

富士山麓森林大気微量気体計測システムを用いた森林と市街地における窒素酸化物・オゾン濃度変化の比較

¹ 和田龍一 ² 稲葉直人 ³ 中井裕一郎 ³ 高梨 聡 ³ 北村兼三 ⁴ 中野隆志

¹ 生命環境学部自然環境学科 ² 生命環境学部自然環境学科卒業生 ³ 独立行政法人森林総合研究所 ⁴ 山梨県環境科学研究所

Development of monitoring system for nitrogen oxides and ozone in a forest site at the foot of Mt Fuji; comparison of the concentrations of ozone and nitrogen oxides between the forest and the Fujiyoshida city centre.

¹ Ryuichi WADA ² Naoto INABA ³ Yuichiro NAKAI ³ Satoru TAKANASHI
³ Kenzo KITAMURA ⁴ Takashi NAKANO

英文抄録 Summary

We have developed a monitoring system for nitrogen oxide (NO), nitrogen dioxides (NO₂), and ozone (O₃) in the atmosphere in a Fujiyoshida forest site at the foot of Mt. Fuji. The air was sampled above the canopy at the height of 27 m using a flux tower in the observation site. The concentration of NO, NO₂ and O₃ were successfully observed continuously for a month in September 2011.

We tested the monitoring system using NO, NO₂ and O₃ analyzers with the length of 40 m PTFE tube in the laboratory in Uenohara Campus of Teikyo University of Science. The observed data were in good agreements with the data obtained by Atmospheric Environmental Regional Observation System (AEROS) in the Uenohara city centre which located in a few km away from the Uenohara Campus. We constructed the monitoring system of NO, NO₂ and O₃ concentrations in the atmosphere above the canopy in the Fujiyoshida forest site at the foot of Mt. Fuji. The primary data were successfully observed for a month and discussed with the data obtained by AEROS in the Fujiyoshida city center.

The concentrations of NO and NO₂ in the Fujiyoshida forest were increased in the early morning and in the evening, and were smaller than in the city center. This suggested NO and NO₂ were emitted by traffics in the city center and diffused to the forest. However the concentrations of O₃ in the forest were larger than in the Fujiyoshida city centre, especially in the nighttime. A possible interpretation is that O₃ in the city centre reacts with NO, and O₃ reduces its concentration. We will continue the observation and the observation results will give us more information of O₃ in the forest.

キーワード：大気、オゾン、窒素酸化物、森林、気象観測タワー、富士山
Key words : Atmosphere, ozone, nitrogen oxides, forest, flux tower, Mt. Fuji

1. 緒言

私達のまわりに存在する大気の99.96%は窒素、酸素、アルゴンである。残り0.04%の大気中に微量含まれる化合物を微量気体と呼ぶ。微量気体は存在量こそ少ないが、地球温暖化、酸性雨、光化学スモッグといったさまざまな大気環境問題に重要な役割を果たす。微量気体の濃度変化を観測し、大気中で起こっている化学反応・輸送過程を詳しく理解することは、大気環境問題を解決していくうえで重要である¹⁻⁵⁾。

地球温暖化に関係する温室効果気体については観測データが蓄積されつつある。しかしながら環境問題に影響を及ぼす窒素酸化物やオゾンについては、十分なデータが蓄積されておらず、その発生量・吸収量の時間変動とその要因解明が求められている⁶⁻⁸⁾。窒素酸化物は、植物に吸収されることが報告されて

おり、森林植物による吸収・沈着が発生量・吸収量の時間変動要因の一つと考えられる²⁾。

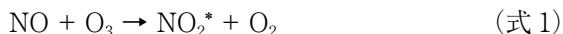
今回、観測例が極めて少ない森林における窒素酸化物およびオゾン濃度を連続して長期観測可能なシステムを構築し、当システムを用いて取得した初期観測結果と近隣市街地における観測結果（大気汚染監視システム）を比較することで、森林と近隣市街地における窒素酸化物とオゾン濃度の関連について考察を行った。

2. 研究方法

2.1 窒素酸化物とオゾンの計測手法

本研究では窒素酸化物の計測には化学発光反応を利用した分析手法、オゾンの計測には光の吸収を利用した分析手法を用いた。

大気試料中に含まれる一酸化窒素（以下 NO）は、オゾン（以下 O₃）と反応することで、励起状態の二酸化窒素（以下 NO₂^{*}）を生成する。この NO₂^{*} が基底状態の二酸化窒素（NO₂）に戻るときに波長 590nm ~ 2500nm の光を放射する。光の強さは NO 濃度に比例することから、光強度を計測することで、NO の定量が可能となる。ここで h は、プランク定数、 ν は振動数を表す。



化学発光分析法は NO の化学反応を利用することから、直接 NO₂ の計測は出来ない。そこで大気試料中の NO₂ を NO に一度還元して（式 3）大気中の NO と NO₂ を合わせた濃度を計測し、大気試料の還元を行わずに得られた NO 濃度を差し引くことで、大気中の NO₂ 濃度を得る。



O₃ 濃度は、紫外領域における O₃ の吸光度を測定し、ランバート-ベールの法則（式 4）を適用することで得られる。

$$-\log \frac{I_s}{I_0} = A = \epsilon c l \quad (\text{式 4})$$

I_0 : 吸収物質のない場合の光の強度

I_s : 吸収物質のある場合の光の強度

ϵ : (モル) 吸光係数

c : (モル) 濃度

l : 光路長

A : 吸光度

ここで吸収物質とは O₃ を表す。吸収物質のない場合での光強度 (I_0) と吸収物質のある場合の光強度 (I_s) を測定し、既知の吸光係数 (ϵ) と光路長 (l) を用いることで、ランバート-ベールの法則に従って濃度 (c) を得る。オゾンの分析では紫外領域である波長 253.7nm を用いる。これは、オゾンは紫外領域である 250 ~ 260nm に吸収極大があり、この領域の波長を持った光を用いることで高感度な計測が可能となるためである。

2.2 実験室における観測

NO および NO₂ の計測には窒素酸化物分析装

置（島津社製：CLAD-1000A）を用いた。オゾンの計測には紫外吸収オゾン分析装置（島津社製：UVAD-1000A）を用いた。帝京科学大学上野原キャンパスにおける屋外大気を、サンプルチューブを用いて分析装置に吸引することで連続的に分析を行った。窒素酸化物分析装置の校正は NO 標準試料（10.0ppm/N₂）を純空気（78% N₂、22% O₂）にて 100ppb に希釈した試料を用いて行った。オゾン分析装置は校正済みの装置を用いた。

窒素酸化物、および O₃ は反応性が高いことから、通常サンプルチューブは可能な限り短く設置される⁹⁻¹¹⁾。しかしながら、本研究では森林樹冠上（高さ 27m）付近の大気を分析するシステムを構築することから、長さ 40m のサンプルチューブを使用する。5m と 40m のサンプルチューブを交互に分析装置に接続して屋外大気の観測を行い、40m サンプルチューブを用いることで分析結果に影響が出ないか確認した。サンプルラインの接続部分には PTFE 製の部品を使用し、サンプルチューブには、PFA チューブ（外径 8mm、内径 6mm）を用いた。40m チューブを用いた際の、サンプリングから分析値が得られるまでのタイムラグを観測結果から ~ 120 秒と見積もった。

さらに 40m のサンプルチューブを用いて、帝京科学大学上野原キャンパスにて屋外大気の連続観測を 6 日間実施し、観測地から数 km 離れた地点にて窒素酸化物とオゾンの連続観測が実施されている大気汚染監視システム（環境省）¹²⁾ の観測結果と比較した。

2.3 富士山麓森林における観測

山梨県富士吉田市の富士山麓に位置する富士吉田森林気象試験地（コード名：FJY/ 森林総合研究所・山梨県環境科学研究所）^{13,14)} において、アカマツ林樹冠上における窒素酸化物とオゾン観測システムを構

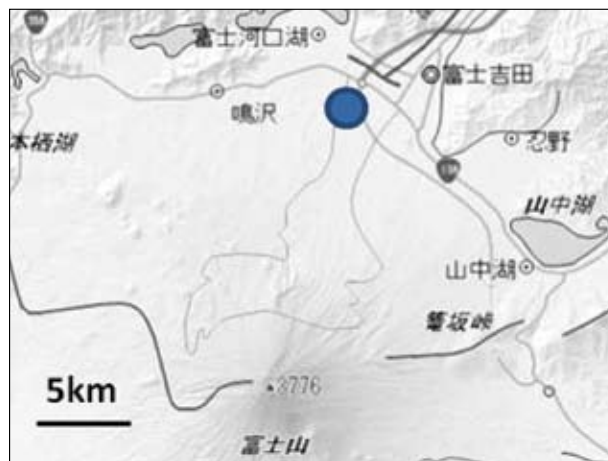


図 1. 富士山北麓観測サイト ○が観測サイトを示す。

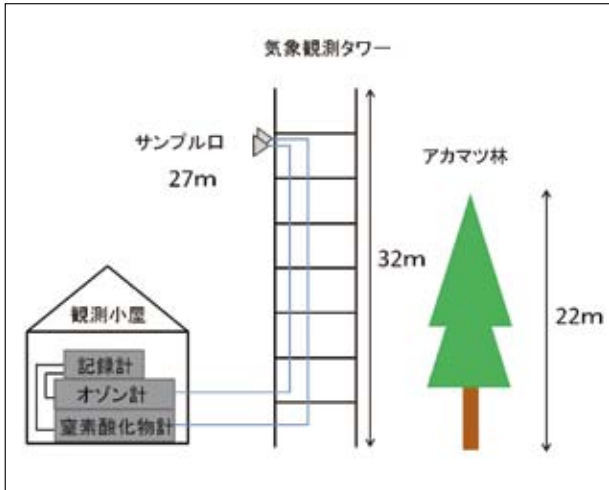


図2. (上) 富士山麓森林における窒素酸化物およびオゾン観測システム概要
(下) 気象観測タワーの写真

築した。観測地（北緯 35° 27' 17"、東経 138° 45' 44"、標高 1030m）を図1に示す¹⁵⁾。富士吉田アカマツ林は、約 1000 年前の剣丸尾溶岩流上に成立したアカマツが優占する林（胸高断面面積比約 80%）で、平均樹高が約 22m、アカマツの年齢は約 100 年である。植林ではなく、人手が加わっていた場所に一斉に侵入した、天然の一斉林である。観測サイトの北東約 5km 付近には富士吉田市街地が広がっている。

大気試料は高さ 32m の気象観測タワーに取り付けられた、アカマツ林樹冠上の高さ 27m のサンプル口から取り込まれ、40m PFA 製サンプルチューブを通して観測タワー横の観測小屋に設置された分析装置に供給される。観測小屋の室温は、空調機により調節されている。テフロン製フィルター（ADVANTEC 社：PF020）およびガラスフィルター（ADVANTEC 社：PG-60）を窒素酸化物計およびオゾン分析装置に用いた。観測システムの概要を図2に示す。

3. 結果と考察

3.1 実験室における検討

長さ 5m と 40m のサンプルチューブを用いて計測を行った結果を図3と図4に示す。5m のサンプルチューブを用いて測定を開始し、NO、NO₂ では 30 分後、O₃ では 20 分後に 40m のサンプルチューブに交換した。同様の検討を複数回（NO、NO₂ では n=3、O₃ では n=2）実施した。サンプルチューブの変更前後での NO、NO₂、O₃ の濃度の差（40m チューブを用いた濃度から 5m チューブを用いた濃度を引いた値）の平均値は、NO₂ と O₃ では検出下

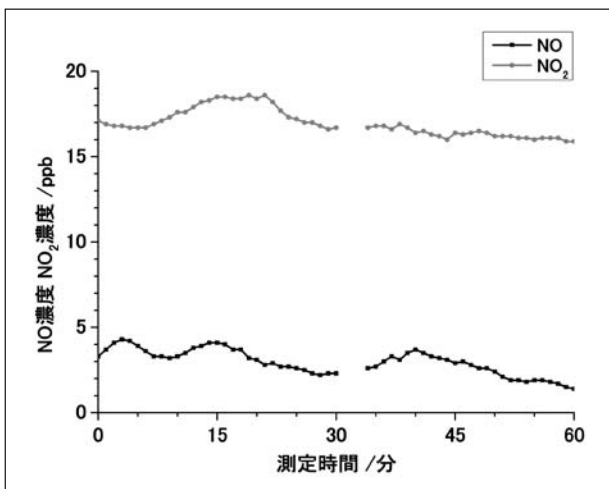


図3. 5m と 40m のサンプルチューブを用いた屋外大気に含まれる NO と NO₂ 濃度の計測結果。
■が NO、●が NO₂ を示す。測定時間 0-30 分は 5m のサンプルチューブ、30-60 分は 40m のサンプルチューブを用いた。

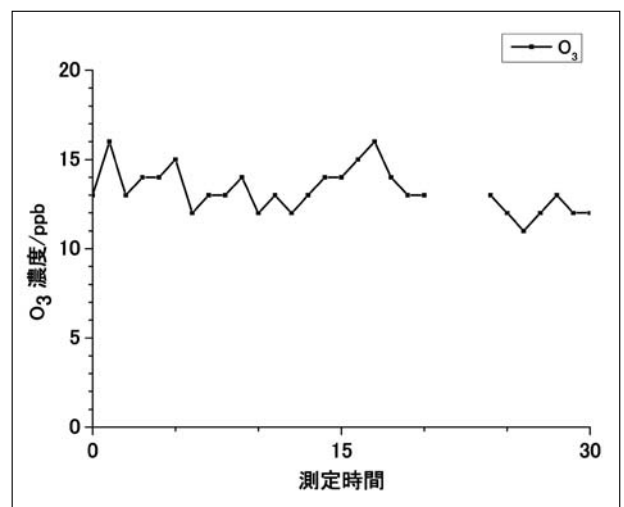


図4. 5m と 40m のサンプルチューブを用いて屋外大気に含まれる O₃ 濃度の計測結果。
測定時間 0-20 分は 5m のサンプルチューブ、20-30 分は 40m のサンプルチューブを用いた。

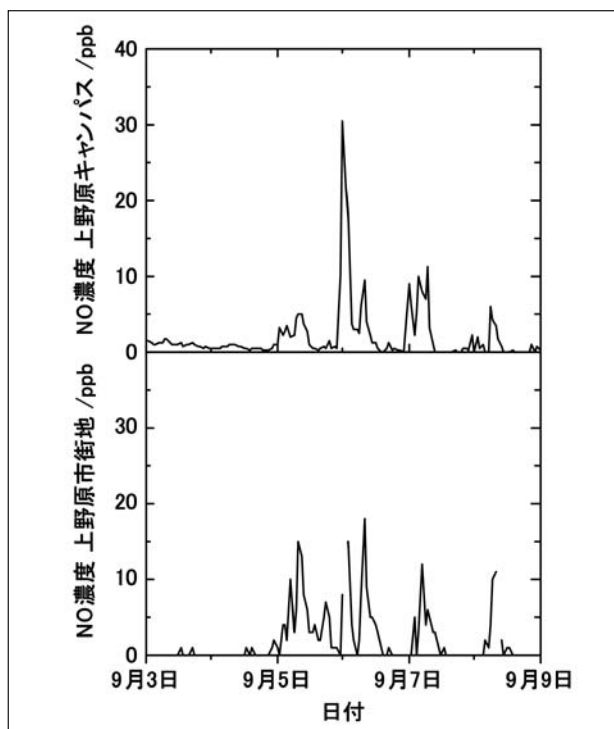


図5. NO 観測結果 (上) 帝京科学大学上野原キャンパスにおける長さ 40m のサンプルチューブを用いた 1 時間平均値
(下) 環境省大気汚染監視システム (上野原市街地) により観測された 1 時間平均値

限 (0.1ppb) 以下、NO で -0.3ppb であった。5m と 40m のサンプルチューブの長さの違いによる観測値への影響は NO₂ と O₃ ではほとんどないと考えられた。NO は大気試料中の濃度が変化した可能性があるものの、40m のサンプルチューブを用いることで 0.3ppb 減少した値が得られた。40m のサンプルチューブを用いることによる NO 測定値の不確かさを、減少した値と標準偏差 ($1\sigma = 0.5\text{ppb}$) から、0.6ppb と見積もった。

帝京科学大学上野原キャンパスにて観測を行った結果を、環境省大気汚染物質監視システムによる上野原市街地観測結果とあわせて、図5から図7に示す。計測値は、1時間平均値である。NO、NO₂ は9月3日から9月4日にかけて濃度が低く、昼にピークを持つ日変化が見られた。観測値の全体的な傾向は、上野原キャンパス、上野原市街地でおおよそ一致したものの、ピークの位置は完全には一致しなかった。これは NO、NO₂ 濃度は車の排気ガスなど局地的な発生源の影響が大きく、風速や風向といった気象条件による大気の輸送が影響を与えているためと考えられた。O₃ の観測結果は、上野原キャンパスと上野原市街地で濃度および時間変動と

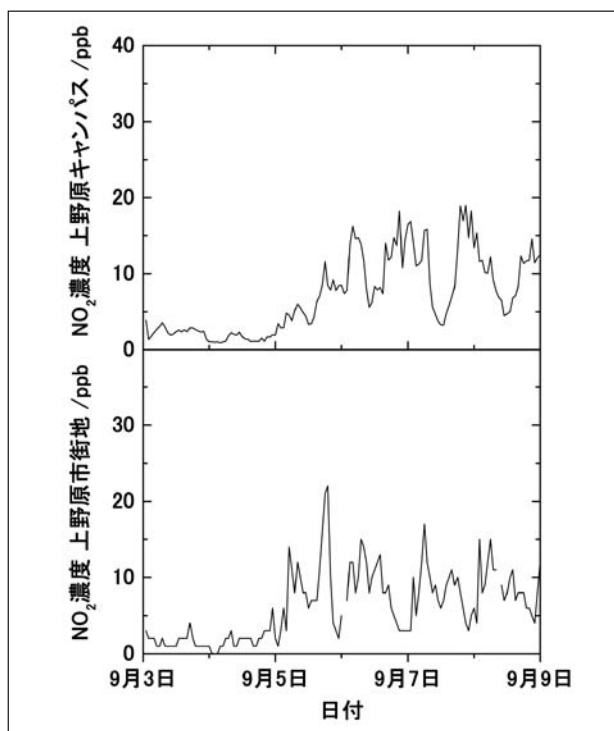


図6. NO₂ 観測結果 (上) 帝京科学大学上野原キャンパスにおける長さ 40m のサンプルチューブを用いた 1 時間平均値
(下) 環境省大気汚染監視システム (上野原市街地) により観測された 1 時間平均値

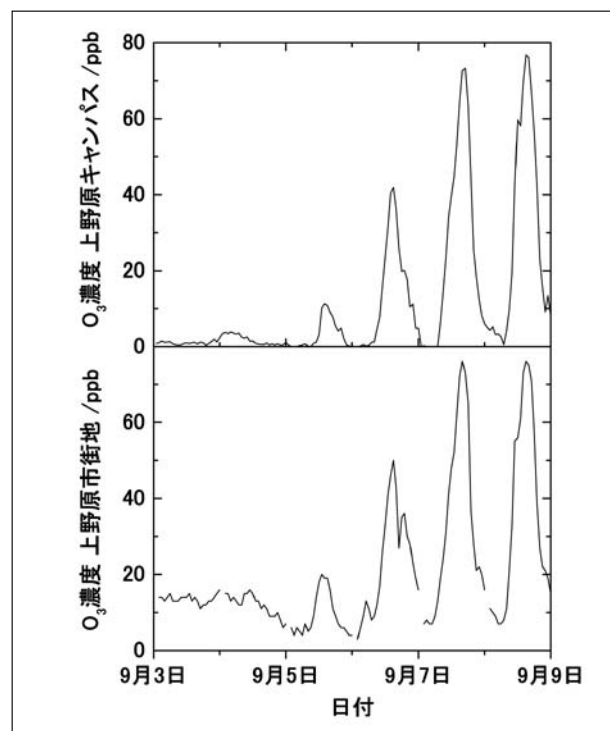


図7. O₃ 観測結果 (上) 帝京科学大学上野原キャンパスにおける長さ 40m のサンプルチューブを用いた 1 時間平均値
(下) 環境省大気汚染監視システム (上野原市街地) により観測された 1 時間平均値

もによく一致した。オゾンは広域的に存在し、NO、NO₂のように局所的な発生源による影響がないためと考えられた。9月3日、9月4日はNO、NO₂、O₃濃度ともに低かった。9月3日、9月4日は、南東の強い風（～10ms⁻¹）が観測され、太平洋からの清浄な気塊が、日本の陸上にて汚染されることなく、上野原市に到達した可能性が考えられた。9月7日、9月8日のO₃濃度は～80ppbと環境基準値である60ppbを超える高濃度であった。このような高濃度のO₃は、東アジアや東京都市部等からの大気汚染物質の流入により生じた可能性が考えられる。¹⁶⁾

上野原キャンパスにおける40mのサンプルチューブを用いたNO、NO₂、O₃の観測結果は、環境省大気汚染監視システムによる市街地での観測結果と傾向として一致した。実験室での検討により、長さ40mのサンプルチューブを用いたNO、NO₂、O₃の観測システムは正しく動作すると考えられた。

3.2 富士山麓森林における観測

富士山麓森林アカマツ林樹冠上の大気に含まれるNO、NO₂、O₃の観測システムを構築し、連続観測を実施した。2011年9月23日～10月23日の1カ月間の観測結果を図8に示す。

NO、NO₂は8:00-9:00および夕方に濃度が上昇する日変化が観測された。通勤時に富士吉田市街地の車両から排出されるNO、NO₂の影響を受けている可能性が考えられた。

O₃は日中に高く、夜間に低い、日変化を示した。NO₂が光化学反応によってNOとOに光解離し、光解離により生成したOとO₂が反応してO₃が生

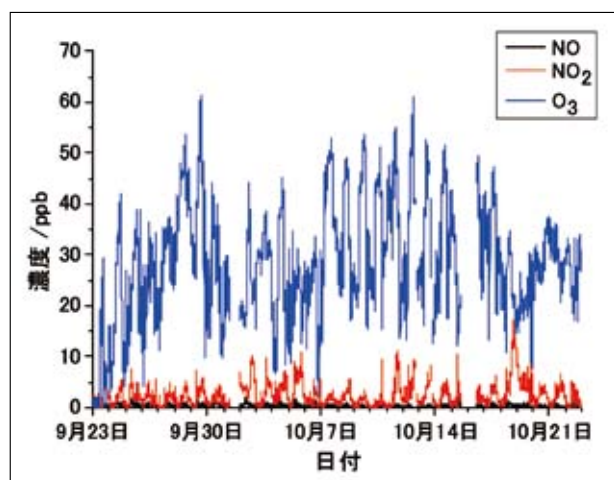


図8. 富士山麓森林樹冠上におけるNO、NO₂とO₃の2011年9月23日から10月23日まで1カ月間における観測結果（5分間平均値）

成した反応機構（式5、式6）が考えられる。



1カ月の観測期間中に環境基準値である60ppbを超えたO₃が観測された。富士山麓森林樹冠上において高濃度のO₃が存在することが明らかとなった。

3.3 富士山麓森林における初期観測結果に関する考察

富士山麓森林における観測結果を富士吉田市街地に設置された環境省大気汚染監視システムの観測結果と比較した。比較した観測結果を図9から図11に示す。NO、NO₂濃度の時間変化は、富士山麓森林と市街地で、おおよそ一致した。富士山麓森林のNO、NO₂濃度は、市街地に比べて低い濃度を示

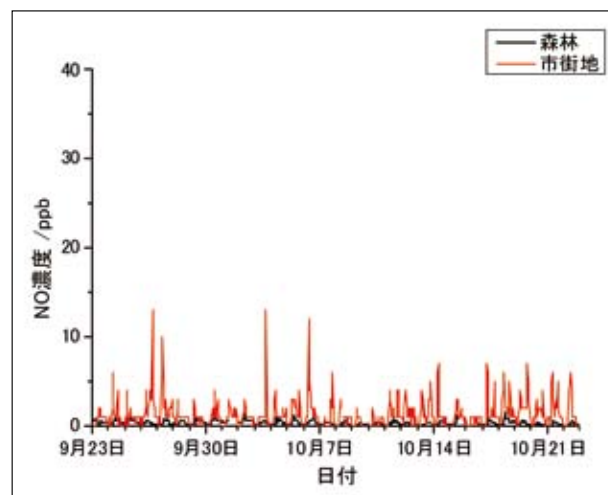


図9. 富士山麓森林樹冠上（森林）と富士吉田市街地（市街地）におけるNO濃度（1時間平均値）

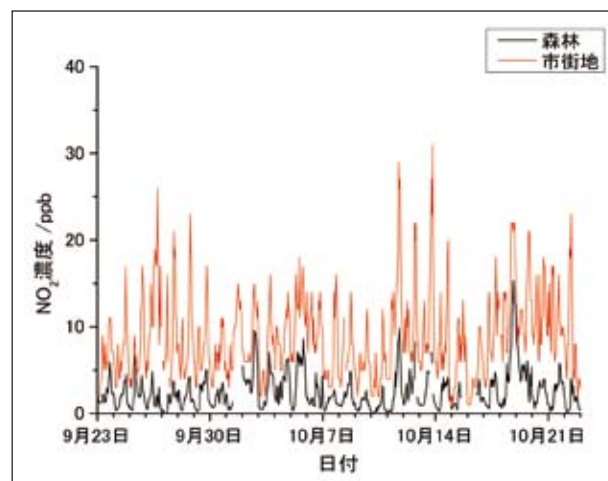


図10. 富士山麓森林樹冠上（森林）と富士吉田市街地（市街地）におけるNO₂濃度（1時間平均値）

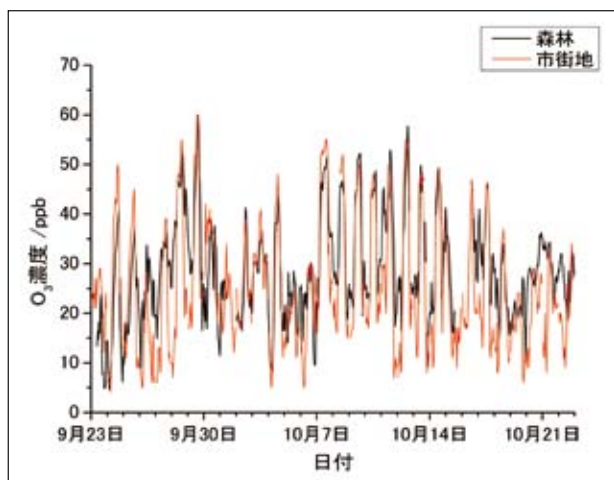


図 11. 富士山麓森林樹冠上(森林)と富士吉田市街地(市街地)における O₃ 濃度 (1 時間平均値)

した。これは、市街地で発生した NO および NO₂ を含んだ大気が、富士山麓森林まで運ばれるうちに拡散し、濃度が低くなったためと考えられた。富士山麓森林における NO、NO₂ は市街地による影響を強く受けていることが示唆された。

O₃ 濃度の時間変化は、富士山麓森林と市街地でよく一致した。O₃ は昼間に高く、夜間に低い日変化を示したが、富士山麓森林と市街地の昼間の O₃ 濃度は同程度である一方、夜間において、富士山麓森林の O₃ 濃度が高い日が観測期間中多く観測された。しかしながら夜間に森林の濃度が低い日 (10月1-2日、10月6日) や、市街地に比べて、昼間に森林のオゾン濃度が高い日 (9月24-25日、10月7-8日) も存在した。

さらに詳細に解析すべく、横軸に富士吉田市街地の観測結果、縦軸に富士山麓森林の観測結果をプロットしたものを図 12 に示す。図中の斜線は、縦軸と横軸が同じ濃度を示す。NO、NO₂ は森林に比べて市街地にて濃度が高いことが確認された。一方 O₃ は NO、NO₂ とは反対に市街地に比べ富士山麓森林にて濃度が高く、特に市街地における O₃ が低濃度の時にその傾向が顕著であった。O₃ の日変化は夜間に低い値を示すことから、夜間において富士山麓森林で高い O₃ 濃度を持つ傾向があることが明らかとなった。

O₃ 濃度が市街地よりも森林で高い理由として 2 つの可能性が考えられた。1 つ目は、森林にて O₃ が発生している可能性である。Uchiyama らは、森林樹冠内において、光化学反応により O₃ が生成する可能性を指摘している¹⁷⁾。しかしながら O₃ は植物により吸収されることが知られており、森林から

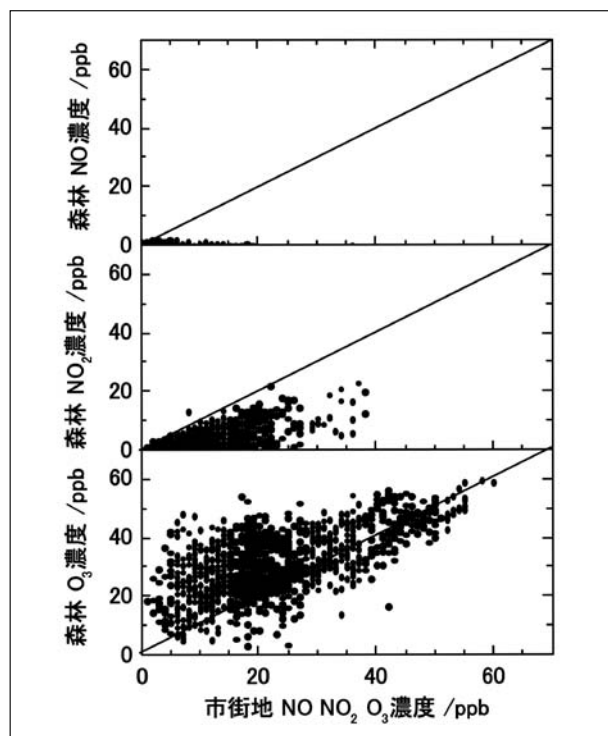


図 12. 富士山麓森林樹冠上と富士吉田市街地における同時刻の NO、NO₂、O₃ の濃度比較

の O₃ 発生については、慎重に議論する必要がある。2 つ目の可能性は、広範囲に富士山麓に流れ込んできた O₃ が、NO、NO₂ 濃度の高い市街地において NO との化学反応 (式 7) により、消失した可能性である。本観測結果では富士山麓森林と市街地における昼間の O₃ 濃度は大きく変わらず、夜間に O₃ 濃度の差が顕著であったことから、夜間に NO 濃度の高い市街地にて O₃ が NO と反応して消失した可能性が高いと考えられる。



NO₂ 濃度と O₃ 濃度を足し合わせたポテンシャルオゾンという考え方をを用いることで、O₃ 濃度が富士山麓森林で高い原因の詳細な解析を行うことが可能である。^{18, 19)} O₃ は NO と反応し NO₂ と O₂ に姿を変えるが、NO₂ と O₂ は太陽光による NO₂ の光分解反応を介して、O₃ と NO に戻る。これら反応は (式 8) の平衡状態にある。



したがって、O₃ と NO₂ を足し合わせた値は、O₃ が NO による分解反応により減少している場合は一定であるが、移流により O₃ 濃度が増加した場合や、

NO₂が揮発性有機化合物との反応により生成することで平衡がO₃生成の方向に移動することでO₃濃度が増加した場合は、ポテンシャルオゾンは増加する。富士山麓森林と市街地におけるポテンシャルオゾンを比較することで、富士山麓森林でオゾン濃度が高い原因を、森林にてオゾンが発生したためか、市街地でオゾンがNOとの反応で消失したためか評価できると考えられる。しかしながら、1カ月間の本観測結果ではデータ数が不十分であることから、今後年間を通した観測データを蓄積後、ポテンシャルオゾンを用いた当解析を実施する。

オゾンが市街地にて消失したと考えた場合、環境基準濃度を超えた高濃度のO₃を含んだ大気が、東アジアや東京都市部等から、富士山麓森林に流れ込んでいる可能性が示唆され、森林衰退や樹木の破損といった森林への影響が懸念される^{20, 21)}。

4. まとめ

本研究では、観測例が極めて少ない森林大気における窒素酸化物およびオゾン濃度を連続して長期観測可能なシステムを、富士山麓森林に構築した。実験室における検討結果および初期観測結果より、観測システムは順調に稼働していると考えられた。

初期観測結果を、観測地から数km離れた富士吉田市街地における環境省大気汚染監視システムの観測結果と比較した。富士山麓森林のNO、NO₂濃度は、市街地に比べて低い濃度を示した。富士山麓森林におけるNO、NO₂は市街地による影響を強く受けていることが示唆された。一方富士山麓森林のオゾン濃度は市街地よりも高いことが明らかとなった。本観測結果より、夜間にオゾン濃度の差が顕著であることから、NO濃度の高い市街地にて、O₃がNOとの反応により消失した可能性が考えられた。

今後当観測システムを用いて、富士山麓森林樹冠上大気における窒素酸化物とオゾンの連続観測を長期に渡って行うことで、窒素酸化物とオゾンの季節変化を明らかにし、森林におけるオゾンおよび窒素酸化物発生・吸収量に関する知見を得る。

謝辞

森林におけるオゾン濃度の考察にあたり、名古屋大学松見豊教授、森林総合研究所北尾光俊博士に助言を頂いた。山梨県森林環境部より上野原および富士吉田市街地における大気汚染監視データを提供

頂いた。本研究の一部は公益財団法人やまなし産業支援機構「調査研究事業」の支援により実施された。記して謝意を表する。

引用および参考文献

1. D.J. ジャイコブ著 近藤豊訳: 大気化学入門, 東京大学出版, 東京, 2007.
2. 鈴木仁: 窒素酸化物の事典, 丸善株式会社, 東京, 2008.
3. 秋元肇, 河村公隆, 中澤高清, 鷺田信明: 対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター, 東京, 2002.
4. K. Lu, Y.Zhang, H.Su, T. Brauers, C.Chou, A.Hofzumahaus, S.Liu, K.Kita, Y.Kondo, M.Shao, A.Wahner, J.Wang, T. Zhu, Oxidant (O₃+NO₂) production processes and formation regimes in Beijing, *Journal of Geophysical Research*, 115 : D07303 doi : 10.1029/2009JD012714, 2010.
5. S.Fares, M.McKay, R.Holzinger, A.Godstein, Ozone fluxes in a Pinus ponderosa ecosystem are dominated by non-stomatal processes: Evidence from long-term continuous measurements, *Agricultural and Forest Meteorology*, 150 : 420-431, 2010.
6. 小池真: 今後の日本の大気化学研究, 日本学術会議 IGAC 小委員会記録文書 : 79-81, 2008.
7. M.Scholes : Biosphere-atmosphere interactions, G.Brasseur, R.Prinn, A.Pszenny, *In Atmospheric Chemistry in a Changing World*, Springer-Verlag, Berlin, 19-72, 2003.
8. A.Guenther: Land ecosystem - atmosphere observational networks, *iLEAPS Newsletter*, 11 : 6-13, 2011.
9. R.Wada, A Orr-Ewing: Continuous wave cavity ring-down spectroscopy measurement of NO₂, *analyst*, 130 : 1595-1600, 2005.
10. Y.Matsumi, S.Murakami, M.Kono, K.Takahashi: High-Sensitivity Instrument for Measuring Atmospheric NO₂, *Analytical Chemistry*, 73 : 5485-5493, 2001.
11. 環境省 水・大気環境局, 環境大気常時監視マニュアル第5版, 2007.
12. 環境省大気汚染物質広域監視システム, <http://soramame.taiki.go.jp/>
13. Y.Mizoguchi, Y.Ohtani, S.Takanashi,

- H.Iwata, Y.Yasuda and Y. Nakai, Seasonal and interannual variation in net ecosystem production of an evergreen needleleaf forest in Japan, *Journal of forest research*, 17 : 283-295, 2012.
14. 森林総合研究所フラックス観測ネットワーク
http://www2.ffpri.affrc.go.jp/labs/flux/FJY_j.html
15. 国土地理院電子国土 Web システム ,<http://portal.cyberjapan.jp/index.html>
16. 環境省水・大気環境局, 光化学オキシダント・対流圏オゾン検討会報告書, 8-21, 2007.
17. M.Uchiyama, T.Fukuyama, Y.Yamada, T.Ichino, K.Izumi, H.Hara, K.Takano, H.Suzuki and M.Aoki, Formation and deposition of ozone in a red pine forest, *Water, Air, and Soil Pollution*, 151:53-70, 2004.
18. Y. Itano, H. Bandow, N. Takenaka, Y. Saitoh, A. Asayama, J. Fukuyama, Impact of NOx reduction on long-term ozone trends in an urban atmosphere, *Science of The Total Environment*, 379:36-55, 2007.
19. 板野泰之: 大阪市における光化学汚染対策とその評価手法の最新事情, 資源環境対策, 47(5):45-49, 2011.
20. 藤田慎一, 中屋耕, 室崎将史: 落葉広葉樹林におけるオゾン濃度の鉛直分布とその季節変化, 大気環境学会誌, 42 (2) : 84-92, 2007.
21. 中田誠, 武直子, 仁平聡, 大原利眞, 大泉毅: 佐渡島と新潟県内陸の山岳におけるオゾン濃度の垂直変化と季節変動, 環境化学, 21 (3) : 237-243, 2011.