

[報告]

東京都周辺における 1995 年から 2008 年の 夏期高濃度オキシダントの出現状況の変化

石井 康一郎 上野 広行

1 はじめに

近年、各種発生源対策によって環境中の窒素酸化物($\text{NOx}=\text{NO}+\text{NO}_2$)濃度は低減しており、また非メタン炭化水素(NMHC)の濃度も、大気汚染防止法の改正による排出規制と自主的取組によって低下している。これらの二つの原因物質濃度が共に低下しているにも関わらず、生成する光化学オキシダント濃度は上昇傾向を示している。特に、ここ30年近くの間に、高濃度オキシダントの出現が都心部から北関東域までへと広域化する傾向にある¹⁾。

NOx 濃度が低下する中、成分の二酸化窒素(NO_2)の割合は徐々に上昇しているが、その原因と大気汚染に及ぼす影響については未解明の課題である。

NO_2 濃度と光化学オキシダントとの関係については、『週末効果(weekend effect)』として大気汚染の少ない日曜日にオキシダント濃度が平日より上昇する現象が報告^{2~5)}されているが、その原因の一つとされているのが休日におけるNO濃度の低下^{3~5)}である。

日曜日には物流の動きが平日とは異なり、早朝には NOx (ほとんどがNOとして排出される。)排出量の大きい大型貨物車の走行量が低下する。このため、平日の早朝に見られるNO濃度のピークがなくなると考えられる。このことは、光化学オキシダント反応において朝のオゾン発生を抑えるNOがなく、 NO_2 から光解離して発生したオゾンがそのまま蓄積を始めることを意味している。

このように週末効果と近年の NO_2 比率上昇との間に類似性があると考えられる。

本稿では、近年の高濃度オキシダントの発生日について、曜日に着目して前駆物質である NOx のうちNO濃度や NO/NOx 比率の変化をまとめ、次いで高濃度のオキシダント出現状況を統計的に解析し、2000年前後に起こった変化の特徴を明らかにした。

2 調査方法

1995年から2008年までの関東地方1都6県の常時監視測定局について、文献¹⁾に倣い7月と8月のオキシダント1時間最高値120 ppb以上の日を高濃度日として抽出し、その発生日を平日(月曜日～金曜日)、土曜日、日曜日に区分した(表1)。

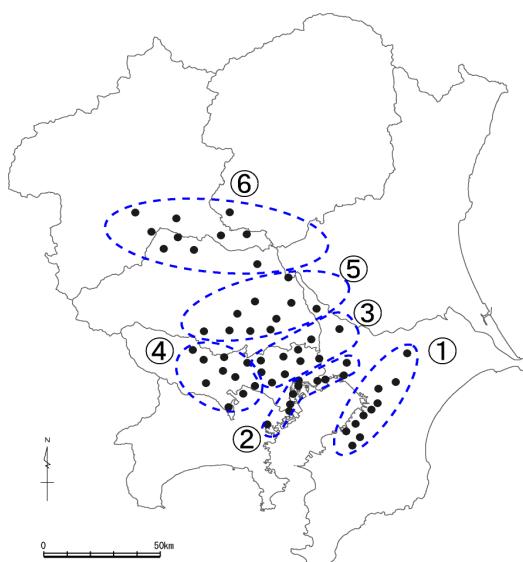
表1 高濃度日の選定結果集計表

(単位:日)

期間	平日	土曜日	日曜日	合計
1995～2002年(前期)	53	8	9	70
2003～2008年(後期)	40	12	10	62
合計	93	20	19	132

解析にあたっては高濃度日となった日曜日数が同数となるように、それらを調査期間の前期(1995年～2002年)と後期(2003年～2008年)に分けた。解析対象域を図1に示すように海風の主な浸入経路等を考慮して、

図1 解析対象領域と地域区分



①東京湾東岸、②東京・横浜・川崎沿岸、③東京都内陸・

区部、④東京都内陸・多摩、⑤埼玉中・南部、⑥埼玉北・群馬南部の6地域に区分した。地域区分は、神成が設定した関東地域のO₃max出現時刻の地域分布(平日)⁶⁾を参考にした。各地域から光化学スモッグ注意報発令区分などを参考にして代表的な10測定局を選び、そのO₃関連データを使用した。

比較項目はO₃濃度100 ppbの発生時刻、O₃濃度100 ppb以上の継続時間、O₃濃度120 ppbの発生時刻、O₃濃度120 ppb以上の継続時間およびO₃最高濃度発生時刻である。前期・後期及び平日(土曜日を含まない)・日曜日の4区分毎に6地域の比較項目別に平均時刻、平均時間を算出した。地域区分毎の統計値間にt-検定を行った。

いてNO濃度、NO_x濃度及びNO/NO_x比率の平均値を求め、これらの区分間の差についてt-検定を行った。

なお、大気常時監視では、正時のデータは直前の時間平均濃度を表すが、本稿では個々のデータにおける最高濃度等の時刻は正時に出現するものとして扱った。

3 結果

(1) NO濃度の状況

ア NO濃度の分布状況

関東一都六県を対象に、1995年～2002年及び2003年～2008年の期間における日曜日と平日とのNO濃度分布(朝6時から9時の平均値)を作成し、図2に示した。

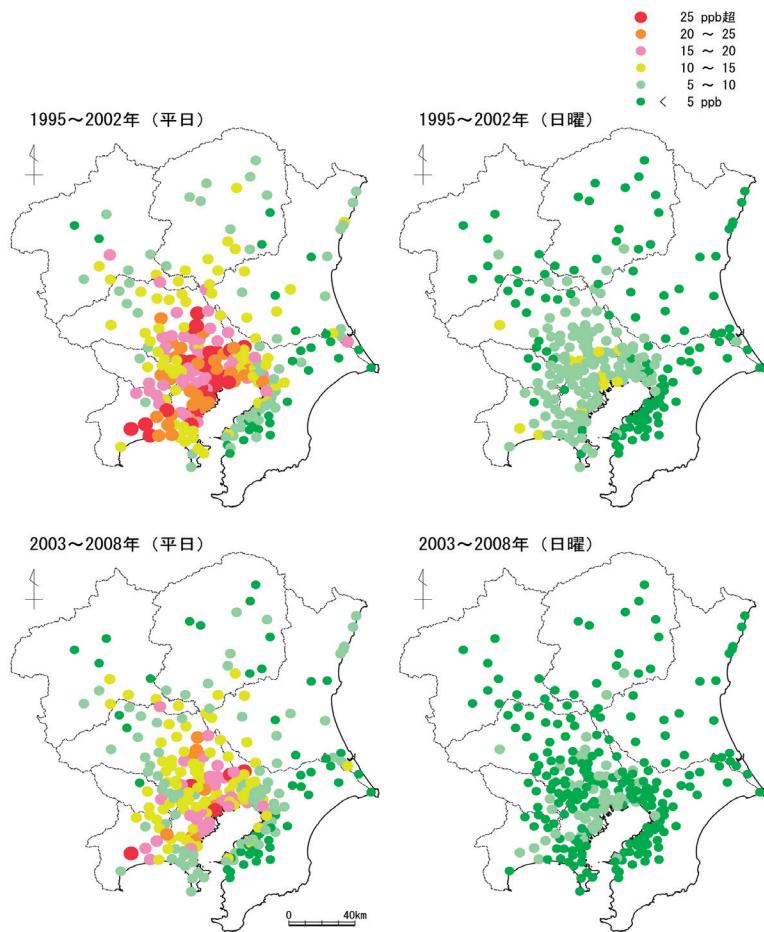


図2 NO濃度の広域分布状況(平日と日曜日の比較)

原因物質であるNO_xについては、同じ区分、地域にお

1995年～2002年(平日)では、東京湾沿岸を中心にNO

濃度は 25ppbを超えており、その広がりは埼玉県南部まで及んでいる。同年（日曜日）では、都心部に20ppbを超える地点が若干存在するが関東全域ではほぼ5ppb以下であった。

2003年～2008年（平日）では、東京湾岸沿いに高濃度NO域が存在しているが、濃度は15～20ppbに低下していた。同年（日曜日）は、関東全域で5ppb以下の低濃度となっていた。

このように、NO濃度分布は1995年～2002年（平日）、

2003年～2008年（日曜日）の順に高濃度の領域が小さくなっている。日曜日にはNO濃度低下が広域に発生していることが確認できる。

イ NO濃度、NOx濃度、NO/NOx比率の変化

抽出した高濃度日のデータから、前期・後期と日曜日・平日におけるNO濃度、NOx濃度及びNO/NOx比率の平均値を求め表2に示した。表2には、これらの統計値間の差の有意性について、t-検定結果を付記した。

・平日と日曜日との比較では、前期及び後期とともに、す

表2 オキシダント前駆物質の地域別・期別・平日・日曜日別平均濃度(朝6時～9時)

一酸化炭素(NO) (ppb)	1995～2002年 (前期)		2003～2008年 (後期)		平日		日曜日	
	平日	日曜	平日	日曜	1995～ 2002年	2003～ 2008年	1995～ 2002年	2003～ 2008年
①東京湾東岸	9.0	4.0	7.4	3.2	9.0	7.4	4.0	3.2
②東京・横浜・川崎沿岸	35.1	9.9	25.5	8.0	35.1	25.5	9.9	8.0
③東京都内陸・区部	20.5	7.4	16.5	5.3	20.5	16.5	7.4	5.3
④東京都内陸・多摩	12.4	5.1	10.3	3.0	12.4	10.3	5.1	3.0
⑤埼玉中・南部	14.8	4.5	13.8	3.7	14.8	13.8	4.5	3.7
⑥埼玉北・群馬南部	8.8	3.5	10.5	2.6	8.8	10.5	3.5	2.6

一酸化炭素(NOx) (ppb)	1995～2002年		2003～2008年		平日		日曜日	
	平日	日曜	平日	日曜	1995～ 2002年	2003～ 2008年	1995～ 2002年	2003～ 2008年
①東京湾東岸	19.2	11.7	15.3	10.8	19.2	15.3	11.7	10.8
②東京・横浜・川崎沿岸	77.3	38.3	59.9	29.9	77.3	59.9	38.3	29.9
③東京都内陸・区部	56.6	31.8	48.0	25.4	56.6	48.0	31.8	25.4
④東京都内陸・多摩	38.3	22.2	32.9	17.3	38.3	32.9	22.2	17.3
⑤埼玉中・南部	41.8	19.3	36.6	17.6	41.8	36.6	19.6	17.6
⑥埼玉北・群馬南部	29.1	16.0	29.3	13.1	29.1	29.3	16.0	13.1

NO/NOx比 (ppb)	1995～2002年		2003～2008年		平日		日曜日	
	平日	日曜	平日	日曜	1995～ 2002年	2003～ 2008年	1995～ 2002年	2003～ 2008年
①東京湾東岸	0.31	0.25	0.32	0.25	0.31	0.32	0.25	0.25
②東京・横浜・川崎沿岸	0.41	0.26	0.38	0.24	0.41	0.38	0.26	0.24
③東京都内陸・区部	0.33	0.23	0.30	0.19	0.33	0.30	0.23	0.19
④東京都内陸・多摩	0.30	0.22	0.29	0.17	0.30	0.29	0.22	0.17
⑤埼玉中・南部	0.32	0.22	0.34	0.21	0.32	0.34	0.22	0.21
⑥埼玉北・群馬南部	0.29	0.22	0.33	0.19	0.29	0.33	0.22	0.19



は、1%水準で有意差あり



は、5%水準で有意差あり

2004年～2008年（平日）、1995年～2002年（日曜日）、

べての項目が全地域で日曜日の方が低く（以下、1%水

準で有意差がある項目だけ示す。) なっていた。

・平日の前期・後期比較では、NO濃度は、①～④地域では後期の方が低かったが、⑥地域では後期の方が高くなっていた。NO_x濃度は、①～⑤地域で後期の方が低かった。NO/NO_x比率は、②③地域では後期の方が低かったが、⑤⑥地域では後期の方が高くなかった。以上のように、都心部と埼玉県及び群馬県南部ではNO濃度やNO/NO_x比率の変化傾向が異なっている。

・日曜日の前期・後期比較では、NO濃度は、③④地域は後期の方が低かった。NO_x濃度は、②③④及び⑥地域では後期の方が低かった。NO/NO_x比率については、③④地域では後期の方が低かった。

日曜日は、前期と後期の濃度差が小さく、また、前期後期共他の期間に比べ濃度自体が低かった。

(2) O₃高濃度の出現状況の比較

4つのデータ群(前期平日・前期日曜日・後期平日・後期日曜日)に対して算出した各項目の平均値を表3に示した。各統計値についてはその差についてt検定を行い、その結果を付記した。

ア 前期における平日と日曜日の差

- ・濃度100ppb発生時刻については、②③④地域でそれぞれ0.9h, 0.6h, 0.5h日曜日の方が早かった。100ppb以上の継続時間は、これらの地域は変化ないが、①と⑤地域で、0.9h, 0.5h日曜日の方が短かかった。

また、濃度120ppb発生時刻については、②④地域で日曜日の方がそれぞれ1.1h, 0.7h早くなり、その継続時間は、①③④⑤地域ではそれぞれ0.8h, 0.5h, 0.6h, 0.5h短かかった。最大濃度発生時刻については、②③④地域で順に0.9h, 0.5h, 0.4h早かったが、⑥地域では逆に0.4h遅かった(5%有意)。

- ・最大濃度発生時刻の差([平日値]−[日曜日値])は②⇒③⇒④と都心部地域から離れるに従い、プラスではあるが小さくなってしまい、⑤では有意差なし(ゼロ)、⑥ではマイナスに変化している。このように都心からの距離によって都県境で発生時刻の差が逆転する(日曜日の高濃度発生時刻が平日より遅くなる)ことは、神成⁶⁾が「空間的な週末効果反転」として、そのメカニズムを反応時間と移流距離で説明した現象と一致する。

- ・O₃濃度の急な増加を示す濃度100 ppbや120ppbの発生時刻は、②③④地域で平日に比べ日曜日が早くなっている

が、例として120ppb出現時刻を取り上げてこの原因を考察する。例が極端にならないように、高濃度日から前期日曜日と前期平日の各区分内の最高濃度出現時刻の順番が中央の日を抜き出し、それぞれのO₃とNO濃度の時間変化を作成し図3に示した。

上図は平日の濃度変化であるが、朝のNO濃度は15ppbあり、O₃は正10時に100ppb、10時36分に120ppb、15

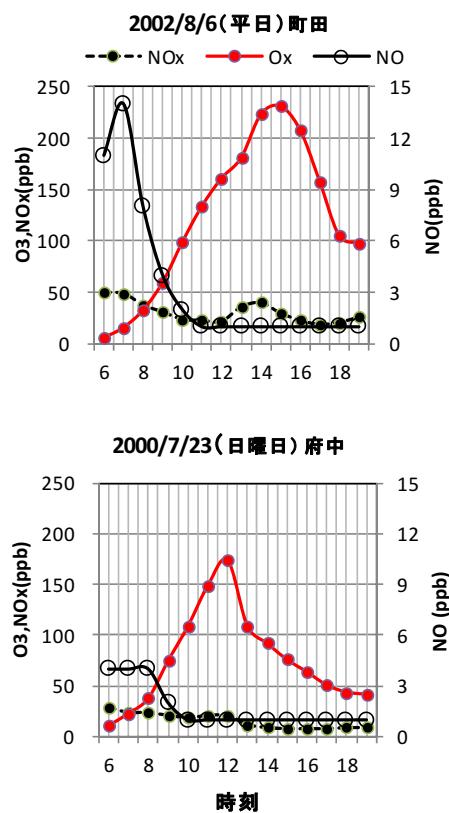


図3 早朝のNO濃度とO₃最高濃度発生時刻

時に最大値231ppbに達している。一方、下図の日曜日では、朝のNO濃度は4ppbであり、O₃は9時45分に100ppb、10時17分に120ppb、12時に最大値174ppbに達している。このようにO₃生成初期においては、NOの濃度が低下した後、O₃濃度が上昇し始めることから、初期NO濃度がO₃の立ち上がりの時刻に影響すると考えられる。最高濃度発生時刻が早くなっていることも、立ち上がり時刻が早いことと関連していると考えられる。

- ・このような事例については、竹内⁹⁾が川崎市田島局でのO_x最高濃度出現に対するNO濃度の影響を定量的に説明している。

表3 高濃度オキシダント発生時刻及び継続時間の期別・平日・日曜日別比較

光化学オキシダント 100ppb発生時刻(時)	1995～2002年 (前期)		2003～2008年 (後期)		平日		日曜日	
	平日	日曜	平日	日曜	1995～ 2002年	2003～ 2008年	1995～ 2002年	2003～ 2008年
①東京湾東岸	12.5	12.6	12.6	13.0	12.5	12.6	12.6	13.0
②東京・横浜・川崎沿岸	13.3	12.4	13.1	13.0	13.3	13.1	12.4	13.0
③東京都内陸・区部	13.2	12.6	13.5	13.0	13.2	13.5	12.6	13.0
④東京都内陸・多摩	12.8	12.3	13.1	12.8	12.8	13.1	12.3	12.8
⑤埼玉中・南部	13.7	13.9	13.6	14.0	13.7	13.6	13.9	14.0
⑥埼玉北・群馬南部	14.6	15.1	14.3	13.9	14.6	14.3	15.1	13.9

※12.5は12:30を意味する。

光化学オキシダント 100ppb以上継続時間(hr)	1995～2002年		2003～2008年		平日		日曜日	
	平日	日曜	平日	日曜	1995～ 2002年	2003～ 2008年	1995～ 2002年	2003～ 2008年
①東京湾東岸	2.9	2.0	3.1	2.7	2.9	3.1	2.0	2.7
②東京・横浜・川崎沿岸	2.4	2.2	2.5	2.5	2.4	2.5	2.2	2.5
③東京都内陸・区部	3.1	3.0	2.9	3.4	3.1	2.9	3.0	3.4
④東京都内陸・多摩	3.6	3.3	3.5	3.7	3.6	3.5	3.3	3.7
⑤埼玉中・南部	3.1	2.6	3.5	2.9	3.1	3.5	2.6	2.9
⑥埼玉北・群馬南部	3.1	2.7	3.8	3.6	3.1	3.8	2.7	3.6

光化学オキシダント 120ppb発生時刻(時)	1995～2002年		2003～2008年		平日		日曜日	
	平日	日曜	平日	日曜	1995～ 2002年	2003～ 2008年	1995～ 2002年	2003～ 2008年
①東京湾東岸	12.7	12.6	13.2	12.9	12.7	13.2	12.6	12.9
②東京・横浜・川崎沿岸	13.6	12.5	13.2	13.6	13.6	13.2	12.5	13.6
③東京都内陸・区部	13.6	13.2	14.0	13.8	13.6	14.0	13.2	13.8
④東京都内陸・多摩	13.5	12.8	14.0	13.2	13.5	14.0	12.8	13.2
⑤埼玉中・南部	14.2	14.3	14.3	14.7	14.2	14.3	14.3	14.7
⑥埼玉北・群馬南部	15.4	15.8	15.4	14.5	15.4	15.4	15.8	14.5

光化学オキシダント 120ppb以上継続時間(hr)	1995～2002年		2003～2008年		平日		日曜日	
	平日	日曜	平日	日曜	1995～ 2002年	2003～ 2008年	1995～ 2002年	2003～ 2008年
①東京湾東岸	2.3	1.5	2.2	2.5	2.3	2.2	1.5	2.5
②東京・横浜・川崎沿岸	2.1	2.0	1.9	1.9	2.1	1.9	2.0	1.9
③東京都内陸・区部	2.7	2.2	2.3	2.5	2.7	2.3	2.2	2.5
④東京都内陸・多摩	2.7	2.1	2.4	3.5	2.7	2.4	2.1	3.5
⑤埼玉中・南部	2.3	1.8	2.5	2.1	2.3	2.5	1.8	2.1
⑥埼玉北・群馬南部	2.1	2.0	2.6	2.6	2.1	2.6	2.0	2.6

光化学オキシダント 最高濃度発生時刻(時)	1995～2002年		2003～2008年		平日		日曜日	
	平日	日曜	平日	日曜	1995～ 2002年	2003～ 2008年	1995～ 2002年	2003～ 2008年
①東京湾東岸	13.4	13.1	13.7	13.8	13.4	13.7	13.1	13.8
②東京・横浜・川崎沿岸	14.0	13.1	13.9	13.8	14.0	13.9	13.1	13.8
③東京都内陸・区部	14.4	13.9	14.6	14.4	14.4	14.6	13.9	14.4
④東京都内陸・多摩	14.2	13.8	14.5	14.5	14.2	14.5	13.8	14.5
⑤埼玉中・南部	15.0	14.8	15.1	15.0	15.0	15.1	14.8	15.0
⑥埼玉北・群馬南部	15.9	16.3	16.2	15.4	15.9	16.2	16.3	15.4

■は、1%水準で有意差あり ■は、5%水準で有意差あり

・O₃の立ち上がりが早くても、高濃度の継続時間が必ずしも長くならないのは、長時間の反応においてO₃生成量はNMHCによっても大きく影響されるためと思われる。

イ 後期における平日と日曜日の差

この比較では、アで②③④地域に見られた高濃度発生時刻が日曜日に早くなる傾向は郊外地域④⑥に表れている。

③地域で、日曜日に100ppb以上の継続時間は0.5h長くなつたが、100ppb発生時刻は有意水準1%で0.5h早くなつてるので、高濃度の終了は日曜平日ほぼ同時刻となる。

④地域で、120ppb発生時刻が日曜日に0.8h早くなつてゐるが、120ppb以上継続時間では1.1h日曜の方が長くなつてゐるので、日曜日には平日に比べ高濃度は0.3h長く夕刻まで継続している。

⑥地域では、120ppb発生時刻が日曜日に0.9h早くなつたが、継続時間には有意差がないので、日曜日の高濃度は平日より早く終了したことになる。また、最大濃度発生時刻は0.8h日曜日に早くなつてゐるが、これは(1)での考察を踏まえると、前駆物質のNO濃度とNO/NO_x比率が他の地域に比べかなり低いことが影響している可能性がある。

ウ 前期と後期における平日の差

この比較においては、都心部の②地域だけに120ppb発生時刻の差（0.4h後期の方が早い）として表れていた。これはこの時②地域の前期・後期のNO濃度差が10ppbと非常に大きかつたことが影響していると思われる。

100ppb以上の継続時間では、⑤、⑥地域で0.4h、0.7h後期の継続時間が長くなつてゐた。その発生時刻に有意差はないので、前期に比べ後期では、高濃度の終了時刻が0.4h、0.7h遅くなつたことになる。⑥地域では120ppbの継続時間も0.5h長くなつてゐたが、これも発生時刻に有意差はないので、120ppbの終了時刻が0.5h遅くなつてゐる。

この期間、⑥地域のNO濃度だけが後期の方が高くなつており、100ppb及び120ppbの持続時間が長くなつてゐることに影響している可能性がある。

エ 前期と後期における日曜日の差

この期間は、前駆物質であるNO濃度及びNO濃度差が少ないので、O₃発生時刻等への影響は少ないと思われる。注目すべき点は、5%水準有意差まで含んだ最高濃度発

生時刻の前期と後期の差が、都心部ではプラスに（遅く）なつてゐるのに対し、埼玉北・群馬の⑥地域では、マイナスに（早く）なつてゐることである。(1)で述べた週末効果の地域的逆転もこの地域を境として生じており、最高濃度の発生時刻は、⑤地域を境として逆転している。

4 まとめ

1995年から2008年までの南関東地方に発生した夏期高濃度オキシダント日について、6地域（①東京湾東岸、②東京・横浜・川崎沿岸、③東京都内陸・区部、④東京都内陸・多摩、⑤埼玉中・南部、⑥埼玉北・群馬南部）におけるO₃の出現状況を統計的に比較解析した。

解析に当たつては、期間を前期と後期に分け、その中を更に日曜日と平日に区分した。前期・後期別、平日・日曜日別に4区分の高濃度O₃の出現状況について6地域毎の平均値を算出した。

更に6地域毎に、4つの区分間における平均値の変化の有意性について、t-検定を行い、有意差のあった項目を整理した。光化学O₃の前駆物質の一つであるNO濃度等についても、同様に夏期高濃度オキシダント日における6地域のデータを整理した。これらを基に、4区分におけるO₃発生状況の変化やその地域的特徴をオキシダント出現の週末効果と対比しつつ明らかにした。また、NO濃度との関係についても考察した。

その結果をまとめると次のようになる。

- (1) 関東全域のNO濃度分布から、平日に存在した都心部を中心とした高濃度域が、日曜日には存在しないことを明らかにした。
- (2) 高濃度日における原因物質の平均濃度を比較した結果、NO濃度だけでなく、NO_x濃度及びNO/NO_x比率も日曜日には低下していた。
- (3) 前期（1995年から2002年）の平日と日曜日のO₃出現状況の変化は最も顕著であり、都心部においては平日に比べ日曜日の高濃度O₃の出現時刻が早くなつてゐた。この傾向は郊外になるにつれて弱まり、埼玉県北部・群馬県南部においては、逆に日曜日の高濃度O₃の出現時刻が遅くなつてゐた。都心部において、日曜日にO₃高濃度の出現時刻が早まるることは、NO濃度が低いことと関連していると考えられた。
- (4) 後期（2003年から2008年）においては、前期に②東京都・横浜・川崎沿岸地域で見られた、高濃度O₃の出

現時刻が日曜日に平日より早いという特徴はやや弱くなった。最高濃度発生時刻は、殆どの地域で平日と日曜日に差がみられなかつたが、埼玉県北部・群馬南部においては前期とは逆に日曜日に早かつた。

本解析には、国立環境研究所の大気時間値データベースを使用した。

本稿に対するご意見をいただいた松本幸雄氏（統計数理研究所）に感謝申し上げます。

参考文献

- 1a) 東京都環境局：光化学オキシダント対策検討会報告書（平成17年2月）
- 1b) 東京都環境局環境改善部：光化学オキシダント対策検討会報告について、大気環境学会誌 40(6), pp.A65-A77 (2005)
- 2) 坂本美德、吉村陽、小坂浩、平木隆年：兵庫県における週末オキシダント濃度に関する一考察、大気環境学会誌 40(5), pp.201-208 (2005)
- 3) 井上和也、東野晴行、吉門洋：関東地方におけるオゾンの「週末効果」、第46回大気環境学会年会講演要旨集p.414 (2005)
- 4) 神成陽容：関東・関西地域における光化学オキシダント濃度の週末効果に関する解析 第1報 二種類の週末効果反転現象の発見、大気環境学会誌 41(4), pp.209-219 (2006)
- 5) 神成陽容：関東・関西地域における光化学オキシダント濃度の週末効果に関する解析 第2報 ダイナミックに変化するオゾン生成レジームの検証、大気環境学会誌 41(4), pp.220-233 (2006)
- 6) 梶井克純、吉野彩子、渡邊敬祐、定永靖宗、松本淳、西田哲、加藤俊吾：都市郊外地域のオキシダント生成能の評価、大気環境学会誌 41(5), pp.259-267 (2006)
- 7) 濱名実、定永靖宗、竹中規訓、坂東博：大阪府におけるオゾンと前駆体濃度の平日／週末間の違い－現状とその要因について－、大気環境学会誌 41(6), pp.300-308 (2006)
- 8) Yasuhiro Sadanaga, Satoshi Shibata, Minoru Hamana, Norimichi Takenaka, Hiroshi Bandow : Weekday/weekend difference of ozone and its precursors in urban areas of Japan, focusing on nitrogen oxides and hydrocarbons, Atmos. Environ., 42(2008) pp.4707-4723
- 9) 竹内淨、関昌之、井上康明、岩瀬義男：川崎市田島局における光化学オキシダント濃度と一酸化窒素濃度に関する研究、大気環境学会誌 44(1), pp.52-57 (2009)
- 10) 神成陽容：オゾン生成レジームを正確に判定することの重要性、大気環境学会関東支部講演会－改善されない光化学大気汚染問題に我々はどのように対応するか－講演資料pp.9-12 (2010)