

# 神奈川県における光化学オキシダントの汚染状況

調査研究部 阿相敏明

神奈川県における光化学オキシダント（Ox）の年平均濃度は、近年、上昇する傾向にあります。その理由は、近年の自動車NOx・PM法の施行に伴いNO排出量が減少したため、NOによるOx分解量が低下したためと考えられます。一方、高濃度日の出現頻度は減少傾向にあり、上記NO排出量が減少したことによりOx生成量が低下し、更にVOCの排出抑制施策によるVOC排出量の減少により反応速度が低下したためと考えられます。光化学スモッグ注意報発令基準値を超えないようにするには、自動車排出ガス、工場などからの更なるNOx及びVOCの排出削減の取り組みが必要と考えられます。

## 1 はじめに

神奈川県における近年の大気汚染の状況は、法規制、技術革新などにより改善傾向にあります。二酸化硫黄（SO<sub>2</sub>）は1980年度、一酸化炭素（CO）は1982年度以降全局で環境基準を達成し、浮遊粒子状物質（SPM）も2011年度は全局で環境基準を達成しました。二酸化窒素（NO<sub>2</sub>）に関しても、2011年度で1局だけが環境基準を超える状況でした。しかし、光化学オキシダント（Ox）については全局で環境基準（1時間値 0.06 ppm）を超えており、この2倍の濃度の光化学スモッグ注意報も、毎年発令される状況です。これに対応し、国では揮発性有機化合物（VOC）のうち人為的に排出されるものを、2010年度に2000年度比で3割削減することにより、注意報発令レベルを超えない測定局数の割合を約9割まで向上することを目標として、2006年に大気汚染防止法を改正しました。その結果、神奈川県では2000年度にVOCの排出量が77,000トン/年であったものが、2010年度には44,000トン/年と43%の削減となっています。国では2011年度にVOC対策の成果について検討を行いました。光化学スモッグ注意報濃度域での改善は若干見られたものの目標には遠く及ばないものであり、今後10年間でOx濃度に関する現象解明を行うこととなっています。

ここでは、今後の対策に資するため、神奈川県における光化学Ox汚染状況など、これまでに調査、検討を行った結果について報告します。

## 2 Ox生成機構と挙動

### 2.1 生成・分解反応メカニズム

大気汚染物質濃度の変化は、生成速度と拡散速度、分解速度などの差で示すことが出来ます。

#### 2.1.1 生成反応

NO<sub>2</sub>に紫外線を照射するとOxが生成し、これに非メタン炭化水素（NMHC）が

関与するラジカル反応により、 $O_x$  が高濃度に生成する仕組みです。

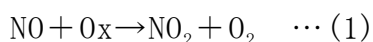
また、チャンバー実験により次のことが確認されています。

- ①  $O_x$  最高到達濃度は、初期  $NO_x$  濃度の平方根に比例する。
- ②  $O_x$  最高到達濃度は、紫外線量の平方根に比例する。
- ③  $O_x$  最高到達濃度は、NMHC 濃度が非常に低い場合は、NMHC 濃度に比例する。

また、NMHC 濃度が一定以上では NMHC/ $NO_x$  が増加すると反応速度を高める。

神奈川県などの都市域の紫外線が強い夏季の日中における  $O_x$  生成速度は、0.02 ppm/hr 以上を示します。

## 2. 1. 2 分解反応



(1)の  $O_x$  の分解反応は、 $NO$  の主な発生源である自動車排出ガスの影響を強く受けることから、平面的には数百 m、立体的にも上空数十 m 程度の地表面近くの空間内で起こります。またこの分解反応は 1 秒間に 2% 程度進むため、 $O_x$  生成速度より遙かに早い速度です。この  $O_x$  分解物質としては、自動車排出ガスに含まれる  $NO$  がそのほとんどを占めると考えられていて、自動車排出ガス対策により  $NO$  が減少すると、その結果として  $O_x$  の分解が抑制されるため、地表面近くの  $O_x$  濃度は上昇すると考えられます。

## 2. 1. 3 バックグラウンド $O_x$

神奈川県周辺における光化学反応による  $O_x$  の生成以外に、他地域で生成して神奈川県に流入してくる  $O_x$  をバックグラウンド  $O_x$  (BG- $O_x$ ) と表すことにします。BG- $O_x$  は季節によって異なり、春季には中国や西日本を經由して移流中に  $O_x$  を生成し、また成層圏からの降下などによって 0.05 ppm 以上を示します。一方、夏季には太平洋上からの清浄な気塊によって希釈され、0.03 ppm 程度と低い値を示しています。

## 2. 1. 4 単純ボックスモデル

神奈川県などの比較的広い地域で  $O_x$  の経年的な変化を見る場合には、移流、拡散、沈着などは年度間ではあまり変化しないものと考え、 $O_x$  の  $NO_x$  との光化学反応による生成及び  $NO$  による分解との関係を単純なボックスで考えると、チャンバー実験結果から下記式に近似できるものと考えました。

$$\text{地上 } [O_x] \doteq a\sqrt{[NO_x]^*} - ([NO_2] - b[NO_x]) + [BG-O_x] \dots\dots\dots (2)$$

( $O_x$  生成反応)      ( $O_x$  分解反応)      (バックグラウンド  $O_x$ )

$a$  は光化学反応係数で紫外線量の平方根に比例し、NMHC/ $NO_x$  に比例します。

$b$  は自動車等から排出される  $NO_x$  中の  $NO_2$  の割合です。約 95% が  $NO$  で 5% が  $NO_2$  で排出されており、本報では 0.05 を使用しました。

後述する 3. の年平均値評価においては、光化学反応係数  $a$  は、夜間や冬季、雨天などの時も含むため、非常に小さく、 $O_x$  生成濃度は  $O_x$  分解濃度や BG- $O_x$  に比べ低い値を示します。一方、4. の高濃度評価では、夏季の日中の非常に紫外線の強い状況で  $a$  は非常に大きく、 $O_x$  生成濃度は大きくなります。

## 2. 2 移流・拡散

関東地域が高気圧下に入った場合、必ず海陸風循環が形成されます。一般的に夜間から朝方に発生する陸風により、NO<sub>x</sub> および NMHC は、その大発生源である東京湾岸地域から相模湾や東京湾に移流後、午前中から昼にかけて発生する相模湾海風、東京湾海風などにより、関東内陸部に汚染物質が移送されてきます。この間に光化学反応が進行するため、通常 14 時以降、各地で O<sub>x</sub> が高濃度になります。神奈川県における流跡線の一例を図 1 に示しました。

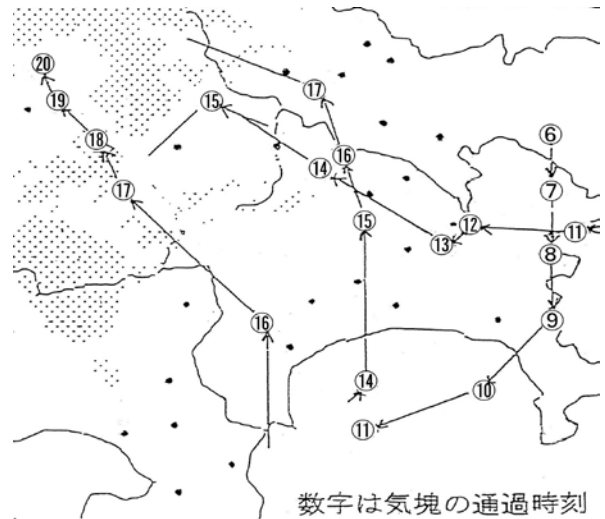


図 1 神奈川県における流跡線

また神奈川県の平塚沖から丹沢山塊までのヘリコプターを用いた上空における O<sub>3</sub> の濃度分布、上層風観測結果を図 2 に示しました。上空 1200 m 以上では、南西～西風で O<sub>3</sub> 濃度が 0.07 ppm と低く、これは BG-O<sub>x</sub> と考えられ、その下層 500 m～1200 m には南風の O<sub>3</sub> 濃度が 0.10～0.14 ppm の高濃度域があり、こちらについては

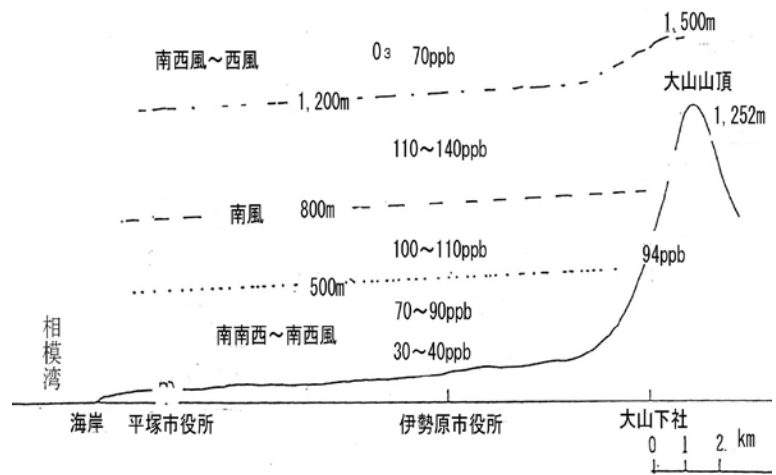


図 2 相模湾から大山における O<sub>3</sub> 濃度の立体分布

東京湾岸地域由来の気塊と考えられました。高濃度の O<sub>x</sub> を含む気塊の規模は、平面的には数十キロ以上、立体的には 1,000～2,000 m 程度であり、前記 BG-O<sub>x</sub> に関東地域の影響が加わったものと理解することが出来ます。この気塊の移動速度は 5～20 km/時間程度であり、東京湾岸を朝方出発した気塊は午後遅くには、長野県や新潟県まで達する場合があります。

また、その下層には南南西～南西の比較的清浄な気塊の流入が観測されていますし、地上付近においては、O<sub>x</sub> 濃度は走行する自動車が出す NO 等により分解されるため、大気監視測定局においては分解反応分を差し引いた濃度が計測されているものと思われます。

### 3. 神奈川県における O<sub>x</sub> 濃度の経年変化

神奈川県における全局の昼間の O<sub>x</sub> 年平均値の経年変化を図 3 に示しました。同時に 2.1.4 の(2)式から O<sub>x</sub> 分解濃度と [BG-O<sub>x</sub>] = 0.04 ppm を用いて  $a\sqrt{[NO_x]}$ \* を求め、O<sub>x</sub> 生成濃度として図に示しました。

神奈川県における日中 O<sub>x</sub> 年平均値は、1974 年度以降 1991 年度まで減少したものの、1996 年度までは上昇しました。その後 2002 年度までやや減少傾向を

示した後に増加に転じています。この値は、反応場が同一とすれば、 $O_x$  生成濃度と  $BG-O_x$  との和と  $O_x$  分解濃度の差によるものと考えられます。

$O_x$  生成濃度は 1974 年度から 1981 年度まで大きく低下しているのに対し、 $O_x$  分解濃度は若干の低下にとどまっています。1981 年度から 1991 年度までは  $O_x$  生成濃度が微増しているのに対し、分解濃度は生成濃度よりやや増加傾向が大きくなっています。

1991 年度から 1996 年度までは生成濃度が大きく増加しているのに対し、分解濃度はやや低下しています。1996 年度からは生成濃度が大きく減少していますが、それよりも分解濃度の低下の方が大きく、2003 年度以降その傾向が強くなっています。

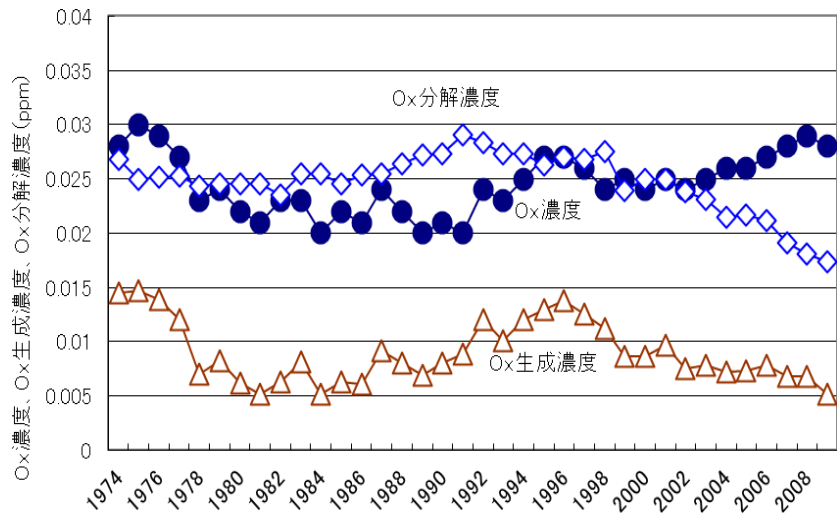


図3 神奈川県における日中の $O_x$ 濃度、 $O_x$ 生成濃度および $O_x$ 分解濃度の経年変化

#### 4. 神奈川県における $O_x$ 高濃度日の出現頻度の経年変化

$O_x$  高濃度日 ( $O_x$  濃度が 0.12 ppm 以上) の出現頻度の経年変化を図 4 に示しました。 $O_x$  高濃度日の出現頻度は、年々減少傾向を示していますが、年度ごとの大気安定度、風及び気温などの気象の影響を強く受け、1999 年、2003 年、2009 年は冷夏であったため、出現頻度は少なくなっています。2010 年は夏季の気温が 30 年間で一番高い年であり、2011 年についても 4 番目に高い年で、気象的には高濃度出現頻度が多くなる状況にありましたが、それぞれ 3.6 日/局、1.4 日/局と少なくなっていました。

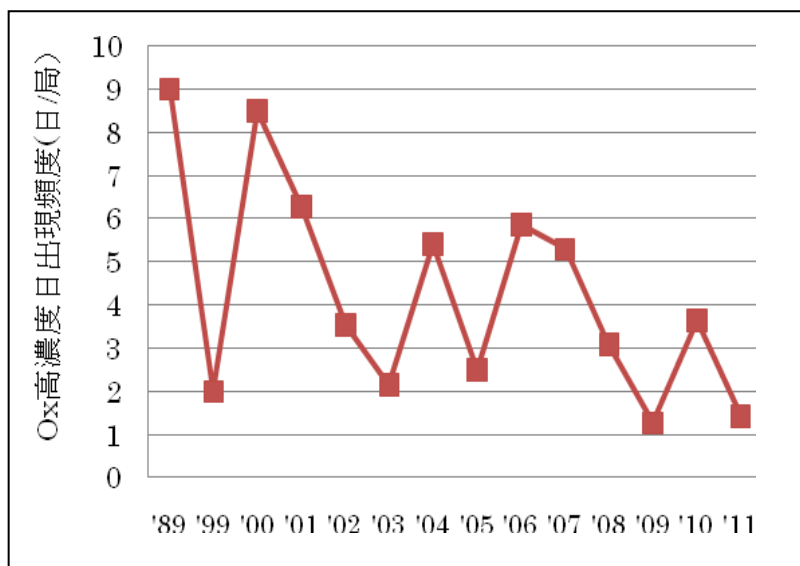


図4  $O_x$  高濃度日の出現頻度の経年変化

#### 5. 神奈川県における $NO_x$ 排出量の経年変化

神奈川県における工場・事業場及び自動車から排出される  $NO_x$  排出量の経年

変化を図5に示しました。1950年度では工場・事業場からの排出がほとんどで35,000トン/年でしたが、その後工場・事業場及び自動車とも増加し、1970年前後に工場・事業場が90,000トン/年、自動車が47,000トン/年と、合計約132,000トン/年とピークを示した後、両者とも年々減少していきました。1985年頃から2000年前後まで、両者の排出量はほぼ同程度でしたが、近年では工場・事業場よりも自動車の排出量の方が少なくなっています。2010年度には全体で28,000トン/年と1950年代以前のレベルまで低下しました。これは、1968年に制定された大気汚染防止法による工場などの施設の排出濃度規制、更に1982年の総量規制、また自動車にあっては1973年から単体規制、1992年の自動車の総量規制である自動車NO<sub>x</sub>法、更に2002年に自動車NO<sub>x</sub>・PM法が制定されるなど、様々な法令で規制された影響が大きいと思われます。また、これに加えて県や市の条例により更なる規制強化を行っているため、全国の工場におけるNO<sub>x</sub>排出量は2008年度では1985年度比で4.6%増加しているのに対し、神奈川県では41%も減少していて、神奈川県と全国平均では大きな違いがあります。また、2008年度では全国の工場からのNO<sub>x</sub>全排出量は731,000トン/年であり、神奈川県では20,800トン/年(2.8%)でしたが、山口県は55,000トン/年と最も多く、関東地域でも茨城県が41,500トン/年、千葉県が40,200トン/年と多くなっているなど、県によって大きな違いがありました。

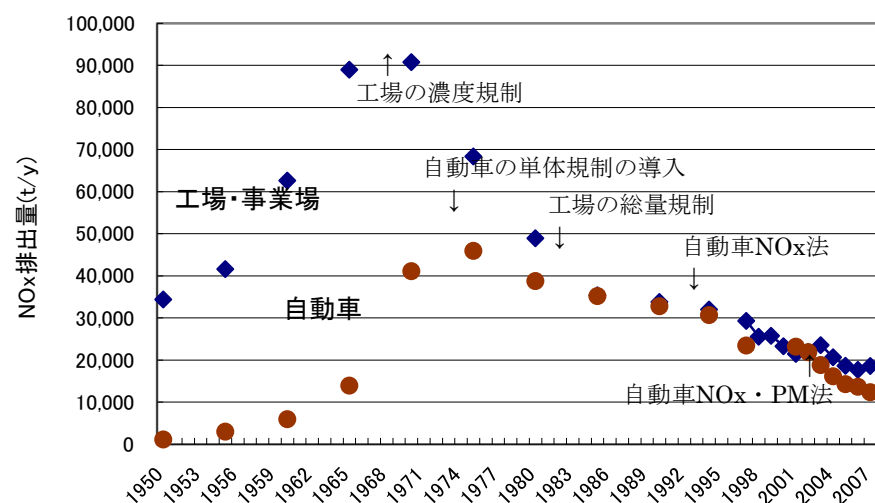


図5 神奈川県における工場・事業場及び自動車から排出されるNO<sub>x</sub>排出量の推移

## 6 まとめと今後の方向

神奈川県における光化学O<sub>x</sub>の年平均濃度は、近年の自動車NO<sub>x</sub>・PM法の施行に伴うNO排出量の減少により、O<sub>x</sub>分解量が低下したため上昇傾向にあると考えられます。一方、高濃度日の出現頻度は、上記NO排出量の減少及びVOCの排出抑制に伴う反応速度の低下により、低下傾向にあることが分かりました。

神奈川県では、全国に比べNO<sub>x</sub>削減対策は進んでいますが、光化学スモッグ注意報発令基準値を超えないようにするためには自動車排出ガス及び工場などからのNO<sub>x</sub>及びVOCの排出量の更なる削減が必要です。

### 参考文献

阿相敏明(2011)ディーゼル車排出ガスと光化学オキシダントとの関係, エンジネテクノロジーレビュー, Vol.2(6), p39-44.