

C-1. 東アジアにおける酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究

(1)① 酸性・酸化性物質の動態解明のための地上観測に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 村野 健太郎

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ	統括研究官	秋元 肇
	酸性雨研究チーム	溝口次夫・村野健太郎・畠山史郎
大気圏環境部	大気反応研究室	福山 力
化学環境部	計測技術研究室	向井人史
	計測管理研究室	西川雅高

平成2-4年度合計予算額 41,225千円

[要旨] 東アジア地域はヨーロッパ大陸、北米大陸に次いで酸性雨の前駆体物質であるSO₂、NO_xの排出量が多く、今後さらに増大することが予想され、酸性物質降水量も増大することが懸念される。このため、低汚染地帯である離島や山岳地帯で、大気汚染物質の観測を行なうことは、大気汚染物質の動態を知ると同時に、我国に降下する酸性物質の経年変化を知ることにも可能になる。沖縄におけるオゾン(O₃)濃度の測定では、O₃濃度は秋から冬にかけて比較的高くなる傾向が見られ、春先の3月頃には一時僅かに減少するが、初夏の5月に最大濃度が観測され、海洋性気団が強く張り出す7~8月にかけて最も低くなる季節変動がみられた。隠岐島における流跡線解析によると、ロシアを含めて大陸側からは、冬期には80-90%の頻度で春期には50-60%、夏期には30-40%の頻度で気流が影響していることがわかる。日本からは西日本からの影響が強く、東日本からの寄与は8月の20%が最大であった。山岳地帯では粒子状物質の主成分は硫酸塩であり、おもに硫酸ミストとして存在する。山岳の八方での降下物量は都市部の長野市と同等であった。青森県における酸性降下物の観測では大陸からの影響が示唆された。

[キーワード] 東アジア、越境汚染、地上観測、オゾン、流跡線

1. 序

東アジア地域はヨーロッパ大陸、北米大陸に次いで酸性雨の前駆体物質であるSO₂、NO_xの排出量が多く、今後工業の発展と人口の増加により、さらに増大することが予想されている。これらの前駆体物質は酸化反応により硫酸塩や硝酸塩となり、東アジア地域の酸性物質降水量も増加し、いわゆる酸性雨の被害が我が国を含む東アジア地域において拡大することが懸念される。

このため、低汚染地帯である離島や山岳地帯で、さらに大陸からの大気汚染物質の移流を受ける可能性がある地点において大気汚染物質の観測を行なうことは、大気汚染物質の動態を知ると

同時に、我国に降下する酸性物質の経年変化を知ることにも可能になる。

2. 研究目的

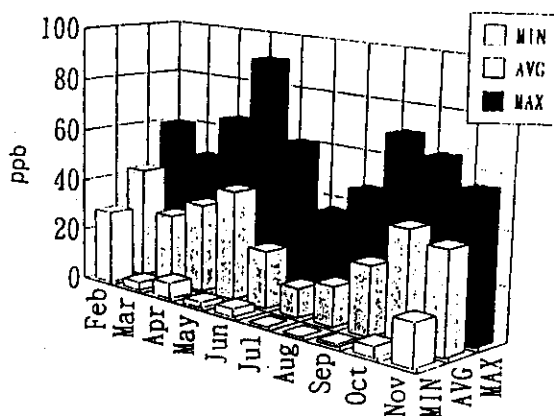
東アジアにおける酸性、酸化性物質の動態解明のために大陸からの大気汚染物質の移流を受けられる可能性がある地点において、大気汚染物質（ガス、粒子状物質、雨水）の観測を行い、大気汚染物質の動態を知ると同時に、現状を把握し今後の変動を探る。沖縄本島は海洋性気団と大陸性気団に支配される。隠岐諸島は日本海にあり島根県沖60-80kmに位置している。ここは局地的な発生源は少なく大陸や日本本土から輸送されてくる大気汚染を捉えるのに良い位置である。また、山岳地帯は都市や工場などの人為汚染の直接的な影響が少なく、混合層上層や自由大気層を長距離輸送されてくる大気汚染物質の影響を受けやすいなど、広域的な大気汚染物質の動態を把握するのにふさわしい観測地点である。このため、これらの沖縄、隠岐島、八方尾根や八甲田においてガス、粒子状物質および降下物（降水）中の酸性・酸化性物質の動態を明らかにする観測を行なう。

3. 研究手法および結果と考察

(1) 沖縄辺戸岬大気化学研究ステーションにおける観測

O₃濃度測定はDasibi社製の連続測定機を用いた。

1992年2月から11月までのデータでは、観測されたオゾン(O₃)濃度は0~91ppbの範囲で、平均値は29.1ppbであった。O₃濃度の特徴として、図1に示すように秋から冬にかけて比較的高くなる傾向が見られるとともに、春先の3月頃には、一時僅かながら減少するものの初夏の5月に最大濃度の91ppbが観測され、海洋性気団が強く張り出す7~8月にかけて最も低くなる季節変動がみられた。特に7月は0~37ppbの範囲でO₃濃度が観測され、月平均値は11ppbと最も低い値を示した。また、日内変化は夏季



と冬季ではパターンが異なり、夏季の7月は8時頃からO₃濃度が増加し始め14時頃をピークに20時頃から翌朝の7時頃までほぼ安定した推移を示す単一峰パターンであるが、冬季の2月の場合は7時頃に濃度が最も低くなり、その後徐々に増加する傾向がみられ、15時頃をピークに減少し19時頃から23時頃まで安定した推移を示し、その後再び増加するとともに5時頃から減少する双峰パターンの傾向が見られた。

(2) 隠岐島における観測

① 隠岐島における気流解析

隠岐島の観測データを解析するために、気流の解析を行いその季節的特徴などを抽出することを行なった。

ア、流跡線の季節変化

流跡線解析は毎日9時スタートとして行い、それをセクター毎に分類しどの地域からの寄与が

どの程度の頻度であるかを集計した。データとしては、1988年3月から1991年3月の3年間の気象庁の全球客観解析データを用い、約1,000個の流跡線を解析した。流跡線は850hPaの等圧面上で行った。

3年間の集計を行って分類をした結果を図2に示す。分類は(1)中国北部、(2)韓国及び中国中部、(3)中国南部、(4)西日本、(5)東日本、(6)ロシア (7)分類不能の7個に分類し、月毎に集計した。こ

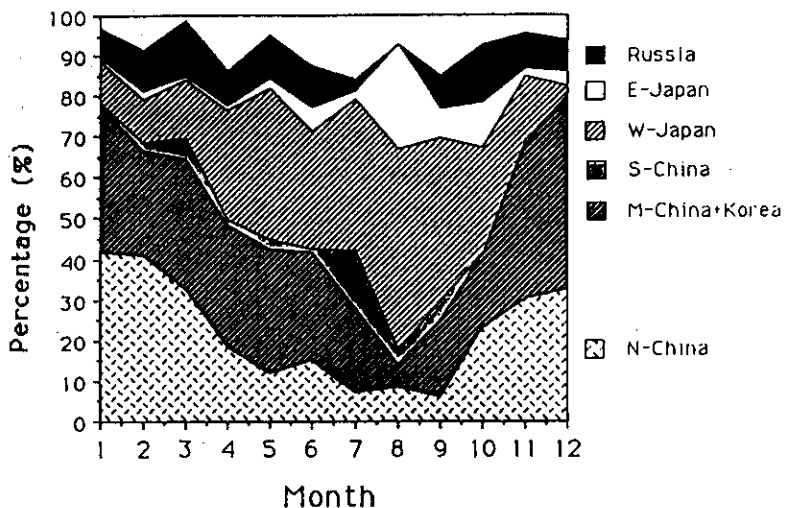


図2 各セクターの頻度の3年間分の平均の月変化

れによると季節毎にその影響されている気流が異なることが細かくわかる。図からロシアを含めて大陸側からは、冬期には80-90%の頻度で春期には50-60%、夏期には30-40%の頻度で気流が影響していることがわかる。中でも北部中国からの気流は冬期に多いことが特徴であり、一方、韓国及び中国南部からの気流は冬期以外に春期にも頻度が多いことが特徴となっている。ロシアからの気流の頻度には変化は少なく常に10%前後の値になっている。日本からは西日本からの影響が強く、東日本からの寄与は8月の20%が最大であった。

イ、桜島からの影響

流跡線を細かく検討し、桜島からの寄与が考えられる場合を数え上げて集計してみると、一般に春期や夏期に多く、月に数回数えられる場合もあった。図3には可能性が高いものと可能性があるが判別できないものをも含んだ最大との両方を示した。桜島の噴煙が寄与する場合は特に硫酸塩の濃度は $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える場合が多く、月平均値にも影響を与えていることが推定された。

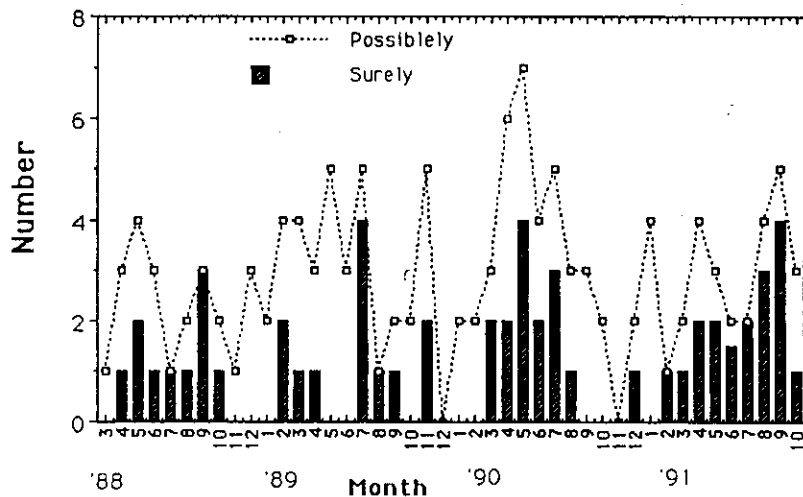


図3 桜島からのトラジェクトリーの月別回数

従って、隠岐島の汚染の長期トレンドを解析する際には、この状況を踏まえて行なう必要がある。

ウ、3年間の平均

解析した結果を3年間分まとめると図4のようになった。ロシア、中国、韓国等の大陸からの気流が来る頻度は平均すると年間50%を超えていることがわかる。簡単な場合を想定し日本とアジア大陸からの寄与量を50%ずつとすると、硫酸化物の発生量の増加率は1980年代では中

国で年7-8%程度と推定されているので、もしこの増加率がそのまま隠岐島の大気に影響すると仮定すると、ここで解析された流跡線の頻度から隠岐島には年3-4%のSO₂、粒子状硫酸塩の増加が見込まれることが推定できる。

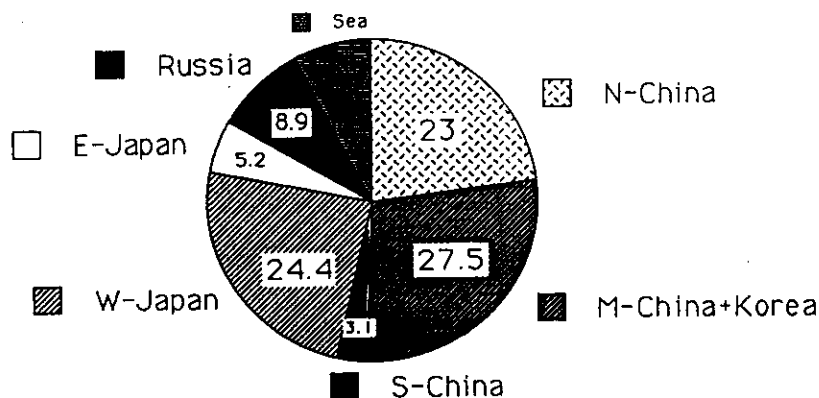


図4 各セクターの頻度の比率

② 隠岐島での粒子状硫酸塩濃度の長期的トレンド

隠岐島で1983年以來長期的に粉じんのモニタリングを行い、粉じん成分の季節変化や長期的に汚染がどの様に進行しているかを調査した。特に酸性雨に寄与が大きい非海塩硫酸塩 (nss-SO₄²⁻) に着目し、そのトレンドを調べた。図5に1983年12月～1991年3月まで(試料数100個)の隠

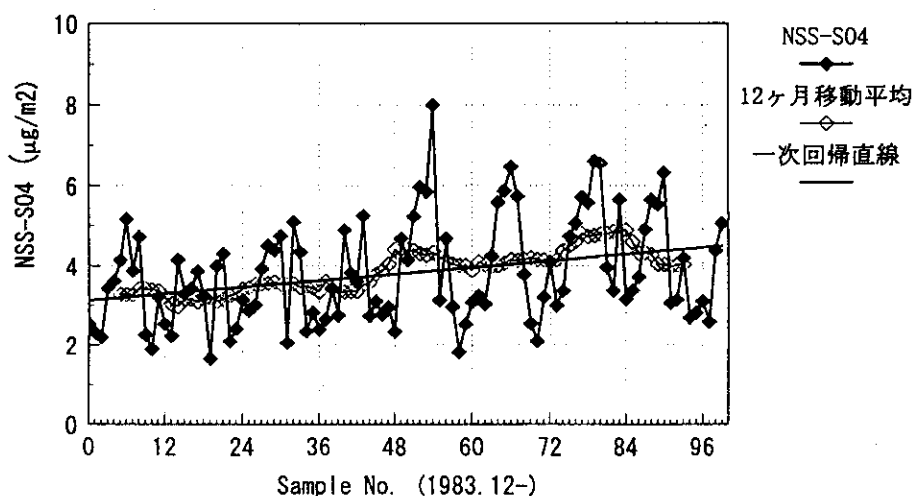


図5 隠岐島における非海塩硫酸塩濃度のトレンド (1988年12月以降)

岐島のnss-SO₄²⁻の変動を示した。データを一回帰すると直線となり、年率約5%の増加が観測された。これは先に検討した期待される増加率にかなり近いが、少し高めの値と考えられる。図中に12ヶ月の移動平均を示したが、部分的には回帰直線を越えている部分が見受けられ、その年の気象的な変動が大気中nss-SO₄²⁻濃度やそのトレンドに影響している。例えば、降水の少ない梅雨の年は夏の濃度がより高くなる。流跡線解析から韓国、中国、桜島などの寄与が増加している場合には、大気中濃度が増加している。

以上のことから、気象変化に対応する濃度変化はあるにしても、日本海域における大気汚染はわずかながら進行していることが明らかになった。

(3) 中部山岳地域における観測

① 観測方法

観測は唐松岳八方尾根(標高1850m)と比較のために長野市の研究所において行った。O₃は1時間ごとに連続測定した。浮遊粒子状物質はローボリュームエアサンプラーにより石英ろ紙(前段)およびアルカリろ紙(後段)に、降水物は全降水物および湿性(降水)に分け、ろ過式(冬季は

降雪サンプラー) および自動採水器により採取した。採取期間はいずれも1ヵ月とした。

②観測結果と議論

八方尾根における O_3 濃度の経月変化を図6に示す。 O_3 濃度の月平均値は4～6月の春季に高く、8～9月の夏季に低くなる季節変動を示し、春季の平均濃度は50ppbを超えることもあった。春季における高濃度のピークは通常数日周期で出現し、年により100ppbを超えることもあった。春季に山岳地帯のオゾン濃度が高くなる原因は成層圏オゾンの降下および広域的な光化学反応によると考えられる。

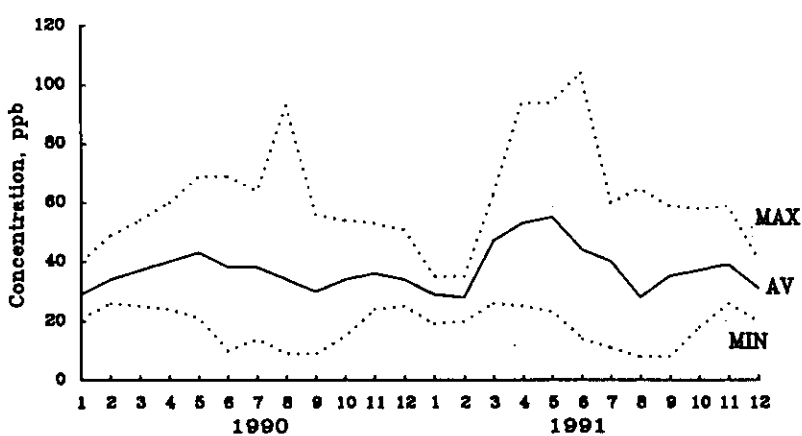


図6 オゾン濃度の経月変化

石英ろ紙により採取した粒子状物質の成分組成の経月変化を図7に示す。八方尾根における粒子状成分濃度は全体に春季～夏季に高くなる傾向がある。成分別の組成では、 SO_4^{2-} がすべての月において主成分であり、その割合は成分総量の50%程度も占め、八方尾根では多量の粒子状 SO_4^{2-} が存在することが判明した。

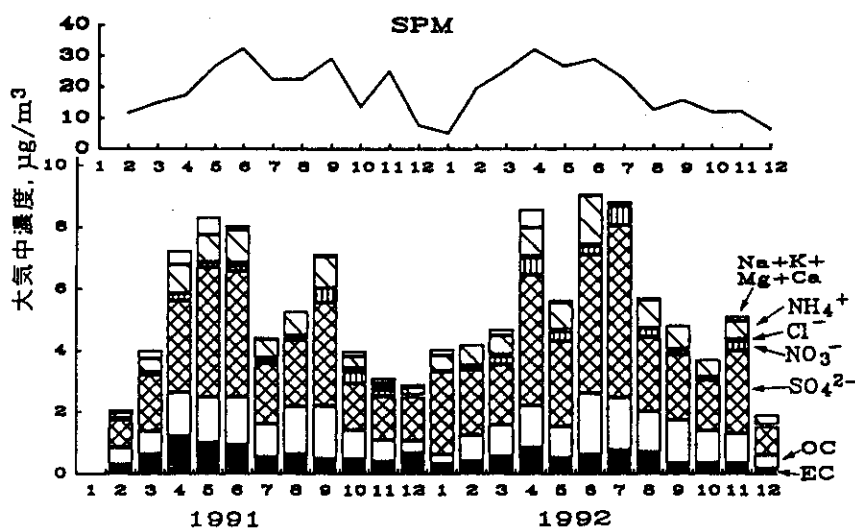


図7 大気中粒子状物質の組成

この原因は粒子状 SO_4^{2-} が乾性沈着しにくく、多量に輸送されてくるためと考えられる。

図8に粒子状物質濃度の経月変化を示す。 SO_4^{2-} 濃度は春季～夏季に高く、秋季～冬季に低い変化を示した。この季節変化は O_3 オゾン、全 NO_3^- やPbの濃度変化とほぼ一致するため、石炭燃焼などの人為起源による SO_2 の光化学反応により SO_4^{2-} が生成し、多量に輸送されてくると推定できる。 Ca^{2+} 、Alは3～5月の春季に高くなる経月変化を示した。他の成分では、Fe、Ti、Mnも同様な変化を示した。これらの成分は黄砂に多量に存在するため、大陸からの影響が予想される。

山岳地帯の大気中には硫酸ミストが多量に存在していると推定される。石英ろ紙上に捕集された NO_3^- 、 Cl^- 濃度が低い(図7)のは、石英ろ紙に捕集されたこれらの成分が硫酸ミストにより揮散するのが主な原因と考えられる。アルカリろ紙に捕集される NO_3^- 、 Cl^- のすべてが硫酸ミストにより揮散したと仮定すると、硫酸ミストは全 SO_4^{2-} の40%程度(図9の破線の右側)に相当した。この多量の硫酸ミストは混合層上層において光化学反応により生成し、 NH_4^+ や Ca^{2+} などの中和成

分が少ないため酸の状態で輸送されてきたと考えられる。

八方尾根における全降水物の降水量、pH、成分別降下量の経月変化を図10に示す。pHは平均5.1(4.61~5.87)であった。pHの経月変化は、1992年の春季に特徴的に認められるように、春季に高くなる傾向があった。これは春季に多量に輸送される黄砂中のCa²⁺により中和されるためと考えられ、降水物中のCa²⁺も春季に増加した。図11に黄砂時期の3、4月および夏季(5~9月)の成分組成(当量単位)を示す。春季は主に人為起源によるNO₃⁻、SO₄²⁻の約50%をCa²⁺が中和していた。この割合は夏季(約15%)に比べかなり高く、その差35%が黄砂中のCa²⁺によると推定できる。これより、黄砂は春季の酸性雨の中和に果たす役割は大きいと考えられる。図12に酸性物質の降下量を示す。八方尾根におけるnss-SO₄²⁻の降下量は長野の2倍程度もあり、またNO₃⁻の降下量も大きく、清浄地域と考えられている山岳地域にも、多量の酸性物質が降下していることが判明した。

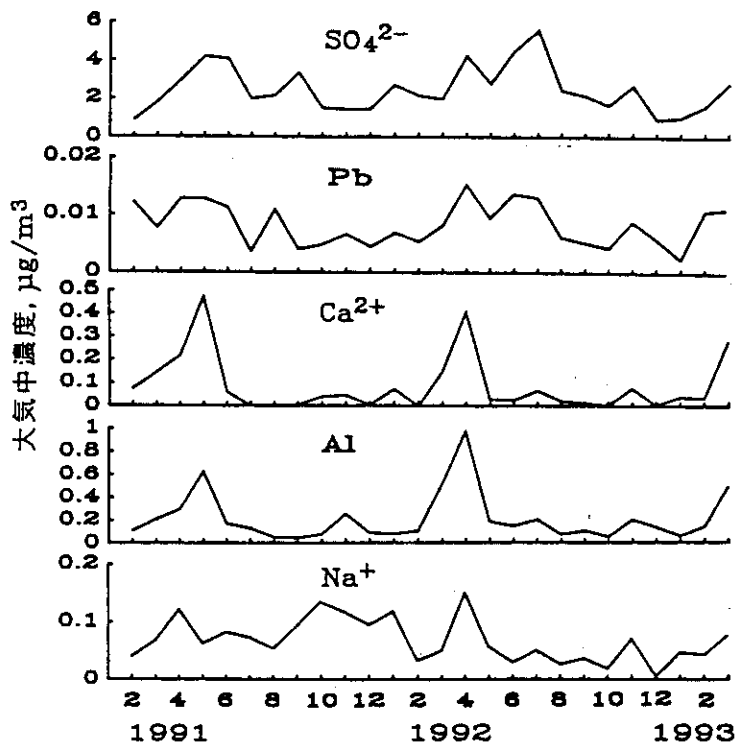


図8 粒子状物質濃度の経月変化

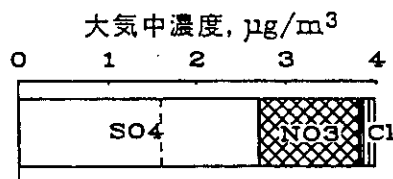


図9 酸性成分の組成

1992年4月~1993年3月平均

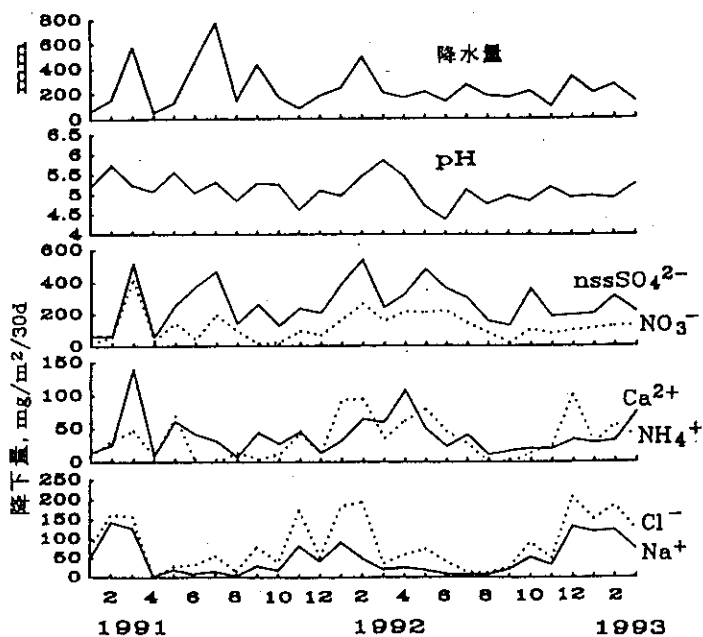


図10 成分別全降下量の経月変化

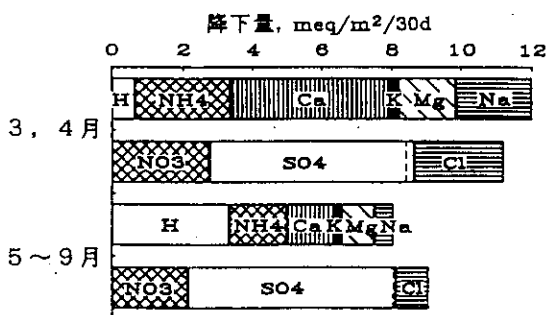


図11 全降水物の成分組成

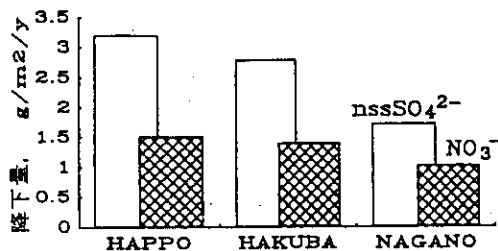


図12 酸性成分の降下量

(4) 青森県（八甲田山）での観測

青森県内4カ所（鱒ヶ沢、八甲田山、センター、六ヶ所）での通年の雨水観測によるとpHの年平均値は、それぞれ、4.75、4.96、4.89、4.65であり西海岸側が低く市街地が高かった。pHの経月変化を見ると、3月に極大値を示すが、これはnss-Ca²⁺濃度のピークとも一致しており、市街地ほど高いことから道路粉塵の影響である。nss-SO₄²⁻の月平均濃度の経月変化では図13に示したように、センターを除く3地点の清浄地域では、濃度変化がよく一致していた。特に、nss-SO₄²⁻は夏季に低く、北西季節風が卓越する冬季に高い傾向がみられ、西海岸に面する鱒ヶ沢でも他の地点と同程度のnss-SO₄²⁻濃度を示すことから大陸からの影響が示唆された。

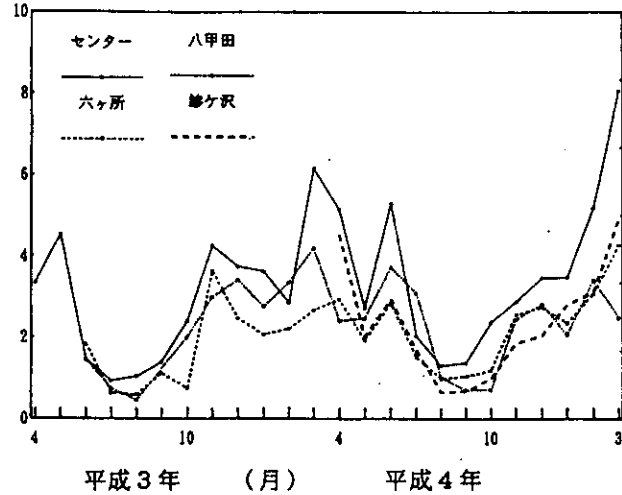


図13 青森県内におけるnss-SO₄²⁻の月別平均濃度変化(µg/ml)

4. まとめ

沖縄では、O₃濃度は秋から冬にかけて比較的高くなる傾向が見られ、春先の3月頃には一時僅かに減少するが、初夏の5月に最大濃度が観測され、海洋性気団が強く張り出す7~8月にかけて最も低くなる季節変動がみられた。山岳地帯では成層圏オゾンの降下および広域的な光化学反応により、春先にO₃濃度が高くなった。隠岐島における流跡線解析によると、ロシアを含めて大陸側からは、冬期には80-90%の頻度で春期には50-60%、夏期には30-40%の頻度で気流が影響していることがわかる。山岳地帯では粒子状物質の主成分は硫酸塩であり、おもに硫酸ミストとして存在する。山岳の八方での降下物量は都市部の長野市と同等であった。青森県における酸性降下物の観測では大陸からの影響が示唆された。

5. 本研究により得られた成果

- (1) 海洋性気団におおわれる地点ではO₃濃度が低くなり、山岳地帯では春先にO₃濃度が高くなることを明らかにした。
- (2) 隠岐島、山岳の八方尾根、青森地方で大陸からの大気汚染物質の飛来の状況証拠を得た。
- (3) 隠岐島での非海塩硫酸塩(nss-SO₄²⁻)濃度が経年的に増加していることを明らかにした。
- (4) 山岳地帯でも酸性物質の降下量が都市部と同等であることを明らかにした。

国際共同研究等の状況

「東アジアにおける酸性雨モニタリングとSO₂、NO_xのエミッション・インベントリー手法の統一に関する国際ワークショップ」を1993年1月27~29日に国立環境研究所で開催し、中国、台湾、韓国、カナダよりの研究者の参加があった。今後も情報交換を密にするために「東アジアの酸性降雨ネットワークのためのアドホック作業部会」が設立され、定期的にワークショップを開催することが確認された。

研究発表の状況

論文

- 1) Toshiichi Okita, Kentaro Murano, Mitsuhiro Matsumoto, Tsugumu Totsuka, Determination of Dry Deposition Velocities to Forest Canopy from Measurements of Throughfall, Stem flow and the Vertical Distribution of Aerosol and Gaseous Species, Environ. Sci., 2, 103-111, 1993

講演

- 1) 及川紀久雄、村野健太郎、阿部帥男、和田健一、猪俣保、I Cを組み合わせた酸性雨自動採取分析装置の開発(第2報)、第33回大気汚染学会(大阪)(1992年12月)
- 2) 早狩進、村野健太郎、溝口次夫、他、山岳地帯における酸性降下物の広域モニタリングの研究、第33回大気汚染学会(大阪)(1992年12月)
- 3) 薩摩林光、内田英夫、鹿角孝夫、佐々木一敏、鹿野正明、太田宗康、村野健太郎、他、山岳地帯における高濃度オゾンと二次粒子、第33回大気汚染学会(大阪)(1992年12月)
- 4) 鹿野正明、薩摩林光、鹿角孝夫、佐々木一敏、太田宗康、村野健太郎、他、山岳地帯における降水成分の特徴及び汚染物質の除去、第33回大気汚染学会(大阪)(1992年12月)
- 5) 村野健太郎、畠山史郎、向井人史、西川雅高、秋元肇、溝口次夫、金城義勝、薩摩林光、福崎紀夫、田中茂、地上強化観測の概要とオゾン、粒子状物質濃度、第33回大気汚染学会(大阪)(1992年12月)
- 6) 向井人史、林田佐智子、土器屋由紀子、隠岐島における粉じんのモニタリングと流跡線解析、第33回大気汚染学会(大阪)(1992年12月)
- 7) 安念清、大西勝典、坂森重治、早狩進、松尾章、佐々木一敏、福崎紀夫、清水源治、久米一成、土器屋由紀子、丸田恵美子、村野健太郎、畠山史郎、山岳地帯における酸性降下物の広域モニタリングの研究、第34回大気汚染学会(千葉)(1993年12月)
- 8) 薩摩林光、佐々木一敏、内田英夫、鹿角孝男、鹿野正明、太田宗康、村野健太郎、畠山史郎、'92 I G A C調査(11) -中部山岳地域における大気中酸性物質の挙動-、第34回大気汚染学会(千葉)(1993年12月)
- 9) 佐々木一敏、薩摩林光、村野健太郎、溝口次夫、'92 I G A C調査(12) 内陸地域における大気中P A N濃度、第34回大気汚染学会、(千葉)(1993年12月)
- 10) 鹿野正明、薩摩林光、内田英夫、鹿角孝男、佐々木一敏、太田宗康、溝口次夫、村野健太郎、畠山史郎、向井人史、西川雅高、植田洋匡、'92 I G A C調査(13) -中部山岳地域における降水成分と粒子状物質の経月変化-、第34回大気汚染学会(千葉)(1992年12月)
- 11) 金城義勝、比嘉尚成、与儀和夫、村野健太郎、畠山史郎、溝口次夫、秋元肇、'92 I G A C調査(12) -沖縄・辺戸のオゾン濃度について-、第34回大気汚染学会(千葉)(1993年12月)
- 12) 及川紀久雄、村野健太郎、榎本保典、和田健一、猪俣保、I Cを組み合わせた酸性雨自動採取分析装置の開発(第3報)、第34回大気汚染学会(千葉)(1993年12月)
- 13) 及川紀久雄、村野健太郎、猪俣保、和田健一、榎本保典、I Cを組み合わせた酸性自動採取分析装置の開発(第4報) -酸性雪の気象学的考察-、第34回大気汚染学会(千葉)(1993年)

12月)

- 14) 渡辺竜馬、東野晴行、池田有光、村野健太郎、畠山史郎、松本光弘、赤城山におけるフィールド調査と解析(2) - 霧水の成分特性に関する考察 -、第34回大気汚染学会(千葉)(1993年12月)
- 15) 東野晴行、渡辺竜馬、安田龍介、池田有光、村野健太郎、畠山史郎、赤城山におけるフィールド調査と解析(3) - 輸送過程に関する考察 -、第34回大気汚染学会(千葉)(1993年12月)
- 16) 村野健太郎、畠山史郎、溝口次夫、他、久芳奈遠美、岡田誠、アンモニア発生フラックスマップの作成(1)、第34回大気汚染学会(千葉)(1993年12月)