

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

(*: 現君津地域振興事務所)

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 (NO_x) や揮発性有機化合物 (VOC) の排出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、NO_x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 に関しては、物質によりオゾン生成能が異なり、また、実際にどの物質がオゾンの生成に大きく寄与しているのかなど、不明な点も多い。

そのため、Ox 濃度の効果的な低減に向けて、Ox 生成に大きな影響を与え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⁾データや県内の大気常時監視データなどを用いて、Ox 高濃度時における VOC の濃度変化、最大オゾン生成濃度、NO_x、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

最大オゾン生成濃度と Ox 濃度の関係については、市原市岩崎西 (当センター敷地内) で VOC を 2 時間間隔で連続測定しているデータ (64 物質 (表 1)) に、Carter らの MIR (Maximum Incremental Reactivity: 最大オゾン生成能) 値³⁾を乗じて求めた最大オゾン生成濃度と、市原岩崎西一般環境大気測定局で常時監視を行っている Ox 濃度との関係について検討した。また、Ox 高濃度時の NO_x 等の濃度変化については、県内の一般環境大気測定局における常時監視データを用いて検討した。最後に、光化学スモッグ注意報発令時の県内の Ox 濃度変化について、発令時の風向風速を考慮した検討を行った。

表 1 VOC 連続測定対象物質^{注1)}

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

注 1)測定期間 夏季：4月1日から10月31日まで 通年：4月1日から翌年3月31日まで

3 結果

3・1 最大オゾン生成濃度とOxの関係

2022年度は、6月30日（木）、7月1日（金）、8月3日（水）及び8月15日（月）に、市原地域で光化学スモッグ注意報の発令があった。そのため、当該4日間の最大オゾン生成濃度（ $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ ）と市原岩崎西局のOx濃度との関係を図1-1~1-4に示す。なお、最大オゾン生成濃度は、VOCを6種類に区分して表示している。

Ox濃度については、4日間とも9時頃までは20ppbと比較的低い値だが、それ以降、急激に上昇を始め、13~14時にピークとなっている。特に6月30日及び8月3日については、140ppbを超える高濃度が観測された。

最大オゾン生成濃度については、7月1日、8月3日及び8月15日において、13時及び15時に著しい高濃度となった。その際、i-ペンタンやn-ペンタン等のアルカンが高濃度で観測されていることから、臨海部の工場の影響を強く受けたものと考えられる。

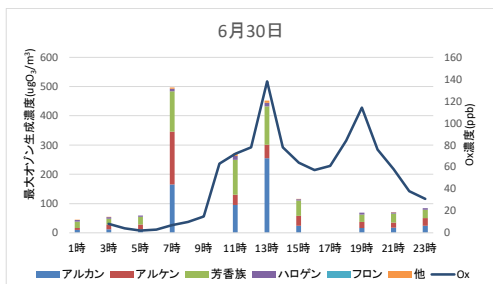


図 1-1 6月30日の最大オゾン生成濃度とOxの比較

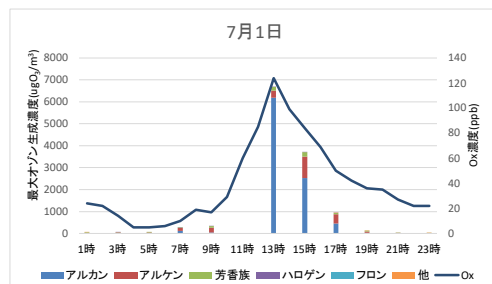


図 1-2 7月1日の最大オゾン生成濃度とOxの比較

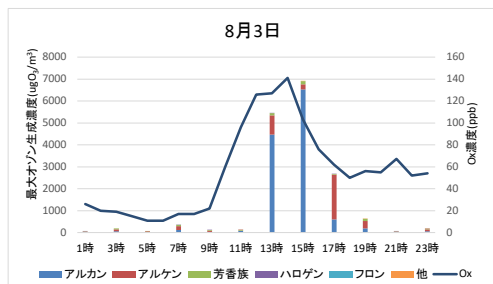


図 1-3 8月3日の最大オゾン生成濃度とOxの比較

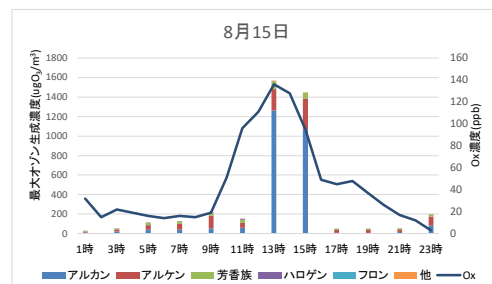


図 1-4 8月15日の最大オゾン生成濃度とOxの比較

図2に、注意報発令日（4日間）における午前各時刻の最大オゾン生成濃度及び夏期（6~8月）における同時刻の最大オゾン生成濃度の中央値を示す。4日間の濃度を見ると、5時頃までは、概ね中央値との間に差はないが、7時及び9時には、大きな差が生じた。構成比を見ると、7時にはアルカン及びアルケンが概ね同程度で最も多く、次いで芳香族の割合が多いが、9時になるとアルケンの割合が多くなっていた。Ox濃度が高くなる要因としては、気温や日射等の気象条件もあるものの、大気中の最大オゾン生成濃度が高くなったことにより、Oxが生成しやすい状況だったと考えられる。

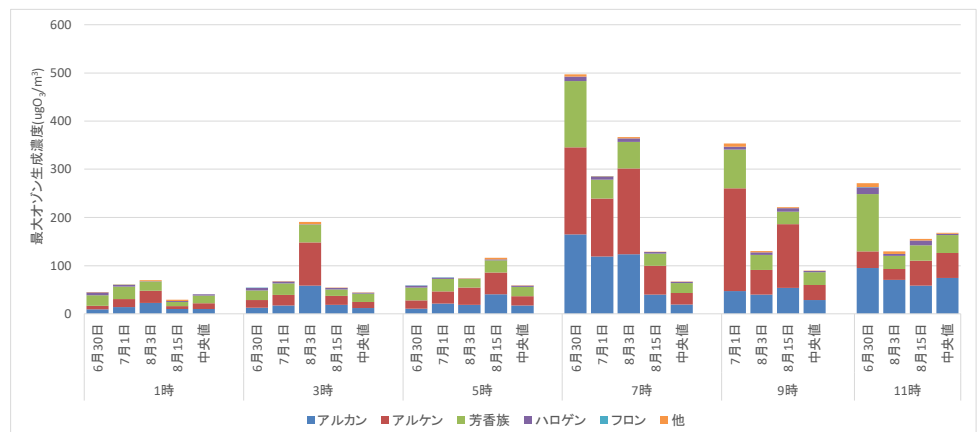


図 2 注意報発令日午前各時刻の最大オゾン生成濃度の時間後と中央値との比較（6月30日9時及び7月1日11時は欠測）

3・2 O_x 高濃度時の大気常時監視データの検討

光化学スモッグ注意報が複数の地域で発令された8月3日（水：平日）及び8月15日（月：盆休み）について、O_xが高濃度となった各測定局における大気常時監視データの検討を行った。検討対象とした測定局及び項目を表2に示す。

図3-1～3-12及び図4-1～4-6に対象局の常時監視データ（O_x、NO_x、NMHC、浮遊粒子状物質（SPM）、微小粒子状物質（PM_{2.5}）、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、平日と休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推測されるため、平日と休日（お盆時期を含む）とを分けて平均を算出している。なお、メンテナンス等による欠測や、一部項目を測定していない局もあるため、それらについてはグラフ等から除外している。

表2 検討対象とした測定局及び項目

8月3日（水：平日） （注意報発令地域：東葛、葛南、千葉、市原、君津、印西、九十九里）

測定局	所在地	地域	O _x	NO _x	NMHC	SPM	PM _{2.5}	WV	TEMP
柏永楽台	柏市	東葛	○	○	○	○	○	○	○
習志野鷺沼	習志野市	葛南	○	○	○	○	○	○	○
(千葉)寒川小学校	千葉市	千葉	○	○	○	○	○	○	—
市原姉崎	市原市	市原	○	○	○	○	○	○	—
木更津中央	木更津市	君津	○	○	○	○	○	○	○
印西高花	印西市	印西	○	○	○	○	○	○	○
東金堀上	東金市	九十九里	○	○	○	○	(○) ^{注1)}	○	○

注1) 8月3日は終日欠測であったためデータなし

8月15日（月：盆休み） （注意報発令地域：葛南、千葉、市原）

測定局	所在地	地域	O _x	NO _x	NMHC	SPM	PM _{2.5}	WV	TEMP
船橋印内	船橋市	葛南	○	○	○	○	○	○	○
(千葉)寒川小学校	千葉市	千葉	○	○	○	○	○	○	—
市原姉崎	市原市	市原	○	○	○	○	○	○	—

3・2・1 8月3日(水:平日)

O_xは、いずれの局も7時頃までは平日平均と同程度の濃度であったが、9時頃から濃度が上がりはじめ、市原姉崎、木更津中央は12時に、習志野鷺沼は13時に、柏永楽台、(千葉)寒川小学校、東金堀上は14時に、印西高花は15時に、それぞれピークが観測された。19時頃には全局で濃度は大きく低下したが、その後も平日平均より高い濃度が観測された。

NO_xについては、(千葉)寒川小学校、市原姉崎及び木更津中央で7時頃から上昇し、9時に大きなピークが観測された。市原姉崎及び木更津中央では、14時頃には平日平均と同程度まで濃度が下がったが、(千葉)寒川小学校はその後も平日平均より高い濃度が観測された。

NMHCについては、(千葉)寒川小学校が7時に、市原姉崎が9時に、木更津中央、印西高花及び東金堀上で12~14時頃に、それぞれ大きなピークが観測された。市原姉崎、(千葉)寒川小学校、木更津中央については、16時頃には濃度が下がり平日平均と同程度となったが、印西高花及び東金堀上では19時頃まで平日平均より高い濃度が続いていた。

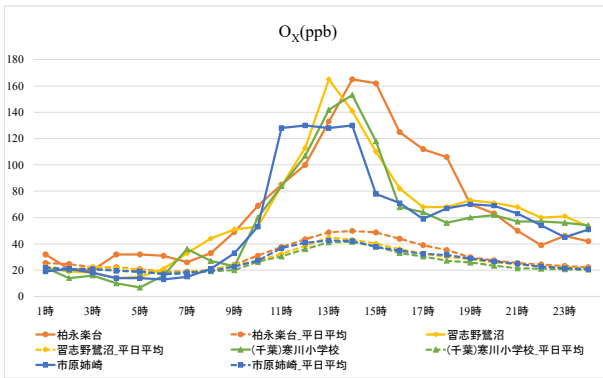


図 3-1 O_xの経時変化

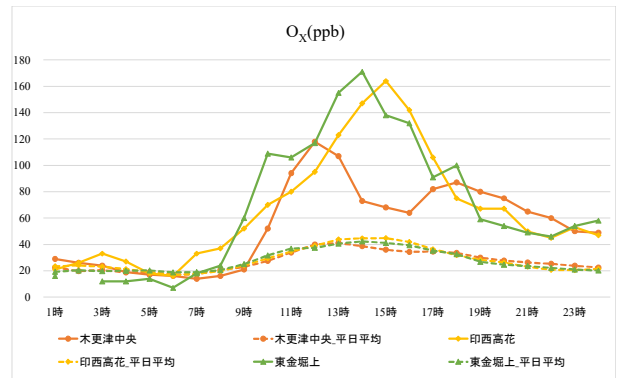


図 3-2 O_xの経時変化

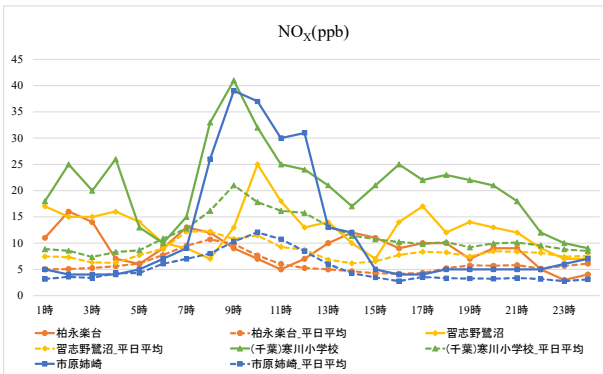


図 3-3 NO_xの経時変化

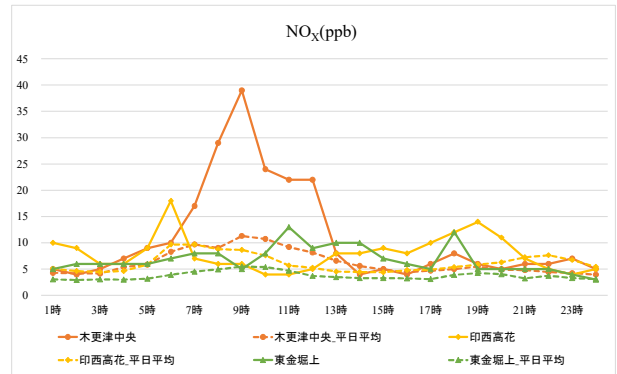


図 3-4 NO_xの経時変化

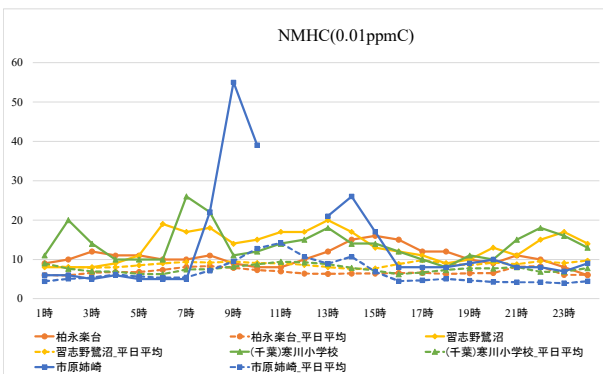


図 3-5 NMHCの経時変化

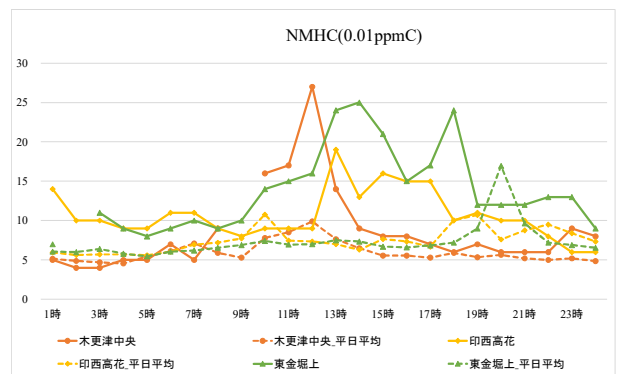


図 3-6 NMHCの経時変化

SPM については、(千葉)寒川小学校は一日を通して乱高下を繰り返していたが、木更津中央は 11 時に、他の局は 13~15 時頃にピークが観測された。また、いずれの局も全体的に平日平均を超える値が観測された。

PM2.5 については、市原姉崎では、9 時頃から乱高下を繰り返していたが、(千葉)寒川小学校は 10 時及び 15 時に、他の局では、12~15 時の間にピークが観測された。

気象条件については、柏永楽台及び東金堀上で気温が 35℃以上となる猛暑日となり、風速は、柏永楽台及び東金堀上で概ね 2m/s 以下であり、他局では強くても 4m/s 程度であった。

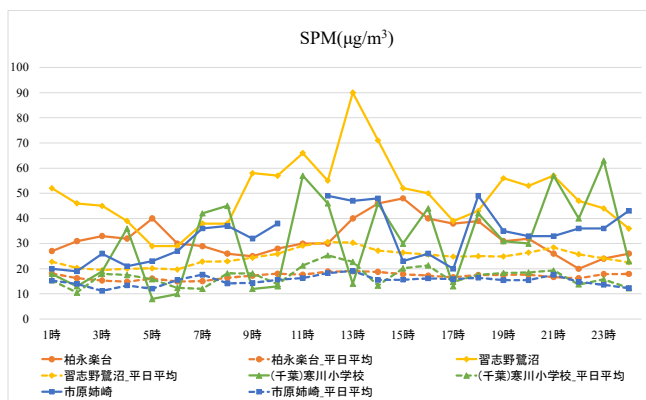


図 3-7 SPM の経時変化

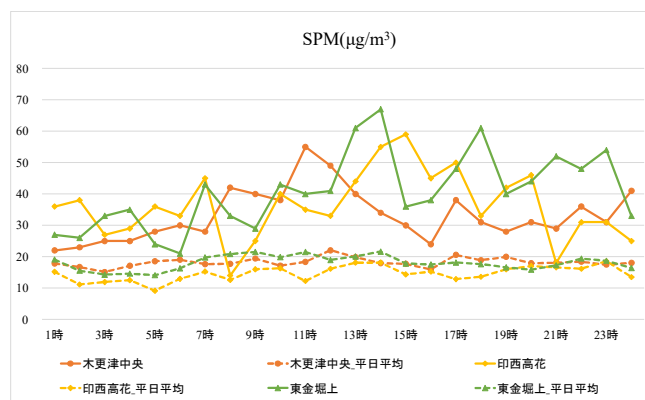


図 3-8 SPM の経時変化

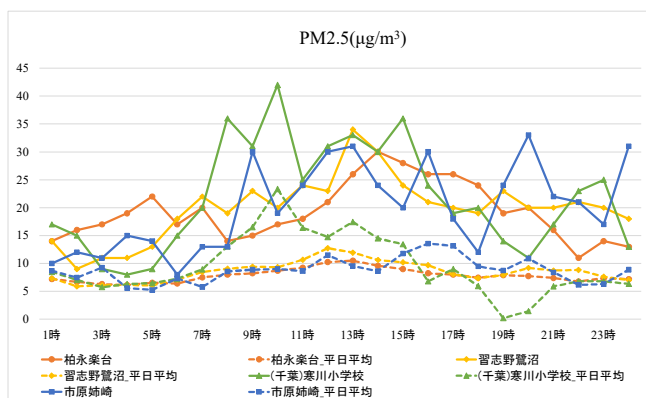


図 3-9 PM2.5 の経時変化

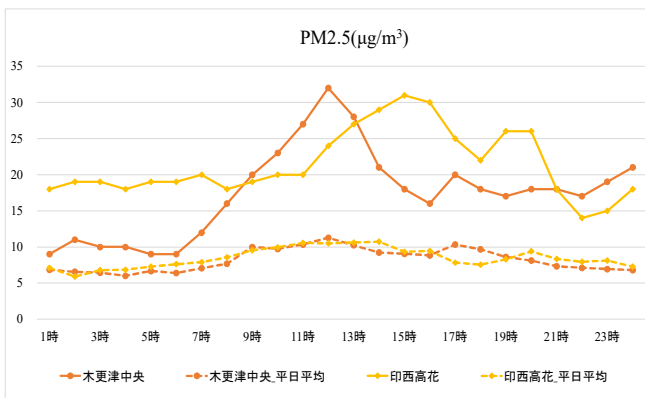


図 3-10 PM2.5 の経時変化

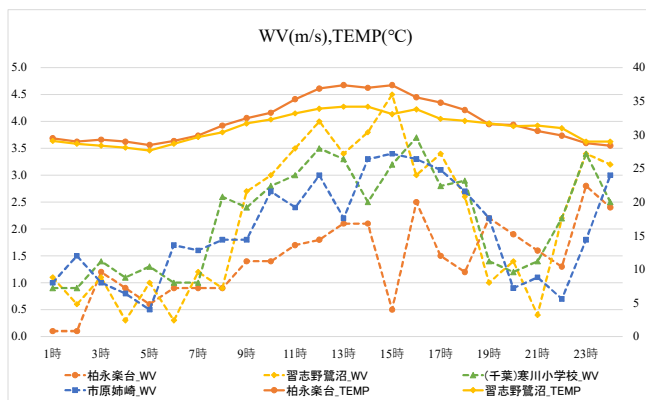


図 3-11 WV, TEMP の経時変化

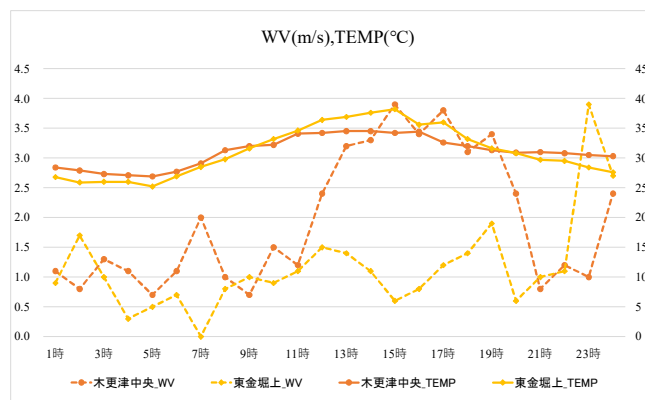


図 3-12 WV, TEMP の経時変化

3・2・2 8月15日(月:盆休み)

O_x は、9 時頃まではいずれの局も休日平均と同程度の濃度であったが、10 時頃から濃度が上がり始め、(千葉)寒川小学校及び市原姉崎では 13 時に、船橋印内では 15 時にピークが観測された。18 時頃には全局で休日平均と同程度の濃度となった。

NO_x については、市原姉崎では 7 時までには休日平均と同程度の濃度であったが、それ以降上がり始め、11 時にピークを迎えた後、16 時には休日平均と同程度の濃度となった。(千葉)寒川小学校では、3 時、12 時、23 時にピークが観測された。船橋印内では、3 時にピークが観測された後、休日平均と同程度まで下がり、再度 20 時をピークに濃度が上昇していた。

NMHC については、市原姉崎では 7 時頃までは休日平均を下回る低濃度で推移していたが、その後、濃度が増加し、11~12 時にピークが観測され、17 時には休日平均と同程度の濃度となっていた。(千葉)寒川小学校では、4 時までには休日平均以上の濃度となっていたが、その後下がった後、13 時にピークが観測された。その後、休日平均と同程度まで濃度が下がった後、23 時以降再度濃度が上昇していた。船橋印内についても、5 時頃まで休日平均以上の濃度となっていたが、その後休日平均と同程度の濃度まで下がり、15 時に弱いピークが観測された。

SPM については、いずれの局も濃度のばらつきが大きい、概ね 13 時頃をピークとする濃度上昇があり、また、全体的に休日平均より濃度が高い時間帯が多かった。

PM2.5 については、いずれの局も 11~13 時頃をピークとする濃度上昇が観測され、休日平均よりも高い濃度で推移していた。

気象については、気温が 30℃以上まで上がり、風も日中は概ね 3m/s 以下と弱く、O_x 濃度が増加しやすい気象条件であった。

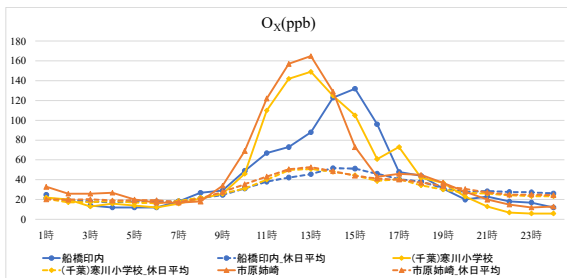


図 4-1 O_x の経時変化

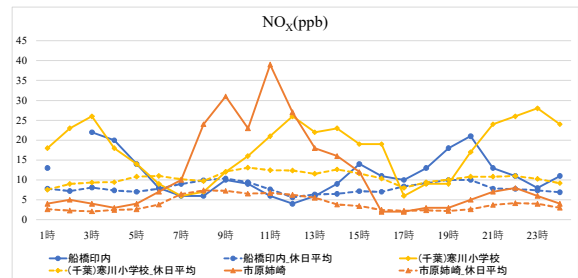


図 4-2 NO_x の経時変化

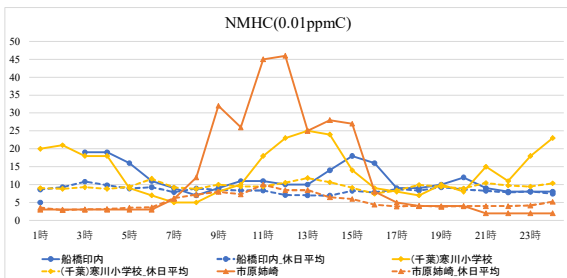


図 4-3 NMHC の経時変化

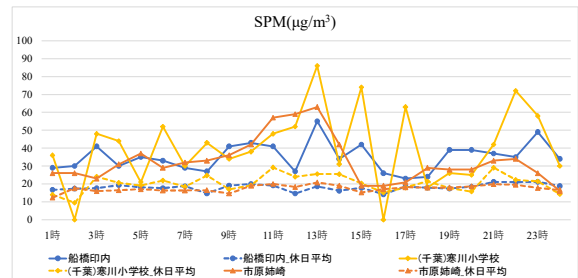


図 4-4 SPM の経時変化

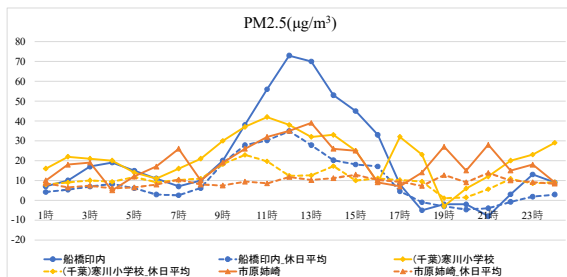


図 4-5 PM2.5 の経時変化

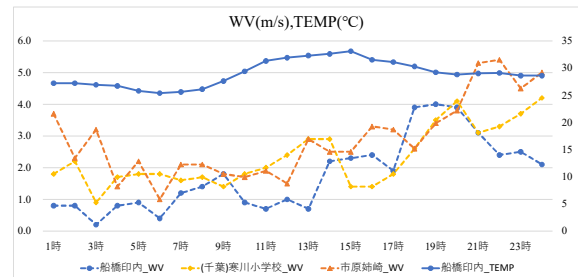


図 4-6 WV, TEMP の経時変化

3・3 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3日及び8月15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5, 6)に示す。

3・3・1 8月3日

11時には、広域的に Ox 濃度が 100ppb 近くまで上昇しており、市原地域では 120ppb を超過した。湾岸部では、東京湾からの海風(南～西寄り)が卓越しており、その後、120ppb の超過は、12時に千葉地域、葛南地域及び君津地域などに及び、14時には、九十九里地域や印西地域にまで広がっていた。16時においても、東京湾からの海風(南～西寄り)が卓越しており、湾岸部では濃度の低下が見られたものの、内陸部では依然として 120ppb を超える高濃度となっていた。

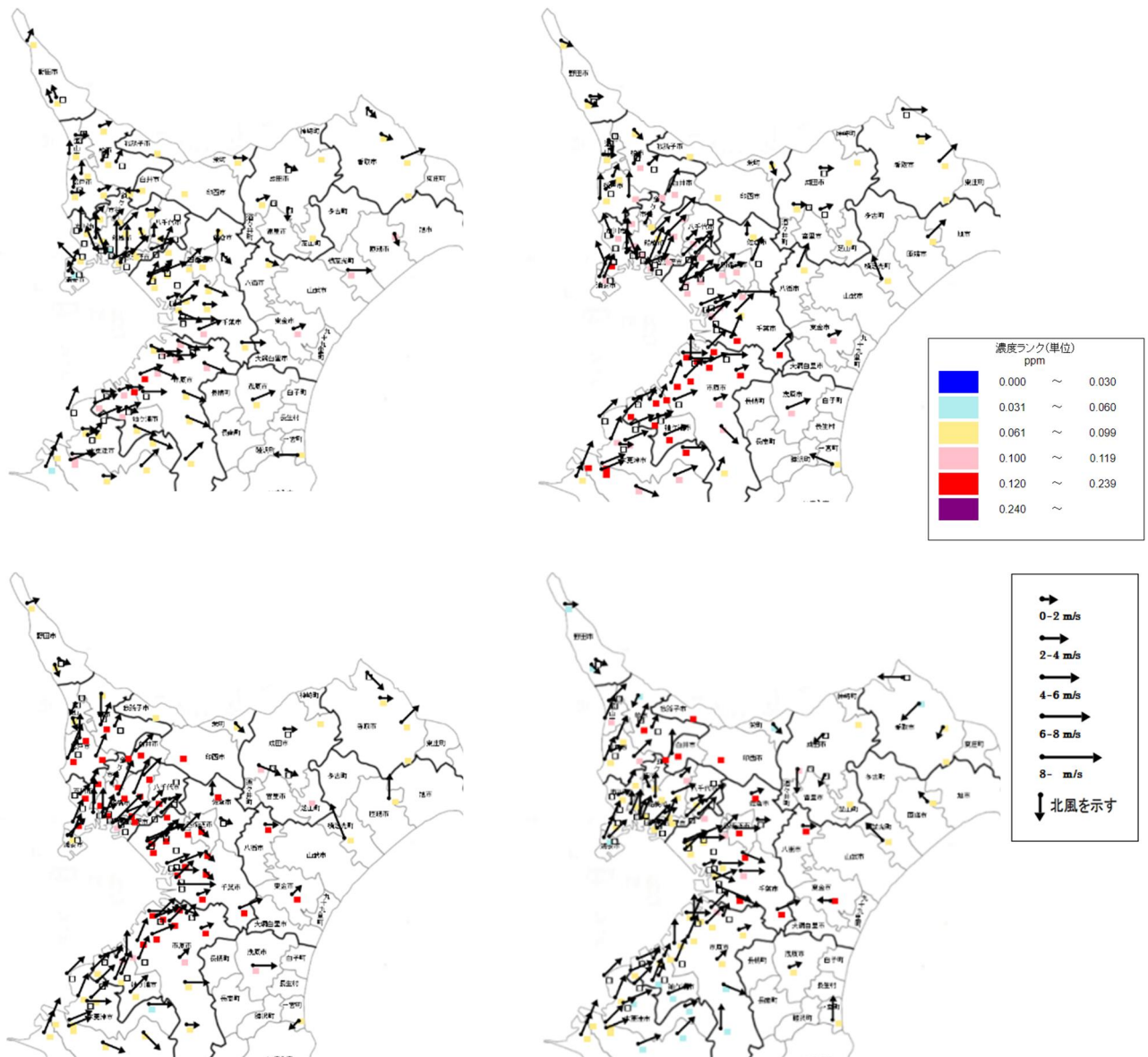


図5 風向風速と Ox 濃度の時間変化 (8月3日)
(右上: 11時 左上: 12時 左下: 14時 右下: 16時)

3・3・2 8月15日

O_x 濃度は、11時に市原地域で120ppbを超過し、12時には千葉地域、14時には葛南地域で120ppbを越えた。

湾岸部では、13時頃まで風が弱く、東京湾からの海風や、東京湾側に向かう陸風も吹いており、湾岸部周辺で風の収束域ができていた。14時になると、葛南地域では、海風（南風）が卓越していた。15時になると、市原地域や千葉地域の湾岸部では、陸風（南～東風）が卓越し、O_x 濃度が下がり始めたが、葛南地域では、依然として海風（南風）が卓越し、濃度減少はほとんど見られなかった。

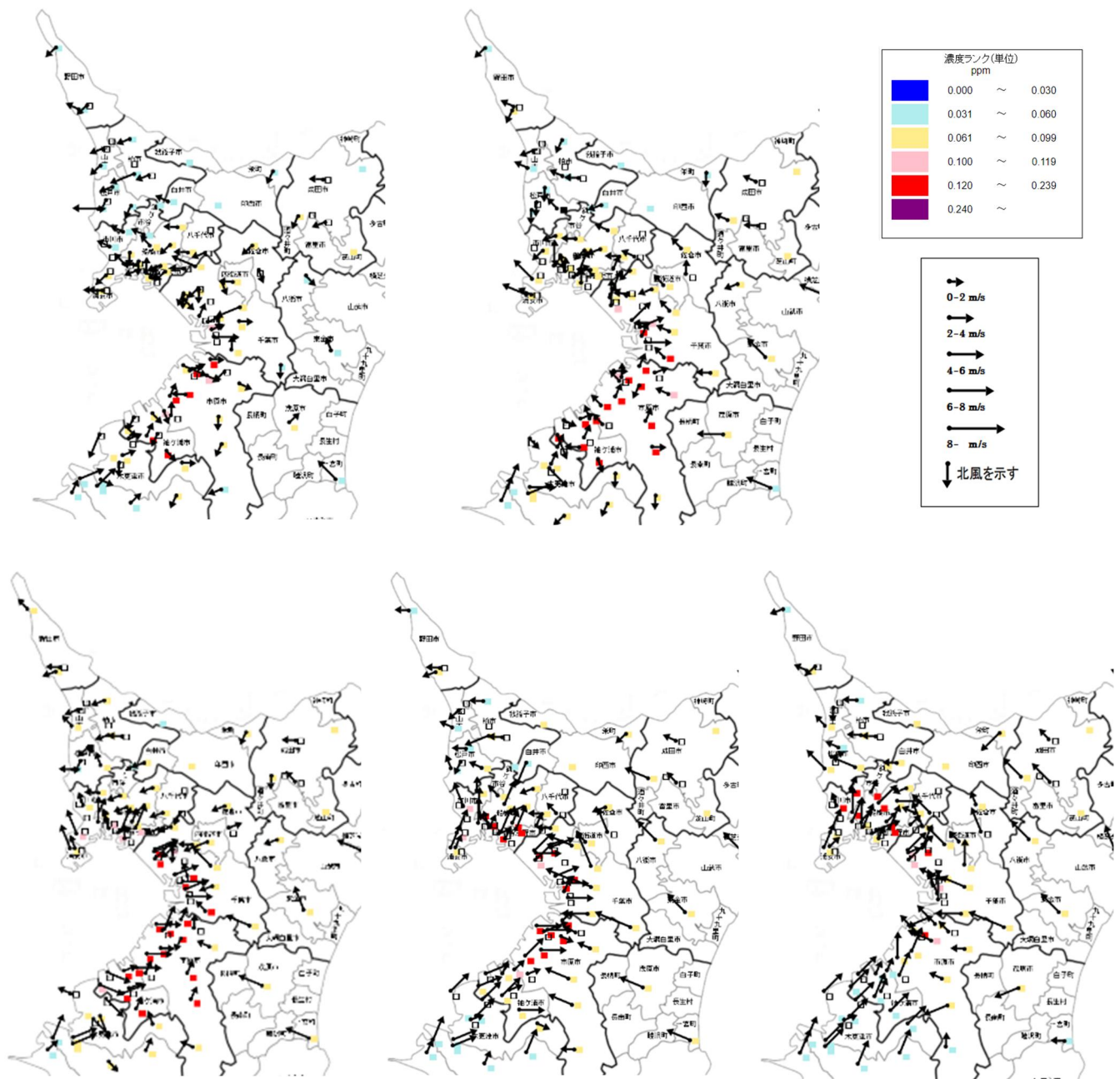


図6 風向風速とO₃濃度の時間変化(8月15日)
(左上:11時 右上:12時 左下:13時 中下:14時 右下:15時)

引用文献

- 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) 高橋洋平, 根本創紀, 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
ー市原市岩崎西における測定ー. 千葉県環境研究センター年報 (2023).
- 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).