

B-8 大気酸化能と温室効果ガスの消滅過程をコントロールする反応性大気微量気体の大気質へのインパクトに関する研究

(1) NO<sub>y</sub>化学種の生成・変質・除去過程に関する研究

② NO<sub>y</sub>化学種の吸着、表面反応に関する研究

独立行政法人産業技術総合研究所

環境管理研究部門 光利用グループ

竹内浩士

環境管理研究部門 大気計測グループ

吉山秀典

フッ素系等温暖化物質対策テクノロジー研究センター 評価チーム

忽那周三

同志社大学工学部

伊藤正行

平成11～13年度合計予算額 7,782千円

(うち、平成13年度予算額 2,632千円)

[要旨] 代表的なNO<sub>y</sub>化学種であるパーオキシアセチルナイトレイト(CH<sub>3</sub>C(O)OONO<sub>2</sub>, PAN)について、土壌やエアロゾル表面への吸収と反応性を調べるために、表面水及び主要な溶存成分が共存した条件でパージ法によりヘンリー定数と加水分解速度定数を測定した。いずれの溶解・反応過程もPANの除去過程として重要でないことがわかった。硫酸水溶液については、243 K-293 Kの範囲で温度依存性を測定した結果、低温領域において従来の報告値より小さなヘンリー定数を得た。また、環境中のNO<sub>y</sub>の循環過程に関連して、酸化が最も進んだ硝酸(HNO<sub>3</sub>)の還元機構として、土壌成分である粘土鉱物上のHNO<sub>3</sub>の光反応を検討した。その結果、粘土鉱物の種類により可視紫外吸収スペクトルが異なり、HNO<sub>3</sub>またはNO<sub>3</sub>の吸光係数が粘土鉱物への吸着状態では変化することを確認した。さらに、HNO<sub>3</sub>または硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)の海塩粒子上での光反応を検討した。

一方、エアロゾル粒子へのNO<sub>y</sub>吸着機構を数値的にシミュレートするために、一般動力学方程式(General Dynamic Equation, GDE)に反応性の気体の時間的濃度変動を組み入れ、より現実的な解析へ発展させるための計算サブプログラムの改良を行うとともに、これを利用して反応性気体であるNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>の化学反応シミュレーションをおこない、大気中微量汚染物質の動的濃度変化を推測するうえで重要となる反応影響主要因子を決定する手法について考察した。開発した計算手法をもとにして、大気中の粒子と反応性気体の動的濃度変化、それら反応性気体の凝縮、核生成、および粒子の凝集を一般動力学方程式(GDE)によるモデルに従って数値的にシミュレートし、その組成、個数濃度、平均粒径、粒度分布の動的(時間的)変化、さらに反応性気体の濃度変化を数値解析的に推測し、NO<sub>y</sub>に関連した大気中での微粒子反応性・相互作用の予測をおこなった。

[キーワード] PAN、硝酸、不均一過程、エアロゾル、一般動力学方程式

### 1. 序並びに研究目的

NO<sub>y</sub>化学種は、大気酸化能を支配する重要な大気化学成分であるが、その観測データが少ないこと並びに相互に変換することなどのために、その大気中挙動が十分にわかっていない。本研究では、NO<sub>y</sub>化学種の中で比較的不活性といわれているPANまたは硝酸が、エアロゾルに吸着して大気中から除去される過程

を、また逆にエアロゾル表面反応によって化学的に活性な亜硝酸などのNO<sub>y</sub>化学種が生成する不均一過程を検討した。具体的には、PANについて、表面水及び主要な溶存成分が共存した条件でパージ法によりヘンリー定数と加水分解速度定数を測定した。また、HNO<sub>3</sub>の還元機構として、土壌成分である粘土鉱物や海塩粒子の主成分であるNaCl上の光反応の検討した。

エアロゾル粒子の性状変化のモデル化と動的解析は、エアロゾル粒子へのNO<sub>y</sub>吸着機構、とくに表面積の時間的変動と凝縮過程（吸着過程）の解明には欠かすことができない研究課題である。一方、これらの粒子の動的挙動は大気中における微量汚染物質の動的変動とも密接に関係を持っている。このように大気中での微粒子の挙動はGDEと大気中微量汚染物質の変動と密接な関連を持って論じる必要がある。本研究ではこのような視点から反応性の気体の時間的濃度変動をGDEと化学反応シミュレート計算プログラム（REMECH）を用いて行うとともにNO<sub>y</sub>に関連した大気中での微粒子反応性・相互作用の予測をおこなった。

## 2. 研究方法

### (1) パージ法によるPANの各種溶液への溶解性と反応性の測定

PANは、既報<sup>1)</sup>によって合成後、トリデカン溶液としてグリースレスコック付ガラス容器に、253 Kで保存した。冷却した（272–278 K）この溶液に少量の合成空気を流し、さらに合成空気で希釈してPANを含む試料ガスを調整した（5–50 ppmv）。水等の試料溶液に試料ガスをバブリングした後、バブリングガスを合成空気（パージガス）に切り換え、パージガス中に溶液から再放出されるPANの濃度変化を測定した。測定には、長光路セル（光路長3.2m）-FTIRあるいは化学発光式NO<sub>x</sub>計を用いた。図1に、実験装置の概略を示す。

パージ法では、溶液中のPAN濃度は(1)式に従う<sup>2)</sup>。

$$-dc_{liq}/dt = c_{liq} \Phi / (H R T V) + c_{liq} k \quad (1)$$

ここで、 $c_{liq}$ はPANの溶液中濃度、 $k$ は溶液中の（加水分解）速度定数、 $H$ はヘンリー定数、 $\Phi$ はパージガスの流量、 $V$ は溶液の体積である。パージガス中のPAN濃度を $c_{gas}$ とすると、パージ中に気液間でPANの平衡が達成されると仮定すれば、 $c_{gas} = c_{liq} / (H R T)$ より、次式が成立する。

$$\ln(c_{gas,t} / c_{gas,t_0}) = [\Phi / (H R T V) + k] t \quad (2)$$

ここで、 $c_{gas,t_0}$ 、 $c_{gas,t}$ はそれぞれ時間 $t_0$ 、 $t$ におけるパージガス中のPAN濃度を表す。(2)式を用いて、気相PAN濃度（相対値）の経時変化を $\Phi/V$ を変えて測定することにより、 $d \ln(c_{gas,t} / c_{gas,t_0}) / dt$  vs.  $\Phi/V$ プロットから、 $H$ 及び $k$ を求めた。

イオン交換水の他に、ハロゲン原子やNO<sub>y</sub>の循環または酸性雨に関連して重要なBr<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>を含む水溶液及びエアロゾルのモデルとして硫酸水溶液について実験を行った。測定温度は279 Kとした。硫酸溶液では243–293 Kの範囲で $H$ と $k$ の温度依存性も検討した。

### (2) 拡散反射法による粘土鉱物上の硝酸の可視紫外スペクトルの測定

土壌表面でのHNO<sub>3</sub>またはNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の不均一光分解反応性を検討するための基礎データとして、吸着種の拡散可視紫外スペクトルを測定した。測定装置の概略を図2に示す。拡散反射光は、積分球（直径15 cm、反射面に硫酸マグネシウム塗布）を用いて、光ファイバーに取り出し、回折格子で分光した後CCD（Andor社製DU4200E）で測定を行った。粘土鉱物は、前処理等行わずに試料セルにセットし、5N硝酸を滴下した後、合成空気を50 mL min<sup>-1</sup>流通した。測定中心波長を400 nmとして、ほぼ230–570 nmの波長域の光を、露光時間8秒で10回積算を行った。2λの迷光をカットするフィルターは用いなかったが、本装置では240

nm以下の光は使用した光ファイバー内で吸収されて分光器にほとんど入射しないため、480nm以下の波長領域では2λの迷光による影響はないと判断した。参照スペクトルは、酸化マグネシウム粉末を用いて測定した。粘土鉱物として、カオリナイト（関白、山形県産）、ハロイサイト（パイプ状、ニュージーランド産）およびモンモリロナイト（Na型、群馬県）を用いた。

### (3) 塩化ナトリウム上でのHNO<sub>3</sub>等の光反応

海塩粒子の主成分である塩化ナトリウム（NaCl）とHNO<sub>3</sub>の反応について、光照射を行わない場合と行った場合について、閉鎖循環式反応装置を用いて検討した。気相成分の経時変化を多重反射セル（光路長3 m）とFTIRを用いて測定した。

HNO<sub>3</sub>初期濃度、相対湿度、反応温度は、それぞれ5000 ppmv、16 %、298 Kとした。不純物として、NO<sub>2</sub>を検出した。20分後に、試料ガスを約5 gのNaClと接触させた。105分間光照射を行わずに、気相成分の経時変化を測定後、500 Wキセノンランプと光学フィルターを用いて、300 nm以上の波長領域で光照射を行った。また、NO<sub>3</sub>の光分解生成物を確認する目的で、NO<sub>3</sub>を含むNaClを高純度空気雰囲気下で、300 nm以上の波長領域で光照射を行い、閉鎖循環式反応装置を用いて、気相反応生成物の検出を試みた。

### (4) GDEの改良とエアロゾル粒子への化学種の凝縮過程への適用

15群のインプットデータ入力によるGDEプログラムを使用した。1群では計算時に考慮する素過程の選択、3群では化学種の数、5、7群では最大、最小のステップ幅の指定、6群では気圧や気温及び相対湿度などの環境条件、9群から11群においては化学種の分子量や密度及び初期濃度、12群では凝縮ガスの生成速度を設定した。従来のGDE<sup>3)</sup>を用いたエアロゾル粒子の凝縮計算において起きていた問題点、すなわち核生成が終了した後も個数濃度が増加していくFalse Diffusionを解決するために、大気中微粒子の動的濃度・粒度分布変化を初期濃度分布、初期濃度、高度、温度などをパラメーターとして解析するとともに、アルゴリズムを改良した。この修正GDEを用いた計算結果を観測結果または室内実験結果<sup>3)</sup>と比較した。

### (5) GDEへ組み込む気相反応プログラムの改良と性能評価

気相反応プログラムとして、Delos F. Detarによって開発された化学反応プログラムREMECH<sup>4)</sup>を採用した。REMECHは1ワード6バイトで記述されているため、現在の主流である1ワード4バイトのプログラム構造のコンパイラに載せるために、文字変数の書き換え、倍精度への変換、並びにアセンブラコードで記述された副プログラムの解釈と変換を行った。本プログラムの有効性を確認するため、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>系大気中微量汚染物質の化学反応シミュレーションを表1の化学反応スキームにより行った。これらの計算において、反応速度定数は25°Cにおける値を使用した<sup>5,6)</sup>。また、初期濃度は環境省による環境基準値を用い、SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、COの初期濃度を順に、0.05、0.06、0.01、0.5 ppmvとした<sup>7)</sup>。さらに、Hを定常状態における中間生成物として指定した。これらの計算における初期時間刻みは100 nsとした。

### (6) NO<sub>y</sub>のエアロゾル粒子による吸着・除去に関する数値シミュレーション

19経路の反応式を考慮して、REMECHを用いて、HNO<sub>3</sub>、PAN等の濃度変化を計算し、それらの支配反応を決定した。対流圏における輸送・拡散を考慮するため定常状態における中間生成物を特定し、実験値と比較することにより、計算の妥当性を確認した。計算は、実験条件と同じ、温度298 K、1気圧、相対湿度50 %で行った。一方、NO<sub>y</sub>大気汚染物質の大気中エアロゾル粒子による吸着・除去過程について、大気中エアロゾル粒子の総表面積変化はGDEにより求め、その表面積からNO<sub>y</sub>系微量大気汚染物質の吸着減少量を計算し、気相中におけるNO<sub>y</sub>大気汚染物質の濃度変化を推測した。大気中エアロゾル粒子の初期値は環境基準値（0.20 mg）を用いた。また、既存粒子には、①化学種は不活性である、②既存粒子に凝縮した分子は粒子表面を覆う薄膜を形成する、と仮定して計算を行った。

計算は、混合層高さ100 mにおけるNO、NO<sub>2</sub>、HNO<sub>3</sub>、PANそれぞれの濃度変化をREMECHにより求め、得られたNO<sub>y</sub>大気汚染物質それぞれの濃度をGDEの初期条件として用い、大気中エアロゾル粒子の総表面積から分子衝突数を計算し、一定時間ステップにおけるNO<sub>y</sub>総吸着を計算した。その後、この吸着によって変化したガス濃度を基に気相中濃度変化をREMECHにより求め、以下、このサイクルを繰り返した。

### 3. 結果・考察

#### (1) パージ法によるPANの各種溶液への溶解性と反応性の測定

表1に、イオン交換水について求めた279Kおよび298KにおけるH及びkの値を文献値<sup>2,8)</sup>とあわせ示す。測定結果は、文献8の結果と一致し、PANのイオン交換水への溶解が環境中で有意でないことがわかった。

図3に、各種イオン水溶液における $\Phi/V$  vs.  $d\ln(c_{gast0}/c_{gast})/dt$ プロットを示す。Hはイオン交換水の値に等しいと仮定して、測定データを(2)式でフィッティングしてkを求めた(表2)。

NO<sub>2</sub>、Fe<sup>2+</sup>、Iを含む水溶液でイオン添加によりkの大きくなることが確認できた。PANを溶解後のIを含む水溶液では、でんぷん添加により紫色を示し、Iが酸化されてI<sub>2</sub>の生成したことが確認できた。しかし、これらイオンの環境濃度を考慮すると、いずれも環境中のPANまたはイオンの反応として有意な速度をもたないことがわかった。PH > 8の条件ではよく知られているように、PANは速やかに加水分解されるため本実験法は適用できなかつた。図4に、イオン交換水及び5M H<sub>2</sub>SO<sub>4aq</sub>について測定したH及びkの値を示す。図には、文献値<sup>9,10)</sup>もあわせ示した。Hの測定結果を低温側へ外挿した値は、文献値より明らかに小さな値を示した。温度依存性から水への溶解エンタルピー $-\Delta H_{solv}$ 及び溶解エントロピー $-\Delta S_{solv}$ はそれぞれ $-39.7 \pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}$ 、 $-126 \pm 11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と求められた。ここで、気相の標準状態は1 atm、溶液中の標準状態は1 Mとした。

#### (2) 拡散反射法による粘土鉱物上の硝酸の可視紫外吸収スペクトルの測定

3種類の粘土鉱物について、測定したスペクトルを図5に示す。MgO粉末試料に対する相対反射率を用いてKubelka-Munk関数式で計算した値を図5の縦軸に示した。相対反射率は、450 nm付近の反射率がMgOと粘土鉱物で同じと仮定して計算した。図5の260 nm付近の吸収は、250 nm以下で分光器に届く光強度が著しく小さくなることが影響してあらわれた、みかけのピークである可能性がある。また、いずれの吸収にも約30 nmの間隔をもってみえる構造は、CCD入射面での干渉の影響が十分取り除かれずにその干渉波形が重なっている可能性がある。これらの可能性を考慮しても、最低2種類の成分による吸収が測定されており、それらの相対量等は粘土鉱物により異なることがわかった。

#### (3) 塩化ナトリウム上でのHNO<sub>3</sub>等の光反応

図6に、光照射前接触後104分、光照射58分、光照射終了後55分の赤外スペクトルを示す。HONOが光照射下で生成することを確認した。HONO生成反応としては、3つの可能性が考えられる。すなわち、①NO<sub>3</sub>の光分解、②不純物のNO<sub>2</sub>がNaClと反応して生成するClNOの加水分解、③NO、NO<sub>2</sub>の関わる不均一反応である。これらの反応の割合については定量できなかった。

一方、上述した閉鎖循環式反応装置を用いて、NO<sub>3</sub>を含むNaClを高純度空気雰囲気下で、300 nm以上の波長領域で光照射を行った結果、気相反応生成物は検出されず、NO<sub>3</sub>の光分解によるNO<sub>x</sub>またはHONOの生成を示唆するデータは得られなかった。

#### (4) GDEの改良とエアロゾル粒子への化学種の凝縮過程への適用

図7、8に修正アルゴリズム適用前及び適用後の質量濃度分布及び個数濃度の時間変動の計算結果を示す。計算は、環境条件として上部対流圏までを考慮して、温度及び相対湿度は273.15 K及び20 %、大気圧

は0.10 atm、計算を行う素過程は核生成及び凝縮過程と、計算上の最小粒径は $1.0 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ とした。両者の質量濃度変動には差異がみられないことから、修正アルゴリズムにおける質量濃度の保存は適切に行われていることがわかる。一方、個数濃度変動に着目すると、粒子生成量が  $1 \text{ particles s}^{-1}$ 以下となった90 s後も多少の個数濃度増加がみられるが、これは修正時において質量増加の制限値の設定に若干の改良の可能性を示している。

修正GDEを用いた計算結果の精度を調べるため、東野<sup>3)</sup>の実験結果と比較した。対象粒径範囲は直径0.64 nm~8.3  $\mu\text{m}$ で、用いた温度、相対湿度、大気圧はそれぞれ298.15 K及び60 %、1 atmである。また、混合層高さは100 mとし、既存粒子は存在しないと仮定した。修正によりピーク出現時間並びに個数濃度の絶対値は実験結果とよりよく一致し、アルゴリズムの修正効果は十分確認された。次に、エアロゾル粒子へのガス吸着シミュレーションのプロトタイプとしての、凝縮ガス生成速度を変化させた場合の核生成、粒子表面へのガス凝縮による粒度分布変化に関する計算及び実験結果を比較した(図9、図10)。ガス生成速度が小さくなるにつれて粒度分布の形状がつぶれ、ピークの個数濃度も小さくなり実験結果に近づくことがわかった。

#### (5) GDEへ組み込む気相反応プログラムの改良と性能評価

大気中微量汚染物質としてのNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>の影響の大きさを推測するために、①NO、SO<sub>2</sub>濃度を環境基準値、②NO濃度のみ環境基準値の10倍、③SO<sub>2</sub>濃度のみ環境基準値の10倍、④NO、SO<sub>2</sub>濃度ともに環境基準値の10倍として計算を行い、最終的に生成されるHNO<sub>3</sub>とHSO<sub>3</sub>濃度を比較した。その結果、①の濃度に対して、②のケースでは、HNO<sub>3</sub>は約100倍に、HSO<sub>3</sub>は約10倍になること、③のケースでは、HNO<sub>3</sub>、HSO<sub>3</sub>ともに約10倍になること、④のケースでは、HNO<sub>3</sub>、HSO<sub>3</sub>ともに約100倍となることがわかった。これより、大気中微量汚染物質としてのNO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>の影響の大きさが単なる線形効果をもっていないことが確認できた。

つぎに、反応系全体に影響を及ぼす反応因子を決定するために、表3の22経路の反応式を1つずつ取り除いて影響評価を行うことにより支配反応を決定した。また、その支配反応における反応物を系における主要因子と仮定し、初期濃度を0 ppmに設定して反応シミュレーションを行い、反応系全体に与える主因子の影響を推測するとともにREMECHの妥当性の判定資料とした。その結果、反応式17がHNO<sub>3</sub>とHSO<sub>3</sub>の支配反応式と推定された。反応17の生成物であるOHの初期濃度を0 ppmとして計算した場合、HSO<sub>3</sub>生成量は減少するが、HNO<sub>3</sub>生成量は増加した。HO<sub>2</sub>初期濃度を0 ppmとした場合にもHSO<sub>3</sub>生成量は減少するがHNO<sub>3</sub>生成量は増加する結果を得た。これらの結果より、REMECHの妥当性が確認できた。

#### (6) NO<sub>y</sub>のエアロゾル粒子による吸着・除去に関する数値シミュレーション

液滴への蒸気分子の衝突数、つまり吸着量の計算式には、(3)式を用いた。

$$n_2 = p_v A_s / (2 \pi m k T)^{1/2}$$

ここで、 $P_v$ 、 $m$ 、 $k$ 、 $T$ 、 $A_s$ は、それぞれ液滴周辺の蒸気分圧、蒸気分子量、ボルツマン定数、絶対温度、粒子の表面積である。大気圧、相対湿度、混合層高さをもそれぞれ変化させて、同様な計算をおこない、NO<sub>y</sub>大気汚染物質の大気中エアロゾル粒子による吸着・除去過程についても数値解析により影響評価をおこなった。図11、12、13に反応の進行に伴う気相NO<sub>y</sub>濃度、エアロゾルへのNO<sub>y</sub>吸着量、エアロゾル表面積の時間変化の計算例を示す。図14、15に、異なる相対湿度下で、エアロゾルへのPANとHNO<sub>3</sub>の吸着量の時間変化の計算結果を示す。相対湿度により、エアロゾル粒子へのNO<sub>y</sub>大気汚染物質の除去量の増加することがわかった。以上のように、修正GDEとREMECHを用いて、エアロゾルとの相互作用を考慮し、NO<sub>y</sub>に関連した大気中での微粒子反応性・相互作用の予測を行うことができた。

#### 4. 本研究により得られた成果

PANと水またはイオン等の水溶液との不均一過程は、大気中除去過程及びハロゲンイオン等の酸化過程として有意でないことがわかった。低温におけるPANの硫酸水溶液へのヘンリー定数が従来の報告値より小さいことを示唆する結果を得た。粘土鉱物上への吸着により、硝酸イオンの吸収が長波長にシフトすることを確認した。

修正 GDE を用いた粒子表面へのガス凝縮による粒子成長と気相化学反応を並行して数値解析し、気相 NO<sub>y</sub> 大気汚染物質はエアロゾル粒子への吸着によってかなりの程度減少することがわかった。HNO<sub>3</sub>、PAN は反応の進行とともに吸着量が単調に増加した。相対湿度と大気圧が高い場合には、エアロゾル粒子への吸着による NO<sub>y</sub> 大気汚染物質の除去量の増加することがわかった。今後さらに定量的な議論を行うには、対流圏内における総合的なエアロゾル粒子の濃度、組成、粒度分布、及び吸着特性の解明が不可欠であり、これらを考慮した、エアロゾル粒子による NO<sub>y</sub> 化学種に対する汚染制御が次の課題と考えられる。

#### 5. 引用文献

- 1) J.S.Gaffney, R.Fajer, and G.I.Senum: Atmospheric Environment, 18, 215-218 (1984) "An improved procedure for high purity gaseous peroxyacetyl nitrate production: Use of heavy lipid solvents"
- 2) J.Kames, S.Schweighofer, and U.Schurath: Journal of Atmospheric Chemistry, 12, 169-180 (1991) "Henry's Law constant and hydrolysis of peroxyacetyl nitrate (PAN)"
- 3) 東野達：京都大学工学研究科博士論文、66 (1990) "エアロゾル粒子の性状とその変化に関する基礎研究"
- 4) D. F. Detar, Computer Programs for Chemistry, W.A.Benjamin Inc. (1969)
- 5) 大喜多敏一、大気保全学、pp.120-121 (産業図書、1982)
- 6) D.D.Davis and G.Klauber, "Atmospheric gas phase oxidation mechanisms for the molecule SO<sub>2</sub>", Chemical Kinetics, 1, 544-545 (1975).
- 7) <http://www.env.go.jp/air/osen/law/t-kisei1.html>
- 8) J.Kames, and U. Schurath: Journal of Atmospheric Chemistry, 21, 151-164 (1995) "Henry's Law and hydrolysis-rate constants for peroxyacetyl nitrates (PANs) using a homogeneous gas-phase source"
- 9) R.Zhang, and M.-T. Leu: Journal of Geophysical Research, 102, 8837-8843 (1997) "Heterogeneous interaction of peroxyacetyl nitrate with liquid sulfuric acid"
- 10) M.-T.Leu, and R.Zhang : Geophysical Research Letters, 26, 1129-1132 (1999) "Solubilities of CH<sub>3</sub>C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> and HO<sub>2</sub>NO<sub>2</sub> in water and liquid H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>"

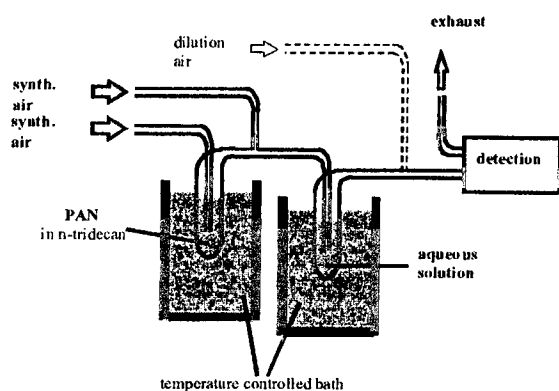


図 1. パージ法実験装置の概略

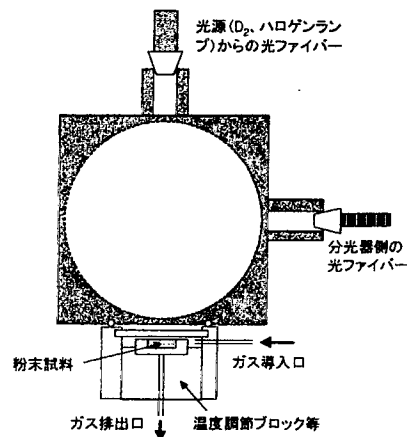


図 2. 拡散反射可視紫外測定用積分球と反応セルの概略

表 1. 水に対する PAN のヘンリー一定数  $H$  と加水分解速度定数  $k$

reference	$H$ ( $M \text{ atm}^{-1}$ )		$k$ ( $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ )	
	279 K	293 K	279 K	293 K
this work	$10.3 \pm 0.4$	$3.8 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.1$	$3.2 \pm 0.2$
Kames et al., 1991 <sup>2)</sup>	12.8	4.1	2.0	6.3
Kames and Schurath, 1995 <sup>4)</sup>	10.9	4.1	0.98	3.0

表 2. 各種イオン水溶液における PAN の反応速度定数 (279 K)

Solution	$k$
$\text{H}_2\text{O}$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$10^{-2} \text{ M NaBr}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$10^{-2} \text{ M Na}_2\text{SO}_3$	$(1.3 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$10^{-3}, 5 \times 10^{-3}, 10^{-2} \text{ M KI}$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} + (0.119 \pm 0.005) \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [\text{KI}]$
$3.3 \times 10^{-2} \text{ M Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$ (pH=7.5)	$(3.1 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$10^{-2} \text{ M NaNO}_2$ + phosphate buffer (pH=7.5)	$(4.2 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$10^{-2} \text{ M NaNO}_2$	$(1.6 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$10^{-3} \text{ M FeCl}_3$	$(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
$10^{-2} \text{ M FeSO}_4$	$(1.8 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

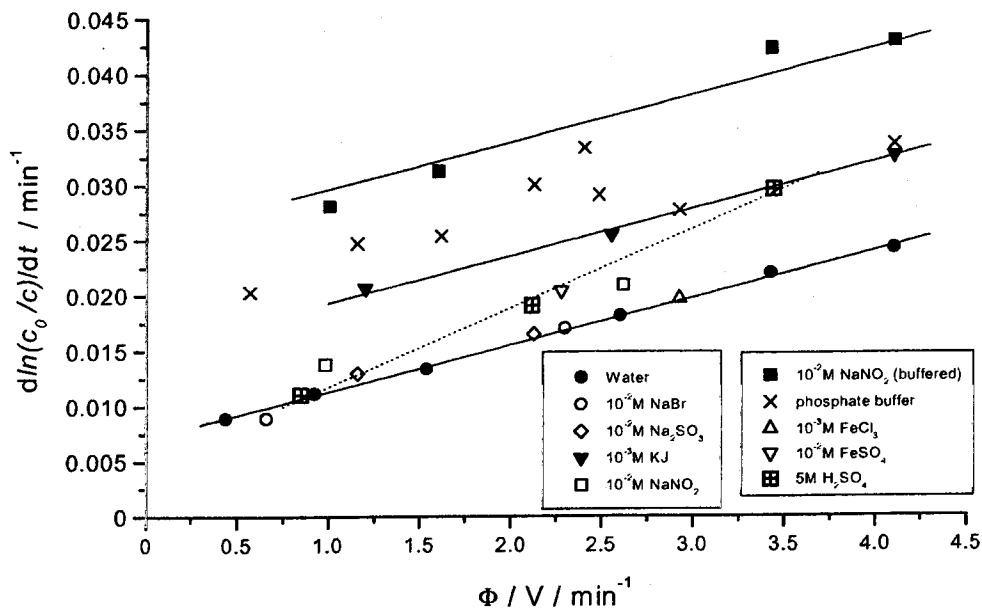


図3. 各種イオン水溶液及び硫酸水溶液における PAN の反応 (279K)

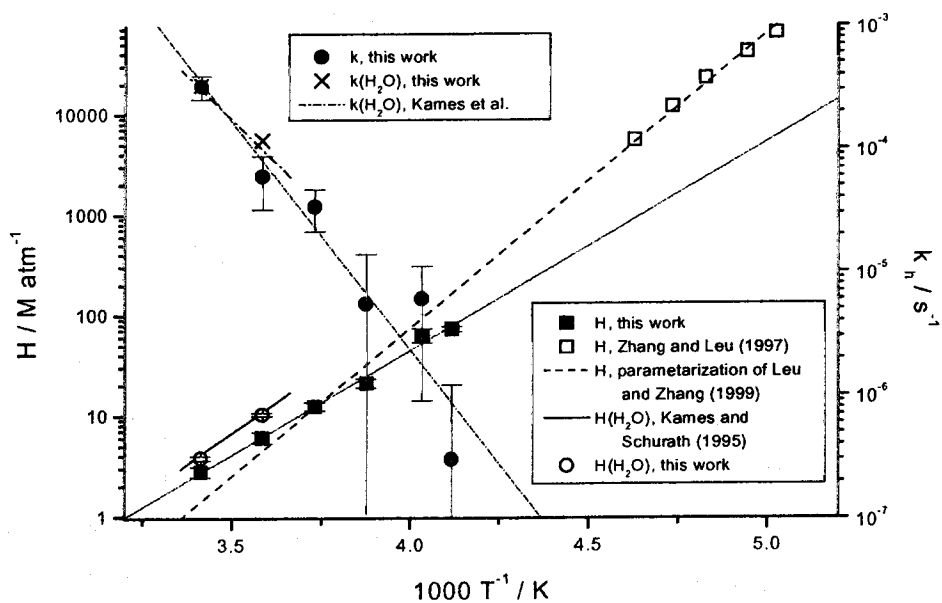


図4. 5M 硫酸水溶液における PAN のヘンリー定数と反応速度定数及び温度依存性



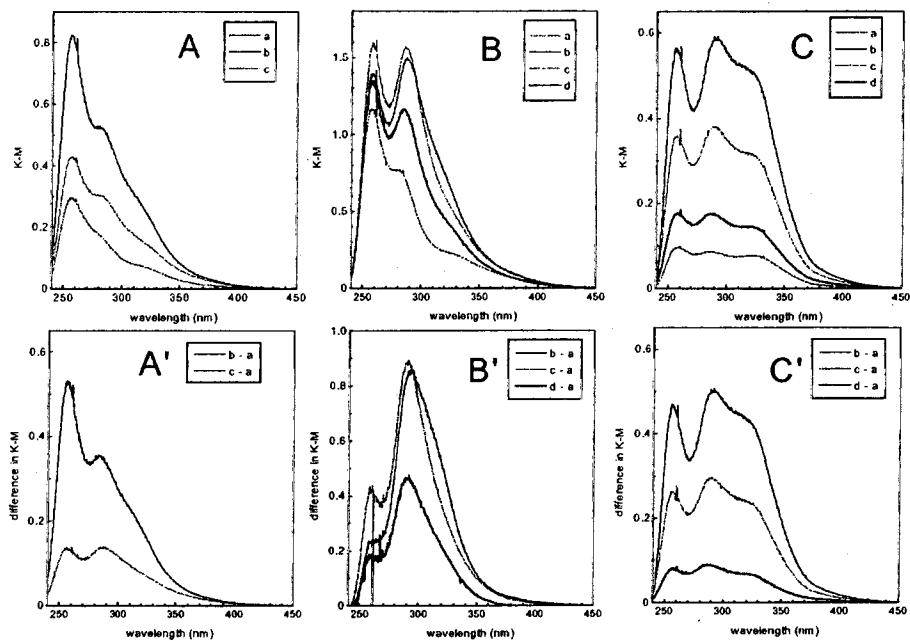


図5. 粘土鉱物 (A. ハロイサイト、B. モンモリロナイト、C. カオリナイト) の拡散反射可視紫外スペクトル (a. 5N 硝酸添加前、b. 5N 硝酸添加後約3分、c. 硝酸滴下後、空気流下約80分後、d. 同じく3時間後) およびそれらの差スペクトル (A'、B'、C')。

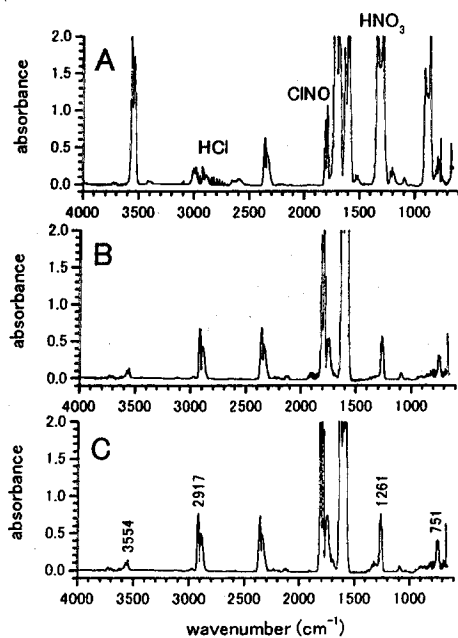


図6.  $\text{HNO}_3$  - air - NaCl 系の気相成分の赤外スペクトル: A、接触反応後104分; B、光照射58分; C、光照射終了後55分

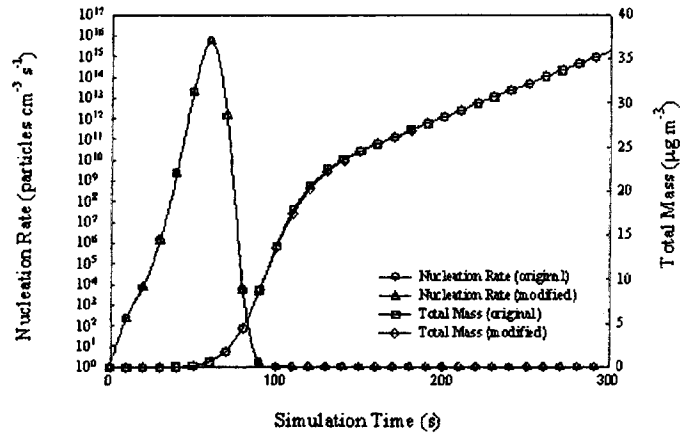


図7. エアロゾル凝縮速度と質量濃度のシミュレーション結果 (修正前と後)

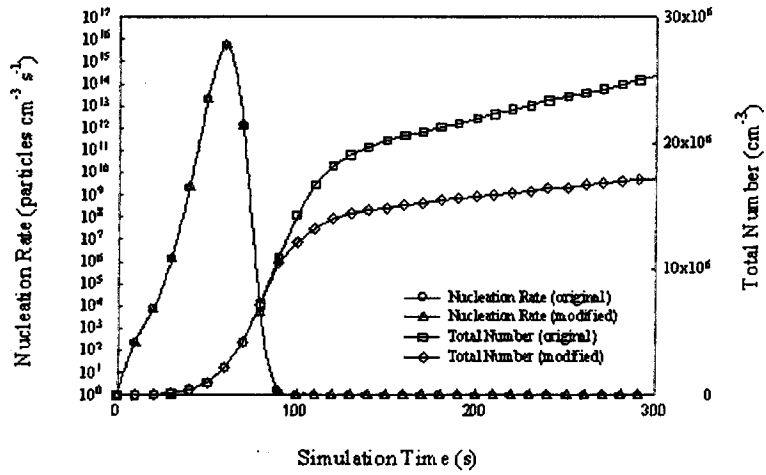


図8. エアロゾル凝縮速度と個数濃度のシミュレーション結果 (修正前と後)

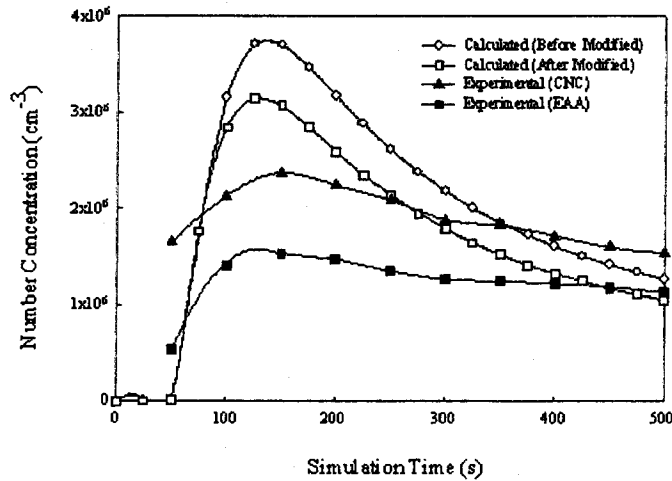


図9. 粒子個数濃度の計算値と実測値の比較 (計算に用いた凝縮ガス生成速度:  $2.0 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )

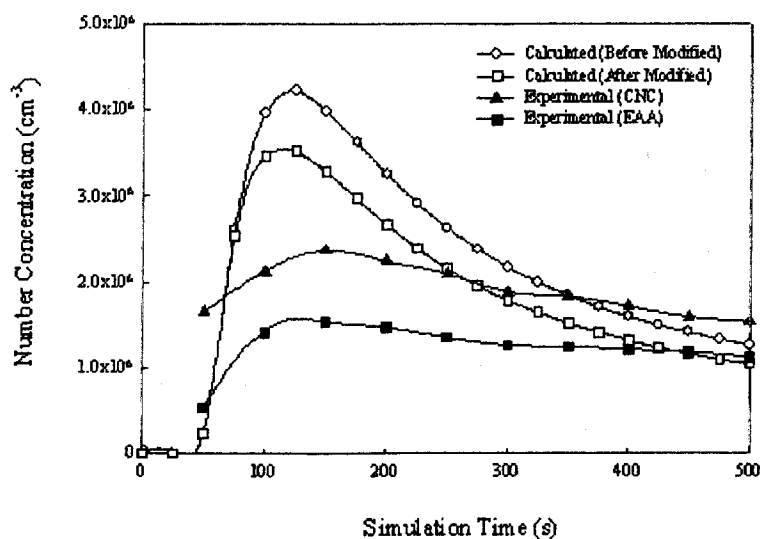


図10. 粒子個数濃度の計算値と実測値の比較 (計算に用いた凝縮ガス生成速度:  $5.0 \times 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ )

表3. NO<sub>x</sub> と SO<sub>x</sub> の主要反応 (暗時) と反応速度定数

Reaction Equation	Rate constant (25 °C)
1 O + O <sub>2</sub> + M → O <sub>3</sub> + M	$1.34 \times 10^{-3}$ ppm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup>
2 O <sub>3</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$1.62 \times 10^3$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
3 O + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub>	$4.98 \times 10^5$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
4 O + NO <sub>2</sub> + M → NO <sub>3</sub> + M	$7.80 \times 10^{-2}$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
5 NO <sub>3</sub> + NO → 2NO <sub>2</sub>	$1.62 \times 10^6$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
6 O + NO + M → NO <sub>2</sub> + M	$1.62 \times 10^{-1}$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
7 NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	$4.08 \times 10^5$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
8 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> → NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	$9.00 \times 10^{-4}$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
9 NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	4.92 ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
10 N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>3</sub>	$1.50 \times 10^{-1}$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
11 HNO <sub>3</sub> + NO → HNO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$1.50 \times 10^{-2}$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
12 HNO <sub>3</sub> + HNO <sub>2</sub> → 2NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	$1.20 \times 10^1$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
13 OH + NO <sub>2</sub> → HNO <sub>3</sub>	$8.40 \times 10^5$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
14 OH + NO → HNO <sub>2</sub>	$1.80 \times 10^5$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
15 OH + CO → CO <sub>2</sub> + H	$1.26 \times 10^4$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
16 H + O <sub>2</sub> + M → HO <sub>2</sub> + M	$4.14 \times 10^{-2}$ ppm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup>
17 HO <sub>2</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + OH	$1.50 \times 10^4$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
18 HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	$4.68 \times 10^5$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
19 SO <sub>2</sub> * + O <sub>2</sub> → SO <sub>4</sub>	$6.70 \times 10^2$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
20 SO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> + OH	$2.68 \times 10^{-5}$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>
21 SO <sub>2</sub> + OH + M → HSO <sub>3</sub> + M	$5.36 \times 10^1$ ppm <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup>
22 SO <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → SO <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> O	$1.77 \times 10^{-1}$ ppm <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>

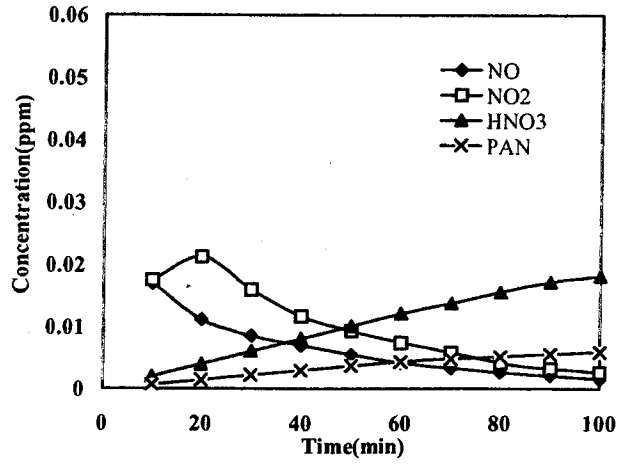


図1 1. エアロゾル存在下でのPAN、HNO<sub>3</sub>等の気相濃度変化 (298K、1気圧、相対湿度50%)

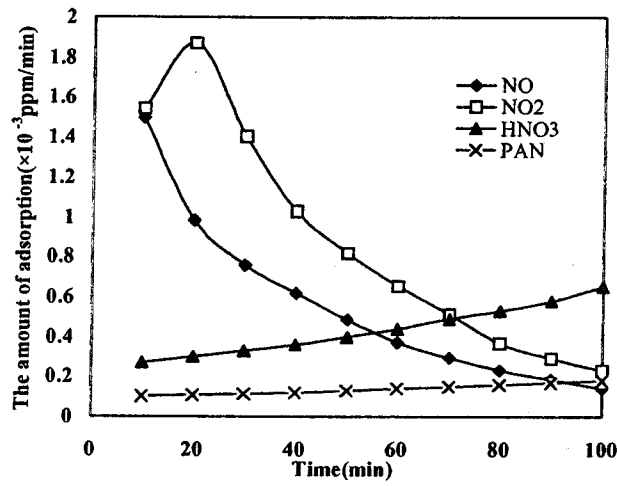


図1 2. エアロゾルへのPAN、HNO<sub>3</sub>等の吸着量変化 (図1 1と同一反応の場合)

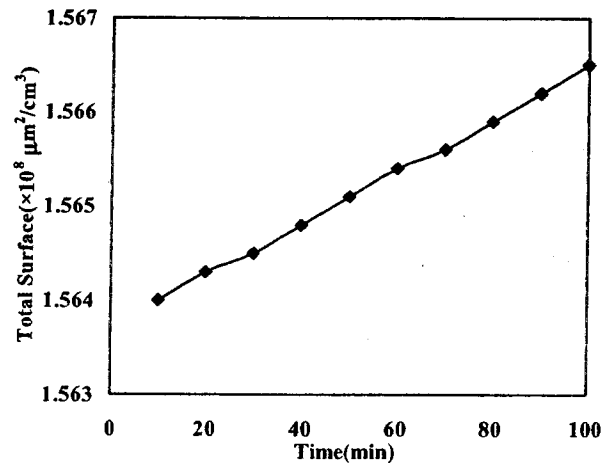


図1 3. エアロゾル総表面積の反応時間による増加 (図1 1、1 2と同一反応の場合)

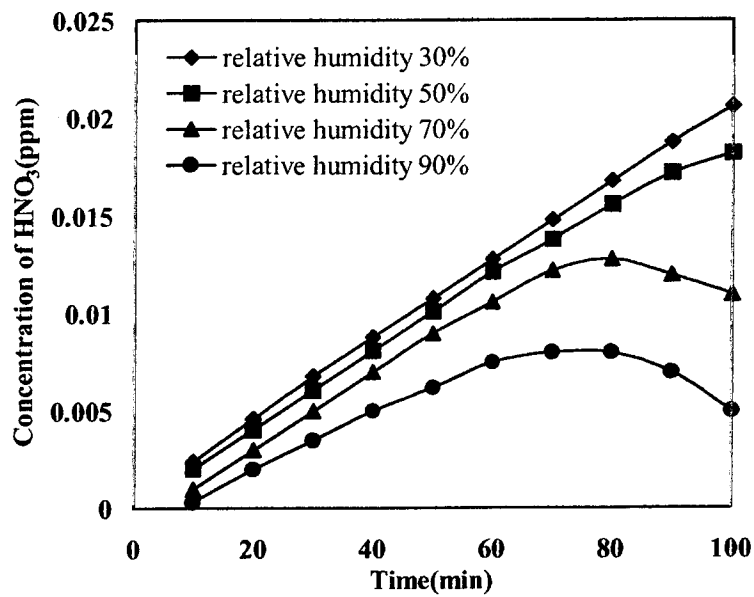


図14. HNO<sub>3</sub> 気相濃度の時間変化の相対湿度依存性 (298K、1 気圧)

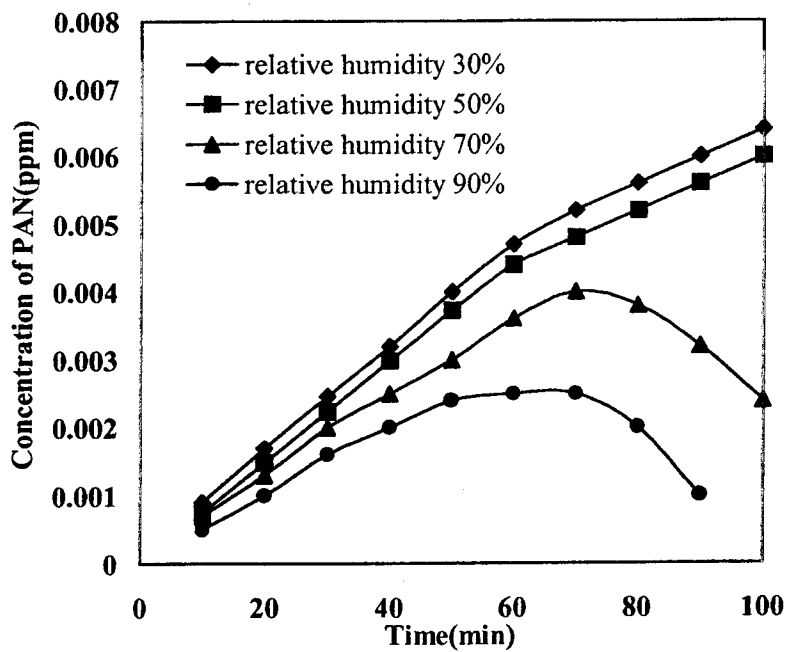


図15. PAN 気相濃度の時間変化の相対湿度依存性 (298K、1 気圧)

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

① A.Frenzel, S.Kutsuna, K.Takeuchi, and T.Ibusuki : Atmos. Environ., 34, 3641-3644(2000)

“Solubility and reactivity of peroxyacetyl nitrate (PAN) in dilute aqueous salt solutions and in sulphuric acid”

(2) 口頭発表

① Itoh, et al.: EAC2000, Prague, Czech Republic, 2000

“Improvement on the False Diffusion Effect in the General Dynamic Equation for H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O Binary Aerosol System”

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

(6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

なし