

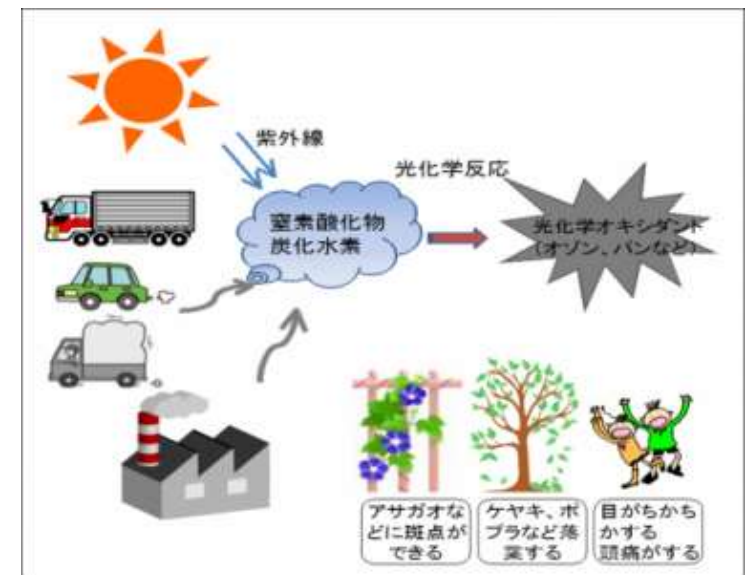
空気がキレイは当たり前？
ちばの大気を見てみよう！

研究員 根本 創紀
研究員 高橋 洋平

光化学オキシダントとは

- ・窒素酸化物や揮発性有機化合物（VOC）が紫外線で反応してできるオゾンやPAN（ペルオキシアセチルナイトレート）、アルデヒドなどの酸化力の強い汚染物質の総称
- ・光化学オキシダント濃度が高くなると、目がチカチカする、のどが痛くなるなどの症状がでる
- ・光化学オキシダント濃度が基準以上になり、気象状況等からその状況が継続すると判断された場合、注意報の発令等の対策を実施

緊急時発令の種類	濃度条件
注意報	0.12ppm以上
警報	0.24ppm以上
重大緊急時	0.40ppm以上

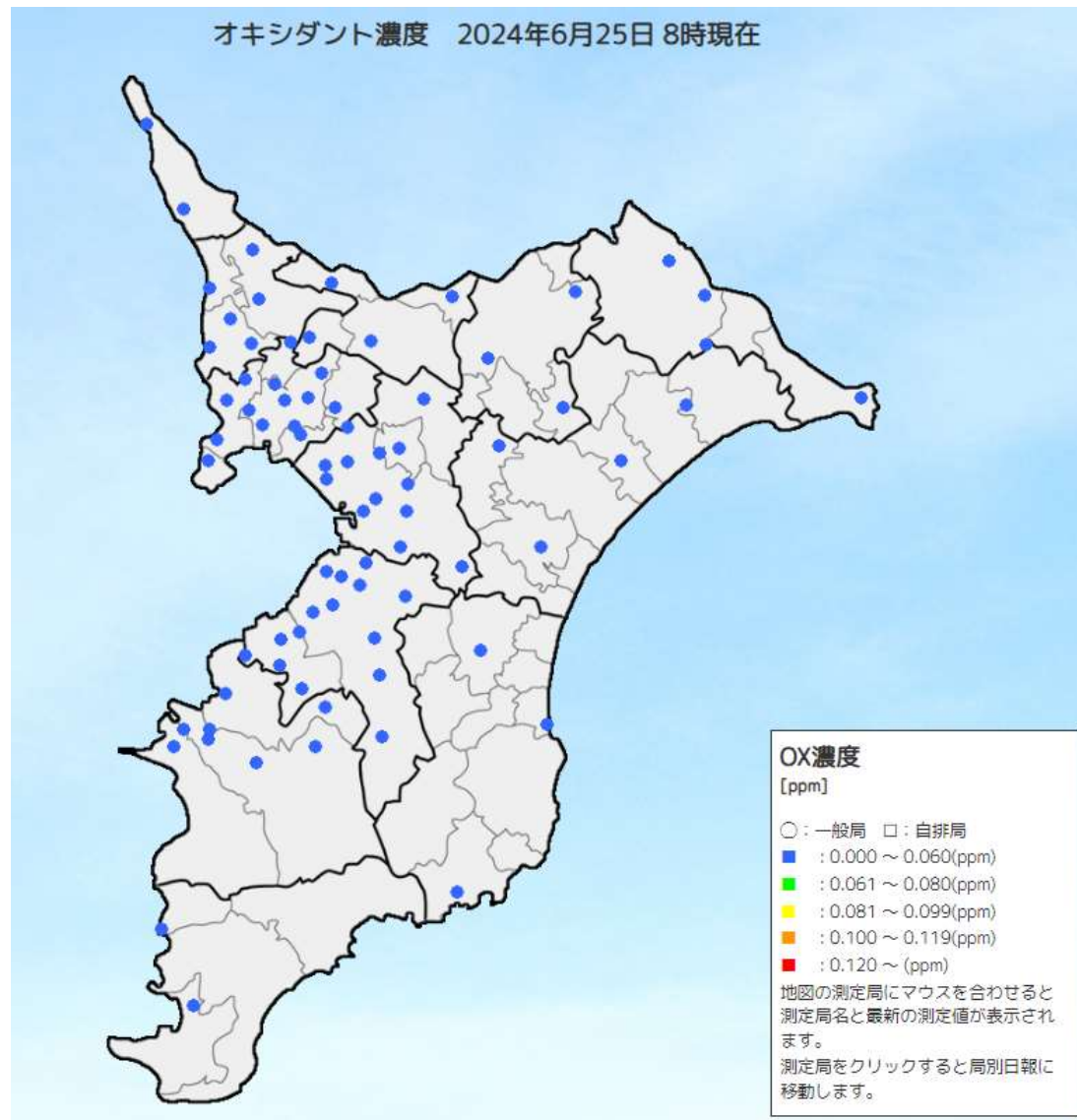


光化学スモッグ注意報

発令区域区分

地域名	該当する市町村名
野田地域	野田市
東葛地域	松戸市、柏市、流山市
葛南地域	市川市、船橋市、習志野市、八千代市、鎌ヶ谷市、浦安市
千葉地域	千葉市、佐倉市、四街道市
市原地域	市原市、袖ヶ浦市
君津地域	木更津市、君津市、富津市
印西地域	我孫子市、印西市、白井市、栄町
成田地域	成田市、富里市、酒々井町、神崎町、芝山町
北総地域	銚子市、香取市、東庄町
九十九里地域	東金市、旭市、八街市、匝瑳市、山武市、大網白里市、多古町、九十九里町、横芝光町
長生・夷隅地域	茂原市、勝浦市、いすみ市、一宮町、睦沢町、長生村、白子町、長柄町、長南町、大多喜町、御宿町
南房総地域	館山市、鴨川市、南房総市、鋸南町

※令和5(2023)年度光化学スモッグ注意報の発令状況等について
<https://www.pref.chiba.lg.jp/taiki/toukeidata/air-monitoring/2023/smog.html>



全国の光化学スモッグ注意報発令状況

図表 5-1-8 全国の光化学スモッグ注意報発令日数上位都道府県

順位	2018 年度		2019 年度		2020 年度		2021 年度		2022 年度	
	日数	都道府県	日数	都道府県	日数	都道府県	日数	都道府県	日数	都道府県
1	12	岡山県	9	埼玉県 千葉県	7	埼玉県	6	神奈川県 東京都	8	埼玉県
2	10	埼玉県	—	—	6	東京都	—	—	7	千葉県 東京都
3	9	東京都 千葉県	7	東京都	5	千葉県	4	千葉県	—	—
4	—	—	6	神奈川県 岡山県	4	栃木県 大阪府 岡山県	3	山梨県	4	神奈川県 群馬県
5	8	神奈川県	—	—	—	—	2	埼玉県 静岡県	—	—

※2023年度版千葉県環境白書 p.99

環境基準

- 1時間値が0.06ppm以下であること

図表 5-1-1 大気環境の環境基準達成状況等の推移 (単位：%)

区分	項目	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度	
一般局	環境基準達成率(注1)	二酸化硫黄	100	100	100	100	100
		二酸化窒素(注2)	100	100	100	100	100
		一酸化炭素	100	100	100	100	100
		光化学オキシダント	0	0	0	0	0
		浮遊粒子状物質	100	100	100	100	100
		微小粒子状物質(PM2.5)	100	100	100	100	100
	県環境目標値	二酸化窒素	97.9	100	97.8	98.9	100
自排局	環境基準	二酸化硫黄	100	100	100	100	100
		二酸化窒素	96.2	100	100	100	100
		一酸化炭素	100	100	100	100	100
		浮遊粒子状物質	100	100	100	100	100
		微小粒子状物質(PM2.5)	81.8	91.7	100	100	100
	県環境目標値	二酸化窒素	69.2	96.0	87.5	96.0	96.0



測定開始以降
ほぼ未達成

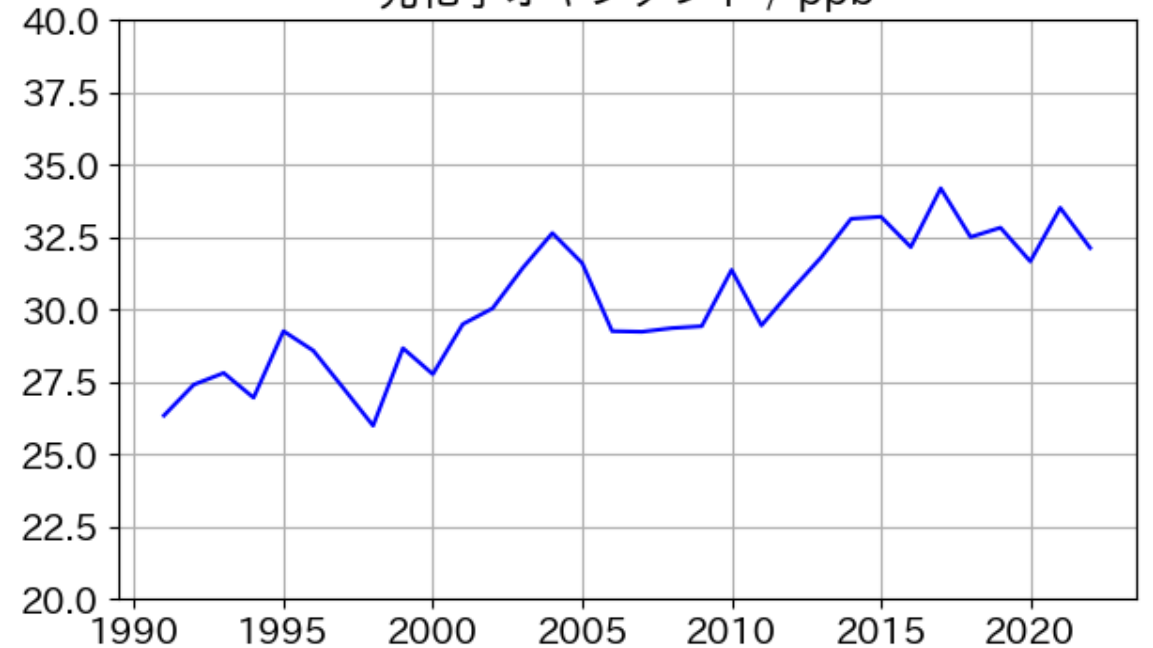
光化学オキシダントの環境中濃度

図表 5-1-2 大気汚染物質濃度の年平均値の推移

区分	項目	2018年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度
一般局	二酸化硫黄 (ppm)	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	二酸化窒素 (ppm)	0.010	0.009	0.008	0.008	0.008
	一酸化炭素 (ppm)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	光化学オキシダント (ppb)	0.033	0.033	0.032	0.034	0.032
	浮遊粒子状物質 (mg/m ³)	0.017	0.014	0.014	0.013	0.013
	微小粒子状物質 (PM2.5) (μg/m ³)	10.7	9.3	8.9	7.7	8.1
自排局	二酸化硫黄 (ppm)	0.004	0.002	0.001	0.001	0.002
	二酸化窒素 (ppm)	0.017	0.016	0.015	0.015	0.014
	一酸化炭素 (ppm)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	浮遊粒子状物質 (mg/m ³)	0.018	0.015	0.014	0.012	0.013
	微小粒子状物質 (PM2.5) (μg/m ³)	12.1	10.2	9.4	8.2	8.6

※2023年度版千葉県環境白書 p.93

光化学オキシダント / ppb



光化学オキシダント年平均値の長期変動
(昼間5~20時の年平均)

年平均値は近年は横ばい、長期的には増加傾向

光化学オキシダントの環境中濃度

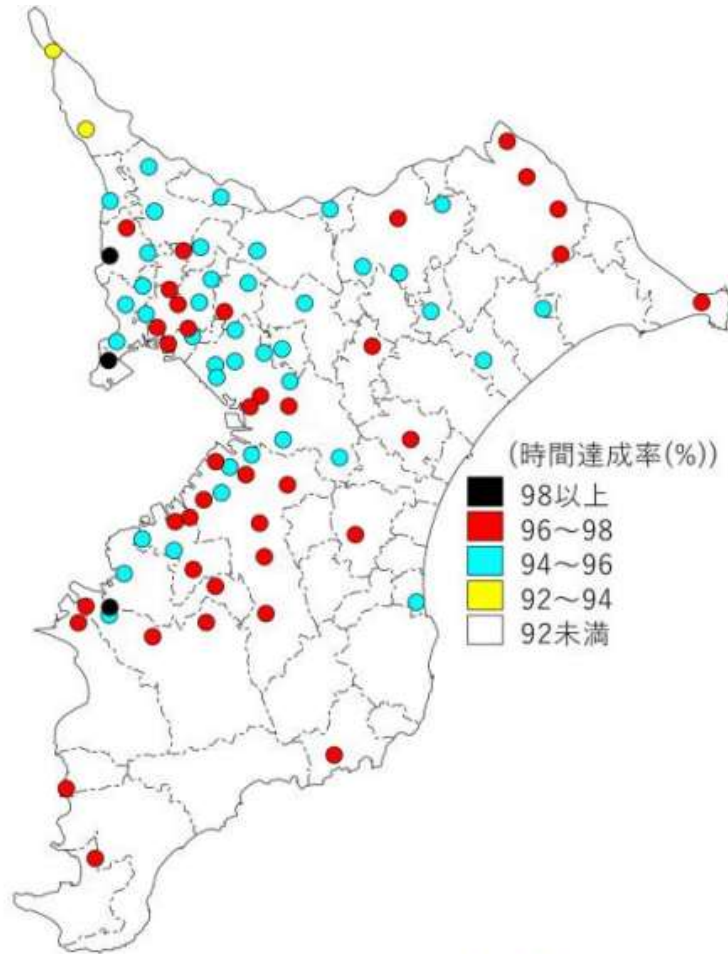


図 2-5-6 Ox時間達成率の分布

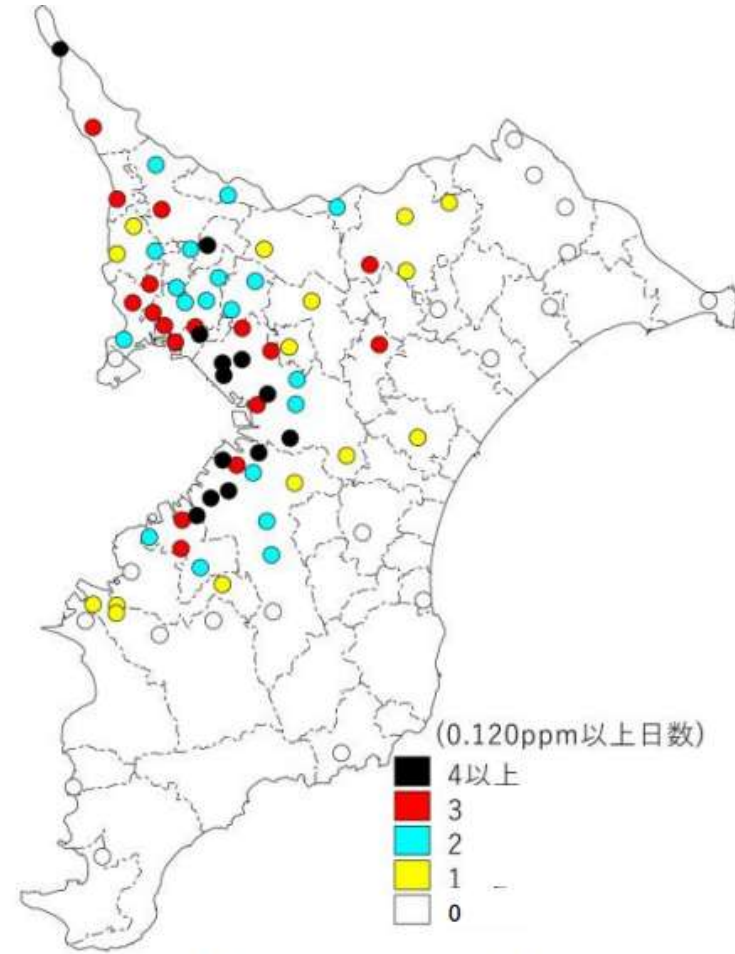


図2-5-7 Ox日最高値が0.120ppm以上となった日数の分布

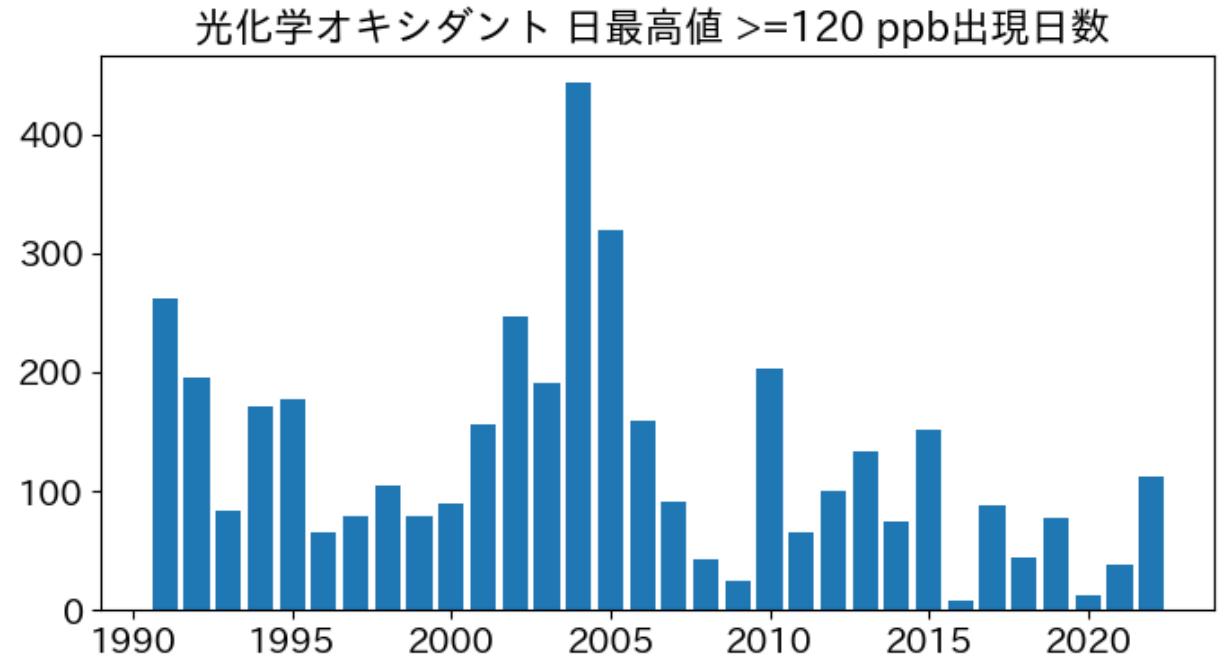
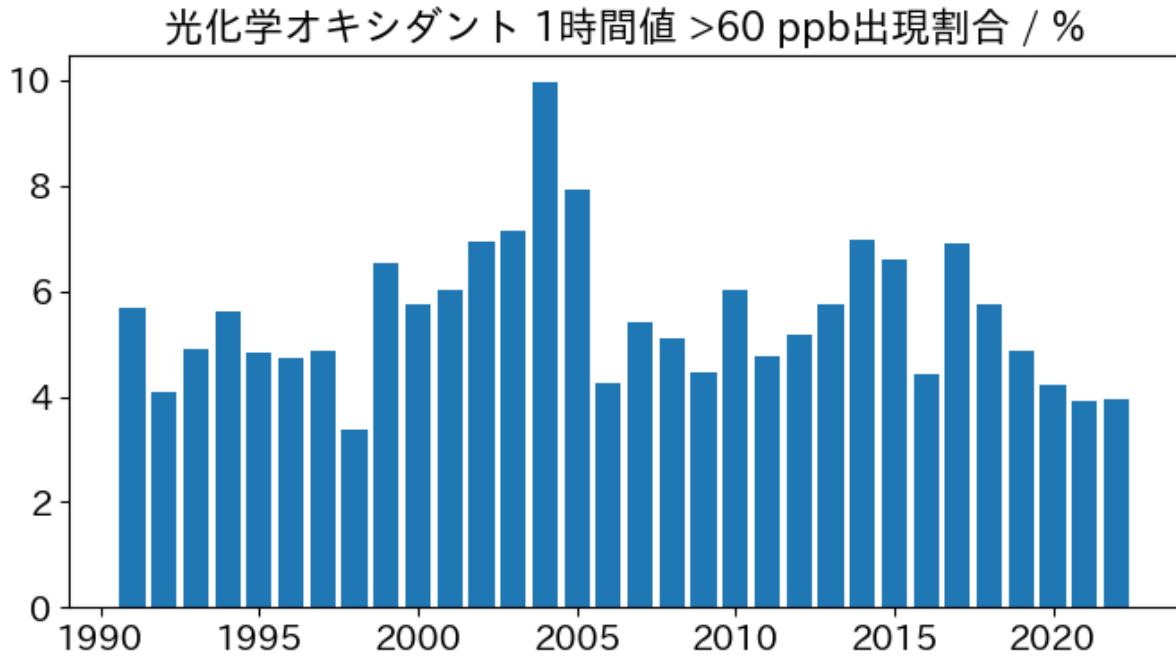
※<https://www.pref.chiba.lg.jp/taiki/toukeidata/air-monitoring/2022/report.html>

令和4(2022)年度大気環境調査報告書

昼間の環境基準時間達成率（左）、日最高値 ≥ 120 ppbとなった日数（右）
(2022年度)

光化学オキシダントの環境中濃度

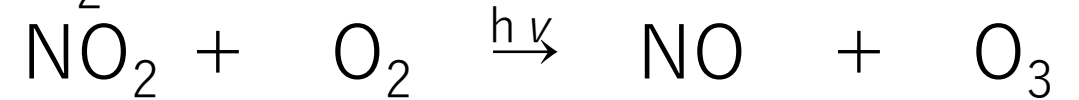
5～20時における環境基準超過時間率、日最高値 ≥ 120 ppb延べ日数



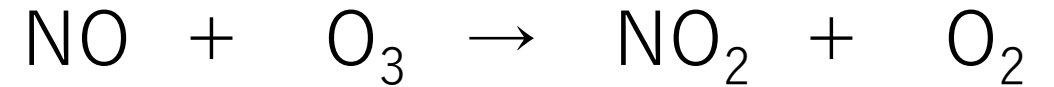
60 ppb超過の割合は、横ばいで推移
120 ppb以上の延べ日数は、減少傾向

光化学オキシダントの生成メカニズム

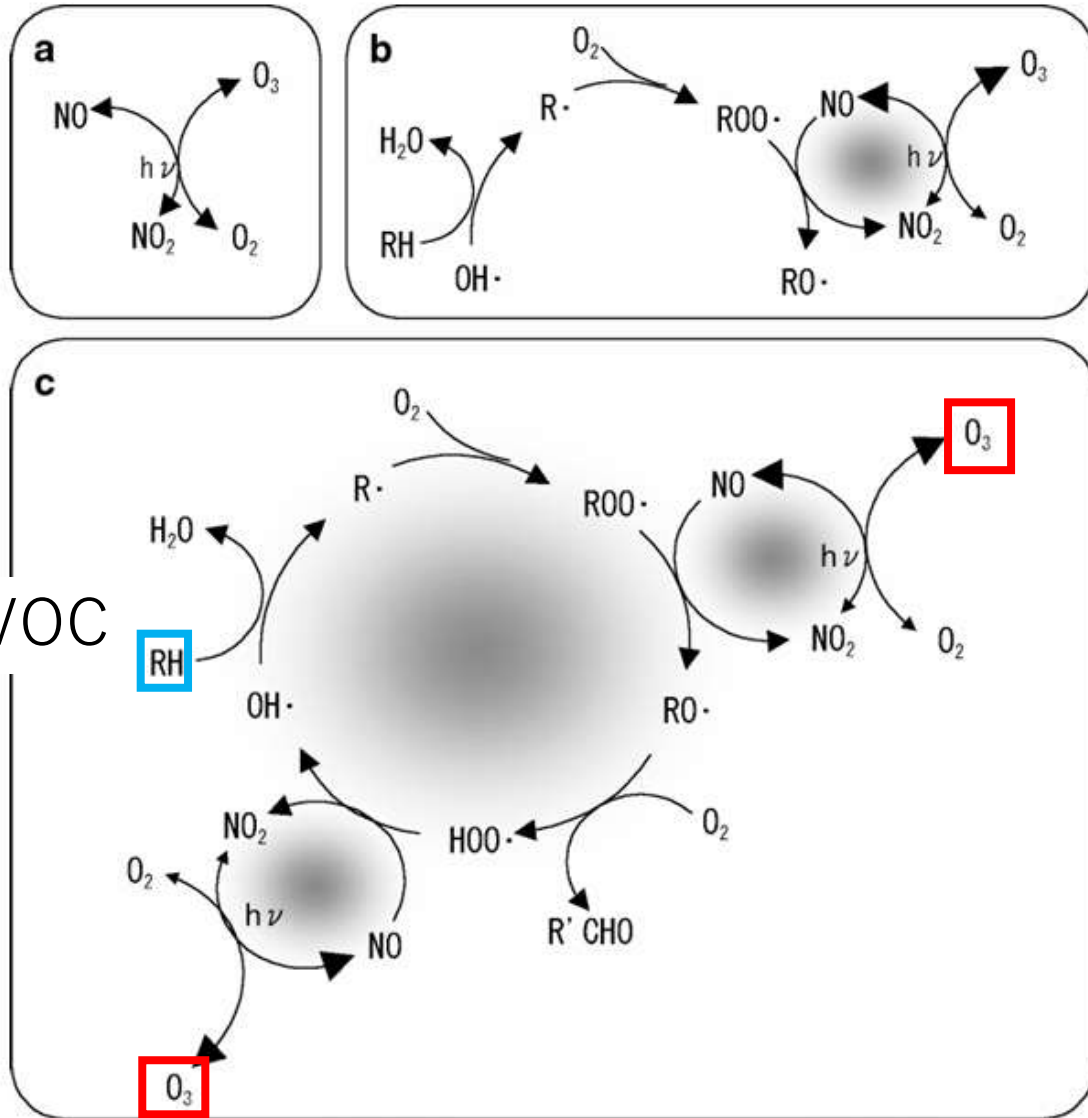
- 光化学オキシダント (O₃)は、NO₂の光分解によって生じたO原子とO₂が反応して生成される。



- O₃はNOと反応し、O₂とNO₂を生成する。

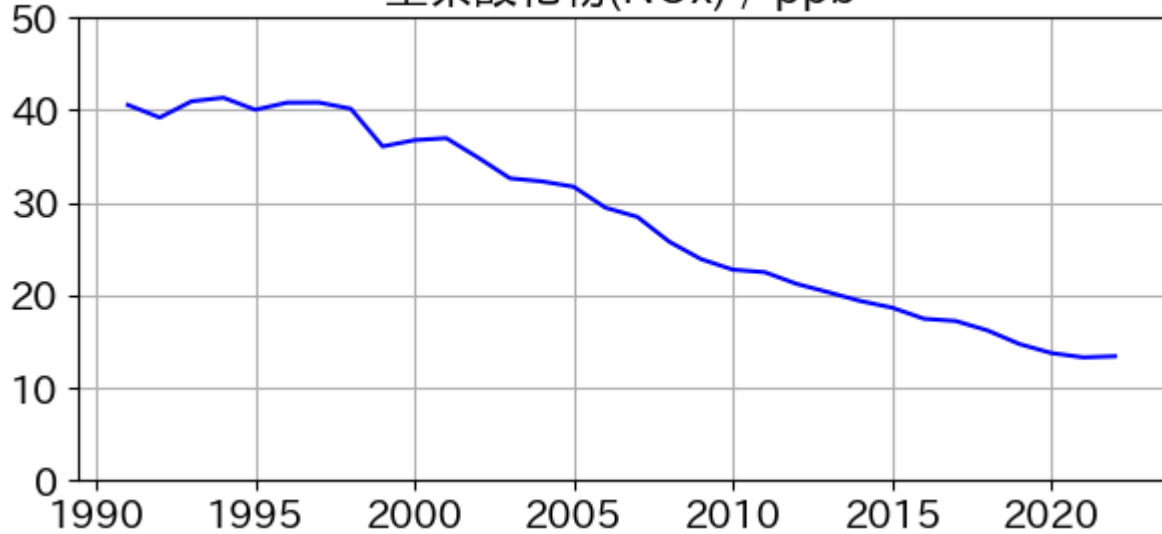


- 揮発性有機化合物 (RH) が存在すると、RHから生じた過酸化ラジカル (ROO·) がNOを酸化し、O₃の生成が加速する

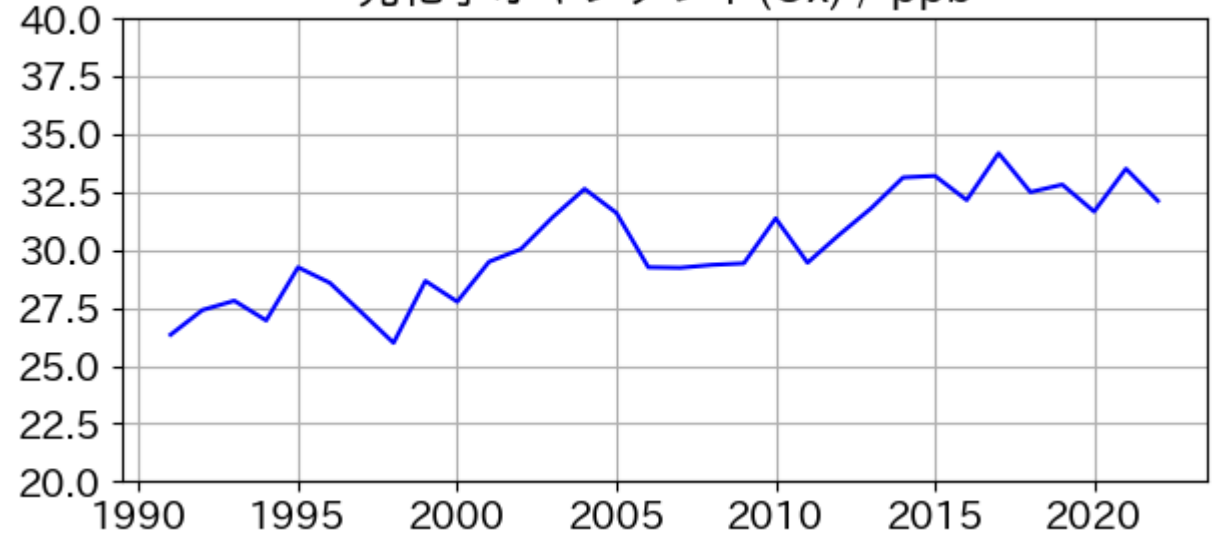


光化学オキシダントと前駆物質濃度の関係

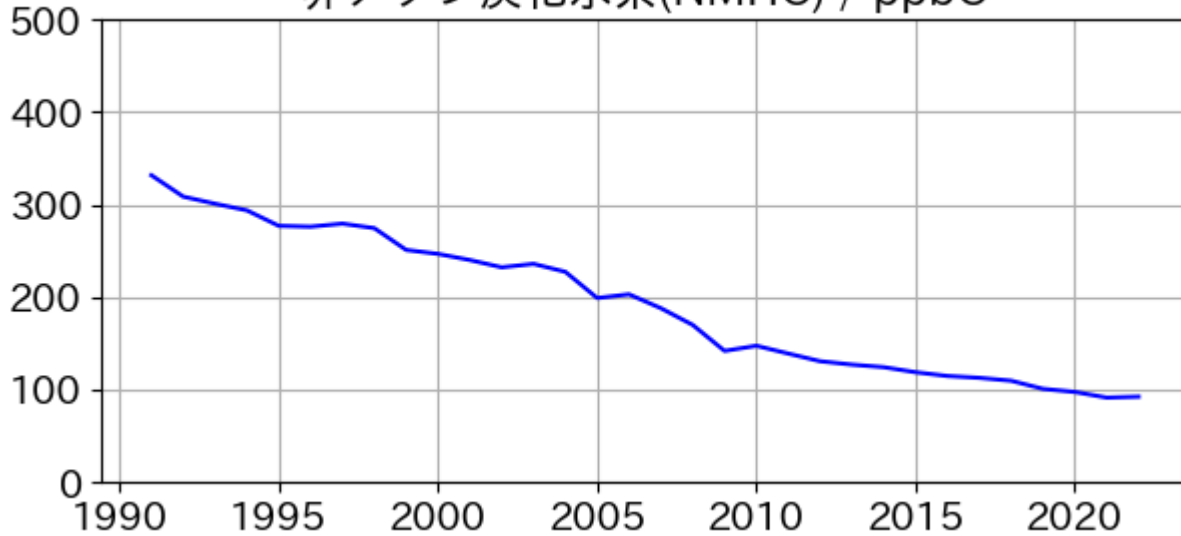
窒素酸化物(NOx) / ppb



光化学オキシダント(Ox) / ppb



非メタン炭化水素(NMHC) / ppbC



千葉県内測定局における年平均濃度(5~20時)は…

- ・前駆物質 (NO_x、NMHC) は減少傾向
- ・O_x は増加傾向

前駆物質は減少
O_xは増加

※1991~2022年度に継続して測定している測定局の年平均

環境改善効果を適切に示すための新指標

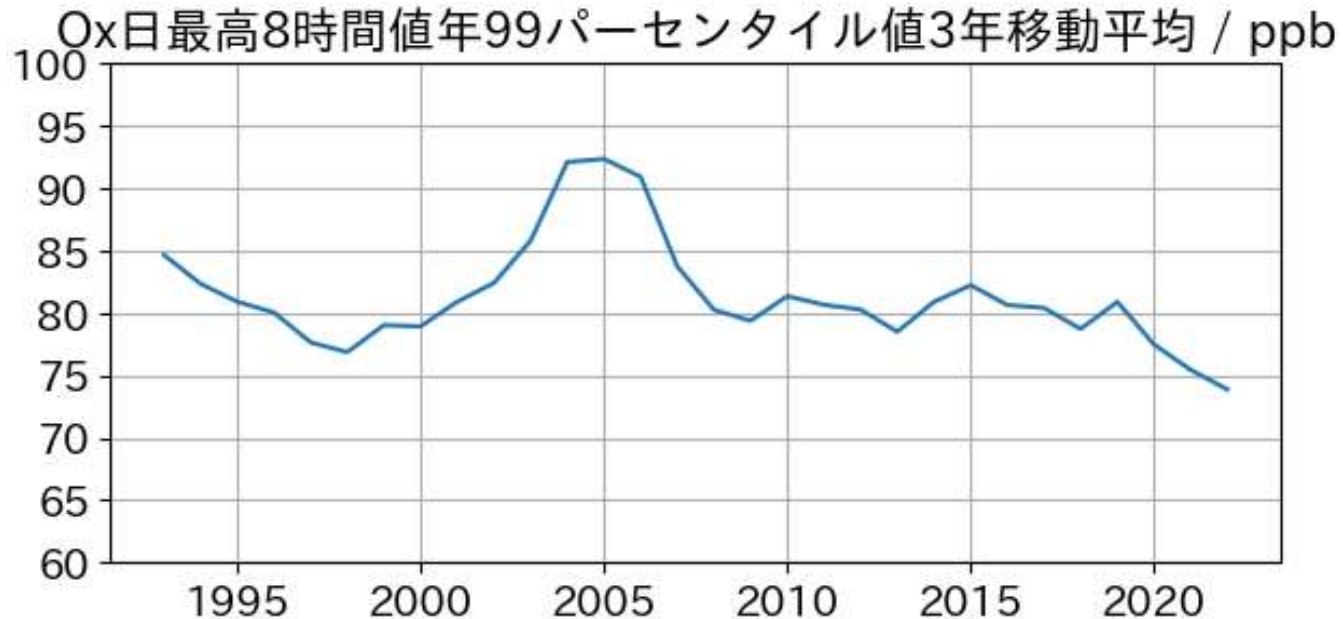
・平成26年9月26日 環境省 環水大大発第1409262号

「光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示すための指標（中間とりまとめ）について」

光化学オキシダントの濃度の測定結果は、「環境基準の達成状況」等の指標を用いて評価されているが、気象状況による年々変動が大きく長期的な環境改善効果を把握することが難しい

新指標：Ox濃度8時間値の日最高値の年間99パーセンタイル値の3年平均値
特徴

- ・3年移動平均により年々変動を軽減し、傾向を把握しやすくする
- ・日最高8時間値を使用して年間を通じた高濃度値を評価する
- ・年間99パーセンタイル値を使用することで特異的な高濃度を除外する



千葉県内測定局の新指標値は
ほぼ横ばい、近年は減少



高濃度域は増加していない

光化学オキシダントの季節変動

「千葉県における光化学オキシダント濃度変動の季節性について」千葉県環境研究センター年報, 第22号 (令和4年度)

季節変動の特徴

- ・ 月平均値は4～5月に最大
- ・ 日最高値月平均値も同様の傾向

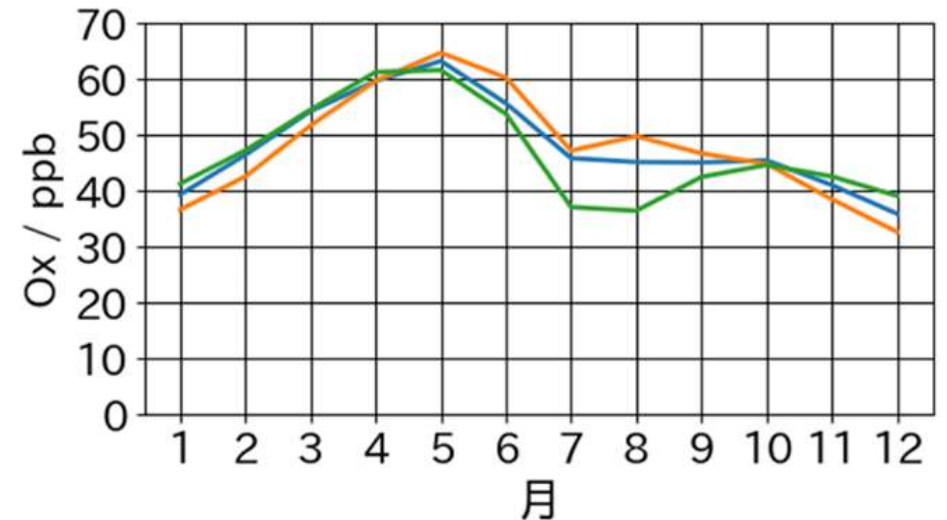
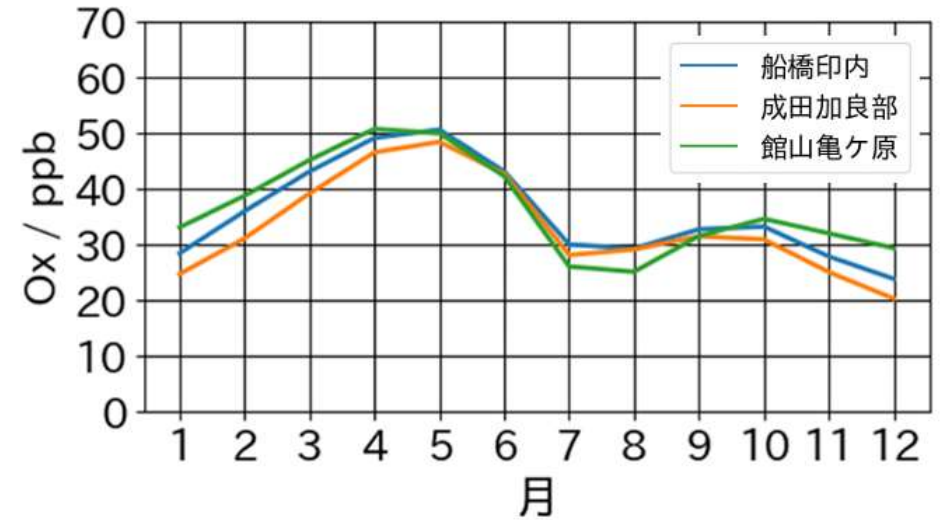
主な光化学オキシダントの増加要因

春季

- ・ 北米、欧州、東アジア等からの越境汚染
- ・ 成層圏オゾンの流入
- ・ 光化学反応による地域内生成

夏季

- ・ 光化学反応による地域内生成



2016～2021年における
月平均値 (上) 日最高値月平均値 (下)

光化学オキシダントの季節変動

「千葉県における光化学オキシダント濃度変動の季節性について」千葉県環境研究センター年報, 第22号 (令和4年度)

季節変動の特徴

- ・ 月平均値は4～5月に最大
- ・ 日最高値月平均値も同様の傾向

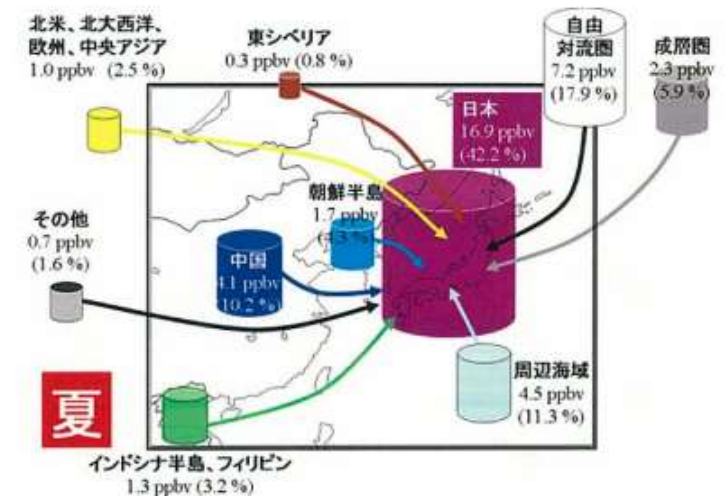
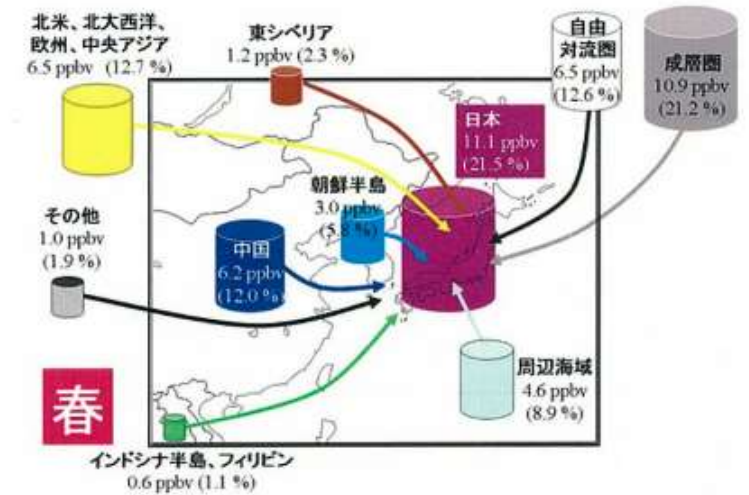
主な光化学オキシダントの増加要因

春季

- ・ 北米、欧州、東アジア等からの越境汚染
- ・ 成層圏オゾンの流入
- ・ 光化学反応による地域内生成

夏季

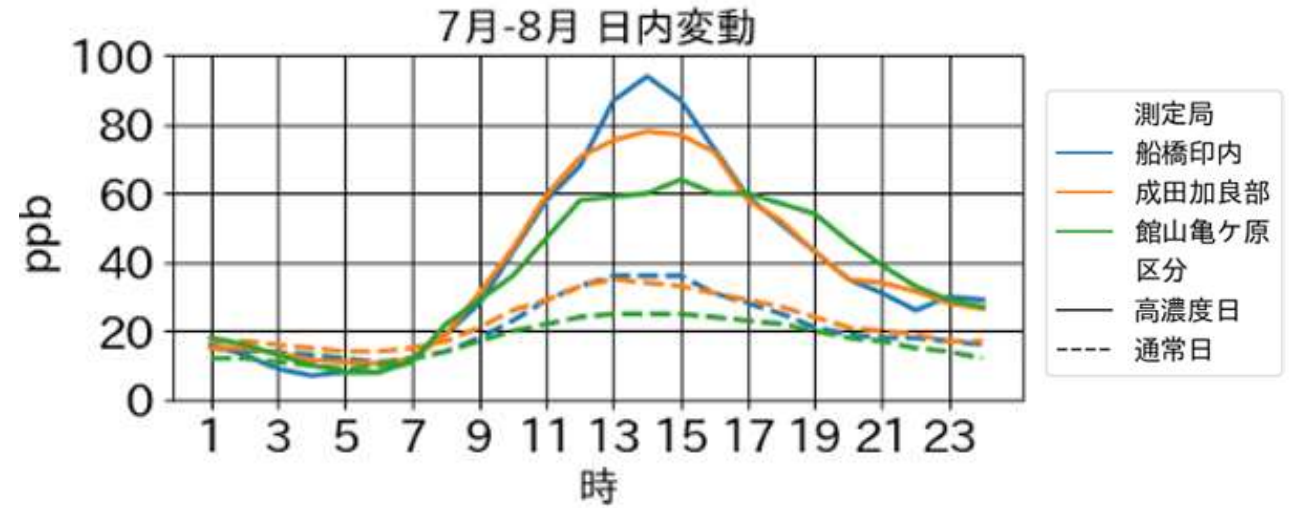
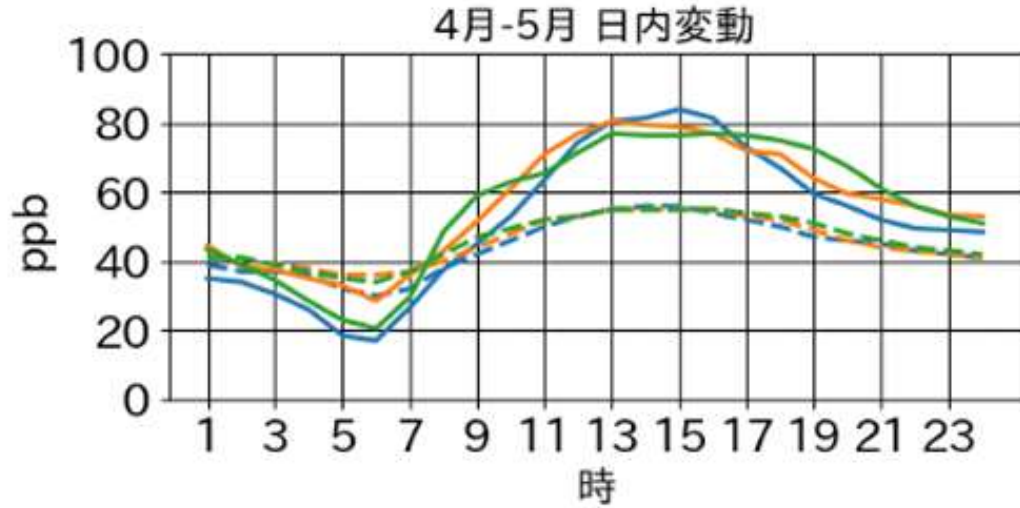
- ・ 光化学反応による地域内生成



2000年代前半の日本の地表オゾン濃度に対する寄与
※国立環境研究所ニュース 第29巻2号, 2010

光化学オキシダントの季節変動

「千葉県における光化学オキシダント濃度変動の季節性について」千葉県環境研究センター年報，第22号（令和4年度）



高濃度日：日最高値が解析期間中の各測定局の日最高値の90パーセント以上を示した日
通常日：高濃度日以外の日

日内変動の特徴

春季

夜間濃度が夏季と比較して高く、昼間の高濃度日と通常日の差が小さい
午前中の増加が緩やか

夏季

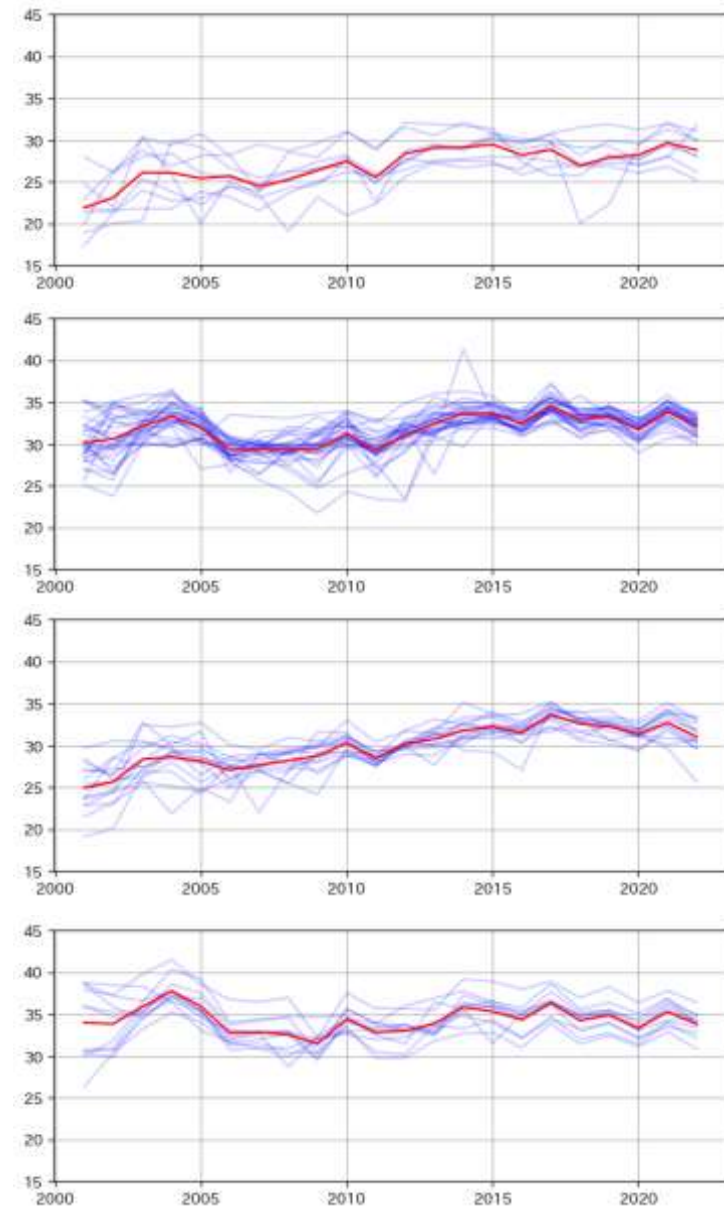
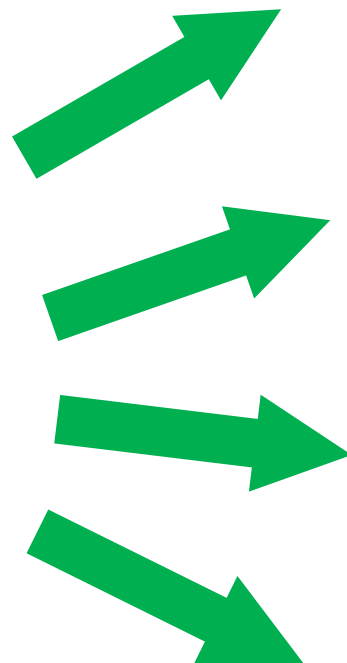
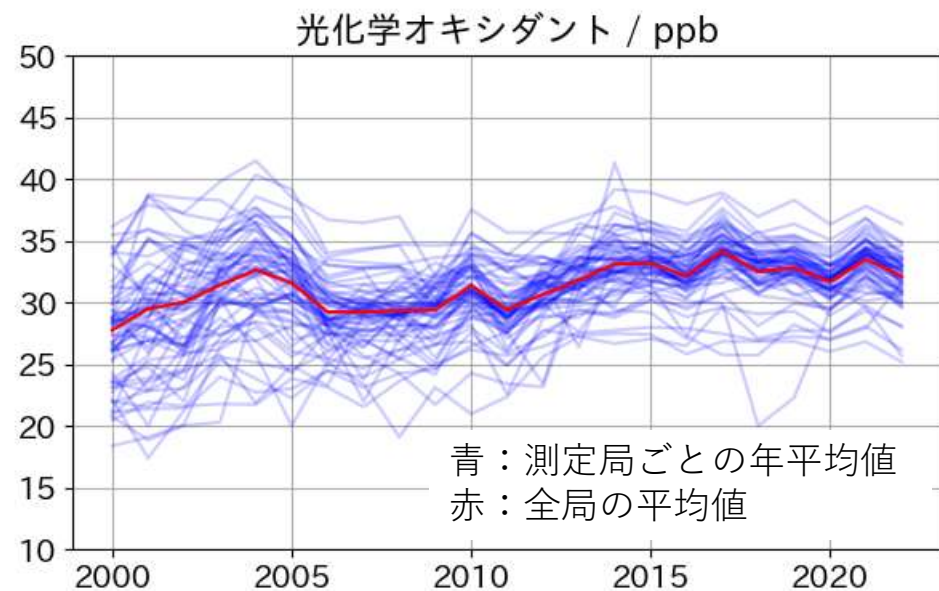
ピーク濃度が都市部ほど高く、夜間～早朝の濃度が春季より低い
午前中の増加が急激

光化学オキシダントの地域的な特徴の解析

「千葉県における光化学オキシダントの長期変動と特徴」千葉県環境研究センター年報, 第21号 (令和3年度)

クラスター分析とは

データ同士の類似度を計算して、似ているデータをグループ分けする手法

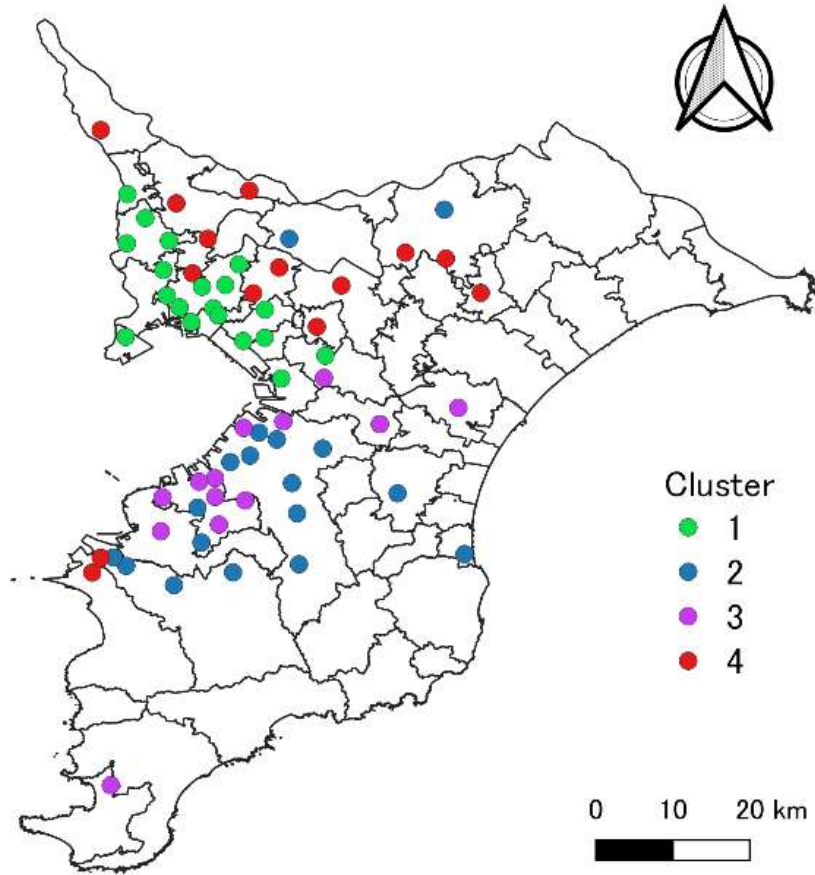


例えば、年平均値は緩やかに上昇しているように見えるが、個々の測定局のデータには異なる傾向を示すものもある
→クラスター分析で類似している測定局に分類して解析する

光化学オキシダントの地域的な特徴の解析

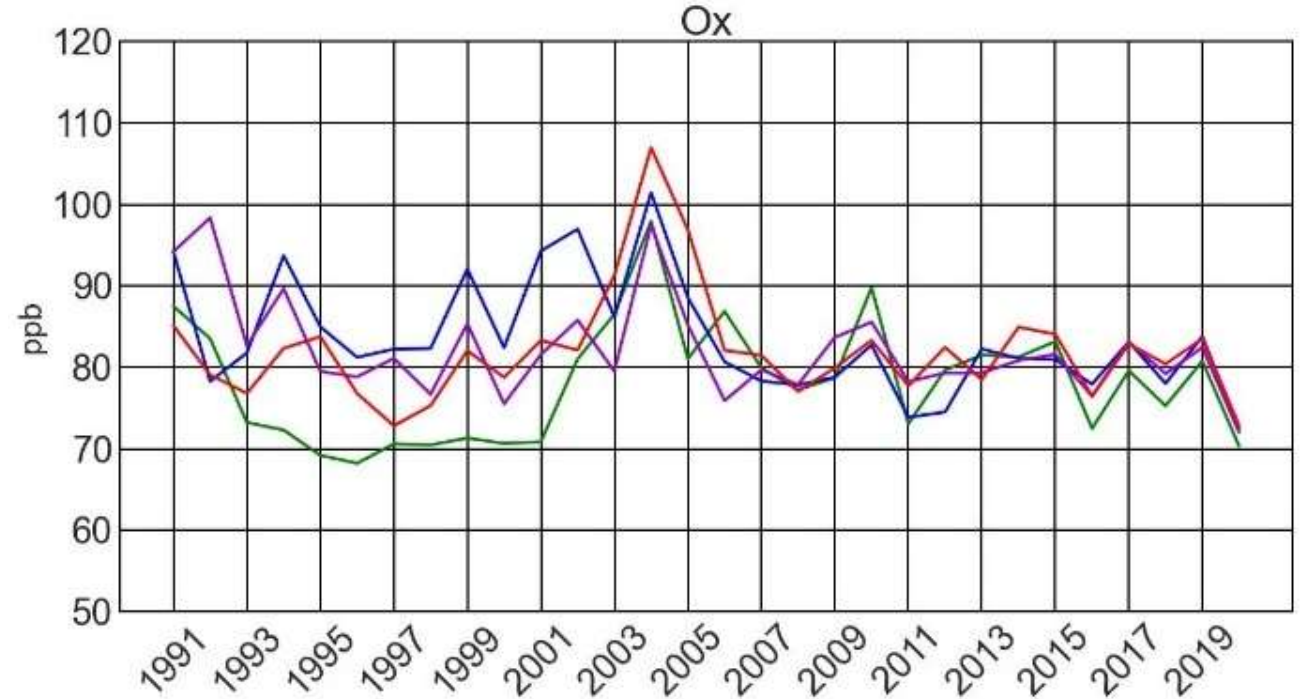
「千葉県における光化学オキシダントの長期変動と特徴」千葉県環境研究センター年報, 第21号 (令和3年度)

クラスター分析による解析



日最高8時間値年99パーセンタイル値で分類

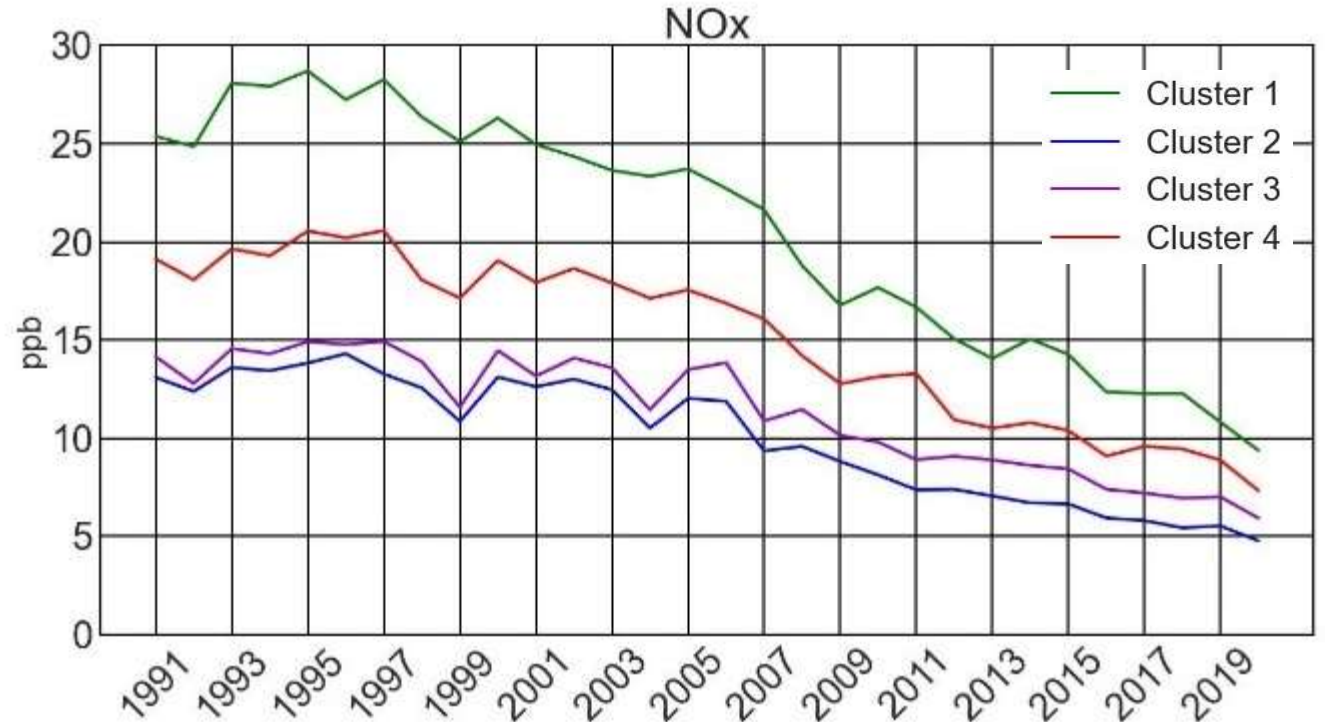
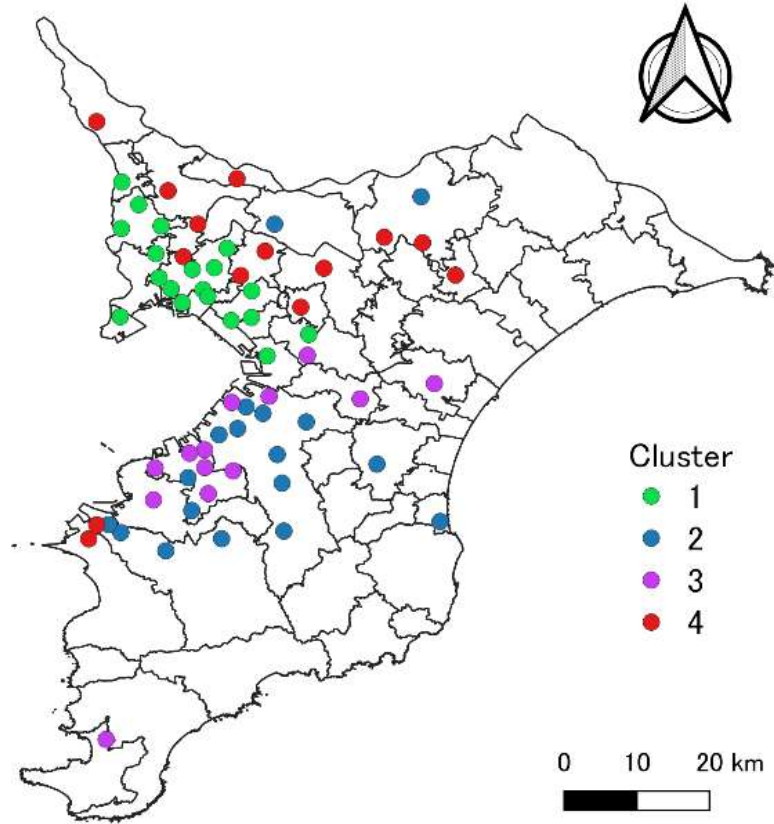
日最高8時間値年99パーセンタイル値経年推移



おおまかに沿岸部、内陸部、北部、南部のエリアでまとまって分類された

光化学オキシダントの地域的な特徴の解析

「千葉県における光化学オキシダントの長期変動と特徴」千葉県環境研究センター年報, 第21号 (令和3年度)

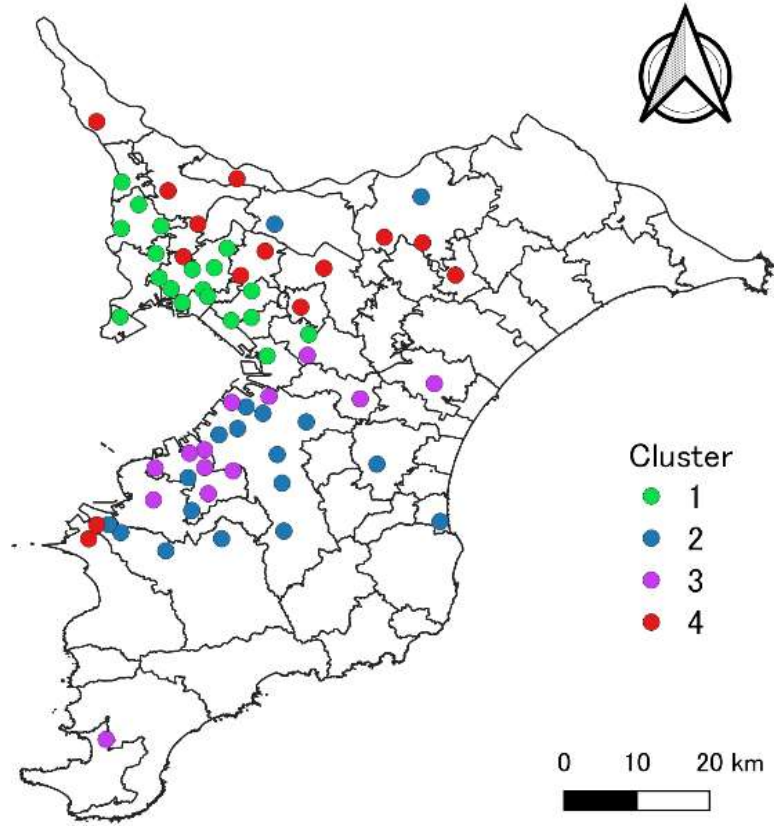


NO_x 暖候期昼間年平均濃度経年変化

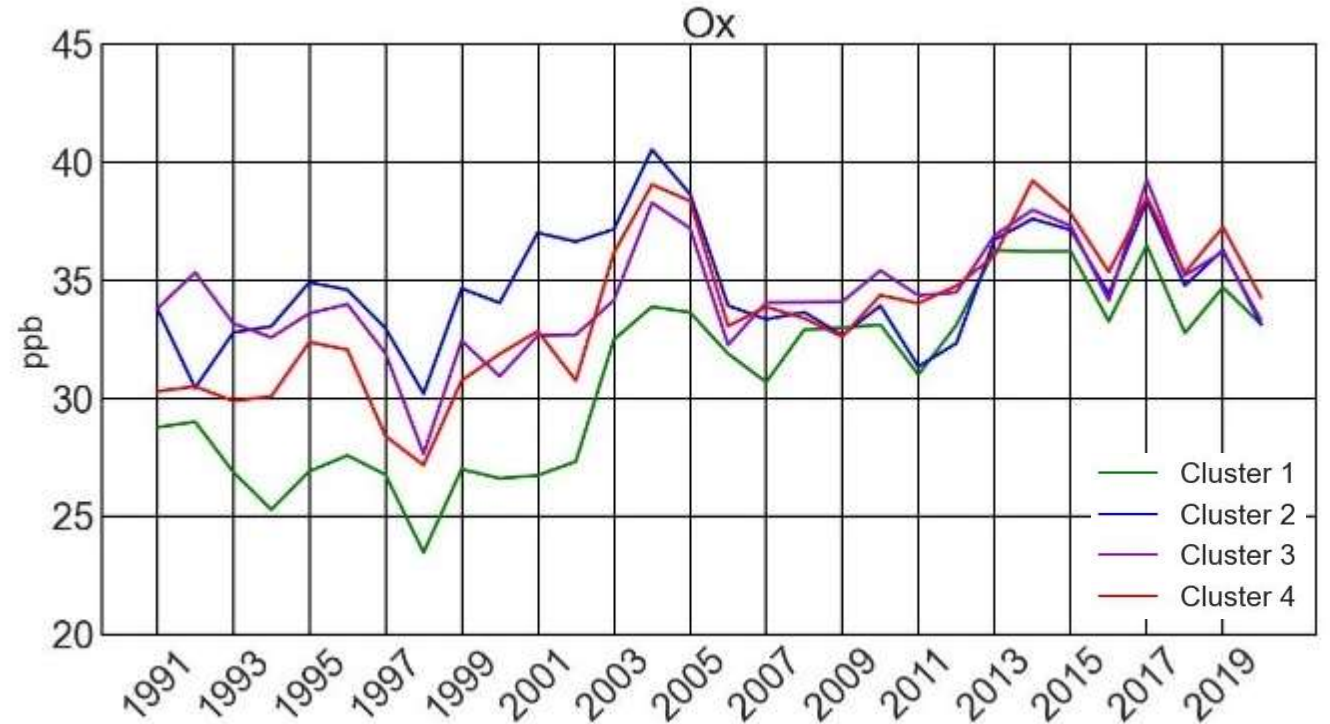
クラスターごとのNO_x濃度差が大きい
→大気汚染状況によってオキシダントの経年推移が異なる

光化学オキシダントの地域的な特徴の解析

「千葉県における光化学オキシダントの長期変動と特徴」千葉県環境研究センター年報, 第21号 (令和3年度)



クラスターごとのオキシダント年平均値経年推移



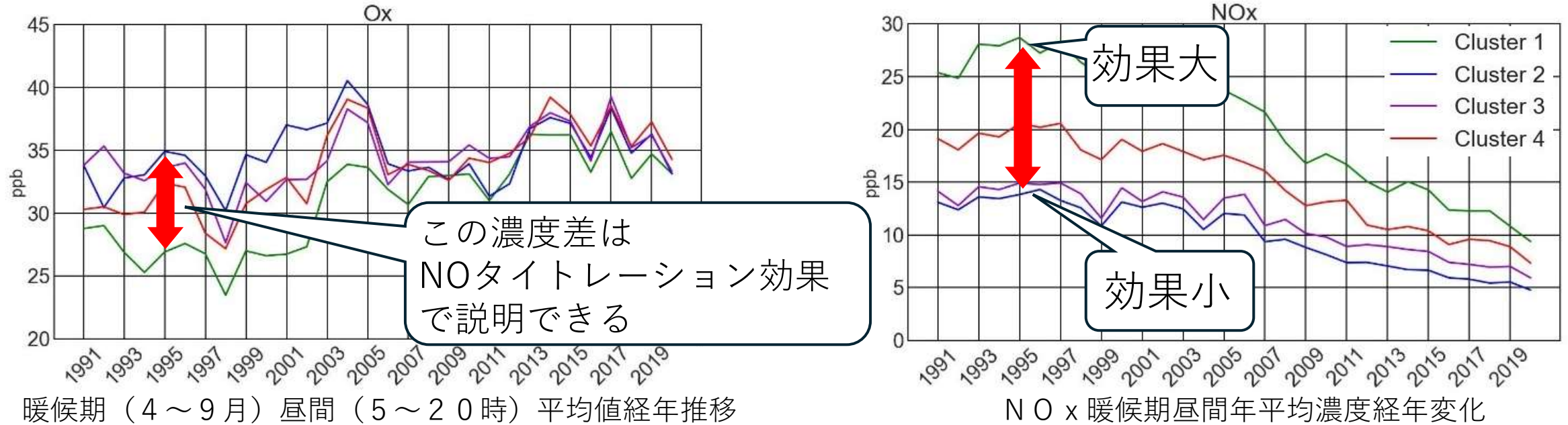
暖候期 (4~9月) 昼間 (5~20時) 平均値経年推移

都市部ほど過去のオキシダント年平均値が低い傾向にあった

光化学オキシダントの地域的な特徴の解析

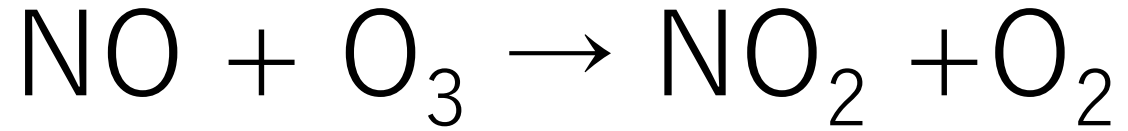
「千葉県における光化学オキシダントの長期変動と特徴」千葉県環境研究センター年報, 第21号 (令和3年度)

クラスターごとのオキシダント年平均値経年推移



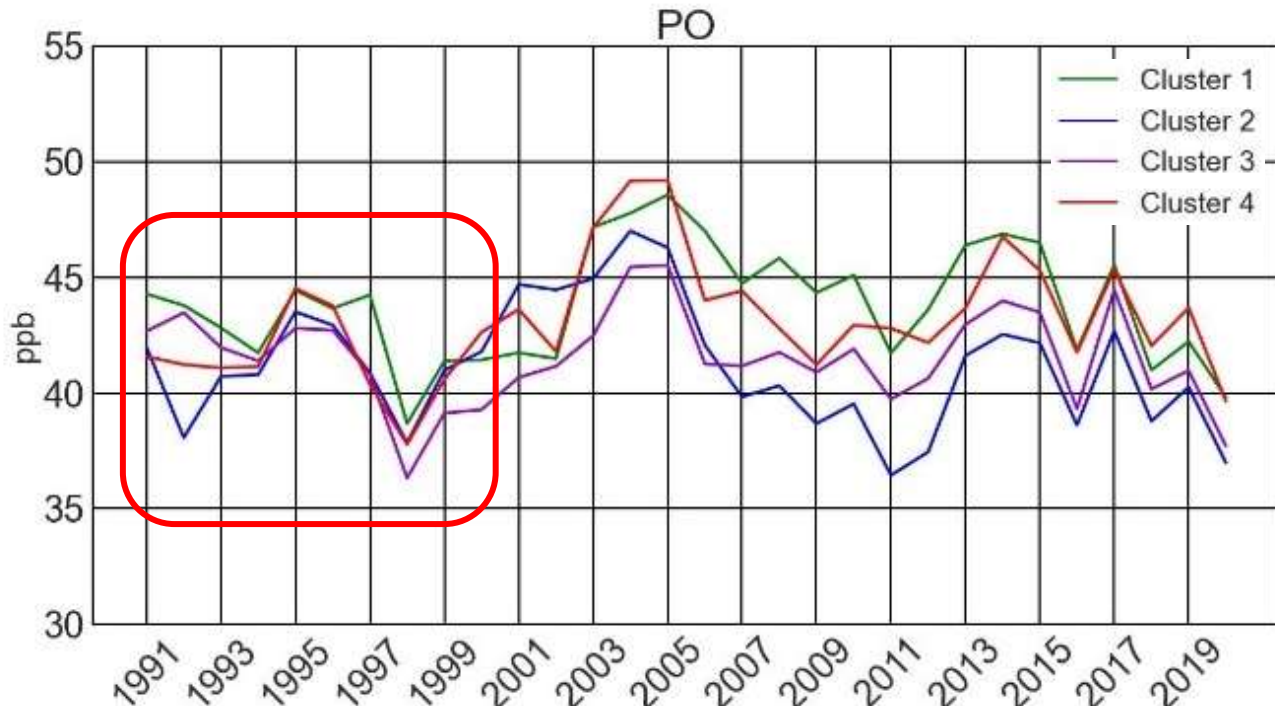
○NOタイトレーション効果

NOがオゾンと反応しNO₂とO₂となってオゾンを減少させる効果



光化学オキシダントの地域的な特徴の解析

「千葉県における光化学オキシダントの長期変動と特徴」千葉県環境研究センター年報, 第21号 (令和3年度)



暖候期 (4 ~ 9月) 昼間 (5 ~ 20時) 平均値経年推移

○ポテンシャルオゾン(PO)

NOタイトレーション効果の影響を補正したもの

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - \alpha \times [NO_x] \quad \alpha = 0.1$$

α : 発生源における NO_2/NO_x

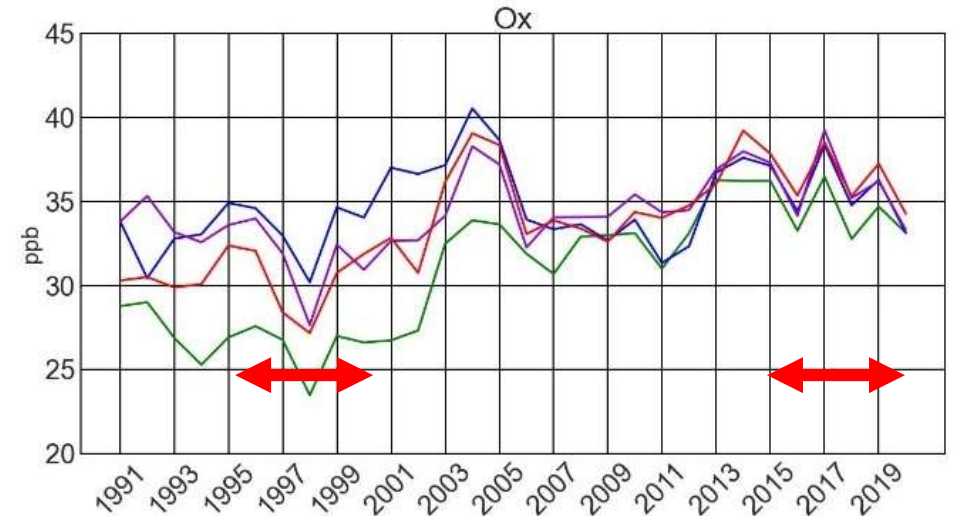
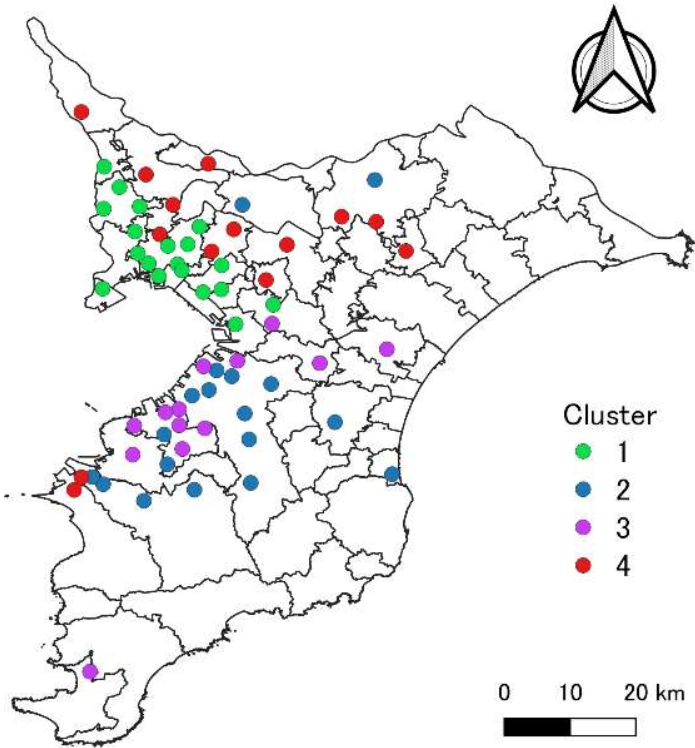


オゾン濃度変動がNOによるタイトレーションによるものか推定できる

1990年代の O_x 濃度のクラスター間の濃度差はNOタイトレーション効果の影響が大きい

光化学オキシダントの地域的な特徴の解析

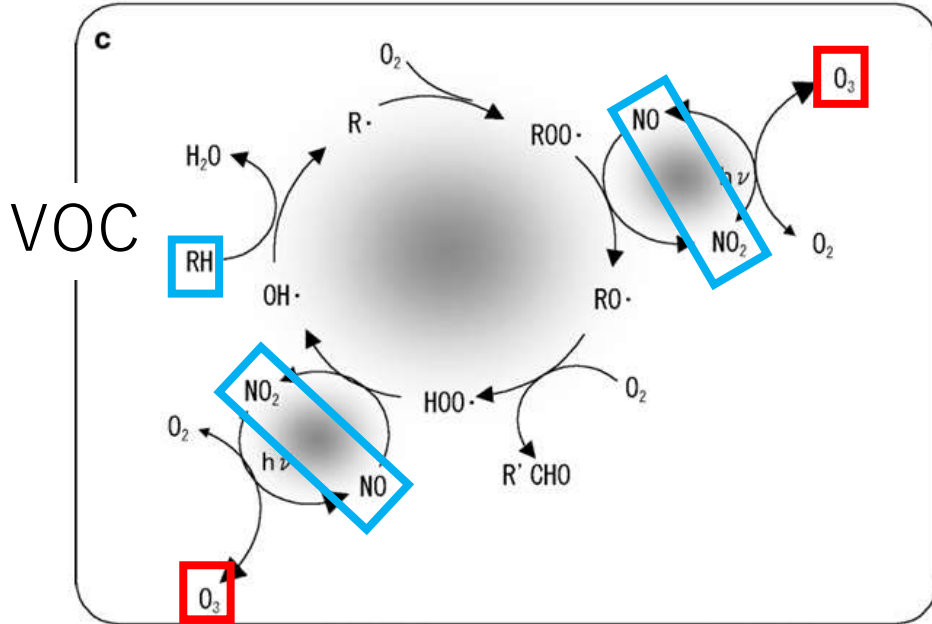
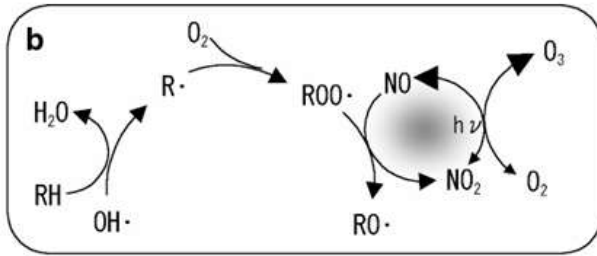
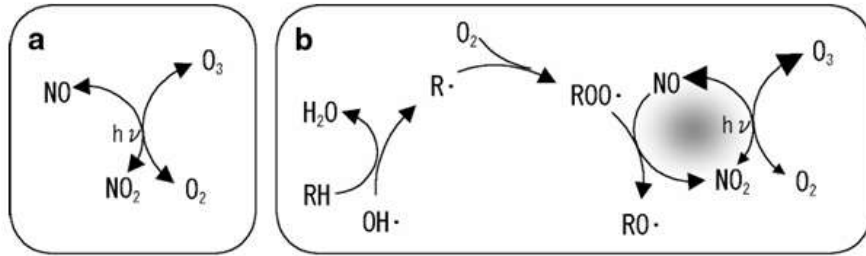
「千葉県における光化学オキシダントの長期変動と特徴」千葉県環境研究センター年報, 第21号 (令和3年度)



クラスターごとの2015～2020年度と1995～2000年の
Ox及びPO平均濃度の差分

千葉県内の光化学オキシダント濃度の長期変動は
NOタイトレーション効果が大きく影響していた

光化学オキシダントの低減にむけての検討



光化学オキシダント抑制対策

○NO_xの排出量削減

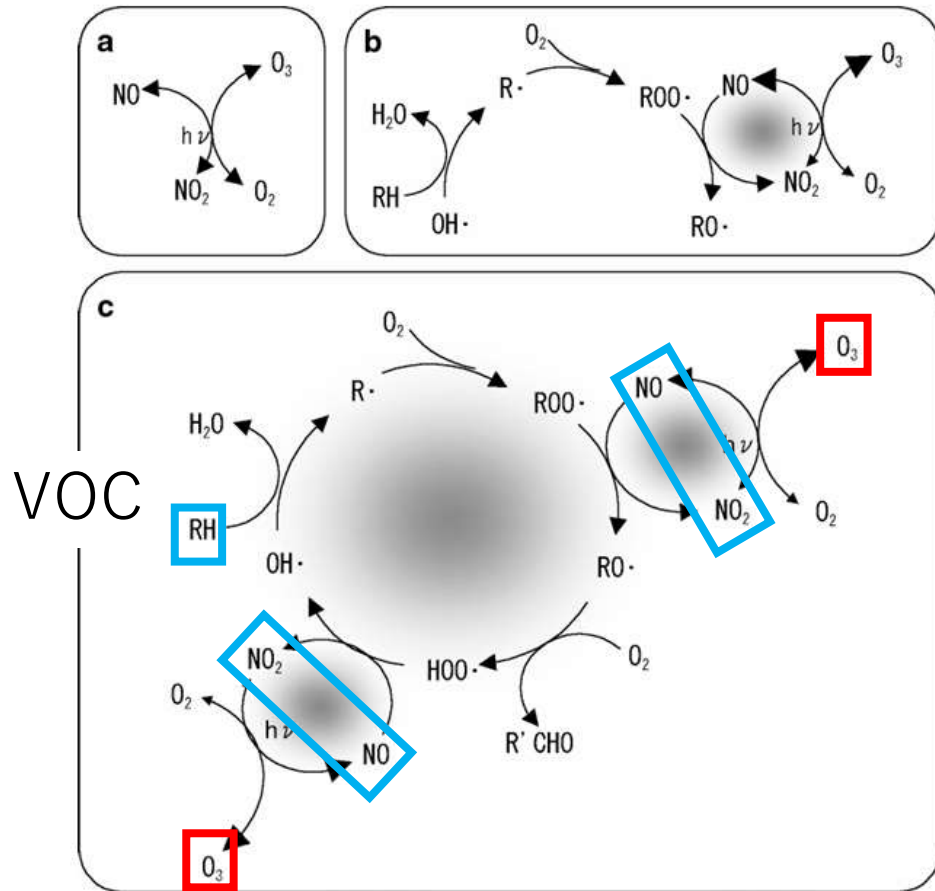
○VOCの排出量削減



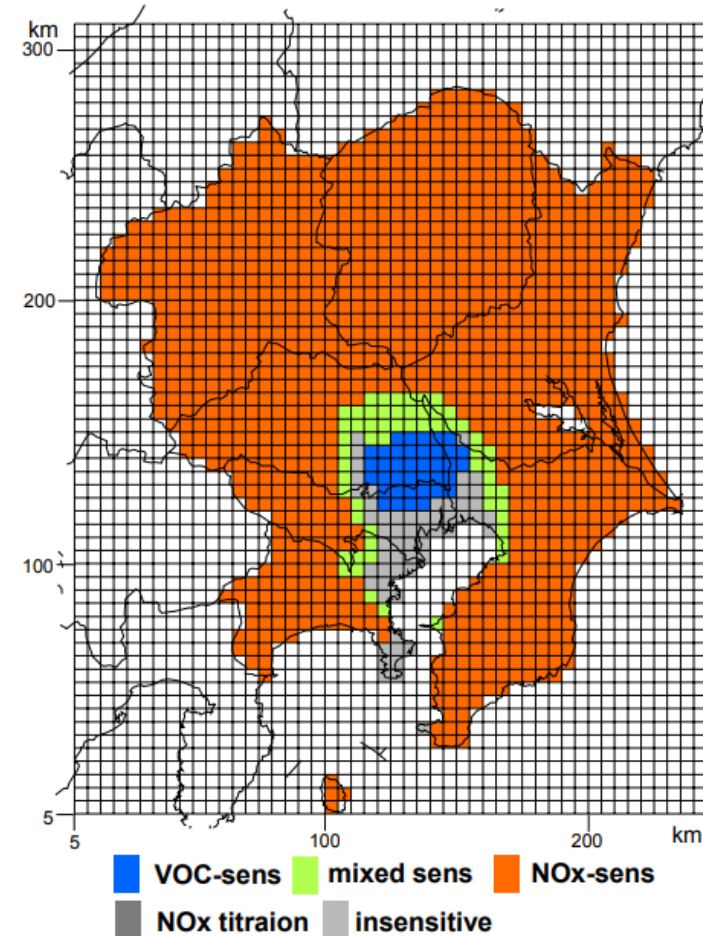
効率的な対策が必要

※板野泰之, 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, vol.50, 2006

光化学オキシダントの低減にむけての検討



※板野泰之, 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, vol.50, 2006



※井上和也他, 関東地方における夏季地表オゾン濃度のNOx, VOC排出量に対する感度の地理分布 第1報 大小2種類の植物起源VOC排出量推定値を入力した場合の数値シミュレーションによる推定, 大気環境学会誌, 45(5), 2010

NOx 律速 : NOx 削減により O_x 減少、VOC 削減ではほとんど減少しない

VOC 律速 : VOC 削減により O_x 減少、NOx 削減ではほとんど減少しない、または増加する

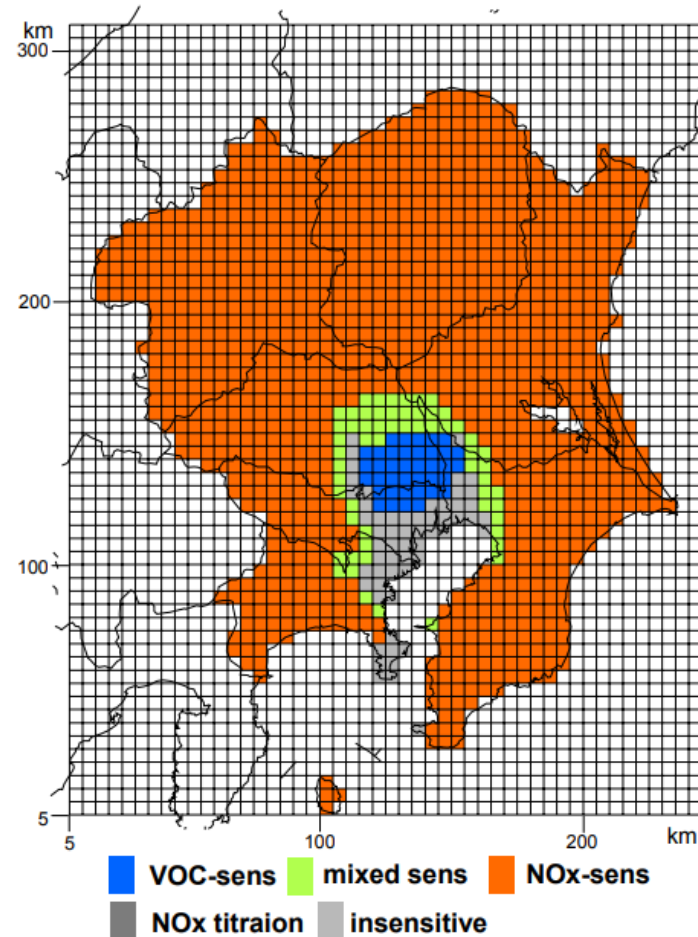
混合律速 : NOx、VOC いずれの削減でも O_x が減少する

光化学オキシダントの低減にむけての検討

都市域ではVOC律速



VOCの排出量削減が効果的



※井上和也他, 関東地方における夏季地表オゾン濃度のNOx, VOC排出量に対する感度の地理分布 第1報 大小2種類の植物起源VOC排出量推定値を入力した場合の数値シミュレーションによる推定, 大気環境学会誌, 45(5), 2010

光化学オキシダントの低減にむけての検討

○最大オゾン生成能

(MIR, Maximum Incremental Reactivity)

1 g のVOCから最大何gのオゾンが生成されるか

○オゾン生成ポテンシャル

(OFP, Ozone Formation Potential)

VOCから生成されるオゾン濃度

$$\text{OFP}(\text{O}_3 \mu\text{g}/\text{m}^3) = \text{MIR}(\text{O}_3 \text{g}/\text{g}) \times \text{VOC濃度} (\mu\text{g}/\text{m}^3)$$

化合物	*MIR O ₃ g/g
Formaldehyde	9.46
Ethylene	9.00
Acetaldehyde	6.54
Propylene	11.66
Isoprene	10.61
Toluene	4.00
Isopentane	1.45

VOC成分によってオゾン生成への影響が異なる

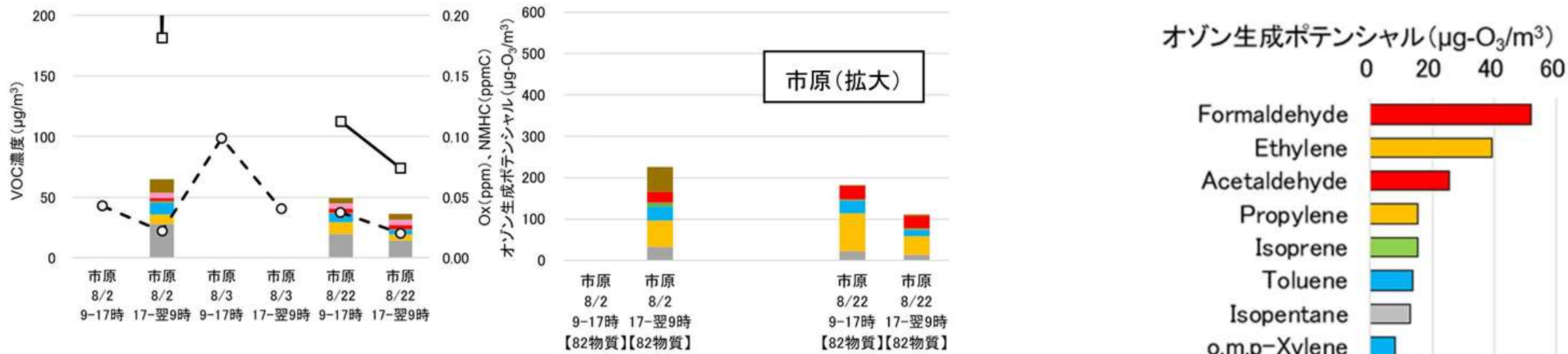


OFPを指標として、オゾン生成に影響しているVOCを評価する

VOC成分測定調査

(令和4年度関東甲信静地域における合同調査)

※令和4年度微小粒子状物質・光化学オキシダント合同調査報告書, 関東地方大気環境対策推進連絡会 微小粒子状物質・光化学オキシダント調査会議



【凡例】

- アルカン類
- 含酸素類
- Ox(ppm)
- アルケン類、アルキン類
- アルデヒド類
- フロン類
- 芳香族類
- 植物由来VOC類
- その他
- NMHC(ppmC)

※【 】内の数字は、VOCの測定物質数を表す。
 ※OFPは、VOC濃度×MIR(VOC成分ごとに設定した単位VOC量が生成しうる最大オゾン量を示す係数)により算出した。
 ※Ox及びNMHCは、採取時間における平均値とした。

(左) 2022 (令和4) 年度の市原における測定調査結果

(右) 関東甲信静地域におけるオゾン生成ポテンシャル上位成分

VOC成分測定調査（2024年度から実施）

目的

- ・ 県内のVOC成分の濃度分布を把握する
- ・ オキシダント生成に寄与しているVOC成分とその発生源を把握する
- ・ オゾン生成レジーム（VOC律速かNO_x律速か）を把握する

調査方法

2～3地点で、オキシダントが高濃度になりそうな日に大気を採取し、分析を行う

○採取時間

前日17～7時（14時間）、7時～17時（2時間ごと）

○分析成分

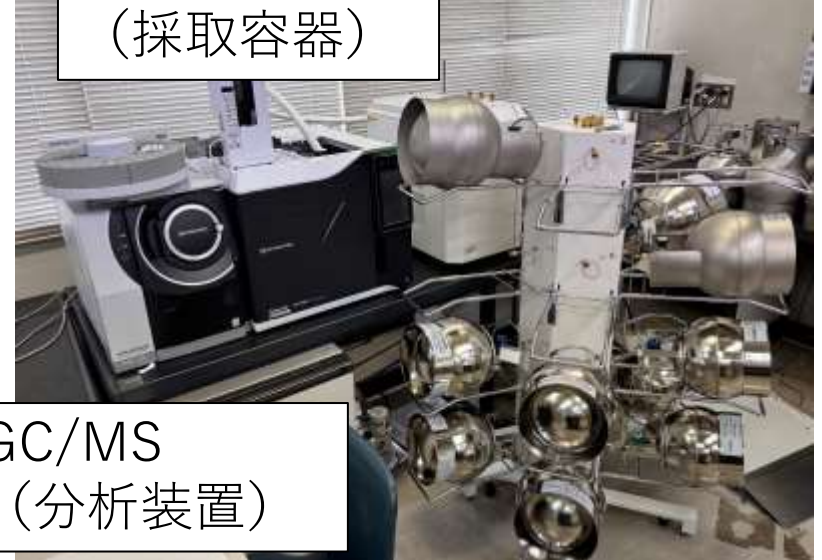
VOC84成分＋アルデヒド類2成分

調査地点

市原市、千葉市、船橋市



キャニスター
（採取容器）



GC/MS
（分析装置）