

光化学オキシダント高濃度時の大気環境について

高橋洋平 阿部徳子 根本創紀

1 はじめに

光化学オキシダント (Ox) の対策として、前駆物質である窒素酸化物 (NOx) や揮発性有機化合物 (VOC) の削減が進められているところであるが、依然として、高濃度の Ox が毎年観測され、光化学スモッグ注意報が発令されている。

国の報告¹⁾では、NOxのみを削減すると、逆に Ox 濃度が上昇するという計算結果や、関東 (東京湾周辺) では VOC の削減が効果的という計算結果が示されている。しかし、VOC に関して、物質によりオゾン生成能は異なり、また、実際にどの物質が大きく寄与しているかなど、不明な点も多い。

このことから、Ox 濃度の効果的な削減のため、高濃度の Ox 生成に大きな影響を与えている物質の特定に向けた基礎資料を得ることを目的に、当センターで行っている VOC の連続測定²⁾のデータや大気常時監視データなどを用いて、Ox 高濃度時の VOC の濃度変化や、千葉県の大気質のオゾン生成能、NOx や非メタン炭化水素 (NMHC) 等の状況について検討したので報告する。

2 方法

市原市岩崎西 (当センター敷地内) で VOC を 2 時間間隔で測定している連続測定²⁾のデータ (65 物質 (表 1)) と、市原岩崎西一般環境大気測定局 (当センター敷地内) で測定を行っている NMHC 濃度の関係について確認する。

次に、VOC 連続測定データについて、Carter らの MIR (Maximum Incremental Reactivity : 最大オゾン生成能) 値³⁾を乗じて、最大オゾン生成濃度を計算し、市原岩崎西一般環境大気測定局で測定を行っている Ox 濃度の関係について確認する。

最後に、Ox 高濃度時の NOx や NMHC 等の濃度変化について、常時監視測定局のデータを用いて確認する。

表 1 VOC 連続測定対象物質

物質名	分類			物質名	分類			物質名	分類			物質名	分類	物質名	分類
	アルカン	アルケン	芳香族		アルカン	アルケン	芳香族		アルカン	アルケン	芳香族				
i-ブタン	○			2-メチル-1-ペンテン		○		スチレン			○	塩化メチル		cis-1,3-ジクロロプロペン	
1-ブテン		○		n-ヘキサン	○			i-プロピルベンゼン			○	塩化ビニルモノマー		テトラクロロエチレン	ハロゲン化合物
1,3-ブタジエン		○		メチルシクロペンタン	○			α-ピネン			○	プロモメタン		モノクロロベンゼン	
n-ブタン	○			ベンゼン			○	n-プロピルベンゼン			○	エチルクロライド		1,1,2,2-テトラクロロエタン	
trans-2-ブテン		○		2-メチルヘキサン	○			3-エチルトルエン			○	1,1-ジクロロエチレン		1,4-ジクロロベンゼン	
cis-2-ブテン		○		シクロヘキサン	○			4-エチルトルエン			○	ジクロロメタン		CFC-12	
i-ペンタン	○			3-メチルヘキサン	○			1,3,5-トリメチルベンゼン			○	塩化アリル	ハロゲン化合物	CFC-114	フロン
1-ペンテン		○		n-ヘプタン	○			β-ピネン			○	1,2-ジクロロエチレン		CFC-11	
n-ペンタン	○			メチルシクロヘキサン	○			2-エチルトルエン			○	クロロホルム		CFC-113	
イソブレン		○		トルエン		○		1,2,4-トリメチルベンゼン			○	1,2-ジクロロエタン		アクリロニトリル	他
trans-2-ペンテン		○		3-メチルヘプタン	○			1,2,3-トリメチルベンゼン			○	四塩化炭素			
cis-2-ペンテン		○		エチルベンゼン		○		m-ジエチルベンゼン			○	1,2-ジクロロプロパン			
2,3-ジメチルブタン	○			p+mr-キシレン		○		p-ジエチルベンゼン			○	トリクロロエチレン			
3-メチルペンタン	○			o-キシレン	1,3	メチル	○					trans-1,3-ジクロロプロペン			

3 結果

3・1 VOC 連続測定と NMHC の関係

2021 年度は、計 4 日（5 月 24 日、6 月 8 日、8 月 26 日、8 月 28 日）、市原地域で光化学スモッグ注意報の発令があった。

そのうち 5 月 24 日、8 月 26 日、8 月 28 日の VOC 連続測定の測定値^{注1)}を ppmC に換算した濃度と市原岩崎西の NMHC 濃度との関係を図 1 に示す。VOC 連続測定の結果については、各物質をアルカン、アルケン等の 6 種類に分類して表示している。

物質の構成については、概ね日中はアルカン類が高くなるが、日によって他の物質の傾向は異なり、5 月 24 日は芳香族が、8 月 26 日は芳香族と他（アクリロニトリル）も高く観測されている。

内訳としては、アルカンは、主にブタン、ペンタン、ヘキサン、芳香族はベンゼン、トルエンが高い割合を占めていた。これは、近傍にある臨海部の工場等から影響を強く受けているものと思われる。

NMHC との関係を見ると、NMHC のほうが全体的に高い値となっている。これは、NMHC には、メタン以外のすべての炭化水素が含まれているが、VOC 連続測定では、炭素数 4 以上の特定の物質しか測定していないためと考えられる。

その中でも、8 月 28 日は比較的類似した挙動をしていることがわかる。

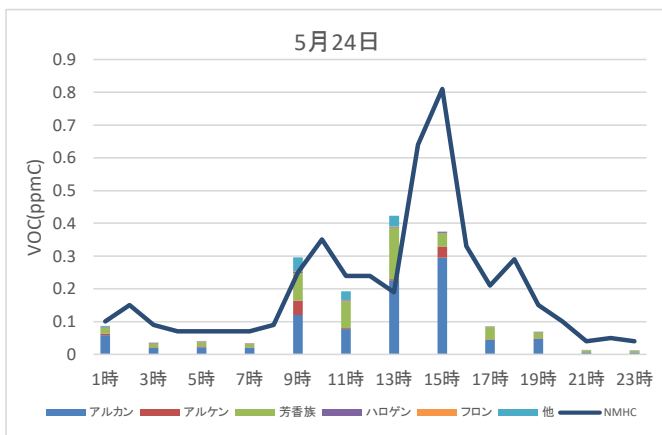


図 1-1 5 月 24 日の NMHC と VOC 連続測定データの比較

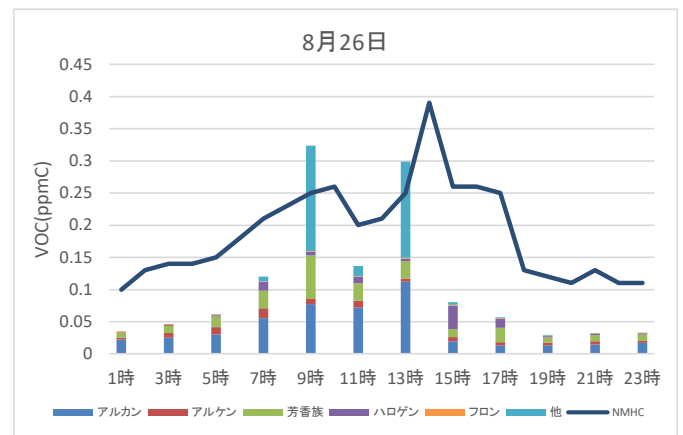


図 1-2 8 月 26 日の NMHC と VOC 連続測定データの比較

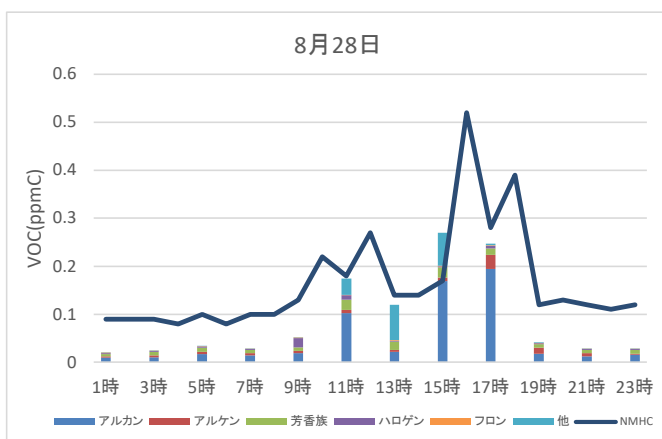


図 1-3 8 月 28 日の NMHC と VOC 連続測定データの比較

注1) 6 月 8 日は、VOC 連続測定について欠測が続いていたため、除外している

3・2 VOC連続測定(MIR)とOxの関係

5月24日、8月26日、8月28日のVOC連続測定の結果にMIR値を乗じて計算した最大オゾン生成濃度 ($\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$) の結果と市原岩崎西のOxの濃度との関係を図2に示す。

Oxについては、3日間とも7時ごろまでは比較的低い値だが、それ以降、上昇を始め、12時～14時にピークとなっている。特に8月26日については、160 ppb 近くまで上昇している。

最大オゾン生成濃度について、5月24日と8月26日については、9時ごろに大きな値を示している。ただ、構成比は異なっており、5月24日はアルケンが、8月26日は芳香族や他が高い値となっている。物質としては、5月24日は、1-ブテン、1,3-ブタジエンが、8月26日は、トルエンやアクリロニトリルが大きな割合を占めていた。また、8月26日については、他の日に比べ5時ごろから上がり始めており、7時の段階で $200 \mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ を超えている。他の要因として、気象条件の影響も受けるが、VOC濃度からも、Oxが生成しやすい状況だったと考えられる。

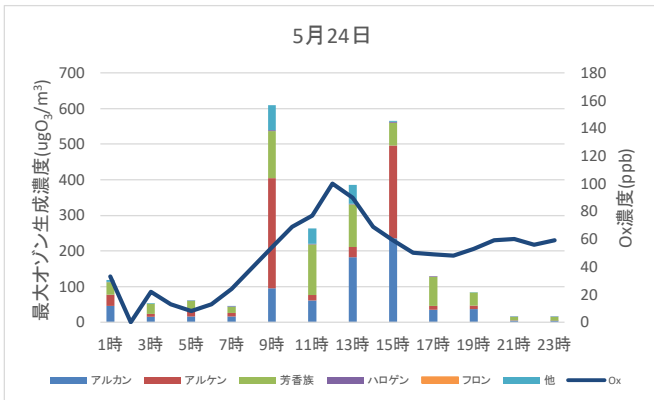


図 2-1 5月24日のOxとVOC連続測定データの比較

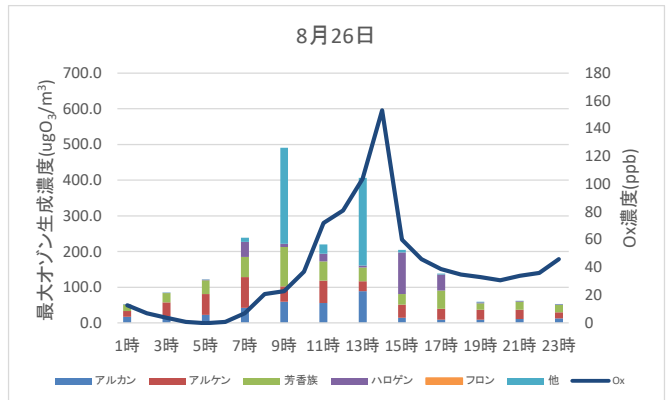


図 2-1 8月26日のOxとVOC連続測定データの比較

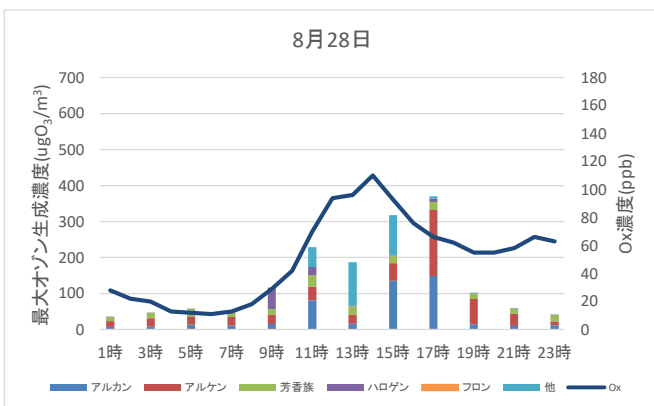


図 2-3 8月28日のOxとVOC連続測定データの比較

3・3 Ox 高濃度時の大気常時監視データについて

光化学スモッグ注意報が複数の地域で発令された6月8日、8月26日、8月28日について、Oxが高濃度となった各測定局の大気常時監視データ（表2-1~3）について比較を行った。

図3~5にOx濃度が上昇した局の常時監視データ（Ox,NOx,NMHC,浮遊粒子状物質（SPM）,微小粒子状物質（PM2.5）,風速（WV）,気温（TEMP））を示す。破線は、その月の平均を表している。また、休日と平日で工場の稼働状況や道路状況等が異なり、各項目の挙動も異なることが予想されるため、分けて平均を算出している。お盆期間（8月13日~15日）については、どの条件からも除外している。なお、メンテナンス等による欠測や、局舎によっては一部項目を測定していないため、それらについてはグラフ等から除外している。

対象とした局舎及び項目

表2-1 6月8日（火）（注意報発令地域：市原，千葉，葛南，印西）

局舎名	市	地域	Ox	NOx	NMHC	SPM	PM2.5	WV	TEMP
市原郡本	市原市	市原	○	○	○	○	○	○	○
(千葉) 検見川小学校	千葉市	千葉	○	○	○	○	—	○	—
船橋印内	船橋市	葛南	○	○	○	○	○	○	○
白井七次台	白井市	印西	○	○	—	○	○	○	—

表2-2 8月26日（木）（注意報発令地域：市原，千葉，葛南，君津）

局舎名	市	地域	Ox	NOx	NMHC	SPM	PM2.5	WV	TEMP
市原岩崎西	市原市	市原	○	○	○	○	○	○	○
(千葉) 寒川小学校	千葉市	千葉	○	○	○	○	○	—	—
船橋印内	船橋市	葛南	○	○	○	○	○	○	○
市川行徳駅前	市川市	葛南	○	○	○	○	—	○	—
君津人見	君津市	君津	○	○	—	○	—	○	○

表2-3 8月28日（土）（注意報発令地域：市原，千葉，葛南，東葛，野田）

局舎名	市	地域	Ox	NOx	NMHC	SPM	PM2.5	WV	TEMP
市原岩崎西	市原市	市原	○	○	○	○	○	○	○
(千葉) 寒川小学校	千葉市	千葉	○	○	○	○	○	○	—
船橋印内	船橋市	葛南	○	○	○	○	○	○	○
流山平和台	流山市	東葛	○	○	○	○	○	○	○
野田市野田	野田市	野田	○	○	○	○	○	○	○

3・3・1 6月8日について

O_xについて、どの局も7時頃までは、平均より下回っていたが、9時ごろから濃度が上がりはじめ、市原郡本、白井七次台は13時に、検見川小学校、船橋印内は14時にそれぞれピークが観測された。

NO_xについては、検見川小学校、船橋印内、白井七次台で朝の段階ですでに平均を上回っており、4時から8時頃にかけて、ピークが観測された。そのあとは、なだらかに減少を続け、20時ごろになると平均と同程度となった。市原郡本については、他の局と挙動が異なっていた。

NMHCについて、7時から9時頃にかけて検見川小学校、船橋印内でピークが観測され、平均を上回っていた。市原郡本については、他と挙動が異なり、10時、13時に大きなピークが観測された。19時頃に複数地点で、比較的高い値が観測されたが、20時にはどの地点も平均と同程度の値となった。

SPMについて、船橋印内は2時頃から平均を大きく超える挙動を示していたが、他の地点は概ね13時ごろをピークとする緩やかな上昇と減少が観測された。どの地点も全体的に平均を超える値が観測された。

PM2.5については、船橋印内で日中に大きな値を示していた。

気象については、30℃以上となり、風も3 m/s以下の弱い時間帯が多かった。

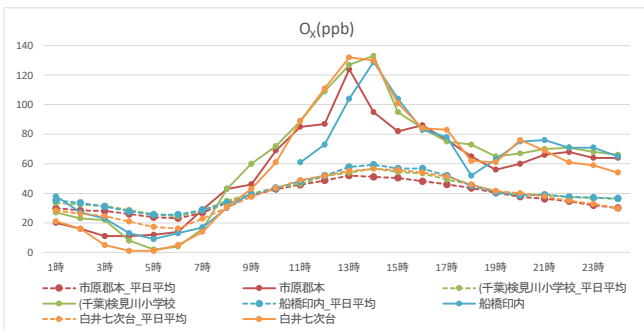


図 3-1 O_xの経時変化

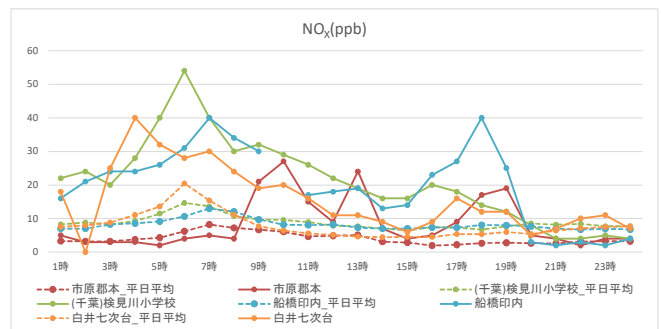


図 3-2 NO_xの経時変化

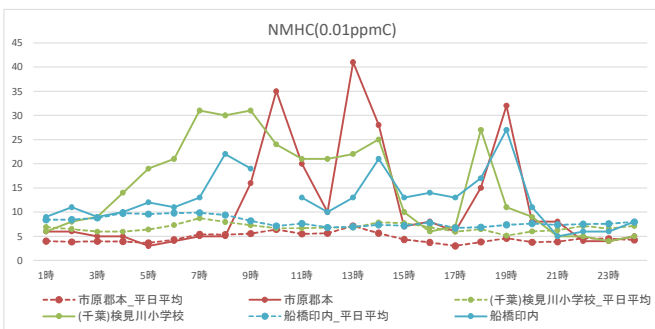


図 3-3 NMHCの経時変化

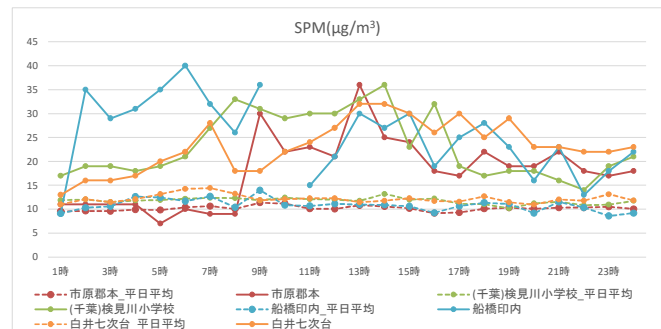


図 3-4 SPMの経時変化

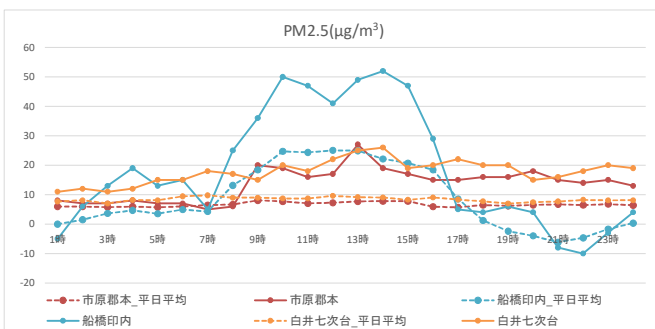


図 3-5 PM2.5の経時変化

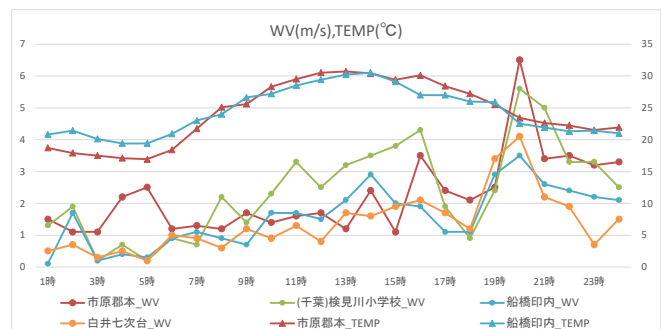


図 3-6 WV,TEMPの経時変化

3・3・2 8月26日について

O_xについて、6時頃までは、どの地点も平均を下回る非常に低い濃度で推移していたが、9時頃から上昇し始め、市原岩崎西、寒川小学校、君津人見は14時に、船橋印内、市川行徳駅前については、15時にピークが観測されていた。その後、市原岩崎西と寒川小学校については、すぐに濃度が下がったが、船橋印内、市川行徳駅前、君津人見については、緩やかな減少となっていた。

NO_xについて、船橋印内と市川行徳駅前については、1時から6時頃まで平均より高い値をとった後下がり、8時頃には平均と同じような値となっていた。寒川小学校、君津人見については、9時に大きなピークが観測され、そのあと12時頃には下がり、その後は平均と似たような挙動となっていた。

NMHCについて、船橋印内、市川行徳駅前については、5時から8時ごろにかけて緩やかなピークが観測されており、そのあと昼にかけて一旦下がったあと、16時にまたピークが観測されていた。市原岩崎西^{注2)}については、5時から10時頃まで緩やかに上昇した後、あまり下がらずに再度14時にピークが観測された。寒川小学校については、午前中は、平均をやや上回る推移をしていたが、午後は平均と同程度となっていた。

SPMについては、どの地点も濃度のばらつきが大きい、平均よりは、高い時間帯が多かった。

PM_{2.5}について、船橋印内では12時に大きなピークが観測された。どの地点においても8時から16時ごろまでは平均より高い値となり、逆に朝と夜は概ね平均と同程度の値となっていた。

気象について、複数の地点で気温が35℃程度まで上がり、風は概ね3 m/s以下と弱い条件であった。

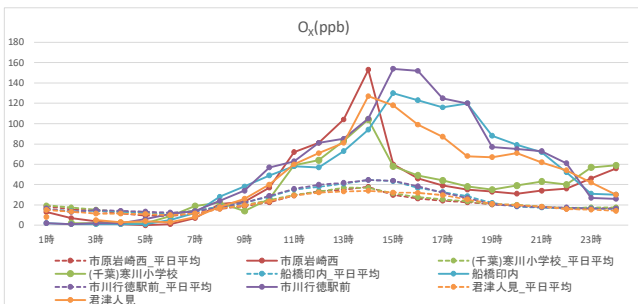


図 4-1 O_xの経時変化

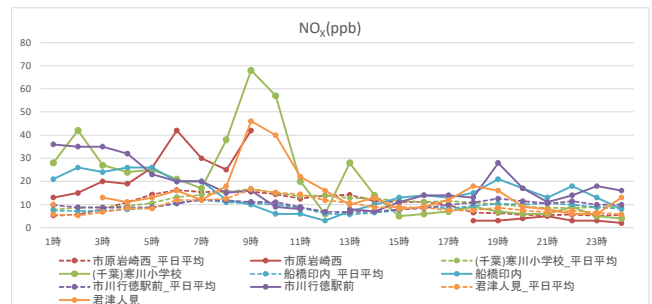


図 4-2 NO_xの経時変化

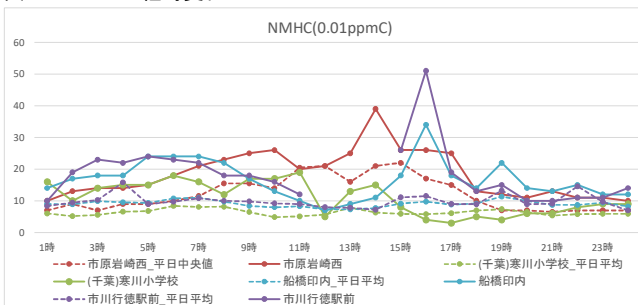


図 4-3 NMHCの経時変化

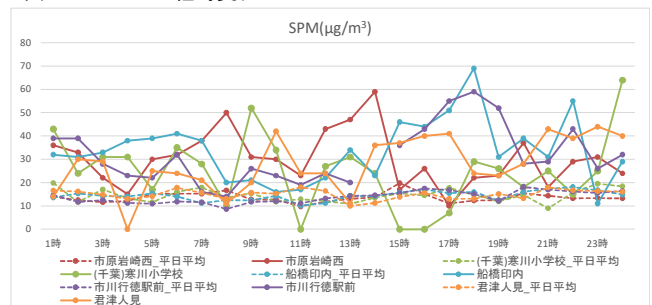


図 4-4 SPMの経時変化

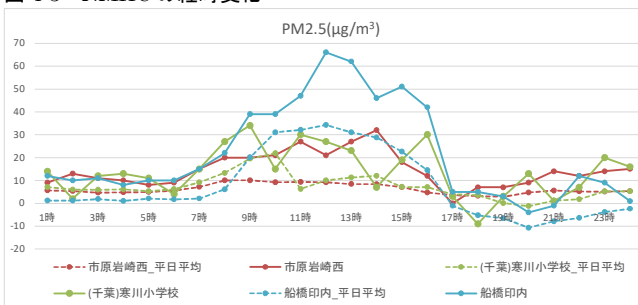


図 4-5 PM_{2.5}の経時変化

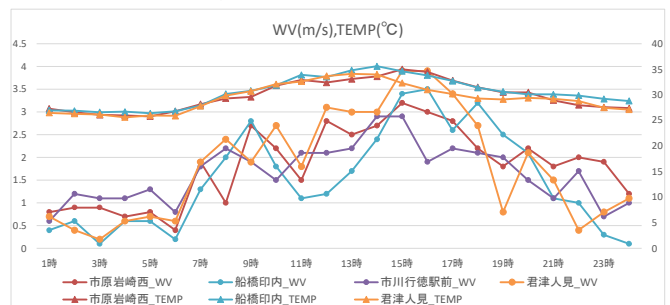


図 4-6 WV,TEMPの経時変化

注2) 市原岩崎西のNMHCの平均については、非常に高濃度のNMHCが確認された日があり、それが平均値に影響を及ぼしているため、中央値としている

3・3・3 8月28日について

O_xについては、8時頃まではどの地点も平均と同程度であったが、9時過ぎから大きく上昇を始めていた。船橋印内で12時、流山で13時、寒川小学校と市原岩崎西で14時、野田市野田で15時にそれぞれピークを迎えており、高いところでは140 ppb近くまで上昇していた。

NO_xについては、船橋印内で8時、寒川小学校で10時、市原岩崎西で12時にピークを迎えており、平均よりも大きな値となっていた。昼過ぎには、いったん全地点で平均近くまで下がったが、船橋印内については夕方から夜にかけてまた少し上昇していた。流山平和台と野田市野田については、平均と比べ大きな濃度変化は観測されなかった。

NMHCについては、船橋印内では5時と10時にピークが観測され、その後は夕方まで低い値となっていた。市原岩崎西については、12時頃と16時に大きな値が観測されている。寒川小学校については、13時ごろにピークがあり、そのあと平均近くまで下がっている。船橋印内については、午前中にかけて平均より高い値が観測されていた。野田市野田と流山平和台については、大きな濃度変化は観測されなかった。

SPM及びPM2.5については、概ね類似した傾向となっており、12時から14時頃にかけてピークが観測された。O_xと類似した濃度変動を示しており、また、ガス状物質が光化学反応によって二次粒子を生成することから、当該時間帯において光化学反応が活発になっていたと考えられる。

気象については、複数の地点で気温が35℃程度まで上がり、風は概ね3 m/s以下と弱い条件であった。

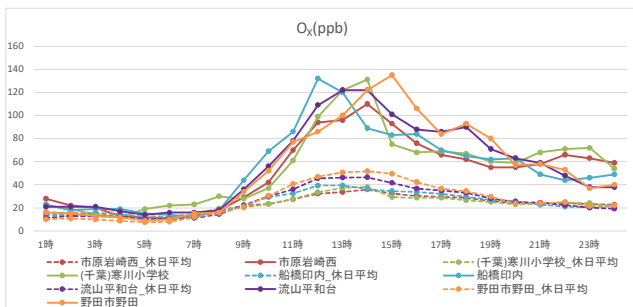


図 5-1 O_xの経時変化

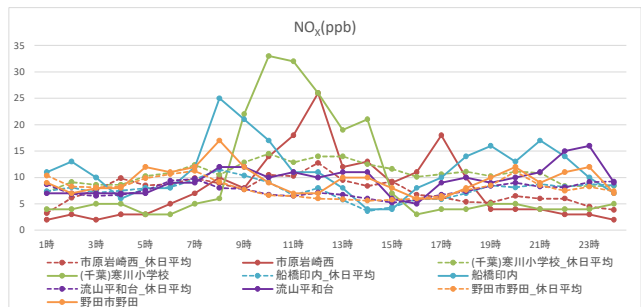


図 5-2 NO_xの経時変化

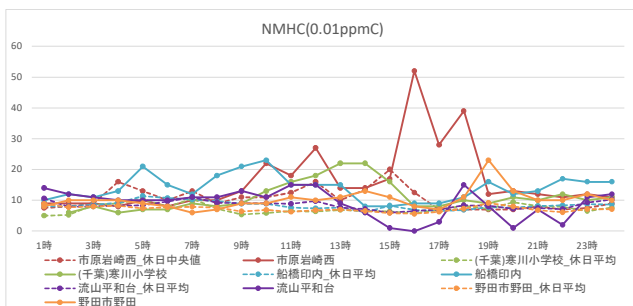


図 5-3 NMHCの経時変化

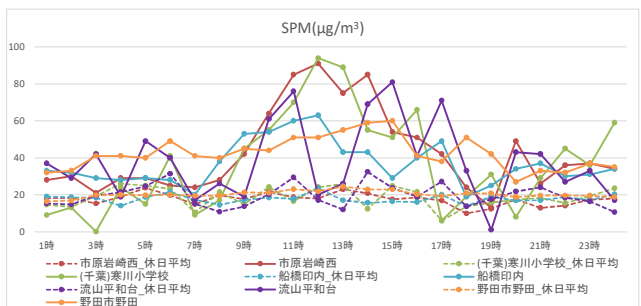


図 5-4 SPMの経時変化

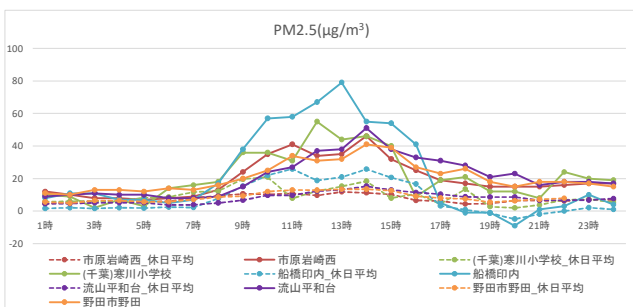


図 5-5 PM2.5の経時変化

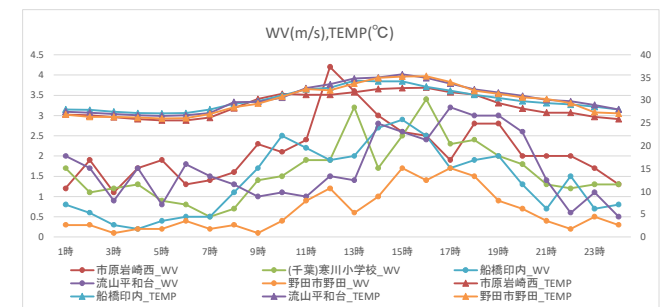


図 5-6 WV,TEMPの経時変化

3・4 風向風速とOx濃度の時間変化

光化学スモッグ注意報が発令された8月26日及び8月28日における風向風速とOx濃度の時間変化について下記(図6,7)に示す。

3・4・1 8月26日について

13時に、市原地域でOx濃度が上昇し始めた後、14時では千葉地域や君津地域などで濃度上昇が起こり、15時には葛南地域で濃度が上昇している(図6)。

13時の市原地域の風向等を見ると、風速が弱く、湾岸部で西風と東風がぶつかって風が収束しており、この結果、Oxが拡散せず、高濃度になったと考えられる。

その後、14時から15時にかけて風向きが変わり、市原地域から移流が起こり葛南地域で濃度上昇が起こったと考えられる。

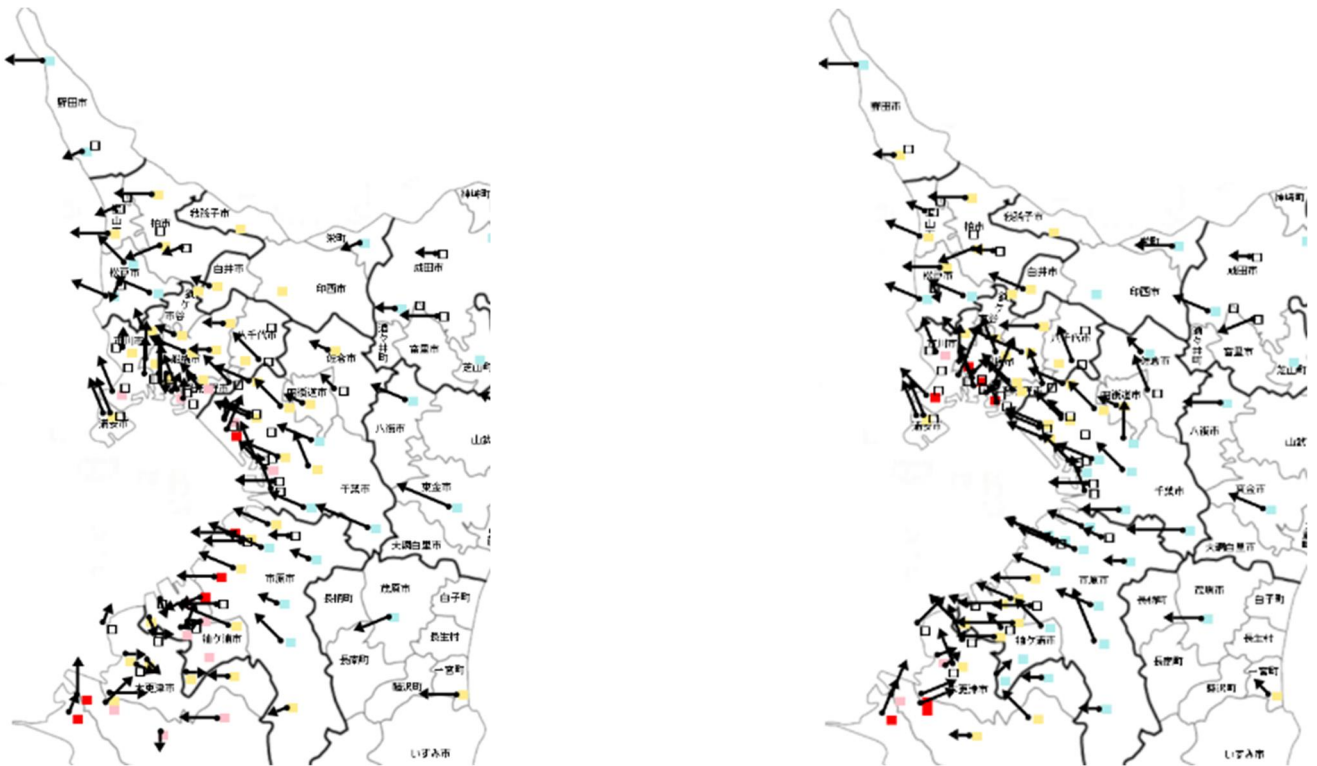
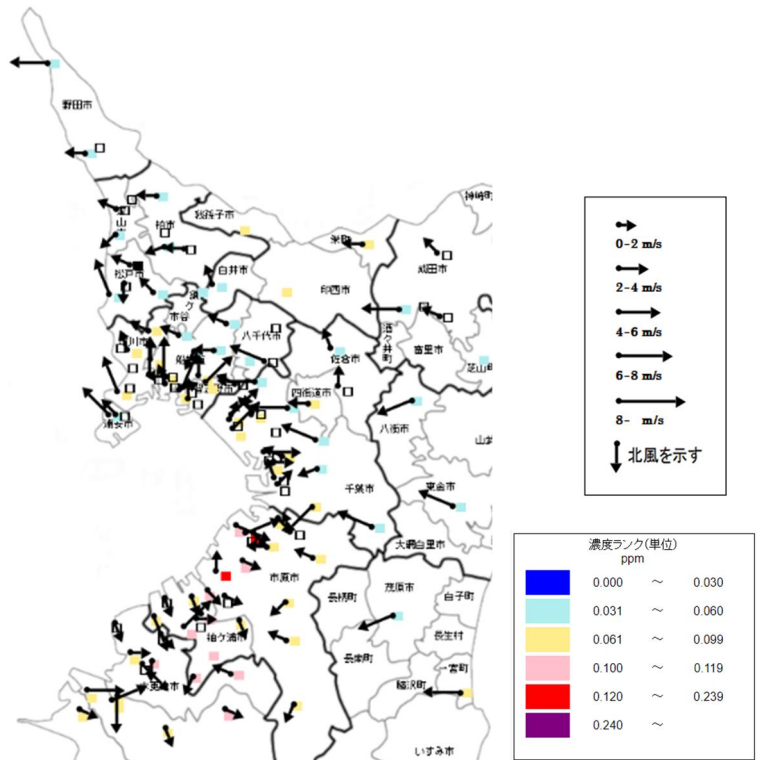


図6 風向風速とOx濃度の時間変化(8月26日)
(右上:13時 左下:14時 右下:15時)

3・4・2 8月28日について

前述の26日とは異なり、最初に葛南地域で濃度が上昇し、その後、東葛地域、千葉地域で、最終的に野田地域で濃度が上昇した(図7)。

気象においては、26日等と同様に、気温が35℃近くまで上がり、風も弱かったことから、Oxが上昇しやすい条件であった。

市原地域等の濃度が当初上がらなかった要因としては、11時ごろまでは、東～南風が優勢であり、Oxが生成したとしても、東京湾側に拡散していったためと考えられる。

一方、葛南地域については、東京湾側からの風が常時流れ込んできており、東京湾上で生成されたOxが運ばれてきたことも高濃度となった要因の一つと考えられる。

実際、市川市等と隣接している江戸川区(東京都)においても、12時に濃度が120ppb以上となっている局舎もあり、東京湾北部で濃度が上昇しやすい状況であったと考えられる。

また、12時と比べ、13時、14時になると、葛南地域等で南～西風が強まっており、これによりOxが北と東側へ移流していったものと考えられる。

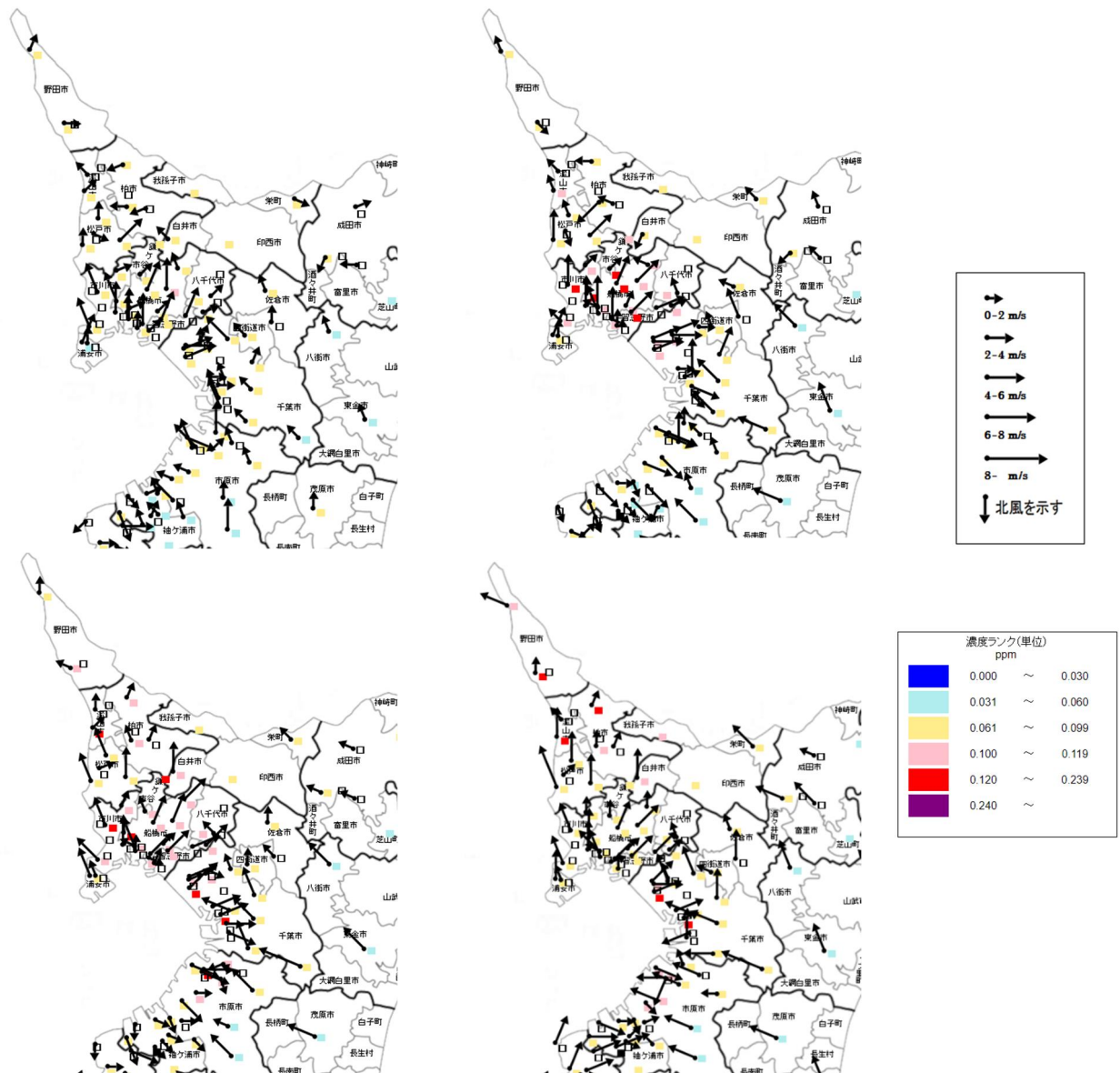


図7 風向風速とO₃濃度の時間変化(8月28日)
(左上:11時 右上:12時 左下:13時 右下:14時)

4 文献

- 1) 環境省, 光化学オキシダント調査検討会 報告書(2017年3月).
- 2) 大木誠吾, 阿部徳子: 固定発生源周辺における大気中揮発性有機化合物の自動連続測定— 市原市岩崎西における測定 —. 千葉県環境研究センター年報 (2021).
- 3) Carter, W.P.L.: Updated Maximum Incremental Reactivity Scale And Hydrocarbon Bin Reactivities For Regulatory Applications. California Air Resources Board Contract, 07-339 (2010).