

4.2 大気汚染物質の生成機構

4.2.1 はじめに

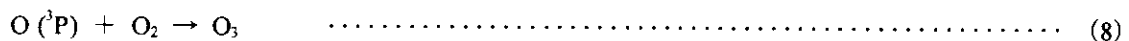
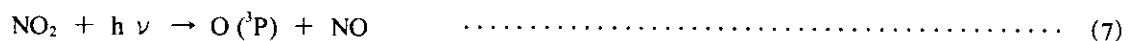
大気汚染物質には、人間活動によって直接排出されている一次汚染物質と、一次汚染物質が大気中で反応して生成する二次汚染物質があることはよく知られているが、本章では二次汚染物質の生成・変質の機構について、特に光化学オゾンの生成、炭化水素の関与する大気化学反応、および酸性雨に関する反応について解説する。

4.2.2 オゾン生成の光化学反応

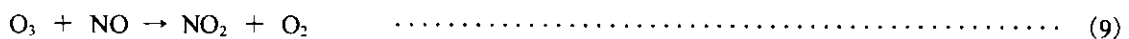
二次汚染物質の生成・変質の過程に関与する反応は主に一次汚染物質としての窒素酸化物（NO_x）と炭化水素類（HC）に太陽光のエネルギーが加わって起る光化学スモッグの生成反応である。NO（一酸化窒素）とNO₂（二酸化窒素）からなる、NO_xは発生源の偏在や、大気中の寿命が短いことなどからその濃度はかなりの幅を持っていて、一般に都市域では20～500 ppb（ppbはppmの1/1,000）、田園地域で1～10 ppb、海洋上などのバックグラウンドでは0.05～0.2 ppb程度である。

NO_xは大気中における反応性が非常に高く、従ってその寿命は短い。大気中のほとんどの反応に直接、間接に関与して重要な役割を果たしているが、特に対流圏でのオゾン生成に関しては、都市における光化学スモッグ発生を契機として明らかにされたように、NO_xはオゾンの生成に主要な役割を果たしている。対流圏のオゾンの生成源となり得るのはNO₂だけであり、この意味からNO_xの存在は非常に重要である。

対流圏大気中に微量のNO_xが存在していれば、これに光が当たって、(7)、(8)式に示すように、NOの生成を介してオゾンが生成する。



ここで、O(¹P)は基底状態の酸素原子を表わす。ところがこれだけだと、(7)式で副成したNOによりオゾンが破壊される反応(9)が起るので、オゾン濃度は定常状態に達してしまい、極端な高濃度にはならない。



だが、大気中に炭化水素類が存在すると、NOが炭化水素類の反応によって生成するHO₂・やRO₂・といった過酸化ラジカルによって、オゾンを破壊することなくNO₂に戻されるため(10)式に示す反応が進行して、



このNO₂が再び(7)、(8)式の反応を経てオゾンを生ずる。(10)式でRはアルキル基など炭化水素に由来するグループである。その結果、光が強い条件の下では、オゾンが高濃度になる。

対流圏大気中の化学反応は、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルによって開始される場合が多い。特に、オゾンと反応しないアルカン類や芳香族炭化水素類はほとんど $\cdot\text{OH}$ ラジカルとの反応によって消滅する。対流圏大気中の $\cdot\text{OH}$ は主に(11)(12)式の反応で生成するが、NO_xや炭化水素を含むラジカル連鎖反応によって(7)式のように再生され再び反応にあずかることになる。



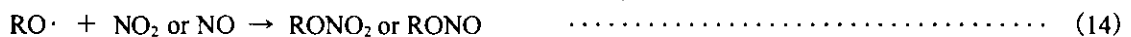
ここで、O(¹D)は励起状態の酸素原子である。基底状態の酸素原子O(³P)は水とは反応しない。

4.2.3 炭化水素の反応

図4.2.1に示したのは代表的な炭化水素のアルカンの典型的な光酸化反応である。このような連鎖反応によって、炭化水素に含まれる炭素は徐々に二酸化炭素まで酸化され、NO→NO₂の変換が起ってオゾンが蓄積されることは前述のとおりである。アルキル鎖が長くなるかまたは大きくなると、(b)のタイプの生成物(パーオキシラジカル)からは図4.2.1に示したNOの酸化だけでなく、(13)式に示すようなNOの付加と転位反応による硝酸エステル(RONO₂)の生成も重要になってくる。



また生成物(c)のアルコキシルラジカル(RO \cdot)は図4.2.1に示したように主に酸素と反応するが、十分な濃度のNO_xが存在すると、(14)式のようにNO_xの付加反応により、硝酸エステルや亜硝酸エステルを生ずる。



亜硝酸エステルは可視光によって容易に分解され、アルコキシルラジカルを生ずる。図4.2.1のような連鎖反応を開始することができるので、夜間にオゾン-オレフィン反応やNO₃ラジカルと炭化水素の反応等にもなって(14)式により亜硝酸エステルが蓄積されていると、光化学反応の重要な開始剤になることが知られている¹⁾。

NO_xを含むもう一つ重要な反応生成物は、PANと呼ばれる化合物である。PANとは、もともとはperoxyacetyl nitrate (RC(=O)OONO₂)の総称であったが、現在ではその中で最も重要なperoxyacetyl nitrate (CH₃C(=O)OONO₂)を指すことが多い。その最も重要な生成過程は、図4.2.1に示したように、エタ

ンより分子量の大きい炭化水素の光化学反応で生じた（または一次汚染質として放出された）アセトアルデヒドと・OHの反応によって開始される（15）～（17）式のような過程である。

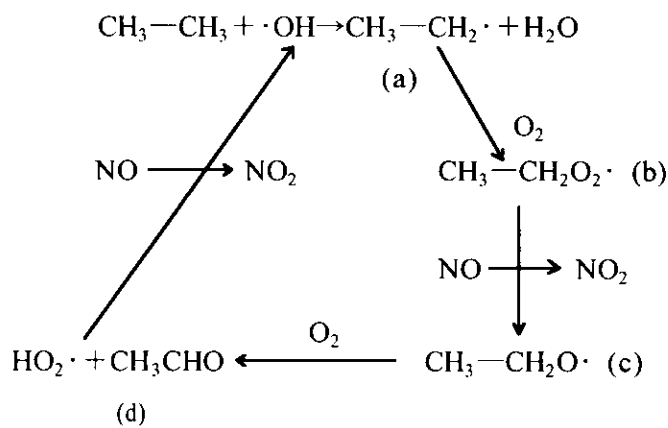
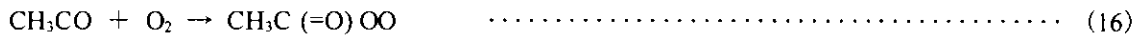
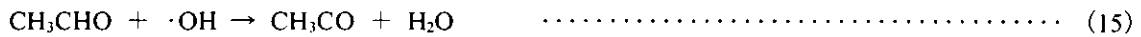


図 4.2.1 ・OHラジカルによって開始される炭化水素の光酸化反応鎖

PANは光化学オキシダントの一つで、植物に可視被害を与えたり、人体への被害も知られている毒性の強い物質であるが、大気化学的な見地から、最近では窒素のリザーバーとしての役割の重要性が指摘されている²⁾。NO_xの大気中での寿命は非常に短いので、NO_xはあまり長距離を移動すること（長距離輸送）はなく、発生源の近傍で反応し、消滅してしまう。しかし、一旦PANとなって、気温の低い上層に移るとその寿命は非常に長くなる。例えば、気温20℃でのPANの寿命は1.7時間しかないが（消滅過程は主に（17）式の逆反応の熱分解である）、0℃では50時間、-20℃では105日にもなる³⁾。従って、窒素がPANの形で長距離輸送され、その後分解してNO₂を放出し光化学反応に関与することも十分に考えられる。実際、北半球中緯度地帯の対流圏で見られる春先のオゾンの高濃度現象は、冬の間蓄積・輸送されたPANが気温の上昇とともに分解し、生じたNO₂がオゾンの生成源となっているためではないかとの指摘⁴⁾もなされている。

4.2.4 対流圏大気の酸性化（酸性雨）に関する大気化学反応

酸性雨も地球規模の環境問題の一つとして大きな関心を集めている。雨そのものの酸性化もさることながら、対流圏大気の酸性化が問題であり、雨の酸性化はその結果に過ぎないと考えべきである。

言うまでもなく、対流圏大気酸性化は、人間が様々な活動によって排出している硫黄酸化物や窒素酸化物が増大していることに起因している。これらの化合物が大気中で酸化されると硫酸や硝酸になり、これが雨に溶け込んで酸性雨となる。

NO_xの増加は、上記のように対流圏大気中のオゾンや種々の酸化性ラジカル(・OH、HO₂・、RO₂・等)の濃度を増加させ、大気酸化能をも増大させている。これも酸性物質前駆体の増加とあいまって大気中の酸性物質の増加をもたらしている。

酸性物質の生成にはSO₂の酸化による硫酸の生成とNO_xの酸化による硝酸の生成がある。SO₂の酸化には・OHラジカルによる(18)～(20)のような気相の均一反応とSO₂が雲や霧、雨滴などの水に溶けた後の溶液中での反応とがいずれも重要である。溶液中の反応では過酸化水素が主要な役割を果たしている⁵⁾。



一方、NO_xの酸化による硝酸の生成過程は割合単純で、SO₂の場合のような液相での酸化反応は、NO_xが水に溶けにくいと、ほとんど起こらない⁶⁾。主に次の三つの反応によって進行するものと考えられている。

(1) OHラジカルとの反応

硝酸の生成に対しても(21)式に示すように・OHの役割は重要である。



(2) NO₃ラジカルの反応

NO₃ラジカルはオゾンとNO₂の反応で生成する反応性の高いラジカルである。特に、光のあたらない夜間に炭化水素を含む種々の有機化合物の反応において重要な役割を果たしている。NO₃ラジカルは炭化水素やアルデヒド類等の有機化合物と反応することにより(22)式のように硝酸に転換される。



(3) N₂O₅の反応

N₂O₅は、NO₃とNO₂の反応で生成し、含窒素汚染質として夜間に起こる反応に重要な役割を果たしている。N₂O₅はいわば硝酸の無水物であり、(23)式のような加水分解が可能である。ただし、気相均一系における水蒸気との直接反応の速度定数は2×10⁻²¹cm³・molecule⁻¹・s⁻¹以下⁷⁾であり、重要ではない。しかし、この反応によるNO_xの消滅過程または硝酸の生成過程は表面が存在することで加速され

るものであり、野外における硝酸の生成過程として重要である。

