

(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) の寄与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、日曜日の前駆物質の低減は NO_x、VOC で異なり NO_x 低減率が大きいことを前提とし、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。

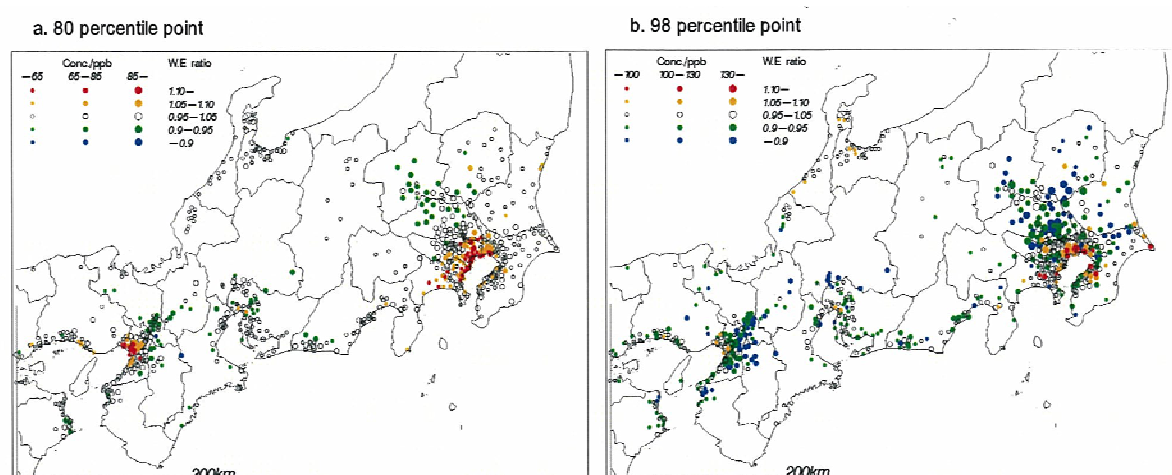


図 5.1.1-3 光化学オキシダント日最高値の日曜/平日比の空間分布 (1999～2004 年)
(左: 80th パーセンタイル値、右: 98th パーセンタイル値) (神成・大原,2009)

[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。

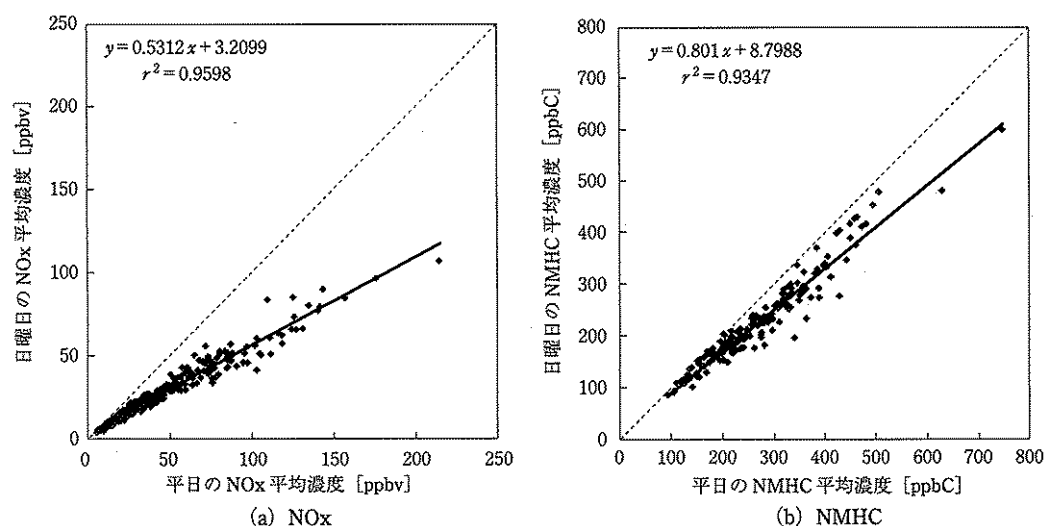


図 5.1.1-4 前駆物質濃度の平日と休日の比較結果（1999～2003 年度の平均値）（中西ほか,2009）

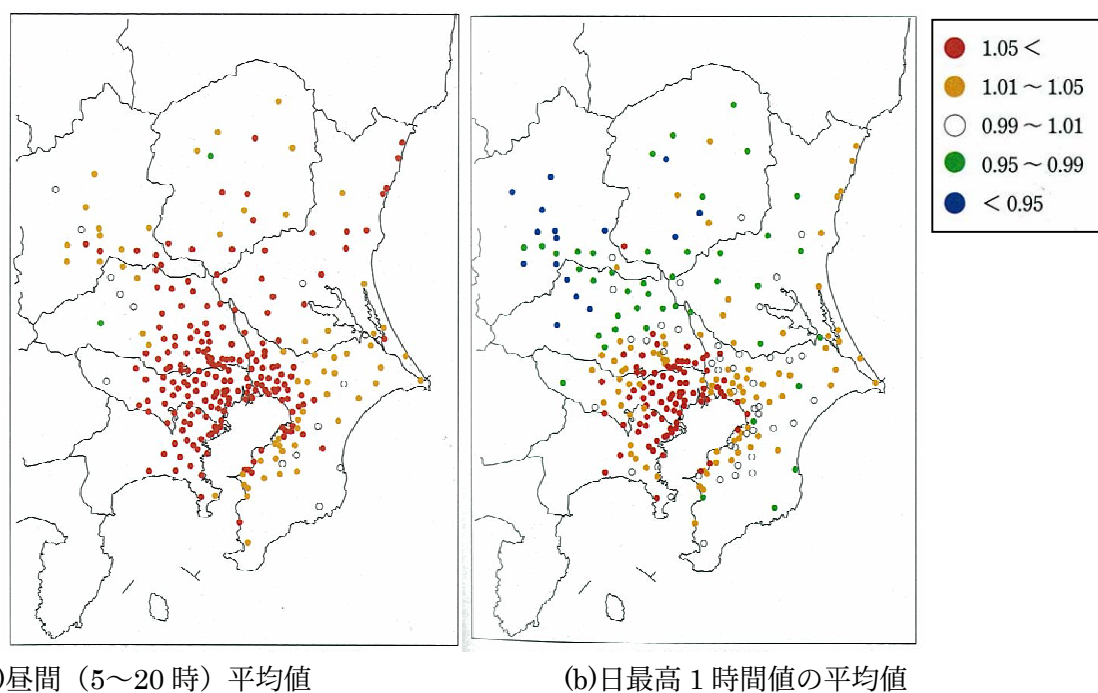


図 5.1.1-5 光化学オキシダント濃度平均化時間の違いによる日曜/平日比の空間分布の比較（1999～2003 年度の平均値）（中西ほか,2009）

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 Ox 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 の排出量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,2010a]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、排出量インベントリの精緻化を進める必要がある。植物起源 VOC 排出量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 の排出量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,2010a）

発生源	[井上ほか,2010a] の手法で推計	EAGrid2000-Japan の手法で推計
植物起源	238,000t/年	93,800 t/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,2010a]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 5.1.1-6）。植物起源 VOC 排出量を既存の文献資料「EAGrid2000-Japan (Kannnari et al.,2007)」より多く設定した場合（表 5.1.2-1 参照）、NOx 律速（図中では NOx-sens）のエリアが非常に大きくなっているが、「EAGrid2000- Japan」より植物起源 VOC 排出量の設定した場合、VOC 律速（図中では VOC-sens）のエリアが大きくなっている。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。

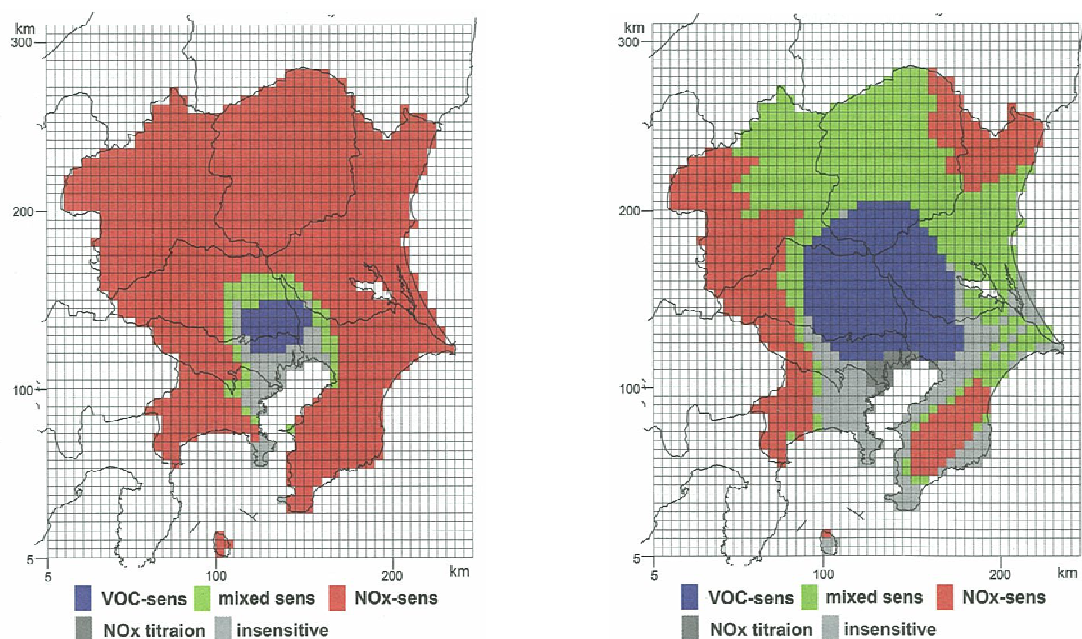
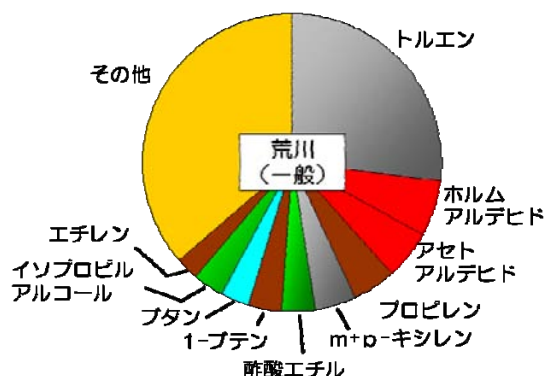


図 5.1.1-6 オゾン日最高濃度に対する律速状態（井上ほか,2010a）
（関東地方の植物起源 VOC 排出量 左図： 238,000t/年、右図： 93,800t/年）

(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 5.1.2-1)。



平成 19 年度 上位 10 成分及びその他の成分

図 5.1.2-1 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 5.1.2-2)。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 5.1.2-3)。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)。

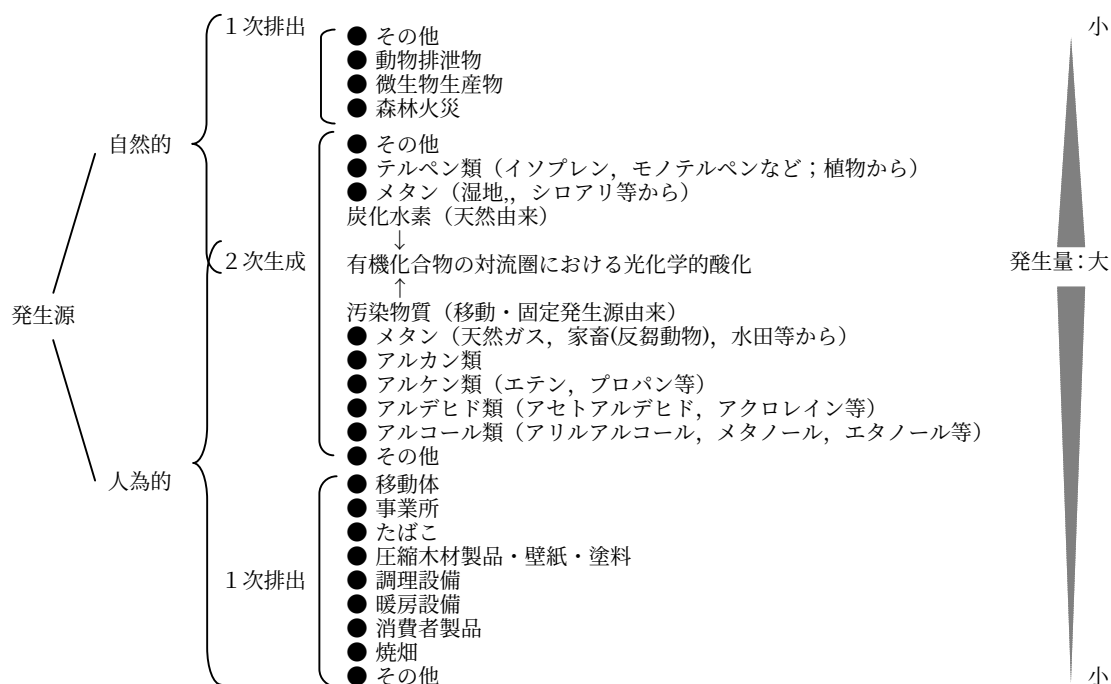


図 5.1.2-2 ホルムアルデヒドの主要な発生源 (中西・鈴木, 2009)

	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

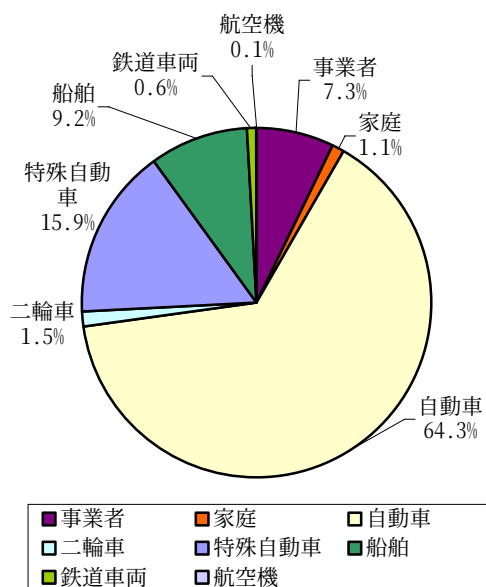


図 5.1.2-3 全国のホルムアルデヒド排出量と割合 (平成 21 年度 PRTR 推計結果より作成)

夏季におけるホルムアルデヒドの濃度と O_3 濃度の経時変化を対比したところ (図 5.1.2-4)、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。

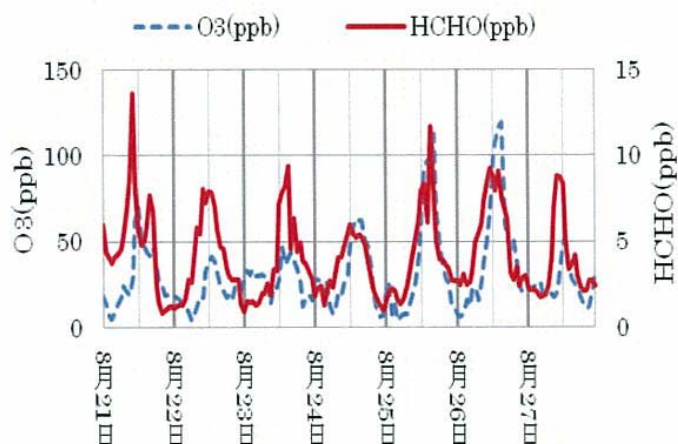


図 5.1.2-4 ホルムアルデヒド (HCHO) とオゾン (O₃) の濃度変化 (1 時間値) (石井ほか,2008)

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[[Stephen 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)。

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

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

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 5.1.2-3 に、成分群別の組成比の経年変化を図 5.1.2-4 に示す。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。

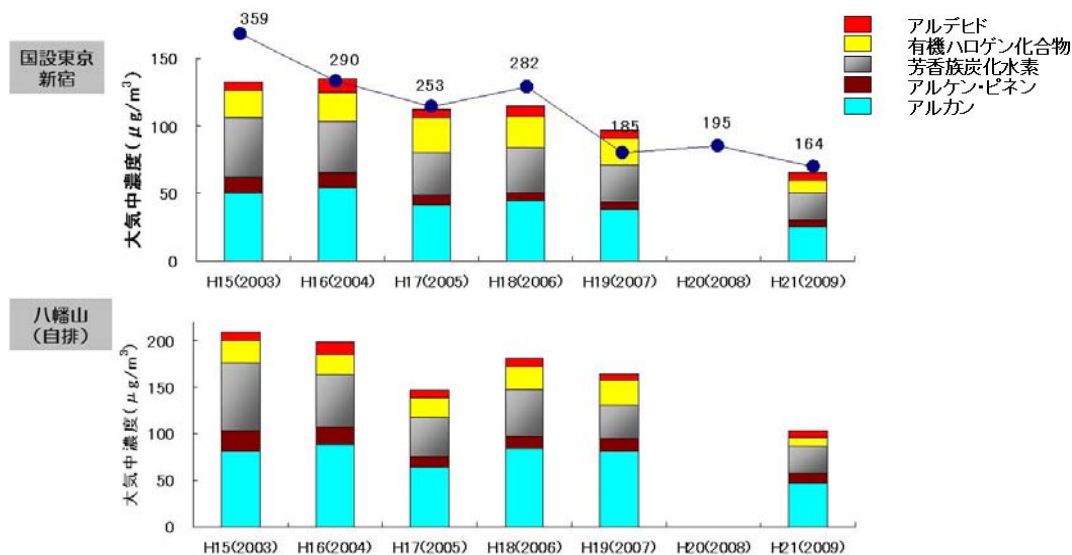


図 5.1.2-3 成分群別濃度の経年変化 (星・鎌滝,2010)

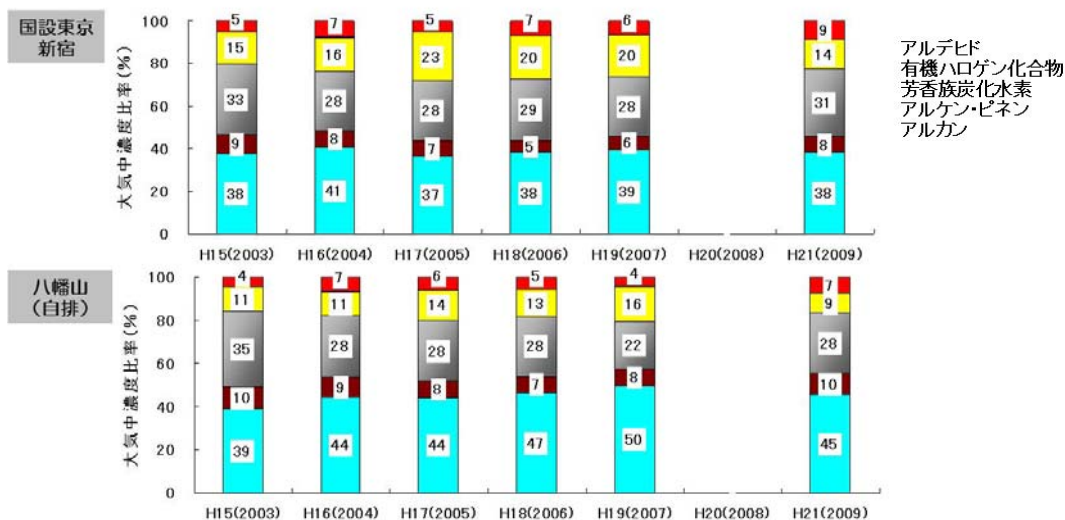


図 5.1.2-4 成分群別の組成比の経年変化 (星・鎌滝,2010)

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 5.1.2-5 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。

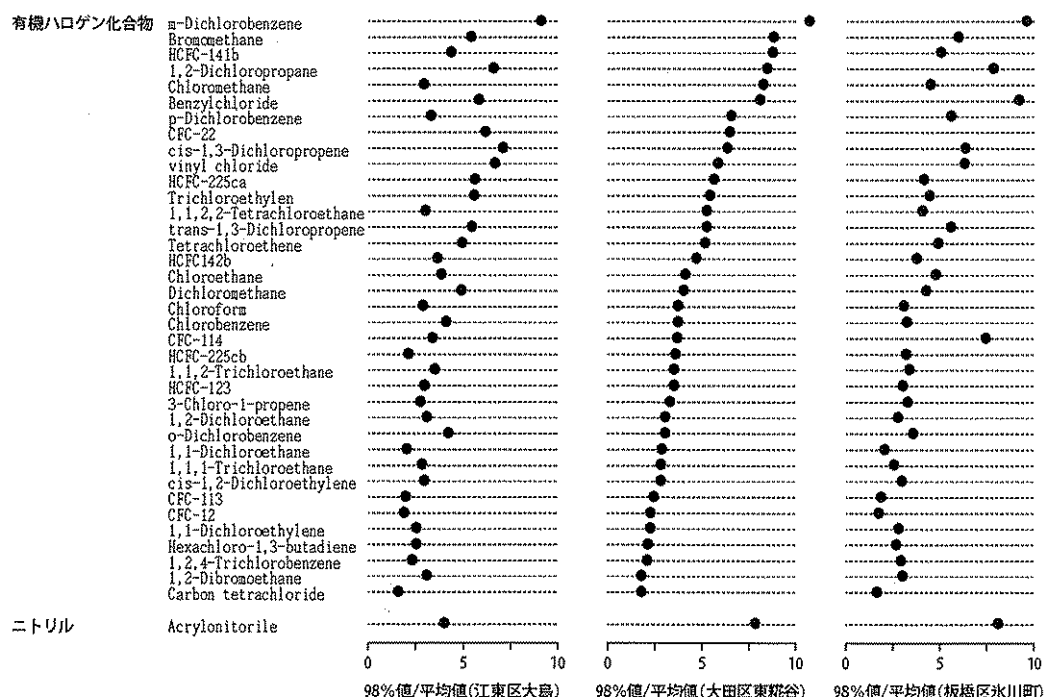


図 5.1.2-5 ハロゲン化 VOC の年平均値に対する 98% 値の比 (鎌滝ほか, 2011)

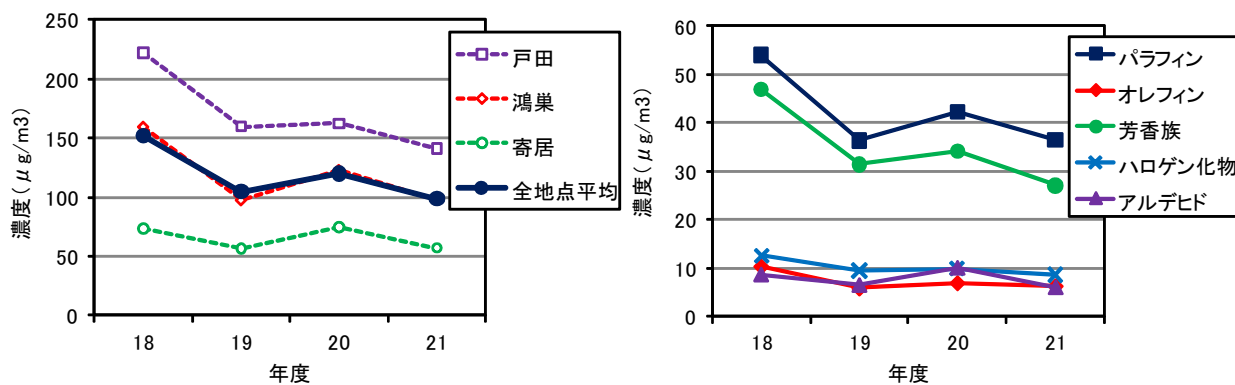
②埼玉県での事例(埼玉県環境部大気環境課;2011)

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 5.1.2-6 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。オレフィン類やパラフィン類は低下傾向にあるが、芳香族やアルデヒド類はあまり変化が見られない。

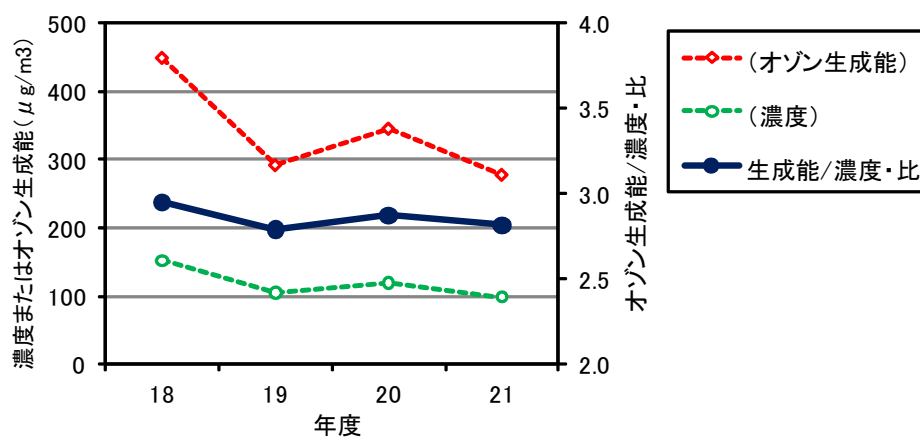
各濃度に MIR を乗じて求めたオゾン生成能の経年変化（図 5.1.2-7）においても低下傾向が見られる。

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。



※3 地点（戸田、鴻巣、寄居）平均値

図 5.1.2-6 VOC 年平均値の経年変化



※3 地点（戸田、鴻巣、寄居）平均値

図 5.1.2-7 VOC、オゾン生成能およびそれらの比の推移

オゾン生成能とは、MIR に各成分濃度を乗じたものを指す。

MIR : William P.L.Carter : Updated MIR values, <ftp://ftp.cert.ucr.edu/pub/carter/SAPRC99/r02tab.xls> (2003)

オゾン生成能の指標である MIR は、今回の調査対象とした成分のすべてについては求められていない。この不明分は実濃度ベースで総炭化水素の 10%以下であり、その大半について光化学反応性が非常に小さいとされているフロン類であるため、これら不明分全体のオゾン生成に対する寄与は小さいものと考え、オゾン生成能を 0 とし計算した「平成 21 年度 大気環境調査事業報告書 埼玉県環境部大気環境課（平成 23 年 1 月）」。

(6) 未同定 VOC

前述のように、前駆物質（NO_x、VOC）の削減が進行しているにもかかわらず全国的には光化学オキシダント平均濃度の上昇傾向が明らかで、その現象説明が急がれる。近年、国内における光化学オキシダント濃度の上昇要因のうち、HO_xラジカル反応機構の理論に基づく未計測 VOC の増加傾向に着目し、OH ラジカルの減衰速度を実測し、オキシダント生成に寄与する未同定 VOC を把握する研究が進められている（例えば 梶井ほか, 2006）。具体的には、人工的に OH ラジカルを大気中に生成し、その減衰速度を測定することで OH ラジカルの大気中の反応性を把握し、どのくらいの反応性物質が大気中に存在するのかを推定するという手法である。

[梶井ほか,2010]によると、都心部と郊外における大気の性質は大きく異なると考えられるにもかかわらず、未知の OH 反応性の大きさは同程度となっている(表 5.1.2-2)。未同定の VOC による OH 反応性がどの程度であるかについては、今後の光化学オキシダント対策の検討する上で重要であり、データの蓄積を進める必要がある。

表 5.1.2-2 地域別の OH 反応性と未知の OH 反応性寄与率

	都心部（東陽町）	郊外（南大沢）	森林（苫小牧）
全 OH 反応性 /s ⁻¹ (A)	30	18	5
未知の OH 反応性 /s ⁻¹ (B)	8	6	2
未知の OH 反応性の寄与率 (B/A)	26%	33%	40%

(7) VOC 成分濃度のシミュレーション

[Chatani et al.,2009]では VOC の個別成分の実測値とシミュレーションによる計算値との比較を行い、モデルの光化学反応の再現性を検証している。その結果、人為起源 VOC、植物起源 VOC、含酸素 VOC 及び未同定 VOC の過小評価によりシミュレーションによる計算値は過小評価となっていた。モデルの再現性を向上させるために、排出量インベントリの改良が必要である。また、個別成分濃度の観測値に対する計算値の比率を見ると、全ての VOC 成分濃度が過小評価ではあったが、その比率は成分によって大きく異なっている（図 5.1.2-4）。この比率の違いから過小評価あるいは過大評価になっている発生源をレセプターモデル等を活用し推定できる可能性があるが、発生源における VOC 排出量の個別成分データや、大気中における VOC の個別成分観測データが不足している。モデリングシステムの高度化を図ることを目的とした VOC 等のオゾン前駆物質の観測の拡充を検討する必要がある。

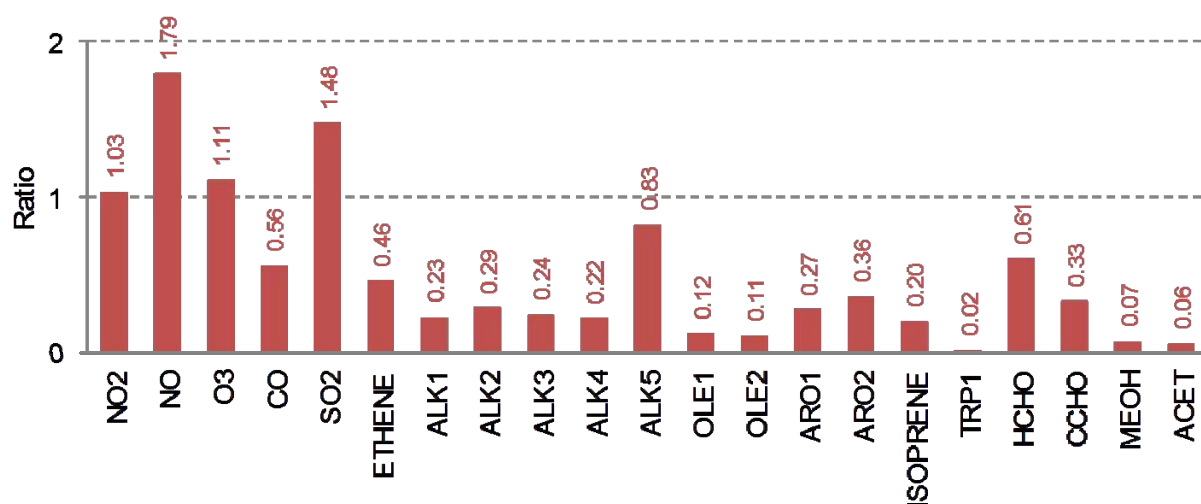


図 5.1.2-4 VOC 成分濃度観測値に対する計算値比率 (Chatani et al.,2009)

グループ	SAPRC99	個別計測物質
AVOC	ALK1	ethane
	ALK2	acetylene, propane
	ALK3	isobutane, n-butane, 2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane
	ALK4	isopentane, n-pentane, cyclopentane, 2-methylpentane, 3-methylpentane, n-hexane, methylcyclopentane, 2,4-dimethylpentane, 2,2,4-trimethylpentane
	ALK5	cyclohexane, 2-methylhexane, 2,3-dimethylpentane, 3-methylhexane, n-heptane, methylcyclohexane, 2,3,4-trimethylpentane, 2-methylheptane, 3-methylheptane, n-octane, n-nonane
	ETHENE	ethene
	OLE1	propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene
	OLE2	butadiene, trans-2-butene, cis-2-butene, trans-2-pentene, cis-2-pentene, 2-methyl-2-butene, cyclopentene, 2-methyl-1-pentene, trans-2-hexene, cis-2-hexene, styrene
	ARO1	0.295 x benzene, toluene, ethylbenzene, iso-propylbenzene, n-propylbenzene
	ARO2	p,m-xylene, o-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene
BVOC	ISOPRENE	isoprene
	TRP1	α -pinene, camphene, β -pinene, limonene
OVOC	MEOH	methanol
	HCHO	formaldehyde
	CCHO	acetaldehyde
	ACET	acetone

AVOC：人為起源 VOC

BVOC：植物起源 VOC

OVOC：含酸素 VOC