

滋賀県における光化学オキシダント等の濃度変動要因の把握

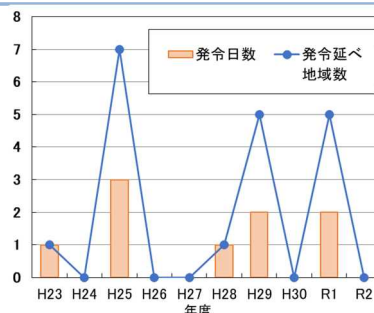
高取 惇哉・江下 舞・鵜飼 隆成・瀧野 昭彦

1. 目的

光化学オキシダント（ O_x ）は、窒素酸化物（ NO_x ）および揮発性有機化合物（VOC）を前駆物質として大気中の光化学反応により生成し、光化学スモッグの原因となる大気汚染物質である。排出削減の取組によって前駆物質濃度は継続的に低下傾向にあるにもかかわらず、 O_x の平均濃度には低下傾向が見られず、また、環境基準非達成状況が続き、近年でも光化学スモッグ注意報が発令されている。そこでこの調査解析では、 O_x の長期変動要因や高濃度事象の発生要因を、モニタリングデータの解析や前駆物質を含む観測により検証することを目的とする。また、微小粒子状物質（ $PM_{2.5}$ ）についても、光化学反応により O_x と同時に生成する成分に着目した調査・解析を行い、更なる濃度低減を図るための知見の蓄積を目指す。

【現状における課題】

- 全県で O_x 環境基準非達成
- 光化学スモッグ注意報の発令
- O_x の平均濃度は長期的に上昇
- $PM_{2.5}$ は環境基準値付近



光化学スモッグ注意報発令状況

項目	一般局	自排局
二酸化硫黄（ SO_2 ） （長期的評価）	5	8
浮遊粒子状物質（SPM） （長期的評価）	48	39
光化学オキシダント（ O_x ）	188	168
二酸化窒素（ NO_2 ）	60	75
一酸化炭素（CO） （長期的評価）	-	5
微小粒子状物質（ $PM_{2.5}$ ） 長期基準	67	67
短期基準	77	84

指標値（R2 年度最大局）／環境基準値（%）

【課題解決に向けた対応】

1 光化学オキシダント濃度上昇要因の把握

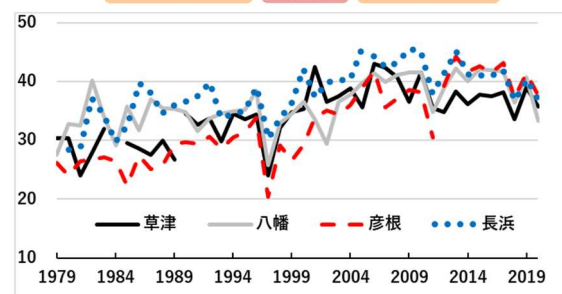
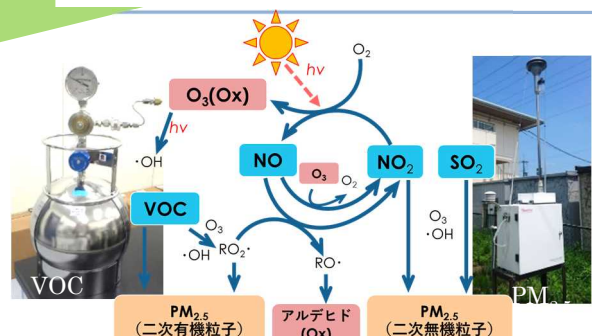
○ O_x とその前駆物質（VOC 等）の動態を詳細に把握する調査を行い、 O_x 濃度の上昇と前駆物質濃度・組成等との関連を解析する

2 光化学オキシダント濃度の長期変動要因の把握

- 蓄積されたモニタリングデータを用いて、 O_x 濃度の長期変動要因等を検証する

3 $PM_{2.5}$ 中の有機粒子の動態把握と起源の推定

- 指標となる成分を測定することで、 $PM_{2.5}$ 中の有機粒子の動態を把握し、その起源を推定する



O_x 昼の平均濃度の経年推移（ppb、5~9月平均）

【第六期中期計画での到達点】

- 光化学オキシダント、微小粒子状物質濃度低減のための基礎資料を提供

2. 研究内容と結果

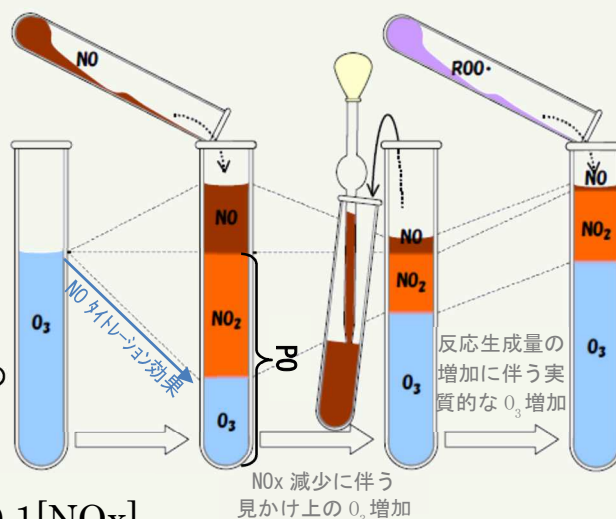
初年度である 2020 年度には、モニタリングデータを用いて現況を把握するための解析を実施したほか、 O_x の前駆物質となる VOC の試行的な調査や、 $\text{PM}_{2.5}$ 中の光化学二次生成指標となる有機成分の測定法の検討を行った。本稿ではそのうち、特にモニタリングデータを用いて近年の O_x 等の変動の実態を明らかにした解析結果を紹介する。

【近年の O_x 濃度変化と NO タイトレーション効果の影響】

O_x 濃度には様々な要因が影響していると考えられ、中には経年的に大きく変化している要因もある。 O_x 生成の前駆物質の排出量については、国内での削減が進んだ一方、 O_x の越境汚染をもたらす周辺諸国では、国・年代・物質によって様々に変化している。また、気象条件も地球規模の気候変動の影響などを受け変化している。現在の状況に即した対策の方向性を検討する上では、 O_x やその変動要因の現況を正確に把握することが欠かせない。そこで、本研究ではまずは近年の O_x の変化傾向を詳細に検討することとした。ここでは、 NO タイトレーション効果（解説参照）による見かけ上の変化を把握し、実質的な変化傾向を議論するため、 O_x 自体の変化傾向のほか、ポテンシャルオゾン（ PO 、解説参照）も利用した。

<解説： NO タイトレーション効果とポテンシャルオゾン（ PO ）>

- ✓ **NO タイトレーション効果**：オゾン（ O_3 、 O_x の主要成分）が、大気中で NO と反応して NO_2 を生成し、消失すること
※ NO_2 に変化しても、紫外線を受ければすぐに O_3 が生成するので、実質的には O_3 は減っていない
- ✓ NO_x が減少するとこの効果も減少するため、見かけ上 O_3 は増加
- ✓ NO タイトレーションにより生じた NO_2 と O_3 の合計として**ポテンシャルオゾン（ PO ）**を定義
⇒ PO の利用により、 NO タイトレーション効果の影響を除去して実質的な O_3 の変動を検証可能



$$\text{PO の定義式：} [\text{PO}] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2] - 0.1[\text{NO}_x]$$

板野（2011）を改変

O_x および NO_x を測定している県内各地の大気汚染常時監視局のモニタリングデータを用い、2011 年度から 2019 年度にかけての O_x 等の経年変化率（回帰直線の傾き）を算出した。

通年の全日平均値で見た場合、 O_x 濃度は多くの地点で上昇していた（変化率が＋）一方、 PO 濃度で見ると低下している（変化率が－）地点の方が多かった（図 1）。また、同期間の NO_x 濃度はいずれの地点でも減少傾向にあった。これらのことから、 O_x 濃度の上昇は、 NO_x 濃度の低下による NO タイトレーション効果の減少の影響によるところが大きく、実質的な O_x 濃度（ PO 濃度）としては、概ね横ばいないし低下傾向にあると考えられる。なお、その傾向には地域差が見られ、南西部の都市部において、他地域に比べ O_x や PO の変化率の値が高めであった（図 1、2）。

さらに月別・時間帯別に見ると、濃度変化の傾向は、季節や時間帯によっても異なっていた（図 3）。一般に O_x 濃度の日内変動は、日射により地域内（滋賀県の場合は主に近畿域内）で光化学反応が進む午後にピークを迎える。この O_x 濃度がピークとなる時間帯（図 3 の色付き部分）について見ると、 O_x が高

濃度となりやすい暖候期（4～9月）の中でも、5月は上昇が大きかった一方、特に7月など夏季は逆に低下傾向が見られた。POとOxの差分（図3中央）で示されるNOタイトレーション効果分の変化率は、同時間帯ではほぼゼロであることから、この時間帯におけるOx濃度変化は、NOタイトレーション効果の変化ではなく、実質的なOx濃度の変化を示すと考えられる。実質的なOx濃度は、①地域内での反応による生成量と②地域外からの流入量の、両方の影響を受けるが、特にピーク時間帯におけるOx濃度は、①の影響を強く受ける。このため、地域内での反応によるOx生成が、5月には促進される一方、7月など夏季には抑制される傾向にあることが考えられる。それ以外の時間帯ではNOタイトレーション効果の減少が見られており、Oxの平均濃度の上昇には、夜間や午前中のNOx濃度の低下が寄与していると考えられる。ただし、NOタイトレーション効果の減少分の影響を差し引いても6月などは夜間も含め全体に上昇しており、その要因は別途検討を要する。また、草津―長浜間で比較すると、北部の長浜の方が全体に変化率の値は低めで、特に夏季のピーク時間帯の減少が目立った。このように、月や地域によって傾向が異なる要因についても、今後検討が必要と考えられる。

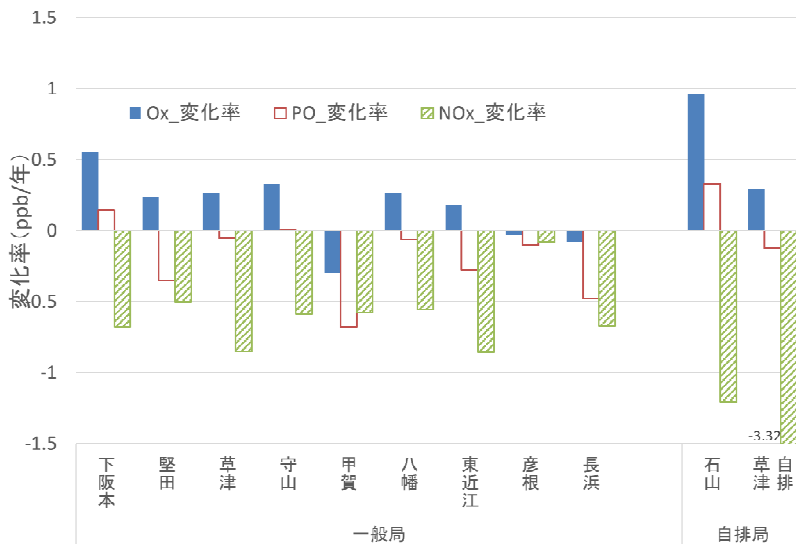


図1 O₃、PO、NO_x 濃度全日平均値の経年変化率

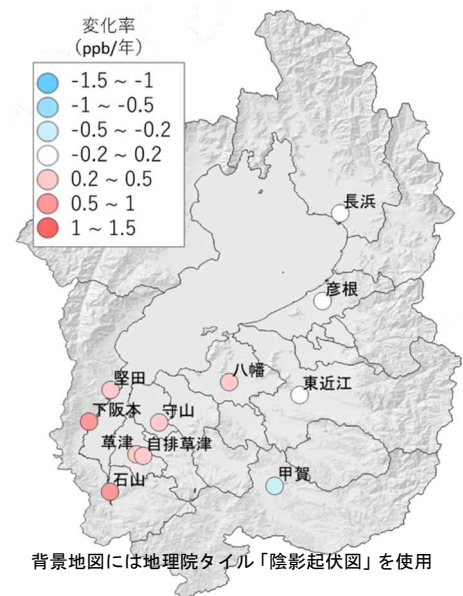


図2 O₃ 濃度全日平均値の経年変化率の分布

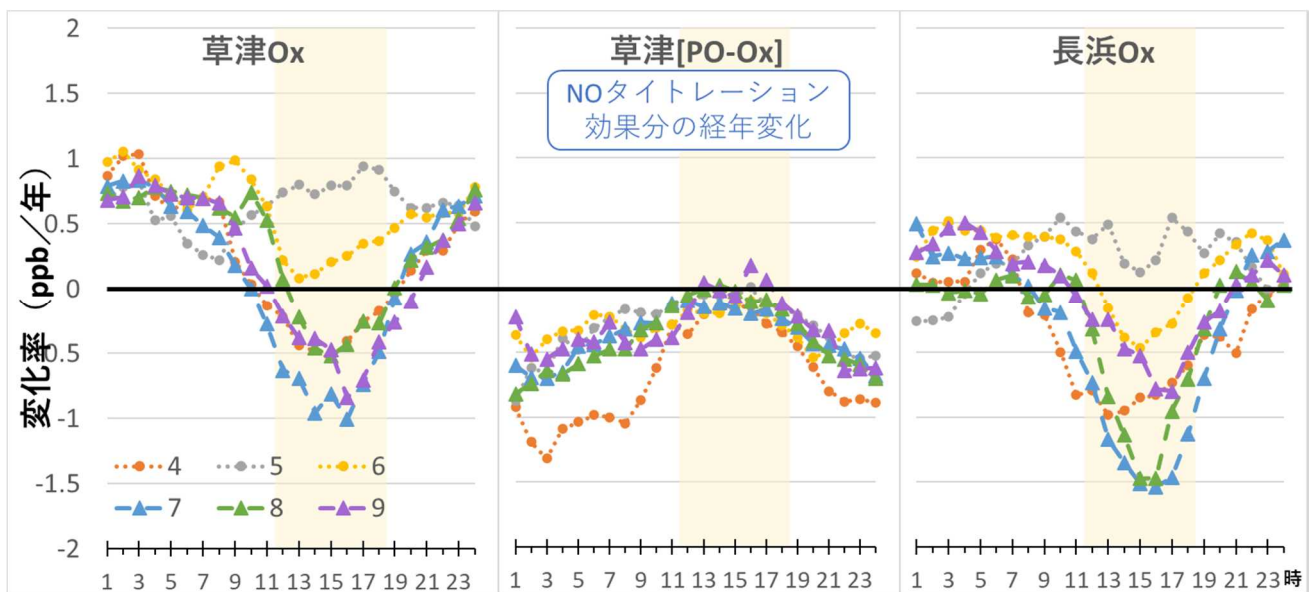


図3 草津および長浜における、暖候期の時刻別 O₃ 濃度経年変化率

【前駆物質（VOC）の経年変化の把握】

VOC は、 O_x や $PM_{2.5}$ の前駆物質の一つであり、様々な成分が含まれる。この VOC 全体の総量の指標として非メタン炭化水素（NMHC）が用いられ、県内各地でモニタリングを実施している（図 4）。しかし、VOC は成分により O_x 生成のしやすさが大きく異なること、また、 O_x 生成への影響が大きいアルデヒド類を含む一部の成分については NMHC の測定法では検出されにくいことから、NMHC のみならず VOC 成分の濃度を個別に把握することが望ましい。個別成分のモニタリングとしては、人体への直接的な健康影響が懸念される有害大気汚染物質等一部の VOC 成分（表 1）について、月に 1 回の頻度で県内各地での調査を実施している。既知の大気中 VOC 成分の一部のみではあるが、人為的な排出量が多く、かつ O_x 生成への影響が大きい成分も含まれていることから、今回、このデータを O_x 生成への影響という観点から再整理した結果を紹介する。

表 1 モニタリング対象の VOC 成分
(2020 年度時点)

グループ	成分例	成分数
芳香族	トルエン	8
含ハロゲン	ジクロロメタン	28
アルデヒド	ホルムアルデヒド	2
含窒素	アクリロニトリル	3
その他	1,3-ブタジエン	3

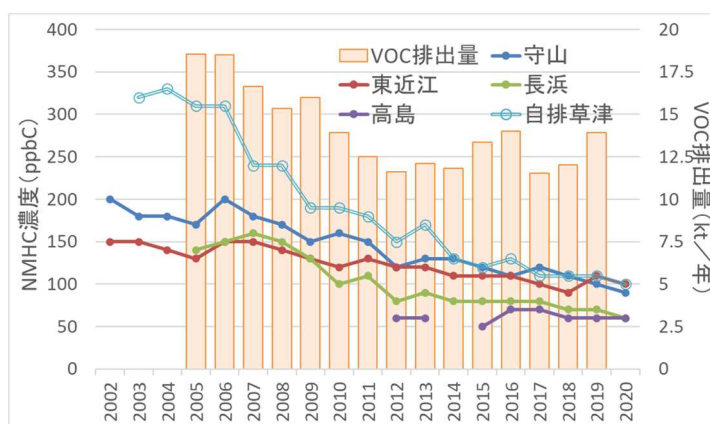


図 4 県内各地の NMHC 濃度および県内の事業所等からの VOC 排出量※の経年推移

※「揮発性有機化合物（VOC）排出インベントリについて 令和 3 年 3 月」より

個別にモニタリングしている VOC 成分は含ハロゲン化合物を中心に 44 成分あり、その濃度を NMHC と比較するため炭素数に換算して表すと、大部分を芳香族炭化水素類が占めていた（図 5 左）。経年推移を見ると、2000 年代後半に濃度が大きく低下し、その後の低下は緩やかになっている。これは、県内の事業所等からの VOC 排出量の推移（図 4）とも整合しており、大気汚染防止法の VOC 排出規制（2006 年～）などの効果が現れていると考えられる。NMHC の濃度も、県内各地で概ね経年的に減少傾向にあるが（図 4）、測定成分濃度の総和が NMHC 濃度に占める割合は、2000 年代半ばには半分程度であったものが、現在では 2～3 割程度となっており（図 5 左）、逆に言えば、このモニタリング調査では把握していない成分の比率が高くなってきている。これについては、本研究の中で、対象成分を広げた VOC 成分調査にも着手しており、従来未把握だった成分を含めた濃度実態を明らかにしていく予定である。

一方、同じデータを O_x 生成への影響の強さを考慮した「オゾン生成ポテンシャル」という指標に換算すると、芳香族とアルデヒド類が大部分を占めていた。また、2000 年代半ばには同じく芳香族の比率が高かったものが、芳香族の濃度が大きく低下した一方でアルデヒド類の濃度低下はわずかであったため、近年では両者が同程度となっている（図 5 右）。アルデヒド類は、工業原料などとしての利用過程や、自動車等の排出ガスの成分として、人為的に直接排出される（一次排出）ほか、光化学反応により他の VOC から生成する（二次生成）。県内での調査結果にみられるアルデヒド濃度は、調査地点周辺における一次排出源の状況にかかわらず、ほぼ同レベルであり、人為的な一次排出量から推定される大気中濃度の数～数十倍にのぼる（図 6）。このことから、滋賀県内では、人為的な一次排出よりも、

二次生成由来の割合が高いと考えられる。また、アルデヒド類の濃度は夏季にピークを持つ明瞭な季節変化を示し、調査時の気温やO₃濃度変化量などとの関連が強かったことも、これを裏付けている(図7)。今後、O_x低減のためのVOC削減対策を考える際には、このような二次生成VOCの影響についても考慮する必要がある。

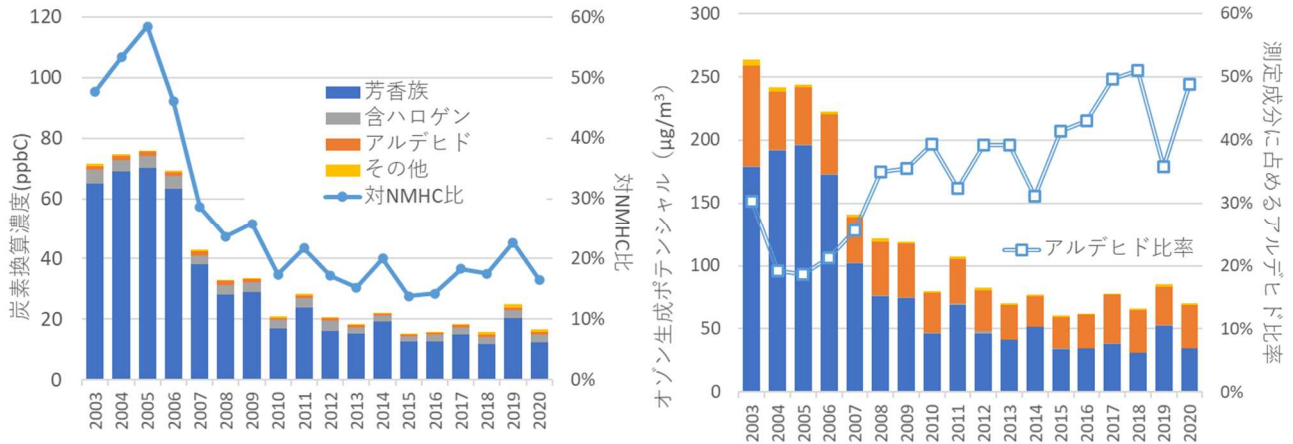


図5 東近江におけるグループ別VOCの経年推移(左:炭素数換算濃度、右:オゾン生成ポテンシャル)

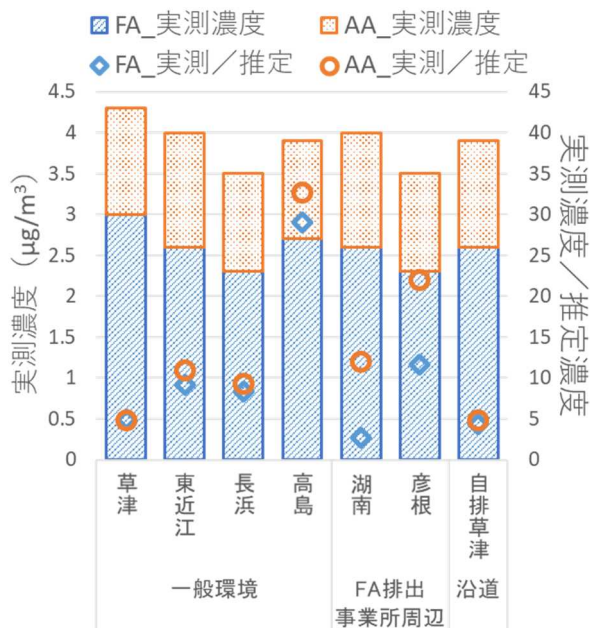


図6 県内各地のアルデヒド類濃度の実測値および推定濃度※との比(2018年度年間平均値)

FA:ホルムアルデヒド、AA:アセトアルデヒド

※PRTRマップ(NITE)より

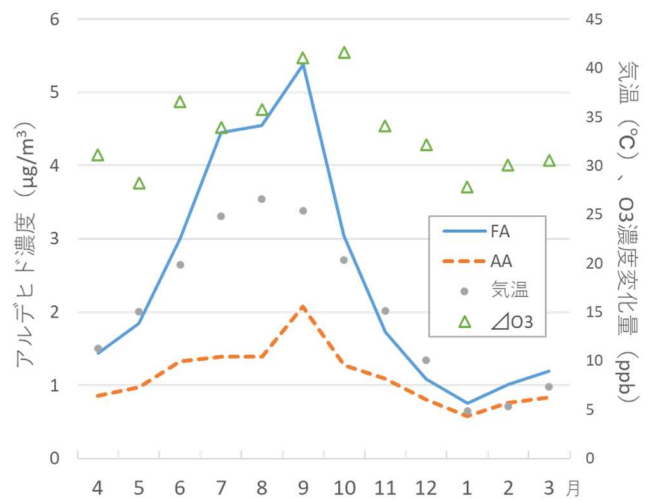


図7 2015~19年度の一般環境4地点におけるアルデヒド類濃度測定結果の月別平均値と、調査時の平均気温およびO₃濃度の変化量(1時間値の最大-最小、△O₃)

3. まとめ

- 近年でもO_x濃度の上昇は続いているが、NOタイトレーション効果の減少の影響を受けており、P0で見る実質的なO_x濃度としては横ばい、ないしやや低下傾向(季節や県内地域による差あり)
- 前駆物質のVOCは芳香族を中心に削減が進んだ一方、未把握成分やアルデヒド類の割合が上昇