

地球フロンティア研究システム 領域長

秋元 肇

「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

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。そうした大気質変化の具体的な例として、対流圏におけるオゾンと酸性物質の増加現象がある。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、対流圏オゾンの生成と酸性物質の生成と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にも一部を除いてほとんど研究予算が投入されていない。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性化は、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、その植生影響の可能性を推定することを目的とした。

これらの目的を達成するために、本研究では大きく次の二つの研究課題を設定し、それぞれを東京大学先端科学技術研究センターと慶応義塾大学理工学部の子二つのサブグループで担当した。

1. オゾンの長距離輸送過程及び光化学的生成消滅機構の解明
2. 大気汚染物質の新しい測定法の開発と長距離輸送の実態解明

また研究手法としてはこれら二つの研究課題に共通して、主に次の二つの手法を組み合わせる研究戦略を用いた。

1) リモートステーションにおける通年連続観測

東アジア全域におけるオゾンの濃度変動の実態を明らかにするために、オゾンと一酸化炭素の通年連続観測をわが国の沖縄、隠岐、八方、利尻の各ステーション、及びロシアのモンディ、中国の黄山、タイのスリナカリン、インタノンの各ステーションで行った。各ステーションから得られたデータは、通年での後方流跡線計算による気塊のセクター別カテゴリー分類により解析された。

2) 新しい大気化学測定機器の開発と製作された機器を用いた野外集中観測

オゾン及び酸性物質の生成・消失機構を解明するため、いくつかの大気微量成分の測定機器を開発し、新たな大気化学研究の展開を図った。

東京大学においては次の4つの高感度高精度測定装置が開発された。

- (1) HOx ラジカル測定装置 (レーザー誘起蛍光法(LIF))
- (2) パーオキシアセチルナイトレート(PAN)測定装置 (ガスクロマトグラフ/負イオン化学イオン化質量分析法(GC/NI-CIMS))
- (3) 硝酸ガス(HNO_3) 測定装置 (NI-CIMS)
- (4) 無機ハロゲンガス(Cl_2 , Br_2)測定装置 (NI-CIMS)

慶応大学においては次の4つの自動連続測定装置が開発された。

- (1) 酸性・塩基性ガス(HCl , HNO_3 , SO_2 , NH_3) 測定装置 (拡散スクラバー/イオンクロマトグラフ法(DS/IC))
- (2) アルデヒド(HCHO , CH_3CHO) 測定装置 (拡散スクラバー/液体クロマトグラフ法(DS/LC))
- (3) 無機ハロゲンガス(Cl_2 , Br_2) 測定装置 (DS/IC)
- (4) 過酸化水素(H_2O_2)測定装置 (DS/IC)

これら開発された測定機器は、平成 10、11、12 年夏季にそれぞれ隠岐、沖縄、利尻において大気光化学プロセス解明を目的とした集中観測に活用された。また、酸性・塩基性ガス測定装置及びアルデヒド測定装置は隠岐、沖縄に配備され通年連続観測が行われた。

本研究の主要な結論は次の通りである。

局地的汚染の影響を受けていない東アジアのリモート地点においては、オゾンの濃度は長距離輸送によってその濃度が支配されていることが明らかとなった。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」中のオゾン濃度は、春季から秋季にわたって、わが国の環境基準値(1 時間平均値 60 ppbv)をしばしば越えている。わが国ではオキシダントの環境基準値はほとんど達成されていないが、その理由がわが国に流入する「バックグランド」オゾンが、既に 60ppbv に近いため、これにわが国自身からの汚染が加わって環境基準値を容易にオーバーしてしまうためであることが明らかとなった。ヨーロッパで用いられているオゾンの植物影響指数 AOT40 を用いて、オキシダント常時監視局データを評価した場合、わが国のルール地域では、既に AOT40 の臨界レベル(樹木の光合成活性を 10% 低下させるオゾン暴露量)を 2-3 倍以上越えていることが分かった。このことからわが国の森林に対するオゾンストレスは現時点で既に無視し得ないレベルにあるといえる。今後中国の経済発展が続き、モータリゼーションが本格化したときには、わが国に流入する「北東アジア地域汚染気塊」中のオゾン濃度がさらに上昇することは明らかであり、わが国の森林植生保護のためにはオゾン汚染を越境大気汚染としてとらえ、地球環境問題の視点からの対策をとることが必要である。

沖縄では、大気中硫酸化物の半数以上は中国大陆から長距離輸送されることが明らかとなり、日本の都市大気レベルの大気中硫酸塩濃度が沖縄においてしばしば観測され、大気の酸性化が懸念される。

オゾンの光化学生成理論を定量的に検証するためには、連鎖反応のキャリアとなっている HOx ($= \text{OH}/\text{HO}_2$) ラジカルを直接測定し、同時に NOx 、 CO 、 VOC 、紫外線量などを測定して、それらを用いたモデル計算と実測値を比較することが必要である。本研究では HOx 測定装置の他、アルデヒド測定装置などが製作されたことによりこのような検証が可能となった。隠岐、沖縄、利尻の 3 回の集中観測の結果、沖縄ではほとんどの場合実測値が計算値と一致したのに対し、隠岐、利尻では一般に計算値は実測値を 2 倍程度上回って予測しており、なお未知のプロセスが含まれることが明らかとなった。これまで欧米で行われた HOx ラジカルの結果も同様の傾向を示しており、オゾンの光化学生成・消滅に関する未知プロセスの研究が引き続き重要であることを示している。

サブグループ (1) オゾンの長距離輸送過程及び光化学的生成消滅機構の解明 (東京大学先端科学技術研究センターグループ)

東アジアにおけるオゾンの光化学的生成と輸送の実態とメカニズムの解明を目的として、沖縄、隠岐、八幡、利尻の他ロシア、中国、タイにおいてオゾンと一酸化炭素の多年度にわたる通年観測を、また沖縄、隠岐、利尻において集中観測を行った。

通年観測からは東アジアにおける気塊は大きく「ユーラシアバックグランド気塊」「北東アジア地域汚染気塊」「太平洋気塊」「南シナ海気塊」「インド洋気塊」に分けられることが分かりそれぞれの気塊中のオゾン濃度、季節変化の特徴が明らかとなった。特に中国、韓国などの北東アジア地域汚染により夏季には月平均値で約 20ppbv のオゾンが生成されていることが初めて定量化された。またヨーロッパにおける観測データとの比較から、「ユーラシアバックグランド気塊」中のオゾンはヨー

ロップにおけるバックグラウンド気塊中のオゾンより 10 ppbv 程高く、このことも東アジアにおけるオゾン濃度を高めている一因であることが分かった。

大気光化学反応メカニズム解明のため、レーザー誘起蛍光法による HOx ラジカル、負イオン化学イオン化法による PAN, HNO_3 , Cl_2/Br_2 の高感度・高精度測定装置を新たに開発し、これらを用いた野外観測が行われた。集中観測では特に HOx ラジカルの直接測定による、オゾンの光化学反応理論の検証を行い、海洋大気境界層における大気光化学プロセスになお未知の過程が含まれることが明らかとなった。また、利尻において PAN 測定装置を用いては 1 年以上の、 HNO_3 測定装置を用いては 6 カ月間の野外連続測定が行われ、それぞれの季節変化の特徴が明らかとなった。 Cl_2/Br_2 測定装置については新しい原理に基づく測定装置を開発し、実験室での精度チェックの後野外観測における問題点を明らかにした。

サブグループ (2) 大気汚染物質の新しい測定法の開発と長距離輸送の実態解明

(慶応義塾大学理工学部グループ)

東アジアから放出された酸性物質と酸化性物質の越境汚染の実態を把握し、それらの輸送過程における生成・沈着のメカニズムを解明する事を目的として、1997～2000 年の期間、沖縄、隠岐、利尻の日本近海の離島において、通年観測及び集中観測を通じて、大気中の酸性物質と酸化性物質の測定を行った。

大気観測には、拡散スクラバーのガス成分捕集装置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み合わせた自動連続測定装置を新たに開発した。これらの開発した装置を観測地点に設置し、サブ ppbv レベルのバックグラウンド地域での大気中微量ガス成分濃度を、長期間無人で一時間毎に自動連続測定を行ってきた。測定対象とする微量ガス成分は、(1)酸性・塩基性ガス (HCl 、 HNO_3 、 SO_2 、 NH_3)、(2)無機ハロゲンガス (Cl_2 、 Br_2)、(3)アルデヒド (HCHO 、 CH_3CHO)、(4)過酸化水素等である。3 カ年の大気観測を通じて、酸性、酸化性ガス成分による越境大気汚染の実態、更に、それらの輸送過程における生成・沈着のメカニズムが明らかになったばかりでなく、開発した拡散スクラバー法を用いた高感度・高精度の微量ガス成分自動連続測定装置の有効性が確認された。

又、大気観測には、微量ガス成分の他、大気粉塵中の化学イオン成分の測定も長期間継続して行ってきた。気塊の流れを推定する後方流跡線解析に基づいたセクター区分により、大気粉塵中の化学イオン成分の測定結果を解析した結果、沖縄では、大気中硫黄酸化物の半数以上は中国大陸から長距離輸送されることが明らかとなり、日本の都市大気レベルの大気中硫酸塩濃度が沖縄においてしばしば観測され、大気の酸性化が懸念される。

2 . 主な研究成果

(1) 論文発表 (海外 40 件)

Shan-Hu Lee, Hajime Akimoto, Hideaki Nakane, Yoshikatsu Kinjo, Lower tropospheric ozone trend observed in 1989-1997 at Okinawa, Japan, *Geophysical Research Letters*, 25(10), 1637-1640, 1998

Hirokawa, J., K. Onaka, Y. Kajii and H. Akimoto, 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, 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, Y. Komazaki, S. Tanaka, H. Mukai, K. Murano, and J. T. Merrill, 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, T. Katsuno, and J. Kawara, Evidence for the seasonal variation of photochemical activity of tropospheric ozone : Continuous observation of ozone and CO at Haplo, Japan, *Geophys. Res. Lett.*, 25(18), 3505-3508, 1998.

Mochida, M., J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto, 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.

Komazaki, Y., Y. Narita, and S. Tanaka, 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, *Analyst*, 123, 2343-2349, 1998.

Tanaka, S., Y. Narita, N. Sato, T. Fukasawa, S. J. Santosa, K. Yamanaka, and T. Ootoshi, Rapid and simultaneous multi-element analysis of atmospheric particulate matter using inductively coupled plasma mass spectrometry with laser ablation sample introduction, *J. Anal. Atom. Spectr.*, 13, 135-140, 1998.

Kato, S., H. Akimoto, and C. A. M. Brenninkmeijer, 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, and M. Nakao, 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.

Komazaki, Y., M. Hiratsuka, Y. Narita, S. Tanaka, and T. Fujita, The development of an automated continuous measurement system for the monitoring of HCHO and CH₃CHO in the atmosphere by using an annular diffusion scrubber coupled to HPLC, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 686-695, 1999.

Akimoto, H., P. Pochanart, J. Hirokawa, and Y. Kajii, 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, Nighttime observation of the HO₂ radical by an LIF instrument at Oki island, Japan, and its possible origins, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2179-2182, 1999.

Kato S., H. Akimoto, T. Rochmann, M. Braunlich, and C. A. M. Brenninkmeijer, 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, 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, Measurement of HOx radicals and their chemistry in the troposphere, *Recent Research Developments in Geophysical Research*, Recent Res. Develop. Geophys., 2, 99-111, 1999.

Narita, D., P. Pochanart, J. Matsumoto, K. Someno, H. Tanimoto, J. Hirokawa, Y. Kajii, H. Akimoto, M. Nakao, T. Katsuno, Y. Kinjo, 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, 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, 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, S.J. Santosa, 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.

Yokouchi, Y., H.-J. Li, T. Machida, S. Aoki, and H. Akimoto, Isoprene in the marine boundary layer (Southeast Asian Sea, Eastern Indian Ocean, Southern Ocean): Comparison with DMS and Bromoform, *J. Geophys. Res.*, 104, 8067-8076, 1999.

Li, H.-J., Y. Yokouchi, and H. Akimoto, Measurement of methyl halides in marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 33, 1881-1887, 1999.

Kato, S., Y. Kajii, H. Akimoto, M. Braenlich, T. Roeckmann, and C. Brenninkmeijer, J. Observed and modeled seasonal variation of ¹³C, ¹⁸O, and ¹⁴C of atmospheric CO at Happono, a remote site in Japan, and a comparison with other records, *J. Geophys. Res.*, 105, 8891-8900, 2000.

Sharma, U.K., Y. Kajii and H. Akimoto, Characterization of NMHCs in downtown urban center Kathmandu and rural site Nagarkot in Nepal, *Atmos. Environ.*, 34, 3297-3307, 2000.

Mauzerall, D.L., D. Narita, H. Akimoto, L. Horowitz, S. Walters, D.A. Hauglustaine, and G. Brasseur, Seasonal characteristics of tropospheric ozone production and mixing ratios over East Asia: A global three-dimensional chemical transport model analysis, *J. Geophys. Res.*, 105, 17,895-17,910, 2000.

Tanimoto, H., J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto, Characterization of gas chromatography /negative ion chemical ionization mass spectrometry for ambient measurement of PAN: Potential interference and long-term sensitivity drift, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 2089-2902, 2000.

Sharma, U.K., Y. Kajii, and H. Akimoto, Seasonal variation of C₂-C₆ NMHC at Happono, a remote site in Japan, *Atmos. Environ.*, 34, 4447-4458, 2000.

Kanaya, Y., Y. Sadanaga, J. Matsumoto, U. Sharma, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto, Daytime HO₂ concentrations at Oki Island, Japan, in summer 1998: Comparison between measurement and theory, *J. Geophys. Res.*, 105, 24,205-24,222, 2000.

Mochida, M., J. Hirokawa and H. Akimoto, Unexpected large uptake of O₃ with sea salts and their Br₂ formation, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 2629-2632, 2000.

Tanimoto, H., Y. Kajii, J. Hirokawa, and H. Akimoto, The atmospheric impact of boreal forest fires in far eastern Siberia on the seasonal variation of carbon monoxide: Observations at Rishiri, a northern remote island in Japan, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 4073-4076, 2000.

Sharma, U.K., Y. Kajii, and H. Akimoto, Measurement of NMHCs at Oki Island, Japan: An evidence of long range transport, *Geophys. Res. Lett.*, 27(16), 2505-2508, 2000.

Kanaya, Y., Y. Sadanaga, J. Hirokawa, Y. Kajii, and H. Akimoto, Development of a Ground-based LIF instrument for measuring HOx radicals: instrumentation and calibration, *J. Atmos. Chem.*, 38, 73-110, 2001.

Tanimoto, H., H. Furutani, S. Kato, J. Matsumoto, and H. Akimoto, Springtime measurement of ozone, nonmethane hydrocarbons, and oxidized nitrogen species at Rishiri, 45° N in East Asian Pacific Rim Region during RISOTTO 2000: NOy Speciation and photo-chemistry, *Proceedings, American Meteorological Society*, 52-58, 2001.

Pochanart, P., J. Hirokawa, Y. Kajii, H. Akimoto, J. Kreasuwun, W. Geeratihadaniyom, P. Sukasem, and M.S. Monthip, Tropical tropospheric ozone observed in Thailand, *Atmos. Environ.*, 35, 2657-2668, 2001.

Tanimoto, H., and H. Akimoto, A new peroxydicarboxylic nitric anhydride identified in the atmosphere: CH₂=CHC(O)OONO₂ (APAN), *Geophys. Res. Lett.*, 28(14), 2831-2834, 2001.

Furutani, H., and H. Akimoto, Development and characterization of fast measurement system for gas phase nitric acid with chemical ionization mass spectrometer in marine boundary layer, *J. Geophys. Res.*, (accepted).

Kanaya, Y., Y. Sadanaga, K. Nakamura, and H. Akimoto, Behavior of OH and HO₂ radicals during the Observations at a Remote Island of Okinawa (ORION99) field campaign: 1. Observation using a laser-induced fluorescence instrument, *J. Geophys. Res.* (accepted)

Kanaya, Y., J. Matsumoto, S. Kato, and H. Akimoto, Behavior of OH and HO₂ radicals during the Observations at a Remote Island of Okinawa (ORION99) field campaign: 2. Comparison between observations and calculations, *J. Geophys. Res.* (accepted)

Pochanart, P., H. Akimoto, M. Izumi, and J. Staehelin, Surface ozone at the Swiss Alpine site Arosa: Study of influence of European precursor emissions and hemispheric ozone background by trajectory analysis, *Atmos. Environ.* (accepted)

Komazaki, Y., T. Inoue, and S. Tanaka, Automated measurement system for H₂O₂ in the atmosphere by the diffusion scrubber

sampling and HPLC analysis of Ti(IV)-PAR-H₂O₂ complex, The Analyst (accepted)

(2) 口頭発表

1. 招待講演 (海外 5 件)

1999.11.21-24 The 8th Asian Chemical Congress (International Convention Center, Taipei)

Hajime Akimoto "Distribution and variation of tropospheric ozone in East Asia"

2000.8.22-27 The Third Vereshchagin Baikal Conference (Limnological Institute, Irkutsk)

Akimoto H. "Regional background air quality in East Asia"

2000.10.11-13 International Conference of Engineering and Technological Sciences 2000 (Xindadu Hotel, Beijing)

Session on Environmental Protection and High Technology

Hajime Akimoto "Comparison of Regional Background Ozone in East Asia and Europe"

2000.10.31-11.2 Seventh International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality (ASAAQ) (The Grand Hotel, Taipei)

Hajime Akimoto, Yugo Kanaya, Yasuhiro Sadanaga, Kenji Nakamura, Jun Matsumoto, Usha Sharma, Shungo Kato, Jun Hirokawa, and Yoshizumi Kajii "Measurement of HOx radicals in the marine boundary layer at Oki and Okinawa"

2000.11.10-11 2000 Fall Meeting of Korean Society of Atmospheric Environment (Kyung Sung University, Pusan)

Hajime Akimoto "Regional Air Pollution Problems in East Asia and International Role of Research Exchange"

2. 口頭講演・ポスター発表 (国内 149 件、海外 22 件)

平成 8・9 年 国内 44 件、海外 6 件

平成 10 年 国内 34 件、海外 3 件

平成 11 年 国内 38 件、海外 8 件

平成 12 年 国内 33 件、海外 5 件

(3) 受賞等

1. 受賞

なし

2. 新聞報道

1) オゾンの長距離輸送

「中国大陸方面から日本にオゾン到来」、日本経済新聞、1999.1.24

2) ラジカルの測定

「大気中で未知の反応探す」、神奈川新聞、1999.7.18

「初のラジカル測定装置」、高知新聞、1999.7.19

「ラジカル測定装置 オゾン生成解明に期待」、神戸新聞 (朝刊・夕刊)、1999.8.10

「ラジカルを探せ 東大グループ測定装置を開発」、南日本新聞 (夕刊)、1999.9.30