

第10回助成研究ワークショップ

酸性雨・霧

開催日時：1995/12/5(火)9:45～17:00

会場：全共連ビル大会議室

主催：財団法人 日本生命財団

協賛：財団法人 ニッセイ緑の財団

プログラム

9:45	開会挨拶	日本生命財団
	コーディネーター	桜美林大学国際学部 教授 大喜多敏一
9:50	報告	
	「母材の異なる土壌で成育させた樹木の成長に対する酸性雨の影響に関する研究」	
	'92・'93助成	東京農工大学農学部 教授 戸塚 績
10:40	「酸性霧・酸性雨の形成と森林の生育に及ぼす影響の調査」	
	'93助成	名古屋大学大気水圏科学研究所 助教授 石坂 隆
11:30	「釧路における酸性霧の発生機構と湿原生態系への影響の研究」	
	'92助成	北海道教育大学教育学部 教授 西尾 文彦
12:20	昼食休憩 (50分)	
13:10	「酸性雨・酸性霧の生成機構と原因物質の発生源に関する研究」	
	'91・'92助成	名古屋大学大学院人間情報学研究所 助手 永峰康一郎
14:00	「東アジア圏における大気汚染物質の長距離移流に関する研究」	
	—樹氷に含まれる酸性物質およびアルカリ性物質の起源—	
	'93・'94助成	福岡県保健環境研究所 専門研究員 永淵 修
14:50	休憩 (10分)	
15:00	総合討論	
	コーディネーター	桜美林大学国際学部 教授 大喜多敏一
	コメンテーター	国立環境研究所酸性雨研究チーム総合研究官 佐竹 研一
17:00	閉会	

<コーディネーター>

大喜多 敏一 (おおきた としいち) 桜美林大学国際学部 教授 (学部長)

(略 歴) 1926年生まれ。東北大学理学部物理学科卒業。

東北大学理学部助手、北海道学芸大学助教授、国立公衆衛生院地域環境衛生学部長、北海道大学工学部教授、国立公害研究所大気環境部長を経て、1987年より現職。

(専 攻) 大気化学、気象学 (雲物理学)、大気汚染、環境科学。

(所属学会) 大気環境学会、日本気象学会、日本エアロブル学会、米国化学会、米国気象学会、米国大気汚染廃棄物学会、環境科学会、砂漠学会。

(著 書) 「大気汚染」(総合科学出版)、「微量ガス・悪臭の分析」(講談社)、

「大気汚染の科学、大気中の微量ガスおよび粒子状物質の動態」(東京大学出版会)、

「大気汚染の現象と解析、酸性雨」(産業科学図書)、「大気保全学」(産業科学図書)、「酸性雨(I)、(II)」(気象研究ノート、日本気象学会)

母材の異なる土壌で育成させた樹木の成長に対する酸性雨の影響に関する研究

戸塚 績 (とつか つむぐ) 東京農工大学農学部 教授

(略 歴) 1933年生まれ。東京教育大学理学部生物学科卒業、東京大学大学院修了、
東京大学理学部助手、国立公害研究所陸生生物生態研究室長を経て、1986年より現職

(専 攻) 植物生態学

(所属学会) 大気環境学会、日本生態学会、日本植物学会、日本生物環境調節学会、アメリカ農学会

(著 書) 「地球環境工学ハンドブック (共著)」(オーム社)

「地球環境と自然保護 (共著)」(培風館)

「酸性雨の科学と対策 (共著)」(丸善)

1. 研究の背景と目的

我が国では、関東・甲信や関西・瀬戸内地方のスギ、神奈川県大山や福岡県宝満山のモミ、群馬県赤城山のシラカンバなどの衰退が問題となっている。それらの衰退には、酸性雨や酸性霧などの酸性降下物が関与している可能性が指摘されているが、現在の所原因は特定されていない。これまでに報告された人工酸性雨暴露実験の結果によると、スギの場合には2.5より低いpHによって可視障害発現や成長低下が引き起こされると考えられる。モミ苗では、pH3.0以上の人工酸性雨の暴露によって成長が低下することが報告されている。

一方、土壌が異なると、酸性物質に対する土壌緩衝能も異なることが知られている。又、酸性雨などの酸性降下物に対する樹木の成長反応は、土壌の種類により異なることが報告されている。

本研究では、針葉樹のスギとウラジロモミおよび落葉広葉樹のシラカンバを、母材の異なる3種類の土壌で育成させて、それらの成長に対する酸性雨の影響を試験するとともに、同一の土壌種を用いてこれら3種の樹木の成長およびガス交換速度に対する酸性雨の影響を試験した。

2. 研究の方法

供試土壌として、火山灰を母材とする黒ボク土、花崗岩を母材とする褐色森林土、非固結堆積岩を母材とする赤黄色土の3種類の土壌を用いた。植物材料として、スギ2年生苗、ウラジロモミ7年生苗、およびシラカンバ1年生苗を各供試土壌を詰めたポットに植栽後、人工酸性雨装置を装備したガラス温室内に配置し、pH5.6、4.0、3.0および2.0の人工酸性雨を、20mm/回、3回/週の割合で1994年5月9日から20週間にわたり合計1100mmを散布した。同年7月17日(10週間後)と実験終了時の10月3日に、各処理区の苗をサンプリングし、器官別の乾重量を測定した。

なお、実験終了時に土壌分析を行った。

3. 結果と考察

いずれの樹種でも、pH2.0区において葉面に褐色の可視障害が発現し、シラカンバとウラジロモミでは暴露回数の増加に伴って落葉が引き起こされたが、スギでは認められなかった。

実験終了時における各樹種の器官別および個体乾重量を図1に示した。

シラカンバの各器官および個体乾重量は、pH2.0区において他のpH区に比べて顕著に減少した。一方、pH3.0以上の処理区では、乾重量は、褐色森林土と赤黄色土では雨水pHの低下に伴って増加する傾向を示したのに対して、黒ボク土ではpH低下に伴う変化は認められなかった。ウラジロモミの乾重量は、pH

低下に伴って減少する傾向を示したが、減少の程度に土壤の違いによる差異はほとんどなく、酸性雨による成長低下に植物体地上部への直接影響が大きく寄与したことが示唆された。スギのpH2.0区では、いずれの土壤においても、他のPH区に比べて、地上部乾重量は増加したが、根乾重量は減少した。しかしながら、pH2.0区の個体乾重量は、褐色森林土と赤黄色土ではpH5.6区に比べて有意に増加したのに対して、黒ボク土では他のpH区との差異はなかった。また、pH3.0以上の処理区では、褐色森林土と赤黄色土では各器官および個体乾重量がpHの低下に伴って増加する傾向を示したのに対して、黒ボク土では乾重量の差異は認められなかった。

スギおよびシラカンバのpH3.0以上の処理区の個体乾重量と土壤の水溶性Ca濃度との間には高い相関が認められ、両樹種の成長促進には、土壤への酸の負荷により、溶出した栄養塩基類が関与した可能性が考えられる。従って、土壤の違いによる樹木の酸性雨に対する成長反応の差異を検討する際、酸の負荷により土壤溶液中に溶出する陽イオン類の影響を考慮する必要がある。

実験終了時における3種の土壤のpH (H20) と個体乾重量 (対照区の値に対する%) との関係を図2に示した。土壤pH4.0ではウラジロモミとシラカンバの個体乾重量が著しく抑制されている。これは土壤中水溶性AI濃度が土壤pH<4.5で顕著に増大することと、両樹種がスギに比べてAI耐性が低いためと判断された (図3)。以上に述べた3種の樹木の成育反応が比較的同様な結果を示した黒ボク土を用いて、上記と同様な酸性雨処理実験を行い、乾物成長とガス交換速度に対する人工酸性雨の影響を試験した。

スギ2年生苗、ウラジロモミ6年生苗およびシラカンバの1年生苗を、黒ボク土をつめた鉢に移植し、人工酸性雨散布装置を設置したガラス温室内で、20週間にわたり、pH4.0、3.0および2.0の人工酸性雨と純水 (pH5.6) を1週間に3回、1回に8時間 (18-20mm/回)、合計1100mm (1鉢当り) を散布した。

pH2.0区では、前期の実験と同様にいずれの樹種においても、葉に可視障害が発現したが、他の処理区では可視障害は全く観察されなかった。実験終了時では、いずれの樹種においても、pH2.0区の個体乾重量は対照区 (pH5.6) の値に比べて低下した。ウラジロモミでは、pH3.0以下の処理区の個体重量が対照区に比べて低下した。

個体乾重量について成長解析を行った結果、pH、2.0区におけるスギおよびシラカンバ苗の相対成長率 (RGR) と純同化率 (NAR) は他の処理区の値に比べて低下した。これに対して、ウラジロモミ苗のRGRおよびNARは処理した雨水pHの低下に伴って低下した。一方、ガス交換速度を実験終了時に測定した結果、pH2.0区における暗呼吸速度は対照区の値に比べて増加したが、純光合成速度はpH2.0区においてシラカンバで有意に低下した以外、他の樹種ではいずれの処理区でも有意な低下は認められなかった。

以上の結果から、ウラジロモミはスギやシラカンバに比べて、成長を指標とした場合、酸性雨に対する感受性の高い樹種であることが明らかになった。

酸性霧・酸性雨の形成と森林の生育に及ぼす影響の調査

石坂 隆 (いしざか ゆたか) 名古屋大学大気水圏科学研究所 助教授

(略 歴) 1942年生まれ。名古屋大学大学院博士課程中途退学。名古屋大学理学部助手、名古屋大学水圏科学研究所助手、名古屋大学水圏科学研究所助教授を経て、1993年より現職

(専 攻) 大気物理学

(所属学会) 日本気象学会、大気環境学会

(著 書) 「黄砂 (分担執筆)」(古今書院)、

1. 研究目的

近年、我が国でも、大気汚染物質の広域化に伴い、酸性霧・雨が都市や工場から遠く離れた山岳などでも観測されると共に、森林の立ち枯れ現象が見られつつある。本研究では、大気汚染物質を含む酸性霧・雨と森林の立ち枯れ現象との因果関係を探ることを目的とし、中部山岳乗鞍岳周辺をテストフィールドとして、大気汚染物質の存在状態、酸性霧・雨の発生状況そして植生調査、樹木生理の酸性物質による影響などを調べた。

2. 大気質の特性と酸性霧・雨の出現状況

(1) 微量気体の観測

東大宇宙線研究所乗鞍観測所(海拔高度2,770m)で夏季 SO_2 ・NO・ NO_2 ・ O_3 ・ H_2O_2 (過酸化水素)・ROOH(有機過酸化物)濃度などを観測した。その結果、晴天日の早朝、日射の増加と共に谷風が吹き出した6時過ぎから、 NO_2 と SO_2 濃度が増加し始めた。 NO_2 は最大約12PPb、 SO_2 は約1.0ppbにも達することが見いだされた。また、ROOHも日中増加し、約0.5PPbに達していた。一方、 O_3 も日中 NO_2 や SO_2 の増加と共に僅かに増加する傾向があるものの、日変動としては H_2O_2 (日中:約0.5PPb、夜間:2ppb)と同じように夜間増加する(日中:約40ppb、夜間:約50ppb)ことが見いだされた。NOはほとんど検出されなかった。これはNOが発生源から乗鞍岳まで運ばれる過程で NO_2 や HNO_3 に変換するためであると推定される。さらに、現地で大気をガスクロマトグラフで分析した結果、ガソリン自動車の排ガスに由来するベンゼン・トルエン・キシレンなども日中増加することが見いだされた。 SO_2 ・ NO_2 ・ O_3 ・芳香族炭化水素などが日中下層からの気流の流入によって増加したことは、都市や工業地帯の汚染物質が乗鞍岳山頂付近まで運ばれていることを強く示している。

(2) 霧水の酸性状態

霧水のpH値を自動測定装置などで測定した結果、PH4以下の霧水が長時間、頻繁に観測された。霧水のpH値は霧粒の粒径によって異なり、一般に粒径が小さいもの程低く、数 μm の霧粒では1.6程度に達するものもあった。なお、雨水のpH値は5~7台で、霧水と比べかなり高かった。

(3) 霧水の化学組成

霧水の化学組成は主に SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 H^+ 、 NH_4^+ から成り、 SO_4^{2-} と NO_3^- へ特に SO_4^{2-} が霧水の酸性化に重要な役割を果たしていることが見いだされた。粒径別に測定すると、霧粒の粒径が小さい程、一般に SO_4^{2-} と NO_3^- などの濃度は高かった。また、霧水中の亜硫酸イオンを SO_4^{2-} 、 H_2O_2 と同時に測定したところ、 H_2O_2 濃度が高いためか、ほとんど検出されなかった。また、霧水中におけるギ酸、酢酸と蔞酸も測定したところ、かなりの量存在することが見いだされた。

(4) 霧水の酸性化過程と硫黄の起源

霧の形成前後における個々のエアロゾル粒子及び霧粒残渣の性状を試薬薄膜法を用いて電子顕微鏡で調べた。その結果、酸性霧粒は① $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ などの酸性物質の霧粒核としての捕捉、② HNO_3 の霧粒への溶解、③ SO_2 の霧粒内での液相酸化などの過程で形成されることが推定された。また、霧水中の SO_4^{2-} の起源を推定するため、霧水中の硫黄の同位体を測定した。また、気流の観測も行った。その結果、都市や工業地帯などから汚染物質が多量に流入する時、強い酸性霧が発生することが示唆された。

3. 森林への影響

(1) 乗鞍スカイライン沿いの森林調査

1) 植生調査

乗鞍岳では標高2400m以下が亜高山帯林であるが、近年これらの帯林のスカイライン沿いで枯死木が目立っている。亜高山帯林における一斉枯死には、大別すると寿命による自然枯死と、汚染物質や酸性霧さらに道路開設の影響による人為的要因による枯死とが考えられる。スカイライン沿いに2ブロックを設定し、森林の植生調査を行った。その結果、枯死木の目立つ林分は更新段階にあり、枯死木が後継樹に更新したのは、後継樹の樹高から約10年前頃と推定される。約10年前頃から起こった老木の枯死による後継樹への更新には何らかの原因が考えられる。

2) 亜高山帯林樹木の生理活性

植物はストレスを受けると、エチレンを発生する。また、植物は環境刺激を受けると細胞内で活性酵素を生成する。活性酵素は細胞にとって極めて有毒であるため、細胞内では解毒酵素であるSOD（スーパーオキシドジムスターゼ）活性が増大する。そこで本研究では、スカイライン沿いに生育する比較的衰弱した地点と登山道沿いの健全と見られる地点で、シラビソとオオシラビソの葉を採取し、エチレンとSOD活性の測定を行った。エチレンの測定結果では、オオシラビソ・シラビソのどちらにおいても、スカイライン沿いから採取した試料の方が発生量が多く、特にオオシラビソではその差が顕著であった。また、SOD測定においても、スカイライン沿いの試料の方が活性が高い結果が得られた。これらの結果は、スカイライン沿いの樹木が何らかのストレスを受けていることを示している。

(2) 酸性霧散布によるチェンバー実験

1) エチレン生成に関する実験

ポット植えしたヒノキ苗（2年生）を用い、①何もしない状態②脱イオン水噴霧（78ml）、③硫酸溶液（pH：2.07）噴霧（77ml）の3通りの条件下で、苗をトリプルナイロン製袋に封入4時間後それぞれの溶液を噴霧し、噴霧前及び噴霧後数時間おきに袋内の気体を採取し、エチレン濃度を測定した。その結果、噴霧後15時間以上経過すると、硫酸溶液の噴霧によってエチレンの生成量が高くなることを見いだされた。この結果は、硫酸を含む酸性霧の付着によって、樹木内のストレスが15時間程度経過した後に顕著になることを示唆している。

2) SOD活性に関する実験

4年生のヒノキ苗から当年度の枝を切り取り、希釈した液肥にさしバブリング条件下で1週間放置した2種の苗の葉について、1mN硫酸（pH：3）と蒸留水をそれぞれ4時間おきに3回噴霧した。そして3日後と7日後に1gの葉を採取し、SOD活性の測定を行った。その結果、硫・酸噴霧の葉では、3日後に対象区の約5倍のSOD活性が認められた。これらの実験により、pH3程度の硫酸を含む酸性霧でも、樹木がストレスを受けることが分かった。

4. まとめ

乗鞍岳におけるガス濃度及び酸性霧・雨の観測によって、森林の立ち枯れ現象に関係しそうな要因が

いくつか見いだされた。一方、森林の衰退が見られる樹木では、エチレン生成とSOD活性の測定から何らかのストレスを受けていることが示唆された。また、チェンバー実験から樹木にストレスを与える因子の1つは硫酸を含む酸性霧であることが見いだされた。しかし、樹木にストレスを与える物質は単に硫酸を含む酸性霧だけではなさそうである。植物に有害なオゾン、さらに有機過酸化物（植物放出由来の有機性ガスとオゾンとの反応で生成されたと推定される）の影響も考えられる。現在、我々は樹木のストレス（激しくなると、樹木は枯死する）のマーカースとしてエチレン生成とSOD活性を選び、森林の立ち枯れ現象に関係しそうな物質についてチェンバー実験を進め、主たる原因物質とその過程（おそらく複合的作用であろう）を追求している。

釧路における酸性霧の発生機構と湿原生態系への影響の研究 —酸性化する地球への警鐘として—

西尾 文彦 (にしお ふみひこ) 北海道教育大学教育学部 教授

(略歴) 1946年生まれ。東北大学理学部地球物理学科卒業、北海道大学大学院修了、
文部省国立極地研究所研究系雪氷研究部門助教授を経て、1991年より現職

(専攻) 地球物理学 (気象学)、雪氷物理学 (所属学会) 日本雪氷学会、国際雪氷学会、
日本気象学会、大気環境科学会、火山学会、日本リモートセンシング学会、
日本水資源学会、国際地球惑星科学会

(著書) 「マイクロ波レーダ (SAR) ハンドブック (共著)」 (日本写真測量学会・印刷中)
「酸性化する地球—グローバルチェンジへの視点— (共著)」 (東京書籍)

北海道において、道東の釧路湿原・釧路市周辺において降水の酸性化の調査は殆んど行われていなかった。しかし、釧路地方も近年の都市化や東アジア圏の急速な工業化と無縁ではなく、酸性化の影響を受けていることが明らかになった。釧路市は、夏の期間、霧の発生頻度が高く、霧粒は長期間にわたり大気中に滞留するために、酸性霧は霧粒の中に取り込んだ酸性物質によって植物などの生態系への影響が雨以上に大きいと懸念されている。北海道の太平洋岸から、三陸沖にかけて、夏期には太平洋高気圧の湿った大気が親潮の上を移動して、海岸から内陸部にかけて移流霧の発生が頻繁に起こる。とくに、道東の釧路や根室の海霧は有名である。この夏期に発生する霧はエルニーニョが発生する年に少なく、そのほかの年には多いという結果が最近の研究で明らかになった。

道東は日本のなかでも、工業活動や人間活動が比較的低いので、雨や霧、さらに雪などの酸性化の影響は比較的少ないであろうと予想されていたが、現実には、酸性化は一時的ではあるが、かなり顕在化している。なかでも霧の酸性化についての機構の解明と、関連した問題点の所在を明らかにすることが急がれる。

釧路の霧の酸性化の測定から、霧のpH値は低く、雨よりも酸性化している場合があることが明らかとなった。なかでも1991年8月14日に最低のpH3.2を観測した。その後夏期間に多く発生している。1991年9月3日の夕刻 (5時) から4日の早朝 (7時) にかけて移流霧が発生したときの観測では、太平洋高気圧が日本を覆い前線性の雲が大陸から北海道へと延びており、低気圧がオホーツク海へと東進した。このとき南成分の風向になると、著しくpH値が低下して3.9となった。霧水の主要成分は硝酸イオンや硫酸イオンであった。硝酸イオンの発生源は自動車の排気ガスが主要な起源であると考えられる。硫酸イオンについては、過剰SO₄濃度を求めるとこの値が非常に大きい。硫酸化物の起源については、釧路周辺でストーブを焚く季節でもなく、工場排煙も多くはない。その起源をまだ特定できないが、雨や降雪の酸性化の原因の推定から考えても、東アジア圏からの硫酸化物の輸送を考える必要はある。このことは今後も継続して究明していく予定である。

観測された多くの霧の発生は海上であり、移流霧として釧路市内や釧路湿原へと入り込んでいった。その時、移流霧が酸性物質を捕捉することを考慮した酸性霧の発生機構を考察してみた。夜間 (22時から04時頃まで) は硫酸・硝酸イオン濃度は低いが夕刻と明け方には高いのが観測されている。一般に、霧水成分濃度は、霧生成時と消滅時に高くなることが知られているが、これは大気中の霧水量が霧生成時と消滅時に少なく、希釈効果が小さいためである。同じ理由により、薄い霧が長時間にわたり発生するときの霧水成分濃度も高い。ただし、生成時の濃度と消滅時の濃度を比較すると、霧が発生している

間に液滴が植物の葉などに付着し、消滅時にも付着した液滴成分はそのままに残るために、生成時の濃度が一般に最も高くなる。霧の成分濃度はこのほかにも多くの要因に左右され、降雨時には雨による大気の浄化効果が作用し、汚染物質濃度が低くなるために霧液滴内の各成分の濃度も低い値となる。また、霧の濃さ、風向き等の気象条件によっても影響されるので、日によって霧成分濃度のバラツキが大きいようである。

霧液滴内における経時変化の挙動はイオンによって異なり、硫酸のゆっくりした生成と硝酸の急速な生成は、霧液滴内の反応について確認される。硝酸イオンと硫酸イオンの当量濃度の比から考えると、多くの場合、霧液滴内における硫酸のゆっくりした生成と硝酸の急速な生成のために、硝酸イオンと硫酸イオンの比は次第に低くなっていく。しかし、この霧の発生の場合は、新しい気塊の移流により、硫酸に対する硝酸の割合の増大を伴わなければならない変化を示した。今後、酸性霧の発生の機構については、硫黄酸化物の長距離輸送やその起源を特定することを含めて今後も研究を継続していく。

酸性雨原因物質の発生源と挙動に関する研究

永峰 康一郎 (ながみね こういちろう) 名古屋大学大学院人間情報学研究科 助手
(略 歴) 1963年生まれ。名古屋大学理学部地球科学科卒業、名古屋大学大学院修了、
名古屋大学工学部助手を経て、1995年より現職
(専 攻) 地球化学
(所属学会) 日本地球化学会、日本地震学会

1. 研究背景と目的

酸性雨問題について国民総生産あたりの窒素酸化物・硫黄酸化物の放出量を比較すると、日本は世界的に最も低く、酸性雨原因物質の放出量抑制のための努力がなされている。それにもかかわらずpH4台の酸性雨が全国的に現在でも降り続けている原因の一つとして、国外からの越境汚染の影響が考えられる。中国ではエネルギーの70%以上を石炭に依存し、年々石炭使用量は増加しているため酸性雨被害の増大が問題となっている。この中国大陸から九州へもたらされる酸性雨原因物質の量は1日に約1300トンに達し、日本国内での1日の発生源に相当する汚染物質が飛来しているという調査報告がある。このように欧米各国同様、東アジアでも酸性雨が国際問題となりつつある。そこで本研究では酸性雨原因物質の発生源と挙動に関する知見を得ることを目的として、日本国内で降水試料を採取してそれらの成分を分析し、並行して気象解析を行って両者の結果を総合し、日本国内の降水に含まれる硫黄酸化物について国外起源のものの寄与率と、国外起源の硫黄酸化物が日本へ移送される間の沈着率の評価を行った。

2. 研究方法

本研究では名古屋と松江で降水試料のサンプリングを行った。松江は日本海沿岸に位置し、冬期の季節風が卓越な気象条件下では中国大陸から飛来する酸性雨原因物質が日本国内を経由しないために、ほぼ純粋な大陸起源のものの評価を行うことが期待できる。本研究の特徴として、降水試料のサンプリングを一雨毎に行い、気象データを利用した流跡線解析の結果から、各降雨毎の酸性雨原因物質をもたらした気塊の起源および経路を明らかにし、寄与率や沈着率について適切な評価を行うようにした。測定項目は降水試料について、各種イオン濃度、硫黄同位体比そしてラドン娘核種濃度とし、並行して雨量強度も測定した。

3. 研究成果

はじめに雨量強度と降水中イオンおよびラドン娘核種濃度との関係を検討した。その結果、両者の間には弱い負の相関関係が認められた。このことは、同じ起源・経路を持つ気塊からもたらされた酸性雨原因物質であっても降水の強弱によって、試料中の各成分濃度が変化することを示している。従って、以下の議論において単純に降水毎の各成分濃度を比較することは無意味であり、あらかじめ雨量強度について補正を行う必要がある。そこで本研究ではこの補正法として雨量強度と各濃度とを掛け合わせた「沈着強度」という量を定義し、気塊に含まれている各物質の量の指標とした。また硫酸イオン沈着強度と硫黄同位体比については、硫黄酸化物の中に本研究で対象としている人工起源のもの他に海塩起源のものも多く含まれているため、ナトリウムイオンの分析結果を利用して後者を除去する補正を行った。

各測定結果から特徴的なものについて概説すると、硝酸イオン沈着強度については名古屋の方が松江に比べて全体的に高めであった。窒素酸化物は主に都市を起源とするので、この結果は松江が大都市である名古屋ほどの汚染を受けてないことを裏付けている。非海塩起源硫酸イオン沈着強度についても、名古屋は松江より高めであったが、例外的に冬期に松江の値が名古屋と同程度に高くなった。この原因

を明らかにするために硝酸イオンと非海塩起源硫酸イオンとの沈着強度の比をとってみる、と、名古屋では大きな季節変化が見られないのに対して、松江では冬期にその比が低下した。窒素酸化物は硫酸酸化物に比較して大気中滞留時間が短いために、長距離移送された場合気塊中の上記の比は低下すると考えられる。従って松江での冬期の同比の低下は、大陸から汚染気塊が到来したことを示唆するものである。非海塩起源硫黄同位体比については、石油燃焼で発生する硫酸酸化物の硫黄同位体比は-4パーミル前後の負の値をとるのに対して、石炭燃焼で発生するものは4パーミル前後の正の値をとるという特徴がある。日本では石炭より石油へのエネルギー依存度が高いために、日本から放出される硫黄の同位体比は負の値をとることが考えられる。名古屋では0パーミル前後の値の降水が多く観測されたが、これに対して松江ではほぼ全ての降水についてその値が正となり、特に冬期では6パーミル前後の高い値が観測された。これは石炭依存性の高い大陸起源の硫黄の影響であると考えられ、上記のイオン沈着強度の結果と合致している。

続いて、降水中硫酸酸化物の大陸起源のものの寄与率の評価を硫黄同位体比を用いて行った。ここでは、あらかじめ流跡線解析を行って各降雨をもたらした気塊の起源と経路を推定しておき、まず大陸起源のものをほとんど含まないと考えられる気塊からの降水の非海塩起源硫黄同位体比と逆に日本起源のものをほとんど含まないと考えられる気塊からの降水の同比を求めた。前者の比の平均値は0.3パーミル、後者は5.0パーミルと有意に異なっていた。そして、その他のものについては両者の混合したものと考え、その混合比を大陸起源の寄与率として求めた。その結果、名古屋では冬期（12月～2月）の降水について寄与率の平均が28%、その他の期間の降水について23%と1年を通じて余り変化しないのに対し松江では冬期82%、その他の期間55%と明らかに冬期に高い値が得られた。

最後に、大陸から放出された硫酸酸化物が日本の観測点に到達する間に、乾性沈着や湿性沈着によってどの程度除去されているかについて評価した。本研究ではその指標として「沈着率」を用いた。これは0～100%の値をとり、沈着率が0%ならばその物質は全く沈着を行わずに移流・拡散だけで発生源から観測地点に到達したことを表し、逆に100%であれば沈着および移流・拡散によって観測地点に到達する前に全て除去されたことを示す。ここでは比較のために移流・拡散だけで観測地点へ到達する場合の到達率をあらかじめ見積もっておく必要があるが、本研究では降水中ラドン娘核種濃度から求めた気塊中ラドン濃度を用いてこの到達率を算出した。これはラドンが不活性ガスで、大気中では移流・拡散および放射崩壊による影響しか受けず、放射崩壊による気塊からの除去分は容易に補正可能な性質を利用したものである。到達率評価のためには気塊中のラドンと非海塩起源硫酸酸化物が全て大陸起源であると仮定しなければならないが、上記の結果から名古屋の観測値は日本起源のものの影響をかなり受けたものと判断されたため、松江のものについてのみ到達率そして沈着率を求めた。その結果、大陸起源で日本の影響を受けていない気塊について移送中の硫酸酸化物の沈着率の平均値は約40%であった。

東アジア圏における大気汚染物質の長距離移流に関する研究 — 樹氷に含まれる酸性物質およびアルカリ性物質の起源 —

永淵 修 (ながぶち おさむ) 福岡県保健環境研究所 専門研究員

(略 歴) 1950年生まれ。鹿児島大学工学部応用化学科卒業、

福岡県庁土木部を経て、1983年より現職

(専 攻) 環境工学

(所属学会) 日本化学会、陸水学会、地球化学会、土木学会、IAWQ

1. 研究目的

近年、わが国でも酸性雨による建造物の腐食、山岳地域の植生被害が懸念されている。特に、九州はわが国の中でも雨水の酸性度が低いことで知られているが、その主原因が火山排出ガスによる影響であるのか、近傍の自動車排ガスの影響であるのか明らかでない。こういった酸性雨に関する多くの報告がなされているが、その実態は未だ不明な点が多い。

最近の報告では、特に冬から春にかけて強い偏西風による酸性物質移流が、わが国に影響をおよぼしていることが指摘されている。特に日本海側の地域では、酸性降下物中の SO_x 負荷量と国内発生源から計算した SO_x 量とのマスバランスがとれず、余剰分は偏西風により大陸から移流したものではないかと推察されているが、はっきりした結論は導き出されてない。こういった酸性降下物の発生源としては火山から排出される硫酸成分、近傍自動車排ガス由来の硝酸成分および大陸由来の石炭燃焼に伴う硫酸、硝酸成分が考えられるが、何れの発生源の影響強く受けているのか不明であり興味深い。

上述のような地球規模での大気移流を考察する上で、九州は火山の影響、近傍自動車発生源の影響を受けやすく、また、地理的に日本の西に位置しているため中国大陸からの酸性物質の移流の影響を併せて調査しやすい最適な地点である。

本研究は、近傍大気汚染源のすくないバックグラウンド地域（山岳地域）において、樹氷中の酸性成分およびアルカリ成分を分析し、得られた結果を総合的に評価し大気汚染物質の起源を特定することにより、大気の越境汚染の実態を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法

汚染気塊の流跡を追うのに最もよく使われるのは、高度850hP（約1500m）の気象データである。この高度は大気境界層の上端付近に当たり地表面の粉じん粒度の影響をあまり受けない。したがって、海陸風のような局地風の影響が少なく、酸性物質を長距離輸送する風の代表高度とみなすことができる。この高度は九州の山岳地帯の高度とよく一致している。一方、山頂よりはるか高層から降ってくる雨（雪）の成分より、樹氷の成分の方が直接その高度の大気を代表していると考えられる。そこで、冬季の大気汚染物質の評価を樹氷を用いて行なうことを試みた。すなわち、冬季における山岳地帯の樹氷採取、分析（成分分析、同位体分析、電子顕微鏡分析、流跡線解析）により、山岳への長距離移流成分の沈着評価、発生源の推定を実施した。さらに、樹氷中のアルカリ成分による酸の中和機構についても検討した。

調査は、九州の山岳地帯、主に英彦山（福岡県：1119m）、市房山（熊本県：1721m）、黒味岳（屋久島：1831m）、漢拏山（済州島：1950m）の山頂付近で行った。

3. 研究成果

溶解性成分

今回調査した全ての地点（黄砂による中和現象は除く）で樹氷のPHは4.0前後であった。また、 SO_4^{2-}

と Ca_2^+ はその起源が海塩でないものが90%以上を占めていた。ただし、成分濃度には大きな違いが認められた。特に、屋久島で採取した試料は成分濃度はかなり清透であったがpHは低かった。

金属成分

大気エアロゾル中の金属元素はそのエアロゾルの起源を推定するのに使用されている。Pb/Zn比、Te/Se比およびPb同位体比は大気汚染質の長距離移流の解析に使用されている。今回の調査では土壌由来の指標に使用されるAlと他の元素との関係を見ると相関が高い元素と低い元素に分類できた。また、Pb/Zn比をみると大部分の試料が日本のエアロゾル中の値より高い値であったが、黄砂時には低い値を示すものも認められた。さらに、Pb同位体を用いた解析により樹氷付着時の気団の分類が可能であった。

粉じん成分

電子顕微鏡を用いた観察により全ての地点で採取した樹氷中に多くの球形粒子が認められた。これらの粒子についてEDSを用いてX線解析を行った。その結果、大部分の球形粒子がSi-Al-Fe型、Si-Al-K型、Si-Al-Ca型であり土壌粒子あるいは石炭燃焼粒子のパターンと酷似していた。しかし、球形粒子であること、Tiを含むこと等からこれら球形粒子は石炭燃焼粒子であると考えられた。一方、黄砂による中和現象の認められる樹氷中には球形粒子は少なくCa濃度の高い不定型粒子が多く認められた。また、1995年の3月初旬の冬型気圧配置時に採取した漢撃山と市房山の樹氷中の球形粒子のサイズの頻度分布に差が認められた。同一気団により付着した樹氷であることから粉じんの発生源が同一と仮定した場合、この現象は粉じんの移流距離の違いを現している可能性がある。

流跡線解析

各調査地点からの流跡線解析¹⁾を行うことによりそれぞれの樹氷付着時の気団がどこを通過してきたかが明らかになる。通過してくる地点により大気汚染質の含有量も異なっている。

4. まとめ

調査期間中の九州および済州島の山頂付近で採取した樹氷のpHは4.0前後であった。ただし、黄砂による中和現象が認められたときは最高7.5付近であった。樹氷中には多くの石炭燃焼粒子と考えられる球形粒子が認められた。また、不溶解成分のPb/Zn比およびPb同位体比は日本の大気中の値より東アジア大陸の値に近かった。

したがってこれらの解析結果から樹氷中の成分は地域汚染ではなく、東アジア大陸から長距離移流によって運ばれてきたものと考えられる。

- 1) Hayashida-Amano, S., Sasano, Y. and Iikura, Y., 1991,
Volcanic disturbance in the stratospheric aerosol layer over
Tsukuba, Japan, J. Geophys. Res., 15, 469-478

総合討論

<コメンテーター>

佐竹 研一（さたけけんいち） 国立環境研究所酸性雨研究チーム総合研究官

（略歴）1945年生まれ。九州工業大学工業化学科卒業、名古屋大学大学院修了、
東京大学海洋研究所、国立公害研究所を経て、1991年より現職

（専攻）生物地球化学

（所属学会）日本生態学会、環境科学会、陸水学会など

（著書・総説・論文）「酸性雨－森林への影響－地球環境ハンドブック（分担執筆）」（朝倉書店）、
「酸性雨－湖沼への影響－地球環境ハンドブック（分担執筆）」（朝倉書店）、

他 約70編

<コーディネーター>

大喜多 敏一（前掲）