（４）新指標による県内の光化学オキシダント濃度の長期評価

溝口　俊明

１　はじめに

大気汚染の指標の一つである光化学オキシダントは、全国的に環境基準（1 時間値が 0.06ppm 以下であること。）の達成状況が悪く、注意報発令延べ日数は、平成 23 年度以降、約 50 日～100 日、発令都道府県数で 15～18 である[1)]。本県においても全ての測定局において環境基準を達成しておらず[2)]、平成 29 年度は、10 年ぶりに注意報を発令した。

一方、光化学オキシダントの環境改善指標として環境基準の達成状況、光化学オキシダント注意報等の発令状況等が用いられているが、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おり、中央環境審議会において、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が提案(中間とりまとめ)された[3)]。

そこで、この指標値（以下 Ox 新指標値）を用いて本県の光化学オキシダント濃度の長期的な変化を評価した。

２　方法

2.1　解析対象局及び解析期間

平成 28 年度に光化学オキシダントが測定されている 19 局（水橋、岩瀬、芝園、蜷川、速星、上島、伏木、本丸、戸出、氷見、三日曽根、海老江、太閤山、魚津、植木、入善、砺波、小矢部、福野）を対象とし、平成 2 年度から 28 年度までの 27 年間の測定結果を用いた。

2.2　新指標値

環境省がとりまとめた新指標の計算手順に従い、以下のとおり 3 年平均値を求めた。

(1)光化学オキシダント濃度の 8 時間の移動平均値（8 時間値）を算出する。

(2)8 時間値の日最高値を算出する。

(3)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）を年間代表値とする。

(4)年間代表値（8 時間値の日最高値の年間 99 パーセンタイル値）を 3 年平均し、3 年平均値(Ox 新指標値)を算出する。

2.3　ポテンシャルオゾン

一酸化窒素（NO）は、オゾン（O_3）と反応しオゾンを減少させる NO タイトレーション効果をもたらす。そのため、オゾン濃度の変動がオゾン生成そのものの増減によるものか、タイトレーション効果によるものか判断することが難しい[4)]。このことから、タイトレーション効果による光化学オキシダント濃度の減少を考慮した評価を行うためにポテンシャルオゾン(PO)が用いられている。PO は、

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - \alpha \times [NOx]$$

で算出した。なお、α 値は、日本で推定された一般的な値である 0.1 を用いた。

３　結果及び考察

3.1　年間代表値

平成 2 年度から 28 年度までの年間代表値を表 1 に示す。年間代表値の全局平均値は 71ppb（H10）から 89ppb(H11)の範囲であり、局別の平均値は、77ppb（本丸）から 83ppb（三日曽根）であった。局別の最大値は、97ppb（H16、芝園）、最小値は 62ppb（H7、岩瀬）であった。最近の状況（H24 か

らH28）としては、年間代表値の全局平均値はH24、H25及びH28が74ppbから75ppb、H26及びH27が83ppbから85ppbであり、その差は、約10ppbであった。

3.2　Ox新指標値

平成2年度から28年度までの年間代表値を用いて算出したOx新指標値を表2に示す。新指標値の全局平均値は、76ppb（H2-H4、H3-H5、H23-H25）から87ppb（H15-H17）の範囲であった。局別の平均値は、78ppb（本丸）から84ppb（三日曽根）であり、局別の最大値は、92ppb（芝園、三日曽根）、最小値は71ppb（本丸、植木）であった。

表１　年間代表値

(ppb)

	水橋	岩瀬	芝園	蜷川	速星	上島	伏木	本丸	戸出	氷見	三日曽根	海老江	太閤山	魚津	植木	入善	砺波	小矢部	福野	全局平均値
H2		77	72				80	71			81		71							75
H3		87	66				72	72			77		73							74
H4		79	82	79	80	76	81	72			78		76	73		83				78
H5	77	72	78	73	80	73	78	74	78	72	74	79	76	79	73	77	74	77	76	76
H6	93	83	82	78	86	83	87	76	82	85	84	87	84	80	79	85	85	78	87	83
H7	74	62	75	82	82	81	77	69	74	79	78	82	74	80	81	79	76	72	79	76
H8	87	83	87	90	82	88	87	74	84	87	89	90	87	83	77	92	86	78	83	85
H9	81	77	77	79	81	80	84	77	72	86	83	77	77	75	70	81	81	79	80	79
H10	70	78	74	73	71	72	71	65	66	71	68	67	69	69	67	70	82	71	71	71
H11	83	88	81	84	89	93	89	90	87	92	92	91	92	94	84	92	84	91	88	89
H12	84	73	72	80	82	85	79	70	80	85	82	76	77	78	86	81	81	84	77	80
H13	76	78	78	81	82	87	88	81	86	92	93	87	83	89	78	89	85	84	86	84
H14	76	76	82	77	84	90	76	75	88	77	87	82	74	75	86	79	70	76	77	79
H15	89	86	89	82	82	86	88	85	87	90	91	84	93	84	82	80	78	89	91	86
H16	95	88	97	89	83	83	85	88	88	81	95	92	90	89	89	95	79	86	88	88
H17	90	81	90	74	84	89	76	82	86	90	92	85	84	86	90	92	82	88	94	86
H18	82	74	82	75	79	76	84	74	79	78	89	81	77	84	79	81	74	77	81	79
H19	91	87	84	78	84	85	90	84	85	85	86	84	85	87	83	86	80	86	85	85
H20	81	80	78	78	77	75	82	79	80	81	83	83	78	77	76	75	77	79	77	79
H21	85	89	82	78	84	85	83	83	85	82	86	83	81	88	85	86	79	84	88	84
H22	78	78	75	79	76	80	81	83	78	79	79	74	76	78	76	75	80	83	84	78
H23	80	79	79	79	80	81	78	78	81	78	83	79	78	82	77	78	78	80	80	79
H24	75	71	74	74	76	75	77	74	77	77	74	70	71	75	70	73	75	78	77	74
H25	80	76	77	76	75	75	78	72	75	74	75	76	73	77	71	72	75	76	77	75
H26	89	85	84	82	80	73	82	82	85	83	86	85	85	84	81	79	78	87	88	83
H27	84	82	85	83	83	83	85	84	87	87	87	87	85	85	83	85	83	87	86	85
H28	74	74	73	72	75	76	74	72	75	75	76	75	70	74	73	71	74	78	77	74
最大値	95	89	97	90	89	93	90	90	88	92	95	92	93	94	90	95	86	91	94	
最小値	70	62	66	72	71	72	71	65	66	71	68	67	69	69	67	70	70	71	71	
平均値	82	79	80	79	81	81	81	77	81	82	83	81	79	81	79	81	79	81	82	81

表２　Ox新指標値

(ppb)

	水橋	岩瀬	芝園	蜷川	速星	上島	伏木	本丸	戸出	氷見	三日曽根	海老江	太閤山	魚津	植木	入善	砺波	小矢部	福野	最大値	全局平均値
H2-H4		81	73				78	71			79		73							81	76
H3-H5		79	75				77	73			77		75							79	76
H4-H6		78	80	77	82	77	82	74			79		79	78		82				82	79
H5-H7	81	72	78	78	83	79	81	73	78	79	79	83	78	80	78	80	78	76	80	83	79
H6-H8	84	76	81	83	83	84	84	73	80	84	83	86	82	81	79	85	82	76	83	86	82
H7-H9	81	74	80	83	82	83	82	74	77	84	83	83	79	79	76	84	81	76	80	84	80
H8-H10	79	79	79	80	78	80	81	72	74	81	80	78	77	76	71	81	83	76	78	83	78
H9-H11	78	81	77	78	80	81	81	77	75	83	81	78	79	80	74	81	82	80	80	83	79
H10-H12	79	79	76	79	81	83	80	75	78	83	81	78	79	81	79	81	82	82	79	83	80
H11-H13	81	79	77	81	84	88	85	80	84	90	89	85	84	87	83	87	84	86	84	90	84
H12-H14	79	76	78	79	82	87	81	75	85	85	87	82	78	81	83	83	79	82	80	87	81
H13-H15	80	80	83	80	82	88	84	80	87	86	90	84	83	83	82	83	78	83	85	90	83
H14-H16	86	84	90	83	83	86	83	82	88	83	91	86	85	83	86	84	76	84	85	91	85
H15-H17	91	85	92	82	83	86	83	85	87	87	92	87	89	86	87	89	80	88	91	92	87
H16-H18	89	81	90	79	82	83	81	81	84	83	92	86	84	86	86	89	78	84	87	92	85
H17-H19	88	80	86	76	82	84	83	80	83	84	89	83	82	86	84	86	79	84	86	89	83
H18-H20	85	80	82	77	80	79	85	79	81	82	86	83	80	83	80	81	77	80	81	86	81
H19-H21	86	85	81	78	81	82	85	82	83	83	85	83	81	84	82	82	79	83	83	86	82
H20-H22	81	82	78	78	79	80	82	81	81	81	83	80	78	81	79	79	79	82	83	83	80
H21-H23	81	82	78	79	80	82	81	81	81	80	83	78	79	83	79	80	79	82	84	84	81
H22-H24	78	76	76	77	77	79	78	78	79	78	79	74	75	78	74	75	78	80	80	80	77
H23-H25	78	75	77	76	77	77	78	75	78	77	78	75	74	78	73	74	76	78	78	78	76
H24-H26	81	77	79	77	77	75	79	76	79	78	79	77	77	78	74	75	76	81	81	81	78
H25-H27	84	81	82	80	79	77	82	79	82	82	83	83	81	82	78	79	79	84	84	84	81
H26-H28	82	80	81	79	79	78	81	79	82	82	83	82	80	81	79	78	79	84	83	84	81
最大値	91	85	92	83	84	88	85	85	88	90	92	87	89	87	87	89	84	88	91		
最小値	78	72	73	76	77	75	77	71	74	77	77	74	73	76	71	74	76	76	78		
平均値	82	79	80	79	81	82	81	78	81	82	84	82	80	81	79	82	79	81	82		81

Ox 新指標値の全局最大値及び全局平均値の経年変化を図 1 に示す。全局最大値は H15-H17 及び H16-H18 の 92ppb まで上昇後、H23-H25 まで低下する傾向がみられた。しかし、H24-H26 以降は上昇に転じている状況である。全局平均値は、全局最大値の経年変化と傾向は類似しており、H15-H17 が最大値であり、その後、低下傾向を示したが、ここ数年上昇傾向である。

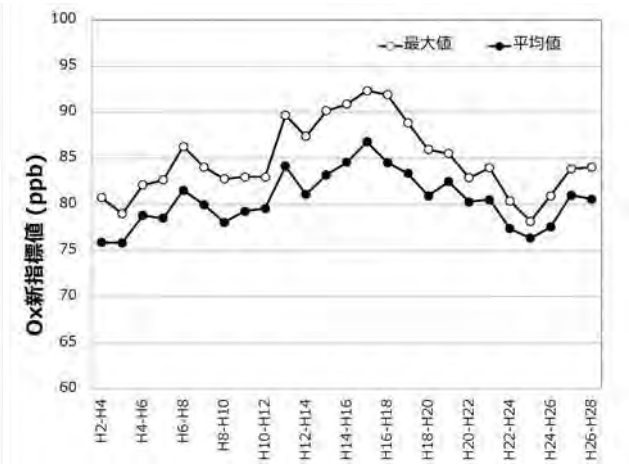

図 1　Ox 新指標値（全局最大値及び全局平均値）の経年変化

H28 は、全ての測定局において年間代表値は低く、70ppb から 78ppb の範囲であった（平均 74ppb）。H27 年度（平均 85ppb）との測定局ごとの濃度差は、7ppb から 15ppb であり、平均で 11ppb の低下を示し、気象要因による年々変動が大きい状況であった。しかし、各測定局の Ox 新指標値 H26-H28 は、H25-27 と比較して、-1ppb から 2ppb の低下であり、3 年移動平均にすることで年々変動が軽減されることがわかる。

Ox 新指標値が一定濃度以上（60, 75, 90 及び 100ppb）となる局数の経年変化を図 2 に示す。60ppb 以上は、全期間全ての局において測定された（100%）。75ppb 以上は、H10-H12 以降、全ての局で測定されたが、H22-H24 から H24-H26 までは減少した。しかし、H25-H27 から再び増加に転じ、全ての局で測定されている状況である。90ppb 以上は、H13-H15 から H16-H18 まで最大 4 局で測定されたが、現在は、全ての局で測定されていない状況である。また、100ppb 以上は、全ての局で一度も測定されていない状況である。

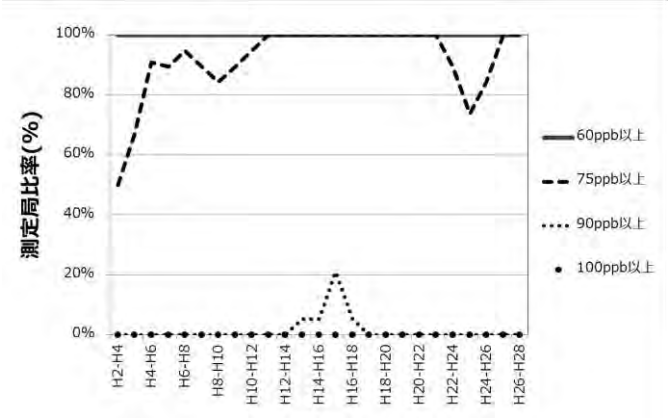

図 2　Ox 新指標値が一定濃度以上となる局数の経年変化

Ox 新指標値が特に高かった H15-H17、特に低かった H23-H25 について、期間の気象状況の確認を行うため、Ox 新指標値の年平均値が最も高かった三日曽根を対象に、各年度の光化学オキシダントの 8 時間平均値の高かった日を上位 10 位まで抽出し、その月別頻度を求めた（表 3）。両期間ともに 4 月から 6 月までが頻度の高い期間であり、その割合は 80%を超えた。次に、頻度の高かった 4 月から 6 月までの富山気象台における日平均気温及び日射量の状況を表 3 に併せて示す。日平均気温は、4 月に約 1℃の差があったが、5 月及び 6 月は、同程度であった。日射量は、月により差は

表 3　Ox 高濃度月の頻度（三日曽根）、日平均気温及び日射量

項目	月	H15-H17	H23-H25
月別頻度	4月	10%	16%
	5月	39%	55%
	6月	42%	13%
	7月	6%	0%
	8月	3%	0%
	9月	0%	10%
	3月	0%	6%
日平均気温（℃）	4月	12.6-13.2	11.1-12.0
	5月	16.2-18.0	16.6-17.3
	6月	21.6-22.8	21.0-22.3
日射量（MJ/m^2）	4月	13.5-18.3	15.1-15.9
	5月	14.7-19.8	16.4-20.5
	6月	15.7-18.2	17.0-20.1

あるが、Ox 新指標値の 8 時間平均値が低かった H23-H25 の期間の値が低くもなく、高い月もあった。以上のことから、気温や日射量が主たる要因で Ox 新指標値の 8 時間平均値に差が生じたとは考えにくかった。

3.3 高濃度要因と県内の現状

光化学オキシダント濃度の長期トレンドは、前駆物質排出量の変化（固定発生源の揮発性有機化合物（VOC）排出量削減）、東アジア大陸の大気汚染物質排出量の増大に伴う越境大気汚染の増加及び NO タイトレーション効果の低下が組み合わさったものであることが示唆[4]されている。

光化学オキシダントの濃度と県内の VOC 排出量（推計）[5]との関係を図 3 に示す。VOC 排出量は平成 23 年度以降、減少傾向である一方、光化学オキシダント濃度（年間代表値の全局平均値）は、24 年度までは減少したが、26 年度から 27 年度は大きく上昇、28 年度は逆に減少に転じており、VOC 排出量は減少しているのに対し、光化学オキシダント濃度は増減している状況である。

また、Ox 新指標値と県内の自動車排出ガス測定局で測定している炭化水素（HC）の 3 年平均値との比較を行った（図 4）。HC 濃度は、H3-H5 が最も高く（0.283ppm）、その後、濃度は低下し、H26-H28 は、0.111ppm であり、半減している状況であるのに対し、Ox 新指標値は、26 年度、27 年度の年間代表値が高く、上昇傾向を示しており、HC 濃度の低下に伴い光化学オキシダント濃度も低下する状況ではなかった。

一方、越境大気汚染の影響については、当センターにおいて黄砂及び大気汚染物質の飛来時における PM2.5 質量濃度に対する越境汚染の寄与率を見積もったところ、黄砂の飛来時の平均寄与率は約 6 割、黄砂以外の大気汚染物質の飛来時の平均寄与率は約 8 割と推定[6]した。このことから、本県における光化学オキシダント濃度も越境大気汚染の増加の影響を受けている可能性がある。

さらに、NO タイトレーションの影響について把握するため、本県の一般環境測定局のうち本丸、太閤山及び三日曽根の PO の算出を行った。算出した期間は、光化学オキシダント調査検討会の報告書[7]を参考に平成 13 年度、21 年度及び 28 年度の 3 か年であり変動幅を求めた（表 4）。また、Ox 新指標値と県内の一般環境測定局で測定している窒素酸化物（NOx）の 3 年平均値との比較を行った（図 5）。

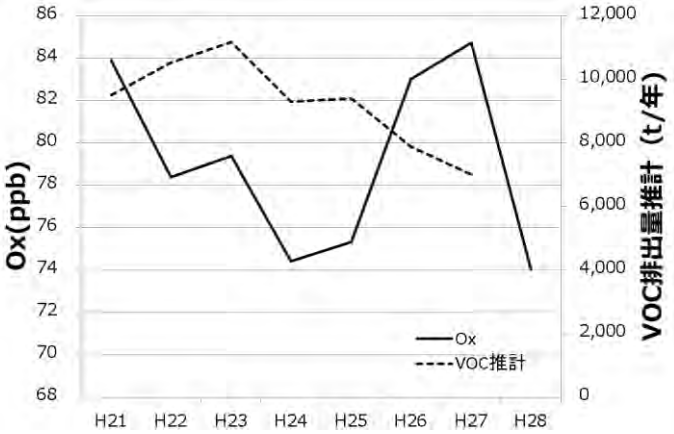

図 3　Ox 濃度（年間代表値の全局平均値）と VOC 排出量推計の関係

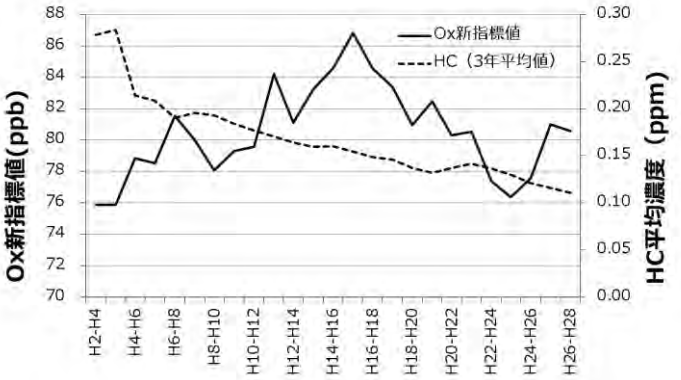

図 4　新指標値と炭化水素（HC）3 年平均値の関係

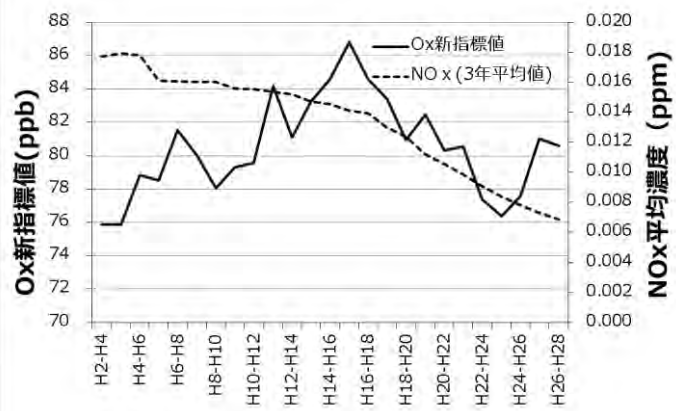

図 5　新指標値と窒素酸化物（NOx）3 年平均値の関係

表４　Ox、PO の変化量

(ppb)

本丸	H13→H21	H13→H28
ΔOx	-2.0	4.7
ΔPO	-3.1	-0.7
太閤山	H13→H21	H13→H28
ΔOx	2.4	3.2
ΔPO	-0.2	-1.6
三日曽根	H13→H21	H13→H28
ΔOx	-0.3	2.1
ΔPO	-2.5	-2.1

H13 から H21 の光化学オキシダントの変化量は減少している測定局（本丸及び三日曽根）と増加している測定局（太閤山）が存在するが、H13 から H28 においては、全ての測定局において増加した。一方、PO の変化量は両期間とも全ての測定局において減少している状況であった。このことは、光化学オキシダント濃度は実質的には減少しているが、NO による光化学オキシダントの分解する量の減少によって、見かけの光化学オキシダント濃度が上昇していることを示している。

NOx の 3 年平均値は H2-H4 が最も高く(0.018ppm)、H26-H28 は 0.007ppm と半減していることから、NOx 濃度が減少したことにより NO によるタイトレーション効果が低下し、光化学オキシダント濃度の減少が抑制されたと考えられる。

４　まとめ

Ox 新指標を活用して、光化学オキシダント濃度の長期的な変化を評価することが可能であり、例えば、県内の最大値が低下傾向である、一定濃度以上となる局数が減少傾向であるなど評価することができる。一方、ここ数年の本県の Ox 新指標値は上昇と下降の振れが大きい状況であり、これは前駆物質の減少による光化学オキシダント濃度の低下と、越境大気汚染及び NO タイトレーション効果低下による光化学オキシダント濃度の上昇の影響を受けているためと考えられる。引き続き本県の光化学オキシダントに関するデータを蓄積するとともに国や他県の新指標に基づく対策効果を押さえておくことが重要である。

５　成果の活用

光化学オキシダント濃度の長期的な変化を評価する際の基礎資料として活用する。

参考文献

1) 環境省 HP　各都道府県における光化学オキシダント注意報等発令日数の推移（昭和 45 年～平成 29 年）
2) 富山県環境白書（平成 29 年度版）　pp62、174
3) 環境省水・大気環境局大気環境課長通知：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 日環水大大発第 1409262 号
4) 光化学オキシダント調査検討会(平成 25 年度)
5) VOC 排出インベントリ報告書（平成 29 年 3 月）
6) 木戸ら：富山県におけるアジア大陸起源物質の大気環境への影響に関する研究(Ⅱ)（第 2 報），富山県環境科学センター年報, 43, 69-73, 2015
7) 光化学オキシダント調査検討会(平成 29 年度)