

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

研究代表者 東京大学先端科学技術研究センター 秋元 肇

Formation and Deposition of Acidic Species and Ozone in East Asia

and Their Environmental Impact

Hajime Akimoto, Research Director of CREST

Research Center for Advanced Science and Technology

University of Tokyo

1. 研究の概要

東アジア（北東アジア及び東南アジア）における経済発展に伴う工業化は環境影響物質の放出を急速に増加させ、この地域の大気質に大きな影響を与えていることが知られている。対流圏オゾンの生成と酸性物質の生成とは大気中における生成・輸送・沈着といった大気化学的見地から見た時には表裏一体の現象であり、また植生に対する環境影響を論ずる場合にも常に両者の共存による相乗作用を考慮する必要があることが知られている。しかるに、大気中における酸性物質の増加が「酸性雨」という言葉で広く知れ渡っているのに反し、対流圏オゾンの増加については未だ一般にはほとんど認識されていない。特に我が国では1970年代の光化学スモッグによる人体被害が沈静化して以来、オキシダント問題は忘れられ、オゾン・オキシダントの環境影響研究もほとんどストップしたままである。ところが1970年代から1990年代の30年間にわたるこの地域における経済活動の活発化は、我が国を初めとする東アジア・太平洋周縁地域の対流圏オゾンの増加をもたらし、このままオゾン増加が続いた場合、酸性物質の沈着量の増加と相まって、21世紀の近い将来この地域に極めて深刻な環境影響をもたらす可能性がある。本プロジェクトでは、こうした認識の下に東アジアにおける対流圏オゾン及び酸性物質の時間的・空間的変動とその要因を定量的に明らかにし、その将来予測と環境影響評価を行うことを目指している。

2. 現在までの中間成果報告

2.1 成果内容の要約

2.1.2 オゾン・一酸化炭素の地上通年観測（東京大学先端研担当）

本プロジェクトでは東アジアにおける大陸規模での対流圏オゾンの特性を明らかにするため、局地的汚染の影響を直接受けず広域にわたる地域代表性を持ったデータが得られると思われるいくつかのリモート地点において地表オゾン及び一酸化炭素(CO)の観測を行ってきた。オゾンと同時にCOを観測しているのは、COはオゾンに比べて大気中寿命が長く、化石燃料燃焼・バイオマスバーニングなどによる汚染影響のトレーサーとしてオゾン濃度変動の解析に有用であること、COの変動自体がOHラジカルなどの濃度に影響を及ぼすので大気化学的に非常に興味があるからである。これまでにリモート地点として、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(Mondy)、タイ(Inthanon, Srinakarin)の国外3地点におけるオゾン・一酸化炭素の観測を立ち上げ通年観測を行っている。また昨年には中国におけるオゾン観測地点として、安徽省・黄山を新たに設定し、オゾンの通年観測を開始した。図1にはこれらの観測地点を示した。

これまでに得られた東アジアにおける観測気塊のトラジェクトリー解析から、東アジアにお

EAST ASIA

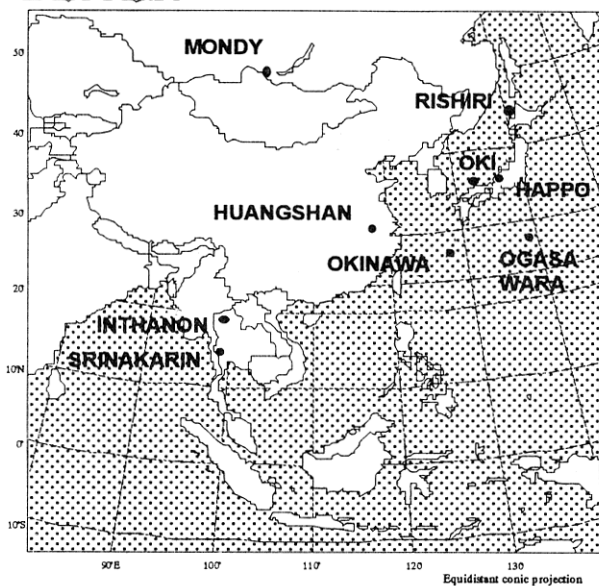


図1. 東アジア大気化学観測ステーション

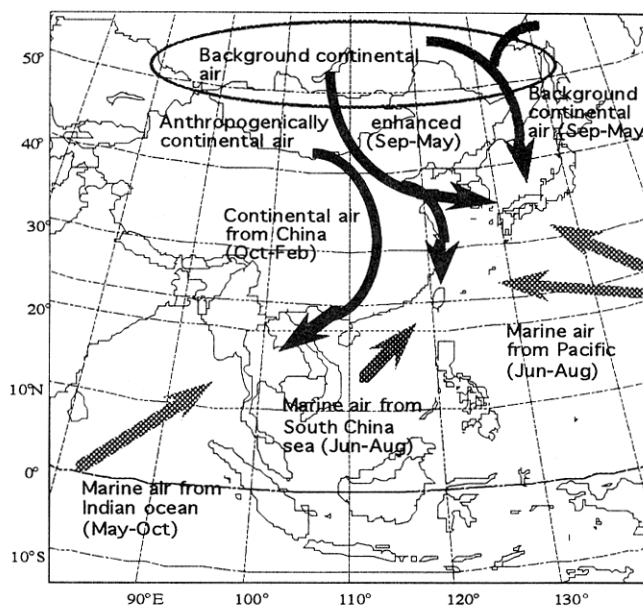


図2. 東アジアで見られる典型的気塊

ける気塊は大きく大陸性気塊と海洋性気塊とに分けられ、さらに大陸性気塊は、シベリア東部に代表される「ユーラシア大陸バックランド気塊 (Eurasian continental background air mass)」と中国・韓国などアジア大陸沿岸部の人間活動の活発な地域を通過した「北東アジア地域汚染気塊(Northeast Asian regionally polluted air mass)」に大別出来ることが分かった。一方海洋性気塊は「太平洋気塊 (Pacific oceanic air mass)」「南シナ海気塊 (South China Sea air mass)」「インド洋気塊 (Indian oceanic air mass)」などに大別できる。東アジアにおけるこれら典型的な気塊を図2に示した。

この様なカテゴリーを念頭に例えば隠岐におけるトラジェクトリーを「ユーラシア大陸バックランド気塊」に対応するN/NE、「北東アジア地域汚染気塊」に対応するWNW/W、その中間と思われるNWとに分類した。図3はこの様に分類されたそれぞれの大陸性気塊中のオゾン濃度の季節変化である。図3に見られるようにWNW/W気塊中のオゾン濃度はN/NE中のオゾン濃度に比べて常に高いこと、後者の「バックランド気塊」ではオゾン濃度は春季に最大となるのに対して、前者の「地域汚染気塊」では春季・夏季・秋季にかけて高原状の高濃度が観測されることが分かった。図3の下部に実線で示された両者の気塊中のオゾン濃度の差は、ユーラシア東部の大陸性「バックランド気塊」がアジア大陸沿岸部を通過して、日本に到達するまでの2-3日間に光化学反応により生成されるオゾン量に対応するものと考えられ、アジア大陸沿岸部の人間活動による地表オゾン濃度の増加量は夏季には我が国への流入地点で約20ppbに達することが明らかとなった。夏季における光化学反応によるオゾン生成は八方及び隠岐における一酸化炭素とオゾン濃度が夏季には強い正の相関があることから裏づけられた。上の「ユーラシア大陸バックランド気塊」

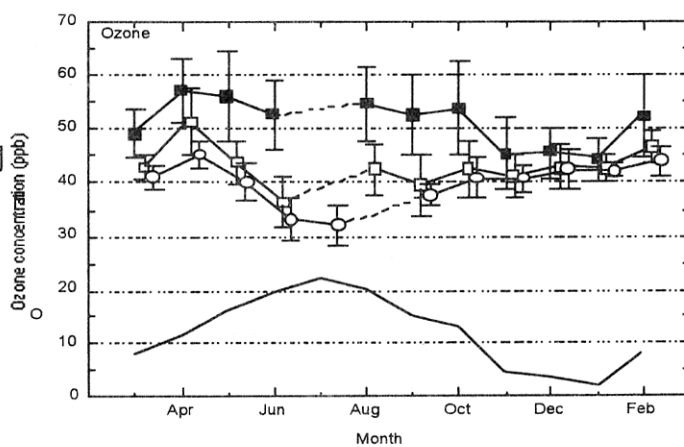


図3. 隠岐における気塊別オゾン濃度の季節変化 (■: WNW/W, □: NW, ○: N/NE) 下部の実線はWNW/WとNEとのオゾン濃度差

中の春季ピークは、Mondy及びアイルランドのMace Headで観測されているヨーロッパにおける清浄大気中のオゾンの季節変化に一致し、一方「北東アジア地域汚染気塊」中の夏季ピークはArosaなどヨーロッパ大陸内におけるリモート地点のオゾンの季節変化に一致する。また、図4に見られるようにヨーロッパにおける観測データとの比較から、「ユーラシア大陸バックグラウンド気塊」「北東アジア地域汚染気塊」とも北東アジアの方がヨーロッパに比べてオゾン濃度の絶対値が高く、特に後者では春季-夏季-秋季のオゾン濃度は平均値で約55 ppbvに達し、時として我が国のオキシダントの環境基準(60 ppbv)を越えていることが分かった。特に我が国が「北東アジア地域汚染気塊」の影響下にさらされることの多い春季及び秋季に、流入側のオゾン濃度が既に環境基準値近くに達していることが、我が国ではオキシダントの環境基準がほとんど達成出来ない原因であることが、本研究から明らかとなった。

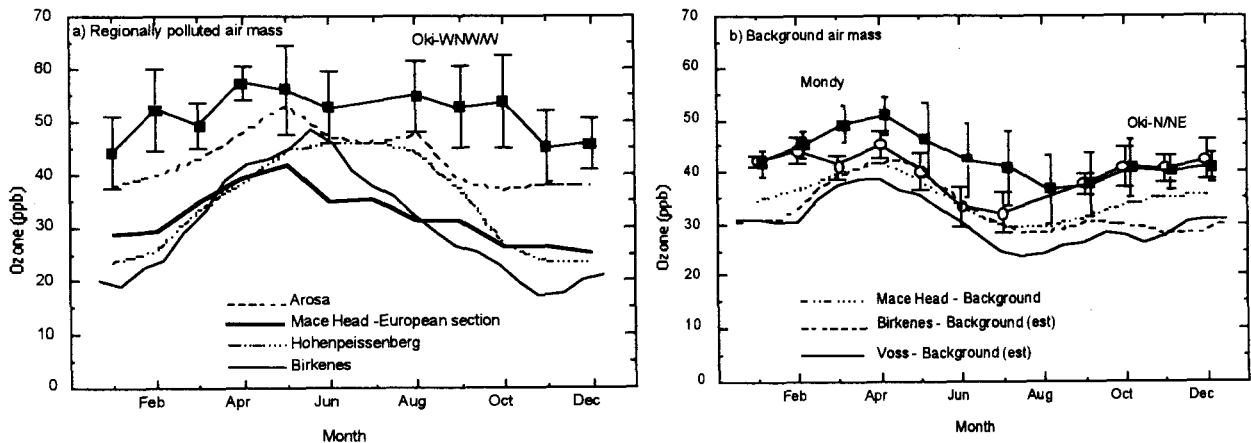


図4. 東アジアとヨーロッパの(a)地域的汚染大気中、(b) 清浄大気中におけるオゾン濃度の比較

2.1.3 東アジアにおける対流圏オゾンのトレンド (東京大学先端研担当)

発表者らは以前の研究で我が国のオゾンゾンデデータの解析から、北東アジア太平洋周縁地域では1970-1990年にわたる22年間に、地表付近オゾン濃度は約2%/yrで増加してきたことを報告した。1950年代から1970年代まではヨーロッパにおいても対流圏オゾンの増加が報告されており、北半球中高緯度のほぼ全域で前世紀の後半に比べると、地表オゾン濃度は2-4倍に増加していることが確かめられている。しかるに1980年代以降、ヨーロッパでは対流圏オゾン濃度の増加は顕著でなくなり、その原因として規制によりこの地域における窒素酸化物(NO_x)の排出の増加が止まったためとの解釈が示唆されている。一方東アジアでは1980年以降も1990年代を通じて NO_x の排出は増加し続けており、これが対流圏オゾンの増加にどのような影響を与えているかについては非常に興味を持たれる。

本プロジェクトではオゾンゾンデの定常観測データを利用して、1990年以降の最近の沖縄・那覇における地表付近のオゾン濃度のトレンド解析を試みた。この場合オゾンの増加が期待されるのは「北東アジア地域汚染気塊」の中であるので、本研究では沖縄のオゾンゾンデデータのトラジェクトリー解析を試み、「北東アジア地域汚染気塊」だけを抽出してトレンド解析を行った。オゾンゾンデデータのトラジェクトリー別解析は本研究が初めてである。その結果「北東アジア地域汚染気塊」中では1990年代においても地表から上空約2 kmまでの境界層内のオゾン濃度が約2.5%/yrで増加し続けていることが見出された。また本プロジェクトの観測地点である沖縄・辺戸(沖縄本島北端)における地表観測データ(ゾンデのフライトと同時刻のもの)および北東アジアにおける NO_x の排出量との比較を行った。地表オゾンのデータはばらつきが大きく統計的精度は低いが増加トレンドはゾンデのデータと矛盾しない。1990年台の10年間にこの地域の NO_x は約4%/yrで増加し続けており、オゾンの増加トレンドはこれを反映してい

るものと解釈される。本研究で見出されたこのトレンドはヨーロッパ、北米大陸とは明らかに異なっており、「北東アジア地域汚染気塊」中のオゾン濃度の絶対値がヨーロッパに比較して既に高いことと合わせて、今後この地域におけるオゾンの農作物・森林への環境影響が注目される。

2.1.4 HO_xラジカル測定装置の開発とHO₂ラジカル等の野外观測（東京大学先端研担当）

HO_x(OH, HO₂)ラジカルは大気光化学反応によるオゾン生成に関わる最も重要な連鎖キャリアラジカルであり、オゾンの光化学的生成量を定量的に議論するためにはHO_xラジカルを直接測定し、モデルの検証を行うことが必要である。この目的のため本プロジェクトではレーザー誘起蛍光法によるHO_x(OH/HO₂)ラジカル測定装置の開発を行い、野外观測への実用化のための感度の向上、野外におけるキャリブレーション方法の開発などを行ってきた。これまでの研究によって、開発されたHO_xラジカル測定装置はOHに比べて大気中濃度の比較的高いHO₂ラジカルについては、野外观測が可能な検出感度を得た。

そこで1998年7-8月に本装置をこれまでオゾン・一酸化炭素の通年観測を行ってきた隠岐観測ステーションに設置し、約3週間にわたって野外观測を行った。図5に観測に用いた装置の概略図を示す。観測キャンペーンでは、HO₂と同時にO₃, NO_x, NMHC, アルデヒド類(慶大)の濃度、J(NO₂), J(O¹D) (それぞれNO₂, O₃の光分解速度)の測定を行い、さらに化学増幅法によるRO₂(大阪府大)の予備的測定も試みた。観測されたHO₂ラジカル濃度の一例を図6に示す。図に示されるように、HO₂濃度は一般にJ(O¹D)と良い相関が得られたが、夕方頃からはJ(O¹D)に比して、HO₂濃度が高い傾向が見られ、特に夜間になってもHO₂濃度が十分に低下しないことが見出された。夜間のHO₂ラジカルについて検討するため、同時に測定された化学種の濃度を用いて解析を行ったところ、オゾンとオレフィン類との反応によるラジカル生成が主なソースであることが推定された。対流圏におけるOH/HO₂ラジカルの直接測定は、最近2年間に米国、ドイツ、英国などで信頼される観測データが報告され始めているが、我が国では初めて行われたものであり、今後本プロジェクトで東アジアでの観測データを蓄積する予定である。

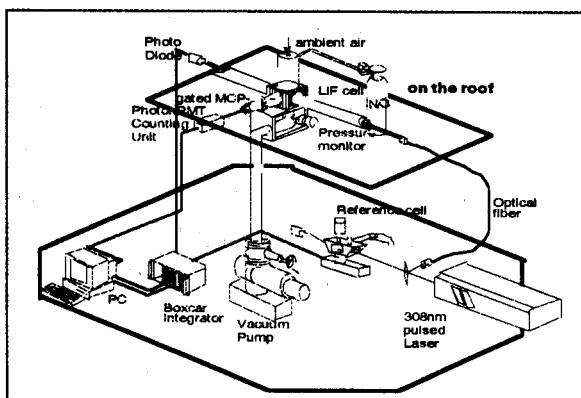


図5. 野外におけるHO_xラジカル測定装置システム

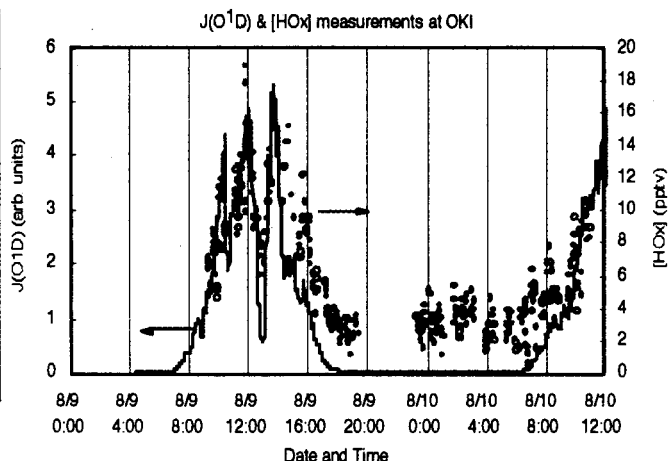


図6. 隠岐におけるHO₂ラジカルとJ(O¹D)の同時測定データの一例

2.1.5 酸性・塩基性ガス、及びアルデヒド自動連続測定装置の開発と連続野外观測（慶大理工学部担当）

HCl, HNO₃, SO₂, NH₃などの酸性・塩基性ガス、またホルムアルデヒド・アセトアルデヒドなどのアルデヒド類の観測は、大気中酸性物質の生成と沈着、オゾンとその前駆体物質の光化

学変質などの研究にとって不可欠であるが、これまで測定が困難だったため、通年連続測定はなされてこなかった。そこで本プロジェクトではこの様な酸性・塩基性ガス、およびアルデヒドの自動連続測定装置の開発とその実用化を行ってきた。これらの自動連続測定装置は、ガス捕集のための拡散スクラバーとイオンクロマトグラフ又は液体クロマトグラフの分析装置とを組合わせたもので、大気中の酸性・塩基性ガス、およびアルデヒド濃度を1時間毎に自動連続測定することができる。検出限界濃度は、酸性・塩基性ガスの場合0.01 ppbv、アルデヒドの場合0.1 ppbvと極めて高感度であり、本装置の開発によりバックグラウンド地域でサブppbvレベルのこれら微量のガス成分を連続測定することが可能となった。本研究ではこれまでに実用化を完了させ、これらの装置を沖縄、隠岐の観測ステーションに設置した。

現在本自動連続装置によって沖縄、隠岐の観測ステーションで、大気中の酸性・塩基性ガス、およびアルデヒドの通年測定を行っており、東アジア地域から日本周辺へ輸送される酸性物質及びオゾンの長距離輸送過程を明らかにする基礎データを蓄積している。

2.2 発表論文等の記載

1. ① Geophysical Research. Letters, Vol. 25, No. 10, pp. 1637-1640, 1998
② Lower tropospheric ozone trend observed in 1989-1997 at Okinawa, Japan
S. H. Lee, H. Akimoto, H. Nakane, S. Kurnosenko, and Y. Kinjo
③ 沖縄・那覇におけるオゾンゾンデデータからトラジェクトリー解析によって大陸性気塊だけのデータを抽出し、トレンド解析を行った。その結果1987年から1997年までの最近の約10年間において、地表付近の0-2 kmの境界層内においてオゾン濃度は 2.5 ± 0.6 %/yr の割合で増加し続けていることが分かった。観測された対流圏オゾンの増加は、北東アジアにおける窒素酸化物の放出量の 3.9 %/yr の増加に対応しているものと解釈された。
2. ① Geophysical Research Letters, Vol 25, No.13, pp. 2449-2452, 1998
② Heterogeneous processes involving sodium halide particles and ozone: Molecular bromine release in the marine boundary layer in the absence of nitrogen oxides
J. Hirokawa, K. Onaka, Y. Kajii, and H. Akimoto
③ オゾンとNaBrとの不均一反応により加湿条件下でBr₂が気相に放出されることが初めて観測された。この実験事実は海塩粒子からは窒素酸化物がほとんど存在しないような清浄海洋大気中でもBr₂が放出されうることを示唆しており、ハロゲン分子が海洋大気中におけるオゾンの収支に対し従来考えられていたよりもずっと広い範囲で影響を及ぼす可能性があることが指摘された。
3. ① Geophysical Research. Letters, Vol. 25, No. 18, pp. 3505-3508, 1998
② Evidence for the seasonal variation of photochemical activity of tropospheric ozone : Continuous observation of ozone and CO at Happo, Japan
Y. Kajii, K. Someno, H. Tanimoto, J. Hirokawa, and H. Akimoto
③ 長野県・八方におけるオゾンと一酸化炭素の通年連続観測データの解析から、O₃, COはそれぞれ4,5月に極大値65, 225 ppbv、12月に極小値45, 151 ppbvをとることが分かった。春季と夏季においてはO₃とCOの間に正の相関が見られ、この時期大気中でオゾンの光化学的生成が起こっていることが実証された。
4. ① Journal of Geophysical Research (in press)
② The influence of regional scale anthropogenic activity in Northeast Asia on seasonal variations of surface ozone and carbon monoxide observed at Oki, Japan
P. Pochanart, J. Hirokawa, Y. Kajii, H. Akimoto, and M. Nakao
③ 島根県・隠岐におけるオゾンと一酸化炭素の通年連続観測データの解析を行い、トラジェクトリー解析によりカテゴリー分けした各気団毎のO₃, COの季節変化が初めて明らかになっ

た。その結果大陸性バックグラウンド気塊中の O_3 、CO濃度が春季に極大値45, 208 ppbv、夏季に極小値32, 120ppbvをとるのに対して、東アジア地域汚染気塊中の O_3 濃度は春季から、夏季、秋季にかけて幅広い高原状の高濃度約55 ppbvをとる。これらの解析から夏季には東アジアにおける O_3 の光化学的に約20 ppbvのオゾンが生成されていることが分かった。

5. ① Analyst, Vol. 123, No. 11, pp. 2343-2349, 1998.

② Development of an automated measurement system by using a diffusion scrubber and high-performance liquid chromatography for the monitoring of formaldehyde in the automotive exhaust gas

Y. Komazaki, Y. Narita and S. Tanaka

③ 拡散スクラバーを用いた自動車排気ガス中のHCHOと CH_3CHO の自動連続測定装置を開発した。これはDNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine),りん酸・アセトニトリル溶液を用いた方法であり、プログラブルコントローラーにより制御され、自動的にHPLCに導入、分析される装置である。10分間隔の自動連続測定が可能であり、検出限界は0.001 ppmvと極めて良好であり、また排気中の NO_2 の影響を受けないことが確認された。この方法はImpinger-HPLC法とよい一致を示し、本分析法は有効な方法であることが分かった。

6. ① Fresenius Journal of Analytical Chemistry (in press)

② The development of an automated continuous measurement system for the monitoring of HCHO and CH_3CHO in the atmosphere by using an annular diffusion scrubber coupled to HPLC

Y. Komazaki, M. Hiratsuka, Y. Narita and S. Tanaka

③ 拡散スクラバーを用いた都市大気中のHCHOと CH_3CHO の自動連続測定装置を開発した。これは、捕集部に拡散スクラバーを用い、吸収液にDNPH(2,4-dinitrophenylhydrazine),りん酸・アセトニトリル溶液を用いた方法であり、プログラブルコントローラーにより制御され、自動的にHPLCに導入・分析される装置である。一時間間隔の自動連続測定が可能であり、検出限界はHCHO 0.05ppbv, CH_3CHO 0.10ppbvであった。10日間の測定にても装置の感度変化は1%未満と少なかった。また、 O_3 、 NO_2 の影響を受けないことが確認され、本分析法は有効な方法であることが分かった。

3. 今後の研究の方向

1. 中国国内での観測データを加えて、東アジア全域におけるオゾン・一酸化炭素の分布と時間変動を明らかにすると同時に、全球三次元モデルによる解析と合わせて、東アジアにおけるオゾンの収支について明らかにする。

2. 我が国におけるオキシダントの常時観測データの解析と、本研究での明らかにされた東アジアにおけるオゾンの光化学生成メカニズムとから、オゾンの植物に対する環境影響の評価を行う。

3. HO_x , PAN, HNO_3 の測定装置の開発・実用化を完成させ、これらを用いた野外観測から、大気中の光化学オゾン変動の解明、光化学反応理論の検証を行う。

4. 酸性・塩基性物質及びアルデヒドの地上通年連続観測及び船舶・航空機観測データの解析から東アジアにおける、酸性物質の時間的・空間的変動を明らかにする。