

Ⅲ 調査研究

【報文】群馬県における光化学オキシダントの状況

一条美和子 熊谷貴美代

The Analyses of Photochemical Oxidants in Gunma Prefecture

Miwako ICHIJO, Kimiyo KUMAGAI

In Japan, high concentrations of photochemical oxidants (Ox) have been discussed as one of the main environmental pollutants. We analyzed the long-term trends and the regional properties of Ox and their precursors, the following results are observed; the average of Ox concentration for a year tended to increase by the average of 0.34 ppb/year over Gunma for the last decade. Increasing rates of the average and maximum concentrations of Ox in the mountainous area were higher than the plain area, and the reduction of NOx emissions might lead the additional Ox. We also found the correlation between south-east winds and Ox concentrations in Gunma except at Minakami. Using AOT40 as the exposure index, the concentrations of O₃ in Gunma have possible influences on forests and crops.

Key words : 光化学オキシダント (Ox) Photochemical Oxidants, ポテンシャルオゾン (PO) Potential Ozone, 風向別相関 Correlation of Wind Direction, AOT40 (Accumulated Exposure Over Threshold of 40 ppb)

1.はじめに

「光化学オキシダント (Ox)」とは、大気中の光化学反応によって生成する酸化性物質の総称である。Ox は、その強い酸化力により目やのどの粘膜を刺激するため、高濃度の Ox に暴露されると目がちかちかする、のどが痛いといった健康被害を生じることがある。そのため、我が国では昭和 48 年に大気汚染に係る環境基準が定められ、Ox については「1 時間値が 0.06 ppm 以下であること」とされた¹⁾。

しかしながら、全国における Ox の環境基準達成率は 10 年近くにわたり 0%であり、昼間の日最高 1 時間値はむしろ年々漸増している現状にある²⁾。群馬県では Ox 注意報が例年 10 回前後も発令されており、平成 23 年には県内の中学生 58 名が、目がちかちかする、のどが痛いといった具体的な症状を訴える事態も発生している³⁾。このような健康被害は昭和 50 年代前後のピーク時から比べれば激減したものの、

未だ無視できる状況ではない。人への影響に加えて植物の生長阻害や収穫量低下も報告されており⁴⁾、群馬県の豊富な自然風土や農林業の保護といった観点からも Ox 濃度の低減は必須の課題であるといえる。

Ox は、自動車や工場から排出された窒素酸化物 (NOx) や揮発性有機化合物 (VOCs) が太陽からの紫外線を受けて光化学反応を起こすことにより生成するといわれている。このため、国は平成 18 年から Ox の原因物質のひとつである VOCs の排出規制に取り組んでいる。しかし、大気中の VOCs 濃度は減少しているものの、Ox 濃度は未だ改善する兆しが見られていない。これは、単なる化学反応だけでは説明できない複雑なメカニズムが背景にあることを示唆している。

Ox を含む大気汚染物質全般の特徴として、移流や拡散によって広域化する性質がある。当県でも、県内の固定発生源や移動発生源からの汚染物質の排出に加えて、大規模海風によって

関東沿岸部の大都市から汚染物質が輸送されてくることが示唆されている⁵⁻⁸⁾。さらにこのときの気塊は、光化学反応を伴いながら輸送されてくるため Ox や二次生成粒子が高濃度化しやすいことが指摘されており、大気汚染問題の解決には広域的な対策が必要となる。また、近年日本国内では都市部から遠く離れた離島においても環境基準を超過しているケースが見受けられており²⁾、発展目覚ましい中国大陸等から Ox が日本に移流してくる可能性も指摘されるようになった^{5,9-13)}。

このように、Ox による汚染機構は非常に複雑であることが示唆され、多角的な研究アプローチが求められる。ただし、それにはまず現状の問題を整理するとともに、それらの特徴を把握することが重要であるといえる。そこで本研究では、群馬県内における Ox の特徴を把握することを目的とし、1976 年から行っている常時監視のモニタリングデータをもとに Ox 濃度の長期トレンド解析を行った。また、近年 Ox の高濃度出現地域は、都市部から都市郊外へ広がってきているとの指摘もあることから^{5,9)}、Ox の高濃度発生状況や、その地域特性についても解析を行った。

2. 調査方法

2.1. 調査地点

解析に用いたのは、大気汚染の常時監視を行っている一般環境大気測定局（群馬県環境保全課）のうち、図 1 に示す県内 12 か所のデータである。地点の選定においては、当県で常時監視を開始して以来 15 年以上継続して観測をしている 11 地点に加え、山岳部での気象や Ox 濃度変化を見るために、みなかみを加えた。群馬県の地形的特徴として、北西に山岳部、南東に平野部が広がっており、図 1 に示した測定局のうち山岳部に属する東吾妻やみなかみは比較的都市規模が小さく、逆に平野部に属する太田や館林は比較的都市規模が大きい。なお、解析に用いたデータのうち 2011 年のデータは速報値である。



図 1 調査地点

2.2. Ox の長期トレンド解析

当県で常時監視を開始した 1976 年から 2009 年までを解析期間とした。解析は、国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究における大気時間値集計解析プログラムを用いた。なお、測定値等の取り扱いについては、環境大気常時監視マニュアル¹⁴⁾に準拠した。

2.3. Ox 濃度の風向別相関

2011 年 4 月 1 日～9 月 30 日を解析期間とし、県内で Ox 濃度が上昇しやすい日中（8～19 時）を対象とした。Ox 濃度の日中平均値とその時間帯における 1 時間ごとの風向頻度との相関をとり、風配図作成アドイン¹⁵⁾を用いて風向別相関図を作成した。

2.4. AOT40 を指標とした Ox 暴露量¹⁶⁻¹⁸⁾

世界保健機構（WHO）は、O₃ の植生への影響の指標として 40 ppb 以上の濃度の積算値（AOT40; Accumulated Exposure Over Threshold of 40 ppb）を提示しており（(1)式）、森林への影響の尺度として日中における AOT40 の 6 か月間の積算値を示している。そこで、本研究では 2011 年 4 月 1 日～9 月 30 日の 6～18 時を積算期間とし、AOT40 の試算を行った。

表2 高濃度 Ox の出現割合 (2000-2009 年)

| 地点 | 単位:% | |
|-------|----------|-----------|
| | 60 ppb以上 | 120 ppb以上 |
| 前橋 | 4.1 | 0.04 |
| 高崎 | 7.9 | 0.28 |
| 太田 | 5.8 | 0.09 |
| 伊勢崎 | 7.2 | 0.16 |
| 桐生 | 7.4 | 0.12 |
| 館林 | 7.1 | 0.23 |
| 渋川 | 7.6 | 0.24 |
| 安中 | 7.1 | 0.24 |
| 富岡 | 8.8 | 0.19 |
| 沼田 | 7.2 | 0.09 |
| 東吾妻 | 7.3 | 0.18 |
| 全地点平均 | 6.5 | 0.17 |

※Ox出現割合=(4~9月における60あるいは120 ppb以上の時間数) / (4~9月の総測定時間数)

ものの、120 ppb 以上となる割合は小さく、前述したとおり年平均値が高い一方で年最大値はそれほど高くない特徴と一致していた。

Ox 濃度の年平均値と年最大値の挙動から、県内では平野部において Ox が高濃度化しやすい傾向があるが、その一方で年平均値はそれほど高くなく、反対に山岳部では高濃度化はしないものの比較的高い年平均値で推移するという地域特性が示唆された。また、全期間における Ox 濃度の年平均値の変化率(傾き)は、山岳部で 0.28 ppb/年、都市規模の大きい平野部では 0.19 ppb/年となっており、本県でも Ox による大気汚染が都市部から都市郊外へ広がってきている可能性が示唆された。

3.1.2. ポテンシャルオゾンの経年変化^{5, 6, 19)}

Ox の大部分はオゾン(O₃)であり、O₃濃度を Ox 濃度として差し支えないことが示されている²⁰⁾。大気中において O₃は NO₂と O₂の光化学反応によって生成される一方、NO との反応で分解し(NOタイトレーション効果)、NO₂が生成される。この平衡反応は(2)式のように表すことができる。



このように O₃の生成及び消失の反応は可逆的であり、大気中の NO₂は O₃と NO の反応によって生成されたものを含んでいる。この NO₂と一次排出分の NO₂を考慮したポテンシャルオゾン(PO)の考え方が示されており²¹⁾、[PO]は、以下の(3)式で定義される。

$$[\text{PO}] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2] - \alpha \times [\text{NO}_x] \quad \cdots (3)$$

ここでは、我が国において一般的に用いられている $\alpha=0.1$ を用いた⁵⁾。(2)式では O₃+NO₂の量は保存されることから、O₃の新たな負荷がなければ[PO]は一定の値を維持する。したがって、POは(2)式の平衡反応が進行しても変化しないが、過酸化ラジカルと NO の反応や、他地域からの移流の影響によって新たな O₃の負荷があった場合には増加する特性がある。そのため、PO濃度は Ox濃度の増減が何に由来するのかを推定する指標になり得る。すなわち、Ox濃度の増加量(ΔOx)に比べて PO濃度があまり変化しない(ΔPO が小さい)場合には NOタイトレーションの影響が小さく相対的に O₃が生成しているように見え、反対に Ox濃度の変化に対し PO濃度も同様に变化した(ΔOx と ΔPO の差が小さい)場合には地域内での新たな生成、あるいは他地域からの移流により実質的に Oxが負荷されたと考えることができる。

PO濃度の年平均値の経年変化を図3に示す。県内の PO濃度は、わずかではあるものの1980年代から全体的に増加しており、O₃の新たな負荷が生じている可能性が考えられる。しかし、その変化率は1976~2009年における全地点平均で0.07 ppb/年であり、前述した Oxの変化率0.26 ppb/年に比べて非常に小さい。直近の10年間に着目すると PO濃度の変化率はほとんどの地点で負であり、全地点の平均は-0.36 ppb/年であった。このことから、県内の Ox濃度の増加は新たな Ox負荷よりも NOタイトレーション効果の低下に大きく依存すると示唆される。

また、Ox濃度には地域差があるものの(図2)、PO濃度にはあまり差が見られない。このことから、都市部においては NOxの排出により NOタイトレーション効果が起こるために Ox濃度が比較的低くなっていると推測される。

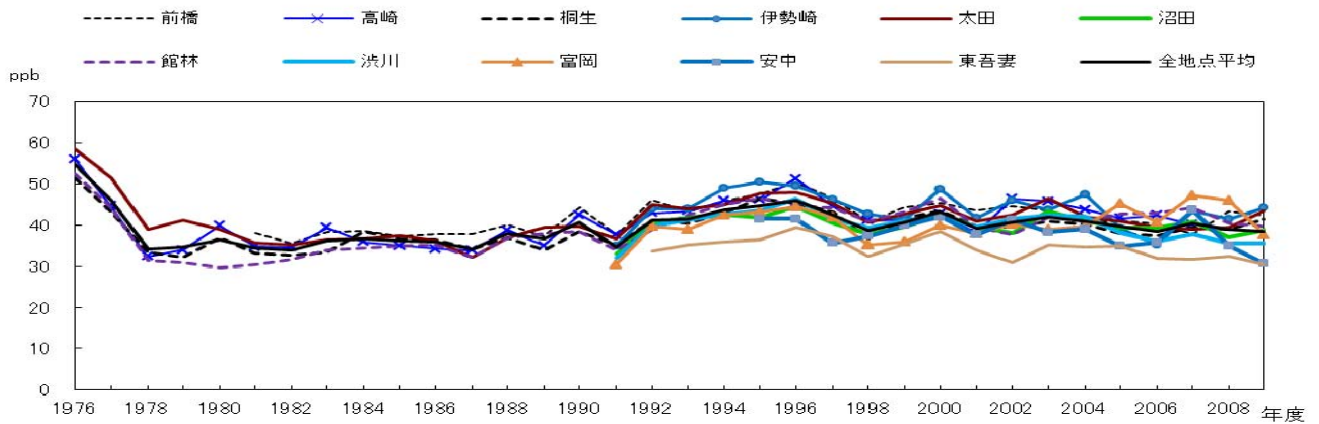


図3 PO濃度年平均値の経年変化

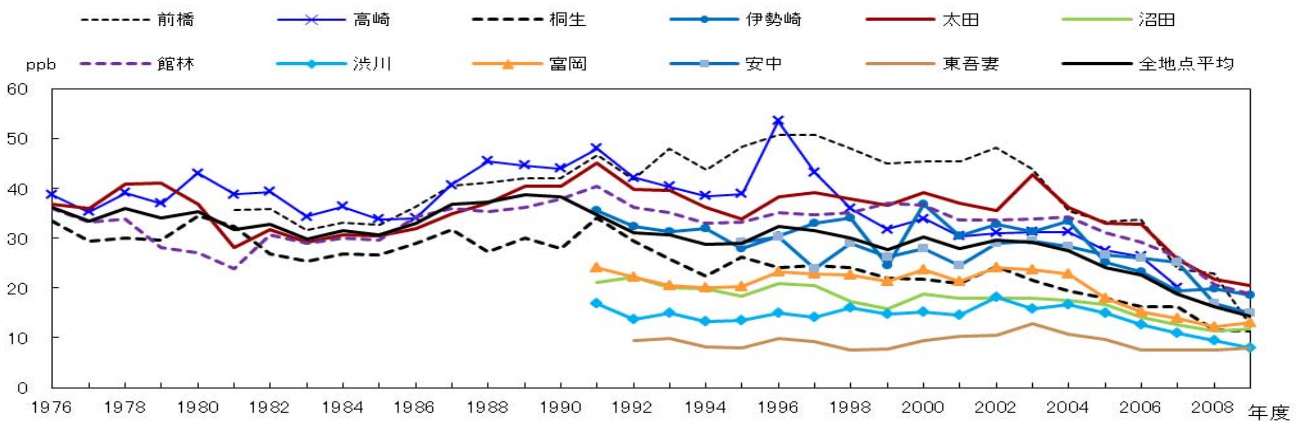
NO_x の長期変動パターンについては次節で述べるが、群馬県全体としては NO_x の排出削減によって NO による O₃ の分解量が減少したと推察される。したがって、当県においては新たな Ox 負荷以上に NO タイトレーション効果の低下、すなわち NO による O₃ の分解の縮小が Ox の増加要因のひとつとして挙げられる。

3.1.3. Ox の前駆物質の状況

Ox の前駆物質のひとつである NO_x についても解析を行った(図4)。NO_x 濃度の年平均値は、観測開始から 1990 年までは増加しており、1991 年以降は横ばいで推移し、2003 年頃から減少傾向に転じている。地点別に比較すると、比較的都市規模が大きく交通量の多い幹線道路が近くにある前橋や太田では濃度が高く、都市規模の小さい東吾妻や渋川、沼田では低い濃度となっていた。ただし、近年では都市規模の大きい前橋や太田などで顕著な減少傾向を示し、

NO_x 濃度の地域差は徐々に小さくなってきている。NO_x の排出源のおよそ半数は自動車であるといわれていることから²²⁾、「自動車 NO_x・PM 法」(環境省・国土交通省)等による NO_x の排出規制の成果が現れてきている結果とも考えられる。そして、この NO_x の減少が前述した Ox の増加をもたらしている可能性がある。

NO_x と同様に Ox の前駆物質のひとつとして挙げられている非メタン炭化水素(NMHC)も全国的に減少傾向にあるが、Ox 濃度はむしろ上昇しているのが現状である。このことから、当初想定されていた Ox の生成機構では現状の事態を説明することは難しく、そのためこのメカニズムを解明するための様々な調査研究が盛んに行われている^{5, 9)}。その中には、国内の汚染機構では説明できない部分を大陸からの Ox の移流の影響と指摘している報告も見受けられる^{5, 9-13)}。

図4 NO_x濃度年平均値の経年変化