

第3回光化学オキシダント調査検討会

(1) 日時 平成25年2月25日(月) 10時30分～13時00分

(2) 場所 日本気象協会 第一・第二会議室

1

資料1 - 2

# 資料1 - 2

## データの多角的解析について (Oxと前駆物質の解析等)

平成25年2月25日

## 優先解析地域

解析地域	解析対象自治体
関東地域	茨城県、栃木県、群馬県、埼玉県、千葉県、東京都、神奈川県、山梨県
東海地域	愛知県、三重県
関西地域	京都府、大阪府、兵庫県、奈良県、和歌山県
九州地域	福岡県、山口県

NIESが平成2年度以降で時間値を提供する都道府県のうち本調査の解析地域を選定した。

## 解析対象物質

対象物質	選定理由
光化学オキシダント(Ox)	本調査の解析対象
窒素酸化物(NO <sub>x</sub> = NO + NO <sub>2</sub> ) 揮発性有機化合物(VOC成分) 非メタン炭化水素(NMHC)	Ox生成の前駆物質
微小粒子状物質及び 硫酸イオン濃度	越境汚染の指標の検討
ポテンシャルオゾンPO [PO]=[O <sub>3</sub> ]+[NO <sub>2</sub> ]- × [NO <sub>x</sub> ] = 0.1(一次排出のNO <sub>2</sub> 比率)	タイトレーション効果を考慮した評価の検討

## 解析期間と季節区分の設定

項目	期間	
期間	平成2～23年度(1990～2011年度)	
季節	年度	4～3月
	春	4～5月
	梅雨	6月
	夏	7～8月
	秋	9～10月

平成23年報告は2000～2009年度(一部2010年度)を対象とし、季節区分別を春(4～5月)、夏(7～8月)の2季としていた。

## 解析に用いるデータ

データ	入手先等
大気汚染常時監視測定データ(Ox、NO <sub>x</sub> 、NMHC、PM <sub>2.5</sub> など)	大気環境時間値データファイル(国立環境研究所) H23はそらまめ速報値
硫酸イオン濃度	福岡県提供データ
VOC成分濃度	揮発性有機化合物(VOC)モニタリング調査を利用
排出インベントリ	JATOP排出量データベース等を利用
気象データ	気象官署及び気象庁客観解析値等を利用

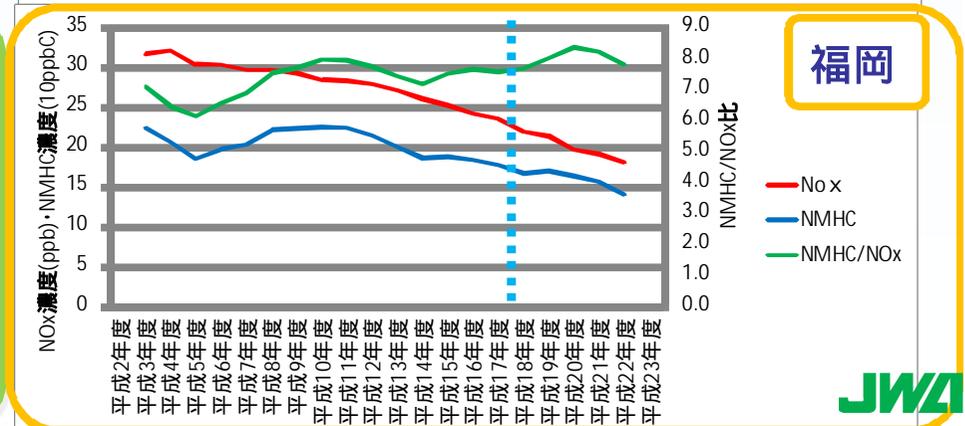
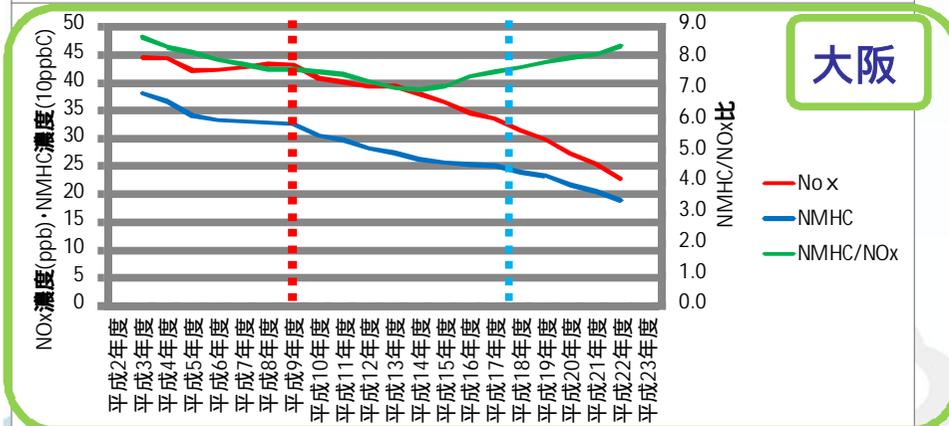
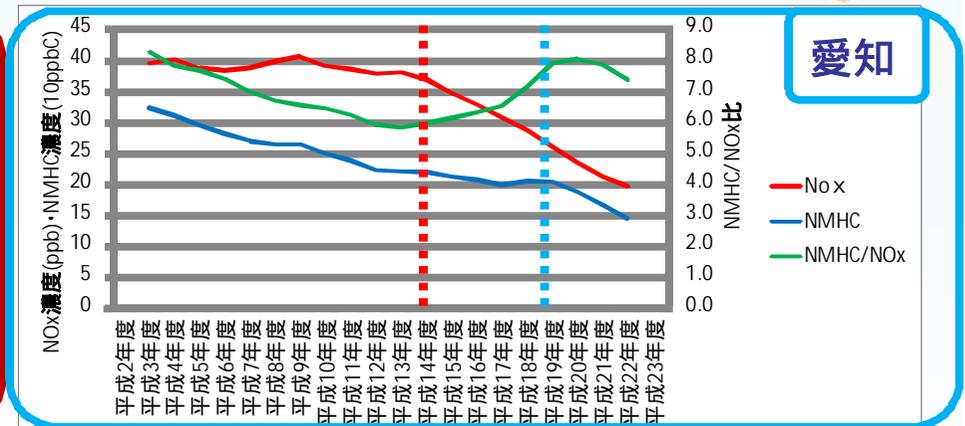
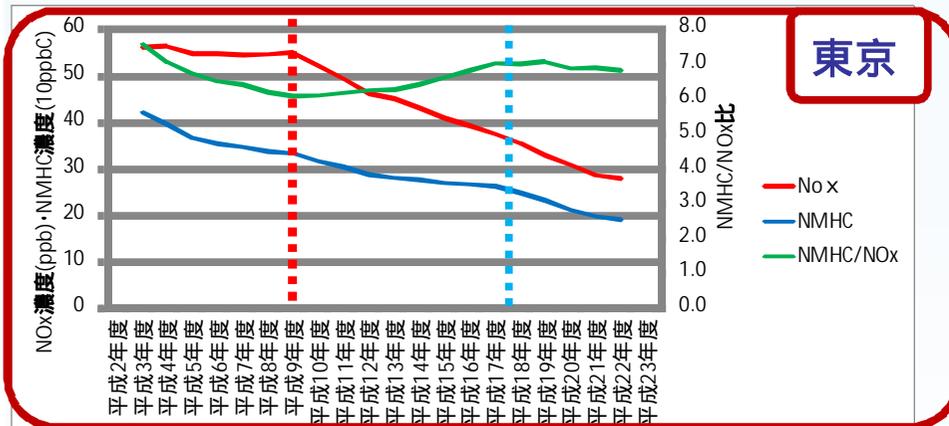
項目	目的
統計指標の算定手順	本調査で実施した統計指標の算定について、手順を整理しました。
外れ値の評価	気象等を要因として発生する特異的な高濃度は、統計指標に大きな影響を与えることがあり、経年的な傾向をとらえにくくする恐れがある。そこで、外れ値の評価により、特異的な高濃度の除外方法について検討しました。
8時間値の日最高値の統計	8時間値の日最高値について、地域統計を行い、指標としての有効性を検討した。
前駆物質の状況整理	前駆物質排出量の経年変化を整理し、濃度と排出量の関係を整理した。
VOCモニタリング調査結果の整理	VOCモニタリング調査結果(環境省)からVOC成分について経年変化を整理した。
Ox測定における校正方法の変更とその影響	Ox測定における校正方法が変更されたことにより、変更前後で濃度に差が見られる可能性がある。本解析ではその影響を検討した。

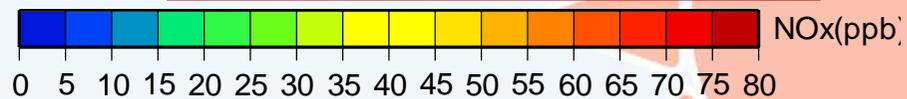
## 光化学オキシダント前駆物質排出量の状況

第二回検討会においてOxと前駆物質濃度の状況について整理した。  
ここでは、さらに前駆物質の排出量の状況を含めて整理した。

項目	内容
目的	前駆物質の排出状況の把握
データ	国内のインベントリデータ

光化学オキシダントの前駆物質であるNo<sub>x</sub>・NMHCの濃度は、規制や対策の効果による濃度の低下が見られた。(第二回検討会資料、下図)  
 そこで、前駆物質濃度と排出量の関係について、整理した。  
 参考に、NO<sub>x</sub>とNMHCの平均分布(朝8時間)を6,7ページに示した。





H9

H12

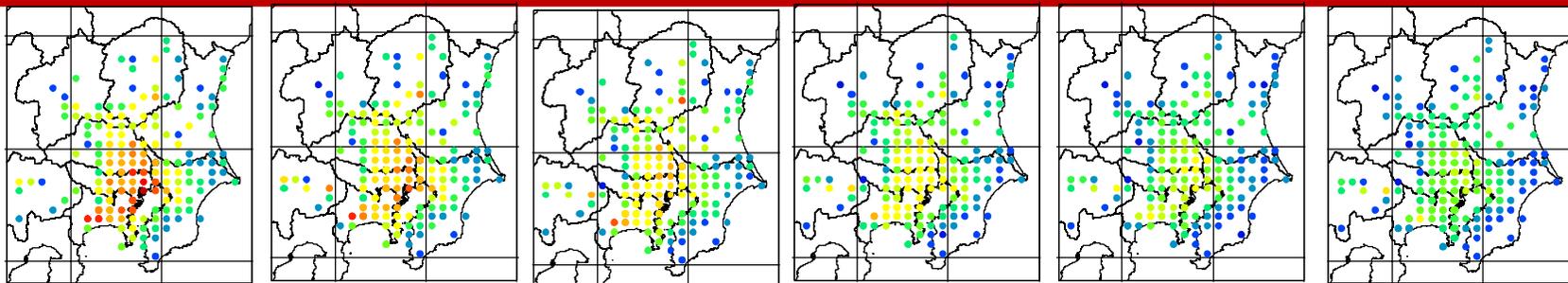
H15

H18

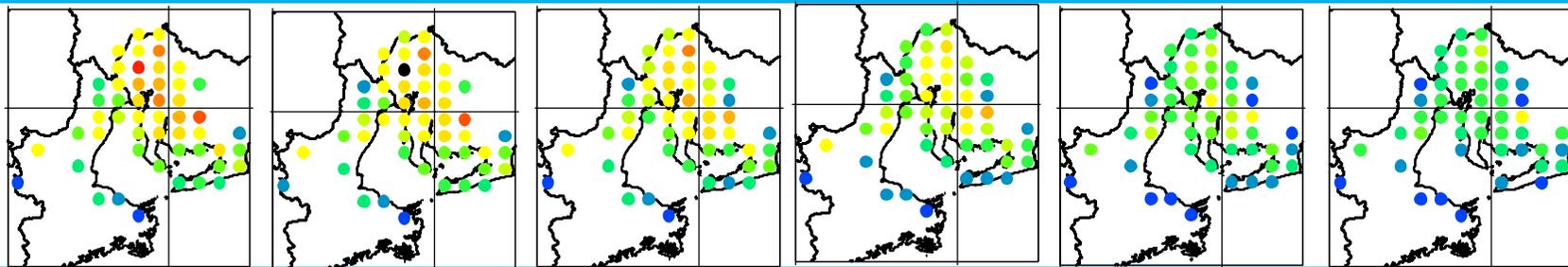
H20

H22

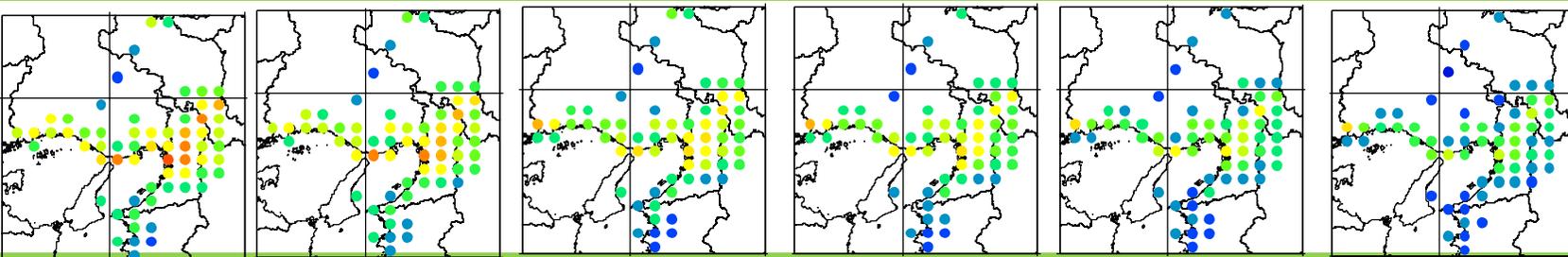
関東



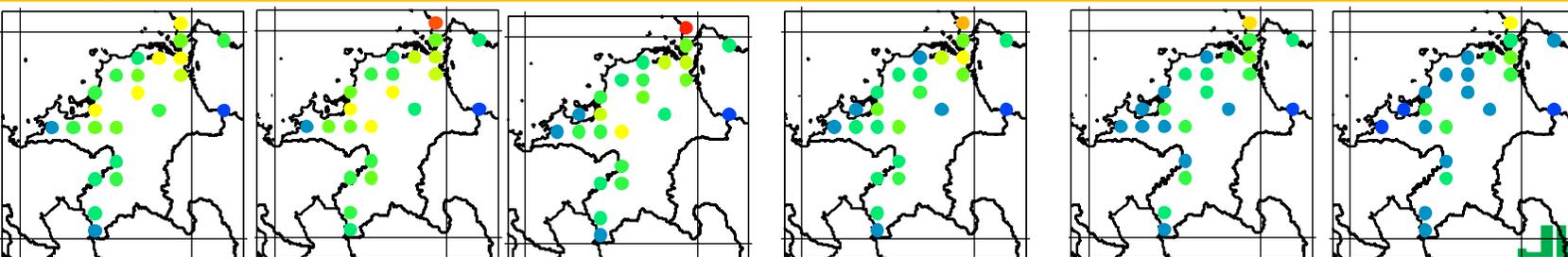
東海



関西

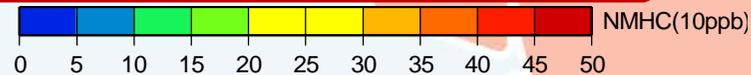


九州



# Oxと前駆物質の関係

8時間値の日最高値の年最高値  
(3年平均)の分布



H9

H12

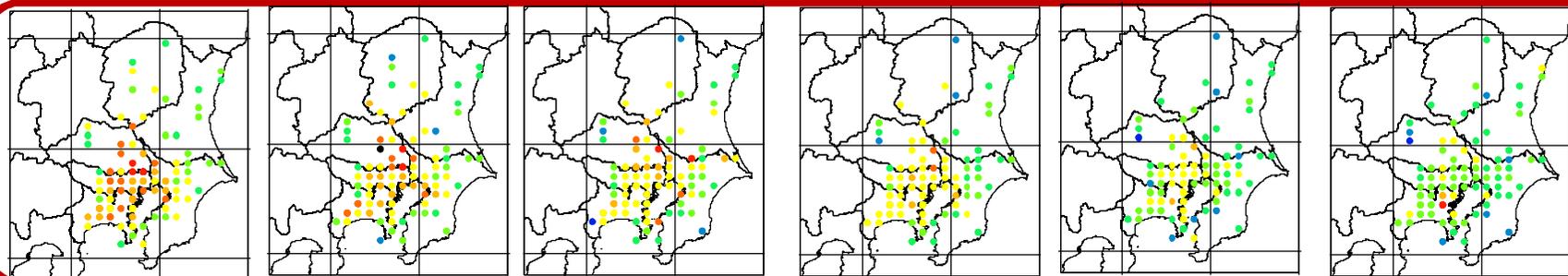
H15

H18

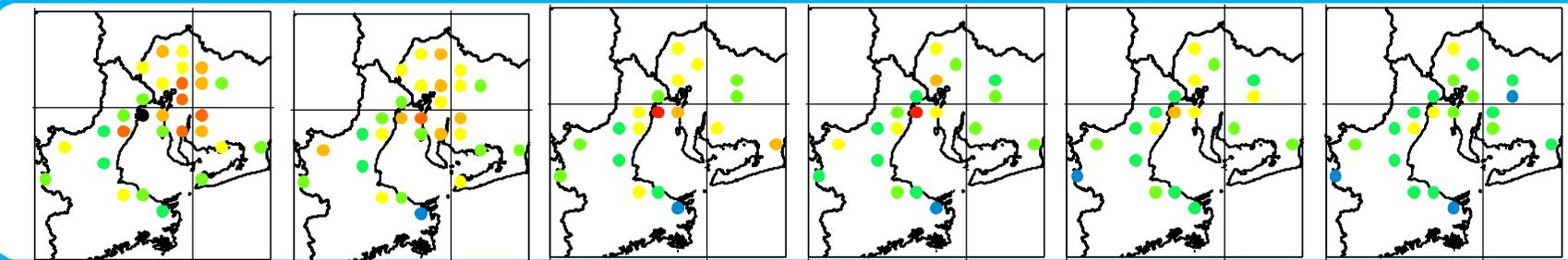
H20

H22

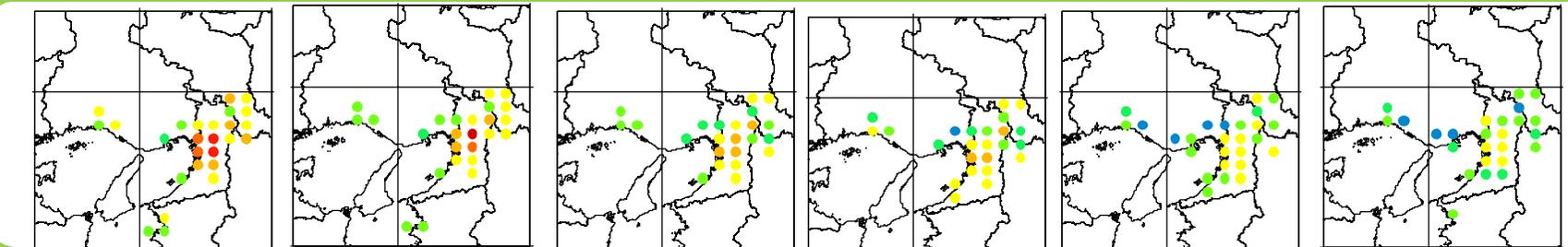
関東



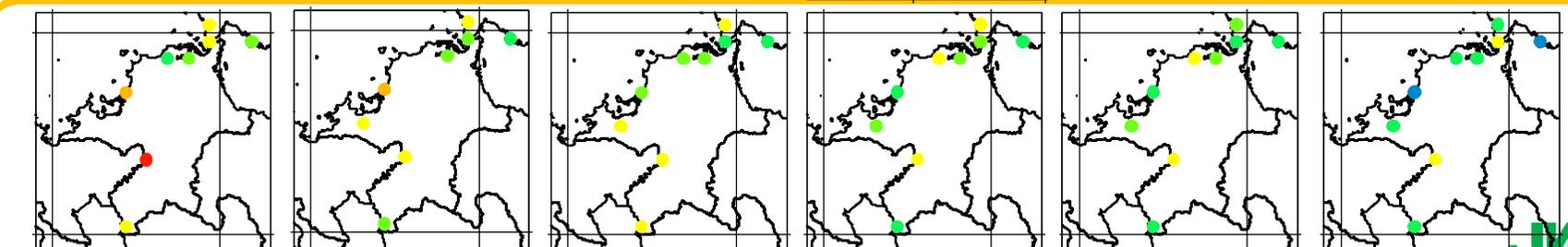
東海



関西



九州



前駆物質排出量を経年的・継続的・系統的に整理した資料はほとんどないのが実態ではある。入手可能な排出量を算定している主な資料には以下がある。

発生源	資料	作成者	対象年	地域
総合	日本国温室効果ガスインベントリ報告書	国立環境研究所	H2 ~ 22	全国
総合	JATOP排出量インベントリデータベース	JATOP	H12,17,22(自動車) H7,12,17(その他)	全国(メッシュ)
総合	EA-Grid2000-Japan	神成ら	H12	全国(メッシュ)
工場	大気汚染物質排出量総合調査	環境省	S53 ~ 8,11,14,17,20	全国 都道府県
自動車	自動車排出ガス原単位及び総量算定検討調査	環境省	H22 ~ 42	全国
自動車	総量削減計画・進行管理	環境省	H14 ~ 22	8都府県
自動車	自動車交通環境影響調査	環境省	H14 ~ 23	8都府県
VOC	VOC排出インベントリ	環境省	H12,17 ~ 23	全国、都道府県

前駆物質排出量の主要な発生源について、経年変化を整理している調査について比較を行った。比較は下記の資料を用いた。

Nox排出量	資料	対象発生源
工場・事業場	日本国温室効果ガスインベントリ報告書(GIO)	エネルギー産業、製造業及び建設業、廃棄物
	JATOP排出量データベース(JATOP)	ばい煙発生施設
	大気汚染物質排出量総合調査(環境省)	ばい煙発生施設
自動車	日本国温室効果ガスインベントリ報告書(GIO)	ホットスタート
	JATOP排出量データベース(JATOP)	ホットスタート、コールドスタート
	自動車排出ガス原単位調査(環境省)	発生源
VOC排出量	資料	対象発生源
固定VOC	日本国温室効果ガスインベントリ報告書(GIO)	燃料に漏出、工業プロセス、溶剤その他の製品の利用
	JATOP排出量データベース(JATOP)	蒸発VOC
	VOC排出インベントリ調査(環境省)	蒸発VOC
	PRTR届出排出量データ(環境省・経産省)	大気排出量
自動車	日本国温室効果ガスインベントリ報告書(GIO)	ホットスタート
	JATOP排出量データベース(JATOP)	ホットスタート、コールドスタート
	自動車排出ガス原単位調査(環境省)	発生源

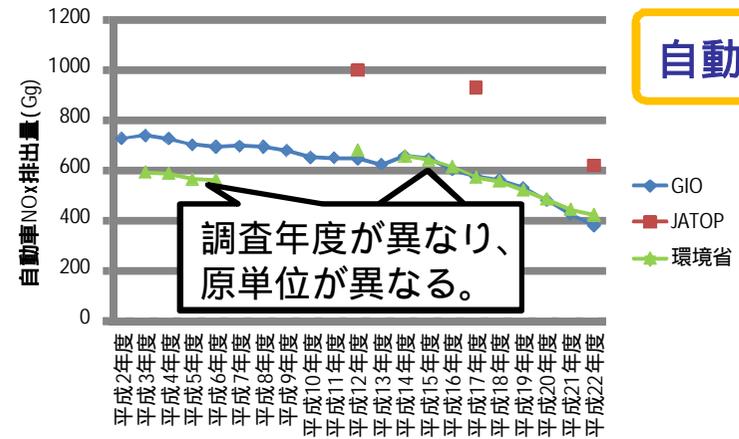
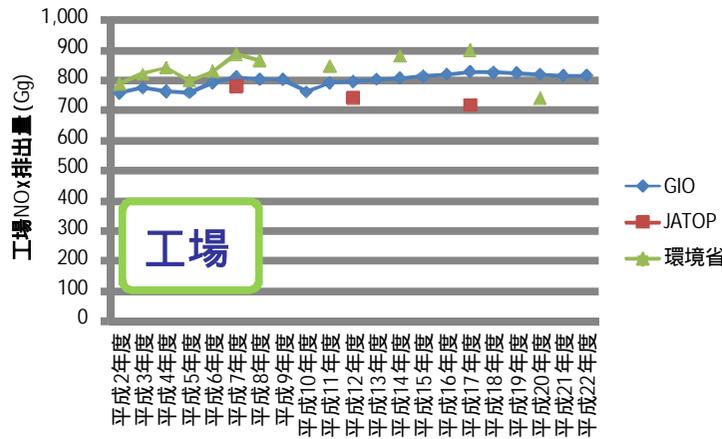
【工場NOx：ばい煙発生施設】

- ・工場NOxは、いずれの調査も同程度の排出量であった。
- ・H12を基準とし他排出量比率を見ると、概ね同じ傾向で横這いであった。

【自動車NOx】

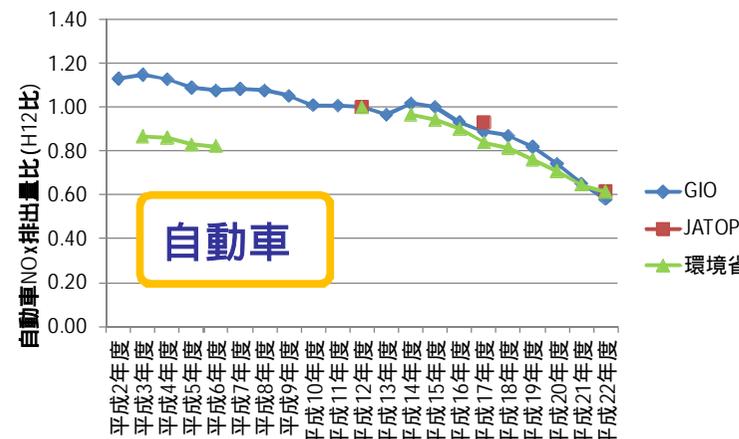
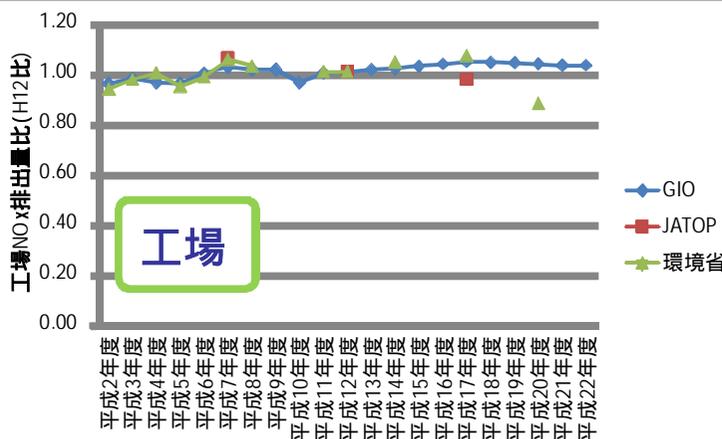
- ・自動車NOxは、H12以降のGIOと環境省の排出量は同程度、JATOPの排出量は他より多い。
- ・GIOは環境省資料を基礎としている。JATOPは冷温始動、ハイエミッター、気温・湿度補正などより詳細に算定しているため排出量に違いが見られた。
- ・変化傾向については、どの調査も同様の傾向が見られた。

排出量



自動車

H12比



自動車

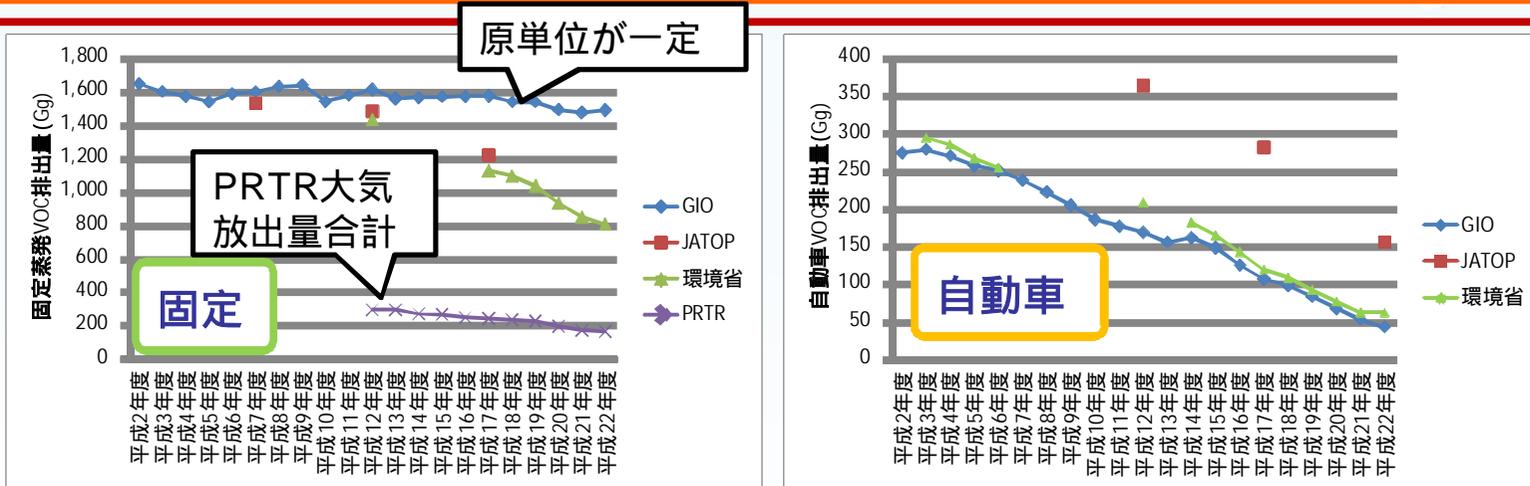
【固定蒸発VOC】

- ・固定VOCは、GIOが横ばいであり、他の調査は低下傾向が見られた。
- ・H12を基準とした排出量比では、GIO以外は同程度の低下率が見られた。

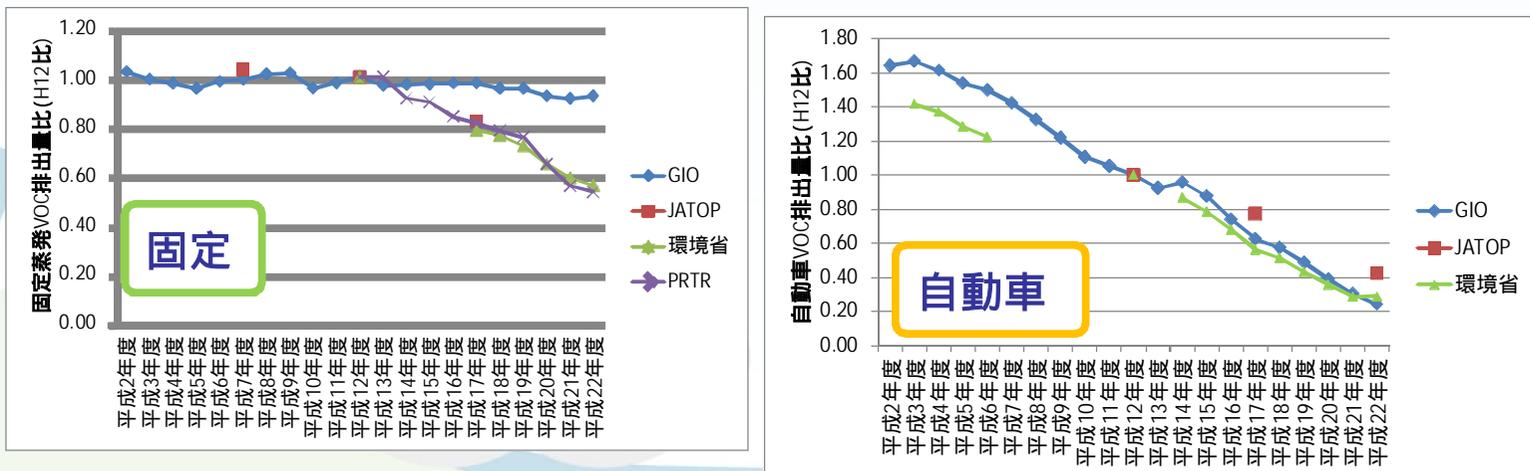
【自動車VOC】

- ・NOxと同様にJATOP排出量が多かった。変化傾向はいずれの調査も同じであった。

排出量

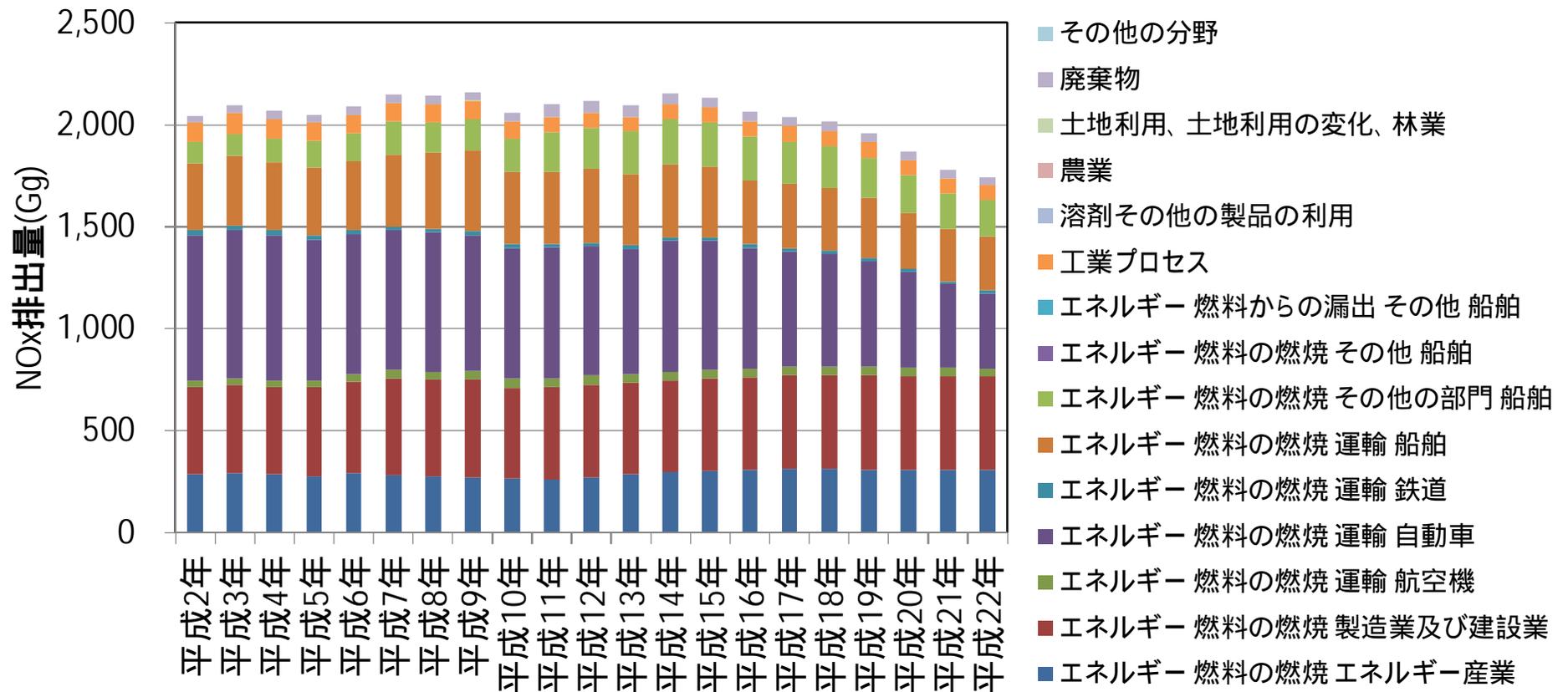


H12比



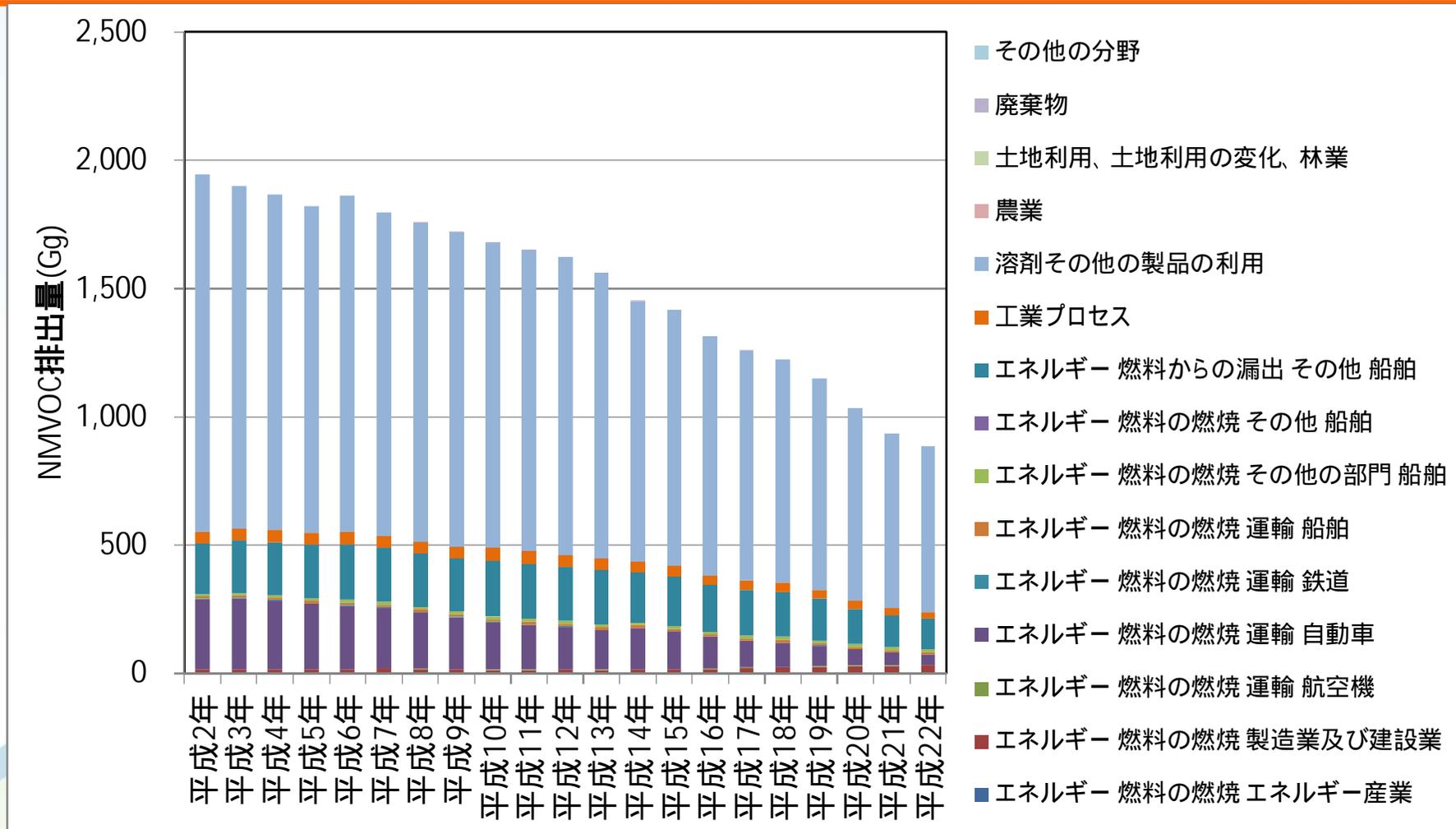
主要な発生源である工場と自動車排出量は、いずれの調査でも同じ変化傾向があることから、国内排出量の変化として、GIO排出量の推移を整理した。

平成15年ごろからNOx排出量は低下傾向がある。  
排出量低下の大きな要因は自動車排出量の低下である。

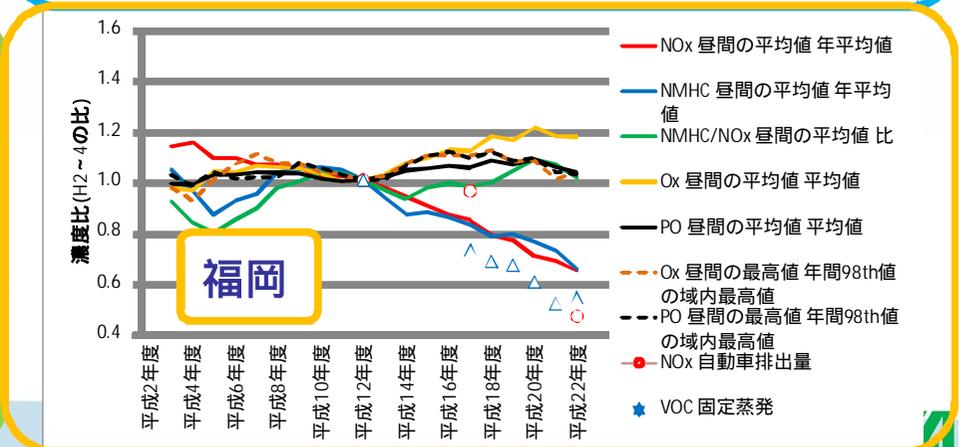
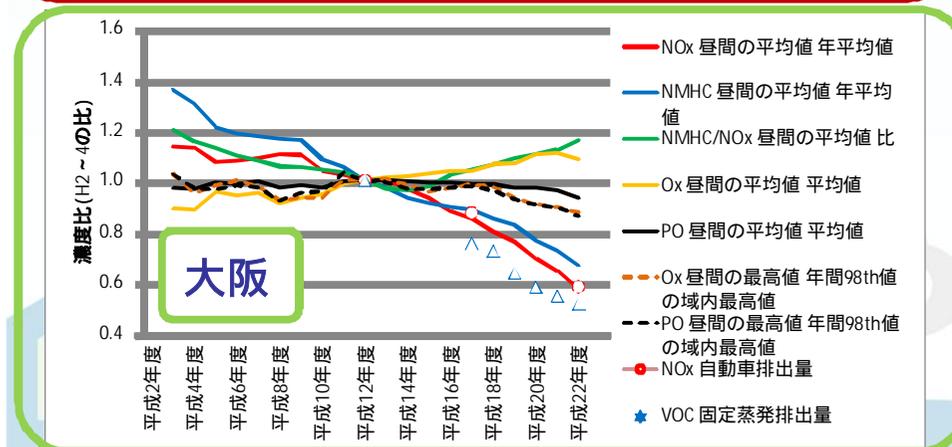
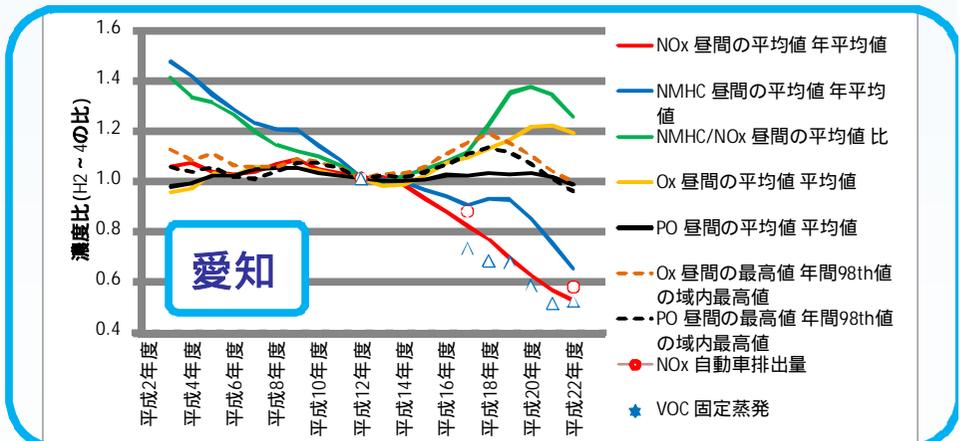
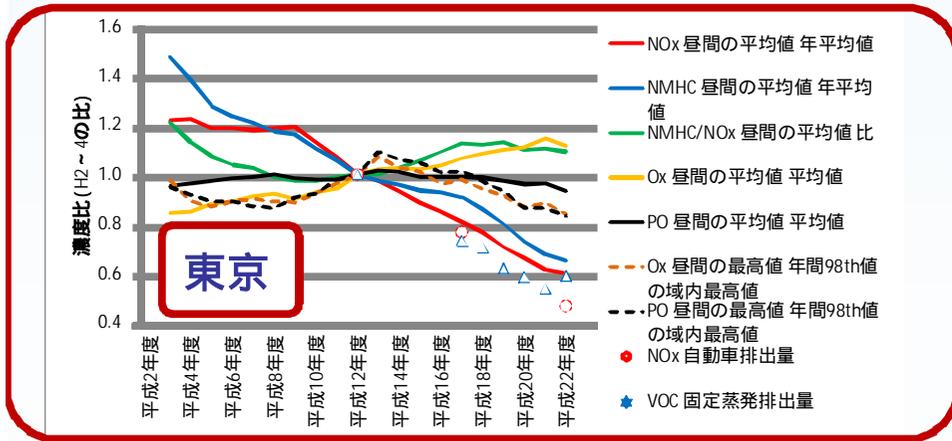


排出量の経年変化を把握するために以下の通り整理した。

固定蒸発VOCは、H6以前はGIOを用いた。H7はJATOP、H12は環境省とし、H7～12は線形内挿した。H17以降は環境省推計値とし、H13～16はPRTRの大気排出量の変化率で補正  
 VOCは固定蒸発の排出量の低下が大きく、次いで自動車の排出の低下が見られた。



光化学オキシダントの前駆物質であるNO<sub>x</sub>・NMHCの濃度と排出量推計値の推移を比較した。都府県別排出量は、自動車NO<sub>x</sub>排出量と固定蒸発VOC排出量を示している。NO<sub>x</sub>は濃度と排出量の変化は概ね一致した。しかしながら福岡は乖離が見られた。VOCは濃度変化と排出量の変化率に差が見られた。



## 前駆物質排出量の動向と濃度との関係

NO<sub>x</sub>とVOC排出量の経年変化を把握した。

NO<sub>x</sub>は経年的に減少傾向が見られた。

NO<sub>x</sub>排出量の減少要因は、自動車NO<sub>x</sub>の低減であった。

VOC排出量は経年的に減少傾向が見られた。

VOC排出量の減少要因は、固定蒸発VOCと自動車の削減であった。

## 光化学オキシダント前駆物質濃度の状況

前駆物質のうちNMHCは低下傾向があることが確認できた。  
ここでは、その内訳（VOC成分濃度）について各地域の特徴を整理した。

項目	内容
目的	前駆物質（VOC成分）の動向把握
データ	VOCモニタリングデータ（環境省）

## 環境省VOCモニタリングの概要

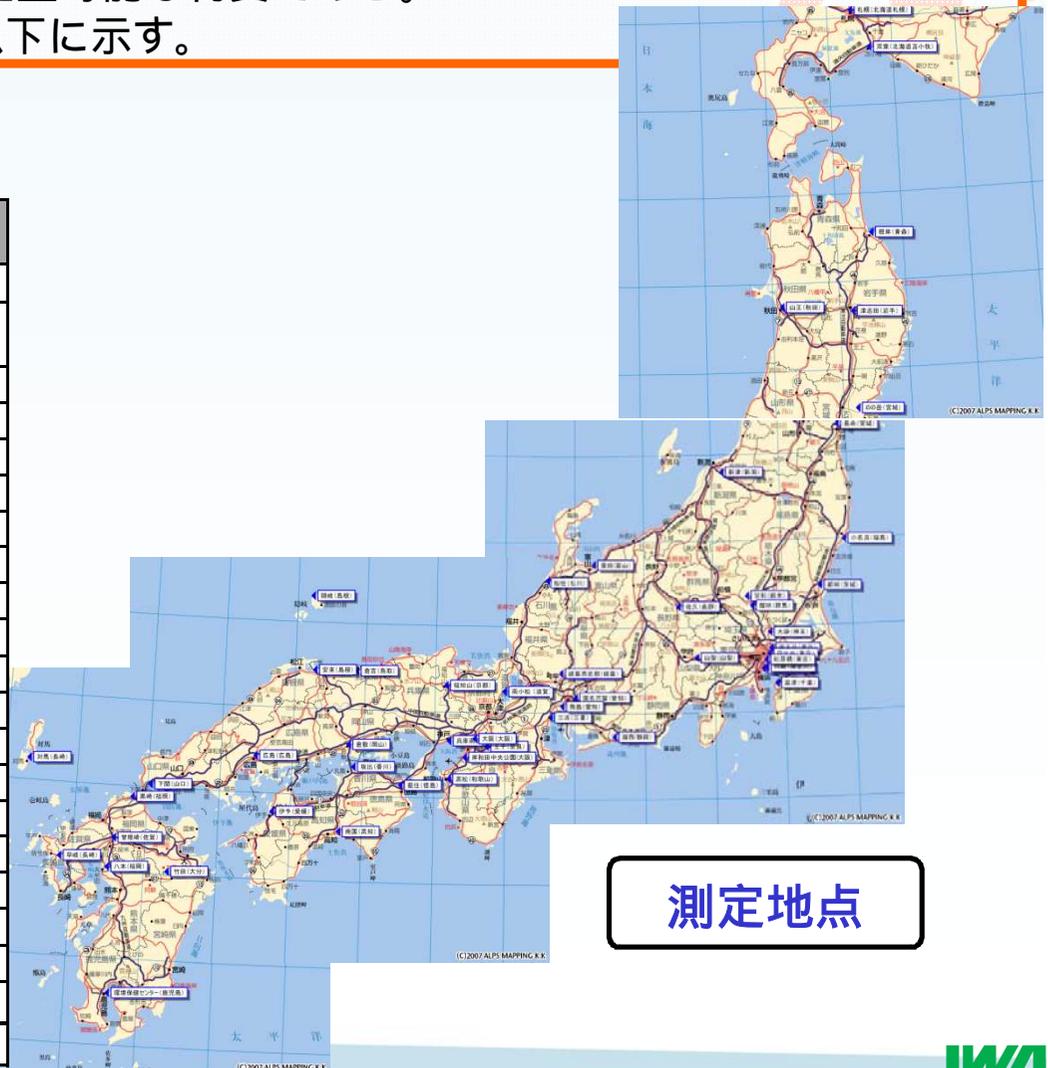
毎月1回、キャニスターによる24時間サンプリングを実施し、GC-MSにより19成分(メタンを含めて20成分)を定量。

測定対象成分は、平成12年度VOC排出インベントリの排出量上位物質のうちキャニスターサンプリング-GC-MS法で定量可能な物質である。

測定対象成分の一覧を物性値と測定地点を以下に示す。

## 測定物質の一覧

物質名	分類	B.P. ( )	$k_{OH}^{*1}$	寿命 (hr) <sup>*2</sup>
トルエン	芳香族	110.6	5.63	9.9
キシレン	芳香族	138-144	16.93	3.3
1,3,5トリメチルベンゼン	芳香族	164.7	56.70	1.0
酢酸エチル	エステル類	77.0	-	-
デカン	脂肪族	174.1	11.00	5.1
ジクロロメタン	その他	40.2	0.14	396
メチルエチルケトン	ケトン類	80.0	1.22	45.5
n-ブタン	脂肪族	-0.5	2.36	23.5
イソブタン	脂肪族	-12	2.12	26.2
トリクロロエチレン	その他	86.6	2.4	23.1
イソプロピルアルコール	アルコール類	83.0	5.10	10.9
酢酸ブチル	エステル類	126.0	-	-
アセトン	ケトン類	56.5	0.17	326.8
メチルイソブチルケトン	ケトン類	116.2	13.00	4.3
n-ヘキサン	脂肪族	68.7	5.20	10.7
n-ブタノール	アルコール類	117.0	8.50	6.5
n-ペンタン	脂肪族	36.1	3.80	14.6
cis-2-ブテン	脂肪族	3.7	56.40	1.0
ウンデカン	脂肪族	195.9	12.30	4.5
*1 at 298K ( $\times 10^{12}$ cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )				
*2 [OH]= $5 \times 10^6$ molecule/cm <sup>3</sup> とした場合の寿命				



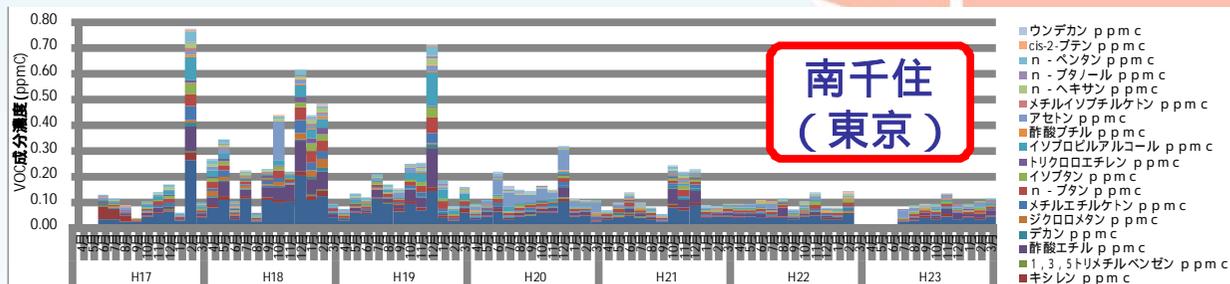
測定地点

VOCモニタリング調査  
(環境省)の測定結果の  
例を右図に示す。これらは  
各地域の一般環境測定地点  
である。(下図)

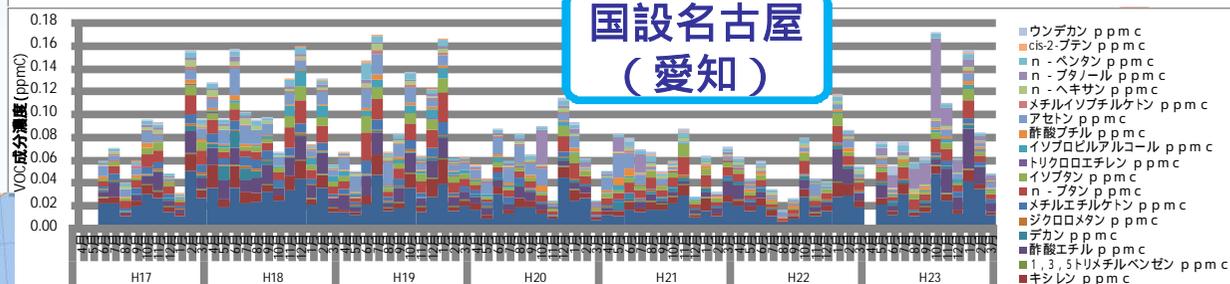
地点毎・月毎にばらつきが  
大きく特異的に高い濃度が  
計測される場合も見られた。



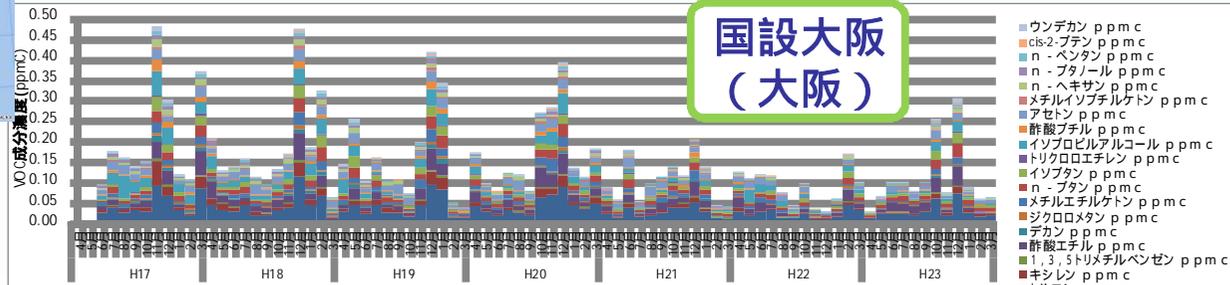
南千住  
(東京)



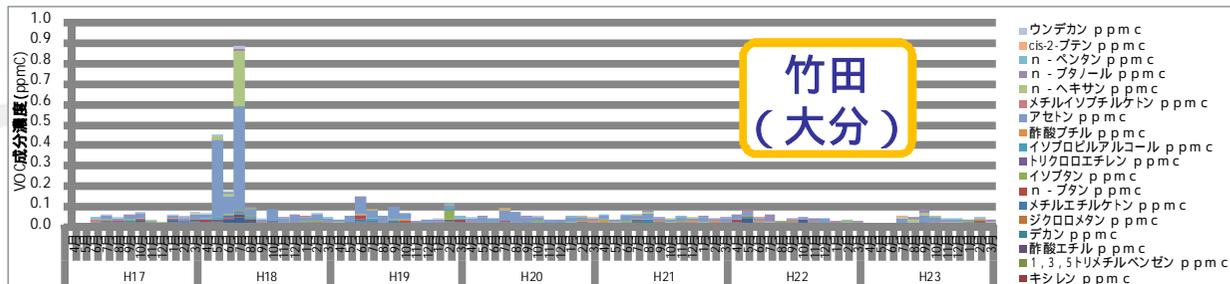
国設名古屋  
(愛知)



国設大阪  
(大阪)

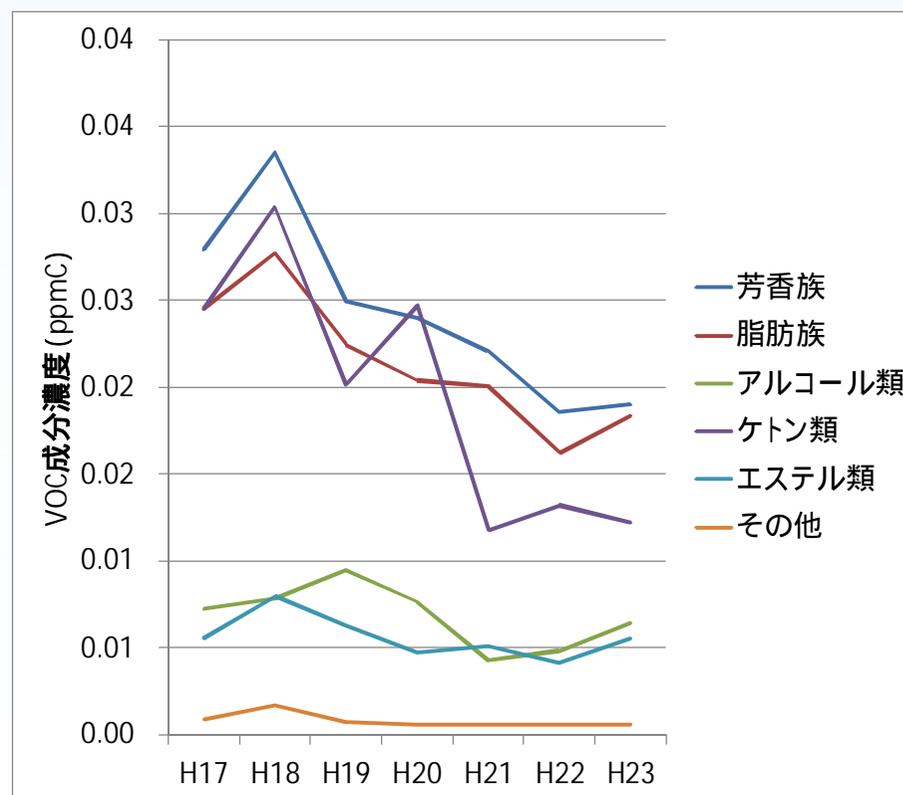
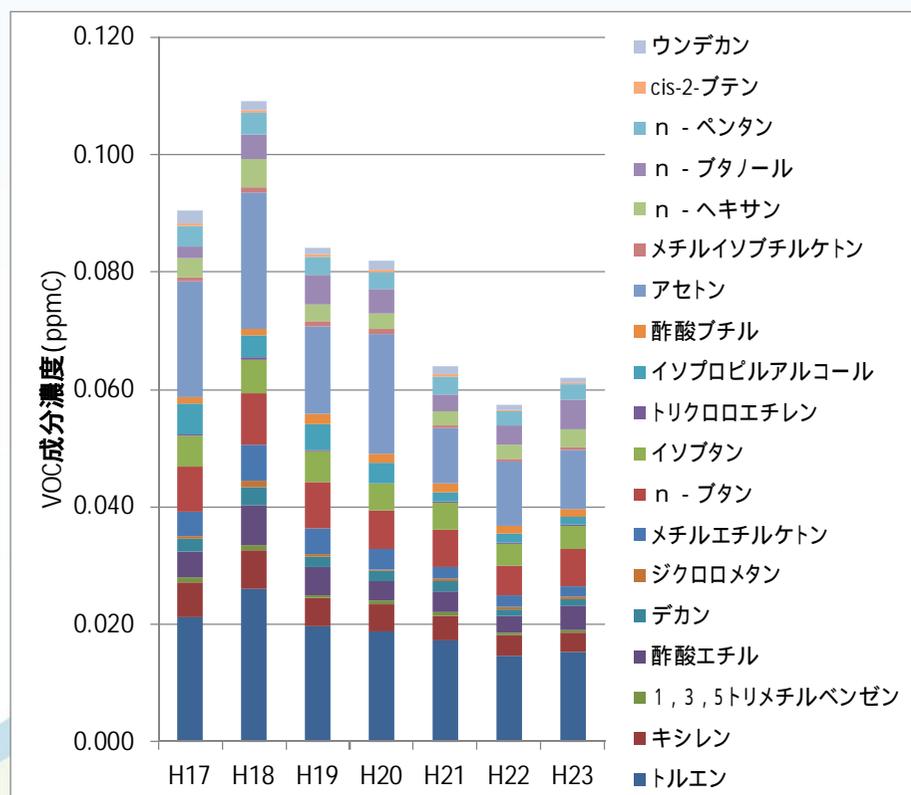


竹田  
(大分)



光化学Oxの前駆物質であるVOCについて、全国平均の成分濃度の経年変化を把握した。解析には、VOCモニタリング調査（環境省）を用いた。

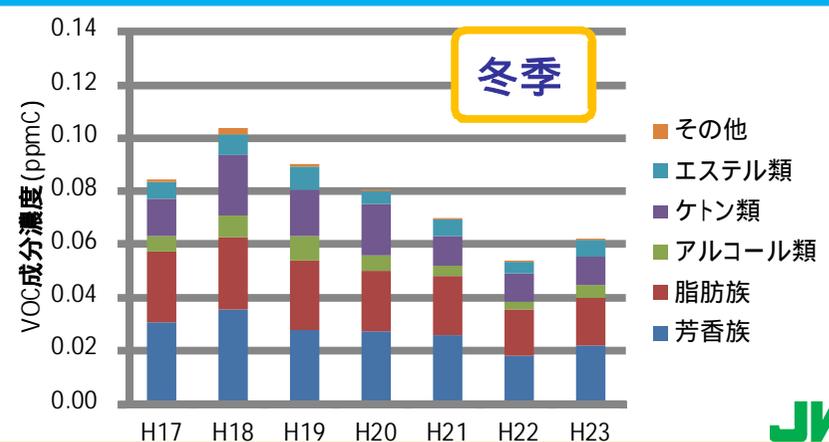
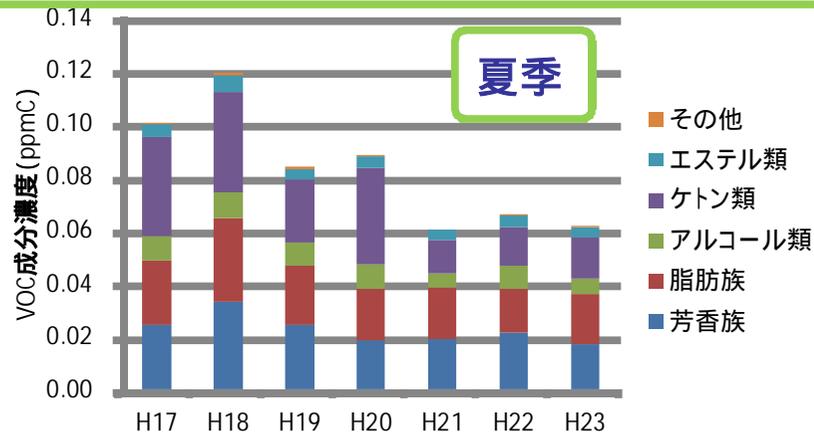
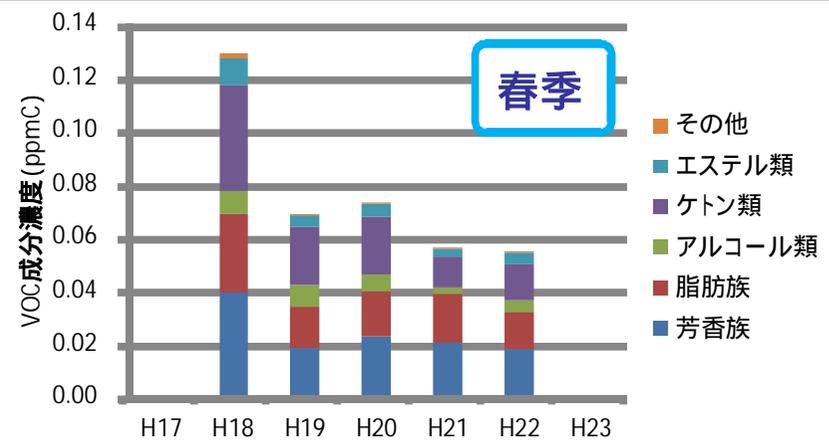
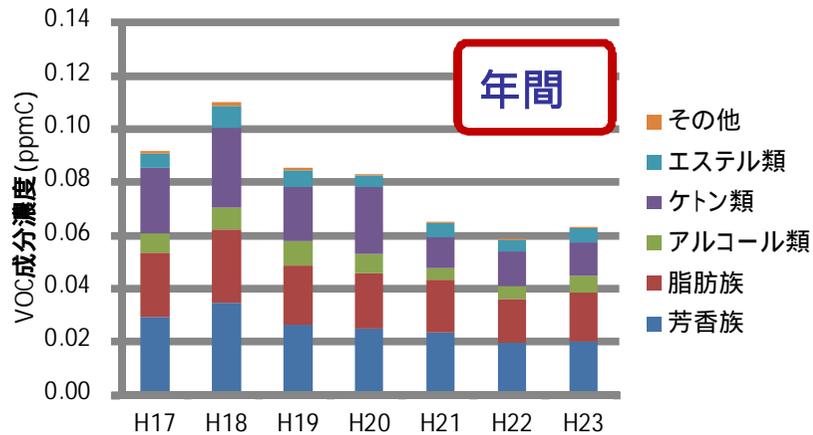
- ・ 全国平均濃度では、トルエンが多く、次いでアセトンが多かった。
- ・ 経年的には、低下傾向が見られた。
- ・ 濃度の低下は、芳香族、脂肪族、ケトン類によるものが多かった。
- ・ アルコール類、エステル類、その他は横ばいであった。



VOC成分濃度の季節ごとの違いについて検討した。

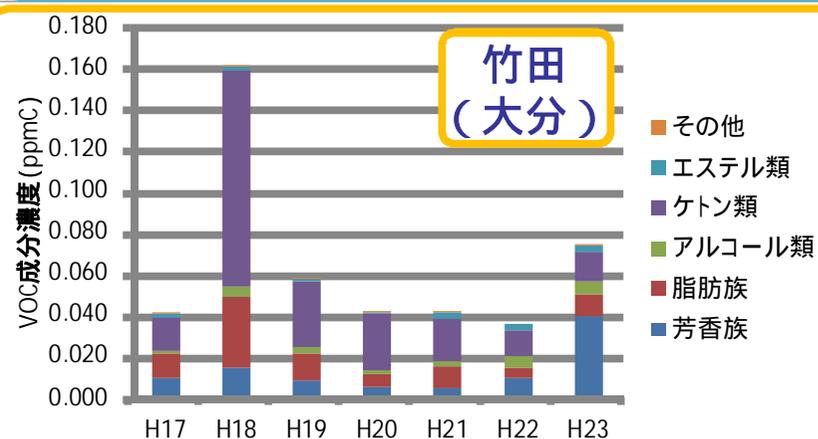
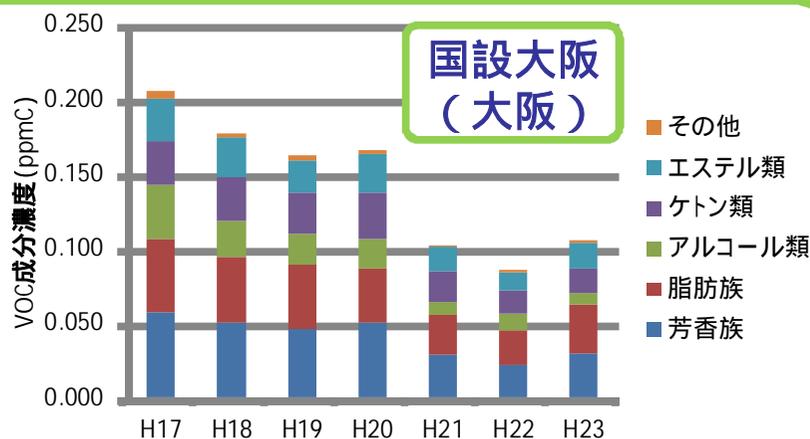
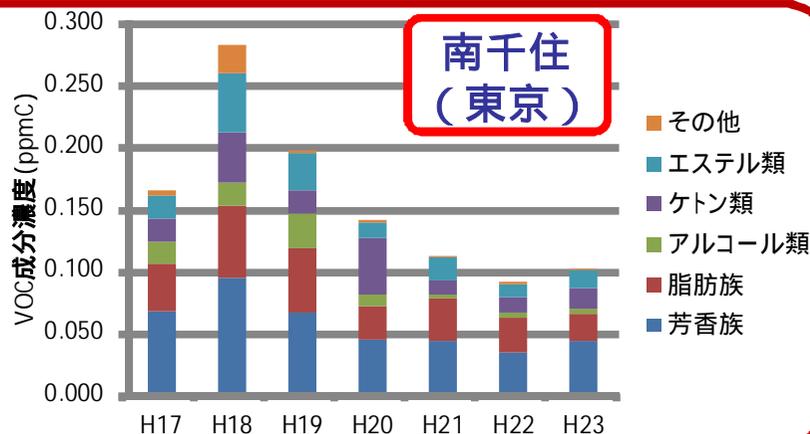
春季（4、5月）夏季（7、8月）、冬季（11～3月）について整理した。

- ・各季節共に、濃度の低下傾向が見られた。
- ・光化学反応が低下する冬季を見ると、H18以降低下傾向が見られ、H23はやや上昇した。

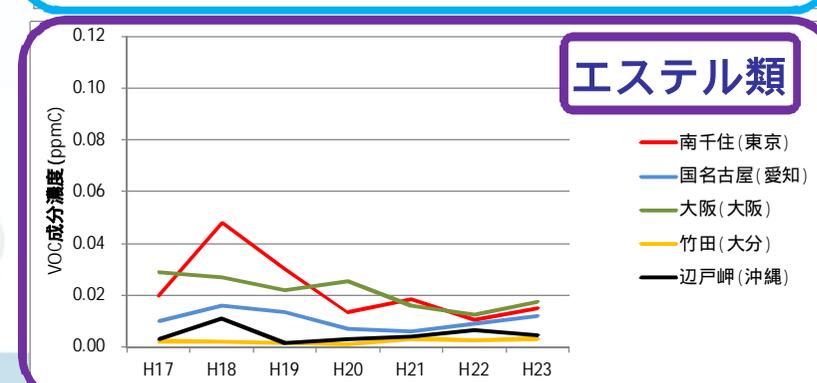
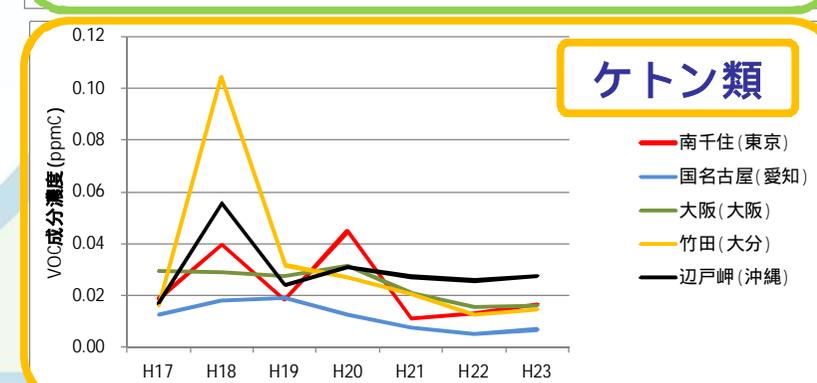
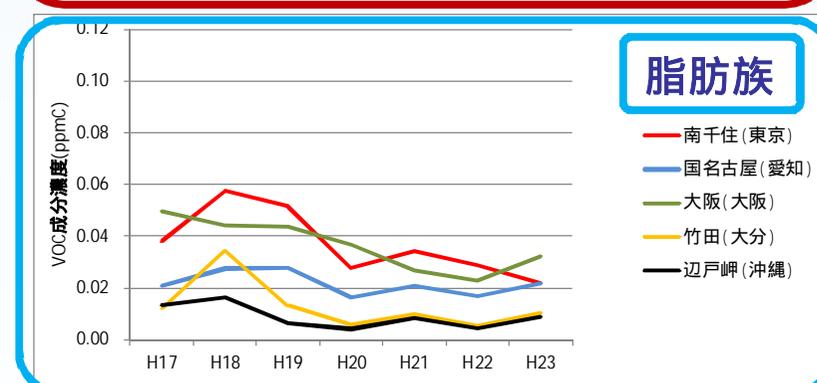
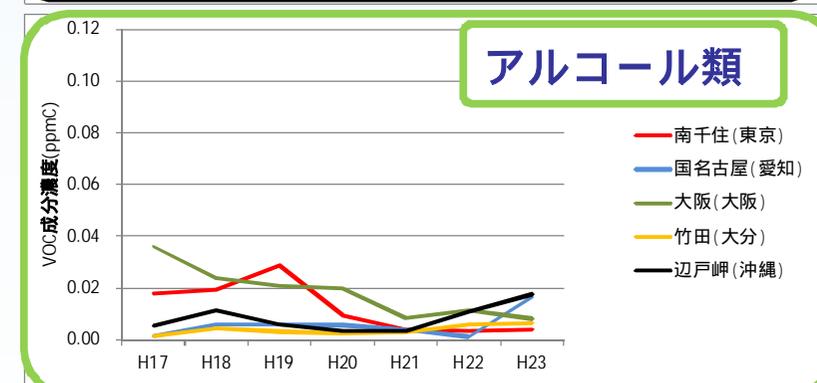
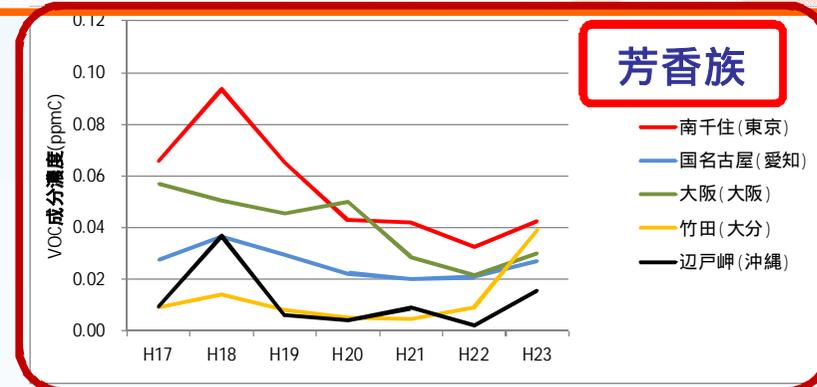
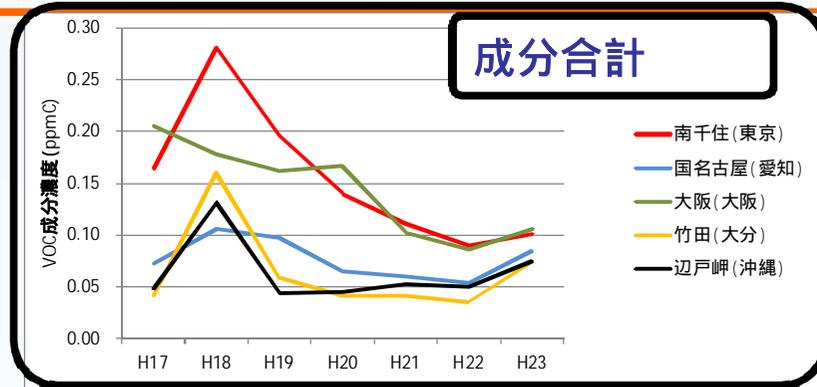


VOC成分濃度の地域性について、年平均値の経年変化を比較した。

- ・各地域ともに経年的に濃度の低下は見られたものの、H23はやや濃度が上昇した。
- ・地域毎に濃度に差が見られ、九州地域はケトン類が多かった。



- ・ 関東・関西はいずれの成分も低下傾向が見られた。
- ・ 東海、関東・関西よりも濃度レベルは低い。芳香族、ケトン類で低下傾向が見られた。
- ・ 九州は、脂肪族で低下傾向が見られ、ケトン類は大幅に低下した。





## 光化学オキシダント前駆物質濃度の状況

VOC成分濃度の経年変化を把握するために、VOCモニタリング調査結果を整理した。

測定頻度（月1回）や地点数の点から、経年変化から外れる濃度も見られたものの、全体的には濃度の改善がみられた。

## Ox・POの朝8時間の濃度傾向

昼間のOx濃度は光化学反応により都市内汚染の影響が強く越境汚染の解析には適さない。一方、朝は光化学反応が弱く、越境汚染の影響が表れやすい。第二回検討会で朝の8時間平均値で越境汚染の影響について検討したところ、九州の朝8時間値は、地域で全体的に濃度の上昇が見られ、越境汚染の影響が見られた。

関東と九州の中間に位置する東海・関西は、両方の傾向が見られ、西の地域ほど越境汚染の影響の強さが見られた。

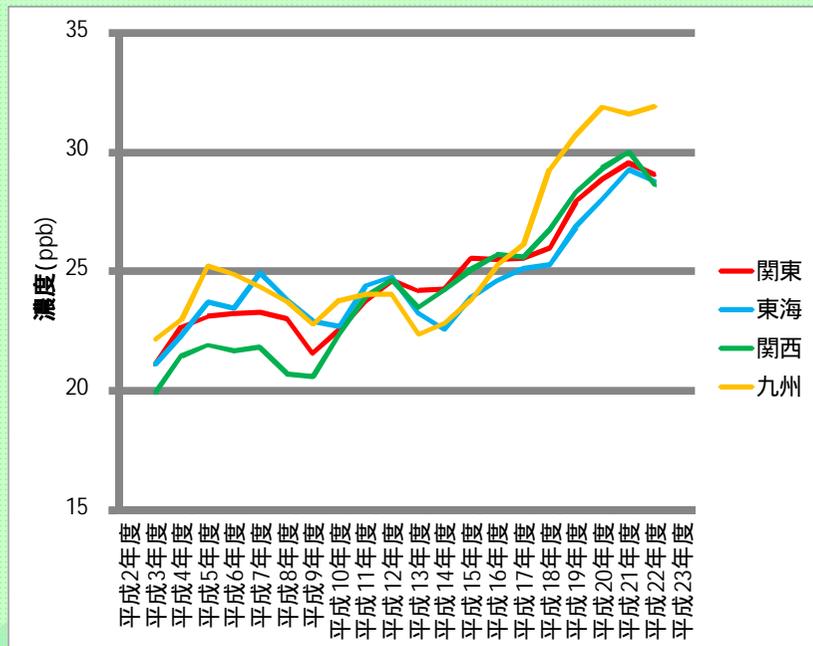
ここでは、越境汚染の検討をさらに進めるために、POによる解析を行った。

項目	内容
目的	越境汚染の影響の把握
データ	Ox・POの朝(0～8時)8時間平均値
統計期間	季節(春季)
空間統計	地域内最高値・地域内最低値・地域内平均値 地域内パーセンタイル値
図表	経年変化 濃度ランク別局数

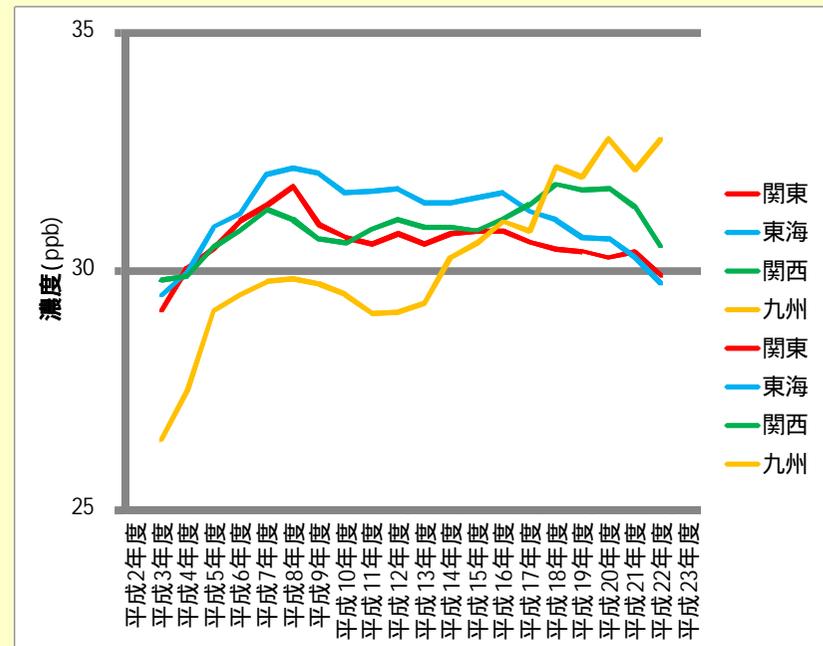
第二回検討会で、越境汚染の影響を検討し、春季に影響が強く見られることを示した。この結果、Ox（左図）は九州とそのほかの地域で濃度上昇に差が見られた。（前回提示）同様にPOの春季の朝8時間平均値の期間・地域平均値（3年移動平均）を整理した。（右図）

- ・ 関東・東海は濃度が横ばいから低下する傾向が見られ、九州は上昇傾向がみられた。
- ・ 関西はH15頃より濃度上昇が見られH18から横ばいとなった。
- ・ 九州で越境汚染の影響が強く表れ、関西でもやや影響がみられた。

Ox（4～5月・朝）



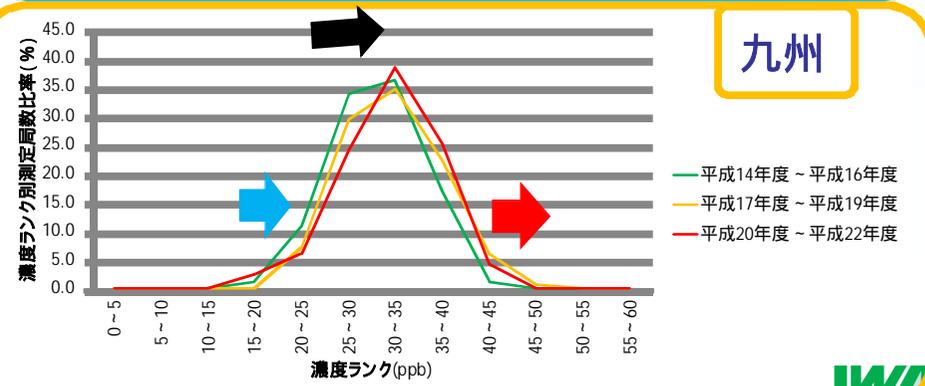
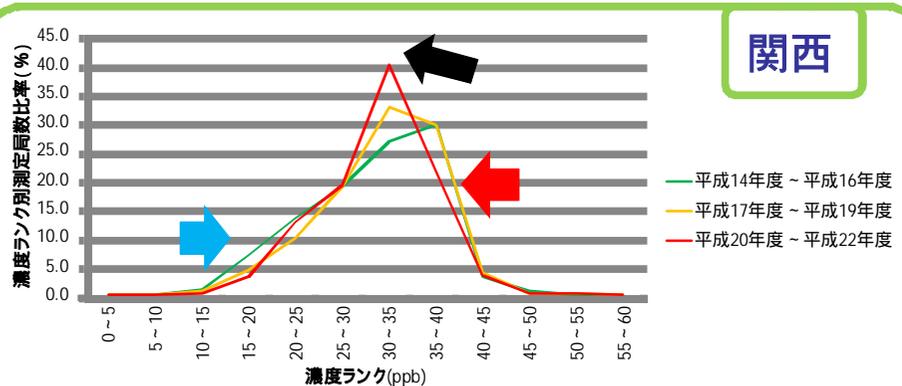
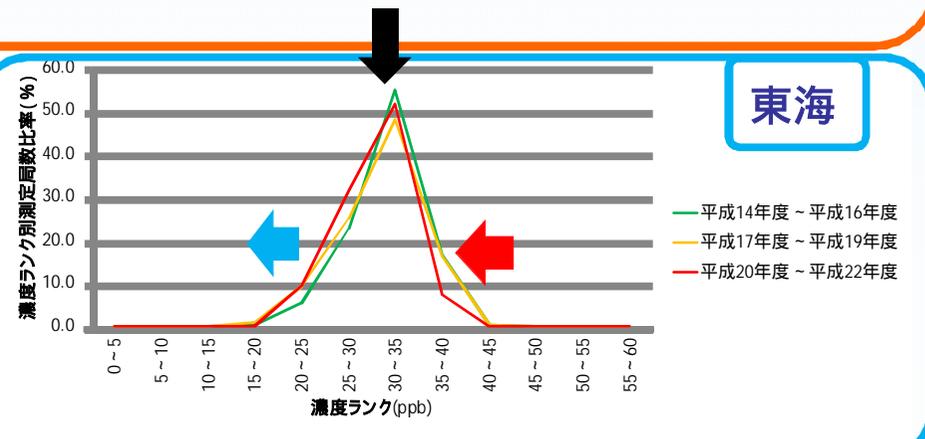
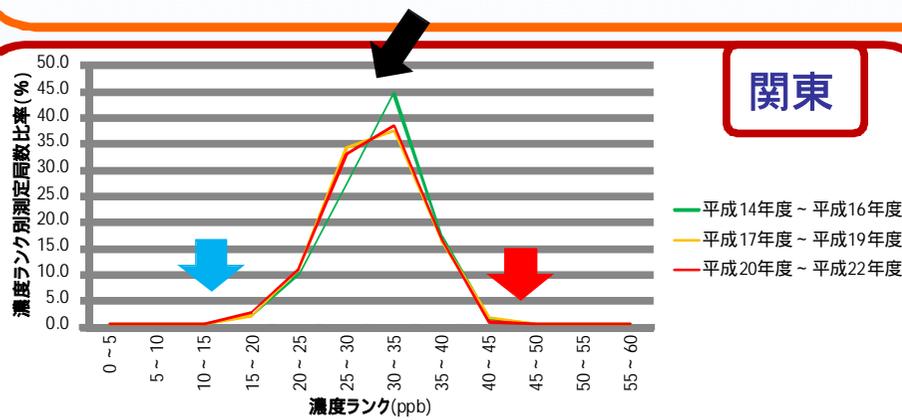
PO（4～5月・朝）



POの春季・朝8時間値の測定局平均濃度のランク別局数比率について検討した。九州の濃度変化はH15付近から大きくなっていることから、H14-16、H17-H19、H20-22についてランク別局数を示した。参考に、Oxの結果（第二回検討会資料）を示す。

PO 3ヶ年度別濃度ランク別測定局数比率の分布（下図）

- ・ 関東・東海は、ランク別測定局数の分布に変化がみられない。
- ・ 九州は、分布が全体に高濃度側にシフトした。

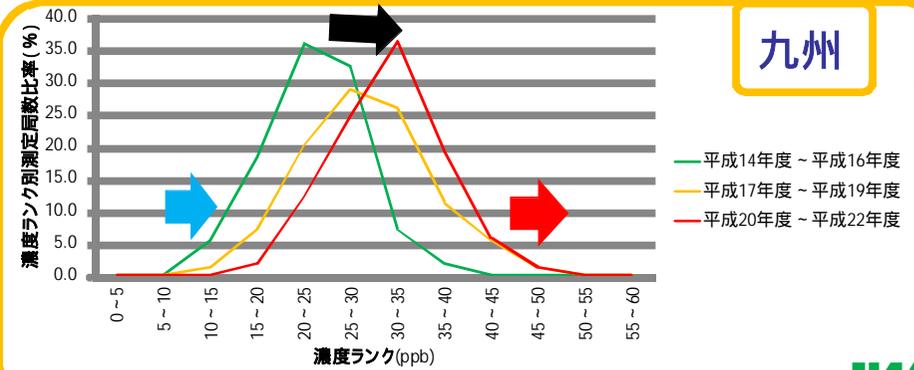
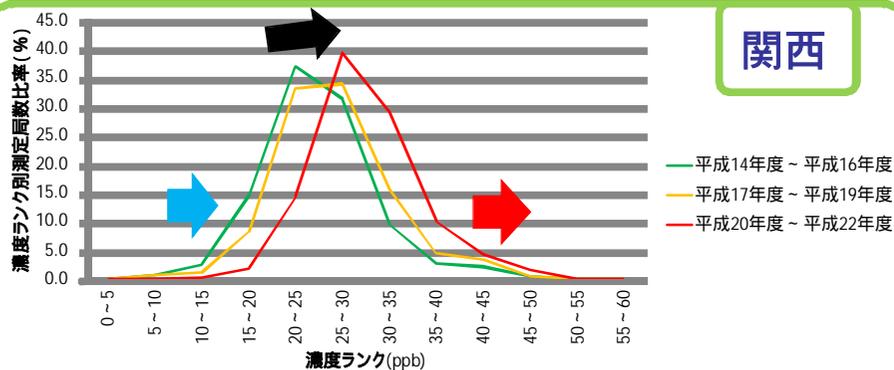
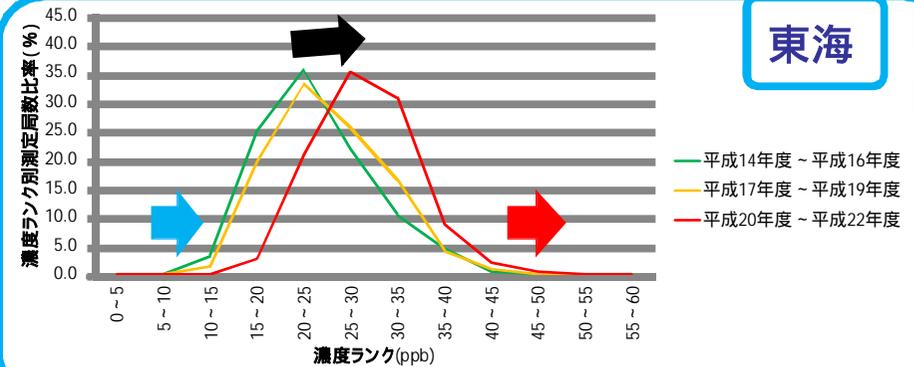
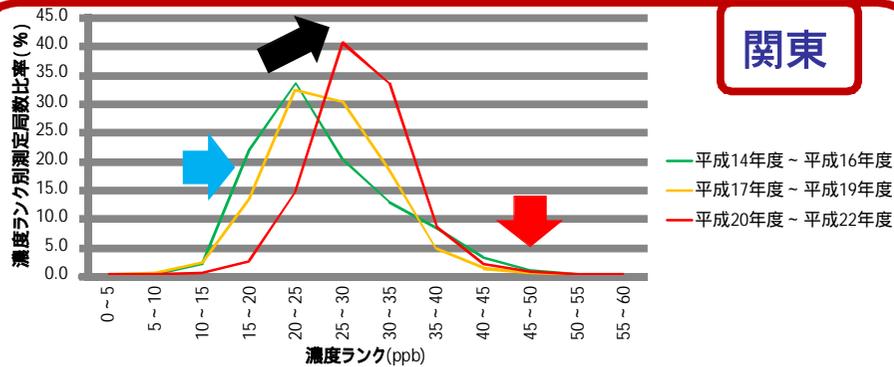


【第二回検討会資料】

春季・朝8時間値の測定局平均濃度のランク別局数比率について検討した。九州の濃度変化はH15付近から大きくなっていることから、H14-16、H17-H19、H20-22についてランク別局数を示した。

3ヶ年度別濃度ランク別測定局数比率の分布(下図)

- ・ 最多ランクは、いずれの地域も上昇傾向がある。
- ・ 関東は、高濃度側の局の変化は少なく、低濃度側の局数が減少する。
- ・ 九州は、分布の形状は同じだが、分布は高濃度側にシフトした。



## Ox・POの朝8時間の濃度傾向のまとめ

越境汚染の影響が大きい春季について、朝のPOの8時間値の平均値を用いて、その影響を検討した。九州の朝8時間値（PO）は、地域で全体的に濃度の上昇が見られ、越境汚染の影響が見られた。九州は特に越境汚染の影響が強くみられ、関西においてもその傾向がやや見られた。東海・関東は、越境汚染の影響はあるものの西日本に比べると小さい。

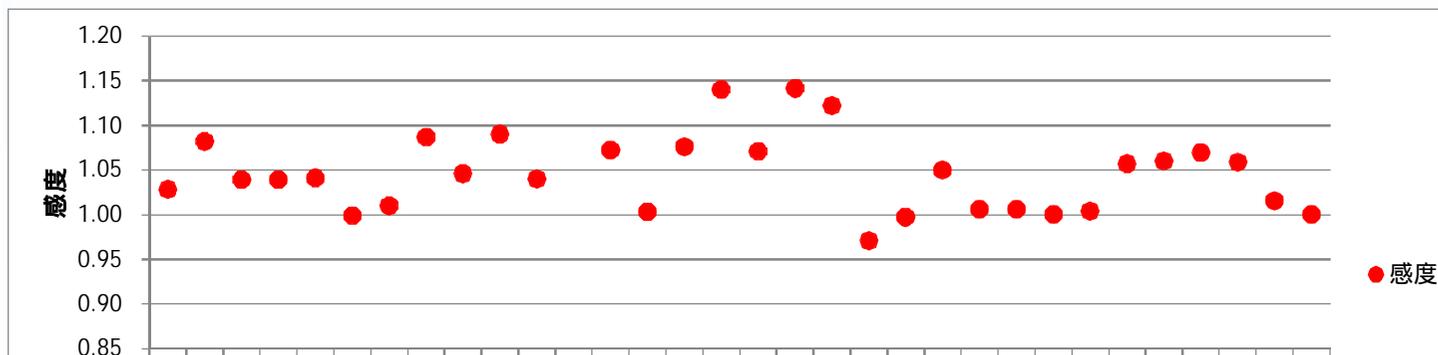
## 光化学オキシダント測定器の校正方法変更に伴うデータの影響

平成22年3月の大気常時監視マニュアルの改訂から、Ox自動測定器の校正方法がKI法からUV法に変更となり、標準器及び校正の伝播の体制が構築された。  
第二回検討会では、更生法変更前後の濃度に差があることが指摘された。

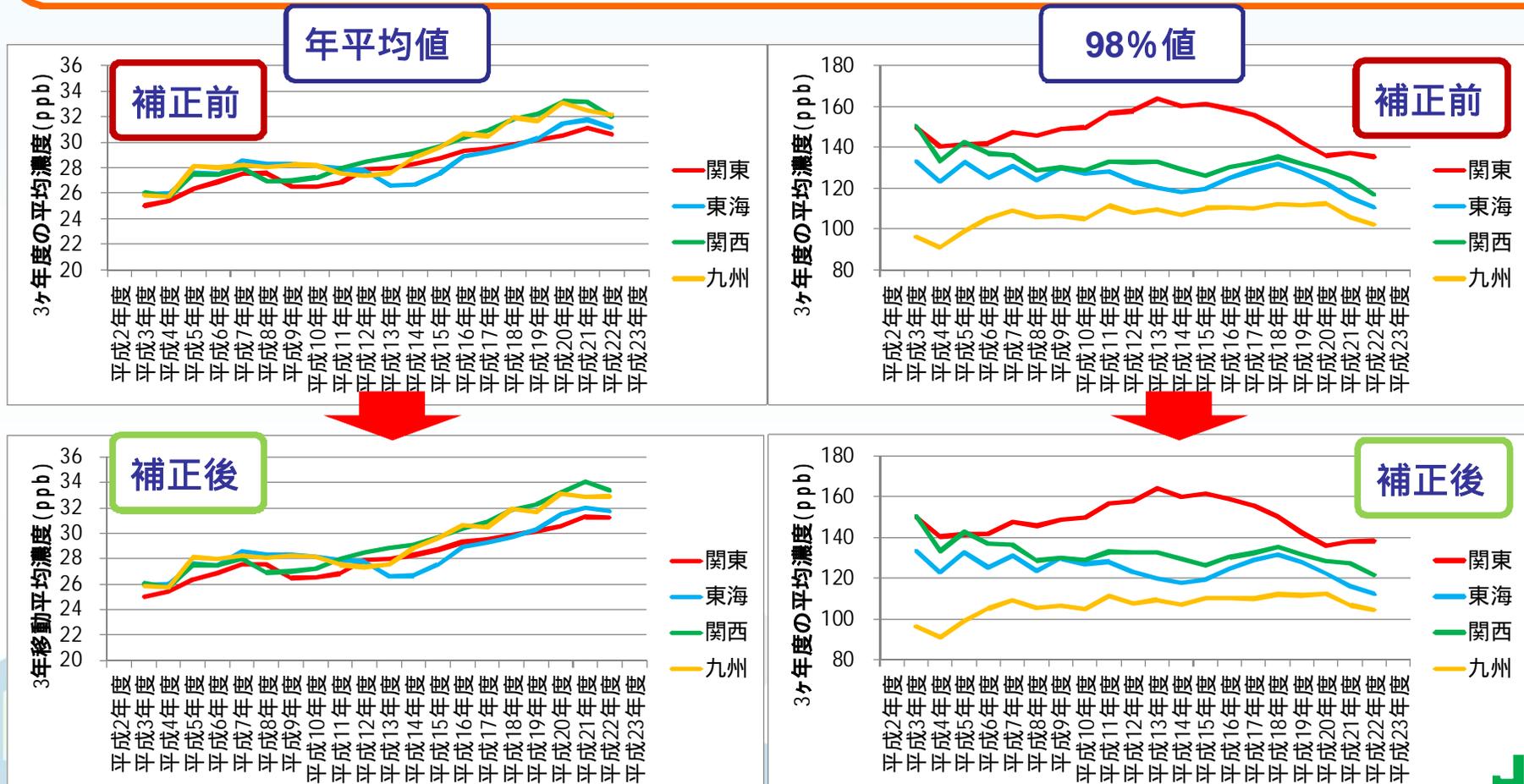
光化学オキシダント自動測定器精度管理業務報告書（環境省）から標準器の校正時の感度を整理し、測定濃度への影響を検討した。

- 各自治体の基準器の校正状況と実施日を整理した。
- 感度から見ると最大で14%、平均5%程度のずれが見られた。
- 校正後はほぼ感度は1.0となっていたことから校正前後で5%程度の濃度の違いが考えられる。
- 基準器校正後、1~2か月程度で測定局に反映されているとすると平成22年4月頃に校正を実施日した自治体のOx濃度は、5%程度濃度が低くなっている可能性がある。

自治体	実施日
埼玉県	2010.4.14
東京	2010.8.4
神奈川	2010.4.22
横浜市	2010.4.22
川崎市	2010.4.22
千葉県	2010.4.13
群馬県	2010.10.6
栃木県	2011.2.7
山梨県	2011.1.17
茨城県	2011.1.20
愛知県	2010.3.17
三重県	2011.3.29
名古屋市	2011.2.23
岡崎市	2010.12.27
兵庫県	2010.4.5
姫路市当	2010.4.5
奈良県・奈良市	2010.4.12
尼崎	2010.4.19
神戸	2010.5.11
大阪府	2010.10.25
京都市	2010.11.8
滋賀県	2011.1.19
堺市等	2011.1.26
明石市等	2011.2.14
京都府	2011.2.17
東大阪市等	2011.2.22
大阪市	2011.3.18
山口	2010.11.15
福岡県	2010.3.19
北九州市	2010.11.2
福岡市	2010.9.29
大牟田市	2011.1.25



- 各地域毎に平均感度を算出し、  
昼間の平均値の年平均値（3年平均）と  
昼間の最高値の年間98%値の域内最高値（3年平均）  
を校正前濃度を試算した。
- 年平均値は濃度上昇傾向となった。
- 98%値は低下傾向であった。



## 光化学オキシダント測定器の校正方法変更に伴うデータの影響

校正方法の変更に伴う測定値への影響について検討した。  
平均値については、平成22年以降に傾向の変化が若干あった。  
高濃度統計値については、濃度の改善傾向は変わらなかった。  
測定機関によっては10%以上の変化がある場合も見られたことから、  
平成22～23年度前後の測定値の連続性に注意が必要である。