

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(2023 年度)

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

野村 あづみ
鈴木 義浩
喜内 博子

NOMURA Azumi
SUZUKI Yoshihiro
KINAI Hiroko

沼田 和也
小林 勉

NUMATA Kazuya
KOBAYASHI Tsutomu

要旨

川崎市内最大3地点で大気中揮発性有機化合物の調査を行い、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2日間（5月18日、7月18日）について、解析を行った。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、5月18日はプロピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、エチルベンゼン、キシレンが、7月18日はイソペンタン、プロピレン、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが光化学オキシダントの生成に影響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($0x$)、窒素酸化物(NOx)、非メタン炭化水素($NMHC$)、二酸化硫黄(SO_2)、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。 $0x$ を除く全ての項目は低下傾向にあるが、 $0x$ は横ばい傾向にある。 $0x$ は揮発性有機化合物(VOC)や NOx が光化学反応を起こすことにより生成され、 $0.12ppm$ 以上の濃度で継続する場合に光化学スモッグ注意報が発令される。

光化学スモッグは、目や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、 $0x$ 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、気候変動の観点でも影響が懸念されている¹⁾。

南関東圏における $0x$ 生成には、原因物質である VOC と NOx のうち VOC の影響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、 $0x$ 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 $0x$ の生成量

(当日6時～20時の昼平均から、前日21時～当日5時の夜平均を引いて算出した値)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年から2020～2022年にかけて、 $0x$ 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。2020～2022年以降は横ばい傾向にあり、さらなる取組が必要である。

また、2001年度以降の4月から10月における $0x$ の日最大値の濃度帯別観測割合を図3に示す。近年は $0.081ppm$ 以上が観測された日が少なくなっており、 $0x$ 対策が進んできたことが読み取れる。

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。

本市の総合計画では光化学スモッグ注意報発令日を0日にすることを目標としており、2021年度策定の大気・水環境計画のリーディングプロジェクトの一つとして、「新たな知見による光化学スモッグ発生抑制に向けた取組の推進」を行っている。取組の中で、研究所では市内の $0x$ 上昇に影響する成分の調査研究を進めている。これまでの調査で、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 $0x$ 生成に影響している可能性を示した⁵⁾。2023年度においても $0x$ 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。

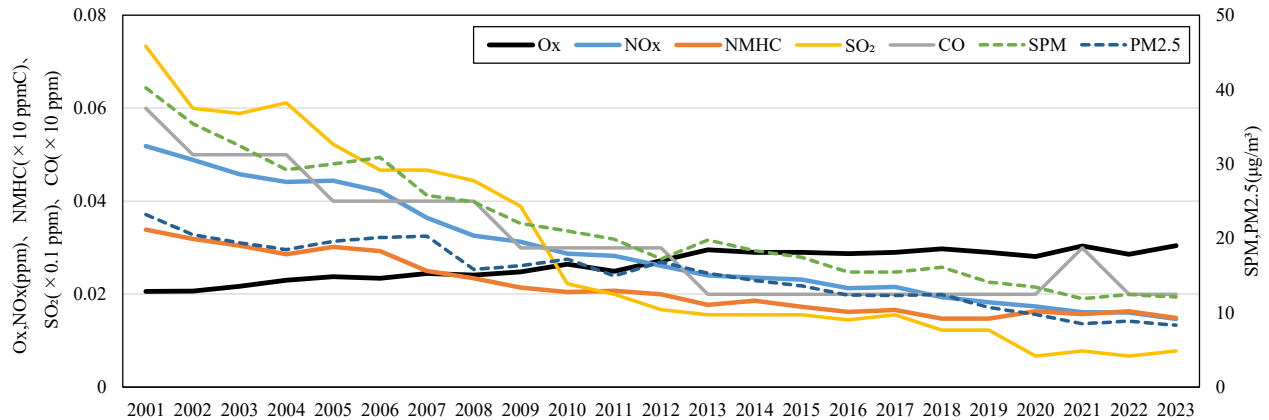
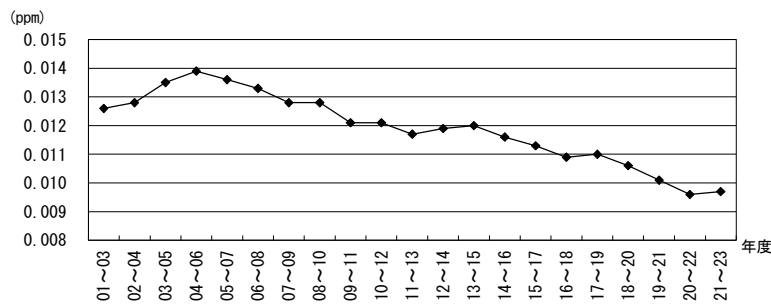
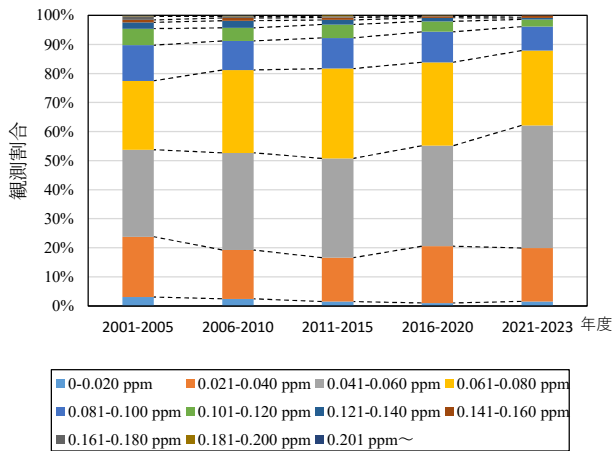
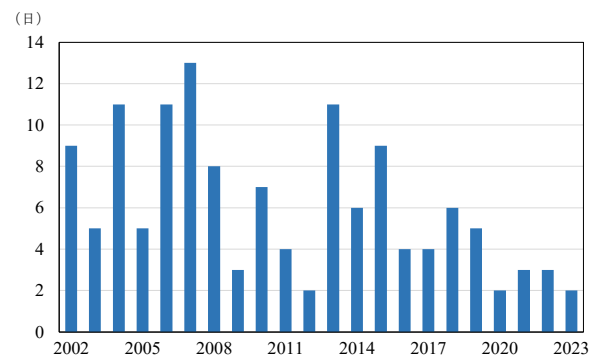
図1 大気環境中Ox、NOx、NMHC、SO₂、CO、SPM、PM2.5濃度の経年推移（市内一般環境大気測定局の平均値）図2 4月から10月までの日中のO₃生成量の3年移動平均の推移図3 2001年度以降の4月から10月におけるO₃濃度の日最大値の濃度帯別観測割合

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

本市の臨海部は京浜工業地帯の一部となっており、石油精製や石油化学などのVOCを排出する事業者が多く集積している。そのため、臨海部を中心とした、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）の3地点を調査地点に選定した。

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。

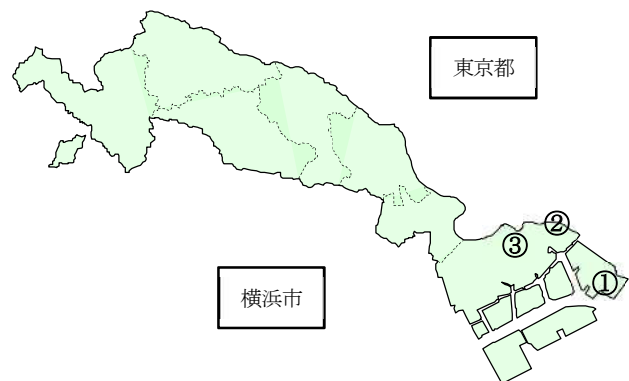
図5 調査地点
(①浮島セ、②環総研、③大師局)

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
<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 <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 <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-ジブロモエタン <ピネン類> 2物質 α -ピネン、 β -ピネン <上記以外> 1物質 アクリロニトリル

2.3 試料採取

アルデヒド類およ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) を加熱洗浄およ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およびパッシブサンプラーを取り付け、1 時間採取とした。

2.4 分析方法および測定装置

2.4.1 分析方法

アルデヒド類およびオゾンについては、吸引方向と逆方向から溶出液 5 mL (25% ジメチルスルホキシド / 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⁶⁾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、4月から9月にかけて13回実施した。このうち光化学スモッグ注意報が市内で発令された7月18日と、後述するポテンシャルオゾン（PO）が大師測定局において0.12ppmを超えた5月18日の2事例の結果について詳細な考察を行った。それぞれの調査での採取時刻を表2に示す。

表2 各調査日における調査地点および試料採取時刻

2023/5/18	9時	10時	11時	12時	13時	14時	15時
浮島セ	←	←	←	←	←	←	←
環総研	←	←	←	←	←	←	←※1
大師局	←	←	←	←	←	←	←
2023/7/18	9時	10時	11時	12時	13時	14時	15時
浮島セ		←	←	←	←	←	←
環総研	←	←	←	←	←	←	←※2
大師局	←	←	←	←	←	←	←

※1：キャニスター欠測

※2：採取地点近傍で塗装工事を行っていたため、*n*-ノナン、*n*-デカン、*n*-ウンデカン、エチルベンゼン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、*o*-キシレン、スチレン、イソプロピルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、2-エチルトルエン、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、1,2,4-トリメチルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、*m*-ジエチルベンゼン、*p*-ジエチルベンゼンは欠測とした。

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（O_x、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、O_x高濃度要因について考察した。7月18日については浮島セで、窒素酸化物自動計測器NA-721（紀本電子工業株式会社）により、NO_xの連続測定を行った。

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NMHC、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。

$$PO = O_x + NO_2 - 0.1 \times NO_x$$

コンター図を作成するために、O_x、NO、NO₂、NO_x、NMHC、風向、風速の1時間値を使用した。神奈川県、東京都、埼玉県、千葉県、茨城県、山梨県、静岡県、一般環境大気測定局における各都県の値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⁾から、東京都大田区、東京都世田谷区、東京都目黒区の各区の値はそれぞれの区のオープンデータ^{8) 9) 10)}から速報値を取得し、コンター図作成用にデータを加工した。浮島セでNO_xを測定した場合にはその値を、オゾンを測定した場合にはO_xとしてその値を用いた。NO_xとオゾンの値が揃っている場合には、上記の式を用いてPOをもとめ、環境省大気汚染物質広域監視システムそらまめくんのデータと同様に加工し、コンター図の作成に

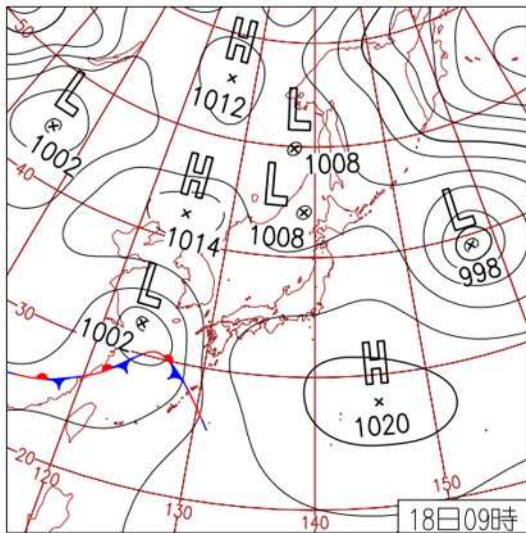
用いた。コンター図を作成するにあたっては、汚染塊の出現と移流の様子をより観察しやすくするために、Kriging法を用いて空間補間をした。Kriging法は、ユークリッド空間上の地点 $s \in \mathbb{R}^2$ で観測されたデータの空間過程をモデル化する手法であり、空間統計学の基本的な手法である¹¹⁾。なお、データ領域の外側や測定地点が密集していない空間においては、補間データと実際の濃度が大きく異なる可能性があるため、コンター図を観察する際には留意が必要である。

3 調査日ごとの気象概況、大気の状態、VOC分析結果および考察

3.1 2023年5月18日

3.1.1 気象概況

9時の天気図を図6に、大師局の気温、風向風速および幸測定局（幸局）の日射量の時間変化を表3に示す。高気圧に覆われた東～北日本は晴れてフェーン現象も加わり最高気温が上昇した¹²⁾。大師局の1～12時における風速の1時間値の平均値が1.9 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。午後からは風が強まり、調査終了時刻であった15時には5.0 m/sになった。最高気温は30℃を超え、一日の積算日射量も23.876 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。

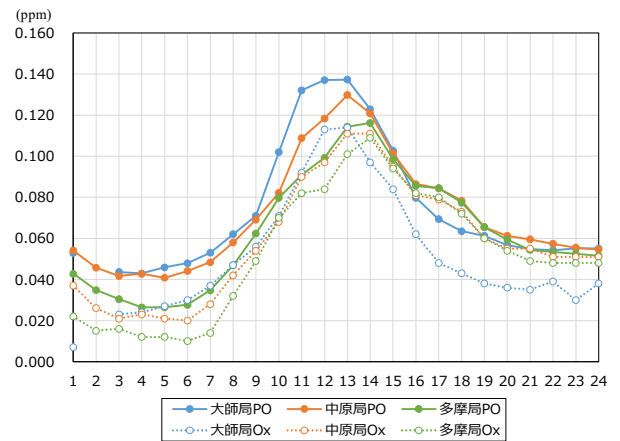
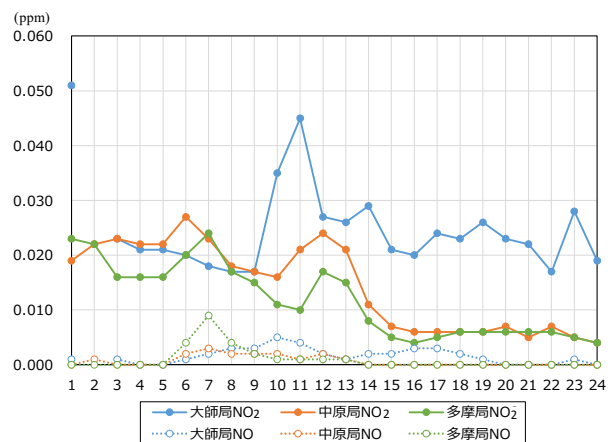
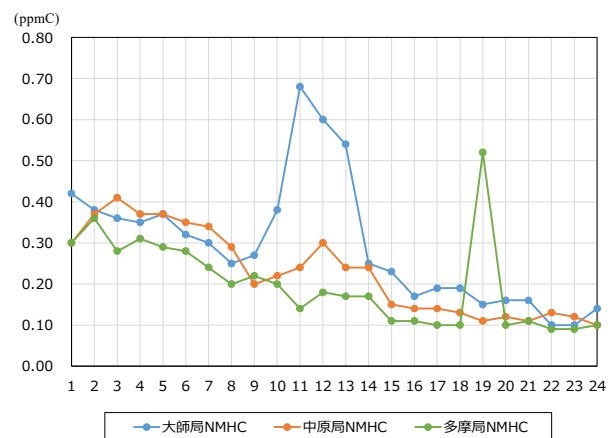
図6 2023年5月18日9時の天気図¹²⁾表3 2023年5月18日における
大師局の気温、風向風速および幸局の日射量

時刻(時)	気温(℃)	日射量(MJ/m ²)	風向	風速(m/s)
1	21.3	0.000	SSW	0.5
2	21.2	0.000	W	1.7
3	21.0	0.000	W	2.2
4	21.7	0.000	NW	2.0
5	21.6	0.004	NW	2.2
6	22.5	0.113	NNW	1.2
7	24.2	0.236	N	1.2
8	25.4	0.361	W	2.1
9	28.0	1.814	WSW	0.9
10	30.3	2.785	ENE	2.0
11	30.8	3.178	SE	2.7
12	30.9	3.308	S	3.6
13	29.5	3.315	SSW	4.4
14	29.7	3.081	SSE	5.1
15	29.3	2.576	S	5.0
16	27.9	1.911	S	6.0
17	26.5	0.900	S	5.3
18	26.0	0.271	S	6.2
19	24.4	0.023	S	5.4
20	24.2	0.000	S	4.5
21	23.7	0.000	SSW	6.3
22	23.3	0.000	SSW	5.9
23	23.5	0.000	SSW	5.9
24	22.3	0.000	S	5.0

3.1.2 大気の状態

臨海部の大師局、中部の中原局、丘陵部の多摩局におけるPO、O_x、NO₂、NO、NMHCの時間変化を図7～9に示す。

O_xとPOについて、最大値はそれぞれ0.114 ppm(大師局13時)と0.137 ppm(大師局13時)であった。9～11時にかけて、大師局のNO₂とNMHCが急上昇しており、この時POも急上昇した。その後、NO₂は急激に減少したが、NMHCは13時まで0.50 ppmCを超えており、POも緩やかな上昇が見られた。中原局のPOは大師局の急上昇の2時間後の13時にピークに達し、多摩局はさらに1時間後の14時にピークに達した。

図7 2023年5月18日の
大師局、中原局、多摩局におけるPO、O_xの時間変化図8 2023年5月18日の
大師局、中原局、多摩局におけるNO、NO₂の時間変化図9 2023年5月18日の
大師局、中原局、多摩局におけるNMHC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15時までのNMHC、POの1時間ごとのコンター図を図10に示す。

NMHCは、東京湾岸地域を中心に濃度が高く、川崎市と横浜市の沿岸部では11時に、千葉県沿岸部では12時から15時にかけて濃度が高くなった。特に千葉

県では1.0 ppmCを超える高濃度となった。NMHCはVOCの指標ではあるが、Ox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Ox生成に寄与しているかの判断が難しい。そこで、P0と併せて確認することで、Ox生成への寄与を推測した。

P0は、11時に川崎市南部と千葉県西部から上昇し始め、その後横浜市および東京都沿岸部、千葉県内陸部に、その後二つの気塊が合わさりながら東京都中部および埼玉県へと移流し、再び二つの気塊に分かれながら一方は群馬県、もう一方は茨城県へと流れていった。P0はNOタイトレーション効果¹³⁾の影響を受けにくい指標であるため、P0のコンター図では、Ox生成の潜在的な能力を可視化できる。したがって、実質的なOx濃度の挙動を把握するうえで重要であると考えられる。

11時の川崎市および横浜市でのNMHCの上昇後、12時に当該地域でP0が上昇した。また、12時の千葉県西部でのNMHC高濃度域出現時に、P0も0.17 ppmと高濃度になった。これら2地域でのP0の上昇にはNMHCが関わっている可能性が示唆された。

3.1.4 VOC分析結果および考察

VOCの分類毎の重量濃度とオゾン生成ポテンシャル(OFP)を図11に示す。OFPは各VOCの重量濃度に最大オゾン生成能(MIR)¹⁴⁾を乗じた値で、各VOC成分のオゾン生成への影響を推定するための指標の一つである。地点別の総重量濃度については、大師局11-12時が最大で(322 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、次いで大師局10-11時、9-10時、12-13時、浮島セ11-12時、環総研13-14時の順であった。前述のコンター図のNMHCが川崎市沿岸部で高濃度であった11時前後にVOCの総重量濃度が大師局および浮島セで最大になっており、P0上昇の要因の可能性のある気塊の一部を捉えることができたと推測できた。地点別の合計OFPについては、大師局10-11時が最大で(1362 $\mu\text{g}\cdot\text{O}_3/\text{m}^3$)、次いで大師局11-12時、浮島セ11-12時、大師局9-10時、浮島セ13-14時、14-15時の順であった。最大であった大師局10-11時においては、アルケン類とアルデヒド類のOFPが高くなった。また、浮島セでは11-12時、13-14時、14-15時に芳香族類が高くなった。

表4にOxの値とOFP上位5物質とそのOFPの値を示す。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは全ての地点および時間で上位に挙げた。大師局10-11時にはアルケン類であるプロピレンと1-ブテン、アルデヒド類であるホルムアルデヒドとアセトアルデヒド、芳香族類であるトルエンとなった。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは一次排出だけでなく、プロピレンなどVOCの光化学反応により二次生成する物質でもあることから、大師局でのOx上昇にはプロピレンが影響していた可能性が示唆された。また、浮島セの11-12時、13-14時、14-15時に芳香族類のエチルベンゼ

ンと*m*-キシレンおよび*p*-キシレン、*o*-キシレンが上位に挙げた。浮島セの近傍には、これら芳香族類を取り扱う事業者が存在することから、発生源の影響を受けたと考えられる。しかしながら、13-15時の浮島セのOxは減少傾向であるため、Ox生成へのこれらの物質の影響は不明である。

OFPの結果より、本事例のOx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影響している可能性が示唆された。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ことから¹⁵⁾、どのVOC成分がアルデヒド類の生成に影響しているのかを解明することが重要である。

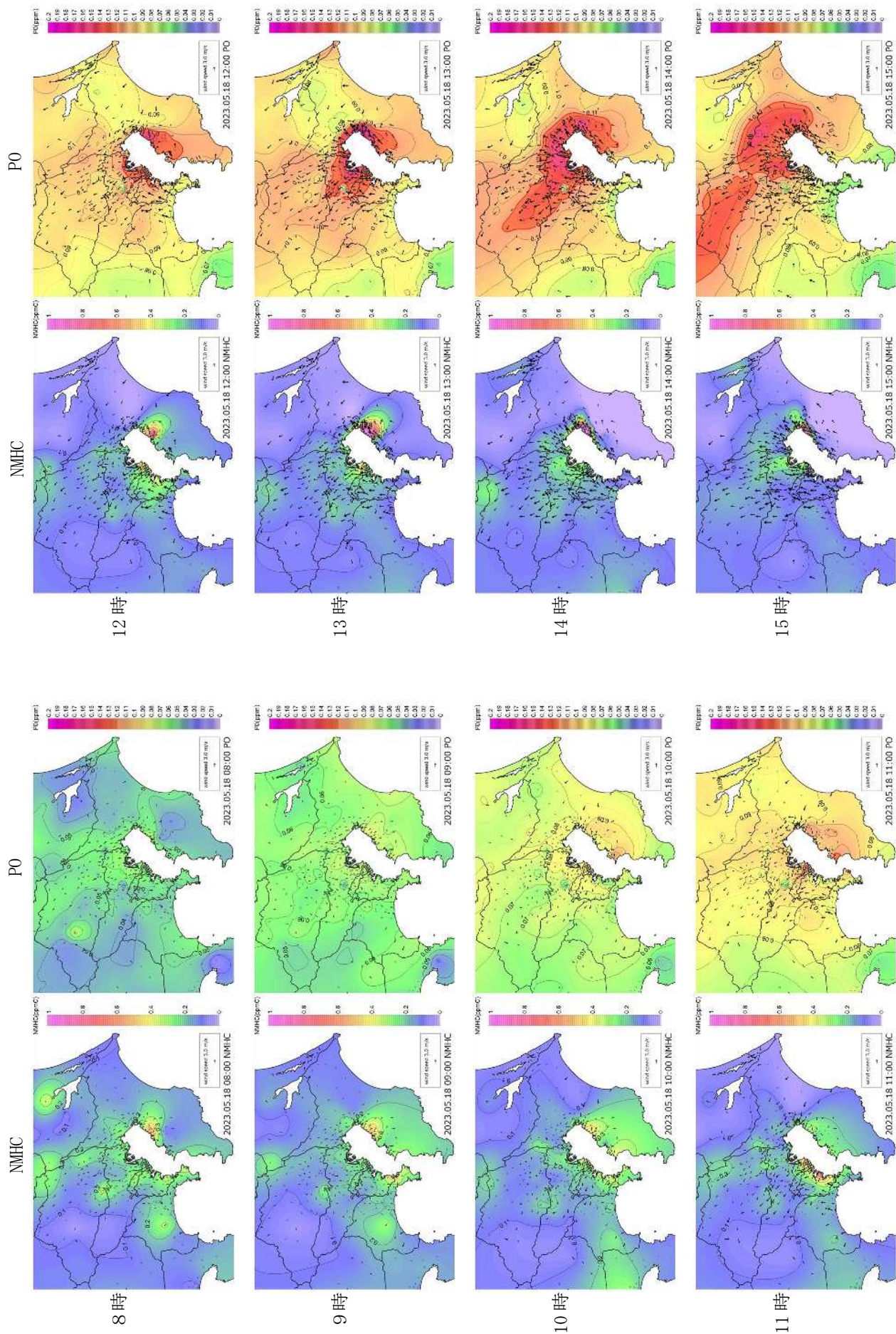


図 10 南関東圏における 8 時から 15 時までの NMHC、PO の 1 時間ごとのコンター図 (2023 年 5 月 18 日)

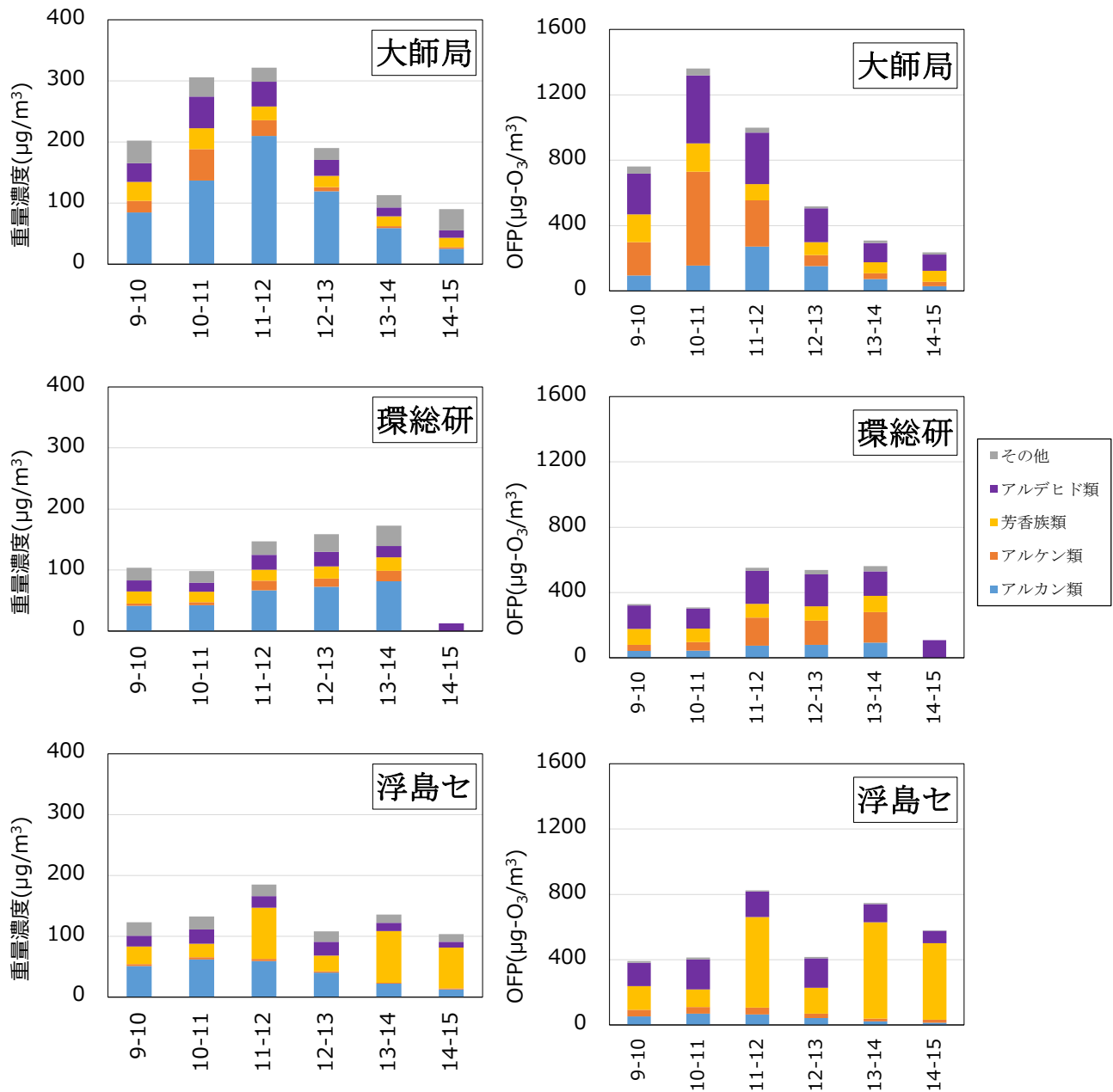


図 11 VOC の分類毎の重量濃度 (左) と OFP (右)

表 4 各時間の Ox と OFP 上位 5 物質とその OFP

		(単位: Ox(ppm), OFP(μg-O₃/m³))									
大 師 局	Ox	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15				
		0.071	0.092	0.113	0.114	0.097	0.084				
	1	ホルムアルデヒド	プロピレン	プロピレン	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド
	2	プロピレン	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド
	3	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	イソペンタン	イソペンタン	イソペンタン	イソペンタン	イソペンタン	イソペンタン	イソペンタン
	4	1-ブテン	1-ブテン	イソペンタン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン	トルエン
新 橋 環 境 研 究 所	Ox	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15				
		0.036	0.035	0.092	0.101	0.089	0.072				
	1	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド
	2	アセトアルデヒド	トルエン	プロピレン	アセトアルデヒド	プロピレン	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド
	3	トルエン	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	プロピレン	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド	アセトアルデヒド
	4	プロピレン	イソペンタン	トルエン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン	1-ブテン
浮 島 セ	Ox	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15				
		0.029	0.033	0.063	0.088	0.084	0.066				
	1	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	エチルベンゼン	ホルムアルデヒド	エチルベンゼン	エチルベンゼン	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド
	2	トルエン	アセトアルデヒド	m-キシレン及びp-キシレン	エチルベンゼン	m-キシレン及びp-キシレン	m-キシレン及びp-キシレン	m-キシレン及びp-キシレン	m-キシレン及びp-キシレン	m-キシレン及びp-キシレン	m-キシレン及びp-キシレン
	3	アセトアルデヒド	トルエン	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド	ホルムアルデヒド
	4	エチルベンゼン	エチルベンゼン	アセトアルデヒド	m-キシレン及びp-キシレン	o-キシレン	o-キシレン	o-キシレン	o-キシレン	o-キシレン	o-キシレン

環総研 14-15 はアルデヒド類以外の VOC 欠測

3.2 2023年7月18日

3.2.1 気象概況

9時の天気図を図12に、大師局の気温、風向風速および幸局の日射量の時間変化を表5に示す。この日は、高気圧が西日本から東日本の太平洋側を覆っており、大師局の1～12時における風速の1時間値の平均値が1.24 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18.946 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。

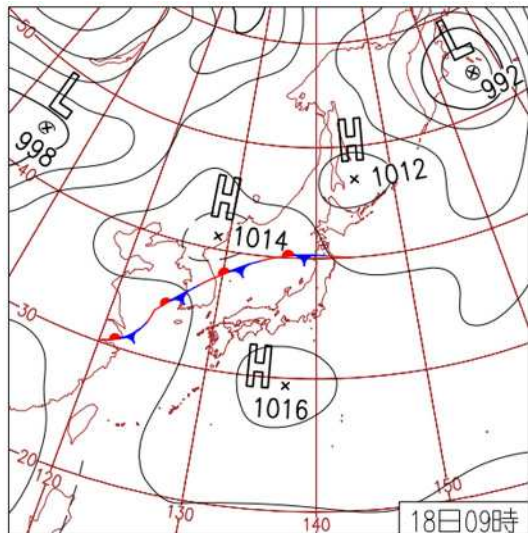
図12 2023年7月18日9時の天気図¹²⁾

表5 2023年7月18日における
大師局の気温、風向風速および幸局の日射量

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 大気の状態

大師局、中原局、多摩局におけるPO、Ox、NO₂、NO、NMHCの時間変化を図13～15に示す。

この日は市内で光化学スモッグ注意報が発令された。Oxの最大値は0.133 ppm(多摩局15時)であり、11～12時においては大師局と中原局で濃度が急上昇(大師局11時0.069 ppm→12時0.104 ppm、中原局11時0.063 ppm→12時0.092 ppm)し、15～16時には多摩局でも濃度が急上昇(15時0.085 ppm→16時0.129 ppm)した。大師局と中原局は一度減少したものの、14～15時に再び上昇(大師局14時0.075 ppm→15時0.108 ppm、中原局14時0.092 ppm→15時0.121 ppm)が見られた。POは大師局で8～9時に急上昇した後、12時に0.130 ppmまで上がった。3地点中最大は多摩局の15時(0.144 ppm)であった。

NOは午前中に大師局で高く、Oxの上昇とともに濃度が低下した。NO₂は大師局で終日高く8時に減少したものの、9時に急上昇(8時0.016 ppm→9時0.058 ppm)しその日の最高値となった。中原局は10～11時に欠測となっており、12時に最大値0.026 ppmとなった。

NMHCは大師局で3～6時にかけて濃度が上昇し、6時に最大値(1.31 ppmC)となった。その後8時まで濃度は減少していたが、9時に再び急上昇(8時0.25 ppmC→9時0.87 ppmC)した。13時まで比較的高い濃度で推移していたが、14時以降は減少し、17時には他地点と同じ濃度になった。

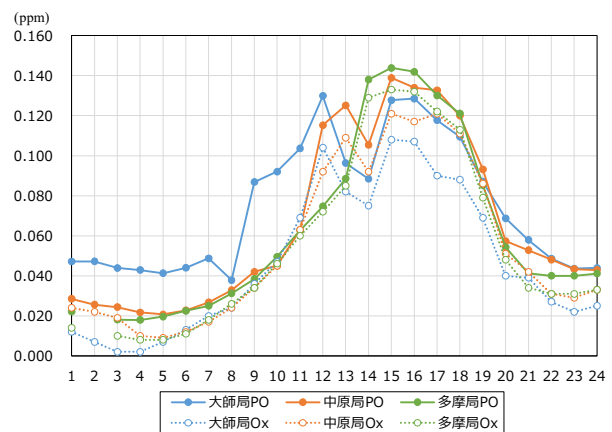


図13 2023年7月18日の
大師局、中原局、多摩局におけるPO、Oxの時間変化

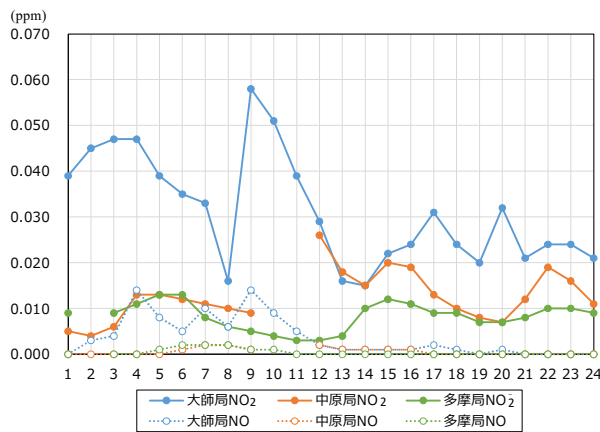


図 14 2023 年 7 月 18 日の
大師局、中原局、多摩局における NO、NO₂ の時間変化

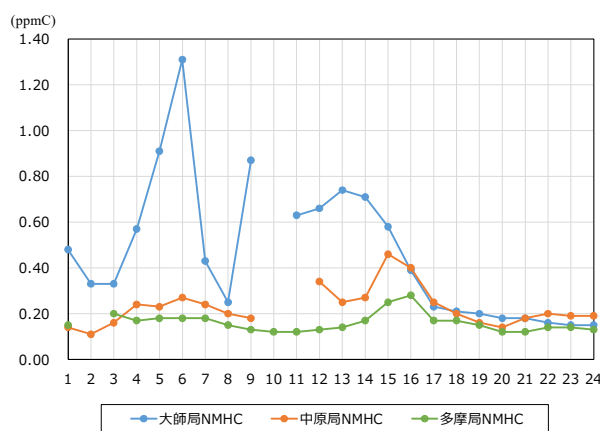


図 15 2023 年 7 月 18 日の
大師局、中原局、多摩局における NMHC の時間変化

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 NMHC と PO の 1 時間ごとのコンター図を図 16 に示す。

NMHC は、9 時に東京都と川崎市の東京湾岸沿いと三浦半島の付け根付近の相模湾岸沿いで上昇した。10 時には一度減少したものの、11 時には再び東京都と川崎市、横浜市の東京湾岸沿いと神奈川県中部の相模湾岸沿いで上昇した。相模湾岸沿いは 1.0 ppmC を超える高濃度となった。相模湾岸沿いの高濃度は 12 時まで続いた。その後東京湾岸沿いに 1 時間のみ高濃度となる現象が複数地点で見受けられたが、川崎市南東部では 11 時～15 時にかけて比較的高い状態が継続した。また、千葉県の東京湾岸沿いでも複数地点で濃度の上昇が見られた。

PO は 8 時時点では南関東域は概ね全ての地点で低かったものの、9 時から東京湾岸沿いで上昇し、12 時には東京都、川崎市、横浜市、千葉県で 0.12 ppm を超過した。東系の風によって東京都、川崎市、横浜市の高濃度域は内陸部へと移流し、千葉県の高濃度域は東京湾へと流入した。神奈川県央では、相模湾岸から

も上昇が見られ、東京湾岸から移流した高濃度域と合流し北上しながら広がっていった。

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。9 時に NMHC の上昇した東京都、川崎市、を中心に PO も上昇した。その後も、NMHC の上昇地点を中心に PO は上昇した。11-12 時の県央の相模湾岸地域の NMHC の上昇時に PO の急上昇等は見られなかったものの、14 時以降県央を中心に PO が急上昇しており、相模湾岸上に高濃度塊があったことが推測された。

以上のことから、本事例においては、東京湾岸地域と相模湾岸地域から高濃度塊が出現した可能性があると考えられる。

3.2.4 VOC 分析結果および考察

VOC の分類毎の重量濃度および OFP を図 17 に示す。大師局は他の 2 地点と比較すると重量濃度および OFP とともに高い濃度で推移していた。総重量濃度と合計 OFP の最大値はともに 11-12 時 (407 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1337 $\mu\text{g}-\text{O}_3/\text{m}^3$) であった。環総研では 14-15 時に急激に上昇し大師局と同程度の濃度 (366 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、1322 $\mu\text{g}-\text{O}_3/\text{m}^3$) となった。浮島セでは終日低い濃度で推移したことから、東京湾からの VOC の流入量は低いと考えられた。

表 6 に Ox の値と OFP 上位 5 物質とその OFP の値を示す。本事例でもホルムアルデヒドとアセトアルデヒドは全ての地点及び時間で上位に挙がった。大師局では、多少の順位の変動があるものの、9-13 時に上位だった物質はアルカン類のイソペンタン、アルケン類のプロピレン及び 1-ブテン、アルデヒド類のホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドであった。13-14 時にはプロピレンの OFP が最大となり、その後大師局での Ox が上昇していることから、本事例でもプロピレンが影響している可能性が示唆された。環総研で高濃度となった 14-15 時に OFP が高かったのはプロピレンであった。浮島セは他の 2 地点と比較してもアルデヒド類を除いた上位物質の OFP は低くなった。

これより、本事例の Ox 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影響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¹⁵⁾。しかしながら、大師局において PO の上昇率が最も大きく、光化学反応が活発に起こっていたであろう 8-9 時の時間帯は調査を行っておらず、実態解明のためには調査時間帯の見直しを行う必要がある。

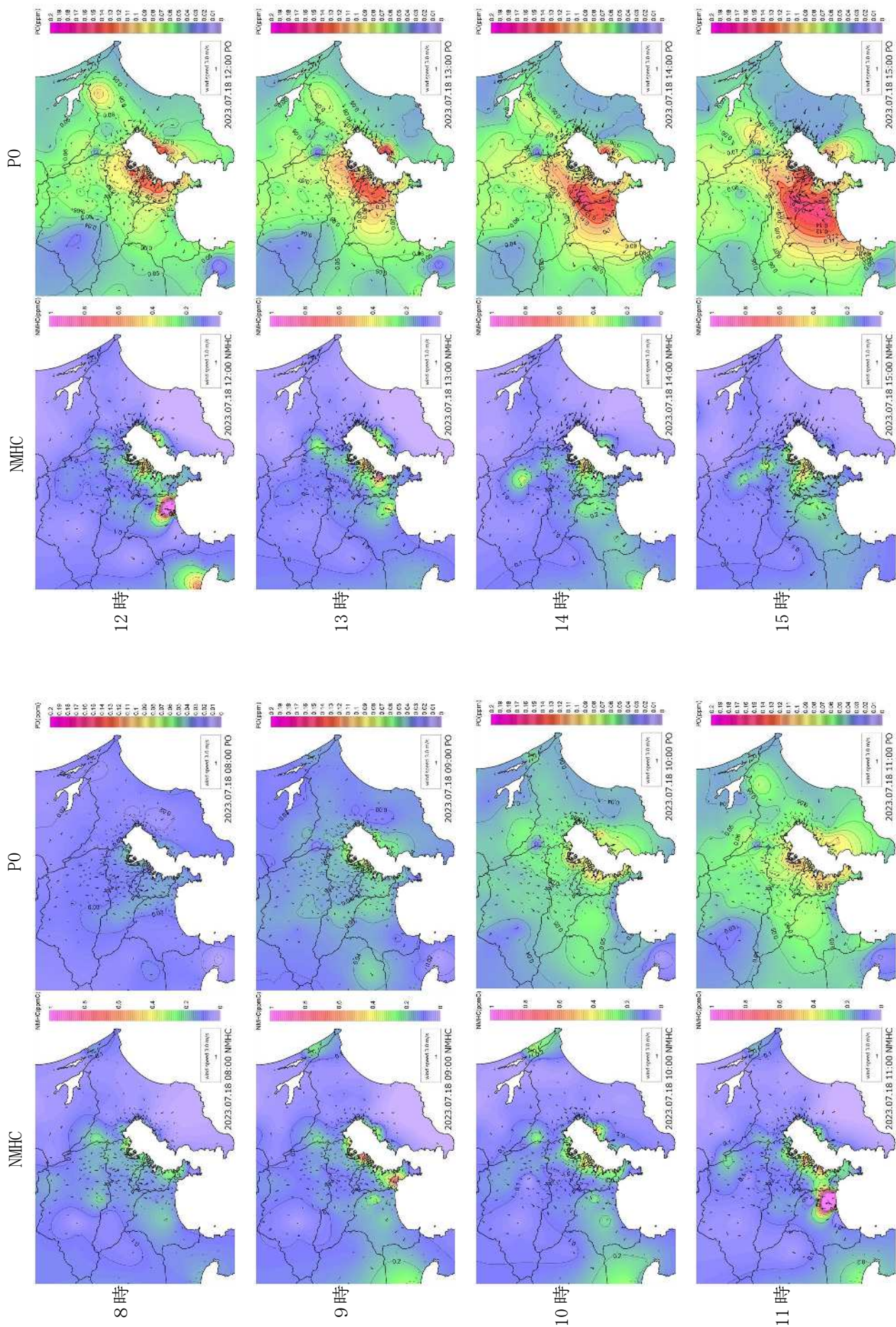


図 16 南関東圏における 8 時から 15 時までの NMHC、PO の 1 時間ごとのコンター図 (2023 年 7 月 18 日)

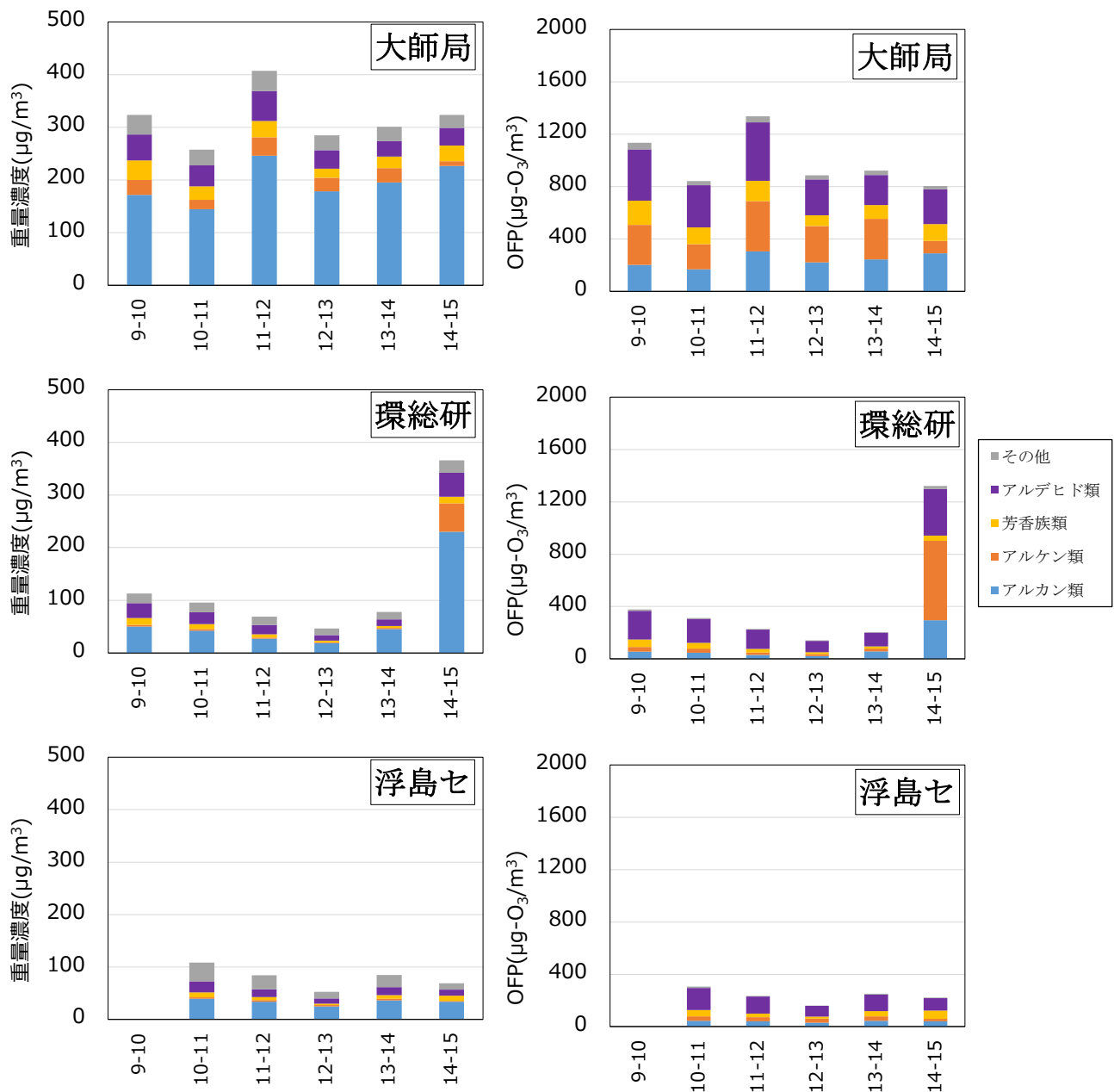


図 17 VOC の分類毎の重量濃度 (左) と OFP (右)

表 6 各時間の Ox と OFP 上位 5 物質とその OFP

		(単位: $\text{Ox}(\text{ppm}), \text{OFP}(\mu\text{g}-\text{O}_3/\text{m}^3)$)									
大 師 局	Ox	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15				
	1	ホルムアルデヒド	227	ホルムアルデヒド	189	ホルムアルデヒド	237	ホルムアルデヒド	142	プロピレン	175
	2	アセトアルデヒド	144	アセトアルデヒド	118	アセトアルデヒド	177	アセトアルデヒド	111	ホルムアルデヒド	123
	3	プロピレン	140	プロピレン	83	1-ブテン	107	プロピレン	82	アセトアルデヒド	92
	4	1-ブテン	85	1-ブテン	52	プロピレン	103	1-ブテン	71	イソペンタン	75
	5	イソペンタン	51	イソペンタン	41	イソペンタン	96	イソペンタン	68	n-ペンタン	43
環 総 研	Ox	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15				
	1	ホルムアルデヒド	104	ホルムアルデヒド	114	ホルムアルデヒド	95	ホルムアルデヒド	61	ホルムアルデヒド	68
	2	アセトアルデヒド	98	アセトアルデヒド	63	アセトアルデヒド	48	アセトアルデヒド	23	アセトアルデヒド	31
	3	トルエン	26	トルエン	21	トルエン	14	トルエン	6	イソペンタン	19
	4	プロピレン	20	プロピレン	14	イソペンタン	9	イソペンタン	6	n-ペンタン	10
	5	プロピオンアルデヒド	16	イソペンタン	12	プロピレン	7	プロピレン	5	n-ヘキサン	10
浮 島 セ	Ox	9-10	10-11	11-12	12-13	13-14	14-15				
	1	ホルムアルデヒド	104	ホルムアルデヒド	94	ホルムアルデヒド	62	ホルムアルデヒド	94	ホルムアルデヒド	64
	2	アセトアルデヒド	59	アセトアルデヒド	33	アセトアルデヒド	17	アセトアルデヒド	31	アセトアルデヒド	26
	3	トルエン	14	イソペンタン	10	イソペンタン	10	イソペンタン	10	エチルベンゼン	14
	4	エチルベンゼン	12	ブタン	10	trans-2-ブテン	7	イソペンタン	13	m-キシレン及びp-キシレン	13
	5	イソペンタン	12	トルエン	9	ブタン	7	m-キシレン及びp-キシレン	11	イソペンタン	12

環総研 14-15 について採取地点近傍で塗装工事を行っていたため一部の VOC は欠測とした (表 2 参照)

4 まとめ

二つの事例はともにアルケン類のプロピレン、アルデヒド類のホルムアルデヒドおよびアセトアルデヒドの OFP が高くなった。5月18日は他に芳香族類であるエチルベンゼンとキシレンが高くなり、7月18日はアルケン類であるイソペンタンが高くなった。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はMIRが高く、また、東京湾岸地域で高濃度となる報告もあることから¹⁶⁾、今後注目していきたい。

7月18日はOx濃度が0.12ppmを超え光化学スモッグ注意報が発令された。VOCの結果から、大師局で長時間VOCの高い時間が続いていたこと、合計OFPも1000 $\mu\text{g-O}_3/\text{m}^3$ 前後で推移していたこと、またNO₂の濃度も深夜から朝方まで比較的高い濃度で推移していたことなどがOx高濃度の原因の一つと考えられる。

7月18日では、光化学反応が活発におこっていたと考えられる時間帯を捉えることができなかった。前日からの滞留分の把握を含め、光化学反応前後のVOC濃度の比較を行うためにも、調査時間を前倒しにするなど、実態解明に寄与する調査を行っていきたい。

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) 沼田和也、野村あづみ、重水洋平、菊地美加、関昌之：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、川崎市環境総合研究所年報、第11号、36～59(2023)
- 6) 環境省：有害大気汚染物質等測定方法マニュアル、(2019)
- 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) 大田区：大田区オープンデータ
<https://www.city.ota.tokyo.jp/kuseijoho/opendata/open-data.html>
- 9) 世田谷区：世田谷区内の大気汚染調査結果について
<https://www.city.setagaya.lg.jp/mokuji/sumai/011/006/003/d00124737.html>
- 10) 目黒区：目黒区内の大気汚染情報
<http://www.taikikankyo-meguro.jp/taiki/kankyo/download/>
- 11) 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)
- 12) 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>
- 13) 環境省：光化学オキシダント調査検討会報告書ー今後の対策を見すえた調査研究のあり方についてー、(平成24年3月)
https://www.env.go.jp/air/osen/pc_oxidant/conf/chosa/rep201203/01.pdf
- 14) William P.L. Carter, Updated Maximum Incremental Reactivity Scale and Hydrocarbon Bin Reactivities for Regulatory Applications, (2010)
- 15) 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>
- 16) 棚島智恵子、高橋和清、福崎有希子、後藤有紗、島美倫、星純也：東京湾岸地域における大気環境中のVOC調査、東京都環境科学研究所年報(2020)

謝辞

環総研および浮島セでのNO_x測定には東京都環境科学研究所より連続測定装置をお借りしました。この場をお借りしてお礼申し上げます。