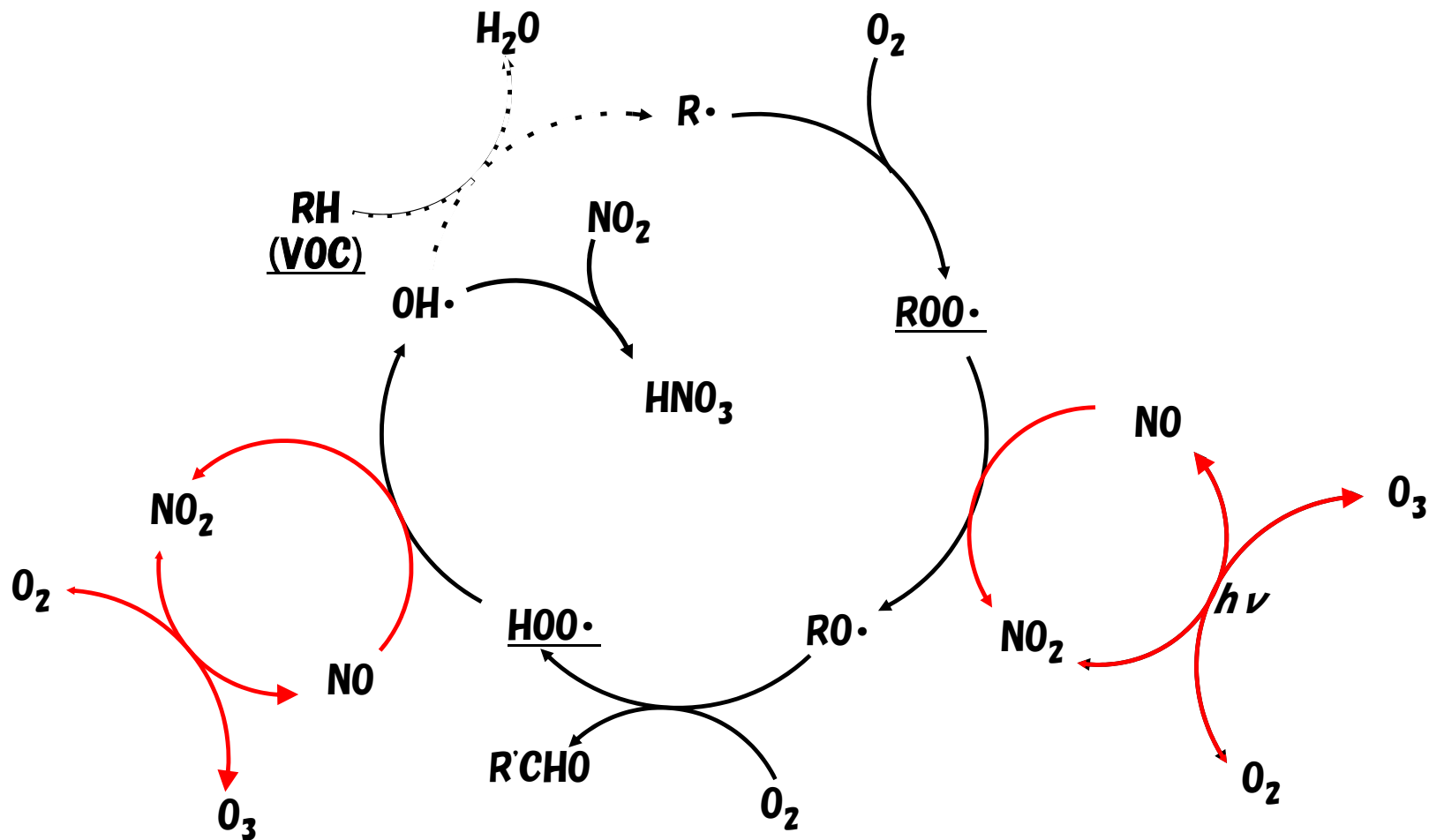


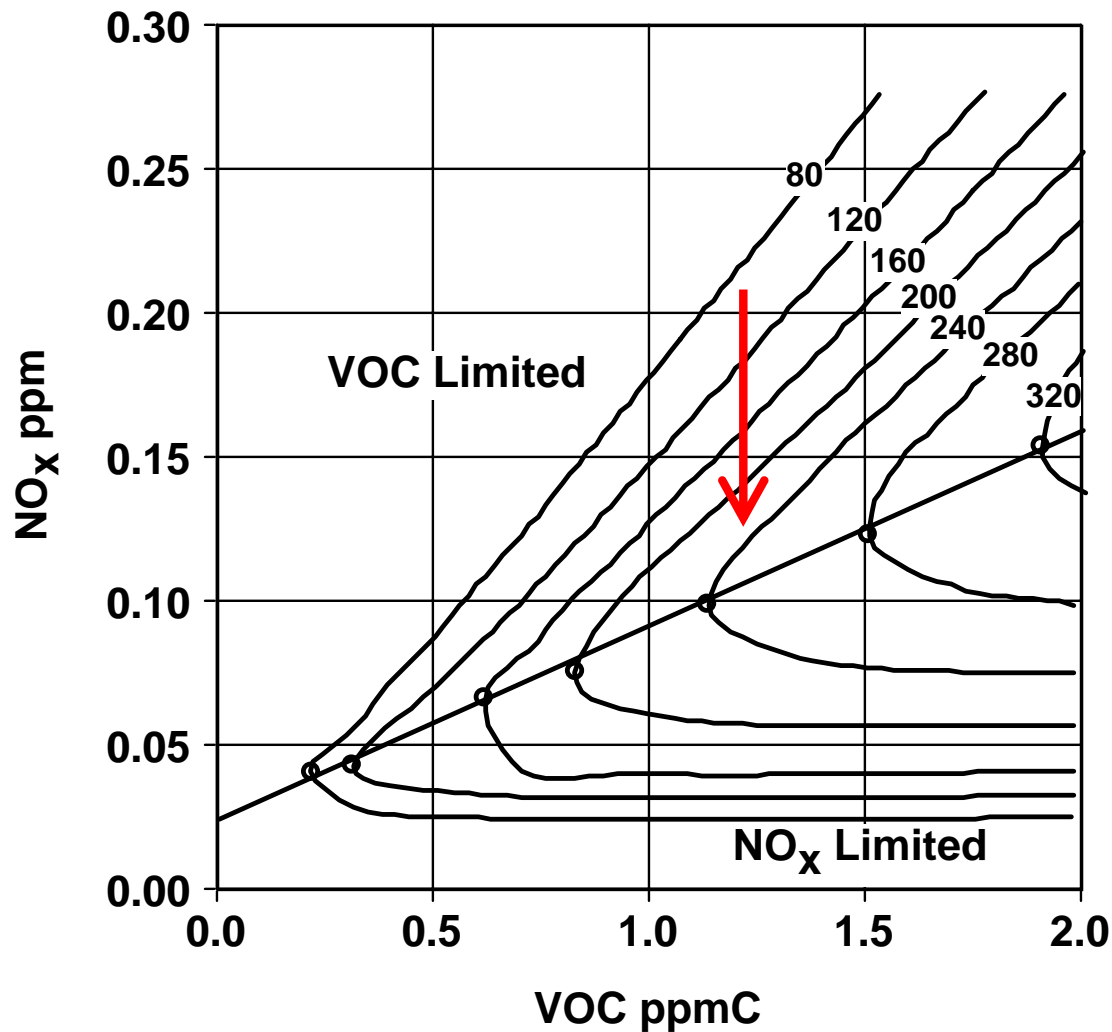
大阪市における光化学オキシダント研究と 国環研と地環研のC型(II型)共同研究

大阪市立環境科学研究所
調査研究課 板野 泰之

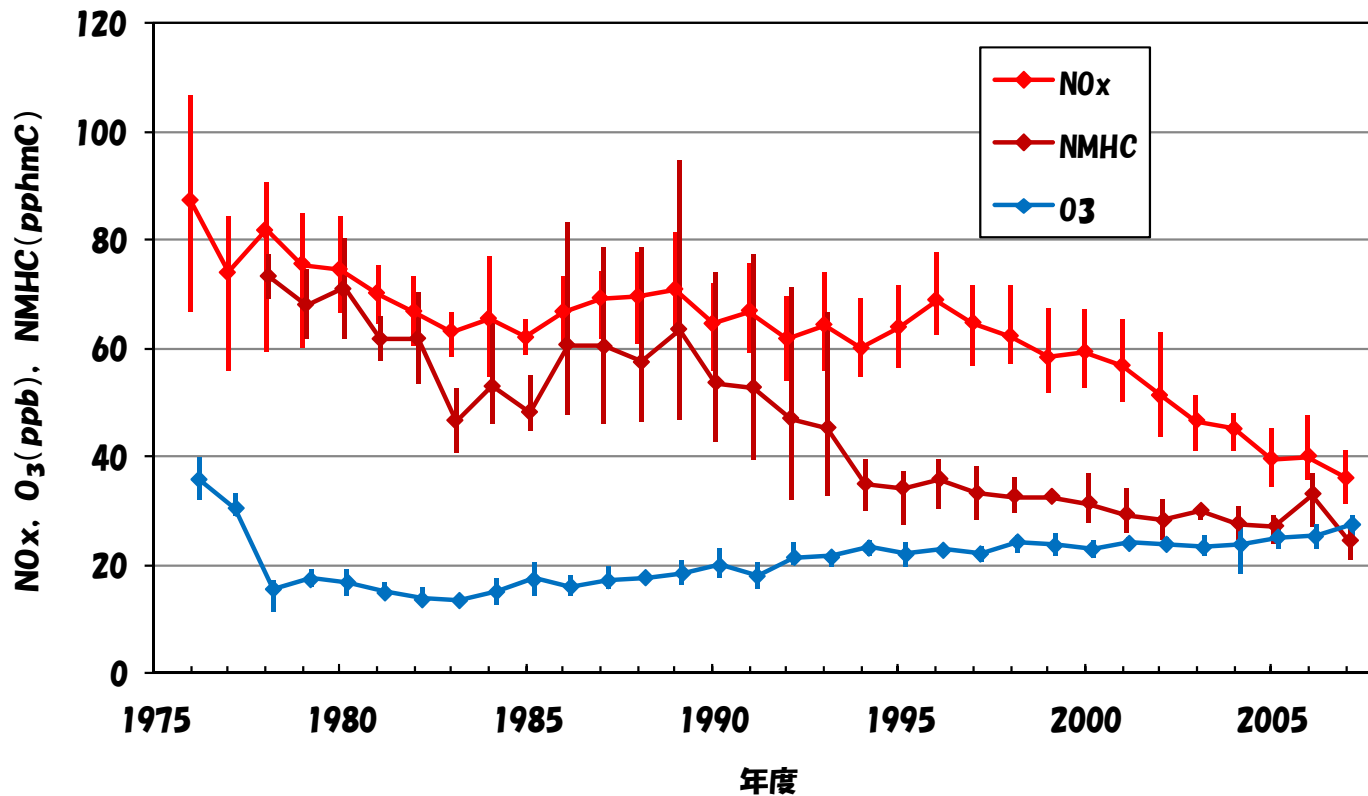
都市大気中のオゾンの光化学生成機構



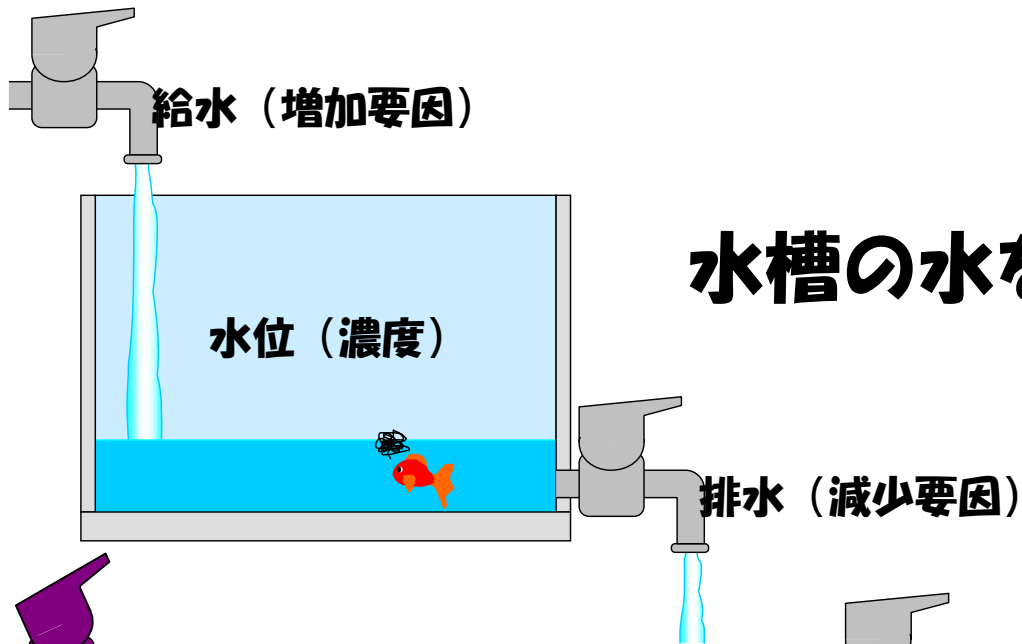
Peak Ozone RADM2



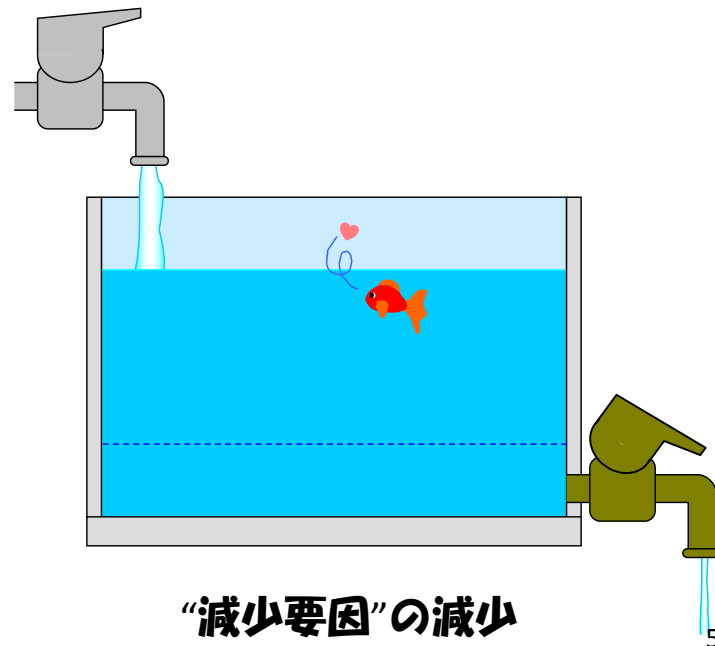
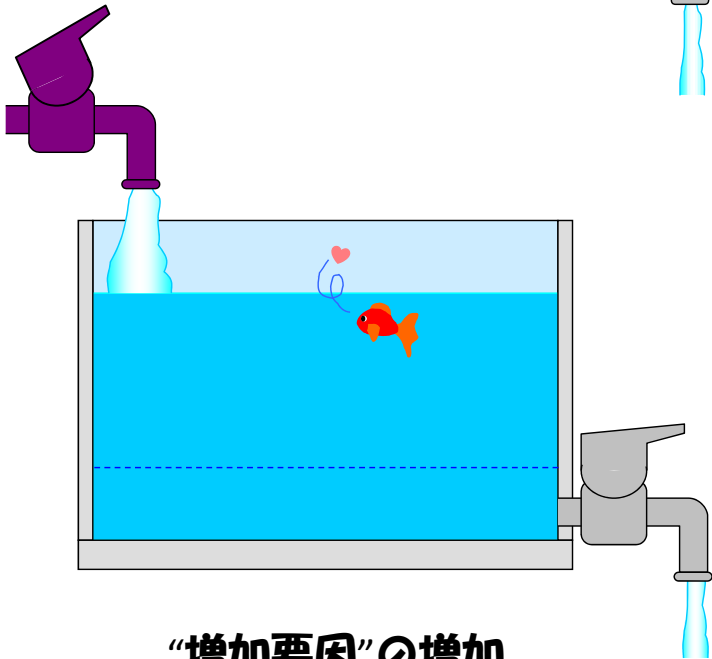
**NO_xとVOCは、
O₃の前駆物質。
しかしながら、
特殊な条件下
ではNO_xの削減
がO₃の増加に
つながる。**

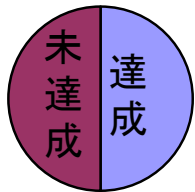









































大阪市の一般局5局におけるNO_x, NMHC, O₃濃度の経年変化(NMHCは3局.エラーバーは最大-最小範囲).



水槽の水を増やすには？

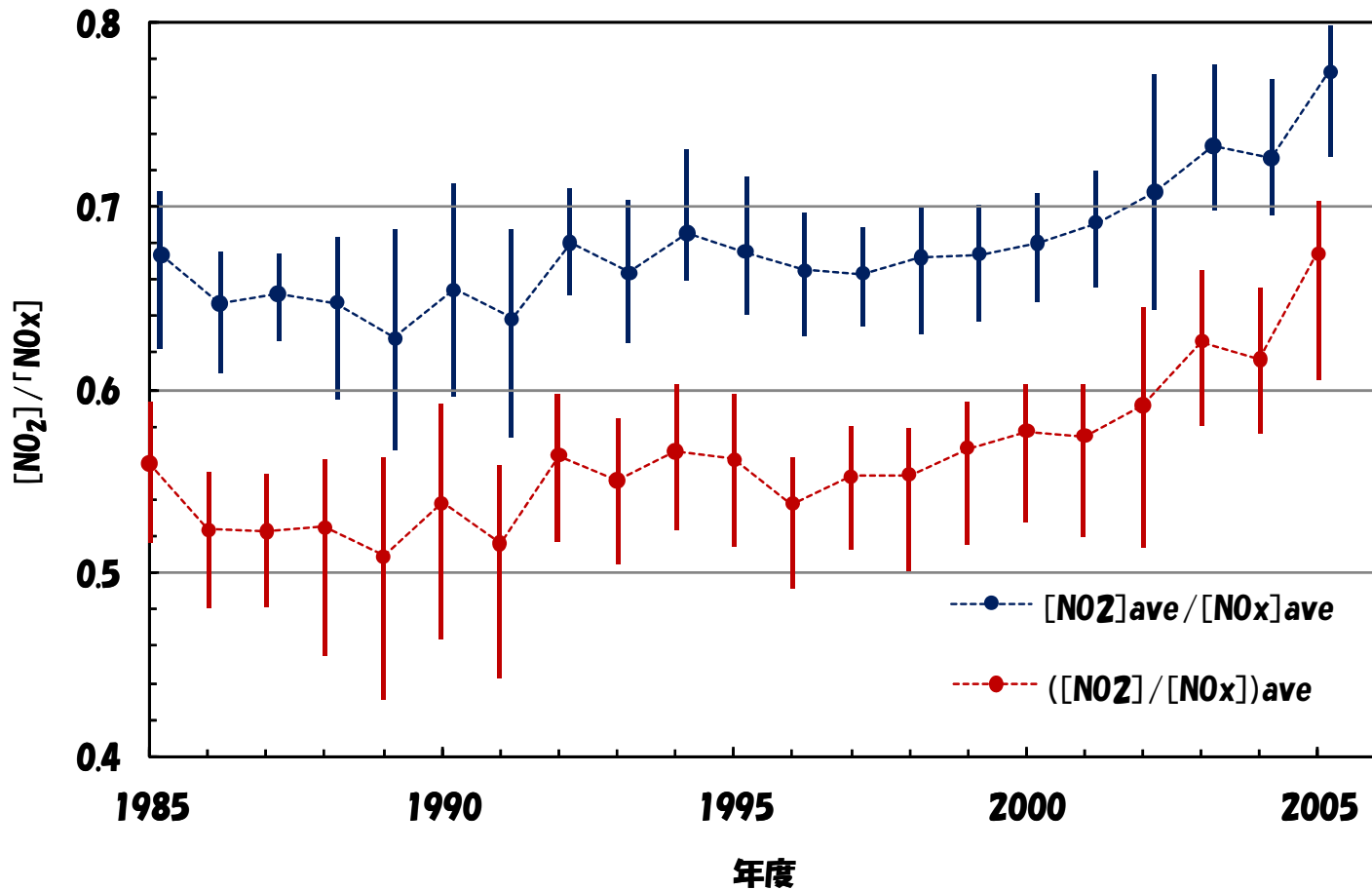




	1993年度	1994年度	1995年度	1996年度	1997年度	1998年度	1999年度	2000年度	2001年度	2002年度	2003年度	2004年度	2005年度
二酸化窒素 (NO ₂) 達成局/測定局	 5/23	 5/23	 8/23	 4/23	 0/23	 0/23	 11/24	 9/24	 13/24	 10/24	 19/24	 19/24	 21/24
浮遊粒子状物質 (SPM) 達成局/測定局	 0/20	 0/20	 0/20	 4/20	 3/20	 3/20	 17/21	 16/21	 0/21	 5/21	 22/22	 23/23	 21/23
光化学オキシダント (Ox) 達成局/測定局	 0/12	 0/12	 0/12	 0/12	 0/12	 0/12	 0/13	 0/13	 0/13	 0/13	 0/13	 0/13	 0/13

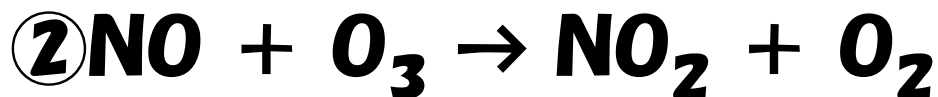
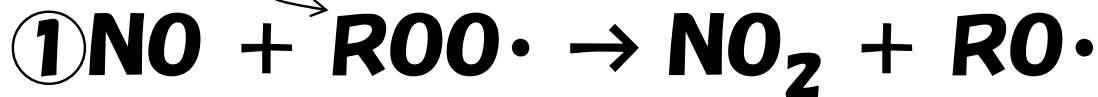
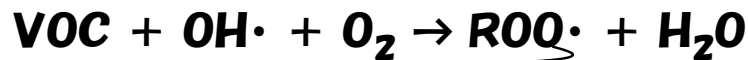
大阪市における主な大気汚染物質の環境基準達成状況

(平成18年度版, 平成11年度版 大阪市環境白書より作図)



大阪市内の任意の5測定局（一般局）における NO_2/NO_x 比の経年変化。エラーバーは最大-最小範囲を示す。

NO₂の生成機構

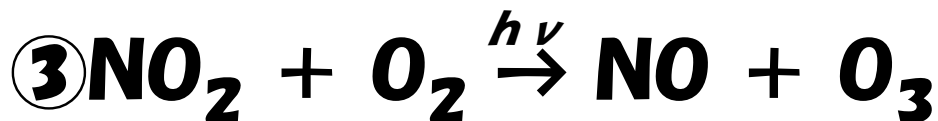
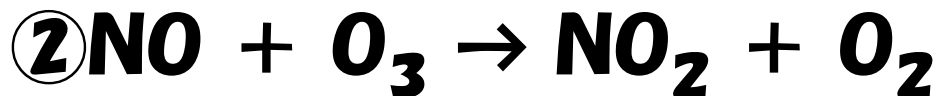
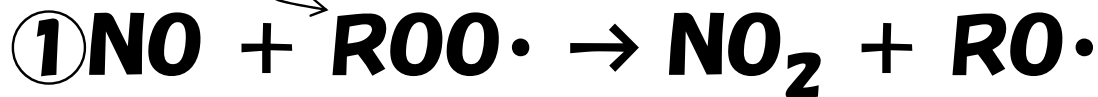
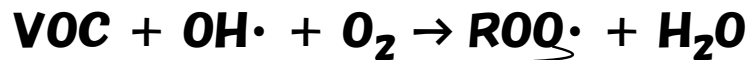


[NO₂]と[O₃]を足した値を追えば、何れのチャンネルが優勢かわかる！

[NO₂] + [O₃]の増加を伴い[NO₂]が増加 → ①が優勢

[NO₂] + [O₃]が一定の下で[NO₂]が増加 → ②が優勢

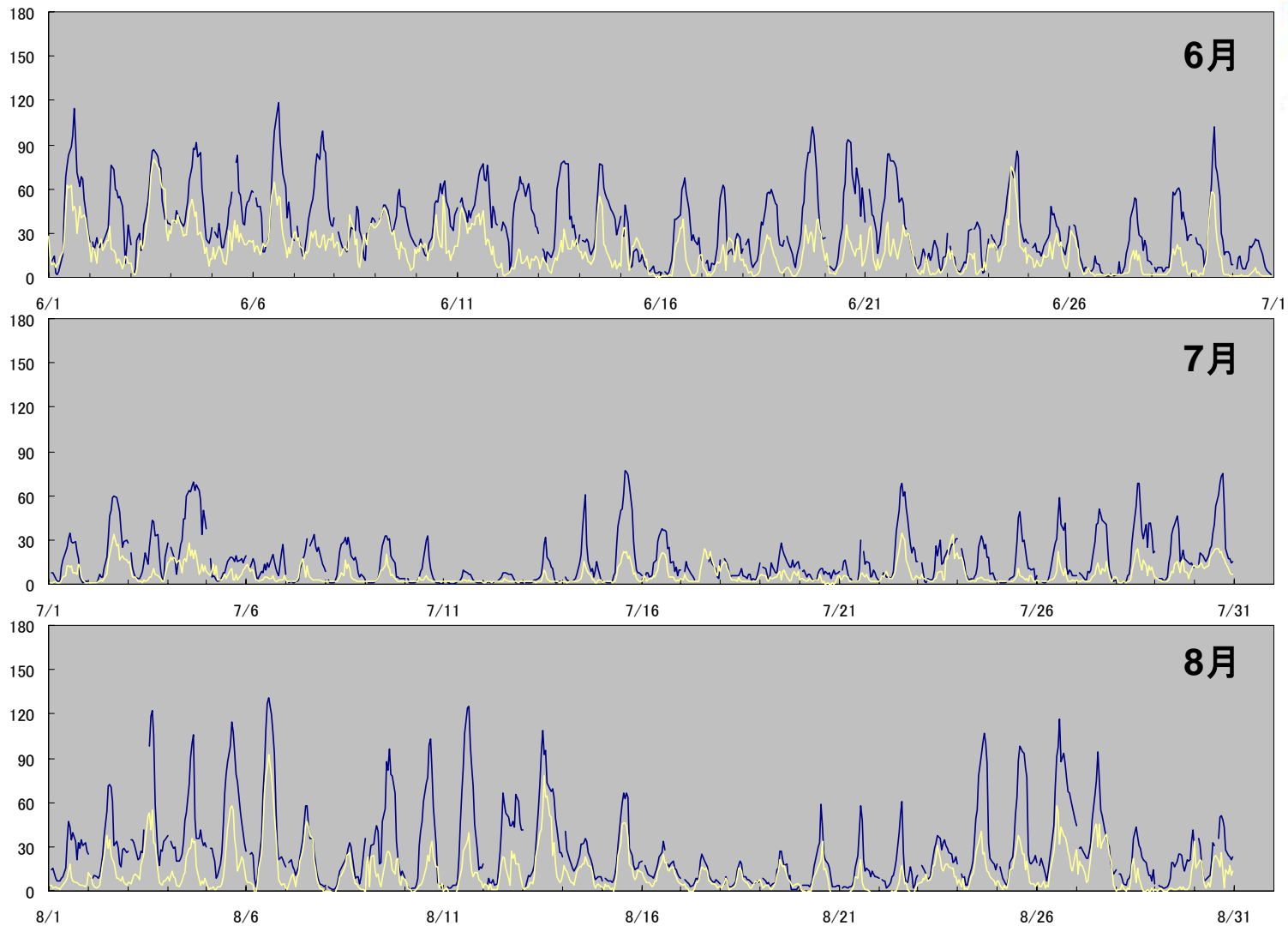
光化学 O_3 の生成機構



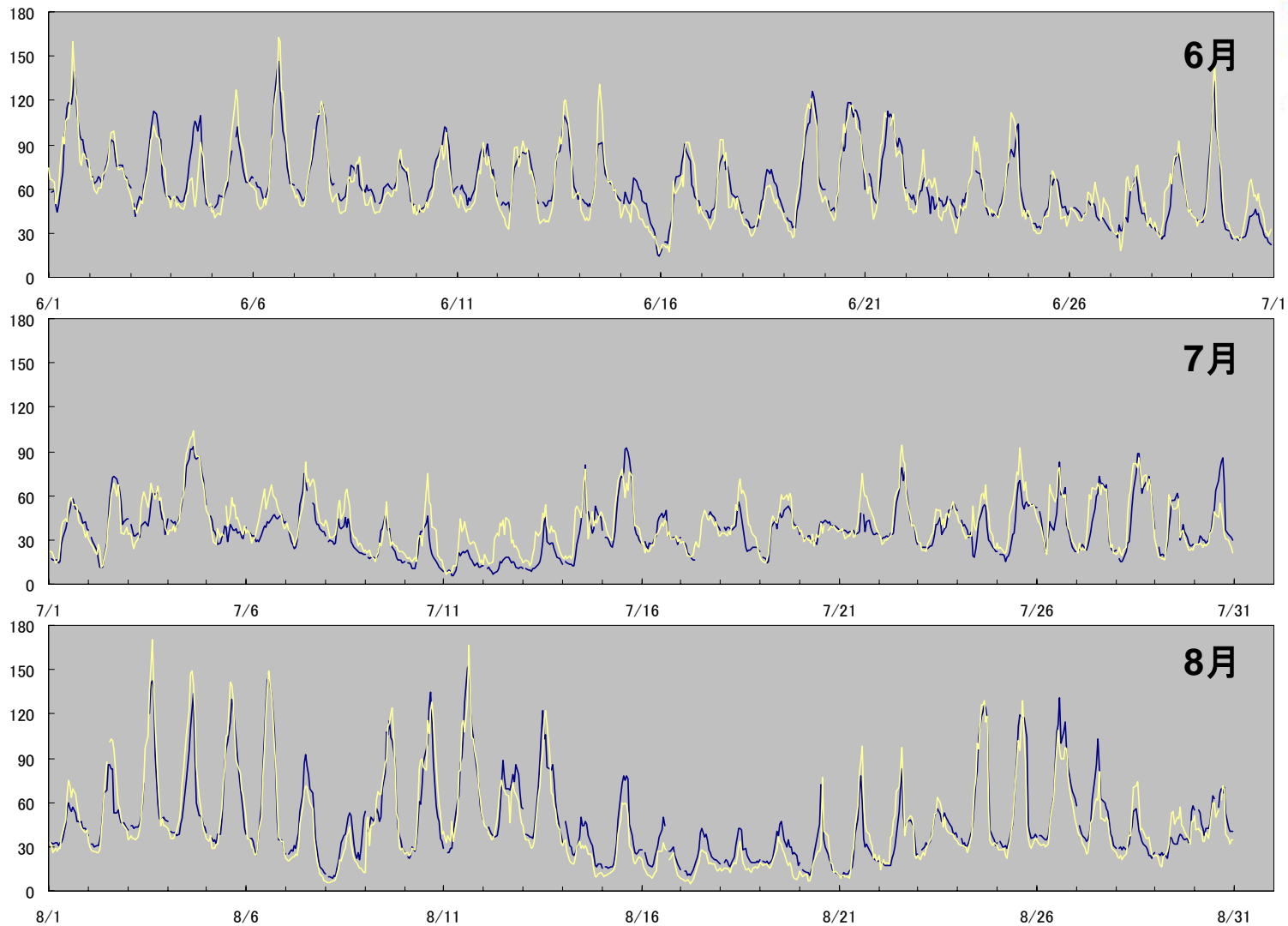
- $\textcircled{1}$ が実質的な O_3 の生成反応である。
- $\textcircled{2}$ は O_3 の分解反応である。したがって、
- NO_x は O_3 の生成($\textcircled{1}$)および分解($\textcircled{2}$)双方に關与する。
- $[\text{NO}_2] + [\text{O}_3]$ は、 $\textcircled{1}$ で増加するが $\textcircled{2}$ 、 $\textcircled{3}$ では不変。

ポテンシャルオゾン ($[O_3] + [NO_2]$)

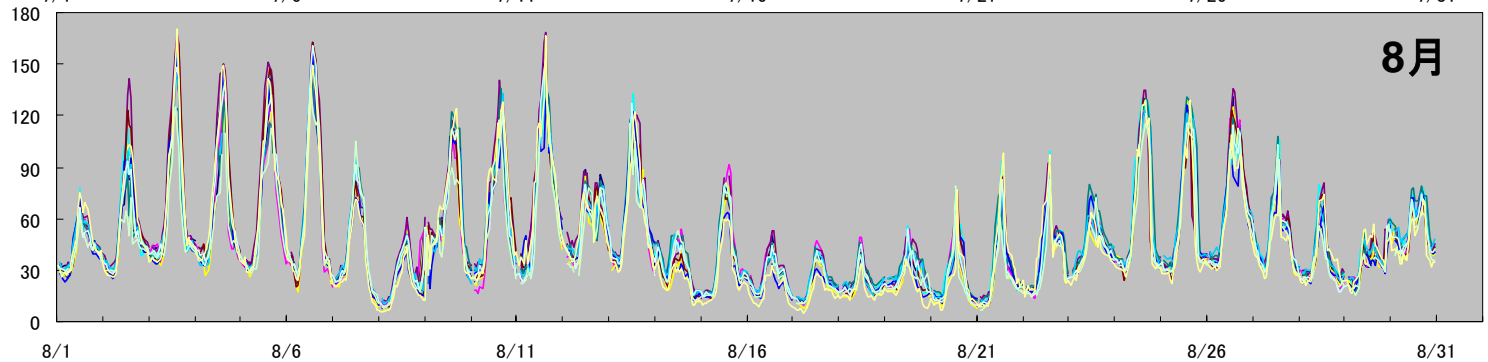
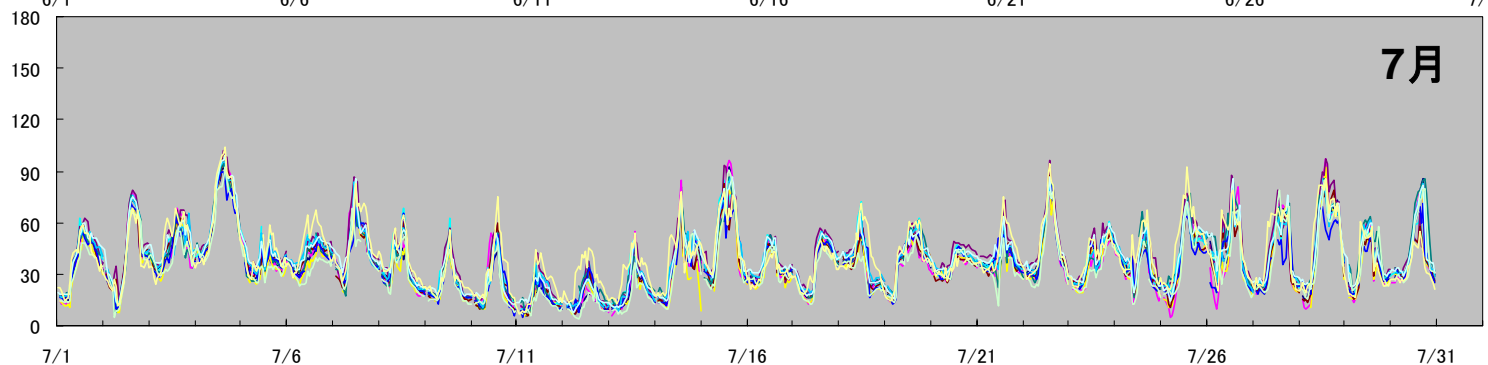
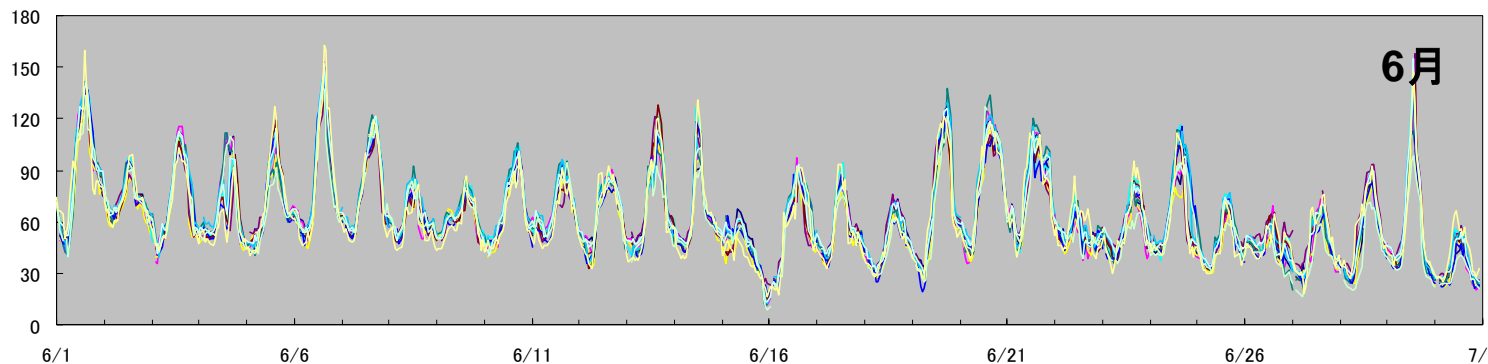
- $O_3 + NO$ (NOによる O_3 の分解) 反応では変化しない (= 保存される)。
- $NO + ROO\cdot$ (O_3 の光化学生成) 反応が生じると増加する。移流の影響によっても増加する。
- 以下, ポテンシャルオゾンを“変化する量”として取り扱う(オリジナルの定義では保存量)。
- しばしば, $[O_3] + [NO_2] - 0.1 \times [NO_x]$ という値を用いる(直接排出 NO_2 の寄与を除く)。
- “オキシダントポテンシャル”とは無関係。



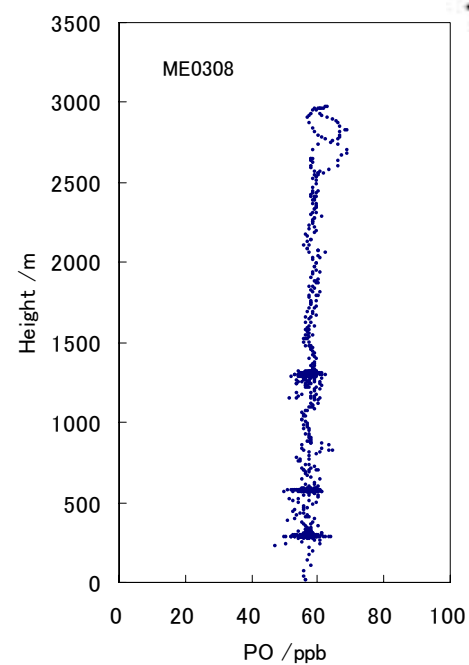
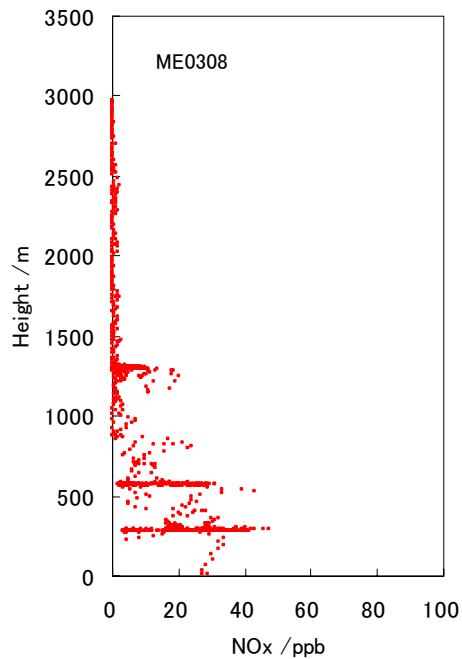
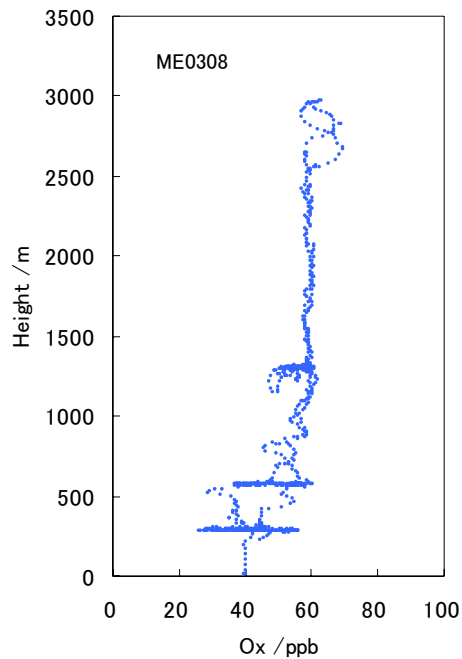
大阪市内2局でのO₃濃度の比較



大阪市内2局でのPO濃度の比較

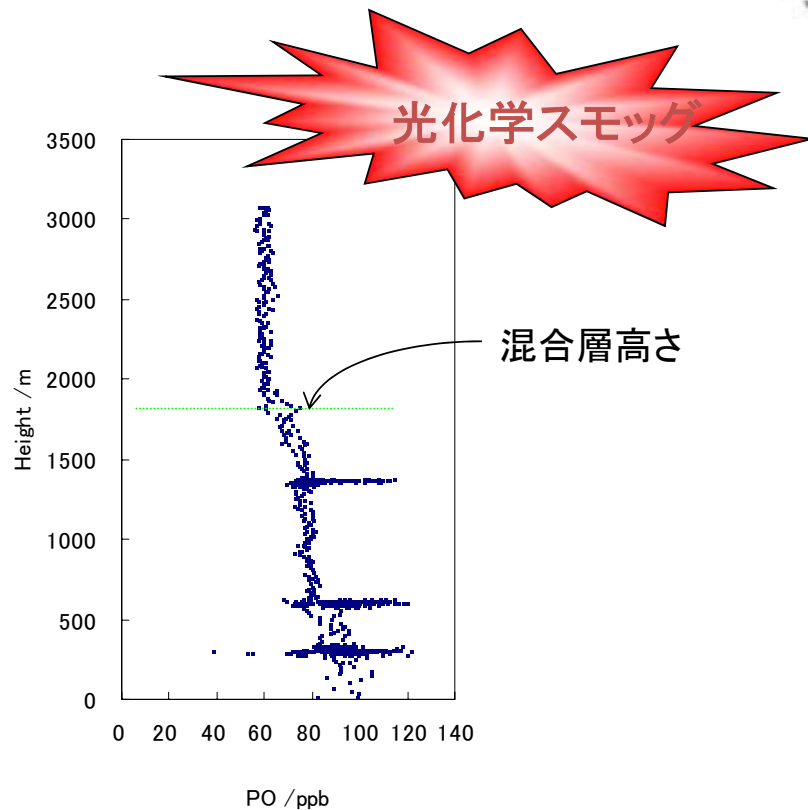
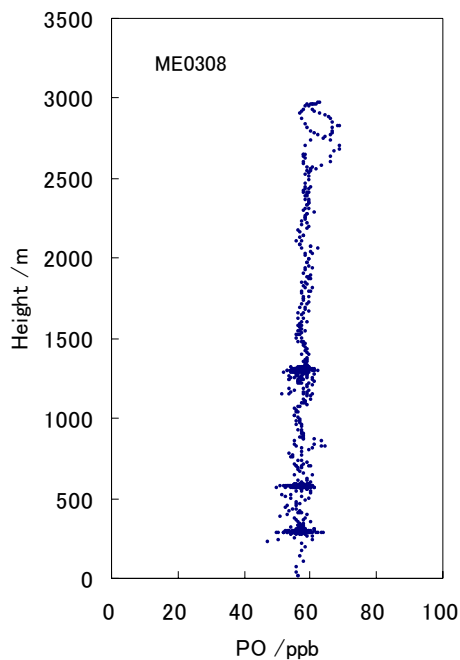


大阪市内全測定局でのPO濃度の比較

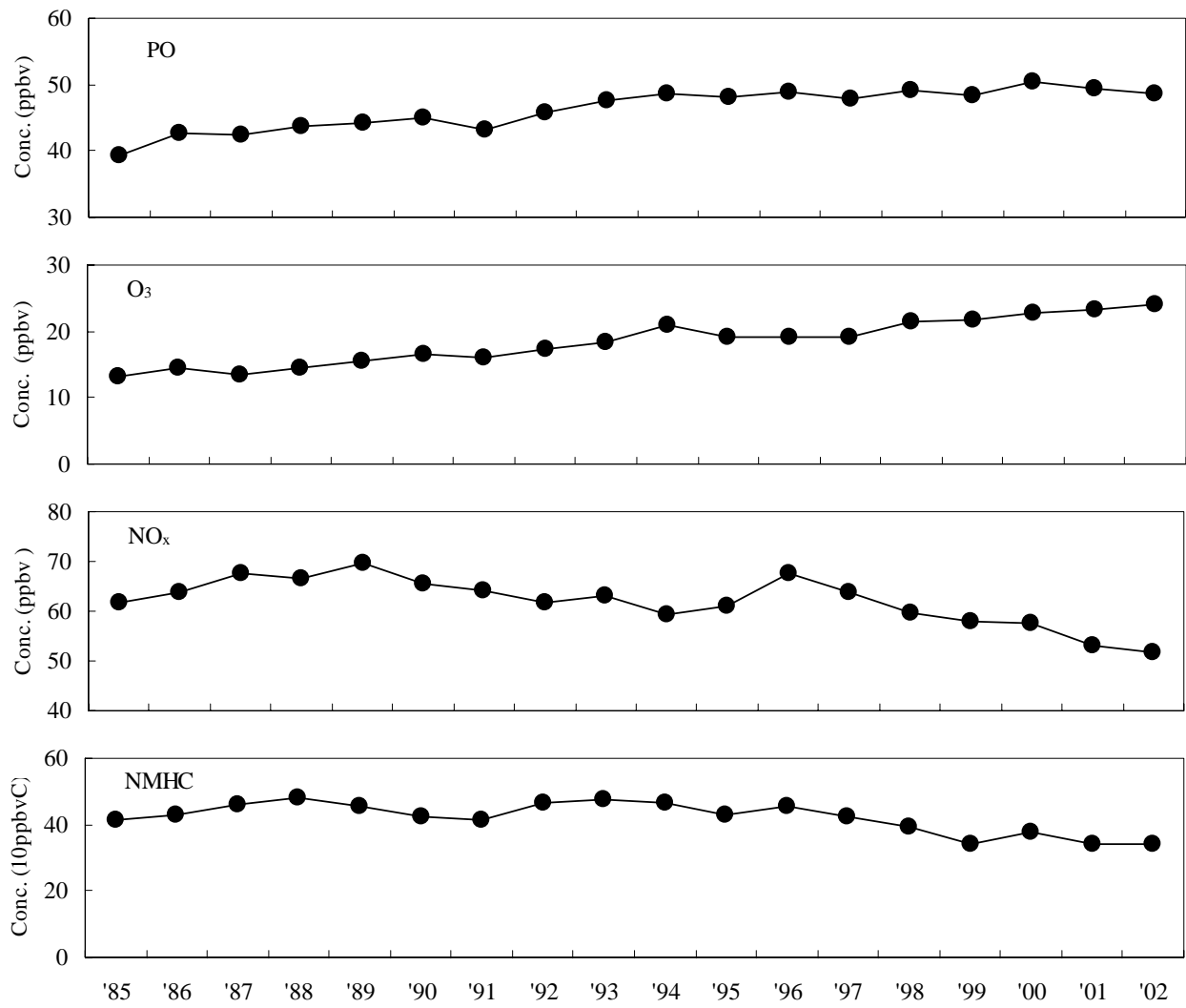


大阪市上空での大気汚染物質の鉛直分布の例. O_3 (左), NO_x (中央), $PO(O_3 + NO_2 - 0.1 \times NO_x)$ (右).

Itano et al., Atmos. Environ., 40, 2117–2127 (2006)

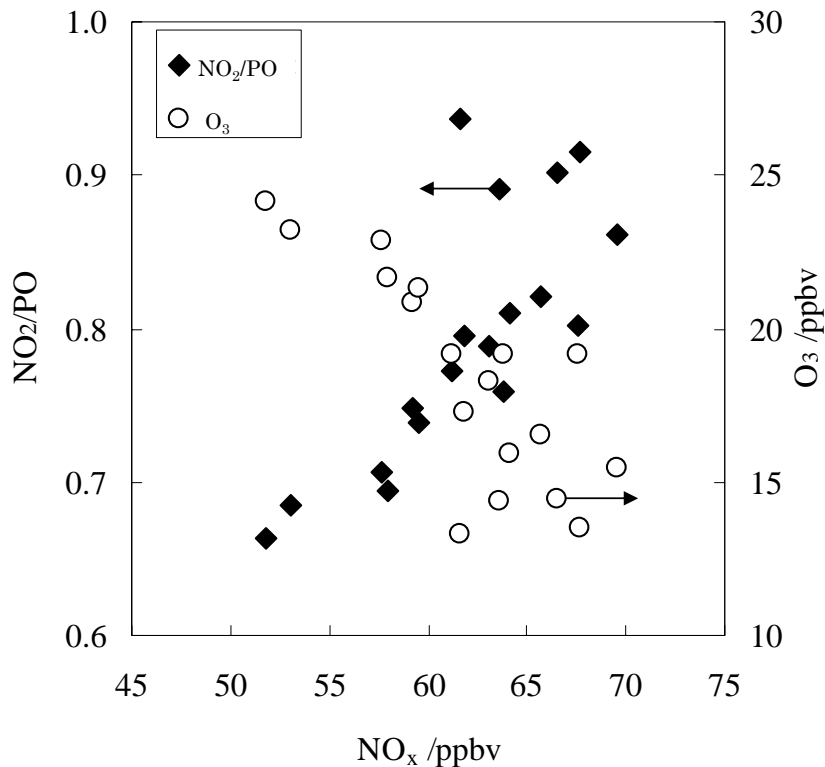


大阪市上空での $PO(O_3 + NO_2 - 0.1 \times NO_x)$ 濃度の鉛直分布の例. 非汚染時(左)と光化学汚染時(右).



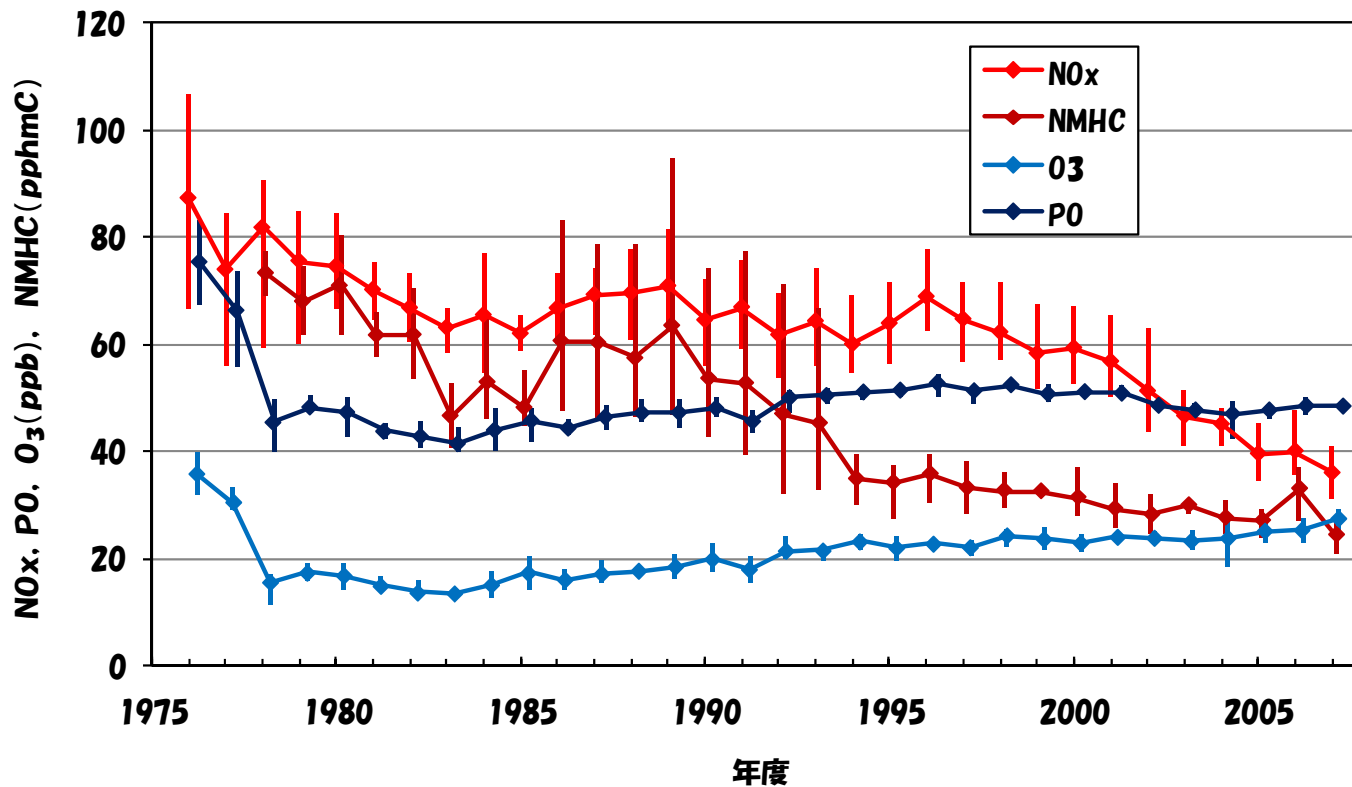
大阪市における主な汚染物質濃度の経年変化

Itano et al., *Sci. Total Environ.*, 379, 46–55 (2007).



- NO_x, NMHCは減少傾向.
- O₃濃度は単調増加傾向 (0.6ppb / yr).
- PO濃度は, 90年代半ばまでは増加 →横ばいで推移.
- 90年代後半以降のO₃の増加に対し, NO_xの削減 (によるタイトレーションの減少)が大きく関与?

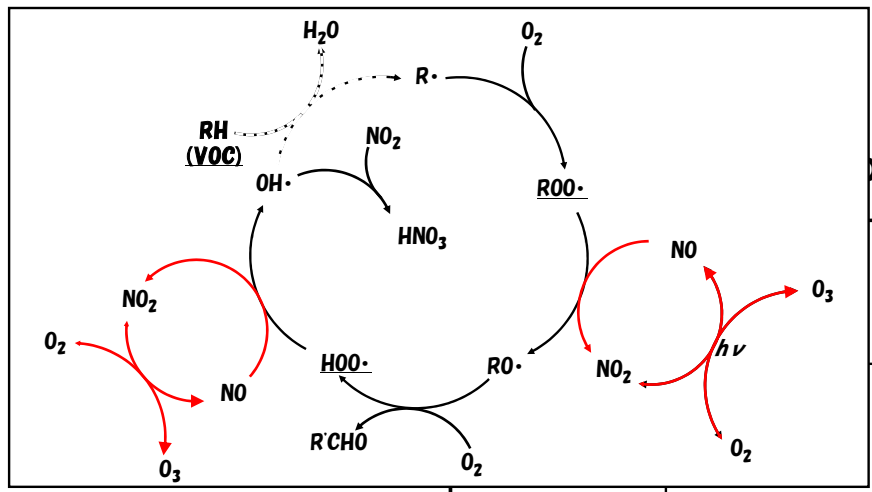
Itano et al., *Sci. Total Environ.*, 379, 46–55 (2007).



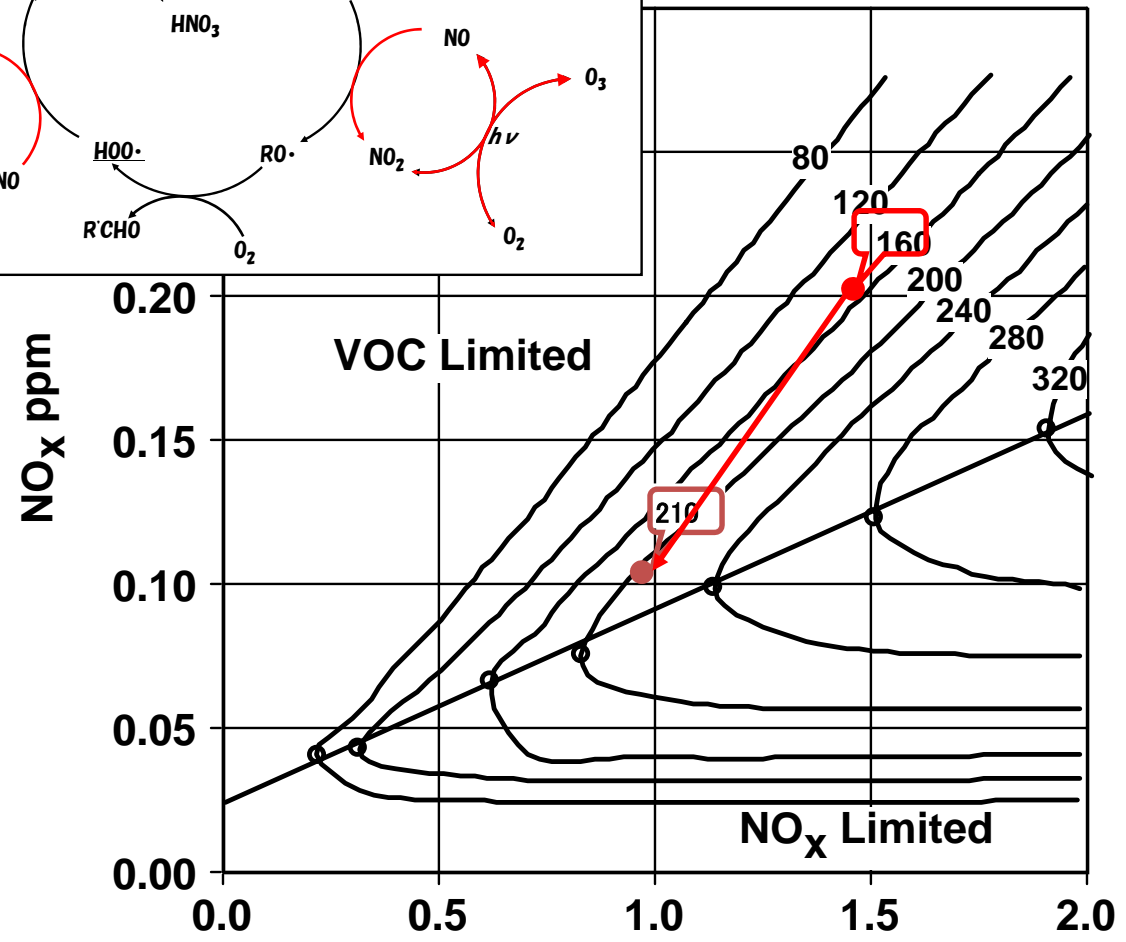
大阪市の一般局5局におけるNO_x, NMHC, O₃, POの経年変化(NMHCは3局, エラーバーは最大-最小範囲).

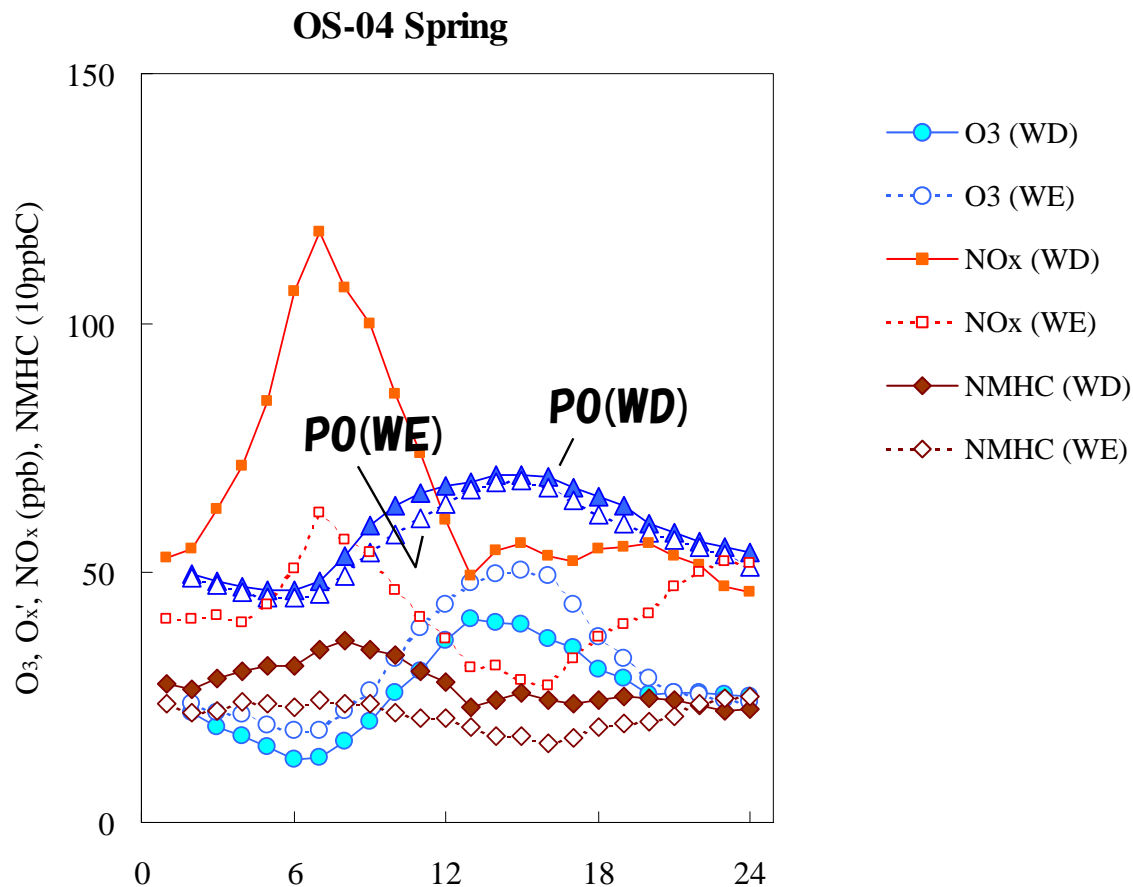
オゾンの「週末効果」

- **平日と比べると、週末にはNO_xおよびNMHCの排出量(濃度)が減少するにも関わらず、オゾン濃度が増加する現象.**
- **その要因として…**
 - **NO_x reduction**
 - **NO_x timing**
 - **Increased weekend emissions**
 - **Carryover near the ground**
 - **Carryover aloft**
 - **Increased sunlight caused by decreased soot emissions**

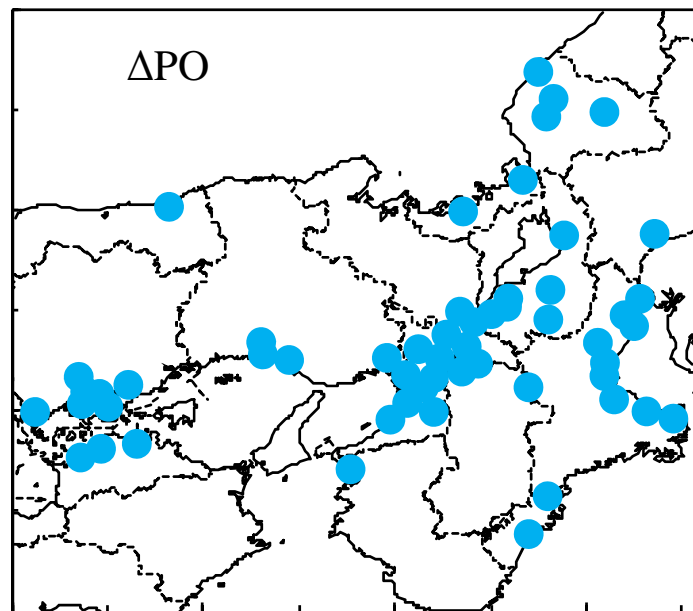
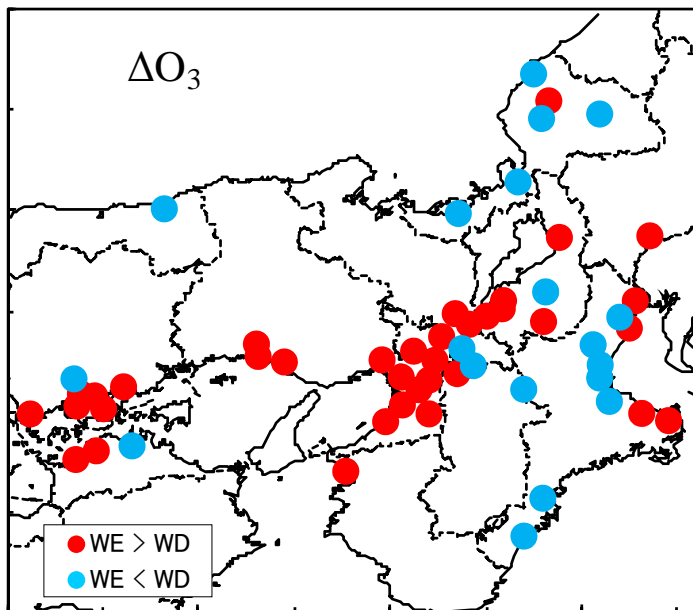


one RADM2

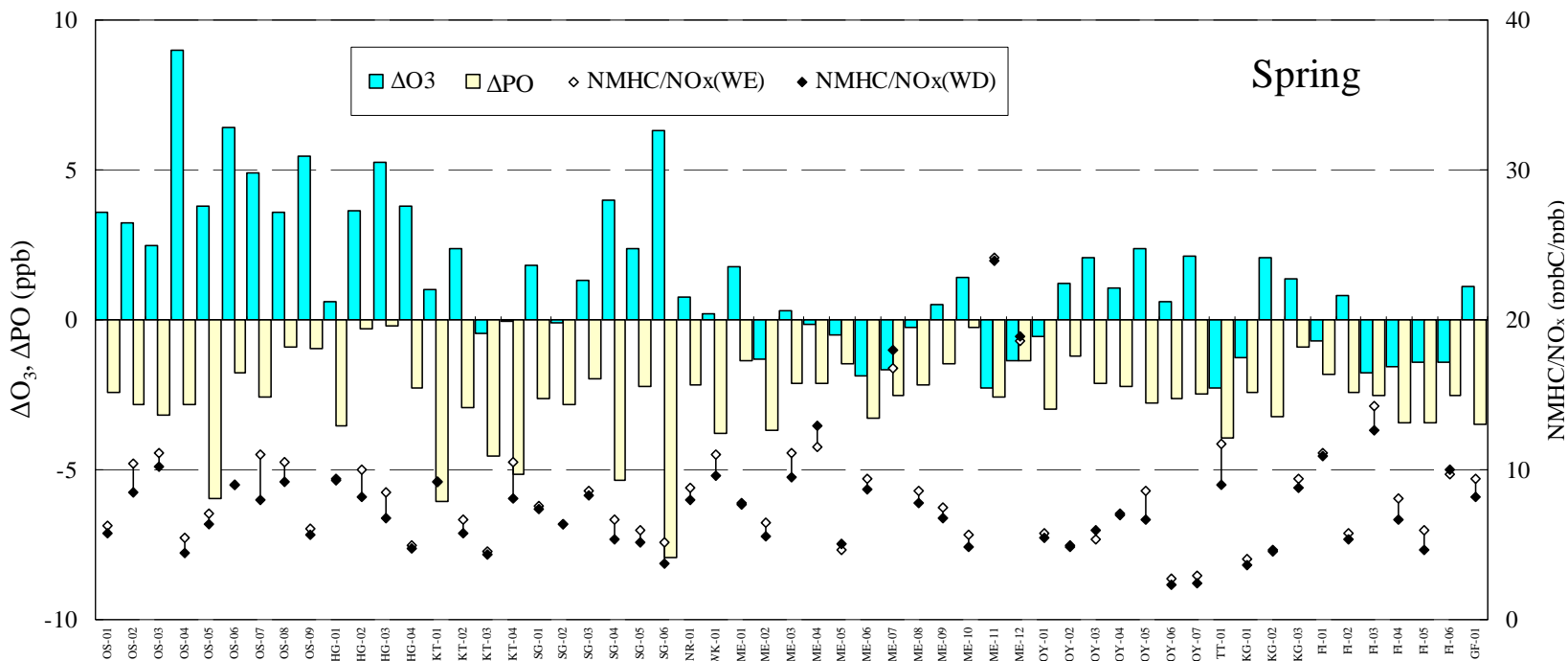




大阪市内の測定局におけるO₃, NO_x, および NMHCの日内変動の平日/週末による違い。



**大阪市および周辺地域における O_3 および
PO濃度の平日/週末差(2002年春季).**



大阪および周辺地域におけるO₃の週末効果（まとめ）

ここまでのまとめ

- O_3 は、増加要因(生成)と減少要因(分解)のバランスにある。
- O_3 濃度の増加と“増加要因”の増加は必ずしも直結しない。
- “減少要因”の減少によっても O_3 濃度は増加する。
- O_3 濃度の変動要因解明において、 PO 濃度の変動を調べることで有効な場合がある。
- NO_x と VOC 対策の効果は“ O_3 濃度”でなく“ O_3 の生成量”の変化に現れる。

POを用いる際の課題など

- **精度： O_3 と NO_x が同じスケールで校正されている必要がある。**
- **直接排出 NO_2 ($0.1 \times [NO_x]$)をどのように見積るか。**
- **最大 O_3 濃度などの議論にはあまり効果がないと予想される (NO_x 濃度が低い)。**

光化学オキシダント等に関するⅡ型(旧C型)共同研究

- ▶ 本ホームページについて
- ▶ 成果
- ▶ 活動
- ▶ 参加機関
- ▶ リンク

■ 研究概要

タイトル	内容
平成22～24年度(第4期) 「PM2.5と光化学オキシダントの実態説明と発生源寄与評価に関する研究」	日本でも微小粒子状物質(PM2.5)の指針値がとりまとめられたことから、各地域の汚染実態の説明及びPM2.5の発生源寄与率を定量的に評価する研究を実施するほか、全国的に増加傾向にある光化学オキシダントの汚染増加原因を説明する研究を進めている。PM2.5と光化学オキシダントはともに高い地域依存性を持つと同時に、広域汚染の影響も受けるため、全国と地域の両方の視点から研究を進めている。
平成19～21年度(第3期) 「光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性説明に関する研究」	第2期の経験と成果を踏まえ、光化学オキシダントと粒子状物質の汚染特性や発生原因を、地域と広域、経年変化と高濃度エピソードといった複眼的視点から説明する研究を実施している。地域グループでは、長期トレンドの基本解析と高濃度イベント解析を行い、光化学オキシダント及び浮遊粒子状物質の汚染特性や発生原因を説明するほか、テーマ別研究グループに分れて応用解析を行っている。
平成16～18年度(第2期) 「日本における光化学オキシダント等の挙動説明に関する研究」	第1期を継承し、全国的な光化学オキシダントの挙動説明を行い、第1期の検討結果も含め、光化学オキシダント対策のための基礎資料に資することを目的としている。各自治体が基礎解析を行うほか、光化学オキシダントの特徴的な現象やトレンド上昇要因を説明するため、テーマ別研究グループに分れて応用解析を行っている。
平成13～15年度(第1期) 「西日本及び日本海側を中心とした地域における光化学オキシダント濃度等の経年変動に関する研究」	本研究は、C型共同研究制度の初めての実施ケースであり、20の地方環境研究機関と国立環境研究所が共同研究を実施した。従来、光化学オキシダントの研究は、夏季に大都市地域で発生する高濃度現象を中心に行われて来ており、日本海側を含む日本全体での解析情報は極めて不足していた。このため、西日本及び日本海側を中心とした地域におけるオキシダント濃度の大気常時監視時間値データ(時間値データ)を整備し、経年変化や季節変動などのトレンド解析を中心に基礎解析を行い、大陸から流入するオキシダントの増加が及ぼす影響について、ある程度把握できた。

第3期C型共同研究「光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究」報告書 概要



(1) 時間値データの整備

(2) 基本解析

(3) 高濃度エピソード解析

①2007年4月26～30日

②2007年6月26～30日

③2007年7月24～29日

④2007年8月上旬

(4) 応用解析

①ポテンシャルオゾンPOを用いたオゾンの地域特性と経年変動の解析

②衛星データの活用

③Ox測定法の検討

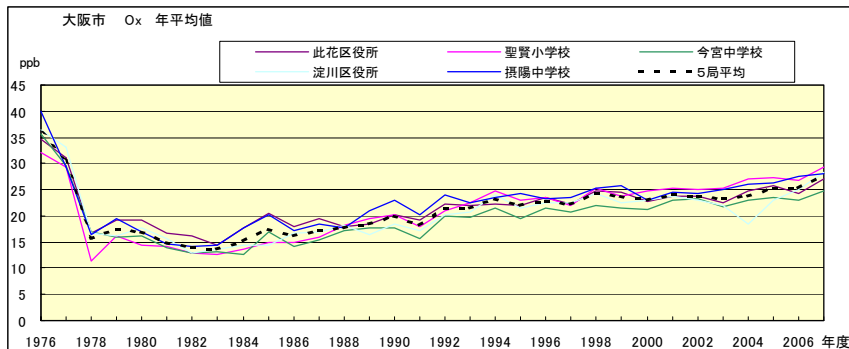
(5) 大気汚染予測の試験公開と改良

(6) その他

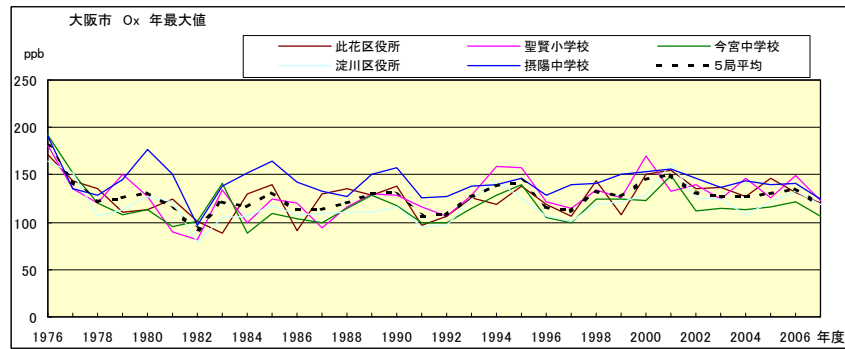
第3期C型共同研究 基本解析の内容



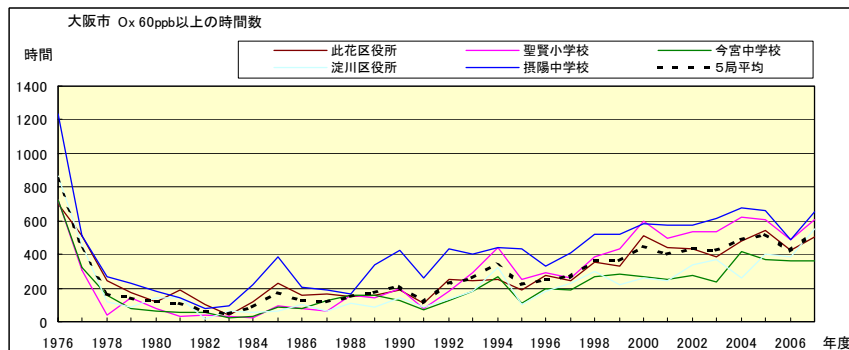
- 1. はじめに
- 2. 選定5局の属性情報
 - 2.1選定理由
 - 2.2測定データの連続性
- 3. 解析結果
 - 3.1 経年変化の変動特性
 - 3.1.1 Ox濃度年平均値 (図1.a,b)
 - 3.1.2 Ox高濃度発生状況 (図2.a,b、図3.b,b')
 - 3.1.3 Ox濃度年度別平均値と平年値(1990～2007年度)との偏差の状況 (図4)
 - 3.1.4 Ox濃度ランク別時間数 (図5.a～g、図5.a'～g'、図6.a～f)
 - 3.1.5 Ox濃度月平均値の経年変化 (図15.a～l、図15.a'～l')
 - 3.1.6 Ox濃度60 ppb以上の月別出現時間率の経年変化 (図16-2.a～l、図16-2.a'～l')
 - 3.1.8 PO濃度月平均値の経年変化 (図20.a～l、図20.a'～l')
 - 3.1.9 SPM濃度年平均値 (図7.a,b)
 - 3.1.10 SPM濃度2%除外値 (図8.a,b)
 - 3.1.11 SPM高濃度(100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上)発生状況 (図9.b,b')
 - 3.1.12 SPM濃度月平均値の経年変化 (図18.a～l、図18.a'～l')
 - 3.1.13 SPM濃度100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以上の月別出現時間率の経年変化 (図19-2.a～l、図19-2.a'～l')
 - 3.1.14 NOx濃度年平均値 (図22.a, b)
 - 3.1.15 NMHC濃度年平均値 (図23.a, b)
 - 3.2 経月変動・季節変動の特性
 - 3.2.1 Ox濃度の季節的な特徴 (図10.a～c、図13.a～c)
 - 3.2.2 SPM濃度の季節的な特徴 (図11.a～c、図14.a～c)
 - 3.2.3 NOx濃度の季節的な特徴 (図12.a～c)
 - 3.2.4 PO濃度の季節的な特徴 (図21.a～c)



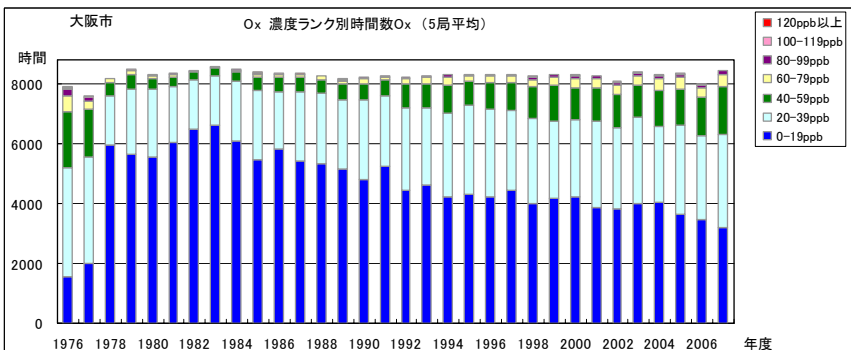
Ox年平均値経年変化



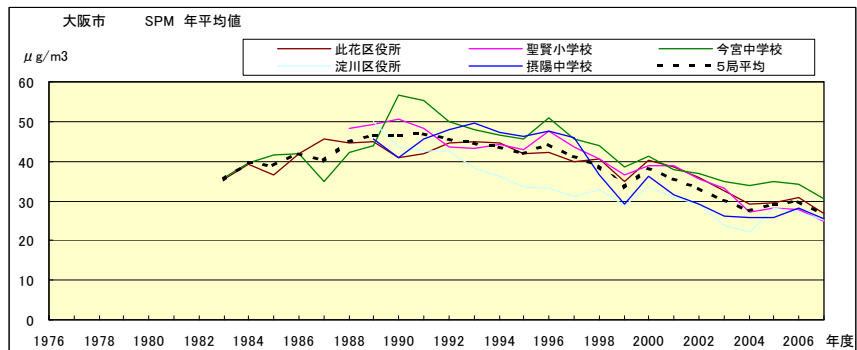
Ox年最大値経年変化



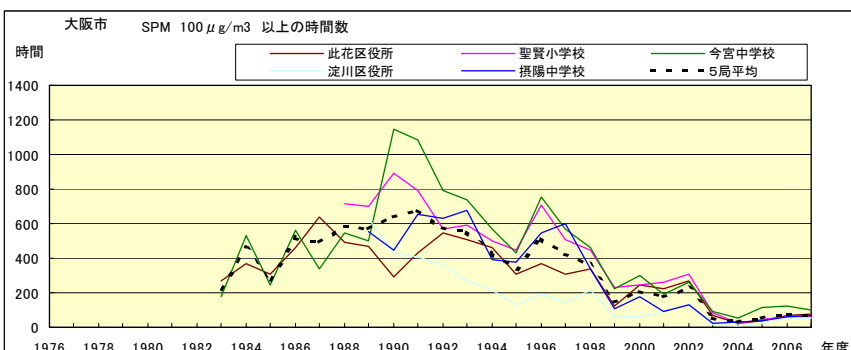
Ox60ppb以上の時間経年変化



Ox濃度ランク別出現時間経年変化



SPM年平均値経年変化



SPM100μm/m³以上の時間経年変化