

汚染大気の光化学反応,特にオゾン生成のメカ ニズムを詳細に把握するため,時間応答が速い分 光計測によるNO,NO2およびオゾンの連続観測を, 名古屋東部の長久手において実施した。

地上付近のオゾン濃度とNO濃度とはおおむね反 比例の関係が成り立ち,オゾン生成消滅に関わる 反応の内,NO<sub>x</sub>が最も関与している点を実証できた。 オゾンとNO<sub>2</sub>濃度とは-45°の傾きを持つ直線相関が 見られ,両者の和であるポテンシャルオゾン (PO) 濃度は,その切片より約30ppbを得た。一方,オゾ ン濃度と風速とから,オゾンの生成と消滅に関す る1次輸送式を用い,バックグラウンドオゾン濃

要 旨

度を求めたところ,PO濃度に等しい30.4ppbを得た。よって,年間を通してこの地区の広域オゾン 濃度が約30ppbであると考えられる。特に,夏季 においては環境基準に近い50ppb程度となり,基 準達成が容易でないことが明らかとなった。

オゾンとNO濃度との関係で,反比例からはず れた分布が存在している。その原因を調査するた め光化学反応計算を実施した結果,炭化水素の影 響と分かり,オゾン生成でNO<sub>x</sub>がおおむね主体と なるものの炭化水素の影響も重畳していることが 把握できた。

キーワード オゾン生成,光化学反応,炭化水素,窒素酸化物,バックグランドオゾン

## Abstract

For the purpose of understanding the photochemical reactions of polluted air, continuous observation of NO, NO<sub>2</sub> and ozone were carried in Nagakute, the suburban area of Nagoya, using fast spectroscopic instruments by which fluctuations in trace gas concentrations due to weather changes were easily detected.

An inverse proportional relation between the surface ozone concentration and simultaneous measured NO density was observed, and  $NO_x$  was found to participate in the ozone formation and consumption process near the ground. A potential ozone (PO) concentration about 30 ppb was obtained from the relationships between ozone and  $NO_2$  concentration. On the other hand, using the one dimensional transportation equation for ozone creation and consumption, the background ozone concentration was estimated to be 30.4 ppb from the relationship between the ozone concentration and the wind velocity; this value was equal to the PO concentration. It was then considered that the ozone concentration over a wide area around Nagakute throughout the year was about 30 ppb. Particularly in summer, the PO concentration was estamited to be 50 ppb, close to an environmental standard, and it became clear that the standard achievement is not easy.

The distribution of the concentration between ozone and NO slightly deviated from inverse proportional relationship. In order to investigate the cause, a one-dimensional simulation of the photochemical reaction was done and the influence of hydrocarbons on the ozone formation was found. In the ozone formation,  $NO_x$  plays the main role, however, the influence of hydrocarbons was considered to also be an overlapping formation process.

Ozone formation, Photochemical reaction, Hydrocarbon, NO<sub>x</sub>, Background ozone

# 1.光化学反応のメカニズム

光化学大気汚染は,米国ロサンゼルスにおいて 1940年代より発生し,Haagen-Smitらの研究によって炭化水素とNO<sub>x</sub>の混合ガスに紫外線が照射した結果生ずるものであると結論された<sup>1)</sup>。国内においても,1970年夏に光化学スモッグによる被害が報告され,関心が高まった。

光化学大気汚染の発生機構は非常に複雑であ る。特に炭化水素に関しては,各種の発生源から 数百種におよぶ炭化水素が排出され,おのおの異 なった反応速度や反応経路をたどり,多種多様な 生成物となる。地上付近のオゾン生成,特に人為 起源のNO<sub>x</sub>が多量に排出される場での光化学反応 に限定して考えると,光化学反応のメカニズムは 比較的単純になる<sup>2</sup>。

大気中において,オゾンはおもにNO<sub>2</sub>の光反応 により生成される。

$$NO_2 + h v \longrightarrow NO + O_3$$
(1)

しかし,NO<sub>2</sub>だけでは高濃度のオゾンは生成されない。なぜなら式(1)により生成されたNOは,

NO+O<sub>3</sub> NO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> (2) の反応によりオゾンを消費するためである。式 (2)は式 (1) の逆反応であり,オゾン,NOおよび NO<sub>2</sub>は,日中

 $NO_2 NO + O_3$  (3)

の平衡状態にある。大気中における光化学反応に より高濃度のオゾンが生成されるのは,式(2)以 外の反応によりNOがNO<sub>2</sub>に酸化され,式(3)の平 衡が右辺側に移動するためである。

大気中において,NOはOHラジカルなどの活性 種と炭化水素により酸化される。OHラジカルは, オゾンの光分解反応

 $O_3 + h v O_2 + O^*$ 

O\*: 励起状態 (<sup>1</sup>D<sub>2</sub>)の酸素原子

 $O^* + H_2O \qquad 2OH \tag{4}$ 

または炭化水素の反応,例えば

 O3 + CH2 = CH2
 0.12OH + other products
 (5)

 のようなオゾン+オレフィン反応などにより生成

 する。汚染大気中においては,OHラジカル生成

 に対して反応(5)の寄与が大きくなる。生成した

OHラジカルが炭化水素と反応する際,NOはNO<sub>2</sub> に酸化される。例えば,プロピレンでは,

 $+O_{2}$   $CH_{3}CH = CH_{2} + OH \longrightarrow CH_{3}CH(OH)CH_{2}OO$   $CH_{3}CH(OH)CH_{2}OO + NO NO_{2} + HCHO + CH_{3}CHOH$   $CH_{3}CHOH + O_{2} HO_{2} + CH_{3}CHO$   $HO_{2} + NO NO_{2} + OH \qquad (6)$   $\ddagger \cup \leq | \ddagger ,$ 

$$\begin{array}{c} +O_2 \\ CH_3CH=CH_2+OH & \longrightarrow & CH_3CH(OO)CH_2OH \\ CH_3CH(OO)CH_2OH+NO \end{array}$$

NO<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>CHO+CH<sub>2</sub>OH

CH<sub>2</sub>OH+O<sub>2</sub> HO<sub>2</sub>+HCHO

HO<sub>2</sub>+NO NO<sub>2</sub>+OH (7) の反応により,プロピレン1分子あたり2分子の NOが酸化される。さらに,OHラジカルも生成す ることから,上記の反応は連鎖反応であり,大気 中においてNOは連鎖的に酸化され,高濃度のオ ゾンを生成する。

式 (3) の正反応および逆反応 (すなわち式 (1) お よび (2) ) の反応速度定数をそれぞれk<sub>1</sub>およびk<sub>2</sub>と し,NO,NO<sub>2</sub>およびオゾンの濃度をそれぞれ [NO],[NO<sub>2</sub>] および [O<sub>3</sub>] とする。NO,NO<sub>2</sub>およ びオゾンが式 (3) の平衡状態にある時,両方向の 反応速度は等しいので,

k<sub>1</sub> [NO<sub>2</sub>]=k<sub>2</sub> [NO][O<sub>3</sub>] (8) が成り立つ。式(8)の左辺,すなわち反応(1)の 速度は,光化学反応の程度を示す指標の1つであ り,k<sub>2</sub>は定数なので,[NO][O<sub>3</sub>]も光化学反応の程 度を示す指標の1つとみなすことができる。

2.地上付近のオゾン挙動

2.1 オゾン濃度に対するNO<sub>x</sub>や風の影響 窒素酸化物やオゾンなどの大気微量物質は,光 化学反応による濃度変化以外に,風による拡散を 始めとする気象状態の変化により濃度が大きく変 化する<sup>3,4</sup>。地上から放出された汚染気塊は,上 空の温度逆転層のため多くが混合層内に留まって いるが,混合層高度が日変化する(日中高く夜間 低い)ため,汚染気塊の濃度も日変化する(日中 低く夜間高い)<sup>5,6</sup>。汚染気塊は風により輸送さ れるため,一地点で測定する場合高濃度の汚染気 塊を測定したり,濃度の比較的低い気塊に遭遇したり,早い時間間隔で濃度変化が見られる。したがって,オゾンやNO<sub>x</sub>の挙動を把握するためには, 被測定気塊の通過に伴う濃度変化より早い時間応答で測定する必要がある。従来のザルツマン法によるNO<sub>x</sub>測定を始め,いわゆる湿式測定ではこのような微量物質の濃度変化測定は不可能であった。本研究では,Table 1に示す方法で連続測定を1992年から実施している。大気中の光化学反応を観測から把握する場合,Table 1に示した時間分解能の高い測定法が必要である。

一日の大気汚染物質の濃度変化は, Fig. 1に示

 Table 1 Observed items and method of the trace gas monitor.

Items	Method	Sensitivity	T90* response
NO/NO <sub>2</sub>	Chemical luminescence	2 (ppb)	120 (sec)
$SO_2$	UV florescences	1 (ppb)	180 (sec)
O <sub>3</sub>	UV absorption	1 (ppb)	120 (sec)
SPM	Beta-lay absorption	20 (µg m <sup>3</sup> )	sampling time=30(min)

T90\*; 90 % concentration time-of-arrival



Fig. 1 Typical example of daily concentration changes in pollutants observed under a sunny calm weather condition.

すように,人間活動の始まる6時頃にNO濃度の 増加が見られ,それに若干の時間遅れを持って NO2濃度の増加が観測される。一方,オゾン濃度 は日の出後から増加し日中にピークを迎える。他 方,上記したように混合層高度の上昇に伴い日中 のNOxは希釈され濃度低下する。Fig.1の濃度変 化は,風がない晴天時に見られる典型であるが, 強風時や風向の変化を伴う気象条件,さらに曇天 や雨天では,種々の変化が見られる。

年間のオゾンとNOの濃度分布の特徴はFig. 2に 示すように,オゾンは初夏の日中で最高オゾン濃 度を示し冬季に低い濃度となる<sup>7)</sup>。一方,NOは

> 初冬季の早朝と日没後に高濃度を示し,両 者が相反する分布を示す。1993年度を例に, 同時観測した両者の濃度の出現頻度分布を プロットしFig.3に示す。Fig.3の分布より, オゾンとNOの濃度はお互い反比例の関係に あることが確認できた。このことは,オゾ ンとNO<sub>x</sub>が式(3)の平衡状態にあり,オゾン とNOとの間に式(8)の関係が成り立ってい るためと考えることができる。



Fig. 2 A daily and seasonal distribution of O<sub>3</sub> concentration and NO concentration observed in Nagakute Observation site from April 1, 1993 to March 31, 1994.

特

集

特 集 16

地上付近でNO<sub>2</sub>は,オゾンとNOとの反応によ り生成するため,NOとNO<sub>2</sub>との関係をFig.3と同 様に出現頻度分布でプロットすると,Fig.4に示 す分布が得られる。すなわち,NO濃度が低い領 域において分布は強い右上がりを示し,NO濃度 が高くなるにつれて分布の傾きは低下する傾向と なる。Fig.2より,NO濃度が低い環境は日中に出 現することが多い。日中においてオゾンとNO<sub>x</sub>は 式(3)の平衡状態にあり式(8)の関係が成り立つ ため,NOとNO<sub>2</sub>との間に比例関係があり,Fig.4 の左では分布が強い右上がりを示した。一方, NO濃度が高い環境は夜間から明け方にかけて出 現することが多く,オゾンとNO<sub>x</sub>は式(3)の平衡 状態にない。そのため,NO<sub>2</sub>の濃度はNOの影響 を受けにくくなり,分布の傾きは低下する傾向に



Fig. 3 The relationships of concentrations of NO and  $O_3$ , which was constituted by more than a halfmillion data sets of NO and  $O_3$  observed at the same time from April 1, 1993, to March 31, 1994. Frequencies of the observed data sets are given by a color scale. The solid curve plotted in this figure is a hyperbolic curve on the basis of the least squares method for the observed data sets and is described as follows : [NO]×[O<sub>3</sub>] = 21.6 ppb<sup>2</sup> なった。Fig. 4では,参考としてべき乗関数で近似した曲線を引いた。

Fig. 5はオゾンとNO<sub>2</sub>との関係を示すグラフで ある。式(2)のオゾン+NO反応により,オゾン1 モルの消費に伴い,NO<sub>2</sub>が1モル生成する。Fig. 5 は,まさにこの関係を示す結果であり,分布が -45°の傾きを持つ直線で近似できることが明らか となった。この直線の切片は,30ppbと見積もる ことができる。オゾンとNO<sub>2</sub>との和は,ポテンシ ャルオゾン(PO)濃度と定義されており,1993年 の長久手地区におけるPO濃度の平均値は30ppbと 推定できた。

バックグラウンドオゾン (BO) 濃度は, 広域的 なオゾン濃度である。PO濃度は, 局所的なNO<sub>x</sub> 排出の影響を受けない保存量を示すのに対し, BOは, 局所的なNO<sub>x</sub>排出の影響を含むが, 広域 全体としての平均濃度を示している。オゾンや他 の大気微量物質は, 風による拡散希釈を受け濃度 変動するが, 風速無限大のオゾン濃度はBO濃度 に等しい。Fig. 6は, オゾン濃度と同時に観測し た風速との関係を示すグラフである。光化学反応



Fig. 4 The relationships between NO and NO<sub>2</sub> observed at the same time. The solid curve is approximated using a power functional curve on the basis of the least squares method of the observed data sets and is described as follows :  $[NO_2] = 14 \times [NO]^{0.22}$ 

特

集

や表面への沈着により,局所的にオゾン濃度は 種々の値を示すが,風速により一定の値に収束す る傾向が現れている。この分布に村松(1994)<sup>8)</sup>の オゾンの生成と消滅に関する1次元輸送方程式を 適用した結果,風速無限大でのオゾン濃度として Fig. 5の結果に等しい30.4ppbを得た。この結果か ら,長久手を中心とした広域でのバックグラウン ドとして存在するオゾン濃度が,約30ppbである ことが明らかとなった<sup>9)</sup>。さらに,PO濃度の年間 を通じた平均値が,BO濃度に近くなる点も示さ れた。

Fig. 6は1993年度1年間の積算結果としての図で あるが,月ごとのデータについて同様の方法で BO濃度を推定した(Fig. 7)。Fig. 7の結果から, 夏季のBO濃度は,オキシダントの環境基準であ る60ppb(年最高1時間値)に近いBO=50ppb程度 となることが示された。このことは,汚染物質に より局所的に生成するオゾンがBO濃度に重畳す るため,環境基準達成が容易でない現実が明らか



Fig. 5 The relationships between  $O_3$  and  $NO_2$ observed at the same time. The approximated line on the basis of the least squares method of the observed data sets shows a  $-45^{\circ}$  inclination and intersects both axes at about 30 ppb. The potential  $O_3$  concentration in the Nagakute area was considered to be about 30 ppb. となった。

2.2 炭化水素が与える影響

Fig. 3の結果から地上付近のオゾン生成に関し, オゾン-NO<sub>x</sub>系の反応が主体であることを示した。 炭化水素が関係した光化学反応は種々の化学種が 関与しており,それぞれの濃度を時間分解能良く 測定するのは困難である。Fig. 3に示す分布がオ ゾン高濃度側に分布し, y = xの直線に対して非 対称を示す傾向が見られる。この原因として炭化 水素の影響があると考えられる。



Fig. 6 The relationships between  $O_3$  concentration and wind speed observed at the same time. The solid curve is approximated using the one-dimensional  $O_3$  transportation equation for wind supply from the surrounding area involving the free troposphere and extinction to the ground (Muramatsu, 1994) described as follows :

$$[O_3]_{obs} = [O_3]_{bg} \frac{(U-C_0)}{(U-C_1)}$$

where  $[O_3]_{obs}$  is the observed  $O_3$ concentration at wind speed U,  $[O_3]_{bg}$  is the background  $O_3$  concentration, and  $C_0$  and  $C_1$ are the constants depending on the  $O_3$ destruction speed at the earth surface, surface roughness, boundary layer thickness, and the vertical eddy diffusion coefficients. 特

集

炭化水素がオゾン生成に与える影響を調査する ために,ボックスモデルによる光化学計算を実施 した。使用した計算コードはCHEMKIN-II,反応 モデルはCBM-IVを使用した。初期濃度として, NOを30ppb,オゾンを10ppb与え夏季の日射条件 で計算すると,Fig.8に示す濃度の時間変化を示 し,6分後にはほぼ平衡状態に達することが分か った。

この種の計算を,オゾンとNOの初期濃度で2~ 30ppbの範囲で変化させて,6分後の両者の濃度を 調べた。結果をFig.9に示す。Fig.9は,Fig.3と 比較するため,6分後の両者の濃度を丸印で表し, 単位面積内にある丸の数を色で表示したものであ る。また,ここで使用した炭化水素は,早福ら (1990)<sup>10)</sup>が東京上空で測定した結果を基にして いる。早福らの観測で得られた炭化水素類を,一 旦,計算で使用したCBM-IVに合わせて分類し, HCの影響をより強く出すためその濃度の2倍の値 を使用した。

光化学反応が進行しない夜間のケースは,炭化 水素を考慮した計算(Fig.9c)と炭化水素を含まな い計算(Fig.9e)とに分布の差が出ない。一方,日 中のケースでは炭化水素を考慮した計算(Fig.9d) で,Fig.3に近い非対称な分布が見られ,上記仮 定が検証できた。Fig.9に示す計算では,観測結 果の2倍の濃度の炭化水素を使用したが,Fig.3に



Fig. 7 The seasonal variation in background  $O_3$  concentration obtained using the transportation equation for the  $O_3$  concentrations and wind speeds observed every month.

示すような強い非対称性が得られなかった。この 原因として,早福らが観測した以外の炭化水素の 存在や,反応速度の遅い化学種が及ぼすオゾン生 成への影響,等が考えられる。以上の結果から, オゾン生成においてNO<sub>x</sub>が概ね主体となるもの の,炭化水素の影響も重畳していることが把握でき た<sup>11</sup>)。

### 3.まとめ

光化学大気汚染,とりわけ地上付近のオゾン生 成は,NOやNO2濃度による反応が主体で,炭化 水素の影響は比較的少ないと考えられる。この点 を検証し,オゾン生成のメカニズムを詳細に把握 するため,NO,NO2およびオゾンの連続観測を 1992年より開始した。気象による大気汚染物質の 拡散や移流の影響が把握できるように,時間応答 が速い分光計測を用い,NO,NO2およびオゾンの 実時間測定を実施した。

その結果、オゾン濃度とNO濃度とは反比例関



Fig. 8 Simulated results of Ozone and NO<sub>x</sub> photochemical reactions using CHEMKIN-II (Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics ; Kee, et al., 1989) calculation code and CBM-VI (Carbon Bond Chemical Mechanism) reaction scheme. Background VOCs concentration are used on the basis of observed data over Tokyo (Soufuku, et al., 1990).

特

集

係が見られ,地上付近のオゾン生成にはNO<sub>x</sub>によ る反応が主体である実証ができた。さらに,オゾ ン濃度とNO<sub>2</sub>濃度との関係からポテンシャルオゾ ン(PO)濃度が求まり,約30ppbを得た。一方,オ ゾン濃度と同時計測した風速との関係から,オゾ ンの生成と消滅に関する1次輸送式を用い,観測 地点である長久手のバックグラウンドオゾン濃度 を求めたところ,PO濃度に等しい30.4ppbを得た。 このことから,年間を通し長久手地区の広域オゾ ン濃度が約30ppbであると考えられる。特に,夏 季においては,環境基準に近い50ppb程度になる ことが分かり,基準達成が容易でない現実が明ら かとなった。

オゾン濃度と同時に計測したNO濃度との反比 例関係には,オゾン高濃度側で非対称な部分が存 在している。この原因を調査するため,ボックス



Fig. 9 Comparison between observed (left ; a, b) and simulated (right ; c-f) distribution for  $O_3$  and NO. Simulated distributions were obtained after 6 minutes reaction under involving VOCs (left ; c, d) and non-VOCs (right ; e, f) conditions, and nighttime case (upper ; a, c, e) and daytime case (lower ; b, d, f). The combinations of initial concentrations of  $O_3$  and NO were taken 15 by 15 cases (2~30 ppb at 2 ppb interval for each). Each circle given in these figures show the calculated results of  $O_3$  and NO for each 15 by 15 case. Fig. 9c and Fig. 9e which are calculated in nighttime condition show good correlation with Fig. 9a. However, Fig. 9f which is calculated without hydrocarbon in daytime condition, differ from the distribution in Fig. 9b and showed the symmetric distribution for a line of y = x. The hydrocarbon effect in daytime is clear which pushed up the distribution from the hyperbolic relationship between  $O_3$  and NO. 20

モデルによる光化学計算を実施した結果,炭化水素の影響であることが明らかとなり,オゾン生成においてNO<sub>x</sub>がおおむね主体となるものの,炭化水素の影響も重畳していることが把握できた。

#### 参考文献

- 2) 鈴木伸編: 大気の光化学, (1979), 174, 東京大学出版会
- Wakamatsu, S., Ohara, T., and Uno, I. : "Recent Trends in Precursor Concentrations and Oxidant Distributions in the Tokyo and Osaka Areas. ", Atmos. Environ., 30(1996) 715 ~ 721
- Lalas, D. P., Tombrou-Tsella, M., Petrakis, M., Asimakopoulos, D. A., and Helmis, C. : "An Experimental Study of the Horizontal and Vertical Distribution of Ozone Over Athens.", Atmos. Environ., 21(1987), 2681 ~ 2693
- Broder, B., Dütsch, U., and Graber, W. : "Ozone Fluxes in the Nocturnal Planetary Boundary Layer Over Hill Terrain", Atmos. Environ., 15(1981), 1195 ~ 1199
- Altshuller, A. P. : "Relationships Between Direction of Wind Flow and Ozone Inflow Concentrations at Rural Locations Outside of St. Louis, MO", Atmos. Environ., 20(1986), 2175 ~ 2184
- Singh, H. B., Ludwing F. L., and Jansan W. B.: "Tropospheric Ozone : Concentrations and Variabilities in Clean Remote Atmospheres", Atmos. Environ., 12(1978), 2185 ~ 2192
- Muramatsu, H.: "Evaluation of the Production and the Destruction of Ozone in the Lower Atmosphere", NASA

Conf.Publ., NASA-CP-3266-PT-1(1994), 142 ~ 145

- Minoura, H.: "Some Characteristics of Surface Ozone Concentration Observed in an Urban Atmosphere," Atmos. Res., 51(1999), 153 ~ 169
- Soufuku, M., et al. : Proc.31th Annu. Meet. JSAP, (1990), 264
- Minoura, H. : "Observational Study of Surface Ozone Concentration", Int. Symp. Atmos. Chem. Future Global Environ., (1997), 281 ~ 284

(1999年10月22日原稿受付)

## 著者紹介



 竹川秀人 Hideto Takekawa
 生年:1967年。
 所属:反応制御研究室。
 分野:大気物理化学に関する研究。
 学会等:大気環境学会,日本エアロゾル 学会会員。



箕浦宏明 Hiroaki Minoura
 生年:1956年。
 所属:反応制御研究室。
 分野:大気環境計測と解析に関する研究。
 学会等:日本気象学会,大気環境学会,
 日本エアロゾル学会会員。
 理学博士。