

「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濃度の変動

東アジアのリモート地点(利尻、八方、隠岐、沖縄、モンディ、スリナカリン、インタノン、黄山)におけるオゾン・一酸化炭素の通年連続観測を継続した。本年度は特にタイにおける地表オゾンデータの解析、およびヨーロッパと東アジアのオゾン濃度と季節変動の比較検討を行った。

(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、これまでに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HOx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HNO₃連続測定装置
- (d) レーザー誘起蛍光法によるNO₂連続測定装置
- (e) 負イオン質量分析法による無機ハロゲン連続測定装置
- (f) 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
- (g) 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
- (h) 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、昨年度から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を継続している。またPAN測定装置も実用化の段階に入り、利尻ステーションに配備して季節変動の観測を継続している。HNO₃測定装置も沖縄集中観測において、実大気中での実用性を実証できたので、2000年1月より利尻ステー

ションに配備し、PAN, HNO₃, NO/NO₂の同時観測を行っている。HO_xラジカル連続測定装置については、本年度は沖縄においてHO_xを中心とした集中観測に参加し、昨年の隠岐に引き続いてHO₂ラジカルの測定に成功した。またOHについても何とか測定できる段階に到達した。無機ハロゲン測定装置に関してはさらに開発を続けている。

(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。また本年度から植生に対する環境影響指数AOT40を用いたオゾンの植生影響評価の予備的研究を手掛けた。

2. 研究実施内容

(1) タイにおける地表オゾンの濃度変動

これまで地表オゾン、一酸化炭素の観測を継続してきた東アジアのリモート観測地点の内、タイのデータについての解析を行った。タイにおける観測は標高2560 mの山岳ステーション・インタノンの山頂と標高1450m地点、およびこれから約500 km離れたダムサイト・スリナカリンで行ってきたが、これら2地点の地表オゾンの季節変化は良く一致し、これら2地点が良い地域代表性を持つことが確かめられた。

タイにおけるオゾン濃度変化の大きな特徴は、季節変化の振幅が9-55ppbv（インタノン）と極めて大きいことである。オゾン濃度の極大は乾期である12-5月（極大3月）に出現し、極小は雨期である7-10月に出現する。図1は後方トラジェクトリー解析によって分類された地表オゾンの季節変化である。図1に見られるように雨期における低濃度のオゾンは、インド洋からの清浄な海洋性気塊に対応していることが分かる。海洋性気塊中における夏期のオゾン濃度は、平均で約15ppbvである。これに対し乾期にはインド亜大陸からのW/NW気団、またはインドシナ半島内で数日以上滞在する東南アジア大陸性気団に覆われることが多く、3月ピークの高濃度オゾンはこの気団内でのバイオマスバーニン

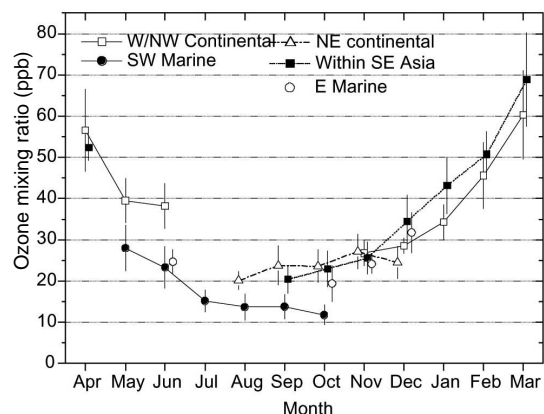


図1 タイ・インタノンにおけるトラジェクトリーによりカテゴリー分けされた地表オゾンの季節変化

グに起因するものと思われる。図1に示されるように大陸性気塊中の3月のオゾン濃度は月平均で60-70 ppbv、最高80ppbvにも達することが分かった。

不思議なのは雨期から初期乾期、8-12月に見られるNE大陸性気団中での低濃度オゾンある。図1に見られるようにこの季節に見られる大陸性気団中のオゾン濃度は25ppbv前後に過ぎない。この気団は中国方面から来る大陸性気団であり、我々のこれまでの解析からは、この気団中では光化学オゾンの生成が著しく、夏期から秋季にかけてのオゾンの平均濃度は50ppbv以上のはずである。すなわち長距離輸送がオゾン濃度を支配していると仮定するとこの濃度は理解できない。タイのような熱帯においては、上昇気流が激しく、大陸性気塊が海洋性気塊と効率よく混合されるためかも知れない。

図2はインタノンの山頂(2560m)と1450m地点におけるオゾンの日変化の様子を示したものである。雨期においてはオゾン濃度に日変化は見られず、両地点の濃度は良く一致している。これに対して大気境界層より上の自由対流圏にある山頂においてはほとんど乾期においても日変化が見られないのに対し、1450m地点においては大きな日変化が見られている。この日変化は1450m地点が境界層内にあるため、夜間には接地逆転層内に大気が閉じこめられて、地表への沈着でオゾンが失われ、日照と共に上空の大気との混合によりオゾン濃度が急上昇するためと考えられる。したがって、地域的なオゾンの特徴を捉えるためには、観測地点として山頂地点を選ぶことが望ましいことが分かり、以後は山頂において観測を継続している。

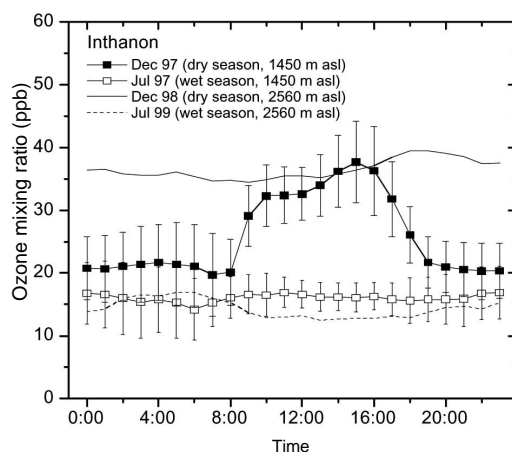


図2 タイ・インタノンにおける二つの高度での地表オゾンの日変化

本研究の結果から、熱帯東南アジアのリモート地点においては、バイオマスバーニングによって乾期には温帯東アジアのリモート地点を越える高濃度のオゾンが生成していることが初めて見出された。

(2) ヨーロッパと東アジアのオゾン濃度の季節変化の比較

ヨーロッパ大陸の代表地点としてスイスのアローザ（標高1840m）における地表オゾンデータを入手した。本研究では、大陸内の滞在日数によってカテゴリー分けをする新しいトラジェクトリー解析手法を開発するにより、ヨーロッパのオゾンデータを地域的汚染気塊とバックグランド気塊とに分離することに成功した。このようにして分離されたオゾン濃度を、本研究で以前に解析されたわが国の隠岐における大陸性地域的汚染気塊と大陸性バックグランド気塊とを比較したのが、図3である。図に見られるように地域的汚染気塊およびバックグランド気塊中の春から夏にかけての濃度は、アローザと隠岐とでよく一致した。しかしながら秋から冬における濃度には大きな違いが見られ、隠岐の方がアローザより数ppbv-10ppbv程度高くなっていることが分かった。アローザと隠岐との標高差を考えると、地域的汚染気塊およびバックグランド気塊ともに東アジアの方がヨーロッパより高濃度のオゾンを含むことが、本研究により明かとなった。

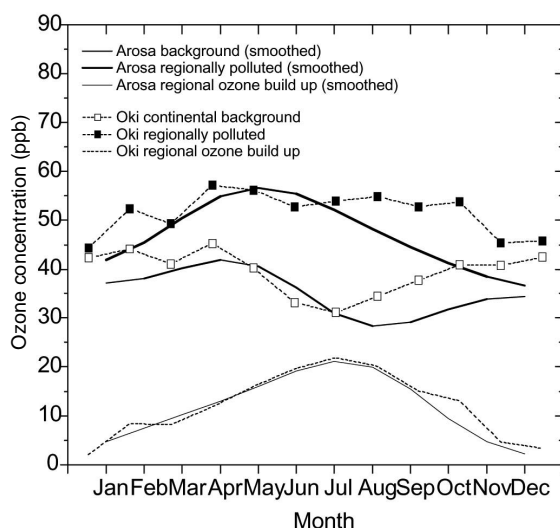


図3 アローザと隠岐における地域的汚染気塊、バックグランド清浄気塊中のオゾン濃度の季節

また図3の下部のグラフは地域的汚染気塊中のオゾンからバックグランドオゾンを差し引いた、この地域内でのオゾンの光化学生成量を表したものである。アローザと隠岐の光化学生成量は共に、太陽光紫外線が最大となる夏期に最大値20ppbvを示し、ほぼ同等であることが分かった。

(3) 沖縄におけるHOxラジカル等の集中観測

本年度は昨年度の隠岐に引き続き、レーザー誘起蛍光法によるHOxラジカル測定装置を夏季に沖縄ステーションに配置して、約3週間にわたるNOx, NMHC,

CO, アルデヒド等との同時集中観測を行った。昨年度の較べてHOxの検出感度が向上した結果、HO₂についてはよりS/Nの良い結果を、OHについては初めてのデータを取ることが出来た。

得られたHO₂ラジカル測定値とモデル計算の結果の比較を行った。図4は観測期間の内1999年8月13-15日の3日間について測定値とモデル計算値の比較を行ったものである。図にみられるようにモデル計算と測定値と良く一致した。観測の全期間中について計算されたHO₂濃度をモデル値にタイしてプロットすると、相関係数0.89、傾き0.80の直線が得られ、両者が誤差の範囲内で一致する結果が得られた。この結果は昨年の隠岐の観測で得られたモデル計算が実測値を大幅にoverestimateする結果とは大きく異なっている。その理由については現在検討を進めているが目下のところ不明である。

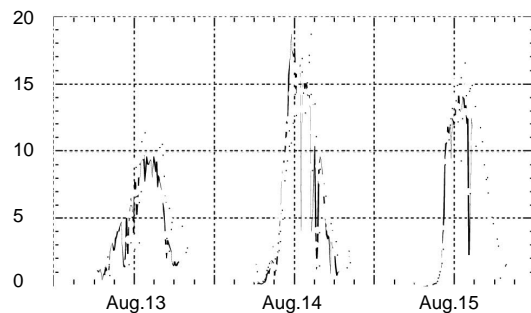


図4 HO₂濃度の実測（黒丸）とモデル（実線）との比較

モデル計算の結果からHO₂ラジカルは主にRO₂ + NO、HCHOの光分解、およびOHラジカルとCO/HCHOの反応から生成していることが分かった。イソプレン濃度が極めて高かったことから、イソプレン起源のRO₂がHO₂と同程度に存在するものと考えられる。一方HO₂ラジカルの消失はNOとの反応、HO₂同士の反応、O₃およびRO₂との反応によるものであることが分かった。

また本研究で東京大学で開発された負イオン化学イオン化質量分析法による硝酸測定装置と慶應大学で開発した拡散スクラバー/イオンクロマトグラフ方による酸性・塩基性ガス測定装置を、沖縄に同時に配備し両者の測定器の比較を行った。その結果、配管内のHNO₃の壁面ロスが極めて大きく、測定結果に大きな影響を与えることが分かった。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野外での観測は本年が初めてである。

(4) 利尻におけるPAN, HNO₃, NO_x の季節変化の観測

PAN（パーオキシアセチルナイトレート）の季節変化を測定するために、本研究で開発したガスクロマトグラフ/負イオン化学イオン化質量分析計による測定

装置を利尻ステーションに配備し、1ヶ月に1週間程度の間欠的の観測を行った。また、2000年1月からは上記の硝酸測定装置をPANおよび光コンバーターを用いたNO/NO₂測定装置と共に利尻に配置し、1ヶ月2週間程度の定期観測を開始した。これまでの測定結果からPANの極大は4月に現れることが分かったが、来年度さらに詳しい測定と解析を行う予定である。

(5) 海洋大気中アルデヒドの濃度分布と挙動- 沖縄における通年観測

1997年から拡散スクラバーを用いた自動連続測定装置による沖縄および隠岐での大気中アルデヒド濃度の通年観測が始まり、現在も測定が継続して行われている。1997年7月-1999年11月の2年半にわたる沖縄での通年観測の結果、HCHOおよびCH₃CHOの平均大気濃度は、それぞれ、0.81ppbv (n=6167)、0.81ppbv (n=6124)であった。

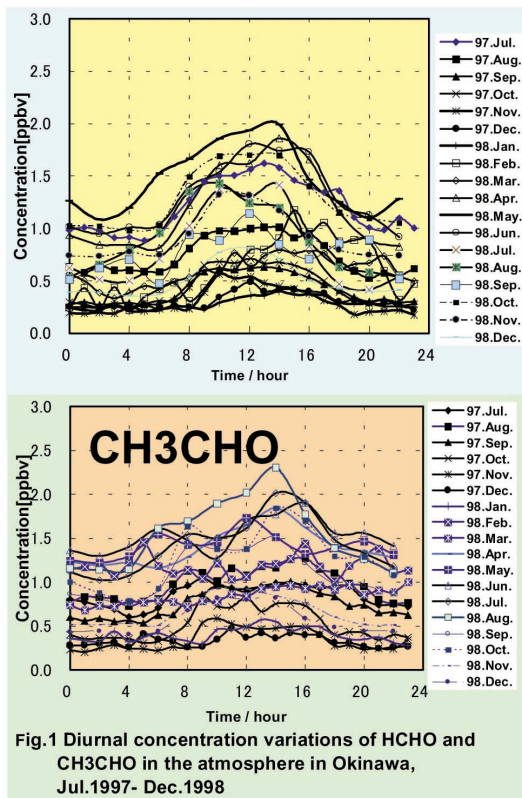


図5 沖縄におけるHCHOとCH₃CHO濃度の日変化

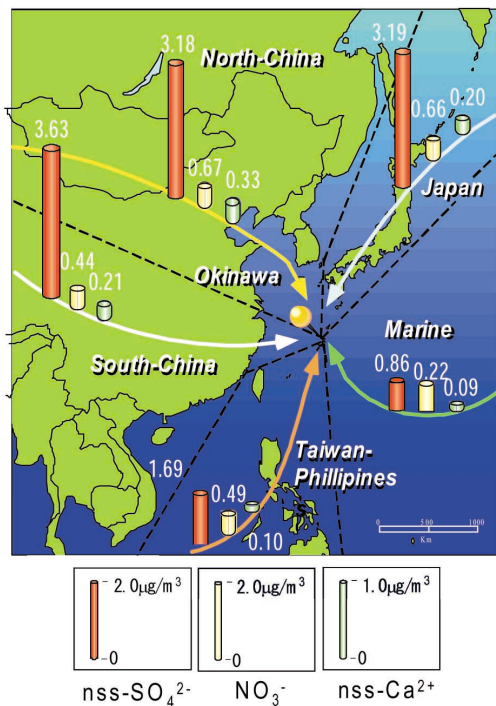


図2 Average concentrations of nss-SO₄²⁻, NO₃⁻ and nss-Ca²⁺ in the atmosphere in Okinawa classified by a backward air mass trajectory analysis

図6 東アジアにおける大気中のエアロゾル濃度

図5から明らかなように、アルデヒド濃度は、春から夏に増加し、夏に最高濃度(2 ppbv程度)となり、秋から冬に減少し、冬に最低濃度(0.2-0.3ppbv)となる季節変化が認められた。また、1日の各時刻毎のアルデヒド大気濃度の平均値を

月別にみれば明らかな様に、夏季期間には、日中に高濃度となる顕著な日変化が認められ、一方、冬季期間には、日中に高濃度にはならず低い濃度のまま推移する事が明らかとなった。沖縄での通年観測の結果から明らかとなった大気中のアルデヒド濃度の季節変化、日変化は、植物から由来するイソプレン等のNMHC(非メタン炭化水素)の光化学反応によるHCHOの生成が、非汚染地域である沖縄においてはかなり大きいことを裏付けるものである。

(6) 東アジアからの大気汚染物質の長距離輸送の実態

現在著しい経済発展を遂げている東アジア地域から放出される大量の硫黄酸化物や窒素酸化物などの大気汚染物質が偏西風に乗って日本近海へ輸送され、大気の酸性化などを引き起こしていることが懸念されている。こうした観点から、1997年7月から沖縄、1998年7月から隠岐においてエアロゾル成分および酸性・塩基性ガス成分の大気観測を継続して行ってきた。長期にわたる通年観測結果により、東アジアからの汚染物質の輸送の実態が明らかになった。また、その輸送量は季節によって、大きく異なることも明らかとなった。

図6に大気粉塵中の非海塩性硫酸塩($nss-SO_4^{2-}$)、硝酸塩、非海塩性カルシウム塩濃度を示す。図6から明らかなように、特に、沖縄では太平洋上のみを通過した海洋性気塊中の $nss-SO_4^{2-}$ が $0.86 [mg/m^3]$ ($n=75$)と最も低く、これに対して、中国大陸北部を通過した気塊では $3.18 [mg/m^3]$ ($n=103$)、中国南部を通過した気塊では $3.63 [mg/m^3]$ ($n=10$)と4倍程度も高い濃度となり、中国大陸からの越境汚染の実態が明らかとなった。一方、 $nss-Ca^{2+}$ 濃度は、ゴビ・タクラマカン砂漠を内包する中国大陸北部を通過した気塊で $0.33 [mg/m^3]$ ($n=98$)と最も高く、中国砂漠地域からの黄砂粒子の輸送が沖縄においても観測された。

3. 主な研究成果の発表(論文発表)

Akimoto, H., P. Pochanart, J. Hirokawa, and Y. Kajii (RCAST, Univ. of Tokyo), Seasonal variation of surface ozone at remote sites in Northeast Asia : Comparison with European data, Proceedings of EUROTRAC Symposium '98, 312-316, 1999.

Kanaya, Y., S. Sadanaga, J. Matsumoto, U.K.Sharma, J. Hirokawa, Y. Kajii and H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), Nighttime observation of the HO₂ radical by an LIF instrument at Oki island, Japan, and its possible origins, accepted in Geophys. Res. Lett., 26, 2179-2182, 1999.

Kato S., H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), T. Rochmann, M. Braunlich, and C. A. M. Brenninkmeijer (Max Planck Insit.), Stable isotopic compositions of carbon monoxide from biomass burning experiments, Atmos. Environ. 33, 4357-4362, 1999.

Tanimoto, H., J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), A new measurement technique of peroxyacetyl nitrate at part per trillion levels: Gas

chromatography / negative ion chemical ionization mass spectrometry, *J. Geophys. Res.* 104, 21343-21354, 1999.

Kajii, Y., Y. Kanaya, Y. Sadanaga, J. Hirokawa and H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), Measurement of HOx radicals and their chemistry in the troposphere, "Recent Research Developments in Geophysical Research, *Recent Res. Devel. Geophys.*, 2, 99-111, 1999.

Narita, D., P. Pochanart, J. Matsumoto, K. Someno, H. Tanimoto, J. Hirokawa, Y. Kajii, H. Akimoto (RCAST, Univ. of Tokyo), M. Nakao (Shimane Pref. Inst. of Public Health & Environ. Sci.), T. Katsuno (Nagano Res. Inst. for Health & Pollution), Y. Kinjo (Okinawa Pref. Inst. of Health & Environ.), Seasonal variation of carbon monoxide at remote sites in Japan, *Chemosphere: Global Change Science* 1, 137-144, 1999.

Komazaki, Y., H. Shimizu, and S. Tanaka (Keio Univ.), A new measurement method for nitrogen oxides in the air using annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide and hydroxyapatite under ultraviolet illumination, *Atmos. Environ.*, 33, 4363-4371, 1999.

Komazaki, Y., Y. Hamada, T. Fujita, and S. Tanaka (Keio Univ.), Development of automated simultaneous and continuous measurement system by using a diffusion scrubber coupled to ion chromatography for monitoring trace acidic and basic gases (HCl, HNO₃, SO₂ and NH₃) in the atmosphere, *The Analyst*, 124, 1151-1157, 1999.

Narita, Y., A. Fukazawa, S. Tanaka (Keio Univ.), S.J. Santosa (Gadjah Mada Univ.), A study on the concentration, distribution and behavior of metals in the atmospheric particulate matter over the north pacific ocean by using inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with laser ablation as a sample introduction, *J. Geophys. Res.*, 104, 21, 26859-26866, 1999.