

奈良県における光化学オキシダントの新指標を用いた解析について

吉田実希・志村優介・久保友佳子・村上友規・上林政貴・杉本恭利

Analysis of Photochemical Oxidants in Nara Prefecture Using New Index of Photochemical Oxidants

YOSHIDA Miki・SHIMURA Yusuke・KUBO Yukako・MURAKAMI Yuki・KAMBAYAH Masaki and
SUGIMOTO Kiyotoshi

緒言

光化学オキシダント (Ox) は、工場や自動車から排出される窒素酸化物 (NO_x) 及び揮発性有機化合物 (VOC) を主体とする汚染物質が、太陽光線に含まれる紫外線の照射を受けて光化学反応を起こすことにより発生する二次的な汚染物質である。大気汚染防止のための様々な取組の強化によって、Ox の前駆物質である VOC や NO_x の大気環境中濃度が多くの地域で減少しているにも関わらず、Ox については、昼間の日最高 1 時間濃度の年平均値の漸増傾向や注意報発令地域の広域化が見られ、また、環境基準達成率も極めて低い水準にとどまっている¹⁾。

これまで Ox 濃度の指標としては、「環境基準の達成状況」、「Ox 注意報等の発令状況」及び「昼間 (5～20 時) の日最高 1 時間濃度の年平均値」などを用いてきたが、気象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ことが問題点として指摘されていた。このため、環境省では、平成 23 年度より「光化学オキシダント調査検討会」が設置され、その結果、Ox の環境改善効果を適切に示す指標として新たに「日最高 8 時間平均値の年間 99 パーセンタイル値の 3 年平均値」(以下「新指標」という) が示された²⁾。

そこで今回、県内の各測定局において測定を行った Ox 濃度について新指標を算出し、これまでの指標等との比較を行ったので報告する。

方法

1. 調査地点

令和 4 年度末時点で Ox 濃度の測定を行っていた県内の大気常時監視測定局 9 局 (生駒, 王寺, 高田, 御所, 桜井, 天理, 田原本, 西部, 大台ヶ原) を調査の対象とした。各測定局の位置は図 1 のとおりである。

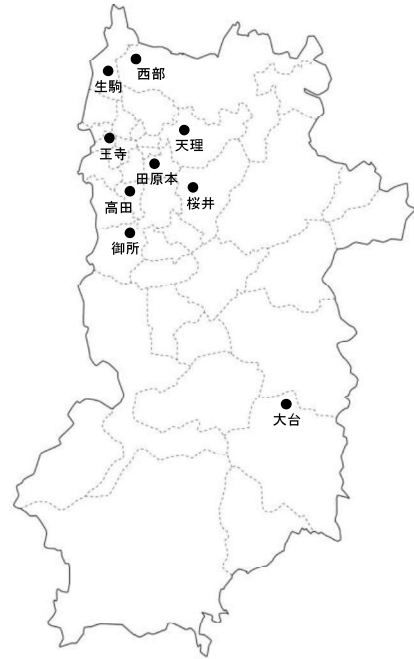


図 1 評価対象とした Ox 測定局の位置図

2. 評価期間

平成 12 年度から令和 4 年度の 23 年間の調査の対象期間とした。ただし、大台ヶ原局は平成 14 年から令和 4 年度とした。

3. 評価方法

1) 従来の指標

「環境基準の達成状況」、「Ox 注意報等の発令状況」及び「昼間の日最高 1 時間濃度の年平均値」をこれまでの指標として評価を行った。

2) 新指標

各測定局で測定された Ox 濃度の 1 時間値をもとに、環境省がとりまとめた新指標の計算手順³⁾に従って以下のとおり算出した。

(1) 各年度の測定局別 8 時間値 (8 時間の移動平均

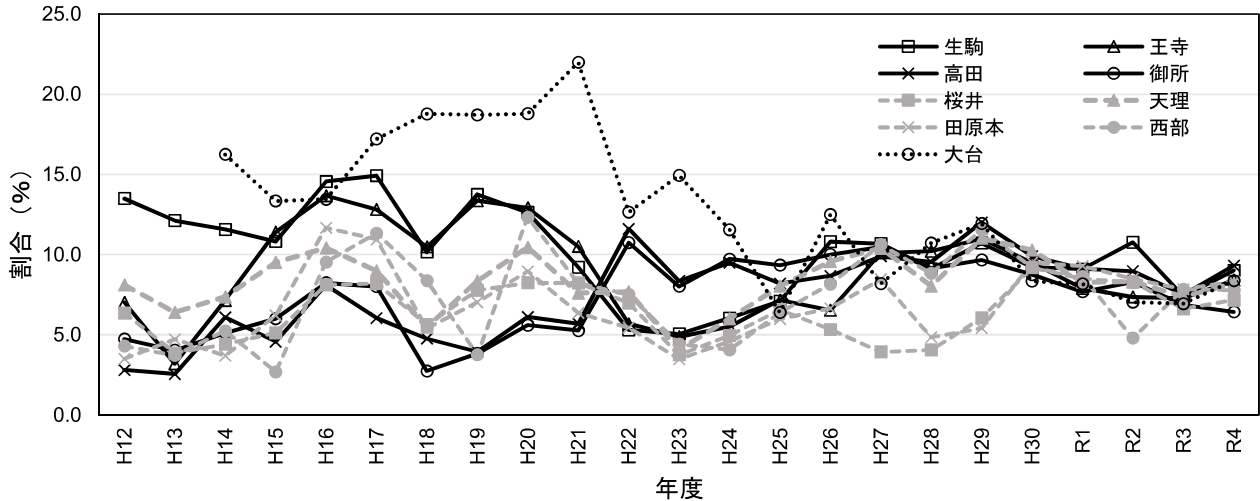


図2 測定局における昼間1時間値の基準超過率の推移

値)を算出。

- (2) 8時間値から日最高値を算出。
- (3) 年間代表値(8時間値の日最高値の年間上位1%を除外した値,すなわち年間99パーセンタイル値)を算出。
- (4) 年間代表値の3年移動平均を算出。

結果と考察

1. 従来の指標による評価結果

1) 環境基準の達成状況

Oxは「1時間値が0.06ppm以下」であれば環境基準達成であるが、本県では1977年以降、全局で環境基準未達成である。

各測定局における昼間1時間値の基準超過率の推

移を図2に示す。平成12年度は基準超過率が2.8～13.5%、令和4年度は6.4～9.3%であった。平成12～30年度頃までは測定局によって超過率のばらつきが大きかったが、近年は各測定局間での変動が少なくなることがわかった。また、大台ヶ原局では平成17～23年度頃に他の測定局と比べて基準超過率が高いことがわかった。年度間の変動が大きく、23年間のOx濃度の明確な推移は把握できなかったが、平成30年度以降は基準超過時間の割合が減少傾向にあるように思われる。

2) Ox注意報等の発令状況

本県におけるOx注意報等発令回数を図3示す。年度毎にはばらつきはあるが、平成12～26年度の期間において予報および注意報の発令回数は経年減少傾

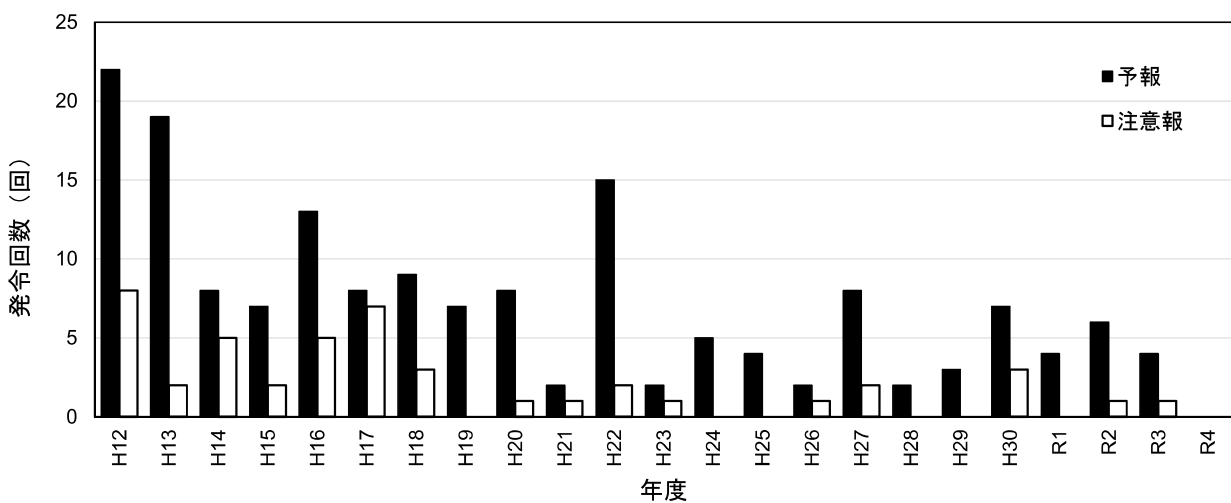


図3 Ox注意報等の発令状況

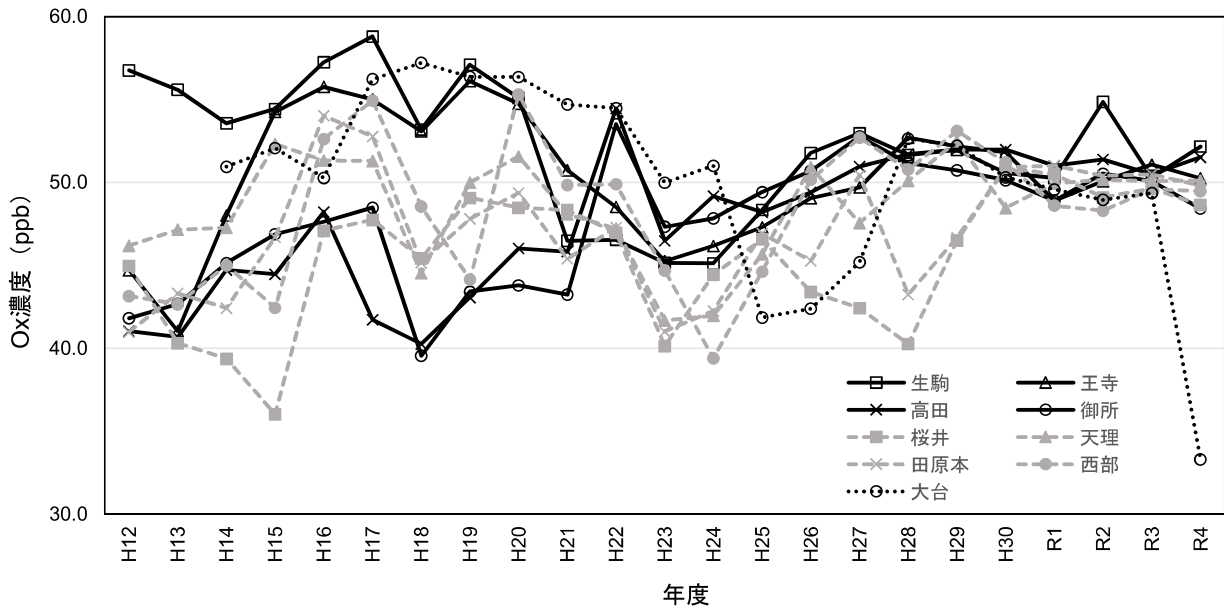


図4 測定局における昼間の日最高1時間値の年平均値

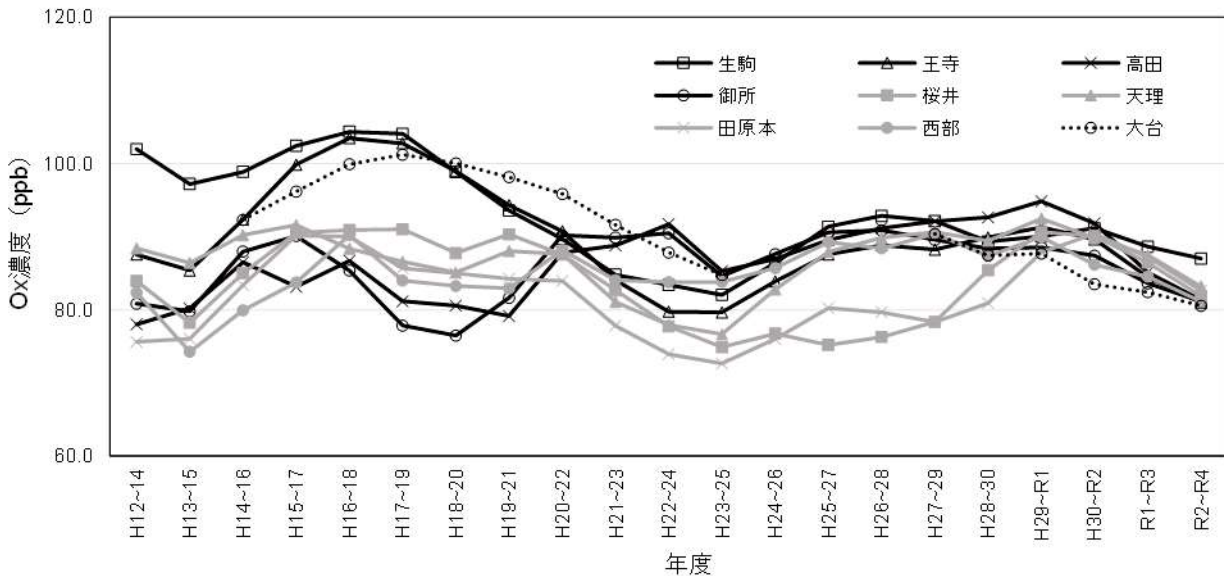


図5 測定局における日最高8時間平均値の年間99%値の3年平均値(新指標)

向にあったが、その後はほぼ横ばいであった。

3) 昼間の日最高1時間濃度の年平均値

各測定局における昼間の日最高1時間濃度の年平均値の結果を図4に示す。評価期間を通して、最大値は生駒局の58.8 ppb(平成17年度)、最小値は大台局の33.3 ppb(令和4年度)であった。しかし、平成29年度頃までは年度間の変動が大きく、Oxの推移を明確にとらえることができなかった。なお、平成29年度以降からはほぼ横ばい傾向が見られた。

2. 新指標による評価結果

全測定局の新指標値を図5に示す。最大値は生駒局の104.4 ppb(平成16~18年度)、最小値は田原本局の72.7 ppb(平成23~25年度)であった。各測定局の濃度の推移は、おおよそ平成16~18年度まで上昇し、その後は減少傾向であった。平成23年度~25年度を境に再び上昇し始めたが、平成29~令和元年度にピークを迎え、それ以降は減少傾向であった。

まとめ

平成 12 年度から令和 4 年度において、県内の大気常時監視測定局 9 局の測定データにより従来の指標と新指標について評価したところ、従来の指標では近年ほぼ横ばい傾向が見られたのに対し、新指標では改善傾向にあると考えられ、それぞれの指標において若干の違いがみられた。また、従来の指標では年度間でのばらつきが大きく、Ox 濃度の長期的な傾向をつかむのが困難であったが、新指標を用いた評価では年々変動が少なく、長期的な変化をとらえることができた。今後も新指標による長期的な傾向把握を行いながら、環境施策の影響を確認していく必要があると考える。

参考文献

- 1) 環境省：令和 3 年度大気汚染状況について、
https://www.env.go.jp/press/press_01411.html
- 2) 環境省水・大気環境局大気環境課：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（中間とりまとめ）について
（平成 26 年 9 月 26 日付け環水大大発第 1409262 号）
- 3) 環境省水・大気環境局大気環境課：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
（平成 28 年 2 月 17 日付け環水大大発第 1602171 号）

奈良県内大気中におけるホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド濃度の経年変化

久保友佳子・村上友規・上林政貴・杉本恭利

A Chronological Trend of Formaldehyde and Acetaldehyde Concentrations in Nara Prefecture's Atmosphere

KUBO Yukako・MURAKAMI Yuki・KAMBAYASHI Masaki and SUGIMOTO Kiyotoshi

緒言

大気環境の改善により、2023年において、ほとんどの常時監視項目の環境基準を達成しているが、国内における光化学オキシダント（Ox）については、現在も達成できていない状況が続いている。奈良県内では8ヶ所の大気観測局でOxを常時監視しているが、1977年以降より現在に至るまで環境基準は全局で未達成となっている。

Oxは大気中の窒素酸化物（NO_x）と揮発性有機化合物（VOC）の光化学反応によって生成することが一般的に知られている。高林ら¹⁾はVOCの一斉分析を行い、奈良県内のVOCの実態調査及びOx生成の寄与の評価を行った結果、全季節においてOxの生成能に対するアルデヒド類（ALD）の寄与が高いことについて言及している。

代表的なALDであるホルムアルデヒド（FA）及びアセトアルデヒド（AA）は大気汚染防止法に基づき、有害大気汚染物質の優先取組物質として定められ、環境動態の把握及び排出抑制が求められており、奈良県では月1回のモニタリングを行っている。ALDは様々な固定発生源から直接排気される他、ボイラーや自動車などの排ガス中にも含まれている。特に都市部においては自動車を中心とした移動体から大気環境中への放出量が大いといわれている^{2) 3)}。このように一次的に排出されるほか、光化学反応が活発になる夏期には、大気中での二次生成の寄与がALDの環境濃度の変化に大きく影響している^{2) 3)}。しかし、道路交通量が都市部と比較して相対的に少ない奈良県は、移動体による一次排出の寄与が少なくなることが予想される一方で、奈良県においてそれらを詳細に考察した事例はこれまで無い。

そこでOxの前駆物質として、また有害大気汚染物質として環境実態の把握が重要視されるFA及びAAについて、移動体からの一次排出及び光化学反応による二次生成の状況を明らかにするため、2008～22年度のモニタリングデータの解析を行ったので、その概要を報告する。

方法

1. 解析対象地点

解析対象地点は、一般環境地点として天理局、沿道地点として自排櫃原局を選定した（図1）。天理局は周辺を田畑に囲まれ、住宅地や商業地域からはやや離れた立地であることから、都市郊外部の状況を反映した地点とみなした。自排櫃原局は県内の主要な幹線道路である国道24号線沿いに立地しており、南0.8 kmには大和高田バイパスがある。そのため、道路交通の影響を受けやすい地点とみなした。

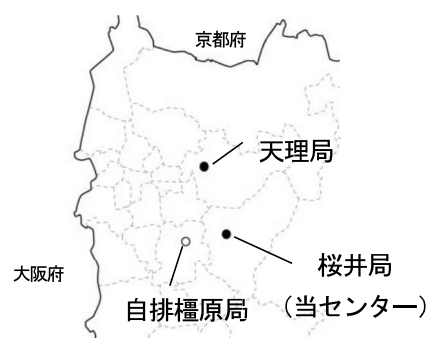


図1 測定地点

2. 解析対象物質

本研究で解析対象とするALD等のデータは、「有害大気汚染物質測定方法マニュアル」⁴⁾に従い、過去に当センター測定したモニタリングデータを用いた。また、比較のため、環境省HPより一般及び沿道におけるFA及びAAの全国平均値を引用した⁵⁾。ALDの比較対象物質として、移動体が主な発生源であるベンゼン（BE）、1,3-ブタジエン、ベンゾ（a）ピレン（BaP）を選定した。

3. 評価期間

評価期間は2008～22年度の15年間とした。また、評価期間を5年ごとに3つの期間（前期：2008～12年度、中期：2013～17年度、後期：2018～22年度）に分け、それらの平均値を比較することで、長期的な傾向を考察した。

4. 一次排出量の経年変化

FA, AAの一次排出量の経年変化を把握するため、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理改善の促進に関する法律」(PRTR法)に基づく奈良県内の届出排出量及び届出外排出量の経年変化を解析した。

5. ALDの二次生成についての調査

1) ALD/BE濃度比

松本⁶⁾はALDと同様に移動体が発生源であり、光化学反応性の小さいBEとの濃度比を用いて、FA/BE及びAA/BE濃度比の増減をFA及びAAの光化学生成量の増減とみなして考察している。そこで、本研究も同様の比を用いて検証した。

2) ALDとPOxの相関

光化学反応によって二次生成されるOxはALDと関係があることが知られている。ただし、Oxの主成分であるオゾンは一酸化窒素と瞬時に反応し、消失することから、潜在的なオゾン濃度として次式で計算されるポテンシャルオゾン(POx)を指標とした解析が有効である⁷⁾。そこで、ALDとPOxの相関関係を評価した。

$$[POx] = [Ox] + [NO_2] - 0.1 \times [NO_x] \quad (式)$$

POxの算出に必要なOx, NO₂, NO_xのデータは、天理局の常時監視データを使用した。また、自排橿原局ではOxを測定していないため、Oxのデータのみ自排橿原局近隣の桜井局の常時監視データを使用した。

3) 暖候期の気温及び全天日射量の経年変化

光化学反応は気温が高く、日差しが強いときに活発になることが一般的に知られている。天理局の常時監視データを使用し、気温の経年変化について解析を行った。なお、自排橿原局では気温を測定していないため、天理局のみ解析を行った。また、全天日射量は両地点とも測定していないため、気象庁のデータ⁸⁾を使用し、解析を行った。

結果と考察

1. 経年変化

1) 一次排出量の経年変化

奈良県内のFA及びAAのPRTR法に基づく届出及び届出外排出量の経年変化を図2に示す。なお、FAは2009年度から特定第一種指定化学物質となったため、年間取扱量が0.5トン以上(2009年度までは1トン以上)の事業所による排出量等の届出が2010年度から開始している⁹⁾。

奈良県内の排出量はFA及びAAの排出量は経年的に減少傾向にあった。2008～18年度のFA排出源及び2008～21年度のAAの排出源の約8割は移動体(自動車等)であっ

た。FAは2018年度と比較して、2019～21年度は移動体の排出量が1～2割程度減少したが、これは2019～21年度はコロナ禍の影響により、交通量が減少したためであると考えられる。一方で事業者による排出量は10倍程度増加していた。FAの水溶液であるホルマリンやFAガスは消毒・滅菌に使用されており、感染症の流行により使用量が増えたことが要因の一つとして考えられる。

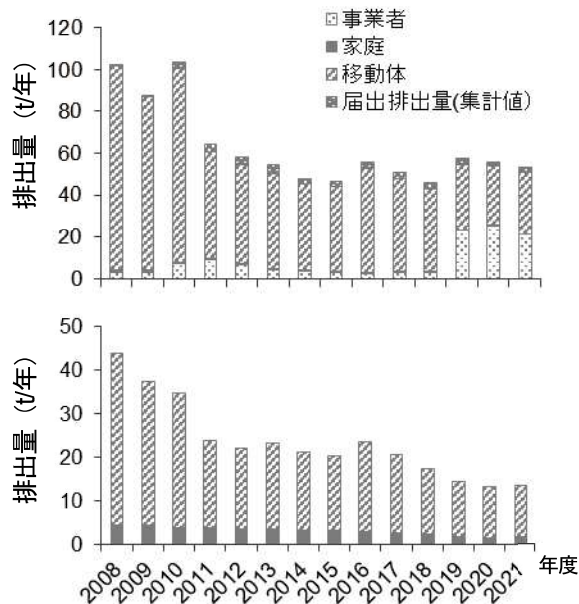


図2 奈良県内の(a)FA, (b)AAのPRTR法届出及び届出外排出量の経年変化

2) 大気中濃度の経年変化

FA及びAAの大気中濃度について、天理局、自排橿原局、一般環境属性及び沿道属性の全国平均の経年変化を図3に示す。

FA濃度及びAA濃度はすべての期間において天理局よ

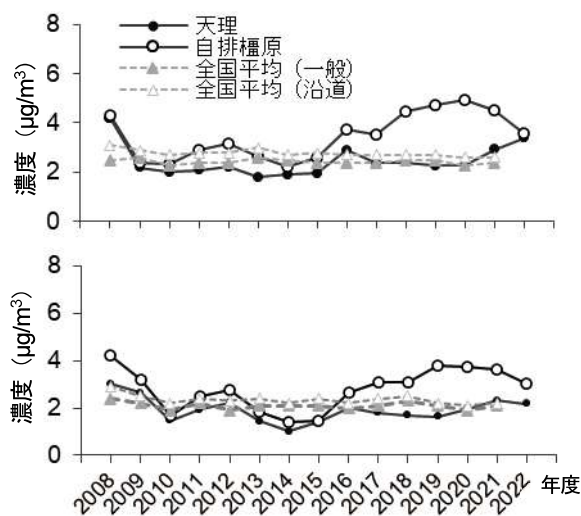


図3 奈良県内及び全国の(a)FA, (b)AA濃度の経年変化

り自排櫃原局の方が高かった。全国平均値も一般局と比較して沿道で濃度が高いことから、沿道では移動体の影響を受けやすいと考えられる。FA濃度については、天理局では2010年度以降横ばいであり、全国平均値と同程度であった。一方で、自排櫃原局については、2016年以降全国平均値よりも1.3~1.9倍程度高かった。AA濃度については、天理局では2010年度以降横ばいであり、全国平均値と同程度であった。一方で自排櫃原局では2016年以降全国平均値よりも1.2~1.8倍程度高かった。また、PRTR法届出及び届出外排出量は経年的に減少傾向にあったにもかかわらず、FA濃度及びAA濃度は減少していなかった。

2. 他物質との比較

FA, AA, BE, 1,3-ブタジエン, BaPの月毎の平均濃度のグラフを図4に示す。ALDは両局とも、4~9月の暖候期に高くなる傾向にある一方で、BE, 1,3-ブタジエン, BaPは10~3月の寒候期に濃度が高かった。

ALD及び1,3-ブタジエン, BE, BaPはいずれも自動車を中心とした移動体が主たる発生源であるにも関わらず、ALDは他3物質と異なる季節傾向を示した。先述のとおり、ALDは光化学反応により二次生成されることが一般的に知られており、光化学反応の起こりやすい暖候期に濃度が高くなったと考えられる。

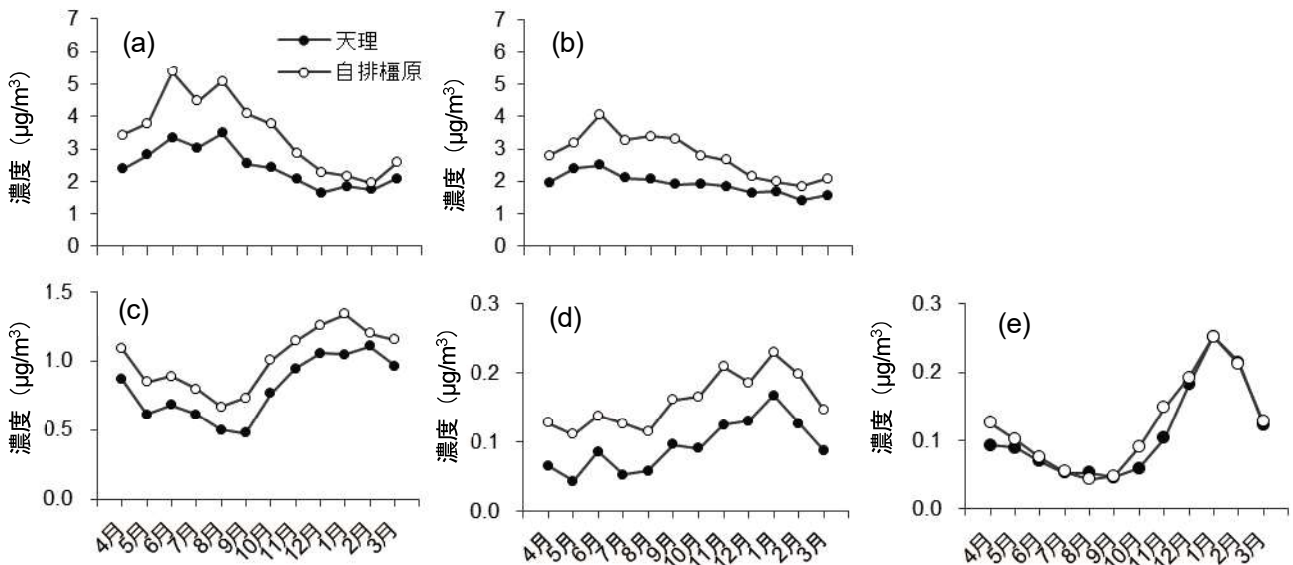


図4 (a)FA, (b)AA, (c)BE, (d)1,3-ブタジエン, (e)BaPの月毎の平均濃度

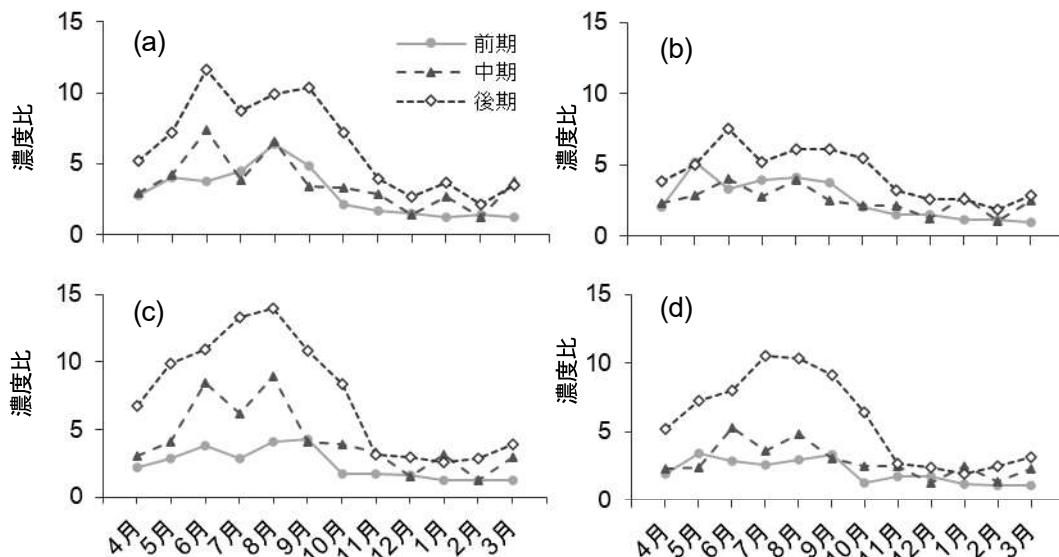


図5 月毎の(a)天理局のFA/BE濃度比, (b)天理局のAA/BE濃度比, (c)自排櫃原局のFA/BE濃度比, (d)自排櫃原局のAA/BE濃度比

3. ALDの二次生成についての調査

1) ALD/BE濃度比

図5に各期間（前期・中期・後期）のFA/BE及びAA/BE濃度比の各月平均値を示す。FA/BE、AA/BE濃度比はともに暖候期に大きく、寒候期に小さい結果となった。暖候期については、FA/BE濃度比の方がAA/BE濃度比よりも1.5倍程度大きく、AAと比較して、FAの光化学反応による寄与が高いことが示唆された。また、FA/BE、AA/BE濃度比は前期、中期は同程度であるが、後期に2～3倍程度高くなっていた。自排櫃原局では、前期と比較して、中期は1.2～1.5倍、後期は2～5倍程度高かった。以上のことから、光化学反応による二次生成の寄与が相対的に高まっていることが示唆された。

2) 暖候期のALDとPのOx相関

暖候期のALDとPOxの相関を評価した。図6、7に暖候期の天理局のALD濃度とPOx濃度の散布図、表1に各期間の暖候期のALD濃度とPOx濃度の相関係数を示す。なお、POxは採取日の最高値を用い、データ数はn=30（暖候期の6か月×5年間）とした。

暖候期の天理局のALDとPOxの散布図はすべての期間において正の相関があったが、後期が最も強い相関が

あった。自排櫃原局でも同様の結果であった。暖候期の天理局のFAとPOxの相関係数は、前期から後期にかけて相関が高くなり、後期は最も高かった。また、AAとPOxとの相関は後期がもっとも高い値を示した。自排櫃原局の各相関係数についても後期が最も高い値を示した。この結果から、暖候期の大気中のALDの濃度について、後期は光化学反応による二次生成の寄与が相対的に高まっていることが推察された。

表1 暖候期のALDとPOxの相関係数 (n=30)

	天理局			自排櫃原局		
	前期	中期	後期	前期	中期	後期
FA	0.31	0.37	0.61	0.36	0.14	0.73
AA	0.39	0.38	0.83	0.37	0.14	0.67

3) 暖候期の気温及び全天日射量の経年変化

天理局の気温について、暖候期の年平均値および5年移動平均値を図8に示す。2008～12年の5年移動平均値と比較し、2018～22年度間の5年移動平均値は1.0℃程度上昇しており、後期は二次生成しやすい条件となっていると考えられる。

奈良市の全天日射量について、暖候期の年平均値及び5年移動平均値を図9に示す。全天日射量は経年的に上

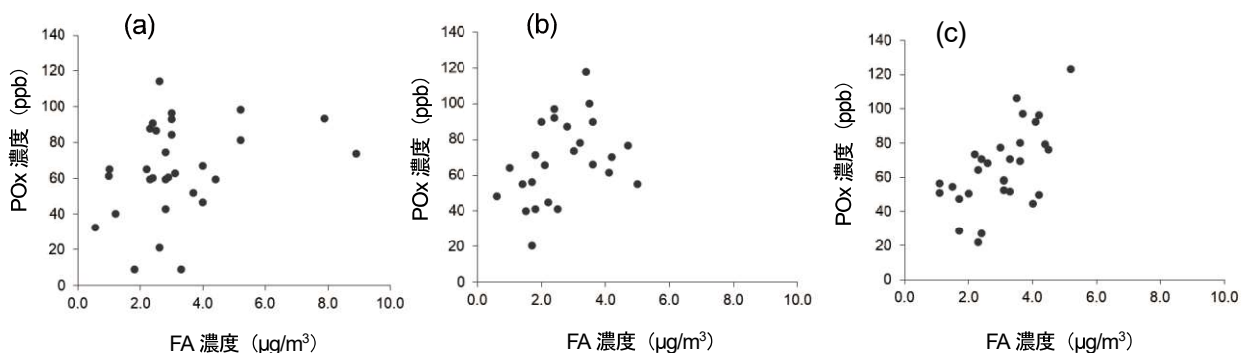


図6 暖候期の天理局の(a)前期、(b)中期、(c)後期のFA濃度POx濃度の散布図

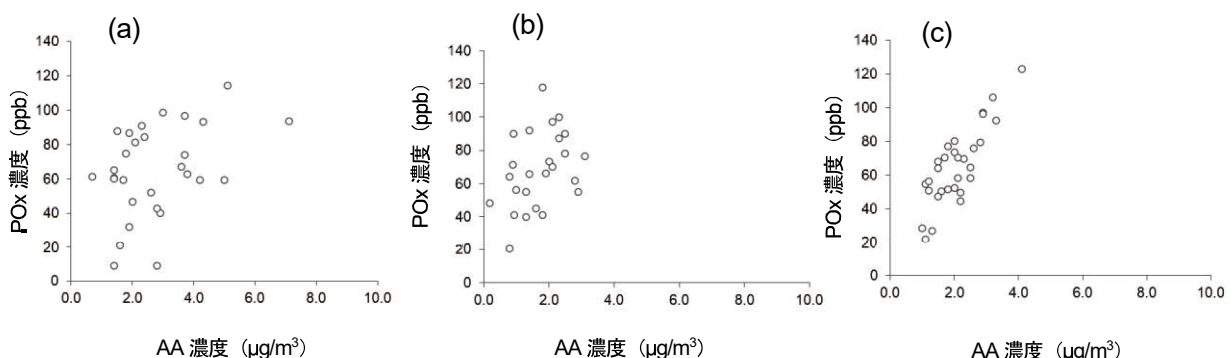


図7 暖候期の天理局の(a)前期、(b)中期、(c)後期のAA濃度とPOx濃度の散布図

昇しており、後期は二次生成しやすい条件となっていると考えられる。

以上のことから、後期は前・中期と比較し、二次生成の寄与が高いことが推察された。

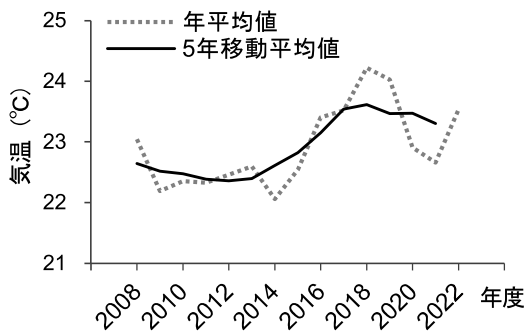


図8 天理局の気温(平均値)の経年変化

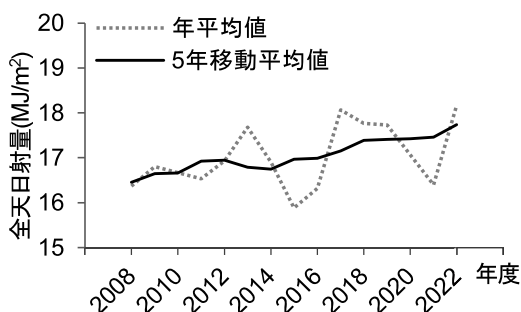


図9 奈良市の全日射量(平均値)の経年変化

まとめ

奈良県内のFA及びAAについて、自動車等移動体からの一次排出及び光化学反応による二次生成の状況を明らかにするため、天理局及び自排橿原局の2008～22年度の15年間のモニタリングデータを解析した。評価期間は5年ごとに3つの期間(前期:2008～12年度, 中期:2013～17年度, 後期:2018～22年度)に分け、その平均値を比較することで長期的な傾向を考察した。

経年変化を確認したところ、ALDの一次排出が減少傾向にあるにも関わらず、大気中濃度は減少していなかった。ALD同様、移動体からの移動体主たる発生源であるBE、1,3-ブタジエン、BaPと比較したところ、ALDは暖候期に、他3物質は寒候期に濃度が高い傾向があった。暖候期の大気中ALD濃度は二次生成の影響があることが推察された。

そこで、ALDの二次生成について考察するため、解析を行った。ALD/BE濃度比を解析したところ、暖候期に光化学反応による二次生成の寄与が高く、特に後期はALD/

BE濃度比が高かった。暖候期のALDとPOxの相関を解析したところ、特に後期は強い相関があった。暖候期の天理局の平均気温及び奈良市の全天日射量は経年的に上昇傾向にあり、後期になるほど二次生成しやすい条件となっていると推察された。以上のことから、後期は前・中期と比較し、二次生成の寄与が高いことが推察された。

参考文献

- 1) 高林愛, 浦西克維, 志村優介他: 奈良県景観・環境総合センター年報, 10, 17-21 (2022)
- 2) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学物質リスク管理研究センター共編: 詳細リスク評価書シリーズ17 ホルムアルデヒド, 丸善 (2009)
- 3) 独立行政法人 産業技術総合研究所・化学物質リスク管理研究センター共編: 詳細リスク評価書シリーズ11 アセトアルデヒド, 丸善 (2007)
- 4) 環境省 令和3年度 大気汚染状況について(有害大気汚染物質モニタリング調査結果報告) https://www.env.go.jp/air/osen/monitoring/mon_r02/index_00001.html
- 5) 環境省 有害大気汚染物質等測定方法マニュアル(平成9年2月, 令和6年4月最終改訂)
- 6) 松本利恵: 埼玉県環境科学国際センター報, 20, 71-75(2020)
- 7) Itano Y., Bandow H, Takenaka N., et al: *Science of The Total Environment*, 379, 46-55(2007)
- 8) 気象庁HP <https://www.jma.go.jp/jma/index.html>
- 9) 環境省HP PRTRインフォメーション広場 <https://www.env.go.jp/chemi/prtr/risk0.html>