

道内の対流圏オゾンの時間空間的調査結果

山口高志、野口 泉

要 約

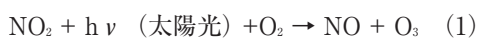
近年、対流圏オゾン（以下 O_3 ）の増加が懸念されている。しかし、北海道内の O_3 測定局の多くは都市部や工業地域に位置し、全体での濃度分布が把握されていなかった。このため O_3 濃度分布を把握するため、道内各地で春期（2011年4-6月）の O_3 濃度測定を行った。また道内広域の長期的な O_3 濃度の傾向を明らかにするため札幌市、苫小牧の1980年代以降のデータを検討した。これらの結果、濃度分布では概ね道南西部、山岳地域で高く、内陸部で低い傾向にあること、濃度の高い地点では本調査で最も濃度の減少した6月でも植物に影響がある閾値の濃度40ppbを月平均値でも上回ることが確認された。長期変化では O_3 濃度の上昇傾向が示されたが、都市域の大気汚染物質濃度変化も影響していると考えられた。また特に北海道南西部日本海側及び山岳地域では長距離輸送の影響が示唆されたことから、道内の O_3 モニタリング体制をより効率的に再構築することが望まれる。

Key Words: 光化学オキシダント、オゾン、越境大気汚染

1. はじめに

我が国においては、大気汚染に係る環境基準項目の一つとして「光化学オキシダント」が定められている。「光化学オキシダント」は大気中に存在する酸化性物質の総称であるが、その主成分はオゾンであり、平成8年の環境庁告示第73号によりオゾンの測定値をもって光化学オキシダントの値として差し支えないとされている。また我々の生活する地表付近の大気中に存在するオゾンは、いわゆる「オゾン層」としてよく知られている成層圏オゾンと区別するため対流圏オゾン（以下 O_3 ）と呼ばれている。 O_3 は反応性に富むガス状物質であり、殺菌など有用な利用法がある一方で、環境中に高濃度に存在すると人の健康や植物生長へ悪影響があることが知られている¹⁾。植物へ影響する O_3 濃度の指標として大気中 O_3 濃度の累積値であるAOT40や O_3 沈着量（植物による吸収量）に基づく指標が提案されているが、いずれも O_3 の一時間値濃度を把握することが必要である。

この O_3 は都市部の排ガスに含まれる一酸化窒素（以下NO）や二酸化窒素（以下 NO_2 ）などの大気汚染物質と反応する。



この二つの反応だけであれば、 O_3 は式(1)で生成し、式(2)で消滅することで全体量としては変化しない。しかし、大

気中に過酸化ラジカル（ HO_2 、 RO_2 ）が存在すると、



となり、NOによる O_3 の消費以外に NO_2 が生成される。そしてこの NO_2 から式(1)により O_3 が生成される。過酸化ラジカルは大気中炭化水素などと太陽光の光酸化反応により生成される。これらの反応のため、自動車排ガスなどにより窒素酸化物、炭化水素が大気中に高濃度に供給される大都市圏ではしばしば晴天時に高濃度の O_3 が生成される。この O_3 により、関東近郊の稲作等へは金額にして210億円の悪影響があると報告されている²⁾。

一方、近年中国における窒素酸化物排出量の増加とそれに伴い生成された高濃度の O_3 を含む大気汚染物質の日本方面への移流が懸念されている³⁾。

北海道内では O_3 測定局の多くは都市部や工業地域に位置し、田園地域には設置されていない。これは、大気汚染物質濃度の高い都市部以外で高濃度 O_3 が想定されていなかったためである。しかし、 O_3 が移流により輸送された場合は、都市部では式(2)の反応により減少した O_3 を測定する場合がある⁴⁾。また移流による大気汚染物質は都市部、郊外の区別無く広域へ輸送されることから、郊外の方が都市部よりも O_3 濃度が高くなることが考えられる。実際に、北海道・東北では都市部よりも田園や遠隔地域で O_3 濃度が高いことが認められており、⁵⁾月平均濃度でも植物影響のあるとされる40ppbを越える地点が報告されている⁵⁾。

共著者：甲田裕幸、中津智史（中央農業試験場）、大野泰之（林業試験場）



図1 濃度分布測定地点
 (● : 測定地点, ○ : 常時監視局)

これらのことから北海道全体のO₃濃度の傾向を把握するため、環境省による大気モニタリングデータ(利尻、札幌)にあわせて北海道、苫小牧市、札幌市の常時監視局と環境科学研究センターが独自に設置している摩周湖のO₃測定装置のデータを検討してきた⁶⁾。

2011年はそれらに加え「対流圏オゾン等による植物影響検討会」を中心として、北海道立総合研究機構内の他機関と協力し、パッシブサンプラーを用いて春期(4-6月)の道内の各地域でO₃濃度測定を行った(図1)。パッシブサンプラーによる測定は月平均値であるため自動測定機と比較すると時間分解能は劣るが、多点に低コストで設置できる長所がある。今回これらの結果を報告する。

2. 方法

2.1 自動測定機データ

北海道内でのO₃濃度の空間分布を検討するため、2008年度の国設酸性雨測定局(利尻)、国設大気測定局(札幌)、苫小牧市測定局(勇払)、北海道測定局(上厚真)および摩周湖のO₃濃度測定データを比較した(図2)。また長期的傾向の把握のため、札幌市測定局(市内9局)の1980-2008年のデータを検討した。札幌市の測定局は冬期に未測定の地点があるため、集計期間を4-8月とした。また前述した都市部でのNOとの反応によるO₃の減少を補正したポテンシャルO₃(以下PO)を次の式により求めた⁷⁾。

$$PO = O_3 + NO_2 - 0.1NO_x$$

2.2 濃度分布調査

調査地点は図1のとおり、調査期間は2011年4-6月である。測定は1ヶ月月に行った。

測定には小川商会製短期曝露型パッシブサンプラーを用い、全国環境研協議会の全国調査と同様の手法で行った⁵⁾。

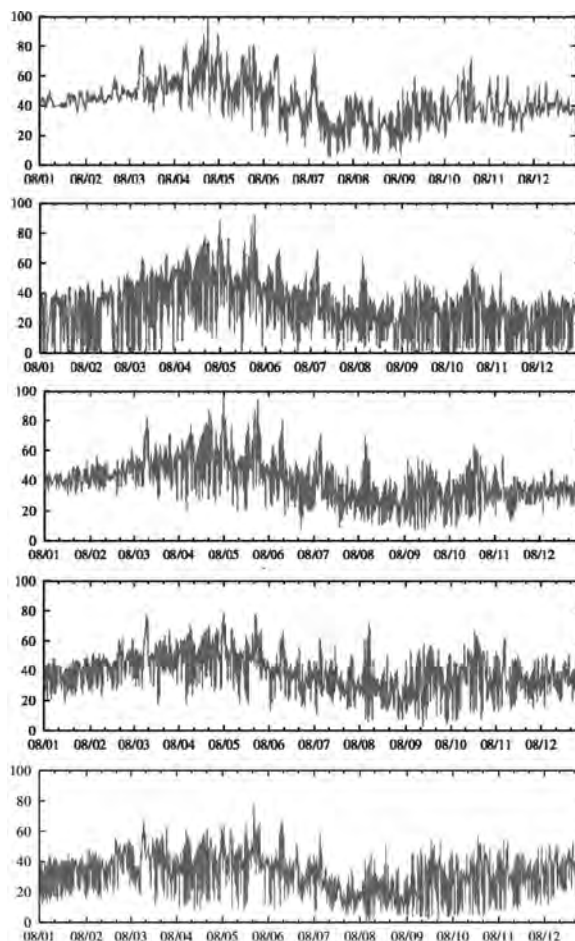


図2 利尻・札幌・苫小牧のPO・O₃濃度推移

項目はO₃、NO_x、NO₂である。サンプラーを回収後、捕集ろ紙から測定対象物質を抽出し、イオンクロマトグラフ(DIONEX ICS-2000)で分析した。曝露時間および対象物質濃度から測定期間中の平均ガス濃度を求めた。パッシブサンプラーによる測定値は自動測定機で並行測定を行っている地点で自動測定機の結果と比較し測定精度を検証した。

3. 結果と考察

3.1 自動測定機データの検討結果

2008年の利尻、札幌、苫小牧のO₃およびPO濃度の一時間値を図2に示す。なお利尻ではNO、NO₂濃度が低くPOはO₃とほぼ同一であるため省略した。

3.1.1 広域の濃度変動について

O₃の水への溶解度は小さいため、長距離海上を移動しても濃度はあまり減少しない。また、同様に雲水にも取り込まれにくく、上空でも濃度減少は小さい。このため、O₃を含む気塊が海上を輸送されてきた場合、地上への上陸後に、地表面への沈着や地表近くに存在する自然、人為由来の粒子・ガス等との反応により減少する。このため大気の

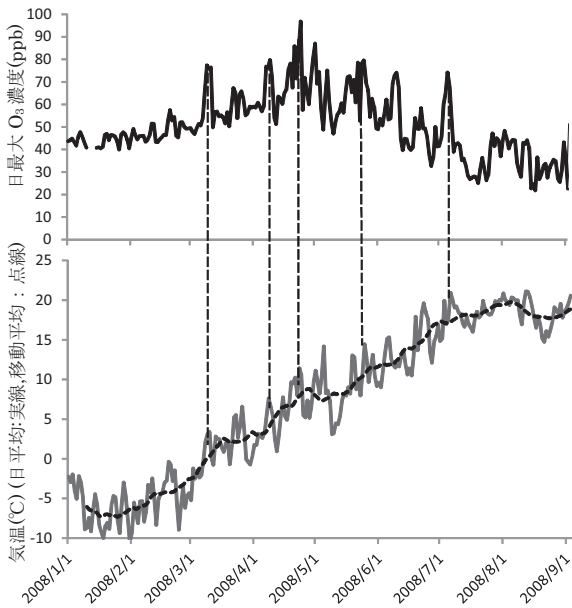


図3 利尻の日最大O₃濃度（上）と気温（下）の変化

安定した状態では地表付近のO₃濃度は低く、上空で高い。しかし日中は対流により大気が混合されるため地表付近でもO₃濃度が上昇する。これが日内変動となる。逆に上空では対流による多少の増減はあるが、沈着がないため濃度変動は小さい。このことから山岳部では上空の濃度を反映して日内変動が小さい。また、海岸部や利尻などの離島でも輸送された気塊が直接影響するため日内変動が少ない（図2）。札幌のO₃濃度は日内変動が大きい、NOによる影響を補正したPO濃度では利尻のO₃濃度とよく似た挙動を示した。このことから、利尻-札幌間の広域に流入するO₃濃度は概ね等しいことが示唆され、札幌-利尻間の郊外沿岸部は利尻と同程度のO₃濃度であると推定される。しかし、札幌のPO濃度と利尻のO₃濃度の差は小さくなるものの幾分の違いが残る。この原因として札幌は海に囲まれた利尻に比べO₃の地表面への沈着が大きいことに加え市内で発生する大気汚染物質などの地域的な影響が考えられる。また、利尻と札幌に異なるO₃濃度の流入する場合等も考えられた。このことについては今後検討が必要である。

同様に苫小牧地域沿岸部（勇払局）および内陸部（上厚真局）でPO濃度を検討した（図2）。沿岸部は利尻と比較すると高濃度のピークが低い傾向にあるが、全般的には札幌とよく似た推移を示した。一方、内陸部は夜間の減少などPO濃度でも依然として日内変動が大きく、地表への沈着等が大きく影響していると考えられる。

従って、苫小牧地域では流入する大気中O₃濃度は概ね札幌と同程度であり利尻とも大きくは異ならないと考えられる。しかし、海上から陸上へ輸送された後に地表面への沈着などによりO₃が減少し、その程度は内陸部でより強いことが示唆される。

また利尻、札幌に摩周湖も合わせた3地点で高濃度イベント時のPO濃度の増減が良く一致することが報告されている⁶⁾。このことから移流による大気汚染物質は北海道全体を覆うように広がっていると考えられた。そこで2008年について、利尻の日最大O₃濃度と日平均気温の比較を行った（図3）。日の平均気温が10日間の移動平均気温と比較して高い時期にO₃濃度も高くなる傾向にあることが分かる。この原因としてO₃など大気汚染物質を高濃度に含む気塊が南方から移流し、利尻から札幌にかけての地表面に達することで気温と同時にO₃など大気汚染物質濃度の上昇が観測されることがあるためと考えられる。

以上のことから、北海道に流入するO₃濃度は概ね等しく、離島や沿岸域、山岳部ではそれを反映して広域でほぼ同様のO₃濃度の増減を示す。しかしそれ以外の地域では大気汚染物質との反応や沈着による影響があると示唆される。

3.1.2 空間的同質性の検証

北海道の広域に同程度のO₃濃度の気塊が流入するという前述の推定が正しければ札幌市内では地点に依らず同程度のO₃が流入すると考えられる。この検証のため、札幌市測定局のデータから1980年-2008年のO₃濃度とPO濃度の経年変化を比較した（図4）。一部地点で秋冬期は未測定なため、市内8地点の4-8月平均濃度とした。この結果、O₃濃度は地点毎に異なるが、PO濃度は概ね一致する傾向にあった。このことから、季節平均値であれば札幌市内はほぼ同一のPO濃度であり、前述の利尻-札幌間で広域のO₃濃度が同程度であるという推測と矛盾しない。

3.1.3 長期傾向

・経年変化（札幌市）

O₃濃度は1980年代に20ppb前後だったが2000年代には大半の局が20ppbを上回り、概ね増加傾向が認められる（図4）。しかしPO濃度では1980年代に30ppb程度であり、1990年代に40ppb前後まで増加が認められるが、2000年以降は増加が認められない地点が多い。このことから都市部のO₃濃度の増加にはNO_x排出量削減に伴うNO濃度減少の寄与が示唆される⁸⁾。

・月別変化（札幌、苫小牧）

札幌（白石）と苫小牧（勇払）での1980年代（1980-1989年）と2000年代（2000-2008年）の各月平均O₃濃度およびPO濃度の比較を行った（図5）。この結果、両地点で比較した全ての月で増加傾向が認められた。

これらのことから、概ね1980年代以降に札幌および苫小牧の両地域でO₃濃度が上昇したと推測される。しかし、これらは都市部に集中しているため、前述のようにNO_x排出量削減の影響も強く含まれていると推測される。このことから北海道全体の長期的な大気モニタリングには郊外

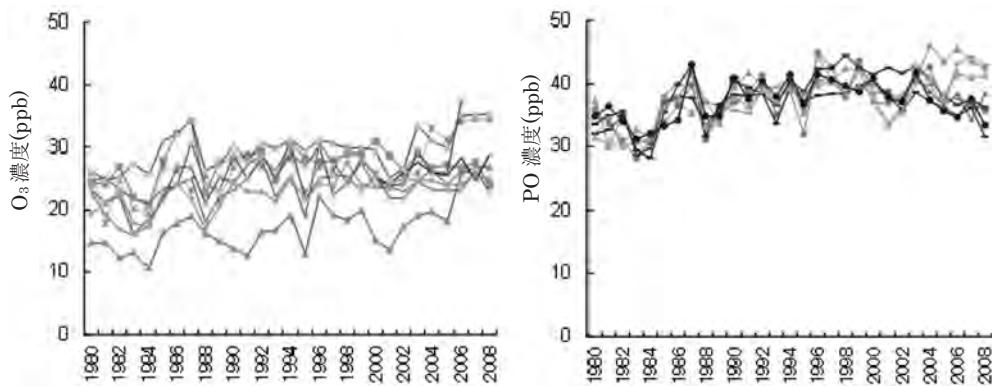


図4 札幌市内複数局のO₃濃度(左)とPO濃度(右)の4-8月の平均値

での継続した測定が必要である。

また今回用いた札幌市のデータは4-8月のみのであることに加え1980年代以降のオキシダント測定方法がヨウ化カリウム法から紫外吸収法へ変更されたことや同じヨウ化カリウム法でも自動洗浄機能の付加など、測定方法の変遷による影響も考えられる。またNO_xも測定方法に変更が加えられてきたことから、長期的なO₃およびPOの傾向については今後より詳細な検討が必要である。

3.2 O₃濃度分布測定結果について

各地点の月平均濃度測定結果を図6に示す。各月の濃度の積み立てグラフとなる。全体的に4月が最も高く6月にかけて減少傾向にあったが、その中で江差、長沼、摩周湖が高い傾向にあり、6月でも植物への影響の閾値とされる40ppbを越えていた。

前述のように北海道へ流入するO₃濃度は概ね等しいと考えられるが、地表付近でのO₃濃度は沈着などの影響を受けることを考慮すると、越境大気汚染に直接曝露される江差など日本海側海岸部や摩周湖のような山頂部で高く、内陸部で低いことは妥当な結果である。しかし長沼は内陸部に位置しながらも高い結果となり、これについては今後検討が必要である。

逆に、黒松内は道西部に位置し、海岸からも近いが、最も濃度が低かった。これは黒松内の地形などが影響しているのではないかと考えられる。

4. まとめ

本研究により北海道内のO₃濃度の長期的変化と春期の北海道のO₃濃度の傾向が明らかとなった。

長期的なO₃濃度は上昇傾向にあるものの、最近の2000年以降では明確でなく、これには各種大気汚染物質の規制による都市部大気環境の変化も考慮する必要がある。

自動測定機データの比較結果から、北海道全体へ流入するO₃濃度は概ね等しいが、大気汚染物質や沈着などの影響

により各地点のO₃濃度が異なると推測される。

濃度分布調査結果からは、北海道の南西部、特に西側海岸地域と、道東でも摩周湖など山頂域ではO₃濃度が高いことが確認された。また地点により濃度は大きく異なり、上記の推測を裏付ける結果となった。特に黒松内は北海道西部に位置するがO₃濃度が最も低く、地表付近のO₃濃度へは地形や気象の影響が大きいと考えられる。

また長距離輸送される大気汚染物質については総観的な気象の影響も検討する必要がある。高濃度O₃は農作物や自然植生の成長に影響すると報告されていることから⁹⁾¹⁰⁾、道内においても特に高山域の希少種や道内に特徴的な農産物への影響の実態把握が検討されるべきである。

これらのことから、北海道西部海岸地域および高山地域に加え、地形の影響を考慮できるよう盆地や代表的な平野部をあわせた北海道全体での継続的な多点モニタリング体制の構築やモデルシミュレーションの利用が今後必要である。

参考文献

- 1) Ashmore, M., Emberson, L., Karlsson, P. E. & Pleijel, H. (2004) .New directions: A new generation of ozone critical levels for the protection of vegetation in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2213-2214
- 2) TAKAGI, K. & OHARA, T. (2003) .Estimation of Ozone Impact on Plants by Damage Functions in the Kanto area, *Journal of Japan Society for Atmospheric Environment*, 38, 205-216
- 3) 秋元肇 (2006) .大気汚染物質の大陸間輸送と半球規模の汚染, *Journal of Japan Society for Atmospheric Environment*, 41, A1-A8
- 4) TAKEKAWA, H. & MINOURA, H. (2000) .Studies of Air Quality in Urban Atmosphere. Photochemical Reaction in Polluted Air., *R&D Review of Toyota CRDL*, 35, 13-20

- 5) 全国環境研協議会酸性雨広域大気汚染調査研究部 (2009) . Acid deposition survey in Japan, phase 4 (2008) (1), *Journal of Environmental Laboratories Association*, 34, 193-223
- 6) 野口泉 et al. (2010) .摩周湖における対流圏オゾン濃度とその植物影響, 第17回大気環境学会北海道・東北支部学術集会,
- 7) 木村富士男 (1978) .近似解法によるNO, NO₂, O₃の反応拡散モデル, *大気汚染研究*, 13, 67-75
- 8) 板野泰之 (2011) .Photochemical air pollution measure in Osaka City and advance in the evaluation technique, *Journal of resources and environment*, 47, 45-49
- 9) Izuta, T., Kobayashi, T., Matsumura, H., Kohno, Y. & Koike, T. (1998) .Visible foliar injuries induced by simulated acid rain in several Japanese forest tree species, *For. Resour. Environ*, 36, 9-14
- 10) Izuta, T. & Nakaji, T. (2003) .Effects of high nitrogen load and ozone on forest tree species, *Eurasian Journal of Forest Research*, 6, 155-170

Temporal and special change of tropospheric ozone in Hokkaido.

Takashi Yamaguchi, Izumi Noguchi, Hiroyuki Kouda,
Satoshi Nakatsu, Yasuyuki Ohno.

Abstract

Recently, the increase of oxidant concentration in ambient air was reported. Its affection was thought to spread widely, for example, whole Hokkaido. However, the air pollutants monitoring stations were unevenly distributed in urban area. Thus, the aim of this study was to grasp ozone distribution in Hokkaido and to validate the change of ozone concentration in last 30 years.

Ozone concentration measurement in whole Hokkaido was carried out by using passive sampler from April to June in 2011. The results suggested that the ozone concentration tend to be high in south west part of Hokkaido and in altitude area, and be low at inland area.

As the result of temporal change of ozone concentration, it suggested that PO didn't appear clear trend after 2000, though ozone concentration itself has been increasing for these three decades. It was considered that the reduction of nitrogen oxides emission could contribute to ozone increase in urban area.

From these results, it is necessary to reconstruct of ozone monitoring system in Hokkaido.

Key Words: Ozone, Long Range Transported Air

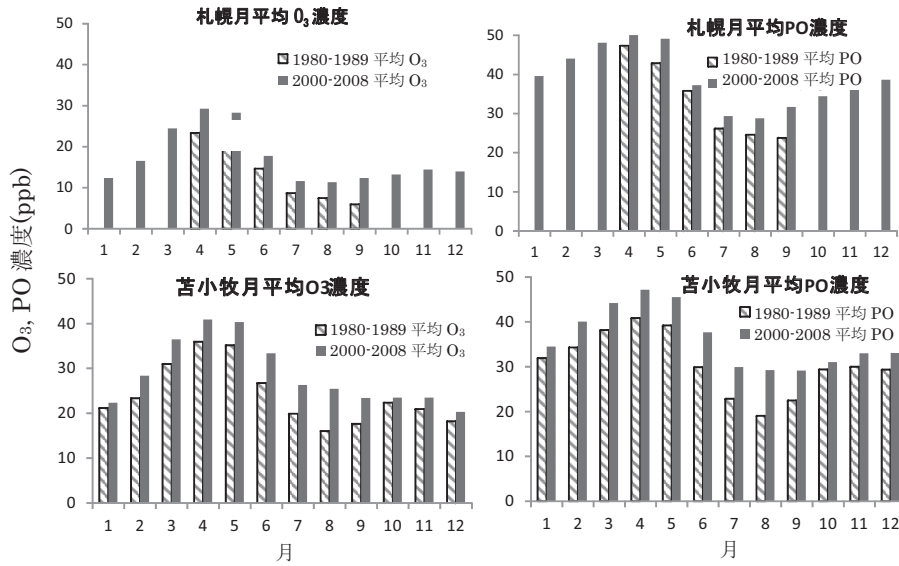


図5 札幌（白石）と苫小牧（勇払）の1980年代と2000年代の月平均O₃濃度，PO濃度
*札幌市のデータは4-8月のみの比較を行った。

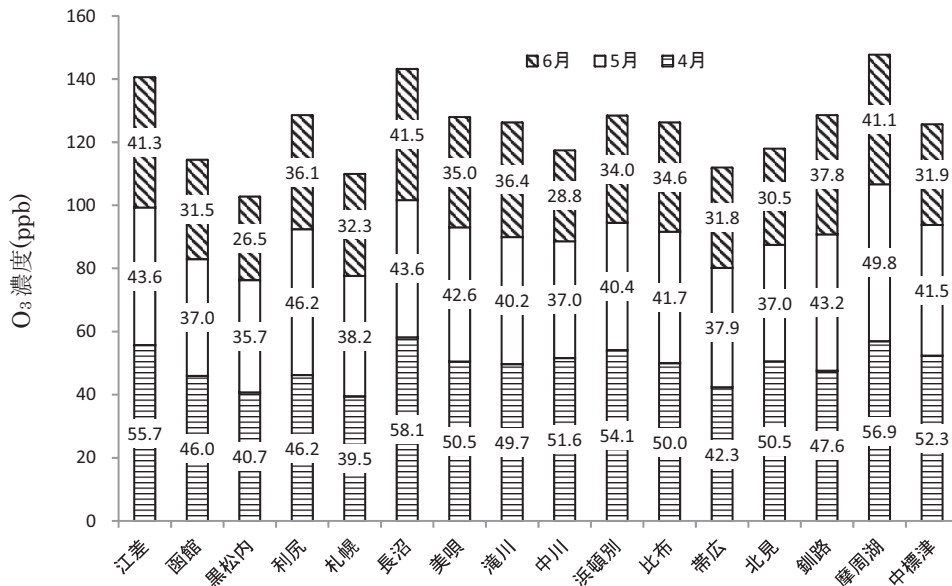


図6 各地点の4-6月のO₃濃度