

C-051 アジア大陸からのエアロゾルとその前駆物質の輸送・変質プロセスの解明に関する研究
(2) 沖縄におけるバイオマスエアロゾルのトレーサー (CO、VOC) の観測と輸送プロセスの解明

公立大学法人首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 梶井克純
〈研究協力者〉 首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 加藤俊吾

平成17～19年度合計予算額 6, 168千円
(うち、平成19年度予算額 1, 880千円)
※上記の合計予算額には、間接経費1, 423千円を含む

[要旨] 沖縄辺戸岬の大気観測ステーションにおいて行われてきた一酸化炭素およびオゾンの連続観測データ(2002年から2004年)について、飛来する空気塊のオリジン別に濃度解析を行った。空気塊のオリジンについては中国本土(C)、朝鮮半島(K)、日本由来(J)および海洋性(O)と区分した。Cカテゴリーの空気は冬季に49%と大きな値を示し春季と秋季は20%程度であり、夏季は2%であった。Kカテゴリーは冬季14%、春季および秋季は10%で夏季はやはり2%であった。一方Jカテゴリーは冬から春にかけて20%程度であるが秋季は33%と大きくなり、夏季は5%であった。Oカテゴリーは夏季に53%であり、その他の季節では10-20%であった。オゾンおよび一酸化炭素濃度はCとKで大きな差異はなく、Jより統合的に大きな値であった。Jが小さい値となるのは排出強度を反映したものではなく海洋性空気による希釈効果が大きいためであることが分かった。集中観測によるVOC濃度の解析を行った。飽和炭化水素濃度の序列はエタンをはじめ分子量に逆相関し、OHラジカルとの反応速度と各VOCの濃度の両対数は良い直線に乗ることから、これらのVOCの大気濃度を規定しているものはOHラジカルによる消失過程であることが明らかとなった。トルエン、エチレンおよびプロピレンはこの直線からはずれて局所的な発生源の存在が示唆された。ブタンの異性体比は0.7程度であり地域差は見られなかったもののペンタンでは中国、韓国由来の場合2.7-3程度と大きな値を示したが、日本由来の場合は1.8程度であり大きく下回った。これは使用されているガソリンの組成比で合理的に説明できることが分かった。VCOの連続観測結果から、飽和炭化水素の濃度変動はOHラジカルの季節変動パターンと空気塊の大陸性と海洋性の入れ替わりの効果により説明できることが明らかとなった。工業活動の指標となる C_2Cl_4 は一酸化炭素濃度と強い相関を示し、その指標としての妥当性が検証された。

[キーワード] 一酸化炭素、オゾン、大陸性空気塊、VOC、化石燃料燃焼

1. はじめに

アジア大陸からの汚染物質の長距離輸送過程を調べるために、局所的な汚染の非常に少ない沖縄本島北端に位置する辺戸岬において数年来オゾンおよび一酸化炭素の連続観測を行ってきた。その結果、6月から9月までの夏季以外は主に大陸からの偏西風が卓越した気象条件であること、オゾンや一酸化炭素濃度の上昇と流跡線解析による空気塊の飛来オリジンの中に明確な相関が認められることから、大陸起源の1次および2次汚染物質の輸送現象がゆるぎないものとなってきた。2004年春季にワシントン大学のJaffe教授らと共同で水銀の観測を行ったが、その大気濃度はリモート地域では考えられないほど高濃度であり、一酸化炭素の濃度との相関は驚くほど高いことから化石燃料の燃焼による水銀の放出であると断定された(Jaffe et al., 2005)。これらの研究成果は大変大きな反響を呼んだ。沖縄本島北端の辺戸岬にある大気観測ステーションは、周囲に局所的な汚染物質の発生源が非常に少ないため、大陸起源の汚染物質の輸送に適していることが明らかとなったことから、本研究では大陸からの汚染物質の輸送過程とその化学的変質過程についてさらに一歩踏み込み、汚染物質の発生源の特質の知見を得ることをめざす。

2. 研究目的

大陸起源の汚染物質の長距離越境汚染は気象場解析からも明らかであるが、どの季節にどのような化学物質がどのくらい輸送されるかを実証的に検討することは大変重要な課題である。本研究では、オゾン、一酸化炭素のモニタリングに加えてVOCのサンプリングを行うことにより、半定量的な汚染物質の発生源強度比を含む特質についての知見を得ることを目的として研究を遂行した。

3. 研究方法

本研究では長期連続観測を行っているオゾン及び一酸化炭素濃度と、飛来した空気塊のオリジン別解析による汚染物質の排出地域の特質を調べるため2002年から2004年までのデータの解析を進めた。また2004年春季に行った集中観測によるVOC濃度の解析を通して発生地域のVOC組成比を推定した。2004-2007年にかけて隔週ごとにVOCのキャニスターサンプリングを実施しデータの解析を行った。

4. 結果・考察

(1) オゾン及び一酸化炭素連続観測

図1に2004年から2007年までのオゾンおよび一酸化炭素の連続観測結果を示す。図から明らかのように安定した季節変動を示している。オゾンについては夏季に非常に低濃度(10 ppb以下)となる日がしばしば観測されるが9月に入ると高濃度と低濃度を繰り返し激しく大気濃度が変動する。10月に入ってもその傾向はしばらく続くが12月に入ると大気濃度は40 ppb程度で非常に安定する期間がある。その後2月から4月にかけてはゆっくりと増加し60ppb程度まで高濃度となる日が観測される。そして秋口と同じように激しく濃度変動をする期間を経たのち6月後半から再び低濃度オゾンの日が続く。一方一酸化炭素についてはオゾンと同様夏季に60 ppb程度の低濃度日がありその後大きな変動を伴いながら大気濃度は徐々に増加してゆき4月ごろに極大(200 ppb)を迎えその後、再び減少に転じ夏季に最小濃度となる。一酸化炭素の場合はオゾンとは異なり、バックグ

ランド濃度が示す上記の変動に加えて突発的な高濃度が畳重しているように見ることができる。

オゾンと一酸化炭素の周期的な濃度変動については大陸性空気塊と海洋性空気塊の入れ替わりで一般的には説明されている。大陸性の空気についてもそのオリジン別に濃度に差があるかどうかについて検討を加えた。

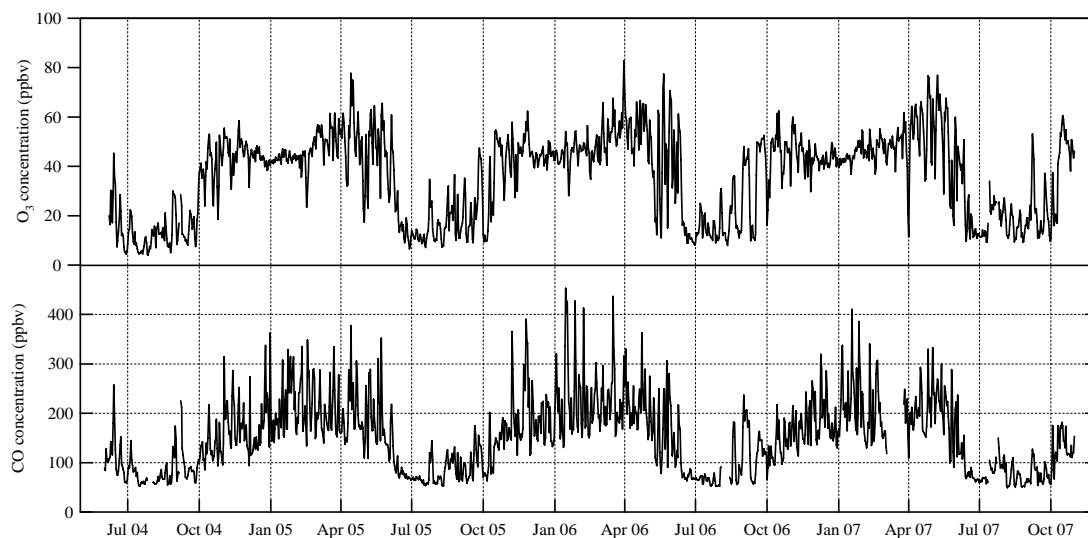


図1 2004年6月から2007年10月における沖縄県辺戸岬で連続観測されたオゾン(上段)および一酸化炭素(下段)濃度の変化(1時間値)

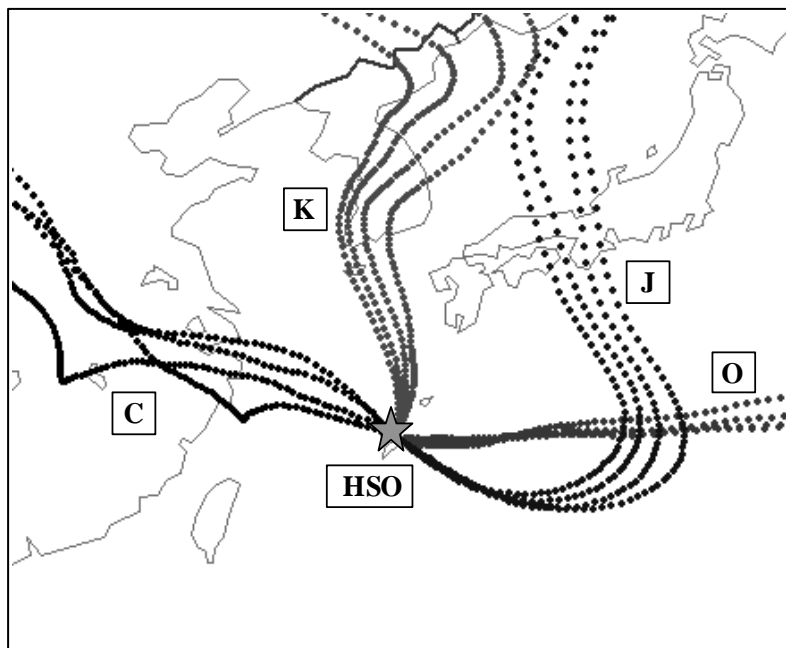


図2 辺戸岬に飛来する空気塊の典型的な流跡線とオリジンの区分け(HSOは辺戸岬観測所)

NOAAのHysplit4オンラインモデルを使い流跡線解析を行い、そのオリジンに従い4つのカテゴリーに分類した。すなわち中国大陸起源(C)、朝鮮半島(K)、日本列島縦断(J)および海洋性(O)である(図2)(これ以外および特定できないものをUで示した)。

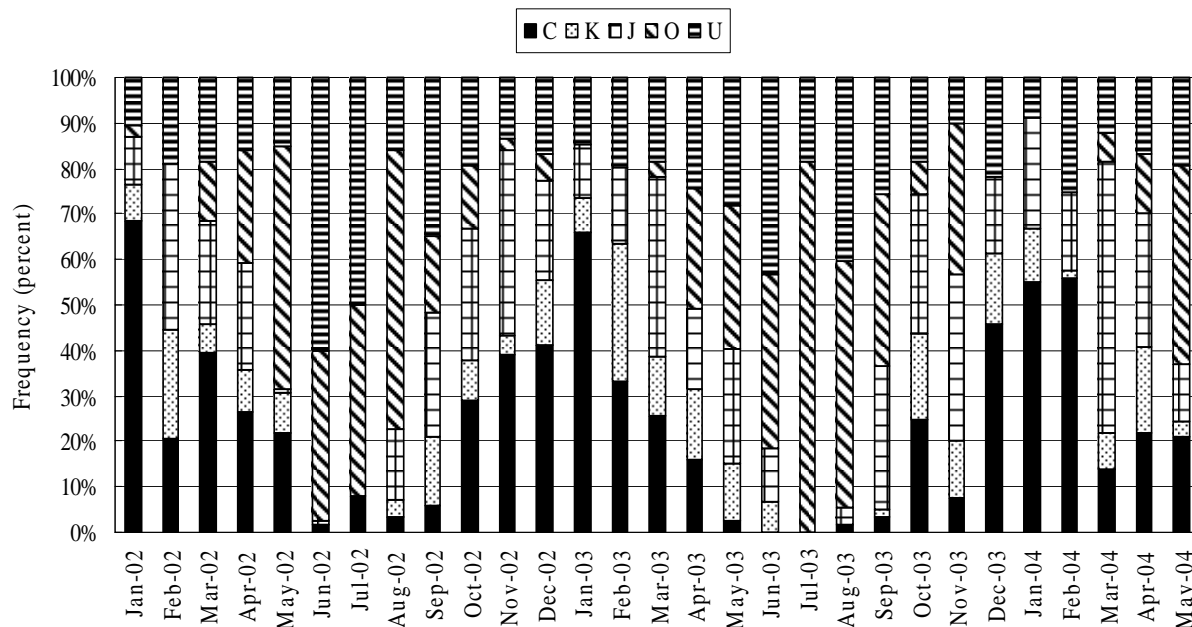


図3 2002年-2004年の辺戸岬に飛来する空気塊のオリジン別頻度分布

図3に辺戸岬に飛来する空気塊のオリジン別の頻度分布を示す。オゾン濃度の安定している12月から1月にかけては50%あるいはそれ以上の頻度で中国大陸から空気塊が飛来していることが分かる。また、夏季は80%程度が海洋性であること、5月6月は海洋性と大陸性が同程度の頻度であることも明らかとなった。これらの区分けに従い、オゾン及び一酸化炭素濃度についてそれぞれのオリジン別の大気濃度の季節変化について調べた(図4)。中国大陸と韓国の月別平均濃度については明確な差がオゾンにおいても一酸化炭素においても現れなかった。また、日本由来の場合は統合的に低濃度であった。オゾンについては1-2月における大陸性と日本由来の差異は5ppb程度であるが5月になるとその差は大きく拡大し20ppb程度までおよぶ。一酸化炭素についても同様の傾向を示すものの、オゾンほど顕著な差の拡大はみられない。これらの事実からすると、日本由来の空気塊が大陸由来の空気塊に比べて低濃度であるということ、ただちに発生源の濃度を反映しているためと結論づけることはできない。日本由来の空気塊の流跡線は多くの場合太平洋の南東側から辺戸に回り込む場合が卓越している。この事実は日本で引っかけた汚染物質が海洋性空気により希釈されている可能性を示唆している。オゾン濃度については冬季は海洋性でも比較的高濃度の状態であることから希釈を受けたとしてもその効果は小さく、春先に大陸性の空気塊のオゾン濃度が高くなったときには海洋性気塊における濃度が低くなることから希釈による差異は大きく拡大する。一方、一酸化炭素については海洋性のバックグラウンド濃度の季節

変動が比較的小さいことから、希釈効果の季節変動は大きくなく、日本由来の一酸化炭素濃度は大陸性のものから80ppb程度下方へ平行移動したように変動する。

表1 辺戸岬に飛来する空気塊のオリジン別頻度(%)

	C	K	J	O	U
Winter	48.8	14.0	19.4	1.0	16.9
Spring	20.9	10.7	25.6	24.0	18.8
Summer	2.4	1.8	5.3	52.6	37.9
Fall	18.4	10.2	32.7	18.4	20.3

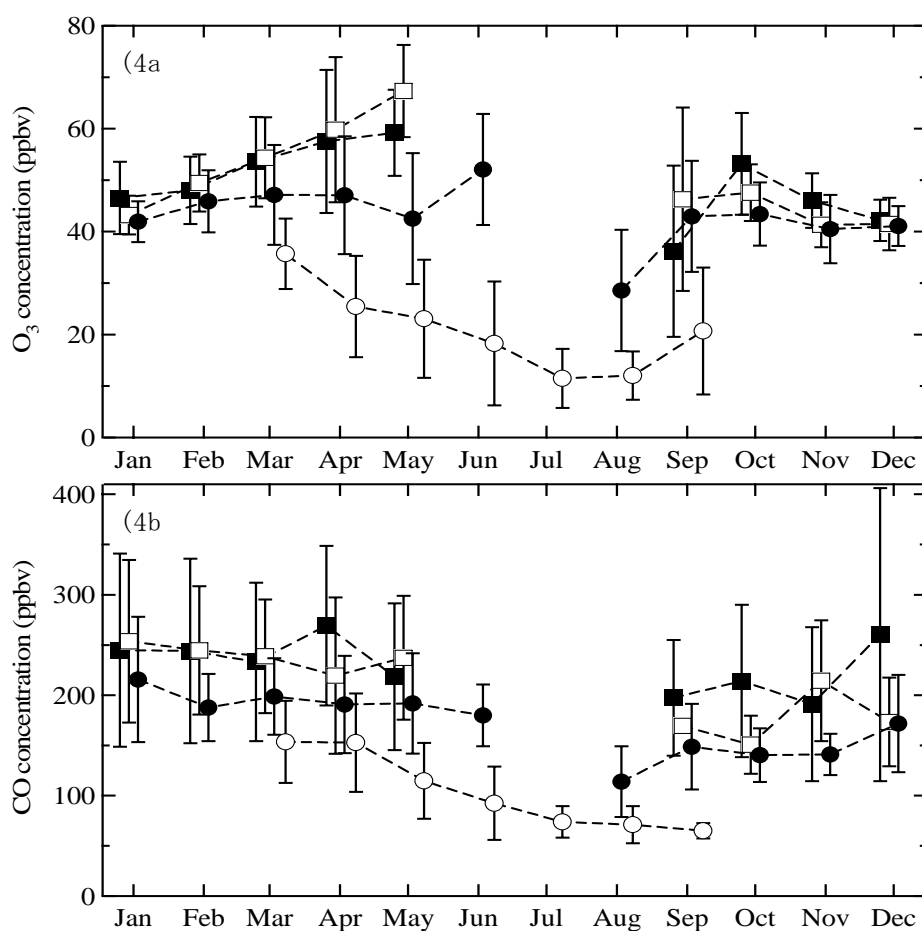


図4 空気塊のオリジン別オゾン(上段)、一酸化炭素(下段)の月平均濃度(■:中国本土、□:韓国、●:日本、○:海洋性)

(2) VOC集中観測結果

大陸からの輸送と海洋性の空気が交互に飛来する季節(2004年3月22日から5月4日)に集中観測を実施し、長距離輸送の影響について検討した。集中観測では日中に1回ずつキャニスターサンプリングを実施した。図5 に集中観測期間中に得られたオゾン、一酸化炭素および流跡線解析による空気塊のオリジンについて示す。オゾンおよび一酸化炭素濃度の突発的な高濃度現象が観測された時はおおむね空気が中国大陸から飛来していることが分かる。点線の1と2で囲った期間は空気塊が主に韓国から来ている場合である。このときは一酸化炭素濃度の上昇は見られずオゾン濃度のみ増加が観測された。これらの合理的な説明は検討中である。

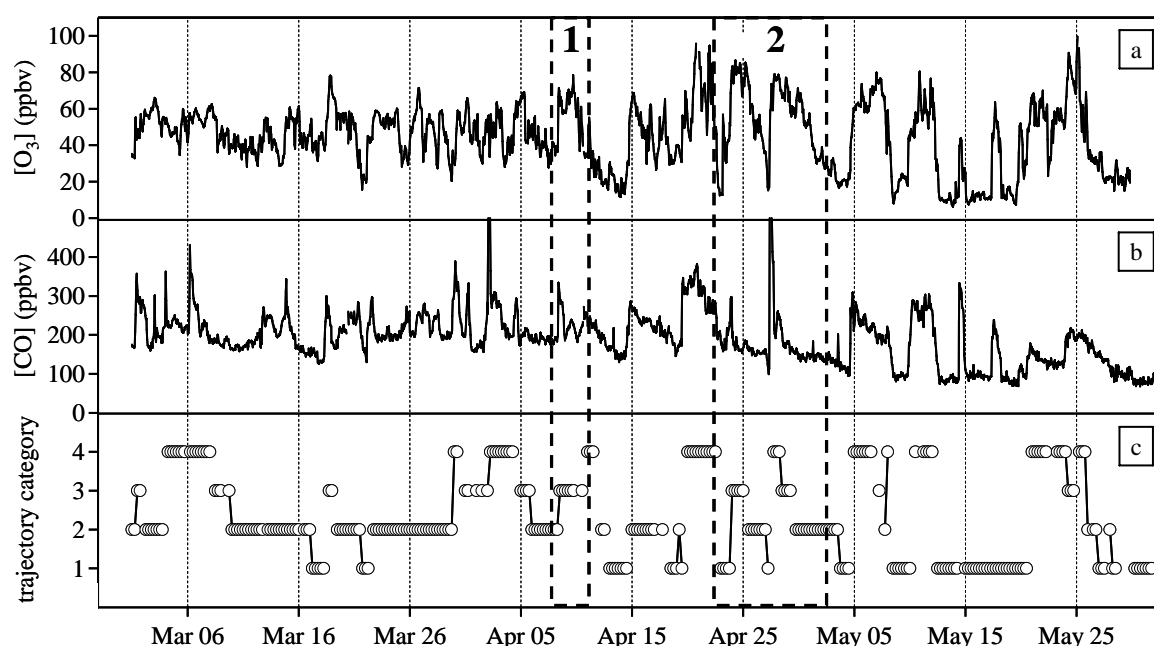


図5 集中観測時(2004年3月-5月)のオゾン(上段)、一酸化炭素(中段)、および流跡線解析による空気塊オリジン(下段)。中国=4、韓国=3、日本=2、海洋性=1

図6 には化石燃料燃焼起源のVOC(アセチレンとベンゼン)および工業活動の良い指標となる C_2Cl_4 の濃度変動と飽和炭化水素の濃度変動を示す。これらのVOCはいずれも人為起源物質であると考えられており、高濃度が観測された日の空気塊のオリジンはいずれも大陸起源であることが分かる。エタンやプロパンは同じ人為起源発生源で天然ガスのリークなどが主な発生源であるが、ここでは燃焼起源物質と非常に良い相関を示している。発生源の近傍での観測では経験的に、これらソースが異なるVOCの相関はよくない。ここで示した良好な相関は観測地点が発生源から非常に離れていることを示唆するものである。つまり、大陸起源の人為起源VOCということで相関がよくなったと考えられる。

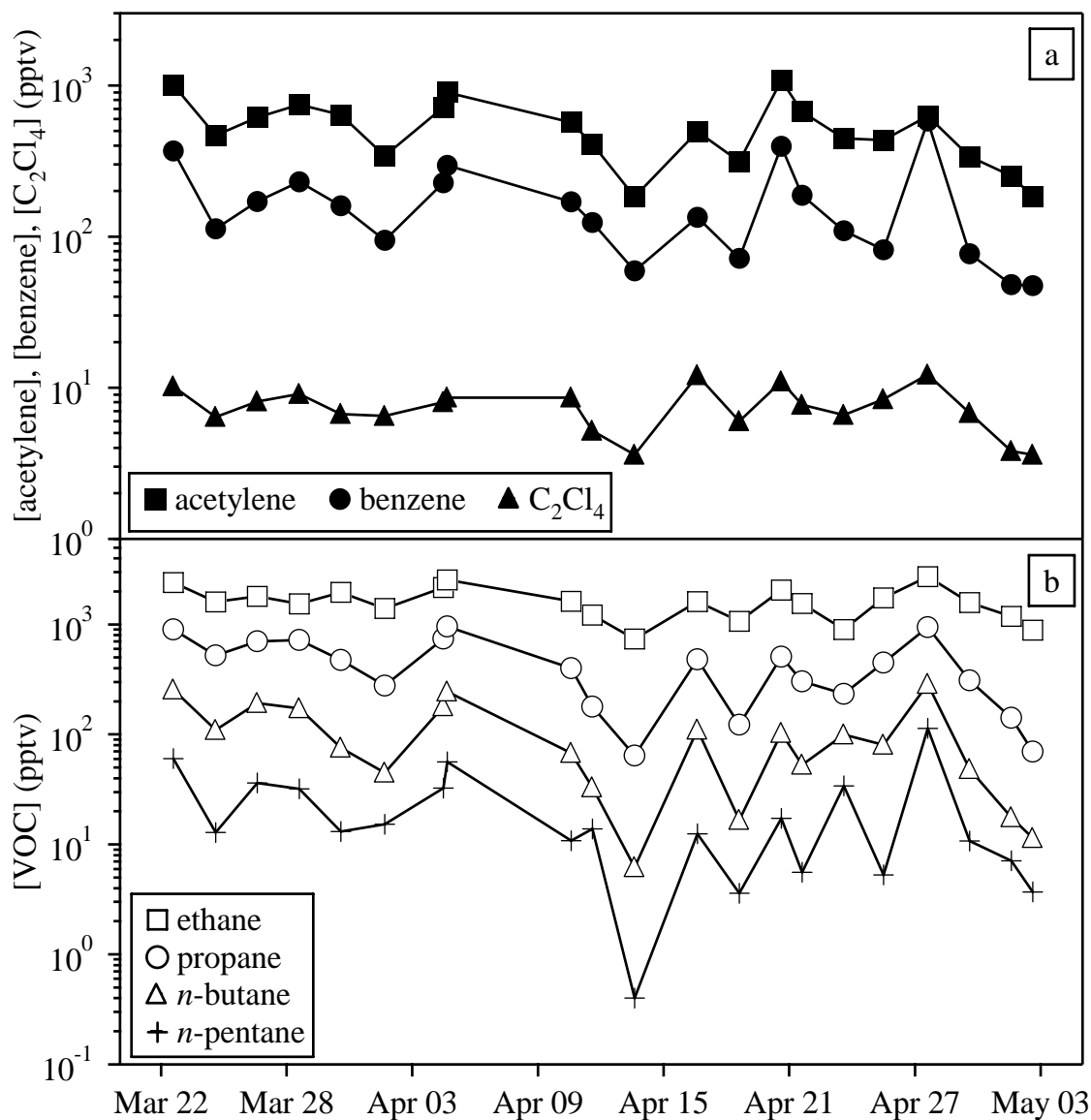


図6 化石燃料燃焼起源VOC（アセチレン、ベンゼン）と工業起源の C_2Cl_4 （上段）および飽和炭化水素（下段）

図7にVOCの成分別平均濃度を示す。エタンが最も高濃度であり、飽和炭化水素系列では質量数が大きくなるに従い大気濃度が減少している。このような序列を明確に示すのは発生源からある程度離れた地点で観測された場合である。分子量が大きくなると蒸気圧が減少することに加えてOHラジカルとの反応性が高くなることからリモート地域では分子量の増加に伴い大気濃度が減少する傾向が観測されている。エチレンとプロピレンおよびトルエンは高濃度であった。

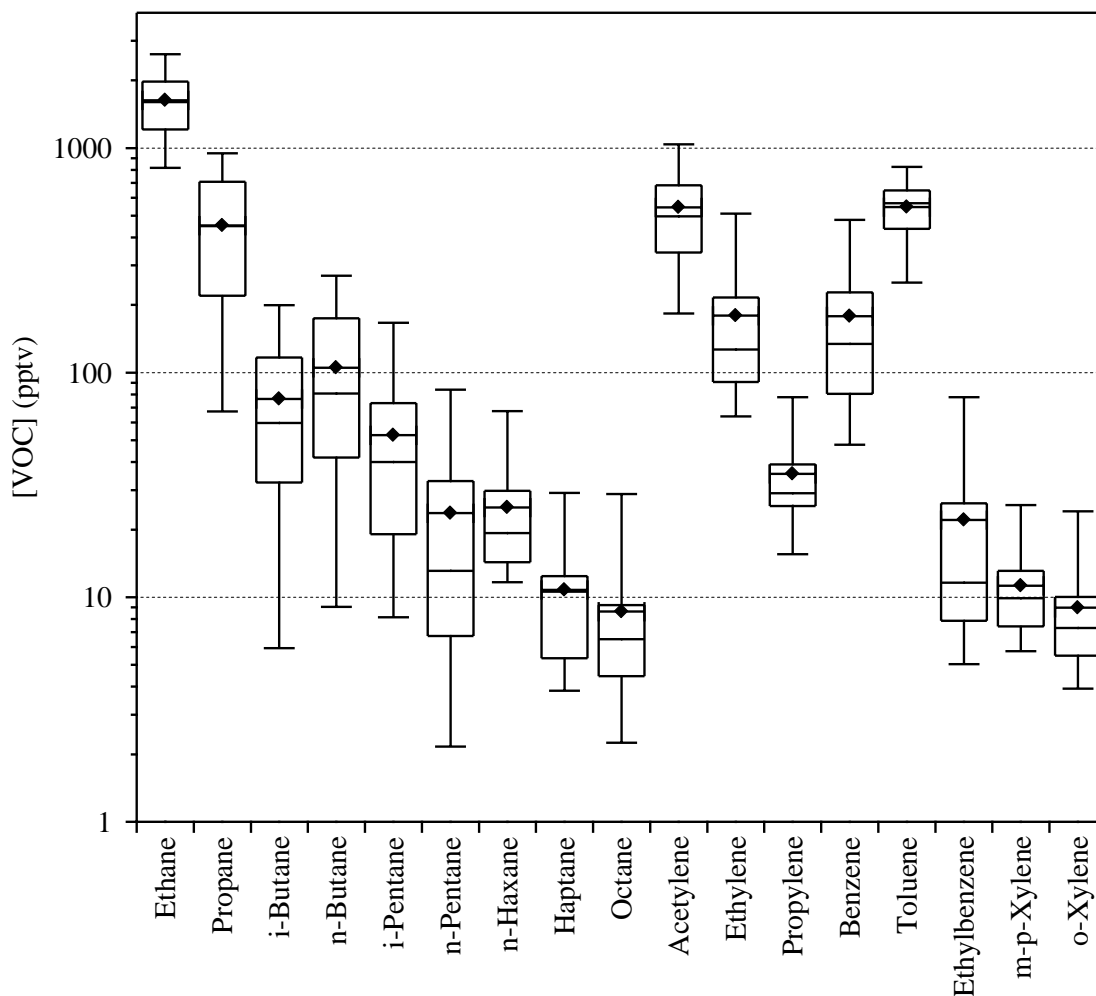


図7 成分別VOCの平均濃度、25%の誤差、中庸値

図8 は観測されたVOCのOHラジカルとの反応速度の逆数の対数と濃度の対数との相関を示した。大多数のプロットは10本の直線上にくることからこれらのVOCの大気濃度を規定しているものはOHラジカルによる酸化過程であると考えられる。しかしながら□印でプロットしたトルエン、エチレンおよびプロピレンは明らかに直線から外れている。OHラジカルの反応を仮定して予測されるVOC濃度よりも大きな値を示していることから、ローカルな発生源の存在が示唆された。エチレンとプロピレンについては生物活動の影響が大きいと考えられる。近隣のサトウキビ畑や海洋からの発生であると考えることが妥当である。しかしながらトルエンについては適切な発生源は特定されていない。局所的な溶剤系の発生源と推察される。

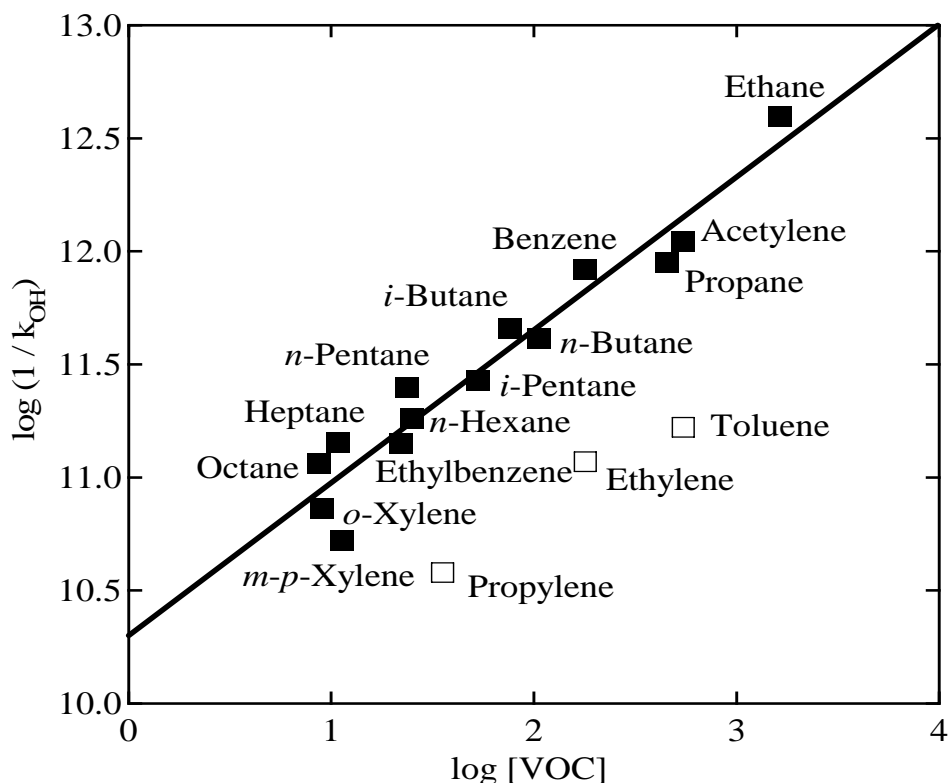


図8 OHラジカルとの反応速度と各 VOC の対数プロット

表2 にキャンペーン期間中に観測されたVOCの空気塊のオリジン別の平均濃度を示す。多くの人為起源VOCにおいて中国大陸>韓国>日本>海洋性という順番であった。工業活動の指標となるC₂Cl₄については中国大陸由来のサンプルが高い濃度を示した。しかしながら特定フロンであるCFC-11、CFC-12 および CFC-113 については大気濃度は安定しており、誤差範囲内でどこから来た空気塊でも同じ濃度を示した。このことは東アジア域においてこれら特定フロンの大気への放出がほとんどないことを示している。ガソリンの蒸発やエンジンの燃焼による排気ガスに含まれていると考えられている飽和炭化水素のうちでブタンとペンタンについてはその異性体の比率から発生源の特定を試みた。イソブタンとノルマルブタンの比率は空気塊のオリジンによらず 0.7 程度であった。これは以前に同地点で測定された値(0.6)に近い値であった(Kato et al., 2004)。一方イソペンタンとノルマルペンタンについては顕著な地域差が見られた。中国大陸由来の場合は3.05、韓国由来の場合2.68であり、日本由来の場合は1.76であった。中国国内のガソリンに含まれるペンタンの異性体比は2.6-3.3であり(Tsai et al., 2006)、台北が2.98、大阪が1.38 (Barletta et al., 2002)という報告と良い一致を示したことから、観測結果に対する妥当性が検証された。またこれらの異性体比を調べることによりある程度その発生源についても推論できることが明らかとなった。

表2 オリジン別のVOC平均濃度(ppt)

	C (n = 4)		K (n = 2)		J (n = 12)		O (n = 3)	
	average	SD	average	SD	average	SD	average	SD
Ethane	2211	527	1780	549	1595	391	902	166
Propane	677	324	510	329	446	249	140	86
<i>i</i> -Butane	128	77	78	58	72	54	27	29
<i>n</i> -Butane	172	112	113	96	98	75	41	51
<i>i</i> -Pentane	101	81	46	36	43	35	32	41
<i>n</i> -Pentane	48	49	24	12	18	17	13	19
<i>n</i> -Hexane	38	27	18	6	24	14	18	5
Heptane	17	13	11	0	9	6	9	3
Octane	19	17	5	1	7	3	5	5
Acetylene	818	211	530	266	513	225	315	132
Ethylene	353	275	129	17	149	87	101	48
Propylene	45	27	18	4	37	18	29	3
Benzene	365	168	161	94	144	90	80	26
Toluene	537	202	351	130	577	164	561	80
Ethylbenzene	42	42	13	8	19	17	13	12
<i>m-p</i> -Xylene	15	14	8	1	10	3	13	4
<i>o</i> -Xylene	14	13	7	3	8	4	9	3
C ₂ Cl ₄	10	2	7	1	7	3	5	2
CCl ₂ F ₂	496	16	502	4	499	24	495	6
C ₂ Cl ₂ F ₄	12	1	13	0	13	0	13	0
CCl ₃ F	232	11	219	4	226	6	230	2
CClF ₂ CCl ₂ F	61	1	60	1	61	1	60	3
<i>i</i> -/ <i>n</i> -Butane	0.77	0.09	0.71	0.06	0.74	0.11	0.79	0.18
<i>i</i> -/ <i>n</i> -Pentane	3.05	1.5	2.68	1.16	1.76	0.61	2.82 ^a	0.69 ^a
Propane/Benzene	1.94	0.88	3.21	1.22	3.11	0.23	1.64	0.53

(3) VOC連続観測結果

キャンペーンベースの観測に加えて隔週毎にキャニスターサンプリングを実施し分析を行った。図9に飽和炭化水素の連続観測結果を示す。サンプル頻度は多くないが1年を通した濃度変動は各年で比較的同じ傾向が示された。すなわち夏季に低濃度となり9-10月に急峻に濃度が増加しその後季節が進むのに従い徐々に大気濃度が増加する。おおむね4月ごろに極大を示す。基本的な季節変動パターンはOHラジカル濃度場の季節変動で理解できるが9-10月にかけての急峻な濃度増加は海洋性大気から大陸性大気へ空気塊のオリジンのスイッチングがOHによるモジュレーションに畳重しているためと理解される。エタンより分子量の大きな飽和炭化水素では、データのS/Nは良好ではないが、極大濃度を与える時期が分子量の増加に伴い早く訪れているとみてとれる。エタンの場合は、排出速度がOHによる消失速度を上回った結果、冬季から早春にかけてエタンが濃縮しているが、一方分子量が大きくOHラジカルとの反応速度の大きな飽和炭化水素になると消失速度が排出速度を凌駕しているため季節の進行とともに濃度減少が起きていることで定性的に説明さ

れる。今後は領域化学モデルによる飽和炭化水素濃度の季節変動を調べることで中国大陸からのこれら化合物の放出比を検証していきたい。

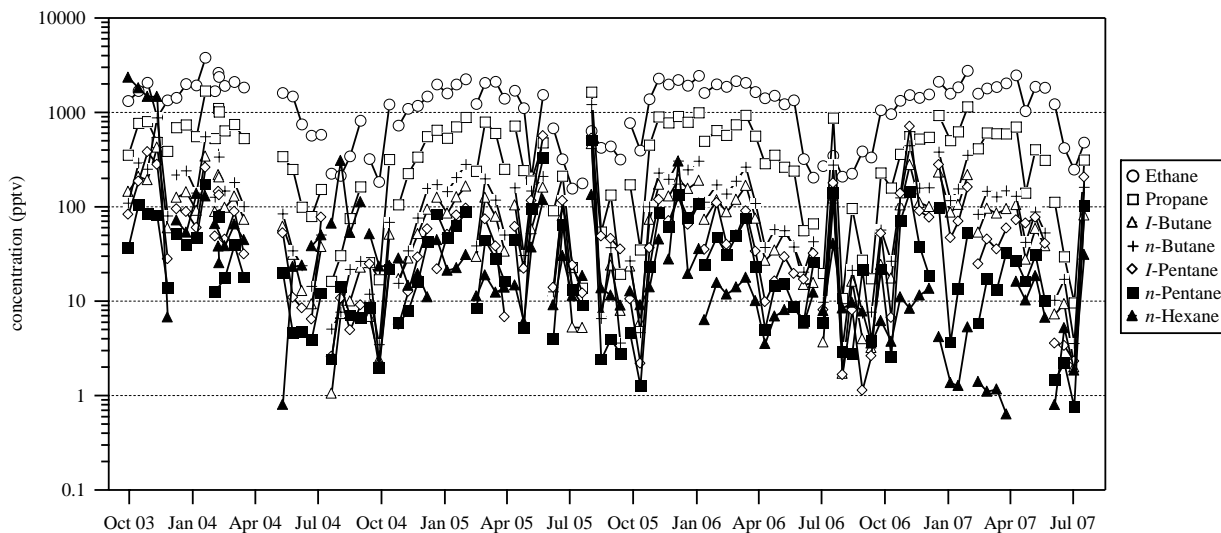


図 9 2003年10月から2006年7月までに観測された飽和炭化水素の濃度変動

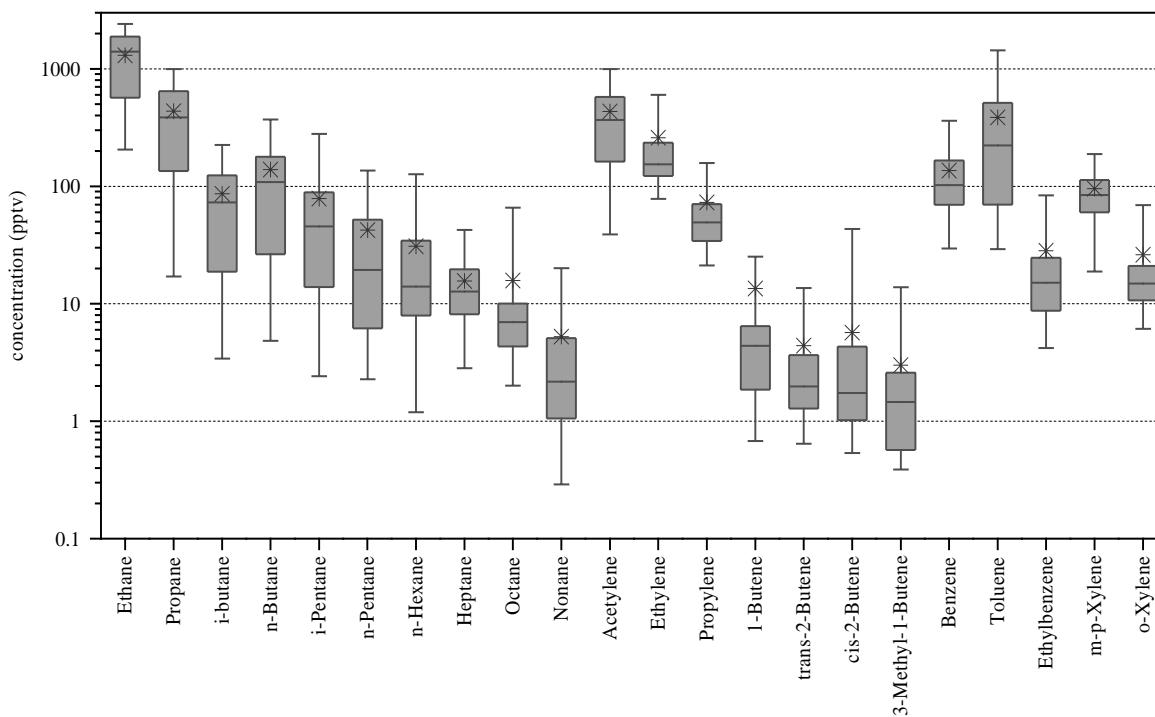


図 10 長期連続観測で得られた各VOC濃度の平均値、中庸値、および25%誤差

図10にVOCの全データの成分別平均濃度を示す。図8の集中観測で得られた傾向と類似している。エタンが最も高濃度であり、飽和炭化水素系列では質量数が大きくなるに従い大気濃度が減少している。このような序列を明確に示すのは発生源からある程度離れた地点で観測された場合であり、地域的な代表性をあらわしていると考えられる。集中観測の結果でも指摘したが、リモート地域にしてはトルエン濃度が異常に高いことが見て取られる。

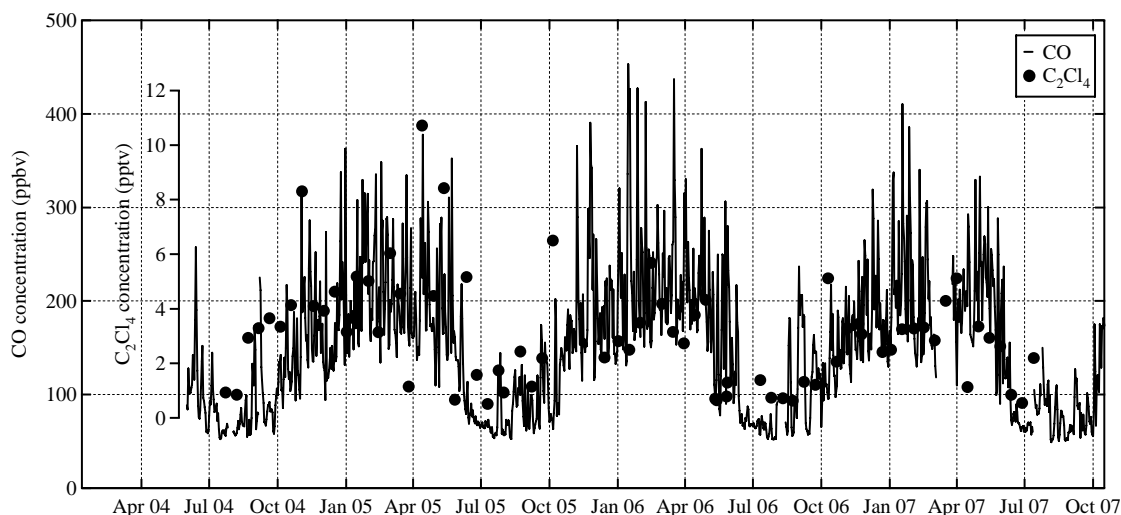


図11 一酸化炭素(1時間値)と C_2Cl_4 濃度の長期連続測定結果

図11に一酸化炭素濃度の連続測定結果と C_2Cl_4 の濃度結果をプロットした。一酸化炭素は燃焼起源物質であり、 C_2Cl_4 は産業活動の指標として認識されているが、この対応は大変よく C_2Cl_4 の産業活動としての指標の信頼性は高いことが裏付けられた。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

沖縄辺戸岬の大気観測ステーションにおいて行われてきた一酸化炭素およびオゾンの連続観測データ(2002年から2004年)について、飛来する空気塊の起源別に濃度解析を行った結果、中国本土起源の空気は冬季に49%と大きな寄与を示し春季と秋季は20%程度であり、夏季は2%であった。日本起源の空気は冬から春にかけて20%程度であるが秋季は33%と大きくなる。海洋起源の空気の寄与は夏季に53%あり、その他の季節では10-20%であった。日本起源の場合、オゾンやCO濃度が中国や韓国起源に比べて小さい値となるのは排出強度を反映したものではなく海洋性空気による希釈効果が大きいことが分かった。また、VOCの連続観測結果から、飽和炭化水素の濃度変動はOHラジカルの季節変動パターンと空気塊の大陸性と海洋性の入れ替わりの効果により説明できることが明らかとなった。これらのことは、濃度データからの単純な発生源推定だけでなく、輸送過程を考慮に入れた解析の重要性を示唆している。

汚染物質の発生源を特定するためにはその成分の化学組成を詳しく分析する必要がある。植物

体燃焼と化石燃料燃焼の違いを議論するためにはハロゲン化 VOC のその場計測が必須となるが、ECD 検出器の放射性元素の問題などが大きな障害となっていた。放射性元素を用いないパルスECDでも十分、大気計測ができることを示したことは今後、本手法が野外で用いられる可能性を示唆したものである。

(2) 地球環境政策への貢献

発生源別に測定されたオゾンや一酸化炭素の濃度と、発生源寄与の推定から、低濃度であっても、輸送途上での希釈の効果も考慮に入れる必要のあることが分かり、今後の越境大気汚染解析においても、より慎重なモニタリングデータの取り扱いを必要とすることが明らかになった。

本研究で放射性元素を用いないパルスECDで十分な性能となるよう最適化できたことは、今後の清浄地域での長期連続観測にも耐えうるものとなり、越境汚染の監視に大きく貢献できると考えられる。

6. 引用文献

- Barletta, B., S. Meinardi, I.J. Simpson, H.A. Khwaja, D.R. Blake, and F.S. Rowland (2002) Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmos. Environ.*, 36, 3429-3443.
- Kato, S., Y. Kajii, R. Itokazu, J. Hirokawa, S. Koda and Y. Kinjo (2004) Transport of atmospheric carbon monoxide, ozone, and hydrocarbons from Chinese coast to Okinawa island in the Western Pacific during winter. *Atmos. Environ.*, 38(19), 2975-2981.
- Tsai, W.Y., L.Y. Chan, D.R. Blake, and K.W. Chu (2006) Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3281-3288.

7. 国際共同研究等の状況

なし

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Suthawaree J., 加藤俊吾, 高見昭憲, 畠山史郎, 嘉手納恒, 渡具知美希子, 友寄喜貴, 与儀和夫, Daniel Jaffe, Phil Swartzendruber, Eric Prestbo, 梶井克純: 大気環境学会誌, Vol.42, No.6, 350-361 (2007) “2004 年春季の沖縄辺戸岬集中観測におけるアジアからの汚染大気長距離輸送の大気微量成分への影響”
- 2) Jeeranut Suthawaree, Shungo Kato, Akinori Takami, Shiro Hatakeyama, HIsayoshi Kadena, Mikiko Toguchi, Kazuo Yogi, Yoshizumi Kajii, *Atmos. Environ.*, 42, 2971-29811,

doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.053 (2008) “Observation of ozone and carbon monoxide at Cape Hedo, Japan: Seasonal variation and influence of long-range transport”

<その他誌上発表（査読なし）>

なし

(2) 口頭発表（学会）

なし

(3) 出願特許

該当特許なし

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

なし

(5) マスコミ等への公表・報道等

なし

(6) その他

なし