

## 1. 光化学オキシダントとその生成機構

### (1) 光化学オキシダントと光化学スモッグ

光化学オキシダントは、自動車や工場・事業場などから排出される大気中の窒素酸化物や炭化水素（とくに不飽和炭化水素）が太陽光（紫外線）を受けて、光化学反応により生成される二次的汚染物質である。これらは、オゾン、パーオキシアセチルナイトレートその他の酸化性物質であり、ほとんどがオゾン（ $O_3$ ）である。光化学反応により生成される酸化性物質のうち、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、二酸化窒素を除いた物質を「光化学オキシダント」とよんでいる。

なお、現在、東京都などで使用されている乾式のオキシダント自動測定機は紫外線吸収法であるため、光化学オキシダントのうちオゾンのみを測定している。

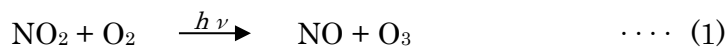
光化学オキシダントが物質の総称を意味するのに対し、光化学スモッグは現象を指したことばである。光化学オキシダントの濃度が高くなったときは、気象条件によっては、大気が白くもやのかかった状態となることから、この状態を「光化学スモッグ」とよんでいる。

### (2) 光化学オキシダントの生成機構

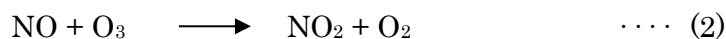
環境大気中での光化学オキシダント生成機構はチャンバー実験から概ね次の①②と考えられている。

#### ① $NO_2$ の光化学解離による生成

二酸化窒素( $NO_2$ )に紫外線が当たると(1)式で表される解離を起こし、一酸化窒素( $NO$ )と  $O_3$  を生成する。



生成した  $O_3$  は  $NO$  と反応し再び  $NO_2$  となる。



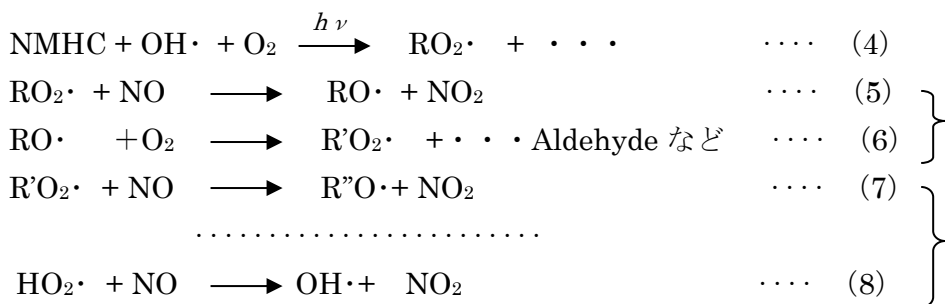
$NO_2$ ,  $NO$ ,  $O_3$  の3物質は(3)式で表される速い平衡状態にあり、 $NO_2$  に紫外線があたる状態では、常にこの3物質が存在する。 $K$  は平衡定数である。



なお、この平衡に非メタン炭化水素(NMHC)は関与しない。

#### ② 過酸化ラジカル( $RO_2\cdot$ )による $NO$ 酸化

NMHC が存在すると、紫外線により発生した OH ラジカル(OH·)と NMHC が(4)式のように反応し、反応性の高い過酸化ラジカル(RO<sub>2</sub>·)を生成する。RO<sub>2</sub>·は NO を酸化し NO<sub>2</sub> を生成する一方、自身はアルコキシラジカル(RO·)となる {(5)式}。RO·は O<sub>2</sub> と反応して C 数の少ない別の過酸化ラジカル R'O<sub>2</sub>·となる {(6)式}。このようにして過酸化ラジカルが再生され、OH·も最終的に再生されるので、連鎖的に NO は NO<sub>2</sub> に酸化されていく {(7), (8)式}。生成した NO<sub>2</sub> は紫外線により NO と O<sub>3</sub> を生成する。このようにして①の光化学平衡が維持されながら、NO が減少し、O<sub>3</sub> 生成が加速されていく。



③オゾン生成の終了

紫外線による O<sub>3</sub> の生成は、NO<sub>2</sub> が酸化され硝酸 (SPM の構成要素) などになり、反応系から除去されるまで続く。

