

大気汚染の現状とVOCの役割

京都大学大学院

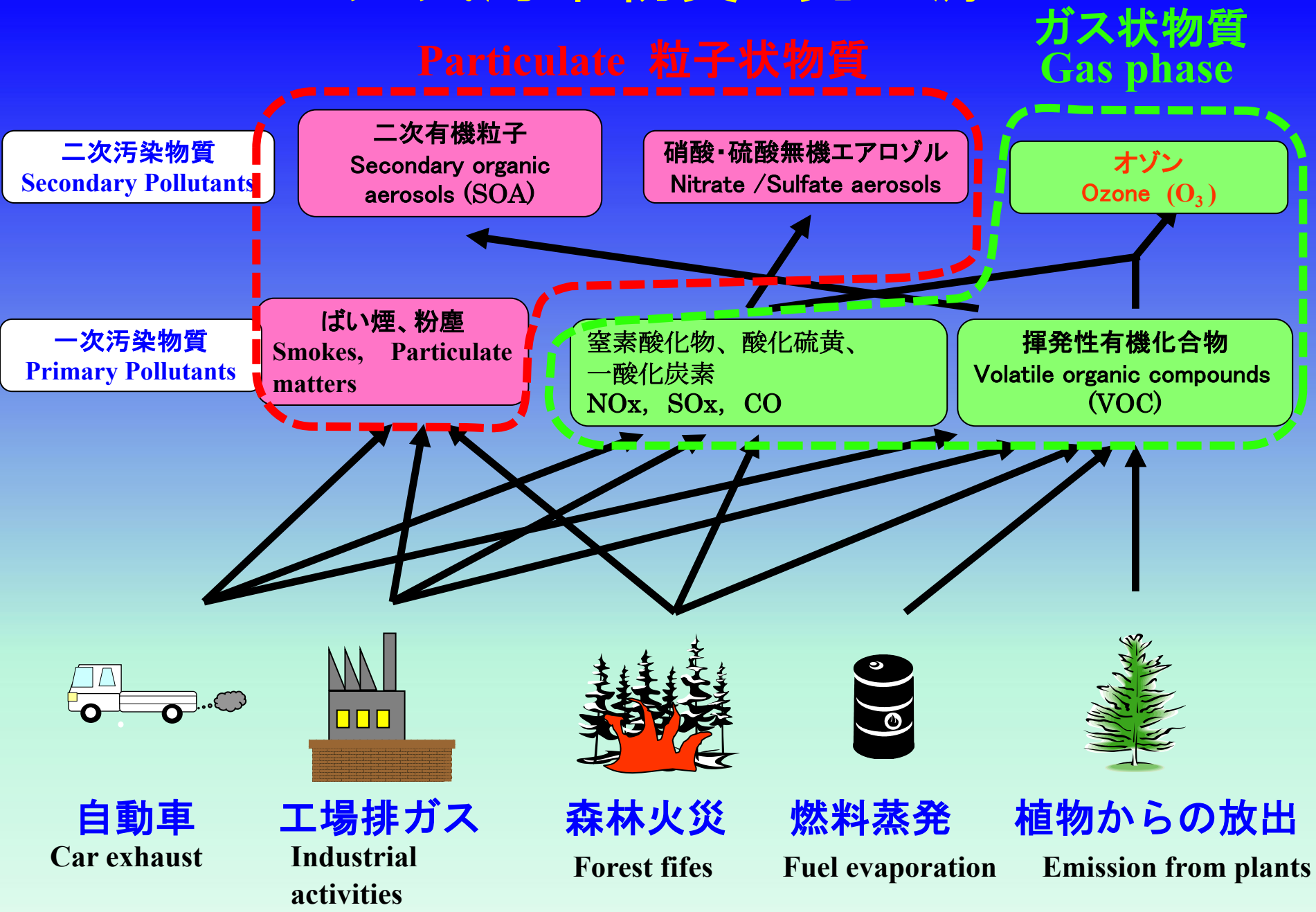
人間・環境学研究科 地球環境学堂

国立環境研究所 地域環境保全領域

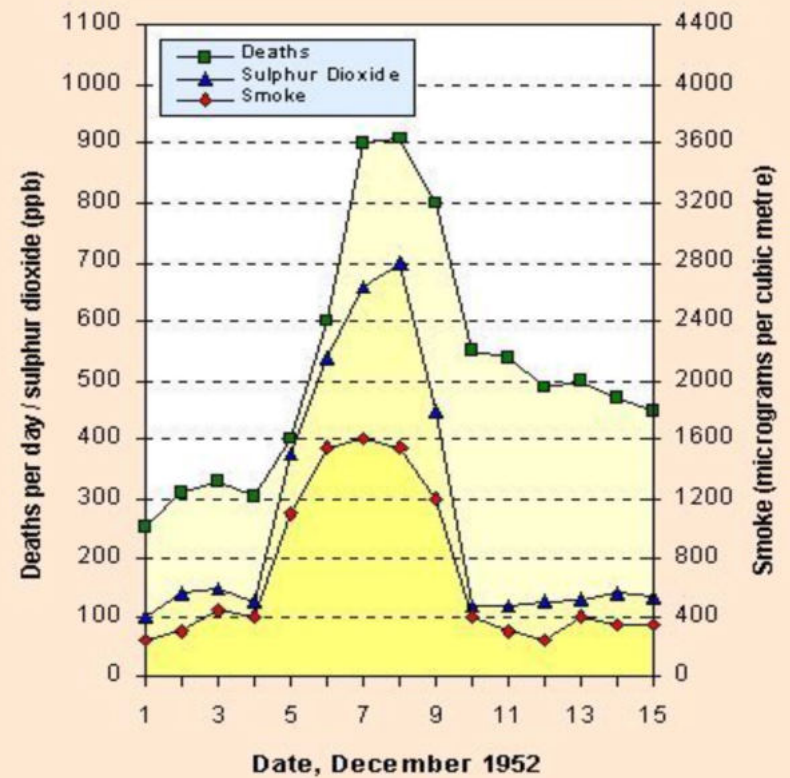
Yoshizumi Kajii

梶井克純

大気汚染物質と発生源



London smog in 1952



スモッグによるロンドンの死者

1952年12月 Dec. 1952

**ロンドン全市4日間に約4000人が死亡
(大部分が心臓疾患、呼吸器障害)**

**4 thousand people in London died
during 4 days due to heavy smog
attacked in London in Dec. 1952.**

Smog(スモッグ) = Smoke(煙) + Fog(霧)

自動車排気ガスなどが原因となつ光化学的に発生するオゾンやアルデド

Aldehydes and ozone from photo-chemical reactions of car exhaust

Los Angeles type smog
ロサンジェルス型スモッグ
(光化学スモッグ)
Since 1960

石炭や質の悪い燃料を燃焼したときに発生する亜硫酸ガスやばい煙など

Either Smoke or SO₂ generated from low quality coal burning

London type smog
ロンドン型スモッグ
Since 1950

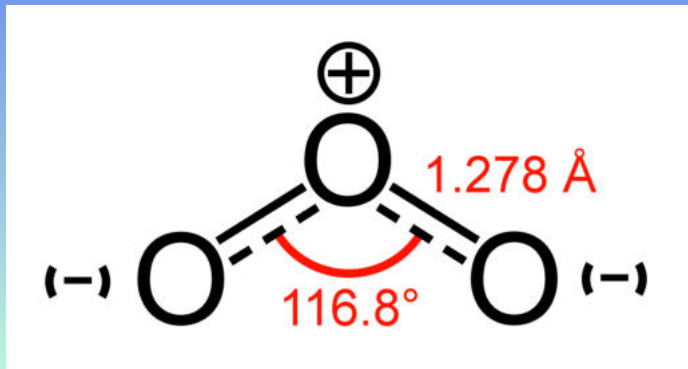
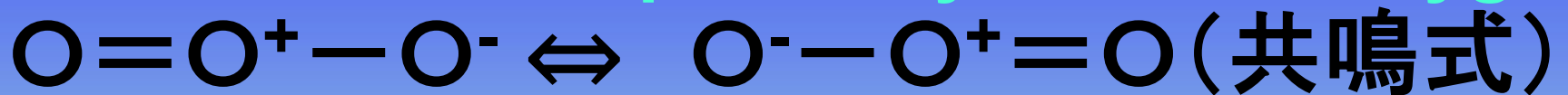
Photochemical Smog in Tokyo, Summer 1972



オゾンとは何だろう？

What is Ozone?

O_3 酸素原子が3個からできている
is composed by 3 atomic oxygen

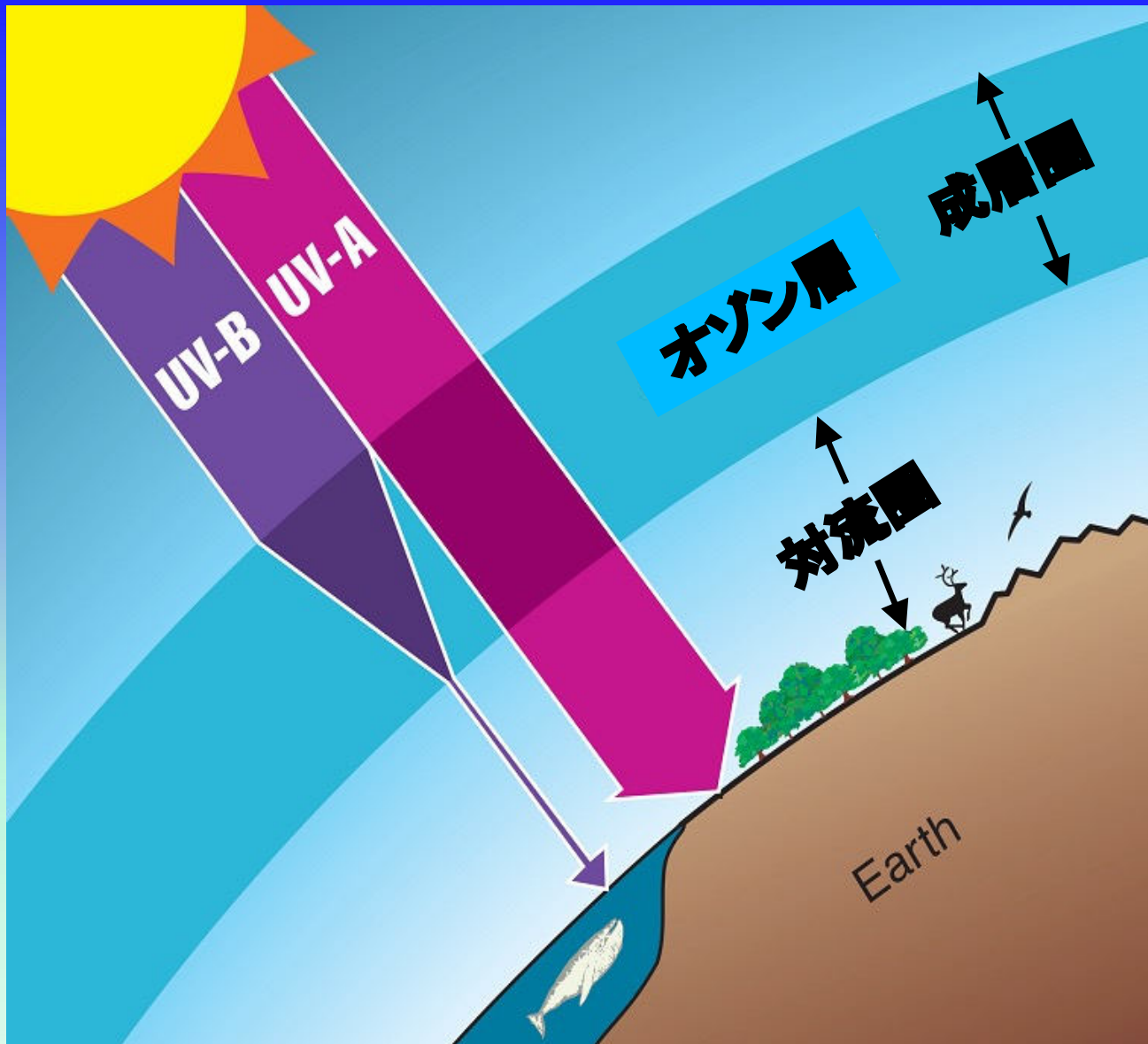


1840年 Schönbein(ドイツ人)が発見した。

空気の放電でできる匂いのある化合物 → **オゾン**と命名した

Odorant substance formed under discharge

オゾン層(良いオゾン)による紫外線の減光



悪いオゾン是对流圏オゾン (良いオゾンは成層圏オゾン)

- ・光化学オキシダントの主要成分
- ・地球温暖化気体
- ・人体、植生に対する毒性
- ・近年の著しい増加傾向

ホウレンソウの葉に生じたオゾンの障害



野内

東京 立正高 大気汚染で新型公害



立正高 立入禁止
立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。



朝日新聞東京本社
〒100 東京都千代田区千代田 1-1-1
電話 03(26)22-0111
電報 03(26)22-0111
電報掛 03(26)22-0111

アルミサシの住宅には
ヨドバシ
淀川製鋼所

今週にも合意
立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

オキシダントと硫酸ミスト 数十人が中毒症状 世界初の複合汚染か

都公室研
が推定

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

Mysterious Gas Strikes 50 Suginami Ward Students

More than 50 students of a senior high school in Suginami Ward, Tokyo, were hit by choking gas from an unknown source Saturday afternoon while they were taking part in club activities on the campus.

Nine of them were hospitalized with sore throats and eye irritation after all of the students were rushed to six hospitals in ambulances.

Health officials feared that the phenomenon might be an opticochemical smog, so far unknown in Japan but previously reported in Los Angeles and New York.

The students of Tokyo Risho Senior High School in a quiet residential area in Horinouchi, Suginami, were playing tennis, softball or swimming in a pool when they suddenly began coughing.

It started at around 1:10 p.m. and lasted for about half an hour. The students, coughing and with tears streaming, were rushed to hospital by ambulances supplied by the Metropolitan Fire Defense Board.

Several of them fell to the ground after suffering cramps in the legs.

Police, firemen and officials of the Tokyo Gas Co. who conducted a thorough survey of the area failed to find a possible source of what was believed to be the irritation-causing gas or haze.

The Metropolitan Environmental Hazards Research Institute, however, suspected that the case was one of opticochemical smog after reviewing the weather condition and conditions of the victims.

The smog is caused when the relatively strong ultraviolet rays of the sun hit auto exhaust causing hydrocarbons and a combination of oxygen and nitrogen to undergo changes in their chemical composition.

What resulted will be ozone, formaldehyde and the like,

generally called oxidants which have strong oxidizing power.

It is formed when the sun is strong and when there is no wind. It stimulates the tear gland, causes dizziness, headache, nausea, and difficulty of breathing in serious cases.

The institute said it detected 0.37 ppm (parts per million) of oxidants in the air at 12:57 p.m., the highest figure since it began measuring the chief elements of opticochemical smog in 1967.

It said the concentration of oxidants began rising from around 9 a.m. Saturday and it reached as high as 0.34 ppm in the one hour of measurement from 10 a.m. The state of contamination persisted till around 1 p.m., the institute said.

The institute conducted the sampling in the institute located only 7.5 km. away from Risho school.

According to officials of the Risho school, 18 students, who were playing softball in the school's No. 2 grounds, began coughing profusely shortly past 1 p.m. They complained of sore eyes and some of them said they had felt difficulty in breathing with severe pains in the chest.

Miss Mari Kitamura, 17, the leader of the softball club, called off the game and was taking her members back to their classrooms when four of them fell on the ground.

Teachers alerted to the incident called ambulances and warned other students to return to classrooms through the public address system.

Thirty more students, with their eyes swollen and red, reported to teachers of having fallen sick.

A 28-year-old woman and two children in the residential area were also sent to hospital.

Twelve more residents along Ome Highway, about 1.5 km. away from the school, also reported to have been hit by the mysterious gas at around 11 a.m.

The school located in the middle of a quiet residential area in Horinouchi, is near groves and has no industrial plants in the neighborhood.

The weather was fine but a haze was formed over the area. There was no wind at around 1 p.m., residents reported.

In another development, the authorities of the Municipal No. 3 Junior High School in Mitaka, Tokyo, reported to a nearby health clinic when children began coughing.

Health officials went to the school and found that about half of the 800 students on the campus suffered sore eyes and throats. The cases were light, however, the health officials reported.

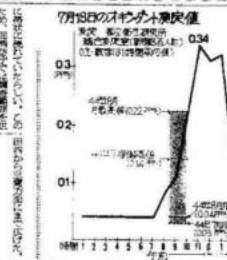
A possible link between the two separate incidents is being investigated.

新宿で〇・三七PM記録

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

ロサンゼルス型に移行

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

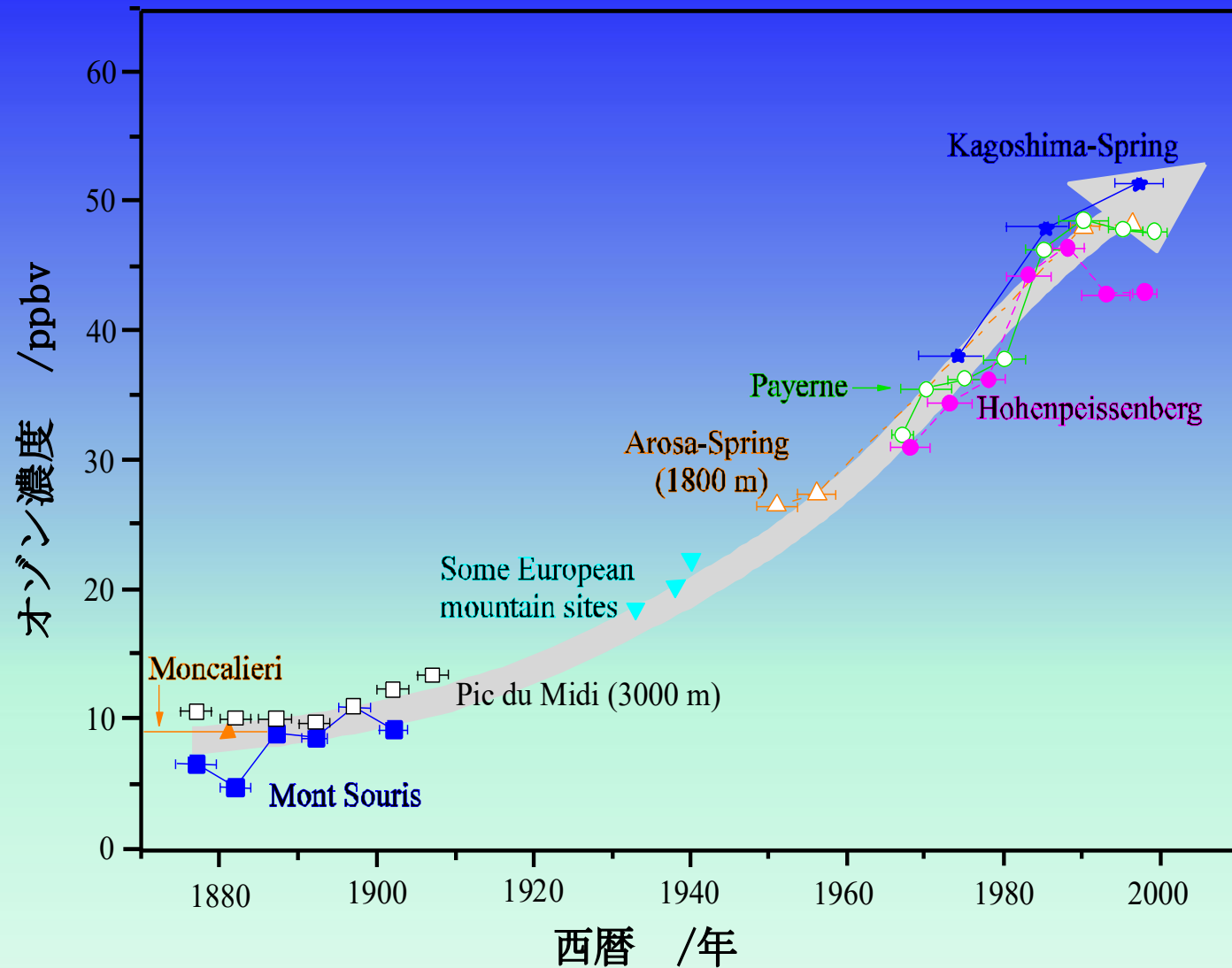


立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

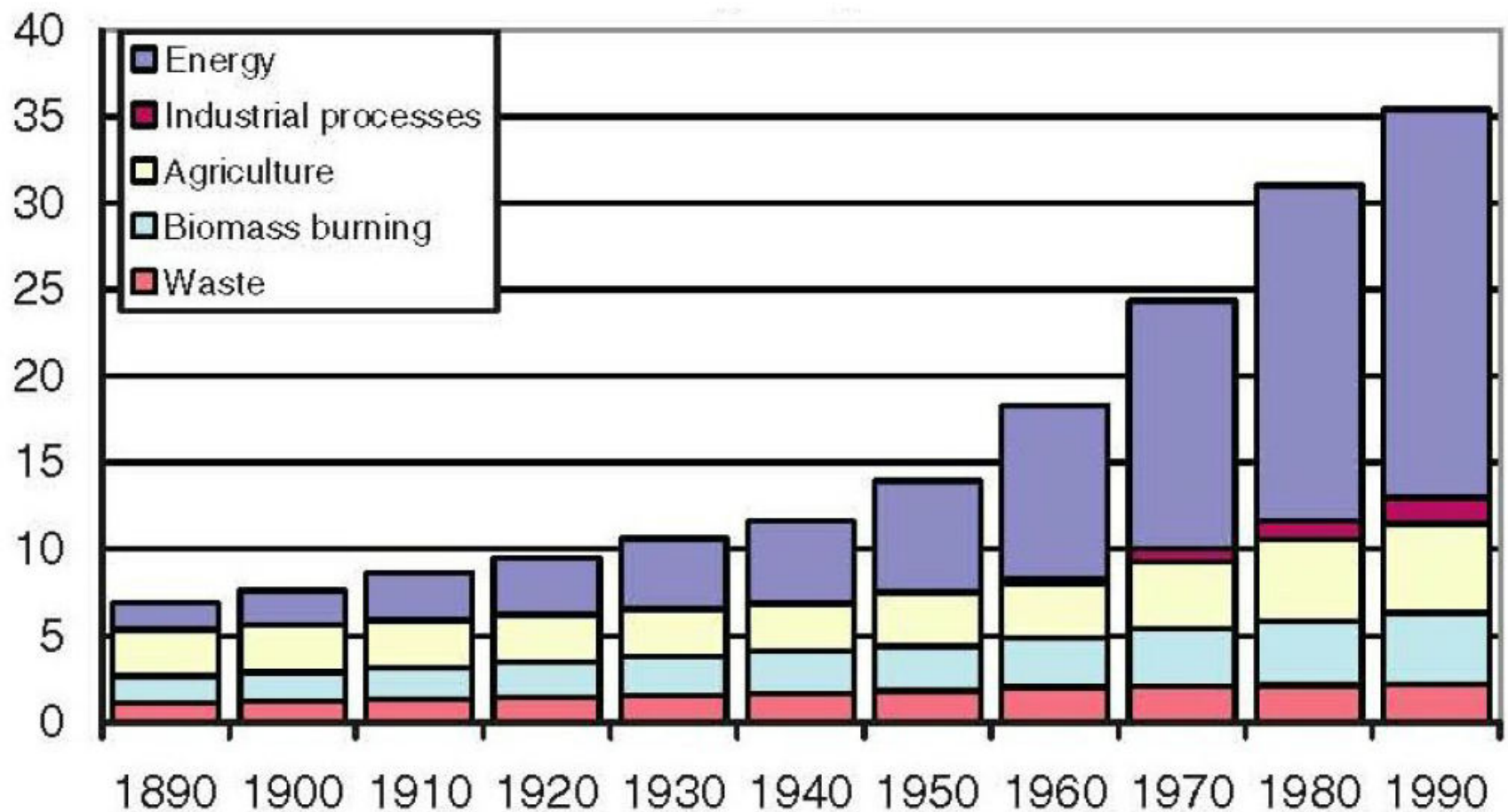
警告はされていた

立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。立正高等学校の校門前、大気汚染で新型公害の被害を受けた生徒ら。

対流圏オゾン濃度の変遷



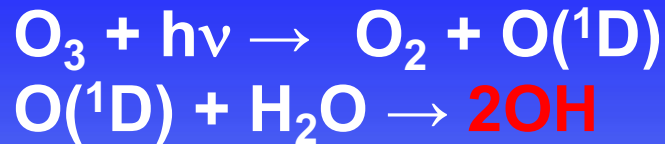
Global Historical Emission Trend of NO_x (TgN/yr)



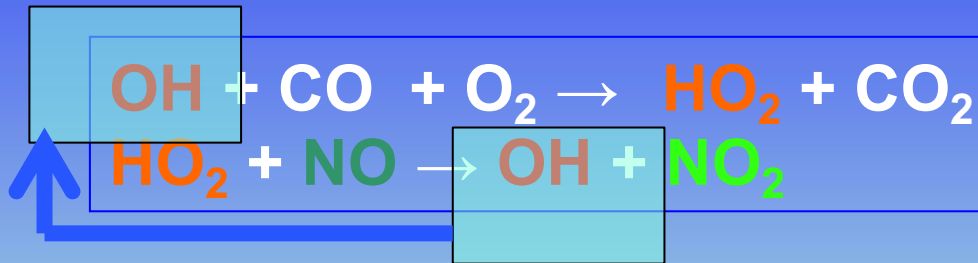
van Aardenne et al., Global Biogeochem. Cycles, 15, 909, 2001

窒素酸化物NO_x:物が燃えたときに発生する

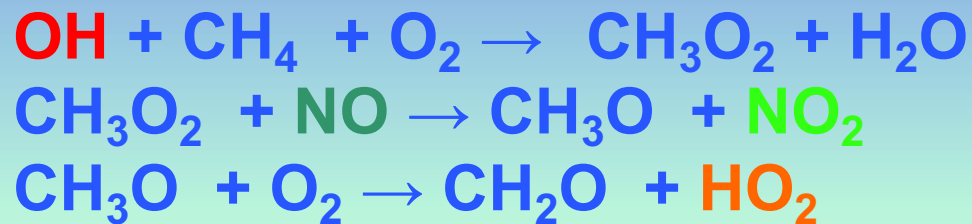
光化学的オゾン生成機構



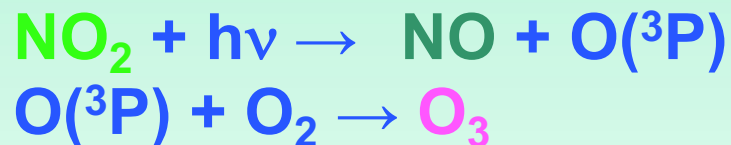
OHはオゾンから作られる



ラジカル連鎖反応
Chain reaction

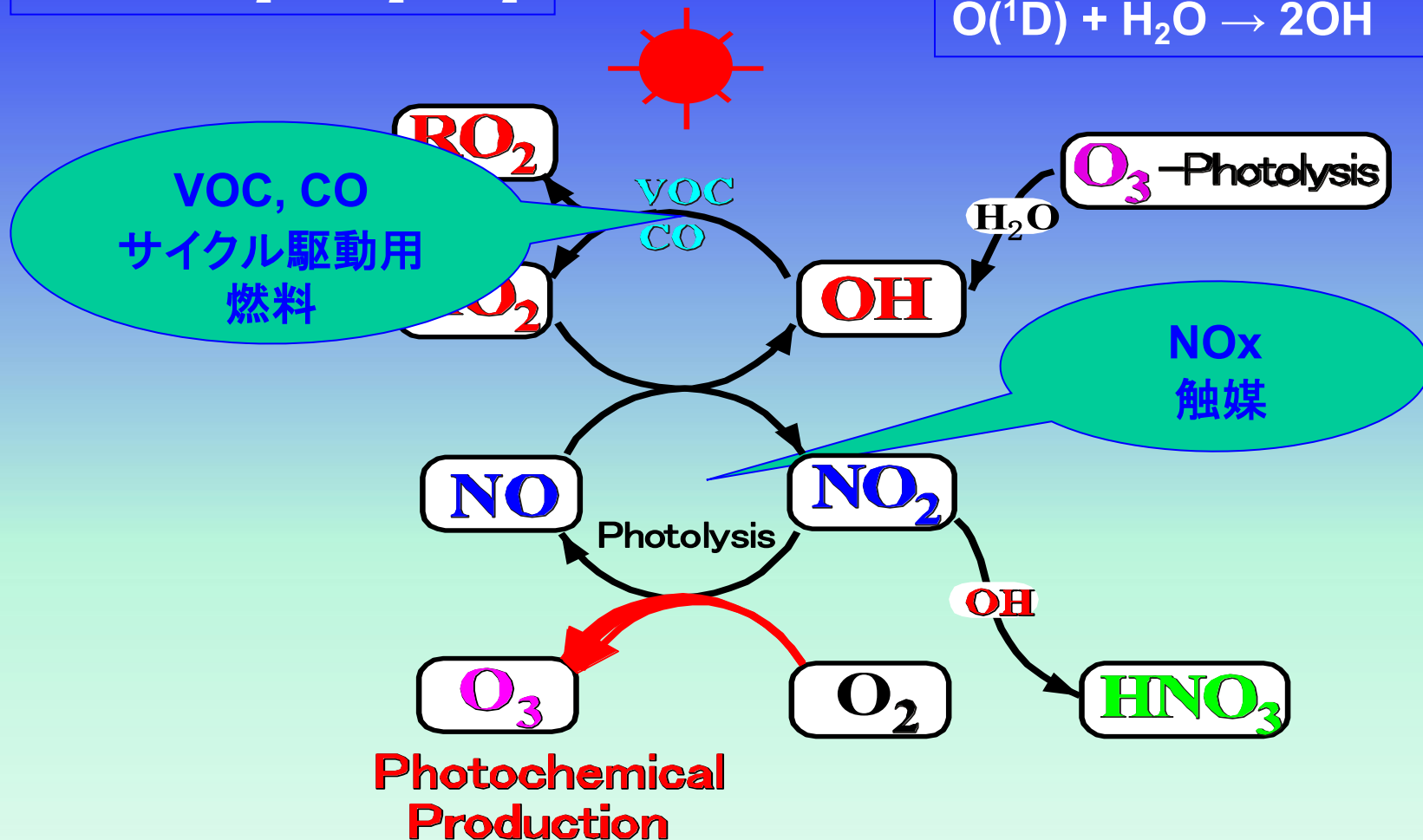
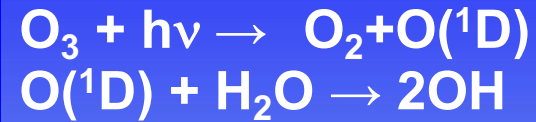
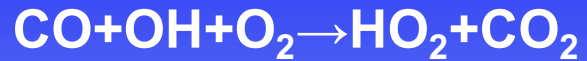


有機物(VOC)がOHにより酸化され過酸化ラジカルとなりNOを酸化する



NO₂光分解され
O₃が生成する

光化学的オゾン生成機構



大気環境保全に関わる法規制

大気汚染防止法
1968年から

自動車NO_x/PM法
1992年から

ダイオキシン類
対策特別措置法
1999年から

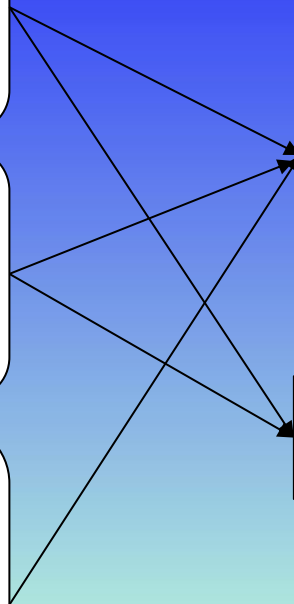
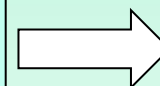
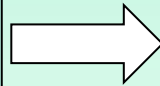
固定発生源

移動発生源

環境基本法
1993年から

環境基準

常時監視



オゾンとPM2.5の環境基準

PM2.5の環境基準（2009年）

年平均濃度 $15\mu\text{g m}^{-3}$ 以下

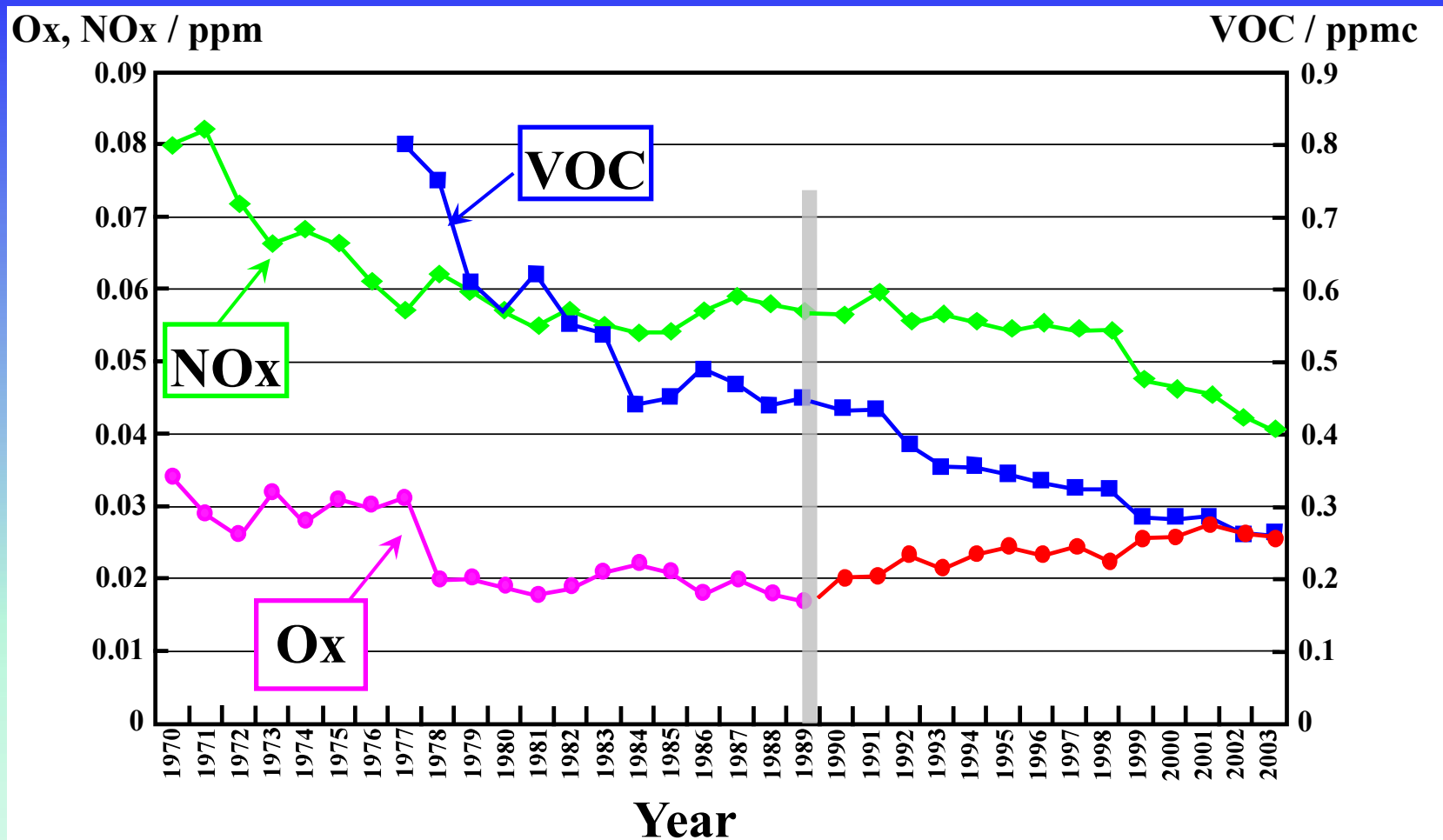
日平均濃度 $35\mu\text{g m}^{-3}$ 以下

オゾンの環境基準（1973年）

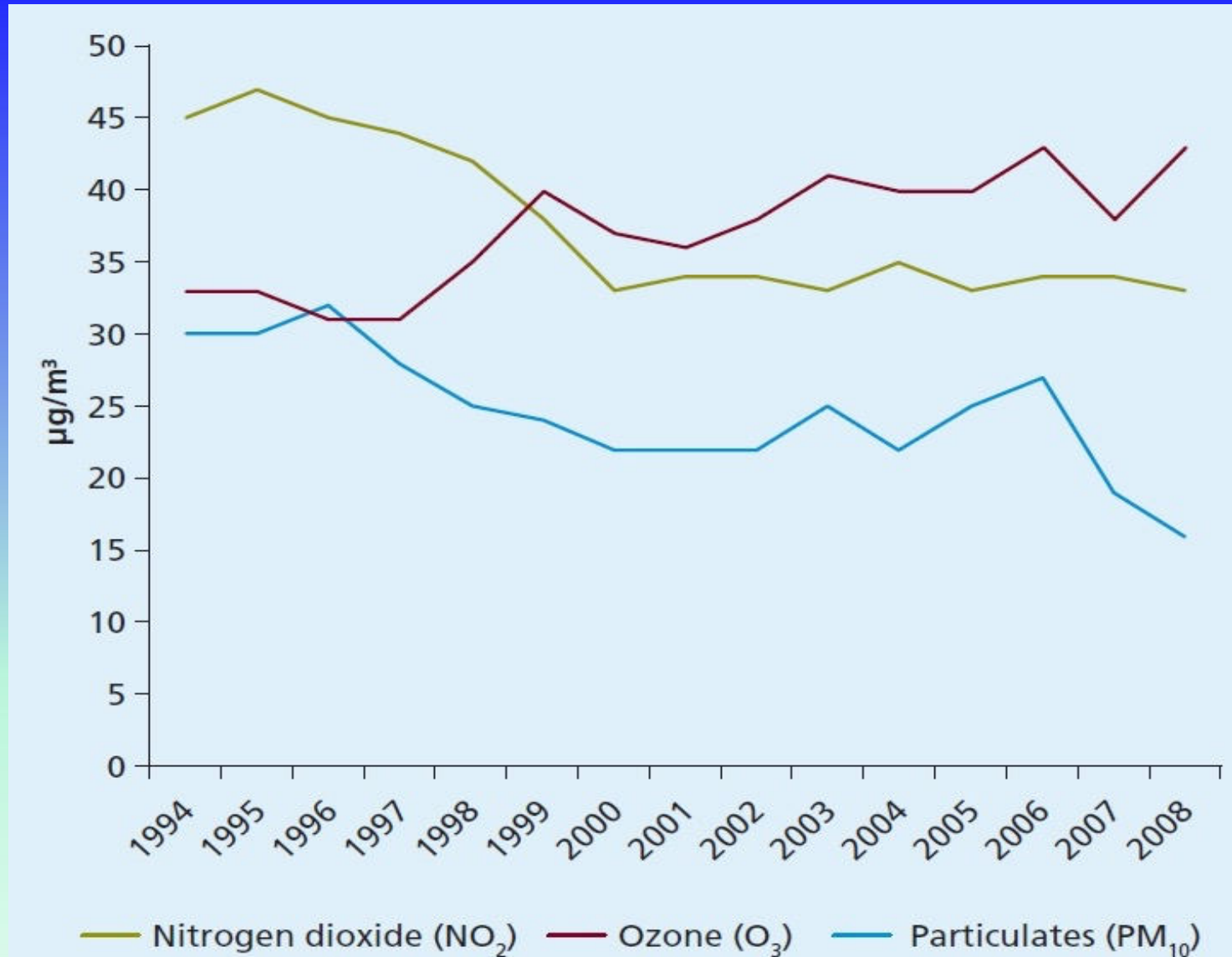
我国 1時間平均値 60 ppb

米国 8時間平均値 75 ppb

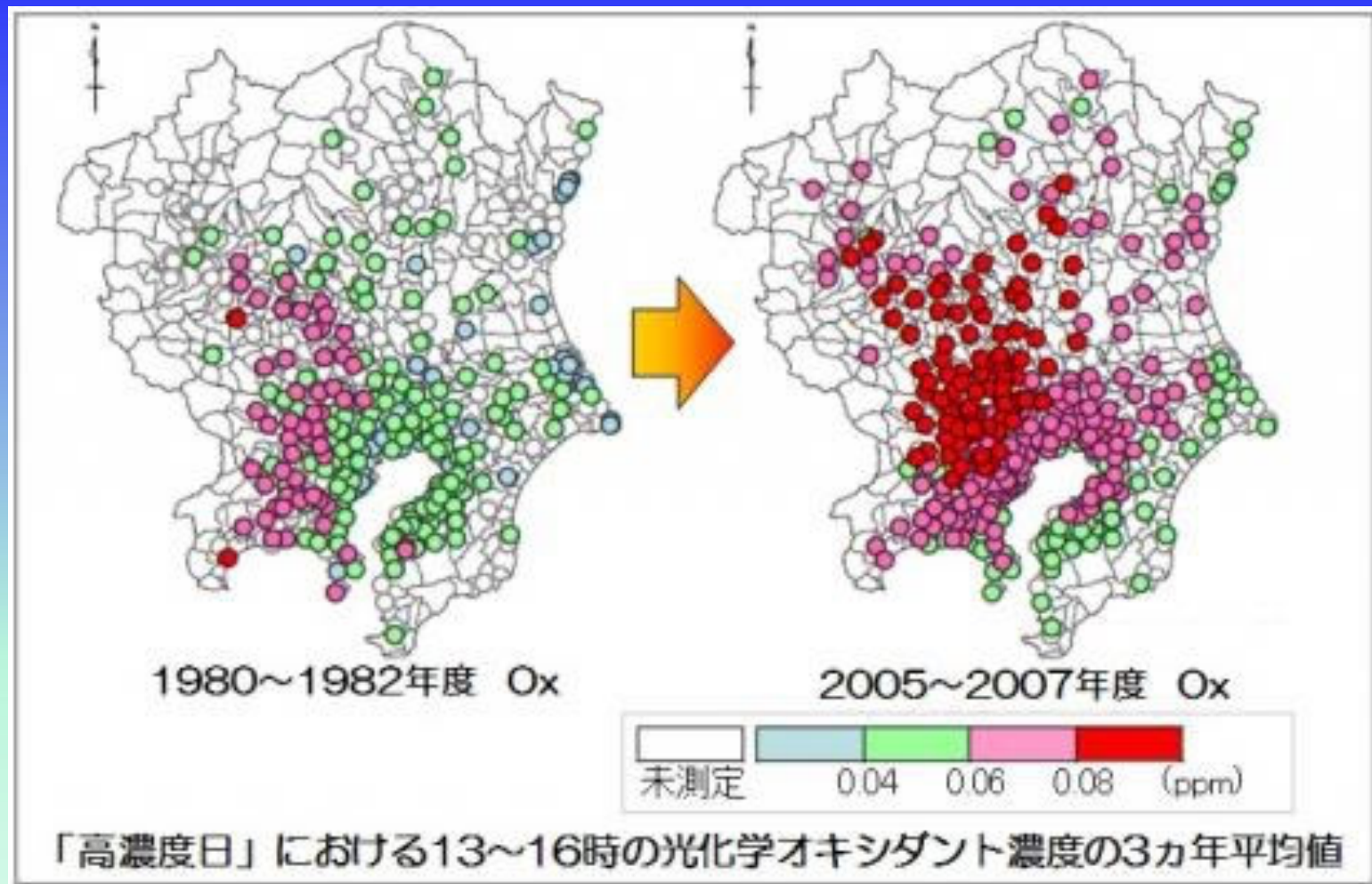
東京におけるOx, NOx, と VOC のトレンド(1970-2003)



Recent trend of pollutants at Birmingham Centre UK



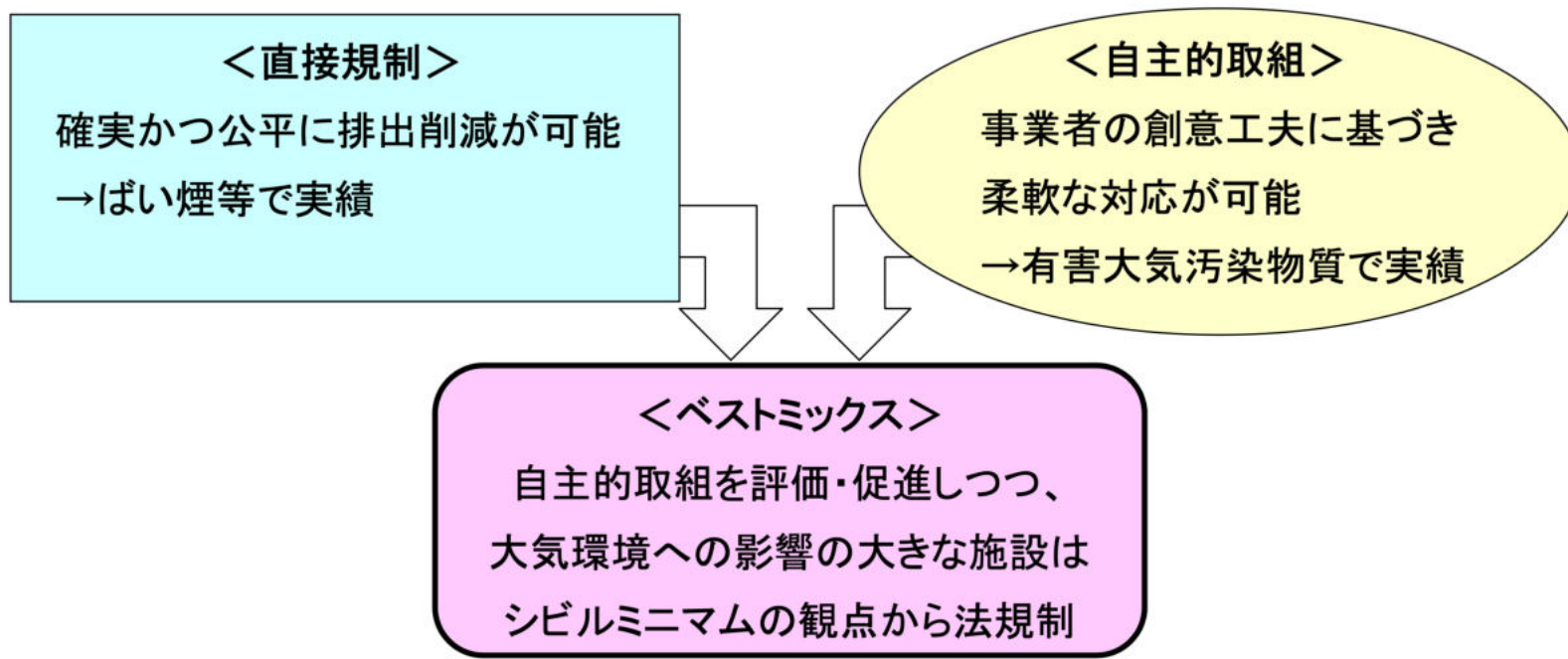
関東における光化学オキシダント濃度の変遷と地域特性



VOC排出削減によるSPM, O_x濃度改善効果

法規制と事業者の自主的取組みとのベスト・ミックス
手法によりVOC排出抑制を実施

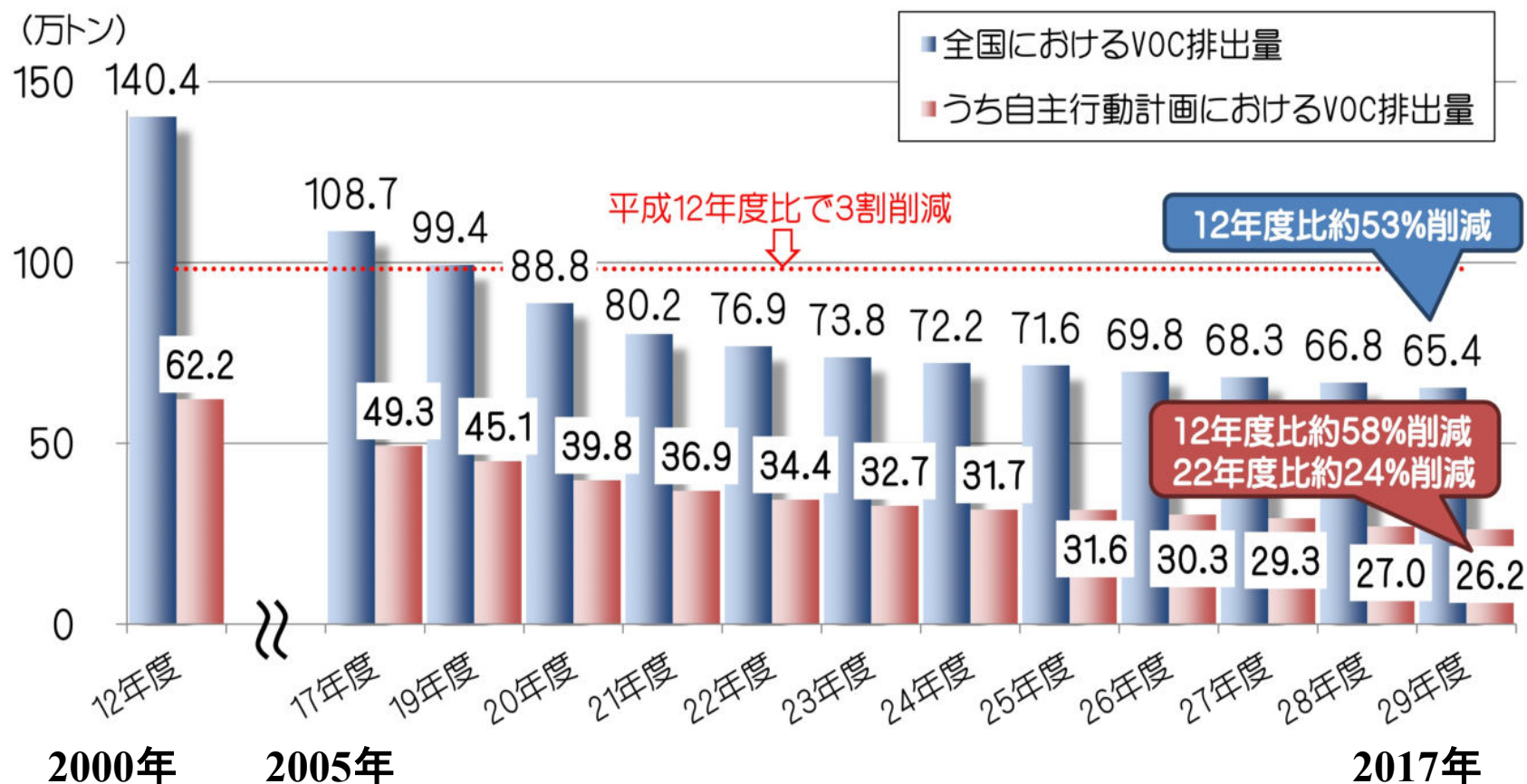
2000から2010年までに3割削減を目標



何故VOCを削減する必要があるのか

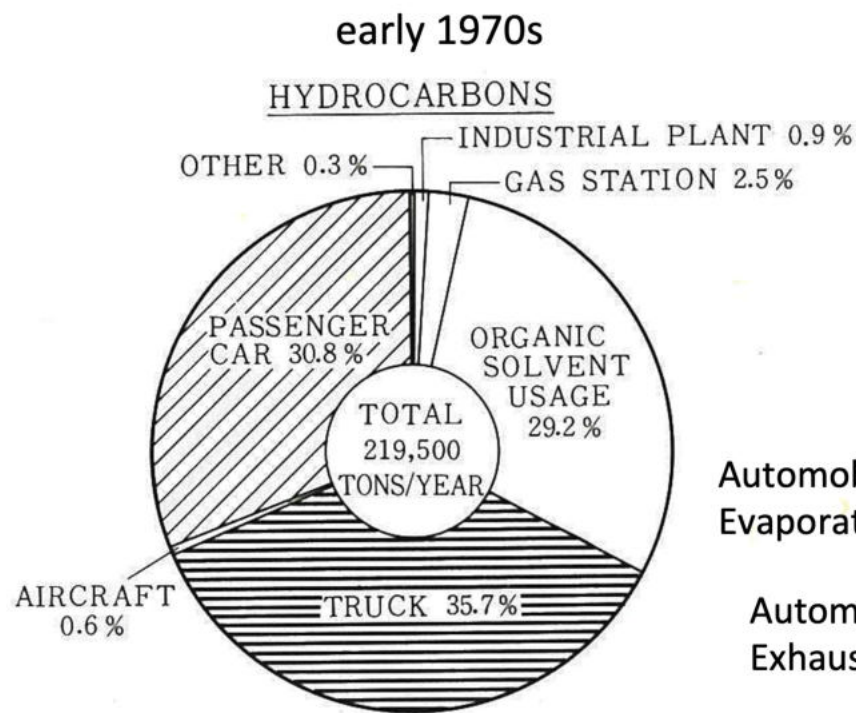
- ・オゾン前駆物質としてオゾン生成に寄与するから
- ・VOCの多くは有害物質であるから
- ・PM2.5の前駆物質と考えられるから

我国におけるVOC排出量の変遷



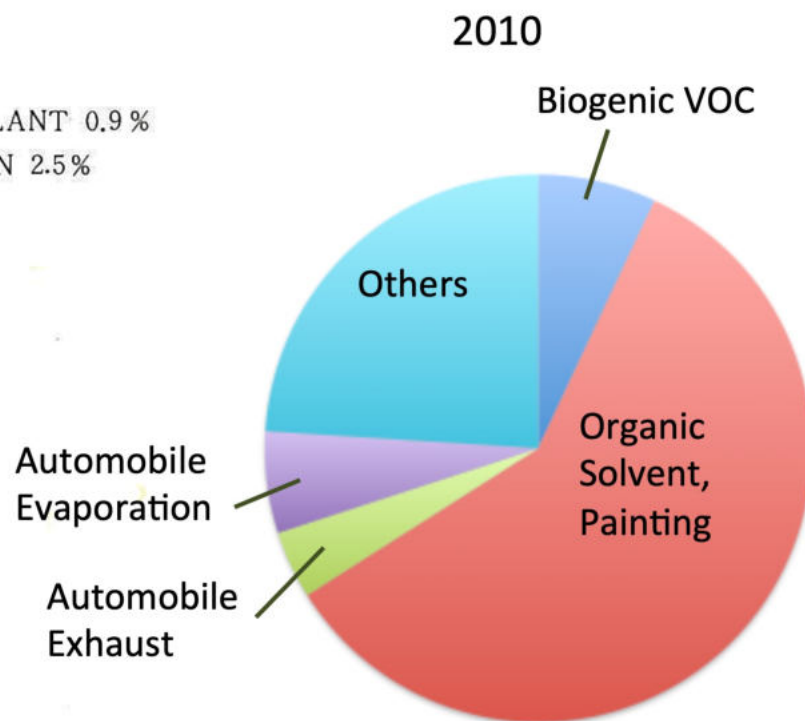
出所:全国におけるVOC排出量は、環境省「平成30年度揮発性有機化合物(VOC)排出インベントリ検討会第2回資料」による速報値

東京における過去と最近のVOCの排出源割合



Total: 220 kt/yr

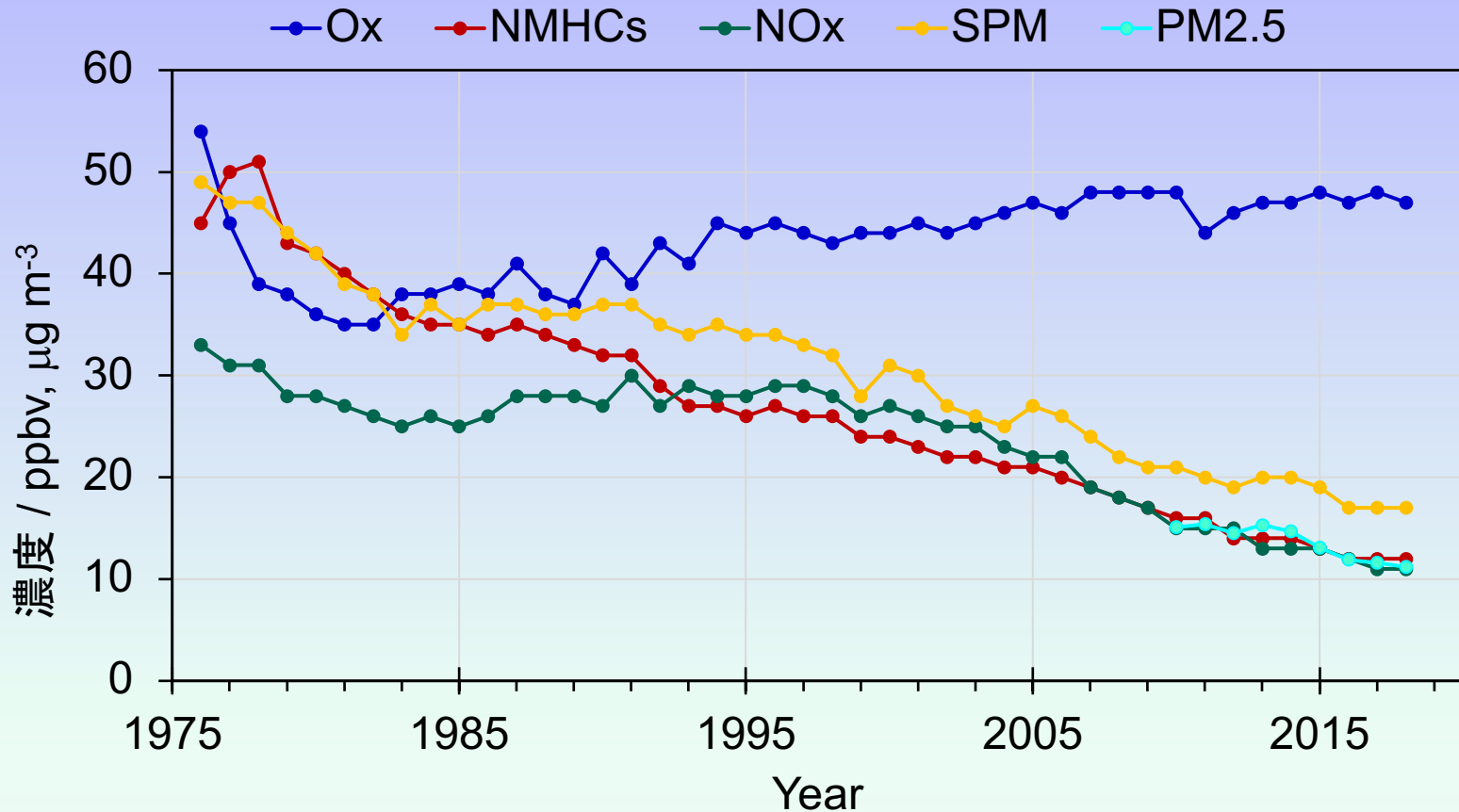
(Tokyo Metropolitan Government, 1973?)



Total: 95 kt/yr

(Ministry of Environment, 2014)

一般局における大気汚染物質トレンド



- ・オゾン前駆物質は斬減しているがオゾンは増加傾向エアロゾルは斬減
- ・NMHCsはVOCとほぼ同じ意味

都市大気のO_x増加の要因

化学反応メカニズム理解が不十分

未計測のVOCの重要性

バックグラウンド濃度の増加(長距離輸送)

NO_x濃度の減少による高効率生成

NOによるオゾンの滴定反応

都市部の高温化(ヒートアイランド化)

都市部の高温化(ヒートアイランド化)

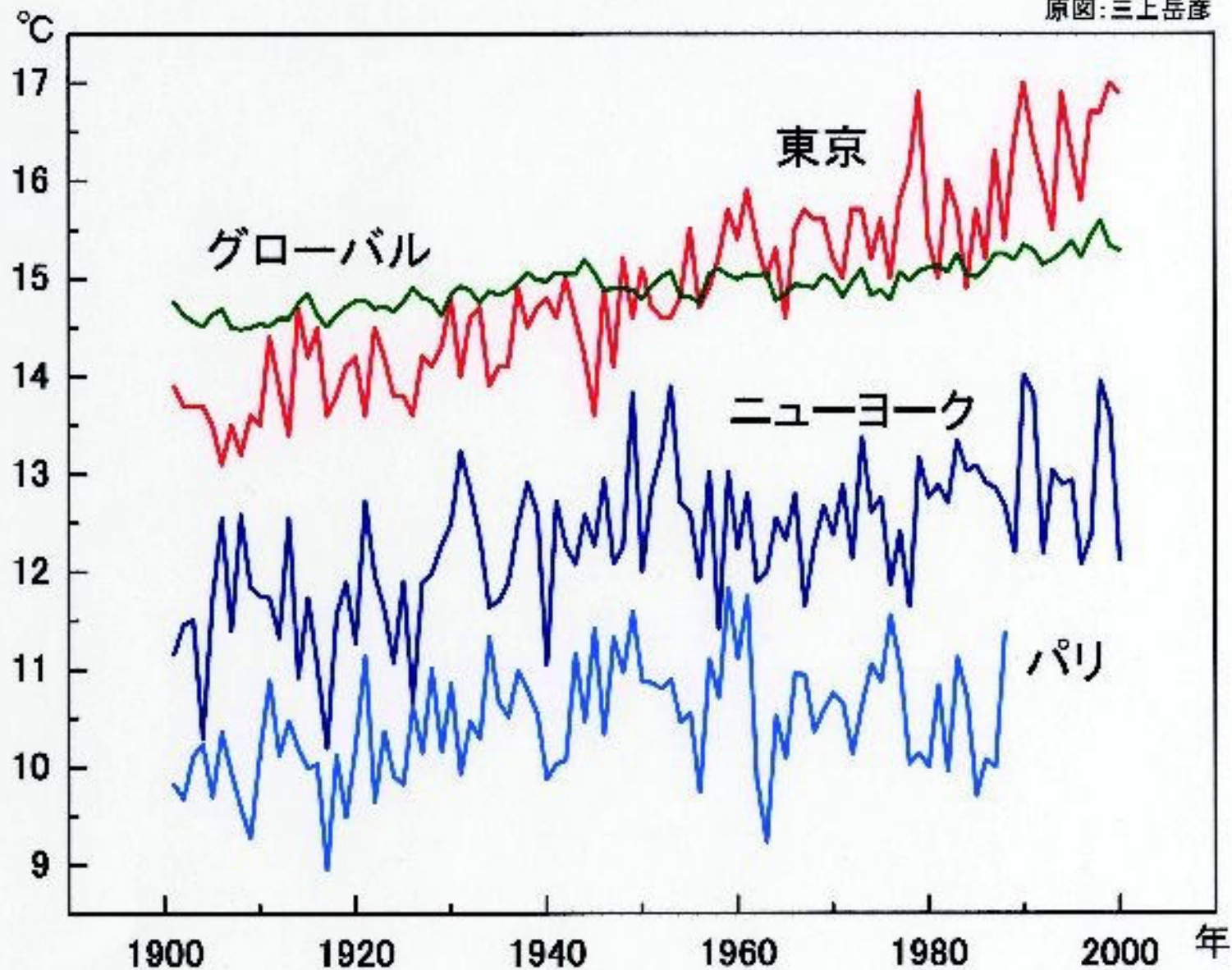
東京の気温変化は $+3^{\circ}\text{C}$ (30年間で)
地球平均では $+0.7^{\circ}\text{C}$ (100年間で)

オゾン生成の化学反応は
活性化エネルギーが必要な反応

気温が 30°C から 33°C に上昇すると
生成反応速度は10倍くらい速くなる

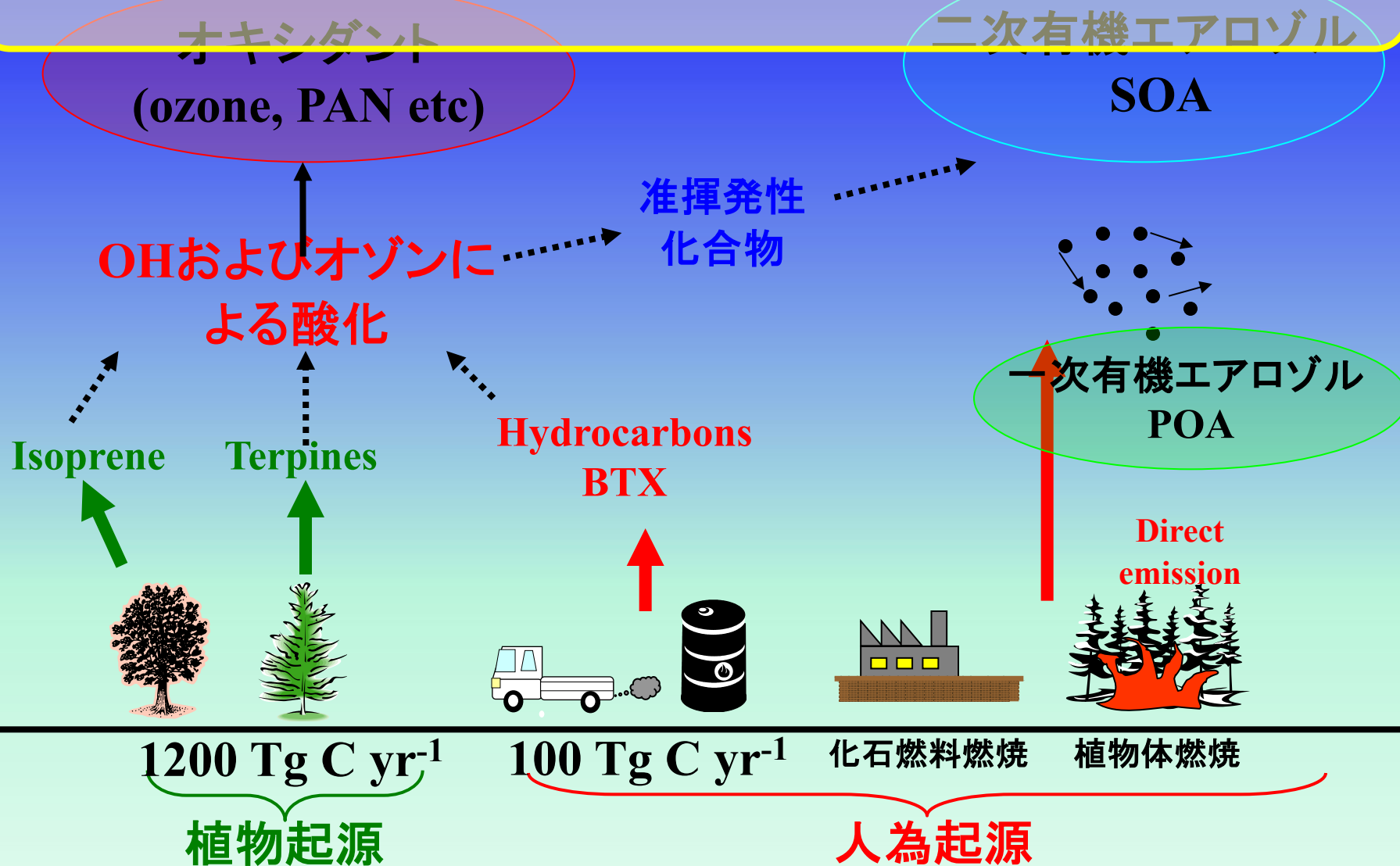
世界大都市の年平均気温変化(1901~2000年)

原図: 三上岳彦



大気中のVOCsの発生源と役割

大気中には**500 - 2000** 種類のVOCs が存在する!



OH反応性測定による大気質の診断

清浄空気

OH 生成

レーザー照射によるOH 生成

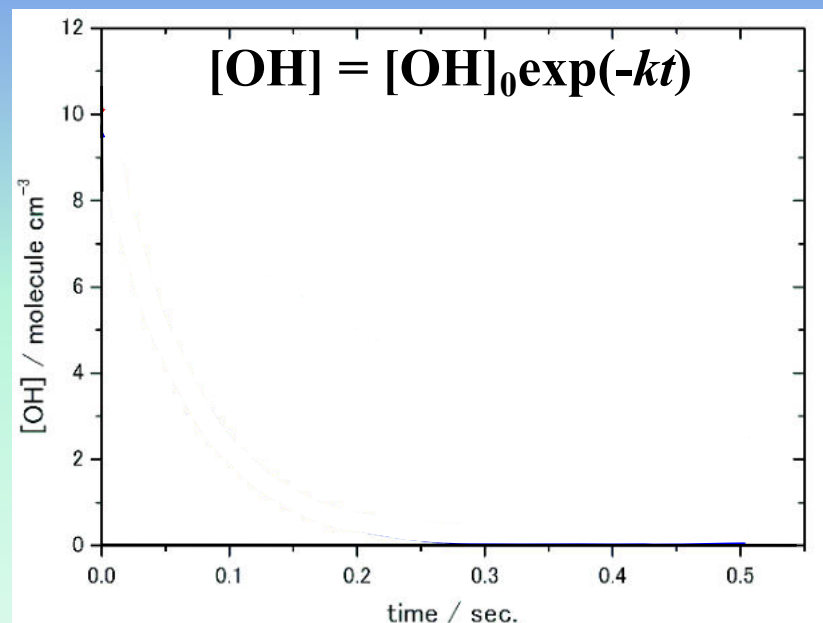
LIFによるOH 減衰の計測 (k_{obs})

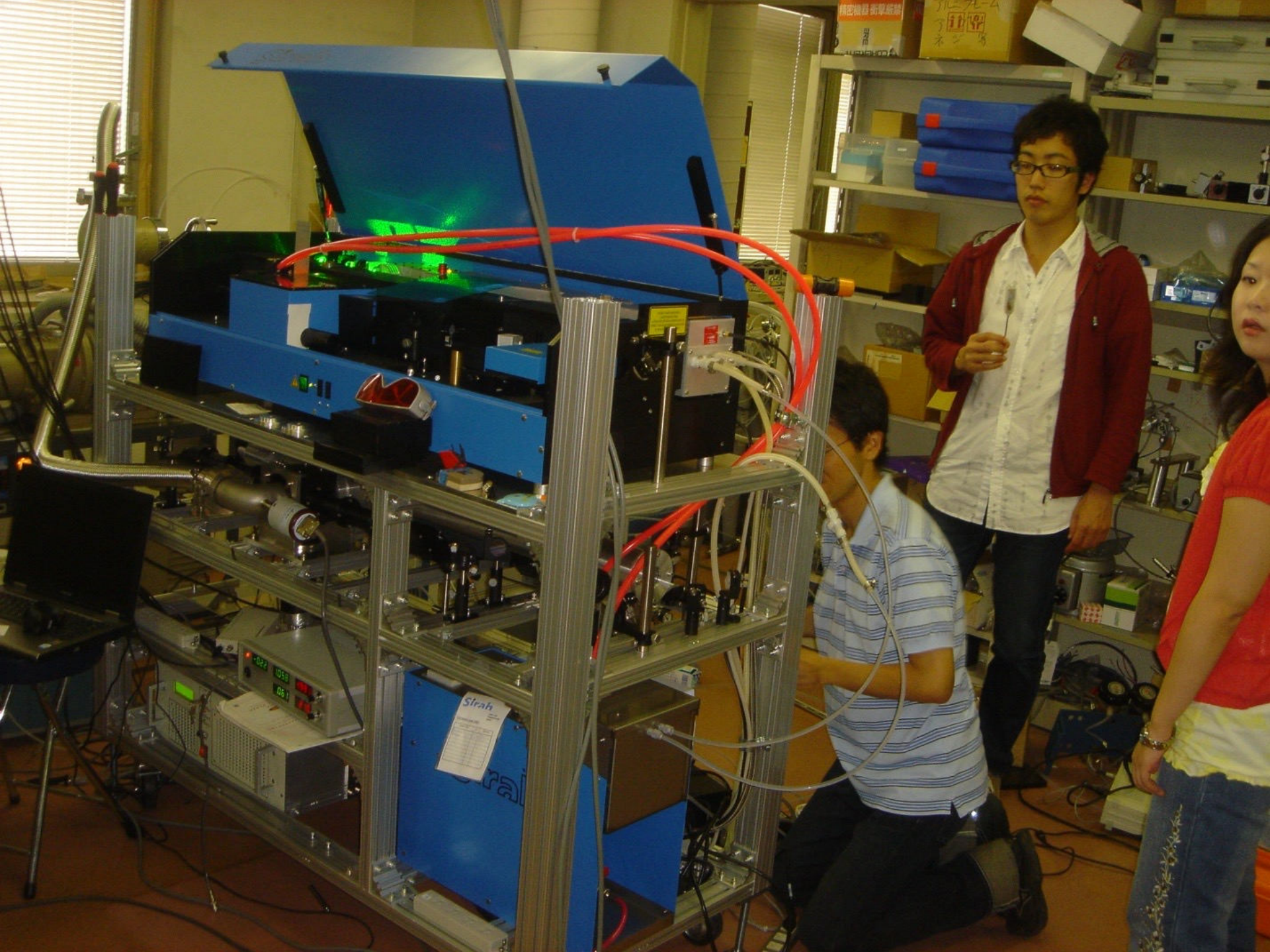
同時化学成分測定からOH反応性推定 k

$$k_{cal} = \sum k_i [N_i]$$

(N_i : CH₄, CO, NO_x, VOC etc...)

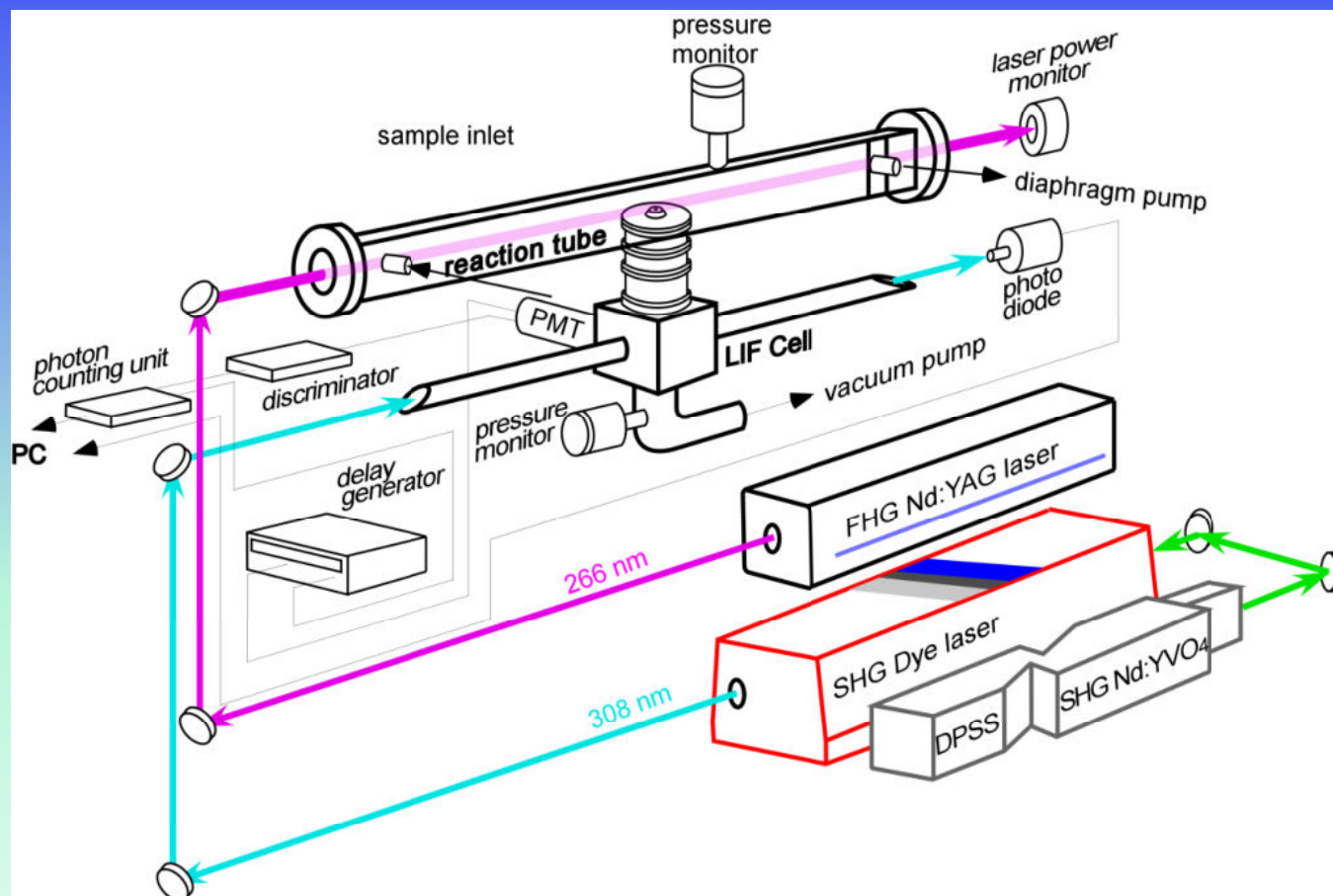
$$\Delta = k_{obs} - k_{cal}$$





OH 反応性測定装置

Laser Flash Pump & Probe Technique



測定したOH ラジカルと反応する化学物質

/OH reactivity Pump&probe LIF

/ozone

UV absorption

/CO

NDIR

/NO

chemiluminescence

/NO₂

LIF

/SO₂

pulsed fluorescence

/ HCs

GC-FID, GC-MS

/OVOCs

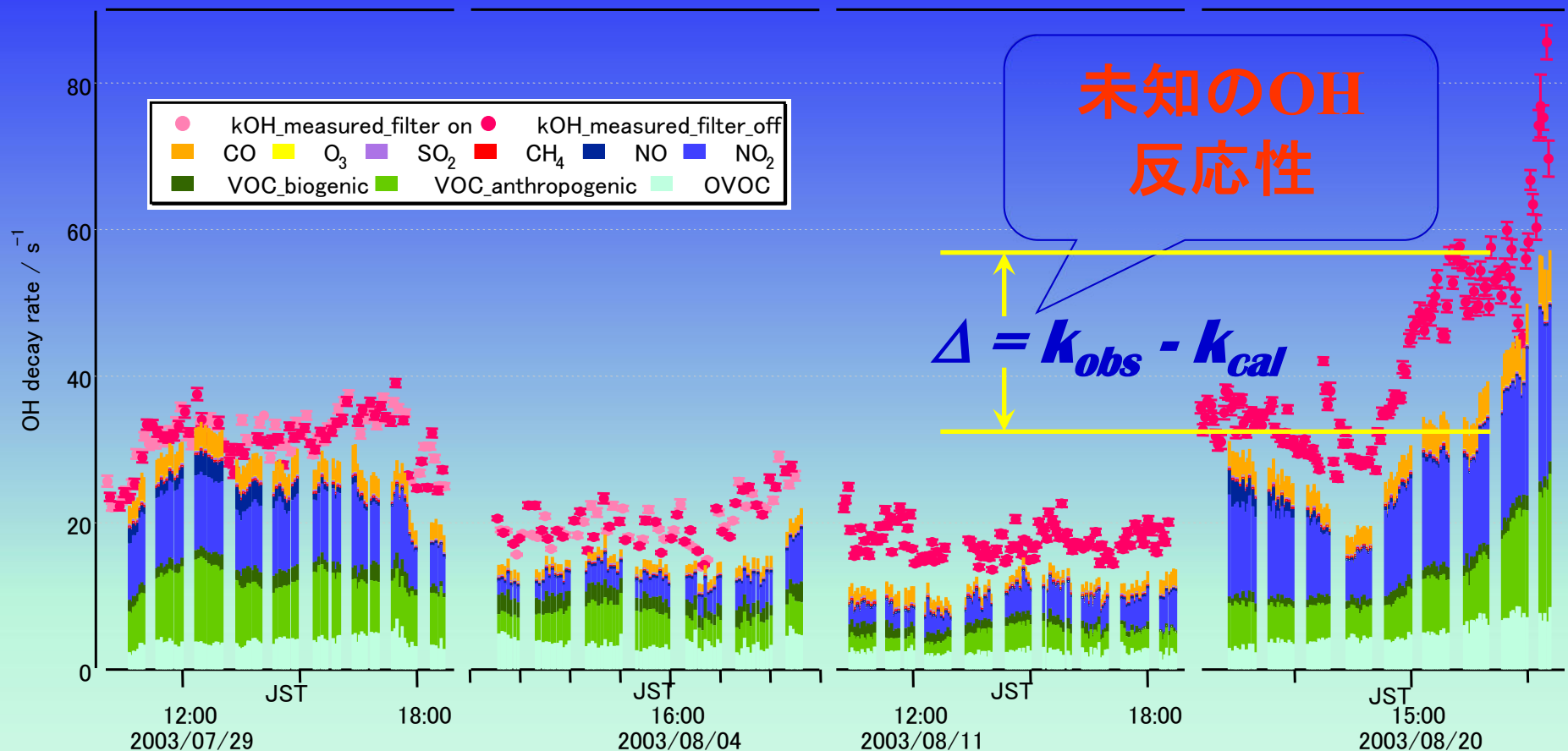
PTR-MS

90 kinds of chemical species were simultaneously measured.

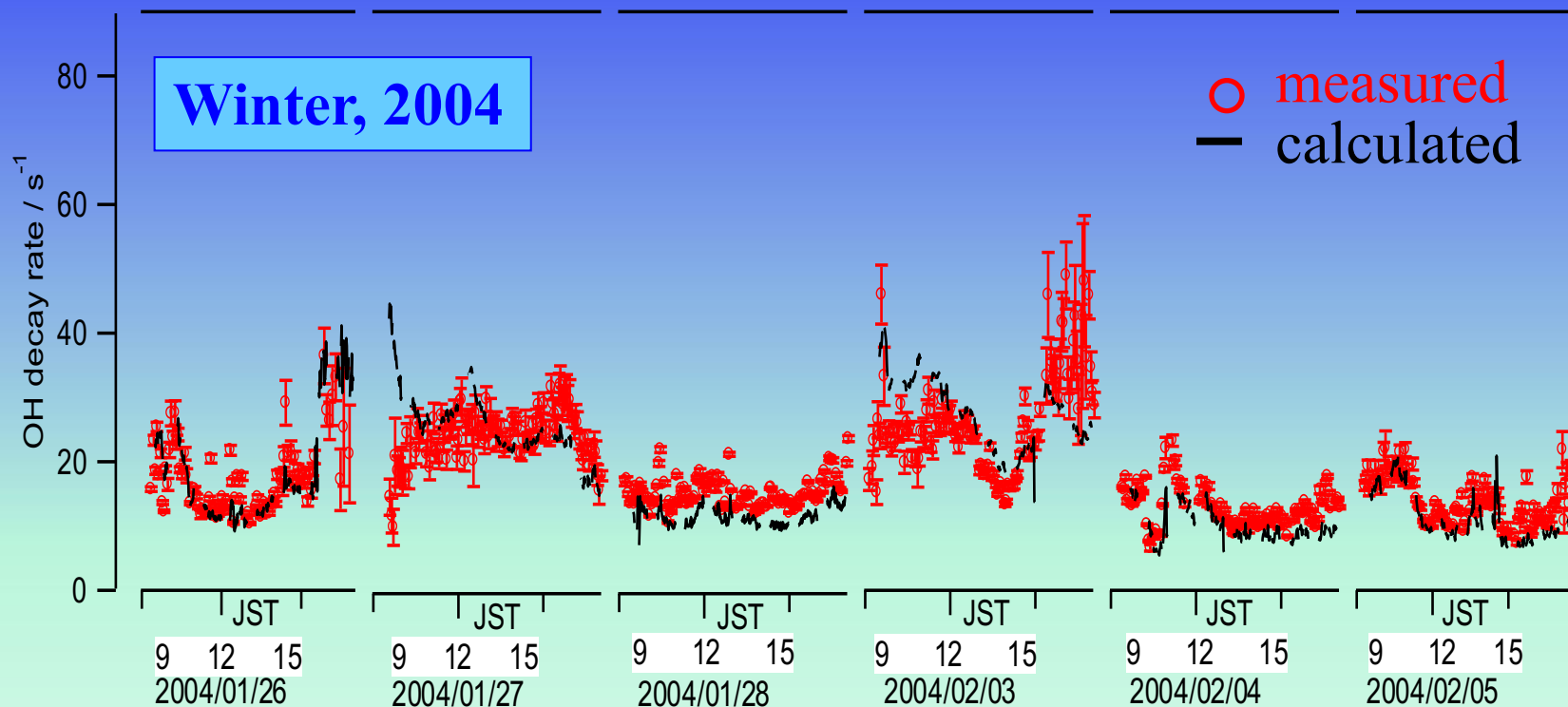
測定された化学物質による OH 反応性

$$\begin{aligned} k_{calc} = & k_{CO}[CO] + k_{NO}[NO] + k_{NO_2}[NO_2] \\ & + k_{O_3}[O_3] + k_{SO_2}[SO_2] \\ & + \Sigma k_i[HCS_i] + \Sigma k_j[OVOCs_j] \end{aligned}$$

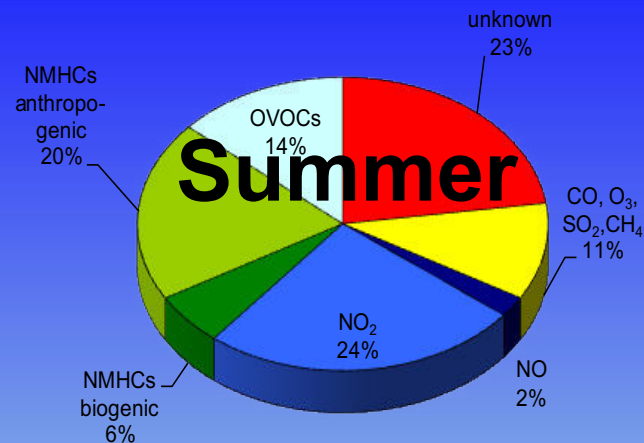
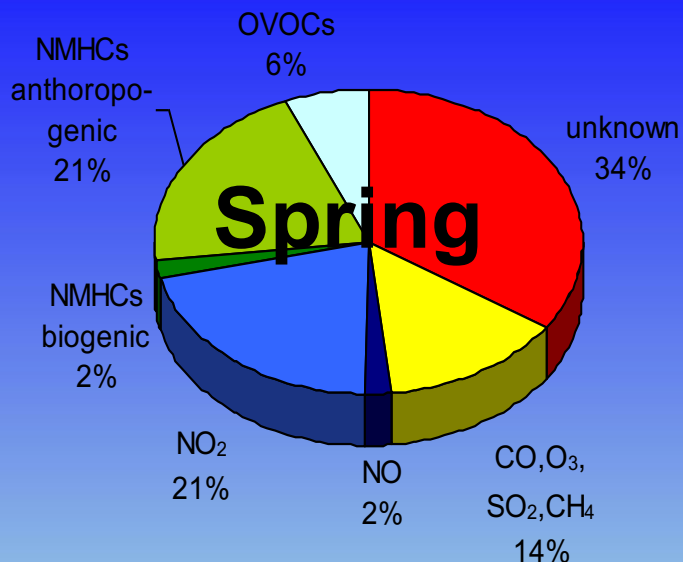
種々の化学物質のOH反応性への寄与



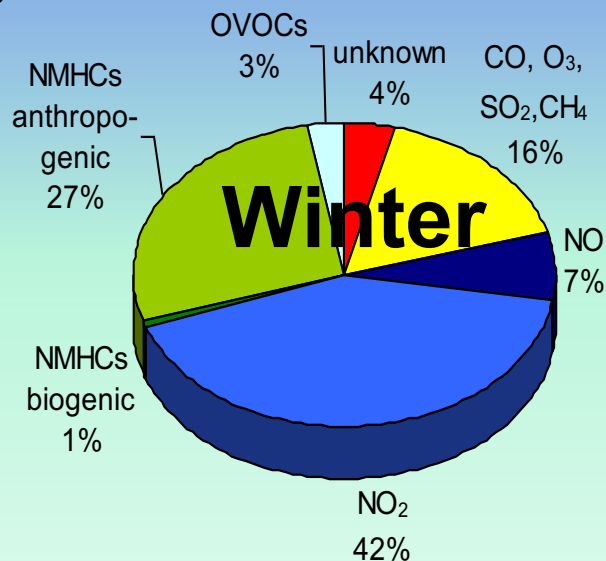
八王子におけるOH 反応性(冬季)



OH反応性への寄与と未知反応性

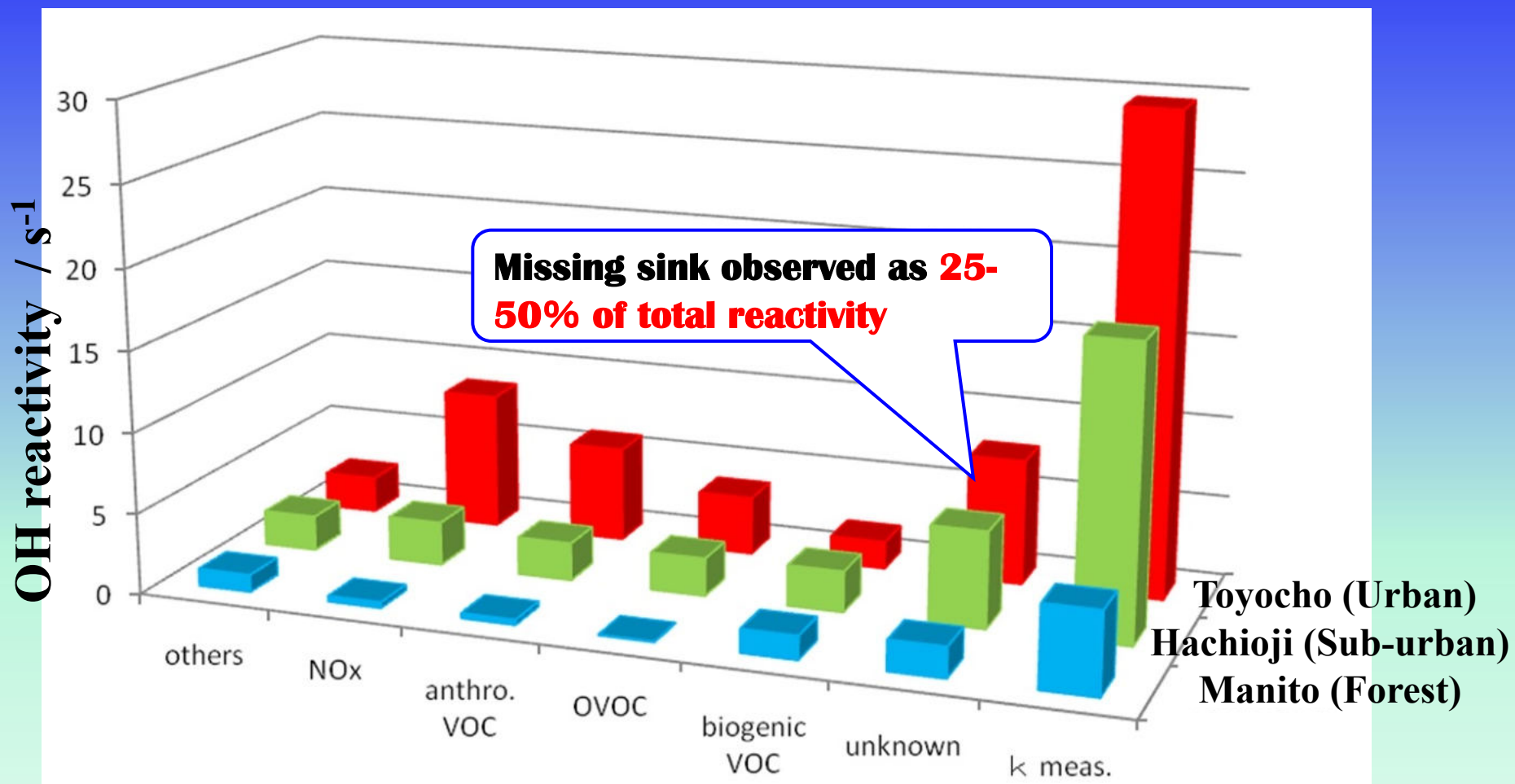


未知反応性として
植物由来VOCと光
化学的に生成した
OVOCs が重要



冬季はほとんど未知反応性がない

種々の地域におけるOH反応性測定結果



BEACHON-ROCSキャンペーン 2010 **(Rocky Mountain Organic Carbon Study)**



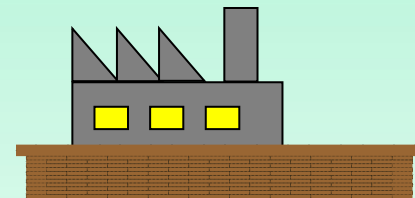
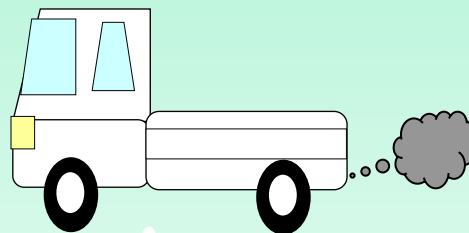
NCAR, Tokyo Met. Univ.

Univ. Wisconsin, SUNY

Univ. Houston, Univ. Innsbruck

未知反応性物質

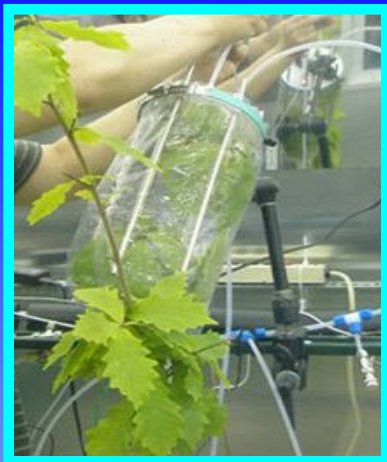
光化学的に生成されたOVOC



OH未知反応性探索実験

1. 植物から発生するVOC
2. 人間活動由来の未知反応性
3. 自動車排気ガス由来のVOC
4. 光化学反応による2次的なOVOC

**Growth chamber
NCAR(USA)**



Single plant emission

**Smog chamber
NIES (Tsukuba)**



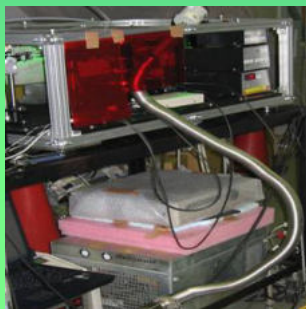
**Photochemical
products**

**Chassis dynamometer
TMR/NIES**



Vehicular exhaust

**Diagnosis of air quality
under several environment**



NOx-LIF



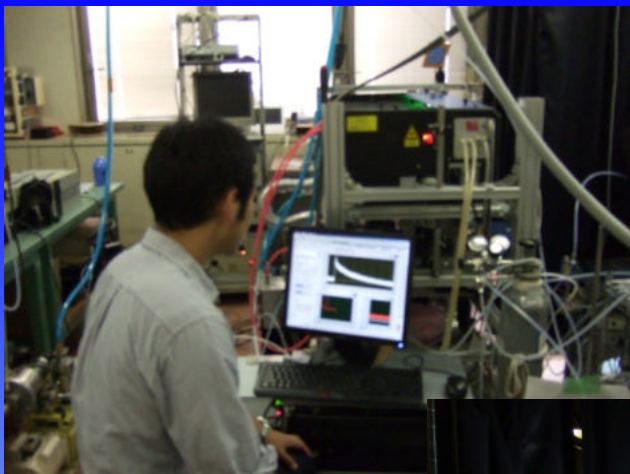
OH reactivity



GC Analysis

Atmos. Chem. G. Kyoto U.

OH reactivity



Fast GC FID



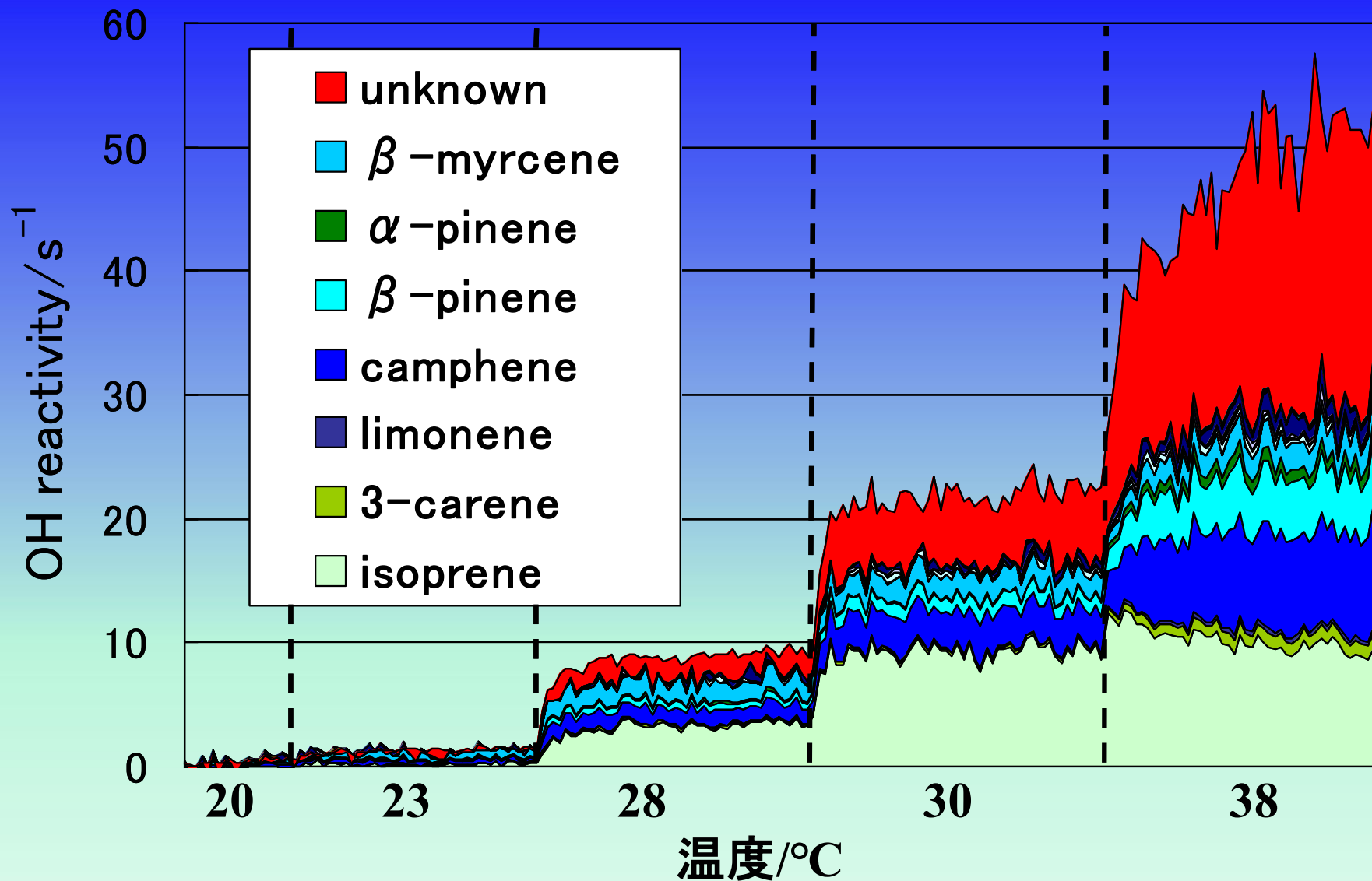
Ozone reactivity



PTR-MS



各BVOCのOH反応性における寄与

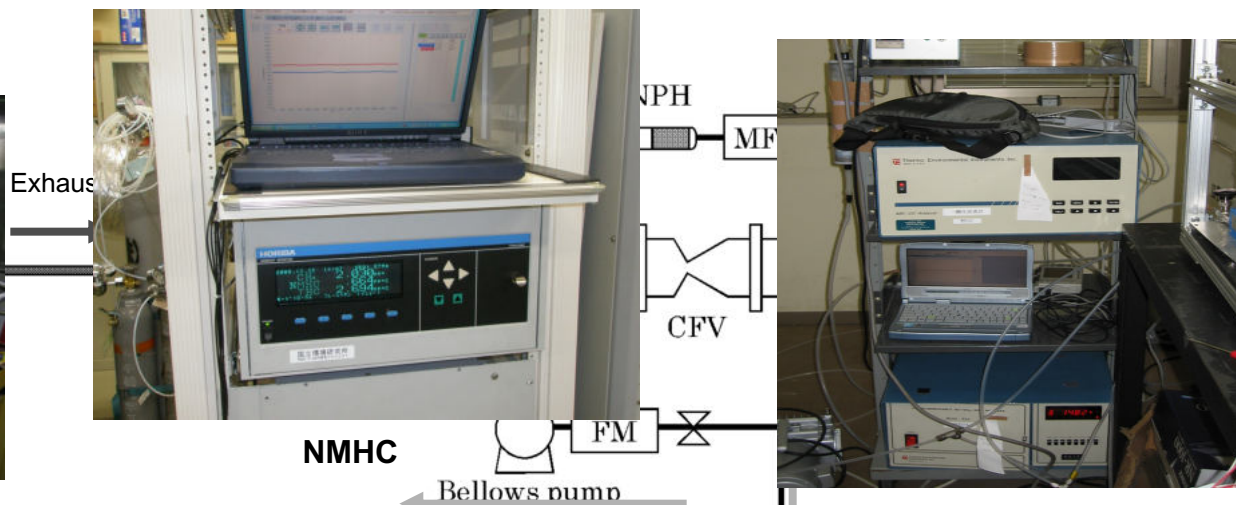


国立環境研究所でのガソリン車排気ガス測定

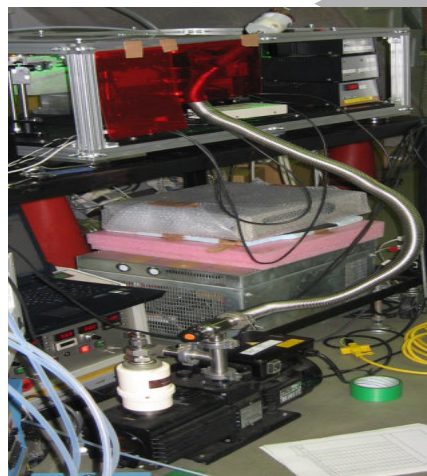
Zero air



Chassis dynamometer



OH reactivity

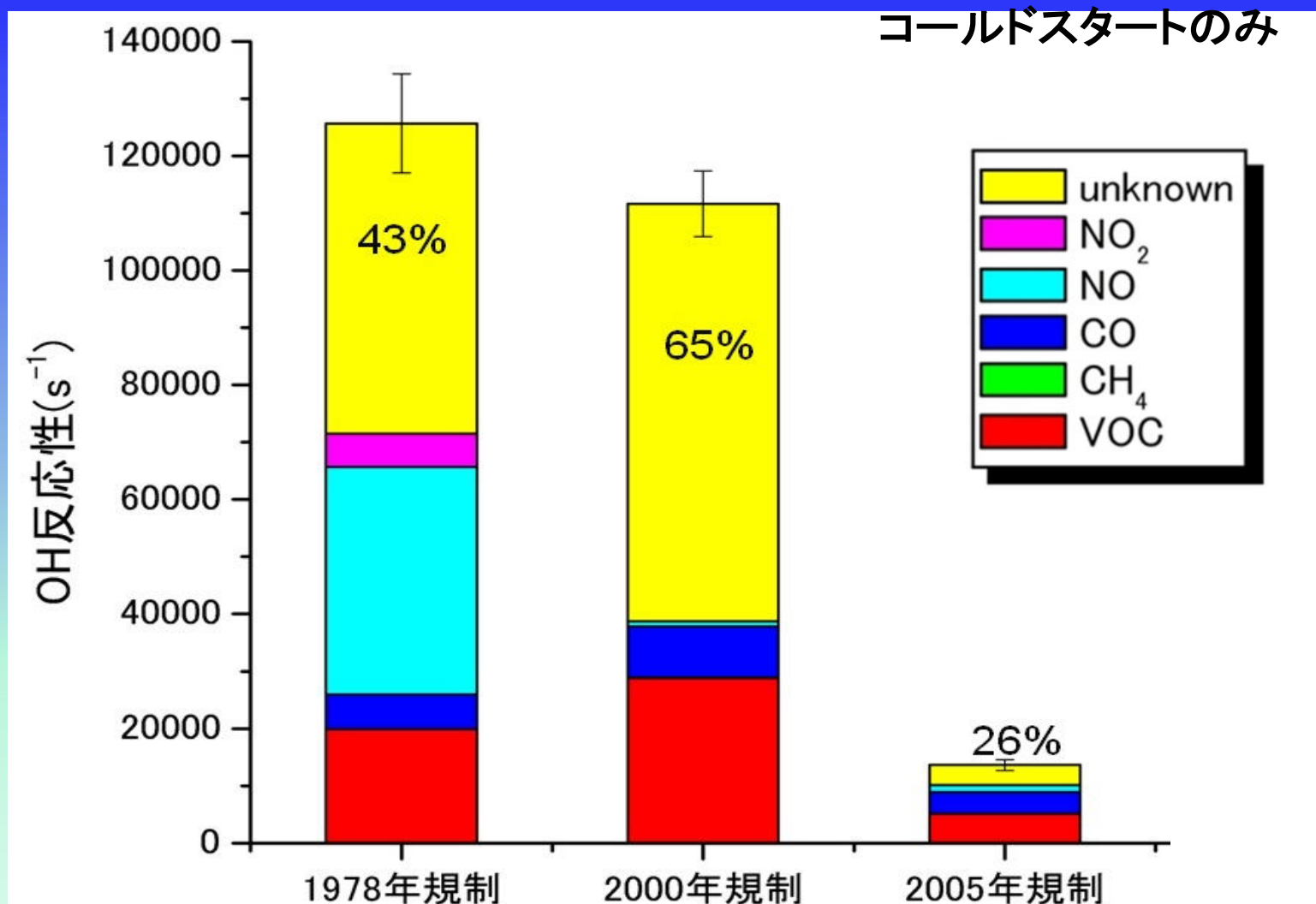


NOx-LIF

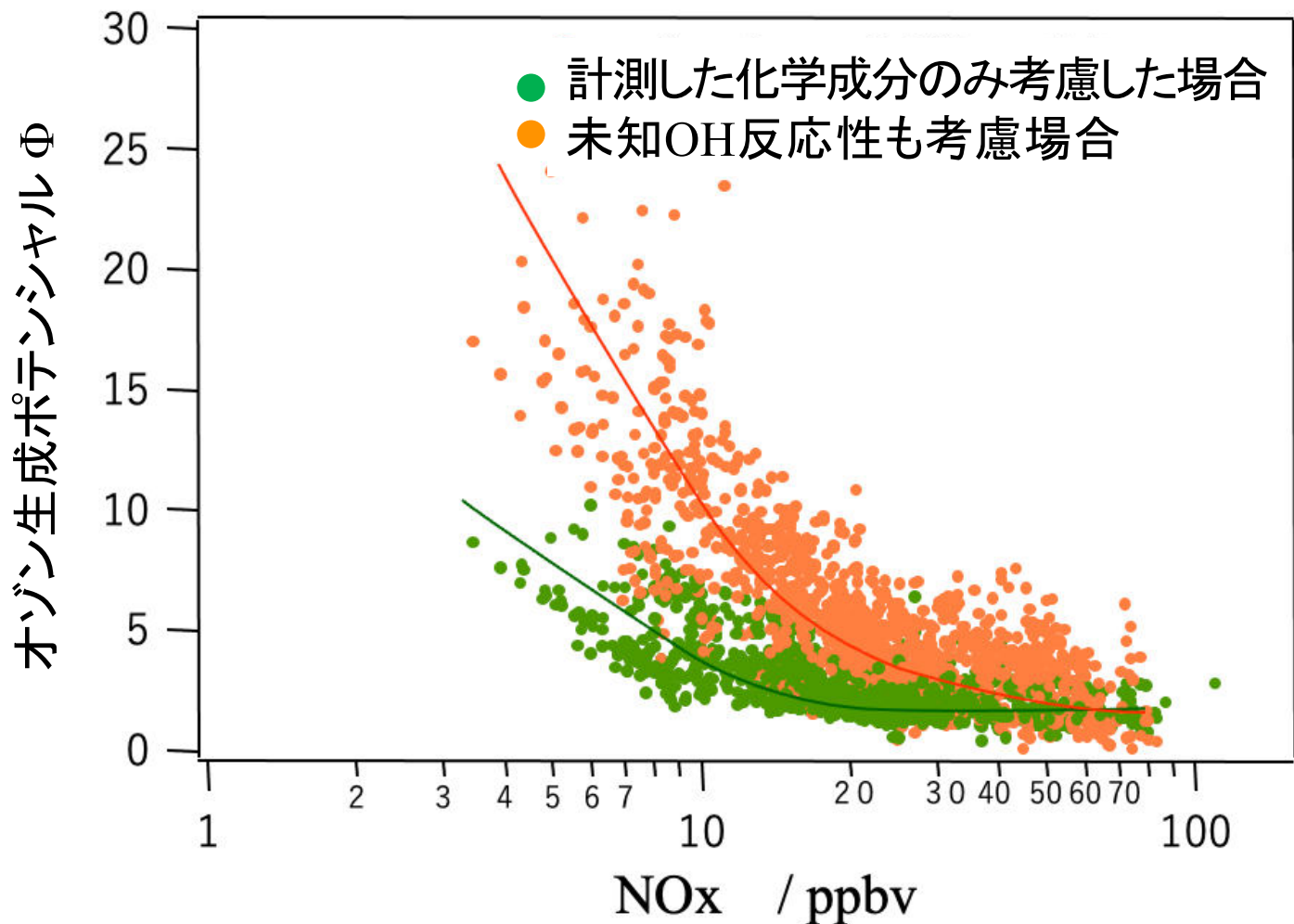


GC-FID(70 kinds of VOCs)

ガソリン自動車のOH反応性測定結果

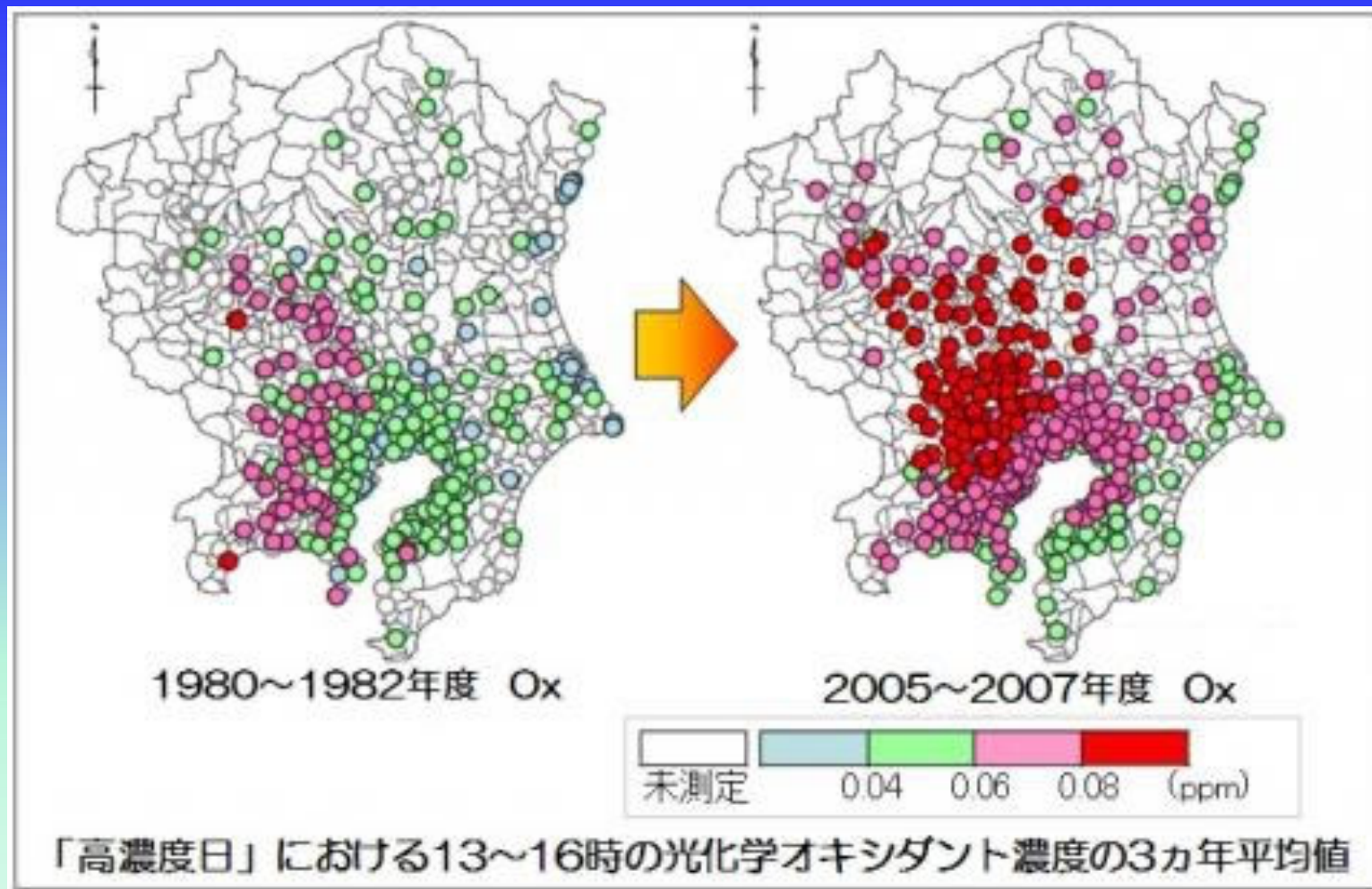


オゾン生成ポテンシャル(東京都心)

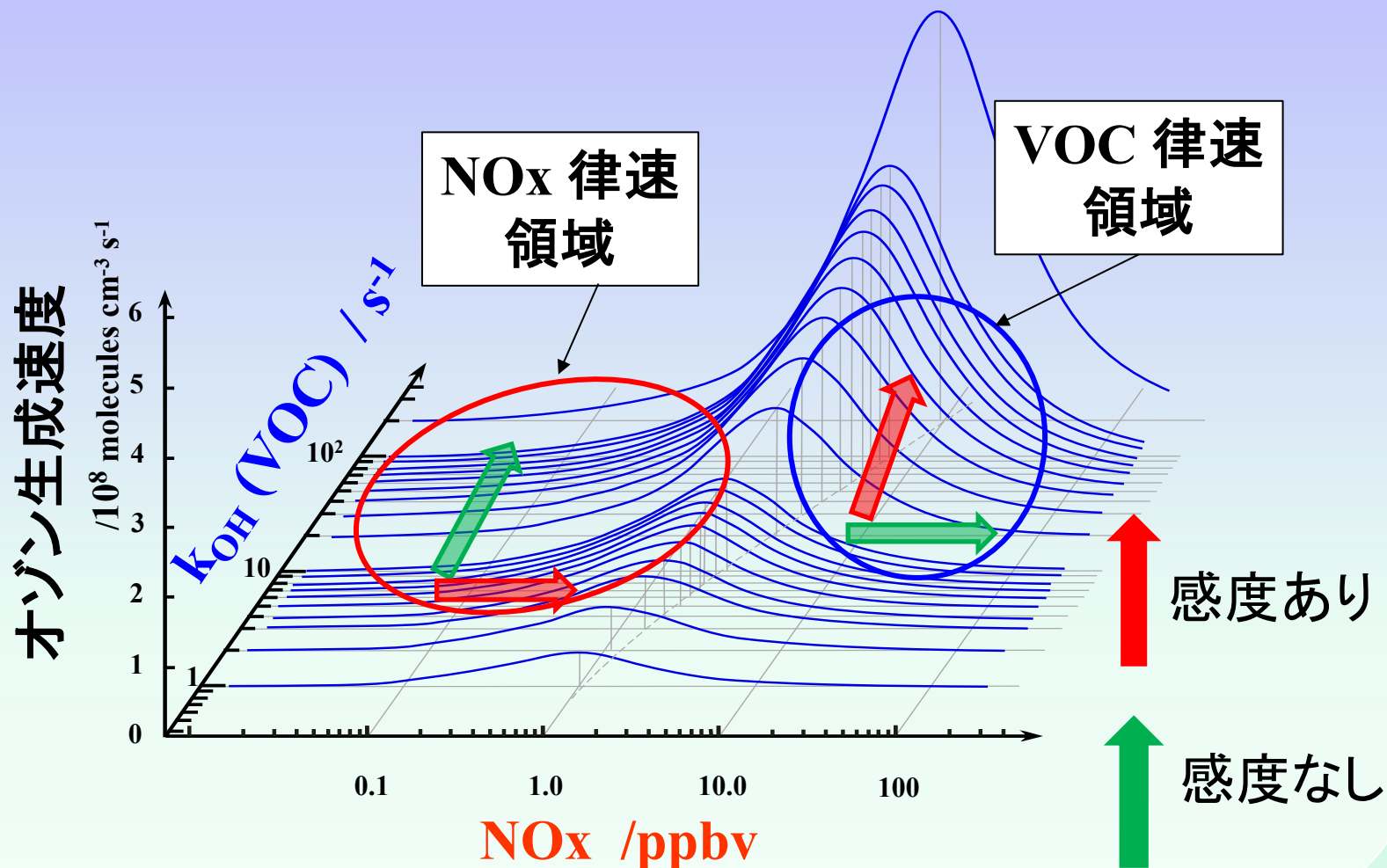


1分子のOHから作り出されるオゾンの最大量として定義

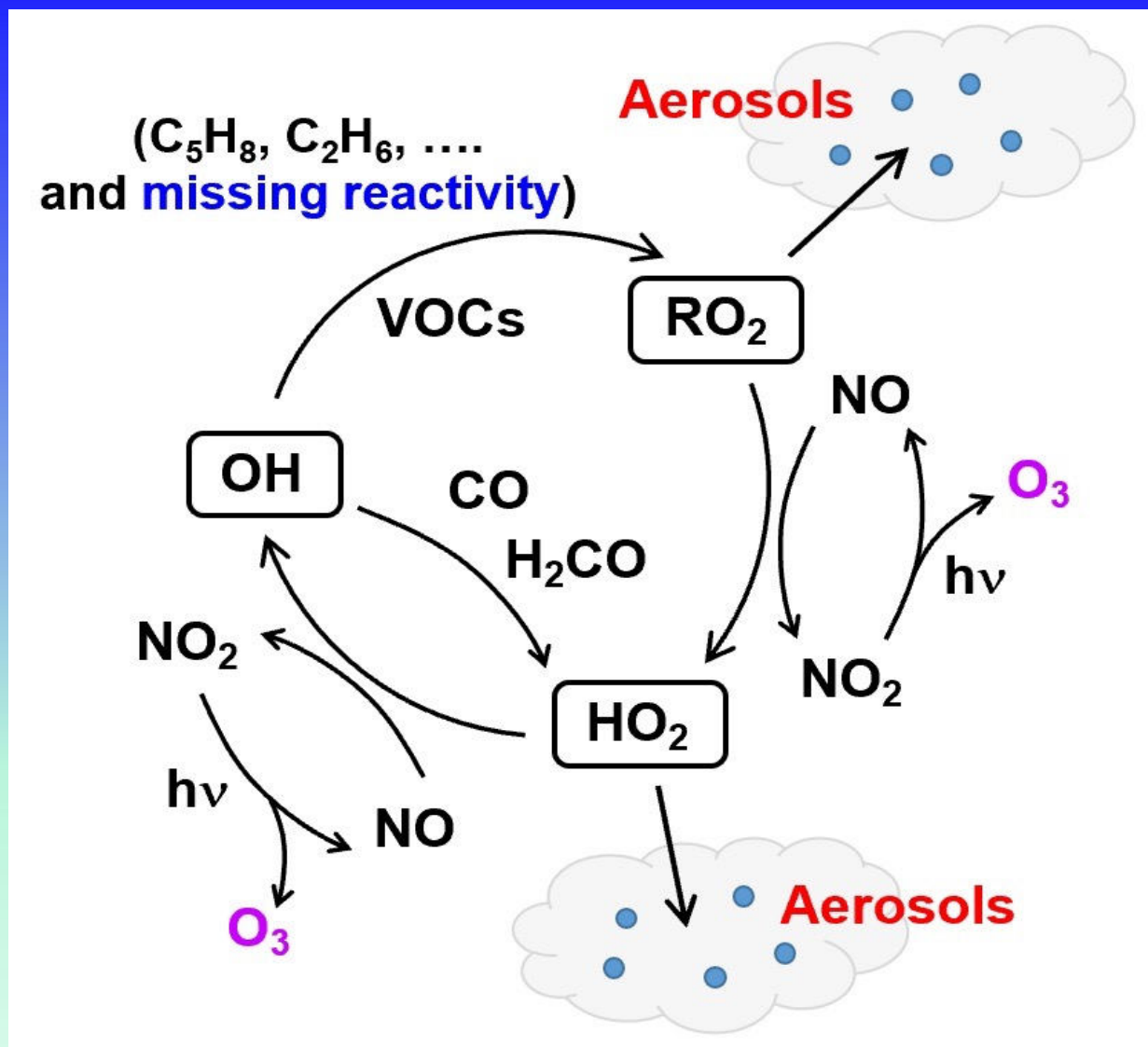
関東における光化学オキシダント濃度の 変遷と地域特性



オゾン生成速度のNO_xおよびVOC依存性

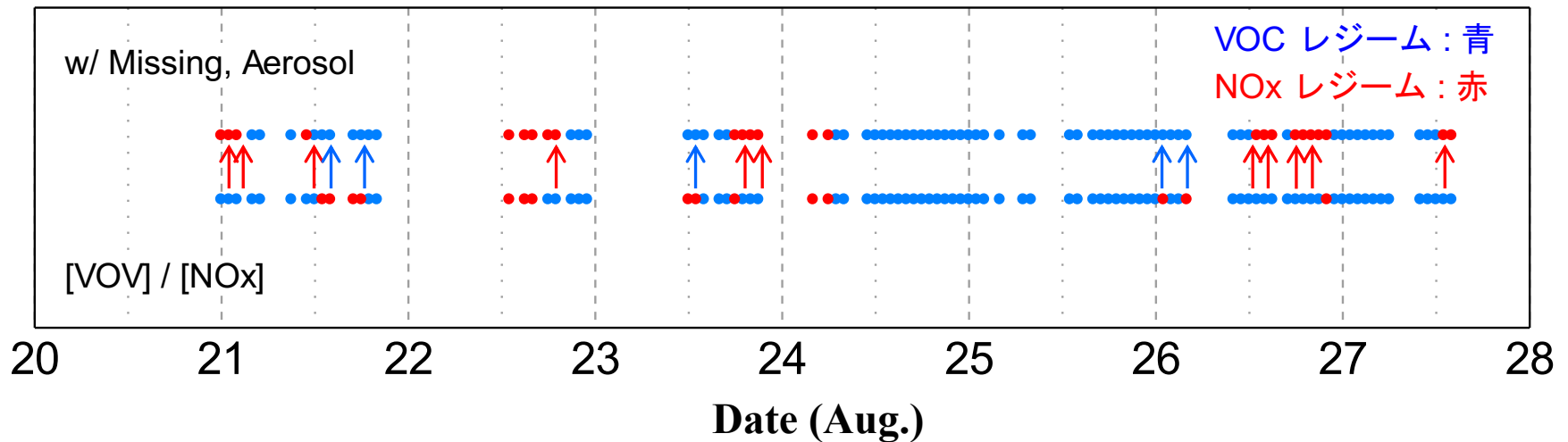


未知OH反応性と過酸化ラジカルのエアロゾルへの取込み



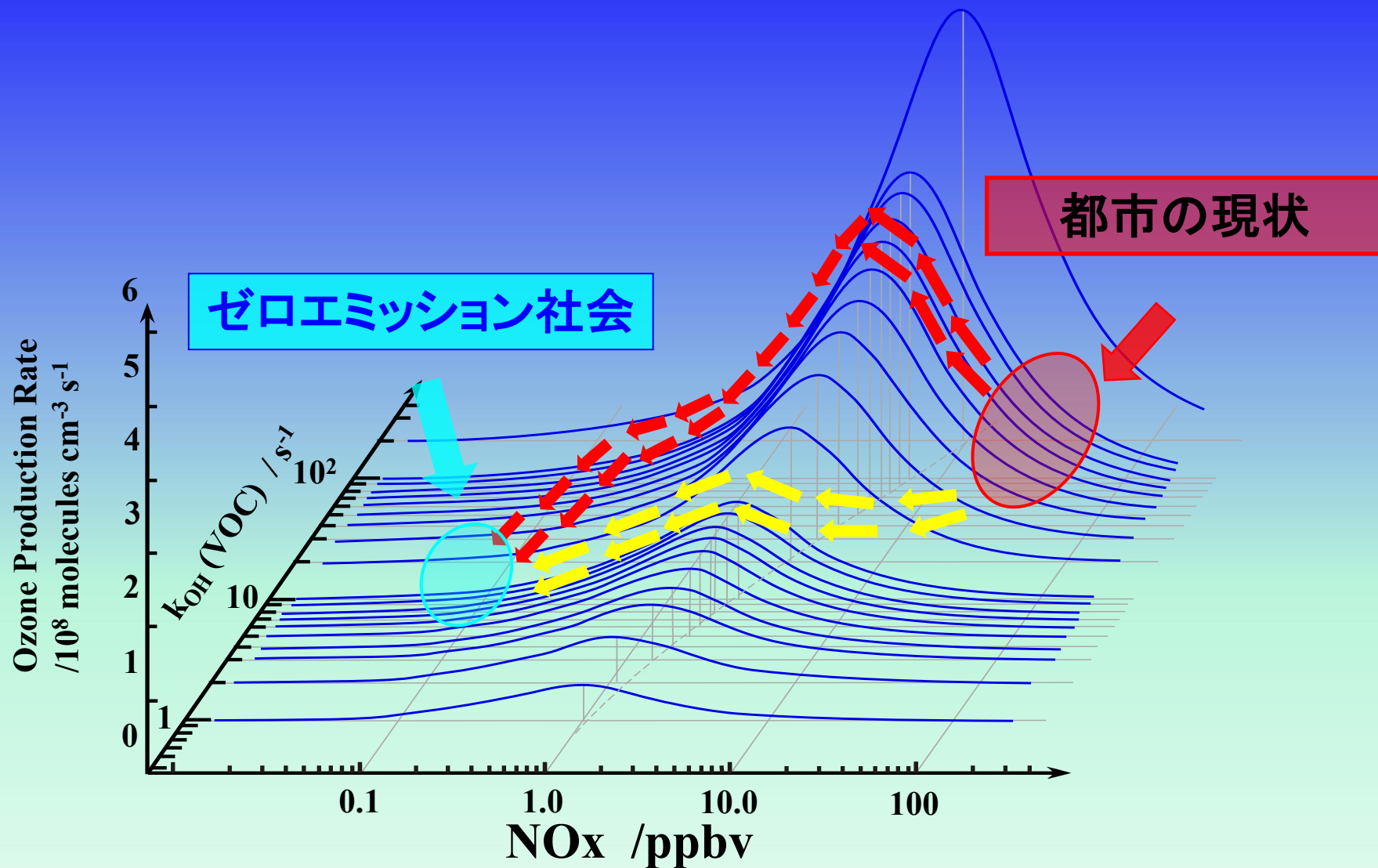
オゾン生成レジーム判定に与える影響

Diurnal variation of O_3 production regime

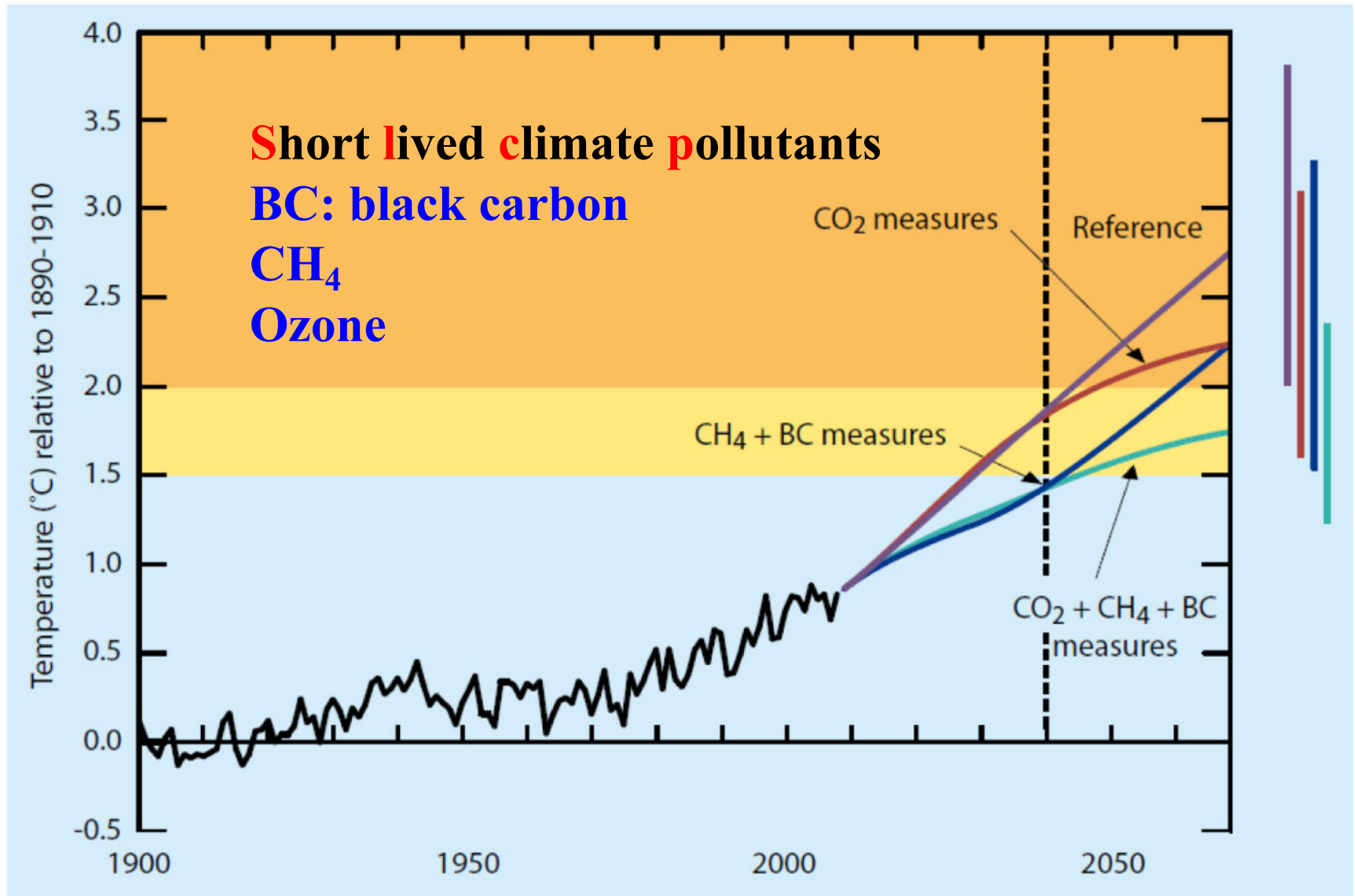


⇒未知OH反応性と HO_2 のエアロゾルへの取り込みを考慮すると
レジーム反転が起こるケースが観測された(筑波における夏季)

オゾン生成速度とNO_x および VOCsの関係



SLCP削減を考慮した大気温度予測





Acknowledgment



文部科学省

#1 新規測定法によるHO_xサイクルの精密解析とオキシダント・エアロゾル研究の新展開
(基盤研究(S)平成28-32年)

#2 レーザー分光法による大気質診断とオキシダント制御に関する研究
(基盤研究(S)平成21-25年)

環境省

#3 光化学オキシダント生成に関わる未計測の探索
(推進費 平成25-27年)

#4 オゾン生成機構の再評価と地域特性に基づくオキシダント制御に向けた科学的基礎の提案
(推進費 令和4-6年)

JST

#5 化学摂動法による大気反応機構解明
(CREST 平成11-15年)



Yosuke Sakamoto, Assist. Prof



Nanase Kohno, Post Doc.



June Zhou, Post Doc.



Kentaro Murano, Senior Res.



Jiaru Li, Post DOc.



Sathiya Ramasamy, Post Doc.



Shungo Kato, Assoc. Prof. TMU



Yoshi Nakashima, Assoc. Prof. TUAT



Kei Sato, Group reader NIES

