

揮発性有機化合物の大気環境化学

廣川 淳

1. はじめに

我々の身の回りには様々な有機化合物が存在しますが、その中で、通常温度（常温、20°C程度）、圧力（1気圧）で揮発しやすく、空気中に気体状態で存在できるものを揮発性有機化合物（Volatile Organic Compound、略してVOC）といいます。物質の揮発性は、その沸点と密接に関係しており、揮発性有機化合物とは沸点がだいたい250°C以下のものを指します。図1に代表的な有機化合物の沸点を示します。この図に示すように、メタン、エタン、ベンゼンなどの炭化水素類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、アルデヒド類などが揮発性有機化合物に含まれます。これらの化合物の中には、常温で液体のものもありますが、いずれも容易に蒸発（気化）して、空気中に気体状態で存在します。一方、沸点が250°Cを越えたものは、すべてが気体状態で存在することができず、一部が液体状態となります。このような物質を半揮発性有機化合物（Semi-Volatile Organic Compound、SVOC）といいます。

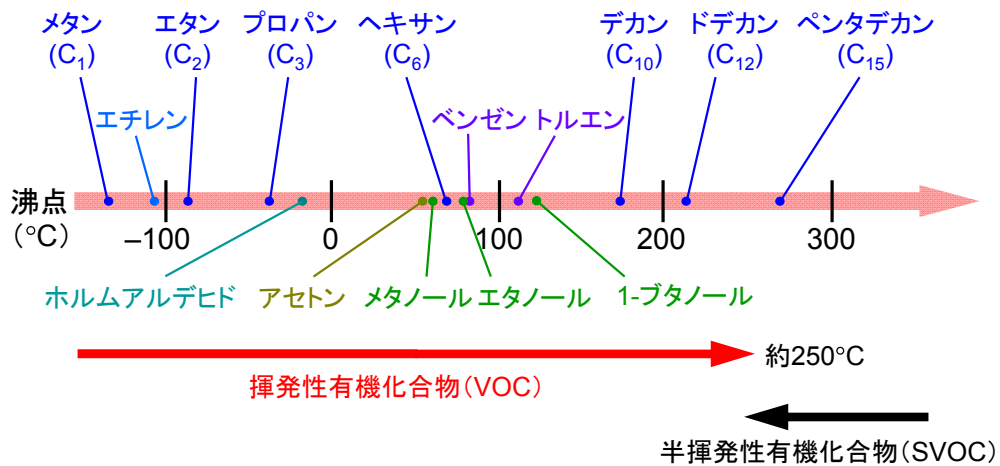


図1 代表的な有機化合物の沸点

揮発性有機化合物はどのようにして大気中に放出されるのでしょうか。大きく分けて人間活動を通して排出されるものと、自然に放出されるものの2種類があります。人間活動では、自動車などの排気ガスから発生するものがあります。また、ペンキなどの塗料の溶剤やガソリンなどの燃料として使われている有機化合物のうち、蒸発して空気に放出されるものもあります。他にも接着剤、印刷用のインキ、ドライクリーニング用の溶剤、洗浄用のシンナーなど様々な発生源があります。一方、自然起源としては、植物が挙げられます。特に樹木は様々な揮発性有機化合物を大気中に放出しており、地球規模で主要な発生源となっています。人為起源の揮発性有機化合物の中には、ベンゼンやホルムアルデヒドのように、それ自体が毒性を持つものもあります

が、大気中の化学反応を通して、他の大気汚染物質の生成にも深く関わっています。本講義では、揮発性有機化合物が関わる大気中の化学反応とその環境影響を解説するとともに、これらの理解に向けた最近の研究の一端をご紹介します。

2. 揮発性有機化合物の酸化反応

大気中に放出された揮発性有機化合物は、化学反応を通して別の化合物へ変化していきます。この反応で重要な役割を果たしているのが OH ラジカルとよばれる酸化剤です。OH ラジカルは、水分子 H_2O から水素原子を 1 つ外したものに相当し、他の原子・分子と結合をつくることのできる不対電子を持っています。このような化学種はラジカルとよばれ、他の分子と結合をつくりやすいため、一般的に反応性が高くなります。大気中の OH ラジカルの濃度は非常に低く、大気の主要成分である窒素分子の 1 兆分の 1 以下しかありませんが、その反応性の高さゆえに、様々な大気成分を酸化し、別の成分へと変えていきます。揮発性有機化合物も OH ラジカルで酸化されます。その例として、揮発性有機化合物の 1 つであるエタン C_2H_6 の酸化反応を図 2 に示します。まず C_2H_6 が OH と反応して

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ という別のラジカルを生成します。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ はさらに大気中の化学反応を通して、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 、 HO_2 と形を変えていきますが、最終的に OH ラジカルを再生します。このように、ラジカルの生成と消失を繰り返しながら複数の過程が連続的に起こる反応をラジカル連鎖反応といいます。重要なことは、この連鎖反応の進行とともに、図に示したように、大気中の一酸化窒素 NO が二酸化窒素 NO_2 へと酸化されることです。そして NO_2 は日中の太陽光で分解して、最終的にオゾン O_3 を生成します。オゾンは、高さ十数キロメートルより上の成層圏では、太陽紫外線から我々を守ってくれる重要な役割を果たしていますが、地上付近では人体や植物に有害な大気汚染物質です。人間が高濃度のオゾンに触れると、目に痛みを感じたり、呼吸器系に障害が生じたりします。1970 年代に日本の大都市域で問題となった光化学スモッグの主要成分もオゾンでした。自動車の排気ガスなどから放出された窒素酸化物 (NO_x) と揮発性有機化合物が、上述のようなラジカル連鎖反応により高濃度のオゾンを生成しました。 NO_x が光化学スモッグの要因であることは比較的広く知られていますが、その主成分であるオゾンの生成を抑えるためには、 NO_x だけでなく、人間活動から排出される揮発性有機化合物の量を減らすことも重要なのです。

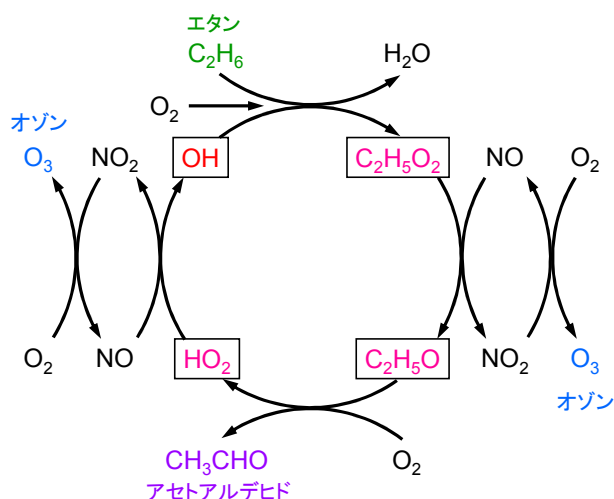


図 2 揮発性有機化合物の酸化反応 (エタンの例)

3. PM2.5 と揮発性有機化合物

揮発性有機化合物の酸化反応は、オゾンだけでなく PM2.5 に代表される大気中のエアロゾルの生成にも深く関わっています。エアロゾルとは、大気中に浮遊する液体・固体状態の粒子状物質のことです。エアロゾルには、粒径（大きさ）が数ナノメートル（1 ナノメートル = 100 万分の 1 ミリメートル）から 100 マイクロメートル（0.1 ミリメートル）程度のもので大小さまざまなものがあります。PM2.5 とは、このうち粒径が 2.5 マイクロメートルより小さいものを指します。図 3 に、エアロゾルの粒径と濃度（単位体積の空气中に含まれるエアロゾルの総質量）の関係を示します。エアロゾルは粒径ほぼ 2.5 マイクロメートルを境にして、大きい粒子の集団（粗大粒子）と小さい粒子の集団（微小粒子）に分けられます。PM2.5 は、この微小粒子の方に相当します。

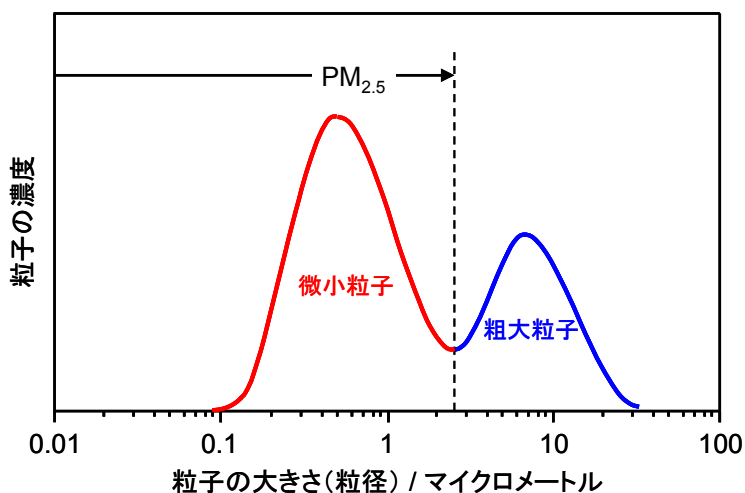


図 3 エアロゾルの粒径と濃度

エアロゾルはさまざまな環境問題に関与します。

まず、エアロゾル濃度が高くなると、視界の悪化を招きます。黄砂はその代表的な例です。さらにエアロゾルは、呼吸により吸引されることで人間の健康にも影響を及ぼすと考えられています。特に粒径の小さい微小粒子は、気管支や肺などの呼吸器系の深部に達し、さまざまな障害の原因となることが懸念されています。エアロゾルはまた、気候にも影響を及ぼします。エアロゾルは、太陽から地球に入ってくる光を部分的にさえぎるため、エアロゾル濃度の増加は一般的に大気を冷却する方向にはたります。ただし、エアロゾルの中には、太陽光を吸収するものもあり、この場合は、大気を加熱する効果も持ちます。

エアロゾルは、その生成過程によって、一次エアロゾルと二次エアロゾルとに分類されます。一次エアロゾルとは、粒子の状態で大気に直接放出されるもので、黄砂などの土壌粒子や花粉、燃焼過程で発生するすす粒子などがこれに含まれます。二次エアロゾルとは、気体の状態で大気中に放出された成分が、大気中の物理・化学過程を通して液体・固体状態のエアロゾルとなったものです。石炭などの燃焼で発生する二酸化硫黄は気体成分ですが、大気中で OH ラジカルにより酸化されて、揮発性の非常に低い硫酸に変化することで、液体状態の二次エアロゾルを生成します。揮発性有機化合物も酸化反応を通して二次有機エアロゾルとよばれる粒子を生成します。光化学スモッグが発生すると、もやがかかったように視界が悪くなりますが、これはすす粒

子のような一次エアロゾルとともに、揮発性有機化合物の酸化反応から生成した二次有機エアロゾルが光をさえぎるからです。黄砂や花粉など自然起源の一次エアロゾルは粗大粒子となるのに対して、二次エアロゾルと人為起源の一次エアロゾルは、主に微小粒子に属します。中でも二次有機エアロゾルはPM2.5の主要な割合を占めています。PM2.5の低減のためには、二次有機エアロゾル生成機構の理解と、それに基づいた揮発性有機化合物の有効な排出削減が重要となります。

4. 二次有機エアロゾルの生成機構

揮発性有機化合物から二次有機エアロゾルに至る化学機構は複雑なため、まだ十分に理解されていませんが、最近の研究で少しずつ明らかにされつつあります。図4に

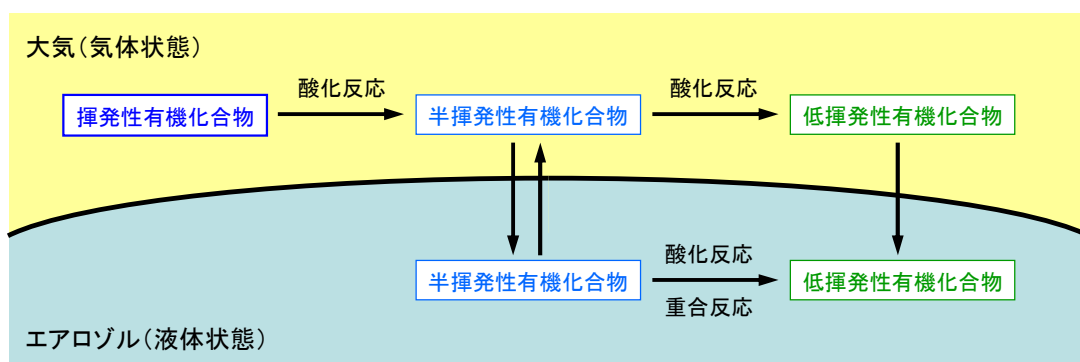


図4 二次有機エアロゾルの生成機構（模式図）

その模式図を示します。揮発性有機化合物は、大気中の酸化反応を通して、半揮発性有機化合物、低揮発性有機化合物の順に、揮発性の低い物質に変化していきます。このようにしてできた半揮発性有機化合物の一部、及び低揮発性有機化合物の大部分が液体状態となって二次有機エアロゾルをつくります。また、エアロゾル側に移った半揮発性有機化合物も、エアロゾル内での溶液反応によって低揮発性有機化合物へ変質していきます。この溶液反応には、大気中の反応と同様の酸化反応だけでなく、数個の分子が結合してオリゴマーとよばれる高分子量の化合物を生成する重合反応が含まれます。

以上は大まかな生成機構ですが、個々の揮発性有機化合物を対象として具体的な化学機構の解明も進んでいます。実験室において大気反応を調べ、その生成物を明らかにする研究、野外で実際の大気やエアロゾルを採取し、分析する研究、コンピュータを使って、反応の起こりやすさや二次有機エアロゾルの生成量を予測する研究など、多方面からの研究が行われています。これらの研究を通して、二次有機エアロゾルの生成過程に対する理解が深まり、気候変化予測の高精度化やPM2.5の有効な低減策の提案につながることを期待されます。