

# 滋賀県における光化学オキシダントの濃度変動要因の把握

高取惇哉・奥居紳也<sup>1)</sup>・山本春樹・城戸宥香<sup>2)</sup>・月瀬俊・櫻井克俊・古角恵美・池田将平・五十嵐恵子<sup>3)</sup>

## 1. 目的

光化学オキシダント (Ox) は、光化学スモッグの原因となる大気汚染物質であり、窒素酸化物 (NOx) および揮発性有機化合物 (VOC) を前駆物質として光化学反応により生成される。排出削減の取組により前駆物質の大気中濃度は低下傾向にあるが、Ox は環境基準非達成の状況が継続しており、近年でも光化学スモッグ注意報の発令レベルの高濃度となることがある。このような状況の中、Ox の変動要因や高濃度事象の発生要因を把握するため、VOC 等の前駆物質をターゲットとした調査・解析や大気常時監視システムのデータを用いた高濃度事例の解析を実施し、成果を光化学オキシダント低減対策の基礎資料として提供することを目指す。

### 【現状・課題】

- Ox については継続的に大気環境基準非達成 (図 1)
- 健康影響の恐れがある Ox 高濃度事象の発生 (図 2)
- Ox の濃度変動要因は複雑で未解明の点が多い

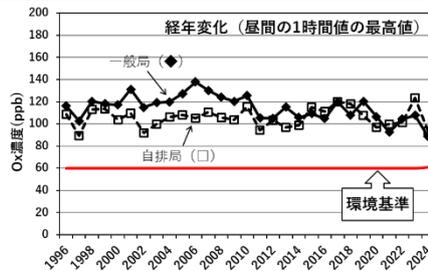


図 1 県内 Ox 濃度の経年変化

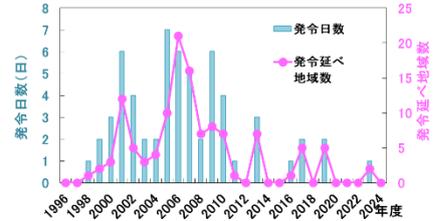


図 2 光化学スモッグ注意報発令状況

### 【課題解決に向けて】

#### 1 前駆物質の Ox 生成への影響の検証

- Ox の生成に強く影響を与える VOC 等の前駆物質の調査 (昼夜別の詳細なサンプリングの実施) (図 3)
- Ox 生成に強く影響を与える前駆物質の推定と、Ox 濃度との関係について解析・検証



図 3 VOC のサンプリング  
左：サンプリング状況全景  
右：キャニスター (試料採取容器)

#### 2 高 Ox 濃度が観測される条件の推定

- 高 Ox 濃度が観測された風向のパターンごとの、近年における高濃度事象の解析
- 気温や風等の気象条件、前駆物質の排出実態等を解析・整理し、高 Ox 濃度となる条件を推定

### 【第七期中期計画で目指す成果等】

光化学オキシダント濃度の変動に影響を及ぼす重要な前駆物質および気象の要因を提示する。

## 2. 研究内容と結果

### 【サブテーマ① 滋賀県における光化学オキシダントの濃度変動要因の把握】

第七期中期計画の2年目となる2024年度は、以下の内容を実施した。

① 前駆物質のOx生成への影響の検証：

Oxの前駆物質となるVOCについて、多成分の時間変動を把握するための詳細な調査を各季節に実施した。また、有害大気汚染物質モニタリング調査に合わせ、毎月1回県内各地でVOC調査を実施した。

② 高Ox濃度が観測される条件の推定：

環境基準を超過して高濃度となる時間について、過去のモニタリングデータを集計し、高濃度となりやすい季節やその経年変化、高濃度時の風向分布等を解析した。また、関西地方において注意報発令レベルとなった事象について詳細に解析した。加えて、2024年5月の各日のOx濃度変動パターンを統計解析により分類した上、気象要因との関連を解析し、日中の濃度上昇が起こりやすい条件を検証した。

本報告書においては、紙面の都合上、以下、2024年度の実施事項の中から、①のVOC調査結果のうち多成分の時間変動を把握する詳細調査の結果について報告する。

#### <VOC多成分時間変動調査>

Ox生成の前駆物質となるVOCについて詳細に把握するため、2023年度（7月、2月に調査）に引き続き、多種のVOCについて物質ごとの大気中濃度の時間変動を調査した。

#### [方法]

各季節1回ずつ計4回（2024年5月14日-16日、7月23日-25日、11月19日-21日、2025年2月19日-21日）、大津市柳が崎の琵琶湖環境科学研究センターにて調査を実施した。各調査は、各期間初日の17時または9時から48時間実施した。昼間（9時-17時）は2時間ごとに（D1~D4）、夜間（17時-翌9時）は16時間連続して（N）採取し、1回の調査あたり計10検体を得た。分析対象としたVOCは、アルデヒド（2物質）、芳香族（16物質）、アルカン（26物質）、アルケン（8物質）、植物起源（3物質）、含ハロゲン（29物質）および含窒素（1物質）の計85物質である。このうちアルデヒドは、DNPH（2,4-Dinitrophenylhydrazine）カートリッジに捕集して溶媒抽出後、高速液体クロマトグラフ（HPLC）により定量した。それ以外の物質（芳香族、アルカン等）はキャニスター（図3右）に捕集し、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/MS）により定量した。

#### [結果]

2024年度の4回の調査結果について、2023年度の2回の調査（2023年7月、2024年2月）結果とともに図4に示す。上段はポテンシャルオゾン（PO）<sup>※1</sup>、Oxの平均濃度およびB領域紫外線の積算放射強度を、中段は物質群別の合計濃度の推移を、下段は物質群別のオゾン生成能<sup>※2</sup>の合計値を表している。2024年度調査時のOx濃度は、バックグラウンド濃度が春季に最も高くなり日内生成量が夏季に大きくなるという、典型的な季節変動を反映した結果となった。合計のVOC濃度の期間平均は7月が最も高く（35.6 μg/m<sup>3</sup>）、2月が最低であった（19.1 μg/m<sup>3</sup>）。昼夜を比較すると5月と7月では昼間の方が濃度が高かった一方、11月と2月では逆に夜間の方が高かった。物質群ごとの組成を見ると、全期間平均ではアルカン（9.4 μg/m<sup>3</sup>）と含ハロゲン（8.4 μg/m<sup>3</sup>）が多く、次いで芳香族、アルデヒドの順に濃度が高かった。含

ハロゲンは全調査期間において同程度の濃度レベルで、昼夜の差も小さかった。アルカンや芳香族は、5月と7月は夜間に比べ昼間の濃度が低かった一方で、11月と2月は昼間の濃度の方がやや高かった。また、アルデヒドは全ての期間において昼間の方がより高濃度であった。それぞれの季節差や昼夜差は、概ね2023年度調査の結果とも整合的であり、Ox生成反応に伴う消費や二次生成等による動態を反映していたと考えられる。

※1 ポテンシャルオゾン (PO、Potential Ozone) : Ox 自体の濃度だけでなく、Ox 生成に寄与する NOx 濃度を加味することで、潜在的な Ox 生成量を評価するために用いられる指標。次式により算出される (αは排出源における NOx 中の NO<sub>2</sub> 比率)。  $[PO] = [Ox] + [NO_2] - \alpha [NOx]$

※2 オゾン生成能 (OFP、Ozone Formation Potential) : 各物質の濃度に、MIR (Maximum Increment Reactivity) と呼ばれる物質ごとの係数を乗じて算出したもので、各物質の Ox 生成への寄与を示す。

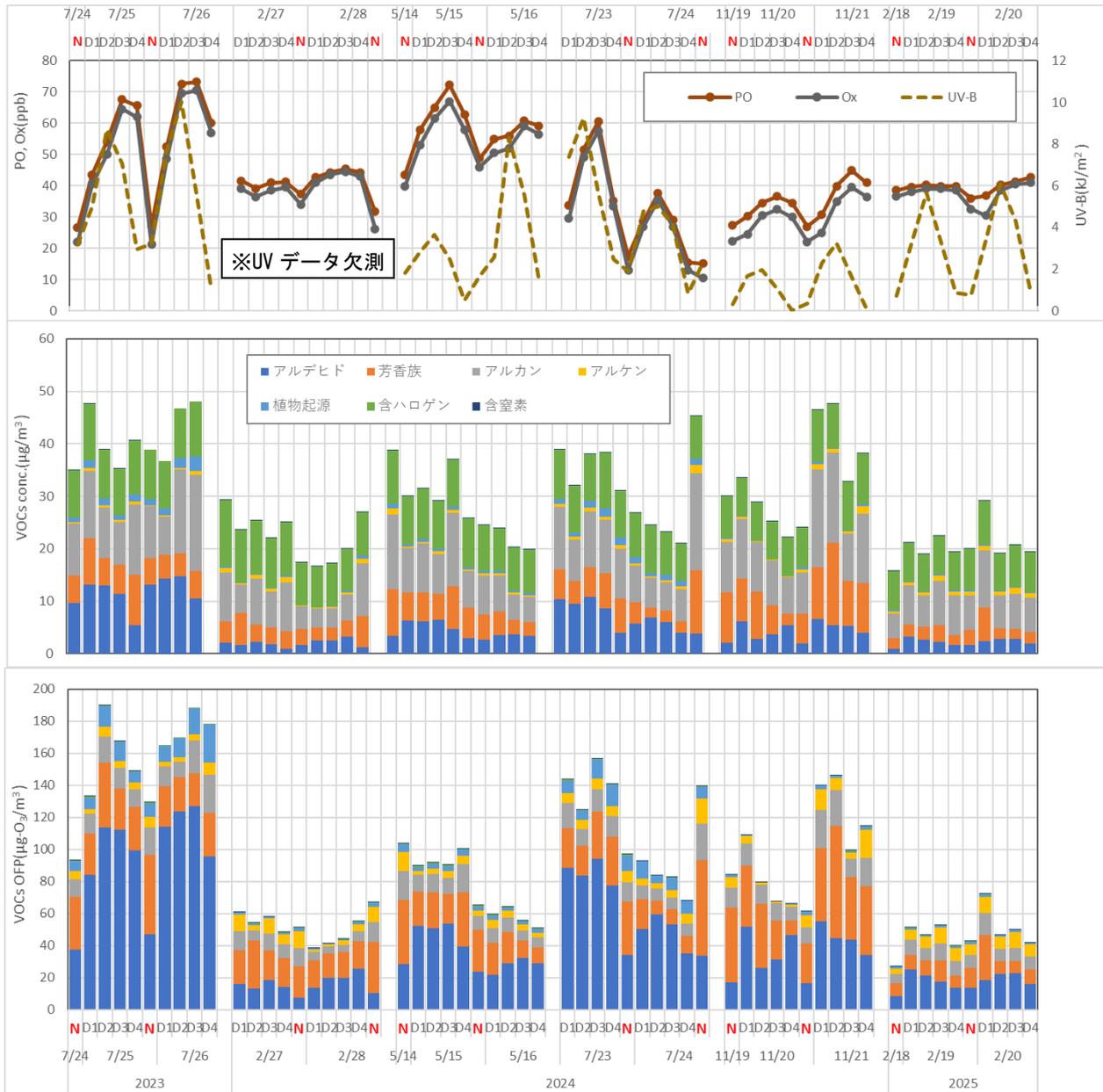


図4 各調査期間における PO・Ox 濃度と紫外線強度 (上段)、VOC の物質群別合計濃度 (中段) および物質群別 OFP 合計値 (下段) の推移

VOC 組成を OFP によって見た場合 (図 4 下段)、アルデヒド類と芳香族が多くを占め、特に夏季の日中にアルデヒドが増加する傾向が確認された。OFP を物質ごとに見た時の上位 10 物質を図 5 に示す。2023、2024 年度の全調査期間平均ではホルムアルデヒドが全物質の 27.4% を占めて最も多く、次いでトルエン (12.9%)、アセトアルデヒド (10.2%) が多かった。濃度自体は比較的低いものの MIR が大きいことから、アルケンの 1-ブテンや植物起源のイソプレンも上位に見られた。イソプレンは、2023、2024 年度ともに 7 月調査の昼間において特に OFP が大きく、それぞれ全物質合計の 6.6% および 6.3% を占めており、植物の活動度との関連が示唆された。

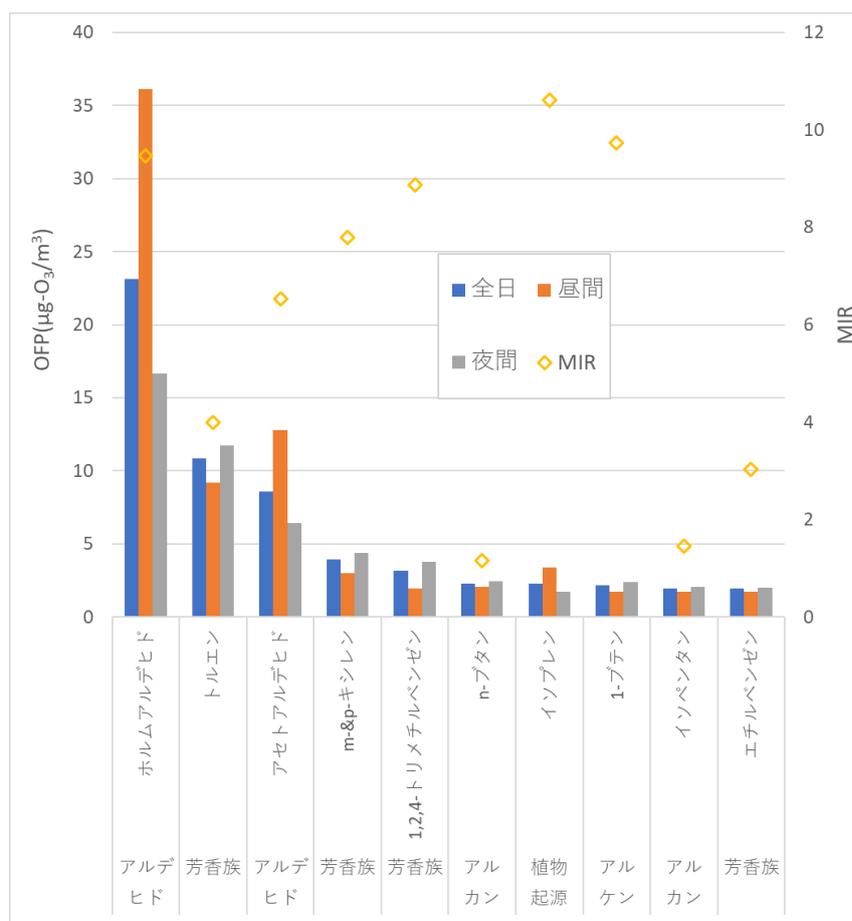


図 5 全調査期間平均で見た昼夜別 OFP (上位 10 物質)

さらに、各時間帯における各 VOC 濃度と、その直前の時間帯における濃度との差を取り ( $\Delta$ VOC)、同時時間帯の P0 の前後差 ( $\Delta$ P0) との間の相関係数  $r$  を算出することで、各調査期間における各物質の変動とオゾンの濃度変動との関連を解析した。MIR 値が 1 以上の物質を解析対象とし、2023 年度および 2024 年度の計 6 回の調査 (10 検体/回) において、 $\Delta$ P0 と当該物質の  $\Delta$ VOC との間に有意な相関 ( $p < 0.05$ 、単回の調査 ( $n=9$ ) においては  $|r| > 0.63$  に相当) が見られた物質数を、物質群別に表 1 に示す。アルデヒドについては 6 回中 4 回の調査において正の相関が見られた一方、炭化水素類 (芳香族、アルカン、アルケン) については 6 回中 5 回の調査において負の相関が見られる物質があった。全調査期間のデータを統合して解析した場合 ( $n=54$ ) でも同様に、アルデヒドについては正の、炭化水素類および植物起源については負の相関が見られる物質があった。ただし、全期間ではホルムアルデヒド ( $r=0.76$ ) 以外に強い相関 (ここでは  $|r| > 0.7$  と定義) が見られた物質はなかった。なお、解析対象物質のうち、含ハロゲン 7 物質、含窒素 1 物質については、有意な相関が見られたものはなかった。アルデヒドについては  $0x$  と同時に光化学反応による二次生成が盛んに起こっていたこと、また芳香族等、負の相関が見られた物質については、分解して  $0x$  生成反応に寄与したために、 $0x$  生成に伴って濃度が低下した可能性が考えられる。

表 1 2023～24 年度の各調査期間において、 $\Delta$ VOC と  $\Delta$ P0 の間に有意な相関が見られた物質数（物質群別）。括弧内は、その内、強い相関が見られた物質数。

		解析対象 物質数	2023-7		2024-2		2024-5		2024-7		2024-11		2025-2		全期間	
正 の 相 関	アルデヒド	2	2	(2)	2	(2)	2	(2)	1	(1)	0	(0)	0	(0)	2	(1)
	芳香族	15	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)
	アルカン	21	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)
	アルケン	8	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)
	植物起源	3	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)
負 の 相 関	アルデヒド	2	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)
	芳香族	15	12	(11)	10	(10)	8	(3)	0	(0)	2	(1)	3	(0)	10	(0)
	アルカン	21	10	(6)	11	(5)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	0	(0)	4	(0)
	アルケン	8	6	(2)	2	(1)	0	(0)	0	(0)	6	(5)	0	(0)	6	(0)
	植物起源	3	2	(2)	2	(1)	0	(0)	0	(0)	2	(2)	1	(1)	2	(0)

### 3. まとめ

2024年度には初めて四季にわたって高い時間分解能でのVOC多成分調査を実施できた。この結果から、季節ごとのVOCの日内変動パターンの違い、Ox生成との関連に関する知見が得られた。オゾン生成に対してはアルデヒドや芳香族の寄与が大きいことや、アルデヒド自体の濃度が光化学二次生成の影響を強く受けていること等が示唆された。季節ごとの変動パターンに関し、より一般化された知見を得るため、2025年度にも引き続き調査を実施し、より多くのデータを積み上げていく。また、これに有害大気汚染物質モニタリング調査との同時調査の結果を加えることで、季節変動の詳細を明らかにするとともに、地点差等についても検討していく。VOC調査について今後はさらに、多種のVOC成分とOxとの関連について、Oxや非メタン炭化水素等の自動測定データや排出データ等と組み合わせ、経年変化の観点からの解析も行っていくとともに、未把握物質の測定系の確立等にも取り組んでいきたい。

VOC多成分時間変動調査の一部は、国立環境研究所と地方環境研究所とのII型共同研究「光化学オキシダント等の変動要因解析を通じた地域大気汚染対策提言の試み」（2022～2024年度）における共同調査として実施したものです。