

C-1 東アジアにおける環境酸性化物質の物質収支解明のための大気・土壌総合化モデルと国際共同観測に関する研究

(2) 東アジアスケールの国際共同観測による環境酸性化物質の物質収支に関する研究

② 国際地上観測による環境酸性化物質の物質収支に関する研究

研究代表者 国立環境研究所地球環境研究グループ 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	主任研究官	村野健太郎
	酸性雨研究チーム	佐竹研一
	温暖化現象解明研究チーム	向井人史
地域環境研究グループ	開発途上国環境改善研究チーム	西川雅高
大気圏環境部	大気動態研究室	福山 力
	大気反応研究室	畠山史郎
	大気反応研究室	酒巻史郎
(委託先)	福岡県保健環境研究所	宇都宮 彬
	長崎県衛生公害研究所	釜谷 剛

平成8-10年度合計予算額 34,841千円
 (平成10年度予算額 11,472千円)

[要旨]大陸からの大気汚染物質の長距離輸送及び環境酸性化物質の物質収支解明のため、離島にある五島で、風向風速、オゾン濃度、SO₂濃度、エアロゾル中のイオン成分濃度を通年測定した。また、五島及び九州内陸の福岡県太宰府市の2地点において、冬季にガス・エアロゾル濃度、エアロゾルの粒径別成分濃度について短期間集中観測し、両地点での酸性化現象、酸性化の要因となるエアロゾルの化学形態について比較検討した。

五島のSO₂年平均値は1.2~2.3ppbであり、長崎県内の大気汚染が低い測定局と同レベルかそれ以下であったが、時間値で、7ppb以上の濃度ピークが観測される期間が認められた。SO₄²⁻は年間を通して90%以上が非海塩性のnss-SO₄²⁻であり、W及びWNWの風向の期間に、五島ではnss-SO₄²⁻濃度が上昇し、大陸からの影響が示唆された。オゾンの月平均値は春季及び秋季に高かった。

冬季の短期間集中観測から、nss-SO₄²⁻は五島及び太宰府の2地点で同様の濃度推移が認められ、大陸からの移流による広域的な影響が示唆された。五島のNH₃濃度は0.01μg/m³以下と、太宰府の1/10程度に低く、このことが両地点のエアロゾルの酸性度、化学形態に大きな影響を及ぼしていることが分かった。五島では、エアロゾルの酸性度は太宰府の数倍高く、主にNH₄HSO₄粒子の存在が確認できた。これら酸性エアロゾルは1.1μm以下の微小粒子として存在し、その高濃度期間ではSO₂、HNO₃濃度も上昇した。一方、太宰府ではNO₃⁻、NH₄⁺、SO₂、NH₃濃度が高く、地域的人為汚染の影響が大きかった。大陸からの酸性物質は北西の季節風が吹く期間に、その他の汚染物質と共に五島などの九州北西地域に流れ込み、環境を酸性化させ、九州内陸に輸送されるに従い中和されていく現象が明らかとなった。

されていく現象が明らかとなった。

[キーワード] 東アジア、越境汚染、物質収支、環境酸性化物質、硫酸塩

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、今後の工業発展と人口増加により、その排出量はさらに増大することが予想されている。大気に排出されたSO₂、NO_xは酸化反応により酸性ガス及びエアロゾルとして広域的に移流し、湿性及び乾性沈着により東アジア地域の酸性物質降下量も増加し、東アジア地域において環境酸性化の被害が拡大することが懸念されている¹⁾⁷⁾。

我が国は東アジアの東端に位置し、大陸からの酸性物質の移流による影響を受けやすい地域であり、環境酸性化の原因となる成分の特定や越境輸送、沈着による物質収支解明のためには国内と、上流側となる外国での、通年あるいは短期集中観測が必要である。

2. 研究目的

九州地方は、地理的に中国大陸や朝鮮半島に近く、大陸からの大気汚染物質の長距離輸送による酸性物質の影響を強く受けやすい地域である。本報告では、環境酸性化物質の物質収支解明のために、九州北部の大気が比較的清浄な長崎県五島列島において、風向風速、オゾン濃度、SO₂濃度、エアロゾル中のイオン成分濃度について通年観測を行った。また、北西の季節風が強まる冬季に、五島列島及び九州本土の都市地域にある福岡県太宰府市の2地点で、ガス・エアロゾル濃度及びエアロゾル成分の粒径分布について短期集中観測を実施し、大気汚染物質の我が国への移流、酸性化現象等について明らかにすることを目的としている。

3. 調査方法

調査は図1に示す長崎県五島列島の国設五島酸性雨測定局（海拔40m、以下、“五島”）及び福岡県太宰府市にある保健環境研究所屋上（海拔27m、以下、“太宰府”）の2地点で実施した。五島は、東シナ海の離島である五島列島の福江島にあり、九州本土の長崎市から約100kmの距離にある。福江島は人口50,000人で周囲40kmであるが、大規模な事業場はない。五島の調査地点は島の中心部から西へ約20kmの海岸部に位置している。周辺に工場や民家も少なく比較的、大気が

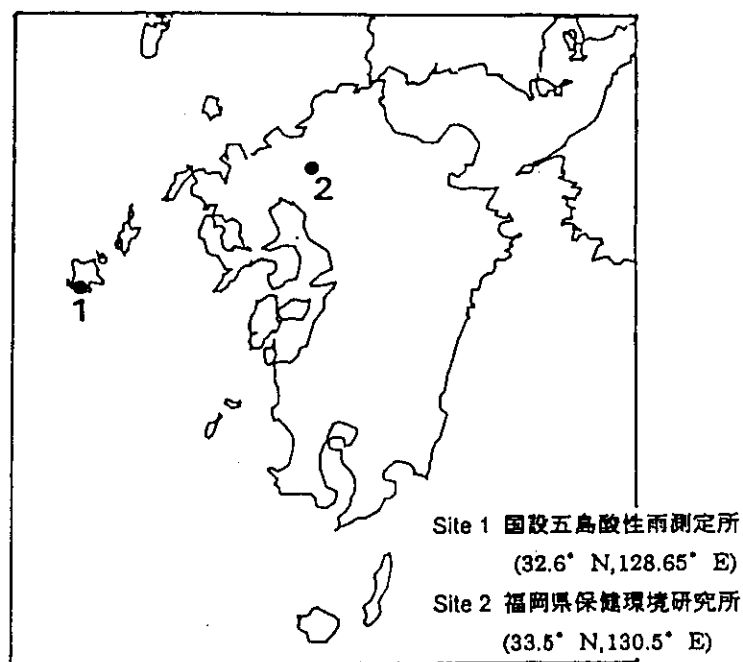


図1 調査地点

清浄な地点である。太宰府の測定地点は福岡市の南東約17kmにあり、近くに幹線道路が走っているが周辺に大規模な事業場はない。五島、太宰府の両地点間の距離は約200kmである。

① 五島における長期観測

五島において、風向風速、二酸化硫黄濃度、オゾン濃度及びエアロゾル中のイオン成分濃度を通年測定した。風向風速データ及び二酸化硫黄、オゾンの濃度は、自動測定装置により1時間平均値及び瞬時値として連続測定した。大気中のエアロゾルはテープ式ハイボリュームサンプラーを用い、フッ素樹脂製テープフィルター上に吸引流量約120~150 l/minで春季、夏季、秋季、冬季の4季節にわたり、6時~18時、18時~翌日の6時の12時間毎にサンプリングを実施した。

テープ上に捕集されたエアロゾルのスポットはステンレス製のハサミで切り取り、共栓付き試験管に入れ、イオン交換水40mlを加えて、20分間振とう、20分間超音波抽出した。抽出後の検体はミリポアフィルター（孔径0.45 μm）によりろ過し、イオンクロマトグラフ法でCl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺を定量分析した。

② 五島及び太宰府での短期集中観測

調査は、五島及び太宰府において1997年1月7日~27日（Survey I）、12月1日~20日（Survey II）のそれぞれ約20日間実施した。大気中のガス・エアロゾルの捕集はフィルターパック法を用いた。3段ろ紙ホルダーにはポリテトラフロエチレンろ紙（以下、PTFEろ紙）、6%炭酸カリウム含浸セルローズろ紙（以下、アルカリろ紙）、5%りん酸含浸ガラス繊維ろ紙（酸ろ紙）を順に装着し、一方の一段式ろ紙ホルダーにはナイロンろ紙のみをセットし、ローボリュームエアサンプラーにより約15~20 l/minで採気した。1月は五島では6時間毎に、太宰府では12時間毎に、また12月は五島、太宰府共に6時間毎に捕集した。PTFEろ紙でエアロゾル（SO₄²⁻、NO₃⁻、Cl⁻、NH₄⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺）を、アルカリろ紙でSO₂を、酸ろ紙でNH₃ガスを捕集した。またナイロンろ紙により、全硝酸塩（NO₃⁻+HNO₃、以下T-NO₃⁻）を捕集した。捕集後のろ紙は各々、約2時間振とう抽出した。抽出液はミリポアフィルター（孔径0.45 μm）でろ過し、NH₄⁺、NH₃はインドフェノール法、その他の成分についてはイオンクロマトグラフ法で分析した。ガス状HNO₃はナイロンろ紙によるT-NO₃⁻から粒子状NO₃⁻濃度を差引いて算出した。

エアロゾルの粒径別成分濃度の測定は、ローボリュームアンダーセンサンプラーを用い、1日毎に大気エアロゾルを捕集した。サンプラーの各段に捕集されたエアロゾルは各5mlの蒸留水で2時間振とう抽出した。各イオン成分濃度は、フィルターパック法と同様の方法により抽出、各成分を定量した。

3. 結果と考察

I. 五島における長期観測結果

(1) 風向及び風速

五島は1996年、1997年度ともに、北よりの風が卓越し、NNE、N、NNWの3風向で全風向の61.2%及び51.2%を占めていた。平均風速は両年度とも約5m/sであった。東西方向の風速は約2~4m/sであ

ったのに対し、南北方向は約4~7m/sの風が吹いていた。

(2) 二酸化硫黄濃度

春季及び冬季に月平均値が若干高かったものの、いずれの月も1~3ppbの低濃度の範囲で推移した。年平均値も1996年度2.3ppb、1997年度1.2ppb、1998年1.3ppbと低く、長崎県内でも汚染が少ない測定所の年平均値、2~3ppb程度⁸⁾であった。五島における二酸化硫黄濃度は長崎県のバックグラウンドレベルといえた。1時間値の最高値は1996年度が13ppb、1997年度が20ppb、1998年1月現在までで16ppbであった。SO₂濃度はこの濃度以下で変動し、しばしば、高濃度の気塊の移流によると考えられる濃度上昇が観察された(図2)。

(3) オゾン濃度

オゾン濃度の月平均値は春季に高く、海洋性気団の影響を受ける7月及び8月に低く、秋に再び上昇する傾向が認められた。

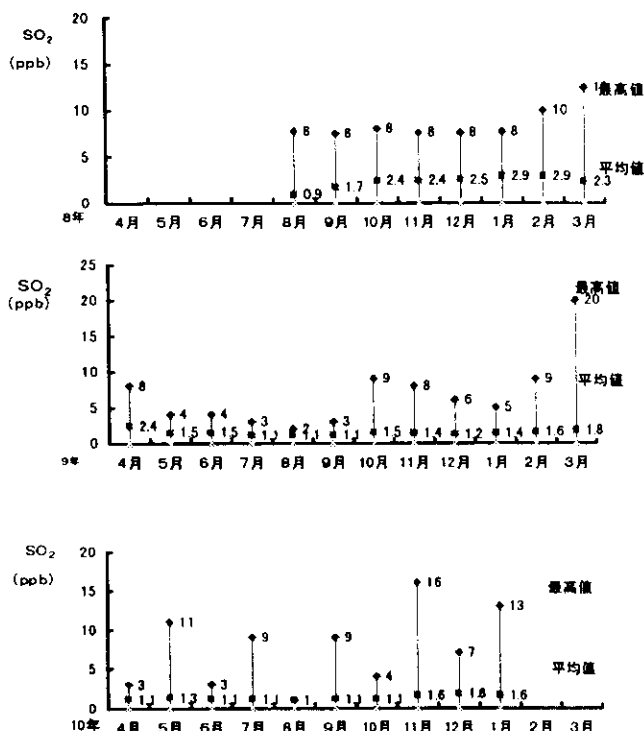


図2 SO₂濃度の径月変化

(4) エアロゾル中のイオン成分濃度

図3にエアロゾル中の各イオン成分の平均濃度を示した。1996年夏から1998年春までの平均値は379neq/m³(陰イオン:185neq/m³、陽イオン:194neq/m³)であった。このうち、1997年夏のエアロゾル総量は最も高く、548neq/m³であった。SO₄²⁻は、陰イオンの中で最も高い割合を占め、ついでCl⁻、NO₃⁻の順に高かった。一方、陽イオンでは、NH₄⁺が最も高く、次いでNa⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺の順に高かった。また、エアロゾル中には2.46%~40.5%の海塩成分が含まれていた。海塩以外の成分についてみると、nss-SO₄²⁻とNH₄⁺で非海塩成分全体の65~90%を占めていた。

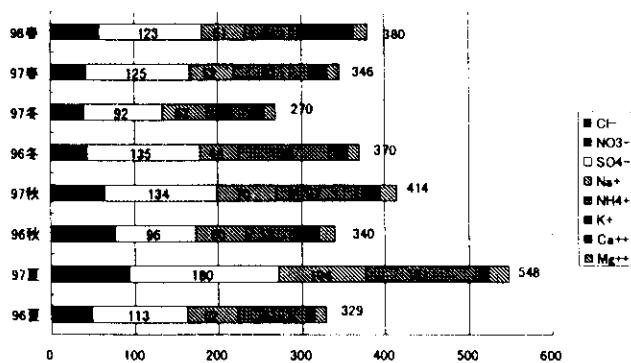


図3 エアロゾル測定結果(1996夏~1998春)

単位: neq/m³

風向別平均のSO₄²⁻濃度は1996年度がWNW、1997年度がW及びWNWの風向の期間にnss-SO₄²⁻濃度が上昇し、大陸からの汚染物質の影響が考えられた。特に、1997年1月11日及び7月28日はSO₄²⁻濃度が高く、風の場合及びバックトラジェクトリー解析から、韓国南部及び中国東北部の汚染物質の輸

送が示唆された。

海塩成分中の SO_4^{2-} を含む全 SO_4^{2-} に対する nss-SO_4^{2-} の割合は1997年度127/135=94%であり、大部分が非海洋性の SO_4^{2-} であった。テープエアサンプラー採取期間中の風向頻度に風向別 nss-SO_4^{2-} 濃度を乗じ、全風向に対する寄与割合を求めると、NNW、N、NNEの3風向で平成8年度57%平成9年度50%を占め、北系の風による負荷が高かった。

II. 五島及び太宰府における短期集中観測結果

(1) 五島及び太宰府におけるガス・エアロゾル中の成分濃度

五島及び太宰府におけるのガス・エアロゾル中の各成分の平均濃度、標準偏差、最大値及び最小値を表1に示す。エアロゾルの主成分である nss-SO_4^{2-} の平均濃度は、Survey Iでは太宰府 $6.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $4.17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、Survey IIでは太宰府 $5.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $2.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、太宰府の方が高かった。しかし、最小値は五島ではSurvey I、Survey IIで、それぞれ $0.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $0.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であるのに対し、太宰府ではそれぞれ 1.99 、 $1.90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、この値を太宰府周辺の地域汚染によるものと仮定すると、平均値から最小値を差し引いた五島の値は太宰府に近い値となった。また五島の最大値は、Survey I、Survey IIでそれぞれ $17.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、 $10.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、太宰府のそれとほぼ同じ値であった。

一方、 NO_3^- の平均濃度は、Survey Iでは太宰府 $5.99 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $1.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、Survey IIでは太宰府 $3.86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、両地点で大きな差があり、太宰府でかなり高い値であった。このため $\text{NO}_3^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比は太宰府で0.8であるのに対し、五島では0.25の低い値であり、五島では NO_3^- の割合は低く都市汚染物質の影響は低いといえる。

NH_4^+ の平均濃度は、Survey Iでは太宰府 $4.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $1.28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、Survey IIでは太宰府 $3.41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島が $0.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、 NO_3^- と同様、太宰府で高かった。 nss-Ca^{2+} の平均濃度は、Survey Iでは太宰府 $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、Survey IIでは太宰府 $0.55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島が $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、太宰府で高く、都市汚染の影響の大きいことが考えられた。 $\text{nss-Ca}^{2+}/\text{NH}_4^+$ 当量濃度比は太宰府、五島ともに0.2以下となっており、 nss-Ca^{2+} は NH_4^+ に比べ低濃度であった。 Na^+ の平均濃度は、Survey Iでは太宰府 $1.09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $1.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、Survey IIでは太宰府 $1.43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $1.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、五島の方がやや高く、海塩の影響を最も受けていることが分かる。これに対し Cl^- の平均濃度は、Survey Iでは太宰府 $3.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $2.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、Survey IIでは太宰府 $3.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $2.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、太宰府の方が高かった。すなわち、太宰府では NH_4Cl の存在が、五島ではガス状 HNO_3 と海塩粒子によるクロリンロスの影響が示唆された。

ガス状 HNO_3 の平均濃度は、Survey Iでは太宰府 $0.31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $1.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、Survey IIでは太宰府 $0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $0.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、五島の方がやや高かった。特にSurvey Iの最大値は太宰府 $1.36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に対し五島 $7.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と高く、またこの値はエアロゾル中の NO_3^- 濃度より高い値であった。 NH_3 ガスの平均濃度は、Survey IIでは太宰府 $13.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島が $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、大きな差が見られた。これはSurvey Iでも同様と考えられ、五島で非常に低い濃度であった。これに対し SO_2 の平均濃度は、Survey Iでは太宰府 $19.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $4.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、Survey IIでは太宰府 $11.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、五島 $1.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で、太宰府で高く地域汚染の影響が大きかった。

ほとんどの成分でSurvey IとSurvey IIではその傾向が類似している。そこで今回はSurvey Iを中心に述べる。

表1 長崎五島及び太宰府におけるガス・エアロゾル中の成分濃度(1997年1月、12月)

	Aerosol										Gas		
	nss-SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	nss-Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₂	HNO ₃	NH ₃		
Survey I (January 1997)													
Goto	4.17	1.65	2.46	1.28	0.27	0.23	0.26	1.82	4.14	1.65	-		
(n=79)	4.36	1.08	2.15	1.22	0.24	0.14	0.25	1.19	3.08	1.35	-		
Mean	0.00	0.18	0.14	0.19	0.04	0.03	0.00	0.35	0.79	0.30	-		
S.D.	17.2	5.51	9.58	5.67	1.21	0.69	1.20	5.83	17.3	7.58	-		
Minimum	6.36	5.99	3.42	4.55	0.65	0.16	0.45	1.09	19.8	0.31	3.58		
Maximum	3.62	3.27	2.30	2.51	0.29	0.08	0.24	0.62	11.0	0.37	2.39		
Dazaifu	1.99	0.93	1.05	1.15	0.23	0.04	0.22	0.31	4.77	0.00	0.53		
(n=38)	16.4	15.3	14.6	12.7	1.46	0.41	1.12	3.13	62.2	1.36	11.3		
Mean	2.34	1.00	2.68	0.75	0.10	0.22	0.18	1.81	1.94	0.75	0.33		
S.D.	2.00	0.72	3.86	0.55	0.12	0.24	0.16	2.02	1.59	0.73	0.23		
Minimum	0.40	0.12	0.07	0.18	0.00	0.03	0.02	0.26	0.13	0.15	0.11		
Maximum	10.1	2.97	24.3	3.11	0.47	1.34	0.96	11.4	8.21	4.41	0.96		
Survey II (December 1997)													
Goto	5.61	4.05	3.42	3.51	0.55	0.17	0.38	1.43	11.4	0.76	3.63		
(n=70)	2.79	3.11	2.27	2.15	0.45	0.14	0.21	1.21	7.57	0.61	2.66		
Mean	1.90	0.42	0.27	0.90	0.06	0.00	0.08	0.21	2.10	0.25	0.28		
S.D.	13.0	14.3	10.8	7.02	2.73	0.73	1.02	6.05	44.2	3.04	12.7		
Minimum	5.61	4.05	3.42	3.51	0.55	0.17	0.38	1.43	11.4	0.76	3.63		
Maximum	2.79	3.11	2.27	2.15	0.45	0.14	0.21	1.21	7.57	0.61	2.66		
Dazaifu	1.90	0.42	0.27	0.90	0.06	0.00	0.08	0.21	2.10	0.25	0.28		
(n=61)	13.0	14.3	10.8	7.02	2.73	0.73	1.02	6.05	44.2	3.04	12.7		
Mean	5.61	4.05	3.42	3.51	0.55	0.17	0.38	1.43	11.4	0.76	3.63		
S.D.	2.79	3.11	2.27	2.15	0.45	0.14	0.21	1.21	7.57	0.61	2.66		
Minimum	1.90	0.42	0.27	0.90	0.06	0.00	0.08	0.21	2.10	0.25	0.28		
Maximum	13.0	14.3	10.8	7.02	2.73	0.73	1.02	6.05	44.2	3.04	12.7		

unit : μ g/m³

(2) ガス・エアロゾル中の成分濃度の経時変化

五島及び太宰府における1月、12月のnss-SO₄²⁻濃度の経時変化を図4、図5に示す。nss-SO₄²⁻濃度の濃度変動は両地点ともに大きい、類似した濃度変化が観察された。両地点間の相関係数はSurvey IとSurvey IIともにr=0.6以上の高い相関を示すことから、nss-SO₄²⁻は広域的な挙動をしていることが分かる。

nss-SO₄²⁻の高濃度はSurvey Iの1月11日～12日、14日～15日、17日～18日、20日～21日、及び25日～27日、またSurvey IIの12月7日、9日及び15日に観察された。これらの日は主に冬型が緩み、移動性高気圧に覆われた日であった。

風向はほとんど北西から西寄りの風で、風速は比較的弱かった。特に顕著であった11日の流跡線を図6に示す。流跡線は五島上空1500mに到達した等温位面に沿った3日分を示している。観測期間中はいずれも北西から北寄りの流跡線を示すが、11日

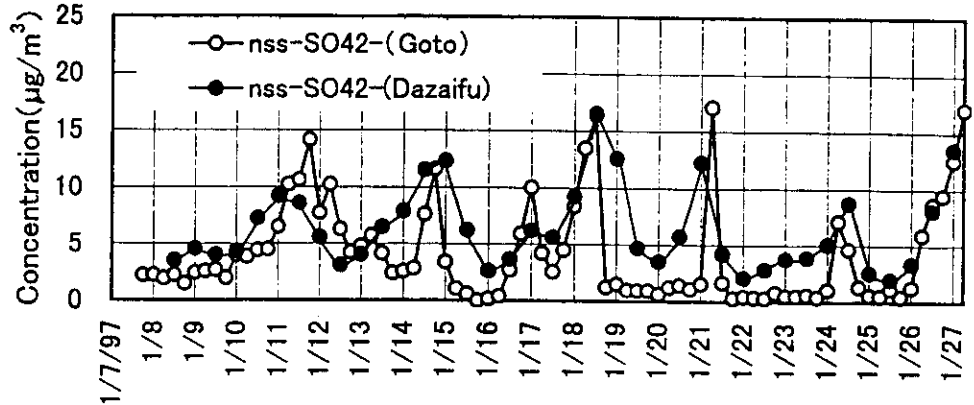


図4 五島及び太宰府における1997年1月のnss-SO₄²⁻濃度の経時変化

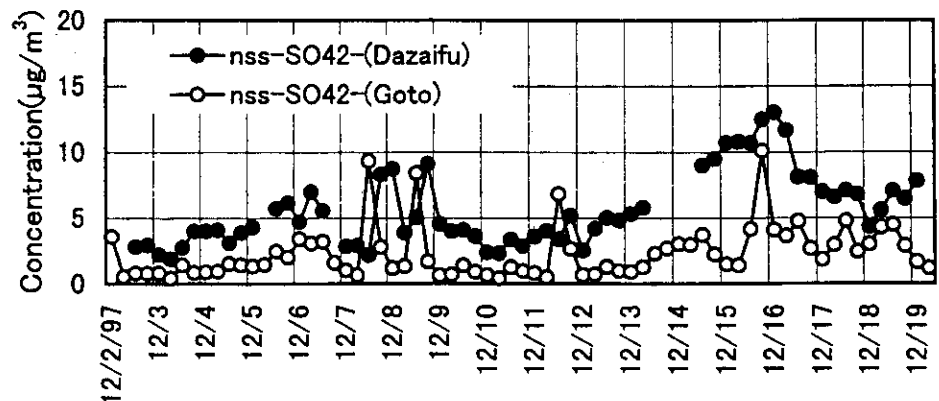


図5 五島及び太宰府における1997年12月のnss-SO₄²⁻濃度の経時変化

の高濃度は西寄りに近い流跡線を示し、汚染物質が中国中北部から移流していることを示している。また流跡線は短く、風速が弱く比較的移流距離が短いことが考えられる。これは森ら¹⁾が指摘しているように、大規模発生源の位置と移流時間が重要であり、nss-SO₄²⁻の高濃度には、大規模発生源上空に起源をもつこと、またSO₂→SO₄²⁻への変換に十分な移流時間を持つことが必要と考えられる。これに対し高濃度とならなかった日の流跡線は移流距離が長いこと、また移流方向が北寄り中国北部を起源としている場合が多かった。このようにnss-SO₄²⁻の高濃度は同じ大陸方面からの移流でも気象条件のわずかな違いが大きく関係していた。

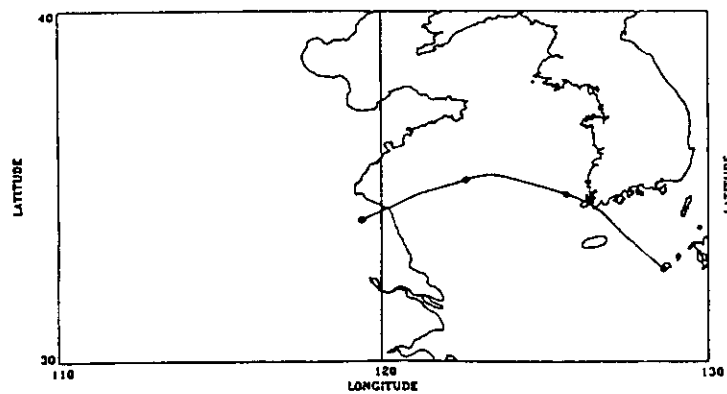
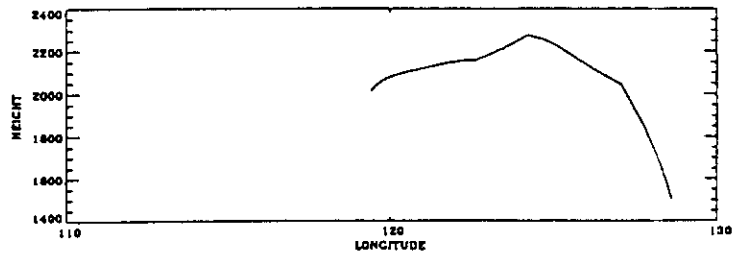
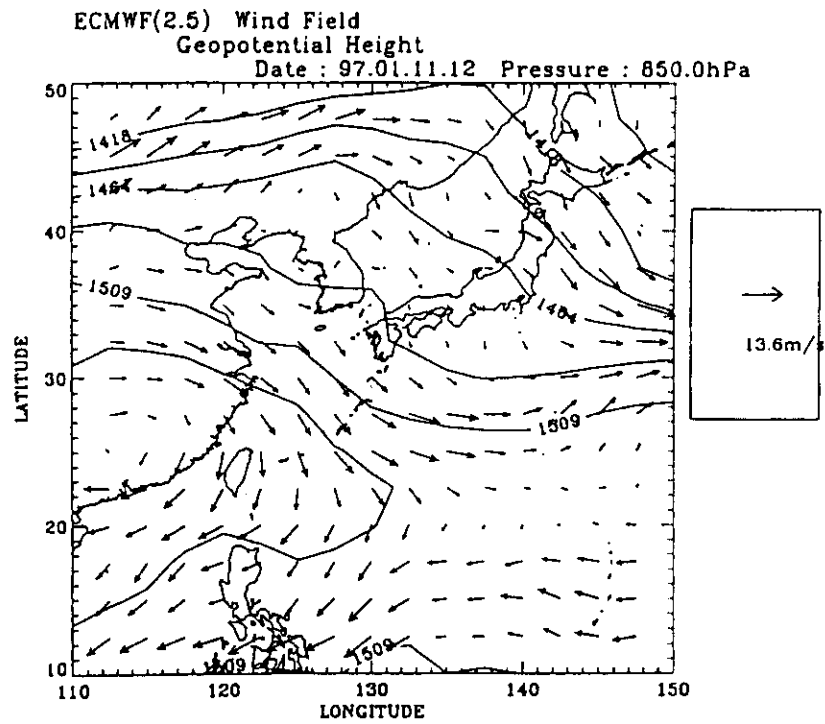


図6 1997年1月12日の流跡線及び風向(850hPa)

SO₂は太宰府で濃度が高く、地域汚染の影響が認められた。しかし、五島ではSO₂がnss-SO₄²⁻と類似した変動（相関係数r=0.56）を示しており、五島のような清浄地域ではSO₂がnss-SO₄²⁻と同様に、広域的に挙動していることが考えられる。nss-SO₄²⁻はSO₂が酸化されたものである。この酸化の反応速度は一般的に約1~2%/hと言われており、発生源から離れるほどnss-SO₄²⁻の割合は高くなることになる。nss-SO₄²⁻の粒子率f(S)を次式で表す。

$$f(S) = \frac{nss-SO_4^{2-}}{SO_2 + nss-SO_4^{2-}}$$

五島における粒子率は、nss-SO₄²⁻が高濃度となった日に大きくなっており、0.5を超える値であった。五島の粒子率は0.0~0.8の範囲にあり、強風の場合、到達時間が短く、粒子率は小さい値となるのに対し、移動性高気圧下の弱風の場合、到達時間が長くなり粒子率は大きくなる傾向にあった。

五島に比べて太宰府のNO₃⁻濃度は高い値で推移したが、高濃度日はnss-SO₄²⁻と一致しておらず、SO₄²⁻と発生源が異なることが示唆された。五島は近傍の発生源、また移流の影響も小さいことが考えられる。NH₄⁺も太宰府で高い値で推移したが、NH₄⁺の場合、太宰府ではnss-SO₄²⁻とNO₃⁻の両方と関係し、五島ではnss-SO₄²⁻と挙動が類似していた。NH₃ガスは太宰府において濃度が非常に高く地域汚染の影響が大きかった。しかし五島のNH₃ガスは濃度が低く、太宰府の1/10以下で推移し、ほとんど観測されなかった。これに対し、ガス状HNO₃は太宰府より五島で高く、五島ではSO₂との相関係数r=0.60であり、類似した濃度変化が認められた。ガス状HNO₃とNH₃ガスはNH₄NO₃粒子と平衡関係にある。冬季の場合、気温が低いために、ガス状HNO₃はNH₃ガスと反応して粒子状のNH₄NO₃となるが、NH₃が少ないためにガス状HNO₃のまま存在しているものと考えられる。

以上のように、各成分の五島と太宰府との相関係数はSO₄²⁻、Ca²⁺、K⁺と海塩由来のMg²⁺、Na⁺が各々、0.6以上の比較的高い相関を示し、広域的に変化していることを示している。これに対し、NO₃⁻、NH₄⁺、SO₂は相関が低く、地域汚染を反映していることが考えられる。特徴的なことは五島ではこのガス状HNO₃は太宰府より高く、NH₃ガスはほとんど観測されないことであった。

(3) 粒子形態の比較

五島及び太宰府の非海塩の陰イオン、陽イオンの当量濃度（Survey I）を図7に示す。太宰府は、陽イオン当量濃度が陰イオンの当量濃度よりわずかに高いのに対し、五島では、陰イオン当量濃度が陽イオン当量濃度よりわずかに高い値であった。太宰府ではNH₄⁺が陽イオンの約80%を占め、

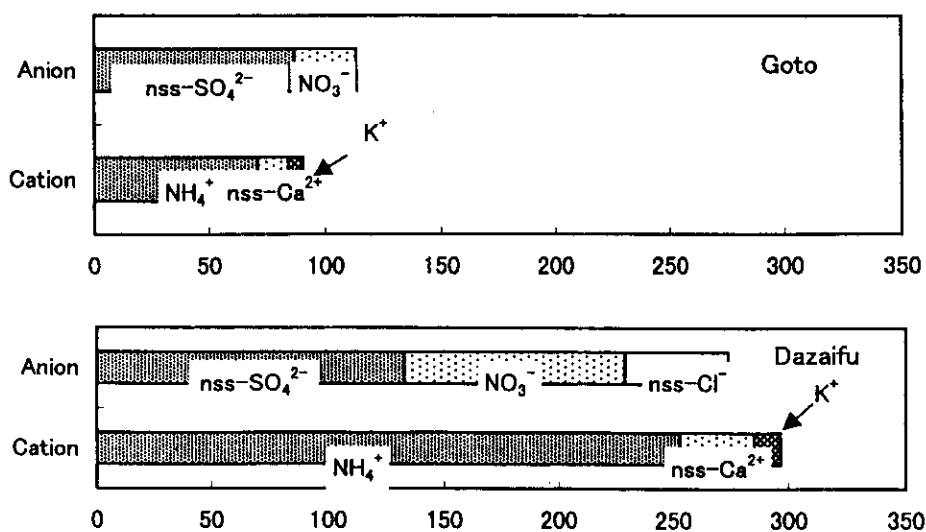


図7 五島及び太宰府における非海塩性の陽イオン及び陰イオンの平均当量濃度(neq/m³)

これに対する陰イオンとして nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- が対応している。このことから nss-SO_4^{2-} 、 NO_3^- は主に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 であることが考えられる。五島では nss-SO_4^{2-} が陰イオンの約70%を占め、これに対する陽イオンとして NH_4^+ 、 Ca^{2+} が対応しており、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 CaSO_4 としての粒子の存在が考えられる。また Na^+ 、 Cl^- を海塩由来と考えた場合、 Cl^- 濃度は Na^+ 濃度より少ない。これはガス状 HNO_3 が NaCl と反応して、クロリンロスが生じて、 NaNO_3 として存在していることが考えられる。このように両地点での粒子形態の違いが認められ、 NH_4^+ の多少がこの粒子形態の違いに大きく関与している。

五島では nss-SO_4^{2-} はイオン成分のほぼ40%で推移し、 NO_3^- は20%以下であった。陽イオンでは NH_4^+ が高い比率で推移した。 nss-SO_4^{2-} 当量濃度が高くなった11~12日に nss-SO_4^{2-} の割合が高くなった。この日の五島の陰イオン、陽イオンの当量濃度を図8に示す。陰イオンの当量濃度が330 neq/m^3 であるのに対し、

陽イオン当量濃度は240 neq/m^3 と陽イオンが少ない。特に nss-SO_4^{2-} に対する NH_4^+ の濃度が低くなっていた。太宰府

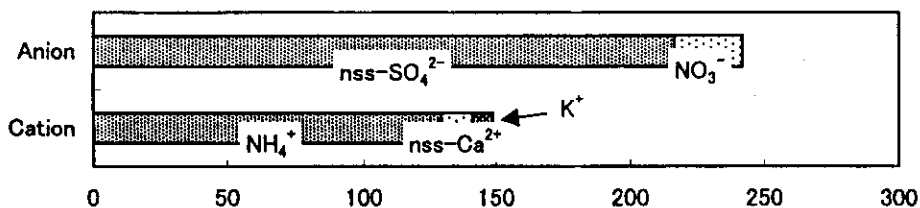


図8 五島における1997年1月11日の非海塩性の陽イオン及び陰イオンの平均当量濃度 (neq/m^3)

では nss-SO_4^{2-} と共に NO_3^- も高い割合で推移し、 NH_4^+ は陽イオンの80%を占めていた。

(4) エアロゾルの粒径別濃度

五島及び太宰府におけるエアロゾル粒径別成分濃度の測定結果から、五島、太宰府共に、 NH_4^+ 、 nss-SO_4^{2-} 及び nss-K^+ は主に微小粒子として存在することが分かった。また、 Mg^{2+} 、 Cl^- 及び Na^+ は主に粗大粒子として観察された。一方、五島での NO_3^- は粗大粒子として観察されたのに対し、太宰府では粗大粒子及び微小粒子の両方で観察され、その出現は期間により異なった。五島では、粗大粒子のカチオン成分は nss-Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ であったことから、 NaNO_3 や $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ の化学形態が推測された。

五島及び太宰府におけるエアロゾルの酸性度 (H^+) は、五島及び太宰府共に、微小粒子側で高かった。特に、五島では微小粒子側のエアロゾルの酸性度が高く、酸性エアロゾルの寄与が認められた。その濃度は、太宰府の3~4倍多かった。特に、調査期間前半では、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等の汚染物質濃度が高く、この期間にエアロゾルの酸性度も高かった。五島では nss-Cl^- が認められなかったが、太宰府では nss-Cl^- の微小粒子が観察された。 nss-Cl^- に対応する微小粒子のカチオンは、 NH_4^+ のみであることから、太宰府では NH_4Cl 粒子の存在が推測された。

(5) 酸性物質の濃度変化

以上述べたように、五島では NH_3 が少なく、 nss-SO_4^{2-} に対して NH_4^+ の当量濃度の低い日が見られた。また酸性度を示す H^+ 、酸性成分である nss-SO_4^{2-} 及びこれを中和する NH_4^+ は微小粒子側に存在していた。これに対し、 NO_3^- 及び nss-Ca^{2+} は粗大粒子側に認められた。このため、エアロゾルの酸性度には nss-SO_4^{2-} と NH_4^+ が関与することが考えられる。 $\Delta\text{NH}_4^+ (= [\text{NH}_4^+] - [\text{nss-SO}_4^{2-}])$ の当量濃度変化は五

島で ΔNH_4^+ は nss-SO_4^{2-} が高濃度になった同じ日に負の値であった。これは酸性成分の nss-SO_4^{2-} に対して、中和成分である NH_4^+ が不足していることを示しており、エアロゾルが酸性化していることが考えられる。

五島における $\text{NH}_4^+/\text{nss-SO}_4^{2-}$ 当量濃度比は $1/2\sim 1$ の範囲にあり、 nss-SO_4^{2-} が高濃度になった日では $1/2$ に近い値になった。五島では NH_3 ガスが少ないために、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ が生成し難く、そのために高濃度日では $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ の酸性エアロゾルが存在している可能性が示唆された。

文献

- 1) 森淳子、宇都宮彬、鶴野伊津志、若松伸司、大原利眞：九州北部地域におけるエアロゾル濃度の変動と高濃度エピソード解析、大気汚染学会誌、32, 73~89 (1997).
- 2) 鶴野伊津志、大原利眞、森淳子、宇都宮彬、若松伸司、村野健太郎；東アジアスケールの長距離物質輸送・変質過程の数値解析、大気汚染学会誌、32, 267~285 (1997).
- 3) 鶴野伊津志、村野健太郎、若松伸司：春季の移動性高気圧通過時の二次大気汚染物質の長距離輸送と変質過程の数値解析、大気汚染学会誌、33, 164~178 (1998).
- 4) Wakamatsu, S.; Study of the long range transport of air pollution in Japan, in The Second Japan-Korea Symposium on Environment Technology and Science, Kitakyushu (1990).
- 5) Carmichael, G.R., Hong, M-S., Ueda, H., Chen, L-L., Murano, K., Park, J.K., Lee, H., Kim, Y., Kang, C. and Shim, S.: Aerosol composition at Cheju Island, Korea, J. Geophys. Res., 102, 6047-6061 (1997).
- 6) 大泉毅：硫黄同位体比から見た大気降下物中硫黄の供給源—新潟県の場合—、日本化学会誌、675~681 (1991).
- 7) 藤田慎一：九州北西海域における硫黄化合物の濃度と沈着量、大気汚染学会誌、25, 155~162 (1990).
- 8) 長崎県生活環境部：大気汚染調査結果 (1997).

(福岡県保健環境研究所担当)

[国際共同研究等の状況]

日韓環境保護協力協定

カウンターパート：韓国環境科学研究院、韓国科学技術研究院

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

- 1) 向井人史、畠山史郎、村野健太郎、栗原直登：第37回大気環境学会 (1996)
「IGAC調査 (4) —佐渡におけるガス・エアロゾル調査—」
- 2) 鹿角孝男、塩沢憲一、内田英夫、薩摩林光、河原純一、村野健太郎、畠山史郎：第37回大気環境学会 (1996)
「IGAC調査 (10) —八方尾根における冬季の大気中ガス、エアロゾル成分の挙動—」

- 3) 遠矢倫子、笠作欣一、木山祐三郎、實成隆志、村野健太郎：第37回大気環境学会（1996）
「IGAC調査（11）－鹿児島県におけるガス・エアロゾルの挙動について－」
- 4) 梶井克純、ポチャナート・パクボン、廣川淳、秋元肇、駒崎雄一、田中茂、村野健太郎：第37回大気環境学会（1996）
「IGAC調査（14）－佐渡におけるオゾン、一酸化炭素および酸性ガス濃度の測定と解析－」
- 5) 金城義勝、比嘉尚哉、村野健太郎、畠山史郎、秋元肇：第37回大気環境学会（1996年）
「IGAC調査（15）－沖縄・辺戸岬で観測される低濃度オゾン出現時の流跡線解析及び日内時間変動について－」
- 6) 下原孝章、大石興弘、村野健太郎、植田洋匡：第37回大気環境学会（1996）
「－代理表面（溶液面）を用いた乾性沈着評価（Ⅲ）、ガスとエアロゾルの沈着の関係－」
- 7) 下原孝章、大石興弘、村野健太郎、植田洋匡：第37回大気環境学会（1996）
「－春期の浮遊粒子状物質の粒径分布特性と代理表面への沈着速度－」
- 8) 大石興弘、下原孝章、宇都宮彬、村野健太郎：第37回大気環境学会（1996）
「－乾性沈着量の評価、代理表面法による測定値と大気中濃度からの推定値との比較－」
- 9) 塩沢憲一、鹿角孝男、薩摩林光、村野健太郎：第38回大気環境学会（1997）
「－八方尾根の冬季における酸性降下物の特性－」
- 10) 金城義勝、比嘉尚成、村野健太郎、畠山史郎：第38回大気環境学会（1997）
「－辺戸岬における降下物の $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $nss-Ca^{2+}$ 、 NH_4^+ イオンの季節変動及びトレンドについて－」
- 11) K. Murano and S. Hatakeyama: International Workshop on Monitoring and Prediction of Acid Rain, Seoul, Korea, 1997
"Annual variations of gaseous and particulate air pollutant concentration and estimation of dry deposition amount with concentration method in Dazaifu, Japan"
- 12) 塩沢憲一、鹿角孝男、薩摩林光、村野健太郎：第38回大気環境学会（1997）
「－八方尾根の冬季における酸性降下物の特性－」
- 13) 金城義勝、比嘉尚哉、村野健太郎、畠山史郎：第38回大気環境学会（1997）
「－辺戸岬における降下物の $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $nss-Ca^{2+}$ 、 NH_4^+ イオンの季節変動及びトレンドについて－」
- 14) 釜谷剛、村野健太郎：第38回大気環境学会（1997）
「IGAC調査（8）－五島列島福江における SO_2 、 O_3 及びエアロゾル成分の挙動－」
- 15) 遠矢倫子、笠作欣一、木山祐三郎、村野健太郎、第38回大気環境学会（1997）
「IGAC調査（9）－鹿児島県におけるガス・エアロゾルの動態について（Ⅱ）－」
- 16) 鹿角孝男、薩摩林光、内田英夫、佐々木一敏、鹿野正明、塩沢憲一、太田宗康、河原純一、村野健太郎、畠山史郎、第38回大気環境学会（1997）
「IGAC調査（10）－八方尾根における大気中ガス、エア成分の長期的変動と'91～'95の地上強化観測－」
- 17) 金城義勝、友寄喜貴、村野健太郎、畠山史郎、第38回大気環境学会（1997）
「IGAC調査（11）－辺戸岬のオゾン濃度とエアロゾル組成成分について－」

- 18) K. Murano, H. Mukai, Y. Kinjo, K. Kasasaku, T. Ohizumi, M. Nakao, O. Oishi: 3rd International Joint Seminar on the Regional Deposition Process in the Atmosphere, Nara, Japan, 1997
 “Contribution of transboundary air pollution from Asian continent to Japan with isotope ratio determination and dry deposition”
- 19) 鹿角孝男、塩澤憲一、村野健太郎、畠山史郎：第39回大気環境学会(1998)
 「一八方尾根における降水中の微量金属成分調査一」
- 20) 松本光弘、青山善幸、都築英明、北瀬勝、酒井哲男、西川喜範、田口圭介、正賀充、平木隆年、玉置元則、村野健太郎：第39回大気環境学会(1998)
 「一東海・近畿・北陸地方での酸性雨共同調査研究(Ⅱ)、4段ろ紙法によるガス成分およびエアロゾルのイオン成分の測定とインフレンシャル法による樹木等への乾性沈着一」
- 21) 下原孝章、大石興弘、宇都宮彬、向井人史、畠山史郎、村野健太郎：第39回大気環境学会(1998)
 「IGAC調査(5)一長崎県五島列島及び福岡県太宰府市における冬季のガス、エアロゾル調査エアロゾルの粒径分布特性と酸性度及び化学形態一」
- 22) 畠山史郎、村野健太郎、向井人史、下原孝章、大石興弘、宇都宮彬、Yong-Pyo Kim：第39回大気環境学会(1998)
 「IGAC調査(6)一1997年1月の五島および済州島でのエアロゾルデータの比較一」
- 23) 釜谷剛、村野健太郎：第39回大気環境学会(1998)
 「IGAC調査(7)一五島列島福江島におけるSO₂、O₃及びエアロゾルの変動一」
- 24) 張恩淑、鶴野伊津志、村野健太郎、宇都宮彬、大石興弘、下原孝章：第39回大気環境学会(1998)
 「一冬季に間欠的に観測された長距離越境汚染の数値解析一」

(2) 論文発表

論文 (○は査読誌)

- 1) H. Akimoto, H. Mukai, M. Nishikawa, K. Murano, S. Hatakeyama, Chung-Ming Liu, M. Buhr, K.J. Hsu, D. A. Jaffe, L. Zhang, R. Honrath, J. T. Merrill, R. E. Newman, Long-range Transport of Ozone in the East Asian Pacific Rim Region, *J. Geophys. Res.*, **101**, 1999-2010(1996).
- 2) D. A. Jaffe, R. E. Honrath, L. Zhang, H. Akimoto, A. Shimizu, H. Mukai, K. Murano, S. Hatakeyama, J. T. 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).
- 3) 宇都宮彬、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、大石興弘、畠山史郎、村野健太郎、九州・沖縄地域のエアロゾル濃度の変化と地域特性、*大気環境学会誌*, **31**, 132-140(1996).
- 4) 鹿角孝男、薩摩林光、佐々木一敏、鹿野正明、太田宗康、畠山史郎、村野健太郎、八方尾根および長野市における浮遊粒子状物質と酸性降下物の特性、*大気環境学会誌*, **31**,

- 282-291(1996).
- 5) G.R. Carmichael, Min-Sun Hong, H. Ueda, Li-Ling Chen, K. Murano, John. K., Park, Hogueem Lee, Young Kim, C. Kang, Shang Shim, Aerosol Composition at Cheju Island, Korea, *J. Geophys. Res.*, **102**, 6047-6061(1997).
 - 6) T. Shimohara, K. Murano, Evaluation of Factors Which Increase Corosion Around a Mountain Summit, *The Science of the Total Environment*, **198**, 287-298(1997).
 - 7) S. Hatakeyama, K. Murano, H. Muaki, F. Sakamaki, H. Bandow, I. Watanabe, M. Yamato, S. Tanaka, H. Akimoto, SO₂ and Sulfate Aerosols over the Seas between Japan and the Asian Continent, *エアロゾル研究*, **12**, 91-95(1997).
 - 8) 下原孝章、大石興弘、村野健太郎、植田洋匡、代理表面を用いた乾性沈着機構の研究 - 1. 乾、湿面への乾性沈着量と揮散および化学的変質の影響 -, *大気環境学会誌*, **32**, 253-266(1997).
 - 9) 松本光弘、村野健太郎、溝口次夫、4段濾紙法による奈良市と大台ヶ原におけるガス成分およびエアロゾルの水溶性イオン成分の挙動、*エアロゾル研究*, **12**, 197-208(1997).
 - 10) Li-Ling Chen, G.R. Carmichael, Min-Sun Hong, H. Ueda, Shang Shim, Chul H. Song, Y.P. Kim, R. Arimoto, J. Prospero, D. Savoie, K. Murano, J. K. Park, Ho-guen Lee, C. Kang, Influence of Continental Outflow Events on the Aerosol Composition at Cheju Island, South Korea, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28551-28574(1997).
 - 11) Y. Kajii, H. Akimoto, Y. Komazaki, S. Tanaka, H. Mukai, K. Murano, J. T. Merrill, Long-range Transport of Ozone, Carbon Monoxide, and Acidic Trace Gases at Oki Island, Japan, During PEM-WEST B / PEACAMPOT B Campaign, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28637-28649(1997).
 - 12) 松本光弘、村野健太郎、インフアレンシャル法による樹木等への乾性沈着量の評価と樹木衰退の一考察 - 奈良市における通年観測 -, *日本化学会誌*, (7), 495-505(1998).
 - 13) 大石興弘、下原孝章、宇都宮彬、向井人史、畠山史郎、村野健太郎、代理表面法および濃度法による乾性沈着フラックスの比較、*大気環境学会誌*, **33**, 273-283(1998).
 - 14) 薩摩林光、佐々木一敏、鹿角孝男、鹿野正明、太田宗康、栗田秀実、村野健太郎、畠山史郎、鳥谷 隆、植田洋匡、中部山岳地域における粒子状二次汚染物質の挙動、*大気環境学会誌*, **33**, 284-296(1998).
 - 15) I. Watanabe, M. Nakanishi, J. Tomita, S. Hatakeyama, K. Murano, H. Mukai, H. Bandou, Atmospheric Peroxyacyl Nitrates in Urban/Remote Sites and the lower Tropo-sphere Around Japan, *Environmental Pollution*, **102**, 253-261(1998).
 - 16) K. Murano, H. Mukai, S. Hatakeyama, O. Oishi, A. Utsunomiya, T. Shimohara, Wet Deposition of Ammonium and Atmospheric Distribution of Ammonia and Part-iculate Ammonium in Japan, *Environmental Pollution*, **102**, 321-326(1998).
 - 17) 森淳子、鶴野伊津志、若松伸司、村野健太郎、雲仙野岳で観測されたSO₂とエアロゾル組成、*大気環境学会誌*, **34**, 176-191(1999).

- 18) 薩摩林光、佐々木一敏、鹿角孝男、鹿野正明、太田宗康、西沢宏、村野健太郎、向井人史、島山史郎、植田洋匡、秋季および初春の中部山岳地域における大気中酸性、酸化性物質の挙動、大気環境学会誌、34, 219-236(1999).