

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340001

研究課題名(和文) 環境測定用オゾン・センサの開発とそれを用いた様々な規模を持つオゾン汚染の把握

研究課題名(英文) Development of ozone sensor for environmental monitoring and its application to ozone pollution with various scale

研究代表者

村尾 直人 (MURAO, NAOTO)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00190869

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ナノテクノロジーの成果を活用した小型センサの実用化を行い、オゾン濃度の把握が乏しい地域での長期測定、また都市域での精密測定を行うものである。

3年間の研究期間において、オゾンセンサの実用化に向け、1) センサ応答に影響を与える環境条件を特定とその較正法の確立、2) モニタリングデータ送信システムの構築、3) 遠隔地や森林域での環境測定への適用を行った。

その結果、気温の季節変動に対する較正を行うことで、センサーを用いた環境モニタリングが可能であること、自動化とともに無人化が可能であること、さらに本センサーがオゾンの森林影響評価に大きく寄与できることを示した。

研究成果の概要(英文)：This study try to put portable and affordable ozone sensor to practical use.

In a study period of 3 years, toward the practical realization of the ozone sensor, we conducted studies for 1) identification of environmental conditions affecting the sensor response, and establishment of a calibration method, 2) development of monitoring data transmission system, and 3) application of ozone sensor to environmental measurement in a distant area and a forest area.

As a result, it was shown that automatic and unmanned environmental monitoring with the sensors is possible when the sensor is calibrated for the seasonal variation of ambient temperature, and this sensor can greatly contribute to forest impact evaluation of ozone.

研究分野：大気保全工学

キーワード：環境計測 対流圏オゾン センサー

1. 研究開始当初の背景

(1) 1970年代に夏季を中心に深刻な光化学スモッグ問題を経験したわが国では、オゾンは、人の健康に影響を及ぼす都市規模の大気汚染物質として理解されてきた。しかし、その後、各国で行われた数多くの実験により、オゾンは、酸化性物質として農地や森林への影響が大きい大気汚染物質として、さらには温室効果気体として地球環境問題にも関連する物質として認識されるようになった。このような認識のもと、欧米ではわが国では設定のない8時間平均濃度に対する環境基準値が強化されてきている。

(2) わが国での現状をまとめると、まず大都市近郊では、オゾン生成に関連する前駆物質(窒素酸化物や揮発性有機化合物)濃度の大きな濃度減少にかかわらず、2000年度以降、光化学オキシダントが高濃度を示す日数が増加する傾向にある¹⁾。さらに都市から遠く離れた隠岐や利尻などの離島、北海道の摩周湖などの清浄地域においても、環境基準を上回る例が報告されるようになってきている²⁾。このように、我が国における地表付近のオゾン濃度は、近年、上昇傾向にあるとともに、汚染の広域化が進んでいる。その要因として、前駆物質の排出量と質の変化(都市規模)、大陸からの汚染気塊の長距離輸送(大陸規模)、さらには北半球中緯度圏全体の汚染による対流圏オゾンの増加(半球規模)が指摘されている³⁾が、原因の解明や影響把握のための監視体制は十分とはいえず、対策を困難にしている。そのようなオゾン汚染の監視体制を確立するには、様々な空間スケールを代表でき、高い時間分解能を持つ観測が必要であるが、現在のような高価でかつ局舎の設置を必要とするような観測網の拡充は現実的ではない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、様々な空間規模の環境汚染に関連する大気中のオゾン濃度の観測網を整備・拡張できるよう、ナノテクノロジーの成果を広く活用した小型センサの開発・実用化を行い、様々な環境下での試験的測定を行うことである。具体的には、

(1) 室内のオゾンを対象とした半導体型オゾンセンサの環境大気測定用への転用

本研究班が行ってきた予備調査では、センサの低濃度域への適用(室内)は可能であるものの、気象条件や他の大気汚染物質の影響について補正が必要であることが明らかになっている。そこで、本研究では、センサの応答に影響を与える環境条件の特定、その結果に基づくセンサの較正法の確立を行い、センサの実用化を図る。

(2) センサーを用いた農地や森林域での測定、光化学スモッグ時における緻密な測定、さらにはオゾンの長距離輸送の監視が可能

な清浄地域における測定

本研究は、センサ技術の進歩と情報ネットワーク網の整備を背景として、新しい大気汚染観測網の構築を目指す大きな目的のもとにある。センサー利用の利点は何よりも、汚染物質の影響が懸念される地域を「必要な密度で、適切な場所に設置できる」ことである。これは現在の少数の監視局からなる観測網を一新するものになるとともに、1) オゾン濃度の増加原因の解明、2) 農作物・森林への影響の把握、3) 都市における観測網の高度化、4) 観測体制が全く不十分な途上国における汚染監視に大きく貢献できる可能性を持つものである。

3. 研究の方法

(1) 室内のオゾンを対象とした半導体型オゾンセンサの環境大気測定用への転用

本研究で環境大気用への転用を図る半導体型オゾンセンサ SP-61 (FIS 社製) は「n型酸化物半導体」を感ガス体とするセンサで、オゾンのセンサ表面への吸着による感ガス体内部の電子を拘束(抵抗値)の増加からオゾン濃度を1分ごとに計測するものである。現在のところ、本センサは「相対的な濃度把握を行う」ものであり、環境濃度測定用としては位置づけられていない。そのため、センサの応答に影響を与える環境条件を特定し、その測定と補正方法を考慮する必要がある。

まず、大気中の妨害成分としては一酸化炭素(可燃性ガス)やNO₂、SO₂(正の妨害)が考えられる。また、本研究班が行った予備調査では、季節によるセンサ感度の大きな変化がみられた。そこで、気温による影響を検討したところ、近傍のアメダス局で測定された気温によって、少なくとも日平均値についてはある程度の補正が可能であることが示唆されたが、1分値~8時間値については、気温データが十分ではないため、検討できていない。また湿度や風速の影響が室内実験から明らかになっているが、環境条件での検討は行っていない。そこで、まず気象要素(気温、湿度風速)および妨害成分の影響について、同時測定を行い、その影響の度合い、および補正方法の検討を行った。またセンサの器差について検討を行った。

(2) センサーを用いた農地や森林域での測定、光化学スモッグ時における緻密な測定、さらにはオゾンの長距離輸送の監視が可能な清浄地域における測定

以下の三カ所においてセンサーを用いたオゾンの試験的測定を行った。

清浄地域における測定

我が国の光化学オキシダント注意報の増加については、大陸からの長距離での移流による寄与が指摘されており、その広がりや影響の範囲を知るためには、バックグラウンド地点の測定が不可欠になる。本研究では、北海道天塩演習林に設置された観測タワーに

オゾンセンサを設置し、バックグラウンド地点における濃度変動把握に対するセンサの有用性を確認するとともに、粒子センサーを併用して、越境汚染観測を行った。

高高度地点における測定

オゾンによる汚染の広域変動については、北半球全体の汚染による対流圏オゾンの寄与が考えられる。青森県八甲田山では 1980 年代にオゾンの測定が行われ、貴重なデータになっているが、その後の観測は行われていない。本研究では、札幌市手稲山にオゾンセンサを設置し、対流圏オゾンの濃度変動把握に対するセンサの有用性を確認するとともに、過去の観測との比較も行った。

森林域での測定

オゾンはさほど高濃度でなくても植物の生長や作物の収量に有害影響をもたらすことが知られている。本研究では、北海道黒松内のブナセンターにオゾンセンサを設置し、現地における植物の暴露濃度の把握を試み、センサによる観測の有用性を確認する。また、オゾンの森林内高度分布の把握への貢献を探るため、光化学スモッグ時の高濃度を対象として、東京都 FM 多摩丘陵のタワーで測定を行った。

4. 研究成果

(1) 室内のオゾンを対象とした半導体型オゾンセンサの環境大気測定用への転用

北海道環境科学センターでは、紫外線吸収法によるオゾンの測定をはじめ、妨害が考えられる NO₂ や CO の測定を行っているため、オゾンセンサを設置し、これらの汚染物質濃度、気象条件が測定値に与える影響について、1 時間値で検討を行った。その結果、気温が低くなるにつれ、センサー応答の感度が高くなっていったため、同時観測を行った 1 カ月分について、環境センターのオゾン測定値を目的変数、気温(アメダスデータ)とセンサー出力値を説明変数とした重回帰分析を行なった。結果を図 1 に示す。

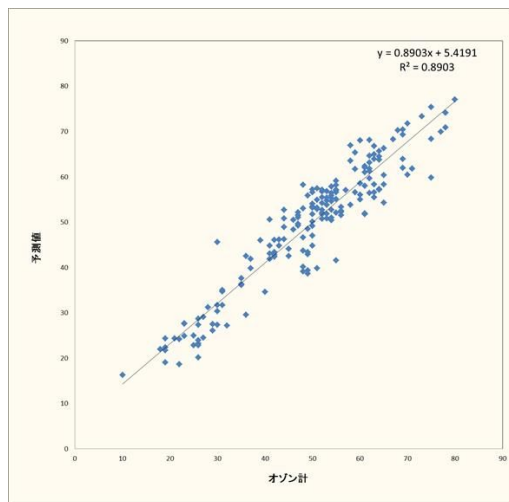


図 1 オゾン濃度とセンサー予測値の比較

相関係数は 0.94 となり、紫外線吸収法で測定したオゾン濃度との良好な一致を得た。このことから、気温の補正のみでセンサー値からオゾン濃度を得ることができると考えた。

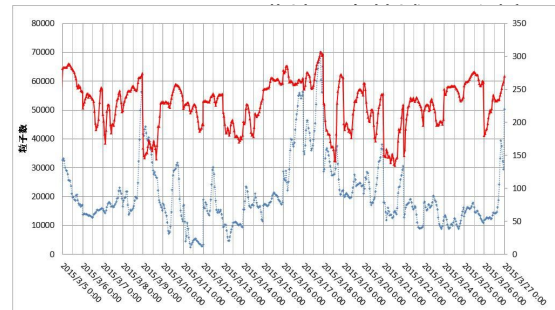


図 2 天塩演習林でのオゾンセンサー出力値(実線、右軸)と粒子個数濃度(点線、左軸)

天塩地域では、地元の汚染は全くないため、オゾン濃度変動は越境輸送によるものであるが、図から明らかなように、オゾンの高濃度時に微粒子を伴う場合(汚染気塊の越境輸送)とそうでない場合(対流圏オゾンの上層からの輸送)があることがわかる。

なお、データ送信システムについては、天塩演習林において、すでに 1 年以上のデータ取得が継続されており、自動化とともに無人化に成功した。

高高度地点における測定(手稲山)

札幌市郊外の手稲山山頂(標高 1000m)に設置したオゾンセンサの測定結果例(2015 年 4 月)を図 3 に示す。

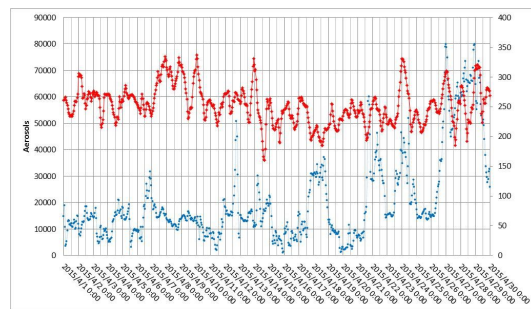


図 3 手稲山山頂でのオゾンセンサー出力値(実線、右軸)と粒子個数濃度(点線、左軸)

高高度でのオゾンには大きな日内変動はなく、この時期の対流圏オゾンの状況を示すものと思われる。月末にアジア大陸からの粒子輸送が見られるが、オゾン濃度に大きな変化は見られなかった。オゾン濃度は春に高く、夏に低い季節変動が得られた。濃度は過去に八甲田山で観測されたレベルと同様だった。

森林域での測定

北海道黒松内のブナセンターでは、センサーとパッシブサンプラーによる同時測定を行った。オゾンセンサは、校正を必要とす

るが高時間分解能の情報を得ることが可能である。一方パッシブサンプラーは期間平均濃度しか測定ができないが、精度はすでに検証済みである。これら手法を組み合わせることで植物影響を評価するための大気中オゾン濃度について高精度かつ高時間分解能の情報を得ることが可能と考えた。パッシブサンプラーで補正した黒松内でのオゾン濃度測定結果を図4に示す。

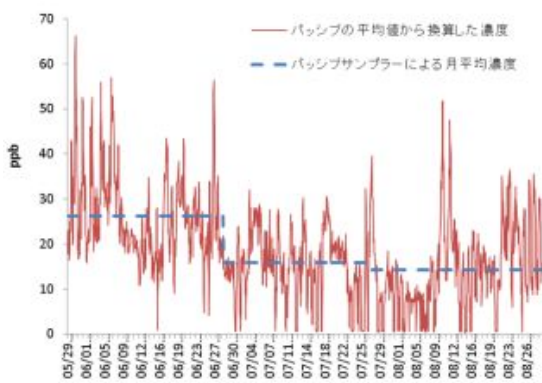


図4 パッシブサンプラーの期間平均濃度で補正したオゾンセンサーによる測定結果(黒松内)

道内の自動測定機による測定結果と同様に春季に高く夏季に低い傾向が観測された。また、日内濃度変動が大きいことが示され、他地点で観測された高濃度現象も確認された。

東京都多摩丘陵に設置されたタワーの4箇所にセンサを設置し、高度別の植物暴露濃度の把握を試みた。その結果、樹冠(樹木の上端)下部に最小値を持つような特異的な高度分布が得られた。これらのことから、本方法による測定データはオゾンによる植物影響の検討に有効と考えられた。

<引用文献>

- 1) 大原利眞(2011),日本生態学会誌,61,77-81
- 2) 例えば、山口 高志,野口 泉(2010). 北方林業, 63, 30-32.
- 3) Nagashima, T. et al. (2010), Atmos. Chem. Phys, 10, 11305-11322.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

坂内俊暁, 村尾直人, 山形定, 山口高志, 深澤達矢、札幌市のPM2.5濃度に対する都市・越境汚染の寄与評価、土木学会論文集G(環境)71巻、2015、I_227-I_233(査読あり)
内山政弘、奥村聡、河上由行、中川太郎、山形定、村尾直人、大気中のオゾン測定センサ・ネットワークの開発、環境化学、24巻、2014、19-24(査読あり)

[学会発表](計4件)

坂内俊暁, 村尾直人, 山形定, 山口高志,

深澤達矢、札幌市のPM2.5濃度に対する都市・越境汚染の寄与評価、地球環境シンポジウム、2015年09月04日、北海道大学(札幌市)

村尾直人、山形定、深澤達矢、山口高志、センサーを用いた越境大気汚染の観測、地球環境シンポジウム、2014年09月03日、中央大学駿河台記念館(東京都千代田区)
村尾直人、山形定、深澤達矢、山口高志、内山政弘、センサーを用いた大気中オゾン濃度の測定、第54回大気環境学会年会、2013年9月18日、新潟コンベンションセンター(新潟市)

山口高志、山田哲郎、村尾直人、山形定、深澤達矢、安価なモニタリング送信システムの構築、第54回大気環境学会年会、2013年9月18日、新潟コンベンションセンター(新潟市)

[図書](計0件)

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1)研究代表者

村尾 直人(MURAO Naoto)
北海道大学大学院工学院環境創生工学部門・准教授
研究者番号：00190869

(2)研究分担者

山形 定(YAMAGATA Sadamu)
北海道大学大学院工学院環境創生工学部門・助教
研究者番号：80220242

深澤 達矢(FUKASAWA Tatsuya)
北海道大学大学院工学院環境創生工学部門・助教
研究者番号：80292051

(3)連携研究者

山口 高志(YAMAGUCHI Takashi)
地方独立行政法人北海道立総合研究機構環境科学研究センター・研究員
研究者番号：90462316