

## 高知県における光化学オキシダント及び関連物質の 全般的状況について (第2報)

広橋 俊郎・矢部 武男・原田 浩平<sup>\*1</sup>  
高岡 真司・白木 恭一

### Survey of Photochemical Oxidants and relative Pollutants in Kochi Prefecture (II)

Syunro HIROHASI, Takeo YABE, Kouhei HARADA  
Sinji TAKAOKA, Kyouti SIRAKI

#### 1. はじめに

高知県では、10常時監視局で大気環境の監視測定を実施しており、大気環境の状況は概ね良好に推移している。しかし、光化学オキシダントについては環境基準未達成の状況がみられ、その原因もはっきりしない。

著者らが実施しているこの一連の光化学オキシダント調査の主たる目的は次の二点である。

- (1) 県内の一次汚染物質濃度は概ね良好なのにもかかわらず光化学オキシダントの環境基準の達成率が悪いのはなぜか。
- (2) オキシダントの周日変化は光化学反応によって生じているのか。

今回は、山間部（浦喜ヶ峯：標高580m）に移動局を設置して測定結果を報告した。今回は、海岸部に設置してバックグラウンドオゾン測定を実施しオキシダントとの比較検討を行った。また、バルーンを用いて逆転層の調査を行ったのでその結果も併せて報告する。

なお、本報における63年度の調査結果は所報第5号ですでに報告したものである。

#### 2. 方法

##### 2.1. 調査期間

<sup>\*1</sup> 高知県佐川保健所

#### 光化学オキシダント調査

常時監視局 平成元年4月1日～平成2年3月31日

手結山局 平成元年4月24日～7月24日

平成元年9月14日～11月8日

#### オゾン（UV法）調査

山間農試局 平成元年5月22日～6月22日

手結山局 平成元年6月1日～7月24日

押岡局 平成元年7月17日～8月20日

#### 逆転層調査

砂地 平成元年5月25日～5月31日

長浜 平成元年9月25日～9月27日

砂地 平成元年11月15日～11月17日

#### 2.2. 調査地点

図1に示すA～Jの地点

(常時監視局)

A：丸の内局：高知市のほぼ中央に位置し、周辺は高知城、県立大学、高校など文教施設の多い住宅地域である。

B：百石局：高知市南部の臨港工場群に近い住宅地域である。東方約100mに南北に通じる主要幹線道路がある。

C：大津局：北方約100m南国市と高知市中心部を結ぶ幹線道路が東西に通じている。周辺は田園地帯であるが、近年工場、住宅群が進出しつつある。

D：南国局：局のすぐ南側を幹線道路が通り、周辺には市役所、銀行などの施設が多い。

E：押岡局：須崎市押岡の谷間の小高い丘に位置し、

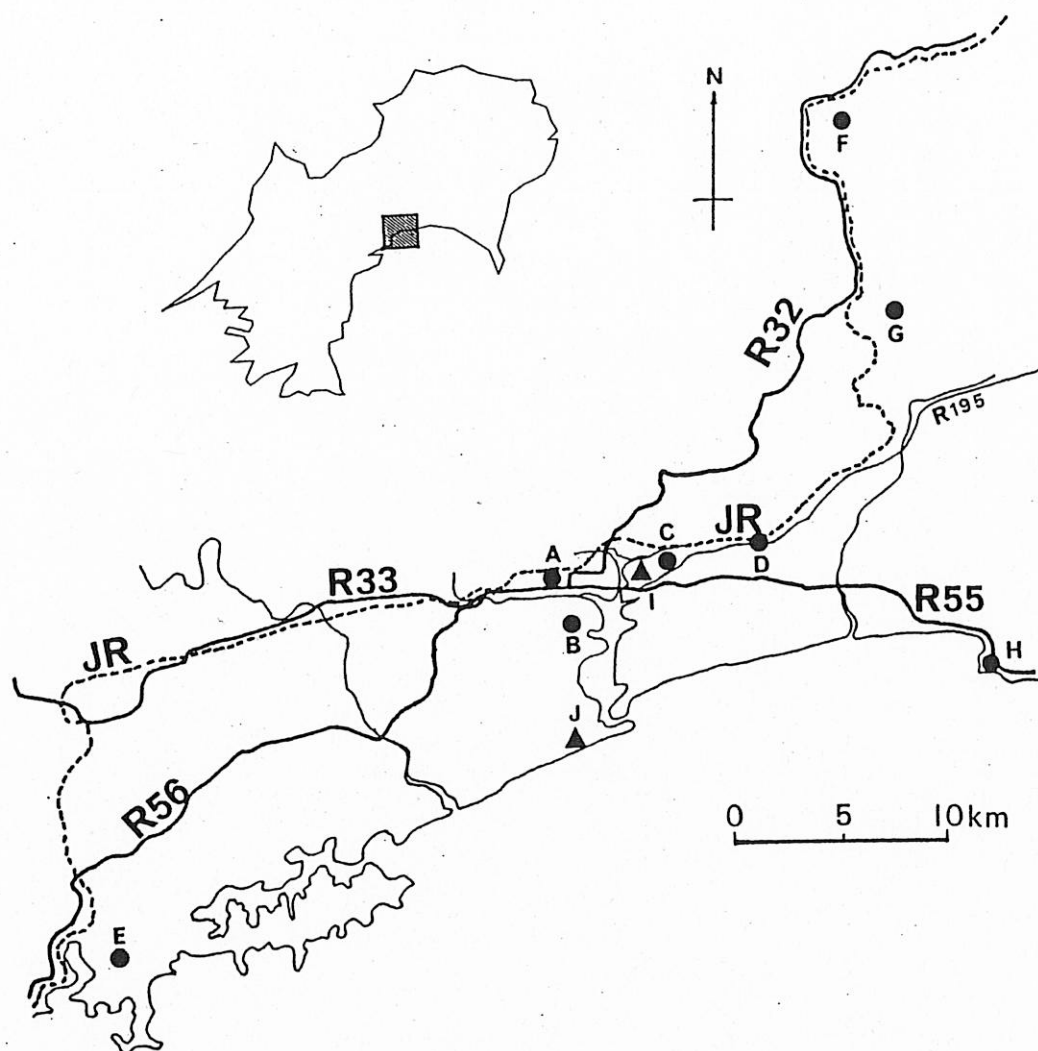


図1 位置図

周囲は田園地帯であるが、西方約1.5kmの所にセメント工場がある。

(臨時局)

- F：山間農試局：JR 大杉駅東方約1.5kmの四方が開けた山の中腹に位置し、周囲は試験農場である。駅近くを吉野川が南北に流れており、標高は約400m 甫喜ヶ峯からは北方に約10kmの所にあり、周囲に汚染物質の発生源はない。

(移動局：移動測定車)

- G：甫喜ヶ峯局：63年度 JR 土讃線繁藤駅の南方に位置する甫喜ヶ峯森林公園に設置した。当地点は山林地域の中にあり、標高580mである。高知市からはおよそ20km隔たっており、汚染物質の発生源は存在しない地点である。

- H：手結山局：平成元年度香美郡夜須町手結山の海岸沿いに位置する別荘地域に設置した。国道55号線

が北方約500mの所を東西にとっているが南はすぐに海岸である。標高は約10mで汚染物質の発生源は存在しない。

(温位傾度測定点)

- I：砂地：大津局の西方約1kmに位置し周囲は田園地帯である。  
J：長浜：高知市南端の海岸部に位置し周囲は住宅地域である。

### 3. 調査項目及び方法

常時監視局5局と移動測定車により、吸光光度法によるオキシダント濃度及び関連汚染物質濃度を測定した。また、UV法によるオゾン濃度の測定を手結山局、山間農試局、押岡局において実施した。

なお、本文の中で中性ヨウ化カリウム法による測定値についてのみオキシダントと記し、化学発光法及び

UV 法による場合及び一般的説明にはオゾンと記した。

温位傾度は、係留気球のロープに地上から100m間隔でIBC製自動収録温度計（重さ256g/個）3個を付け10分間隔で测温し、気球をセオドライト（玉屋製）で照準して高度を補正した。

温位傾度は、次式にて求めた。

$$\Delta \theta / \Delta Z = \Delta T / \Delta Z + \Gamma d = 0$$

> 安定  
= 中立  
< 不安定

但し  $\Delta \theta / \Delta Z$  : 温位傾度/100m

$\Delta T$  : 気温差℃

$\Gamma d$  : 乾燥断熱減率 1℃/100m

#### 4. 測定結果と考察

##### 4.1. オキシダントとオゾン

63年度から元年度にかけてオゾンとオキシダントを

表1 オゾン濃度測定一覧

| 測定場所  | 期 間            | 測定方式 | 備 考             |
|-------|----------------|------|-----------------|
| 甫喜ヶ峯  | 63年4月21日～5月24日 | 化学発  | オキシダント<br>と同時測定 |
|       | 6月29日～8月9日     | 光法   |                 |
|       | 元年2月7日～2月17日   |      |                 |
| 大 津   | 63年5月25日～6月24日 | 化学発  | 同上              |
|       | 8月8日～8月15日     | 光法   |                 |
| 手 結 山 | 元年6月1日～7月24日   | UV 法 | 同上              |
| 山間農試  | 元年5月23日～6月20日  | UV 法 | 単独測定            |
| 押 岡 局 | 元年7月17日～8月20日  | UV 法 | 単独測定            |

測定した（表1）。オキシダントとオゾンは高い相関を示した。

##### 4.1.1. 同時測定

図2-1に甫喜ヶ峯局、図2-2に手結山局の月別散布図を示したが、オゾンとオキシダントとの指示値を比較すると、4月、5月はばらつきが大きく7月以降はばらつきが小さくなることが認められる。この原因は、不明である。また、オキシダントの指示値はオゾンに比べ経時的に小さくなった。この原因はオキシダント計の気液接触部の汚れ（指示値の低下）、オキシダント計とオゾン計の温度影響の違い（オキシダント計は温度上昇により指示値が下がる）等が考えられる。

手結山局の経時変化を大津局と比較して示したが、日較差は小さくオゾン値は高かった（図3-1）。このことは、昨年測定した甫喜ヶ峯局の挙動と良く似ている。また、大津局のオキシダントは5月28日～6月3日の間バックグラウンドオゾン（山間農試局）より高い値を示している。

##### 4.1.2. 単独測定

山間農試局は、63年度に測定した甫喜ヶ峯局の確認

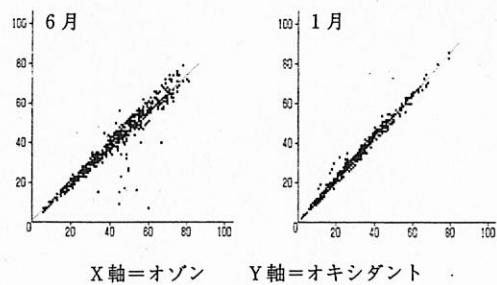
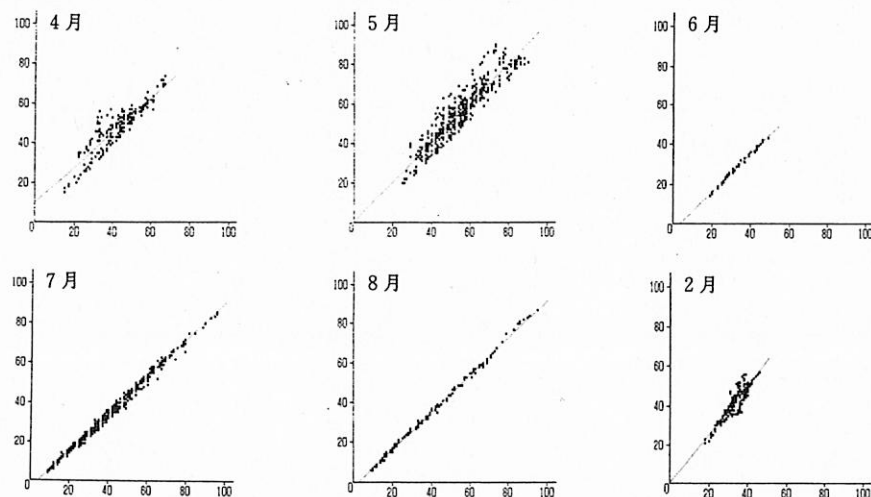


図2-2 手結山局月別散布図



X 軸＝オゾン Y 軸＝オキシダント

図2-1 甫喜ヶ峯局月別散布図

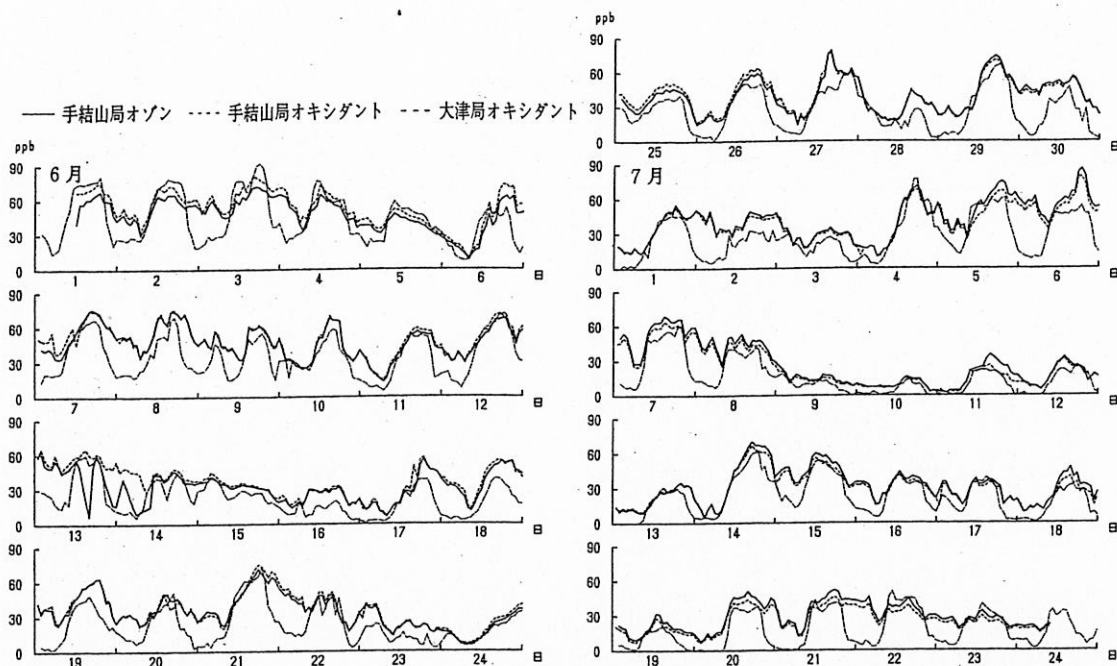


図3-1 手結山局オゾンの経時変化

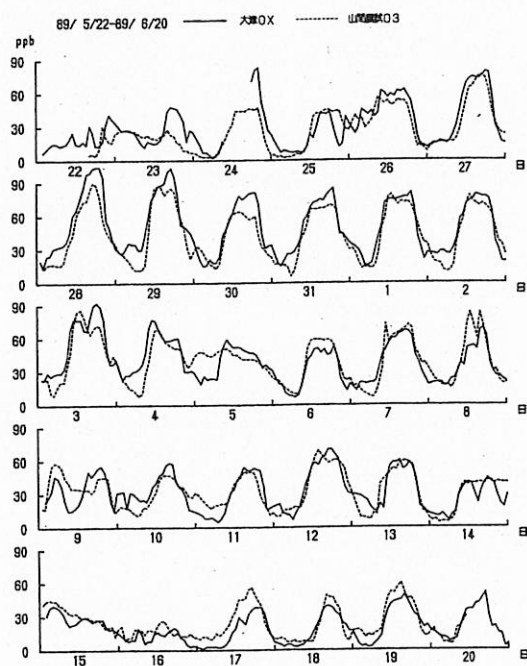


図3-2 山間農試局オゾンの経時変化

試験のために設置したが、日較差は大きくその経時パターンは甫喜ヶ峯局より大津局に近い (図3-2)。

押岡局は、窒素酸化物とオゾンの関係について調査する目的で設置したが、窒素酸化物発生源との位置関係と、風向が一致しなかったこと。また、データ量が

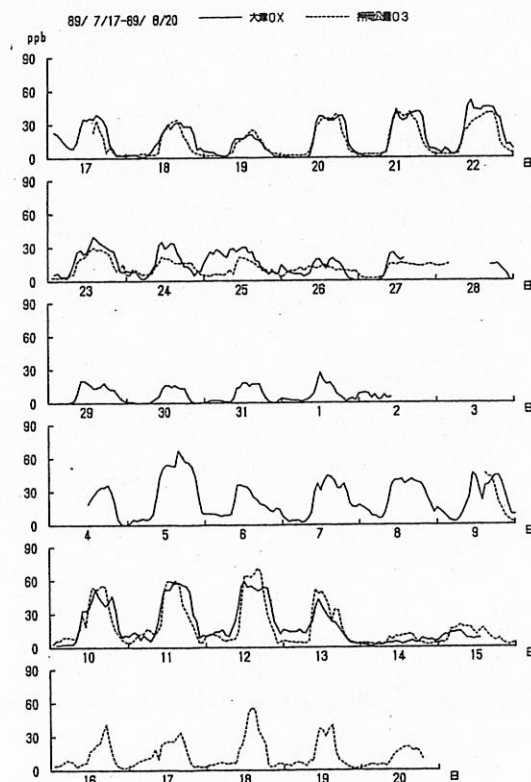


図3-3 押岡局オゾンの経時変化

少ない事もあり解析するにいたらなかった。今後再調査が必要であると考えられる。押岡局の経時パターン

は大津局と良く似ている (図3-3)。

#### 4.2. 常時監視局と移動局のオキシダント

図4に各測定局のオキシダント濃度度数分布図を示した。手結山局は4月、11月は測定時間が少ないのでやや誇張されたパターンになっているが、季節により最多値にずれがあるものの全体的に正規分布をしている。

常時監視局は夏に対数正規分布をしているが、本年

は丸の内局、南国局で低濃度の出現率が多く例年と異なっていた。大津局は幅広い濃度分布をしており、冬場高濃度側にピークがみられる。

#### 4.3. 窒素酸化物濃度とオキシダント濃度

スモッグチャンバーによる光化学反応実験では、HCとNOの存在下でオゾンが生成される様子が良く再現されているが<sup>1)2)</sup>、モニタリングデータから光化学反応が生じているかどうかを判断する事は難しい。

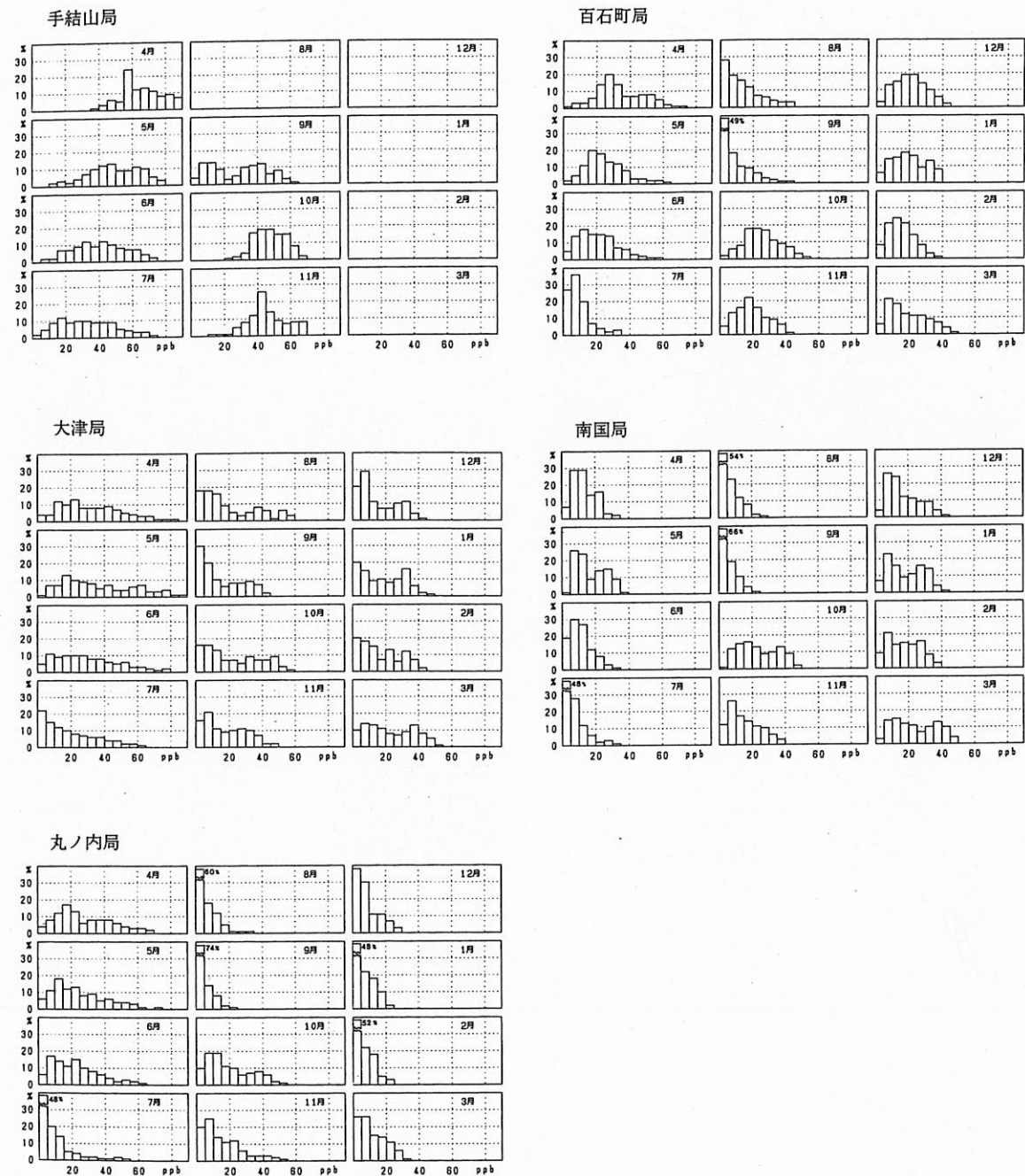


図4 オキシダント濃度度数分布図

本県におけるオキシダントと窒素酸化物との関係は、おおむね負の関係にあり、 $\text{NO}_2$ の増加から光分解を経てオゾンの発生にいたる時間のズレを見いだす事ができなかった。

#### 4.3.1. 窒素酸化物の測定局別特性

各測定局の測定結果の概要を表2に、月別濃度変化を図5に示した。

経時変化等については前報<sup>3)</sup>で報告したとおりであり、手結山局の窒素酸化物濃度はきわめて小さく月別変化、日変化はほとんど認められなかった。

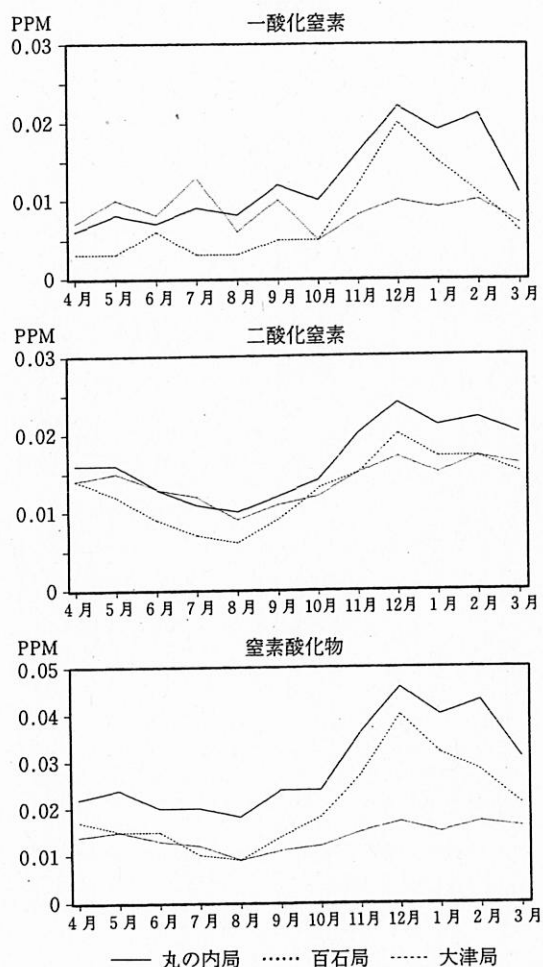


図5 窒素酸化物月別濃度変化

丸の内局は、市の中心に位置し自動車、ビル用ボイラーの排気ガスのために年平均値は高い。

百石局は、1時間値の最高値が高く工場群の排ガスの影響を強く受けている。また、 $\text{NO}$ 値は暖房期の高濃度現象が顕著でなく年間を通じて平坦な変化をしている。

大津局は、丸の内局と良く似た変化をしているが全体的に少し濃度が低い。

しかし、全般的に県内の市街地における年平均値は、全国レベル<sup>5)</sup>最多値 (11ppb ~ 15ppb) に属し、特に高いとはいえない。

#### 4.3.2. オキシダントと窒素酸化物の典型的な経時変化

図6-1に5月27日から5月31日までのオキシダントと二酸化窒素の経時変化を示した。

当該期間、手結山局は欠測のため山間農試局のオゾンを示したが、大津局の28日、29日のオキシダント濃度は104ppb、103ppbと年間最高値を示し、山間農試局より15ppbほど高くなっている。

ついで、丸の内局、百石局の順にオキシダントが低くなっている。百石局ではオキシダントと二酸化窒素とのパターンに時間のズレがなくピークが逆の変化を示しており、 $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ の反応が優位であると考えられた。

図6-2に当該期間の風配図を示したが昼間の主風向はいずれも SSE で、窒素酸化物発生源、百石局、丸の内局は一直線上に位置し、オキシダント濃度に影響したものと推測された。

一方、大津局は丸の内局から約5km程東にずれているために窒素酸化物の影響を受けなかったものと思われる。

夜間については、大津局がE風が主風向であるのに対し百石局はW風が主風向となっており異なった様相を示した。

常時監視局においてオキシダント濃度が手結山局より低い原因は、一酸化窒素によるオゾンの分解が考えられ、高知県下のオキシダントはほぼバックグラウン

表2 窒素酸化物測定結果

|      | 一酸化窒素      |            |                | 二酸化窒素      |            |                | オキシダント        |               |
|------|------------|------------|----------------|------------|------------|----------------|---------------|---------------|
|      | 測定時間数 (時間) | 年平均値 (PPM) | 1時間値の最高値 (PPM) | 測定時間数 (時間) | 年平均値 (PPM) | 1時間値の最高値 (PPM) | 昼間の測定時間数 (時間) | 昼間の年平均値 (PPM) |
| 丸の内局 | 8550       | 0.012      | 0.176          | 8569       | 0.016      | 0.069          | 4806          | 0.015         |
| 百石局  | 8672       | 0.009      | 0.334          | 8675       | 0.014      | 0.110          | 4844          | 0.020         |
| 大津局  | 8244       | 0.008      | 0.172          | 8244       | 0.013      | 0.057          | 4104          | 0.026         |
| 手結山局 | 2834       | 0.001      | 0.031          | 2834       | 0.003      | 0.029          | 1811          | 0.043         |

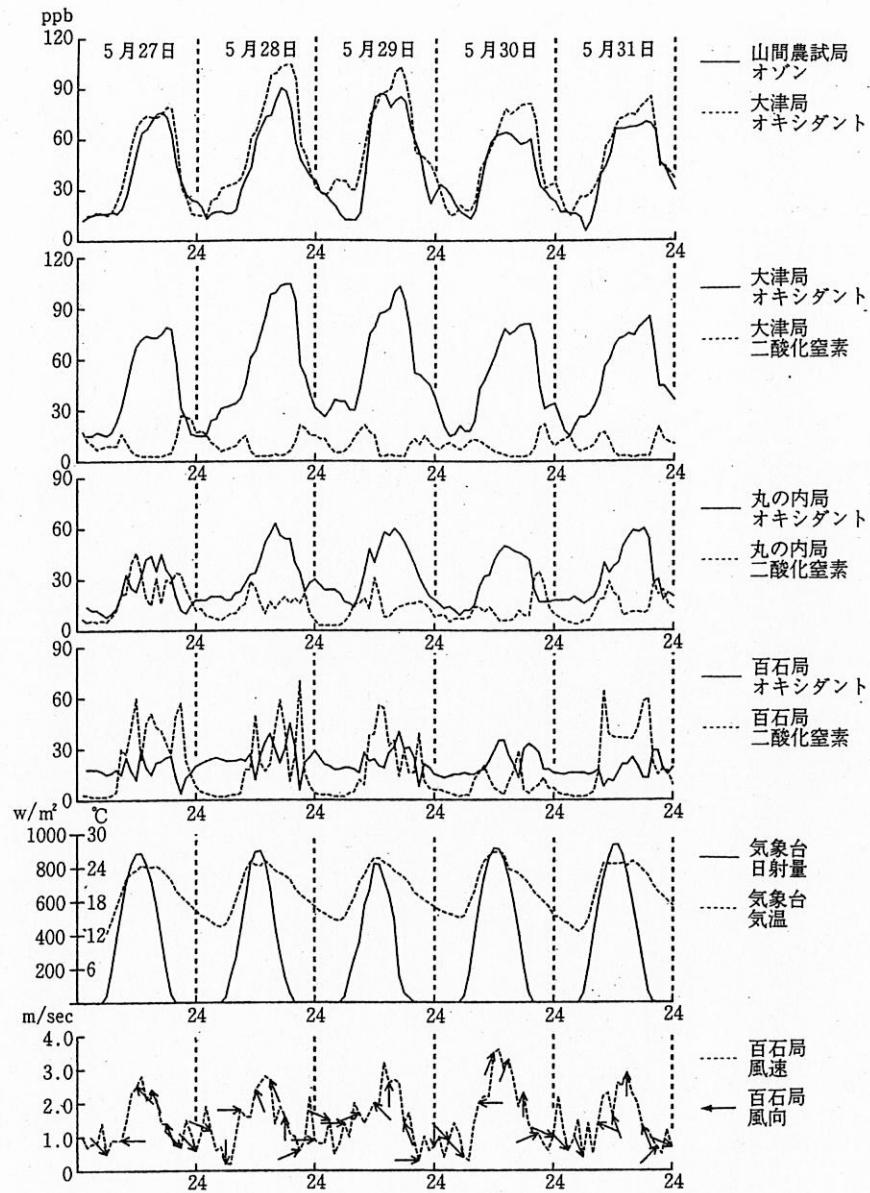


図 6-1

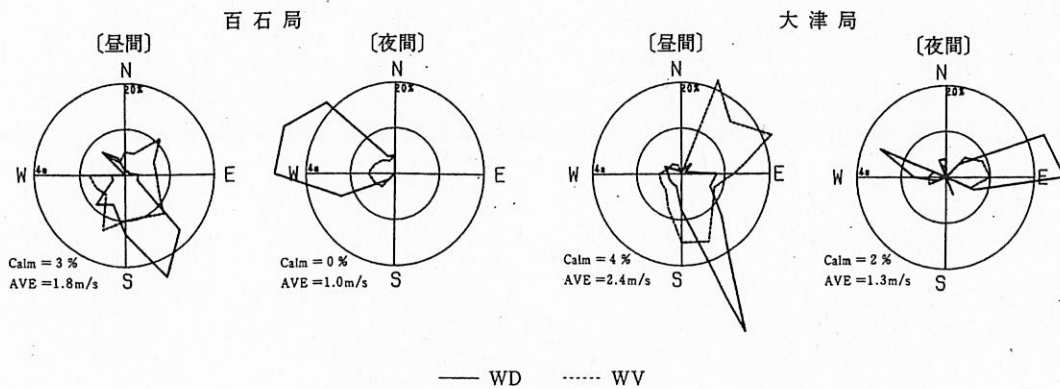


図 6-2 風配図 (5月27日~5月31日)

ドレベルにあり窒素酸化物の関与によりオキシダント濃度が変化しているものと考えられる。

#### 4.4. 気象条件とオキシダント濃度

##### 4.4.1. WD との関係

図7に4月から6月までの各測定局における風配図

とオキシダントの風向別濃度図を示した。手結山局では、昼間はSSW, Sの風が卓越しているが濃度では明らかな差はない。夜間はNNEの風が卓越しているが、オキシダント濃度はいずれも明らかな差は見いだせない。南喜ヶ峰局は手結山局と同じ傾向がみられた

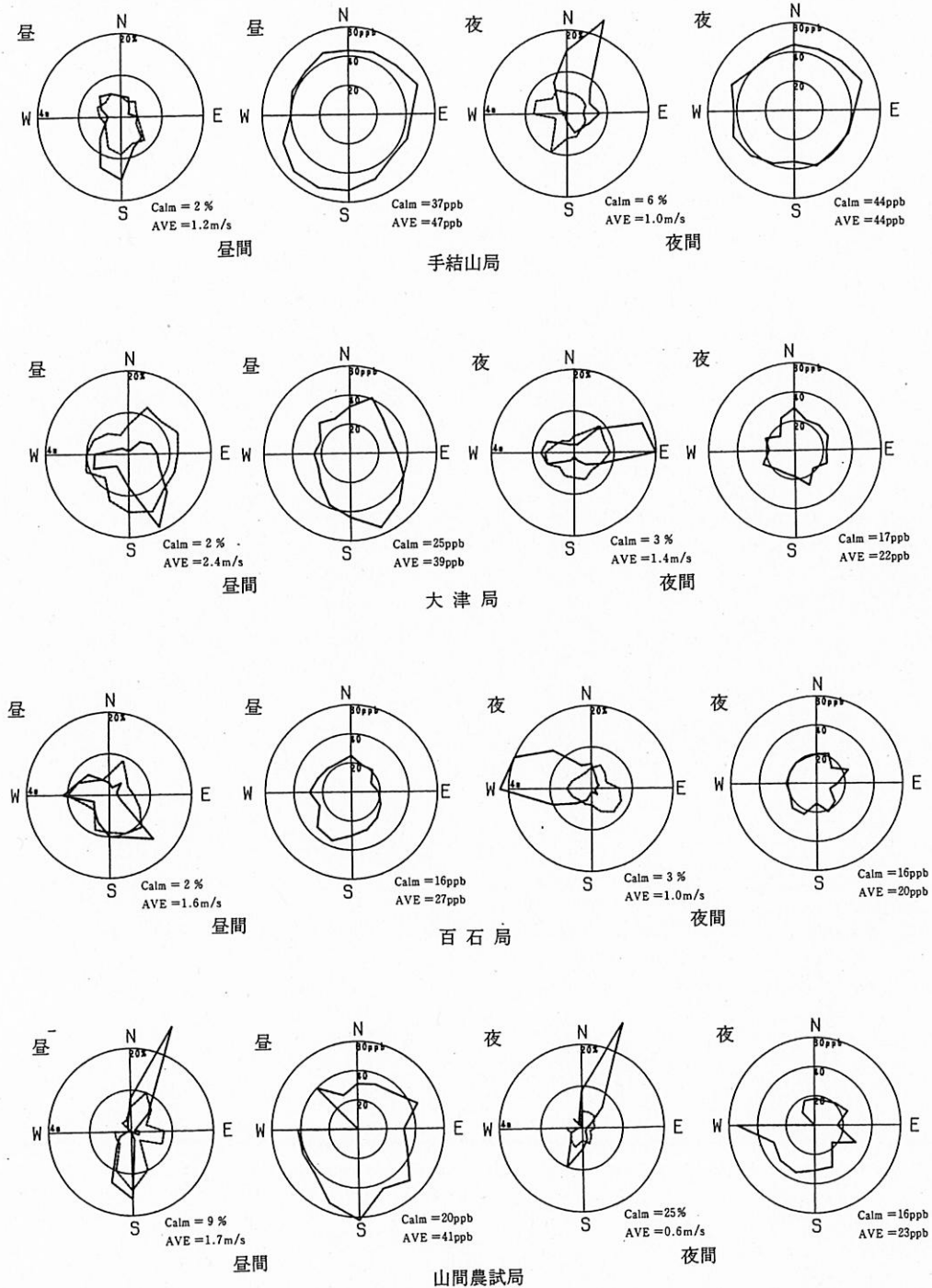


図7 風配図と風向別オキシダント濃度図

が、山間農試局ではNNWの風が卓越しておりオゾン濃度はS風のときが明らかに高い。これは、オゾン濃度出現パターンでも言えるが手結山局、甬喜ヶ峯局とは異なっており原因は、不明である。

山間農試局の地理的な特徴は、甬喜ヶ峯局の北方約10kmに位置し、標高は、甬喜ヶ峯局より約180m低い。また、吉野川が西方を南北に流れており、南からの谷間風の影響を受けていることが推測される。

大津局は、夜間はE風が優位であるがオキシダント濃度は差がない、昼間は、SE風及びSSE風が優位でありオキシダントも同じ傾向を示している。

百石局は、夜間はW風及びWNW風が優位であるが、オキシダント濃度は差がない。昼間はSE風が優位でオキシダント濃度はSW風がやや高い。

#### 4.4.2. 湿度との関係

吉次<sup>4)</sup>は、相対湿度とオゾンが強い負の相関を示すことからバックグラウンドオゾンの解析をしているが、本県における調査結果を図8に示す。

散布図によると、甬喜ヶ峯局と手結山局では異なった変化を示している。甬喜ヶ峯局では、4月、5月は明かな負の相関を示しているが、それ以降相関は低くなり1月、2月は再び高くなっている。一方、手結山

局では5月以降負の相関は認められるものの、4月は相関が認められない。これは、海岸部、特に海上ではオゾンの分解が陸上部に比べて少ないこと、また湿度が海上で緩和されるためではないかと推測された。

#### 4.4.3. 日射量との関係

表3に積算全天日射量とオキシダント日最高値との相関係数を示した。7、8、9月を除いて概ね良好な相関を示している。夏相関が低くなるのは、日射量に比してオキシダントが低下するためであるが、オキシダント汚染が進んでいる東京都を例にして日最高オキシダント濃度が60ppbを越えた延べ日数と120ppbを越えた延べ日数を図9に示した<sup>5)</sup>。60ppbを越える日数は5月に最も多くなり、また120ppbを越える日数は8月に最大となっている。これは、春先の高濃度はバックグラウンドオゾンの影響を受け、光化学反応による典型的な高濃度オキシダントは7月、8月に発生する割合が大きいのではないかと推測された。

一方、本県においては図4の度数分布に示すとおり7月、8月には高濃度日は観測されておらず典型的な光化学反応の生じた率は小さいものと考えられるが、春先においてバックグラウンドオゾンより高濃度のオキシダントも観測されており二次的オゾンの発生をま

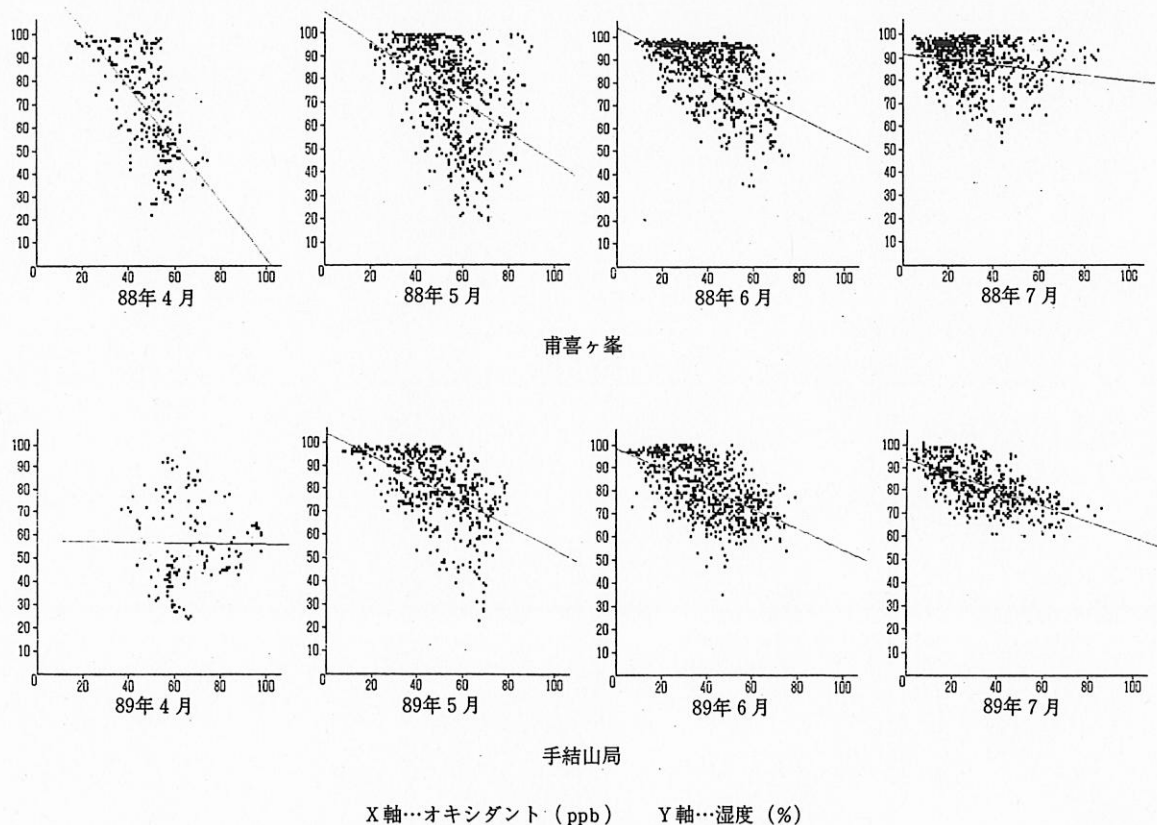


図8 移動局の湿度-オキシダント相関図

表3 積算全日射量とオキシダント濃度の相関

|      | '89年 4月  | 5月       | 6月       | 7月       | 8月      | 9月      |
|------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|
| 丸の内局 | 0.800*** | 0.721*** | 0.605*** | 0.366    | 0.275   | 0.562** |
| 百石局  | 0.703**  | 0.438*   | 0.507*** | 0.531**  | 0.456   | 0.348   |
| 南国局  | 0.919**  | 0.996*** | 0.581*** | 0.349    | 0.297   | 0.205   |
| 大津局  | 0.462**  | 0.752*** | 0.646*** | 0.558*** | 0.775** | 0.497   |
| 手結山局 | 0.487**  | 0.742*** | 0.625*** | 0.543**  | —       | 0.271   |

|  | 10月      | 11月      | 12月      | '90年 1月  | 2月       | 3月       |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|  | 0.705*** | 0.546**  | 0.714*** | 0.595*** | 0.690*** | 0.724*** |
|  | 0.520*   | 0.604*** | 0.466*   | 0.540*** | 0.495**  | 0.567*** |
|  | 0.729*** | 0.511**  | 0.588*** | 0.791*** | 0.640*** | 0.706*** |
|  | 0.658*** | 0.703*** | 0.713*** | 0.590**  | 0.592*** | 0.652*** |
|  | 0.413    | 0.595    | —        | —        | —        | —        |

危険率 \* 5%, \*\* 1%, \*\*\* 0.5%

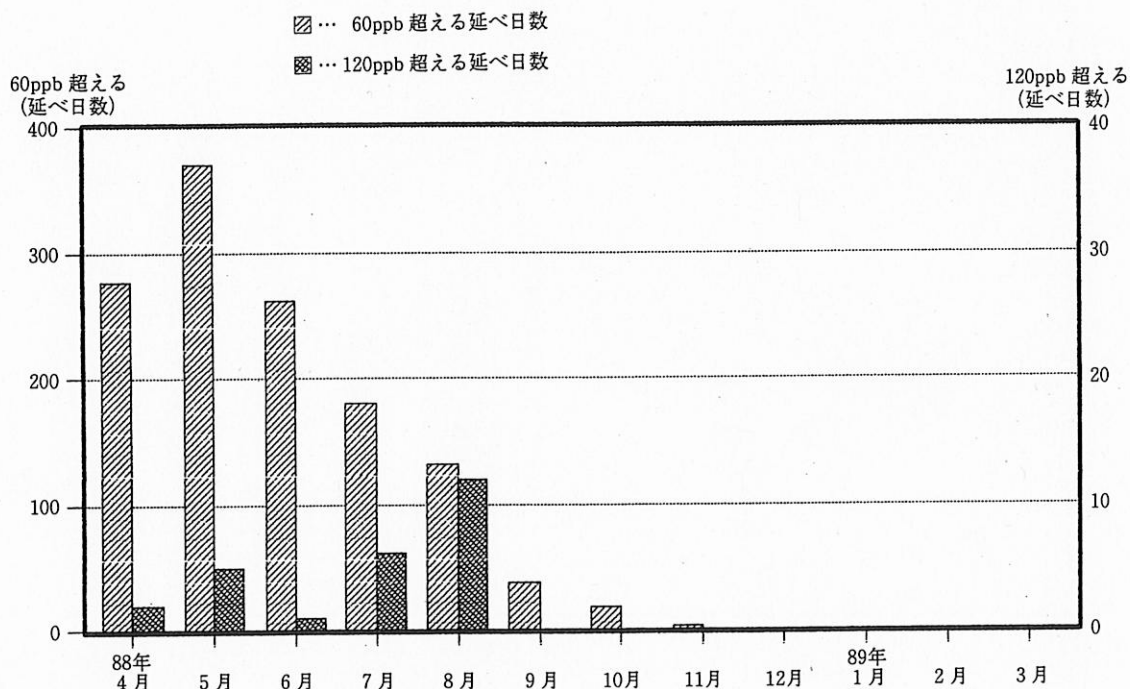


図9 東京都下全測定局における日最高オキシダント月別延べ日数

まったく否定するものではない。

#### 4.4.4. 逆転層調査

表4に測定一覧、図10-1に測定結果の例を示した。図10-2に0-100m層の温位傾度とオキシダント濃度をプロットした。

さきに述べたとおり5月の調査日はオキシダントの高濃度日に該当しており、29日は7:30~8:00の間に逆転層が解消している。夜間は22:00まで測定した

が、逆転層の生成は顕著でなく、もっと遅くなるのではないかと推測される。この時期は、0-100m層が不安定な時にオキシダント濃度が上昇している。

9月は海岸部で測定したがオキシダント濃度が全体に低下するため、オキシダント濃度との関連ははっきりしない。逆転層の解消は遅くなり、生成は9:30頃となっている。

11月は逆転層の解消は9:30から10:00とさらに遅

表4 温位傾度測定一覽

| No | 測定地点 | 測定開始日時—測定終了日時                 | 天 候  |
|----|------|-------------------------------|------|
| 01 | 砂地   | 89年 5月25日 5時40分—5月25日17時40分   | 晴    |
| 02 | 砂地   | 5月29日 5時40分—5月29日12時20分       | 晴    |
| 03 | 砂地   | 5月29日17時00分—5月29日22時40分       | 晴—時雨 |
| 04 | 砂地   | 5月30日18時30分—5月30日22時00分       | 快晴   |
| 05 | 砂地   | 5月31日 5時30分—5月31日 9時00分       | 晴    |
| 06 | 砂地   | 5月31日18時00分—5月31日22時00分       | 晴    |
| 07 | 長浜   | 89年 9月25日17時00分—9月25日22時00分   | 曇    |
| 08 | 長浜   | 9月26日 5時20分—9月26日10時00分       | 晴    |
| 09 | 長浜   | 9月26日17時30分—9月26日21時30分       | 晴    |
| 10 | 長浜   | 9月27日 5時40分—9月27日10時00分       | 晴    |
| 11 | 砂地   | 89年 11月15日16時00分—11月15日22時00分 | 曇    |
| 12 | 砂地   | 11月16日 5時20分—11月16日10時00分     | 晴    |
| 13 | 砂地   | 11月16日16時00分—11月16日22時00分     | 曇    |
| 14 | 砂地   | 11月17日 5時10分—11月17日10時00分     | 晴    |

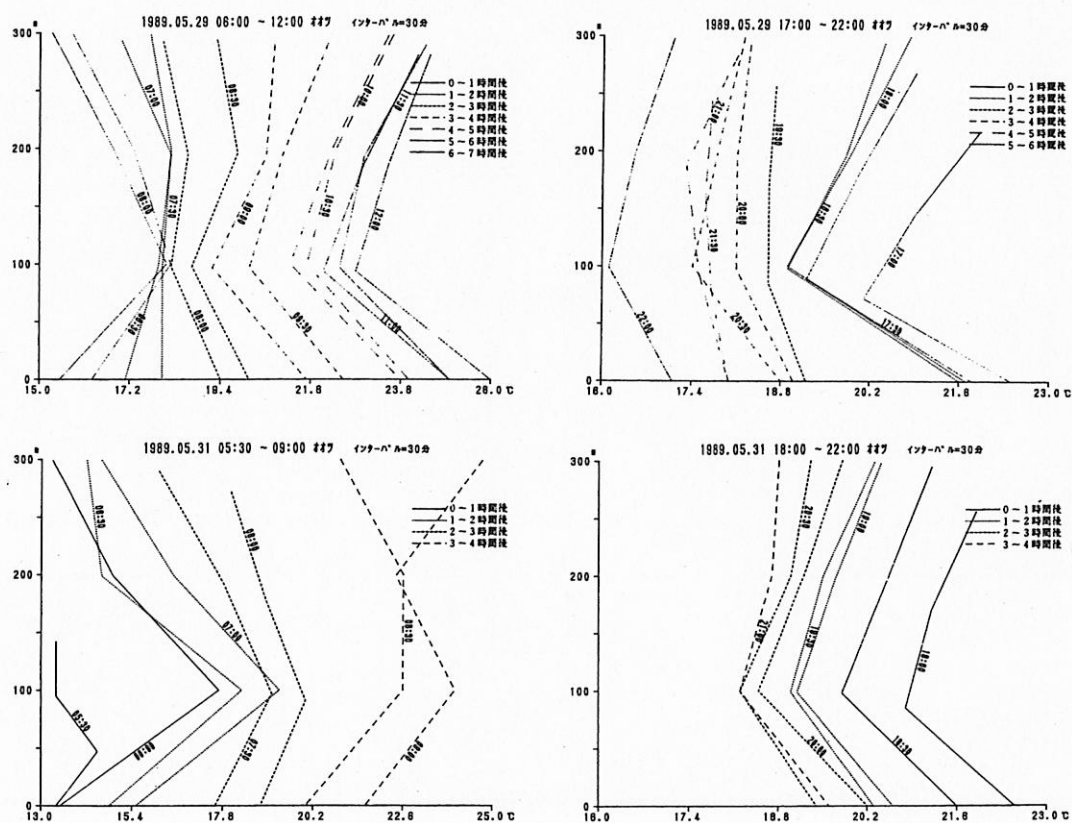


図10-1 バルーンによる測温結果

くなり、生成は早くなっている。春から秋にかけて、大気の1次逆転層の生成している時間が長くなる様子うかがえる。

オキシダントの周日変化は夜間、大気が安定である

こと、あるいは逆転層などによって上層からのオゾンの補給が阻止され地表への吸着が生じ、または一次汚染物質による分解等がおこることによって生じるものと考えられる。

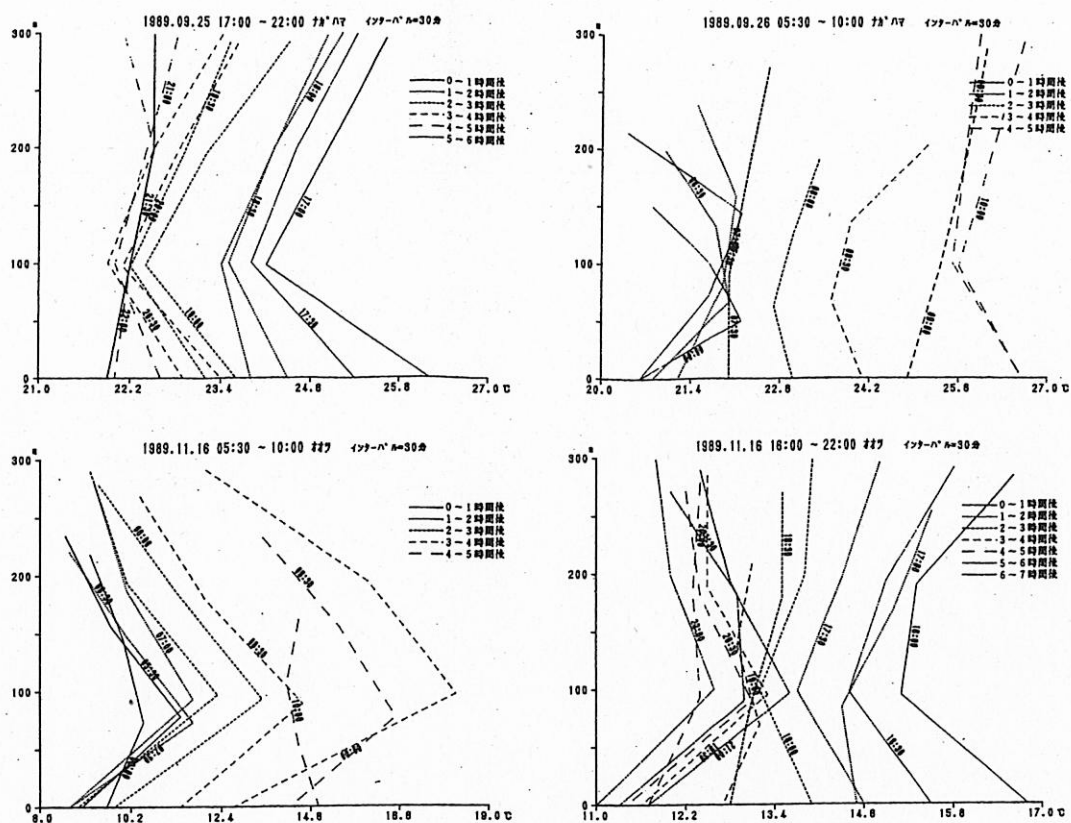


図10-1 つづき

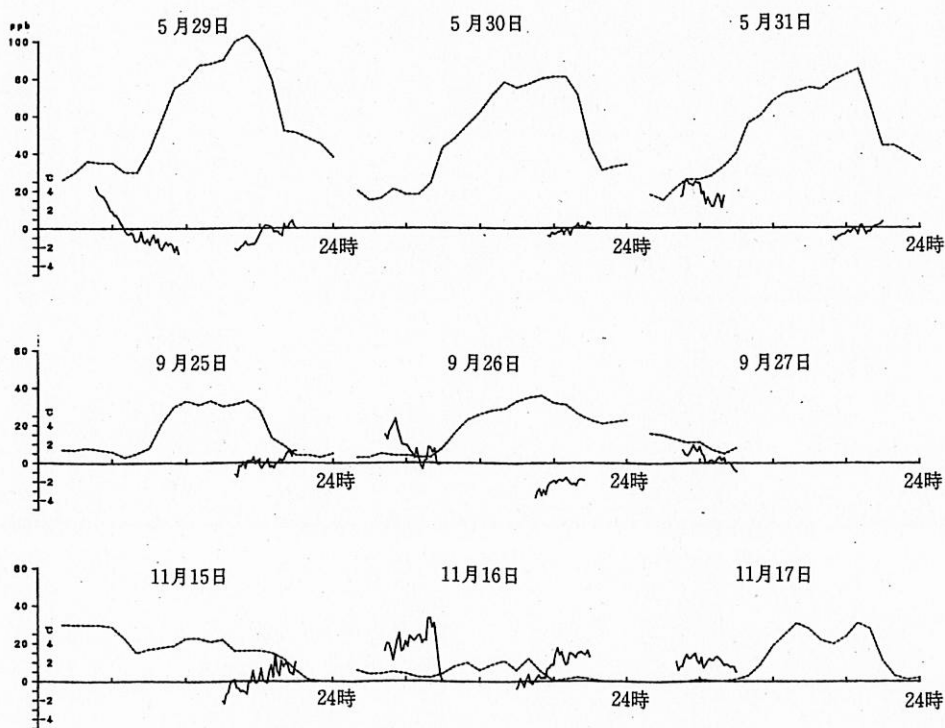


図10-2 0-100mの温位傾度とオキシダント濃度

## 5. おわりに

光化学オキシダントについては、反応系が複雑であるのに加えて成層圏からのバックグラウンドオゾンの影響が考えられその解明を困難にしている。

本報告は、本県における高濃度オキシダントがバックグラウンドオゾンの影響を強く受けている事を明らかにしてきたが、大津局においてバックグラウンド値より高い濃度が観測された事も記しておかなければならない。筆者らはこの現象をデータに基づき検討したが、はっきりした原因を究明するにいたらなかった。今後も継続的な気象、生成物質等のデータの集積が必要であると考えられる。

## 参考文献

- 1) 中島泰知, 宗森信 訳: 光化学オキシダント(上), 東京化学同人, 1981
- 2) 鈴木伸 編: 大気的光化学, 東京大学出版, 1979
- 3) 矢部武男ら: 高知県における光化学オキシダント及び関連物質の全般的状況について, 高知県公害防止センター所報, 5, 11-28, 1988
- 4) 吉次清ら: 十種ヶ峰におけるバックグラウンドオゾンの挙動, 国立公害研究所報告, 第123号, 1989
- 5) 環境庁大気保全局大気規制課: 昭和63年度一般環境大気測定局測定結果報告, 1988