

井上：建築ではよく Power law を使用し、 $1/7$, $1/4$, $1/2$ などの値を用いている。Power law を孤立した建て物に適用するのなら良いが、ビルの乱立する所で用いることができるのか。

塩谷：新宿副都心の高層ビル地区に新しいビルを建てるような時には、風洞実験を行なっている。この時には、はるか風上で、Power law が成り立つようにしているようだ。

大気中の物質の変換と沈着に関する最近の研究*

大喜多 敏 一**

最近、大気中の物質の変換と沈着に関する研究が目立って多くなった。それは、汚染問題の広域化に伴って、たとえば、光化学大気汚染、酸性雨の問題が生じており、広域問題では、汚染物の単なる拡散以外に変換や沈着の問題を避けて通ることができないためである。物質の変換はまた、大気中におけるエアロゾル生成機構を知る上でも重要である。まず、反応による変換機構について述べよう。

現在研究の対象となっている反応系としては、 NO_x -炭化水素系と SO_2 を含む系が重要であるが、ここでは前者について Graedel 等のモデルを述べ (Graedel, et al., 1976)、後者については野外観測の結果に主として言及する。

1. 光化学スモッグ生成機構

光化学スモッグ生成機構シミュレーションモデルにおいては、従来の拡散方程式に反応方程式が加わるが、光化学反応は非常に複雑であるので、モデルに組み込む際に何らかの省略がなされねばならない。研究者によって、反応式の数が10程度の簡単なものからかなり複雑なものまで、いろいろの形で反応を取り扱っている。しかし、その場合どのモデルがよいのかの検証の決め手を欠いている。

筆者も残念ながらそのような検証をしたことがないが、ここでは、反応の全体ではないがかなりの部分を取り入れた従来のモデル中で最も複雑な機構を取り扱っているベル研究所の Graedel 等のモデル (Graedel, et al., 1976) を第1表に示した。彼等のモデルでは、炭化水素としてプロピレンを取り上げている。反応を O-H 無機反応、O-H-N 無機反応、O, O_3 によるプロピレン

の酸化、OH によるプロピレンの酸化、ホルムアルデヒドの除去、アセトアルデヒドの反応、アセトアルデヒドの酸化、プロピオンアルデヒドの反応、ラジカル反応の停止、 SO_x の反応の10グループに分けているが、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 SO_x の反応は従来のモデル中には組み込まれていなかったものである。表中において、Mは反応速度定数が測定されたもの、Eは推定されたものであるが、推定値がなお多くあることが分かる。

Graedel 等の以上の反応式を含んだモデルによる計算値を、ニュージャージー州ハドソン郡における測定値と比較したものが第1図である。彼等は計算値と測定値の日変化パターンがよく一致していることを強調しているが、濃度値についてはかなり異なっている場合があり、特に SO_2 については測定値が計算値の約半分にすぎない。これは、 SO_2 の酸化速度について未知な機構が考えられるとしている。

2. SO_2 の酸化機構

最近、排煙中の SO_2 の変換および沈着について、室内実験あるいは野外観測が精力的に行なわれるようになった。特に後者の数が激増しており、Atm. Env. 誌上には毎号平均1編の研究が掲載されている。

野外観測の方法および結果をまとめると第2表のようになる。もっとも、限られた時間内でのとりまとめのために記載もれのあることについては御了承いただきたい。観測は、単一発生源の煙を飛行機やヘリコプターで追跡したり、地上観測を行なっている場合また多汚染源の場合には、飛行機では煙の流れに直角に飛行して SO_2 等の流量の変化を調べたり、地上では、風の方向に並んだ複数の測点における観測より変換率を求めたりしている。測定法については、 SO_2 はパラロザニリン法、 H_2O_2 吸収液に捕集後トリン法で分析する方法、 K_2CO_3 と

* Recent investigation of transformation and deposition of atmospheric constituents.

** T. Okita, 北海道大学工学部.

グリセリンを塗付した沱紙上に捕集後パラロザニン法あるいは H_2O_2 で酸化後トリン法で分析する等の手段が用いられている。同時に、 SO_4^{2-} 粒子を沱紙上に捕集し、抽出後トリン法等で分析する。また、 SO_2 の捕集と同時に物理化学的变化の殆どないガス、たとえば、 CO_2 、フロンや時には粒子状物質を測定し、両者の比の変化より SO_2 の変化を求める方法も試みられている。特に、Newman 等は SO_2 や SO_4^{2-} 中の ^{32}S と ^{34}S の比を求め、それにより SO_2 反応について詳細な検討をしている (Newman, *et al.*, 1975)。

測定値より変換速度を求める場合、通常、(1) SO_2 と SO_4^{2-} 粒子の拡散は同じ式で表わされる、(2) SO_2 より SO_4^{2-} への変換量は SO_2 濃度に比例する、(3)混合層内では SO_2 、 SO_4^{2-} 共に垂直方向に一樣な濃度分布をしている、という仮定の下に次の方程式より求めている。

$$\frac{dx}{dt} = -k_c x_1 - k_{d1} x \times Q$$

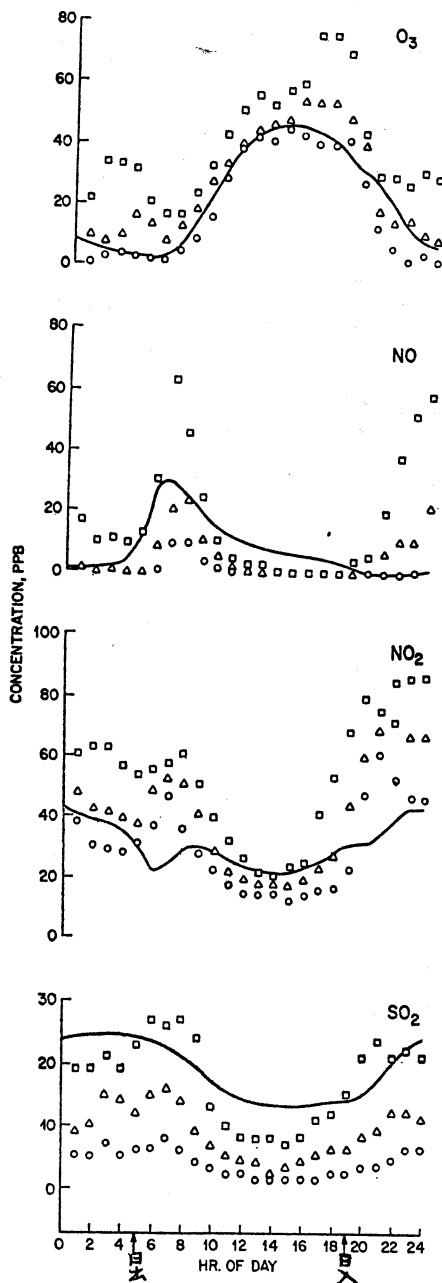
$$\frac{dy}{dt} = \frac{3}{2} k_c x - k_{d2} y$$

式中、 x : SO_2 濃度 ($\mu g/m^3$)、 y : SO_4^{2-} 濃度 ($\mu g/m^3$)、 Q : SO_2 の発生源より混合層内に一樣に混入した量、 k_c : SO_2 より SO_4^{2-} への変換速度係数、 k_{d1} 、 k_{d2} : それぞれ、 SO_2 、 SO_4^{2-} の地面等への沈着による損失率の係数である。

上の仮定の中(2)について、Newman 等は、排煙中の SO_2 の接触反応は SO_2 濃度に対して1次でなく2次反応であることを、Freiberg の理論および彼等が ^{32}S および ^{34}S 同位体をそれぞれ測定することによって結論づけているが、まだ一般的には認められるまでには至っていない。(3)についても、多くの観測例で、この仮説を満たしている場合もない場合もあることが分かっている。

モデルによっては、 $k_{d1} \gg k_{d2}$ として k_{d2} を無視している場合も多いが、第4表に示した結果からも両者が同程度の場合も考えられ、問題はさほど単純ではない。しかし、50 km 以内のスケールであれば、沈着の効果は SO_2 、 SO_4^{2-} 共に無視できる。

第2表に測定結果をまとめたが、一応 SO_2 の減少速度で表わしている。しかし、先にも述べたように、数十 km 以内の距離については SO_2 の SO_4^{2-} への変換率と考えてよい。白井等および Weber 等の高値のデータ以外はだいたい 0.01 ないし $1\% \text{ min}^{-1}$ の中に入っており、特に 0.1 ないし $0.5\% \text{ min}^{-1}$ の値が多い (白井俊明他, 1962; Weber, 1971)。また、汚染空気内での変換率が大きく、空気が汚染源を離れると変換速度が低下するよ



第1図 汚染物濃度の日変化の計算値と測定値の比較。—: 計算値, □: 上 $1/4$ 値, △: 平均値, ○: 下 $1/4$ 値。

うであって、これは、変換率が SO_2 の濃度の1次でなく高次に比例することを意味しているのかも知れないし、また、酸化に関する触媒等の量が汚染源付近で多いのかも知れない。

第1表 光化学反応モテル

Reaction No.	反 応 式	M/E*	反応速度定数**	Reaction No.	反 応 式	M/E*	反応速度定数**
1-1	$O + O_2 \xrightarrow{(M)} O_3$	M	9.2×10^{-15}	3-1	$CH_3CH = CH_2 + O_2 \rightarrow CH_3CHO + CH_2O_2$	M	5.4×10^{-18}
1-2	$O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	M	8.9×10^{-15}	3-2	$CH_2O_2 + O_2 \rightarrow HCHO + O_2$	E	3.2×10^{-13}
1-3	$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O_2$	M	4.8×10^{-4}	3-3	$CH_2O_2 + O_2 \rightarrow OCH_2O + O_2$	E	6.7×10^{-12}
1-4	$H + O_2 \xrightarrow{(M)} HO_2$	M	5.4×10^{-32}	3-4	$OCH_2O + NO \rightarrow HCHO + NO_2$	E	3.3×10^{-12}
1-5	$HO + HO \rightarrow H_2O_2 + O$	M	5.0×10^{-12}	3-5	$CH_3CH = CH_2 + O \rightarrow CH_3CHCH_2O$	M	3.6×10^{-12}
1-6	$HO + O_2 \rightarrow HO_2 + O$	M	5.7×10^{-14}	3-6	$CH_3CHCH_2O + O_2 \rightarrow CH_3CH(O_2)CH_2O$	E	6.7×10^{-12}
1-7	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	M	1.5×10^{-11}	3-7	$CH_3CHCH_2O + O_2 \rightarrow CH_3CH(O)CH_2O_2$	E	6.7×10^{-12}
1-8	$HO_2 + HO \rightarrow H_2O + O_2$	M	1.6×10^{-15}	3-8	$CH_3CH(O_2)CH_2O \rightarrow CH_3CHO + CH_2O_2$	E	3.2×10^3
1-9	$HO_2 + HO \rightarrow H_2O + O_2$	M	2.0×10^{-10}	3-9	$CH_3CH(O)CH_2O_2 \rightarrow HCHO + CH_3CHO_2$	E	3.2×10^3
1-10	$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} HO + HO$	M	3.3×10^{-6}	3-10	$CH_3CH = CH_2 + O_2 \rightarrow CH_3CHO_2 + HCHO$	M	6.5×10^{-18}
1-11	$H_2 + HO \rightarrow H + H_2O$	M	7.6×10^{-15}	3-11	$CH_3CHO_2 + O_2 \rightarrow CH_3CHO + O_2$	E	3.2×10^{-13}
1-12	$O_2 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O(^1D)$	M	2.9×10^{-5}	3-12	$CH_3CHO_2 + O_2 \rightarrow OCH(CH_3)O + O_2$	E	6.7×10^{-12}
1-13	$O(^1D) \xrightarrow{h\nu} O$	M	5.8×10^{-11}	3-13	$OCH(CH_3)O + NO \rightarrow CH_3CHO + NO_2$	E	3.3×10^{-12}
1-14	$O(^1D) + H_2O \rightarrow HO + HO$	M	3.5×10^{-10}	3-14	$CH_3CH = CH_2 + O \rightarrow CH_3CH = CH_2 + HO$	E	4.4×10^{-14}
2-1	$NO + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + NO_2$	M	1.9×10^{-38}	3-15	$CH_3CH = CH_2 + O_2 \rightarrow CH_3 = CHCH_2O_2$	E	6.7×10^{-14}
2-2	$NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2$	M	1.6×10^{-14}	3-16	$CH_3 = CHCH_2O_2 + NO \rightarrow CH_3 = CHCH_2O + NO_2$	E	1.7×10^{-12}
2-3	$NO + HO \xrightarrow{(M)} HNO_2$	M	3.2×10^{-12}	3-17	$CH_3 = CHCH_2O + O_2 \rightarrow CH_3 = CHCHO + HO_2$	E	2.3×10^{-16}
2-4	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + HO$	M	2×10^{-13}	4-1	$CH_3CH = CH_2 + HO \rightarrow CH_3CH = CH_2 + H_2O$	M	1.0×10^{-11}
2-5	$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O$	M	7.2×10^{-3}	4-2	$CH_3CH = CH_2 + HO \rightarrow CH_3CHCH_2OH$	M	6.3×10^{-12}
2-6	$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$	M	9.1×10^{-12}	4-3	$CH_3CHCH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3CH(O_2)CH_2OH$	M	1.7×10^{-5}
2-7	$NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3 + O_2$	M	3.4×10^{-17}	4-4	$CH_3CH(O_2)CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CHO + HO_2$	E	3.2×10^{-13}
2-8	$NO_2 + HO \xrightarrow{(M)} HNO_3$	M	4.4×10^{-12}	4-5	$CH_3CH(O_2)CH_2OH + NO \rightarrow CH_3CH(O)CH_2OH + NO_2$	E	3.2×10^{-13}
2-9	$NO_2 + HO_2 \rightarrow HNO_3 + O_2$	M	3×10^{-11}	4-6	$CH_3CH(O)CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + CH_2O$	E	3.2×10^3
2-10	$NO_2 + NO + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$	M	1.1×10^{15}	4-7	$CH_3CH = CH_2 + HO \rightarrow CH_3C(OH)CH_2OH$	M	2.6×10^{-13}
2-11	$NO_2 + NO \rightarrow NO_2 + NO_2$	M	8.7×10^{-12}	4-8	$CH_3C(OH)CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_3C(OH)CH_2O_2$	E	6.7×10^{-12}
2-12	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_2 + NO + O_2$	M	8.2×10^{-15}	4-9	$CH_3C(OH)CH_2O_2 + NO \rightarrow CH_3C(OH)CH_2O + NO_2$	E	3.2×10^{-13}
2-13	$NO_2 + NO_2 \rightarrow N_2O_4$	M	1.6×10^{-1}	4-10	$CH_3C(OH)CH_2O \rightarrow HCHO + CH_3CHOH$	E	1.6×10^5
2-14	$N_2O_5 \xrightarrow{(M)} NO_2 + NO_3$	M	3.3×10^{-21}	4-11	$CH_3CHOH + O_2 \rightarrow CH_3CH(O_2)OH$	E	6.7×10^{-12}
2-15	$N_2O_5 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_3$	E	2.0×10^{-3}	4-12	$CH_3CH(O_2)OH + NO \rightarrow CH_3CH(O)OH + NO_2$	E	3.6×10^{-12}
2-16	$HNO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + HO$	E	4.9×10^{-6}	4-13	$CH_3CH(O)OH \rightarrow CH_3 + HCOOH$	E	2.5×10^8
2-17	$HNO_2 \xrightarrow{h\nu} NO_2 + HO$	M	4.9×10^{-6}	4-14	$CH_3C(O)OH + O_2 \rightarrow HO_2 + CH_3COOH$	E	2.4×10^{-17}
2-18	$HNO_2 + HO \rightarrow NO_2 + H_2O$	M	1.3×10^{-13}	5-1	$HCHO \xrightarrow{h\nu} CO + H_2$	E	5.8×10^{-5}
2-19	$HNO_2 + HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O$	M	2.3×10^{-15}	5-2	$HCHO \xrightarrow{h\nu} CHO + H$	M	2.2×10^{-5}
2-20	$NO + O \xrightarrow{(M)} NO_2$	M	6.9×10^{-32}	5-3	$HCHO + O \rightarrow CHO + HO$	M	1.6×10^{-13}
2-21	$NO_2 + O \xrightarrow{(M)} NO_3$	M	1.0×10^{-31}	5-4	$HCHO + O_2 \rightarrow CHO + HO + O_2$	M	1.2×10^{-20}
2-22	$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO_2 + O$	E	6.6×10^{-2}	5-5	$HCHO + HO \rightarrow CHO + H_2O$	M	1.4×10^{-11}
2-23	$HNO_2 + HO \rightarrow H_2O + NO_2$	M	2.1×10^{-12}	5-6	$HCHO + HO_2 \rightarrow CHO + H_2O_2$	M	2.8×10^{-12}
2-24	$N_2O \xrightarrow{h\nu} N_2 + O(^1D)$	M	4.2×10^{-10}	5-7	$CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	M	5.7×10^{-12}
2-25	$N_2O + O(^1D) \rightarrow NO + NO$	M	1.1×10^{-10}	5-8	$CHO + HO \rightarrow CO + H_2O$	E	6.7×10^{-12}
2-26	$N_2O + O(^1D) \rightarrow N_2 + O_2$	M	1.1×10^{-10}	5-9	$CO + HO \rightarrow CO_2 + H$	E	1.4×10^{-13}
				5-10	$HCHO + NO_2 \rightarrow CHO + HNO_2$	E	1.0×10^{-13}
				5-11	$HCHO + NO \rightarrow CHO + HNO$	E	2.0×10^{-13}

第1表つづき

Reaction No.	反応式	M/E*	反応速度定数**	Reaction No.	反応式	M/E*	反応速度定数**
6-1	$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3 + \text{CHO}$	M	8.0×10^{-5}	9-1	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{OH}$	E	6.7×10^{-14}
6-2	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}$	M	9.1×10^{-18}	9-2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	E	6.7×10^{-14}
6-3	$\text{CH}_4 + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	M	7.9×10^{-15}	9-3	$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{COOH}$	E	6.7×10^{-14}
6-4	$\text{CH}_5 + \text{O}_2 \xrightarrow{(M)} \text{CH}_3\text{O}_2$	M	1.0×10^{-7}	9-4	$\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COOH}$	E	6.7×10^{-14}
6-5	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$	E	3.3×10^{-13}	9-5	$\text{HO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{PRODS}$	E	6.7×10^{-14}
6-6	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	E	2.9×10^{-6}	9-6	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{PRODS}$	E	6.7×10^{-14}
6-7	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + 2\text{NO}_2$	M	5.3×10^{-17}	9-7	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PRODS}$	E	6.7×10^{-14}
6-8	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	E	6.2×10^{-13}	9-8	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{C}(\text{O}_2)\text{HCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{PRODS}$	E	6.7×10^{-14}
6-9	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$	E	2.7×10^{-18}	9-9	$\text{HO}_2 + \text{CH}_2\text{C}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PRODS}$	E	6.7×10^{-14}
6-10	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{ONO}_2$	E	6.0×10^{-14}	10-1	$\text{SO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{SO}_2^+$	M	1.5×10^{-7}
6-11	$\text{CH}_3\text{ONO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	E	2.9×10^{-6}	10-2	$\text{SO}_2 \xrightarrow{(M)} \text{SO}_2^+$	M	1.5×10^{-13}
7-1	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}$	M	5.1×10^{-13}	10-3	$\text{SO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$	M	6.3×10^{-13}
7-2	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO} + \text{O}_2$	M	1.2×10^{-20}	10-4	$\text{SO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{SO} + \text{CO}_2$	M	1.1×10^{-14}
7-3	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	M	1.5×10^{-11}	10-5	$\text{SO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{SO}_2\text{H}$	M	2.0×10^{-13}
7-4	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	E	7.3×10^{-16}	10-6	$\text{SO}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_2\text{H}$	M	3.5×10^{-13}
7-5	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CO})\text{O}_2$	E	6.7×10^{-13}	10-7	$\text{SO}_2 + \text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3 = \text{CHCH}_2\text{SO}_2\text{H}$	M	3.0×10^{-11}
7-6	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2$	E	3.1×10^{-13}	10-8	$\text{SO}_2 + \text{O} \xrightarrow{(M)} \text{SO}_3$	M	2.0×10^{-14}
7-7	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CO})\text{O}_2\text{NO}_2$	E	3.3×10^{-13}	10-9	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}_2$	M	2.0×10^{-22}
7-8	$\text{CH}_3\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	E	2.4×10^{10}	10-10	$\text{SO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{HO}$	M	9.0×10^{-16}
7-9	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{O}_2\text{NO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	M	5.5×10^{-17}	10-11	$\text{SO}_2 + \text{HO} \xrightarrow{(M)} \text{HSO}_3$	M	9.0×10^{-13}
7-10	$\text{CH}_3(\text{CO})\text{O}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2$	E	2.9×10^{-6}	10-12	$\text{SO} + \text{O} \xrightarrow{(M)} \text{SO}_2$	M	2.1×10^{-17}
7-11	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HNO}_2$	E	1.2×10^{-15}	10-13	$\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}$	M	2.7×10^{-17}
7-12	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HNO}_2$	M	2.0×10^{-25}	10-14	$\text{SO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$	M	7.5×10^{-14}
8-1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CHO}$	M	8.0×10^{-5}	10-15	$\text{SO} + \text{HO} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{H}$	M	4.9×10^{-11}
8-2	$\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{HO}$	M	9.6×10^{-16}	10-16	$\text{SO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}_2$	M	2.0×10^{-15}
8-3	$\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	M	1.3×10^{-22}	10-17	$\text{SO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{NO}$	M	5.3×10^{-12}
8-4	$\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2$	E	6.7×10^{-12}	10-18	$\text{SO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{SO}_2 + \text{O}_2$	M	5.6×10^{-17}
8-5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{NO}_2$	E	3.6×10^{-13}	10-19	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	M	1.0×10^{-12}
8-6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	E	2.9×10^{-6}				
8-7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{HCHO} + \text{CH}_3$	E	3.3×10				
8-8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	E	3.2×10^{-13}				
8-9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2$	E	3.0×10^{-16}				
8-10	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HNO}_2$	E	1.2×10^{-15}				
8-11	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$	E	2.0×10^{-13}				
8-12	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	E	2.9×10^{-6}				

* M: 実測値 E: 推定値 ** 単位: molecule⁻²cm³s⁻¹

第2表 野外観測により求めたSO₂の酸化効率

研究者	対照	地上または飛行機	測定方法	距離 km	気温 °C	湿度 %	減少率 % min ⁻¹	備考
Meetham (1950)	石炭火力発電所	地上	SO ₄ ²⁻ : ミリポア濾紙 SO ₂ : H ₂ O ₂ 法	1.6-9.6		70	寿命 10hr 0.1	SO ₂ 2200ppm
Gartrell 等	精錬所	地上	SO ₂ : パラロザニリン法 SOx: モリブデン酸バリウム法	2	20-34	100	0.5	SO ₂ 0.01~20ppm
白井等 (1962)	ニッケル精錬所	地上	SO ₂ : パラロザニリン法 粒子: 光散乱法			35	0.035	SO ₂ 0.2~1.0ppm
Katz (1950)	石炭火力発電所	地上	SO ₂ : パラロザニリン法			40-55	0	
Stephens 等 (1971)	都市大気 (Ruen)	地上	SO ₂ : パラロザニリン法 SO ₄ ²⁻ : 滴定, 導電率, PH	7.2-10		80	0.47 0.99	モデル1次反応 11月~4月
Benarie 等 (1972)	火力発電所	地上	SO ₂ : パラロザニリン法 CO ₂ : 多分散赤外分析計	3			0.1~0.42	気温と共に減少
Weber (1973)	一般大気	飛行機	SO ₂ : 導電率計 SO ₂ : K ₂ CO ₃ +グリセリン SO ₂ , SO ₄ ²⁻ : トリン法	数百		73-85	4.1 0.04~0.17	湿度と共に増加 発生源の近くで早く減る
Smith 等 (1975)	一般大気	地上	SO ₂ : KOH+トリエタノールアミン SO ₄ ²⁻ : ガラスせんい、濾紙	5-100			0.12	沈着速度0.8~1 cm/s (陸上) 0.6~0.8 cm/s (海上)
Eliassen 等 (1975)	都市大気	地上		80-120			0.017	CO, CN, フレオン対象
Lusis, Wiebe (1976)	都市大気 (St. Louis)	地上	SO ₂ : パラロザニリン法 SO ₄ ²⁻ : クロラニル酸バリウム法	15	30-31	57-62	0.25~0.38	
Breeding (1976)	都市大気 (東京)	地上	SO ₂ : パラロザニリン法		25		0.26	
犬養多・山根 (1976)	都市大気 (Budapest)	地上	SO ₂ : KOH+トリエタノールアミン	70	10-25	32-85	0.24	不均一反応, 湿度, 湿度と無関係
Meszaros 等 (1977)	石炭火力発電所	地上	SO ₂ : FPD 法 SO ₄ ²⁻ : 蛍光X線法				2 km以下変化なし	
Forrest 等① (1977)	都市大気	地上		114	21	60	0.23	
Alkezweeny 等 (1977)	精錬所	地上		1.6-113	26	53	0.17	
Forrest 等② (1977)	重油火力発電所	飛行機	SO ₂ : フルカリ濾紙 SO ₄ ²⁻ : ガラスせんい、濾紙	1.3-24			0.1 (最高) 0.03	1, 2次反応
Newman 等 (1975)	都市大気 (Los Angeles 高速道路隣付近)	14m ³ フロン袋	SO ₂ : FPD 法 SO ₄ ²⁻ : メチルチオモルブール法		38-42		0.12	灰分中 10%V, 30% Mg, 2%Ca, 2%Ni, 1%Na, 0.3%Fe 太陽光照射
Clark 等 (1976)							0.01~0.02	

第3表 室内実験より得られた SO₂ の酸化速度

	反応速度% hr ⁻¹
SO ₂ + 1/2 O ₂ + hν → SO ₃	<0.021
O (³ P) + SO ₂ + M → SO ₃ + M	0.014
O ₃ + SO ₂ → SO ₃ + O ₂	0.00
NO ₂ + SO ₂ → SO ₃ + NO	0.00
NO ₃ + SO ₂ → SO ₃ + NO ₂	0.00
N ₂ O ₅ + SO ₂ → SO ₃ + N ₂ O ₄	0.00
$\begin{matrix} \diagup O_3 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} + SO_2 \rightarrow SO_3 + 2CH_2O$	<0.4-3.0
CH ₂ OO· + SO ₂ → SO ₃ + CH ₂ O	<0.4-3.0
CH ₂ O + O + SO ₂ → SO ₃ + CH ₂ O	
HO ₂ + SO ₂ → HO + SO ₃	0.85
→ HO ₂ SO ₂	?
CH ₃ O ₂ + SO ₂ → CH ₃ O + SO ₃	~0.16
→ CH ₃ O ₂ + SO ₂	?
HO + SO ₂ → HOSO ₂	~0.23-1.4
CH ₃ O + SO ₂ → CH ₃ OSO ₂	~0.48

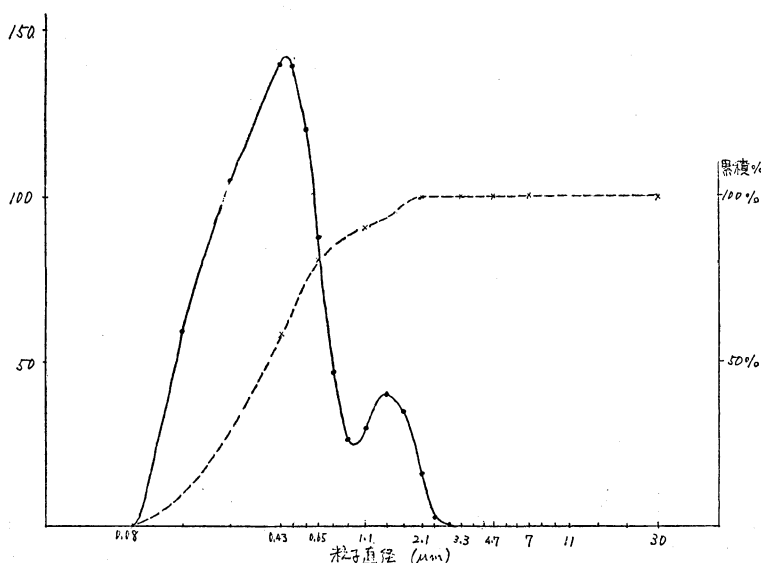
全変換速度 1.7~5.5% hr⁻¹ (中程度のスモッグ)

Gartrell 等, Stephens 等のデータから, 湿度が高くなると変換率が高くなっているが, (Gartrell, *et al.*, 1960; Stephens・McCaldin, 1971) これはいずれも火力発電所の排煙の場合であって, 一般的に成り立つかどうかは

分からない。しかし, 大喜多は, 東京において大気中の SO₄²⁻/SO₂ の比が湿度が高くなれば増加することを見出している (Okita, 1968)。変換率に及ぼす気温の影響については, より不明であって, 光化学スモッグチェーンバを用いた室内実験でも増加する場合と逆に低下する場合の両者があって統一した結論は得られていない。ただし, Meszaros 等のブダペストにおける測定結果では, 変換率 k は, $k = 8.54 \times 10^{12} \exp(-11.634 \times 10^3/T)$ で表わされ, 気温が低下すると低下することを示している (Meszaros, *et al.*, 1977)。

大気中で SO₂ が SO₄²⁻ に変換する機構として, 雲水や雨水中における自動酸化, 接触酸化および光酸化があげられる。これらについては, 気象研究ノート第127号に著者のまとめたものがあるので参照していただきたい。最近の研究としては, 触媒濃度等をできるだけ大気中の条件にシミュレートするように配慮されている。それでも研究者により変換率が数桁も異なっている場合がある。

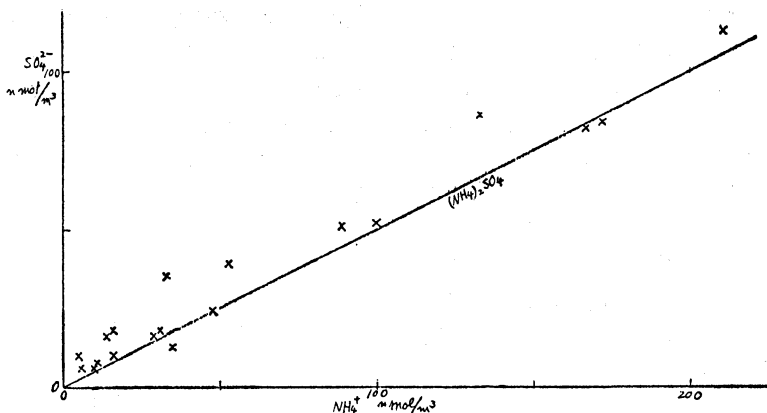
最近, SO₂ の光酸化の研究が進み, SO₂ と各種のラジカルとの反応定数が求められるようになった。第3表はその結果をまとめたものであって, SO₂ が光を直接吸収した場合の反応速度は低いが, OH, HO₂, あるいは過オキシラジカル等との反応の速度はかなりあり, 中程度のスモッグ中では全変換速度は 0.03~0.09% min⁻¹



第2図 筑波山頂における SO₄²⁻ 塩の粒度分布曲線 (昭和51年6月28日~7月9日)。濃度 4.08 μg/m³。

第4表 ガスおよび粒子の沈着速度の測定結果

研究者	年	ガス	対象	方法	τ m ⁻¹ s	$\tau_b + \tau_c$ m ⁻¹ s	u (1 m) m/s	u^* m/s	備考
Thomas 等	1943	SO ₂	アルファアルファ	Mass Balance	100				
Spedding	1969	"	大麦	Mass Balance	100—1000				
Hill	1971	"	アルファアルファ	Mass Balance	40		3	0.4	
斎藤等	1971	"	ライグラス	Gradient	27—200		0.6—2.0		
Bromfield	1972	"	からし	Mass Balance	100				
Garland 等	1973	"	草	³⁵ SO ₂	120	90	4	0.41	
Braun 等	1970	"	都市建築物		330—500				
Garland 等	1973	"	草	Gradient	200	130	2.45	0.22	
Cowling	1974	"	ライグラス	Mass Balance	160				
Owers 等	1974	"	草	³⁵ SO ₂	130	70	2.8	0.25	
Garland 等	1974	"	短かい草	Gradient	360	—	3.0	0.18	
Shepherd	1974	"	草	"	220	180	3.0	0.29	
Payrissat	1975	"	ヨーロッパ土壌		170—620				湿度に少し影響される 葉への沈着が気孔の開 閉で変わる
Judeikis	1976	"							
Garland	1976	"	雪	Gradient	640	34	3.3	0.25	
"	"	"	白亜質土壌		115				
Seim	"	"	米国中西部土壌		500				
Galbally	1971	O ₃	草	Gradient	160	135	5.2	0.46	
Turner 等	1973	"	土壌	"	260	170	2.8	0.18	
Garland	1976	PAN	草, 土壌	Mass Balance	400				
"	"	"	海水, 蒸溜水	"	>5000				
Chamberlain 等	1966	I ₂	草	¹³¹ I	70	40	3.8	0.40	
Vogt 等	1973	"	草	Mass Balance	170	130	2.4	0.28	
		粒径 μ m							
Thom	1972			Gradient	25				
Peterson	1973				85—830				
Shepherd	1974	0.05—0.1	草地, 水	Gradient	100				
Schmel 等	1976	0.1—1.0	草地		200				
Dovland	1976		雪		630				
Schmel	1975				35—50				粗度 10cm



第3図 筑波山頂で捕集した粒子物質中の SO_4^{2-} と NH_4^+ の関係。

第5表 (a) 粒子の washout 係数

研究者	λ (s^{-1})	備考
Chamberlain (1955)	3×10^{-5}	理論計算 1 mmh^{-1}
Engleman (1965)	$16 \times 10^{-5} J^{0.8}$	野外調査 Jmm h^{-1} 粒径 $\approx 5 \mu\text{m}$
Makhon'ko (1967)	8×10^{-5}	野外調査
Slinn・Hales (1970)	0.01×10^{-5}	粒径 $\approx 0.1 \mu\text{m}$
	0.1×10^{-5}	粒径 $\approx 0.5 \mu\text{m}$
	3×10^{-5}	粒径 $\approx 1 \mu\text{m}$
		理論計算 10 mmh^{-1}
Esmen (1972)	0.4×10^{-5}	雨滴径 1 mm
ACS-ESC (1974)	0.7×10^{-5}	野外調査
Rohde・Grandell (1972)		野外調査 λ は雨量に比例

第5表 (b) ガスの washout 係数

研究者	λ (s^{-1})	備考
Chamberlain (1955)	10×10^{-5}	SO_2 理論計算
Makhon'ko	6×10^{-5}	SO_2 野外調査
Beilke (1970)	$17 \times 10^{-5} J^{0.6}$	SO_2 室内実験 Jmmh^{-1}
		$\lambda_{\text{NO}_2} = 1/4 \lambda_{\text{SO}_2}$
Hales <i>et al.</i> (1970)	2×10^{-5}	小規模野外実験
	0.04×10^{-5}	大規模野外実験, λ の値が低いのは水滴からの SO_2 の脱着による
大喜多 (1972)	$5.8 \times 10^{-6} J^{0.845} \text{Cso}_2^{-0.5}$	SO_2 理論計算 Jmm h^{-1} Cso_2 ppm

であることが予想されるようになった。

大気中の SO_4^{2-} は、 H_2SO_4 以外に大気中のアンモニア等の反応による $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4) \cdot \text{H} \cdot \text{SO}_4$, CaSO_4 , MgSO_4 等各種のものが見出されている。第2図は、著者等が筑波山において測定したエアロゾル中の SO_4^{2-} , NH_4^+ 濃度の相関であって、これより SO_4^{2-} の大半は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ であることが予想される。

SO_4^{2-} 粒子では、粒度分布が重要な要素となる。第3図は、同じく著者等が1976年6月～7月に筑波山でアンダーセンサンプラーを用いて測定した SO_4^{2-} 粒子の粒度分布であって、殆どの SO_4^{2-} 粒子はサブミクロンの範囲内にあることが分かる。

3. 汚染物の沈着

汚染物の沈着は、直接地表面に沈着する dry deposition と、降水と共に沈着する wet deposition に分けられる。前者については、Windscale の原子炉の事故に発端する Chamberlain 等の I_2 の沈着の測定は有名であるが、最近では、 SO_2 等の長距離輸送に伴う沈着の測定が同じハーウェルにある AERE 研究所の Garland 等を中心として各地で進められており (Garland *et al.*, 1976; Garland, 1976), エアロゾル, オゾン, PAN 等についても測定が行なわれている。

測定法としては、閉鎖系の中での質量収支を測定する方法、特に SO_2 の場合には ^{34}S 等の同位体を用いる方法があるが、特に、風速、気温の垂直分布を濃度の垂直分布と共に測定し、濃度勾配と風速等の分布より求めた拡散係数の積より物質のフラックスを求める方法が最も広く適用されている。

第4表は、多くの測定結果を沈着速度の逆数である抵抗で表わしたものである。抵抗は、 r_a : 乱流境界層内の抵抗値, r_s : 表面の植物体等の粗度域における抵抗値, r_c : 物体表面の層流域の抵抗値に分けられ、全抵抗値 ($\text{sec} \cdot \text{m}^{-1}$) はこれらの総和で表わされる。これらの値にはかなりばらつきがあるようだが、次に述べる wet deposition の測定値に比較すれば、ばらつきははるかに小さい。

降水が降下中に汚染物を捕捉洗浄する割合を表わす washout 係数は次式で定義される。

$$c = c_0 e^{-\lambda t}$$

すなわち、降水により最初 c_0 であった物質の濃度が時間 t 後には c となることを示しているが、式中 λ は washout 係数 (sec^{-1}) である。

第5表は、McMahon 等がまとめた washout 係数の

値に著者の計算値を加えたものであるが (McMahon *et al.*, 1976), 研究者により3桁の値の差異がある点注目される。これは、washout が多くの因子に左右されることも一因であろう。なお、著者の計算値からは、washout 係数が雨量だけでなく SO_2 濃度に関係することが分かる。

文 献

- Alkezweeny, A.J. *et al.*, 1977: Estimation of transformation rate of SO_2 to SO_4 from atmospheric concentration data, *Atm. Env.*, 11, 179-182.
- Benarie, M. *et al.*, 1972: The transformation of sulphur dioxide into sulphuric acid in relation to the climatology of an urban/industrial area (Rouen, France), *Clean Air Conference*, 15-18 May, Melbourne, Australia.
- Breeding, R.J. *et al.*, 1976: Measurements of atmospheric pollutants in the St. Louis area, *Atm. Env.*, 10, 181-194.
- Chamberlain, A.C., 1966: Transport of gases to and from grass and grass-like surfaces, *Proc., Roy. Soc., A*, 290, 236-265.
- Clark, W.E. *et al.*, 1976: Measurements of the photochemical production of aerosols in ambient air near a freeway for a range of SO_2 concentrations, *Atm. Env.*, 10, 637-644.
- Dovland, H. and A. Eliassen, 1976: Dry deposition on a snow surface, *Atm. Env.*, 10, 783-785.
- Eliassen, A. and J. Saltbones, 1975: Decay and transformation of SO_2 , as estimated from emission data, trajectories and measured air concentrations, *Atm. Env.*, 9, 425-430.
- Forrest, J. and L. Newman, 1977: Further studies on the oxidation of SO_2 in coal-fired power plant plumes, *Atm. Env.*, 11, 465-474.
- and ——, 1977: Oxidation of SO_2 in the Sudbury Smelter plume, *Atm. Env.*, 11, 517-520.
- Graedel, T.E. *et al.*, 1976: Kinetic studies of the photochemistry of the urban troposphere, *Atm. Env.*, 10, 1095-1116.
- Garland, J.A. *et al.*, 1976: Absorption of PAN and ozone by natural surfaces, *Atm. Env.*, 10, 1127-1132.
- Garland J.A., 1976: Dry deposition on a snow surface, *Atm. Env.*, 10, 1033.
- Gartrell, F.E. *et al.*, 1960: Atmospheric oxidation of SO_2 in coal-burning power plant plumes, *Ind. Hyg. J.*, 12, 113-120.
- Hill, A.C., 1971: Vegetation, a sink for atmospheric pollutants, *J. APCA*, 21, 341.

- Judeikis, H.S. and T.B. Stewart, 1976 : Laboratory measurement of SO₂ deposition velocity on selected building materials and soils, *Atm. Env.*, 10, 769-776.
- Lusis, M.A. and H.A. Wiebe, 1976 : The rate of oxidation of sulfur dioxide in the plume of a nickel smelter stack, *Atm. Env.*, 10, 793-798.
- McMahon, T.A. *et al.*, 1976 : A long-distance air pollution transportation model incorporating washout and dry deposition components, *Atm. Env.*, 10, 751-762.
- Meszaros, E. 1973 : Evidence of the role of indirect photochemical processes in the formation of atmospheric sulphate particulate, *Aerosol Sci.*, 4, 429-434.
- Meszaros, E. *et al.*, 1977 : Sulfur dioxide-sulfate relationships in Budapest, *Atm. Env.*, 11, 345-350.
- Newman, L. *et al.*, 1975 : The application of an isotopic ratio technique to a study of the atmospheric oxidation of sulfur dioxide in the plume from an oil-fired power plant, *Atm. Env.*, 9, 959-968.
- Okita, T. 1968 : Concentration of sulfate and other inorganic materials in fog and cloud water and in aerosol, *J. Met. Soc. Japan*, 46, 120-127.
- , 1972 : Calculation of rate of absorption of SO₂ by rain- and cloud-droplets, 公衆衛生院研究報告, 21, 9-13.
- Payrissat M., 1975 : Laboratory measurements of the uptake of SO₂ by different European soils, *Atm. Env.*, 9, 211-217.
- 白井俊明他, 1962 : 大気中の二酸化イオウの光化学的酸化, *工業化学雑誌*, 65, 1906-1911.
- Smith, F. B. and G. H. Jeffrey, 1975 : Airborne transport of sulphur dioxide from the U.K., *Atm. Env.*, 9, 643-659.
- Spedding, D. J. 1969 : Uptake of SO₂ by barley leaves at low SO₂ concentrations, *Nature*, 224, 1229.
- Stephens, N.T. and R.O. McCaldin, 1971 : Attenuation of power station plumes as determined by instrumented aircraft, *Env. Sci. Tech.*, 5, 615-620.
- Weber, E., 1971 : Determination of the life time of SO₂ by simultaneous CO₂ and SO₂ monitoring, 2nd Int. Clean Air Congress, 477-481.

討 論

井上(元農技研) : 開発途上国においては、工業化によって自国の経済を支えようとしているので、大気汚染は問題とされていない。また、スウェーデンではイギリスの高煙突化による大気汚染が問題となっている。このようなことについてどう考えるのか。また、こういった事について日本ではどうか。

大喜多 : 日本は地理的に孤立しているため、今までのところこのような問題は起きていない。しかし、韓国、中国等の工業化が進んで、そういう状況になるとすれば、スウェーデンのような形で立ち上がる必要がある。確かに、開発途上国においては、工業化が優先されているので、この点についての問題は political な問題を含んでいる。汚染最進国であり、改善最進国である我国としては、問題が起る前に科学的なデータや、研究成果を広く世界に知らせていく必要がある。

山本(宮城教育大) : 気体—他の気体—エアロゾル—消滅のライフタイムが重要と思う。Kellog は、エーロ

ゾルのライフタイムは5日位と言っている。Washout については考慮されているか。

大喜多 : Washout coefficient の Summary が *Atmospheric Env.* に載っており、粒子8種、ガス5種位が出されている。私も理論的に計算したことがある。これらによれば、ガスについては3桁、粒子については粒度分布により違うが4桁位の差がある。降雨量によっても異なっており、私の計算では、比例はしていないが、ベキに比例する。

神山(東京農大) : 樹木から空中に出るテルペン類の測定をしているが、ミルセンに NO₂ をかけると、ミルセンが減り、混合物の中にニトロ基が出てくる。このような Vegetation による変質についてまとめられたものがあるか。

大喜多 : フィールドのものについては残念ながら目にしていない。