

第4章のまとめ

1. 我が国における監視測定体制について

- ・ オキシダント自動測定機の校正方法をこれまでの KI 法から UV 法へ変更。標準器及び校正体制についてトレーサビリティの確保された精度管理体制を整備。現在の精度管理体制を導入する以前では自治体基準器の感度差は最大 17%程度のばらつきがあったが、現在の体制では 1%以内で管理。

2. 前駆物質 (NO_x, VOC) の排出削減実績について

- ・ 人為起源の前駆物質の排出量は NO_x、VOC とともに近年着実に削減。固定蒸発発生源からの VOC 排出量は基準年度 (平成 12 年度) から平成 21 年度は約 42%の低減となっており、平成 22 年度目標である 3 割程度の抑制は達成の見込み。

3. VOC 等の前駆物質の削減による光化学オキシダント改善効果について

- ・ 中環審意見具申の VOC 対策効果の見込み (注意報発令レベル非超過の測定局数の割合が 9 割) に対し、現状は約 5~6 割程度と乖離。
- ・ 夏季のうち、一定範囲の気象条件で抽出した日のデータを用いた経年変化を見ると、高濃度のパーセンタイル値は平成 17~18 年度付近を境に、それまでの上昇または横ばい傾向が低下傾向に転じている地域が多く存在し、前駆物質濃度の減少傾向とあわせ、NO_x・VOC 等の対策効果の発現を示唆。

【調査研究のあり方への反映】

- ⇒精度管理体制の維持管理を行うため、今後の校正状況の監視及びデータベース化の検討。
- ⇒過去のデータの変動傾向を把握する際に、これまでの精度管理の実績 (測定機の使用履歴・校正履歴) を可能な限り把握することが必要。
- ⇒重点的に解析を行う地域を選定し、光化学オキシダントの地域内生成や大陸からの移流に着目して解析するなど、モニタリングデータの多角的な解析手法の検討。
- ⇒VOC 排出抑制制度の基準年および制度導入以降の対策効果の検証について、前駆物質の排出量データの精度向上を進めシミュレーションにより実施。

第5章 光化学オキシダント濃度に関する新たな知見等

5. 1 国内における生成・消失メカニズム等

5. 1. 1 光化学オキシダント生成における NO_x・VOC の影響 (週末効果含む)

(1) NO_x 律速・VOC 律速について

光化学オキシダントは大気中の NO_x やVOCが太陽光(特に紫外線)を受けて、光化学反応によって生成される。光化学オキシダントの主成分であるオゾン(O_3)の生成機構の模式図を図5.1.1-1に示す。

VOC（図中ではRH）^①が存在すると、OH ラジカル（OH・）による連鎖反応が開始される。この連鎖反応の中で過酸化ラジカル（ROO・、HOO・）によりNOが酸化され、O₃の生成が加速する^②。このように大気中にNO_x及びVOCが共存すると、O₃生成の連鎖反応サイクルが進行しO₃濃度が増加する（板野,2006）。

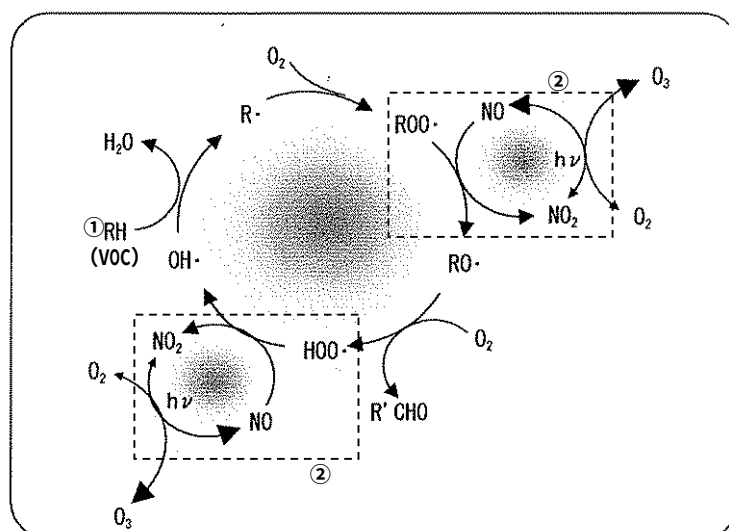
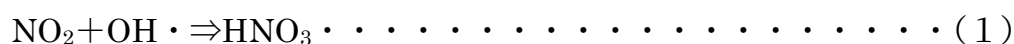


図 5.1.1-1 OH ラジカルによるオゾン生成の連鎖反応サイクルの模式図 (板野,2006)

第4章で示したとおり、光化学オキシダントの前駆物質である NO_x や VOC の濃度は排出削減対策の効果を反映して近年減少傾向であるにもかかわらず、全国的には O_3 の昼間(5~20時)の日最高1時間値の年平均値は上昇傾向となっている。

日中に生成される大気中オゾンの濃度は、前駆物質の排出量に対して非線形的に変化することが知られている。例えば VOC に比べ NO_x 濃度が高い時には、以下の OH・と NO₂ の反応が優勢となる。



この反応は $\text{OH}\cdot$ と RH (VOC) の反応により開始される上記の連鎖反応サイクルを妨害するため、 O_3 の生成効率が低下する。逆に NO_x 濃度が低すぎると NO_x

が関与するサイクルが滞り、やはり O_3 の生成効率低下する。

以上のように O_3 の生成挙動は NO_x と VOC 濃度のバランスにも影響を受ける複雑なものであり、一般的に以下の2種の特徴的な状態（ NO_x 律速、VOC 律速）があることが知られている（図 5.1.1-2）。

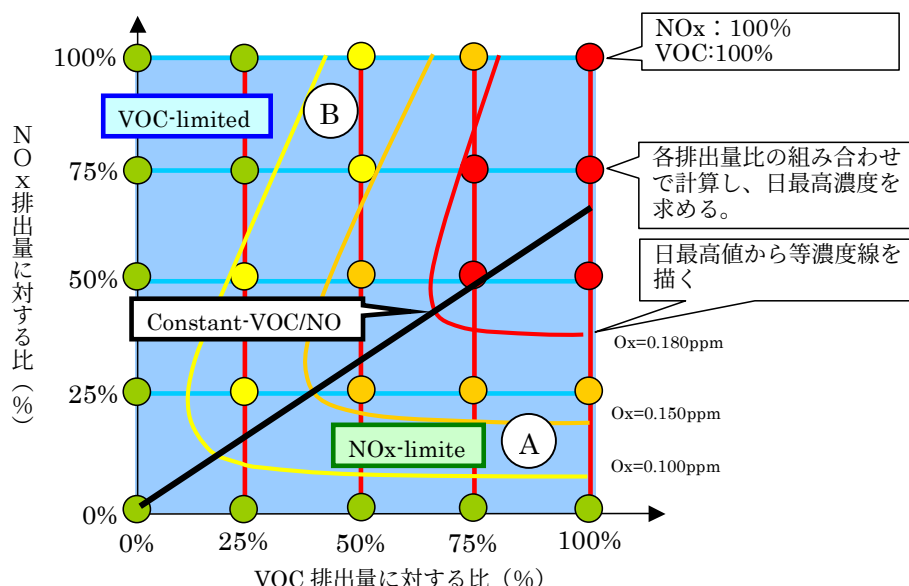


図 5.1.1-2 オゾン濃度の NO_x 濃度、VOC 濃度に対する依存性（環境省，2010c）

- ① NO_x 律速： NO_x 排出量の削減でオゾン濃度減少、VOC 排出量の削減でほとんど減少しない状態
- ② VOC 律速：VOC 排出量の削減でオゾン濃度減少、 NO_x 排出量の削減ではほとんど減少しない、または逆に増加する状態

また、①、②間の遷移的な状態として、③に示す状態が別途定義されることもある。

- ③ 混合律速： NO_x 、VOC いずれの排出削減でもオゾン濃度が減少する状態

VOC 律速の領域（B 点）では、VOC 削減を行うことはオゾン濃度低減に有効であるが、 NO_x 削減は逆効果となる。逆に NO_x 律速の領域（A 点）では、VOC 削減を行うことはオゾン濃度低減には有効ではなく、 NO_x 削減が有効となる。したがって、適切な排出削減対策を決定するためには、地域における律速状態を把握することが重要であるとしている（中西ほか,2009）。

以上のように、気象条件に基づき NO_x 、VOC 排出量を用いてある地域での NO_x や VOC の削減による光化学オキシダント濃度低減効果をシミュレーションで推定することは可能であるが、シミュレーションの前提となる前駆物質排出量やモデル自体に不確実性があることや、対象日の気象条件の代表性などに注意が必要である。また、予測事項である 1 時間値や昼間日平均値などについては、施策目標に基づき決定されることとなる。

【参考：東京都心部における NO_x , VOC 依存性解析を行った結果について】

[Kanaya et al.,2008]では「夏季日中の東京都心（目黒区駒場、地表）では主に VOC 律速にあることが、ボックスモデルシミュレーションに基づいた解析と先端的なラジカル実測に基づいた解析から共通して示唆された」という研究成果が報告されている。

ここでは、その場で起きる化学反応によるポテンシャルオゾン(O_3+NO_2)の正味生成速度について、VOC, NO_x 濃度依存性を考察している。

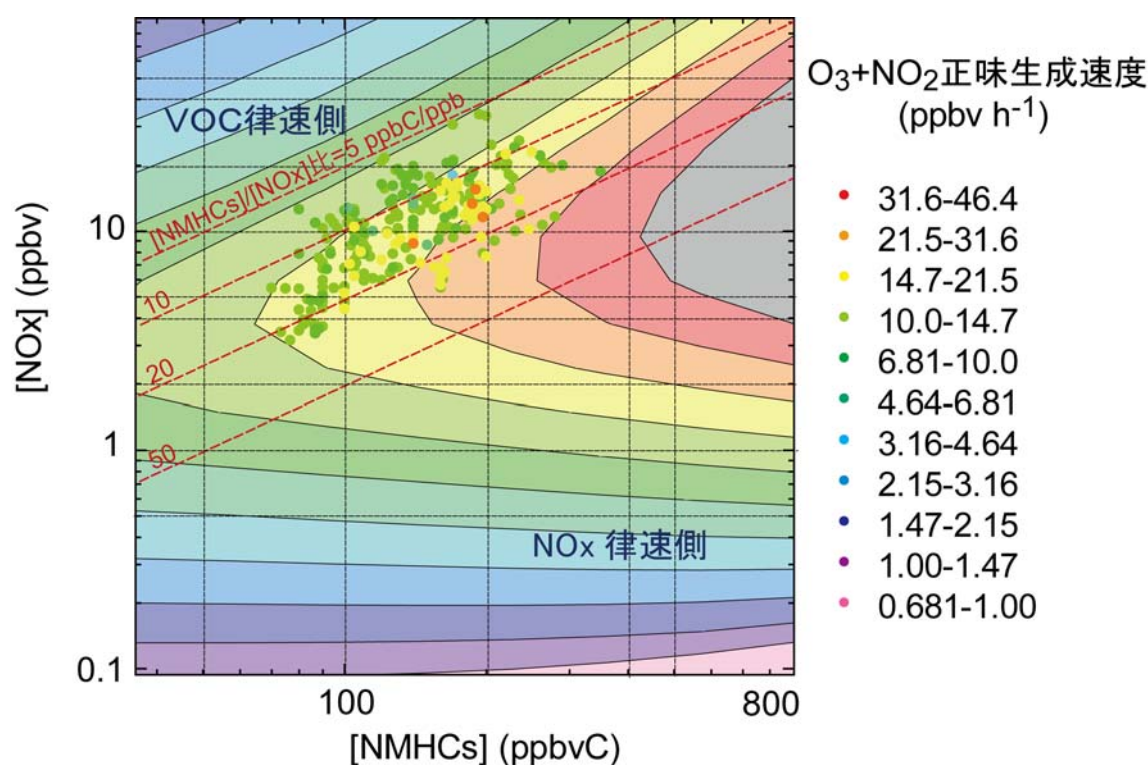
カラーの等高線が、ボックスモデルでのシミュレーション結果である。

等高線からそれぞれ VOC 律速、 NO_x 律速と、その中間的な混合律速の状態が確認できる。この場合、 NMHCs/NO_x 比=20ppbC/ppb 程度のところが尾根となっている。

7～8 月に観測された(NMHCs , NO_x)濃度を点で示している。点の位置については、 NMHCs/NO_x 比 < 20ppbC/ppb の VOC 律速側に偏って分布していることから、基本的に VOC 律速にあることがわかる。

次に、点の中の色を合わせて見る。この色は、モデルシミュレーションの代わりに、光化学オキシダント生成の鍵となる HO_2 ラジカル濃度の実測値を用いて正味生成速度を評価したものである。全体的な傾向として、生成速度は、 NMHCs の増加に伴って緑色⇒黄色へと増加し、また、 NO_x の増加に伴って黄色⇒緑色へと減少する。この傾向は、等高線で示されたモデルシミュレーションでの傾向（VOC 律速）と合致する。したがって、モデルに組み込まれているラジカル化学反応(例：図 5.1.1-1)を頼りにした場合でも、実測のラジカル濃度挙動を頼りにした場合でも、いずれも、基本的には VOC 律速にあることがわかる。

このことから、少なくともこの地点では、VOC 削減による光化学オキシダントの低減効果が期待されるといえる。



東京都心（地表）での 2004 年 7～8 月におけるポテンシャルオゾン(O_3+NO_2)の正味生成速度の NO_x , NMHCs 濃度に対する依存性。

等高線はモデルシミュレーションによる計算結果。

丸は観測点で、色は実測された HO_2 ラジカル濃度を用いて計算されたもの。

(2) 週末効果

日曜日は平日に比べ工場の稼働や大型車両の走行台数が減少することから前駆物質の排出量が低下する。日曜日に前駆物質が減少する一方、光化学オキシダント濃度が上昇することが知られており、この現象は「週末効果」と呼ばれ、様々な研究が行われてきた。週末効果が出現する要因として、[濱名ほか, 2006]では大阪府における解析を行っており、平日に大量に発生する NO によるオゾンの消失反応の寄与 (NO によるタイトレーション効果については「5. 1. 3 NO によるタイトレーション効果」参照) が大きいことが週末効果の主要な要因と予想されるとしている。また、[神成・大原,2009]では、この週末効果の現象は空間的に一様ではなく、高パーセンタイル値に注目した場合、東京など前駆物質の大発生源付近では光化学オキシダント濃度は日曜日に上昇しているが、都市部から離れるに従い光化学オキシダント濃度が日曜日に低下する傾向を示している (図 5.1.1-3)。このような変化の要因として、日曜日には NO_x の方が VOC より高い割合で低減することを前提とし、前駆物質の大発生源周辺では VOC 律速にあるものが、遠方に行くに従い NO_x 律速へと移行することにより生じているものと推測している。

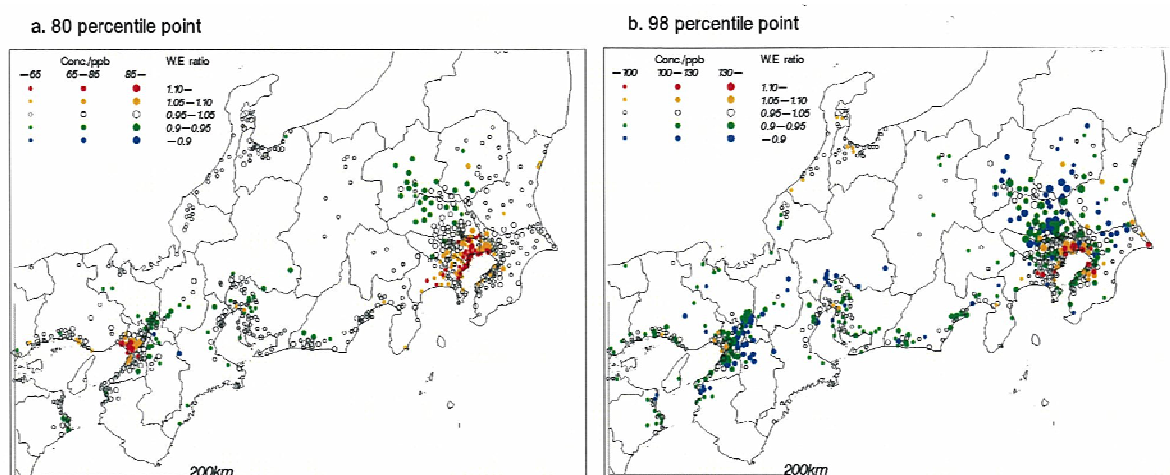


図 5.1.1-3 光化学オキシダント日最高値の日曜/平日比の空間分布 (1999～2004 年)
(左: 80th パーセンタイル値、右: 98th パーセンタイル値) (神成・大原,2009)

[中西ほか,2009]では 1999～2003 年度における 4～9 月の常時監視測定局のデータを用い、光化学オキシダント濃度の日曜/平日比の平均化時間による傾向の違いを示している。この間の NO_x 濃度、NMHC 濃度の日曜と平日における比較ではいずれも減少しているが、減少率は NO_x の方が大きくなっている (図 5.1.1-4)。光化学オキシダント濃度の日曜/平日比を見ると、昼間 (5～20 時) 平均値ではほとんどの地域で日曜に増加しているが、日最高 1 時間値では日曜に増加する地域は主に東京と埼玉の一部に限られ、その他の多くの地域では日曜に減少している (図 5.1.1-5)。このことは着目する光化学オキシダント濃度の平均化時間によっ

て、前駆物質の排出削減対策の効果の見え方が異なることを示している。例えば、本事例のように NO_x 濃度が 5 割、NMHC 濃度が 2 割程度低減された場合、日最高 1 時間値で見ると埼玉県や群馬県などの地域では効果があるが、昼間（5～20 時）平均値で見るとほとんどの地域で逆効果となる。

このことから、過去の対策評価を行う場合には、施策目標とする光化学オキシダント濃度の平均化時間により対策効果が異なって現れることに留意する必要がある。

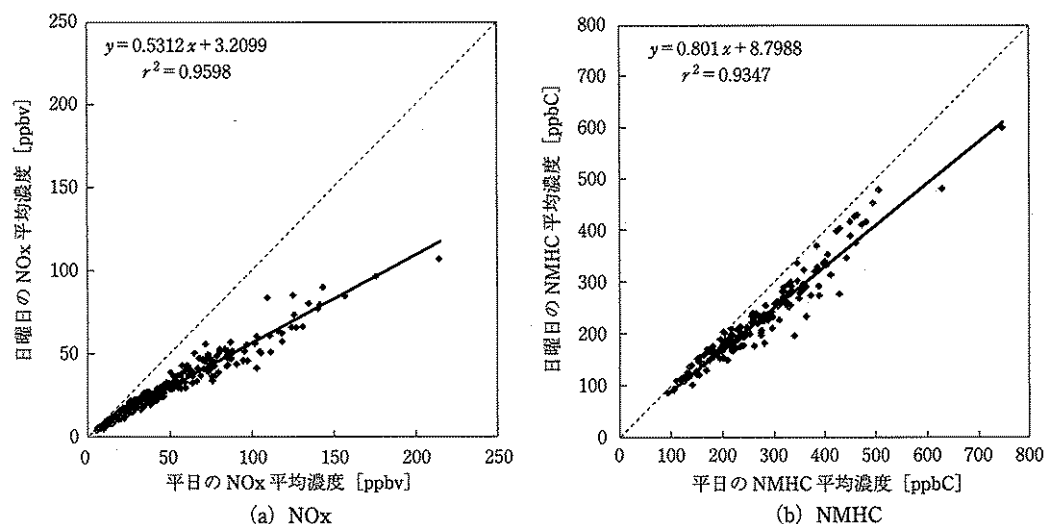


図 5.1.1-4 前駆物質濃度の平日と休日の比較結果（1999～2003 年度の平均値）（中西ほか,2009）

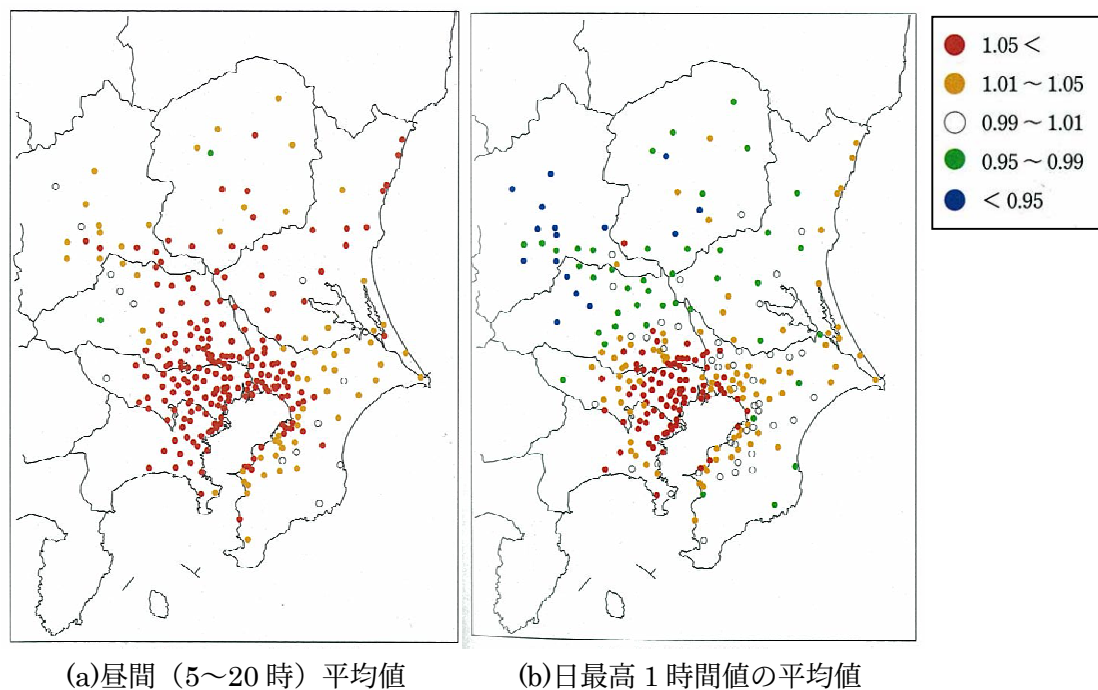


図 5.1.1-5 光化学オキシダント濃度平均化時間の違いによる日曜/平日比の空間分布の比較（1999～2003 年度の平均値）（中西ほか,2009）

5. 1. 2 VOCの実態解明（未同定 VOC を含む）

（1）植物起源 VOC 排出量について

植物はイソプレンやモノテルペンなどの VOC を放出する。このような VOC は植物起源 VOC（BVOC；Biogenic Volatile Organic Compound）と呼ばれ、その反応性の高さからオゾン生成の観点で非常に重要な物質となっている。シミュレーションモデルで使用される植物起源 VOC の排出インベントリは国内では「EAGrid2000-Japan」（Kannari et al.,2007）などが作成されているが、[井上ほか,2010]では植生分類に対する排出係数の変更など推定方法の違いにより植物起源 VOC の排出量に大きな差が出ることを示している（表 5.1.2-1）。

このように植物起源 VOC の排出量については不確定性が大きく、排出インベントリの精緻化を進める必要がある。植物起源 VOC 排出インベントリの基礎データとなる国内の森林の空間分布は生物多様性情報システム（環境省自然局生物多様性センター）の「自然環境保全基礎調査 植生調査」の調査結果が GIS で提供されており、植物起源 VOC の排出インベントリの整備に活用できるものと考えられる。

表 5.1.2-1 関東地方（1 都 6 県）における排出量推定結果（井上ほか,2010）

発生源	EAGrid2000-Japan の手法で推計	[井上ほか,2010] の手法で推計
植物起源	93,800 t/年	238,000t/年

（2）植物起源 VOC の環境濃度について

環境中の植物起源 VOC 濃度の観測データとしては、[石井ほか,2009]で東京都内における植物起源 VOC の濃度を観測しており、江東区、世田谷区及び八王子市における夏季の植物起源 VOC の濃度を比較すると八王子市で高くなっており、特にイソプレンの濃度が高くなっていた。また、都心部と郊外の森林での植物起源 VOC の比較観測を行った結果としては[鈴木ほか,2012]があり、都心部の新宿における濃度に比べ、八王子市の小規模森林内での植物起源 VOC の濃度は約 10 倍を示しており、郊外における植物起源 VOC の挙動解明の重要性を明らかにしている。なお、これらの観測はキャニスターや捕集管による測定であるが、近年ではイソプレンの自動測定機の開発が進められており、今後、自動測定機による連続データの収集が進められ、植物起源 VOC の実態解明が進むことが期待される。

（3）植物起源 VOC 排出量を用いたシミュレーションについて

シミュレーションモデルを活用してオゾン日最高濃度に対する律速状態を推定した事例として、植物起源 VOC 排出量の設定値により得られる結果が大きく異なることを示した報告がある。[井上ほか,2010]では植物起源 VOC の排出量が

約 2.5 倍異なるデータを用いてオゾン高濃度日におけるオゾン日最高濃度に対する律速状態の解析結果を示している（図 5.1.2-1）。植物起源 VOC 排出量に既存の文献資料「EAGrid2000-Japan (Kannnari et al.,2007)」の手法による推計結果を用いた場合は VOC 律速（図中では VOC-sens）のエリアが大きくなっているが、植物起源 VOC 排出量を約 2.5 倍に設定した場合（表 5.1.2-1 参照）、NO_x 律速（図中では NO_x-sens）のエリアが非常に大きくなっている。これらのことから、植物起源 VOC 排出量を正確に把握することが課題となっている。

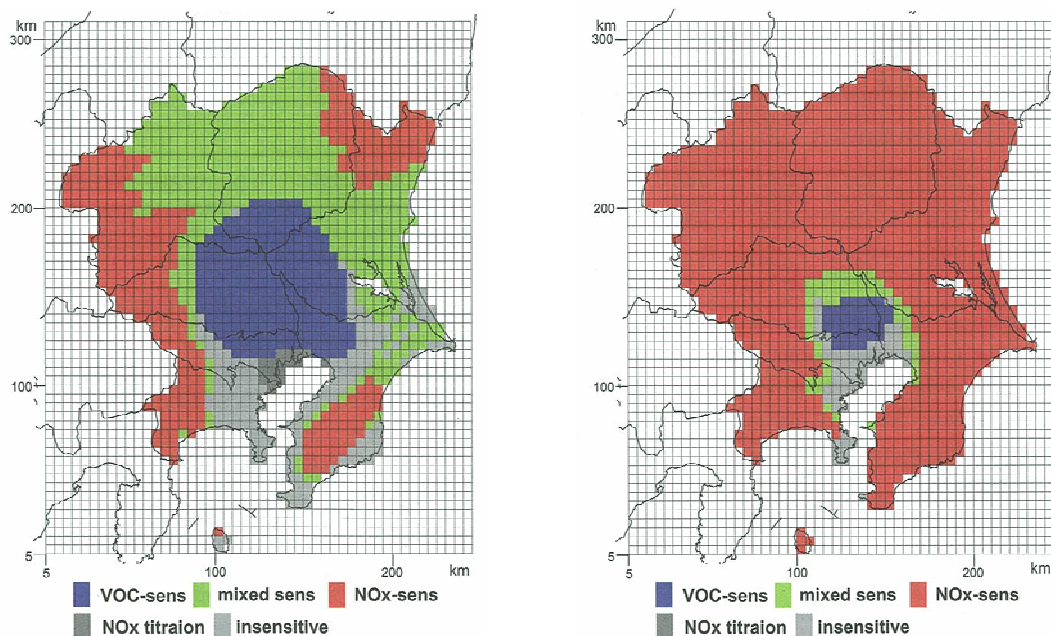


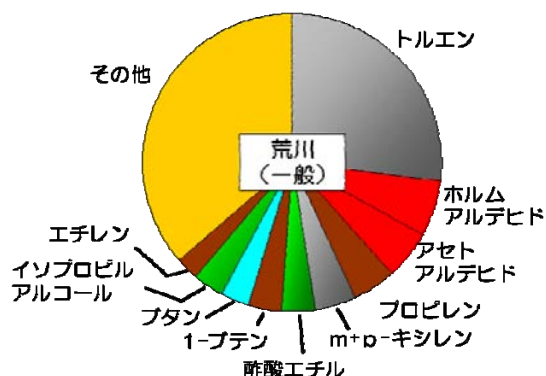
図 5.1.2-1 オゾン日最高濃度に対する律速状態（井上ほか,2010）

（関東地方の植物起源 VOC 排出量 左図：93,800t/年、右図：238,000t/年）

(4) ホルムアルデヒドについて

現在、常時監視測定局で光化学オキシダントの生成防止のための指針として大気中炭化水素濃度が NMHC として測定されている。その測定方法はほとんどが水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ法(GC-FID)であるが、一般的な NMHC 計ではアルデヒドやアルコール、エステルに対して感度が低い事が知られており、NMHC データをもとに大気中 VOC の実態やトレンドを解析した場合、成分の過小評価やトレンドを捕らえられない可能性が考えられる。そのため、効果的な光化学オキシダント対策や VOC 削減効果の検証には常時監視の NMHC データに加え、個別成分のモニタリングが不可欠と考えられる。

アルデヒド類のひとつであるホルムアルデヒド (HCHO) は、大気中の単一の成分としては濃度が高く、オキシダント生成能の指標である MIR (Maximum Incremental Reactivity) や OH ラジカル反応性も比較的上位にあるため、光化学反応に関与する物質として重要な成分である。[石井・星,2011]によると、東京都内では大気中の主要 VOC 成分のオゾン生成への寄与割合はトルエンに次いで二番目に高くなっている (図 5.1.2-2)。



平成 19 年度 上位 10 成分及びその他の成分

図 5.1.2-2 都内大気中の主要 VOCs 成分のオゾン生成への寄与割合 (星・鎌滝,2010)

ホルムアルデヒドの主要な発生源については事業所や移動体などから直接排出される一次排出と汚染物質等の反応による二次生成がある (図 5.1.2-3)。一次排出の発生源割合は、平成 21 年度の PRTR の推計結果によると、事業所からの排出が全体の約 7%であるのに対し、移動体は約 92%、特に自動車、二輪車及び特殊自動車の合計は全体の約 82%を占めている (図 5.1.2-4)。二次生成についてはメタンやイソプレンなどの天然由来の化合物、ならびにアルカン類、アルケン類、アルデヒド類、アルコール類、芳香族化合物のような移動・固定発生源由来の汚染物質の光化学的酸化により発生することから、排出抑制対策だけでなく、二次生成要因対策の必要性も挙げられている。特に都市域における夏季には活発に生成し、一次排出よりも重要になり得るとされている (中西・鈴木, 2009)。

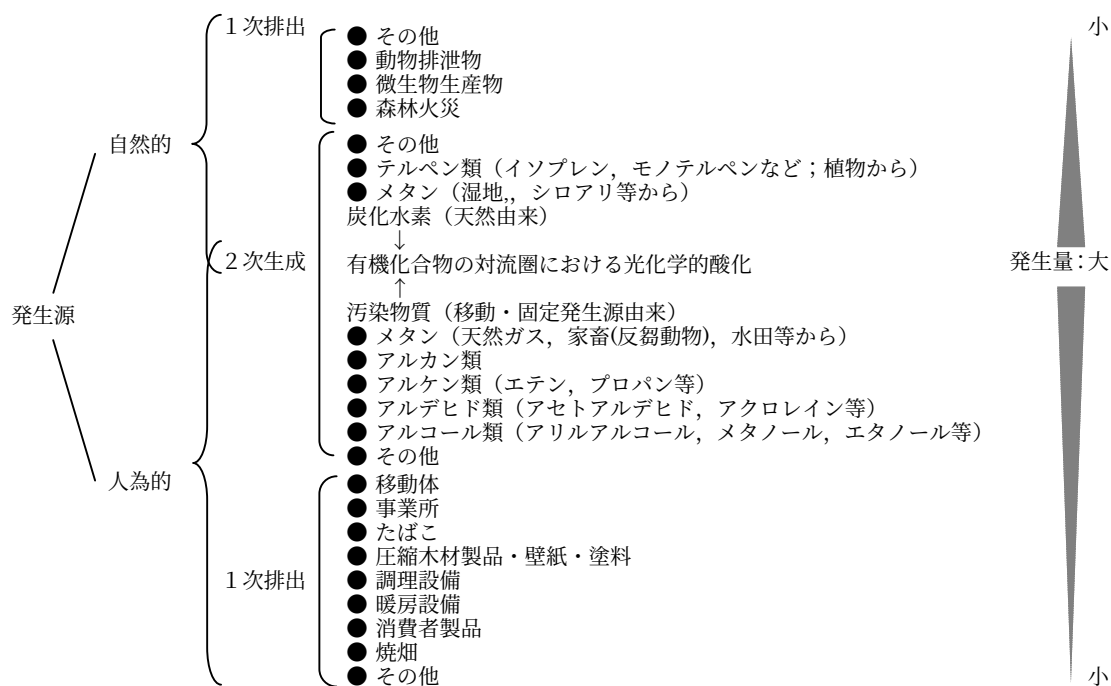


図 5.1.2-3 ホルムアルデヒドの主要な発生源（中西・鈴木, 2009）

	排出量 (t/y)	割合(%)
届出	243.1	2.7
大気	210.2	2.3
公共用水域	32.9	0.4
土壌	0	0
埋立	0	0
届出外	8877.8	97.3
対象業種を営む事業者	276.4	3.0
非対象業種を営む事業者	148.0	1.6
家庭	104.6	1.1
移動体	8348.8	91.5
自動車	5862.0	64.3
二輪車	134.4	1.5
特殊自動車	1449.0	15.9
船舶	839.2	9.2
鉄道車両	55.7	0.6
航空機	8.5	0.1

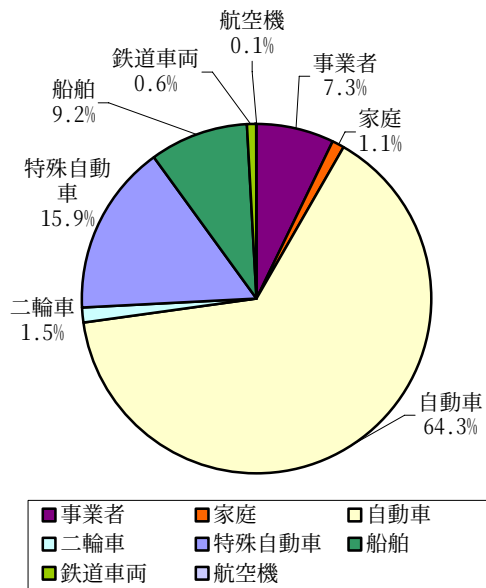


図 5.1.2-4 全国ホルムアルデヒド排出量と割合（平成 21 年度 PRTR 推計結果より作成）

夏季におけるホルムアルデヒドの濃度とオゾン濃度の経時変化を対比したところ（図 5.1.2-5）、両項目の変動はよく対応していることが分かった（石井ほか,2008）。ホルムアルデヒドは大気中で VOC が OH ラジカルと反応して二次的にも生成されるが、ディーゼル車などから直接排出される成分でもある。一日の濃度変化では、朝方の濃度上昇はディーゼル車などの一次排出が主な原因であり、日中の急激な濃度上昇は光化学反応の寄与が大きいと考えられる。

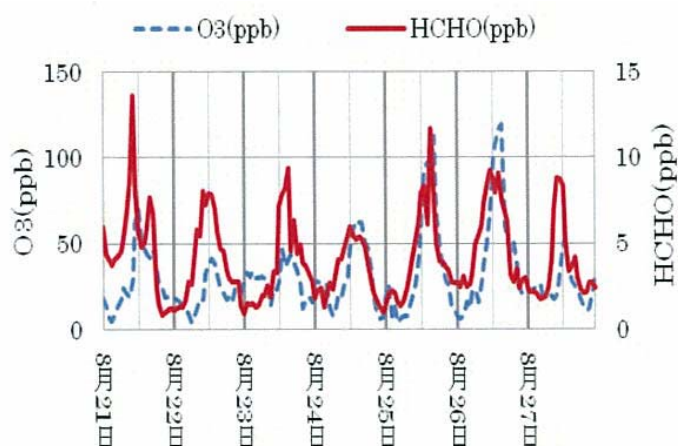


図 5.1.2-5 ホルムアルデヒド (HCHO) とオゾン (O₃) の濃度変化 (1 時間値) (石井ほか,2008)

これまで、ホルムアルデヒド濃度については、ある時刻 t の HCHO 濃度を時刻 $(t-1)$ までの蓄積効果によって決まる濃度及び時間内に一次排出された濃度 (CO 濃度を説明変数とする) 並びに二次生成された濃度 (O₃ を説明変数とする) の和で説明する重回帰式による解析手法[Friedfeld et al.,2002]があるが、東京都ではこの考え方を (1) 式のように整理・改良し解析を試みた (石井ほか,2010)。

$$[\text{HCHO}(t)] = a \Delta [\text{CO}(t)] + b \Delta [\text{O}_3(t)] + c[\text{HCHO}(t-1)] + d \cdots (1)$$

これは、ある時間のホルムアルデヒド濃度が一次排出の説明変数 CO 濃度の差分及び二次生成の説明変数 O₃ 濃度の差分並びに短時間前のホルムアルデヒド濃度により決まるとしたもので、CO、O₃、HCHO の連続測定結果があればホルムアルデヒドの一次排出と二次生成の比率を知ることができるものである。

なお、東京都での解析結果では、一次排出に対する二次生成の比率は夏季の都市部で 2 程度、郊外部で 10 程度、春季の都市部で 0.4 程度の値が得られている。

ホルムアルデヒドの一次排出と二次生成の比率は、一次排出量である排出インベントリのデータとあわせて用いることでシミュレーションモデルの感度解析に利用できる有用な情報となる。

一般大気環境中のホルムアルデヒドの連続測定は観測されている事例が少ないことから、解析はもとより測定データの充実も望まれる。

(5) VOC 多成分の測定結果について

①東京都での事例(星ほか,2008、星・鎌滝,2010)

東京都では、有害大気汚染物質のうち揮発性有機化合物について、キャニスター捕集バッチ式による VOC 多成分のモニタリングに加え、平成 18 年から連続測定機による VOC の多成分測定を行っている。VOC の 1 時間値と気象計、NO_x 計、SPM 計等のデータを解析し、その後、測定地点数を順次増加し平成 22 年度

第5章

までに計6地点での測定体制を整備している。

キャニスター捕集バッチ式によるVOC 90成分の成分群別濃度の経年変化を図5.1.2-6に、成分群別の組成比の経年変化を図5.1.2-7に示す。平成15年(2003年)から変動はあるものの経年的に減少傾向にある。また、成分群別の組成比ではアルカン類が最も多く、次いで芳香族となっている。組成比から見ると明確な変化傾向はないといえる。

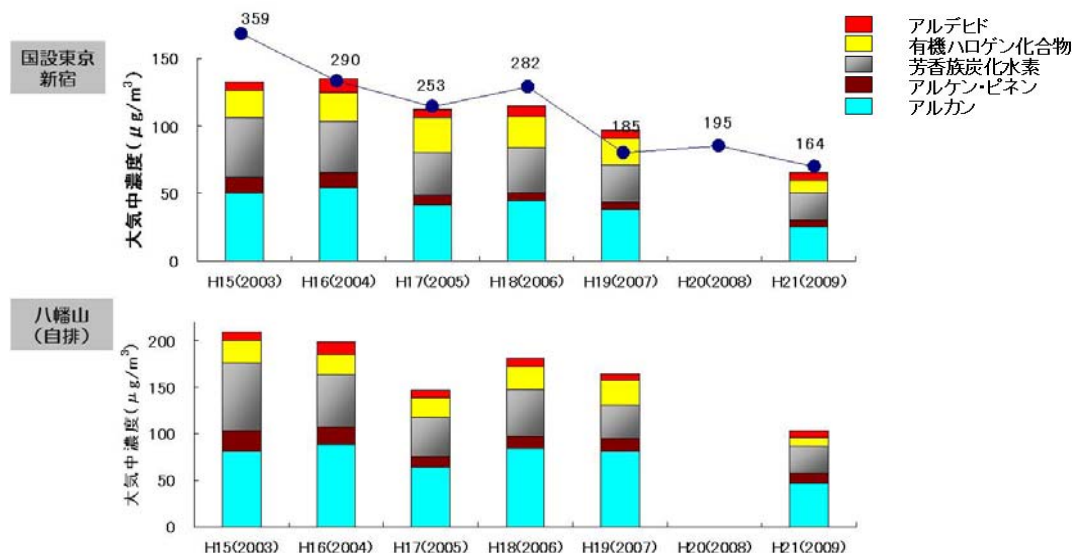


図 5.1.2-6 成分群別濃度の経年変化 (星・鎌滝,2010)

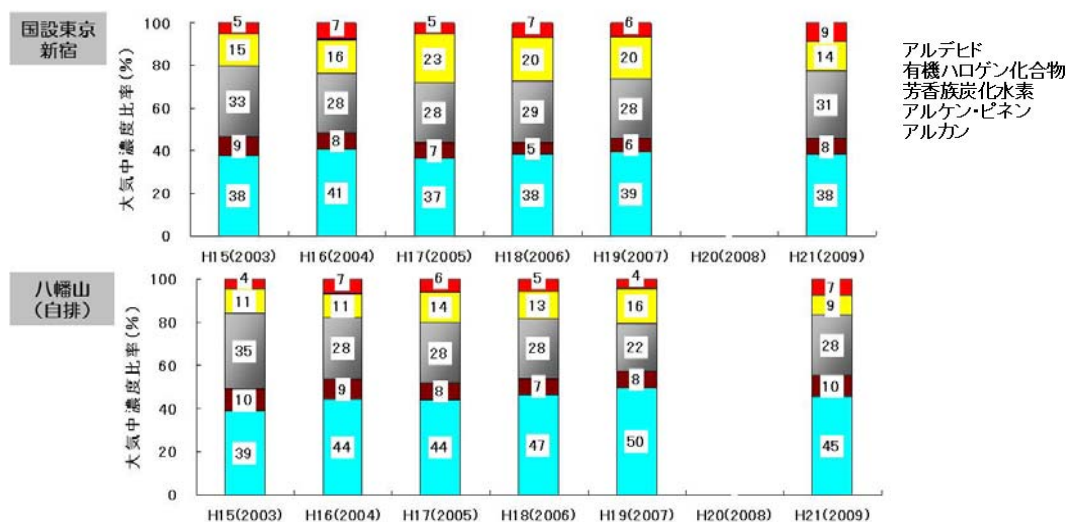


図 5.1.2-7 成分群別の組成比の経年変化 (星・鎌滝,2010)

連続測定機による VOC の多成分測定では、現在 88 成分の測定が実施されており、測定結果の解析の一例として、ハロゲン化 VOC の年平均値に対する 98% 値の比を図 5.1.2-8 に示す。平均値に対して 98% 値の比率が大きいものは時間変動が大きい成分で、発生源の影響を受けている可能性が示唆される。なお、その他の VOC 成分についても同様の解析が可能である。

VOC の多成分連続測定結果はシミュレーションモデルの検証に有用なデータとなる。VOC の多成分連続測定は全国で事例がほとんどないことから、活用の拡大が望まれる。

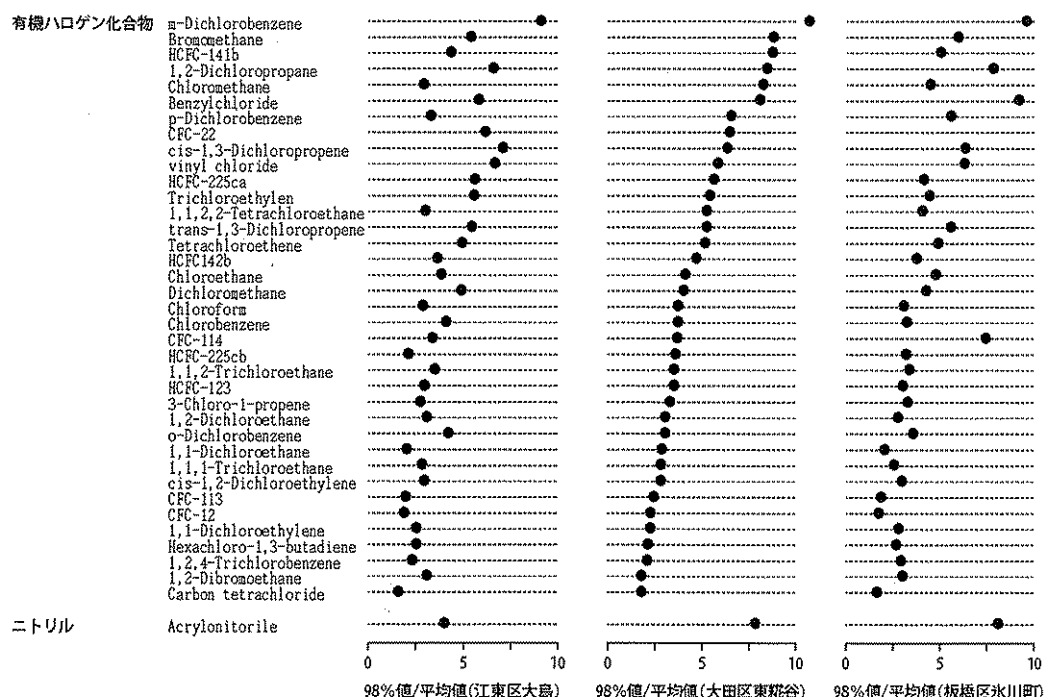


図 5.1.2-8 ハロゲン化 VOC の年平均値に対する 98% 値の比 (鎌滝ほか, 2011)

②埼玉県での事例(埼玉県環境部大気環境課;2012)

埼玉県では、光化学オキシダント生成に寄与する成分の動態を把握することを目的として、平成 17 年度から VOC 成分濃度の測定を実施している。測定方法は容器採取法と固相捕集法のいずれもバッチ方式であり、100 物質程度（年度により増減あり）程度を測定している。

図 5.1.2-9 に平成 18 年度からの年平均値（年度により測定日数は異なるが、平成 21 年度からは月 1 回測定を行っている。年度測定結果を平均したものを年平均値とした。）の推移を示す。パラフィン類や芳香族は低下傾向にあるが、オレフィン類やアルデヒド類はあまり変化が見られない。

各濃度に MIR を乗じて求めたオゾン生成能の経年変化（図 5.1.2-10）においても低下傾向が見られる。

VOC 多成分での事例は全国でもあまりないことから、東京都の事例と同様、データ活用の拡大が望まれる。