

## 光化学オキシダントの現状と課題

調査研究科 上野広行

### 1 はじめに

都内の大気汚染は、ディーゼル車規制の効果等により、浮遊粒子状物質や二酸化窒素などについては大気環境基準をほぼ達成するほど改善してきた。しかし、光化学オキシダント（Ox）濃度については、改善傾向はみられず濃度が上昇傾向にある。この傾向は全国的に観測されており、大陸方面からの広域移流の可能性も指摘されている。ここでは、大気汚染常時監視データや当研究所で行っている取り組みなどから、光化学オキシダントの発生状況や原因物質濃度との関係などから高濃度発生要因について検討した。

### 2 光化学オキシダント発生のメカニズム

光化学オキシダントとは、光化学スモッグの主成分であるオゾンなどの酸化性物質の総称のことである。なお、光化学オキシダント濃度が高くなったときには、気象条件によっては大気が白くもやがかかった状態になるが、これを光化学スモッグと呼んでいる。

光化学オキシダントは、工場や自動車から大気中に放出された窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）や揮発性有機化合物（VOC）が太陽光に含まれる紫外線のために化学反応を起こして発生する（図1）。

光化学オキシダントが生成されやすいのは、日差しが強く気温が高い4月～9月で、夏季には東京湾や相模湾からの海風の進入とともに移流・生成され、多摩地域や埼玉県で濃度が高くなる傾向がある。

光化学オキシダントの環境基準は1時間値が0.06ppm（60ppb）以下であることであるが、全国的にもほとんど達成されていない。濃度が0.12ppm（120ppb）となり継続することが見込まれる場合には光化学スモッグ注意報が発令される。

### 3 東京都における光化学オキシダント濃度の推移

図2に東京都における光化学スモッグ注意報発令日数の推移を示した。年によってばらつきはあるものの、改善傾向は見えない。図3には、O<sub>x</sub>の年平均濃度と原因物質であるNO<sub>x</sub>とNMHCの年平均濃度を示した。NO<sub>x</sub>とNMHCは排出量削減対策の効果により環境濃度も低減しているが、逆にO<sub>x</sub>は上昇していることがわかる。



図1 光化学オキシダント発生メカニズム

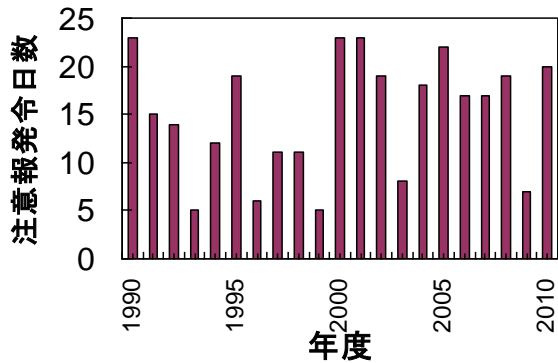


図2 東京都における光化学スモッグ注意報発令日数の推移

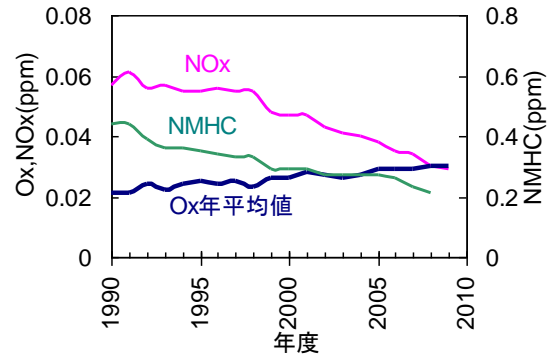


図3 東京都における O<sub>x</sub>、NO<sub>x</sub>、NMHC 年平均濃度の推移

#### 4 O<sub>x</sub> 上昇要因の検討

O<sub>x</sub> が上昇する原因は現在でも必ずしも明確ではないが、以下に考えられる要因について検討した。

##### ① 気象要因

O<sub>x</sub> 生成条件は主に気温、日射量、風速等によって左右される。気温と日射量は微増傾向にあるが、O<sub>x</sub> 濃度上昇を説明できるほどではない。

##### ② 広域移流

環境省が集計した光化学スモッグ注意報発令都道府県数によると、2006年度から初めて注意報を発令した自治体がある。その多くが九州地方であり、発令日は5月に集中している。この現象は大陸方面からの広域移流の影響と考えられている。しかし、東京など関東地域では春よりも夏の注意報のほうが多い(図4。)夏には大陸方面からの気流の飛来は少なく、夏の地域内生成による高濃度現象も増加していると考えられる。

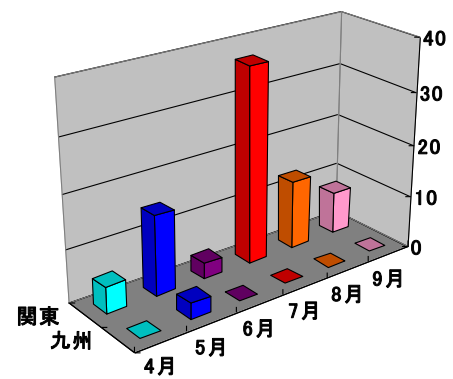


図4 九州と関東における光化学スモッグ注意報発令都日数(2008)

##### ③ NO<sub>x</sub> と HC の濃度比の変化

O<sub>x</sub> 生成には NO<sub>x</sub> と VOC が関わっており、その濃度比によって O<sub>x</sub> 生成濃度が変わることがシミュレーションモデル等で明らかにされている。そこで、朝の NO<sub>x</sub> と NMHC の濃度と O<sub>x</sub> 高濃度日(0.12ppb 超)出現率との関係を 2005~2007 年度のデータから求め、これを基に、現状の濃度から NO<sub>x</sub> 濃度と NMHC 濃度が低減したときの O<sub>x</sub> 高濃度日の出現日数を推定した(表1)。表1から、NMHC 濃度を低減すると O<sub>x</sub> 高濃度日は減少するが、NO<sub>x</sub> 濃度が低減すると O<sub>x</sub> 高濃度日が逆に増加することがわ

表1 NO<sub>x</sub>、NMHC 濃度低減に伴うオキシダント高濃度日の年間出現日数推計結果(基準年 2005-2007: 45 日/年)

NMHC濃度低減率	NO <sub>x</sub> 濃度低減率			
	10%	20%	30%	40%
10%	37	42	45	53
20%	26	30	34	40
30%	15	19	20	27
40%	7	9	12	15
50%	2	3	5	8
60%	0	1	1	2

かる。すなわち、Ox 生成条件には NOx 濃度と NMHC 濃度の比が影響しており、NOx 対策が VOC 対策に比べ進んでいるため、Ox 高濃度日の増加現象が現れている可能性がある。このことは NMHC 濃度をより一層低減する必要、すなわち VOC 排出抑制が重要であることを示している。

## 5 VOC 対策を効率的に進めるために

VOC 成分は工業的に数百成分使用されているといわれており、その光化学反応性は成分ごとにことなっている。当研究所では 100 成分近くの VOC 成分濃度を測定し、その反応性を考慮して Ox 生成に寄与の大きい成分の特定を行っている。近年、VOC 排出抑制対策が進められており、実測している成分濃度は着実に低減しているが、使用成分の変化や植物起源 VOC の寄与の可能性も指摘されている。実際に植物起源 VOC の濃度レベルを季節別に江東、世田谷、八王子で測定したところ、夏季の八王子においては無視できないレベルのイソプレンが観測された。

また、首都大学東京の梶井研究室との共同研究において、大気全体の反応性と、個々の VOC 濃度と反応性を乗じたものの積み上げとを比較した。首都大が開発した技術では、OH ラジカルを発生させて大気と反応させ、その消失速度を測定することにより大気全体の反応性を評価するものである。江東区東陽町と八王子市南大沢での測定結果を図 6 に示した。これを見ると全体的に大気反応性は東陽町の方が高く、汚染物質濃度が高いことを示している。また測定できていない未知物質も多く、これらの探索も必要である。

## 6 まとめ

都内 Ox 濃度上昇要因としては、移流の影響の可能性もあるが、NOx と VOC 濃度比の変化により、NOx 低減が Ox 増加の方向に寄与していることが考えられた。対策としては NOx の低減に合わせた VOC 対策が重要である。

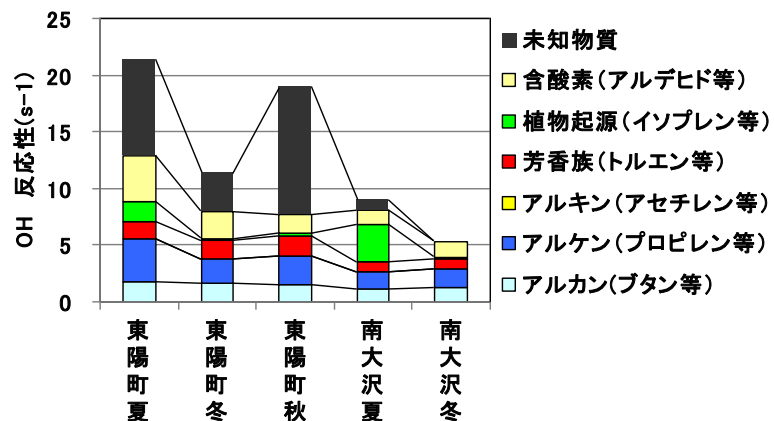


図 6 大気反応性測定結果

## 用語説明

窒素酸化物(NOx)：大気中の主成分は一酸化窒素 (NO) と二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) である。燃焼施設や自動車から排出されるのはほとんどが NO である。

揮発性有機化合物 (VOC)：常温常圧で大気中に容易に揮発する有機化学物質の総称で、トルエンやヘキサンなどシンナー等の有機溶剤やガソリン等に含まれる。

非メタン炭化水素 (NMHC)：メタン以外の炭化水素のことで、VOC のうち酸素や塩素を含まない化合物といえる。