

# 大阪における光化学オキシダント生成レジームに関する考察

山本勝彦

## Consideration on Photochemical Oxidant Production Regime in Osaka

Katsuhiko YAMAMOTO

### Summary

It is considered that there are 2 regimes in photochemical oxidant production process – NO<sub>x</sub>-limited and HCs-limited. To construct the regional countermeasures of photochemical oxidant, it is necessary to consider the regime in each district. In this study, the relation between the yearly change of NO<sub>x</sub>/HC ratio and the trend of Ox concentration is investigated. In Osaka, many monitoring sites showed NO<sub>x</sub>-limited regime in late 1990s. At these sites, concentration of HCs was reduced because of the countermeasures of HCs. But reduction of PO(Potential Ozone) concentration was not apparent. Recently, most of the monitoring sites are in the neutral position of these regimes, so the effects of HCs and NO<sub>x</sub> reduction measures become apparent.

### I. はじめに

光化学オキシダント(以下, Ox)年平均濃度は, 1970年代に顕著な低下を示した後, 緩やかな上昇をみせ, 近年は上昇が明確になっている(第1図).

Oxは, 環境大気中の光化学反応により生成され, その生成反応の原因物質(前駆物質)は, 大気中の窒素酸化物(以下, NO<sub>x</sub>)と, 揮発性有機化合物(以下, VOC)とされている. これらの前駆物質に対して, 排出規制策がとられてきた. NO<sub>x</sub>については, 1992年に制定された自動車NO<sub>x</sub>・PM法にもとづき, 大阪府が総量削減計画を策定するなどして対策を進め, 2010年度には府域の全測定局でNO<sub>2</sub>の環境基準を達成するなど, 濃度は着実に低下している(第2図). また, VOCについては, PRTR法や府条例にもとづく化学物質管理制度の導入と排出規制を導入した結果, VOCを含む非メタン炭化水素(以下, NMHC)についても, 濃度が大きく低下している(第3図). このように, Ox生成の前駆物質の濃度が低下しているにもかかわらず, Ox年平均濃度の上昇が続いている.

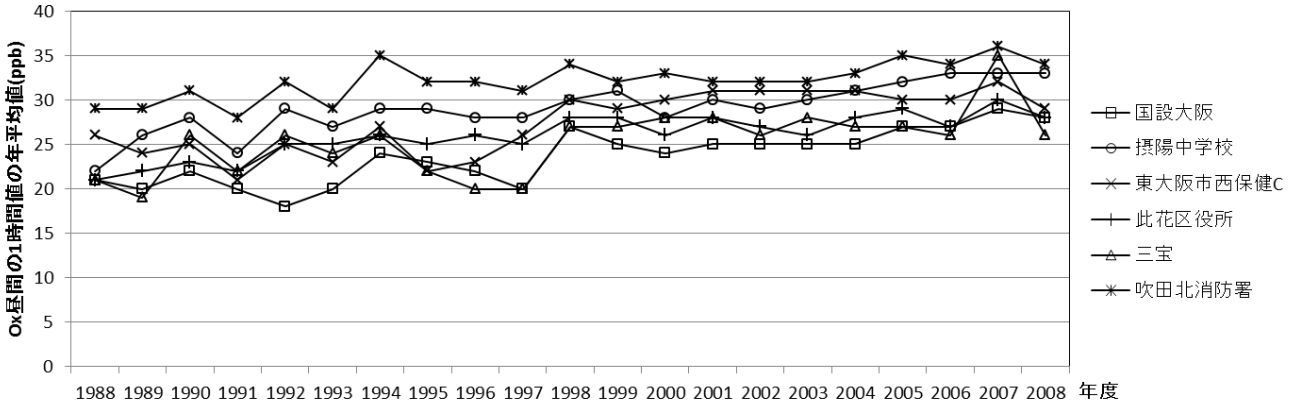
この原因としては, NO<sub>x</sub>の大部分がNOとして排出されるが, これが大気中でOxと反応してNO<sub>2</sub>となることでOx濃度の低下をもたらす, いわゆるタイトレーション効果が, NO<sub>x</sub>濃度の低下により少なくなり, 結果としてOx濃度上昇をもたらしていることが考えられる. また, 東ア

ジア地域で排出された大気汚染物質が長距離輸送により日本に飛来する, 広域移流による寄与も考えられる. しかし, タイトレーションによる消失を含めたOxの指標であるPO濃度(後述)でも上昇がみられることや, 広域移流の少ない夏季でもOx濃度上昇が観測されることから(図省略), これら以外の要因も考えられる.

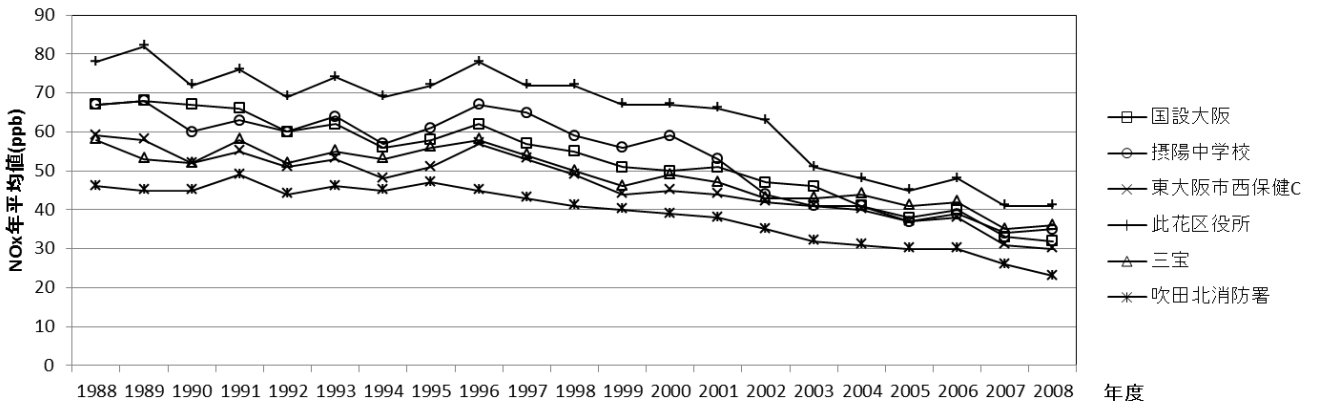
光化学反応による生成に大きな役割を果たすOHラジカルとそれと反応する既知の物質の測定結果から, OHラジカルの未知の反応相手の存在が考えられ<sup>1),2)</sup>, それを未把握のVOCと推測し, いくつかの研究がなされている<sup>3),4)</sup>.

また, これらの考え方に加えて, Ox生成反応には, 大気中のNO<sub>x</sub>と炭化水素(以下, HC)の濃度のバランスにより, NO<sub>x</sub>律速とHC律速の2つのレジームの存在が考えられ, 地域によってレジームの違いがあるという研究がなされている<sup>5),6),7)</sup>. 大阪においても, 週末のOx濃度上昇の現象について, このレジームを踏まえた説明がなされている<sup>8),9)</sup>. 本研究は, 大阪府域における効果的なOx対策の確立に資するため, NO<sub>x</sub>-HC濃度バランスの経年的な変化とOx濃度の動向の解析を行うものである.

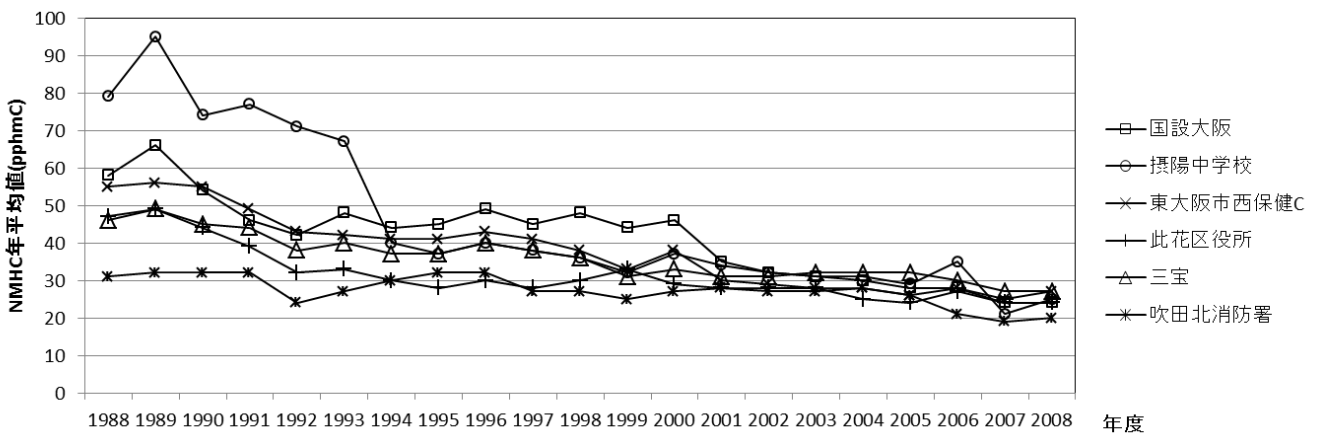
なお, 本研究は, 国立環境研究所と地方環境研究所との共同研究「PM<sub>2.5</sub>と光化学オキシダントの実態解明と発生源寄与評価に関する研究」(2010~2012年度)の成果の一部を用いるため, 解析対象年度を1988~2008年としている.



第1図. オキシダント濃度経年変化(大阪府常時監視主要局)



第2図. 窒素酸化物濃度経年変化(大阪府常時監視主要局)



第3図. 非メタン炭化水素濃度経年変化(大阪府常時監視主要局)

## II. 方法

### 1. O<sub>x</sub>生成レジームについて

ジェイコブは、O<sub>x</sub>の生成に前駆物質であるNO<sub>x</sub>とHCの濃度バランスが影響を及ぼすとしている。すなわち、NO<sub>x</sub>がHCに比べて高い濃度である場合、HCの増がOHラジカルを生成することによりO<sub>x</sub>生成を促す。一方HCが高い濃度にある場合は、NO<sub>x</sub>の増がO<sub>x</sub>生成の増をもたらす<sup>5)</sup>。これらのことからSillmanは、アメリカ東部の都市域と郊外地域におけるO<sub>x</sub>濃度を化学モデルにより解析し、O<sub>x</sub>生成にHC律速とNO<sub>x</sub>律速の2つのレジームが存在するとした<sup>6)</sup>。この考えは、我が国においても適用され、神成は、関東、関西地域における光化学O<sub>x</sub>の週末高濃度の解析にこのO<sub>x</sub>生成レジームを用いている<sup>7),8)</sup>。また、Kanayaらは、2004年の夏と冬の東京でのO<sub>x</sub>生成速度の解析から、同様のO<sub>x</sub>生成レジームを論じている<sup>9)</sup>。また、大阪でのO<sub>x</sub>週末高濃度の解析に、濱名ら<sup>10)</sup>や藤原ら<sup>11)</sup>がこのレジームを用いている。

O<sub>x</sub>生成レジームを用いた我が国での解析は、週末効果や高濃度日を対象にしたものが多い。ここでは、O<sub>x</sub>削減対策に結び付けるため、平均濃度を用いて生成レジームを論じることとする。

### 2. 解析に用いるデータ

木村は、NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>の反応モデルを作る中で、NOのタイトレーション効果によるO<sub>3</sub>の減を含むO<sub>x</sub>の指標として、NO<sub>2</sub>とO<sub>3</sub>濃度を足し合わせたポテンシャルオゾン(PO)という変数を考案した<sup>12)</sup>。さらに一次排出のNO<sub>2</sub>がNO<sub>x</sub>の約10%を占めるとして、第1表に示すPOの定義を提案している<sup>13)</sup>。ここではO<sub>x</sub>をタイトレーション効果により消失した分も含めて評価するため、O<sub>x</sub>にかわってPOを用いた。HC濃度としては、NMHC濃度を用いた。

ここで解析に用いるデータは、1988～2008年の大阪府大気汚染常時監視データとし、神成<sup>7)</sup>、濱名ら<sup>10)</sup>により、

第1表. 解析に用いるデータ

<p><b>解析期間:</b>1988～2008年夏季(5～9月)</p> <p>14時までの日射量積算が5MJ/m<sup>2</sup>以下の日は除く(日射量データがない局は、国設大阪のデータを利用する)</p> <p><b>解析項目</b></p> <p>PO: (O<sub>x</sub>+NO<sub>2</sub>-0.1×NO<sub>x</sub>):5～9月の日ピーク値</p> <p>NO<sub>x</sub>, NMHC:5～15時の平均</p> <p><b>解析対象局:</b>O<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, NMHC測定的一般局</p>
--

第2表. 解析対象局

局名	所在地
国設大阪	大阪市東成区
摂陽中学校	大阪市平野区
東大阪市西保健C	東大阪市
此花区役所	大阪市此花区
三宝	堺市
吹田消防署	吹田市

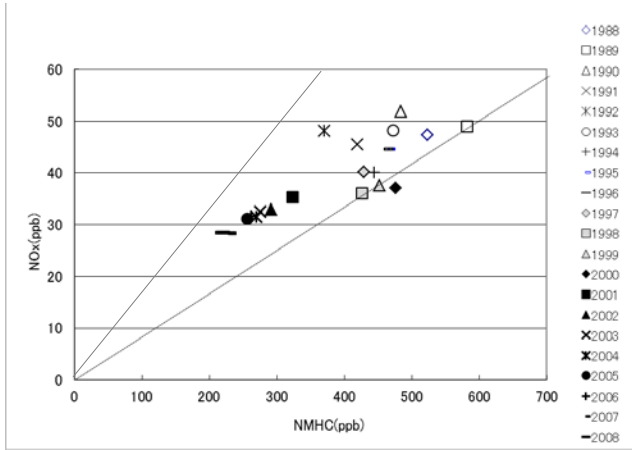
第1表に示すような絞り込みを行った。NO<sub>x</sub>, NMHCの濃度を5～15時の平均濃度としたのは、O<sub>x</sub>生成にかかわる時刻と考えるからである。日射量の積算値を用いて解析対象日を限定しているのは、O<sub>x</sub>生成の少ない曇り、雨の日を除くためである。解析対象局は、O<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, NMHCを当該の期間測定している一般局のうち、比較的POの変化の明瞭な局を選び、第2表に示す6局とした。

## III. 結果および考察

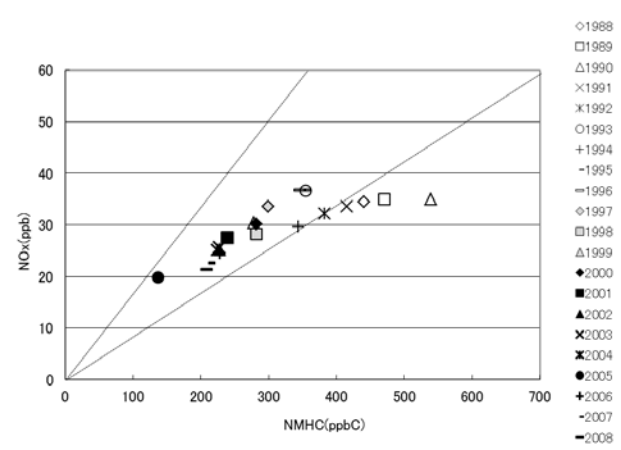
第4～9図に解析対象局のNO<sub>x</sub>-HC図を示す。神成らは、関西地域においてのNO<sub>x</sub>律速とHC律速の境は、NMHC/NO<sub>x</sub>が6～12程度のところとしている<sup>8)</sup>。この境を参考として第4～9図に示す。これより右下がNO<sub>x</sub>律速、左上がHC律速としている。概ね1990年代後半から2000年にNMHC濃度が大きく低下した局(国設大阪局、東大阪西保健センター局、摂陽中学校局)と、低下が大きい局(此花区役所局、吹田北消防署局、三宝局)の2つに分けられることがわかる。それぞれのPO濃度の経年変化を第10,11図に示す。

NMHC濃度が大きく低下した局(第4～6図)は、NMHC濃度が高かった局である。これらの局は、元来NO<sub>x</sub>律速の領域にあったため、NMHC濃度低下がPO濃度に顕れにくく、第10図及び第3表に示すように2000年までのPO濃度は若干の低下にとどまっている。一方、NMHC濃度の低下が大きい局(第7～9図)については、元来NMHC濃度が低く、2000年前後のHC対策の効果が顕れず、第11図及び第3表にみられるように、2000年までのPO濃度は若干の増を示している。

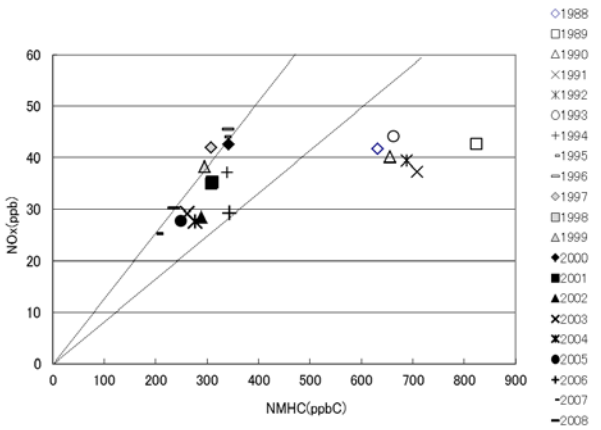
最近では第10,11図及び第3表にみられるように、多くの局でPO濃度の低下がみられ、近年いっそうこの傾向が顕著になっている。これは、全体的にNO<sub>x</sub>-NMHCバランスの差が小さくなり、対策(特にNO<sub>x</sub>対策)の効果が同じように顕れてきたためと考えられる。



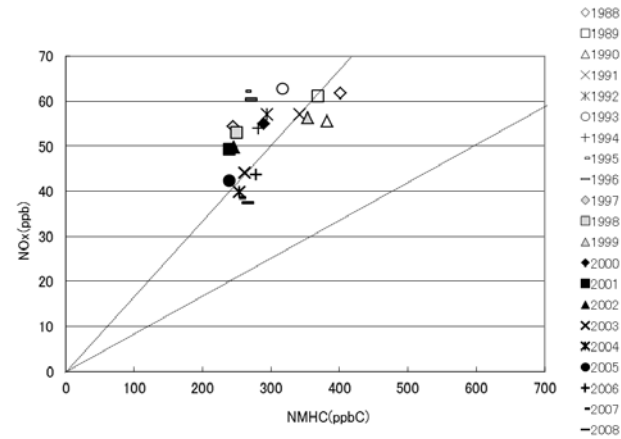
第4図. 国設大阪局 NMHC- $\text{Ox}$  散布図 (1988~2008年)



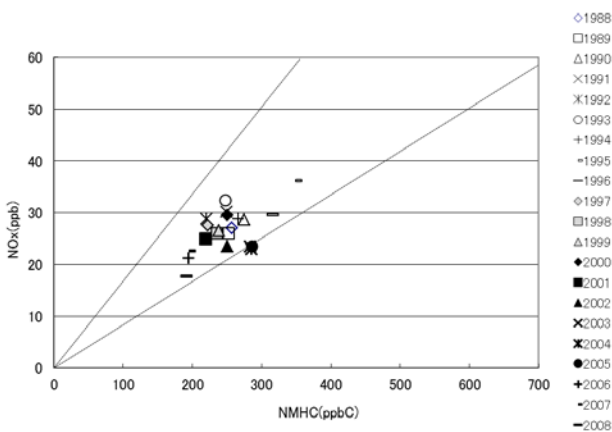
第5図. 東大阪西保健センター局 NMHC- $\text{Ox}$  散布図 (1988~2008年)



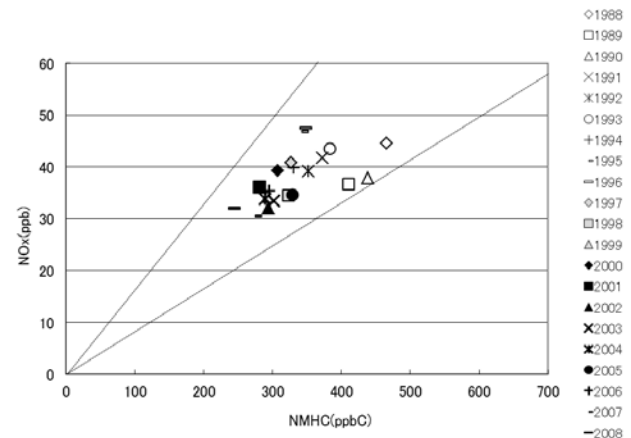
第6図. 摂陽中学校局 NMHC- $\text{Ox}$  散布図 (1988~2008年)



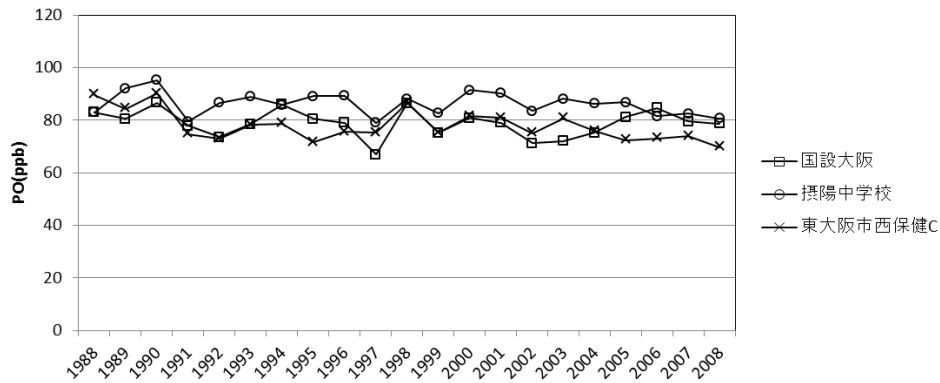
第7図. 此花区役所局 NMHC- $\text{Ox}$  散布図 (1988~2008年)



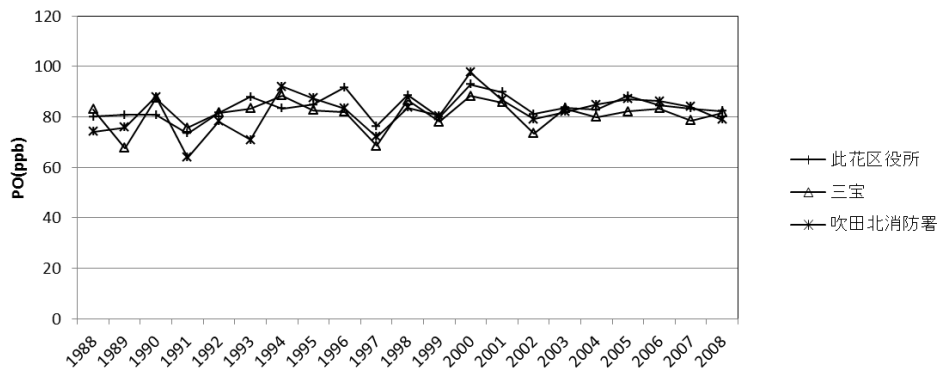
第8図. 吹田市北消防署局 NMHC- $\text{Ox}$  散布図 (1988~2008年)



第9図. 三宝局 NMHC- $\text{Ox}$  散布図 (1988~2008年)



第10図 PO経年変化(NMHC減の大きい局)



第11図 PO経年変化(NMHC減の小さい局)

第3表. PO濃度変化の年度との勾配(ppb/年)

局名	2000年まで	2001年以降	2005年以降
国設大阪	-0.33	0.98	-1.24
摂陽中学校	-0.11	-1.09	-1.79
東大阪市西保健C	-0.59	-1.33	-0.73
此花区役所	0.71	-0.39	-1.92
三宝	0.33	-0.01	-0.64
吹田消防署	1.08	-0.19	-2.68

#### IV. 摘要

本研究では、以下のことが明らかになった。

- ①大阪においても、Ox生成には、2つのレジーム(NOx律速, HC律速)が存在することを考慮する必要がある。
- ②大阪では、HC対策の効果は、1990年代後半から2000年前後に顕著になるが、NOx律速の局が多く、NMHC濃度の低下がみられた局でも、PO濃度の低下は若干にとどまった。また、NMHC濃度の低い局については、HC対策の効果は顕れず、PO濃度の上昇がみられた。

- ③近年は、PO濃度が全体的に顕著に低下している。これは、NOx-NMHCバランスの差が小さくなり、対策(特にNOx対策)の効果が同じように顕れているためと考えられる。

以上のことから、これまでのOx対策が、前駆物質の濃度低下を達成していながらOx年平均濃度の低下に至らなかったことは、個々の対策がここで論じたOx生成レジームを考慮して遂行されていなかったことによると考える。今回の考察により、大阪府域においても両方のOx生成レジームが混在し、時期的にも変化していること

がわかった。今後、Ox対策の効果的な遂行のためには、Ox生成レジームの動向を踏まえて、NOx対策に重点を置くべきかVOC対策に重点を置くべきかを詳細に検討し、見極めていく必要があると考える。

神成は、NOx-HC散布図上にOx等値線を示している<sup>7)</sup>。これは数値解析により求めた生成速度の値である。このように、これまでの研究では、Ox生成速度として数値解析結果を用いている。しかし、Ox生成速度は地域的な違いがあり、実測で求めるべきと考える。今後、Ox生成レジームをOx生成実測値で論じることができるとをめぐりたいと考える。

本研究にあたっては、国立環境研究所と地方環境研究所との共同研究「PM<sub>2.5</sub>と光化学オキシダントの実態解明と発生源寄与評価に関する研究」(2010～2012年度)の成果の一部を用いた。

## V. 引用文献

- 1) 吉野彩子・定永靖宗・渡邊敬佑・吉岡篤史・加藤俊吾・宮川祐子・林一郎・市川雅子・松本淳・西山綾香・秋山成樹・梶井克純(2005). OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断—東京郊外における総合観測. 大気環境学会誌. 40:9-20.
- 2) 中嶋吉弘・松井裕明・井出滋雄・宮崎洸治・山崎晃治・岡崎創・長田拓也・田島洋介・Suthawaree J.・加藤俊吾・下紳郎・松永壮・Ape E.・Greenberg J.・Guenther A.・上野広行・佐々木啓行・星純也・吉野彩子・横田久司・石井康一郎・梶井克純(2009). OHラジカル寿命観測による都市大気質の診断—東京都心部における総合観測. 大気環境学会誌. 44:33-41.
- 3) 山崎昌平・Emile A.D.J.・Jones C.・中嶋吉弘・加藤俊吾・梶井克純(2012). 北米産針葉樹から放出されるVOCsの化学分析とOH反応測定. 大気環境学会誌. 47:1-8.
- 4) 加藤俊吾・中嶋吉弘・梶井克純(2012). Ox生成に関わる未計測VOCについて. 大気環境学会誌. 47:A2-5.
- 5) ジェイコブ D.J.(2002). 大気化学入門(近藤 豊訳). 東京大学出版会.
- 6) Sillman S., Logan J.A., Wofsy S.C.(1990). The Sensitivity of Ozone to Nitrogen Oxides and Hydrocarbons in Regional Ozone Episodes. J. Geophysical Research. 95:1837-1852.
- 7) 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1報 二種類の週末効果反転現象の発見. 大気環境学会誌. 41:209-219.
- 8) 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.
- 9) Kanaya Y., Fukuda M., Akimoto H., Takegawa N., Komazaki Y., Yokouchi Y., Koike M. and Kondo Y.(2008). Urban photochemistry in central Tokyo:2.Rates and regimes of oxidant (O<sub>3</sub>+NO<sub>2</sub>) production,. J. Geophysical Research,. 113, D06301, doi:10.1029/2008JD008671.
- 10) 濱名実・定永靖宗・竹中規訓・坂東博(2006). 大阪府におけるオゾンと前駆体濃度の平日/週末間の違い—現状とその要因について. 大気環境学会誌. 41:300-308.
- 11) 藤原大・定永靖宗・竹中規訓・坂東博(2012). 大阪府におけるオゾンとその前駆物質の週内変動. 大気環境学会誌. 47:75-80.
- 12) 木村富士男(1978). 近似解法によるNO,NO<sub>2</sub>,O<sub>3</sub>の反応モデル. 大気汚染学会誌. 13:67-75.
- 13) 木村富士男・相川光明(1991). 寒候期の大都市域におけるNO<sub>2</sub>の生成要因. 天気. 38:315-323.