

&lt;報 文&gt;

## 石川県能登地域における

## 大気中オゾンの動態に関する研究\*

太田 聡<sup>1,2)</sup>・横江 斉<sup>1,2)</sup>・藤澤 明子<sup>1)</sup>  
湯浅 道世<sup>1)</sup>・北村 守次<sup>1)</sup>

キーワード ①光化学オキシダント ②オゾン ③標高別測定 ④大気安定度 ⑤後方流跡線

## 要 旨

石川県の北部、能登地域におけるオゾンの動態を調査するため、パッシブ測定による標高別期間濃度変化と移動測定車による標高の異なる近接する2地点間におけるオゾン等の1時間値濃度を測定した。NaNO<sub>2</sub>含浸ろ紙等を用いたパッシブ測定から、オゾンは標高が高いところでも濃度が下がらず、地上発生源に影響される二酸化硫黄濃度とは標高よる濃度変化に違いが見られた。移動測定車による1時間値濃度と火力発電所煙突に付けられた高度別温度計の結果からオゾンの日変化は大気の安定状態と関係があることが示唆された。また、後方流跡線解析を行い、オゾンが高濃度になる条件を検討した。

## 1. はじめに

日本海側沿岸地域では、春から夏の晴天時で日射量が多い時に、光化学オキシダントが高濃度で観測される。石川県においても平成14年5月22日と平成16年6月5日に、いずれも能登半島の七尾地域(七尾市ほか4町(いずれも当時の市町村制による))、**図1**で緊急時における「注意報」に準ずる「光化学スモッグ予報」が発令された。

能登地域は、県内の常時監視測定結果からも大気の清浄な地域であり(**表1**)、「予報」発令時にもオゾン(O<sub>3</sub>)濃度以外の汚染物質の濃度は高濃度ではなかった。

このことから、能登地域における春から夏のO<sub>3</sub>濃度の上昇がこれまで考えられてきた大気汚染物質による二次生成のみに由来するとは考えに

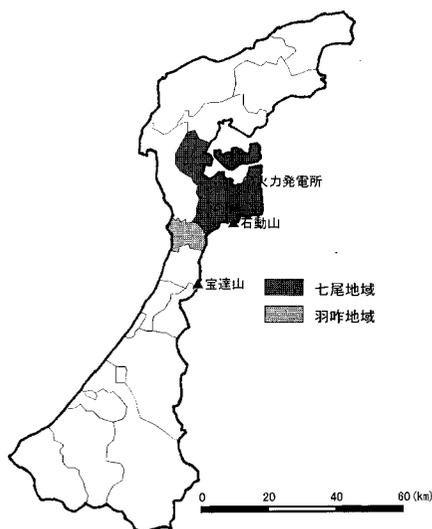


図1 能登におけるオキシダント緊急時発令地域

\*Research on Dynamics of Atmospheric Ozone in the Noto Region in Ishikawa Prefecture

<sup>1)</sup>Satoru OHTA, Hitoshi YOKOE, Akiko FUJISAWA, Michiyo YUASA, Moritsugu KITAMURA (石川県保健環境センター) Ishikawa Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science

<sup>2)</sup>Satoru OHTA, Hitoshi YOKOE (現・石川県環境安全部廃棄物対策課) at present, Ishikawa Prefectural Environment and Safety Affairs Department, Waste Management Division

く。

北陸地方の春季における O<sub>3</sub>高濃度発生機構の一つとして、加藤ら<sup>1)</sup>が成層圏 O<sub>3</sub>の沈降を指摘していることもあり、能登地域における O<sub>3</sub>の挙動を探るため、今回、高度との関係について調査検討を行った。

## 2. 調査方法

### 2.1 N式パッシブ法による標高別濃度測定

汚染物質である硝酸(HNO<sub>3</sub>)、二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)およびO<sub>3</sub>の標高別濃度変化を調べるため、大気中の乾性沈着の簡易測定として全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部で検討されてきたN式パッシブサンプラ<sup>2)</sup>を用いた。ろ紙の調製方法およびサンプリング方法は全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部の方法に準じた。

測定は、標高別のO<sub>3</sub>濃度の差を調べるために能登最高峰の宝達山(標高637m)で4か所(宝達山系、標高20m, 101m, 285m, 620mの各地点)、能登中部地域で石動山(標高565m)山頂付近(標高450m)の1か所と麓にある鹿島大気測定局(標高74m, 以下「鹿島局」)の6か所で行った(表2)。

測定期間は、O<sub>3</sub>が高濃度になりやすい2003年5月から7月までの8週間とし、1週間ごとにろ紙を交換した。

回収したろ紙は超純水により抽出・ろ過後、ろ液をイオンクロマトグラフ(横河製IC7000)で分析した。

表1 石川県内地域別大気汚染年平均値(2004年度)

	SO <sub>2</sub> (ppm)	NO (ppm)	NO <sub>2</sub> (ppm)	Ox (ppm)	SPM (mg/m <sup>3</sup> )
金沢市内	0.003	0.004	0.012	0.033	0.020
加賀	0.003	0.004	0.012	0.034	0.030
能登	0.002	0.002	0.004	0.039	0.019

※光化学オキシダントについては昼間の1時間値平均値

表2 N式パッシブサンプラ設置場所一覧

No.	設置場所	標高(m)	山頂までの距離(km)	備考
1	宝達山山頂付近	620	0	旧宝達山中継局
2	宝達山中腹	285	2.3	県有林案内板
3	宝達山麓	101	3.6	畜産総合センター
4	宝達山直近平地	20	5.2	冬野公民館
5	石動山山頂付近	450	0	石動山資料館
6	鹿島局	74	4.7	鹿島町役場敷地内

### 2.2 自動測定機による石動山山頂と山ろく濃度測定

移動測定車を石動山山頂付近(標高450m)に設置して、麓にある鹿島局の大気汚染物質濃度と比較した。測定は2004年5月14日~6月4日までの3週間行った。移動測定車および鹿島局の測定項目はSO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, Ox, 浮遊粒子状物質(SPM)とした。このうちSO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, Oxの測定は移動測定車, 鹿島局とも乾式測定法を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3.1 N式パッシブ法による標高別濃度変化

N式パッシブ法(以下「パッシブ法」)によるO<sub>3</sub>濃度と考えられるNaNO<sub>2</sub>含浸ろ紙のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を宝達山及び石動山の標高別に図2, 3に、SO<sub>2</sub>濃度と考えられるポリアミドろ紙のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を図4, 5に、また、HNO<sub>3</sub>濃度と考えられるポリアミドろ紙のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を図6, 7に示す。

宝達山では、いずれの項目もほとんどの期間で平地(20m)より麓(101m)が高濃度であった。

一方、麓より標高の高い地点でのSO<sub>2</sub>やHNO<sub>3</sub>は、SO<sub>2</sub>の第1週(5/27~6/3)を除き、標高が高

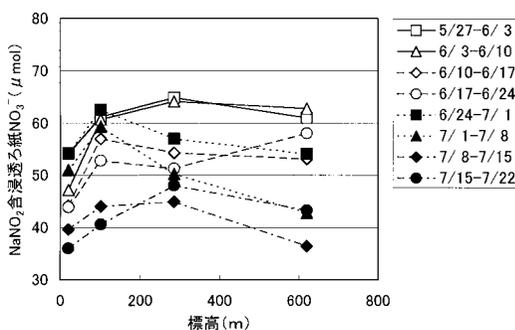


図2 O<sub>3</sub>酸化によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の標高別濃度分布(宝達山)

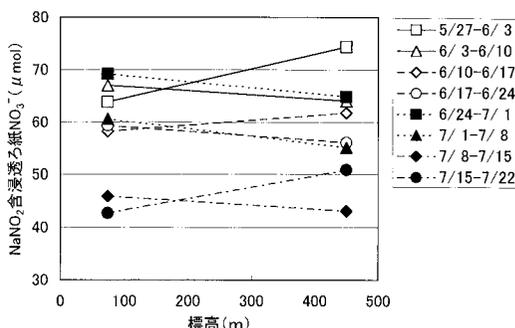


図3 O<sub>3</sub>酸化によるNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の標高別濃度分布(石動山)

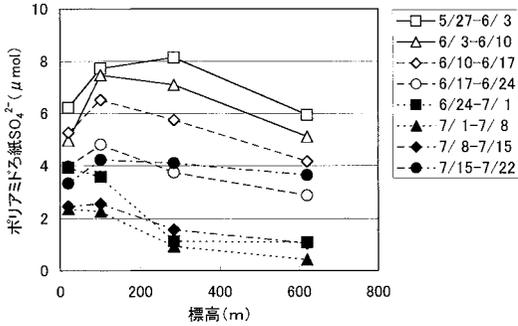


図4 ポリアミドろ紙  $SO_4^{2-}$  の標高別濃度分布(宝達山)

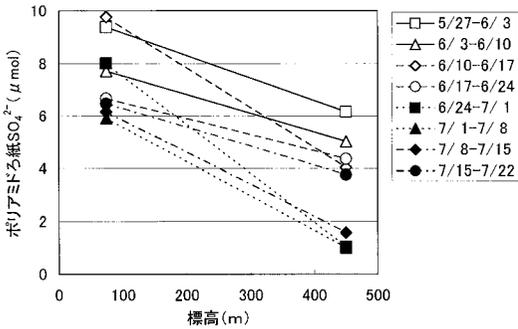


図5 ポリアミドろ紙  $SO_4^{2-}$  の標高別濃度分布(石動山)

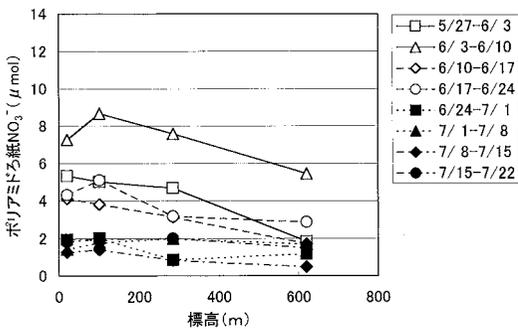


図6 ポリアミドろ紙  $NO_3^-$  の標高別濃度分布(宝達山)

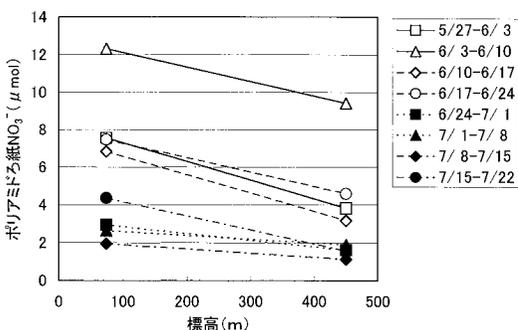


図7 ポリアミドろ紙  $NO_3^-$  の標高別濃度分布(石動山)

くなるにつれ濃度の減少傾向がみられた。

しかし、 $O_3$ は、第1週、第2週(6/3~6/10)および第8週(7/15~7/22)には平地から宝達山中腹(285m)にかけて濃度の上昇があり、 $SO_2$ や $HNO_3$ と異なる標高別濃度分布がみられた。

石動山においても第1週、第3週(6/10~6/17)および第8週で宝達山と同様に山頂付近(450m)が麓の鹿島局(74m)より $O_3$ 濃度が高くなるがあった。

$O_3$ が地上より上空で高濃度になることについては、堤ら<sup>3)</sup>の富士山山頂での $O_3$ 観測などでも見られる。この原因については加藤ら<sup>1)</sup>が示した成層圏 $O_3$ の沈降の外にも、白井ら<sup>4)</sup>が指摘する都市上空の $O_3$ 生成や秋元ら<sup>5)</sup>の示した東アジアオゾン<sup>5)</sup>の日本への影響なども考えられる。

3.2 大気汚染自動測定機による山頂濃度の比較

$SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$ およびSPMの1時間値濃度の石動山山頂と鹿島局との比較をそれぞれ図8~11に示す。また、それぞれの測定場所における時刻別濃度を図12~15に示す。

$O_3$ 濃度(図10)にはいくつか特徴が見られる。ま

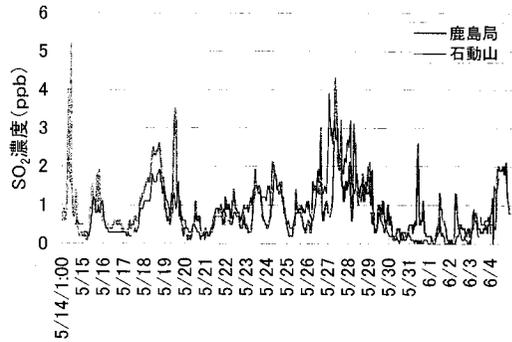


図8 石動山, 鹿島局  $SO_2$  濃度比較

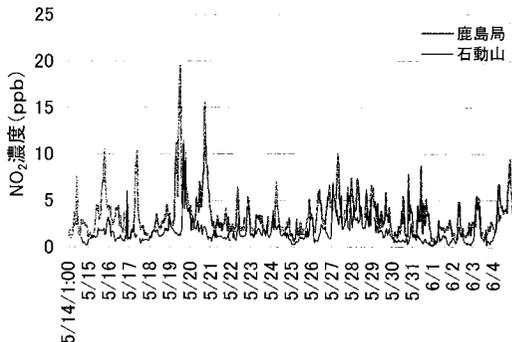


図9 石動山, 鹿島局  $NO_2$  濃度比較

ず、鹿島局では昼間に濃度が高くなり、夜間に濃度が低下する日変動がはっきり見られるが、石動山山頂では夜間の濃度低下幅が小さく、日変動が明瞭ではない。鹿島局での日最大値と、同時刻の石動山山頂での濃度には大差なく、時刻別平均濃度(図14)においても日中の11時から17時までは石動山山頂と鹿島局の時刻別平均濃度に差は見られない。しかし、日没後において鹿島局の濃度は

下がるが石動山山頂では濃度変化が少なく、2地点間の濃度に差が生じる。

また、測定期間中の5月18日に鹿島局において夜間のO<sub>3</sub>濃度が下がらない現象が見られた。

SO<sub>2</sub>濃度(図8)については、おおむね麓の鹿島局で石動山山頂より日最大値が高いが、期間全体の平均では大きな差異はなかった。23日夜から28日にかけて鹿島局では夜間に大きく濃度が下がる

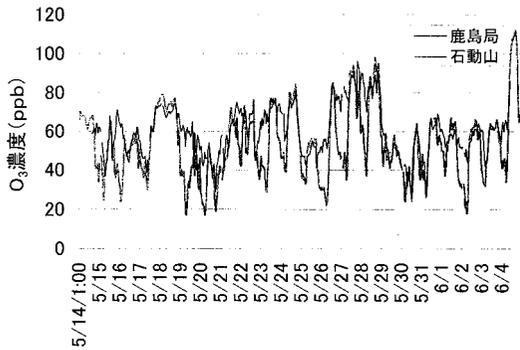


図10 石動山, 鹿島局 O<sub>3</sub> 濃度比較

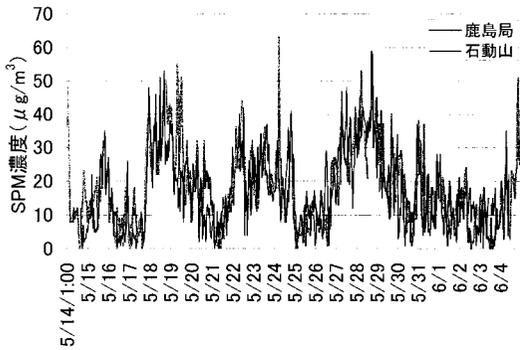


図11 石動山, 鹿島局 SPM 濃度比較

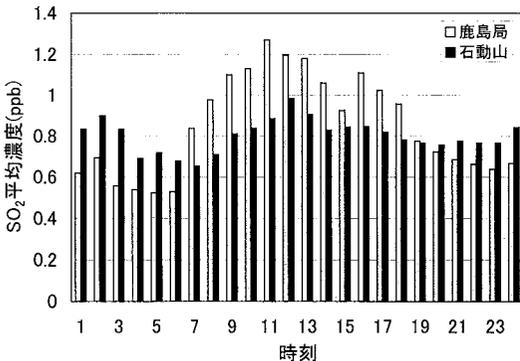


図12 石動山, 鹿島局 SO<sub>2</sub> 時系列濃度比較

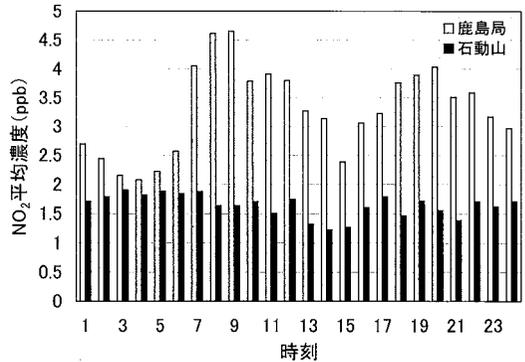


図13 石動山, 鹿島局 NO<sub>2</sub> 時系列濃度比較

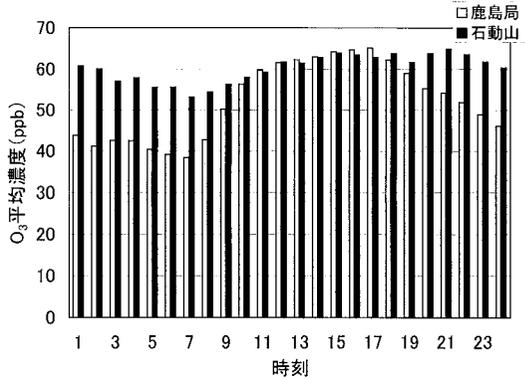


図14 石動山, 鹿島局 O<sub>3</sub> 時系列濃度比較

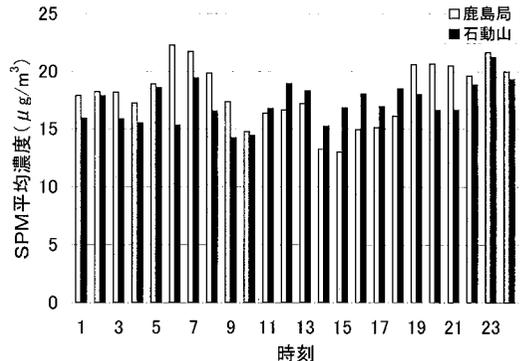


図15 石動山, 鹿島局 SPM 時系列濃度比較

日変化が見られた。全期間の時系列別平均濃度(図12)において日変化の傾向が見られ、日中は鹿島局、夜間は石動山山頂濃度が高くなっていた。

NO<sub>2</sub>濃度(図9)では、ほとんどの測定時刻で麓の鹿島局での濃度が石動山山頂より高くなっていた。図13からも同様な結果がみられたが夜半から明け方にかけて濃度差が縮まっていた。

SPM濃度(図11, 図15)については鹿島局及び石動山での差は見られなかった。

これらの麓と石動山山頂の測定結果比較では、麓と石動山山頂の汚染物質濃度日変動に違いが見られた。

NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>は地表付近での自動車排ガス等の汚染源が存在するため日中の鹿島局で高濃度になったと考えられる。

夜間は、地表面から大気の安定化が進み、石動山山頂と鹿島局の間で層を成し、濃度に差が生じたと推察される。とくに地上O<sub>3</sub>はNO等により消化されることから急速に低濃度化したと考えられる。

このように考えると、鹿島局と石動山山頂のO<sub>3</sub>濃度差は、大気の安定度に依存すると考えられることから、このことを検証するため鹿島局から約10km北方の石炭火力発電所の煙突に取り付けられている気温計のデータから大気安定度の指標となる値を求めて、O<sub>3</sub>濃度との比較を行った。

温度計は煙突の183mと10mに設置されており、1時間に一度の測定を行っている。測定された高度183m地点の気温と高度10m地点の気温の差をとって大気の安定状態を調べた。比較を行うO<sub>3</sub>濃度は同時刻の1時間値を用い、石動山山頂の濃度から鹿島局の濃度を引いた濃度差を用いた。

結果を図16に示す。大気が不安定になると考えられる温度差0付近の時刻では石動山山頂と鹿島局のO<sub>3</sub>濃度の差は小さく、大気が安定していると考えられる温度差がマイナスが大きくなった時刻では、O<sub>3</sub>濃度差も大きくなっていった。

大気の上層と地表の温度差とO<sub>3</sub>の濃度差の相関を図17に示す。大気の安定化(X軸方向で負になる)とともにO<sub>3</sub>濃度差が大きくなっていった。

また、夜間に鹿島局でO<sub>3</sub>濃度が下がらなかつ

た5月18日の夜には、高度183mと10mでの気温の差が生じていなかった。近年多く見られる、光化学オキシダントが夜間に濃度が下がらず、高濃度のまま翌日となる現象の一因に、大気の安定度が関係しているのではないかと考えられる。

上空の汚染物質が高濃度になることについては、先のパッシブ測定における考察で示したとおり、大陸からの汚染物質移流、海陸風による汚染物質の移流と上空での光化学反応、成層圏からのO<sub>3</sub>沈降が考えられる。鶴野ら<sup>6)</sup>のシミュレーションによると、大陸からの移流についてはO<sub>3</sub>だけでなくSO<sub>2</sub>やSPMについても同様であることが示されている。富山県での調査<sup>7)</sup>ではO<sub>3</sub>高濃度日にSPMの高濃度も観測される事例が報告されている。そこでO<sub>3</sub>とSO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, SPMの濃度変化を見るため、石動山における各項目の日平均値の変化を標準化したものを図18に示す。

O<sub>3</sub>の日平均値が高くなっている期間は5/18ごろ、5/21~24, 5/26~28および6/4の4回見られ

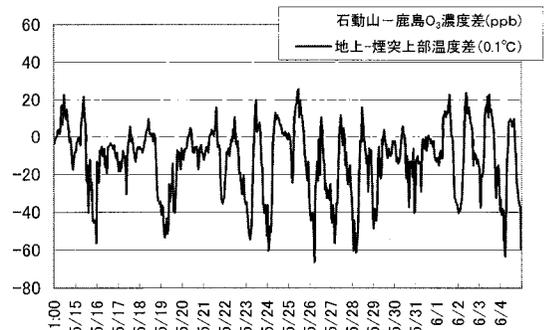


図16 標高によるO<sub>3</sub>濃度差と大気安定との関係

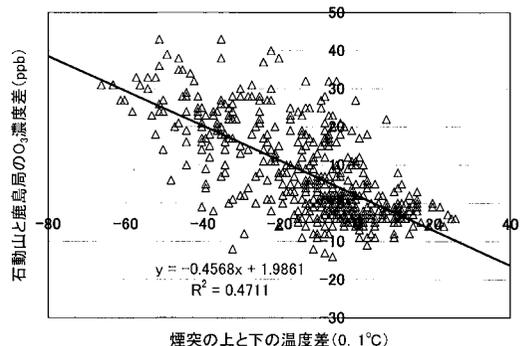


図17 標高によるO<sub>3</sub>濃度差と大気安定との相関

たが、SO<sub>2</sub>、SPMにおいても同期間に測定期間の平均値を上回る濃度であった。NO<sub>2</sub>もおおむね同様の傾向であるが5/21~24については期間平均値以下であった。

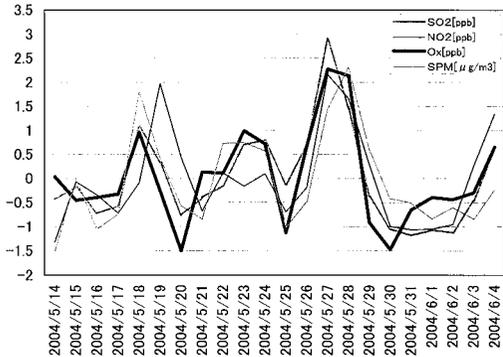
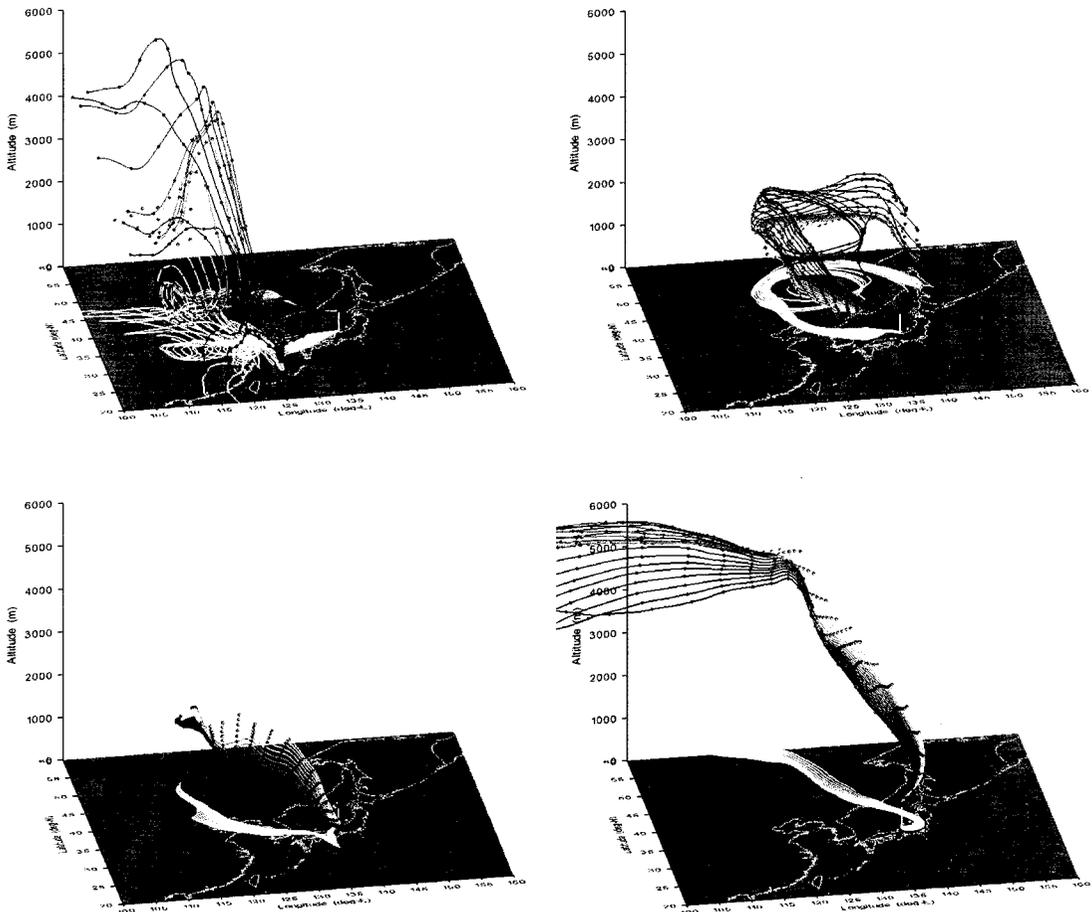


図18 石動山項目別濃度(標準化)

最後に石動山を取り巻く大気がどのような気塊移流による影響を受けているかを調べるために、石動山での測定期間の後方流跡線解析を、地球環境研究センターが公開しているMETEXを用いて行った。測定期間のうちO<sub>3</sub>濃度が期間平均値より高濃度であった期間の後方流跡線解析を図19に示す。解析は、石動山O<sub>3</sub>濃度が期間中高かった時間(5月18日2時、24日18時、27日20時、6月4日10時)を中心に24時間分について石動山山頂から168時間遡って計算をしている。図ではスタート時間が1時間ずつ異なる流跡線(時間が古いものから濃い線で表している)とその地上に投影された軌跡を、6時間ごとのドットをつけて示した。



高濃度出現日 左上:5/18 右上:5/24 左下:5/27 右下:6/4

図19 O<sub>3</sub>高濃度日の後方流跡線解析

O<sub>3</sub>高濃度期間中、2回について5,000m 上空からの移流が見られた。移流してきた大気がどのような地域の上空を通過して来たかを見ると、通過してきた高度が低かった2回についてはともに北京付近から朝鮮半島を通過していた。日本国内では山陰、関西、関東、日本海から直接と様々で、定まったコースは見られなかった。

#### 4. ま と め

能登地域におけるパッシブ測定からは標高により大気汚染物質濃度に違いがあり、SO<sub>2</sub>とHNO<sub>3</sub>は平地から麓にかけて濃度が上がり、それ以上標高が高くなると濃度が下がっていた。しかし、O<sub>3</sub>は麓より高くなっても濃度が上がり、山頂付近がもっとも濃度が高くなる場合があった。

鹿島局と石動山山頂の大気汚染物質の1時間値濃度比較からは、日中は同様の挙動をする濃度が夜間に鹿島局の濃度だけが下がる日変動がSO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>で見られた。この日変動は、付近の煙突に高度差をつけて設置された温度計から求めた大気安定化と関係が見られた。

後方流跡線解析の結果からは、能登地域のO<sub>3</sub>が高濃度になる際の気塊の移流が定まったコースをとることは確認できなかったが、石動山測定期

間中の高濃度時に大陸上では対流圏の中ほどの高さにあった気塊が日本上空付近で降下してくる現象が見られた。

今後、後方流跡線解析の解析期間及び解析開始地点を増やして解析を行い、能登地域のO<sub>3</sub>濃度に影響のある気塊の移流パターンを検討する必要がある。

---

#### — 参 考 文 献 —

- 1) 加藤央之, 藤田慎一, 西宮昌: 春季における地上オキシダント高濃度の発生機構 —北陸地方における解析—, 電力中央研究所報告, 1-58, 1985
- 2) 全国環境研協議会東海・近畿・北陸支部編: 大気中ガス成分パッシブ簡易測定法の検討, 環境化学, **10**, 281-289, 2000
- 3) 堤之智: 富士山頂での対流圏オゾンの振る舞いについて, 大気環境学会年会講演要旨集, 263-264, 1997
- 4) 白井真: 地域大気環境モデルを用いた光化学大気汚染の総合解析, 大気環境学会年会講演要旨集, 339-341, 2000
- 5) 秋元肇: 東アジアオゾン汚染の日本への影響, 資源環境対策, **39**, (11), 85-105, 2003
- 6) 鶴野伊津志: アジアスケールの越境物質輸送モデリング, 大気環境学会誌, **38**, (1), 1-12, 2003
- 7) 鳥山成一, 山崎敬久, 近藤隆之, 水畑剛, 奥村秀一, 水上昭弘, 神保高之, 木戸瑞佳, 日吉真一郎, 溝口俊明, 杉本伸夫, 松井一郎, 清水厚: ライダーを使った立山山岳地域, 富山平野におけるオキシダントおよび黄砂の高濃度測定事例, 環境科学, **15**, 269-285, 2005