

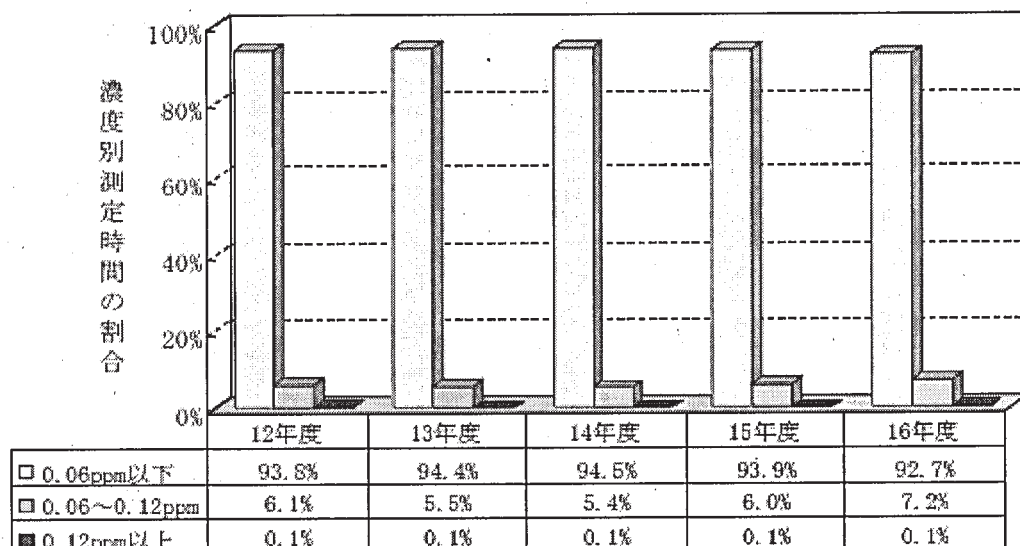


図2-3 光化学オキシダント濃度レベル別測定時間割合の推移（昼間）

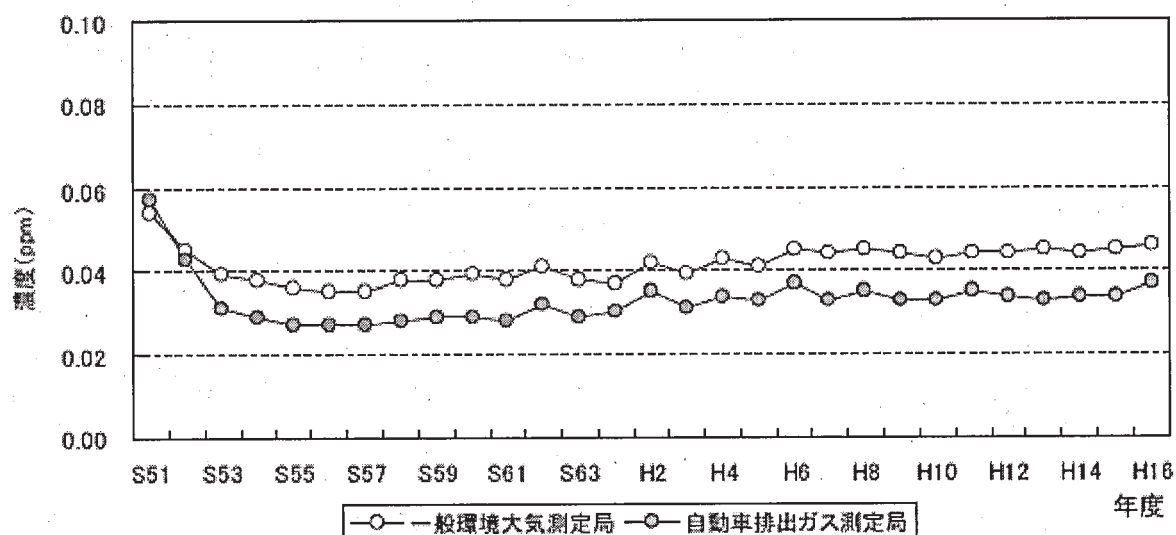
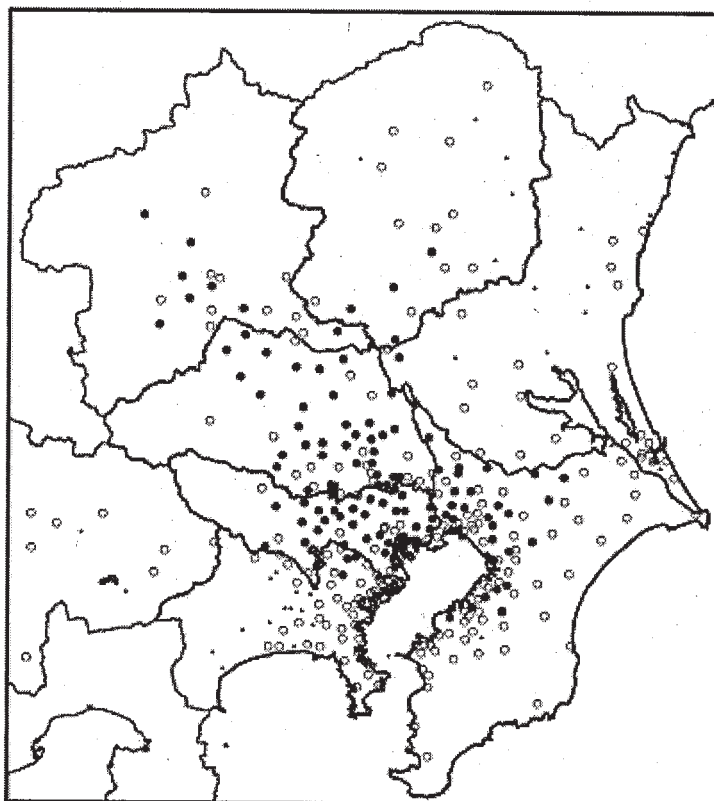


図2-4 光化学オキシダントの昼間の日最高1時間値の年平均値の推移

●:出現日数が10以上の測定局 ○:出現日数が1日から9日までの範囲にある測定局 ・:出現日数が無かった測定局

関東地域



関西地域

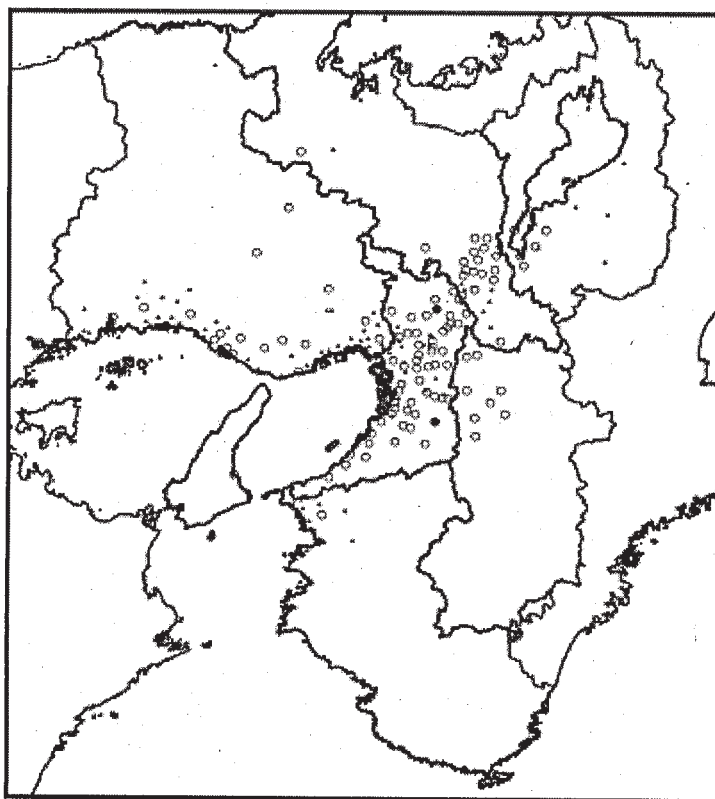


図2-5 注意報レベル(0.12ppm以上)の濃度が出現した日数の分布(関東地域、関西地域)

(3) 非メタン炭化水素 (NMHC, Non Methan Hydro Carbon)

光化学オキシダントの原因物質の一つである非メタン炭化水素（全炭化水素から光化学反応性を見捨てるメタンを除いたもの）の午前6時～9時における年平均値は、近年横這いからゆるやかな改善傾向を示しており、平成16年度は一般局では0.21ppmC、自排局では0.29ppmCであった（図3-1）。

大気環境指針：午前6時～9時の平均値が0.20～0.31ppmC以下

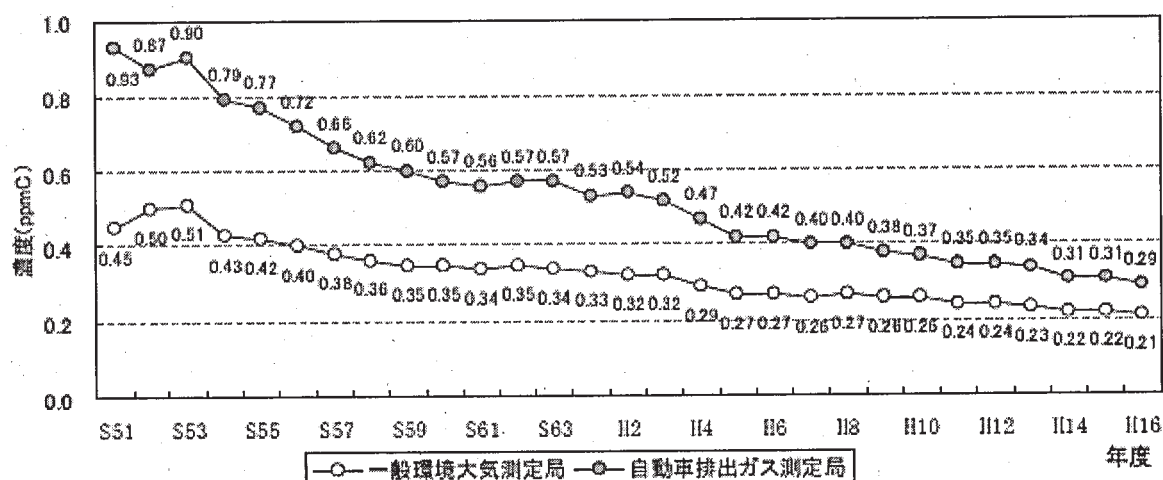


図3-1 非メタン炭化水素濃度（午前6時～9時の平均値）の推移

SPMとオキシダントの生成メカニズム

1 総論

揮発性有機化合物（VOC）は、光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質（SPM）の二次生成粒子の原因物質とされている。このうち、光化学オキシダントは、大気中の VOC を含む有機化合物と窒素酸化物の混合系が、太陽光（特に紫外線）照射による反応を通じて生成する。また、SPM の二次生成粒子は、大気中の VOC が化学反応を起こしさらに反応生成物が凝縮すること等により生成する。また、窒素酸化物や硫酸化物からも二次生成粒子が生成するが、この反応にはオゾンが関与していることから、VOC の存在はこれら無機化合物由来の二次生成粒子の生成にも関与している（図1）。

なお、二次生成粒子が生成するためには、VOC から生成した反応物の蒸気圧が低い必要があるため、通常、炭素数の多い VOC が関与するが、光化学オキシダントの生成には、ほとんど全ての VOC が関与する。

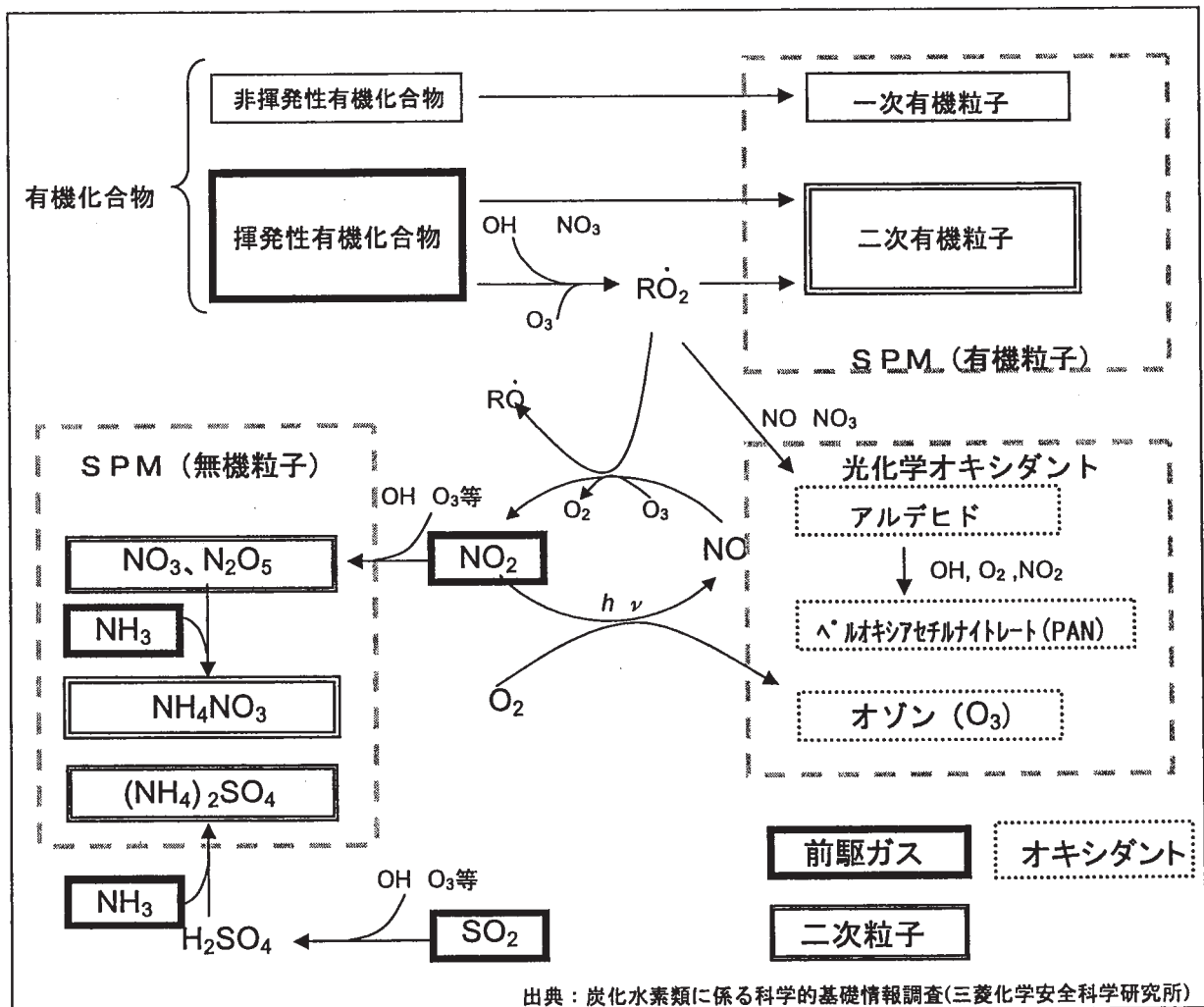


図1 大気中の VOC 等の反応メカニズム

2 VOCから光化学オキシダントが生成する反応メカニズム

(1) 概要

光化学オキシダントとは、オゾン (O_3)、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN、 $RC(O)O_2NO_2$)、アルデヒド ($RCHO$) 類のことであり、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に太陽光（特に紫外線）が照射することにより反応して生成する。

(2) VOC の光化学オキシダント生成過程への関与

① オゾン

二酸化窒素 (NO_2) は太陽光の照射を受けて一酸化窒素 (NO) と原子状酸素 (O) に分解する。生成した O は直ちに酸素 (O_2) と反応してオゾン (O_3) を生成する。その後、 O_3 は NO と反応して NO_2 と O_2 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 、 NO_2 及び O_3 はある一定濃度になる (図 2 (A))。

しかし大気中に VOC が存在する場合は、VOC が OH ラジカルや O_3 等と反応してアルキルペルオキシラジカル (RO_2) を生成する。この RO_2 が NO と反応してアルコキシラジカル (RO) となる反応と、 O_3 が NO と反応して NO_2 となる反応が競合するため、図 2 (A) の平衡状態がずれて O_3 濃度が増加する (図 2 (B))。

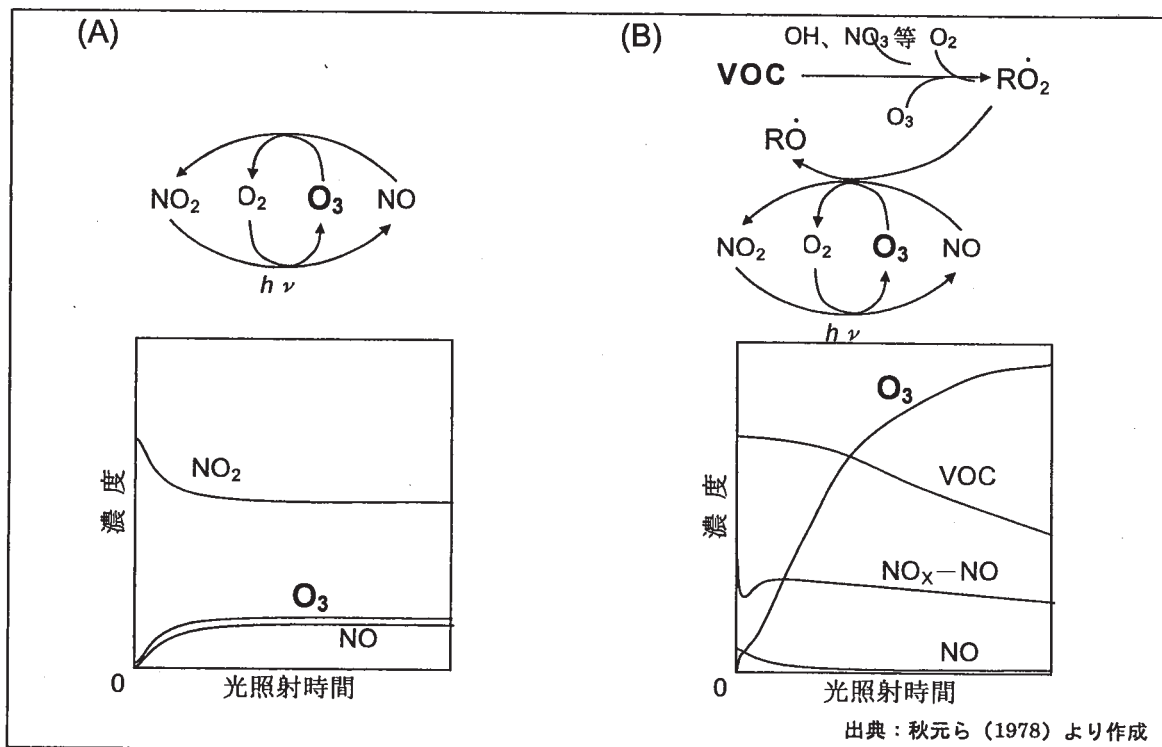


図2 オゾン生成へのVOCの関与

② アルデヒド

①で生成したアルキルペルオキシラジカル (RO_2) は、 NO 、 NO_3 、 RO_2 と反応してアルコキシラジカル (RO) を生成する。 RO は、分解反応によりアルデヒド ($RCHO$) 等を生成する (図3上段)。

③ ペルオキシアセチルナイトレート (PAN)

②で生成したアルデヒドは、OH ラジカル等、 O_2 と反応してアシルペルオキシラジカル ($RC(O)\dot{O}_2$) を生成し、さらに NO_2 との反応によりペルオキシアセチルナイトレート (PAN、 $RC(O)OONO_2$) を生成する (図 3 下段)。

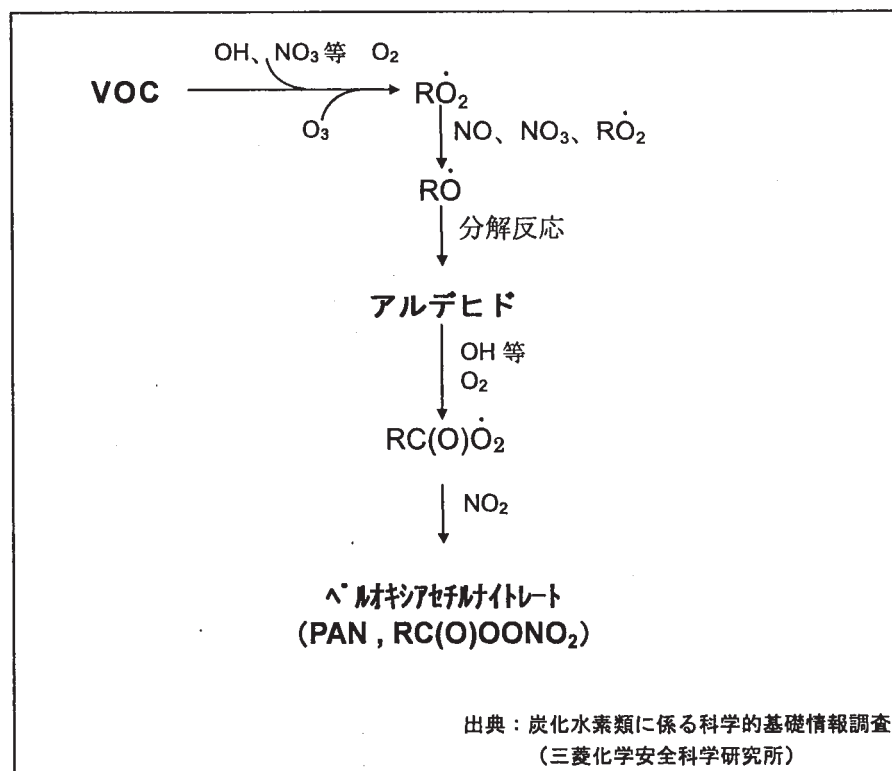


図 3 アルデヒド、ペルオキシアセチルナイトレート (PAN) 生成への VOC の関与

3 VOCから二次生成粒子が生成する反応メカニズム

(1) 概要

大気中の VOC は、主に以下の過程を経て二次生成粒子を形成する（図 4）。

- ① VOC が大気中で OH ラジカル、オゾン等と化学反応を起こし揮発性の低い有機化合物を生成し、それらが自ら又は大気中にある既存の微小粒子上に凝縮して粒子を形成する場合
- 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又は吸収され、粒子上・粒子中で化学反応を起こしさらに揮発性の低い有機化合物を生成することにより粒子を形成する場合

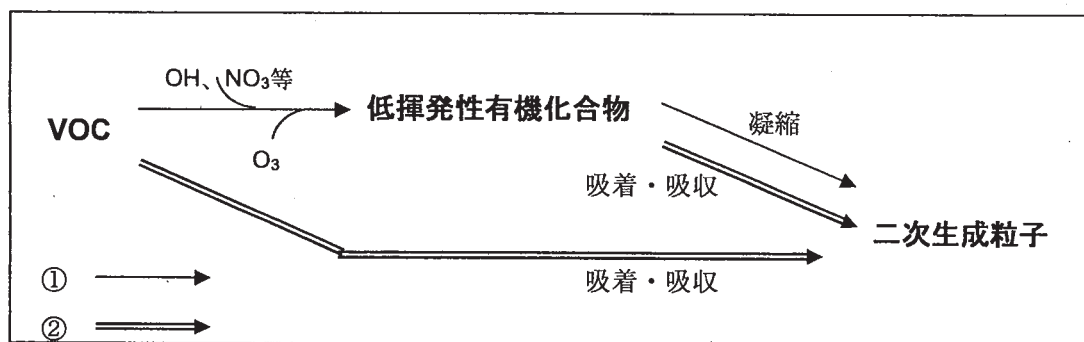
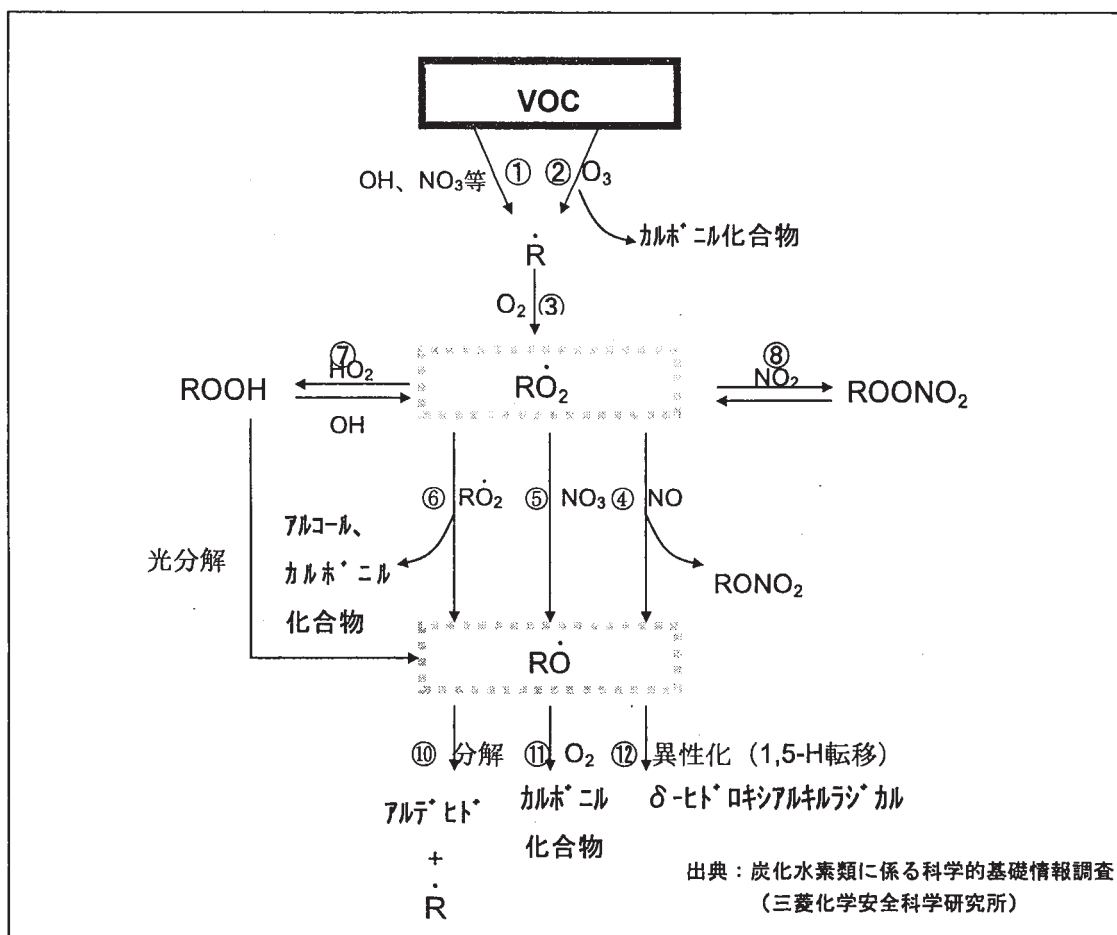


図 4 VOC から二次生成粒子が生成するメカニズム

(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、オゾン等と反応しアルキルペルオキシラジカル (RO_2) を生成し、さらに NO や RO_2 等と反応することによりカルボニル化合物等を生成する（図 5）。

VOC の大気中での化学反応の具体的な例として、シクロヘキセンの反応プロセスを示す（図 6）。



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、高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 (RO NO 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 (ROO NO 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-ヒドロキシアシルラジカル

図5 大気中での VOC の化学反応の例