

ヘリコプターを利用した富山県上空の 微量気体成分の観測

渡 辺 幸 一*・江 田 奈希紗**・青 木 美貴子**

1. はじめに

北陸地方の大気環境は、局所的・局地的な大気汚染の他に、西～中部日本起源の汚染物質や大陸起源物質の影響も大きく受けているものと考えられる。著者らはこれまで、北陸地方における高所の大気環境の評価を行うことを目的として、夏期や秋期を中心に、富山県の立山において、オゾン (O_3)、窒素酸化物 (NO_x)、二酸化硫黄 (SO_2) などの微量気体成分濃度の測定、エアロゾル粒子個数濃度の計測や、霧水・降水の採取・化学分析を行い、ローカル起源の汚染や中長距離輸送されてくる大気汚染の影響について考察を行ってきた (渡辺ほか 2005, 2006; 青木・渡辺 2009; Watanabe *et al.* 2010)。立山での観測は、北陸地方における高所の大気環境の考察に非常に有効であるが、厳しい自然環境のため、冬期には観測を行うことが大変困難となる。なお、立山では、Osada *et al.* (2003) による通年の O_3 やエアロゾル粒子個数濃度の観測がなされている。

近年、日本国内のバックグラウンド大気中の O_3 濃度が増加し、自然環境への影響が懸念されている (Kume *et al.* 2009)。富山県においても、しばしば高濃度の O_3 が観測されている (渡辺・朴木 2008)。 O_3 濃度の増加により、 SO_2 の最も重要な (液相での) 酸化剤である過酸化水素 (H_2O_2) の濃度増加が促進されている可能性も考えられ (Watanabe *et al.* 2009)、 O_3 や SO_2 などの H_2O_2 濃度の同時測定が非常に重要となる。特に、 H_2O_2 濃度の増加は、冬期に

おける SO_2 の潜在的な酸化能力を高くすることとなる。大気中の H_2O_2 濃度の測定は、1990年代以降、国内においても平野部や山岳域において行われてきたが (Watanabe and Tanaka 1995; Watanabe *et al.* 1995; Takami *et al.* 2003; 黄ほか 2004; 佐久川ほか 2006; 伊古田ほか 2008)、(国内での) H_2O_2 濃度の鉛直プロファイルの観測はこれまでに実施されていない。また、富山県での H_2O_2 の観測は、降水や積雪などについて行われているが (Watanabe *et al.* 2005 a)、気相中の濃度測定はなされていない。

上空の大気観測は、しばしば、セスナ機などの航空機によって実施されている (Hatakeyama *et al.* 2001; Watanabe *et al.* 2001; Matsuki *et al.* 2003)。航空機による高速飛行での観測は、広範囲の空間的な大気環境測定を行うことができるが、ヘリコプターでの観測は、低速で飛行でき、小半径の旋回飛行が可能であることから、より局所的な観測を行える利点がある。また、ヘリコプターは離着陸に広い滑走路を必要とせず、大学等研究機関の近くに (自動車駐車場などに) 着陸できることから、サンプリング後、直ちに試料を化学分析できる利点もある。そのため、 H_2O_2 のような不安定な物質の観測にも適していると考えられる。

これまで、米国等において、ヘリコプターを利用した局所的な観測が行われているが (Imhoff *et al.* 1995; Luria *et al.* 1999)、国内では、火山ガスの計測 ([http://staff.aist.go.jp/kazahaya-k/cospecj/COSPEC\(J\).html](http://staff.aist.go.jp/kazahaya-k/cospecj/COSPEC(J).html)) のほかには、ヘリコプターによる大気観測例は少ない。著者らは、北陸地方における上空の大気環境 (特に H_2O_2 などの鉛直プロファイルおよび SO_2 の酸化能力など) を評価することを目的として、2008年12月に小型ヘリコプターを用いて、富山県上空の微量気体成分 (O_3 , SO_2 , H_2O_2) 濃度やエ

* 富山県立大学工学部環境工学科。

** 富山県立大学短期大学部環境システム工学科。

—2009年7月21日受領—

—2009年10月31日受理—

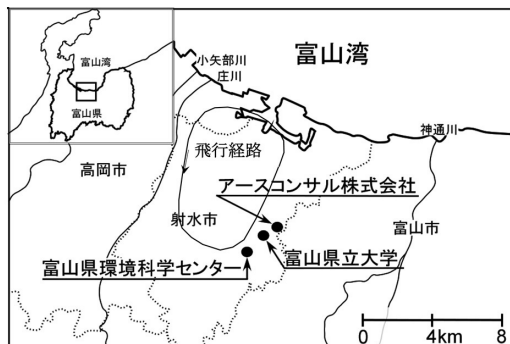
アロゾル粒子個数濃度の測定を行った。本報告では、観測の結果を示し、冬季の北陸地方における大気汚染物質の動態について議論する。

2. 方法

富山県上空の大気観測は2008年12月17日午後(13時15分～14時30分)に、有限会社アドバンスドエアー(<http://www.addair.jp/>)保有のR44型ヘリコプターによって行った。本機体は4人乗り(パイロットを含む)の小型ヘリコプターであり、離着陸を比較的に容易に行うことができる。当日のフライトは、離着陸を、富山県立大学に近接したアースコンサル株式会社(<http://www.e-consul.co.jp/>)の駐車場でを行い、富山県射水市上空を高度2000ft(1ft=0.3048m)毎(ヘリコプターの気圧高度による)におよそ110km/hの飛行速度で、約10分間旋回し、高度10000ftまで上昇した。第1図に旋回飛行の経路を示す。気象データは、温度・湿度ロガーで計測した。

大気中の O_3 および SO_2 濃度の測定は、それぞれ、紫外吸光式オゾン測定器(紀本電子工業OA-683)および紫外線蛍光式二氧化硫黄測定器(紀本電子工業SA-633)で行った。紀本電子工業製の測定器は、船舶による洋上での移動観測の実績があるが(Watanabe *et al.* 2005b)、両測定器の応答時間が2分以内であるため、飛行ルート空間的な濃度分布を計測することが困難である。そのため、本研究では2000ft毎の各高度の平均値を使用し、濃度の鉛直分布を求めた。なお、飛行中の排気ガスによる SO_2 濃度の急増(O_3 濃度の急減)は一切観測されず、ヘリコプターの飛行による汚染の影響はなかったものと考えられる。測定器の検出限界は、 O_3 については約5ppb、 SO_2 については約0.2ppbであった。また、5段階粒径別($d > 0.3, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 \mu m$)エアロゾル粒子個数濃度の測定を、オプティカル・パーティクルカウンター(Rion KC-01E)で行った。試料大気は、1mの内径10mmタイゴンチューブにより外気を導入した。粒子個数濃度についても2000ft毎の各高度の平均値を使用した。なお、これらの測定器をヘリコプターの後部座席に設置・搭載し、1分毎にデータを記録した。

大気中の H_2O_2 の捕集は、山下ほか(1994)および伊古田ほか(2008)の方法と同様のストリッピングコイルにより行った。ストリッピングコイルによる H_2O_2 の捕集効率はほぼ100%とされている(山下ほ



第1図 富山県立大学、アースコンサル株式会社および富山県小杉太閤山局(富山県環境科学センター)の位置図と飛行経路。

か1994)。吸収液にはリン酸溶液(pH3.5)を用い、高度2000ft毎の旋回飛行中に10分間捕集を行った(地上での捕集を含めて6試料の採取を行った)。着陸後直ちに富山県立大学で、吸収液中の H_2O_2 濃度を、高速液体クロマトグラフ(日本分光HPLC, LC-2000)ポストカラム・酵素式蛍光法(Hatakeyama *et al.* 1993; Takami *et al.* 2003; 黄ほか2004)により、各種有機過酸化物質(ROOH)と分離し、定量した。なお、HPLCでの分析に使用した溶離液、蛍光反応試薬や緩衝溶液は、Hatakeyama *et al.* (1993)と同様の調整を行った。測定限界は約0.05ppbであった。

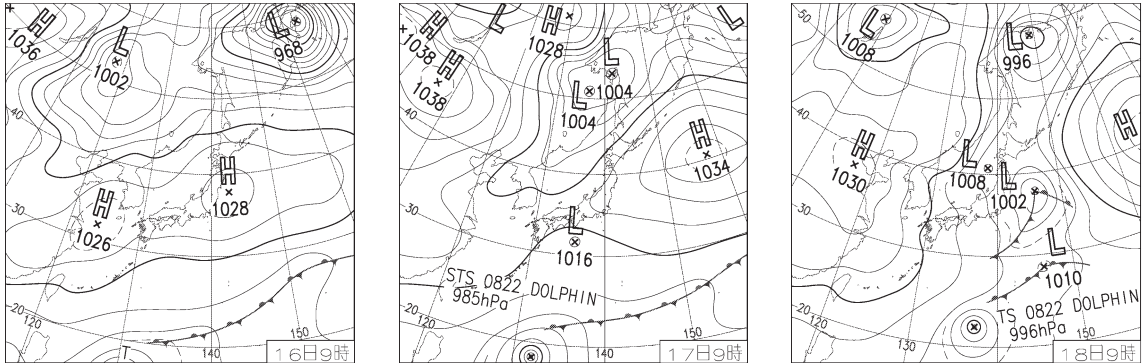
また、ヘリコプターでの測定結果との比較検討を行うため、富山県大気汚染常時観測局小杉太閤山局(富山県環境科学センター)の測定データを使用した。富山県立大学、アースコンサル株式会社および富山県環境科学センターの位置を第1図に示した。

3. 結果と考察

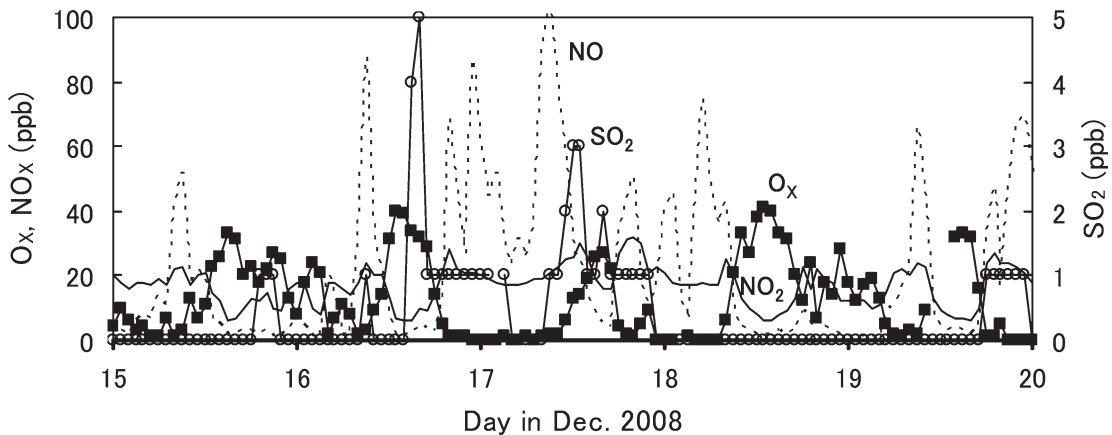
3.1 観測期間中の大気環境

第2図に、観測日およびその前後日の地上天気図を示す。観測日の前日(12月16日)は、中部日本が広く移動性高気圧に覆われ、全国的に晴天で富山県など北陸地方も静穏日であった。観測当日の17日は、紀伊半島沖に低気圧が発生し、近畿地方など太平洋側の地域で曇りとなったが、富山県では静穏日で風速も比較的弱かった。観測翌日(12月18日)は冬型の気圧配置となり、北陸地方など日本海側で天気が崩れ、風速も強くなった。

第3図に、2008年12月15日から19日の富山県小杉太閤山局(富山県環境科学センター)で測定された大気



第2図 2008年12月16日から18日における09時の地上天気図（「天気」2009年2月号より引用）。



第3図 2008年12月15日から19日の富山県小杉太閤山局（富山県環境科学センター）における一酸化窒素（NO）、二酸化窒素（NO₂）、二酸化硫黄（SO₂）および光化学オキシダント（O_x）の時系列。グラフの横軸（時間軸）の数値は、日付（0時）を示す。

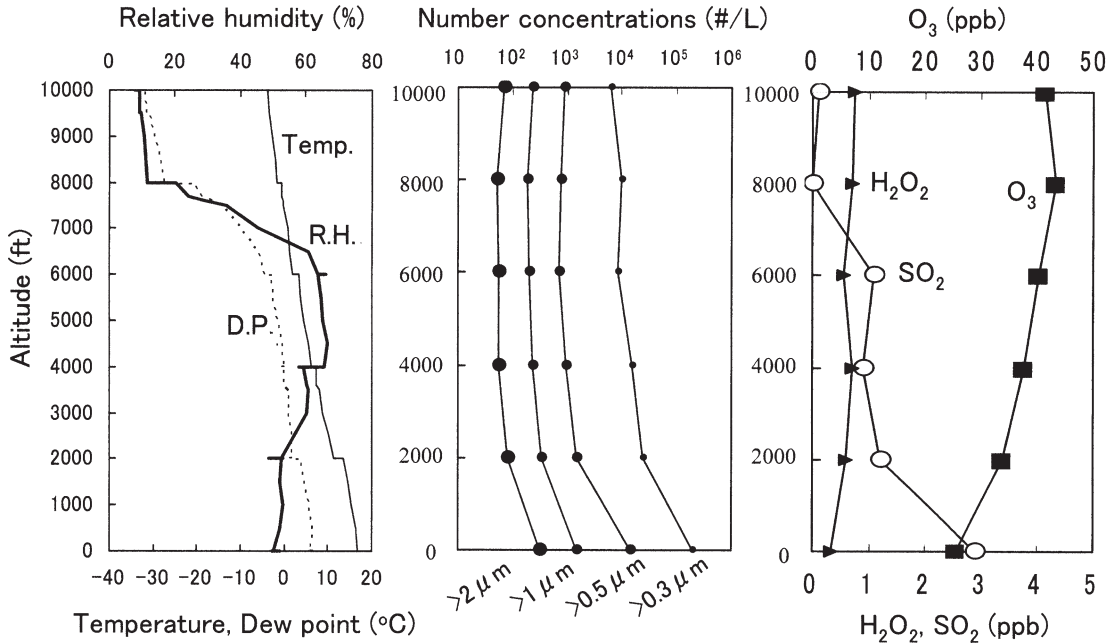
中の一酸化窒素（NO）、二酸化窒素（NO₂）、SO₂および光化学オキシダント（O_x）の時系列を示す。

ここで、O_x濃度はO₃濃度にほぼ等しいものと考えられる。なお、グラフの横軸（時間軸）の数値は、日付（0時）を示す。観測前日の16日から17日にかけて、NO_x濃度やSO₂濃度が比較的高く、とりわけNO濃度が高かったことから、県内のローカルな大気汚染物質が境界層内に滞留しやすい状況であったと考えられる。一方、冬型の気圧配置となった18日はSO₂濃度が一日中検出限界以下であった。O_x濃度は、日中に高く、夜間に低くなる日変化を示したが、18日の夜間に濃度が若干増加するなどの変化もみられた。また、O_x濃度は観測当日の17日に低く、O₃の光化学生成が小さかったことや、NOによるO₃の分解が卓越して

いたものと考えられる。

3.2 鉛直プロファイル

第4図に、2008年12月17日における富山県射水市上空の気温、相対湿度、露点、粒径別エアロゾル粒子個数濃度（粒径5.0μm以上の粒子個数濃度については表示していない）および微量気体（O₃、H₂O₂、SO₂）濃度の鉛直プロファイルを示す。相対湿度は70パーセントを超えることがなく、飛行高度・区域内で雲は存在しなかった。また、相対湿度や露点温度は6000ftを境に大きく変化し、大気境界層と自由大気との境界がおおよそ高度2000mであったものと考えられる。エアロゾル粒子個数濃度は、各粒径とも、大気境界層内では地表付近で高く、上空ほど低かったが、自由大気中ではほぼ一定濃度であった。大気境界層内



第4図 2008年12月17日における富山県射水市上空の気温 (Temp.), 相対湿度 (R.H.), 露点 (D.P.), 粒径別エアロゾル粒子個数濃度および微量気体成分 (O_3 , H_2O_2 , SO_2) 濃度の鉛直プロファイル。

よりも自由大気中で粒子個数濃度が低かったことから、上空に黄砂層や大気汚染層の存在はなかったものと考えられる。

O_3 濃度は地表付近で低く、上空で高濃度となったが、 SO_2 濃度は大気境界層内で濃度が高く（特に地表付近で高く）、自由大気中で非常に低く、ほぼ検出限界に近かった。なお、本観測で測定した地表付近の O_3 や SO_2 濃度は、小杉太閤山局（富山県環境科学センター）での O_x および SO_2 濃度とよく一致していた（第3図）。大気境界層内での O_3 濃度が自由大気中より低かったことから、ローカルな O_3 の光化学的生成は小さかったものと考えられる。冬型の気圧配置となった18日の小杉太閤山局における O_x 濃度は午後約40ppbとなり（第3図）、観測によって測定された（17日の）自由大気中の O_3 濃度とほぼ一致していた（第4図）。これらのことから、18日午後の O_x 濃度増加についても、光化学生成による可能性も否定できないが、大気の鉛直混合による O_3 の輸送の影響が大きいと考えられる。

H_2O_2 濃度は、Sakugawa and Kaplan (1989) や Watanabe and Tanaka (1995) による冬期の測定結果と比べて高かったが、おおむね、地上付近で低く、

上空で比較的濃度が高かった。 H_2O_2 についてもローカルな光化学的生成は小さかったものと考えられる。なお、本観測で得られた H_2O_2 濃度の（地表付近で低く、自由大気中で高くなる）鉛直プロファイルは、Kleinman and Daum (1991) による米国での航空機観測の結果と同様であった。大気境界層内では、 H_2O_2 に対して SO_2 濃度が高く（ $[H_2O_2] < [SO_2]$ ）、いわゆる“Oxidant Limitation”と呼ばれている状態であり、雲が発生しても雲粒内での SO_2 (S(IV))の液相酸化が抑えられることとなる。一方、自由大気中では SO_2 濃度よりも H_2O_2 濃度の方が高く、観測された SO_2 (S(IV))を硫酸へと液相酸化させるのに十分な能力が備わっていたと考えられる。ただし、 H_2O_2 濃度は1ppb以下であったため、それ以上の濃度の SO_2 をすべて酸化させることは不可能である。近年、自由大気中においても、しばしば数ppb以上の高濃度の SO_2 が観測され、越境汚染の影響による可能性が指摘されている (Igarashi *et al.* 2004)。今回の観測期間中は、越境汚染の影響は小さかったものと考えられるが、北陸地方の大気環境を評価するために、今後の観測データの蓄積が必要となる。

4. まとめ

2008年12月17日に小型ヘリコプターを利用して、富山県上空の大気観測を行った。相対湿度や露点温度のプロファイルから、観測当日における大気境界層と自由大気との境界がおおよそ高度2000mであったと考えられた。エアロゾル粒子個数濃度は、大気境界層内では上空ほど低かったが、自由大気中ではほぼ一定濃度であった。

観測当日は、県内などローカルな大気汚染物質が大気境界層内に停滞しやすい状況であり、地表付近のSO₂濃度は高く、O₃濃度は比較的低かった。また、O₃濃度は、上空で高濃度となったが、SO₂は自由大気中で非常に低濃度であり、ほぼ検出限界であった。H₂O₂濃度は、地上付近で低く、上空で濃度が高かった。また、大気境界層内では、“Oxidant Limitation”と呼ばれている状態であったが、自由大気中ではSO₂濃度に対してH₂O₂が十分に存在していた。近年(2000年以降)、国内において(1990年代の観測値と比べ)高濃度の過酸化水素の測定結果がしばしば報告されている(黄ほか2004;伊古田ほか2008;Watanabe *et al.* 2009)。東アジア地域のバックグラウンド大気中のH₂O₂濃度が増加している可能性も考えられ、今後のH₂O₂濃度測定の蓄積が必要となる。

本研究から、局所的な大気環境の高度毎の計測にヘリコプターでの観測が非常に有効であることがわかった。また、研究機関の近隣に離発着することができるため、サンプリング後、直ちに化学分析することも可能であり、H₂O₂などの観測に適していることもわかった。

謝辞

ヘリコプターでの観測は、有限会社アドバンスドエア社およびアースコンサル株式会社の方々に大変お世話になりました。琉球大学の新垣雄光准教授には、過酸化水素捕集について、ストリッピングコイルのご提供やご助言をいただきました。紀本電子工業株式会社の酒井 隆氏には、ヘリコプター観測実施について多くの貴重なアドバイスをいただきました。また、富山県環境科学センターの方々には、富山県大気汚染常時観測データ(小杉太閤山局)を提供していただきました。ここに深く感謝申し上げます。本研究は、科学研究費補助金(課題番号18310022, 20310113)の補助により進められました。

参考文献

- 青木一真, 渡辺幸一, 2009: 立山連峰における大気エアロゾル観測. エアロゾル研究, 24, 112-116.
- Hatakeyama, S., H. Lai, S. Gao and K. Murano, 1993: Production of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides in the reactions of ozone with natural hydrocarbons in air. Chem. Lett., 22, 1287-1290.
- Hatakeyama, S., K. Murano, F. Sakamaki, H. Mukai, H. Bandow and Y. Komazaki, 2001: Transport of atmospheric pollutants from East Asia. Water, Air and Soil Pollut., 130, 373-378.
- 黄 松南, 布施泰朗, 山田 悦, 2004: 大気・雨水中過酸化水素及び有機過酸化物の定量と動態解析. 分析化学, 53, 875-881.
- Igarashi, Y., Y. Sawa, K. Yoshioka, H. Matsueda, K. Fujii and Y. Dokiya, 2004: Monitoring the SO₂ concentration at the summit of Mt. Fuji and a comparison with other trace gases during winter. J. Geophys. Res., 109, D17304, doi: 10.1029/2003JD004428.
- 伊古田博嗣, 小谷有司, 中島仁美, 岡田孝一郎, 新垣雄光, 棚原 朗, 2008: 沖縄における大気中過酸化物の計測と挙動に関する研究. 地球化学, 42, 69-77.
- Imhoff, R.E., R. Valente, J.F. Meagher and M. Luria, 1995: The production of O₃ in an urban plume: Airborne sampling of the Atlanta urban plume. Atmos. Environ., 29, 2349-2358.
- Kleinman, L.I. and P.H. Daum, 1991: Oxidant limitation to the formation of H₂SO₄ near a SO₂ source region. Atmos. Environ., 25A, 2023-2028.
- Kume, A., A. Numata, K. Watanabe, H. Honoki, H. Nakajima and M. Ishida, 2009: Influence of air pollution on the mountain forests along the Tateyama-Kurobe Alpine route. Ecol. Res., 24, 821-830.
- Luria, M., R.J. Valente, R.L. Tanner, N.V. Gillani, R.E. Imhoff, S.F. Mueller, K.L. Olszyna and J.F. Meagher, 1999: The evolution of photochemical smog in a power plant plume. Atmos. Environ., 33, 3023-3036.
- Matsuki, A., Y. Iwasaka, K. Osada, K. Matsunaga, M. Kido, Y. Inomata, D. Trochkin, C. Nishita, T. Nezuka, T. Sakai, D. Zhang and S.-A. Kwon, 2003: Seasonal dependence of the long-range transport and vertical distribution of free tropospheric aerosols over east Asia: On the basis of aircraft and lidar measurements and isentropic trajectory analysis. J. Geophys. Res., 108, 8663, doi: 10.1029/2002JD003266.
- Osada, K., M. Kido, H. Iida, K. Matsunaga, Y. Iwasaka, M. Nagatani and H. Nakada, 2003: Seasonal variation of free tropospheric aerosol particles at Mt.

- Tateyama, central Japan. *J. Geophys. Res.*, **108**, 8667, doi : 10.1029/2003JD003544.
- Sakugawa, H. and I.R. Kaplan, 1989 : H₂O₂ and O₃ in the atmosphere of Los Angeles and its vicinity : Factors controlling their formation and their roles as oxidants of SO₂. *J. Geophys. Res.*, **94**, 12957-12973.
- 佐久川 弘, 山下敏広, 河井 裕, 増田直樹, 橋本典親, 牧野慎也, 中谷暢丈, 竹田一彦, 2006 : 広島県における大気, 雨水, 露, 河川水, 飲料水中の過酸化物の測定及び生成・消滅機構. *地球化学*, **40**, 47-63.
- Takami, A., N. Shiratori, H. Yonekura and S. Hatakeyama, 2003 : Measurement of hydroperoxides and ozone in Oku-Nikko area. *Atmos. Environ.*, **37**, 3861-3872.
- 渡辺幸一, 朴木英治, 2008 : 富山市における2007年5月の高濃度オゾンとエアロゾル粒子の事例解析. *エコテクノロジー研究*, **13**, 277-282.
- Watanabe, K. and H. Tanaka, 1995 : Measurement of gaseous hydrogen peroxide (H₂O₂) concentrations in the urban atmosphere. *J. Meteor. Soc. Japan*, **73**, 839-847.
- Watanabe, K., Y. Ishizaka and H. Tanaka, 1995 : Measurements of atmospheric peroxides concentrations near the summit of Mt. Norikura in Japan. *J. Meteor. Soc. Japan*, **73**, 1153-1160.
- Watanabe, K., Y. Ishizaka and C. Takenaka, 2001 : Chemical characteristics of cloud water over the Japan Sea and the Northwestern Pacific Ocean near the central part of Japan : Airborne measurements. *Atmos. Environ.*, **35**, 645-655.
- 渡辺幸一, 名取千晶, 朴木英治, 2005 : 立山における霧水の化学成分. *大気環境学会誌*, **40**, 122-128.
- Watanabe, K., A. Iwai, N. Takeda and Y. Takebe, 2005a : Measurements of peroxide concentrations in pre-precipitation in Toyama and in the snow pit at Muro-dodaira, near the summit of Mt. Tateyama. *Bull. Glaciol. Res.*, **22**, 51-55.
- Watanabe, K., Y. Nojiri and S. Kariya, 2005b : Measurements of ozone concentrations on a commercial vessel in the marine boundary layer over the northern North Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.*, **110**, D11310, doi : 10.1029/2004JD005514.
- 渡辺幸一, 朴木英治, 吉久真弘, 西野 幹, 柳瀬友治, 2006 : 立山・美女平におけるオゾン, 窒素酸化物および二酸化硫黄濃度の測定. *大気環境学会誌*, **41**, 268-278.
- Watanabe, K., M. Aoki, N. Eda, Y. Saito, Y. Sakai, S. Tamura, M. Ohata, M. Kawabuchi, A. Takahashi, N. Miyashita and K. Yamada, 2009 : Measurements of peroxide concentrations in precipitation and dew water in Toyama, Japan. *Bull. Glaciol. Res.*, **27**, 1-5.
- Watanabe, K., H. Honoki, A. Iwai, A. Tomatsu, K. Noritake, N. Miyashita, K. Yamada, H. Yamada, H. Kawamura and K. Aoki, 2010 : Chemical Characteristics of fog water at Mt. Tateyama, near the coast of the Japan Sea in Central Japan. *Water Air Soil Pollut.*, doi : 10.1007/s11270-009-0307-2.
- 山下敏広, 佐久川 弘, 藤原祺多夫, 1994 : 広島および東広島における大気並びに雨水中の過酸化水素の測定. *日本化学会誌*, **1994**, 1127-1133.

Observation of Trace Gases over Toyama Prefecture Using a Helicopter

Koichi WATANABE*, Nagisa EDA** and Mikiko AOKI**

* *Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University, 5180 Kurokawa, Imizu-shi, Toyama 939-0398, Japan.*

** *Department of Environmental Systems Engineering, College of Technology, Toyama Prefectural University, 5180 Kurokawa, Imizu-shi, Toyama 939-0398, Japan.*

(Received 21 July 2009 ; Accepted 31 October 2009)
