

神奈川県丹沢地域における2009年夏季の オキシダント濃度分布観測

岡崎友紀代^{a)}・相原 敬次^{b)}・阿相 敏明^{c)}・福永 明子^{d)}・高見 雄佑^{a)}・國元 浩平^{a)}
山下 真生^{a)}・武智 勝哉^{a)}・堀越 信治^{e)}・酒井 隆^{d)}・山根 正伸^{b)}・若松 伸司^{a)}

Yukiyo OKAZAKI^{a)}, Keiji AIHARA^{b)}, Toshiaki ASO^{c)}, Akiko FUKUNAGA^{d)}, Yusuke TAKAMI^{a)},
Kohei KUNIMOTO^{a)}, Mabu YAMASHITA^{a)}, Katsuya TAKECHI^{a)}, Nobuji HORIKOSHI^{e)}, Takashi SAKAI^{d)},
Masanobu YAMANE^{b)} and Shinji WAKAMATSU^{a)}

The Observation of Oxidant Distribution at Tanzawa Mountain Area
in Kanagawa in Summer 2009

Abstract

At Tanzawa mountain area, decline and die back of Japanese beech and fir has been observed and one of suspected cause is the effect of air pollutants. The purpose of this observation is to ascertain the distribution of concentration of air pollutants, especially ozone, at Tanzawa area and clarify the adverse effect of ozone to those forests.

The observation was conducted stationary at 10 points, using on-vehicle equipment (moving observation), and vertically by ozone sonde at surrounding area of Tanzawa mountain from 31st July to 12th August 2009. Particulate matters (aerosol) were sampled on filters at mountain and urban area to analyze contents of aerosols.

Strong wind from relatively constant direction due to frontal movement and typhoon was observed and the air was relatively clean. Because of this, the daily maximum concentration of ozone at stationary points was low, under 80ppb, except 3rd of August (102ppb at Ohno Mt. at maximum). It was shown that the concentration at mountain was higher than that of urban area at night from stationary observation result. And from moving observation result, ozone concentration was relatively high at the south slope of the mountain. The concentration difference and change of ozone was determined by the depth of mixing layer and topological features such as elevation, the distance from pollutant sources or vegetation within the layer. On the other hand, from the vertical observation data, it was found that the leading factor of ozone concentration change at upper air was meteorological elements such as wind speed. Based upon the observation, we can presume that advection of ozone from the western part of Japan is taking place in the area. This has rarely been pointed out and requires further clarifications.

キーワード：オゾンゾンデ，立体分布，移動観測，オキシダント，エアロゾル成分

はじめに

丹沢山地は神奈川県北西部に位置し、山梨県、静岡県に接するように広がる面積4万haの山塊であり、都心から50km程度しか離れていないにもかかわらず豊かな自然が数多く残る、神奈川県の水源地域である。しかし、この丹沢山地の主稜線部においてブナやモミなどの立ち枯れがみられ、森林の衰退が懸念されている。

この原因として、他の要因と複合的ではあるが、首都圏より排出・輸送される大気汚染物質による影響が考えられている。(山根正伸ら, 2007; 丹沢大山総合調査実行委員会, 2006; 相原敬次ら, 2004; アトラス丹沢第二集, 2006)

主に都市部において顕著である大気汚染問題は、1960年代より二酸化硫黄や窒素酸化物、1990年代には浮遊粒子状物質とその中心となる物質は変化してきたが(若松伸司, 2008)、近年、従来型の一次汚染物質濃度が低減した一方、二次生成物質である光化学オキシダント濃度が高濃度となる事例がたびたび観測され問題となっている。近年の光化学オキシダント濃度の上昇は、オキシダントを消費する窒素酸化物濃度の低減、オキシダントを生成する前駆物質の組成の変化、また、日本国外からの越境汚染などといった要因によ

2010年4月1日受領

2010年8月6日受理

^{a)} 愛媛大学農学部 大気環境科学研究室

^{b)} 神奈川県 自然環境保全センター 研究企画部

^{c)} 神奈川県 環境科学センター 調査研究部

^{d)} 紀本電子工業株式会社

^{e)} メテオリサーチ株式会社

って引き起こされていると考えられるが、これらの機構や寄与量などの詳細についてはまだ明らかにされておらず、また従来とは異なり、都市部以外でも濃度が上昇するといった特徴がある。(若松伸司, 2009)

丹沢山地で行われた測定の結果より、この地域においてもオキシダント濃度が120ppbを越える事例がみられ、都市域よりも遙かに高濃度でオゾンが存在することが明らかにされていることから(阿相敏明ら, 1995)、丹沢山地における森林衰退の要因として光化学オキシダントが重要であると考えられる。そこで本研究では、丹沢地域において光化学オキシダントが高濃度となる機構を明らかにすることを目的とし、2009年夏期に現地において丹沢地域におけるオキシダント濃度分布の詳細な観測をおこなった。観測は、大気の常時監視局が置かれていない山岳地域を中心に連続測定地点を設置したほか、都市域と山岳地に各種測器を設置し、地域の比較をおこなった。また、立体的なオゾン濃度分布を明かすためにゾンデをもちいた上空観測をおこなった。

本報では観測の詳細計画および結果について、測定相互の関連を示すことを中心として報告する。

観測の詳細

観測期間は、2009年7月31日から8月12日であり、うち、8月6日から8日までに集中的な観測を実施した。観測をおこなった地点は、丹沢山を中心としその周辺の地域に測定点を設置し(図1)、観測をおこなった項目は、オゾン濃度と粒子状汚染物質の定点観測、オゾン濃度の移動観測、オゾン濃度及び気象要素の立体(上空)観測である。以下詳細を記す。



図1 観測実施地点

1-1 大気汚染の定点観測

丹沢山地では、神奈川県により既に山岳地域内におけるオゾン濃度の連続観測がおこなわれており(河野

吉久ら, 2007)、西丹沢犬越路、檜洞丸、丹沢山頂、大野山下、平塚(環境科学センター)が既設のオゾン測定地点となっている。本観測ではさらに、七沢(自然環境保全センター: 8月1日~8月11日)、津久井(農技センター: 7月28日~8月11日)、大野山上(大野山山頂: 7月27日~8月11日)、開成(県政総合センター: 7月29日~8月11日)、箱根(自然環境保全センター箱根: 7月27日~8月11日)にオゾン計を設置し、期間中合計10地点における連続測定をおこなった。

また、オゾン生成に深く関わり、起源を特定する上で重要となる、粒子状物質(エアロゾル)の成分測定をおこなうことを目的とし、大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(写真1)、テープエアサンプラー(写真2)、および、パーティクルカウンター(写真3)の3台を、神奈川県平塚市の環境科学センターに(8/3~8/10)、後者2台を神奈川県山北町の西丹沢犬越路(大気汚染物質常時測定局: 神奈川県7/31~8/12)に設置した。

大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置(ACSA-08: 紀本電子工業)は、大気中における浮遊粒子状物質を一定流量で吸引して捕集後、浮遊粒子状物質およびOptical Black Carbon(OBC)の重量濃度、浮遊粒子状物質に含まれる NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、酸性度を自動に測定する装置である。測定データのサンプリング間隔は1時間で、吸引されるサンプルは、テープ状ふっ素樹脂フィルターに粗大浮遊粒子状物質($\text{PM}_{10-2.5}$)と微小浮遊粒子状物質($\text{PM}_{2.5}$)とに分級捕集され、 β 線吸収法により重量濃度が計測される。重量濃度測定



写真1 大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置



写真2 テープエアサンプラー



写真3 パーティクルカウンター (KC-01E)

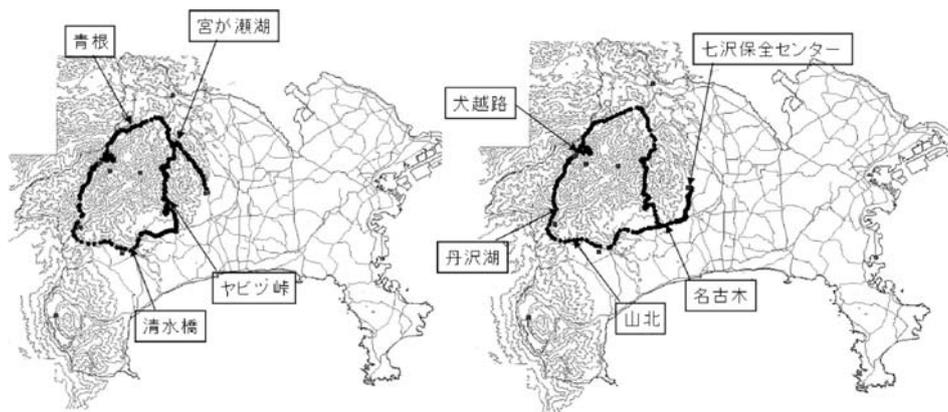
後、溶媒でサンプルを溶解させ、その成分を抽出した溶液をもちいて、 NO_3^- は紫外吸収における特定波長の吸光度、 SO_4^{2-} は塩化バリウム試薬を添加して硫酸バリウム比濁法における濁度測定、酸性度はプロモフェノールブルーを添加して特定波長の吸光度が計測される。また OBC 濃度は、ふっ素樹脂フィルター上の $\text{PM}_{2.5}$ のサンプリングスポットの黒色度から、光散乱方式により計測される。

テープエアサンプラー (AS-191/平塚, Model-195A/犬越路: 紀本電子工業) は、10cm 巾のふっ素樹脂フィルターに167L/min で粒子状サンプルを採取するものであり、2時間毎に採取したサンプルは後日手作業により、水で抽出しイオンクロマトグラフィーでイオン (SO_4^{2-} 等のアニオン, NH_4^+ 等のカチオン) 成分の分析をおこなった。

パーティクルカウンター (KC-01D/平塚, KC-01E/犬越路: リオン) は、 $0.3\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ における各粒径以上の粒子個数を光散乱式により計数する。データはその差分をとり各粒径範囲における値とした。また、この測器はクリーンルーム等で使用する用途で設計されており、粒子個数が10万個/L を越えると測定値の信頼性は低くなる。そのため、高濃度時の粒径 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ の値については、小さく見積もられているので注意が必要である。

1-2 オゾン濃度移動観測

集中的な観測として8月4日から8月6日および8月8日に、自動車にオゾン測定器を積み込み、丹沢山地内を移動しながら平面および立体的なオゾン濃度の分布を測定した。移動車には、温度および気圧補正機



aコース
七沢(自然環境保全センター)ー宮が瀬湖ー札掛ーヤビツ峠ー
名古屋ー山北ー清水橋ー丹沢湖ー西丹沢教室ー犬越路ー
広河原ー神之川ー鳥屋ー宮が瀬湖ー七沢

bコース
七沢ー名古屋ーヤビツ峠ー札掛ー宮が瀬湖ー鳥屋ー
神之川ー広河原ー犬越路ー西丹沢教室ー丹沢湖ー
清水橋ー山北ー名古屋ー七沢

図2 移動車観測をおこなったコース

能付きオゾン濃度計 (model-1150:ダイレック) と GPS を搭載し, データロガーによりオゾン濃度と緯度経度の記録をおこなった。

走行したコースを図2に示す。丹沢地域のヤビツ峠と犬越路峠を通るコースを設定し, 2台の車を持ちいそれぞれ進行方向を変え計測途中で互いに交差するようにして移動測定を実施した。なお8月8日は1台のみでおこなった。

1-3 オゾン濃度および気象要素立体観測

集中的な観測として, 8月6日から8月8日にゾンデによる立体的なオゾン濃度および気象要素の測定をおこなった。ゾンデ観測は, 自由気球に観測機器を取り付けて飛揚し, 上昇中に外気と高度を測定することにより, 各要素の高度分布を観測するものである。

丹沢山地には日中南から風が侵入することから (小松宏昭ら, 2009; 阿相敏明ら, 2001; 阿相敏明ら, 1995), 放球地点は開成 (神奈川県足柄上郡開成町吉田島・足柄上地域県政総合センター) とした。放球をおこなった時間は, 気象ゾンデは8月6日から8月8日の8:30, 11:30, 14:30, 17:30の1日4回おこない, うち, 6日と7日は14:30に, 8日は11:30と17:30にオゾンゾンデと合わせて放球した。

さらに, 丹沢に流入する大気の流れを明らかにすることを目的とし, 平塚 (標高15m/建物屋上-地上約15m), 開成 (標高57m), 大野山山頂 (標高723m) の3地点において, パイロットバルーンにより上空の風向風速の観測をおこなった。パイロットバルーン観測は, 上昇速度がわかっている風船を飛揚させ, 地上よりその仰角および方位角の変化を観測することにより, 風船が通過する高度および地点における風向風速を算出する。実施期間は, 開成および大野山山頂については, 8月6日から8月8日の午前8時から午後5時まで, 平塚については, 8月6日, 8月7日の午後8時までと8月7日, 8月9日の午前6時からと, 時間を拡張して, 1時間おきに実施した。

使用したオゾンゾンデは, ECC (Electrochemical Concentration Cell) 型オゾンゾンデである (1Z:EN-SCI/写真4)。ECC オゾンゾンデは, アノード側に飽和ヨウ化カリウム, カソード側に濃度2%のヨウ化カリウム溶液の入った容器に白金電極が繋がれており, ポンプをもちいてカソード側にある吸気チューブから, 時間あたり一定量の空気を引き込み, 空気中のオゾンが反応液と反応したときに発生する電流を利用して大気中のオゾン分圧を以下の式により計算する。

カソード側に取り込んだオゾンは式(1)のような反応を示す。

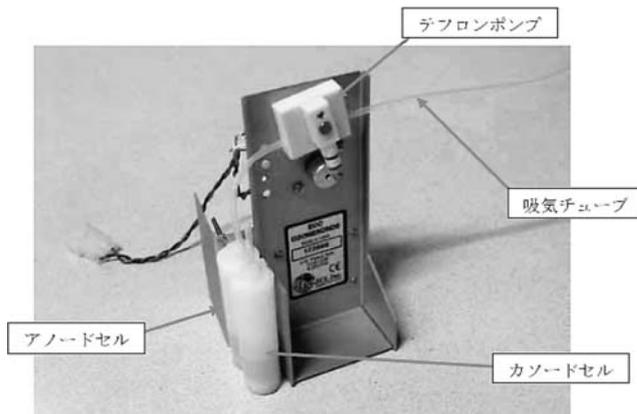


写真4 ECC オゾンゾンデ



式(1)の反応により, I_2 が生じるが, これはカソードの白金電極表面で2個の電荷を取り込み I^- となる。この反応を式(2)に示す。



アノード側では I^- は2個の電荷を放出し I_2 となる。この反応を式(3)に示す。



よって, 式(2)と式(3)をまとめると, 以下の式(4)になる。



オゾンゾンデ内では以上のような化学反応が起きており, 得られた電流値から以下の式(5)により単位時間当たりに取り込まれるオゾン量 n (mol) を算出する。

$$n \text{ (mol)} = \frac{i(\mu\text{A}) \times 10^{-6}}{2 \times e \times N_A} \quad \dots\dots (5)$$

i : 電流 (μA)

e : 素電荷 $= 1.6022 \times 10^{-19}$ (C)

N_A : アボガドロ数 $= 6.022 \times 10^{23}$ (mol^{-1})

この値と単位時間当たりに取り込まれる一定の空気量 (V) から理想気体の状態方程式をもちい以下の式(6)により各高度の O_x 分圧 P_o (mPa) を算出する。

$$\text{オゾン分圧 } P_o \text{ (mPa)} = \frac{nRT}{V} \quad \dots\dots (6)$$

R : 気体定数 $= 8.3144$ ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : ポンプ温度* (K)

*ポンプの基盤部品中に埋め込まれたビードサーミスタで測定される温度

上式で得たオゾン分圧 P_o と各高度の全圧 P (hPa) から以下の式 (7) によりオゾン濃度 (ppm) を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{各高度のオゾン濃度 (ppm)} \\ &= \frac{\text{各濃度のオゾン分圧 } P_o \text{ (mPa)}}{\text{各濃度の全圧 } P \text{ (hPa)}} \\ &= \frac{P_o \times 10^{-3} \text{ (Pa)}}{P \times 10^2 \text{ (Pa)}} = \frac{10P_o \times 10^{-6}}{P} \\ &= \frac{10P_o}{P} \text{ (ppm)} \quad \dots\dots (7) \end{aligned}$$

オゾンゾンデ飛揚に使用したバルーンは1000g 白色気球で、ヘリウムを充填し上昇速度は200m/min とした。最低観測高度は地上10000m とし、その後のデータも次回の観測に支障の無い範囲で記録を継続した。

気象ゾンデは RS-06G (明星電気) を使用した。測定項目は、緯度、経度、高度、気温、湿度で、GPS で測位された緯経度および高度より、風向、風速、気圧が算出される。気象ゾンデのみの放球時は100g 気球を使用し、上昇速度は300m/min、最低観測高度は地上5000m とした。気象ゾンデに搭載される送信機により、観測時の位置情報と各項目のデータが無線電波として発信され、それを地上より受信することで観測データを収録した。

パイロットバルーンには20g 赤色気球を使用し、上昇速度は150m/min とした。経緯儀 (デジタルトランシット TD-3 : タマヤ計測システム) によってバルーンを捉えることで、仰角 (水平面から鉛直方向の角度 : 高度角) と方位角 (真北を 0° とする東回りの水平方向の角度) のデータが10秒間隔でパソコンに取り込まれる。この変化量データより、各高度における気球の到達距離 L (m)、風の風向 θ_w (rad)、風速 V_w (m/s) を以下の式 (8) ~ (10) により求めた。

$$L = \frac{V_h S}{\tan \theta_h} \quad \dots\dots (8)$$

(V_h : 気球の上昇速度, S : 経過時間, θ_h : 高度角 (rad))

$$\theta_w = \tan^{-1} \left(\frac{L_a \cos \theta_a - L_{a-1} \cos \theta_{a-1}}{L_a \sin \theta_a - L_{a-1} \cos \theta_{a-1}} \right) \quad \dots\dots (9)$$

$$\begin{aligned} V_w = & \\ & \frac{\sqrt{(L_a \sin \theta_a - L_{a-1} \sin \theta_{a-1})^2 + (L_a \cos \theta_a - L_{a-1} \cos \theta_{a-1})^2}}{10} \quad \dots\dots (10) \end{aligned}$$

(L_a : 到達距離, θ_a : 方位角 (rad), $L_{a-1} \cdot \theta_{a-1}$ はそれぞれの1データ (10秒) 前の観測値)

経緯儀の設置は、通常方位磁石をもちいて磁北を 0° に合わせるが、平塚の観測では周辺の設備の妨害により方位磁石が使用できなかったため、観測した建物に平行する方向を 0° と設定して観測をおこなった。後にこの建物の傾きを地図より算出し、東偏 80.6° (西回りに 80.6°) のデータ補正をおこなった。また、平塚の夜間観測は注水電池 (脱脂綿を塩化第一鉄板とマグネシウム板に挟み、脱脂綿に注水すると電圧が発生する) をもちいた。

結果と考察

2-1 観測期間中の気象状況

観測期間中の天気概況は、台風8号が8月3日に日本の南で発生し、7日に先島諸島に最接近して8日に台湾を北上した影響により、日本全域で5日から8日にかけて風が強く降雨などが見られた。しかし、8月3日から8月8日まで観測地点周辺 (平塚、小田原、丹沢湖) のアメダスには降雨の記録は無く、集中観測実施中も雲量5~8程度 (0が快晴) の晴れ~曇りで、降雨は観察されなかった (平塚)。また、8月7日に本州中北部を前線が通過した影響により (図3)、この日は観測地域において日中南よりの強い風が吹いた。さらに観測期間後半の8月9日には台風9号が発生し、日本の南を11日にかけて通過したため、神奈川県では10日に50~170mm の日降水量が記録された。

集中観測期間の地上の風況について、神奈川県下設置されている大気汚染常時監視局の風向風速データをもちいて、8月6日から8月8日までの1時間ごとの風向風速の変化を確認したところ、6日と8日につ

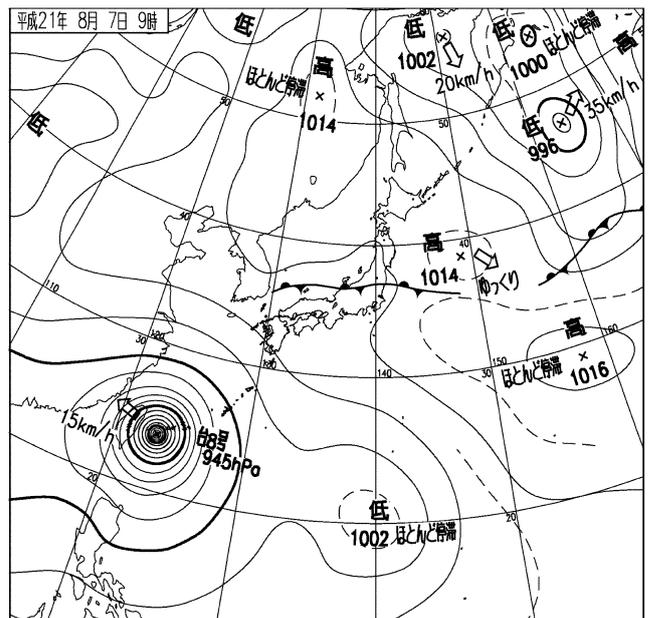


図3 8/7 9時の天気図 (SPAS 速報天気図)

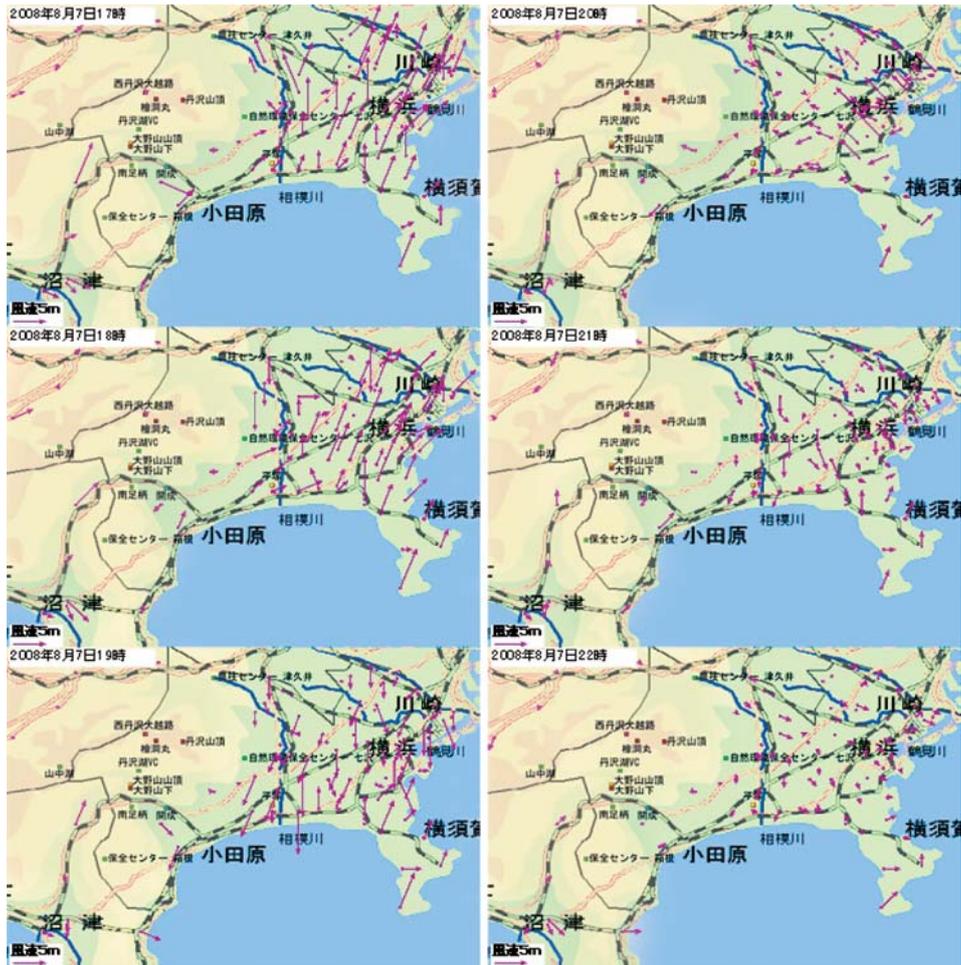


図4 大気常時監視局における風向風速 8/7 17時～22時

いては弱い南系の風がみられ、神奈川県全域、特に測定局が多い東側では、午前中は北からの風が吹き、11～13時頃に南からの風に変化するようであった。しかし、前線が通過した8月7日については、6日の夜間から7日午前中にかけて南からの風が吹き続け、7日19時頃に、南風から北風への急な風向の変化が見られた(図4)。

2-2 地上における大気汚染物質濃度の状況

① オゾン定点観測の結果

丹沢山地及びその周辺地域において、既設と臨時地点計10カ所の定点においてオゾン濃度を連続測定した結果、計測データの揃った8月1日から8月10日についてみると、定点観測地点のオゾン濃度は8月1日に平塚で時間最高値105ppb(日最高値平均59ppb)、8月3日に大野山山頂で102ppb(日最高値平均78ppb)を示した。4日以降は最高値で42～77ppb(日最高値平均24～51ppb)と低く、日中に山型を繰り返す典型的な日変動で推移した(図5)。

山間地における濃度の特徴をみるため、丹沢山地周

辺における常時監視局と、期間中のオゾン濃度を全日および昼間(7時～18時)、夜間(19時～6時)で比較した(表1)。その結果、山地地点では夜間、山地周辺に比較して濃度が高い状況が確認された。さらに距離的に近接している大野山の上下地点(大野山山頂、大野山下)における濃度を比較すると、全般的に大野山山頂の方が大野山下よりも濃度が高い傾向があるが、昼間の濃度差が大きくなっており、大野山下ではオゾン濃度の上昇が抑えられていることが確認された。以上のような傾向について次のように考察した。大野山は比較的標高が低く(723m)、日中に都市域で多く排出されるNOが、大野山下(580m)に到達する量と山頂にまで到達する量に差が生じると予想される。そのため、NOの酸化により減少するオゾン濃度に差があらわれ、一方NOの排出が少ない夜間については大気が一様となり、同程度の濃度になると考えた。標高の高い山間地においては、西丹沢犬越路の常時測定の結果からもNOの到達量が一定に低く、山地周辺の都市域と比較してオゾン濃度が高くなると考えられる。日中については、前駆物質が多く存在する都市

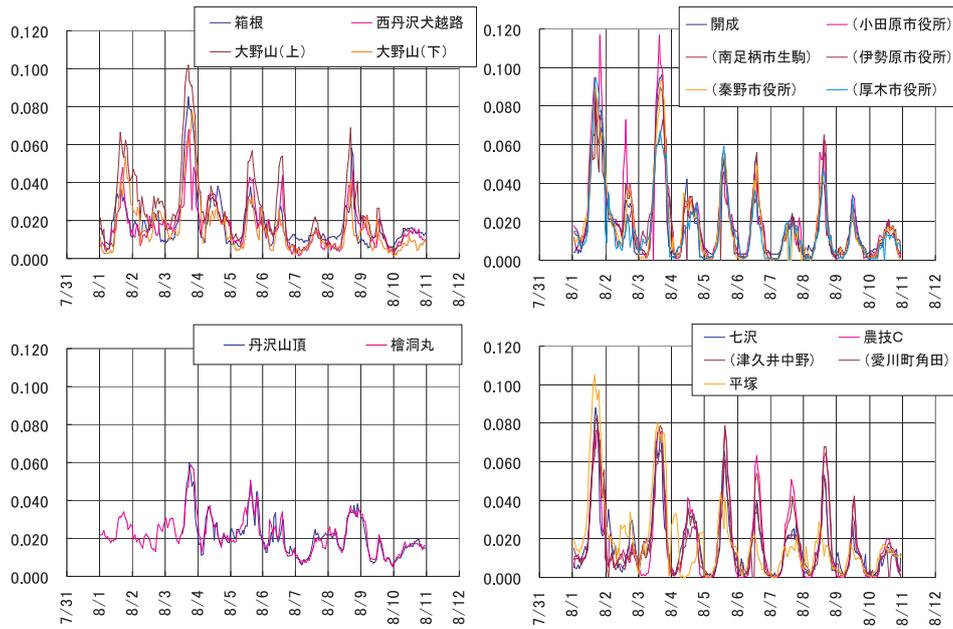


図5 定点観測（10地点）および常時監視局（7局：括弧）のオゾン濃度測定結果の比較（ppm）（2009/8/1-8/10）
4つの分類は単相関係数の高い地点ごとのグループ（平塚については相関が低い）

表1 オゾンの平均，最高，および最低濃度（ppb）（2009/8/3 13時～8/10 13時）

地 点	標高(m)	全 日			昼間（7時～18時）			夜間（19時～6時）		
		平均濃度	最高濃度	最低濃度	平均濃度	最高濃度	最低濃度	平均濃度	最高濃度	最低濃度
丹沢山頂 Site	1600	21.5	60.0	5.0	22.6	60.0	7.0	20.3	52.0	5.0
檜洞丸 Site	1550	21.9	58.8	5.3	23.0	56.0	7.3	20.9	58.8	5.3
西丹沢犬越路 Site	920	17.5	67.8	1.3	21.2	67.8	3.8	13.8	47.8	1.3
自然環境保全センター箱根事務所	780	18.8	85.3	5.8	23.0	85.3	6.3	14.6	78.1	5.8
大野山（上）	723	23.7	101.7	2.5	28.7	101.7	4.6	18.6	91.3	2.5
大野山 Site（下）	580	15.3	78.0	1.0	17.2	64.0	4.0	13.5	78.0	1.0
北相農技C（津久井）	180	18.3	76.6	0.0	31.0	76.6	0.8	5.5	41.7	0.0
七沢(自然環境保全センター)	100	15.5	75.3	0.3	24.3	75.3	0.3	6.6	27.8	0.7
平塚 Site(環境科学センター)	10	14.0	80.0	0.0	18.5	80.0	0.0	9.3	74.0	0.0
開成(足柄上地地域センター)	50	17.0	96.0	3.0	27.2	96.0	3.6	6.7	60.3	3.0
(常) 南足柄市生駒	30	16.8	90.0	1.0	26.3	90.0	2.0	7.2	63.0	1.0
(常) 小田原市役所	20	17.4	117.0	1.0	26.7	117.0	3.0	7.9	58.0	1.0
(常) 秦野市役所	110	16.2	94.0	0.0	26.0	94.0	2.0	6.6	82.0	0.0
(常) 伊勢原市役所	25	14.4	73.0	1.0	22.2	73.0	3.0	6.7	69.0	1.0
(常) 厚木市役所	20	13.8	67.0	1.0	21.7	67.0	3.0	6.1	55.0	1.0
(常) 愛川町角田	120	14.6	66.0	1.0	22.6	66.0	2.0	6.7	45.0	1.0
(常) 津久井中野	160	18.3	79.0	1.0	29.2	79.0	2.0	7.1	47.0	1.0
平 均		17.36	80.33	1.78	24.20	79.34	3.22	10.48	60.52	1.80

Site：既設 （常）：常時監視局

太字の地点は濃度の高い上位3地点

域においてオゾンの生成が促進されることと、あるいは、植生の多い地点においては接触によりオゾン进行分解除去する影響もあると考えられる。

次に、濃度変動から地点間の単相関係数を比較し類

似グループに分けた結果、犬越路と大野山、檜洞丸と丹沢山、小田原と南足柄、等ほぼ距離的に近い地点間で相関係数が高かった。多くの地点との相関係数が低い地点としては檜洞丸と丹沢山で、期間中オゾン濃度

は低濃度で推移した。一方、犬越路は上記2地点の近距離で山間地であるにもかかわらず、大野山などの相関が高かった(図5)。これについても犬越路がやや低い標高(920m)であることが影響すると考えられ、この期間における、平野から山間地へ向かう局地風の強度が、標高による濃度差となってあらわれたのではないかと予想される。

② その他大気汚染物質の濃度状況

観測期間中における、大気汚染常時監視局(通称そらまめくん:環境省/うち89局)および神奈川県西丹沢犬越路のデータをもちい、地域ごとにグループに分け(図6)、その平均値から大気汚染状況を確認したところ、SPM濃度は、8月1日から8月5日にかけて8月2日をピークとした濃度の増減がみられ、どの地域も同様の濃度変化を示したが、犬越路だけこの期間全く異なる濃度変化を示し、2日と3日のSPM濃度は上昇しなかった(図7)。これについて、パーティクルカウンタの結果を見てみると(図8)、0.3 μm 以上の粒子個数についてもSPMの濃度と同様の濃度変化を示していた。このことより、犬越路において、オゾン濃度は都市に類似した濃度変化であった一方、粒子状物質の濃度変化は異なっていたことがわかった。

非メタン炭化水素(NMHC)の指針の濃度範囲を超過していたのは、横浜・川崎地域(10日/14日中)、



図6 神奈川県大気汚染常時監視局の分類

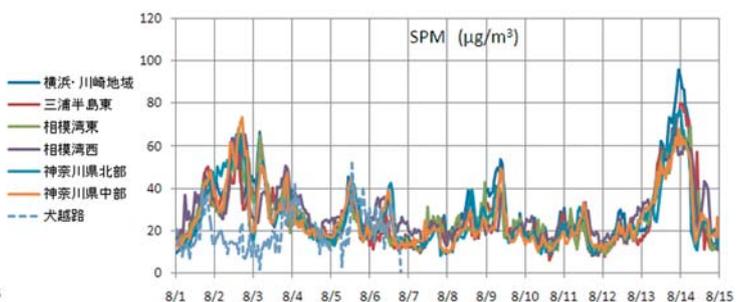
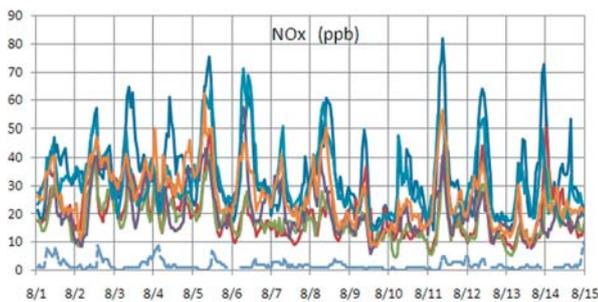


図7 神奈川県常時監視局の大気汚染測定結果 NO_x SPM (2009 8/1~8/14)

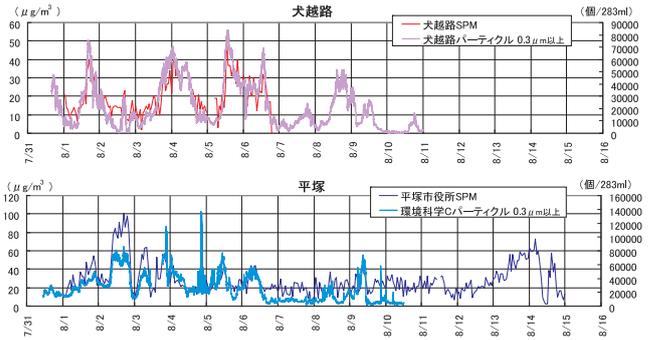


図8 パーティクルカウンタ(0.3 μm 以上合計)個数とSPM濃度の比較(平塚のSPMは常時監視局神田小学校と比較)

神奈川県北部(2日/14日中)、神奈川県中部(1日/14日中)の3グループであり、東京に近い地域で濃度が高い傾向があった。また、SO₂とNO₂は観測期間中に高濃度となるグループはみられなかった。丹沢山地の南に位置する相模湾西のグループは、NO_x濃度がやや低く、平均値の最高濃度はNOが42ppb(8/6:NO_xは58ppb)で、NO₂が32ppb(8/2:NO_xは39ppb)であった(図7)。また同グループのCOについて、平均値の最高濃度は1.2ppmであり、SPMの高濃度と同様8月2日に発生した。

オゾン濃度については、丹沢周辺の常時監視局においても丹沢山地内と同様に、80ppb以上の高濃度になったのは8月1日と8月3日の2日であり、オゾンゾンデによる集中観測期間中の平均(神奈川県常時監視局56地点)日最高オゾン濃度は、8月6日22.3ppb、8月7日16.7ppb、8月8日32.9ppbであった。

以上の結果より、8月1日及び8月3日にみられたオゾン濃度の上昇は、前駆物質であるNO_xやNMHC濃度が上昇していないこと、また、SPMやCOの濃度がこの期間にかけて上昇していたことから、現地におけるローカルな生成よりも、移流による影響が大きかったのではないかと予想される。しかし前線や台風の影響のために汚染空気の滞留はなく、観測期間全般にわたって比較的清浄な大気質であったといえる。

③ エアロゾルの結果及び都市と山地の比較

大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置による測定は、平塚において、重量濃度は8月3日20時より、 NO_3^- 、酸性度 (H^+) は8月4日12時より、1時間ごとの結果が得られた。しかし、OBCは測器の不調によりデータが得られなかった。また SO_4^{2-} については、大気濃度がおよそ 50nmol/m^3 以下という低濃度であったため、検出限界以下となりデータが得られなかった。

$\text{PM}_{2.5}$ 及び $\text{PM}_{10-2.5}$ の重量濃度を時系列で比較すると、変動がほぼ同じである一方、8月4日の夕方頃から $\text{PM}_{10-2.5}$ の濃度が大きくなっていった。 $\text{PM}_{10-2.5}$ の濃度が高くなるのが8月7日の午後と9日の午前で、9日午前中の粗大粒子濃度上昇についてはパーティクルカウンタの結果からも各粒径の粒子の増加が確認された。しかし、観測期間全体でみるとそれほど濃度は大きくない。

テープサンプラーにより採取した、平塚及び犬越路における調査期間中の大気エアロゾル中イオン濃度は(図9)、平均では平塚で $6.3\mu\text{g/m}^3$ 、犬越路では $4.0\mu\text{g/m}^3$ であった。平塚及び犬越路における調査期間中の大気汚染物質濃度は、平均で犬越路と平塚を比較すると SO_2 は犬越路の方が13%程度、 NO_2 で17%程度と低かったが、エアロゾル中イオン濃度については、犬越路は平塚の約60%程であった。また SO_4^{2-} 濃度は、平均では犬越路は平塚の86%を示し、あまり差が見られなかった。一方オゾン濃度は犬越路が高く、平塚の150%であった。気象因子については、平塚に比べ犬越路では風速は弱く、温度は低く(約 6°C)、湿度は高い状況であった。

大気エアロゾル中のイオン濃度の割合をモル数

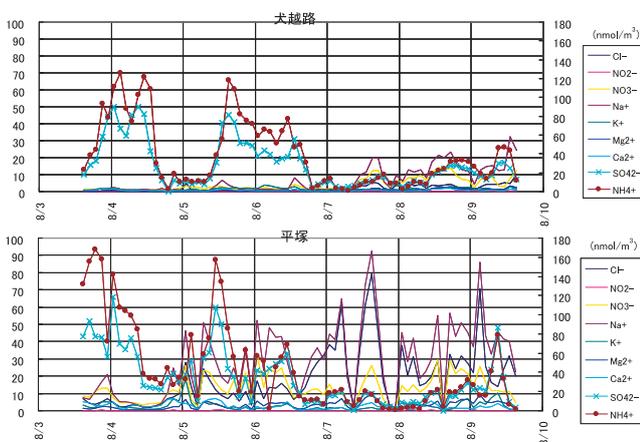


図9 テープサンプラーにより採取後分析した犬越路及び平塚における調査期間中の大気エアロゾル中イオン濃度 (nmol/m^3) (SO_4^{2-} と NH_4^+ は右軸)

(mol/m^3) に換算し比較したところ、平塚ではアニオン中 SO_4^{2-} が52%、次いで Cl^- が28%、 NO_3^- が20%程度であり、カチオン中 NH_4^+ が54%、 Na^+ が36%であった。それに対し、犬越路では SO_4^{2-} は83%と大きく、同様に NH_4^+ も81%と平塚よりも多くを占めていた。また犬越路では NO_3^- が12%と小さく、 Cl^- は5%、 Na^+ は13%とさらに小さくなっているのが特徴である。犬越路で Na^+ 、 Cl^- が小さいのは、海岸からの距離によりこれら海塩粒子由来の成分が少ないものと考えられ、 NO_3^- が小さいのは NaNO_3 が少ないことが考えられる。アニオン、カチオンのイオンバランスは、平塚では傾きが0.84、犬越路では0.68であり、両地点ともアニオンが富化する傾向を呈した。この傾向は高濃度域で顕著であり、生成した SO_4^{2-} に対し、中和物質である NH_3 供給が平塚よりも犬越路で不足しているためと推測される。

期間中の濃度変化を見てみると、 SO_4^{2-} と NH_4^+ 濃度は両地点とも8月3日から4日昼にかけてと5日午前から6日夕にかけて高くなっており、大きな濃度変化を示した。 SO_4^{2-} 濃度は、平塚に比べ犬越路の方がピークがやや遅れる状況が見られた。観測期間前半に濃度が上昇した SO_4^{2-} は、前述のように地域差がなかったことから比較的広域汚染であると思われるが、観測期間後半に、 Na^+ 、 Cl^- 濃度が上昇しているのは、8月7日前後にみられた前線通過による強風や、台風9号の影響により、期間後半に海塩粒子由来の粗大粒子が増加したと考えられる。

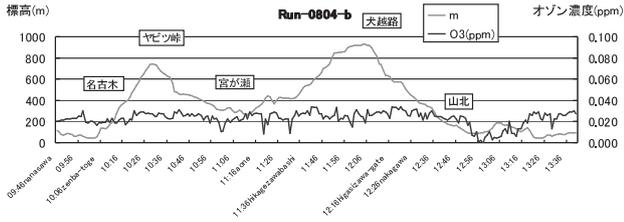
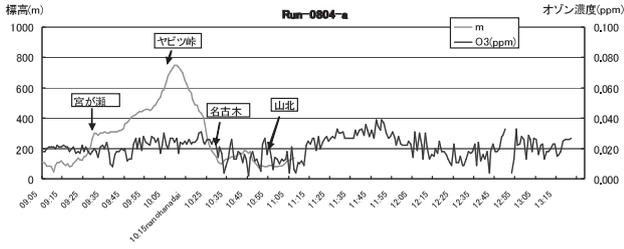
以上の分析結果において、平塚の8月5日の早朝、夜間に大きな濃度変動があり、また7日、8日にも2時間だけ低くなっていた。今後の課題として、この原因が試料の抽出法、分析等の影響でないことを確認した後、濃度変化の原因についてさらに詳細な考察をおこなう予定である。大気エアロゾル化学成分連続自動分析装置については、従来の技術ではおよそ24時間の捕集(本観測では2時間ごと)の後に、手分析により測定が行われているが、本装置ではおよそ1時間の捕集の後に自動で測定をおこなうことができるため、高解像度の時間データを簡便に得ることができる。一方サンプル採取時間が短いために、濃度が検出下限値以下となる問題がある。これを解決するために、現在、より高感度に測定するための検討をおこなっている。

2-3 オゾン及び気象の立体分布

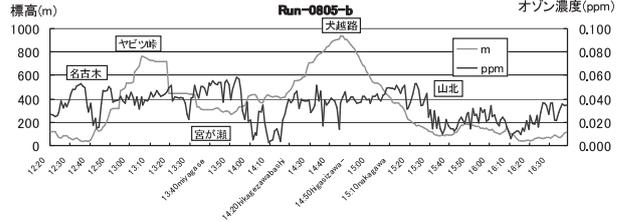
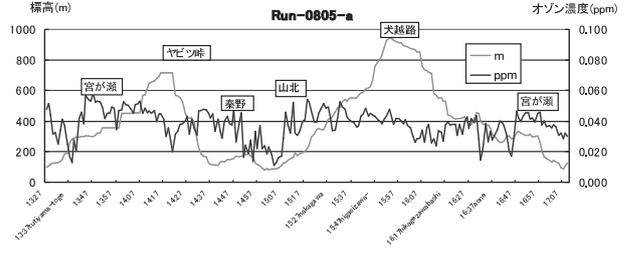
① オゾンの移動観測

2台の車による全コースでの濃度を比較した結果(図10)、8月4日および8月5日については平均値および最高濃度とも差異は認められないことを確認し

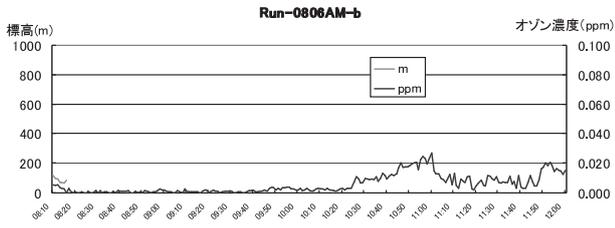
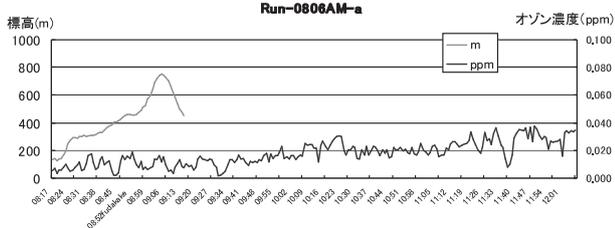
2009年8月4日



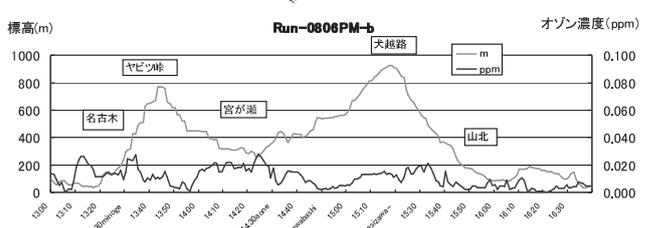
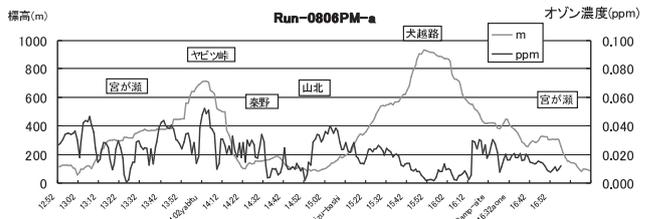
2009年8月5日



2009年8月6日 (AM)



2009年8月6日 (PM)



2009年8月8日

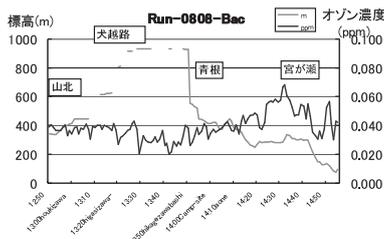
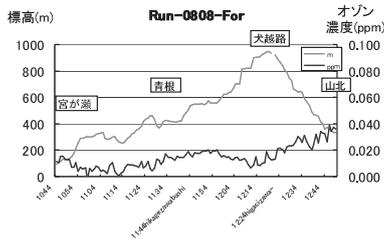


図10 オゾン移動観測の結果 (8/4, 8/5, 8/6 AM, 8/6 PM, 8/8)

た。しかし8月6日については午前、午後ともコースおよび計測車による濃度の差異が認められた。

丹沢山地を南北に通る「名古屋—ヤビツ峠（標高760m）—宮が瀬」および「清水橋—犬越路峠（標高920m）—青根」の峠を経る区間について2箇所の峠の南側、および北側での平均オゾン濃度を比較した。その結果、8月4日の両峠および8月5日のヤビツ峠では南側と北側の差は認められなかったが、8月5日および8月8日の犬越路峠については南側が北側に比較してやや濃度が高い傾向が認められた。なお、8月6日については2台の計測車によるコースによる差異が認められているものの、計測車ごとに比較すると犬越路峠の南側は北側に比較して濃度が高かった。

定点の犬越路峠の10分値と移動測定による犬越路峠通過時のオゾン濃度値を比較した結果、計測車による濃度の差異が認められた8月8日を除いて定点と計測車による値はほぼ一致していることが確認された。

今後これら観測期間における違いやコースによる時間変化などについて、他の観測結果と比較することでさらに詳細な検討をおこなう予定である。

② 立体気流分布

期間中全地点で観測が行われた、8月6日から8月8日の午前8時から午後5時までの各時間における測定回数と有効データ数を表2に示した。表より、大野山での観測回数が非常に少ないことがわかる。これは、大野山山頂では霧の影響が大きく、観測が非常に困難であったためである。以降、平塚と開成の2地点について解析をおこなう。

式(8)～(10)の計算により得られた風向、風速より矢羽根図を作成したところ、8月6日と7日は平塚、開成2地点の風系がほぼ同じであった。図11-1～3に、8月6日～8日までの平塚の観測結果を、図11-4に開成の8日の結果を示した。

図11-1より、8月6日の8時には上空無風か弱い北東風がみられ、9時頃から地上付近に弱い南風の海風が徐々に発達し、13時には500m付近まで達した。その後徐々に上空まで南西風が強まる状況であった。この南風の下層大気内が汚染されており、その後正常な南の海風が変わったという可能性が、2-2③項においてエアロゾル中のSO₄²⁻などの濃度が6日15時頃まで高かったことから予想される。この結果と、期間中気温が低かったことより、この日は混合層高度が低かったことがわかり、2-2①項で標高により濃度差があらわれた要因がこれからも示される。

6日の14時ごろから、上空に徐々に強い風が観測されていた。これは、6日に関東東部で発生した前線が6日から7日にかけて発達し7日から8日にかけて移

表2 測定回数と有効データ数

月/日/時	平 塚		開 成		大 野 山	
	測定回数	有効データ数	測定回数	有効データ数	測定回数	有効データ数
8/6/8時	140	136	102	101	72	72
8/6/9時	26	26	121	120	7	6
8/6/10時	130	130	121	121	9	8
8/6/11時	108	106	121	121	12	11
8/6/12時	77	77	65	62	2	1
8/6/13時	84	82	45	42	2	1
8/6/14時	66	65	112	110	4	3
8/6/15時	11	10	63	61	3	2
8/6/16時	13	6	121	121	19	19
8/6/17時	150	149	35	33	19	19
8/7/8時	87	87	114	108	3	2
8/7/9時	236	235	68	45	9	8
8/7/10時	102	102	114	112	19	19
8/7/11時	227	227	113	108	11	11
8/7/12時	135	133	78	71	40	39
8/7/13時	121	121	53	49	22	21
8/7/14時	120	118	48	46	38	37
8/7/15時	110	109	64	59	22	22
8/7/16時	123	123	68	59	8	7
8/7/17時	55	54	12	6	3	2
8/8/8時	74	73	121	117	5	4
8/8/9時	23	23	22	19	14	13
8/8/10時	42	40	51	45	5	5
8/8/11時	20	19	38	37	6	5
8/8/12時	21	21	44	43	1	1
8/8/13時	47	46	33	31	3	2
8/8/14時	69	67	47	47	3	2
8/8/15時	227	225	46	44	33	32
8/8/16時	89	89	52	50	5	4
8/8/17時	308	308	121	121	26	25

動した影響であると考えられる。図11-1～4より、観測全体を通して高度約1000mを境に風が変化しているのがわかる。高度1000m以下では主に南よりの風であるが不規則な風が吹いており、高度1000m以上では一般風の影響で南西風が多く観測された。

図11-3、4より、8月8日の午前に高度1000m以下において、開成と平塚で風系の違いが見られたが、地形と立地の状況より、平塚において北東風、開成において南風が吹くことが一般的であると考えられることから、8月6日から7日の期間は、台風や前線の影響のため平塚と開成での風系が類似していたといえる。

図11 パイロットバルーンによる観測結果

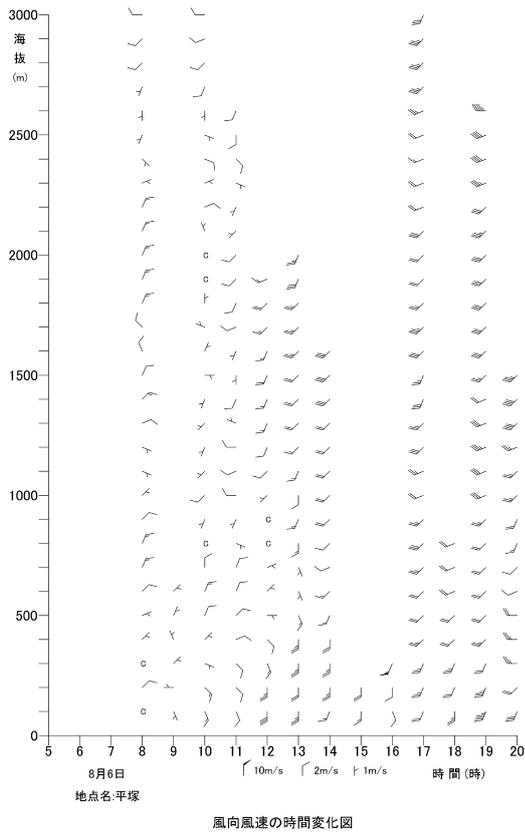


図11-1 8月6日 平塚矢羽根図

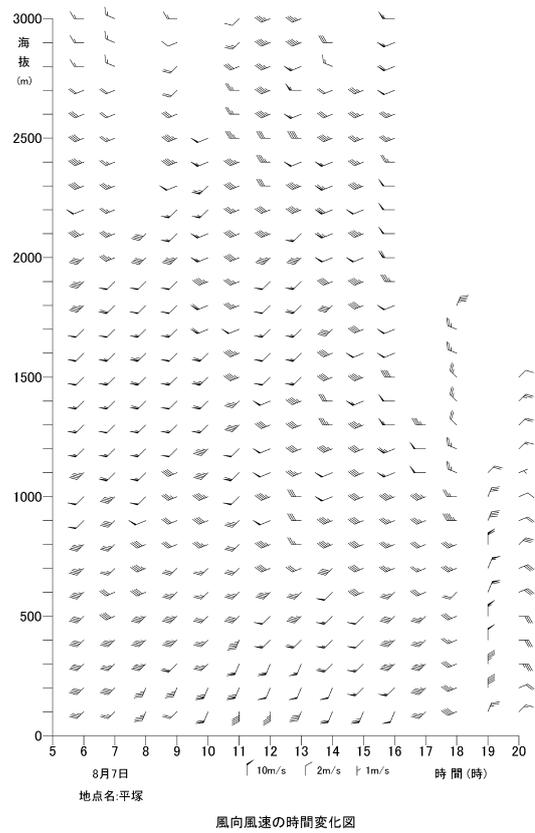


図11-2 8月7日 平塚矢羽根図

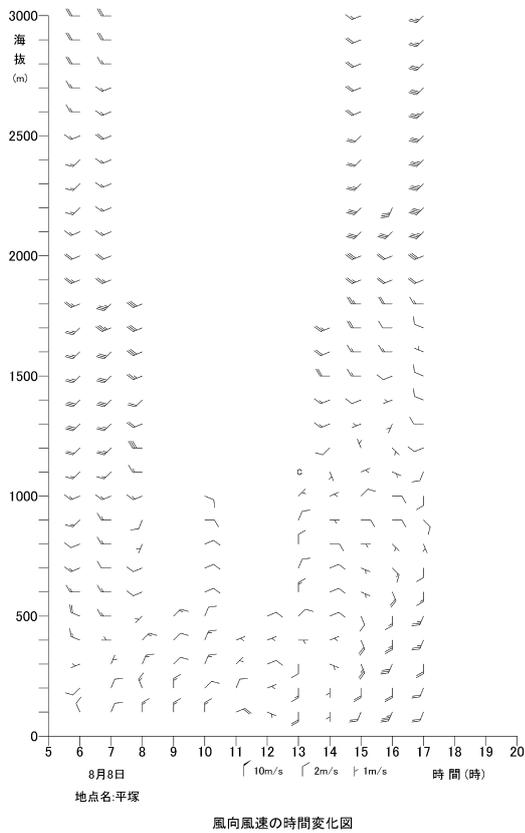


図11-3 8月8日 平塚矢羽根図

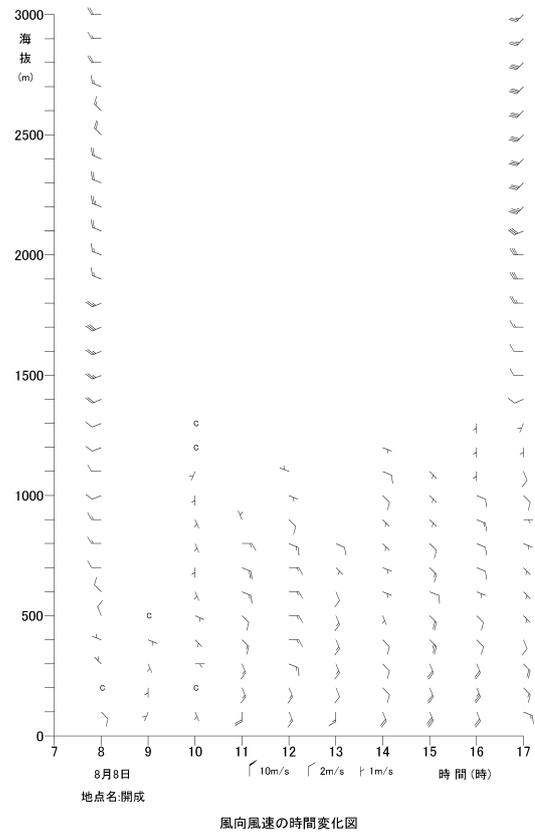


図 11-4 8月8日 開成矢羽根図

③ オゾンの立体分布

観測期間の3日間に計4回オゾンゾンデを飛揚させ上空の観測をおこない、得られた分圧より式(1)～(7)によりオゾン濃度を計算し、気温、湿度と共にグラフに示した(図12-1～4)。また図13に、同日パイロットバルーンの観測をおこなった平塚市(平塚市役所)、開成周辺の小田原市(小田原市役所)、南足柄市生駒で測定された、8月6日～8月8日の、地上オゾン濃度を示した(そらまめくん速報値)。

オゾンゾンデの結果より、8月6日以外の3回(図12-2～4)は、オゾン濃度と湿度の上昇、下降の変化が、およそ3000mまでは類似しており、それ以上において逆の相関関係がみられる。8月6日(図12-1)のみについては、3000m以上の逆相関関係はみとれるが、下層において湿度の変化がみられなかった。

比較的下層(地上～1000m)にはっきりとオゾン濃度の上昇がみられた8月6日14時(図12-1:約600m, max71ppb)と8月8日17時(図12-4:約900m, max108ppb)について、同時刻の地上の測定局のオゾン濃度を見てみると、同程度までオゾンの濃度が上昇、または上昇した後であることがわかる。これより、上空1000mまでに見られた高濃度オゾンは、地上で観測されたオゾンと起源が同じであることが予想された。

8月6日14時の結果より、上空4000～5000mと7000m地点においても、オゾン濃度の上昇がみられた。この時の上空の風は気象ゾンデの結果より、6000m以上では北西から西の風であった。これより、上層でみられたオゾン濃度の上昇要因は、下層でみられた地上のオゾンとは異なる起源であると考えられる。これについて、8月3日、4日に大阪で光化学スモッグ注意報が発令され、最大濃度は3日に132ppb、4日に133ppbのオゾンが観測されていたことから、6日14時の上層で観測されたオゾンは、8月3日、4日に大阪で発生したオゾンが関係している可能性が示唆される。これについて、高度4000、7000mの汚染大気が、1600mの山地高度まで下降する機構について検討する必要がある。一般的に丹沢地域におけるオゾン濃度上昇の原因は、関東方面からの移流が主であると考えられているが、今後、このような国内の他地域からの中距離移流、および、大陸からの長距離移流にも注目し、さらに解析を進めていく予定である。

8月7日14時および8日11時に観測された上空オゾン濃度は、高度10000mまでおよそ30ppbとほぼ同様であり、同時刻の地上濃度も20ppb程度と低い値であった。気象ゾンデの結果より、6日17時から7日にかけて、地上から高度10000mまでほぼ西よりの風となっており、風速も強かった。これは前述にもあったよ

図12 開成オゾンゾンデの結果(図①～③は同様の図についてオゾン濃度および高度の軸を拡大したもの)

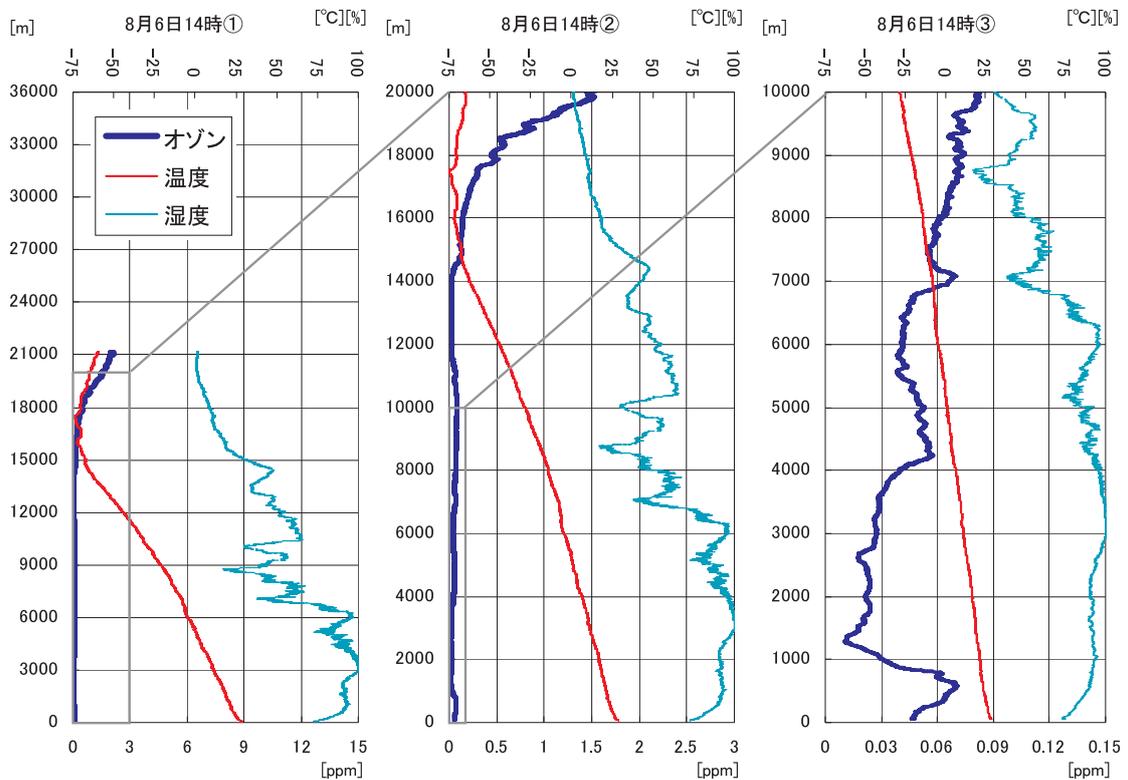


図12-1 8月6日14時 上空のオゾン濃度、温度、湿度

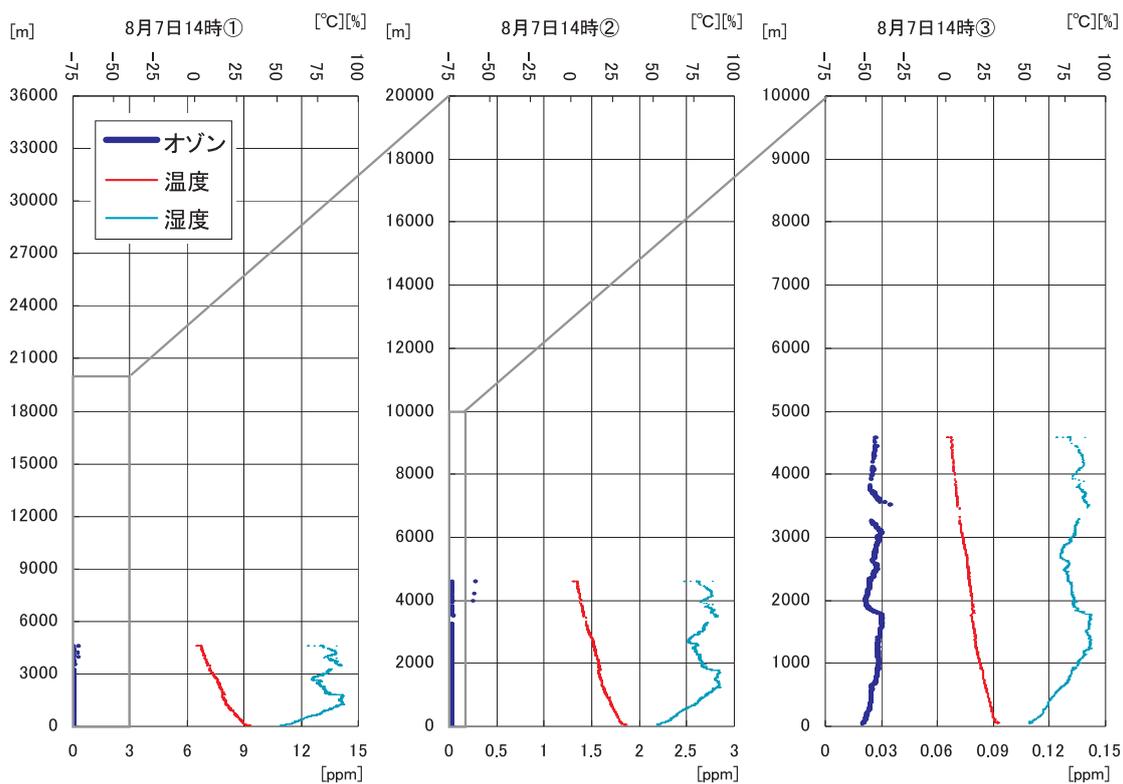


図12-2 8月7日14時 上空のオゾン濃度, 温度, 湿度

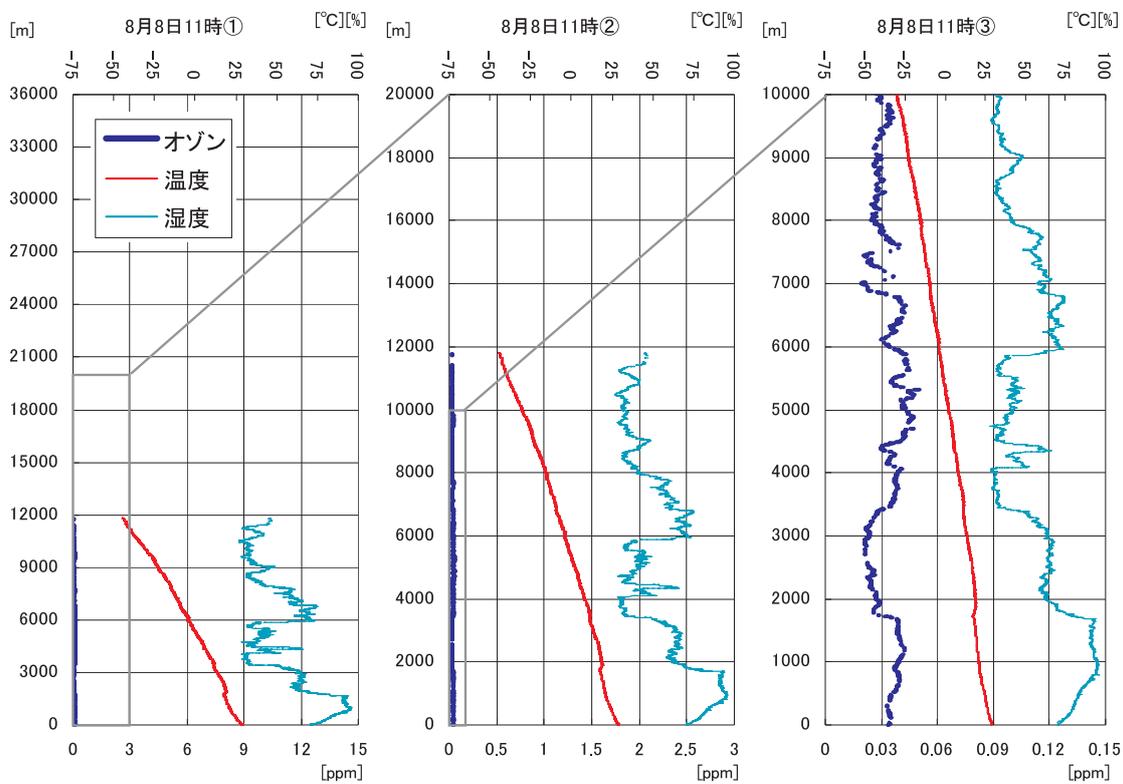


図12-3 8月8日11時 上空のオゾン濃度, 温度, 湿度

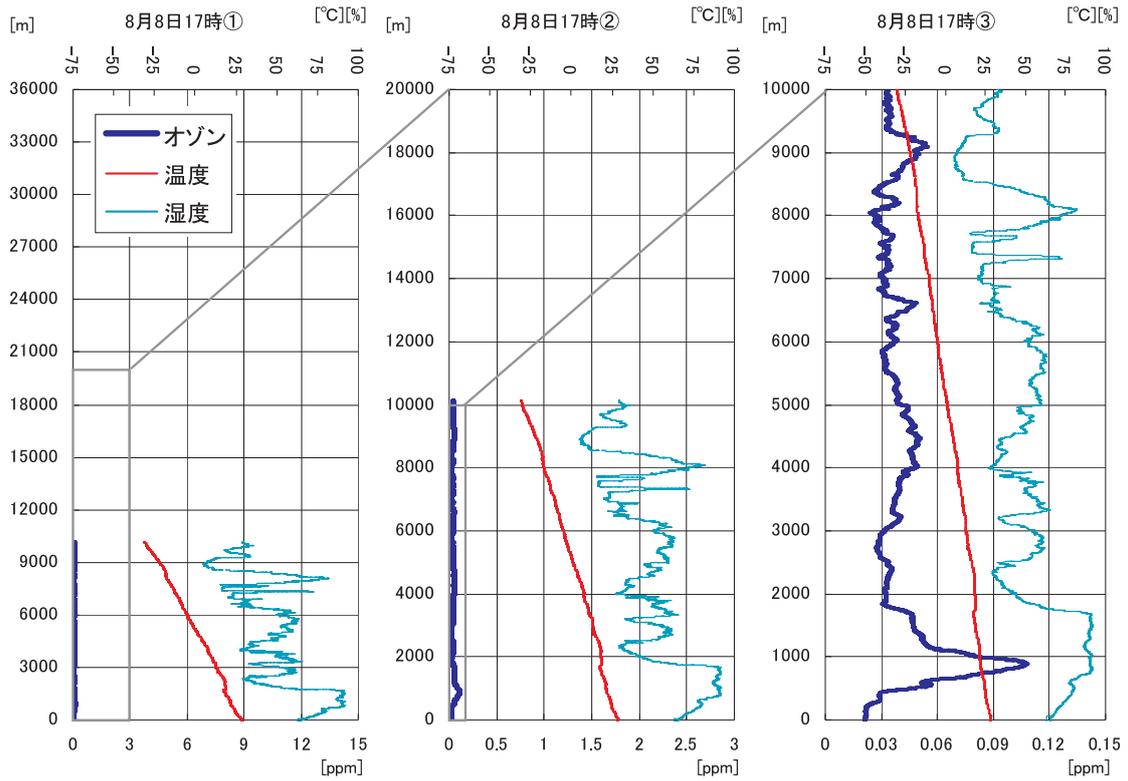


図12-4 8月8日17時 上空のオゾン濃度，温度，湿度

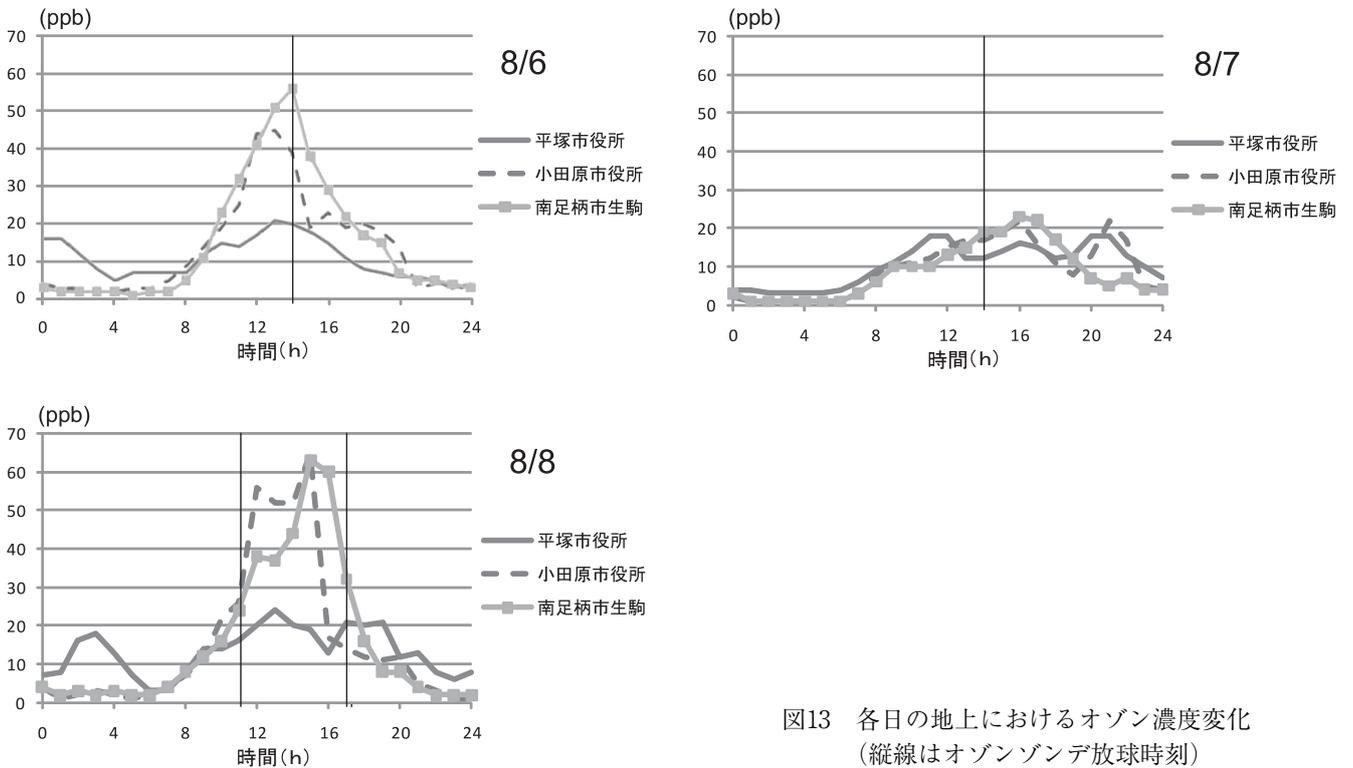


図13 各日の地上におけるオゾン濃度変化
(縦線はオゾンゾンデ放球時刻)

うに前線通過の影響であり，この強風により大気が一様に混合されたと考えられる．8日の午前については，前日の良く混合された大気がまだ残っている状況であったと予想される．一方，8月8日午後17時には，期

間中最高の108ppb が観測された．8日の風速は地上1000m まで弱く，また日射も十分にあったことより，オゾンの生成が盛んであったと考えられる．しかし前項で明らかとしてきたように，地上における定点観測

などから、この期間オゾンの顕著な上昇は観測されていないことが、上空においてオゾン濃度が上昇している場合においても、地上および標高が高い山地において観測されるオゾン濃度が同様に上昇するとは限らないことが示された。これまでの結果を総合的に考察すると、このようなオゾン濃度の違いは、主に平地で排出される汚染が滞留する、混合層の厚さに深く関わっており、その混合層の上部と内部において濃度が異なるといえる。それぞれの濃度が変化する要因としては、上部においては、混合層より上の風向などの気象条件、内部においては、オゾン消費物質の排出影響などにより、地域や時間によって濃度が様々に変化すると考えられた。

ま と め

神奈川県丹沢山地において、光化学オキシダントが高濃度となる機構を解明することを目的とし、本観測では水平面および立体的に詳細なオゾン濃度分布の観測を2009年夏期に実施した。

山間地を含めた定点におけるオゾンおよび他の汚染物質の観測をおこなった結果、集中観測期間前において大野山山頂で最高値102ppbを記録したものの、その後の最高値は80ppb以下と比較的低かった。山間地におけるオゾン観測から、山地地域で夜間高濃度であること、標高が低い大野山山頂では、やや異なる濃度変化を示すことが明らかとなった。また犬越路でのオゾン測定結果は、近接した山地地点とは濃度変化が異なり、標高が同程度の地点と濃度変化が類似していた。

オゾン以外の汚染物質の測定結果は、観測期間中比較的低濃度で推移したが、SPMとCOのみの濃度上昇がオゾンと同じく観測期間前半にみられたことから、この期間におけるオゾン濃度上昇は移流による影響が大きいと考えられた。エアロゾル中成分の分析結果からも、観測期間前半において広域移流と考えられる SO_4^{2-} の上昇がみられ、一方期間後半においては、強風による海塩粒子の巻き上げなどの影響により、大気中粒子濃度、特に粗大粒子濃度が上昇したことが明らかとなった。犬越路と平塚における粒子濃度差については、主に、海からの距離による海塩粒子濃度の違いが示される結果であった。

オゾンの立体的な観測からは、従来から指摘されていたように、丹沢山地域の峠の南側でオゾン濃度が高い結果が得られた。また、上空の観測ではオゾン濃度と湿度の相関関係が示され、上空においては風など気象状況によってオゾン濃度が大きく左右される一方、地上におけるオゾン濃度とは、必ずしも一致した変化を示さないことが示された。さらに、上空のオゾン濃

度については、日本国内からの中距離移流の可能性が示唆され、この点については今後、モデルなどを用いた詳細な解析によって、その寄与量を明らかにしていく必要がある。

本研究プロジェクトでは今回実施した集中観測の他、丹沢地域の気象の長期トレンドの解析より、気候変化と結びつく光化学大気汚染トレンドと、気温等の気象・気候変化が植物・動物（昆虫を含む）生態に及ぼす影響の検討や、風洞実験により山岳気流の基本的な特性を把握し、山頂や山の前面・後背での気流の状況を検討する研究、丹沢地域及びその周辺地域における、大気汚染濃度トレンドやAOT40の調査研究の実施から、経年変化や地域分布、夜間の曝露量評価に関する検討、さらに、丹沢地域及び日本全国の大気汚染モニタリングデータを基に、流跡線解析や平面分布解析、時系列解析等を用いて大気汚染の広域移流現象を事例解析し、丹沢山岳地域への影響を総合的に評価する研究などを並行しておこなっている。今後、本観測による結果、上述の調査・研究結果を基に総合解析を実施し、丹沢地域におけるブナ林衰退に及ぼす大気環境要因を明らかにしていく予定である。

摘 要

神奈川県北西部に位置する丹沢山地の主稜線においてブナやモミなどの森林衰退が懸念されている。この要因として光化学オキシダントが重要であると考え、本研究では、丹沢地域において光化学オキシダントが高濃度となる機構を明らかにすることを目的とし、2009年7月31日から8月12日（うち8月6日から8日までが集中観測期間）に丹沢地域におけるオキシダント濃度分布の詳細な観測をおこなった。

丹沢山を中心としその周辺の地域に測定点を設置し、オゾン濃度と粒子状汚染物質の定点観測、およびエアロゾルの成分分析、車載測器によるオゾン濃度の移動観測、ゾンデによるオゾン濃度及び気象要素の上空観測、パイロットバルーン観測をおこなった。

観測期間中は台風と前線の影響により風が強くなり、全般にわたって大気汚染物質濃度は低かった。オゾン濃度は前半の期間に濃度上昇し、パーティクルカウンタおよびエアロゾルの分析結果などから、この期間は移流の影響によりオゾン濃度が上昇したと考えられた。一方期間後半は、強風により海塩粒子由来の粒子状物質濃度の上昇がみられた。

立体観測の結果より、山岳地域におけるオゾン濃度は標高により異なった挙動を示し、都市域との距離が要因で濃度変化することが示された。また、上空のオゾン観測から、上空では気象条件による濃度変化が

顕著であるのに対し、地上の濃度は必ずしも上空濃度と一致せず、汚染が滞留する混合層内部においては、地域ごとの他の汚染物質の影響や、地形による気象要因が反映されることで、様々なオゾン濃度分布を示すという結果が得られた。また、混合層の上部に移流する汚染については、中距離移流の可能性が示唆され、大陸からの長距離輸送と共にこれらの寄与について、今後詳細な検討をおこなっていく予定である。

謝 辞

本研究観測は神奈川県の調査・研究委託により「神奈川県丹沢地域の気象環境に関する調査・研究」の一環として実施したものである。

参 考 文 献

- 1) 山根正伸・相原敬次・鈴木透・笹川裕史・原慶太郎・勝山輝男・河野吉久・山上明「第2節ブナ林の再生に向けた総合解析」, 丹沢大山総合調査学術報告書, 丹沢大山総合調査団編, 2007年
- 2) 「丹沢大山自然再生基本構想—人も自然もいきいき「丹沢再生」—」丹沢大山総合調査実行委員会, 2006年
- 3) 相原敬次・阿相敏明・武田麻由子・越地 正「森林衰退の現状と取り組み (II) 神奈川県の丹沢山地における樹木衰退現象」, 大気環境学会誌, 39 (2), 2004年
- 4) 「アトラス丹沢 第二集」丹沢大山総合調査実行委員会, 2006年
- 5) 若松伸司「環境工学の世紀」7章, 社団法人土木学会編, 技報堂出版, 209-220, 2008年
- 6) 若松伸司「光化学大気汚染—都市域におけるPM_{2.5}, VOCs等の最近の傾向—」資源環境対策, Vol.45, No. 9, 2009年
- 7) 阿相敏明, 三村春雄, 須山芳明, 相原敬次, 牧野宏, 高橋照美, 清水源治, 若松伸司「神奈川県西部地域における大気汚染発生機構の解明(2) —丹沢後背地への光化学オキシダントの流入過程—」神奈川県環境科学センター研究報告, 18, 1995年
- 8) 河野吉久, 須藤仁, 石井孝, 相原敬次, 内山佳美「丹沢山地周辺のオゾン濃度の実態とブナに対する影響」平成13~平成18年度丹沢山地のブナ林衰退機構の解明に関する研究調査報告書, 2007年
- 9) 小松宏昭, 飯田信行, 武田麻由子, 相原敬次, 山根正伸「丹沢山地におけるオゾンのモニタリング及び動態解明」大気環境学会年会, 横浜市, 9月, 講演要旨集50, 2009年
- 10) 阿相敏明, 武田麻由子, 相原敬次, 若松伸司「丹沢大山における森林保全のためのオゾン許容量推定手法の開発—丹沢におけるオゾン汚染状況の把握と汚染機構の解明—」神奈川県環境科学センター研究報告, 24, 2001年
- 11) 阿相敏明, 三村春雄, 相原敬次, 牧野宏, 須山芳明, 金子幹宏, 若松伸司, 鶴野伊津志「神奈川県西部地域における大気汚染発生機構解明 —大山における酸性物質等の移流について—」, 神奈川県環境科学センター研究報告, 15, 1992年