

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 櫻島智恵子

【本日の内容】

1 研究の背景

1-1 光化学オキシダント (O_x) 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O_x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 O_x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 (O_x) 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
- ② O_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
- ③ O_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

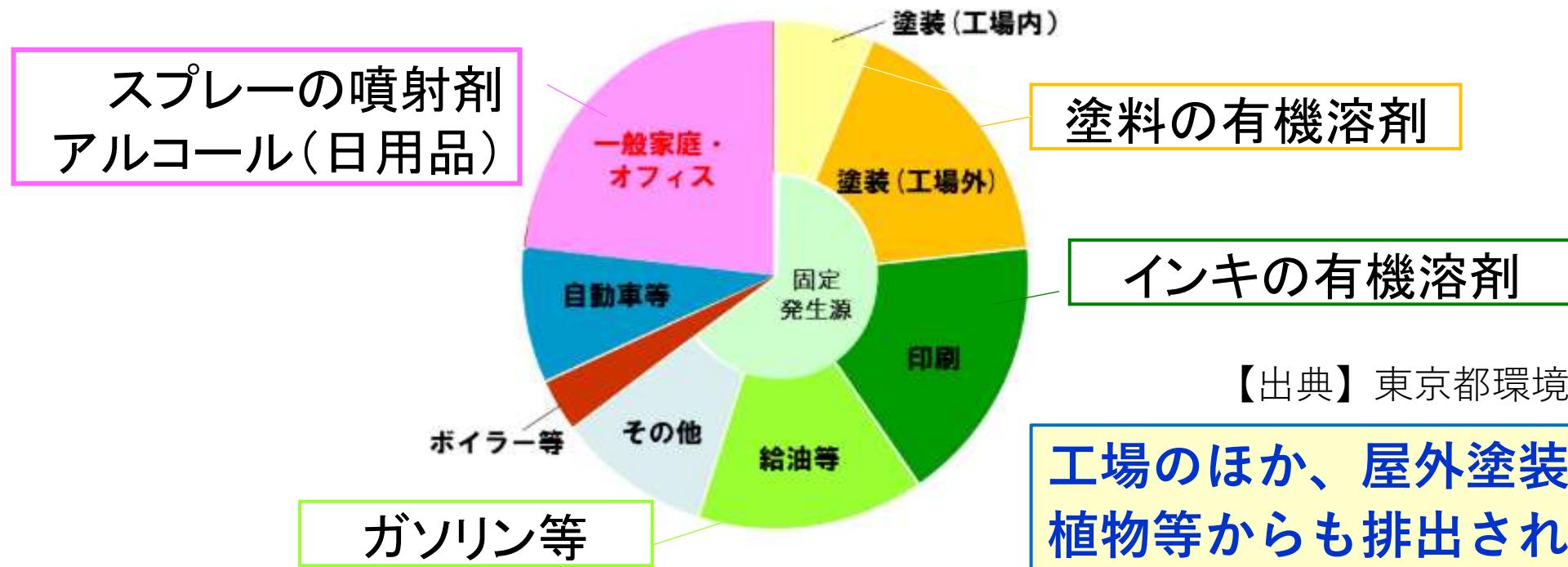


【出典】東京都環境局ホームページ

1-2 光化学オキシダント (O_x) 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

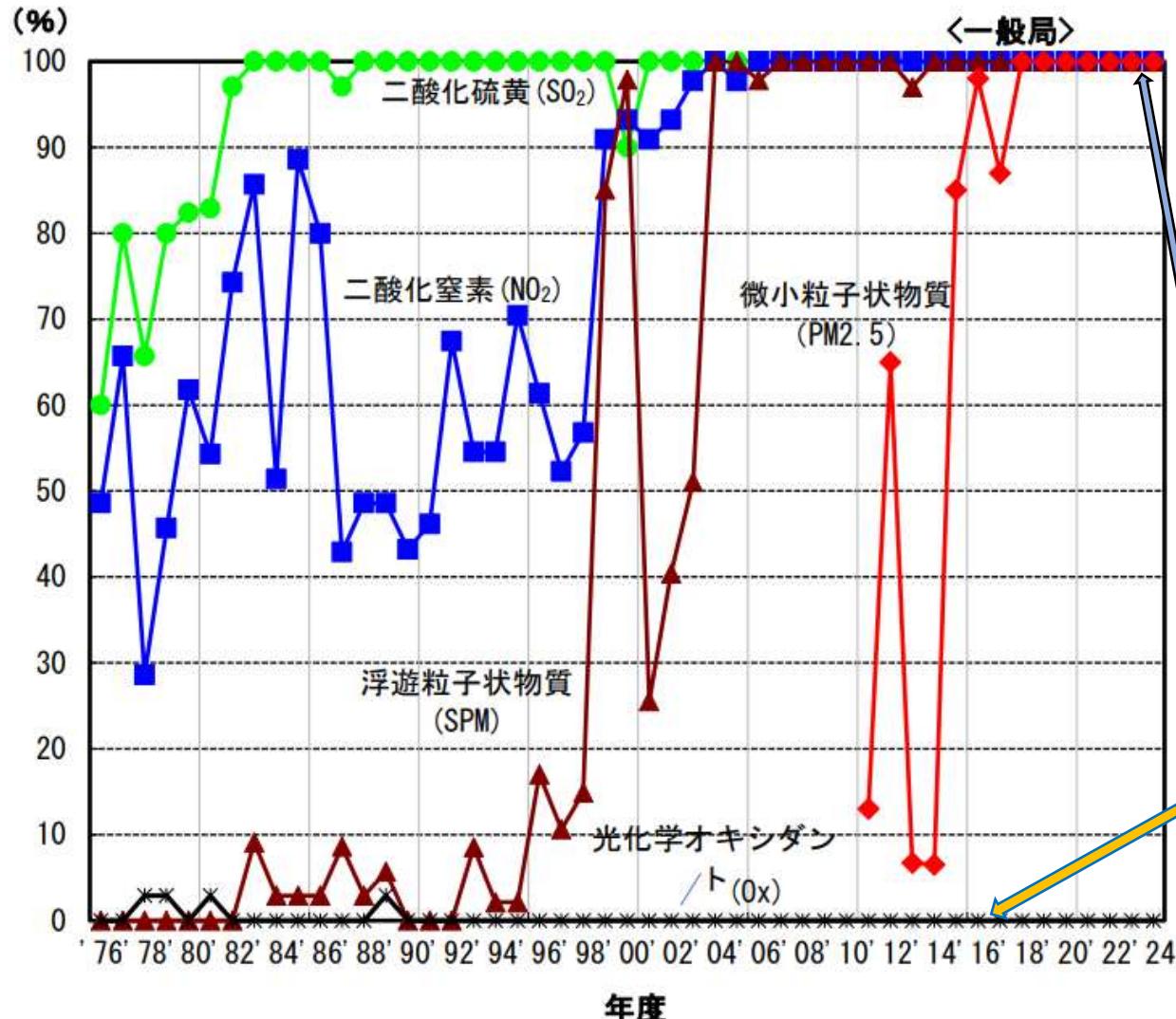
- ・揮発性を有し、大気中で气体状となる有機化合物の総称
- ・トルエン、キシレン、酢酸エチルなど（工業用途の主なもので約200種類）

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



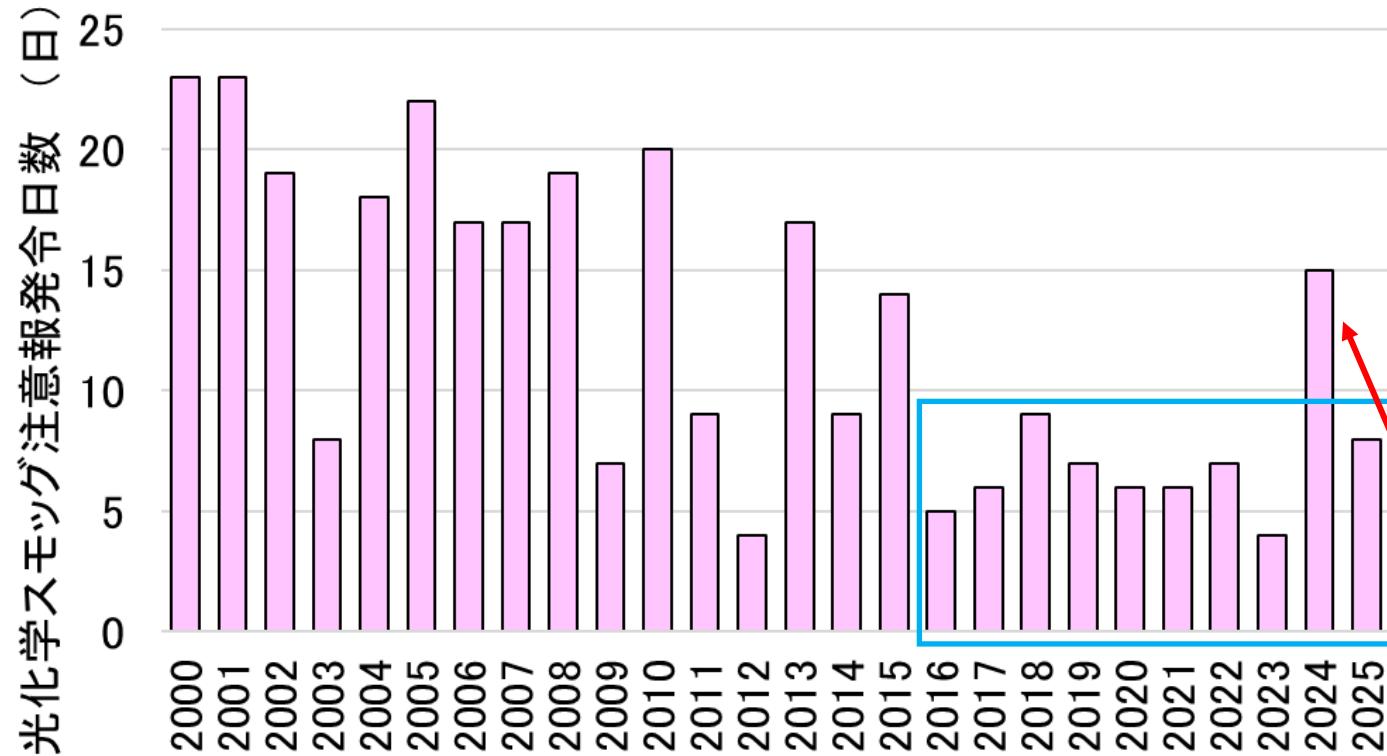
環境対策が進み、NO₂やPM_{2.5}等、近年では多くの項目が大気環境基準を達成しているが、Oxは全ての測定局において環境基準未達成

- 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 (O_x) 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O_x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 O_x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(O_3)を
下式により補正したオゾン濃度

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

【補足】大気汚染常時監視測定局とは

- ・大気汚染防止法第22条(常時監視)に基づき、都内の大気汚染の状況を常時監視
- ・様々な観測機器を設置しており、PM_{2.5}やO_x、NO₂等を**通年1時間値で観測**
- ・東京都環境局では、一般環境大気測定局47局、自動車排出ガス測定局35局、檜原大気測定所、東京スカイツリー立体測定局を配置

The screenshot shows the Tokyo Metropolitan Environment Agency's website for air quality information. The main menu includes links for 'Air Quality Monitoring Results' (大気環境測定結果), 'Air Quality Map Information' (大気環境地図情報), 'Measurement Location' (測定地点), 'Fuji Camera' (富士山カメラ), and 'Others' (その他). The 'Air Quality Monitoring Results' section displays a map of Tokyo with various monitoring stations marked. Below the map, there is a detailed table showing real-time monitoring data for various pollutants at different locations. The table includes columns for location, measurement point, and pollutant names like PM_{2.5}, O₃, NO₂, etc., with corresponding numerical values.

測定局	区分	一酸化 硫黄 ダントン	光化学 オキシ ダントン	一酸化 窒素 濃度	二酸化 窒素 濃度	一酸化 窒素 濃度	炭素 濃度	物質 子状物 質	物 質	物 質	メタ ン	重 油	溫 度	溫 度	日 射 量
千代田区神田司町	一般	ppb	ppb	ppb	ppb	0.1ppm	μg/m ³	μg/m ³	pphmC	pphmC	0.1m/s	0.1度	0.2%	0.01MJ/m ²	
中央区晴海	一般	-	28	7	18	25	-	4	-2	6	211	N	31	64	304

観測結果は、東京都環境局ホームページで公表



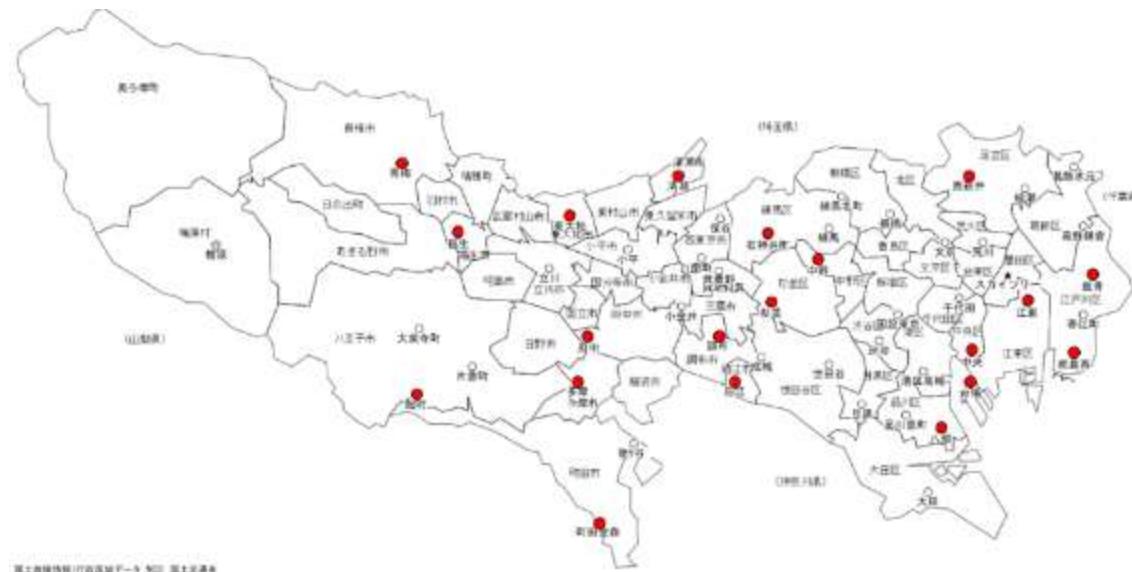
一般環境大気測定局
(写真は狛江市中和泉測定局)

2-2-1 東京都内における0x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



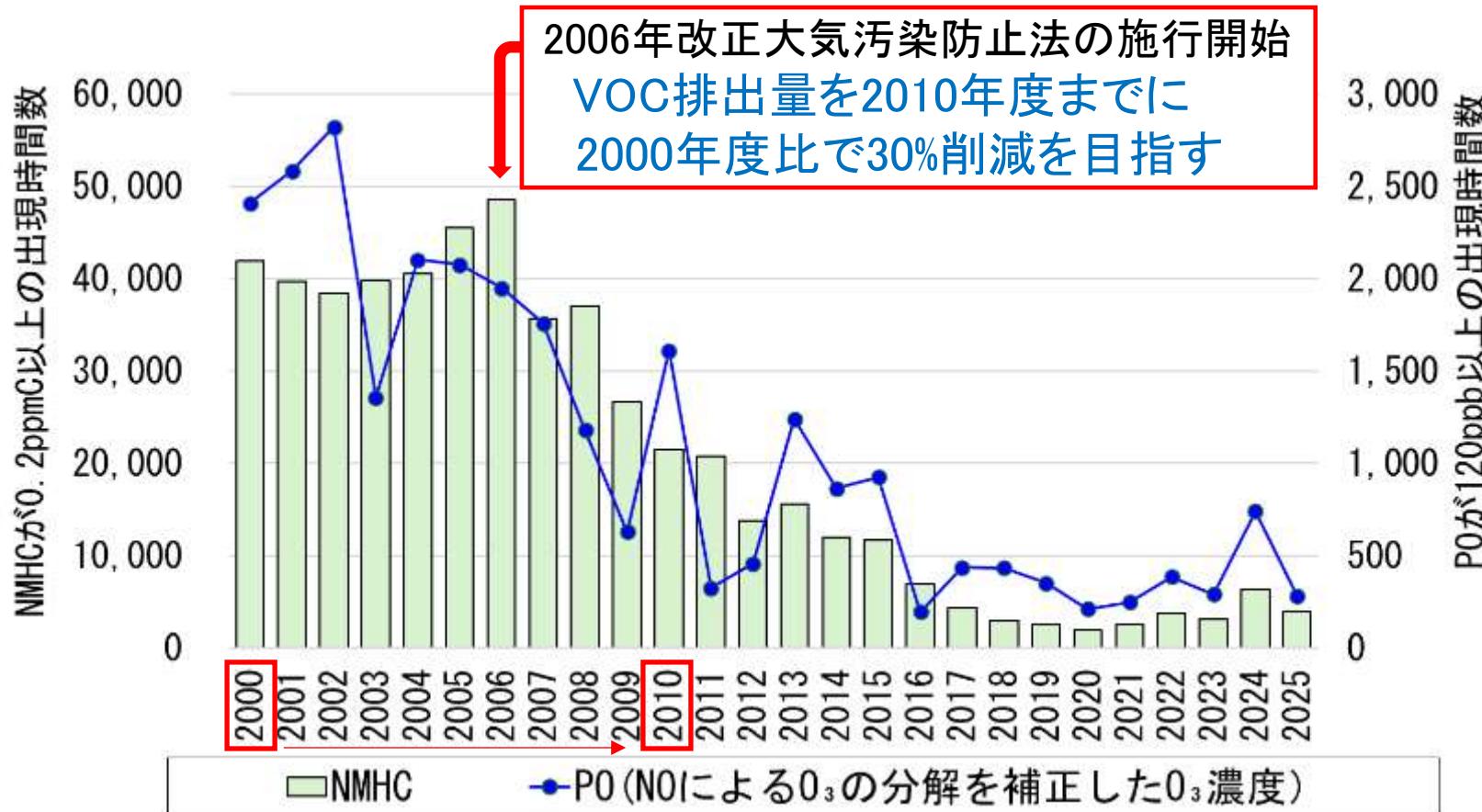
● PO解析対象:34局



【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 $\geq 0.2\text{ppmC}$	PO $\geq 120\text{ppb}$
2000	41,965	2,410
2025	3,977	281

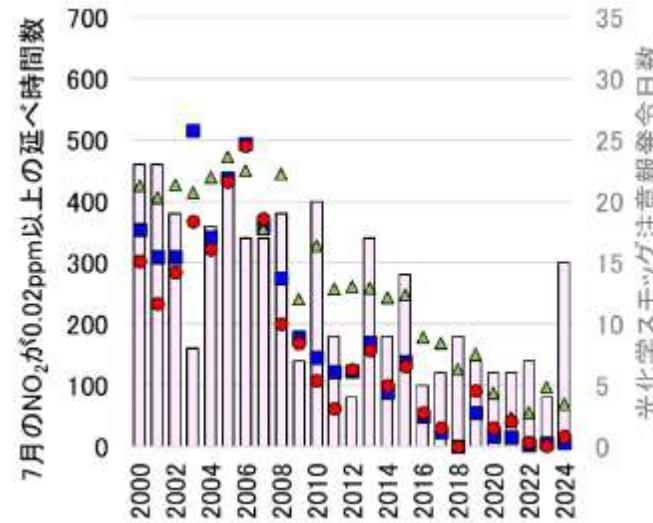
VOC対策の効果により、
NMHC、POとともに
約10分の1にまで減少

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

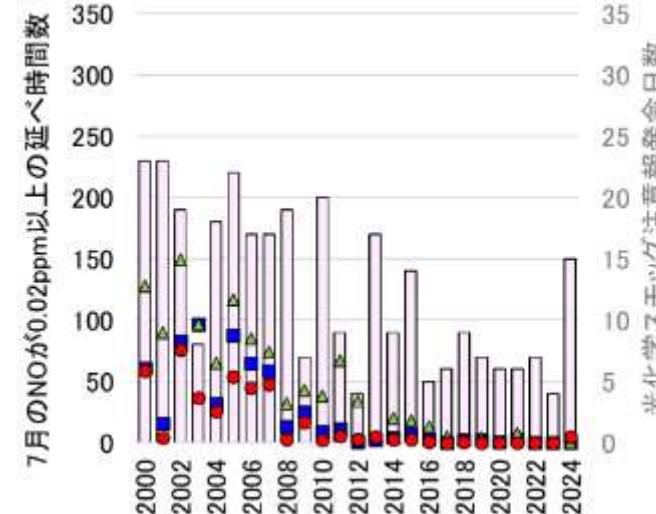
さらに、Ox注意報ゼロ等の目標を達成するには、Ox生成に寄与
の大きいVOC成分や発生源にポイントを絞った対策が必要

【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

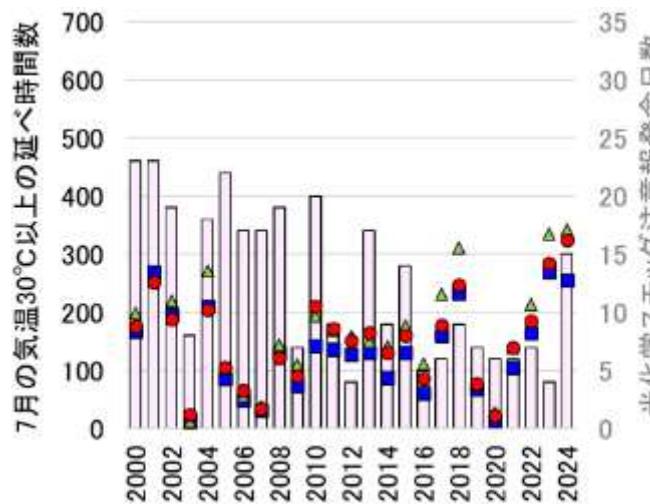
(1) NO₂が0.02ppm以上の時間数



(2) NOが0.02ppm以上の時間数



(3) 気温が30°C以上の時間数



(4) 風速が1.6m/s未満の時間数

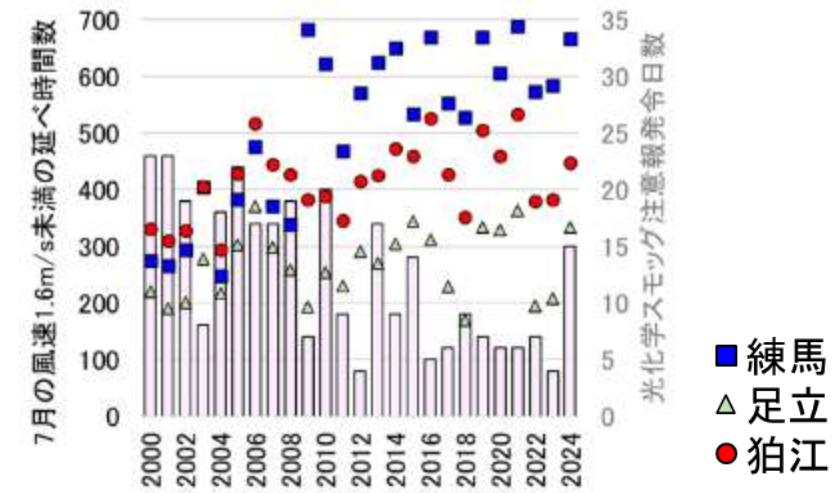


図3-1 調査地点配置図



【本日の内容】

1 研究の背景

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

2-2 (1) 調査方法

⑤調査日一覧

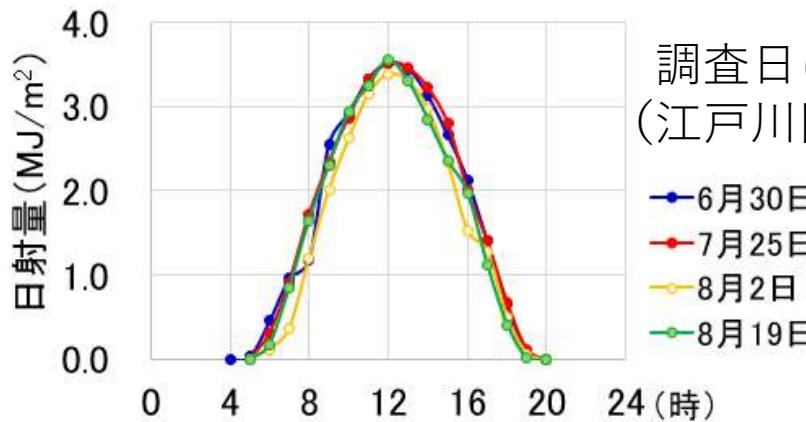
	2017	2018	2020	2021	2022	2023	2024	2025
第1回	7月11日	6月5日	7月29日	8月5日	6月30日	6月17日	5月15日	6月5日
	17 ppb	73 ppb	27 ppb	63 ppb	164 ppb	80 ppb	76 ppb	61 ppb
第2回	8月1日		8月4日	8月18日	7月25日	6月29日	5月16日	6月6日
	49 ppb		48 ppb	11 ppb	41 ppb	42 ppb	61 ppb	57 ppb
第3回			8月19日	8月31日	8月2日	7月25日	7月23日	6月17日
			101 ppb	70 ppb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

※ 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O_x日最大値(1時間値)

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

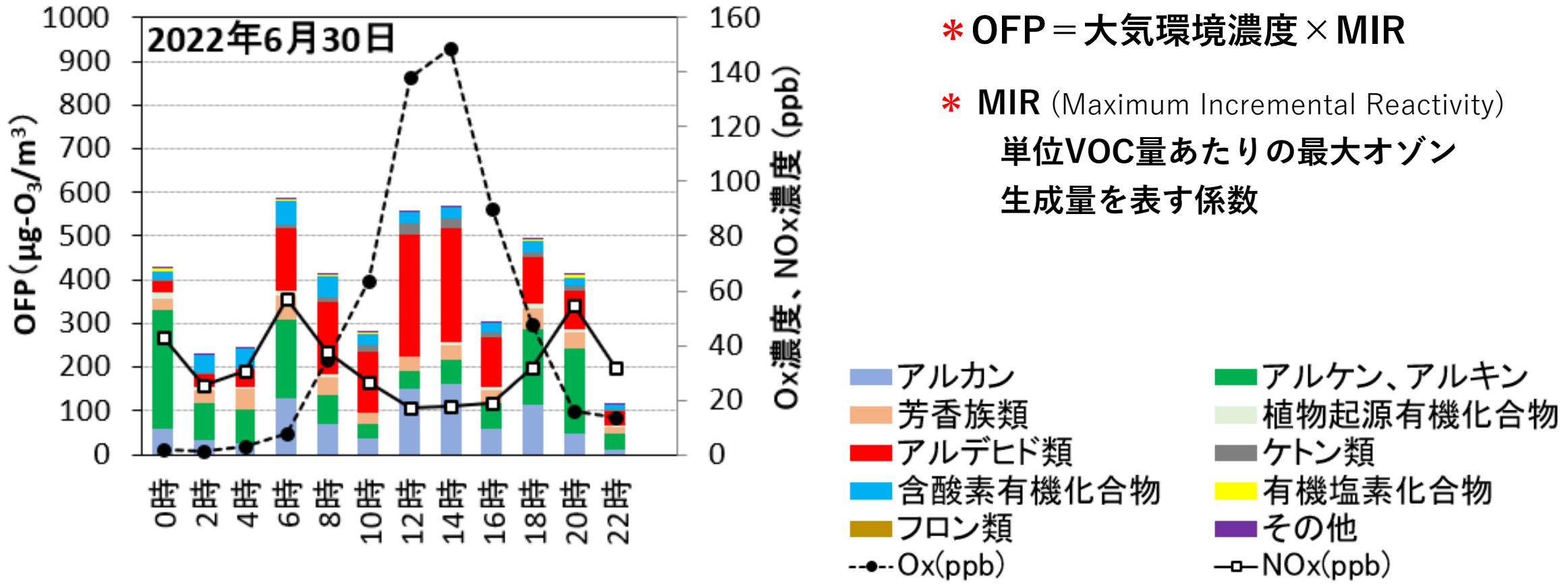
2-2 (2) 2022年夏季VOC調査結果 ①気象条件等

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) 江東区大島 一般環境大気測定局 (2時間値)	
降水量 (mm)	--	0	0	--		
最高気温 (°C)	35.9	32.6	35.7	32.2		
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

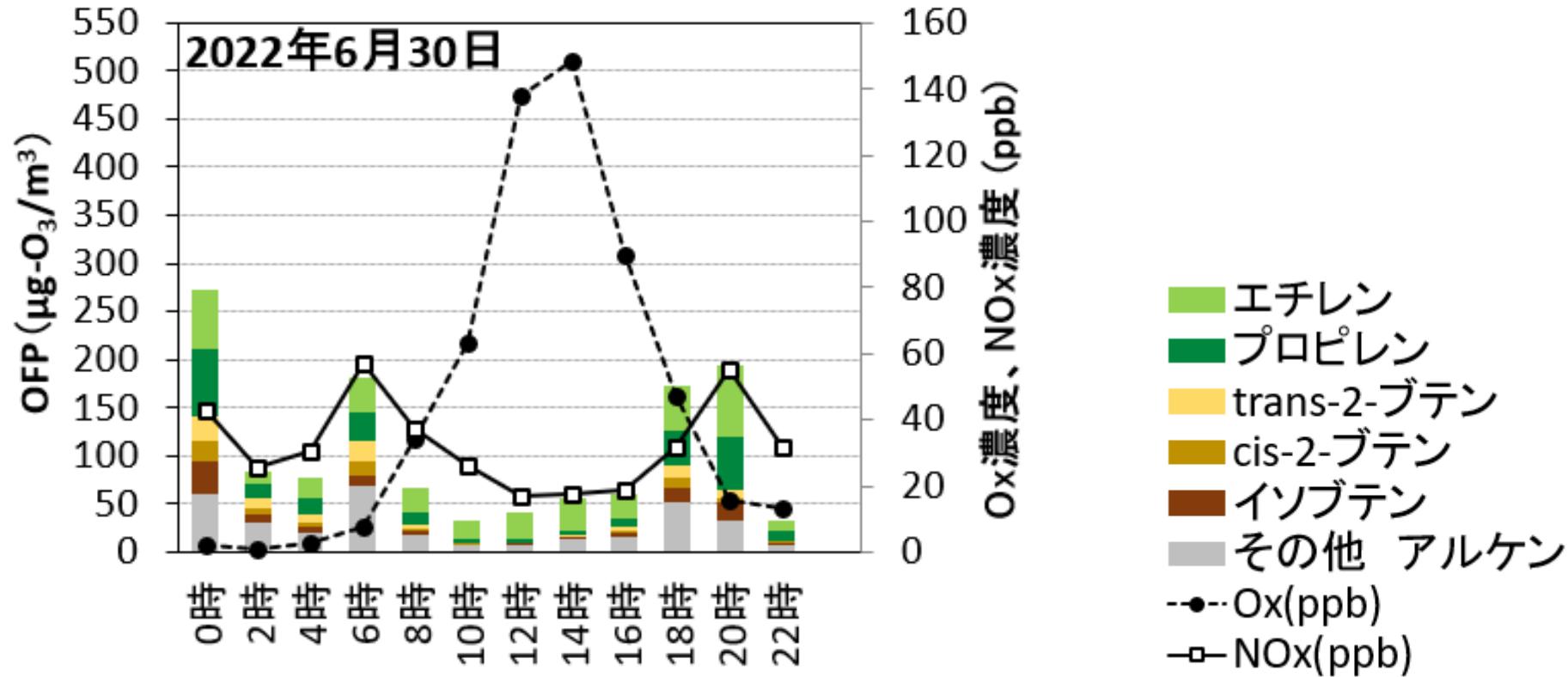
2-2 (2) 2022年6月30日における夏季VOC調査結果 ② VOCs、Ox、NOxの経時変化



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

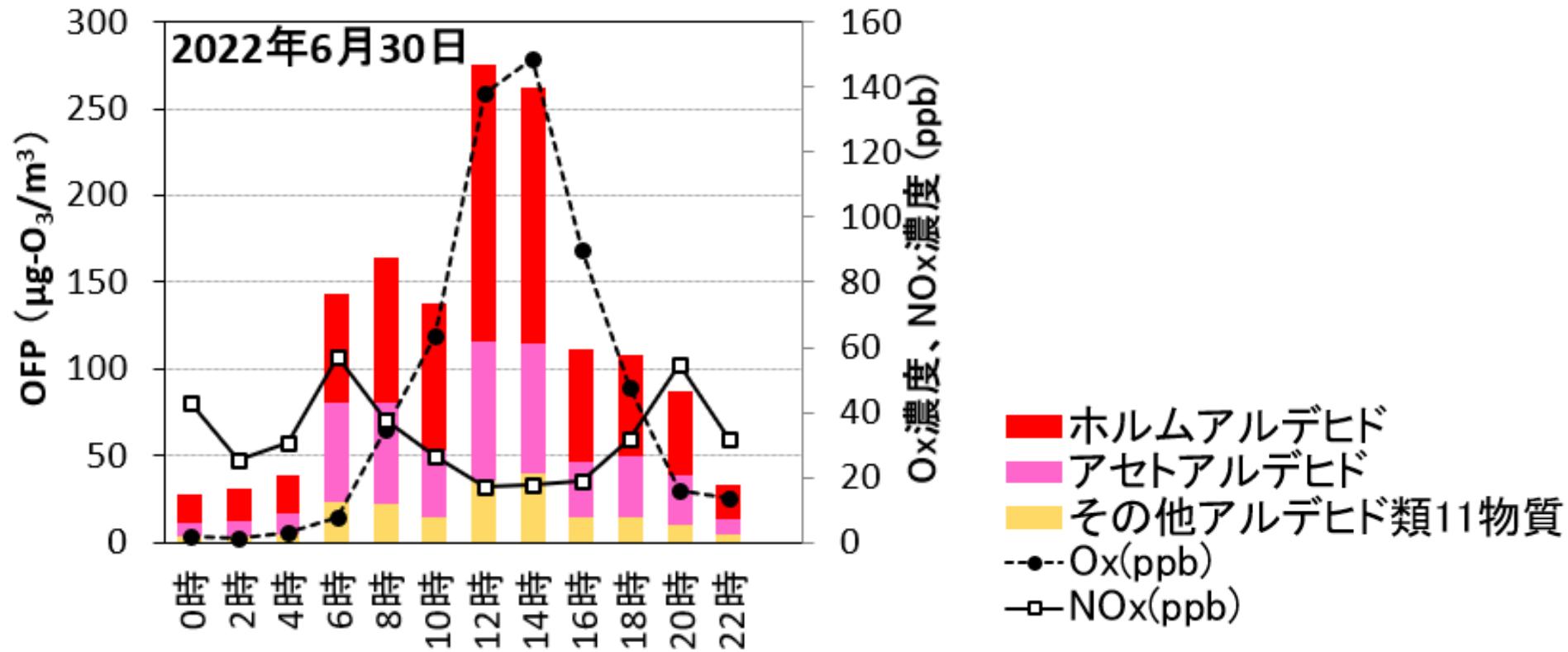
③ アルケン、O_x、NO_xの経時変化



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O_x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、O_x、NO_x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、O_x上昇時に上昇

→ 既往調査から、アルデヒドはO_x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 (O_x) 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O_x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 O_x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 O_x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 O_x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

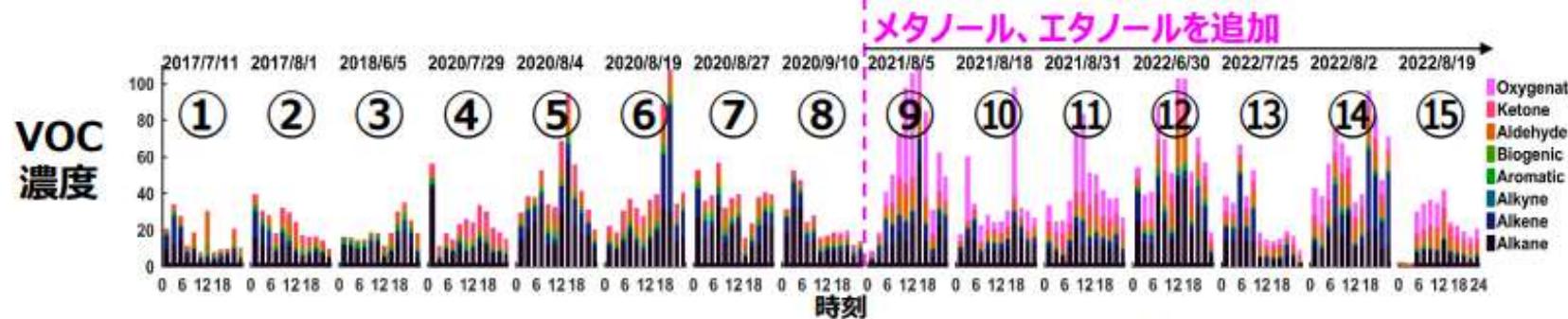
(1) 解析方法

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

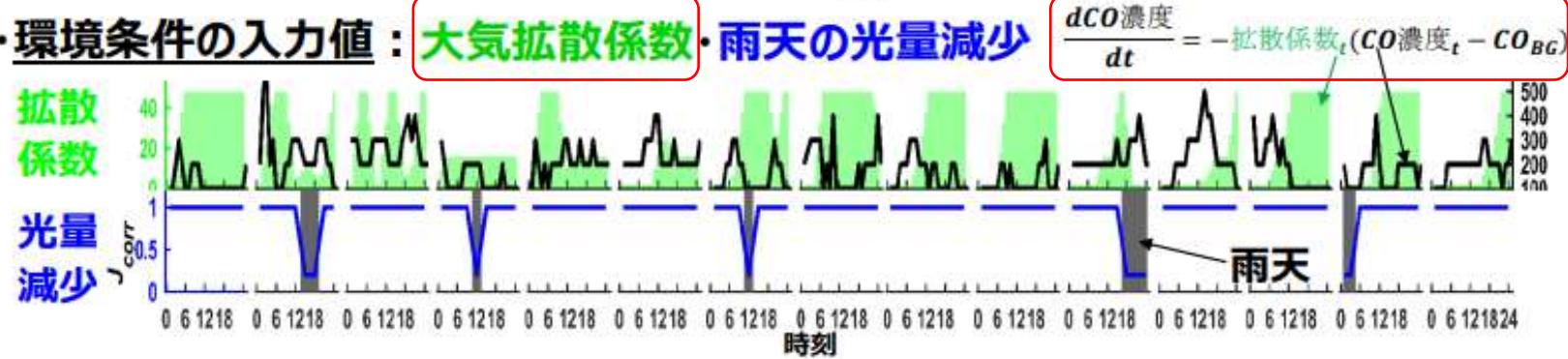
- ① 解析に使用したモデル → The Master Chemical Mechanism (MCM)
 - ・ 大気化学システムの0次元ボックスモデル
 - ・ 様々な化学物質の化学反応モデルが搭載されており、O_x生成反応における化学物質の生成や損失を定量化できる。
- ② 解析に使用したデータ
 - ・ 2017年から2022年の夏季VOC調査結果
 - ・ 大気汚染常時監視測定局の観測データ (O_x、NO_x、CO)

2-3 (1) 解析方法 【参考】解析に使用したデータ

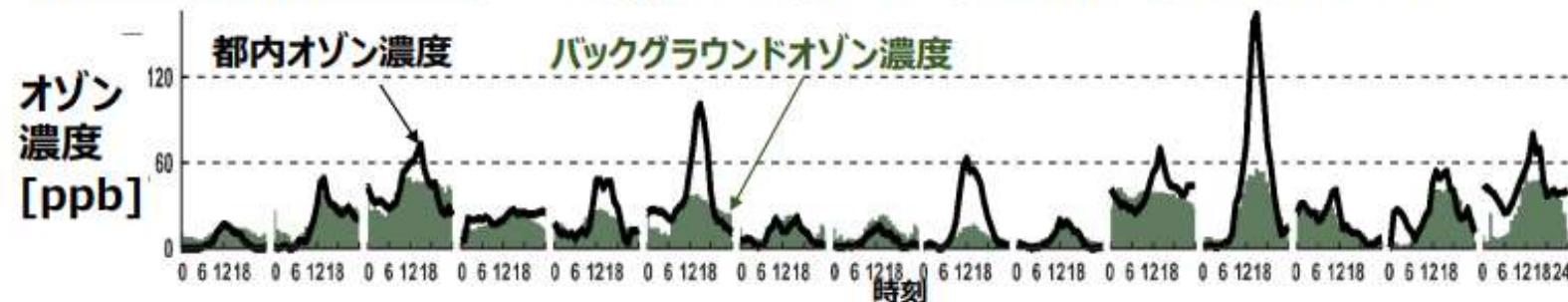
- ・VOC入力値：都環研で測定した、大気濃度140成分（夏季 15日間）



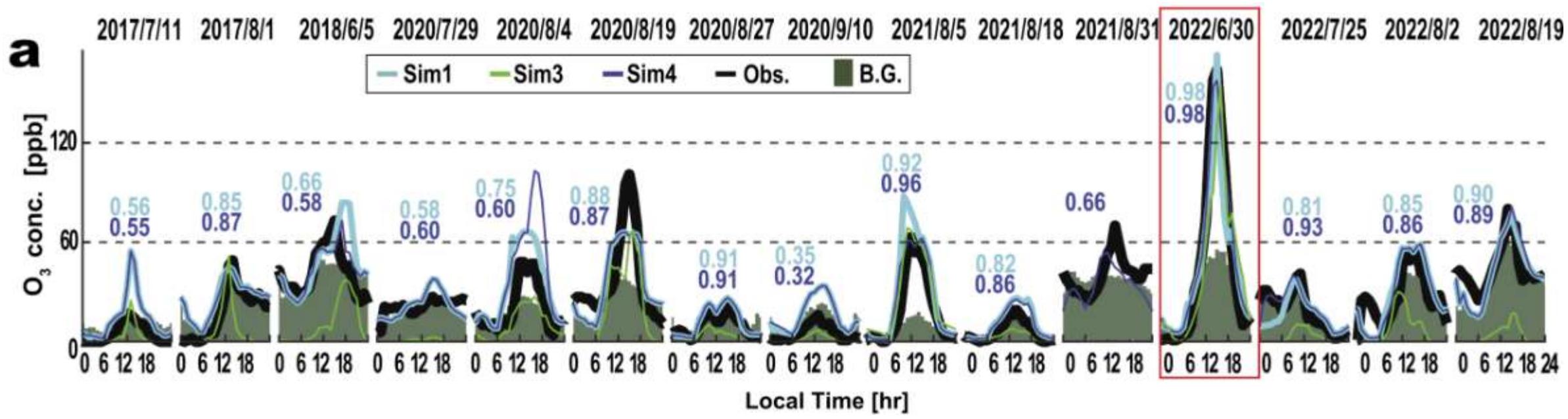
- ・環境条件の入力値：大気拡散係数・雨天の光量減少



- ・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



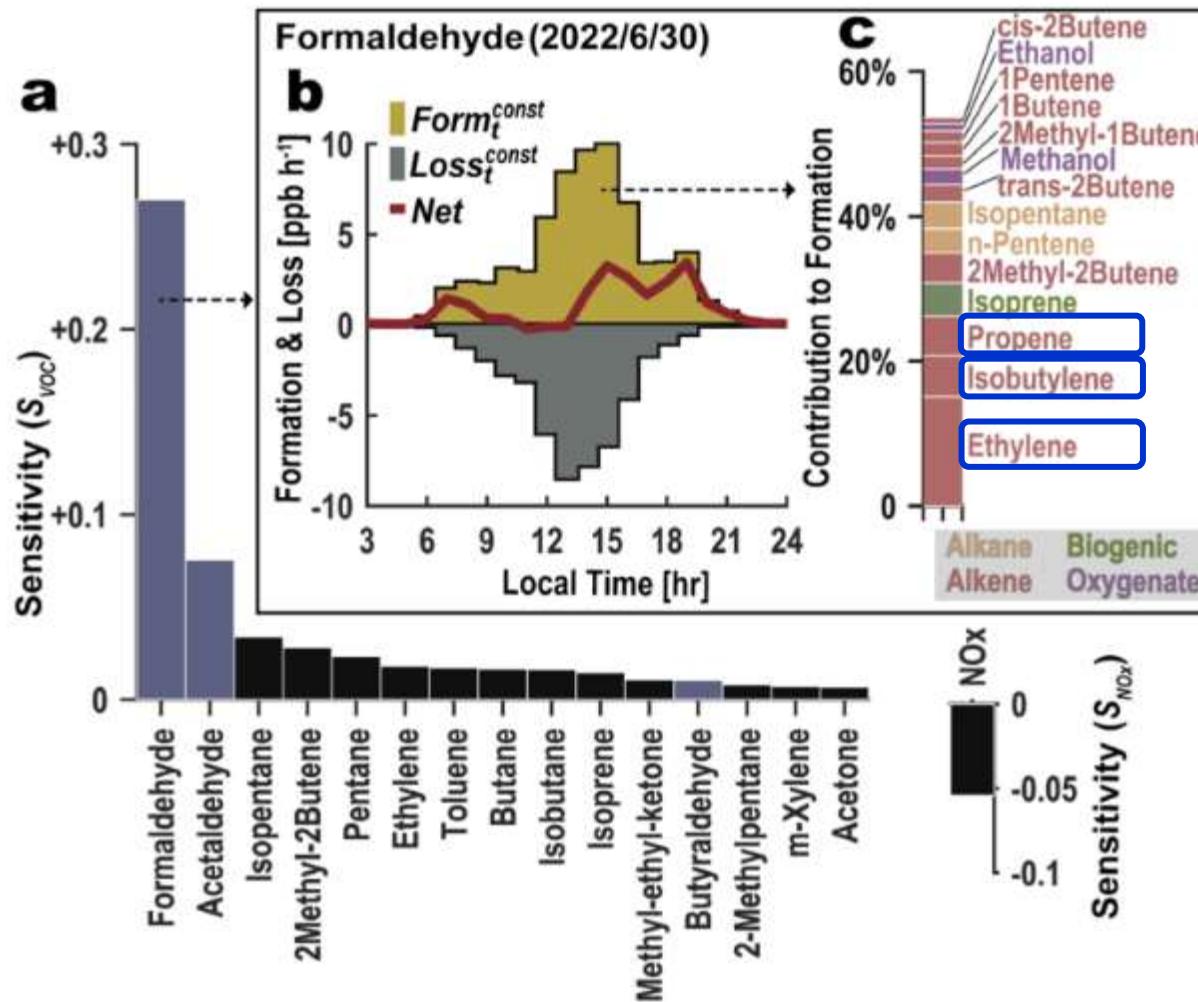
2-3 (2) 解析結果 ①ボックスモデルにおけるオゾン濃度の再現結果



【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

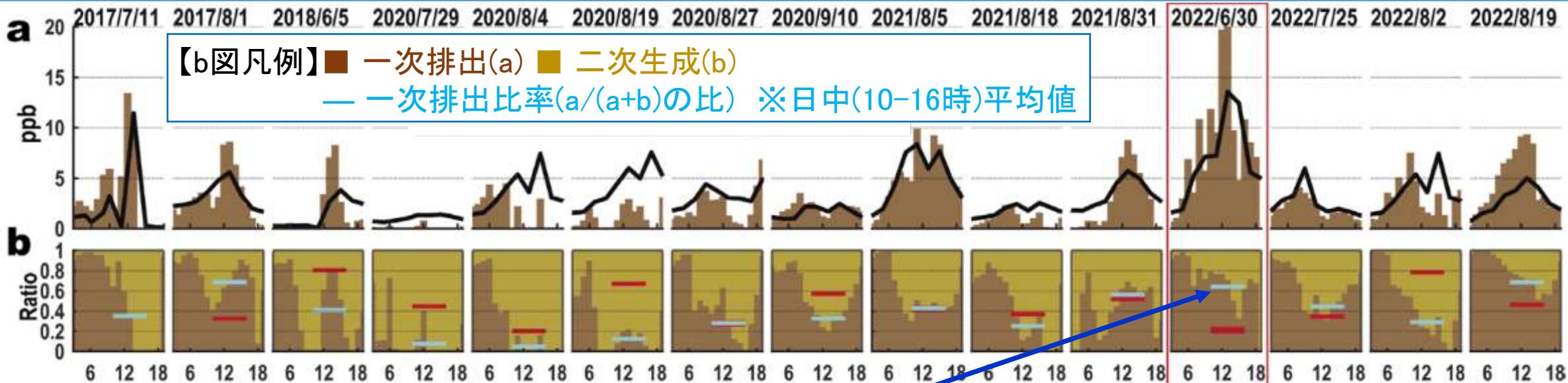
2-3 (2) 解析結果 ③ホルムアルデヒドの大気濃度に占める 一次排出及び二次生成からの寄与割合の推定

VOC排出量の推定式

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



赤色：実測値
紫色：推定値
青色：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

Local time [hr]

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

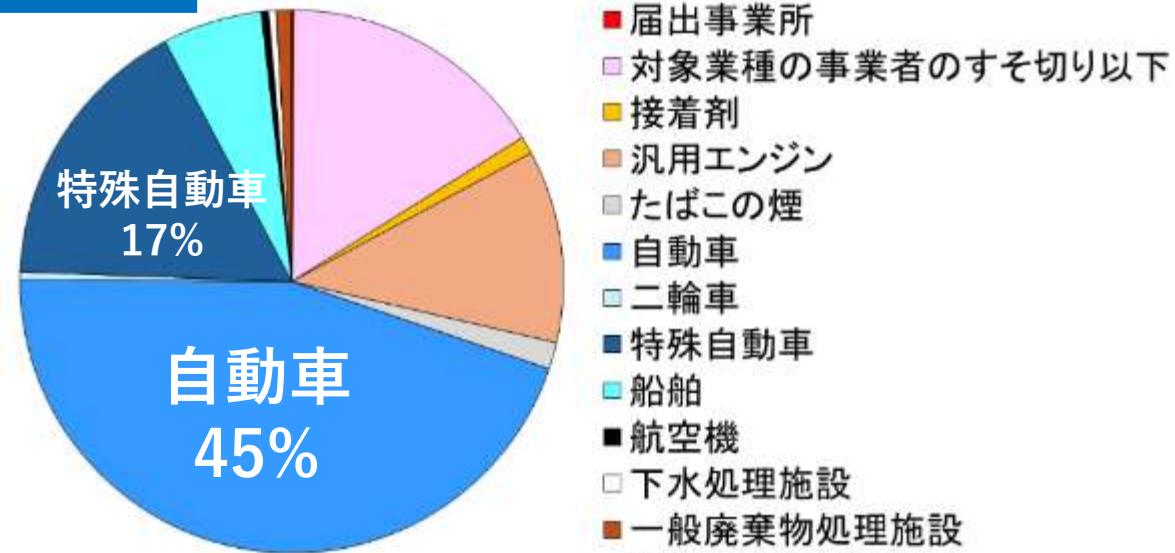
2-3 【参考】ホルムアルデヒドの発生源

(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、O_x注意報ゼロ等の目標を達成するためには、O_x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、O_x高濃度日にO_x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 O_x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