

バックグラウンドオゾンの都市大気環境に及ぼす影響

北海道大学工学部衛生工学科

○村尾直人

同 上

正会員

太田幸雄

同 上

溝口 勲

1. はじめに

オゾンは都市の大気環境を構成する重要な大気成分である。夏期の日中には、光化学反応により生成するオゾン（光化学スモッグ）が問題となるが、春期においても、環境基準を上回る高濃度が長時間継続する現象が日本各地で報告され問題となっている。札幌では地上オキシダント濃度の一時間値が、春期に年間の最大値（80～100 ppb）をとり、夏期（50 ppb 以下）よりも高い値となっている。既報¹⁾ではこの春期のオゾン高濃度現象は、成層圏から対流圏に輸送されるオゾン及び対流圏内で生成するオゾン（以下、バックグラウンドオゾン）がさらに地表近くまで輸送されることによって生じることを明らかにした。

一方、筆者らが札幌市で行っているガス状、粒子状汚染物質の年間変動測定²⁾では、総硝酸（硝酸ガス＋硝酸エアロゾル）濃度が、春に最大（0.7 ppb）、秋に最小（0.1～0.2 ppb）の季節変動を示した（図1）。同様に、PANも春期に最大濃度となる年間変動が得られている。以上のことは、バックグラウンドオゾンが都市の高濃度窒素酸化物と反応することにより、従来の都市型光化学反応機構とは異なる機構で、硝酸やPAN等の有害汚染物質を生成している可能性を示唆している。

本報文では、バックグラウンドオゾンの都市大気環境に及ぼす影響に関して、札幌市で行った硝酸、PAN等の汚染物質の測定結果及びモデル計算結果について報告する。

2. 方法

2. 1 測定

測定期間は、1989年4月20日～5月15日とした。測定項目は、ガス状成分（硝酸、SO₂、PAN）、粒子状成分（硝酸塩、硫酸塩）とした。以上の項目は北海道大学工学部屋上で測定を行った。また、オゾンは札幌市郊外の手稲山山頂（標高1000 m）で測定した。硝酸ガス、SO₂及び粒子状成分は、フィルターに吸引捕集し、イオンクロマトグラフ法で分析した。サンプリング時間は3時間とした。PANは、冷却捕集の後、GC-ECDにより分析した。

2. 2 モデル計算

バックグラウンドオゾンの都市大気環境に及ぼす影響の評価を目的に、札幌市を対象とした One-boxモデルを作成した。Boxへの物質の出入りは、汚染物質の排出、混合層発達による上層からのオゾンの取り込みによる。反応は、Atkinsonら³⁾の反応機構を用いた。計算は、対象日を特に設定せず、春期、夏期の代表的な気温、湿度及び初期濃度に対して行い、上層のオゾン濃度をパラメータとした。

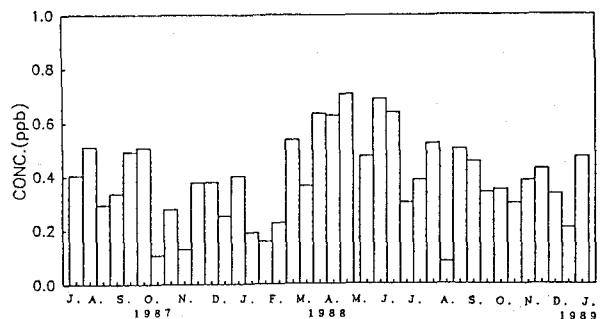


図1 札幌市における総硝酸濃度の年間変動

3. 測定結果および考察

3. 1 オゾン及び硝酸の濃度変動

手稲山のオゾン濃度は数日スケールで変動し、観測期間中、40～80ppbを示した。変動の傾向は例年通りであったが、濃度は若干低い値であった。図2に、1989年5月1日～10日までの総硝酸濃度の時間帯別平均濃度を示す。最高濃度は5時～8時の0.8ppb、最低濃度は17時～20時の0.5ppbで、日変化は小さく、夏期の光化学スモッグ時の日中に最大値をとる変動と大きく異なることがわかる。この期間の総硝酸平均濃度は0.7ppbで、この値は年間変動調査(図1)の春期の値にほぼ等しい。図3に、同期間のPAN及び総硝酸濃度の変動を示す。夜間の総硝酸濃度(図中、黒)が日中の濃度を上回る場合もあり、このことは、硝酸の春期高濃度現象に関して、日中の光化学反応による生成と共に夜間の化学による生成が重要であることを示していると考えられる。

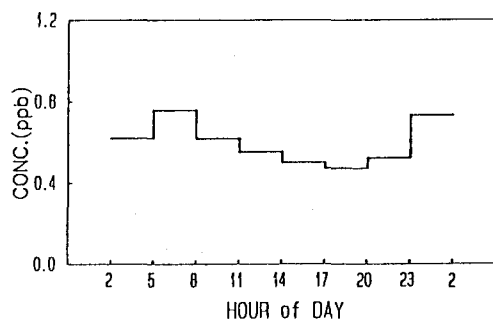


図2 総硝酸濃度の時間帯別平均濃度
(1989 5/1～5/10)

3. 2 PANの濃度変動

PAN濃度は、最高 1.9ppb、最低 0.3ppb、平均 1ppb であった。日変化は比較的小さく、強風時でも 0.6ppb 程度であった。また、PAN濃度の変動と硝酸の変動との対応がよい(相関係数 0.67)。1989年6月以降の測定では、好天日には日中に最大値を示す日変動があり、6月に最大値 2.0ppb を示したが、一方、日変化がみられない日では、日中の濃度は 0.2ppb 以下であった。以上のことから、PANについても、オゾンと同様に、春に最大となるようなバックグラウンドの変動があり、これに、地上付近の汚染物質による影響が加わって、測定されたような変動を示すものと考えられる。

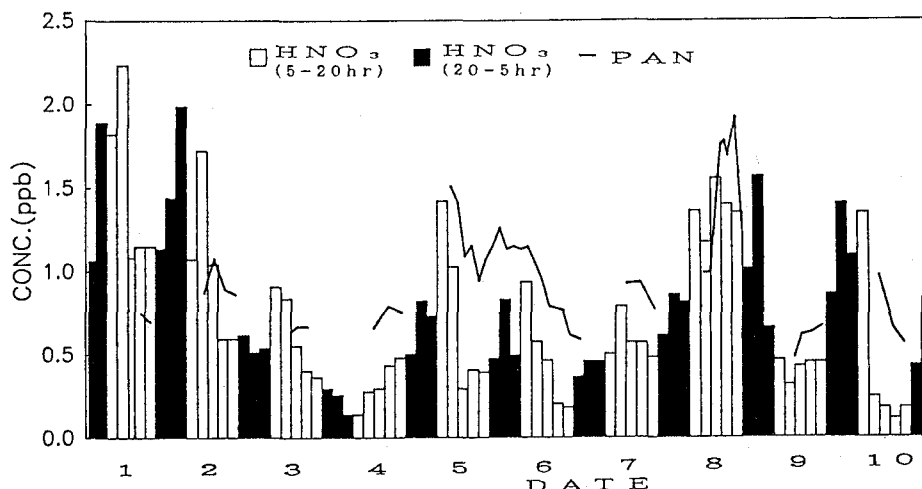
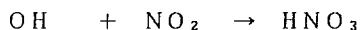


図3 総硝酸およびPAN濃度の測定結果(1989年5月1日～10日)

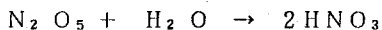
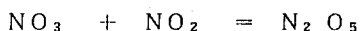
4. モデル計算結果及び考察

図4に、硝酸の生成速度の日変化に関する計算結果を春期(上層のオゾン濃度 60ppb)、夏期(上層のオゾン濃度 30ppb)別に示す。両者を比較すると、昼間の生成速度は夏期の方が大きい、夜間では春期の方が大きく、春期においては、昼間と夜間の生成速度に大きな違いがみられないことがわかる。

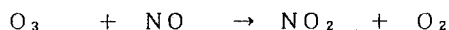
硝酸の昼間の生成は次の反応による。



一方、夜間の生成は次に示す機構による。



日中には、 NO_3 の光解離反応があるため以上の反応は起こらない。また、夏期には上層の高濃度オゾンの取り込みが小さく、



の反応により、オゾンが消費されてしまうので、夜間の生成は小さくなる。すなわち、春期においては、上層の高濃度オゾンの取り込みにより、地表近くの NO_2/NO 比が高くなり、このことが春期の硝酸高濃度の原因となっていると考えられる。

図5に、春期の条件下で、上層のオゾン濃度を 0, 30, 90 ppb とした場合の硝酸の生成速度の日変化を示す。上層のオゾン濃度が30ppb 以下では、夜間の生成がみられない。上層のオゾン濃度が90ppb では、夜間の生成速度が日中の生成速度を上回る。

PAN濃度の変動に関しては、春期の、高い NO_2/NO 比下での寿命の増加は再現できたが、早朝の高濃度や硝酸濃度との相関等については再現できていない。原因として、PANの生成に重要なアルデヒドの排出の取り扱いが不十分であること等が考えられる。今後の検討課題としたい。

5. まとめ

札幌市でみられた各種汚染物質の春期高濃度現象に関して、測定及びモデル計算を行い、次の結果を得た。

- (1) 総硝酸濃度の春期高濃度現象は、バックグラウンドオゾンが春期に高濃度になり、夜間の化学を促進することによって生じる。
- (2) PAN濃度の春期高濃度現象については、オゾンと同様に、春に最大となるようなバックグラウンドの変動があり、これに、地上付近の汚染物質による影響が加わっているものと考えられる。

今後、同様の影響が考えられる過酸化水素の挙動についても検討を行いたい。

¹⁾ 村尾ら(1989)、第25回衛生工学研究討論会講演集、pp. 22-23

²⁾ 太田ら(1989)、第25回衛生工学研究討論会講演集、pp. 19-21

³⁾ Atkinson et. al.(1982), Atmos. Environ., vol 16, pp. 1341-1355

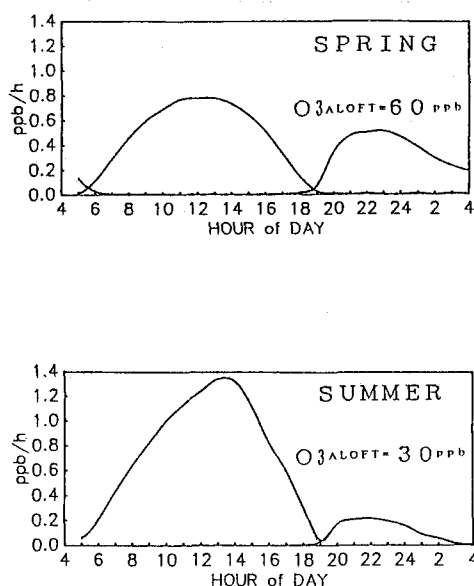


図4 春期および夏期の総硝酸生成速度のシュミレーション結果

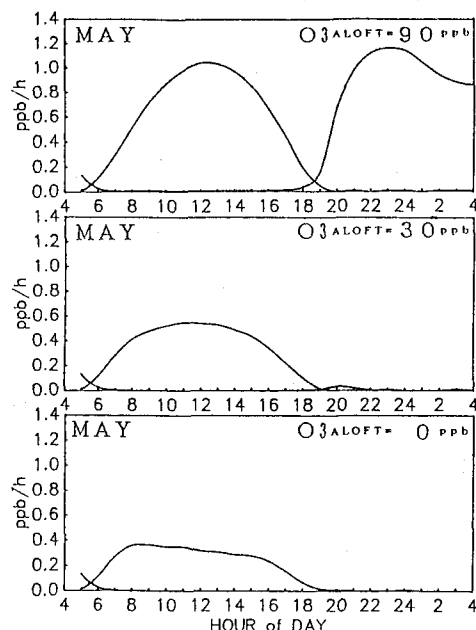


図5 上層のオゾン濃度が硝酸生成速度に与える影響(計算結果)