

SPMとオキシダントの生成メカニズム

1 総論

揮発性有機化合物（VOC）は、光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質（SPM）の二次生成粒子の原因物質とされている。このうち、光化学オキシダントは、大気中の VOC を含む有機化合物と窒素酸化物の混合系が、太陽光（特に紫外線）照射による反応を通じて生成する。また、SPM の二次生成粒子は、大気中の VOC が化学反応を起こしさらに反応生成物が凝縮すること等により生成する。また、窒素酸化物や硫黄酸化物からも二次生成粒子が生成するが、この反応にはオゾンが関与していることから、VOC の存在はこれら無機化合物由来の二次生成粒子の生成にも関与している（図1）。

なお、二次生成粒子が生成するためには、VOC から生成した反応物の蒸気圧が低い必要があるため、通常、炭素数の多い VOC が関与するが、光化学オキシダントの生成には、ほとんど全ての VOC が関与する。

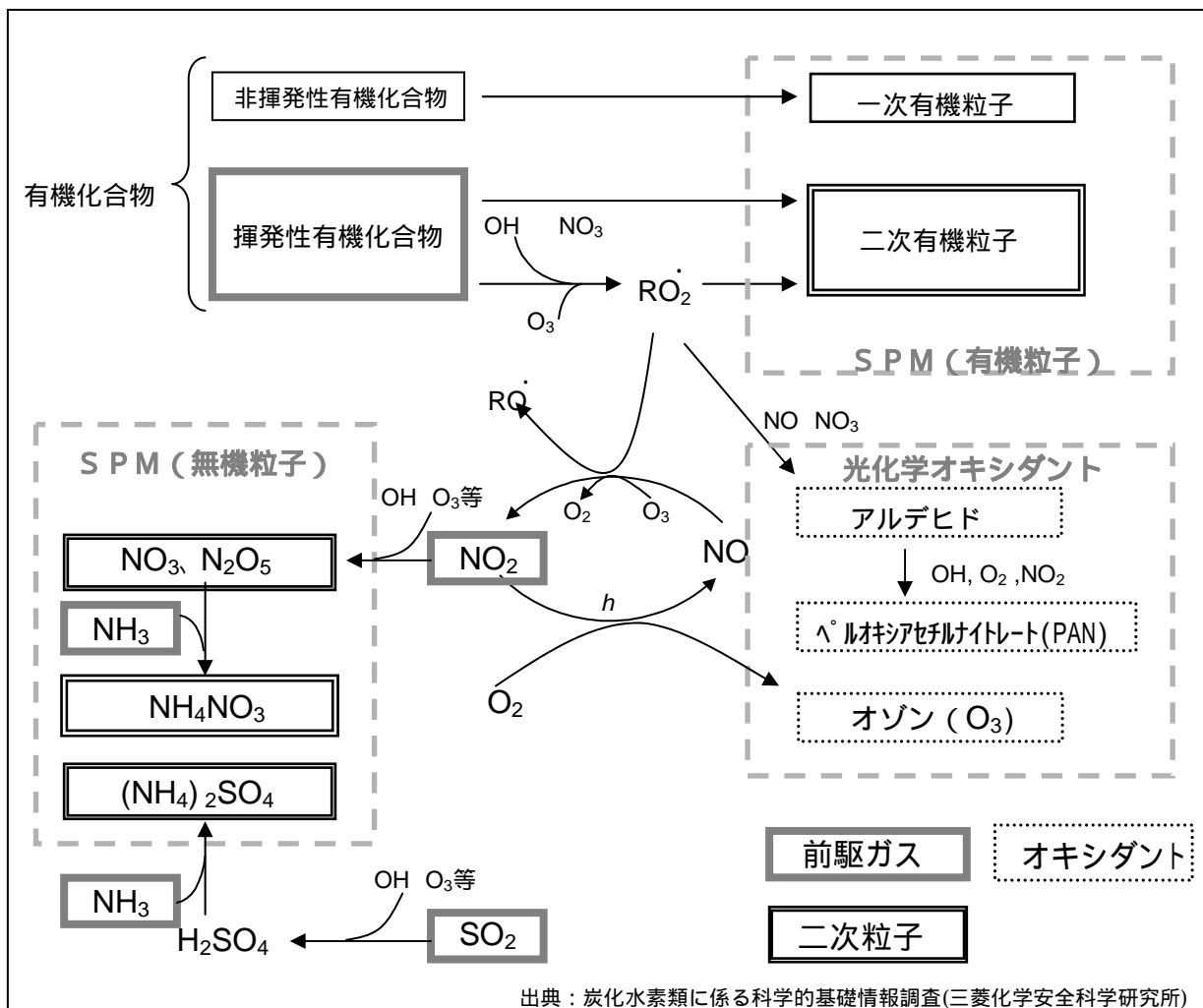


図1 大気中の VOC 等の反応メカニズム

2 VOCから光化学オキシダントが生成する反応メカニズム

(1) 概要

光化学オキシダントとは、オゾン (O_3)、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN、 $RC(O)O_2NO_2$)、アルデヒド ($RCHO$) 類のことであり、その大部分がオゾンである。これらは、大気中のVOCと窒素酸化物の混合系に太陽光 (特に紫外線) が照射することにより反応して生成する。

(2) VOCの光化学オキシダント生成過程への関与

オゾン

二酸化窒素 (NO_2) は太陽光の照射を受けて一酸化窒素 (NO) と原子状酸素 (O) に分解する。生成した O は直ちに酸素 (O_2) と反応してオゾン (O_3) を生成する。その後、 O_3 は NO と反応して NO_2 と O_2 を生成する。大気中にVOCが存在しない場合は、これらの反応が平衡状態になるため、 NO 、 NO_2 及び O_3 はある一定濃度になる (図 2 (A))。

しかし大気中にVOCが存在する場合は、VOCがOHラジカルや O_3 等と反応してアルキルペルオキシラジカル (RO_2) を生成する。この RO_2 が NO と反応してアルコキシラジカル (RO) となる反応と、 O_3 が NO と反応して NO_2 となる反応が競合するため、図 2 (A) の平衡状態がずれて O_3 濃度が増加する (図 2 (B))。

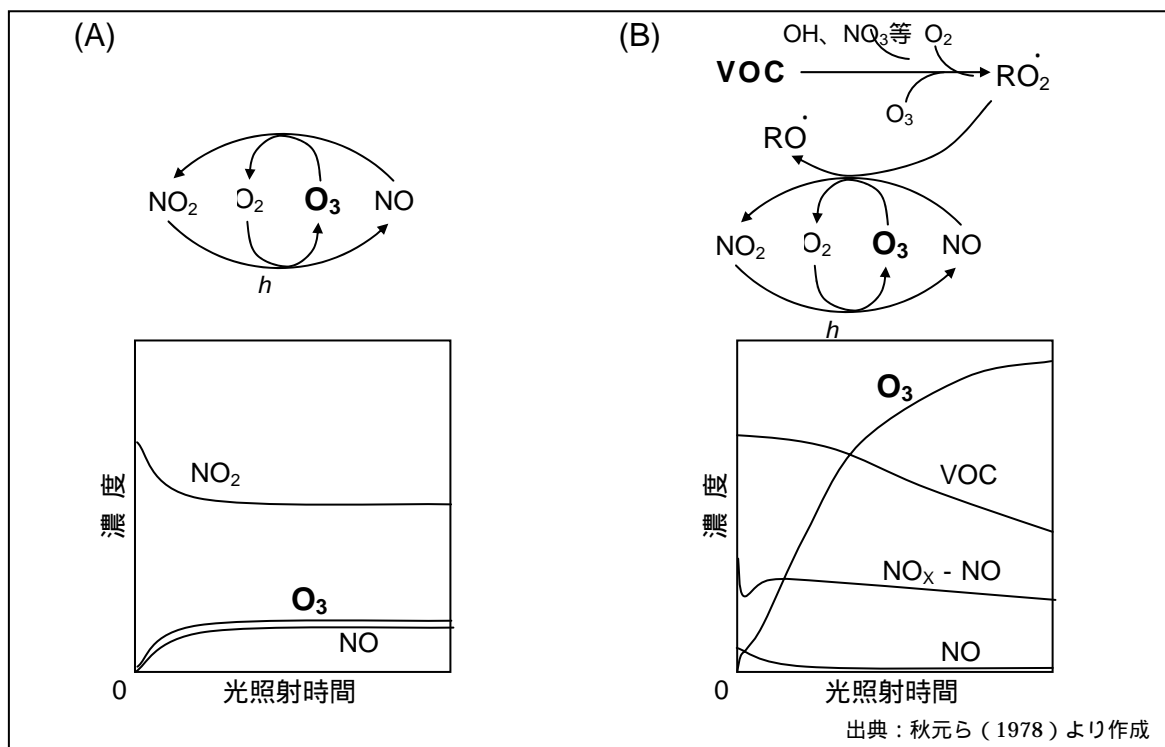


図2 オゾン生成へのVOCの関与

アルデヒド

で生成したアルキルペルオキシラジカル (RO_2) は、 NO 、 NO_3 、 RO_2 と反応してアルコキシラジカル (RO) を生成する。 RO は、分解反応によりアルデヒド ($RCHO$) 等を生成する (図 3 上段)。

ペルオキシアセチルナイトレート (PAN)

で生成したアルデヒドは、OHラジカル等、 O_2 と反応してアシルペルオキシラジカル ($RC(O)O_2\cdot$) を生成し、さらに NO_2 との反応によりペルオキシアセチルナイトレート (PAN、 $RC(O)OONO_2$) を生成する (図3 下段)。

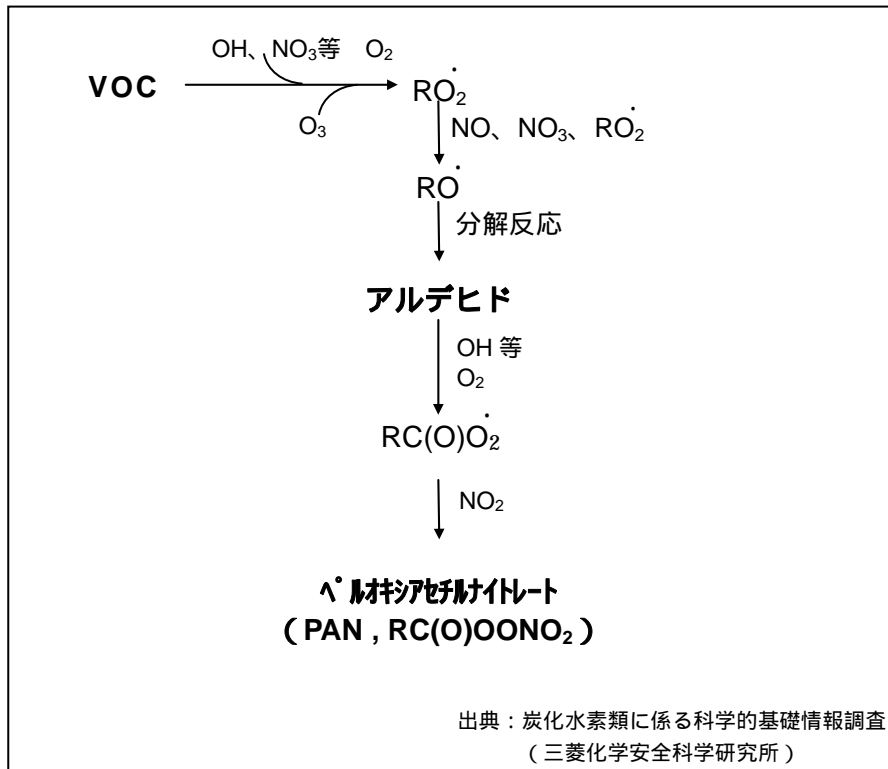


図3 アルデヒド、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN) 生成への VOC の関与

3 VOCから二次生成粒子が生成する反応メカニズム

(1) 概要

大気中のVOCは、主に以下の過程を経て二次生成粒子を形成する(図4)。

VOCが大気中でOHラジカル、オゾン等と化学反応を起こし揮発性の低い有機化合物を生成し、それらが自ら又は大気中にある既存の微小粒子上に凝縮して粒子を形成する場合

VOCそのもの又はその反応により生成した物質が既存の微小粒子に吸着又は吸収され、粒子上・粒子中で化学反応を起こしさらに揮発性の低い有機化合物を生成することにより粒子を形成する場合

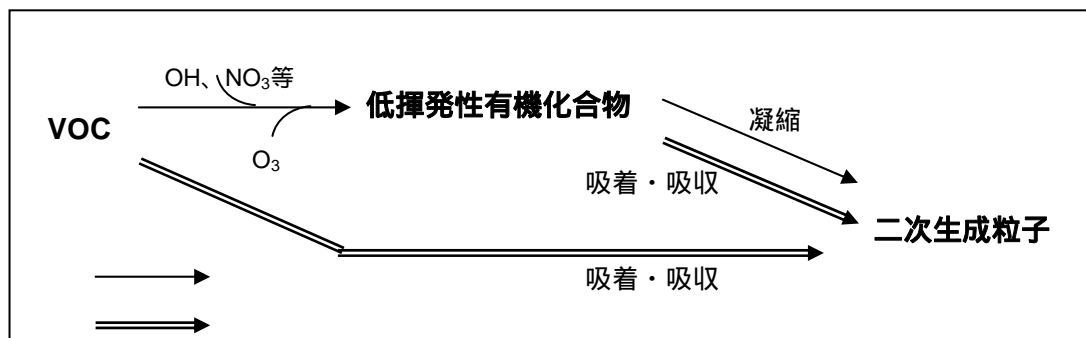
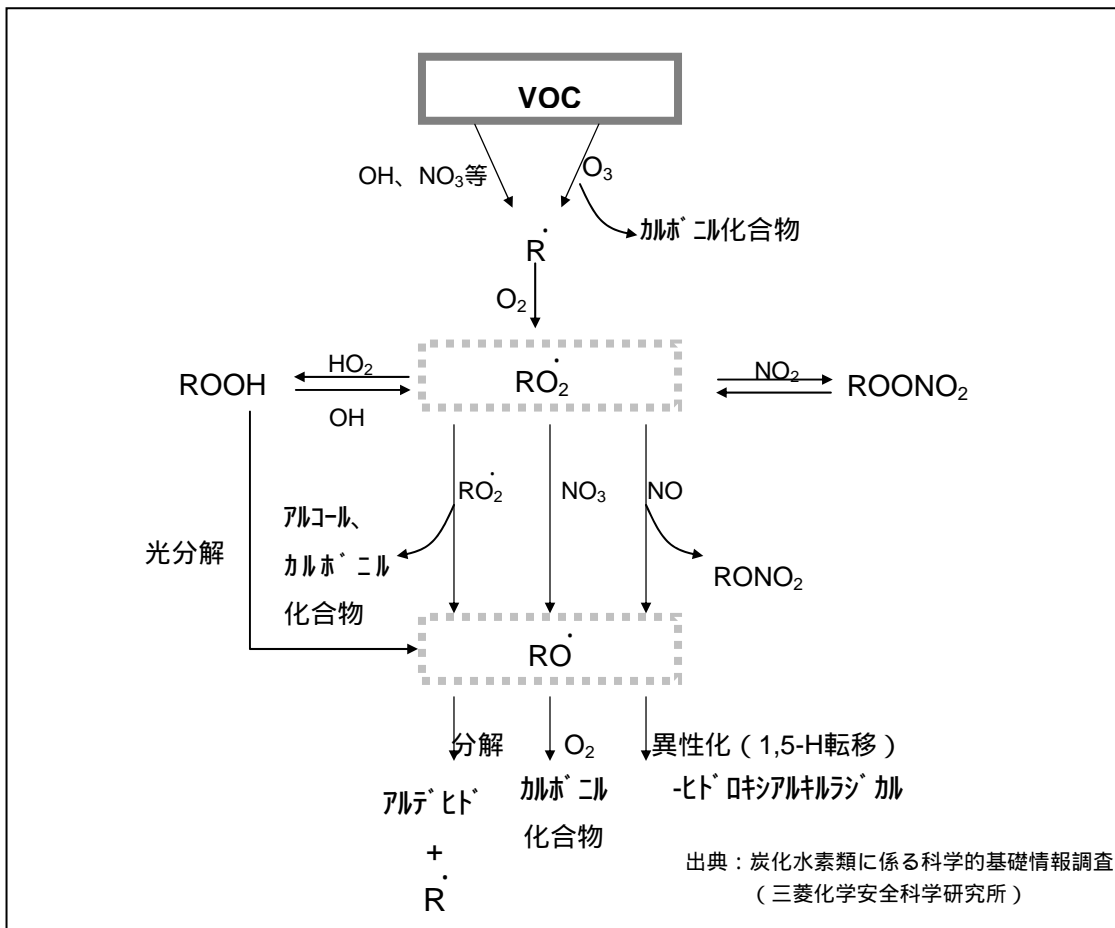


図4 VOCから二次生成粒子が生成するメカニズム

(2) 大気中での化学反応について(前段の反応)

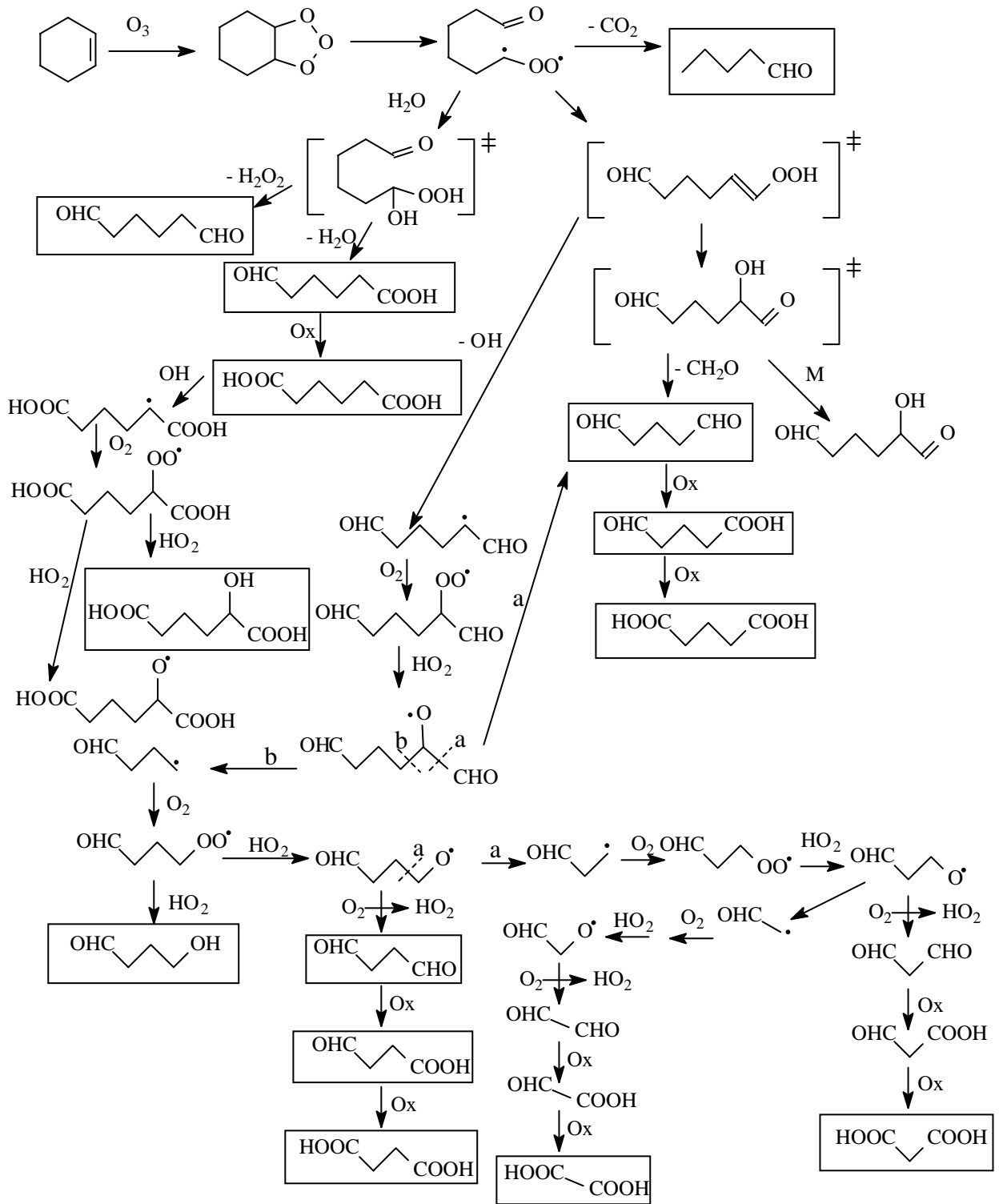
VOCは大気中でOHラジカル、オゾン等と反応しアルキルペルオキシラジカル(RO_2)を生成し、さらにNOや RO_2 等と反応することによりカルボニル化合物等を生成する(図5)。

VOCの大気中での化学反応の具体的な例として、シクロヘキセンの反応プロセスを示す(図6)。



反応	反応物	被反応物	生成物
	VOC	OH ラジカル等	アルキルラジカル (\dot{R})
	VOC(二重結合を持つもの)	O_3	カルボニル化合物、高エネルギーピラジカル、 \dot{R} 等
	\dot{R}	O_2	アルキルペルオキシラジカル ($RO_2\dot{}$)
	$RO_2\dot{}$	NO	アルキルナイトレート ($RONO_2$) アルコキシラジカル ($RO\dot{}$)
		NO_3 ラジカル	$RO\dot{}$
		$RO_2\dot{}$	アルコール、カルボニル化合物 $RO\dot{}$
		HO_2	ヒドロペルオキシド ($ROOH$)
	$ROOH$	光分解	$RO\dot{}$
	$RO\dot{}$	分解	アルデヒド、 \dot{R}
		O_2	カルボニル化合物
		異性化	-ヒドロキシアルキルラジカル

図5 大気中でのVOCの化学反応の例



(Kalberer, M.; Yu, J.; Cocker, D.R.; Flagan, R.C.; Seinfeld, J.H.:Aerosol Formation in the Cyclohexene-Ozone System, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 4894-4901 (2000)より作成)

図6 大気中でのシクロヘキセンの反応の例

(3) 粒子化について(後段及びの反応)

凝縮

大気中においてある物質の分圧が飽和蒸気圧以上の場合、その物質は凝縮を起こす。VOCの大気中での化学反応の結果生成した反応生成物も、その蒸気圧が低い場合には、凝縮して二次生成粒子を生成する。

凝縮：飽和蒸気の温度を下げ、又は温度を一定に保って圧縮するとき蒸気の一部が液化する現象。凝縮は普通空間に浮遊する微小なちりやイオンなどを核として液滴が生ずることによって始まる。これらの核となるべきものがない場合には、過飽和になることが多い。(理化学事典)

吸着・吸収

大気中のVOCや化学反応の結果生成した反応生成物は、大気中に浮遊している既存の粒子上へ吸着又は吸収される場合もある。吸着又は吸収されたVOC等は、粒子上(吸着)又は粒子中(吸収)で化学反応を起こし、反応前の物質より低い蒸気圧を持つ物質に変化するものもある。その結果、粒子上・粒子中の反応前物質(VOC)が減少するため、さらに大気中のVOCが粒子上・粒子中へ吸着・吸収を起こし、二次生成粒子を成長させる。

吸着：気相又は液相中の物質が、その相と接触する他の相(液相や固相)との界面において、相の内部と異なる濃度で平衡に達する現象をいう。(理化学事典)

吸収：ある物質が他の物質の内部にその界面をこえて取り込まれる現象。普通、分子、原子、イオンの形で溶解や化学反応によって取り込まれる場合をいう。なお、ある物質が他の物質の内部にまで取り込まれず、その界面付近にとどまっている場合には吸着という。(理化学事典)