

香川県における新指標を用いた光化学オキシダント評価について

Evaluation of Photochemical Oxidants Using New Indicators in Kagawa Prefecture

勝間 孝
Takashi KATSUMA

要 旨

香川県では1973年度から光化学オキシダントの常時監視を始めたが、当初高かった光化学オキシダント値は漸減し1981年に最低値を記録し、その後2017年まで漸増した。大気汚染防止法、VOC規制によりSPM、SO₂、NO₂、COは環境基準値を満たし、また前駆体物質であるVOCやNMHCは減少傾向が続いているにもかかわらず、光化学オキシダントは1981年から2017年度まで漸増傾向にある。

光化学オキシダントの環境基準値は、環境基本法において1時間値が0.06ppm以下と定められているが、この基準は短期的な指標であり気象の影響を受けやすいので、光化学オキシダントの改善効果を示す指標として2015年度に国から示された長期的な新指標を用いて、今回光化学オキシダントの改善効果を評価した。評価した結果から光化学オキシダントとポテンシャルオゾンの増減を求めて、1981年からの光化学オキシダントの漸増がNOタイトレーション効果の減少によるものか、又は地域内生成若しくは他地域からの移流によるものかを判別し、光化学オキシダントの削減にはどのような対応が有効なのかなどの検討を行った。その結果、本県での光化学オキシダントはNO_x律速側の状態であり、NO_x量の削減で光化学オキシダントの値の低減につながると考えられた。

Abstract

When the continuous monitoring of photochemical oxidants first began in Kagawa Prefecture in 1973, high levels of photochemical oxidants from the outset gradually decreased until 1981, when the lowest levels were recorded. However, these levels gradually increased again until 2017. Although levels of SPM, SO₂, NO₂ and CO meet the environmental standards as a result of the Air Pollution Control Law, and precursor substances such as VOC and NMHC continue to decrease, photochemical oxidants have been gradually increasing from 1981 to 2017.

The environmental standard for photochemical oxidants is less than 0.06ppm for 1 hour, as set in the Basic Environment Law. However, because this is a short-term standard and can be easily influenced by weather conditions, a new long-term environmental standard, which includes standards for the improvement of photochemical oxidants, was issued by the Japanese Government in 2015. As a result, in order to understand the increase and decrease of photochemical oxidants and potential ozone, an investigation to determine whether the gradual increase in photochemical oxidants from 1981 is reduction of an effect of NO titration, or if it is the result of local generation or advection from other regions. In summary, we determined that the reduction of photochemical oxidants can be expected by reducing NO_x on the NO_x rate-limiting side.

キーワード：光化学オキシダント 新指標 ポテンシャルオゾン NOタイトレーション効果
地域内生成 移流 NO_x律速

I はじめに

香川県では、1973年から大気汚染防止法に基づいて光化学オキシダントの常時監視を開始した。光化学オキシダント(以下O_xとする)の環境基準超過時間は、1976年以降、法規制等の効果もあり大幅に減少したが、近年増加傾向にあり、夏期に予報等を発令する回数も増えている。この間に、大気汚染防止法による規制、自動車の排出ガス規制、大都市圏等では、NO_x・PM法による車種規制が行われ、さらに大気汚染防止法の改正により2006

年より特定規模の事業所に揮発性有機化合物の排出規制が実施された¹⁾。このように数々の法規制が実施された結果、NO_xが1997年度、非メタン炭化水素(以下NMHCとする)は1977年を境に減少傾向を示し、現在SPM、SO₂、NO₂、COは環境基準値を満たしている。一方、前駆体物質であるNO_xとNMHCが減少しているにもかかわらず、O_xの環境基準超過時間は減少傾向を示しておらず、1981年以降は漸増傾向にある(図1)。

これまで、光化学オキシダント濃度の指標として、環境基準の達成状況などが用いられてきたが、

気象的な要因による年々変動が大きく、長期的な環境改善効果を適切に示す指標となっていない。国は前駆物質削減対策による光化学オキシダントの長期トレンドを評価するため、新たに「日最高8時間平均値の年間99%値の3年平均値」を新指標として、平成27年度に示した。そこで、その新指標を用いてOx値の改善効果を評価した。

また、1981年度からのOxの漸増現象についてポテンシャルオゾン（以下POとする。）、（トルエン+キシレン）/NOx及びNMHC/NOx値を用いて解析を行った。

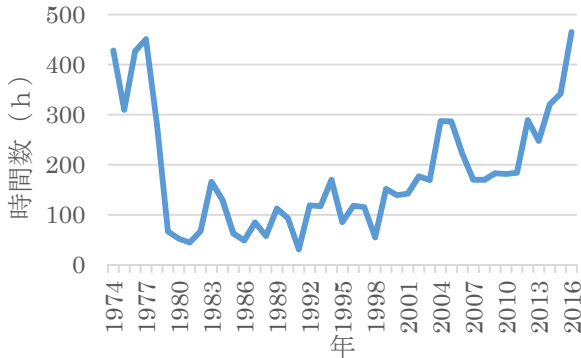


図1 0.06ppm以上の時間数

II 調査方法

1 解析対象局及び解析期間

調査対象の測定局は、県内19測定局（坂出市役所、林田出張所、川津、宇多津町役場、丸亀市役所、城坤小学校、多度津町役場、善通寺市役所、観音寺市役所、東讃保健福祉事務所、小豆総合事務所、高松競輪場、国分寺、東部運動公園、南消防署香川分署、直島町役場、高松東消防署、勝賀中学校、高松市役所）とし、測定期間は1974年度から2018年度にかけての45年間とした。

2 新指標の手法による解析

平成28年2月17日付け環水大発第1602171号「光化学オキシダントの環境改善効果を適切に示すための指標に係る測定値の取り扱いについて」²⁾に基づいて、次に記載する計算を行った。

- (1) Ox濃度の8時間の移動平均値を算出する。
- (2) 8時間の移動平均値の日最高値を算出する。
- (3) 8時間の移動平均値の日最高値の年間99パーセントタイル値を年間代表値とする。
- (4) 年間代表値を3年移動平均し、光化学オキシダントの新指標値として算出する。

3 ポテンシャルオゾンによる解析

一酸化窒素（NO）は、オゾン（Ox）と反応してオゾンを減少させるNOタイトレーション効果をもつ。そのため、オゾン濃度の変動がオゾン生成そのものの増減によるものか、タイトレーション効果によるものかの判断が難しい。このことから、タイトレーション効果による光化学オキシダント濃度の減少を考慮したポテンシャルオゾン（PO）を用いた。POは、 $[PO] = [O3] + [NO2] - \alpha \times [NOx]$ で算出した。なお、 α 値は、日本で推定された一般的な値である0.1³⁾を用いた。

III 結果及び考察

1 年間代表値

1974年度から2018年度まで県内測定局の年間代表値を表1に示した。測定局別、年度別での最大値は1974年度の宇多津測定局の108.4ppb、最小値は1987年度の高松市役所測定局の38.4ppbであった。

これらの年間代表値の平均値の経年変化を図2に示す。この間の最大値101.8ppb、最小値は57.0ppbであった（図2）。

表1 局別年間代表値

(ppb)

	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
坂出市役所	91.8	74.3	89.5	88.6	79.8	64.8	51.1	50.6	63.8	79.3	69.1	78.4	64.0	71.9	47.1
林田出張所	102.5	77.9	86.5	91.5	95.1	66.6	59.8	65.3	65.7	86.5	66.3	65.8	65.0	67.4	63.9
川津							70.4	65.8	71.6	86.4	71.8	62.6	57.4	85.3	69.4
宇多津町役場	108.4	84.1	93.3	94.9	86.8	74.9	58.8	54.9	54.3	71.1	83.3	57.1	59.4	53.6	61.6
丸亀市役所	107.1	69.6	87.5	90.6	77.6	57.3	41.3	42.9	42.8	60.3	72.0	49.0	45.0	56.1	46.0
城坤小学校		67.9	95.6	88.0	96.8	73.8	59.1	65.0	56.7	75.9	86.8	57.4	56.0	60.8	58.3
多度津町役場			82.4	87.6	84.4	62.8	53.1	55.0	60.4	83.3	73.1	55.6	75.8	77.3	56.8
善通寺市役所							66.3	64.8	73.5	87.5	72.1	69.4	90.0	78.8	71.8
観音寺市役所															
東讃保健福祉事務所															
小豆総合事務所															
高松競輪場		98.8	91.4	81.8	74.8	52.8	51.1	51.1	48.3	57.6	60.9	46.1	41.0	59.8	59.0
国分寺															
東部運動公園															
南消防署香川分署															
直島町役場				82.1	77.5	58.8	68.1	64.1	65.0	75.4	76.1	59.9	71.0	55.4	66.9
高松東消防署							67.6	61.6	58.0	74.4	67.6	71.8	61.8	59.6	79.4
勝賀中学校			79.6	76.9	80.0	67.4	60.0	56.9	67.0	73.0	65.6	66.4	66.1	71.0	64.1
高松市役所	99.4	76.3	74.6	78.4	53.4	60.5	50.0	42.6	50.3	46.8	49.5	57.6	43.5	38.4	49.3
県内平均値	101.8	78.4	86.7	86.0	80.6	63.9	58.2	57.0	59.8	73.6	70.3	61.3	61.2	64.2	61.0

	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
坂出市役所	81.3	71.4	68.6	68.1	64.1	63.3	74.9	70.4	73.0	72.3	82.9	78.4	84.9	89.1	82.0
林田出張所	74.1	75.0	72.6	66.5	72.8	73.0	67.9	66.5	79.1	76.4	72.6	68.5	74.4	77.9	77.4
川津	74.8	71.3	77.6	70.3	72.8	61.8	65.6	78.4	76.0	81.0	74.1	80.4	85.9	83.9	79.3
宇多津町役場	87.7	82.6	78.3	78.1	79.6	76.8	67.8	76.0	79.8	69.9	83.9	84.8	86.5	94.3	78.9
丸亀市役所	74.6	64.4	63.9	70.1	63.5	69.0	63.3	65.0	69.6	73.6	68.8	83.4	82.9	88.5	75.5
城坤小学校	78.8	74.5	70.9	76.8	65.5	74.6	68.5	67.6	76.4	69.0	74.6	69.6	73.1	80.5	74.5
多度津町役場	71.5	81.5	73.9	74.6	73.6	78.6	77.0	73.1	75.1	80.6	79.1	80.4	82.9	84.4	77.5
善通寺市役所	89.5	80.1	82.9	79.0	77.1	72.9	78.1	79.3	80.6	87.1	82.5	82.9	94.5	89.1	87.6
観音寺市役所												75.6	96.3	93.3	93.9
東讃保健福祉事務所												84.6	81.0	85.8	88.8
小豆総合事務所												86.1	79.9	81.3	74.8
高松競輪場	64.6	68.9	59.6	75.4	58.0	62.1	67.3	65.4	72.9	69.6	72.3	77.6	75.6	84.4	71.6
国分寺								68.0	83.8	77.3	75.9	73.8	70.5	82.5	75.6
東部運動公園											76.4	85.3	79.3	91.9	79.0
南消防署香川分署											81.8	89.6	82.8	98.3	85.4
直島町役場	51.9	62.8	65.3	84.1	73.4	65.4	79.5	66.6	85.6	77.4	73.4	74.6	80.3	81.0	65.0
高松東消防署	68.1	78.5	80.3	75.1	62.9	65.3	80.8	75.3	77.6	68.4					
勝賀中学校	89.6	75.3	69.0	67.3	64.9	71.8	78.0								
高松市役所	54.4	59.3	60.3	57.3	52.3	54.8	66.6	59.0	66.3	60.6					
県内平均値	73.9	72.7	71.0	72.5	67.7	68.4	71.9	70.0	76.6	74.1	76.8	79.7	81.9	86.6	79.2

	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
坂出市役所	64.6	63.9	55.8	67.3	71.3	59.9	52.9	71.0	60.9	60.5	69.0	58.8	60.5	72.9	62.3
林田出張所	78.9	59.9	61.1	80.4	76.2	75.3	64.6	65.4	73.6	74.0	79.9	69.5	78.8	79.3	74.0
川津	72.9	78.8	59.6	55.3	63.5	84.4	56.4	67.4	62.6	64.0	69.5	64.5	65.1	82.1	74.0
宇多津町役場	74.4	75.3	59.4	66.4	69.3	67.0	66.6	65.0	63.1	56.8	73.4	68.6	70.4	70.4	71.6
丸亀市役所	53.5	68.9	48.1	47.9	50.5	50.6	56.4	58.6	61.1	56.8	60.1	56.8	57.0	56.4	57.8
城坤小学校	64.0	63.5	58.5	59.0	72.6	74.1	53.9	61.6	61.4	56.9	64.3	70.8	77.1	80.6	68.3
多度津町役場	85.5	60.6	58.5	72.4	74.0	70.1	71.4	64.4	73.8	65.6	76.4	69.6	69.3	68.1	67.6
善通寺市役所	77.8	90.4	68.9	71.1	72.6	83.4	74.4	78.5	74.3	58.3	68.3	71.3	76.9	76.3	87.8
観音寺市役所															
東讃保健福祉事務所															
小豆総合事務所															
高松競輪場	46.1	57.9		62.4	66.1	73.5	51.1	58.9	64.8	49.3	65.9	65.6	62.8	70.3	62.4
国分寺															
東部運動公園															
南消防署香川分署															
直島町役場	67.4	54.6	60.4	75.6	70.1	68.5	52.4	58.1	68.9	53.3	59.1	60.4	65.0	56.5	46.0
高松東消防署	72.9	78.0	59.7	58.5	64.7	77.8	65.3	61.3	78.4	60.1	88.6	77.9	71.5	69.6	74.3
勝賀中学校	63.3	70.0	52.3	69.1	78.6	80.9	65.9	75.8	71.6	63.1	77.8	69.9	76.3	66.3	73.0
高松市役所	43.6	47.9	44.4	48.6	63.9	51.7	43.0	43.9	54.1	41.0	55.1	49.4	55.6	46.6	45.6
県内平均値	66.5	66.9	57.2	64.1	68.7	70.5	59.5	63.8	66.8	58.4	69.8	65.6	68.2	68.9	66.5

表2 0x新指標値

(ppb)

(表記年度-3)から表記年度	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988
0x代表値平均値の3年移動平均値	89.0	83.7	84.4	76.9	67.6	59.7	58.3	63.5	67.9	68.4	64.3	62.3	62.2

(表記年度-3)から表記年度	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
0x代表値平均値の3年移動平均値	63.9	64.8	63.5	62.7	63.4	67.8	66.3	64.6	63.4	63.0	65.0	64.6	67.8	67.5	67.8

(表記年度-3)から表記年度	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
0x代表値平均値の3年移動平均値	69.8	71.0	72.5	72.1	70.4	69.5	69.3	70.1	72.9	73.6	75.8	76.9	79.5	82.7	82.6

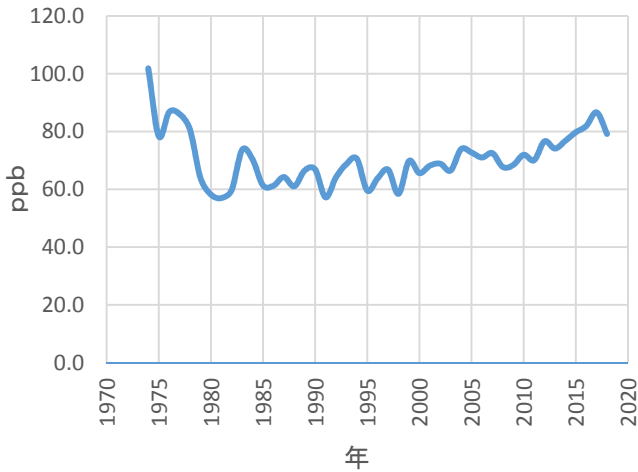


図2 県内の年間代表値の平均値の経年変化

2 新指針値

県内の各測定局の99パーセントタイル値の年度毎の平均値（県内測定局の平均）から3年ごとの移動平均値を求めたものを表2及び図3に示した。

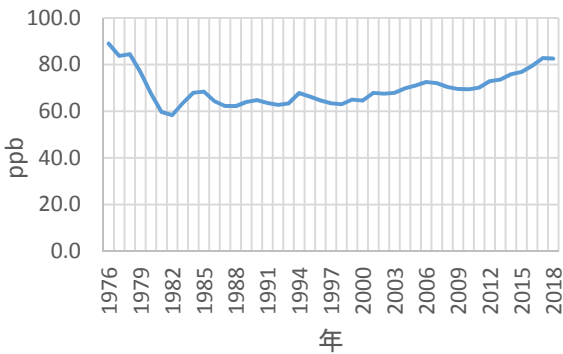


図3 新指針値による経年変化

新指標では、年度間の差が小さくなり、1980年～2011年の間は、ほぼ同じ水準で推移していることが示された。しかし、新指標においても、2011年度以降は漸増傾向が認められた。

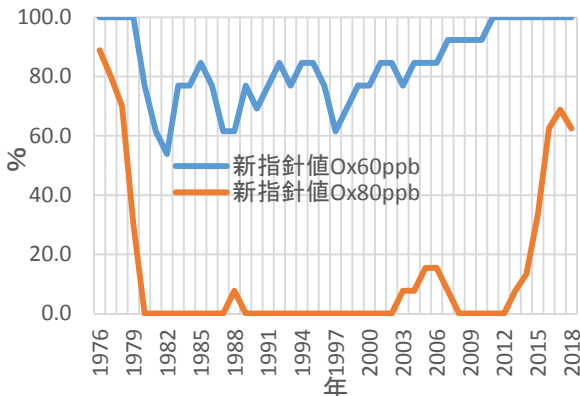


図4 新指針値が一定濃度以上の測定局の割合

図4に新指針値が一定濃度以上になる測定局の割合を示した。1970年代は全ての局で新指針値が

60ppb を超過したが、その後減少し1990年代後半からは漸増し2010年前半には再び全ての局で60ppbを超過するようになった。更に高い80ppbを超過する測定局数は1970年代に60%以上であったが、その後減少し0%が継続し、2010年代前半に急激に増加して再び60%以上となった。なお、新指針値が100ppbを超過した測定局はなかった。これらの結果は特定の測定局が高いのではなく、全測定局の0xが漸増していることを示した。

この漸増傾向については、国の光化学オキシダント調査検討会の報告書⁴⁾より、①NO_x排出量の減少に伴うNO₂タイトレーション効果の低下による光化学オキシダントの増加と②越境大気汚染の増加による光化学オキシダントの増加が原因として考えられたが、本報告書では、①のNO₂タイトレーション効果の低下による光化学オキシダントの増加について検討した。

NO₂タイトレーション効果とは、NO₂がO₃と反応しO₃を減少させることであり、O₃濃度の変動要因について、O₃濃度だけに注目した場合、O₃生成そのものによるものか、タイトレーションによるO₃減少によるのかを判断することが困難となっている。

光化学反応によるO₃生成は、次に示すとおりである。

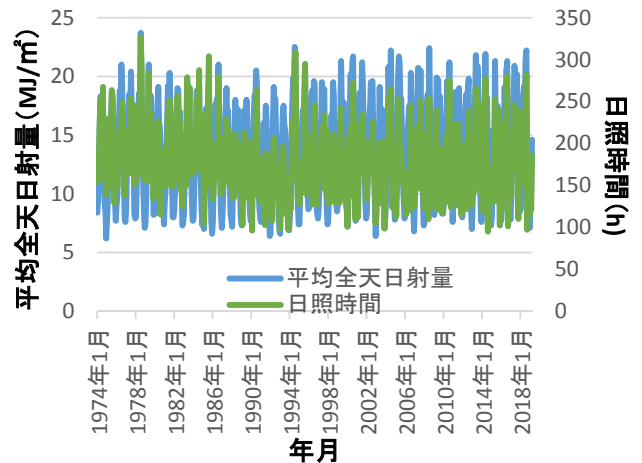
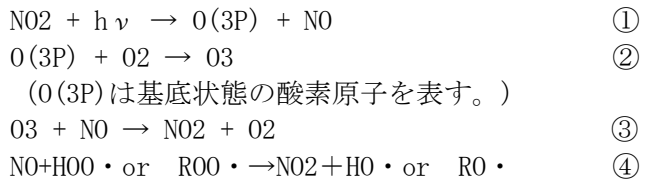


図5 全日射量及び日射時間の経年変化

①のNO₂が③のO₃と反応し定常状態になるので、清浄な空気では、極端にO₃が高くなることはない。大気中に炭化水素があると過酸化ラジカルが生成され、④のような反応が起こりNO₂が生成し、①のNO₂となりO₃が増加する⁵⁾。

なお、①の反応には、紫外線が影響しているため、平均全日射量及び日照時間について確認したところ、

図5の通り、1974年から2017年まで平均全日射量及び日射時間に増加傾向はみられず、月ごとの平均全日射量は6.2~23.7MJ/m²、日照時間は約100から約300時間⁶⁾の範囲を上下に変化しているだけであり、オキシダント漸増の原因は紫外線でないことを確認した。

次に、大気中の炭化水素の影響であるが、Oxと香川県で排出量の多い揮発性有機化合物のトルエンとキシレンの合計量との関係を図6に示す。トルエンとキシレンの合計量(以下VOC量とする)の値は経産省のHPのデータベースの値を用いた⁷⁾。

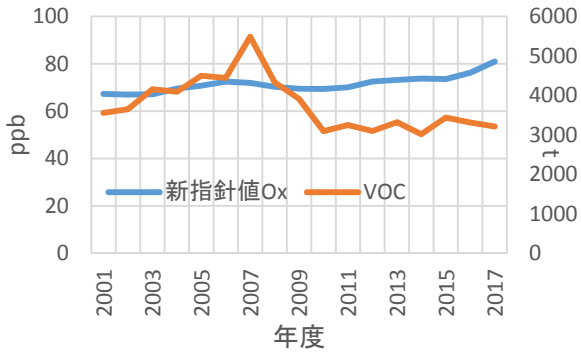


図6 OxとVOCの関係

VOC量は2007年度から2011年度にかけて減少したが、その後は、ほぼ同等の値で推移している。それに対し、Oxは漸増傾向にある。このことから、香川県においてVOC量が、今回のOxの漸増に直接関与しているわけではないことが推測される。

図7にOxとNO₂の関係を示す。1973-1975から1982-1984までの間、NO₂の3か年平均値は下がり続けたが、その後多少の上下はあるものの1996-1998まで上昇し続け、1997-2000から漸減している。NO₂が漸減し始めた時期からOxが漸増し始めていることから、Oxの生成量の増加によるものではなく、NOタイトレーション効果の減少により、Oxが増加した可能性がある。

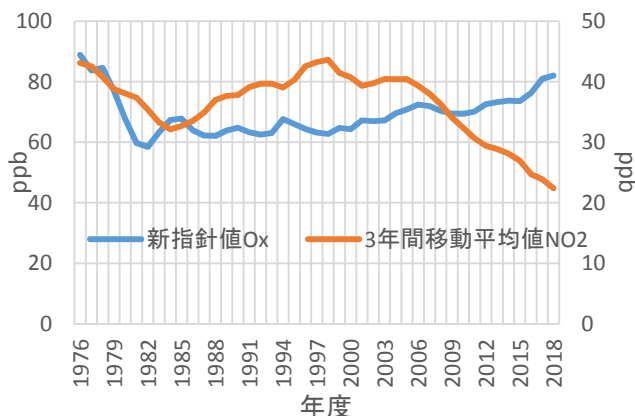


図7 新指針値OxとNO₂の関係

環境省光化学オキシダント調査検討会(平成26年3月)⁸⁾の報告書に、Oxの変化量に比べPOの変化量が少ないとNOによるタイトレーション効果の影

響が大きく、その差が少ないと他からの流入も含め光化学オキシダントそのものが増加している旨の記載があることから、OxとPOの関係を求めた(図8)。2008年度から2018年度の直近のオキシダントの変化量が11.7ppbであるのに対し、POの変化量が1.4ppbと約8倍の差があることから、NOタイトレーション効果の低下がOx値の増加をもたらしている一因であることを示唆した。しかし、このデータだけでは、他からの流入もふくめ、光化学オキシダントそのものが増加していることを否定するものではない。

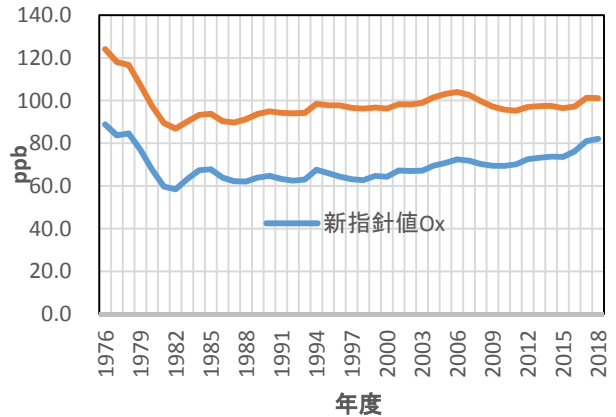


図8 3年移動平均のOxとPOの関係

環境省の光化学オキシダント調査検討会(平成26年3月)⁹⁾の報告書の「オゾン生成速度や濃度におけるNMHC/NOx比の重要性は明らかであり」との記載から、OxとVOC/NOxとの関係を図9に示す。この図からVOC/NOxがOxの漸増に関与していることがうかがえた。

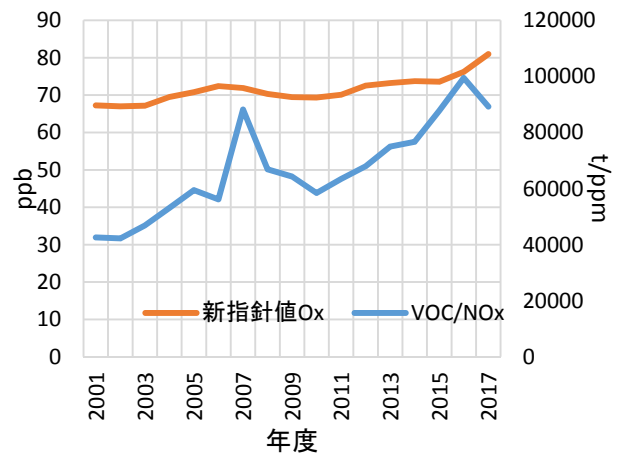


図9 新指針値OxとVOC/NOxの関係

これは本田が行った「炭化水素類の濃度と光化学オキシダント濃度上昇との関係について(Ⅲ)」¹⁰⁾の中で記載した「キシレンがOx濃度上昇のリスクが高い成分で、トルエンは濃度が高まるとき、光化学オキシダント濃度が急激に高くなった」結果と一致し、Oxが地域内でも生成していることを示している。

0x の生成は NOx と NMHC 濃度のバランスの影響も受け、一般的に次の 2 種の特徴的な状態があることが知られている¹¹⁾。

①NOx 律速側 (NOx に比べ VOC の比率が高い状態)

NOx 排出量の削減でオゾン濃度が減少するが、VOC 排出量の削減でほとんど減少しない状態

②VOC 律速側 (NOx に比べ VOC の比率がそれほど高くない状態)

VOC 排出量の削減でオゾン濃度減少するが、NOx 排出量の削減ではほとんど減少しない、または逆に増加する状態

神成らは、関西地域においての NOx 律速と VOC 律速の境を NMHC/NOx が 6~12 程度のところとしている¹²⁾。そこで、自動測定機による常時監視の NMHC 測定結果を用いて 1978 年からの 0x と NMHC/NOx との関係性を求めた結果を図 10 に示す。

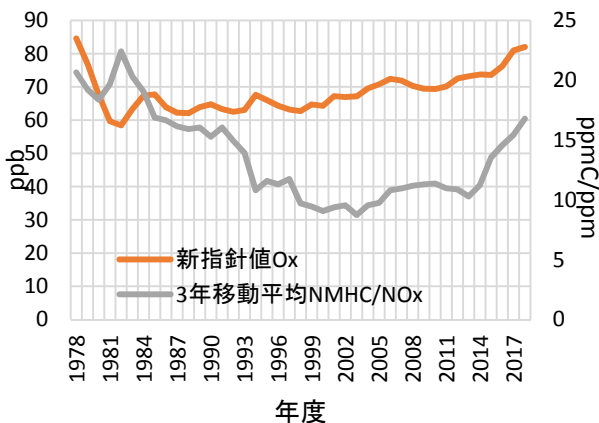


図 10 0x と NMHC/NOx の関係

図 10 から、直近 10 年間の本県の NMHC/NOx は 10 を超えており、光化学オキシダントは NOx 律速側であると考えられる。NMHC で測定される VOC については、トルエンやキシレンに代表される人為的な発生源に加え、郊外では植物由来の物が多いことが指摘されている¹³⁾。本県においても、この植物由来の VOC の影響があり、NOx 律速の結果になったと考えられた。

IV まとめ

これまで光化学オキシダント濃度の指標として用いてきた環境基準の達成状況などは、気象的な要因による年々変動が大きく、長期的な環境改善効果を適切に示す指標となっていないとされている。そこで環境省の示す新指標値を使用して評価したところ、2011 年度以降は同様に光化学オキシダントの漸増傾向が認められた。

0x 値が漸増している原因について、0x と P0 の変化量により解析したところ、0x 値の漸増の一つの要因は NO タイトレーション効果の減少と推察された。また、常時監視測定結果の NMHC/NOx 比を検討したと

ころ、香川県の光化学オキシダントの測定値は NOx 律速側にあり、NOx 排出を更に削減することにより 0x の値を減少させることができると考えられた。ただし、0x の生成機構は複雑で様々な因子に左右され、まだ解明されていない部分も多く、今後も引き続き 0x 値に注視し、更に検証していく必要がある。

文献

- 1) 環境省：光化学オキシダント調査検討会 (平成 26 年 3 月)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/h25_rep-1.pdf P10-P11
- 2) 環境省
https://www.env.go.jp/air/osen/oxidant/h27oxidant_trend.pdf
- 3) 環境省：光化学オキシダント調査検討会 (平成 26 年 3 月)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/h25_rep-1.pdf P26
- 4) 環境省：光化学オキシダント調査検討会 (平成 26 年 3 月)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/h25_rep-1.pdf P9
- 5) 東京都地域結集型研究開発プログラム
http://create.iri-tokyo.jp/results/vocguide/1_4_1.html
- 6) 出典：気象庁ホームページ
<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>
- 7) PRTR 制度に基づく届出データの公表について (経済産業省)
「PRTR けんさく (Version 2.0.0.0)」
PRTR データ分析システム
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/6a.html
(2019 年 9 月 13 日に利用)
- 8) 環境省：光化学オキシダント調査検討会 (平成 26 年 3 月)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/h25_rep-1.pdf P55
- 9) 環境省：光化学オキシダント調査検討会 (平成 26 年 3 月)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/h25_rep-1.pdf P68
- 10) 香川県環境保健研究センター所報 第 13 号 (2014)
https://www.pref.kagawa.lg.jp/content/etc/subsite/e_center/syoho/sb9uhb170908102327.shtml P46 V まとめ
- 11) 環境省：光化学オキシダント調査検討会 (平成 23 年度)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant

- t/conf/chosa/rep201203/02.pdf P117 L2
- 12) 神成陽容(2006). 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. 41:220-233
 - 13) 光化学オキシダント等大気環境に係る科学的知見等に関する調査(概要)
https://www.meti.go.jp/shingikai/sankoshin/sangyo_gijutsu/sangyo_kankyo/pdf/006_02_02.pdf