

## 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<sub>3</sub>)、パーオキシアセチルナイトレート(PAN: Peroxy Acetyl Nitrate、CH<sub>3</sub>-C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)等のパーオキシアシルナイトレート(PANs: Peroxy Acyl Nitrates、R-C(O)O<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>)、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<sub>x</sub>)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、過酸化物質、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<sub>2</sub>)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<sub>3</sub>の生成機構を模式的に示した。

まず、NO<sub>2</sub>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<sub>2</sub>)と反応してO<sub>3</sub>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<sub>3</sub>はNOと反応してNO<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>を生成することで減少する。

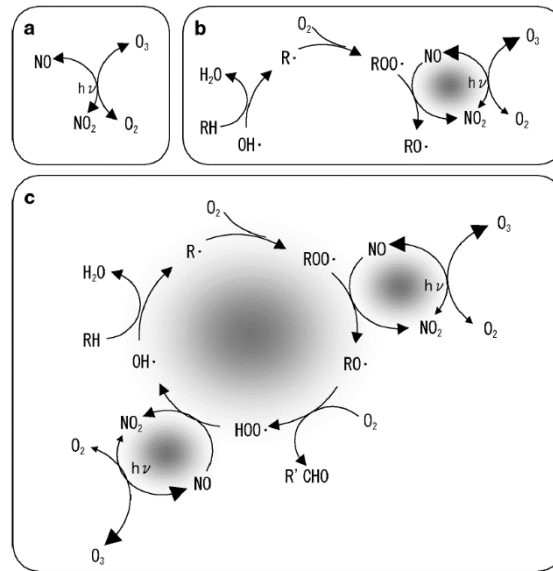
しかしながら、VOCが共存するとヒドロキシラジカル(•OH)との反応過程で生成するアルキルパーオキシラジカル(ROO•)によるNOの酸化経路が開かれて「NO<sub>x</sub>サイクル」が形成され、O<sub>3</sub>が増加する(図1b)。

またVOCを発端とするラジカルは、O<sub>2</sub>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<sub>x</sub>サイクル」を形成する(図1c)。O<sub>3</sub>はNO<sub>x</sub>サイクルにより生成し、ラジカルサイクルは2つのNO<sub>x</sub>サイクルを駆動する。大気中にはO<sub>2</sub>が豊富に存在していることを考慮すると、このO<sub>3</sub>生成サイクルの駆動にはVOCおよびNO<sub>x</sub>(NO+NO<sub>2</sub>)の供給が必要である。その結果、O<sub>3</sub>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<sup>●</sup> 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> (+hν) 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  
 6 なる。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<sup>●</sup> により開始される連鎖反応により ROO<sup>●</sup> 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<sup>●</sup> と反応した VOC はやがて OH<sup>●</sup> 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<sup>●</sup> は NO、三酸化窒素 (NO<sub>3</sub>)、ROO<sup>●</sup> と反  
 18 応してアルコキシラジカル (RO<sup>●</sup>) を生成する。RO<sup>●</sup> 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<sup>●</sup> 等、O<sub>2</sub> と反応してアシルパーオキシラジカル (RC(O)O<sup>●</sup>)  
 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 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  $\dot{O}H$  に対して反応性が極めて高く、  
11  $\dot{O}H$  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  $PM_{2.5}$  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  $PM_{2.5}$  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