

光化学オキシダントに係る高濃度大気汚染に関する研究

押尾敏夫 井上智博

1. 目的

解決が難しい大気汚染問題として O_x , NO_2 (及び SPM 汚染があったが、1999 年度以降、 NO_2 及び SPM による大気汚染については著しく改善された^{1), 2)}。 O_x 汚染については恒久的な発生源対策のほか、注意報等発令の緊急時には付録 1 の対策を実施しているが、近年昼間濃度が上昇傾向にあり、かつ O_3 濃度として 240ppb を超えるような実態がある。

光化学スモッグ注意報発令時の O_x 高濃度は NO, NO_2 とは無相関で NMHC との正の相関関係が見られた³⁾。本報では、緊急時対策期間(4 月から 10 月)の濃度上昇要因について明らかにすることを目的とする。

2. 方法

1992 ~ 2005 年度の千葉県大気汚染常時監視結果 (O_x 濃度及び光化学反応に関与する化学種 ($NO, NO_2, NO_x, NMHC$) 及び反応速度に関与する気温、日射量の 1 時間値、電子媒体) を地点毎に 23 ~ 2 時, 2 ~ 5 時, 以降 3 時間毎に整理し、全県平均を算出し O_x 濃度と各要素間を比較した。

3 結果及び考察

各時間帯別 O_x 濃度推移を図 1 に示す。

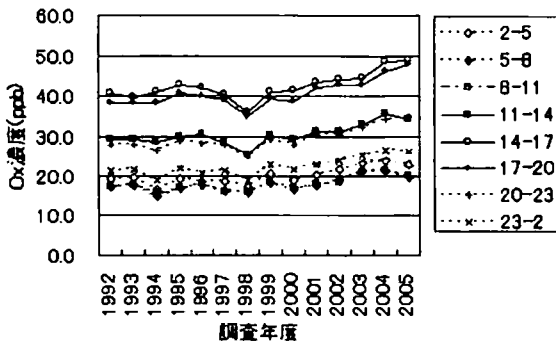


図1 緊急時対策期間の各時間帯別 O_x 濃度推移

O_x 濃度は、いずれの時間帯も 1997 年度まで横ばいであったが 1998 年度に一旦低下し、1999 年度以降上昇傾向にあった。各年度とも濃度レベルは日中の 11 ~ 14 時, 14 ~ 17 時がもっとも高く、次いで

その前後の時間帯、日射のない夜間の時間帯の順であった。

図 2 ~ 4 に O_x 生成の光化学反応に関与する化学種 $NO, NO_2, NMHC$ についてその推移を示す。

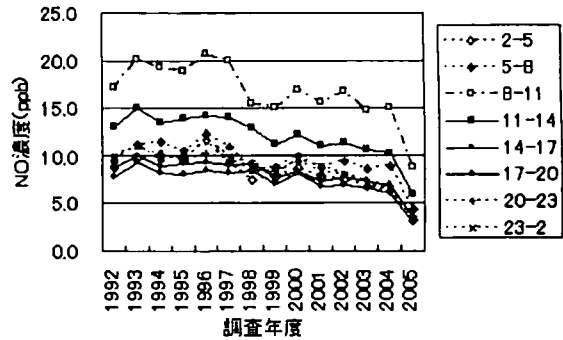


図2 緊急時対策期間の各時間帯別 NO 濃度推移

NO 濃度は、いずれの時間帯も 1997 年度までは横ばい傾向で、1998 年度から 2004 年度までは横ばい/やや低下傾向を示し、2005 年度に大きく低下した。5 ~ 8 時の時間帯がもっとも高く、次いで 8 ~ 11 時、次いでその他の時間帯であり、中でも O_x 濃度が高かった時間帯はもっとも低濃度であった。

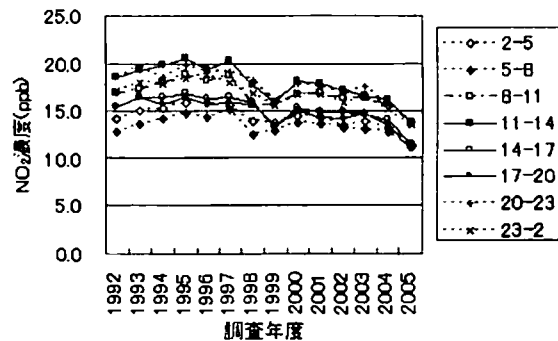


図3 緊急時対策期間の各時間帯別 NO_2 濃度推移

NO_2 濃度は、1999 年度を除くと概ね漸減状況にあり、中でも 2005 年度の低下が著しい。時間帯間の濃度差は比較的小さかった。

NMHC 濃度は、各時間帯とも 1997 年度までは漸減し、その後 1999 年度までに 50ppbC 程度低下し、2004 年度まで横ばいで推移し、2005 年度

にさらに 50ppbC 程度低下した。

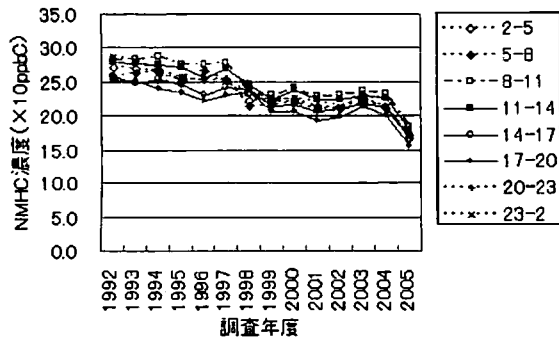


図4 緊急時対策期間の各時間帯別NMHC濃度推移

Ox 濃度上昇は、付録 2 で示した光化学反応で $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + [\text{O}]$ が生成する系の原料である NO_x は低下傾向にあることから、この系を使つての Ox 濃度の上昇ではないと考えられ、付録 3 で示した NMHC, NO, NO_2 , O_3 , $\text{OH}\cdot$ とから最終的に NO_2 生成と $\text{OH}\cdot$ を再生する系についても主原料である NMHC 濃度が低下・横ばいであることからこの系も考えにくい。

反応を促進する気温は、Ox 濃度が上昇傾向にあった 1999 年度以降についてはやや低下／横ばい傾向で、日射量についても横ばいであると見るのが妥当であった。

そこで、 O_3 消滅反応を考慮した PO (ポテンシャルオゾン = $\text{O}_x + \text{NO}_2 - 0.1\text{NO}_x$) という概念⁴⁾を用い Ox 生成量を推計すると図 5 の通りである。

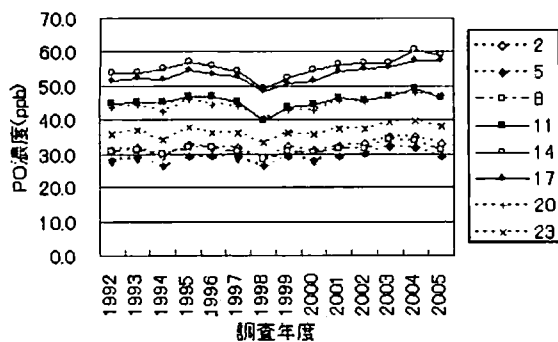


図5 緊急時対策期間の各時間帯別PO濃度推移

Ox 濃度が上昇傾向になった 1999 年度以降に着目すると、8 時から 17 時の日中の時間帯は約 10ppb の増加で、それ以外の時間帯については 5ppb 程度の上昇／横ばい傾向にあった。つまり日射が乏しい(光化学反応が進行しない／しにくい)時間帯の Ox 濃度上昇は、Ox を消滅させる NO 濃

度の低下がその原因と考えられる。一方、日中の濃度上昇は、 NO_x 低下により付録 4 に示した停止反応が抑制され、結果的に生成量が増加し、濃度上昇したのと考えられる。一方、2005 年度の濃度低下は、付録 3 に示した反応のうち NMHC 及び NO_x 濃度が著しく低下したために、

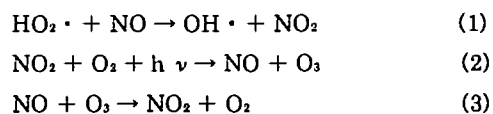
参考文献

- 1) 千葉県環境生活部大気保全課：大気環境調査報告書(平成 12 年度) .189(2001)など
- 2) 押尾敏夫： NO_2 汚染の現状評価とその未来に関する研究. 第 46 回大気環境学会年会,400(2005)
- 3) 押尾敏夫：光化学 Ox 高濃度日における昼間 Ox 濃度と他の汚染質との関係. 第 47 回大気環境学会年会, 1E1036(2006)
- 4) 大原利真編：「日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究」. 国立環境研究所研究報告. 193, p164(2006)

「付録 1」緊急時対策

注意報等が発令されたとき、当該地域の協定事業所に対して NO_x 等の排出抑制のために燃料使用量の削減を要請する(協定)。

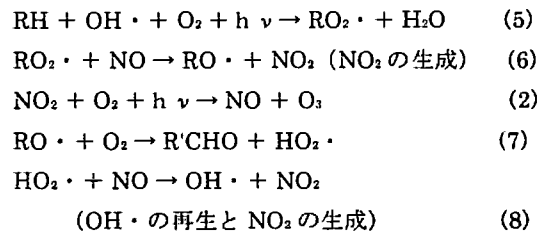
「付録 2」 $\text{NMHC} \ll \text{NO}_x$ のときの反応



NO_2 , NO , O_3 の 3 物質は (4) 式で表される速い平衡状態にあり、 NO_2 に紫外線が当たる状態では常にこの 3 物質が存在する。

$$[\text{NO}] [\text{O}_3] / [\text{NO}_2] = K \quad (4)$$

「付録 3」 $\text{NMHC} \gg \text{NO}_x$ のときの主な反応



「付録 4」オゾン生成の終了

O_3 の生成は、 NO_2 が硝酸などになり反応系から除去されるまで継続する。

