

C-1 北半球における越境大気汚染の解明に関する国際共同研究

(1) 東シベリア及び沿海州地域の大気環境評価に関する研究

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
日本環境衛生センター・酸性雨研究センター 大泉 毅

平成 14～16 年度合計予算額 21,053 千円
(うち, 平成 16 年度予算額 7,262 千円)

要旨

平成 14 年度から平成 16 年度に、欧州からアジア地域への長距離越境大気汚染の評価において重要な位置にある東シベリアおよび沿海州地域の大気環境を把握するため、同地域で湿性沈着および大気中ガス・粒子濃度の通年観測、移流指標物質として環境試料中の水銀と鉛濃度、さらに鉛同位体比の測定を行った。東シベリアおよび沿海州地域における降水中主要酸性成分は硫酸であり、その濃度は日本や欧米より高いが、降水量の少ないことを反映して沈着量は他地域と同程度か少ない。一方、塩基性成分濃度は他地域と同程度か高く、これらによる中和作用が他の地域より大きいため降水 pH は比較的高い値を示すと考えられる。降水中成分の濃度と沈着量の季節変動は地点および成分によって違いが見られるが、硫酸イオン、アンモニウムイオンおよび水素イオンについては夏季に沈着量が多い。大気中の主要な酸性成分は二酸化硫黄と硫酸エアロゾル、塩基性成分はアンモニアとアンモニウムエアロゾルであり、二酸化硫黄は冬季に、アンモニアは夏季に高濃度を示す。これらの成分の年平均濃度は、沿海州地点のアンモニアを除き日本の低濃度地点と同程度かそれよりも低い。インファレンシャル法によって求めたこれら成分の乾性沈着量の湿性沈着量に対する割合は、降水量の少ないことを反映して日本における見積もりよりも高い。積雪の鉛同位体比は、日本における観測結果を強く支持する測定値を示し、同地域と日本の大気環境が密接に連携していることが確認された。さらに、同地域の清浄地点であるモンディにおける流跡線の解析から、二酸化硫黄濃度の高い冬季には欧州からの汚染気塊は約 3 日で同地点に到達し、さらに日本までは約 3 日で到達する可能性があることが明らかとなった。これらの観測結果および解析手法は、東アジア酸性雨モニタリングネットワークのデータ解析にも活用できると考えられる。

[キーワード] 東シベリア, 沿海州, 大気環境, 湿性沈着, 長距離越境大気汚染

1. はじめに

ロシアの東シベリア及び沿海州地域はユーラシア大陸東部に位置し、その大気環境は欧州からの影響を受けるとともに、日本列島の大気環境に影響を及ぼす地理的条件下にある。このため、当該地域の大気環境の実態を評価することは、越境大気汚染（特に酸性・酸化性物質）の評価の点で極めて重要になる。大気環境の実態の評価は、酸性・酸化性物質の大気（ガス、エアロゾル）中濃度、地上への沈着量（湿性、乾性）を把握するとともに、大気汚染物質の移流の状況を

把握する（移流指標物質の測定及び気象解析による。）ことにより可能となる。しかしながら、当該地域においては、東アジア酸性雨モニタリングネットワーク（EANET）が稼動する以前には、降水成分測定値の報告例は少なく、ガス・粒子濃度に関しても、通年観測データは非常に限られている。本研究ではこれらのことを考慮して同地域の大気環境の把握を試みた。

2. 研究目的

北半球における大陸間の大気汚染物質の輸送を検討する基礎資料を得るため、欧州から東アジアへの輸送経路上に位置する東シベリア及び沿海州地域の4地点において、2002年から2004年に大気中のガス・粒子濃度、降水中成分濃度の通年観測、移流指標物質として環境試料中の Hg, Pb, さらに Pb 同位体比の測定などを行い、それらのデータを日本の観測値と比較するなどの方法で解析することにより、同地域の大気環境の評価をする。

3. 研究方法

研究対象地点を図1に示す。降水および大気中のガス・粒子状成分は、東シベリア地域の遠隔地域調査地点のモンディ（以下 MO, ロシア-モンゴル国境沿いの Khamar-Daban 山地頂上付近に位置する天文観測所, 標高 2000m）, 田園地域調査地点のリストビアンカ（以下 LI, バイカル湖南西岸の天文観測所, 標高 700m）及び都市地域調査地点のイルクーツク（以下 IR, イルクーツク市西部に位置する湖沼学研究所構内, 標高 400m）で通年捕集した。また、比較のため沿海州地域のプリモールスカヤ（以下 PR, ウラジオストック市北方約 70km の気象観測所）でも通年捕集した。

降水の捕集には、降水時開放型捕集装置（冬期にはバケツ捕集を併用）を用いた。SO₂, HNO₃, NH₃ 等のガス状物質並びに粒子状物質はフィルターパック法（テフロンろ紙, ナイロンろ紙, アルカリ含浸ろ紙, 酸含浸ろ紙を順に装着した4段ろ紙法¹⁾）で採取した。さらに、IR から LI に至る経路で積雪を採取し、Hg と Pb 濃度および Pb 同位体比の測定を行った。積雪中の Hg 濃度測定は、MO, PR においても実施した。MO, LI 及び IR 試料の分析は湖沼学研究所において、また、PR 試料の分析は沿海州地域水文気象環境モニタリングセンターにおいて、HPLC を用いたイオン種分析, 原子吸光法, 吸光光度法, ICP-MS 法などによって行った。降水データの精度保証/



図1 調査対象地点位置図

精度管理は、EANET の QA/QC プログラムにしたがって分析機関間精度管理調査²⁾³⁾⁴⁾などに参加することによって行った。

IR と MO についてインファレンシャル法により針葉樹を対象として 2003 年の月間・年間乾性沈着量を試算した。ガス、粒子濃度はフィルターパック法による観測値を用い、沈着速度は気象観測月平均値から、ガスについては Wesely (1989)⁵⁾に Erisman (1994)⁶⁾のクチクラ抵抗を取り入れた方法⁷⁾により、粒子については Matsuda et al. (2001)⁸⁾の方法により求めた。

また、独立行政法人国立環境研究所地球環境研究センターの「対流圏モニタリング評価のための支援システム」(CGER-GMET)を用いて、MO を終点・始点(3000m)とした後方・前方流跡線解析(各3日間, Isentropic)を行い、同地点を通過する空気塊の移動経路を求めた。

4. 結果・考察

(1) 降水量と湿性沈着量

図2に各地点の2002年から2004年の降水平均組成を示した。また、地点毎の3年間の平均組成も合わせて示した。ここでは、沿海州のPRが含まれること、および、他地域との比較の都合上、降水中成分を海塩由来とそれ以外に分けて表している。実際には東シベリアでは海塩の寄与

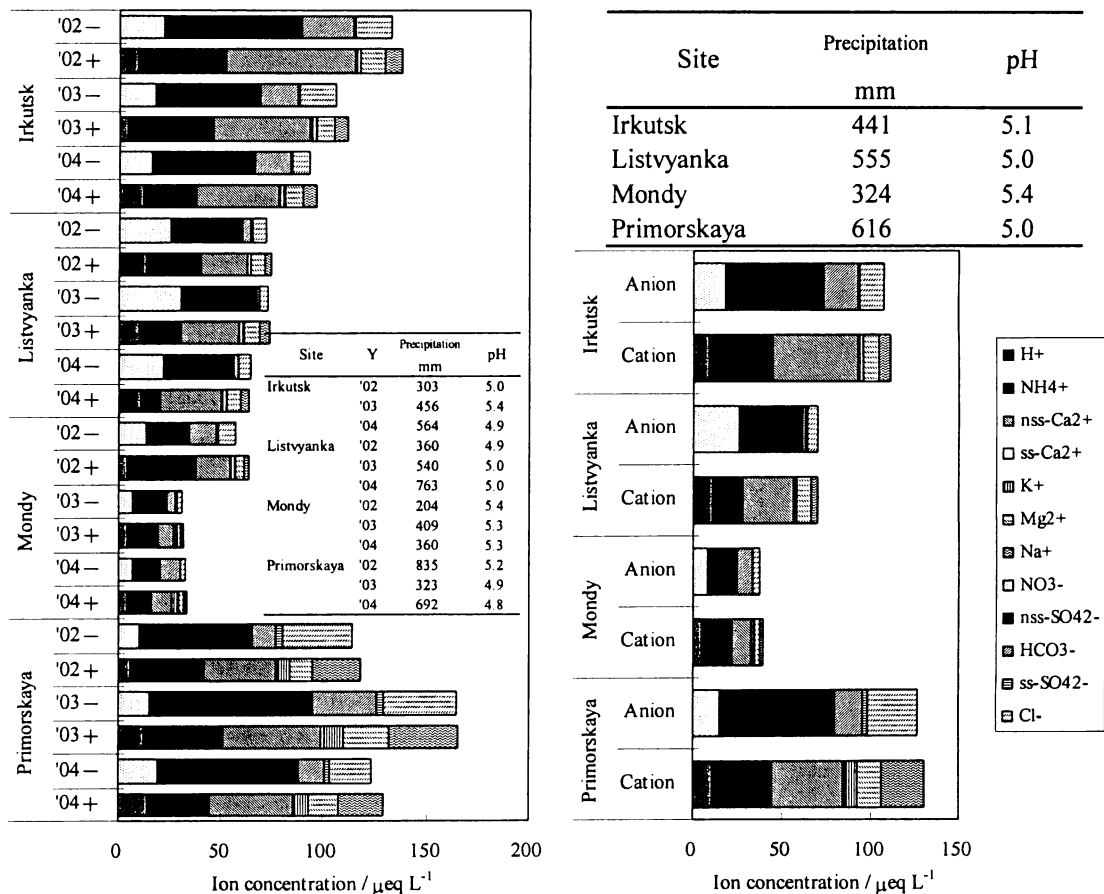


図2 東シベリアおよび沿海州地域の降水の平均組成
(年平均値と期間平均値, 2002-2004)

は想定できないが、図2からも分かるように、東シベリア3地点で海塩由来として見積もられるイオン濃度は非常に低いため、 $nss-SO_4^{2-}$ および $nss-Ca^{2+}$ を降水の酸性化を促進および抑制する物質の指標成分として評価しても大きな問題は生じないと考えられる。

図2から、各地点、各年度ともに陽イオンと陰イオンのバランスが非常によく取れていることが分かり、測定は高精度で実施されたと考えられる。特に、HPLC法による HCO_3^- イオン濃度の測定が高精度に実施されていることが、pHが比較的高く電気伝導率の低い試料についても、イオンバランスがよく取れている原因であると考えられる。

年降水量は年度別では204mm (MO, 2002) から835mm (PR, 2002) の範囲にあり、3カ年平均値では $PR > LI > IR > MO$ の順で、最小のMOとPRとの間には約2倍の違いがみられる。pHの期間平均値は5.0から5.4の範囲にあり、酸性雨の一応の目安とされる5.6よりは低い。日本の平均的な値と比較すれば降水の酸性度は高いとはいえない。降水中成分の積算濃度(当量濃度)はPRで最も高く、東シベリア3地点では $IR > LI > MO$ の順に低い。PRとIRの差は海塩成分濃度の違いであり、非海塩成分で比較すると、両地点はほぼ同程度の濃度を示している。酸性成分としては、硫酸イオンが硝酸イオンに比較してIRで約3倍、MOで約2倍、PRで約4.5倍高く、これら3地点では降水を酸性化する酸として硫酸の寄与が主であると考えられる。一方、LIでは、 $nss-SO_4^{2-}/NO_3^-$ 比は1.4で、硝酸の比率が他の地点に比較して高い。降水の酸性化を抑制する物質としては塩基性カルシウム粒子とアンモニアガスが想定されるが、降水中の陽イオン組成から、IR、LIおよびPRでは前者が、MOにおいては後者の寄与がより大きいと考えられる。また、比較的高いpHを反映して、 HCO_3^- 濃度が陰イオンの中で高い割合を占めていることが特徴的である。

図3に2002年から2004年の平均値を基に、降水量および主要成分濃度と沈着量に季節変動を示した。図から明らかなように、東シベリアおよび沿海州の降水量は夏季に多く冬季に少ない。ただし、LIでは2月にも降水量のピーク値が観測されている。 $nss-SO_4^{2-}$ 、 NO_3^- 、 $nss-Ca^{2+}$ の濃度は、各地点共に降水量の少ない冬季に高く、夏季に低い傾向を示している。これらの成分の沈着量は、IRとMOでは降水量の影響を強く受け、夏季に多く冬季に少ない。一方、LIでは3成分共に2月に最大値を示している。LIのIRとの距離を考えると、この変動はローカルな発生源の影響を反映している可能性も考えられる。また、PRでは NO_3^- が10月に、 $nss-Ca^{2+}$ が4月にそれぞれ最大値を示している。 NH_4^+ は、各地点共に濃度の季節変動が比較的小さく、LIとMOではむしろ夏季に濃度が上昇している。沈着量は各地点共に、夏季に多く冬季に少ない傾向が顕著である。このことは、降水量の大きな季節変動、後述するガス・粒子状成分濃度と合わせて考えると、大気中への同成分の供給量が夏季に大きくなっていることを示していると考えられる。 H^+ については、PR以外は夏季に濃度の上昇がみられ、沈着量も大きな値を示している。他の成分との関係から考察すると、夏季の H^+ 濃度の上昇には、アンモニアガスおよび塩基性カルシウム粒子の寄与の減少が大きな影響を与えていることが推測される。

ロシア4地点での3年間の平均値を他の地域での観測値と比較するために、降水の酸性化に直接関係する5成分について年平均濃度と年降水量の相関図を作成した(図4)。この図は横軸に降水量を、縦軸に濃度を取り、沈着量のスケールを曲線で表している。そこに、日本⁹⁾¹⁰⁾、米国(NADP)¹¹⁾および欧州(EMEP)¹²⁾での観測データをプロットした。各ネットワークのデータは、降水量および成分濃度のそれぞれについて、10から90%値として図中に示した。

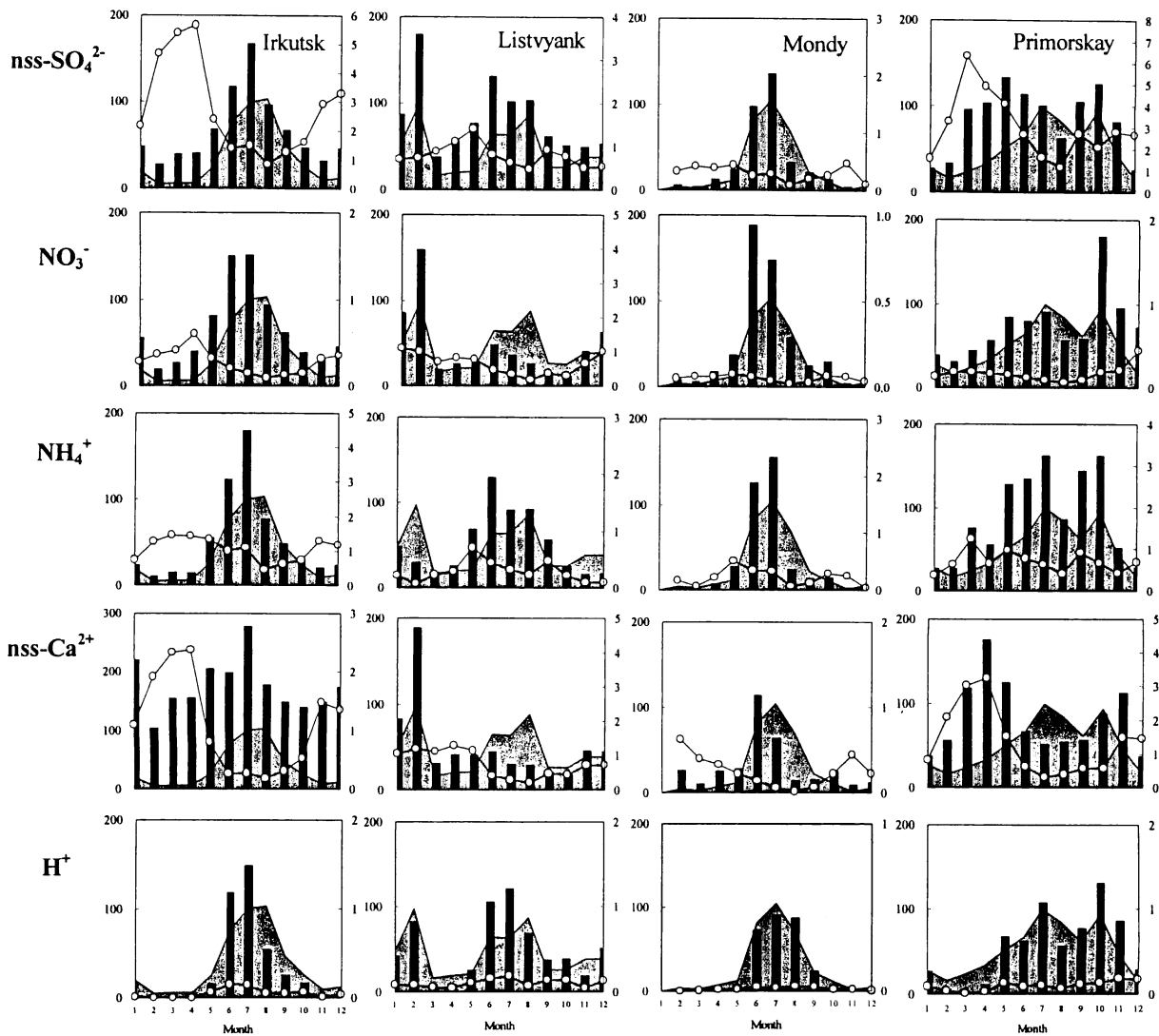


図3 東シベリアと沿海州地域における降水量および降水中主要成分の濃度と沈着量の季節変動 (2002-2004)

■: 降水量, ○: 濃度, ▨: 沈着量

左目盛り: 降水量 / mm, 濃度 / meq L⁻¹, 右目盛り: 沈着量 / meq m⁻²

$nss-SO_4^{2-}$ については、PR と IR は他の地域に比較して非常に高濃度であるが、降水量が少ないために、PR の沈着量は日本の中央値と、IR は欧米の中央値と同程度の値を示している。LI は欧州と同程度の濃度と沈着量を示している。MO は他の地域と比較して降水量、濃度共に低く、沈着量は米国の最低値に近い値を示している。 NO_3^- については、LI の濃度は欧州の中央値と、IR と PR の濃度は日本および米国の中央値に近い値を示しているが、降水量が少ないために、沈着量は LI が米国の中央値、IR と PR はその 1/2 程度の値を示している。MO については、他の地域に比較して濃度と降水量が共に非常に低いために、沈着量は米国の最低値よりもさらに低い値を示している。 NH_4^+ については、IR と PR の濃度は欧州の高濃度域と同程度であり、沈着量も欧州の中央値に近い値を示している。一方、LI と MO は濃度は日本の中央値レベルにある

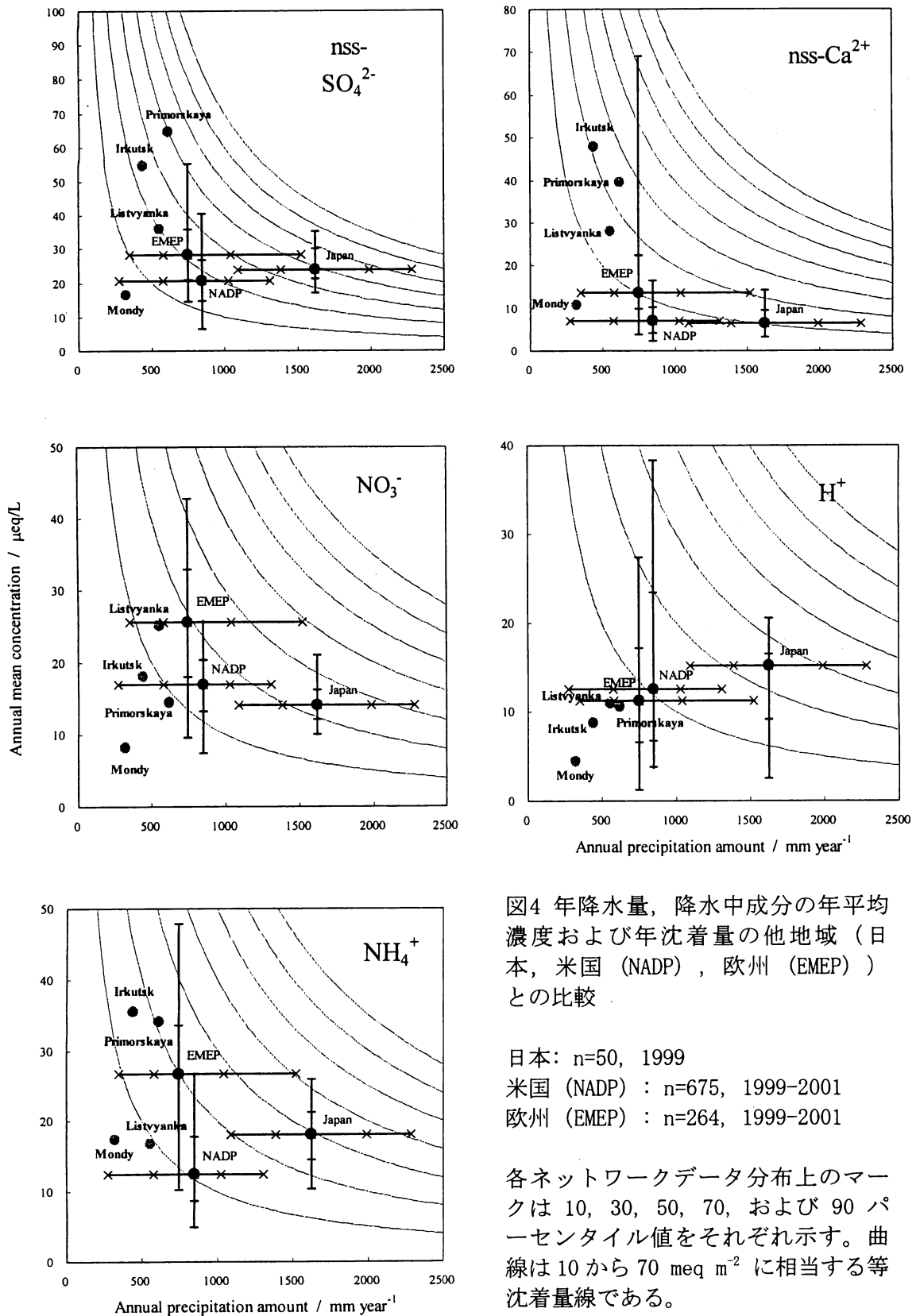


図4 年降水量，降水中成分の年平均濃度および年沈着量の他地域（日本，米国（NADP），欧州（EMEP））との比較

日本：n=50，1999

米国（NADP）：n=675，1999-2001

欧州（EMEP）：n=264，1999-2001

各ネットワークデータ分布上のマークは 10，30，50，70，および 90 パーセント値をそれぞれ示す。曲線は 10 から 70 $\mu\text{eq m}^{-2}$ に相当する等沈着量線である。

が、降水量が少ないために、沈着量は米国の中央値と同程度かやや少ない。nss-Ca²⁺については、4地点共に他の地域に比較して濃度が高い傾向にある。沈着量はIR, PRおよびLIが日本および欧州の中央値の1.5倍から2.5倍の範囲にあり、特に日本との比較の上では、これらの地点は日本の最高値と同程度か、それ以上の沈着量が観測されていることが分かる。MOは降水量が少ないために、沈着量は米国および欧州の低い沈着量地域と同程度である。H⁺については、4地点共に濃度は他の地域に比較して低く、沈着量も欧米の低沈着量地域と同程度か、それ以下であることが分かる。

これらの図から、降水量、降水中成分濃度および沈着量の3者の関係が他地域との比較の上で鮮明に表現できたと考えられる。

(2) ガス・粒子状成分

フィルターパック法による2002年から2004年の観測値から、ガス・粒子状の酸性および塩基性物質濃度の平均値を表1に示した。

表1 主要なガスおよび粒子状成分濃度と硫黄およびアンモニア化合物の濃度比 (フィルターパック法, 2002-2004)

| Site | Gas (nmol m ⁻³) | | | | Aerosol (nmol m ⁻³) | | | | Ratio | | |
|-------------|-----------------------------|------------------|------|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|--|-------------------------------------|------|
| | SO ₂ | HNO ₃ | HCl | NH ₃ | nss-SO ₄ ²⁻ | NO ₃ ⁻ | NH ₄ ⁺ | nss-Ca ²⁺ | $\frac{\text{nss-SO}_4^{2-}}{\text{SO}_2}$ | $\frac{\text{NH}_4^+}{\text{NH}_3}$ | |
| Irkutsk | Mean | 41.8 | 6.1 | 12.8 | 105 | 28.9 | 17.2 | 53.7 | 10.2 | 0.69 | 0.51 |
| | Max | 426 | 53.1 | 65.1 | 733 | 218 | 121 | 362 | 51.7 | | |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 2.8 | 0.0 | | |
| Listvyanka | Mean | 39.4 | 9.2 | 11.3 | 57.9 | 21.7 | 6.1 | 42.0 | 4.8 | 0.55 | 0.73 |
| | Max | 155 | 61.8 | 103 | 387 | 105 | 54.2 | 214 | 14.8 | | |
| | Min | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.4 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | | |
| Mondy | Mean | 6.7 | 1.9 | 4.9 | 27.7 | 7.2 | 1.6 | 12.8 | 1.7 | 1.08 | 0.46 |
| | Max | 41.2 | 28.0 | 128 | 118 | 37.2 | 11.7 | 59.3 | 7.9 | | |
| | Min | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.6 | 0.0 | 0.0 | 0.8 | 0.0 | | |
| Primorskaya | Mean | 17.4 | 3.7 | 16.2 | 465 | 29.0 | 8.9 | 46.7 | 5.6 | 1.66 | 0.10 |
| | Max | 103 | 16.4 | 153 | 1800 | 98.5 | 177 | 325 | 27.9 | | |
| | Min | 0.4 | 0.0 | 0.0 | 2.4 | 6.6 | 0.0 | 3.7 | 0.3 | | |

表1から明らかなように、各地点共にSO₂ガスと粒子状nss-SO₄²⁻が大気中の主要な酸性成分である。SO₂ガスの平均濃度はIRとLIで40nmol/L程度、PRでその1/2以下、MOでは1/7程度と低い濃度を示している。nss-SO₄²⁻濃度はIR, LI, およびPRの間の濃度差は小さく、MOはそれらの1/3から1/4程度の低濃度を示している。両成分の比(nss-SO₄²⁻/SO₂)はLI<IR<MO<PRの順で、これは地点の属性とは必ずしも調和的とはいえない。HNO₃濃度はSO₂の1/3から1/5程度の値を示しており、LIで最も高くMOで低い。NO₃濃度はIRで高くMOで低い。HCl濃度はPRで高くMOで低い。一方、塩基性成分については、NH₃はPRで非常に高く、次いでIR>LI>MOの順に低い。これに対しNH₄⁺は東シベリア3地点の順序は変わらないが、PRの濃度がIRより低く、NH₃とは異

なった傾向が見られる。両者の比 ($\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$) は $\text{LI} > \text{IR} > \text{MO} > \text{PR}$ の順に低い。nss- Ca^{2+} は $\text{IR} > \text{PR} > \text{LI} > \text{MO}$ の順に濃度が低く、この順番は図4に示した降水中の濃度の場合と一致している。

酸性ガスの濃度を全く同じ方法を用いて実施された日本におけるモニタリング結果を比較した(図5)。4地点の観測値は日本の地点に比較して低濃度であるが、両成分の比率は日本の地点と大きな違いは見られない。同様に粒子状成分についても比較すると(図6)、nss- SO_4^{2-} についてはロシア4地点は日本の低濃度地点と同程度の値を示したが、 NO_3^- はIRを除き相対的に濃度が低い傾向にある。これらを含めて酸性成分積算値と塩基性成分積算値の相関を図7に示した。酸性成分積算濃度の年平均値はLIとIRで高く、MOで最も低い。IRとLIの酸性成分と塩基性成分の濃度は日本の最低値と同程度で、両成分間の比率も日本の観測値とほぼ一致している。一方、PRは酸性成分に比較して塩基性成分濃度が非常に高く、これは同地点で NH_3 ガス濃度が非常に高いことを反映している。MOは、両成分の比率は日本と同程度であるが、両成分の濃度は対象とした全地点中で最も低い値を示し、同地点の大気環境の清浄度が強調された。

主要成分濃度の季節変動を図8に示した。 SO_2 は4地点共に冬季に高く、nss- SO_4^{2-} はIRでは冬季に、MOでは春季から初夏に高い値を示した。nss- $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$ 比の年平均値はPRとMOで大きく、MOでは春季から夏季に2以上の大きな値を示した。 HNO_3 はIRとMOでは2月に高い値を示し、LIとPRでは季節変動に傾向がみられない。 NO_3^- はIRとPRでは冬季に高く、LIは冬季から春季に高く、MOでは逆に夏季に高い傾向にある。 NH_3 濃度は、IRでは冬季にもピークが見られるが、総じて各地点共に夏季濃度が高い傾向にあり、このことは降水量の変動と非調和的である。これは、 NH_3 の大気中への供給量が夏季に多いことを示唆していると考えられる。 $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ 比は、IR

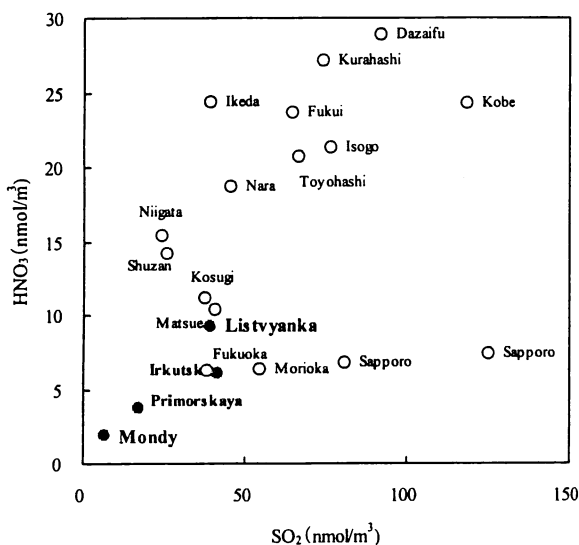


図5 SO_2 と HNO_3 の濃度相関 (FP法, ロシア: 2002-2004, 日本: 1999JFY)

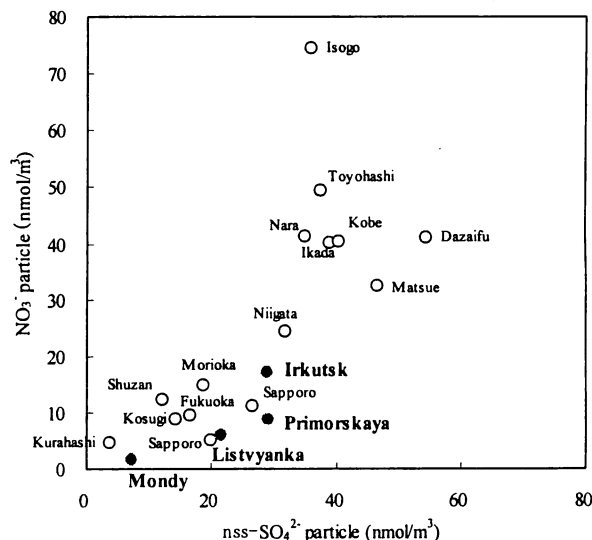


図6 nss- SO_4^{2-} と NO_3^- の濃度相関 (FP法, ロシア: 2002-2004, 日本: 1999JFY)

とLIでは冬季に大きい傾向にある。nss- Ca^{2+} はアンモニア化合物に比較して塩基性成分としては濃度は低いが、季節変動には特徴的な傾向がみられ、IRでは冬季に高く、MOとPRでは春季に高い傾向にある。MOは黄砂発生地域の北部に位置し、PRは風下側に位置することから、これらの濃度変動は黄砂現象との関連性が注目される。

酸性成分と塩基性成分の割合は、IR と LI では、冬季は酸性成分が高く夏季は同程度か塩基性成分が高い。PR では年間を通じて塩基性成分が非常に高く、MO では冬季は同程度、春季から秋季は塩基性成分が高い傾向にある。

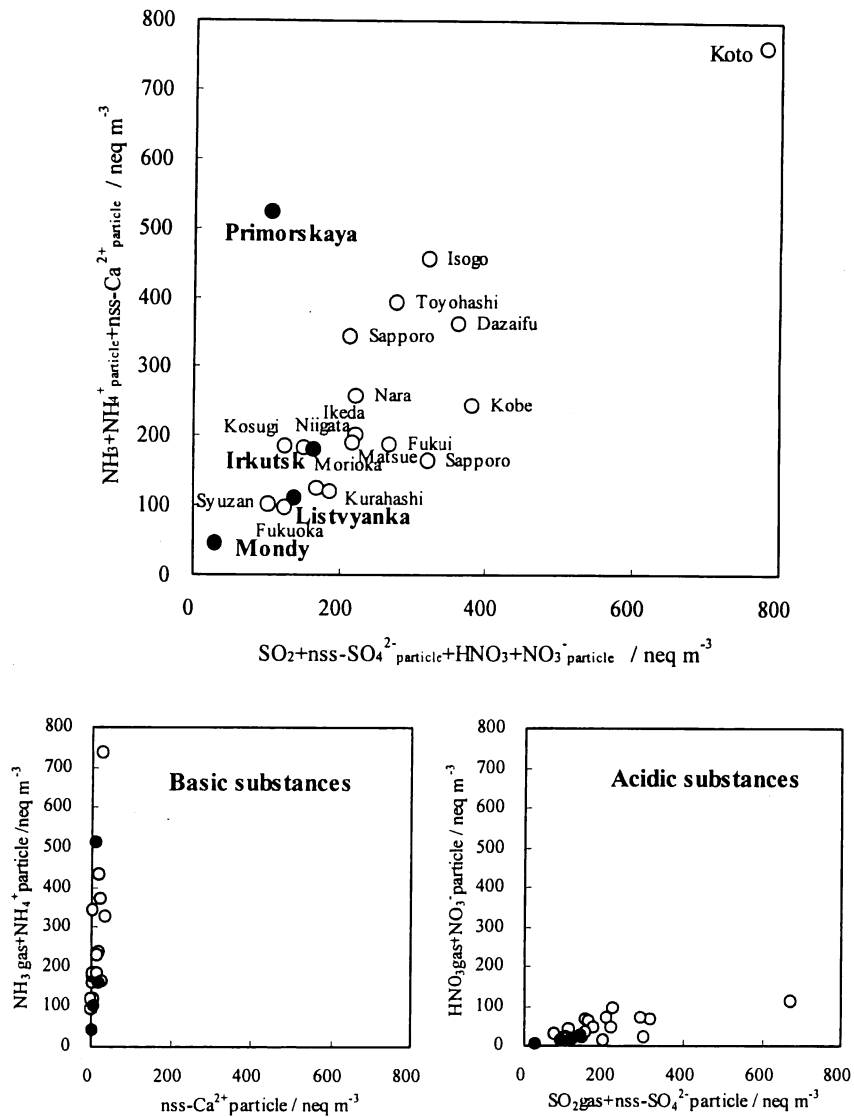
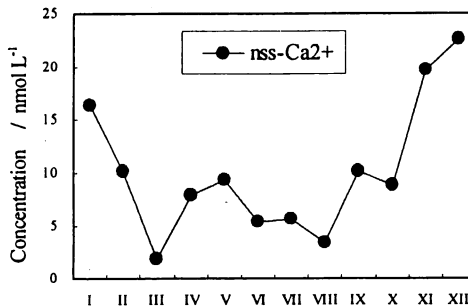
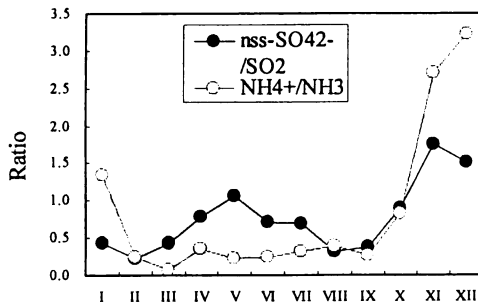
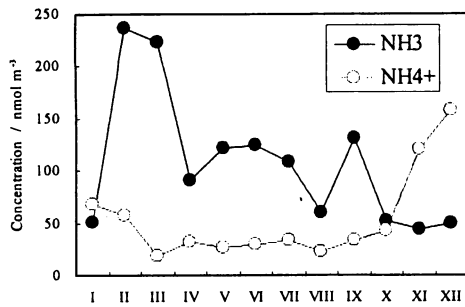
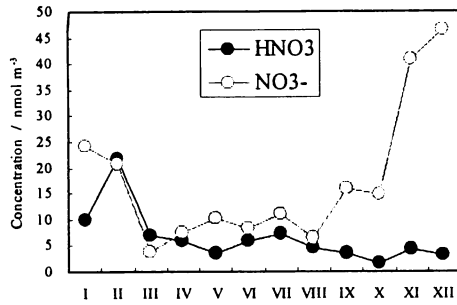
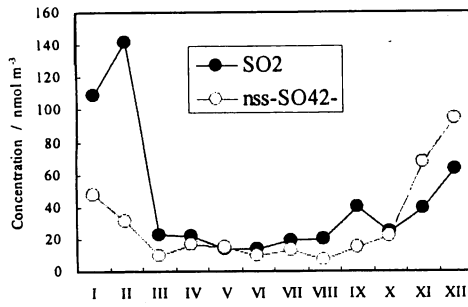


図7 大気中の酸性および塩基性物質濃度の相関と日本の測定値との比較 (FP法, ロシア: 2002-2004, 日本: 1999)

Irkutsk



Listvyanka

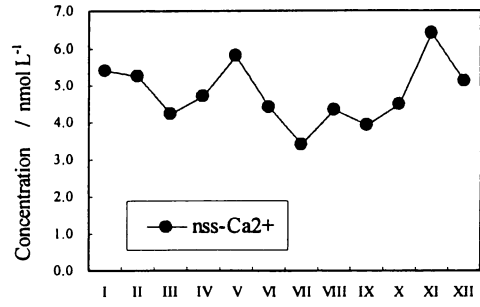
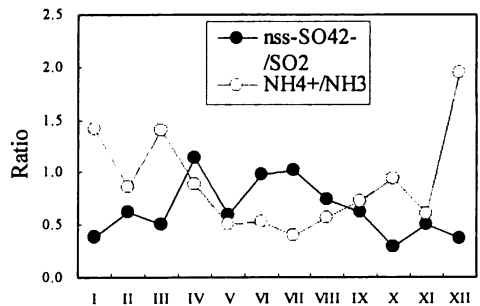
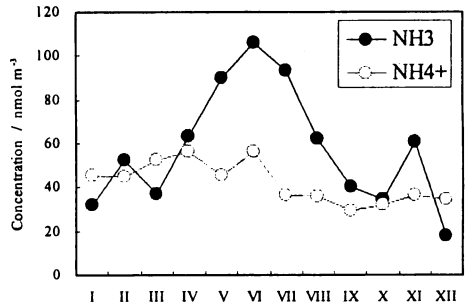
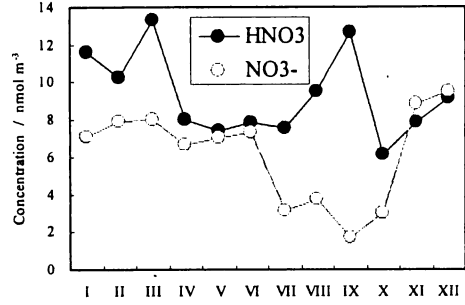
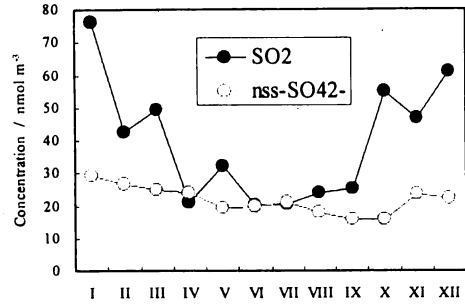


図8 (1) ガス・粒子状成分の濃度および濃度比の季節変動 (2002年から2004年の平均値。横軸は月を示す。)

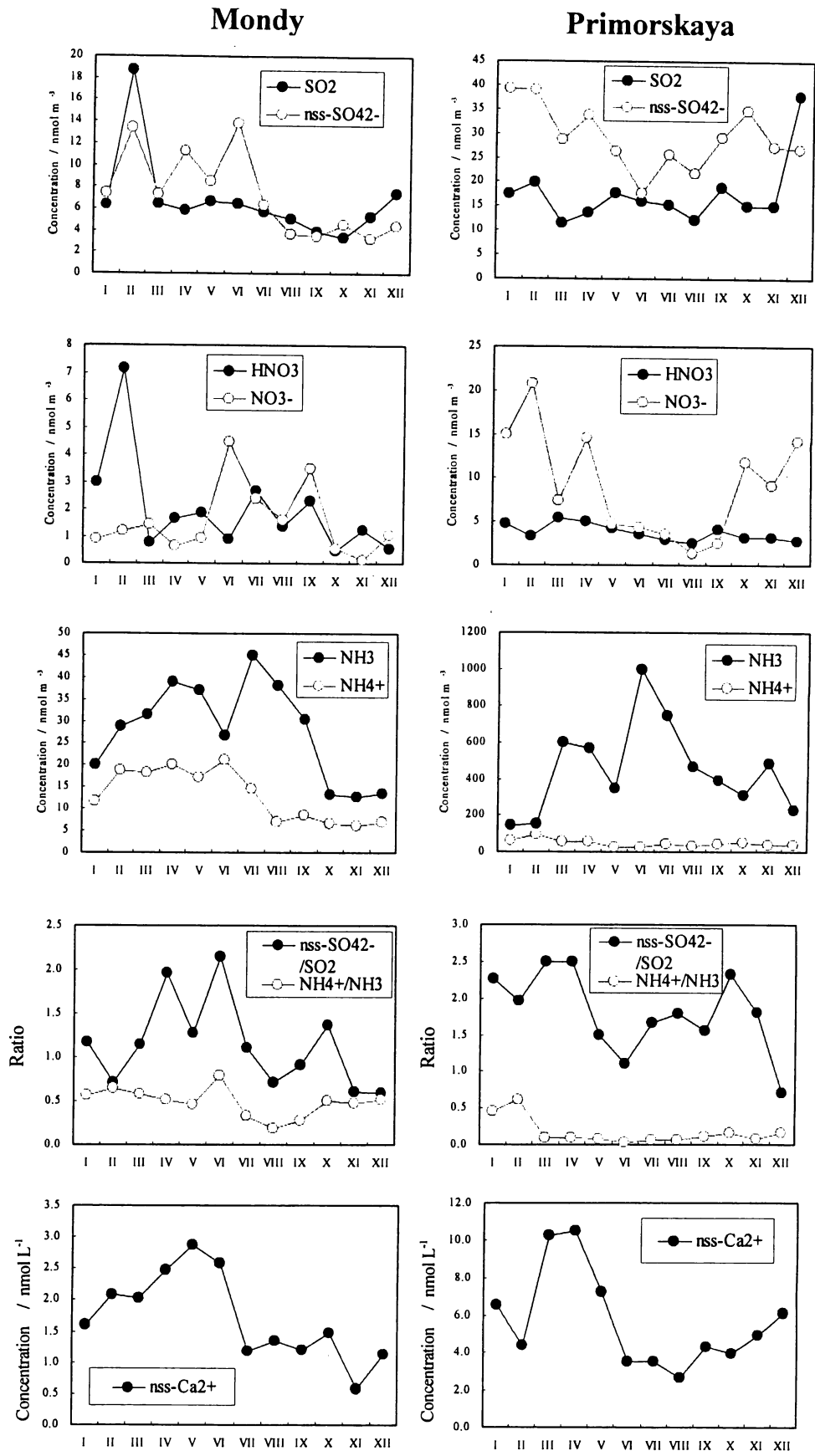


図8 (2) ガス・粒子状成分の濃度および濃度比の季節変動
(2002年から2004年の平均値。横軸は月を示す。)

(3) モンディにおけるオゾン濃度測定

M0において、2002年から2004年の間、自動測定機（Dylec Model 1007-AHJ）を用いて測定したオゾン濃度の1時間値の日平均値の変動を年毎に図9に示した。オゾン濃度の1時間値は21.8から82.0ppbの範囲に分布し、各年共に、6月初旬までは増加傾向にあり、その後低下し、8月以降は40ppb程度の値で推移する傾向にある。年平均値は42.6から44.2ppbの範囲にあり、対象とした3カ年では経年変動に一定の傾向はみられない。

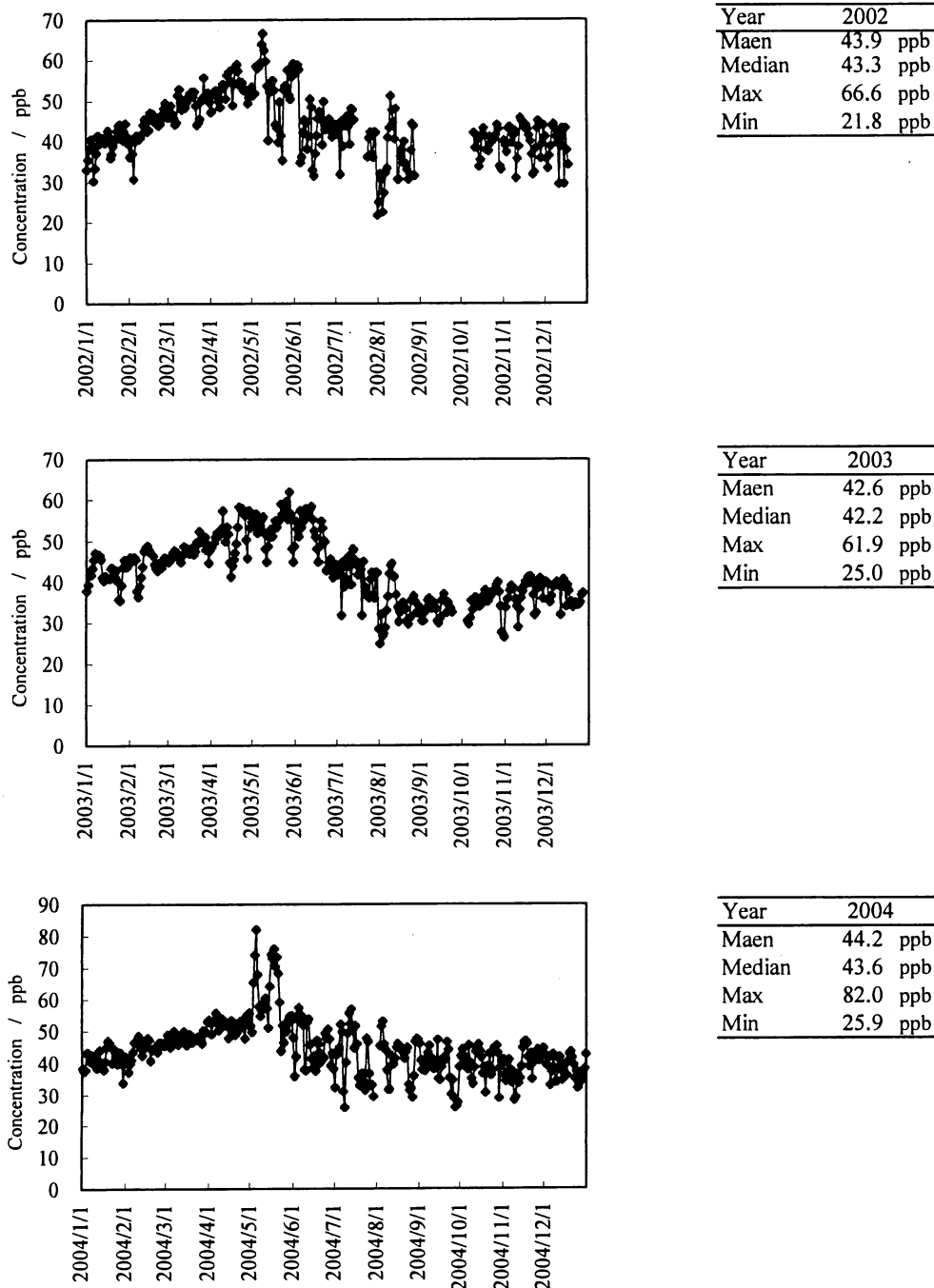


図9 モンディで観測したオゾン濃度日平均値の変動

2003 年を例に、MO でのオゾン濃度観測値を、日本の遠隔局での観測値¹³⁾と比較した(図 10)。MO のオゾン濃度は、日本の遠隔局観測値のほぼ中央に位置し、利尻局と同程度の値を示している。標高がほぼ等しい八方尾根局(MO は 2000m, 八方尾根局は 1800m)と比較すると 10ppb 程度低い値を示している。また、MO は日本の測定局と比較して、濃度の変動幅が狭いことが特徴的である。

同地域の周辺状況を考えれば、MO で観測されたオゾンはほぼ全て他地域からの流入したものであると考えられ、後述するように、同地域から我が国への流入もまた十分に考えられる。したがって、これらの観測値は我が国へ流入する大気バックグラウンドデータとして重要であると考えられ、今後、より詳細な検討が行われることが期待される。

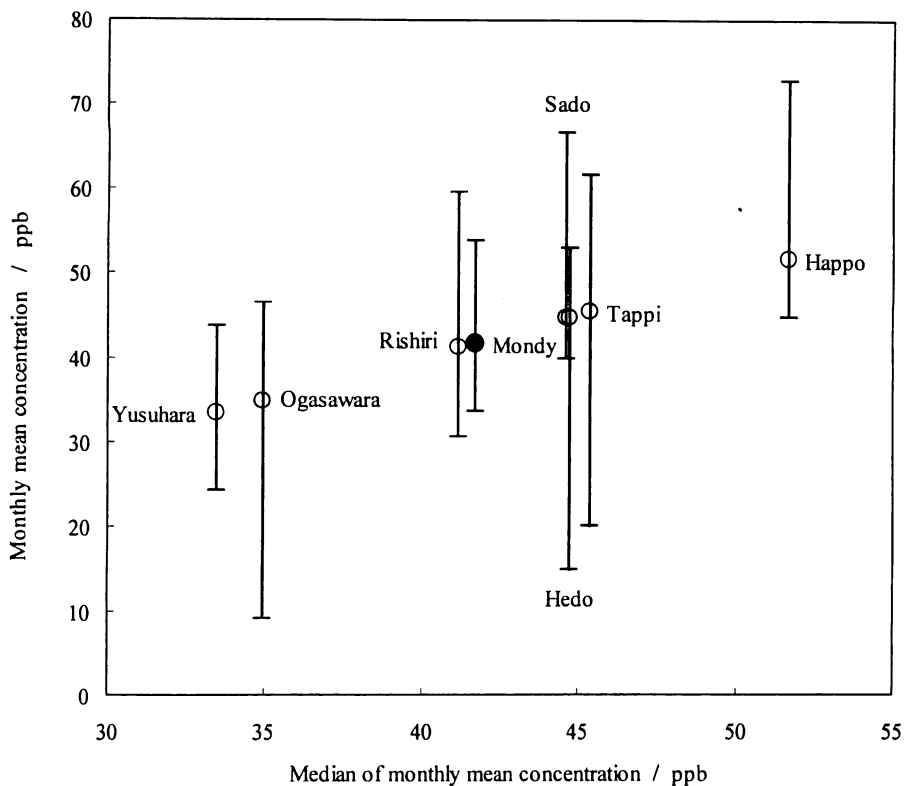


図 10 モンディのオゾン濃度と日本の遠隔局での観測値との比較 (2003)

(4) ガス・粒子成分の乾性沈着量

図 11 に MO と IR についてインファレンシャル法により求めた硫黄酸化物 (SO_2 と粒子状 nss-SO_4^{2-})、アンモニア・アンモニウム塩、および硝酸・硝酸塩の月間・年間乾性沈着量を湿性沈着量と共に示した。MO の年間乾性沈着量は、3 成分共に湿性沈着量の約 70%で、日本の割合より高い⁷⁾。これは同地点の降水量が少ないことを反映していると考えられる。月別では、降水量の多

い夏季以外の期間で乾性沈着量が湿性沈着量を上回っている。IR では、硫黄酸化物とアンモニア・アンモニウム塩では年間乾性沈着量が湿性沈着量の約 70%を占め、やはり日本の割合より高かった。さらに、硝酸・硝酸塩では乾性沈着量が湿性沈着量の約 1.3 倍と見積もられた。月別では降水量の多い夏季を除き、乾性沈着量が湿性沈着量を上回る月が多かった。このように東シベリア地域では、日本に比べ湿性沈着に対する乾性沈着の割合が高く、これは降水量が少ないことを反映していると考えられる。ここでは、各月のガス・粒子濃度および気象観測値の月平均値から乾性沈着量を求めた。したがって、月内の濃度と沈着速度の変動を考慮していない。これらを考慮するためには、より時間分解能の高い解析が必要であり、これは今後の課題である。

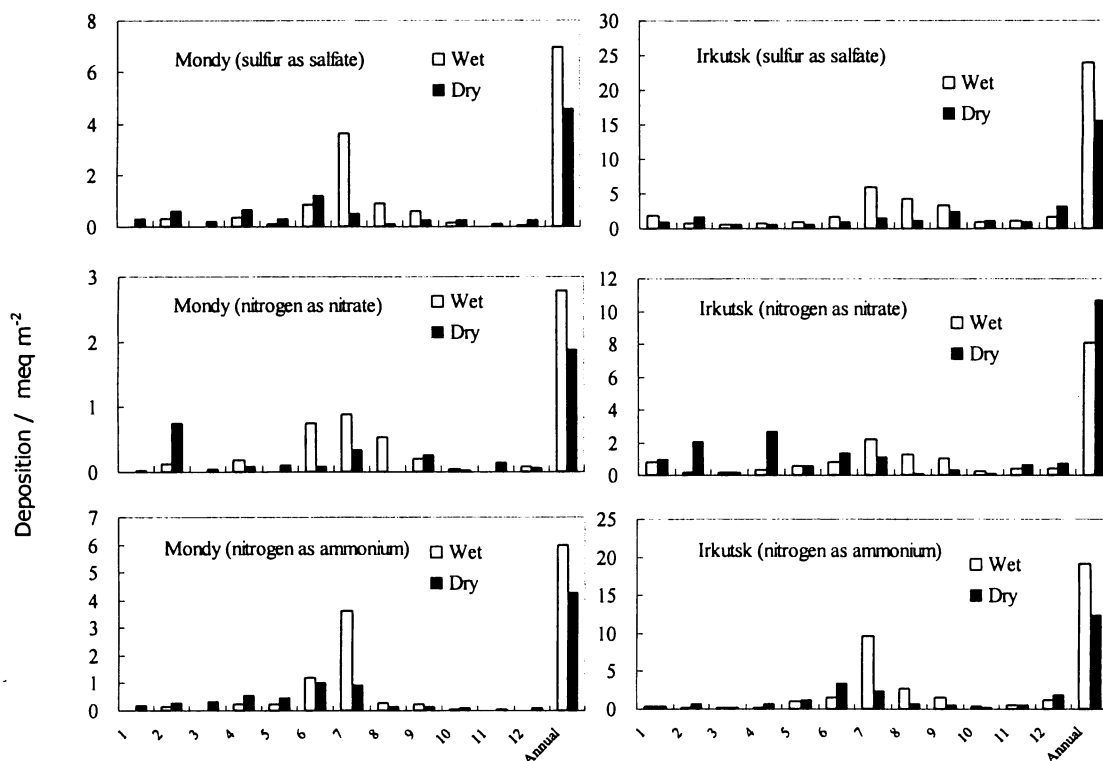


図 11 モンディとイルクーツクにおける湿性および乾性沈着量 (2003)

(5) 積雪中の Pb, Hg 濃度および Pb 同位体比

IR から LI に至る経路上の 10 地点で採取した積雪中 Pb の測定結果を図 12 に示した。融解液中の Pb 濃度は 0.4 から 1.7 g/L の範囲にあり、市街地から離れるに従い低下している。この濃度範囲は、向井らが日本各地で採取・測定した積雪中濃度¹⁴⁾に比較して、低い値である。このことは、東シベリアの大気的清浄度を表しているのか、気温差等が原因したエアロゾルの降雪への取り込み機構の違いを表しているのかはこのデータからだけでは明らかではない。今後、降雨やエアロゾルなどの観測を通じて明らかにする必要がある。

これらの試料の Pb 同位体比を図 13 に示した。図中に共に示した範囲は、向井らが日本の積雪の Pb 同位体比と降雪をもたらした気団の流入経路との関係を解析した結果である¹³⁾。今回の測

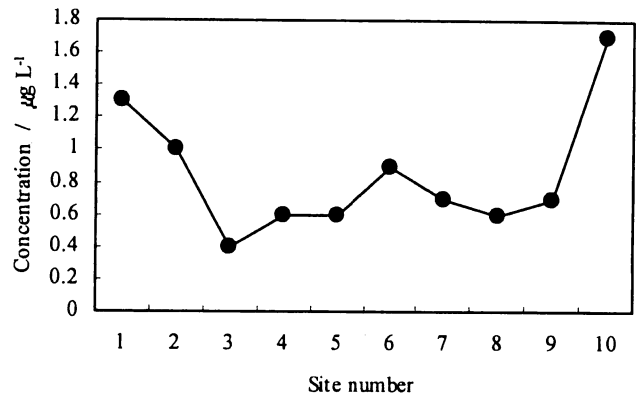


図 12 積雪融解液中の鉛濃度（イルクーツクーリストビアンカ間，ロシア，2003）

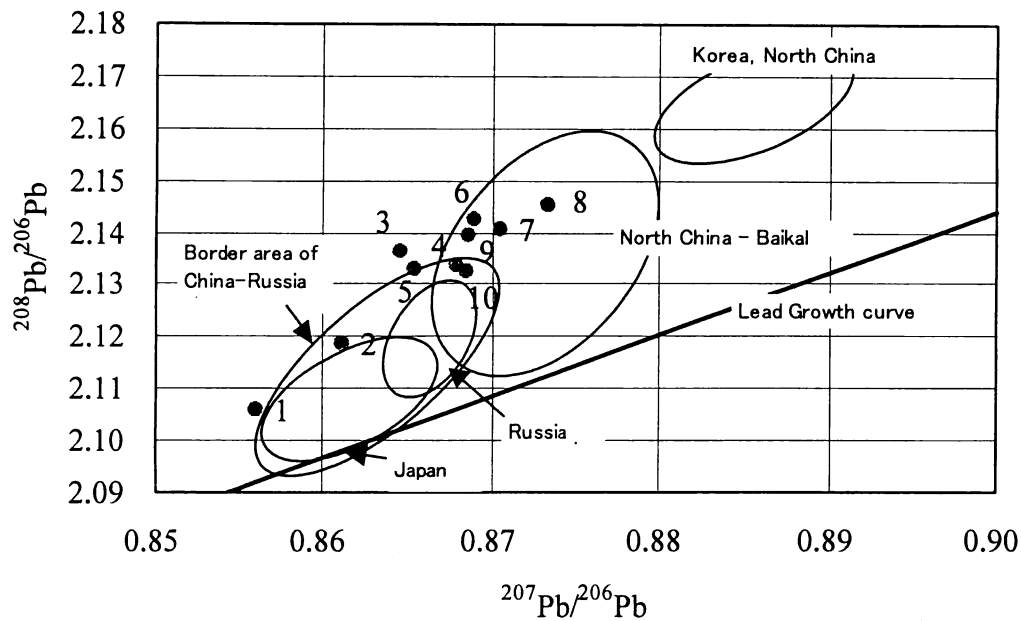


図 13 イルクーツクからリストビアンカ間の 10 地点で採取した積雪の鉛同位体比（ロシア，2003）

定値は、その半数以上が向井らの解析において中国北部から東シベリアに至る地域から流入した気団がもたらした日本国内の積雪中 Pb の同位体比とよく一致している。また、その他の試料も中露国境のロシア側都市の影響を受けたとする範囲の周辺に分布している。このように今回の測定結果は向井らの観測結果を裏付けるものとなったが、測定数が少なく対象試料も積雪のみである。今後、降雨やエアロゾル試料の測定、気象解析などを行うことにより、両地域間の汚染物質の長距離輸送についてさらに検討したい。

表 2 に積雪中 Hg の測定結果を示した。積雪融解液の Hg 濃度の地点別平均値は 4.3ng/L から 6.9ng/L の範囲にあり、LI で最も高く、M0 で最も低いが、地点差は小さい。最高値は IR から LI

に至る経路で観測された 16ng/L であり、この経路上では Pb 濃度と同様に市街地を離れるに従って Hg 濃度の減少が観測されている。これらの測定値はロシア国内の工業地域やモスクワでの測定値¹⁵⁾に比較して非常に低い。日本では松江と東京での降水濃度が、それぞれ 4.1ng/L と 16.6ng/L と丸本らにより報告されている¹⁶⁾。MO は松江と同程度の値であるが、MO における大気環境の清浄度を考えれば、同地点の Hg 濃度は必ずしも低い値とはいえない。Hg についても Pb と同様に、今後、降雨やエアロゾル試料の測定を行うことにより、日本への長距離輸送について検討したい。

表 2 水銀の積雪融解液中濃度および積雪中蓄積量

| Site name | Date | Number of sample | | Conc. mg/L | Amount mg/m2 |
|-------------------------|------------------------|------------------|------|------------|--------------|
| Irkutsk | 2002/12/2~ 2003/2/3 | 8 | Mean | 0.0063 | 0.13 |
| | | | Max | 0.0090 | 0.29 |
| | | | Min | 0.0014 | 0.015 |
| Primorskaya | | 2 | Mean | 0.0061 | |
| | | | Max | 0.0090 | |
| | | | Min | 0.0032 | |
| Mondy | 2003/1/9 | 4 | Mean | 0.0043 | 0.055 |
| | | | Max | 0.0052 | 0.075 |
| | | | Min | 0.0032 | 0.042 |
| Listvyanka | 2002/12/8~ 2003/2/2 | 7 | Mean | 0.0069 | |
| | | | Max | 0.014 | |
| | | | Min | 0.0020 | |
| Irkutsk - Listvyanka | 2003/2/12 | 9 | Mean | 0.0051 | 0.27 |
| | | | Max | 0.016 | 0.77 |
| | | | Min | 0.0017 | 0.099 |

(6) 流跡線解析による大気汚染物質の長距離輸送の検討

大気汚染物質の長距離輸送について検討するために、ローカルな汚染物質の影響が最も少ないと考えられる MO およびその風下側に位置する利尻局¹³⁾ (図 1) で、2003 年にフィルターパック法を用いて観測されたガス・粒子濃度の採取期間毎の濃度を比較した (図 14)。MO では冬季に SO₂ の高濃度が観測されており (①)、一方、利尻局においても冬季は SO₂ 濃度が高い傾向にある。また、両測定局の nss-SO₄²⁻ および NH₄⁺ の濃度変動の傾向は比較的類似しており、春季から初夏に高い値を示す (②)。MO においては夏季に NH₃ の高濃度が検出される場合がある (③)。さらに、全硫黄 (SO₂+nss-SO₄²⁻) および全アンモニウム化合物 (NH₃+NH₄⁺) の濃度変動は晩夏に最低値を示す (④)。これらの特徴的な 4 つの事例について、フィルターパックによるガス・粒子濃度測定期間毎に流跡線を求めた。MO を終点および起点として各 3 日間の後方および前方流跡線を調査日毎に求め、調査期間毎に重ね書きした図を作成した (図 15)。

①にはMOにおいてSO₂濃度が年間の最高値を示した2003年2月4日から2月14日の流跡線を示した。この期間の流跡線は非常に長く、後方流跡線はモスクワ近郊まで達するものもある。また、前方流跡線は殆どが日本に向かって延びており、長いものは日本列島を通過して太平洋上に達している。この期間には欧州からの空気塊は約3日で同地点に到達し、さらに日本までは約3日で到達する可能性があることが窺われた。したがって、SO₂の大気中での滞留時間を考えれば、両測定局の冬季の高濃度現象に関連性を見出す可能性はあると考えられる。

②にはMOおよび利尻局でnss-SO₄²⁻およびNH₄⁺濃度が高い場合（2003年6月2日から7月1日）の流跡線を示した。流入側でかなり長距離を移動した形跡も見られるが、①に比べると流跡線は短く、残念ながら本解析手法では両測定局の濃度変動の連動性を支持する結果を見出すことはできない。これら粒子状成分の移動に対しては、さらに長い時間を対象とした移動経路の検討が必要であると考えられる。

③にはMOにおいてNH₃濃度が年間の最高値を示した2003年7月1日から7月11日の流

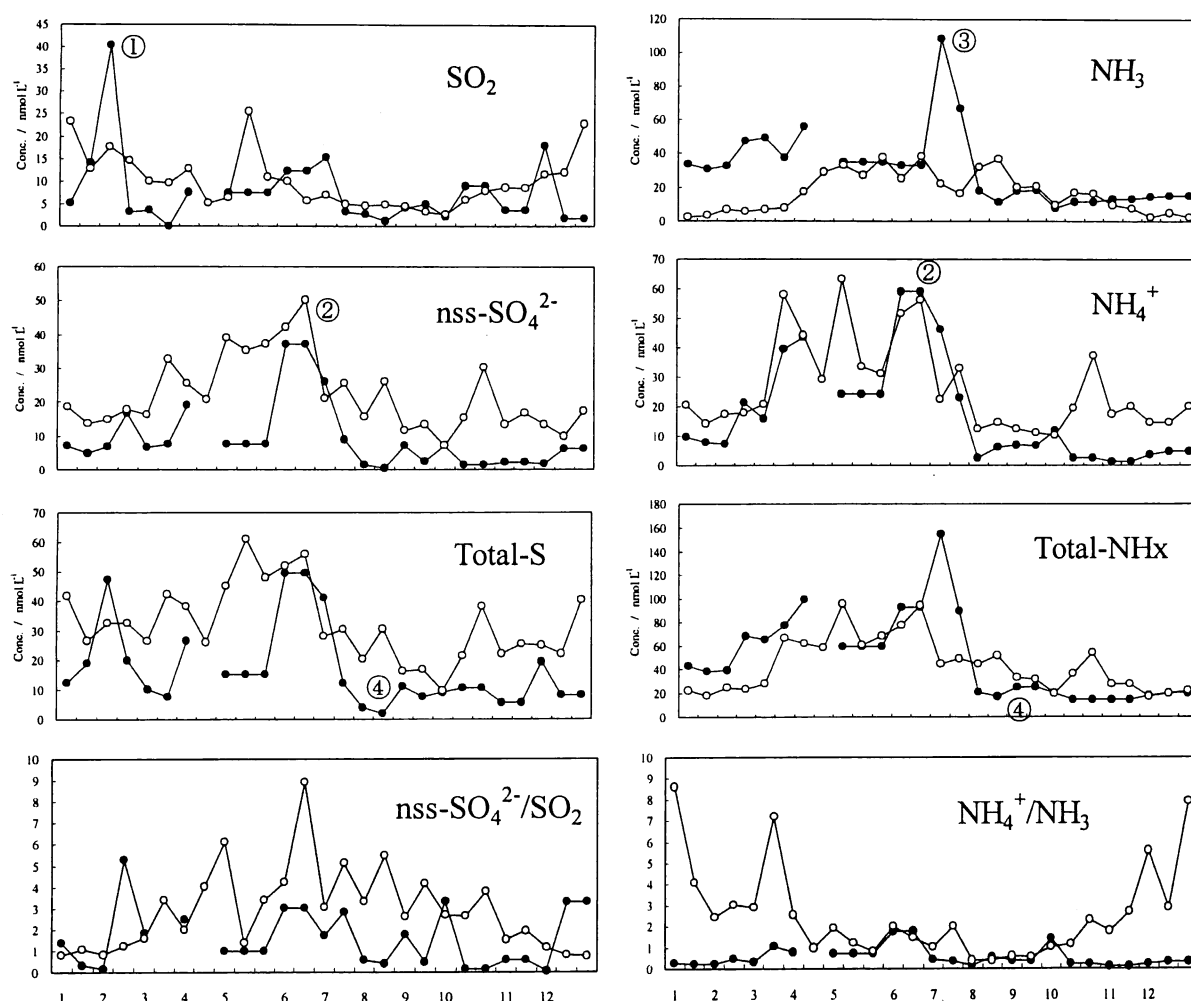


図14 モンディと利尻のガス・粒子状物質濃度の比較（2003）

●：モンディ，○：利尻

①：高濃度 SO₂，②：高濃度 nss-SO₄²⁻ and NH₄⁺，③：高濃度 NH₃，④：低濃度 Total-S and Total-NHx

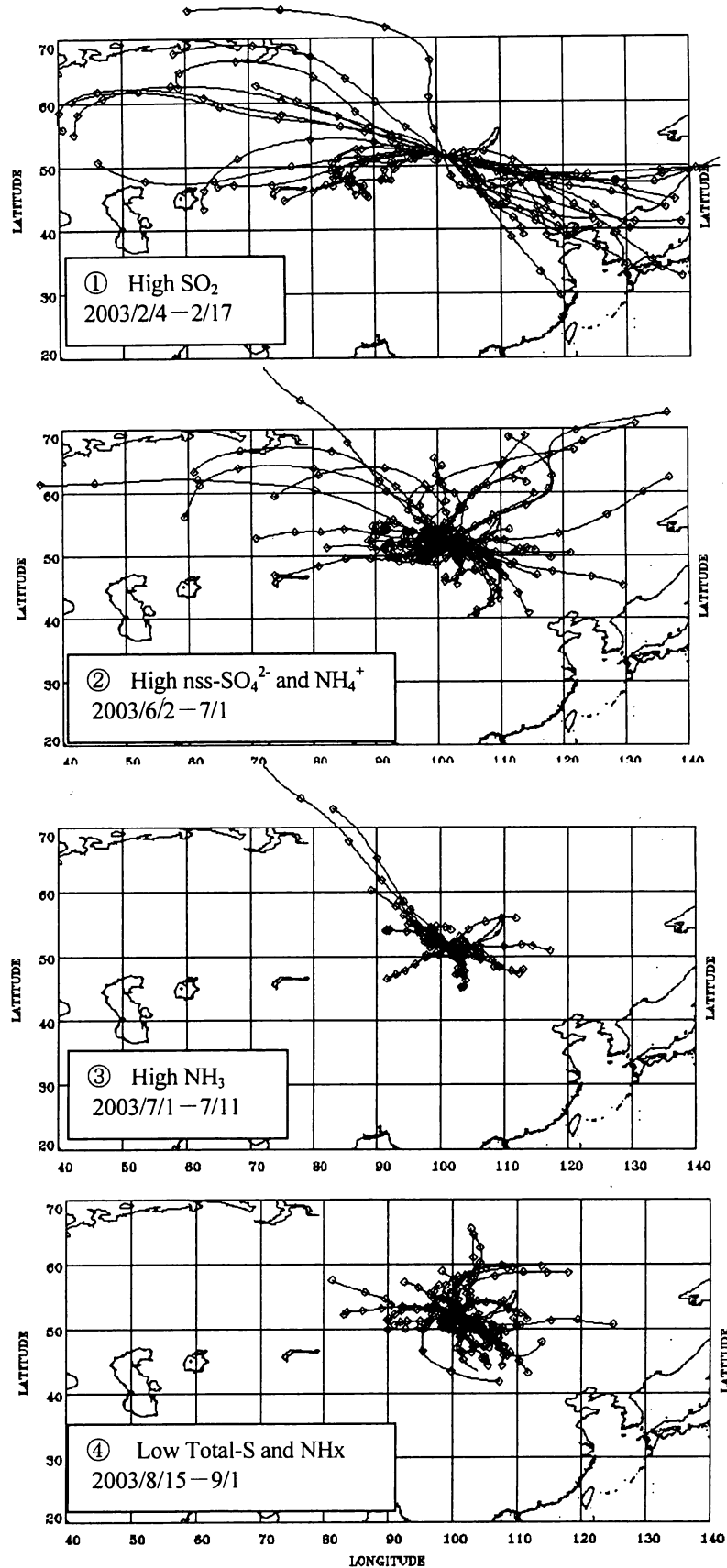


図 15 典型事例における流跡線 (後方および前方各 3 日間)
 図中の数字は図 14 の事例に対応する。

跡線を示した。この期間の流跡線は短く、NH₃の濃度上昇にはローカルな発生源の寄与が大きいことが窺える。

④にはガス状および粒子状成分濃度が年間を通じて最も低い場合として2003年8月15日から9月1日の流跡線を示した。③と同様に流跡線は短いことから、両測定局における低濃度現象は、ローカルな発生源の状況および気象要因が大きく関連しているものと推測される。MOにおいては同時期は雨季の終盤に当たるため、降水による洗浄作用の効果もこれらの現象を支配する要因となっている可能性が窺われる。

ロシアにおける大気汚染物質のエミッションインベントリーの整備が遅れていることと、採取単位が10日以上に及んであるため複数の流跡線を対象としなければならないことから、この結果と発生源寄与を直接結びつけることは困難である。しかし、一部の成分においては両測定局の濃度変動の連動性が窺われることから、さらに時間分解能を高めた観測を実施する必要があると考えられる。

5. 本研究により得られた成果

東シベリアおよび沿海州地域で湿性沈着および大気中ガス・粒子濃度の通年観測、移流指標物質として環境試料中の水銀と鉛濃度、さらに鉛同位体比の測定を行った。東シベリアおよび沿海州地域における降水中主要酸性成分は硫酸であり、その濃度は日本や欧米より高いが、降水量の少ないことを反映して沈着量は他地域と同程度か少ない。一方、塩基性成分濃度は他地域と同程度が高く、これらによる中和作用が他の地域より大きいために降水pHは比較的高い値を示すと考えられる。大気中の主要な酸性成分は二酸化硫黄と硫酸エアロゾル、塩基性成分はアンモニアとアンモニウムエアロゾルであり、硫黄化合物は冬季に、アンモニアは夏季に高濃度を示す。これらの成分の年平均濃度は、沿海州地点のアンモニアを除き日本の低濃度地点と同程度かそれよりも低い。インファレンシャル法によって求めたこれら成分の乾性沈着量の湿性沈着量に対する割合は、降水量の少ないことを反映して日本における見積もりよりも高い。積雪の鉛同位体比は、日本における観測結果を強く支持する測定値を示し、同地域と日本の大気環境が密接に連携していることが確認された。さらに、同地域の清浄地点であるモンディにおける流跡線の解析から、二酸化硫黄濃度の高い冬季には欧州からの汚染気塊は約3日で同地点に到達し、さらに日本までは約3日で到達する可能性があることが明らかとなった。

この結果は東アジア酸性雨モニタリングネットワークの中で、面積的に非常に大きな部分を占めるロシアの大気環境把握の第一段階として、同ネットワークのデータ解析にも生かせるものと考えられる。しかし、同地域の欧州からアジア地域への長距離越境大気汚染の中間モニタリング地点としての地理的重要性を考えれば、同地域の一般的な大気環境の把握のためにさらに長期間のモニタリングが必要である。

6. 引用文献

- 1) 松本光弘, 村野健太郎, インファ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, 1998, 495-505 (1998).
- 2) Acid Deposition and Oxidant Research Center, Report of the Inter-Laboratory Comparison Project 2001 on Wet Deposition (2002).

- 3) Acid Deposition and Oxidant Research Center, Report of the Inter-Laboratory Comparison Project 2002 on Wet Deposition (2003).
- 4) Acid Deposition and Oxidant Research Center, Report of the Inter-Laboratory Comparison Project 2003 on Wet Deposition (2004).
- 5) Wesely M. L. Parameterization of surface resistance to gaseous dry deposition in regional scale, numerical models., Atmospheric Environment, 23, 1293-1304 (1989).
- 6) Erisman J. W., Evaluation of a surface resistance parameterization of sulphur dioxide, Atmospheric Environment, 28, 2583-2594 (1994).
- 7) 環境省, 酸性雨研究センター, 酸性雨対策調査総合取りまとめ報告書 (2003) .
- 8) Matsuda K., Fukuzaki N. and Maeda M., A case study on estimation of dry deposition of sulfur and nitrogen compounds by inferential method., Water, Air, and Soil Pollution, 130, 553-558 (2001).
- 9) Ministry of the Environment, Acid Deposition in Japan - Major Results of the Fourth Phase of the National Acid Deposition Survey (2003).
- 10) 全環研酸性雨調査部会, 第3次酸性雨全国調査報告書 (平成11年度), 全国環境研会誌, 26, 66-116 (2001) .
- 11) National Atmospheric Deposition Program (NADP), <http://nadp.sws.unic.edu/>
- 12) The EMEP Home page, <http://www.emep.int/>
- 13) Network Center for EANET, Data Report on the Acid Deposition in the East Asian Region 2003 (2004).
- 14) 向井人史, 田中敦, 藤井敏博, 降雪中の鉛同位体比と汚染の長距離輸送との関係, 大気環境学会誌, 34, 86-102 (1999).
- 15) Mur J. and Ramaturti S., Heavy metals in natural waters, Mir Publisher, p.162-168 (1987).
- 16) 丸本幸治, 坂田昌弘, 吉村友宏, 奥村稔, 大気及び降水中的の水銀濃度の実態調査—日本海側における水銀濃度の季節変動—, 電力中央研究所研究報告, T99026 (2000).

7. 国際共同研究等の状況

従来からの国際共同研究を継続, 発展させている。ロシア科学アカデミー・シベリア支部の湖沼学研究所およびロシア沿海州地域・水文気象環境モニタリングセンター・ウラジオストク支所と東アジア酸性雨モニタリングネットワークに関する共同観測を展開中である。カウンターパートは湖沼学研究所の Tamara Khodzher 博士であり, 大気環境以外にも, 土壌・植生および陸水に対する酸性沈着の影響について, 東シベリアおよび沿海州地域を対象とした観測を展開している。また, 2004 年からは上記の湖沼学研究所と東シベリアの森林火災の大気環境への影響把握のための共同研究を開始している。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表（学術誌・書籍）

<学術誌（査読あり）>

- ① 鹿角孝男, 川村 実, 塩澤憲一, 岩附正明, 向井人史, 村野健太郎：環境科学会誌, 17, 129-134 (2004)
「八方尾根における降水中の微量金属成分」

<学術誌（査読なし）>

- ① 村野健太郎：資源環境対策, 39, No.13, 47-52 (2003)
「欧米での酸性雨問題の動向とアンモニア研究の進展」
- ② 村野健太郎：環境技術, 32, 883-889 (2003)
「酸性雨研究における乾性沈着量評価の重要性」

<書籍>

- ① 村野健太郎：酸性雨, 理化年表—環境編（丸善）, 23-35 (2003)

<報告書類等>

なし

(2) 口頭発表

- ① 福崎紀夫, Tamara Khodzher, 東シベリア地域における降水の化学成分, 第12回環境化学討論会講演要旨集, p.246 (2003) .
- ② 大泉毅, 福崎紀夫, 向井人史, 村野健太郎, Tamara Khodzher, 東シベリア, 沿海州地域における降水成分およびガス・粒子状成分濃度, 第44回大気環境学会年会講演要旨集, p.384 (2003) .
- ③ 村野健太郎, 酸性雨問題の国際的動向について, 環境省第13回全国酸性雨対策連絡会議, 京都 (2003) .
- ④ 村野健太郎, 酸性雨研究における乾性沈着量評価の重要性, 第12回近畿東海北陸・酸性雨講演会, 岐阜 (2003) .
- ⑤ 大泉毅, 向井人史, 村野健太郎, Tamara Khodzher, 東シベリア, 沿海州地域における降水成分およびガス・粒子状成分濃度（第2報）, 第45回大気環境学会年会講演要旨集, p.430 (2004) .
- ⑥ 大泉 毅, 村野健太郎, ロシアの東シベリアおよび沿海州地域での大気汚染物質観測, 第17回酸性雨東京講演会, 東京 (2005) .
- ⑦ K. Murano, T. Ohizumi, K. Matsuda L. Golobokova, T. Vkhodzher, Evaluation of Atmospheric Environment in East Siberia and Primorsky Russia, 7th International Conference on Acid Deposition, Prague, Czech (プラハ) (2005).

(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

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

環境省が中心となり 2001 年の 1 月から正式に稼動した東アジア酸性雨モニタリングネットワークの科学諮問委員会などに本研究成果を提示し、ネットワーク参加国の中で大きな面積を占めるロシア地域の大気環境の把握により、同ネットワーク全体の評価に貢献した。