

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

(2) 航空機、船舶等を用いる酸性、酸化性物質の動態解明のための国際共同観測

① IGAC計画に基づく航空機等を使用した国際共同観測

研究代表者 国立環境研究所 畠山 史郎

環境庁 国立環境研究所

地球環境研究グループ	酸性雨研究チーム	村野健太郎・畠山史郎
	温暖化現象解明研究チーム	向井人史
大気圏環境部	大気反応研究室	福山 力・酒巻史郎
地域環境研究グループ	有害廃棄物対策研究チーム	西川雅高
(委託先)	慶応義塾大学	田中 茂
	東京水産大学	大槻 晃 (平成5、6年度)
	大阪府立大学	坂東 博 (平成7年度)

平成5-7年度合計予算額 86,321千円
(平成7年度予算額 27,347千円)

[要旨] アジア地域は今後も人口増加と工業の発展により大気汚染物質の排出量が増加し続けるものと考えられる。その結果我国には今後大量の酸性物質が降下するものと懸念される。そのような状況を未然に防止するためには、大気環境の現状を科学的データに基づいて把握し、将来を予測して有効な対策を立てることが必要である。このような観点から、本研究ではIGAC/APAREプログラムに基づいて、PEACAMPOTと名付けた航空機調査を、韓国、中国を含めた国際共同観測として行った。観測の対象領域は、大陸と我が国の間の海洋(日本海、東シナ海、黄海)上空である。オゾン、SO₂、NO_x、エアロゾル、PAN、酸性ガス等を主要な観測対象とし、観測データと、流跡線解析を組み合わせて、酸性雨原因物質の輸送過程、気塊の流跡による我が国に到達する汚染物質の濃度の差、我が国周辺における大気汚染物質の空間分布等を明らかにした。

[キーワード] IGAC、航空機調査、東シナ海、日本海、SO₂、NO_x

1. 序

アジア大陸には韓国、中国をはじめとする新興工業国が多数存在し、工業の発展とともに、大気汚染物質の排出は年々飛躍的に増大している。偏西風の風下に位置する我が国には、当然これらの多量の汚染物質が飛来し、様々な影響を与えるものと考えられるが、汚染物質の発生、移流・変質、沈着、影響の各段階を科学的に解明し、効率的な対策をとることが必要である。

本研究では平成3年度より、IGAC計画(国際地球規模大気化学計画)に基づき、PEACAMPOTプログラム(太平洋上の対流圏大気に対する東アジアの大陸性気塊の影響)と名付けた航空機調査を、韓国、中国を含めた国際共同観測として行っている。平成5~7年度は表記地球環境研究総合推進費のテーマにより、観測領域を、図1~3の日本海(以下JSと略記)、黄海(以下

YS) および東シナ海 (以下 ECS) の3領域に設定した。

平成5年度は(図1)前期地球環境研究総合推進費テーマ「東アジアにおける大気動態解明のための航空機等を用いた観測に関する研究」に基づく航空機観測によって、隠岐島西方の日本海海上で非常に高濃度のSO₂が観測された^{1,2)}のを受けて、朝鮮半島の周辺において、韓国及び中国の影響を明らかにする目的で行った。西部日本海、黄海、および、九州西方の東シナ海上空で観測を行ったが、韓国済州島に着陸してここから黄海上空の大気汚染質の高度分布を初めて測定したのは特筆すべきことである。

平成6年度は(図2)大陸からの汚染質の飛来による生態系への影響が懸念され、本地球環境研究総合推進費のC-2の研究においても重要なフィールドとしてとらえられている屋久島の周辺に設定した。屋久島ではC-2の研究チームによって動植物、河川水、土壌などに関する調査が進められており、航空機および地上の観測によって大気汚染物質の濃度や輸送の状況が明らかになれば、生態系への影響の研究に対しても資するところが大きいものと期待される。このため、屋久島西方の東シナ海上空および九州と屋久島の間の大隅海峡上空において、汚染質の空間分布を求めることを目的にした。

平成7年度は(図3)冬季の北部日本海上空を対象として、アジア大陸北部の発生源の影響が北西季節風に乗ってどのように現れるかを解明することを目的とした。冬の北部日本海上空は北西の季節風による筋状の雲が常にかかり、観測はかなり困難なものであった。

前期課題及び本研究の課題によって行われた一連の観測により、日本海北部～西部、黄海、東シナ海北東部の海域上空が網羅され、アジア大陸と我が国の間の大部分の海洋上空での大気汚染物質の濃度に関するデータが得られたことになる。

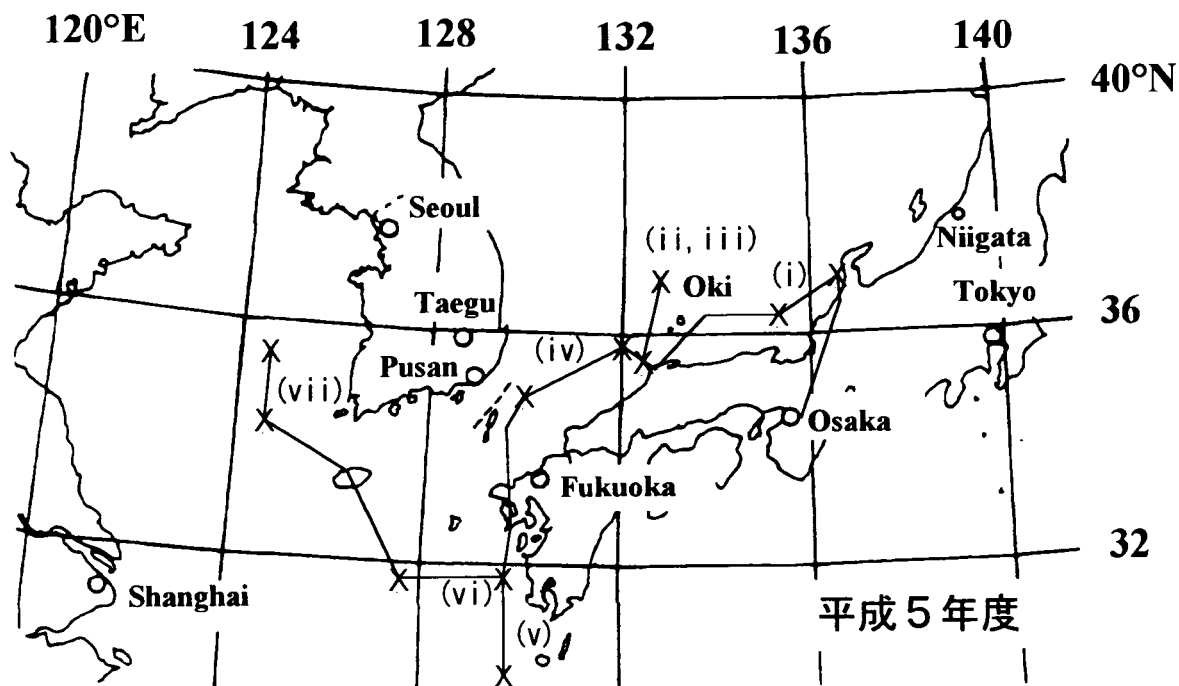


図1：平成5年度航空機観測の飛行ルート

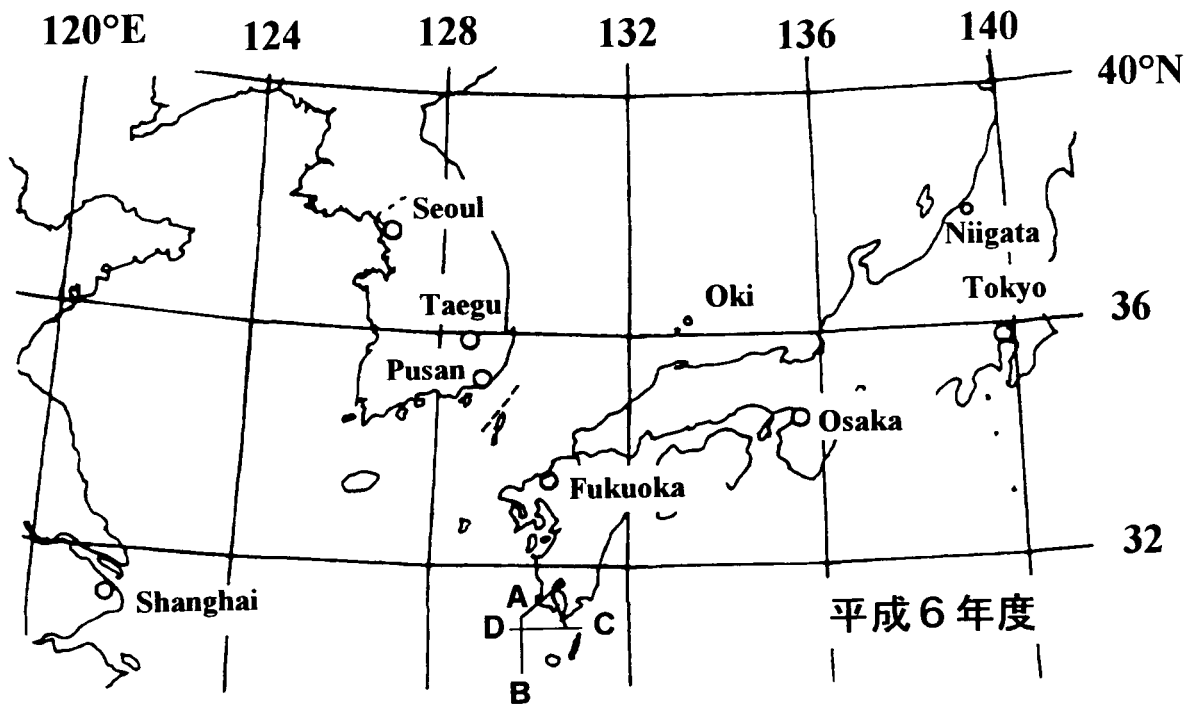


図2：平成6年度航空機観測の飛行ルート

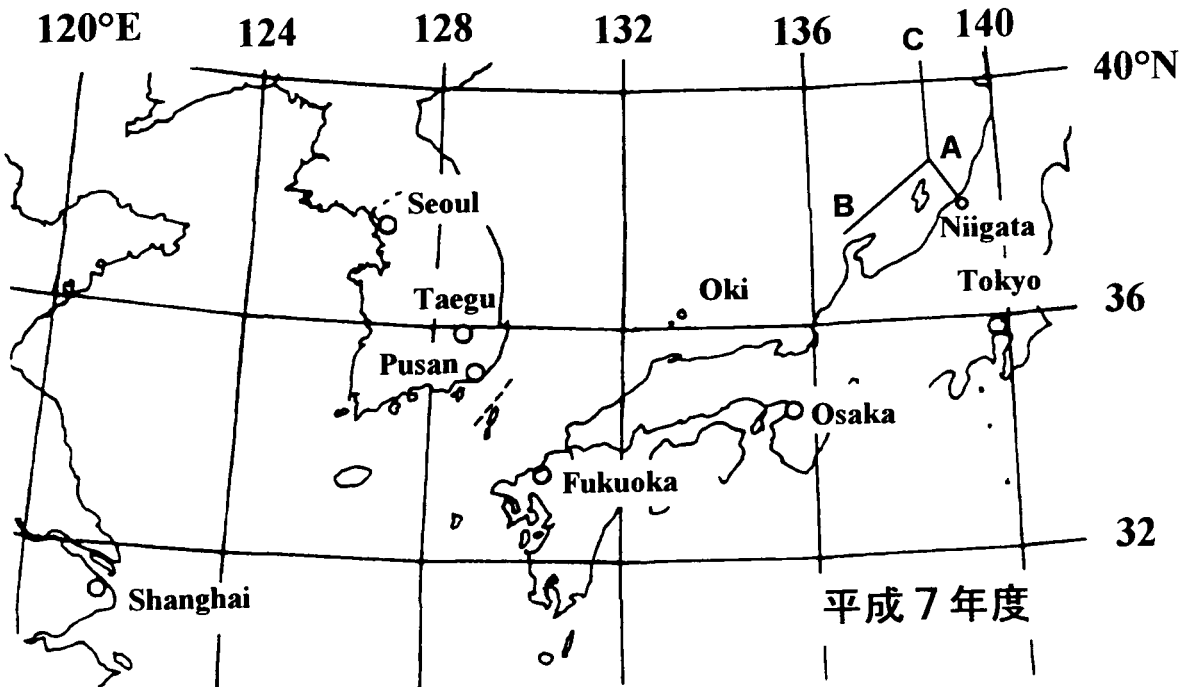


図3：平成7年度航空機観測の飛行ルート

2. 研究方法 (航空機観測の概要)

航空機観測において測定ないしサンプリングされた汚染質は表1の通りである。

表1：測定項目、測定手法、および測定担当者

測定項目	測定手法	測定担当者(研究機関)
SO ₂	パルス蛍光法	畠山史郎(国立環境研究所)
オゾン	紫外線吸収法	同上
NO _x	ゾン化学発光法	坂東博(大阪府立大)
PAN	低温濃縮捕集法	渡辺征夫(国立公衆衛生院)
炭化水素	真空容器捕集法	酒巻史郎(国立環境研究所)
アルデヒド、有機酸	拡散スクラバー法	田中茂(慶応義塾大学)
COS, DMS	低温カラム濃縮法	同上
無機エアロゾル	ハイボリューム・サンプラー	向井人史、村野健太郎(国環研)
エアロゾル個数濃度	パーティクルカウンター	大和政彦(群馬大学)

観測飛行に用いた飛行機は平成5、7年度がセスナ404型機、平成6年度がマーリンIV型機でいずれも昭和航空(株)よりチャーターした。前者はレシプロ・エンジンの双発機で、ノーズ部分と副操縦者席の窓にサンプル空気取り入れ口を取り付け、ノーズから取り入れた空気はガラス製のマニホールドを通して、SO₂計、オゾン計、PAN採取器等に導入した。副操縦者席の窓から取り入れた空気はNO_x計およびエアロゾルサンプラーにそれぞれ直接導入した。後者はターボプロップの双発機で、操縦席後方の右側窓にサンプル空気取り入れ口を設置した。サンプル空気の分配法はセスナ404の場合と同じである。

観測は高度約11,000フィート(3,300m)~1,500フィート(450m)の間を通常の場合4高度に分け、一定高度を約30分間飛んで高度分布測定を行った。

測定に用いた計測機器は、SO₂計がサーモエレクトロン社のモデル43S、オゾン計が同モデル49、NO_x計が同モデル42Sである。PAN採取装置についてはC-1(1)②で報告されている。拡散スクラバーについては後述する。エアロゾルは紀本電子製のハイボリューム・テープ式エアロゾルサンプラーを用いて約20分間隔で捕集した。オゾン、NO_x、SO₂の連続測器の出力、高度計、温度計、湿度計、およびハイボリュームサンプラーの流量データはTEAC社製DR-F1型データロガーに取り込み、手製のプログラムで読みとって、後の解析に用いた。

流跡線の解析は林田ら³⁾の基本プログラムに若干の改良を加えたものを用いた。時間方向には直線内挿、空間的には二次元の重み付け内挿を行った。計算は15分間隔で進めているが、出発点と第一次推定点との中点の風ベクトルを最終的に用いて次の一を求めている。計算に用いたデータは気象庁の客観解析データで、毎日00Z、12Zの2回のデータが1.875度の講師間隔で与えられる。領域は全球、レベルは地表、1000、850、700、500、400、300、250、200、150、100、70、50、30、20、10hPaである。

3. 結果と考察

[1] SO₂と非海塩性硫酸塩 (nss-SO₄²⁻) の観測

(1) 序

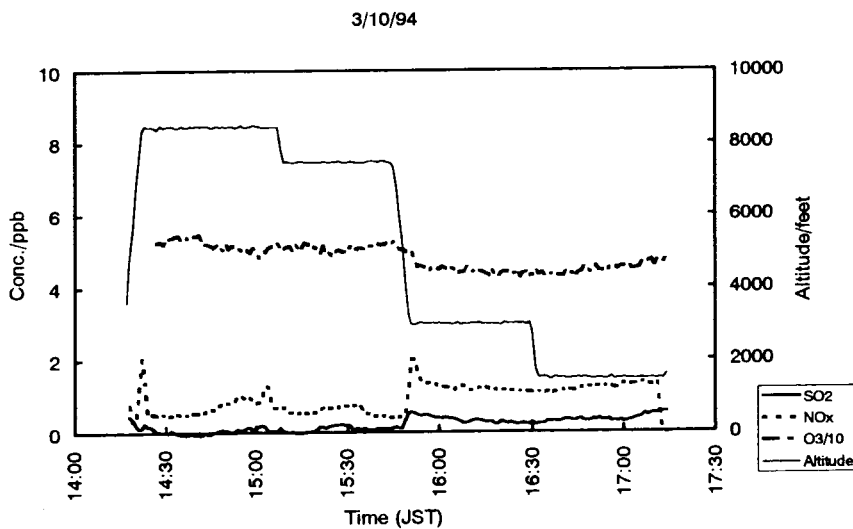
SO₂ は酸性雨の中の硫酸の原因物質として極めて重要である。日本国内では、厳しい排出規制があり、有効な排出削減対策がとられたことにより、その放出量はかなり少なくなったが、秋元ら⁴⁾の報告でも示されたように、東アジア地域、特に中国と韓国は大規模な発生源である。今後これらの地域での排出量が増加するものと見積もられている⁵⁾ことを考えると、将来我が国においても顕在化する可能性のある酸性雨の影響を最小限に食い止めるためには、現状を把握し、将来を予測して、有効な対策を提言する必要がある。

SO₂ はその重要性に比較して、これまで国境を越えた輸送の状況の把握を行った例がほとんどなく、都市近郊のローカルな汚染の状況を監視するための施設を除くと、大陸規模の汚染質の移流・拡散を視野に入れた地上観測施設としては環境庁がいくつかの島嶼に設置した酸性雨自動測定局しかないと言ってよい。SO₂ は比較的寿命が短いので、空間分解能、時間分解能をあげた測定が、海上においても是非必要である。我々はすでに前期地球環境研究総合推進費テーマ「東アジアにおける大気動態解明のための航空機等を用いた観測に関する研究」に基づく航空機観測によって隠岐島西方の日本海上空において高濃度のSO₂ を観測し、大陸の影響、特に距離的に近い韓国の影響が大きいものと指摘した。²⁾より大規模な発生源である中国の影響や、北方のロシアの影響はどうなのか興味を持たれるところである。

(2) 結果と考察

①平成5年度の観測

平成5年度は図1に示したように主要な観測飛行としては、7回の観測を行い、日本海、東シ



ナ海、及び黄海上空を飛行した。特に興味深いのは3月10日の(iii)の観測、3月11日の(iv)の観測、3月13日の(v)の観測、および3月15日の(vii)の観測である。

(iii)のフライトコースは平成4年度に海上において10ppbに達する高濃度のSO₂ が観測されたコースとほとんど同じである。しかし図4に示したように、観測されたSO₂ の濃度は非常に低かった。捕

図4：平成6年3月10日の日本海上空におけるオゾン、NOx、SO₂の濃度

捉された気塊の流跡線を計算してみると図5のようになり、いずれの高度においても韓国の大規模発生源の上空を経由していない。また中国の発生源からはかなり距離があり到達までにかかなり長い時間が経過している。

これらの理由により、前年度高濃度が観測されたのとはほとんど同じコースでありながら、対照的に非常に低濃度のSO₂が観測されたものと考えられる。

(iii)の場合とは対照的に、3月11日のフライト(iv)では図6に示すように高濃度のSO₂のピークが何本も観測された。流跡線の解析からも、捕らえられた気塊が韓国のソウルやウルサンという大規模発生源の上空を通過してきていることが明らかである。韓国から我が国へは北西の風に乗って汚染質が輸送されているものと考えられるが、平成4年度の観測においてはこの気流に直行する形で観測を行い、非常に高濃度のSO₂を観測した。一方、本年度の観測では気流に沿うような方向で観測を行い、汚染気塊の広がりや蛇行に応じて高濃度のピークが何本も観測されたものと考えられる。

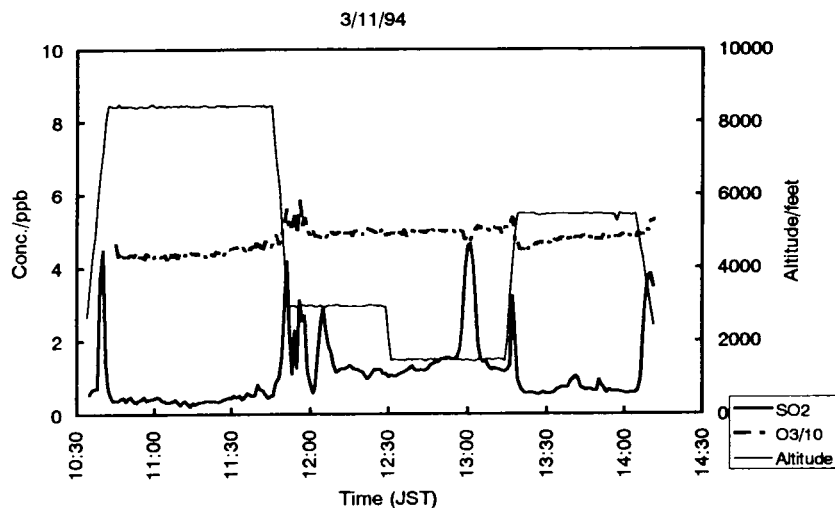


図6：平成6年3月11日の日本海上空におけるオゾン、SO₂の濃度

東岸で高いと言うことはSO₂の発生源という観点で見ると、我が国に及ぼす影響は韓国が大きいと言うことができよう。

②平成6年度の観測

平成6年度は屋久島をターゲットに、その西側及び北側の海洋上空で観測を行った。その結果、屋久島西方の東シナ海上空においては、SO₂の濃度は非常に低く、2回の観測とも概ね0.5ppb以下であった。(図8参照)流跡線を見るといずれも気塊は中国から飛来しているが、観測地点に到達するまでに海上で長時間経過しており、寿命の短いSO₂が変質、または除去されたものと考えられる。屋久島北方大隅海峡上空でも、SO₂の濃度は概ね低かったが、観測空域の東端において図9に示すような非常に高濃度のSO₂が観測された。これは桜島からの噴煙を捕らえたものと

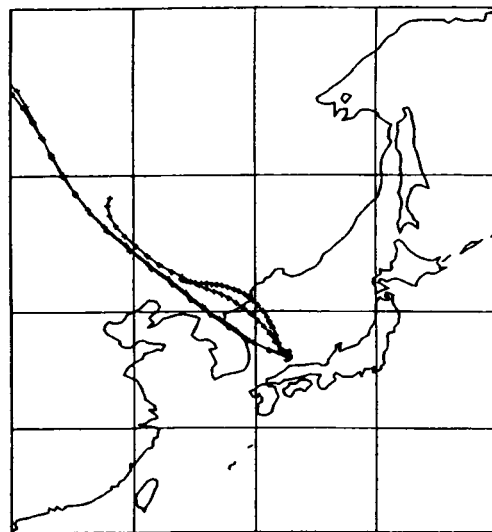


図5：3月10日日本海上空で捕らえられた気塊の流跡線

(iii)では上空においてオゾン濃度が高いのに比較して(iv)では低空の方がオゾン濃度が高くなっていることも、近傍の大規模発生源からの移流の影響を示唆しているものである。

韓国西方の黄海上空では、図7に示すように、上記のような高濃度ピークは見られなかった。観測日が同一ではないので単純な比較はできないが、韓国の西岸でSO₂が低く、

思われる。その根拠としては、高度1500フィート（約450m）よりも3000フィート（約900m）にお

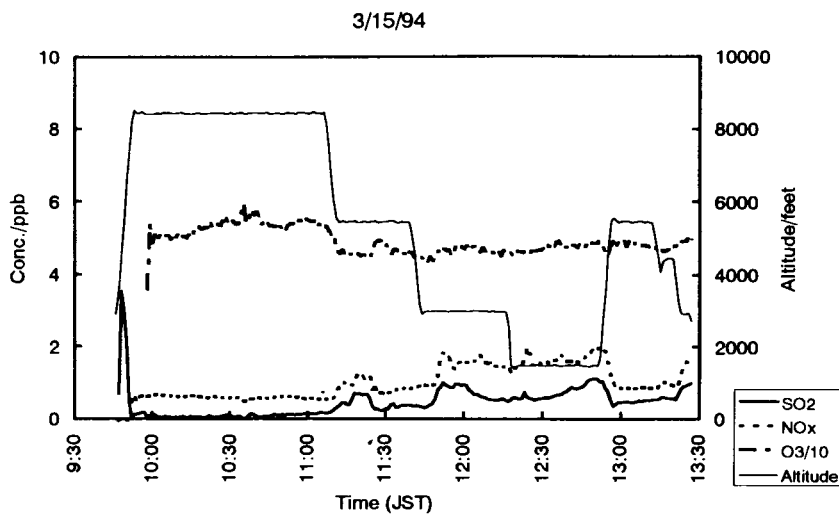


図7：平成6年3月15日の黄海上空におけるオゾン、NOx、SO₂の濃度

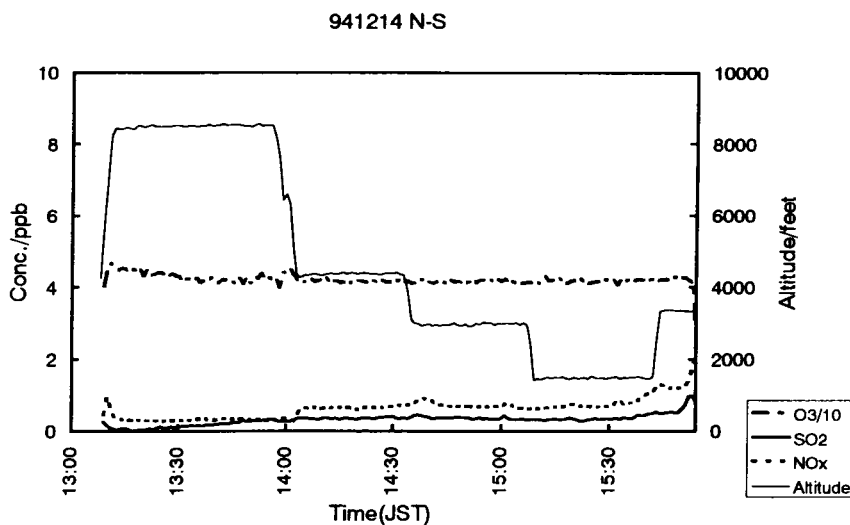


図8：平成6年12月14日屋久島西方沖東シナ海上空におけるオゾン、NOx、SO₂の濃度

SO₂も低いながら、概ねNOxのピークに一致するところでピークを示している。オゾンもNOxに対して逆相関を示しており、こちらもローカルな汚染を示唆している。

一方、冬型の気圧配置が安定した後半の西行き及び北行きでは、北西の季節風が卓越した。北東部日本海の北西側風上はロシア領となり、大規模な発生源がない。このため図11に見られるように、SO₂の濃度は非常に低いものとなっている。

④nss-SO₄²⁻とSO₂の比

SO₂は大気中の寿命が約1日と比較的短いのであまり長距離には輸送されない。しかしこれが酸化されて硫酸ないしはその塩となると、微小な粒子となるためかなり寿命が長くなり、長距

ける濃度の方が高いこと（桜島の標高は1117m）、鹿児島の上陸発生源の影響を受けたと思われるNOxのピークよりSO₂のピークが東より出ること、などである。

③平成7年度の観測

平成7年度は新潟を中心に、11月下旬に北東部日本海上空で観測を行った。この季節の北部日本海は主に冬型の気圧配置となり、海上には季節風による筋状の雲が発生して、航空機による観測には困難な状況であった。

佐渡沖から能登半島沖及び秋田沖にそれぞれ2回ずつ観測飛行を行った。前半の西行き及び北行きは移動性高気圧に覆われて南西系の風が卓越していたため、日本本土のローカルな汚染が捕らえられたものと思われる。図10は能登沖までの西行きの時の観測結果であるがNOx濃度が時おり2ppbを越えるなど、かなり高く、

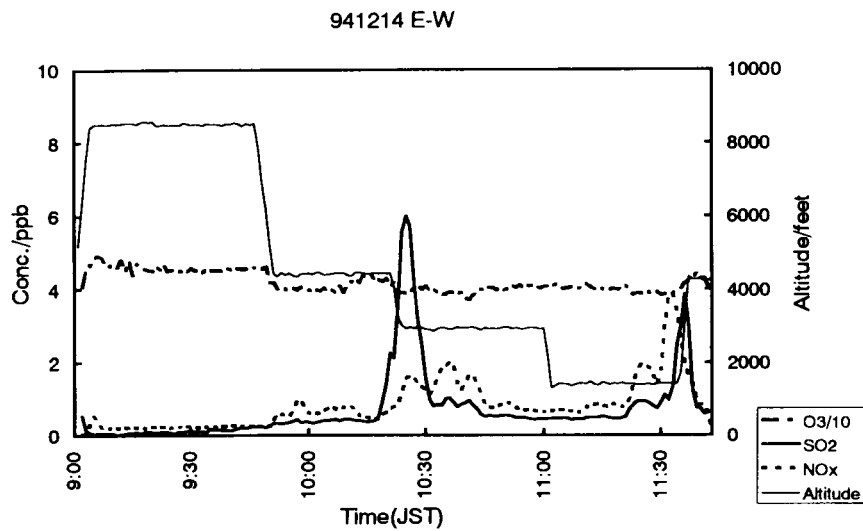


図9：平成6年12月14日屋久島北方大隅海峡上空におけるオゾン、NOx、SO₂の濃度

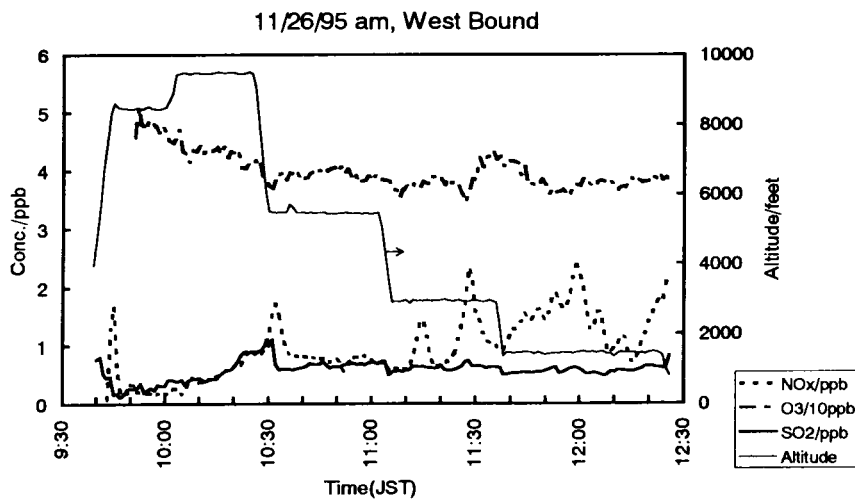


図10：平成7年11月26日佐渡ー能登沖日本海上空におけるオゾン、NOx、SO₂の濃度

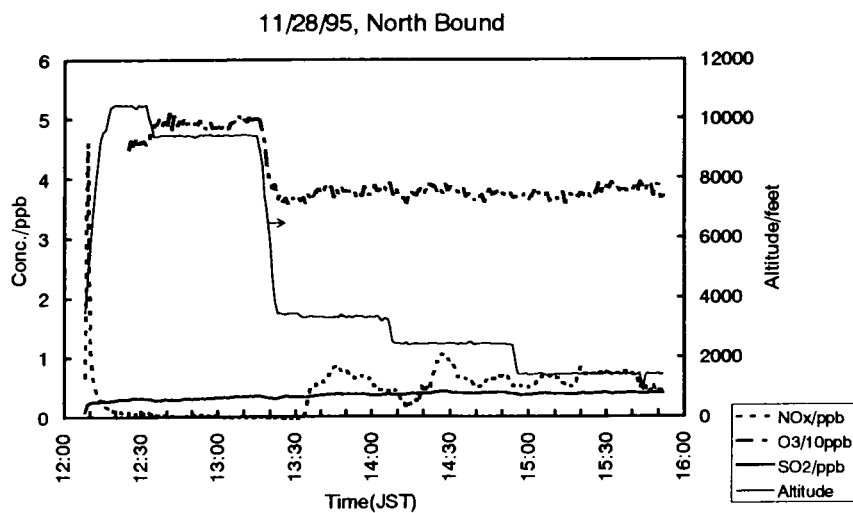


図11：平成7年11月28日佐渡ー秋田沖日本海上空におけるオゾン、NOx、SO₂の濃度

離に輸送される。したがって、 nss-SO_4^{2-} と SO_2 の濃度比が、捕らえられた気塊が長距離輸送されてきたものか、近隣のローカルな汚染の影響を強く受けているものかを示すよい指標となる。

本研究における一連の観測においても、 SO_4/SO_2 比から推測される長距離輸送の程度は、上記したような、流跡線の解析で得られる汚染質の起源とほぼ一致する。1500m以下の境界層内では一般に東シナ海において SO_4/SO_2 比が1~1.5と高く、西部日本海ではほぼ0.5以下であった。ただし桜島の噴煙の影響を直接受けたと見られる気塊ではこの比が低く、また西部日本海でも、平成6年3月10日のように、捕らえられた気塊がロシアに由来していると見られる時には高い値を示した。

これらを総合すると、アジア大陸と我が国の間の海洋上空では、韓国の影響を受けたときに高濃度の SO_2 が観測されること、中国の影響を受けた気塊では一般に SO_2 の濃度は低く、硫酸塩粒子の濃度が高くなること、ロシア領にあたるアジア大陸北東部は SO_2 の発生源としては非常に影響が小さいこと、等が結論される。

[2] 窒素酸化物の分布

(1) 序

近年の産業・経済活動の増大と地域的な広がり、大気環境の面で従来の都市域における光化学スモッグのような局所的大気汚染現象だけでなく、いわゆるバックグラウンド大気に対しても影響を与え始めており、地球規模で大気の酸性度の増加・対流圏オゾンの増加・大気の酸化能変化、といった大気の化学的性質に変化を及ぼし始めていることが明らかにされつつある。この節では対流圏における大気光酸化反応や対流圏オゾン生成の支配因子として、また大気の酸性化の一因である大気中硝酸の原因物質として重要な窒素酸化物に関して、上記プログラムで平成3年から平成7年にかけて実施された航空機観測の結果を基に日本周辺海洋上における濃度の空間分布の特徴について紹介する。

(2) 測定法および観測

窒素酸化物の測定は、市販の NO_2 化学発光法による窒素酸化物分析計(サーモエレクトロン社製 Model 42S)を航空機観測用に改良し、航空機に搭載して行った。

主な改良点として、1)質量流量計による試料空気導入量の制御、2)化学発光用オゾンの発生法変更、3)発光反応槽内圧力の低減、を行った。この改良によって窒素酸化物の検出限界として信号の積算時間100秒で約20pptを得た。本分析計では窒素酸化物として NO 以外に、 320°C に保持された Mo-Conveter における還元反応で NO に還元される物質(以降 NOx^* と記述する。 $\text{NOx}^* = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{PAN} + \text{HONO} + \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{HNO}_3 + \text{有機硝酸塩})$)を分けて分析する。実際の観測では、30秒間に各10秒ずつ NO 、 NOx^* 、ブランク信号を測定し、各成分の2分間分の移動平均をとって測定値とした。

(3) 結果および考察

NOx^* について全データを1つのグラフにまとめたものが図12である。ただし、ここでは同一高度における一連の観測データの場合であっても、同時に観測されている NOx^* 以外の大気微量成分の濃度や気温・湿度等の観測結果から、明らかに異なる気塊を捉えたと判断できる場合は別の測定データとして取り扱っている。平成3年10月及び平成6年3月の東シナ海(ECS)海洋上における6つの観測を除いて全体としても、高度と共に濃度が減少する傾向が明らかである。特に、

5,000 フィート付近を境にしてそれより高い高度ではほぼ 1 ppb 以下の濃度で一定しているが、低い高度では 1 ppb以上の濃度を示しその分布の幅が広い。観測時に雲が存在する場合、多くは 6,000フィート付近が雲底高度となっており、それより下の境界層内での発生源からの窒素酸化

NOx* vs. Altitude in PEACAMPOT-Aircraft Obsv.91-95

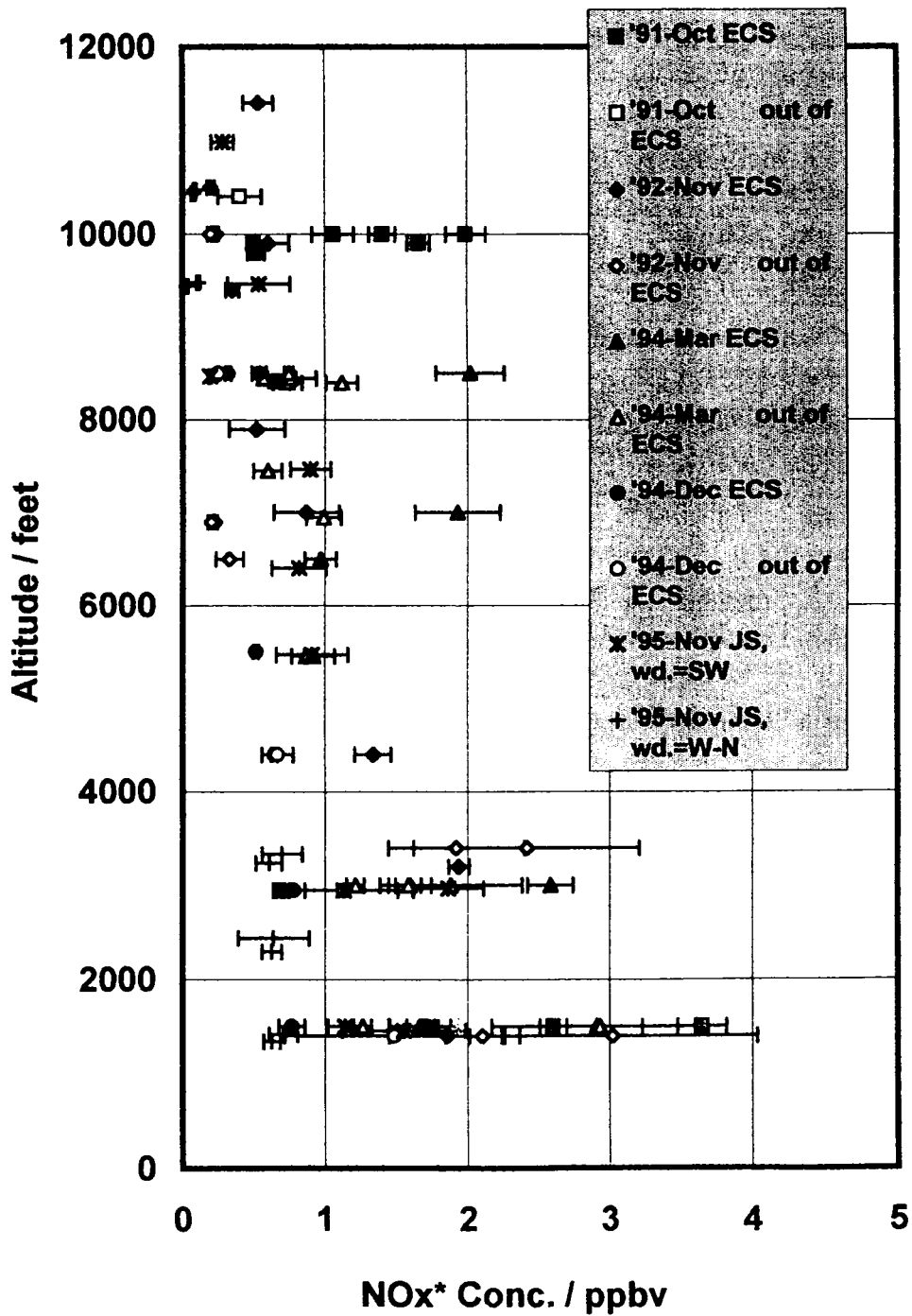


図12：平成3年～平成7年の航空機観測で測定されたNOx*濃度の高度分布

物が直接移流・混合されて分布していることが、この高濃度の分布とバラツキの大きな原因となっていると思われる。

図12から日本周辺海洋上の大気（即ち西部太平洋の大陸縁辺海洋上の大気とみなせると考えているが）の窒素酸化物濃度について以下の特徴を挙げることができる。

- 1)約5,000 フィート以上の自由対流圏のNO_x*濃度は0.2～1 ppbで、ほぼ一様な分布をしている。
- 2)境界層内では1～4 ppb程度で場所や時間により分布に大きな開きが見られる。
- 3)自由対流圏高度で、1 ppb を越す濃度が観測される場合があるが、それらはいずれも東シナ海海洋上においてであった。
- 4)境界層内、自由対流圏を問わず、NO_x*の高濃度エピソードは東シナ海における観測時に見られた。

1)、2)については、西部太平洋の沖合い遠方や中部太平洋域での窒素酸化物に関する名古屋大近藤らの観測結果（大陸性気塊:約0.4～0.55 ppb/3～0.5km高度、海洋性気塊:約0.2～0.25 ppb/2～2.5km）と比較すると、今回我々が観測を行った領域の大気中では自由対流圏中のNO_x*濃度は近藤らが大陸性気塊中で観測したNO_y濃度に近いか少し高い値となっている。これらのデータは西部太平洋上の大気、とりわけ大陸縁辺海洋上の大気が東アジア地域から放出される窒素酸化物に汚染されていることを示している。

人為活動に伴う汚染物質の大気への放出が地球規模の大気化学的変質をもたらすメカニズムを解明する上で、今後その重要性が増してくると考えられる、境界層間の物質輸送のメカニズムを明らかにするためには、本研究の航空機観測で得られた結果も含めて様々な観測事例に関する流跡線解析やモデル・シミュレーションを援用した詳細な解析が必要であろう。

[3] 拡散スクラバー法を用いた大気中微量ガス成分（HCl, HNO₃, SO₂, HCHO, CH₃CHO, H₂O₂）測定

(1) 序

近年、東アジア地域では急速な経済発展に伴い、酸性雨の原因物質となるSO₂、NO_x、HC等の放出量は急増し、今後、更なる増大が見込まれている。そして、日本においては東アジア地域から放出された大気汚染物質の長距離輸送による大気の酸性化と酸性雨問題がますます深刻化することが懸念される。本節においては、平成6年3月7～14日、同12月12～14日、および平成7年11月26～28日の期間、日本海および東シナ海上空において行われた航空機観測での大気中の微量酸性ガス（HCl, HNO₃, SO₂）、アルデヒド（HCHO, CH₃CHO）、および過酸化水素（H₂O₂）のガス成分の濃度レベルと鉛直分布の測定、並びに東アジアを起源とする大気汚染物質の日本への長距離輸送の実態とその動態について報告する。

(2) 測定法と観測

① 拡散スクラバー法による大気中微量ガス成分の測定法の開発

拡散スクラバーとは、ガスと粒子の拡散係数の違いを利用してガス成分を捕集する装置で、多孔質PTFEチューブを内管に、パイレックスガラス管を外管とする二重管から成り、内管と外管の間にガス成分の吸収液を満たしたものである⁶⁾。拡散スクラバーに使用した多孔質PTFEチューブは、表面張力の大きい液体を通過せず、気体は容易に通過させる性質をもつ機能性チューブである。この拡散スクラバーに大気を層流条件下で吸引すると、拡散定数の大きいガス成分は多孔質

PTFEチューブを拡散・透過して外側の吸収液に捕集される。一方、拡散定数の小さいエアロゾル成分は拡散スクラバーに捕集されずに通過する。本研究に使用した拡散スクラバーの有効長は50 cm、多孔質PTFEチューブには外径5 mmφ、内径4 mmφを、パイレックスガラス管には外径9 mmφ、内径6.6 mmφを使用した。また、大気の吸引流速は1.0~2.0 L/minとした。

拡散スクラバーに使用したガス成分の吸収液は純水、DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine)溶液、およびTi-PAR (4-(2-pyridyl-azo)resorcinol)である。そして、酸性ガス成分は純水中にイオン成分として捕集される。アルデヒドはDNPHと反応し、DNPH-Aldehydes誘導体として捕集した。また、 H_2O_2 はTi-PARと反応し、Ti-PAR- H_2O_2 錯体の形態で捕集した。捕集された各種陰イオンは、全量を濃縮カラムで濃縮した後、イオンクロマトグラフィーにより定量した。また、DNPH-Aldehydes誘導体、およびTi-PAR- H_2O_2 錯体を高速液体クロマトグラフィーにより定量した。

②航空機観測方法

機体の最前方右窓に取り付けた採取管と 3/8"テフロン管を通して、大気試料を機内のマニホールドに導入した。そして、マニホールドに接続したテフロン管を介し、3種類の吸収液を備えた拡散スクラバーへ吸引し、大気中の酸性ガス(HCl、 HNO_3 、 SO_2)、アルデヒド(HCHO、 CH_3CHO)、および H_2O_2 を捕集した。図13に大気捕集装置の概略を示した。本装置は、各部に装着した電磁弁のON/OFFをシーケンサーで制御し、①拡散スクラバーによる大気捕集、②大気を捕集した吸収液の試験管への回収、および③拡散スクラバーの洗浄操作を自動的に行った。各観測飛行では1高度につき2試料(1試料のサンプリング時間は15~20分)の捕集を標準的に実施した(平成6年3月では、45分間隔での捕集を行った)。フライト終了後、試料ガス成分を捕集した吸収液試料は、速やかに保冷(1~5℃)して慶応大学理工学部に発送した。各陰イオン成分をイオンクロマトグラフ(IC7000, (YAN))で定量した。また、アルデヒドおよび過酸化水素は高速液体クロマトグラフ(L6000(日立)、LC1050(YAN))で定量した。

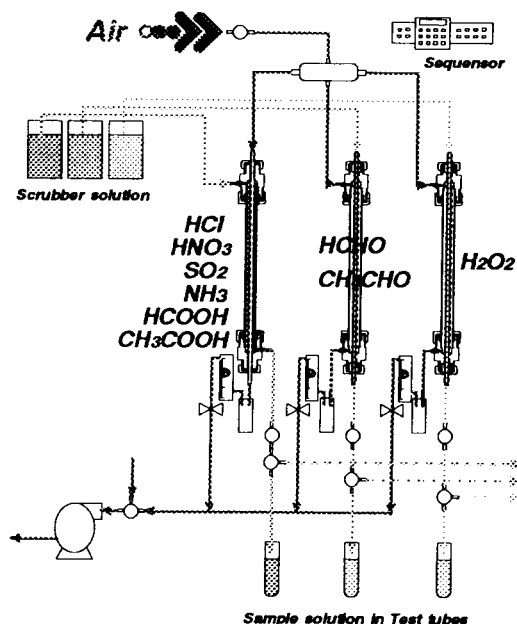


図13：試料採取システム

(3) 結果と考察

平成6年3月、12月、および平成7年11月の航空機観測における大気中の微量酸性ガス(HCl、 HNO_3 、 SO_2)、アルデヒド(HCHO、 CH_3CHO)、および H_2O_2 の濃度レベルを表2に示した。その結果、日本海および東シナ海の上空における各微量ガス成分の濃度は、HCl: 0.01~1.7 (Av.0.17)、 HNO_3 : 0.01~0.52 (Av.0.13)、 SO_2 : 0.07~3.8 (Av.0.59)、HCHO: 0.06~1.5 (Av.0.47)、 CH_3CHO : 0.03~0.94 (Av.0.25)、 H_2O_2 : 0.03~1.64 (0.46) ppbの範囲で推移した。

また、それらガス成分の鉛直分布を図14に示した。その結果、HCl、 HNO_3 、HCHO、 CH_3CHO については、高度の上昇に伴い大気濃度の減少が認められた。一方、 H_2O_2 は高度の上昇に伴い大気濃

表 2 : 航空機観測で測定された微量ガス成分濃度

観測期間	観測領域		HCl	HNO ₃	SO ₂	HCHO	CH ₃ CHO	H ₂ O ₂
平成 6 年 3/7-14	JS ESC YS	Av.	0.19	0.1	0.83	0.53	0.33	
		Std.	0.13	0.11	0.76	0.34	0.17	
		Max.	0.57	0.45	3.84	1.5	0.72	
		Min.	0.03	0.01	0.07	0.09	0.07	
		n	16	19	19	17	15	
平成 6 年 12/12-14	ECS 大隅海峡	Av.	0.26	0.1	0.51	0.33	0.15	0.2
		Std.	0.37	0.06	0.57	0.31	0.2	0.14
		Max.	1.68	0.28	2.77	0.94	0.94	0.44
		Min.	0.08	0.03	0.09	0.06	0.04	0.04
		n	21	24	24	22	21	15
平成 7 年 11/26-28	JS	Av.	0.12	0.15	0.42	0.42	0.22	0.46
		Std.	0.06	0.12	0.2	0.2	0.18	0.35
		Max.	0.27	0.49	0.93	0.88	0.83	1.64
		Min.	0.01	0.01	0.11	0.07	0.03	0.03
		n	30	33	33	30	27	31
全体		Av.	0.17	0.13	0.59	0.47	0.25	0.46
		Std.	0.21	0.11	0.54	0.31	0.19	0.39
		Max.	1.68	0.52	3.84	1.5	0.94	1.64
		Min.	0.01	0.01	0.07	0.06	0.03	0.03
		n	81	83	95	91	84	57

度は上昇することが観測された。これは、汚染ガス成分（特にNO_x）が比較的高濃度で存在する低高度の大気中では、HO₂ラジカルが消費され（HO₂ + NO → OH + NO₂）H₂O₂の生成（HO₂ + HO₂ → H₂O₂ + O₂）が抑制されたことが推測される。

次に、後方流跡線解析の結果を基に（平成 7 年 11 月データについては天気図より予測した）、観測された気団を①ロシア・北朝鮮、②韓国、③中国、および④日本の上空を輸送されてきた大気の 4 つに大別した。そして 5,000 フィート以下の高度における、各微量ガス成分の平均濃度を 4 つの気団別解析示した。その結果、韓国上空を移流してきた気団において SO₂、HCHO、CH₃CHO 濃度が高くなることが認められた。また、H₂O₂濃度は、ロシア地域からの気団において高くなる傾向を示し、1.5ppb（平成 7 年 11 月）を越える値が観測されている。

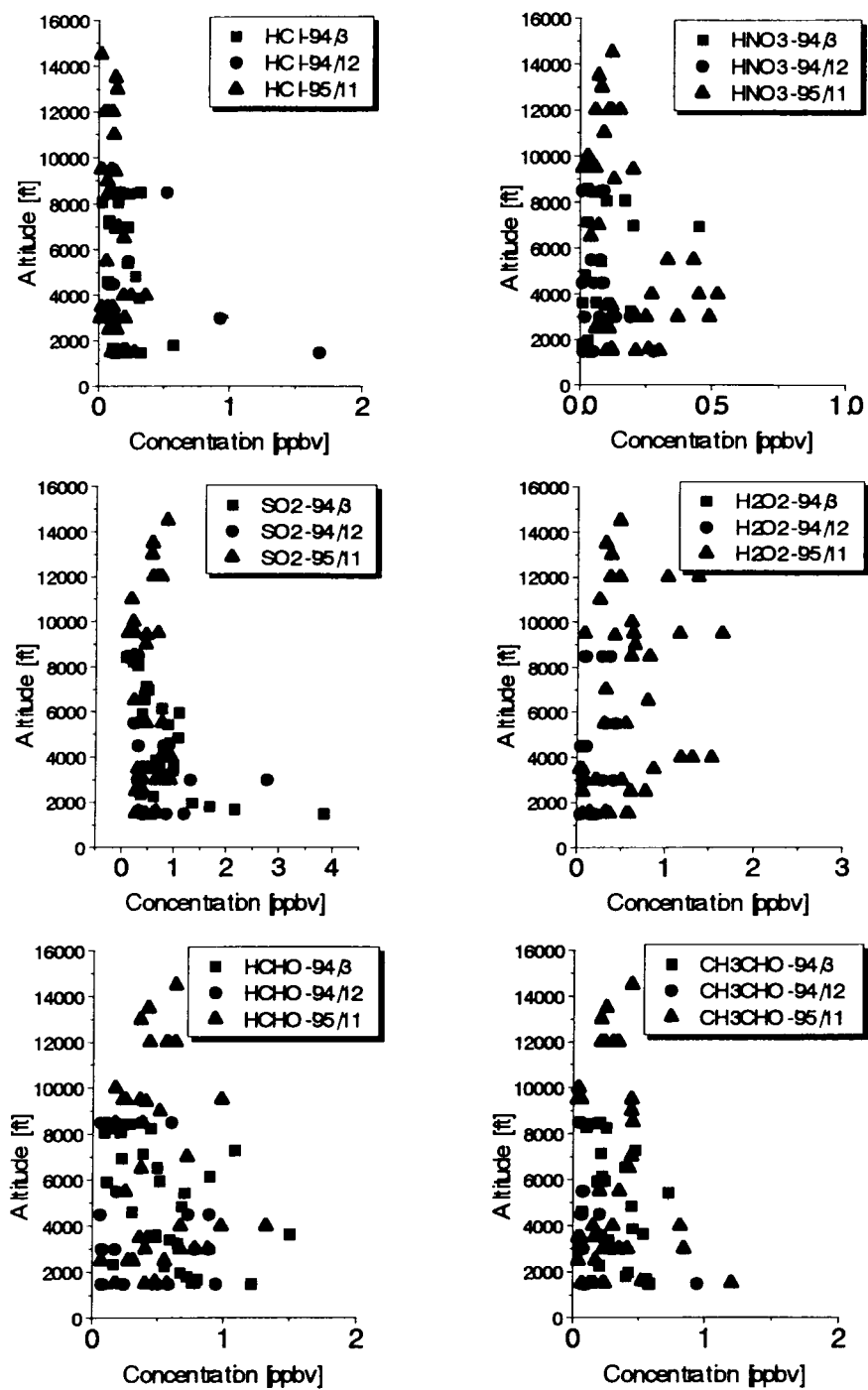


図14：東シナ海および日本海上空における微量ガス成分の鉛直分布

4. 本研究により得られた成果

- 1) 日本とアジア大陸の間の海上の大気汚染物質の空間分布に関するデータが得られた。
- 2) 気塊の出発・経路地別に分けると、①中国北部から黄海、東シナ海②中国南部から東シナ海③中国北部から韓国を経由して日本海④大陸北部から日本海のコースに大別される。
- 3) ①のコースではSO₂濃度は低く、非海塩性硫酸塩の濃度が高い。②では特にNO_xの高濃度が輸送されていることが特徴的である。③SO₂濃度が高くSO₄²⁻/SO₂比が低くなる。SO₂ガスの影響は韓国からのものが最も大きいことが明らかになった。④全般に大気汚染物質濃度は低く、アジア地域のバックグラウンド濃度を示している。
- 4) 日本周辺近海上空のNO_xの高度分布が求められた。上記②の輸送パターンの時に上空においてもNO_x濃度が高くなることもある他は、境界層の下で1～4 ppb程度で変動が大きく、境界層の上では0.2～1 ppb程度でほぼ一様な分布をしていることが明らかになった。
- 5) HCl, HNO₃, HCHO等の微量ガス成分も気塊の出発・経路地により特徴的な濃度変動を示すことが明らかとなった。

5. 参考文献

- 1) S. Hatakeyama et al., *J. Geophys. Res.*, **100**, 23143-23151 (1995).
- 2) S. Hatakeyama et al., *Terr. Atmos. Oceanic Sci.*, **6**, 403-408 (1995).
- 3) S. Hayashida-Amano et al., *J. Geophys. Res.*, **96**, 15469-15478 (1991).
- 4) H. Akimoto et al., *Atmos. Environ.*, **28A**, 213-225 (1994).
- 5) J.N. Galloway, *Ambio*, **18**, 161-166.
- 6) 田中茂他、環境と測定技術, **21**, 2, 13-23 (1994).

国際共同研究等の状況

(1) IGAC/APAREプログラム

NASA/PEM-WESTとの協力

米国NASAのPEM-WESTは本研究と同様IGAC/APARE傘下に大規模な観測を行っている。平成6年2～3月の観測において共通する領域を飛行して一部データを交換した。また地上観測ステーションを提供した。

(2) 日韓環境保護協力協定

航空機観測時の済州島における地上観測の実施、データの交換

カウンターパート：S.-G. Shim博士（韓国科学技術研究院）

平成6年3月の観測に際して、済州島における観測を同時に実施し、データの提供を受けた。

研究発表の状況

論文等（○は査読誌）

- 1)'91 IGAC/APARE/PEACAMPOT 航空機・地上観測データ集、畠山史郎編、pp.205、国立環境研究所、1993.
- 2)'92 IGAC/APARE/PEACAMPOT 航空機・地上観測データ集、畠山史郎編、pp.132、国立環境研究所、1994.

- 3)'93 IGAC/APARE/PEACAMPOT 航空機・地上観測データ集、畠山史郎編、pp.231、国立環境研究所、1995。
- 4)畠山史郎、村野健太郎、「酸性雨問題の現状と対策」、産業と環境、23、53-58 (1994)。
- 5)畠山史郎、「最近の酸性雨の化学」、気象研究ノート、No.182、83-93 (1994)。
- 6)S. Hatakeyama, K. Murano, H. Bandow, H. Mukai, and H. Akimoto, "High Concentration of SO₂ Observed over the Sea of Japan." *Terre. Atmos. Oceanic Sci.*, 6, 403-408 (1995)。
- 7)S. Hatakeyama, K. Murano, H. Bandow, F. Sakamaki, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto, "'91 PEACAMPOT Aircraft Observation of Ozone, NO_x, and SO₂ over the East China Sea, the Yellow Sea, and the Sea of Japan." *J. Geophys. Res.*, 100, 23143-23151 (1995)。
- 8)H. Akimoto, H. Mukai, M. Nishikawa, K. Murano, S. Hatakeyama, C.M. Liu, M. Buhr, K. J. Hsu, D.A. Jaffe, L. Zhang, R. Honrath, J.T. Merrill, and R.E. Newell, "Long-Range Transport of Ozone in the East Asian Pacific Rim Region." *J. Geophys. Res.*, 101, 1999-2010 (1996)。
- 9)D.A. Jaffe, R.E. Honrath, L. Zhang, H. Akimoto, A. Shimizu, H. Mukai, K. Murano, S. Hatakeyama, and J. Merrill, "Measurements of NO, NO_y, CO, and O₃, and Estimation of the Ozone Production Rate at Oki Island, Japan during PEM-WEST." *J. Geophys. Res.*, 101, 2037-2048 (1996)。

学会発表

- 1)畠山史郎、坂東博、村野健太郎、秋元肇、「1992航空機調査における日本海上の高濃度SO₂ (速報)」、日本化学会第65春季年会、(東京)、(1993)。
- 2)畠山史郎、村野健太郎、坂東博、渡辺征夫、大和政彦、秋元肇、「'92IGAC/APARE/PEACAMPOT航空機調査—日本海上空の高濃度SO₂」、日本気象学会1993秋季大会、(仙台)、(1993)。
- 3)H. Akimoto, S. Hatakeyama, K. Murano, H. Bandow, A. Shimizu, H. Mukai, N. Nishikawa, F. Sakamaki, T. Mizoguchi, M. Yamato, S. Tanaka, I. Watanabe, H. Satsumabayashi, D. Jaffe, X.-Y. Tang, D. Blake, F.S. Rowland, and J. Merrill, "Overview of the Trace Species Measurements over the Pacific Rim Region of East Asia during PEACAMPOT", Int. Conf. Regional Environ. Climate Changes East Asia, (Taipei), (1993)。
- 4)S. Hatakeyama, K. Murano, H. Bandow, H. Akimoto, I. Watanabe, S. Tanaka, and M. Yamato, "'92 PEACAMPOT Aircraft Observation of Pollutants over East China Sea and Sea of Japan", Int. Conf. Regional Environ. Climate Changes East Asia, (Taipei), (1993)。
- 5)M. Yamato, S. Hatakeyama, H. Akimoto, K. Murano, H. Bandow, and K. Imai, "Aircraft Measurement of the Chemical Composition of Individual Aerosol Particles over the Pacific Rim Regions of East Asia during PEACAMPOT", Int. Conf. Regional Environ. Climate Changes East Asia, (Taipei), (1993)。
- 6)F. Sakamaki, H. Akimoto, S. Hatakeyama, D. Blake, and F.S. Rowland, "Measurement of

Light Hydrocarbons during PEACAMPOT Campaign”, Int. Conf. Regional Environ. Climate Changes East Asia, (Taipei), (1993).

- 7) 畠山史郎、村野健太郎、向井人史、渡辺征夫、田中茂、大和政彦、坂東博、薩摩林光、鶴田治雄、秋元肇、「'92 IGAC調査(1)―'92年度調査の概要―」、第34回大気汚染学会、(千葉)、(1993)。
- 8) 畠山史郎、村野健太郎、坂東博、渡辺征夫、大和政彦、「'92 IGAC調査(2)―SO₂, NO_x, O₃の観測―」、第34回大気汚染学会、(千葉)、(1993)。
- 9) 向井人史、畠山史郎、村野健太郎、坂東博、「'92 IGAC調査(6)―日本海及び東シナ海上でのエアロゾル成分の高度分布―」、第34回大気汚染学会、(千葉)、(1993)。
- 10) 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、向井人史、植田洋匡、「'92 IGAC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)。
- 11) 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 IGAC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)、(1993)。
- 12) 金城義勝、与儀和夫、比嘉尚哉、村野健太郎、畠山史郎、溝口次夫、秋元肇、「'92 IGAC調査(14)―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)。
- 13) 大和政彦、畠山史郎、村野健太郎、坂東博、秋元肇、「'92 IGAC調査(15)―東アジア上空の対流圏エアロゾルの性質―」、第34回大気汚染学会、(千葉)、(1993)。
- 14) 畠山史郎、「酸性物質による大気汚染」、日本化学会第67春季年会、(東京)、(1994)。
- 15) M. Yamato, S. Hatakeyama, K. Murano, H. Akimoto, H. Bandow, K. Imai, I. Watanabe, H. Tsuruta, H. Mukai, S. Tanaka, H. Tanaka, Y. Ishizaka, G.W. Qian, and Y. Iwasaka, "Aircraft Observations of Aerosols over the East Asia", Workshop on Local Air Pollution in Rapidly Developing Countries, (Cheng De), (1994)。
- 16) 畠山史郎、村野健太郎、「酸性雨の生成機構と原因物質の大陸からの輸送」、化学工学会つくば大会、(つくば)、(1994)。
- 17) S. Hatakeyama, K. Murano, H. Mukai, and H. Akimoto, "Airborne Measurements of SO₂ in Marine Atmosphere between Asian Continent and Japan", Joint 8th CACGP Symposium/2nd IGAC Conference, (Fuji-Yoshida), (1994)。
- 18) M. Yamato, S. Hatakeyama, K. Murano, H. Akimoto, H. Bandow, K. Imai, I. Watanabe, H. Tsuruta, H. Mukai, S. Tanaka, H. Tanaka, Y. Ishizaka, and Y. Iwasaka, "Aerosols over the Pacific Rim Regions of East Asia", Joint 8th CACGP Symposium/2nd IGAC Conference, (Fuji-Yoshida), (1994)。
- 19) 畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、坂東博、渡辺征夫、大和政彦、田中茂、秋元肇、「IGAC調査(1)―'94年3月調査の概要とSO₂, O₃―」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994)。
- 20) 渡辺征夫、中西基晴、鳥羽晃、畠山史郎、村野健太郎、坂東博、溝口次夫、「IGAC調査(4)―日本海、黄海上空および隠岐でのPANsの観測―」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994)。
- 21) 大和政彦、畠山史郎、村野健太郎、田中浩、坂東博、秋元肇、石坂隆、渡辺征夫、西川雅高、

- 酒巻史郎、向井人史、田中茂、「IGAC調査(5)ー春先に中国大陸から対流圏を輸送されるエアロゾル」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994)。
- 22)金城義勝、比嘉尚哉、与儀和夫、村野健太郎、畠山史郎、秋元肇、溝口次夫、「IGAC調査(9)ー沖縄・辺戸岬におけるオゾン濃度変動について(II)」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994)。
- 23)沈相圭、姜昌禧、許九、畠山史郎、村野健太郎、「IGAC調査(10)ー韓国済州島における地上観測データ」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994)。
- 27)宇都宮彬、大石興弘、宝来俊一、山下敬則、穴井功一、森崎澄江、今村修、川井田哲郎、金城義勝、大和康博、畠山史郎、村野健太郎、「IGAC調査(11)ー九州・沖縄地域の粒子状硫酸塩の特性」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994)。
- 24)笠作欣一、宝来俊一、畠山史郎、村野健太郎、溝口次夫、「IGAC調査(12)ー奄美大島および紫尾山におけるオゾン測定」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994)。
- 25)薩摩林光、内田英夫、佐々木一敏、鹿角孝男、太田宗康、栗田秀實、村野健太郎、畠山史郎、秋元肇、梶井克純、植田洋匡、「IGAC調査(13)ー八方尾根におけるオゾンと二次物質の挙動」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994)。
- 26)畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、坂東博、渡辺征夫、田中茂、大和政彦、秋元肇、「航空機による日本海上空の酸性雨原因物質の観測」、環境科学会1994年会、(つくば)、(1994)。
- 27)畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、坂東博、渡辺征夫、田中茂、大和政彦、秋元肇、「九州南西沖東シナ海上空の大気汚染物質の分布」、日本化学会第69春季年会、(京都)、(1995)。
- 28)畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、坂東博、田中茂、渡辺征夫、大和政彦、秋元肇、「日本海上空および東シナ海上空の大気汚染物質の分布の特徴と大陸の影響」、第1回大気化学討論会、(東京)、(1995)。
- 29)S. Hatakeyama, K. Murano, H. Mukai, H. Bandow, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, and H. Akimoto, "Airborne Measurements of Atmospheric Pollutants in North Western Pacific Rim Region around Japan", 5th International Conference on Acidic Deposition, (Goteborg), (1995)。
- 30)畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、坂東博、渡辺征夫、大和政彦、田中茂、秋元肇、「アジア大陸と日本の間の海洋上空の大気汚染物質ー航空機によるSO₂と硫酸塩の分布の観測ー」、第12回エアロゾル科学・技術研究討論会、(八王子)、(1995)。
- 31)S. Hatakeyama, "Airborne Measurements of Atmospheric Pollutants in North Western Pacific Rim Region around Japan", The 1st Northeast Asian Workshop on Long-Range Transboundary Pollutants, (Seoul), (1995)。
- 32)畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、坂東博、渡辺征夫、大和政彦、田中茂、秋元肇、「IGAC調査(1) 1994年12月の調査の概要」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995)。
- 33)畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、坂東博、渡辺征夫、大和政彦、田中茂、秋元肇、「IGAC調査(2) 屋久島周辺のSO₂分布とその起源」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995)。
- 34)村野健太郎、向井人史、畠山史郎、「IGAC調査(5) 日本海及び東シナ海上でのエアロゾル成

- 分の高度分布」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995)。
- 35)酒巻史郎、畠山史郎、村野健太郎、「IGAC調査(6) 軽炭化水素の測定結果」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995)。
- 36)笠作欣一、實成隆志、木山祐三郎、掛須雅子、向井人史、畠山史郎、村野健太郎、「IGAC調査(8) 屋久島におけるSO₂、NO_x、オゾン測定」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995)。
- 37)實成隆志、宇都宮彬、森淳子、庄野節子、森崎澄江、今村修、山田音由記、金城義勝、大和康博、古賀公泰、畠山史郎、村野健太郎、「IGAC調査(11) 九州・沖縄地方の粒子状物質の特性」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995)。
- 38)鹿角孝男、薩摩林光、塩澤憲一、内田英夫、太田宗康、村野健太郎、畠山史郎、「IGAC調査(12) 八方尾根における大気中ガス、エアロゾル成分の挙動」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995)。
- 39)金城義勝、比嘉尚哉、村野健太郎、畠山史郎、秋元肇、「IGAC調査(13) 沖縄・辺戸岬における地上観測オゾンについて」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995)。
- 40)畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、坂東博、渡辺征夫、大和政彦、田中茂、秋元肇、「日本海、東シナ海上空の大気汚染物質の分布とその起源」、1995日本地球化学会年会、(清水)、(1995)。
- 41)S. Hatakeyama and H. Bandow, "PEACAMPOT Aircraft Studies", 5th APARE/IGAC Workshop, (Tokyo), (1996)。
- 42)畠山史郎、「日本とアジア大陸間の海洋上空の大気汚染物質の航空機観測」、日本化学会第70春季年会、(東京)、(1996)。
- 43)田中茂、柳沢健二、桜井清之、石川恒、「IGAC調査(8)ー拡散スクラバーによる離島(対馬、隠岐)の大気中の微量ガス成分(HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂, HCOOH, CH₃COOH, NH₃)の濃度の連続測定ー」、第34回大気環境学会、(千葉)、(1993)。
- 44)田中茂、柳沢健司、毛塚真基、「IGAC調査(5)ー航空機観測による大気中の微量ガス成分(HCl, SO₂, NH₃)の濃度分布ー」、第34回大気環境学会、(千葉)、(1993)。
- 45)S. Tanaka and H. Ishikawa, "Transport of anthropogenic sulfur from East Asia to the sea near Japan and its reaction with sea salt particles", 8th CACGP/ 2nd IGAC Symposium, (Fuji-Yoshida), (1994)。
- 46)田中茂、桜井清之、石川恒、「IGAC調査(8)ー拡散スクラバーによる離島(対馬、隠岐、沖縄)の大気中の微量ガス成分(HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂, HCOOH, CH₃COOH, NH₃)の濃度の連続測定ー」、第35回大気環境学会、(盛岡)、(1994)。
- 47)駒崎雄一、毛塚真基、成田祥、田中茂、「IGAC調査(3)ー航空機観測による大気中の微量ガス成分(HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂, HCOOH, CH₃COOH, NH₃, HCHO, CH₃CHO, H₂O₂)の濃度分布ー」、第35回大気環境学会、(盛岡)、(1994)。
- 48)駒崎雄一、成田祥、毛塚真基、田中茂、「IGAC調査(4)ー航空機観測による大気中の微量ガス成分(HCl, HNO₃, SO₂, HCHO, CH₃CHO, H₂O₂)の濃度分布ー」、第36回大気環境学会、(東京)、(1995)。
- 49)成田祥、毛塚真基、駒崎雄一、田中茂、「IGAC調査(9)ー拡散スクラバーによる屋久島の大気中の微量ガス成分(HCl, HNO₂, HNO₃, SO₂, HCOOH, CH₃COOH, HCHO, CH₃CHO, H₂O₂)の濃度分布

- ー」、第36回大気環境学会、(東京)、(1995).
- 50) 駒崎雄一、田中茂、「航空機観測における化学分析の新展開(2)ー拡散スクラバー方を用いた微量ガス成分(HNO_3 , HNO_2 , HCl , SO_2 , NH_3 , HCHO , CH_3CHO , H_2O_2)の測定ー」、第6回大気化学シンポジウム、(名古屋)、(1995).
- 51) 小林裕司、平原崇彦、田中茂、「東アジアから日本近海への硫黄化合物の輸送と海洋大気へ及ぼす影響」、日本化学会第70春季年会 (東京)、(1996).
- 52) 田中茂、「東アジアからの大気汚染物質による海洋大気へ及ぼす影響」、日本化学会第70春季年会、(東京)、(1996).
- 53) 坂東博、畠山史郎、村野健太郎、大和政彦、秋元肇、「'92 IGAC調査(4)ー日本周辺の海洋上大気中における窒素酸化物の高度分布ー」、第34回大気汚染学会、(千葉)、(1993).
- 54) 坂東博、畠山史郎、大和政彦、渡辺征夫、村野健太郎、秋元肇、「IGAC調査(2)ー日本周辺における窒素酸化物濃度の分布」、第35回大気汚染学会、(盛岡)、(1994).
- 55) 坂東博、畠山史郎、村野健太郎、向井人史、酒巻史郎、渡辺征夫、大和政彦、田中茂、秋元肇、「IGAC調査(3) 屋久島周辺海洋上における窒素酸化物の分布」、第36回大気汚染学会、(東京)、(1995).
- 56) 坂東博、畠山史郎、村野健太郎、渡辺征夫、大和政彦、秋元肇、「日本周辺海洋上における窒素酸化物の空間分布」、1995日本地球化学会年会、(清水)、(1995).