

8, 硫黄酸化物のバックグラウンド濃度に関する一考察 (第3報)

岡島一雄 山田克則 勝木作治

I 緒 言

前報では、福井・坂井地区の北西端に位置する三国局の所謂旧型測定機 (GR-3C) による SO_2 データの実測値と、蒸発減量誤差を補正した値の双方について、風向、風速、海陸風交替の有無、降雨の有無の区分に従いデータ整理を行った。その結果、1) バックグラウンド濃度の推定の場合のように低レベルの濃度を評価する際には、測定機の有する蒸発減量誤差を十分考慮する必要があること。2) 海陸風循環、あるいは吹き戻しによる濃度上昇効果は、仮に認められるにしてもその程度は小さいと考えられること。3) 降雨による SO_2 の除去効果は明瞭に認められるものの、環境濃度を減少させる要因としての比較では、風速による拡散希釈効果の方が大きいと考えられること等を示した。

本報では、硫黄酸化物バックグラウンド濃度の考察の一助とするために、窒素酸化物 (NO , NO_2) について前報と同様の検討を行い、硫黄酸化物がこれらの物質と類似の傾向を示すかどうかを確認した。

窒素酸化物は、固定発生源の他に排出高度の低い移動発生源からも多く排出されており水に対する溶解度も SO_2 の場合と異なること、また測定値の評価に際しては、 SO_2 にみられる蒸発減量誤差を考慮する必要のないこと等の理由により比較の対象としたものである。

以下に、これらの結果について示すとともに、バックグラウンド地点と考えられる 1) 福井市養町 2) 丸岡町桑間で実施した連続測定結果について報告する。

II 調査方法

1. 窒素酸化物 (NO , NO_2) の気象条件パターン別平均濃度

(1) 対象データ：前報の SO_2 の集計時と同一期間 (昭和54年9月14日～12月22日) の常時監視“三国観測局”の NO , NO_2 濃度 (測定機種、DKK社製GP-5B (11月迄) GPH 74 (12月より))

(2) データ集計方法

前報と同じく気象条件を8つのパターンに分類し、対象風系の風が3時間以上継続して吹いた時間について、それぞれの時間がどのパターンに該当するかを決定し、その時の NO , NO_2 濃度をパターン別に集計する。(表-1参照)

(3) 対象風系

1) N・W系

(SW, WSW, W, WNW, NW, NNW, N, NNE, NEの9方位)

2) S・E系

(ENE, E, ESE, SE SSE, S, SSWの7方位)

3) SW～WNW系

(SW, WSW, W, WNWの4方位)

表-1. 気象条件の分類

パターン	条件	風 特 性	降雨の有無	風 速
1	$\text{WD1R0} < 5$	海陸風交替あり	無	5%未満
2	$\text{WD1R0} \geq 5$	“	“	“以上
3	$\text{WD1R1} < 5$	“	有	“未満
4	$\text{WD1R1} \geq 5$	“	“	“以上
5	$\text{WD0R0} < 5$	終日地衡風	無	“未満
6	$\text{WD0R0} \geq 5$	“	“	“以上
7	$\text{WD0R1} < 5$	“	有	“未満
8	$\text{WD0R1} \geq 5$	“	“	“以上

N・W系は、三国局の場合に、海風あるいは地衡風が入り込む風系であり、S・E系は陸風で風上に群小の発生源を有する風系である。またSW~WNW系は、風上を海上に限定した場合の風系である。

2. バックグラウンド地点における連続測定調査

調査は大気汚染測定車「みどり号」を用いて行った。

(1) 調査地点および調査期間

- 1) 福井市養町：昭和55年11月17日～12月25日（国民宿舎「鷹巣荘」の北西側駐車場）
- 2) 丸岡町桑間：昭和56年3月16日～4月17日（福井県総合グリーンセンター敷地内）

(2) 調査地点の概況

1) 福井市養町

国見岳（658 m）が日本海に落ちる海ぎわに位置し、鷹巣漁港の西200 m地点の国民宿舎北西側駐車場で測定を行った。駐車場は海まで約40 mの地点にあり、海拔約10 mの高度であるが、調査期間中、駐車場への車の出入はほとんどなかった。なお、経緯度法による第3次区画ではD 1044 に位置し、二酸化鉛法測定で例年最低値を示す「和布」(55年度平均値 $0.05 \text{ mg SO}_3/\text{day}/100 \text{ cm}^2 \text{ PbO}_2$)は、当地点より南東約400 mに位置する。

2) 丸岡町桑間

坂井平野の南東の端で、九頭竜川はこの地点付近で谷より平野に向かって流れ出す。北西5.5 kmには丸岡町市街地、九頭竜川をはさんで南南西2.2 kmに松岡町市街地がある。丸岡町市街地およびその周辺（図-1、D 1261、D 1262、D 1271、D 1272、D 1281、D 1282）から年間30トンの SO_2 が、また南西のD 1203、D 1204、D 1206、D 1216のメッシュからも52.7^{トン}/年の SO_2 が排出され、必ずしも適切なバックグラウンド調査地点とはいえないが、九頭竜川に沿って平野に吹き込むE、あるいはESE風向の頻度が多いことを考慮しこの風向時の濃度を知る目的で特

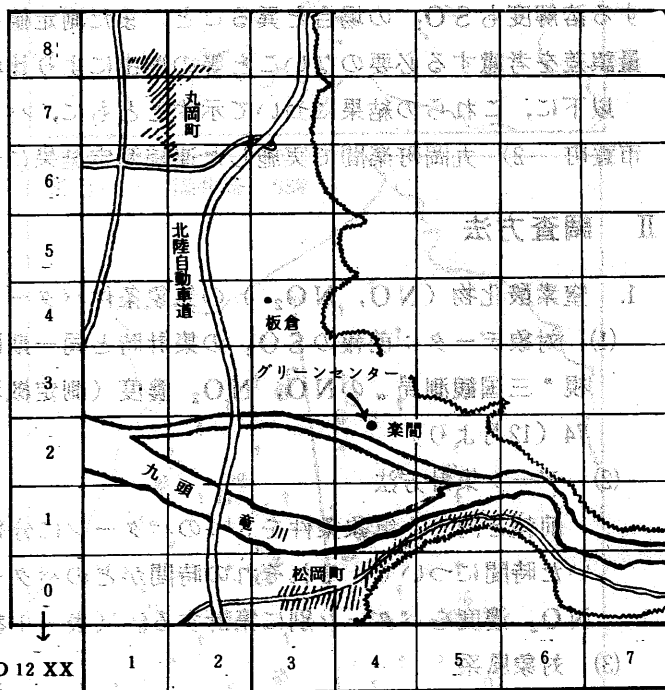


図-1. 丸岡町桑間の測定地点概況

に調査地点として選んだものである。

なお北西2 kmにある二酸化鉛

法測定点「板倉高椋小学校」の55年度平均値は $0.09 \text{ mg SO}_3/\text{day}/100 \text{ cm}^2 \text{ PbO}_2$ であり、当地点は等濃度線図からは0.05～0.10の範囲内の濃度と読みとれる地点である。

(3) 測定項目および測定機

- 1) SO_2 : DKK社製GR 3 C, 同GRH 73
- 2) NO , NO_2 : DKK社製GP 5 B
- 3) 気温, 湿度 : 島津製作所製RDW-2

4) 風向, 風速 : 光進電気工業製MV-110 C

なお, 前報と同様にみどり号内の車内温度上昇に伴う蒸発減量誤差を補正するため, G R3C, GRH 73のインピンジャー内吸収液温度, フローメータ付近の温度をサーミスター温度計により同時測定した。

表-2 気象条件パターン別 SO_2 , NO , NO_2 平均濃度 単位 ppb

項目	WDIRO<5	WDIRO≥5	WDIRI<5	WDIRI≥5	WDORO<5	WDORO≥5	WDORI<5	WDORI≥5	TOTAL
N・W系									
SO_2	1.5 (262)	1.2 (25)	1.3 (21)	2.2 (5)	1.6 (195)	0.9 (30)	1.1 (133)	0.8 (131)	1.3 (802)
NO	6.9 (272)	4.5 (27)	3.6 (22)	2.7 (16)	8.7 (214)	2.4 (31)	6.9 (133)	2.3 (131)	6.3 (836)
NO_2	6.8 (540)	3.0 (3)	4.1 (63)	2.0 (3)	6.1 (312)	4.2 (22)	4.5 (163)	2.9 (42)	5.9 (1148)
S・E系									
SO_2	5.3 (527)	1.3 (3)	3.6 (63)	1.0 (3)	4.4 (302)	1.2 (25)	1.7 (160)	1.2 (32)	4.2 (1115)
NO	13.4 (542)	5.0 (3)	9.4 (63)	3.3 (3)	11.2 (302)	4.6 (25)	9.7 (160)	3.5 (42)	11.5 (1140)
SW									
SO_2	3.1 (47)	1.7 (6)	2.0 (4)	— (0)	2.2 (19)	0.2 (6)	2.0 (40)	1.5 (63)	2.1 (185)
NO	1.1 (48)	1.7 (6)	1.8 (4)	— (0)	1.5 (18)	1.0 (6)	0.7 (38)	0.7 (41)	1.0 (161)
WNW系									
NO_2	5.2 (48)	3.7 (6)	3.3 (4)	— (0)	7.7 (18)	2.2 (6)	2.2 (58)	2.5 (41)	3.7 (181)

() はパターン別測定時間数を示す。

Ⅲ 調査結果および考察

1. 窒素酸化物 (NO , NO_2) の気象条件パターン別平均濃度

表2にパターン別の平均濃度を SO_2 の結果 (蒸発減量誤差を補正したパラロザニン法補正值¹⁾) とともに示す。また図-2にはそれぞれの平均濃度を発生源寄与の明瞭に認められるWDIRO<5の時のS・E系濃度を100とした場合の指数で示した。なお, 表-2, 図-2の“TOTAL”はそれぞれの風系時の全データの平均濃度 (表-2) とS・E系濃度を100とした場合のN・W系濃度を指数であらわした。

(1) 風系による濃度の相違について

図-2“TOTAL”欄のグラフによれば, 発生源寄与のあるS・E系濃度に対するN・W系濃度の割合は, SO_2 , NO_2 がほぼ同様の値 (SO_2 51%, NO_2 55%) を示す一方, NO は31%と約20%少ない値となった。気象条件パターン別にみても測定時間数の少ないWDIRI≥5のケースを除き, N・W系濃度/S・E系濃度は, ほぼ同様の傾向を示しているのに対し, NO では, WDIRO<5 WDORO<5にみられるようにN・W系濃度はS・E系濃度の30%程度にとどまっている。

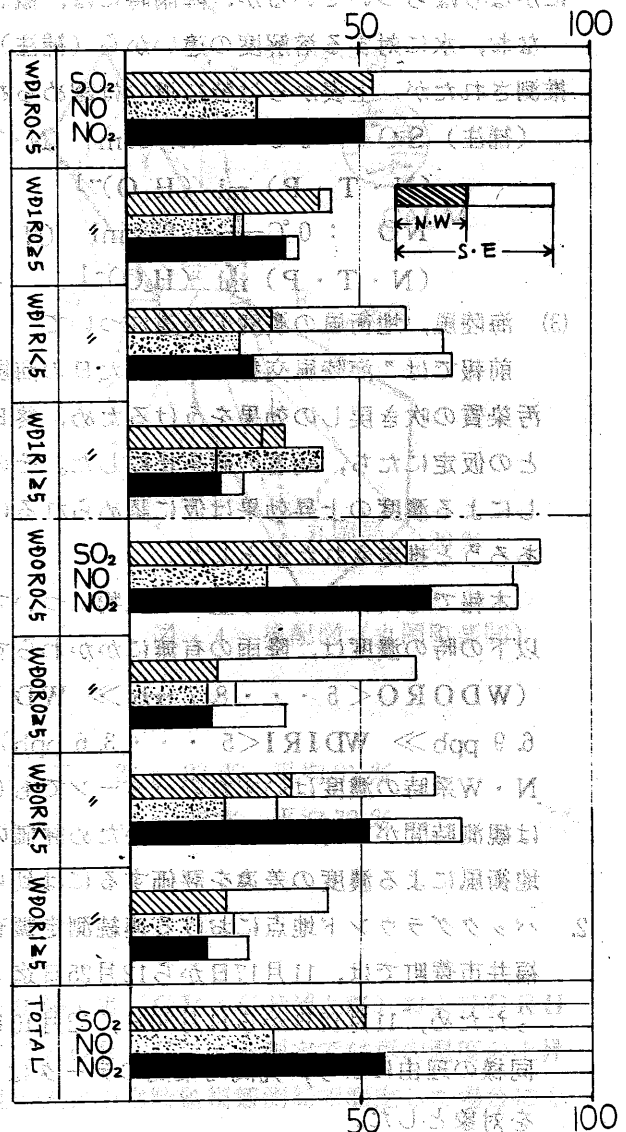


図-2 気象条件パターン別平均濃度 (WDIRO<5のS・E系濃度を100とした場合の指数で表示)

NOはそれ自身が拡散過程でNO₂へと酸化される物質であり、陸風によって一旦、海上へ運びだされたものが海風によって吹き戻される過程、あるいは移流の過程でNO₂へと酸化されることにより、減少の割合が大きくなったものと考えられる。

(2) 降雨時の濃度について

それぞれの物質の降雨による濃度の減少効果をみるために、WDORO<5⇔WDORI<5, WDIRO<5⇔WDIRI<5(両者は海陸風交替の有無、風速の条件が同じで雨の条件のみが異なる)の値で比較してみる。

パターン	WDORO<5 (A)		WDORI<5(B)		B/A×100 %		パターン	WDIRO<5 (A)		WDIRI<5(B)		B/A×100 %	
風系	S・E	N・W	S・E	N・W	S・E	N・W	風系	S・E	N・W	S・E	N・W	S・E	N・W
SO ₂	6.1ppb	4.1	4.5	2.4	73 %	59	SO ₂	6.8ppb	3.6	4.1	2.1	60	58
NO	4.4	1.6	1.7	1.1	39	69	NO	5.3	1.5	3.6	1.3	68	87
NO ₂	11.2	8.7	9.7	6.9	87	82	NO ₂	13.4	6.9	9.4	3.6	70	52

降雨時の濃度の減少率は、WDORO<5⇔WDORI<5のS・E系、NOの39%を最低にかなりばらついているが、降雨時には、概ね、非降雨時の60~80%の濃度を示した。

なお、水に対する溶解度の違いから(補注)濃度の減少率に物質間で差違がみられることが推測されたが、上表からは特に違いは認められなかった。

(補注) SO₂ : 0℃——79.789ml (N・T・P) ml (H₂O)⁻¹ 20℃——39.374ml ·

(N・T・P) ml (H₂O)⁻¹

NO : 0℃——0.0735ml (N・T・P) ml (H₂O)⁻¹ 50℃——0.0281ml ·

(N・T・P) ml (H₂O)⁻¹

(3) 海陸風、地衡風の濃度の相違について

前報では「海陸風交替のみられた日の海風(N・W系)の濃度は、海陸風の循環あるいは汚染質の吹き戻しの効果をうけるため、終日、地衡風の吹いた日のN・W系濃度よりも高い」との仮定にたち、両者の値を比較した。その結果、SO₂では「海陸風循環あるいは吹き戻しによる濃度の上昇効果は仮に認められるにしても、その程度はわずかなものに過ぎないであろうと推定された」とした。

本報でも同様の比較を窒素酸化物について行ってみる。NO₂ではSO₂同様、風速5%以下の時の濃度は、降雨の有無にかかわらず地衡風時の濃度が海陸風交替時の濃度を上回り(WDORO<5・・・8.7ppb>>WDIRO<5・・・6.9ppb, WDORI<5・・・6.9ppb>>WDIRI<5・・・3.6ppb)上述の仮定は成立しなかった。一方、NOではN・W系時の濃度はいずれのパターンでも0.8~1.6ppb(WDIRI≧5の時の2.2ppbは観測時間が5時間と著しく少いため評価の対象外とする)と極めて低い値を示し、海陸風地衡風による濃度の差違を評価するには到らなかった。

2. バックグラウンド地点における連続測定調査

福井市養町では、11月17日から12月25日迄調査を行ったが、停電等の理由により欠測が重なったため、11月17日から11月30日、12月10日から12月25日迄のデータについて評価を行った。同様の理由により、丸岡町桑間のデータは3月16日~29日、4月2日~4月17日迄のデータを対象とした。

(1) 天気

1) 福井市養町

11月は晴または曇りの穏かな日が続いたが、12月2日からは雨や雪のみられる日が多かった。

(2) 丸岡町楽間

1週間周期で雨の降る日がみられたものの、測定期間中は概ね晴から曇りの穏かな日が続いた。

(2) 風向, 風速

1) 福井市養町

図-3に測定期間中の風配図を三国局の結果とともに示す。図から明らかなように、養町では三国局にくらべ南、北風の頻度が少なくなり、東・西風の頻度が増えている。

2) 丸岡町楽間

図-4に近辺の丸岡局、センター局の風配図とともに結果を示す。楽間より南に位置するセンター局が南北に偏った風配図を示すのに対し、楽間では丸岡局と同様に南南東、北北西を軸とする風配図を示した。とくに楽間では、九頭竜川に沿って平野に吹き込む東南東の風が比較的多く(14%)観測された。

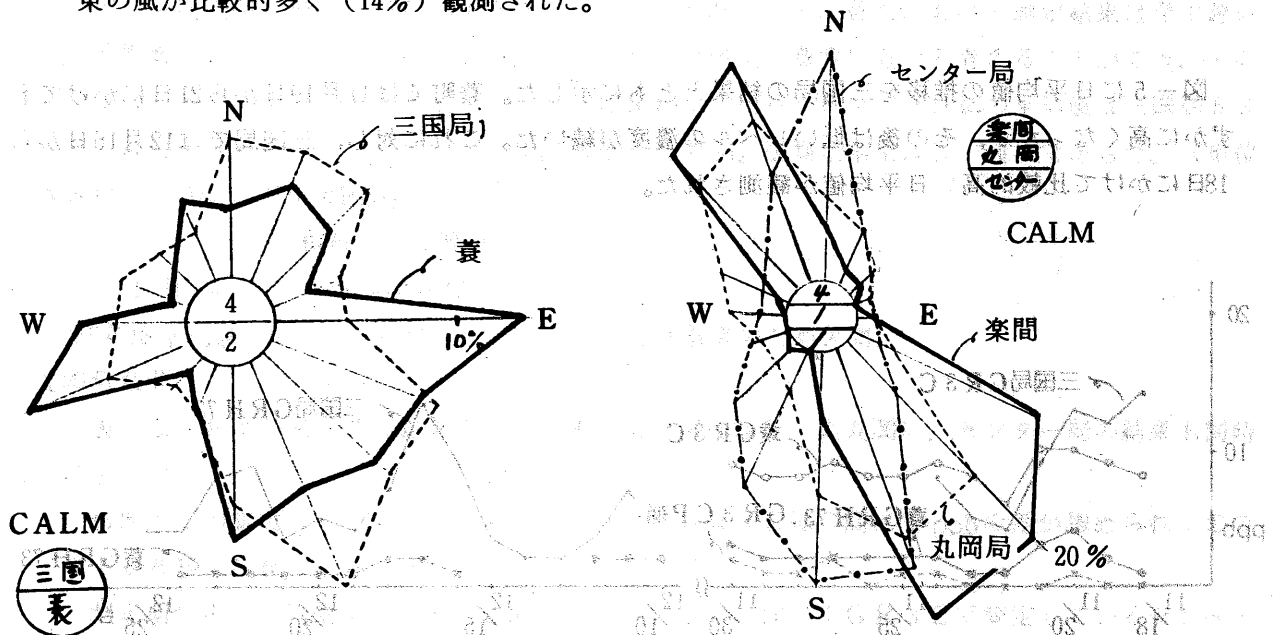


図-3 風配図 (福井市養町)

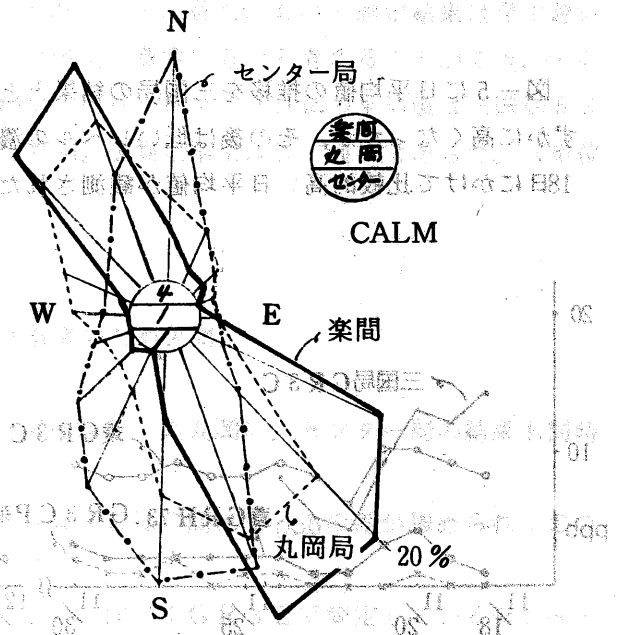


図-4 風配図 (丸岡町楽間)

(3) 気温, 湿度

1) 福井市養町 : 0.1℃～19.1℃ 平均7.8℃ 34～99% 平均81%

2) 丸岡町楽間 : 0℃～21.8℃ 平均8.9℃ 13～96% 平均72%

(4) 汚染質濃度

1) SO₂

福井市養町

表-3にGR3C実測値、パラロザニリン法補正值 (GR3CP補と略) およびGRH73の風向別平均濃度等を示した。みどり号内でのGR3Cによる測定では車内温度の上昇による蒸発減量誤差が大きいため、同一濃度の大气を常時監視観測局で測定した場合にくらべ、高い値を示すことが多く、両者の測定値を比較する場合には、この分を補正して評価する必要がある。(補正值をGR3C補と略) しかし、測定期間中の外気温が低かったためか、実測値とGR3C補の間にはほとんど差が認められなかった。このためGR3C

補については、とくに結果を示さなかった。

表-3にはまた、養町との比較を行うため三国局の測定値も同時に示したが、表中11/17～30日、12/10～25日で測定機種に変更のあるのは、11月末をもってGR3CからGRH73に機器更新を行ったためである。

表-3 S O₂ 測定結果

単位 ppb

S O ₂	測定期間	測定時間	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW	CALM	MAX	MIN	AVE
福井市養GR3C	11/17~30	584	7	8	8	7	7	7	7	7	9	7	9	7	7	6	6	6	8	16	4	7
" GR3CP補	"	584	1	0	0	0	1	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	0	1	6	0	1
" GRH73	"	626	2	2	2	2	2	2	2	1	2	1	3	2	2	1	1	1	1	7	0	2
三国局 GR3C	11/17~30	202	10	7	6	7	10	11	11	12	8	10	9	9	6	4	1.5	—	1.5	24	3	9
" GRH73	12/10~25	384	2	2	3	6	6	7	9	8	7	6	2	3	2	2	3	3	5	41	1	5
九間町養GR3C	11/17~30	683	12	15	14	8	11	10	13	14	13	9	12	18	14	11	14	14	11	43	4	13
" GR3CP補	"	618	2	5	2	0	1	2	5	5	3	1	5	0	3	3	2	2	2	2.5	0	3
" GR3C補	"	618	9	12	10	6	7	8	12	12	10	6	11	11	12	9	9	10	8	32	4	10
" GRH73	"	689	5	7	6	2	4	3	5	5	5	3	4	8	6	4	6	6	5	27	1	5
九間局 GRH73	"	719	3	4	4	3	2	3	3	4	7	7	6	3	4	4	4	3	4	23	0	4
センター局GR3C	"	712	10	12	12	13	11	13	11	13	12	11	12	11	11	12	10	10	8	41	4	11

図-5に日平均値の推移を三国局の結果とともに示した。養町では11月19日から21日にかけてわずかに高くなったが、その後は低いレベルの濃度が続いた。これに対し、三国局では12月16日から18日にかけて比較的高い日平均値が観測された。

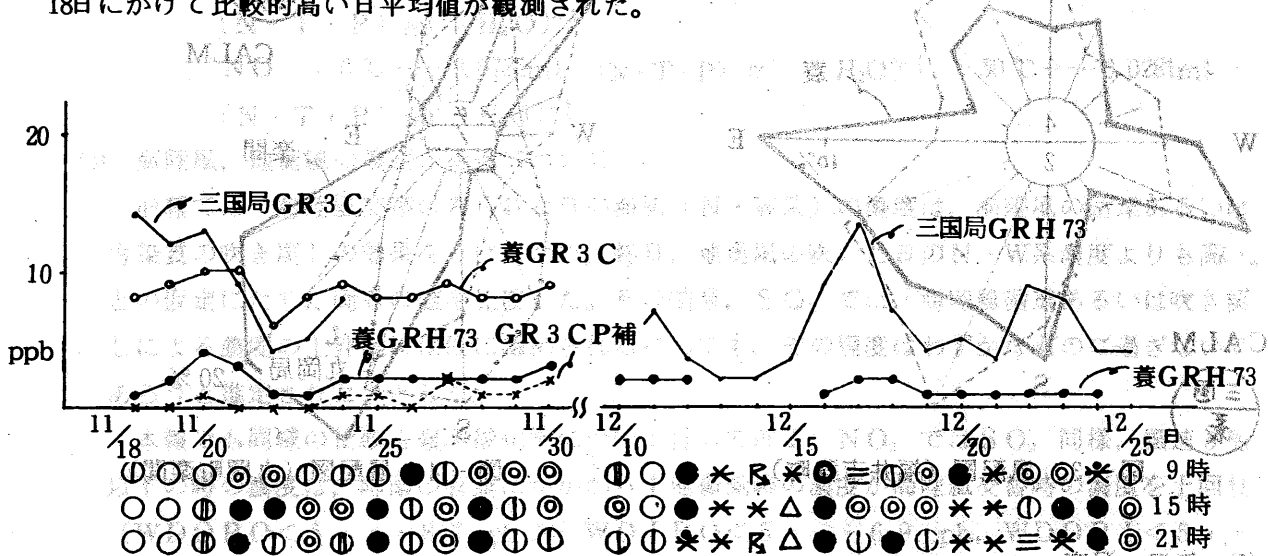


図-5 S O₂日平均値の推移 (福井市養)

a 風向別濃度

風向別濃度をみるとGR3C, GR3CP補, GRH73のいずれにおいてもS~SWにかけてわずかに高い濃度が認められるものの、風向による濃度の差違は三国局の場合のように顕著でない。三国局では発生源の影響を受けるSE~SSE風向の濃度はW~WNW風向の濃度に比べ2~3倍高い値を示す。

(図-6参照)

b 時刻別濃度

図-7に12月10日から25日における養町、三国局の時刻別平均濃度を示す。

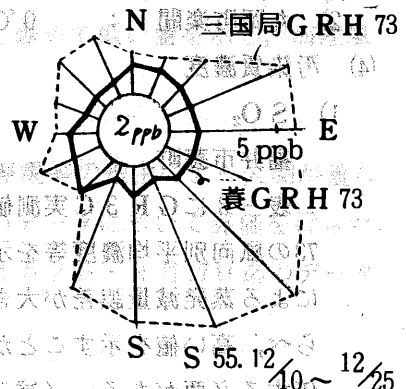


図-6 風向別SO₂平均濃度

均濃度を示した。三国局では9時から11時にかけて発生源の影響によると考えられるピークが認められるのに対し、養町では13時から18時にかけて2 ppbの値を示すものの、その日変化は小さい。

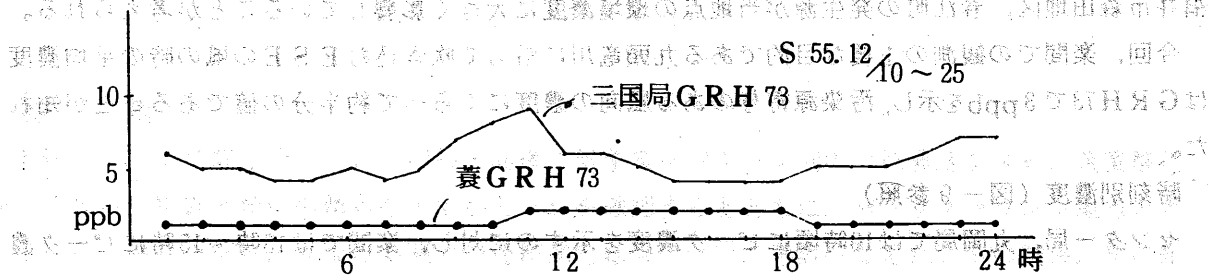


図-7. 時刻別 SO_2 平均濃度

以上の風向別平均濃度、時刻別平均濃度をもとに判断すると、養町における測定結果は発生源の直接的影響をほとんど受けていないバックグラウンド地点の濃度に近いと考えることができ、その汚染度は三国局の半分以下と推定される。(GRH73の12月10日から25日迄の平均値は三国局 5.3 ppb, 養町 1.3 ppb) ちなみに、三国局、和布での PbO_2 法測定結果は次の通りであった。(単位 $\text{mg SO}_3 / \text{day} / 100 \text{ cm}^2 \text{ PbO}_2$)



丸岡局楽間

表-3. および図-8に結果を示す。表および図には近くの丸岡局、センター局の結果も同時に示した。

当地点での測定においては、GR3C実測値とGR3C補の間に3 ppbの差が認められたので以下の考察はGR3C補によって行う。

測定期間中の平均濃度はGR3C補で10ppbを示し、同じくGR3Cで測定しているセンター局(11 ppb)よりわずかに低い値となったが、補正の精度等を考慮すると両地点は概ね同一レベルの汚染度を示すと考えてよいであろう。一方、GRH73による結果では、丸岡局の4 ppbに対し、楽間では5 ppbとわずかに高い値を示した。

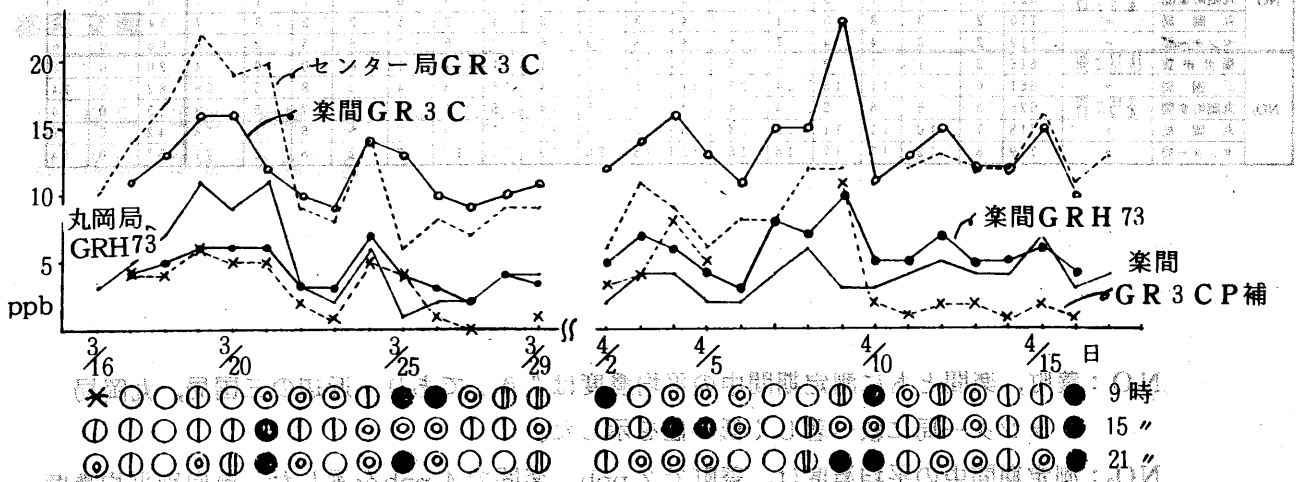


図-8. SO_2 日平均値の推移 (丸岡局楽間)

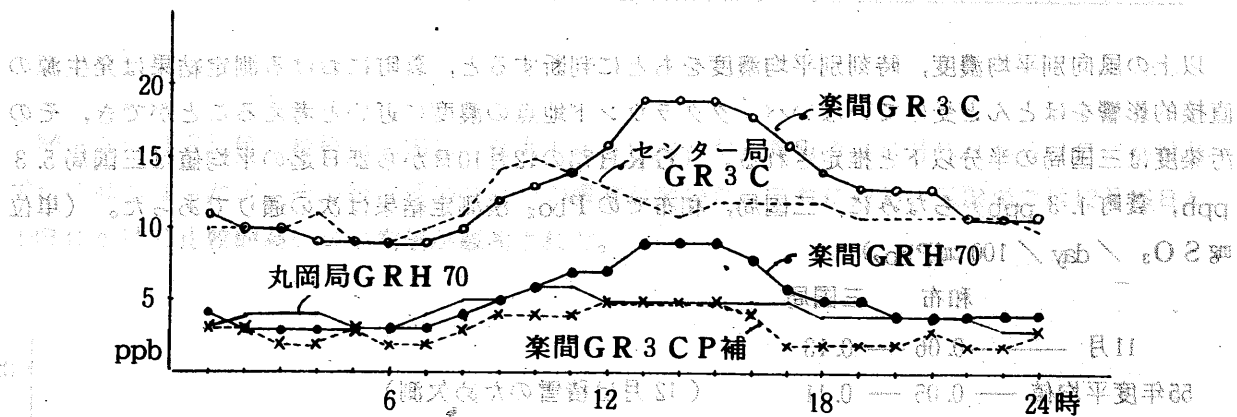
a 風向別平均濃度

GRH73の測定値によると案間ではWSW～N～NEにかけて丸岡局より高い濃度を示している。測定地点の概況の項でも述べたように、NNW方向に位置する丸岡町市街地周辺やW方向の福井市森田地区、春江町の発生源が当地点の環境濃度に大きく影響していることが考えられる。

今回、案間での観測の主要な目的である九頭竜川に沿って吹き込むESEの風の時の平均濃度はGRH73で3ppbを示し、汚染源寄与のある風向の濃度に比べて約半分の値であることが知れた。

b 時刻別濃度 (図-9 参照)

センター局、丸岡局では10時頃にピーク濃度を示すのに対し、案間では13時～15時にピーク濃度を示している。風の観測結果によれば、日中はNNWからNWの風の吹く頻度が著しく多く、風向別濃度の項でもみたとおり、この時間帯に風上の発生源の影響を特に強く受けていることが考えられる。

図-9. 時刻別SO₂ 平均濃度2) NO, NO₂

結果を表-4に示す。

表-4. NO, NO₂ 測定結果

単位: ppb

NOx		測定期間	測定時間	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW	CALM	MAX	MIN	AVE
NO	福井市養	12/16~29	611	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	7	0	0
	三国局	"	660	4	4	5	10	16	23	17	8	5	5	7	4	3	2	3	2	24	12	0	9
	丸岡町案間	3/18~29	621	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	1	1	1	6	0	0
	丸岡局	"	710	2	3	3	3	4	5	4	3	6	6	4	3	3	2	2	3	7	54	0	13
	センター局	"	719	2	3	4	4	7	4	4	8	10	8	7	5	2	5	3	2	8	66	0	16
NO ₂	福井市養	12/16~29	616	2	1	1	2	3	3	2	1	2	1	1	1	1	0	0	0	4	20	0	12
	三国局	"	661	6	8	11	15	24	28	21	15	12	14	15	5	4	3	8	5	28	82	0	14
	丸岡町案間	3/18~29	626	3	5	5	2	4	4	3	5	14	5	1	3	5	7	5	8	25	0	14	
	丸岡局	"	718	7	10	11	11	10	14	10	9	14	15	11	9	7	5	5	7	18	42	0	9
	センター局	"	719	8	12	17	17	18	15	13	16	20	19	17	12	7	12	8	8	21	57	0	14

NO: 養町、案間ともに測定期間中の平均濃度は"0"であり、近辺の三国局、丸岡局、センター局に比べ著しく低い値を示した。

NO₂: 測定期間中の平均濃度は、養町で2ppb、案間で4ppbを示した。風向別平均濃度

では菫町でENE～S風向時に2～3 ppbと他風向時に比べわずかに高くなっているが、近くを走る305号線の移動発生源の影響が考えられる。なお、楽間でSSW時に14 ppbと著しく高い値を示しているが、風向頻度が極めて少ない(2時間)ため、このことについて特に評価は行わない。

Ⅲ 結 語

本報では、窒素酸化物について前報と同様に気象条件パターン別の平均濃度を求め、硫黄酸化物がこれらの物質と類似の傾向を示すかどうかを確認するとともに、バックグラウンド地点と考えられる、福井市菫町、丸岡町楽間での連続測定結果について考察を加えた。その結果、次の知見が得られた。

1. SO_2 , NO , NO_2 のS・E風系(発生源寄与のある風向)濃度に対するN・W風系(海風もしくは地衡風)濃度の割合はそれぞれ51%, 31%, 55%となり、 NO で特に小さな値を得た。この理由としては、 NO が拡散の過程で NO_2 へと酸化されることが主要な要因であろうと考えられた。
2. 降雨時の濃度の減少率は SO_2 , NO , NO_2 でとくに違いはみられず、降雨時には非降雨時の60～80%の濃度を示した。
3. 海陸風の循環、あるいは吹き戻しによる濃度上昇効果を検討するために、福井、坂井地区に海上より流入してくるN・W風系の濃度を、海陸風交替のみられた日、終日地衡風の吹いた日に分けてその平均濃度を検討したが、 NO_2 も SO_2 と同様、むしろ終日、地衡風時に濃度が高くなる傾向が認められた。
4. 亜硫酸化鉛法測定で例年最低値($0.04 \sim 0.05 \text{ mg SO}_3 / \text{day} / 100 \text{ cm}^3 \text{ pbo}_2$)を示す*和布川近くの福井市菫町での連続測定結果は、風向別濃度、時刻別濃度ともに変動が小さくほぼバックグラウンド地点の濃度を示すと考えられた。また、その汚染度は三国局の半分以下と見積もられた。
5. 坂井平野の南東端に位置し、九頭竜川に沿って平野に吹き込む風がもたらす SO_2 濃度を知る目的で実施した丸岡町楽間での測定結果からは、上記風向の濃度は汚染源寄与のある風向時の濃度の半分以下であると思われた。

参考文献

- 1) 岡島一雄他：本報，9，85 (1979)
- 2) 岡島一雄他：本報，8，106 (1978)