

# 沖縄県におけるオゾンとエアロゾル中の非海塩イオン成分およびBe-7との関係 Relation among Ozone, non sea salt Ions and Be-7 in Okinawa

与儀和夫, 友寄喜貴, 嘉手納恒, 普天間朝好

Kazuo YOGI, Nobutaka TOMOYOSE, Hisashi KADENA, Tomoyoshi FUTENMA

**要旨** 沖縄県におけるオゾンの濃度変動とエアロゾル中の非海塩イオン成分, Be-7 (ベリリウム-7) との関連について報告する. 非海塩イオン成分は移流気塊の汚染度の指標といえ, また, Be-7は成層圏から降下したオゾンの指標とされている. 春季は大陸性と海洋性の気塊が交互に移流するため, オゾンは低濃度から高濃度まで大きく変動した. 夏季は海洋性気塊が優勢となり, オゾンは低濃度で推移し, 秋季および冬季は大陸性気塊の移流が主体となり高濃度となった. 環境基準を超えるオゾンは, 主に春季と秋季に観測された. 大陸性気塊のオゾン濃度は, 気塊の汚染度に比例する傾向にあり, 春季はおよそ60ppb, 秋季および冬季はおよそ40ppbのベースとなる濃度に汚染度に比例する増加分を加えたものとなった. 春季は寒冷前線の通過またはそれに続く移動性高気圧の張り出しに伴い, 特に汚染度の大きい気塊の移流が観測された. 秋季もやや汚染度の大きい気塊の移流が観測され, また汚染の影響によるオゾン濃度の増加は最も顕著であった.

オゾンとBe-7の濃度は, 大陸性気塊ではともに高く, また海洋性気塊ではともに低いため, 移流気塊全体としては両濃度は比例関係を示した. 大陸性気塊に限定した場合も, Be-7の増加とともにオゾンの増加傾向がみられた. しかし, オゾンとBe-7の相関は弱く, オゾンの濃度変動要因として成層圏オゾン降下の寄与は小さいものと思われた.

**キーワード** 大気汚染, 大陸性気塊, 海洋性気塊, オゾン, Be-7, 非海塩イオン成分

## 1 はじめに

日本, 東南アジア各国への大陸起源大気汚染物質の長距離輸送は, 酸性雨, 光化学オキシダント等の広域大気汚染の原因とされている. 沖縄本島でも大陸由来のエアロゾルによる視程の低下, 煙霧の発生等はしばしばみられる現象であり, 環境基準を超えるオゾンも観測される. 大陸からの汚染気塊の移流は気象条件に支配されるが, 周囲を海に囲まれ, 大規模な汚染物質の発生源のない沖縄本島は, その把握に適した地点といえる. 大陸性の汚染気塊および夏季に卓越する清浄な海洋性気塊の移流状況と, それに伴うオゾンの濃度変動について, 各気塊の汚染度, 成層圏オゾンの指標とされるBe-7 (ベリリウム-7) との関連から調査した.

本島南部の南城市大里 (県衛生環境研究所) において, 2003年5月16日からエアロゾル中のイオン成分およびBe-7の測定を開始した. 2004年5月までの調査結果については既に報告した<sup>1)</sup>が, 2005年6月まで調査を継続したので合わせて報告する. 高濃度光化学オキシダントの発生増加については, 大陸由来の越境大気汚染, VOC,

気温上昇等の気象変化が要因ではないかといわれており<sup>2)</sup>, また成層圏オゾンの沈降の可能性についても, Be-7との関連が調査されている<sup>3)</sup>. 本調査では非海塩イオン成分およびBe-7を1日毎に測定分析し, オゾン濃度と比較解析した. 非海塩イオン

成分を移流気塊の汚染度の指標として用いた. なおオゾン濃度は2003年5月~2005年3月は本島北端に位置する国設辺戸岬酸性雨測定局 (環境省), 2005年4~6月は, 酸性雨測定局のデータが未確定のため, 本島中部の与那城大気常時測定局の測定結果を用いた. 前者は本島内で



図1 エアロゾル採取地点(南城市大里)とオゾン測定地点(辺戸岬, うるま市与那城).

も清浄な地域に位置し、後者も都市区域から離れており、周囲に大きな汚染源はない。

## II 方法

ハイボリュームエアサンプラーで、原則午前9時から翌日午前9時までの24時間、約1m<sup>3</sup>/minの流量で、エアロゾルをシリカ紙に採取した。Be-7は、ろ紙のエアロゾル採取部分を短冊状に切断し、全量を円筒容器にロール状に詰め、ゲルマニウム半導体γ線検出器により測定した。イオン成分はろ紙を分取、蒸留水で溶出し、イオンクロマトグラフにより分析した。非海塩イオン成分として非海塩硫酸イオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンの当量濃度合計を用いた。またオゾン濃度はエアロゾル採取時間における平均値を用いた。なお2005年1月19日から4月26日まではガラス繊維ろ紙を使用したため、Be-7のみ測定結果を用いた。

後方流跡線解析 (NOAA HYSPLIT MODEL) 結果により移流気塊を「大陸」と海洋性の「太平洋」、「南シナ海」に分類<sup>4)</sup>した。また海洋性気塊のうち、台湾、中国沿岸、日本本土等汚染地域を経由したと思われるものは区分した。後方流跡線解析結果は9:00, 21:00, 翌日9:00のものを扱い、3解析結果が概ね同様のものを単一気塊の試料とした。3解析結果が同様でない気塊、例えば大陸性と海洋性の気塊が交替し、両気塊の影響を受けたもの、また上記分類に該当しないもしくは明瞭でないものは「その他」に分類した。10月～2月にかけてはほぼ大陸性の気塊が主体であり、確定は容易であったが、特に春季は移動性高気圧や、低気圧の通過に伴って移流方向が変化し、確定が困難な場合も多かった。

## III 結果

### 1. オゾンと非海塩イオン成分の季節変化

図2に2003年5月16日から2005年6月10日のオゾンと非海塩イオン成分の月平均値およびオゾン日平均値の月間最高値を示す。沖縄のオゾン濃度は、秋季～冬季～春季は大陸性気塊の影響によってやや高く推移し、夏季は海洋性気塊の流入によって低下する季節変化がみられる。春季のオゾン濃度月平均値は、2003年は5月が45ppb (図2のグラフでは16日以降の平均値で55ppb)、2005年は3月が51ppbであった。夏季の月平均値は低下し、2003年7月が16ppb、2004年7月は最低濃度10ppbであった。秋季は、2003年は9月から上昇し、10月に51ppbとなった。2004年は9月まで低濃度で推移し、10月から上昇、11月に48ppbとなった。日均値の月間最

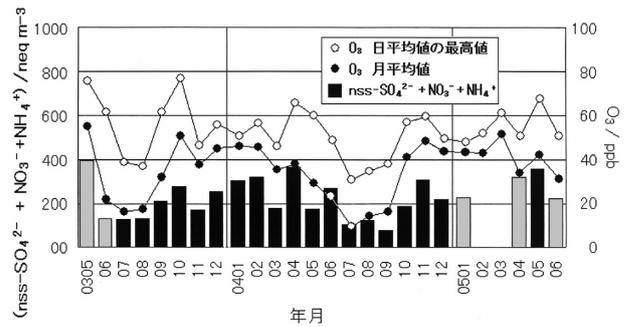


図2 2003年5月16日～2005年6月10日のオゾン月平均値、日平均値の月間最高値および非海塩イオン成分月平均値。非海塩イオン成分は2005年1月17日～4月26日は未測定。2003年5, 6月, 2005年1, 4, 6月は測定日数20日以下。

高値は、2003年は5月が79, 10月が77ppb, 2004年は4月が66ppb, 11月が60ppb, 2005年は5月が67ppbであった。2003年がやや高濃度であったが、日平均値の月間最高値では春季と秋季の濃度上昇が大きく、二山型となった。非海塩イオン成分はオゾンと類似な濃度変動を示し、秋季～冬季～春季は大陸性気塊の影響によってやや高く推移し、夏季は海洋性気塊の移流によって低下した。非海塩イオン成分は春季が最高濃度を示し、2003年は5月が394neq/m<sup>3</sup>, 2004年は4月が362neq/m<sup>3</sup>, 2005年は5月が357neq/m<sup>3</sup>であった。夏季6月～8月は106～133neq/m<sup>3</sup>と低濃度で推移し、秋季および冬季 (10～2月) は171～317neq/m<sup>3</sup>の範囲にあった。オゾン濃度が上昇する春季と秋季では、気塊の汚染度は春季の方が高い傾向にあった。

### 2. オゾンと非海塩イオン成分の影響

図3に、月毎の非海塩イオン成分とオゾンの濃度の関係を示した。季節別の状況は以下のとおりであった。

#### 春季 (2003年5月, 2004年4, 5月, 2005年5月)

4月から5月は移動性高気圧や低気圧の通過、また梅雨前線の移動に伴い、大陸性と海洋性気塊が交互に影響し、オゾン濃度は低濃度から高濃度まで分布した。春季の大陸性 (と判定された) 気塊で低濃度のものは、海洋性気塊の影響を受けたと思われたが、それらを除いた、およそ60ppbを超えた気塊のオゾン濃度は、2003年5月は65.5, 2005年5月は57.9ppbをベースとした濃度に気塊の汚染に比例した濃度増加分を付加したものとなった。春季のオゾンが高濃度の大陸性気塊は、汚染前のオゾン濃度自体が高かったものと思われた。非海塩イオン成分濃度に対するオゾン濃度の増加比率は秋季、冬季に比較し小さかった。春季は非海塩成分濃度が800neq/m<sup>3</sup>を超える、汚染度の大きい気塊の移流が観測されたが、寒冷

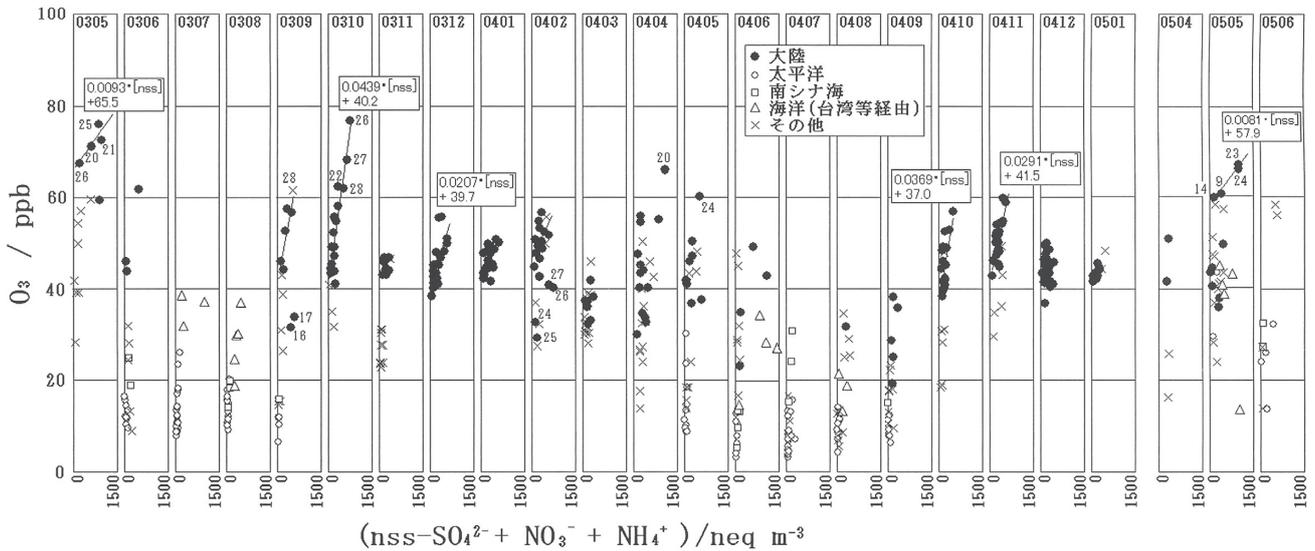


図3 2003年5月～2005年6月の月毎の非海塩イオン成分とオゾンの濃度の関係。グラフ中の数字は試料採取日。大陸性気塊で非海塩イオン成分とオゾンの濃度が比例関係にあるものは一部回帰式を示した。

前線通過後、またはそれに続く移動性高気圧の張り出しに伴うものであった。

夏季 (2003年6, 7, 8月, 2004年6, 7, 8月, 2005年6月)

6月は汚染度の大きい大陸性気塊の移流も時々みられたが、オゾン濃度が環境基準を超えるものは少なく、また梅雨前線が北上するに伴い、海洋性気塊の移流が主体となった。7, 8月になると太平洋高気圧が優勢となり、沖縄本島は海洋性の清浄な気塊に覆われ、オゾンも低濃度で推移した。南シナ海からの気塊も時々みられ、台湾、中国沿岸を経由した場合、汚染度が増加したややオゾン濃度の高い気塊も観測された。

秋季初期 (2003年9月, 2004年9月)

9月は夏季から秋季への変わり目といえ、清浄な海洋性の気塊に替わって、大陸性気塊が優勢となる時期に相当する。2003年9月は16日ころ、2004年9月は月末あたりに海洋性から大陸性への気塊の交替がみられた。

秋季～冬季 (2003年10, 11, 12月, 2004年1, 2, 10, 11, 12月, 2005年1月)

10月には大陸性気塊の移流が主体となり、この状況は2月まで継続した。オゾン濃度は気塊の汚染度に比例し、約40ppbのベースとなる濃度に、汚染による濃度増加分を付加したものとなった。秋季は冬季または春季より汚染によるオゾン濃度の増加比率が最も大きかった。特に2003年10月が気塊の汚染度、オゾン濃度の増加比率とも大きく、調査期間中2003年10月26日が77ppbで最高濃度(日平均値)を示した。これは、台風17号通過後の大

陸性気塊の移流によるもので、気塊の非海塩イオン成分も799neq/m<sup>3</sup>と大きかった。

春季初期 (2004年2月24日～, 3月)

大陸性気塊は冬季よりもやや北方または北東方向から移流し、オゾン濃度は33～42ppbの範囲にあって、汚染度もやや小さいものが多かった。

以上のように沖縄では4, 5月の春季と10月頃の秋季にオゾン濃度の高い大陸性気塊の移流がみられ、月平均濃度ではやや明確でないものの、月最高濃度(日平均値)は二山型の季節変化を示した。これは春季は大陸性気塊自体のオゾン濃度が高いこと、また春季、秋季とも気塊の移流速度が小さく、冬季より気塊の汚染度が大きくなる傾向にあること、さらに秋季は汚染によるオゾン濃度の増加比率が大きいことが要因と思われた。

図3と同様であるが、図4に海洋性気塊について、非

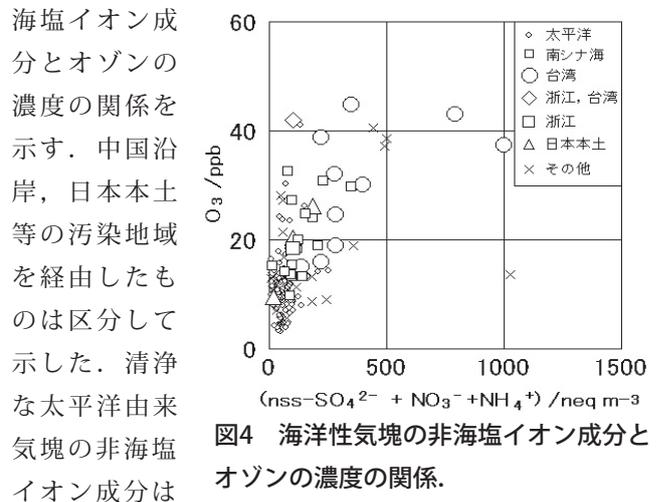


図4 海洋性気塊の非海塩イオン成分とオゾンの濃度の関係。

およそ10~100neq/m<sup>3</sup>, オゾンはおおよそ5~15ppbの範囲に分布した. 南シナ海由来の気塊は太平洋由来の気塊に比較して汚染度が大きく, オゾン濃度もやや高く, 10~30ppbの範囲にあった. 海洋性気塊についても汚染度の増加につれて, オゾン濃度が高くなる傾向があり, 台湾, 中国沿岸を經由したと思われる気塊で40ppbを超えるものもあった.

### 3. Be-7の季節変化と気塊別濃度分布

図5に2003年5月~2005年6月のBe-7濃度月平均値の推移を示す. 秋季~冬季~春季(10~4月)はほぼ5mBq/m<sup>3</sup>以上で, 2003年10月に最高濃度9.9mBq/m<sup>3</sup>を示した. 2004年は最高濃度は12月の7.2mBq/m<sup>3</sup>, 2005年度は3月がやや高く, 8.2mBq/m<sup>3</sup>であった. 夏季は海洋性気塊の移流によって低く推移し, 1.5~3.3mBq/m<sup>3</sup>の範囲にあった.

また図6に大陸性, 海洋性(太平洋, 南シナ海)の気塊別にBe-7の濃度分布を示す. 大陸性(と判定された)気塊は概ね4mBq/m<sup>3</sup>以上で, 平均値は7.0mBq/m<sup>3</sup>, 海洋性気塊4mBq/m<sup>3</sup>以下で, 平均値は太平洋1.9, 南シナ海1.6mBq/m<sup>3</sup>であった. これより大陸性気塊はオゾンとBe-7の濃度が高く, また移流経路によるが, 非海塩性イ

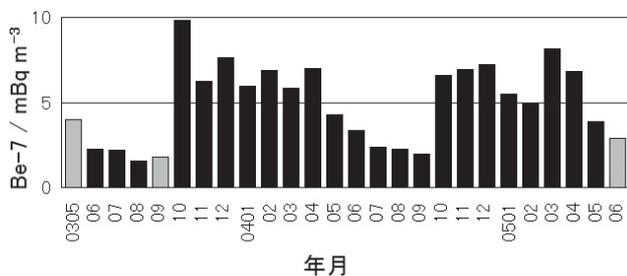


図5 2003年5月16日~2005年6月10日のBe-7濃度月平均値. 2003年5, 9月, 2004年5, 7月, 2005年6月は測定日数が15日以下. また2003年9月は大陸性気塊のBe-7は未測定.

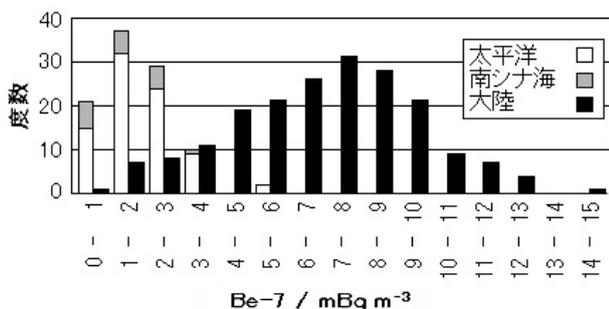


図6 大陸性気塊と海洋性気塊(太平洋, 南シナ海由来)のBe-7濃度分布.

オン成分も概ね高く, 海洋性気塊は三者とも低いといえる.

### 4. オゾンとBe-7の関係

図7に, Be-7とオゾンの濃度の関係を, 気塊の種類, また気塊の汚染度別に示した. 汚染度は非海塩イオン成分濃度をマークの大きさで示した. 図3同様, 複数の気塊の影響を受けたもの, または気塊の特定が困難なものは「その他」に分類した. 図7に示したように, Be-7とオゾンの濃度によって気塊は4種に区分された. ①海洋性気塊はBe-7濃度が4mBq/m<sup>3</sup>以下でオゾン濃度もほぼ15ppb以下の低いエリアに集中しており, また②大陸性気塊はBe-7濃度4mBq/m<sup>3</sup>以上, オゾン濃度約40ppb以上(~60ppb)に分布し, Be-7の増加とともにオゾンもやや増加の傾向がみられた. そして③Be-7が4mBq/m<sup>3</sup>以下であるが, オゾン濃度はやや高いもので, 海洋性気塊が汚染されたためにオゾン濃度が上昇したと考えられた. ④大陸性気塊で, Be-7が4mBq/m<sup>3</sup>以上, オゾン濃度が60ppbを超えるもので, 主に春季, 秋季に観測され, 汚染度が非常に大きいものが多く, 煙霧を伴う場合もあった. 春季の気塊のBe-7濃度は特に大陸性気塊の範囲を超えるものではなかった.

図7において, ①と②の気塊およびその中間の気塊を含めて, オゾンとBe-7の濃度は全体としては比例関係にあるといえた. これはオゾンとBe-7の濃度が①の海洋性気塊ではともに低く, ②の大陸性気塊ではともに高いこと, また採取期間中に両気塊の交替があった場合, 気塊の混合比に応じた測定結果が得られるためと考えられた. なお大陸性と判定された③, また②の下方(オゾン濃度が約40ppb以下)の気塊は主に春季のものであった.

②の大陸性気塊について, Be-7濃度とオゾン濃度には正の相関がみられた. 前述のように, オゾンは気塊の汚染度によっても影響されるため, Be-7と非海塩イオン成分濃度の相関の度合いによっては, オゾン, Be-7, 非海塩イオン成分の三者間には擬相関が含まれることが推察される. 図8に大陸性気塊について, 非海塩イオン成分とBe-7の関係を示した. 季節による差異で相関が生じる可能性があるため, 図3を参考に気塊を以下のとおりに区分した. 春季は3~6月と2004年2月24日以降, 秋季初期は2004年8~9月, 秋季は10月と2003年9月, 冬季は11~2月とした. 図8より, 春季, 冬季の気塊はBe-7が約7mBq/m<sup>3</sup>, 秋季は約9mBq/m<sup>3</sup>で汚染度が最高値を示す分布となった. これはBe-7がおおよそ10mBq/m<sup>3</sup>以下の範囲では, 気塊の汚染度もBe-7の濃度増加とともに増加する傾向にあるといえた.

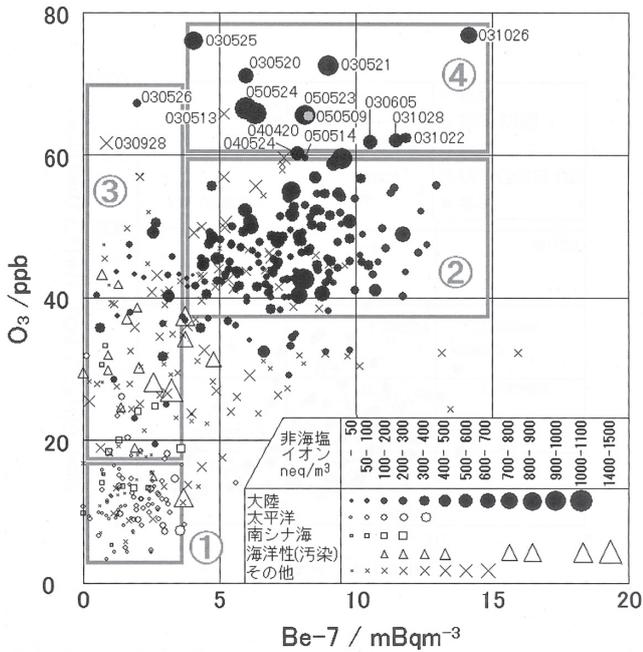


図7 移流気塊の種類別のBe-7とオゾンの濃度の関係。マークの大きさは気塊の汚染度（非海塩イオン成分濃度），数字は試料採取年月日。

非海塩イオン成分およびBe-7とオゾンとの真の相関をみるため、それぞれBe-7、非海塩イオン成分の影響を除いた偏相関係数を求めた。図8と同様に大陸性気塊を季節別に集計したが、春季の気塊は60ppbを超えるものとそれ以下のものに区分した。また2003年10月の気塊も、図8に示したように、Be-7濃度が高く、また非海塩イオン成分と比例関係がみられるため、秋季の他の気塊とは区分した。各季節区分の偏相関係数および回帰式を表1に示す。

オゾンと非海塩イオン成分の偏相関係数は春季（<60ppb）が0.317と弱い相関であったが、秋季および冬季はそれぞれ0.702、0.483と、中程度からやや強い相関があった。オゾン濃度とBe-7の偏相関係数は、春季（<60ppb）、秋季、冬季ともそれぞれ0.180、0.030、

表1 大陸性気塊のオゾン濃度増加要因(偏相関係数と回帰式)

季節区分	試料数	O <sub>3</sub> との偏相関係数		回帰式
		nss	Be-7	
春季(>60 ppb)	10	0.548	-0.589	+68.4 + 0.0086[nss] - 1.148[Be-7]
春季(<60 ppb)	42	0.317*	0.180	+34.6 + 0.0106[nss] + 0.455[Be-7]
秋季初期(2004年8, 9月)	7	0.319	0.349	+22.9 + 0.0168[nss] + 0.713[Be-7]
秋季(2003.10を除く)	46	0.702**	0.030	+37.4 + 0.0354[nss] + 0.065[Be-7]
冬季	80	0.483**	0.178	+40.4 + 0.0142[nss] + 0.259[Be-7]
2003年10月	11	0.819**	0.568	+27.9 + 0.0357[nss] + 1.403[Be-7]

\*: p値<0.05 \*\*: p値<0.01) [nss]: 非海塩イオン成分濃度

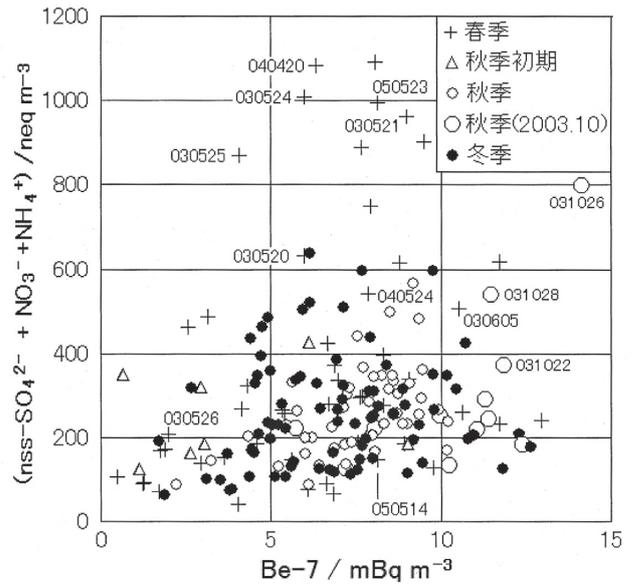


図8 大陸性気塊のBe-7濃度と気塊の汚染度（非海塩イオン成分濃度）との関係。

0.178でほとんど相関がなかった。これより、大陸性気塊のオゾン濃度はBe-7よりも非海塩イオン成分の濃度変動に依存しており、Be-7の濃度変化、すなわち成層圏オゾンの降下による影響は少ないのではないかと示唆された。2003年10月の大陸性気塊については、オゾンとの偏相関係数は非海塩イオン成分が0.819で強い相関、Be-7が0.568で中程度の相関となった。例えば10月26日の気塊はBe-7濃度が14.2mBq/m<sup>3</sup>、オゾン濃度が77ppbと両者とも高濃度となったが、同時に非海塩成分濃度も799neq/m<sup>3</sup>と大きく、Be-7の影響の有無は不明であった。

#### IV まとめ

後方流跡線解析結果により移流気塊を分類し、気塊毎に非海塩イオン成分および成層圏オゾンの指標とされるBe-7とオゾンとの関係を求めた。採取時間を1日とすることで、またやや恣意的な作業になるが、気塊を分類することによって、各気塊の特性が得られた。

環境基準を超えるオゾンは主に春季と秋季にみられ、最高濃度としては二山型の季節変化を示した。春季は寒冷前線通過後、またはそれに続く移動性高気圧の張り出しに伴い、汚染度の大きい気塊の移流が観測されたが、オゾンは、汚染による濃度増加とともに、気塊本来の濃度が高かったものと考えられた。秋季も同様に汚染度の大きい気塊の移流が観測されたが、汚染によるオゾン濃度の増加率が大きく、秋季の高濃度オゾンの要因と考えられた。

オゾンとBe-7の濃度は移流気塊全体としては比例関係

にあるが、大陸性、海洋性両気塊の混合比に応じて比例関係を生じたと考えられた。大陸性気塊に限定した場合も、緩やかであるが、Be-7濃度とオゾン濃度に比例関係がみられた。これはBe-7自体の影響を反映したものではなく、Be-7濃度増加とともに気塊の汚染度も増加の傾向にあることが要因と思われた。この地表における観測では、大陸の高気圧を起源とする移流気塊のオゾン濃度は、Be-7との連動はみられず、主に気塊の汚染度に依存して変動していることが示唆された。

## V 参考文献

- 1) 与儀和夫・岩崎綾・嘉手納恒・泉水仁・當間志乃・友寄喜貴(2004) 沖縄県大里村におけるエアロゾル中のイオン成分, Be-7とオゾン, 衛生環境研究所報, 38, P53-59
- 2) 大原利眞・坂田智之(2003) 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析, 大気環境学会誌, 38(1), p.47-54
- 3) 大石興弘・田上四郎・岩本真二・山川和彦・若松伸司・C型共同開発グループ(2006) 光化学オキシダント高濃度現象と比湿および<sup>7</sup>Beとの関係について, 第21回全国環境研究所交流シンポジウム 予稿集, p.30-34
- 4) 秋本肇(2000) 光化学オキシダントの逆襲, 大気環境学会誌, 35(2), A48-51