

地形や地表環境が接地層内におけるオゾン消失に与える影響 —自動車を利用したトラバース計測の試み—*

高橋 けんし^{**}, 矢吹 正教^{***}

Effects of topographic features and air quality environment on the ozone destruction processes in the surface boundary layer as studied by traverse observations^{*}

Kenshi Takahashi^{**} and Masanori Yabuki^{***}

概要

比較的急峻な地形を利用して、夜間の境界層におけるオゾン濃度の鉛直分布と消滅プロセスに関する情報を抽出することを目指した。特に、複数の測定器を多点に設置するのではなく、一台の測定器のみを自動車に搭載し、可能な限り緩やかな速度で走行しながらの測定を複数回繰り返すことにより、走行経路上の地表オゾン濃度の時間変化を捉えるというアプローチを考案した。測定データを詳しく解析した結果、夜間の境界層に特徴的なオゾンの鉛直分布と消滅速度が得られた。接地層内におけるオゾン濃度の時間変化は、単純化された境界層モデルで比較的良好に近似できることが分かった。観測した走行経路上のうち、2つの地点を選んで乾性沈着速度を求めたところ、人為起源の一酸化窒素による影響が顕著に現れるところと、そうでないところに区別できた。一酸化窒素による化学的消失が無視できると考えられる場所では、先行研究で報告されている代表的な植生や農地上における乾性沈着速度と矛盾しない値が得られた。

1. はじめに

対流圏オゾンは強力な温室効果気体であるとともに、農作物の減収や樹木の成長阻害をもたらすなどの有害性を持っている¹⁾。また、ヒトに対しては、呼吸疾患等の健康被害をもたらすことが懸念されている。近年、対流圏オゾンの平均濃度は、世界的に上昇傾向にあることが報告されており^{2,3)}、日本も例外ではない。日本では、東アジアの新興国からの越境汚染も無視できないと考えられており、環境基準を超えるようなイベントをもたらすこともある。以上のような背景から、オゾンの動態を解明することは極めて重要な課題となっている。

対流圏オゾンは、窒素酸化物(NO_x)や揮発性有機化合物(VOC)が太陽光の存在下で光化学反応を起こすことによって生成されるため、その生成速度は大気環境に強く依存する¹⁾。また、生成したオゾンは、地表面への乾性沈着による消滅や、自由対流圏の比較的高い高度領域でおこる成層圏—対流圏の物質輸送により、鉛直方向にも不均一な分布を示す。特に森林圏や人間生活圏を含む地表付近のオゾ

* 2015年6月22日作成、2015年7月14日掲載受理

** 〒611-0011 宇治市五ヶ庄 京都大学生存圏研究所大気圏環境情報分野 E-mail:

tkenshi@rish.kyoto-u.ac.jp ***同・大気圏精測診断分野 E-mail: yabuki@rish.kyoto-u.ac.jp

ン濃度変動に着目すると、接地境界層(SBL)の形成・消滅といった微気象学的プロセスも影響していると予想される。

本研究では、自動車にオゾン計を搭載し、山地地形を含む一定の経路を複数回往復しながらオゾン濃度を計測することにより、特に高度方向に着目しつつオゾン濃度の時空間変動を探る方法を開発することを目指した。とりわけ、安定な逆転層が形成されやすい夜間に注目し、自動車を用いた移動観測によって、オゾンの濃度分布とその乾性沈着の空間的特性を抽出することを試みた。

2. 観測方法と気象条件

一般に、微量成分や気象要素を空間的に多点で計測するためには、多数の機器を必要とする。しかしながら、観測機器の導入費用や維持管理等を勘案すると、そうしたアプローチには必ずと限界があることも事実である。本研究では、自動車にオゾン計と二酸化炭素(CO₂)計を搭載して、一定の経路を移動しながら観測を行う“トラバース観測”を行った。図1に、移動経路図と標高を示す。標高は、GPS センサー (i-gotU GT120, MobileAction) を用いて計測した。トラバース観測の経路は、滋賀県甲賀市にある京都大学生存圏研究所・信楽 MU 観測所 (標高: 390 m, 北緯 34.9°, 東経 136.1°) から三重県伊賀市までの、林道と国道 422 号線を通る片道約 15 km の行程で行い、所要時間は片道約 30 分であった。伊賀市到着後は、時間を置かず U ターンして同じ道を通り、往路と同様に観測をしながら信楽 MU 観測所に戻った。道中は、標高 150–400 m の起伏がある峠道で、伊賀市内を除いて信号待ちによる停車はなく、一部区間を除き大型車の通行は制限されている。信楽町～伊賀市間は県道で迂回できる広い道路が他にあるため、観測に使用した道路は伊賀市内を除くと夜間交通量は少ない。また、信楽 MU から国道 422 号線に至る林道は、全体経路の中にあっては比較的急な道路勾配を有しており、後述するように、この急勾配のおかげで、鉛直方向の物質分布を探索するのにユニークな場を提供している。

機器を車載する場合、動作に必要な電源の確保が大きな障害となる。本研究では、1500VA の無停電電源装置を車載して、オゾン計や CO₂ 計の電源として利用した。当初、窒素酸化物計も車載することを考えたが、無停電電源では電力が不足してしまうため断念した。トラバースを一度行くと、無停電電源の使用可能時間が短くなるため、無停電電源は二台用意しておき、一台を観測に使っている間、残りの一台は車載せずに MU 観測所で充電を行うという方式を採り、二台をスイッチしながら車載利用した。

使用したオゾン計(Dylec, model 1150)は紫外吸収分光法方式であり、測定精度は測定レンジのフルスケール(0.2 ppm)の 0.5%、すなわち ± 1 ppb である。オゾン計のデータ出力は RS-232C を経由してパソコンに取り込んだ。測定分解能は 12 秒であることから、測定に用いた自動車の典型的な移動速度を時速 30 km とすると、実質的な空間分解能は 100 m 程度と見積もられる。なるべく自動車の速度を落

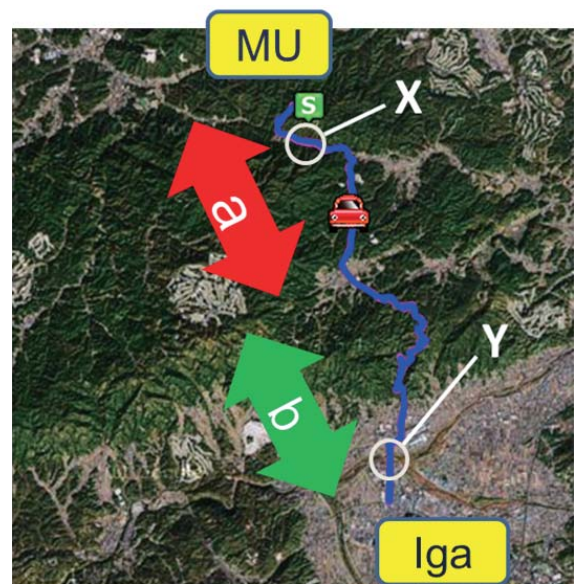


図 1: トラバース観測経路図。MU 観測所を起点として、三重県伊賀市内まで移動し、再び MU へ同じ道を使って戻った。移動速度などの詳細は、本文を参照のこと。経路 a および b は境界層高度の見積もりをするために二つの経路に分けたものの。地点 X および Y は乾性沈着速度を見積もったエリア (本文参照のこと)。

として走行することが空間分解能を高めるには有利であるが、実際には、道路走行に伴う安全上の理由のため 30 km 以上の速度が出ていた経路もある。

二酸化炭素(CO₂)は、非分散型赤外分光計(LiCor, LI-840)により測定した。LI-840 はポンプを内蔵していないため、大気試料を連続的にフローさせるシステムを別途設ける必要があるが、車載した UPS の動作時間をなるべく延ばすためには、ダイヤフラムポンプ等の使用は避けたかった。そこで、オゾン計の排気量が 1 L/min であることを利用して、オゾン計の排気を LI-840 のガス取り込み口に付けて測定をおこなった。この流量は、LI-840 の設計上は正常動作できる範囲にある。LI-840 の出力は、アナログロガー(Graphtec, GL220)へ取り込んだ。なお、試料空気は、対向車や測定に使用した自動車の排気の影響を抑えるため、自動車の左側前方より吸引し、テフロンチューブ(OD 6.35 mm×ID 4.35 mm)を介して各計測器に分配した。

トラバース観測は、2011 年 4 月 21 日の夜から 4 月 22 日の朝にかけて実施した。当該時間帯における近畿地方は移動性高気圧に覆われたため、気象庁の観測データ⁴⁾では降水は観測されておらず、また、夜間を通じて風が弱く、静穏と記録されている時間帯が多かった。実際、MU 観測所の地上風速データでも 1m/s 以下の記録であった。観測中は、簡易な温湿度センサーロガー(エンペックス, weathecom EX-501)を用いて車外の気温と相対湿度を計測した。温度の保証精度は± 0.5°C であり、相対湿度の保証精度は± 3%である。

3. 結果と考察

図 2 に、トラバース観測の結果を示す。信楽 MU 観測所を起点とし、そこからの移動距離に対して地表オゾン濃度の測定値をプロットした。GPS センサーで計測した標高とオゾン濃度を比較すると、4 回の測定とも海拔が高いほどオゾン濃度が高い傾向にあることが分かる。また、ほぼすべての測定

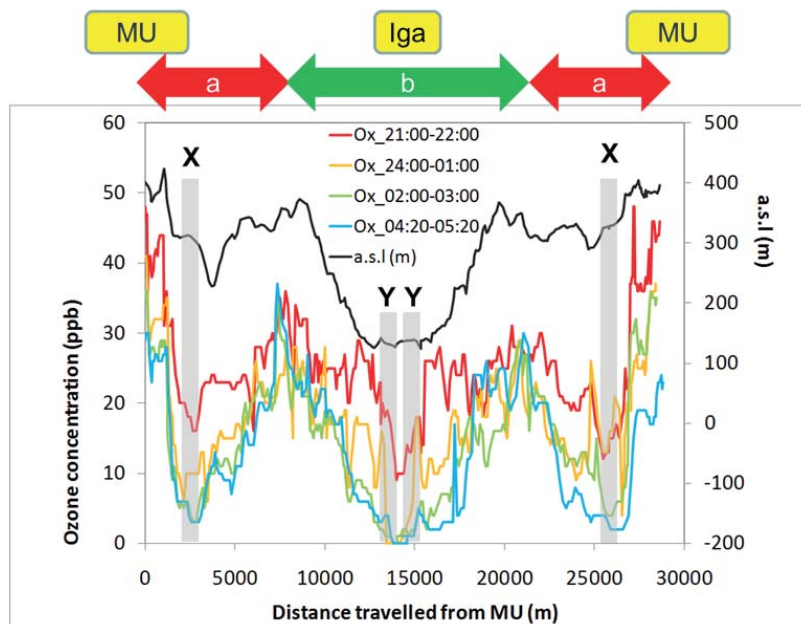
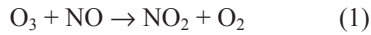


図 2：2011 年 4 月 20－21 日にかけて実施した地表オゾン濃度の観測結果（赤、橙、緑、青の各色）と標高（黒）。信楽 MU 観測所を起点として、三重県伊賀市まで移動しながら観測を行い、約 1 時間で MU へ戻ってきた。MU からの距離約 7500 m までを経路 a とし、7500 m から 14500 m までを経路 b とし、境界層高度の解析を行った（本文参照のこと）。影を付けた X と Y のエリアは図 1 に示した場所に対応する。

地点において、測定時間が深夜に至るほどオゾン濃度が低下していることが分かる。

対流圏のオゾンは、第1章でも記述したように、主として昼間にNO_xとVOCsの光化学反応によって生成される。しかしながら夜間になると、オゾンの光化学的生成が停止するため、自由対流圏(FT)からSBLを含む境界層への移流や化学反応による消失が主となる。化学的消失として最も重要な過程は、一酸化窒素(NO)との気相反応である¹⁾。



また、VOCsとO₃との気相反応も夜間のオゾン消失過程として重要である。VOCsの発生源としては、自然起源および人為起源がある。よって、図2において測定時間が深夜に至るほど、オゾン濃度が低下したのは地表付近の化学反応や乾性沈着の影響であると考えられる。そこで我々は、オゾン濃度の時間変化を定量的に考察することを試みた。

FTからSBLへの移流を無視すると仮定した場合、よく混合されたSBLに取り残されているオゾンの消失速度は、1次の速度式で与えられる⁵⁻⁷⁾。具体的には、SBLの上端高度を $z = h$ (一定)、時刻 t におけるSBL内部のオゾン濃度を C とすると、地表面フラックス F_0 は式(2)で与えられる。

$$-\int_0^h \frac{dC}{dt} dz = F_0 \quad (2)$$

ここで、SBL内部におけるオゾン濃度の鉛直プロファイルとして、 $z = 0$ から $z = h$ まで線形近似できる場合、時刻 t での $z = h$ におけるオゾン濃度を $C_h(t)$ 、 $z = 0$ におけるオゾン濃度を $C_0(t)$ として、

$$C(z, t) = \{C_h(t) - C_0(t)\} \frac{z}{h} + C_0(t) \quad (3)$$

と書き表せる(図3)。 $z = h$ において $C_h(t) = C_h(0)$ 、すなわち、SBLの生成直後から崩壊までSBL上端におけるオゾン濃度が変わらないと仮定すると、式(2)を解いて

$$C_0(t) = C_h(0) e^{-\frac{2V_d t}{h}} \quad (4)$$

を得る⁵⁻⁷⁾。ここで、 V_d は

$$F_0 = V_d C_0(t) \quad (5)$$

で与えられる乾性沈着速度である。式(4)は、SBLに閉じ込められたオゾンの地表面濃度が、時定数 $2V_d/h$ で減衰していくことを意味している。それゆえ、地表面におけるオゾン濃度の分解速度とSBLの高度が分かれば、オゾンの V_d を求めることができる。

まず、オゾンの分解速度を算出する。図4は、図2に示した測定結果のうち、測定地点X、Yにおけるオゾン濃度を観測時間に対してプロットしたものである。片対数プロット

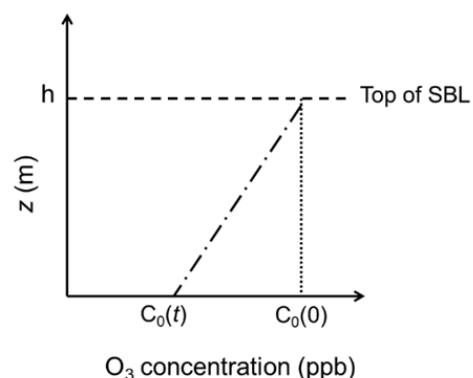


図3：境界層モデルの概念図。破線は接地境界層(SBL)の上端、点線はSBLの形成時におけるオゾン濃度のプロファイル(高さ方向に $C_0(0)$ で一定)、一点鎖線は時刻 t におけるSBL内のオゾンプロファイル、それぞれ意味する。

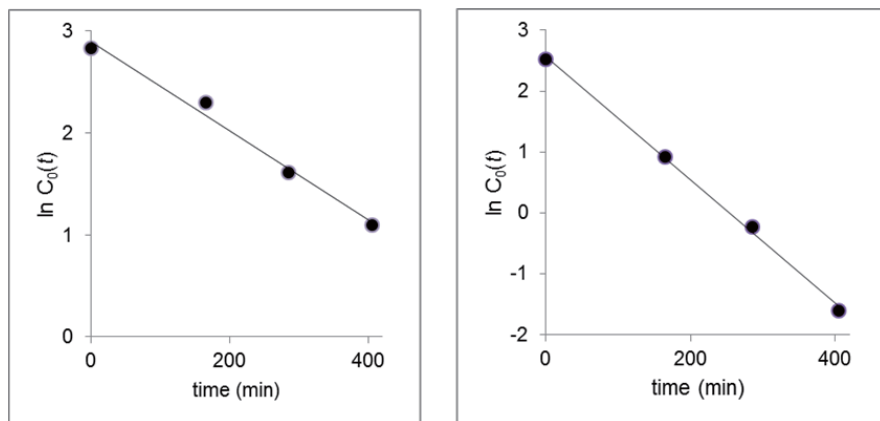


図4： 2つの観測地点X（左図）およびY（右図）におけるオゾン濃度の時間変化。時間（横軸）は、一回目のトラバースを実施した 21:00-22:00 を基準（ $t=0$ ）としている。

のデータ点が比較的にコンパクトに直線近似できることから、一次の消失速度を求めた。その結果を表1に示した。

次に、SBLの推定を行う。SBLをなるべく正確に決めるためには、気象ゾンデなどを用いて上空の気象要素を直接測定する方法が最も優れていると考えられる。しかしながら本研究では、気象ゾンデを使わずに、おおまかにSBLを見積もる方法を検討した。図5は、信楽MU観測所から林道を経由して国道422号線を桜峠まで走行したとき（経路a）と、桜峠から伊賀市内までを走行したとき（経路b）に測定したオゾン、 CO_2 、温位の標高に対する分布を比較したものである。ただし、温位の算出に必要な気圧は測定していなかったため、GPS高度から気圧を推計した。また、標高ごとの平均値と標準偏差の算出には、往復（つまり1時間分）のデータを用いた。本研究で実施したトラバース観測は、比較的短時間で数百m程度の標高差を昇降しながら走行したため、図5に示したような鉛直分布を得ることができたという特徴がある。図5に示した温位の鉛直分布から、経路aでは標高350m付近、経路bでは標高280m付近をそれぞれ境にして、勾配が変化する様子が読み取れる。温位の鉛直分布に見られる勾配の変化は、オゾンおよび CO_2 のデータでも確認できる。こうした鉛直構造はSBLに関連していると考えられる。本研究で測定をした経路のうち、特に経路aについては、標高約200m付近を走る国道422号線を谷部とし、比較的複雑な地形の領域を観測したため、経路aに沿ったSBLもまた複雑な構造を有している可能性があるが、経路aでは平均的なSBLとして150m（図5から予測されるSBLの標高と、経路上の最下点の標高の差）と見積もった。ゆえに、地点X（標高約310m）においては見かけのSBL高度は40mとなる。同様に、経路bでは観測の端点に位置する伊賀市内の標高が約170mであったことから、経路bにおける平均的なSBLを110mと見積もった。よって、地点Y（標高約170m）における見かけのSBL高度もまた110mとなる。

以上から算出した、XおよびY地点における V_d を表1に示した。地点Xにおける V_d がYにおける V_d よりも小さい。微気象学的手法を用いた先行研究からは、典型的な農地や植生上において $V_d = 0.12 - 0.3 \text{ cm s}^{-1}$ である(Lin et al. 2010 references cited therein)ことが報告されており、地点Xにおける V_d は、過去の報告値に近い。本研究では、温位、オゾン、 CO_2 のプロファイルを利用して h を推定したため、 h の推定に係る不確定性を数十パーセント程度と見積もると、 V_d もまた同程度の不確定性を持つことに注意が必要であるが、先行研究の報告値と比較的よく一致した結果が得られたことは興味深い。また、本研究においては舗装道路を走行したが、過去に報告された V_d の値に近い結果になったことは、舗装路面ではなく道路近傍の植生が V_d を支配していたことが伺える。一方、地点Yにおける V_d は、地点Xにおける V_d に比べて6倍ほど大きく（表1）、先行研究⁶⁾で報告されている典型的な農地や植生上における V_d よりも明らかに大きい。この理由としては、乾性沈着のみならず気相反応(1)

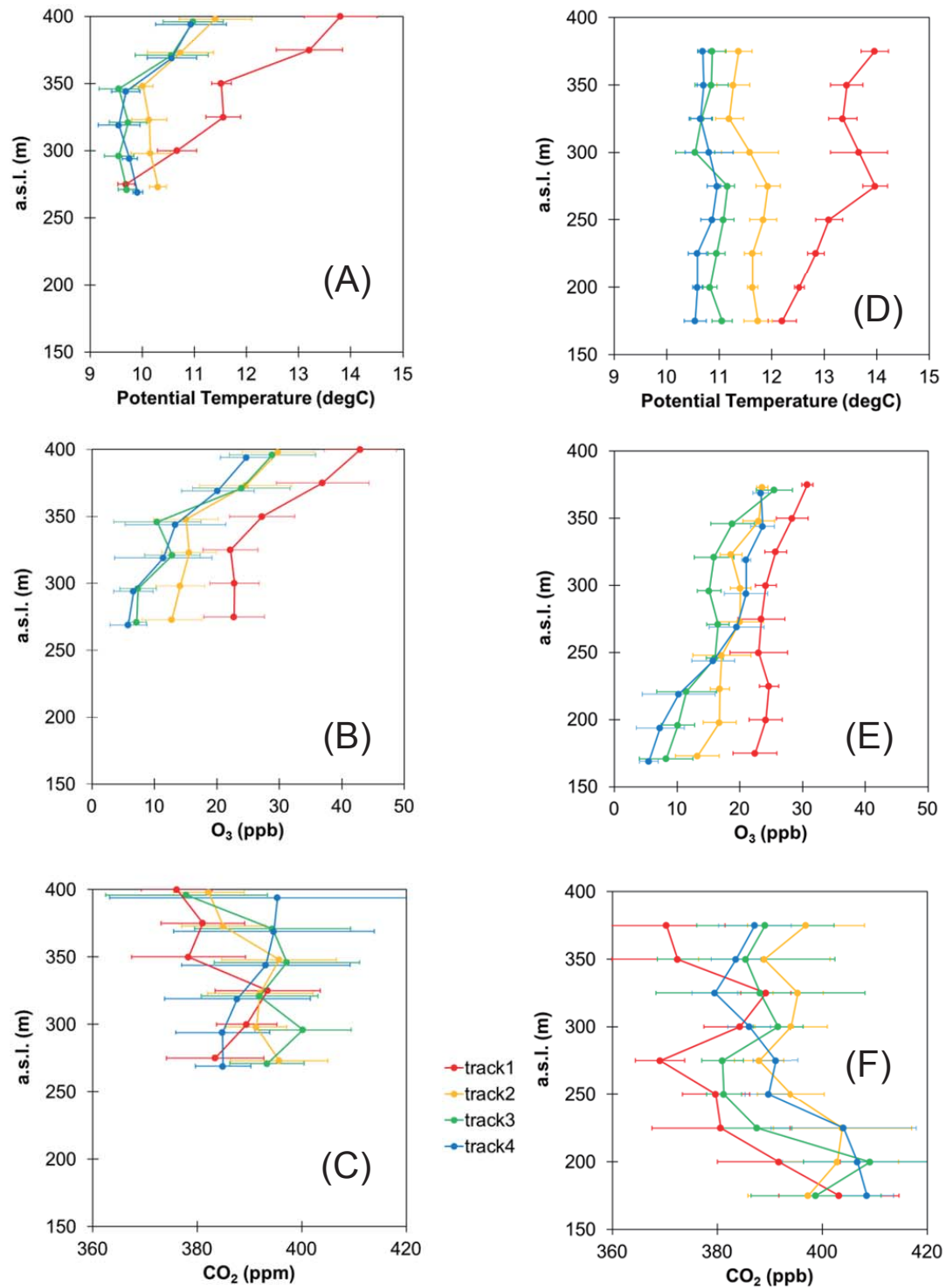


図 5：経路 a および b において、標高差を利用して求めた温位およびオゾン、CO₂ の各濃度。経路 a のデータは(A)-(C)に示しており、経路 b のデータは(D)-(F)に示している。また、track 1-4 の表示は、図 2 に示した観測時間帯と対応している。

表 1 : 2 つ地点 X および Y (図 1 参照) における、オゾン消失速度、見かけの境界層高度(h)、および乾性沈着速度(V_d)

観測地点	消失速度(s^{-1})	h (m)	V_d ($cm\ s^{-1}$)
X	7.3×10^{-5}	40	0.14
Y	1.7×10^{-4}	110	0.93

が効率的に進行していた可能性が考えられる。気相反応(1)がオゾンの消失に明瞭な影響を及ぼすことは、Güsten et al (1998)や Lin et al (2010)でも報告されている。本研究における Y 地点は三重県伊賀市の市街地に該当し、トラバース観測中にも自動車の往来が確認できた他、経路として選んだ道路近くには工場が点在することが認められたため、人為的に放出された NO によってオゾンの分解速度が大きくなったと考えられる。

最後に、第二章において述べたように、本研究では窒素酸化物計の車載をあきらめざるを得なかった。これは、通常の窒素酸化物計が、モリブデン触媒を使った化学発光法に基づいて測定を行うため、モリブデン触媒を高温に保つために、大きな消費電力を必要とするからである。トラバース観測によって、オゾンの乾性沈着過程をより精密に議論するためには、窒素酸化物の測定についても検討する必要がある。

4. 結論

本研究では、自動車にオゾン計を車載して実施したトラバース観測により、走行経路上のオゾン濃度の時間変化を測定するとともに、オゾンの乾性沈着速度を決定する方法を考案した。境界層モデルを用いて乾性沈着速度を決定する場合、h を正確に決める必要があるが、本研究ではある程度の標高差をトラバース観測したことによって、温位・オゾン・CO₂ の鉛直プロファイルを求め、そこから h を推計した。h の推計値には数十パーセント程度の不確定性があるため、 V_d にも同程度の不確定性が反映されるが、本研究で求めた V_d は、特に人為起源の NO_x 排出源からの影響が小さいと考えられる場所での結果に関しては、過去に報告された典型的な農地や植生上における V_d の報告値とよい一致を示した。複雑地形では、微気象学的手法を用いて V_d を決めることが難しいが、今回考案したトラバース観測は、むしろ複雑（かつ可能な限り急峻）な地形を利用することによって、温位および物質（オゾン、CO₂）濃度を鉛直方向に立体的に観測したかのような情報を抽出するというアプローチをとっている点で、非常にユニークな手法であると考えている。

5. 謝辞

この研究は京都大学生存圏研究所の新領域開拓研究の一環として実施されました。

6. 参考文献

- 1) Seinfeld, J. H., and Pandis, S. N. (2006) *Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change*, 2nd Ed., Wiley-Interscience.
- 2) Cooper, O. R. *et al.* (19 authors) (2010) Increasing springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America, *Nature*, 463, 344-348.
- 3) Pfister, G. G., Walters, S., Lamarque, J.-F., Fast, J., Barth, M. C., Wong, J., Done, J., Holland, G., Bruyère, C. L. (2014) Projections of future summertime ozone over the U.S., *J. Geophys. Res.-Atmosphere*, doi: 10.1002/2013JD020932.
- 4) 気象庁ホームページ <http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/>
- 5) Garland, J. A. and Penlett, S. A. (1976) Absorption of peroxy acetyl nitrate and ozone by natural surfaces, *Atmos. Environ.*, 10, 1127-1131.
- 6) Güsten, H., Heirich, G. and Sprung, D. (1998) Nocturnal depletion of ozone in the upper rhine valley, *Atmos. Environ.*, 32, 1195-1202.
- 7) Lin, C.-H., Lai, C.-H., Wu Y.-L., and Chen, M.-J. (2010) Simple model for estimating dry deposition velocity of ozone and its destruction in a polluted nocturnal boundary layer, *Atmos. Environ.*, 44, 4346-4371. (references cited therein)