

多地点同時観測データによる都留市及び 近隣への光化学オキシダント流入経路の解析

Simultaneous Multipoint Measurements of Photochemical Oxidants in Tsuru City and Neardy Regions

山森 美穂 小寺真実子 齋藤 大地 齊藤 悠人

YAMAMORI Miho, KODERA Mamiko, SAITO Daichi
and SAITO Yuto

1. はじめに

光化学オキシダント (Ox) は、排気ガス等として大気中に排出される窒素酸化物や炭化水素類といった一次汚染物質から太陽光による光化学反応によって二次的に生成されたオゾンなどの強い酸化力を持つ物質の総称である。Ox はいわゆる光化学スモッグの原因物質であり、高濃度になると、目やのどが痛くなるなど人体に影響を及ぼす恐れがあるため、大気汚染物質として常時監視の対象となっている。Ox の環境基準は「1 時間値が0.06 ppm 以下であること」とされている。しかし、この環境基準の1 年を通じての達成率は極めて低い状況が続いており、平成27年度に Ox 環境基準を達成した測定局は全国にひとつもない。

山梨県内では、10ヶ所の測定局で Ox 濃度が連続測定されている。県東部の上野原や大月は、光化学スモッグ注意報の発令数が多いことが知られており、県内の他の測定局と比べて、Ox の年平均値は低いものの1 時間値が0.08ppm より高い時間数は多い。相模川流域で Ox 濃度が高くなる場合、風上域の関東平野 (神奈川県や東京都) で濃度が高くなった後、県境の下流域から濃度が高くなる傾向がある (清水, 2007; 清水ら, 2009)。これは首都圏で生成された Ox が輸送されてきていることを示している。清水 (2008) は、1997年に実施した笹子 (上野原局から約30km、大月局から約10km 西方) に移動局を設置しての測定について報告している。Ox の日最高値が偏差10% 以内で一致した日数 / 有効測定日数は、上野原局と大月局との間では35日 / 91日 (約40%)、上野原局と笹子局との間では41日 / 100日 (約40%) であり、この結果から上野原に高濃度 Ox をもたらした汚染気塊の流入は約 4 割の頻度で笹子にまで及ぶとしている。片谷・花輪 (2003) は1997～1999年度に上野原・大月で注意報発令基準値を超えた17日について後方流跡線解析を行い、上野原への汚染気塊の流入経路には「相模湾型 (相模湾から相模川沿いを北上)」「内陸-相模湾型 (午前中に東京・横浜から南下して一度相模湾上に出た後、相模川沿いに流入)」「内陸型 (東京・横浜から海上を経ることなく山梨県東部に流入)」の3パターンがあると報告した。

桂川流域の都留市における O_x 濃度が高くなる場合も、上野原・大月の高濃度時に引き続いて起こるのだろうか。本研究では、都留市内での O_x の変動様相と流入経路の把握を目的に、常時監視データの測定点を補完するように設定した都留市内 2 地点と西桂町内 1 地点で O_x 同時連続観測を高時間分解能で行った。

2. データと観測期間

本研究では 2 種類の O_x 測定データを用いた。1 種類目は、山梨県大気汚染状況常時監視の一般環境大気測定局である大月局 (北都留合同庁舎内)、都留局 (南都留合同庁舎内)、吉田局 (富士吉田合同庁舎内) での 1 時間値である。1 時間値とは、前正時 (00分) からの 1 時間の平均値を指す。たとえば、6 時の値は、5 時00分から 6 時00分までの 1 時間の平均値である。全国の 1 時間値は速報値として環境省大気汚染物質広域監視システム (そらまめ君) (<http://soramame.taiki.go.jp/>) に過去 7 日分が掲載される。有効なデータかどうか検証を経た確定値は 2009 年度分以降、国立環境研究所「環境数値データベース」(<http://www.nies.go.jp/igreen/>) よりダウンロード可能である。本研究では「環境数値データベース」の大気環境時間値データを用いた。

3 地点での O_x の測定方法は紫外線吸収法である。紫外線吸収法とは、試料大気に波長 254nm 付近の紫外線を照射し、オゾンによって吸収される紫外線の量を測定することにより、試料大気中の O_x 濃度を測定する方法である。

もう 1 種類は、オゾンゾンデ用電気化学式 (Electrochemical Concentration Cell) オゾンセンサによる測定データである。オゾンゾンデは本来、観測用気球に取り付けて上昇させながら、地表から高さ 35km 付近までのオゾン鉛直分布を測るのに用いられる。それを地表に設置して地表 O_x の高時間分解能連続測定に用いた。用いた ECC オゾンセンサは En-Sci 社製 ECC-2 Z モデルである。詳しくは後述するが、ECC オゾンゾンデでは、ポンプによって吸引された空気に含まれる O_x がヨウ化カリウムを主成分とする反応液と反応する際に電極間に電流が流れることを利用して、オゾン濃度を求める。この原理は O_x 計測法の一つである電量法と同じである。

ECC オゾンセンサは通常 2 時間程度のオゾンゾンデ観測用に設計されており、長期間の連続運用が想定されていないため、連続観測を行うには定期的に反応溶液を交換する必要がある。同じ溶液で測定を継続できる時間は、 O_x が多いほど、溶液中のヨウ化カリウムが多く消費されるので、短くなる。予備実験により、付近の O_x 濃度では、午前 10 時頃と午後 4 時頃に溶液交換を行えばよいことがわかった。測定で得られる電流値を測定・記録するには、電流データロガー RK-2011 (理想計測株式会社製) を用いた。また、電流値を O_x 濃度に換算するために必要な、温度と気圧のデータの測定・記録には、温湿度・大気圧データロガー「おんどとり」TR-73U (株式会社ティアンドデイ製) を用いた。これらのデータは 1 分ごとに記録した。溶液交換と同じタイミングで、データロガー中に保存されているデータの収集とバッテリー交換も行った。

ECC オゾンセンサによる測定を行ったのは、富士急行禾生駅 (以下「禾生」、都留市古川渡)、都留文科大学自然科学棟 (以下「文大」、都留市田原 3 丁目)、富士急行三つ峠駅 (以

下「三つ峠」、南都留郡西桂町小沼)の3地点である。図1に今回用いたOxデータの測定6地点を示す。吉田から三つ峠は、桂川谷底平野に位置し、風向は谷筋に沿う流れが卓越する。したがって、都留への大気汚染物質の流入は北東もしくは南西からが有力であることをふまえ、測定地点を選定した。

図2は、都留局と文大でのOx1時間値の散布図である。都留局と文大の測定点間距離は約150mであり、同一の気塊を測定したとみなしてよいと考えられる。一致度は非常に高く、相関係数は0.94であった。したがって、このシステムによるOx測定は精度よく行われていたといえる。

測定は2009年6月25日から10月25日にかけて数回行った。本論文で示すのは10月17日～20日に行った連続観測に基づく。



図1 測定地点の位置。地図上で二等辺三角形の頂点はその位置にあたる。1：吉田局、2：三つ峠駅、3：都留局、4：文大、5：禾生駅、6：大月局。二等辺三角形内部の色は灰色：常時監視測定局、白：オゾンゾンデによる測定を示す。国土地理院「地理院地図」(Web地図)を用いて作成。

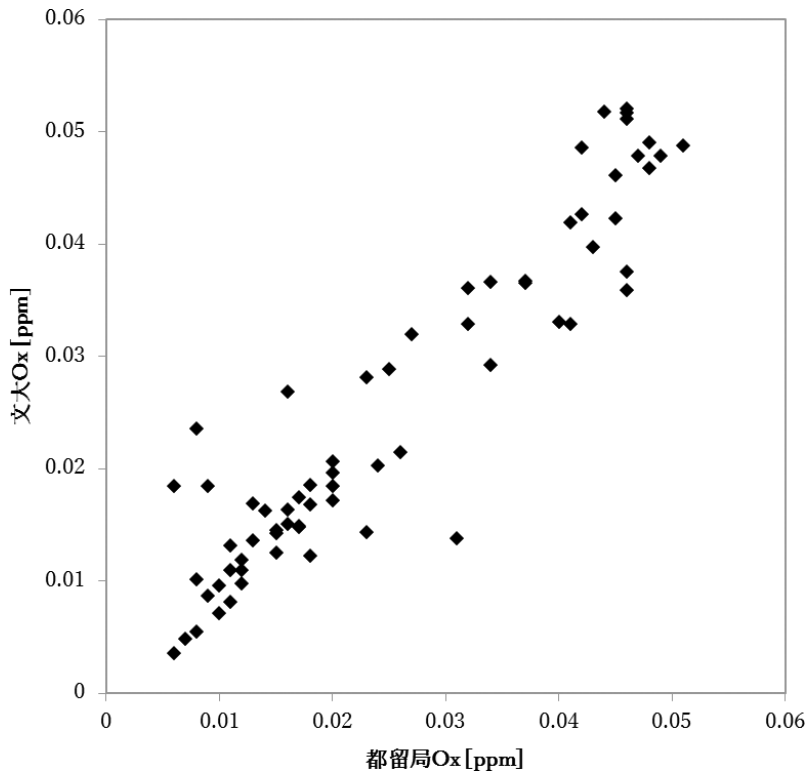


図2 都留局と文大で同時に測定したOx混合比の散布図。

3. 結果

図3は、都留局におけるOx混合比の24時間時系列を10月15～21日について重ねて描いたものである。観測期間中、10月17日の夜に弱い雨（大月アメダスの降水量で計1.5mm）が降ったほかは、18日から20日まで天気は晴れであった。10月18日の都留局での日の出は5時53分、日の入りは17時06分であった（標高や周辺地形の影響を考慮しない条件での計算値）。一般に、Ox濃度が日中に高く、深夜・早朝は低いとされるが、今回の観測期間においても、おおむね午前7時頃に最小値をとり、以後上昇して12時から15時にかけてその日の最大値をとり、その後明け方まで単調に下降するという典型的な日変化を示している日がある。一方で、16時以降に値が小さくなった後、夜間に再び上昇する日がある。非常に顕著なのは19日である。22時に0.009ppmまで下降したあと、23時には昼間の最大値に匹敵する0.042ppmに上昇し、翌20日3時まで0.03ppm以上の値が継続した。日中以外のOx増大は、Oxの光化学生成が多い場所からOx高濃度空気塊が運ばれてきたことを強く伺わせる。また、16日と18日は、18時以降しばらく値が横ばいで推移している。この例についても、比較的Oxの高い地域からの輸送によることが示唆される。

図4に6地点の1時間値の時系列を示す。期間中、どの地点においても、環境基準値である0.06ppmを超える濃度は検出されなかった。都留局と文大は水平距離約150mと近接しているので当然であるとして、三つ峠が約5.0km離れた都留局よりも約6.3km離れた吉田と相関のよい変化を示している。禾生での測定値は、日変化の位相は大月局とよく対

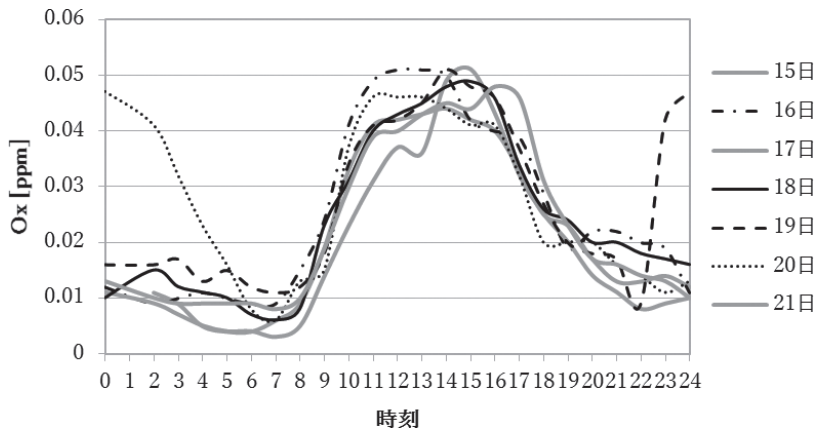


図3 都留局における光化学オキシダント混合比の24時間時系列。10月15～21日の7日分重ねてプロットした。16日は一点鎖線、18日は黒の実線、19日は破線、20日は点線、それ以外の日は灰色の実線で示す。

応しているものの、昼間のピークの値が大月局や他の地点での測定値と比べて低く、50%以下である。夜間の値が大月での値と同程度もしくは大きいこと、また期間中継続してこの特徴が見られることから、ポンプの吸気効率の低下や反応溶液漏れ等のセンサ不具合によるものではなく、実際にOxが低濃度であったと考えられる。

図3で見られた都留局における19日夜～20日未明にかけてのOx濃度の上昇は、図4の文大での測定にもあらわれている。吉田と三つ峠においても、夜間から未明の上昇が顕著であり、昼間の最大値よりも高濃度となっている。一方、禾生と大月では顕著な上昇は確認されなかった。また、18日夜～19日未明にかけて、Ox濃度が横ばいである現象は、都留局・文大・三つ峠・吉田の4地点で共通であることがわかる。さらに、17日夜～18日未明にかけては、6地点で共通して、Ox濃度が典型的な下降の様相を示していないことがわかった。

夜間から未明の複雑な変動は、高濃度地域からの輸送の様相を反映していると考えられる。より詳細な変動をオゾンゾンデによる高時間分解能測定データを使って見てみる。図5は、19日夜～20日未明にかけてのOx濃度の時系列を示し、三つ峠と文大は1分間隔の

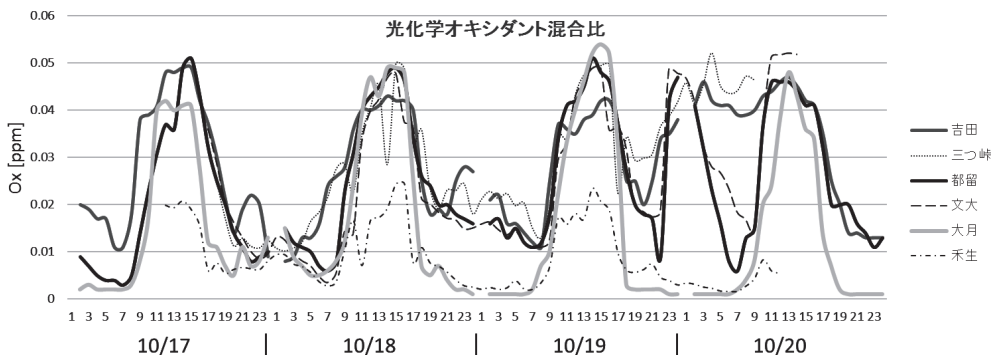


図4 6地点における10月17～20日にかけてのOx 1時間値。実線は常時監視測定局の吉田（濃い灰色）、都留（黒色）、大月（薄い灰色）の時系列を示す。点線は三つ峠、破線は文大、一点鎖線は禾生での時系列を示す。

データ、吉田と文大は1時間値である。都留局1時間値での急上昇を文大1分値で見ると、21時30分に0.017ppmのあと急激に値が下がり、21時38分から21時50分まで0.010ppmを下回った。その後、値は急上昇し21時53分に0.04ppmを超え、22時24分に最大値0.05ppmを取り、20日01時40分まで0.04ppmを上回る状態が続いた。その後は朝まで小刻みに変動しつつも徐々に値が下がり、08時26分に最低値0.009ppmを取った。なお、02時から08時頃まで、文大での値は都留局よりも系統的に大きい。

三つ峠1分値は次のように変動した。17時過ぎから20時頃まで、0.024~0.036ppm付近を振動的な変動が見られたのち、ほぼ単調な増大に転じ、00時38分に極大値0.05ppmに達する。以降も0.04ppm以上で推移し、04時01分に夜間の最大値0.054ppm、07時46分に0.055ppmであった。吉田1時間値の変動傾向も同様であった。

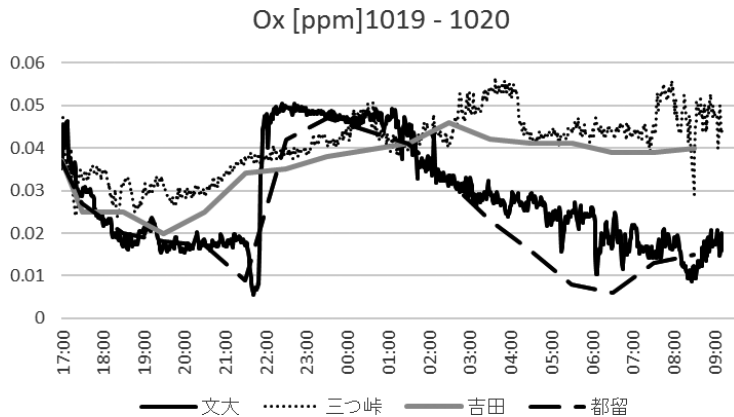


図5 4地点における10月19日17時~20日9時にかけての時系列。文大(黒い実線)と三つ峠(黒い点線)は1分値、都留局(黒い破線)と吉田局(うすい灰色の実線)は1時間値。

4. 考察

今回観測された、都留局で夜間に日中に匹敵するOx増大が見られた事例では、吉田・三つ峠・都留局・文大の4地点で夜間のOx増大が観測された一方で、大月・禾生では増大していなかった。この観測事例については、「桂川に沿って大月方面から都留に高濃度Oxが運ばれる」という描像には当てはまらない。このことは水平風速の時系列からも裏付けられる。表1は吉田・都留・大月の19日17時~20日09時までの水平風を、一時間毎に示したものである。4地点で夜間のOx増大が観測された19日の夜間は、3地点とも南寄りの風が主であった。

吉田において、Ox上昇がはじまる20時以降風向は南から西南西で、風速は3~5m/sであった。この風速は前後の日に比べて強かった。都留局での水平風は、概して南寄りの1m/s未満の風であるなかで都留局及び文大でのOxの急低下が見られる22時に弱いながらも北寄りの風(西北西0.5m/s)となり、急上昇する23時にはこの夜の間では比較的強い南西1.9m/sの風となっているのは留意に値する。さらには、夕方以降に単調な増大がはじまる時刻は吉田、三つ峠、都留局の順になっている。

以上より、本事例での高 O_x 気塊は吉田側から流入している可能性が高いと判断するのがより妥当である。

表 1 2009年10月19日17時から20日9時までの大月・都留・吉田における風向風速の1時間値。

測定日時 mm/dd/hh	大月		都留		吉田	
	風向	風速 [m/s]	風向	風速 [m/s]	風向	風速 [m/s]
10/19/17	南西	1.2	南南西	1.6	南南東	3.6
18	北西	0.3	南	0.5	南南東	3.1
19	西南西	0.7	西南西	0.2	南南東	3.3
20	西南西	0.7	南	0.6	南	3.3
21	西南西	0.7	南	0.3	南西	2.3
22	北	0.4	西北西	0.5	南西	2.5
23	北西	0.3	南西	1.9	西南西	3.2
10/20/ 0	南南西	0.6	南西	1.2	南南西	3.4
1	南西	1.0	南南西	1.1	南南西	4.3
2	南南西	0.7	南南西	1.1	南南西	4.4
3	南南西	0.8	北北西	0.9	南南西	4.2
4	南南西	0.6	南	0.9	南南西	3.1
5	南西	0.5	南	0.4	南南西	5.3
6	東	0.3	北西	0.3	西南西	1.9
7	南南西	0.5	西北西	0.4	南西	2.3
8	南西	0.8	南東	0.7	西南西	2.5
9	西北西	0.4	東南東	0.9	西南西	3.7

清水ら (2009) は、山梨県内測定局での O_x0.09ppm 以上の出現する頻度を時刻ごとに調べ、相模川流域の上野原・大月・都留・吉田の4局では頻度の高い時間帯が上流ほど遅くなる (すなわち、上野原が最も早く、吉田が最も遅い) ことを示した。本論文での事例は、O_x 濃度は環境基準値程度である。両者の結果を総合すると、O_x 濃度が光化学スモッグ予報や注意報発令のレベルに達する場合には北東 (大月側) からの輸送であるが、南西 (吉田側) からも注意報発令レベルより低いが比較的汚染物質濃度が高い気塊が流入し得ると解釈される。

最後に、吉田での高濃度 O_x はどこから来るのかを検討する。19日夜～20日未明に吉田で O_x 濃度が上昇したとき、風は南から西南西であった。清水 (2007) によれば、富士川流域では川筋に沿って吹く南寄りの風により、静岡県で高くなった後に県境の下流域から濃度が高くなるとされる。そこで、富士川河口に近い蒲原測定局 (静岡市清水区) と富士川・釜無川流域の測定点である富士川第一中学校 (静岡県富士市)、南部局 (南巨摩郡南部町)、南アルプス局、韮崎局のデータを確認したところ、蒲原測定局と富士川第一中学

校で午後の最高値がそれぞれ0.063ppmと0.060ppmとやや高い値を示し、南部局・南アルプス局・韮崎局の午後の最高値は吉田と同程度で、5地点とも通常の日変化の様相を示した。静岡県の富士山南麓地域の測定局では、三島市役所と御殿場市役所、東小学校（富士市）で、都留や吉田と同様に未明の上昇が見られた。しかしながら、各地点の風速風向データとの照らし合わせでは、吉田のOx上昇との明瞭な関連は見つけられなかった。

より詳細に南西からの移流で吉田・都留でOx濃度が上昇する場合の気塊の起源を明らかにするには、後方流跡線解析等を行うことが考えられる。吉田の南西には富士山があり、吉田への流入は富士山を迂回する流れや、駿河湾と愛鷹山等との間の海陸風の影響を複雑に受けている可能性がある。

5. おわりに

我々はオゾンゾンデを用いて、三つ峠駅・都留文科大学自然科学棟・禾生駅の3地点において光化学オキシダント(Ox)の高時間分解能連続測定を行った。夜間において、昼間の最大値に匹敵するOxの増大が観測された。環境省大気汚染物質常時監視の吉田局・都留局・大月局のデータも含めた6地点のデータ解析をもとに、都留でのこのOx濃度上昇は、吉田側からの流入の可能性が高いと考えられる。

謝辞

測定器の設置を認めてくださった富士急行株式会社および三つ峠駅と禾生駅の職員の方に深く感謝する。

参考文献

- 片谷教孝, 花輪健司 (2003), 山梨県の光化学オキシダント流入経路の解析, 第11回衛生工学シンポジウム論文集, p.151-154.
- 清水源治 (2007), 山梨県における光化学オキシダント濃度, 大原利眞編「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」, 国立環境研究所研究報告第195号付録A-12, p.1-8.
- 清水源治 (2008), 山梨県東部の光化学大気汚染について, 山梨県衛生公害研究所年報第52号, p.69-73.
- 清水源治, 江頭恭子, 千須和真司 (2009), 山梨県における光化学オキシダントの特徴 1990～2009年度の常時監視結果, 山梨県衛生公害研究所年報第53号, p.71-74.

補遺

電気化学式オゾンゾンの測定原理は以下の通りである。この部分は ECC オゾンゾンの観測マニュアルに基づきつつ補足を加えたものである。

濃度の異なる 2 種類のヨウ化カリウム (KI) 溶液を、それぞれ白金電極を入れた容器 (セル) に入れる。低濃度側がカソード (電子が流れ込む電極)、高濃度側がアノード (電子が流れ出す電極) となる。カソードセルとアノードセルは、イオンは通すが溶液は混ざらない細い管 (イオンブリッジ) でつながっている。

カソードセルにオゾンが取り込まれると、



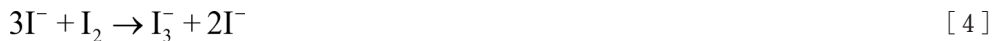
の反応が起きる。[1] の反応で生じたヨウ素 (I_2) はカソードの白金電極表面で 2 個の電荷を受け取りヨウ化物イオン (I^-) となる。



一方、アノードの電極面では次の反応が起きる。



よって [2] [3] より全体での反応式は、[4] のようになる。



すなわち、オゾン 1 原子が取り込まれると 2 個の電子が流れることになる。

I_m [μA] の電流が流れている場合、単位時間 [s] あたり取り込まれるオゾンの物質量 (モル数) n は

$$n = \frac{I_m \times 10^{-6}}{2 \times e \times N_A} \quad [5]$$

となる。ここで e と N_A はそれぞれ電気素量とアボガドロ数を表し、

$$e = 1.6022 \times 10^{-19} \quad [\text{C}]$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \quad [\text{mol}^{-1}]$$

である。

一方オゾンゾンのポンプが 100ml の空気を吸うのにかかる時間を [s] とすると単位時間あたり取り込まれる体積は

$$V = \frac{100[\text{ml}]}{t[\text{s}]} = \frac{10^{-4}}{t} [\text{m}^3/\text{s}] \quad [6]$$

である。[5] [6] 式から理想気体の状態方程式を用いれば、オゾン分圧 P_{O_3} [Pa] は [7] で表される。

$$P_{O_3} = \frac{nRT_p}{V} = 4.307 \times 10^{-7} I_m T_p t \quad [\text{Pa}] \quad [7]$$

ここで、

R : 普遍気体定数 = $8.3144[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}]$

T_p : ポンプの温度 [K]

である。

理想的には、オゾンが含まれていない空気を測定したときに流れる電流はゼロであるが、現実にはゼロにならず微小な電流が流れる。これを暗電流 I_b とよび、[7] 式は [8] のように補正される。

$$P_{O_3} = \frac{nRT_p}{V} = 4.307 \times 10^{-7} (I_m - I_b) T_p t \quad [\text{Pa}] \quad [8]$$

大気汚染物質は混合比の百万分率 (ppm) の単位で表すことが一般である。分圧を混合比に変換するには、大気圧 P [hPa] を用い [9] で表される。

$$O_x [\text{ppm}] = \frac{P_{O_3} [\text{Pa}]}{P [\text{hPa}]} \times 10^4 \quad [9]$$

以上より、 I_m , T_p , P を測定することにより、 O_x が得られる。

Received : October, 4, 2017

Accepted : November, 8, 2017