

東京におけるオゾンの挙動 — 4年間の測定結果より —

早 福 正 孝 宇 田 川 満 伊 藤 政 志

1 はじめに

1970年の夏、東京を中心に光化学スモッグが発生し、大きな社会問題となった。これを契機に、この光化学スモッグの指標物質であるオキシダントの観測体制が整備された。オキシダント(OX)の測定は中性ヨウ化カリウムの酸化法(中性KI法)が採用され、その後この測定法について様々な検討がなされてきた。初期のオキシダントは10%KI溶液で測定されたが、吸収液に対して窒素酸化物(NO_x)が正の妨害を与えることから1978年に2%KI溶液を用いる測定法に変更された。オキシダントの測定法に関する問題点はいくつか指摘されているが、現在自治体等がモニタリングステーションで実施している測定法はこの2%KI法である。また、オキシダントや窒素酸化物削減対策のモデル作成等に際して真のオゾン(O_3)濃度の情報が必要になってきた。

本報告は以上のような実状をふまえ1980年から85年まで都心(有楽町)で測定してきたオゾン測定結果と大気汚染常時測定局のオキシダントデータを合わせて解析したものである。

2 調査場所及び調査方法

調査は千代田区有楽町(旧東京都公害研究所)で行った(図1参照)。当調査地点は都心に位置し、建物の東側に高速道路、西側に国鉄有楽町駅、南北にビルが、それぞれ近接している。近くには大きな工場は無く、典型的なオフィス街および商業地域である。従って、自動車排ガスの影響が大きい調査地点とみなされる。

測定は地上から約5mの高さに採取孔を設け、1980年9月から1985年2月まで実施した。測定は環境庁が基準法としている1%KI法で校正した化学発光法のオゾン計で行った。ただし、1983年12月から1984年1月



図1 測定地点

の間は紫外線吸収法のオゾン計で測定した。1981年5月から9月は他の調査にオゾン計を使用したため長期にわたる欠測となっている。

オゾンに関連して本報告で扱うオキシダントは東京都の大気汚染常時測定局の内、4測定局のデータを使用した。この4測定局は東京都の光化学スモッグ注意報対策要綱による地域区分(東部、中部、西部、多摩南部地域)にそれぞれ該当し、次のような特徴を持つ測定地点である。都庁前測定局(東部)は公害研から約400m北に位置し周囲の環境条件は公害研に類似しているが、公害研より排ガスの影響を強く受けている地点である。久我山測定局(中部)は幹線道路から約1.3km離れた住宅地域にあり、都心から約15km西方にある。多摩測定局(多摩南部)は都心から約30km西方の大型開発地域(団地)内にあり、都心に比べ汚染質の濃度はかなり低いが、オキシダントは東京都の中でも高濃度の部類に属する地点である。松原測定局(西部)は都心から約60km西の奥多摩の山間部にあり、東京都の全大気汚染測定局の中で最も清浄な地点であるが、多摩測定局と同じくオキシダントは高濃度の部類に属する。

表1 オゾンの月別平均濃度(公害研)

単位: ppb

年	月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	年平均
1980		—	—	—	—	—	—	—	—	5.9	4.4	2.6	1.5	—
	81	4.1	3.7	7.4	12.5	—	—	—	—	—	2.9	1.9	(1.6)	(4.8)
	82	5.6	4.9	9.2	11.9	11.2	10.1	(6.6)	(7.8)	5.0	4.4	1.8	1.7	6.6
	83	3.4	4.9	6.9	7.4	8.9	5.7	3.0	2.6	4.3	2.4	1.4	7.1	4.8
	84	6.1	5.0	12.0	17.3	7.3	3.4	3.8	7.4	8.5	6.5	3.8	2.6	6.9
	85	4.9	5.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	平均	4.8	4.9	8.9	11.4	9.1	6.5	3.6	5.3	5.9	4.2	2.3	3.2	5.7

(注) ()内の数値は測定数が1/2以下の場合の参考平均値

3 調査結果と考察

(1) スモッグシーズンと非スモッグシーズンの比較

1980年から1985年までの公害研におけるオゾンの測定結果は表1にまとめた。調査期間中の全平均濃度は5.7 ppbであった。東部地域は他の3地域(中部, 西部, 多摩南部地域)に比べ従来から夏季のオキシダント濃度は低く, 中でも公害研は自動車排ガスの影響を受けやすいため濃度は低くなる傾向にある。ちなみに1980年から84年までの夏季の光化学スモッグ注意報は東京都全域で214回発令され, そのうち東部地域は14回で約7%の割合である。調査期間中に公害研が注意報発令基準(0.12 ppm)を超えた日は1日もなかった。都庁前も同様であった。

光化学スモッグシーズン(4~9月)とそれ以外のシーズン(非スモッグシーズン; 10~3月)とに分けて比較したものを表2に示す。両シーズンとも西部へ行くにつれ濃度は高くなる傾向にある。季節的には当然

表2 スモッグシーズンと非スモッグシーズンの比較 ppb

	公害研	都庁前	久我山	多摩	絵原
スモッグシーズン(A)	7.1	11.2	19.0	23.7	22.0
非スモッグシーズン(B)	4.6	9.7	15.0	15.4	16.0
(A) / (B)	1.5	1.2	1.3	1.5	1.4

(注) 公害研はO₃, その他の地点はO_x

絵原は1981年10月(測定局開設)~1985年2月のデータ, その他の地点は公害研と同じ期間

生成反応が活発なスモッグシーズンの方が非スモッグシーズンより濃度レベルが高くなる。両シーズンの比率を見ると1.4前後であるが, 都庁前の比率が他の地域に比べて小さいのは, 後述するようにオキシダントの測定法の問題がからんでいるものと思われる。

(2) 経月変化

オゾンの経月変化を図2に示す。春季に高濃度, 7月に谷となるようなパターンを示しているが, これは各地の観測結果と同じである。春季の高濃度現象については

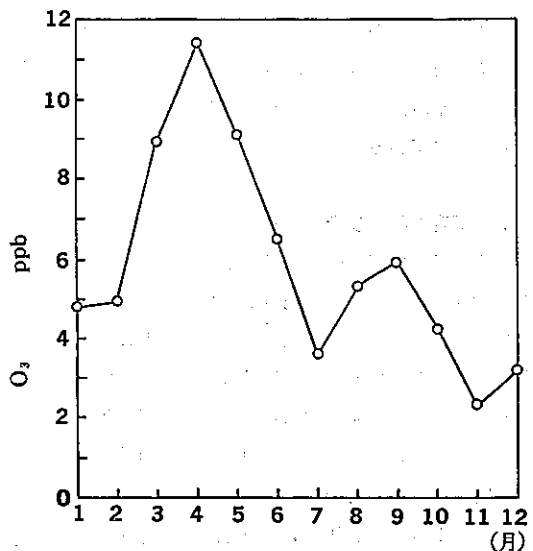


図2 O₃の経月変化
(公害研: 1980年9月~1985年2月)

幾つかの説が出されているが、中でも移動性高気圧後面に巻きこまれる上層のオゾンと地上で生成するオゾンとが混合されて高濃度になるとする説が有力である。7月は典型的な光化学スモッグの発生が多いにもかかわらず図のように平均値が低濃度になるのは、晴天日には高濃度が出現するが雨天日もかなり多いため、平均濃度は思ったよりも上がらない。結果として、雨の少ない8～

9月の方が平均濃度が高くなる。11月の谷の部分は晩秋によく形成される逆転層による一次汚染物質との反応によるオゾンの消滅が考えられる。そして、12月以降の冬季の濃度増加は強い季節風により逆転層が形成されないため、 O_3 が保存されている結果によるものと考えられる。

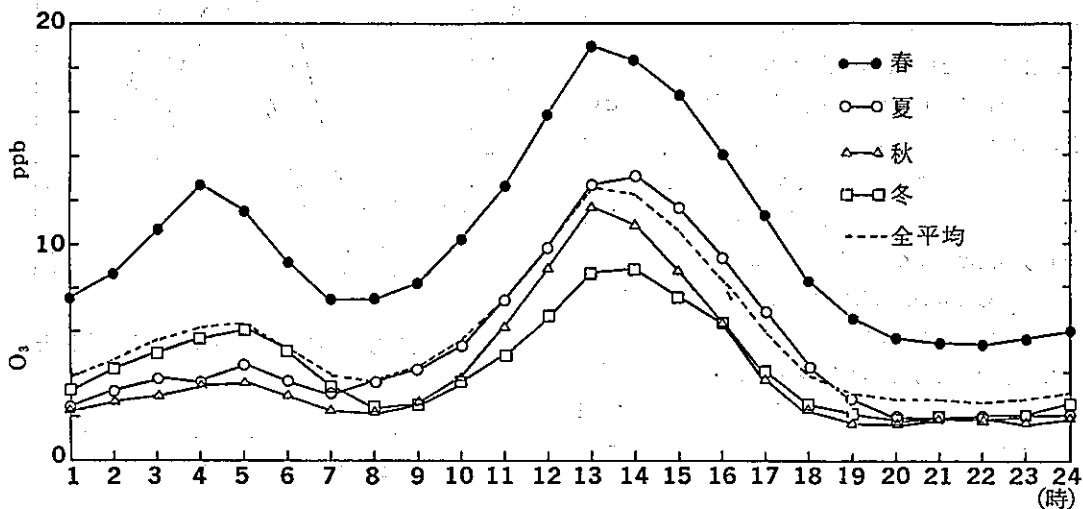


図3 O_3 の経時変化(公害研)
(1980年9月~1985年2月)

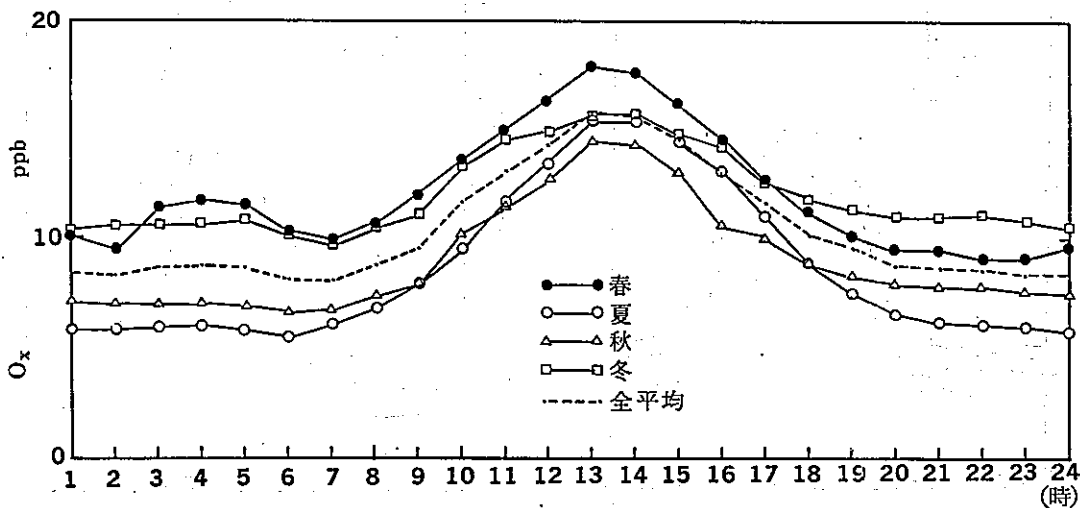


図4 O_x の経時変化(都庁前)
(1980年9月~1985年2月)

(3) 日変化パターン

本項ではオゾンとオキシダントのデータを用いて各測定地点間の関連づけを行う。各地点の日変化パターンを図3~7に示す。各地点とも春季が高濃度を示しているのは前述の結果の通りである。これらの日変化パターンから特徴的な点を上げる。

各地点とも、午前6~8時頃に谷となる二山のパターンを示している。公害研の場合は明瞭であるが、他の地点でも季節によりその傾向は見られる。この時間帯の谷部分は自然現象というより社会活動の影響を受けているものと思われる。しかしながら、社会活動であればどの季節においても谷部分を形成するはずであるが、そうっていないのは別の事象が関与しているものと思われる。これはオゾンが他の汚染物質と反応して消失してもなお残存しうだけの多くの量がある場合や、気象因子等の影響が考えられるが、これについては特に検討していないので今後の課題としたい。

次に、各地点とも夜間の冬季の O_3 (O_x) 濃度が春季に次いで高いことが上げられる。冬季の日中の濃度は他の季節に比べ低い。これは紫外線量の少ない冬季はオゾ

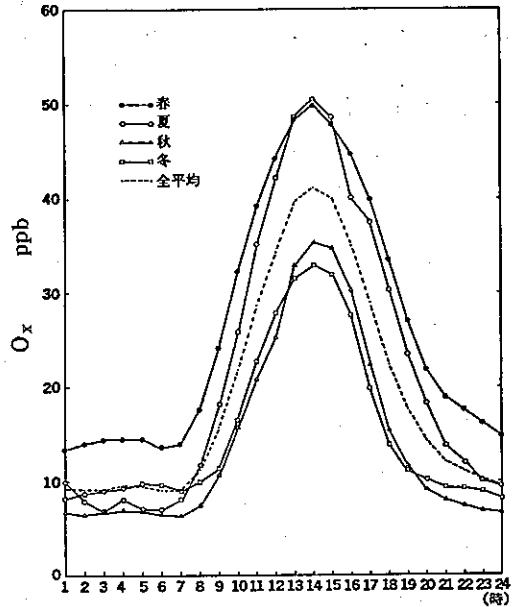


図6 O_x の経時変化 (多摩)
(1980年9月~1985年2月)

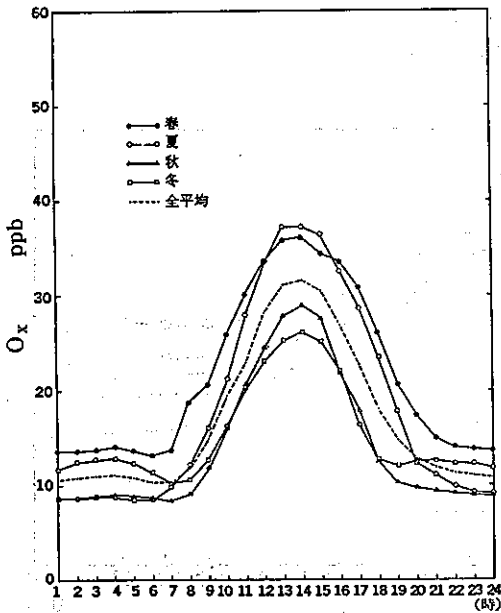


図5 O_x の経時変化 (久我山)
(1980年9月~1985年2月)

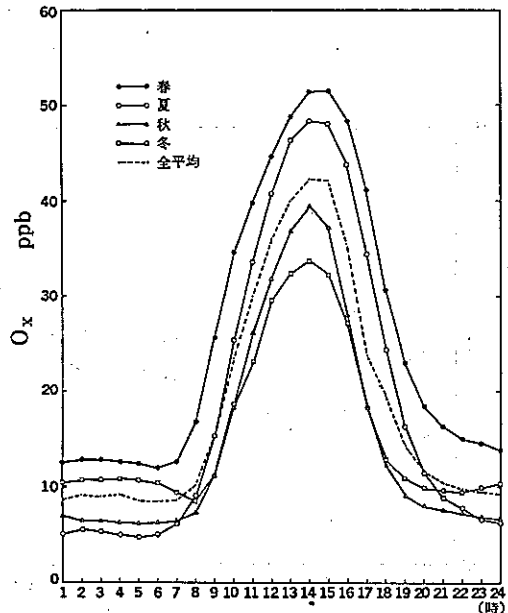


図7 O_x の経時変化 (検原)
(1981年10月~1985年2月)

ンの生成量が少ないことからみれば当然である。従って夜間の濃度も低くてよいはずである。しかし、後述するように(図9参照)冬期の夜間にもオゾンは存在している。これは発生源と気象因子に関係がありそうである。すなわち、東京都の地理的条件から南方向に大きな発生源と海があり、海陸風の発達と光化学スモッグの生成とは密接な関係があること、また夏季に北風が卓越しているときは O_3 (O_x) が高濃度にならないことは良く知られている。北方向に大きな発生源が無いため冬季の北西の季節風は南成分の風に比べ O_3 (O_x) を破壊する成分が少ない。従って日中の生成量が低くても夜間の O_3 (O_x) の残存量が大きいので実質的に冬季の O_3 (O_x) 濃度が高くなっているものと思われる。

もう一つの特徴として、多摩と桧原の濃度レベルが他地点に比べ非常に高いことが上げられる。そこで各地点における午前中の O_3 (O_x) 濃度の増加速度を求めたのが表3である。増加速度は図3~7の直線性の強い部分で

表3 O_3 (O_x) の平均増加速度 ppb/hr

	公害研	都庁前	久我山	多摩	桧原
春	2.7	1.3	3.7	5.7	6.4
夏	2.7	1.8	5.0	7.6	7.4
秋	2.2	1.4	3.8	5.6	5.4
冬	1.5	1.0	2.6	5.1	4.8
通年	2.7	1.3	3.5	5.7	6.0

(注) 公害研は O_3 、その他の地点は O_x
図3~7から求めた値である。

求めた。これを見ると都心から西部へ行くにつれて増加速度が大きくなっているのがわかる。発生源強度と気象条件が同一ならば反応による生成速度に地域差はないはずである。地域によって増加速度が異なるのは、西部へ行くほどオゾンを消費する汚染物質濃度が低いため、汚染物質との反応で残存しているオゾンが多いことによる。その結果、多摩、桧原の春、夏の平均日最高濃度は約0.05 ppm (図6, 7) という環境基準(0.06 ppm)に近い値を示している。スモッグシーズン(4~9月)における環境基準を越えた回数をみると(1982~84年)、多摩は2.2日に1回、桧原は2.6日に1回基準を越え、久我山の5日に1回、都庁前の1098日に1回、に比べて際立って多い。¹¹⁾ スモッグシーズンのこの地域は

絶えず環境基準をこえる O_x に暴露されているのがわかる。

最後に、都庁前の季節パターンを見ると、冬季の濃度が夏秋よりもかなり高い点が他の地点と大きく異なっている。冬季が夏季より濃度が高いことは通常では考えにくい。測定局の環境からして自動車排ガスの影響——測定機の吸収液への影響——が現れていると思われる。窒素酸化物の正の妨害を避けるために10%から2%KI吸収液に変更したが、やはり影響は出ているようである。今回の調査では吸収液そのものの影響、温度の影響¹²⁾、あるいは別の要因による影響¹³⁾といった点等については検討していない。

(4) 都心地域のバックグラウンドオゾン

ある地域のオゾン濃度を解析する場合、オゾン自体の移流を含めた生成機構は光化学スモッグ事件発生以来、常に問題となっている。ある地域のオゾンは、光化学反応、他の地域からの移流(輸送)、上層大気(成層圏)からの降下、といった原因から起こる。つまり成層圏のバックグラウンドオゾンに反応と移流のオゾンが加わってその地域のオゾンが形成される。最近このバックグラウンドオゾンがよく取り上げられるようになってきた。これらは主として清浄地域のバックグラウンドオゾンを対象にしていることが多い。そこで、今回の調査結果から都心部(都心)の平均的バックグラウンドオゾンについて検討を加えてみた。清浄地の場合には主として成層圏

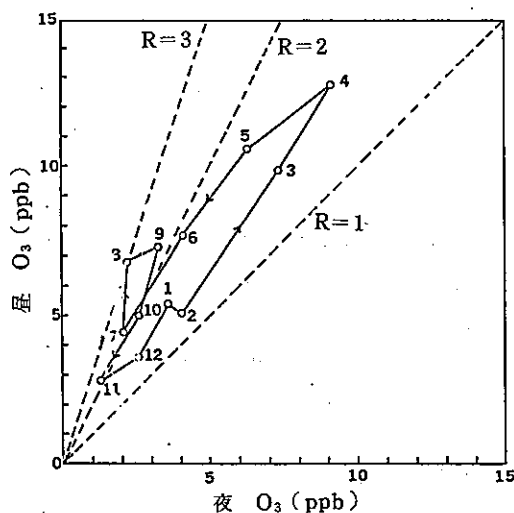


図8 昼と夜のオゾンの関係

(公害研: R=昼/夜比) (図中の数字は月)

オゾンの占める割合が大きい、都市の場合は反応と移流のオゾンの占める割合が大きい。従って、ここでいう都市部のバックグラウンドオゾンというのは、汚染物質で壊されながらも常時残存している低濃度オゾンのことをいう。

日中のオゾンは反応によるオゾンであるので、反応の無い夜間との比較を考えてみる。そこで各月の昼(5~20時)と夜(21時~4時)の関係をプロットしたのが図8である。図中Rは昼/夜比を表す。ここでRが1に近いほど反応の項は小さく、Rの値が大きいほど反応の項が大きいとみなせる。昼の年間平均濃度は6.6 ppb、夜は4.1 ppb、年間比Rは1.6である。最高は8月のR=

た。日中はオゾンの生成反応が行われているのがわかる。夜明け前に移流または上層からの降下と思われるオゾンが出現している。三が日のオゾンの平均濃度は7.4 ppb、日中は8.2 ppb、夜間は6.1 ppbである。同じく三が日のNO_xの平均濃度は4.2 ppbm、NO=1.7 ppbm、NO_x-NO=2.4 ppbmで、この地域としてはかなり清浄な濃度である。NO_xの経時変化は小さく社会活動がかなり少ないのがわかる。これらの値は年により当然変化するが、都心地域の平均的バックグラウンドオゾンは反応項を含めずに5~10 ppbで、これに季節ごとの付加濃度が加算されると推定される。

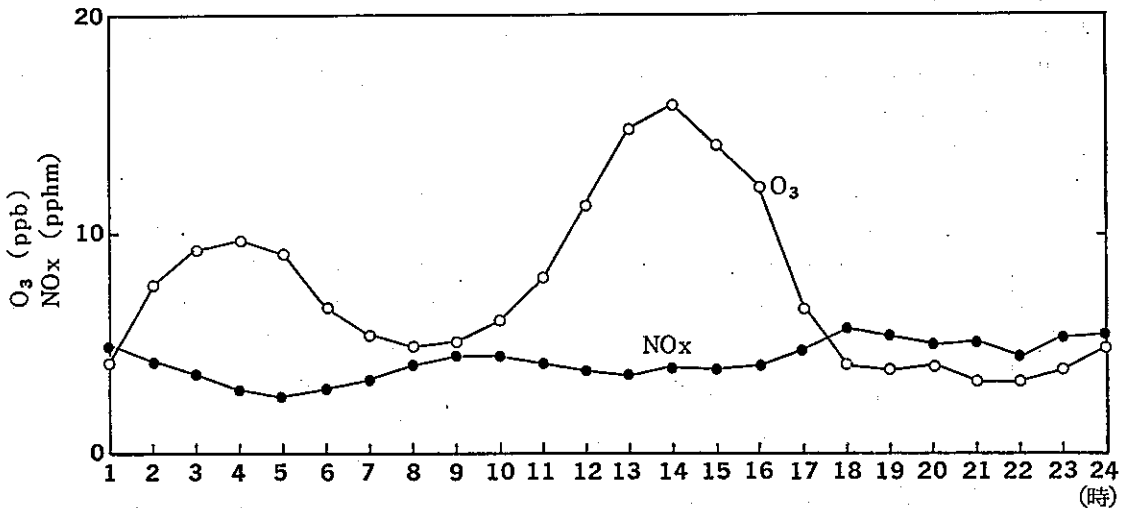


図9 O₃とNO_xの正月の濃度変化

(1982, 83, 85年の1月1~3日の平均濃度: O₃, NO_xともに化学発光法で測定)

3.1, 最低は2月のR=1.2である。これは夏季が日射量及び日照時間の多さからくる反応性オゾンが多いことを示し、冬季はその反対であることを示している。つまり、冬季は反応項が小さい都市部のバックグラウンドの要素が多いと思われる。

ここで、最も社会活動の少なく、オゾンを破壊する物質の排出が少ない正月のオゾンの動きを見てみる。図9はオゾンと窒素酸化物(NO_x:化学発光法)の1月1, 2, 3日の平均濃度の日変化を示している。83年はやや風が強かったが、各年とも晴天で穏やかな正月であっ

4 まとめ

4年以上にわたる都心地域におけるO₃測定結果と大気汚染測定局のO_xデータから次のことがわかった。

- ① 都心のオゾンの調査期間中の全平均濃度は5.7 ppb、光化学スモッグシーズンが7.1 ppb、非スモッグシーズンが4.6 ppbであった。
- ② オゾンの経月変化は春季に高濃度、夏季に低濃度のパターンを示す。
- ③ 季節別日変化パターンから日中のO₃(O_x)は春季が最も濃度が高く、夏秋冬の順に濃度が下がる。夜間は春季に次いで冬季の濃度が高い。春季は移動性高気圧、

冬季は季節風と発生源との関連が強いと思われる。

- ④ 都心から西部へ行くほど午前中の O_x の増加速度は大きく、そして多摩、松原地域はスモッグシーズン中絶えず環境基準を越える O_x に暴露されていることがわかった。
- ⑤ O_x に対する窒素酸化物の影響を除くために吸収液中のKI濃度を変更されたが、測定結果から見るとまだその影響の大きい地点があるのがわかった。
- ⑥ 正月のデータから都心地域の平均的バックグラウンドオゾンの値を推定した。その値は5~10ppb(夜間)で、実際はそれに季節別の付加が加わるものと思われる。

5 おわりに

本報告は O_3 と O_x とを同次元で取り扱っているが、 O_x の中の O_3 を問題にする場合、常に O_x の測定法の問題がつきまとう。環境中のNOと NO_2 の比率はたえず変動するため、 O_x 吸収液に対する影響も異なるが、2%KI法になっても NO_x の約6%は O_x 吸収液に影響あること、 NO_x 濃度の高い所は概して他の汚染質も高いこと、既述したような問題点があること等をふまえて、 O_x と O_3 とを長期にわたる並列測定し、その測定地域の O_x と O_3 の関係を把握しておく必要があると思われる。

参考文献

- 1) 東京都環境保全局：今夏における光化学スモッグについて、昭和55年~59年
- 2) 梅原 茂他：北国におけるオキシダント濃度の特性 — 八甲田、田茂泡岳山頂での O_3 測定結果 — 大気汚染学会講演要旨集、p.353(1985)
- 3) 梅原 茂他：北国におけるオキシダント濃度の特性 — 八甲田での O_3 と気圧配置 —、同上、p.271(1986)
- 4) 光本茂記他：乗鞍岳山頂におけるオゾン濃度の季節的变化、同上、p.354(1985)
- 5) 光本茂記他：八方尾根(白馬岳)におけるオゾン濃度の連続測定、同上、p.262(1986)
- 6) 古橋規尊他：札幌における春季のオゾン濃度、同上、p.264(1986)
- 7) 鶴田治雄：日本におけるバックグラウンドオゾンの挙動、同上、p.302(1984)
- 8) 鶴田治雄：日本におけるバックグラウンドオゾンの挙動(第2報) — 春季高濃度現象の考察 —、同上、

p.355(1985)

- 9) 鶴田治雄他：日本のバックグラウンドオゾンの春季、高濃度現象に関する気象学的解析(その一)、同上、p.260(1986)
- 10) 溝口次夫他：日本列島のバックグラウンドオゾン濃度の分布、同上、p.261(1986)
- 11) 東京都環境保全局：大気汚染常時測定局測定結果報告、昭和57~59年度年報
- 12) 常時監視物質測定等検討会：オキシダント自動測定機の指示値に対する温度影響等について、昭和61年7月
- 13) 北村洋子他：細菌によるオキシダント計の感度低下、大気汚染学会講演要旨集、p.555(1986)