

## 光化学オキシダントの化学組成、生成機構について

### 1. 光化学オキシダントの化学組成

光化学オキシダント (Ox) とは、オゾン ( $O_3$ )、パーオキシアセチルナイトレート (PAN: Peroxy Acetyl Nitrate,  $CH_3-C(O)O_2NO_2$ ) 等のパーオキシアシルナイトレート (PANs: Peroxy Acyl Nitrates,  $R-C(O)O_2NO_2$ )、アルデヒド (R-CHO) 類のことであり、その大部分がオゾンである<sup>1</sup>。これらは、大気中の揮発性有機化合物 (VOC: Volatile Organic Compounds) と窒素酸化物 ( $NO_x$ ) の混合系に太陽光（特に紫外線）が照射されることにより反応して生成される。

日本における光化学オキシダントの環境基準設定に際しては、オゾン、PAN 及びその同族体、過酸化物、アルデヒド類等、光化学反応により二次的に生成される酸化性物質であって、中性ヨウ化カリウム溶液からヨウ素を遊離するもののうち二酸化窒素 ( $NO_2$ ) を除いた物質を「光化学オキシダント」と定義している。~~また、光化学オキシダントの大部分はオゾンである<sup>2</sup>。~~

### 2. 光化学オキシダントの生成機構

#### 2. 1 オゾンの生成機構

図 1 に、Ox の主成分であるオゾン  $O_3$  の生成機構を模式的に示した。

まず、 $NO_2$  が太陽光の照射を受けて一酸化窒素 (NO) と原子状酸素 (O) に光分解する。生成した O は直ちに酸素 ( $O_2$ ) 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、VOC が共存するとヒドロキシラジカル ( $\cdot OH$ ) との反応過程で生成するアルキルパーオキシラジカル ( $RO\cdot$ ) 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)。

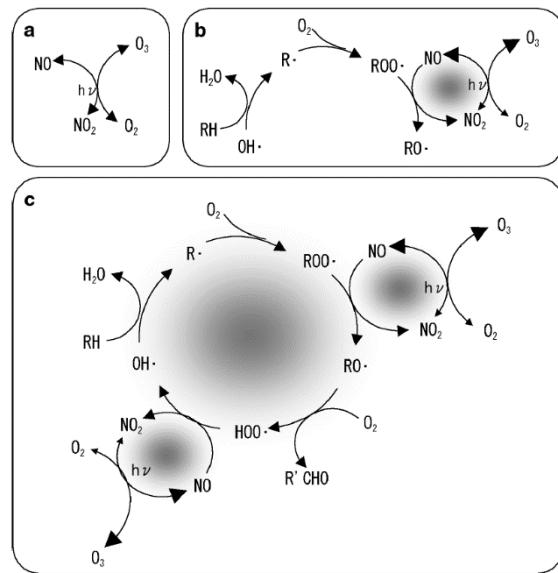
また VOC を発端とするラジカルは、 $O_2$  や NO との反応で形態を変えながら最終的に  $\cdot OH$  を再生する「ラジカルサイクル」あるいは「 $HO_x$  サイクル」を形成する (図 1c)。 $O_3$  は  $NO_x$  サイクルにより生成し、ラジカルサイクルは 2 つの  $NO_x$  サイクルを駆動する。大気中には  $O_2$  が豊富に存在していることを考慮すると、この  $O_3$  生成サイクルの駆動には VOC および  $NO_x$  ( $NO + NO_2$ ) の供給が必要である。その結果、 $O_3$  の発生は

<sup>1</sup> 「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。

<sup>2</sup> 「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。

1 NO<sub>x</sub> や VOC の放出量が大きい大都市圏において生じやすい。また NO<sub>2</sub>からの O<sub>3</sub>生成  
2 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  
3 季に多い。

4 光エネルギーのない夜間には、O<sub>2</sub>と NO<sub>2</sub> (+h ν) が反応し NO と O<sub>3</sub>が生成される  
5 プロセスの逆反応により O<sub>3</sub>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。  
6 このため、夜間の O<sub>3</sub>濃度は、一般に都市中心部のほうが郊外部より低くなる。



7  
8 図 1 オゾンの生成機構(板野泰之 (2006) より一部改変)

9 (a) O<sub>3</sub>の光化学生成機構。O<sub>3</sub>は NO<sub>2</sub>の光分解で生成した O と O<sub>2</sub>の結合により生成するがこの反応は可  
10 逆反応である。

11 (b) VOC (図中では RH) が存在すると、その OHにより開始される連鎖反応により ROOが NO を不可逆的  
12 に酸化するため、O<sub>3</sub>の生成が加速する。

13 (c) OHと反応した VOC はやがて OH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され  
14 る。

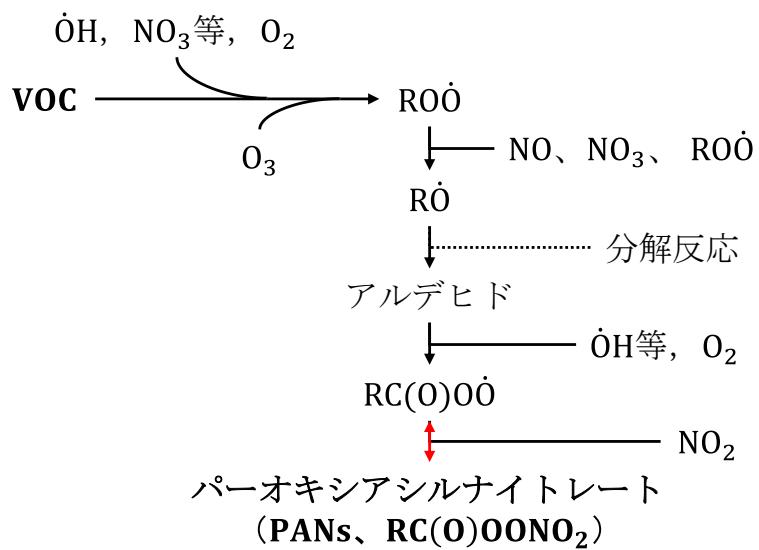
15

## 16 2. 2 PAN の生成機構

17 図 1 (c) の連鎖反応サイクル中で生成した ROOは NO、三酸化窒素 (NO<sub>3</sub>)、ROOと反  
18 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等を  
19 生成する (図 2 上段)。

20 生成したアルデヒドは、OH等、O<sub>2</sub>と反応してアシルパーオキシラジカル (RC(O)OO)  
21 を生成し、さらにNO<sub>2</sub>との反応により PAN 等のパーオキシアシルナイトレート (PANs)  
22 を生成する (図 2 下段)。

23



1

2 図 2 パーオキシアシルナイトレート(PANs)生成への VOC の関与  
3 (環境省資料 SPM とオキシダントの生成メカニズムより一部改変)

4

5 PAN と  $\text{O}_3$  の原因物質は  $\text{NO}_2$  と VOC である点は共通している。 $\text{O}_3$  の光化学分解に  
6 より生成される  $\cdot\text{OH}$  はアルカン、アルケン、芳香族と連鎖的に反応し、アルデヒド等のカ  
7 ルボニル系化合物を生成する。この結果として PAN の形成に寄与する。また  $\text{O}_3$  によ  
8 る  $\text{NO}_x$  の酸化も PAN の生成に寄与する。PAN 側から  $\text{O}_3$  に及ぼす影響としては、PAN  
9 が  $\text{NO}_2$  のリザーバーとして機能し、PAN の分解で生じた  $\text{NO}_2$  が  $\text{O}_3$  生成を促進しうる  
10 (環境省, 2016)。

11

## 12 2. 3 生物起源揮発性有機化合物 (BVOC) の国内排出量

13 前述のとおり、 $\text{Ox}$  は、大気中の VOC 等の有機化合物と  $\text{NO}_x$  の混合系が、太陽光  
14 (特に紫外線) 照射による反応を通じて生成するものである。

15 VOC には、人為起源揮発性有機化合物 (AVOC: Anthropogenic Volatile Organic  
16 Compound) と生物起源揮発性有機化合物 (BVOC: Biogenic Volatile Organic  
17 Compound) があり、BVOC の代表的な排出源は植物である。BVOC 排出量は AVOC  
18 の排出量より多いと考えられており、例えば平成 27 年度の日本国内の VOC 総排出量  
19 は 307 万 t 年<sup>-1</sup> であり、そのうち BVOC は 213 万 t 年<sup>-1</sup> (69.4%) を占めるとした推計  
20 結果がある。なお、同推計における AVOC の排出量は 94 万 t 年<sup>-1</sup>、 $\text{NO}_x$  の排出量は  
21 171 万 t 年<sup>-1</sup> である (PM<sub>2.5</sub> 排出インベントリ及び発生源プロファイル策定検討会事務局,  
22 2019)。

23 植物由来の BVOC は、植物が生産する二次代謝物のうち大気へ放出される揮発性の  
24 物質であり、植物の葉、茎、根や森林の土壤から放出されている。BVOC の代表的な物  
25 質はテルペノイドであり、揮発性の高いものから、1 分子に炭素原子 5 個を含むイソプレ  
26 ン ( $\text{C}_5\text{H}_8$ )、炭素原子を 10 個含むモノテルペノイド ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ )、炭素原子を 15 個含むセス

1 キテルペン ( $C_{15}H_{24}$ )、炭素原子を 20 個含むジテルペン ( $C_{20}H_{32}$ ) となり、炭素数の多  
2 いセスキテルペン、ジテルペンは半揮発性の物質である。イソプレンは単一物質、モノ  
3 テルペンは様々な異なる化学構造を持つ 100 以上の異性体からなる。代表的なモノテ  
4 ルペンはマツの香りの  $\alpha$ -ピネンやオレンジの香りのリモネンである(谷と望月, 2016)。

5 植物から放出される BVOC の種類や放出特性は植物種によって異なり、日中のみあ  
6 るいは一日を通して放出し続ける種や BVOC をまったく放出しない種もある。BVOC  
7 の放出量は葉温や日射量等の気象条件にも依存する。また、昆虫による葉の食害の外的  
8 ストレスも、ある種のテルペン類の生産・放出を高めることが知られている(谷と望月,  
9 2016)。

10 BVOC の代表的な物質であるテルペン類は、 $O_3$  や  $\cdot OH$  に対して反応性が極めて高く、  
11  $\cdot OH$  との一連の反応によって局地的な  $O_3$  生成にかかわる(谷と望月, 2016)。

12

### 13 3. 参考文献

14 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,  
15 115-122.

16 環境省 SPM とオキシダントの生成メカニズム.  
17 <https://www.env.go.jp/air/osen/voc/materials/101.pdf> (accessed 2022.06.15).

18 環境省. (2016) 平成 27 年度光化学オキシダント等大気汚染物質文献レビュー調査等業  
19 務 新たな科学的知見に基づく光化学オキシダントの環境基準の再評価の論  
20 点に係るとりまとめ報告書

21 谷晃, 望月智貴. (2016) 大気環境と植物の揮発性有機化合物放出. 大気環境学会誌, 51,  
22 A51-A56.

23 PM<sub>2.5</sub> 排出インベントリ及び発生源プロファイル策定検討会事務局. (2019) 平成 30 年  
24 度 PM<sub>2.5</sub> インベントリ及び発生源プロファイル策定委託業務報告書.

25