

札幌市におけるオゾンの挙動について ポテンシャルオゾンとして

恵花孝昭 立野英嗣 武口裕 和泉千尋 佐々木泰子

要 旨

対流圏オゾンは、対流圏内の窒素酸化物等が光化学反応によって主に夏季に発生するオゾン(O_3)及び気象条件により成層圏から対流圏に流下する O_3 からなり、光化学オキシダント(O_x)として測定されている。対流圏 O_3 の起源は、地域内外で排出された O_3 前駆物質から生成する場合及び地域外で生成した O_3 が移流する場合があり、移流した O_3 は遠隔地のバックグラウンド濃度に大きく影響し、その濃度は増加する傾向がみられる。2003年度から大気中の O_3 を含めたガス状酸性化成分等の濃度を把握するため、パッシブサンプラー法によって得られたこれらのデータを用い、ポテンシャルオゾン(PO)の観点から札幌の O_3 の挙動について検討を行った。

この結果として、PO濃度は夏季から秋季にかけて都市部が郊外部より高い傾向を示し、特に、夏季には濃度差が増大し10ppbvを超える年度もみられた。しかし、冬季から春季には目立った差がみられなかった。夏季に濃度差が生じる一因としては、樹木の多い郊外部では反応性の高い生物由来揮発性有機化合物(BVOC)が増大するため、二酸化窒素(NO_2)と窒素酸化物(NO_x)を補正成分に用いるPOは十分補正されないことが考えられる。また、都市部の O_3 濃度は増加傾向を示したが、PO濃度は9年間横ばい状態であった。これは NO_2 濃度の減少による相対的な O_3 濃度の増加と考えられ、札幌地域に流入及び発生する O_3 が増加した可能性は少ないと思われる。

1. 緒 言

対流圏 O_3 は、 O_3 前駆物質の光化学反応により発生する O_3 及び気象条件によって成層圏から流下する O_3 からなり、 O_x として測定されている。成層圏 O_3 は、酸素と紫外線の光化学反応によって発生し、有害な短波長紫外線を遮断する重要な成分であり、 O_3 全体の90%以上を占めている。しかし、現在はこの対流圏 O_3 の増加が問題化している。

対流圏 O_3 は、主に夏季に自動車や工場から排出される窒素酸化物、炭化水素等の O_3 前駆物質と紫外線との光化学反応によって生成する。また、 O_3 の起源は、地域内で排出された O_3 前駆物質と地域外から移流する O_3 前駆物質から生成する場合及び地域外で生成した O_3 が移流する場合、さらに、気象条件によ

り流下する成層圏 O_3 (札幌付近で春季に10ppbv程度の濃度に達するとの報告もある¹⁾)の場合があり、複雑な経路をたどっている。

国外から流入する O_3 は、近隣の東アジアにのみならず、欧州や北アメリカからの長距離輸送による O_3 やその前駆物質の寄与が報告されている。国内では、このように地域外で生成した O_3 が移流すると遠隔地の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。^{2),3)}

以上のこと踏まえて、 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の調査データ(全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染研究部会が2003年度から小川式パッシブサンプラー法(0式法)によ

って実施)を用いて、札幌における O₃ の挙動を P0 の観点から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年度から2011年度の9年間、採取周期を1カ月間とした。また、採取地点数は都市部として衛生研究所屋上(衛研)、郊外部として青少年山の家屋上(滝野)、山口処理場構内(山口)の3地点とした。なお、滝野、山口の2地点は2008年度から採取を行った。

2-2 採取法等

採取法は、0式法によるO₃、NO₂、NO_x用採取る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で硝酸イオンとして、NO₂、NO_xは純水8mlで亜硝酸イオンとして抽出した。その後、O₃はイオンクロマトグラムで定量し、NO₂、NO_xは分光光度法で定量した。詳細については0式法の分析マニュアルに準拠した⁴⁾。

3. 結果と考察

3-1 オゾン濃度の状況について

東日本では春季の一山型の傾向が強くみられ⁵⁾、札幌を含めた北海道・東北・新潟県の各地研が参加した2003年度から2006年度までのO₃データでも同様の傾向であった⁶⁾。

O₃濃度のパターンについて、3地点の採取の始まった2008年度から2011年度のO₃濃度の推移を図1に示した。衛研のO₃濃度範囲は、18.7~52.3ppbv、滝野では21.1~57.9ppbv、山口では12.8~53.7ppbvであり、春季にピーク、夏季に底となる春一山型のパターンであり、パターンの変化はみられなかった。

図1から衛研のO₃濃度が滝野や山口に比較して10~15ppbvほど低い値となった。O₃は反応性が高くNOと反応して消失することが知られており⁵⁾、NO濃度の高い都市部で低い傾向を示した。

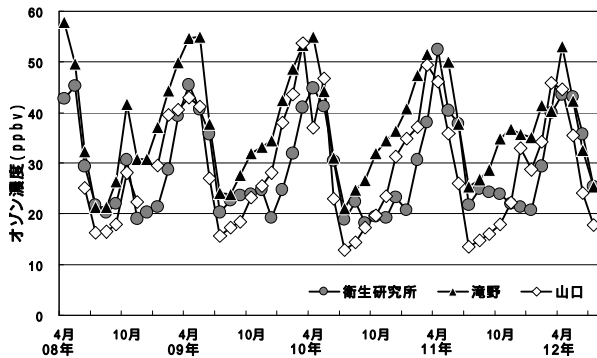


図1 O₃濃度の経年変化

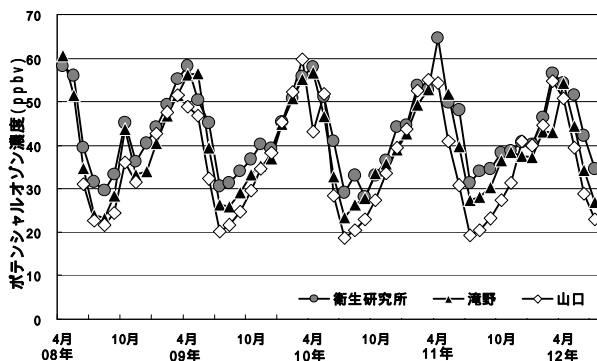


図2 P0濃度の経年変化

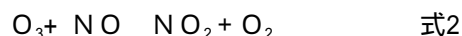
3-2 ポテンシャルオゾン濃度について

P0はNOで消失する前のO₃を意味し、P0濃度は式1から求められるので⁵⁾、P0を用いて3地点の濃度パターン等の検討を行った。

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

図2に示したP0濃度のパターンは冬季から春季にはほぼ一致していたが、夏季から秋季にかけて差が認められるようになった。郊外部の滝野、山口では夏季に差が大きく、特に、山口では10ppbv程の差が生じた。

式1は、O₃を消失させる成分としてNOのみを用いて、式2に示した反応後のNO₂濃度で補正する。



つまり、都市部では消失成分としてNOの比重が大きく、他の消失成分を考慮していない。しかし、郊外部ではNO、NO₂の濃度が低く、他の消失成分の影響が大きくなったと考えられる。樹木の葉等からは木の香でもある、生物由来揮発性有機化合物

(BVOC)が放出され、その成分としてはイソプレン及び α -ピネン、 β -ピネン、リモネン等のモノテルペン類がある。 O_3 がモノテルペン類等のBVOCと反応し消失すること、また、松林での α -ピネンの大気中濃度は夏季～秋季に高く、冬季に低い値を示したとの報告がある⁷⁾。

したがって、滝野、山口における夏季から秋季にかけてPO濃度が衛研より低下する一因は、10ppbv程度の O_3 に相当する反応性の高いイソプレンやモノテルペン類等のBVOCが発生し、式1では補正しきれなかったと考えられる。

山口のPO濃度の減少が滝野よりさらに大きい原因としては、樹下にサンプラーを設置したため、BVOCの影響が強く現れたと考えられる。この他、葉の表面のクチクラ層との反応による消失や気孔からの吸収による減少も加わったことも一因と考えられる。

都市部と郊外部におけるPO濃度は、冬季から春季の濃度がほぼ一致していることから、BVOC成分の補

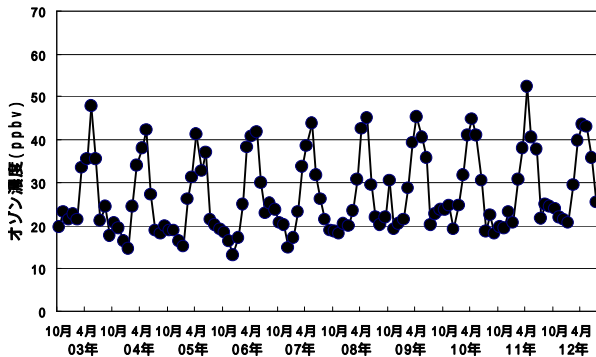


図3 O_3 濃度の経年変化(衛研)

正が可能であれば、夏季、秋季のPO濃度もほぼ一致するものと考えられる。札幌の地域全体でのPO濃度は、直近4年間の平均値で43ppbv前後を示すと思われる。

3-3 オゾンの挙動について

衛研での O_3 濃度の調査を開始した2002年10月から2012年7月までの経年変化を図3に、また、同時期のPO濃度を図4に示した。この9年間の衛研のデータを用いて O_3 濃度の変動を検討した。

図3における O_3 濃度はゆるやかに変動しており、2005年度まではピーク、谷とも減少傾向がみられ、2006年度以降は微増しているように見える。しかし、図4で示したPO濃度ではピーク、谷とも目立った変動がみられなかった。この間の NO_2 濃度は、ピークも谷も明らかに減少傾向が続いており、その経年変化を図5に示した。

次に、 O_3 、PO、 NO_2 の各濃度の年平均値の経年変化を図6に示した。 O_3 濃度はおおむね年間に0.6ppbv程度の増加が見られたが、PO濃度は目立っ

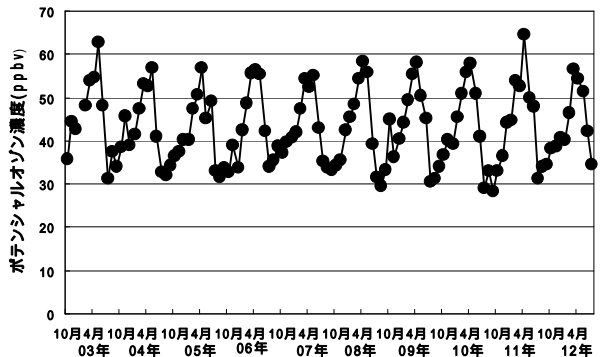


図4 PO濃度の経年変化(衛研)

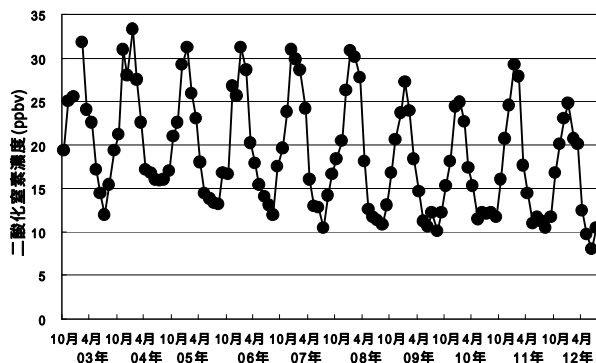


図5 NO_2 濃度の経年変化(衛研)

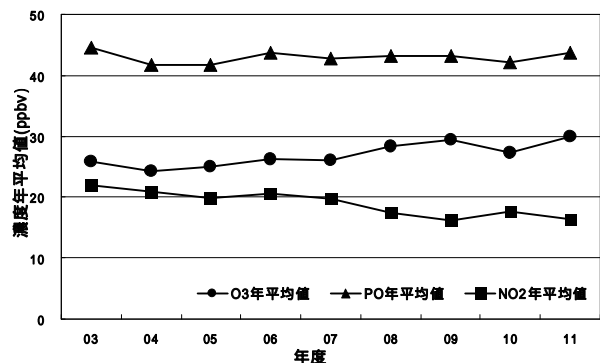


図6 O_3 、PO、 NO_2 濃度の年平均値の経年変化

た増減はみられなかった。また、NO₂ 濃度は年間に 0.7ppbv 程度の減少がみられた。

さらに、P0 に含まれる O₃ 濃度の割合を図 7 に示した。明らかに P0 濃度に対する O₃ 濃度の割合が増加する傾向がみられた。つまり、P0 濃度が横ばい状態で NO₂ 濃度が減少傾向ならば、式 1 から O₃ 濃度が相対的に増加することになり、札幌における O₃ 濃度の増加傾向は NO₂ 濃度の減少が一因であり、流入及び発生する O₃ が増加した可能性は少ないと考えられる。

4. 結 語

2008年度から4年間のO₃濃度は、衛研のO₃濃度範囲が18.7～52.3ppbv、滝野では21.1～57.9ppbv、山口では12.8～53.7ppbvであり、春季にピーク、夏季に底となる春一山型のパターンであり、パターンの変化はみられなかった。

衛研の O₃ 濃度が滝野や山口に比較して 10～15ppbv ほど低い値となり、NO による O₃ の消失の影響が大きいと考えられる。

滝野、山口の P0 濃度が夏季から秋季にかけ衛研より低下する原因として、郊外部では NO 以外の反応性の高いイソプレンやモノテルペン類等の BVOC の増大が考えられる。

BVOC成分の補正が可能であれば、都市部と郊外部の夏季、秋季のP0濃度もほぼ一致するものと考えられ、直近4年間の平均P0濃度は43ppbv前後を示すと思われる。

都市部の O₃ 濃度は緩やかな増加傾向を示したが、P0 濃度は 9 年間横ばい状態であった。これは NO₂ 濃度の減少による相対的な O₃ 濃度の増加と考え

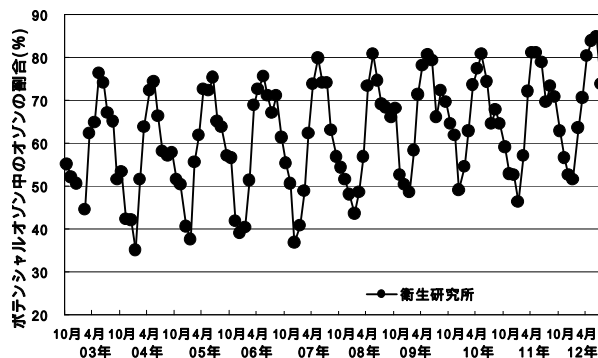


図 7 ポテンシャルオゾン中のオゾンの割合

られ、札幌地域に流入及び発生する O₃ が増加した可能性は少ないと思われる。

5. 文 献

- 1) 光化学オキシダント・対流圏オゾン検討会報告書中間報告,平成 19 年 12 年.
- 2) 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.
- 3) 酸性雨研究センター：増え続ける対流圏オゾンの脅威, 2006.
- 4) 横浜市環境科学研究所：短期暴露用拡散型サンプ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, 平成 22 年 8 月.
- 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.
- 6) 恵花孝昭, 野口泉, 立野英嗣, 他：札幌市衛生研究所年報, 35, 60 -65, 2008.
- 7) 環境儀, 45 号, 国立環境研究所.
http://www.nies.go.jp/kanko/kankyogi/40/04-09_1.html