

光化学オキシダント高濃度日における揮発性有機化合物の調査結果

Results of Volatile Organic Compounds Survey on High Photochemical Oxidant Concentration Days

沼田 和也 NUMATA Kazuya 野村 あづみ NOMURA Azumi 重水 洋平 SHIGEMIZU Yohei
 菊地 美加 KIKUCHI Mika 関 昌之 SEKI Masayuki

要旨

光化学オキシダントが本市もしくはその周辺地域で高濃度となった計3日間（2021年6月8日、2021年8月26日、2022年6月28日）について、市内最大4地点で大気中揮発性有機化合物の調査を行った。各揮発性有機化合物の重量濃度に最大オゾン生成能を乗じたオゾン生成ポテンシャルを用いて光化学オキシダントの高濃度要因を推察した結果、2021年6月8日及び2021年8月26日はプロピレン、2022年6月28日はイソペンタン、プロピレン、1-ブテンが光化学オキシダントの生成に寄与している可能性が示された。

キーワード：光化学オキシダント、揮発性有機化合物、窒素酸化物、非メタン炭化水素、ポテンシャルオゾン

Key words : Photochemical oxidant, Volatile organic compounds, Nitrogen oxide, Non-methane hydrocarbon, Potential ozone

1 はじめに

本市における大気環境中の光化学オキシダント(Ox)、窒素酸化物(NOx)、非メタン炭化水素(NMHC)、二酸化硫黄(SO₂)、一酸化炭素(CO)、浮遊粒子状物質(SPM)、微小粒子状物質(PM_{2.5})の経年推移を図1に示す。Oxを除く全ての項目は低下傾向にあるが、Oxは横ばい傾向にある。Oxは光化学スモッグの原因物質であり、揮発性有機化合物(VOC)やNOxが光化学反応を起こすことにより生成される。

光化学スモッグは、呼吸器系などに刺激を与え、目がチカチカする、息苦しいなどの健康影響を及ぼすおそれがある。加えて、Oxの主成分であるオゾンは、放射強制力が二酸化炭素、メタンに次いで3番目に大きいほか、植物の生育に悪影響を及ぼし植物による二酸化炭素吸収を阻害するため、気候変動という観点でも影響が懸念されている¹⁾。

南関東圏におけるOx生成には、原因物質であるVOCとNOxのうちVOCの寄与が大きいことがこれまでの研究で明らかとなっている²⁾。光化学スモッグ対策の一

環として、国は2004年に大気汚染防止法を改正し、VOC排出規制を2006年から施行した。更に、VOCに係る排出規制と事業者の自主的取組を共に推進し、適切に組み合わせるベスト・ミックスにより、2010年度までに固定発生源からのVOC排出総量を2000年度比で3割程度削減を目指した結果、全国で44%、本市で46%削減を達成した³⁾。

本市においては、VOCとNOxの排出削減効果を把握するための指標として、Ox環境改善評価指標値を独自に設定している⁴⁾。この指標は光化学スモッグ注意報が発令される4月から10月までの日中のOxの生成量に着目しており、3年移動平均の推移は図2のとおりである。2004～2006年以降、Ox環境改善評価指標値は低下傾向にあることから、事業者や市民による原因物質削減の取組効果が現れていることが推測される。また、2001年度以降の4月から10月におけるOxの日最大値の濃度帯別観測割合を図3示す。図3より、近年は0.081ppm以上が観測された日が少なくなっており、Ox対策が進んできたことが読み取れる。

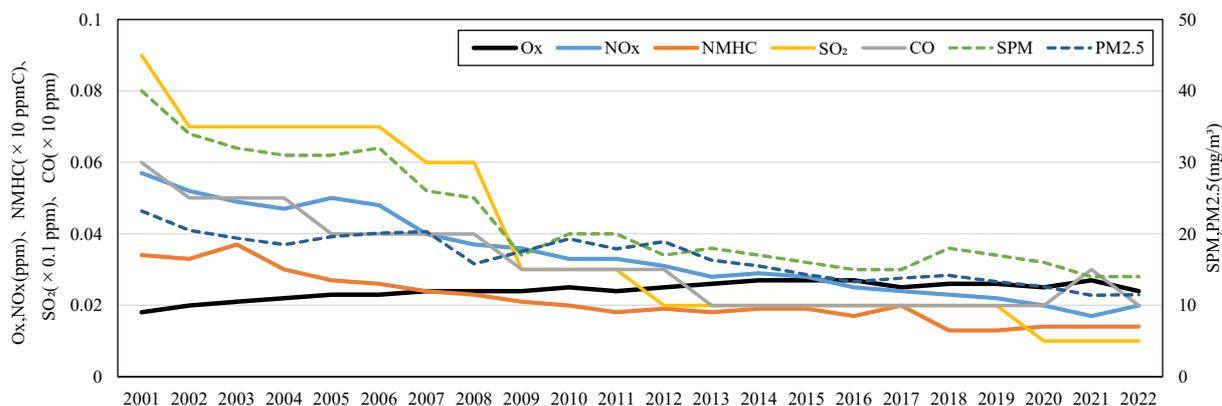


図1 大気環境中Ox、NOx、NMHC、SO₂、CO、SPM、PM_{2.5}濃度の経年推移（市内一般環境大気測定局の平均値）

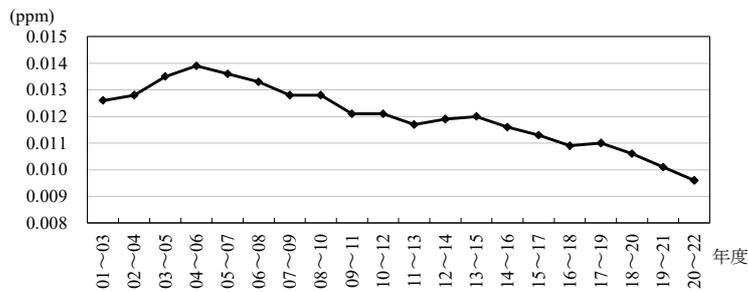


図2 4月から10月までの日中の0x生成量の3年移動平均の推移

しかしながら、本市における光化学スモッグ注意報発令状況は図4のとおりであり、発令日数は経年的に減少傾向であるものの毎年発令されているのが現状である。そこで、本市における0x高濃度現象の原因の解明を目指し、0x高濃度日におけるVOCの挙動を調査したので、その結果について報告する。

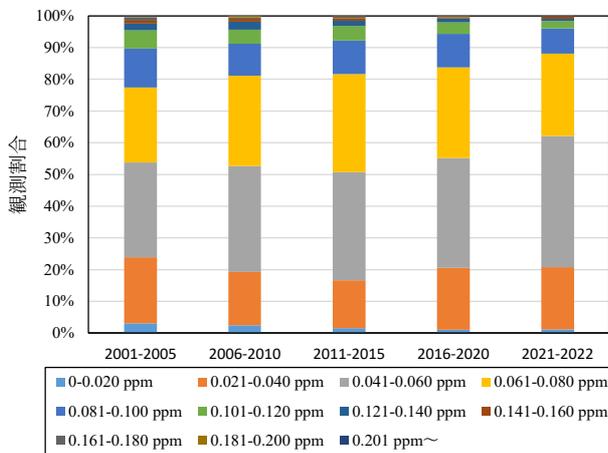


図3 2001年度以降の4月から10月における0x濃度の日最大値の濃度帯別観測割合

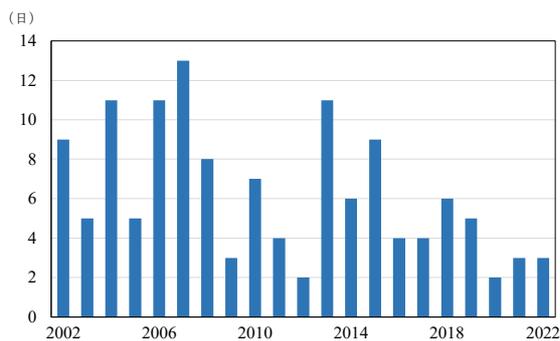


図4 本市における光化学スモッグ注意報発令状況

2 調査方法

2.1 調査地点

調査地点を図5に示す。調査地点は、浮島処理センター（浮島セ）、環境総合研究所（環総研）、大師一般環境大気測定局（大師局）、中原一般環境大気測定局（中原局）、生田浄水場（生田）とした。ただし、調査日によって調査地点は異なる。



図5 調査地点

(①浮島セ、②環総研、③大師局、④中原局、⑤生田)

2.2 調査対象物質

表1に示す99物質とした。浮島セ、環総研については、オゾンも測定対象とした。

2.3 試料採取

アルデヒド類及びオゾンについては、BPE-DNPHカートリッジ (SUPELCO 社) に1000 mL/minで1時間もしくは3時間大気を通気して測定対象物質を誘導体化反応させて捕集した。

アルデヒド類以外のVOC成分については、内壁をフューズドシリカ薄膜でコーティングし、不活性化処理 (Silicosteel 処理) した6Lの金属製試料採取容器 (以下、キャニスター) を加熱洗浄及び減圧して試料を採取した。試料採取方法は、キャニスターにサンプリングタイマー及びパッシブサンプラーを取り付け、1時間もしくは3時間採取を原則とした。これに加え、瞬間的に大気を採取するグラブサンプリングも実施した。

表1 測定対象物質一覧

アルカン類 23物質
プロパン、イソブタン、 <i>n</i> -ブタン、イソペンタン、 <i>n</i> -ペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、 <i>n</i> -ヘキサン、2,4-ジメチルペンタン、2-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、3-メチルヘキサン、2,2,4-トリメチルペンタン、 <i>n</i> -ヘプタン、2,3,4-トリメチルペンタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、 <i>n</i> -オクタン、 <i>n</i> -ノナン、 <i>n</i> -デカン、 <i>n</i> -ウンデカン
アルケン類 10物質
プロピレン、1-ブテン、1,3-ブタジエン、 <i>trans</i> -2-ブテン、 <i>cis</i> -2-ブテン、1-ペンテン、イソプレン、 <i>trans</i> -2-ペンテン、 <i>cis</i> -2-ペンテン、2-メチル-1-ペンテン
芳香族類 16物質
ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、 <i>m</i> -キシレン及び <i>p</i> -キシレン、スチレン、 <i>o</i> -キシレン、イソプロピルベンゼン、 <i>n</i> -プロピルベンゼン、3-エチルトルエン、4-エチルトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン、2-エチルトルエン、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、 <i>m</i> -ジエチルベンゼン、 <i>p</i> -ジエチルベンゼン
アルデヒド類 4物質
ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、 <i>n</i> -ブチル及びイソブチルアルデヒド
その他 46物質
<p><シクロアルカン類> 4物質 シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン</p> <p><フロン類> 13物質 CFC-11、CFC-12、CFC-113、CFC-114、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、HCFC-22、HCFC-142b、HCFC-141b、HCFC-123、HCFC-225ca、HCFC-225cb、HFC-134a</p> <p><有機ハロゲン化合物> 26物質 トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、塩化メチル、クロロエタン、3-クロロ-1-プロペン、1,1-ジクロロエチレン、<i>cis</i>-1,2-ジクロロエチレン、1,1-ジクロロエタン、<i>cis</i>-1,3-ジクロロプロペン、<i>trans</i>-1,3-ジクロロプロペン、クロロベンゼン、1,2-ジクロロプロパン、塩化ベンジル、1,1,2-トリクロロエタン、<i>m</i>-ジクロロベンゼン、<i>p</i>-ジクロロベンゼン、<i>o</i>-ジクロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,2,4-トリクロロベンゼン、ヘキサクロロ-1,3-ブタジエン、ブロモメタン、1,2-ジブromoエタン</p> <p><ピネン類> 2物質 α-ピネン、β-ピネン</p> <p><上記以外> 1物質 アクリロニトリル</p>

2.4 分析方法及び測定装置

2.4.1 分析方法

アルデヒド類及びオゾンについては、吸引方向と逆方向から溶出液5mL(25%ジメチルスルホキサイド/アセトニトリル+0.1%りん酸)を流してカートリッジから溶出し、高速液体クロマトグラフ-UV検出器(HPLC-UV)で測定した。

アルデヒド類以外のVOC成分については、有害大気汚染物質測定方法マニュアル⁵⁾の大気中のベンゼン等揮発性有機化合物(VOCs)の測定方法に準じて、ガスクロマトグラフ質量分析計(以下、GC-MS)により測定を行った。

測定モード: SIM

カラム: Rxi-624Sil MS

イオン化法: EI

2.4.2 測定装置

HPLC: Agilent 1260

キャニスター洗浄装置: Entech 3100D

試料濃縮・加熱脱着装置: Entech 7200

GC-MS: Agilent 7890B/5977B inertPlus

2.5 調査日

調査は、2021年6月8日、8月26日、2022年6月28日に実施し、各調査日における調査地点及び試料採取時間は表2のとおりである。

表2 各調査日における調査地点及び試料採取時間 (● グラブサンプリング、←.....→ キャニスター欠測)

① 2021年6月8日

	6時	7時	8時	9時	10時	11時	12時	13時	14時	15時	16時	17時	18時
浮島セ	←.....→												
大師局	←.....→												
中原局	←.....→												
生田	←.....→												

② 2021年8月26日

	6時	7時	8時	9時	10時	11時	12時	13時	14時	15時	16時	17時	18時
大師局					●	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→

※グラブサンプリングは、アルデヒド類及びオゾンの採取は未実施

③ 2022年6月28日

	6時	7時	8時	9時	10時	11時	12時	13時	14時	15時	16時	17時	18時
浮島セ					←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→			
環総研				←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→			
大師局				←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→			
中原局						←.....→	←.....→	←.....→	←.....→	←.....→			

2.6 解析方法

調査日ごとに気象概況（天気図、気温、日射量、風向、風速）と常時監視データ（Ox、二酸化窒素（NO₂）、一酸化窒素（NO）、NMHC）の時間変化をまとめ、VOCの調査結果と照らし合わせることで、Ox高濃度要因について考察した。

高濃度汚染塊の出現と移流の様子を観察するために、等高線・3D地表マップ作成ツール（Golden Software社製 Surfer13）を用いてOx、NO、NO₂、NOx、NMHC、ポテンシャルオゾン（PO）のコンター図を作成した。なお、POは次式により算出した。

$$PO=Ox+NO_2-0.1 \times NOx$$

コンター図を作成するために、神奈川県、東京都、埼玉県、千葉県、茨城県、山梨県、静岡県の一般環境大気測定局におけるOx、NO、NO₂、NOx、NMHC、風向、風速の1時間値を使用した。2021年6月8日及び8月26日については国立研究開発法人国立環境研究所「環境GIS大気汚染状況の常時監視結果」(環境展望台)⁶⁾より確定値を、2022年6月28日については環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめくん⁷⁾より速報値を取得し、コンター図作成用にデータを加工した。コンター図を作成するにあたっては、汚染塊の出現と移流の様子をより観察しやすくするために、Kriging法を用いて空間補間をした。Kriging法は、ユークリッド空間上の地点 $s \in \mathbb{R}^2$ で観測されたデータの空間過程をモデル化する手法であり、空間統計学の基本的な手法である⁸⁾。なお、データ領域の外側や測定地点が密集していない空間においては、補間データと実際の濃度が大きく異なる可能性があるため、コンター図を観察する際には留意が必要である。

3 調査日ごとの気象概況、常時監視データ、VOC分析結果及び考察

3.1 2021年6月8日

3.1.1 気象概況

9時の天気図を図6に、大師局の気温、風向風速及び幸測定局(幸局)の日射量の時間変化を表3に示す。この日は、高気圧が西日本から東日本太平洋側を覆っており、大師局の1～18時における風速の1時間値の平均値が1.76 m/sと風が弱かったため、大気汚染物質が滞留しやすい条件であった。加えて、最高気温が30℃を超え、一日の積算日射量も21.092 MJ/m²と多かったため、光化学反応が起こりやすい気象条件が揃っていた。

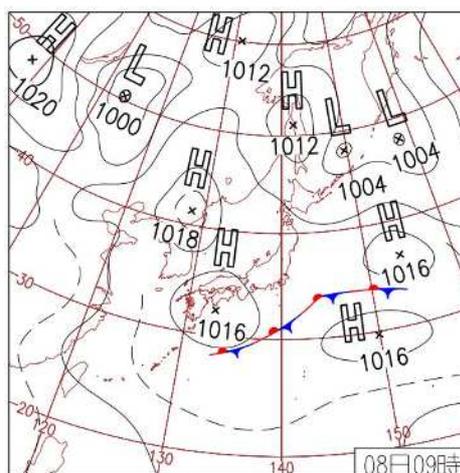


図6 2021年6月8日9時の天気図⁹⁾

表3 2021年6月8日における大師局の気温、風向
風速及び幸局の日射量

時刻(時)	気温(°C)	日射量(MJ/m ²)	風向	風速(m/s)
1	21.3	0.003	SSW	1.1
2	20.8	0.009	SW	0.8
3	20.9	0.001	W	0.6
4	20.6	0.001	SE	0.8
5	20.5	0.009	WSW	0.5
6	21.7	0.114	CALM	0.2
7	23.4	0.22	CALM	0.2
8	25.3	0.358	NNE	1.4
9	26.9	2.075	NE	2.1
10	27.6	2.751	NE	2.4
11	28.2	3.078	NE	2.0
12	30.4	3.22	NE	2.5
13	30.2	3.026	SSE	3.3
14	29.3	2.581	S	3.2
15	29.8	1.818	S	3.4
16	29.6	0.796	S	2.5
17	28.7	0.68	SSE	2.6
18	27.2	0.308	SSE	2.0
19	26.5	0.033	E	1.0
20	24.7	0	NNE	4.5
21	23.4	0.004	NE	5.0
22	23.2	0.005	NNE	2.9
23	23.1	0.001	NNE	1.7
24	23.1	0.001	N	2.7

3.1.2 常時監視データ

大師局、中原局及び生田の近傍に位置する多摩一般環境大気測定局（多摩局）におけるOx、NO₂、NO、NMHC及びPOの時間変化を図7に示す。なお、大師のNO_xが終日欠測のため、NO₂、NO、POについては近傍の川崎一般環境大気測定局（川崎局）の値を使用した。また、中原局のNMHCが欠測のため、近傍の高津一般環境大気測定局（高津局）の値を使用した。

Oxについて、最大値は0.129 ppm（多摩局 15時）であり、11-12時に大師局で濃度が急上昇（11時0.070 ppm→12時0.114 ppm）し、13-14時には中原局でも濃度が急上昇（13時0.082 ppm→14時0.114 ppm）した。NOは午前中にピークが見られるが、後述の2事例と比較して濃度は低かった（最大0.013 ppm）。NO₂は川崎局で高い時間帯が多く、10時にピークが見られており（0.044 ppm）、中原局はその1時間後の11時にピークが見られた（0.045 ppm）。NMHCは大師局で日中に高く、最大で0.93 ppmCを観測した。POについては、どの地点も日中に緩やかに上昇しており、最大値は0.145 ppm（多摩局 15時）であった。

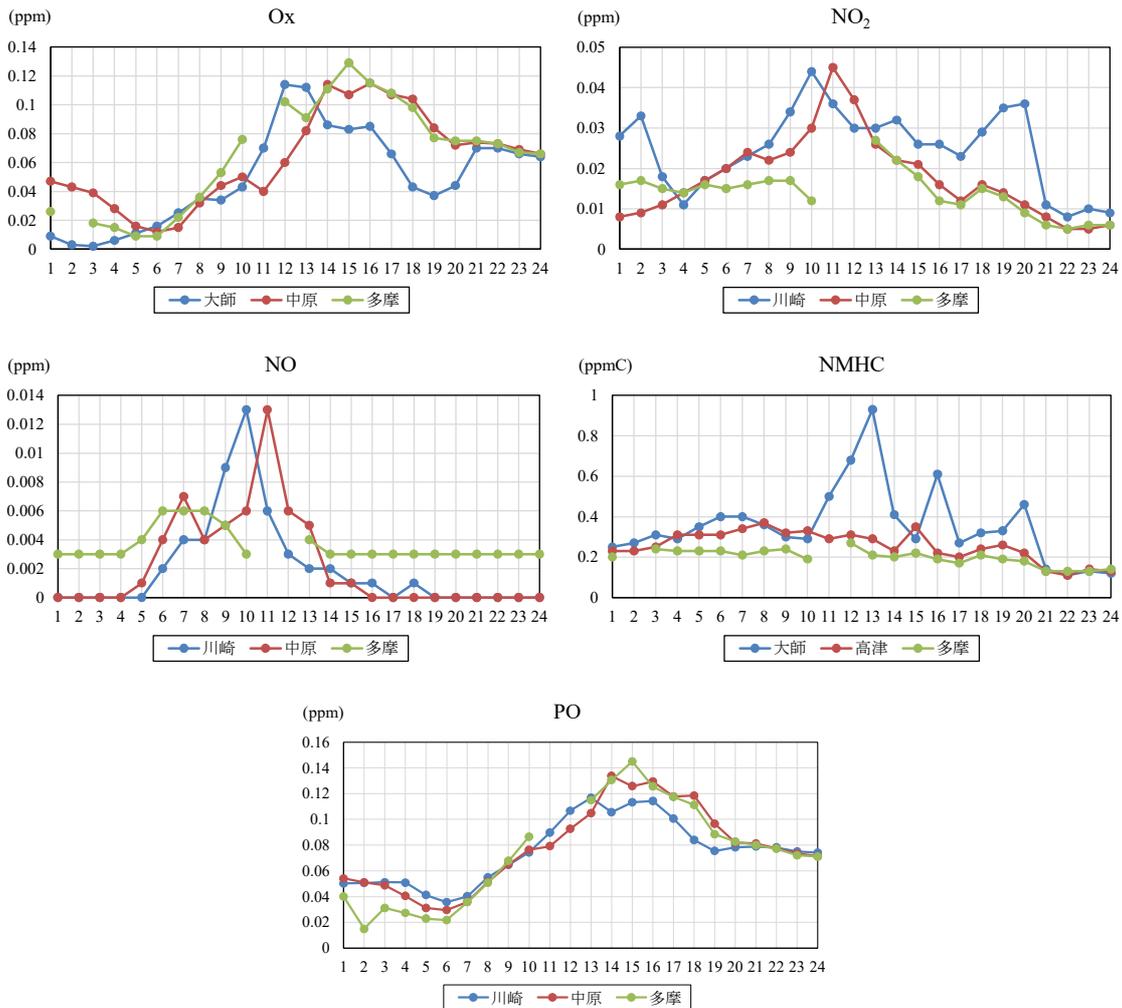


図7 2021年6月8日の大師局、中原局、多摩局におけるOx、NO₂、NO、NMHC、POの時間変化

3.1.3 南関東圏におけるコンター図

南関東圏における8時から16時までの O_x 、 NO_2 、 NO 、 PO 、 $NMHC$ の1時間ごとのコンター図を図8に示す。

O_x は横浜市、川崎市、東京都においては東京湾から数km〜数十km離れた地点で上昇を始め、13時に神奈川県北東部、東京中央部、千葉県北西部で注意報発令レベルの0.120 ppmを上回った。その後、東京都の中央部では0.120 ppm以上の高濃度が継続する様子が見られた。

NO_2 は、東京湾岸地域で高濃度が継続している様子が見受けられた。また、 NO 濃度が高い地点は NO_2 濃度も高いという特徴が見られている。

PO は、9〜10時に横浜市東部と千葉県西部から上昇を始め、その後東京都中央部から西部、山梨県、埼玉県へと移流した。 O_x と比較して沿岸側から濃度上昇が見られた要因は、 PO が NO タイトレーション効果¹⁰⁾の影響を受けにくい指標であるためである。 PO のコンター図では、 O_x 生成の潜在的な能力を可視化できるため、実質的な O_x 濃度の挙動を把握するうえで重要であると考えられる。

$NMHC$ は、1時間のみ高濃度となる現象が複数地点で見受けられるが、川崎市南東部では高濃度が継続しており、13時が最も高濃度であった。また、千葉県西部においても13時以降は高濃度が継続する様子が見られた。 $NMHC$ は VOC の指標ではあるが、 O_x 生成への寄与は VOC の成分によって異なるため、 $NMHC$ 濃度だけでは O_x 生成に寄与しているかの判断が難しい。そこで、 PO と併せて確認することで、 O_x 生成への寄与を推測した。

10時に横浜市北東部において、周囲の地点と比べて PO が高濃度となっており、0.09 ppm以上を観測した。 PO 上昇の中心地点及びその風上側の $NMHC$ に着目すると、10時に川崎市南東部で1.0 ppmC以上を観測している様子が見られた。

一方、10時に千葉県西部においても周囲の地点と比べて PO が高濃度となっており、0.09 ppm以上を観測したが、8時から10時における PO 上昇の中心地点及びその風上側の $NMHC$ について、特異的に高濃度となっている地点は見られなかった。

以上のことから、2021年6月8日においては、東京湾岸地域から高濃度汚染塊が出現した可能性があると考えられる。

3.1.4 VOC分析結果及び考察

VOC の分類毎の重量濃度を図9に示す。また、各 VOC 成分のオゾン生成への寄与を推定するために、各 VOC の重量濃度に最大オゾン生成能(MIR)¹¹⁾を乗じたオゾン生成ポテンシャル(OPP)を算出した。その結果を図10に示す。地点別の総重量濃度については、浮島セ12-15時が最大で(440 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、次いで大師局11-12時、12-13時、13-14時、10-11時、中原局13-14時の順であった。地点別の合計OPPについては、大師局11-12

時が最大で(1850 $\mu\text{g}-\text{O}_3/\text{m}^3$)、次いで大師12-13時、10-11時、浮島セ12-15時、大師局13-14時、中原局13-14時の順であった。これらの時間帯においては、アルケン類とアルデヒド類のOPPが高く、その内訳は図11、図12のとおりであった。アルケン類については、全ての時間帯でプロピレンの割合が高く、次いで1-ブテンが高かった。アルデヒド類については、全ての時間帯でホルムアルデヒドが50%以上を占めており、アセトアルデヒドと合わせると90%以上を占めていた。したがって、本事例の O_x 濃度上昇にはプロピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが寄与している可能性が示唆された。ただし、アルデヒド類は VOC の光化学反応によっても生成される物質である^{10,12)}。

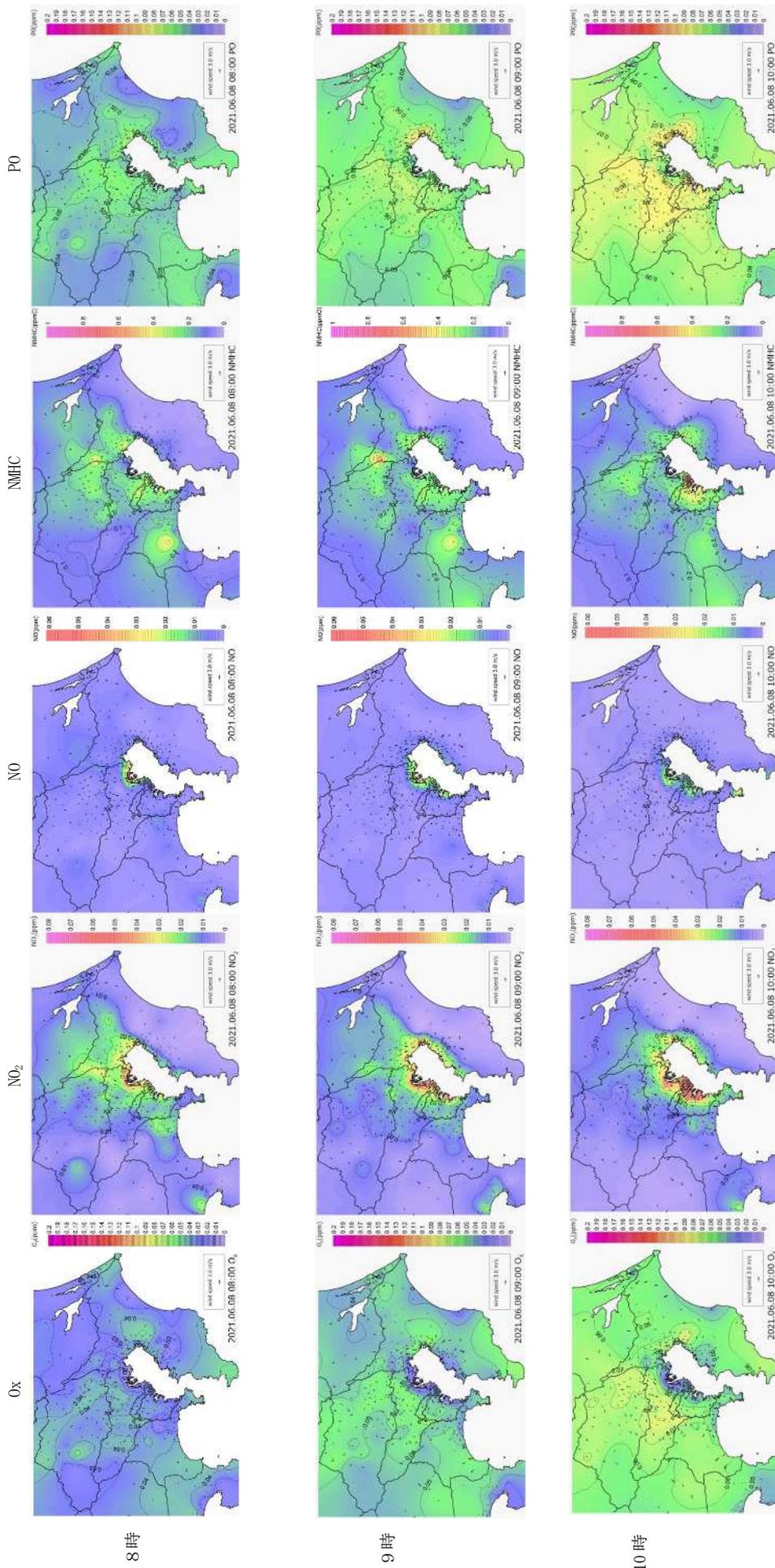


図8—1 南関東圏における8時から10時までのO₃、NO₂、NO、NMHC、POの1時間ごとのコンター図 (2021年6月8日)

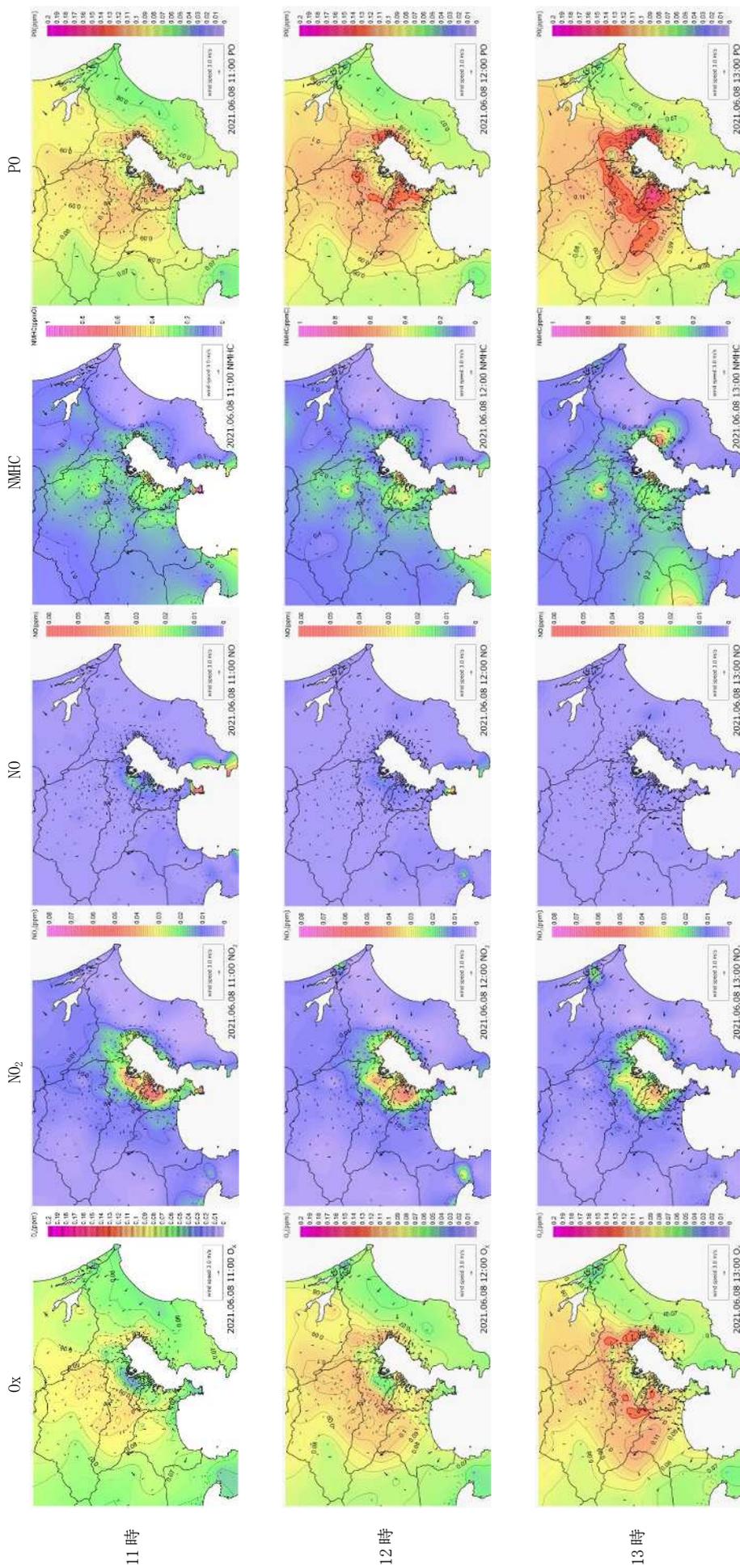


図 8-2 南関東圏における 11 時から 13 時までの Ox、NO₂、NO、NMHC、PO の 1 時間ごとのコンタナー図 (2021 年 6 月 8 日)

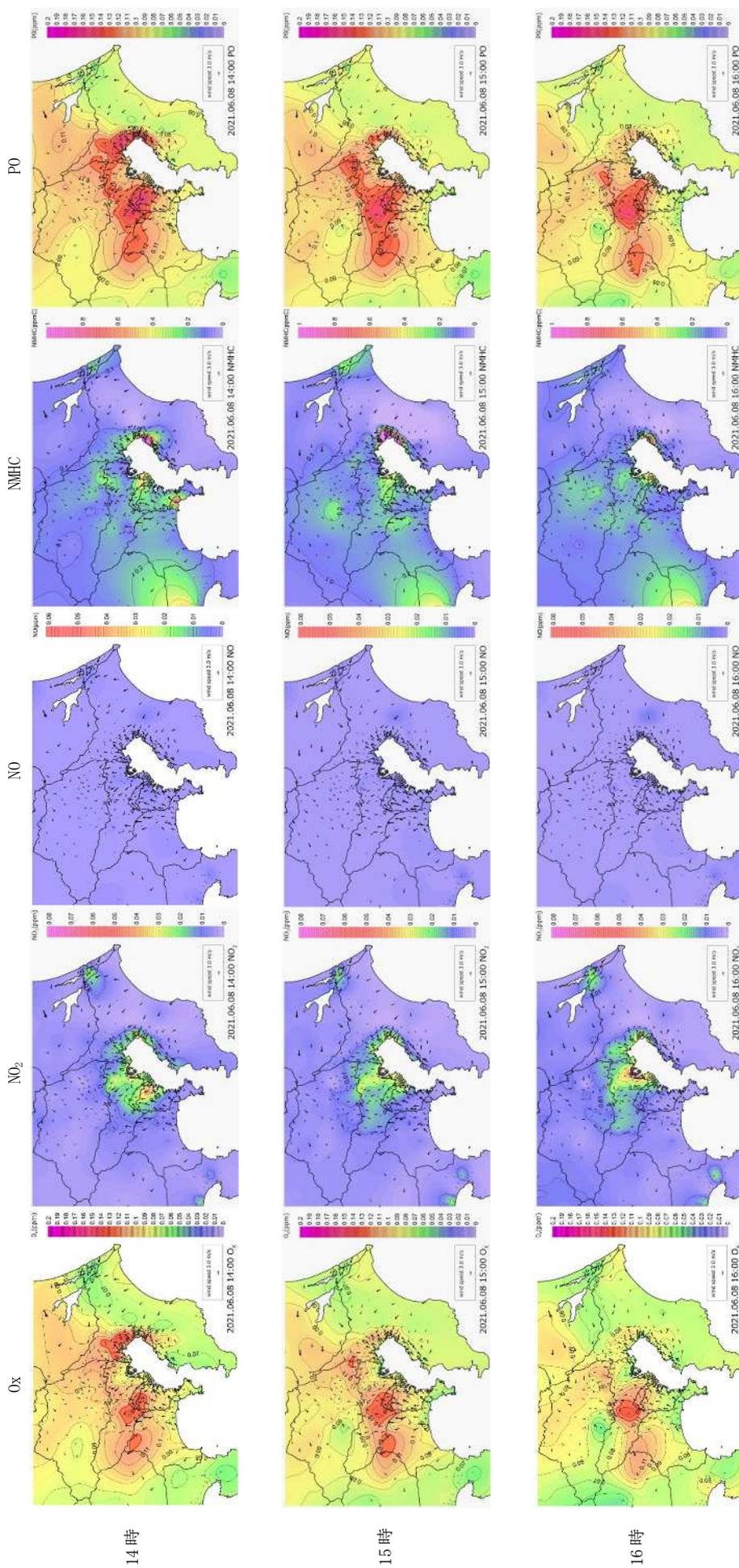


図 8-3 南関東圏における 14 時から 16 時までの Ox、NO₂、NO、NMHC、PO の 1 時間ごとのコンタナー図 (2021 年 6 月 8 日)

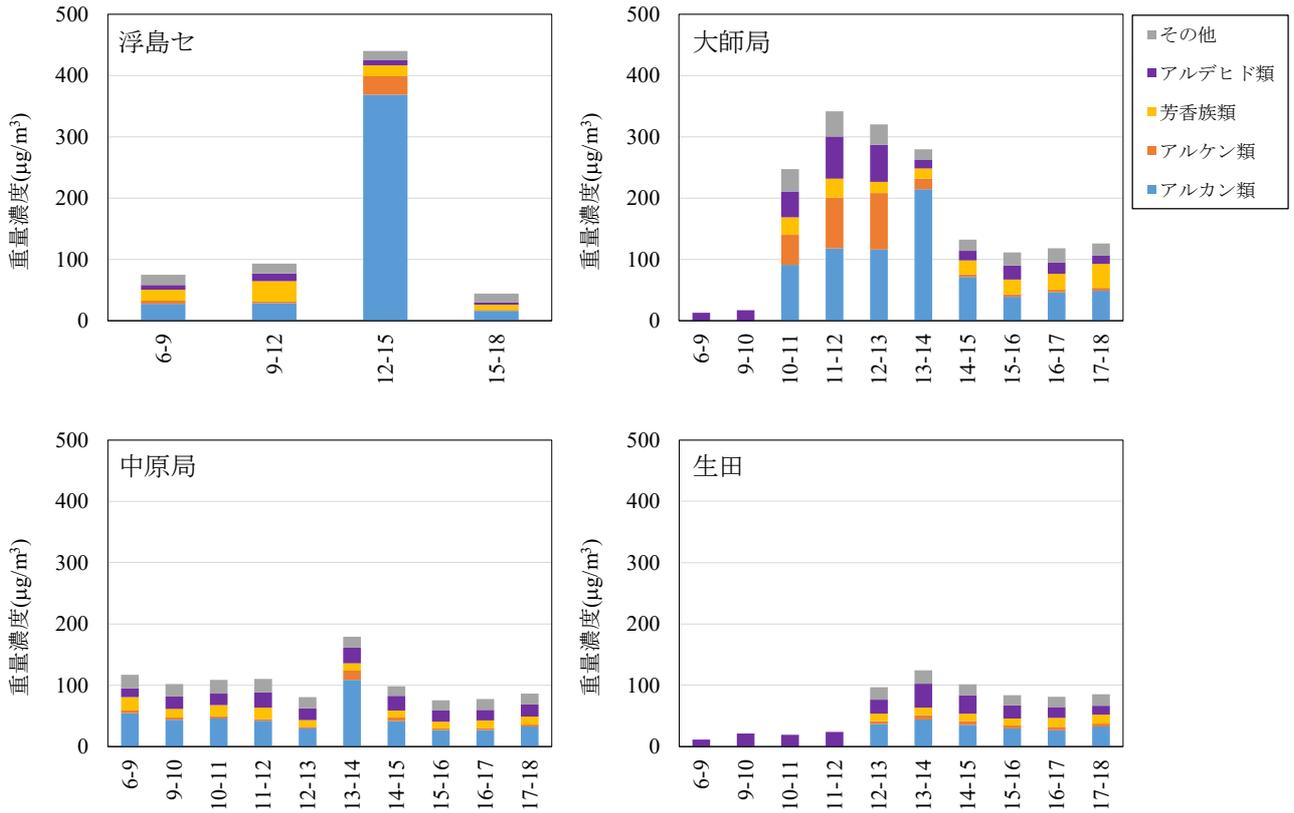


図9 VOCの分類毎の測定結果

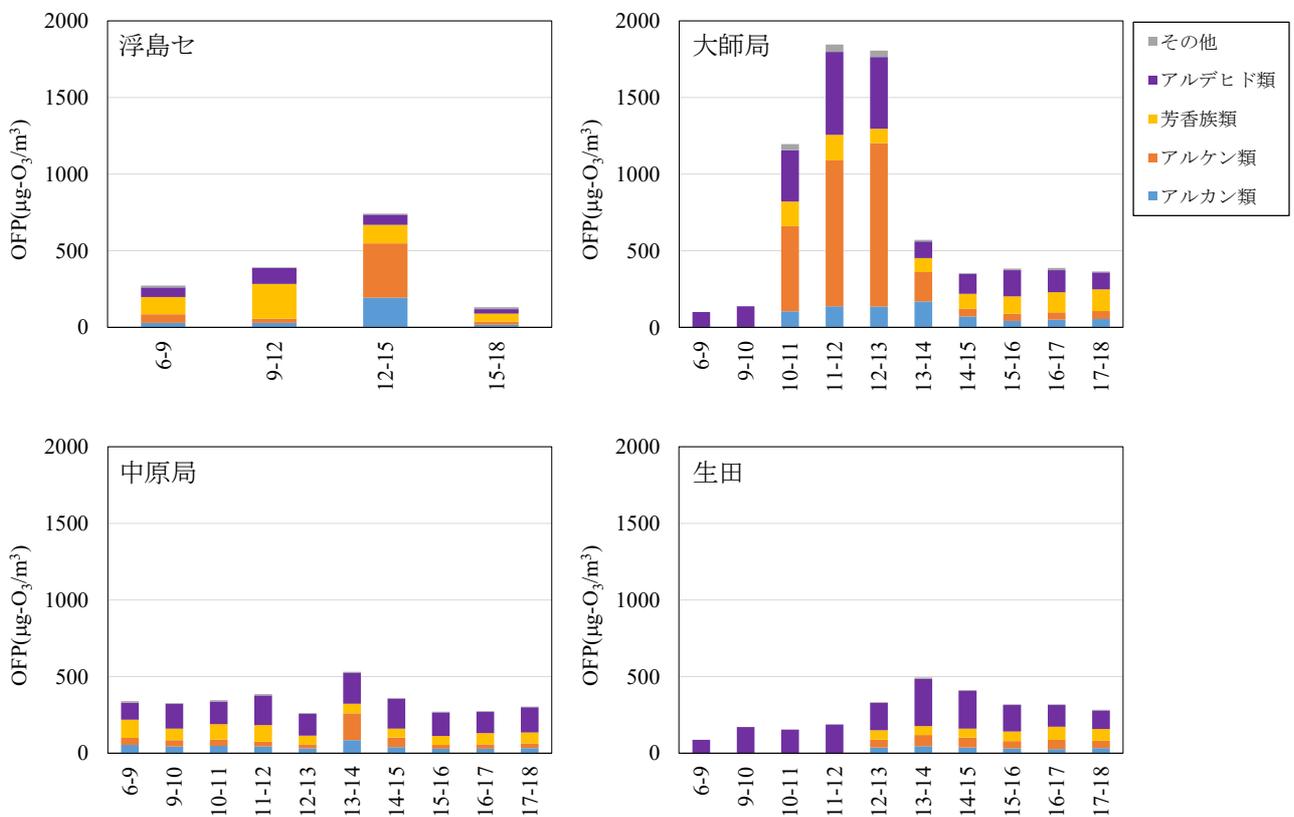


図10 VOCの分類毎のOFP

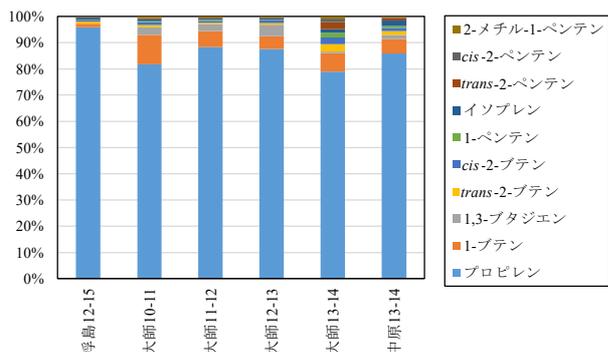


図11 アルケン類のOFP内訳

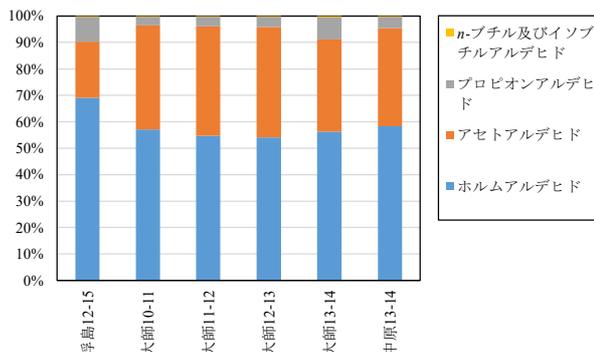


図12 アルデヒド類のOFP内訳

3.2 2021年8月26日

3.2.1 気象概況

9時の天気図を図13に、大師局の気温、風向風速及び幸局の日射量の時間変化を表4に示す。この日は、高気圧が西日本から東日本太平洋側を覆っており、大師局の1～18時における風速の1時間値の平均値が1.76 m/sと風が弱かったため、大気汚染物質が滞留しやすい条件であった。加えて、最高気温が35℃を超え、一日の積算日射量も19.984 MJ/m²と多かったため、光化学反応が起こりやすい気象条件が揃っていた。

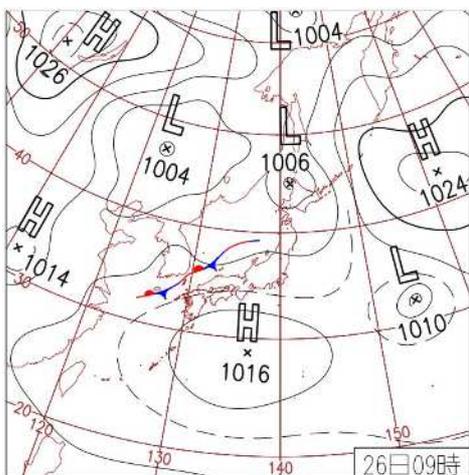


図13 2021年8月26日9時の天気図⁹⁾

表4 2021年8月26日における大師局の気温、風向風速及び幸局の日射量

時刻(時)	気温(℃)	日射量(MJ/m ²)	風向	風速(m/s)
1	27.9	0.006	NE	1.6
2	27.9	0	NE	0.7
3	27.9	0.006	NE	0.8
4	28.1	0.003	CALM	0.1
5	28.1	0	CALM	0.4
6	28.8	0.041	CALM	0.2
7	29.7	0.205	S	0.6
8	30.4	0.511	NE	1.3
9	31.2	1.086	ESE	1.0
10	32.5	2.615	SSE	1.9
11	33.7	3.009	SSE	2.6
12	34.6	3.019	ESE	2.2
13	35.4	2.679	ESE	2.6
14	35.9	2.736	SE	2.3
15	35.3	1.993	SSE	2.9
16	34.3	1.16	S	3.3
17	33.6	0.753	SSE	3.4
18	32.0	0.138	S	3.7
19	31.3	0.011	S	1.8
20	30.7	0.001	S	1.9
21	30.5	0.005	SSE	1.4
22	30.4	0.001	S	1.9
23	29.7	0.003	SSW	1.5
24	29.4	0.003	SW	1.4

3.2.2 常時監視データ

大師局、中原局、多摩局におけるOx、NO₂、NO、NMHC、POの時間変化を図14に示す。なお、中原局のNMHCが欠測のため、高津局の値を使用した。

Oxについて、最大値は0.159 ppm(中原局15時)であり、11-12時においては中原局で濃度が急上昇(11時0.056 ppm→12時0.127 ppm)し、13-14時には多摩局でも濃度が急上昇(13時0.085 ppm→14時0.133 ppm)した。NOは朝方に大師局で高く(最大0.039 ppm)、日中には濃度が低下した。NO₂は大師局で終日高く(最大0.057 ppm)、11-12時において中原局で濃度が急上昇した(11時0.011 ppm→12時0.035 ppm)。NMHCは大師局で日中に高く、特に14時は1.43 ppmCと非常に高濃度であった。POについては、9-11時に大師局で急上昇(9時0.051 ppm→10時0.084 ppm→11時0.123 ppm)し、11-12時に中原局(11時0.066 ppm→12時0.158 ppm)、13-14時に多摩局(13時0.090 ppm→14時0.144 ppm)でも急上昇が見られた。

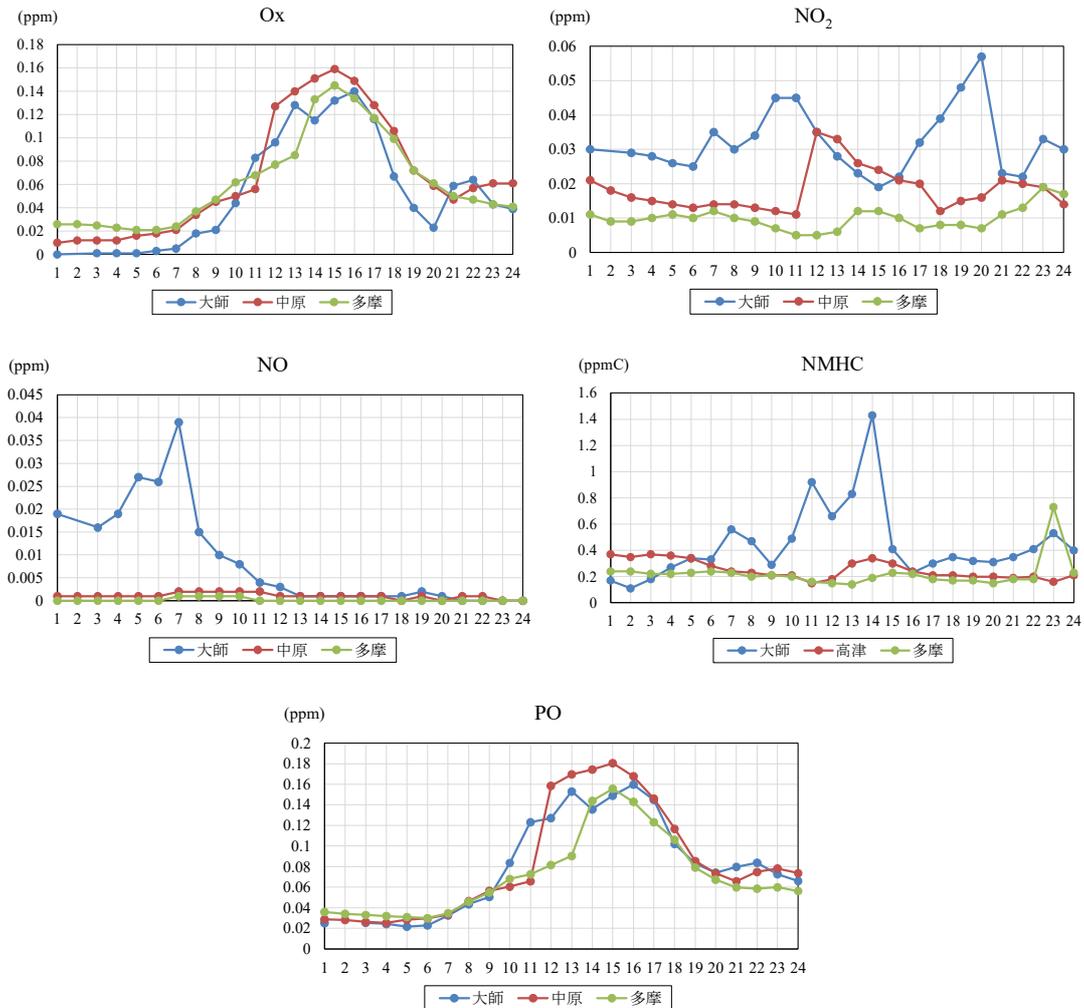


図14 2021年8月26日の大師局、中原局、多摩局におけるOx、NO₂、NO、NMHC、POの時間変化

3.2.3 南関東圏におけるコンター図

南関東圏における8時から16時までのOx、NO₂、NO、PO、NMHCの1時間ごとのコンター図を図15に示す。

Oxは東京湾岸地域から数km～数十km離れた地点で上昇し始め、12時に川崎市中央部で注意報発令レベルの0.120 ppmを上回った。その後、横浜市全域、東京都東部から中央部、千葉県西部においても濃度が上昇し、埼玉県へと移流している様子が見られた。

NO₂は、東京湾岸地域で高濃度が継続している様子が見受けられた。また、NO濃度が高い地点はNO₂濃度も高いという特徴が見られている。

POは、11時に川崎市南東部と千葉県西部から上昇し始め、その後、横浜市全域、東京都東部から中央部、埼玉県へと移流した。

NMHCは、1時間のみ高濃度となる現象が複数地点で見受けられるが、川崎市南東部では11時～14時にかけて高濃度が継続しており、14時が最も高濃度であった。また、千葉県西部においても13時～14時にかけて高濃度となっていた。

以降、3.1.3と同様、NMHCとPOと併せて確認することで、Ox生成への寄与を推測した。11時に川崎市南東

部において、周囲の地点と比べてPOが高濃度となっており、0.12 ppm以上を観測した。PO上昇の中心地点及びその風上側のNMHCに着目すると、11時に川崎市南東部で0.9 ppmC以上を観測している様子が見られた。

一方、12時に千葉県西部においても周囲の地点と比べてPOが高濃度となっており、0.1 ppm以上を観測した。PO上昇の中心地点及びその風上側のNMHCに着目すると、11時に千葉県西部で0.4 ppmC以上を観測している様子が見られた。

以上のことから、2021年8月26日においては、東京湾岸地域から高濃度汚染塊が出現した可能性があると考えられる。

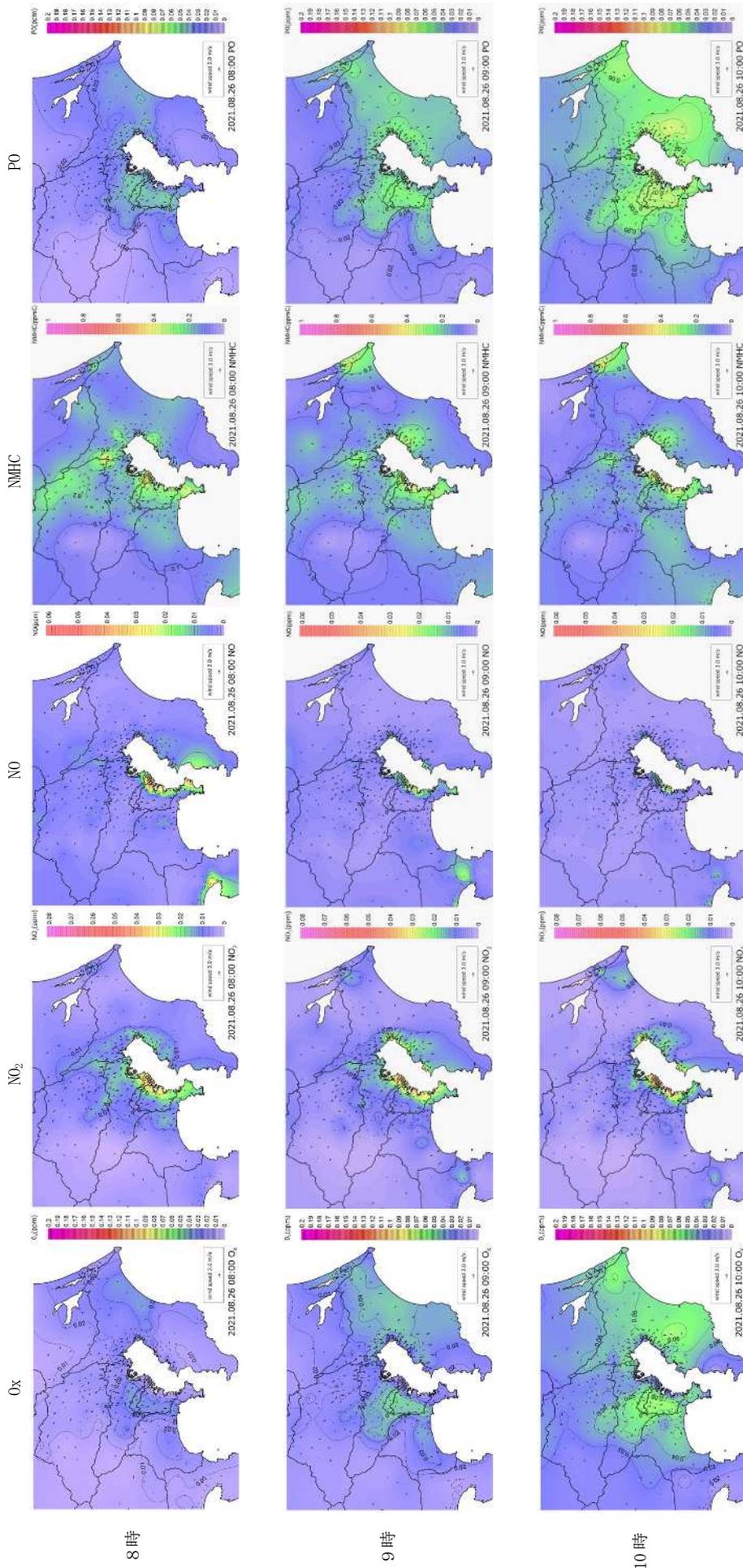


図 15-1 南関東圏における 8 時から 10 時までの O_x、NO₂、NO、NMHC、PO の 1 時間ごとのコンタナー図 (2021 年 8 月 26 日)

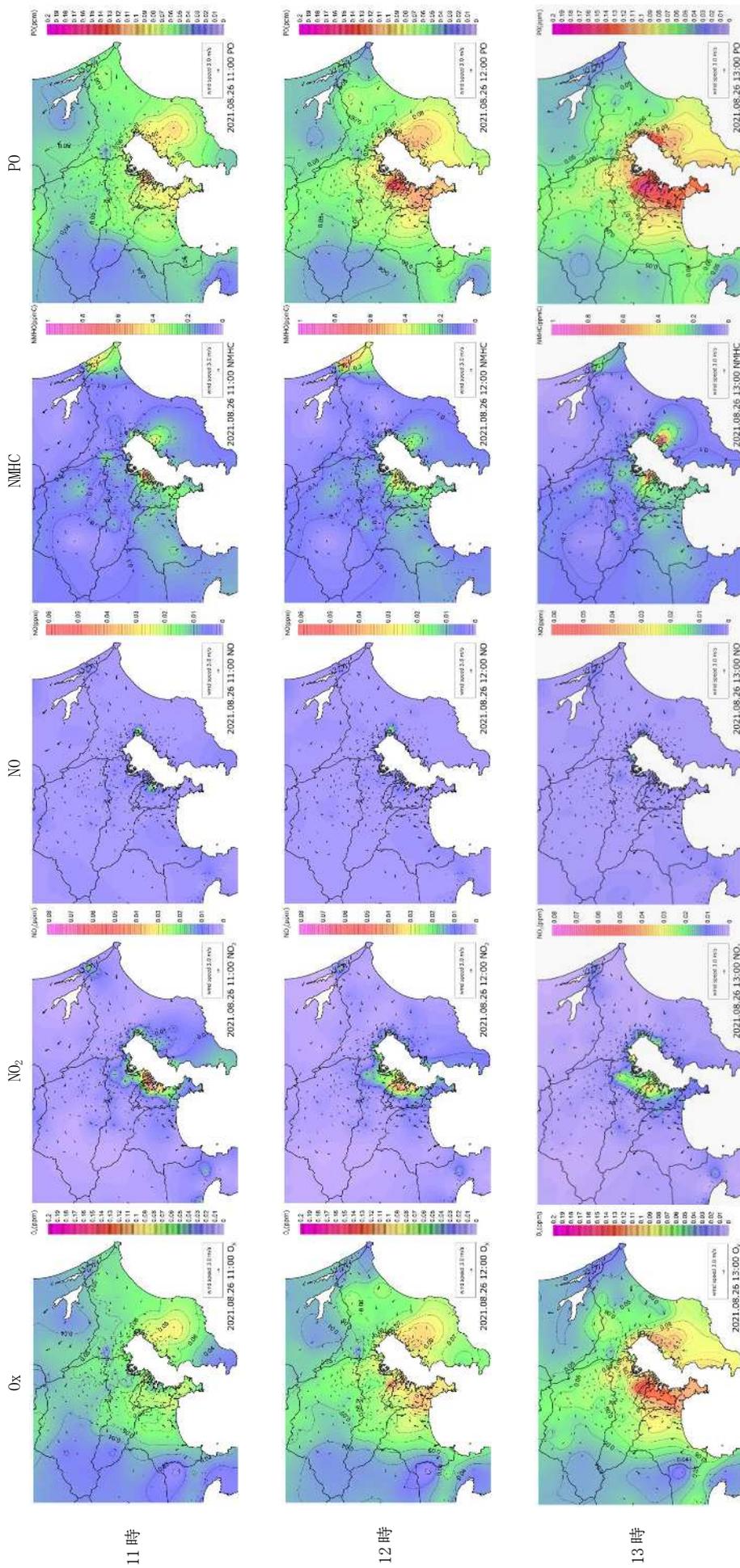


図 15-2 南関東圏における 11 時から 13 時までの O_x、NO₂、NO、NMHC、PO の 1 時間ごとのコンタナー図 (2021 年 8 月 26 日)

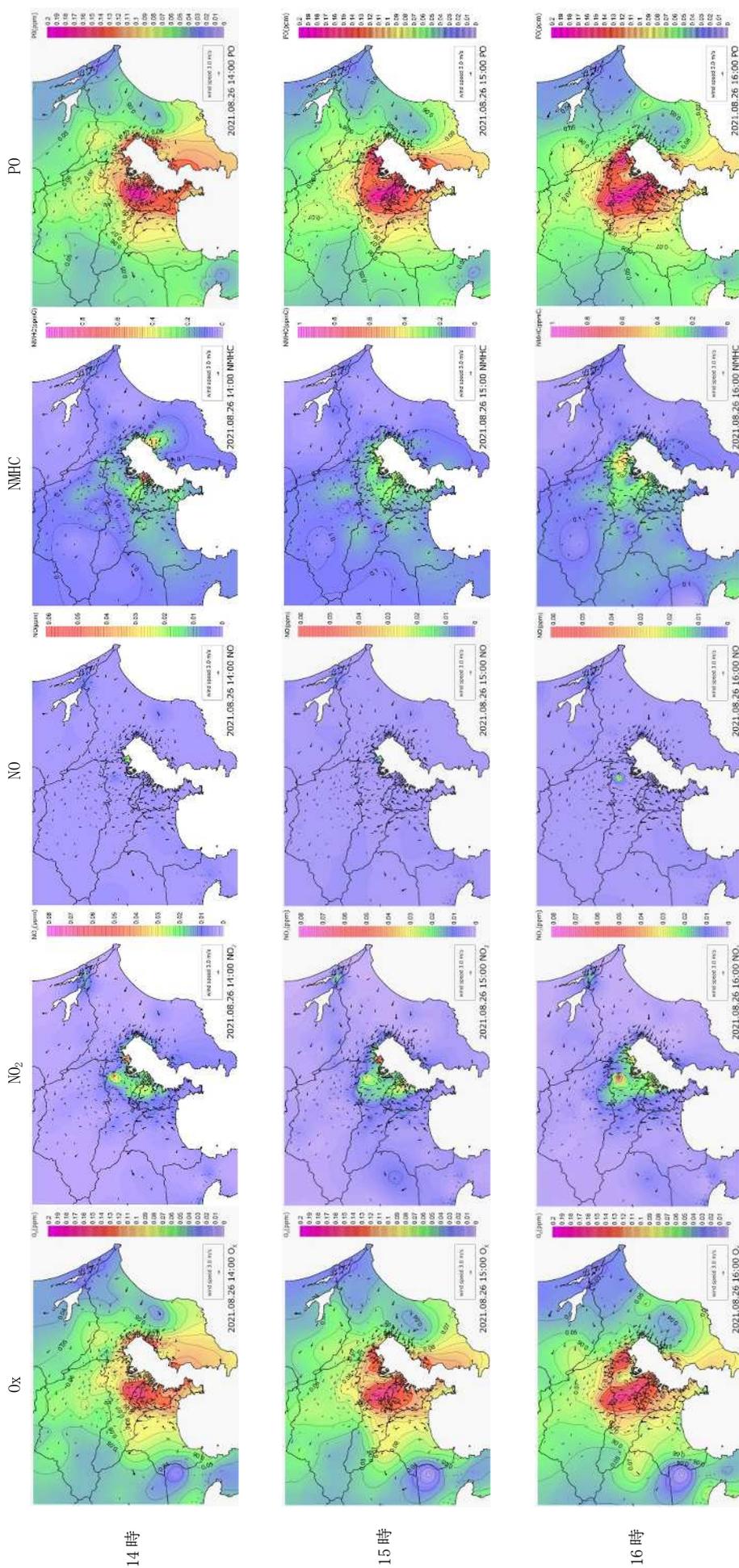


図 15-3 南関東圏における 14 時から 16 時までの 0x、NO₂、NO、NMHC、PO の 1 時間ごとのコンタナー図 (2021 年 8 月 26 日)

3.2.4 VOC 分析結果及び考察

VOC の分類毎の重量濃度及び OFP を図 16 及び図 17 に示す。総重量濃度、合計 OFP とともに 12-13 時が最大 (450 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、2230 $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$) で、次いで 13-14 時、10:30、11-12 時の順であり、14-15 時以降は顕著な濃度低下が見られた。重量濃度ではアルケン類が高かったが、OFP ではアルケン類とアルデヒド類が高くなっており、その内訳は図 18、図 19 のとおりであった。アルケン類については、全ての時間帯でプロピレンの

割合が高く、次いで 1,3-ブタジエンもしくは 1-ブテンの順であった。アルデヒド類については、全ての時間帯でホルムアルデヒドが 50%以上を占めており、アセトアルデヒドと合わせると 90%以上を占めていた。

したがって、本事例の O_x 濃度上昇についてもプロピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが寄与している可能性が示唆された。ただし、アルデヒド類は VOC の光化学反応によっても生成される物質である^{10, 12)}。

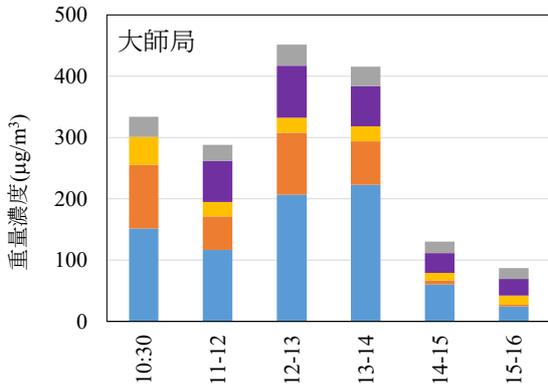


図 16 VOC の分類毎の測定結果

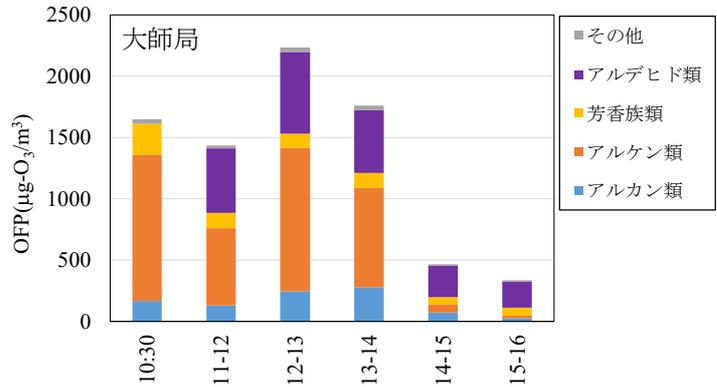


図 17 VOC の分類毎の OFP

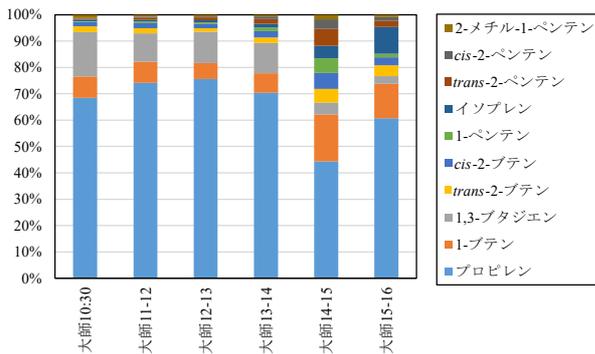


図 18 アルケン類の OFP 内訳

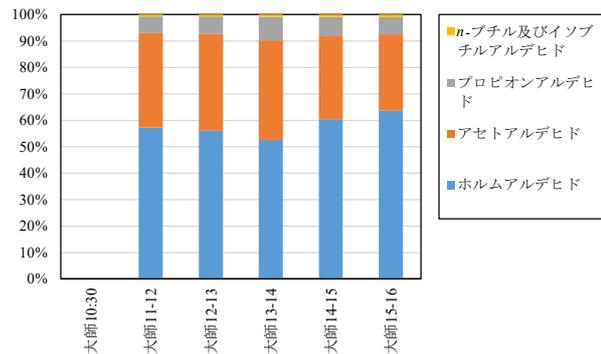


図 19 アルデヒド類の OFP 内訳

3.3 2022年6月28日

3.3.1 気象概況

9時の天気図を図 20 に、大師局の気温、風向風速及び幸局の日射量の時間変化を表 5 に示す。この日は、高気圧が関東圏を覆っており、1~12時における風速の1時間値の平均値が 1.84 m/s と風が弱かったため、午前中は大気汚染物質が滞留しやすい条件であった。ただし、午後は風速が約 5m/s まで強まり、大気汚染物質が拡散しやすい条件に変化した。最高気温は 30°C を超え、一日の積算日射量も 24.014 MJ/m² と多かったため、午前中は光化学反応が起こりやすい気象条件が揃っていた。

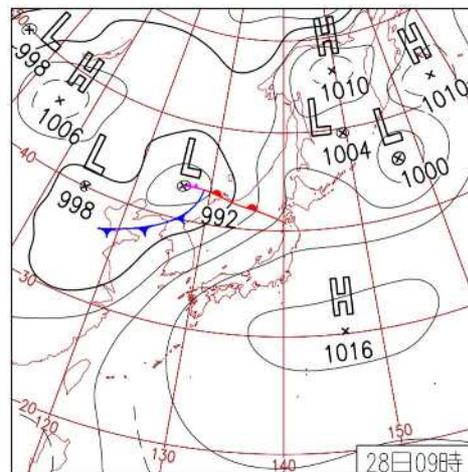


図 20 2022年6月28日9時の天気図⁹⁾

表5 2022年6月28日における大師局の気温、風向、風速及び幸局の日射量

時刻(時)	気温(°C)	日射量(MJ/m ²)	風向	風速(m/s)
1	26.5	0	NNE	1.2
2	26.7	0	CALM	0.3
3	26	0	SSE	1.6
4	25.6	0	SE	1.7
5	26.1	0	SSE	1.1
6	26.3	0.088	SSE	1.2
7	27.8	0.196	SE	2.1
8	28.6	0.401	SE	1.4
9	29.4	1.851	SE	2.7
10	31.6	2.581	SE	2.0
11	31.5	3.021	SSE	1.9
12	30.4	3.106	SSE	4.9
13	32.1	3.244	SSE	4.8
14	32.4	3.063	SSE	5.0
15	31.1	2.633	SSE	5.1
16	29.6	2.06	SSE	5.3
17	29.4	1.381	S	4.4
18	29	0.349	S	4.6
19	27.9	0.04	S	4.5
20	27.7	0	S	4.1
21	26.7	0	S	3.9
22	26.6	0	S	2.6
23	27.3	0	S	2.0
24	27.1	0	SSW	2.1

3.3.2 常時監視データ

大師局、中原局、多摩局における O_x、NO₂、NO、NMHC、PO の時間変化を図 21 に示す。

O_x について、最大値は 0.111 ppm (中原局 12 時) であり、10-12 時においては中原局で濃度が急上昇 (10 時 0.046 ppm→11 時 0.083 ppm→12 時 0.111 ppm) し、11-12 時には多摩局でも濃度が急上昇 (11 時 0.057 ppm→12 時 0.089 ppm) した。大師局の O_x は他地点と比べて低く、最大で 0.063 ppm (12 時) であった。NO は朝方に大師局と中原局で高く (大師局最大 0.030 ppm、中原局最大 0.024 ppm)、日中には濃度が低下した。NO₂ は大師局で終日高く、中原局においても 4-20 時は大師局と似た濃度推移を示した (大師局最大 0.034 ppm、中原局最大 0.036 ppm)。NMHC は大師局で終日高く、特に 12 時は非常に高濃度であった (0.99 ppmC)。PO は、O_x と似た傾向を示しており、最大値は 0.135 ppm (中原局 12 時) であった。

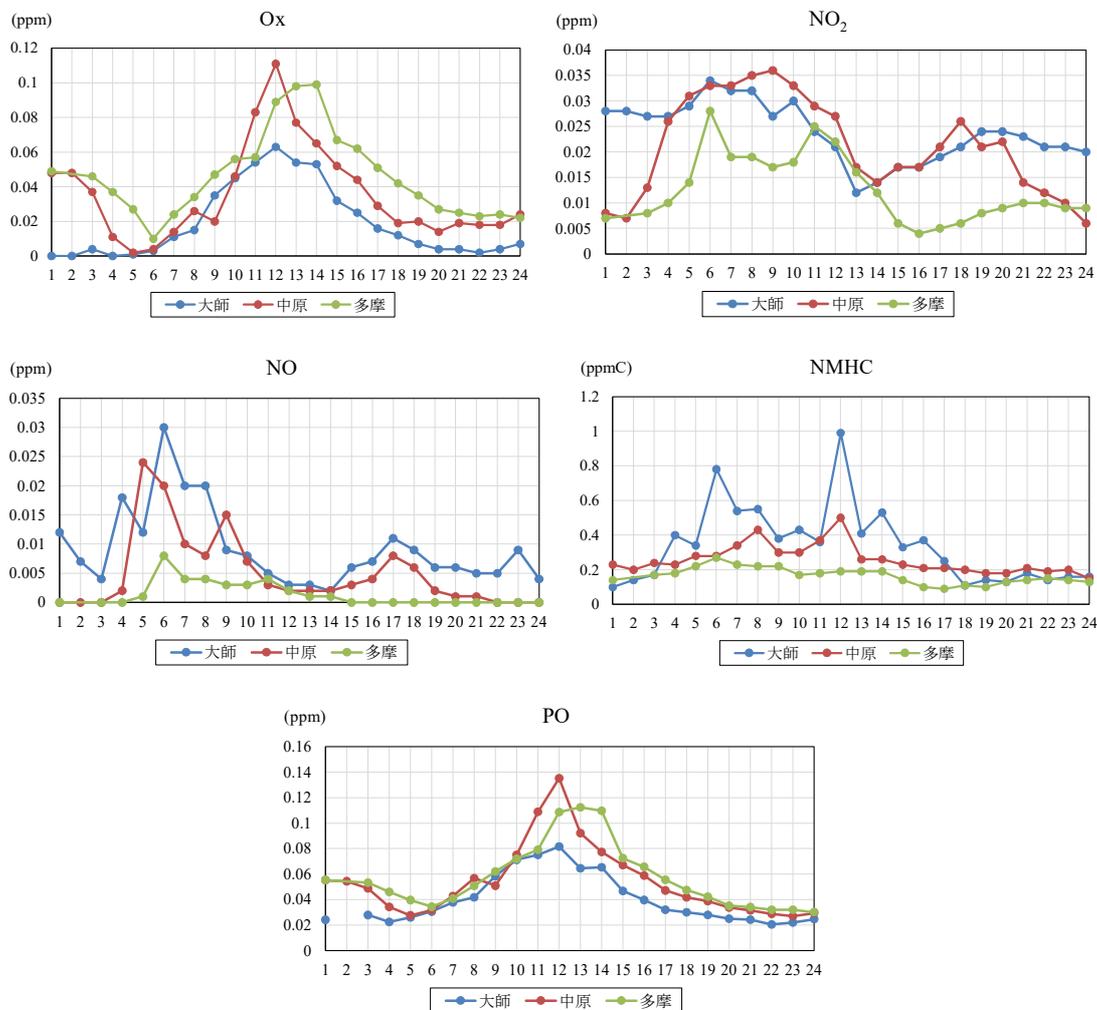


図 21 2022年6月28日の大師局、中原局、多摩局における O_x、NO₂、NO、NMHC、PO の時間変化

3.3.3 南関東圏におけるコンター図

南関東圏における8時から16時までの O_x 、 NO_2 、 NO 、 PO 、 $NMHC$ の1時間ごとのコンター図を図22に示す。

O_x は東京湾岸地域から数km～数十km離れた地点で上昇し始め、12時に東京都北部～埼玉県南部と千葉県北西部の二か所で注意報発令レベルの0.120ppmを上回った。その後、これら二つの汚染塊が合わさり、埼玉県全域へと移流していく様子が見られた。

NO_2 は、東京湾岸地域で高濃度が継続している様子が見受けられた。また、 NO 濃度が高い地点は NO_2 濃度も高いという特徴が見られている。

PO は、9～10時に東京都南東部と千葉県西部から上昇し始め、その後東京都内陸部、埼玉県方向へと移流した。

$NMHC$ は、1時間のみ高濃度となる現象が複数地点で見受けられるが、川崎市南東部及び東京都南東部では高濃度が継続しており、12時が最も高濃度であった。また、千葉県西部においても13時から15時の間は高濃度が継続する様子が見られた。

以降、3.1.3と同様、 $NMHC$ と PO を併せて確認することで、 O_x 生成への寄与を推測した。9時に東京都南東部において、周囲の地点と比べて PO が高濃度となっており、0.09ppm以上を観測した。 PO 上昇の中心地点及びその風上側の $NMHC$ に着目すると、8時に川崎市南東部と東京都南東部で0.4ppmC以上を観測している様子が見られた。

一方、10時に千葉県西部においても周囲の地点と比べて PO が高濃度となっており、0.09ppm以上を観測したが、8時から10時における PO 上昇の中心地点及びその風上側の $NMHC$ について、特異的に高濃度となっている地点は見られなかった。

以上のことから、2022年6月28日においては、先述の2事例と比べると、 PO 上昇時もしくはその2時間前までにおける $NMHC$ 濃度の最大値が低いものの、東京湾岸地域から高濃度汚染塊が出現した可能性があると考えられる。

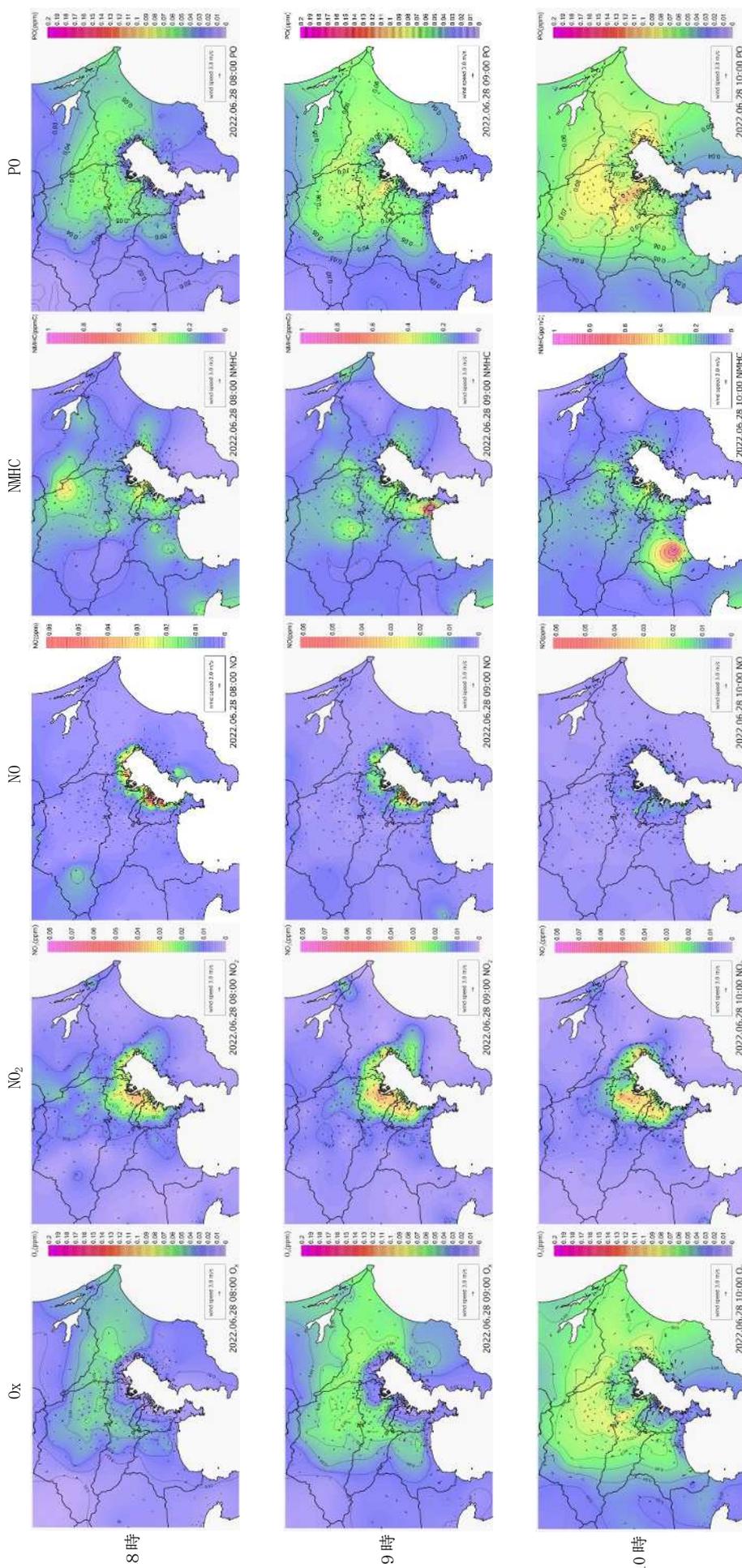


図 22-1 南関東圏における 8 時から 10 時までの O_3 、 NO_2 、 NO 、NMHC、PO の 1 時間ごとのコンタター図 (2022 年 6 月 28 日)

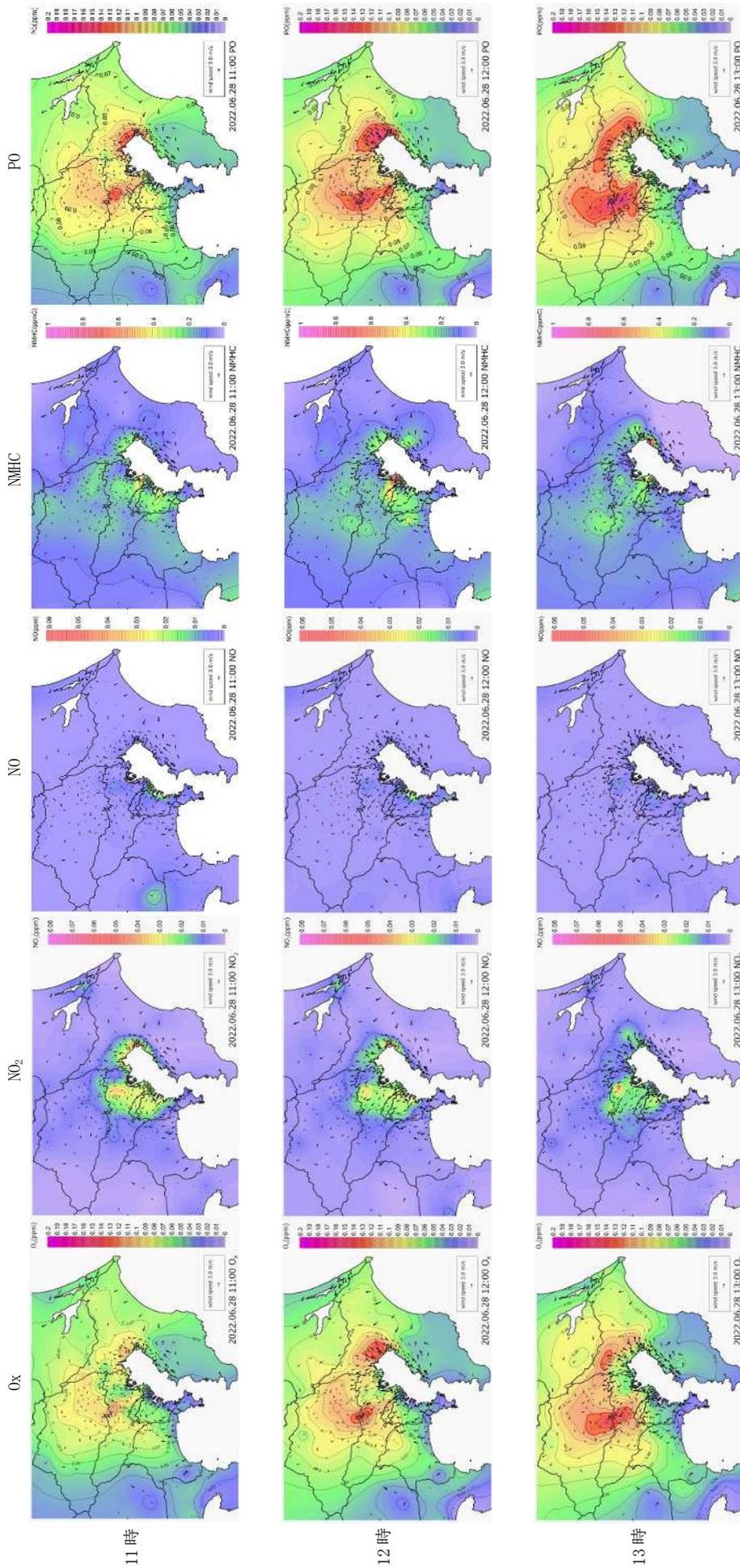


図 22-2 南関東圏における 11 時から 13 時までの Ox、NO₂、NO、NMHC、PO の 1 時間ごとのコンタナー図 (2022 年 6 月 28 日)

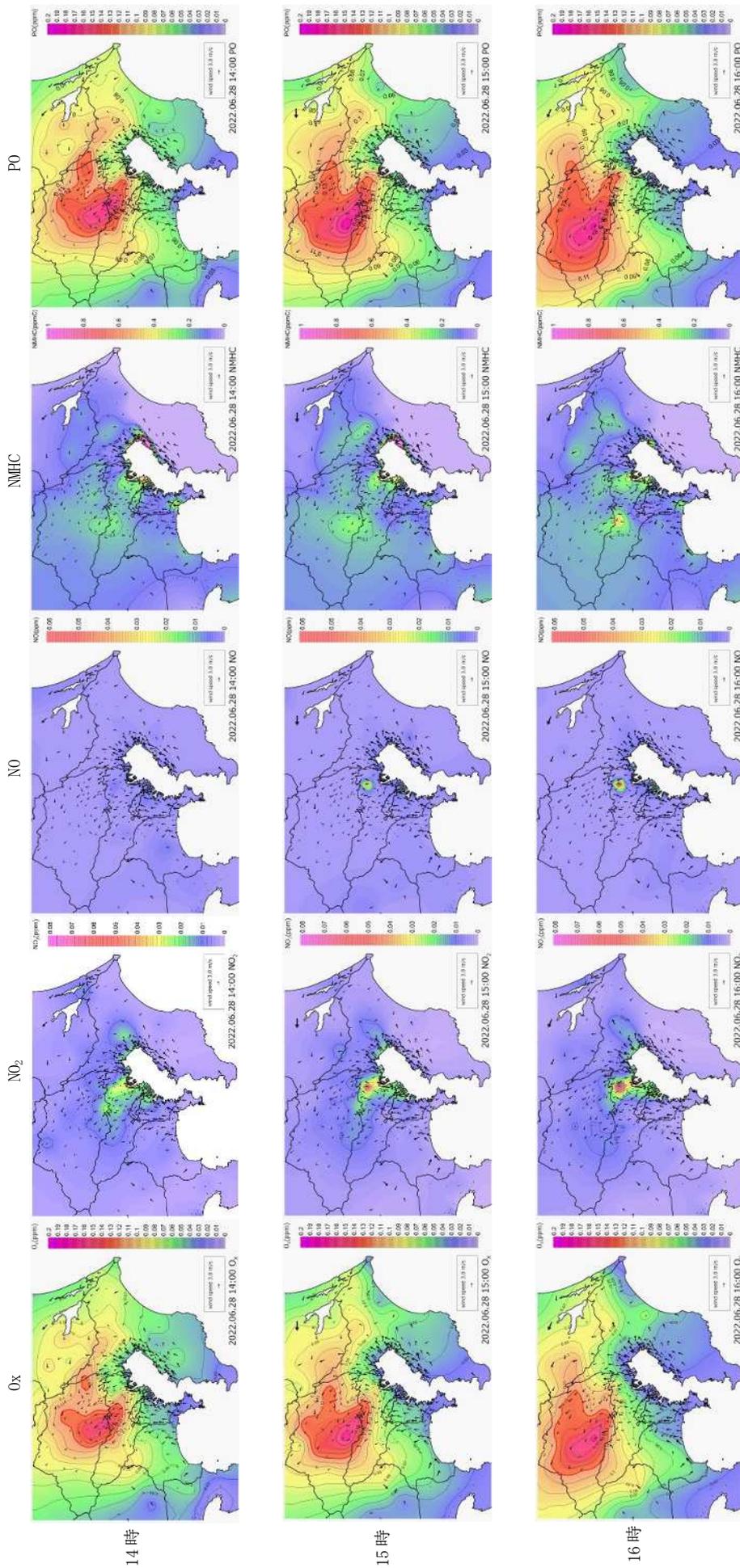


図 22-3 南関東圏における 14 時から 16 時までの Ox、NO₂、NO、NMHC、PO の 1 時間ごとのコンタナー図 (2022 年 6 月 28 日)

3.3.4 VOC 分析結果及び考察

VOC の分類毎の重量濃度及び OFP を図 23 及び図 24 に示す。地点別の総重量濃度については、大師局 11-12 時が最大 ($590 \mu\text{g}/\text{m}^3$) で、次いで環総研 10-11 時、大師局 14-15 時、環総研 9-10 時、大師局 10-11 時、環総研 14-15 時、大師局 9-10 時、中原局 11-12 時の順であった。地点別の合計 OFP については、大師局 11-12 時が最大 ($1450 \mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$) で、次いで環総研 10-11 時、9-10 時、14-15 時、大師局 10-11 時、中原局 11-12 時、大師局 9-10 時、14-15 時の順であった。これらの時間帯においては、アルカン類、アルケン類及びアルデヒド類の OFP が高く、その内訳は図 25~27 のとおりであった。OFP について、アルカン類は大師局で高く、アルケン類は環総研で高い傾向が見られた。アルデヒド類は、全地点高い時間帯があり、最も高かったのは中原局 11-12 時であった。

アルカン類の OFP が高かった大師局 11-12 時、14-15 時、環総研 10-11 時に着目すると、アルカン類の中でイソペンタンの割合が最も高かった (32~43%)。他にも、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタンが共通して多くを占めていた。また、大師局 11-12 時、14-15 時は組成割合が類似しており、同一の発生源の影響を受けている可能性が示唆された。

アルケン類の OFP が高かった環総研 9-10 時、10-11 時、14-15 時に着目すると、アルケン類の中でプロピレン、1-ブテンの割合が高かった (プロピレン 25~47%、1-ブテン 29~43%)。また、中原局 11-12 時と環総研の

アルケン類の内訳が類似していることに加え、川崎市とその周辺地域において南東系の風が吹いていたため、環総研で観測された汚染塊が中原局へ移流していた可能性が示唆された。大師局については、環総研とは成分割合の特徴が異なっており、プロピレン、1-ブテンのほかにも 1-ペンテン、*trans*-2-ペンテン、*cis*-2-ペンテンの割合も高かった。また、アルカン類と同様、大師局 11-12 時、14-15 時は組成が類似しており、同一の発生源の影響を受けている可能性が示唆された。

アルデヒド類の OFP が高かった中原局 11-12 時、環総研 9-10、10-11 時、大師局 11-12 時に着目すると、環総研と中原局はホルムアルデヒドが 50%以上を占めており、アセトアルデヒドが 30%前後、プロピオンアルデヒドが概ね 10%以下であった。一方、大師局はホルムアルデヒド 44%、アセトアルデヒド 40%、プロピオンアルデヒド 14%であり、環総研・中原局とは組成が異なっていた。この組成の違いは、アルデヒド類生成の前駆物質に起因していると考えられる。先述のとおり大師局の 11-12 時はアルカン類の OFP が高く、VOC の内訳も環総研とは異なる傾向が見られた。大師局では環総研と比較して炭素鎖が長い成分の OFP が高かったために、ホルムアルデヒドよりも炭素鎖が長いアセトアルデヒドやプロピオンアルデヒドが大気中で多く生成されたと考えられる。

以上のことから、本事例の O_x 濃度上昇にはイソペンタン、プロピレン、1-ブテン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが寄与している可能性が示唆された。

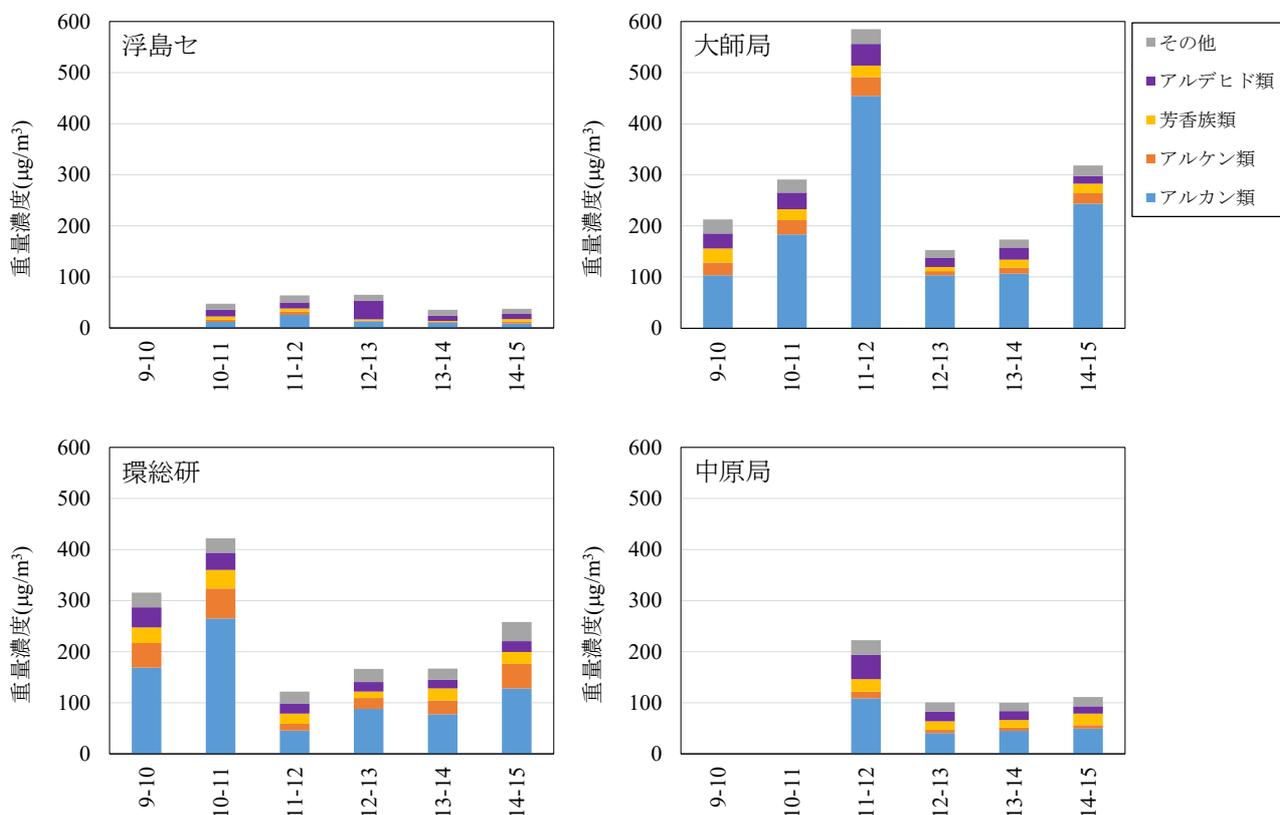


図 23 VOC の分類毎の測定結果

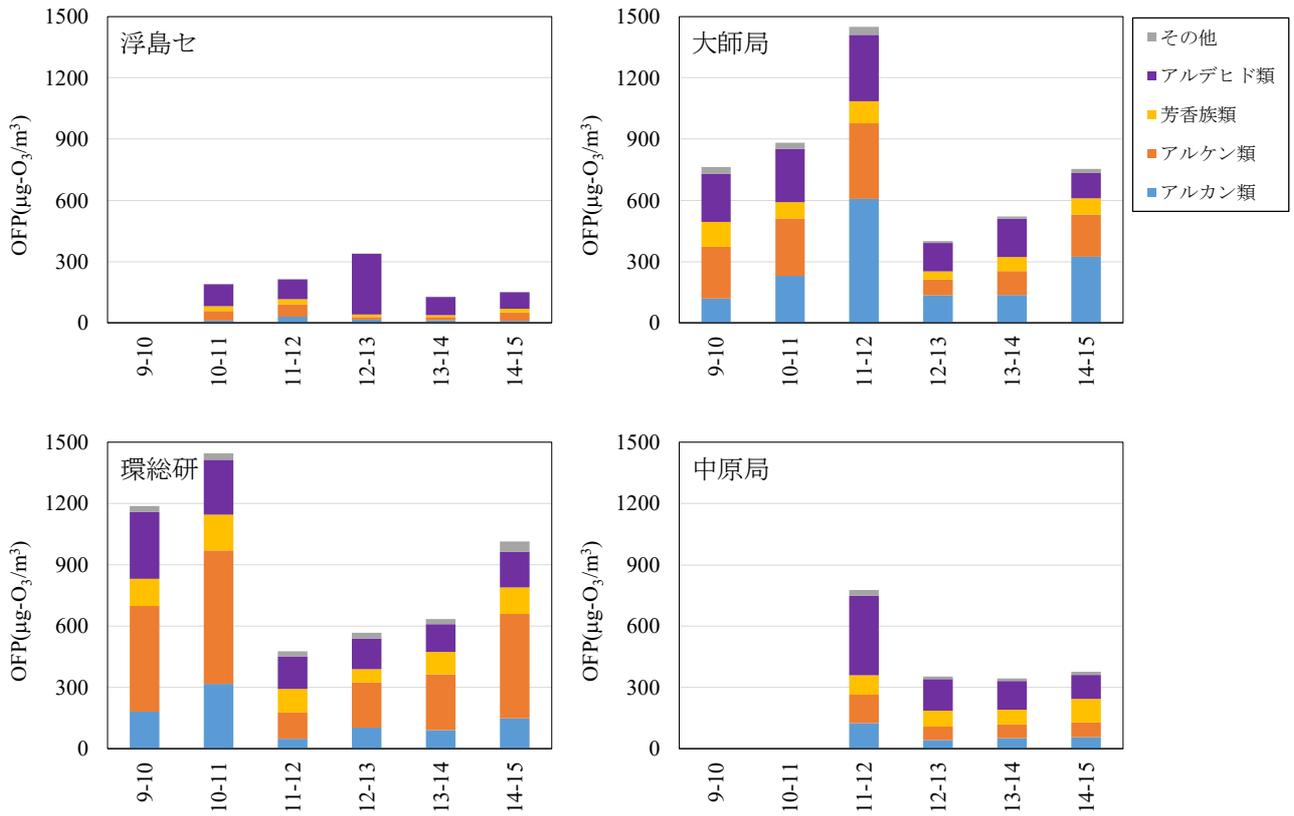


図 24 VOC の分類毎の OFP

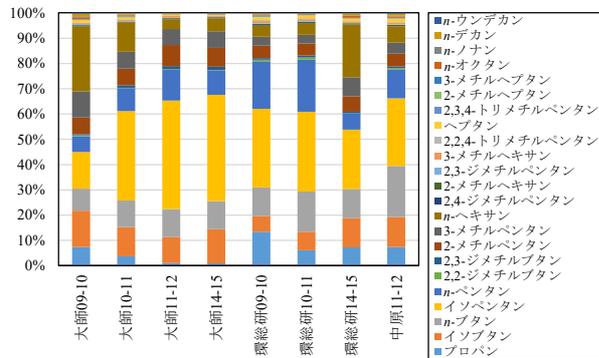


図 25 アルカン類の OFP 内訳

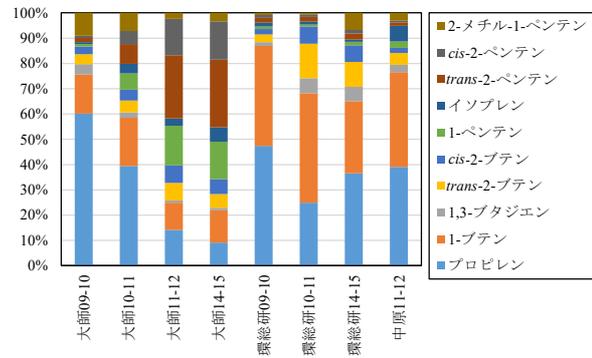


図 26 アルケン類の OFP 内訳

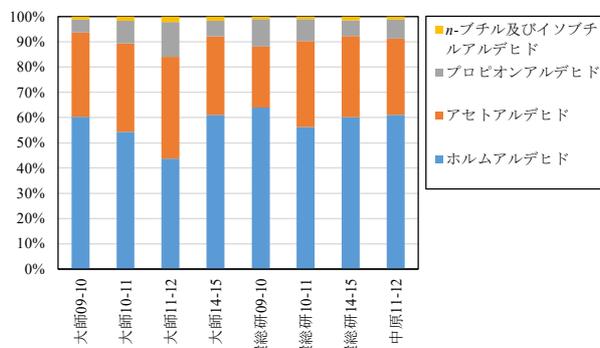


図 27 アルデヒド類の OFP 内訳

4 まとめ

- (1) 2021年6月8日、2021年8月26日については、プロピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのOFPが高かった。
- (2) 2022年6月28日については、イソペンタン、プロピレン、1-ブテン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドのOFPが高かった。
- (3) 本調査の3事例の結果から、イソペンタン、プロピレン、1-ブテン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドがOx生成に寄与している可能性を示した。ただし、Oxが高濃度となった時にプロピレン等のVOC成分が偶発的に高濃度になった可能性も十分に考えられるため、今後も事例を積み重ねていく必要がある。また、本測定では調査対象となっていないエチレン等のMIRが高い物質がOx生成に寄与している可能性も考えられる。

文献

- 1) 環境省：気候変動対策・大気環境改善のための光化学オキシダント総合対策について、(令和4年1月)
<https://www.env.go.jp/content/900403667.pdf>
- 2) 環境省：光化学オキシダント調査検討会報告書、(平成29年3月)
<https://www.env.go.jp/content/900403662.pdf>
- 3) 川崎市：川崎市VOC排出抑制取り組みガイド第3版、(平成29年2月)
<https://www.city.kawasaki.jp/300/cmsfiles/contents/0000074/74091/guide-hozen.pdf>
- 4) Akinori Fukunaga, Takaharu Sato, Kazuki Fujita, Daisuke Yamada, Shinya Ishida, Shinji Wakamatsu, Relationship between Changes over Time in Factors, Including the Impact of Meteorology on Photochemical Oxidant Concentration and Causative Atmospheric Pollutants in Kawasaki, Atmosphere, 2021, 12, 446, 8-14(2021)
- 5) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル、(2019)
- 6) 国立研究開発法人国立環境研究所：環境GIS大気汚染状況の常時監視結果(環境展望台)
<https://tenbou.nies.go.jp/download/>
- 7) 環境省：環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめくん
<https://soramame.env.go.jp/>
- 8) 村上大輔、堤盛人：Krigingを用いた実用的な面補間法、GIS-理論と応用、第19巻2号、115～125(2011)
- 9) 国土交通省気象庁：日々の天気図
<https://www.data.jma.go.jp/fcd/yoho/hibiten/index.html>
- 10) 環境省：光化学オキシダント調査検討会報告書—今後の対策を見ずえた調査研究のあり方について—、(平成24年3月)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/rep201203/01.pdf
- 11) William P.L. Carter, Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications, (2010)
- 12) 環境省：SPMとオキシダントの生成メカニズム
<https://www.env.go.jp/content/000049544.pdf>