

大気化学に関する調査研究

内藤季和 竹内和俊 渡邊剛久 市川有二郎

1 はじめに

窒素酸化物と炭化水素濃度が下がり続けているにもかかわらず光化学オキシダント濃度が下がらない理由として、秋元¹⁾は都市域におけるNOの減少により滴定効果が減少し、O₃濃度が局所的に増加し、関東、中部、近畿でのO₃の平均濃度の増加をもたらしてきたと指摘している。加えて越境輸送の増加が日本全国の春季のO₃濃度増加をもたらしていることも指摘している。こうした滴定効果の減少について、東京都の齊藤ら²⁾は自排局の窒素酸化物の常時監視データを解析して、発生源におけるNO₂の排出割合が変化していることを示し、ポテンシャルオゾンの推計式にある α （発生源におけるNO₂/NO_x）が変化している可能性を示している。一方、東京都の星ら³⁾は含酸素化合物を含む90~105種類のVOCを測定し、オゾン生成能を用いて大気質の評価を行い、その後、上野ら⁴⁾がVOCの種類を増やしてより詳細な解析を進めている。また、秋元⁵⁾はNO_xとNMHCの排出量削減が2010年度以降に高濃度域のO₃濃度の減少をもたらしていることも指摘しており、平成28年2月に環境省が示した新しい指針である8時間移動平均でも、関東地方はここ数年オキシダント濃度が減少しており、VOC対策の効果が明らかとなってきている。ここでは、千葉県常時監視データ及びVOCの連続測定データを用いて、こうした大気質の変化について同様な現象が起こっているかを検証する。

2 方法

千葉県の常時監視データを利用して、NO₂/NO_x比及び朝6時から9時のNMHC濃度について経年変化を確認する。また、齊藤が示した冬季の自排局におけるNO₂/NO_x比についても確認する。

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）⁶⁾を乗じて、最大オゾン生成能を計算し、光化学スモッグ注意報発令日などの特徴について検証する。

3 結果と考察

図1に2000年度以降の千葉県の測定局におけるNO₂/NO_x比の経年変化を示す。自排局では2000~2002年は40~50%が最も多かったが、最近では60~70%が最も多くなっており、NO₂の割合が増加している。一般局でも2000~2002年は60~70%が最も多かったが、2013~2015年では70~80%が最も多く、次いで80~90%が多くなっていて、NO₂の割合の増加が顕著である。東京都の齊藤らは冬季の風速が1m/s以下のデータで見ると2000~2003年はNO_xが高濃度時にNO₂/NO_xが0.1程度であったが、2010~2012年は0.2程度に上昇していることを報告しており、発生源でのNO₂の割合が上昇している可能性を示唆している。

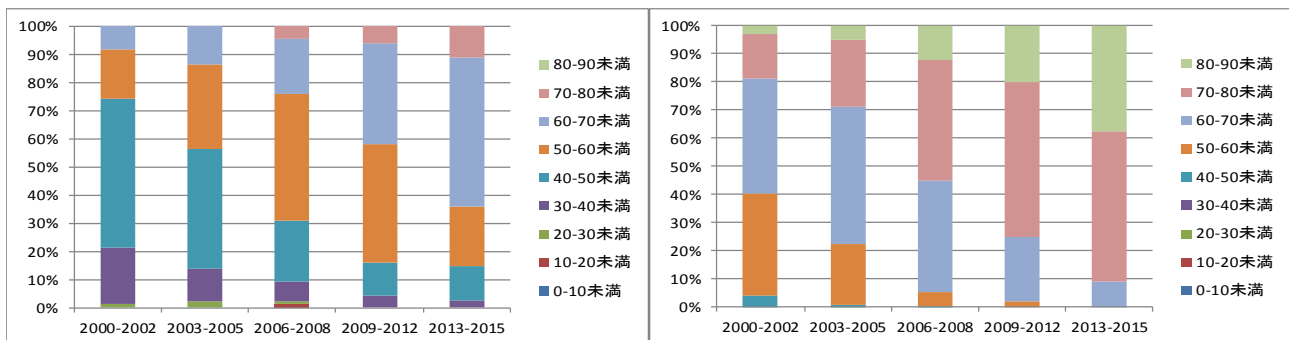


図1 NO₂/NO_x比の経年変化（左が自排局で右が一般局）

図2に朝6時～9時のNMHC濃度の出現割合を示す。NMHCは朝6時～9時の濃度が0.20～0.31 ppmCという指針値があるが、図2から明らかのように炭化水素濃度の減少は著しく、1990～1992年には0.20ppmC未満が4.9%であ

ったが、2014～2015年には93%以上となっている。2006年のVOC規制以前から減少傾向は認められ、2008～2010年からは低濃度化が顕著である。

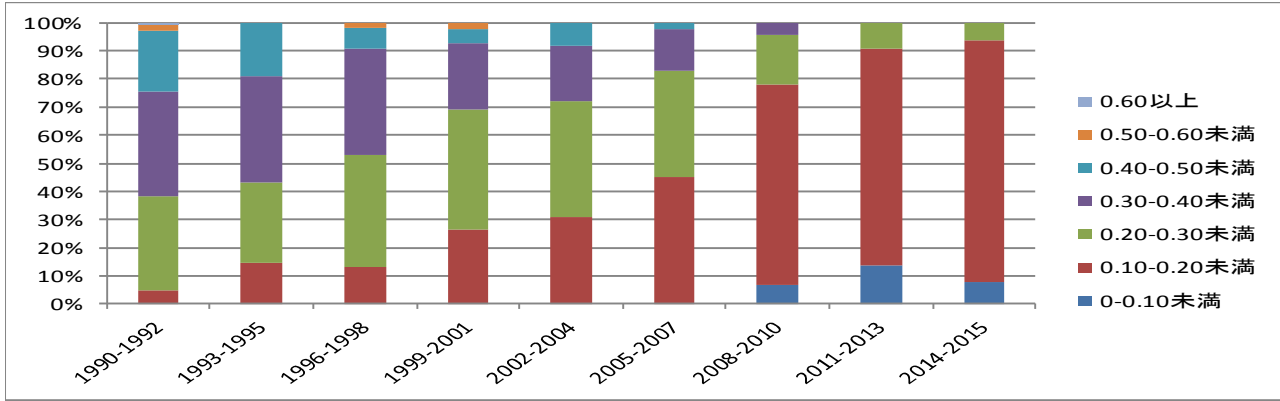


図2 朝6時～9時のNMHC濃度 (ppm) の出現割合

図3に2014年度のVOC連続測定の結果と市原岩崎西局のNMHC濃度との関係を散布図に示す。NMHCにはエチレンやプロピレンなどの炭素数2～3の炭化水素が含まれるが、VOC連続測定では炭素数4以上の炭化水素しか測定していないため、傾きから判断すると、5割程度の炭化水素類を捕捉しているものと考えられる。

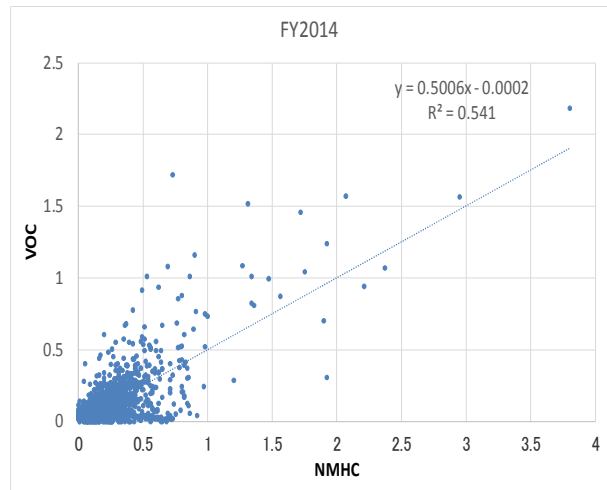


図3 連続測定 of VOC 濃度と NMHC 濃度の比較

図4にはVOC連続測定の結果にMIRを乗じた最大オゾン生成能を示す。単位は $\mu\text{gO}_3/\text{m}^3$ である。この図から市原岩崎西の大気は未測定 of 炭化水素が多いにもかかわらず、注意報レベル of オゾン生成能を示すことが多く認められる。また、突発的な高濃度現象がいくつもあり、その原因物質は1,3-ブタジエンの場合が多いが、塩ビモノマーやエチルベンゼンなどの成分のこともありケースバイケースである。

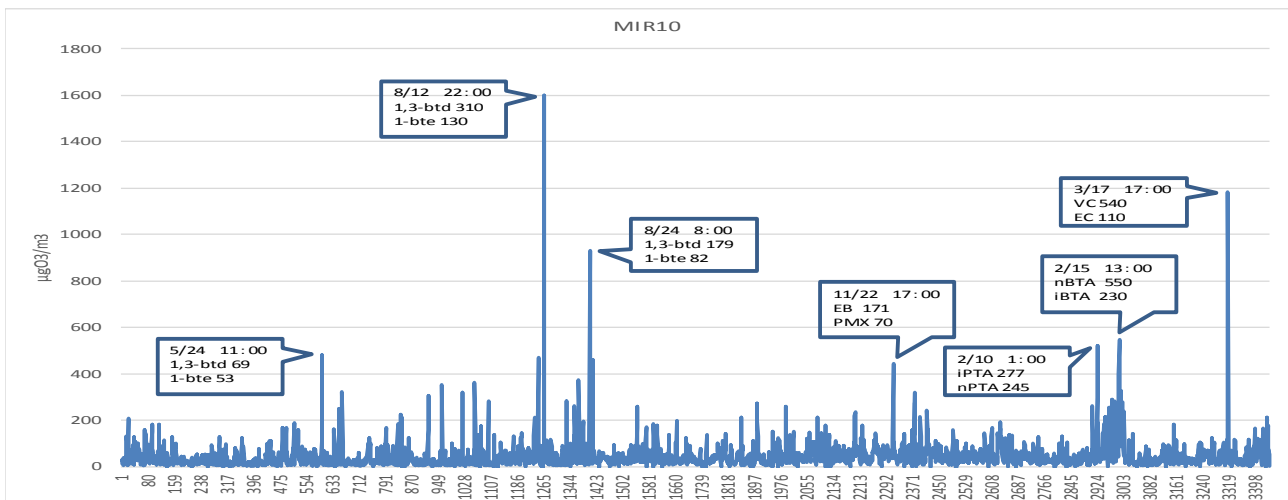


図4 連続測定 of VOC 濃度 に MIR を乗じた最大オゾン生成能

(1,3-btd:1,3-ブタジエン 1-bte:1-ブテン EB:エチルベンゼン PMX:p-,m-キシレン IPTA:i-ペンタン nPTA:n-ペンタン nBTA:n-ブタン iBTA:i-ブタン VC:塩化ビニルモノマー EC:塩化エチル)

図 5 にここ数年の連続測定の年平均値に MIR を乗じて得られる最大オゾン生成能を VOC の分類別に示す。石倉ら⁶⁾は、夏季の調査でホルムアルデヒドが最もオゾン生成能が大きく、次にアセトアルデヒド、トルエン、エチレンが大きいことを報告しているが、アルデヒド類の連続測定データがないため、有害大気汚染物質調査の年平均を用いた。また、図 5 では 2012 年は測定物質数が 43 種類で、2013 年以降の 58 種類よりも少ないため、注意が必要である。図 5 から芳香族炭化水素が若干の減少傾向にあるものの、脂肪族炭化水素類はこの三年間で大きな変化が見られない。また、ハロカーボンはハロゲン化芳香族炭化水素と合わせているが、オゾン生成能は低く、フロン類はほぼゼロである。アルデヒド類はホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの 2 物質のみであるが、2014 年には 23%を占めていて、やはり影響が大きい成分である。

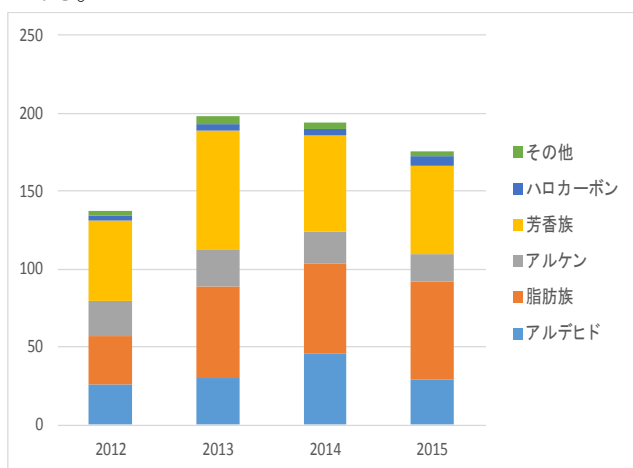


図 5 VOC 連続測定 of 年平均値の最大オゾン生成能 (単位: μgO₃/m³)

*2012 年は測定物質数が少ないことに注意

図 6 に一つの事例として、2012 年 7 月 26 日と 27 日に市原で光化学スモッグ注意報が連続して発令された日について、常時監視データと最大オゾン生成能を示す。7 月 26 日は市原岩崎西で 213ppb となる高濃度のオキシダント濃度が観測されたが、7 月 27 日は 100ppb 程度であった。しかし、市原八幡と市原辰巳台で 120ppb 超となって市原地域に発令されている。気温は両日も 33℃超えとなり、NO は終日低濃度であった。NMHC は 7 月 27 日に 3ppmC を超えてかなりの高濃度を示したが、内訳としてはペンタンやヘキサンなどの脂肪族炭化水素が主であり、芳香族炭化水素の濃度はそれほど高くはなかった。最大オゾン生成能は、ほぼ NMHC 濃度と同様な挙動であった。オキシダントが高濃度となる前に NO₂ や HC が濃度上昇していないことから、

200ppb 超のオキシダントは別の場所で生成して移流してきたと考えられる。そして、日が沈んでも NO による滴定効果が少ないために、オキシダント濃度が下がりきらずに、翌日のオキシダント濃度の底上げをしたものと考えられる。

4 今後の課題

小松ら⁷⁾は植物起源の VOC としてピネン類、リモネン、シメン、カンフェン、イソプレンを測定して、森林でも都市でもオゾン生成能への寄与が 1%程度であることを報告している。このため植物起源の炭化水素類についてさらに成分を追加する必要性は少ないと考えられる。今後、オゾン生成能についてより正確な評価をするためには MIR が大きく量的にも多いエチレンやプロピレンなどの炭素数 2~3 の炭化水素類を測定する必要がある。アルデヒド類についても短時間の挙動を把握する必要がある。また、市原岩崎西の連続測定 of データだけでなく、有害大気汚染物質調査で用いているキャニスターについて、多成分測定を行って、県内の各地点での傾向を調査する必要がある。また、光化学反応が粒子化に及ぼす影響についても検証が必要である。

5 参考文献

- 1) 秋元肇：日本の PM2.5, オゾン汚染と大気中の VOC 濃度の把握 (蒸発ガス・給油時蒸発ガスを考える - 環境影響と対策 - (2015)). http://www.jsae-net.org/event/2015/JSAE_gus-symp-info_151116.pdf (2016 年 10 月時点).
- 2) 齊藤伸治, 上野宏行：光化学オキシダント対策の効率的な推進に関する研究 (2) - 近年の窒素酸化物濃度の減少傾向の特徴と光化学オキシダント濃度に与える影響. 東京都環境科学研究所年報, p.10 (2013).
- 3) 星純也ら：大気中 VOC 成分組成の経年変化とオゾン生成への寄与について. 東京都環境科学研究所年報, p.10 (2008).
- 4) 上野広行, 内田悠太ほか：東京都における大気中揮発性有機化合物の組成と OH ラジカルとの反応による消失を考慮した CMB 解析. 大気環境学会誌. 第 50 巻第 5 号, p.207 (2015).
- 5) W.P.L.Cater : Updated Maximum Incremental Reactivity Scale And Hydrocarbon Bin Reactivity Applications. CARB 07-339 (2010).
- 6) 石倉淳士ほか：都内 2 地点における大気中揮発性有機化合物の濃度変動とその成分特性. 東京都環境科学研究所年報, p.23 (2014).
- 7) 小松宏昭, 武田麻由子：光化学オキシダント

の生成要因を探る—生物由来の原因物質—（平成22年度第19回神奈川県環境科学センター業績発表会）。

<http://www.k-erc.pref.kanagawa.jp/center/gakkai/kh2202.pdf>
（2016年10月時点）。

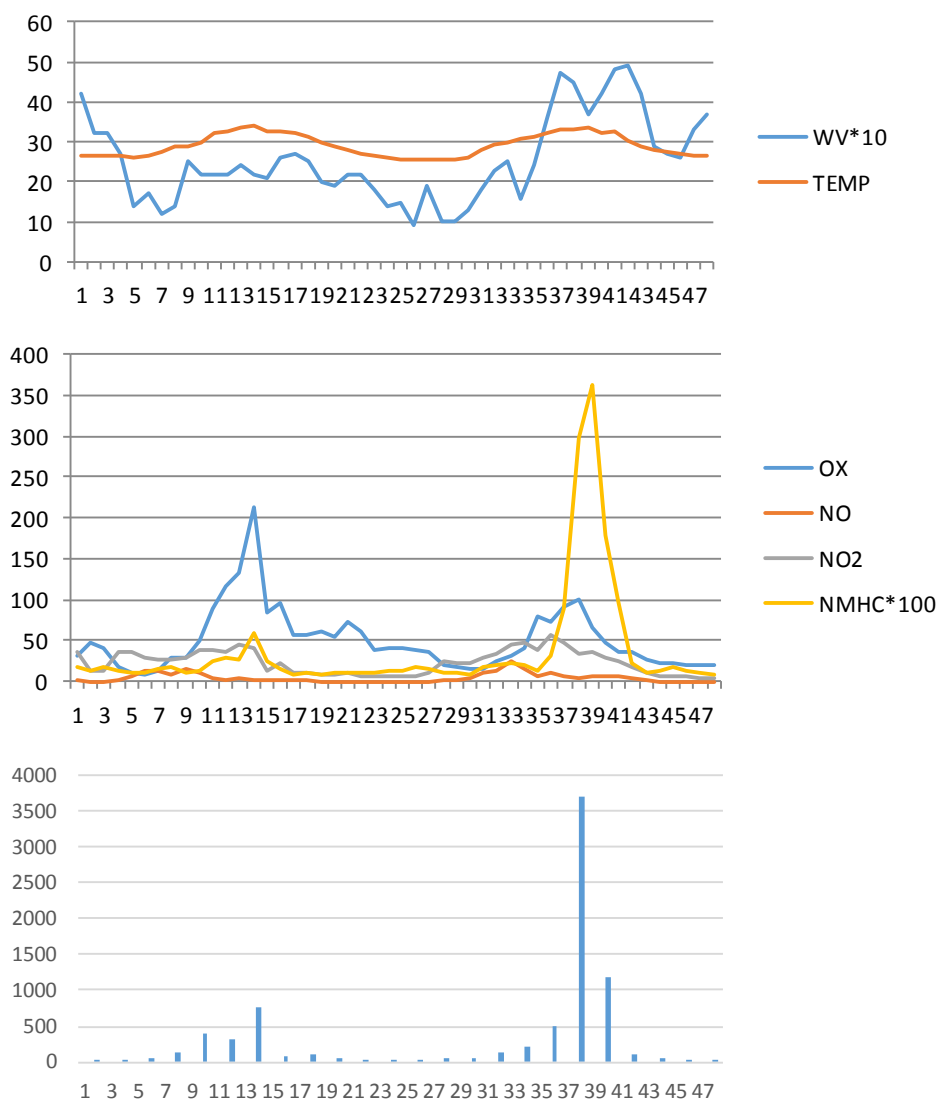


図6 2012年7月26日～27日の常時監視データと最大オゾン生成能