

<地域汚染>

福岡都市域における 春季高濃度オキシダントについて*

宇都宮 彬**・田辺 敏久**・岩本 眞二**
石橋 龍吾**・武藤 博昭**

1. はじめに

わが国の大気汚染の現状は全般的には改善傾向にあるものの、オキシダント (Ox) の問題はなお残された未解決の問題の一つであり、その有効な対策の確立は当面する重要な課題である。

高濃度 Ox の発生は人為的発生源に由来する窒素酸化物—非メタン炭化水素 (NO_x-NMHC) 系の光化学反応によるものとされ、Ox 濃度動態は移流拡散現象によって説明^{1,2)}されている。また、自然現象として、成層圏オ

ゾンの下降により、これが地表の Ox 濃度に影響をおよぼすこともある³⁾と考えられている。

これらの高濃度 Ox の発生地域は大都市工業地域のほかに、これら地域から遠隔の非汚染地域でも報告^{4,5)}されているが、その生成機構、およびバックグラウンド濃度等については未だ充分な解明がなされていない。

福岡県小郡市に設置されている国設筑後小郡環境大気測定所 (小郡局) は福岡市の南東 28 km の田園地域に

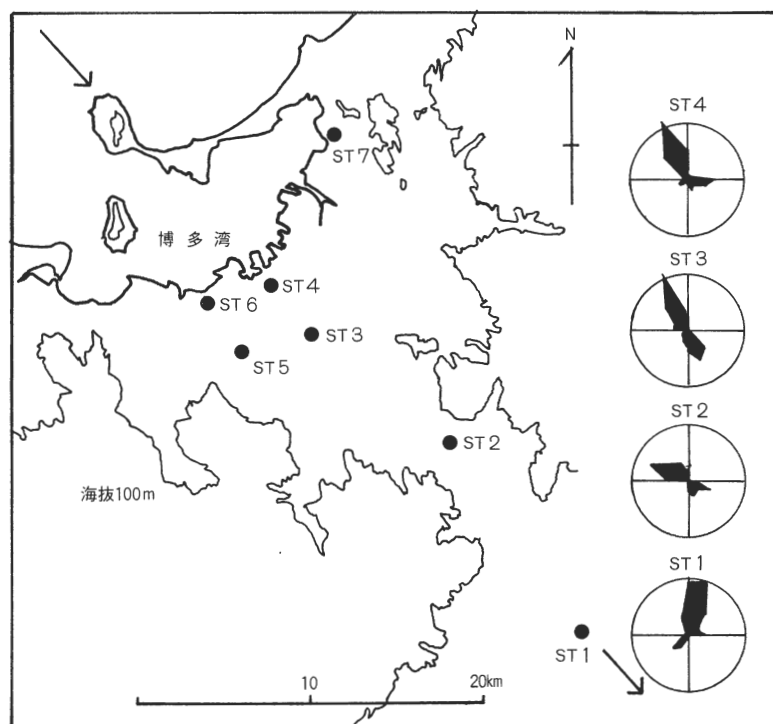


図1 調査地点

* Study on Oxidant in the Fukuoka Urban Area in Spring

** Akira UTSUNOMIYA, Toshihisa TANABE, Shinji IWAMOTO, Ryugo ISHIBASHI, Hiroaki MUTOH (福岡県衛生公害センター) Fukuoka Environmental Research Center

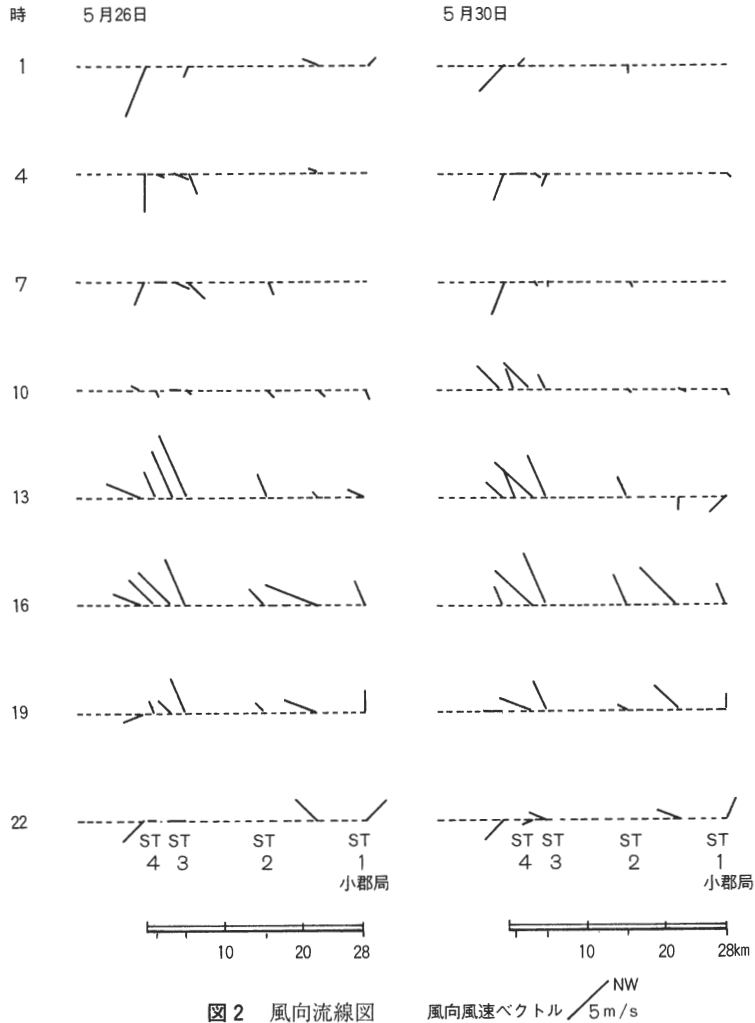


図2 風向流線図

位置しているが、高濃度 O_x が春季にしばしば観測されている。この原因を解明するため、福岡市、太宰府市および小郡市において O_x 調査を実施し、高濃度 O_x の発生状況およびその時の気象条件、 O_x 濃度の日変化、 O_x 濃度と一次汚染質との関係、および日最高濃度の予測等について検討したのでその結果について報告する。

2. 調査概要

2・1 調査期間

昭和59年5月12日—6月11日

高濃度 O_x がしばしば観測される春季の1カ月間とした。

2・2 調査地点および調査項目

図1に調査地点を示す。小郡局 (ST1) は福岡市南東28 kmの田園地域にある国設環境大気測定所である。

太宰府移動測定局 (ST2) は、福岡都市域から小郡局までの汚染質の移流を知るために、小郡局と南局 (ST3) の中間の位置に移動測定車を設置した。南局 (ST3)、福岡市役所局 (ST4)、長尾局 (ST5)、西局 (ST6)、および香椎局 (ST7) は福岡市常時監視測定局であり、いずれも市街地にある。とくに、ST4、ST6、ST7は交通量が多い地区に位置している。

調査項目は、 O_x 、 NO_x 、NMHC (ST1、ST2、ST6、ST7のみ)、風向、風速とした。

福岡市常時監視測定局のデータは福岡市から提供をうけ、また、気象資料は福岡管区気象台発行の気象月報によった。

3. 結果および考察

3・1 高濃度 O_x 発生日の気象

調査期間中天候が晴れの日は16日間で、曇りまたは雨の日は15日間であった。5月31日に九州南部が梅雨入りし、6月11日までは九州南岸または南方海上に前線または低気圧が停滞していた。表1に調査期間中の天気概況および日照時間を示す。

天候が晴れて、気圧傾度が小さく海陸風が発達した5月26日および30日について、図1中の矢印の方向にそって、福岡市から小郡局までの風向流線図を図2に示す。

これによれば、両日とも10時頃から海風（北よりの風）の侵入が認められ、22時頃から陸風（南よりの風）に変っているが、小郡局では夜間は殆んど無風状態であり、陸風は認められない。また、海風の侵入は内陸20km地点までは顕著であるが、小郡局でははっきりしなくなる。

しかし、小郡局（ST1）では、図1に示す調査期間中の全風向データを用いた風配図からみると、北よりの風が主風向となっている。

風向とOxとの関係を明確にするため、各測定日の地

上風風配図を5風配パターンに分類した。すなわち、全測定局の風配図に北よりの風と南よりの風が出現する日を海陸風の影響のある日としWD-1、福岡市内陸20km地点まで海陸風、小郡局で北よりの風の日をWD-2、内陸20kmまで海陸風、小郡局で南よりの風の日をWD-3、全測定局で北よりの一般風が卓越した日をWD-4、および南よりの一般風が卓越した日をWD-5とした。

表1に小郡局について調査期間中の7時のOx濃度とOx日最高濃度を風配パターン別に示す。小郡局のOx濃度は、風配パターンWD-1、WD-2のように、海陸風が発達し天候が晴れの日是一次汚染質が滞留しやすいため高くなり、WD-4のように北よりの一般風が卓越する日も高くなっている。しかし、WD-3、WD-5のように南よりの風が強い日は雨または曇りの日が多く、高濃度Oxは観測されていない。

小郡局の7時のOx濃度は曇り、および雨の日、またはWD-4の風配パターンの日に高くなり、九州南岸海

表1 小郡局（ST.1）風配パターン別オキシダント濃度

日付	天気概況	日照時間	WD-1		WD-2		WD-3		WD-4		WD-5		曇, 雨の時	
			7:00	MAX	7:00	MAX	7:00	MAX	7:00	MAX	7:00	MAX	7:00	MAX
5.12	晴れ	11.3			0	55								
5.13	大雨	2.0											4	26
5.14	曇時々雨	4.1											30	40
5.15	晴れ	7.1						10	54					
5.16	雨												2	36
5.17	晴れ	10.1						14	54					
5.18	晴れ	12.5			0	67								
5.19	晴れ	8.3			0	75								
5.20	晴れ	12.1			4	74								
5.21	晴れ	9.1			0	63								
5.22	晴れ	12.4						6	63					
5.23	晴れ	10.4						3	63					
5.24	曇り	6.7											0	72
5.25	曇時々雨	0.5											0	58
5.26	晴れ	9.9			0	99								
5.27	曇時々雨	0.2											0	27
5.28	曇時々雨	0.7											0	49
5.29	晴れ	10.3							10	94				
5.30	晴れ	11.3	0	104										
5.31	晴一時雨	9.1											13	60
6.1	晴れ	7.7			0	88								
6.2	曇り	4.2											6	82
6.3	曇り												8	68
6.4	曇り	6.3											7	74
6.5	曇り	4.7											14	63
6.6	晴れ	10.7									13	56		
6.7	雨	2.0											14	56
6.8	晴れ	11.1						34	94					
6.9	曇時々雨	1.6											9	66
6.10	曇時々雨	3.4											30	64
6.11	晴れ	12.3			10	96								

WD-1: 海陸風
WD-4: 北風

WD-2: 海陸風 北風
WD-5: 南風

WD-3: 海陸風, 南風

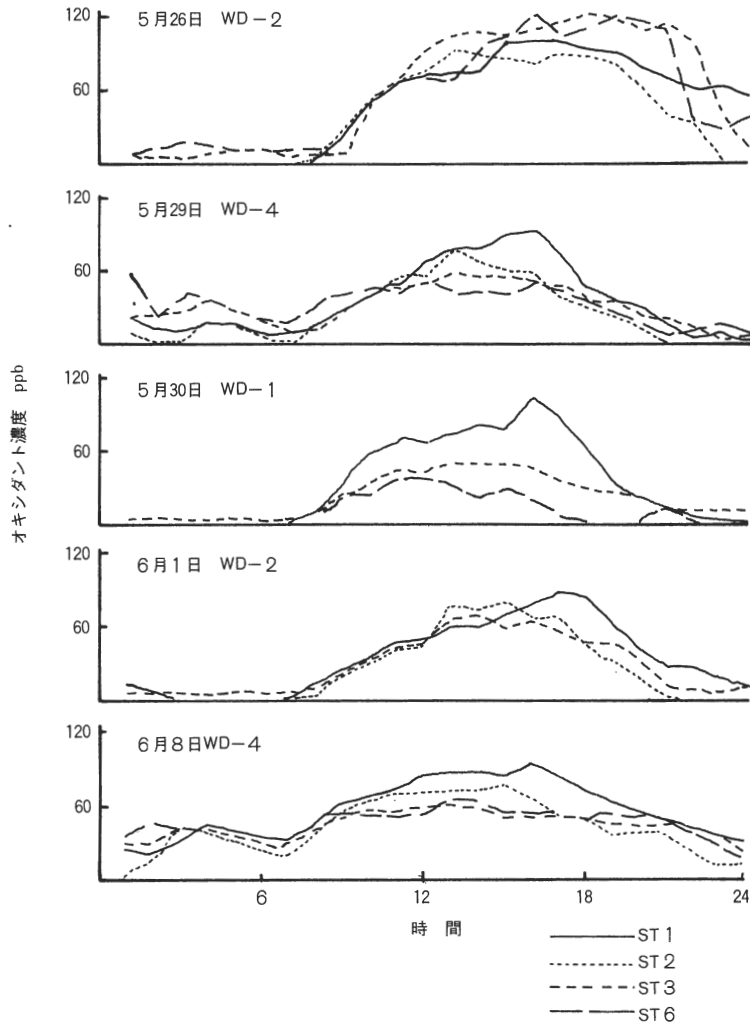


図3 オキシダント濃度経時変化グラフ

上に低気圧または前線が停滞する日に高くなる傾向が認められた。

早朝 Ox 濃度の違いは札幌においても観測されており、この原因としては、空気沈降に伴う上層オゾンの寄与と報告⁵⁾されている。

3・2 Ox 濃度の日変化

地上測定局では、Ox 濃度は24時間を周期とする日変化を繰り返している。小郡局の Ox 濃度が 80 ppb を超えた日について、ST 1 (小郡局)、ST 2、ST 3、ST 6 の Ox 濃度経時変化をグラフ 図3 に示す。また、図中に風配パターンも示している。

いずれの日も、Ox 濃度は日照が強まる7時から増加し始め、15時前後に最高濃度が出現し、日没とともに減少し始め、24時に低濃度安定となる。

このような Ox 濃度の日変化の中で、Ox は早朝す

に存在する低濃度 Ox と、日照とともに増加する光化学反応によると思われる二次生成 Ox に分ける事ができる。

この早朝の Ox 濃度は、気圧傾度が小さく海陸風の認められる WD-1 (5月30日)、WD-2 (5月26日、6月1日)、と九州南岸海上に低気圧が停滞し北よりの一般風が卓越する WD-4 (5月29日、6月8日) とでは 30 ppb 程度の差異が認められる。

早朝の Ox 濃度は、前日の汚染気塊の残留によるものか、自然源オゾンの影響によるものかは明らかではないが、その日の気象条件によって異なり、広範囲にわたってほぼ同じ濃度レベルで観測されている。

そこで、7時の Ox 濃度をその日のバックグラウンド Ox 濃度と定め、これに二次生成 Ox が上積みされて、その日の最高濃度が決定されると仮定した。

すなわち、Ox 日最高濃度からバックグラウンド Ox 濃度を差引いたものを光化学反応による二次生成 Ox 日最高濃度とした。

$$(\text{バックグラウンド Ox 濃度}) = (7 \text{ 時 Ox 濃度})$$

$$(\text{二次生成 Ox 日最高濃度}) = (\text{Ox 日最高濃度}) \\ - (7 \text{ 時 Ox 濃度})$$

また、Ox 濃度は、7時から11時まで、ほぼ一定の割合で上昇しており、この濃度の上昇割合をオキシダント生成割合 (Ox-Rate) と定めた。

$$(\text{Ox-Rate}) = \frac{(\text{11時 Ox 濃度}) - (7 \text{ 時 Ox 濃度})}{4 \text{ (時間)}}$$

Ox-Rate は 7時から11時までの光化学反応による二次生成 Ox の単位時間当りの濃度上昇率を示している。

表 2 に調査期間中の小郡局のバックグラウンド Ox 濃度として 7 時の Ox 濃度、光化学反応による二次生成 Ox 日最高濃度 (Prod. Ox-Max)、Ox-Rate、Ox 日最高濃度、および NOx、NMHC の 7 時から 10 時までの濃度を示す。

Ox-Rate は一次汚染質の量、および日照時間等の気象条件の影響を受けるもので、天候が晴れの日は大きく、雨または曇りの日は小さく、また、一般風が卓越して一次汚染質が滞留しない日は小さくなる因子である。

したがって、Ox-Rate、二次生成 Ox 日最高濃度、およびバックグラウンド Ox 濃度を用いて Ox 濃度動態について考察することにより、Ox 濃度に影響を与える一次汚染質、Ox の移流、および Ox 日最高濃度の予測等について解析できると考えられる。

3・3 Ox 濃度と一次汚染質の関係

Ox と一次汚染質 (NOx、NMHC) との関係については、スモッグチャンバーを用いて、詳細に検討⁶⁾されている。

本報では、測定期間中の日照時間が 10 時間程度で、昼間の天候が晴れの日を選らび、Ox と一次汚染質との関係について考察した。一次汚染質は発生源より連続的に排出されており、昼間はほぼ一定の濃度レベルで推移すると考えられるが、実際には、その濃度は減少する傾向を示している。これは、Ox により一次汚染質が酸化され消滅するためと考えられる。このように、生成と消滅の両反応が併行して進行している場合は、Ox 濃度、NOx 濃度、NMHC 濃度の 1 時間値について成分間の相関関係を解析することは困難であると思われる。

中央公害対策審議会の昭和 51 年答申によれば、大気中の NMHC の 6 時から 9 時までの濃度率は Ox 日最高濃度に関係し、それによって Ox 濃度の上限が存在すると

表 2 測定結果日別集計表 小郡局 (ST.1)

日付	日照時間	Ox-Max			Ox-Rate	Prod. Ox Max	NOx	NMHC
		7:00 Ox	Con.	Time				
5.12	11.3	0	55	12	13.5	55	36	94
5.13	2.0	4	26	9	5.0	22	20	50
5.14	4.1	30	40	15	2.3	10	16	50
5.15	7.1	10	54	15	6.5	44	71	59
5.16		2	36	16	4.5	34	69	72
5.17	10.1	14	54	12	8.5	40	68	40
5.18	12.5	0	67	15	10.5	67	56	78
5.19	8.3	0	75	12	14.5	75	97	85
5.20	12.1	4	74	16	10.5	70	67	65
5.21	9.1	0	63	13	13.5	63	66	67
5.22	12.4	6	63	13	11.3	57	53	86
5.23	10.4	3	63	14	12.0	60	28	68
5.24	6.7	0	72	14	15.0	72	59	73
5.25	0.5	0	58	14	10.4	58	69	138
5.26	9.9	0	99	16	17.0	99	62	122
5.27	0.2	0	27	16	4.0	27	39	125
5.28	0.7	0	49	22	7.8	49	78	90
5.29	10.3	10	94	16	10.3	84	29	74
5.30	11.3	0	104	16	17.0	104	50	117
5.31	9.1	13	60	15	8.0	47	25	71
6. 1	7.7	0	88	17	11.5	88	40	56
6. 2	4.2	6	82	13	17.0	76	35	106
6. 3		8	68	14	6.3	60	56	112
6. 4	6.3	7	74	13	14.3	67	30	55
6. 5	4.7	14	63	13	9.3	49	21	55
6. 6	10.7	13	56	12	9.5	43	18	46
6. 7	2.0	14	56	20	3.5	42	17	46
6. 8	11.1	34	94	16	10.5	60	24	58
6. 9	1.6	9	66	12	13.5	57	28	86
6.10	3.4	30	64	17	2.5	34	21	56
6.11	12.3	10	96	14	14.8	86	25	52

Ox-Max:オキシダント日最高濃度, Ox-Rate:オキシダント生成割合,
Prod.Ox-Max:二次生成オキシダント日最高濃度, NOx,NMHC:7時から10時までの濃度

表3 Ox-Rateと測定成分の相関

		相関係数
ST.1 Ox-Rate	-- ST.1 NMHC	0.721
(小郡局)	-- ST.1 NOx	- 0.065
	-- ST.6 NMHC	0.724
	-- ST.6 NOx	0.814
	-- ST.3 NOx	0.710
ST.2 Ox-Rate	-- ST.2 NMHC	0.362
	-- ST.2 NOx	0.357
ST.3 Ox-Rate	-- ST.3 NOx	0.491
ST.4 Ox-Rate	-- ST.4 NOx	0.087
ST.5 Ox-Rate	-- ST.5 NOx	- 0.085
ST.6 Ox-Rate	-- ST.6 NMHC	0.682
	-- ST.6 NOx	0.202
ST.7 Ox-Rate	-- ST.7 NMHC	0.734
	-- ST.7 NOx	0.591
ST.1 NMHC	-- ST.6 NMHC	0.616
NOx	-- ST.6 NOx	0.154
	-- ST.3 NOx	0.413

ということが報告されている。また、スモッグチャンバーの実験結果⁹⁾では、Oxの生成反応は数時間内であることが報告されている。

このような事実から、日照の強まる午前中に存在する一次汚染質がOxの生成に影響を与えらるるので、NOx、NMHCについて、7時から10時までの濃度とを求め、これとOx-Rateとの相関係数を算出し表3に示す。

この結果、Ox-RateはNOxよりもNMHCとの間で高い相関を示していた。このことは、NMHCの方がNOxよりも二次生成Ox濃度への影響が強いことを示唆している。

一方、NMHCとNOx濃度比(NMHC/NOx)が10以下の場合、オゾンの濃度変化はNMHCに依存するというスモッグチャンバーの実験結果⁹⁾が報告されている。ST1、ST2、ST6、ST7について、7時から10時までの両者の濃度比の比(NMHC/NOx)を算出すると、それぞれ、1.5、0.95、1.55、0.87となり、いずれも10以下であった。このことから、Oxの生成にはNMHCの影響が強いことが裏付けられる。

また、小郡局の一次汚染質と福岡市各測定局の一次汚染質間の相関よりも、小郡局のOx-Rateと福岡市測定局(ST6)の一次汚染質との相関が高いこと、小郡局の一次汚染質濃度が低いにもかかわらずOxが高濃度レベルで観測されること、および、小郡局の主風向は福岡市方向を指していることなどから、一次汚染質が福岡市から小郡市へ移流する過程において、Oxが生成することも考えられる。しかし、非汚染地域のOxについては自然界の影響もある⁹⁾と考えられているので、一次汚染質の移流については、今後、さらに検討する必要がある。

3・4 測定地点間の相関

Ox-Rateの地点間相関マトリックスを表4に示す、図4に相関係数0.665(危険率1%で有意)以上の地点を結んでいる。ST7-ST4と、ST7-ST6とで類似

のOx-Rateを示し、また、ST1-ST2、ST1-ST5、ST1-ST6、ST2-ST3、および、ST3-ST5間でも類似のOx-Rateを示している。このことから、博多湾沿岸域と内陸域とではOxの濃度動態に違いがあり、小郡局は内陸域の福岡市南部地域と同一の大気汚染域に属すると考えられる。

3・5 Ox日最高濃度の予測

調査期間中の全測定データを用いて、Ox-Rate(X)と二次生成Ox日最高濃度(Y)との相関を求めたところ、 $Y = 5.31X + 13.6$ 、相関係数0.846($n = 240$)で良好な相関関係が認められた。できるだけ簡単な予測式とするため、Ox-Rateと二次生成Ox日最高濃度を原点を通る一次式で表わし、その傾きを算出した。これから、Ox日最高濃度予測式を次式に示すように導いた。

$$(\text{二次生成Ox日最高濃度}) = (\text{Ox-Rate}) \times 5.78$$

したがって、

$$(\text{Ox日最高濃度}) = (\text{Ox-Rate}) \times 5.78 + (7\text{時Ox濃度})$$

この式は、7時と11時のOx濃度から、日最高濃度を予測する式であり、重回帰モデル等統計予測モデル¹⁰⁾と

表4 Ox-Rateの地点間相関マトリックス

	ST.1	ST.2	ST.3	ST.4	ST.5	ST.6	ST.7
ST.1	1						
ST.2	0.764	1					
ST.3	0.650	0.760	1				
ST.4	0.306	0.409	0.388	1			
ST.5	0.685	0.565	0.683	0.164	1		
ST.6	0.756	0.623	0.642	0.470	0.503	1	
ST.7	0.454	0.644	0.674	0.753	0.307	0.728	1

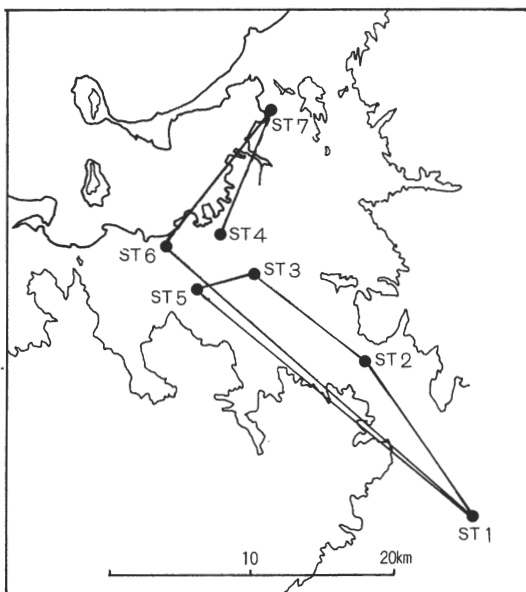


図4 Ox-Rate相関(0.665)の地点

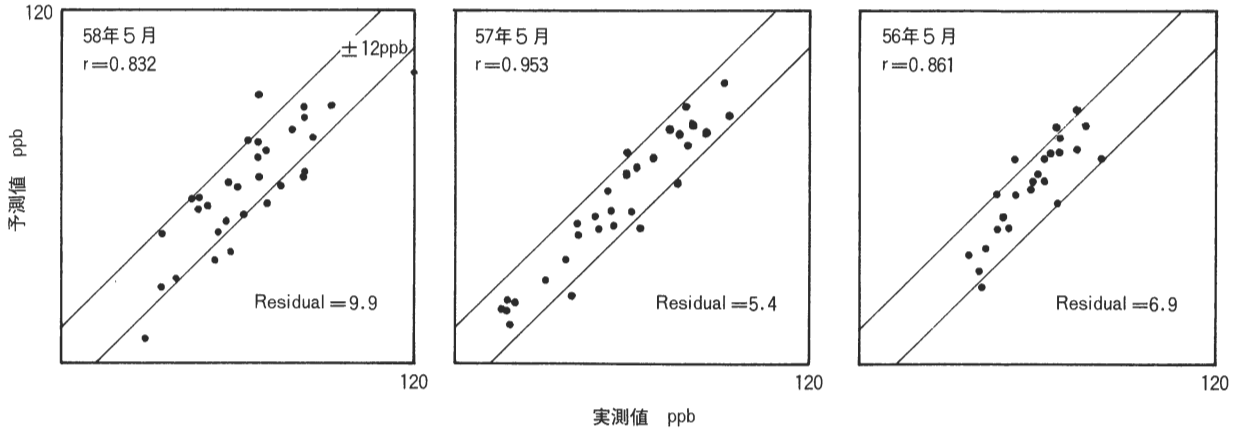


図5 実測値と予測値の分散

比ら非常に簡単な方法で日最高濃度を予測することができる。

予測値の適合状況をみるため、昭和56年—58年5月の小郡局における、Ox日最高濃度予測値を求めた。予測値と実測値の関係を図5に示す。図中の実線は±12ppbの範囲を示している。過去3年間の実測値と予測値との残差は平均で7.4ppbであり、その実測値に対する割合の平均値は13%となる。これから、本報の予測式を用いれば、ほぼ13%の誤差の範囲内でOx日最高濃度が予測可能であることが判る。

また、汚染流域が異なる地点においても、Ox-Rateと二次生成Ox日最高濃度間の傾きを算出し、新たに関係式を求めることにより、この予測方法を応用することができると思われる。

4. まとめ

福岡都市域の高濃度Oxは、気圧傾度が小さく、海陸風が発達する気象条件下で発生する。

Oxのバックグラウンド濃度としては、夜間から早朝にかけての安定濃度レベルのOx濃度と考えられるので、7時のOx濃度をバックグラウンド濃度とした。このバックグラウンド濃度は、九州南岸に低気圧または前線が停滞した時に、高くなる傾向が認められた。

7時から11時までのOx濃度上昇割合を算出して、オキシダント生成割合(Ox-Rate)と定め、これを用いて、Ox濃度動態について考察を行なった。その結果、次の事項が明らかになった。

(1) Ox濃度変化はNMHC濃度に依存する割合が高い。

(2) Ox-Rateについて相関が認められる地域はOxの生成割合に類似の傾向があり、同じ大気汚染流域である

と考えられる。

(3) Ox-Rateを用いることにより、非常に簡単な計算式で、Ox日最高濃度を予測することが可能である。

謝辞

本研究にあたって、資料の提供および協力をいただいた福岡市衛生局環境保全部指導課および福岡管区気象台大気汚染気象センターの各位、ならびに、多大のご教示を頂いた、福岡県衛生公害センター所長高橋克己博士、環境科学部長野村稔氏に深謝します。

—引用文献—

- 1) 若松伸司, 五井邦宏, 油本幸夫, 畠野昌治, 奥田典夫: 関東地方における光化学汚染質の地域分布と局地気流, 大気汚染学会誌, 16, No. 3, pp. 146—157, 1981.
- 2) 鶴野伊津志, 若松伸司, 鈴木 睦, 小川 靖: 光化学汚染質の空間分布とその立体的挙動, 国立公害研究所研究報告書, 44号 (R-44-'83), pp. 57—81, 1983.
- 3) 藤田慎一, 中山稔夫, 矢田部照夫, 千秋鋭夫: 地上オキシダント濃度に及ぼすバックグラウンドオゾンの影響, 大気汚染学会誌, 19, No. 3 pp. 183—193, 1984.
- 4) 瀧 義明, 山口道雄, 山田恭三: 長崎県におけるオキシダント調査, 長崎県衛生公害研究所報, 23, pp. 9—14, 1981.
- 5) 村尾直人, 大喜多敏一, 太田幸雄: 札幌市における光化学オキシダントによる汚染に関する考察, 大気汚染学会誌, 17, No. 4, pp. 288—294, 1982.
- 6) 若松伸司, 鶴野伊津志, Richard A. WADDEN: 非メタン炭化水素の発生源組成分布と光化学反応性の研究, 国立公害研究所研究報告, 61号 (R-61-'84), pp. 7—27, 1984.
- 7) 酒巻史郎, 高木博夫, 秋元 肇: 真空排気型スモッグチャンバーによる環境大気光照射実験におけるオゾン生成の研究, 国立公害研究所研究報告, 59号 (R-59-'84), pp. 31—48, 1984.
- 8) 岡本真一, 伊藤政志, 林 正幸, 塩沢清茂: 光化学スモッグの統計的予測モデルの開発と評価, 大気汚染学会誌, 20, No. 1, pp. 33—39, 1985.