

光化学大気汚染問題の最新状況と転換期にきた対策の行方

光化学大気汚染に関する最近の知見*

坂 本 和 彦**

はじめに

日本では大気汚染から人の健康を保護するために二酸化窒素(NO_2)、二酸化硫黄(SO_2)、一酸化炭素(CO)、光化学オキシダント(O_x)、浮遊粒子状物質(Suspended Particulate Matter : SPM)等について環境基準を定めている。これらの中で O_x とSPMは化学的に物質種が単一ではなく、大気中で2次生成するものを含むという特徴がある。

SPMは多種類の混合物からなる粒子状物質であり、大気中に排出されたときから粒子状物質となっている1次発生粒子と、光化学反応等により大気中でガスから粒子化して生成する2次生成粒子とがある。そのため、対策としては各種発生源からの1次発生粒子の抑制と、2次発生粒子前駆体の排出抑制が必要となる。 O_x は大気中において窒素酸化物(NO_x)、揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds : VOC)の共存下での光化学反応により生成するため、 NO_x とVOCの排出抑制が求められることになる。

O_x とSPM対策という点から両者に共通のものとして、VOC(図1¹⁾)があげられる。したがって、適切なVOC排出抑制対策が実施されれば、 O_x 対策ならびにSPM対策としての効果を持つことになる。

VOCは、いわゆる純粋な炭素と水素だけからなる化合物とは限らない。そのため、日本では O_x やSPMに関わる大気汚染の改善を意図して、大気中へ排出される際に気体状の有機化合物としてVOCを定義し、その排出抑制が検討されてきた。2004年5月に大気汚染防止法の一部改正が公布され、2006年4月から施行されている。この法律では、VOCの排出を抑制するために、法規制と自主的取組の双方の政策手法を適切に組み合わせること(ベストミックス)を基本とし、法規制については、VOC排出事業者に対してVOC排出施設の届出義務、排出基準の遵守義務等を課している。

2003年度までは、SPMと O_x がともに環境基準達成率の低いものであったが、2004年度の一般環境大気測定局、自動車排ガス測定局それぞれの環境基準達成率は、 NO_2 (100, 89.2%), SO_2 (99.9, 100%), CO (100, 100%), O_x (0.1, 3.6%), SPM(98.5, 96.1%)となっており(環境省, 2005)²⁾、現在の最大の課題は O_x となっている。

一時下火となっていた光化学スモッグがまた問題になり、近年はとくに関東地方の都市地域を中心に夏季に O_x が高濃度になる事例が増加しつつある。2002年には千葉県、2005

* Present Status of Photochemical Air Pollution in Japan

** Kazuhiko SAKAMOTO 埼玉大学大学院理工学研究科教授

キーワード ①光化学オキシダント ②オゾン ③揮発性有機化合物 ④環境基準

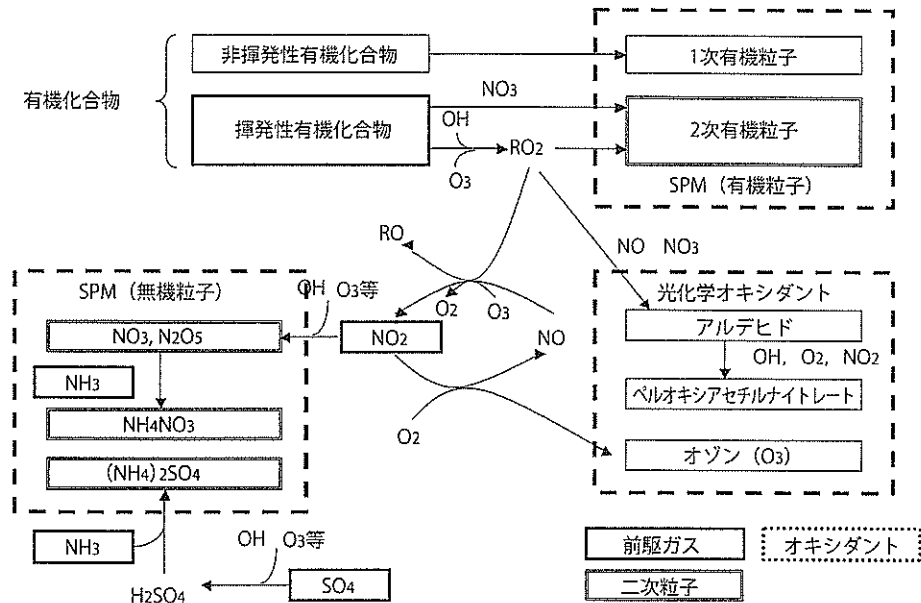


図1 大気中における光化学スモッグ生成反応¹⁾

年には埼玉県で大気中のO_x測定値が0.20ppmを超え、千葉県では28年ぶり、埼玉県では21年ぶりに光化学スモッグ警報が発令され、目やのどの痛みなどの健康被害も報告されている。

ちなみに日本におけるO_xの環境基準は「1時間値が0.06ppm以下」であり、2004年度の環境基準達成率はすでに示したとおり、一般環境大気測定局、自動車排ガス測定局それぞれで、0.1、3.6%ときわめて低い状況である。さらに、後述するように2000年ごろから昼間O_x濃度の日最高1時間値の年平均値や、環境基準値0.06ppmを超える時間、光化学スモッグ注意報の発令回数が増加傾向にあり、発令地域も関東内陸に広がり広域化しつつあり、一時収まっていたかに思われる光化学大気汚染による影響が近年顕在化してきている。

ここでは、日本の光化学オキシダント問題を中心に、O_xの生成機構、日本におけるO_x濃度の上昇傾向、ならびにそれに対するさまざまな影響要因の検討(東アジアからの移流、地球レベルで対流圏オゾン濃度の上昇、ヒートアイランド現象)、さらには諸外国の環境基準値との関係などを解説する。

1. 光化学オキシダントの生成機構

VOCは、O_xおよびSPMの2次生成粒子の原因物質とされている。2次生成粒子が生成するためには、VOCから生成した反応物の蒸気圧が低いほど粒子化しやすいため、通常炭素数の多いVOCが関与するが、O_xの生成には大部分のVOCが関与する。O_xとは、大気中でVOCとNO_xの混合系に太陽光(とくに紫外線)照射されて引き起こされる光化学反応により生成されるものである。図1に示したように、O_xとはO₃、ペルオキシアセチルナイトレート(PAN)、アルデヒド(RCHO)類の総称であり、O_xの大部分をO₃が占めるため、両者はほぼ同等と考えられる(Saitoら、2002³⁾)。

NO₂は太陽光(hν)の照射を受けて一酸化窒素(NO)と原子状酸素(O)に分解し、Oは直ちにO₂と反応してO₃を生成する。大気中にVOCが存在しない場合は、これらの反応が平衡状態となるため、NO、NO₂、O₃は一定濃度になる。しかし、VOCの共存により、VOC(図2⁴⁾においてはRCH₃と表記)がOHラジカルやO₃等と反応してアルキルペルオキシラジカル(RO₂/RCH₂O₂)を生成する。この

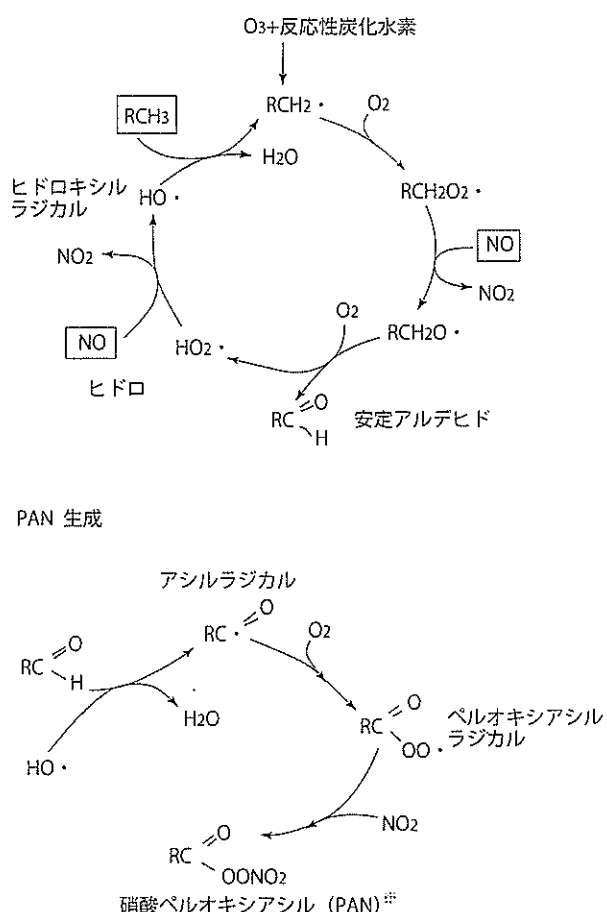


図2 光化学スモッグ生成反応(連鎖反応)⁴⁾
* 普通R=CH₃の場合の硝酸ペルオキシアセチルをPANと呼ぶ

RO₂/RCH₂O₂がNOをNO₂に酸化してアルコキシラジカル(RO/RCH₂O)になる反応と、O₃がNOと反応してNO₂になる反応が競争する。そのため、VOCが共存すればNO酸化に消費されるO₃が減少し、O₃が蓄積し、濃度が増加していく。図2に示したように、VOCの共存下では連鎖反応によりOHラジカルが再生され、O₃が蓄積されていく。

図2においてRCH₂O₂は、NOをNO₂に酸化すると同時に反応して、RCH₂Oになり、それにO₂が反応して、HO₂ラジカルとともにRCHO等を生成する。このような2次生成と一時発生RCHOはHO・、O₂と反応してペルオキシアシルラジカル(RC(O)O₂)とH₂Oを生成する。さらにRC(O)O₂はNOをNO₂に酸化、または、NO₂と反応してペルオキシアシルナイトレート(RC(O)O₂NO₂)を生成する。

このように、O₃濃度はNO_xとVOC濃度に関係するが、VOCの大部分を炭化水素が占めるため、OHラジカルに対する反応性が著しく低いメタンを除いたnon-methane hydrocarbons(NMHC)とNO_xの関係として表現されることが多く、かつ日本でも光化学オキシダント注意予報との関係で、大気常時監視局ではNMHCが継続的にモニターされてきている。NO_xとNMHCの関係が、いわゆる「NMHC過剰領域」(NMHCがNO_xに対して過剰で、O₃生成がNO_x濃度に依存し、NMHC濃度に依存しない領域)であるならば、NO_xの増加によってO₃が増えることになる(Jacob J. J.: 1999⁵⁾)。

2. 光化学オキシダントの経年推移

O_xまたはO₃濃度の経年変動については、さまざまな視点から解析がなされている。秋元ら(1994)⁶⁾は、日本の高度2 km以下の対流圏下層におけるO₃濃度は1969～1990年の間に約2%/年の割合で増加しており、この原因として東アジア地域におけるNO_xの人為起源排出量の増加を指摘している。大原ら(2001)⁷⁾も、東アジアの4月を対象とし、1993年を基準年とし中国のNO_x、NMHC排出量をそれぞれ3倍、2倍にすると関西地域のO₃濃度が4.5ppb(12%)増加することを予測している。

大原ら(2003)⁸⁾は、関東・関西地域における1978～1990年度のO_x濃度を解析し、O_x高濃度発生時刻が経年的に遅くなるとともに発生源から離れた地域で高濃度が発生しやすくなっており、これらの要因としてNMHC濃度とNO_x濃度の比([NMHC]/[NO_x])が経年的に減少していることに注目している。さらに、1985～1999年度の日本全国における大気常時監視測定局で測定されたO_x濃度を解析し、82%の測定局で経年的な増加傾向を示し、その増加率は全国平均で0.33ppb/年(1.1%/年)、とくに1991～1996年における増加は著しく、その間に全国平均で約5 ppb増加していたこ

とを示している。また、この濃度上昇は全国的な規模であること、梅雨期を除く暖候期に増加傾向がやや大きいことなどの特徴があることを示している。

吉門(2004)⁹⁾は東京都、埼玉県、群馬県南東部に絞り、1989～1991年と1999～2001年の各3年間の6～8月の間のO_x濃度の差異に注目し、10年間の変化を解析している。昼間(5～20時)平均、夜間平均O_x濃度でそれぞれ4～14ppb、2～8ppb上昇していること、日最高濃度の出現頻度分布の調査から、60ppb未満の比率が全域平均で66%から50%へ減少する一方で、東京、埼玉では120ppb以上の高濃度出現頻度が23日から50日と倍増した地区が多いことを示している。さらにこの原因として、海風の出現頻度の増加、海風の内陸への侵入速度の早い日が増加し、内陸部での高濃度になる傾向が、一方遅い日では全域的に午後のO_x濃度が大幅に増加していたとしている。

また、気温の上昇や都市のヒートアイランド化、紫外線量の増加もO_x高濃度化の要因(若松ら(1995)¹⁰⁾、大原(2003)¹¹⁾)と指摘されている。

東京都光化学オキシダント対策検討会(東京都環境局環境改善部(2005)¹²⁾)は、1976～2002年度の27年間について首都圏1都6県を対象に、O_x濃度の上昇要因を解析している。それによれば気象要素の変動の影響を除外しても、O_x濃度の長期的経年変化に有意な上昇傾向が見られ、限定した気象要素(日積算日射量、日最高気温および昼午前平均風速)以外にも濃度上昇の要因が存在すると考え、午前6～9時のNMHC、NO_x濃度の変化を解析し、最近の濃度上昇要因として自動車排ガス対策によりNO_xは減少したが、NMHCの減少がそれに比して小さかったため、結果的にNMHC/NO_x比がやや上昇傾向にあり、このことが2000年以降の急速なO_x高濃度の出現頻度を増加させたものと推定している。なお、

NMHC/NO_x以外にもNMHCの組成がより反応性の高いものに変化すれば、それもO_x高濃度に寄与するが、組成と光化学反応性から推計される反応性ポテンシャルはむしろ低下していたと報告している。

最近、Najaと秋元(2004)¹³⁾により、大陸由来の気塊中のオゾン濃度は、1970～2002年の前半期では春季に濃度が最大であったものが、後半期には夏季に濃度が最大になったことが報告されており、気象要素以外の要因として、日本のO_x濃度の上昇への東アジアからの越境大気汚染の寄与が示唆され、これらを考慮したデータの集積や対策が必要となっている。

3. 最近の光化学オキシダントの上昇傾向について

SPM濃度は1999年を除けば一般環境大気測定局、自動車排ガス測定局ともに年々減少傾向にあるが、O_xはむしろ濃度上昇傾向にあり、2004年度の環境基準達成率は全局のわずか0.02%であった。図3²⁾は昼間の日最高1時間値の年平均値の経年変化であるが、増加傾向が分かる。さらに図4²⁾は1測定局当たりの注意報(環境基準の2倍の濃度を超えるときに発令)レベル濃度の出現日数の地域別推移を示したものであるが、とくに東京湾地域は2003年に比較して2004年には大きく増加している。さらに、光化学オキシダント注意報も毎年二十数都府県で年間延べ200日ほど発令され、被害者もここ数年は年間に千数百人発生し、昭和50年代初期と同様のレベルとなってきた。また、前節に述べた大原ら(2003)⁸⁾や吉門(2004)⁹⁾による解析結果と同様に、2004年の観測例からも、関東圏で汚染範囲広域化の傾向にあり、2004年度におけるO_x注意報レベルである0.12ppm以上の濃度が出現した日数の多い15測定局中、埼玉県が8局、千葉県が4局、群馬県が2局、栃木県が1局となって光化学汚染は関東地方内陸まで

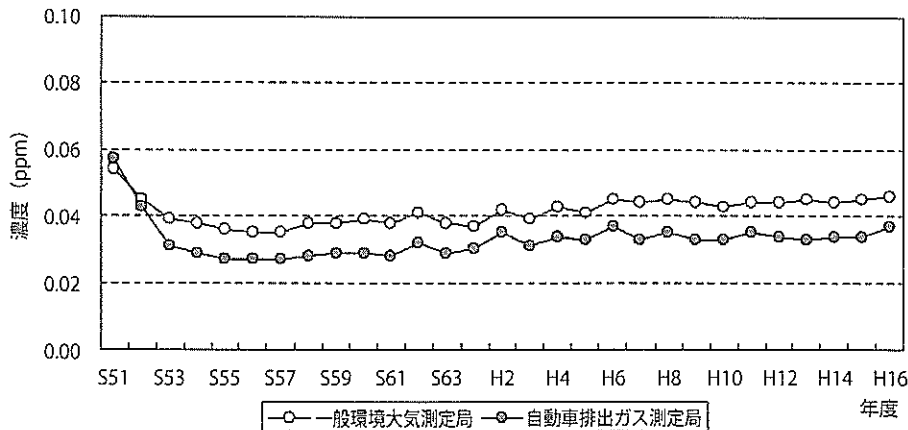


図3 昼間の日最高1時間値の年平均値の経年変化²⁾

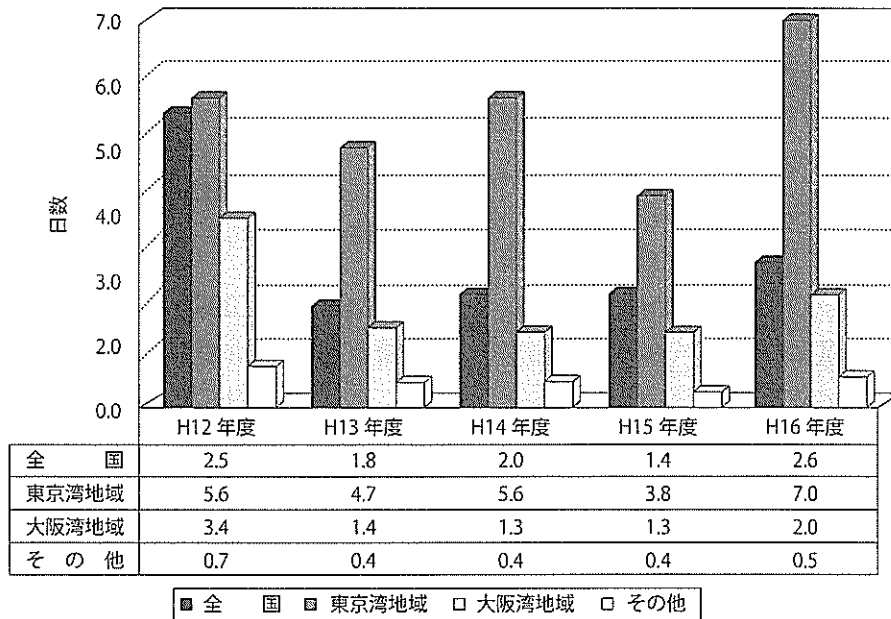


図4 測定局(一般局)当たりの注意報レベル以上の濃度が出現した日数の地域別推移²⁾

深く及んでいることが分かる²⁾。

ここで埼玉県における10年継続一般環境測定局における O_x 、 NO_x 、NMHC年平均値の推移(図5)¹⁴⁾を示す。これより、NMHCの減少割合に対して、 NO_x の減少割合がやや小さい、すなわちNMHC/ NO_x 比は年々小さくなる傾向にあり、従来とHC組成が大きく変化していないとすれば、反応はより遅くなり、夏季の海風発生時には汚染気塊が内陸へ輸送される間に反応し、かつ O_x がピーク濃度に達する時間が遅くなり、光化学汚染の中心はより内陸部に広がるものと推定される。

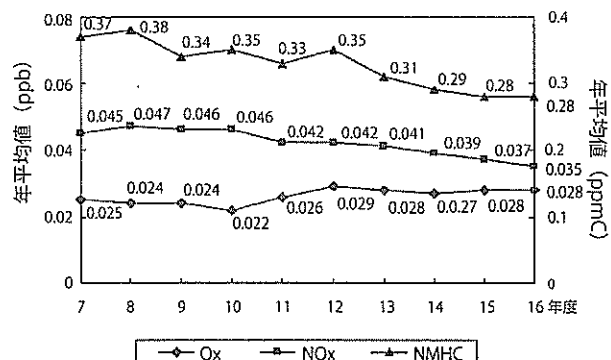


図5 埼玉県における O_x 、 NO_x 、NMHC年平均値の推移(過去10年継続一般環境測定局)¹⁴⁾

図6、7は同様に埼玉県における O_x の昼間1時間値が0.06ppmを超えた1局当たりの日

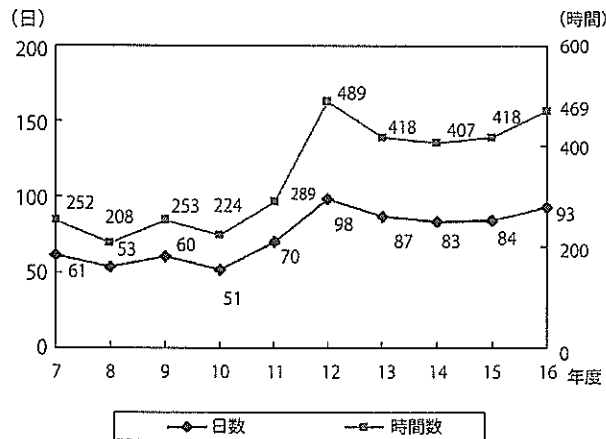


図6 埼玉県における1局当たりのO₃昼間1時間値の0.06ppm超過数の推移(過去10年継続測定局)¹⁴⁾

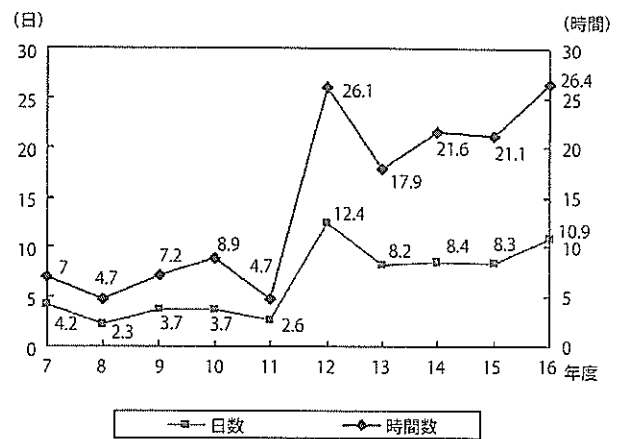


図7 埼玉県における1局当たりのO₃昼間1時間値の0.12ppm超過数の推移(過去10年継続測定局)¹⁴⁾

数、時間数の推移、ならびに昼間の1時間値が0.12ppm以上の1局当たりの日数、時間数の推移¹⁴⁾であるが、2000年(平成12年)以降に光化学大気汚染が再度厳しい状況になってきていることが推察される。

4. 光化学オキシダント対策

4.1 前駆体の組成把握

大気中O₃の低減には前駆物質であるNO_xやVOCの削減が必要であるが、NO_x、VOC、O₃の各濃度は互いに非線形の関係にあり、単純にNO_xあるいはVOCの一方だけを削減しても、O₃濃度が上昇するケースもある。さらに、大気中のVOCには種々の物質が存在し、物質により大気中での反応性が大きく異なる(Atkinson, 2000)¹⁵⁾ため、VOC削減の効果をシミュレーションモデルで検証する上でも、実際のVOC組成の把握が不可欠である。米国においてはPhotochemical Assessment Monitoring Systems(PAMS)が構築され、58成分のVOCについて、測定データが蓄積されているほか、長期にわたる88成分のVOCの連続的観測事例も報告されている(Pankowら, 2003)。一方、日本では大気常時監視局において、NMHCが炭素換算の総濃度(ppmC)が測定されているのみであり、VOCの成分別の測定は実施されておらず、VOC組成の

季節変動を議論できるような観測事例は、米国と比較すると圧倒的に少ない。

このような状況から、環境省では大気中のVOCの濃度、組成、季節変動等の実態把握のため、2003年度に、「揮発性有機化合物(VOC)大気質調査」¹⁷⁾を実施している。

関東地域のVOC組成については、夏季はn-ブタンからcis-2-ペンテンまでの炭素数4～5の脂肪族炭化水素の比率が高い傾向が見られ、一方、冬季はアセチレンからプロパンまでの炭素数3以下の低級炭化水素の割合が相対的に高かった。また、春季および秋季については、おおむね夏季と冬季の中間的な組成を示している。夏季には、気温の上昇とともに増大する自動車の給油ロス(国立環境研究所, 2001)¹⁸⁾のVOC組成への大きな寄与が示唆された。

4.2 大気中O₃生成への発生源別寄与

大気中には種々のVOCが存在しており、大気中での反応性はさまざまであり、O₃生成に寄与する度合いも大きく異なるものと考えられる。ここでは、大気中での反応性に着目した場合に、VOC各成分濃度とOHラジカルとの反応速度定数k_{OH}(Atkinsonら, 2003)¹⁹⁾の積を“Reactivity Index(RI)”⁽¹⁾として定義し、どの成分が重要か検討されている²⁰⁾。

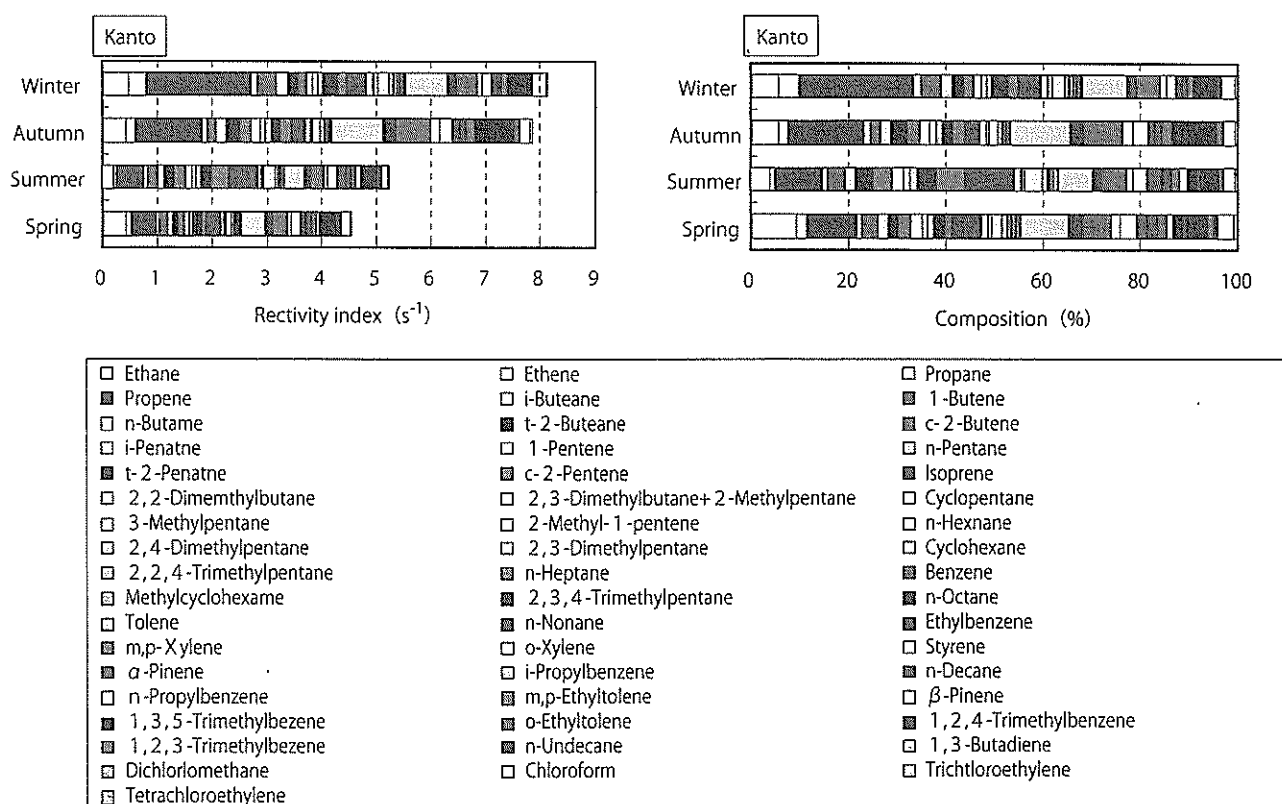


図8 関東地方における炭化水素の季節別反応指数²⁰⁾

$$RI = C \times k_{OH}$$

(1)

RI: Reactivity Index [s^{-1}]

C: 濃度 [$molecule\ cm^{-3}$]

k_{OH} : OHラジカルとの反応速度定数 ($cm^3\ molecule^{-1}s^{-1}$)

関東の平均のRIを季節ごとに整理した結果を図8に示す。季節ごとのRIは、春季に最大、秋季に最小であったが、変動の範囲は小さかった。O_x高濃度が問題となる夏季にRIが顕著に高値になってはいないことから、O_x高濃度はRIだけでなく、気象条件やVOC/NO_x比など他の要因が大きく関与していることが示唆される。

また、成分別のRI寄与率に着目した場合、比較的濃度の高い低級アルカンよりも、エチレン、プロピレン、ブテンなどのアルケン類やトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素の重要性が示唆された。また、夏季には植物起源と見られるイソプレンの寄与が大きくなることが示された。

また、CMBで計算された発生源別の各成

分の寄与濃度から、RIについての発生源別寄与を推定した。CMB法ではsource-receptor間で対象成分に化学反応が生じないことを前提としているため、プロピレン、ブテン、トルエンといった比較的反応性の高い物質には移流中の減衰が推定されるため、これらの物質についてはCMBによる寄与が低く見積もられる傾向にある。各地点とも、一般にガソリン蒸気、ガソリン自動車排ガスが、RIに対しても大きな寄与を示している。春季、秋季は印刷工程の寄与が比較的大きい。夏季については、イソプレンの反応性が非常に高いことを反映し、植物起源の寄与が、一方冬季はLPGの寄与が大きくなっていた。

上記調査ではアルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)の測定がなされていないが、2005年に実施された埼玉県夏季調査の結果では24時間平均のO₃生成能に約20%程度の寄与をすること¹⁴⁾が示されており、VOCとともにアルデヒド類の測定も必要である。

表 世界各国のO₃/O_xの環境基準値²¹⁾

国 名 等	環境基準値等 (平均時間)	備 考
日 本	0.06ppm(1時間)	
米国NAAQS	0.08ppm(8時間)	1年で4番目に高い1日最高8時間値の3年平均値が基準以下のときに基準を達成している
カリフォルニア州	0.09ppm(1時間) 0.070ppm(8時間)	
カ ナ ダ	0.065ppm(8時間)	2010年までに達成すべき目標
EU	120 μ g/m ³ (8時間, 0.06ppm)	2010年の目標値: 3年間の平均で暦年ごとに25日を超過してはならない
英 国	通報閾値180 μ g/m ³ (1時間, 0.09ppm) 警戒閾値240 μ g/m ³ (1時間, 0.12ppm)	閾値の超過は連続する3時間について、測定または予測される
ニュージーランド	150 μ g/m ³ (1時間)	年間許容超過回数 0
オーストラリア	0.10ppm(1時間) 0.08ppm(4時間)	1998開始日から10年以内の基準超過回数許容限度: 1年に1日

おわりに

表に世界各国のO₃に関する大気環境基準²¹⁾を示した。日本における光化学オキシダントの環境基準は「1時間値が0.06ppm以下」であり、世界でもっとも厳しい基準となっている。

日本の地理的な位置からは、さまざまな地域からO₃を含む気塊が移流し、移流気塊の訪れる方向や頻度は季節によって大きく異なる。人間活動の活発な中国沿海地域、朝鮮半島を通過してくる「地域的汚染大陸性気塊」は春季から夏季、初秋にかけて幅広い高原状のピークを持ち、日本への移流時に55ppb前後に達しているため、日本海側の地点ではこれらの影響が加われば、環境基準値を容易に超過してしまうと指摘されている(秋元, 2000)²²⁾。また、0.04ppmを超えたO₃のばく露量と農作物収量低下や樹木衰退の関係が植物影響の観点からは考えられており、これらの事実も考慮して、現在の環境基準の再検討を行っていくべきと考えられる。そのためには、地域により異なる原因と、広域に影響する要因とを適切に評価できるよう、さらなる研究と

モニタリングを充実していく必要がある。また、光化学オキシダント問題はNO₂汚染や2次生成粒子が大部分を占めるPM_{2.5}とも密接に関わっており、総合的な調査研究が望まれる。

－参考文献－

- 1) 揮発性有機化合物排出抑制検討会; 揮発性有機化合物(VOC)排出抑制について－検討結果－, p. 37, 平成15年12月
- 2) 環境省水・大気環境局; 平成16年度大気汚染状況報告書, 平成17年12月
- 3) Saito S., Nagao I. and Tanaka H.; Relationship of NO_x and NMHC to photochemical O₃ production in a coastal and metropolitan areas of Japan. Atmospheric Environment, Vol. 36, 1277-1286, 2002
- 4) Spiro T. G., and Stigliani W. M.著, 正田誠・小林孝彰訳: 環境の科学, p. 98, 学会出版センター, 1985
- 5) Jacob J. J.; Introduction to atmospheric chemistry, Princeton University Press, p. 233-239, 1999
- 6) Akimoto H., Nakane H. and Matsumoto S.; The chemistry of oxidant generation: Tropospheric

- ozone increase in Japan. In: The Chemistry of the Atmosphere: Its Impact on Global Change, ed. Calvert J. G., IUPAC, Blackwell Scientific Publication, p. 261-273, 1994
- 7) Ohara T., Uno I., Wakamatsu S. and Murano K.; Numerical simulation of the springtime trans-boundary air pollution in East Asia, *Water, Air, & Soil Pollution.*, Vol 130, 295-300, 2001
 - 8) 大原利真, 坂田智之; 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析, *大気環境学会誌*, Vol.38, 47-54, 2003
 - 9) 吉門洋; 近年の光化学オキシダント濃度の変化の一要因, *大気環境学会誌*, Vol. 39, 188-199, 2004
 - 10) Wakamatsu S., Ohara T. and Uno I.; Recent trends in precursors in the Tokyo and Osaka areas, *Atmospheric Environment*, Vol. 30, 715-721, 1995
 - 11) 大原利真; 最近の光化学オキシダント汚染の実態—全国及び関東地域の経年変動—, *資源環境対策*, Vol. 39, 86-89, 2003
 - 12) 東京都環境局環境改善部; 光化学オキシダント対策検討会報告について, *大気環境学会誌*, Vol. 40, A65-A77, 2005
 - 13) Naja M. and Akimoto H.; Contribution of regional pollution and long-range transport to the Asia-Pacific region; Analysis long-term ozonesonde data over Japan. *J. Geophys. Res.*, Vol.109, D21306doi:10.1029/2004JD004687, 2004
 - 14) 埼玉県環境部青空再生課; 平成17年度第2回光化学オキシダント対策専門委員会資料, 平成18年2月26日
 - 15) Atkinson R.; Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, *Atmospheric Environment*, Vol.34, 2063-2101, 2000
 - 16) Pankow J.F., Luo W., Bender D.A. Isabelle, L.M., Hollingsworth J.S., Chen C., Asher W.E. and Zogorski J.S.; Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compound (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States, *Atmospheric Environment*, Vol.37, 5023-5046, 2003
 - 17) 環境省; 平成16年度揮発性有機化合物(VOC)に係る大気調査報告書, 2005
 - 18) 国立環境研究所; 都市域におけるVOCの動態解明と大気質に及ぼす影響評価に関する研究, p.15-16, 国立環境研究所研究報告, 2001
 - 19) Atkinson R., and Arey J.; Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chemical Review*, 103, 4605-4638, 2003
 - 20) 佐々木寛介; 大気中における微小粒子の動態解明, 埼玉大学大学院理工学研究科環境制御工学専攻博士論文, 2006.3
 - 21) ㈱三菱化学安全科学研究所; 平成16年度諸外国における大気環境基準設定等動向調査, 平成17年3月
 - 22) 秋元肇; 光化学オキシダントの逆襲, *大気環*

*
* *