

光化学オキシダント対策の効率的な推進に関する研究(2)

-近年の窒素酸化物濃度の減少傾向の特徴と光化学オキシダント濃度に与える影響-

齊藤 伸治 上野 広行

要 旨

光化学オキシダント(O_x)の原因物質である窒素酸化物(NO_x)に占める二酸化窒素(NO_2)の割合の増加傾向について、その要因を検討した。2001～2012年に都内自排局で得られた1時間データを用いて自動車排ガス中の NO_2/NO_x 比を推定したところ、わずかに増加する傾向がみられたが大気中の NO_2/NO_x 比の増加傾向を説明しうるほどではなかった。都内一般局の1時間データを用いて季節別、時間帯別に解析したところ、大気中 NO_2/NO_x 比の増加傾向は秋季と冬季の夜間に顕著であった。秋季の夜間は2005～2006年の間に、冬季の夜間は2008～2010年の間に O_x と NO 濃度が逆転し、近年では夜間においても O_x 濃度が NO 濃度を上回る状況となっていた。かつては、 NO と O_3 との反応により、 O_3 が消失され NO が高濃度となる状況にあったが、近年は O_3 によって NO が NO_2 に酸化され、 O_3 が残存する状況にあると思われる。このような状況の変化により、 NO_2/NO_x 比が増加していると考えられた。

次に NO_x 濃度の減少が O_x 濃度へ与える影響をポテンシャルオゾン(PO)濃度を用いて検討した。 O_x 高濃度日(日最大 O_x 濃度が120 ppbを超過した日)における昼間(13～16時)の PO 濃度は、約122 ppb(2001～2006年)から約113 ppb(2007年～2012年)とおおよそ10 ppb減少していた。一方、 O_x 濃度は95 ppbから91 ppbへとおよそ4 ppbの減少だった。 PO 濃度と比べて O_x 濃度の減少が緩やかであったのは、 NO によるタイトレーション効果の低下に起因すると思われる。 O_x 濃度は NO によるタイトレーション効果の低下にしたがって PO 濃度に近づくため、高濃度 O_x の発生を抑えるためには、VOC等の削減対策を進めることで PO 濃度を減少させることが重要であると思われる。

キーワード：窒素酸化物 (NO_x)、光化学オキシダント (O_x)、ポテンシャルオゾン (PO)、タイトレーション効果

1 はじめに

近年、東京都においては、光化学オキシダント(O_x)の原因物質である窒素酸化物(NO_x)や揮発性有機化合物(VOC)の濃度は減少傾向を示している¹⁾。しかしながら、 O_x の年平均値はわずかに増加する傾向にあり、夏季に発生する注意報発令レベルの高濃度($O_x > 120$ ppb)の発生についても、依然として解消には至っていない。 NO_x は一酸化窒素(NO)と二酸化窒素(NO_2)からなるが、 NO 、 NO_2 ともに大気中の濃度は減少傾向にある。一方、 NO_x に占める NO_2 の割合(NO_2/NO_x 比)は年々増加していることが報告されており¹⁾、これまで発生源においては、排出される NO_x のおよそ10%が NO_2 であるとされてきたが、この割合が増加しているとの報告もある²⁻⁴⁾。都内における NO_2/NO_x 比の増加傾向の原因については、発生源の影響によるものなのか、大気中での化学反応の状況変化によるものなのかは明確になっていない。そこで、 NO_x の主要発生源である自動車排ガス中の NO_2/NO_x 比について経年変化を調査した。また、大気中での化学反応

の状況変化による NO_2/NO_x 比の増加の要因を検討した。さらに、 NO_x 濃度の減少が O_x 濃度へ与える影響について考察をおこなった。

2 使用データと解析方法

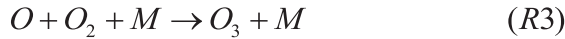
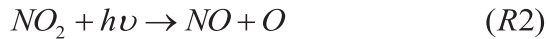
解析には、2001年～2012年に都内(区部)の常時監視測定局で得られた O_x 、 NO_x (NO 、 NO_2)の1時間データを使用した。また、後述するように、大気中での化学反応状況の変化による NO_2/NO_x 濃度比の増加要因、 O_x 濃度への影響評価については、 O_x をオゾン(O_3)とみなし、ポテンシャルオゾン(PO)⁵⁾を求めることで考察をおこなった。ここで PO とは、以下に示すような考え方に基づくものである。

大気中に放出された NO は O_3 と反応し、 NO_2 と O_2 となるため、 O_3 を減少させる：



日中においては、 NO_2 が太陽光($h\nu$)によって NO と O

に分解され、 O_3 が生成される：



ここで、Mとは第3体の気体である。(R1)の反応によって O_3 濃度が減少する効果をNOによるタイトレーション効果と呼ぶ⁶⁾。また、NOから NO_2 への酸化は、VOCと水酸化ラジカルとの反応を端緒として生成される過酸化ラジカル等によってもなされる。したがって、 NO_x の排出量が多い都市域などでは O_3 濃度の変化要因について、NOのタイトレーション効果による O_3 の消失と O_3 の光化学生成のどちらに起因するかを判断することが困難な場合がある。そこで、 O_3 と NO_2 との和から一次排出される NO_2 を差し引いた値を保存量（ポテンシャルオゾン；PO）として扱うことが提案されている⁶⁻⁷⁾：

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - \alpha \times [NO_x] \quad (1)$$

ここで、 α は発生源における NO_x に対する NO_2 の比率であり、日本においては一般に0.1が用いられている²⁾。POはNOによるタイトレーションでは変化しないが、過酸化ラジカルとNOとの反応による O_3 の生成があった場合には増加する。また、他地域からの移流の影響を受けた場合には変化する。

ここでは、 O_x 濃度、 NO_x 濃度、 NO_2/NO_x 濃度比とPO濃度について昼夜別、季節別に検討することにより、 O_x 濃度の変化要因について考察を行う。

3 結果と考察

(1) 発生源における NO_2/NO_x 比

NO_x の主要発生源である自動車の排ガスについて、自排局データを使用して NO_x に占める NO_2 の割合(NO_2/NO_x 比)を調べた。自動車から排出された NO_x は大気中で(R1)や(R2)で示す化学反応を起こし、 NO_2/NO_x 比は容易に変化する。そこで、光化学反応や拡散の影響を取り除くために、取り込み口が道路から5m以内にあり風速を測定している測定局(亀戸、国立、八幡山、松原橋)を選定し、冬季(12月～2月)の夜間(21:00～24:00)において1時間平均風速が1.0 m/s以下のデータのみを用いた。 NO_x 濃度と NO_2/NO_x 比の関係を図1に示す。 NO_x 濃度が高いほど自動車排ガス中の NO_2/NO_x 比を反映していると

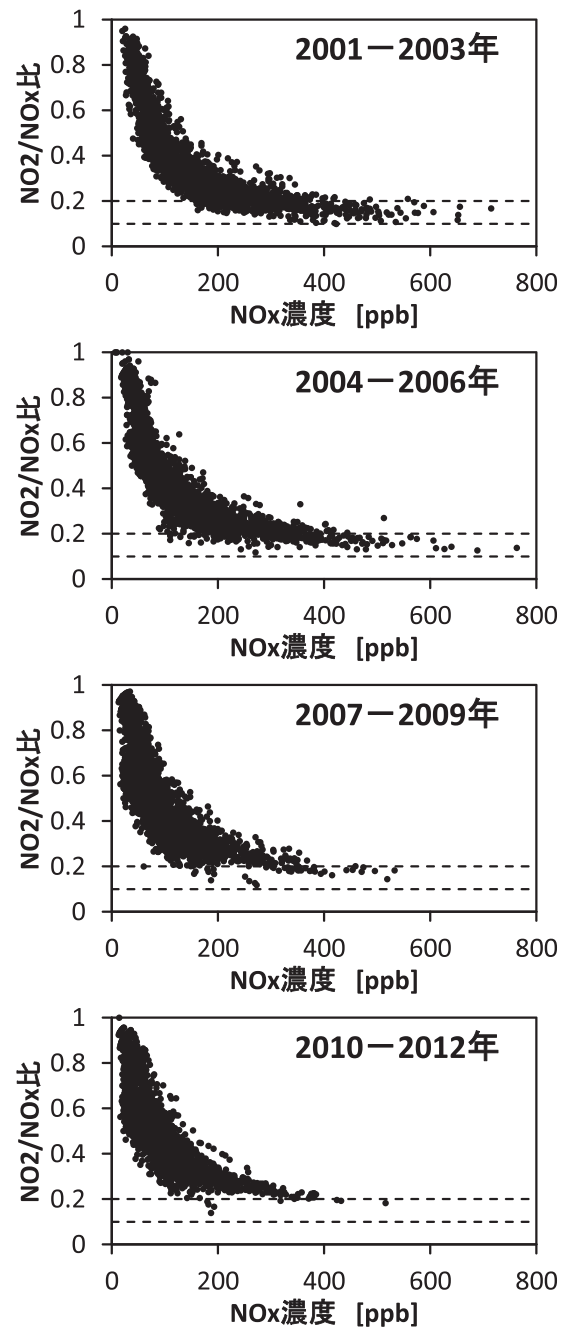


図1 NO_x 濃度と NO_2/NO_x 比との関係

考えられる。2001～2003年、2004～2006年は NO_x 濃度が高くなるにしたがって NO_2/NO_x 比が0.1～0.2へと近づいている。一方、2007～2009年、2010～2012年はおよそ0.2へと近づいていることから、排ガス中の NO_2/NO_x 比はわずかに増加していると考えられる。都内のトンネル調査で得られたディーゼル車の排出係数においても、1998年($NO_2/NO_x \approx 0.1$)と2011年($NO_2/NO_x \approx 0.15$)では NO_2/NO_x 排出量比が増加しており⁹⁾、今回の結

果と整合していた。日本においてはこれまで自動車排ガス中の NO_2/NO_x 比として一般に 0.1 とされてきた²⁾。一方、ロンドンにおいては、1997 年 ($\text{NO}_2/\text{NO}_x \approx 0.05 \sim 0.06$) から 2003 年 ($\text{NO}_2/\text{NO}_x \approx 0.17$) にかけて増加していることが報告されている³⁾。

大気中の NO_2 に占める一次排出 NO_2 ($\alpha \times \text{NO}_x$) と、二次生成 NO_2 ($\text{NO}_2 - \alpha \times \text{NO}_x$) の割合の経年変化を NO_2/NO_x 比と併せて図 2 に示す。 α は第 2 章で述べたように発生源における NO_x に対する NO_2 の比率である。ここでは図 1 に基づき、2001 年 ($\alpha = 0.15$) から 2012 年 ($\alpha = 0.2$) にかけて直線的に増加したと仮定した。大気中の NO_2 に占める一次排出 NO_2 の割合は 25% (2001 年) から 27% (2012 年) とわずかな増加であり、排ガス中の NO_2/NO_x 比の増加が、大気中 NO_2/NO_x 比の増加の主要因ではないと思われる。

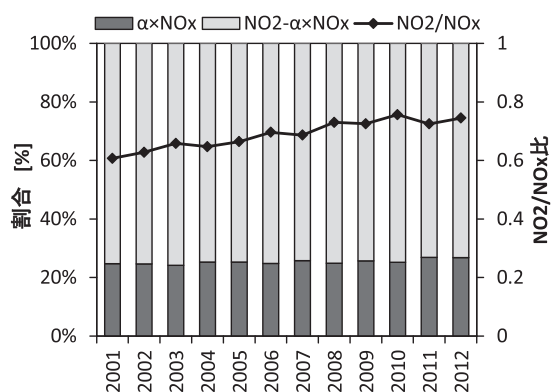


図 2 大気中 NO_2 に占める一次排出 NO_2 ($\alpha \times \text{NO}_x$) と二次生成 NO_2 ($\text{NO}_2 - \alpha \times \text{NO}_x$) の割合と NO_2/NO_x 比の経年変化

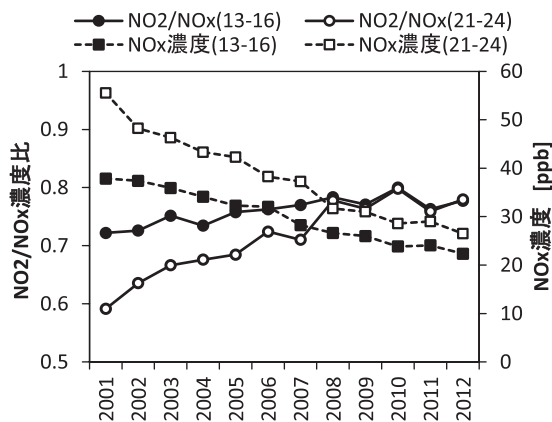


図 3 昼間(13-16 時)と夜間(21-24 時)における NO_x 濃度と NO_2/NO_x 比の経年変化

(2) 大気中の NO_2/NO_x 比

区部一般局の昼夜別 NO_x 濃度と NO_2/NO_x 比の経年変化を図 3 に示す。 NO_x 濃度は 2001 年以降昼夜ともに減少傾向が続いており、夜間の減少が顕著である。対照的に NO_2/NO_x 比は増加傾向にあり、特に夜間の NO_2/NO_x 比の増加が顕著に見られる。次に、 NO_2/NO_x 比の出現する割合を図 4 に示す。昼間については NO_2/NO_x 比が 0.8~0.9 となるものが最も多く、0.8 以上となる割合が年々増加している。一方、夜間については NO_2/NO_x 比が 0.9 以上となる割合が顕著に増加していることがわかる。

区部一般局における O_x 濃度と NO 濃度の経年変化を季節と昼夜を分けて図 5 に示す。 O_x については、春季、夏季の昼間は横ばいから減少の傾向がみられた。夏季の夜間は明瞭な変化はないが、春季の夜間は増加の傾向がみられた。一方、秋季、冬季については、昼夜ともに緩やかな増加が続いている。 NO については、四季を通じて濃度の減少が続いている。秋季の夜間については 2005~2006 年の間に、冬季の夜間については 2008~2010 年の間に O_x と NO の濃度が逆転し、近年では夜間においても O_x 濃度が NO 濃度を上回る状況となっている。以上の

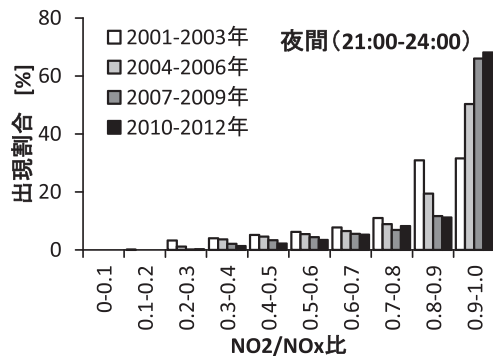
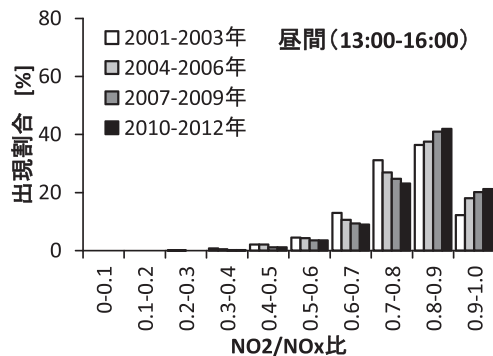


図 4 昼間(13-16 時)と夜間(21-24 時)における NO_2/NO_x 比の出現割合

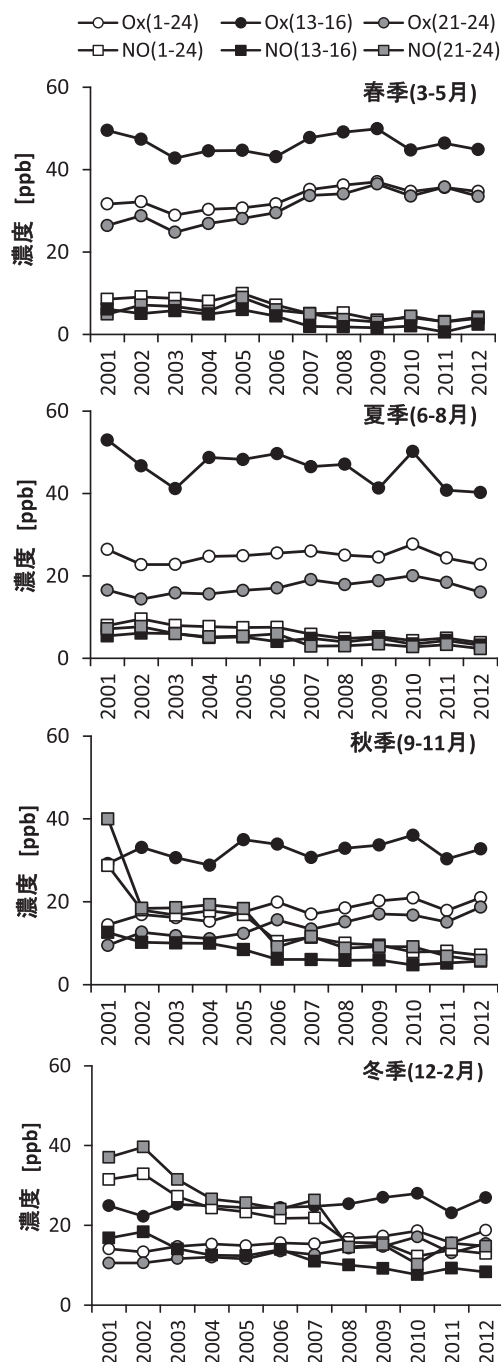


図5 季節ごとの昼間(13-16時)と夜間(21-24時)におけるOx濃度とNO濃度の経年変化

ことから、秋季から冬季にかけてのNOによるタイトレーション効果の低下が、 NO_2/NOx 比とOx濃度の増加要因となっていることが示唆される。かつてはNOが高濃度であったため、(R1)により O_3 が消失し、夜間においては(R2)の反応が起こらないため、NOが蓄積される状況だったと思われる。それに対し、近年ではNO濃度の低下したことによって O_3 が残存するような状況に変化したと考えられる。

(3) NOx 濃度とOx濃度との関係

2001～2012年の夏季昼夜別のOx濃度、PO濃度、および、POに占める NO_2 とOxの割合を図6に示す。PO濃度については式(1)から求めた。 α の値は前節と同様に、2001年($\alpha=0.15$)から2012年($\alpha=0.20$)にかけて直線的に増加したと仮定した。昼間については、PO濃度が73 ppb(2001年)から52 ppb(2012年)にかけて約20 ppbの減少がみられており、Ox濃度も53 ppbから40 ppbへと減少している。PO濃度の減少は、NOを NO_2 に酸化する O_3 以外の物質である過酸化ラジカル等の濃度が減少したことを示唆しており、過酸化ラジカルを生成するVOC等の低減効果と思われる。また、Ox濃度のほうがPO濃度よりも減少が緩やかであるのは、POに占める二次生成 NO_2 (すなわち、NOによるタイトレーション効果： $\text{NO}_2-\alpha \times \text{NOx}$)の割合が減少していることに起因すると思われる。夜間については、光化学反応が起こらないため、移流の影響を受けなければPO濃度は一定に保たれる。夜間のPO濃度は、2001～2010年にかけて35 ppb

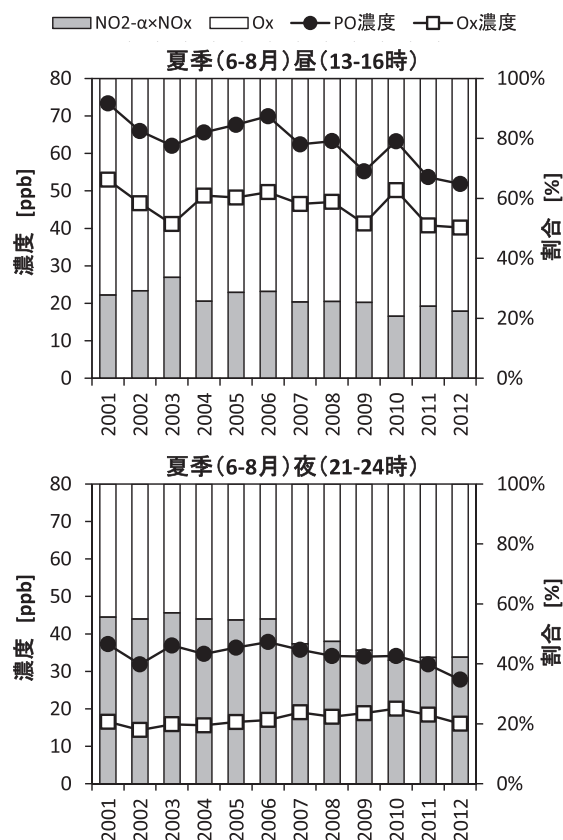
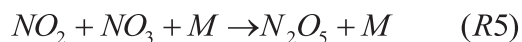
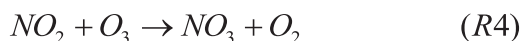


図6 夏季の昼間(13-16時)と夜間(21-24時)におけるOx濃度、PO濃度とPOに占める NO_2 とOxの割合の経年変化

付近で横ばいの状態にある一方、2010 年以降は減少に転じている。近年は、 NO_2 と O_3 が共存する状態にあるため、以下の様な反応で両者が消失している可能性が考えられる：



ここで、 NO_3 は三酸化窒素、 N_2O_5 は五酸化二窒素である。これらの物質は大気中の硝酸塩粒子の生成に寄与することが知られている¹⁰⁾。 O_x 濃度は 2001～2010 年にかけて 5 ppb 程度増加している。 NO のタイトレーション効果の低下が O_x 濃度の増加の一要因であると考えられる。

(4) NO_x 濃度の減少が高濃度 O_x 発生に与える影響

区部一般局において O_x の日最高濃度が 120 ppb を超えた日を高濃度日とし、 PO 、 O_x 濃度の経年変化を調べた。区部一般局の高濃度日の発生日数は、2001～2003 年(57 日)、2004～2006 年(50 日)、2007～2009 年(33 日)、2010～2012 年(32 日)と減少している。2001 年から 2012 年にかけて、昼夜別の PO 濃度と O_x 濃度、および、 PO に占める O_x と NO_2 の割合を図 7 に示す。昼間については、 PO 濃度は約 122 ppb (2001～2006 年) から約 113 ppb (2007 年～2012 年) とおよそ 10 ppb の減少、 O_x 濃度は 95 ppb から 91 ppb とおよそ 4 ppb の減少がみられた。夜間については、 PO 濃度は約 53 ppb (2001～2003 年) から約 48 ppb (2010～2012 年) とおよそ 5 ppb の減少がみられ、 O_x 濃度は 2007～2009 年(29 ppb)はやや高くなっているが、2001～2003 年(25 ppb)と 2010～2012 年(26 ppb)とでは、ほぼ同じ濃度であった。 O_x 濃度は NO によるタイトレーション効果の低下にしたがって PO 濃度に近づく。そのため、今後、高濃度 O_x の発生を抑えるためには、 VOC 等の削減対策を進めることで PO 濃度を減少させることが重要であると思われる。

4 まとめ

2001～2012 年に都内の常時監視測定局で得られた 1 時間データを用いて解析し、大気中の NO_2/NO_x 比の増加傾向の原因について調査した。また、 NO_x 濃度の減少傾向の特徴を明らかにし、 O_x 濃度へ与える影響を検討した。結果は以下のようにまとめられる：

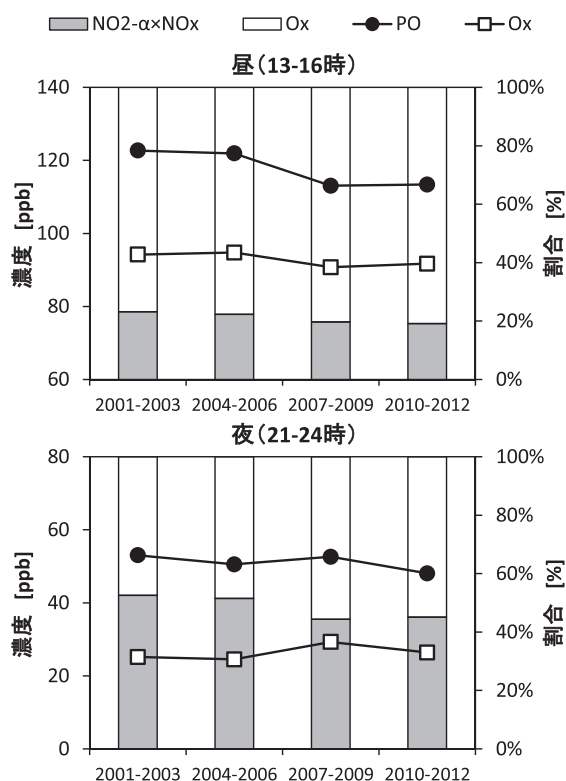


図 7 O_x 高濃度日における、 O_x 濃度、 PO 濃度と PO に占める NO_2 と O_x の割合の経年変化

- (1) NO_x の主要発生源である自動車排ガス中の NO_2/NO_x 比の経年変化について自排局データを用いて推定した。その結果、2001～2003 年(0.1～0.2)から 2010～2012 年(約 0.2)にかけて増加がみられた。しかし、大気中の NO_2 に占める一次排出 NO_2 の割合はわずかな増加であることから、大気中 NO_2/NO_x 比の増加の主要因ではないと考えられた。
- (2) 秋季の夜間については、2005～2006 年の間に、冬季の夜間については、2008～2010 年の間に O_x と NO 濃度が逆転し、近年では夜間においても O_x 濃度が NO 濃度を上回る状況となっている。かつては、 NO と O_3 との反応により、 O_3 が消失され NO が高濃度となる状況にあったが、近年は O_3 によって NO が NO_2 に酸化され、 O_3 が残存する状況にあると思われる。このような状況の変化により、 NO_2/NO_x 比が増加していると考えられた。
- (3) ポテンシャルオゾン濃度 (PO) は夏季の昼間において 73 ppb(2001 年)から 52 ppb(2012 年)へと約 20 ppb の減少がみられた。これは、 VOC 等の低減効果によるものと考えられた。一方、 O_x 濃度は 53

ppb から 40 ppb へと減少していたが、P0 と比べて緩やかであった。これは NO によるタイトレーション効果の低下によるものと考えられた。

- (4) 0x 高濃度日(日最大 0x 濃度が 120 ppb を超過した日)における昼間(13~16 時)の P0 濃度は、約 122 ppb (2001~2006 年) から約 113 ppb (2007 年~2012 年) とおよそ 10 ppb 減少していたが、0x 濃度は 95 ppb から 91 ppb とおよそ 4 ppb の減少だった。0x 濃度は NO によるタイトレーション効果の低下にしたがって P0 濃度に近づくため、高濃度 0x の発生を抑えるためには、VOC 等の削減対策を進めることで P0 濃度を減少させることが重要である。

参考文献

- 1) 東京都環境局：大気汚染常時測定局測定結果報告，平成 23 年度年報 (2012)
- 2) 木村富士男ら：寒候期の大都市域における NO₂ の生成要因，*天気*, 38, pp. 315-323 (1991)
- 3) Carslaw DC : Evidence of an increasing NO₂/NOx emissions ratio from road traffic emissions, *Atmos. Environ.*, 39, pp. 4793-4802 (2005)
- 4) Itano et al. : Impact of NOx reduction of long-term ozone trends in an urban atmosphere, *Sci. Total Environ.*, 379, pp. 46-55 (2007)
- 5) White WH: Nitrogen oxides-ozone photochemistry in power plant plumes: comparison of theory with observation, *Environ. Sci. Technol.*, 11, pp. 995-1000 (1977)
- 6) 光化学オキシダント調査検討会 (環境省) : 報告書, pp. 83-91 (2012)
- 7) 木村富士男：近似解法による NO, NO₂, O₃ の反応拡散モデル，*大気汚染学会誌*, 13, pp. 67-74 (1978).
- 8) 木村富士男ら：定常近似法による NO, NO₂ の反応拡散モデルの長期平均濃度への適用，*大気汚染学会誌*, 23, pp. 41-51 (1988)
- 9) 齊藤伸治ら：トンネル調査による実走行車両からの窒素酸化物排出特性，*東京都環境科学研究所年報*, pp. 37-42 (2012)
- 10) 小川利紘：大気の物理化学，東京堂出版, pp. 72-75 (1991)