

<報 文>

## 高知県における光化学オキシダント濃度の推移\*

小松寛卓\*\*・池澤正幸\*\*・武市佳子\*\*・川村尚貴\*\*・山下 浩\*\*

**キーワード** ①光化学オキシダント ②大気測定局 ③新指標 ④ポテンシャルオゾン ⑤NO<sub>x</sub> タイトレーション効果

### 要 旨

平成元年度から30年度までの光化学オキシダント濃度（以下「O<sub>x</sub>」という。）及び窒素酸化物濃度（以下「NO<sub>x</sub>」という。）の測定結果について平成28年環境省通知に基づく新指標であるO<sub>x</sub>の日最高8時間値の年間99パーセンタイル値の3年移動平均値及び従来の指標である昼間の1時間値の年平均値を用いてO<sub>x</sub>及びポテンシャルオゾン濃度（以下「P0」という。）の解析を行った。この結果、昼間の1時間値の年平均値においてO<sub>x</sub>及びP0は概ね同じ挙動を示したが、平成22年度以降はO<sub>x</sub>が横ばいの傾向を示したのに対し、P0はわずかに低下傾向を示した。また、NO<sub>x</sub>の年平均値は10年度以降低下傾向であった。新指標を用いた場合では、県内平均値のO<sub>x</sub>及びP0の経年変化は低下傾向であり、高濃度域でのO<sub>x</sub>の長期的な変化を評価できた。

### 1. はじめに

光化学オキシダントは紫外線を受けて光化学反応を起こし生成されるオゾン等を含む酸化性物質を指し、光化学スモッグの原因となる。

県内における大気汚染の発生源は、自動車や事業所等から排出される汚染物質の割合が大きく、商業都市生活型の汚染形態を示しており<sup>1)</sup>、平成4年度以降、全ての測定局でO<sub>x</sub>は環境基準未達成となっている。

O<sub>x</sub>の前駆物質である窒素酸化物や揮発性有機化合物の大気中濃度は大気汚染防止のための様々な取組の強化によって多くの地域で減少している。しかし、O<sub>x</sub>については昼間の日最高1時間濃度の年平均値の漸増傾向や注意報発令地域の広域化が見られ、全国的にも環境基準達成率は極めて低い水準にとどまっている。また、O<sub>x</sub>の指標として「環境基準の達成状況」、「注意報等の発令状況」及び「昼間の日最高1時間濃度の年平均値」等が用いられてきた。しかし、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しては十分ではないという指摘もある。<sup>2)</sup>

ポテンシャルオゾンは、一酸化窒素がオゾンと反応しオゾン濃度が減少する効果（以下「NO<sub>x</sub> タイトレーション効果」という。）の影響を受けないため、オゾンの経年変化を解析する場合の有効性が示されている。<sup>3)</sup>

そこで、P0を用いてO<sub>x</sub>結果の解析を行うとともに、O<sub>x</sub>の環境改善効果を適切に示すための指標として環境省から示されたO<sub>x</sub>の日最高8時間値の年間99パーセンタイル値の3年移動平均値（以下「新指標」という。）<sup>2)</sup>を用いてO<sub>x</sub>及びP0の傾向把握を行った。

### 2. 方法

#### 2.1 調査地点及び調査期間

平成元年度から平成30年度までの期間中にNO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>及びO<sub>x</sub>を3年以上連続で測定している一般環境大気測定局の1時間値を用いて解析を行った。ただし、平成30年度はデータ解析時に未確定値だったため参考値として取り扱った。

一般環境大気測定局の所在地及び解析期間を表1に、位置関係を図1に示す。

**表1 一般環境大気測定局の所在地及び解析期間**

測定局名	所在地	解析期間
安芸局	安芸市西浜	平成26～30年度
中村局	四万十市具同	平成26～30年度
介良局	高知市介良西	平成21～30年度

\*Transition of photochemical oxidant concentration in Kochi Prefecture

\*\*Hiroataka KOMATSU, Masayuki IKEZAWA, Yoshiko TAKECHI (令和元年度退職), Naoki KAWAMURA, Hiroshi YAMASHITA (高知県衛生環境研究所) Kochi Public Health and Environmental Science Research Institute

南新田町局	高知市南新田町	平成 9～27 年度
大津局	高知市大津	平成 1～21 年度
百石町局	高知市百石町	平成 1～8 年度
丸ノ内局	高知市丸ノ内	平成 1～4 年度

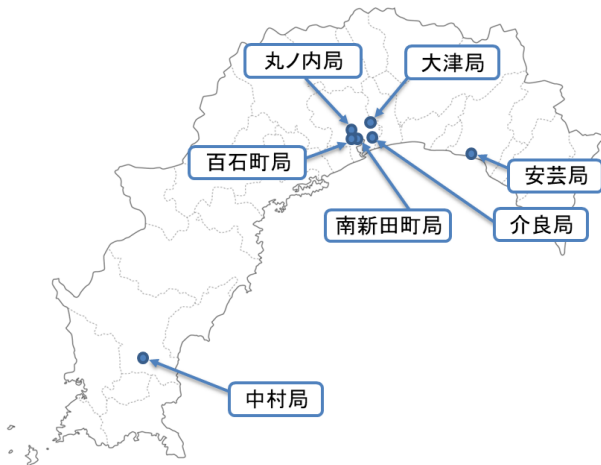


図1 測定局の位置関係

## 2.2 データ処理方法

### 2.2.1 新指標の算出及び測定値の取り扱い

新指標の算出手順については、環境省の通知に基づき以下のとおりとした。<sup>4)</sup>

- (1)  $O_x$  の 8 時間値の移動平均値を算出する。
- (2) 8 時間の移動平均値の日最高値を算出する。
- (3) 8 時間の移動平均値の日最高値の年間 99 パーセントタイル値を年間代表値とする。
- (4) 年間代表値を 3 年移動平均し、光化学オキシダントの新指標値として算出する。

### 2.2.2 $PO$ の算出

$PO$  の算出方法は次式のとおりとした。<sup>5)</sup>

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - \alpha [NO_x]$$

$\alpha$  は一次排出の  $NO_2$  (二酸化窒素) 比率をいい、ここでは、一般的な値である「0.1」を用いた。<sup>5)</sup>

## 3. 結果及び考察

### 3.1 $O_x$ の経年変化

各測定局における昼間(5～20時)の1時間値の年平均値を図2に、全測定局の平均値を県内平均値(以下、「県内平均値」という。)として図3に示す。

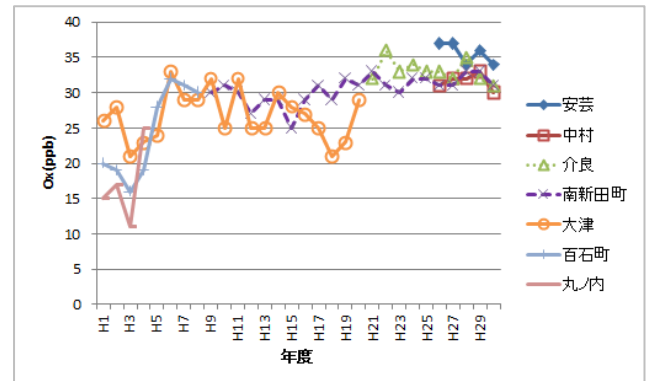


図2 各測定局における  $O_x$  の昼間の1時間値の年平均値

図2において最大値は平成26及び27年度の安芸局の37ppb、最小値は平成3年度の丸ノ内局の11ppbであった。

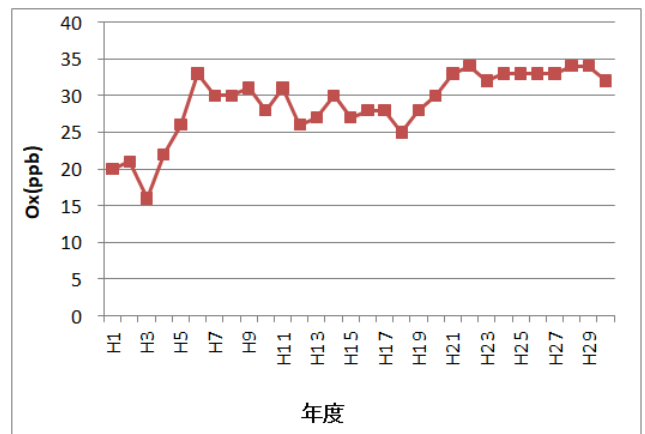


図3 県内平均値の  $O_x$  の昼間の1時間値の年平均値

図3において最大値は平成22、28及び29年度の34ppb、最小値は平成3年度の16ppbであった。

平成6年度まで上昇した後、緩やかな低下傾向を示し、平成18年度から再び上昇傾向に転じ、平成22年度以降横ばいの傾向を示している。

### 3.2 $NO_x$ の推移

光化学オキシダントの前駆物質である  $NO_x$  の年平均値について各測定局の経年変化を図4に県内平均値を図5に示す。

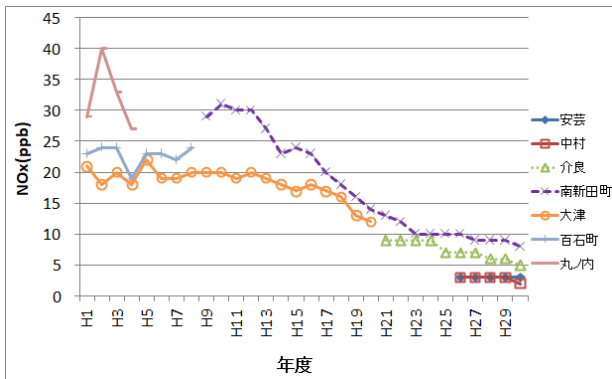


図4 各測定局におけるNOx年平均値の推移

図4において最大値は平成2年度の丸ノ内局の40ppb、最小値は平成30年度の中村局の2ppbであった。

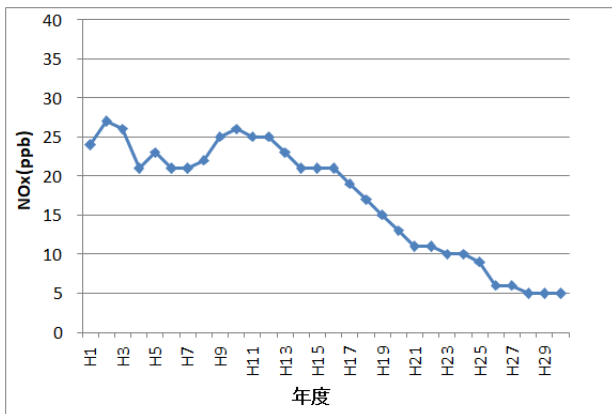


図5 県内平均値におけるNOxの年平均値の推移

図5において最大値は平成2年度の27ppb、最小値は平成28、29及び30年度の5ppbであった。また、平成10年度以降は低下傾向を示した。

### 3.3 0x, P0及びNOx経年変化

県内平均値の0x, P0及びNOxの推移を図6に示す。0x及びP0は昼間の1時間値の年平均値、NOxは年平均値を表す。

図6において0x及びP0は概ね同じ挙動を示したが、平成22年度以降は0xが横ばいの傾向を示したのに対し、P0はわずかに低下傾向を示した。

### 3.4 0xとP0の変化量

図6で示した0x及びP0の変化量を図7に示す。平成25年度光化学オキシダント検討会<sup>5)</sup>を参考に平成13年度と平成21年度の濃度差を変化量として整理した。

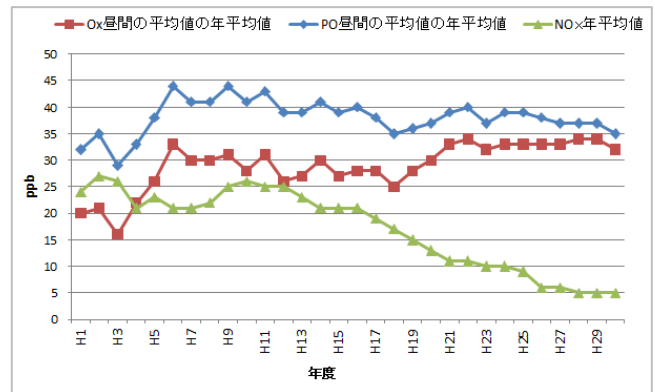


図6 県内平均値における0x, P0及びNOxの推移

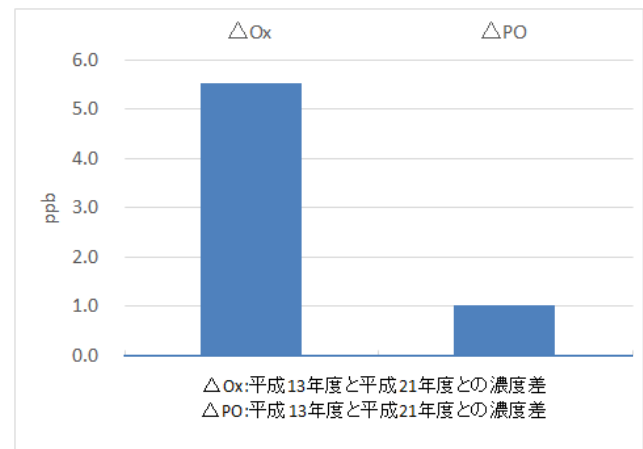


図7 0x及びP0の平成13年度と平成21年度の変化量

0x変化量がP0変化量より大きく、NOタイトレーション効果の低下による0xの上昇が考えられる。<sup>5)</sup>

高知県の濃度差は平成25年度光化学オキシダント検討会<sup>5)</sup>における関東、東海、阪神地域と同程度であり、九州地域より大きかった。

このことから、平成13年度～21年度でのNOタイトレーション効果の低下による影響は関東、東海、阪神地域と同程度であることが示唆される。

### 3.5 新指標を用いた評価

#### 3.5.1 新指標を用いた0xの推移

各測定局における新指標(日最高8時間値の年間99パーセンタイル値の3年移動平均値)による0xの推移を図8に示す。

最大値は平成9～11年度の大津局の84ppb、最小値は平成1～3年度の百石町局の52ppbであった。

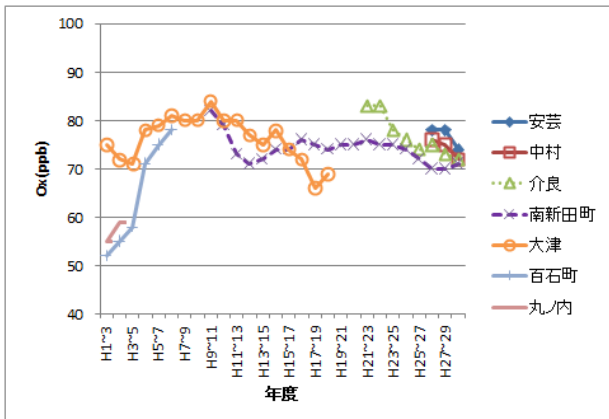


図8 各測定局における新指標によるOxの推移



図10 O<sub>x</sub>及びP<sub>0</sub>の県内平均値の推移

### 3.5.2 新指標を用いたP<sub>0</sub>の推移

新指標（日最高8時間値の年間99パーセンタイル値の3年移動平均値）によるP<sub>0</sub>の推移を図9に示す。

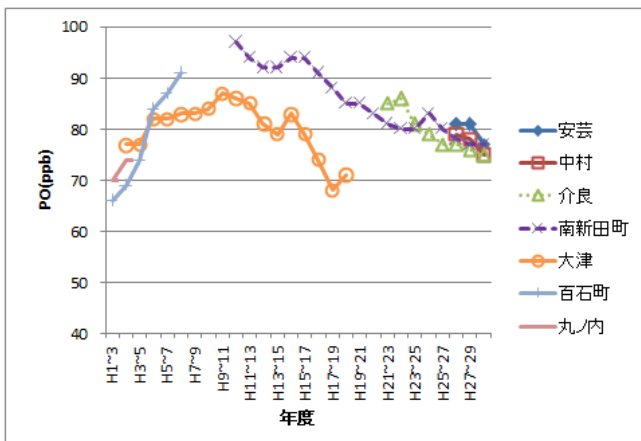


図9 各測定局における新指標によるP<sub>0</sub>の推移

最大値は平成10～12年度の南新田町局の97ppb、最小値は平成1～3年度の百石町局の66ppbであった。

### 3.5.3 O<sub>x</sub>及びP<sub>0</sub>の比較

新指標によるO<sub>x</sub>及びP<sub>0</sub>の県内平均値の推移を図10に示す。

O<sub>x</sub>について最大値は平成9～11年度の83ppb、最小値は平成1～3年度の61ppbであった。

P<sub>0</sub>について最大値は平成10～12年度の92ppb、最小値は平成1～3年度の68ppbであった。

また、O<sub>x</sub>及びP<sub>0</sub>ともに平成21～23年度以降低下傾向を示した。

## 4. まとめ

高知県の平成元年度から30年度までのO<sub>x</sub>及びN<sub>0x</sub>の

測定結果並びに新指標であるO<sub>x</sub>の日最高8時間値の年間99パーセンタイル値の3年移動平均値及び従来の指標を用いてO<sub>x</sub>及びP<sub>0</sub>の解析を行った。

昼間の1時間値の年平均値においてO<sub>x</sub>及びP<sub>0</sub>は概ね同じ挙動を示したが、平成22年度以降はO<sub>x</sub>が横ばいの傾向を示した一方で、P<sub>0</sub>はわずかに低下傾向を示した。また、N<sub>0x</sub>の年平均値は10年度以降低下傾向であった。P<sub>0</sub>の低下傾向から実質的なO<sub>x</sub>は減少していると考えられる。また、N<sub>0x</sub>の減少によるN<sub>0</sub>タイトレーション効果の低下によって、見かけのO<sub>x</sub>の減少が抑制され、O<sub>x</sub>は横ばい傾向を示したものと推測される。

環境省から示されたO<sub>x</sub>新指標について、最大値は平成9～11年度の大津局の84ppb、最小値は平成1～3年度の百石町局の52ppbであった。

昼間の1時間値の年平均値においてO<sub>x</sub>の県内平均値では平成22年度以降横ばいの傾向だったが、新指標において県内平均値は平成21～23年度以降低下傾向であり、高知県の高濃度域でのO<sub>x</sub>が低下傾向にあることが示唆された。

## 5. おわりに

O<sub>x</sub>の測定方法としては、「環境大気常時監視マニュアル（第6版）」<sup>6)</sup>で、主に吸光光度法（以下「KI法」という。）と紫外線吸収法（以下「UV法」という。）が規定されている。

県内のO<sub>x</sub>測定局においては、従来、全て湿式である吸光光度法（KI法）であったが、乾式である紫外線吸収法（UV法）に変更されたことからKI法とUV法で濃度差が生じる可能性がある。理由としては、KI法ではオキシダント（二酸化窒素を除く酸化性物質）を測定しており、UV法ではO<sub>3</sub>を測定している点が挙げられる。

「オキシダントのほとんどがオゾンであること」とき

れ、測定方法としては問題がないとされる一方、KI法は窒素酸化物による正の干渉等による感度の低下の可能性がある。<sup>5)</sup>

この点について「測定法の切り替えにより平均濃度に対しては影響があったといえるが、長期的な濃度変動やトレンドを解析・検討するにあたっては影響が少ない」としている並行観測の結果もある。<sup>7)</sup>

また、Oxの測定については、平成18年にJISが改正され、その校正法がKI法からUV法に変更された。これを受け、環境省では平成22年3月に環境大気常時監視マニュアル(第6版)<sup>6)</sup>を改正した。

マニュアルの変更に伴い、全国的にトレーサビリティを考慮した統一的な精度管理体制が整備されている。平成22年度から順次、地域ブロック毎に二次標準器、自治体毎に三次標準器が設置され、平成23年度以降、新校正法に基づくデータとなっている。長期的なOxの変動を解析・検討する際には留意する必要がある。

## 6. 謝辞

介良局、南新田町局、大津局、丸ノ内局及び百石町局については高知市環境部環境保全課から提供を受けた測定結果を用いて解析を行った。深く感謝申し上げます。

## 7. 参考文献

1) 光化学オキシダント等に関する共同研究グループ：

- 大原利眞，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，p. 85，独立行政法人国立環境研究所，茨城，2007
- 2) 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日付け環水大大発1409262号）
- 3) 光化学オキシダント等に関する共同研究グループ：大原利眞，光化学オキシダントと粒子状物質等の汚染特性解明に関する研究，p. iii，独立行政法人国立環境研究所，茨城，2010
- 4) 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に係る測定値の取り扱いについて（平成28年2月17日付け環水大大発1602171号）
- 5) 光化学オキシダント調査検討会報告書（H26年3月）
- 6) 大気常時監視マニュアル（第6版）（平成22年度3月環境省）
- 7) 吉井克英，小枝雅之，安井朗：京都市における光化学オキシダント濃度の経年的な濃度変動傾向及び光化学オキシダント自動測定機の測定法変更に伴う測定データへの影響の検討．平成22年度京都市衛生環境研究所年報，77，p. 93，2011