

資料

三重県における光化学オキシダントの挙動に対する窒素酸化物の影響

西川奈緒美, 佐藤邦彦*, 小河大樹**, 井原篤人***, 寺本佳宏, 川合啓之

キーワード: 光化学オキシダント, 窒素酸化物, パッシブ法, 自動車交通量
NO タイトレーション効果, 水平分布図

はじめに

我が国では高度経済成長期に工場・事業場からの排ガスに含まれるばい煙等により, 四日市ぜんそくに代表される深刻な健康被害が発生し, 大気汚染が社会問題となった。また, 微小粒子状物質 (PM_{2.5}) および光化学オキシダント (Ox) による大気汚染も問題となっており, 様々な健康影響が懸念されている¹⁾。これらの大気汚染物質は, 短期ばく露や長期ばく露による呼吸器系への影響などの健康影響を考慮して大気汚染に係る環境基準が設定されており, 近年, 様々な大気汚染防止対策の効果により多くの項目で改善傾向が見られ, 高い環境基準達成率を示している²⁾。

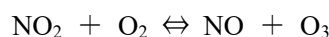
しかし, 環境基準項目の一つである Ox は, 日本全国のほとんどの地域で環境基準を達成できていないのが現状である³⁾。

三重県においても, 大気汚染防止法や自動車 NOx・PM 法などの法規制等により, 前駆物質である NOx や揮発性有機化合物 (VOC) の濃度は減少しているが, 三重県内大気環境測定局 (測定局) のうち Ox を測定している一般環境測定局 (一般局) 23 局すべてで Ox は環境基準を達成していない。また, 緊急時の措置 (予報, 注意報) を発令する高濃度事象が毎年のように発生しており, 発令地域の広域化も見られている⁴⁾。

Ox の主成分はオゾン (O₃) であり, 太陽光を受けて大気中の NOx や炭化水素が光化学反応を起こし, アルデヒド等の化学物質とともに生成され

る。Ox が発生すると目や喉の痛み, ぜんそくの発作等を誘発し健康被害を生じさせるおそれがある。

一方, NOx は高温で物質が燃焼する際に発生する窒素酸化物の総称であり, そのうち一酸化窒素 (NO) と二酸化窒素 (NO₂) は, 自動車排ガスに多く含まれている。NO, NO₂ および O₃ は,



で表される化学平衡が成立しており, NOx は O₃ の生成と消滅に深く関わっているため, Ox の挙動において影響を与えると考えられている。特にこの反応のうち, 「NO + O₃ → NO₂ + O₂」の反応では, NO は O₃ と反応して NO₂ と O₂ になるため, オゾンを減少させる効果があり, 「NO タイトレーション効果」と呼ばれている⁵⁾。

三重県内の自動車排ガス測定局 (自排局) 8 局では, NOx, NO の測定は行っているものの Ox の測定を行っていないため, 自動車排ガスによる NOx と Ox の関係は明らかになっていない。

そこで, 本研究で Ox の生成における原因物質の一つである NOx を排出する自動車に着目し, 排ガスの影響が大きい沿道において, ポンプなどの機器を使用せず, 拡散原理により試料を捕集する「パッシブ法」⁶⁾による実態調査を行い, NOx や Ox の濃度変化等を調べるとともに, 実態調査で得られたデータをもとに, NOx と自動車交通量の関係性を検討した。

また, 実態調査と一般局のデータを比較し, パ

* 三重県環境生活部環境共生局廃棄物監視・指導課

** 三重県伊賀地域防災総合事務所環境室

*** 三重県紀北地域活性化局環境室

ッシブ法で得られた O_x 等のデータを、補完的に自排局のデータと組み合わせて活用できないかについて検討した。

次に、測定局の NO_x および O_x のデータを用いて、各項目における経年変化等を調査するとともに、 O_x 濃度の変動の要因を把握するため、 NO が O_3 と反応し NO_2 と O_2 になり、 O_3 を減少させる反応を加味した指標である、ポテンシャルオゾン (PO) を用いて検討した。

さらに、伊勢湾を含めた三重県周辺における O_x の挙動を把握するため、 NO_x および O_x の時間変化等について、濃度の水平分布図を用いて解析を行ったので報告する。

方法

1. 実態調査に係る調査地点および調査期間

自動車の排ガスに含まれる NO_x の O_x への影響を調査するため、三重県内の主要道路である国道23号線沿いの5地点を調査地点として選定した。また、沿道から離れ自動車による NO_x の影響が少ないと想定される保健環境研究所（四日市市）および鳥羽高校（鳥羽市）の2地点をブランク地点として選定した。

実態調査の調査地点を図1および表1に示す。これらの7地点において、2020年度春から2022年度秋までの計11季でサンプリングを行った。それぞれの調査期間を表2に示す。



図1 実態調査の調査地点 (M-GISを加工)

2. パッシブ法によるサンプリング方法

パッシブ法の捕集材には、 NO_2 含浸ろ紙（株式会社小川商会 OG-SN-10）、 NO_x 含浸ろ紙（株式会社小川商会 OG-SN-11）および O_3 含浸ろ紙（株式会社小川商会 OG-SN-16）を用いた。ろ紙は、小型パッシブサンプラーにセットし、図2のとおり遮光性の雨よけシェルター内に取り付けたうえ、高さ3mに設置した⁷⁾。

表1 実態調査の調査地点

地点番号	地点名	緯度・経度	備考
①	保健環境研究所 (四日市市)	34° 59' 30. 95" N 136° 29' 7. 16" E	ブランク
②	三浜 (四日市市)	34° 56' 46. 85" N 136° 37' 18. 39" E	一般局三浜敷地内
③	納屋 (四日市市)	34° 57' 55. 26" N 136° 38' 0. 17" E	国道23号沿い 自排局納屋近傍
④	白子 (鈴鹿市)	34° 50' 10. 45" N 136° 35' 14. 95" E	国道23号沿い 自排局国道23号鈴鹿近傍
⑤	小津 (松阪市)	34° 36' 57. 08" N 136° 30' 57. 66" E	国道23号沿い
⑥	長屋 (伊勢市)	34° 30' 23. 92" N 136° 42' 32. 68" E	国道23号沿い
⑦	鳥羽高校 (鳥羽市)	34° 27' 57. 13" N 136° 50' 51. 41" E	ブランク 一般局鳥羽高校敷地内

表2 実態調査の調査期間

	地点番号	調査期間
2020春	①-③	2020/5/14-2020/5/22
	④-⑦	2020/6/22-2020/6/29
2020夏	①-③	2020/7/22-2020/7/29
	④-⑦	2020/8/20-2021/8/27
2020秋	①-③	2020/11/4-2020/11/11
	④-⑦	2020/11/12-2020/11/19
2020冬	①-③	2021/1/28-2021/2/4
	④-⑦	2021/2/8-2021/2/15
2021春	①-③	2021/5/19-2021/5/26
	④-⑦	2021/5/20-2021/5/27
2021夏	①-③	2021/7/19-2021/7/26
	④-⑦	2021/7/20-2021/7/27
2021秋	①-③	2021/10/18-2021/10/25
	④-⑦	2021/10/19-2021/10/26
2021冬	①-③	2022/1/19-2022/1/26
	④-⑦	2022/1/20-2022/1/27
2022春	①-③	2022/5/18-2022/5/26
	④-⑦	2022/5/19-2022/5/27
2022夏	①-③	2022/7/27-2022/8/3
	④-⑦	2022/7/28-2022/8/4
2022秋	①-③	2022/11/15-2022/11/22
	④-⑦	2022/11/16-2022/11/23

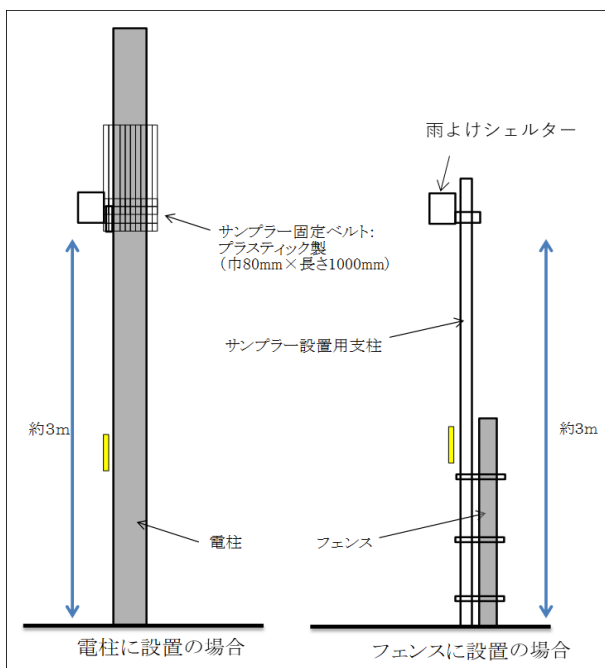


図2 実態調査のサンプラー設置状況

3. 試験溶液の調整および測定条件

3.1 NO_x, NO₂ および NO の定量

サンプリングした NO₂ 含浸ろ紙および NO_x 含浸ろ紙をそれぞれ PP 製スピッツ管に入れ、超純水 8 mL を加え 30 分静置した。静置後、溶出液をバイアル瓶に移し、オートアナライザー (BLTEC swAAt28) を用い、JIS K 0102 43.2.6 の流れ分析法による分析を行い、NO₂ および NO_x を定量した。また、NO 濃度は、次式により算出した。

$$[\text{NO}] = [\text{NO}_x] - [\text{NO}_2]$$

3.2 O_x の定量

サンプリングした O₃ 含浸ろ紙を PP 製スピッツ管に入れ、超純水 10 mL を加え 30 分静置した。静置後、溶出液をバイアル瓶に移し、イオンクロマトグラフ (DIONEX ICS-2000) を用い、硝酸イオン (NO₃⁻) を定量した。得られた値は、全国環境研協議会の実施要領⁶⁾に記載されている大気濃度換算式により、O₃ の大気中濃度に換算し、その値を O_x 濃度とした。

3.3 PO の定量

PO は、NO_x, NO₂ および O_x の濃度から、次式により算出した。

$$[\text{PO}] = [\text{O}_x] + [\text{NO}_2] - \alpha \times [\text{NO}_x]$$

なお、 α 値は、日本で推定された一般的な値である 0.1 を採用した⁸⁾。

4. 実態調査による現状把握

パッシブ法を用いた実態調査で得られた、各調査地点の O_x および NO_x の濃度等から、現状把握を行った。さらに、O_x および NO_x と交通量との関連性について考察した。

5. 実態調査と測定局のデータの比較

自排局では O_x の測定を行っていないため、測定局のデータ解析を行う際に、パッシブ法で得られた O_x 等のデータを、補完的に自排局のデータと組み合わせて活用できないか検討することを目的に、一般局の敷地内でパッシブ法によりサンプリングを実施した②三浜および⑦鳥羽高校におけるパッシブ法の NO_x および O_x の濃度と、これらの測定局で自動計測されたデータとを比較した。

6. 測定局のデータ解析

NO_x と O_x の関係性を検討するにあたり、近年新たな指標として PO が使用されている。そこで、測定局の NO_x および O_x と、これらを用いて算出した PO について解析を行った。解析対象とした大気環境濃度データは、一般局三浜、自排局納屋および一般局鳥羽高校の各測定局における、1989 年度以降の年間値および月間値である。

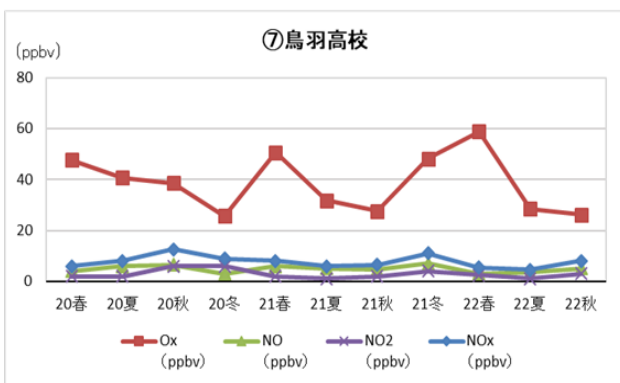
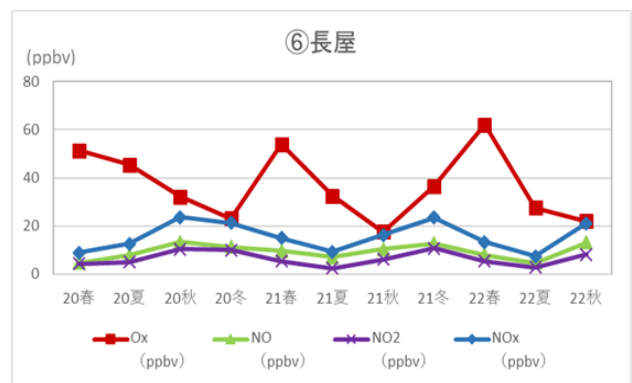
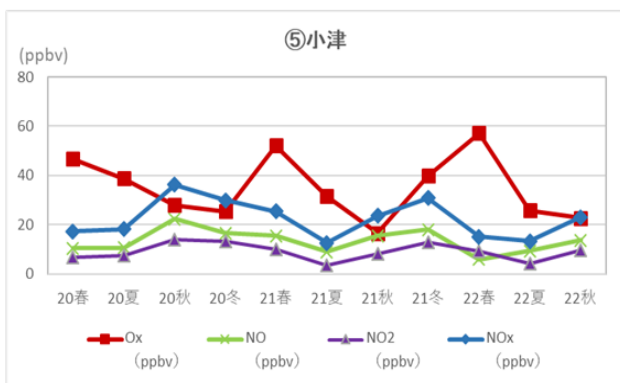
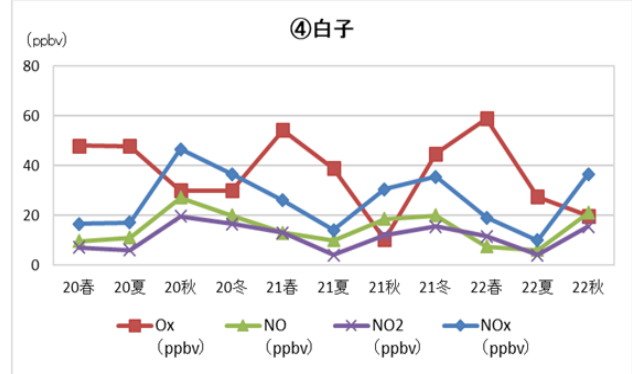
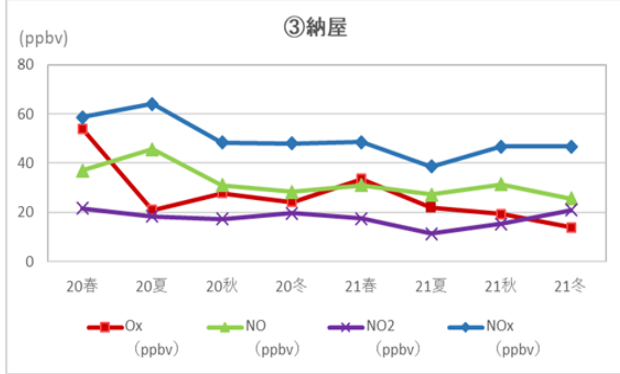
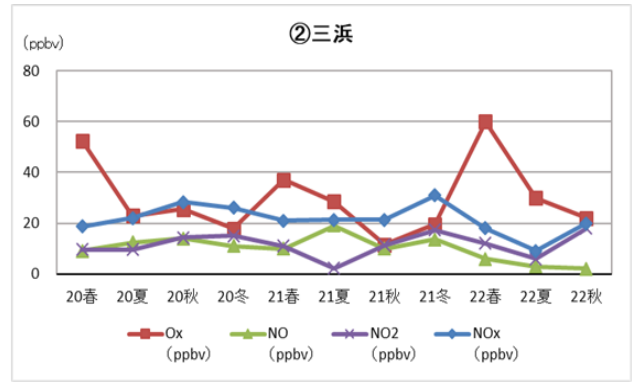
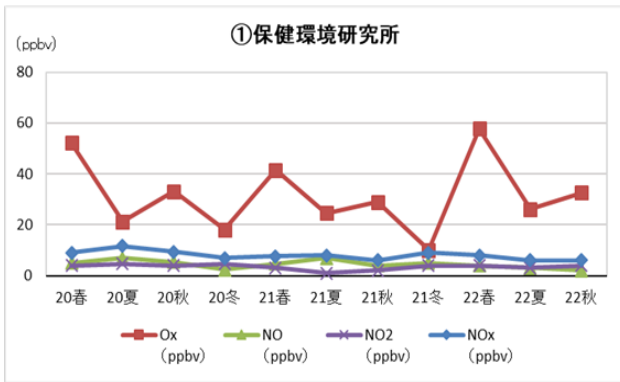
さらに、O_x の生成挙動を把握するために、2022 年 5 月 18 日の気象データと、全測定局の NO_x および O_x のデータを用い、NO_x 濃度と O_x 濃度の水平分布図を作成し、濃度変化および時間変化について考察した。

結果および考察

1. パッシブ法によるデータを用いた NO_x の O_x への影響調査

各調査地点のパッシブ法による O_x, NO_x, NO₂ および NO の濃度変化を図 3 に示す。O_x 濃度はすべての地点において、春が高く、40 ppbv から 60 ppbv 程度であり、秋冬は低い傾向を示した。これは、O_x が光化学反応により生成するため、通常春季や夏季の日射量が影響していると考えられる⁹⁾。③納屋の O_x は、他地点と異なる傾向を示し、20 ppbv 程度で推移していた。

NO_x 濃度は、自動車による影響が少ないブランク地点として選定した①保健環境研究所、⑦鳥羽高校が国道 23 号線沿いの地点と比較して低かった。国道 23 号線沿いの地点②三浜、④白子および



※納屋の2022 春-2022 秋は調査未実施

図3 パッシブ法による各成分の濃度変化 (Ox, NO, NO₂, NOx)

⑤小津のNOx濃度は、20 ppbv から 40 ppbv 程度で推移しており、秋、冬が高くなる傾向を示した。③納屋、⑥長屋のNOx濃度は、国道23号線沿いの他の地点と異なる傾向を示した。③納屋では、年間を通して、40 ppbv を超える高濃度で推移し

ており、一方の⑥長屋においては、20 ppbv 程度以下と低濃度で推移していた。③納屋のNOは、約30 ppbv で推移し、他地点と比較すると高濃度であった。

表3 各地点のNOx およびOxの濃度と交通量

地点名	NOx (ppbv)	Ox (ppbv)	大型車交通量※ (台/日)	全交通量※ (台/日)
③納屋	45	22	18724	50841
④白子	27	37	7600	40119
⑤小津	23	45	5789	42508
⑥長屋	16	45	2458	40619

※出典：「令和3年度 全国道路・街路交通情勢調査 一般交通量調査 集計表」(国土交通省)

<https://www.mlit.go.jp/road/census/r3/>

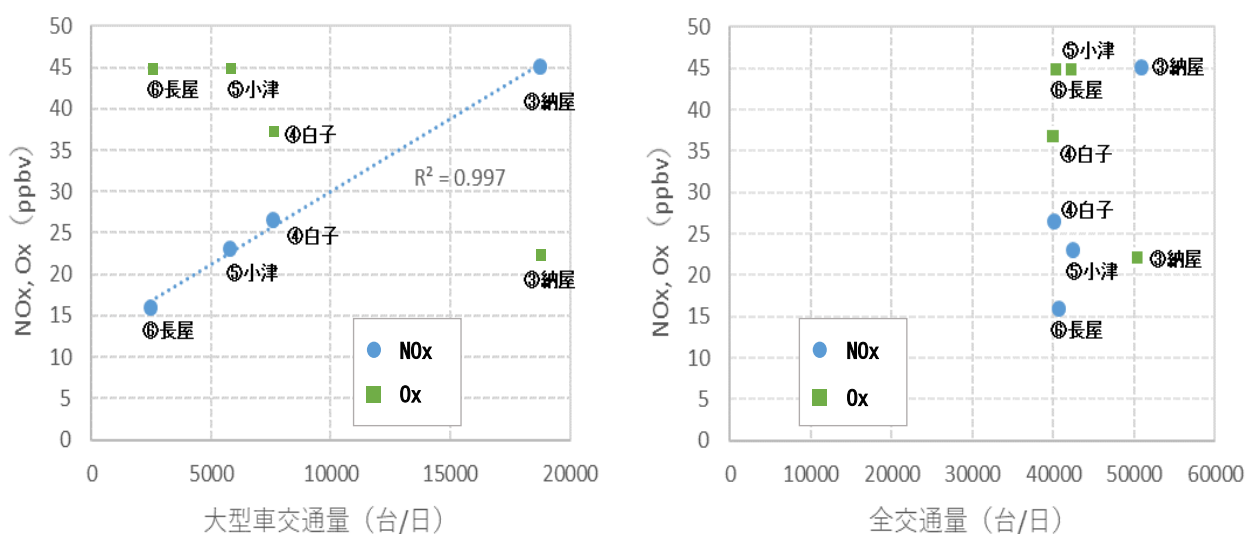


図4 各地点のNOx およびOxの濃度と交通量の関係

NOxの発生源として考えられる自動車の交通量とNOxの関連性を検討するため、国道23号沿いの③納屋、④白子、⑤小津および⑥長屋について、NOx濃度、Ox濃度と自動車交通量の関係を、表3および図4に示した。なお、自動車交通量のデータは国土交通省の令和3年のデータを使用した。図4のとおり大型車交通量とNOx濃度には、高い正の相関が見られるが、全交通量では交通量に大きな差がないことから、国道23号沿いのNOx濃度は大型車からの排出が大きく影響しているものと考えられる。

一方Oxについては、Ox濃度と大型車交通量、さらにOxの前駆物質であるNOx濃度とOx濃度に正の相関はみられず、Oxの生成には、他の要因が関係しているものと考えられる。例えば、③納屋においては、大型車交通量が他の地点の2倍を超えていることなどが要因となり、NOx濃度が年間を通して、高濃度で推移していると考えられる

が、Ox濃度は、他の地点と比較して低い傾向を示した。これは、NOxがOxの前駆物質であるとともに、NOタイトレーション効果があるため、NO濃度が高い③納屋において、NOがOxを消費し、見かけ上、Oxが低くなったと考えられる。

2. 実態調査と測定局のデータの比較

②三浜、⑦鳥羽高校の実態調査および一般局で取得したOx、NOxおよびNO₂の濃度について、比較を行った。その結果を図5に示す。図5のとおり、Ox、NOxおよびNO₂のいずれにおいても、パッシブ法と測定局の数値に相関があることが確認された。このことより、自排局納屋および自排局白子のようにOxを測定していない測定局についても、パッシブ法のデータを補完的に組み合わせることにより、NOxのOxに対する影響を評価することが可能であることが判明した。



図5 ②三浜および⑦鳥羽高校におけるパッシブ法と測定局データの各成分の濃度変化

3. 測定局のデータの解析

測定局のうち、一般局三浜、自排局納屋および一般局鳥羽高校について、NO_x および O_x の濃度推移を測定局データを用いて解析した。NO_x 濃度の年平均値の推移を図6に示す。また、一般局三浜、自排局納屋、一般局鳥羽高校のNO_x 濃度、O_x 濃度、これらの濃度から算出したPO濃度の月間平均値の推移を図7から図9に示す。なお、O_x 濃度は自排局では測定を行っていないことから、図8および図9は、一般局である三浜および鳥羽高校のみのデータとなっている。

自排局納屋のNO_x 濃度は、図6のとおり一般局三浜、一般局鳥羽高校と比較して常に高い濃度を

示しているが、2002年の自動車NO_x・PM法の施行以降、減少傾向が見られ、同法による規制の効果が裏付けられる結果となっている。

NO_x 濃度の月間平均値の推移について、図10のような国道23号線の西側に位置する自排局納屋と、東側に位置する一般局三浜を比較したところ、図7-2のとおり春季、夏季は自排局納屋の濃度が高く、冬季は、自排局納屋と一般局三浜とで同程度の濃度となることが確認された。図11は、各季節における四日市地域の特徴的な風向の出現頻度を示したものであり、秋季、冬季は北西寄りの風が主風向として出現しているのに対

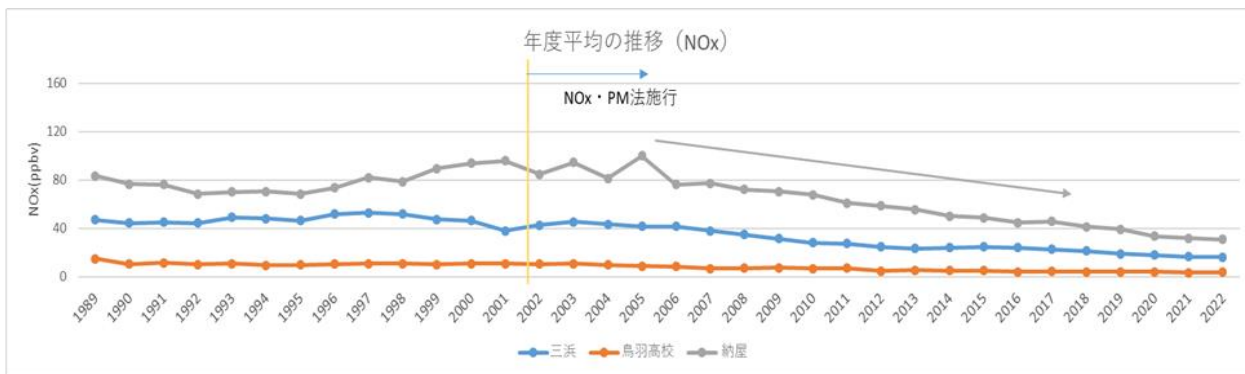


図6 三重県測定局のNOx年平均値の濃度変化

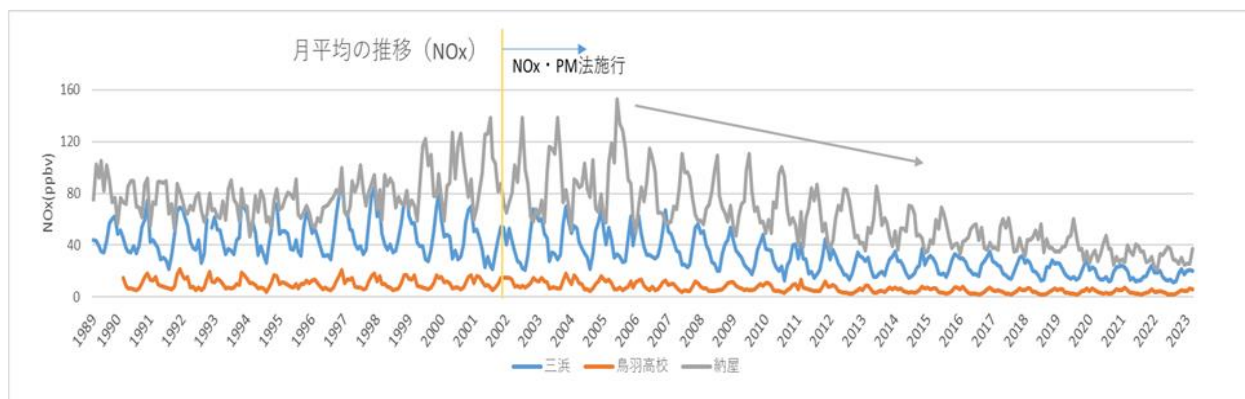


図7 三重県測定局のNOx月平均値の濃度変化

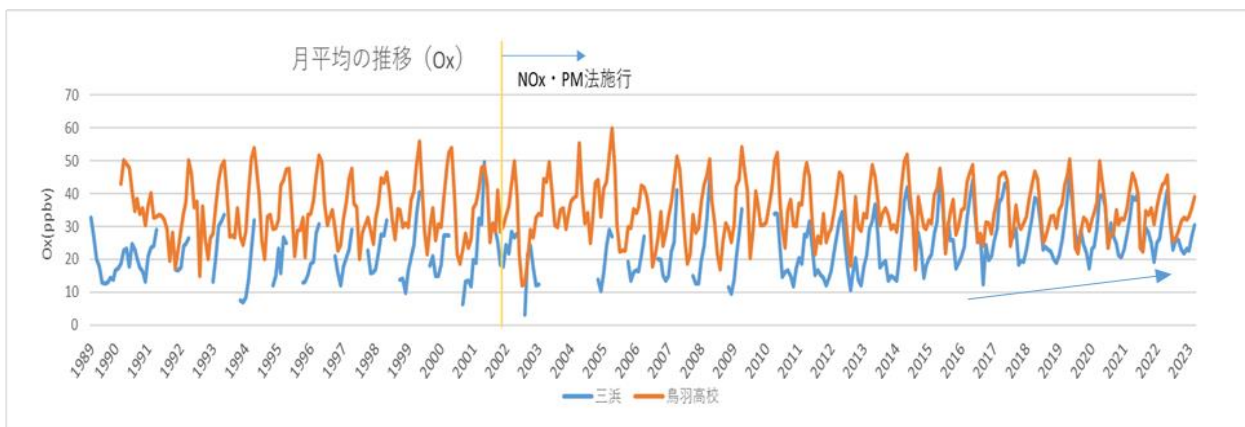


図8 三重県測定局のOx月平均値の濃度変化

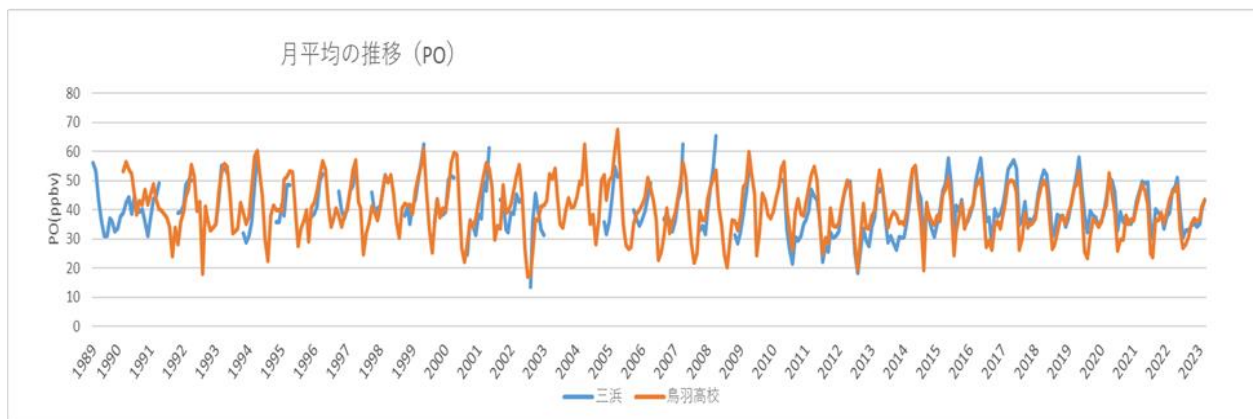


図9 三重県測定局のPO月平均値の濃度変化

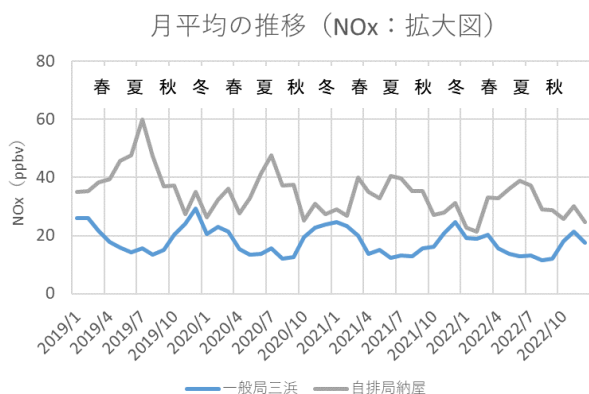


図7-2 自排局納屋および一般局三浜のNOx月平均値の濃度変化(拡大図)



図10 自排局納屋および一般局三浜と国道23号線の位置

し、春季、夏季は北西寄りだけでなく、南東寄りの風も出現している。したがって、このような気象条件が要因となり、自排局納屋と一般局三浜の間で、季節による特徴的な事象の発生に繋がっているものと推察される。

Ox 濃度は、前述のとおり一般局三浜では NOx 濃度が自動車 NOx・PM 法の施行以降、減少傾向であるにもかかわらず、図8のとおり近年漸増傾向にあり、今後さらなる要因解析が求められる。

PO 濃度は、図9のように 1990 年頃から横ばい傾向であり、一般局三浜と一般局鳥羽高校に大差はみられなかった。一般局三浜の NOx 濃度は一般局鳥羽高校より高く、Ox 濃度は、逆に一般局三浜の方が低い傾向を示した。これは一般局三浜が国道23号線に近く、大型車により NOx が高濃度となるものの、NO タイトレーション効果により見かけ上、Ox が低くなったと考えられるが、両地点の PO は同程度であったことから、同等の潜在的なポテンシャルを有していることを示唆している。

4. 測定局のデータを用いた県内 NOx および Ox の時間変化

伊勢湾を含めた三重県周辺における Ox の挙動を把握するため、Ox が高濃度となった 2022 年 5 月 18 日を典型的な分布のモデルケースとして、

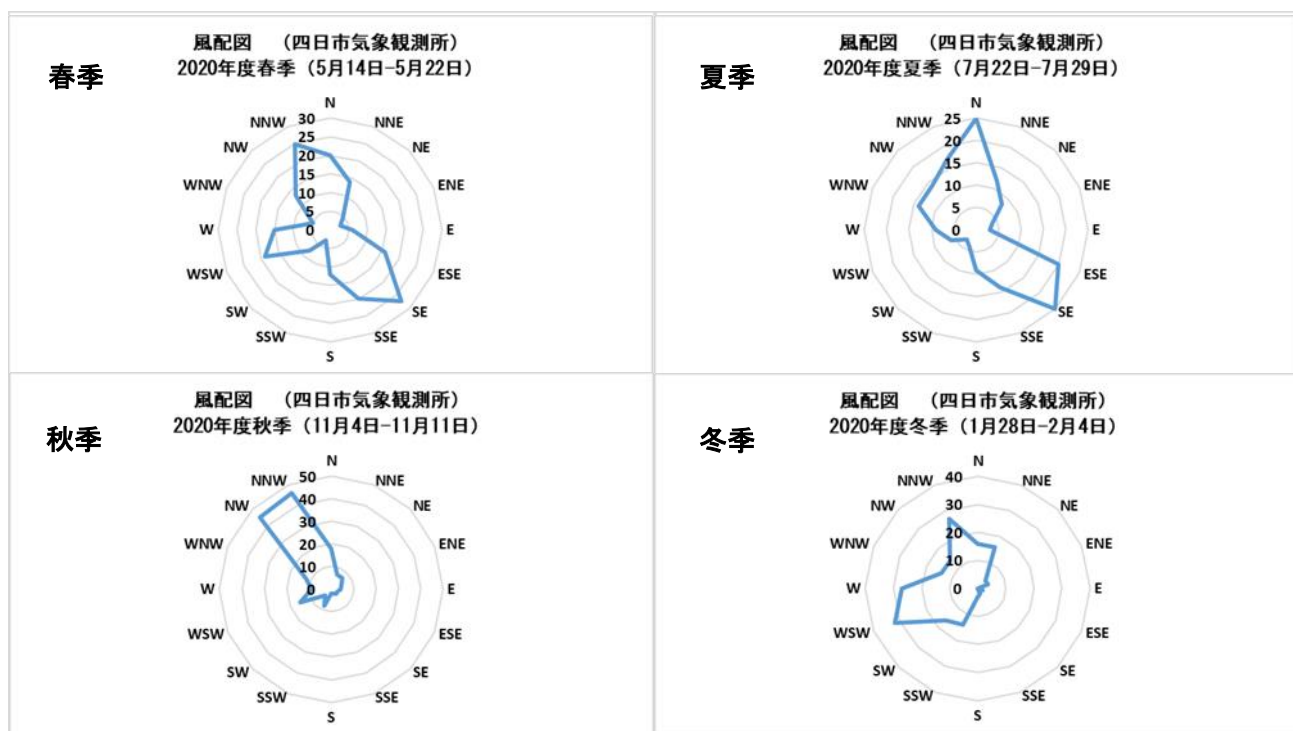


図11 各季節における風向の出現頻度(四日市市)

図1 2および図1 3に示した気象データと、図1 4に示した全測定局のNOxおよびOxのデータを用い、NOxの発生、Oxの生成における時間的変化について解析を行った。

5月18日の6時、12時、15時および18時における風向風速、NOx濃度およびOx濃度の水平分布を図1 5に示す。水平分布図の作成にあたっては、pythonとmpl_toolkits.basemapモジュールを利用し、「距離加重法（IDW：Invers Distance Weighting）」により求めた。5月18日6時の水平分布図のとおり、NOxは四日市、鈴鹿の国道23号付近で高濃度のエリアが発生した。その時間に対応するOx濃度は三重県の北勢・中勢地域全体で低かった。その後、NOxは北西寄りの風により伊勢湾方向に流され、伊勢湾上空で太陽光による光化学反応が起こり、Oxが生成され濃度が上昇した可能性がある。午後からは風向が南東寄りに変化したため、伊勢湾上空で生成したOxが三重県方向に流れ込み、三重県の海岸部や北勢・中勢地域の濃度が上昇、さらにOxの大部分が中勢地域から北勢地域へと移動して行く様子が観察された。千葉ら¹⁰⁾は、三重県内の北勢地域にある鈴鹿山系のブナ林でのO₃濃度調査において、標高の高い

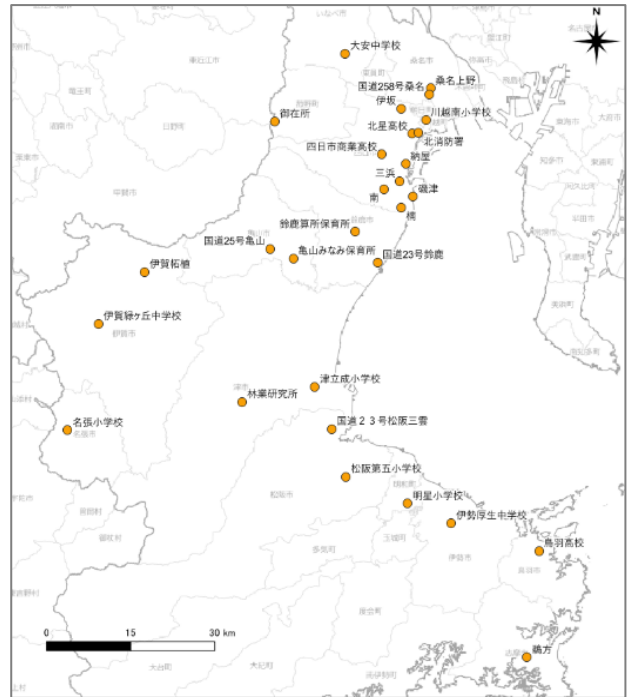


図1 4 三重県測定局配置図

地点ほどO₃濃度が高濃度で検出されていることを報告しており、鈴鹿山系の山麓に設置されている一般測定局大安中学校で高いO₃濃度が観測された場合、風向（主に南東の風）の影響を受け、ブナ林でO₃濃度が高まる可能性を示唆している。また、松隈ら¹¹⁾は、東京湾周辺で発生した1次汚染物質（NOx）が陸風で早朝に東京湾上空や相模湾上空に移動し、そこで日射の影響を受けてO₃濃度が上昇した後、海風により気塊は北上し、丹沢山系に高濃度O₃をもたらすことを報告しており、今回示した5月18日の三重県内の事象と類似性を有する可能性がある。

5月18日は図1 3の気象データのとおり、比較的気温が高く、日射時間も長かったことからOx発生の条件が整い、Oxが高濃度となったものと考え

風配図（2022年5月18日 四日市気象観測所）

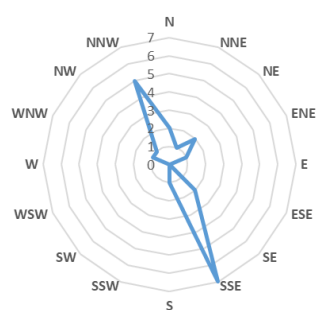


図1 2 2022年5月18日の四日市気象観測所における風配図

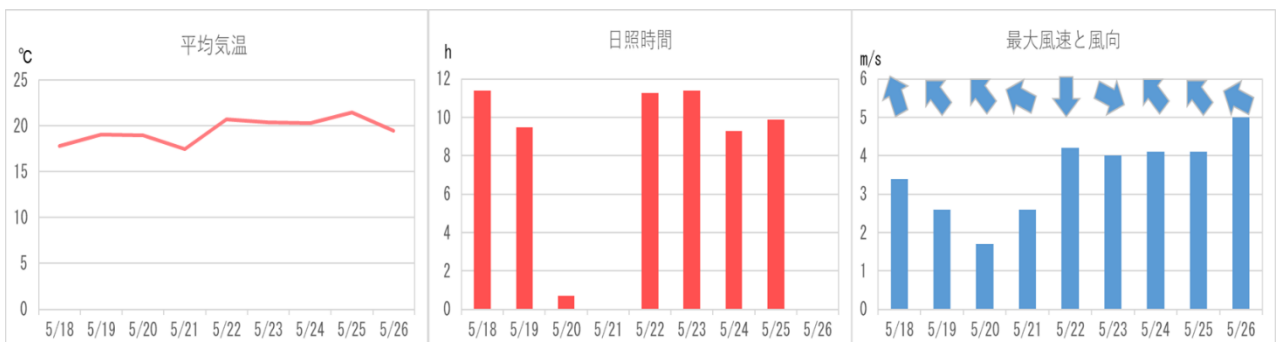
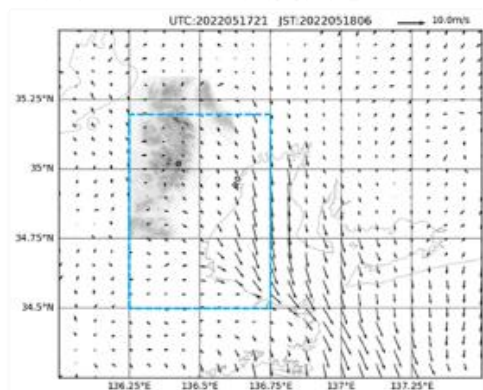
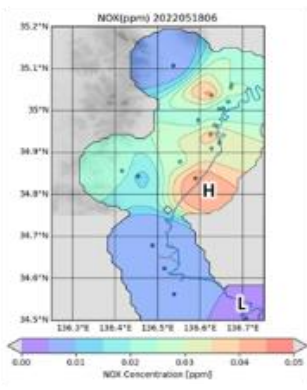


図1 3 2022年5月18日-26日の四日市気象観測所における気象

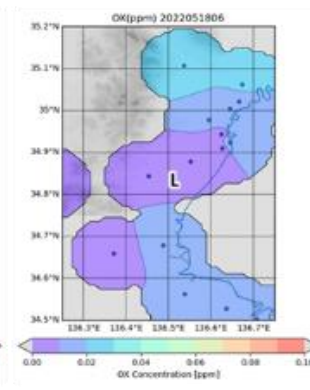
2022/5/18 6時 風向風速



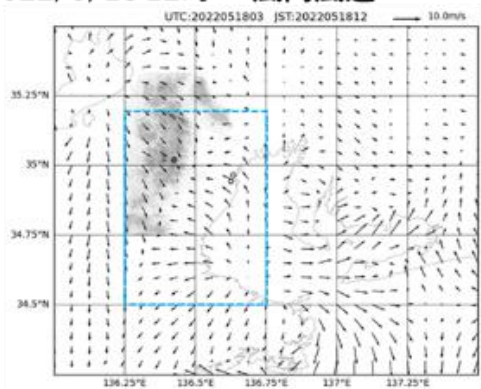
NOx



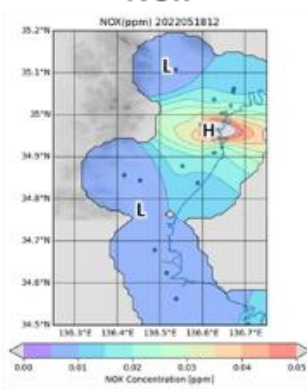
Ox



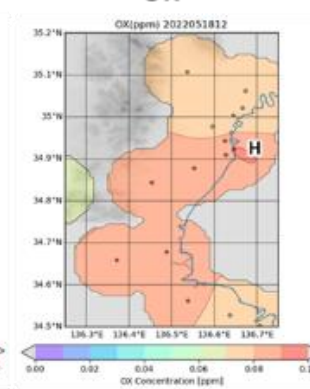
2022/5/18 12時 風向風速



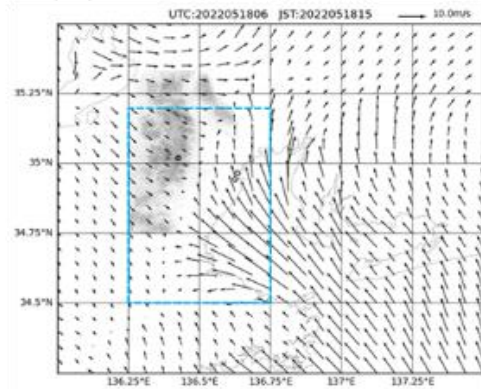
NOx



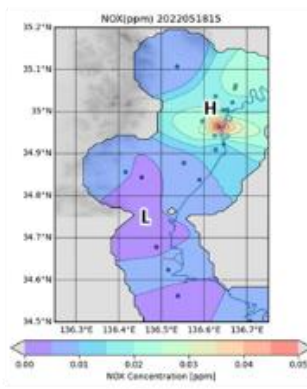
Ox



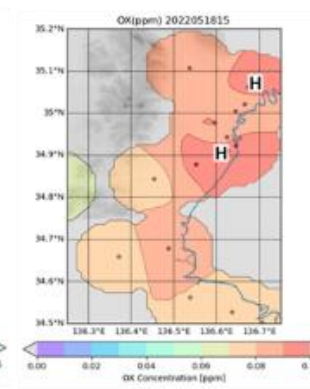
2022/5/18 15時 風向風速



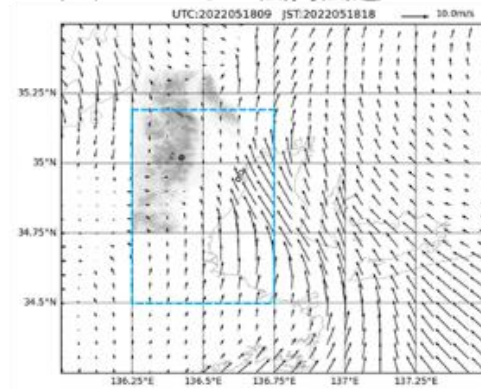
NOx



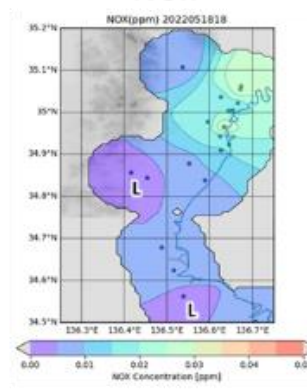
Ox



2022/5/18 18時 風向風速



NOx



Ox

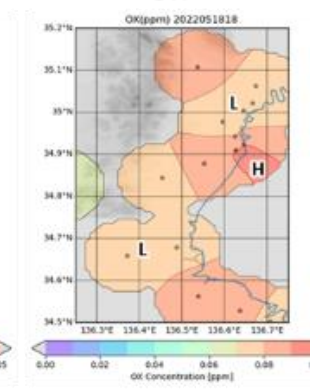


図 15 2022 年 5 月 18 日の風向風速と NOx および Ox 濃度の水平分布図

えられる。

さらに、図16のとおり、5月18日の高さ500m付近の 대기について、鉛直方向および水平方向の動きを検討したところ、近隣県を含め三重県、伊勢湾上空で滞留しており、当該気象条件もOxが高濃度となった要因の一つと考えられる。

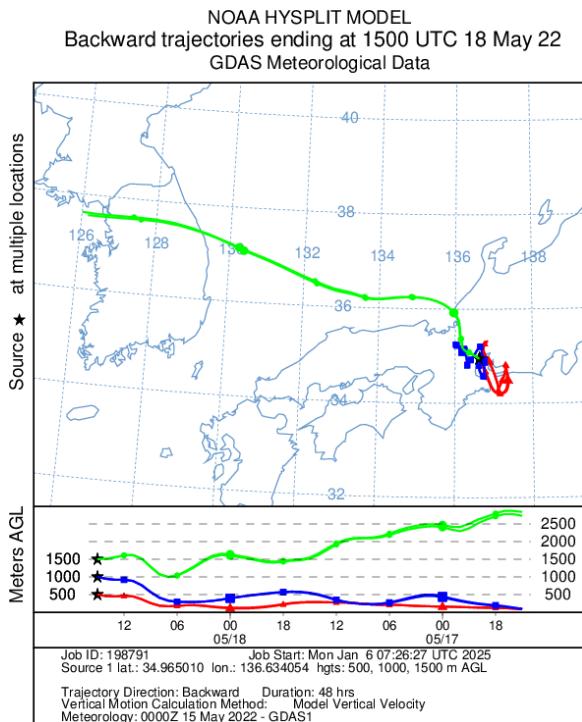


図16 2022年5月18日の後方流跡線

まとめ

NOxの生成には、大型車の交通量が関係していることが明確になり、大型車への対策がOxに係る基準達成への有効な対策となることが示された。

パッシブ法による実態調査と測定局のデータを比較したところ、データに相関がみられ、パッシブ法のデータを補完的に測定局のデータと組み合わせることにより、NOxのOxに対する影響を評価することが可能であることが判明した。

測定局のデータを解析したところ、2002年の自動車NOx・PM法の施行以降、特に自動車交通量の多い③納屋においてNOxが減少しており、自動車NOx・PM法がNOxの対策として効果的であったことが明確となった。

Oxが高濃度で検出された2022年5月18日について、NOxおよびOxの挙動を水平分布図により解析した結果、Oxの前駆物質であるNOxが、日射や風向などの気象条件の影響を受け、Oxに変

化・移動していくことが示唆された。特に、三重県北中勢地域で発生したNOxは、北西風により伊勢湾方向に流され、伊勢湾上空で太陽光によりOxへ変化した後、南東風により三重県方向に流れ込み、海岸部や北中勢付近でOx濃度が上昇する様子が確認された。

本研究では、Oxの生成原因の一つであるNOxに着目したが、今後は前駆物質として指摘されている揮発性有機化合物(VOC)等との関連についても、検討を重ねていく必要がある。

謝辞

本調査研究を実施するにあたり、パッシブ法による実態調査の際、サンプラーの設置場所の提供にご協力いただきました事業所および四日市市の皆様に深く感謝の意を表します。

また、本調査研究について、ご助言並びに水平分布図を作成・提供いただきました四日市大学環境情報学部千葉賢教授に、深く感謝の意を表します。

文献

- 1) 島 正之：大気環境と健康－日本における経験と世界の現状－，日健医誌，**29** (2)，122-129 (2020)。
- 2) 太田志津子：大気環境行政の現状と課題－大気環境の一層の改善に向けて－，環境技術，**52** (1)，5-9 (2023)。
- 3) 環境省水・大気環境局：令和4年度大気汚染状況について，https://www.env.go.jp/press/press_03287.html (2025.1.24 アクセス)
- 4) 三重県環境生活部環境共生局：令和5年度大気環境測定結果を公表します，<https://www.pref.mie.lg.jp/TOPICS/m0012500162.htm> (2025.1.24 アクセス)
- 5) 光化学オキシダント調査検討会：光化学オキシダント調査検討会 報告書，70-77 (2017)。
- 6) 横浜市環境科学研究所：短期暴露用拡散型サンプラーを用いた環境大気中のNO，NO₂，SO₂，O₃およびNH₃濃度の測定方法(改訂版)，2010。
- 7) 佐々木博行，佐藤詩乃，小武 希，猪又義広，水戸部英子，清水英幸，高橋善幸，家合浩明：パッシブサンプラーによる大気中オゾン濃度測定法の改良に関する検討，環境化学，

- 31, 40-46 (2021).
- 8) 勝間 孝：香川県における新指標を用いた光化学オキシダント評価について，香川県環境保健研究センター所報，**18**, 38-44 (2019).
- 9) 坂本祥一，熊谷貴美代，田子 博，菅田誠治：関東平野部における気象要因を考慮した近年の光化学オキシダント濃度変化の解析，大気環境学会誌，**57** (5)，109-118 (2022).
- 10) 千葉 賢，保黒時男：鈴鹿山系朝明川源流域ブナ林のオゾン濃度調査，四日市大学論集，**37** (2)，115-133 (2024).
- 11) 松隈大亮，板橋秀一，鶴野伊津志，若松伸司：丹沢山地における高濃度オゾンの広域移流現象の数値解析，大気環境学会誌，**47** (4)，173-178 (2012).