

富士山麓森林における窒素酸化物とオゾンの季節変化および日変化

和田龍一¹・尾崎裕希¹・中井裕一郎²・高梨 聡²・中野隆志³・谷 晃⁴

(2013年9月30日受付 2013年12月2日受理)

Seasonal and diurnal variation of nitrogen oxides and ozone in a forest site at the foot of Mt Fuji.

RYUICHI WADA¹, YUKI OZAKI¹, YUICHIRO NAKAI²,
SATORU TAKANASHI², TAKASHI NAKANO³, AKIRA TANI⁴

要 旨

富士山麓森林にて、森林樹冠上における窒素酸化物 (NO, NO₂) とオゾン (O₃) 濃度を 2011 年 9 月から 2012 年 10 月にかけて観測し、森林と近隣市街地における NO, NO₂, O₃ 濃度の季節変化および日変化について考察を行った。

森林と市街地の NO, NO₂, O₃ 濃度は同様の季節変化を示した。森林の NO, NO₂ 濃度は、市街地に比べて低かった一方、O₃ 濃度は、市街地に比べて高い値を示した。理由として森林における O₃ の生成、もしくは市街地における O₃ の消失の 2 つの可能性が考えられたが、ポテンシャルオゾンを用いることで、森林と市街地での O₃ 濃度の違いは、広域に存在する O₃ が市街地に局所的に存在する NO と反応することで、市街地の O₃ 濃度が低い値となったことが示唆された。森林と市街地の NO, NO₂, O₃ 濃度は同様の日変化を示した。昼間の O₃ 濃度は、森林と市街地でほぼ同じ値を示した一方、夜間の O₃ 濃度は、森林と市街地で同じ場合と市街地で低い場合とが観測された。これは、森林においても NO, NO₂ 濃度が高い夜間は、市街地と同様に O₃ と NO の消失反応が起こるためと考えられた。森林の夜間の O₃ 濃度は、近隣市街地の NO, NO₂ 濃度の影響を受けていることが明らかとなった。

キーワード：大気、窒素酸化物、オゾン、富士山、森林

Key words : Atmosphere, Nitrogen oxides, Ozone, Mt Fuji, Forest

1. 緒言

大気中に存在する、微量気体は、地球温暖化、酸性雨、光化学スモッグといった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 (秋元ら, 2002; vanLoon ら, 2011)。国内においては、大気汚染を監視することを目的に窒素酸化物やオゾンの濃度を全国数千か所に及ぶ地点にて観測が実施されている (環境省大気汚染監視システム)。しかしながらこれら観測地点は都市部といった人口密度の高い場所に集中しており、森林における窒素酸化物やオゾンといった大気汚染物質の観測データは極めて少ない。森林におけるオゾンの季節変化は畠山らによる奥日光山岳地域 (畠山ら, 2004)、河野らによる丹沢山地 (河野ら, 2007)、中田らによる佐渡島 (中田ら, 2011) における報告があるものの、森林での窒素酸化物の季節変化の報告例は、日本国内ではほとんど知られていない。森林生態系における微量気体の発生量・吸収量の時間変動は、不確定な要素が大きくさらなる解明が求められており

(小池, 2008)、森林内部の鉛直分布観測データの取得 (荒木ら, 1983; 藤田ら, 2007) や他の大気化学種と合わせた長期的な観測データの蓄積 (Munger et al., 1996; 井川ら, 2009) は今後重要になっていくと考えられる。

本研究では、富士吉田アカマツ林樹冠上における窒素酸化物およびオゾン濃度の通年観測を実施し、その季節変化および日変化を、富士吉田市街地における観測結果と比較することで、森林における窒素酸化物とオゾン濃度の変化の特徴について考察した。

2. 研究方法

2. 1 観測地

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) 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築し (和田ら, 2013)、通年観測を実施した。観測地 (北緯 35° 27' 17", 東経 138° 45' 44", 標高 1030 m) を図 1 に示す。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

1 帝京科学大学

2 独立行政法人森林総合研究所

3 山梨県環境科学研究所

4 静岡県立大学

Corresponding author : 和田龍一

E-mail : wada@ntu.ac.jp

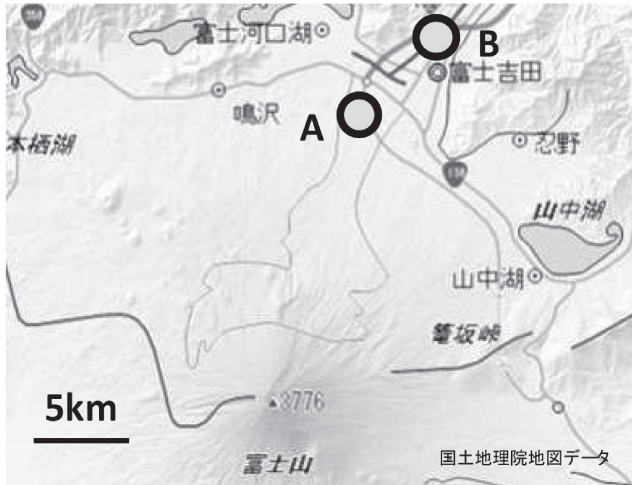


図1. 富士北麓における観測地 A: 富士吉田森林気象試験地 B: 環境省大気汚染監視システム富士吉田局

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 22 m、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 5 km 付近には富士吉田市街地が広がっている。

2. 2 観測方法

窒素酸化物（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）、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。気象データ（風向、風速、気温、相対湿度、降雨量）は微気象観測タワーによる観測データを用いた（Mizoguchi et al., 2012）。窒素酸化物およびオゾン計測のための大気試料は、高さ 32 m 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 27 m のサンプル口から、40 mPFA 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た。窒素

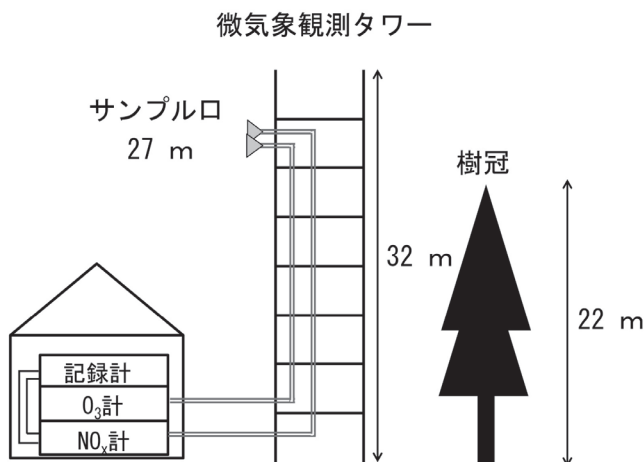


図2. 富士山麓森林における窒素酸化物およびオゾン観測システム

酸化物計は 3 週間に 1 度の頻度で標準試料を用いて校正を行った。O₃ 計の校正は観測開始前に実施した。窒素酸化物およびオゾン観測システムの概要を図 2 に示す。観測は 2011 年 9 月下旬～2012 年 10 月初旬にかけて 1 年間実施した。

3. 結果と考察

3. 1 観測結果

2011 年 9 月 24 日から 1 年間の観測結果を図 3 に示す。NO、NO₂、O₃ 濃度は 5 分平均値である。観測装置の不具合によるデータの欠損があるものの、年間を通した、NO、NO₂、O₃ 濃度の最大値はそれぞれ 10 ppb、29 ppb、110 ppb、年平均値はそれぞれ、0.6 ppb、3.2 ppb、39 ppb と得られた。丹沢山地の O₃ の年平均濃度は 42 ppb と報告されており（河野ら, 2007）、本観測結果と近い値であった。2011 年 9 月 24 日から 1 カ月の観測結果を図 4 に示す。NO、NO₂ は朝方および夕方に濃度が上昇する日変化が観測され、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示唆された。O₃ は日中に高く、夜間に低くなる日変化を示した。NO₂ が太陽光によって NO と O に光解離し、生成した O と O₂ が反応して O₃ が生成する機構が考えられる（式 1、式 2）。

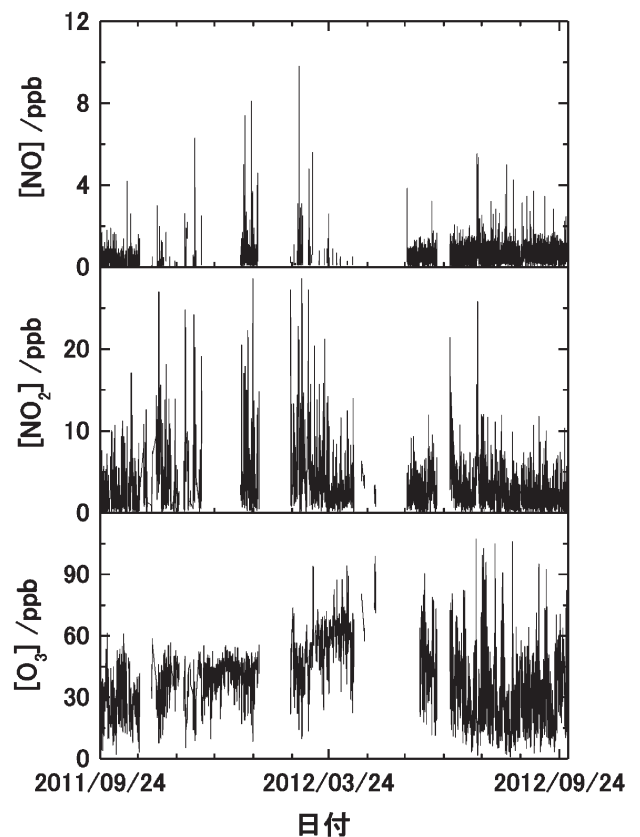


図3. 富士吉田アカマツ林樹冠上における NO、NO₂、O₃ の 2011 年 9 月下旬から 2012 年 10 月上旬までの通年観測結果。

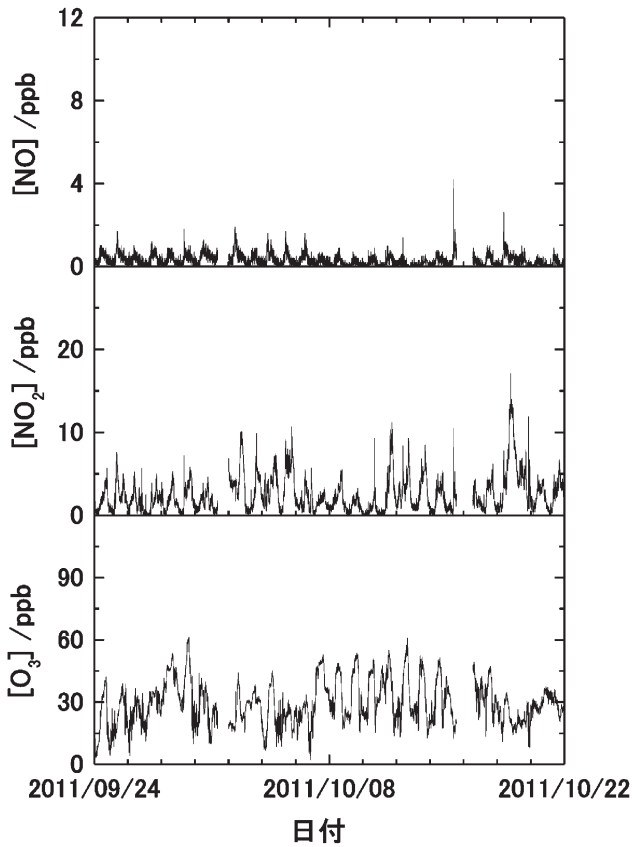


図4. 富士吉田アカマツ林樹冠上におけるNO, NO₂, O₃の2011年9月24日から1カ月間の観測結果

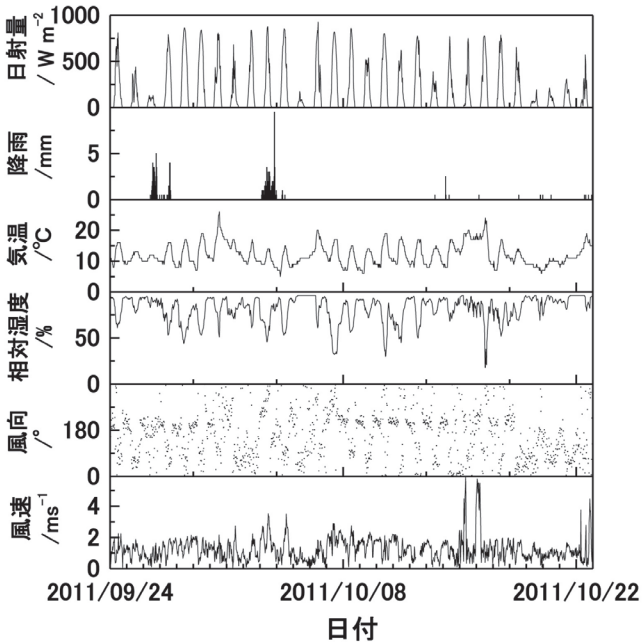


図5. 富士吉田アカマツ林における2011年9月下旬から1カ月間の気象観測結果(日射量, 降雨, 気温, 相対湿度, 風向, 風速)



2011年9月24日から1か月間の気象データ(日射量, 降雨量, 気温, 相対湿度, 風向, 風速)を図5に示す。気象データは10分平均値である。風向は北を0°, 東回りに1周を360°として, 方向を示している。夜間は北西よりの風, 昼間は南東よりの風が多く観測された。これらは山頂から吹き下ろす山風, 山麓から吹きあげる谷風に対応する。

3. 2 森林と市街地のNO, NO₂, O₃濃度の季節変化

富士吉田アカマツ林樹冠上(以下森林)におけるNO, NO₂, O₃の月毎の平均濃度を環境省大気汚染物質広域監視システムにより計測された富士吉田市街地(以下市街地)の平均濃度と合わせて図6に示す。森林におけるNO, NO₂は冬季に高く, 秋季に低くなる季節変化を示した。NO_xの寿命は, 主に大気中のOHとの反応によって決まることから, OH濃度の低い冬季は, 夏季に比べてNO_xの寿命が長くなると考えられた(秋元ら, 2002)。一方O₃は, 春季に高く, 夏季に低くなる季節変化を示した。この季節変化は, 新潟県佐渡島にて観測された季節変化(中田ら, 2011), また北半球のリモート地点にて観測され

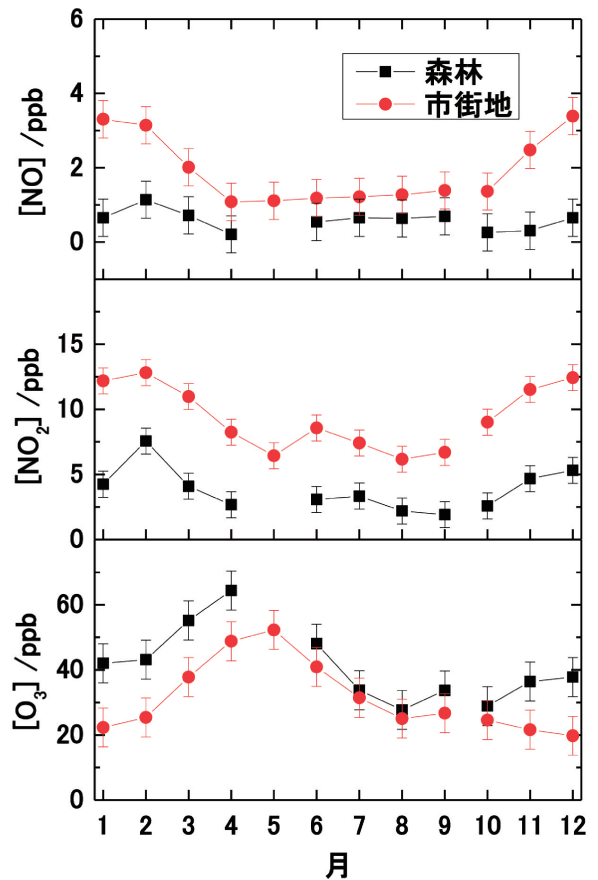
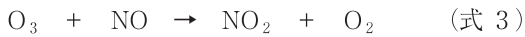


図6. 森林(富士吉田アカマツ林樹冠上)および市街地(富士吉田市街地)におけるNO, NO₂, O₃濃度の季節変化

る季節変化と同様であった (Logan et al., 1999)。冬季・春季のオゾンの寿命 (冬季: 約 100 日) は夏季のオゾンの寿命 (約 8 日) に比べて十分に長く (Liu et al., 1988), 大陸など遠方のオゾン生成地域からの長距離輸送が効果的に行われること, また冬季から春季にかけて成層圏オゾンの地表面付近への寄与が最大になることなどが主要な原因と考えられる (秋元ら, 2002)。

森林の NO, NO₂ 濃度は, 市街地に比べて低かった一方, 森林の O₃ 濃度は市街地に比べて高かった。森林の O₃ 濃度が市街地よりも高い理由として 2 つの可能性が考えられた。1 つは, 森林にて O₃ が生成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 (Uchiyama et al., 2004)。2 つ目の可能性は, 富士山麓の森林・市街地を含む広範囲に流れ込んできた O₃ が, NO 濃度の高い市街地において NO との反応 (式 3) により, 消失した可能性である。

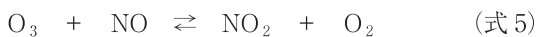


市街地と森林の O₃ 濃度が異なる理由をポテンシャルオゾンを用いて考察した。ポテンシャルオゾンは, (式 4) で表される (Itano et al., 2006; 板野ら, 2011)。

$$[PO] = [O_3] + [NO_2] - a \times [NO_x] \quad (\text{式 4})$$

ここで PO はポテンシャルオゾン, NO_x = NO + NO₂, a は発生源における NO_x 濃度に対する NO₂ 濃度の比率を示す。a は全国平均では 0.1 程度と考えられており (小木, 2000; Itano et al., 2006), 今回 a = 0.1 として解析を行った。

O₃ は NO と反応し NO₂ と O₂ となる。また NO₂ と O₂ は太陽光による NO₂ の分解反応を介して, O₃ と NO に戻る。これら反応は式 5 に示される平衡状態にある。



ポテンシャルオゾンは, O₃ が NO による分解反応により減少している場合は変化しない。しかし移流による O₃ 濃度の変化や, NO₂ が揮発性有機化合物等との反応・生成したことで平衡が O₃ 生成の方向に移動して O₃ 濃度が増加した場合は, ポテンシャルオゾンの値は変化する。森林と市街地におけるポテンシャルオゾンと比較することで, 森林でオゾン濃度が高い原因が, 森林にてオゾンが生成したためか, 市街地にてオゾンが NO との反応で消失したためか評価できる。

森林と市街地におけるポテンシャルオゾンの季節変化を図 7 に示す。ポテンシャルオゾンの誤差は, NO₂ 計測値の誤差 (1 ppb) と O₃ 計測値の誤差 (6 ppb) から 6 ppb と見積もった。森林と市街地のポテンシャルオゾンは, 春季に高く, 夏季に低い季節変化を示し, 誤差範囲で一致し

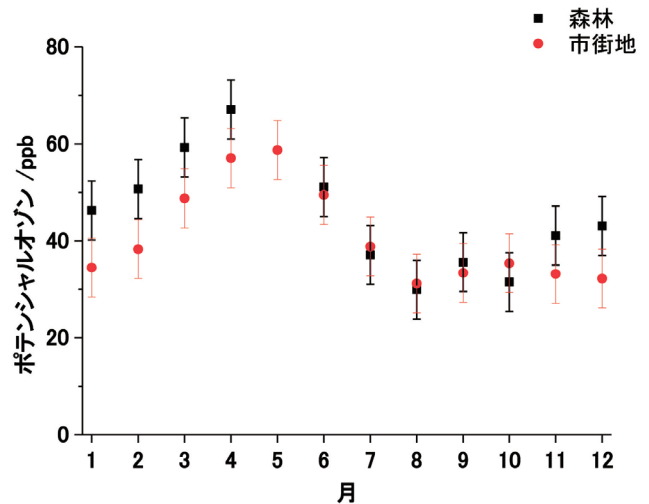


図 7. 森林 (富士吉田アカマツ林樹冠上) および市街地 (富士吉田市街地) で観測されたポテンシャルオゾン濃度の季節変化。ポテンシャルオゾンは, $[PO] = [O_3] + [NO_2] - a \times [NO_x]$ で表される。ここで PO はポテンシャルオゾン, $NO_x = NO + NO_2$, a は発生源における NO_x 濃度に対する NO₂ 濃度の比率を示す。a は, 全国平均では 0.1 程度と考えられており本解析では a = 0.1 を用いた。

た。森林と市街地のポテンシャルオゾンが誤差範囲で一致したことから, 広域に存在するオゾンが市街地に存在する NO と反応することで O₃ が消失し, その結果市街地の O₃ 濃度が森林に比べて低くなったことが示唆された。

3. 森林と市街地における日変化の比較

森林と市街地における O₃, NO₂, NO 濃度の日変化を比較した。2011 年 10 月 9 日から 10 日間の観測結果を図 8 (左) に, 2012 年 8 月 4 日から 10 日間の観測結果を図 8 (右) 示す。森林と市街地の NO, NO₂, O₃ 濃度は同様の日変化を示した。NO₂, NO 濃度は, 昼夜を問わず, 市街地で森林よりも高い値を示した。一方森林と市街地の O₃ 濃度は, 日により異なる挙動を示した。

図 8 (左) に 2011 年 10 月 9 日から 10 日間の観測結果を示す。森林と市街地における昼間の O₃ 濃度はほぼ同じであるが, 夜間の O₃ 濃度が森林で ~ 20 ppb と高く, 市街地で ~ 10 ppb と低かった。NO, NO₂ 濃度は市街地で高かったことから, 夜間市街地における O₃ が NO との反応により消失したため, 森林と市街地で濃度の違いが生じた可能性が考えられた。一方図 8 (右) に示した 2012 年 8 月 4 日から 10 日間の観測結果は, 森林と市街地で昼間・夜間ともにほぼ同じ O₃ 濃度を示した。夜間の O₃ 濃度は森林・市街地ともに ~ 5 ppb と低かった。森林での夜間の NO 濃度は ~ 1 ppb と左図の期間に比べて高い傾向が見られ, 森林においても, 市街地と同様に夜間に NO による O₃ の消失反応が起こっていた可能性が示唆された。

4. まとめ

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

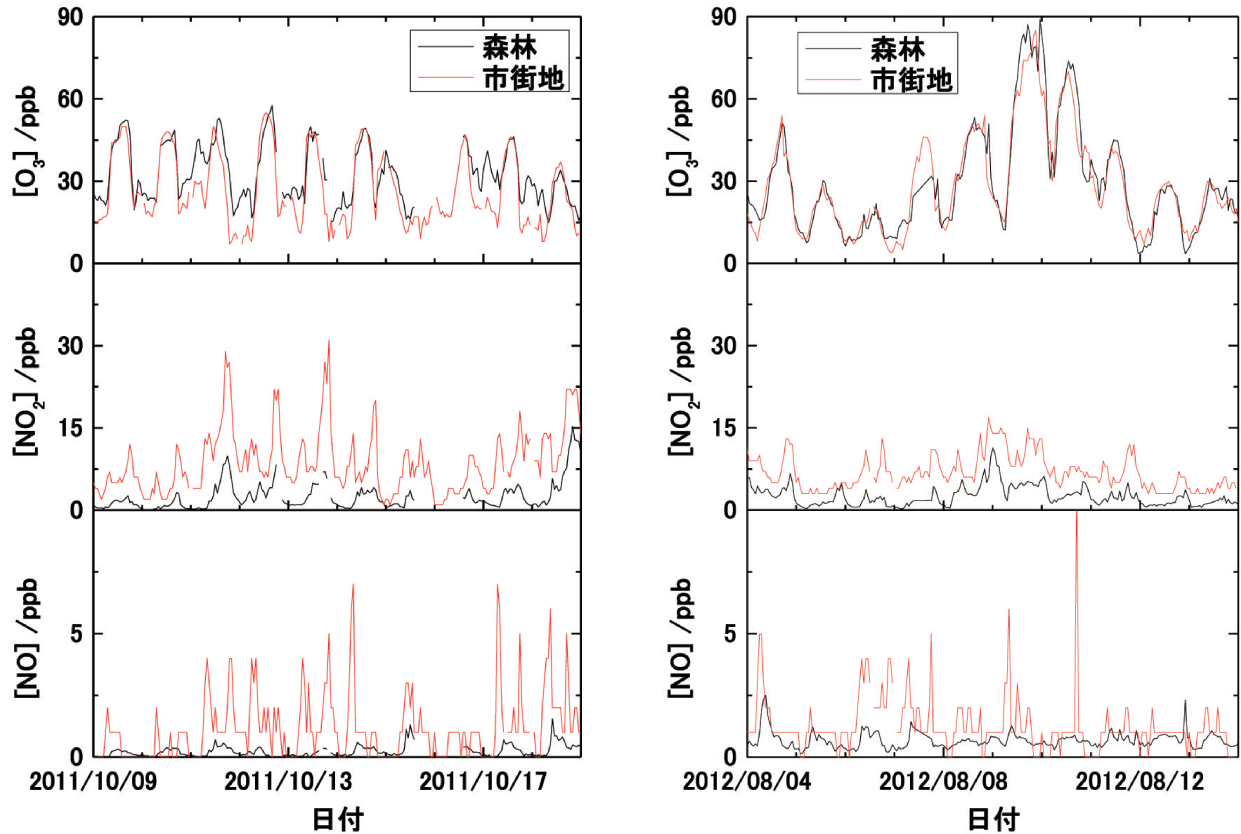


図8. 森林（富士吉田アカマツ林樹冠上）および市街地（富士吉田市街地）で観測されたNO、NO₂、O₃濃度の日変化 左：2011年10月9日から10日間の観測結果 右：2012年8月4日から10日間の観測結果

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）において、森林における窒素酸化物とオゾン濃度を2011年9月下旬から2012年10月初旬にかけて通年観測を実施し、森林における窒素酸化物とオゾン濃度の季節変化および日変化を得た。NO、NO₂は朝方および夕方に濃度が上昇する日変化が観測され、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、夜間に低くなる日変化を示した。NO、NO₂は冬季に高く秋季に低くなり、O₃は春季に高く夏季に低くなる季節変化が観測された。

市街地におけるNO、NO₂、O₃の季節変化を森林の季節変化と比較した。森林と市街地で、同様の季節変化を示したが、森林のNO、NO₂濃度は市街地に比べて低かった。一方森林のO₃濃度は、市街地に比べて高かった。森林におけるO₃の生成、もしくは市街地におけるO₃の消失の2つの可能性が考えられたが、ポテンシャルオゾンを用いて森林と市街地で比較し、広域に存在するO₃が市街地に局所的に存在するNOと反応・消失することで、市街地のO₃濃度が森林に比べて低い値となったことが示唆された。

森林と市街地のNO、NO₂、O₃濃度は同様の日変化を示した。2011年10月9日から10日間の観測結果は、森林と市街地における昼間のO₃濃度はほぼ同じであるが、夜間のO₃濃度が森林で高く、市街地で低かった。NO、

NO₂濃度は市街地で高く、夜間市街地におけるO₃がNOとの反応により消失したため、森林と市街地で濃度の違いが生じた可能性が考えられた。2012年8月4日から10日間の観測結果は、森林と市街地で昼間・夜間ともにほぼ同じ低いO₃濃度を示した。森林での夜間のNO濃度は高い傾向が見られ、市街地のみならず、森林においても夜間にNOによるO₃の消失反応が起こっている可能性が示された。森林の夜間のO₃濃度は、市街地のNO、NO₂濃度の影響を受けていることが明らかとなった。

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に助言を頂いた。山梨県森林環境部より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。

引用および参考文献

- 秋元肇, 河村公隆, 中澤高清, 鷲田信明: 対流圏大気の化学と地球環境, 学会出版センター, 東京, 2002.
- 荒木真之, 佐々木長儀, 本木茂, 岡上正夫: オゾン濃度減衰に及ぼす樹林の効果, 林試研報, 321: 51-87, 1983.
- 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: 84-92,

- 2007.
- 畠山史朗, 片平菊野, 高見昭憲, 菅田清治, 劉發華, 北和之: 奥日光山岳域における夏季および秋季のオゾン濃度変動, 大気環境学会誌, 39: 158-170, 2004.
- 井川学, 大河内博: 丹沢大山における大気化学観測と酸性沈着が森林生態系に及ぼす影響, エアロゾル研究, 24: 97-104, 2009.
- Itano, Y., Bandow, H., Takenaka, N., Saitoh, Y., Asayama, A., Fukuyama, J. Impact of NO_x reduction on long-term ozone trends in an urban atmosphere, *Science of the Total Environment* 379: 46-55, 2006.
- 板野泰之, 高倉耕一: バイズ統計手法による都市大気オゾンの日内変動と季節変動の分離評価, 大気環境学会誌, 46: 179-185, 2011.
- 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, 丹沢大山総合調査学術報告書, (財)平岡環境科学研究所, 383-395, 2007.
- 環境省, 環境省大気汚染物質広域監視システム, <http://soramame.taiki.go.jp/>.
- 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.
- S.C. Liu, M. Trainer, Responses of the Tropospheric Ozone and Odd Hydrogen Radicals to Column Ozone Change, *Journal of Atmospheric Chemistry*. 6: 221-233, 1988.
- Logan, J., An analysis of ozonesonde data for the troposphere: Recommendation for testing 3-D models and development of a gridded climatology for tropospheric ozone, *Journal of Geophysical Research*. 104: 16115-16149, 1999.
- Y. Mizoguchi, Y. Ohtani, S. Takanashi, H. Iwata, Y. Yasuda, 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.
- J.W. Munger, S.C. Wofsy, P.S. Bakwin, S. Fan, M.L. Goulden, B.C. Daube, A.H. Goldstein, K.E. Moore, D.R. Fitzjarrald, Atmospheric deposition of reactive nitrogen oxides and ozone in a temperate deciduous forest and a subarctic woodland, 1996, *Journal of Geophysical Research*, 101 (D 7), 12639-12657, doi: 10.1029/96JD00230.
- 中田誠, 武直子, 仁平聡, 大原利真, 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: 237-243, 2011.
- 小木曾毅: 都市と沿道の大気環境, 豊田中央研究所 R&D レビュー, 35: 7-12, 2000.
- 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.
- G.W. vanLoon, S.L. Duffy, *Environmental Chemistry*, Oxford University press, UK, 2011.
- 和田龍一, 稲葉直人, 中井裕一郎, 高梨聡, 北村兼三, 中野隆志: 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, 帝京科学大学紀要, 9: 109-116, 2013.