「環境低負荷型の社会システム」
平成７年度採択研究代表者

秋元　　肇

（東京大学先端科学技術研究センター　教授）

「東アジアにおける酸性物質及びオゾンの生成と沈着に関する観測と環境影響評価」

１．研究実施の概要

（１）東アジアにおける対流圏オゾンの変動

東アジアのリモート地点におけるオゾン・一酸化炭素の通年連続観測、およびオゾンゾンデデータの解析から、対流圏オゾンの短期的・長期的変動の実態および変動プロセスを明らかにする。これまでの研究結果から、我が国に到達する大陸性汚染気塊中のオゾン濃度は、既にオキシダントの環境基準値に近く、1990 年においても濃度増加がが続いていることが初めて明らかにされた。北東アジアの大陸性気塊中のオゾン濃度は、ヨーロッパに比べてかなり高く、地域的に見て世界で最もオゾン濃度が高いことが示唆される。

（２）大気微量成分の高感度連続測定装置の開発と野外観測

本研究では、光化学オゾンの生成プロセスおよび酸性／塩基性ガスの長距離輸送プロセスの解明のため、これまでまだ市販されていない高感度連続測定装置を開発し、これらを用いた野外観測を実施する。本研究で開発中の測定機器は、

(a) レーザー誘起蛍光法による HO_x ラジカル連続測定装置
(b) ガスクロマトグラフ／負イオン化学イオン質量分析法による PAN 連続測定装置
(c) 負イオン化学イオン化質量分析法による HNO_3 連続測定装置
(d) 負イオン質量分析法による無機ハロゲン連続測定装置
(e) 拡散スクラバー/イオンクロマトグラフ法による酸性・塩基性ガス自動連続測定装置
(f) 拡散スクラバー／液体クロマトグラフ法によるアルデヒド自動連続測定装置
(g) 拡散スクラバー/イオンクロマトグラフ法による無機ハロゲン自動連続測定装置

である。これらの内で酸性・塩基性ガスおよびアルデヒド自動連続測定装置は既に開発を終え、隠岐および沖縄のステーションに配備して通年連続観測態勢に入った。また HO_x ラジカル連続測定装置については、隠岐での集中観測に参加し、我が国で初めて実大気中の HO_2 ラジカルの測定に成功した。さらに PAN 連続測定装置につ

いても実用化の段階に達したことを確認し、利尻ステーションに配備して間欠的通年観測を開始した。

（３）対流圏オゾン変動のモデルによる解析と植生への影響評価

全球三次元モデル、地域スケールモデルを用いて、東アジアにおける対流圏オゾン変動プロセスを解析し、特に中国の経済発展に伴う NO_x の放出量の増加によって我が国の対流圏オゾンがどの程度増加するかを定量的に予測する。また植生に対する環境影響指数と観測データ・モデル予測の結果を用いて、現在及び将来における我が国におけるオゾンによる植生影響を評価する。これらの研究は次年度以降に推進する。

２．研究実施内容

（１）東アジアにおける対流圏オゾンの濃度変動

東アジアのリモート観測地点として、これまでに立ち上げた八方、隠岐、沖縄、小笠原、利尻の国内５地点及びロシア・シベリア（モンディ）、タイ（インタノン、スリナカリン）の国外３地点に加えて、中国・黄山においてオゾンの通年観測を継続した。

北東アジアにおける大陸性気塊中のオゾン変動の特徴を明らかにするために、隠岐の観測データの解析から得られた大陸性清浄気塊および大陸性汚染気塊中におけるオゾン濃度の季節変化を、東シベリアのモンディおよびヨーロッパにおけるオゾン濃度の季節変化と比較した。

図１に見られるように大陸性清浄気塊中のオゾン濃度は、モンディ（標高 2006m）においても明確な春季４月ピークを示し、隠岐におけるオゾンの季節変化と一致する。濃度レベルについては秋季から冬季にはモンディと隠岐のオゾン濃度は、高度差があるにもかかわらずほぼ一致し、大気が鉛直方向によく混合されているが、春季から夏季にかけては隠岐におけるオゾン濃度はモンディに比べて約 10 ppbv 低く、この季節のオゾン濃度の鉛直分布を反映しているものと考えられる。ヨーロッパにおいても清浄気塊をカテゴリー分類したものについては春季ピークが見られ、オゾン濃度の季節変化は、北東アジアのものと良く一致している。しかるに濃度レベルでは図にみられるように、北東アジアの方がヨーロッパより一般に数 ppbv 高いことが分かった。

一方、大陸性汚染気塊中におけるオゾン濃度の季節変化について、北東アジアとヨーロッパの比較を行ったのが図２である。図に見られるように隠岐の観測データから得られた大陸性汚染気団中のオゾン濃度の季節変化は、Pic du Midi および Arosa において観測されたものと非常に良く似た春季から夏季にかけてのブロードなピークを示している。すなわちヨーロッパの大陸部においては、光化学オゾン

生成は大陸規模に広がっているため、特にトラジェクトリー分類しなくとも一般にオゾン濃度は光化学オゾン生成を反映して、夏季ピークとなっていることが判る。オゾンの絶対濃度について見てみると、 Arosa（1840 m) は山岳ステーションであるにも関わらず、そのオゾン濃度は隠岐に比べて数 ppbv-10 ppbv 程度低い。隠岐と同様に海面付近の Mace Head の大陸性汚染気団では隠岐に比べて、20 ppbv 近くも濃度が低いことが見られる。Hohenpeissenberg, Birkines の冬季の値がはるかに低いのは、これらの地点では、地表における沈着が強く効いているのではないかと思われる。

以上の結果から、北東アジアにおける大陸性清浄大気、大陸性汚染大気中のオゾンの季節変化の特性はヨーロッパに非常に類似しているが、その絶対濃度はヨーロッパに比べてさらに 10 ppbv 以上高く、北東アジアはリモート地域としては、世界でも最もオゾン濃度が高い地域であることが示唆される。

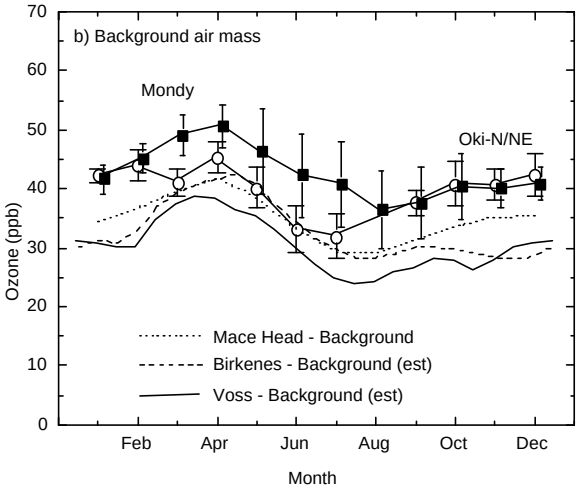

図１　北東アジア（モンディ・隠岐）とヨーロッパ (MaceHead, Birkens, Voss) における大陸性清浄気塊中の地表オゾン濃度の季節変の比較。

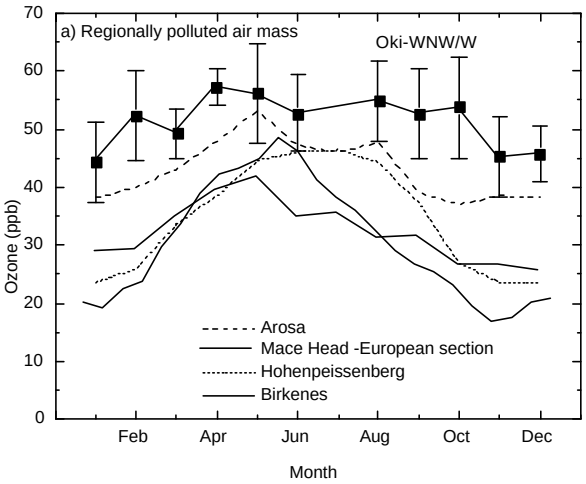

図２　北東アジア（隠岐）とヨーロッパ（Arosa, Hohenpeiseenberg,Birkens）における大陸性汚染気団中の地表オゾン濃度の季節変動の比較。

（２）隠岐における HO2 ラジカル測定を含む集中観測

本研究でこれまで開発を行ってきたレーザー誘起蛍光法による HO_x ラジカル測定装置を夏季に隠岐ステーションに配置して、約３週間にわたる NO_x, NMHC, CO, アルデヒド、化学増幅法による RO_2 ラジカル等との同時集中観測を行った。本観測において、我が国で初めて実大気中の HO_2 ラジカルの野外測定が実現された。

図３には HO_2 ラジカルの 1998 年８月９－10 日の昼夜観測例を $J(O^1D)$の測定デ

ータと共に示す。図にみられるように日中の HO_2 ラジカル濃度は一般に $J(O^1D)$と良い比例関係が見出されたが、午後からは $J(O^1D)$から規定される濃度を上回るようになり、特に $J(O^1D)$がゼロとなる夜間にも約 3 pptv の HO_2が観測されたのが大きな特徴である。そこで夜間になぜ HO_2がゼロとならないかについての考察を行った。同時に測定された NO_x, NMHC, CO, アルデヒドなどの実測濃度を取り入れたボックスモデルによる解析では、モデルから予測される HO_2濃度は実測と良く一致し、夜間の HO_2 ラジカル生成源としてはオゾンと内部オレフィンの反応が最も重要であることが初めて明らかにされた。

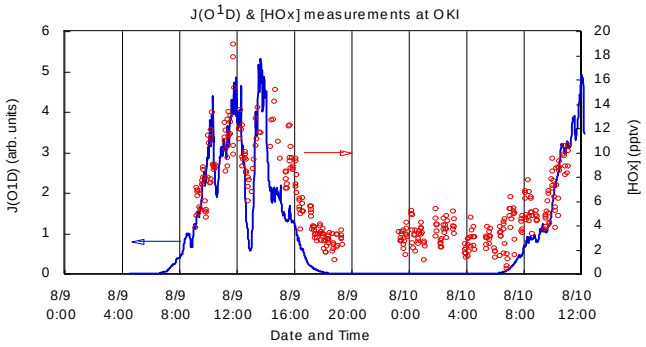

図 3　隠岐における HO_2 ラジカル測定結果の一例(1998年8月9, 10日)

（3）その他の大気微量成分測定装置の開発状況

1） PAN 測定装置

オゾン以外のオキシダントとして最も重要な PAN(パーオキシアセチルナイトレート)の新しい測定法として、放射線源を用いないガスクロマトグラフ／負イオン化学イオン化質量分析計を用いた測定方法を初めて開発した。これまでの研究により PAN に対して、従来の GC/ECD 法に匹敵する検出感度が得られ、利尻ステーションに配備し１ヶ月に１週間程度の間欠的通年観測を開始した。

2） HNO_3測定装置

これまで湿式法によって行われてきた硝酸の測定を、乾式法で実時間が行えるようにするため、負イオン化学イオン化質量分析法による硝酸測定装置の開発を行った。これまでにプロトタイプ装置を製作し、野外観測を目指して感度、応答性の向上を行った。

3）酸性／塩基性ガス、アルデヒド自動連続測定装置

拡散スクラバー／イオンクロマトグラフ法による酸性／塩基性ガス、及び拡散スクラバー／液体クロマトグラフ法によるアルデヒド自動連続測定装置の開発・製作を完了した。本研究によりこれまで連続観測が困難であった SO_2, NO_2, HNO_3, HCl, NH_3, HCHO, CH_3CHO など通年観測が可能となった。本年度は、前年度の沖縄ステーションに引き続き、隠岐ステーションにも本装置を設置し、上記の集

中観測に参加すると共に、通年観測を開始した。また本装置を東シナ海を航行する船舶に搭載して船上観測を行った。

4）無機ハロゲン測定装置

対流圏大気中の無機ハロゲンについては最近大きな興味が持たれているが、これまでに適当な測定法が開発されていない。本研究では拡散スクラバー／イオンクロマトグラフ法、および負イオン化学イオン化質量分析法の二つの全く異なる原理による大気中無機ハロゲン測定装置の開発を行っている。拡散スクラバー／イオンクロマトグラフ法については、実用試験モデルを完成し、上記隠岐集中観測に合わせて試験的な測定を行った。一方負イオン化学イオン化質量分析法については、これまでにプロトタイプの装置を製作し、野外大気中のハロゲン測定に適した負イオン化学イオン化反応のスクリーニングを行った。

3．主な研究成果の発表（論文発表）

○Lee, S.-H., H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), H. Nakane, S, Kurnosenko (Nat'l Inst. for Environ. Studies), and Y. Kinjo (Okinawa Pref. Inst. of Health & Environ.), Lower tropospheric ozone trend observed in 1989-1997 at Okinawa, Japan , Geophys. Res. Lett., 25(10), 1637-1640, 1998.

○Mochida, M., H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), H. Van den Bergh and M. J. Rossi (ETH), Heterogeneous kinetics of the uptake of HOBr on solid alkali metal halides at ambient temperature, J. Phys. Chem. A, 102(25), 4819-4828, 1998.

○Hirokawa, J., K. Onaka, Y. Kajiiand H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), Heterogeneous processes involving sodium halide particles and ozone : Molecular bromine release in the marine boundary layer in the absence of nitrogen oxides, Geophys. Res. Lett., 25(13), 2449-2452, 1998.

○Pochanart, P., J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), Surface ozone and carbon monoxide measurement at Oki Islands, Japan, During March 1994 to February 1996, *in Atmospheric Ozone ; proceedings of the XVIII Quadrennial Ozone Symposium, Eds. R. D. Bojkov and G. Visconti, Edigrafital S.p.A. -S. Atto (TE). Italy, 1998.*

○Kajii Y. , H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), Y. Komazaki, S. Tanaka (Keio Univ.), H. Mukai, K. Murano (Nat'l Inst. for Environ. Stud.), and J. T. Merrill (Univ. of Rhode Island), Ground-base measurements of ozone, carbon monoxide, and acidic trace gases at Oki island, Japan during PEM West (B) campaign, *in Atmospheric Ozone ; proceedings of the XVIII Quadrennial*

Ozone Symposium, Eds. R. D. Bojkov and G. Visconti, Edigrafital S.p.A. -S. Atto (TE). Italy, 1998.

○Kajii, Y., K. Someno, H. Tanimoto, J. Hirokawa, H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), T. Katsuno, and J. Kawara (Nagano Res. Inst. for Health & Pollution), Evidence for the seasonal variation of photochemical activity of tropospheric ozone : Continuous observation of ozone and CO at Happo, Japan, Geophys. Res. Lett., 25(18), 3505-3508, 1998.

○Mochida, M., J. Hirokawa, Y. Kajii,and H. Akimoto(RCAST, Univ. of Tokyo), Heterogeneous reaction of Cl2 with sea salts at ambient temperature : Implications for halogen exchange in the atmosphere, Geophys. Res. Lett., 25(21), 3927-3930, 1998.

○Kato, S., H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), and C. A. M. Brenninkmeijer (Max Planck Inst.), Stable isotopic ratio measurements of CO from automobile exhaust and in the atmosphere of a semi urban area, Mainz, Germany, Geochem. J. 33, 73-77, 1999.

○Pochanart, P., J. Hirokawa, Y. Kajii, H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), and M. Naka (Shimane Pref. Inst. of Public Health& Environ. Sci.), The influence of regional scale anthropogenic activity in Northeast Asia on seasonal variations of surface ozone and carbon monoxide observed at Oki, Japan, J. Geophys. Res. 104, 3621-3631, 1999.

他６件