

【報文】

近年における群馬県内の光化学オキシダントに関する考察

一条美和子 齊藤由倫 熊谷貴美代 田子博

The Analyses of Photochemical Oxidants in Gunma in Recent Years

Miwako ICHIJO, Yoshinori SAITOH, Kimiyo KUMAGAI, Hiroshi TAGO

We made the detailed analyses regarding photochemical oxidants (Ox) concentration for the last decade in Gunma. The average of annual Ox concentration tended to increase at almost all locations, the bottom-up at lower level concentrations is likely to be one of the factors. The number of hours of high concentrations in excess of 0.120 ppm has decreased compare to 10 years ago. In the southern eastern Gunma, however, the number of hours of Ox high concentrations has increased significantly in May and September, and Ox monthly average is rising in those months, which is also considered to be one of the factors of the increased Ox yearly average. Employing statistical approaches, the territorial division of Ox concentration variation pattern in Gunma is nearly identical to the current classification of Ox warning. As a result of grouping the circadian pattern of Ox in the intermountain and plains, both patterns were divided into three groups. Our results from the patterns and back trajectory analysis indicated that Ox high concentrations in intermountain areas are greatly influenced by advection from the plains.

Key words : 光化学オキシダント (Ox) Photochemical Oxidants, 山間部 Intermountain Areas, クラスタ分析 Cluster Analysis

1. はじめに

光化学オキシダント (Ox) は、自動車や工場から排出された窒素酸化物 (NO_x) 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大気汚染物質である。2006 年度には大気汚染防止法の改正による VOCs 排出抑制が開始され、大気中の VOCs 濃度は減少しているものの、Ox 濃度は未だ全国のほぼすべての観測地点で環境基準を達成していない (環境省 水・大気環境局, 2012)。

Ox を含む多くの大気汚染物質の特徴として、移流や拡散によって広域化する性質がある。群馬県でも、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 (国立環境研究所, 2004, Ooka *et al.*, 2011)。さらに、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、発展目覚ましい中国大陸等から Ox などの大気汚染物質が日本に移流してくる可能性も指摘されている (大原ら, 2008, 光化学オキシダント調査検討会, 2012)。

以上のことから、Ox による汚染機構は非常に複雑であることが示唆され、環境基準達成に資する政策の立案のためには、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、常時監視のモニタリングデータをもとに解析を行うこととした。

大気中において O_x は NO_x との反応によって分解される。当県でも O_x 平均濃度は上昇傾向にあるが、特に直近 10 年の増加率は大きく、近年における濃度上昇は、 NO_x の減少に由来する O_x 分解の縮小が寄与している可能性が示唆されている（一条ら、2012）。そこで、今回は 2001 年度以降に焦点をあて、詳細な考察を行うこととした。また、大気汚染の広域化に伴い、県では都市部のみならず山間部についても観測網を拡大している。このため、山間部における近年の常時監視データを含めて、統計的手法を用いて県内における O_x 濃度の状況を分類するとともに、山間部の濃度変動パターンについて都市部と対比しながら解析したので報告する。

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のうち、図 1 に示す群馬県内 12 地点におけるデータである（付表参照）。地点については、2001 年度以降継続した観測データがある 10 局に加え、山間部に最近新設されたみなかみおよび嬭恋の 2 局を選定した。

群馬県の地形的特徴として、南東に関東平野、



図 1 調査地点

（白抜きの印はトレンド解析の対象外の地点）

北西に山間部が広がっている。平野部は比較的

都市規模が大きく、山間部では小さい。ここでは、沼田、みなかみ、東吾妻、嬭恋の 4 地点を山間部とみなした。なお、解析に用いたデータのうち 2012 年度のデータは速報値である。

2.2. 近年における O_x 濃度の経年変化

2001～2011 年度の O_x 濃度のトレンドを解析した。調査地点は図 1 に●印で示す 9 地点である。2009 年度以降に新設されたみなかみおよび嬭恋に加え、前橋は 2009 年度に局舎を移設したために時系列データの連続性が確立されていないことから、トレンド解析の対象外とした。解析には、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（国立環境研究所、2007）を用いた。なお、測定値等の取扱いについては、環境大気常時監視マニュアル（環境省 水・大気環境局、2010）に準拠した。

2.3. 統計的手法を用いた県内における O_x 濃度の状況把握

県内における春季から夏季の O_x 濃度パターンの地域的な特徴を識別するため、クラスター分析を行った。用いたデータは 2012 年 4～9 月における O_x の常時監視データであり、白土ら（2009、2010）の手法を参考に、SPSS を用いて計算を行った。1 時間値の欠測率は 1.09% であり、欠測値には前後の平均値を代用した。階層的クラスター分析の手法は、ward 法を採用した。その後それぞれのクラスターの特徴を把握するため、一元配置分散分析を用いてクラスター間の比較を行なった。検定法は、Tukey 法を採用した。

3. 結果および考察

3.1. 近年における O_x 濃度の経年変化

3.1.1. O_x 濃度の年平均値と年最大値

まず、 O_x 濃度の年平均値の推移を図 2 左に示す。年平均値はいずれの地点においても比較的類似した経年変化を示しており、2009 あるいは 2010 年度までは緩やかに増加し、その後やや減少していた。年平均値の変化率（傾き）は、全地点平均で 0.33 ppb/年であり、直近 10 年のトレンドをみると、ほとんどの地点においてやや増加傾向にあった。地点ごとの O_x の年平均値をみると、比較的都市規模の小さい地点

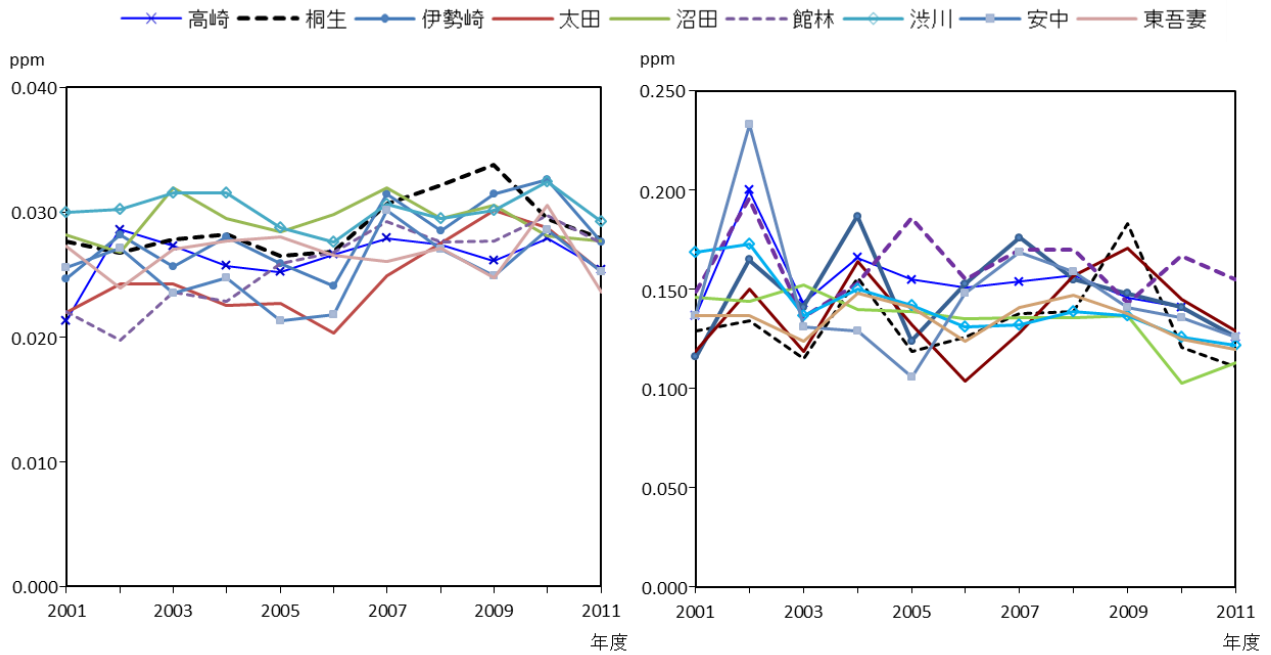


図2 Ox 濃度年平均値の経年変化（左）、Ox 濃度年最大値の経年変化（右）

において高い傾向にあったが、増加率は県の南東部に位置する館林や太田で大きかった（それぞれ 0.84、0.59 ppb/年）。これは、NOx 濃度の減少率が平野部のほうが大きく（一条ら、2012）、NOx による Ox の分解が平野部においてより縮小したためと考えられる。

一方、年最大値については、館林や伊勢崎といった平野部で比較的高く、沼田や東吾妻といった山間部では低い傾向にあった（図 2 右）。また、年最大値の変化率は全地点平均で-1.65 ppb/年と減少傾向にあり、2002 年の 1 時間値の最大値は安中で 0.223 ppm であったが、直近の 3 年では 2009 年の桐生における 0.183 ppm が最大であった。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が、その一方で年平均値は山間部ほど高くなく、反対に山間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しているという地域特性が示された。

3.1.2. Ox 年平均濃度上昇の要因解析

2001～2003 年度を前期、2009～2011 年度を後期とし、それぞれの平均を比較した（図 3）。前期および後期の 1 時間値について濃度帯ごとに比較すると、0.060～0.120 ppm の時間数がおよそ 25% 上昇し、0.120 ppm を超える高濃度は 40% 減少していた。一方、低濃度側をみると、0～0.019 ppm の時間数が減少し 0.020～0.039

ppm が増加しており、東吾妻を除くすべての地点で Ox 濃度が高濃度側にシフトしていた。したがって、Ox が注意報レベルの高濃度となる事象やその時間数は大幅に減ったが、低濃度側を中心に Ox 濃度は全体的に底上げされていることが示され、これが Ox 平均濃度の上昇をもたらしたと考えられた。

Ox 濃度のボトムアップの一因として、まず、測定方法の変更が考えられる。前期は 9 局中 6 局（うち 2 局は期の途中で変更）が湿式法による測定器であったが、後期は全ての局で乾式法を採用していた。理論上は、湿式オキシダント計から乾式オゾン計への変更により測定値が下がるはずであり、並行試験によってそのような結果が得られた例もある（国立環境研究所、2004）。しかし、実際には乾式法による測定値が高くなるケースも多いといわれており（山崎、2004）、変更前後で日中 Ox 濃度の年平均値は

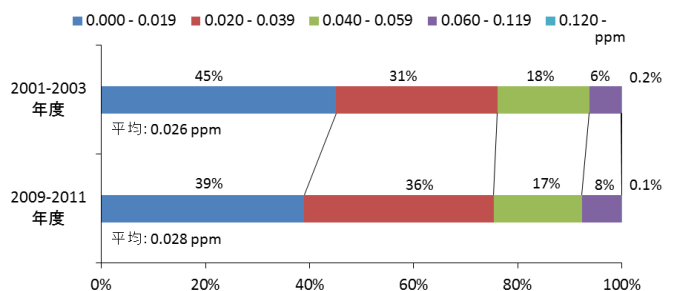


図3 Ox 濃度ランク別出現割合

関東地域および山梨県の一都七県平均で 13% 程度高くなっていったとの報告もある（阿相, 2006）。群馬県についてみると、2001 年度からすでに乾式法による常時監視を行っていた局は 3 局（高崎、渋川、沼田）、前期は湿式法で後期は乾式法に変更された局は 4 局（桐生、伊勢崎、太田、安中）あった。それぞれの Ox 濃度の年平均値を前期と後期とで比較すると、前者の平均値は 1% 増であったのに対し、後者は 13% 増であった。この結果のみから判断すれば、当県における Ox 平均濃度の上昇には、測定方法の変更が影響している可能性は否定できない。ただし、湿式法では局舎の温度環境や大気汚染状況にも左右されることから、Ox 濃度の様な上昇が単純に測定法の変更によるものとは結論づけられない。さらに、オゾン計の校正方法が変更されたことも濃度変化の一因である可能性がある。国際標準に統一するため 2010 年度からオゾン計の校正方法が変更されたが、現在の基準器は以前の方法と比べると 5~8% 濃度が低いとの報告がある（向井, 2011）。こうした測定機器由来の原因が取り除かれ、トレーサビリティが確立された 2010 年度以降の長期的な常時監視と解析が望まれる。

また、そのほかの Ox 平均濃度上昇の要因として、大陸や南関東からの移流や、成層圏オゾンの降下量の増加も可能性として挙げられる。地球温暖化が進行すると、成層圏オゾンの対流圏への降下量が増加することをシミュレーションにより明らかにした報告もあることから（Sudo *et al.*, 2003）、ここ 10 年間の気象の変化が Ox 濃度の上昇に寄与している可能性もある。県南東部に位置する館林を例にとると、後期における 4~9 月の平均気温は、前期に比べ約 0.6°C 上昇していた。短期的な平均気温のわずかな上昇が、成層圏オゾンの降下量をどれほど増加させるかは推計できないが、近年の平均気温の上昇が成層圏オゾンの降下量増加に寄与しているとも考えられる。

月別の平均濃度の経年変化を図 4 に示す。いずれの月も増加傾向にあったが、その増加率は 5 月および 9 月がもっとも大きかった（それぞれ 0.73、0.70 ppb/年）。東京都でも同様な傾向が示されており、2000 年度以降における月平

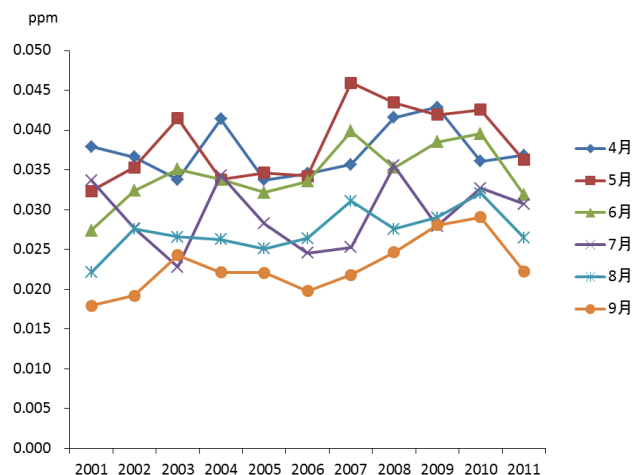


図 4 月別平均濃度の推移（2001~2011 年度）

均値の増加率は、やはり 5 月と 9 月でもっとも大きかった（星ら, 2013）。

Ox 濃度が 0.120 ppm を超えた時間について、出現状況を詳しく調べてみた。Ox が高濃度となった時間を前期と後期で比較したところ、前述のとおり県全体としては減少していたものの、地点別にみると桐生、伊勢崎、太田、館林の県南東部に位置する地点では増加していた（図 5）。この 4 地点について月別にみると、高濃度時間数は 5 月にもっとも増加しており（前期 2 時間、後期 85 時間）、9 月も前期の 4 倍以上に増加していた。

したがって、群馬県における Ox 年平均濃度の上昇は 5 月および 9 月の濃度上昇に起因し、さらにこれは当月における県南東部の高濃度時間数の顕著な増加によるものと推察される。しかし、なぜこれらの月で県南東部においてのみ Ox が高濃度になりやすくなったのか、その原因を明らかにするためにはさらなる解析が必要である。

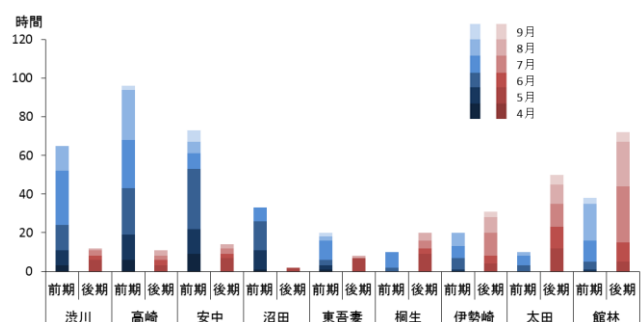


図 5 前期および後期における Ox 濃度 0.120 ppm 以上の時間数の比較（2012 年度）

3.2. 統計的手法を用いた県内における Ox 濃度の状況把握

3.2.1. クラスタ分析による Ox 濃度変動パターンの地域分割

春季および夏季における県内各地点の Ox 濃度の変動パターンを識別するため、それぞれの地点における 4~9 月の 183 日間の連続した Ox 濃度の変動のパターンに対してクラスタ分析を行った。すなわち、同日に同様の日内変動パターンを示した地点同士が同じグループとして分類されるようにした。デンドログラムから県内 12 地点は大きく 2 群に分かれ、山間部 4 地点同士は距離が近く類似しており、そのほかの 8 地点（平野部とする）同士もそれぞれに距離が近く類似した結果となった（図 6）。平野部は、さらに県南東部と中・西部に分類された。これは、当県における光化学オキシダント注意報の発令地域区分とほぼ同じであり、現在の区分の妥当性が統計的に支持された結果となった。

Dendrogram using Ward Method

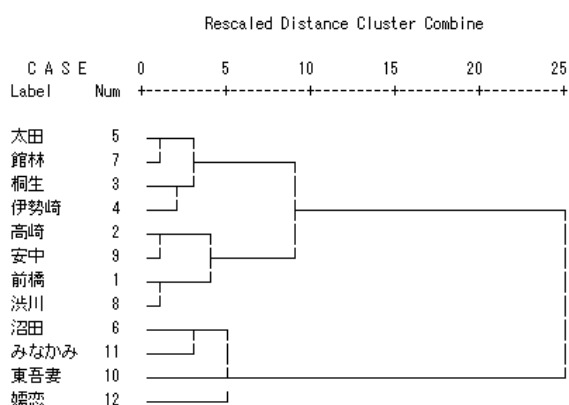


図 6 クラスタ分析を用いた Ox 濃度変動パターンの地域分割（2012 年 4~9 月）

3.2.2. 平野部と山間部における Ox 濃度の日内変動パターンの違い

前節で、Ox 濃度の変動パターンは平野部と山間部に大きく分類されたことから、それぞれにおける日内変動のパターンにどのような違いがあるかを調べた。平野部、山間部それぞれに属する地点について、クラスタ分析を用いて日内変動パターンのグループ分けをした。すなわち、183 日を Ox 濃度の日内変動パターンに着目して 3 つのグループに分けた。その結果、

それぞれのグループにおける日内変動は図 7 に示す 3 パターンに従うことが示され、それぞれ次のように特徴づけられた。

pattern 1: 平坦型（朝方から比較的濃度が高く、日内変動が小さい）

pattern 2: 日中上昇型（午前中から大きく濃度が上昇し、一山型をとる）

pattern 3: 低濃度型（緩やかな日中上昇型ではあるが、全体的に濃度は低い）

平野部と山間部とでそれぞれのパターンを比較すると、pattern 1 はどちらもほぼ同様の変動を示しており、pattern 3 は平野部のほうが日最大値は高かったものの 15 時にピークをむかえるという変動パターンについては両者に大きな差はなかった。pattern 2 には若干の違いが見られ、山間部の pattern 2 は、11 時頃から上昇が緩やかになり、午前中に肩があるような一山型を示していた。また、平野部のピークは 16 時、山間部は 17 時とわずかではあるものの山間部で遅れていることから、高濃度の Ox が平野部から山間部に運ばれてきている様子がうかがえた。

3.2.3. 山間部における Ox 濃度の日内変動パターン

前節において pattern 2 は山間部特有の挙動を示したことから、pattern 2 に着目して解析を行うこととした。山間部に属する 4 地点について地点ごとに Ox 濃度の地域特性をみることで、比較のために平野部に属する館林を加えた。

図 8 は、それぞれの地点における Ox 濃度の日内変動について、pattern 2 に属するもののみを抽出して示したものである。山間部の 4 地点については、いずれの地点においても 11 時頃まで大きく濃度が上昇し、その後緩やかな上昇を続け、17 時に最大値となる形状をとっていた。特に嬭恋およびみなかみにおいてそれが顕著に表れており、緩やかな二山型を示していた。

嬭恋およびみなかみで見られる二度の濃度上昇は、それぞれ別の要因によるものと推察される。午前中の上昇は、館林との比較から、平野部で一般的に見られるものと同様に光化学反応によるものと考えられる。ただ、嬭恋では、午前 8 時頃から他地点に先がけて濃度が上昇しており、これについては光化学反応だけでは説明

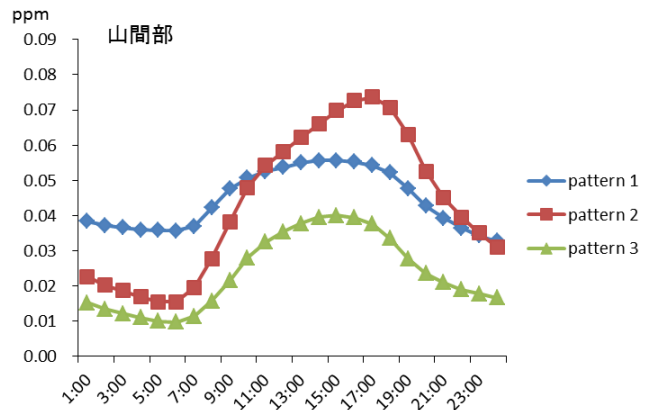
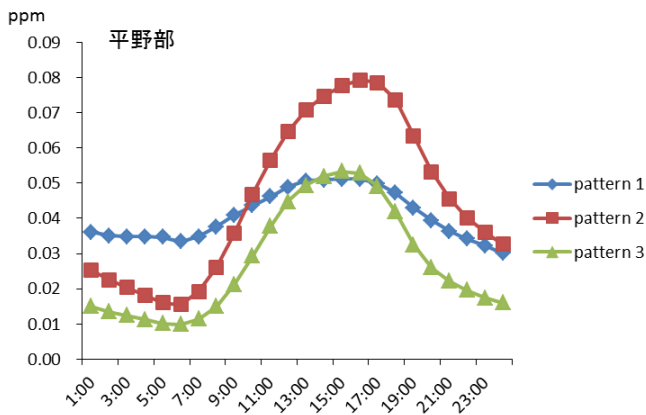


図7 平野部および山間部における日内変動パターン (2012年4~9月)

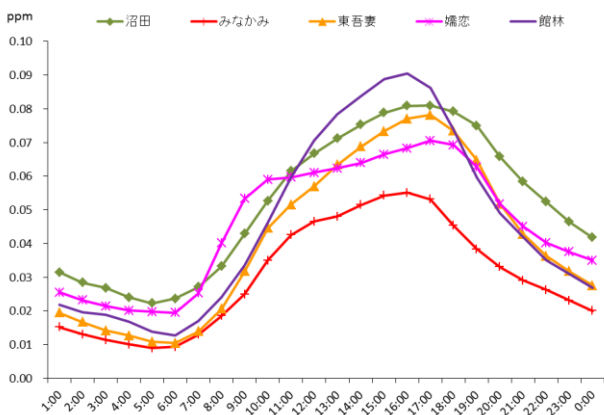


図8 各地点におけるOx濃度の日内変動パターン (pattern 2; 2012年4~9月)

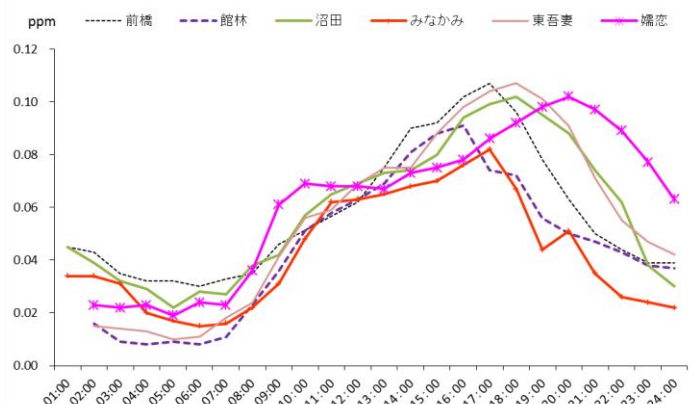


図9 2012年6月18日における各地点のOx濃度

できず、別の要因も寄与していると考えられる。前述した成層圏オゾンの降下も寄与している可能性があり、さらに嬭恋の標高(約930 m)がほかの山間部4地点(約400 m)に比べて高いことも、関係があるかもしれない。一方、夕方以降の再上昇は平野部では見られず、発生源から離れた嬭恋およびみなかみに特異的であったため、光化学反応以外の要因、例えば平野部からの移流である可能性が高い。

一例として、山間部でOxが比較的高濃度となった2012年6月18日の各地点におけるOx濃度の推移を図9に示す。Ox濃度のピークが館林、前橋、東吾妻と北西方向にシフトしていることから、山間部における高濃度のOxは、平野部から運ばれてきていることが示唆される。このことから、夕方の濃度上昇は、平野部からの移流であると考えられる。沼田や東吾妻、ひいては県平野部も南関東からの移流の影響を受

けてはいるであろう。しかし、地域的な光化学反応による濃度上昇ピークに隠れ、一山型を示していたものと考えられる。一方、嬭恋およびみなかみは、都市部からもっとも離れた地点であり、さらに付近に発生源がほとんどない。そのため、移流によるOxの上昇が他地点からやや遅れてみられ、光化学反応による上昇とは別に二度目のピークとして観測されたと推察される。

また、2012年度に県内でもっともOxが高濃度になった時刻(2012年7月27日17:00、館林で0.164 ppm)における後方流跡線図を図10に示す。この日は県南東部を中心にOx濃度が上昇した日であるが、嬭恋における日最大値は0.046 ppmでありpattern 3(低濃度型)に属する日であった。図10から、嬭恋における気塊は、平野部に位置する前橋や館林とは異なった方向から運ばれていることがわかる。これは、

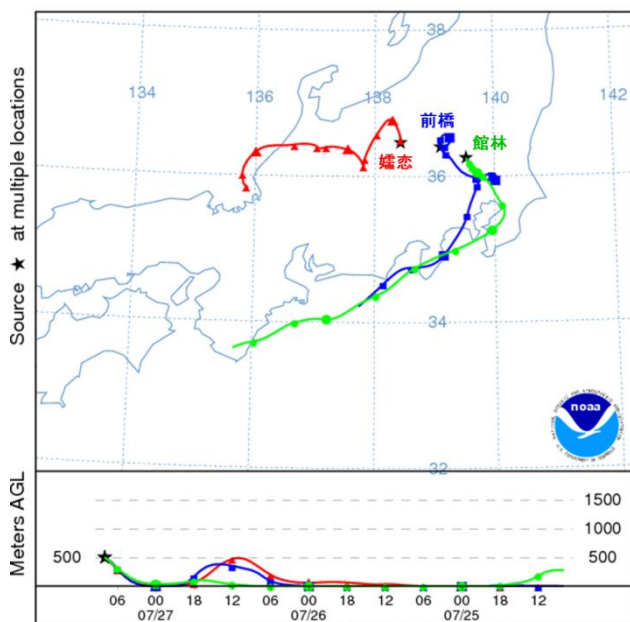


図 10 2012 年度県内でもっとも高濃度になった時刻 (2012 年 7 月 27 日 17:00) における後方流跡線図 (前橋 (■) 0.097 ppm、館林 (●) 0.164 ppm、嬭恋 (▲) 0.044 ppm)

嬭恋のみならず山間部のほかの地点においても同様の傾向であった。さらに、データは示していないが、2012 年度に山間部において Ox 濃度の 1 時間値の最高値が 0.080 ppm を超えた日の 8 割以上は pattern 2 に属していた。山間部における Ox の高濃度は、平野部からの移流の影響を大きく受けるものと推察される。

したがって、平野部における高濃度の Ox が山間部まで到達しないときは一日を通して比較的低濃度であり、山間部で高濃度の Ox が観測されたときは平野部からの移流の影響が大きいことが示唆された。

4. まとめ

近年における群馬県内の Ox の状況をまとめたところ、以下のことが明らかとなった。

Ox 濃度のトレンドとして、ほぼすべての地点で年平均値はやや増加傾向にあり、特に比較的都市規模の大きい地点で顕著であった。Ox 濃度上昇の一因として、低濃度側のボトムアップが示されたが、その原因としては他地域からの移流や NOx 濃度の低下のほか Ox 濃度の測定方法の変更や成層圏オゾンの降下量増加等が考えられ、今後の長期的な監視と解析が求めら

れる。また、0.120 ppm を超えるような高濃度となる時間数は 10 年前と比較して全県では 4 割ほど減少していたものの、県南東部においては大幅に増加していた。特に 5 月および 9 月で顕著であり、当月の高濃度時間数の増加も、Ox 濃度年平均値を上昇させている要因のひとつであることが示唆された。

統計的手法を用いて群馬県における Ox 濃度変動パターンを地域分割したところ、山間部と平野部に大きく分けられ、現在の光化学オキシダント注意報の発令地域区分と整合する結果が得られた。さらに、平野部および山間部における Ox 濃度の日内変動を分類したところ、いずれの地点においても、平坦型、日中上昇型、低濃度型の 3 つのパターンに分けられた。嬭恋をはじめとする山間部における日中上昇型は、極大値を二つ有する二山型をとっており、Ox が高濃度になった日のほとんどがこのグループに属していた。山間部で観測される高濃度の Ox は、平野部からの移流の影響を大きく受けていることが示唆された。

謝辞

国立環境研究所・II 型共同研究グループの大気時間値集計解析プログラムを用いた。ここに記して謝意を表する。

文献

- 阿相敏明、2006: 湿式法から乾式法への変更で評価の変わる関東地域における光化学オキシダント濃度、全国環境研会誌、**31** (2)、41-47.
- 星純也、石井康一郎、2013: 関東地域における揮発性有機化合物 (VOCs) 排出量の変化と光化学オキシダント生成の関係について、大気環境学会誌、**48** (5)、215-222.
- 一条美和子、熊谷貴美代、2012: 群馬県における光化学オキシダントの状況、群馬県衛生環境研究所年報、**44**、19-27.
- 環境省 水・大気環境局: 環境大気常時監視マニュアル 第 6 版、2010.
- 環境省 水・大気環境局: 平成 23 年大気汚染状況報告書、2012、10.
- 国立環境研究所、2004: 西日本及び日本海側を

中止とした地域における光化学オキシダント濃度等の経年変動に関する研究、国立環境研究所報告第 184 号。

国立環境研究所、2007: 日本における光化学オキシダント等の挙動解明に関する研究、国立環境研究所報告第 195 号、208。

光化学オキシダント調査検討会（環境省）、2012: 光化学オキシダント調査検討会 報告書－今後の対策を見据えた調査研究のあり方について－。

向井人志、2011: オキシダント測定器の校正法について－2009 年度に改正された環境大気常時監視マニュアル第 6 版－、第 3 回 光化学オキシダント調査検討会資料。

大原利眞、鶴野伊津志、黒川純一、早崎将光、清水厚、2008: 2007 年 5 月 8, 9 日に発生した広域的な光化学オゾン汚染－オーバービュー－、大気環境学会誌、**43** (4)、198-208。

Ooka R, Khiem M, Hayami H, Yoshikado H, Huang H, Kawamoto Y. 2011: Influence of meteorological conditions on summer ozone levels in the central Kanto area of Japan, *Procedia Environmental Sciences*, **4**, 138-150.

白土新太郎、柳沢幸雄、2009: 関東地域における大気常時監視データを用いたクラスター分析結果による地域特性解析、平成 21 年 50 回大気環境学会要旨集、413。

白土新太郎、柳沢幸雄、2010: 関東地域のオキシダント汚染の現状、平成 22 年大気環境学会関東支部講演会資料。

Sudo K, Takahashi M, Akimoto H.2003: Future changes in stratosphere-troposphere exchange and their impacts on future tropospheric ozone simulations, *Geophysical Research Letters*, **30** (24), 2256.

山崎誠、2004: 福岡市における光化学オキシダントの経年変動（第 2 報）（1980-2003）、福岡市保健環境研究所報、**30**、85-88。

付表 調査地点の概要

地点名	場所	概要
前 橋	衛生環境研究所敷地内	2009年度に前橋保健福祉事務所から移設。市街地からやや離れた田畑が広がる地点に位置している。
高 崎	高崎市勤労青少年ホーム駐車場	周辺は商業および住宅地域であり、近くに幹線道路が複数ある。
桐 生	桐生市立東小学校敷地内	周辺は商業および住宅地域であるが、少し離れると丘陵地となる。
伊勢崎	伊勢崎市立南小学校敷地内	周辺は商業および住宅地域である。市役所の北西に位置し、付近の道路は交通量が多い。
太 田	太田市立中央小学校敷地内	太田市の中心部に位置するが、付近に大規模な工場などの固定発生源が多数ある。
沼 田	沼田市立沼田小学校敷地内	山間地であり、冬には積雪がある。比較的中心街に位置し、付近には国道が走っている。
館 林	館林市民センター敷地内	夏は記録的な高温になることがあり、冬は晴天が続き乾燥した北西風が吹く。
渋 川	渋川低区配水場敷地内	丘陵地であり周辺は住宅地域である。固定発生源からはやや離れている。
安 中	安中市立安中小学校敷地内	丘陵地であり周辺は商業および住宅地域である。付近に幹線道路と線路があり、東には固定発生源がある。
東吾妻	東吾妻町立原町小学校敷地内	山岳地帯に位置する。付近に国道と線路が走っている。冬季には積雪がある。
みなかみ	みなかみ町カルチャーセンター敷地内	山岳地帯に位置し、冬季には積雪がある。年間を通して比較的气温が低い。2009年度から測定を開始した。
嬭 恋	嬭恋村運動公園敷地内	山岳地帯に位置し、冬季には積雪がある。気温は年間を通して12地点の中でもっとも低い。2011年度から測定を開始した。