

## 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 地球フロンティア研究システム 秋元 肇

Formation and Deposition of Acidic species and Ozone in East Asia  
and Their Environmental Impact

Hajime Akimoto, Research Director of CREST

Frontier Research System for Global Change

Institute for Global Change Research

### 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量を急速に増加させ、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。そうした大気質変化の具体的な例として、対流圏オゾンと酸性物質の大気中濃度の増加現象がある。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の見地から見た場合には表裏一体の現象であり、また植生に対する影響を論ずる場合にも常に両者の共存による相乗効果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まだ一般にはほとんど認識されていない。特にわが国では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。一方、1970年代から1990年代の30年間にわたる東アジア地域における経済活動の活発化は、わ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、このままオゾンの増加が続いた場合、酸性物質の沈着と相まって、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し可能性が大きい。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、その環境影響評価を行うことを目的とした。

この目的を達成するため、本プロジェクトでは次の4つの研究を行った。

- 1) 東アジアにおけるオゾンの分布と変動の特質 (東大担当)
- 2) わが国におけるオゾン・オキシダントのAOT40を用いた環境影響評価 (東大担当)
- 3) 東アジアからの大気汚染物質の長距離輸送 (慶大担当)
- 4) 高感度・高精度大気微量成分観測機器の開発と光化学反応プロセスの解明 (東大担当)

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期待されるいくつかのリモート地点において大気化学観測を行った。本プロジェクトで継続観測を行ったリモート地点は、わが国の利尻、八方(1840 m)、隠岐、沖縄の4地点、及びロシアのモンディ(2006

m), 中国の黄山(1420 m), タイのインタノン(2250 m), スリナカリンの4地点である. ここで標高を示した観測地点は大気境界層より上の自由対流圏に位置し, それ以外は海面から 100 m 以内の大気境界層内部にあるステーションである. 図1にこれらの観測地点を示す.

## 2. 現在までの成果報告

### 2.1 成果内容の要約

#### 1) 東アジアにおけるオゾン分布と変動の特質

本研究では観測された各地点でのオゾン濃度変動の解析から次の成果が得られた.

(1) 東アジアにお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清浄な「ユーラシアバックグランド気塊」と中国・朝鮮半島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」とに大別できる. 一方, 海洋性気塊は「太平洋気塊」「南シナ海気塊」「インド洋気塊」に分けられる.

(2) 同一気塊中のオゾンは観測地点が違って濃度がほぼ等しく, 同一の季節変化を示すことが分かった. 例えば, ユーラシアバックグランド気塊中のオゾン濃度は標高のほぼ等しいモンディと八方ではほぼ等しく, とともに春季にピークを持つ. これに対して隠岐と沖縄で観測された大陸性汚染気塊中のオゾンはほぼ濃度が等しく, 大陸性バックグランド気塊中に比べてはるかに高濃度であり, とともに春季から夏季, 秋季にかけて高原状の高濃度が観測される. この季節の大陸性汚染気塊中のオゾン濃度は月平均で約 55 ppbv, 1 時間値では往々にしてわが国の環境基準値である 60ppbv を越えていることが明らかとなった. このことはわが国自身から放出される大気汚染物質の影響を受ける以前に, わが国に流入している気塊中のオゾン濃度が, 環境基準を越えていることを意味している.

(3) 東アジアにおけるオゾン濃度の特質をグローバルに位置づけるため, ヨーロッパのリモートステーションにおけるデータとの比較を行った結果, 東アジアに流入する「ユーラシアバックグランド気塊」中のオゾン濃度は, ヨーロッパに流入する「大西洋バックグランド気塊」中に比べて約 10 ppbv 濃度が高く, これが大陸性汚染大気中の濃度にも反映されていることが分かった.

(4) 大陸性汚染気塊中のオゾン濃度からバックグランド気塊中の濃度を差し引くことによって, 北東アジア大陸沿岸部及びヨーロッパの人間活動によってリージョナルに生成される

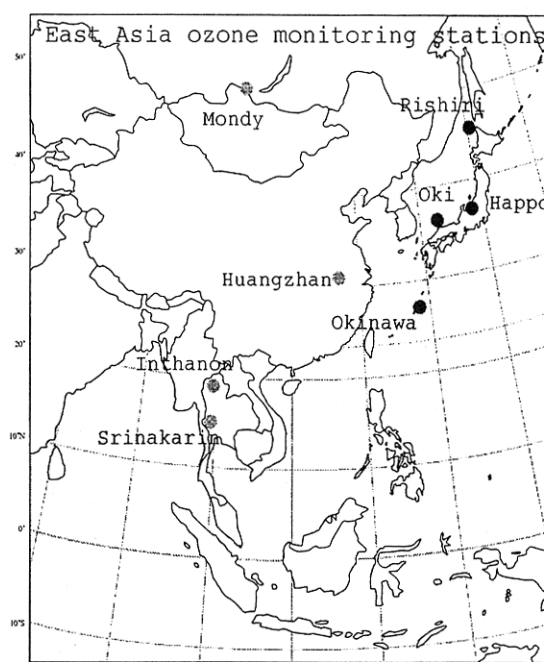


図1 東アジア大気化学観測ステーション

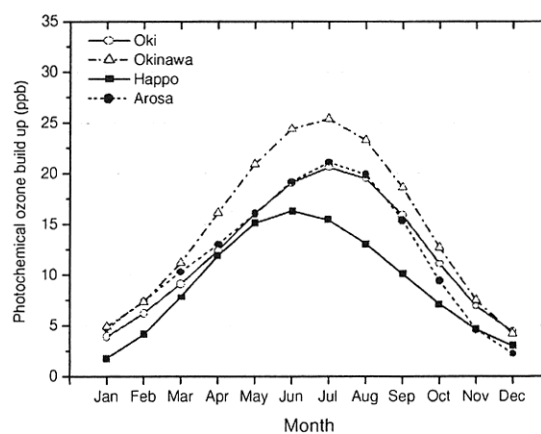


図2 リージョナル汚染によって生成されるオゾンの季節変化

オゾン濃度が春季、夏季の月平均でそれぞれ約 10-15, 20-25 ppbv であることが観測から定量的に導かれた(図 2)。将来中国のモータリゼーションなどによって、NO<sub>x</sub>, VOC, CO などの放出がさらに増加した場合、この濃度がさらに増加することが予測される。

(5) 観測から導かれた東アジアのオゾン分布の季節変動は、全球三次元化学輸送モデルによる計算結果によっても裏付けられた。

## 2) わが国におけるオゾン・オキシダントの AOT40 を用いた環境影響評価

AOT40(Accumulated Exposure Over a Threshold of 40 ppb)はヨーロッパで用いられている、オゾンの暴露量に基づく植生影響指数であり次式で定義される。

$$AOT40 = \sum (C_i - 40) \times \delta_i \quad \delta_i = 1; C_i \geq 40 \text{ ppbv}, \delta_i = 0; C_i < 40 \text{ ppbv}$$

ここで  $C_i$  は日中(日の出から日没まで)のオゾン濃度の 1 時間平均値である。ヨーロッパでこれまで用いられてきた基準値(臨界レベル)は森林影響に対しては 4 月から 10 月までの 6 カ月間の AOT40 の値として 10,000 ppb hr である。また、農作物(小麦)に対しては 5 月から 7 月の 3 カ月間の値として 5,300 ppb hr が用いられてきた。ここでは本研究のわが国のリモートステーションで観測されたオゾン、及び環境庁でとりまとめられてきた一般環境大気測定局のオキシダントについて AOT40 による影響指数を計算した。得られた成果は以下の通りである。

(1) 隠岐における AOT40 の値は 1994-1998 年の 5 年間で 21,600 ppb hr である。

すなわち、わが国においてはリモート地点において既にオゾンの臨界レベルを大きく 2 倍以上超えている。AOT40 の値は年々変動が大きく、少なくとも数年間の平均をとることが必要と思われる。

(2) 関東地方、関西地方、中国地方の AOT40 のマッピングを行ったところ、大都市の中心地を除いて、全ての地域で臨界レベルを越えており、臨界レベルを 2 倍以上越えている地域も多いことが分かった。関東地方に対する 1995-97 の 3 年間平均値のマッピングを図 3 に示す。

(3) これらのことから、わが国の森林は現在既にオゾンによる大きなストレスを受けていることが、数値的に裏付けられた。したがってわが国で現在見られている森林衰退の原因としてオゾンの影響は少なくとも主要原因の一つと考えられる。

このことから東アジアで予測される将

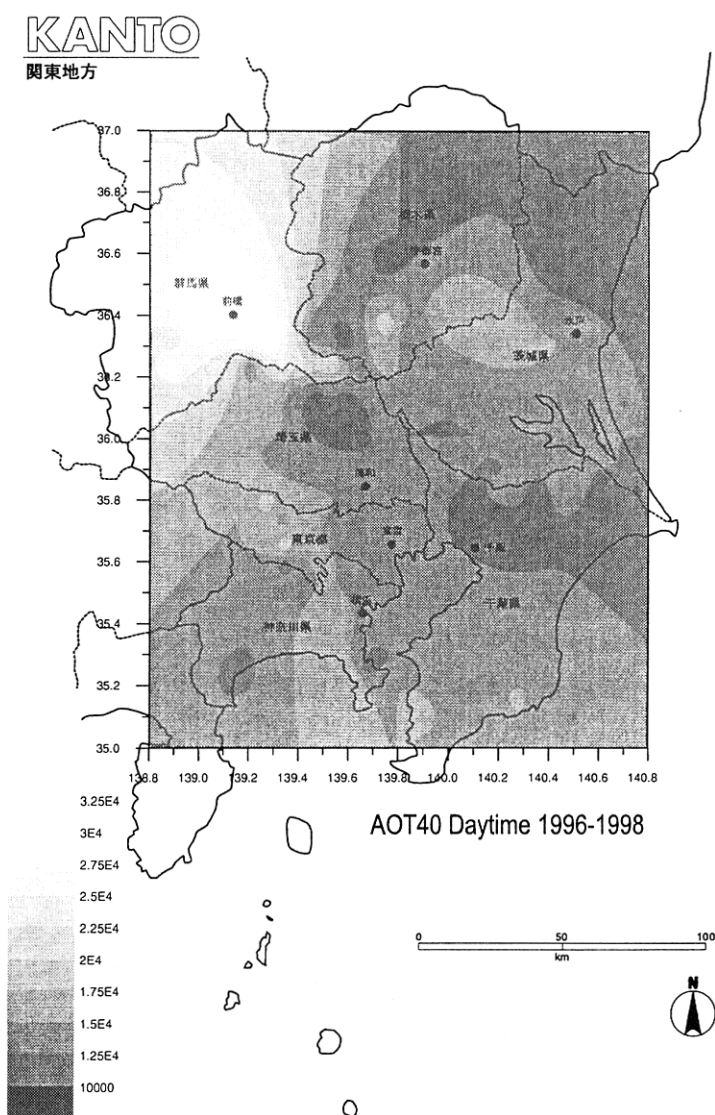


図 3 関東地方における 1996-98 年平均の AOT40 のマッピング

来にわたるオゾン濃度の更なる増加は、わが国の森林衰退をさらに加速するものと思われる。

### 3) 東アジアからの大気汚染物質の長距離輸送

本研究では酸性・塩基性ガス、アルデヒド類、無機ハロゲンに対する自動連続測定装置を開発し、これらをリモートステーションに配備して野外観測を行った。本研究の成果は次のようにまとめられる。

(1) 拡散スクラバーとイオンクロマトグラフを組み合わせた酸性・塩基性ガス( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ), 及び 無機ハロゲン( $\text{Cl}_2^* = \text{Cl}_2 + \text{HOCl}$ ,  $\text{Br}_2^* = \text{Br}_2 + \text{HOBr}$ ), 拡散スクラバーと液体クロマトグラフを組み合わせたアルデヒド類(ホルムアルデヒド, アセトアルデヒド)の自動連続測定装置を開発した。これらの装置ではそれぞれのガスに対する1時間平均値が得られるが、リモートステーションにおける通年連続観測に実際に使用可能であることが実証された。

(2) 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た。その結果の解析から、沖縄では太平洋上のみを通過した海洋性気塊中の  $\text{nss-SO}_4^{2-}$  が  $1.21 \text{ g/m}^3$  ( $n=109$ ) 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  $3.92 \text{ g/m}^3$  ( $n=156$ ), 中国南部を通過した気塊では  $3.78 \text{ g/m}^3$  ( $n=26$ ) と3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、 $\text{nss-Ca}^{2+}$  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  $0.36 \text{ g/m}^3$  ( $n=149$ ) と最も高く (海洋性気塊の場合  $0.09 \text{ g/m}^3$  ( $n=92$ )), 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。

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り、沖縄では年間の硫黄酸化物の沈着量の約半分は中国由来であることが推定された。

(3) 無機ハロゲンはこれまで良く知られている北極域ばかりでなく、中低緯度海洋大気的光化学反応においても重要な役割を果たしている可能性が高い。開発された自動連続測定装置を隠岐、沖縄、利尻の離島ステーションに配備し、無機ハロゲンガス濃度の測定を行った。その結果、沖縄においては、平均値で、 $0.34 \text{ ppbv}$  ( $n=189$ ) の  $\text{HCl}$ 、および  $0.017 \text{ ppbv}$  ( $n=85$ ) の  $\text{Cl}_2^*$  が観測された。沖縄において測定された  $\text{HCl}$  および  $\text{Cl}_2^*$  の時刻別平均濃度とその変動を図4に示す。大気中の  $\text{Cl}_2^*$  は、夜間に  $0.02 \text{ ppbv}$  程度存在し、日中は光分解により  $0.005 \text{ ppbv}$  (検出下限) 以下に減少するという明瞭な日変化が認められた。一方、 $\text{HCl}$  の大気濃度は日中に若干高くなる傾向が認められた。

大気中の  $\text{HCl}$  生成プロセスは、海塩粒子と酸性物質との反応に加えて、 $\text{Cl}_2$  の光分解により生じた  $\text{Cl}$  原子と  $\text{NMHC}$  との反応が大きい。

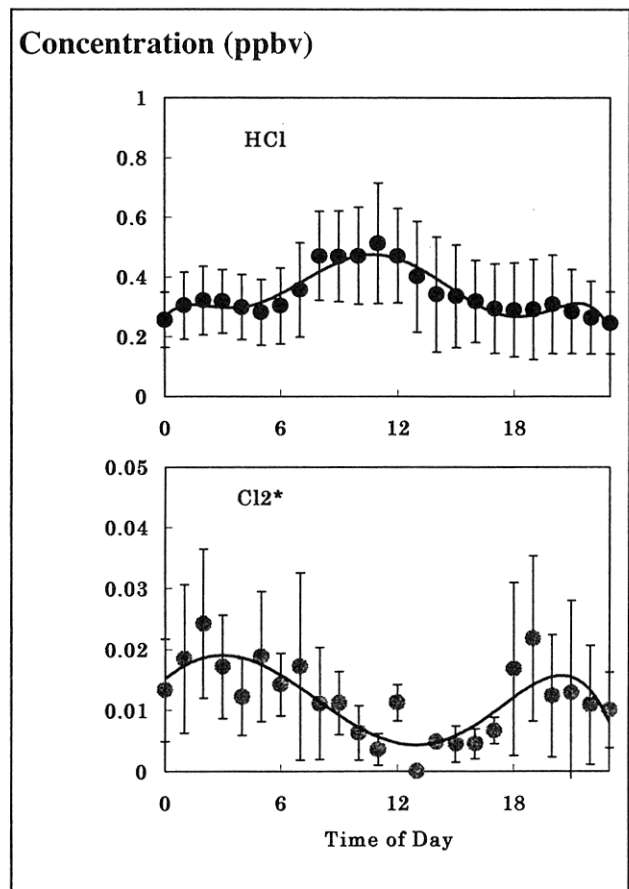


図4 沖縄で観測された  $\text{HCl}$  と  $\text{Cl}_2^*$  濃度の日変化。(2000年11月27日, 12月5日)

#### 4) 高感度・高精度大気微量成分観測機器の開発と光化学反応プロセスの解明

本研究では次の4つの高感度・高精度大気微量成分観測機器の開発を行った。

1. レーザー誘起蛍光(LIF)法による  $\text{HOx}(\text{OH}, \text{HO}_2)$  ラジカル測定装置。
2. 負イオン化学イオン化質量分析(NICI)/ガスクロマトグラフ法による PAN(パーオキシアセチルナイトレート)測定装置。
3. 負イオン化学イオン化質量分析法による硝酸( $\text{HNO}_3$ )ガス測定装置。
4. 負イオン化学イオン化質量分析法による無機ハロゲンガス測定装置。

これらの研究から得られた成果は次の通りである。

(1)  $\text{HOx}$  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、大気光化学反応理論の検証のためにはこれらのラジカルの直接測定が必要である。本研究では開発された  $\text{HOx}$  測定装置を、夏季に隠岐(1998 年)、沖縄(1999 年)、利尻(2000 年)の3カ所の離島ステーションに設置してそれぞれ約3週間ずつの観測を行った。本測定装置は  $\text{OH}$  については測定感度がまだ不十分であったが、 $\text{HO}_2$  については十分な感度を有し、実用的に使用可能であることが実証された。観測された日中の  $\text{HO}_2$  濃度をボックスモデルによる理論予測と比較したところ、沖縄での観測データはモデル予測と良く一致したが、隠岐、利尻の結果に対してはモデル予測は  $\text{HO}_2$  濃度を過剰に見積もっており、まだ未知の過程が残されていることが推測された。沖縄における観測データから、沖縄で観測される夏季のオゾンの日変化が  $\text{HO}_2$  ラジカルによる光化学反応として定量的に良く説明できることが分かった。また本研究により、夜間にもかなりの高濃度の  $\text{HO}_2$  ラジカルが存在することが見いだされ、その原因がオゾンとオレフィン類の暗反応によるものであることが推定された。

(2) PAN の測定にはこれまで ECD ガスクロマトグラフが標準的に用いられてきたが、わが国では放射線源に対する規制により、これを野外ステーションに配備することが不可能である。このため、これまでわが国では PAN の通年観測は行うことが出来なかったが、本研究で開発した放射線源を用いない PAN 測定装置により、東アジアにおける野外ステーションへの配備が初めて可能になった。本研究では本装置を利尻ステーションに配置して月に約2週間毎の通年観測を行ない、本装置が実用的に使用可能であることを実証した。観測結果から PAN 濃度は春季と秋季にピークを持つことが明らかにされ、全球3次元モデルによる計算から長距離輸送によるものと、局地的に生成するものとの比率などが求められた。

(3)  $\text{HNO}_3$  測定装置は1999年には沖縄で試験的な観測を行った後、2000年には PAN 測定装置、 $\text{NOx}$  測定装置と共に利尻に配備し、月約2週間ずつの約半年間の測定を行った。これらの観測から開発された  $\text{HNO}_3$  装置は約2秒の時間分解能で数 pptv の検出感度を持つことが実証された。本研究により、全窒素酸化物  $\text{NOy}$  の  $\text{HNO}_3$ 、PAN、 $\text{NOx}$  への分配比の季節変化が初めて明らかとなった。

(4) 本研究で開発した無機ハロゲン測定装置は原理的に世界で初めてのものである。2000年に沖縄に配備して実際の野外観測を試みたが、 $\text{Cl}_2$  については水蒸気の干渉が見いだされ、また  $\text{Br}_2$  についてはその濃度が測定感度(約30pptv)以上に存在しなかったため、まだ野外での実測には成功していない。しかしながら、実験室的な応用には十分使用可能と思われ、今後更なる感度の向上と実用性の実証を目指すことにしている。

#### 2.2 発表論文等の記載

1. ① Journal of Geophysical Research, 104, pp.3621-3631, 1999.  
 ② Influence of regional-scale anthropogenic activity in northeast Asia on seasonal variation of surface ozone and carbon monoxide observed at Oki, Japan,  
 P. Pochanart, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto  
 ③ 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塊毎の  $O_3$ ,  $CO$  の季節変化を初めて明らかにした。この解析から夏季には東アジアにおいて地域的に約 20 ppbv のオゾンが生成されていることが分かった。
2. ① Journal of Geophysical Research, 105, pp.17,895-17,910-3631, 2000.  
 ② Seasonal characteristics of tropospheric ozone production and mixing ratios over East Asia: A global three-dimensional chemical transport model analysis,  
 D. Mauzerall, D. Narita, H. Akimoto, L. Horowitz, S. Walters, D. Hauglustaine, and G. Brasseur.  
 ③ 全球 3 次元化学輸送モデル(MOZART1)を用いて東アジアにおける対流圏オゾンの地域分布の季節変動を求めた。東アジアにおけるオゾン生成は春季から秋季にかけては北緯 25-40 度の範囲で最大となる。一方冬季には北緯 20-30 度の範囲でオゾン生成が最大となることが分かった。
3. ① Journal of Atmospheric Chemistry, 38, 73-110, 2001.  
 ② Development of a ground-based LIF instrument for measuring  $HO_2$  radicals: Instrumentation and calibrations, Y. Kanaya, Y. Sadanaga, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto.  
 ③ LIF/FAGE 法による  $HO_x$  ラジカル測定装置が開発された。励起レーザーと蛍光セルの間をオプティカルファイバーでつなぐことにより、大きなフレキシビリティと安定性が得られた。検出感度が 1 分間積算で  $3.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  と求められた。
4. ① The Analyst, 124, 1151-1157, 1999.  
 ② Development of an automated, simultaneous and continuous measurement system by using a diffusion scrubber coupled to ion chromatography for monitoring trace acidic and basic gases ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $SO_2$  and  $NH_3$ ) in the atmosphere,  
 Y. Komazaki, Y. Hamada, S. Hashimoto, T. Fujita, and S. Tanaka.  
 ③ 拡散スクラバーを用いた大気中の酸性・塩基性ガス( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ )の自動連続測定装置を開発した。吸収液中に捕集されたイオン種( $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ )の全量カラム法を応用することにより、各種酸性・塩基性ガス成分の検出限界は 0.01ppb となり極めて高感度な測定を可能とした。
5. ① Atmospheric Environment, 33, 4363-4371, 1999.  
 ② A new measurement method for nitrogen oxides in the air using an annular diffusion scrubber coated with titanium dioxide and hydroxyapatite under ultraviolet illumination,  
 Y. Komazaki, H. Shimizu and S. Tanaka.  
 ③  $NO_x$  の新たな計測技術として酸化チタン光触媒と  $NO_2$  の吸着力に優れたヒドロキシアパタイト( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ )を塗布した環状型拡散スクラバーを開発した。本法では、紫外線を照射した酸化チタンの光触媒作用により生成した活性酸素ラジカル種( $O_2^-$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ )により、 $NO$  は速やかに  $NO_2$ ,  $HNO_3$  へと酸化される。