

C-1 東アジア地域の大気汚染物質発生・沈着マトリックス作成と国際共同観測に関する研究

(1) 中国、日本における大気汚染物質の総合観測とモニタリングデータの解析手法の高度化に関する研究

③ モデル検証のための日本の遠隔地点における大気汚染物質の総合観測

独立行政法人国立環境研究所

大気圏環境研究領域

村野健太郎

地球温暖化研究プロジェクト炭素循環研究チーム

向井人史

大気圏環境研究領域 大気反応研究室

畠山史郎・酒巻史郎

兵庫県立公害研究所

玉置元則

沖縄県衛生環境研究所

金城義勝

平成11～13年度合計予算額 37,517千円

(うち、平成13年度予算額 11,516千円)

〔要旨〕越境大気汚染把握のためには、日本における大気汚染、酸性雨の実体把握と同時に、大気汚染物質の発生、輸送、変質、沈着モデル検証のための大気汚染物質（硫黄酸化物、窒素酸化物、アンモニア、エアロゾル）の観測データを複数地点で取得する必要がある。日本各地で地上観測を行った。沖縄本島最北端の辺戸岬でオゾン濃度の通年観測を行った。沖縄では冬季から春季にかけてオゾン濃度は最も高くなり、夏季は最も低く、秋季から冬季にかけて再び高くなる通年の季節変動パターンを示す。季節変動は気候変化に伴う気圧配置と深く関わっていることが示唆された。八方尾根（標高1850m）と麓の白馬村の（標高830m）の2カ所で降水とガス・エアロゾルを同時に採取し、ウォッシュアウトによる大気から降水への物質の取り込み過程を調査した。 SO_4^{2-} の洗浄比（Wr）を算出した結果、Wrは65から1827の範囲にあり、幾何平均は416と、九州北西地域の値（450）とほぼ同じであった。活発に活動している三宅島の火山ガスにより、大気中の SO_2 濃度は非常に高くなり、八方尾根では9月15日に、 H_2SO_4 濃度の推定値は、上方地点 $11 - 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；下方地点 $6.8 - 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。兵庫県の日本海に面する豊岡市において、冬季に、大気中粒子状物質濃度および大気中ガス性物質濃度の短期集中観測を行った（2001年、2002年1月）。粒子状物質としては海塩起源と考えられるNaおよびClにおいて、 NH_4HSO_4 または $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ および NH_4NO_3 として存在することが推測される NO_3^- 、 SO_4^{2-} および NH_4^+ において高濃度が観測された。 SO_2 は低濃度で推移する中に、3～4回高濃度になるピークが観測された。日本海側に面した福井県の越前岬で冬季に大気汚染物質の短期観測を行った。2000年1月には約 100nmolm^{-3} という非海塩硫酸塩の高濃度が観測されたが、その時のバックトラジェクトリー解析によると中国を発生地として、山東省、上海を経由して、山陰地方を一部かすめて大気は流れてきていた。

〔キーワード〕酸性雨、越境大気汚染、ウォッシュアウト、硫酸塩、オゾン

1. はじめに

世界の1/3強の人間が住む東アジア地域は、近年めざましい経済成長をとげており、その結果エネルギー使用量も増大している。特に、この地域のエネルギー事情から硫黄含有率の高い石炭に依存せざるを得ない国も多く、硫黄酸化物、窒素酸化物の排出量の増加は深刻である。例えば、世界銀行のRAINS-ASIAモデルは、二酸化硫黄(SO_2)排出量は、2020年には1990年の3倍程度の8000万トンを超えると予測している。中でも中国の占める排出量は大きい。中国国内における良質石炭や天然ガスへの切り替えにより、大気中 SO_2 濃度は徐々に低下傾向にある。しかし、冬季、アジア大陸からの日本への越境大気汚染物質の移流が観測されている。

東アジアにおける越境大気汚染は重要な国際的環境問題であり、様々な国際的な取り組みが行われている。「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク」はその代表的な取り組みであり、日本がその構築に主導的な役割を果たし、2000年1月から正式稼動がなされている。酸性雨問題はヨーロッパ、北米、東アジアといった地域規模の環境問題であり、その原因解明・対策においても地域規模での取り組みが必要である。酸性雨問題は大気汚染物質が雨に取り込まれ、雨水が酸性化される現象であり、雨そのものの観測とともにその原因物質である大気中エアロゾル成分、ガス成分の観測も重要である。また、大気中エアロゾル成分、ガス成分は雨等に取り込まれ沈着する(湿性沈着)以外に、雨等を経ず大気中から直接、植物等表面に沈着する乾性沈着としても重要である。

オゾン環境大気中に含まれる窒素酸化物や炭化水素雰囲気中で光化学反応によって増幅することから大気質の重要な指標化学種として知られている。また、近年人口密度の高い東アジア地区の著しい経済発展に伴い21世紀の中国におけるモータリゼーションによる窒素酸化物等の排出量増加が予想されている。このような経済的発展の背景の下、東アジア地区のオゾン濃度の増加に伴い地球温暖化ガスとしての寄与や我が国の環境に及ぼす影響等が懸念されている¹⁾。沖縄で観測されるオゾン濃度の変動特性と東アジア地区の気象現象との関係について1999年から2001年までのデータを使用し、主として2000年の観測データについて検討した。

大気中の二酸化硫黄(SO_2)は大気中で酸化されて硫酸(H_2SO_4)を生成し、レインアウト(雲内洗浄)とウォッシュアウト(雲下洗浄)によって雲や雨滴に捕捉され、降雨や降雪により地表にもたらされる。これらの取込過程についての研究では、地上観測のデータを代表値として用いるケースが多いが、本研究では、山岳の地形を利用して上層大気の観測も平行して行い、硫黄化合物のウォッシュアウトについて検討した。また、三宅島から高濃度の火山ガスが輸送された2000年9月には高濃度の硫酸エアロゾルを観測した。

日本海地域にある国設越前岬酸性雨測定所(福井県)における冬季(12～2月)降水pHは環境省報告書によれば、平成7年度(1995年度)4.4、平成8年度4.2～4.5、平成9年度4.3～4.5と各年度平均値より低く、また他の季節よりも低い。越前岬は隠岐よりさらに東へ約220kmの位置にあるが、冬季、大陸からの大気移流の可能性もある。そこで越前岬における大気汚染物質の動態解明を目的として、2000年1月中旬より約2週間、大気汚染物質観測を実施した。越境大気汚染という観点から、特に冬季に大陸からの影響が大きくなると考えられる日本海沿岸地域である兵庫県豊岡市において、短期集中観測として、大陸からの影響が大きくなると考えられる冬季に6時間ごとの時間分解能の高いサンプリングを行う一方、長期観測として平成11年度から平成13年度にかけて概ね2週間をサンプリング周期とする調査を行い、大気中エアロゾル成分、ガス成分濃度

を測定した。

2. 研究目的

越境大気汚染の定量化あるいは酸性雨輸送モデルの検証データの取得のために日本国内各地で地上観測を行う。沖縄辺戸岬においてはオゾン観測を連続で行う。八方尾根では、降水の他に山岳の地形を利用して、上層大気の観測も平行して行い、硫黄化合物のウオッシュアウトを評価する。また、三宅島から高濃度の火山ガスが輸送される時の硫酸エアロゾルを観測する。日本においては、西高東低の気圧配置となり北西からの季節風が卓越する冬季において、特に日本海沿岸地域において大陸からの影響が大きくなることが指摘されている。本研究では大陸からの影響が大きくなる冬季において、福井県越前岬、兵庫県豊岡市にて、6時間ごとのサンプリングを行うことにより、大気中エアロゾル成分、ガス成分濃度の時間分解能の高い測定を行うことを目的とした。また、その一方、年間を通した長期の大気中エアロゾル成分、ガス成分の濃度変化を観測するという観点から、概ね2週間をサンプリング周期とする、3年度間にわたる長期観測も兵庫県豊岡市において行った。

3. 研究方法

沖縄辺戸岬におけるオゾン観測では、大気は地上高約5m位置から6mmのテフロンチューブを使用して室内まで導入し、除湿用のガラス製トラップを経由してテフロンフィルター（47mm）でエアロゾルカット後にDasibi model 1006-AHJオゾン計に接続した。採気は毎分2リットルで吸引し、一時間平均濃度の経時変動を得た。なお、オゾン計はフルスケールの $\pm 0.5\%$ の変動誤差を有することから、検出下限値を3 ppbvとした。気象解析は気象庁監修、日本気象協会発行の気象年鑑^{2,3)}を使用した。

八方尾根における観測は八方尾根（山岳観測地点：上方地点と呼ぶ）と白馬村（地上観測地点：下方地点と呼ぶ）で同時に行い、降水とガス・エアロゾルを採取した。上方地点は国設八方尾根酸性雨測定所（標高1850 m）、下方地点は水源地の一角（標高830 m）にある。これら地点の標高差は1020 m、水平距離は2.0 kmである。降水は湿性降水物を一降水単位で採取した。ガス・エアロゾルはフィルターパック法により10ライングローバルサンプラーを用いて捕集した。エアロゾルはPTFEろ紙； HNO_3 と SO_2 の一部はナイロンろ紙； SO_2 の大部分は K_2CO_3 含浸石英ろ紙に捕集した。分析はイオンクロマトグラフ法によった。1999年9月には連続測定を、2000年6-7月、9-10月には間欠測定を実施した。

短期集中観測は兵庫県の中で日本海に面する豊岡市の畑上において、大陸からの影響が大きくなることが推測される冬季（平成12年度（平成13年1月17日～平成13年2月2日）および平成13年度（平成14年1月16日～平成14年2月1日））に行った。試料採取は10点グローバルサンプラーを用いた4段ろ紙法により6時間ごとに行い、時間分解能の高いサンプリングを行った。長期観測は短期集中観測と同じ豊岡市の伊賀谷で、平成11年度から平成13年度（平成11年9月20日～平成14年2月4日）にかけて、4段ろ紙法により行った。4段ろ紙法で用いたろ紙の種類、捕集物質については既報⁴⁾に示すとおりである。4段ろ紙法における、ろ紙の抽出および分析項目は以下に示すとおりである。エアロゾル成分についてはF0ろ紙を分析することにより Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} および Ca^{2+} を測定した。ガス成分についてはF1ろ

紙の分析からHNO₃を、F1ろ紙およびF2ろ紙の分析からHClおよびSO₂を、F1ろ紙およびF3ろ紙の分析からNH₃を算出した。ろ紙の分析は、それぞれのろ紙を抽出液で抽出した溶液をイオンクロマトグラフで分析することにより行った。越前岬の調査地点は東経135.97°、北緯35.97°で、越前海岸国立公園中央部の高台に位置し、海岸線から直線で約800m、越前岬の最先端標高230mにある。試料採取地点は国設越前岬酸性雨測定所の局舎から約30m離れている。調査目的から北寄りの季節風の頻度が高い冬季の1月中旬以降からの約2週間を選び、2000年1月18日～2月1日に実施した。試料の採取は4段ろ紙法で行った。

風の場合とバックトラジェクトリー計算は、国立環境研究所地球環境研究センターのサポートシステム及びEuropean Centre for Medium-Range Weather Forecasts(ECMWF)のデータを用いて、850.0hPaにおける風の場合を求めた。また、トラジェクトリー解析をするため、ECMWFデータを利用し、Hayashida-Amano et al.5)の方法で越前岬の上空1000m高度からの等温位面に沿ったバックトラジェクトリーを3日前まで求めた。

4. 結果及び考察

(1) 沖縄辺戸岬におけるオゾン観測

① オゾン濃度の年毎の変動特性

1999年から2001年まで観測した日平均値によるオゾン濃度の年毎の変動特性を図-1のa)～c)に、一時間平均オゾン濃度を基に3年間の月毎に集計した月平均値及び月最小値、最大値による通年の月変化を図-1のd)に示した。

図-1のa)～c)で見られる様に亜熱帯域に属する沖縄で観測される地表オゾン濃度は、これまで報告してきた季節変化⁵⁾と殆ど同じ周年変動パターンを示した。即ち、6月中旬頃に梅雨期が明けるとオゾン濃度は約60 ppbvレベルから20 ppbvレベル以下まで急激に減少し、その後9月上旬頃まで低いオゾン濃度現象が続いた。9月上旬から中旬頃にかけてオゾン濃度は再び40 ppbv～50 ppbvレベルに急に増加する特徴的な季節変動がみられた。12月頃から2月頃にかけてはオゾン濃度の変動が最も少なく殆ど安定した季節変動特性を示し、3月～5月及び9月～10月の間は最も変動が激しくなる周年の季節変動サイクルであった。また、梅雨期の5月と9月～10月にかけて双山型のピークを示す季節特性がみられた。この様な周年の季節変動は図-1のd)に示すように3年間の通年月変化でも明瞭な季節変化を示した。

因みに、1999年から2001年までの3年間の年平均値、年最小値及び年最大値を表1に示した。3年間の年平均値に有意な変動は見られず、ほとんど一定した推移であった。また、周年最低値は各年とも3 ppbv以下の低濃度オゾンが観測された。周年の最高値は1999年の108 ppbvが最も高く、2000年及び2001年は84 ppbv及び87 ppbvと殆ど同じ濃度レベルであった。

表 1 1999年から2001年までの年平均値及び年最小値、最高値

年	年最小値	年平均値	年最大値
1999年	< 3 ppbv	38.8±19.8 ppbv	108 ppbv
2000年	< 3 ppbv	38.3±18.3 ppbv	84 ppbv
2001年	< 3 ppbv	39.2±16.7 ppbv	87 ppbv

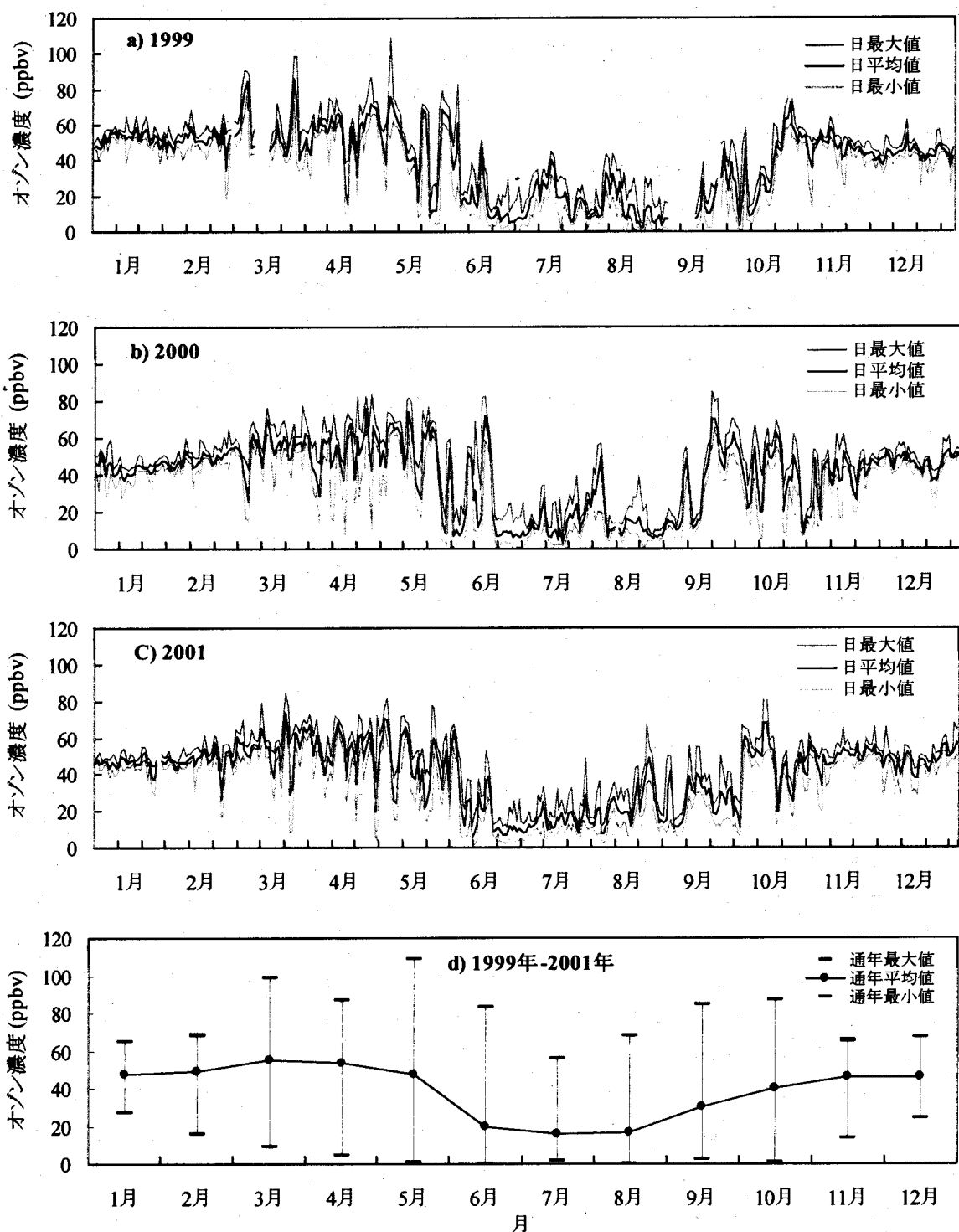


図-1 沖縄・辺戸岬で1999年から2001年まで観測された地表オゾンの日平均値及び日最小値，最大値の周年変動(a～c)及び3年間の通年月別平均値及び月最小値，最大値(d)

② 冬季のオゾン濃度変動と気象現象

図-2に1999年12月1日午前1時から2000年2月29日24時までの間に観測された一時間平均オゾン濃度の時系列変動を冬季の観測例として示した。図-2でみられる様に冬季のオゾン濃度は殆ど変動

が少なく安定した時系列推移を示す通年の季節特性がみられる。また、この期間オゾン濃度は24 ppbv～65 ppbvの範囲で変動し、季節平均値も 45.3 ± 5.1 ppbvと変動値の少ない値がみられた。

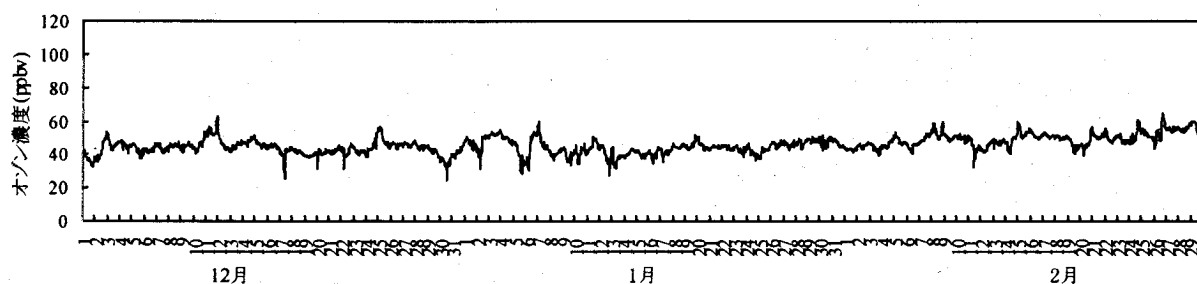


図-2 1999年12月1日午前1時から2000年2月29日午後12時(24時)までの間に観測されたオゾン濃度の時系列変動

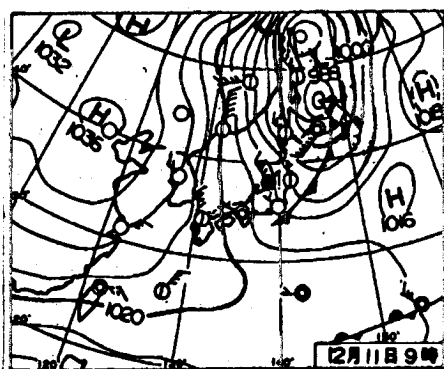


図-3 12月11日の地上天気図

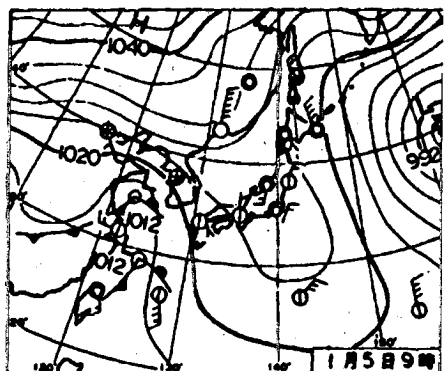


図-4 1月5日の地上天気図

図-2において、冬季のオゾン濃度の特徴的な変動として12月11日にスパイク状の変動を示し、1月5日に溝型に落ち込んだ変動が見られる。また2月にかけて右上がりに増加傾向がみられることから2月は中間期の15日を解析対象とした。

図-3～5の地上天気図でみられるように例年12月から2月にかけて東アジア地区の気象条件は西高東低型の気圧配置を示す。この期間大陸性高気圧が支配し、東アジアの気候に影響を及ぼし、その影響範囲は沖縄まで及んでいることが解る。

この様な西高東低型の気圧配置に伴って12月頃から2月頃まで沖縄で観測されるオゾン濃度は周年で最も変動が少なく殆ど安定した濃度の推移特性がみらる。また、この期間は主として大陸性高気圧によって輸送される大陸性気団とともに中国大陸からの汚染大気を含む気塊の輸送が考えられた。

図-2において、12月11日の夜間に60 ppbvレベルまで達するオゾン濃度の増加がみられた。同日の地上天気図(図-3)による気象現象として、北京方面で発生した移動性高気圧が翌12日には黄海まで移動し、その後消滅したと推察された。この様な気象現象から移動性高気圧の移動に伴った中国大陸からの汚染大気を含む気塊の影響が考えられた。

1月5日から6日かけて約45 ppbvレベルから35 ppbvレベルまで急激に減少し、再び急に増加する溝型の現象がみられた。同日の地上天気図(図-4)による気象現象として、黄海及び東シナ海上に弱い低気圧の発生がみられた。同低気圧等は6日に韓国及び九州に移動し、東シナ海上で発生した低気圧は九州で殆ど消滅したことが推察された。この様な気象現象に伴い5日から6日にかけてのオゾン濃度変化は低気圧移動に伴い海洋性気塊の影響を受けたものと考えられた。2月に入ると、オゾン濃度は殆ど安定した時系列推移を示した。地上天気図(図-5)による気象現象として、2月は西高東低型の気圧配置が最も強まり、大陸性高気圧による気団の影響も沖縄の北側からの影響を受け易くなることが考えられた。

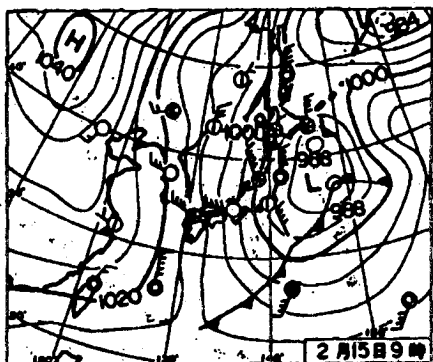


図-5 2月15日の地上天気図

このような気象現象からこの時期は大陸性気団によって運ばれる汚染大気を含む気塊は韓国・九州方面からの影響も受けることが考えられた。また、西高東低型の気圧配置が強まる2月はオゾン濃度の月平均値も48.9 ppbv と12月及び1月の月平均値43.7 ppbv, 43.6 ppbvに比べ増加している傾向がみられた。

③ 春季のオゾン濃度変動と気象現象

図-6に2000年3月1日午前1時から5月31日24時までの間に観測された一時間平均オゾン濃度の時系列変動を春季の観測例として示した。

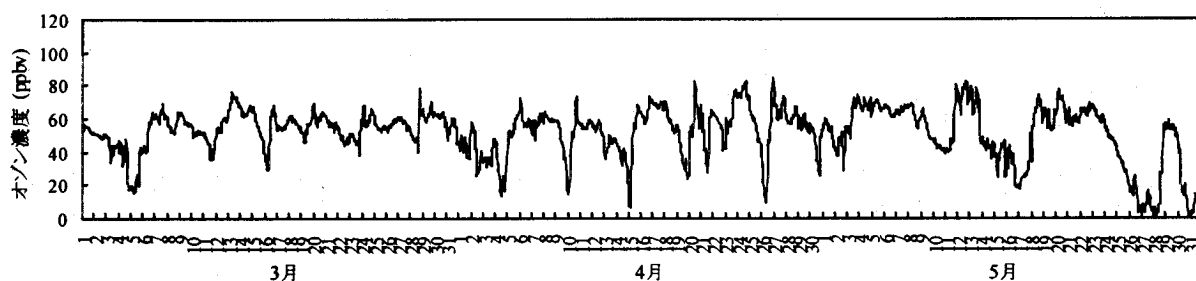


図-6 2000年3月1日午前1時から5月31日午後12時(24時)までの間に観測されたオゾン濃度の時系列変動

図-6でみられる様に、この期間のオゾン濃度は4日～5日周期での急激な濃度変動を示し、オゾン濃度も約80 ppbvレベルまで達する通年の季節特性がみられる。また、オゾン濃度は <3 ppbv～83.9 ppbvと大きな変動を示し、季節平均値も 51.4 ± 15.7 ppbvと冬季の季節平均値に比べ高い値を示した。

図-6において、春季の特徴的なオゾン濃度変動として3月5日に溝型に落ち込んだ変動を示し、

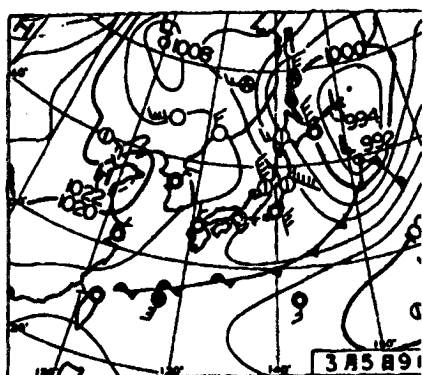


図-7 3月5日の地上天気図

4月24日には約70 ppbv～80 ppbvレベルに達するオゾン濃度の増加がみられた。また、5月11日から13日の間約40 ppbvレベルから80 ppbvレベルに達するオゾン濃度の増加がみられたことから夫々の気象現象について解析した。

図-7～9の地上天気図にみられる様に、3月に入ると太平洋高気圧の影響を受け始め、西高東低型の気圧配置が次第に弱まる。

この期間、中国大陸や黄海及び日本海並びに太平洋側に発生する移動性高気圧や低気圧の影響を受け易く、且つ中国大陸から太平洋側にかけて前線が形成され易くなる気候特性がみられる。

図-6でみられる3月4日から6日にかけてのオゾン濃度の急激な溝型の落ち込み現象は上記の様な前線に通過に伴った変動を示した。3月5日の地上天気図(図-7)でみられる北海道東海上で発達した低気圧に伴って形成された前線は、4日に太平洋高気圧の発達とともに中国大陸と九州間を結ぶ形で沖縄の北側で作られた。5日には太平洋高気圧の東進に伴い中国の山東半島に移動性高気圧が

発生し、図-7の気圧配置となったことが推察された。このような気象現象に伴い4日の17-18時にかけてオゾン濃度は約40 ppbvレベルから20 ppbvレベルまで急激に下がり、前線の沖縄南海上への通過に伴い5日の17-18時にかけて約20 ppbv レベルから40 ppbvレベルに回復した濃度変動が考えられた。この気象現象に伴うオゾン濃度の変動から、前線の北側では移動性高気圧によってもたらされた汚染大気を含む気塊が前線によって堰き止められ、南側では太平洋高気圧のによって運ばれた気塊質の異なる変化を前線の通過は明瞭に示しているものと考えられた。

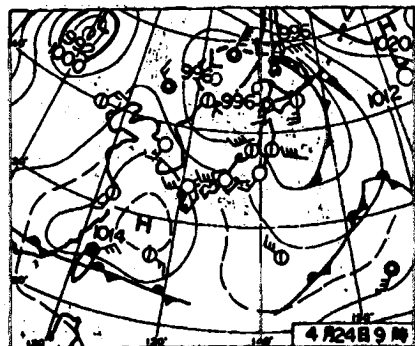


図-8 4月24日の地上天気図

4月24日から25日にかけて約70～80 ppbvレベルに達するオゾン濃度が観測され、26日には10 ppbvレベルまで減少する急激な変動がみられた。この間の気象現象として、4月23日に上海方面で発生した移動性高気圧が24日(図-8)から25日にかけて東シナ海を通り太平洋側に通抜け、26日には移動性高気圧は消滅した。代わりに九州で前線に伴った低気圧が発生し、前線は台湾及び中国を結んで形成されたと推察された。また、24日の気象現象として本州方面に寒気がみられていることから24日から25日にかけて観測された高濃度オゾンは移動性高気圧の東進に伴い高層からの気塊の降下が推察された。また、翌26日のオゾン濃度の減少は

移動性高気圧及び九州で発生した低気圧によって熱帯海域からの清浄気塊の導入による現象が考えられた。

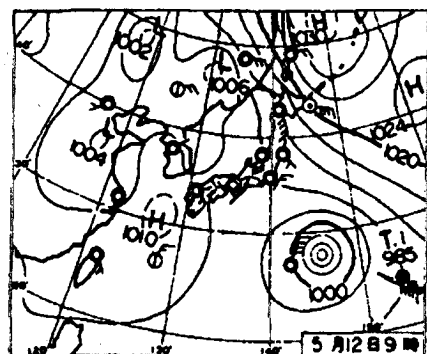


図-9 5月12日の地上天気図

図-6にみられる様に、5月11日に約40 ppbvレベルから80 ppbvレベルに達するオゾン濃度の急激な増加がみられ、12日から13日にかけて約70 ppbv～80 ppbvレベルで推移した。この間の気象条件として、図-9にみられるオホーツク海高気圧の影響を強く受けていることが推察され、一方11日から13日にかけては上海で発生した移動性高気圧が九州・沖縄間を通り14日には沖縄の東海上で停滞し発達したことが推察された。このような気象現象に伴い、11日から13日にかけての高濃度オゾンは高緯度地域から運ばれた気塊の影響が推察された。

この様に、春季の周期的なオゾン濃度の変動は中国大陆や黄海方面で発生する移動性高気圧や低気圧に伴った前線の南北振動によってもたらされることが考えられた。また、この期間は中国大陆や北の韓国又は九州を通して運ばれる来る汚染大気を含む気塊が前線によって沖縄付近で阻止され、そのため沖縄で観測されるオゾン濃度は高く成り易く、前線が沖縄の北側に移動又は太平洋高気圧の影響を受けると太平洋からの汚染の少ない気塊がもたらされるとオゾン濃度は低くなる現象がみられた。なお、時として高層や高緯度からの影響も推察された。

④ 夏季のオゾン濃度変動と気象現象

図-10に2000年6月1日午前1時から8月31日24時までの間に観測された一時間平均オゾン濃度の時系列変動を夏季の観測例として示した。亜熱帯域に位置する沖縄の気候特性として、太平洋高気圧が支配する6月中旬ころまで梅雨前線の南北への振動があり、7月から8月にかけては太平洋高

気圧の強い影響下で台風の接近にしばしば見舞われる。そのため、この期間オゾン濃度は <3 ppbv ~ 82 ppbvの範囲で大きな変動を示したが、季節平均値は 16.4 ± 14.9 ppbvと他の季節に比べ周年で最も低い値を示した。

図-10でみられる様に、夏季の特徴的なオゾン濃度変動として6月12日に約15 ppbvレベルから80 ppbvレベルに達するオゾン濃度の急激な変動がみられ、6月18日以降は夕刻から翌朝にかけて約10 ppbvレベル推移し、日中はオゾン濃度が約20 ppbvに達する日変動サイクルを示した。また、7月28日は台風の通過進路に伴ってオゾン濃度が約10 ppbvレベルから60 ppbvレベルまで変化したことから、夫々の気象現象について解析した。

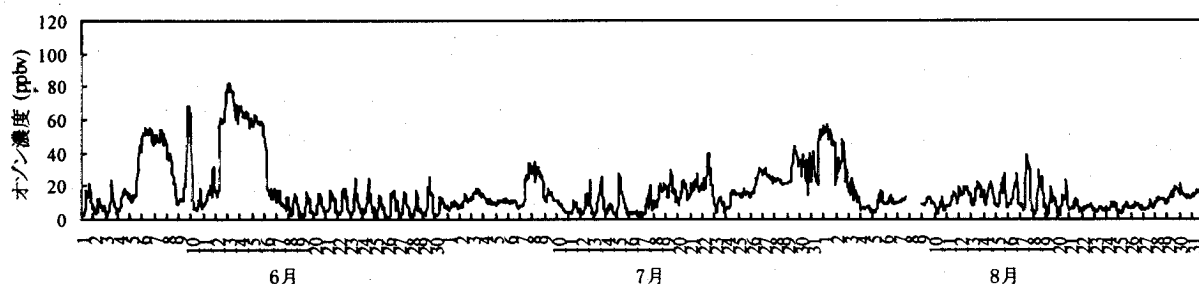


図-10 2000年6月1日午前1時から8月30日午後12時(24時)までに観測されたオゾン濃度の時系列変動

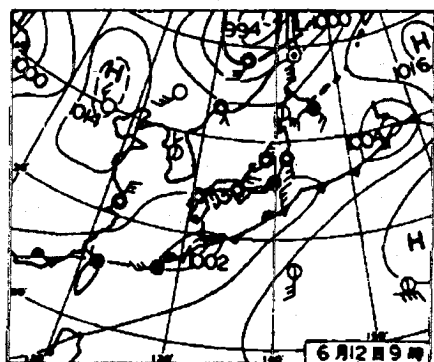


図-11 6月12日の地上天気図

図-10において、6月12日から6月16日かけて約15 ppbvレベルから80 ppbvレベルに達するオゾン濃度が観測された。この期間の気象現象として、11日から12日(図-11)にかけて梅雨前線が沖縄の北から南下するとともに、前線に伴った低気圧が沖縄から本州南方向に移動した。一方、中国大陸の北京方面に発生した移動性高気圧が12日から14日にかけて中国南部(福州付近)まで南下したことが推察された。この様な気象現象から12日の低濃度オゾンから高濃度オゾンへの急激な変動は前線の南下に伴い、清浄な海洋性気塊から移動性高気圧によって低気圧に導入される中国大陸からの汚染大気を含む気塊への入れ替わりが考えられた。また、13日から14日にかけては中国大陸での移動性高気圧の南下に伴った汚染大気を含む気塊の輸送が考えられた。

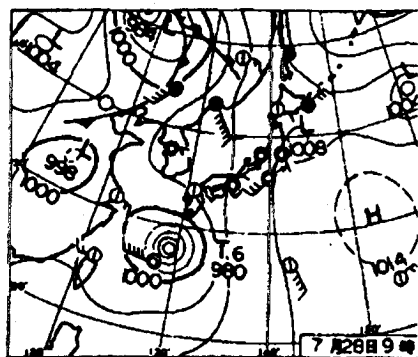


図-13 7月28日の地上天気図

一方、太平洋高気圧の影響を強く受け梅雨前線が北上し沖縄がその領域下に支配されると梅雨明けとなる。この様な気圧配置の下で太平洋上の熱帯海域から輸送される海洋性気団によって沖縄は覆われとともに大気は安定し始め(図-12)、6月18日(図-12)以降は図-10にみられる様に夕刻から翌朝にかけてオゾン濃度は10 ppbv(near zero $\sim <10$ ppbv)以下となり、日中はローカルな光化学反応生成によって20 ppbvレベルまで増幅する日変動サイクルが続いた(図-10)。図-10において7月2日から10日及び7月18日 $\sim$ 8月31日にかけては台風3号 $\sim$ 台風12号までの接近通過に伴って導入された気塊中の

オゾン濃度の変動を示しており、台風の通過経路に伴ってオゾン濃度はそれぞれ変化した。因みに、7月25日に沖縄の南西海上で熱帯低気圧から台風が発達した6号は26日から29日かけて沖縄を通過し、31日に韓国に上陸して熱帯低気圧となった(図-13)。その間のオゾン濃度は13 ppbv～56 ppbvの範囲で変動し、25日から26日の接近に伴っては海洋性の気塊が導入され、接近通過後は中国大陆や台湾等からの汚染大気を含む気塊がもたらされたと考えられた。

⑤ 秋季のオゾン濃度変動と気象現象

図-14に2000年9月1日午前1時から11月30日24時までの間に観測された一時間平均オゾン濃度の時系列変動を秋季の観測例として示した。9月は大型台風の接近が多く、台風の通過に伴って季節変化が感じられるとともに、前線が沖縄の北側で形成され易い特徴がみられた。また、この期間のオゾン濃度は5.0 ppbv～84.4 ppbvの範囲で大きな変動を示したが、季節平均値は 39.1 ± 16.3 ppbvと春季の季節平均値に比べ低い値を示した。

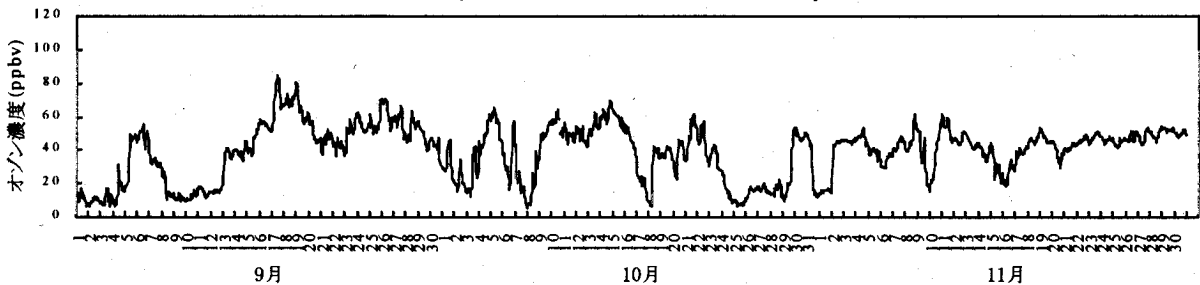


図-14 2000年9月1日午前1時から11月30日午後12時(24時)までに観測されたオゾン濃度の時系列変動

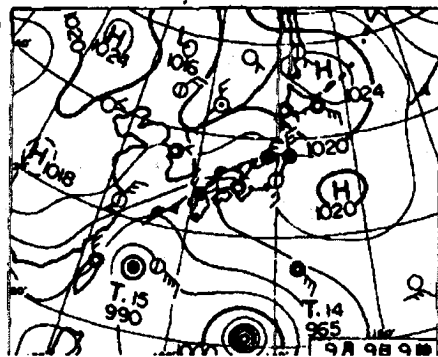


図-15 9月9日の地上天気図

図14において、秋季の特徴的なオゾン濃度変動として9月13日から17日にかけて約40 ppbvレベルから80 ppbvレベルに達するオゾン濃度が観測され、その後は約60 ppbvレベルで推移する傾向がみられた。また、春季にみられた周期性は無く、10月頃までは時として海洋性気塊の流入に伴う低いオゾン濃度変動がみられ、11月頃から次第に大陸性高気圧の影響を受けて安定した変動推移に移行する特徴を示した。特に9月13日から17日にかけては興味ある気象現象がみられたことから9月上旬の気象現象について検討した。

9月上旬の気象条件として、4日頃から大陸性高気圧の発生がみられた。また、前線は沖縄の北側で形成され易く、3日には北海道東海上で発達した低気圧に伴って黄海から九州・本州南海上を通過して秋雨前線が形成された。5日には大陸性高気圧の発達に伴い前線は沖縄の南海上まで南下し、前線に沿って四国南海上で低気圧が発生したと推察された。このような気象条件下で4日から5日にかけては韓国・九州方面からの汚染大気を含む気塊が運ばれてオゾン濃度は約40 ppbvレベルから70 ppbvレベルまで増加したことが考えられた。しかし、6日には太平洋高気圧の発達に伴い前線は韓国方面まで北上し、7日には中国大陆での移動性高気圧の発生に伴って前線は南下し、中国大陆、東シナ海及び本州北側に沿って横たわったことが推察され

た。この様な気圧配置の下で、6日から9日かけて小型台風15号(図-15)が沖縄に接近通過して東シナ海に抜け、10日には台湾東海上で熱帯低気圧となった。一方9日から12日かけて大型台風14号(図-15)が接近沖縄に上陸したが、中国大陆で発生した移動性高気圧に阻まれ、12日から14日にかけてゆっくりした速度で東シナ海に通過したことが推察された。この様な気象条件下で6日から8日にかけて九州・本州方面からの汚染大気を含む気塊とともに台風の通過時間経過に伴って海洋性気塊が導入されオゾン濃度は60 ppbvレベルから10 ppbvレベルまで減少したことが考えられ、その影響は12日まで続いた。しかし、大型台風14号(図-15～16：沖縄本島は30時間に及ぶ暴風圏であつた。)が12日～14日かけて東シナ海上への通過したのに伴

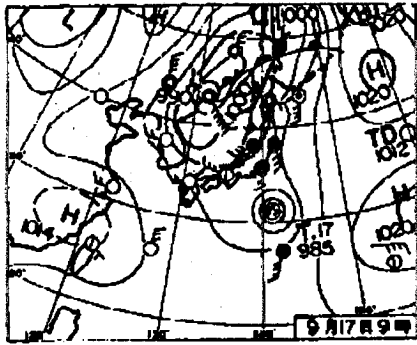


図-17 9月17日の地上天気図

いオゾン濃度は12日～13日にかけて約20 ppbvレベルから40 ppbvレベルまで増加し、16日の韓国上陸まで40 ppbvから50 ppbvレベルで推移した(13日～16日までの日平均値：36.9ppbv～55.2 ppbv)。特に、沖縄本島を長時間にわたって暴風圏に巻き込んだ13日から15日にかけてのオゾン濃度は図-14にみられる様に40 ppbv(日平均値：36.9 ppbv～45.2 ppbv)レベルで推移しており、擾乱作用に伴う東アジア地区の混合大気中の平均的なオゾン濃度と推察された。

図-17に示す様に台風14号の北上とともに9月17日には中国南部に移動性高気圧が発生し、同高気圧のよつてもたらされる気塊に伴ってオゾン濃度は84 ppbvまで増加した。この様に、12日から17日にかけての一連の気象現象に伴って、夏季から秋季への気圧配置が変化するものと推察され、大変興味ある現象と考えられた。

⑥ 沖縄でのオゾン観測のまとめ

中国・日本における大気汚染物質の総合観測とモニタリングデータの解析手法の高度化に関する研究として、沖縄で観測されるオゾン濃度の変動特性と東アジア地区の気象現象との関係について1999年から2001年まで得られた観測データを用いて2000年の季節特性について検討した。

沖縄で観測されるオゾン濃度の季節変動は東アジア地区の気候特性と深く関わっており、オゾン濃度の時系列変動は大陸性高気圧や太平洋高気圧及び移動性高気圧や低気圧の移動に伴って運ばれて来る気塊とともに前線の南北振動による影響を強く受けた。

12月から2月にかけてのオゾン濃度は24.4 ppbv～65.0 ppbvの範囲に分布し、周間で最も安定した季節特性(平均値：45.3±5.1 ppbv)を示した。この期間東アジア地区の気象現象は大陸性高気圧が支配する冬季当たり、オゾン濃度は季節風に伴って中国大陆から輸送される汚染大気を含む気塊の影響を主として受けた。また、この期間、西高東低型の気圧配置が強まる2月は他の月に比べオゾン濃度は高くなる傾向がみられた。

3月から5月にかけてのオゾン濃度は周年で最も変動が激しく<3 ppbv～83.9 ppbvの範囲で大きな変動を示し、4～5日周期での急激な濃度変化を示す季節特性(平均値：51.4±15.7 ppbv)がみられた。この期間東アジア地区の気象現象は太平洋高気圧の出現とともに大陸性高気圧が次第に衰弱し、移動性高気圧や低気圧、前線の活発な春季に当たり、オゾン濃度は大陸性高気圧や太平洋高気圧及び移動性高気圧や低気圧に伴った前線による気塊の影響を受けた。また、春季にオゾン濃度が高くなる要因として、前線の形成緯度が重要な役割を演じてものと推移された。

6月から8かけてのオゾン濃度は <3 ppbv ~ 82.0 ppbvの範囲で大きな変動を示したが、周年で最もオゾン濃度が低い季節特性(平均値： 16.4 ± 14.9 ppbv)がみられた。この期間東アジア地区の気象現象は太平洋高気圧が支配する夏季にあたり、太平洋高気圧に伴い太平洋上の熱帯海域から運ばれる気塊の影響を主として受けた。また、台風の接近通過に伴い東アジア地区起源の汚染大気を含む気塊の影響を受けた。

9月から11月にかけてのオゾン濃度は再び変動が激しく <5.0 ppbv ~ 84.4 ppbvの範囲に分布し、夏季に比べ高い季節特性(平均値： 39.1 ± 16.3 ppbv)を示した。この期間大型台風による大気の擾乱作用、移動性高気圧及び低気圧、大陸性高気圧に伴った気塊の影響を受けた。また、春季に比べ秋季の季節平均値が低くなる要因として、台風による大気の擾乱作用とともに、前線が沖縄の北方に形成され易い等が示唆された。また、大型台風14号の接近通過に伴う大気の擾乱作用時の東アジア地区のオゾン濃度は約40 ppbvレベルが推察された。

(2) 八方尾根における観測

① 大気および降水中の硫黄化合物濃度

1999年と2000年の大気中 SO_4^{2-} 、 SO_2 および降水量の経時変化を図18に示す。両地点の SO_4^{2-} 濃度は類似した変化を示した。これは、大気中の SO_4^{2-} が比較的安定であり、よく混合されていたためと思われる。高濃度の SO_4^{2-} は1999年9月13日、2000年7月13-14日、そして2000年9月15日に観測された。硫黄化合物の変換比(F_s ： $[\text{SO}_4^{2-}] / ([\text{SO}_2] + [\text{SO}_4^{2-}])$)は1999年9月13日に0.80、2000年7月13-14日に0.83の高い値を示した。このような高い F_s 値は、 SO_2 取り込み後に長時間が経過した気塊中で見られ、 SO_4^{2-} の長距離輸送があったことを示唆している。これとは対照的に2000年9月15日には F_s 値が0.23の低い値を示した。これらの SO_4^{2-} 高濃度時の後方流跡線を図19に示す。1999年9月13日と2000年7月13日には北東アジア地域汚染気塊が八方尾根に到達しており、2000年9月15日には海洋性気塊が大量の SO_2 を噴出し続けている三宅島を通して到達していた。

降水量は上方地点で下方地点よりも多い傾向を示したが、硫黄化合物の収支計算においては上下の降水量が同じであることが求められる。上方地点の降水量に対する下方地点の降水量が80%以上であった降水について成分濃度を表2に示す。降水中の SO_4^{2-} 濃度は上方地点で $0.06 \sim 5.07 \text{ mg L}^{-1}$ 、下方地点で $0.10 \sim 5.51 \text{ mg L}^{-1}$ 、でありウオッシュアウトによって $0.04 \sim 0.64 \text{ mg L}^{-1}$ の濃度増加が見られた。降水中のpH値は一定の傾向を示さず、降雨の過程で9試料については平均0.19低下し、6試料については平均0.10上昇していた。

② 硫酸塩の洗浄比

洗浄比(Wr)は物質の降水中濃度C (mg kg^{-1})と大気中濃度K (mg m^{-3} , 1 atm)および空気密度 ρ (1.2 kg m^{-3})を用いて次式で示される。

$$Wr = C K^{-1} \rho^{-1} \quad (1)$$

SO_4^{2-} のWrを降雨の期間中の大気中 SO_4^{2-} 平均濃度と下方地点の降水中 SO_4^{2-} 濃度から算出した結果、Wrは65から1827の範囲にあり、幾何平均は416と、九州北西地域の値(450：藤田ら，1990)⁶⁾とほぼ同じであった。

③ 硫黄化合物の収支

降水中の SO_4^{2-} の大部分は気層中の SO_4^{2-} と SO_2 から生じる。Okitaら(1996)⁷⁾は冬季の日本海で洗浄係数を求めており、それらは大気中の SO_4^{2-} 濃度を用いて算出された。この時は SO_2 濃度が SO_4^{2-}

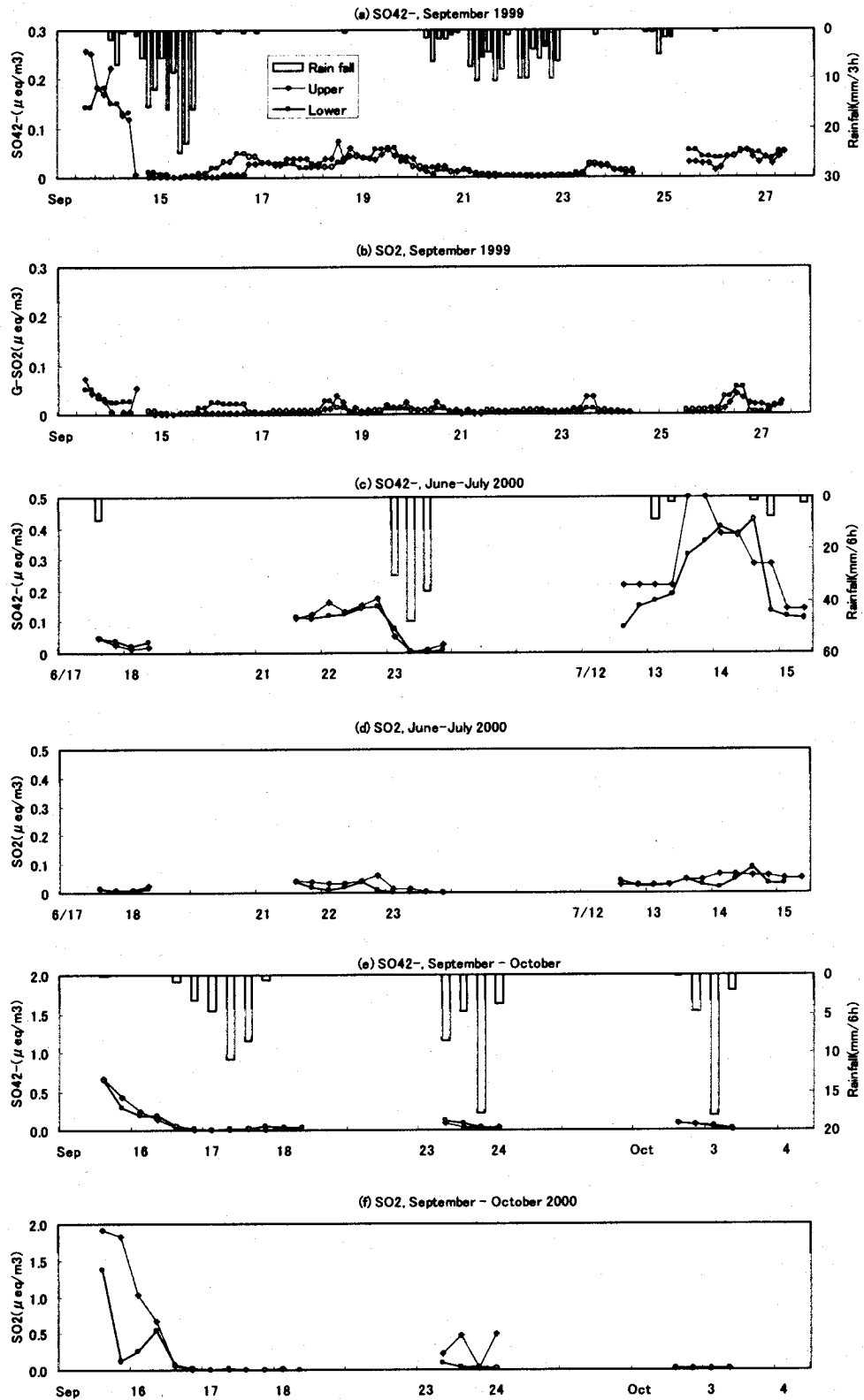


図18 SO_4^{2-} と SO_2 濃度の経時変化と降水量（1999, 2000）

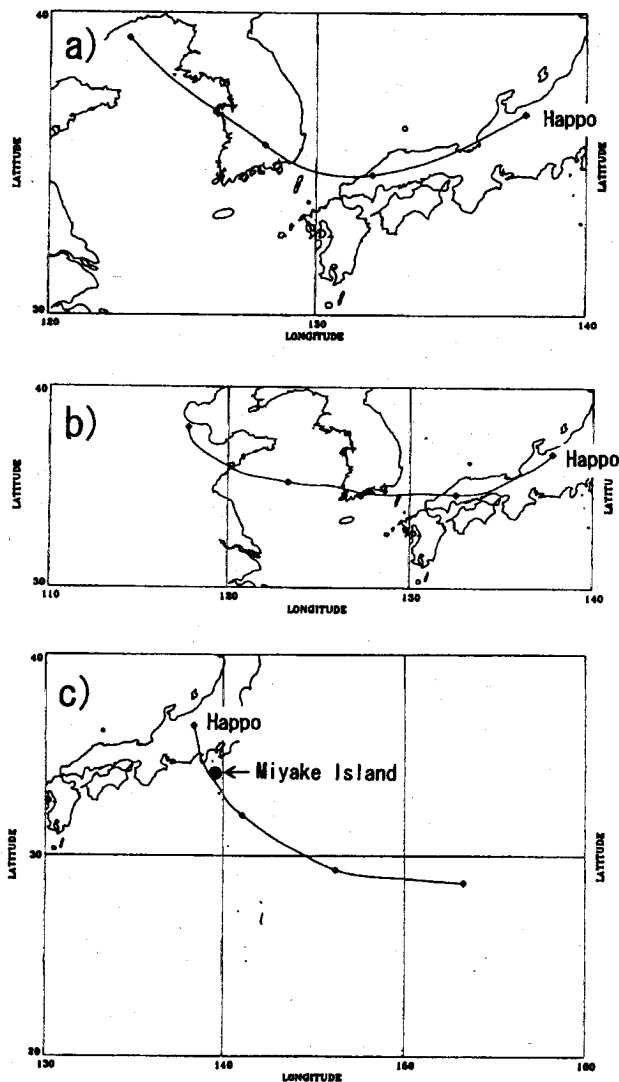


図19 八方尾根の標高2000m地点からの

等温位面に沿った後方流跡線

a) 1999年9月13日12時

b) 2000年7月14日 0時

c) 2000年9月15日12時

濃度に比べて遙かに低く、また、降雪時は SO_2 の酸化がほとんど起こらないため SO_2 は無視できた。しかしながら、夏季は SO_2 の湿性沈着速度は液層中における H_2O_2 との反応によってコントロールされており、降水中の SO_4^{2-} の一部は曇中における SO_2 の酸化によって生じている。地上の降水において、曇中における SO_2 の酸化に起因する SO_4^{2-} の平均フラクションは 42 -52% であるとして推定されている (Barrie, 1985)⁸⁾。雲底下の SO_4^{2-} の洗浄は、 SO_4^{2-} エアロゾルの捕集によって決まる。7降水についての硫黄化合物の収支を表2に示す。ウオッシュアウトの寄与率 (W_a) は、上方地点と下方地点の間の取り込みをウオッシュアウトと見なし、次式により計算した。

$$W_a = \left([\text{Lo } \text{SO}_4^{2-}] - [\text{Up } \text{SO}_4^{2-}] \right) / [\text{Lo } \text{SO}_4^{2-}] \quad (2)$$

ここで、 $[\text{Lo } \text{SO}_4^{2-}]$ は下方地点降水中の SO_4^{2-} 濃度、 $[\text{Up } \text{SO}_4^{2-}]$ は上方地点降水中の

SO_4^{2-} 濃度である。 W_a の平均値は0.33であり、中国山地で向井ら(1996)⁹⁾が推定した最大値0.35とほぼ同じ値であった。

表2 硫黄化合物の収支計算

Date	Rainfall (Lo) mm	SO_4^{2-} in rainwater				Sulfur compounds in the air			Rem/Dep
		Upper station mg L ⁻¹	Lower station mg L ⁻¹	Up/Lo	Deposition $\mu\text{g}/\text{m}^2$	SO_4^{2-} Conc. $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Total S* $\mu\text{g}/\text{m}^2$	Removed S* $\mu\text{g}/\text{m}^2$	
1999/9/13	12.0	0.82	1.05	0.79	2460	6.93	9640	2530	1.03
1999/9/20	32.1	0.06	0.10	0.61	1160	0.54	1610	1280	1.10
2000/6/23	64.1	0.18	0.47	0.37	16100	1.63	9630	9120	0.57
2000/7/14	11.8	5.07	5.51	0.92	5190	6.12	25100	16900	3.26
2000/9/16	9.4	0.44	0.50	0.87	717	9.27	40900	3690	5.15
2000/9/23	29.2	1.12	1.76	0.63	16800	2.67	7690	3950	0.24
2000/10/2	20.2	0.24	0.51	0.47	5090	2.35	4710	3820	0.75
Ave	25.5	1.13	1.41	0.67	6790	4.22	14200	5900	1.73

* $\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2 \times (96/64)$

全硫黄化合物量 ($\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2 \times (96/64)$) と除去量 ((降雨前の全硫黄化合物量) - (降雨後の

全硫黄化合物量)) は大気中の SO_4^{2-} と SO_2 濃度の平均値から算出した。硫黄化合物の沈着量 ($([\text{Lo } \text{SO}_4^{2-}] \times \text{降水量}) - ([\text{Up } \text{SO}_4^{2-}] \times \text{降水量})$) は降水中の濃度と降水量から算出した。除去量と沈着量は1999年9月13日と2000年9月20日の降水ではバランスがとれていたが、他の降水では大きな違いが見られた。収支計算においては風速や気塊の変化を考慮し、時間分解能を向上させることが精度の向上につながるものと考えられる。

④ 三宅島の噴火による高濃度 SO_2 の影響

2000年8月から9月にかけて、関東、中部、東海地方の広い範囲で高濃度の SO_2 が観測され、長野市（八方尾根から東に40 km）でも76 ppbの最高値が観測された。後方流跡線解析（図19）の解析結果から、これらは2000年7月に噴火し、その後も活発に活動している三宅島の火山ガスが原因であると考えられた。大気中の SO_4^{2-} 濃度は非常に高くなり、9月14日に長野市で $44.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の値を示した。八方尾根では翌日から観測を開始し、上方、下方の測定地点とも15日に $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた。エアロゾル中のイオン成分は陰イオンが著しく過剰であり、3地点とも非常に高いレベルの粒子状硫酸 (H_2SO_4) が存在したと推定された。 H_2SO_4 濃度の推定値は、長野市 $21 - 33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；上方地点 $11 - 21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ；下方地点 $6.8 - 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

(3) 兵庫県日本海側での観測

① 短期集中観測

図20に短期集中観測における粒子状物質濃度の変化（平成12年度(a)および平成13年度(b)）を示す。粒子状物質では Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ が他の成分に比べ高い濃度を示した。 Cl^- および Na^+ については Cl^- の方が若干低濃度を示すものの、ピークの出現パターンや濃度レベルから海塩起源であると考えられる。 SO_4^{2-} および NH_4^+ はピークの出現パターンが一致することから、 NH_4HSO_4 または $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在することが推測される。図21に NH_4^+ 当量濃度に対する NO_3^- 、 SO_4^{2-} および nss-SO_4^{2-} 当量濃度の相関（平成12年度(a)および平成13年度(b)）を示す。図21から粒子状の nss-SO_4^{2-} の大気中存在形態としては NH_4HSO_4 が支配的で一部は $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ も存在すると考えられる。一方粒子状の NO_3^- の大気中存在形態としてはほとんどが NH_4NO_3 であると考えられる。

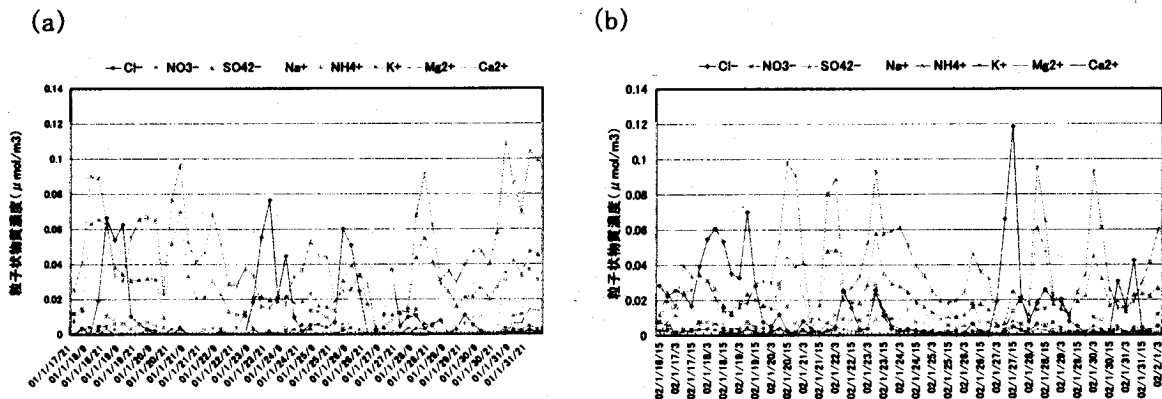


図20 短期集中観測における粒子状物質濃度の変化 ((a)平成12年度、(b)平成13年度)

図22に短期集中観測におけるガス状物質濃度の変化（平成12年度(a)および平成13年度(b)）を示す。ガス状物質濃度は粒子状物質濃度に比べて低い濃度で推移した。その中でも HCl および HNO_3 は2年間とも、調査期間を通じて大きなピークも観測されず、低濃度で推移した。一方、

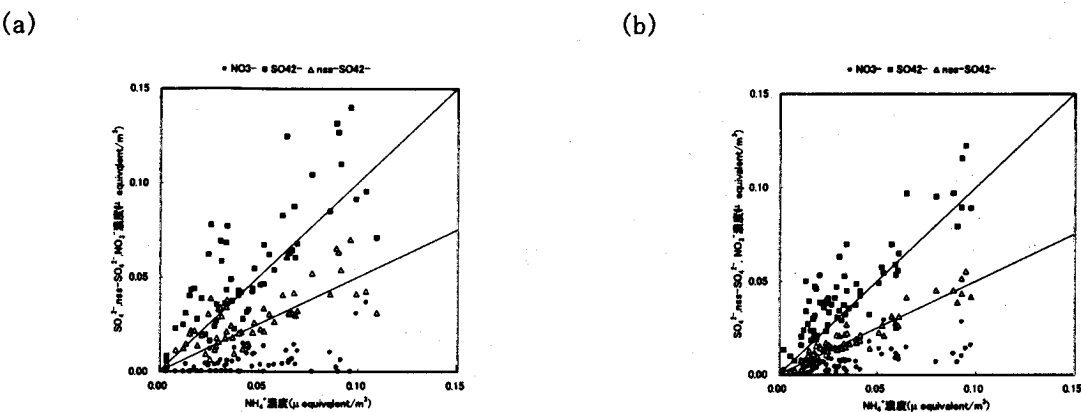


図21 NH_4^+ 当量濃度に対する NO_3^- 、 SO_4^{2-} および nss-SO_4^{2-} 当量濃度の相関 ((a)平成12年度、(b)平成13年度)

SO_2 は2年間とも、低濃度で推移する中に、3～4回高濃度になるピークが観測された。また、 NH_3 は平成12年度調査では特に調査期間前半に SO_2 よりもスパンの長いブロード状のピークが観測されたが、調査期間後半には比較的低濃度で推移した。また、高濃度ピークの出現時期は SO_2 の高濃度ピークとは異なった時期であった。平成13年度調査では平成12年度調査とは異なり、調査期間を通じて平成12年度調査の高濃度ピーク時に匹敵する濃度が観測された。

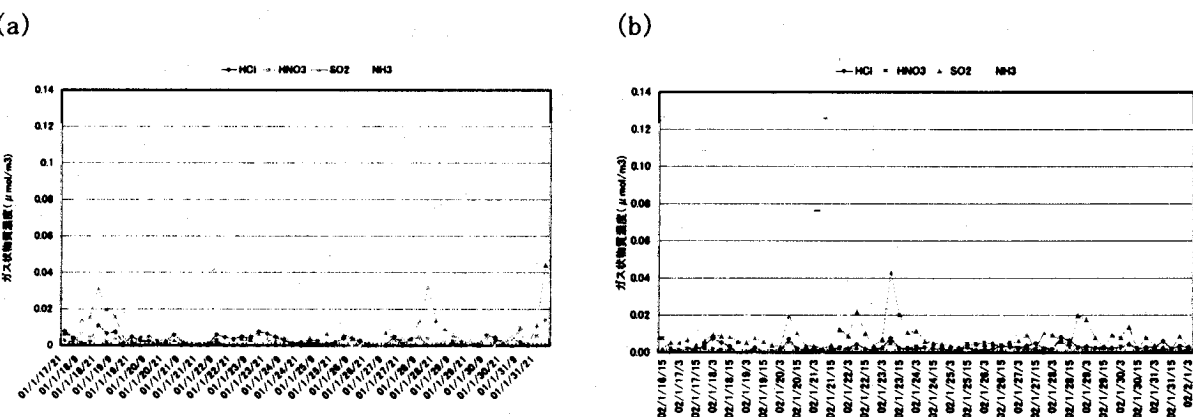


図22 短期集中観測におけるガス状物質濃度の変化 ((a)平成12年度、(b)平成13年度)

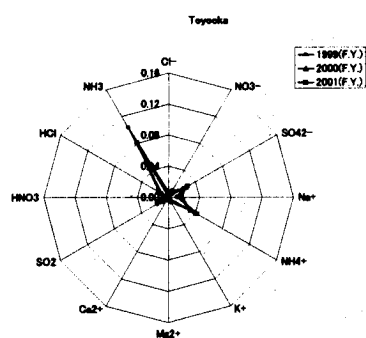
② 長期観測

長期観測については同様の調査を神戸須磨においても行ったので豊岡市伊賀谷と神戸須磨とを比較する形で考察する。

図23に長期観測における粒子状物質濃度およびガス状物質濃度をレーダー図に表したものの（豊岡市伊賀谷(a)および神戸須磨(b)）を示す。ほとんどの成分、ほとんどの年度について豊岡市伊賀谷における濃度は神戸須磨の濃度よりも低かった。

表3に豊岡市伊賀谷および神戸須磨における $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / (\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$ および $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ を示す。 $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ は豊岡市伊賀谷の方が若干低いものの豊岡市伊賀谷と神戸須磨はほぼ同じ値であっ

(a)



(b)

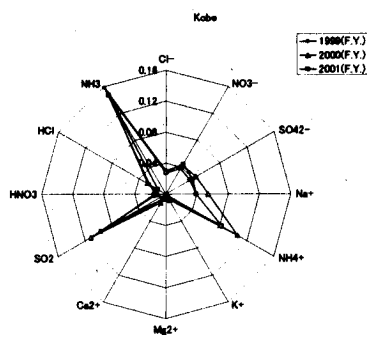


図23 長期観測における粒子状物質濃度およびガス状物質濃度 ((a)豊岡市伊賀谷、(b)神戸須磨) (単位は $\mu\text{mol}/\text{m}^3$)

た。それに対し $\text{SO}_4^{2-}/(\text{SO}_4^{2-}+\text{SO}_2)$ は豊岡市伊賀谷では約0.7であるのに対し、神戸須磨では約0.3であり、豊岡市伊賀谷においてはSの粒子化率が高いことがわかる。一方、神戸須磨でSの粒子化率が低かったことには神戸須磨では SO_2 濃度が高いこと¹⁾ がその一因としてあげられる。 Cl^-/Na^+ については豊岡市伊賀谷と神戸須磨を比べると平成11年度にはほぼ同じ値であり、神戸須磨では平成12年度に0.55と他の2年度に比べると相対的に低い値を示したものの3年間ともほぼ同じ値を示した。それに対し、豊岡市伊賀谷では平成12年度および平成13年度にはともに0.24と平成11年度の豊岡市伊賀谷や平成11年度から平成13年度における神戸須磨と比べてかなり低い値を示した。この原因としては、平成12年度および平成13年度における豊岡市伊賀谷での試料採取が2週間から数ヶ月と長い期間にわたったために、アーティファクトにより Cl^- が失われたことによるものと考えられる。

表3 豊岡市伊賀谷および神戸須磨における $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / (\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$ および $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$

	Toyooka			Kobe		
	$\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$	$\text{SO}_4^{2-} / (\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$	$\text{Cl}^- / \text{Na}^+ (\text{mole ratio})$	$\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3)$	$\text{SO}_4^{2-} / (\text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2)$	$\text{Cl}^- / \text{Na}^+ (\text{mole ratio})$
1999(F.Y.)	0.27	0.69	0.66	0.34	0.30	0.69
2000(F.Y.)	0.37	0.72	0.24	0.42	0.29	0.55
2001(F.Y.)	0.34	0.64	0.24	0.36	0.29	0.71

(4) 福井県越前岬における冬季の集中観測

①気象条件

観測期間中の強い冬型は2000年1月20日～21日、25日～27日、30日～31日にかけてあり、現地において、1日当たり4mm以上の降雨・雪が観測されたのは20日、23日～28日と31日であった。また、27日には20mmのまとまった降雪があった。

②観測結果

調査期間中エアロゾル成分の非海塩硫酸塩 (nss-SO_4^{2-})、 NO_3^- 及び NH_4^+ 濃度とガス成分の SO_2 、 HNO_3 及び NH_3 の濃度変動幅と平均値は以下の通りであった。

nss-SO₄²⁻濃度は、1.1～96.8 nmolm⁻³(平均24.4 nmolm⁻³)、NO₃濃度はND～58.1 nmolm⁻³(同8.5 nmolm⁻³)、NH₄⁺濃度は2.1～112.5 nmolm⁻³(同25.6 nmolm⁻³)であった。また、SO₂濃度は2.1～135.3 nmolm⁻³(平均26.4 nmolm⁻³)、NH₃濃度はND～41.2 nmolm⁻³(同10.1 nmolm⁻³)であり、HNO₃濃度は1.6～49.1 nmolm⁻³(同8.5 nmolm⁻³)であった。観測されたnss-SO₄²⁻濃度の最大値は1994年3月隠岐で観測した村野ら1)の報告している最大値11.3 μgm⁻³(120 nmolm⁻³)とほぼ同レベルであった。

期間中のエアロゾル成分及びガス成分濃度の変動を図24と図25に示した。nss-SO₄²⁻濃度とNH₄⁺濃度の変動は比較的良好に一致している。また、nss-SO₄²⁻濃度の変動はSO₂濃度のそれとよく似ているが、濃度のピーク時間がずれる場合があった。

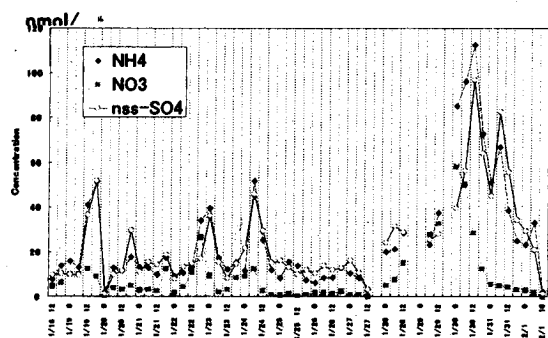


図24 エアロゾル成分濃度

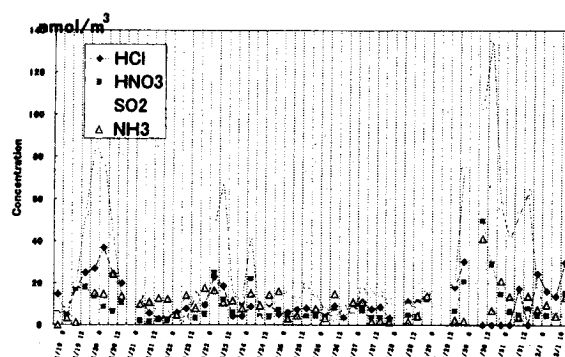


図25 ガス成分濃度

特に、期間中のSO₂濃度及びnss-SO₄²⁻濃度でピーク値を示した日と時間帯は、次のCase①からCase⑥の6つがあった。

- ・Case①は1/19 15時～1/20 3時でSO₂濃度は80 nmolm⁻³を超え、nss-SO₄²⁻濃度は約40～50 nmolm⁻³となった。
- ・Case②は1/23の3時～9時でSO₂濃度は約70 nmolm⁻³で、nss-SO₄²⁻濃度は約40 nmolm⁻³であった。
- ・Case③は1/23 21時～1/24 3時にSO₂濃度のみが約40nmolm⁻³を超えた。
- ・Case④は1/24の9時～15時にnss-SO₄²⁻濃度のみが上昇し、約50 nmolm⁻³であった。
- ・Case⑤は1/30の9時～15時にSO₂濃度が130 nmolを超え、nss-SO₄²⁻濃度は時間がずれて、同日の15時～21時に約100 nmolm⁻³となった。
- ・Case⑥は1/31の9時～15時にSO₂濃度は60 nmolm⁻³を超え、nss-SO₄²⁻濃度は80 nmolm⁻³を超えた。

③高濃度日の気象条件等の解析

Case①の場合は日本海に低気圧があり、その周りを反時計回りに中国東北部から朝鮮半島を横切るかたちで越前岬には西風が吹き込んでいる。Case②の場合には九州南の太平洋上に高気圧があり、その北側を西から東に回り込むように越前岬に向かって風が吹いており、一部九州地域の気流も巻き込んでいるものと推測される。Case③の場合は太平洋の高気圧は東へ移動し、その影響を受けた風の場合は弱まりつつあり、次第に大陸から張り出してきた高気圧による北寄りの風が越前岬に入り込んで来ている。

Case④はCase③の場合より一層大陸の高気圧が張り出し、中国東北部から朝鮮半島を横切り越

前岬には西風が入っている。 SO_2 濃度の上昇と nss-SO_4^{2-} 濃度の上昇は約12時間ずれた。Case⑤では、北海道西の日本海上に低気圧があり、Case①の場合と比較的よく似た風場があり、越前岬に西風が達している。Case⑤の場合に最も高濃度を観測した。Case⑥では、冬型の気圧配置が顕著となり、中国東北部から越前岬への北西風も強くなり始めた時期である。

また、期間中のバックトラジェクトリー解析の結果によると、Case⑤は、1/27中国山東省付近で、28日上海付近、29日東シナ海からやや北東に向かい、中国地方をかすめながら、越前岬に達したと推測された。その他の場合も1/19 (Case①)、1/24 (Case④)、1/31 (Case⑥)などの場合、中国から朝鮮半島経由で気流が越前岬に達している。Case②の場合は、九州南部や近畿を経由してきたとも推定されることから、日本国内からの発生源の影響を受けている可能性が大きいと思われる。

また、典型的な冬型の気圧配置となった1/21~22、1/27~28、2/1はロシアから日本海経由で気流が越前岬に達しており、これらの期間にはエアロゾル成分及びガス成分濃度は低かった。これらのことから、越前岬に達する気流が朝鮮半島を経由してくるかどうか各成分濃度に大きく影響しているものと推定された。

④硫酸塩 (SO_4^{2-}) の粒子化率

発生源から出た SO_2 は大気中を移流しながら、一般には約1~2%/hの割合で SO_4^{2-} の粒子化が進むと言われている。そこで、越前岬における SO_2 及び nss-SO_4^{2-} 濃度から粒子化率 F_s [$=\text{nss-SO}_4^{2-} / (\text{SO}_2 + \text{nss-SO}_4^{2-})$] を求めた。

F_s の値は0~0.9まで変動したが、必ずしも nss-SO_4^{2-} 濃度と連動しなかった。先のCase①では0.4、Case②では0.4、Case③で0.3、Case④で0.8、Case⑤の nss-SO_4^{2-} 濃度が最大になった場合で0.6、そしてCase⑥の場合でも0.6であった。0.9になったのは、1/21 21時~1/22 3時の時間帯と1/24 3時~9時の時間帯で、 nss-SO_4^{2-} 濃度はいずれも約 20 nmol m^{-3} と低かった。

5. 本研究により得られた成果

沖縄本島最北端の辺戸岬でオゾン濃度の通年観測を行った。沖縄では冬季から春季にかけてオゾン濃度は最も高くなり、夏季は最も低く、秋季から冬季にかけて再び高くなる通年の季節変動パターンを示す。季節変動は気候変化に伴う気圧配置と深く関わっていることが明らかになった。八方尾根 (標高1850m) と麓の白馬村の (標高830m) の2カ所で降水とガス・エアロゾルを同時に採取し、ウォッシュアウトによる大気から降水への物質の取り込み過程を調査した。 SO_4^{2-} の洗浄比 (W_r) を算出した結果、 W_r は65から1827の範囲にあり、幾何平均は416と、九州北西地域の値 (450) とほぼ同じであった。この結果は酸性雨モデルに利用できる。活発に活動している三宅島の火山ガスにより、大気中の SO_4^{2-} 濃度は非常に高くなり、八方尾根では9月15日に、 H_2SO_4 濃度の推定値は、上方地点 $11 - 21 \mu\text{g/m}^3$; 下方地点 $6.8 - 18 \mu\text{g/m}^3$ であり、火山活動が日本の広範囲に及んでいることが明らかになった。兵庫県の日本海に面する豊岡市において、冬季に、大気中粒子状物質濃度および大気中ガス性物質濃度の短期集中観測を行った (2001年、2002年1月)。粒子状物質としては海塩起源と考えられる Na^+ および Cl^- において、 NH_4HSO_4 または $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ および NH_4NO_3 として存在することが推測される NO_3^- 、 SO_4^{2-} および NH_4^+ において高濃度が観測された。 SO_2 は低濃度で推移する中に、3~4回高濃度になるピークが観測された。日本海側に面した福井県の越前岬で冬季に

大気汚染物質の短期観測を行った。2000年1月には約 100nmolm^{-3} という非海塩硫酸塩の高濃度が観測されたが、その時のバックトラジェクトリー解析によると中国を発生地として、山東省、上海を経由して、山陰地方を一部かすめて大気は流れてきていた。これらの観測により越境大気汚染現象を把握すると同時に酸性雨輸送モデルの検証のためのデータを得ることができた。

6. 参考文献

- 1) 秋元 肇：東アジアにおけるオゾン濃度の増加の将来予測と影響評価，第38回大気環境学会年会講演要旨集，1999
- 2) 気象年鑑 2000年版，気象庁監修，日本気象協会編，大蔵省印刷局発行
- 3) 気象年鑑 2001年版，気象庁監修，日本気象協会編，財務省印刷局発行
- 4) K. Murano, H. Mukai, S. Hatakeyama, E.-S. Jang, and I. Uno, Trans-boundary Air Pollution over Remote Islands in Japan: Observed Data and Estimates from a Numerical Model, *Atmos. Environ.*, 34, 5139-5149 (2000)
- 5) 金城義勝, 村野健太郎, 畠山史郎, 秋元肇：沖縄辺戸岬における地表オゾンの特性について，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，平成5年度～平成7年度、環境庁地球環境研究総合推進費終了報告書、p11-21, 平成8年3月
- 6) 藤田慎一，高橋 章 (1990) 九州西海域における硫酸塩の洗浄比とその季節変化．大気汚染学会誌，25，227-231.
- 7) Okita T., Hara H. and Fukuzaki N. (1996) Measurements of atmospheric SO_2 and SO_4^{2-} , and determination of the wet scavenging coefficient of sulfate aerosols for the winter monsoon season over the sea of Japan, *Atmos. Environ.*, 30, 3733-3739.
- 8) Barrie L. A. (1985) Scavenging ratios, wet deposition, and in-cloud oxidation: An application to the oxides of sulphur and nitrogen, *J. Geophys. Res.*, 90, 5789-5799.
- 9) 向井人史，中尾 允 (1996) 中国山地域での冬季の非海塩性硫酸塩の沈着分布とその収支の特性．大気環境学会誌，31，233-246.

[国際共同研究等の状況]

特になし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

- ① 森 淳子、鶴野伊津志、若松伸司、村野健太郎：大気環境学会誌、34，176-191(1999)
「雲仙野岳で観測された SO_2 とエアロゾル組成」
- ② 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、畠山史郎、植田洋匡：大気環境学会誌、34，219-236(1999)
「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」
- ③ 笠作欣一、実成隆志、向井人史、村野健太郎：日本化学会誌、1999，(7)，479-486(1999)
「桜島および薩摩硫黄島における火山ガスの硫黄同位体比と鹿児島県内への火山ガスの

評価」

- ④ 丸山隆雄、大泉 毅、種岡 裕、南 直樹、福崎紀夫、向井人史、村野健太郎、日下部実
：日本化学会誌、2000、(1)、45-51(2000)
「中国および日本で使用される石炭と石油の硫黄同位体比」
- ⑤ K. Murano, H. Mukai, S. Hatakeyama, E.-S. Jang, and I. Uno: Atmos. Environ., 34, 5139-5149 (2000)
"Trans-boundary Air Pollution over Remote Islands in Japan: Observed Data and Estimates from a Numerical Model"
- ⑥ I. Uno, E.-S. Jang, T. Shimohara, O. Oishi, A. Utsunomiya, S. Hatakeyama, Xiaoyan Tang, Young Pyo Kim, and K. Murano: Global Environmental Research, 4, 3-12 (2000)"Wintertime Intermittent Transboundary Air Pollution over East Asia Simulated by a Long-range Transport Model"
- ⑦ K. Murano, and O. Oishi: Global Environmental Research, 4, 13-23 (2000) "Emission, Concentration Variation, and Dry and Wet Deposition of Reduced Nitrogen Compounds(NH_x)"
- ⑧ 鵜野伊津志、村野健太郎：地球環境、5、73-85(2000)
「アジア大陸からの越境大気汚染に対する大気汚染物質輸送・変質・沈着モデルの適用例」
- ⑨ T. Shimohara, O. Oishi, A. Utsunomiya, H. Mukai, S. Hatakeyama, E.-S. Jang, I. Uno, and K. Murano: Atmos. Environ., 35, 667-681 (2001) "Characterization of Atmospheric Air Pollutants at Two Sites in Northern Kyushu, Japan -Chemical Form and Chemical Reaction-"
- ⑩ 鹿角孝男、内田英夫、薩摩林 光、畠山史郎、村野健太郎：環境科学会誌、14、587-596 (2001)「山岳地域との比較による都市域におけるオキシダント中の光化学生成オゾンの寄与率」
- ⑪ 鹿角孝男、川村 實、薩摩林 光、西沢 宏、村野健太郎：大気環境学会誌、37、75-80 (2002)「長野県北部で観測された三宅島の火山ガスにより生成した高濃度硫酸エアロゾル」

(2) 口頭発表

- ① K. Murano, H. Mukai, S. Hatakeyama, Eun Suk Jang and I. Uno: Sixth Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project, Bologna. Italy, 1999
"Trans-boundary Air Pollution Observed in Remote Islands in Japan and Estimated with Model Calculation"
- ② 松本光弘、村野健太郎：第40回大気環境学会 (1999)
「粒径10 μ mと2.5 μ mカットを付けた4段ろ紙法による大気中のガス成分およびエアロゾルのイオン成分の測定」
- ③ 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、藍川昌秀、平木隆年、玉置元則、村野健太郎：第40回大気環境学会 (1999)「東海・近畿・北陸地方での酸性雨共同調査研究(13)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への乾性沈着—2年間調査—」
- ④ 池内和泉、太田幸雄、村尾直人、金城義勝、村野健太郎：第40回大気環境学会 (1999)
「沖縄海域大気エアロゾルの光学特性」

- ⑤ 金城義勝、友寄喜貴、村野健太郎、畠山史郎：第40回大気環境学会（1999）「台風の影響を受けた降水・降下物のイオン組成成分」
- ⑥ 畠山史郎、村野健太郎、酒巻史郎、向井人史、坂東博、駒崎雄一、下原孝章、大石興弘、釜谷剛：第40回大気環境学会（1999）「IGAC調査（1）1998年度調査の概要」
- ⑦ 畠山史郎、村野健太郎、唐孝炎：第40回大気環境学会（1999）「IGAC調査（6）1997年1月の中国青島におけるガス、およびエアロゾル観測データ」
- ⑧ 酒巻史郎、畠山史郎、村野健太郎：第40回大気環境学会（1999）「IGAC調査（4）1999年2月時の長崎県福江島およびその周辺海上での軽炭化水素の測定」
- ⑨ 鹿角孝男、薩摩林光、西沢宏、畠山史郎、村野健太郎：第40回大気環境学会（1999）「八方尾根山腹におけるオゾンの高度分布および都市域のオキシダントに占める光化学反応寄与率の推定」
- ⑩ 下原孝章、大石興弘、宇都宮彬、櫻井利彦、新谷俊二、釜谷剛、向井人史、畠山史郎、村野健太郎：第40回大気環境学会（1999）「IGAC調査（7）九州北部2地点におけるガス、エアロゾルの性状－夏季及び冬季における酸性物質の起源－」
- ⑪ 釜谷剛、村野健太郎：第40回大気環境学会（1999）「五島列島福江島におけるSO₂、O₃及びエアロゾルの変動について」
- ⑫ 村野健太郎、向井人史、畠山史郎、張恩淑、鵜野伊津志：第40回大気環境学会（1999）「IGAC（9）－離島（隠岐島、沖縄）で観測され、モデル計算で証明された越境大気汚染－」
- ⑬ K. Murano, H. Mukai, E.- S. Jang, I. Uno: Fifth International Joint Seminar on Regional Deposition Processes in the Atmosphere, Seoul, Korea, 1999 "Ground-based Observations of Air Pollutants at Some Remote Areas in Japan"
- ⑭ K. Murano: 5th International Workshop on the Comparison of Trans-boundary Air Pollution Model and Harmonization of the Methodology of Emission Inventories of Air Pollutants in East Asia, Tsukuba, Japan, 2000 "NH₃ Emission inventory and ground based observation of air pollutants in Japan"
- ⑮ K. Murano, O. Oishi, T. Shimohara, T. Kamaya, H. Mukai, S. Hatakeyama and I. Uno: 2000 Western Pacific Geophysics Meeting, Tokyo, Japan, 2000 "Trans-boundary Air Pollution Observed in the Remote Island in East China Sea in Japan"
- ⑯ K. Murano, O. Oishi, T. Shimohara, T. Kamaya, H. Mukai, S. Hatakeyama and I. Uno: First International Conference Trans-Pacific Transport of Atmospheric Contaminants, Seattle, USA, 2000 "Trans-boundary Air Pollution Observed in the Remote Island in East China Sea in Japan"
- ⑰ K. Murano, T. Kamaya, H. Mukai, S. Hatakeyama, O. Oishi, T. Shimohara and I. Uno: 6th International Joint Seminar on the Regional Deposition Processes in the Atmosphere, Xi'an, China, 2000 "Air Pollutants Observation in the Remote Island Faced to the Asian Continent,
- ⑱ 下原孝章、力寿雄、大石興弘、村野健太郎：第41回大気環境学会年会（2000）「捕集時に生ずるアーティファクトの研究－捕集時間の差によるガス状及び粒子状物質の化学的変質－」
- ⑲ 鹿角孝男、川村實、薩摩林光、西沢宏：第41回大気環境学会年会（2000）「中部山岳地域におけるガス・エアロゾルの鉛直分布」

- ② 大石興弘、下原孝章、鶴野伊津志、畠山史郎、村野健太郎：第41回大気環境学会年会(2000)「エアロゾル中の硫酸イオン濃度と気圧配置－季節変動及び高濃度時の解析－」
- (21) 酒巻史郎、畠山史郎、村野健太郎、金城義勝：第41回大気汚染学会年会(2000)「沖縄・辺戸岬における軽炭化水素の連続測定」
- (22) 村野健太郎：第41回大気環境学会年会(2000)「拡散デニューダーとフィルターパック法の特性」
- (23) T. Shimohara, O. Oishi, T. Sakurai, S. Niiya, T. Kamaya, H. Mukai, S. Hatakeyama, I. Uno and K. Murano: Acid Rain 2000, Tsukuba, Japan, 2000 "Properties of Gaseous and Particulate Matters at Two Sites of Northern Kyushu in Japan -Origin of Acidic Substances in Summer and Winter-"
- (24) K. Murano, T. Kamaya, and I. Uno, Air Pollutants Observation in the Remote Island Faced to the Asian Continent, Acid Rain 2000(Tsukuba)(2000.12)
- (25) M. Matsumoto, K. Yoshioka, Y. Aoyama, H. Tsuzuki, Y. Nishikawa, K. Taguchi, M. Tamaki, T. Hiraki, H. Aikawa, T. Sakai, M. Kitase and K. Murano: Acid Rain 2000, Tsukuba, Japan, 2000 "Estimation of Dry Deposition by Inferential Method in Tokai, Kinki and Hokuriku District"
- (26) C. P. Leong, T. Shimohara, O. Oishi, K. Oka, K. Murano: Acid Rain 2000, Tsukuba, Japan, 2000 "Air Pollutants and Acid Precipitation Measurements at the WMO Regional GAW Station in Malaysia and a Sub-urban Area in Japan"
- (27) K. Murano: 6th International Workshop on the Comparison of Trans-boundary Air Pollution Model and Harmonization of the Methodology of Emission Inventories of Air Pollutants in East Asia, Tsukuba, Japan, 2001 "Long and short range transport of air pollutants from Asian continent and active volcano"
- (28) 村野健太郎、鹿角孝男、川村 實、薩摩林光、西澤 宏：第42回大気環境学会(2001)「中部山岳地域における硫酸塩の洗浄係数」
- (29) 松本利恵、唐牛聖文、米持真一、村野健太郎：第42回大気環境学会(2001)「三宅島火山ガスの影響を受けた酸性雨の観測」
- (30) 松本光弘、野口 泉、北瀬 勝、平木隆年、古明地哲人、村野健太郎：第42回大気環境学会(2001)「全国酸性雨調査(34)－乾性沈着量の評価－」
- (31) 板垣成泰、下原孝章、力 寿雄、濱村研吾、大石興弘、中村又善、大原利眞、村野健太郎：第42回大気環境学会(2001)「九州北部地域における春季の大気汚染物質観測－標高20m及び920mの2地点における汚染物質の性状－」
- (32) 釜谷 剛、竹野大志、村野健太郎：第42回大気環境学会(2001)「五島列島福江島における二酸化硫黄及び非海塩性硫酸塩の汚染負荷割合について」
- (33) 田口圭介、久嶋鉄郎、青山善幸、酒井哲男、向井人史、村野健太郎：第42回大気環境学会(2001)「越前岬における冬季の大気汚染物質観測－ガス状、粒子状成分の1999年度観測結果－」
- (34) T. Shimohara, K. Murano and H. Ueda: 7th International Workshop on the Comparison of Trans-boundary Air Pollution Model and Harmonization of the Methodology of Emission Inventories of Air Pollutants in East Asia, Tsukuba, Japan, 2001 "Study on Dry Deposition Mechanism Using Representative Surfaces-Volatilization, Chemical Conversion and Deposition Velocity of Dry Components on Dry- and Wet-surfaces"

- (35) T. Katsuno, M. Kawamura, H. Satsumabayashi, H. Nishizawa and K. Murano: 7th International Workshop on the Comparison of Trans-boundary Air Pollution Model and Harmonization of the Methodology of Emission Inventories of Air Pollutants in East Asia, Tsukuba, Japan, 2001 "Washout of Sulfur Compounds Measured in the Mountainous of Chubu, Japan"
- (36) Y. Itano M. Warashina, M.Tanaka, H. Bandow, N. Takenaka, H. Tanaka, J. Asayama, S. Wakamatsu and K. Murano: 7th International Workshop on the Comparison of Trans-boundary Air Pollution Model and Harmonization of the Methodology of Emission Inventories of Air Pollutants in East Asia, Tsukuba, Japan, 2001 "Observation of Polluted Marine Atmosphere along a Coastal Area of Kansai Region in Japan"

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし