

## 光化学オキシダントの特性、大気中での挙動

### 1. 光化学オキシダントの特性

「大気の汚染に係る環境基準について」（昭和48年5月環境庁告示第25号）では「光化学オキシダントとは、オゾン、パーオキシアセチルナイトレートその他の光化学反応により生成される酸化性物質（中性ヨウ化カリウム溶液からヨウ素を遊離するものに限り、二酸化窒素を除く。）をいう。」としている。

また、「窒素酸化物等に係る環境基準についての専門委員会報告（昭和47年6月20日中央公害対策審議会大気部会窒素酸化物等に係る環境基準専門委員会）」において「光化学オキシダントの大部分はオゾンである」としている。

### 2. 光化学オキシダントの生成及び分解機構

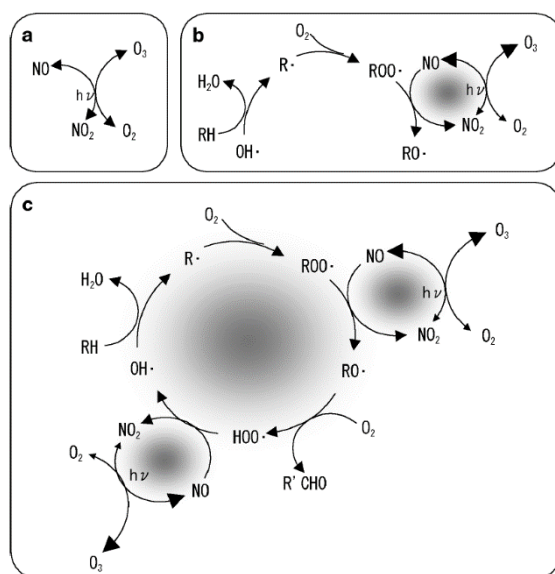
図1に、光化学オキシダント（以下、「 $O_x$ 」という。）の主成分であるオゾン（以下、「 $O_3$ 」という。）の生成機構を模式的に示した。

まず、二酸化窒素（以下、「 $NO_2$ 」という。）が太陽光の照射を受けて一酸化窒素（以下、「 $NO$ 」という。）と原子状酸素（以下、「 $O$ 」という。）に光分解する。生成した $O$ は直ちに酸素（以下、「 $O_2$ 」という。）と反応して $O_3$ が生成される（図1a）。この反応は可逆反応であり、生成した $O_3$ は $NO$ と反応して $NO_2$ と $O_2$ を生成することで減少する。

しかしながら、非メタン炭化水素（Non-methane hydrocarbons = NMHC：図中ではRH，以下「VOC」という。）が共存するとそのヒドロキシラジカル（以下、「 $OH$ 」という。）との反応過程で生成するアルキルペルオキシラジカル（ $ROO$ および $HOO$ ）による $NO$ の酸化経路が開かれて「 $NO_x$  サイクル」が形成され、 $O_3$ が増加する（図1b）。

またVOCを発端とするラジカルは、 $O_2$ や $NO$ との反応で形態を変えながら最終的に $OH$ を再生する「ラジカルサイクル」あるいは「 $HO_x$  サイクル」を形成する（図1c）。 $O_3$ は $NO_x$  サイクルにより生成し、ラジカルサイクルは2つの $NO_x$  サイクルを駆動する。大気中には $O_2$ が豊富に存在していることを考慮すると、この $O_3$ 生成サイクルの駆動にはVOCおよび $NO_x$ （ $NO+NO_2$ ）の供給が必要である。その結果、光化学スモッグの発生は $NO_x$  やVOCの放出量が多い大都市圏に集中している。また $NO_2$ から $O_3$ 生成やVOCと最初に反応する $OH$ の生成には光エネルギーが必要であるため、その発生は夏季に最も多い。

光エネルギーのない夜間には、 $O_2$ と $NO_2$ （ $+h\nu$ ）が反応し $NO$ と $O_3$ が生成されるプロセスの逆反応により $O_3$ が消失する。また、 $NO$ 濃度が高いほど消失速度は大きくなる。このため、夜間のオゾン濃度は、一般に都市中心部のほうが郊外部より低くなる。



(a) O<sub>3</sub>の光化学生成機構。O<sub>3</sub>はNOxの光分解で生成した酸素原子とO<sub>2</sub>の再結合により生成するがこの反応は可逆反応である。

(b) VOC (図中ではRH)が存在すると、そのOHラジカルにより開始される連鎖反応により過酸化ラジカルがNOを不可逆的に参加するため、O<sub>3</sub>の生成が加速する。

(c) OHと反応したVOCはやがてOHラジカルを再生し、次のVOCと反応するための連鎖反応サイクルが形成する。

出典：板野泰之(2006)都市大気における光化学オキシダント問題の新展開，生活衛生，50(3)，115-122.

図1 オゾンの生成機構

### 3. 光化学オキシダントの大気中濃度

#### 3. 1 測定方法

光化学オキシダントの測定方法については、①中性ヨウ化カリウム溶液を用いる吸光光度法、②中性ヨウ化カリウム溶液を用いる電量法、③紫外線吸収法、④エチレンを用いる化学発光法、のいずれかで行うべきことが、環境庁告示「大気の汚染に係る環境基準について」(昭和48年5月8日環告25、改正昭48環告35・昭53環告38・昭56環告47・平8環告73)に定められている。

このうち、①吸光光度法及び②電量法については全オキシダントの測定が可能であるが、③紫外線吸収法及び④化学発光法については、オゾンのみを測定するものである(表1)。

表 1 代表的な光化学オキシダント濃度測定方法

測定方式	測定対象	用途	常時監視における位置づけ
吸光光度法	全オキシダント	設置型オキシダント濃度監視	自動連続測定、及び、環境基準及び緊急時の措置に係る測定法
電量法			環境基準及び緊急時の措置に係る測定法のみ
紫外線吸収法	オゾン*	可搬型・設置型、環境調査用、オキシダント計測器の動的校正	自動連続測定、及び、環境基準及び緊急時の措置に係る測定法 自動測定機の校正または試験に用いるオゾンの濃度を値付けする方法
化学発光法		可搬型・設置型、環境調査用	自動連続測定、及び、環境基準及び緊急時の措置に係る測定法

注：これら測定方法について、環境大気の測定ではオゾン濃度を光化学オキシダント濃度としてよいとされている<sup>1</sup>。

### 3. 2 大気中濃度の解析方法

#### (1) 解析に使用したデータ

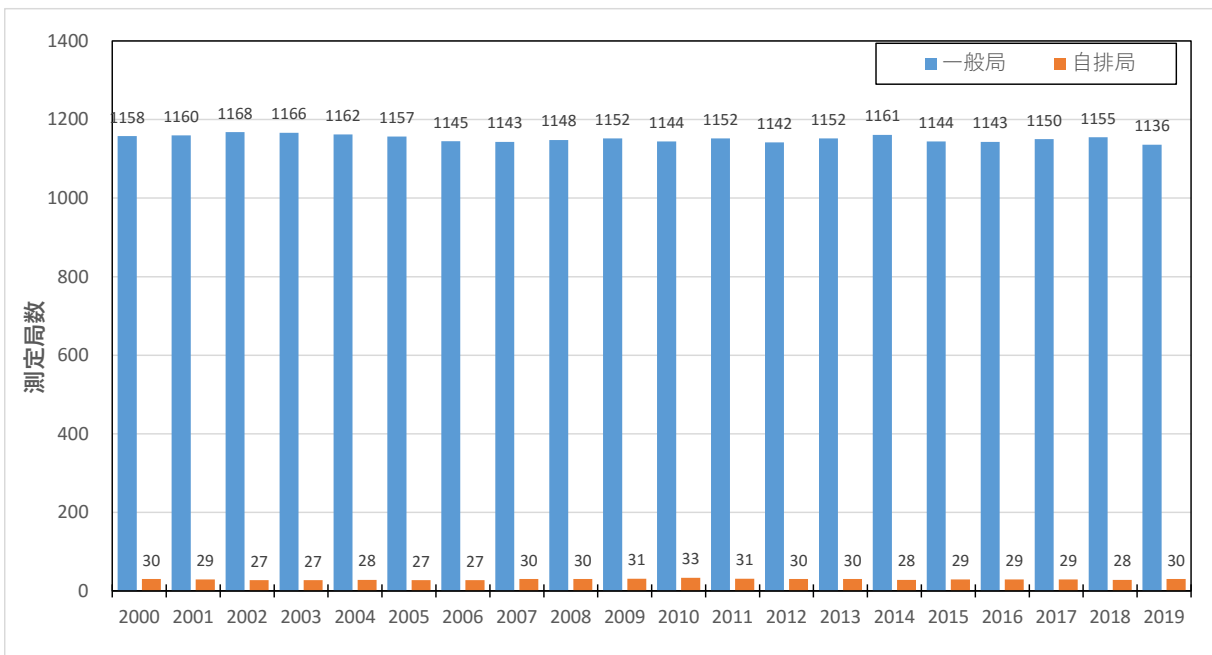
対象期間は 2000 年度から利用可能な最新年度（2019 年度）までの 20 年間とした。2008 年度以前のデータは環境省所有のデータ、2009 年度以降は国立環境研究所の数値環境データベース（時間値データ）を使用した。

測定局数は一般局が 1136～1168 局、自排局が 27～33 局であり、直近 20 年間は概ね横ばいで推移している（図 2）。局数は都道府県によって差があり、2019 年度は最多が千葉県の 90 局（一般局と自排局の合計）、最小が鳥取県の 3 局となっている（図 3）。自排局は 1 局も無い都道府県の方が多く（2019 年度は 36 道県が 0 局）、愛知県に集中している（12 局、国内の自排局の 39%）。

#### <国立環境研究所 環境数値データベース>

（2022 年 1 月 14 日時点） <https://www.nies.go.jp/igreen/>

<sup>1</sup> 環境省 水・大気環境局「環境大気常時監視マニュアル 第 6 版」, 2010 年.



出典：環境省公表資料「大気汚染状況」(2022.2.27 アクセス <https://www.env.go.jp/air/osen/index.html>)を基に作成。

図 2 光化学オキシダント測定局数の推移(年度内に1時間以上測定を実施した局数)

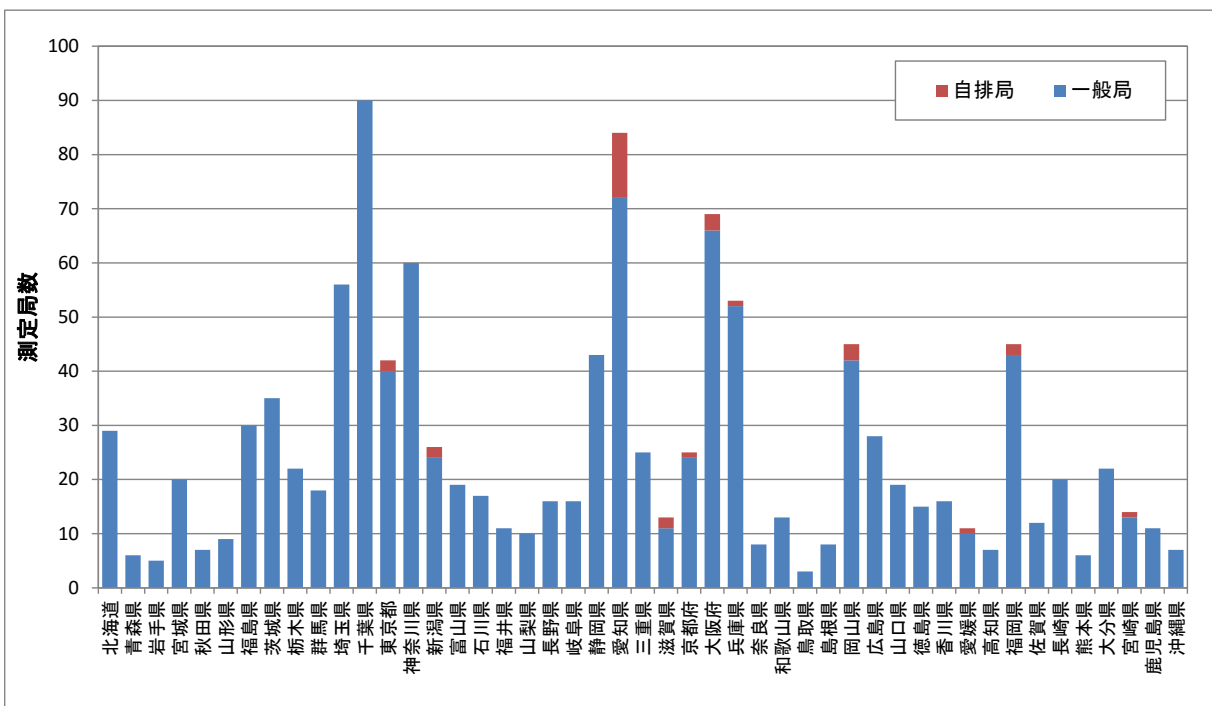


図 3 都道府県別の測定局数(2019年度)

## (2) 解析項目

光化学オキシダントの「1時間値の年平均値」、「1時間値の日最高値」、「年間の1時間値の最高値」について、以下の項目を整理した。

- 経年変化傾向 (3. 3 (1))
  - ・・・光化学オキシダントの年平均値の推移
  - ・・・光化学オキシダントの発生率分布
  - ・・・光化学オキシダントの濃度階級別の割合
  
- 月変化傾向 (3. 3 (2))
  - ・・・光化学オキシダントの月平均値の推移
  - ・・・1時間値が **0.06ppm** を超えた日数の割合
  - ・・・1時間値が **0.12ppm** を超えた日数の割合
  
- 地域傾向 (3. 3 (3))
  - ・・・光化学オキシダントの地域別・年平均値の推移
  - ・・・光化学オキシダントの地域別・月平均値の推移
  - ・・・地域別の1時間値が **0.06ppm** を超えた日数の割合
  - ・・・地域別の1時間値が **0.12ppm** を超えた日数の割合

### 3. 3 解析結果

#### (1) 経年変化傾向

集計項目ごとの年平均値の推移を図 4 に示す。1 時間値の最高値は年度によるばらつきが大きいですが、日最高 1 時間値の年平均値、1 時間値の年平均値はばらつきが小さく、緩やかな上昇傾向にある。

測定局区別にみると、いずれも一般局の方が自排局よりも高い傾向にあるが、年々濃度差が小さくなっている。なお、自排局は一般局と比べて地点数が少なく、特定の地域に偏っていることに留意する必要がある。

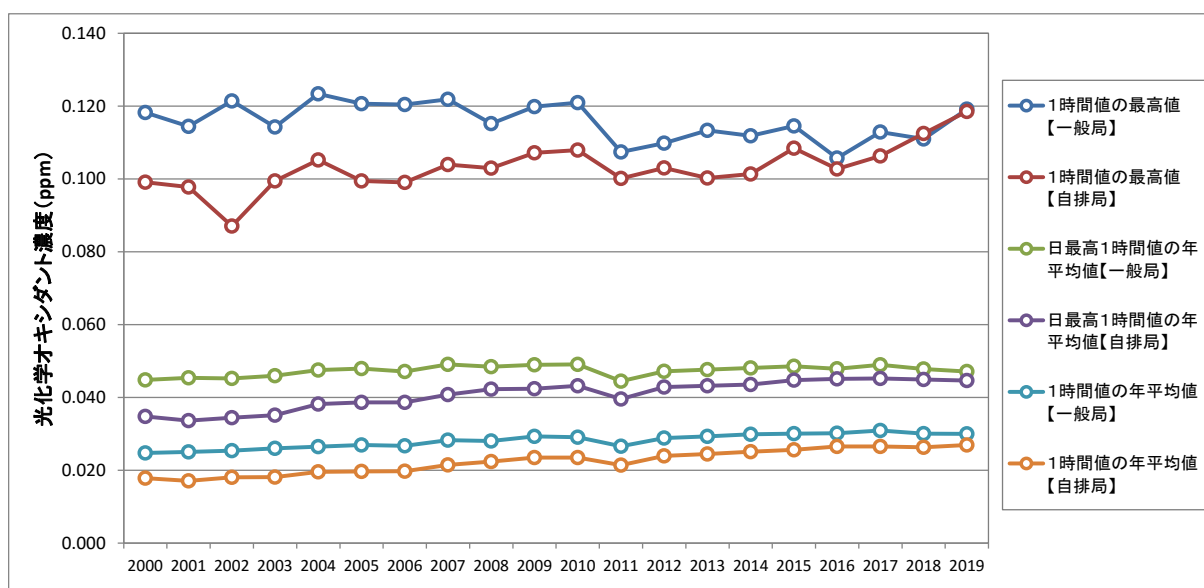


図 4 光化学オキシダントの年平均値の推移

濃度階級別の発生率分布で見ると、1 時間値の年平均値は、年々分布が高濃度側に移行しており、2010 年度以降は多くの測定局が 0.025~0.040ppm の間にある (図 5)。

割合ごとの推移を比較すると、一般局は  $>0.03 \sim \leq 0.035$ ppm の測定局が増加傾向にある一方で、より低い濃度レベル ( $>0.02 \sim \leq 0.025$  等) の測定局が減少傾向にある (図 6)。

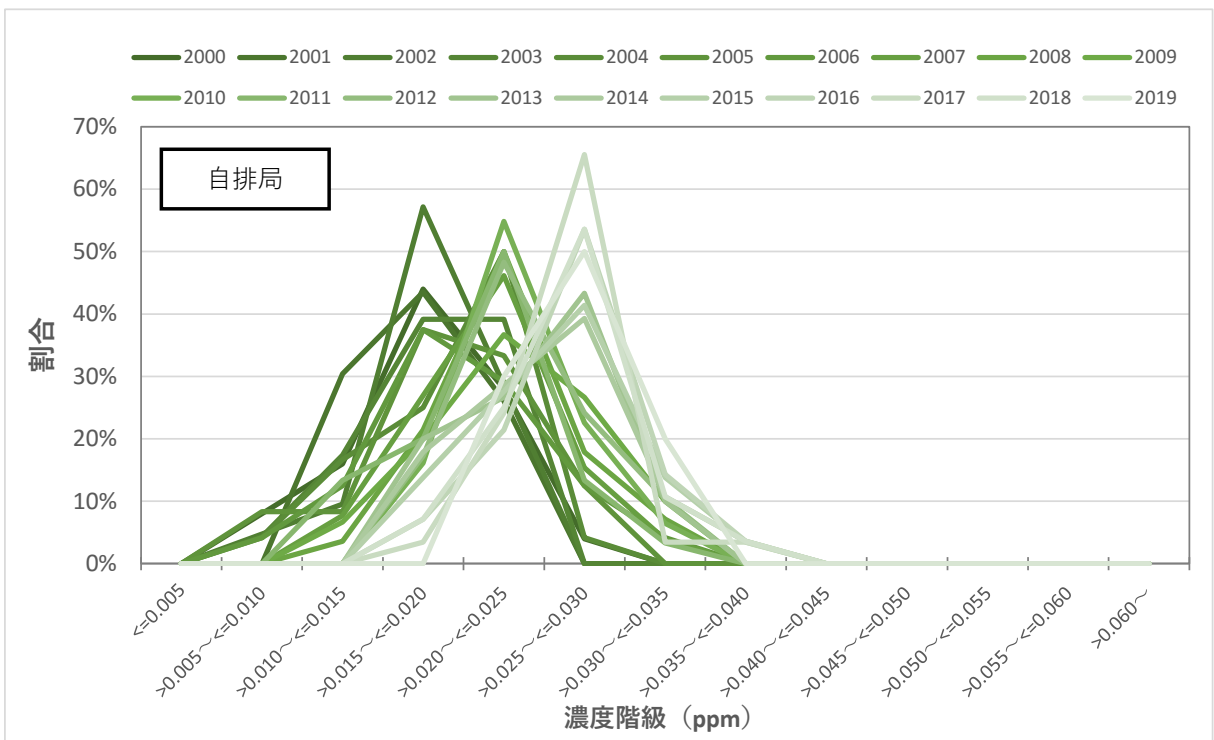
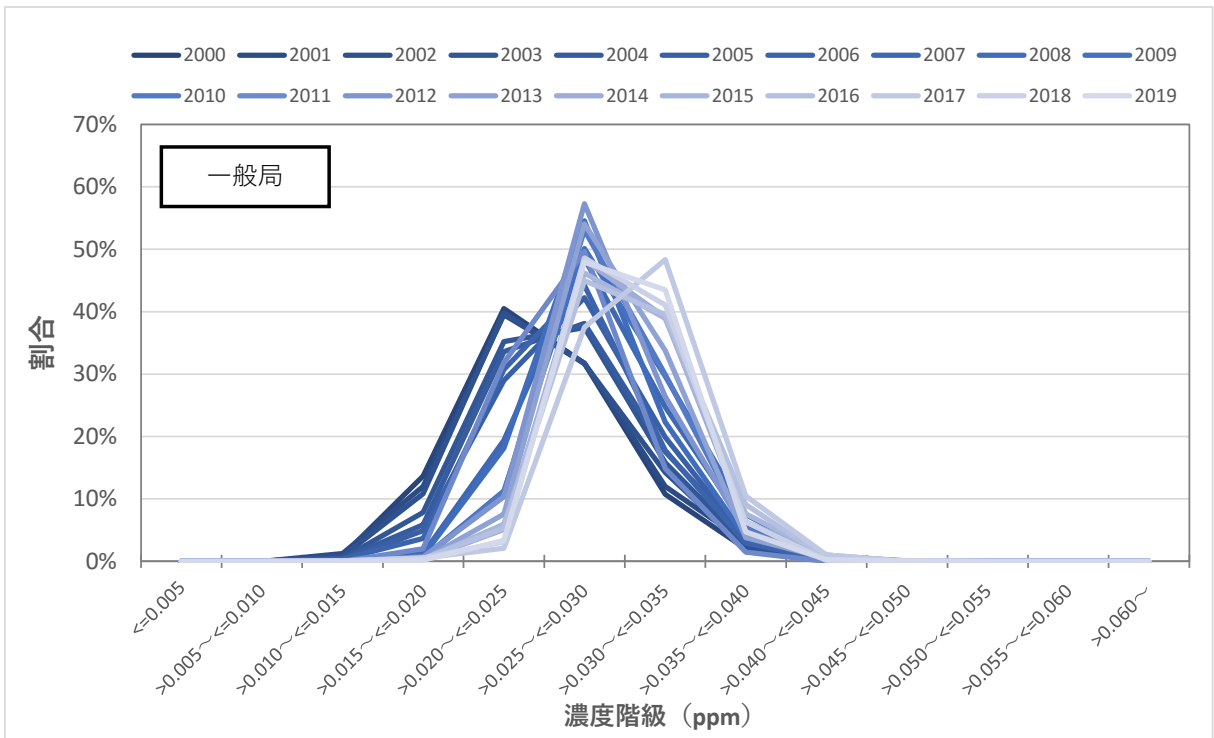


図 5 光化学オキシダントの発生率分布(1時間値の年平均値)

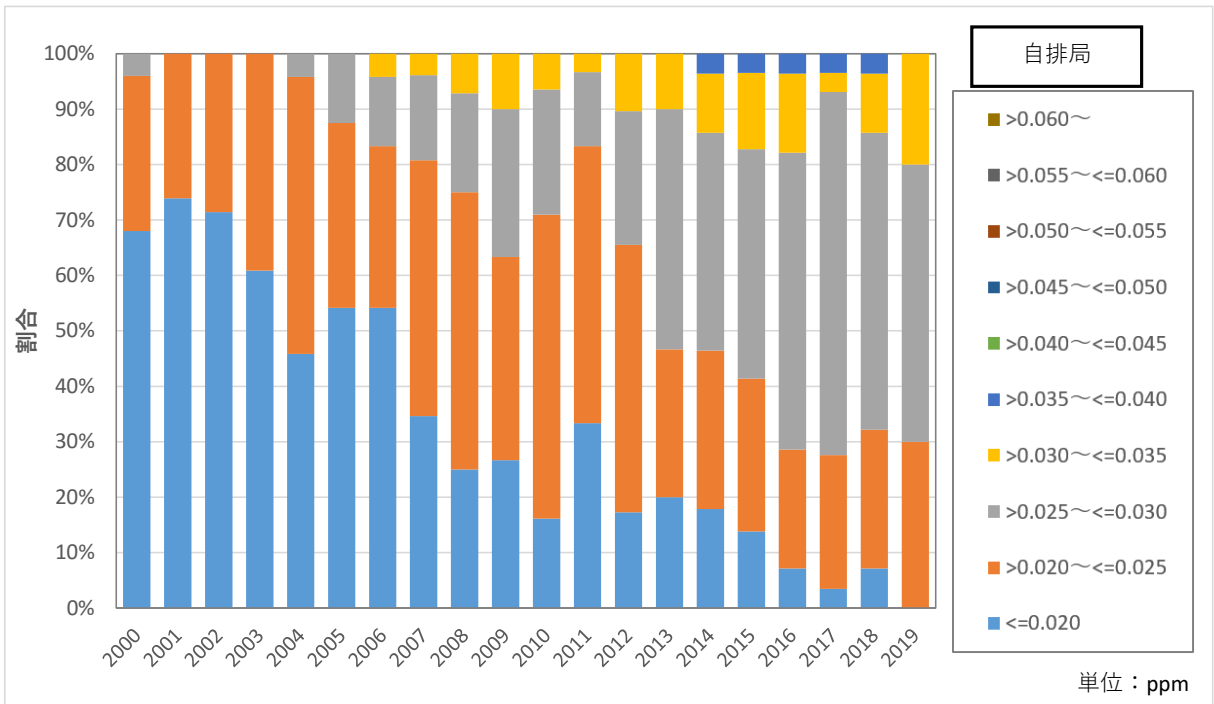
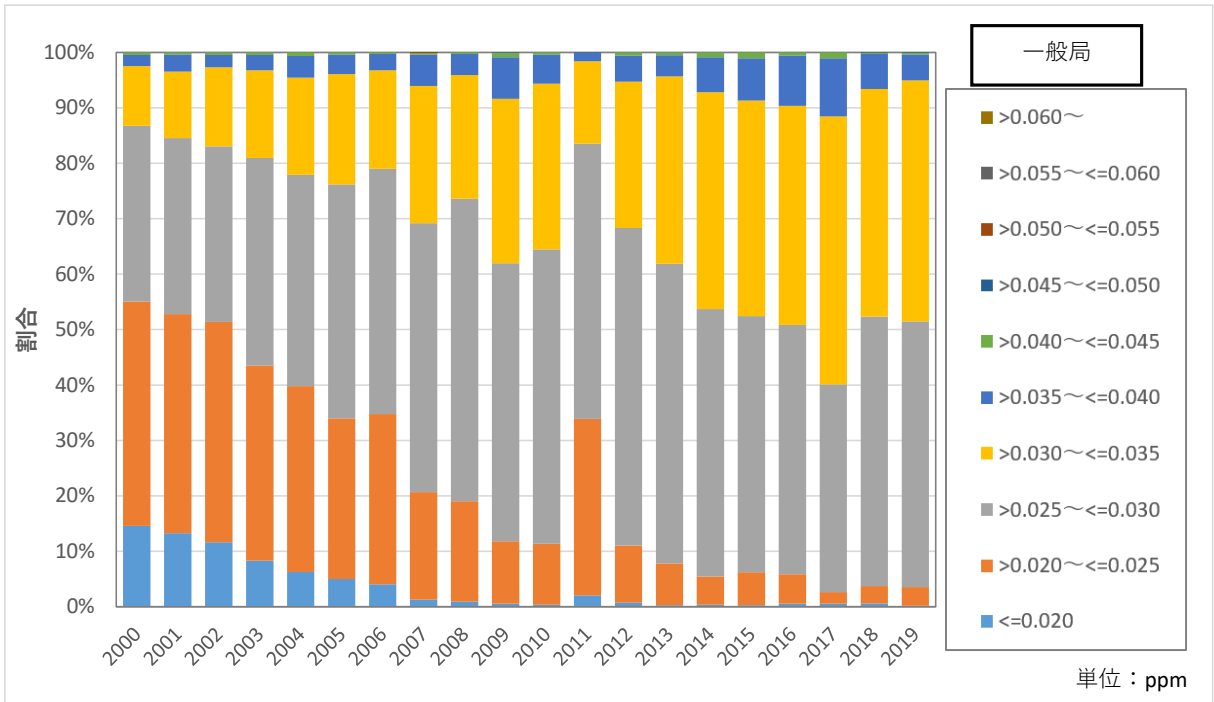


図 6 光化学オキシダントの濃度階級別の割合(1時間値の年平均値)



同様に、「日最高1時間値の年平均値」を集計した結果を図7及び図8に示す。一般局は高濃度 (>0.045~≤0.05ppm) の測定局の割合が増加傾向にあり、その下の階級 (>0.040~≤0.045ppm 等) の割合が減少傾向にある。

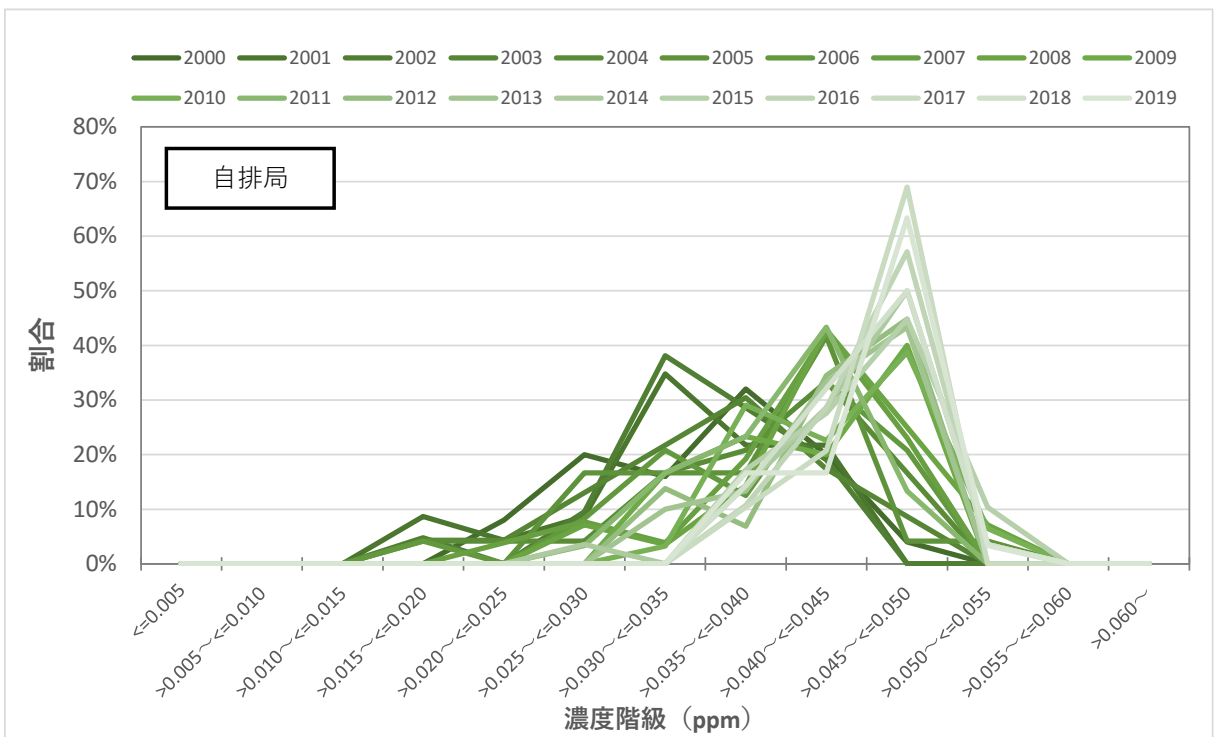
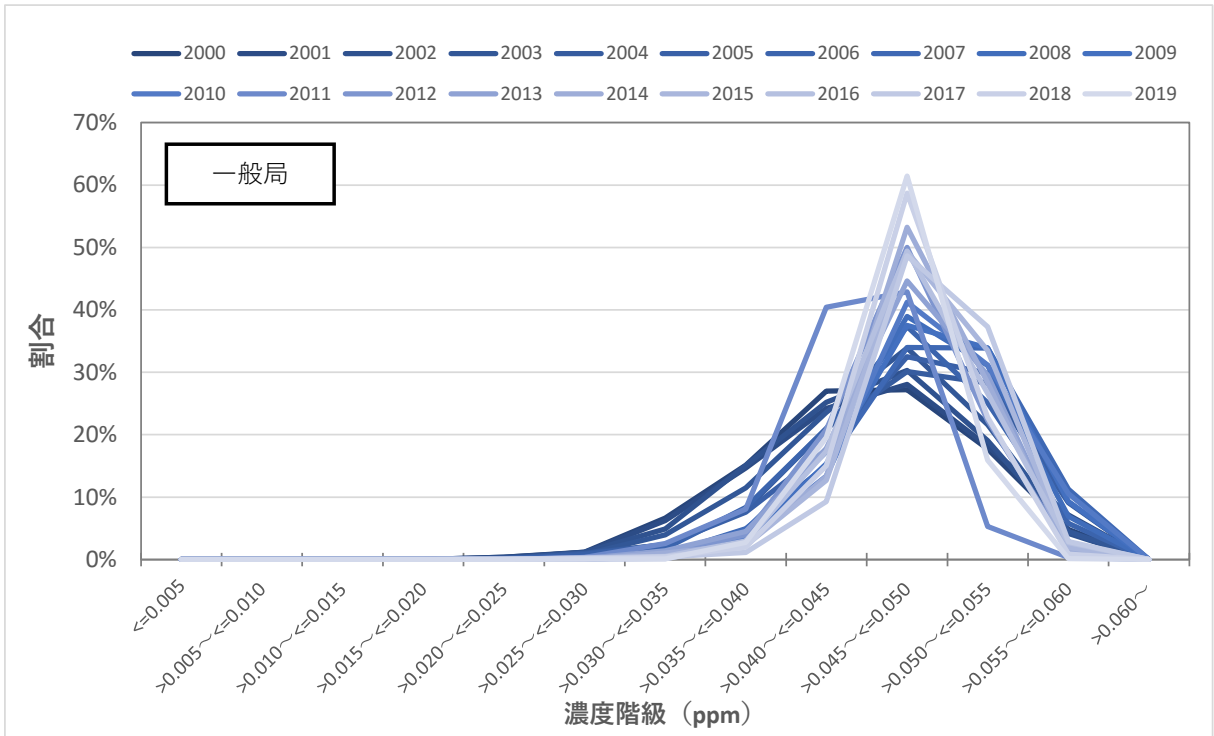


図7 光化学オキシダントの発生率分布(日最高1時間値の年平均値)

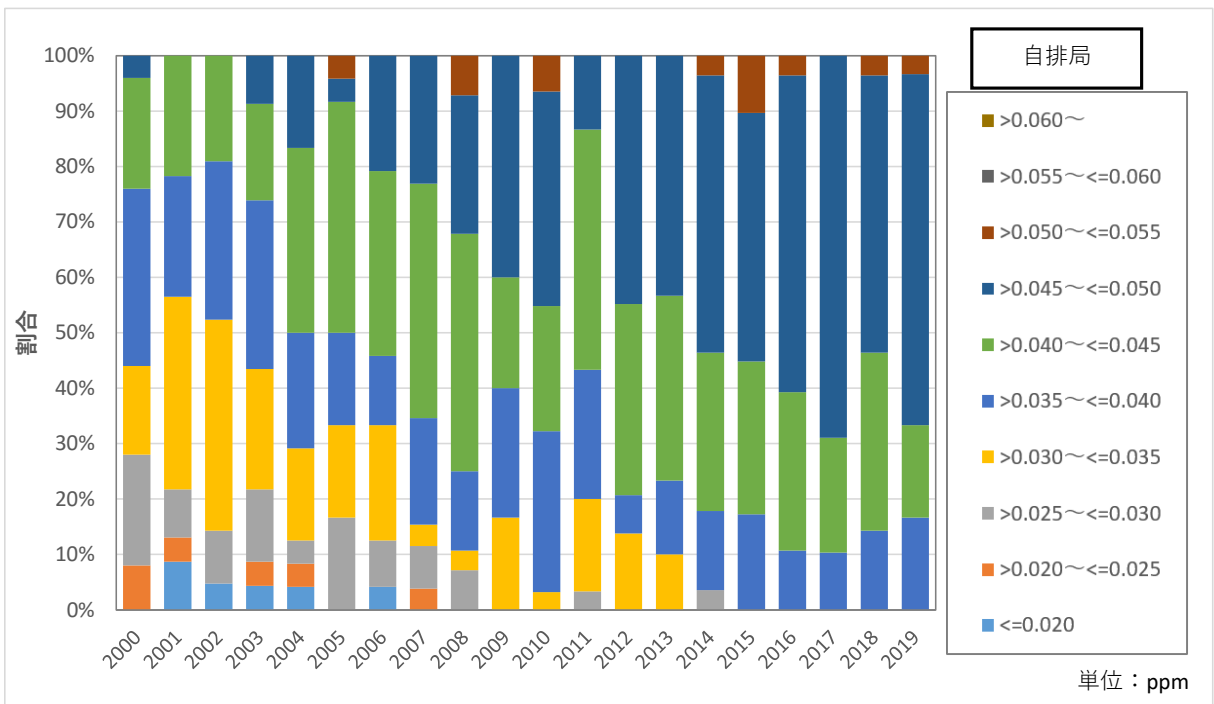
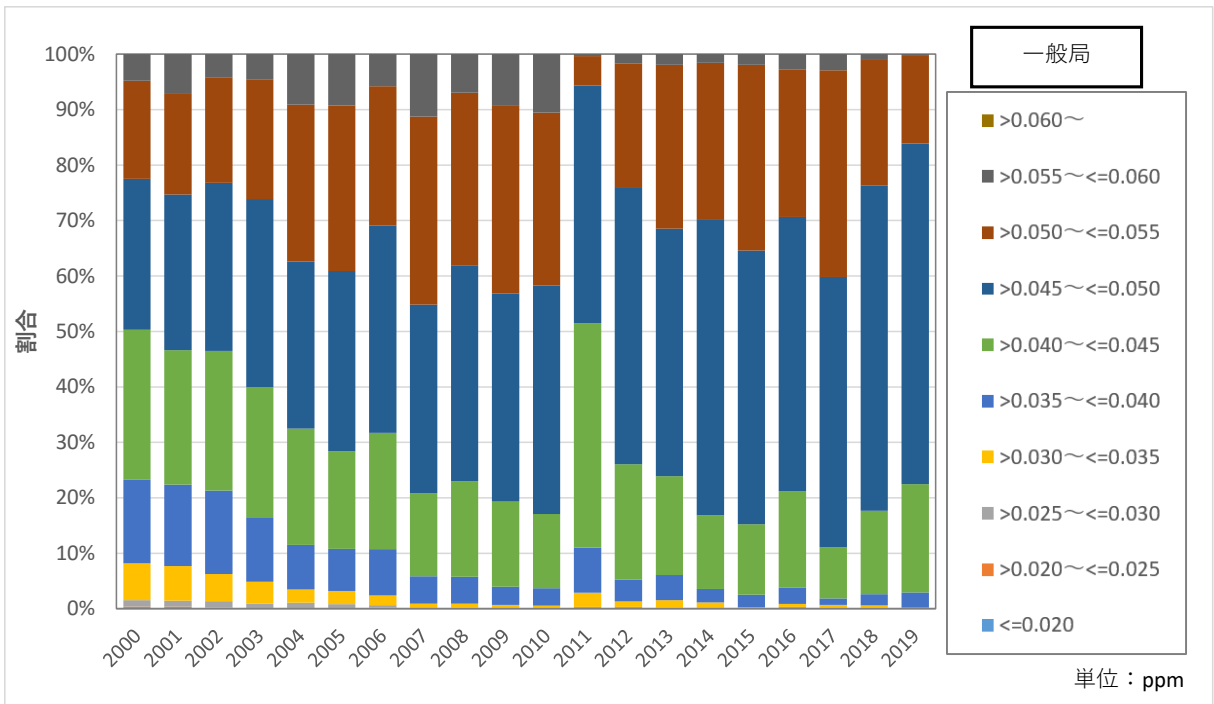


図 8 光化学オキシダントの濃度階級別の割合(日最高1時間値の年平均値)

## (2) 月変化傾向

年度ごとの1時間値の月平均値の推移を図9に示す。一般局は、春先に高く、冬季に低くなる傾向があり、気象による影響を受けやすい夏季(8~9月頃)に若干ばらつくものの、2011年度を除くと年度による差は小さい。

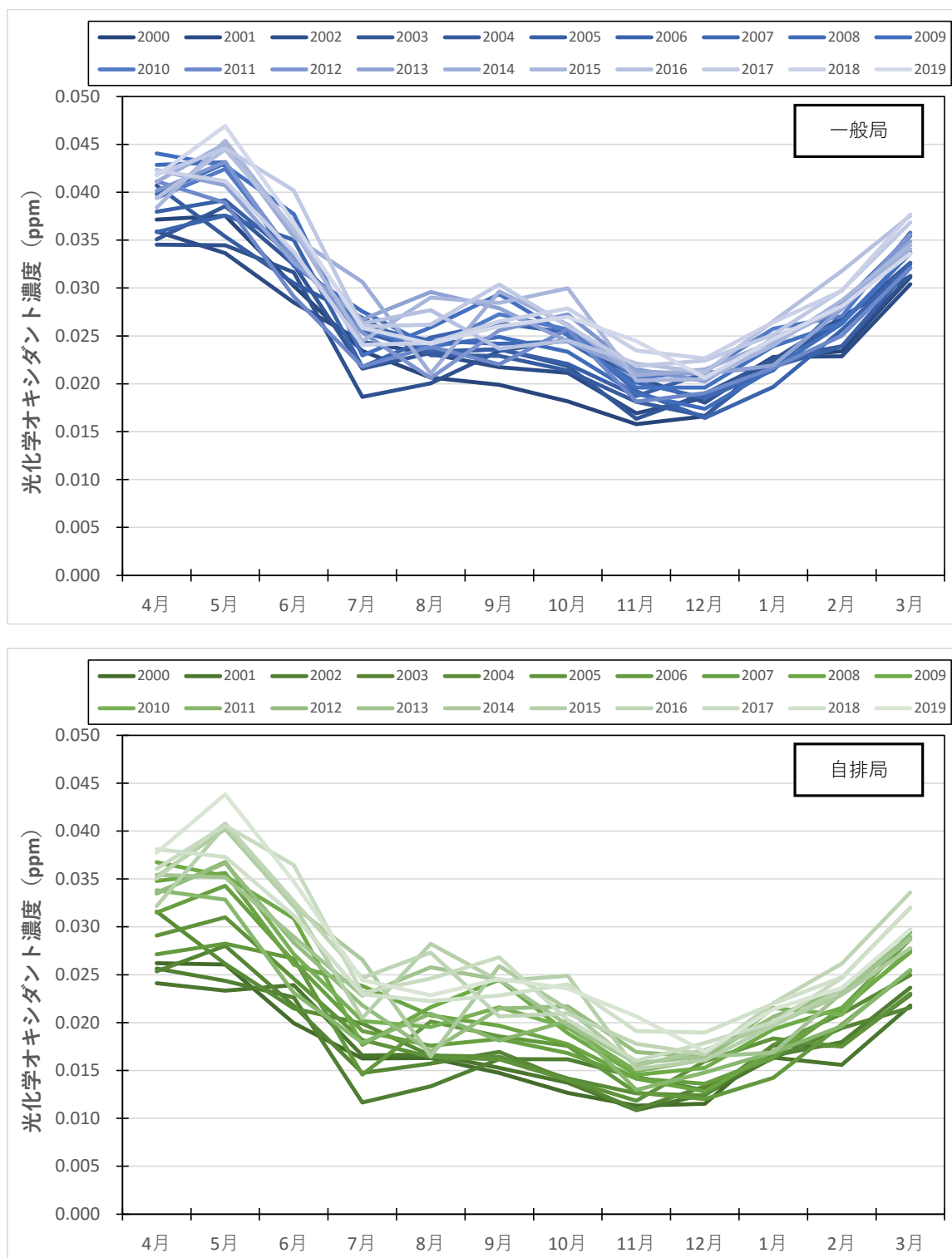


図9 光化学オキシダントの月平均値の推移(1時間値の月平均値)

濃度階級別の出現割合でみると、1時間値の最高値が0.06ppmを超えるような高濃度日の出現率は春（4～6月頃）に高い傾向にあるが、光化学オキシダント注意報の発令対象となる0.12ppmを超えるような日の割合は夏（7～8月頃）に多い傾向にある（図10、図11）。

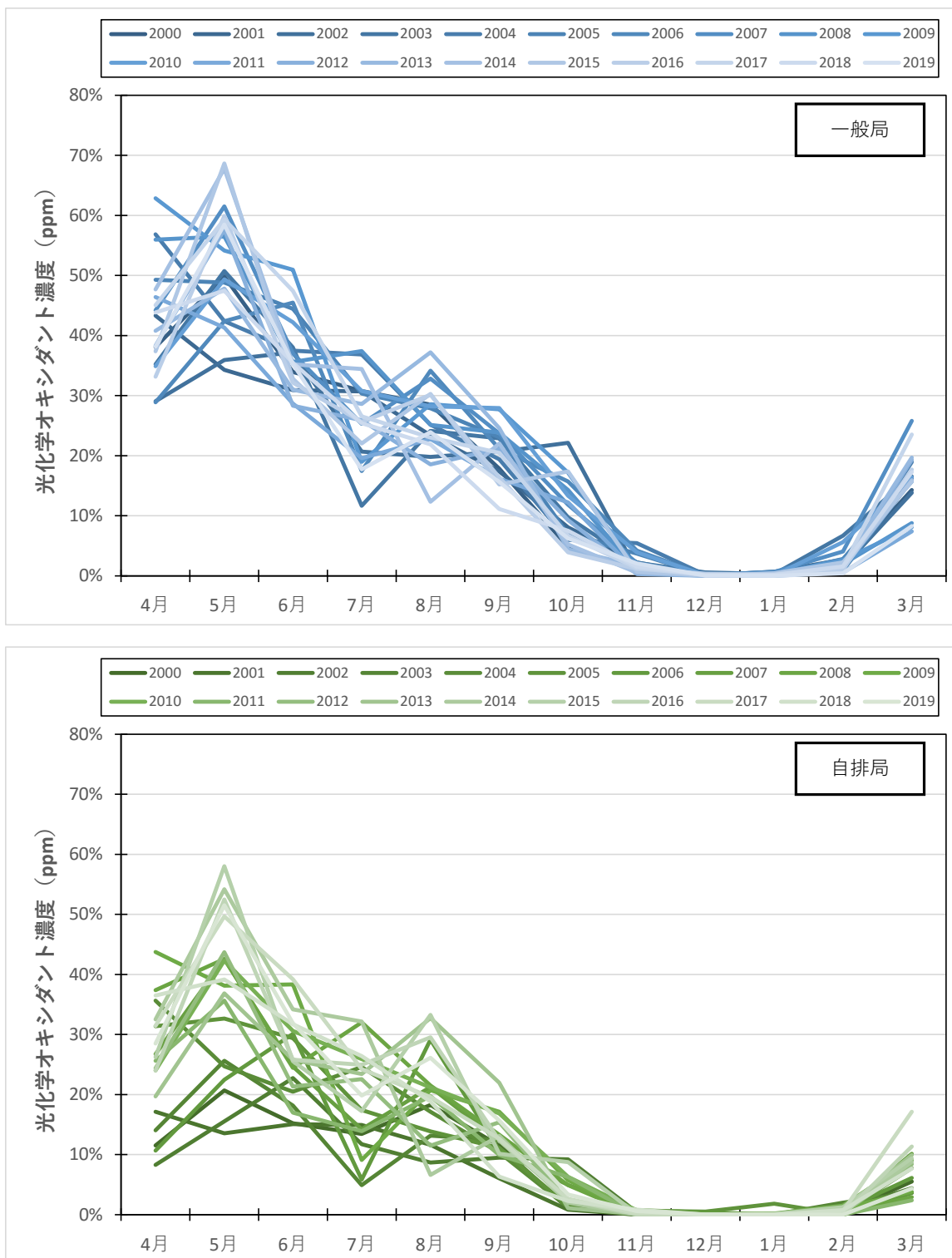


図 10 1時間値が0.06ppmを超えた日数の割合

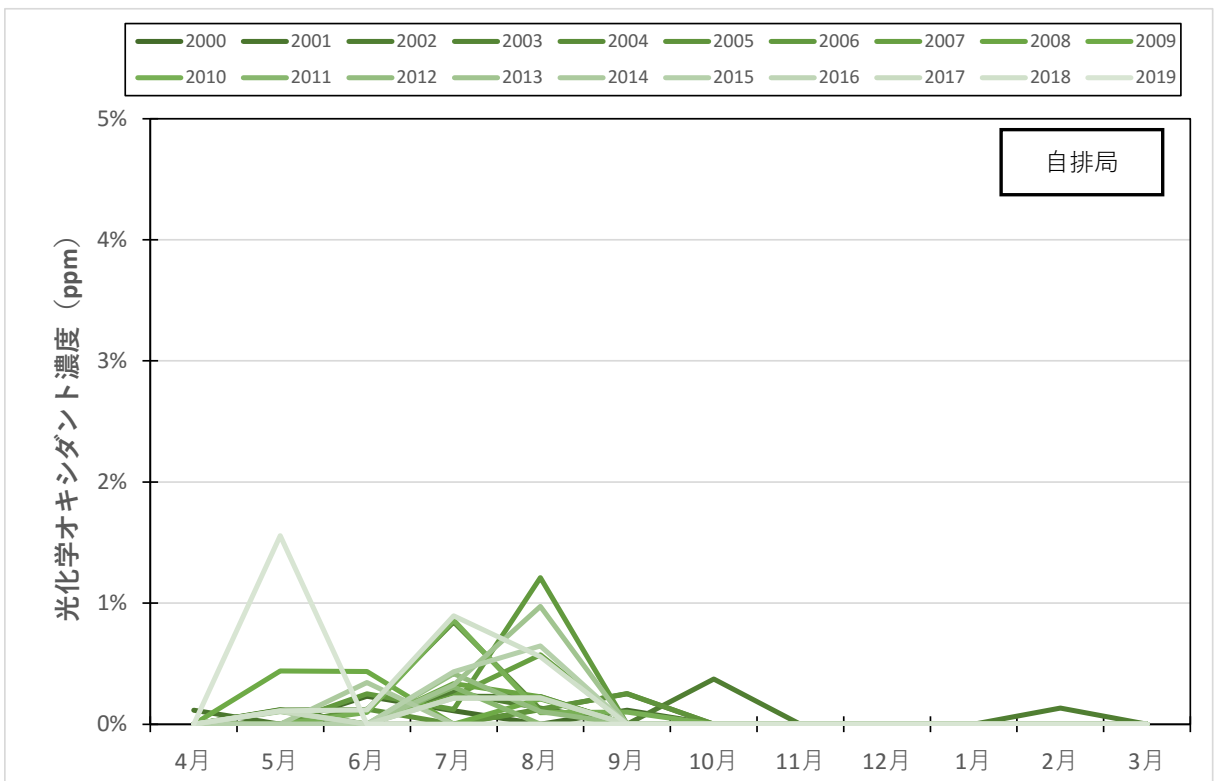
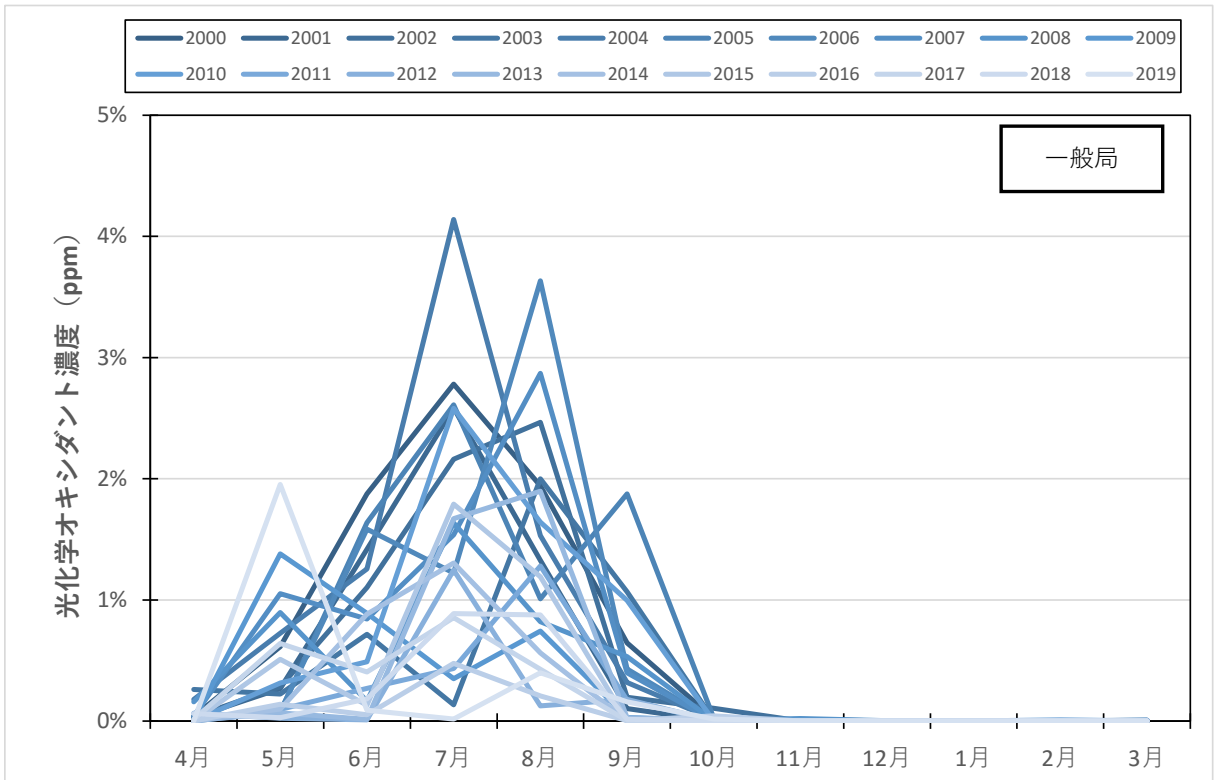


図 11 1時間値が0.12ppmを超えた日数の割合

### (3) 地域傾向

各集計項目の結果を地域に細分化した(図 12~図 17)。

全体として地域による差は小さいが、以下に関しては特徴的な傾向が見られる。

#### (年平均値)

- 「1時間値の年平均値」/関東地方/自排局・・・他と比べて常に低い(図 12)
- 「日最高1時間値の年平均値」/北海道/一般局・・・他と比べて常に低い(図 13)
- 「日最高1時間値の年平均値」/東北地方/一般局・・・他と比べて常にやや低い(図 13)
- 「日最高1時間値の年平均値」/関東地方、九州・沖縄地方/自排局・・・他と比べて常に低い(図 13)

#### (月平均値)

- 「1時間値の月平均値の20年平均値」/関東地方/一般局・・・10~2月が他と比べて低い(図 14)
- 「1時間値の月平均値の20年平均値」/関東地方/自排局・・・他と比べて常に低い(図 14)
- 「日最高1時間値の月平均値」/北海道、東北地方/一般局・・・4~10月が他と比べて低い(図 15)
- 「日最高1時間値の月平均値」/九州・沖縄地方/一般局・自排局・・・6~9月が他と比べて低い。5月と10月にピークをもつ二ツ山の分布となる(図 15)
- 「日最高1時間値の月平均値」/関東地方/自排局・・・他と比べて低い(図 15)

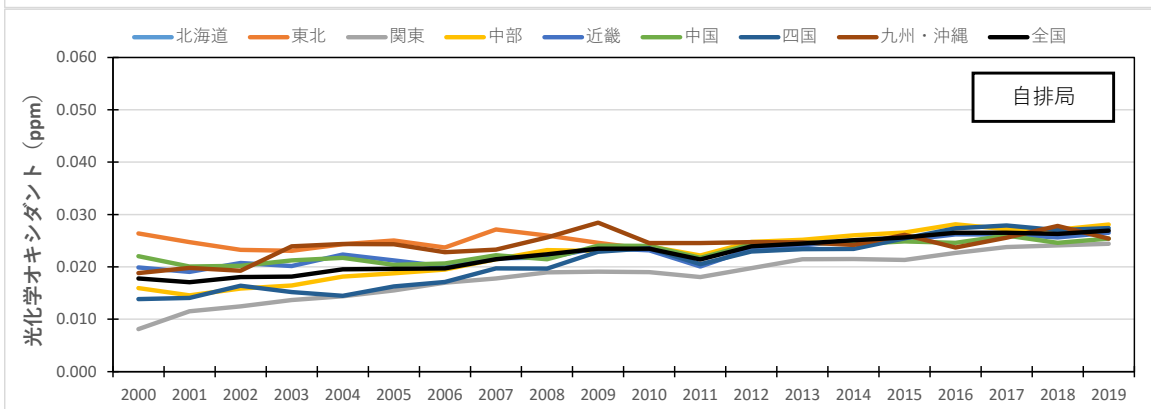
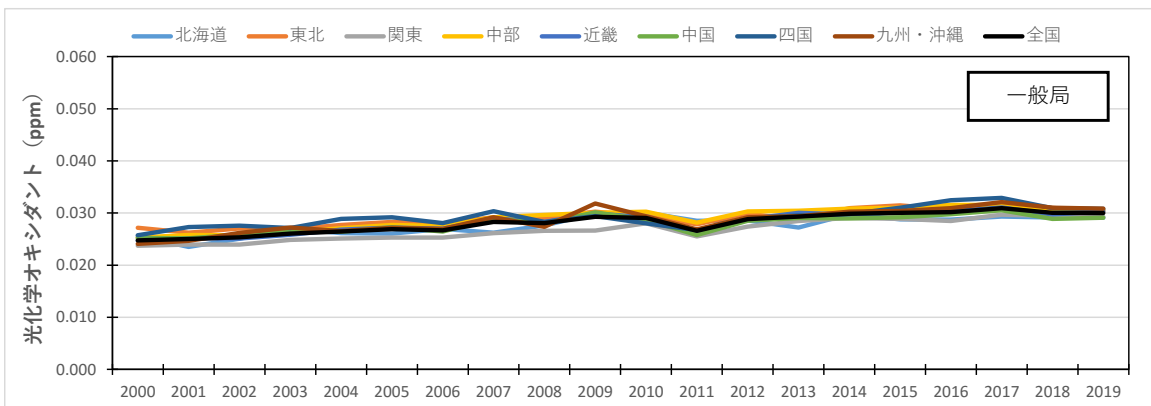


図 12 光化学オキシダントの地域別・年平均値の推移(1時間値の年平均値)

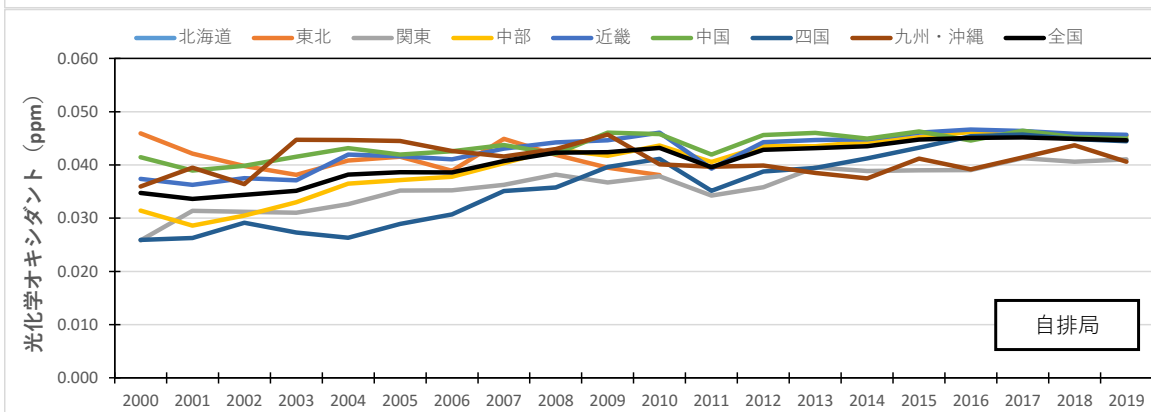
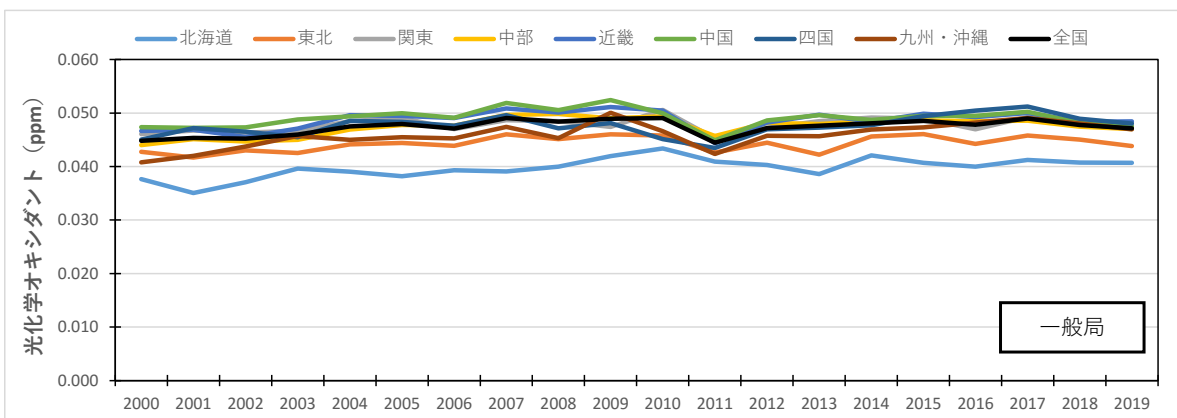


図 13 光化学オキシダントの地域別・年平均値の推移(日最高1時間値の年平均値)

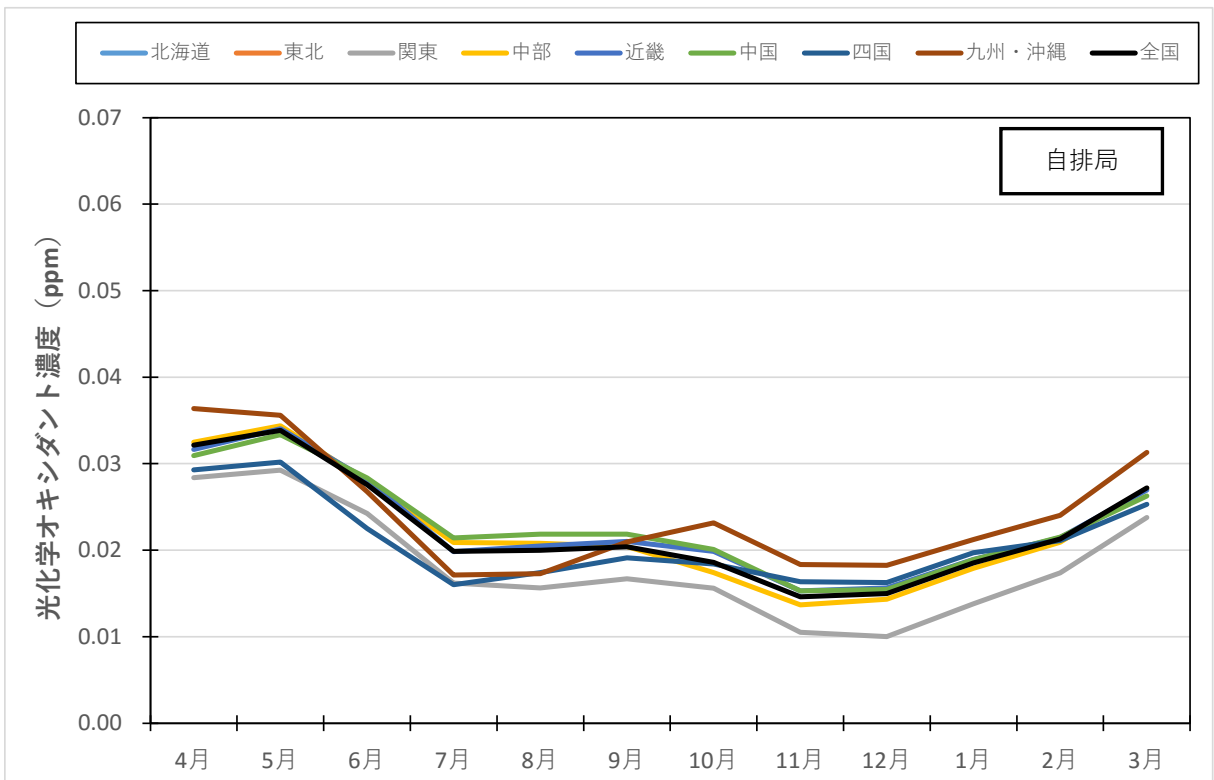
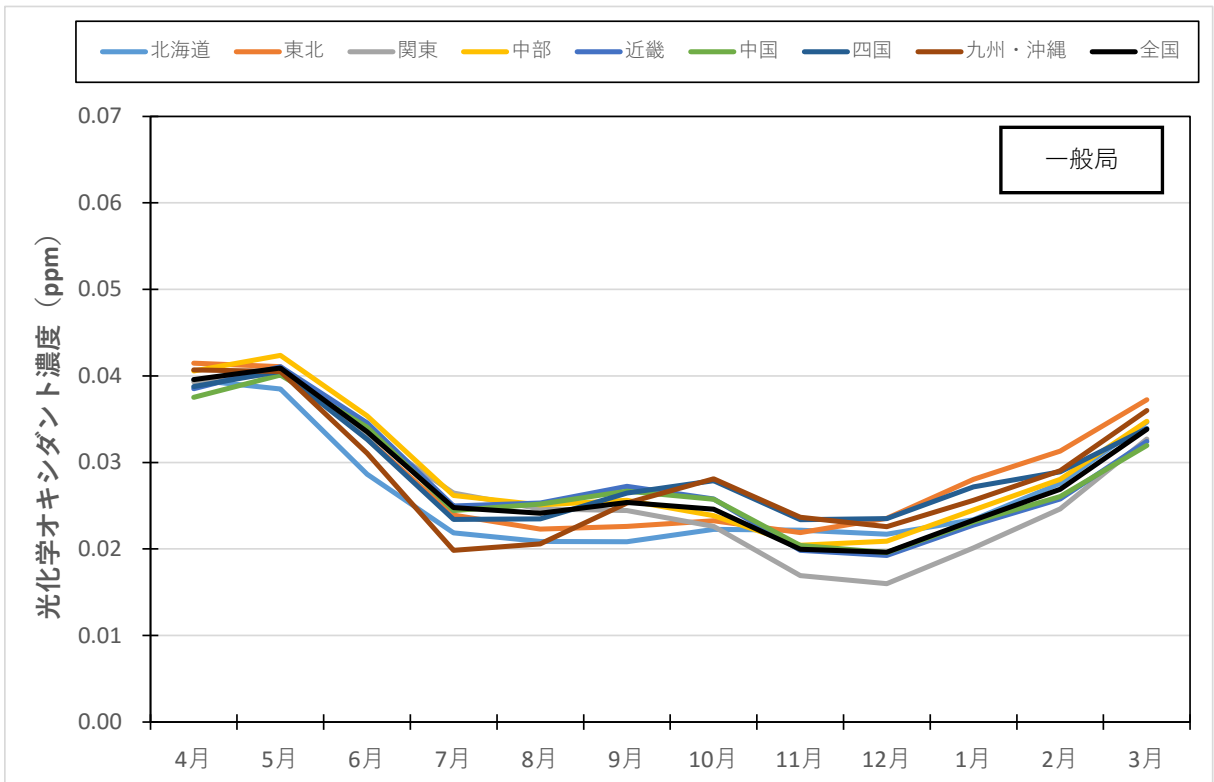


図 14 光化学オキシダントの地域別・月平均値の推移  
(1 時間値の月平均値の 20 年平均値; 2000-2019 年度)



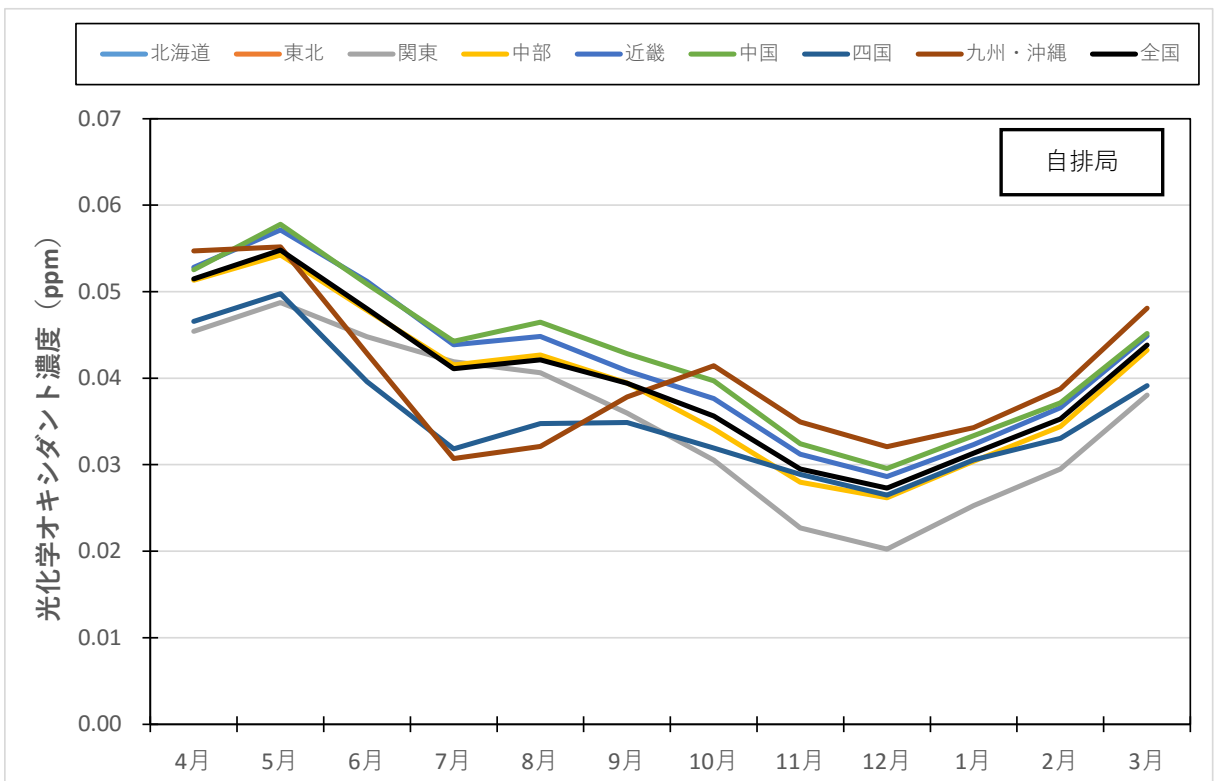
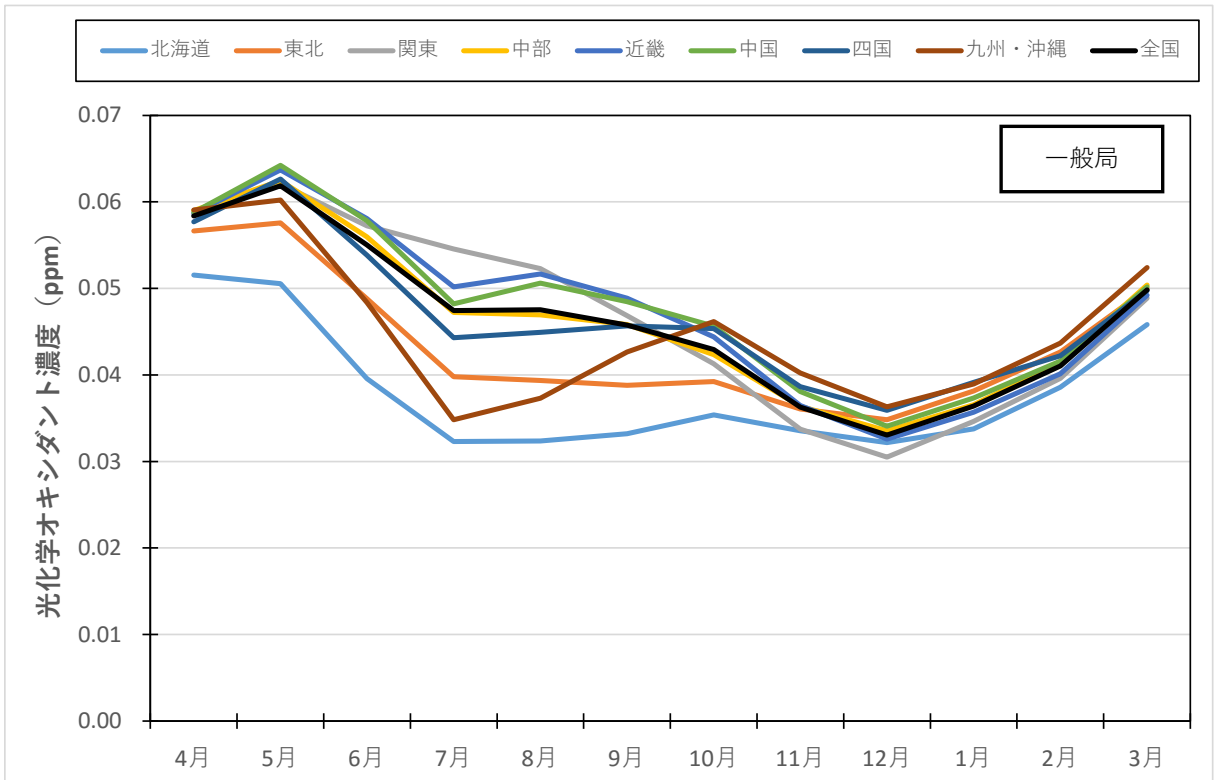


図 15 光化学オキシダントの地域別・月平均値の推移  
 (日最高1時間値の月平均値の20年平均値;2000-2019年度)

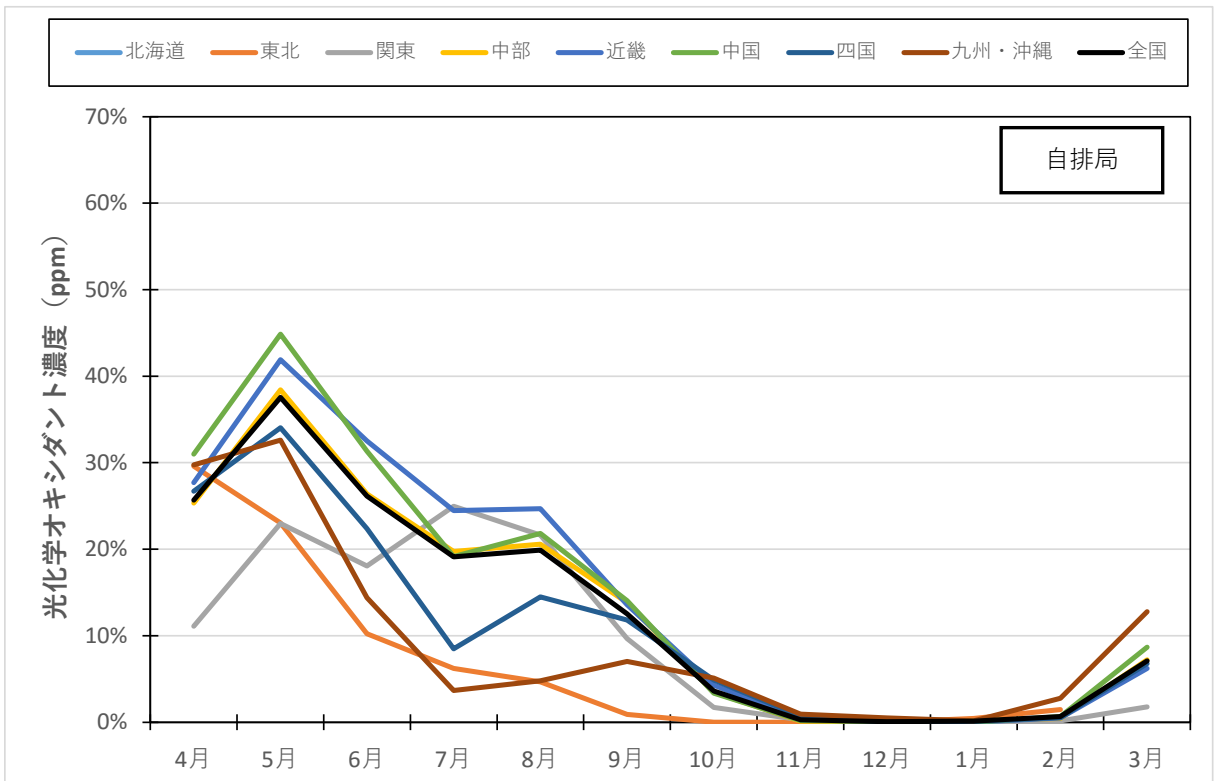
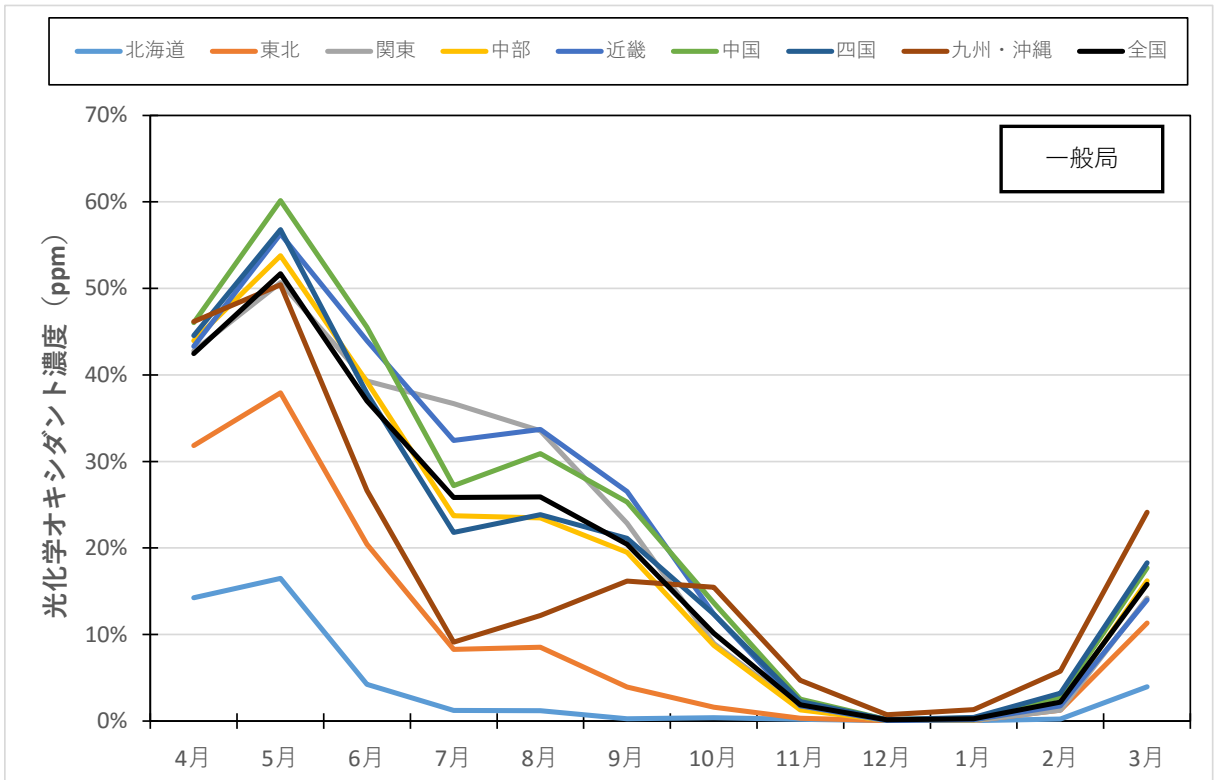


図 16 地域別の1時間値が0.06ppmを超えた日数の割合(20年平均値;2000-2019年度)

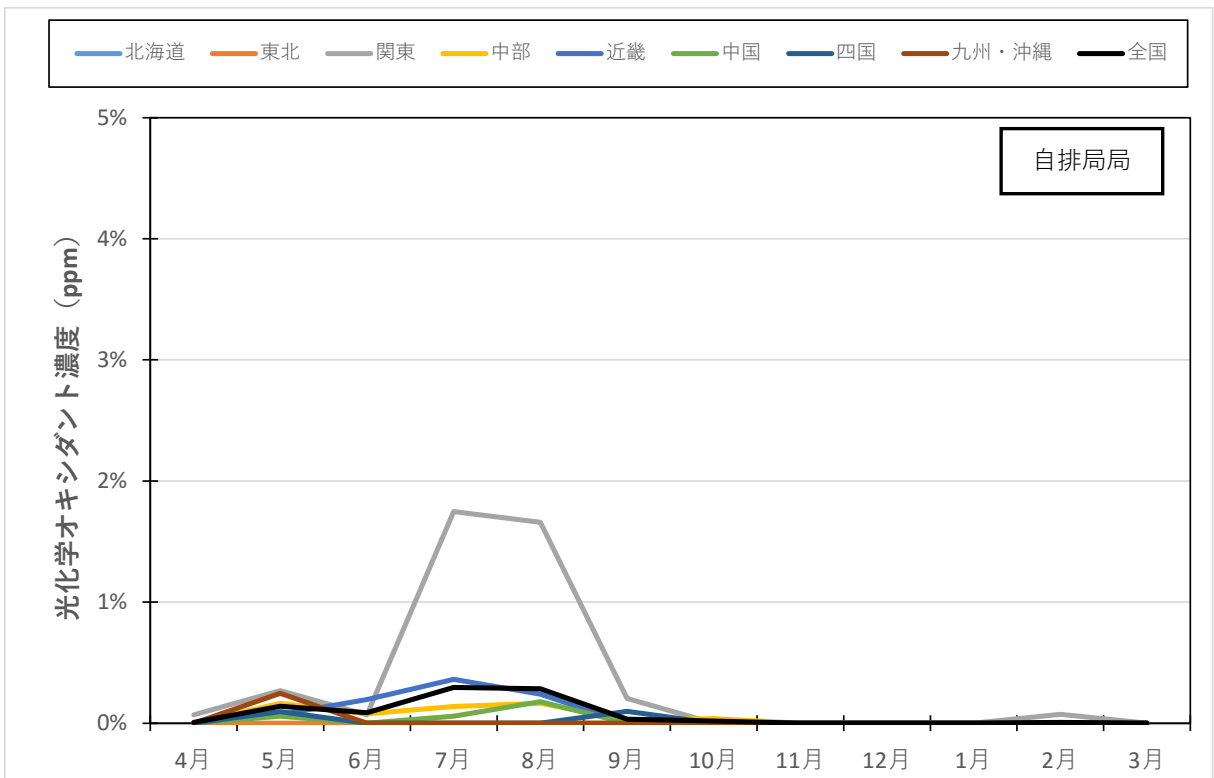
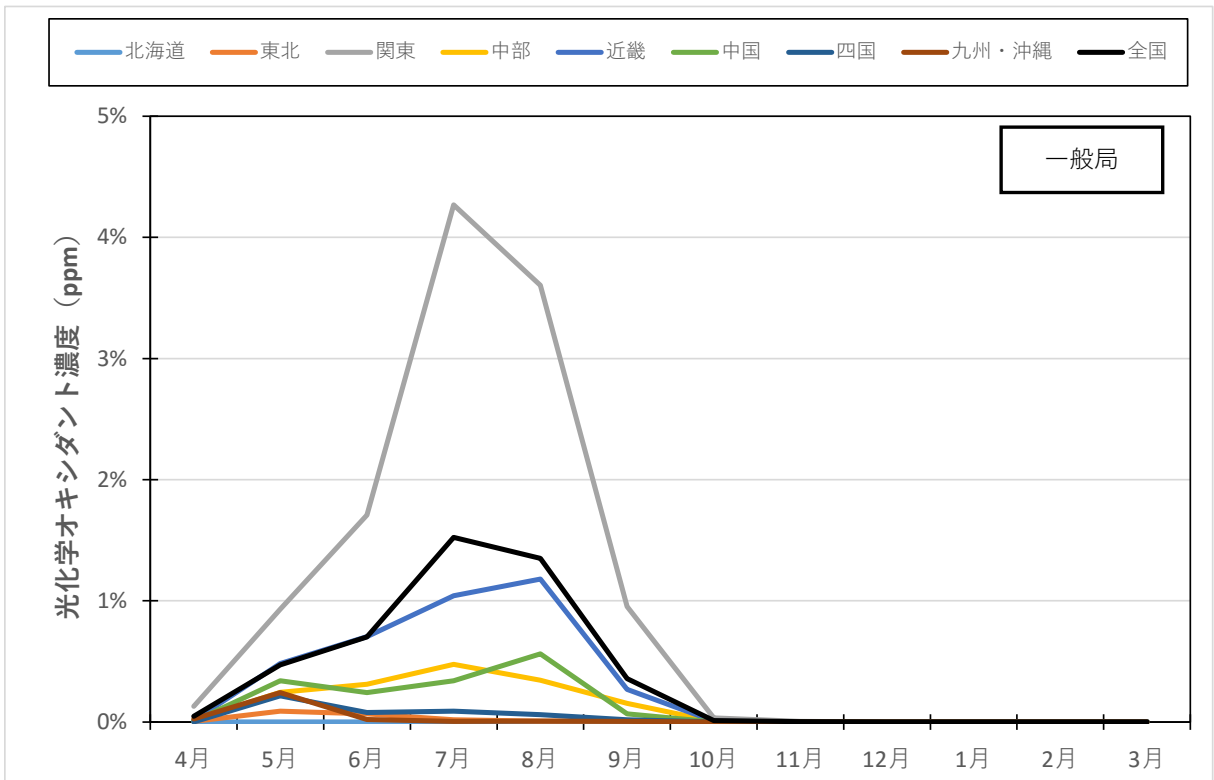


図 17 地域別の1時間値が0.12ppmを超えた日数の割合(20年平均値;2000-2019年度)