

## 光化学反応性の文献調査結果

		オゾン生成能											SPM 生成能		
		長距離越境大気汚染における VOC 議定書										文献値		エアロゾ ル収率	FAC
		OH Scale	Canada by mass	California MIR	UK		Sweden		EMEP	LOTOS	POCP	MIR			
			POCP	range	max diff.	0-4 days									
アル カ ン	メタン	0.1	-	0	0.7	0-3	-	-	-	-	0.6	0.0139	-	0	
	エタン	3.2	91.2	2.7	8.2	2-30	17.3	12.6	5-24	6-25	12.3	0.31	-	0	
	プロパン	9.3	100	6.2	42.1	16-124	60.4	50.3	-	-	17.6	0.56	0	0	
	n-ブタン	15.3	212	11.7	41.4	15-115	55.4	46.7	22-85	25-87	35.2	1.32	0	0	
	イソブタン	14.2	103	15.7	31.5	19-59	33.1	41.1	-	-	30.7	1.34	0	0	
	n-ペンタン	19.4	109	12.1	40.8	9-105	61.2	29.8	-	-	39.5	1.53	0	0	
	イソペンタン	18.8	210	16.2	29.6	12-68	36	31.4	-	-	40.5	1.67	0	0	
	n-ヘキサン	22.5	71	11.5	42.1	10-151	78.4	45.2	-	-	48.2	1.43	0	0	
	2-メチルペンタン	22.2	100	17.0	52.4	19-140	71.2	52.9	-	-	42.0	1.78	0	0	
	3-メチルペンタン	22.6	47	17.7	43.1	11-125	64.7	40.9	-	-	47.9	2.06	0	0	
	2,2-ジメチルブタン	10.5	-	7.5	25.1	12-49	-	-	-	-	24.1	1.33	0	0	
	2,3-ジメチルブタン	25	-	13.8	38.4	25-65	-	-	-	-	54.1	1.13	0	0	
	n-ヘプタン	25.3	41	9.4	52.9	13-165	79.1	51.8	-	-	49.4	1.26	7	0.06	
	2-メチルヘキサン	18.4	21	17.0	49.2	11-159	-	-	-	-	41.1	1.36	0	-	
	3-メチルヘキサン	18.4	24	16.0	49.2	11-157	-	-	-	-	36.4	1.84	0	-	
	n-オクタン	26.6	-	7.4	49.3	12-151	69.8	46.1	-	-	45.3	1.09	98	0.06	
	2-メチルヘプタン	26.6	-	16.0	46.9	12-146	69.1	45.7	-	-	-	1.18	275	0.5	
	n-ノナン	27.4	-	6.2	46.9	10-148	63.3	35.1	-	-	41.4	0.93	236	1.5	
	2-メチルオクタン	27.3	-	13.2	50.5	12-147	66.9	45.4	-	-	-	0.94	236	-	
	n-デカン	27.6	-	5.3	46.4	8-156	71.9	42.2	-	-	38.4	0.81	348	2.0	
	2-メチルノナン	27.9	-	11.7	44.8	8-153	71.9	42.3	-	-	-	0.83	348	2.0	
	n-ウンデカン	29.6	21	4.7	43.6	8-144	66.2	38.6	-	-	38.4	0.72	479	2.5	
	n-ドデカン	28.4	-	4.3	41.2	7-138	57.6	31.1	-	-	35.7	0.64	626	3.0	
メチルシクロヘキサン	35.7	18	22.3	-	-	40.3	38.6	-	-	-	1.97	120	2.7		
ジクロロメタン(塩化メチレン)	-	-	-	1	0-3	0	0	-	-	6.8	0.07	-	0		
クロロホルム	-	-	-	-	-	0.7	0.4	-	-	2.3	0.03	-	-		
1,1,1-トリクロロエタン	-	-	-	0.1	0-1	0.2	0.2	-	-	-	0.0036	-	0		

		オゾン生成能											SPM 生成能		
		長距離越境大気汚染における VOC 議定書								文献値			エアロゾル収率	FAC	
		OH Scale	Canada by mass	California MIR	UK		Sweden		EMEP	LOTOS	POCP	MIR			
			POCP	range	max diff.	0-4 days									
アルケン	エチレン	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.0	9.07	0	0	
	プロピレン	217	44	125	103	75-163	73.4	59.9	69-138	55-120	112.3	11.57	0	0	
	1-ブテン	194	32	115	95.9	57-185	79.9	49.5	-	-	107.9	10.22	0	0	
	2-ブテン	371	-	136	99.2	82-157	78.4	43.6	-	-	113.2	13.22	0	0	
	1-ペンテン	148	-	79	105.9	40-288	72.7	42.4	-	-	97.7	7.73	0	0	
	2-ペンテン	327	-	79	93	65-160	77.0	38.1	-	-	111.7	10.23	0	0	
	2-メチル 1-ブテン	300	-	70	77.7	52-113	69.1	18.1	-	-	77.1	6.47	0	0	
	2-メチル 2-ブテン	431	24	93	77.9	61-102	93.5	45.3	-	-	84.2	14.44	0	0	
	3-メチル 1-ブテン	158	-	79	89.5	60-154	-	-	-	-	67.1	6.95	0	0	
	イソブテン	318	50	77	64.3	58-76	79.1	58	-	-	-	6.31	0	0	
	イソプレン	515	-	121	-	-	53.2	58.3	-	-	109.2	10.68	-	-	
アルコール	メタノール	10.9	-	7	12.3	9-21	16.5	21.3	-	-	13.1	0.69	-	0	
	エタノール	25.5	-	15	26.8	4-89	44.6	22.5	9-58	20-71	38.6	1.69	-	0	
	イソプロピルアルコール	30.6	-	7	-	-	17.3	20.3	-	-	14.0	0.71	-	0	
	n-ブタノール	38.9	-	30	-	-	65.5	21.4	-	-	61.2	3.33	-	0	
	イソブタノール	45.4	-	14	-	-	38.8	25.5	-	-	37.5	2.23	-	0	
	エチレングリコール	41.4	-	21	-	-	-	-	-	-	38.2	3.36	-	-	
	プロピレングリコール	55.2	-	18	-	-	-	-	-	-	45.7	2.74	-	-	
	2-ブタンジオール	-	-	-	-	-	28.8	6.6	-	-	-	-	-	-	-
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	-	-	-	-	-	77.0	49.1	-	-	-	2.60	-	-	
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	-	-	-	-	-	30.9	15.7	-	-	-	1.69	-	-	
アルデヒド	ホルムアルデヒド	104	-	117	42.1	22-58	42.4	26.1	-	-	51.9	8.96	-	0	
	アセトアルデヒド	128	-	72	52.7	33-122	53.2	18.6	-	-	64.1	6.83	-	0	
	プロピオンアルデヒド	117	-	87	60.3	28-160	65.5	17	--	-	79.8	7.88	-	-	
	ブチルアルデヒド	124	-	-	56.8	16-160	64.0	17.1	-	-	79.5	6.68	-	0	
	2-メチルプロパナル	144	-	-	63.1	38-128	58.3	30.0	-	-	51.4	5.86	-	0	
	ペンタナル(パレルアルデヒド)	112	-	-	68.6	0-268	61.2	32.1	-	-	76.5	5.71	-	-	
	アクロレイン	-	-	-	-	-	120.1	82.3	-	-	-	7.55	-	-	
	ベンズアルデヒド	43	-	-10	-33.4	-82-(-12)	-	-	-	-	-9.2	-0.61	5	-	

		オゾン生成能										SPM 生成能		
		長距離越境大気汚染における VOC 議定書								文献値		エアロゾル収率	FAC	
		OH Scale	Canada by mass	California MIR	UK		Sweden		EMEP	LOTOS	POCP			MIR
			POCP	range	max diff.	0-4 days								
エーテル	ジメチルエーテル	22.3	-	11	-	-	28.8	34.3	-	-	17.4	0.93	-	0
	メチル t-ブチルエーテル	11.1	-	8	-	-	-	-	-	-	15.2	0.78	-	
	エチル t-ブチルエーテル	25.2	-	26	-	-	-	-	-	-	21.4	2.11	-	
ケトン	アセトン	1.4	-	7	17.8	10-27	17.3	12.4	-	-	9.4	0.43	0	0
	メチルエチルケトン	5.5	-	14	47.3	17-80	38.8	17.8	-	-	37.3	1.48	0	0
	メチルイソブチルケトン	-	-	-	-	-	67.6	31.8	-	-	49.0	4.28	-	0
エステル	酢酸メチル	-	-	-	2.5	0-7	5.8	6.7	-	-	4.6	0.07	-	-
	酢酸エチル	-	-	-	21.8	11-56	29.5	29.4	-	-	21.3	0.64	-	0
	酢酸イソプロピル	-	-	-	21.5	14-36	-	-	-	-	21.3	1.12	-	0
	酢酸 n-ブチル	-	-	-	32.3	14-91	43.9	32.0	-	-	24.1	0.88	-	0
	酢酸イソブチル	-	-	-	33.2	21-59	28.8	35.3	-	-	-	0.67	-	0
アルキン	アセチレン	10.4	82	6.8	16.8	10-42	27.3	36.8	-	-	8.5	1.24	-	0
芳香族炭化水素	ベンゼン	5.7	71	5.3	18.9	11-45	31.7	40.2	-	-	21.8	0.81	0	0
	トルエン	23.4	218	34	56.3	41-83	44.6	47	-	-	63.7	3.97	424	5.4
	o-キシレン	48.3	38	87	66.6	41-97	42.4	16.7	54-112	26-67	105.3	7.48	428	5.0
	m-キシレン	80.2	53	109	99.3	78-135	58.3	47.4	-	-	110.8	10.61	419	4.7
	p-キシレン	49.7	53	89	88.8	63-180	61.2	47.2	-	-	101.0	4.24	180	1.6
	エチルベンゼン	25	32	36	59.3	35-114	53.2	50.4	-	-	73.0	2.79	440	5.4
	1,2,3-トリメチルベンゼン	89	-	119	117	76-175	69.8	29.2	-	-	126.7	11.25	496	3.6
	1,2,4-トリメチルベンゼン	107	44	119	120	86-176	68.3	33.0	-	-	127.8	7.18	251	2.0
	1,3,5-トリメチルベンゼン	159	-	140	115	74-174	69.1	33.0	-	-	138.1	11.22	577	2.9
	o-エチルトルエン	35	-	96	66.8	31-130	59.7	40.8	-	-	89.8	6.61	-	5.6
	m-エチルトルエン	50	-	96	79.4	41-140	62.6	40.1	-	-	101.9	9.37	-	6.3
	p-エチルトルエン	33	-	96	72.5	36-135	62.6	44.3	-	-	90.6	3.75	-	2.5
	n-プロピルベンゼン	17	-	28	49.2	25-110	51.1	45.4	-	-	63.6	2.20	138	1.6
	イソプロピルベンゼン	18	-	30	56.5	35-105	51.1	52.3	-	-	50.0	2.32	334	4.0
ハロゲン	トリクロロエチレン	-	-	-	6.6	1-13	8.6	11.1	-	-	32.5	0.60	-	0
アルケン	テトラクロロエチレン	-	-	-	0.5	0-2	1.4	1.4	-	-	2.9	0.04	-	0
	3-クロロプロペン(塩化アリル)	-	-	-	-	-	56.1	48.3	-	-	-	-	-	-

## (注)

[a] OH Scale : OHラジカルとVOCの反応速度定数( $\text{cm}^3/\text{molecule}/\text{s}$ )を、分子量( $\text{g}/\text{molecule}$ )で割ったもの

[b] Canada by mass : カナダにおけるVOC環境濃度

[c] California MIR : カリフォルニアでのシナリオによる最大増加反応性 Statewide Air Pollution Research Centre, Los Angeles, USA.

[d] UK POCP : ドイツ - アイルランド、フランス - スウェーデン、フランス - イギリスの3つのシナリオによる9日間平均的POCP

[e] UK range : 3つのシナリオで11日間計算したPOCPの範囲

[f] Sweden max diff. : スウェーデン国内の単一排出源の生成するO<sub>3</sub>増加が最大となった時のPOCP

[g] Sweden 0-4 days : スウェーデン国内の単一排出源の生成するO<sub>3</sub>増加が平均的であった時の4日間のPOCP

[h] EMEP : EMEP格子によるPOCPの範囲(5%値-95%値)

EMEP(European Monitoring and Evaluation Programme)は、長距離越境大気汚染条約のもと、科学的な政策運営を行うことを目的としたプログラムであり、排出インベントリのデータベース化などを行っている。

[i] LOTOS : LOTOS格子によるPOCPの範囲(20%-80%値)

LOTOS(Long Term Ozone Simulation model for Europe) は長距離越境大気汚染の評価を目的とした、オランダ応用科学研究機関(TNO)による大気汚染シミュレーションプログラム・データベースである。

## 出典

- (a) 長距離越境大気汚染条約・揮発性有機化合物の排出又はその国境を超える移動の抑制に関する 1991 年議定書  
PROTOCOL TO THE 1979 CONVENTION ON LONG-RANGE TRANSBOUNDARY AIR POLLUTION CONCERNING THE CONTROL OF EMISSIONS OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS OR THEIR TRANSBOUNDARY FLUXES
- (b) Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M. and Pilling, M.J., Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, Atmospheric Environment 32 2429-2441, 1998.
- (c) Carter, W.P.L., Updated MIR Value(カリフォルニア州大気管理局への報告書 <http://pah.cert.ucr.edu/~carter/mir02.pdf>)の付属資料 VOC Reactivity Data (Excel format) as of February 5, 2003 (r02tab.xls). <ftp://ftp.cert.ucr.edu/pub/carter/SAPRC99/r02tab.xls>
- (d) Pandis, S.N., Harley, R.A., Cass, G.R. and Seinfeld, J.H., Secondary organic aerosol formation and transport, Atmospheric Environment 26A, 2269-2282, 1992.
- (e) Grosjean, D., In situ organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality, Atmospheric Environment 26A, 953-963, 1992.
- Grosjean, D., In situ organic aerosol formation during a smog episode: estimated production and chemical functionality, Atmospheric Environment 23, 1733-1747, 1989.

## VOCのオゾン・SPM生成能

VOCのオゾン・SPM生成能は物質ごとに異なるほか、気象条件、大気中の構成元素等によってその反応性が変わるため、生成能を表す値も変化する。

### 1 オゾン生成能に関する指標

OH尺度 (OH Scale)

$$OH\ Scale = \frac{OHとVOCの反応速度定数(cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1})}{分子量(g\ molecule^{-1})}$$

OHとの反応速度定数を分子量で除した値。

理解が容易な指標であるが、オゾン等他のオキシダントとの反応が反映されず、また、その後の反応過程で生じる反応性生成物の違いが反映されないなどの欠点がある。

最大増加反応性 (MIR, Maximum Incremental Reactivity)

$$MIR = \frac{光化学オキシダント増加量(mg)}{VOC増加量(mg)}$$

光化学的オゾン生成能 (POCP, Photochemical Ozone Creation Potential)

$$POCP = \frac{VOC排出による光化学オキシダント生成量(\mu g / m^3)}{\text{一定時間内のVOC排出量}(\mu g / m^3)} \div \frac{\text{エチレン排出による光化学オキシダント生成量}(\mu g / m^3)}{\text{一定時間内のエチレン排出量}(\mu g / m^3)} \times 100$$

と はどちらも、単位物質から発生するオゾン量を示す値であるが、MIRが、主に汚染が進んだ地域におけるオゾン生成量を示す指標として米国(カリフォルニア州)で利用されているのに対して、後者は、より汚染の少ない地域におけるオゾン生成能を示す指標として主として欧州で利用されている。

### 2 SPM生成能に関する指標 (単一のVOCから直接生成されるエアロゾル量)

エアロゾル収率 (Aerosol Yields)

反応した単位VOC当たりのエアロゾル生成量

$$Y_A = \frac{\text{エアロゾル生成量}(\mu g / m^3)}{\text{反応したVOC量}(\mu g / m^3)}$$

エアロゾル生成係数 (FAC, Fractional Aerosol Coefficient)

単位VOC排出量当たりのエアロゾル生成量

$$FAC = \frac{\text{エアロゾル生成量}(kg / day)}{VOC排出量(kg / day)}$$