	0.0074	0.450(-3)	0.85
		0.08 [O _{3ps}] * 0.70 * ([HC ₁] + 0.30 [HC ₂] + 0.00 [HC ₃]) * 0.23	0.0063	0.394(-3)	0.87
		0.59 [O _{3ps}] * 0.53 * ([Paraffins] + 0.13 [Olefins] + 0.52 [Aromatics]) * 0.19	0.0051	0.319(-3)	0.89
3) 環境庁: 移動用光化学スモッグ暫定基準による調査報告書, 昭和54年度	PAN (ppb)	41.7 [O _{3ps}] * 0.43	210.1	12.8	0.19
	Set-3	10.8 [NMHC] * 0.33	137.1	8.57	0.60
	Set-9	10.16 ([Prop] + 3.48 [But]) * 0.28	131.2	8.20	0.62
	Cluster Set-1	6.38 ([Prop] + 50.76 [But]) * 0.28	120.1	7.50	0.66
4) 同上. 昭和55年度		0.223 ([HC ₁] + 0.226 [HC ₂] + 0.731 [HC ₃]) * 0.335	112.9	7.05	0.68

* : a₁ * b ~ a₁^b, (-a₁) ~ 10^{-a₁}, HC₁: I Group, HC₂: II Group, HC₃: III Group