

札幌におけるオゾン、窒素酸化物の連続測定

奥沢 和浩¹、河村 公隆¹、千貝 健²、福士 博樹²

1. 水・物質循環部門 大気環境分野
2. 技術部先端技術支援室

はじめに

対流圏の大気化学反応において、最も重要な化学種の一つにオゾン (O_3) がある。オゾンの大半は成層圏に存在し、対流圏に存在するオゾン量は大気中のオゾン総量の 10% に満たない。しかし、対流圏大気中では有機物の酸化、OH ラジカル生成など大気化学的に重要な役割を担っていることが知られている。対流圏オゾンは温室効果気体であり、二酸化炭素、メタンに次いで正の放射強制力を示す気体である (IPCC, 2007)。また、対流圏オゾンは、大気汚染物質であるオキシダントの大部分を占めており、光化学スモッグを引き起こし、呼吸器障害など健康被害や、農作物や森林にも被害を及ぼすことが知られている。

本研究での窒素酸化物 (NO_x) は、一酸化窒素 (NO) と二酸化窒素 (NO_2) の総和とする。一般に都市域での放出源としては、工場、自動車などの人為起源によるものからである。大気中に放出された NO_x の大部分は、NO であるが、大気輸送の過程で酸素と反応して NO_2 に酸化されるため、大気中では NO と NO_2 が共存する。これらの窒素酸化物は、日中、日射 (紫外線) により炭化水素と光化学反応を起こし、オゾンなどの光化学オキシダントを生成する。そのため、対流圏の窒素酸化物は、オゾンの前駆体として重要である。また、酸性雨の原因物質としても重要である。

本研究グループは、大気中の有機エアロゾルの研究を行っている。対流圏の有機エアロゾルは、直接放出 (一次生成) もしくは光化学反応 (二次生成) によって放出・生成される。多くの場合、有機エアロゾルは二次生成によるところが大きい。二次生成は、大気中の揮発性有機化合物が酸化剤 (オゾンや OH ラジカルなど) と反応し、生成した蒸気圧の低い化合物が凝縮もしくはすでに存在しているエアロゾルに吸着されることによる。この大気中の反応過程でオゾンが関与するため、有機エアロゾルの研究にはオゾンの観測も重要となる。

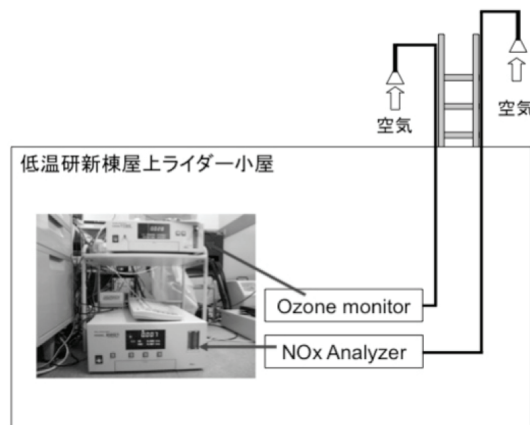


図 1 本観測の概略図

2008年7月に札幌における大気エアロゾルの物理特性・化学特性を明らかにする目的で本研究所屋上にて観測実験を行った (Physical and Chemical Characterization Experiment on Atmospheric Aerosols in Sapporo, 2008)。この際に、O₃とNO_xの連続観測を開始し、現在も継続中である。

依頼内容

本観測の概略図を図1に示す。Dylec社製のオゾン濃度計(以下、O₃計)と窒素酸化物計(以下、NO_x計)をそれぞれRS-232CケーブルでPCと接続し、ハイパーターミナルなどを使用することで測定値をリアルタイムで記録できる。しかし、O₃計、NO_x計から出力される信号には、濃度の信号しか出力されておらず、時間の出力が無い。そこで技術部先端技術支援室に、O₃計、NO_x計から出力されてくる測定値に、PCからの時間を同時に記録できるプログラムの作成を依頼した。またプログラムには、1時間毎に新しいファイルヘデータが自動的に書き込まれるような機能も追加するよう依頼した。

観測

O₃計、NO_x計は、本研究所新棟屋上のライダー小屋に設置した。オゾンの測定は紫外線吸収法で行った(Dylec社製 Model 1150)。一方、窒素酸化物の測定は、オゾンを用いた化学発光方式を用いてNO_x、NO、NO₂の測定を行った(Dylec社製 Model 2201)。測定は、2008年7月1日に開始し、2008年10月24日現在も測定を続けている。

結果

図2に2008年7月から9月までのオゾン、窒素酸化物の濃度変動を示す。また、表1に各月の最小・最大・平均濃度を示す。7月17日から8月13日の期間のオゾン濃度は、UVランプが故障し、両測定装置の運転を一時中断したためデータ欠損となっている。各月のオゾン濃度は、数~60 ppbvの範囲で変動した。また、夜間でも30 ppbv程度の高いオゾン濃度を示す日が存在した。これは、逆転層の形成、もしくは、汚染大気の流れによるものと考えられる。次に、各月のオゾンの平均濃度は、7月が最も高く35 ppbv次いで、9月の29 ppbv、8月の24 ppbvであった。窒素酸化物の濃度は、0~40 ppbvの範囲で変動した。しかし、各月の平均濃度は、4~5 ppbvとほぼ一定であった。

図3に月平均の日変化を示す。オゾンの各月の平均日変化は、12~15時に最大を示した。これは、一般的に都市域において、大気中のオゾンは日射による酸素や窒素酸化物などとの光化学反応により生成されるため、日中に極大を示す。一方、窒素酸化物は、6~9時と18~21時の2つの時間帯で濃度の極大を示す。窒素酸化物は、主に自動車の排気ガスから大気中に直接排出される。そのため、朝の通勤時間と夜の帰宅時間であるこの時間帯での濃度の増加が起こったと考えられる。

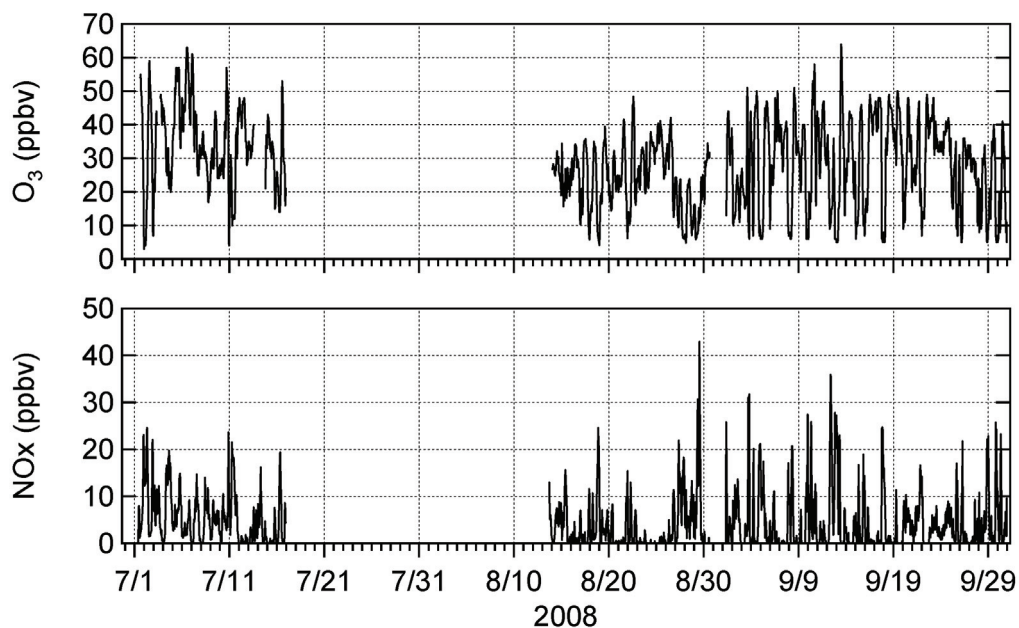


図 2. 2008 年 7 月から 9 月におけるオゾン、NO_x の経時変化

表 1. 2008 年 7 月から 9 月におけるオゾン、窒素酸化物の濃度

Month	O ₃			NO _x		
	Minimum	Maximum	Average	Minimum	Maximum	Average
July	3	63	35	0	25	5
August	4	48	24	0	43	4
September	5	64	29	0	36	4

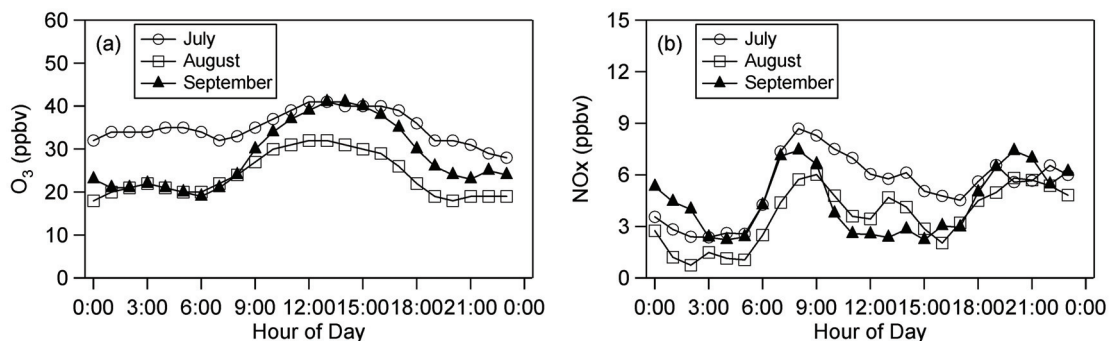


図 3. 2008 年 7 月、8 月、9 月における、(a) オゾンと (b) NO_x の平均日変化

今後の展望

降雪は、大気中の気体成分やエアロゾル粒子を大気中から除去する。雪によって除去された化学成分（例えば、海塩起源のハロゲン、揮発性の高い有機物、窒素酸化物など）は、日射により一部が再び大気中に放出され、雪中・雪面での光化学反応に関与する（Domine and Shepson, 2002）。特に雪面から放出された臭素などハロゲンは、光分解を受け対流圏のオゾンの分解やハロゲン化有機エアロゾルの生成に関与すると考えられる（Kawamura *et al.*, 2005）。実際春の北極では、ハロゲンが増加したときに対流圏オゾンは急減する現象が報告されている（Barrie *et al.*, 1988）。札幌でも同様の反応がおきている可能性があり、今後の観測でこの現象を確認したい。今後、オゾン濃度、窒素酸化物濃度の連続観測を続け、それと同時に積雪時にエアロゾルのサンプリングも行い、積雪面における大気化学反応を解明していきたいと考えている。

謝辞

オゾン濃度計、窒素酸化物濃度計の設置場所に関して、本研究所新棟屋上のライダー小屋の使用を承諾していただいた雲科学分野の藤吉康志教授に感謝いたします。また、サンプリングラインの設置の際、同分野の山下和也さん、藤原忠誠さんに協力していただきました。心より謝意を申し上げます。

参考文献

- Barrie, L. A., Bottenheim, J. W., Schnell, R. C., Crutzen, P. J. and Rasmussen, R. J., 1988. Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic troposphere. *Nature* 334, 138–141.
- Domine, F. and Shepson, P. B., 2002. Air - Snow Interactions and Atmospheric Chemistry, *Science* 297, 1506–1510.
- IPCC, 2007. Climate Change 2007. The Physical Scientific Basis.
- Kawamura, K., Imai, Y. and Barrie, L. A., 2005. Photochemical production and loss of organic acids in high Arctic aerosols during long range transport and polar sunrise ozone depletion events. *Atmos. Environ.* 39, 599–614.