

光化学オキシダント(O_x)高濃度日の低減に向けた調査研究

○野村 あづみ、沼田 和也、重水 洋平、菊地 美加 (川崎市環境総合研究所)

川崎市は光化学スモッグ注意報発令日0日を目標とし、大気・水環境計画のリーディングプロジェクトである「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」により目標達成を目指している。川崎市における光化学オキシダント(O_x)生成は主に揮発性有機化合物(VOC)が要因となっており、その中でも寄与の大きい物質の効率的な排出削減が求められている。これまでの調査によって、低沸点アルケン類やアルデヒド類の寄与が大きいことが推定された。

1 はじめに

O_x濃度の1時間値が0.12ppm以上となり、その後の気象条件も加味し、高濃度の状態が継続されると認められたとき、光化学スモッグ注意報が発令される。O_xが高濃度になると、呼吸器系などに健康影響を及ぼすだけでなく、植物の成長にも悪影響を与えるため、気候変動の観点においても、O_xへの対策は非常に重要となっている。しかしながら、減少傾向ではあるものの毎年注意報が発令されているのが本市の現状である。川崎市の総合計画では注意報発令日の日数を0日にすることを目標としており、令和3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である「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」により目標達成を目指している。本プロジェクトの一環として、VOCのうちどの物質がO_x生成に大きく寄与しているのかを把握するための調査を実施しており、その結果を中心に報告する。

2 研究の目的と位置づけ

O_x生成の主な原因物質は窒素酸化物(NO_x)とVOCである。これらの物質が工場、自動車などから排出され、太陽からの紫外線を受け、光化学反応が起こるとO_xが生成される。川崎市などの都市部では、VOCがO_x生成に大きく寄与していることがこれまでの研究によってわかっており、本市ではVOCに注目した調査を行っている。

これまでVOCの対策として物質によらない一律的な排出量削減を行ってきた。排出量削減によってVOCの指標である非メタン炭化水素の濃度は減少したものの、O_xの濃度は依然横ばいの傾向が続いている。さらなる対策として、O_x生成に大きく寄与する物質を特定し、物質ごとの効率的な排出削減が求められている。物質に注目した重点的な対策であれば、事業者も排出削減へと取り組みやすくなることが想定される。そこで、本市では、VOCの中でもO_xの生成に大きく寄与する物質を特定するため、O_x高濃度日を中心としたVOCの調査研究を実施している。調査結果をも

とに、事業者への排出状況のヒアリングを行い、VOC排出抑制に向けて自主的取組を促していく。

3 研究方法

3.1 調査方法

O_xの問題は広範囲に及ぶことから他自治体と共同で行う調査（共同調査）と、大気汚染状況に迅速に対応するための川崎市独自の調査（独自調査）を実施している。

調査地点は図1のとおりで、川崎市の臨海部には石油化学、石油精製などのVOCの発生源が集積していることから、臨海部を中心とした3地点（浮島処理センター（R3、R4）、環境総合研究所（R4）、大師測定局（R3、R4））と、発生源からの移流の影響を確認するための2地点（中原測定局（R3、R4）、生田浄水場（R3））とした（括弧内は実施年度）。

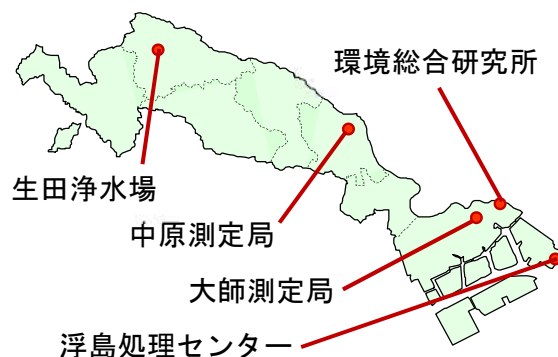


図1 調査地点

O_x生成は気象の影響を大きく受けることから、共同調査については気象条件や大気の汚染状況から高濃度日を予測し、調査日を決定した。また、独自調査については当日の汚染状況によって、都度調査を実施した。1～3時間ごとに採取を行い、時間ごとのVOC濃度の変化を追った。

3.2 採取及び分析方法

アルデヒド類についてはサンプリングポンプを用い、BPE-DNPHカートリッジ（SUPELCO社）に1L/minで通気して測定対象物質を誘導体化反応させて捕集し、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）で溶出し、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成分は内壁をフェ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（キャニスター）を加熱洗浄及び減圧し、パッシブサンプラーを取り付けたものを用いた。試料採取は毎分約80mLの流量で採取した。採取したキャニスターを純窒素で2.5倍加圧希釈し、自動濃縮装置で濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析装置（GC/MS）で測定した。

アルデヒド類4物質、VOC95物質の合計99物質を調査対象物質とした。

3.3 評価方法

O_xの主成分はオゾンである。VOCは物質によってオゾンを生成する能力（オゾン生成能）が異なっている¹⁾。したがって、O_xが生成しやすい気象条件がそろっているときにオゾン生成能が高い物質が大気中に多く存在すると、大量にオゾンが生成されることが予想される。各物質の固有のオゾン生成能に、各物質の濃度を乗算すると、想定されるオゾンの生成量を見積もることができ、これをオゾン生成ポテンシャル

ルとした。このオゾン生成ポテンシャルの大きい物質がO_x生成に大きく寄与していると推測されるため、物質の特定の評価指標として用いた。

$$\text{オゾン生成能} \times \text{大気中の濃度} = \text{オゾン生成ポテンシャル}$$

4 結果

4.1 令和3年6月8日の調査結果

川崎市を含めた神奈川県内で光化学スモッグ注意報が発令された日で、海陸風循環が発生しており、注意報が発令された地域は大気汚染物質の蓄積しやすい海風前線²⁾のエリアであった。市内では多摩測定局を含めた内陸部の4測定局で0.12ppmを超え、最大値は宮前測定局で0.131ppm（15時）であった。

図2は、浮島処理センター（3時間毎採取）、大師測定局、中原測定局、生田浄水場の各物質のオゾン生成ポテンシャルの積み上げグラフとその時のO_x濃度を示したものである。浮島処理センターのO_x濃度はアルデヒド類と同時測定により検出されたオゾン濃度を、大師測定局及び中原測定局については常時監視システムのO_x濃度を、生田浄水場については近傍の測定局である多摩測定局のO_x濃度の値を用いた。

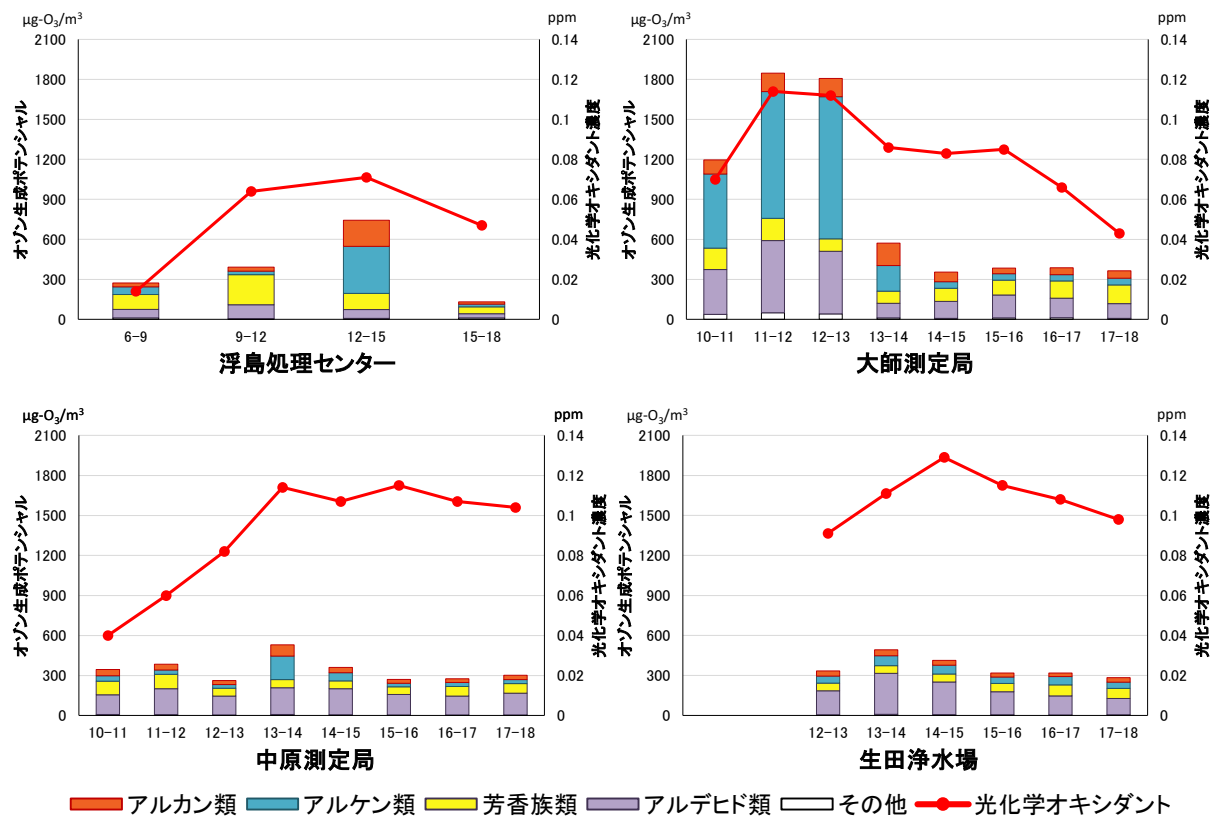


図2 令和3年6月8日オゾン生成ポテンシャル及び光化学オキシダントの推移

大師測定局において、11-12時のアルケン類及びアルデヒド類の上昇に従い、O_x濃度も上昇がみられた。中原測定局でも13-14時にアルケン類の上昇がみられた。

測定対象としているアルケン類のうち、大半をプロピレン(C₃H₆)が占めており、アルデヒド類はホルムアルデヒドとアセトアルデヒドが上位を占めた(図3)。プロピレンの酸化反応によってホルムアルデヒドとアセトアルデヒドが生成されることから、プロピレンがO_x生成に寄与している可能性が推定された。

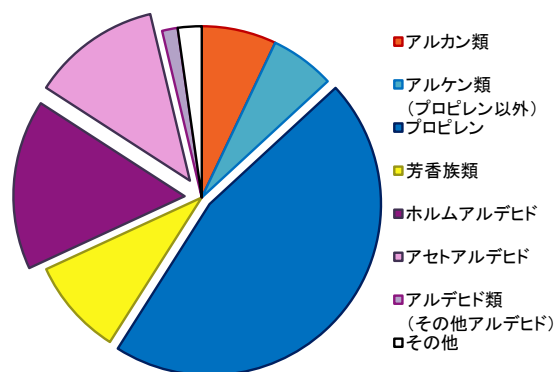


図3 令和3年6月8日大師測定局
11時-12時のオゾン生成ポテンシャルの内訳

4.2 その他の事例

これまでの光化学スモッグ注意報発令日での調査から、前述のプロピレンや、一次排出及びアルケン類などからの二次生成を含めたホルムアルデヒド及びアセトアルデヒドに加え、1,3-ブタジエンなどの低沸点アルケン類や、アルケン類よりもオゾン生成能の低いアルカン類が高濃度で検出された際に、O_x濃度の上昇とともにオゾン生成ポテンシャルが高くなる事例が確認された。これらの物質がO_x生成に大きく寄与している可能性があり、注目すべき物質であるといえる。

5 おわりに

調査結果より、オゾン生成ポテンシャルの値が高くO_x生成に大きく寄与している可能性のある物質について絞り込むことができた。今後も継続的に調査を行い、事例を増やしていくことで、排出削減の取組対象となる物質の絞り込みを進めていく。また、それらの物質がO_x生成に実際どのように寄与しているのかの解明も進めていきたい。

特定されたVOCについて、事業者情報共有していくことで、排出削減などの自主的な取組を促し、光化学スモッグ注意報発令日数0日を目指していく。さらに、他自治体と共同で調査及び解析を行うことで、関東圏全域でのO_x生成の原因を解明し、広域でのO_x対策へつなげていきたい。

引用文献

- 1)Carter, W. P. L. (2010) Updated chemical mechanisms for airshed model application, revised final report to the California air resources board.
- 2)中村喜三雄 (1971) 東京、神奈川県付近の海風前線と光化学スモッグの発生、天気 18、10、p539-540