

第13章 大気反応の化学

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/2484

第 13 章

大気反応の化学

社団法人産業環境管理協会

指宿 堯嗣

email: ibusuki-1@aist.go.jp

1. はじめに

様々な対策により大気環境の改善が進んでいるが、依然として窒素酸化物、浮遊粒子状物質の大気中濃度は高く、光化学オキシダントの環境基準達成率が依然として低いままである。最近では、ダイオキシン類など毒性の高い化学物質による健康、生態系への影響、難分解性化学物質による広域的な汚染が懸念されている。酸性雨問題では、降雨中の硫酸イオン濃度や降水量が日本海側で高いこと（冬季に顕著）が注目されており、中国など環日本海地域全体での取り組みが求められている。

これらの大気環境問題が発生する原因を理解し、適切な対策を行うためには、大気中に放出される様々な化学成分が、どのように輸送、変換、沈着するかを知る必要がある。

2. 大気を構成する物質

地上からおおよそ 10km までの大気層では、高度とともに温度が低下するので自由対流が活発に起こっており、対流圏と呼ばれている。その上層の大気層（約 50km まで）は成層圏と呼ばれ、ここでは温度は高度とともに上昇する。大気の質量の約 85%は対流圏にあり、その残りの大半は成層圏にある。

対流圏大気的主要組成は窒素（ N_2 ：約 78%）、酸素（ O_2 ：21%）、アルゴン（Ar：0.9%）と水蒸気（ H_2O ：平均で 0.5%程度。場所、季節により変動が大きい）であり、二酸化炭素（ CO_2 ：365ppm）以外の微量成分は ppm（百万分の 1）以下の濃度でしか存在しない。これらの微量物質には、メタン（ CH_4 ：1.7ppm）、一酸化二窒素（ N_2O ：380ppb）、オゾン（ O_3 ：数十 ppb）、一酸化炭素（CO：数十 ppb）、炭化水素類、二酸化硫黄（ SO_2 ）、窒素酸化物（ NO_x ）、クロロフルオロカーボン（CFCs）、有機塩素化合物などのガス状物質と、海塩や土壌、硫酸塩、炭素などからなるエアロゾル（粒子状物質）がある。

これらの大気成分の発生源と発生原因は、(a)自然、(b)人為、と(c)人為・自然の 3 つに分けられる。

(a)は、火山等から発生する粒子状物質や SO_2 、硫化水素等のガス類、風で吹き上げられる土壌粒子、砂じんや、海洋から飛散し生成する海塩粒子、有機硫黄化合物（ CH_3SCH_3 など）、有機ハロゲン化合物（ CH_3Cl など）や、動植物の活動、腐敗や発酵などによるガス類（天然有機化合物、 CH_4 、 N_2O 、 NH_3 等）などがある。

(b)は、人間のエネルギー・資源の生産・使用、各種産業の製品製造・加工の工程、農業・畜産などや消費活動で発生する。石炭、石油等の化石燃料の燃焼では、 CO_2 、CO、 SO_x 、 NO_x 、炭化水素、ばいじん等が発生するが、それらの形態、種類、量は、燃料の種類、燃焼装置の形式、燃焼方法等によって変化する。鉍石等の焼結、ばい焼や物の分解、反応などでは、これらの汚染物質以外に、原材料から発生する粉じん、ヒュームなどに Si、Al、Fe、Mn、Pb、Cd、Ca、Mg、Ni、Ba などの金属あるいは酸化物が含まれている。塗料、インキなどの溶剤や半導体、機械金属部品等の洗浄剤として使用される炭化水素類、有機塩素化合物などは、使用・消費過程で大部分が大気中に放出される。

(c)は、自然あるいは人為的に排出された物質が環境中で物理的・化学的に変化して、生成する物質であり、環境汚染に関与する物質である場合には二次汚染物質と呼ばれる。 SO_2 や有機硫黄化合物から生成する硫酸（ H_2SO_4 ）、 NO_x から生成する硝酸（ HNO_3 ）、これらの酸が NH_3 などと反応して生成する微小の粒子状物質や、炭化水素類と NO_x の光化学反応で生成する O_3 が代表的な二次汚染物質である。

3. 大気中化学成分の濃度

様々な発生源から放出される物質（化学成分）の大気中濃度は、その放出量、化学反応、輸送（移流・拡散）および沈着によって決まる。発電所、工場等のボイラーで石炭、石油等が燃焼されると、燃料中に含まれる硫黄分が酸化されて SO_2 が生成し、排煙に含まれて煙突から大気中に放出される。排煙は大気中を移流・拡散（輸送過程）して希釈される。

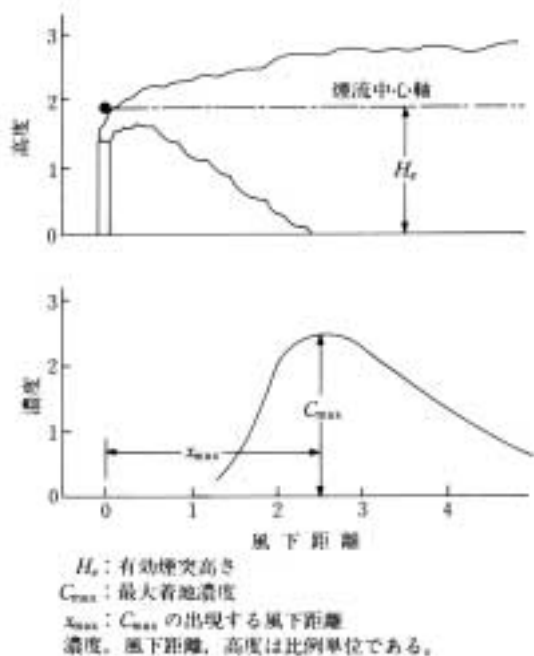


図1. 煙突の風下軸上における排ガスの拡散
(横山[1]より)

図1に示すように、煙突の風下の地上（人間が呼吸する大気）における濃度は、煙突に近いところでは煙が地表まで拡散してこないのが低く、距離とともに次第に高くなり、最大着地濃度に達し、さらに遠方では濃度は次第に低下する。煙突の高さを増すことで SO_2 の最大着地濃度が出現する距離を大きくし、また、濃度そのものを減らすことができる。最大着地濃度とその出現距離は、図1に示す煙の輪郭に比例した拡散幅と関係があり、拡散幅は気象条件（風速、気温の鉛直、大気不安定度など）や地面の空気力学的な粗度などで変化する。 SO_2 は最終的には地表面に接触し、土壌、植物への吸着、表面水への吸収によって大気から除去される。この過程を乾性沈着という。

大気中を輸送されながら SO_2 は化学的に変化し、 SO_2 としては消滅する。その一つが大気中に存在するヒドロキシルラジカル（OH）との反応によって H_2SO_4 になる気相化学反応である。生成した H_2SO_4 の多くは NH_3 （塩基性化学成分）と反応し、硫酸アンモニウムとなってエアロゾルを形成する。 SO_2 が雲霧などの大気中水滴に吸収されて H_2SO_4 になる液相化学反応も起こる。さらに、大気中粒子状物質に付着して、 H_2SO_4 になる気固不均一化学反応も起こる。生成した H_2SO_4 、硫酸塩はエアロゾルとして大気中を浮遊するが、エアロゾルとしてそのまま沈着する（乾性沈着）か、雨に含まれて地表面に沈着する（湿性沈着）。 H_2SO_4 などの酸性物質により pH が低くなった雨が酸性雨である。（図2）

ある地域における SO_2 の大気中濃度は、単位時間内に、その地域空間に輸送されてくる（流入する）

SO_2 の量（ F_{in} ）と流出する量（ F_{out} ）および空間内で放出される量（ E ）、化学的に生成する量（ P ）、化学的に消失する量（ L ）と沈着量（ D ）で決まる。この空間内の SO_2 の質量が m であれば、 SO_2 のこの空間における平均濃度は m/V （ V : その空間に存在する大気量）で表される。

この空間大気中に SO_2 が存在する時間（滞留時間）あるいは寿命 τ は、次の 2-1 式で表される：

$$\tau = m / (F_{out} + L + D) \quad (2-1)$$

$\tau_{out} = m / F_{out}$, $\tau_c = m / L$, $\tau_d = m / D$ をそれぞれ、流出、化学反応による消失、沈着による寿命と定義すると、下記の式 2-2 の関係が成立する：

$$1/\tau = 1/\tau_{out} + 1/\tau_c + 1/\tau_d \quad (2-2)$$

地球規模で考える場合には、 F_{in} と F_{out} はゼロとしてよいので、上式 2-2 は、

$$1/\tau = 1/\tau_c + 1/\tau_d \quad (2-3)$$

となる。すなわち、地球規模での化学成分の寿命は、化学反応による消失と沈着による消失の速度が大きいほど短くなること、逆に速度が小さいと長くなることわかる。

次節で述べるように、 SO_2 は OH 等との反応により消失し、寿命は数日である。一方、地球温暖化に関与する CH_4 , CO_2 , CFCs, N_2O などは化学的に安定であり、十年から百年以上の長い寿命をもつと考えられている。

4. 大気反応の化学

大気中での化学反応を考えるとき、まず重要なのは反応条件である。よく知られているように、地表面の平均温度は約 $15^\circ C$ であり、熱帯砂漠地域でも $50^\circ C$ を超えることはない。したがって、ガス同士の反応（気相均一化学反応）は、反応性の高い化学成分、例えばラジカルが関与する反応が主体となる。 SO_2 のように、水に溶けやすい化学成分の場合には、



図2. 酸性雨の発生する機構。

- 未反応汚染物質（ SO_2 , NO , NO_2 , O_3 , H_2O_2 ほか）、
- 反応後汚染物質（ H_2SO_4 , HNO_3 , 硫酸塩, 硝酸塩ほか）、
- 水滴。（指宿[2]より）

大気中の水滴である雲，霧，雨などが反応の場になる。

この場合にも反応性の高い化学成分あるいは反応を促進する触媒の存在が必要になる。気体と固体の反応では，吸着により反応成分が固体表面に濃縮され，金属などの触媒成分によって，気固不均一化学反応が起こる。大気中には様々な粒子状物質があり，また，地表面も反応の場となる。

5. 気相均一化学反応

大気中の気相均一化学反応にはラジカルが関与することが多いが，大気温度で熱的にラジカルが生成する可能性は小さく，光化学的生成が重要である。

最も単純な光化学反応は光解離反応であり，反応成分 A が光（光子）を吸収して，その化学結合が切れる ($A + h\nu \rightarrow B + C$)。この反応が起こるためには，A のある化学結合のエネルギーよりも高いエネルギーをもつ光子の吸収が必要である。

大気中で得られる光は太陽からのものであり，太陽の表面から放射される光は成層圏では 180nm より長い波長の光が存在し，地表面では約 300nm より長い波長の光のみが得られる（図 3）。

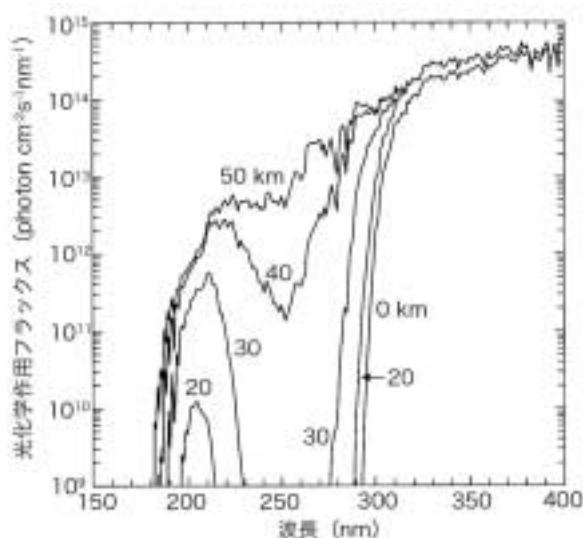
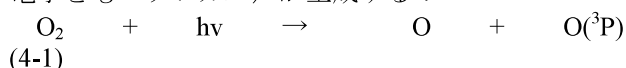


図 3. 典型的な大気条件で 30° の太陽天頂角における，異なった高度での太陽の光化学作用フラックス (Jacob[3]より)

(1) 成層圏における気相均一化学反応

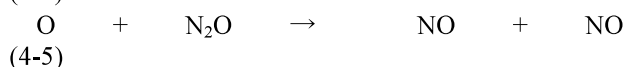
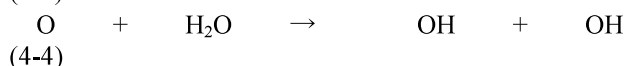
酸素分子 (O_2) の結合エネルギーは約 500 kJ/mol であり，240 nm よりも短い光による結合の解離が起こり，三重項状態 (3P) の酸素原子 O (2 つの対電子をもつラジカル) が生成する：



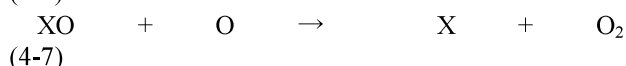
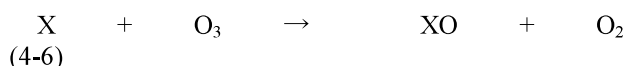
この O はただちに O_2 と反応して O_3 を生成する：



この反応により，成層圏にオゾン層が形成される。 O_3 は 320nm より短い光を吸収して分解し， O_2 と O (1D ：一重項状態) を生成する。この O は O_3 と反応して 2 つの O_2 になる反応，水 (H_2O) と反応して 2 つのヒドロキシルラジカル (OH) を生成する反応， N_2O と反応して 2 つの NO を生成する反応などを起こす。



なお，成層圏オゾンの分解反応には，反応(2)，(3)以外に，下記に示す O の存在が必須であるラジカル連鎖反応がある。

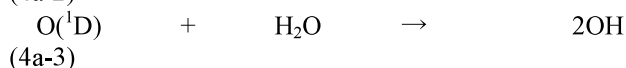
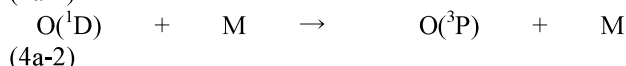
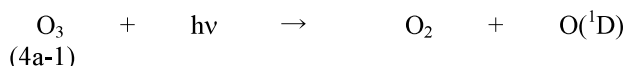


ここで，X は OH，NO あるいは Cl であり，フロン等の濃度が上昇して成層圏での Cl 濃度が高くなり，成層圏オゾン層破壊が起こったとされている。

(2) 対流圏における気相均一化学反応

(a) OH の生成

対流圏には 300 nm 以上の光しか到達しないので， O_2 の光分解反応は起こらない。対流圏での気相均一化学反応の主役は，波長 300～320 nm の光で起こる O_3 の光分解反応で生成する O (1D) と H_2O (水蒸気) の反応で生成する OH である：



$O(^1D)$ に定常状態を仮定すると，上記 3 つの反応による OH の生成速度 (P_{OH}) は，

$$P_{OH} = (2k_1 k_3 / k_2 [M]) [O_3] [H_2O] \quad (4a-4)$$

で表される。対流圏の H_2O 濃度， O_3 濃度（後述）， k_1 (O_3 の光解離速度定数），量子効率を用いると， P_{OH} はかなりの大きさとなり，対流圏の平均 OH 濃

度は、 $10^5 \sim 10^6 \text{ molecule/cm}^3$ と推算された。まだ十分に正確ではないが、測定値もこのオーダーであり、大気中の 1,1,1-トリクロロエタン濃度と大気への放出量から推定した対流圏大気中の OH 平均濃度とも近い値となっている。

OH とこれらの化学成分との反応について、エタンを例にして記述すると図 4 のようになる。反応はエタンからの水素引き抜きで開始し、エトキシラジカル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$) は O_2 と直ちに反応して、パーオキシエトキシラジカル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}_2\cdot$)

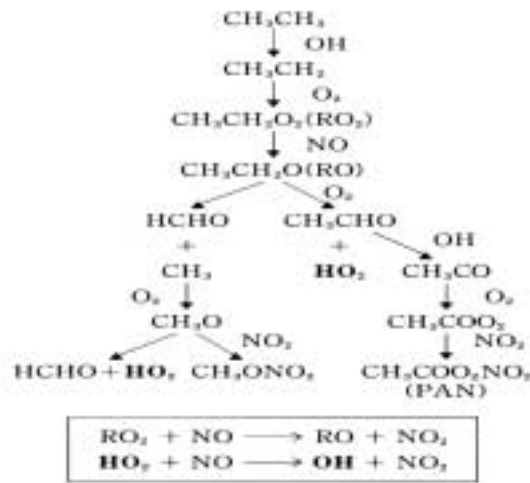
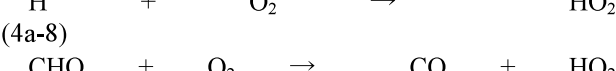
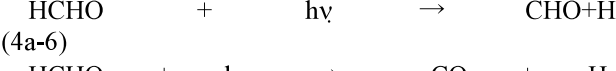


図 4. OH と炭化水素（エタンを例とする）の気相均一化学反応のメカニズム（指宿[4]より）

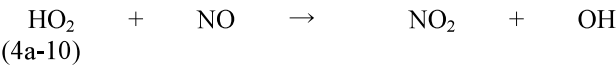
(RO_2) が生成する。大気中の NO 濃度が高いときには、このラジカルは NO を酸化し、エトキシラジカル ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$) ($\text{RO}\cdot$) と NO_2 1 分子が生成する。 $\text{RO}\cdot$ は引き続き O_2 と速やかに反応し、 CH_3CHO と HO_2 (パーオキシヒドロキシラジカル) が 1 分子ずつ生成する。一方、 $\text{RO}\cdot$ の炭素-炭素結合が切れて、 CH_3 と HCHO が生成する反応も起こる。 CH_3 はエチルラジカルと同様に O_2 、 NO と反応して、結局、 NO_2 1 分子、 HCHO 1 分子と HO_2 1 分子を生成する。

さらに、生成した HCHO は OH と反応するか光分解して、 HO_2 と CHO が生成する。



CHO は O_2 と反応して CO と HO_2 を生成するので、反応 4a-5 と反応 4a-6 の比を 1 とし、4a-7 反応を無視すると、結局、0.5 分子の OH を消費して、 HCHO 1 分子から 1.5 分子の HO_2 と 1 分子の CO が生成する。

以上の結果をまとめると、1 分子のエタンと OH との反応で、 NO_2 と HO_2 が 1.5 分子ずつ生成することになる。 HO_2 は NO と反応して、 NO_2 と OH を生成するので、



エタン 1 分子は 3 分子の NO_2 と 1 分子の CO をこの連鎖反応で生成する。

大気中で生成した OH は様々な化合物を酸化できる強い酸化剤であり、表 1 に無機および有機化合物について調べられている反応速度定数を示す。

炭化水素でみると、アルカン類<芳香族類<アルケン（オレフィン）類の順に、反応速度は大きい。また、同じ種類の中では炭素数が増えるほど速度が大きくなる傾向がある。トリクロロエチレンのように炭化水素の水素が塩素などで置換されると、速度は小さくなる。ちなみに、塩素、フッ素で完全に置換されたフロン類は、OH と反応しない。

表 1. 種々の化学成分と OH との反応速度定数 ($k: 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 25°C)

汚染物質	k	汚染物質	K	汚染物質	K	汚染物質	k
CO	1.3	H_2S	48	CH_3COOH	8.0	C_3H_6	300
NO_2	670	HCHO	92	CH_4	0.06	CH_3CCl_3	0.1
NH_3	1.6	CH_3CHO	200	C_2H_6	2.5	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	21
SO_2	20	CH_3OH	7.9	C_3H_8	11	C_6H_6	10
CH_3SH	330	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.6	C_2H_4	90	Toluene	61

OH との反応速度は、次に述べるオゾン生成速度と比例関係にあり、光化学大気汚染の予報に重要なデータである。

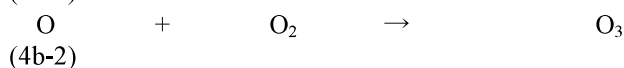
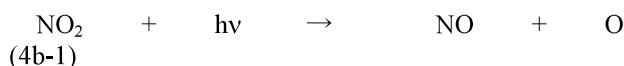
(b) オゾン生成（光化学大気汚染）

対流圏の平均 O_3 濃度は 20~40 ppb 程度であるが、

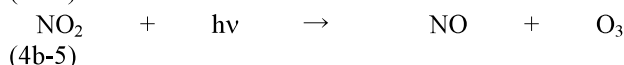
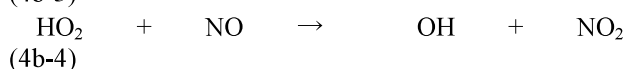
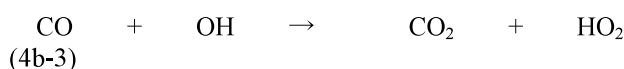
米国、欧州、日本などでは昼間、60 ppb という環境基準を超える濃度がしばしば観測されており、その濃度低減に多大な努力がなされている。

炭化水素と OH の反応で生成する NO_2 は、最大吸収波長が約 360 nm にあり、速やかに光分解する。生

成する O (³P) は O₂ と反応して O₃ が生成する.

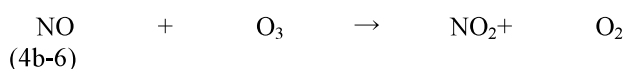


一方, CO は OH と反応して CO₂ と HO₂ が生成する.



これら 3 つの反応から, CO1 分子から 1 分子の O₃ が生成する. NO₂ の光解離で生成する O₃ と合わせると, エタンから 4 分子の O₃ が生成することになる.

つぎに, 大気中に NO と NO₂ のみが存在するときの反応を考える. この場合, 反応 3b-12 で生成した O₃ は, NO₂ から生成した NO (4b-1) と反応して NO₂ に戻る.



したがって, O₃ 生成量は NO と NO₂ の濃度比で決まり, その O₃ 平衡濃度は NO₂ 初期濃度を超えることはない. 炭化水素が存在する場合には, 生成する RO₂ と HO₂ によって NO が酸化されるので, O₃ の蓄積が起こることになる. 逆に, NO_x が存在しない大気では, CH₃O₂ は HO₂ と反応し, CH₃OOH を生成し, これが OH を消費して HCHO を生成する. HCHO は OH と反応して, CHO となり, 最終的に CO になる. CO は OH に酸化されて CO₂ になる. すなわち, この場合には OH, HO₂ の両者が次々に消費されることになり, O₃ は生成しないことになる. 以上のことから, 光化学スモッグ対策としては, NO_x と炭化水素, 両者の濃度を低下させることが必要ことがわかる.

図 5 は, これまでに述べてきた種々の化学反応を組み込んだモデルを用いて米国東部の O₃ 濃度を計算し, O₃ 濃度を NO_x と炭化水素類の排出量の関数として表した結果である.

線の左側では O₃ 濃度は NO_x 排出量とともに増加するが, 炭化水素類の排出量にはほとんど依存しておらず, NO_x による O₃ 生成の律速領域と呼ばれる. 一方, 線の右側は炭化水素類の律速領域であり, ここでは O₃ 濃度は炭化水素類の増加とともに増加するが, NO_x の増加とともに減少する.

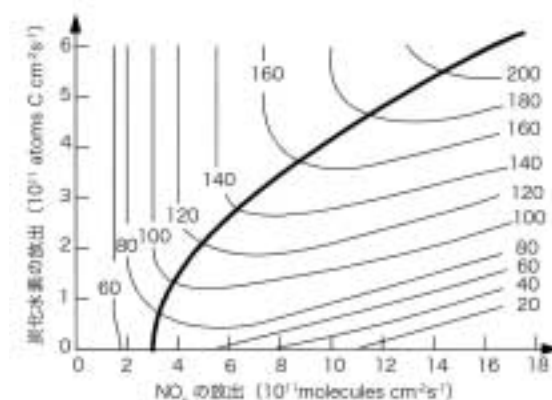


図 5. 広域光化学モデルによりシミュレートされた O₃ の濃度 (ppb) を NO_x と炭化水素の放出速度の関数として表したダイアグラム NO_x が律速となる領域 (上方左) と炭化水素が律速となる領域 (下方右) は太い線で分かれる. (Jacob[3]より)

NO_x 律速領域では, 炭化水素類の排出量を低減しても O₃ 濃度の抑制に有効ではない. 炭化水素類の律速領域では, NO_x の排出規制は O₃ 濃度の増加をもたらすことになる.

(c) 気相均一化学反応の生成物

これまで O₃ の生成について述べてきたが, ラジカル連鎖反応の図 4 には, 硝酸エステル (CH₃ONO₂), CH₃CHO からのパーオキシアシルナイトレート (PAN: CH₃COO₂NO₂) の生成が示してある. PAN は水に溶けにくく, 湿性沈着により除去が起こりにくい. 常温では速やかに分解する (→CH₃COO₂ + NO₂) が, 温度の低いところ (中・上部対流圏) では寿命が長く, 長距離を輸送されることが知られている.

有機化合物の種類によって様々な中間生成物, アルデヒド, ケトンが生成する. 例えば, トルエンの場合には, OH の二重結合への付加に始まる反応で, クレゾールやニトロトルエンが生成し, 一方, トルエンのメチル基の酸化でベンゾアルデヒドが生成する. これらの生成物は, トルエンよりも蒸気圧が低く, 水に溶けやすいために, 大気中で粒子化しやすく, また粒子状物質に取り込まれやすい. 都市大気中のエアロゾルに含まれる有機炭素化合物を分析すると, 炭化水素類, 特に環状アルケン類 (ガソリン, 軽油等) に含まれる炭化水素類の他に, ピネンなどの天然有機化合物もある), アルカジエン類 (イソプレンは天然アルカジエン類の代表), 側鎖に二重結合をもつ芳香族炭化水素類が OH による酸化反応で生成するジカルボン酸やその誘導体や芳香族カルボン酸が見いだされる.

最近, 注目されている多環芳香族炭化水素のニトロ化物, 水酸化物 (元々の多環芳香族炭化水素よりも健康, 生体への影響が強い化合物) も, 図 6 に示すような反応機構で生成する.



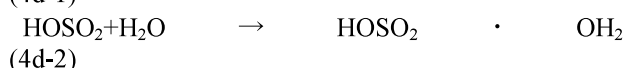
図6. 2-置換ニトロ PAH の気相光化学反応による生成の反応経路.
(a) pyrene, (b) fluoranthene. (Pitts et. Al.[5]より)

また、フロン代替物質として使用されている HFC134a ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$) は OH との反応で CF_3COF に変換され、これが水と反応して CF_3COOH を生成する。1,1,1-トリクロロエタン(CCl_3CH_3)の場合には同様な反応で CCl_3COOH が生成する。HFC134a, CCl_3CH_3 自身は無毒性であるが、生成物である CF_3COOH , CCl_3COOH は植物への影響が強い物質として知られている。

炭化水素など、それ自身の健康、生態系への影響が小さくても、大気化学反応によって毒性のある化合物が生成することは、それぞれの炭化水素の健康、生態系への影響を評価するうえに重要である。

(d) SO_2 および NO_x の気相酸化反応 (酸性雨生成)

SO_2 酸化反応に最も重要な反応性化学種は OH と考えられている。反応は OH の SO_2 への付加で始まり、 H_2O , O_2 との反応で硫酸が生成する。律速段階は反応 4d-1 とされ、式(4d-4)の反応速度式(k_1 : 1 気圧, 25°C における 2 次速度定数と活性化エネルギー: $8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)が推定されている。

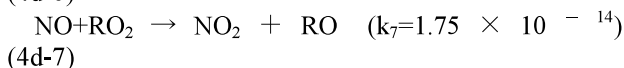


$$(k_1 = 1.2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

反応速度式から、 SO_2 酸化速度($\%\cdot\text{h}^{-1}$)は OH 濃度で決まることになる。既に述べたように OH はオゾンなどの光分解反応で生成するので、大気中の OH 濃度は光強度や炭化水素類, NO_x , アルデヒドなどの大気中濃度(汚染状況)に敏感であり、日変化、季節変化が大きい。Calvert らによるモデル計算の結果では、夏季 24 時間の平均 OH 濃度は、約 $1.7 \times 10^6 \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$ と推定され、 SO_2 の 1 日当りの酸化速度は 16 %程度になるが、冬季にはこれが約 3%という小さな値になる。

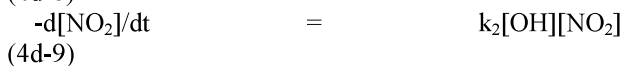
◆ NO_x の気相酸化反応

種々の発生源から放出される NO_x の大部分は NO であり、大気中で O_3 , HO_2 , RO_2 などによって酸化され、 NO_2 になる。



これら反応の速度定数の大きさと大気中濃度を考慮すると、 NO_2 生成には O_3 の寄与が最も大きい。

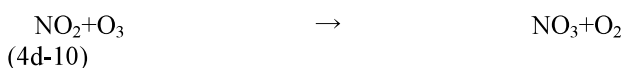
図 7-a に示すように、日中における NO_2 からの硝酸(HONO_2)生成の主役は、OH ラジカルである。



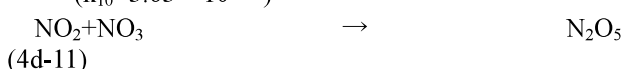
$$(k_2 = 1.2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

速度定数 k_2 は、 $\text{OH} + \text{SO}_2$ の k_1 の約 10 倍であり、夏季晴天時の硝酸生成速度は約 $34\%\cdot\text{h}^{-1}$ 、冬季晴天時では約 $18\%\cdot\text{h}^{-1}$ になると推定されている。このことは、東京など NO_x 発生源の多い地域では、降雨中の酸性成分として硝酸イオンが硫酸イオンよりも多く含まれることをよく説明する。

夜間、OH 濃度が急減すると、硝酸生成の経路は図 7-b のように変化する。特徴は NO_2 と O_3 との反応で生成する硝酸ラジカル(NO_3) および NO_3 と NO_2 との間で平衡にある五酸化窒素(N_2O_5)の存在である。



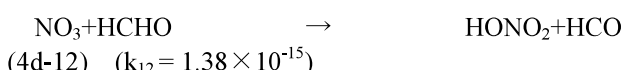
$$(k_{10} = 3.63 \times 10^{-17})$$



$$(K_{11} = 5.0 \times 10^{10} \text{ molecule}\cdot\text{cm}^{-3})$$

日没から日の出までの NO_2 , NO_3 の濃度変化を長光路赤外分光装置で調べた結果によると、 NO_3 濃度が日没後増加すること、相対湿度の減少により増加速度が大きくなること、日の出とともに濃度が急激に減少することがわかった。

NO_3 , N_2O_5 は気相でアルデヒドや水と反応して硝酸を生成する。



反応 4d-12 の速度定数は比較的大きいものであり、

夜間の気相均一化学反応による硝酸生成スキームとして、水滴との反応（後述）と合わせて重要と考えられている。

なお、 N_2O_5 は多環芳香族炭化水素（PAH）と反応し、ニトロ化したPAHを与える反応も起こす。

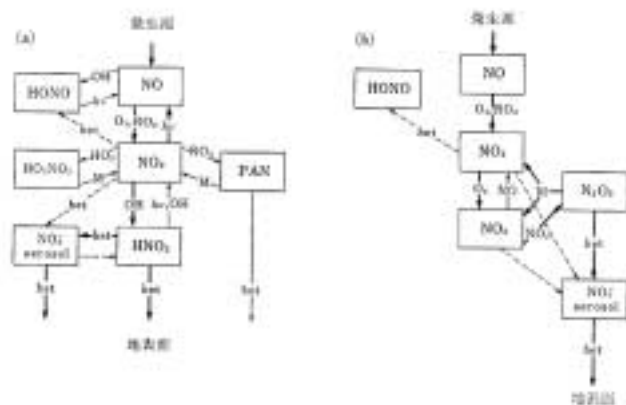


図7. 大気における窒素酸化物の反応過程. (a) 日中, (b) 夜間. 太い矢印は主要な反応過程, 破線は可能性はあるが十分に確認されていない過程を示す. “het”は不均一化学反応過程を示す. (Enhalt et al [6] による, 指宿[2])

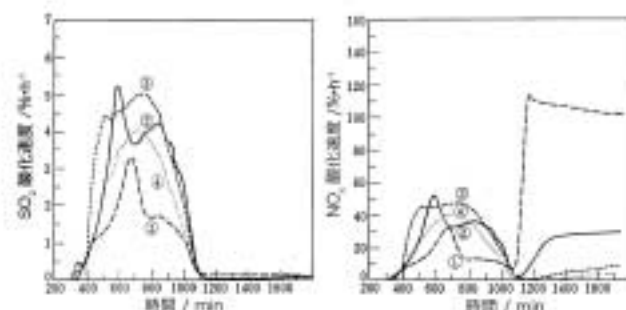


図8. RADMによる SO_2 および NO_x 酸化速度の計算値 (① SO_2 60 ppb, NO 75 ppb, NO_2 25 ppb, アルケン 100 ppb, $HCHO$ 20 ppb など, ②各成分とも①の 1/10, ③: ①の 1/100, ④: ①の 1/1000, 各ケースとも相対湿度は 50 %, 時間 300 分が日の出, 720 分が正午, 1140 分が日没). (Stockwell et. Al [7] による, 指宿[2])

最後に、Stockwell が regional acid deposition model (RADM)で計算した SO_2 , NO_x の気相均一化学反応による酸化速度の結果を図8に示す。

SO_2 酸化反応には OH の寄与が大きく、速度は日中(計算時間 300 ~ 1140min)で、最大 $5\% h^{-1}$ にもなるが、夜間は非常に小さい。一方、 NO_x の酸化速度は、 SO_2 酸化速度の約 10 倍であり、 N_2O_5 の関与する反応により、夜間にも大きな値を示す。

6. 対流圏における水滴中化学反応

気体どうしの反応(気相均一化学反応)と異なり、気体-液体(水)や気体-固体間の化学反応(不均一化学反応)には、化学反応以外に、気体の界面への拡

散、水への吸収・固体への吸着、生成物質の脱離、生成物質の気相中への拡散が関与する。これら物質移動の速度が化学反応速度よりも小さいと、気相における反応物質濃度の減少や生成物質濃度の増加から求めた反応速度は物質移動速度に等しいことになる。不均一化学反応速度の評価には、気体-液体および気体-固体間の物質移動速度を知っておく必要がある。

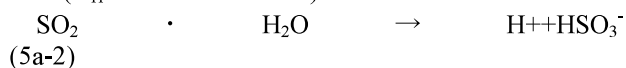
(1) SO_2 の水滴中反応

(a) SO_2 の水への溶解

SO_2 の水への溶解($SO_2 \cdot H_2O$ の生成)と HSO_3^- , SO_3^{2-} を与える解離反応は速やかに進行し、水中で 3 種類の 4 価の硫黄、 $S(IV)$ の平衡が直ちに成立する。式 (5a-1)~(5a-2) から容易にわかるように、pH が 3 から 6 (雲霧雨滴の pH) の水溶液中では 90 % 以上が HSO_3^- (亜硫酸イオン) の形態で存在する。



$$(K_H = 1.23 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$$



$$(K_{A1} = 1.7 \times 10^{-2})$$



$$(K_{A2} = 6.0 \times 10^{-8})$$

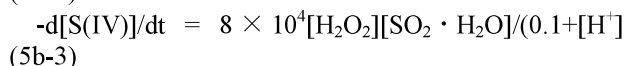
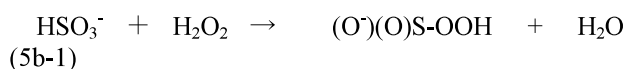
また、大気中濃度での SO_2 の物質移動速度は後述する水溶液中の化学反応速度よりも大きく、水滴による SO_2 の大気中からの除去は、物質移動律速になっていない。

(b) SO_2 水溶液中酸化反応

気相酸化反応では OH が有効な酸化剤であったが、水溶液中では O_2 , O_3 , 過酸化水素 (H_2O_2) など SO_2 の酸化に寄与する。環境中の反応条件を考慮すると、 H_2O_2 による酸化反応と金属イオンが触媒する溶存酸素による酸化反応が重要である。

◆ H_2O_2 による酸化

H_2O_2 の大気中濃度は数 ppb 以下であり、 O_3 濃度の 1 桁以下であるが、水への溶解度が高く、雲霧雨滴中の濃度は ppm レベルになることがある。 H_2O_2 による SO_2 の酸化反応は、次のように進むと考えられ、速度式(5b-3)が得られている。



$[H^+] \ll 0.1$, すなわち pH が 2 以上の雲霧雨滴による SO_2 の酸化速度は pH によらず一定になる(図 8).

◆金属イオン触媒による自動酸化

溶存 O_2 による SO_2 酸化反応(自動酸化反応)の速度は, 微量の金属イオン, とくに鉄 3 価イオン(Fe^{3+}) およびマンガン 2 価イオン(Mn^{2+})の存在により大きくなる. 金属イオン触媒反応の研究は多数あり, 反応速度や速度式にもさまざまな結果がある.

ここでは, 大気中での反応条件(SO_2 , 金属イオンの濃度, pH, 温度など)を考慮した実験結果を述べる.

Mn^{2+} による SO_2 酸化反応は, S(IV)の濃度によって速度式が変化する.

$$[S(IV)] : 10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$-d[S(IV)]/dt = 4.7[Mn^{2+}]^2[H^+]^{-1} \quad (5b-4)$$

$$[S(IV)] : 10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}$$

$$-d[S(IV)]/dt = 5000[Mn^{2+}][SO_2 \cdot H_2O]K_{A1}[H^+]^{-1} \quad (5b-5)$$

速度式(5b-5)は pH3~7 の範囲で成立し, 速度定数の温度依存性も求められている.

Mn^{2+} と Fe^{3+} が共存する系では Mn^{2+} と Fe^{3+} の濃度の積に比例して速度が大きくなる. 反応速度式として, S(IV), Mn^{2+} と Fe^{3+} それぞれの濃度の積からなる次式が導かれている.

$$pH < 4.2 :$$

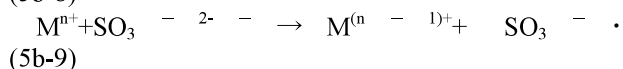
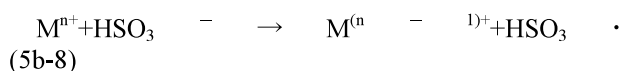
$$-d[S(IV)]/dt = 3.72 \times 10^7 [H^+]^{-0.74} [S(IV)][Mn^{2+}][Fe^{3+}] \quad (5b-6)$$

$$pH > 4.2 :$$

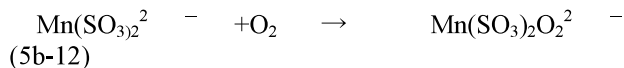
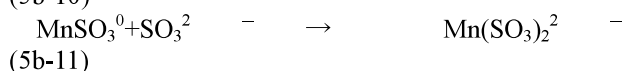
$$-d[S(IV)]/dt = 2.51 \times 10^{13} [H^+]^{0.67} [S(IV)][Mn^{2+}][Fe^{3+}] \quad (5b-7)$$

3 次速度定数は pH4.2 で最大になるが, その理由は, Fe^{3+} が pH>4 の条件では水酸化物となり, 触媒活性が急激に低下するためである.

これら金属イオン触媒酸化反応の機構として, 式(5b-8), (5b-9)で始まるラジカル連鎖反応機構,



金属と S(IV)の錯形成による極性反応機構,



がある. いずれの反応機構でも律速段階, 停止反応などの選び方によって実験で得られる速度式を説明できる.

大気中水滴による SO_2 酸化反応(H_2O_2 , O_3 , Fe^{2+} と H_2O_2 , O_2 と金属イオン)によって, 大気中の SO_2 が雲などの水滴に吸収され, 硫酸に酸化される速度を計算した結果を図 9 に示す(横軸が水滴の pH であり, 縦軸が 1 時間当りの SO_2 酸化除去率である. H_2O_2 は pH3 から 6 の領域で一定の除去速度を示し, 気相濃度 1ppb では $100\% \cdot h^{-1}$ を超える大きな値になる(気相での OH による SO_2 の酸化速度は $0.8 \sim 3.7\% \cdot h^{-1}$). Fe^{2+} と H_2O_2 , O_3 による SO_2 除去速度は強い pH 依存性を示し, pH5 以上では $20\% \cdot h^{-1}$ 以上であるが, pH4 以下では $1\% \cdot h^{-1}$ 以下に減少する. 一方, Mn^{2+} と Fe^{3+} の共存する系では, 酸化速度の pH 依存性は pH4 以上では小さく, $6\% \cdot h^{-1}$ 以上になっている. これら 4 つの酸化速度の相対的重要性は, H_2O_2 , O_3 , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} などの濃度によっても変化する.

図 10 には Hoffmann らが夜間, 霧滴中での硫酸生成量を H_2O_2 , O_3 および $Fe^{3+} + Mn^{2+}$ 反応系について比較した結果を示す. 霧が形成されて 10 分後には, H_2O_2 , O_3 による硫酸生成が停止し, その後の硫酸生成(全硫酸生成量の 90%以上)は Fe^{3+} と Mn^{2+} の触媒酸化反応によっている.

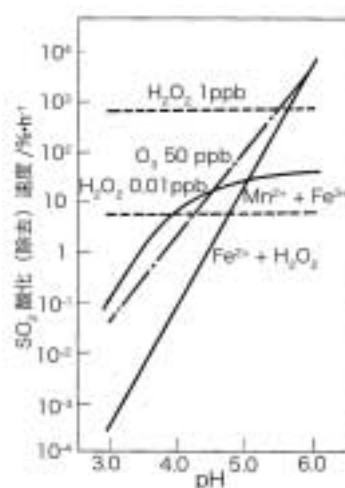


図 9. 各種水滴中化学反応による SO_2 酸化(除去)速度の計算値. 雲の含水率 $1 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-3}$, 温度 25°C の雲, $[SO_2] = 5 \text{ ppb}$, $[Mn^{2+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$, $[Fe^{3+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot l^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot l^{-1}$. (指宿[2])

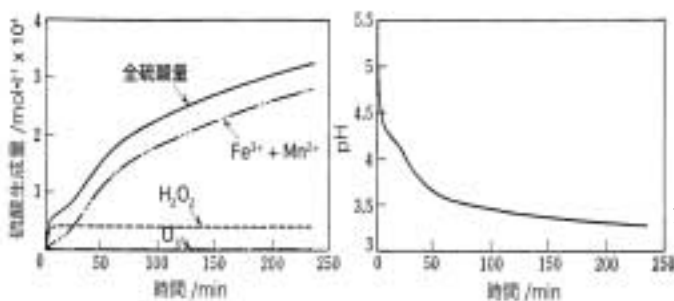


図 10. 夜間に発生する霧の中で生成する全硫酸量と $\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+}$, H_2O_2 , O_3 による SO_2 酸化反応の寄与 (左) および pH の時間変化. $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{SO}_2] = 10 \text{ ppb}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ ppb}$, $[\text{O}_3] = 10 \text{ ppb}$. (Hoffmann et. Al[8], 指宿[2])

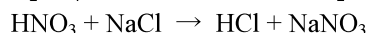
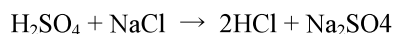
7. 粒子状物質上での反応 (気固不均一化学反応)

大気中の粒子状物質には、海洋からの海塩粒子 (NaCl)、土壌・砂粒子など自然起源のものと、産業活動に伴う金属、炭素、有機物等を含んだ粒子、ディーゼル自動車からの粒子などに加えて、硫酸塩、硝酸塩、有機エアロゾルなどの二次生成粒子が存在する。微細な粒子は大気中で浮遊する時間が長く、呼吸で摂取されると気道、肺に沈着し、健康に影響を与えることが知られている。そのため、粒径 $10 \text{ } \mu\text{m}$ 以下の粒子を浮遊粒子状物質といい、大気中濃度に環境基準が設定されている。最近では、粒径 $2.5 \text{ } \mu\text{m}$ 以下の粒子が健康に大きな影響を示すと考えられ、環境基準の設定が検討されている。

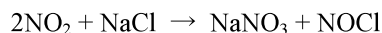
こうした固体の粒子状物質上での化学反応について以下、簡単に紹介する。

(1) SO_2 および NO_x の関わる反応

海に囲まれた日本では、海塩粒子の濃度が高くなるところも多いが、 NaCl を反応の場として、

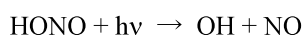


の塩化水素 (HCl) 生成が起こる。また、 NO_2 との反応として、



が起こり、 NOCl (気体) が水と反応して、 HONO と HCl になる反応も起こる。

いずれの反応も大気中に HCl を供給する点で重要であり、生成する HONO (亜硝酸) は、太陽光で分解して OH を生成する化学成分として重要と考えられている。



酸性雨と関連して多くの研究があるのは、石炭などの燃焼で発生するフライアッシュを含む排煙プルーム中での SO_2 の硫酸塩への変換反応である。米国等の火力発電所からのプルーム中における SO_2 の消失速度を観測した結果では、1 時間あたり 3-5% の値が報告されている。また、中国から飛来する黄砂など土壌粒子を起源とする粒子についても、 SO_2 、硫酸塩を運ぶキャリアーとしての役割が注目されている。

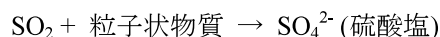


表 2 にはフライアッシュ 3 種類 (FA1, FA2, FA3) および土壌粒子 (SP1, SP2, SP3) について求めた SO_2 吸着速度 (1g のフライアッシュに 1 時間で吸着する量) を示す。フライアッシュでは、その塩基性 (pH で表示) が高くなると速度が大きくなるが、土壌粒子では pH との相関はみられない。フライアッシュ (塩基性) と土壌粒子 (酸性) の pH の違いは、アルカリ土類金属 (Ca と Mg) の含有量の違いを反映したものである。土壌粒子の活性序列 ($\text{SP2} > \text{SP2} > \text{SP3}$) は、 Fe の含有量に一致している。いずれの粒子でも相対湿度の増加とともに吸着速度は大きくなっていることは、粒子表面に水が吸着し、その水への SO_2 の溶解が起こること、フライアッシュでの序列は塩基性の Ca , Mg が SO_2 吸収を促進するためと考えられる。一方の土壌粒子は酸性であり、含有する鉄から鉄イオンが供給されて、前述の水滴中酸化反応が促進されると推定される。

フライアッシュ、土壌粒子の SO_2 吸着速度あるいは SO_2 か

表 2. 種々の石炭燃焼フライアッシュ、土壌粒子による SO_2 吸着速度 (指宿[2])

粒子	SO ₂ 吸着速度 ^{a)}				表面積 /m ² ・g ⁻¹	pH ^{b)}	物理的・化学的性質				
	相对湿度			金属成分比/%							
	10%	50%	72%	Si			Al	Fe	Ti	Ca	Mg
FA1	0.05	1.3	3.2	1.5	10.3	50	25	6.4	1.1	7.5	1.7
FA2 (Fly ash)	0.01	0.52 (0.75)	1.7	0.9	9.8	53	25	5.0	1.3	7.3	2.0
FA3	0.03	0.16	0.81	1.2	7.0	58	29	3.2	1.0	3.9	1.2
SP1		1.8 (3.3)	4.3	4.5	5.1	62	17	6.2	0.7	0.7	1.3
SP2 (Soil)		1.2 (3.5)	2.3	3.6	5.9	52	11	3.9	0.6	0.3	0.6
SP3		1.1 (2.0)	1.8	7.5	5.0	55	20	3.1	0.3	0.1	0.5

a) $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ (括弧内の値は光照射時)。b) 200 mg の試料を 20 ml の純水で超音波混合して測定した値。

ら硫酸塩を生成して、これらを輸送するポテンシャルを評価するのに、それらを構成する金属成分、酸塩基性を知ることが重要である。

(2) 有機化合物の関与する反応

粒子状物質上での有機化合物の反応については、有機塩素化合物、フロン、多環芳香族炭化水素類などの無機化 (CO_2 , H_2O , HCl への分解) 反応が調べられている。粒子状物質に含まれる炭素、金属酸化物の触媒作用で生じる活性な化学種が関与すると推定されているが、研究結果にはバラツキが多い。

筆者らが、フライアッシュ、土壌粒子およびそれらを構成する金属酸化物について、プロピレン、トルエンとの光照射下での反応を検討した結果では、アセトアルデヒドの分解、 CO_2 生成量の増大が認められている。特に、二酸化チタン、酸化亜鉛は強い光触媒作用を示し、共存する SO_2 を硫酸に、 NO_x を硝酸にする結果が得られている。

多環芳香族炭化水素の一つであるピレンについて、フィルター上に固定したピレンが NO_2 と反応して、

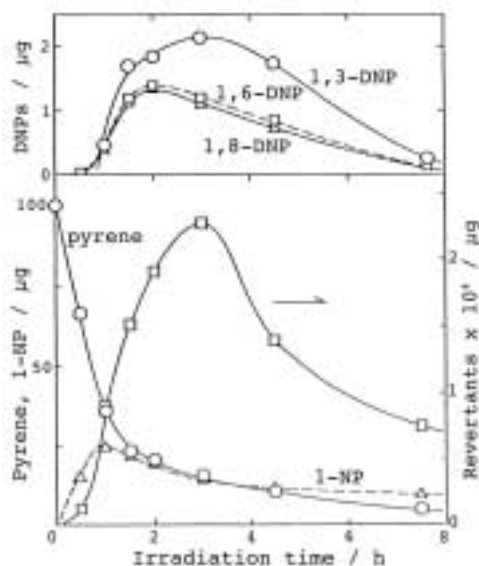


図 11. 光化学反応生成物の変異原性と一部の同定された反応生成物の濃度の照射時間による変化テフロン被覆されたガラスファイバーフィルター上に保持された 100 μg のピレン (pyrene) 試料に、 NO_2 気流 (10 ppm in air, 0.7 l/min) のもとで高圧水銀灯を照射。(久松[9]による)

図 11 に示すように、 NO_2 が一つ付加した 1-ニトロピレン (1-NP)、二つ付加したジニトロピレン (1,3-DNP, 1,6-DNP, 1,8-DNP) が生成する。

8. おわりに

地上から大気中に放出された化学成分が物理的に輸送されるだけであれば、これらの成分の大気中濃度は増える一方であり、最終的には大気成分の比率は変動し、例えば酸素が足りない、 CO 濃度が増えて CO 中毒で人が住めない、大気となってしまう。幸いなことに、大気には酸素から生成する OH 、 O_3 などの酸化剤があり、多くの化学成分は酸化分解される。一方、この酸化反応によって、酸性雨の原因である硫酸、硝酸などが生成し、また、元の化学成分よりも毒性が高いものが生成することがある。ここに紹介した大気の化学を念頭において環境を考えることが重要である。

参考文献

- [1] 横山長之, “大気中におけるばい煙の拡散,” 公害防止の技術と法規 (第 5 版), pp. 145-169, 2003.
- [2] 指宿堯嗣, “酸性雨 (環境の酸性化) の原因物質,” 季刊化学総説 No. 10, 日本化学会編, pp. 99-115, 1990.
- [3] D.J.Jacob (近藤豊 訳), 大気化学入門, 東京大学出版会, 2002.
- [4] 指宿堯嗣, “大気汚染の発生機構,” 公害防止の技術と法規 (第 5 版), pp. 10-14, 2003.
- [5] Pitts, J. N., Jr., et al., Atmos. Environ., 19, 1601, 1985.
- [6] D. H. Enhalt, J. W. Drummond, “Chemistry of the Unpolluted and Polluted Troposphere”, Ed. H. W. Georgii, W. Jaeschke, D. Reidel, pp. 219, 1982.
- [7] W. R. Stockwell, Atmos. Environ., 20, 1615, 1986.
- [8] L. R. Martin, “ SO_2 , NO and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric considerations”, Ed. J. G. Calvert, Butterworth, 1984, p.63; M.R. Hoffmann, D. J. Jacob, ibid., p. 101.
- [9] Hisamatsu, Y., et al., Mutat. Res., 172, 19 (1986).