

北海道・東北・新潟県の地域におけるオゾンの特性について

恵花 孝昭 野口 泉* 立野 英嗣 矢野 公一

要 旨

近年、話題になっている対流圏オゾン(O_3)は、窒素酸化物等の光化学反応によって主に夏季に発生し、気象条件によっては対流圏に流下した成層圏 O_3 も含め光化学オキシダント(O_x)と呼ばれている。対流圏 O_3 は地域内外で排出された大気汚染物質から生成する場合や地域外で生成し移流する場合があります、その起源は複雑である。地域外から移流した O_3 によりバックグラウンド濃度が増える傾向にあるといわれ、森林減少や農作物の減収などの影響が懸念されている。

これらのことを踏まえて、全国環境研協議会北海道・東北支部が2003年度から3年間小川式パッシブサンプラー法(O式法)によって、 O_3 を含めたガス状酸性化成分等の濃度分布を把握するために実施した大気中の濃度調査のデータを用いて、 O_3 の地域特性について検討を行ったので報告する。

この結果として、 O_3 濃度は標高に正の相関があり、標高0~1000mまでの比例関係が確認できた。また、一酸化窒素(NO)濃度とは負の相関を示し、地域の O_3 濃度は NO 濃度に影響を受けていると考えられた。 O_3 濃度のピーク月は NO の高濃度地点では低濃度地点に比較し遅れる傾向があり、冬季から春季にかけて発生する高濃度の NO がピーク月の遅れの一因と思われた。また、 O_3 濃度のピーク月は高緯度ほど出現が早まる傾向がみうけられた。

1. 緒 言

O_3 は成層圏 O_3 と対流圏 O_3 に分類でき、成層圏 O_3 は成層圏中の酸素と紫外線の光化学反応によって発生した O_3 であり、生物に有害な短波長紫外線を遮断する。対流圏 O_3 には、大気汚染物質の光化学反応により発生した O_3 と気象条件によって成層圏から流下した O_3 がある。成層圏 O_3 と対流圏 O_3 の割合は成層圏 O_3 が90%以上であるが、成層圏 O_3 の減少はすでに問題となっており、さらに、近年は対流圏 O_3 の増加が問題化している。

対流圏 O_3 は、主に夏季に自動車排ガスや工場から排出される窒素酸化物、未燃の炭化水素等の大気汚染物質と紫外線との光化学反応によって生成することから O_x と呼ばれている。 O_x は O_3 以外の

パーオキサイド類も含まれるが、その大部分は O_3 が占めている。また、 O_3 の起源は、地域内で排出された大気汚染物質や地域外から移流した大気汚染物質から生成する場合と、地域外で生成した O_3 が移流する場合があります、複雑な経路をたどる。

2007年5月に北九州から関東にかけ広域に発生した光化学スモッグは、中国から移流した O_3 が原因と推定されているが、近年、全球的な汚染が認められており、国内の O_3 濃度に対してアジアだけでなく、欧州や北アメリカからの長距離輸送による O_3 や大気汚染物質の寄与が報告されている。このように地域外で生成した O_3 の移流によるバックグラウンド濃度が増える傾向にあるといわれ、森林の減少や農作物の減収等の影響が懸念されてい

* 北海道環境科学研究センター

る^{1),2)}。

以上のことを踏まえて、全国環境研協議会北海道・東北支部が2003から2005年度にかけてO式法によって、O₃を含めたガス状酸性化成分等の濃度分布を把握するために実施した大気中の濃度調査のデータを用いて³⁾、O₃の地域特性について検討を行ったので報告する。

2. 方 法

2-1 調査期間および採取地点数等

調査期間を2003から2005年度の3年間、採取周期を1ヶ月間とした。また、採取地点数は北海道で9地点、東北6県で23地点、新潟県で3地点の計44地点であった。

2-2 採取法等

採取法は、O式法によるO₃、NO₂、NO_x用採取紙を樹脂製短円筒型ろ紙ホルダー1個につき2枚組込み、ホルダーシェルターに収納した。

分析法では、O₃は純水10mlで抽出した後、イオンクロマト法で定量した。また、NO₂とNO_xは純水8mlで抽出し、ザルツマン試薬による吸光度法で定量した。なお、NO値はNO_xからNO₂の値を引いて求め、詳細についてはO式法の分析マニュアルに準拠した⁴⁾。

2-3 データ処理

NO₂を大気汚染指標としてNOの低濃度地点をNO₂<5ppbv、高濃度地点をNO₂≥5ppbvとした。濃度相関による検討で用いたデータは3年間の平均値であり、その他では月間値を用いた。

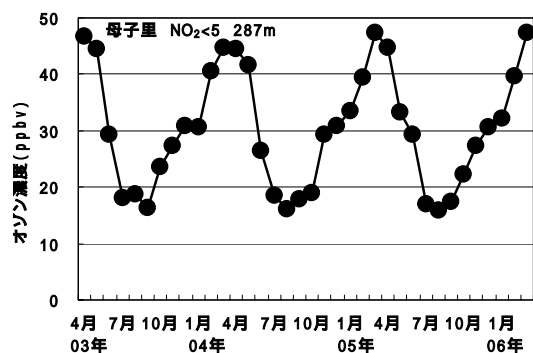


図1 北海道・東北・新潟県におけるO₃濃度の推移

3. 結果と考察

3-1 オゾン濃度の月別推移

C型共同研究による光化学オキシダントの報告書において、北海道、東北地方での観測地点が少ないものの、O_x濃度の月別平均値等から得られたパターンは春季の一山型の傾向が強くみられたとの報告があった⁵⁾。

今回の調査での各地点におけるO₃濃度の推移は図1に一例を示したとおり、春季にピークがあり、夏季に底となる春一山型のパターンがみられ、C型共同研究報告と同様の結果が得られた。しかし、一部のNOの高濃度地域では春季に顕著なピークがみられない年度もあった。

3-2 オゾン濃度と標高の関係

対流圏内の高空では高度が低くなるほどO₃濃度が減少するといわれており、各地点での標高差は約1000mであり、ピーク時の濃度も40~60ppbvと変化していることからO₃濃度と標高の関係について検討を行った。

O₃はNOとの反応により濃度が低下する可能性があることから、NOの低濃度地点での3年間の平均値を用いて関係を検討した結果、図2に示すように $r=0.5995$ と正の相関がみられた。

しかし、図2の丸印で示した地点は、標高50m以下でピーク濃度が40ppbv前後の比較的高い値を示した。これらの地点は利尻、苫小牧静川、北海道共和、秋田男鹿、秋田大湯であり、大湯を除く4地点は海岸から1km以内の海岸部にあった。海岸部の5地点でO₃濃度の年度平均値が高い理由は、

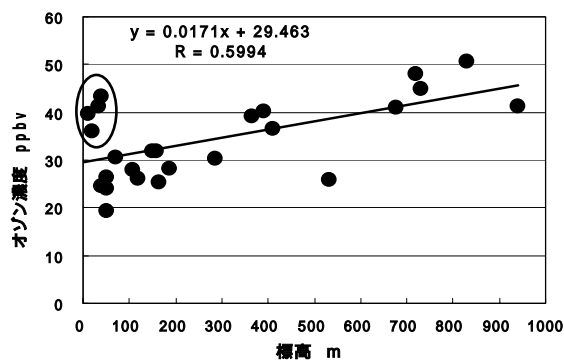


図2 O₃濃度と標高の関係

春季の月平均値が50ppbvを超え、夏季でも内陸部は10～20ppbv前後に対し、海岸部は25ppbvを超え月平均値が高いためであった。この原因として苫小牧静川を除く4地点は日本海側に位置しており、大陸からのO₃の移流の可能性と夏季の光化学反応によるO₃濃度の増加が考えられた。

なお、宮城の牡鹿は海岸から1km以内であるが、他の海岸部に比べ春季のO₃濃度が10～20ppbv、夏季から秋季における濃度が10～15ppbvと低く異なった挙動を示した。これは、奥羽山脈によって大陸からのO₃の移流量が影響を受けている可能性も考えられた。

海岸部5地点を除いた内陸部での関係は図3に示すように $r=0.8449$ と強い正の相関がみられ、標高が1000m程度までの比例関係が確認できた。

3-3 オゾン濃度と一酸化窒素濃度の関係

O₃は窒素酸化物の酸化に寄与するが、その反応は複雑であり、主にNOによるO₃の消費を中心に検討した。標高と沿岸部でのO₃の影響を避けるため、標高200m以下の内陸部でのO₃濃度とNO濃度の関係を検討した結果、図4に示すようにNO濃度が3ppbv付近で傾きが異なることが分かった。

低濃度地点では図5に示すように $r = -0.8440$ と強い負の相関が得られた。また、高濃度地点でも低濃度地点よりも弱い $r = -0.5315$ で負の相関がみられ、地域のO₃濃度はNO濃度に影響を受けていると考えられた。

NOの高濃度地点の傾きが小さくなる原因として、一例として札幌白石のNO濃度の推移を図6に示すように、秋季から冬季に30ppbv前後のピークが現れ、このピークによってNO濃度の年度平均値が押し上げられた結果、傾きが減少したものと考えられた。なお、主な高濃度地点である札幌北、仙台幸町、仙台若林、仙台榴ヶ岡、福島朝日、新潟上山でも25～40ppbvのピークがみられた。

3-4 オゾン濃度とピーク月の変化

春季におけるO₃濃度とピーク月の地点数のヒストグラムを標高200m以下の低濃度(19地点)、高濃

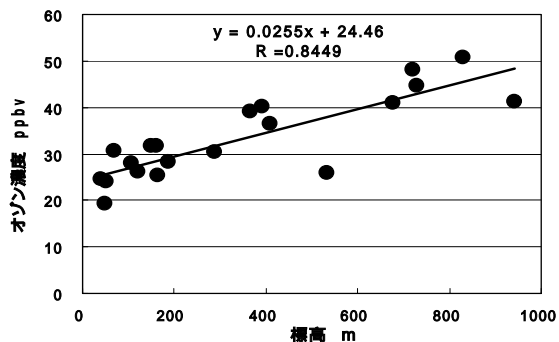


図3 O₃濃度と標高の関係(内陸部)

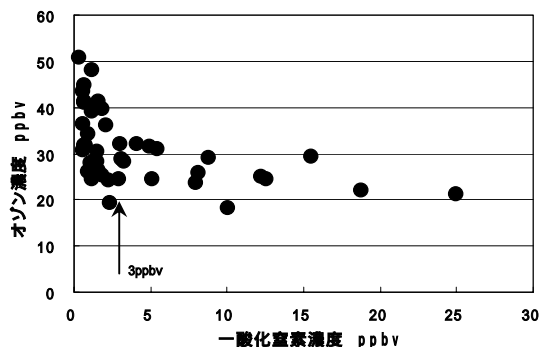


図4 O₃濃度とNO濃度の関係

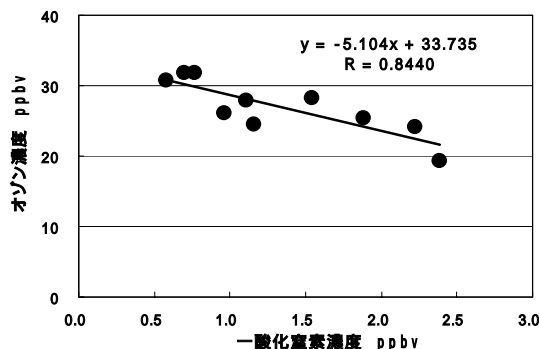


図5 低濃度地点におけるO₃濃度とNO濃度の関係

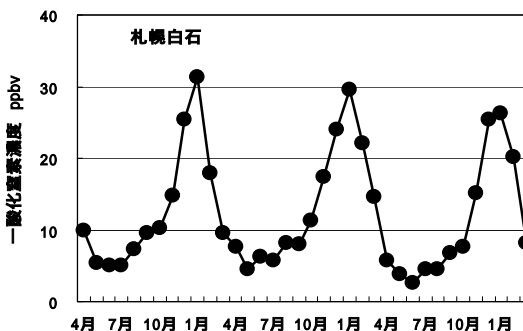


図6 札幌白石におけるNO濃度の推移

度地点(25地点)を用いて図7に示す。ただし、秋田の各地点は年度のデータを用いた。

低濃度地点では2月にピークを迎える地点が現れ4月で地点数が最大となり、3月と4月の両月で低濃度地点全体の79%を占めた。また、高濃度地点ではピーク月は3月以降にずれこみ、4月が最大地点数となり、4月と5月で84%を占めた。このことから高濃度地点におけるO₃濃度のピーク月の遅れとNOの関係を検討した。

一例として札幌白石のO₃濃度とNO濃度の推移を図8に示す。矢印で示す1月はNO濃度が最大となりO₃濃度が減少しており、これらの現象は11月から1月にかけて高濃度地点の札幌北、仙台幸町、仙台若林、仙台榴ヶ岡、福島朝日、新潟上山でも同様にみられた。

低濃度地点の利尻と高濃度地点の札幌白石におけるO₃濃度の推移を図9に示す。利尻では2月、3月にピークが発生したが、札幌白石では4月に認められ、図の丸印で示す利尻でのピークの上昇パターンは札幌白石とは異なっていた。しかし、矢印で示した降下パターンはほぼ一致しており、利尻でのO₃濃度の上昇期は札幌白石のNO濃度が最も高い時期であった。さらに、NO等によって分解される前のO₃本来の濃度を推定するポテンシャルオゾン(PO)濃度を用いて、利尻と札幌白石でのPO濃度の推移で1月付近のパターンを検討した。なお、PO濃度の計算式を式1に示す⁵⁾。

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - 0.1 \times [NO_x] \quad \text{式1}$$

図10に示すPO濃度の推移のパターンはほぼ一致しており、これらのことから、高濃度NOがO₃濃度の減少を導きピーク月の遅れが発生する原因となったと考えられた。

3-5 オゾン濃度のピーク月と緯度の関係

図7に示すO₃濃度のピーク月のヒストグラムで低濃度地点においてもピーク月が2月から5月にかけて広がりを見せていたことから、低濃度地点のピーク月と緯度の関係を検討した。

図11に示すように地点によってはピーク月の濃

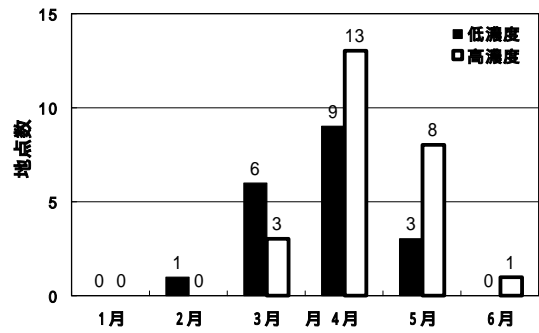


図7 O₃濃度のピーク月のヒストグラム

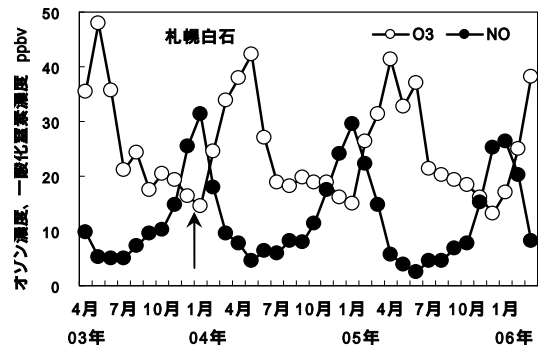


図8 札幌白石におけるO₃濃度とNO濃度の推移

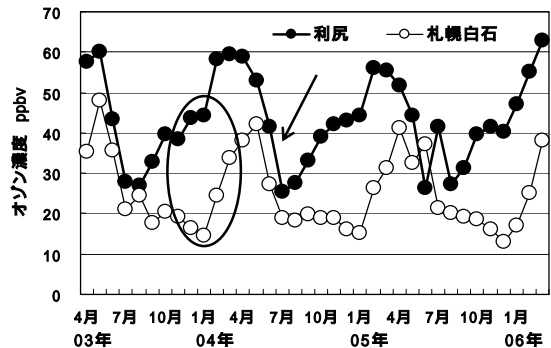


図9 利尻と札幌白石におけるO₃濃度の推移

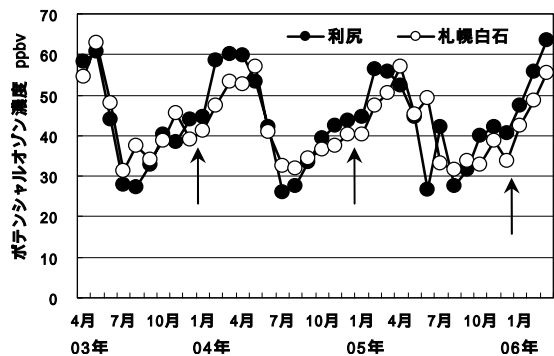


図10 利尻と札幌白石におけるPO濃度の推移

度と変わらない月が数ヶ月間続く場合があり、気象などの影響から1ヶ月程度ピーク月が変動することが考えられるが、緯度が高いほどO₃濃度のピーク月の出現が早くなる傾向にあると考えられた。

5. 結 語

O₃濃度は標高に正の相関があり、標高0～1000mまでの比例関係が確認できた。

NO濃度に負の相関がみられ、地域のO₃濃度はNO濃度に影響を受けていると考えられた。

O₃濃度のピーク月はNOの高濃度地点では低濃度地点に比較し遅れる傾向があり、冬季から春季にかけて発生する高濃度のNOがピーク月の遅れの一因と思われる。

O₃濃度のピーク月は高緯度ほど出現が早まる傾向がみうけられた。

6. 文 献

1) 秋元肇：大気汚染物質の大陸間輸送と半球規模汚染，大気環境学会誌，41，A1-A8，2006。

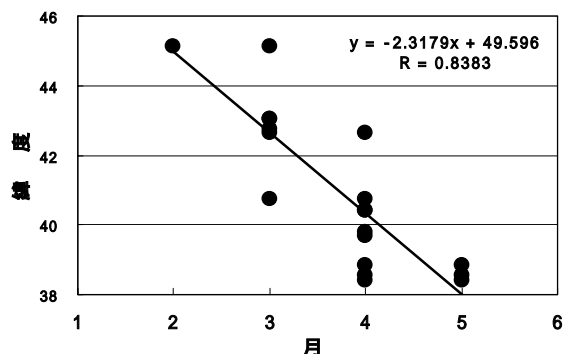


図11 低濃度地点のピーク月と緯度の関係

- 2) 酸性雨研究センター：増え続ける対流圏オゾンの脅威，2006。
- 3) 全国環境研協議会北海道・東北支部酸性雨調査研究部会：ガス状酸性化成分等の濃度分布調査報告書，2008。
- 4) 平野耕一郎，斉藤勝美：短期暴露用拡散型サンブラーを用いた環境大気中のNO，NO₂，SO₂，O₃およびNH₃濃度の測定法，2002。
- 5) 光化学オキシダント等に関する共同研究グループ：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，2006。

Characteristics of Ozone in the Region of Hokkaido, Tohoku and Niigata

Takaaki Ebana, Izumi Noguchi*, Hidetsugu Tateno and Koichi Yano

Recently, tropospheric ozone generated by photochemical reaction of nitrogen oxides mainly in summer became a topic. It is also called photochemical oxidant which includes ozone transported from the stratosphere. Ozone has two types; the first type is ozone generated from air pollutants which were emitted inside of the region and transported from the outside. The second type is ozone transported from where it was generated in outside of the region. There are reports that ozone transported from the outside has increased its background levels. Those reports pointed out the possibility that the high concentration of ozone affected the decline of forest and reducing of agricultural production. Based on above-stated studies, we examined characteristics of ozone using the data of concentration-survey in the atmosphere from fiscal 2003 to 2005 in Hokkaido, Tohoku and Niigata.

In consequence, ozone concentration and altitude showed positive correlation. Nitrogen monoxide levels and altitude showed negative correlation. Nitrogen monoxide concentration tended to be high during winter and early spring. On the other hand, ozone concentration tended to be high in low concentration area of nitrogen monoxide in early spring. The month of highest ozone concentration in high concentration area of nitrogen monoxide, however, was shown in mid or late spring. This time-lag seemed to be caused that ozone was used when nitrogen monoxide changed to nitrogen dioxide.

* Hokkaido Institute of Environmental Sciences