

中部山岳地域における大気中酸性・酸化性物質の挙動 — 粒子状二次生成物質の長距離輸送と火山ガスによる環境影響 —

薩摩林 光¹

中部山岳地域の八方尾根（標高 1850m）における大気質は東アジアの自由大気下層を輸送される汚染物質を代表すると考えられる。本報では八方尾根において、大陸から輸送されてくる汚染物質および 2000 年 7 月に噴火した三宅島火山の火山ガスの輸送中の光化学反応により生成される SO_4^{2-} や NO_3^- などの粒子状二次汚染物質の挙動について解析した。浮遊粒子状物質 (SPM, 粒径 $10 \mu\text{m}$ 以下のエアロゾル) の採取は八方尾根で 1 カ月毎に通年でを行い、その化学成分（水溶性陽、陰イオン、炭素成分、金属など）を測定した。また、強化観測としてエアロゾルは 3～6 時間ごとに、降水は 1 日ごとに採取した。

SPM 中の主成分は SO_4^{2-} であり、年間平均で SPM 総重量の 20% も存在していた。他の主要な成分は有機炭素 (OC, 8.3%), NH_4^+ (5.2%), 元素状炭素 (EC, 4.4%) であった。 SO_4^{2-} 濃度は 4 月～7 月に高く、10 月～3 月に低くなる季節変化を示した。この変化はオゾンや T- NO_3 （総硝酸、ガス状 + 粒子状）とほぼ一致し、光化学反応により生成した SO_4^{2-} が輸送されていた。また、 SO_4^{2-} の一部は NH_3 などのアルカリ成分により十分に中和されることなく、硫酸ミストや NH_4HSO_4 などの酸性粒子として輸送されてきたことが判明した。これらの大気汚染物質は日本国内以外に大陸からも長距離輸送されたと考えられる。T- NO_3 、OC およびシュウ酸濃度も SO_4^{2-} 濃度との間に高い相関が認められ、これらの成分は光化学反応により生成したと考えられる。

三宅島火山は 2000 年 7 月に噴火し、 SO_2 排出量は噴火直後に 6 万トン / 日以上に達し、中国の人為起源による排出量にほぼ匹敵し、日本全土の排出量の 20 倍に達した。三宅島火山に起因する汚染気塊の移流により SO_2 だけでなく SO_4^{2-} の濃度も増加した。三宅島からの火山性ガスの輸送に伴う SO_2 の SO_4^{2-} への酸化速度は 0.44～1.7% / hr（平均 1.0% / hr）であり、日中に輸送された気塊の酸化速度は、夜間に比べ約 2 倍速かった。 SO_2 の光化学反応により生成した硫酸は、まずアンモニアと反応し $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を生成する。硫酸は過剰に存在するため、 NO_3^- や Cl^- をエアロゾルからガス相に移行させ、残りは硫酸ミストとして存在した。放出された HCl や HNO_3 （酸性ガス成分）は乾性や湿性沈着速度が極めて速いため、硫酸とともに降水の酸性化に強く影響した。なお、この現象は多成分ガス - エアロゾル化学平衡モデルによって実証された。三宅島火山の火山ガスによる影響は市街地においてもみられ、噴火した年度の火山ガスによる年間寄与率は県下平均で大気中 SO_2 が 20%、降水中の SO_4^{2-} が 36% もあったが、3 年後には噴火前のレベルに戻った。

以上の解析結果により、山岳地域に輸送されてくる汚染気塊中には、多量の硫酸ミストなどの酸性粒子が存在し、これにより降水が強く酸性化されることが明らかにされた。

キーワード：光化学反応，大気汚染，エアロゾル，降水，硫酸イオン，火山ガス，三宅島，長距離輸送，山岳地域

1. はじめに

ガス状の一次汚染物質である SO_2 、 NO_x 、炭化水素は光化学反応によりオゾンを生じるとともに、粒子状の二次生成物質を生じさせる。粒子状物質は大気汚染として、気管支、肺などへの人体影響や視程の悪化を招くばかりでなく、雲核の形成、大気放射

エネルギーの吸収・散乱などに関連して、気象・気候に大きな影響を及ぼす。また、粒子状物質うち SO_4^{2-} や NO_3^- などの光化学生成物質をカウンター陰イオンとする酸性物質は酸性降水物として、森林、湖沼などの自然環境破壊の原因にもなる。大気中の粒子状物質は数日から数週間にわたり滞留する¹⁾ため、都市などの局地汚染だけでなく、広域的に深

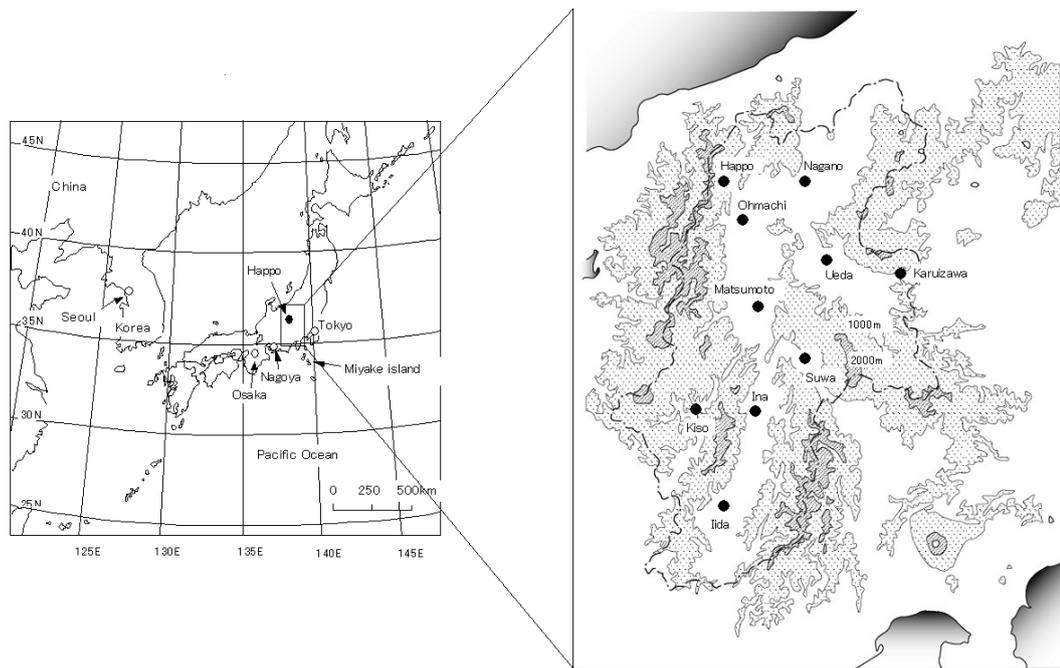


Fig.1 Map showing Happo, Miyake island, and other locations.

刻な大気汚染をもたらす。そのため粒子状の二次生成物質の挙動を解明するには、都市だけでなく、山岳地域などの大気汚染物質の低濃度地域（以下清浄地域とする）における粒子状物質の濃度や組成などの動態を把握することがますます重要になっている。

清浄な地域と考えられている内陸部の長野県で、夏季晴天日に夕方から夜間にかけて高濃度の光化学オキシダント（ O_3 ）が出現する現象がみられる。これは、大気汚染物質の大規模発生源である東京湾沿岸地域で排出された汚染物質が200km以上も輸送され、輸送中に光化学反応により、高濃度の O_3 などの二次生成物質を生成し内陸部に達するためである。このようなリージョナル規模の輸送の発生・輸送機構および輸送時における各種大気汚染物質の光化学反応などの挙動を解明するため、文部省科学研究費「環境科学」特別研究^{2), 3)}および国立公害研究所（現国立環境研究所）特別研究⁴⁾による共同研究を実施した。その結果、気象学的に、また、大気化学的に多くの興味ある知見が得られた⁵⁾。著者は主に有機物質の挙動の解析を担当し、炭化水素の光化学反応^{6), 7)}、低級アルデヒドと低級脂肪酸の生成^{8) ~ 10)}および粒子状有機物質の生成^{9), 11) ~ 13)}について解明した。

山岳地域での調査は局所的な汚染源の影響が少なく、大気境界層上層や自由大気などの上層大気中を

長距離輸送されてくる汚染物質の影響を受けやすいなど、広域大気汚染の動態を解明するにふさわしい場所である。特に、高い標高での通年調査の結果は対流圏の中、上層の大気質特性を代表するものとして重要である。本研究では、まず、山岳地域の八方尾根での観測データを元に、国内外から長距離輸送されてくる光化学反応による二次生成物質（ O_3 、PAN(peracetyl nitrate)、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、有機炭素（OC）、シュウ酸など）の挙動について解析した。次に、2000年7月に噴火した三宅島火山の火山ガスの光化学反応（ SO_4^{2-} などの酸性物質の生成）および一般環境への影響について解析した。

2. 調査方法

調査は中部山岳地域の唐松岳八方尾根中腹（標高1850m）の環境省国設八方尾根酸性雨測定所で行った（Fig.1）。試料採取地点付近は裸地、草地およびハイマツなどの低木帯である。採取地点の2km以内には、山荘以外に道路などの大気汚染物質の排出源は存在しない。また、最も近い市街地は白馬村（標高700m）であり、東に約5km離れている。

調査は年間を通したモニタリング調査のほか2～3週間程度の強化観測を行った。Table 1に項目別の調査期間、採取時間および採取・分析法を示す。なお、八方尾根における O_3 （1998年以降）、 SO_2 、

Table 1 Summary of airborne observation in Happo.

Parameters	Observation periods	Measurement time	Sampling method	Analytical method	Reference
O ₃	July 1985 -	1 hr		UV absorption	
SO ₂	Nov. 1998 -	1 hr		UV fluorescence	
PM10	July 2000 -	1 hr		β-ray absorption	
SPM, water-soluble ions ^a	June 1990 - March 1993	1 month	quartz fiber filter by LV	IC, AA	27
EC, OC	June 1990 - Dec. 1992	1 month	quartz fiber filter by LV	carbon analyzer	27
SO ₂ , T-NO ₃	May 1990 - March 1993	1 month	K ₂ CO ₃ cellulose filter by LV	IC	27
Aerosol, water-soluble ions ^a	4 Oct. - 11 Oct. 1991	6 hr	PTFE filter by LV	IC	22
SO ₂	5 Nov. - 13 Nov. 1992	6 hr	Na ₂ CO ₃ cellulose filter by LV	IC	22
T-NO ₃	28 Feb. - 17 March 1994	6 hr	polyamido filter by LV	IC	22
Aerosol, water-soluble ions ^a	July 1999 - Dec. 2003	3 hr (12:00-15:00)	PTFE filter by tape air sampler	IC	60
	13 Sep. - 27 Sep. 1999	3 hr			
	4 Sep. - 2 Oct. 2000	4 hr			
	15 May - 11 June 2001	4 hr			
Precipitation, components ^b	March 1994 -	24 hr (9:00-9:00)	wet-only precipitation collector	pH meter, IC	60

a : NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ and oxalic acid.
 b : H⁺, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻ and Cl⁻.

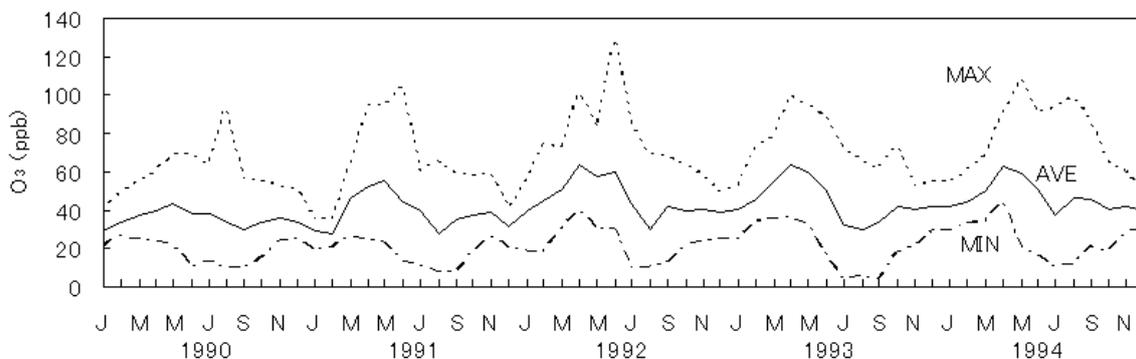


Fig. 2 Monthly variations of ozone concentrations at Happo.

————— : monthly average;
 - - - - - : maximum of hourly average;
 ······· : minimum of hourly average.

PM10 および降水は国設八方尾根酸性雨測定所の測定データを用いた。市街地における SO₂ 濃度は大気常時監視局（溶液導電率法）のデータを用いた。降水はろ過式捕集により採取し、pH, EC および SO₄²⁻ などの水溶性成分を分析した¹⁴⁾。

3. 八方尾根における二次汚染物質の挙動

3.1 オゾン濃度の季節変動および日変化

八方尾根における 1990 年～1994 年のオゾン濃度の経月変化を Fig.2 に示す。オゾン濃度の月平均値は 4 月～6 月に高く、8 月、9 月に低くなる季節変動を示した。4 月～6 月の平均濃度は 1990 年を除き、いずれの年も 60ppb 以上の高濃度になり、1 時間値がしばしば 100ppb を超えた。また、この時期には 1 時間値の年間の最高値が出現することが多かった。この時期の高濃度オゾンのピークは通常数日周期で出現した。このように 4 月～6 月に山

岳地域で高濃度オゾンが出現する原因は、この時期に強く現れる成層圏オゾン層の降下^{15)～18)} 以外に、Ox の原因物質である NOx や炭化水素の排出量が大い大陸からの大気汚染物質の長距離輸送^{19)～21)} 時に光化学反応により高濃度の O₃ を生成し、輸送されてくることが考えられる。

O₃, PAN, T-NO₃（総硝酸、粒子状+ガス状）および SO₄²⁻ は光化学反応の指標物質として用いられている。しかし、PAN は光化学反応によってのみ生成するがオゾンは上層の高濃度 O₃ の影響をうけるため、それらの挙動は必ずしも同じではない。Fig.3 に 1991 年 10 月、1992 年 11 月および 1994 年 3 月の強化観測における O₃ と PAN 濃度の関係を示す。いずれの調査とも、PAN 濃度の増加に伴い、O₃ が増加する傾向がみられた。この現象はオゾンが光化学反応により生成することを示唆している。

しかし、PAN 濃度が検出限界（0.01ppb）付近でも O₃ 濃度は、10 月と 11 月にはそれぞれ約 25ppb、

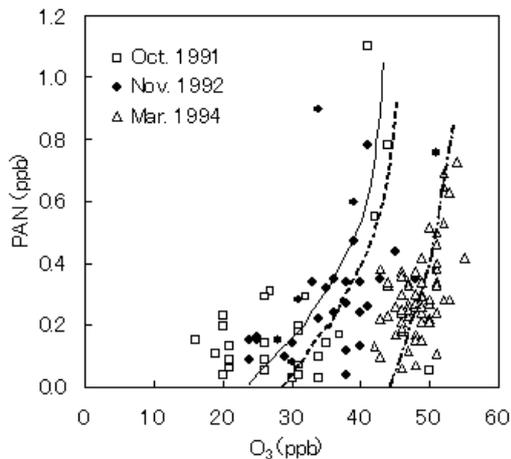


Fig. 3 Relationships of PAN with ozone at Happo.

—: 1991, - - -: 1992, - · - ·: 1994.

約 30ppb あり、3 月には約 45ppb あった。この現象は 3 月に強く現れ、秋季に比べ約 20ppb も高かった。これらの事実は、八方尾根における O_3 が対流圏での光化学生成による以外に上層からの高濃度 O_3 の降下の影響を受けるためと考えられる。同様な現象は O_3 と $T-NO_3$, SO_4^{2-} の間でもみられ、 $T-NO_3$, SO_4^{2-} の検出限界（いずれも $0.1 \mu g/m^3$ ）付近での O_3 濃度は PAN の場合とほとんど同じであった²²⁾。

3.2 浮遊粒子状物質の組成と季節変動

八方尾根および長野市における SPM およびガス状物質の平均濃度を Table 2 に示す。なお、長野市の連続測定機による SPM の年平均濃度は 1991 年度と 1992 年度のいずれも $34 \mu g/m^3$ であり、長野県下の一般環境大気測定地点（20 地点、1992 年、 $19 \sim 44 \mu g/m^3$, 中央値 $30 \mu g/m^3$ ）²³⁾ では高い濃度レベルであり、全国（1320 地点、1992 年、 $11 \sim 61 \mu g/m^3$, 中央値 $34 \mu g/m^3$ ）²⁴⁾ では中間の濃度レベルであった。

いずれの成分とも、八方尾根における濃度は長野市に比べ低く、 SO_2 , $T-NO_3$, $T-Cl$ （総塩素）、EC の濃度は長野市の 1/4 以下であった。 SO_2 , $T-NO_3$, $T-Cl$, EC 以外の成分もほとんどが 1/2 以下であったが、 SO_4^{2-} 濃度は長野市の 60% 程度あり、比較的多量に存在していた。海水中の Na^+ との重量比²⁵⁾ から算出した非海塩分の硫酸粒子（ $nss-SO_4^{2-}$ ）濃度は全期間通じて、 SO_4^{2-} の 98% 以上あり、八方尾根では海塩粒子の影響をほとんど受けないことが判明した。なお、Table 2 に示す八方尾根における SPM の

Table 2 Average concentrations of particulate components at Happo and Nagano from January 1991 to December 1992.

Component	Happo	Nagano
	$\mu g/m^3$ ($neq./m^3$)	$\mu g/m^3$ ($neq./m^3$)
SPM	16.8	37.1
NH_4^+	0.87 (48)	1.65 (92)
Na^+	0.09 (4)	0.27 (12)
Mg^{2+}	0.02 (2)	0.05 (4)
Ca^{2+}	0.10 (5)	0.25 (13)
SO_4^{2-}	3.23 (68)	5.23 (109)
$nss-SO_4^{2-}$	3.22 (67)	5.16 (108)
NO_3^-	0.27 (4)	1.62 (26)
Cl	0.06 (2)	0.45 (13)
EC	0.74	6.16 ^b
OC	1.40	5.36 ^b
SO_2^a	1.01	4.09
$T-NO_3^a$	1.23	5.04
$T-Cl^a$	0.34	1.28

a Average from May 1991 to December 1992.

b Average from January 1991 to December 1991.

分析成分濃度の合計は SPM 全体の 1/2 に満たない、残りの成分は土壌中の Al, Fe, Si などの金属化合物や結晶水などの水分および有機物質の C (OC) 以外の元素であると考えられる²⁶⁾。

Fig.4 に八方尾根において石英ろ紙上に採取された SPM 成分組成の経月変化を示す。SPM 成分濃度は全体に 4 月～7 月に高かった。成分別の組成では SO_4^{2-} がすべての月において主成分であり、その割合は全平均で SPM 総重量の 19%（長野市 14%）であった。次いで OC 8.3%, NH_4^+ 5.2%, EC 4.4% の順であり、他の成分はいずれも 2% 以下であった。一般に大気汚染レベルが高い都市域では EC や OC の炭素成分濃度の割合が高く²⁷⁾、その濃度は初冬期の 11 月に増加した。また、夏季の東京湾沿岸地域から排出された高濃度汚染物質の長距離輸送時には、OC 濃度が最も高かった^{13), 28)}。以上のように、都市、工業地域からの汚染大気に比べて、山岳地帯の大気は SO_4^{2-} の存在割合が高いことが特徴である。

SO_4^{2-} 濃度は 4 月～7 月に高く、10 月～3 月に低くなる変化を示した²⁷⁾。この季節変化はオゾン濃度とほぼ一致するため、光化学反応により生成した SO_4^{2-} が輸送されたと考えられる。また、Pb や $T-NO_3$ 濃度の経月変化も SO_4^{2-} とほぼ一致した。オゾン、 SO_4^{2-} , $T-NO_3$, Pb などの大気汚染物質の濃度が高かった 1992 年 6 月のバックトラジェクトリーを Fig.5 に示す。バックトラジェクトリーの計算は Hayashida et al.²⁹⁾ の方法を用い、毎日 9 時、八方尾根高度 2000m からの 3 日間のバックトラジェク

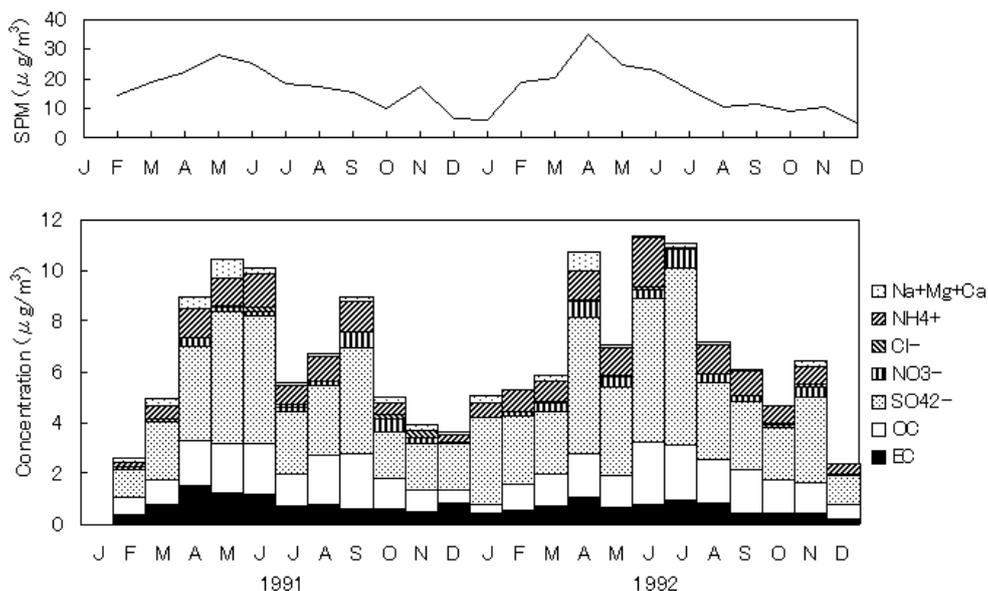


Fig. 4 Monthly variations of SPM and aerosol component concentrations at Happo.

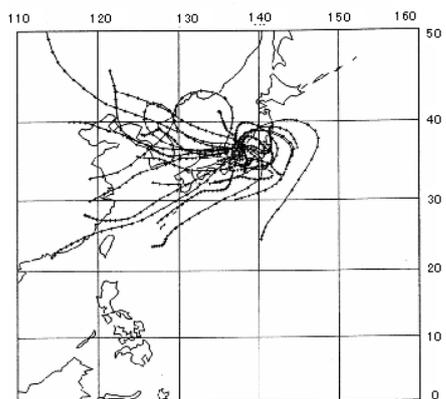


Fig.5 Isentropic back trajectories calculated from Happo at the 2000-m level for every day in June 1992. Trajectories were started at 0900 JST and marks inserted every 3 hours.

トリー (Fig.5 中の + は 3 時間毎の位置) を示す. 6 月の八方尾根における大気汚染物質は日本国内のほか大陸からも輸送されてきていた.

3.3 硫酸イオンの光化学生成

八方尾根における SPM 中の SO_4^{2-} の割合は高く, 光化学反応により SO_2 から生成したと考えられる. ここでは, SO_4^{2-} の挙動, 主に光化学生成について解析する.

SO_2 の SO_4^{2-} への変換割合 (F_s) を次により定義した.

$$F_s = \frac{SO_4^{2-}[S]}{(SO_2[S] + SO_4^{2-}[S])} \quad (1)$$

八方尾根と長野市における F_s の経月変化を Fig.6 に示す. 八方尾根における F_s は長野市に比べ高く, ほとんどの月で 0.60 以上あり, 5 月~7 月には 0.75

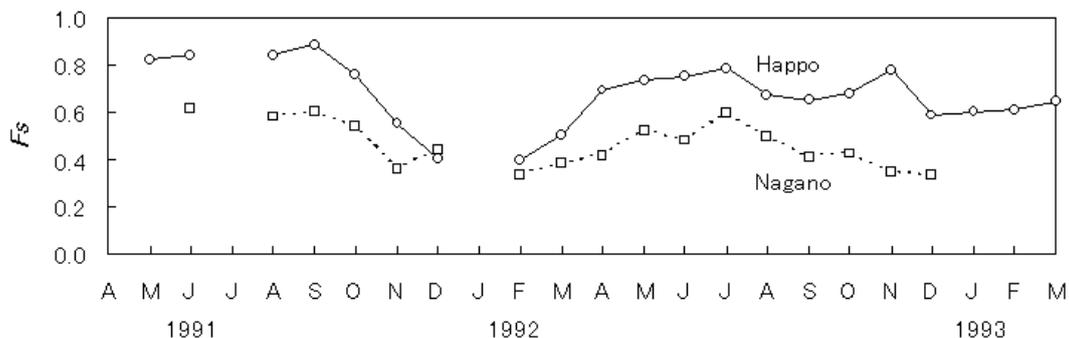


Fig. 6 Monthly variations of F_s (SO_4 conversion ratio) at Happo and Nagano.

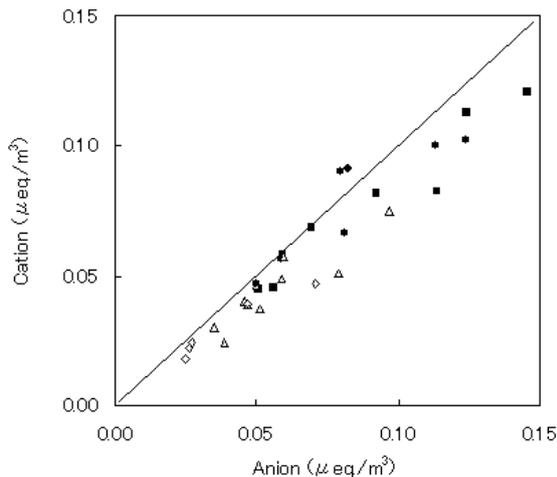


Fig. 7 Ion balance in the aerosol at Happo from June 1990 to March 1993.

Line represents neutrality.

Cation: NH_4^+ + Na^+ + Mg^{2+} + Ca^{2+} , Anion: SO_4^{2-} + NO_3^- + Cl^- .

●: March-May; ■: June-August;

△: September-November; ◇: December-February.

以上あった。

1991年10月³⁰⁾ 1992年11月³¹⁾と1994年3月³²⁾の強化観測においても10月、11月の調査では、0.6を超えることが多く、中には0.8を超え酸化が進行した汚染気塊が輸送されたと考えられる日もあった。3月は11月に比べ F_s は全体に小さいが、しばしば0.6を超えた²²⁾。八方尾根における F_s は長野市街地の同時期の F_s 0.35～0.55 (Fig.6) に比べて高くなるが多かった。このことは、自由大気下層の大気汚染物質は大気境界層内のものに比べ滞留時間が長く、この間に SO_2 の SO_4^{2-} への酸化が進むことを示していると考えられる。

3.4 酸性物質の挙動

一般に、粒子状物質中の水溶性成分は主要な陰イオン (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) の当量濃度の総量と主要な陽イオン (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 総量がほぼ一致することが知られている³³⁾,³⁴⁾。しかし、山岳³⁵⁾や離島³⁶⁾,³⁷⁾では陰イオン総量が陽イオン総量に比べ過剰になることがある。また、高濃度のOx出現地域においても同様な現象が認められた³³⁾。八方尾根におけるSPMのイオンバランスをFig.7に示す。ほとんどの値が陰イオン側に片寄り、Fig.7で用いた陽イオン以外の陽イオンの存在が示唆される。この陽イオンのほとんどは H^+ と考えられ、SPM中に酸性物質が存在したことを示唆している。

1992年11月と1994年3月の強化観測における

陰イオン総量と陽イオン総量の時間変動をFig.8に示す。1992年11月の調査では全体に陰イオン総量が陽イオン総量に比べ高かったが、5日、6日の高濃度現象時には陰イオン総量が陽イオン総量より最大で 300 neq./m^3 も過剰になった。陰イオン総量が陽イオン総量より過剰になる現象は東京湾沿岸地域からの高濃度光化学大気汚染物質が流入する軽井沢でもみられた³³⁾が、このときの陰イオンの過剰量 ($50 \sim 100 \text{ neq./m}^3$) より大きかった。また、離島³⁷⁾における過剰量よりもかなり大きかった。

1992年11月の調査期間のうちの5日、6日以外および1994年3月は陰イオン/陽イオン濃度比は、ほぼ1であった。Fig.9に1992年11月の SO_4^{2-} と NH_4^+ の当量濃度の関係を示す。低濃度時には、ほぼ SO_4^{2-} と NH_4^+ の当量濃度が等しい直線上にあったが、11月5日、6日の高濃度出現時 (Fig.9中の●印)には SO_4^{2-} が過剰になり、 NH_4HSO_4 の当量濃度直線より過剰になることがあり硫酸成分が硫酸ミストとして存在したと考えられる。

このときの SO_4^{2-} 濃度は $20.0 \mu\text{g/m}^3$ にも達した。この SO_4^{2-} 濃度は八方尾根における年間の平均値 $3.23 \mu\text{g/m}^3$ (Table 2) の約7倍、長野市の年平均値 $5.23 \mu\text{g/m}^3$ (Table 2) の約4倍もあった。更に、東京湾沿岸地域からの高濃度光化学汚染物質の長距離輸送時における東京とその周辺地域の濃度 (約 $20 \mu\text{g/m}^3$)³³⁾に匹敵し、清浄地域である八方尾根において、大都市なみの高濃度の SO_4^{2-} が出現したことは注目される。この出現原因については後述 (3.6節) する。

3.5 二次生成汚染物質

光化学反応により生成する酸性物質には SO_4^{2-} 以外に NO_3^- があり、またOCやシュウ酸などの有機物質も生成すると考えられる⁹⁾,¹¹⁾～¹³⁾,²⁸⁾。八方尾根におけるT- NO_3 、OC、シュウ酸濃度の経月変化は、いずれの成分とも4月～9月に高く、12月～2月に低い季節変化を示した。また、これらの成分濃度は SO_4^{2-} との相関もよく (Fig.10)、相関係数はそれぞれ0.75, 0.74, 0.82 ($P_{0.01}=0.54$)であった。

ここでは、一次汚染物質であるECと光化学反応によっても生成するOCの関係について解析する。自動車排ガスなどの人為起源の一次排出源においてはEC濃度がOCより高い³⁸⁾～⁴⁰⁾。しかし、八方尾根ではむしろOC濃度が高かった。最も光化学反応が進んでいないケースとして、一次排出源の影響

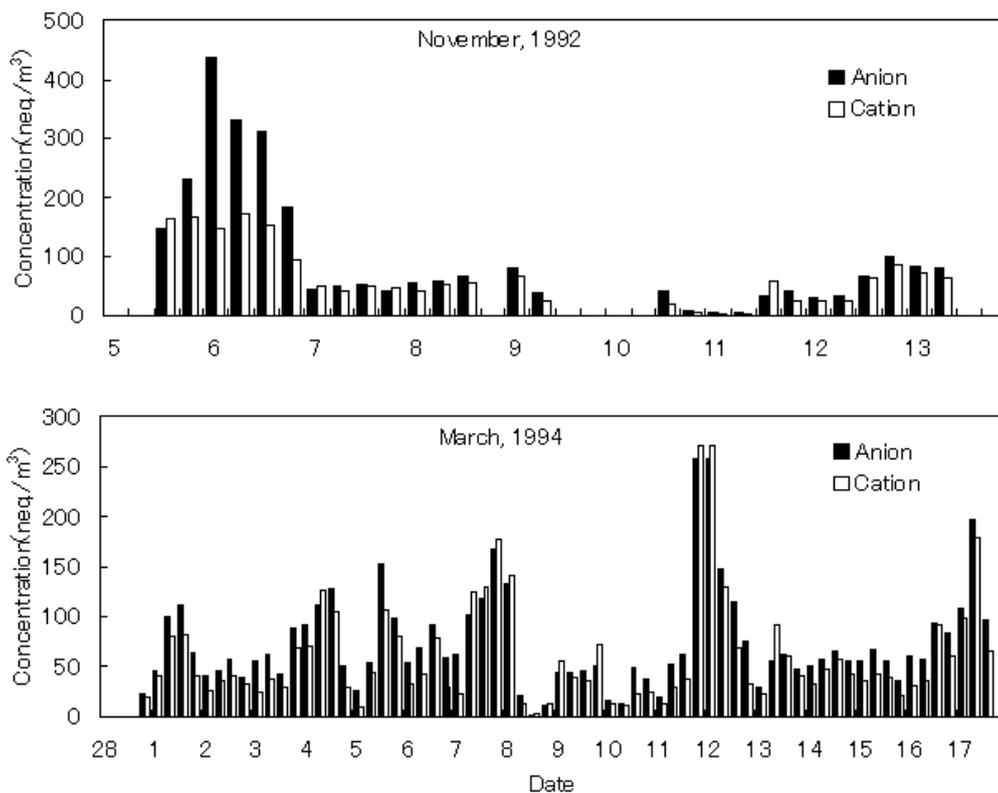


Fig.8 Time variations of anion and cation concentrations at Happo in 1992 and 1994 field observation periods. Cation: $\text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$, Anion: $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$.

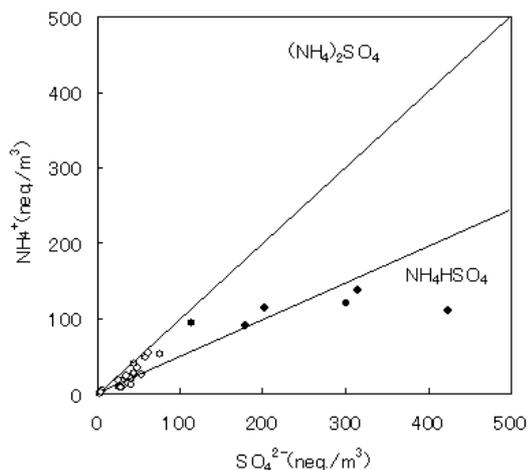


Fig.9 Relationship between SO_4^{2-} and NH_4^+ at Happo in November, 1992. Full line indicated the relationship for $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NH_4HSO_4 . ● : 5 and 6 November.

を受けやすく光化学反応が比較的遅いと考えられる市街地の冬季(12月~2月)におけるOC/EC濃度比と、最も光化学反応が進んでいる夏季(4月~8月)の八方尾根のOC/EC比を比較した。前者のOC/EC濃度比は、高濃度汚染地域である東京が0.56

(EC:31.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, OC:17.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁴¹⁾, 横浜市が0.50 (EC:12.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, OC:6.20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)⁴²⁾, 中都市である長野市が0.89 (EC:7.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, OC:6.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、いずれもOC濃度に比べECが大きかった。これに対し、後者は1.16~3.24 (EC:0.65~1.54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, OC:1.34~2.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、OC濃度がECより大きかった。この違いは大気汚染物質の長距離輸送中に光化学反応によりOCが生成し、山岳地域に輸送されてくるためと考えられる。

同様に、冬季の長野市街地におけるシュウ酸/EC濃度比0.063(シュウ酸:0.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)に対し、夏季の八方尾根における濃度比は0.22~0.83(シュウ酸:0.18~0.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)とかなり大きく、八方尾根におけるシュウ酸の多くが光化学反応により生成していたと考えられる。

次に、SPM中の二次生成物質の寄与を推定した。八方尾根の4月~8月におけるSPM中の水溶性の二次生成粒子は、 NH_4^+ (平均で1.29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 nss-SO_4^{2-} (4.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)、 NO_3^- (0.35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)であり、その総量(5.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)は一次粒子(Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^-)を含めた水溶性成分総量6.34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ の94%にも達した。炭素成分(ECとOC)中の二次生

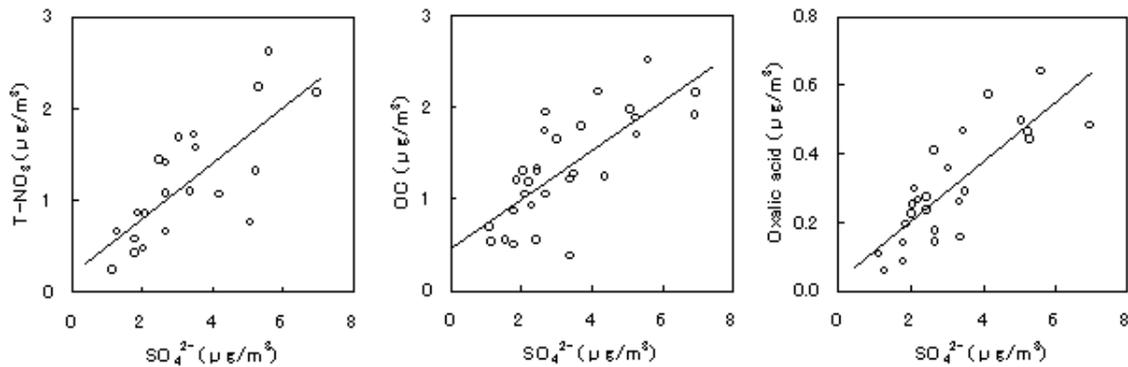


Fig. 10 Relationships of T-NO₃, OC and oxalic acid with SO₄²⁻ at Happo from June 1990 to March 1993.

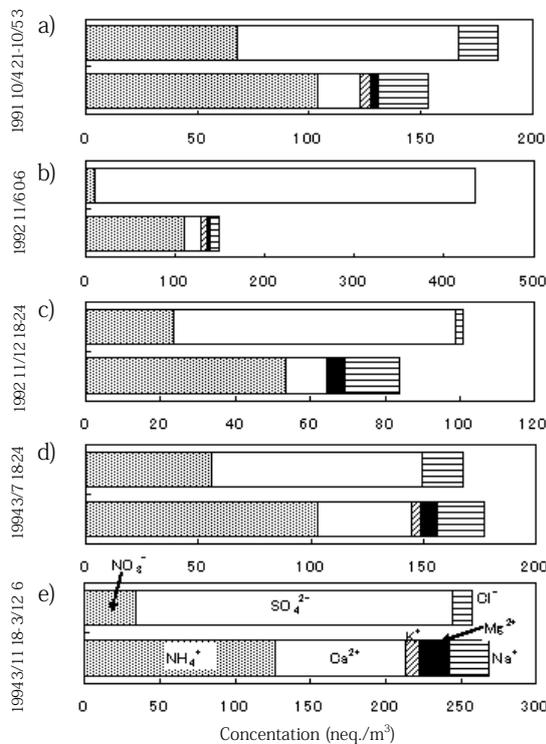


Fig.11 Compositions of aerosol components at Happo.

成粒子はOCの一部であるが、シュウ酸の多くはこの中に含まれると考えられる。なお、水溶性成分と炭素成分中の二次粒子の総量濃度はSPM総重量濃度(26.3 μg/m³)の23%以上であり、これら二次粒子のほとんどが光化学反応により生成した物質であると考えられる。

3.6 高濃度出現現象

高濃度のエアロゾル出現時における、その成分組成をFig.11に示す。1992年11月には大気汚染物質の高濃度が5日,6日と12日,13日に出現した(Fig.8)。5,6日のSO₄²⁻濃度は極めて高く、陰イオ

ン組成のほとんどがSO₄²⁻であった(Fig.11b)。また、SO₄²⁻はほとんどアルカリ成分により中和されていなかった。更に、SO₂も高濃度であった。これらの事実は、火山ガスの特徴を示していた。また、バックトラジェクトリー解析の結果、気流は九州や中京を通過したと推定される²²⁾ため、阿蘇山、雲仙普賢岳や桜島などの火山から排出された高濃度のSO₂^{43)~46)}のほとんどがSO₄²⁻に酸化され、その多くは硫酸ミストとして輸送されたと考えられる⁴⁷⁾。なお、火山ガスの挙動については後述する「4.三宅島火山ガスによる大気環境および降水への影響」において詳しく記述する。

11月12日,13日の高濃度時は、SO₄²⁻が主成分である(Fig.11c)が、NO₃⁻とNH₄⁺濃度も比較的高く、1991年10月4日,5日の組成(Fig.11a)と近かった。また、気流は朝鮮半島や大陸を通過してきた²²⁾と推定され、これらの汚染物質は中国から朝鮮半島を通過して輸送された可能性が高いと考えられる。なお、Fig.11 d, eは陰イオン総量より陽イオン総量が高かった。これは、Ca²⁺濃度が高いためであり、黄砂の影響を受けていたためと考えられる。

4.三宅島火山ガスによる環境大気および降水への影響

火山の噴煙中の火山灰、エアロゾルと火山ガスは局所的な大気への影響⁴⁸⁾に留まらずに数100 km~数1000 kmにおよび影響する⁴⁹⁾。更に、噴出したエアロゾルとガスは気候や成層圏オゾンに影響する^{50)~53)}。火山による地球全体のSO₂排出量は年間約13~19 Mtであり、人為起源など他の排出源を含めた年間排出量の5~10%になる^{50),54),55)}。

Table 3. Annual mean and two months mean of air quality just before and after the eruption of Miyakejima volcano.

	Gas(ppb)		Aerosol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)					Precipitation (mg/L) ^a				
	SO ₂	O ₃	PM10	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	pH	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺
Annual mean												
Before eruption ^b	0.4	52	8 ^f	2.5	0.32	0.05	0.85	4.87	0.81	0.63	0.28	0.14
After eruption ^c	1.5	53	15	3.8	0.33	0.03	1.12	4.81	1.36	0.66	0.36	0.18
2 months mean; from August to September												
Before eruption ^d	0.2	38	14	2.2	0.2	0.02	0.75	5.11	0.25	0.31	0.09	0.06
After eruption ^e	3.3	46	17	6.5	0.24	0.03	1.56	4.5	1.7	0.83	0.17	0.33

a Except pH.

b From July 1999 to June 2000, c from August 2000 to July 2001, d 1999, and e 2000.

f Suspended particles less than 10 μm in diameter.

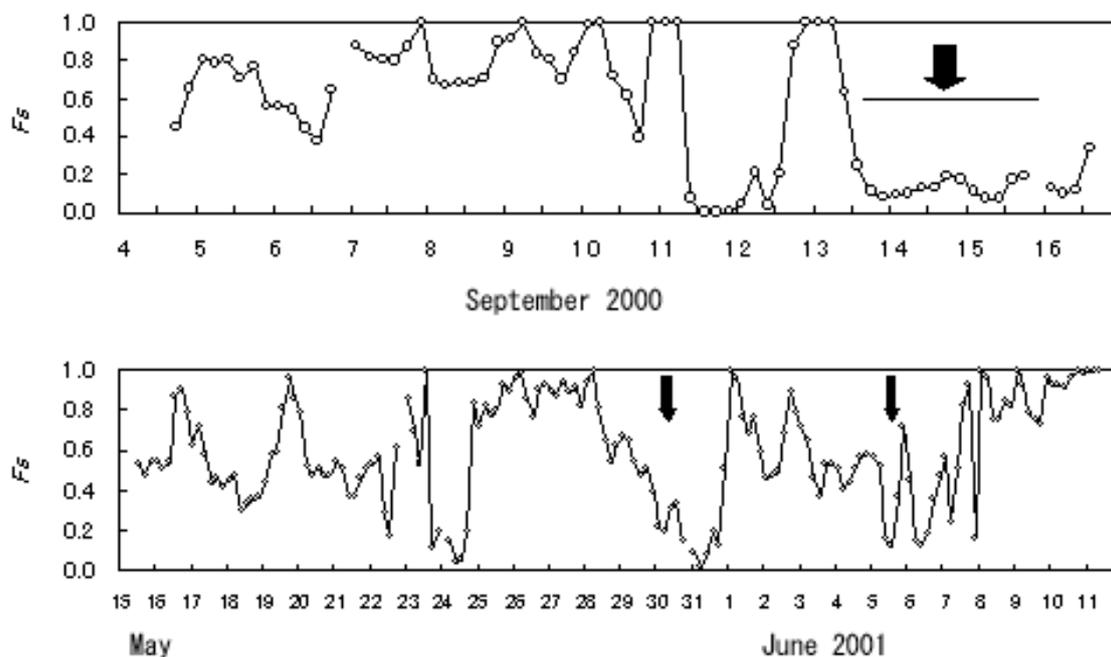


Fig. 12 F_s (SO_4^{2-} conversion ratio) at Happo in September 2000 and May and June 2001.

Arrows are air mass transported from Miyake island.

三宅島火山は2000年7月8日に噴火した。そのSO₂噴出量は爆発直後に6万トン/日以上⁵⁶⁾に達し、中国の人為起源によるSO₂排出量(54,800t/day)⁵⁷⁾とほぼ匹敵し、日本全土の排出量(3,120 t/day)⁵⁸⁾の20倍にも達した。その後しだいに減少し、2002年5月頃に1万トン/日程度になり、現在(2006年10月)は1,000~4,000トン/日程度で推移している。

4.1 火山ガスによる大気汚染物質の濃度変化

八方尾根における噴火前後の大気および降水中の成分濃度の年間と2カ月間平均値をTable 3に示す。年間平均値では大気中のSO₂が3.8倍、エアロゾルと降水中のSO₄²⁻がそれぞれ1.5倍、1.7倍増加した。2カ月平均値では、噴火後大気中のSO₂、SO₄²⁻、NH₄⁺はそれぞれ17倍、3.0倍、2.1倍増加した。降水中

のSO₄²⁻とNH₄⁺濃度はそれぞれ6.8倍、5.5倍増加し、NO₃⁻とCl⁻の増加もみられた。更にH⁺イオン濃度は2.5倍増加し、pHとして0.6低下した。

4.2 SO₂のSO₄²⁻への変換速度

SO₂は輸送中に気相や液相での反応によりSO₄²⁻へ酸化される。SO₂のSO₄²⁻への変換割合(F_s)を3.3節の式(1)を用いて求めた。三宅島火山ガスの影響がみられた強化観測期間中の F_s の時間変化をFig.12に示す。ほとんどの時間で F_s が0.6を超え、中には0.9を超え、汚染気塊が数日間に渡り長距離輸送されてきた間に酸化が進行したと考えられる。しかし、直接的な三宅島火山ガスに起因する気塊では F_s はいずれも0.2以下(Fig.12の↓印の時間帯)であった。この原因は、三宅島から八方尾根までの輸送時間が10~24時間程度と短時間であるため

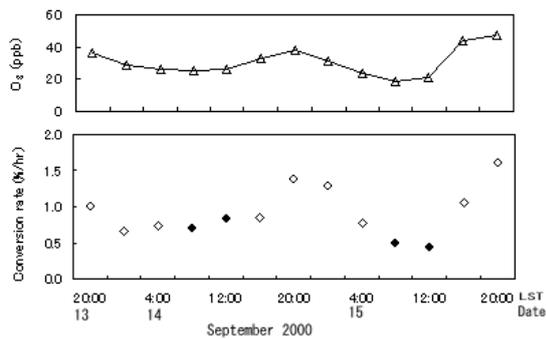


Fig. 13 O₃ concentrations and SO₂ conversion rates during transport from Miyakejima volcano to Happo. Open circle are air masses transported in daytime and filled circles are at night.

と考えられる。なお、火山ガスに起因しない場合で、かつ F_s が 0.2 以下になったのは、降水時の場合であり、降水中に SO₄²⁻ が沈着したためと考えられる。

汚染気塊（噴煙）の輸送中に、汚染物質の新たな供給がなく、SO₂ と SO₄²⁻ の拡散と沈着速度が同程度と仮定すれば、汚染気塊における SO₂ の SO₄²⁻ への変換速度 (Kt) は F_s の時間変化が擬一次の反応に従うとすると、

$$d(1-F_s)/dt = -Kt(1-F_s) \quad (2)$$

$$Kt = -\Delta \ln(1-F_s) / \Delta t \quad (3)$$

で定義される。三宅島から八方尾根への噴煙の輸送中の SO₂ → SO₄²⁻ への時間変化率を輸送中の F_s の変化と輸送時間 (Δt) より計算した。初期条件、すなわち三宅島の噴煙中の SO₄²⁻ 濃度は SO₂ に比べかなり低いと考えられるため、三宅島における F_s および $\ln(1-F_s)$ は 0 と見なせ、 $-\Delta \ln(1-F_s)$ は八方尾根における F_s により計算される。輸送時間 Δt はバックトラジェクトリーから計算した。Fig.13 に 2000 年 9 月 13 日～15 日の 4 時間毎のオゾンと Kt の時間変化率を示す。なお、この間の輸送時間は 12～18 時間であった。変換速度は日中に速く、夜間遅くなる、オゾン濃度と同様な日変化を示した。時間変化率の最高は日中における 1.59%/hr で、最低は夜間の 0.44%/hr であり、平均は 0.90%/hr であった。更に、上記期間以外の噴煙の移流時における平均（最低～最高）時間変化率は、2000 年 8 月 29 日、30 日が 1.21%/hr (1.10～1.32%/hr)、2001 年 5 月 30 日が 1.20%/hr (0.83～1.72%/hr)、6 月 5 日が 1.02%/hr (0.86～1.17%/hr) であった。これらの値は、清浄地域における大気拡散・反応予測モデルで用いられている変換速度、約 1%/hr⁵⁹⁾ とほぼ

一致した。

また、夏季の東京湾沿岸地域からの高濃度光化学大気汚染物質の長距離輸送時の推定値 3.7%/hr³⁴⁾ に比べ 1/2 以下、また、5 月の九州地域における桜島の噴煙中の SO₂ の変化率 2.5%/hr¹⁸⁾ に比べても低い値であったが、気塊中の O₃ 濃度などの酸化性物質濃度の違いを考慮すると妥当な値であると考えられる。

4.3 大気汚染物質濃度の時間変化

八方尾根における強化観測を行った 2000 年 9 月 4 日～16 日の 1 時間毎の降水量、O₃、SO₂、エアロゾル水溶性成分の SO₄²⁻、Ca²⁺ および PM10 の時間変化を Fig.14 に示す。9 月 13 日～15 日には、SO₂ 濃度が 100ppb (250 μg/m³) 付近まで達する極めて高濃度になる現象がみられた。このとき、SO₄²⁻ 濃度も 30～40 μg/m³ と過去の調査²²⁾ ではみられない高濃度であった。この期間、SO₄²⁻ 濃度は日中に高く、夜間低い時間変化を示し、O₃ の濃度変化と類似していた。同様な時間変化は PM10 でもみられた。バックトラジェクトリー解析の結果、三宅島付近を通過した気塊であった⁶⁰⁾。三宅島の噴煙の影響は 2000 年 8 月 29 日～31 日(最高値:SO₂ 濃度, 22ppb, SO₄²⁻, 39 μg/m³)、2001 年 5 月 30 日(最高値:SO₂ 濃度, 20ppb, SO₄²⁻ は, 20 μg/m³) および 6 月 5 日(最高値:SO₂ 濃度, 40ppb, SO₄²⁻, 20 μg/m³) にもみられた。

Fig.14 における 9 月 6 日～8 日の SO₄²⁻ 濃度は 4～9 μg/m³ で八方尾根における噴火前の 1999 年 9 月の平均値 (2.6 μg/m³) や 1999 年の年平均値 (2.5 μg/m³) に比べ高濃度であった。また、O₃ 濃度も 40～50ppb と比較的高かった。SO₂ はほとんどが 2ppb 以下であり、その多くが光化学反応により SO₄²⁻ に酸化されていたと考えられる。バックトラジェクトリー解析の結果、大陸からの気塊であった⁶⁰⁾。

4.4 エアロゾル中水溶性成分の組成

噴火前後におけるエアロゾル中の水溶性成分の等量濃度組成を Fig.15 に示す。Fig.15c-e はいずれも三宅島火山から直接、気塊が輸送された場合である。一方、Fig.15 a, b は噴火前の同じ時期にほぼ同じコースを輸送されてきたときの組成を示す。まず、噴火後のトータルイオン濃度が噴火前に比べ著しく増加することが注目される。しかし、さらに注目さ

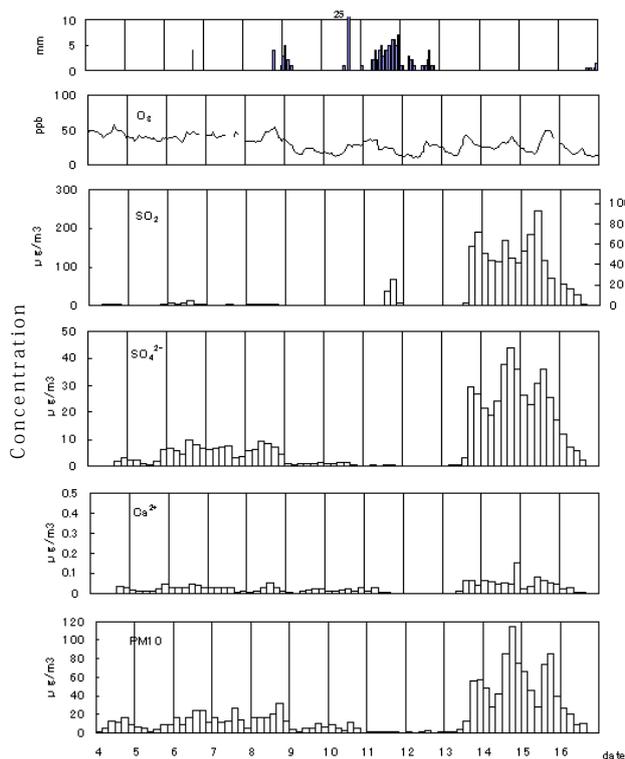


Fig. 14 Time variations of hourly precipitation and concentrations of O_3 , SO_2 , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , and PM10 at Happo in September 2000.

れることは、エアロゾルの成分組成とイオンバランスにみられる。陰イオンとして SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- を、陽イオンとして NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ としたとき、噴火前のイオンバランスはその差 10%以下でよく一致した。しかし、噴火後ではエアロゾルの成分組成は大きく変化した。まず、 SO_4^{2-} が陽イオン総量の 2 倍以上になった。これは、エアロゾルが強く酸性化したことを示唆している。対流圏中層に放出された火山性 SO_2 ガスは輸送中に光化学反応により硫酸を生成する。この硫酸はまずガス状アンモニアと反応して $(NH_4)_2SO_4$ エアロゾルを生成する。対流圏中層には硫酸を中和するのに十分なアンモニアと金属アルカリイオンが存在しないため、過剰な SO_4^{2-} が硫酸ミストの状態が存在した。そのため、これらのエアロゾルは強く酸性化した。更に、噴火後のエアロゾル中 (Fig.16c-e) には NO_3^- と Cl^- がほとんど存在しなかった。これは硫酸ミストにより NO_3^- と Cl^- が HNO_3 と HCl としてガス相に移行したためである。なお、この現象は多成分ガス-エアロゾル化学平衡モデル^{61)~64)}によって実証された^{60) 65)}。

噴火前後における陰イオン総量と陽イオン総量の関係を Fig.16 に示す。噴火前の 1999 年 9 月は陰イ

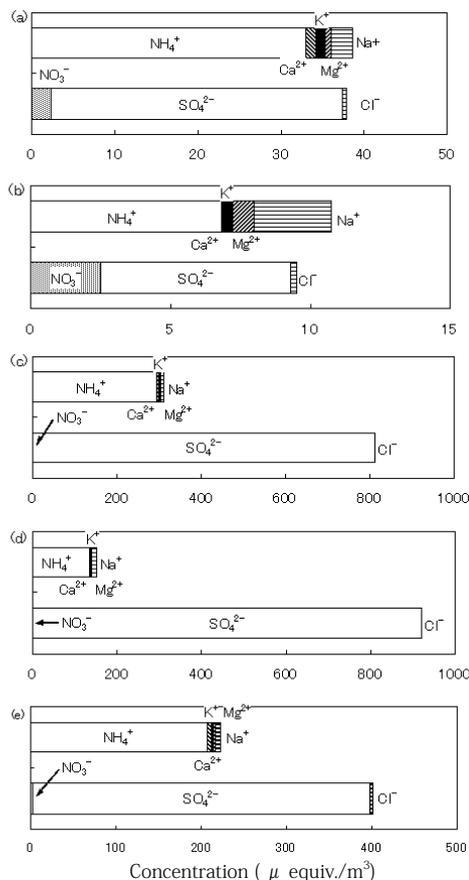


Fig. 15 Compositions of aerosol components at Happo when air mass had passed near Miyake volcano. (a) 12:00-15:00 LST on 14 September 1999 and (b) 6:00-9:00 LST on 20 September 1999 before the eruption, and (c) 12:00-15:00 LST on 30 August 2000, (d) 16:00-20:00 LST on 14 September 2000 and (e) 12:00-16:00 LST on 30 May 2001 after the eruption.

オン総量と陽イオン総量がほぼ一致していた。噴火後の 2000 年 9 月の調査において、三宅島火山から直接輸送されてきた気塊 (Fig.16 中の ● 印) には陰イオン総量が陽イオン総量より 200 neq./m^3 以上も高く、最大で 770 neq./m^3 も過剰になった。2001 年 5 月、6 月の調査においても、噴煙に起因する高濃度 SO_4^{2-} 出現時には陰イオン総量が陽イオン総量より過剰になり、最大で 200 neq./m^3 程度に達した。陰イオン総量が陽イオン総量より過剰になる現象は東京湾沿岸地域からの高濃度光化学大気汚染物質の長距離輸送時でもみられた³⁴⁾が、このときの陰イオン過剰量 ($50 \sim 100 \text{ neq./m}^3$) よりかなり大きかった。

陰イオンの主要な成分は SO_4^{2-} であり、特に噴煙に起因する高濃度時にはほとんどが SO_4^{2-} であった。陽イオンの主成分は黄砂の影響を受けたとき

以外は NH_4^+ であった。低濃度時にはほぼ SO_4^{2-} と NH_4^+ の等量濃度が等しい直線付近にあったが、噴煙の影響を受けた高濃度時には SO_4^{2-} が過剰になり、 NH_4HSO_4 の等量濃度直線より過剰になることがあった (Fig.17)。これは硫酸成分中に NH_4HSO_4 や H_2SO_4 (硫酸ミスト) の酸性粒子が存在していたことを示唆している。火山に起因する高濃度時には NH_4^+ に対する SO_4^{2-} の過剰分はほとんど H^+ であると考えられるため、硫酸成分中の酸性成分 ($\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) の割合を推定した。ここで、水溶性成分中の SO_4^{2-} と H^+ の濃度は次によると仮定した。

$$\Sigma [\text{SO}_4^{2-}] = [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] + [\text{NH}_4\text{HSO}_4] + [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (4)$$

$$\Sigma [\text{H}^+] = [\text{NH}_4\text{HSO}_4] + [\text{H}_2\text{SO}_4] \quad (5)$$

各成分の濃度は等量濃度である。計算の結果、2000年9月の火山に起因する高濃度時の硫酸成分は、69～85%もの NH_4HSO_4 や H_2SO_4 の酸性粒子が存在していたと考えられる。また、2001年5月、6月には13～64%の酸性成分が存在していた。

4.5 火山の影響による降水成分の変化

降水中の成分の濃度や組成は、大気中のガスやエアロゾルの水溶性成分の濃度や組成を反映している。 SO_2 の光化学反応により生成した硫酸ミストは、 NO_3^- や Cl^- をエアロゾルからガス相に移行する。放出された HCl や HNO_3 (酸性ガス成分) は乾性⁶⁶⁾ や湿性沈着⁶⁷⁾ 速度が極めて速いため、硫酸とともに降水の酸性化に強く影響する。

噴火前後における降水中の成分組成を Fig.18 に等量濃度で示す。Fig.18 c, d は噴火後において気塊が三宅島を通過してきたときの組成を示す。一方、Fig.18 a, b は噴火前に同じコースを輸送されてきたときの組成を示す。噴火後の降水のイオン総量は、噴火前に比べて10倍または25倍増加した。また、 SO_4^{2-} 濃度は噴火前の40倍以上、 H^+ は20倍以上あり、降水を強く酸性化していた。噴火後の降水 (Fig.18 c, d) の pH はそれぞれ 3.95, 4.09 であり、噴火前の平均値に比べ 1.0 程度低かった。

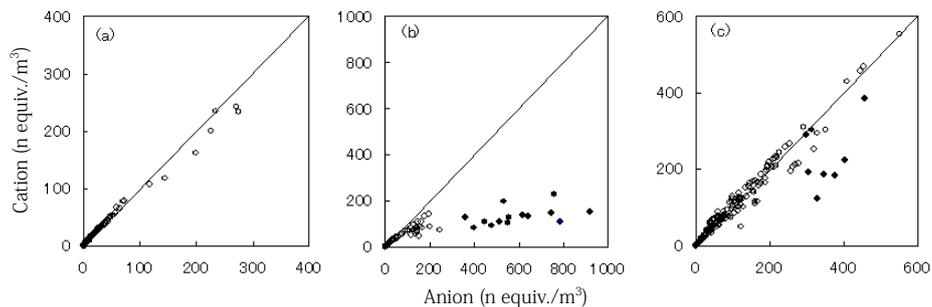


Fig. 16 Relationship between anion and cation at Happo in (a) 13 to 27 September 1999, (b) 4 to 16 September 2000, and (c) 15 May to 11 June 2001. Anion is the sum of Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-} , and cation is the sum of Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} . Filled circles are air masses transported from Miyake volcano from 1600 LST on 13 September to 2400 LST on 15 September 2000, from 0000 LST to 2000 LST on 30 May 2001, and from 0800 LST to 2000 LST on 5 June 2001.

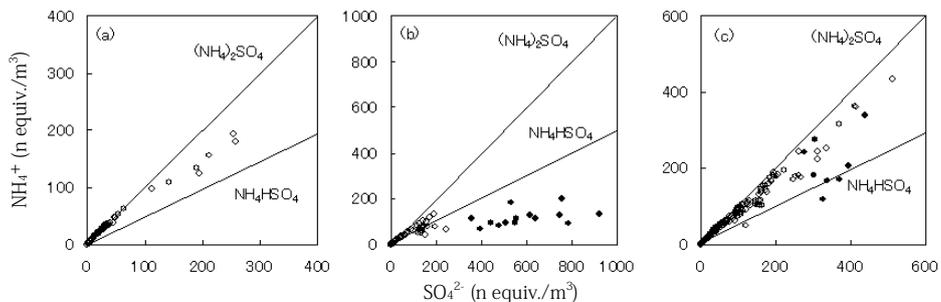


Fig.17 Relationship between SO_4^{2-} and NH_4^+ at Happo in (a) 13-27 September 1999, (b) 4-16 September 2000, and (c) 15 May to 11 June 2001. Solid circles are air masses transported from Miyakejima volcano from 1600 LST on 13 September to 2400 LST on 15 September 2000, from 0000 LST to 2000 LST on 30 May 2001, and from 0800 LST to 2000 LST on 5 June 2001.

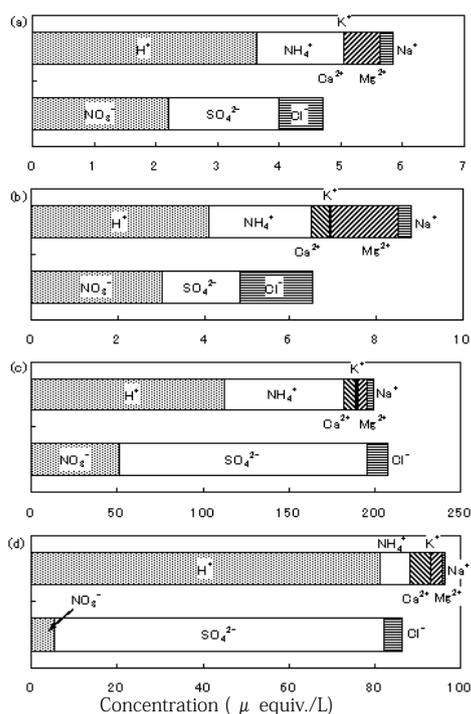


Fig. 18 Compositions of precipitation components at Happo when air mass has passed through near Miyake volcano.

(a) 16:50 LST on 14 September - 9:00 LST on 15 September 1999 and (b) 8:10 LST on 19 September - 9:00 LST on 20 September 1999 before the eruption, and (c) at night on 30 August 2000 and (d) 14:03 LST on 30 May - 9:00 LST on 31 May 2001 after the eruption.

4.6 市街地における三宅島火山ガスの影響

三宅島火山の噴火が始まった2000年度に松本、飯田、諏訪、伊那、大町、木曾においてSO₂1時間値の最高値が環境基準値100ppbを超える高濃度が出現した⁶⁸⁾。また、同年度に飯田、諏訪、伊那において日平均値の最高値が環境基準値40ppbを超えた。これらの高濃度の出現は三宅島に近い県下の南の地域で多くみられた。

長野県下市街地への三宅島火山ガスによる大気や降水への影響、主にSO₂やSO₄²⁻の増加率(寄与率)について検討した。三宅島火山ガスによる寄与率は噴火前の平均値に対し、噴火後の増加分が火山ガスによると仮定すると、次式が成り立つ。

$$\text{寄与率 (\%)} = (\text{Ma} - \text{Mb}) / \text{Ma} \times 100 \quad (6)$$

M: 大気中SO₂濃度, エアロゾル中SO₄²⁻濃度, 降水中SO₄²⁻月間降下量と[NO₃⁻]/[NO₃⁻] (当量濃度比, 以下S/N比)

Ma: 噴火後の平均値

Mb: 噴火前の平均値

なお、火山ガス中のNO₃⁻濃度はSO₄²⁻に比べ極めて低く、比をとることにより、混合や拡散などの気象要因による影響を小さくできる。噴火前において、この比は個々の地域ごとにほぼ一定であり、その変動はSO₄²⁻降下量に比べて小さかった (Fig.20参照)。そのため、火山ガスの影響度の指標として有効であると考えられる⁶⁹⁾。

大気中SO₂濃度の年度平均値をFig.19に示す。いずれの地点においても、噴火前の平均値に比べ噴火後の濃度が増加した。噴火した年度の年間平均寄与率は12~30%であったが、3年後には飯田を除き0~12%に減少した。Fig.19に示した地点以外の諏訪、大町も同様な傾向であったが、伊那と木曾では噴火後の増加傾向はみられなかった⁶⁸⁾。なお、噴火後4年間の平均寄与率は0~23%であり、県下の平均で13%であった。SO₂年平均濃度の寄与率は長野、飯田、諏訪で大きい傾向があったが、寄与率の地域性はみられなかった。

降水のpH、SO₄²⁻月間降下量およびS/N比の年度平均値をFig.20に示す。pHは噴火開始年度(2000年度)およびその翌年に、いずれの都市においても低下(酸性化)がみられたが、2003年度にはほぼ噴火前のレベルに戻った。SO₄²⁻月間降下量およびS/N比はいずれも2000年度と2001年度ですべての都市で増加がみられたが、その後減少し、ほぼ噴火前のレベルに戻った。Fig.20に示した地点以外の諏訪、伊那、軽井沢、木曾においても同様な傾向であった。

噴火した年度の年間平均寄与率はSO₄²⁻月間降下量が24~48%、S/N比が7~44%であったが、3年後にはいずれも0~21%に減少した。なお、噴火後4年間のSO₄²⁻月間降下量による、火山ガスの平均寄与率は8~32%であり、県下の平均は24%であった。また、S/N比による火山ガスの平均寄与率は5~32%、県下の平均は23%であり、SO₄²⁻月間降下量の寄与率とよく一致した。降水のSO₄²⁻月間降下量およびS/N比の寄与率は松本、上田、軽井沢で大きい傾向があり、SO₂濃度の寄与率の大きい都市とは異なっていた。

市街地においても、大気中SO₂濃度と降水のSO₄²⁻月間降下量およびS/N比のいずれも、三宅島の火山ガスの影響がみられたが、大気(4年間の県下平均で13%)に比べ降水(4年間の県下平均

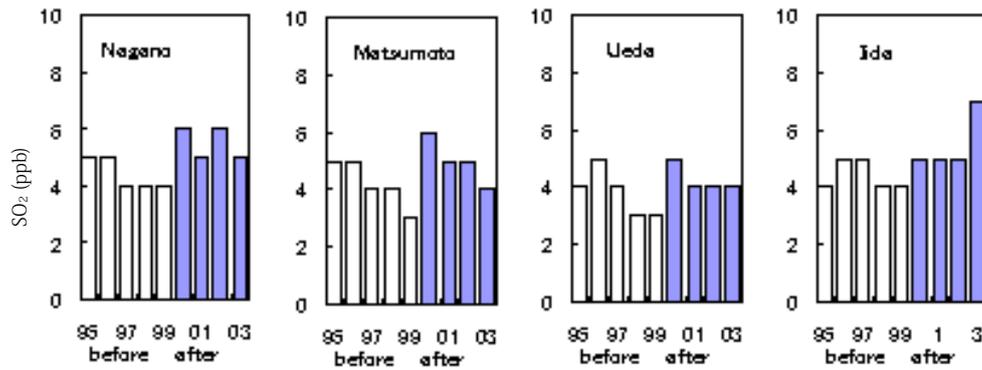


Fig. 19. Effects of Miyakejima volcanic effluents on SO₂.

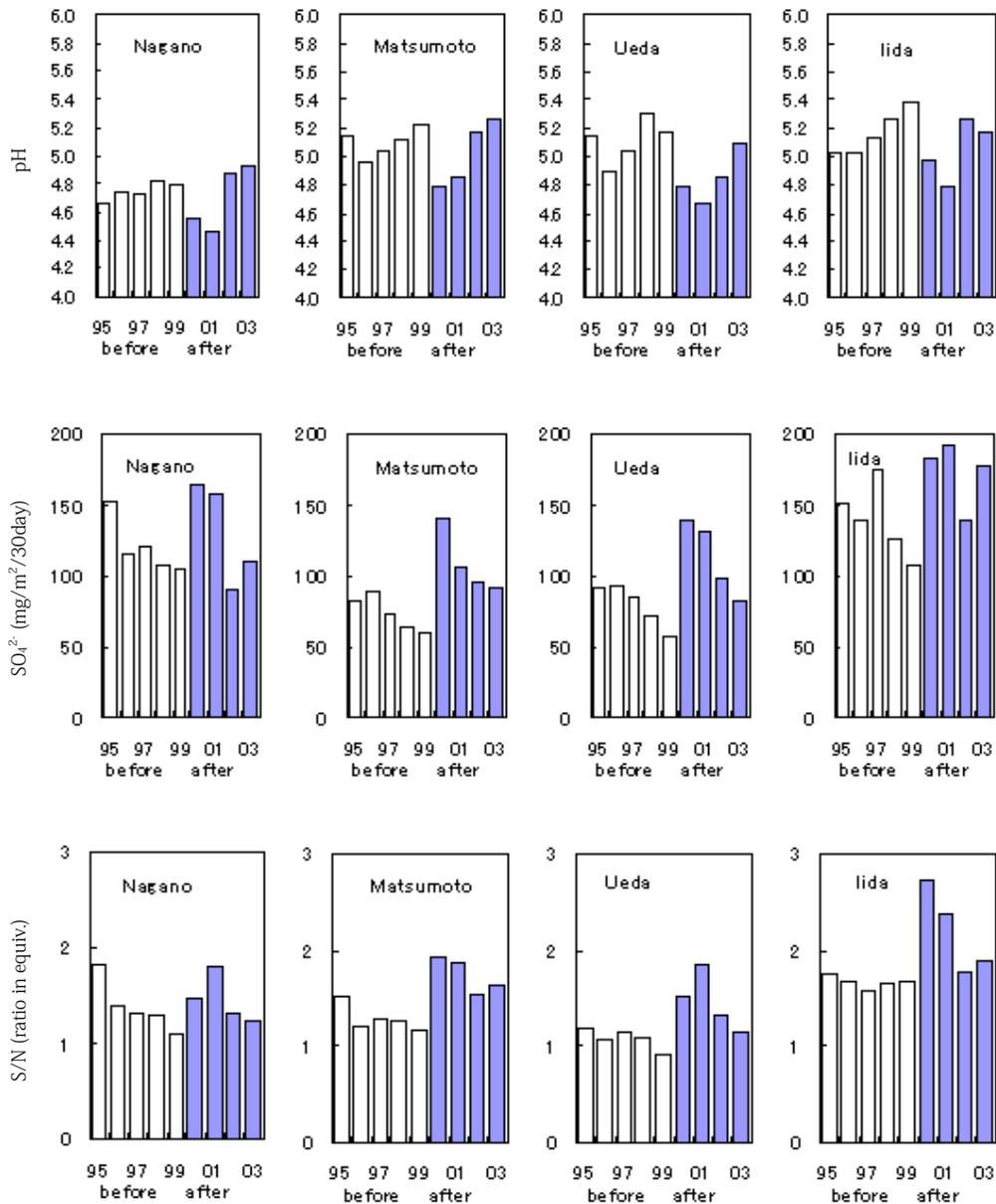


Fig. 20 Effects of Miyakejima volcanic effluents on pH, SO₄²⁻ and S/N ratio in precipitation.

で24%,23%)への影響が大きかった。この理由は、三宅島火山からの火山ガスの放出高度が1000m～3000m(Chino, 2001)と高いため、長野県へ移流してきた火山ガスは上空を通過してしまうことが多いのに対し、降水では上空の SO_4^{2-} を捕集し、降下してくるためと考えられる。

5. 結 語

山岳地域における二次汚染物質、おもに粒子状二次生成物質の挙動(光化学反応)を解析した。また、2000年7月に噴火した三宅島火山ガスの挙動および一般環境への影響を解析した。その結果、次の知見が得られた。

八方尾根におけるSPMの主成分は全期間を通じ SO_4^{2-} であった。その割合はSPM総重量の20%も存在していた。 SO_4^{2-} 濃度は4月～7月に高く、10月～3月に低くなる季節変化を示した。この変化は T-NO_3 とほぼ一致し、八方尾根における SO_4^{2-} は、主に光化学反応により SO_2 が酸化され、輸送されてきたと考えられる。また、バックトラジェクトリーの解析の結果、これらの大気汚染物質は日本国内以外に、大陸からも輸送されてくることが判明した。

SO_2 の SO_4^{2-} への変換割合は高く、5月～7月には0.75以上もあり、長野市街地よりも高かった。これは輸送中に光化学反応により SO_2 の SO_4^{2-} への酸化が進むことが一原因であると考えられる。

エアロゾル中の水溶性成分は陰イオン総量が陽イオン総量より過剰になり、硫酸ミストの存在が確認された。山岳地帯においては光化学反応により生成した SO_4^{2-} の一部が NH_3 などのアルカリ物質で中和されずに、硫酸ミスト(H_2SO_4)や NH_4HSO_4 などの酸性粒子の状態で輸送されてくることが判明した。 SO_4^{2-} 以外に NO_3^- およびOCの一部とシュウ酸の多くが光化学反応により生成したと考えられた。

三宅島火山は2000年7月8日に爆発した。その SO_2 噴出量は爆発直後に6万トン/日以上に達し、中国の人為起源による SO_2 排出量(54,800t/day)とほぼ匹敵し、日本全土の排出量(3,120 t/day)の20倍にも達した。噴火前後の八方尾根における大気および降水中の成分濃度(2カ月平均値)は噴火後大気中の SO_2 , SO_4^{2-} , NH_4^+ はそれぞれ17倍, 3.0倍, 2.1倍増加した。降水中の SO_4^{2-} と NH_4^+ 濃度はそれぞれ6.8倍, 5.5倍増加し、 NO_3^- と Cl^- の増加もみられた。更に H^+ イオン濃度は2.5倍(pH=0.6)増

加した。

三宅島からの高濃度 SO_2 を含む汚染気塊の輸送に伴う、 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ への酸化速度は0.44～1.7%/hr(全平均1.0%/hr)であった。日中に輸送された気塊の時間変化率は、主に夜間に輸送されたものに比べ約2倍大きかった。

SO_2 の光化学反応により生成した硫酸は、まずアンモニアと反応し($\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 生成する。硫酸は過剰に存在するため、 NO_3^- や Cl^- をエアロゾルからガス相に移行し、残りは硫酸ミストとして存在した。放出された HCl や HNO_3 (酸性ガス状成分)は乾性や湿性沈着速度が極めて速いため、硫酸とともに降水の酸性化に強く影響する。なお、この現象は多成分ガス-エアロゾル化学平衡モデルによって実証された。

三宅島火山ガスは一般環境の大気や降水にも影響した。市街地における大気中 SO_2 濃度は伊那と木曾を除き、いずれの地点においても、噴火前の平均値に比べ噴火直後の濃度が増加した。噴火した年度の伊那と木曾を除く年間平均寄与率は12～30%であったが、その後減少し、ほとんどの地点で3年後の2003年度には噴火前のレベルに戻った。降水中の SO_4^{2-} による寄与率は、噴火した年度の年間平均寄与率は SO_4^{2-} 月間降水量が24～48%, S/N比が7～44%であり、全地点でpHの低下がみられた。しかし、3年後の寄与率はいずれも0～21%に減少した。

山岳地域へは国内外から汚染物質が長距離輸送されてくる。この輸送中に SO_2 などの一次汚染物質は光化学反応により SO_4^{2-} など二次生成物質に変質する。特に火山ガス中で二次生成される酸性成分により大気環境や降水が酸性化されることが明らかになった。

謝 辞

本研究の一部は環境庁地球環境研究総合推進費、財団法人住友財団(環境研究研究費)および文部科学省科学研究費特定領域研究「微粒子の環境影響」の助成の下に行われた。本研究を進めるにあたり、終始ご援助、ご指導をいただきました京都大学防災研究所の植田洋匡教授(現(財)日本環境衛生センター、酸性雨研究センター所長)に深く感謝申し上げます。国立環境研究所の溝口次夫総合研究官(現仏教大学教授)、同所大気圏環境研究領域の村野健

太郎大気化学研究室長にご指導をいただきました。京都大学防災研究所の梶野瑞王博士に多成分ガス-エアロゾル化学平衡モデルの計算をお願いしました。また、当所の大気部（現環境保全部、循環型社会部）の皆様が試料採取、分析に協力をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

八方尾根における調査にあたり、観測者と機材の運搬などにご協力いただいた白馬観光開発（株）、八方尾根開発（株）および八方池山荘の皆様へ深く感謝申し上げます。

環境省国設八方尾根酸性雨測定所の測定（O₃, SO₂, PM10, 降水）データを使用した。また、トラジェクトリーの計算には、国立環境研究所地球環境研究センターの「対流圏モニタリングデータ評価のための支援システム CGER-GMET」を利用した。関係機関に深謝いたします。

文 献

- 1) 植田洋匡 (1988) 大気汚染長距離輸送時のエアロゾルの挙動, エアロゾル研究, **3**, 178-186.
- 2) 文部省科学研究費特別研究 (1986) 内陸域における大気汚染の動態, 「環境科学」研究報告, B280-R11-2.
- 3) 文部省科学研究費特別研究 (1987) 沿岸域から内陸域にいたる広域大気汚染に関する研究, 「環境科学」研究報告, B307-R11-2.
- 4) 国立環境研究所 (1991) 雲物理過程を伴う列島規模大気汚染に関する研究, 国立環境研究所特別研究報告, SR-7-91.
- 5) 栗田秀實 (1987) 傾度風が弱い場合の東京湾地域から中部山岳地域への大気汚染物質の長距離輸送 (I), 全国公害研会誌, **12**, 55-65 (1987); 同 (II), **12**, 108-116.
- 6) 薩摩林光, 笹井春雄, 栗田秀實, 植田洋匡 (1986) 長距離輸送時における炭化水素成分の特徴とその光化学反応, 大気汚染学会誌, **21**, 226-235.
- 7) Satsumabayashi, H., Kurita, H., Chang, Y.-S., Carmichael, G.R. and Ueda, H. (1992) Diurnal variation of OH radical and hydrocarbons in a polluted air mass during long-range transport in central Japan, *Atmospheric Environment*, **26A**, 2835-2844.
- 8) 薩摩林光, 笹井春雄, 栗田秀實, 植田洋匡 (1988) 大気汚染物質長距離輸送時の低級脂肪酸の挙動, 大気汚染学会誌, **23**, 115-122.
- 9) Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y. and Ueda, H. (1989) Mono- and di-carboxylic acids under long-range transport of air pollution in central Japan, *Tellus*, **41B**, 219-229.
- 10) Satsumabayashi, H., Kurita, H., Chang, Y.-S., Carmichael, G.R. and Ueda, H. (1995) Photochemical formations of lower aldehydes and lower fatty acids under long-range transport in central Japan, *Atmospheric Environment*, **29**, 255-266.
- 11) 薩摩林光, 栗田秀實, 水庫英喜, 横内陽子, 植田洋匡 (1989) 大気汚染物質長距離輸送時のジカルボン酸の挙動, 大気汚染学会誌, **24**, 264-269.
- 12) 薩摩林光, 山崎雄一郎, 栗田秀實, 横内陽子, 植田洋匡 (1991) 大気汚染物質長距離輸送時における粒子状有機物質の人為起源, 自然起源および一次排出, 二次生成の寄与, 日本化学会誌, 868-872.
- 13) Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y. and Ueda, H. (1990) Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long-range transport in central Japan, *Atmospheric Environment*, **24A**, 1443-1450.
- 14) 環境省 (1990) 酸性雨等調査マニュアル.
- 15) 藤田慎一 (1986) 地上オキシダント濃度に及ぼすバックグランドオゾンの影響 (2) - 関東内陸地域におけるバックグランドオゾンの濃度変動特性 -, 大気汚染学会誌, **21**, 486-495.
- 16) 福崎紀夫 (1986) 新潟地域における春季高濃度オキシダントの原因, 大気汚染学会誌, **21**, 296-304.
- 17) 栗田秀實, 内田英夫, 光本茂記, 植田洋匡, 溝口次夫 (1989) 中部山岳地域におけるバックグランドオゾン濃度, 国立公害研究所研究報告, 第 123 号, 145-163.
- 18) 鶴野伊津志, 若松伸司, 植田洋匡, 村野健太郎, 酒巻史郎, 栗田秀實, 薩摩林光, 實来俊一 (1997) 春季の移動性高気圧通過時の九州地域での二次汚染物質と火山性 SO₂ の挙動, 大気環境学会誌, **32**, 404-424.
- 19) 姜錫在, 植田洋匡 (1997) 東アジアの大気汚染物質越境長距離輸送に関する数値研究, 化学工学論文集, **23**, 346-355.
- 20) Kang, S.J., Sha, W. and Ueda, H. (1997) Long-range

- transport of air pollutants in the east Asia, Proc. of 3rd Int. Joint Seminar on the Regional Deposition Processes in the Atmosphere, pp.131-140.
- 21) Kitada, T., Nishizawa, M and Kondo, Y. (1997) Long-range transport of NO_x, SO_x and O₃ over east Asia and the western Pacific Ocean in winter season - a numerical analysis-, Air Pollution Modelling and its Application XII, Plenum Pub. Co., pp.191.
- 22) 薩摩林光, 佐々木一敏, 鹿角孝男, 鹿野正明, 太田宗康, 西沢宏, 村野健太郎, 向井人史, 畠山史郎, 植田洋匡 (1999) 秋季および初春の中部山岳地域における大気中酸性, 酸化性物質の挙動, 大気環境学会誌, **33**, 284-296.
- 23) 長野県生活環境部 (1993) 平成4年度大気汚染等測定結果.
- 24) 環境庁大気保全局大気規制課 (1993) 平成4年度一般環境大気測定局測定結果報告, pp.80, pp.536.
- 25) 角皆静夫 (1972) 雨水の分析, 講談社, pp.67.
- 26) 薩摩林光, 鹿角孝男, 佐々木一敏, 鹿野正明, 村野健太郎, 植田洋匡 (1993) 中部山岳地域および都市における大気中粒子状物質 一粒子状物質濃度の経月変化と組成の特徴一, 長野県衛生公害研究所研究報告, **16**, 8-15.
- 27) 薩摩林光, 佐々木一敏, 鹿角孝男, 鹿野正明, 太田宗康, 栗田秀實, 村野健太郎, 畠山史郎, 烏谷隆, 植田洋匡 (1998) 中部山岳地域における粒子状二次汚染物質の挙動, 大気環境学会誌, **33**, 284-296 .
- 28) 薩摩林光, 植田洋匡 (1996) 大気汚染物質長距離輸送時の光化学反応による有機物質の生成と消滅 (I), 全国公害研会誌, **21**, 2-15; 同 (II), **21**, 58-66.
- 29) Hayashida-Amano, S., Sasano, Y. and Iikura, Y. (1991) Volcanic disturbance in the stratospheric aerosol layer over Tsukuba, Japan observed by the National Institute for Environmental Studies lidar from 1982 through 1986, *J. Geophys. Res.*, **96**, 15469-15478.
- 30) 畠山史郎編 (1991) '91 IGAC/APARE/PEACAMPOT 「東アジアにおける酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究」航空機・地上観測データ集, 国立環境研究所.
- 31) 畠山史郎編 (1992) '92 IGAC/APARE/PEACAMPOT 「東アジアにおける酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究」航空機・地上観測データ集, 国立環境研究所.
- 32) 畠山史郎編 (1993) '93 IGAC/APARE/PEACAMPOT 「東アジアにおける酸性・酸化性物質の動態解明に関する研究」航空機・地上観測データ集, 国立環境研究所.
- 33) 佐々木一敏, 栗田秀實, 村野健太郎, 水落元之, 植田洋匡 (1986) 大気汚染物質の長距離輸送時における硫酸塩, 硝酸塩等の挙動, 大気汚染学会誌, **21**, 216-225.
- 34) Sasaki, K., Kurita, H., Chang, Y. -S., Carmichael, G. R., Murano, K. and Ueda, H. (1988) Behavior of sulfate, nitrate and other pollutants in the long-range transport of air pollution, *Atmospheric Environment*, **22**, 1301-1308.
- 35) Stevens, R.K., Dzubay, T.G., Shaw, Jr. R.W., McClenny, W.A., Lewis, C.W. and Wilson, W.E. (1980) Characterization of the aerosol in the Great Smoky mountains, *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 1491-1498.
- 36) Mukai, H., Ambe, Y., Shibata, K., Muku, T., Takeshita, K., Fukuma, T., Takahashi, J. and Mizota, S. (1990) Long-term variation of chemical composition of atmospheric aerosol on the Oki islands in the Sea of Japan, *Atmospheric Environment*, **24A**, 1379-1390.
- 37) 森淳子, 宇都宮彬, 鶴野伊津志, 若松信司, 大原利真 (1997) 九州北部地域におけるエアロゾル濃度の変動と高濃度エピソードの解析, 大気環境学会誌, **32**, 73 ~ 89.
- 38) 本間克典他 (1986) エアロゾル中の炭素成分分析法の精度等に関する調査, 大気汚染研究協会.
- 39) 芳住邦雄, 渡辺武春, 石井康一郎, 吉岡秀俊, 朝来野国彦, 田村健夫, 菅道彦, 吉野昇 (1989) 東京都における粒子状物質へのリセプターモデルによる発生源寄与の評価, 東京都環境科学研究所年報, 3-10.
- 40) 鹿角孝男, 薩摩林光, 佐々木一敏, 鹿野正明, 太田宗康, 畠山史郎, 村野健太郎 (1996) 八方尾根および長野市における浮遊粒子状物質と酸性降下物の特性, 大気環境学会誌, **31**, 282-291.
- 41) 秋山薫, 吉岡秀俊, 芳住邦雄, 渡辺武春, 朝来野国彦 (1990) 東京都内における浮遊粒子状物質中の炭素成分の粒径分布, 東京都環境科学研究所年報, 63-77.
- 42) 新井久雄, 白砂裕一郎 (1991) 横浜市における

- 浮遊粒子状物質中の各種発生源寄与の推計, 横浜市公害研究所報, 15, 183-187.
- 43) 山下敬則, 瀧義明, 小林幸広, 本多雅幸, 森淳子, 小林茂, 開泰二, 平山文俊, 豊村敬郎 (1991) 雲仙普賢岳噴火が山麓の大気質・水質へ及ぼした影響調査, 長崎県衛生公害研究所報, **34**, 17-35.
- 44) 宝来俊一, 西原充貴, 右田譲 (1993) 桜島火山灰の物理的・化学的性状, 鹿児島県環境センター所報, **9**, 73-78.
- 45) 木下紀正 (1998) 火山ガスと噴煙の大気拡散解析, 文部省科学研究費補助金 (基盤研究 C2) 研究成果報告書, pp.2-7.
- 46) 森淳子, 鷗野伊津志, 若松信司, 村野健太郎 (1999) 雲仙野岳で観測された SO₂ とエアロゾル組成, 大気環境学会誌, **34**, 176-191.
- 47) 水野建樹, 田中ちえ, 藤村満 (1996) 関東平野で観測された粒子状硫黄濃度の事例解析—桜島からの長距離輸送の影響—, 大気環境学会誌, **31**, 20-29.
- 48) Kinoshita, K. (1996) Observation of flow and dispersion of volcanic clouds from Mt. Sakurajima, *Atmospheric Environment*, **30**, 2831-2837.
- 49) Huebert, B. J., Phillips, C. A., Zhuang, L., Kjellstrom, E., Rodhe, H., Feichter, J. and Land, C. (2001) Long-term measurements of free-tropospheric sulfate at Mauna Loa: Comparison with global model simulations, *J. Geophys. Res.*, **106**, 5479-5492.
- 50) Bluth, G. J. S., Schnetzler, C. C., Krueger, A. J. and Walter, L. S. (1993) The contribution of explosive volcanism to global atmospheric sulphur dioxide concentrations, *Nature*, **366**, 327-329.
- 51) Bluth, G. J. S., Rose, W. I., Sprod, I. E. and Krueger, A. J. (1997) Stratospheric loading of sulfur from explosive volcanic eruptions, *J. Geology*, **105**, 671-683.
- 52) Gandrud, B. W. and Lazrus, A. L. (1981) Filter measurements of stratospheric sulfate and chloride in the eruption plume of Mount St. Helens, *Science*, **211**, 826-827.
- 53) Tie, X. and Hess, P. (1997) Ozone mass exchange between the stratosphere and troposphere for background and volcanic sulfate aerosol conditions, *J. Geophys. Res.*, **102**, 25,487-25,500.
- 54) Berrensheim, H. and Jaeschke, W. (1983) The contribution of volcanoes to the global atmospheric sulfur budget, *J. Geophys. Res.*, **88**, 3732-3740.
- 55) Stoiber, R. E., Williams, S. N. and Huebert, B. (1987) Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **33**, 1-8.
- 56) 気象庁 (火山情報) ホームページ (2006) <http://www.jma.go.jp/jp/volcano/>.
- 57) Klimont, Z., Cofala, J., Sch, W., Amann, M., Streets, D. G., Ichikawa, Y. and Fujita, S. (2001) Projection of SO₂, NO_x, NH₃ and VOC emissions in East Asia up to 2030, *Water, Air and Soil Pollution* **130**, 193-198.
- 58) Kannari, A., Baba, T., Ueda, H., Tonooka, Y. and Matsuda, K. (2001) Development of multi-pollutant emissions inventory in Japan, *Proc. of 7th International Joint Seminar on the Regional Deposition Processes in the Atmosphere*, pp. 136-141, Nat. Inst. for Environ. Studies, Tsukuba.
- 59) An, J., Ueda, H., Matsuda, K., Hasome, H. and Iwata, H. (2003) Simulated impacts of SO₂ emissions from the Miyake Volcano on concentration and deposition of sulfur oxides in September and October of 2000, *Atmospheric Environment*, **37**, 3039-3046.
- 60) Satsumabayashi, H., Kawamura, M., Katsuno, T., Futaki, K., Murano, K., Carmichael, G.R., Kajino, M., Horiguchi, M. and Ueda, H. (2004) Effects of Miyake volcanic effluents on airborne particles and precipitation in central Japan, *J. Geophysical Research*, **109**, D19202.
- 61) Kim, Y. P., Seinfeld, J. H. and Sexena, P. (1993a) Atmospheric gas-aerosol equilibrium: I. Thermodynamic model, *Aerosol Sci. Technol.*, **19**, 157-181.
- 62) Kim, Y. P., Seinfeld, J. H. and Sexena, P. (1993b) Atmospheric gas-aerosol equilibrium: II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods, *Aerosol Sci. Technol.*, **19**, 182-198.
- 63) Kim, Y. P., and Seinfeld, J. H. (1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal elements Ca²⁺, K⁺, and Mg²⁺, *Aerosol Sci. Technol.*, **22**, 93-110.
- 64) Ueda, H., Takemoto, T., Kim, Y. -P. and Sha, W. (2000) Behavior of volatile inorganic components

- in urban aerosols, *Atmospheric Environment*, 34, 353-361.
- 65) Kajino, M., Ueda, H., Satsumabayashi, H. and Han, Z. (2005) Increase in nitrate and chloride deposition in East Asia due to increased sulfate associated with the eruption of the Miyakejima Volcano, *J. Geophysical Research*, 110, D18203.
- 66) Hauglustaine, D. A., Granier, C., Brasseur, G. P. and Megie, G. (1994) The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system, *J. Geophys. Res.*, 99, 1173-1186.
- 67) Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*. pp.34 (John Wiley & Sons, Inc., New York).
- 68) 薩摩林光, 中込和徳, 川村寛, 梶野瑞王, 植田洋匡 (2006) 三宅島火山ガスによる長野県の大気および降水への影響, 長野県環境保全研究所研究報告, 2, 29-36.
- 69) 岡田拓也 (2003) 三宅島火山ガスのつくばにおける大気および降水中の硫黄酸化物濃度への影響, 筑波大学大学院環境科学研究科, 平成14年度修士(環境科学)学位論文.

Behavior of airborne acidic and oxidative components in the central mountainous area, Japan: long-range transport of the airborne particulate secondary pollutants from continental Asia and effects of Miyakejima volcanic effluents on airborne particles and precipitation

Hikaru SATSUMABAYASHI

*Nagano Environmental Conservation Research Institute, Environmental Conservation Division,
1978 Komemura, Amori, Nagano, 380-0944, Japan.*

Abstract

The air at Happo at an altitude of 1850 m in the central mountainous region is considered to be representative of air quality in the lower free atmosphere in far-eastern Asia. The behavior of airborne acidic and oxidative components in a mountainous area was investigated. A special attention was paid on the seasonal and diurnal variations of the secondary particulate. The sampling site was Happo in the central mountainous region of Japan.

Sulfate was the most abundant particulate and accounted for 20% of the suspended particulate matter (SPM), followed by organic carbon (OC, 8%), NH_4^+ (5%) and elemental carbon (EC, 4%). The concentrations of SO_4^{2-} were much higher from April to July than those from October to March, and these variations were similar to those of ozone, suggesting that almost all of the SO_4^{2-} was produced by the photo-oxidation of SO_2 and transported long distances. The ion balance between cations (NH_4^+ , Na^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) and anions (SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^-) tended toward anion excess, and equivalent concentrations of SO_4^{2-} were much higher than those of NH_4^+ . These results suggest that a portion of the SO_4^{2-} existed in the form of acidic aerosols such as H_2SO_4 and NH_4HSO_4 . Backward trajectory analysis suggested that the air pollutants in this mountainous area were transported not only from other regions of Japan, but also from continental Asia. Seasonal variations of T- NO_3 (total nitrate in gaseous and particulate matter), OC and oxalic acid concentrations were similar to those of ozone and SO_4^{2-} and the correlation coefficients with SO_4^{2-} were positive. These findings suggest that those components were produced by photochemical reactions.

Miyakejima volcano, which is located in the northwest Pacific Ocean and 200 km south of the Tokyo Metropolitan area, began to erupt on 8 July 2000. Its SO_2 emission amounted to a maximum 6×10^4 ton/day, which was about the same level as the anthropogenic emission of China (54,800 ton/day) and twenty times larger than that of Japan (3,120 ton/day). When the volcanic plume was transported directly, the concentrations of SO_2 and aerosol SO_4^{2-} increased simultaneously and reached maxima of 200 and $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. During their transportation, SO_2 was converted to SO_4^{2-} . The conversion rate was 1.0%/hr on average and was about two times faster in the daytime than at night. In contrast, aerosol concentrations of NO_3^- and Cl^- decreased under the influence of volcanic effluents. This was caused by the excess amount of SO_4^{2-} formation. That is, the produced SO_4^{2-} at first exhausted gaseous ammonia to form $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aerosol and then, driving out NO_3^- and Cl^- , it took their place in the aerosol and sometimes existed as sulfuric acid mist after exhausting ammonia. It made the aerosol acidic; that is, pH values in the aerosol were less than 1, and sulfate was partitioned into SO_4^{2-} and HSO_4^- . These facts were explained successfully by a multicomponent gas-aerosol equilibrium. The expelled HNO_3 and HCl might be deposited more intensively both by wet and dry deposition processes and might accelerate the environmental acidification in addition to the acidification by volcanic sulfate.

Key words: photochemical reaction, air pollution, aerosol, precipitation, sulfate, volcanic effects, Miyakejima, long-range transport, mountainous area