



高濃度光化学オキシダント対策に向けた 大気中VOCの研究

気候変動・環境エネルギー研究科 櫛島智恵子

【本日の内容】

1 研究の背景

1-1 光化学オキシダント (Ox) とは

1-2 揮発性有機化合物 (VOC) とは

1-3 東京都の大気環境

2 高濃度光化学オキシダント対策に向けた大気中VOCの研究

2-1 東京都内におけるOxと非メタン炭化水素 (NMHC)の経年変化

2-2 夏季を中心としたVOC多成分調査

2-3 Ox生成に寄与の大きいVOC成分の推定

3 まとめ

1 研究の背景

1-1 光化学オキシダント（Ox）とは

- ①工場等から大気中へ排出された窒素酸化物（NO_x）や**揮発性有機化合物（VOC）**が、太陽の紫外線を受けて反応し、生成した大気汚染物質
- ②O_x濃度が高くなると、遠くの景色などに「もや」がかかったような「光化学スモッグ」の状態になる
- ③O_x濃度が高くなると、目やのどに刺激を与え、目がチカチカする、喉が痛い等の健康影響が生じる

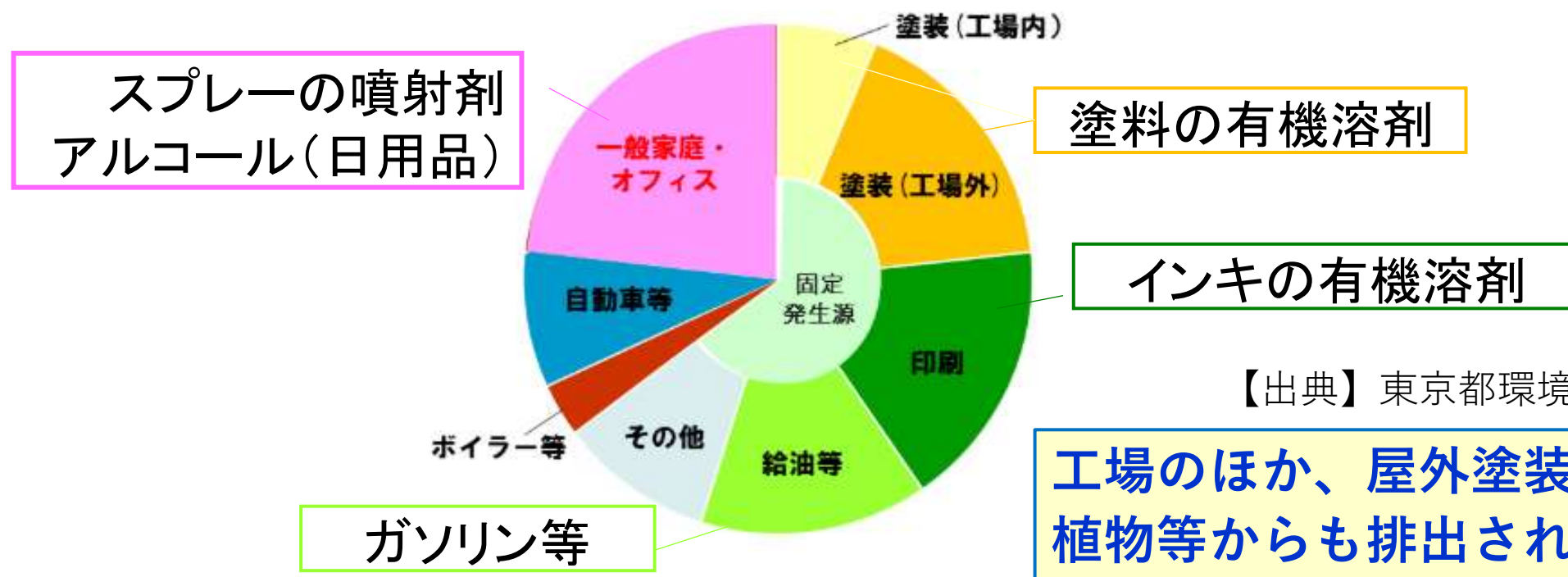


【出典】東京都環境局ホームページ

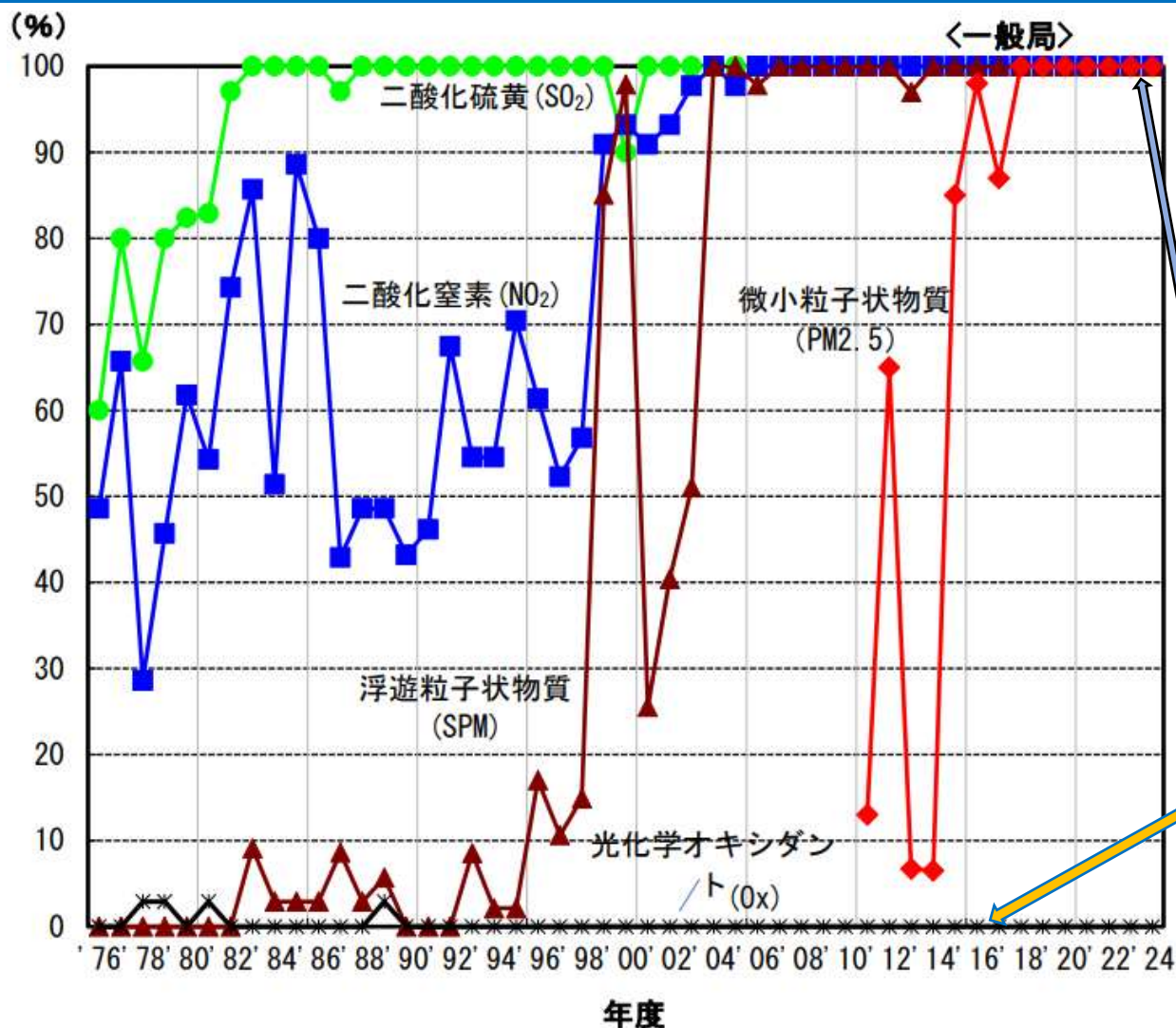
1-2 光化学オキシダント（Ox）生成原因物質の1つである 揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds→VOC）とは

- ・ 揮発性を有し、大気中で気体状となる有機化合物の総称
- ・ トルエン、キシレン、酢酸エチルなど（工業用途の主なもので約200種類）

都内の発生源別VOC排出割合（2020年）



1-3 東京都の大気環境 (1) 大気環境基準 都内達成率の推移



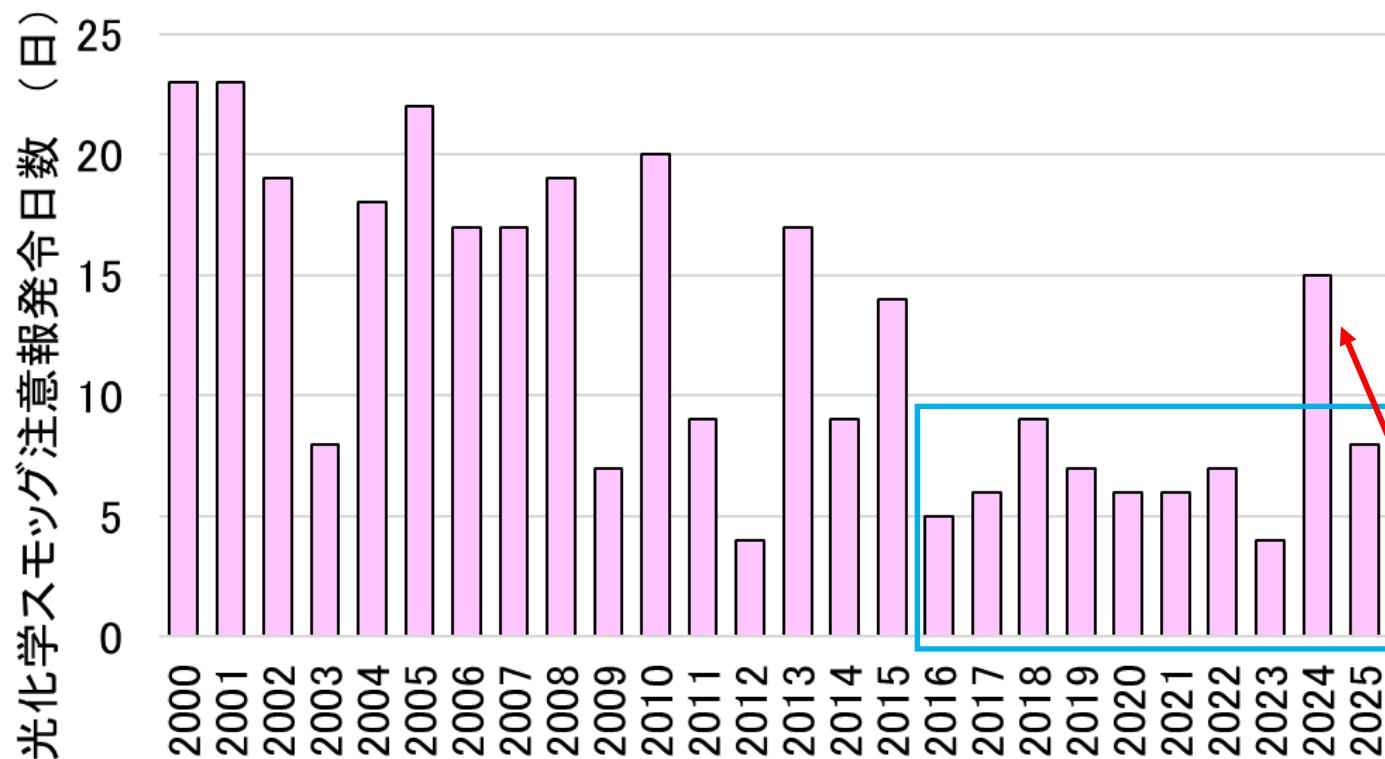
環境対策が進み、NO₂やPM_{2.5}等、近年では多くの項目が大気環境基準を達成しているが、Oxは全ての測定局において環境基準未達成

- SO₂ (二酸化硫黄)
- NO₂ (二酸化窒素)
- ▲ SPM (浮遊粒子状物質)
- ◆ PM_{2.5} (微小粒子状物質)

※ Ox (光化学オキシダント)

1-3 東京都の大気環境

(2) 都内光化学スモッグ注意報発令日数



【光化学スモッグ注意報発令基準】
Oxが0.12ppm以上で継続するとき

光化学スモッグ注意報発令日数
・2016年以降は10日未満で推移
・ただし、2024年は15日発令

大気環境基準未達成に加え、毎年、光化学スモッグ注意報が発令されており、Oxの濃度低減対策が必要

【本日の内容】

1 研究の背景

1-1 光化学オキシダント (Ox) とは

1-2 揮発性有機化合物 (VOC) とは

1-3 東京都の大気環境

2 高濃度光化学オキシダント対策に向けた大気中VOCの研究

2-1 東京都内におけるOxと非メタン炭化水素 (NMHC)の経年変化

2-2 夏季を中心としたVOC多成分調査

2-3 Ox生成に寄与の大きいVOC成分の推定

3 まとめ

2 高濃度光化学オキシダント対策に向けた大気中VOCの研究

2-1 東京都内におけるOxと非メタン炭化水素（NMHC）の経年変化

高濃度Oxと総VOC濃度の指標となるNMHCの中濃度以上の出現時間数の推移を解析

（1）解析方法

- ①データ：東京都環境局の大気汚染常時監視測定局における一般環境大気測定局のデータ
- ②期間：Oxが高濃度になりやすい5月から9月における2000年から2025年までのデータ
- ③解析内容：NMHCが0.2ppmC以上の出現時間数

ポテンシャルオゾン（PO）が120ppb以上の出現時間数

※出現時間数は、解析対象全測定局を合わせた延べ時間

ポテンシャルオゾン(PO)とは？

大気中の一酸化窒素（NO）により分解されるオゾン(O₃)を
下式により補正したオゾン濃度

$$[PO]=[Ox]+[NO_2]-\alpha \times [NOx] \quad (\alpha=0.1)$$

2-2-1 東京都内におけるOxと非メタン炭化水素（NMHC）の経年変化

（１）解析方法

④解析対象地点： 解析対象期間に欠測年の無い局

●NMHC解析対象：20局



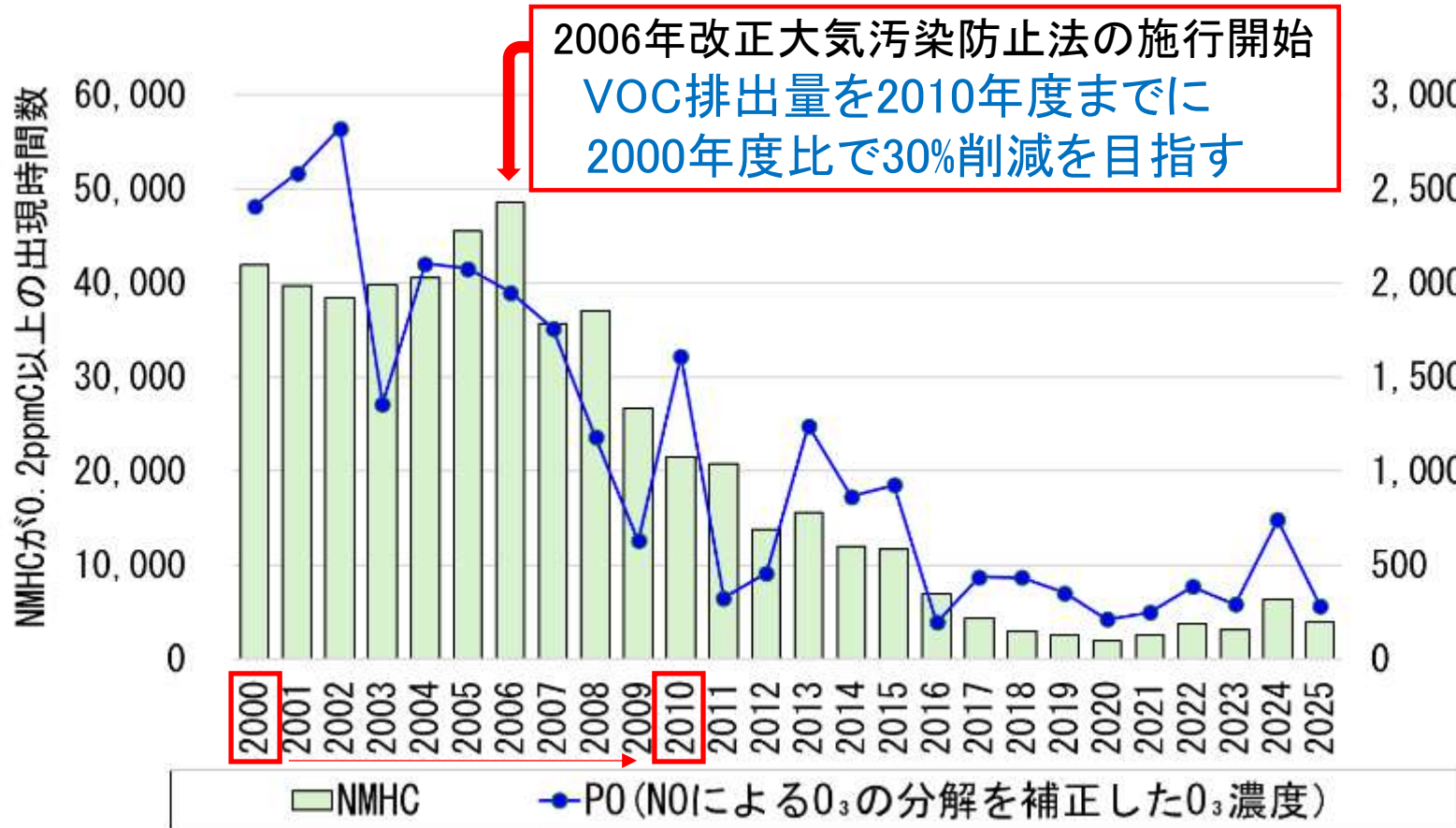
●PO解析対象：34局



【地図出典】「東京都環境局環境改善部,大気汚染常時測定局測定結果報告 2023(令和5)年度報」
の一般環境大気測定局の図について凡例等を加工して作成

https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/documents/d/kankyo/air-300200a20220214104304648-files-2023_taikikekka-pdf

2-1 (2) 結果 5月～9月のNMHC 0.2ppmC以上の延べ時間数と PO 120ppb以上の延べ時間数の推移



| 出現時間数 | | |
|-------|-------------------|----------------|
| | NMHC ≥ 0.2ppmC | PO ≥ 120ppb |
| 2000 | 41,965 | 2,410 |
| 2025 | 3,977 | 281 |

VOC対策の効果により、
NMHC、POともに
約10分の1にまで減少

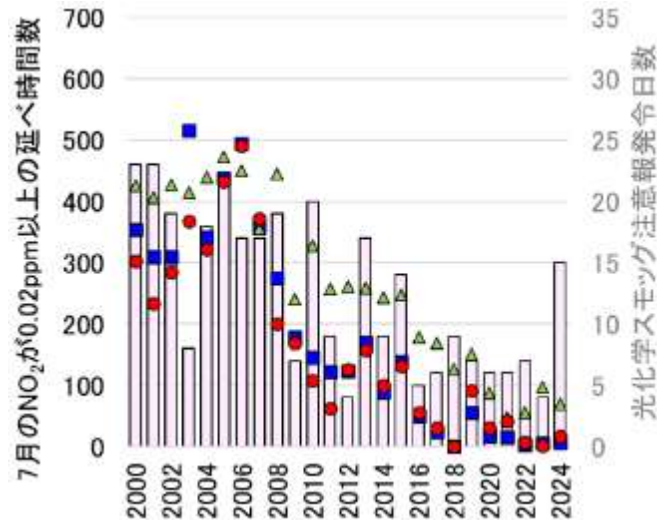
ただし、2024年はやや高い
NMHC: 6422時間
PO : 740時間

さらに、Ox注意報ゼロ等の目標を達成するには、Ox生成に寄与の大きいVOC成分や発生源にポイントを絞った対策が必要

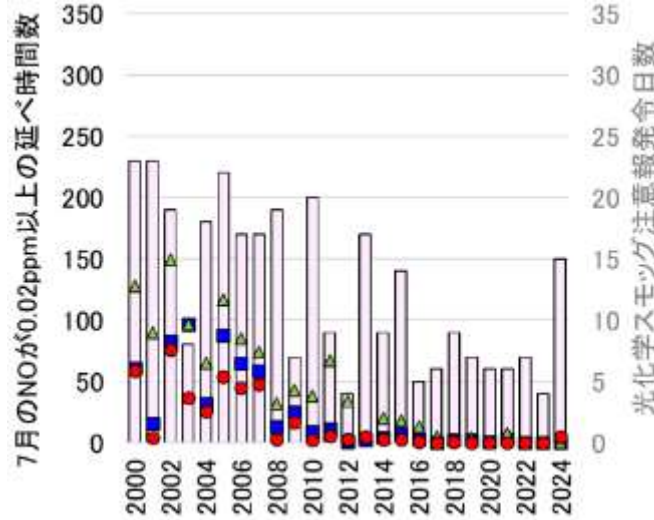
【補足】

練馬、足立、狛江における大気汚染常時監視測定項目等の経年変化

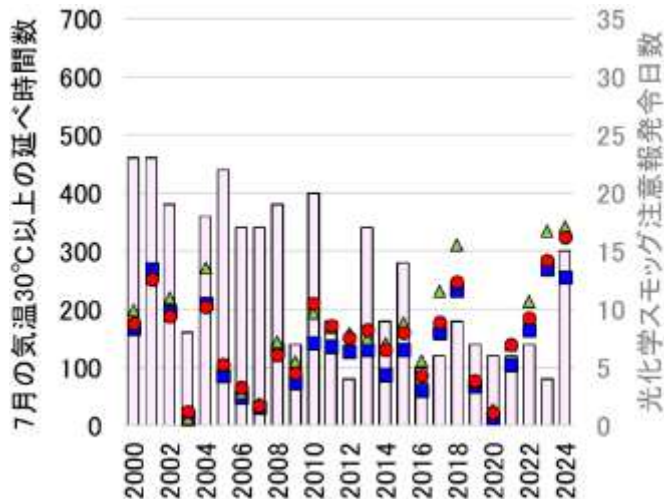
(1) NO₂が0.02ppm以上の時間数



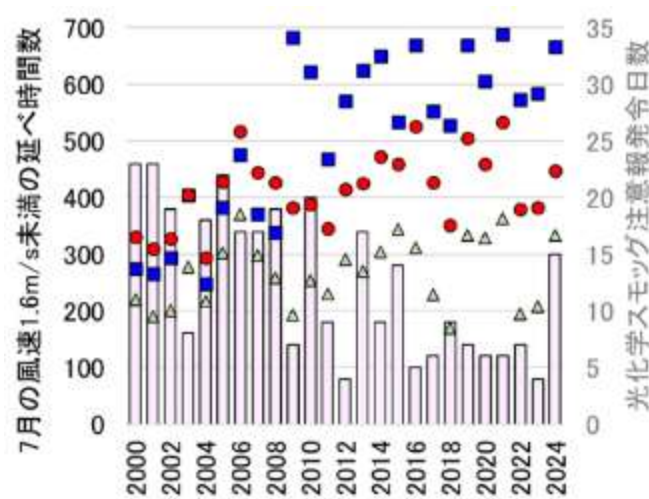
(2) NOが0.02ppm以上の時間数



(3) 気温が30℃以上の時間数



(4) 風速が1.6m/s未満の時間数



■ 練馬
△ 足立
● 狛江

【本日の内容】

1 研究の背景

1-1 光化学オキシダント (Ox) とは

1-2 揮発性有機化合物 (VOC) とは

1-3 東京都の大気環境

2 高濃度光化学オキシダント対策に向けた大気中VOCの研究

2-1 東京都内におけるOxと非メタン炭化水素 (NMHC)の経年変化

2-2 夏季を中心としたVOC多成分調査

2-3 Ox生成に寄与の大きいVOC成分の推定

3 まとめ

2 高濃度光化学オキシダント対策に向けた大気中VOCの研究

2-2 夏季を中心としたVOC多成分調査

高濃度O_xの生成に寄与の大きなVOC成分の
特定に向けたVOC観測調査を実施

(1) 調査方法

- ①調査地点：東京都環境科学研究所 屋上（東京都江東区）
- ②採取間隔：実施年により異なる。
（例1）0時から24時まで2時間ごとの採取
（例2）前日17時～7時の夜間14時間及び日中2時間ごとの採取
- ③分析方法：
アルデヒド： 固相捕集 - LC/DAD/MS
その他VOC： キャニスター採取 - 濃縮装置付きGC/FID/MS



キャニスター採取



GC/FID/MS分析

2-2 (1) 調査方法

④調査項目：VOC143物質

| | | | | |
|--------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| ● アルカン | ● アルケン、アルキン | ● 芳香族類 | ● 含酸素有機化合物 | ● 有機塩素化合物 |
| 1 エタン | 29 エチレン | 59 ベンゼン | 88 アセトン | 115 クロロメタン |
| 2 プロパン | 30 プロピレン | 60 トルエン | 89 メチルエチルケトン | 116 塩化ビニル |
| 3 イソブタン | 31 トランス-2-ブテン | 61 エチルベンゼン | 90 メチルイソブチルケトン | 117 臭化メチル |
| 4 n-ブタン | 32 1-ブテン | 62 m-キシレン、p-キシレン | 91 エチルターシャリブチルエーテル | 118 クロロエタン |
| 5 イソペンタン | 33 シス-2-ブテン | 63 o-キシレン | 92 メチルターシャリブチルエーテル | 119 1,1-ジクロロエチレン |
| 6 n-ペンタン | 34 1-ペンテン | 64 スチレン | 93 酢酸メチル | 120 ジクロロメタン |
| 7 2,2-ジメチルブタン | 35 トランス-2-ペンテン | 65 イソプロピルベンゼン | 94 酢酸エチル | 121 塩化アリル |
| 8 シクロペンタン | 36 シス-2-ペンテン | 66 プロピルベンゼン | 95 酢酸ブチル | 122 1,1-ジクロロエタン |
| 9 2,3-ジメチルブタン | 37 2-メチル-1-ペンテン | 67 3-エチルトルエン | 96 メタノール | 123 1,2-ジクロロエチレン |
| 10 2-メチルペンタン | 38 イソブテン | 68 4-エチルトルエン | 97 エタノール | 124 クロロホルム |
| 11 3-メチルペンタン | 39 3-メチル-1-ブテン | 69 1,3,5-トリメチルベンゼン | 98 イソプロピルアルコール | 125 1,2-ジクロロエタン |
| 12 n-ヘキサン | 40 2-メチル-1-ブテン | 70 2-エチルトルエン | 99 n-プロピルアルコール | 126 1,1,1-トリクロロエタン |
| 13 メチルシクロペンタン | 41 2-メチル-2-ブテン | 71 1,2,4-トリメチルベンゼン | 100 イソブタノール | 127 四塩化炭素 |
| 14 2,4-ジメチルペンタン | 42 1,3-ペンタジエン | 72 1,2,3-トリメチルベンゼン | 101 n-ブタノール | 128 1,2-ジクロロプロパン |
| 15 シクロヘキサン | 43 1,3-ペンタジエン(2) | 73 m-ジエチルベンゼン | | 129 トリクロロエチレン |
| 16 2-メチルヘキサン | 44 1-ヘキセン | 74 p-ジエチルベンゼン | ● アルデヒド類 | 130 シス-1,3-ジクロロプロペン |
| 17 2,3-ジメチルペンタン | 45 シス-3-ヘキセン | 75 2-エチル-p-キシレン | 102 ホルムアルデヒド | 131 トランス-1,3-ジクロロプロペン |
| 18 3-メチルヘキサン | 46 2-ヘキセン | 76 4-エチル-m-キシレン | 103 アセトアルデヒド | 132 1,1,2-トリクロロエタン |
| 19 2,2,4-トリメチルペンタン | 47 2-ヘキセン(2) | 77 1,2,3,5-テトラメチルベンゼン | 104 アクロレイン | 133 テトラクロロエチレン |
| 20 ヘプタン | 48 シス-3-メチル-2-ペンテン | | 105 プロピオンアルデヒド | 134 クロロベンゼン |
| 21 メチルシクロヘキサン | 49 トランス-3-メチル-2-ペンテン | ● フロン類 | 106 クロトンアルデヒド | 135 1,1,2,2-テトラクロロエタン |
| 22 2,3,4-トリメチルペンタン | 50 1-ヘブテン | 78 CFC-11 | 107 ブチルアルデヒド | 136 m-ジクロロベンゼン |
| 23 2-メチルヘプタン | 51 1,3-ブタジエン | 79 CFC-12 | 108 ベンズアルデヒド | 137 p-ジクロロベンゼン |
| 24 3-メチルヘプタン | 52 アクリロニトリル | 80 HCFC-22 | 109 イソバレルアルデヒド | 138 o-ジクロロベンゼン |
| 25 n-オクタン | 53 アセチレン | 81 CFC-113 | 110 バレルアルデヒド | 139 塩化ベンジル |
| 26 n-ノナン | ● 植物起源有機化合物 | 82 CFC-114 | 111 o-トルアルデヒド | 140 ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン |
| 27 n-デカン | 54 イソブレン | 83 HCFC-123 | 112 m,p-トルアルデヒド | 141 1,2,4-トリクロロベンゼン |
| 28 n-ウンデカン | 55 α-ピネン | 84 HCFC-141 | 113 ヘキサアルデヒド | 142 1,2-ジブロモエタン |
| | 56 カンフェン | 85 HCFC-142 | 114 2,5-ジメチルベンズアルデヒド | 143 1,3-ジブロモプロパン |
| | 57 β-ピネン | 86 HCFC-225ca | | |
| | 58 リモネン | 87 HCFC-225cb | | |

2-2 (1) 調査方法

⑤調査日一覧

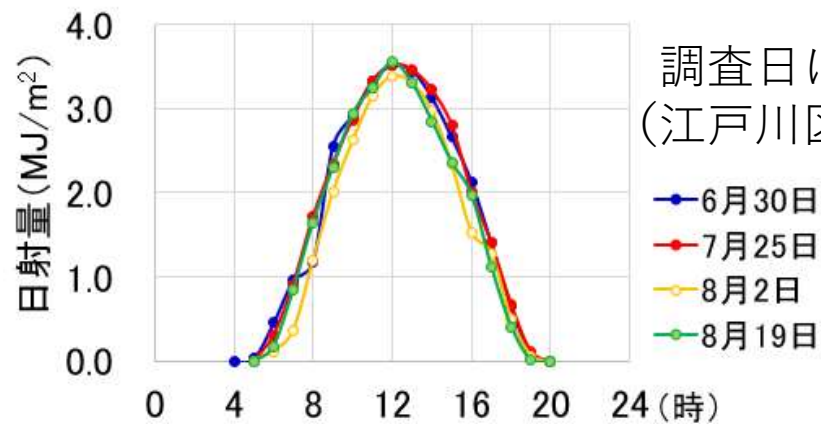
| | 2017 | 2018 | 2020 | 2021 | 2022 | 2023 | 2024 | 2025 |
|-----|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|
| 第1回 | 7月11日 | 6月5日 | 7月29日 | 8月5日 | 6月30日 | 6月17日 | 5月15日 | 6月5日 |
| | 17ppb | 73ppb | 27ppb | 63ppb | 164ppb | 80ppb | 76ppb | 61ppb |
| 第2回 | 8月1日 | | 8月4日 | 8月18日 | 7月25日 | 6月29日 | 5月16日 | 6月6日 |
| | 49ppb | | 48ppb | 11ppb | 41ppb | 42ppb | 61ppb | 57ppb |
| 第3回 | | | 8月19日 | 8月31日 | 8月2日 | 7月25日 | 7月23日 | 6月17日 |
| | | | 101ppb | 70ppb | 54ppb | 126ppb | 104ppb | 66ppb |
| 第4回 | | | 8月27日 | | 8月19日 | 7月26日 | 7月24日 | 6月18日 |
| | | | 22ppb | | 80ppb | 125ppb | 55ppb | 75ppb |
| 第5回 | | | 9月10日 | | | 7月27日 | 9月5日 | 8月5日 |
| | | | 18ppb | | | 80ppb | 54ppb | 38ppb |
| 第6回 | | | | | | | | 8月6日 |
| | | | | | | | | 136ppb |

※ 各調査日下段の数値は、江東区大島一般環境大気測定局におけるOx日最大値(1時間値)

【凡例】 上記Ox日最大値(1時間値) ■ ≤60 ppb ■ 60 ppb < Ox < 120 ppb ■ ≥120 ppb

2-2 (2) 2022年夏季VOC調査結果 ①気象条件等

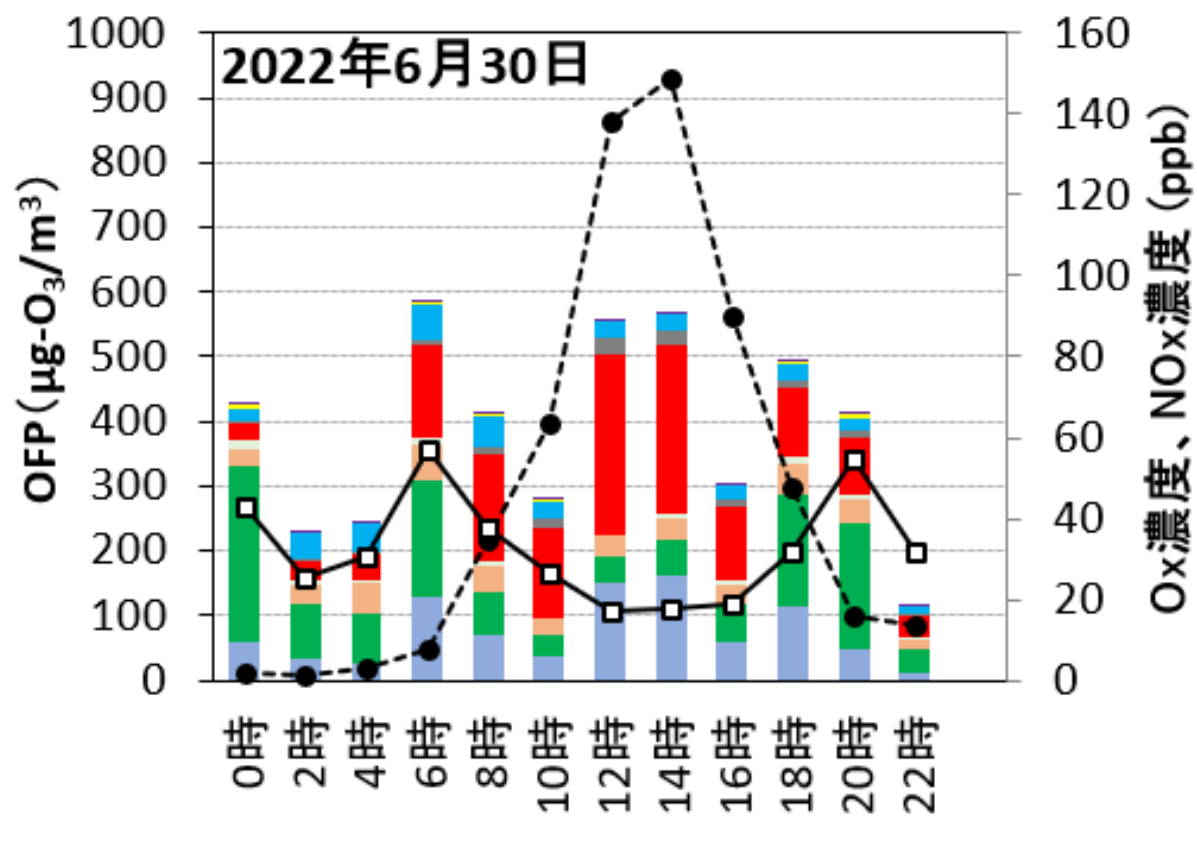
| 2022年 | 6月30日 | 7月25日 | 8月2日 | 8月19日 | 出典 |
|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------------------------|
| 天気概況 (6時-18時) | 薄曇後晴 | 晴時々薄曇 | 薄曇一時晴 | 晴 | 気象庁 (地点：東京) |
| 降水量 (mm) | -- | 0 | 0 | -- | |
| 最高気温 (°C) | 35.9 | 32.6 | 35.7 | 32.2 | 江東区大島 一般環境大気測定局 (2時間値) |
| 最大風速 (m/s) | 2.9 | 3.6 | 2.8 | 3.6 | |
| 平均風速 (m/s) | 1.6 | 2.6 | 1.7 | 2.3 | |
| 最多風向 (6時-12時) | SSE | S | S | NNW | |
| 最多風向 (12時-18時) | SE | S | SSE | S | |
| Ox最高値 (ppb) | 149 | 35 | 53 | 80 | |
| NOx最高値 (ppb) | 57 | 29 | 38 | 16 | |
| NMHC最高値 (ppbC) | 320 | 155 | 215 | 105 | |



4日間ともに、概ね晴天で緩やかな南風の気象が類似した日に調査を実施したが、Ox高濃度日は6月30日のみ

2-2 (2) 2022年6月30日における夏季VOC調査結果

②VOCs、Ox、NOxの経時変化



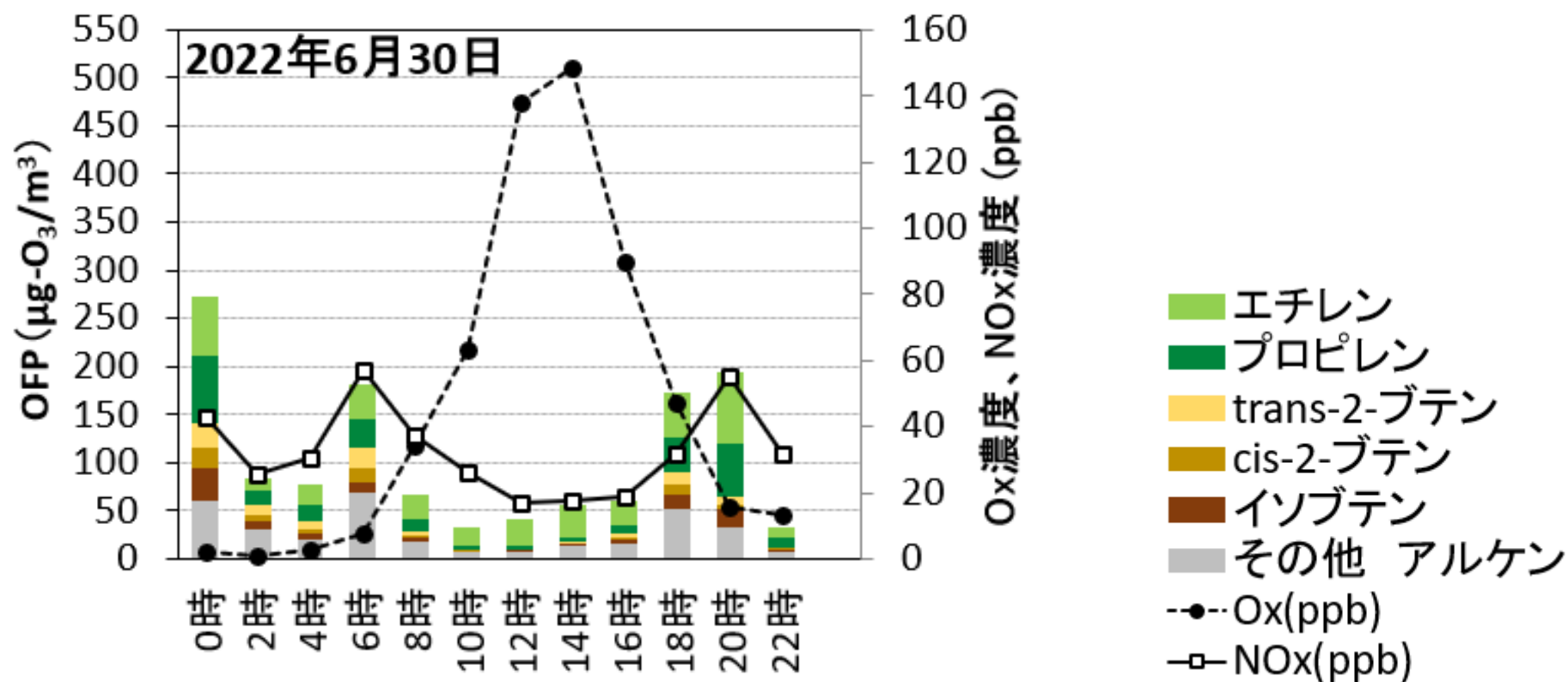
* $\text{OFP} = \text{大気環境濃度} \times \text{MIR}$

* **MIR** (Maximum Incremental Reactivity)
単位VOC量あたりの最大オゾン
生成量を表す係数

OFP(オゾン生成ポテンシャル)では、アルケンやアルデヒドの割合が高い

2-2 (2) 2022年6月30日における夏季VOC調査結果

③ アルケン、Ox、NOxの経時変化

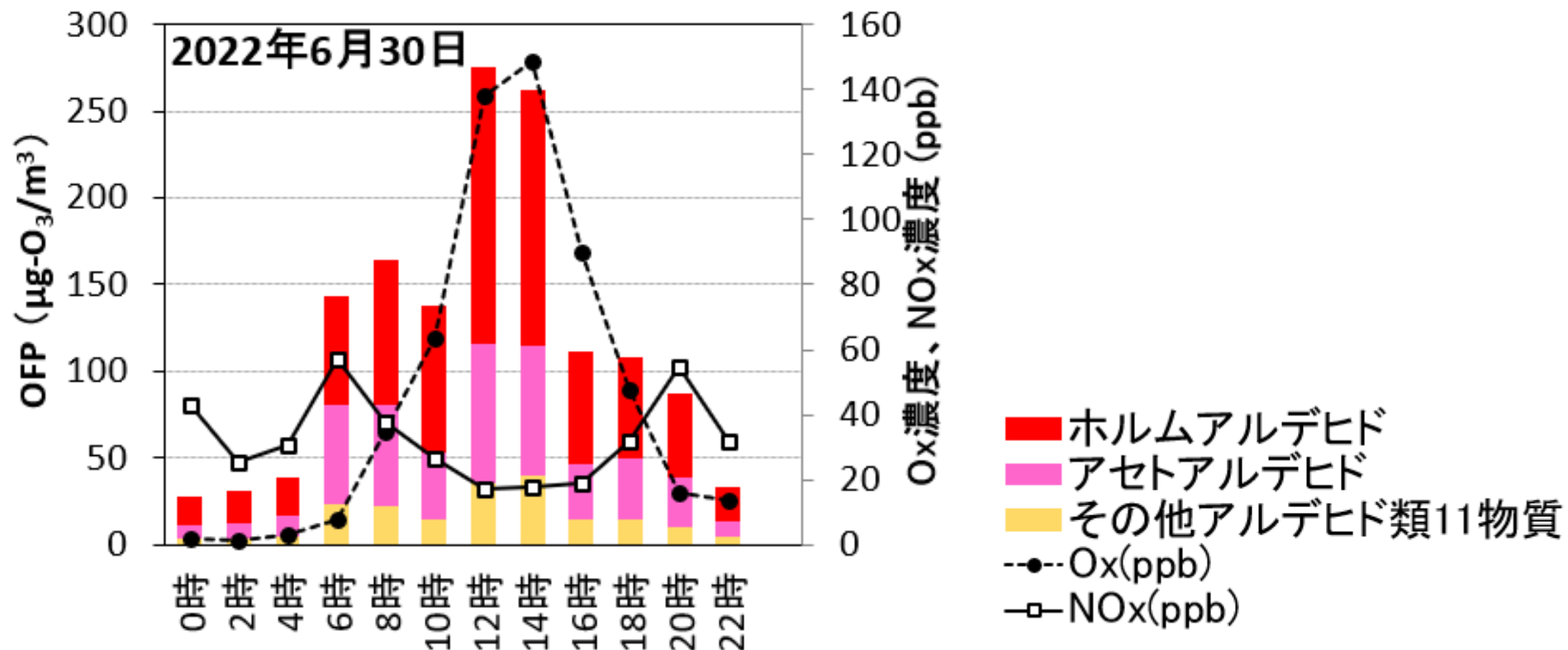


アルケン(主にエチレンやプロピレン)のOFPは、Ox濃度上昇時に減少傾向

➡ アルケンはOx生成反応において消失した可能性を示唆

2-2 (2) 2022年6月30日における夏季VOC調査結果

④ アルデヒド、Ox、NOxの経時変化



アルデヒド(主にホルムアルデヒドやアセトアルデヒド)のOFPは、Ox上昇時に上昇

➡ 既往調査から、アルデヒドはOx生成により消失するが、それ以上に二次生成で増加すると考えられ、本調査においても、その傾向が確認できた。

【本日の内容】

1 研究の背景

1-1 光化学オキシダント (Ox) とは

1-2 揮発性有機化合物 (VOC) とは

1-3 東京都の大気環境

2 高濃度光化学オキシダント対策に向けた大気中VOCの研究

2-1 東京都内におけるOxと非メタン炭化水素 (NMHC)の経年変化

2-2 夏季を中心としたVOC多成分調査

2-3 Ox生成に寄与の大きいVOC成分の推定

3 まとめ

2 高濃度光化学オキシダント対策に向けた大気中VOCの研究

2-3 Ox生成に寄与の大きいVOC成分の推定

VOC調査結果を用いたシミュレーションモデルにより、以下を解析

- ① Ox生成に寄与するVOC成分の推定
- ② 大気中で二次生成するVOCの一次排出と二次生成とを切り分けた評価

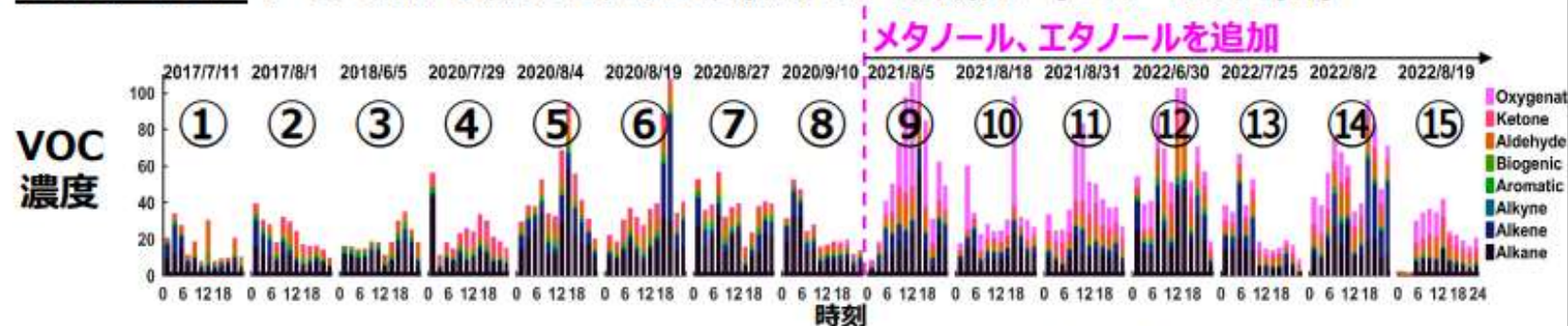
(1) 解析方法

國分優孝ら、ボックスモデルを用いた東京都心部のオゾン濃度再現とVOC削減効果の予測、大気環境学会誌、vol60 (3)、2025

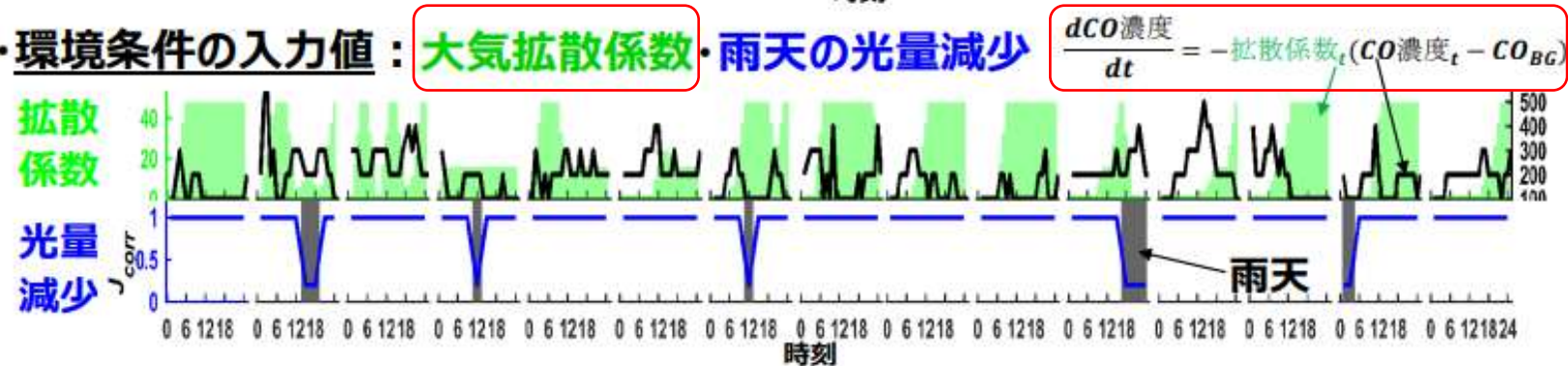
- ① 解析に使用したモデル ➡ The Master Chemical Mechanism (MCM)
 - ・ 大気化学システムの0次元ボックスモデル
 - ・ 様々な化学物質の化学反応モデルが搭載されており、Ox生成反応における化学物質の生成や損失を定量化できる。
- ② 解析に使用したデータ
 - ・ 2017年から2022年の夏季VOC調査結果
 - ・ 大気汚染常時監視測定局の観測データ (Ox、NOx、CO)

2-3 (1) 解析方法 【参考】 解析に使用したデータ

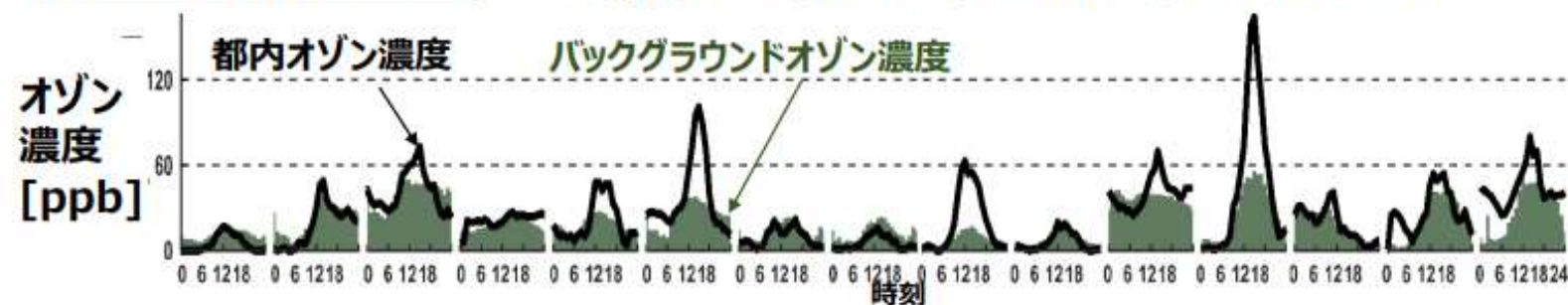
・VOC入力値： 都環研で測定した、大気濃度140成分（夏季 15日間）



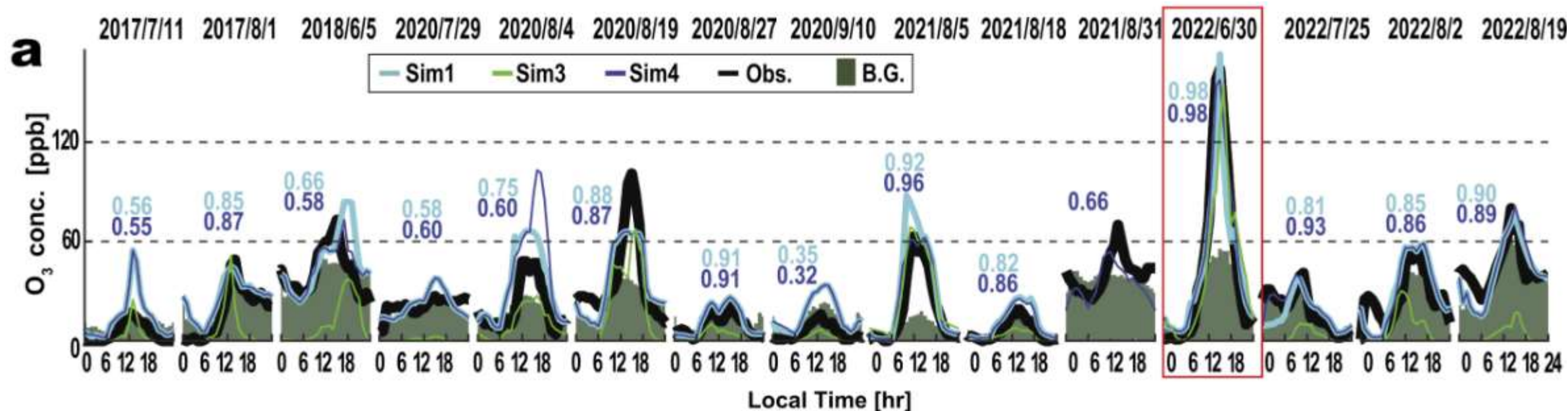
・環境条件の入力値： **大気拡散係数**・**雨天の光量減少**



・バックグラウンドオゾン濃度： 千葉/神奈川県、リモート5地点の最小オゾン濃度



2-3 (2) 解析結果 ①ボックスモデルにおけるオゾン濃度の再現結果

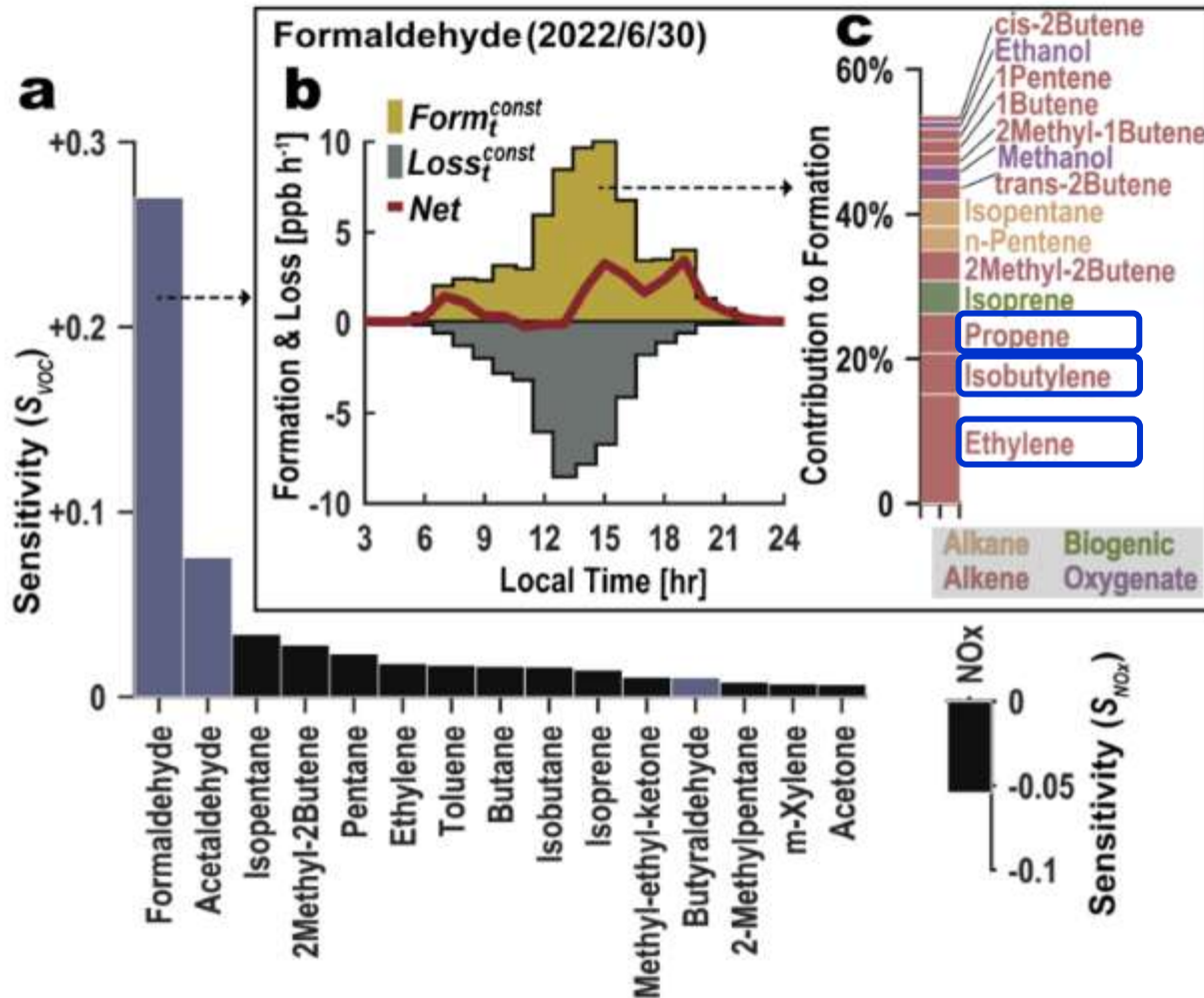


【凡例】 ■ バックグラウンドオゾン — 実測値 — ボックスモデル計算値

【出典】國分優孝ら、大気環境学会誌、vol60 (3)、2025

ボックスモデルによるオゾン濃度の計算値と実測値で、概ね良い一致を確認

2-3 (2) 解析結果 ② 2022年6月30日の観測データを用いた Ox生成への寄与が大きいVOC成分の推定結果



1ボックスモデル感度解析

Ox生成寄与最大はホルムアルデヒド

2ボックスモデルの再現結果において
日内のホルムアルデヒド生成に
寄与した素反応式を追跡

b生成量が消失量を上回った

c ホルムアルデヒドの生成にはエチレン、イソブテン等が寄与

【出典】國分優孝ら、大気環境学会誌、vol60 (3)、2025

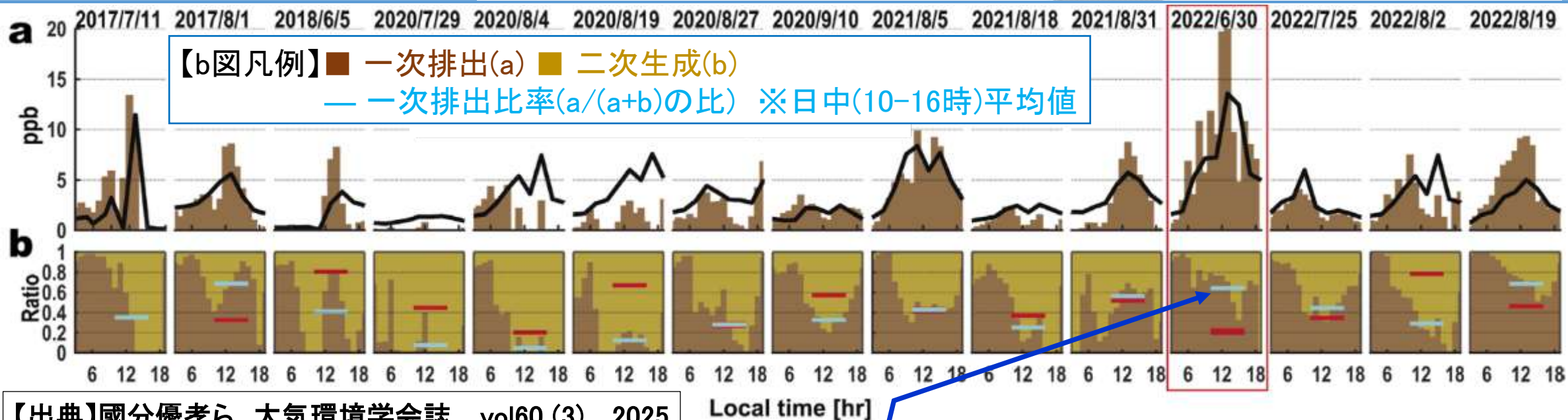
2-3 (2)解析結果 ③ホルムアルデヒドの大気濃度に占める 一次排出及び二次生成からの寄与割合の推定

VOC排出量の推定式

$$\text{大気濃度}_{\text{次時刻}(t+1)} = \underbrace{\text{大気濃度}_{\text{現時刻}(t)}}_{\text{現時刻}(t)} + \text{排出量} + \text{反応生成量} - \text{反応消失量} - \text{拡散消失量}$$

排出からの大気濃度
排出

赤色：実測値
紫色：推定値
青色：ボックスモデル計算値



大気中のホルムアルデヒドは一次排出が約4割、二次生成が約6割と推定 (15事例平均)
 2022年6月30日は、他の日よりも一次排出の割合が高く約6割と推定

2-3【参考】ホルムアルデヒドの発生源

(1) 一次排出の発生源

①PRTRにおける令和5年度東京都内のホルムアルデヒドの大気への排出量は約34万kg*

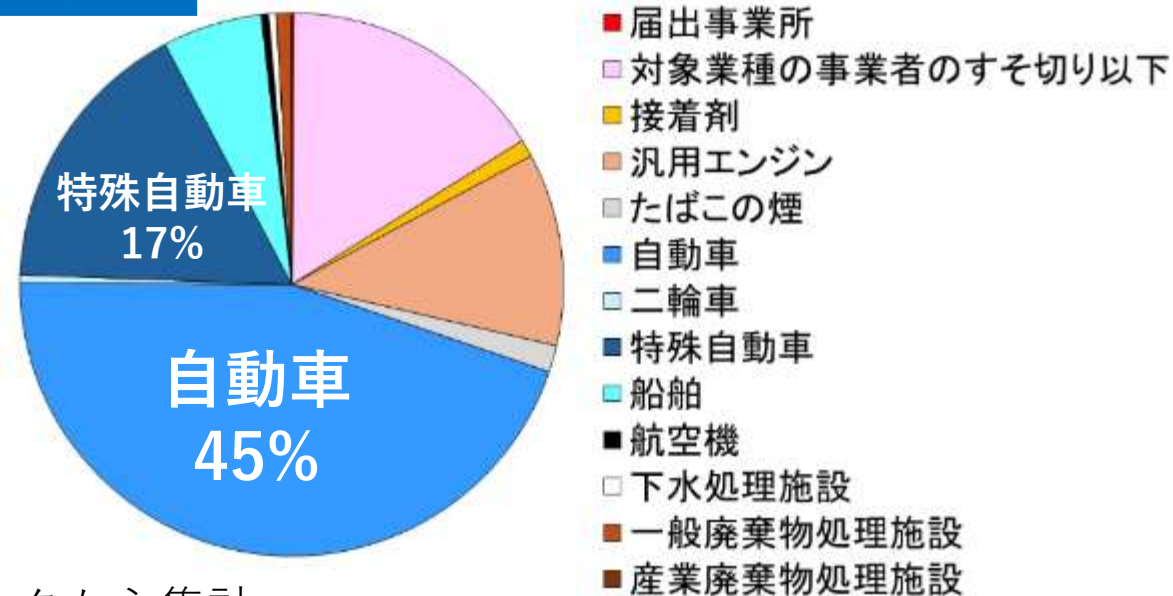
②最も排出量が多いのは、自動車で約15万kg(45%)*

*環境省PRTRインフォメーション広場の公表データから集計

PRTR (Pollutant Release and Transfer Register)

→対象となる化学物質の排出・移動量を、国が1年ごとに集計し、公表する制度

PRTRは年間の排出量のため、Ox高濃度日の実態とは異なる可能性あり




(2) 二次生成の原因物質

エチレン、イソブテン、プロピレンはPRTR対象外のため、環境への排出量や発生源は未把握

3 まとめ

- 2025年における中・高濃度NMHCと高濃度POの出現時間数は、VOC対策により、NMHC、POともに2000年よりも約10分の1まで減少
- さらに、Ox注意報ゼロ等の目標を達成するためには、Ox生成に寄与の大きいVOC成分や発生源にポイントを絞った対策が必要
- 夏季を中心としたVOC調査結果を用いたボックスモデル解析から、Ox高濃度日にOx生成に最も寄与が大きい物質はホルムアルデヒドと推定
- ホルムアルデヒドは一次排出のほか、二次生成からも排出の寄与も大きい

【今後の予定】

- 
- ① Ox高濃度日におけるホルムアルデヒドの一次排出の実態把握に向けた検討
 - ②ホルムアルデヒドの二次生成原因物質について発生源等の実態把握
(エチレン、イソブテン、プロピレン等)

ご清聴ありがとうございました