

## 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

根本 創紀

## 1 はじめに

大気中の光化学オキシダント(Ox)濃度は春季(4～5月)に最も高くなり、夏季に低下したのち秋季に再度高くなる季節変動を示す<sup>1)</sup>。光化学スモッグ注意報の発令対象となる120ppb以上の極端な高濃度事例は光化学反応が活発に生じる夏季に多いが、季節を通した平均的な濃度は春季に高くなる。この季節変動の要因については、大陸からの越境汚染や成層圏オゾンの降下によるOxの移流の他、地域内生成があげられるが<sup>1),2),3)</sup>、それら各要因の寄与の大きさについては地域によって異なると考えられる。Oxが高濃度を示した日の地域内生成や地域外からの移流等の寄与の程度を明らかにすることは、効果的なOx対策をとる上で非常に有効である。

本研究では、Oxの季節変動の特徴を明らかにすることを目的に、Ox濃度の季節別日内変動に着目し、解析を行った。

なお、Oxはオゾンやペルオキシアセチルナイトレート(PAN)等の総称であるが、本研究では主要成分であるオゾンに注目して解析する。

## 2 解析データ及び解析対象期間

解析データは県大気保全課が行っている大気環境常時監視測定結果を使用した。解析対象期間は、2016～2021年度の6年間とし、4月及び5月を春季、7月及び8月を夏季、9月及び10月を秋季とした。解析対象の測定局は、前報<sup>4)</sup>を参考にOxの季節変動の特徴が明瞭となるよう、大気汚染状況が異なる3局を選定した(図1)。解析に使用する有効日は、昼間(5～20時)に欠測がない日とした。また、Oxの前駆物質である窒素酸化物(NOx)濃度及び非メタン炭化水素(NMHC)濃度の変動についても併せて解析した。なお、館山亀ヶ原のNMHC濃度

図1 解析対象測定局<sup>5)</sup>

は、測定値の得られた2021年度のみ使用した。

## 3 結果・考察

## 3・1 Ox濃度の季節変動

図2に1～12月の昼間月平均値及び昼間日最高値月平均値の季節変動を示した。月平均値はいずれの測定局においても、春季に最大濃度を示すピーク、秋季に小ピークを示す典型的な季節変動を示した<sup>1)</sup>。

また、昼間日最高値の月平均値は春季に測定局間の差が小さく、夏季に大きくなっていった。この要因としては、移動性高気圧の影響により大陸から汚染気塊が輸送されることや成層圏オゾンが降下する季節的な気象状況が大きく影響しており<sup>3)</sup>、本県においても広域で生じるこれらのOxの移流の影響が現れているものと考えられる。夏季には特に大気が比較的清浄な郊外地域である館山亀ヶ原において濃度が低くなっていることから、Oxの地域内生成が夏季の昼間日最高値に他の季節よりも強く影響しているものと考えられる。

### 3・2 Ox 濃度の日内変動

図 3 に解析期間中の各季節の時刻ごとの「Ox 高濃度日」及びそれ以外の日（以下、「通常日」とする。）の日内変動を示した。Ox 濃度変動の範囲は季節ごと測定局ごとに大きく異なることから、ここでは、Ox 濃度の昼間日最高値が相対的に大きかった日を Ox 高濃度日として扱うこととし、各測定局、各季節における解析期間中の昼間日最高値の 90 パーセントイル値を高濃度基準値とし、基準値以上の昼間日最高値を示した日を Ox 高濃度日として定義した。表 1 に各季節、地点の期間内の有効日数、高濃度基準値及び高濃度日の日数を示した。Ox 高濃度日及び通常日における Ox、NOx 及び NMHC の各濃度について時刻ごとに中央値を求め、日内変動を評価した。ここでは、Ox 高濃度日における標準的な日内変動の評価を目的としているため、少数の外れ値の影響を受けない中央値とした。

また、時間帯による Ox 濃度の変化量の大きさを把握するため、1 時間値からその前の 1 時間値の差分をとることによって、1 時間あたりの Ox 変化量（差分）の日内変動を求め、さらに、1 時間あたりの Ox 変化量についても同様に差分（2 階差分）をとり、Ox 変化量の変化量について日内変動を求めた。ここで、差分とは、1 時間あたりの Ox 濃度の変動を示しており、正の値であれば濃度増加を、負の値であれば濃度減少を示している。2 階差分につ

表 1 解析に使用したデータ

	季節	船橋 印内	成田 加良部	館山 亀ヶ原
有効日数 (日)	春	317	363	362
	夏	322	367	366
	秋	313	364	358
高濃度基準値 (ppb)	春	81	78	77
	夏	89	75	61
	秋	66	61	58
高濃度日日数 (日)	春	34	40	42
	夏	33	38	39
	秋	34	39	40

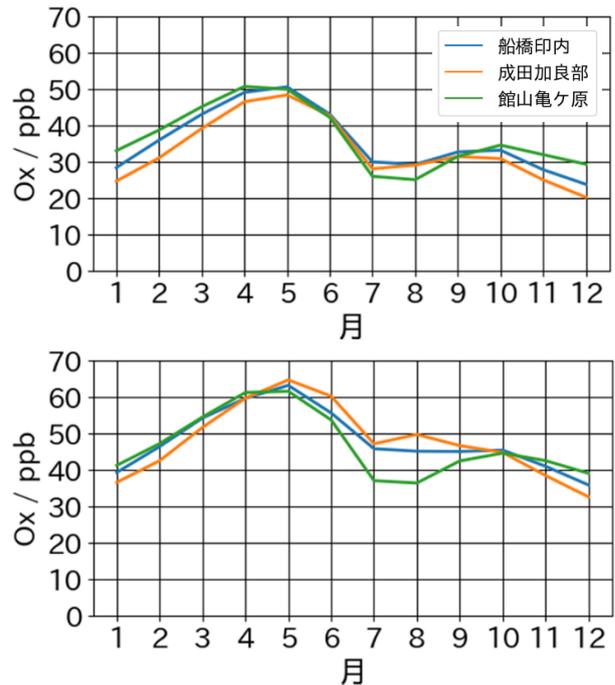


図 2 Ox 濃度の季節変動

(上) 昼間月平均値

(下) 昼間日最高値の月平均値

いては、Ox 変化量の変動を示しており、Ox 変化量が増加し続けているときには正の値をとり、増加の度合いが減少した場合や減少し続けている場合に負の値をとる。例えば、差分及び 2 階差分がともに正のときには、Ox 濃度が加速度的に増加していることを示し、差分が正、2 階差分が負のときには Ox 濃度の増加が緩やかになっていることを示している。このことから、差分及び 2 階差分をとることにより、1 日のうちのどの時間に Ox 濃度が大きく変化するか、どのように Ox 濃度の変動量が変化するかを把握できると考えられる。

### 3・3 前駆物質の濃度変動

図 4 及び図 5 に Ox 高濃度日と通常日に区分して NOx 濃度及び NMHC 濃度の日内変動を示した。各物質の変動傾向は地点及び季節によって異なっていた。

NOx 濃度は船橋印内、成田加良部の春季及び夏季に Ox 高濃度日と通常日の差が大きく、特に 7~8 時頃のピーク時に大きな差を示していたが、秋季は全体的に差が小さかった。館山亀ヶ原については、朝

にピークはみられるもののいずれの季節においても NO<sub>x</sub> 濃度が低く、春季及び秋季には O<sub>x</sub> 高濃度日と通常日の差は小さかった。また、ほとんどの季節及び地点で 7 時頃と 19 時頃にピークを示していた。

NMHC 濃度は、地点によって大きく異なる傾向を示しており、館山亀ヶ原はいずれの季節においても O<sub>x</sub> 高濃度日と通常日の差があまりみられなかった。船橋印内では通常日より O<sub>x</sub> 高濃度日の方が高く、特に春季及び夏季の 7 時頃に顕著な差を示していた。成田加良部についても O<sub>x</sub> 高濃度日ほど NMHC 濃度が高いが、変動傾向は異なり 1~12 時頃に濃度が横ばいか微増するような推移を示した。

### 3・4 O<sub>x</sub> 濃度と前駆物質濃度の関係

#### 3・4・1 春季（4~5 月）

図 2 に示した O<sub>x</sub> 濃度の昼間月平均値及び昼間日最高値の月平均値は、ともに春季が最も高く、地点間の差は夏季と比較して小さかった。また、図 3 に示した O<sub>x</sub> 濃度の日内変動では、全体的な傾向として O<sub>x</sub> 高濃度日は 6 時前後に通常日より低い値を示し、ピークとなる 14 時頃の地点差は比較的小さかった。船橋印内については、O<sub>x</sub> 高濃度日は 3 時から 7 時にかけて NO<sub>x</sub> 濃度が高くなっていた（図 4）。これは、NO タイトレーション効果によって同時間帯の O<sub>x</sub> 濃度が低くなった一方で、高濃度の前駆物質による活発な光化学反応によって O<sub>x</sub> が高濃度になった可能性が考えられる。館山亀ヶ原については NO<sub>x</sub> 濃度の変動とは関連性がみられず、気象条件等の影響を受けている可能性がある。また、他の季節と比べて、全地点で O<sub>x</sub> 高濃度日、通常日ともに 1~7 時の夜間から早朝にかけての O<sub>x</sub> 濃度が高く、バックグラウンド濃度が比較的高くなっていた。

O<sub>x</sub> 濃度の差分日内変動では、全地点で 6~10 時に大きな増加がみられ、その後は地点差が大きくなり、ほぼ横ばいか減少がみられた。また、O<sub>x</sub> 濃度の 2 階差分日内変動では、O<sub>x</sub> 高濃度日の全地点において 7~8 時にピークがみられた後、9 時以降は負の値をとることが多く、O<sub>x</sub> 生成が活発になる時間帯であるにも関わらず O<sub>x</sub> 変化量が減少することを示

していた。

通常、光化学反応は日射量が増加するにつれて活発になり O<sub>x</sub> 変化量が増加していくと考えられるが、これらの早朝における O<sub>x</sub> 変化量の増加は、光化学反応によるものとは考えにくいことや、地点によらず類似した変動を示していることから、地域外からの移流による広域的な影響を受けているものと考えられる。また、特に船橋印内及び成田加良部において O<sub>x</sub> 高濃度日の前駆物質濃度が顕著に高くなっており、前述した移流の影響に加えて、高濃度の前駆物質によって光化学反応が活発になり、高濃度の O<sub>x</sub> が生じると考えられる。

#### 3・4・2 夏季（7~8 月）

図 2 に示した O<sub>x</sub> 濃度の昼間月平均値は、夏季が春季及び秋季より低い値を示し、その地点差は小さかったが、昼間日最高値の月平均値は特に館山亀ヶ原と他 2 局で差が大きかった。また、図 3 に示した O<sub>x</sub> 濃度の日内変動では、全体的に 1~7 時の値が低く、バックグラウンド濃度の低さが、春季よりも月平均濃度が低くなっている要因であると考えられる。

O<sub>x</sub> 高濃度日の日内変動ではピーク時に、船橋印内、成田加良部及び館山亀ヶ原の順に濃度が高く、その濃度差は他の季節と比べて顕著に大きくなっていた。前駆物質濃度の濃度差も同様の傾向であることから（図 4 及び図 5）、ピーク時の O<sub>x</sub> 濃度差については光化学反応による地域内生成の影響が強く反映されているものと考えられる。

さらに、O<sub>x</sub> 高濃度日の差分日内変動は、10~12 時にピークを示していることや 2 階差分日内変動は 11 時前後を境に正負が入れ替わっており、光化学反応が活発となる時間帯に最も O<sub>x</sub> 変化量が増加する推移を示していることから、光化学反応による O<sub>x</sub> 生成が、O<sub>x</sub> 濃度増加の主な要因と考えられる。

#### 3・4・3 秋季（9~10 月）

図 2 に示した O<sub>x</sub> 濃度の昼間日最高値の月平均値のうち、秋季は夏季と比較し、地点間の差が小さくなっており、春季に近い傾向であった。図 3 に示した O<sub>x</sub> 濃度の日内変動は、夏季に比べてピークは低く増加は緩やかであった。また、O<sub>x</sub> 濃度の差分日内

変動については、船橋印内及び館山亀ヶ原は、9時に最もOx変化量が増加しており、Ox濃度の2階差分日内変動は、8時頃にピークを示した後、10時から負の値になる傾向があった。これは、10時以降にOx濃度が増加してはいるものの、その増加幅が徐々に緩やかになっていることを示している。成田加良部についてはピークが遅れているものの同様の傾向を示していた。これらの9時頃に大きな濃度増加が生じる変動の傾向は、春季と比べて時間帯は異なるものの類似しており、光化学反応によらない移流の影響があることを示していると考えられる。また、前駆物質濃度は春季及び夏季に比べて低いものの、Ox高濃度日に高くなる傾向が見られ、春季と同様に移流の影響に地域内生成が加わることによってOxが高濃度になっているものと考えられる。

#### 4 まとめ

Ox濃度及び前駆物質濃度(NOx及びNMHC)の日内変動に着目して季節別の濃度を解析した。

Ox濃度1時間値の日内変動は、季節によりバックグラウンド濃度の差はあるが、14時頃の光化学反応が活発となる時間帯にピークとなる共通した変動を示し、季節間の特徴的な違いはみられなかった。一方で、1時間値から求めたOx変化量及びOx変化量の変化量の日内変動を解析したところ、春季及び秋季のOx高濃度日には全地点で7~9時に12時頃のピーク濃度時と同等の濃度増加が生じていることが明らかとなった。このOx濃度増加は広域で生じていることから、春季及び秋季のOx高濃度日には、光化学反応によらない移流が寄与しているものと考えられる。一方、夏季のOx高濃度日については、差分日内変動が11時頃にかけて徐々に増加していることから、光化学反応による地域内生成が

主な要因であると考えられる。

前駆物質濃度の季節別日内変動は、地点による差はあるが、通常日よりOx高濃度日の方が、午前中の濃度が高くなる傾向がみられ、いずれの季節、地点においても前駆物質による地域内生成がOxが高濃度となる一因となっていると考えられる。春季及び秋季については、地域外からの移流の影響も大きいと考えられ、地域内生成とあわせてOxが高濃度となる要因の一つになっていると考えられる。なお、地点及び季節によっては、前駆物質濃度とOx濃度に関連性がみられない場合もあり、これらの関連性についてはオゾン生成レジームや気象条件等を含めた詳細な解析が必要であると考えられる。

#### 引用文献

- 1) 独立行政法人国立環境研究所：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，国立環境研究所報告，195，(2007)
- 2) T. Nagashima, T. Ohara, K. Sudo, H. Akimoto：The relative importance of various source regions on East Asian surface ozone, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11305-11322 (2010).
- 3) 若松伸司：都市・広域大気汚染の生成機構解明に関する研究，*大気環境学会誌*，3，125-136，(2001)
- 4) 根本創紀：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*，171-185 (2022).
- 5) 「国土数値情報（行政区域データ）」（国土交通省）  
[http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/gml/datalist/KsjTmplt-N03-v3\\_1.html](http://nlftp.mlit.go.jp/ksj/gml/datalist/KsjTmplt-N03-v3_1.html)

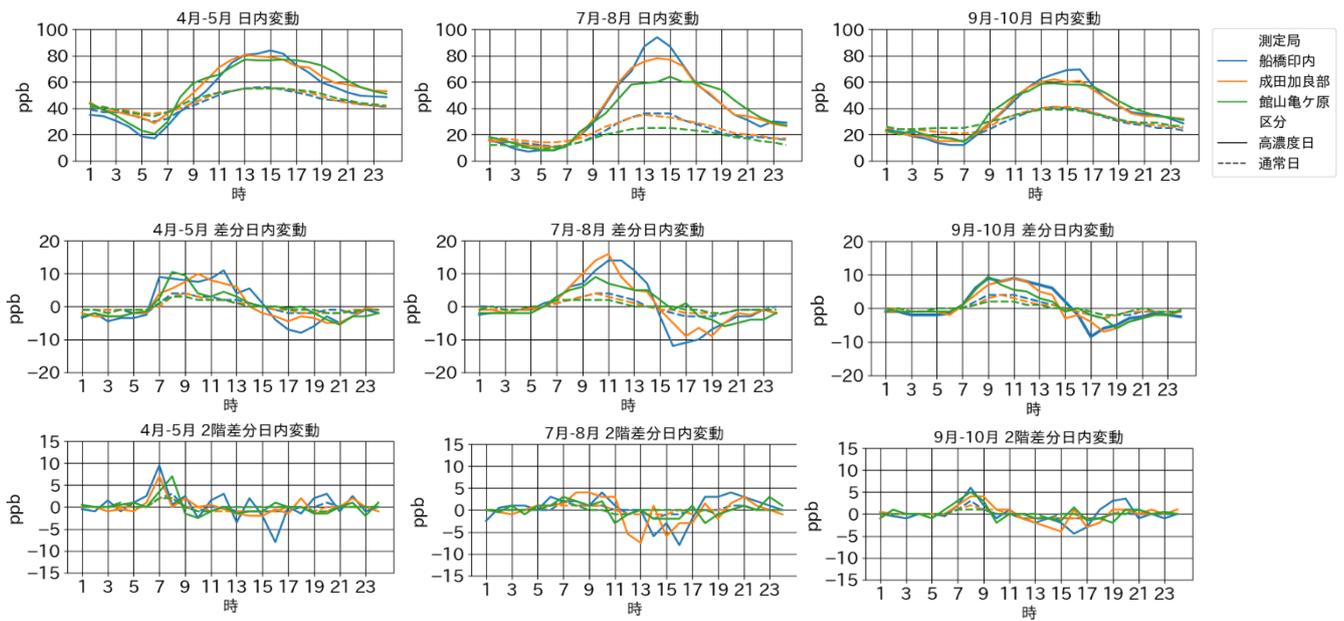


図3 各季節のOx濃度(上段)日内変動(中段)差分日内変動(下段)2階差分日内変動



図4 各季節のNOx濃度日内変動



図5 各季節のNMHC濃度日内変動

# The seasonal variation of photochemical oxidant in Chiba

NEMOTO Soki

千葉県における大気中の光化学オキシダント濃度の季節別変動の特徴を明らかにするため、1時間値を用いた日内変動、差分日内変動及び2階差分日内変動を解析した。Ox濃度は差分日内変動において、春季及び秋季で7～9時に顕著に増加がみられる特徴があった。この特徴は、地点ごとの前駆物質濃度によらず、全地点で同様の変動を示しており、春季及び秋季のOx高濃度日において光化学反応によらない移流によるOx濃度の増加が、夏季と比較して大きく寄与していることが示唆された。

キーワード : Photochemical oxidant, Seasonal variation, Ox, NOx, NMHC