

<報 文>

神奈川県における 光化学オキシダント濃度の経年変化*

阿 相 敏 明**・飯 田 信 行**

キーワード ①神奈川県 ②光化学オキシダント ③経年変化

要 旨

神奈川県における1971～2002年度のOX濃度の経年変化を検討した結果、1971～1989年度の低減期と1989～1995年度の増加期と1995年度以降の低減期の3つに分けられた。OX濃度の年変動率は冬季よりも夏季で大きく、夏季は主に関東エリアのNO_x排出量の変動に伴う光化学反応の影響が大きいものと考えられた。一方、OXはNOにより等量で速やかに分解されるため、OX濃度変動は測定局周辺におけるNO_x排出量に反比例し、自動車単体規制に伴う自動車1台当たりのNO排出量の減少はOX濃度を増加させる。OX濃度増加期には都市の拡大に伴う関東エリアにおけるNO_x排出量の増加と単体規制による測定局周辺のNO排出量の減少の両者の影響によるものと考えられた。また、OX濃度は1995年度以降低下しており、関東エリアにおける交通量の減少および自動車規制効果によるものと考えられた。

1. はじめに

神奈川県では光化学大気汚染による健康被害防止のため、1971年度以降、測定網や連絡体制の整備および原因物質である窒素酸化物(NO_x)や非メタン炭化水素(NMHC)の削減などを実施してきた。光化学スモッグの注意報発令日数は1975年度以前には30日/年であったのが、それ以降は10日/年前後で推移しており、被害者届出数においても1万人を越す状況であったが、近年では数十人程度となっており、危機的状況は脱したが依然として毎年注意報が発令され、健康被害も続いて起きている。また、近年、光化学スモッグに対しては人体よりも植物に感受性の強いものが多く、とくに森林への慢性的な影響が危惧されている^{1),2)}ことから、一層の発生源対策を推進することが必要である³⁾。

神奈川県ではオキシダント(OX)対策として横浜市、川崎市等とともに各企業の協力を得て、県内におけるNO_x、NMHCの日常的な削減を強力に推進してきている。しかし、秋元⁴⁾は日本のバックグランドオゾン(BG-O₃)濃度が増加していることを指摘し、また大原ら⁵⁾は日本全国の一般環境測定局においてもOX濃度が増加しているとしている。

本報告では、神奈川県におけるOX濃度の経年変化についてOX測定当初から最新までのデータを用い、また、季節的な特徴を捉えるため月別の経年変化を、さらに、NOによる分解反応の影響等について解析を行い、光化学スモッグ対策におけるより効果的な施策を行うための資料を得ることを目的とする。

* Long-term Variation of Photochemical Oxidants Over Prefecture Kanagawa

**Toshiaki ASO, Nobuyuki IIDA(神奈川県環境科学センター)Kanagawa Environmental Research Center

2. 解析方法

解析対象データは、神奈川県および全国における一般環境大気測定局の1971年度から2002年度までの32年間を使用した⁶⁾。

秋元ら⁷⁾は、チャンバー実験の結果から「OX最高濃度は、初期NO_x濃度の平方根に比例する」としている。

また、OXは一酸化窒素(NO)により速やかに分解され、NOは二酸化窒素(NO₂)となることが知られている。NO_x排出量の多い都市域においてOX生成能を評価するには、このNOにより消費された分もOXに加えて検討する必要がある。発生源から排出されるNO_xのうち5%がNO₂として排出されるものとして、OXがNOにより分解された分を補正し、本報では光化学OXポテンシャル(PO) = OX + (NO₂ - 0.05 × NO_x)と定義し³⁾、解析に用いた。

ここでは、OX濃度とNO_xおよびPO濃度の年平均値と月平均値の経年的な変化を解析した。また、OXの95%以上はオゾン(O₃)と考えられるため、OXとO₃は同意語として取り扱った。

3. OX濃度の経年変化

神奈川県および全国におけるOX日最高1時間値の年平均値の経年変化を図1に示す。1971年度から1981年度までは神奈川県も全国もOX濃度は減少している。全国ではこれ以降1994年度まで上昇後、2001年度まで横ばいで推移している。一方、神奈川県では1989年度付近まで横ばいかやや減少傾向にあり、その後全国と同様1995年度まで上昇したが、それ以降減少に転じている。

4. NO_x濃度の経年変化

神奈川県および全国における一般環境大気測定局(一般局)と自動車排出ガス測定局(自排局)のNO_x濃度の経年変化を図2示す。

一般環境測定局のNO_x濃度は、神奈川県および全国とも1971年度から減少したが、1985年度以降1991年度まで上昇し、その後やや減少している。

自動車排出ガス測定局では、NO_x濃度は1973年度以降減少傾向にあったが、1985年度以降上昇している。これは横浜・川崎地域以外の郊外での

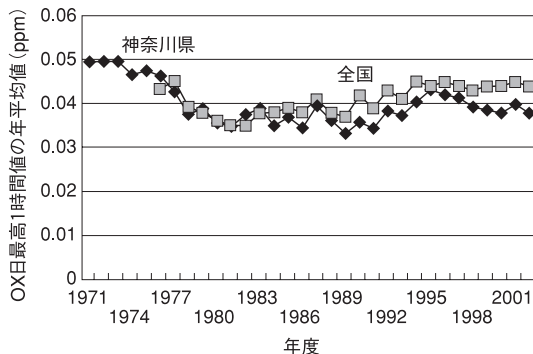


図1 神奈川県および全国におけるOX日最高1時間値の年平均値の経年変化

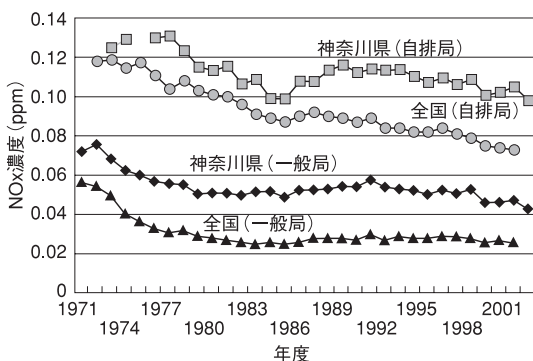


図2 神奈川県および全国におけるNO_x濃度の経年変化

交通量の増加によるものが大きな要因と考えられた。1991年度以降は再度低下傾向に転じたが、自動車排出ガスの単体規制およびバブル崩壊後の貨物車比率の低下等の影響と考えられた⁸⁾。

5. PO濃度の経年変化

NOによる分解分を補正した光化学OXポテンシャル(PO) = OX + (NO₂ - 0.05 × NO_x)の神奈川県における経年変化を横浜・川崎地域とその他地域に分けてそれぞれ図3に示す。

ここでは年平均値を示したが、日中(5時から20時まで)の年平均値およびOX日最高1時間値も同様の経年変化を示した。

OX濃度とPO濃度は同様の経年変化を示しているが、その変化率は異なり、1991年度を境にそれ以前ではOX濃度よりもPO濃度の方が上昇率が大きく、それ以降では逆にOX上昇率の方が大きくなっている。

神奈川県における1991年度前後のOX、PO等

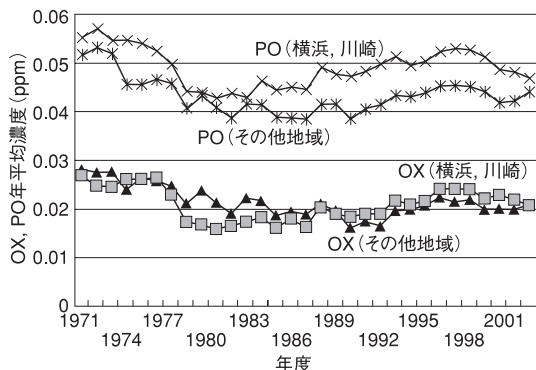


図3 神奈川県におけるOX, PO濃度の経年変化

表1 OX, POおよびNO₂等の各年度の濃度と濃度差(日中)

	'89	'89~'91	'91	'91~'95	'95	'95~'02	'02
OX	20	+1	21	+6	27	-4	23
PO	46	+4	50	+4	54	-7	47
NO ₂	29	+3	32	-3	29	-3	26
NO	24	+2	26	-5	21	-4	17

単位：ppb

の年度毎の濃度変化を表1に示す。

1989年度から1991年度までのOX濃度は1ppb上昇しているが、この期間ではNO_xが上昇し、NO₂が3ppb上昇している。すなわち、POは4ppbの上昇であったが、NOによってOXが3ppb分解された結果と考えられる。

また、同様に1991年度から1995年度までのOX濃度は6ppb上昇しているが、この期間ではNO₂が3ppb低下している。すなわち、POは4ppbの上昇であったが、NOのOX分解分が2ppb少なくなったためOX濃度の上昇が大きくなったものと考えられた。

以上のことから、(PO-(OX-BG))濃度すなわち地域におけるOx生成能はOX反応速度(数~数10ppb/時間)および移流速度(10~20km/時間)から推測すると、100kmスケールの広域的なNO_x排出量の平方根に比例するが、それとともにNO+O₃→NO₂の反応(ppb/秒)が早いことから測定局周辺におけるNO_x排出量に反比例するものと考えられた。

また、地域的に見るとOX濃度は横浜・川崎地域もその他地域と同様濃度レベルであったが、横浜・川崎地域のPOはその他地域に比べ10ppbほ

ど高くなっており、光化学生成量が大きいことがわかった。しかし、その分自動車等から排出されたNOによってNO₂になっていることが示唆された。

大原ら⁷⁾は、全国的なOX濃度の経年変化を解析した結果、OX濃度は全国的に増加しており、とくに1991~1996年度で全国平均で5ppb増加し、東アジア諸国や国内における人為起源排出量の経年変化に起因している可能性が高いことを指摘している。本解析もこれを支持するものであるが、1991~1996年度のOX濃度の上昇は測定局周辺におけるNO_x排出量の減少が大きな原因の一つであると考えられた。

6. PO, OX等濃度の月別経年変化

神奈川県においては夏季は太平洋高気圧の影響が強く、海洋性のO₃濃度の低い気塊が流入し、一方、春季は移動性高気圧、また冬季にはシベリア高気圧の影響により大陸性のO₃濃度の高い気塊が流入する。

また、光化学反応は夏季に大きく冬季に小さく、さらにNOによるOXの分解は夏季よりも冬季の方が大きいものと考えられ、これらのことからOX濃度については月別に経年変化を捉える必要がある。

神奈川県におけるOX, PO, NO_x, NO₂濃度(日中)の月別の年変動を各期間ごとに求め、表2には年当たりの濃度変化(ppb/年)を表3には、濃度変化を平均濃度で除して年変化率(%/年)を示す。

1981~1989年度では、他の期間に比べ変動は少ない。NO_x, NO₂濃度はやや増加傾向を示し、PO濃度もやや上昇していたが、OX濃度はNOに分解された分、やや減少となっている。月別で見るとPO, OX濃度変動が6~9月よりも他の月の方がやや高い値である傾向が見られ、NO_x濃度の変動が少ないことからBG-O₃の上昇の影響が示唆される。

1989~1991年度は大きな変動が見られ、とくにNO_x濃度の上昇が大きくなっており、それに伴いNO₂の上昇も大きくなっている。また、PO濃度はNO_x濃度と同様に大幅な上昇が見られたが、OX濃度は生成したOXがNOにより分解された

表 2 神奈川県における OX, PO 濃度等(5~20時)の月別年変動(ppb/年)

月	'81~'89				'89~'91				'91~'95				'95~'02			
	OX	PO	NO _x	NO ₂	OX	PO	NO _x	NO ₂	OX	PO	NO _x	NO ₂	OX	PO	NO _x	NO ₂
4	0.5	0.4	-0.4	-0.1	-0.5	1.4	1.5	2.0	1.5	0.8	-1.3	-0.8	-0.1	-0.8	-1.8	-0.8
5	0.2	0.6	0.4	0.4	0.5	-0.9	-2.0	-1.5	0.6	0.2	-0.7	-0.4	-0.2	-0.5	-0.8	-0.3
6	0.1	0.1	-0.2	0.0	2.0	2.5	0.5	0.5	0.3	0.0	-0.5	-0.3	0.2	0.1	-0.6	-0.1
7	-0.4	-0.1	0.5	0.3	3.0	5.4	2.0	2.5	-0.6	-1.6	-0.9	-1.0	-0.5	-1.6	-2.1	-1.2
8	-0.2	0.1	0.6	0.3	-0.5	1.6	1.0	1.5	4.1	4.4	-0.7	0.3	-1.6	-2.2	-0.6	-0.6
9	-0.4	-0.7	-0.5	-0.3	0.0	3.2	5.5	3.5	1.7	1.7	-0.8	0.0	-1.2	-1.6	-0.6	-0.4
10	-0.3	0.4	1.7	0.8	-1.0	-0.4	-1.0	0.5	1.6	0.5	-3.5	-1.3	-0.4	-0.7	-1.1	-0.4
11	0.1	0.4	0.4	0.3	-0.5	0.9	2.0	1.5	1.2	0.2	-2.3	-1.1	-0.5	-0.6	-0.5	-0.1
12	-0.2	0.4	1.0	0.6	-1.0	1.5	9.5	3.0	1.5	0.3	-3.2	-1.4	-0.7	-1.1	-2.5	-0.6
1	-0.1	0.3	0.9	0.4	-1.0	1.2	5.5	2.5	1.8	0.1	-5.9	-2.0	-0.4	-0.6	-1.0	-0.3
2	-0.4	0.2	1.4	0.7	3.0	1.2	-3.0	-2.0	0.8	1.1	-1.0	0.2	-0.7	-1.2	-1.7	-0.5
3	0.4	0.4	-0.4	0.0	-3.0	-0.2	4.5	3.0	1.2	0.2	-0.8	-1.0	-0.3	-0.7	-1.0	-0.5
AV	-0.1	0.1	0.3	0.2	0.1	1.9	2.5	1.5	1.3	0.7	-1.7	-0.7	-0.5	-0.9	-1.2	-0.5

表 3 神奈川県における OX, PO 濃度等(5~20時)の月別年変動(%/年)

月	'81~'89				'89~'91				'91~'95				'95~'02			
	OX	PO	NO _x	NO ₂	OX	PO	NO _x	NO ₂	OX	PO	NO _x	NO ₂	OX	PO	NO _x	NO ₂
4	1.7	0.8	-1.1	-0.5	-1.7	2.6	3.5	7.1	4.3	1.3	-3.2	-2.9	-0.2	-1.3	-4.9	-3.2
5	0.7	1.2	1.3	1.8	1.5	-1.6	-5.5	-5.8	1.7	0.4	-2.1	-1.7	-0.7	-0.9	-2.5	-1.4
6	0.4	0.3	-0.7	0.1	7.8	4.9	1.3	1.9	1.0	0.0	-1.2	-1.1	0.7	0.3	-1.7	-0.4
7	-1.9	-0.3	1.4	1.5	14.3	12.5	5.4	10.4	-2.4	-3.1	-2.2	-3.8	-2.0	-3.6	-6.2	-5.6
8	-1.1	0.2	2.1	1.9	-2.5	2.5	3.3	8.0	17.8	10.7	-2.2	1.5	-6.5	-5.0	-1.9	-3.0
9	-2.1	-1.7	-1.2	-1.3	0.0	8.1	14.1	14.4	8.0	3.8	-1.9	0.0	-5.7	-3.5	-1.4	-1.6
10	-1.4	1.0	3.2	2.6	-6.3	-1.0	-1.7	1.5	8.8	1.0	-6.4	-4.0	-1.7	-1.4	-2.2	-1.3
11	1.0	0.8	0.6	0.8	-3.5	1.8	2.4	3.8	7.1	0.4	-2.9	-2.8	-2.9	-1.2	-0.7	-0.3
12	-1.0	0.8	1.0	1.5	-7.3	3.0	9.6	7.2	9.6	0.5	-3.5	-3.6	-4.1	-2.3	-3.0	-1.6
1	-0.7	0.6	1.3	1.4	-6.5	2.6	7.1	7.0	10.1	0.2	-8.5	-6.0	-2.0	-1.3	-1.5	-0.9
2	-2.2	0.4	2.3	2.0	16.1	2.3	-4.4	-5.7	3.6	2.0	-1.5	0.6	-3.1	-2.1	-2.8	-1.5
3	1.4	0.7	-0.8	-0.1	-12.7	-0.4	8.1	8.7	4.5	0.4	-1.5	-3.0	-1.0	-1.3	-2.1	-1.7
AV	-0.3	0.3	0.7	0.8	0.4	3.9	4.5	4.9	5.5	1.3	-3.2	-2.3	-2.1	-1.8	-2.4	-1.7

ためほとんど変化していない。月別で見ると PO 濃度はほとんどの月で上昇しているが、とくに 6~9 月に上昇が大きく、7 月には 5.4ppb/年、12%/年となっており、主に関東エリアの光化学反応の影響と考えられた。NO_x 濃度は夏季よりも冬期の方が上昇幅が大きく、そのため OX 濃度は冬期では OX が NO に分解され低下傾向が見られる。

1991~1995 年度は OX 濃度の上昇がもっとも大きい期間で、PO 濃度上昇は 1989~1991 年度よりもかなり小さくなっているが、NO_x 濃度が大幅に低下したことにより、NO による OX 分解分が少なくなったためと考えられ、その影響は冬期に

大きくなっている。

1995~2002 年度はいずれも低下傾向を示し、PO, OX 濃度の低下は夏季に大きく、PO 濃度は 8 月には 2.2ppb/年、5.0%/年の低下となっている。PO 濃度の低下より OX 濃度の低下の方が小さくなっているのは NO_x 濃度が低下したためである。

以上のように、1989~1995 年度では PO 濃度の上昇が見られ、とくに夏季に大きくなっており、主に関東エリアの光化学反応の影響と考えられ、当地域内での NO_x 排出量の増加が示唆された。一方、OX 濃度は 1989~1991 年度では濃度の変化は少なく、1991~1995 年度では大幅な上昇を示し

た。前者はPO濃度増加分と測定局周辺で排出されるNOによるOX分解分が相殺されたことが考えられ、後者はPO濃度増加分と測定局周辺で排出されるNOによるOX分解の減少分が加わったためと考えられた。1995～2002年度はいずれも低下傾向を示し、地域のNO_x排出量も測定局周辺のNO_x排出量も減少していることが示唆された。

季節におけるそれぞれの特徴を表わしている4, 5月と7, 8月および12, 1月におけるPO濃度の経年変化を図4に示す。

4, 5月, 12, 1月および7, 8月のPO濃度とも年平均値と同様の年変動を示していたが、その変動幅は7, 8月がもっとも大きく、次いで4, 5月であり、12, 1月が変動が少なくなっていた。1981～1995年度でのPO濃度の上昇率は、7, 8月で0.8ppb/年, 1.9%/年, 4, 5月で0.5ppb/年, 0.8%/年, 12, 1月で0.2ppb/年, 0.5%/年と夏季が一番上昇率が高く、次いで春季, 冬季の順であった。濃度は4, 5月が一番高く、次いで12, 1月で7, 8月が一番低くなっていた。7, 8月は地域の光化学反応の影響が優勢であり、地域のNO_x排出量の経年変化を表わしていると考えられる。4, 5月, 12, 1月においても変動幅は少ないものの同様の年変動を示し、1996年度以降は低下傾向を示している。

秋元⁸⁾は、日本のBG-O₃を対象にその経年変動を検討し、日本におけるOX濃度トレンドは、日本に流入する東アジア汚染大気中のO₃濃度に日本におけるNO_x等O₃前駆体物質の排出トレンドがオーバーラップしたものであり、さらに東アジアのO₃濃度はその風上であるユーラシア大陸

からの影響を受けており、日本の過去十数年間のOX濃度の増加は、東アジアにおけるO₃濃度の増加を反映している可能性が高く、今後とも上昇が続く危惧があることを指摘している。しかし、神奈川県におけるOX濃度は1995年度を境に減少し、全国平均値においても横ばいで推移していることからOX濃度の経年推移に対する大陸の影響と日本自体の影響の割合や近年の大陸におけるNO_x排出量の動向について今後検討していく必要がある。

7. 測定方法の変更の影響

OX濃度の経年変化に影響があるものとして他に測定方法の変更が考えられる。1978年度以降に横浜・川崎地域とその他地域での減少率が異なり、横浜・川崎地域で減少率が大きくなっている。これは1978年度のOXの測定方法の改訂、とくに反応液が10%KIから2%KIになったための影響が大きいものと考えられた。すなわち、汚染地域では2%KI反応液を用いると向流吸収管の吸収効率の大幅な低下が認められている⁹⁾。以後、向流吸収管の自動洗浄器の普及による改善が図られているが完全に是正されているわけではない。また、動的校正のための手分析の不安定等による影響も考えられ、さらに反応生成物であるヨウ素気散の温度依存性についても考慮する必要がある。ヨウ素の気散による影響は機器周辺温度の1℃の上昇で約1%の指示低下が認められており¹⁰⁾、2000年度から紫外線吸収方式が公定法に加えられたことから年々当方式の機器の普及が進んでおり、温度依存性の解消に伴うOX濃度上昇も考慮する必要がある¹¹⁾。

8. まとめ

近年、日本におけるOX濃度が上昇しているとの報告がある。しかし、神奈川県ではNO_x等の発生源対策を推進しており、夏季における光化学スモッグ注意報も増加していない。このことから、OX濃度の経年変化について、測定当初から最新結果までの長期間で、月別に、またNO_xとの関係を含め検討を行った。

神奈川県における1971～2002年度のOX濃度の経年変化を検討した結果、次のことが推測され

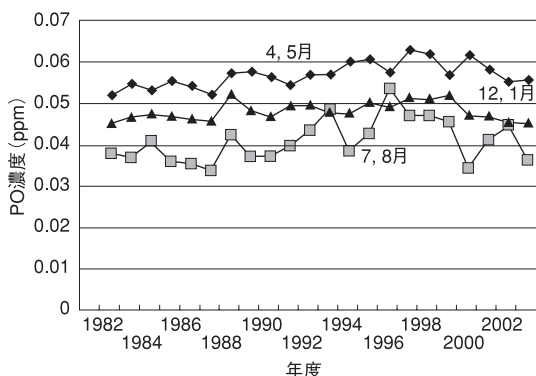


図4 神奈川県における月別PO濃度(日中)の経年変化

た。

- (1) 1971～1989年度の低減期と1989～1995年度の増加期と1995年度以降の低減期の3つに分けられた。
- (2) OX濃度の年変動率は冬季よりも夏季で大きく、海洋性気塊が流入する大陸の影響の少ない夏季には主に関東エリアのNO_x排出量の変動に伴う光化学反応の影響が大きいものと考えられた。
- (3) OXはNOにより等量で速やかに分解されるため、OX濃度変動は測定局周辺におけるNO_x排出量に反比例し、自動車単体規制に伴う自動車1台当たりのNO排出量の減少はOXの分解を抑制するため、OX濃度を増加させる。
- (4) OX濃度増加期には都市の拡大(郊外地域における交通量の増加)に伴う関東エリアにおけるNO_x排出量の増加と単体規制による測定局周辺のNO排出量の減少の両者の影響によるものと考えられた。
- (5) OX濃度は1995年度以降低下しており、関東エリアにおける交通量の減少および自動車規制効果によるものと考えられた。

以上のことが示唆されたが、今後OX濃度の経年推移に対する大陸の影響と日本自体の影響の割合や近年の大陸におけるNO_x排出量の動向について検討していく必要がある。

—参考文献—

- 1) 伊豆田猛, 松村秀幸: 植物保護のための対流圏オゾンのクリティカルレベル, 大気環境学会誌, 32(6), A73-A81, 1997
- 2) 阿相敏明, 武田麻由子, 相原敬次, 若松伸司: 丹沢大山における森林保全のためのオゾン許容量推定手法の開発—丹沢におけるオゾン汚染状況の把握と汚染機構の解明—, 神奈川県環境科学センター研究報告, 24, 15-23, 2001
- 3) 阿相敏明, 武田麻由子, 相原敬次, 牧野宏: 丹沢大山における森林保全のためのオゾン許容量推定手法の開発, 神奈川県環境科学センター研究報告, 25, 73-79, 2002
- 4) 秋元 肇: 東アジアオゾン汚染の日本への影響, 資源環境対策, 39(11), 90-95, 2003
- 5) 大原利真, 坂田智之: 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析, 大気環境学会誌, 38, 47-54, 2003
- 6) 環境省環境環境管理局編: 平成13年度大気汚染状況報告書(平成14年12月)
- 7) 国立環境研究所: スモッグチャンパーによる炭化水素—窒素酸化物系光化学反応の研究(昭和53年度中間報告, 研究報告第9号)
- 8) 阿相敏明: 神奈川県におけるオキシダントの経年変化と変動要因について, 大気環境学会特別講演会「増え続ける光化学オキシダント—その原因と対策—」, 15-23, 2003
- 9) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会: 昭和56年度神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書(昭和57年11月)
- 10) 神奈川県臨海地区大気汚染調査協議会: 昭和57年度神奈川県臨海地区大気汚染調査報告書(昭和59年3月)
- 11) 阿相敏明: 大気汚染常時監視測定機の湿式法と乾式法のデータの比較, 第43回大気環境学会年会要旨集, pp.251, 2002