

PM2.5 及び光化学オキシダント生成能に関する情報収集結果

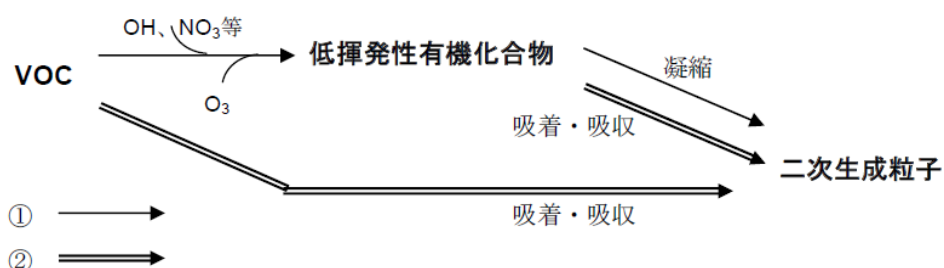
1 PM2.5 及び光化学オキシダントの生成過程

(1) PM2.5(SPM)

1) 概要

大気中の VOC は、主に以下の過程によって二次生成粒子を生成する(図 1)。

- ① VOC が大気中で OH ラジカル、オゾン等と化学反応し、揮発性の低い有機化合物を生成する。それらがそのまま凝縮するか、大気中にある既存の微小粒子を核として凝縮し、粒子を生成する。
- ② VOC そのもの又は①の反応により生成した物質が既存の微小粒子に吸着・吸収され、粒子上または粒子中で化学反応を起こし、揮発性の低い有機化合物を生成することにより粒子を生成する。



出典：環境省ウェブページ：関係資料「SPM とオキシダントの生成メカニズム」

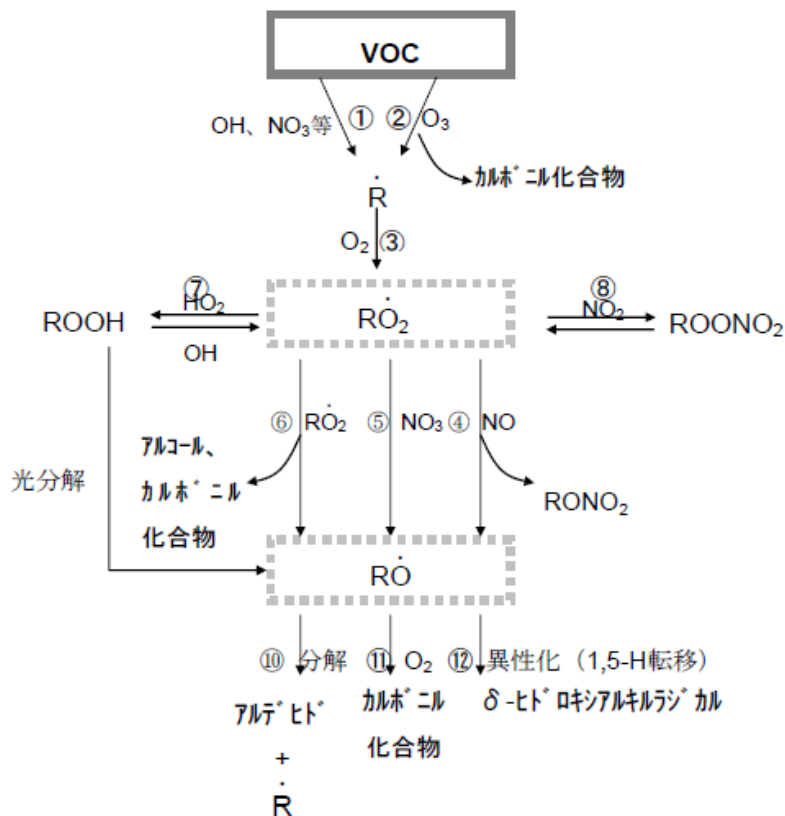
(<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf>)，閲覧日時：2016年3月9日。

図 1 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(①前段の反応)

VOC は大気中で OH ラジカルとの反応によりアルキルペルオキシラジカル(RO₂)を生成し、後続の NO や RO₂ 等との反応によりカルボニル化合物等を生成する(図 2)。

VOC の大気中での化学反応の具体例として、エチルプロピルエーテルの反応機構を示す(図 3)。図に示すとおり、生成物は複数種類ある。大気中の NO、NO₂ 等の濃度比や、前駆体炭化水素の構造によって優勢となる反応機構が異なり、その結果生成物の構造が変化する。



反応	反応物	被反応物	生成物
①	VOC	OH ラジカル等	アルキルラジカル (R)
②	VOC (二重結合を持つもの)	O ₃	カルボニル化合物、光エネルギービラジカル、R 等
③	R	O ₂	アルキルペルオキシラジカル (RO ₂)
④	RO ₂	NO	アルキルナイトレート (RONO ₂) アルコキシラジカル (RO)
⑤		NO ₃ ラジカル	RO
⑥		RO ₂	アルコール、カルボニル化合物 RO
⑦		HO ₂	ヒドロペルオキシド (ROOH)
⑧		NO ₂	アルキルペルオキシナイトレート (ROONO ₂)
⑨	ROOH	光分解	RO
⑩	RO	分解	アルデヒド、R
⑪		O ₂	カルボニル化合物
⑫		異性化	δ-ヒドロキシアルキルラジカル

出典： 三菱化学安全科学研究所(2002)
平成13年度環境省委託業務報告書 『炭化水素類に係る科学的基礎情報調査』

図2 大気中での VOC の化学反応の例

(2) 光化学オキシダント

1) 概要

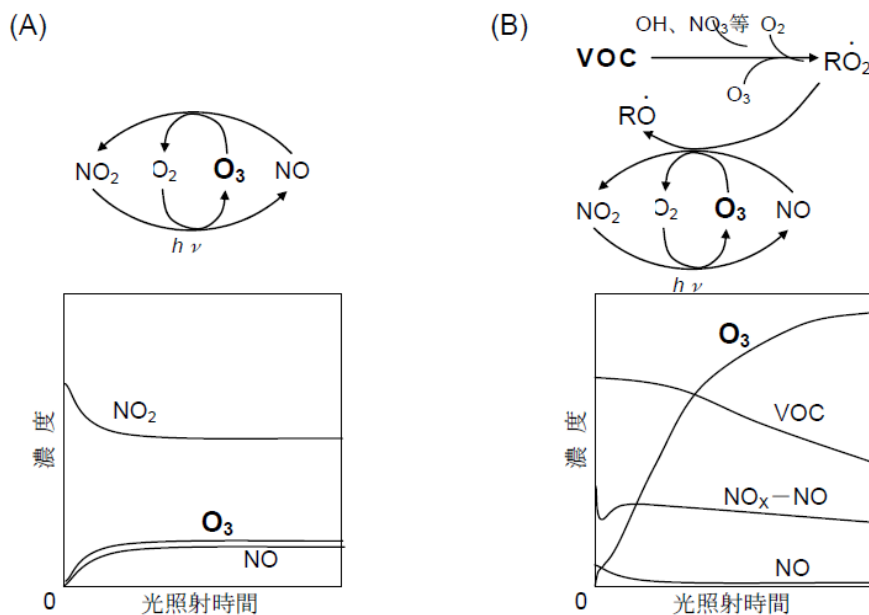
光化学オキシダントとは、①オゾン(O₃)、②ペルオキシアセチルナイトレート(PAN、RC(O)O₂NO₂)、アルデヒド(RCHO)類の総称であり、その大部分がオゾンである。これらは、大気中の VOC と窒素酸化物の混合系が太陽光(特に紫外線)の照射によって化学反応を起こして生成する。

2) VOC の光化学オキシダント生成過程への関与

①オゾンの生成機構

二酸化窒素(NO₂)は太陽光の照射により一酸化窒素(NO)と原子状酸素(O)に分解される。生成した O はすみやかに酸素(O₂)と反応してオゾン(O₃)を生成する。その後、O₃は NO と反応して NO₂ と O₂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、NO₂及び O₃はある一定濃度になる(図4(B))。

しかし大気中に VOC が存在する場合、VOC が OH ラジカルや O₃ 等と反応してアルキルペルオキシラジカル(RO₂)を生成する。この RO₂ が NO と反応してアルコキシラジカル(RO)となる反応と、O₃ が NO と反応して NO₂ となる反応が競合するため、図4(A)の平衡がずれ、O₃ 濃度がより高い状態で平衡となる(図4(B))。



出典:環境省ウェブページ:関係資料「SPMとオキシダントの生成メカニズム」

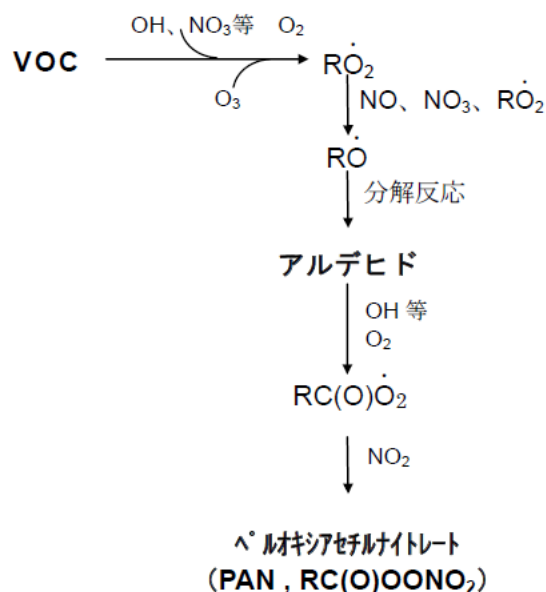
(<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf>), 閲覧日時: 2016年3月9日 7:00頃.

図4 オゾン生成へのVOCの関与

② アルデヒド・PANの生成機構

RO₂は図5に示す後続反応により、ペルオキシアセチルナイトレート(PAN)を生成する。①で生成したアルキルペルオキシラジカル(RO₂)は、NO、NO₃、RO₂と反応してアルコキシラジカル(RO)となる。ROは分解反応によってアルデヒド(RCHO)等を生成する(図5上段)。

アルデヒドは、OHラジカル、O₂との反応によりアシルペルオキシラジカル(RC(O)O₂)を生成し、さらにNO₂と反応することでペルオキシアセチルナイトレート(PAN、RC(O)OONO₂)を生成する(図5下段)。



出典：三菱化学安全科学研究所(2002)

平成13年度環境省委託業務報告書『炭化水素類に係る科学的基礎情報調査』

図5 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

【参考】

- 環境省ウェブページ:関係資料「SPMとオキシダントの生成メカニズム」
(<https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf>),閲覧日時:2016年3月9日7:00頃.
- Atkinson, Roger, and Janet Arey. "Atmospheric degradation of volatile organic compounds." Chemical reviews 103.12 (2003): 4605-4638.

2 PM2.5 及び光化学オキシダント生成能に係る指標

(1) SOA 生成収率

1) 定義

二次生成エアロゾル(Secondary Organic Aerosols、以下「SOA」)の生成収率は、単位 VOC 消費量あたりの SOA 生成量として定義され、物質(VOC)別の SOA 生成しやすさを示す指標として用いられる。

式 I :

$$Y = \frac{M_0}{\Delta VOC} = \frac{M_0}{([VOC]_0 - [VOC])}$$

凡例:

M_0 : エアロゾル濃度 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ΔVOC : 光化学反応による VOC 消費量 (ppb)

エアロゾル濃度と VOC の消費量は、スモッグチャンバー内で各物質(VOC)の光化学反応による粒子生成実験を行い、測定した結果を用いる。

(参考)チャンバー試験の概要

●スモッグチャンバーの構造

スモッグチャンバーは、大気化学の研究を目的とする環境チャンバーである。気圧、気温、湿度、照射光スペクトル、光量などを制御できる。反応容器、空気精製器、試薬注入器、ランプ、排気システム、および温度制御システムなどから構成される。スモッグチャンバーの例を図 6 に示す。

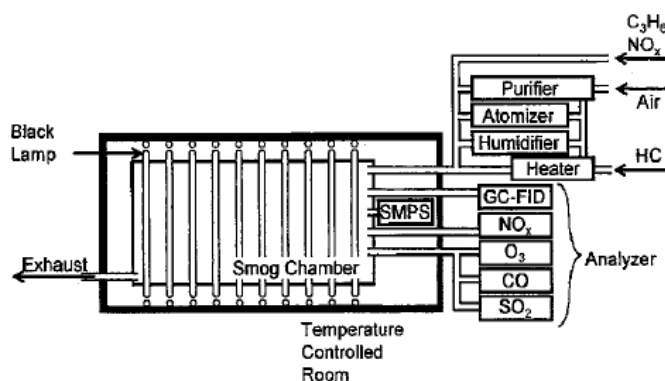


Fig. 1. Schematic of experiment.

出典: Takekawa, Hideto, Hiroaki Minoura, and Satoshi Yamazaki. "Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons." Atmospheric Environment 37.24 (2003): 3413-3424.

図 6 スモッグチャンバーの構造の一例

●チャンバーによる収率測定実験の概要

反応容器に対象物質(VOC)、および一酸化窒素、OH ラジカル源となる物質(H₂O₂、CH₃NO₂、HONO 等)、エアロゾルの成長核となる微粒子等を注入し、光を照射することで、1で示した光化学反応を起こし、VOC からエアロゾルを生成する。

反応開始から一定時間経過後のエアロゾル濃度(μg/m³)を走査型モビリティ粒子計測器(SMPS)、VOC 濃度をガスクロマトグラフ水素炎イオン化検出器(GC-FID)で測定し、SOA 収率を求める。

(2)MIR、POCP の概要

1)各指標の定義の式

各物質(VOC)のオゾン生成しやすさを表すために、単位前駆体物質(VOC)消費量あたりのオゾン生成量を意味する指標が用いられている。

VOC 対策に活用されている指標として、Maximum Increment Reactivity(MIR)と Photochemical Ozone Creation Potential(POCP)の2種類が挙げられる。いずれも光化学反応モデルを含む大気モデルを用い、実際の状況を反映した VOC・NO_x 等の初期濃度と排出量、および気象条件(風向風速、日射量、境界層高度等)を設定してオゾン生成量をシミュレーションすることにより算出される。それぞれの指標ではシミュレーションの際考慮する空間的な範囲が異なり、前者は対象地域内で排出された VOC が、対象地域内の大気中で光化学反応を起こした際のオゾン生成を考慮しており、後者は対象地域内だけでなく対象地域外で発生し、移流により対象地域内に運ばれてくる VOC、およびそれらが運ばれてくる過程で生成したオゾンも考慮している。

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

●定義

SAPRC を用いて、基本ケースのシミュレーションと、基本ケースから VOC 排出量をわずかに増加させたケースのシミュレーションを行い、それぞれオゾン存在量の最大値を計算する。増加させた VOC 排出量あたりの、オゾン存在量の増加量が MIR として定義される。

式Ⅱ：

$$\text{MIR} = \frac{\text{オゾン増加量(mg)}}{\text{VOC 増加量(mg)}}$$

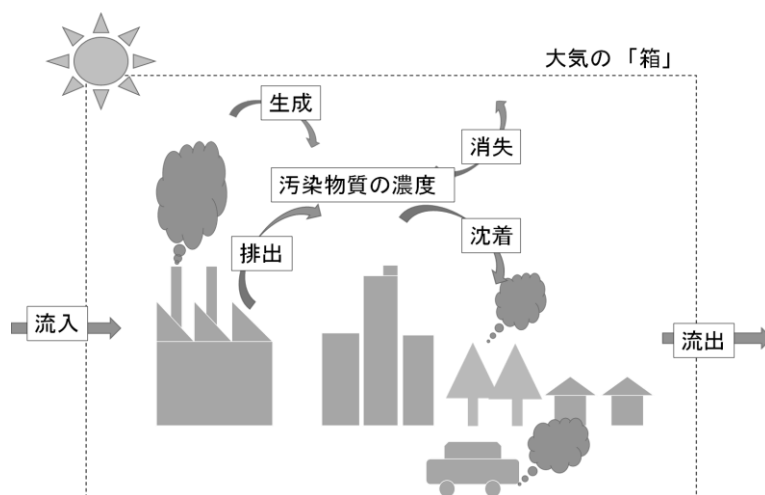
●シミュレーションの概要

SAPRC は光化学反応モデルを含むボックスモデルであり、アメリカでは州内で発生した VOC による州内の大気環境中オゾン生成量を評価する際に用いられる。

- ① 計算領域内の地域における実態を反映した VOC・NOx の初期濃度および排出量、オゾンを生成しやすい気象条件(風向風速、日射量)を基本ケースとして設定し、それらの条件下で1日に大気中で起きた化学反応を計算・統合し、オゾン濃度の最高値(1時間値)を得る。
- ② 基本ケースから対象物質(VOC)の排出量をわずかに増加させた際のシミュレーションを行い、オゾン濃度の最高値を計算する。
- ③ ①と②の最高オゾン濃度の差を算出する。
- ④ ①～③を様々な VOC/NOx 比を設定して行い、最高オゾン濃度の差が最大となったケースのオゾン存在量を VOC 排出増加量で除したものが MIR である。

(参考)ボックスモデルの概要

ボックスモデルは、特定の地域の大気中汚染物質濃度をシミュレーションするモデルであり、地域内の排出量、特定の気象条件を想定した場合に、化学反応による生成と消失、地域内の排出、移流による流入・流出等を考慮すると、大気中の汚染物質濃度はどの程度になるかを計算するものである。



出典： D.J.ジェイコブ『大気化学入門』(近藤豊訳)・東京大学出版会 を参考に、事務局が作成。

図7 ボックスモデルのイメージ図

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

●定義

光化学的オゾン生成能は、Photochemical Trajectory Model を用い、基本ケースのシミュレーションと、基本ケースから VOC 排出量をわずかに増加させたケースのシミュレーションを行い、それぞれオゾン存在量の最大値を計算する。基本ケースから増加させた VOC 排出量あたりの、オゾン存在量の基本ケースからの増加分をエ標準化した値が POCP として定義される。

式Ⅲ：

$$POCP = \frac{\text{VOC 排出によるオゾン生成量} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right)}{\text{一定時間内の VOC 排出量} \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right)}$$

$$\div \frac{\text{エチレン排出によるオゾン生成量}(\mu\text{g}/\text{m}^3)}{\text{一定時間内のエチレン排出量}(\mu\text{g}/\text{m}^3)}$$

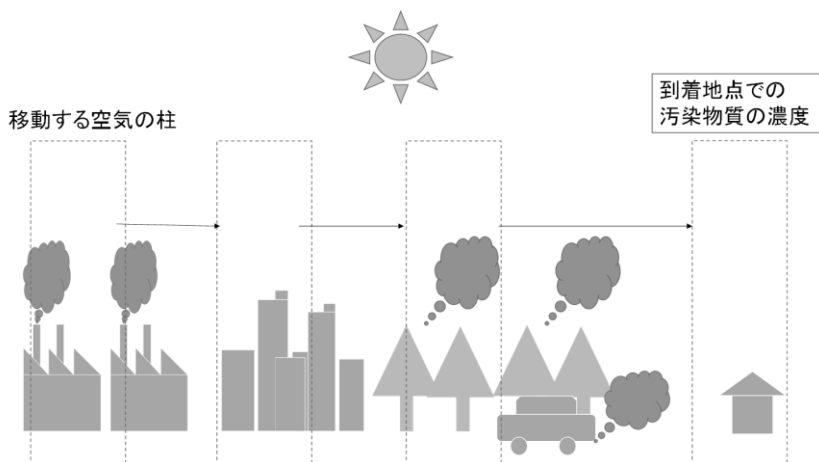
●シミュレーションの概要

Photochemical Trajectory Model は光化学反応モデルを含むラグランジュ形式のボックスモデルであり、空気塊内の VOC・NOx 等初期濃度、空気塊が動く軌道および計算領域中の VOC・NOx 等の排出量分布、ベースライン濃度、日射量、風向風速、境界層高度などを設定し、移動過程における空気塊内のオゾン濃度を計算するものである。ヨーロッパにおいて、越境汚染と長距離輸送によるエージングの影響を考慮して、オゾン対策を行うために用いられる。

- ① 計算領域内の地域における実態を反映した VOC・NOx の初期濃度および排出量、オゾンを生成しやすい気象条件(風向風速、日射量)およびオゾン高濃度日に高頻度で起こる気塊の移動経路等を基本ケースの計算条件として設定し、数日間に気塊中で起きた化学反応を計算・統合して、移動経路の終点における気塊中のオゾン濃度を得る。
- ② 気塊の軌道において対象物質(VOC)の排出量を基本ケースからわずかに増加させた場合の計算を行い、移動経路の終点における気塊中のオゾン濃度を得る。
- ③ ②の結果と①の結果の差をとり、式IIIにより標準化して POCP を得る。

(参考)ラグランジュ形式のボックスモデルの概要

ラグランジュ形式のボックスモデルは移動する大気の柱を仮定し、その柱内の汚染物質濃度をシミュレーションするモデルである。特定の大气の柱が移動する経路、軌道上での排出量、軌道上の気象条件を想定した場合に、移動する過程で起きる柱内での排出、化学反応による生成や消失等を考慮すると、ある地点に到達した時の柱内の汚染物質濃度がどの程度になるかを計算する。



出典： D.J.ジェイコブ『大気化学入門』(近藤豊朗).東京大学出版会 を参考に、事務局が作成。

図8 ラグランジュ形式のボックスモデルのイメージ図

3 調査結果

(1) PM2.5 生成能(SOA 生成収率)

SOA 生成収率の文献調査により、前駆体物質(VOC)の構造の違いによって SOA 収率には傾向があることがわかった。調査結果のまとめを表 1 に示す。また、出典とした文献の一覧を表 2 に示す。

また、各出典の詳細を別添1に示す。

表 1 前駆体物質(VOC)の構造別 SOA 収率の傾向

No.	化学構造	構造の違いによる SOA 収率の違い	出典
①	単環芳香族炭化水素	高濃度 NO _x 条件下 <u>メチル置換が多いほど収率が低下する。</u>	1-1
		低濃度 NO _x 条件下 キシレン > ベンゼン > トルエン	1-2
			1-4
②	多環芳香族炭化水素	高濃度および低濃度 NO _x 条件下 <u>ナフタレン > 1-メチルナフタレン > 2-メチルナフタレン</u> <u>メチル置換があると収率が低下する。</u>	1-3
③	アルカン	高濃度 NO _x 条件下 <u>分子量が大きいほど収率が上がる。</u> <u>環状 > 直鎖 > 分岐</u>	1-5
		低濃度 NO _x 条件下 <u>環状 > 直鎖 = 分岐</u>	1-8
④	ジエン	高濃度 NO _x 条件下 ● <u>OH 等による酸化生成物が α メチル置換アルデヒドとなるジエン</u> <u>> OH 等による酸化生成物が β メチル置換アルデヒドとなるジエン</u>	1-6
		● <u>OH 等による酸化生成物が β OH 置換アルデヒドになるジエン</u> <u>> OH 等による酸化生成物が α OH 置換アルデヒドになるジエン</u>	1-7
⑤	炭素数が同じで置換基が異なる場合	高濃度 NO _x 条件下 <u>アルカン > アルデヒド > ケトン</u>	1-8

※下線が引いてある箇所は、物質間で SOA 収率に差が出る原因について出典中で化学反応機構による説明がされているもの。

表 2 SOA 収率の出典

番号	出典	
1-1	Nakao et al.	Atmos. Chem. Phys., 11, 10649-10660 (2011).
1-2	Ng et al.	Atmos. Chem. Phys., 7, 3909-3922 (2007).
1-3	Chan et al.	Atmos. Chem. Phys., 9, 3049-3060 (2009).
1-4	Takekawa et al.	Atmos. Environ., 37, 3413-3424 (2003).
1-5	Loza et al.	Atmos. Chem. Phys., 14, 1423-1439 (2014).
1-6	Sato et al.	Atmos. Chem. Phys., 11, 7301-7317 (2011).
1-7	Chan et al.	Atmos. Chem. Phys., 10, 7169-7188 (2010a).
1-8	H. J. Chacon-Madrid and N. M. Donahue	Atmos. Chem. Phys., 11, 10553-10563 (2011).
1-9	Sato, K., et al.	Atmos. Chem. Phys., 12.10 (2012): 4667-4682.

(2) 光化学オキシダント生成能

光化学オキシダント生成能の調査結果を表3に示す。また、出典とした文献の一覧を表4に示す。なお、出典とした文献の概要を別添2に示す。

表3 各地域における物質別オゾン生成能(1/2)

物質名	オゾン生成能(MIR)		オゾン生成能(POCP)			
	アメリカ	日本 (関東・関西平均)	イギリス	中国 (広州)	スウェーデン西岸	
	MIR (SAPRC-11)	MIR (SAPRC-99)	POCP	POCP	POCP As max. diff.	POCP 0-4 days
エタン	0.28	0.3	8	9	17.3	12.6
プロパン	0.49	-	14	13	60.4	50.3
n-ブタン	1.15	1.25	31	30	55.4	46.7
イソブタン	1.23	1.29	28	28	33.1	41.1
n-ペンタン	1.31	1.4	40	32	61.2	29.8
イソペンタン	1.45	-	34	35	36	31.4
n-ヘキサン	1.24	1.21	40	36	78.4	45.2
シクロヘキサン	1.25	1.42	28	38	-	-
2-メチルペンタン	1.50	-	41	38	71.2	52.9
3-メチルペンタン	1.80	-	43	45	64.7	40.9
n-ヘプタン	1.07	-	35	40	79.1	51.8
オクタン	0.90	-	34	34	69.8	46.1
ノナン	0.78	-	34	36	63.3	35.1
デカン	0.68	0.46	36	43	71.9	42.2
ウンデカン	0.61	0.32	36	42	66.2	38.6
ドデカン	0.55	-	33	43	57.6	31.1
エチレン	9.00	-	100	100	100	100
プロペン	11.66	-	117	160	73.4	59.9
1-ブテン	9.73	-	104	102	79.9	49.5
cis-2-ブテン	14.24	13	113	216	-	-
trans-2-ブテン	15.16	13.28	116	229	-	-
1-ペンテン	7.21	-	95	84	72.7	42.4
2-メチル-2-ブテン	14.08	-	82	202	93.5	45.3
イソブレン	10.61	-	114	171	53.2	58.3
ベンゼン	1.43	-	10	3	31.7	40.2
トルエン	5.3	4.66	44	36	44.6	47
エチルベンゼン	4.12	-	46	34	53.2	50.4
m-キシレン	10.37	11.71	86	111	58.3	47.4
o-キシレン	8.73	7.45	78	91	42.4	16.7
p-キシレン	7.21	4.04	72	88	61.2	47.2
n-プロピルベンゼン	2.84	-	38	23	51.1	45.4
クメン	3.63	-	32	24	51.1	52.3
m-エチルトルエン	8.41	-	78	85	62.6	40.1
o-エチルトルエン	6.75	-	73	68	59.7	40.8
p-エチルトルエン	5.6	-	63	59	62.6	44.3
1,2,3-トリメチルベンゼン	11.41	-	105	165	69.8	29.2
1,2,4-トリメチルベンゼン	9.35	-	110	179	68.3	33
1,3,5-トリメチルベンゼン	10.87	12.54	107	197	69.1	33

※ アメリカのMIRの数値において網掛けがある箇所は、SAPRC-11において値が更新された物質。網掛けのない箇所は、SAPRC-07の値を最新版として示している。

表3 各地域における物質別オゾン生成能(2/2)

物質名	オゾン生成能(MIR)		オゾン生成能(POCP)			
	アメリカ	日本 (関東・関西平均)	イギリス	中国 (広州)	スウェーデン西岸	
	MIR (SAPRC-11)	MIR (SAPRC-99)	POCP	POCP	POCP As max. diff.	POCP 0-4 days
ホルムアルデヒド	9.46	-	46	67	42.4	26.1
メタノール	0.67	1.1	13	11	16.5	21.3
アセトアルデヒド	6.54	-	55	116	53.2	18.6
エタノール	1.53	-	34	34	44.6	22.5
エチレンオキシド	0.04	0.045	-	1	-	-
アクロレイン	7.45	-	54	30	120.1	82.3
プロパナール	7.08	-	72	74	65.5	17
アセトン	0.36	0.5	6	8	17.3	12.4
イソプロピルアルコール	0.61	0.47	18	21	17.3	20.3
酢酸メチル	0.07	-	7	5	5.8	6.7
2-メチルプロパナール	5.25	-	50	58	58.3	30
ブタナール	5.97	-	70	63	64	17.1
メチルエチルケトン	1.48	2.1	32	28	38.8	17.8
イソブタノール	2.51	-	36	38	38.8	25.5
ブタノール	2.88	-	52	43	65.5	21.4
ギ酸メチル	0.07	0.067	3	2	-	-
酢酸エチル	0.63	0.6	19	17	29.5	29.4
ペンタナール	5.08	-	71	79	61.2	32.1
酢酸ブチル	0.83	-	26	22	43.9	32
酢酸 tert-ブチル	0.18	0.2	-	4	-	-
クロロメタン	0.04	0.036	1	-	-	-
ジクロロメタン	0.04	0.07	3	3	2.2	2.3
クロロホルム	0.02	0.038	0	1	0.7	0.4
1,2-ジクロロエタン	0.21	0.106	-	4	-	-
1,1,2-トリクロロエタン	0.09	0.064	-	3	-	-
トリクロロエチレン	0.64	0.59	29	23	8.6	11.1
トリクロロエタン	0.00	-	-1	1	0.7	6.2
テトラクロロエチレン	0.03	0.046	1	2	1.4	1.4

※ アメリカのMIRの数値において網掛けがある箇所は、SAPRC-11において値が更新された物質。網掛けのない箇所は、SAPRC-07の値を最新版として示している。

表4 オゾン生成能の出典

番号	出典
2-1	中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物測定方法専門委員会第4回 (平成17年1月25日(火)13:30~15:25) 配付資料3-2 VOCのオゾン生成能調査
2-2	Carter, William PL California Air Resources Board, Research Division, 2007.
2-3	Derwent, R. G., et al. Environmental science & policy 10.5 (2007): 445-453
2-4	Cheng, H. R., et al. Atmospheric Environment 44.34 (2010): 4199-4208.
2-5	Andersson, et al. Journal of the Air & Waste Management Association 42.9 (1992): 1152-1158.

SOA 収率出典の概要

表 5 出典 1-1 の概要

文献	
著者	Nakao et al.
タイトル	Secondary organic aerosol formation from phenolic compounds in the absence of NO _x
掲載誌	Atmos. Chem. Phys., 11, 10649-10660 (2011).
実験概要	
NO _x	低濃度条件
SOA 収率	
物質名	SOA 収率
ベンゼン	0.19-0.28
フェノール	0.38-0.45
トルエン	0.17-0.23 (半揮発性)
クレゾール異性体	0.27-0.49 (半揮発性)
m-キシレン	0.10-0.32 (半揮発性)
2,4-ジメチルフェノール	0.62-0.9 (半揮発性)
2,6-ジメチルフェノール	0.13-0.44 (半揮発性)
3,5-ジメチルフェノール	0.17-0.31 (半揮発性)
<p>Fig. 1. SOA yield of benzene, toluene, <i>m</i>-xylene, and their phenolic compounds in the absence of NO_x (Dotted lines are one product model fit for phenolic compounds). * SOA yields from cresols isomers are combined. ** Open symbols are data acquired in CE-CERT mezzanine chamber.</p> <p>図 1-1-1 SOA 収率とエアロゾル濃度 ($\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$) の散布図</p>	
備考	
<p>Fig. 7. Possible formation pathway of a bicyclic hydroperoxide (C₆H₈O₆) from OH reaction with phenol in the absence of NO_x inferred from aromatics oxidation mechanisms (e.g., Calvert et al., 2002; Johnson et al., 2005). Catechol formation from phenol is reported to be approximately 80% (Olariu et al., 2002).</p> <p>図 1-1-2 低濃度 NO_x 条件下におけるフェノールの OH 基置換によるフェノール類生成を経由した反応機構</p>	
<p>■生成した SOA に含まれる、図 1-1-2 に示す反応機構による生成物の割合を推定するために、芳香族化合物とそれらのヒドロキシ置換体の SOA 収率を測定している。その結果、単環芳香族炭化水素から低 NO_x 条件下で生成する SOA 中の、図 1-1-2 の反応機構による生成物の割合は 20%であると推定した。</p>	

表6 出典1-2の概要

文献		
著者	Ng et al.	
タイトル	Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene structure on SOA aging	
掲載誌	Atmos. Chem. Phys., 7, 3909-3922 (2007).	
実験概要		
NOx	高濃度条件(400-500ppb)、低濃度条件	
SOA 収率		
<p>Fig. 8. Yield curves for toluene and m-xylene under high-NO_x conditions. The parameters for fitting the yield curves are, toluene: $\alpha_1=0.058$, $K_{om,1}=0.430$, $\alpha_2=0.113$, and $K_{om,2}=0.047$; m-xylene: $\alpha_1=0.031$, $K_{om,1}=0.761$, $\alpha_2=0.090$, and $K_{om,2}=0.029$.</p>	● NO _x 高濃度条件(図 1-2-1)	
	物質名	SOA 収率
	m-キシレン	0.035-0.08(半揮発性)
	トルエン	0.08-0.128(半揮発性)
	ベンゼン	0.281
	● NO _x 低濃度条件	
	物質名	SOA 収率
	m-キシレン	0.352-0.377
	トルエン	0.298-0.308
	ベンゼン	0.37

図 1-2-1 SOA 収率とエアロゾル濃度(µg/cm³)の散布図

備考

■いずれの物質も低濃度 NO_x 条件下では高濃度 NO_x 条件下で反応させた際よりも高い SOA 収率が得られた。高濃度 NO_x 条件下では RO₂+NO→RO+NO₂の反応が優勢する。RO は後続反応で分解しやすく、生成物が低分子化して蒸気圧が高くなる。

■一方、低濃度 NO_x 条件下では RO₂+HO₂→ROOH+O₂の反応が優勢となり、生成物から SOA が成長しやすい。

表7 出典1-3の概要

文献																			
著者	Chan et al.																		
タイトル	Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs)																		
掲載誌	Atmos. Chem. Phys., 9, 3049-3060 (2009).																		
実験概要																			
NO _x	高濃度条件(400-500ppb)、低濃度条件																		
SOA 収率																			
<p>Fig. 7. SOA yield as a function of organic loading for naphthalene, 1-MN and 2-MN under high-NO_x conditions. The fitting parameters used are summarized in Table 3. Under low-NO_x conditions, the SOA yields are essentially constant.</p>	<p>● NO_x 高濃度条件(図 1-3-1)</p> <table border="1"> <tr> <th>物質名</th> <th>SOA 収率</th> </tr> <tr> <td>ナフタレン</td> <td>0.19-0.30(半揮発性)</td> </tr> <tr> <td>1,2-ジメチルナフタレン</td> <td>0.13-0.30(半揮発性)</td> </tr> <tr> <td>2-メチルナフタレン</td> <td>0.26-0.45(半揮発性)</td> </tr> <tr> <td>1-メチルナフタレン</td> <td>0.19-0.39(半揮発性)</td> </tr> </table> <p>● NO_x 低濃度条件</p> <table border="1"> <tr> <th>物質名</th> <th>SOA 収率</th> </tr> <tr> <td>ナフタレン</td> <td>0.71-0.73</td> </tr> <tr> <td>1-メチルナフタレン</td> <td>0.66-0.71</td> </tr> <tr> <td>2-メチルナフタレン</td> <td>0.57-0.60</td> </tr> </table>	物質名	SOA 収率	ナフタレン	0.19-0.30(半揮発性)	1,2-ジメチルナフタレン	0.13-0.30(半揮発性)	2-メチルナフタレン	0.26-0.45(半揮発性)	1-メチルナフタレン	0.19-0.39(半揮発性)	物質名	SOA 収率	ナフタレン	0.71-0.73	1-メチルナフタレン	0.66-0.71	2-メチルナフタレン	0.57-0.60
	物質名	SOA 収率																	
ナフタレン	0.19-0.30(半揮発性)																		
1,2-ジメチルナフタレン	0.13-0.30(半揮発性)																		
2-メチルナフタレン	0.26-0.45(半揮発性)																		
1-メチルナフタレン	0.19-0.39(半揮発性)																		
物質名	SOA 収率																		
ナフタレン	0.71-0.73																		
1-メチルナフタレン	0.66-0.71																		
2-メチルナフタレン	0.57-0.60																		
<p>図 1-3-1 SOA 収率とエアロゾル濃度(μg/cm³)の散布図</p>																			
備考																			
<p>Fig. 6. Simplified mechanisms for oxidation of naphthalene and 1-MN to form first-generation dicarbonyl fragmentation products (Wang et al., 2007).</p>	<p>■低濃度NO_x条件下において、SOA 収率はナフタレン>メチルナフタレンの傾向がみられた。これは図に示すように、メチル置換が多いほど第一段階目の反応で芳香環から水素引き抜きが起りやすく、前駆体 VOC が速やかに消費される一方で、1段階目の反応で生成するジカルボニルは後続の反応で酸化されにくく、その結果SOA 収率が低下するためである。</p>																		
<p>図 1-3-2 ナフタレンと1-メチルナフタレンの低濃度 NO_x 条件下での反応機構</p>																			
<p>■高濃度 NO_x 条件下においては RO₂+NO→RO+NO₂の反応が優勢し、RO は分解して低分子化しやすいため、生成物の蒸気圧が高くなる。このため低濃度 NO_x 条件下で反応させた場合に比べ SOA 収率が低くなったものと考えられる。</p>																			

表8 出典1-4の概要

文献																					
著者	Takekawa et al.																				
タイトル	Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons																				
掲載誌	Atmos. Environ., 37, 3413-3424 (2003).																				
実験概要																					
NO _x	高濃度条件(300-500ppb)																				
SOA 収率																					
<p>Fig. 9. Aerosol yield (<i>Y</i>) as a function of the organic aerosol mass (<i>M_o</i>) for each hydrocarbon at 303 K (top) and 283 K (bottom). Every line was obtained using <i>R_e</i> equal to unity. 124-TMB stands for 1,2,4-trimethylbenzene.</p>	<p>● 気温 300K</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>物質名</th> <th>SOA 収率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>トルエン</td> <td>0.063-0.13</td> </tr> <tr> <td>m-キシレン</td> <td>0.049-0.070</td> </tr> <tr> <td>1,2,4-トリメチルベンゼン</td> <td>0.027-0.058</td> </tr> <tr> <td>n-ウンデカン</td> <td>0.017-0.030</td> </tr> </tbody> </table> <p>● 気温 283K</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>物質名</th> <th>SOA 収率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>トルエン</td> <td>0.16-0.22 (半揮発性)</td> </tr> <tr> <td>m-キシレン</td> <td>0.091-0.17 (半揮発性)</td> </tr> <tr> <td>1,2,4-トリメチルベンゼン</td> <td>0.057-0.11 (半揮発性)</td> </tr> <tr> <td>n-ウンデカン</td> <td>0.030-0.071 (半揮発性)</td> </tr> </tbody> </table>	物質名	SOA 収率	トルエン	0.063-0.13	m-キシレン	0.049-0.070	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.027-0.058	n-ウンデカン	0.017-0.030	物質名	SOA 収率	トルエン	0.16-0.22 (半揮発性)	m-キシレン	0.091-0.17 (半揮発性)	1,2,4-トリメチルベンゼン	0.057-0.11 (半揮発性)	n-ウンデカン	0.030-0.071 (半揮発性)
	物質名	SOA 収率																			
トルエン	0.063-0.13																				
m-キシレン	0.049-0.070																				
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.027-0.058																				
n-ウンデカン	0.017-0.030																				
物質名	SOA 収率																				
トルエン	0.16-0.22 (半揮発性)																				
m-キシレン	0.091-0.17 (半揮発性)																				
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.057-0.11 (半揮発性)																				
n-ウンデカン	0.030-0.071 (半揮発性)																				
<p>図 1-4-1 SOA 収率とエアロゾル濃度(μg/cm³)の散布図上 図は気温 303K、下図は気温 283K における結果を表す。</p>																					
備考																					
$\text{RCO}_3\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{RCO}_3\text{NO}_2$ $\text{RO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{RO}_2\text{NO}_2$ $\text{NO}_2 \xrightleftharpoons[-\text{O}_2]{ +h\nu, \text{O}_2} \text{NO} + \text{O}_3$	<p>■ 気温が低いと図 1-4-2 の逆反応による PAN から NO₂ の再生成が起これにくくなり、NO₂ の光分解による NO の生成が少なくなるため、フェノール類を経由した反応機構が優勢になる。このスキームで生成される生成物は、NO 存在下で反応した際の開環生成物より蒸気圧が低いため、気温が高いときより SOA 収率が高くなるのだろうと考えられている。</p>																				
<p>図 1-4-2 PAN の分解から始まる NO 生成の反応機構</p>																					

表9 出典1-5の概要

文献																					
著者	Loza et al.																				
タイトル	Secondary organic aerosol yields of 12-carbon alkanes,																				
掲載誌	Atmos. Chem. Phys., 14, 1423-1439 (2014).																				
実験概要																					
NOx	高濃度条件(2700-8000ppb)、低濃度条件																				
SOA 収率																					
<p>Fig. 3. Comparison of SOA yields as a function of organic aerosol mass concentration, ΔM_o, observed in the present study with those reported in previous studies. For the present study, final yields (after 95–100% alkane reacted) are denoted by the black markers.</p> <p>図 1-5-1 SOA 収率とエアロゾル濃度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) の散布図</p>	<p>● NOx 高濃度(図 1-5-1)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>物質名</th> <th>SOA 収率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2-メチルウンデカン</td> <td>0.21-0.38</td> </tr> <tr> <td>n-ドデカン</td> <td>0.51-0.62</td> </tr> <tr> <td>ヘキシルシクロヘキサン</td> <td>0.57-0.61</td> </tr> <tr> <td>シクロドデカン</td> <td>1.0-1.6</td> </tr> </tbody> </table> <p>● NOx 低濃度</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>物質名</th> <th>SOA 収率</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>2-メチルウンデカン</td> <td>0.27-0.33</td> </tr> <tr> <td>n-ドデカン</td> <td>0.078-0.28</td> </tr> <tr> <td>ヘキシルシクロヘキサン</td> <td>0.44-0.65</td> </tr> <tr> <td>シクロドデカン</td> <td>0.46-0.73</td> </tr> </tbody> </table>	物質名	SOA 収率	2-メチルウンデカン	0.21-0.38	n-ドデカン	0.51-0.62	ヘキシルシクロヘキサン	0.57-0.61	シクロドデカン	1.0-1.6	物質名	SOA 収率	2-メチルウンデカン	0.27-0.33	n-ドデカン	0.078-0.28	ヘキシルシクロヘキサン	0.44-0.65	シクロドデカン	0.46-0.73
	物質名	SOA 収率																			
2-メチルウンデカン	0.21-0.38																				
n-ドデカン	0.51-0.62																				
ヘキシルシクロヘキサン	0.57-0.61																				
シクロドデカン	1.0-1.6																				
物質名	SOA 収率																				
2-メチルウンデカン	0.27-0.33																				
n-ドデカン	0.078-0.28																				
ヘキシルシクロヘキサン	0.44-0.65																				
シクロドデカン	0.46-0.73																				
備考																					
<p>■ 同じ炭素数のアルカンの SOA 収率を比較すると、環状構造があるアルカンほど SOA 収率が高く、分岐構造があるアルカンほど SOA 収率が低い。分岐アルカンの SOA 収率が低くなる原因としては、気相での分解が起こりやすくなるためであると考えられる。</p>																					

表 10 出典 1-6 の概要

文献	
著者	Sato et al.
タイトル	Secondary organic aerosol formation from the photooxidation of isoprene, 1,3-butadiene, and 2,3-dimethyl-1,3-butadiene under high NO _x conditions,
掲載誌	Atmos. Chem. Phys., 11, 7301-7317 (2011).
実験概要	
NO _x	高濃度条件
SOA 収率	

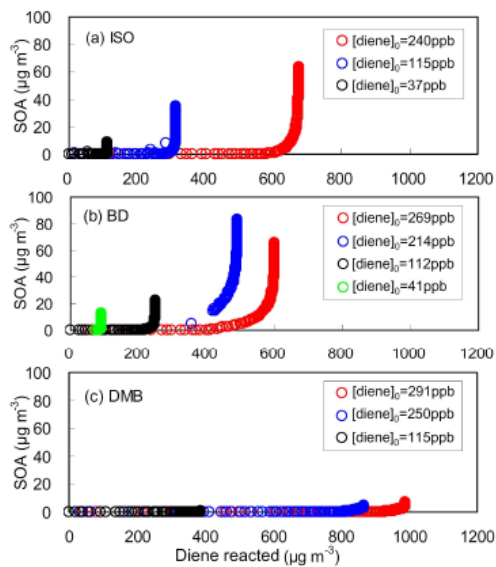


Fig. 3. Time-dependent SOA growth curves measured in diene/NO_x/H₂O₂ experiments with (a) isoprene (EPA1108W, EPA1108E, EPA1115E), (b) 1,3-butadiene (EPA1094W, EPA1094E, EPA1132W, EPA1132E), and (c) DMB (EPA1104W, EPA1104E, EPA1115W). All results plotted were obtained at initial NO_x concentrations of 249–267 ppb and at an NO₂ photolysis rate of 0.40 min⁻¹.

物質名	SOA 収率
2-メチル-1,3-ブタジエン	0.077-0.103
1,3-ブタジエン	0.089-0.178
2,3-ジメチル 1,3-ブタジエン	0.003-0.007

図 1-6-1 SOA 生成量(µg/m³)と前駆体炭化水素消費量(µg/m³)の散布図

備考

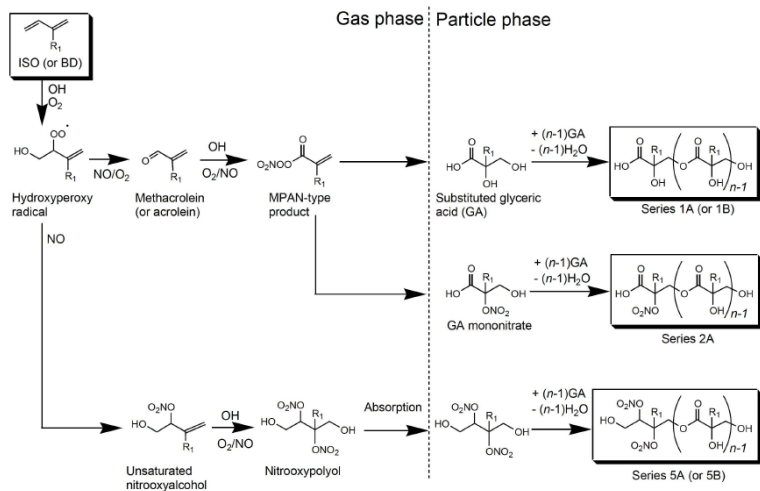


Fig. 7. Proposed mechanism of particle-phase product formation from the photooxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO_x. R₁ is a methyl group (isoprene) or a hydrogen atom (1,3-butadiene).

図 1-6-2 イソプレンの OH、NO による酸化から PAN が生成し、粒子中でオリゴエステル化する反応機構

■ ジエンは OH、O₂、NO との反応によりアルデヒドを生成する。またその後、ホルミル基に OH、O₂、NO₂ が反応することでニトロペルオキシカルボン酸が生成する。これが SOA 粒子に吸収・吸着し、粒子中でオリゴエステルを形成することで SOA が成長する。

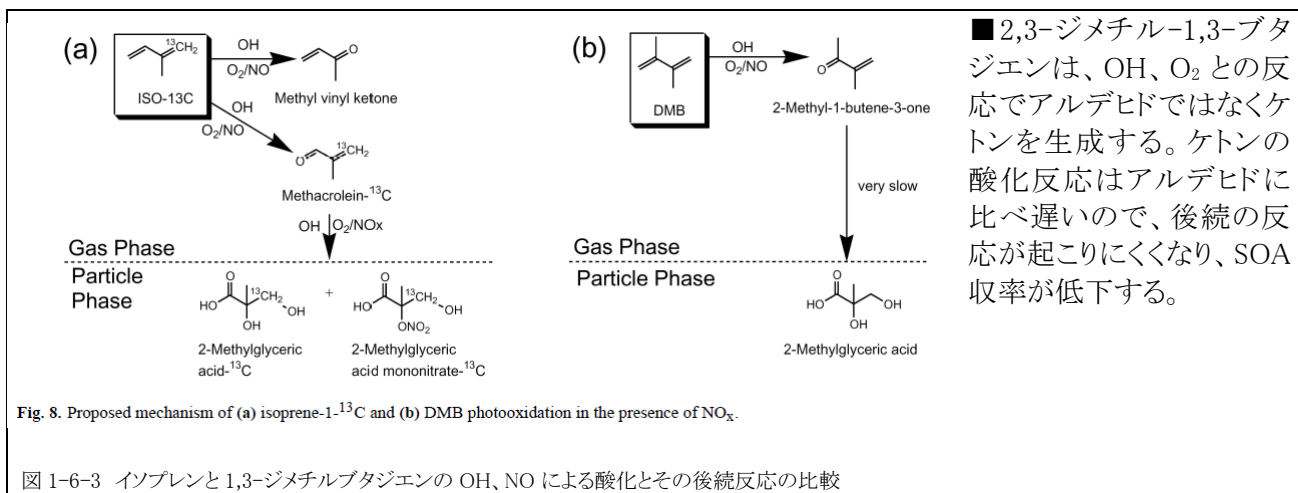


表 11 出典 1-7 の概要

文献	
著者	Chan et al.
タイトル	Role of aldehyde chemistry and NO _x concentrations in secondary organic aerosol formation
掲載誌	Atmos. Chem. Phys., 10, 7169-7188 (2010a).
実験概要	
NO _x	高濃度条件
SOA 収率	
物質名	SOA 収率
2-メチル-1,3-ブタジエン	0.031-0.074
2-メチル-2-プロペナール	0.075-0.392
2-プロペン-1-オール	0.035
2-ブテン-1-オール	0.044

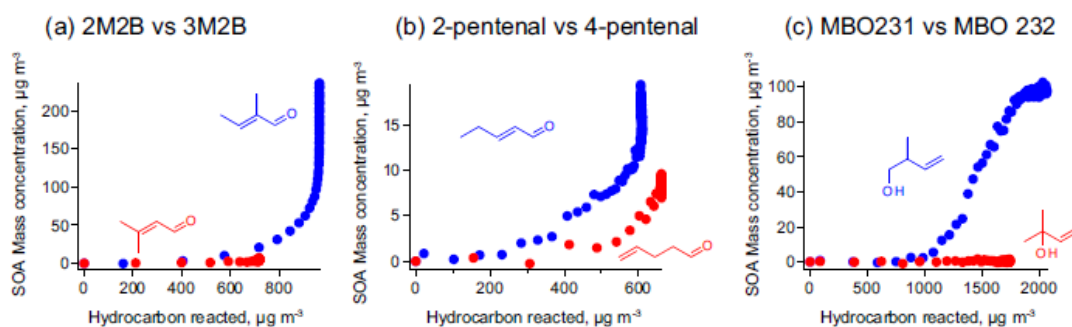


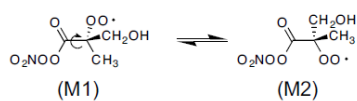
Fig. 6. Comparisons of time-dependent SOA growth from photooxidation of (a) 2M2B and 3M2B, (b) 2-pentenal and 4-pentenal, and (c) MBO232 and MBO 231 under high-NO₂ conditions. Within each plot, initial concentrations of parent hydrocarbons are comparable (see Table 2).

図 1-7-1 SOA 濃度 (µg/m³) と前駆体炭化水素消費量 (µg/m³) の散布図

物質名	SOA 収率 (図 1-7-1)
2-ペンテナール	0.03
4-ペンテナール	0.012
2-メチル-2-ブテナール	0.391
3-メチル-2-ブテナール	0.008
2-メチル-3-ブテン-1-オール	0.008-0.042
2-メチル-3-ブテン-2-オール	<0.002
備考	

■ジエンは図 1-7-2 のように OH、O₂、NO と反応してアルデヒドとなり、生成した α 位または β 位に二重結合のあるアルデヒドは PAN やカルボン酸となって粒子に吸収される。

Methacrolein:



Crotonaldehyde:

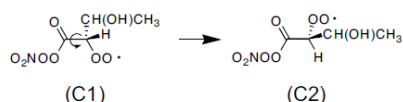
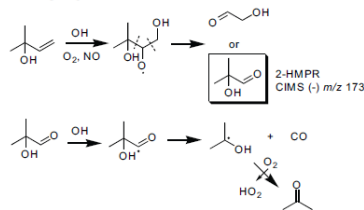


Fig. 14. Rotational conformers of hypothesized SOA intermediate in methacrolein and crotonaldehyde mechanism. For methacrolein, the methyl group on the α -carbon presents significant steric hindrance, which favors the conformer M2. This increases the interaction between the peroxy radical and the peroxy nitrate group, leading to significant SOA formation. For crotonaldehyde, the hydrogen atom presents much smaller steric hindrance, favoring the conformer C2. As a result, the peroxy radical is out of plane with the PAN group, and the reaction to form SOA can be less favorable.

図 1-7-2 メタクロレインとクロトンアルデヒドから生成した PAN の配座異性体。

MBO232:



MBO231:

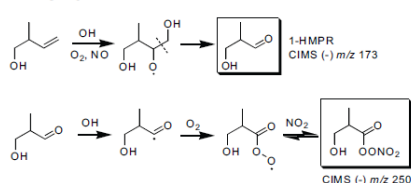


Fig. 15. Mechanism of MBO231 and MBO232 photooxidation under high-NO_x conditions. The dashed lines indicate possible locations of C-C bond scission under decomposition of alkoxy radicals. For MBO232, 2-HMPR formation is relatively small, as scission of the C-C bond with the 4-carbon is not favored. In addition, the acyl radical from H-abstraction of 2-HMPR rapidly decomposes to CO and acetone. As a result, PAN formation is unlikely. For MBO231, 1-HMPR formation is favored from the decomposition of the alkoxy radical. Furthermore, OH reaction of 1-HMPR leads to an acyl peroxy radical, which reacts with NO₂ to form a C₄-hydroxy-PAN.

図 1-7-3 2-メチル-3-ブテン-2-オール(MBO232)

と2-メチル-3-ブテン-1-オール(MBO231)の

OH と NO による酸化とその後続反応

■メチル基が α 位にあるアルデヒドと β 位にあるアルデヒド(図 1-7-2)から生成した PAN は、それぞれ安定的に存在する配座異性体が異なるため、粒子中におけるオリゴエステル化の起きやすさが異なる(オリゴエステル化が起きやすいと、生成物が高分子化するため SOA 収率が上がる)。

メタクロレインを前者の例、クロトンアルデヒドを後者の例として説明する。メタクロレインを前駆体とする生成物は α 炭素の置換が多く立体障害のため、ペルオキシ基とペルオキシニトロ基が同一平面上に配置した(M2)の配座異性体が安定的に存在する。M2 はペルオキシラジカルやペルオキシナイトレートと反応しやすく、その結果粒子中でオリゴエステルを生成して高分子化しやすい。一方、クロトンアルデヒドを前駆体とする生成物は α 炭素の置換が比較的少なく、立体障害が少ないため、水素がペルオキシニトロ基と同一平面上に配置した C2 の配座異性体が安定的に存在する。C2 はペルオキシラジカル等とオリゴエステルを生成しにくい。

■また、2-メチル-3-ブテン-2-オールと 2-メチル-3-ブテン-1-オールを比較すると後者の SOA 収率が高い理由は、図 1-7-3 に示した反応機構の違いによると考えられる。後者は OH、NO₂、NO₂ との反応で PAN を生成し粒子化する一方で、前者は OH、O₂、NO₂ との反応により分解されてしまうためである。

表 12 出典 1-8 の概要

文献	
著者	H. J. Chacon-Madrid and N. M. Donahue
タイトル	Fragmentation vs. functionalization: chemical aging and organic aerosol formation.
掲載誌	Atmos. Chem. Phys., 11, 10553-10563 (2011).
実験概要	
NO _x	高濃度条件
SOA 収率	
<p>Fig. 3. SOA mass yields of organic species with vapor pressures of $10^5 \mu\text{g m}^{-3}$. <i>n</i>-Tridecanal, pinonaldehyde and <i>n</i>-pentadecane SOA mass yields after the OH radical reaction at high NO_x are presented here. <i>n</i>-Pentadecane yields are a fit that comes from Presto et al. (2010). The suppression of SOA yields for <i>n</i>-tridecanal and pinonaldehyde vs. <i>n</i>-pentadecane are related to the tendency of the aldehydic moiety to fragment relatively quickly as detailed in Chacon-Madrid et al. (2010). At this point, it is not clear how the ketone and cyclobutane moieties influence the SOA formation from pinonaldehyde, if at all.</p>	<p>Fig. 4. SOA mass yields of ketones with vapor pressures of $10^5 \mu\text{g m}^{-3}$. 2- and 7-tridecanone SOA mass yields are slightly different. The lower efficiency of 7-tridecanone to form SOA might be related to higher fragmentation paths when it reacts with the OH radical as compared to 2-tridecanone. Additionally, splitting the molecule in the middle might have bigger consequences on SOA production versus splitting it on the side (e.g. 2-tridecanone). However, the differences in SOA yields are not as pronounced as the mechanisms would suggest. Photolysis might play a more important role on the oxidation products of 2-tridecanone.</p>
<p>図 1-8-1 (左) <i>n</i>-トリデカナル、<i>n</i>-ペンタデカン、ピノナルデヒドの SOA 収率とエアロゾル生成量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)の散布図</p>	<p>図 1-8-2 (右) <i>n</i>-トリデカナル、2-トリデカノン、7-トリデカノン、<i>n</i>-ペンタデカンの SOA 収率とエアロゾル生成量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)の散布図</p>
	<ul style="list-style-type: none"> ● <i>n</i>-ペンタデカン > ピノナルデヒド = <i>n</i>-トリデカナル ● <i>n</i>-ペンタデカン > 2-トリデカノン > 7-トリデカノン = <i>n</i>-トリデカナル ● <i>n</i>-ノナデカン > <i>n</i>-ペンタデカン > <i>n</i>-ヘプタデカナル
<p>Fig. 5. SOA mass yields of organic species with vapor pressure of $\sim 10^3 \mu\text{g m}^{-3}$. <i>n</i>-Pentadecane (from the $10^5 \mu\text{g m}^{-3}$ sequence) is shown as a reference. The differences in SOA mass yields between <i>n</i>-nonadecane and <i>n</i>-heptadecanal are not surprising. The aldehydic moiety is very reactive and causes fragmentation at high NO_x, while the <i>n</i>-nonadecane does not have relevant first-generation fragmentation paths.</p>	
<p>図 1-8-3 <i>n</i>-ノナデカン、<i>n</i>-ヘプタデカナル、<i>n</i>-ペンタデカンの SOA 収率とエアロゾル生成量($\mu\text{g}/\text{m}^3$)の散布図</p>	
備考	
<p>■より酸化が進んだ炭化水素の方が、NO_x 高濃度条件下における光化学反応により分解されやすいため、SOA 収率が低下する傾向にある。しかしホルミル基など、OHラジカルの第一段階の攻撃により分解しやすい分子構造を持つことが、酸化状態よりも SOA 収率に大きく影響すると考えられる。</p>	

表 13 出典 1-9 の概要

文献							
著者	Sato, K., et al.						
タイトル	AMS and LC/MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1, 3, 5-trimethylbenzene in the presence of NO _x : effects of chemical structure on SOA aging						
掲載誌	Atmos. Chem. Phys., 12,10 (2012): 4667-4682.						
実験概要							
NO _x	高濃度条件						
SOA 収率							
<p>Fig. S2. Yield curves for SOA formed from the photooxidation of aromatic hydrocarbons under high NO_x conditions, symbols are present and previous experimental results, solid and dotted curves are SOA yield curves for aromatic compounds calculated by volatility basis-set approach (Lane et al., 2008). All experimental data plotted are measured at room temperatures (297-304 K) and dry conditions (RH < 28%).</p>	<table border="1"> <tr> <th>物質名</th> <th>SOA 収率</th> </tr> <tr> <td>ベンゼン</td> <td>0.018-0.312</td> </tr> <tr> <td>1,3,5-トリメチルベンゼン</td> <td>0.025-0.156</td> </tr> </table>	物質名	SOA 収率	ベンゼン	0.018-0.312	1,3,5-トリメチルベンゼン	0.025-0.156
	物質名	SOA 収率					
	ベンゼン	0.018-0.312					
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.025-0.156						
<p>1-9-1 ベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンのSOA収率とエアロゾル濃度(µg/m³)の散布図</p>							
備考							
<p>ベンゼンのほうが1,3,5-トリメチルベンゼンよりも生成物の蒸気圧が低くなるため、ベンゼンの方がSOA収率は高くなる。詳細な反応機構は以下のとおりである。</p> <p>①ベンゼンとトリメチルベンゼンでは、NO存在下の光化学反応による、第一段階の反応による生成物が異なり、前者はアルデヒド、後者はケトンとなる。アルデヒドは速やかにOHに酸化され、カルボン酸となるが、ケトンはその反応が比較的遅い。以上の反応機構を経て、ベンゼンの反応生成物は1,3,5-トリメチルベンゼンより蒸気圧が低くなる。</p>							
<p>図 1-9-2 ベンゼンと1,3,5-トリメチルベンゼンのOHとNOによる酸化と、その後続反応の反応機構の比較</p>							
<p>Fig. 3. Reaction schemes of (a) SOA formation from benzene photooxidation, (b) SOA formation from 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation, and (c) SOA aging. A probable pathway to form each depicted product is only shown for simplicity; carboxylic acid can also be produced by the heterogeneous decomposition of peroxyacyl nitrates (PANs) from the acyl peroxy radical + NO₂ reaction (Sturatt et al., 2010); hydroxycarbonyl produced by functionalization can also be formed by the reaction of hydroxy peroxy radical with R' O₂; hydroxy peroxy radical of the intermediate of fragmentation/functionalization can also react with HO₂; and acylperoxy radical of the intermediate of carbonyl oxidation can also react with NO or RO₂.</p>							

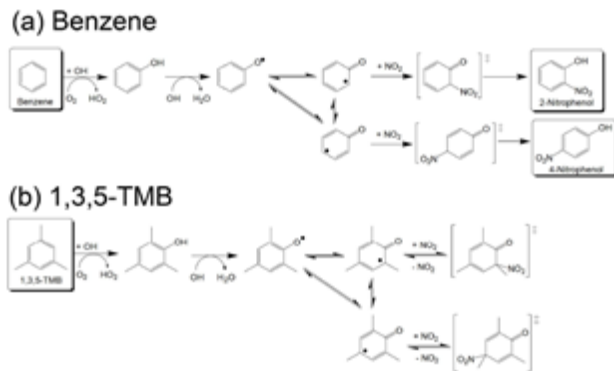


Fig. 6. Reaction schemes of (a) nitrophenol formation from the photooxidation of benzene and (b) corresponding routes from the photooxidation of 1,3,5-trimethylbenzene.

図 1-9-3 ベンゼンと 1,3,5-トリメチルベンゼンを前駆体としたニトロフェノール生成機構

②図 1-9-3 の反応スキームにより、1,3,5-トリメチルベンゼンよりもベンゼンの方がニトロフェノールを生成しやすい。

オゾン生成能出典の概要

表14 出典2-1の計算条件

対象地域	日本(関東と関西の平均)
モデルの形式	EKMA(Experimental Kinetic Modeling Approach)モデル ▶ オイラー形式のボックスモデル
化学反応メカニズム	SAPRC-99 ▶ 大気中で起こり得る化学反応の反応速度定数と前駆体物質別の生成物の構成比が入っている。これらはシミュレーションにより得られた値をCarterらがチャンバー実験により検証したものをを用いている。
排出インベントリ	環境省過去調査より、初期濃度、排出量、成分構成を設定
計算領域	関東(東西70km×南北70km)ならびに関西(東西30km×南北40km)
初期濃度	環境省過去調査より、初期濃度、排出量、成分構成を設定
気象条件	2002年7-8月の高オゾン日の気象条件より設定
シミュレーション時間	1日
VOC追加量	表15に示すとおり
出典	中央環境審議会大気環境部会 揮発性有機化合物測定方法専門委員会第4回 (平成17年1月25日(火)13:30~15:25) 配付資料3-2 VOCのオゾン生成能調査

表15 出典2-1に用いた初期濃度、排出量等の計算条件

物質等		関東	関西
初期濃度	Ox(ppm)	0.0196	0.0144
	NMHC(ppmC)	0.453	0.336
	NOx(ppm)	0.0742	0.0463
排出量 (g/km ² /日)	VOC	182,024	305,022
	NOx	99,076	155,567

表 16 出典 2-2 の計算条件

対象地域	アメリカ合衆国(39州の平均)
モデルの形式	EKMA(Experimental Kinetic Modeling Approach)モデル ▶ オイラー形式のボックスモデル
化学反応メカニズム	SAPRC-07、SAPRC-11 ▶ 大気中で起こり得る化学反応の反応速度定数と前駆体物質別の生成物の構成比が入っている。これらはシミュレーションにより得られた値をCarterらがチャンバー実験により検証したものをを用いている。
排出インベントリ	排出量: ▶ National Acid Precipitation Assessment Program の排出インベントリ物質別構成比: ▶ EPA のデータベースと Southern California Air Quality Study に基づいて設定。 ▶ アルカン 52%、アルケン 15%、芳香族炭化水素 27%、ホルムアルデヒド 1%、その他のアルデヒド 2%、ケトン 1%、アセチレン 2%
計算領域	—
初期濃度	39州それぞれの測定データに基づく
気象条件	EKMA シナリオに基づく: ▶ 39州それぞれの1986年～1988年におけるオゾン高濃度日の気象条件を設定。
シミュレーション時間	1日
VOC 追加量	表 17 に示すとおり
出典	●Carter, William PL. Development of the SAPRC-07 chemical mechanism and updated ozone reactivity scales. California Air Resources Board, Research Division, 2007. ●Carter, William PL, and Gookyoung Heo. "Development of revised SAPRC aromatics mechanisms." Atmospheric Environment 77 (2013): 404-414.

表 17 出典 2-2 に用いた初期濃度、排出量等の計算条件

項目	範囲(39州の最小-最大)
VOC/NO _x 比 ¹	3.92-11.63
最高混境界層高度(km)	1.8-5.99
VOC 追加量 ²	2.78-8.86
境界層上層のオゾン濃度(ppb)	3.86-12.98
最高 OH 濃度(ppt-min)	0.5-3.4

¹人為起源 VOC の初期濃度と排出分の濃度の合計を、NO_x の初期濃度と排出分の濃度の合計で除したもの。

²人為起源 VOC の初期濃度と排出分の濃度の合計。単位は mmol/m²

表 18 出典 2-3 の計算条件

対象地域	イギリスとヨーロッパ北西部
モデルの形式	UK photochemical trajectory model ▶ ラグランジュ形式のボックスモデル
化学反応メカニズム	①MCM(Master Chemical Mechanism)v3.1 ②CRI(Common Representative Intermediates) ▶ 大気中で起こり得る化学反応の反応速度定数と分岐比が含まれている。
排出インベントリ	①European Monitoring and Evaluation Programme,2001 ▶ 地域別排出量 ②United Kingdom National Atmospheric Emission Inventory (Passant,2002) ▶ 物質別、ソースカテゴリ別排出量 ▶ ①は物質別の値が得られないため、ヨーロッパ大陸における各メッシュの排出量は、一律②の物質別構成比を用いて配分した。
メッシュ大きさ	10km×10km～150km×150km
コラム大きさ	10km×10km×境界層高度(1日の時間帯で変動する)
コラムの軌道	ウイーン近郊(オーストリア)→プルゼニ(チェコ)→ニュルンベルグ(ドイツ)→ボン(ドイツ)→ブリュッセル(ベルギー)→イングランド郊外→オックスフォード(UK)→南ウェールズに到達する
バックグラウンド濃度	汚染された境界層におけるベースライン濃度を想定して表 19 のように設定。
初期濃度	メタン、ホルムアルデヒド以外の炭化水素は、初期濃度ゼロとしてシミュレーションを行い、1日目の夕方に達した濃度を初期濃度として設定。
気象条件	1976年～1995年の高オゾン濃度時の気象条件 ▶ 夏場、東風が吹いて大陸からエージングされた大気が流れてくる。
シミュレーション時間	5日間
VOC 追加量	2.9%
出典	Derwent, R. G., et al. "Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe." Environmental science & policy 10.5 (2007): 445-453.

表 19 出典 2-3 の計算条件としたバックグラウンド濃度

物質	バックグラウンド濃度(ppb)	物質	バックグラウンド濃度(ppb)
NO	2	メタン	1700
NO ₂	6	ホルムアルデヒド	2
SO ₂	5	O ₃	50
CO	120	H ₂	550

表 20 出典 2-4 の計算条件

対象地域	広州市の珠江デルタ地帯
モデルの形式	Photochemical Trajectory Model ➤ ラグランジュ形式のボックスモデル
化学反応メカニズム	MCM(Master Chemical Mechanism)v3.1
排出インベントリ	①INTEX-B inventory of 2006 ➤ 人為起源の排出カテゴリ別排出量、および空間分布が得られる。 ②USEPA SPECIATE 4.2 database ➤ 排出カテゴリ別・物質別のプロフィール。総排出量を物質別に配分するために用いた。 ③MEGAN emission inventory ➤ 自然起源排出量の空間分布が得られる。
メッシュ大きさ	0.5° × 0.5° (人為起源排出量)、1km × 1km(自然起源排出量)
コラム大きさ	3km × 3km × 300~1200km ➤ 垂直方向は 2004 年 10 月のラジオゾンデによる境界層高度の観測値。
コラムの軌道	2007 年 11 月 13 日の後方流跡線解析の結果を用いて設定。 ➤ 麗水市→浙江省→福州市→廈門市→惠州市→深セン市→東莞市→万頃沙
初期濃度	中国南東部の秋の典型的な汚染エピソードを想定して表 21 のように設定。
気象条件	2007 年 11 月 13 日の気象条件 ➤ 高温、快晴、日照時間が長い、風速が遅い(1.0m/s)、気流は海岸線に沿って北東から南西に向かって流れてくる。高気圧性の気候。
シミュレーション時間	72 時間
VOC 追加量	6.8%
出典	Cheng, H. R., et al. "Assessing photochemical ozone formation in the Pearl River Delta with a photochemical trajectory model." Atmospheric Environment 44.34 (2010): 4199-4208.

表 21 出典 2-4 の計算条件としたバックグラウンド濃度

物質	バックグラウンド濃度(ppb)	物質	バックグラウンド濃度(ppb)
O ₃	20	エチレン	3.5
NO ₂	20	プロペン	0.6
CO	600	アセチレン	4.5
メタン	1.79	トルエン	5.0
エタン	4.0	m,p-キシレン	2.5
プロパン	3.5	ホルムアルデヒド	5.0

表 22 出典 2-5 の計算条件

対象地域	スウェーデン西海岸
モデルの形式	Photochemical Trajectory Model ➤ ラグランジュ形式のボックスモデル
化学反応メカニズム	Single-layer photochemical trajectory model (Derwent et al.,1979; Derwent et al.,1988)に含まれる化学反応メカニズムを適用 ➤ 大気中で起こり得る化学反応の反応速度定数および分岐比が入っている。
排出インベントリ	総排出量: ➤ Sweden VOC emission inventory,1990 (人為起源 VOC) 地域別の配分: ➤ 人口密度で各メッシュに配分 物質別の配分: ➤ Sweden VOC emission inventory,1990 (地域別、物質別に年間排出量が整理されているので、これを用いて総排出量を物質別に配分。) その他: ➤ 自動車排ガスの排出量、燃料蒸発ガスの排出量、自然起源の排出量などは、各種データベースや測定値からの推計値を用いた。
メッシュ大きさ	10km×10km～150km×150km(地域によって異なる。)
コラム大きさ	10km×10km×混合層高度(1日の時間帯別に変動する。)
コラムの軌道	ヨーロッパ西部からスウェーデン西海岸を移動。
初期濃度	基本的に ENEP(European Monitoring and Evaluation Programme)と TOR のモニタリングデータを使用。 データが得られない地域では文献値で代用するか、シミュレーションにより算出。
気象条件	6月21日の気象条件(高温、快晴、風速が遅い(2～3.5m/s))。
シミュレーション時間	96時間
VOC 追加量	1,000kg/day
出典	Andersson-Sköld, Yvonne, Peringe Grennfelt, and Karin Pleijel. "Photochemical ozone creation potentials: a study of different concepts." Journal of the Air & Waste Management Association 42.9 (1992): 1152-1158.

表 23 出典 2-5 の初期濃度、排出量等の計算条件

物質	軌跡上での排出量(t/km ² /年)
SO ₂	1.9
NO _x	3
CO	12.4
VOCs(人為起源)	3.6