

R-123-'89

バックグラウンド地域における環境汚染物質の 長期モニタリング手法の研究(II)

Studies on the Methods for Long-Term Monitoring of
Environmental Pollutants in the Background Regions (II)

離島及び山岳地における大気汚染成分濃度とその変動

Atmospheric Pollutants on the Remote Island and Mountains:
Concentrations and Variations

昭和58～62年度 特別研究報告

Research Report for FY 1983~1987

NIES

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立公害研究所

バックグラウンド地域における環境汚染物質の
長期モニタリング手法の研究(II)

Studies on the Methods for Long-Term Monitoring of
Environmental Pollutants in the Background Regions (II)

離島及び山岳地における大気汚染成分濃度とその変動

Atmospheric Pollutants on the Remote Island and Mountains:
Concentrations and Variations

昭和58～62年度 特別研究報告

Research Report for FY 1983～1987

環境庁 国立公害研究所

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

特別研究「バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究」

(期間 昭和 58～62 年度)

本研究報告(II)「離島及び山岳地における大気汚染成分濃度とその変動」

(研究期間 昭和 58～62 年度)

特別研究責任者：不破敬一郎 計測技術部長 (昭和 58～60 年度)

松下秀鶴 同 上 (昭和 61～62 年度)

特別研究幹事：大槻 晃・相馬光之

報告書編集担当：安部喜也・溝口次夫・向井人史

序

昭和 58 年度から 62 年度まで実施された特別研究「バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究」の中の一課題である「バックグラウンド地域における大気汚染物質のモニタリングに関する研究」の 5 年間にわたる研究の成果が合計 11 編の報文として本文の中に収められている。

報文はすべてバックグラウンド大気のモニタリングに関するものであるが、内容は 2 つに分かれている。1 つは日本海の山陰沖に位置する隠岐島をモニタリング地点に選定し、5 年間にわたって大気中の粒子状物質とその成分、及びガス状物質、有機化合物などをモニタリングし、それらこの地域におけるバックグラウンドレベルとその季節変動等を明らかにした。これらは 4 編の報文として収められている。もう 1 つは北海道から奄美大島までの日本列島のほぼ全域にわたって大気の清浄な主として山岳地域においてオゾンの長期連続モニタリングを行い、対流圏下層のバックグラウンドオゾンの挙動を解析している。その結果、日本列島を覆うバックグラウンドオゾンの動態、すなわち、濃度レベル、季節変動とその由来、日変化現象などについて新しい知見を得ている。これらは 7 編の報文となっている。

酸性雨現象、成層圏オゾンの減少、地球の温暖化問題など最近の大気汚染は国際的、地球規模的な広がりで見られる。これらの観点において本報文はいずれも必要な情報を与え、また、重要な役割を果たすものと期待される。本報告書の刊行は、その意味でも極めて有意義であり喜ばしいことと思う。

平成元年 2 月

国立公害研究所

所長 不破 敬 一 郎

目 次

Abstract	1
研究の意義と概要	3
安部喜也・溝口次夫・松下秀鶴	
I 離島での汚染成分のモニタリング	
1 隠岐島における大気粉じん成分の長期的変動	7
向井人史・安部喜也・棕 達則・竹下和男・福間常夫・高橋順一・溝田真司	
2 隠岐島における夏期及び冬期の大気汚染成分のキャラクタリゼーション	51
向井人史・安部喜也・横内陽子・伊藤裕康・刃刀正行・柴田恵子・棕 達則・ 竹下和男・福間常夫・高橋順一・溝田真司	
3 隠岐島（島後）における降雪中の微量成分	85
安部喜也・向井人史・西川雅高	
4 隠岐島大気中のガス状有機物質の分析	91
横内陽子・向井人史・安部喜也	
II バックグラウンドオゾンの動態	
1 日本列島のバックグラウンドオゾン濃度とその変動	99
溝口次夫・光本茂記・西川雅高・刃刀正行	
2 八甲田山におけるバックグラウンドオゾンの挙動	121
早狩 進・梅原 茂・吉田 毅・溝口次夫	
3 中部山岳地域におけるバックグラウンドオゾン濃度	145
栗田秀實・内田英夫・光本茂記・植本洋匡・溝口次夫	
4 十種ヶ峰におけるバックグラウンドオゾンの挙動	165
吉次 清・古谷長蔵・溝口次夫・光本茂記	
5 三郡山におけるバックグラウンドオゾンの挙動	191
宇都宮彬・岩本真二・溝口次夫	
6 対流圏下層のオゾンの挙動：札幌市での測定	207
村尾直人・早狩 進・溝口次夫	
7 対流圏下層オゾンの長距離輸送	221
溝口次夫・光本茂記・西川雅高・大前利隆	

Contents

Abstract	1
Outline and Significance of the Study	3
Yoshinari AMBE, Tsuguo MIZOGUCHI and Hidetsuru MATSUSHITA	
I Monitoring of Air Pollutants on the Remote Island	
1 Long-term Monitoring of the Composition of Airborne Particulate Matter in Dogo of the Oki Islands	7
Hitoshi MUKAI, Yoshinari AMBE, Tatsunori MUKU, Kazuo TAKESHITA, Tsuneo FUKUMA, Jun'ichi TAKAHASHI and Shinji MIZOTA	
2 Characterization of Air Pollutants in Dogo of the Oki Islands	51
Hitoshi MUKAI, Yoshinari AMBE, Yoko YOKOUCHI, Hiroyasu ITO, Masayuki KUNUGI, Keiko SHIBATA, Tatsunori MUKU, Kazuo TAKESHITA, Tsuneo FUKUMA, Jun'ichi TAKAHASHI and Shinji MIZOTA	
3 Elemental Composition of the Snow in Dogo of the Oki Islands	85
Yoshinari AMBE, Hitoshi MUKAI and Masataka NISHIKAWA	
4 Analysis of Gaseous Organics in the Atmosphere in Dogo of the Oki Islands	91
Yoko YOKOUCHI, Hitoshi MUKAI and Yoshinari AMBE	
II Studies on the Behavior of Background Ozone	
1 Concentration of Background Ozone and its Variation in Japan	99
Tsuguo MIZOGUCHI, Shigeki MITSUMOTO, Masataka NISHIKAWA and Masayuki KUNUGI	
2 Behavior of Background Ozone at Mt. Hakkoda	121
Susumu HAYAKARI, Shigeru UMEHARA, Tsuyoshi YOSHIDA and Tsuguo MIZOGUCHI	
3 Background Ozone Concentration in Central Mountainous Region	145
Hidemi KURITA, Hideo UCHIDA, Shigeki MITSUMOTO, Hiromasa UEDA and Tsuguo MIZOGUCHI	

4	Behavior of Background Ozone at Mt. Tokusagamine	165
	Kiyoshi YOSHITSUGU, Chouzou FURUYA, Tsuguo MIZOGUCHI and shigeki MITSUMOTO	
5	Behavior of Background Ozone at Mt. Sangun	191
	Akira UTSUNOMIYA, Shinji IWAMOTO and Tsuguo MIZOGUCHI	
6	Behavior of Lower Tropospheric Ozone : Measurement of Ozone in Sapporo	207
	Naoto MURAO, Susumu HAYAKARI and Tsuguo MIZOGUCHI	
7	Long-Range Transport of Lower Tropospheric Ozone	221
	Tsuguo MIZOGUCHI, Shigeki MITSUMOTO, Masataka NISHIKAWA and Toshitaka OOMAE	

Abstract

Environmental pollutions tend to spread from local scale to global scale. Such global pollutions proceed slowly, but their effects are accumulated for a long time. So it is difficult to restore environment after these pollutions have once occurred. Therefore, it is important to establish the methods for long-term environmental monitoring.

From these reasons, a special research project entitled "Study on the methods for long-term monitoring of environmental pollution in the background regions" was programmed at our institute from 1983 to 1987. This report corresponds to the subprogram concerning the atmospheric quality in the background regions and includes the following themes.

- 1) Studies on the long-term monitoring of airborne particulate matter on an island.
- 2) Studies on the behavior of background ozone.

Since the atmosphere around Japan moves from the west to the east, we selected Oki Islands in the Sea of Japan for monitoring of background level of air pollution and began to measure the variations of the compounds in airborne particulate matter in Dec. 1983. Though monthly sampling of airborne particulate matter are still going on, the results from Dec. 1983 to May 1988 are reported here. It was noticeable that sulfate and lead showed a different behavior between summer and winter in accordance with seasonal meteorological condition. Elemental composition of snow and gaseous organics on this island are also discussed.

Variations of background ozone concentration were measured at the several mountainous regions in Japan for studying the behavior of lower tropospheric ozone. At most sampling sites, background ozone gave the highest concentration in April or May.

Though no remarkable annual change of these air components were detected in this research period, valuable informations were obtained concerning seasonal variation of each compound.

研究の意義と概要 Outline and Significance of the Study

安部喜也¹・溝口次夫¹・松下秀鶴¹

Yoshinari AMBE¹, Tsuguo MIZOGUCHI¹ and Hidetsuru MATSUSHITA¹

1 研究の目的と意義

環境汚染が次第に拡大し、局地的なものから地域的、さらには地球規模のものに及びつつある。こうした汚染は長期にわたってわずかずつであるが確実に進行し、しかも回復困難であるので、早期に検出し対応する長期的モニタリングシステムの確立が急務である。

環境汚染は、いずれかにある発生源から汚染物質が大気や水を媒体として輸送、拡散されることで拡大する。この拡散の状況は地点を固定してみれば汚染のない状態から時間軸にそって汚染物質濃度の増大ということを示される。この増加を検出するための基準となる汚染のない状態がベースラインに相当する。

汚染源より遠いところでは汚染物質濃度が増加する速度は極めて小さく、その検出は困難であって、ベースラインを明確にすることが特に重要な問題となる。この際、対象物質がもともとそこに存在しないものであれば、ベースライン値はゼロであって汚染の検出は比較的容易である。しかし、天然にもそこに存在するような物質の場合、変動があつてそれが重なるので人為と天然との区別は極めて難しく、相当の期間にわたる基礎的データの蓄積が必要である。

こうした意味で基準となる汚染のない状態を想定して、それを汚染に対するバックグラウンドと考える。汚染の広がっている状況は物質によって違うので、物質ごとにバックグラウンドを考えてゆく必要がある。

我々は特別研究「バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期的モニタリング手法の研究」(昭和58~62年度)において上記の観点に基づいて、汚染のバックグラウンドと考えられる地域における汚染物質のベースラインを明らかにするための基礎的検討を進めてきた。本特別研究では、水質に関する研究を摩周湖を中心に長期的な観測を続けているほか、生体中(主にムラサキガイ)の各種汚染物質のモニタリングも同時に進行しているが、本報告書は特に大気質に関連する5年間の研究成果をここにまとめたものである。本研究は奨励研究等として引き続いて行

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

われている。

2 研究の経過と成果の概要

研究は下記の2つのテーマについて行われたが、その概略を以下に示す。

(1) 離島における大気汚染成分のモニタリング

日本列島をとりまく大気システムは全体としては、西から東に向かっている。特に冬期においては顕著である。我が国から発生する汚染物質も主な方向としては太平洋方向に拡散する。日本海方面において大気汚染成分のバックグラウンド値を明らかにしておくことは日本列島による汚染を評価する際の基本となる。これは同時に西方面からくる可能性が考えられる汚染をモニターするベースラインとしての意味を持つ。以上の見地から、地理的位置、気象条件、測定器設置条件、電源の供給、その他いくつかの条件を考慮した結果、島根県隠岐島島後を選んでそこにおける大気浮遊粒子中の各種成分に着目して、その実態を明らかにし、ベースラインとしての評価を行う研究を開始した。

1983年12月より隠岐島西郷町の日本電信電話(株)の中継所のある山上(200 m)にサイクロン付ローボリュームエアサンプラー2台を設置し、1か月ごとのサンプリングを行った。サンプリングには島根県西郷保健所の協力を得た。試料は毎月研究所に郵送し、各種無機イオン、炭素、金属類を測定した。フィルターの一部は、将来において、問題が生じたときに分析するために、環境試料バンク試料として、凍結保存している。また年に一度一週間程度ではあるが、オゾン、硫酸化物等のガス成分の測定及び粒子成分のハイボリュームサンプラーによるサンプリングを行った。冬季の積雪についても若干の測定を行い大気成分との比較をした。

その結果、粉じん成分の季節変化が明らかとなり、特に土壌成分は黄砂によって強く影響されていることが明らかになった。また硫酸塩や鉛は季節ごとに特徴的な挙動を示した。

気象条件によって日本海周辺地域で発生された汚染成分は隠岐島まで達しており、バックグラウンドと考えられる濃度より汚染成分の濃度を引き上げていた。

(2) バックグラウンドオゾンの挙動

成層圏オゾンの減少が最近注目され、特に南極におけるオゾンホールは話題を集めている。成層圏オゾン量の減少はフロンガスなど対流圏では安定な物質が成層圏に侵入した後、光化学反応によって、オゾン層を破壊させるものと推測されている。

一方、対流圏、地表付近のオゾンは光化学大気汚染の要因物質として、従来から夏期の大気汚染の重要な課題となっている。このように、オゾンは対流圏においてはその高濃度が、成層圏においてはその減少が重大な関心事となる。このようなオゾンの成層圏、対流圏を含めたグローバルな挙動を解明するためには、汚染のない、いわゆるバックグラウンド地域でのモニタリングを行い、汚染の影響を取り除いた変動の実態を明らかにしておくことが基本的な課題となる。したがって、本研究では日本列島全土にわたって、バックグラウンド地域と考えられる主として汚染

源から遠い山岳地等（八甲田山，乗鞍岳，八方尾根，八溝山，筑波山，十種ヶ峰，三郡山及び母子里）を選び数年前から，オゾンの連続測定を行い，各地点における変動の特性を明らかにするとともにバックグラウンド値の評価を行った。

その結果，日本列島ではいずれの場所においても4月及び5月にオゾン濃度が最大になる変動パターンを持っていることが明らかになった。さらに，気象条件とオゾン濃度の変動の関連性等についても検討を行った。

またある場所では汚染地域で生成したオゾンが後背地へ長距離輸送されることが観測された。

3 今後の問題

以上の研究は一応の区切りとしてここにまとめられたが，問題の性質上今後も発展的に継続されることが望ましいと考えられる。離島や山岳地域でのモニタリングはより広い地域をカバーするためにサンプリング地点を増やす必要がある。しかしそれには，長期間測定器を配備しておくための施設や電源，さらに機器のメンテナンスを含めた全体の運営方法等の検討が今後の課題となると思われる。

謝 辞

この研究を行うに当たり，大気成分のサンプリング及びオゾン計の維持管理等のご協力をいただいた島根県西郷保健所，青森県公害センター，長野県衛生公害研究所，奈良県衛生部環境保全課，山口県衛生公害研究センター，福岡県衛生公害センター及び鹿児島名瀬保健所の方々に厚く御礼申し上げます。また，測定機器の設置場所をご提供いただきました日本電信電話(株)西郷統制無線中継所，日本電信電話(株)宇都宮無線中継所，気象庁筑波通信所，同名瀬測候所及び名古屋大学空電研究所母子里観測所の方々に深く感謝致します。

I 離島での汚染成分のモニタリング

Monitoring of Air Pollutants on the
Remote Island

I-1 隠岐島における大気粉じん成分の長期的変動
Long-term Monitoring of the Composition of Airborne Particulate
Matter in Dogo of the Oki Islands

向井人史¹・安部喜也¹・椋 達則²・竹下和男³
福間常夫⁴・高橋順一⁵・溝田真司⁶

Hitoshi MUKAI¹, Yoshinari AMBE¹, Tatsunori MUKU²
Kazuho TAKESHITA³, Tsuneo FUKUMA⁴, Jun'ichi TAKAHASHI⁵
and Shinji MIZOTA⁶

要 旨

日本海側の大気粉じんのバックグラウンドを求めるために、1983年12月～1988年5月まで、島根県沖に位置する隠岐島で大気粉じんのモニタリングを行った。粉じんのサンプリングは島の南西に位置する山頂(海拔200m)で1か月ごとに行い、粉じん及びその成分(SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , 炭素, 金属元素等)の季節変化を長期的に調べた。4年あまりの間に顕著に変化した成分はなかったが、炭素分だけが弱いながら増加傾向にあった。

各成分間の相互関係や季節変化の特徴が明らかとなったが、特に土壌成分は、黄砂に強く影響されており、春先には通常の5倍にも月平均濃度が增大することが分かった。 SO_4^{2-} は夏に高く、Vと相関があったが、夏と冬でその比が異なり、冬には SO_4^{2-} がVに

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies. Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.
2. 昭和58年度 国立公害研究所 客員研究員(島根県川本保健所 〒696 島根県邑智郡川本町大字川本279)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Kawamoto Health Center, Kawamoto-cho, Ouchi, Shimane 696 Japan.
3. 昭和59, 60年度 国立公害研究所 客員研究員(島根県出雲保健所 〒693 島根県出雲市今市町北本3-2-1)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Izumo Health Center, Izumo, Shimane 693 Japan.
4. 昭和61年度 国立公害研究所 客員研究員(島根県能義保健所 〒692-04 島根県能義郡広瀬町広瀬1944-1)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Nogi Health Center, Hirose-cho, Nogi, Shimane 692-04 Japan.
5. 昭和62年度 国立公害研究所 客員研究員(島根県衛生公害研究所 〒690-01 島根県松江市西浜佐陀町小湊)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, Nishihamasada-machi, Matsue, Shimane 690-01 Japan.
6. 島根県西郷保健所 〒685 島根県隠岐郡西郷町大字港町字塩口
Saigo Health Center, Saigo, Oki, Shimane 685 Japan.

対し相対的に高くなっていった。一方 Pb は冬期に高く、Zn との比も冬に高い値を示した。Pb に関しては、周辺諸国の有鉛ガソリンの使用から考えて、今後注目すべき元素と考えられた。

Abstract

Monitoring of airborne particulate matter on the Oki Islands were performed from Dec. 1983 to May 1988, in order to evaluate the background level of airborne particulate matter over the Sea of Japan. Sampling site is located at mountain top (200m a.s.l.) of south western part of Dogo of the Oki Islands in the Sea of Japan. Airborne particulate matter samples were taken at each month and its chemical components (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , carbon, metal elements) were analyzed.

There is no component which showed remarkable change in annual mean concentration for 4 years: only carbon showed a slight increase. Seasonal variations and relationships among each component were also studied. Soil components were found to be influenced strongly by Kosa (yellow sand), and its concentration increased up to five times higher than that of ordinary season. Concentration of sulfate was higher in summer than that in winter and had a correlation with V. On the other hand, Pb concentration is high in winter. Sulfate and Pb were considered to be important for monitoring from the standpoint of the consumption change of fuel around the Sea of Japan.

1 はじめに

日本における大気粉じんは、黄砂の例にあるように中国大陸の影響下にある。これは、ひとえに日本のような中緯度地域では夏と冬の差はあるにしても大気が西から東に移動しているからである。田中ら¹⁾は国設モニタリングステーションの粉じんのデータを解析し、アルミニウムなどの土壌成分は特に関東以西の地区で類似した変動パターンで推移していることを指摘している。これは、黄砂が日本列島を広くおおい各地の粉じん中の土壌成分に大きく寄与しているためと考えられている。

大気粉じん中の成分の中には、この黄砂の例のようにもともと自然がバックグラウンドとして持っている取り除けない部分があるわけで、車や工場のような局地的な粉じんの発生源からの寄与（いわゆる汚染と考えられるもの）は、そのバックグラウンドに上乘せされたものと考えられることができる。したがって、大気粉じんのバックグラウンドなるもの（言いかえれば、ベースライン）を調べることは、日本における粉じんの挙動を考える上で非常に重要なことになる。特に偏西風が吹く日本では、日本への粉じんの入り口である日本海側で粉じんのモニタリングを行うことにより、黄砂などの影響を含んだ粉じんのバックグラウンドの挙動を調べることができると考えられる。したがって、ここで言うバックグラウンドとは地球規模的な意味よりむしろ地域的な意味合いを持つものである。川の下流に住むものは上流から流れて来る河川水の水質そのものが取り除けないバックグラウンドとして存在しているのと同じである。

こういった意味のバックグラウンドは、それ自身汚染される可能性がある（いわゆる、バックグラウンド汚染）。これは、局地的に発生した大気汚染成分が、希釈されつつ長距離輸送されることにより、汚染源から遠く離れたバックグラウンド地域へも影響するためであり、近年の欧米の酸性雨の問題もそういったことによっている。したがって、長期的にこのように遠隔地において粉じんのモニタリングを行うことによって、環境汚染が面的にまた時間的にどのように推移しているかを調べることも可能である。

こういった意味において本研究では、比較的人為汚染の少ない島根県隠岐島をそのモニタリング地点に定め、月ごとの粉じんのサンプリングを1983年12月から4年半行ってきた。日本においては、離島での大気汚染成分のモニタリングは気象研究所²⁾によって1975年、1976年に行われた南鳥島及び小笠原における研究や、YosizumiとAsakuno³⁾やOkitaら⁴⁾の小笠原での研究などがある。これらは太平洋側での調査であるが、冬期には北西季節風によって日本本土からの汚染の影響が、太平洋側のこういった島々に及ぶことを指摘している。日本海側の離島で調査を行ったものは、五島、佐渡等で環境庁が行ったもの⁵⁾がある。しかしながらこれらはいずれも短期間のもので、長期的な観測はなされていない。

したがってここでは季節ごとの粉じん量や成分の違いを長期的に観測することを主目的とし、ローボリュームエアサンプラーを用い、主に無機成分に着目して、各元素及びイオン類の1か月平均値を求め、その変動や相互関係などについて検討した。

2 測定方法

2.1 サンプリング場所

隠岐島は図1のように島根県の沖60~80 km北に位置し、4つの大きな島からなっている。本土からみて手前の3島「中ノ島」「西ノ島」「知夫里島」を合わせて、島前（どうぜん）と呼び、その後ろにある島を島後（どうご）と呼んでいる。いずれも火山島であるが、地質的に島後はアルカリ流紋岩や粗面玄武岩質から主になっている⁶⁾。

距離的には、中国大陸にも比較的近くかつ、その間の船の往来もそれほど多くないので、特に北西風に運ばれる黄砂などの良いサンプリング地点と考えられる。表1に各月の風向の頻度の多いものを上から順に3つ示したが1年中西風が卓越している⁷⁾。冬期は北西風が多く、夏期には南西風となっている。

サンプリング地点として、島前、島後の各地（日本電信電話㈱中継所（加茂）、御崎、白島、浄土ヶ浦、明屋海岸、国賀等）を検討したが、電源や人為汚染の有無の点また機器のメンテナンスの点から、西郷町加茂地区にある日本電信電話㈱の無線中継所をサンプリング場所に選定した（図1中、Site 1）。ここは海拔200 mの山頂となっており、日本電信電話㈱が本土と隠岐をマイクロウェーブで結ぶ中継所となっている。観光地ではないために、人の出入りは少ない場所である。サンプラーの保守の点から、中継所内に場所を借用し、電源は仮設電源を配備し用いた。Site 2は、

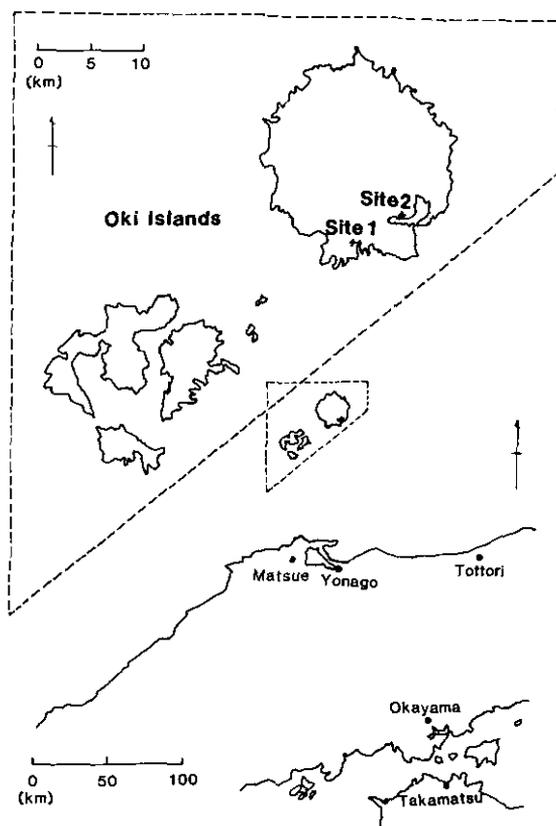


図 1 隠岐島の位置及びサンプリング地点
 Fig. 1 Map of Oki Islands and sapmling sites

表 1 西郷における月別の最多風向⁷⁾
 Table 1 Monthly ranking of wind direction at Saigo (1951~1980)

		JAN	FEB	MAR	APR	MAY	JUN	JUL	AUG	SEP	OCT	NOV	DEC
第1位	風 向	NW	NW	NW	NW	NW	NW	WSW	NW	NW	NW	NW	NW
	百分率	19	19	20	13	13	12	20	15	20	21	21	16
第2位	風 向	WNW	WNW	WNW	ENE	WSW	WSW	ENE	NE	NE	WNW	WNW	WNW
	百分率	19	18	12	11	12	11	10	14	13	15	21	12
第3位	風 向	W	W	NNW	NE	ENE	ENE	W	ENE	WNW	W	W	W
	百分率	18	12	9	10	9	11	10	14	10	12	16	10

西郷港にある合同庁舎屋上を選び、島自身からの汚染の影響を調べるために、同じサンプラーを設置した。西郷港は隠岐の出入口であるため、フェリーや漁船の影響が考えられる。また、湾東部には、中国電力の火力発電所があり、風向によって影響が考えられる。

2.2 サンプルング方法

粉じんのサンプラーは、新宅製ローボリュームエアサンプラーを用い、無線中継所 (Site 1) に 2 台、合同庁舎屋上 (Site 2) に 1 台計 3 台を設置した。サンプラーの吸引流量は 20 l/min で 10 μm 以上の径の粒子は除かれるようなサイクロンを持っている。Site 1 の 2 台では、一方にメンブレンフィルター (東洋 A-300) を装着し、他方は石英フィルター (PALLFLEX 2500 QAST) を装着した。Site 2 (合同庁舎屋上) にあるもう 1 台には同じ石英フィルターを装着した。

石英フィルターは、事前に空焼きし (300°C, 1 晩), 20°C に空調された部屋 (湿度は 60% を超えない) で恒量にし (3 日程度), 重量を測定した。しかし, ロットによって, ブランクのばらつきがあったため, 1987 年 1 月以降は, フィルターを水洗した後, 空焼きを行った。メンブレンフィルターは, 何も処理せず, 恒量にし, 秤量した。

秤量されたフィルターは, チャック付きポリ袋に入れ郵送した。ただし, 石英フィルターはアルミはくは, メンブレンフィルターは型紙 (フィルターを 1 枚 1 枚分けている) にはさみポリ袋に入れた。

サンプルング期間は, 各月の 20 日を区切りとして, 前の月の 20 日からその月の 20 日までの 1 か月とした。ただし, 機器に故障や停電があった場合はその限りではない。流量のチェックは, 1 か月の半ばに 1 度行った。これらのサンプルングは, 西郷保健所の協力によって行われた。

2.3 分析法

サンプルングの行われたろ紙と, サンプルングは行わなかったが, 同じように処理されたブランクろ紙は, 一度恒量にして秤量し, -20°C の冷凍庫に保存した。

メンブレンフィルターと石英フィルターはそれぞれ図 2 のように用いた。

金属分析のための分解は, 両フィルター共ろ紙 1/4 をテフロンピーカーに入れ, 硝酸 (ELSS, 関東化学) 5 ml で加温溶解 (160°C) した後, 過酸化水素 (原子吸光用) (6 ml) で有機物をほぼ完全に酸化した。その後, 放冷し, 過塩素酸 (有害金属用) 5 ml を加えて炭素の粉がほとんどなくなるまで, フタをしながらか熱分解 (200°C) した。これにフッ化水素酸 (有害金属用又は Spurapur 関東) を 5 ml 入れ, ろ紙及び土壌成分の SiO_2 をフッ化ケイ素として蒸発させ, 追い出した。これにより, ほとんどのものが溶解するので, これをさらに濃縮した後, 0.4 N の硝酸に溶かし 5 ml になるように調製した。

分析は, Jarrell-ash 製 ICP (Model 975) 及びセイコー電子工業製 (JY-48 PVH) の ICP 発光分光分析器を用いた (最初の 2 年間は, Jarrell-ash 製の ICP を用いた)。ICP の標準は, 原子吸光分析用の標準から作製した。

イオン類の分析は, ろ紙 1/8 に蒸留水 10 ml を加え, 超音波抽出 (10 分間) により溶解し試料とした。これを, Dionex 社製イオンクロマトグラフ (MODEL-10, 及び QIC) を用いて Cl^- , NO_3^- ,

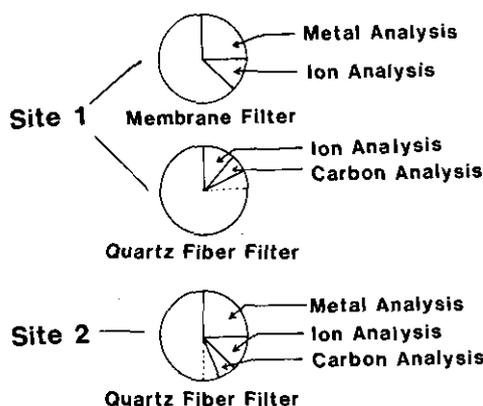


図 2 ろ紙の分割方法
Fig. 2 The way of filter-cutting for each analysis

SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 等の分析を行った。

炭素、窒素の分析は、ろ紙 1/16 を用いて、これを細長く切り、柳本製 CHN コーダー(MT-2、及び MT-3) に導入し分析した。標準としては、アンチピリンを用いた。

3. 結果

3.1 各成分の長期的トレンド

図 3 a) ~ i) 及び付図 1 a) ~ o) に示したのは、Site 1 (無線中継所) で採取された粉じん中の各成分の変動とその年平均(点線)である。粉じん量(S.P.M.)の年平均値は4年間にそれほど大きな変化はなく、 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後であった。春先に少し高くなり、7月及び9月に極小を持つというパターンが毎年続いている。7月の極小はおそらく、梅雨のシーズンとなるために雨による粉じんの除去効果(Wash out や Rain out) が働いていると考えられる。Al や Mn, Ti, Fe, Sc, Ca, Mg など土壌起源の元素は4年間に若干の減少が見られるが、これはあとで述べるように、黄砂の飛来と大きく関連しており、黄砂の出現回数や規模の変化に対応している。 SO_4^{2-} は、ほとんど年平均に動きはなく $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後の値であった。若干複雑な変動をしているが、7月を除く夏と2~5月に高いようである。これを中和する NH_4^+ は、フィルターの性質によって捕集量が変動するようで、ロットが変わった1986年10月から、年平均が下がっている。これは、石英フィルター中に含まれているブランク Ca 量に関係するらしく、Caのブランク値が高いほど、 NH_4^+ の測定結果は小さくなった。このことは、測定されている NH_4^+ は初めから粉じんに含まれているものではなく、サンプリングされた後から、硫酸を中和すべくろ紙上で反応しているものであることを示している。すなわち、硫酸イオンとして分析されたものは、おそらく大気中では、硫酸のミストとして存在しているものと考えられる。このことを裏づけるように塩素や硝酸

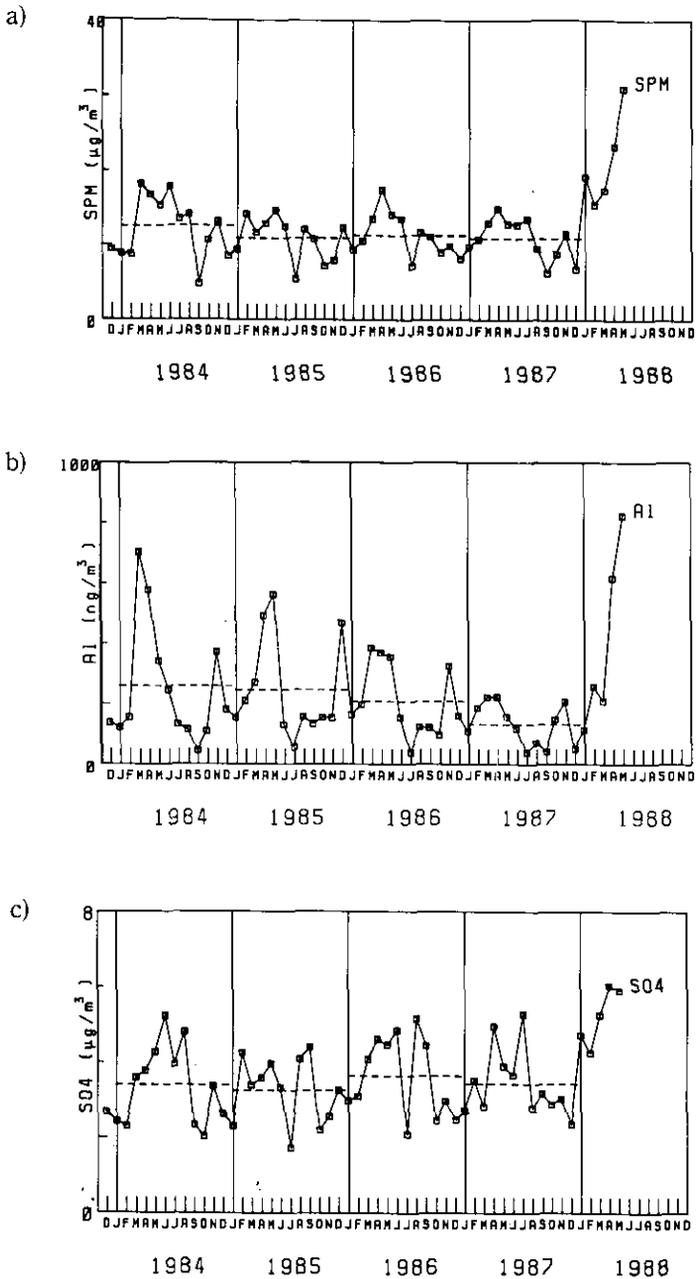


図 3 隠岐島の粉じん及び各成分の大気中濃度の年次推移(a ~ i))
点線は年平均を示す。

Fig. 3 Trend of concentrations of airborne particulate matter and its components in air from Dec. 1983 to May 1988 at Oki Islands

Annual means are indicated by dashed line.

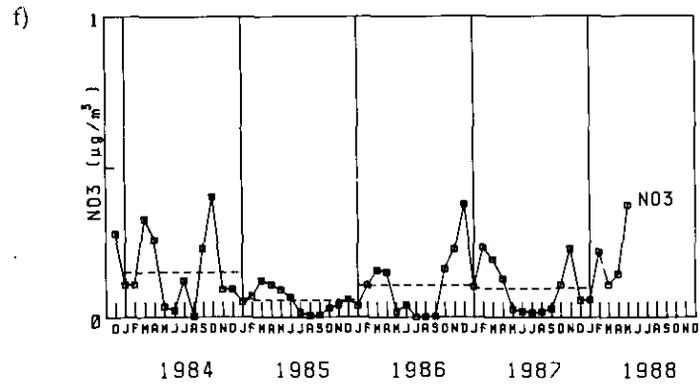
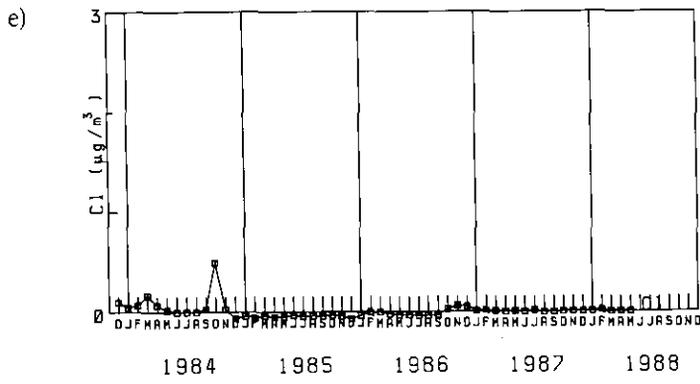
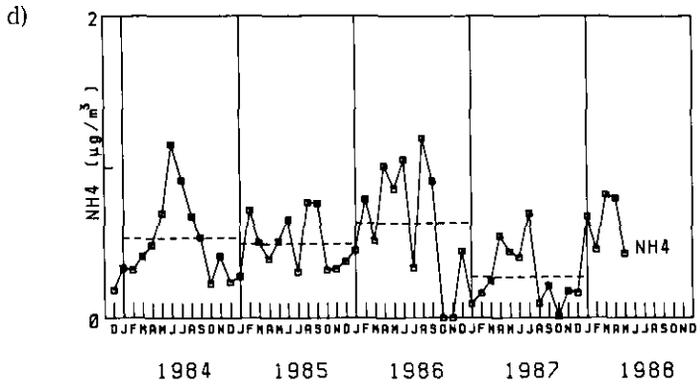
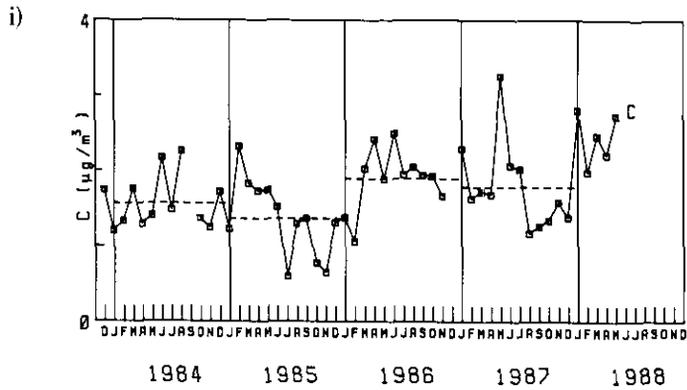
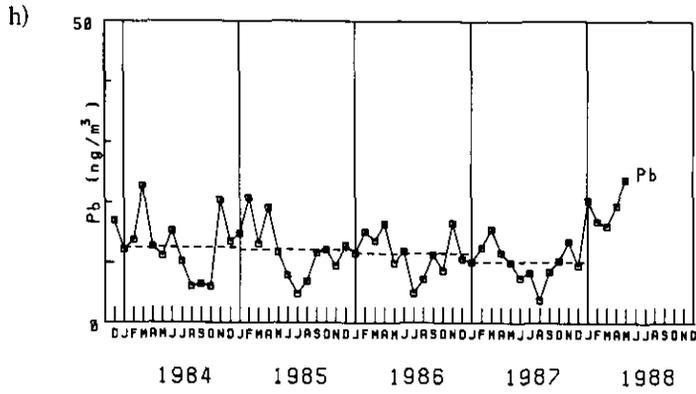
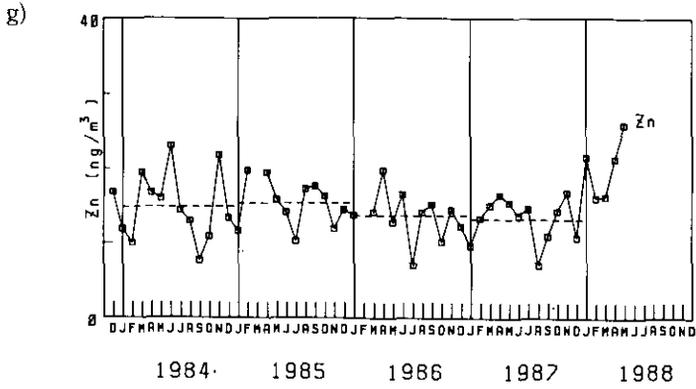


図 3 (つづき)
Fig. 3 (continued)



☒ 3 (つづき)
Fig. 3 (continued)

イオンは異常に低い値を示している (図 3e, f))。これは、硫酸が強い不揮発性の酸であるために、塩素イオンは塩酸として、硝酸イオンは硝酸として揮散するためである。もともと塩素イオンは、海塩粒子から来ていると考えられるが、



となり揮散が起こる。また硝酸イオンは、



の反応により海塩などに取り込まれたり⁹⁾、又は NH_4NO_3 の形になっていたと考えられるが、



により揮散してしまう。揮散は温度が高いほど起こりやすいし、しかも SO_4^{2-} は夏に高いので、硝酸イオンや塩素イオンは夏に低くなっている (塩素イオンの値がマイナスになっているのは紙のブランクよりサンプルの塩素イオンの値の方が低いためである)。こういった意味から、 Cl^- 、 NO_3^- は、実際の大气中濃度を反映しておらず、このようなサンプリング方法は、これらの物質のモニタリングには不適當である。

汚染元素と考えられる Cu, Zn, Pb, Cd, As, V, Ni 等は年平均として特に大きな動きはないが、Pb, V, As 等は、若干下降気味であった。しかし、Al 等の他の元素も下降気味であるので相対的にはあまり下がっていないようである。季節的な各元素の動きに関しては、元素ごとに相当な違いがあった。

炭素分に関しては、それほど大きな動きではないが、この成分だけは増加傾向があった。

これらの動きはかなり小さいため、その長期的な動向を見るには、さらなるモニタリングが必要と考えられた。汚染元素の変動は、人間活動による消費の形態が大きく変化するのに対応していると考えられるため、例えば自動車ガソリンの無鉛化 (最近、韓国において無鉛化が進められている⁹⁾) 等の影響などが現われる可能性として考えられる。

表 2 には、この 4 年半の間の各成分の平均と標準偏差 (S.D.) 及び最大最小を示した。測定値として負の値が出た場合は (Cl^- の例) ゼロとして平均してある。右端には地殻成分¹⁰⁾ の Al を基準にした濃縮係数 E. F. (Enrichment Factor)

$$\text{E. F.} = \frac{(\text{X}/\text{Al})_{\text{粉じん}}}{(\text{X}/\text{Al})_{\text{地殻}}} \quad \text{X: 元素} \quad (4)$$

を示した。土壤成分と考えられる Fe, Ti, K, Sc, Ca 等は $\text{E.F.} = 0.7 \sim 2$ となり汚染はなさそうであった。Na, Mg は海塩の影響があるため少し高めとなっている。Mn も若干高いが理由は不明である。他の汚染元素とみられるものはいずれも高い値を示しているが、このサンプリング地

表 2 1983年12月～1988年5月までの隠岐島の大气粉じん及び各成分の大气中濃度の平均値

Table 2 Mean concentrations of airborne particulate matter and its components in the atmosphere from Dec. 1983 to May 1988 at site 1 (Oki Islands)

Element	Mean	S.D.	Max.	Min.	E.F.	North Alpine*	Sjöangen**
S.P.M ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	12.2	4.50	31.0	4.73	-	-	-
SO ₂ ⁻	3.59	1.06	6.04	1.74	-	2.21	2.40
NO ₃ ⁻	0.114	0.104	0.404	0.0008	-	0.801	-
Cl ⁻	0.0447	0.0936	0.492	0.001	-	0.081	0.190
NH ₄ ⁺	0.510	0.282	1.19	0.013	-	0.891	-
C	1.73	0.534	3.26	0.599	-	-	-
N	0.474	0.251	1.11	0.0146	-	-	-
Na (ng/m^3)	430	136	714	132	5.40	43.9	-
Mg	107	48.9	234	28.1	1.83	-	-
Al	228	174	824	39.9	1.00	98.72	-
Ca	151	105	481	27.3	1.47	128.9	74
Sc	0.0446	0.0372	0.155	0.00346	0.75	-	-
Ti	12.4	9.55	46.4	0.260	1.00	-	5.0
V	1.58	0.623	3.03	0.597	4.68	-	2.5
Cr	<2.02	(1.35)	(5.89)	(0.0984)	6.46	-	-
Mn	5.61	2.73	14.2	1.86	2.00	-	6.7
Fe	150	102	490	32.9	1.07	65.9	88
Co	0.196	0.112	0.514	0.00553	3.25	-	-
Ni	0.903	0.345	1.80	0.199	9.02	-	1.5
Cu	1.65	0.798	5.17	0.419	10.7	1.47	2.4
Zn	14.9	3.97	25.8	7.03	132	14.4	24
As	3.28	1.65	10.5	0.896	581	-	-
Sr	1.34	0.718	3.47	0.331	1.06	-	-
Cd	0.276	0.113	0.657	0.108	669	0.087	-
Pb	12.4	4.64	23.8	3.81	2943	16.4	21
K	130	58.9	328	46.9	1.73	40.93	76

* Mean Values (1972～1985) Wank (1780m a. s. l.), Germany¹¹⁾

** Mean Values (1976) Sweden¹²⁾

での局地的な汚染がない場合には、これらの値が日本海におけるバックグラウンドの値という意味になる。局地的な汚染（島自身から）があるかないか、又は、局地的ではないにしろ汚染源からの汚染の流れる特殊な通り道である場合には、これらの値はまた別な意味のものになってしまうが、いずれにせよ今後そういった評価のための検討が必要である。

参考のため、西ドイツ¹¹⁾及びスウェーデン¹²⁾で長期的にバックグラウンドのモニタリングが行われた例を表中に示した。サンプリング地点の高度及び年度がかなり違うので絶対値は比較しに

くいが、Zn, Cu, Pb等汚染金属の濃度は、概略同じオーダーであることが分かる。

表3には表2の値を粉じん中の濃度にしたものを示した。これによると、隠岐で観測される粉じんの35%は硫酸及びアンモニア、15%は炭素分、8%は海塩、22%は土壌であることが分かる。

3.2 各元素の季節的特徴

各元素の4年半の間の月別平均を表4 a) 大気中濃度, b) 粉じん中濃度に示した。表中、値が

表 3 1983年12月～1988年5月までの隠岐島の大気粉じん中
各成分濃度の平均値

Table 3 Mean concentrations of each component in airborne
particulate matter collected at site 1 (Oki Islands)
(Dec., 1983～May, 1988)

Element	Mean	S.D.	Max.	Min.
S.P.M. (%)	100	-	-	-
SO ₄ ²⁻ (%)	30.4	6.28	51.0	19.1
NO ₃ ⁻ (%)	1.01	1.07	4.88	0.0111
Cl ⁻ (%)	0.213	0.659	4.64	0.00676
NH ₄ ⁺ (%)	4.1	2.34	11.4	0.148
C (%)	14.5	4.26	27.5	7.69
N (%)	3.65	1.82	8.64	0.165
Na (%)	3.97	1.85	9.08	1.04
Mg (%)	0.926	0.387	1.79	0.251
Al (%)	1.76	0.906	3.86	0.301
Ca (%)	1.22	0.675	3.43	0.231
Sc (ppm)	3.28	2.36	10.6	0.355
Ti (ppm)	957	506	2210	19.3
V (ppm)	135	46.5	258	50.8
Cr (ppm)	161	154	738	8.32
Mn (ppm)	463	157	834	203
Fe (%)	1.17	0.548	2.66	0.324
Co (ppm)	14.6	8.02	36.9	1.04
Ni (ppm)	75.9	32	194	23.6
Cu (ppm)	139	53.6	290	31
Zn (ppm)	1280	304	2290	757
As (ppm)	292	157	858	97.4
Sr (ppm)	112	46.4	236	24.7
Cd (ppm)	23.5	8.59	51.7	11.1
Pb (ppm)	1060	353	1810	406
K (%)	1.08	0.312	1.82	0.416

大きい上位3者に下線を引いたが、これによると、各元素の季節的な動きは、次の4つのタイプに分類できる。

- (1) 春先に高いグループ……Al, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Co, Sr, Cd, K
- (2) 夏に高いグループ…… SO_4^{2-} , NH_4^+ , C, N, V, Ni, Cu
- (3) 冬及び春先に高いグループ…… NO_3^- , Cl^- , Na, Mg, As, Pb
- (4) あまり季節変化を持たないグループ……Zn, Cr

Alを指標とすると土壌成分(Sc, Ti, Fe, Mn, Co, Sr, K, Ca)は黄砂の影響のため春先に特徴的に高い。11, 12月にも有意に高いが、これもおそらく中国大陸からの砂じんの飛来のため¹³⁾と考えられる。これらの元素は、高いときに通常時に比べ5倍にもなることが分かる。これはいかに大陸の影響が大きいかを示すものである。しかも、この値は月平均濃度であるため、黄砂が

表 4 a) 隠岐島における大気粉じん成分の月別平均値 (1983年12月~1988年5月)
Table 4 a) Monthly mean concentrations of each airborne particulate component at site 1 (Oki Islands) (Dec., 1983~May, 1988)

Element	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
S.P.M. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	11.2	11.9	<u>14.7</u>	<u>17.0</u>	<u>17.6</u>	14.1	9.86	11.8	8.19	8.87	10.6	8.98
SO_4^{2-}	3.04	3.49	3.83	<u>4.60</u>	<u>4.51</u>	<u>4.27</u>	<u>3.27</u>	4.21	3.60	2.40	2.99	2.69
NO_3^-	0.07	0.15	<u>0.18</u>	0.16	0.11	0.04	0.04	0.01	0.07	<u>0.18</u>	0.15	<u>0.17</u>
Cl^-	0.01	0.02	<u>0.04</u>	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	<u>0.13</u>	0.02	<u>0.03</u>
NH_4^+	0.37	0.49	0.50	<u>0.65</u>	0.59	<u>0.81</u>	0.56	<u>0.68</u>	0.61	0.14	0.23	0.28
C	1.78	1.66	<u>1.96</u>	<u>1.87</u>	<u>2.21</u>	2.07	1.51	1.70	1.53	1.36	1.29	1.54
N	0.31	0.40	0.47	<u>0.56</u>	0.55	<u>0.74</u>	0.49	0.54	<u>0.64</u>	0.19	0.40	0.21
Na (ng/m^3)	397	437	467	<u>490</u>	402	362	270	338	421	<u>537</u>	<u>579</u>	444
Mg	81.7	96.3	140	<u>155</u>	<u>152</u>	82.2	50.2	66.1	77.3	109	<u>148</u>	108
Al	133	203	<u>359</u>	<u>457</u>	<u>449</u>	163	67.7	118	86.8	128	266	200
Ca	101	135	<u>247</u>	<u>247</u>	<u>260</u>	94.8	47.3	82.5	66.0	101	200	163
Sc	0.02	0.04	<u>0.06</u>	<u>0.08</u>	<u>0.09</u>	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	<u>0.06</u>	0.03
Ti	7.33	11.2	<u>20.1</u>	<u>23.8</u>	<u>24.8</u>	8.57	2.96	5.30	4.30	9.16	14.1	11.1
V	0.90	1.07	1.54	<u>2.16</u>	<u>2.21</u>	2.15	1.61	<u>2.35</u>	1.48	1.15	1.39	1.09
Cr	1.52	<u>2.22</u>	1.77	1.67	<u>2.78</u>	1.53	1.12	<u>2.39</u>	1.48	2.08	1.96	1.22
Mn	4.01	4.38	<u>8.11</u>	<u>9.01</u>	<u>8.79</u>	5.40	3.18	3.67	3.34	4.20	6.76	5.10
Fe	89.7	129	<u>244</u>	<u>275</u>	<u>280</u>	118	55.2	88.0	66.1	91.3	169	128
Co	0.10	0.15	<u>0.24</u>	<u>0.31</u>	<u>0.30</u>	0.19	0.10	0.16	0.15	0.16	0.17	0.15
Ni	0.57	0.62	0.87	1.12	<u>1.19</u>	<u>1.18</u>	0.95	<u>1.16</u>	0.94	0.68	0.83	0.60
Cu	1.08	1.29	1.51	<u>2.09</u>	2.05	<u>2.64</u>	1.00	2.07	1.38	1.18	<u>2.14</u>	1.49
Zn	13.7	14.8	16.2	<u>18.8</u>	<u>17.2</u>	<u>16.9</u>	11.6	12.9	12.8	12.9	16.2	13.6
As	2.98	<u>4.29</u>	<u>4.76</u>	2.49	3.24	3.20	1.70	2.02	3.25	3.18	<u>4.78</u>	3.13
Sr	1.01	1.37	<u>1.99</u>	<u>2.03</u>	<u>2.10</u>	0.94	0.54	0.83	0.71	1.04	1.74	1.39
Cd	0.27	<u>0.32</u>	<u>0.33</u>	<u>0.37</u>	0.31	0.28	0.19	0.21	0.24	0.22	0.28	0.26
Pb	13.8	<u>15.8</u>	<u>16.3</u>	<u>15.9</u>	13.3	10.6	7.06	6.02	9.50	9.30	15.0	12.7
K	108	126	<u>174</u>	<u>188</u>	<u>198</u>	122	73.6	79.6	76.8	94.4	163	125

表 4b) 隠岐島における大気粉じん中各成分濃度の月別平均値(1983年12月～1988年5月)

Table 4b) Monthly mean concentrations of each component in a airborne particulate matter sampled at site 1 (Oki Islands) (Dec., 1983~May, 1988)

Element	Jan	Feb	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec
S.P.M. (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
SO ₄ ²⁻ (%)	27.5	29.4	26.3	27.3	27.3	30.3	<u>32.6</u>	<u>35.5</u>	<u>45.5</u>	27.6	28.8	30.5
NO ₃ ⁻ (%)	0.722	1.29	<u>11.24</u>	<u>10.957</u>	0.482	0.284	0.338	0.072	1.372	1.82	1.39	<u>2.02</u>
Cl ⁻ (%)	0.125	<u>0.214</u>	0.208	0.089	0.038	0.004	0.026	0.00	0.148	<u>1.23</u>	0.211	<u>0.335</u>
NH ₄ ⁺ (%)	3.23	4.16	3.42	3.79	3.79	<u>5.67</u>	<u>5.62</u>	5.60	<u>7.51</u>	1.71	2.22	3.17
C (%)	<u>16.0</u>	14.0	13.6	11.2	13.8	14.8	<u>16.2</u>	14.2	<u>16.9</u>	15.2	12.1	3.17
N (%)	2.61	3.19	3.31	3.27	3.46	<u>5.11</u>	<u>4.71</u>	4.54	<u>6.61</u>	2.22	3.68	2.41
Na (%)	4.08	3.83	3.27	3.10	2.58	2.64	3.43	2.87	<u>5.77</u>	<u>6.10</u>	<u>5.71</u>	4.83
Mg (%)	0.830	0.841	0.958	0.948	0.902	0.591	0.627	0.563	1.02	<u>1.26</u>	<u>1.44</u>	<u>1.13</u>
Al (%)	1.31	1.72	2.41	<u>2.72</u>	<u>2.50</u>	1.13	0.730	0.994	1.01	1.50	<u>2.48</u>	2.05
Ca (%)	1.01	1.17	<u>1.66</u>	1.49	1.55	0.671	0.532	0.706	0.806	1.20	<u>1.90</u>	<u>1.64</u>
Sc (ppm)	2.40	2.93	4.12	<u>4.69</u>	<u>4.73</u>	2.86	1.27	1.67	2.98	2.67	<u>5.22</u>	3.26
Ti (ppm)	725	955	<u>1340</u>	<u>1420</u>	<u>1370</u>	598	343	427	482	1040	1310	1160
V (ppm)	86.2	90.8	106	132	134	151	<u>177</u>	<u>197</u>	<u>190</u>	135	136	120
Cr (ppm)	145	<u>210</u>	128	89.8	157	104	110	194	<u>278</u>	<u>207</u>	172	151
Mn (ppm)	371	382	<u>558</u>	543	506	381	367	309	412	501	<u>651</u>	<u>546</u>
Fe (%)	0.873	1.10	<u>1.68</u>	<u>1.66</u>	<u>1.58</u>	0.819	0.589	0.742	0.798	1.08	<u>1.58</u>	1.32
Co (ppm)	9.71	12.9	<u>17.8</u>	<u>18.1</u>	17.0	13.8	8.89	13.3	16.8	<u>19.3</u>	16.7	14.6
Ni (ppm)	51.4	55.5	57.7	65.3	70.5	83.7	<u>106</u>	<u>98.9</u>	<u>118</u>	80.9	78.6	66.1
Cu (ppm)	96.0	108	101	125	117	<u>177</u>	119	<u>179</u>	175	143	<u>200</u>	164
Zn (ppm)	1240	1210	1060	1140	1010	1180	1260	1080	<u>1600</u>	<u>1520</u>	<u>1520</u>	<u>1540</u>
As (ppm)	276	<u>369</u>	312	153	191	227	194	172	417	<u>389</u>	<u>456</u>	367
Sr (ppm)	101	119	<u>135</u>	123	125	66.1	61.9	70.8	90.0	121	<u>165</u>	<u>144</u>
Cd (ppm)	24.7	<u>28.3</u>	22.6	22.2	18.5	19.8	19.8	17.4	<u>29.6</u>	25.4	26.3	<u>27.1</u>
Pb (ppm)	1100	1090	<u>1170</u>	1130	1130	850	833	670	996	1100	<u>1530</u>	<u>1440</u>
K (%)	0.955	1.09	<u>1.17</u>	1.13	1.13	0.851	0.833	0.670	0.996	1.10	<u>1.53</u>	<u>1.36</u>

飛来するのが月に多くて数回であることを考え合わせれば、1回の黄砂がさらにこの数倍の濃度の土壌成分を日本に持ち込んでいるということになる。

一方、SO₄²⁻、C、V等は夏に高い濃度を示した。Vは重油などの燃焼にともない排出される指標元素であるので、そういった燃焼起源の汚染が夏に増加することを示している。夏期には、南よりの風が多いために本土方向からの影響がでている可能性が考えられるが、島自身にも発生源(例えば漁船や発電所)があるので、その起源を特定するのはこれだけのデータからでは困難である。こう言った意味からは、夏期の値は本来のバックグラウンド値という意味合いは薄れ、む

しる冬季の値の比較参照値ということになると考えられる。

Naは海塩が起源となっているため、冬期の強い季節風時に海が荒れることによって、高い濃度になると考えられる。Mgは土壌及び海塩がその起源であるので、Naと似た挙動をしている。Cl⁻やNO₃⁻は前述のように、SO₄²⁻との相互関係によって、見かけ上冬期に高くなっていると考えられる。

PbやAsも冬期に高い濃度を示す元素であった。これに関しては後述するが、大気濃度だけではなく、粉じん中濃度も増加していることを考え合わせると、夏と冬とは異なった粉じんがサンプリングされていることが想像される。しかも、春先きにも大気中濃度が増加している傾向があるのも興味深い。

Znは各種の汚染の起源を持つ元素と考えられるが、そのためかはっきりした季節的変動は見られなかった。

SO₄²⁻やPbの変動に関しては、後で若干考察を加える。

3.3 各元素の相互関係

各元素の関連性を調べるために、各元素の大気中濃度をもとに相関係数を求めたものを表5に示した。表6には粉じん中の濃度をもとに相関係数を求めたものを示した。両者とも概略同じ傾向を示しているが、大気中濃度をもとにした方が全般に高い値を示している。これは、気象条件により粉じん量の変動が各成分で一致することが影響していると考えられる。(例外的にZn-As、Pb-Asの相関係数は逆に粉じん中濃度をもとにした方が高くなっている。)

相関係数の高い組み合わせは、土壌成分と考えられるAl、Ca、Sc、Ti、Mn、Fe、Sr、Kなどの元素、また重油の燃焼などにより排出されるV-Ni、SO₄²⁻-(NH₄⁺)-Cなどの成分、海塩と考えられるNa、Mg、さらにその他の汚染成分であるPb-As-Zn-Cuである。

Cl⁻とSO₄²⁻はマイナスで最も大きな相関係数を示しており、硫酸ミストによって塩素が消失していることを表わしていると考えられる。

Site2(西郷港)で取ったサンプルでの相関係数を表7に示したが、Site1で採ったものとほとんど同じ傾向であった。

図4にはTiとAlの相関のプロットを示したが、夏(5~10月(△))と冬(11~4月(○))のサンプル間で差はなく直線上に乗っていることが分かる(以下図中の△と○は夏と冬を表す)。また回帰式の切辺はほぼ零である。一方、K、Mnは土壌成分が主成分と思われるが、図5,6に見られるように若干切片を持っていた。これは、K、Mnが少しではあるが土壌以外の起源を持っていることを示していると考えられる。MgとAlも同様切片を持っていた(図7)、このMgからNaをもとに推定される海塩起源のMgを差し引いて土壌成分のMg(Soil-Mg)を求め、Alとの相関をとったものが図8である。これによりAlとの相関係数は0.97となりしかも切片も零となっていることがわかる。これは、Mgが海塩と土壌の両方に起源を持つものであることを示すもので

表 5 隠岐島 (site 1) の粉じんにおける各成分の大気中濃度の相関係数 (1983年12月~1988年5月)

Table 5 Correlation coefficients based on the concentrations in the atmosphere at site 1 (Dec., 1983~May, 1988)

	SPM	SO ₄	NO ₃	Cl	NH ₄	C	N	Na	Mg	Al	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Pb	K
SPM	1.00																									
SO ₄	0.81	1.00																								
NO ₃	0.25	-0.13	1.00																							
Cl	-0.13	-0.38	0.56	1.00																						
NH ₄	0.44	0.72	-0.32	-0.22	1.00																					
C	0.60	0.64	0.08	-0.29	0.35	1.00																				
N	0.51	0.80	-0.32	-0.31	0.85	0.46	1.00																			
Na	-0.10	-0.28	0.34	0.47	-0.23	-0.35	-0.30	1.00																		
Mg	0.44	0.13	0.41	0.24	-0.06	-0.06	-0.03	0.70	1.00																	
Al	0.73	0.42	0.41	0.02	0.11	0.19	0.14	0.36	0.89	1.00																
Ca	0.52	0.24	0.35	0.10	0.00	0.03	0.04	0.50	0.94	0.93	1.00															
Sc	0.62	0.39	0.26	-0.05	0.08	0.14	0.16	0.29	0.82	0.91	0.88	1.00														
Ti	0.72	0.38	0.46	0.14	0.10	0.18	0.12	0.40	0.89	0.99	0.91	0.90	1.00													
V	0.59	0.65	-0.16	-0.13	0.58	0.17	0.56	0.07	0.38	0.51	0.42	0.52	0.49	1.00												
Cr	0.18	0.00	0.23	0.44	0.26	-0.04	0.16	0.28	0.34	0.29	0.26	0.22	0.36	0.26	1.00											
Mn	0.72	0.44	0.33	-0.04	0.18	0.17	0.24	0.37	0.87	0.95	0.89	0.87	0.95	0.57	0.28	1.00										
Fe	0.72	0.43	0.37	0.01	0.13	0.20	0.19	0.35	0.87	0.98	0.91	0.92	0.98	0.54	0.29	0.97	1.00									
Co	0.63	0.49	0.38	-0.05	0.16	0.36	0.21	0.05	0.53	0.68	0.60	0.57	0.66	0.34	0.19	0.66	0.67	1.00								
Ni	0.62	0.63	-0.08	-0.17	0.47	0.15	0.49	-0.15	0.21	0.43	0.28	0.38	0.40	0.74	0.06	0.47	0.42	0.41	1.00							
Cu	0.60	0.59	-0.00	-0.26	0.35	0.30	0.49	-0.02	0.30	0.44	0.34	0.40	0.41	0.63	0.05	0.50	0.45	0.35	0.65	1.00						
Zn	0.79	0.68	0.16	-0.18	0.44	0.41	0.56	0.14	0.49	0.63	0.50	0.60	0.64	0.58	0.17	0.73	0.67	0.41	0.60	0.74	1.00					
As	0.23	0.00	0.31	0.17	-0.06	-0.08	-0.03	0.38	0.42	0.36	0.42	0.38	0.40	0.08	0.12	0.40	0.36	-0.04	0.13	0.25	0.47	1.00				
Sr	0.55	0.25	0.39	0.13	0.03	0.05	0.06	0.56	0.96	0.93	0.98	0.88	0.93	0.42	0.34	0.91	0.92	0.57	0.26	0.36	0.56	0.45	1.00			
Cd	0.53	0.44	0.15	-0.13	0.40	0.20	0.36	0.19	0.45	0.53	0.48	0.38	0.53	0.26	0.33	0.55	0.50	0.64	0.44	0.44	0.63	0.19	0.52	1.00		
Pb	0.62	0.35	0.39	-0.12	0.09	0.31	0.18	0.27	0.58	0.66	0.59	0.63	0.67	0.12	0.14	0.67	0.67	0.36	0.19	0.40	0.78	0.61	0.65	0.55	1.00	
K	0.76	0.42	0.43	0.00	0.12	0.22	0.16	0.38	0.84	0.94	0.86	0.85	0.94	0.47	0.28	0.94	0.93	0.54	0.43	0.52	0.75	0.53	0.89	0.53	0.78	1.00

表 6 粉じん (site 1) 中濃度を基にした各成分の相関係数 (1983年12月~1988年 5 月)
 Table 6 Correlation coefficients based on the concentrations in airborne particulate matter sampled as site 1 (Dec., 1983~May, 1988)

	SPM	SO ₄	NO ₃	Cl	NH ₄	C	N	Na	Mg	Al	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Pb	K	
SPM	1.00																										
SO ₄		1.00																									
NO ₃			1.00																								
Cl				1.00																							
NH ₄					1.00																						
C						1.00																					
N							1.00																				
Na								1.00																			
Mg									1.00																		
Al										1.00																	
Ca											1.00																
Sc												1.00															
Ti													1.00														
V														1.00													
Cr															1.00												
Mn																1.00											
Fe																	1.00										
Co																		1.00									
Ni																			1.00								
Cu																				1.00							
Zn																					1.00						
As																						1.00					
Sr																							1.00				
Cd																								1.00			
Pb																									1.00		
K																										1.00	

表 7 隠岐島 (site 2) の粉じんにおける各成分の大気中濃度の相関係数 (1983年12月~1988年5月)

Table 7 Correlation coefficients based on the concentrations in the atmosphere at site 2 (Dec., 1983~May, 1988)

	SPM	SO ₄	NO ₃	Cl	NH ₄	C	N	Na	Mg	Al	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Cd	Pb	K
SPM	1.00																									
SO ₄	0.80	1.00																								
NO ₃	0.40	0.06	1.00																							
Cl	0.12	-0.06	0.79	1.00																						
NH ₄	0.43	0.64	-0.19	-0.13	1.00																					
C	0.56	0.59	0.20	0.02	0.25	1.00																				
N	0.66	0.72	0.11	0.01	0.43	0.63	1.00																			
Na	0.55	0.29	0.67	0.45	-0.24	0.30	0.34	1.00																		
Mg	0.85	0.53	0.57	0.30	0.01	0.43	0.55	0.76	1.00																	
Al	0.88	0.61	0.46	0.19	0.09	0.41	0.56	0.66	0.96	1.00																
Ca	0.74	0.44	0.62	0.44	-0.01	0.36	0.48	0.71	0.91	0.85	1.00															
Sc	0.89	0.61	0.49	0.23	0.06	0.44	0.57	0.65	0.96	0.98	0.86	1.00														
Ti	0.89	0.61	0.48	0.21	0.12	0.40	0.56	0.67	0.96	0.99	0.85	0.97	1.00													
V	0.71	0.77	-0.18	-0.17	0.71	0.44	0.61	0.06	0.44	0.51	0.30	0.51	0.50	1.00												
Cr	0.34	0.26	0.12	-0.14	-0.10	0.44	0.39	0.34	0.49	0.44	0.49	0.46	0.43	0.22	1.00											
Mn	0.81	0.60	0.25	-0.01	0.03	0.47	0.67	0.57	0.86	0.92	0.73	0.92	0.89	0.52	0.50	1.00										
Fe	0.89	0.62	0.43	0.15	0.12	0.43	0.59	0.64	0.96	1.00	0.85	0.98	0.99	0.53	0.46	0.93	1.00									
Co	0.78	0.57	0.49	0.13	-0.02	0.46	0.54	0.71	0.88	0.91	0.80	0.91	0.91	0.38	0.47	0.86	0.90	1.00								
Ni	0.56	0.59	0.09	-0.04	0.25	0.51	0.60	0.30	0.50	0.49	0.43	0.52	0.49	0.59	0.59	0.55	0.51	0.49	1.00							
Cu	0.28	0.24	0.05	0.00	0.38	0.07	0.11	-0.02	0.16	0.18	0.09	0.18	0.17	0.32	0.13	0.12	0.19	0.03	0.45	1.00						
Zn	0.71	0.52	0.35	0.19	0.33	0.44	0.56	0.59	0.69	0.62	0.57	0.61	0.69	0.60	0.40	0.52	0.63	0.61	0.61	0.30	1.00					
As	0.38	0.18	0.53	0.43	0.08	0.07	0.09	0.28	0.45	0.40	0.47	0.42	0.38	0.11	0.12	0.24	0.39	0.23	0.10	0.27	0.24	1.00				
Sr	0.80	0.51	0.63	0.44	0.05	0.36	0.50	0.72	0.94	0.90	0.98	0.90	0.90	0.36	0.48	0.76	0.89	0.82	0.44	0.14	0.60	0.50	1.00			
Cd	0.68	0.47	0.38	0.21	0.35	0.51	0.57	0.53	0.60	0.54	0.48	0.52	0.56	0.56	0.22	0.48	0.56	0.48	0.54	0.32	0.79	0.31	0.51	1.00		
Pb	0.73	0.42	0.69	0.42	0.19	0.48	0.49	0.57	0.75	0.71	0.69	0.73	0.72	0.27	0.34	0.59	0.72	0.62	0.35	0.31	0.59	0.66	0.73	0.65	1.00	
K	0.88	0.66	0.44	0.14	0.08	0.51	0.62	0.71	0.93	0.96	0.81	0.96	0.95	0.49	0.47	0.93	0.96	0.90	0.50	0.14	0.60	0.36	0.87	0.54	0.71	1.00

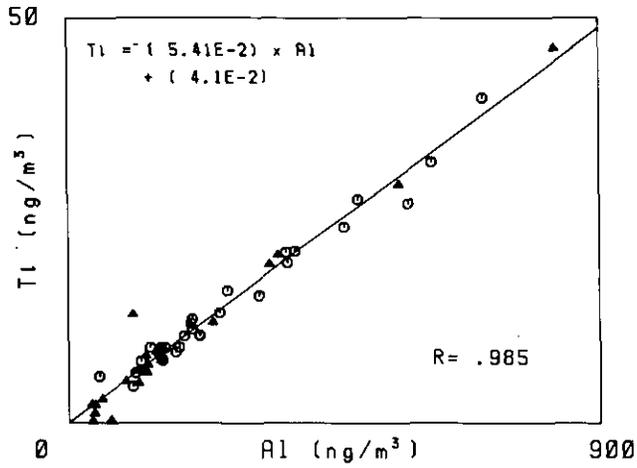


図 4 大気中の Al 濃度と Ti 濃度の関係 (Site 1)

○ : 冬 (11~4 月), △ : 夏 (5~10 月)

Fig. 4 Relationship between Al and Ti concentrations in the atmosphere

Dec., 1983~May, 1988, Oki Islands, Site 1

○ : winter samples (Nov.~Apr.),

△ : summer samples (May~Oct.)

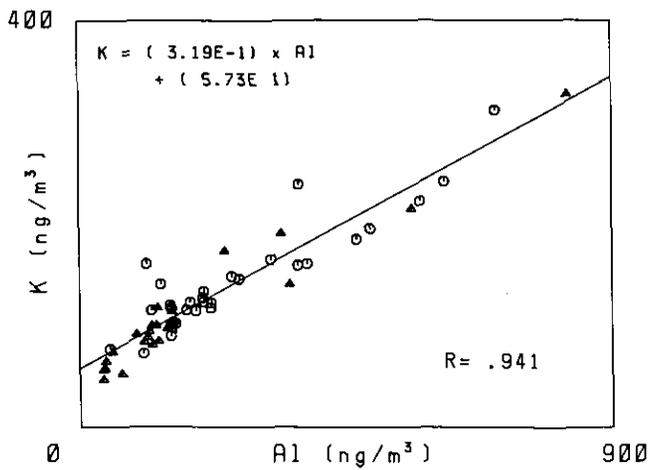


図 5 大気中の Al と K 濃度の関係 (Site 1)

Fig. 5 Relationship between Al and K concentrations in the atmosphere (sampling period, site and symbols are same as Fig. 4)

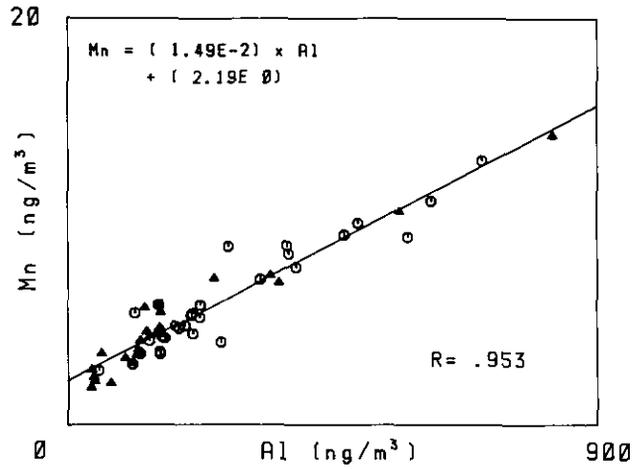


図 6 大気中の Al と Mn 濃度の関係 (Site 1)
Fig. 6 Relationship between Al and Mn concentrations in the atmosphere (sampling period, site and symbols are same as Fig. 4)

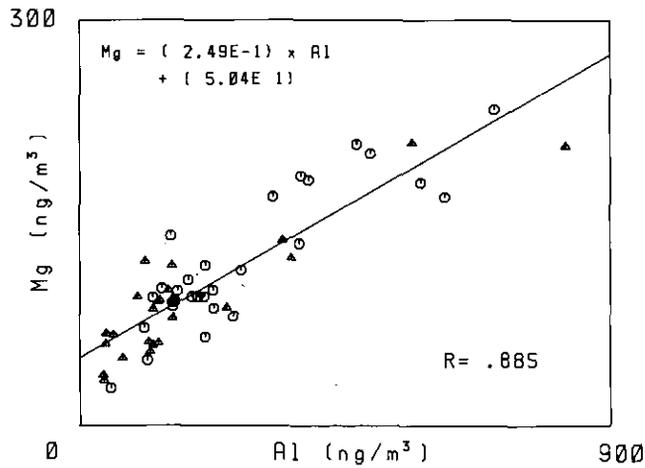


図 7 大気中の Al と Mg 濃度の関係 (Site 1)
Fig. 7 Relationship between Al and Mg concentrations in the atmosphere (sampling period, site and symbols are same as Fig. 4)

ある。

図9には海塩分寄与の SO_4^{2-} を差し引いた SO_4^{2-} (Excess- SO_4^{2-}) と NH_4^+ とのプロットを示した。図中の点線は、 SO_4^{2-} と NH_4^+ 当量比が1対1になる位置を表わしている。この図より、 SO_4^{2-} の半分程度は NH_4^+ で中和されていないことが分かる。これは前述したように、 SO_4^{2-} の多くが H_2SO_4 として存在していることを示している。大気中のアンモニアガスはサンプリングした後のろ紙の上でも H_2SO_4 を中和できるため、実際の大気中で、どの程度アンモニアと硫酸が結合していたかは明らかではない。また夏と冬の差はほとんど認められなかった。

一方、この Excess- SO_4^{2-} と土壤成分による寄与を差し引いたバナジウム (図中 V-sV) の関係を図10に示した。全体の相関係数がそれほど高くないのは、夏と冬にデータの片よりが生じているためである。夏は相対的に冬よりバナジウム分が増えた位置にプロットが集中している。逆に、冬はバナジウム分が少ないのに SO_4^{2-} の値が高い点が存在している。これは、 SO_4^{2-} の起源の多くは重油に関連していることを示しながらも、冬期はその限りでなく、違った起源や異なった場所からの寄与ということも考えられることを示していると思われる。

SO_4^{2-} と炭素分との関係は、図11に示したが、炭素成分の中には燃焼と関係のない有機物の寄与があるため、プロットはばらついているが、一応何らかの関連性があると考えられる。冬と夏の差は特に認められず、例えば冬期地上に発生源を持つもの(船や材木などの燃焼の煙)が逆転層のために相対的に濃度が高くなるといった影響はあまりないようであった。これは、このサン

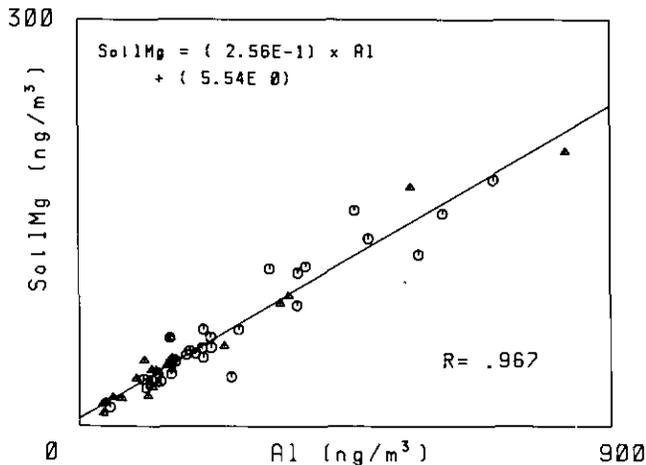


図 8 大気中の Al と海塩分を差し引いた Mg (Soil Mg) 濃度の関係

Fig. 8 Relationship between Al and Soil Mg concentrations; soil Mg is calculated by subtraction of sea salt Mg from total Mg

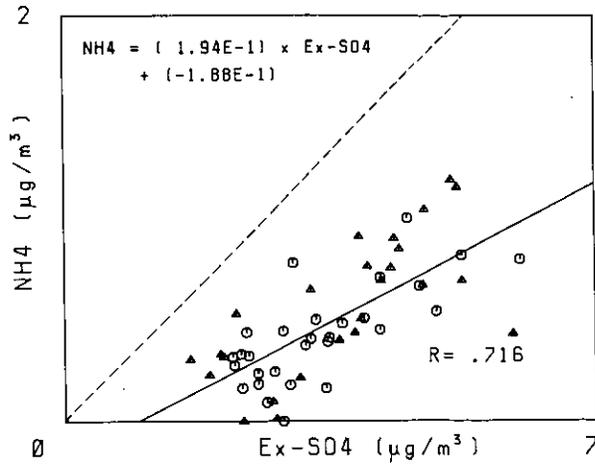


図 9 大気粉じん中の Excess SO_4^{2-} と NH_4^+ の関係 (Site 1)
 Excess- SO_4 =total SO_4 -Sea salt $\text{Na} \times 0.25$ 点線は NH_4^+ と SO_4^{2-} の
 当量が 1:1 になる位置。

Fig. 9 Relationship between Excess SO_4^{2-} and NH_4^+ concentrations in airborne particulate matter (Site 1)
 Excess- SO_4 =total SO_4 -Sea salt $\text{Na} \times 0.25$ Dashed line shows
 equivalent point of NH_4^+ and SO_4^{2-}

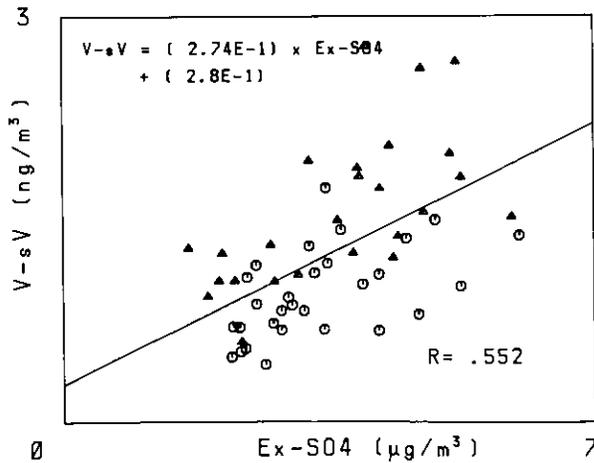


図 10 Excess $-\text{SO}_4^{2-}$ と土壤成分を差し引いた V (V-soil V) と
 の関係 (Site 1)

Fig 10 Relation between Excess $-\text{SO}_4^{2-}$ and V-sV, which means
 total vanadium minus vanadium corresponding soil
 component ($V-0.00166 \times \text{Al}$)

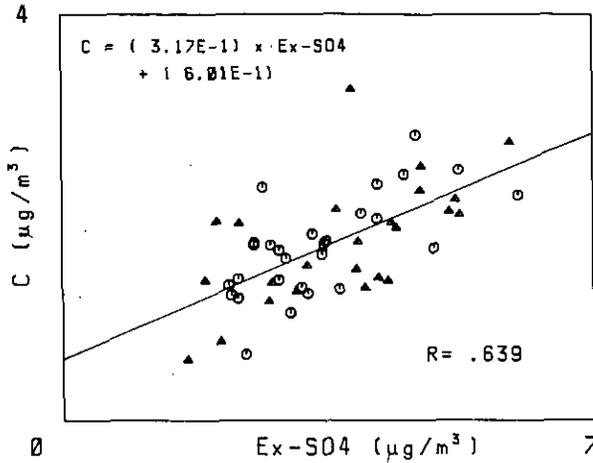


図 11 Excess $-SO_4^{2-}$ と炭素との関係 (Site 1)
 Fig.11 Relationship between Excess $-SO_4$ and Carbon concentrations (Site 1)

プリング地点が海拔 200 m の高度にあること及び海洋上の島であることが主な理由と考えられる。 SO_4^{2-} と NO_3^- は図 12 に見られるよう、ほとんど相関はないが、マイナスの傾きの回帰式が得られた。 SO_4^{2-} と NO_3^- はかなり共通性の高い汚染成分と考えられるが、このように傾向がばらつくのは前述のように、硫酸が NO_3^- をろ紙上から消失させているためと考えられる。

V と Ni, Zn と Cu, Pb と As は互いに共通性の高い起源を持つと考えられ、付図 2 a), b), c) に示すように相関関係がみられる。

Pb と Zn の関係は図 13 に示したが、これも前述したバナジウムと硫酸イオンの関係のように、夏と冬とでプロットに片よりが見られる。冬には Zn に比べ Pb が相対的に濃縮されていることが分かる。Zn と Pb は両者とも微小粒子 ($2\mu\text{m}$ 以下) として存在していると考えられるため、気象上の挙動は共通していると推定される。したがって、このような夏と冬の違いは、発生源そのものの違いを反映しているものかもしれない。

4 考 察

4.1 黄砂との関係

黄砂の発生回数は各年によって異なりその規模もその時々によって異なっている。また日本への飛来する位置や範囲もその都度違っている。規模の大きなものは、関東地方までやって来るが、小さなものは九州地方のみであったりする。図 14 は土壌成分を表わす、Al, Fe, Ti の各月の変動と黄砂の発生月を示したものである (黄砂は西日本のどこかで観測された場合¹⁴⁾ を 1 回として示した)。Al, Fe, Ti のピークは、黄砂の発生時と一致しており、これらの成分が黄砂によって

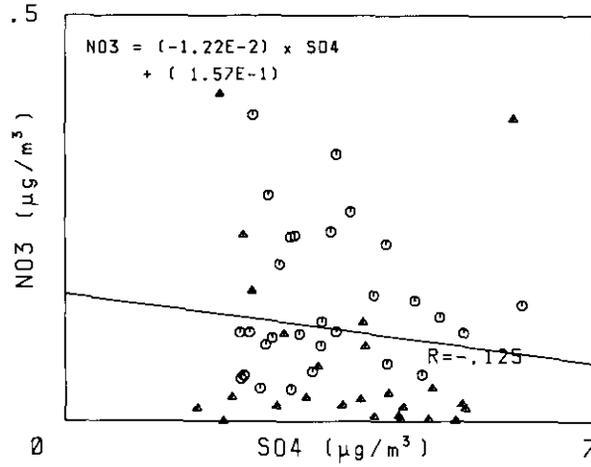


図 12 大気粉じん中の SO_4^{2-} と NO_3^- との関係 (Site 1)
Fig.12 Relationship between SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations in airborne particulate matter (Site 1)

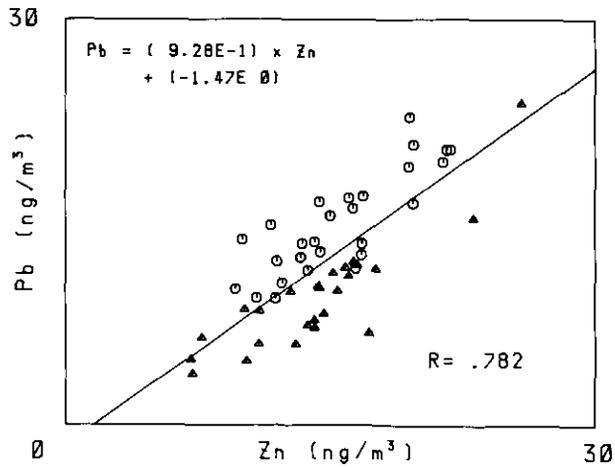


図 13 大気中の Pb と Zn との関係 (Site 1)
Fig.13 Seasonal difference of Pb/Zn ratio in the atmosphere (Site 1)
○: winter sample (Nov.~Apr.), △: summer sample (May~Oct.)

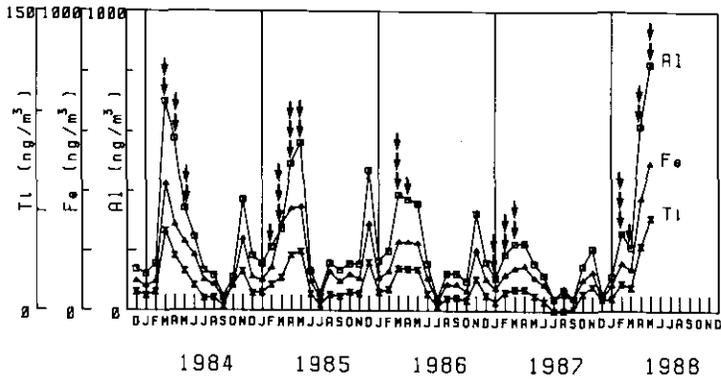


図 14 土壌成分 (Al, Ti, Fe) 濃度変化と黄砂の発生時期
 Fig. 14 Variations of Al, Ti and Fe concentrations in the atmosphere and occurrences of Kosa Phenomena

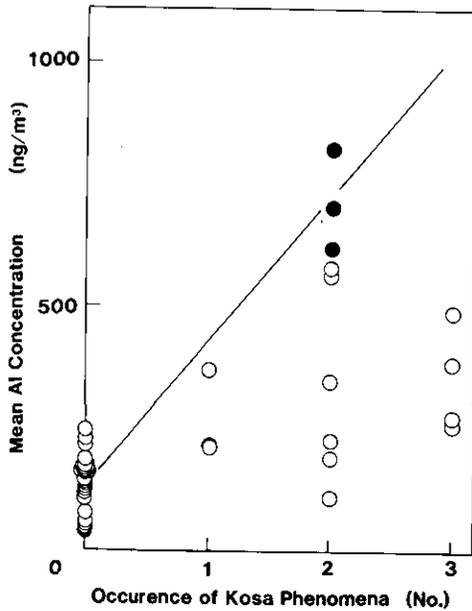


図 15 黄砂の発生数 (1 か月) とその時の 1 か月の Al の平均濃度

● : 黄砂の規模が大きかったとき。

Fig. 15 Relation between mean Al concentration during a month and frequency of Kosa Phenomena

● : shows large scale ones.

強く影響されていることが容易に想像できる。図 15 には黄砂の回数と Al の濃度との関係を示した (11 月と 12 月のデータは除いてある)。黄砂の規模によりその影響の度合いが異なるため、あまりはつきりしないが大きな黄砂の場合 1 回の黄砂につき 250 ng/m^3 程度の Al の 1 か月平均濃度を引き上げていることが分かる。実際の黄砂現象が 1 日程度で終わるものと仮定すると、1 回の黄砂時の Al の濃度はこれの 30 倍 ($7.5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) に達していると考えられる。これを土壌分として換算すると、Al の含有率を 8.13% (地殻)¹⁰⁾ として、約 $90 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ の土壌成分が浮遊していることになる。これは、浮遊粒子状物質の環境基準が $100 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ であることを考えてもかなりの量であることが分かる。

一般に、黄砂中には Ca 分が多く含まれているとされている^{15,16)}。図 16 に海塩分をとり除いた Ca (Soil-Ca) と Al との比を示した。黄砂のピークとこの比の増加が一致している場合もあるが、一致しない場合もあり、その黄砂の発生地によって組成も異なったものが来ているものと考えられる。Sc と Al の比も黄砂の一つの指標とされているが、図 17 に示したようにあまりはつきりした夏と冬の差は認められなかった。

参考のために隠岐の表層土壌の分析を行った結果を表 8 に示した (サンプリング位置は図 18 に示した)。場所によって差はあるものの、Ca, Mg の乏しい土壌であることが分かる。これは、母岩がアルカリ流紋岩系のものが多いことを反映しているものと考えられる。一方、道路上のダストには、Ca, Mg, Na が多くコンクリートやアスファルト成分又は海水などの影響を受けていることがわかる。粉じんへ寄与する土壌成分としては、道路上のダストがそれほど多いと思えないこと (道路の占める面積は島の大きさからみて無視できる) から、粉じんとして採取されている土壌成分は、Ca の比率からみても隠岐島のものではないことが推定される。

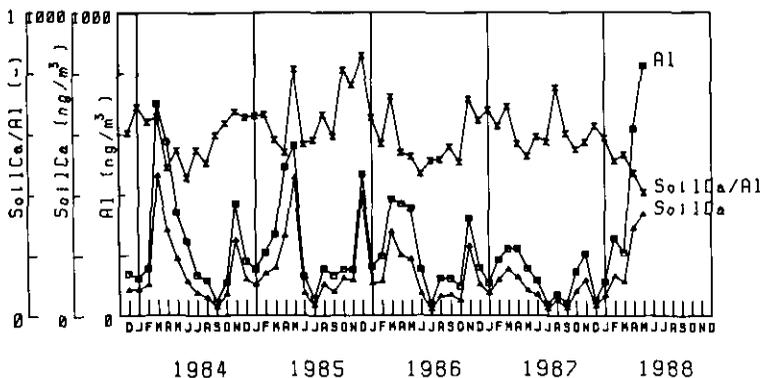


図 16 大気中の Al 及び土壌起源の Ca とそれらの比の変動
 Fig. 16 Variation of Al, soil Ca and soil Ca/Al ratio (Soil Ca = total-Sea Ca)

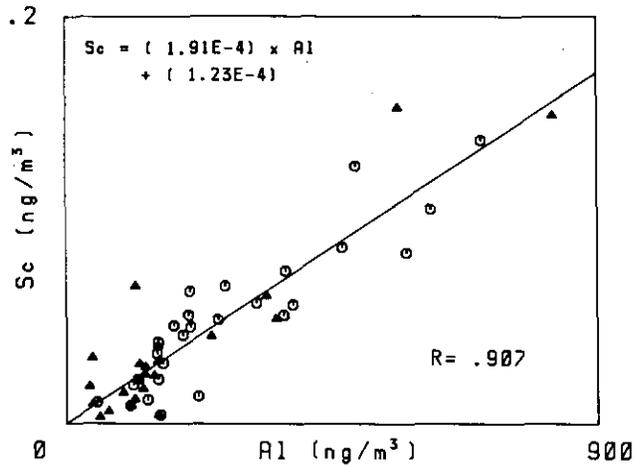


図 17 大気中の Al と Sc 濃度の関係
 Fig.17 Relationship between Al and Sc concentrations in the atmosphere

表 8 隠岐島の土壌の元素組成 (単位%)
 Table 8 Elemental composition of soil samples on Oki Islands (Concentration in %)

Site No. Place	1	1	1	2	3	3	4	5	6	7	8	9
	加茂 (山土)	加茂 (表層 山土)	茂層 中継所	加地 茂区	西郷大 橋(表層土)	西郷大 橋(山土)	玉若 酢神社	測候 所前	台庁前 道路上	天神橋 道路上	津戸 地区	鏡 神社
Al	9.83	7.94	7.44	8.74	11.6	7.47	10.77	10.87	6.25	6.14	9.18	6.2
Fe	5.59	3.7	3.32	2.57	2.92	4.12	5.57	5.94	3.75	4.31	2.6	2.29
Na	0.0995	0.502	0.891	1.71	0.974	0.301	0.702	0.201	1.82	1.72	1.18	2.13
K	1.26	2.42	1.76	2.77	1.57	2.13	1.02	1.31	1.58	1.52	1.86	3.44
Ca	0.0193	0.316	0.741	0.226	0.174	0.0345	0.517	0.083	4.56	5.47	0.278	0.744
Mg	0.467	0.496	0.625	0.172	0.345	1.16	0.756	0.478	0.966	1.14	0.219	0.147
Ti	0.541	0.539	0.394	0.233	0.34	0.345	0.813	0.738	0.437	0.519	0.343	0.289
Mn	0.0152	0.0424	0.104	0.0430	0.0178	0.0162	0.0375	0.0261	0.0760	0.0752	0.0196	0.0679
Sc (ppm)	13.7	10.1	9.11	6.75	8.72	15.9	13.4	16.1	11.9	11.9	6.1	2.92

4.2 Site 1, Site 2 及び松江との比較

Site 2 は、西郷港の中にあるためローカルな汚染が Site 1 より強く現われる可能性がある。また湾が山によって囲まれているために冬期に汚染質が蓄積しやすい環境にある。したがって、Site 1 と Site 2 を比較すれば、島からの汚染質の寄与がどの程度か検討をつけることができる。ただし Site 1 と Site 2 では標高が異なるので、高度による汚染質の濃度の変化も考慮しなければならない。浮遊粒子状物質では、山頂にある Site 1 に比べ地上にある Site 2 は、約 1.5 倍の値を持って

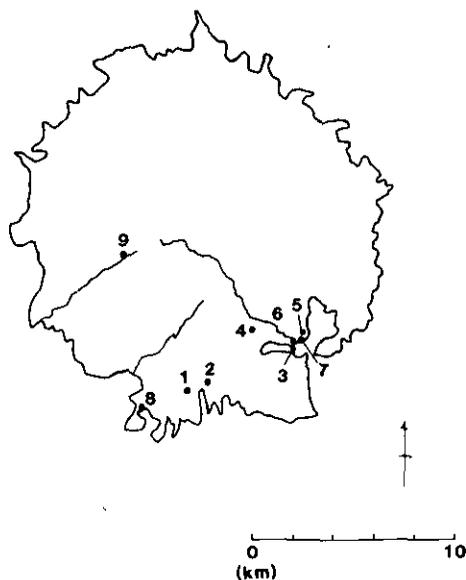


図 18 表層土のサンプリング地点 (隠岐島, 島後)
 Fig.18 Sampling sites of surface soil (Dogo, Oki Islands)

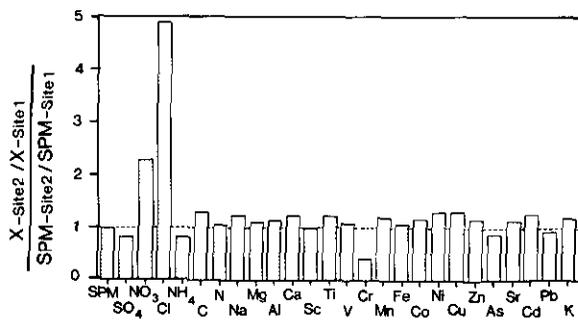


図 19 粉じん量で規格化した Site 1 と Site 2 の粉じん各成分の平均値の比較
 Fig.19 Comparison of components in airborne particulate matter sampled at Site 1 and Site 2
 All values were normalized by S.P.M. (Dec. 1983~May. 1988)

いた。これは一般に高度が高くなるほど汚染質の濃度が低下していることを表わしている。

したがってここでは、この浮遊粒子状物質の比率を1に規格化し、その他の成分を比較(Site 2/ Site 1)してみた(図 19)。これによると NO_3^- と Cl⁻ 以外大きな差はなく、それほどローカルな汚染は寄与していないということが分かる。強いていえば、Cが若干高いといった所である。 NO_3^-

と Cl⁻は硫酸ミストとの反応があるため単純ではないが、おそらく、Site 1 での硫酸ミストはアンモニアガスが少ないため、Site 2 より多くの反応を引き起こして、Cl⁻や NO₃⁻を消失させているということが考えられる。Cr は Site 1 で用いているフィルターのブランクが高いため、あまり精度よく測定されていないようである。

もしイカ釣船などのようにかなり広範囲に点在している汚染源からの寄与があるならば Site 1 と Site 2 は距離的に近いため、あまりはっきりした違いが出ない可能性がある。しかしながら、Site 2 のデータを隠岐島の地上の高さでの粉じんの代表値と仮りに考え、松江のデータとの比較を行ってみた。松江は国設の測定局があり、ローボリュームエアサンプラーによって各月ごとに粉じんを捕集し、分析を行っている¹⁷⁻¹⁹⁾。図 20 は、1983 年 12 月～1986 年 3 月までのデータ(1985 年 4 月は欠測値となっている)と Site 2 のデータを比較したものである。これも先程と同じように、SPM の比率を 1 に規格化し、それぞれの成分を比較(松江のデータ/Site 2 のデータ)したものである。これから、Al, Fe, Ca, Sc, などの土壌成分は、松江も隠岐も全く同じ濃度であることが分かる。これはおそらく、これらの元素へは広範囲に長距離輸送されている黄砂が主な寄与をしているということを意味していると考えられる。例として図 21 に Site 2 の Al と松江局の Al の月別変化をプロットした。これを見ると、若干のサンプリング期間の違い(松江では、各月 1～25 日のサンプリングを行っている)が反映されてもいるが、非常に類似した動きになっていることが分かる。これは、黄砂のスケールが、隠岐と松江の距離では測り得ないものであることを物語っている。こういった意味から、Al は隠岐においても松江においても常にバックグラウンド値そのものを示していると極論することもできよう。

一方土壌成分と考えられるものの中でも、Ti, Mn, K は松江の方が高く、何かしらの汚染源が存在しているものと考えられる。特に K などはゴミ処理場や植物の燃焼等により排出されるケー

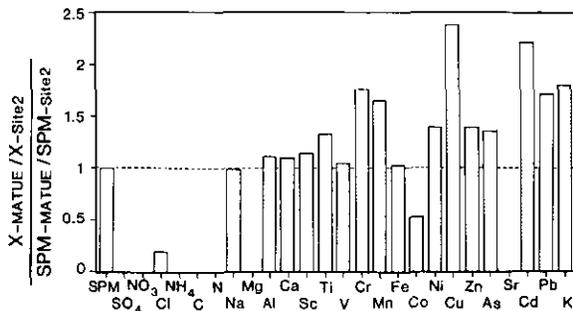


図 20 Site 2 と松江でとられた粉じん中の各成分の比較
値は粉じん量で規格化してある。

Fig. 20 Comparison of components in airborne particulate matter
sampled at Site 2 and Matsue

All values were normalized by S.P.M. (Dec. 1983～Mar. 1986).

スが多く、人口密集地区では高くなる場合が多い。図中の値からみて、バックグラウンドに対し、30~80%程度の汚染が上乘せされていることが分かる。

また、海塩起源の Na は、松江とほとんど同じであり、その動きもよく一致している(付図 3 a)。

他の汚染元素としては、Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb 等はすべて松江に汚染があることを示していた。その量は少なくともバックグラウンドの 40~140%の値であることが分かる。(例として、付図 3 b), c) に As と Pb の両者の比較を示した。)

V の両者の比較は図 22 に示したが、夏期にむしろ隠岐の方が高い場合が見受けられる。同様に SPM の比較も付図 3 d) に示したが、1984 年の夏期には隠岐の方が高くなっている。この SPM に

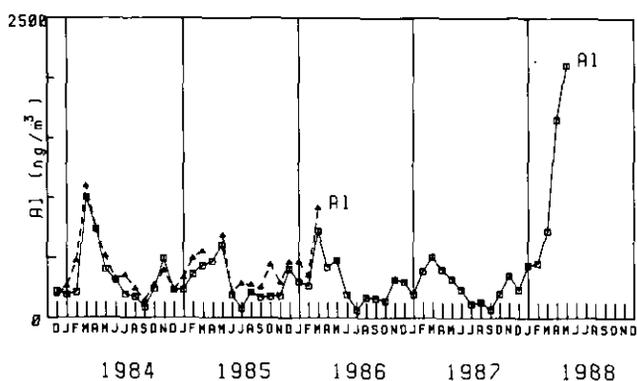


図 21 Site 2 と松江での Al の変動パターンと比較
点線は松江のデータを示す。

Fig.21 Comparison of variation of Al concentration in the atmosphere at Site 2 and Matsue (Dashed line)

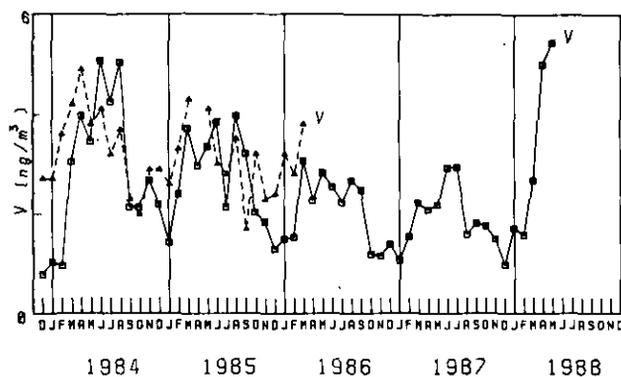


図 22 Site 2 と松江の V の変動パターンと比較

Fig.22 Comparison of V concentration at Site 2 and Matsue (Dashed line)

直接重さとして寄与しているのは、Vではなく SO_4^{2-} の方であるが、いずれにせよ、重油起源の影響が、松江より高くなるのは興味深い点である。この理由として、2つのことが考えられる。1つには、隠岐における局地的な汚染が寄与している可能性があるという点。もう1つは、隠岐島の位置が九州方面からの影響を受けやすいのではないかという点である。前者の方に関しては、例えば隠岐の漁業の多くを占めているイカ釣が一年中でいつごろ最も多く出漁しているかといったことが関連しているが、隠岐の場合4、5月がその最盛期となっている。したがって、漁業による影響はむしろ少ないと考えて良いと思われる。一方、電力使用量は一般に夏期に増加するし各種施設のボイラー等も冷房用として稼動するので全体の重油使用量は夏期に確かに増大する²⁰⁾と考えられる。しかしながら、各種施設のボイラーは夏期より冬期の方がむしろ燃料使用量が多い^{20,21)}ので、冬期のVの変動からして、それほど寄与しているとは思えない。一方、島の発電所はサンプリング地点の北東方向に1つ、さらに島前(サンプリング地点の南西方向)に1つ計2つある。したがってこれは、ある程度の寄与があっても不思議ではないが、その程度を推定するのは困難である。

他方、隠岐の位置が松江という位置よりも他の地区(例えば九州方面)からの汚染を受けやすい位置であるかという点に関しては、もう少し細かいデータをとる必要があると思われる。これについては次章においてさらに検討を加えるつもりである。

4.3 $\text{SO}_4^{2-}/\text{V}$ 及び Pb/Zn の季節変動について

SO_4^{2-} と V の関係及び Pb と Zn の関係においては、夏期と冬期では、その傾向に差があることを前に述べたが、ここでは、これについてももう少し詳しく考察する。

図 23 に SO_4^{2-} と V (実際には、土壌起源の V を差し引いた値 $\text{V} - \text{soil V}$) との比の月別変化を示した。これを見ると、12、1月を中心とする冬期にその比が増加していることが分かる。一般に SO_4^{2-} はもともと SO_2 としてそのほとんどが排出されているが、夏期には光化学反応が進みやすいため $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ への移行が早く、 SO_4^{2-} が相対的に高くなることになる。しかし、この $\text{SO}_4^{2-}/\text{V}$ の比はむしろ夏期下がっているのでこの効果はあまり寄与していないことになる。したがって考えられる理由は、冬期には、遠距離から運ばれた SO_4^{2-} が多く存在するか、又は冬期には、重油燃焼以外の SO_4^{2-} の起源が存在するかという点である。

前者については、滞留時間が長ければ長いほど SO_2 は SO_4^{2-} へ酸化されるので、もし遠くから運ばれてきた粉じんであれば $\text{SO}_4^{2-}/\text{V}$ は高くなることが考えられる。Yoshizumi と Asakuno³⁾ が冬期に小笠原(本土から 1000 Km 離れている)で測定した例によると $\text{SO}_4^{2-}/\text{V}$ は 2500 程度の値になっている。これは、本土での平均的な値が、真室、溝畑のデータ²²⁾ から求められた 775~1800 近辺であることを考えると、値として高くなっていることが分かる。しかし、Site 1 の冬期の値は 4000~6000 程度に達しており、小笠原の値よりかなり高い値と考えられる。図 24 には Site 2 でのデータを示したが、これも同様の傾向と値を示している。もしも日本本土からの汚染が常に隠岐

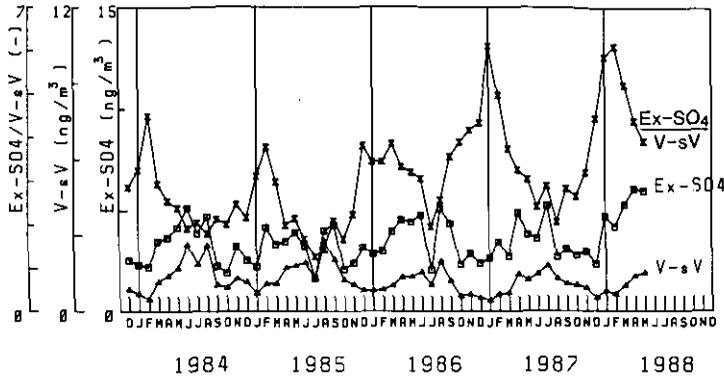


図 23 Excess $-\text{SO}_4^{2-}$ と V-soil V の比の季節変動 (Site 1)
 Fig.23 Seasonal variation of ratio of Excess $-\text{SO}_4$ to V- soil V (Site 1)

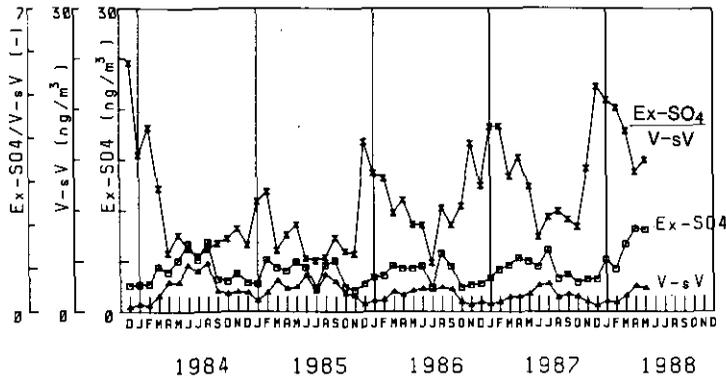


図 24 Excess $-\text{SO}_4^{2-}$ と V-soil V の比の季節変動 (Site 2)
 Fig.24 Seasonal variation of ratio of Excess $-\text{SO}_4$ to V- soil V (Site 2)

島へ運ばれているとすると、夏と冬で輸送されて来る場所が違おうとしても、ただだか九州と阪神地区との間程度の距離の差にしかならないので、小笠原の例から見てこれほど大きな比の変動はおこり得ないと思われる。したがって、もしあるとすると、冬期には日本海沖へ出た長距離輸送された SO_4^{2-} が隠岐島でサンプリングされているということになる。(ただし、逆に夏期に V のローカルな汚染があった場合は、やはりこのような比の変化となるため、解釈は複雑となってしまう。)

後者については、重油以外の SO_4^{2-} の発生源ということであるが、例えば人為的なものであれば石炭によるものがあると考えられる。また、自然のものでは火山によって供給される SO_4^{2-} や、土壌などから放出される S 化合物(例えば H_2S , DMS 等)からの寄与も考えられる。濃度として

SO₄²⁻の値は高くない(2~4 μg/m³)が、もし、この比の変動がこういった重油以外の発生源による寄与の表われであるとしたら、興味深いデータである。

PbとZnの比については、図25と26にSite1とSite2でのその比の変動を示した。いずれの場合もやはり冬期にPbがZnに対して濃縮されていることが分かる。ZnとPbは気象上の挙動がそれほど違ってはいないと思えないので、島の地上からの寄与が冬期に増加したとしても、Pb/Znが変化することにはあまりないと思われる。したがって、この比の増加は、冬期に、Pbの濃縮された粉じんが観測されているということを意味している。参考として1983年12月~1984年3月の国設で測定された¹⁷⁾粉じん中のPb/Zn比を求めたのが図27である。日本の汚染地区はつねにこの比が1よりも小さくなっていることが分かる。これに関しては、もう少し細かいデータも必要であるが、アジア諸国の有鉛ガソリンの使用が冬期の鉛の増加に影響していることが考えられ

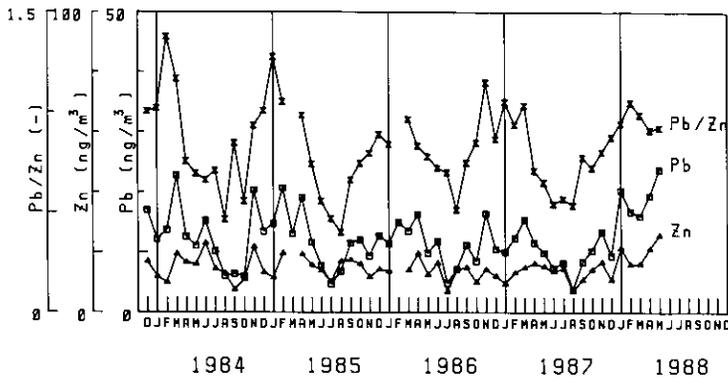


図 25 Pb/Zn比の季節変化 (Site 1)
Fig. 25 Seasonal variation of ratio of Pb to Zn (Site 1)

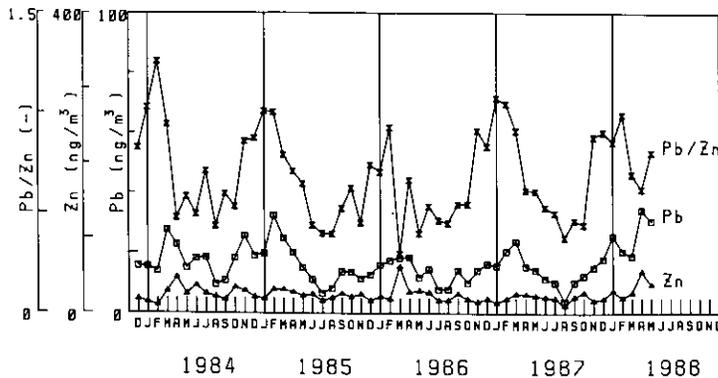


図 26 Pb/Zn比の季節変化 (Site 2)
Fig. 26 Seasonal variation of ratio of Pb to Zn (Site 2)

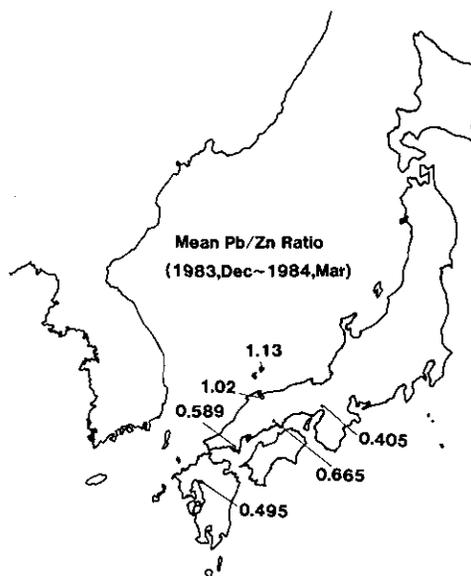


図 27 日本各地での冬期の粉じん中 Pb/Zn 比

Fig.27 Pb/Zn ratios of airborne particulate matter sampled at several cities in winter.

る。中国及び韓国では現在も有鉛ガソリンが使用されており、居住区での鉛濃度はかなり高い⁶⁾。西ドイツ北アルペン地域における鉛は、有鉛ガソリンの使用の減少に対応し減少していることが報告されている¹¹⁾が、韓国では1987年の半ばから無鉛ガソリンが供給されることになっている⁹⁾ので、隠岐においても今後Pbのモニタリングを続けることはそういった意味から有効であると考えられる。

5 おわりに

以上のように、1983年12月～1988年5月まで(継続中)1か月ごとのサンプリングによって、各粉じん成分の年変化や季節変化の特徴を明らかにした。年変化の点では、この4年半で大きく変動した成分はなく、Cのみが相対的に増加傾向があった。また土壌成分濃度には、黄砂の影響が強く現れており、通常時の5倍もその濃度が達することがあった。年変動及び季節変化も、黄砂の規模や回数に対応しているため、かなり長期的に観測を行わないと、そのトレンドを見ることは困難であると考えられた。

各元素間での相関関係が明らかになったが、特に硫酸イオンに関しては、その多くが硫酸ミストとして存在しているようであり、かつVとの相関があった。しかし、その関係は夏と冬とで異なり、冬期には夏期よりVに対し相対的に SO_4^{2-} の濃度が高くなっていることが分かった。これは、重油起源以外の SO_4^{2-} の寄与があるか、遠い距離からの SO_4^{2-} が運ばれて来ているものと推

定された。しかし、大気中濃度は冬期より夏期の方が高くなっていった。これは日本本土からの影響が夏期に強いためと考えられた。

Pb に関しても、冬期と夏期で異なり、Zn に対し冬期の方が相対的に高い濃度を示した。大気中濃度としても、冬期の方が高い傾向があった。Pb の起源に関しては、今の所これだけのデータでは十分ではないが諸外国の有鉛ガソリンの使用量の変化が今後おこることが予想されるため、Pb の冬期のモニタリングは今後有用な知見を与えると考えられた。

今後さらに同様のモニタリングを続けることと、太平洋側でも同様なモニタリングを行うことがこのデータを生かす意味において、重要と考えられた。

このように、隠岐でのモニタリングは日本海側における粉じんのバックグラウンド濃度に関して、非常に重要な情報を与えることが分かった。

謝 辞

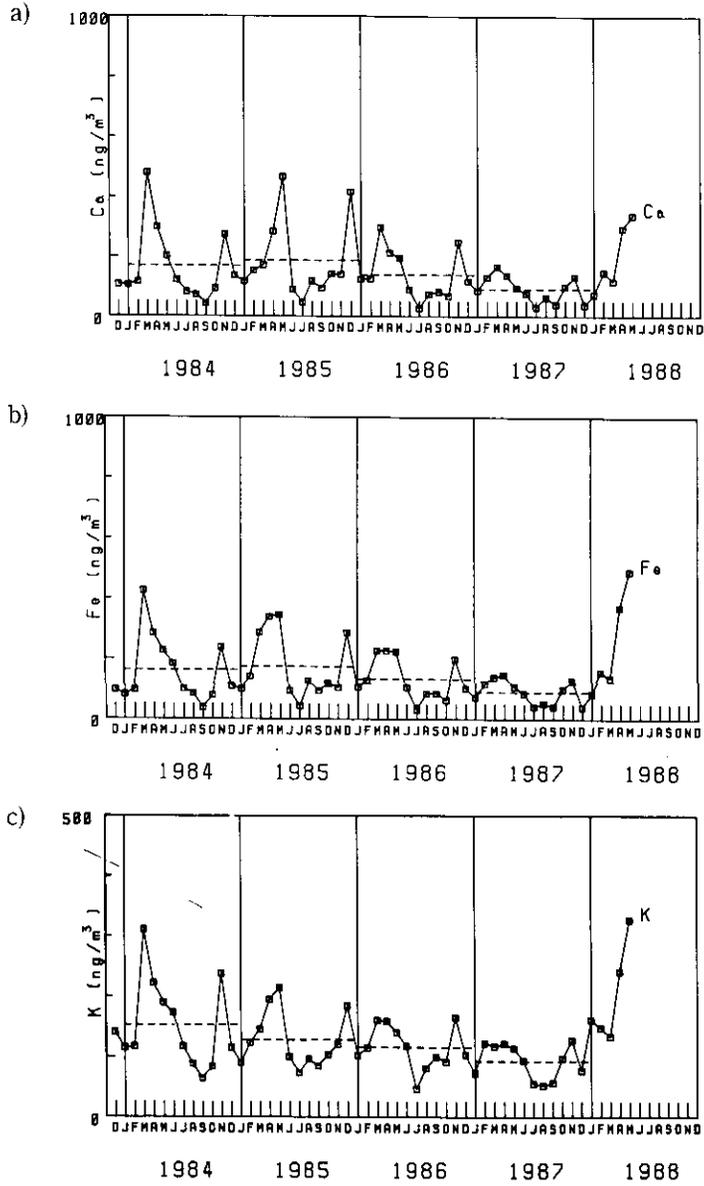
毎月の粉じんサンプリングに協力していただいた西郷保健所の皆様並びに場所の借用をこころよく引き受けていただいた日本電信電話(株)西郷統制無線中継所の皆様に心より感謝致します。また ICP による測定を手伝っていただいた計測技術部分析室の西川雅高氏並びに底質土壌計測研究室の田中 敦氏に御礼申し上げます。

引 用 文 献

- 1) 田中 茂・田村定義・橋本芳一・大歳恒彦 (1983): 黄砂現象によるアジア大陸からの土壌粒子の移動とわが国に及ぼす影響 (NASN データによる考察). 大気汚染学会誌, **18**, 263-270.
- 2) 気象研究所(1978): バックグラウンド大気汚染の測定法の開発, 気象研究所技術報告, 第 1 号, 117p.
- 3) Yoshizumi, K. and K. Asakuno (1986): Characterization of atmospheric aerosols in Chichi of the Ogasawara (Bonin) Islands. *Atmos. Environ.*, **20**, 151-155.
- 4) Okita, T., M.Okuda, K.Murano, T.Itoh, I. Kanazawa, M.Hirota, Y. Hashimoto, S. Tsunogai, S. Ohta and Y. Ikebe (1986): The characterization and distribution of aerosol and gaseous species in the winter monsoon over the western pacific Ocean I Measurements taken on island and on board a ferry boat. *J. Atmos. Chem.*, **4**, 343-358.
- 5) 全国公害研協議会 (1976): 環境における大気汚染物質の分布に関する研究 I (離島における大気汚染のバックグラウンド調査). 昭和 50 年度環境庁委託調査報告書, 209p.
- 6) 地質調査所 (1982): 日本地質アトラス, 4-23.
- 7) 気象庁 (1982): 日本気候表その 2 地点別月別平均値 (1951-1980), 169-170.
- 8) 小林禎樹・池沢 正・渡辺 弘 (1978): 環境大気中における海塩粒子の動態について—海塩粒子と二酸化炭素の相互作用—. 大気汚染学会誌, **14**, 401-407.
- 9) Kim Yang-Kyum and Kang-Rae Cho (1986): The motor vehicle emissions control program in Korea. *Proc. 2nd Joint Conf. Air Pollu. Stud. Asian Areas, Jpn. Soc. of Air Pollut.* 100-110.
- 10) 東京天文台編 (1982): 理科年表. 丸善, 東京, 688-698.
- 11) Reiter, R., R. Sladkovic and K. Potzl (1987): Marked change in the aerosol chemical matrix recently

- observed at 178m a.s.l. (BAPMoN Mountain station) and results of first comparisons with samples obtained simultaneously at 740m a.s.l. *Meteorol. Atmos. Phys.*, **36**, 83-88.
- 12) Lannerfors, H., H.-C. Hansson and L. Granat (1983): Background aerosol composition in southern Sweden—fourteen micro and macro constituents measured in seven particle size intervals at one site during one year. *Atmos. Environment*, **17**, 87-101.
 - 13) 荒生公雄・牧野保美・永木嘉寛 (1979): 黄砂に関する若干の統計的研究. 長崎大学教育学部自然科学研究報告, **30**, 65-74.
 - 14) 与五沢和良 (1983-1988): 天気図日記, 気象 No. 323-376.
 - 15) 石坂 隆・小野 晃・角脇 怜 (1981): 日本上空に飛来した砂塵の性状とその発源地. *天気*, **28**, 651-665.
 - 16) Winchester, J. W. and Mu-tian Bi (1984): Fine and coarse aerosol composition in an urban setting: a case study in Beijing, China. *Atmos. Environ.* **7**, 1399-1409.
 - 17) 環境庁大気保全局 (1984): 昭和 58 年度一般環境大気測定局測定結果報告. 2274-2280.
 - 18) 環境庁大気保全局 (1985): 昭和 59 年度一般環境大気測定局測定結果報告. 2298-2315.
 - 19) 環境庁大気保全局 (1986): 昭和 60 年度一般環境大気測定局測定結果報告. 2150.
 - 20) 田口 東・志村健一・吉沢 正・宇田川武俊・大橋靖雄・奥野忠一・芳賀敏郎・正法地孝雄・袴田共之 (1987): 隠岐島生物生産システムのエネルギーフロー: 生物生産システムのエネルギー分析. 文部省「エネルギー特別研究」研究成果報告書, 1-25.
 - 21) 隠岐合同庁舎総務課 (1987): 私信.
 - 22) 真室哲雄・溝畑 朗 (1978): 日本各地の大気浮遊粒子状物質の多元素分析 (I). *大気汚染学会誌*, **13**, 357-364.

付 録

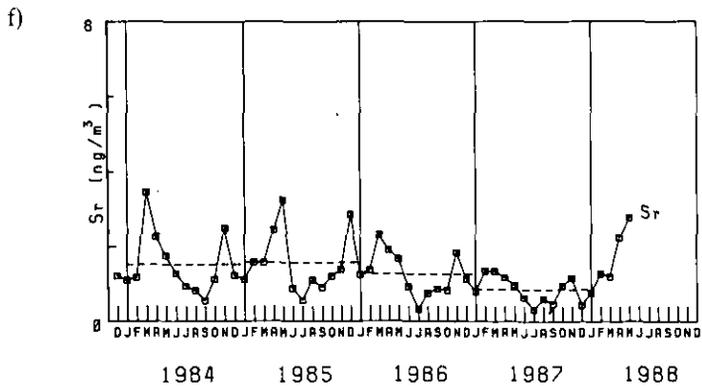
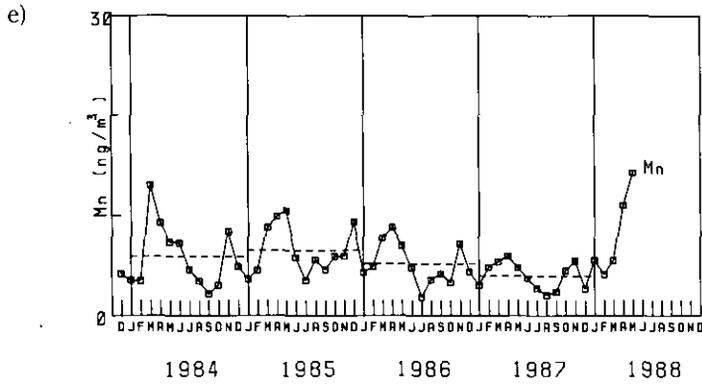
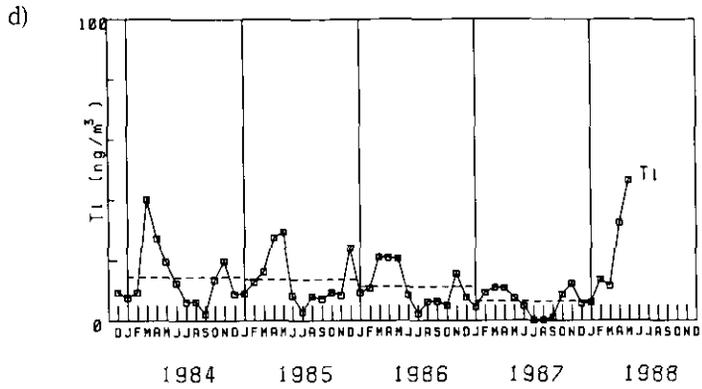


付図 1 隠岐島における粉じん中各成分 a)~o)の大気中濃度の年次推移

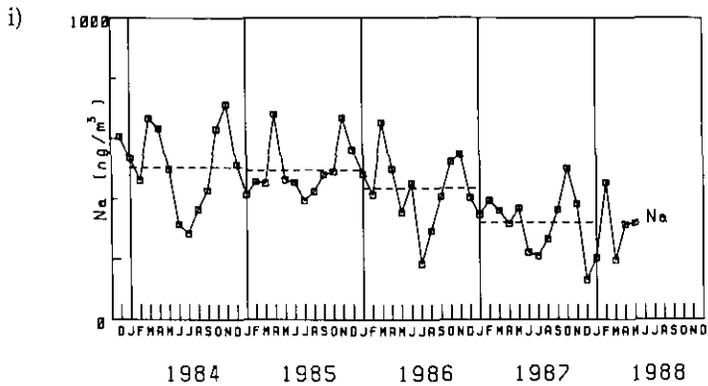
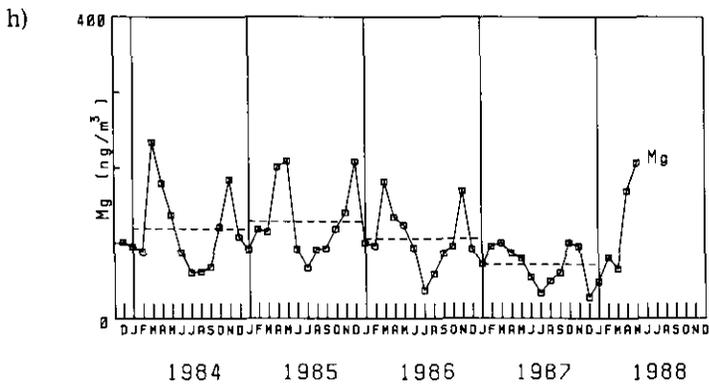
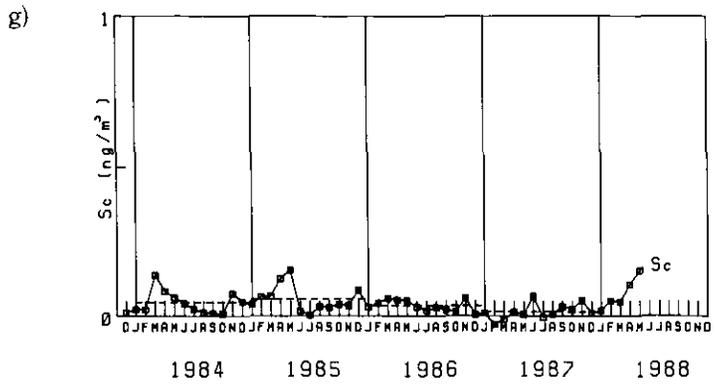
点線は年平均値を示す。

Fig. 1 Trends of concentrations of components in airborne particulate matter at site 1 of the Oki Islands (Dec., 1983 ~May, 1988)

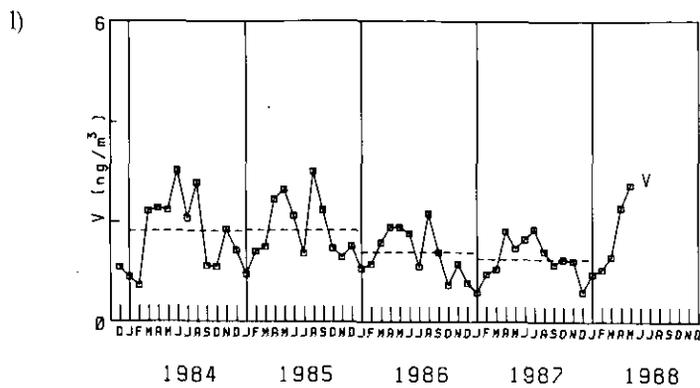
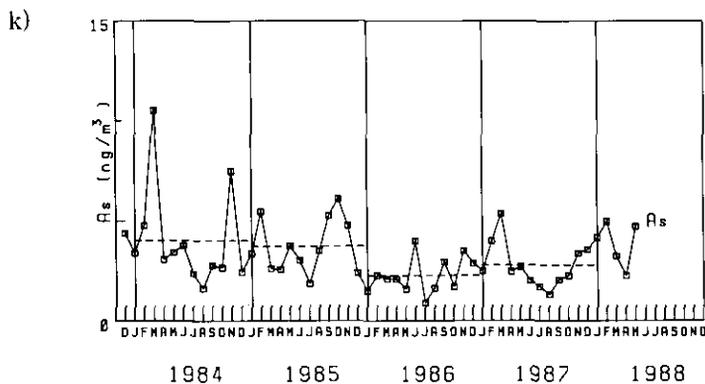
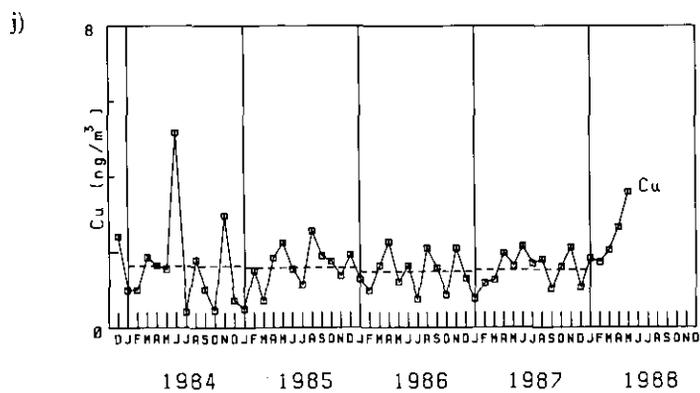
Dashed line is annual mean value.



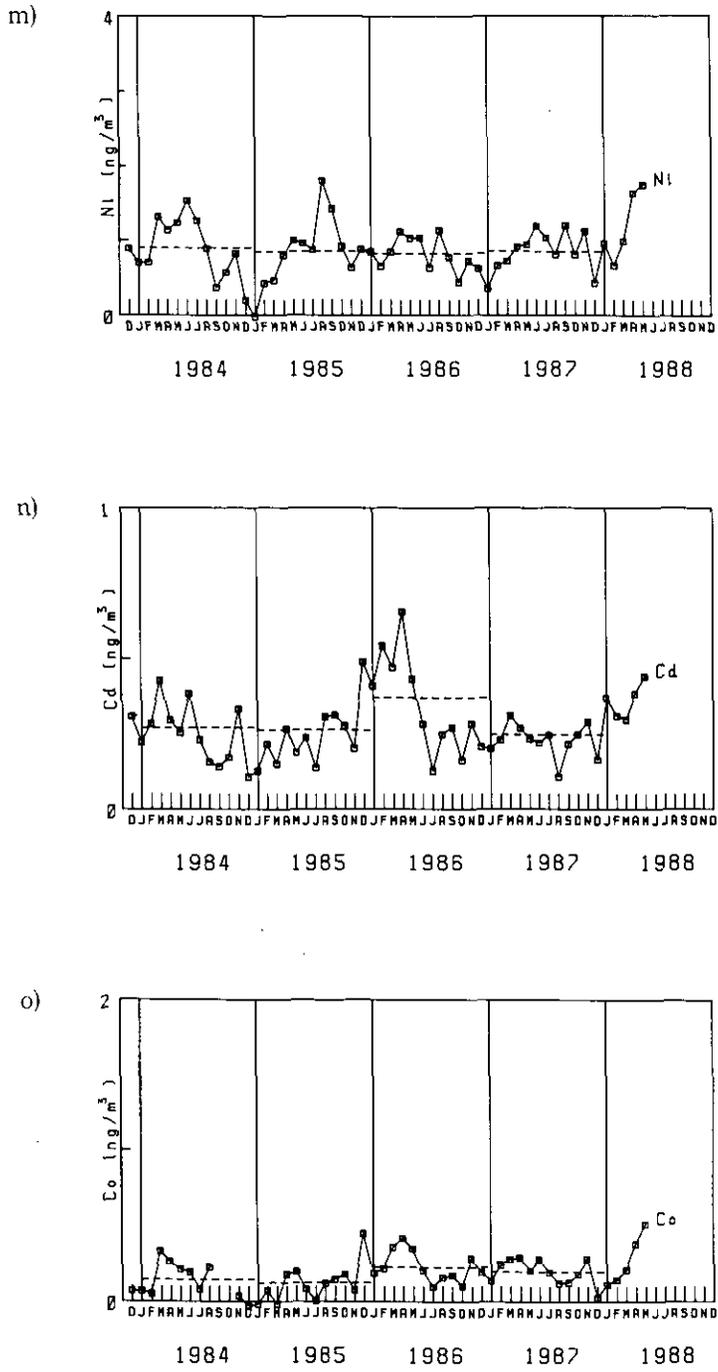
付図 1 (つづき)
Fig. 1 (continued)



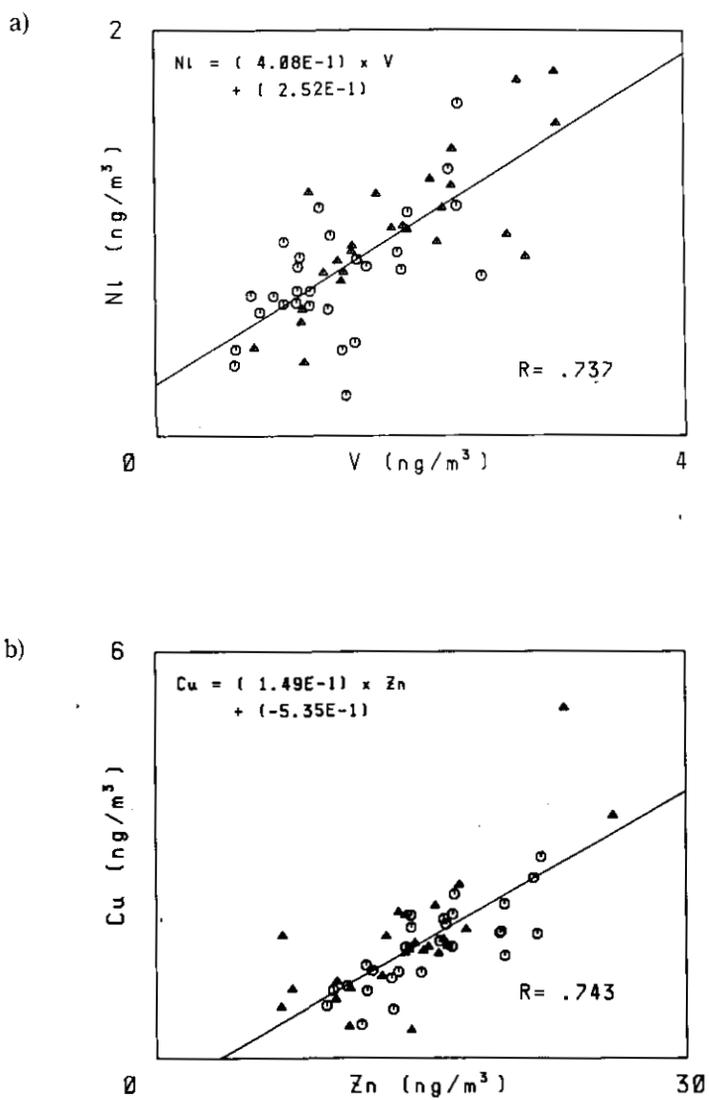
付図 1 (つづき)
Fig. 1 (continued)



付図 1 (つづき)
Fig. 1 (continued)

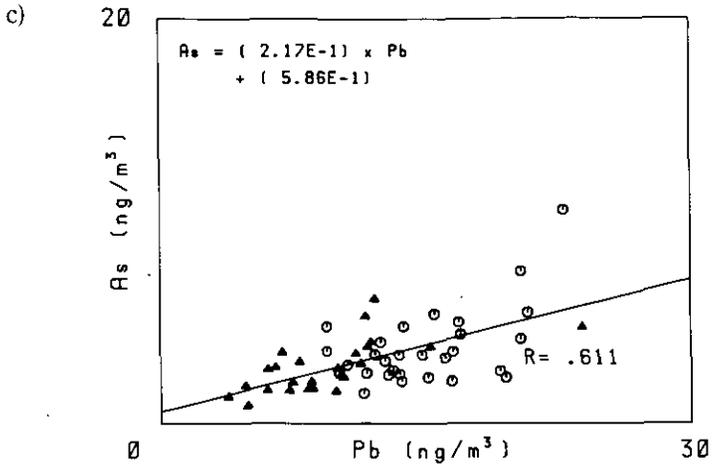


付図 1 (つづき)
Fig. 1 (continued)

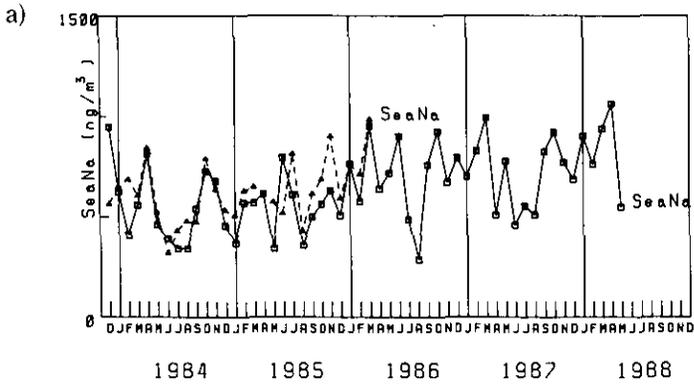


付図 2 大気中の a)V と Ni 濃度 b)Zn と Cu 濃度 c)Pb と As 濃度の関係

Fig. 2 Relationship between a) V and Ni, b) Zn and Cu and c) Pb and As concentrations in the atmosphere

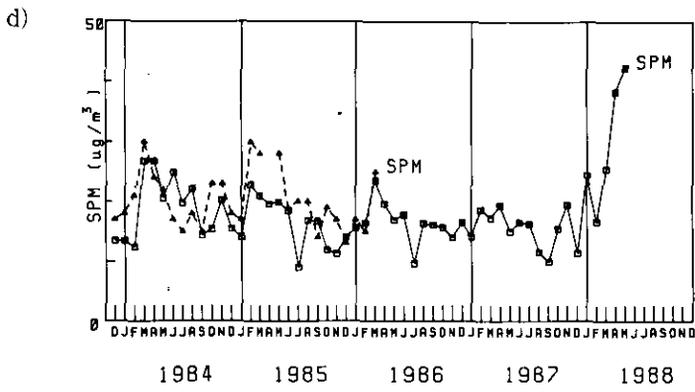
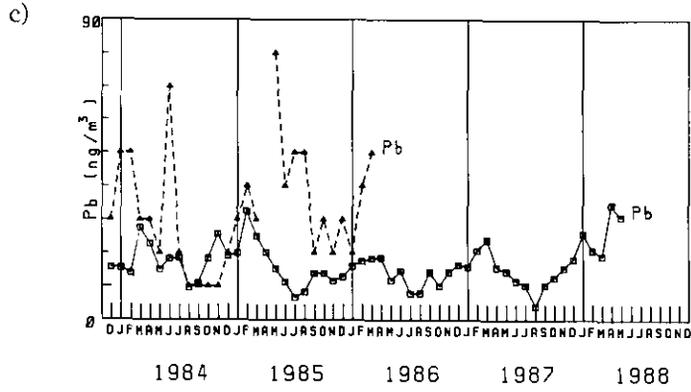
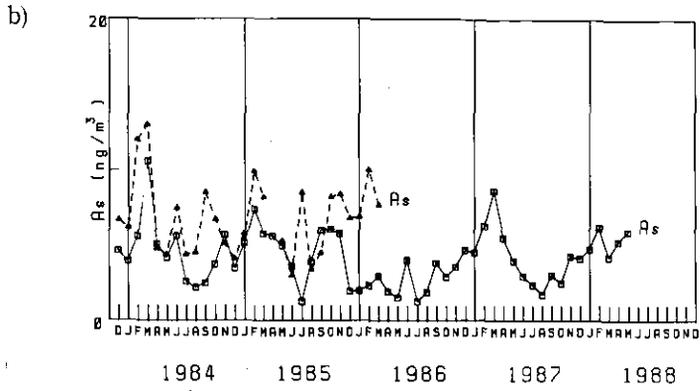


付図 2 (つづき)
Fig. 2 (continued)



付図 3 Site 2 と松江 (点線) での a) 海塩 Na (Sea Na = total Na - Soil Na ; Soil Na = $N \times 0.348$, 地殻の比率), b) As, c) b, d) S.P.M. の変動パターンの比較

Fig. 3 Comparisons of variations of several components in airborne particulate matter at Site 2 and Matsue (Dashed line) ; a) Sea Na (Sea Na = total Na - Soil Na ; Soil Na = $Al \times 0.348$, crustal ratio) b) As c) Pb d) S.P.M.



付図 3 (つづき)

Fig. 3 (continued)

I-2 隠岐島における夏期及び冬期の大気汚染成分
のキャラクターゼーション
Characterization of Air Pollutants in Dogo of the Oki Islands

向井人史¹・安部喜也¹・横内陽子¹・伊藤裕康¹・刃刀正行¹・
柴田恵子¹・椋 達則²・竹下和男³・福間常夫⁴・
高橋順一⁵・溝田真司⁶

Hitoshi MUKAI¹, Yoshinari AMBE¹, Yoko YOKOUCHI¹, Hiroyasu ITO¹,
Masayuki KUNUGI¹, Keiko SHIBATA¹, Tatsunori MUKU², Kazuo TAKESHITA³,
Tsuneo FUKUMA⁴, Jun'ichi TAKAHASHI⁵ and Shinji MIZOTA⁶

要 旨

日本海側における大気汚染成分の季節ごとの特徴を調べるために、隠岐島において夏期と冬期の計5回1週間～1か月間程度の粉じん及びガス成分の測定を行った。特に粉じん中のイオン成分に着目し、粒径分布の測定や電子顕微鏡による形態の観察も同時に行った。

汚染成分は、日本本土及びアジア大陸から風が吹く場合は、夏、冬を問わず高い濃度を示した。逆に、日本海域から風が吹く場合は海塩粒子が多くなり、一般的な汚染成分は、

-
1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.
 2. 昭和58年度 国立公害研究所 客員研究員 (島根県川本保健所 〒696 島根県邑智郡川本町大字川本279)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Kawamoto Health Center, Kawamoto-cho, Ouchi, Shimane 696 Japan.
 3. 昭和59,60年度 国立公害研究所 客員研究員 (島根県出雲保健所 〒693 島根県出雲市今市町北本3-2-1)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Izumo Health Center, Izumo, Simane 629-04 Japan.
 4. 昭和61年度 国立公害研究所 客員研究員 (島根県能義保健所 〒692-04 島根県能義郡広瀬町広瀬1944-1)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Nogi Health Center, Hirose-cho, Nogi, Shimane 692-04 Japan.
 5. 昭和62年度 国立公害研究所 客員研究員 (島根県衛生公害研究所 〒690-01 島根県松江市西浜佐陀町小湊)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Shimane Prefectural Institute of Public Health and Environmental Science, Nishihamasada-machi, Matsue, Shimane 690-01 Japan.
 6. 島根県西郷保健所 〒685 島根県隠岐郡西郷町大字港町字塩口
Saigou Health Center, Saigo, Oki, Shimane 685 Japan.

バックグラウンドと考えられる濃度になった。粒径分布測定によると SO_4^{2-} は微小粒子側にあったが、 NO_3^- は海塩粒子と反応し粗大粒子となっていた。 SO_4^{2-} の粒子のある部分は硫酸ミストになっているらしく、 $1\ \mu\text{m}$ 程度の粒径で、 Cl^- 、 NO_3^- を消失させていた。電子顕微鏡による観察によって、サテイト構造を持つ硫酸ミストが確認された。また冬期の雪のサンプルの pH は 4.5~5.0 と酸性を示しており、これの原因物質も主に SO_4^{2-} であった。

Abstract

Airborne particulate matter and gaseous pollutants were measured on the Oki Islands in summer and winter in order to study the seasonal characteristics of air pollutants at Japan Sea-side of Japan. Measurements of size distribution for several ions and electron microscopic analysis were also done.

Concentrations of air pollutants increased when wind blew from main land of Japan and Asian Continent in both summer and winter, while in the case of a north wind, these concentrations showed the background levels (e. g. SO_4^{2-} $1\sim 2\ \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{SO}_2 < 0.5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Though SO_4^{2-} existed as fine particles ($< 2\ \mu\text{m}$), NO_3^- was concentrated in coarse particles by a reaction with sea salt particles. About half part of sulfate containing particles was considered to be sulfuric acid mist. This acid mist caused nitrate ion and choline losses at particles less than $1\ \mu\text{m}$ dia. Sulfuric acid particles, which exhibit a characteristic form on the plastic mesh, were also detected by electron microscopic analysis. SO_4^{2-} was found to be main component of acidic snow (pH=4.5~5.0), collected on this island.

1 はじめに

前章においては、1 か月ごとの隠岐島での粉じん成分の分析データを用いて、その長期的変動や元素間の関係及びその季節的特徴などを明らかにした。ここでは、さらに細かい調査を夏期及び冬期に行った結果について報告を行う。特に粉じん中の主要成分である硫酸イオン等のイオン類に着目し、その変動パターンを風向等と合わせて解析し、その起源等について検討を行った。また、この硫酸粒子の形態を電子顕微鏡によって観察し、定性的に硫酸粒子の化学形態を議論した。さらに、冬期の黄砂時や夏期において、各イオンの粒径分布を求め、その違いについて検討した。

同時に、このような硫酸粒子は雪や雨に取り込まれた場合に、雨水や雪の酸性化を起こす可能性があるわけであるが、ここでは冬期にサンプリングされた隠岐島の雪の性状についても若干の知見を得たので付け加えてその基本的な分析結果を示した。

2 測定方法

2.1 サンプリング方法

サンプリングを行った場所は、前章で示した隠岐郡西郷町加茂にある日本電信電話(株)の無線中継所(Site 1) を借用して行った。 SO_2 及び粉じんを同時に測定するために、石英ろ紙 (PALL-

(PALLFLEX 2500 QAST) 又はテフロンフィルター (住友電工, AF 07 P, 55 mm ϕ) の後にアルカリ含浸ろ紙 (2% Na₂CO₃, 2% グリセリンに, Toyo No.2 の定性ろ紙をつけ込んで乾燥したもの) を直列に接続して, 20 l/min の流速で大気をサンプリングした。

このろ紙のセットを1日分7セット (内1セットはブランク) 用意し, 4時間ごとに流路が切り変わる電磁バルブを用い, 4時間ごとのSO₂ 及び粉じん中のイオン類の変動の測定を行った。またオゾン計 (ダイレック製) を用いオゾンをモニターした。

粒径分布測定は Sierra 製カスケードインパクター Model 1218 を用い, 流速を 10 l/min にサーマルマスフローメーターで制御した。粉じんはテフロンろ紙 (住友電工製 AF 07 P) に採取した。

電子顕微鏡用試料は, 応研製ナイロンメッシュ (ポリビニルフォルムバル) 上に, KANOMAX 製静電式エアロゾルサンプラーを用いてサンプリングした。空気流量は 5 l/min, サンプリング時間は半日から1日とした。また黄砂などの大きな粒子は, 柴田化学製労研 TR 個人サンプラーを改良したハンディタイプのカスケードインパクターを試作し用いた。雪はポリエチレン製袋によって採取した後, ポリプロ製の容器に移し持ち帰った。また雨は, ポリプロ製の角型バットによって採取した。

調査を行ったのは, 1984年8月28日~9月1日, 1985年8月6~8日, 1986年8月5~8日, 1987年9月18~22日及び1988年2月20日~3月16日の期間であった。

2.2 分析方法

各粉じん試料は, ろ紙1枚又は半分を 10 ml の水によって超音波抽出を行い, イオンクロマトグラフ (Dionex 製 Model 10 及び QIC) を用い, 陰イオン (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, シュウ酸等) 及び陽イオン (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) を測定した。場合によって, Ca²⁺ 及び Mg²⁺ は, ICP 発光分光分析器 (セイコー電子工業 JY-48 PVH) を用いて分析した。測定条件はそれぞれのマニュアルに準拠した。雨水, 雪等も同様である。

アルカリ 3 紙上に取りられた SO₂ は, このままでは部分的に SO₃²⁻ として存在するために, 酸化剤として, H₂O₂ (和光, 原子吸光用) 50 μ l を 10 ml の水で抽出された試料に加えた。これによって, SO₄²⁻ として SO₂ を定量した。電子顕微鏡用試料は, 日本電子製透過電子顕微鏡 (JEM-100 C) を用いて, その形態を写真撮影した。また部分的に XMA (Kevex 7077 QJ) を用いて元素分析を行った。写真撮影時の倍率は 3300 倍程度とした。

3 結果及び考察

3.1 夏期の SO₂ 及び粉じんの濃度変化

夏期の調査は, 4 回行われたがそれぞれ調査期間中の気象条件が異なり, その時々の特徴が現れた結果となった。その気象の状態を簡単に表 1 にまとめた。

図 1, 及び 2 には 1984 年の例でそれぞれ粉じん中 SO₄²⁻ とガス成分の変化を示した。8 月 29 日

表 1 調査期間の天気概況

Table 1 Brief weather reports during sampling period

1984年 8月28~31日	九州の南海上に高気圧，日本海に弱い低気圧があり，期間中西風が強かった。
1985年 8月 6~9日	九州の南海上に台風が近づいており，南から暖気が南風に乗って北上した。
1986年 8月 5~8日	台風が日本列島の東側を北上したため，北風が主に吹いていた。
1987年 9月18~22日	日本列島の西に低気圧，日本海に高気圧という気圧配置のため，北風が18日に吹いていたが，その後高気圧の尾根が列島をおおい南西風に風向が変化した。

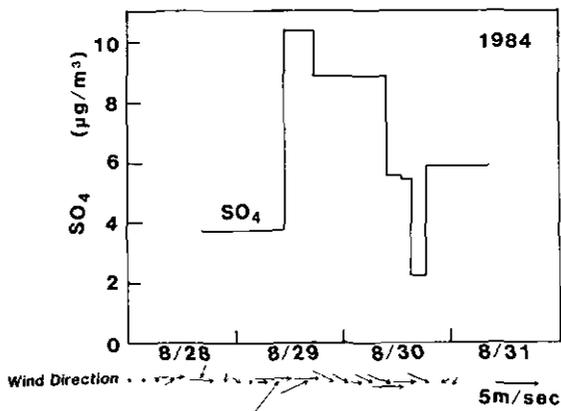


図 1 1984年8月28~31日間の大気粉じん中の SO_4^{2-} の変動
 Fig. 1 Variation of SO_4^{2-} in airborne particulate matter (28~31 Aug., 1984), Oki Islands

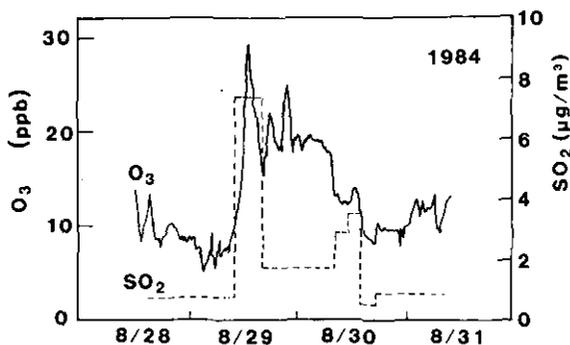


図 2 O_3 及び SO_2 ガスの濃度変化
 Fig. 2 Changes of O_3 and SO_2 with time (28~31 Aug., 1984), Oki Islands

に西風が強くなる¹⁾(図1下部)と同時に、 SO_4^{2-} 、 SO_2 、 O_3 濃度が増加していることが分かる。この時の SO_2 は意外と高く $7\mu\text{g}/\text{m}^3$ を超える量が観測された。 SO_4^{2-} も $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ と非常に高かった。このピークの前までは、 SO_2 は SO_4^{2-} の1/4以下であったが、このピークの時点で1/2程度まで比が増加している。その後 SO_2 は、しだいに減少し、8月31日にはバックグラウンドと考えられる $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下まで低下した。

オゾンは約24時間西風が吹いている間じゅう高く、それ以前とは異なった気団が来ていたことを示している。

図3, 4に、気象庁発行の天気図²⁾をもとに8月29日9時の地上と850mbの気圧配置を模式的に示した。地上天気図には、西郷における地上気象観測日原簿をもとに、海上における風向、風速を西郷と同一と仮定して、29日12時～28日12時まで3時間ごと風を逆にたどった場合の流跡線(地上)を示した。図4には、850mbの天気図の風の流れからどの方向から風が隠岐にきているかを模式的に示した。これは、850mbの松江での当日及び前日の風向風速及び気圧配置の動きをもとに、考えられる1日の風の動きをおおよそに描いたものである。これによると、8月29日は高気圧から吹き出した風が南西風となり、対馬海峡付近からの空気が来ていることが分かる。つまり、隠岐では西風であっても、全体の流れは南西風となって動いていたわけである。後述するように、このように南西の風が吹く場合は、隠岐での SO_4^{2-} 及び SO_2 は高い値を示すようであった。

図5,6には1985年の例を示した。この時は、昼間に南風が吹き夜間に北風となる日変化を示したが、これと対応するように、午後遅い時刻に SO_4^{2-} 、 NO_3^- ともピークに達している。オゾンは日変化を示しており、夜間には低くなっている。これはオゾンを消滅させるような汚染物が大気中に存在していることを示している。 SO_2 は日中むしろ低くなり、 $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ への移行がおこなわれていることを示した。

図7,8には、先ほどと同様の地上²⁾と850mb²⁾の天気図を示した。この時の地上風の速度から考えて、本土を朝でた空気は夕方には隠岐には達することができると考えられた。上空の風向きも南風で、四国、瀬戸内を通り日本海へ風が吹き込んでいたようである。これはおそらく本土からの汚染空気が隠岐へと流れ込んでいるケースに相当し、 SO_4^{2-} の濃度は汚染により $2\sim 3\mu\text{g}/\text{m}^3$ からその3倍($8.46\mu\text{g}/\text{m}^3$)程度まで引き上げられていることが分かる。

図9は、1986年の例であり、初めは北西風が吹いており、少し SO_4^{2-} が高い値を示した。 NO_3^- も若干高いが、徐々に減少しほとんどゼロとなった。 SO_4^{2-} はゼロにはならなかったが、 $2\sim 3\mu\text{g}/\text{m}^3$ の低い値を示した。 Cl^- は北東風が吹き出すと逆に高くなった。この期間は、台風が日本列島の東を北上したために図10のような地上天気図²⁾となっていた。風は、日本海沖から隠岐方向に吹いており、図11の850mbの天気図²⁾から考えて、この時の調査の初めの SO_4^{2-} 、 NO_3^- の高濃度は、何らかの汚染質が日本海沖にすでに出ていたものによると思われる。 SO_2 の濃度は図に示さなかったが、 $0.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 前後であり非常に低かったことから考えても、近くにある汚染源による

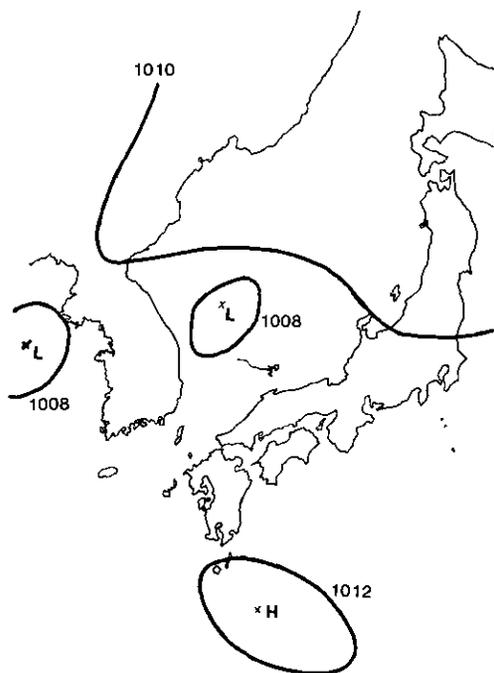


図 3 1984年8月29日9時の地上天気図

矢印は、隠岐の風向、風速をもとに海上での風向風速を隠岐とおなじとして1日逆にとどった地上風の流跡線。

Fig. 3 Simplified surface synoptic weather map on 29 Aug. (1984) at 9:00.

Arrow means air trajectory for one day based on wind direction and wind speed on the Oki Islands.

ものではないようであった。

このように、北方向から風が吹く場合は、一般に低い SO_2 、 SO_4^{2-} の濃度を示すようであった。

図 12, 13 には、1987 年の例を示した。この年は、前半と後半で風向きが北西から南西へと変化した¹⁾。前半は清浄空気が占めていたらしく、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- とも低い値 ($2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下) を示した。一方 Cl^- だけは非常に高く、粉じんの多くは海塩粒子であったことが分かる。 SO_2 も $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下と非常に低く、バックグラウンド値を示している。

9月21日からは今度は南西風が吹き込み、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- は、高濃度になり、 Cl^- は低濃度となった。 O_3 も 50 ppb を超え高濃度となったが、そのピークはすでに夜になってからであった。このことは、隠岐付近でオゾンが光化学反応によって作られたのではなく、むしろ、別の場所から輸送されて来たものであることが想像される。 O_3 の増加にともない粉じん中の NO_3^- が増加していることから、これは光化学反応によって生成されたものであることが分かる。二段直列に接続し

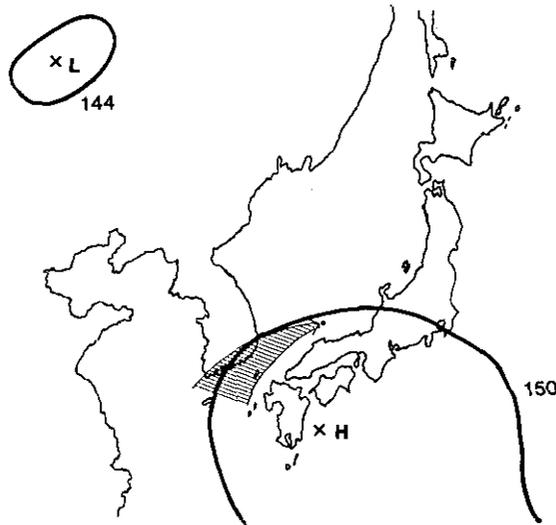


図 4 1984年8月29日21時の850mbの天気図及び隠岐の風の
流れ

Fig. 4 Simplified 850mb synoptic weather map at 21:00 on 29
Aug. (1984) with wind flow coming to the Oki Islands

た、後段のアルカリろ紙中の NO_3^- の量も増加し、ガスとして存在する NO_3^- (おそらくは HNO_3 ガスや NO_2 類)もオゾンにより生成していることが分かる。 SO_2 は、汚染空気が到来した初期に高くなったが、その後は減少した。その分 SO_4^{2-} が急増している。

図 14 には Na^+ に対する Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の重量比を示した。 Cl^-/Na^+ 比は初めは海塩に近い値(1.8)を持っていたが、後半、 $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 比が増加するに従い減少した。これは、 HNO_3 ガスによって、海塩粒子中の塩素分が消失するという、いわゆる Cl loss という現象が起こっていることを示している。図 15, 16 には、9月18日の地上、及び850mbの天気図²⁾、図 17, 18 には9月21日の天気図²⁾をそれぞれ示した。9月18日は、大陸近くにある高気圧から日本海の清浄空気が流れこんでおり、それが、9月21日には、九州方面からの空気に変化していたことが分かる。

この例でも分かるように、一般に、夏に本土方面から風が吹く場合は、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_2 の濃度を高くしていることが明らかになった。 SO_4^{2-} ではその時に $5 \mu\text{g}/\text{m}^3 \sim 10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 NO_3^- で $2 \sim 3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 SO_2 で $4 \sim 8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ と通常の5倍前後と高濃度になっている。

3.2 冬期の SO_2 及び粉じんの濃度変化

図 19 に1988年2月20日～3月16日の間の、 SO_2 及び SO_4^{2-} (粉じん)のデータを示した。2月

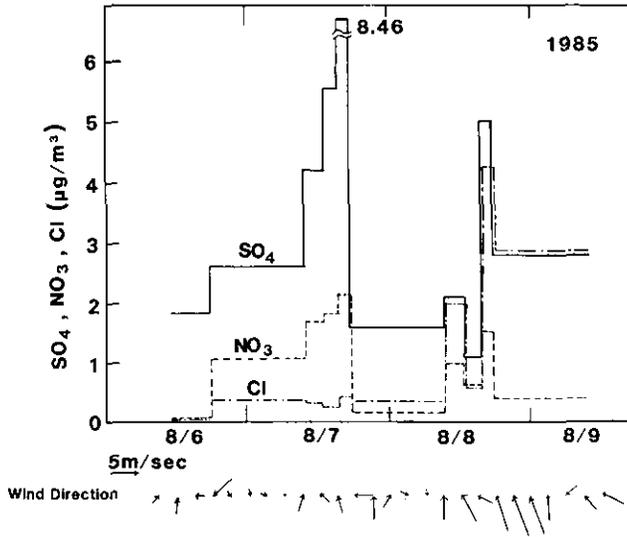


図 5 1985年8月6~8日の大気中 SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- の変化及びその時の風向

Fig. 5 Changes of concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl^- in Air with time (6~8 Aug., 1985) Oki Islands

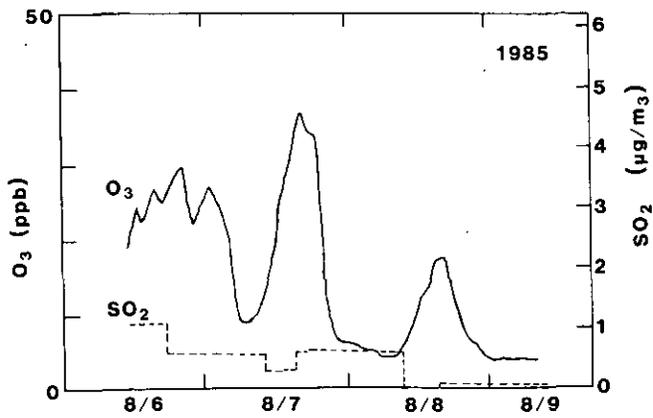


図 6 1985年8月6~8日の O_3 , SO_2 の濃度変化

Fig. 6 Changes of O_3 and SO_2 with time (6~8 Aug., 1985)

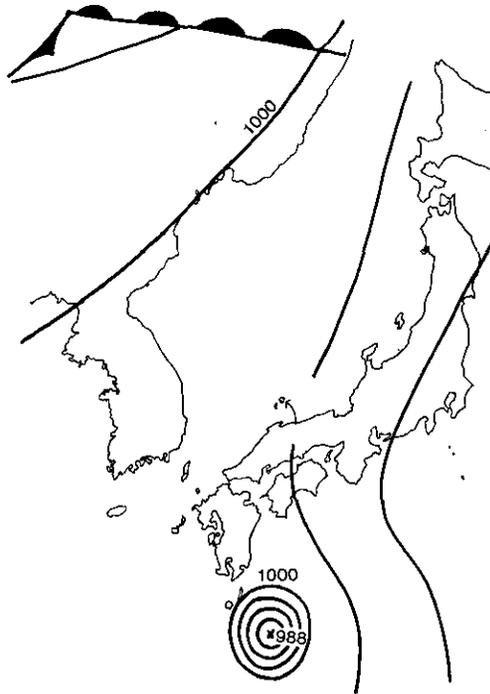


図 7 1985年8月7日の9時の地上天気図

矢印は、隠岐の風向、風速をもとに求めた9:00~18:00までの地上風の動き。

Fig. 7 Simplified surface synoptic weather map (9:00 7 Aug., 1985) with air trajectory from 9:00 to 18:00 estimated with wind direction and speed at the Oki Islands

28日~3月7日までは一日ごとのサンプリング間隔となっている。図下部には、850 mbでの松江で同日21時に測定された風向き及び隠岐での雨及び雪を状況を示した。これによって概略の気団の侵入経路がわかると思われる。これによると、サンプリング期の半ば、3月2~9日は北西季節風が吹いており、雪のちらつく天候であったが、この時に SO_4^{2-} 、 SO_2 ともに高くなっていることに気がつく。3月8日には島根県浜田の測候所で黄砂を観測しているの、風は確かに大陸方向から吹いていたことになる。この期間 SO_4^{2-} の濃度は概略 $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ で一定であったが、 SO_2 は変動があり $1\sim 4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。2月20日も北西季節風の吹く日であったが、やはり SO_4^{2-} の濃度は高くなっている。これらのことから、大陸からの北西季節風は、バックグラウンドより高い濃度の SO_4^{2-} を運んで来ていることが分かる。

一方、3月10日を過ぎて、春めいた日が時々訪れるのに対応し、南風が入り、これと応答するように、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- など汚染成分濃度が増加した。(例えば3月10, 11, 13, 14日)(11日の

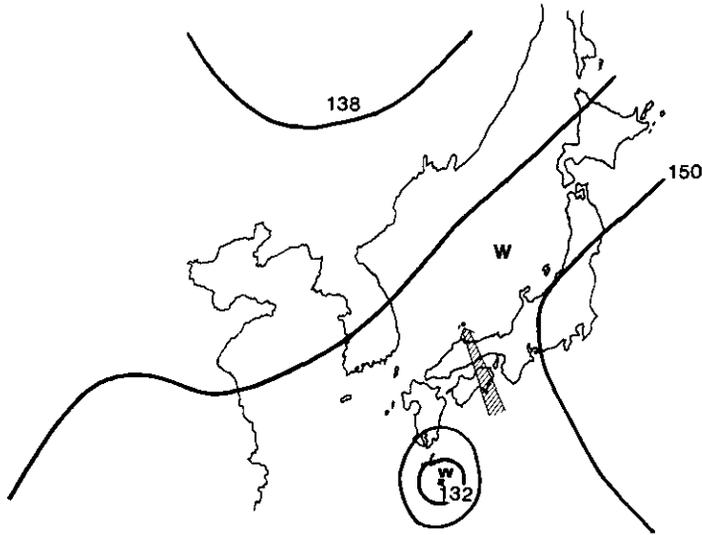


図 8 1985年8月7日21時850mbの天気図とその時の隠岐へ向かう風
 Fig. 8 Simplified 850mb synoptic weather map (21:00 7 Aug., 1985) with wind coming to Oki Islands

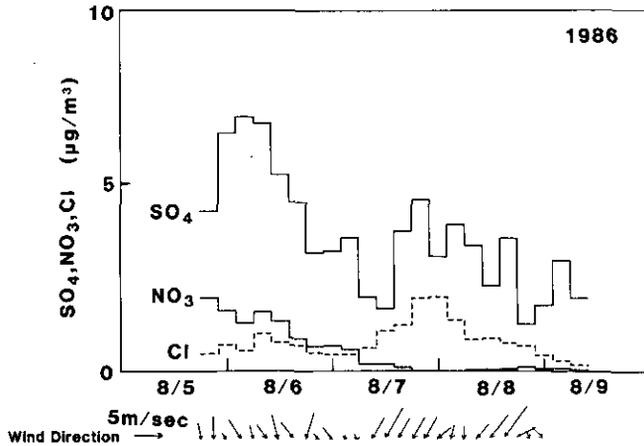


図 9 1986年8月5~9日までの隠岐における大気中の SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- 濃度変化と風向風速
 Fig. 9 Changes of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- concentrations in air at the Oki Islands (5~9 Aug., 1986) and wind direction and speed

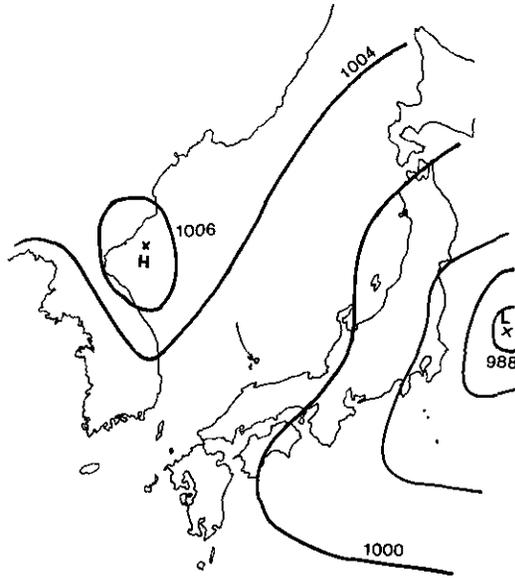


図 10 1986年8月5日の21時の地上天気図
 矢印は隠岐の風向風速をもとに逆にたどった地上風の道すじ。

Fig.10 Simplified surface synoptic weather map (5 Aug., 1986)
 with air trajectory estimated by surface wind direction and
 Speed on the Oki Islands

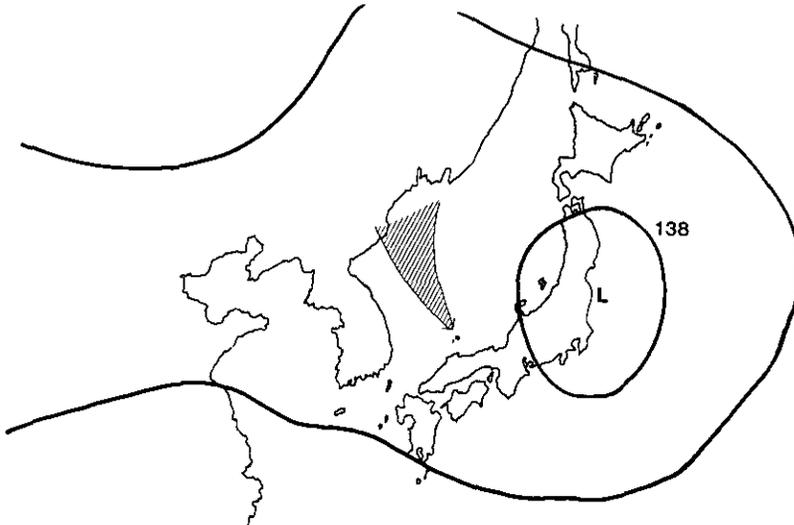


図 11 1986年8月5日21時の850mbの天気図及び隠岐に向かう風

Fig.11 Simplified 850mb synoptic weather map with coming
 wind to the Oki Islands (5 Aug., 1987)

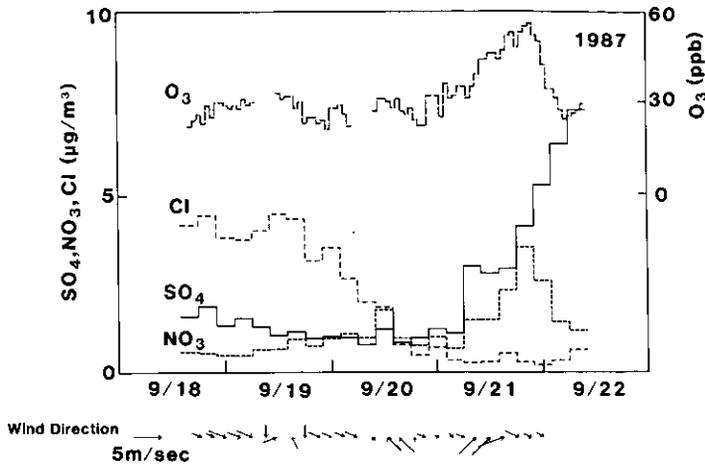


図 12 1987 年 9 月 18～22 日の間の大気中各成分 (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , O_3)
 Fig 12 Changes of concentrations of SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- and O_3 with time (18～22 Sep., 1987)

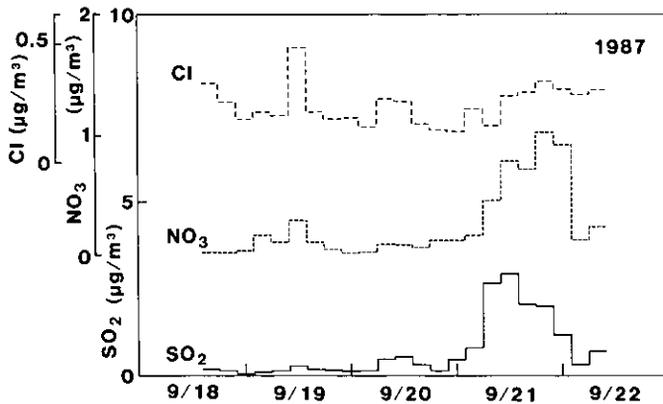


図 13 1987 年 9 月 18～22 日の間のガスとしてサンプリングされた SO_2 , NO_3^- , Cl^- の濃度変化
 Fig.13 Changes of gaseous SO_2 , NO_3^- (HNO_3 and or NO_x), Cl^- (HCl) with time (18～22 Sep., 1987)

SO_4^{2-} が異常に高い濃度 ($40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) になった理由は今の所不明であるが、近くに汚染源があった可能性もある。) 特徴的なのは、南西風によって汚染成分が運ばれてきた場合は相対的に NO_3^- の濃度が高くなることである (図 20)。この NO_3^- に対応して、 Cl/Na 比が下がり、 Cl loss が起

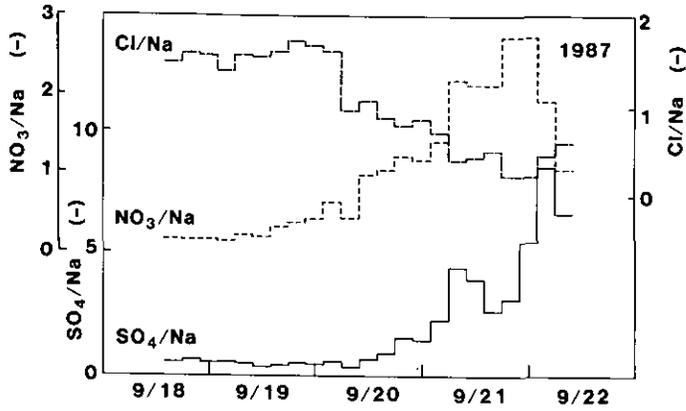


図 14 Cl^-/Na^+ 比と $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ 及び $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ 比の変動パターンの比較

Fig.14 Comparison of variation of Cl^-/Na^+ ratio and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$, $\text{NO}_3^-/\text{Na}^+$ ratios.

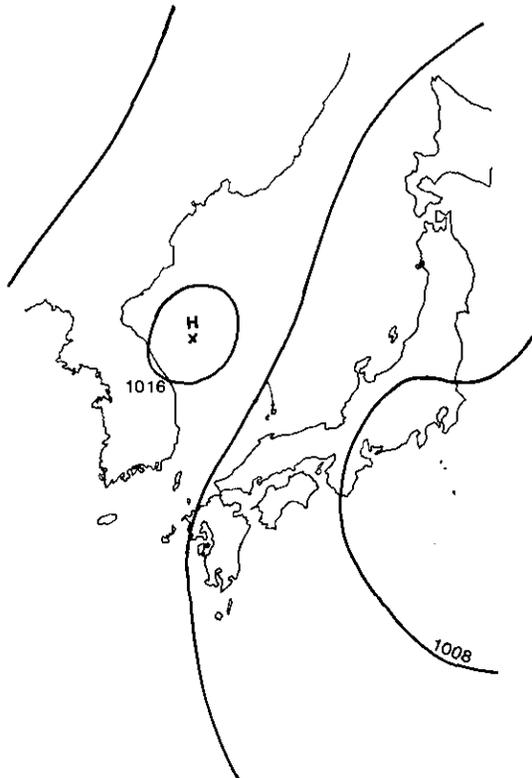


図 15 1987年9月18日21時の地上天気図

Fig.15 Simplified surface synoptic weather map (18 Sep., 1986)

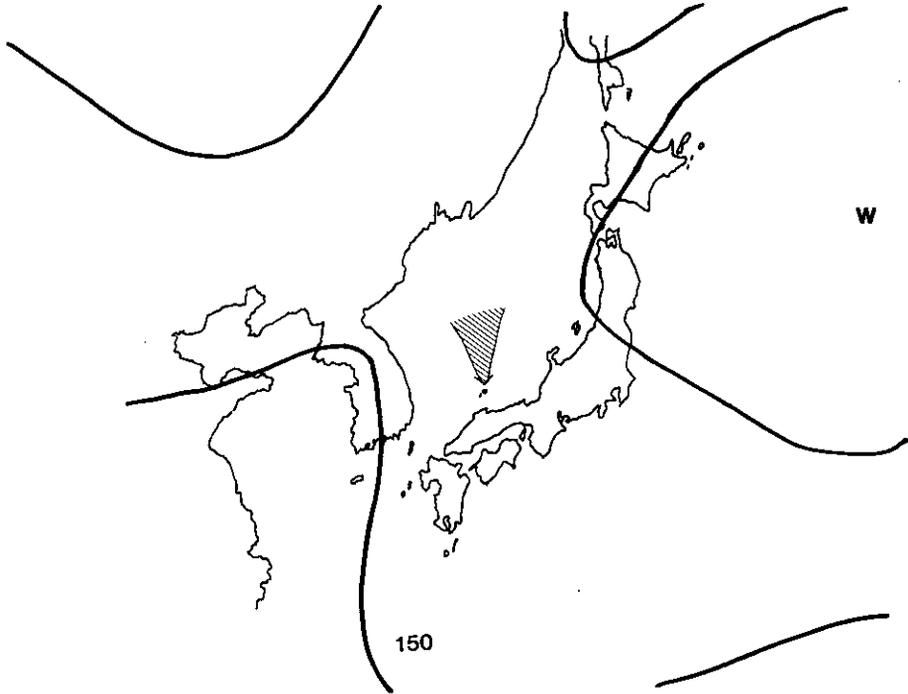


図 16 1987年9月18日21時の850mb天気図
Fig.16 Simplified 850mb synoptic weather map (18 Sep., 1986)

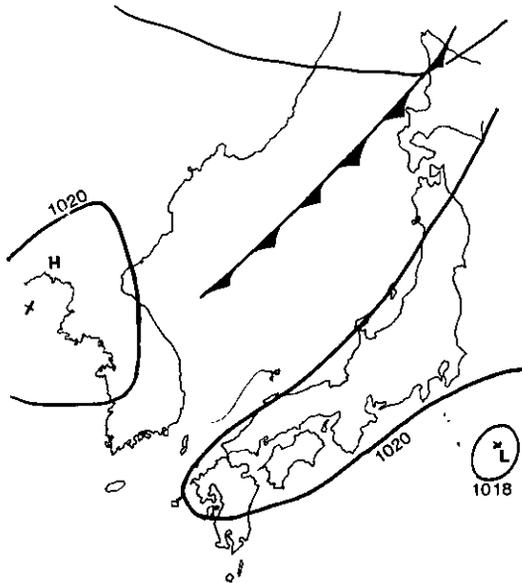


図 17 1987年9月21日21時の地上天気図
Fig.17 Simplified surface synoptic weather map (18 Sep., 1986)

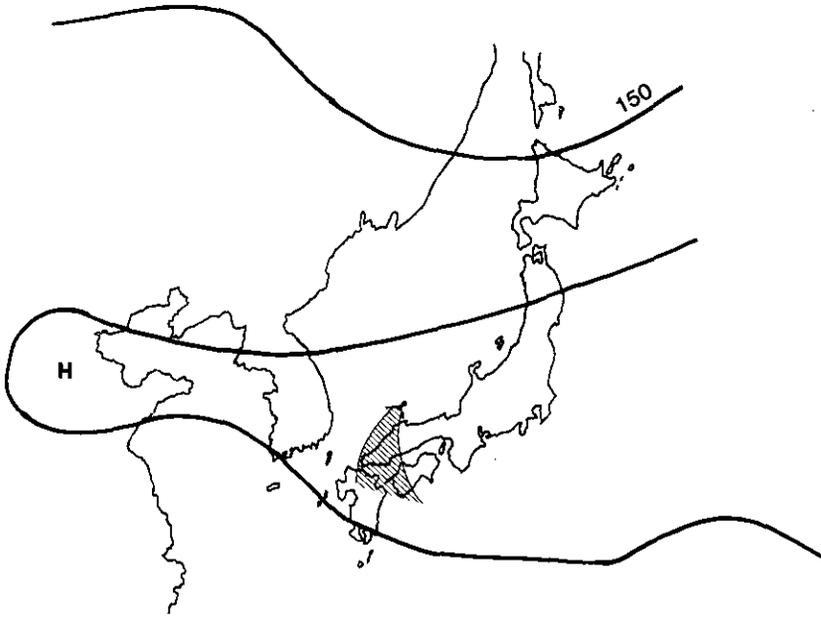


図 18 1987年9月21日21時の850mb天気図
 Fig.18 Simplified 850mb synoptic weather map (21 Sep., 1986)

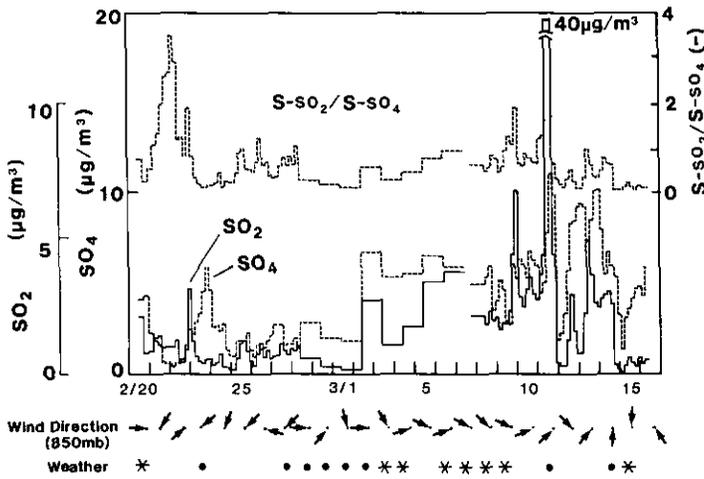


図 19 1988年2月20日～3月15日までの隠岐の大気中SO₂とSO₄²⁻の動きと850mbでの風向き及び隠岐での降雪(*),降雨(●)の状況
 Fig.19 Changes of SO₂, SO₄ concentration with time (20 Feb. ~15 Mar., 1988) and wind direction at 850mb,(* snow, ● rain)

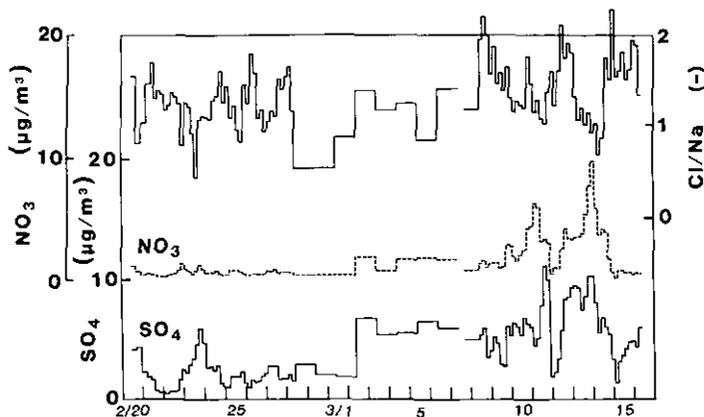


図 20 1988年2月20日～3月15日間の隠岐島の大气中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- と Cl/Na 比の変化状況
 Fig. 20 Changes of SO_4^{2-} , NO_3^- and Cl/Na weight ratio with time (20 Feb.~15 Mar., 1988)

こっていることが分かる。 SO_4^{2-} の濃度は、南西風による場合の方が、北西風の場合よりも高いようであり、 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ に達する場合もあった。 NO_3^- も最高 $7.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ の値になった。北西季節風の場合は、 $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下の NO_3^- 濃度なのでかなり差が認められる。しかしこれは、雪などに取り込まれている可能性もあるので、一概に、汚染源の違いを反映しているということもできないかもしれない。

いずれにせよ、冬期においても北方向から主に風が入らない限り、隠岐島ではなんらかの汚染の影響がみられる。

3.3 冬期における雪及び雨の成分分析

表 2 a). b) に 1987 年 2 月 26 日～3 月 15 日の間に降った雨及び雪の分析例を示した (図 21 に サンプル位置を示した)。特殊な場合を除いて雨及び雪の pH は 4.47～5.05 と酸性になっていることが分かる。雨の pH の各地の平均値は 4.5～5.2 程度³⁾ なので、全国と同じレベルにあることが分かる。雪の場合、多くは北西季節風によってもたらされているので、大陸方面から発せられた汚染物が寄与していることも考えられる。特徴的なことは、降雪中の $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ の重量比が極端に小さいことである。日本の一般的な場所では、降水中ではその比が小さくても 0.2 程度³⁾ であるが、隠岐での雪は、0.03～0.28 と低い値となっている。これは、大陸では SO_2 の発生量が NO_x に比べ、相対的に高いことを反映するものかもしれない。これから、雪の酸性に寄与しているのは、硫酸であるということができるわけであるが、同日に採取した雪でも出雲での雪は NO_3^- がかなり高く隠岐よりも酸性であったことから、実際には、バックグラウンドとして持つて

表 2 a) 隠岐島で1987年冬にサンプリングされた雪の成分

Table 2 a) Chemical components in snow sampled on the Oki Islands (1987)

Site No.	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9
Placc	津戸	近石付近	大津久	合庁	合庁	西郷	西郷	西郷	西郷	西郷
年月日	'87/2/26	'87/3/1	'87/2/26	'87/2/26	'87/2/27	'87/2/27	'87/2/27	'87/2/27	'87/2/27	'87/2/27
pH	4.65	4.47	4.55	5.04	4.65	4.62	4.56	4.58	4.64	4.56
Sample	snow	snow	snow	snow	snow	snow	snow	snow	snow	snow
風向	NW	W	NW	NW	WNW	WNW	WNW	WNW	WNW	WNW
Cl ⁻	50.33	1.71	27.45	16.43	13.50	16.69	16.14	15.99	15.23	14.08
NO ₃ ⁻	0.43	0.66	0.38	0.38	1.82	1.65	2.21	1.96	1.72	1.90
SO ₄ ²⁻	13.83	3.20	7.52	5.68	7.23	7.60	7.86	7.56	7.17	7.30
Na ⁺	39.30	1.29	15.00	8.81	7.52	8.91	8.77	8.51	8.49	7.72
NH ₄ ⁺	0.83	0.40	0.61	0.53	1.03	0.93	1.20	0.88	0.98	0.85
K ⁺	1.44	0.12	0.57	0.35	0.58	0.46	0.47	0.42	0.68	0.46
Mg ²⁺	4.75	0.14	1.86	1.11	0.95	1.15	1.13	1.11	1.06	1.01
Ca ²⁺	1.79	0.17	0.76	0.92	1.19	1.18	1.36	1.28	1.23	1.21
Ca ²⁺ /SO ₄ ²⁻ *	0.31	0.12	0.24	0.39	0.39	0.37	0.42	0.41	0.41	0.40
NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ **	0.03	0.21	0.05	0.07	0.25	0.22	0.28	0.26	0.24	0.26

* equiv./equiv.

** ppm/ppm

Site No. は図21に対応している。

表 2 b) 隠岐島で1988年冬にサンプリングされた雪及び雨の成分
 Table 2 b) Chemical components in snow and rain sampled on the Oki Islands (1988)

Site No.	-	10	11	12	13	14	14	4	14	14	14	14
Place	出雲大社	歌木	おほみ橋	真杉橋	壇鏡神社	西郷	西郷	合庁前	西郷	西郷	西郷	西郷
年月日	'88/2/19	'88/2/19	'88/2/19	'88/2/19	'88/2/23	'88/3/7	'88/3/8	'88/3/9	'88/3/11	'88/3/12	'88/3/14	'88/3/15
pH	4.36	4.76	(4.47)	(4.36)	4.79	4.65	5.80	(6.12)	5.05	(4.60)	4.77	4.73
Sample	snow	snow	snow	snow	snow	snow	snow	snow	rain	rain	rain	rain
風向	NW	NW	NW	NW	NW	W	NW	NW	WSW	WSW	WS	N
Cl ⁻ (ppm)	18.52	7.87	7.34	8.69	11.05	34.99	20.28	19.76	6.07	5.97	3.33	31.38
NO ₃ ⁻	3.06	0.18	0.22	0.31	0.67	1.80	3.00	3.12	0.57	1.09	0.83	1.97
SO ₄ ²⁻	6.57	2.73	3.00	3.53	5.33	13.34	12.54	11.55	2.05	3.18	3.34	13.79
Na ⁺	10.10	4.57	4.33	4.96	6.41	21.80	10.70	10.20	3.56	3.55	2.31	18.90
NH ₄ ⁺	0.81	0.18	0.36	0.25	0.91	1.60	1.47	1.49	0.15	0.79	0.65	1.57
K ⁺	0.48	0.18	0.18	0.20	0.55	1.01	0.68	0.88	0.18	0.21	0.24	0.89
Mg ²⁺	1.23	0.54	0.50	0.60	0.83	2.72	1.56	1.48	0.41	0.41	0.25	2.26
Ca ²⁺	0.98	0.25	0.26	0.28	0.71	2.24	5.32	4.52	0.45	0.41	0.31	2.28
Ca ²⁺ /SO ₄ ²⁻ *	0.36	0.22	0.20	0.19	0.32	0.40	1.02	0.94	0.53	0.31	0.22	0.40
NO ₃ ⁻ /SO ₄ ²⁻ **	0.47	0.06	0.07	0.09	0.13	0.14	0.24	0.27	0.28	0.34	0.25	0.14

* epuiv./epuiv.

** ppm/ppm

pH欄は()表示はサンプルを持ち帰り、保存(4か月間)した後に測定された値。

Site No. は図 21 に対応している。

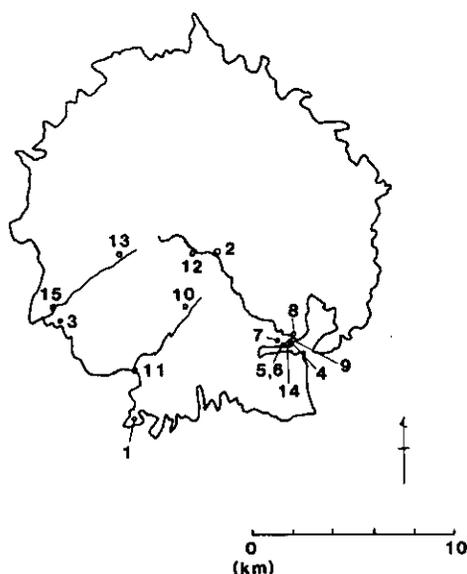


図 21 雪及び雨、河川水のサンプリング場所
Fig. 21 Sampling Sites of snow, rain and river water

いる値にさらにその周辺の汚染が加わるという構造を持っていると考えられる。

1988年の3月7日には弱いながら黄砂が飛来していたが、その日の夜半に降ったあられは、黄砂粒子を含むものであったと考えられ、土壌粒子が雪の中にみられた。雪のpHは5.8及び6.12と通常の炭酸ガスによる酸性化(pH=5.6)よりもむしろアルカリ性になっている。Caは、 SO_4^{2-} と同じ当量になっており、完全に硫酸分を中和していた。これは、黄砂粒子が、炭酸カルシウム分を持っているために、雪が溶けたときには硫酸の酸性分を中和するようにCa分が溶解するためであると考えられる。黄砂粒子は大気のアルカリ化粒子としての働きをするわけである。

これに関連し、実際の土壌にこういった酸性雪が降った場合も、土壌分中のCaを溶解し中和されると考えられる。表3に示したのは、隠岐西部にある那久川の源流（壇鏡神社内壇鏡の滝）付近で採取された雪の組成と、その時の源流及び、下流のpH及びイオン成分である（この源流付近は、オキサンショウウオの生息地となっており、またこの滝の水は名水百選⁴⁾に選ばれており、住民にとっても生活及び信仰上重要な役割を持っている）。参考のため、異なる日にサンプリングされた測定値を同時に示した。水量によって濃度が変化すると考えられるが源流の SO_4^{2-} の濃度は、その時降った雨の濃度と同等であった。pH=6.88で完全に中和されていないが、Ca/ SO_4 の当量比は0.92となり雪に比べ、Ca分が相対的に増加していた。Na⁺、Cl⁻、Mg²⁺も増加しているが、その増加分より、Caの増加分が相対的に高く、雪を中和しているのはCa分であることを示していた。下流に流れるにつれ、各成分の濃度は増加し、pHは、7.20まで上がっている。1988年3月13日サンプリングしたものもほとんど同じ傾向を示した。夏期においても、水質はほとん

表 3 壇鏡神社付近に降った雪とその時の河川水との成分比較
Table 3 Comparison on chemical components in snow and river water

Site No.	13	13	15	13	15	13	15
Place	壇鏡神社	壇鏡滝	那久川下流	壇鏡滝	那久川下流	壇鏡滝	那久川下流
年月日	'88/2/23	'88/2/23	'88/2/23	'88/3/13	'88/3/13	'87/9/20	'87/9/20
pH	4.79	6.88	7.20	6.96	7.38	-	-
Sample	雪	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水	河川水
Cl ⁻	11.05	22.65	26.05	19.66	24.10	18.62	24.12
NO ₃ ⁻	0.67	0.89	1.30	0.61	0.85	0.00	0.00
SO ₄ ²⁻	5.33	5.24	6.29	3.94	4.99	3.48	5.10
Na ⁺	6.41	11.90	15.40	10.50	13.60	11.50	14.80
NH ₄ ⁺	0.91	0.82	1.00	0.31	1.69	0.11	0.40
K ⁺	0.55	1.96	2.37	1.63	2.18	2.79	2.56
Mg ²⁺	0.83	1.70	1.98	1.38	1.68	1.54	1.67
Ca ²⁺	0.71	2.02	3.01	1.54	2.41	1.98	2.68
Ca ²⁺ /SO ₄ ²⁻	0.32	0.92	1.15	0.94	1.16	1.37	1.26

* equiv./epuiv.

Site No. は図 21 に対応している。

ど変わっていないようであったが、Ca²⁺/SO₄²⁻ 比は若干高いようであった。

以上、基本的な雪や雨の化学成分の分析値を示したが、アジア地域の酸性雨の問題は今後の重要な課題とされているため、こういった、隠岐での基本的なデータは、今後有用な情報となると思われる。

3.4 大気粉じんの電子顕微鏡によるキャラクタリゼーション

前節で述べたように、隠岐で観測される粉じんの主成分である SO₄²⁻ は、雪や雨などを酸性化させるような形態、つまり、硫酸ミストとして存在していることが考えられる。そこで、透過電子顕微鏡を用いて、その形態を観察し、硫酸ミストが存在するかどうかを調べた。サンプリング方法は前に述べたとおりであるが、夏期及び冬期の調査時に合わせて、サンプリングを行った。もし、硫酸ミストが存在すると、ナイロンメッシュ上にサンプリングした時に、特有なリング状の構造(サテライト構造)を示すことが分かっている⁹⁾。これは、硫酸ミストが液滴であるために、このように疎水性の膜上で特有の形を示すものである。もし硫酸ミストがアンモニアによって中和されているとすると、液体の性状は失われ、硫酸アンモニウムの固体として固体のままの形で見えることになるので、その区別ができる。

図 22, 23 に 1987 年 2 月 27 日にサンプリングされたものの例を示した。この日は西北西の風によって小雪が舞う日であったがこの写真のように多くの粒子がサテライト構造を持っていた。1988 年の場合は、北方向の風が吹いていた 2 月 25~27 日にのみ、硫酸ミストの粒子が見つかった

(図 24)。一方南風が入った 3 月 10 日は、その多くが、硫酸アンモニウムの粒子様の形をしていた (図 25)。1987 年の夏にサンプリングされたものも、サテライト構造を持つ粒子が検出されており、夏と冬いずれの季節でも大気中に、硫酸ミストは存在しているようである。これは、海洋上ではアンモニアガスの供給が少なく、 SO_4^{2-} の中和が不完全であることが主な原因と考えられる。

硫酸ミストが見いだされる気象条件は今の所あまり定かではなく、一定したパターンを見いだせてはいない。これは、サンプリングされるメッシュの性質によっても、うまく検出されるかどうか左右される場合があり、今後検討を要する所である。

いずれにしても、このような硫酸ミストの粒子が隠岐の大気中に存在することがこのような方法で明らかになったことは、重要な情報であると考えられる。

図 26 は 1988 年 3 月 7 日の黄砂の時に、カスケードインパクターを用いて、 $1\mu\text{m}$ 程度以上の粒子を同じナイロンメッシュ上に採取したものを撮影したものである。土壌粒子に混ざって、塩化ナトリウムの四角い結晶も見られる。XMA によって、分析を行うと、土壌粒子には Si, Al, Cl, Ca, S, K などのピークが表れるが、Cl が相対的に高い量含まれていることや、Ca, S は分布にかたよがりがあるが両者は同じような場所に存在していることなどが分かった。

この黄砂の時に粉じんの分析用にサンプリングされたカスケードインパクター 4 段目 ($5\mu\text{m}$ 程度に相当) の粒子の集まった部分のカラー写真を撮ったものを図 27 a) に示した。図 27 b) は黄砂が来ていない時に同様に採取されたものである。また、筑波でサンプリングされた、黄砂 (1988 年 4 月 20 日) とそうでない時期 (1988 年 2 月 10~13 日) のものを図 27 c), d) に示した。確かに黄砂時には黄色をおびた粒子がつかまっていることが分かる。このろ紙を細断し、電子顕微鏡によって走査像を撮ったものが、図 28 a), b) である。インパクターの採取粒径が $5\mu\text{m}$ であるのにかかわらず $10\mu\text{m}$ 以上の大粒子になっているのは、細かい粒子が集合したためである。図 29 a), b) は筑波での黄砂時と非黄砂時のものである。若干、その形態に違いがあるようであるが、写真からだけで区別するのは困難である。

今後成分分析を進めることで、黄砂粒子の性質を明らかにする必要がある。

3.5 主要イオンの粒径別濃度分布

カスケードインパクターを用いて、夏期 (1987 年 9 月) と冬期 (1988 年 2, 3 月) にサンプリングを行い、各粒径における水溶性イオン成分の分析を行った。

図 30 a), b), c) は、夏期における各成分の粒径別大気中濃度及び $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$, Cl^-/Na^+ (重量比) を表したものであるが、 SO_4^{2-} は、粒径が $5\sim 10\mu\text{m}$ と $0.2\sim 0.3\mu\text{m}$ のあたりにそれぞれピークを持つ、二山構造をしている。粗大粒子側のピークは、海塩による SO_4^{2-} に相当する。微小粒子は、 SO_2 から酸化されて生成した硫酸に対応するもので、 NH_4^+ の重量比を考えると、ろ紙上では硫酸アンモニウムとして大部分存在していることになっている。(同じ当量になるには重量の比で $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}=0.375$ となるはずである)。しかし、Cl/Na の比とともに細かく検討すると、1

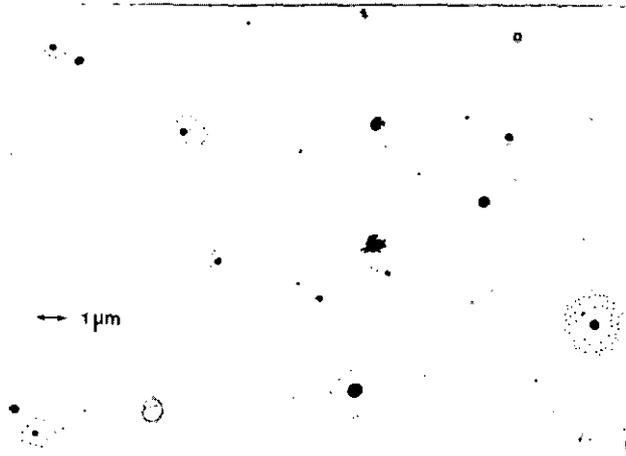


図 22 1987年2月27日に Site 2 (隠岐島) で観測された硫酸ミストの電子顕微鏡写真

Fig. 22 Sulfate particles collected at Site 2 (Oki Islands, 27 Feb., 1987)

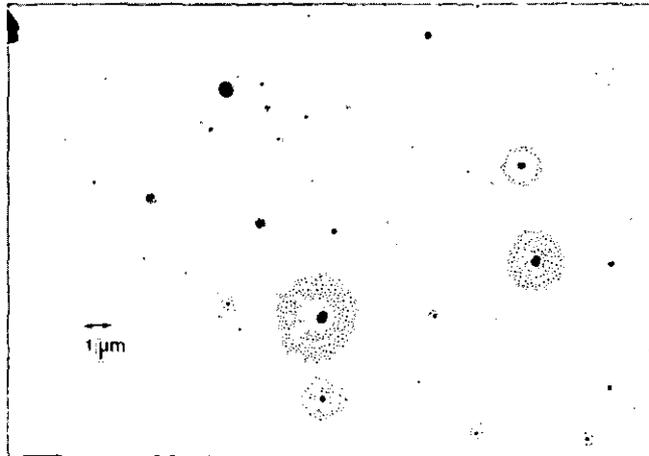


図 23 1987年2月27日に Site 2 (隠岐島) で観測された硫酸ミストの電子顕微鏡写真

Fig. 23 Sulfate particles collected at Site 2 (Oki Islands, 27 Feb., 1987)

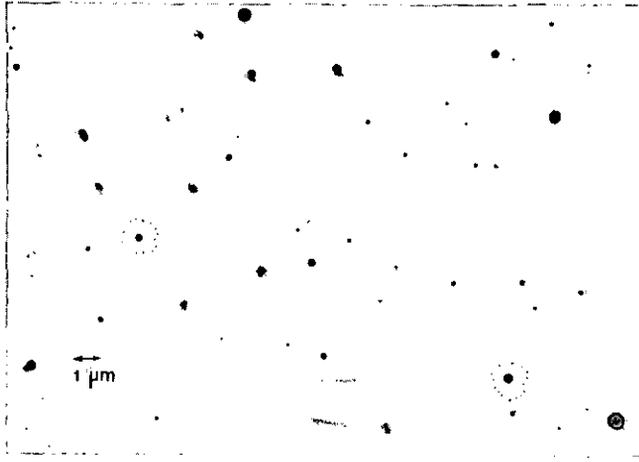


図 24 1988年2月26日に Site 1 で検出された硫酸ミスト粒子
サテライト構造をもつもの。

Fig. 24 Sulfate particles collected at Site 1 (Oki Islands, 26 Feb.,
1988)

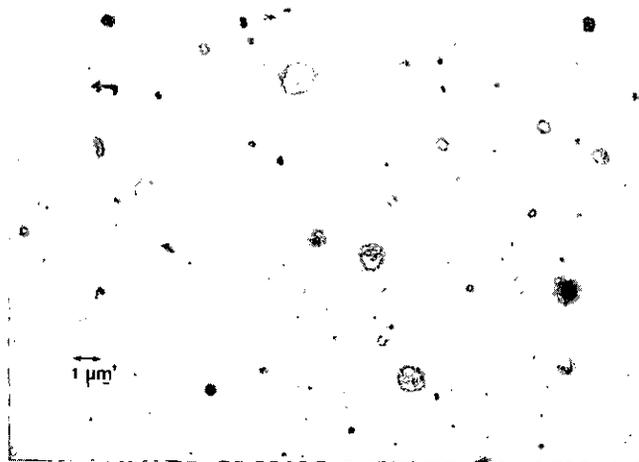


図 25 1988年3月10日に Site 1 で採取された硫酸塩粒子
ほとんどが硫酸アンモニウム様である。

Fig. 25 Sulfate particles collected at Site 1 (Oki Islands, 10
Mar., 1988)



図 26 カスケードインパクトによって採取された黄砂粒子の透過電子顕微鏡写真

1988年3月8日

Fig. 26 Kosa particles collected at the Oki Islands on 8 Mar., 1988

μm 程度の粒径の部分には、アンモニアによって約半分しか中和されておらず、それと対応して Cl/Na 比が減少していることが分かる。一般に Cl loss は NO_3^- に置き換わることによっておこっているが、 $1\mu\text{m}$ 当たりは、すでに NO_3^- のピークはなく、この粒径では、 H_2SO_4 が Cl を消失させている酸であることが分かる。この粒径では、同時に NO_3^- も消失しているようでもある。 NO_3^- の大部分は、粗大粒子側に存在し、 HNO_3 ガスは、アンモニアと結合するのではなく、海塩粒子と反応していることが分かる。しかし、海塩粒子のピークとはピークの位置が若干ずれていることが興味深い現象として読み取られる。

この時の、 Ca 、 Mg はほとんど海塩粒子によるものと考えられた。

冬での粒径分布は、図 31 a), b), c) に示したが、ほとんど同じパターンになっていることが分かる。 NO_3^- は冬期でも、アンモニウム塩とならずに、 NaNO_3 として存在するようである。比較のために筑波のサンプルを図 32 a), b), c) に示した。筑波では、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- すべて微小粒子側に存在していることが分かる。 $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ の比率は、 NH_4^+ が過剰になっており、 NH_4^+ は、 NO_3^- 、 Cl^- も中和していることが分かる。したがって、 Cl/Na 比は、 Cl の起源が海塩ではないため、極端に高くなっている。太平洋側の島である、三宅島での粒径分布も参考に図 33 a), b) に示した。用いているフィルターがニトロセルロースなので、少し挙動が異なる可能性があるが (NH_4^+ が従来と少し異なった分布をしているように見える) 一応 NO_3^- 、 Cl^- は粗大粒子側にあることが分かる。

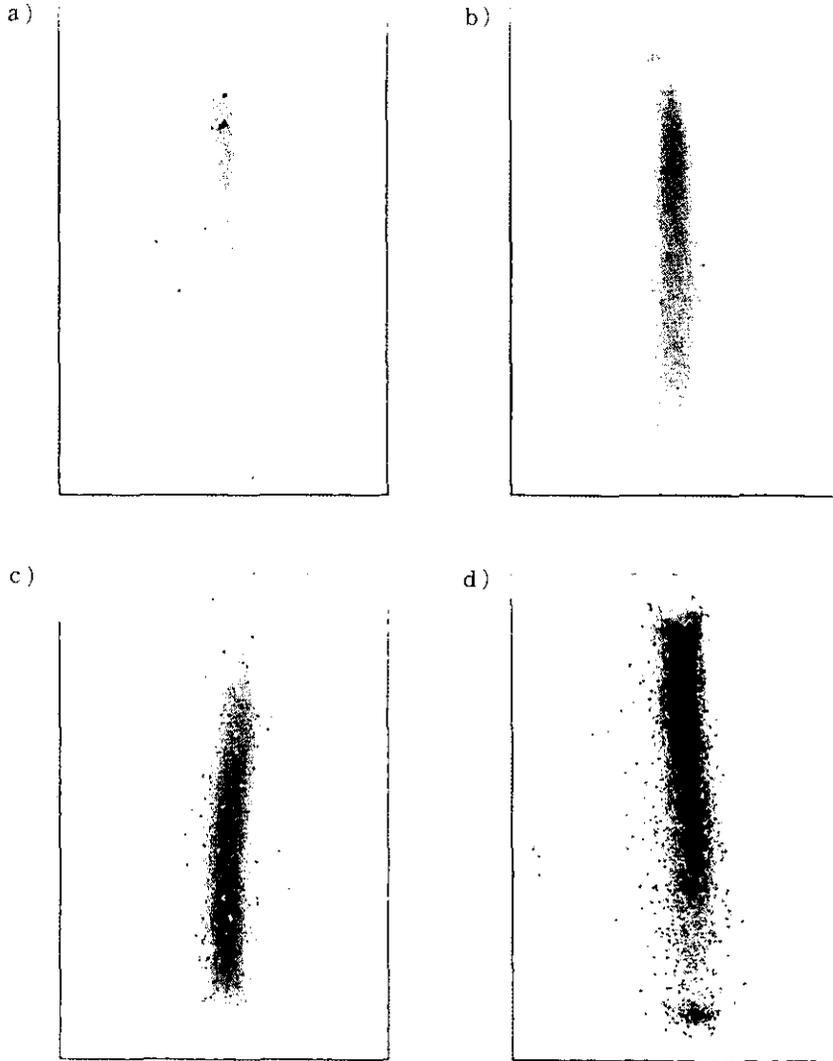


図 27 カスケードインパクトターの4段階目(5 μ m程度に相当)に集積した土壌粒子のカラー写真

- a) 1988年3月8日(黄砂時, 隠岐)
- b) 1988年2月23~28日(非黄砂時, 隠岐)
- c) 1988年4月20~21日(黄砂時, 筑波)
- d) 1988年2月10~13日(非黄砂時, 筑波)

Fig.27 Photographs of Soil particles collected on the fourth stage filter of cascade impactor

- a) 8 Mar., 1988 (Kosa, Oki Islands)
- b) 23~28 Feb., 1988 (non Kosa, Oki Islands)
- c) 20~21 Apr., 1988 (Kosa, Tsukuba)
- d) 10~13 Feb., 1988 (non Kosa, Tsukuba)

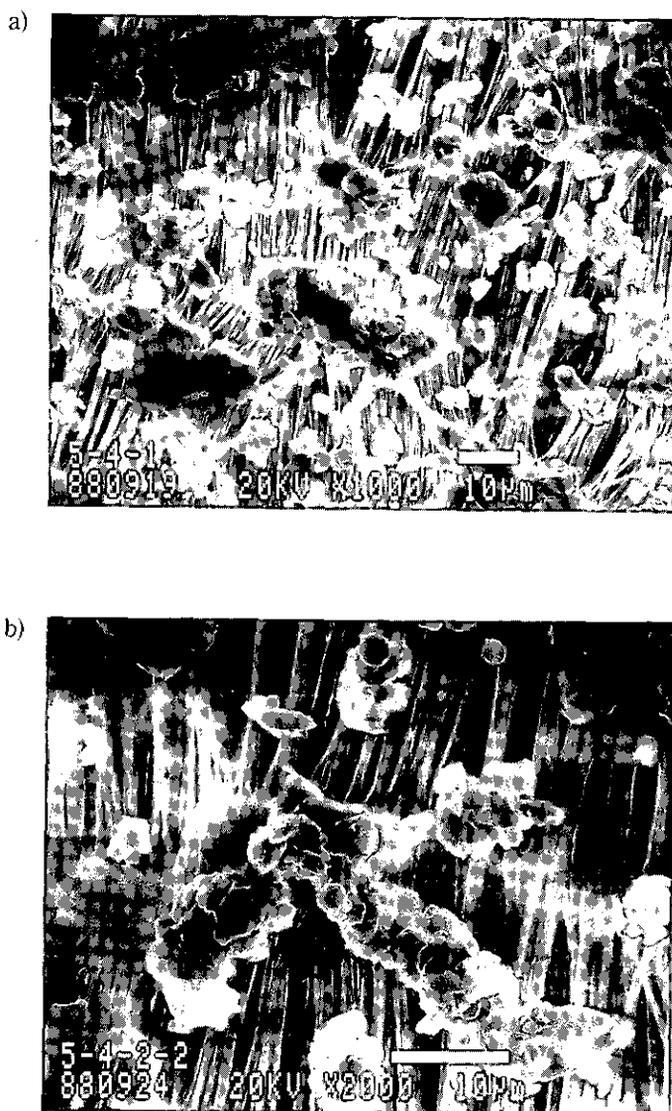


図 28 走査電子顕微鏡で見た黄砂粒子

a) 1988年3月8日, 隠岐

b) 1988年3月8日, 隠岐

Fig. 28 Photographs of Kosa particles by Scanning Electron Microscope

a) 8 May., 1988 (Oki Islands)

b) same as a)

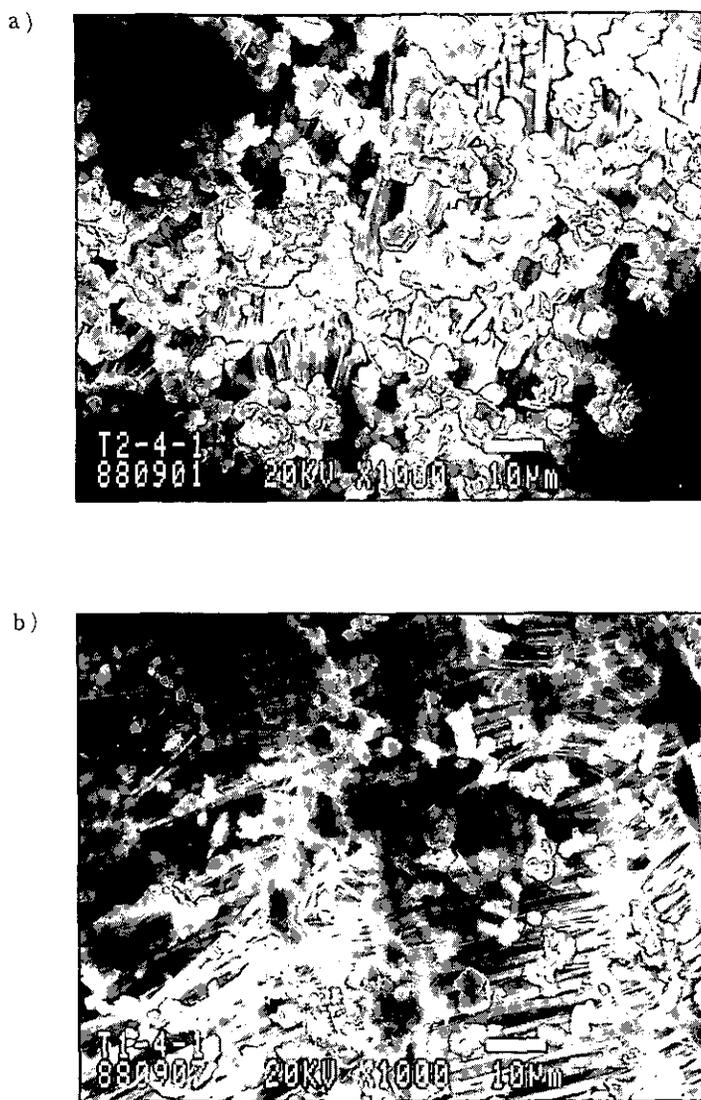


図 29 走査電子顕微鏡で見た黄砂粒子と普通の土壌粒子
a) 1988年4月20日 黄砂時, 筑波
b) 1988年2月10~13日 非黄砂時, 筑波

Fig. 29 Difference between Kosa particles a) and ordinary soil particles b) collected on the fourth stage filter of cascade impactor

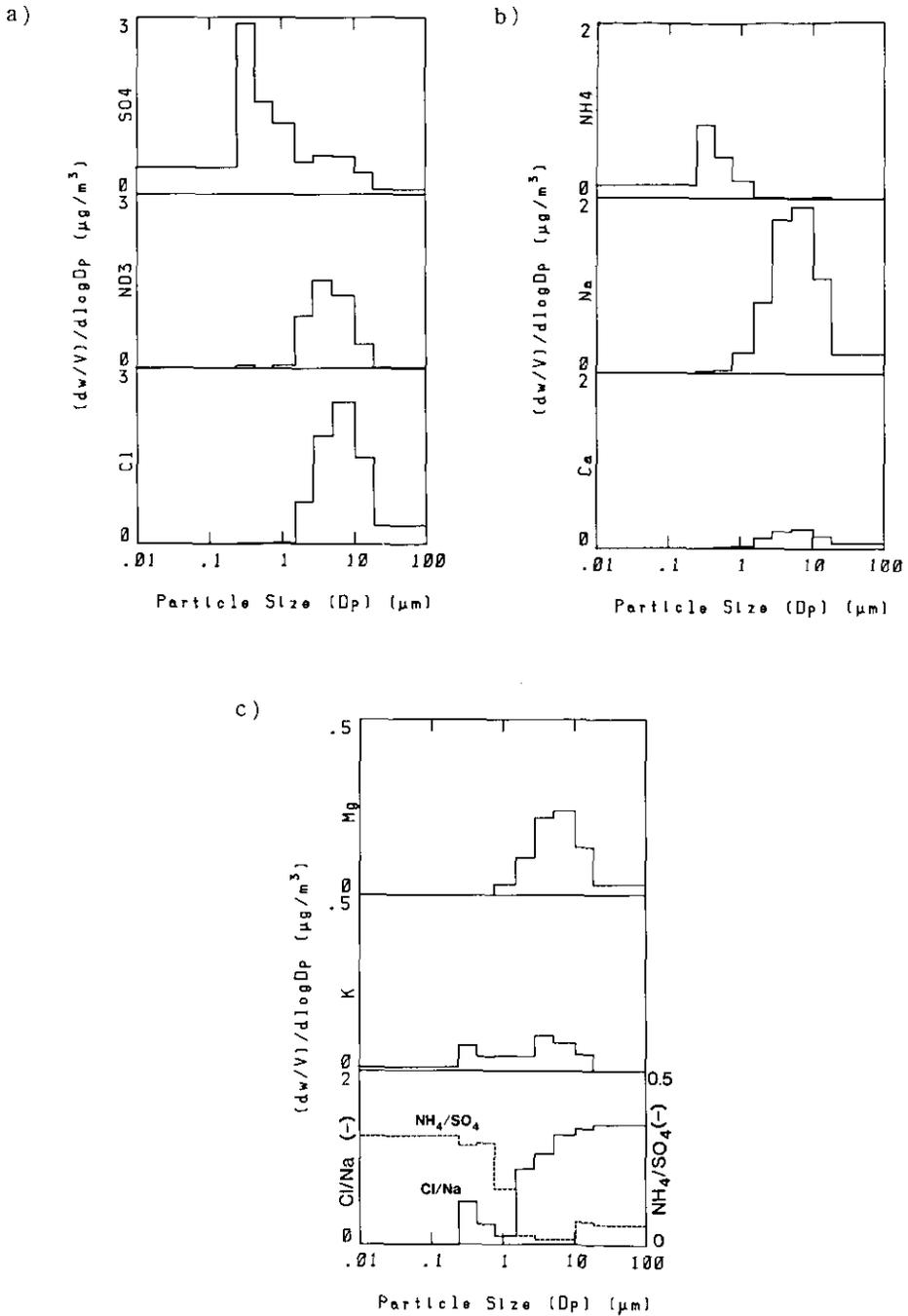


図 30 隠岐島における夏期の大気中各イオンの粒径分布 (1987年9月)
 Fig.30 Size distributions of main ions in airborne particulate matter sampled in summer on the Oki Islands (Sep., 1987)

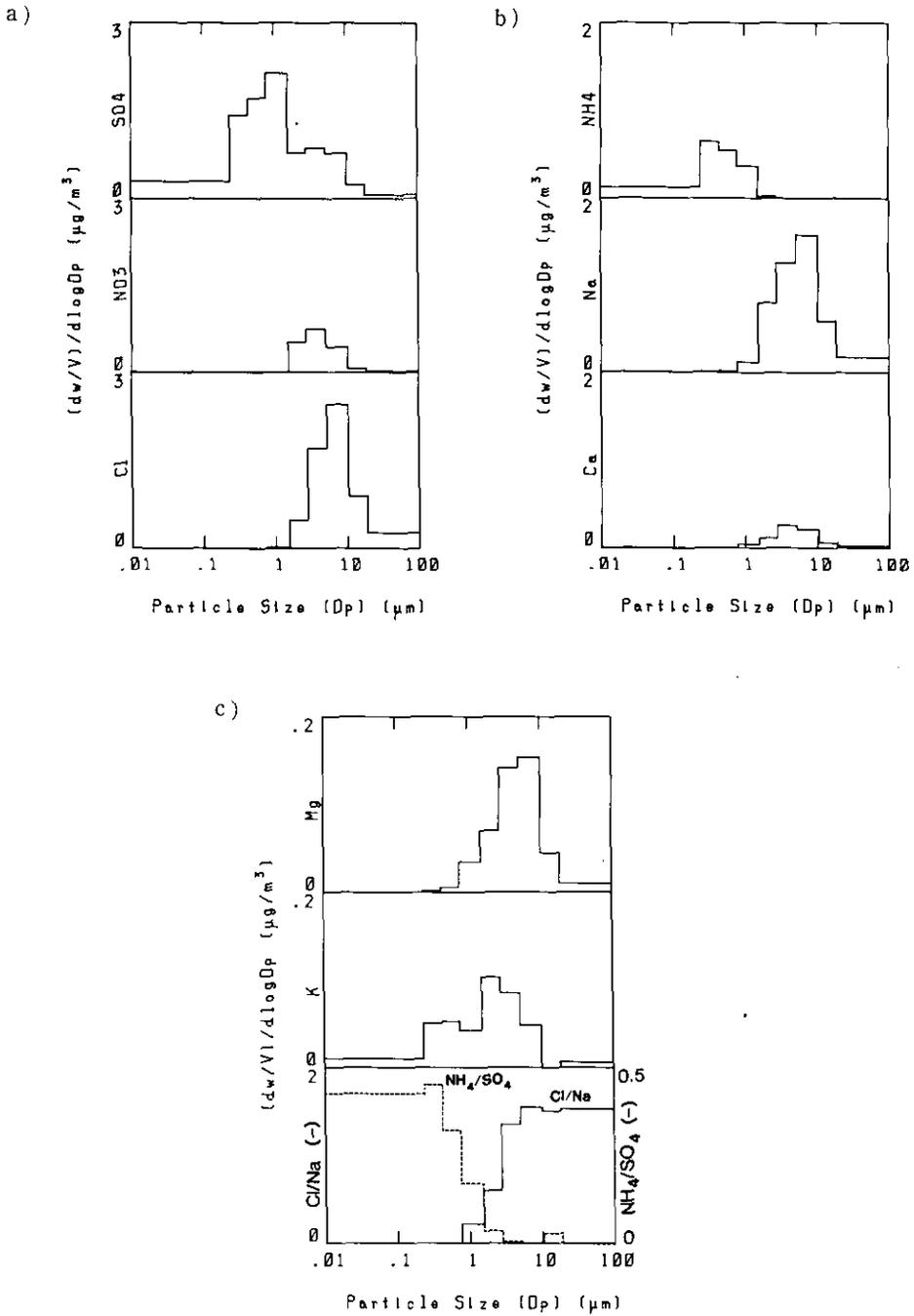


図 31 隠岐島における冬期の大気中各イオンの粒径分布 (1988年2月)
 Fig.31 Size distributions of main ions in airborne particulate matter sampled in winter on the Oki Islands (Feb., 1988)

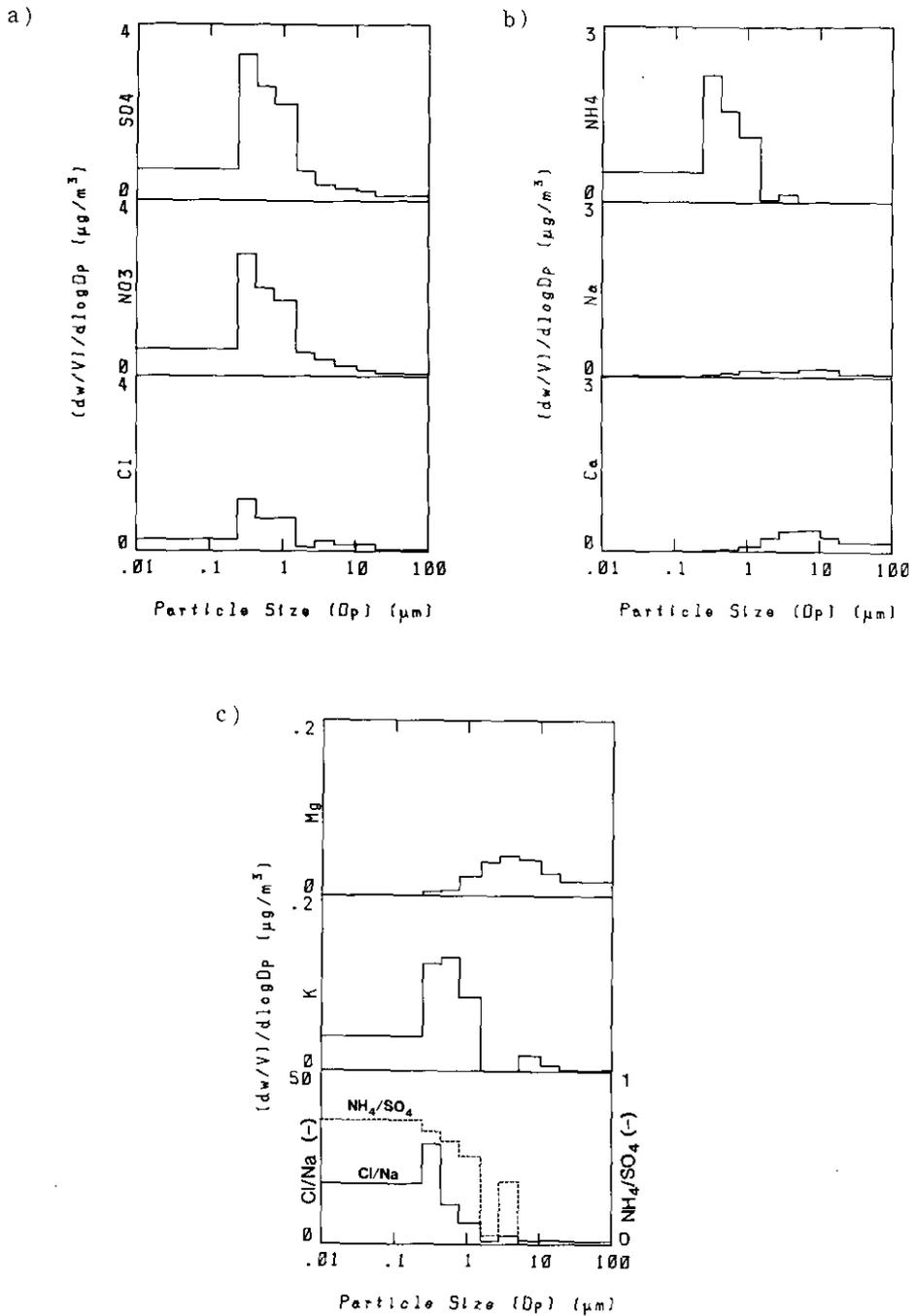


図 32 筑波における冬期の大気中各イオンの粒径分布 (1988年2月)
 Fig.32 Size distributions of main ions in airborne particulate matter sampled in winter at Tsukuba (Feb., 1988)

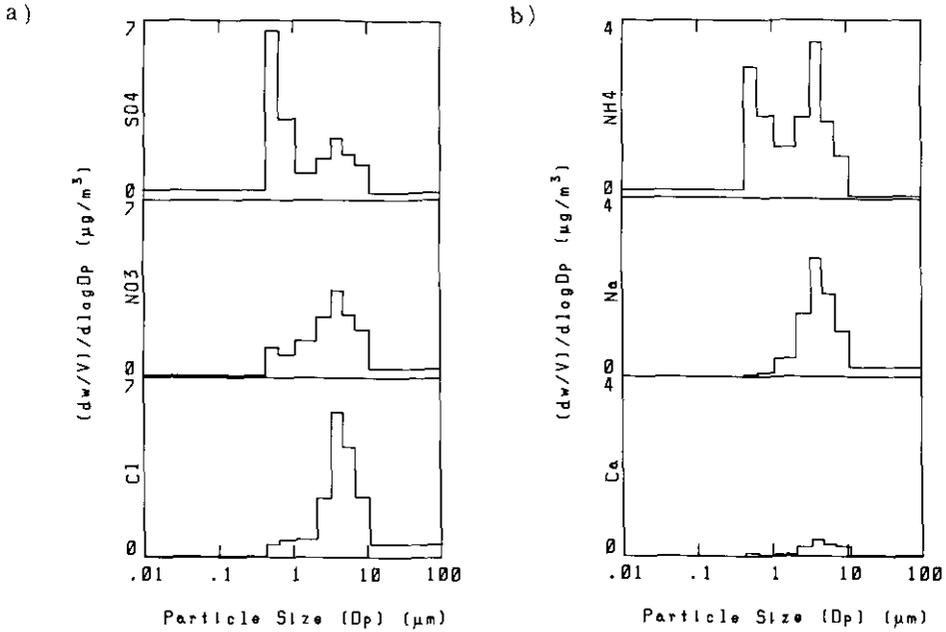


図 33 三宅島における冬期の大気中各イオンの粒径別濃度分布 (1988年2月)

Fig.33 Size distribution of main ions in airborne particulate matter sampled on Miyake Island (Feb., 1988)

このように内陸部と海上ではかなり粒径分布に異なりがあることが分かった。特に SO_4^{2-} と NO_3^- では存在する粒径が異なるため、特に海洋上では、 NO_3^- と SO_4^{2-} は異なった挙動をすることが考えられる。

図 34 a), b), c) は、黄砂が隠岐に飛来した、1988年3月7, 8日の粒径分布を示したが、 SO_4^{2-} や NO_3^- の形はそれほど変化ないことが分かる。一方、 Na^+ や Cl^- に関しては若干ゆがみが生じているようで、海塩よりさらに大きな粒径側が少し持ち上がり、今までなかった $1\mu\text{m}$ のあたりに、新しいピークが生じている。この理由については今のところ不明であるが、興味深い点である。Ca は、土壌分によるものが激増しているが、これと対応する程度の SO_4^{2-} も粗大粒子側に含まれているようである。この Ca 分の増加は、先ほどの雨や雪の中和に対しては寄与していると考えられるが、しかし、粉じんに対しては、あまり影響を与えていないようであった。

このように、夏及び冬における粒径分布パターンが部分的にも明らかになったことは、汚染成分の挙動を理解する上で重要であると考えられる。

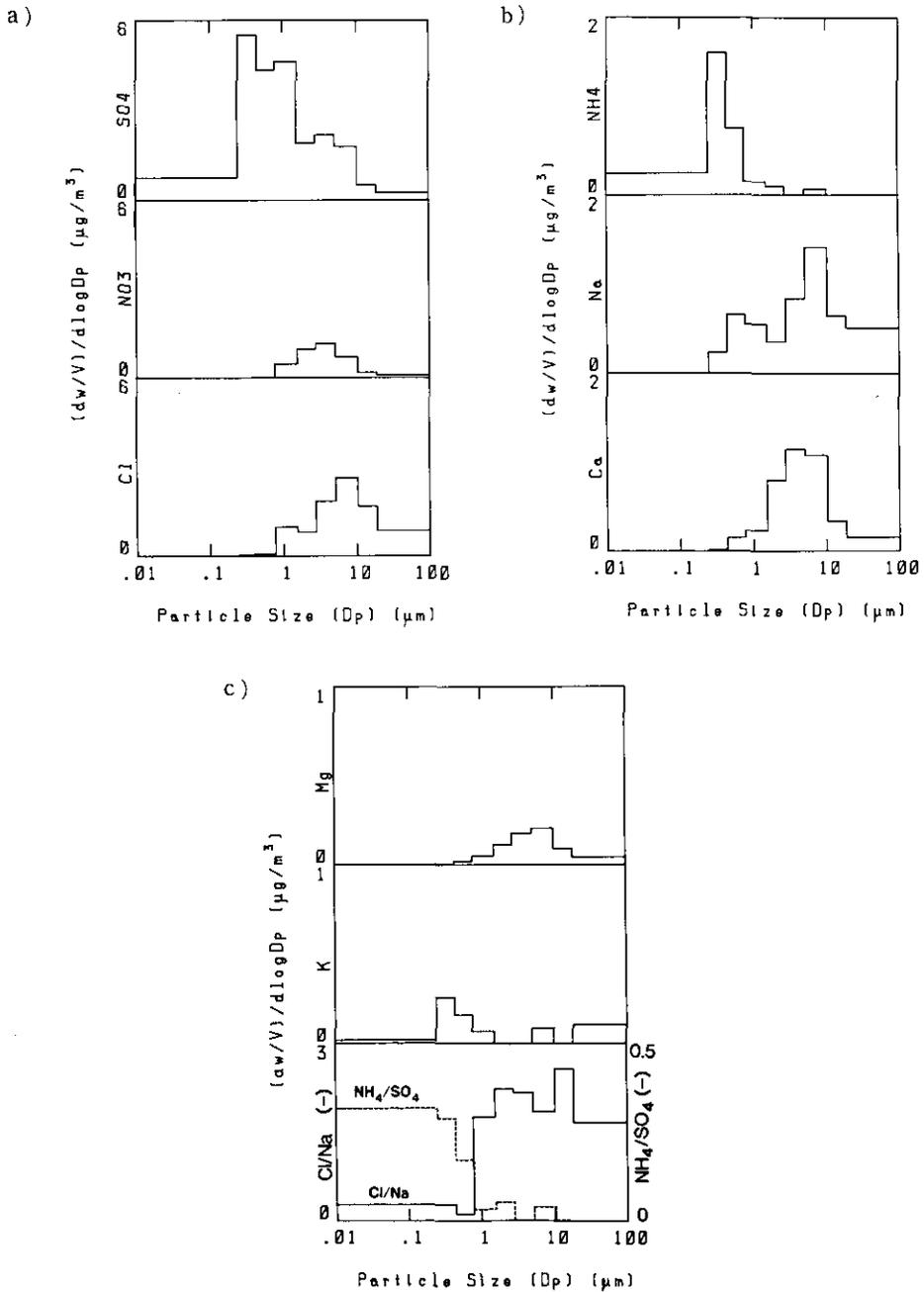


図 34 黄砂時に隠岐島でサンプリングされた粉じんの各イオンの粒径別大気中濃度 (1988年3月8日)

Fig. 34 Size distributions of main ions in airborne particulate matter sampled on the Oki Islands (8 Mar., 1988, Kosa phenomenon)

4 おわりに

以上のように、夏期及び冬期に行った調査によって、粉じんの細かい挙動が明らかになってきた。すなわち、隠岐では、夏期冬期とも南方向や北西方向の風が吹く場合は、何らかの汚染質が、観測された。これは、局地的な汚染であっても、それが移流拡散によってバックグラウンドと考えられる地域へ移動し、汚染を拡大することがあることを示している。これにより、周囲の汚染物質の発生量が減少しない限り日本海域における大気質においても今後その汚染が進むことが予想される。

特に、大気中にアンモニア分が少ないと考えられる海上では、硫酸イオンの挙動が重要であり、ここではその形態や粒径分布、降雪時の酸性度等の観点から、その特性を明らかにして来た。これによると、硫酸イオンの多くは大気中で硫酸ミスト (H_2SO_4) として存在していると考えられ、雪中の酸性化もほとんどこの硫酸イオンによるものであった。春先に訪れる黄砂は、時として雪の中に含まれる場合があるが、この時は雪の酸性成分を中和する働きをしていた。

今後、より細かい調査を行い、日本海側における汚染物質の流れとその影響についてのモデル及び長期的な視野に立つ、基礎的なデータを提出していくことが重要と考えられた。

謝 辞

この研究を進めるに当たり、サンプリングに多大な協力をしていただいた島根県西郷保健所の皆様並びに、気象データを快く分けて下さった気象庁西郷測候所の皆様に感謝致します。また三宅島での大気粉じんのサンプリング及び各種分析法に対し多大な協力と助言をしていただいた国立公害研究所計測技術部底質土壌計測研究室の瀬山春彦、田中 敦両氏に心より感謝致します。

引 用 文 献

- 1) 西郷測候所 (1984~1988): 地上気象観測日原簿.
- 2) 気象庁 (1984~1988): 天気図.
- 3) 環境庁 (1987): 酸性雨対策調査中間報告書, 201p.
- 4) 環境庁水質保全局 (1985): 名水百選. ぎょうせい, 東京, 82p.
- 5) Ferek, R. J., A. L. Lazrus and J. W. Winchester (1983): Electron microscopy of acidic aerosols collected over the northeastern United States. *Atmos. Environ.*, **17**, 1545-1561.

I-3 隠岐島（島後）における降雪中の微量成分 Elemental Composition of the snow in Dogo of the Oki Islands

安部喜也¹・向井人史¹・西川雅高¹

Yoshinari AMBE¹, Hitoshi MUKAI¹ and Masataka NISHIKAWA¹

要 旨

隠岐島の冬季季節風時の降雪中の成分濃度について測定し、島内においても海岸からの距離により海塩の影響に差があることが確かめられた。降雪と大気粉じん中の元素組成比の類似性から、降雪による大気粉じんの取り込みが確認された。

Abstract

Concentrations of the elements in the snow samples collected from five sampling points on the Oki Islands were determined to evaluate the effect of scavenging of atmospheric particulate matter by winter monsoon snow-fall. A remarkable influence of sea water spray on snow composition was found for the snow near the sea shore. The elemental compositions of particles in the snow sample were nearly similar to that of atmospheric particulate matter, showing that the particles in the snow were derived from the atmospheric particulate matter.

1 まえがき

周知のごとく、日本列島の日本海側は、冬季に大陸からの季節風とともに大量の降雪がある。本州より約 80 km 離れた隠岐島においても同様である。

こうした冬季の降雪によって大気中から地表に降下する物質質量を見積ることは、日本列島における地球化学的な物質循環像を得る上で重要な課題であるが、このような観点での研究はほとんど行われていない。

本研究では、物質循環における冬季季節風降雪の役割を評価する手がかりの一つとして、北西季節風の日本列島への入口に位置する隠岐島において、冬季の降雪中の微量成分濃度を測定し、大気粉じんのそれと比較して、その取り込み過程の推定を試みた。

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川 16 番 2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies. Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

2 降雪試料の採取

1987年2月26日及び3月1日、隠岐島島後の図1に示す5地点で降雪を採取した(地点5は3月1日に採取)。雪は2月25日から北西季節風により降り出し、26日まで続いた。また3月1日はその前夜に北西風下で降ったものである。採取は、50 cm 程度の積雪の表層約5 cm 程度の新鮮なものをテフロン製スコップを用いて、ポリプロピレン製広口ビンに取り、実験室に持ち帰って分析をした。

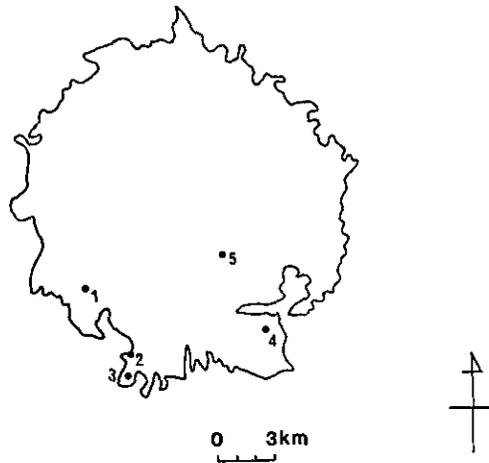


図 1 隠岐島における降雪試料の採取地点

Fig. 1 Sampling points of the fresh snow in the Oki Islands

3 分析方法

試料雪中の粒子状物質と溶存性物質とについて、それぞれ以下のように分析を行った。試料は、溶解後、直ちにニュークレポフィルター(直径47 mm, 孔径 $0.4\ \mu\text{m}$)を用いてろ過操作により粒子状物質と溶存性物質とに分離し、ろ液中の溶存性物質については、適宜濃縮(50~100倍)を行い、高周波誘導結合プラズマ発光分析法¹⁾(ICP法, Jarrell-ash社製 Model 975型を使用)により、B, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pbの測定を行った。粒子状物質については、 $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ (5 ml + 1 ml + 0.5 ml)による湿式分解後、ICP法により、溶存性物質の場合と同様の元素について測定を行った。

4 結果と考察

4.1 降雪中の化学成分の地域的特性

隠岐島における各地点の降雪中の溶存態元素濃度を表1に示す。Na, Mg, Ca, Srなどの海塩の

影響を受けたと考えられる元素は、島内陸部に位置する地点5に比べ、海岸に近い地点2,3では、著しく高くなっている。これは、海水飛まつが強風によりこれらの地点(2,3)まで大量に飛ばされてきたものであろう。一方、Cu, Znなどの重金属元素濃度は、地点間の濃度差があまりなく、島内の降雪中に比較的均一に含まれていることから、これらの元素の含有量に影響を及ぼす発生源が近くになかったことを示唆している。

4.2 大気粉じん中の元素濃度との比較

地点1における降雪中のバルクの元素組成と西郷町でこの降雪期間中に測定した大気粉じん中の元素組成を表2に示す。比較のため、Al相対濃度比(X/Al)も示した。4.1で示したように、海水飛まつが風送量はわずかの距離で著しく異なるため、海水中に多く含まれているNa, Mgなどの(X/Al)値は、降雪と大気粉じん間で大きく違っているが、他元素の(X/Al)値は、Fe, Tiなどの土壌起源系元素だけでなく、Znなどの起源の特定できない元素についても、よく類似している。これらのことから大気粉じんの降雪中への取り込みが確認された。

4.3 各地の降雪試料の比較

表3に、隠岐島、野沢(長野)、筑波(茨城)の3地点で採取した降雪中の元素濃度について示す。いずれの地点における降雪においても、Na, Mg, K, Ca, Zn, Srは、溶存態が大部分を占

表 1 隠岐島における降雪試料中の溶存態元素濃度(mg/l)
Table 1 The concentration of soluble form of element in the fresh snow on the Oki Islands

地点	1	2	3	4	5	平均	(X/Na)	⁽²⁾ 海水(X/Na)
Na	18	270	46	7.5	1.2	69	1	1
Mg	1.8	31	4.8	0.91	0.14	7.7	0.11	0.12
Al	0.025	0.020	0.024	0.048	0.015	0.026	3.8×10^{-4}	9.3×10^{-8}
Si	0.025	0.052	0.031	0.070	0.016	0.039	5.7×10^{-4}	2.9×10^{-4}
K	0.92	13	2.2	0.42	0.11	3.3	0.048	0.037
Ca	0.83	11	1.9	1.1	0.15	3.0	0.043	0.038
V	0.0017	0.018	0.0038	0.0015	0.0004	0.0050	7.2×10^{-5}	1.1×10^{-7}
Mn	0.0038	0.017	0.0052	0.014	0.0025	0.0085	1.2×10^{-4}	1.0×10^{-9}
Fe	0.022	0.012	0.0015	0.036	0.011	0.017	2.5×10^{-4}	3.6×10^{-9}
Cu	0.0017	0.0038	0.0022	0.0079	0.0013	0.0034	4.9×10^{-5}	1.2×10^{-8}
Zn	0.030	0.0025	0.011	0.029	0.010	0.017	2.5×10^{-4}	3.6×10^{-8}
Sr	0.013	0.21	0.029	0.0082	0.0015	0.052	7.5×10^{-4}	7.2×10^{-4}
Cd	0.0003	0.0009	0.0004	0.0006	0.0006	0.0006	8×10^{-6}	6.6×10^{-9}
Pb	0.011	0.017	-	0.030	0.011	0.017	2.5×10^{-4}	1.9×10^{-10}
pH	4.6	5.4	4.7	4.6	4.6			

表 2 地点1における降雪試料中の元素濃度と大気粉じん中の元素濃度

Table 2 Comparison of the concentration ratio (X/Al) of the sample with that of atmospheric particulate matters at No. 1 sampling point

	降 雪		大 気 粉 じ ん		地 殻 ^{a)}
	($\mu\text{g/l}$)	(X/Al)	($\mu\text{g/m}^3$)	(X/Al)	
Na	18000	49	1250	4.1	0.35
Mg	1900	5.1	260	0.86	0.26
Al	370	1	310	1	1
K	1000	2.8	180	0.59	0.32
Ca	840	2.3	330	1.1	0.45
Ti	17	0.047	19	0.062	0.054
Mn	5.9	0.016	5.4	0.018	0.012
Fe	170	0.47	210	0.69	0.62
Zn	32	0.087	35	0.11	8.6×10^{-4}
Sr	14	0.0036	7	0.023	0.0046

表 3 各地の降雪試料中の形態別元素濃度

Table 3 Comparison of the concentrations of soluble and insoluble forms of elements in the fresh snow at 3 sites in Japan

	隠 岐 島 (Feb. '87)				野 沢 (Jan. '84)				筑 波 (Jan. '84)			
	Insoluble		Soluble		Insoluble		Soluble		Insoluble		Soluble	
	($\mu\text{g/l}$)	(X/Al)	($\mu\text{g/l}$)	(X/Na)	($\mu\text{g/l}$)	(X/Al)	($\mu\text{g/l}$)	(X/Na)	($\mu\text{g/l}$)	(X/Al)	($\mu\text{g/l}$)	(X/Na)
Na	30	0.088	18000	1	19	0.13	170	1	6.6	0.13	54	1
Mg	41	0.12	1800	0.1	19	0.13	24	0.14	5.6	0.11	5.5	0.1
Al	340	1	25	0.0014	140	1	3.3	0.019	51	1	10	0.19
K	85	0.25	920	0.051	43	0.3	21	0.12	11	0.21	41	0.78
Ca	17	0.050	830	0.046	9.6	0.067	150	0.86	6.1	0.12	86	1.6
Ti	17	0.050	-	-	6.4	0.045	-	-	3.3	0.065	-	-
Mn	2.1	0.0062	3.8	0.0002	0.86	0.0060	1.7	0.0098	0.50	0.010	0.50	0.0093
Fe	150	0.44	22	0.0012	75	0.53	2.6	0.015	31	0.61	2.5	0.046
Zn	1.5	0.0044	30	0.0017	0.25	0.0017	1.3	0.0075	0.40	0.0078	4.9	0.091
Sr	0.75	0.0022	13	0.0007	0.22	0.0015	0.6	0.0035	0.088	0.0017	0.17	0.0031

め、Al, Ti, Fe など土壌起源とかかわりの深い元素は、粒子態で存在する割合が多い⁴⁾。このことは、筑波地域で測定した降雨⁵⁻⁷⁾の場合と同様の結果である。粒子態元素の濃度は、各地点により差はあるが、(X/Al)値ほどの元素についてもよく類似し、これらの元素が、広い範囲にわたり

均一に分布する発生源に由来するもの（主に土壌起源と推定）であることが推定された。溶存態元素については、海塩起源系の元素の地点間における濃度差が非常に大きいのに対し、Al, Mn, Fe, Znの濃度差が小さい。特に、冬季の季節風の場合、日本の風上に位置する隠岐島において、人間活動からの大気中への発生量が多い元素とされているZnについて、その降雪中の濃度が他地点と比較して低いことが注目される。

5 むすび

元素濃度から見た場合、隠岐島の降雪の最も顕著な特徴は、海塩起源系元素が、非常に多く含まれている点にあるが、その成分濃度を調べた結果、海岸部と内陸部で海塩の影響に著しい差が認められた。

降雪と大気粉じん中のAlに対する成分組成比との比較からその類似性が認められ、大気粉じんが降雪によってwashoutされていることが確認された。

さらにデータを蓄積し、本州における降雪の測定値と組み合わせることにより、降雪によるいろいろな成分の冬季季節風時の負荷量の変化などの効果について見積ることが今後の課題である。

引用文献

- 1) 西川雅高・安部喜也・溝口次夫 (1985) : 誘導結合プラズマ発光分析法のための降水中の微量元素の蒸発濃縮法。分析化学, **34**, 659-664.
- 2) Broecker, W. S. and T.-H. Peng (1982) : Tracers in the sea. Eldigio Press, New York, 6p.
- 3) 東京天文台 (1985) : 理科年表、丸善、東京、704p.
- 4) 安部喜也・西川雅高 (1986) : 上越地方および最上川上流における降雪中の化学成分の分布。ハイドロロジー, **16**, 9-17.
- 5) 安部喜也・西川雅高 (1984) : 東京-筑波における積雪中の化学成分濃度の分布。第25回大気汚染学会講演要旨集, 316.
- 6) 安部喜也・西川雅高 (1985) : 降水中粒子成分と大気浮遊粒子中の元素濃度。日本地球化学会講演要旨集, 195.
- 7) 安部喜也, 西川雅高 (1985) : 筑波地域における降水成分の特性。ハイドロロジー, **15**, 1-10.

I-4 隠岐島大気中のガス状有機物質の分析
Analysis of Gaseous Organics in the Atmosphere in Dogo
of the Oki Islands

横内陽子¹・向井人史¹・安部喜也¹

Yoko YOKOUCHI¹, Hitoshi MUKAI¹ and Yoshinari AMBE¹

要 旨

隠岐島の大气成分分析の一環として大気中ガス状有機物質のキャピラリーGC, キャピラリーGC/MS 分析を行った。その結果, 低濃度の人為汚染有機物質と起源の明らかでない多数の中級飽和アルデヒドが検出された。

Abstract

Organic compounds in the atmosphere in Oki Island were analyzed using capillary gas chromatography and capillary gas chromatograph/mass spectrometry. It was remarkable that aliphatic aldehydes with carbon number of 6-11 were detected at ppb level. Anthropogenic organics were present at much lower concentration than at Tsukuba.

1 はじめに

大気中有機物質の組成は, その地域の大气の特徴を把握する上で重要な項目である。そこで, 本研究においては, 隠岐島の大气成分分析の一環として, 中沸点領域のガス状有機物質を対象に sub-ppb レベルの測定を行った。

2 測定方法

2.1 サンプリング

Tenax GC 0.4 g を充てんした 1/4 in. × 15 cm のステンレス管を捕集管として用いた (図 1)。この捕集管に現場の大气を流速 180 ml/分で 20 分間通気して, その中に含まれる有機成分を常温吸着捕集した。サンプリング後, 捕集管の両端をナットで密閉して実験室に持ち帰り, GC, GC/

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川 16 番 2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

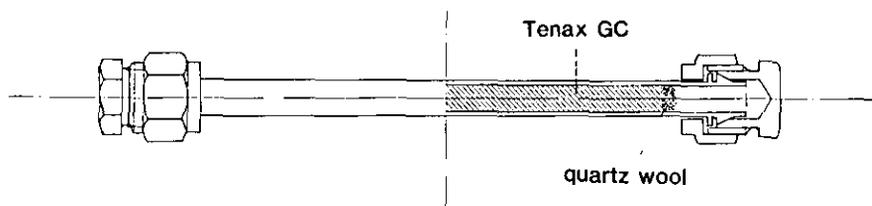


図 1 捕集管
Fig. 1 Sampling trap

MS 分析を行った。このサンプリングにより炭化水素の場合ペンタンより蒸気圧の低いものが 100% 捕集される。

測定地点は前章と同じ山上で、1988 年 3 月 11 日正午及び 12 日正午に、サンプリングを行った。

2.2 キャピラリー-GC 分析

図 2 に分析システムを示す。これはすでに報告している¹⁾大気の連続分析のために開発した低温濃縮/キャピラリー-GC システムをパージ&トラップ用あるいはこのような捕集管に吸着されたガス成分の分析用に一部変更したものである。使用したガスクロマトグラフは HP 5840 A (ヒューレットパッカード社製) で、検出器は水素炎イオン化検出器 (FID) である。

次に分析操作について説明する。捕集管 (A) を図 2 のように低温濃縮/キャピラリー-GC (FID) システムに接続する。この捕集管 (A) に高純度窒素ガスを 30 ml/分 で流しながら (バルブは図 2 の状態) 5 分間、200°C に加熱して、脱着される有機物質を少量の Tenax GC を含む小トラップ (B) に再濃縮する。この間、トラップ (B) は -50°C に保たれている。次に、バルブ (VL 1) を破線のラインに切り換えると同時にトラップ (B) を 220°C に昇温して、その加熱脱着有機物質を直接 GC キャピラリーカラム (メチルシリコン、0.3 mm × 25 m) へ移す。キャピラリーカラム温度はこの間 (5 分間) -50°C に保たれており、トラップ (B) からの脱着成分はその先端に一旦再濃縮される。その後、GC オープンを昇温して分離分析を行う。GC の温度条件は -50°C $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 54°C $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 102°C $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 270°C である。一方、バルブ VL 1 と VL 2 はそれぞれ、実線、破線のラインに切り換わりトラップ (B) の空焼が行われて次の分析に備える。

また、各成分の定量は、プロパン標準ガスの GC 分析から求めた 1 炭素当たりの response factor を用いて行った。

本システムによるトルエンの検出限界は 50 pg で、その分析精度は ±4% と求められている¹⁾。中級アルデヒド類に対する感度と精度もほぼ同様と考えられるので、3.6 l のサンプリング量に対してその検出限界濃度は約 0.03 ppbC となる。

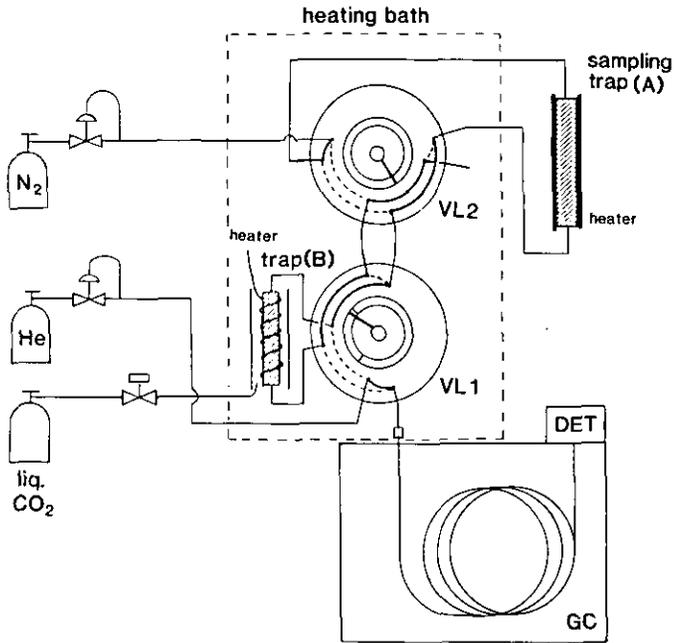


図 2 キャピラリーガスクロマトグラフィーを用いた分析システムの概略図
 Fig. 2 Schematic diagram of the analytical system using capillary gas chromatography

2.3 キャピラリーGC/MS 分析

化合物の同定をより確実にするため、キャピラリーGC/MS 分析を行った。低温濃縮/キャピラリーGC 部は上記と全く同じ条件である。使用した GC/MS は HP 5710 A ガスクロマトグラフ付の JMS DX-300 (日本電子社製) で、電子衝撃型イオン化 (EI) 方式によるマススペクトルを得た。

3 結果

3.1 隠岐島大気中有機成分の分析結果

隠岐島の大气 3.6 l を分析した結果得られたガスクロマトグラムを、ブランクのデータと共に図 3 に示す。検出された化合物は、脂肪族及び芳香族の炭化水素、ハロゲン化炭化水素、及びアルデヒド、ケトン類である。特に、炭素数 6 から 11 までの飽和アルデヒドの存在が特徴的である。表 1 に主要成分の定量結果を、筑波地域の平均的炭化水素濃度と合わせて示す。人為汚染の指標となるトルエン濃度は両日とも筑波地域で得られている平均的濃度の 1/10 以下であり、他の炭化水素類もおおむね低濃度であって、このときの隠岐島の汚染レベルはかなり低いと言える。しか

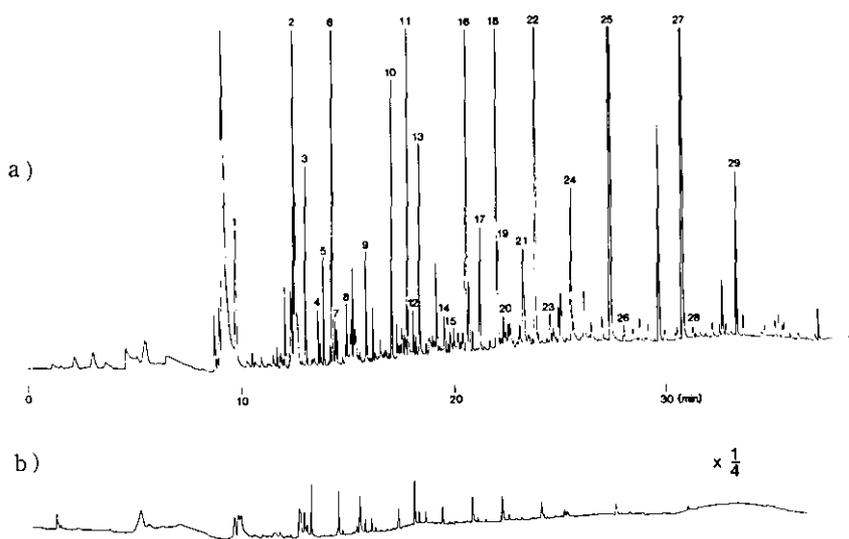


図 3 a) 隠岐島で捕集した大気試料のガスクロマトグラム

1; n-ペンタン, 2; メチルエチルケトン, 3; n-ヘキサン, 4; メチルシクロペンタン, 5; トリクロロエチレン, 6; ベンゼン, 7; 四塩化炭素, 8; 2-メチルヘキサン+2,3-ジメチルペンタン, 9; n-ヘキサン, 10; トルエン, 11; n-ヘキサナール, 12; テトラクロロエチレン, 13; n-オクタン, 14; エチルベンゼン, 15; m, p-キシレン, 16; n-ヘプタナール, 17; n-ノナン, 18; ベンズアルデヒド, 19; α -ピネン, 20; トリメチルベンゼン, 21; フェノール, 22; n-オクタナール, 23; n-デカン, 24; アセトフェノン, 25; n-ノナナール, 26; n-ウンデカン, 27; n-デカナール, 28; n-ドデカン, 29; n-ウンデカナール.

b) ブランクサンプルのガスクロマトグラム

Fig. 3 a) Gas chromatogram of an air sample collected in Oki Island

1; n-pentane, 2; methyl ethyl ketone, 3; n-hexane, 4; methyl cyclopentane, 5; trichloroethylene, 6; benzene, 7; carbon tetrachloride, 8; 2-methyl hexane+2,3-dimethyl pentane, 9; n-heptane, 10; toluene, 11; n-hexanal, 12; tetrachloroethylene, 13; n-octane, 14; ethyl benzene, 15; m,p-xylene, 16; n-heptanal, 17; n-nonane, 18; benzaldehyde, 19; α -pinene, 20; trimethyl benzene, 21; phenol, 22; n-octanal, 23; n-decane, 24; acetophenone, 25; n-nonanal, 26; n-undecane, 27; n-decanal, 28; n-dodecane, 29; n-undecanal

b) Gas chromatogram of a blank sample.

表 1 隠岐島大気中の主要な有機物質の定量結果 (単位はppbC)

Table 1 Mixing ratios of major organic compounds in the atmosphere in Oki Island

Compound	Mar. 11	Mar. 12	Tsukuba*
n-pentane	1.24	0.63	6.9
n-hexane	0.67	0.41	5.0
1,1,1-trichloroethane	0.34	0.23	
benzene	2.41	2.18	6.6
n-heptane	0.25	0.22	1.3
toluene	1.93	0.54	20.4
n-hexanal	0.09	0.69	
n-octane	0.22	0.50	1.2
n-heptanal	0.17	1.10	
benzaldehyde	1.60	1.08	
n-octanal	0.35	1.75	
acetophenone	0.76	0.50	
n-nonanal	0.83	7.95	
n-decanal	0.59	4.61	
n-undecanal	0.05	0.46	

* 1986年7月25日—8月2日の筑波地区における炭化水素の測定結果
64データの平均。

し、大気中の微量成分濃度は大きな時間変動を示すので、この議論を一般化するにはさらにデータの蓄積が必要である。

次に、本研究において、予想外の高濃度で検出された中沸点領域のアルデヒド類について考察する。

3.2 C₆-C₁₁ 飽和アルデヒドについて

図4は3月11日と12日に検出された飽和アルデヒドの濃度分布を図示したものである。11日は弱い南西風、12日は北風で、両日も晴天であった。12日にはこれらの飽和アルデヒド濃度は全体で17 ppbCに達し、11日の2.8 ppbCをはるかに上回っている。これは炭化水素及びベンズアルデヒド濃度が11日より高濃度であるのと対照的である。

本研究以前には大気中の中沸点領域のアルデヒド類を定量した例はないが、検出例としては、2例報告されている。1つは、森林大気中にC₆-C₁₀のアルデヒドを検出したもので²⁾、もう1つは、遠隔地の海洋大気中に炭化水素を上回るC₃-C₁₂が存在しているという報告である³⁾。

このようにバックグラウンド地域にppbレベルで存在するアルデヒド類の起源が何であるかは大気化学の立場からも興味深いものである。測定地点が人為汚染の少ない地域であることから、このアルデヒドの起源として、自然界から直接的に発生する場合と、天然及び人為起源物質の二

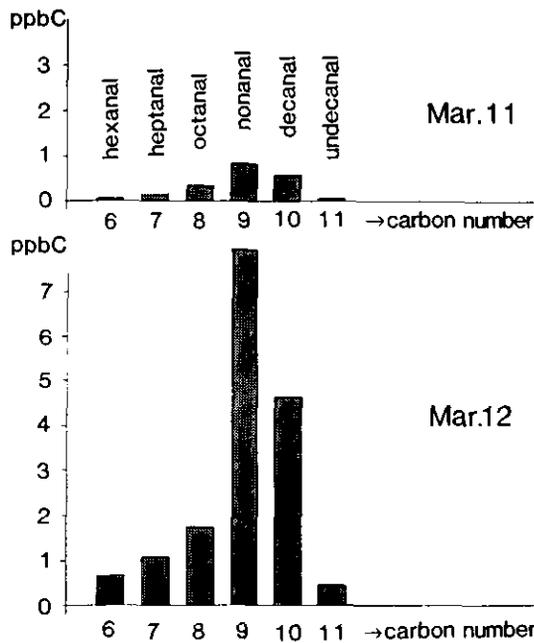


図 4 隠岐島の大气中で検出された n-アルデヒドの濃度分布
 Fig. 4 Distributions of n-aldehydes detected in the air of Oki Island

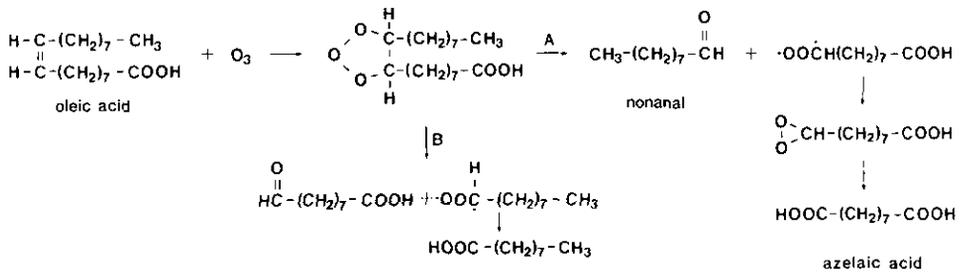


図 5 オレイン酸のオゾン反応によるノナナルの生成
 Fig. 5 Formation of nonanal from the ozonolysis of oleic acid

次反応生成物である場合が考えられる。前者の例として、ある種の植物がノナナルやデカナールを放出することが知られているが、現段階では量的に大気中の存在量を説明できない。また、測定地点が離島であることから、海洋起源である可能性もある。一方、アルデヒドは炭化水素から大気中の二次反応によって生成しうるものであるが、大気中に大量に存在する炭化水素の中でノナナルやデカナールの precursor として知られているものはない。

図4からアルデヒドの中でも特に炭素数9のノナールが多いことが分る。このノナールの生成機構としては、自然界に大量に存在する脂質を起源とする次のようなプロセスが考えられる(図5)。すなわち、オレイン酸がオゾンと反応して(A)のプロセスをたどれば、ノナールがアゼライン酸と共に生成する。この機構はアゼライン酸が筑波地域の大气粉じん中に他のジカルボン酸よりずっと多く存在することから既に著者らが提案している⁴⁾ものである。このようにノナールとアゼライン酸の両者が環境中に多量に存在するということはこの脂質の反応が実際に起こっていることを支持するものである。しかし、ノナール以外の一連のアルデヒドの生成を脂質類の反応によってただちに説明することはできない。

4 まとめ

本研究において、隠岐島の大气中に中級アルデヒド類がppbレベルで存在することが明らかとなった。このことは、グローバルな大气の有機物質を問題にする際、重要となる可能性がある。それらの起源や挙動を明らかにするためにさらにデータを集積する必要がある。

引用文献

- 1) Yokouchi, Y., Y. Ambe and T. Maeda (1986): Automated analysis of C3-C13 hydrocarbons in the atmosphere by capillary gas chromatography with a cryogenic preconcentration. *Anal. Sci.*, **2**, 571-575.
- 2) Jutter, F. (1986): Analysis of organic compounds (VOC) in the forest air of the southern black forest. *Chemosphere*, **8**, 985-992.
- 3) Greenberg, J. P. and P. R. Zimmerman (1984): Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental, and marine atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **89**(D3), 4767-4778.
- 4) Yokouchi, Y. and Y. Ambe (1986): Characterization of polar organics in airborne particulate matter. *Atmos. Environ.*, **20**, 1727-1734.

Ⅱ バックグラウンドオゾンの動態

Studies on the Behavior of
Background Ozone

II-1 日本列島のバックグラウンドオゾン濃度とその変動 Concentration of Background Ozone and its Variation in Japan

溝口次夫¹・光本茂記²・西川雅高¹・功刀正行¹

Tsuguo MIZOGUCHI¹, Shigeki MITSUMOTO², Masataka NISHIKAWA¹,
and Masayuki KUNUGI¹

要 旨

日本列島の北緯 28°N~44°N, 東経 129°E~143°E の間の大気の清浄な主として山岳地域 11 地点においてオゾンのモニタリングを数年間連続して行い, 日本列島ほぼ全域のバックグラウンド地域のオゾン濃度及びその季節変動等を明らかにした。

本研究で得られた日本列島におけるバックグラウンドオゾンの挙動は次のとおり盤ある。

八甲田山, 乗鞍岳, 八方尾根, 八溝山, 大台ヶ原, 十種ヶ峰, 三郡山及び奄美大島におけるオゾンの長期モニタリングの結果, 日本列島では例年 4, 5 月にオゾン濃度は最高値を示すことが明らかとなった。4, 5 月には月平均で 50 kkb 以上となり, 八甲田山, 乗鞍岳などでは 60 ppb 以上も記録している。また, この時期には 1 時間値で 100 ppb を越すこともしばしばあった。大気汚染地域での最高濃度が 7, 8 月の夏期に記録されるのと大きな違いを示している。

最近の成層圏オゾンの減少は対流圏オゾンの上昇をきたすものと推測されているが, 八甲田山での昭和 58 年 4 月~63 年 3 月までの 5 年間及び八方尾根, 十種ヶ峰での昭和 60 年 4 月~63 年 3 月 (八方尾根は昭和 60 年 7 月から) までの 3 年間の経年変化を月ごとにみるとその変動は大きい, 増加あるいは減少と見なせる傾向は現れていない。日変化について見ると混合層上部にある山岳地域の八甲田山, 乗鞍岳, 八方尾根では年間を通じて昼間が高く, 夜間に高い日変化パターンを示しているが, 混合層内の六か所村, 母子里などでは, 昼間が夜間より高い日変化パターンとなっている。八溝山, 筑波山, 十種ヶ峰, 三郡山などの人為汚染の影響が少し現れる地域では, そのために夏季に昼間の遅くにやや高く, 夜間から早朝が低い日変化パターンとなっている。

-
1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川 16 番 2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.
 2. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川 16 番 2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

Abstract

Background ozone data monitored at the clean remote sites (11 stations) in the Japan Islands between latitudes 28° N and 44°N, longitudes 129°E and 143°E continuously for several years were analyzed and the ozone concentrations and variations in the clean atmosphere nearly throughout the Japan Islands have been made clear.

The results of long-term monitoring of ozone at Mt. Hakkohda, Mt. Norikura, Mt. Happoone, Mt. Yamizo, Mt. Odaigahara, Mt. Tokusagamine, Mt. Sangun and Amami Ishand have shown that the ozone concentration over the Japan Islands is highest in April and May every year. In April and May, a monthly average value exceeds 50 ppb, and particularly at Mt. Hakkohda and Mt. Norikura the values over 60 ppb have been reported. In this period, a one-hour value sometimes exceeds 100 ppb. This is different very much from the behavior in air-polluted areas where the highest concentration value is reported in summer.

It is assumed that recent decrease of the stratospheric ozone causes increase of the tropospheric ozone. However, looking at annual change at Hakkohda during five years, April 1983 to March 1988, and at Mt. Tokusagamine during three years, April 1985 to March 1988, for each month, no tendency regarded as increase or decrease is found, while the variation is large.

As for the diurnal variation at Mt. Hakkohda, Mt. Norikura and Mt. Happoone its pattern shows low values in daytime and high values in nighttime.

On the other hand, in the areas such as Mt. Yamizo, Mt. Tsukuba, Mt. Tokusagamine and Mt. Sangun where influence of anthropogenic pollution appears a little, the diurnal variation during summer is such that values are slightly high in the evening and low in the night.

With this study, behaviors of the background ozone over the Japan Islands have mostly been made clear.

1 はじめに

対流圏下層，地上付近のオゾンはその濃度，暴露時間に依りて人体，動植物，さらに建築構造物などに損傷を与える。一方，成層圏に存在するオゾンは太陽光の紫外線を吸収して地上へ到達する紫外線量を調節し，地球上の生命の安全を保護している。このようにオゾンはその存在する空間によって功罪両方の役割を果たす複雑な分子である。また，対流圏下層では，その起源も自然起源と人為起源の両方のオゾンが混在している¹⁻³⁾。

大気汚染の分野ではロサンゼルススモッグの発生以来，自動車，工場などの人為起源から排出される NO_x，HC などが光化学反応によって，二次的に生成する光化学オキシダント（主としてオゾン）が重要であった⁴⁻⁵⁾。しかし，最近の南極域におけるオゾンホールのはげしい減少は成層圏オゾンの減少を警告している⁶⁻⁸⁾。

オゾンは対流圏下層においてはその高濃度が，成層圏においてはその減少が問題となる。しかも，対流圏下層のオゾンは地域により，季節によって成層圏からの侵入の比率が異なると推測されている。オゾンの成層圏，対流圏を含めたグローバルな動態を解明するためには，人為起源汚

染の影響の少ないバックグラウンド地域でモニタリングを行い、汚染の影響を取り除いた変動の実態を明らかにしておくことが基本的に重要である。

本研究では、日本列島全域にわたって大気の清浄な地点を選んでオゾンの長期連続モニタリングを行い、バックグラウンドオゾンの動態を解析した。

2 測定地点の選定と測定法

2.1 測定地点

オゾンは硫黄酸化物、窒素酸化物などの汚染物質と異なり、自然起源による比率、すなわち、成層圏あるいは対流圏上部から降下する量が多いと推定されている。図1に地上付近のオゾンの起源を示す。オゾン大気汚染地域では工場、自動車などから排出される窒素酸化物、エアロゾルなどによって対流圏下層で消滅し、地上付近まではほとんど到達しないと考えられる。したがって、汚染地域での対流圏下層では人為起源による窒素酸化物、炭化水素類等の光化学反応によって生成するオキシダント（オゾン）が支配的となる。対流圏下層で光化学反応によってオキシダントが生成される気象条件と成層圏からのオゾンが対流圏下層へ侵入する気象条件は一致する場合が多い。すなわち、高気圧圏内で高温、低湿度がその条件となる。対流圏下層の光化学反応によって生成するオキシダントの存在する地域では、それぞれの影響の大きさを見積ることは現在のところ困難である。したがって、それぞれの寄与を正確に把握するためには、人為起源汚染の影響のない地点を選んでモニタリングする必要がある。しかし、日本列島内で人為汚染の影響の

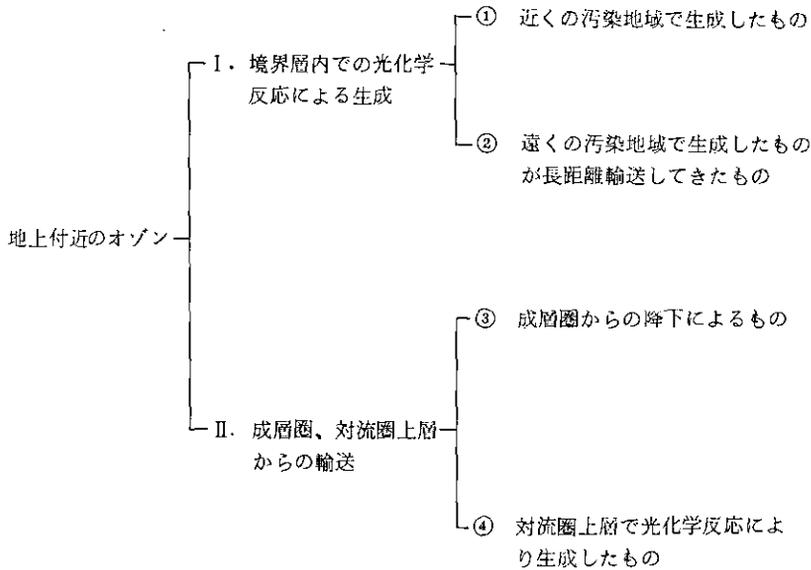


図 1 地上付近に存在するオゾンの起微

Fig. 1 Origins of surface ozone

全くない地点を選定することは困難であり⁹⁾、その条件に近い地点として大部分は山岳地域に選定することになった。

日本列島全域の大気の清浄な地域のオゾン濃度レベルとその変動を解明するために、北海道、東北、北関東、中部、近畿、中国及び九州地方の主として山岳地域にモニタリング地点を選定した。

大気のバックグラウンド地点選定の問題点は、人為起源汚染の影響の少ない地点ほどモニタリングには困難が伴うことである。本研究では長期間連続したモニタリングが必要であるため、測定機の設置場所(建屋内)、電源が必要であることから局所的な汚染を完全に免れることはできていない。したがって、WMO (World Meteorological Organization) が提唱しているベースラインステーションから¹⁰⁾ はかなりレベルが低くならざるを得なかった。表1に選定したオゾンモニタリングステーションの位置、特徴などを、図2に日本列島内でのステーションの配置を示した。

母子里は名古屋大学空電研究所母子里観測所をモニタリング地点とした。オゾン計設置地点は、

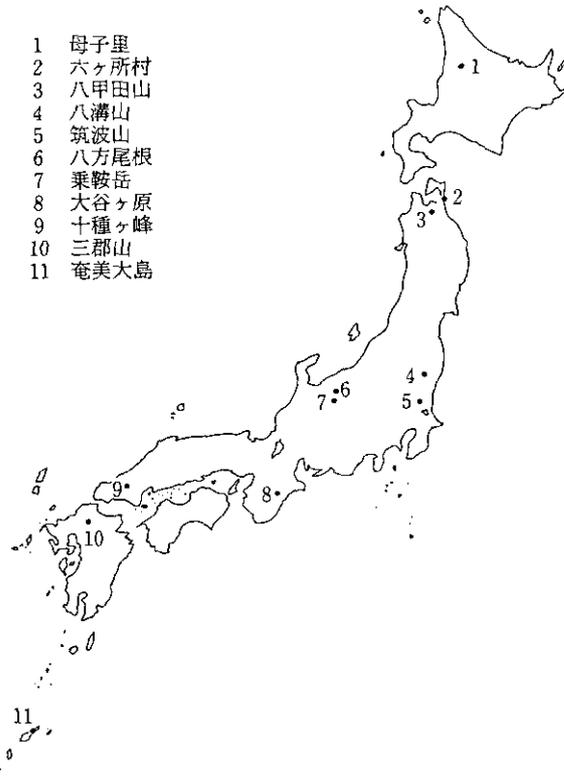


図 2 オゾンモニタリング地点の配置図

Fig. 2 Locations of remote stations selected for study

表 1 オゾンモニタリング地点の概要
Table 1 Summary of monitoring stations

地点	緯度(N)	経度(E)	高度(m)	測定期間	地理的条件など
母子里	44° 15'	142° 15'	280	1987. 10~	北海道北部の原野の盆地内に位置している。北海道でも最も気温の低い地域である。
六ヶ所村	40° 57' 00"	141° 22' 00"	2	(本調査以前から測定) ⁽¹⁾	全国の大気汚染観測ステーションの中で最も大気の清浄な地点と考えられる。
八甲田山	40° 41' 42"	140° 51' 44"	1,324	1983. 4~	本州最北部の山岳地域でここで選定されたステーションの中では最も大気の清浄な地点と考えられる。
八溝山	36° 55' 37"	140° 16' 35"	900	1984. 10~1988. 3	関東平野北端の山岳地域の南端に位置している。
筑波山	36° 13' 22"	140° 06' 06"	869	1986. 4~	関東平野のほぼ中央部にあり、八溝山と東京とのほぼ中間に位置している。
八方尾根	36° 41' 63"	137° 48' 13"	1,840	1985. 7~	中部山岳地域の北辺にあり、乗鞍岳に変わって設置された。
乗鞍岳	36° 07'	137° 33' 19"	2,876	1983. 7~1985. 6	中部山岳地域の代表的な山で、本プロジェクトのステーションでは最も高い地点に位置している。
大台ヶ原	34° 13' 48"	136° 11' 00"	1,006	(1985. 6~1987. 12) ⁽²⁾	近畿地方では最も大気の清浄な地域と考えられる。
十種ヶ峰	34° 27' 00"	131° 41' 42"	530	1984. 7~	山口県と島根県との県境付近にあり、中国地方では最も大気の清浄な地域と考えられる。
三郡山	33° 33' 00"	130° 35' 09"	920	1986. 4~	福岡県太宰府の近くに位置している。福岡市からもそれほど遠くない。
奄美大島	28° 23' 24"	129° 33' 08"	298	(1985. 6~) ⁽³⁾	奄美大島北部の丘陵地に位置している。

注) ⁽¹⁾ 青森県の大気汚染常時監視ステーション

⁽²⁾ 環境庁が実施

⁽³⁾ 1985. 6~1986. 12は環境庁が実施

北海道中央部から北寄りの北海道大学の演習林内である。北海道でも最も気温が低くなる場所で標高約 300 m に位置している。周辺は数 km の盆地となっており、内陸部混合層内でのバックグラウンド地域のオゾンの挙動が把握できる地点である。

八甲田山はロープウェーの山頂駅の建屋内に設置しているが、建屋の暖房の排気等局所的な汚染影響が風向によっては避けられない。ロープウェー下の駐車場(標高差 600 m)からの排気ガスの影響も夏季には考えられる。六ヶ所村は八甲田山の対照地点として利用している地点で、青森県の大気汚染観測ステーションの一つである。この地点は、我が国の大気汚染観測ステーション

として全国の自治体が設置している中で人為起源汚染の影響が最も少ない地上のステーションと考えられている。

乗鞍岳は本プロジェクト研究で実施したモニタリング地点の中では最も高い位置にある（標高 2,876 m）。オゾン計設置場所は東京大学コロナ観測所である。この地点も夏季には下方からの自動車排気ガスの影響が考えられる。また、局所的な汚染の影響、例えば、自家用発電設備の影響なども避けられない。

八方尾根は山小屋に設置しているため人為的な汚染の影響は季節によっては避けられない。八甲田山、八方尾根、乗鞍岳のモニタリング地点は混合層の上部に位置しているため、混合層上部のバックグラウンドオゾンの挙動の特徴が把握できる。また、これらの地点は他の地点に比べて大きな汚染源からの距離が数百 km あるため、人為起源汚染の直接の影響は受けないものと考えられる。

八溝山は、東京の中心部から約 150 km 離れた北関東の北端に位置している。オゾン計は日本電信電話(株)の無線中継所内に設置した。山頂（標高 1,024 m）から約 100 m 稜線を下った地点にある無人の中継所であり、局所的な汚染の影響はほとんど受けない。ただし、周辺道路からの自動車排気ガスの影響は避けられない。

筑波山は八溝山と東京とのほぼ中間にあり、南関東からの気流の解析のためにオゾン計を設置した。気象庁筑波通信所のアメダスステーションと同一地点で山頂（標高 876 m）に位置している。

大台ヶ原は大峰山系の山腹（標高 1,006 m）にある無人小屋に設置している。春から秋までは道路を走行する自動車の影響を受けるが、冬季は局所的な影響は全く受けない。

十種ヶ峰は山口県青少年野外活動センター（標高 530 m）内に設置しているため展所的な汚染の影響は避けられない。また、瀬戸内海沿岸の汚染地域からの距離も数十 km と短い。

三郡山は山頂付近（標高 920 m）の福岡県の無線中継所にオゾン計を設置した。局所的な汚染の影響は少ないが、福岡市街地からの距離も短くその直接の影響も当然考えられる。

奄美大島は標高 300 m で母子里と共に地上の大気の清浄な地域のバックグラウンドオゾンの挙動が把握できるものと考えられる。気象庁名瀬候所の高層観測所にオゾン計を設置している。名瀬市街地など周辺の汚染の影響は避けられない地点である。

2.2 使用したオゾン計

地上オゾン、オキシダントのモニタリングにはヨウ化カリウム法、化学発光法、紫外線吸収法に基づく自動測定機が実用化されている¹¹⁾。このうち、ヨウ化カリウム法による自動測定機は大気汚染防止法に規定されているオキシダントと常時監視の測定法となっているため、全国の約 1,000 局の観測ステーションで使用されている。また WHO (World Health Organization) のオキシダントの選定測定法になっている¹²⁾。しかし、ヨウ化カリウム法は湿式法であり、試薬溶液の調製等十分な維持管理が必要である。したがって、長期間無人運動となるバックグラウンドス

ーションでは使用に問題がある。また、妨害物質も多く温度影響などもあり、それによる誤差は無視できない¹³⁾。本研究では六ヶ所村以外は本方式の測定機を使用していない。化学発光法は選択性もよく精度、感度共に優れているが、エチレンガスを必要とするなど維持管理に多少問題がある。したがって、本プロジェクトでは維持管理が最も容易で精度、感度共に安定している紫外線吸収式オゾン自動測定機を採用した。本方式は全国で用いられているヨウ化カリウム法による自動測定機校正のための二次標準装置としても用いられている。また、本方式はGMCC (Geophysical Monitoring for Climatic Change) プロジェクトのマウナロア、パロー、サモア及び南極点(アムンゼン・スコット)でも用いられており10年以上の実績がある¹⁴⁾。1982年に昭和基地でも1年間連続運転し、使用前後のキャリブレーションの結果はほとんど変化がなかったことを確認している^{15,16)}。測定値は高度補正を行い¹⁷⁾、測定値を地上の状態に換算している(本報告「II-3 中部山岳地域におけるバックグラウンドオゾン濃度」参照)。八甲田山における紫外線吸収方式のオゾン自動測定機とヨウ化カリウム法によるオキシダント自動測定機の1か月間の並行運動の結果はよく一致していることを確認している(本報告書「II-2 八甲田山におけるバックグラウンドオゾンの挙動」参照)。

2.3 オゾン計の校正

オゾン計はモニタリングを開始する前、国立公害研究所のガス校正室において以下に述べる気相適定法によって校正を行った。なお、気相適定法による校正は2～数年の間隔で行っているが、現地においてもヨウ化カリウム法を用いた動的校正を年に1～数回行っている。

次に気相適定法によるオゾン計の校正方法を述べる。気相適定法(GPT: Gas Phase Titration)は標準ガス発生装置(流量比混合型気相適定装置付)、ゼロガス発生装置、窒素酸化物測定装置(化学発光法)及び一酸化窒素標準ガス(窒素バランス)から成る機器及び標準ガスを図3のように接続して校正装置としている。校正の手順は次のとおりである。

1) 各機器は図に示す様な接続を行い、十分な暖気運転後、ゼロガスを導入し、窒素酸化物測定装置及びオゾン測定装置のゼロ校正を行う。

2) 濃度 93.5 ppm の窒素バランスの一酸化窒素を標準ガス発生装置で、450 ppb 前後に希釈し、十分指示が安定した後に窒素酸化物測定装置の校正を行う。

3) 気相適定装置のオゾン発生装置により 200 ppb 前後のオゾンが発生させ、窒素酸化物測定装置の指示が安定するのを確認し、NO の指示の低下から、オゾンの発生量を確認する。

4) 標準ガスの供給を止め、オゾンのみを供給し、窒素酸化物測定装置の指示がすべてゼロになり、オゾン測定装置の指示が安定した後、オゾン測定装置を校正する。

窒素酸化物測定装置のスパン値が大きすぎていない場合には、気相適定を行う前に再度、1)及び2)の操作を繰り返し、スパン調整によるゼロ点の変動を確認の上再校正した。オゾン測定装置のスパン値は、1 ppm であるが、より実際の測定値に近いところで校正を行った。

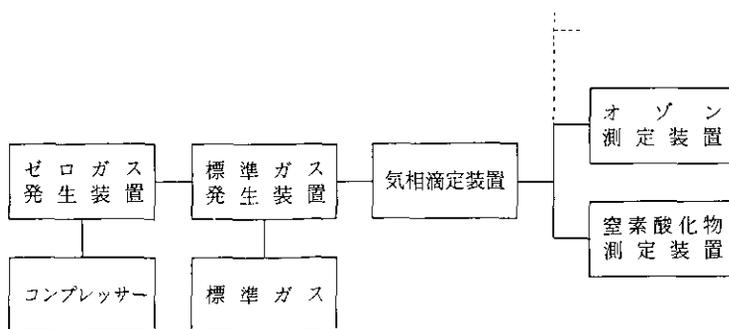


図 3 気相滴定法によるオゾン計の校正手順

Fig. 3 Schematic diagram of calibration procedure for ozone analyzer by GPT

この気相滴定による校正の精度は、用いた NO 標準ガスの値が正しいとして、流量比混合法に用いるマスフローコントローラーの精度、及び窒素酸化物測定装置の測定精度に依存する。

3 結果と考察

3.1 年変化について

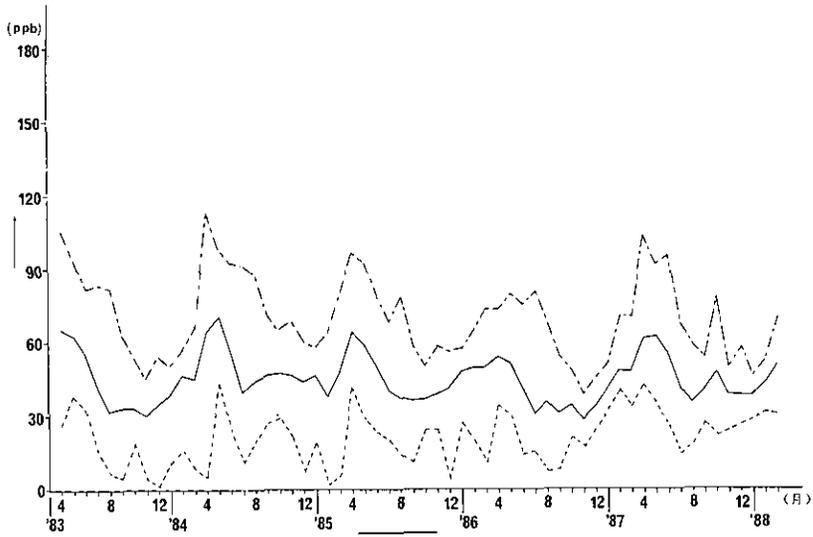
本研究ではオゾンのモニタリングを開始した時期がそれぞれ異なる (表 1) ため、全ての地点を同様には扱えない。最も長期間の測定は八甲田山で 1983 年 4 月からすでに 5 年間実施している。

このうち八甲田山、乗鞍岳、八方尾根、八溝山、及び十種ヶ峰のモニタリングの結果の月平均値、1 時間の月最高値及び月最小値の長期変化を図 4 に示す。

これらの結果によると各地点において濃度レベルは異なるが、毎年月平均値の最高値は 4 月又は 5 月に現れ、最小値は 7~11 月に現れる。最小値は 7, 8 月が多いが年により、地域により異なり最高値ほど明確には現れていない。最小値が 7 月としている小川らの報告とはやや異なっている¹⁸⁾。Singh ら¹⁹⁻²¹⁾のモニタリングによる北米各地域、マウナロアなどは、月平均値の最高値が 3~5 月、最小値が 7~12 月であり、本プロジェクトの結果ほどピークは明らかではないが、パターンは類似している。したがって、この結果は、北半球中緯度地域 (30°N~50°N) のバックグラウンドオゾンの平均的な季節変動の特徴と考えられる。これまでのモニタリング結果に基づく日本列島全域でのバックグラウンドオゾンの年変化パターンとその濃度レベルは図 5 に示される範囲となる。各モニタリングステーションの春季の高濃度の出現は八甲田山、十種ヶ峰、三郡山などの高圧の気象データとの照合によってほとんどの場合、高気圧圏内の中心及び後面での下降気流によるオゾンの対流圏下層への侵入によるものと判断される²²⁻²⁵⁾。これは Singh らの解析結果とも一致している²⁰⁾。

気象庁が札幌、筑波、鹿児島及び那覇の 4 地点で観測しているドブソン分光々度計の約 20 年間

a) 八甲田山



b) 乗鞍岳

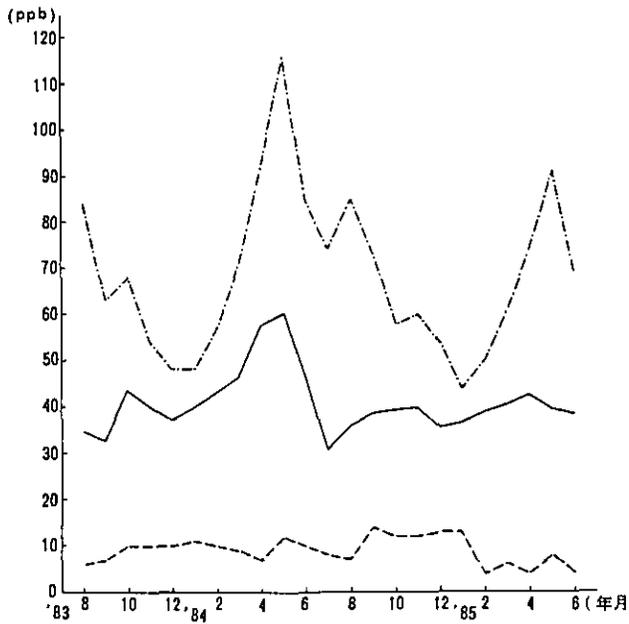
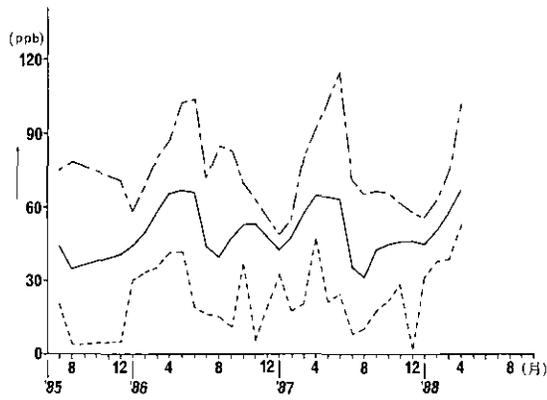


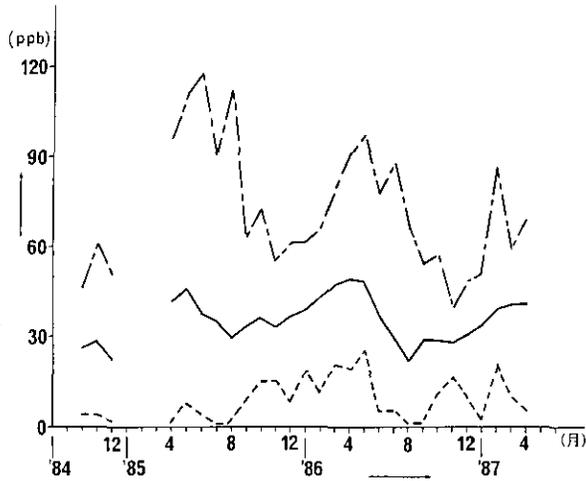
図 4 オゾン濃度の年変化
 —— 月平均値, ---1時間値の月最大値, ----1時間値の月最小値

Fig. 4 Long-term ozone variations at remote sites

c) 八方尾根



d) 八溝山



e) 十種ヶ峰

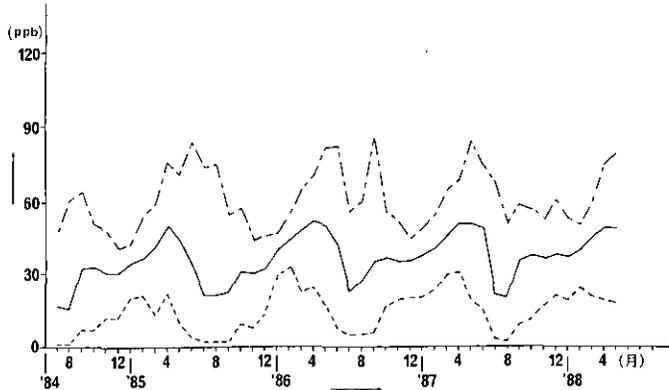


図 4 (つづき)

Fig. 4 (Continued)

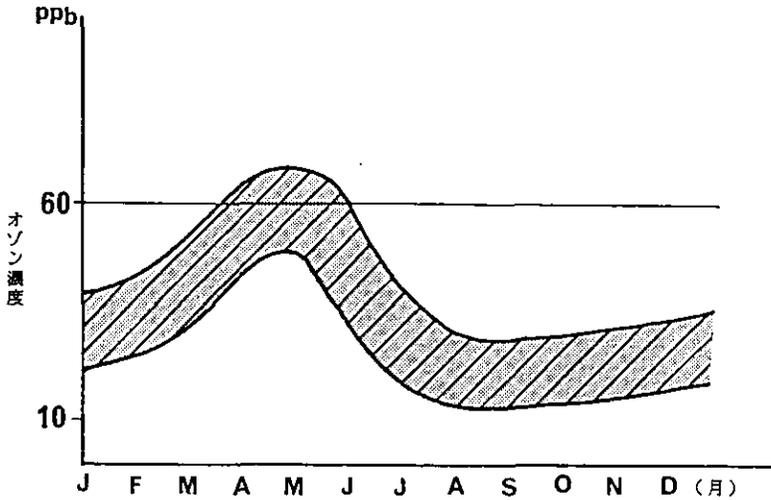


図 5 日本列島におけるバックグラウンドオゾンの年変化と濃度レベル模式図

Fig. 5 A schematic of seasonal variations of remote sites of Japan

の平均年変化²⁶⁾によると月平均値の最高値は3~5月に現れ、以後減少し8~11月に最小値を示している。ピークの位置のずれなどはあるが、巨視的にみれば日本列島付近では各地点の地上のバックグラウンドオゾン濃度の年変化は、オゾン全量の年変化パターンと類似している。

気象条件から見れば各モニタリング地点ともに北又は西風が支配的である冬季、春季はオゾン濃度が高く、梅雨前線が北上して南風が卓越する梅雨明けからオゾン濃度が低くなる。これはNIMBUS-7の観測による全世界規模のオゾン全量の変動からも理解できる⁶⁾。経年変化は長期間で5年間、短いところでは1年間程度のモニタリング値しかないので明言できないが、八甲田山(5年間の測定値)及び八方尾根(3年間の測定値)における全モニタリング期間中の各月ごとの総月平均値を基準値(0)とし、それに対して両地点の各年の各月ごとの平均値のずれの大きさを百分率で示したものが図6である。これによると変動幅は大きいが増加あるいは減少傾向は明確ではない。成層圏オゾンの減少は対流圏オゾンの増加を導くと異なっているが、現在までの本研究での地上のバックグラウンドオゾンの測定結果からは明らかではない^{27,28)}。

3.2 月変動について

図7に八甲田山、八方尾根及び十種ヶ峰の1986年1~12月までのオゾン濃度の時系列変化を示す。これによると秋から冬(11~2月)にかけてはほとんど濃度レベルに変動なく安定している。3~5月にかけては平均濃度も高くなるが変動も大きくなる。6~8月には平均濃度は低くなるが地

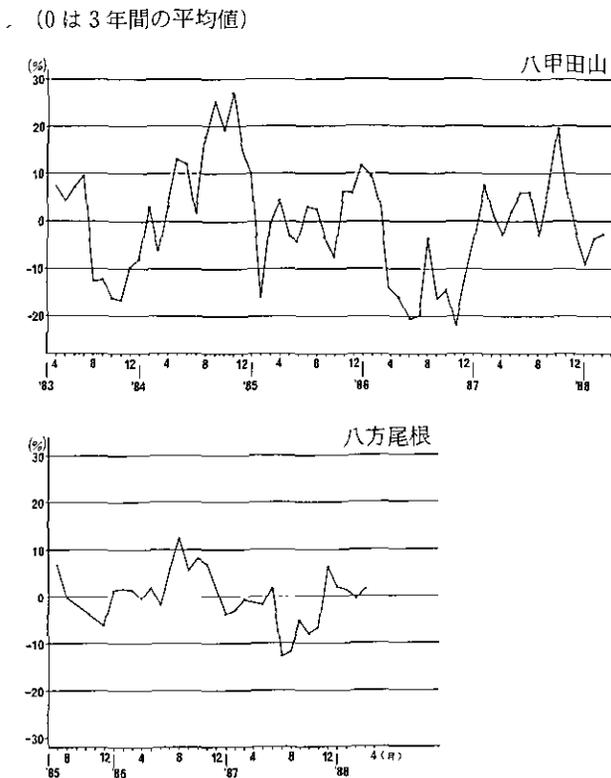


図 6 オゾン濃度の平均値の偏差
 Fig. 6 Monthly deviations of Ozone concentration at Mt. Hakkoda and Mt. Hoppo

点によって変動の大きいところがある。夏季の変動の大きい地点、十種ヶ峰、大台ヶ原、八溝山、筑波山、三郡山はいずれも大気汚染地域からの汚染成分を含んだ気団の移流による現象と考えられる。これらの地点では、汚染地域周辺で現れた光化学オキシダントが数時間遅れて現れることになり、通常夕方から夜間にかけて高濃度になるパターンとなっている。

3.3 日変化について

図8に八甲田山、六ヶ所村、八方尾根、八溝山、十種ヶ峰、三郡山及び奄大島の季節ごとの日変化を示す。これによると日変化パターンは八甲田山、乗鞍岳、八方尾根とその他の地点とは大きく異なる。混合層上部にあるこれらの地点では昼間濃度が低く、夜間高くなる日変化を示す。これは、昼間混合層内からのオゾン濃度の低い気団が上昇気流によってモニタリング地点に到達し、夜間は下降気流となって上空からのオゾン濃度の高い気団が覆うためと推測される。

一方、混合層内の各モニタリング地点では、その地点の大気汚染レベル又は地形条件によって

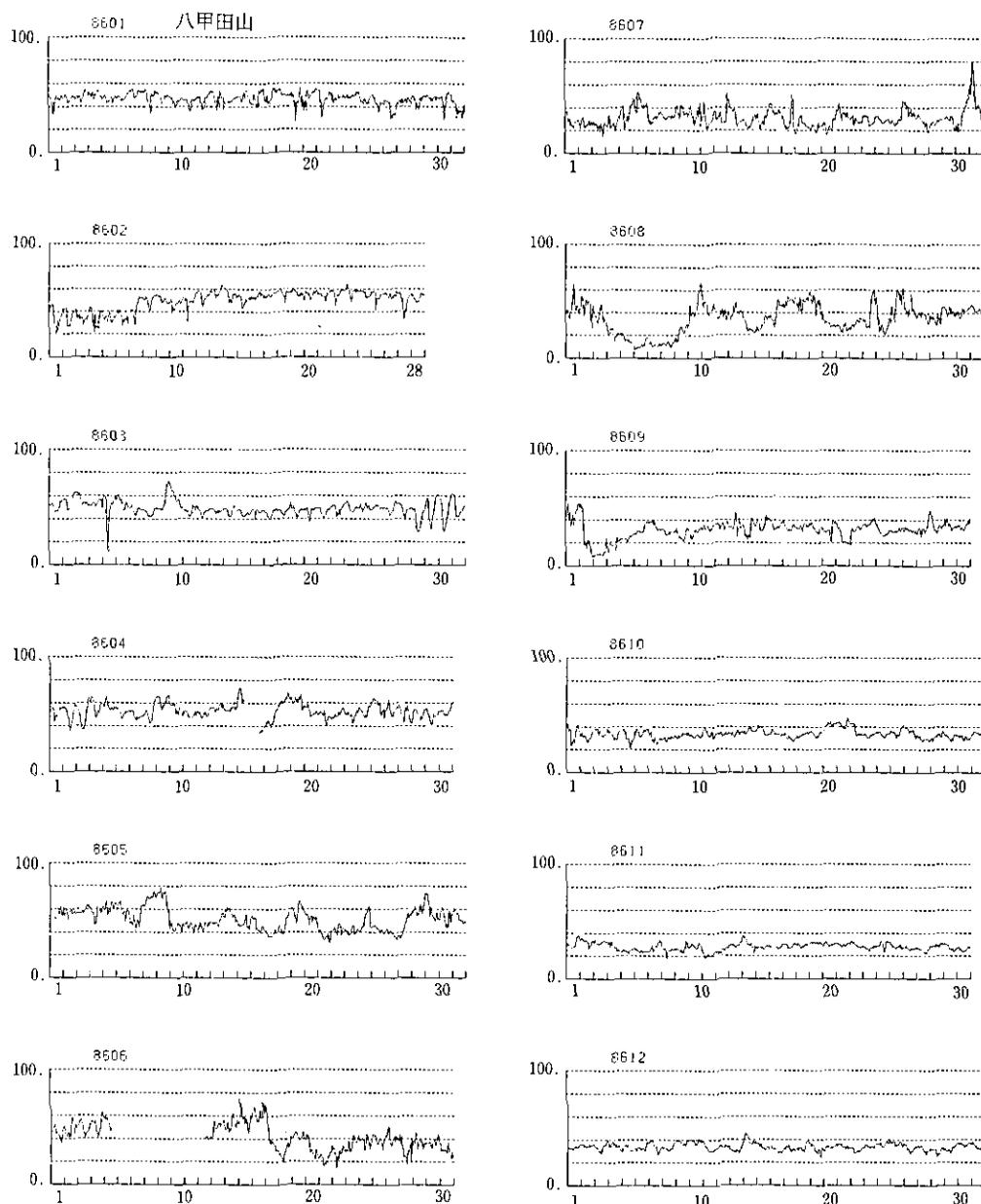


図 7 オゾン濃度の月別変動

Fig. 7 Time series ozone variations at Mt. Hakkoda, Mt. Happo, Mt. Tokusagamine in 1986

溝口次夫ら

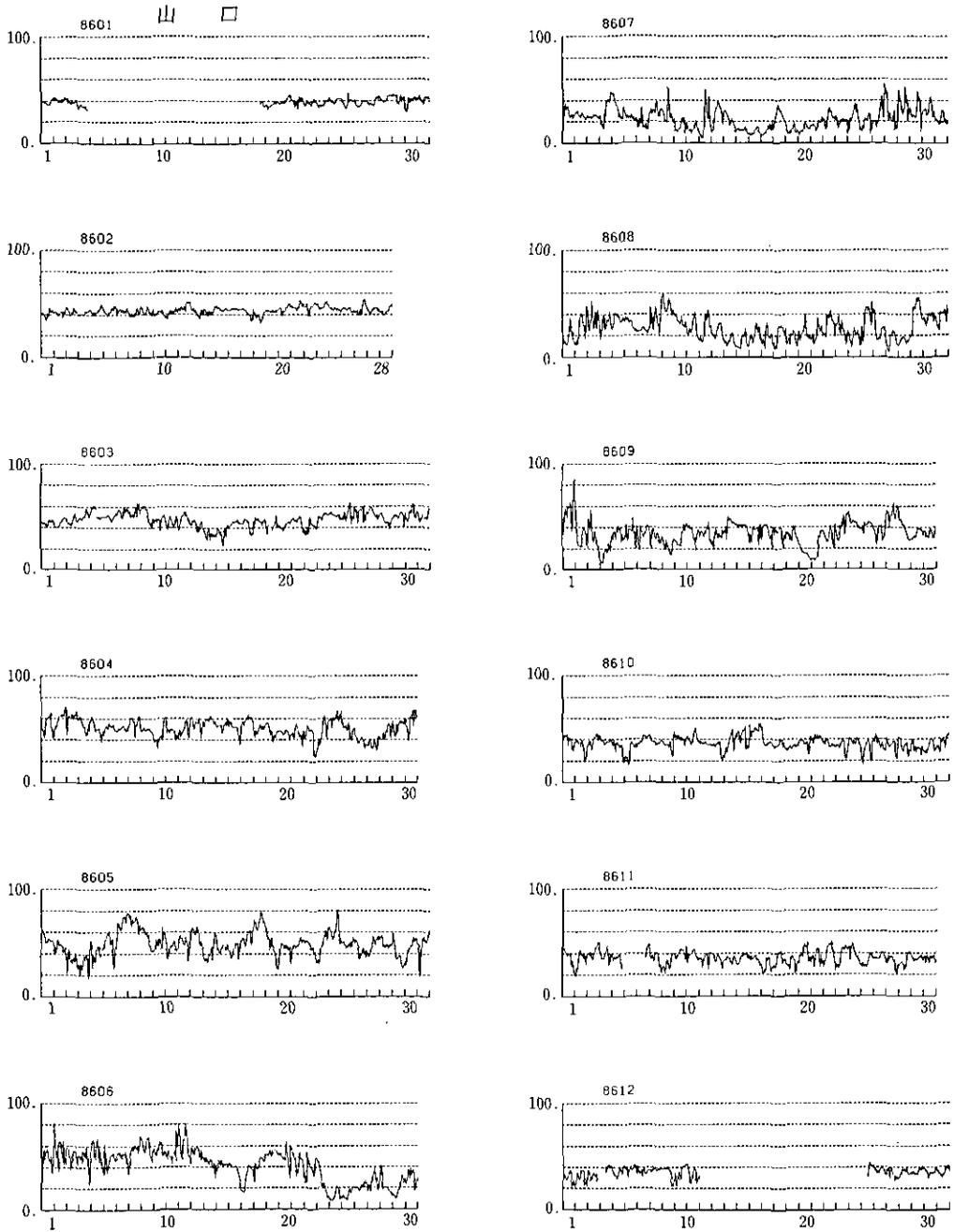


図 7 (つづき)
Fig. 7 (continued)

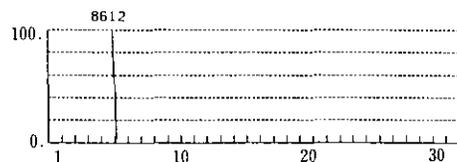
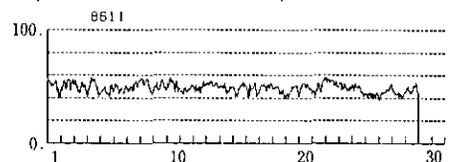
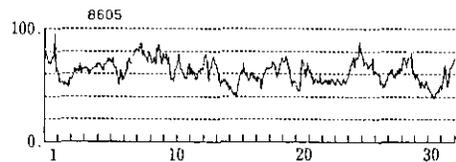
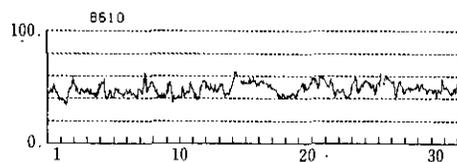
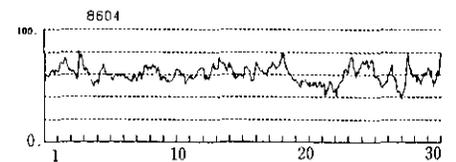
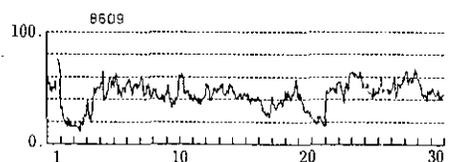
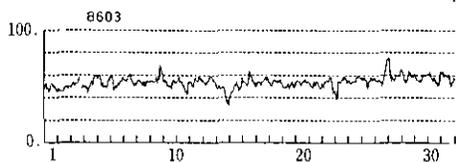
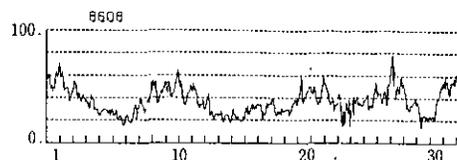
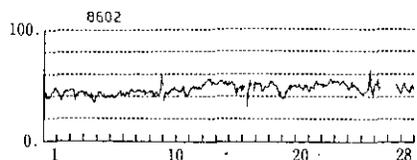
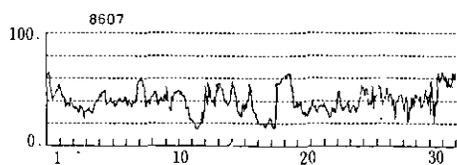
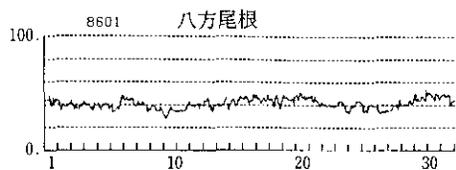


図 7 (つづき)
Fig. 7 (continued)

異なるが、通常昼間高く夜間が低くなる。これは昼間は、鉛直方向の混合によって混合層上部からのオゾンの下降があるが、夜間は上下方向の混合がなくなるため、オゾンの消滅要因だけとなる。また、昼間是对流圏下層内でのオゾンの生成が見込まれる地点もある^{29,30)}。

本研究で実施した日本列島各地域のバックグラウンドオゾンのこれまでのモニタリング結果の考察に基づいて作成したオゾンの日変化パターンとの模式図を図9に示す。

対流圏下層のバックグラウンド地域でのオゾンの日変化は、図9に示す3つの型に分類できる。I型は昼間、夜間のオゾンの濃度に変動がほとんどない型で混合層上部の自由大気中、また、混合層内で人為起源汚染の影響がほとんどなく、夜間に逆転層で閉ざされない地域、すなわちオゾンの供給と消滅のバランスがとれている地点で現れる。南極昭和基地が典型的であるが、本研究のモニタリング地点では奄美大島がそれに近い。II型は大気汚染地域のパターンと同様であるが、

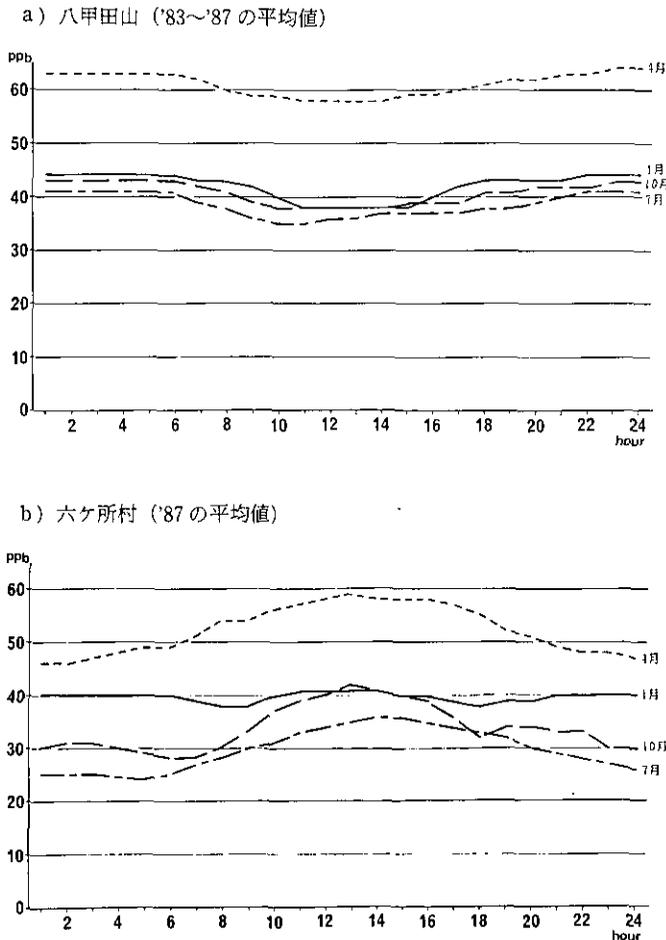
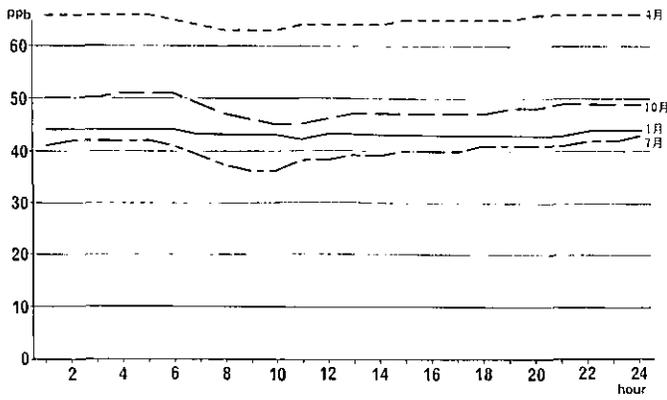


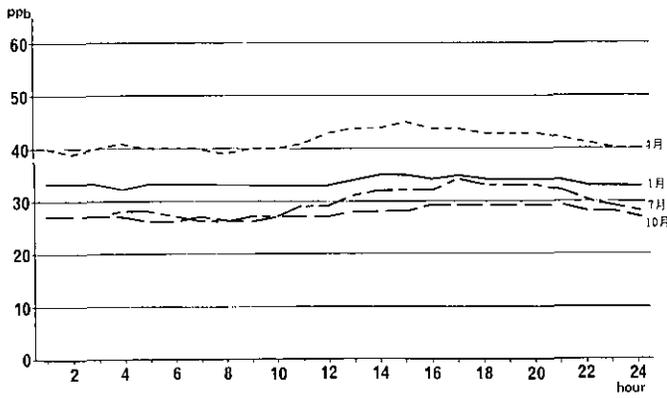
図 8 オゾン濃度の日変化

Fig. 8 Diurnal variations of ozone concentrations at

c) 八方尾根 ('86, '87 の平均値)



d) 八溝山 ('85, '86 の平均値)



e) 十種ヶ峰 ('85~'87 の平均値)

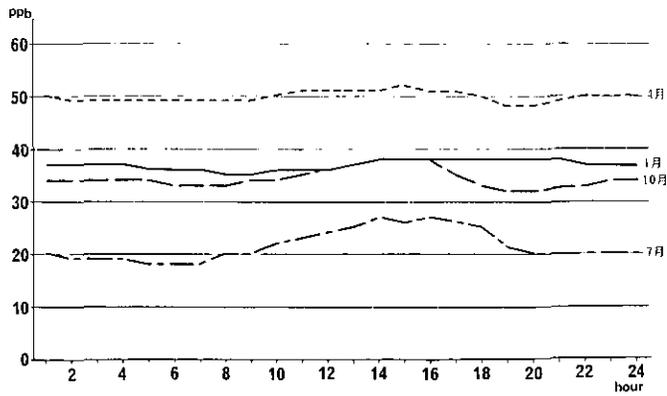
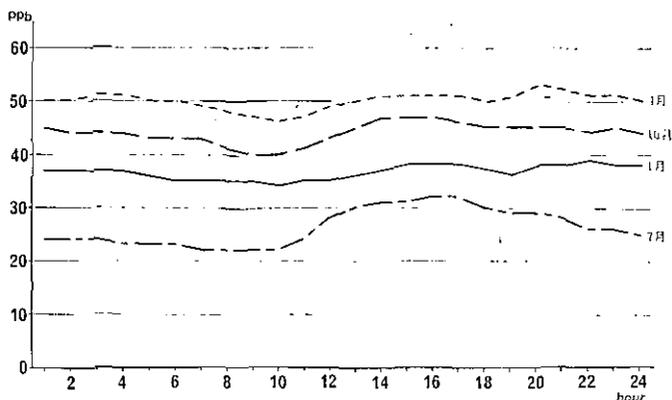


図 8 (つづき)
Fig. 8 (continued)

f) 三郡山 ('86, '87の平均値)



g) 奄美大島 ('85, '86, '87の平均値)

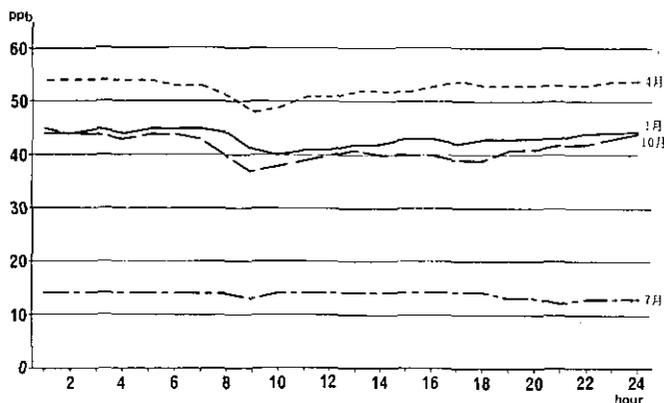


図 8 (つづき)
Fig. 8 (continued)

汚染地域に比べ昼間は低く、夜間は高く、したがって、昼間と夜間の濃度差がかなり小さい同類の型である。この型は混合層内の大気の清浄な地点の典型的なパターンであり、昼間は鉛直方向の混合によって上層のオゾン濃度の高い気団が入り込むため高くなるが、夜間は混合層上部からの侵入はなく、地上付近での消滅だけとなりオゾン濃度は低くなる。この型には、母子里、六ヶ所村、十種ヶ峰などが該当する。III型は混合層上部の大気の清浄な地点、山岳地域の典型的なパターンである。昼間は上昇気流によってオゾン濃度の低い大気が流入しオゾン濃度が低く、夜間は下降気流のため上空のオゾン濃度の高い気団に覆われて濃度レベルが高くなる。八甲田山、乗鞍岳、八方尾根の日変化がこの型になる。Singh らの報告ではこの分類は示されていないが、マウナロアもこの型に属する。以上を要約すると次のようになる。I型に人為起源汚染の影響のないオゾンの日変化で、平坦な地形で逆転層などの起こらない地域のオゾン濃度である。II型は大

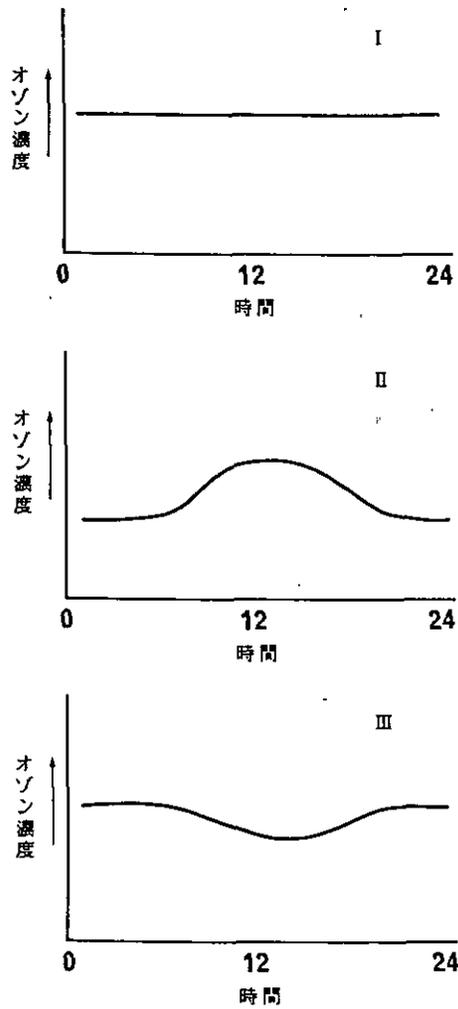


図 9 バックグラウンドオゾンの日変化模式図

Fig. 9 A schematic of diurnal ozone variations at clean remote sites

気の清浄な地域の混合層内の地点で、昼間は上下の混合が大きいいため高濃度となるが、夜間は上空からの気団の流入はなくオゾン濃度は低くなる。III型は大気の清浄な山岳地域の日変化パターンで昼間はオゾン濃度の少ないあるいはオゾンを消滅させる要因を含んだ上昇気流によって、夜間よりオゾン濃度が低くなる。

4 まとめ

日本列島の大気の清浄な主として山岳地域において数年間にわたってオゾン濃度の連続モニタ

リングを行い、その測定データを解析することによって、日本列島を覆う地上付近のバックグラウンドオゾンの挙動を明らかにした。

(1) 日本列島ではバックグラウンドオゾン濃度の月平均値は4月又は5月に最高値を示し、7~11月に最小値をもつ年変化パターンを示している。

(2) 八甲田山、乗鞍岳、大台ヶ原では我が国の光化学オキシダントの環境基準値(1時間値で60 ppb)を4、5月には月平均値で越すことがある。

(3) 1時間値は八甲田山、乗鞍岳などで4、5月にしばしば100 ppbを越しているが、西ドイツのツグスピッツ、カリフォルニア州のサンタローゼに出現した成層圏からの直接の降下と考えられるような高濃度はこれまでのモニタリングでは現れていない³¹⁾。

(4) 各モニタリング地点の4、5月の高濃度の原因は、高気圧圏内での下降気流による対流圏上部からの侵入によるものと推測される。

(5) 八甲田山、乗鞍岳、八方尾根以外のモニタリング地点ではいずれも対流圏下層の人為起源汚染の影響が夏季にしばしば現れている。

(6) バックグラウンドオゾンのモニタリング地点は、その地理的条件、高度等によって特徴的な日変化パターンを示している。

以上が本研究で明らかになったバックグラウンドオゾンの動態であるが、今後さらに次のような課題を解明する必要がある。

(1) 八甲田山、乗鞍岳などの昼間のオゾン濃度の低下の要因を定量的に明らかにすること。

(2) 各地点のオゾンの起源の比率を季節ごとに定量化するためのモデルを構築すること。

(3) 対流圏下層からの長距離輸送のモデル化を行うこと。

(4) 成層圏からのオゾンの降下のメカニズムをモデル化すること。

(5) 成層圏オゾン量の推定を地上のバックグラウンドオゾン濃度によって行うための解析を行うこと

などである。

引用文献

- 1) Reiter, E.R. (1976): The role of stratospheric import on tropospheric ozone concentration. Proc. Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and its control, EPA-600/3-77-001, 393-410.
- 2) 藤田慎一・中山稔夫・矢田部照夫・千秋鋭夫(1984): 地上オキシダント濃度に及ぼすバックグラウンドオゾンの影響. 大気汚染学会誌, 19(3), 183-192.
- 3) 村尾直人・大喜多敏一・太田幸雄(1982): 成層圏オゾンの地表オキシダント濃度に及ぼす影響に関する一考察. 天気, 5, 63-71.
- 4) Finlayson, B.J. and J.N. Pitts (1976): Photochemistry of the Polluted Troposphere, Science Apr., 192, (4235), 119.

- 5) Stephens, E.E. (1975): Chemistry & Meteorology in an air Pollution Episode. *APCA. J.*, **725**(5), 521-524.
- 6) Bowman, K.P. and A.J. Krueger (1985): A global climatolog of total ozone from the Nimbus 7 total ozone mapping spectrometer, *J. Geophys. Res.*, **90**, 7967-7976.
- 7) Zurer, P.S. (1987): Antarctic ozone hole: Complex picture emerges, *Chem. Eng. News*, Nov. **2**, 22-25.
- 8) Tung, Ka-Kit K.W. Malcolm Ko, J.M. Rodriguez and N.D. Sze (1986): Are Antarctic ozone variations a manifestation of dynamics or chemistry?, *Nature*, **322**(28), 811-814.
- 9) 溝口次夫・功刀正行・伊藤裕康・西川雅高・植弘澄子・宮坂恵子・黄瀬妙子(1982): 大気成分のバックグラウンド調査. 国立公害研究所研究報告, 第36号, 61-88.
- 10) 溝口次夫(1981): 環境のバックグラウンド調査—主として大気域について—. *環境技術*, **10**(3), 209-210.
- 11) 溝口次夫・功刀正行(1979): 大気汚染成分の計測手法と問題点, *環境技術*, **8**(6), 573-588.
- 12) World Health Organization (1976): Selected Methods of Measuring Air Pollutants. 81-90.
- 13) 功刀正行・溝口次夫(1988): 中性ヨウ化カリウム法によるオキシダント測定法の温度効果および濃度効果. *分析化学*, **37**(7), 173-176.
- 14) U.S. (1987): Geophysical Monitoring for Climatic Change No. 15, Summary Report 1986.
- 15) 忠鉢 繁(1984): 南極昭和基地における地上オゾン濃度観測. 第25回大気汚染学会講演要旨集, 301p.
- 16) Chubachi, S. (1985): Surface Ozone Observation at Showa Station, Antarctica from February 1982 to January 1983. *Proc. 7th Symp. on Polar Meteorol. Glacio.*, National Institute of Polar Research. 63-68.
- 17) 栗田秀実・若松伸司・小川 靖・五井邦宏・奥田曲夫(1982): 気圧の変化が O₃, NO, NO₂, 測定器に及ぼす影響. *大気汚染学会誌*, **14**(4), 243-251.
- 18) Ogawa T., and A. Miyata (1985): Seasonal variation of the tropospheric Ozone: A summer Minimum in Japan. *J. Meteorol. Soc. Japan*, **63**(5), 937-946.
- 19) Ludwig, F.L., W.B. Buff and H.B. Singh (1977): Important factors affecting rural ozone concentration, EPA-600/3-77-001.
- 20) Singh, H.B., F.L. Ludwig and W.B. Johnson (1978): Tropospheric ozone: Concentrations and variabilities in clean remote atmospheres. *Atmos. Environ.*, **12**, 2185-2196.
- 21) Singh, H.B., W. Viezee, W.B. Johnson and F.L. Ludwig (1980): The impact of stratospheric ozone on tropospheric air quality. *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **30**, 1009-1017.
- 22) Johnson, W.B. and B. Viezee (1981): Stratospheric ozone in the lower troposphere-1. Presentaion and interpretation of aircraft measurements. *Atmos. Environ.*, **15**, 1309-1323.
- 23) Kelly, N.A., G.T. Wolff, M.A. Ferman and R.R. Monson (1979): Ozone measurements at a remote South Dakota site. 72nd Annu Meet. *Air Pollut. Control Assoc.* 24-29.
- 24) Hoffer, T.E., R.J. Farver and E.C. Ellis (1982): Background continental ozone levels in the Rural U. S. Southwest desert. *Sci. Total Environ.*, **23**, 17-30.
- 25) Wolff, G.T., M.A. Ferman and P.R. Monson (1979): The distribution of beryllium-7 within high pressure systems in the eastern U.S. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 15-18.
- 26) 酒井重曲・大越延夫・三宅 勉(1980): 日本付近におけるオゾン全量の分布とその季節変化. *高層気象台彙報*, No. 441, 24-32.
- 27) 高尾俊則(1983): 世界におけるオゾンの各季の減少について. 国立極地研究所気水圏シンポジウム報告, 3.

溝口次夫ら

- 28) Heath, D.F. (1988): Non-seasonal changes in total column ozone from satellite observations 1976-86. *Nature*, **332**(17), 219-227.
- 29) 溝口次夫・甲斐沼美紀子・内藤正明(1984): グローバルスケールにおける大気汚染レベルを評価するための新しい指標の提案. 国立公害研究所研究報告, 第 88 号, 77-91.
- 30) 立石ヒロ子・西河昌昭(1987): 長崎県におけるバックグラウンドオゾンとその地表オキシダントへの影響. *大気汚染学会誌*, **22**(5), 323-333.
- 31) Singh, H.B., F.L. Ludwg and W.B. Johnson (1977): Ozone in Clean Remote Atomspheres: Concentrations and Variabilities, SRI Project 5661.

II-2 八甲田山におけるバックグラウンドオゾンの挙動 Behavior of Background Ozone at Mt. Hakkoda

早狩 進¹・梅原 茂^{2,3}・吉田 毅⁴・溝口次夫⁵

Susumu HAYAKARI¹, Shigeru UMEHAHA^{2,3}, Tsuyoshi YOSHIDA⁴,
and Tsuguo MIZOGUCHI⁵

要 旨

本州最北端の山岳地域、八甲田山の標高 1,324 m の地点で、1983 年 4 月からオゾンの連続モニタリングを実施し、対流圏下層、北緯 40 度付近のバックグラウンドオゾンの動態を検討した。

対照地点として、水平方向約 55 km 北東の六ヶ所村尾駮小学校のオキシダント濃度を解析に用いた。また、短期間ではあるが、八甲田山においてオキシダント濃度及び窒素酸化物濃度の測定を行った。解析には、同地点の気象要素（風向、風速、気温、湿度）及び気象庁の高層気象データを用いた。

本研究によるバックグラウンドオゾンの挙動の解析結果は、以下のとおりである。

- (1) 八甲田山のオゾン濃度は、5 か年間のモニタリングの結果、毎年春季 4、5 月が月平均値で最高値を示し、7、8 月が最低となる一山型の年変化パターンを示している。
- (2) 八甲田山のオゾン濃度の日変化は、昼間が夜間より低くなる日変化パターンを示す。
- (3) オゾン計とオキシダント計と並行試験の結果は、極めてよく一致しており、相関係数は 0.980 となっている。八甲田山では、オゾン以外のオキシダントはほとんど存在して

-
1. 昭和 58 年度及び昭和 61, 62 年度 国立公害研究所 客員研究員 (青森県公害センター 〒031 青森県八戸市河原木北沼 1-131)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Environmental Pollution Control Center of Aomori Prefecture, Kitanuma 1-131, Kawaragi, Hachinohe, Aomori 031 Japan.
 2. 昭和 59~60 年度 国立公害研究所 客員研究員 (青森県公害センター 〒031 青森県八戸市河原木北沼 1-131)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Environmental Pollution Control Center of Aomori Prefecture, Kitanuma 1-131, Kawaragi, Hachinohe, Aomori 031 Japan.
 3. 現住所: 青森県環境保健部環境衛生課 〒030 青森市長島 1-1-1
Present Address: Nagashima 1-1-1, Aomori 031 Japan.
 4. 昭和 58~62 年度 国立公害研究所 客員研究員 (青森県公害センター 〒031 青森県八戸市河原木北沼 1-131)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Environmental Pollution Control Center of Aomori Prefecture, Kitanuma 1-131, Kawaragi, Hachinohe, Aomori 031 Japan.
 5. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川 16 番 2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies. Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

いないことを示している。

(4) 窒素酸化物は、一酸化窒素、二酸化窒素とも極めて低く、人為起源汚染の影響が非常に少ないことを示している。

(5) 春期に高濃度を示すときは、高層の気象データから、上空の乾燥空気の沈降が認められ、成層圏オゾンの寄与が推定される。

一方、地上の六ヶ所村では、逆に、昼間が夜間より高い日変化パターンを示している。

Abstract

The behavior of the background ozone at the lower layer of troposphere at 40°N was studied, using the data of ozone concentration continuously obtained since April 1983 at the altitude of 1,324 m at Mt. Hakkoda, the northmost mountainous region of Honshu Island. As a reference, the oxidant concentration at Obuchi Primary School of Rokkasho Village located about 55km northeast of the monitoring station was used in the analysis. In addition, concentrations of oxidant and NO_x were monitored for a short period at Mt. Hakkoda. Meteorological factors (wind direction, wind speed, temperature and humidity) at Mt. Hakkoda and the aerological data of JMA were used.

The results are summarized as follows:

(1) The seasonal variation of the ozone concentration at Mt. Hakkoda for the five years showed a "one-peak" profile, i.e., its monthly mean becomes maximum in April and May and minimum in June and August.

(2) The diurnal variation showed an almost flat pattern in autumn and winter, but in spring and summer, it is high in the daytime and low at nighttime. In Rokkasho Village, on the other hand, which is located almost at the sea level, the concentration is higher in the daytime.

(3) The parallel measurement of oxidants by ozone meter and oxidant meter yielded fairly good correspondence, the correlation coefficient being 0.980. It shows that oxidants except ozone hardly exist at Mt. Hakkoda.

(4) The very low concentrations of both NO and NO_2 implies that Mt. Hakkoda is very little influenced by the human-origin pollutants.

(5) The aerological data shows that the dry air-mass in the upper layer is detected when the concentration is high in spring, which implies a certain contribution of the stratospheric ozone.

1 はじめに

青森県は、光化学スモッグ発生地帯から遠く離れているにもかかわらず、八戸市内(9局)や非汚染地域の六ヶ所村尾駸(1局)の大気汚染常時測定局において、毎年のように、春季に光化学オキシダントの高濃度現象が観測されていた。

ジェット気流の折れ込みに伴う成層圏オゾンの沈降がその原因であると考えられているが、平地における光化学オキシダントデータと気圧配置との関連を調べた解析では、移動性高気圧の後面で高濃度が観測されることが多いと報告されている¹⁾。

しかしながら、平地の地上付近では、逆転層下における一次汚染質による分解等によって、成層圏由来のオゾンの挙動が不明確になる恐れがあるため、オゾン分解の要因が少なく、より成層圏に近い場所として八甲田山田茂池岳（以下八甲田山という）を選び、1983年4月よりオゾンのバックグラウンドモニタリングを開始した^{2,3)}。

これまで得られたモニタリング結果について、六ヶ所村尾駮小学校局（以下尾駮局という）の常時測定データ及び高層気象データを基に解析を行った。

2 モニタリング地点

モニタリングを行った八甲田山田茂池岳 (1,324 m) は、八甲田連峰の最高峰八甲田大岳 (1,585 m) の北西側に位置し、八甲田ロープウェイ山頂駅以外には人家が存在しない。

一番近い自動車道としては、標高差約 600 m 水平距離約 2,300 m 離れたロープウェイ山麓駅付近を通る県道がある（図 1, 2）。

3 モニタリング方法

オゾン計等は、山頂駅の電気室に設置し、毎月 1 回点検及びデータ回収を行った。

3.1 オゾン計

オゾン計は、紫外線吸収法の TUV-1100 型（東京工業(株)製）を用い、同型機を予備機として保有した。データは高度補正（本報告 II-3「中部山岳地域におけるバックグラウンドオゾン濃度」参照）を行っている⁴⁾。

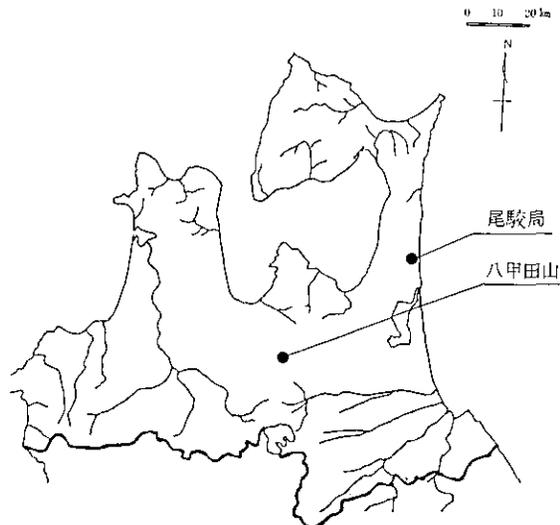


図 1 調査地点図

Fig. 1 Location of sampling points of Hakkoda and Obuchi

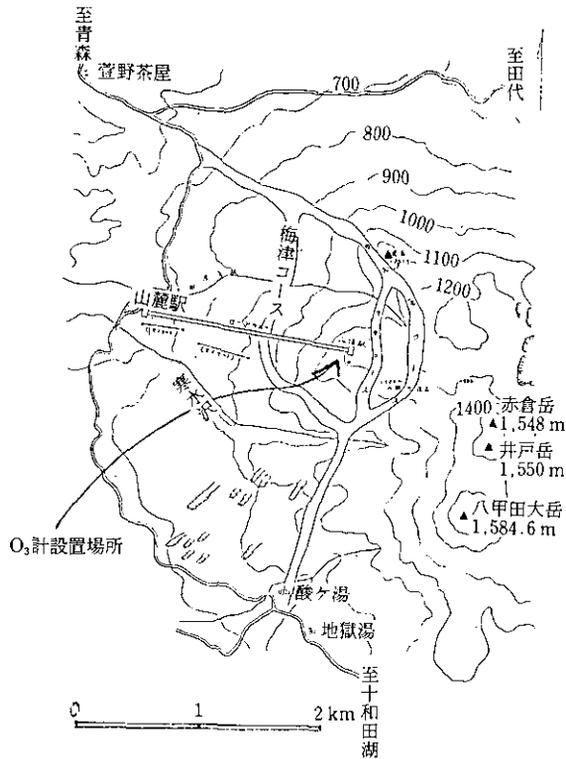


図 2 八甲田山周辺図

Fig. 2 Map of the Hakkoda near the sampling point

3.2 気象計

山頂駅には、ロープウェイの運行管理上不可欠な強風型風向風速計が設置されているため、そのデータを用いた。

1986年5月からは、新たに温湿度計((株)小笠原計器製作所製)を加え、比湿の評価が行えるようにした。

3.3 オキシダント計

オゾン計の設置直後の1983年4~6月の期間、ヨウ化カリウム法によるオキシダント計(OX-07型、京都電子工業(株)製)を用い、オゾン計との併行試験を行った。

3.4 窒素酸化物計

1986年4月~1987年6月まで、化学発光法による窒素酸化物計(GLN-31型、電気化学計器(株))を用い、窒素酸化物の連続測定を行った。

4 結果と考察

4.1 八甲田山の気象

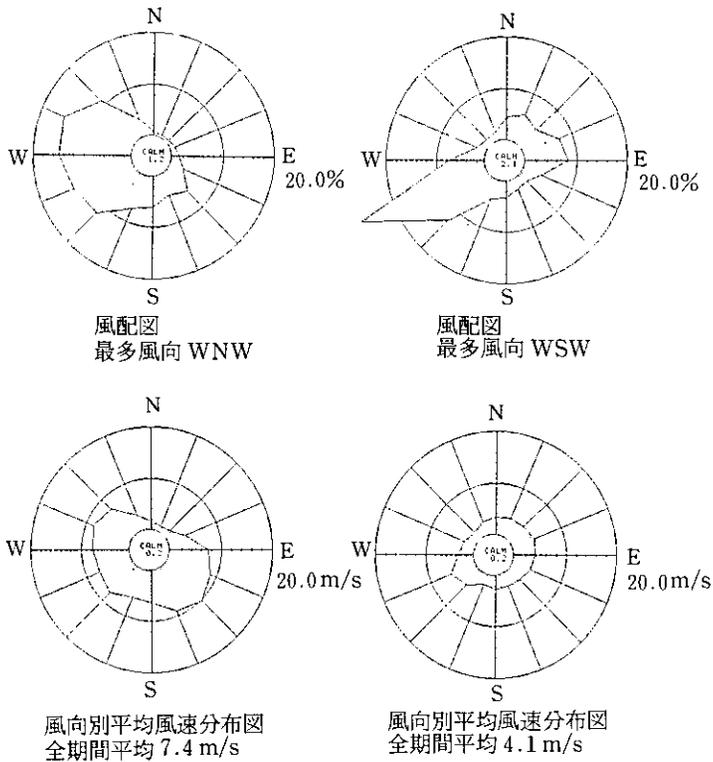
山頂駅は、地形の影響で東成分の風が少なく、年間を通じて西成分の風が卓越している。年間の平均風速は 7.4 m/s となっており、尾駮局に較べて 1.8 倍の強さであった (図 3)。

風は春先に強く、8月頃に一番弱くなる。1986年5月に10分間平均 36 m/s を記録している。

尾駮局は、6、7月に偏東風(ヤマセ)の影響を受けて低温となるため、八甲田山の気温の方が高くなっている (図 4)。

4.2 オゾン以外の測定結果

オゾンが高濃度を示す期間の窒素酸化物計のデータによると、一酸化窒素の最大値 3 ppb 平均値 0 ppb 、二酸化窒素の最大値 5 ppb 平均値 1 ppb と、ほとんど無視しうる低濃度であった(図 5)。



八甲田山 (1986.4.1~1987.3.31) 尾駮局 (1986.4.1~1987.3.31)
 図 3 八甲田山と尾駮局の風向風速の比較

Fig. 3 Comparison with the averaging wind speed calculated every wind directions at Hakkoda and Obuchi on April, 1986~31 March, 1987

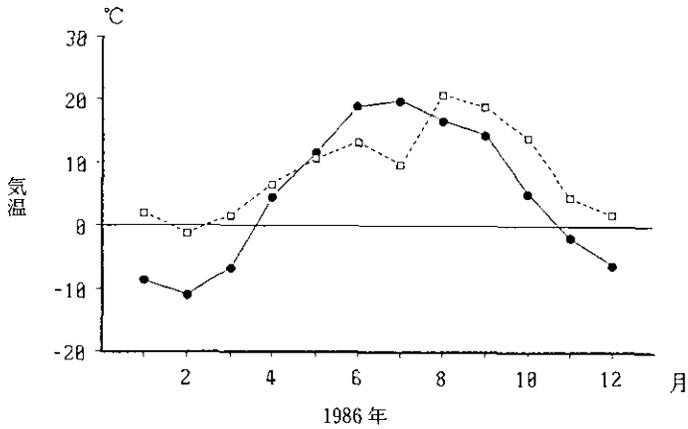


図 4 八甲田山と尾駱局の月平均気温の年変化
●—八甲田気温, □---尾駱気温

Fig. 4 Yearly change of temperature in 1986

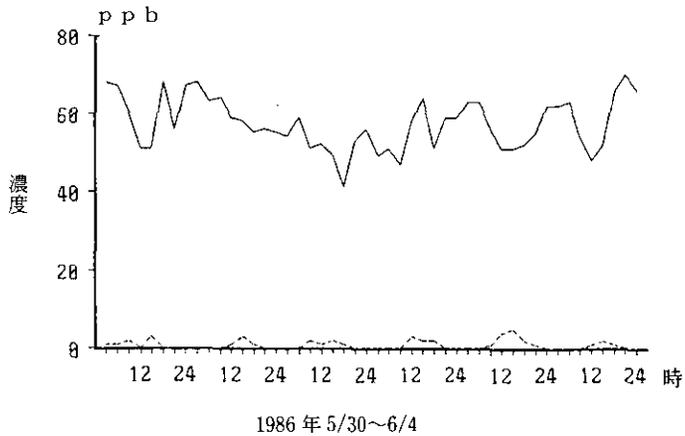


図 5 八甲田山の O₃, NO_xの時刻推移
—八甲田 O₃, ---八甲田 NO_x

Fig. 5 Diurnal variations of the concentrations of O₃ and NO_x at Hakkojima on 30 May~6 June, 1986

オゾンが高濃度を示す期間に設置したヨウ化カリウム法によるオキシダント計のデータを Y (ppb) とし, 紫外線吸収法によるオゾン計のデータを X (ppb) とおくと,

$$Y = 0.998 X + 0.2 \quad (n = 34, r = 0.980) \quad (1)$$

と, 回帰式は良く一致しており, オゾン以外の光化学反応物質は含まれていないことを確認した (図 6, 7)。

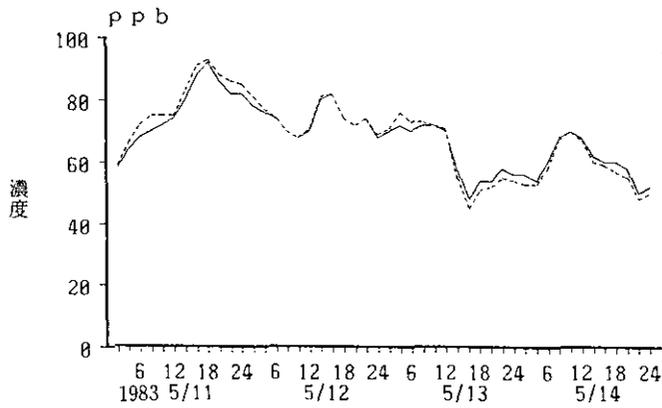


図 6 八甲田山の O_3 , O_x の時刻推移
 —八甲田 O_3 , - - -八甲田 O_x

Fig. 6 Diurnal variations of the concentrations of O_3 and O_x at Hakkoda

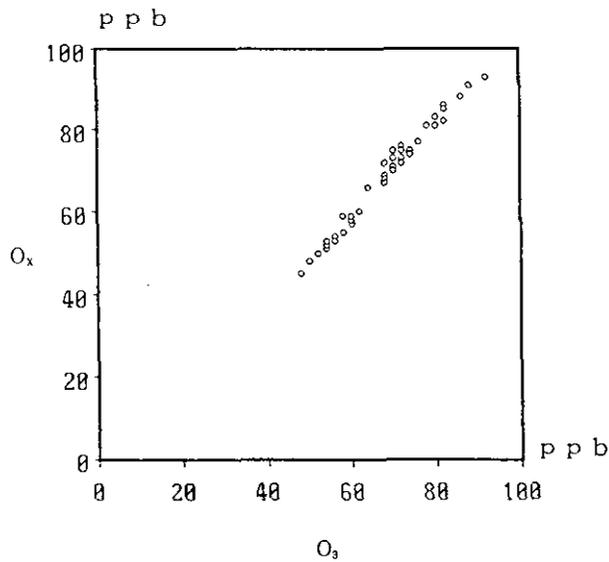


図 7 八甲田山の O_3 , O_x の散布図 (1983年5月11~14日)

Fig. 7 Relationship between the concentrations of O_3 and O_x at Hakkoda on 11~14 May, 1983

これらのことは、八甲田山におけるオゾン高濃度現象が対流圏下層での光化学反応によるものではないことを示唆している。

4.3 オゾン測定結果

4.3.1 オゾンの年変化

八甲田山における過去5年間の月平均値と月最高値の年変化(図8)は、4~5月をピークとする一山型を示しており、気象庁によるドブソン分光光度計のオゾン全量の過去20年間の年変化パターン等(図9, 10^{5,6)})と良く一致している。

4.3.2 八甲田山のオゾンと尾駱局のオキシダントの比較

八甲田山のオゾンと尾駱局のオキシダントの年変化(図11)を比較すると、尾駱局がわずかに低めであるが、同じような傾向であった。風向別平均風速で比較してもその傾向はかわらず、どちらも、風向による指向性は持っていなかった。しかしながら、静穏時においては、尾駱局が八甲田山の約半分まで低下するという特徴がみられた(図12)。

八甲田山と尾駱局の月別時刻推移(図13, 14)を比較すると、八甲田山は日中少し下がるものの、ほぼ一直線であった。逆に、尾駱局は夜間から朝にかけて低濃度を示す一山型を示した。八甲田山で日中オゾンが下がる傾向は、ロープウェイで暖房を使う時期ともずれがあり、原因ははっきりしない。尾駱局の夜間のオキシダントの落ち込みは、濃度レベルの低い8月に特に大きい。

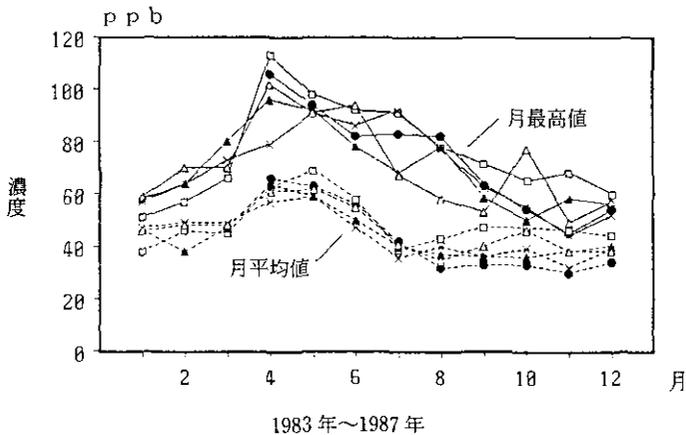


図 8 八甲田山 O₃の年変化

●---1983年, □---1984年, ▲---1985年
×---1986年, △---1987年

Fig. 8 Yearly change of the concentrations of O₃ at Hakkoda in 1983~1987

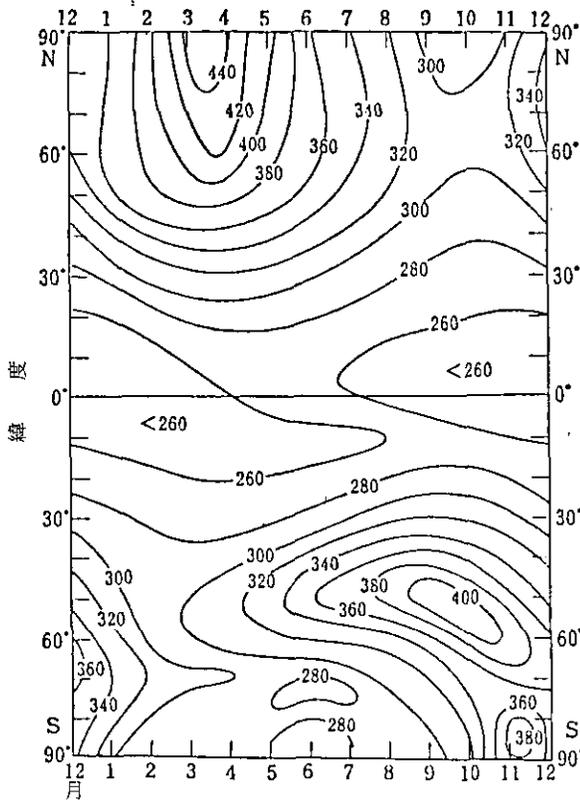


図 9 南北両半球における総 O₃ 量の季節変化 (単位は 10⁻³ cmNTP)

H. Cl. Dutch: Advances in Geophysics, 15, p. 211, 1971 による。

Fig. 9 Seasonal variations of the total O₃ amount on the earth in 1971

八甲田山で高濃度の続いている時期について、八甲田山オゾンと尾駁局オキシダントの時刻推移を比較すると、尾駁局のオキシダントが夜間大きく落ち込んでいるのが分る(図 15)。その時の、八甲田山と尾駁局オキシダントとの差を、尾駁局における他の測定データ(図 16)と比較すると、尾駁局における風速が約 2 m/s を下回ると差が大きくなる傾向にある。一般的に、地上付近では逆転層下で一酸化窒素にオゾンが消費され、二酸化窒素が生成されると言われているが、尾駁局は、非汚染地域であるため、オゾン-オキシダントの変化と尾駁局の二酸化窒素の時刻推移はあまり対応していない。平地の非汚染地域では、風速の弱い時に窒素酸化物の有無にかかわらず、オキシダントが分解されることが観測された。

4.4 八甲田山オゾンの高濃度事例

オゾンの高濃度現象は、尾駁局(オキシダント計)ではほぼ3月中旬~6月中旬に集中している

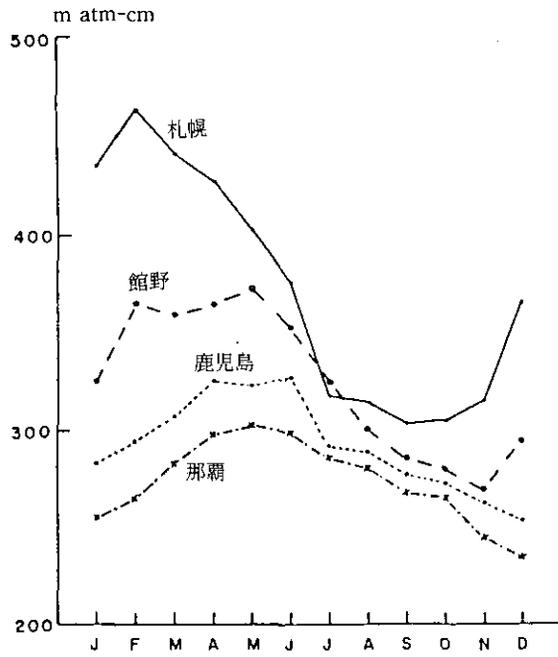


図 10 O₃ 全量季節変化 1977 年
 Fig. 10 Seasonal variation of the total O₃ amount in 1977

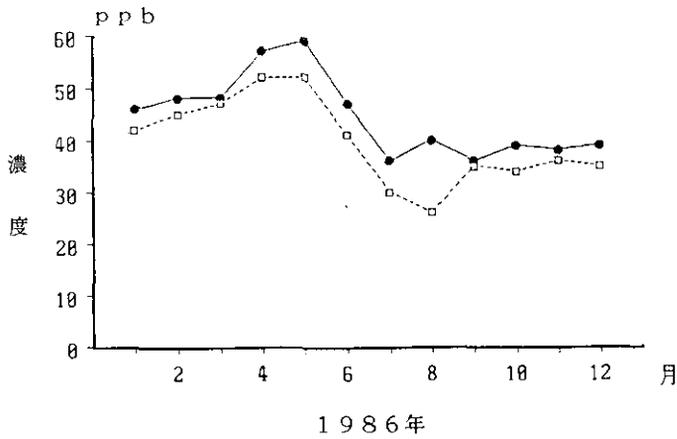


図 11 八甲田山 O₃ と尾駮局 O_x の月平均値の年変化
 ●—八甲田山 O₃, □---尾駮局 O_x
 Fig. 11 Yearly change of monthly averages of O₃ concentrations at Hakkoda and O_x concentrations at Obuchi in 1986

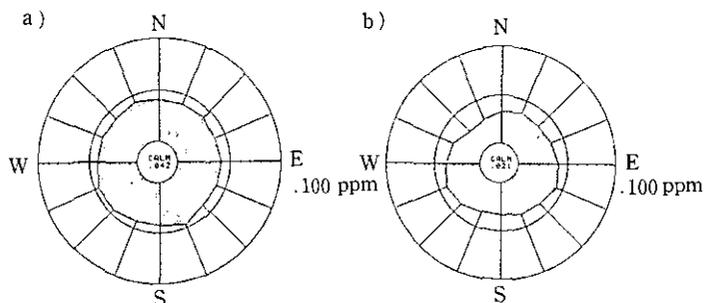


図 12 八甲田山 O_3 と尾駱局の O_x の風向別比較

- a) 風向別 O_3 平均濃度分布図で、全期間平均値は 0.44 ppm を示した。
- b) 風向別 O_x 平均濃度分布図で、全期間平均値は 0.40 ppm を示した。

Fig.12 Comparison with the averaging O_3 (O_x) concentrations every wind directions at Hakkoda (O_3) and Obuchi (O_x)

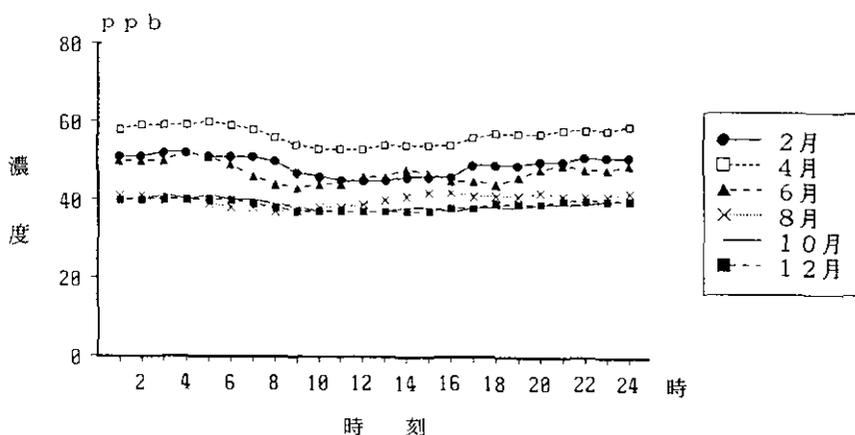


図 13 八甲田山の O_3 の月別時刻推移 (1986 年)

Fig.13 Diurnal variations of O_3 concentrations in different months at Hakkoda in 1986

が、八甲田山では 3~8 月ごろまでに及んでいる。その中で、1 時間値が 80 ppb 以上となる日数は、5 か月で 97 回に上り、その約半分に当たる 45 回は 5 月に集中し、以下 4, 6, 7, 3, 8 月の順であった (図 17)。

1 時間値の最高値が観測されたのは、1984 年 4 月 28 日 21 時の 113 ppb で、前後 6 日間 80 ppb 以上の日最高値が継続した。80 ppb 以上の最高値の出現頻度は、昼夜に広く分布しており、日中のみ出現する光化学発生地帯とは明らかに異なる。

次に、春、夏、秋の高濃度事例を比湿、発散を基に解析した。

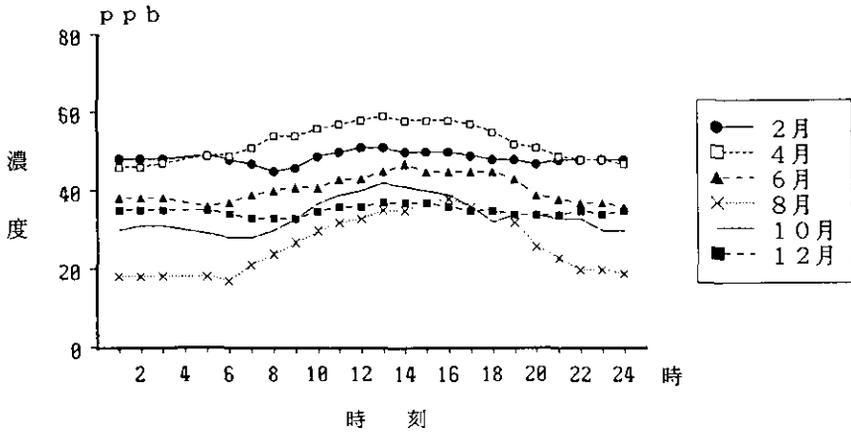


図 14 尾駿局の O₃ の月別時刻推移 (1986 年)

Fig.14 Diurnal variations of O_x concentrations in different months as Obuchi in 1986

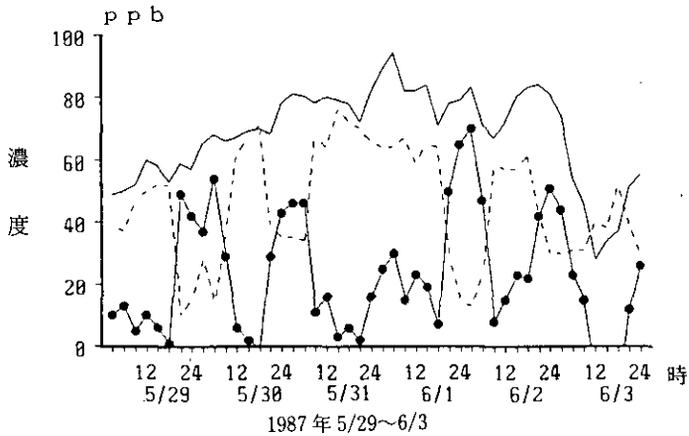


図 15 八甲田山 O₃ と尾駿局 O_x の推移

— 八甲田山 O₃, --- 尾駿局 O₃, ● — O₃-O₂

Fig.15 The temporal variations of O₃ concentrations at Hakkoda and O_x concentrations at Obuchi on 29 May~3 June, 1987

なお、比湿の計算は次の近似式によった。

$$\text{比湿 (g/kg)} \quad q = 622 \cdot e/P \quad (2)$$

e : P における水蒸気張力 mb

P : 高層気象データの得られる等圧面における気圧 mb

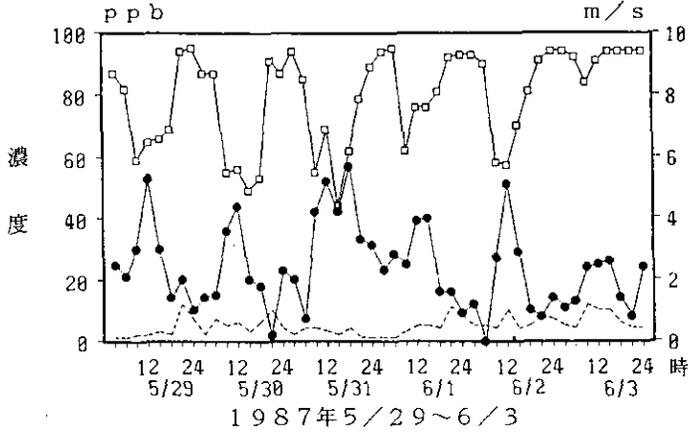


図 16 尾駱局 NO₂ と気象の推移

□ - 尾駱RH, ● - 尾駱NO₂, ■ - 尾駱風速

Fig.16 The temporal variations of NO₂ concentrations and the meteorological parameters at Obuchi on 29 May~3 June, 1987

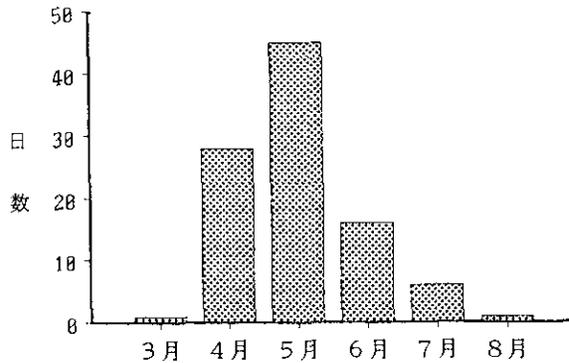


図 17 O₃ 日最高値 30 ppb 以上の出現日数 (5年間)

■ 80 ppb 以上の日数

Fig.17 Amount of days diurnal maximum value of O₃ concentrations over 80ppb from April, 1983 to March, 1988

また、水平発散量は次式で定義される。

$$\text{水平発散量 } Q = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \quad (3)$$

ここで、 u は X 軸 (東西) 方向、 v は Y 軸 (南北) 方向の風速成分で、それぞれ東方向、北方

向に吹く風を正とし、得られる Q は、正が発散、負が収束を表す。

八甲田山における発散を求めるために、三沢、秋田、仙台の高層気象データを基に、三地点の各等圧面高度での u , v から三点観測法⁷⁾ によって、 Q を求めた (図 18)。

一般に、地上付近の Q は高気圧の影響下で正の値を持ち、低気圧の影響下では負の値を持つが、ここでは地形等の局地的影響を直接受けない 1,000 mb 等圧面を代表として選んだ。

4.4.1 春の高濃度事例

春の高濃度の代表例として、1987 年 4 月 30 日前後のオゾンの時系列と発散の変動を調べた (図 19)。

八甲田山でオゾンが高濃度を示す 4 月 30 日には、1,000 mb 等圧面での発散は極大値となり、オゾン高濃度現象に対して高気圧が大きな役割を担っていることを物語っている。同じ期間の比湿の垂直分布の推移 (図 20) をみると、4 月 27 日 21 時から 29 日 21 時にかけて上空の乾燥空気が沈降してきているのが分かる。この時の天気図 (図 21) では、4 月 26 日に日本列島上空にあった低気圧が上空の乾燥空気を沈降させる引き金になっていたものと考えられる。

4.4.2 夏の高濃度事例

夏の八甲田山でオゾンが高濃度を示すことは稀であるが、1986 年 7 月 31 日前後に高濃度となった (図 22) ので、春と比較したところ、7 月 31 日前後には大きな発散は確認できなかった。さらに、この期間の比湿の垂直分布の推移 (図 23) をみると、7 月 26 日頃に比湿 3.0 付近の落ち込みはあるが、その時期はまだオゾンが低濃度であり、7 月 31 日まで影響したとは考え難い、天気図 (図 24) では、7 月 23 日に低気圧が通過し、7 月 26 日に小さな高気圧が通過しているが、高気圧通過直後にはオゾンが上昇していない。7 月 31 日は尾駈局においてもオキシダントが高濃度を示し、しかも連動するように SPM (浮遊粒子状物質) も上昇していた。

この期間の高濃度現象は、対流圏下層の長距離輸送による光化学汚染気塊の移流の可能性が高い⁹⁾。

4.4.3 秋の高濃度事例

秋には、春と同じように、低気圧と移動性高気圧が交互に通過するケースが多くなる (図 25)。八甲田山における秋の高濃度事例として、1984 年 9 月 22 日付近の時系列 (図 26) によると、9 月 22 日前後に強い発散が継続する時期があり、20 日 21 時から次の日にかけて、比湿の明瞭な落ち込み (図 27) がみられる。春であれば確実にオゾンが高濃度となっていたと思われるが、この時は、最高値が 63 ppb までしか上昇しなかった。5 年間を通じて、秋のオゾン最高値は、1987 年 10 月に観測された 77 ppb であった。これは、前述 (図 9, 10) で明らかなように、北半球中緯度付近では、成層圏オゾンが秋に低濃度となるため、折れ込み現象が発生するにもかかわらず、地上

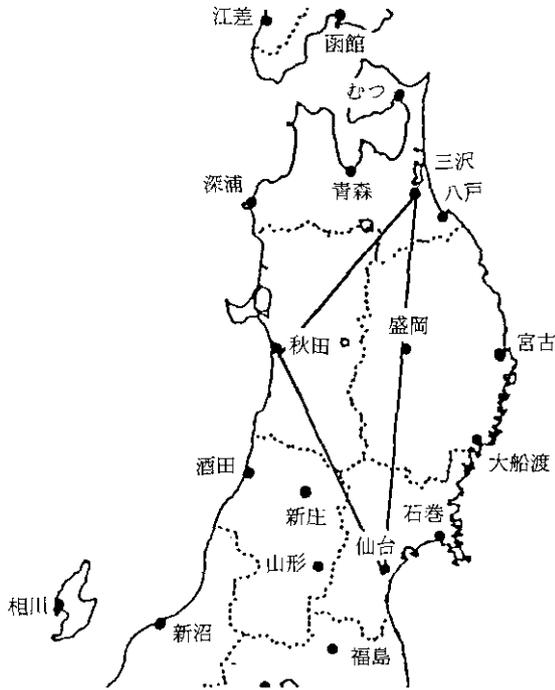


図 18 発散の計算に用いた三沢，秋田，仙台の位置関係
 Fig.18 Locations of the upper air data observatory calculated divergence (1000mb height)

でそれほど高濃度とならないものと考えられる。

4.5 オゾン高濃度現象と気圧配置との関係

オゾンが一度高濃度となると数日継続することが多いので、80 ppb 以上が連続した日を 1 ブロックとしてカウントしなおすと、5 年間で 42 回であった。

それぞれのブロックでピークを示した日の気圧配置を調べると、移動性高気圧の後面が 31 回、移動性高気圧の真下が 6 回と、移動性高気圧のもとで高濃度となっているケースがほとんどであった。その他では、低気圧や寒冷前線の後面が 2 回低気圧や寒冷前線の真下が 2 回となっており、低気圧や寒冷前線の影響だけで、八甲田山まで成層圏オゾンが沈降するのは極めて稀であった。ただし、移動性高気圧のもとで高濃度となったケースでも、それ以前の比湿の垂直分布の経時変化から、引き金となった低気圧又は寒冷前線を特定できるものがほとんどであった。

三沢における比湿の垂直分布の経時変化を基に、オゾンの高濃度現象の引き金になったと考えられる低気圧や寒冷前線を前述のブロックごとに特定したところ、ブロック内でピークを示した日の 2~5 日前に、低気圧や寒冷前線が通過しているケースが多かった。それに対して、移動性高

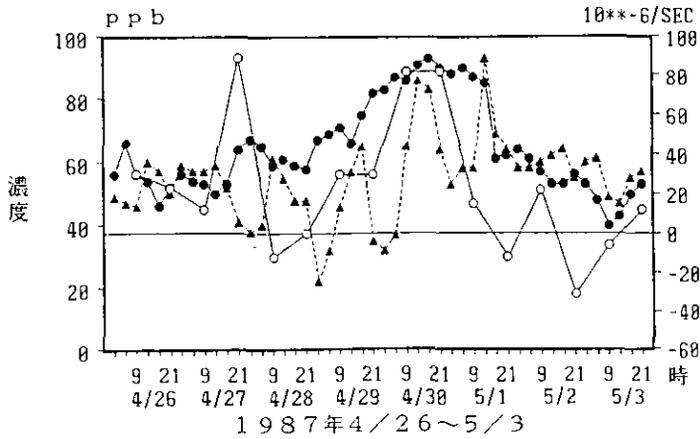


図 19 八甲田山 O₃, 尾駱局 O_x, 発散の推移
 発散：三沢, 秋田, 仙台間の 1000 mb 等圧面
 ○—発 散, ●—八甲田 O₃, ▲—尾駱 O_x

Fig. 19 The temporal variations of divergence (1000mb height) calculated shown in Fig. 18, O₃ concentrations at Hakkoda and O_x concentrations at Obuchi on 26 April~3 May, 1987

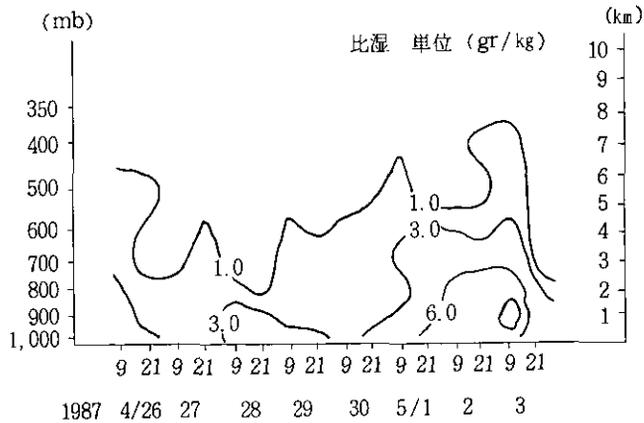


図 20 三沢における比湿の垂直分布
 Fig. 20 Vertical profiles of specific humidity at Misawa

気圧はピークを示した日の 1 日前に通過しているケースがほとんどであった (図 28)。

八甲田山でオゾンが高濃度となるときには、尾駱局のオキシダントも高濃度を示すケースが多く、前述の 42 ブロックのうち 35 ブロックが連動して高濃度を示した。

八甲田山では、Danielsen の模式図⁹⁾(図 29) が示すように、低気圧又は寒冷前線の通過直後の

1987年4, 5月

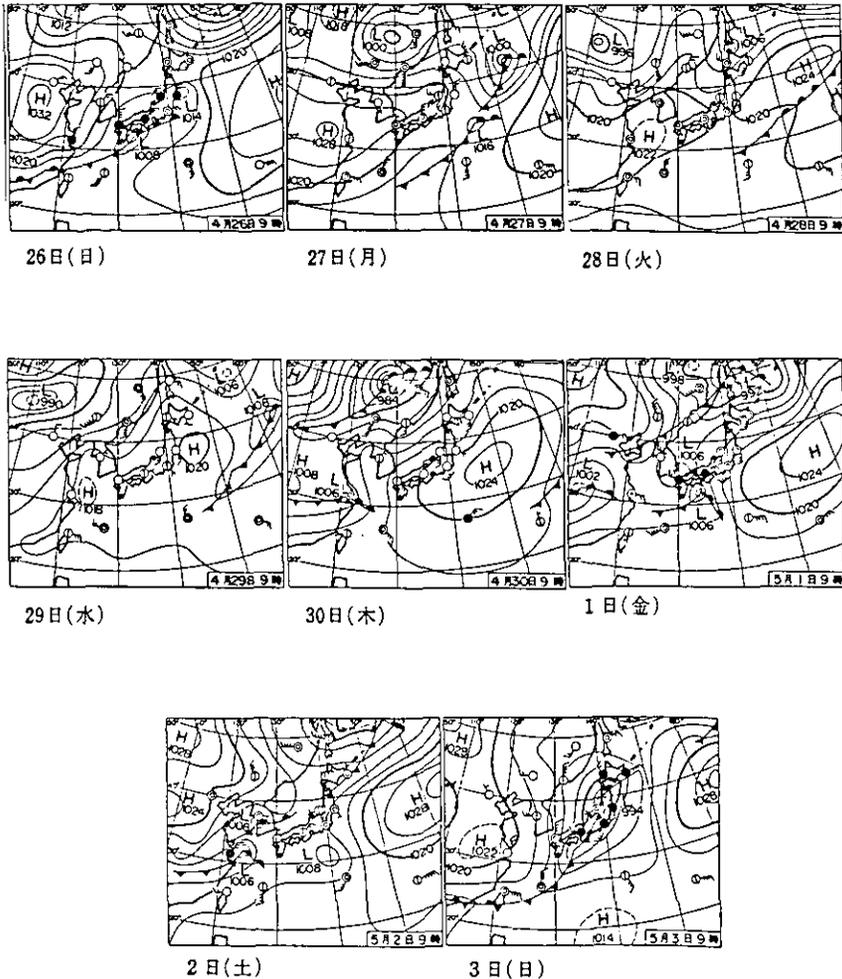


図 21 地上天気図 (1987年4月26日~5月3日)

Fig.21 Surface weather map

ジェット気流の折れ込みにより対流圏にもたらされた成層圏オゾンが、さらに移動性高気圧によって対流圏下層まで吹き下ろされてくるケースがほとんどを占めた。

5 まとめ

八甲田山におけるオゾンの長期モニタリングによって以下の知見を得た。

- (1) 八甲田山の窒素酸化物は、ほとんど無視しうる低濃度であった。
- (2) 八甲田山で並行測定を行ったオゾン計とオキシダント計のデータは良く一致しており、

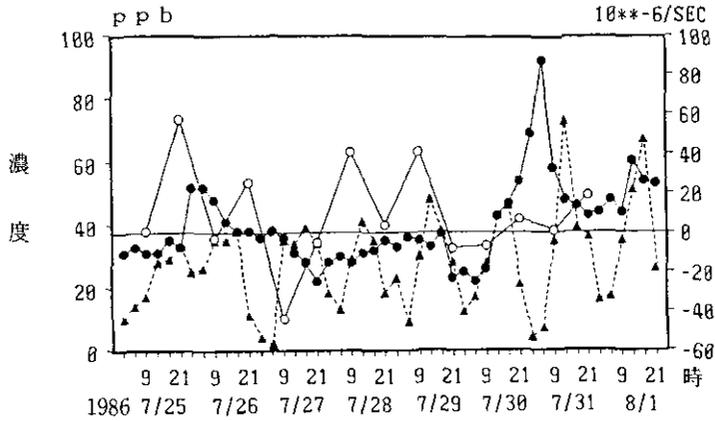


図 22 八甲田山 O₃, 尾駱局 O_x, 発散の推移
 発散: 三沢, 秋田, 仙台間の 1000 mb 等圧面
 ○—発散, ●—八甲田 O₃, ▲---尾駱 O_x

Fig.22 The temporal variations of divergence (1000mb height) calculated shown in Fig. 18, O₃ concentrations at Hakkoda and O_x concentrations at Obuchi

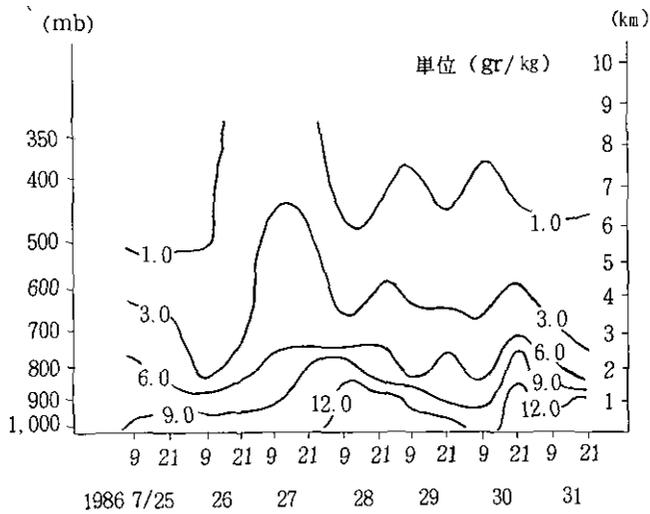


図 23 三沢における比湿の垂直分布

Fig.23 Vertical profiles of specific humidity at Misawa

1986年7月

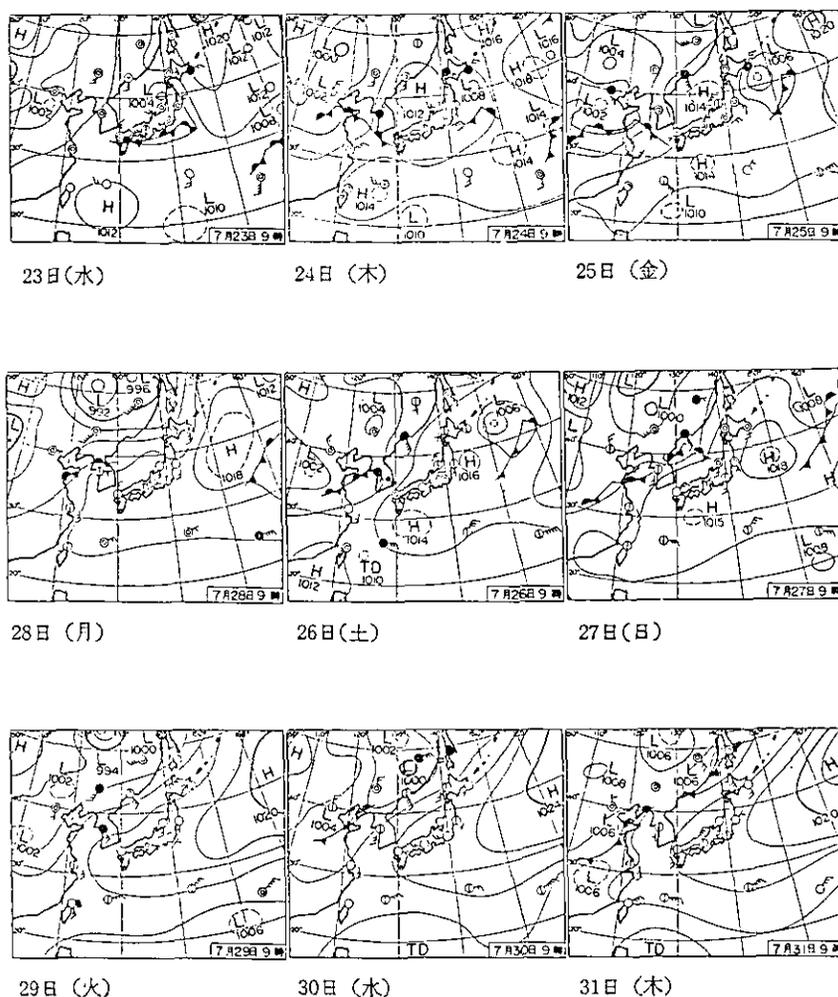


図 24 地上天気図 (1986年7月23日~31日)
Fig. 24 Surface weather map on 23~31 July, 1986

オゾン以外の光化学反応物質は含まれていないことを確認した。

- (3) 八甲田山における過去5年間の年変化は、4、5月をピークとする一山型を示す。
- (4) 八甲田山のオゾンは風向による指向性は持っていなかった。
- (5) 八甲田山と尾駁局の時刻推移を比較すると、八甲田山は日中少し下がるものの、ほぼ一直線であった。逆に、尾駁局は夜間から朝にかけて落ち込む一山型を示した。
- (6) 八甲田山で春にオゾンが高濃度を示す日には、1,000 mb 等圧面での発散は極大値となり、比湿の垂直分布の推移からは、その数日前に上空の乾燥空気が沈降してきているのが確認で

1984年9月

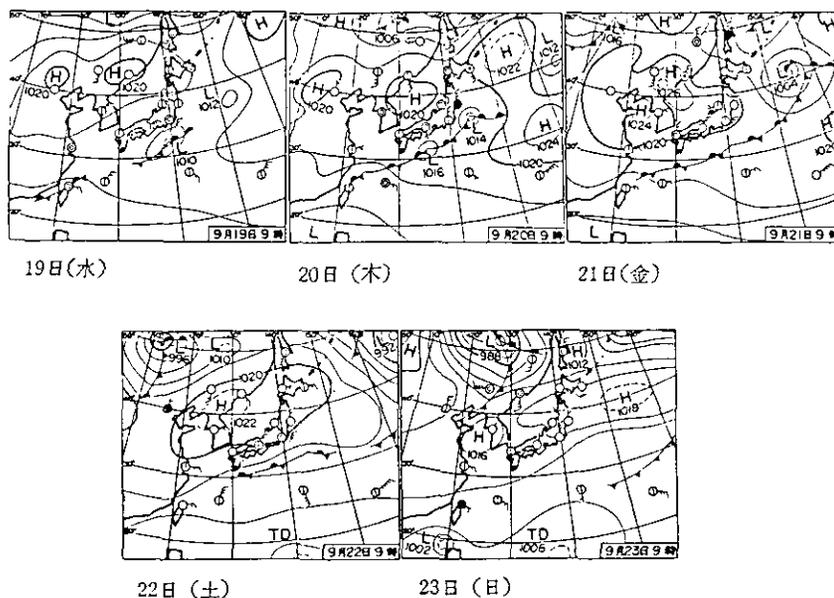


図 25 地上天気図 (1984年9月19日~23日)

Fig.25 Surface weather map on 19~23 September 1984

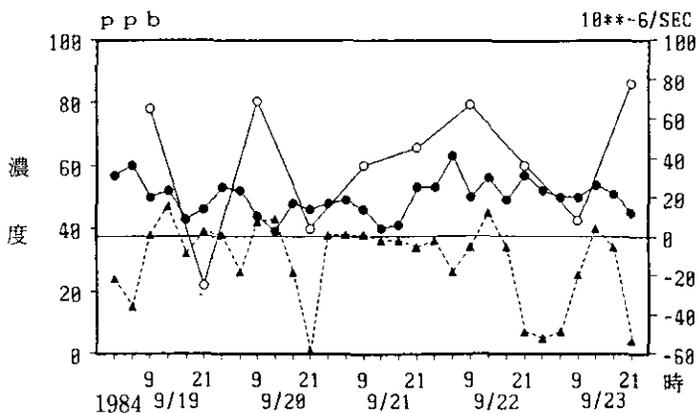


図 26 八甲田山 O_3 , 尾駱局 O_x , 発散の推移
 発散: 三沢, 秋田, 仙台間の 1000 mb 等圧面
 ○—発散, ●—八甲田 O_3 , ▲—尾駱 O_x

Fig.26 The temporal variations of divergence (1000mb height) calculated shown in Fig. 18, O_3 concentrations at Hakkoda and O_x concentrations at Obuchi

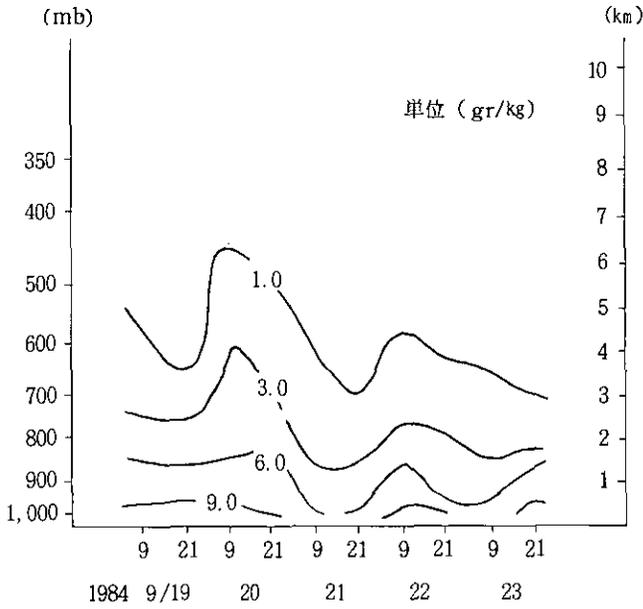


図 27 三沢における比湿の垂直分布
Fig. 27 Vertical profiles of specific humidity at Misawa

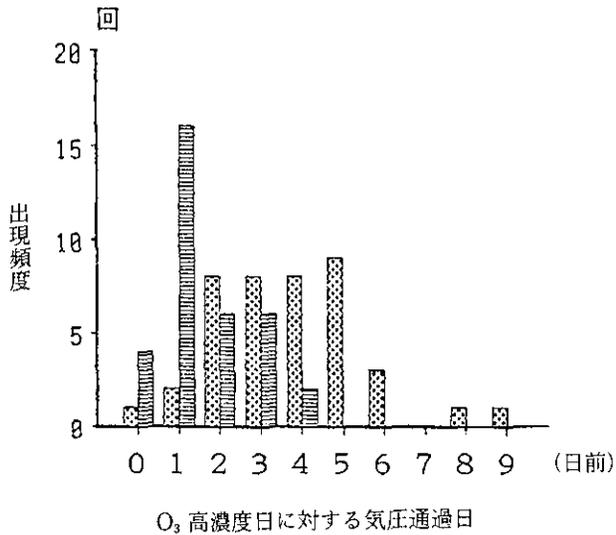


図 28 高濃度日と気圧配置の関係 (5年間)
 □: 低気圧, 前線
 ▨: 移動性高気圧
 Fig. 28 Relationship between the days of high concentrations of O₃ and the distribution of atmospheric pressure from April, 1983 to March, 1988

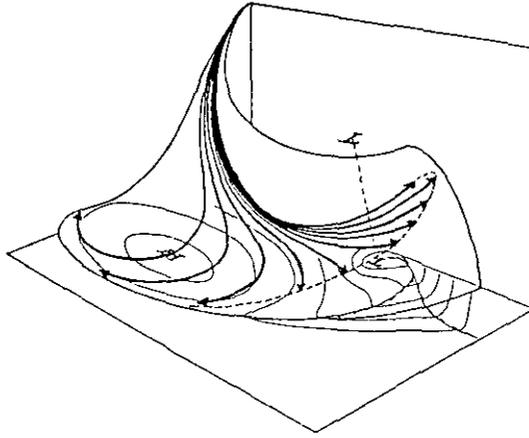


図 29 成層圏から流入した空気の流跡線の模式図 (Danielsen, 1964 による)

Fig.29 Conceptual trajectories of extruded stratospheric air

きた。オゾン高濃度現象に対して低気圧と移動性高気圧が大きな役割を担っていた。

(7) 八甲田山で、夏にオゾンが高濃度を示すことは稀であるが、その直前に強い発散や比湿の落ち込みが確認できなかった。夏には、八甲田山でも対流圏下層の遠距離からの移流の可能性があると推定される。

(8) 八甲田山では、秋にも春と同様に強い発散が継続し、比湿の明瞭な落ち込みがみられるが、オゾン濃度は春ほど上昇しなかった。これは、成層圏オゾンが秋に低濃度となるため、折れ込み現象が発生するにもかかわらず、地上で高濃度を示さないものと考えられる。

(9) 日最高値 80 ppb 以上が連続した日を 1 ブロックとしてカウントすると、5 年間で 42 回であった。それぞれのブロックでピークを示した日の気圧配置は、移動性高気圧の後面が 31 回、移動性高気圧の真下が 6 回と、移動性高気圧のもとで高濃度となっているケースがほとんどであった。

(10) 春季に日最高値がピークとなる日の、2~5 日前に低気圧が通過し、かつ 1 日前に移動性高気圧が通過するケースが多かった。

引用文献

- 1) 早狩 進・吉田 毅・原子 昭(1982): 北国におけるオキシダント濃度の特性 第 9 回環境保全・公害防止研究発表会講演集, 66.
- 2) 梅原 茂・早狩 進・吉田 毅・原子 昭・溝口次夫(1985): 北国におけるオキシダント濃度の特性—八甲田, 田茂苅岳山頂での O_3 測定結果. 第 26 回大気汚染学会講演要旨集, 43.

- 3) 梅原 茂・早狩 進・吉田 毅・原子 昭・溝口次夫(1986): 北国におけるオキシダント濃度の特性 (2)一八甲田での O_3 と気圧配置. 第 27 回大気汚染学会講演要旨集, 339.
- 4) 栗田秀実・若松伸司・小川 靖・五井邦宏・奥田典夫(1982): 気圧の変化が O_3 , NO , NO_x 測定器に及ぼす影響. 大気汚学会誌, **17**(4), 243-251.
- 5) Dütsch H.Cl.: Photochemistry of Atmospheric Ozone. *In*: Advances in Geophysics 15, Landsberg, H.E. and Van Mieghem, J. (eds), Academic Press, New York, 211-322.
- 6) 酒井重典(1979): オゾン全量の日々の変化 高層気象台彙報, **40**, 26-33.
- 7) 渡辺次雄(1958): 近代気象調査法. 技報堂全書 6, 172-209.
- 8) 早狩 進・吉田 毅・原子 昭・仁平 明(1987): 北国における O_x と SP の夏期高濃度現象. 第 14 回環境保全・公害防止研究発表会講演集, 50.
- 9) Danielsen, E.F. (1980): Stratospheric Source for Unexpected Large Value of Ozone Measured Over the Pacific Ocean During Gametag. *J. Geophys. Res.*, **85**, 401-412.

II-3 中部山岳地域におけるバックグラウンドオゾン濃度 Background Ozone Concentration in Central Mountainous Region

栗田秀實¹・内田英夫¹・光本茂記²
植田洋匡²・溝口次夫³

Hidemi KURITA¹, Hideo UCHIDA¹, Shigeki MITSUMOTO²,
Hiromasa UEDA² and Tsuguo MIZOGUCHI³

要 旨

1983年6月～1985年7月の約2年間にわたり中部山岳地域の乗鞍岳山頂(標高2,880 m)においてオゾン濃度等の連続測定を行った。また、1985年4月から唐松岳八方尾根中腹(標高1,840 m)においてオゾン、浮遊粉じん濃度、気温、湿度、気圧の連続測定を開始した。これらのデータと、環境大気常時監視局、気象官署、アメダス等の大気汚染、気象観測データを用いて、バックグラウンドオゾン濃度の季節変動、春季におけるバックグラウンドオゾン濃度の増加原因、バックグラウンドオゾン濃度と周辺地域のオキシダント(O_x)濃度との関係等について解析した。

乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度の月平均値は5月に最大、7～9月に最小となり、輪島上空(高度約2.0 km)の相対湿度とほぼ逆の経月変化を示した。経時変化のパターンは春から夏季と秋から冬季で著しく異なり、春から夏季には数日のスケールで大きく変動したのに対し、秋から冬季にはほぼ一定で、濃度の変動幅、変動周期とも小さかった。春から秋季には日中に多少減少する日変化を示したが、冬季にはほとんど日変化がみられなかった。

乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度増加時には、周辺の盆地底の塩尻、大町でもオキシダント濃度の増加がみられた。塩尻及び大町のオキシダント濃度がバックグラウンドオゾンの寄与を大きく受けていたのに対し、汚染物質の排出量が多く、また、関東地方からの汚染物質の輸送の影響をより多く受ける長野の場合には人為起源のオキシダントの占める割合もかなり大きいと推測された。

1. 昭和59～62年度 国立公害研究所 客員研究員 (長野県衛生公害研究所 〒380 長野市大字安茂里字米村1978番地)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Nagano Research Institute for Health and Pollution. Amori, Nagano-shi, Nagano 380 Japan.
2. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies. Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.
3. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies. Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

春季(4, 5月)の黄砂現象時には八方尾根において、浮遊粉じん及びオゾン濃度の増加と湿度の減少がしばしばみられた。黄砂現象とバックグラウンドオゾン濃度の増加がほぼ同時に発生する機構として、チベット高原の山岳効果により風下側に発生したウェークによる砂じんの巻き上げ及び上層のオゾンの下方への輸送が考えられる。

Abstract

Ozone concentrations were measured at Mt. Norikura (altitude of 2,880 m) from June 1983 to July 1985, concentration of ozone and suspended particles (SP) have been measured at Happo Ridge (altitude of 1,840 m) since April 1985. Using these data, the seasonal variation of background (BG) ozone concentrations, the relation between BG ozone concentrations and oxidants (O_x) concentrations in surrounding area, and the reason of the increase of BG ozone concentrations in spring are investigated.

Monthly averages of all hourly values of the ozone concentrations at Mt. Norikura and Happo Ridge attained their maxima in May, and minima during July-September. This seasonal variation of BG ozone was nearly opposite to that of humidity over Wajima at an altitude of 2.0 km. There was remarkable difference in temporal variation of BG ozone concentrations between spring-summer and autumn-winter. In spring-summer the BG ozone concentrations showed large fluctuations with a period of several days. On the other hand the fluctuations of BG ozone concentrations were small in autumn-winter. In spring-summer BG ozone concentrations decreased slightly in daytime, but in autumn-winter its diurnal variations were almost negligible. The O_x concentrations at Shiojiri and Omachi (observation sites in the basins close to Mt. Norikura and Happo Ridge, respectively) increased in proportion to the ozone concentrations at Mt. Norikura and Happo Ridge. It was assumed that the O_x concentrations at Shiojiri and Omachi were affected considerably by BG ozone. In Nagano, on the other hand, in which pollutants are exhausted more and which is affected more by the transport of pollutants from the Kanto area, the anthropological oxidants are assumed to be dominant. In the periods of "Kosa (Asian dust)" phenomenon in spring, the increase of ozone and SP concentrations and decrease of humidity were observed. Simultaneous occurrence of "Kosa (Asian dust)" phenomenon and the increase of BG ozone may be brought by the blowing up of sand storm and downward transport of ozone in the upper layer by the wake in the lee of Tibet Plateau.

1 はじめに

大気汚染物質の大規模な排出源から遠く離れた長野県のような内陸の山岳地域において、春から夏季に光化学オキシダント(オキシダント)が高濃度となることがあり、その原因として、人為的発生源に起因するものと、自然的な要因によるものが考えられる。人為的発生源に起因するものとしては光化学反応による盆地内でのオキシダントの生成¹⁾あるいは東京湾地域等からの大気汚染物質の長距離輸送^{2,3)}があり、これらの原因により主として夏季に発生する高濃度オキシダントについては、その実態及び発生機構が解明されつつある。しかし、4, 5月の広域的なオキシ

ダント濃度の上昇⁴⁻⁶⁾の原因と考えられている成層圏オゾンの沈降^{7,8)}については、その機構、バックグラウンドオゾン濃度との関係等について不明な点が多い。また、バックグラウンドオゾン濃度が地上のオキシダント濃度に与える影響についても幾つかの報告⁹⁻¹²⁾があるが、まだ、十分には解明されていない。

著者らは前報¹³⁾において、乗鞍岳山頂におけるバックグラウンドオゾン濃度の測定結果を用い、中部山岳地域におけるバックグラウンドオゾン濃度の季節変動等について報告した。ここでは、前報に引き続き、乗鞍岳山頂及び唐松岳八方尾根中腹におけるオゾン、浮遊粉じん、気温、湿度の測定データを用いて、中部山岳地域におけるバックグラウンドオゾン濃度の季節変化等の特徴、バックグラウンドオゾン濃度と周辺地域のオキシダント濃度の関係、成層圏オゾンの沈降がバックグラウンドオゾン濃度に及ぼす影響、黄砂現象時のバックグラウンドオゾン濃度の増加、対流圏下層での広域的な汚染物質の輸送によるバックグラウンドオゾン濃度の増加等について解析した。

2 調査方法

2.1 測定期間及び測定地点

解析地域の概要と測定地点を図1に示す。1983年6月～1985年7月の約2年間にわたり中部山

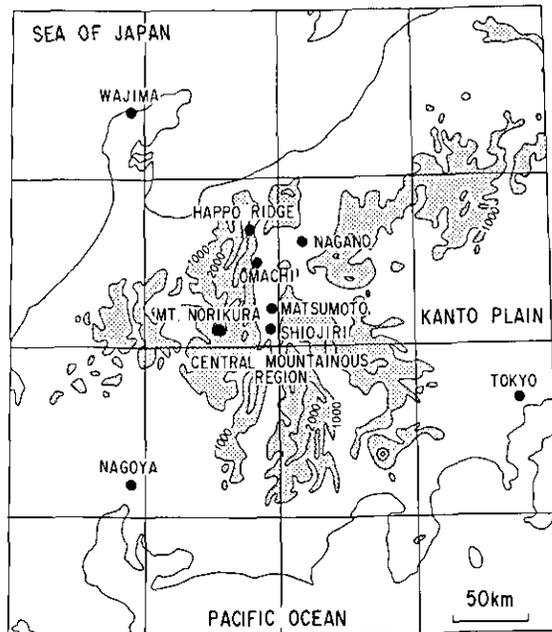


図 1 解析地域及び測定地点

Fig. 1 Geographical features of the area analyzed and observation sites (Area above 1000 m MSL is stippled)

岳地域の乗鞍岳の摩利支天岳山頂(東京天文台乗鞍コロナ観測所, 標高 2,880 m)においてオゾン濃度及び気圧の連続測定を行った。また, 1985 年 4 月から唐松岳八方尾根中腹(八方池山荘, 標高 1,840 m)においてオゾン濃度, 浮遊粉じん濃度, 気温, 湿度, 気圧の連続測定を開始した。

2.2 測定方法及びデータ解析

オゾン濃度は紫外線吸収法オゾン測定器(Dasibi Model 1003-AH), 浮遊粉じん濃度はデジタル粉じん計(柴田化学器械工業(株)AP-632 形), 気温, 湿度は湿度温度プローブ(VAISALA HMP111Y), 気圧は半導体気圧計(日商岩井エアロスペース)により測定した。これらの測定データは, デジタルレコーダ(東洋電子工業(株)Model D2260)を用いて, 24 秒ごとの瞬時値から 10 分間平均値を求め, カセットテープに記録した。

測定に用いたオゾン計は, ゼロガス発生装置(紀本電子工業(株)Model RG-300), 標準ガス発生装置(紀本電子(株)Model DS-300)及び一酸化窒素, 窒素酸化物計(Monitor Labs Model 8840)を用いて気相滴定法により校正し, 校正係数を求めた。この校正係数(1.00~1.12)をオゾン計の指示値に乗じて器差を補正し, また, 次式¹⁴⁾により環境気圧の影響を補正して解析に用いた。

$$\text{気圧補正したオゾン濃度} = C \times 1013 / P$$

ここに, C : 紫外線吸収法オゾン測定器によるオゾン濃度の測定値 (ppb)

P : 測定地点の海拔高度における標準気圧 (mb)

なお, 1 時間ごとにオゾン濃度の 10 分間平均値の標準偏差を求め, その値が 10 ppb を超えた場合には局所的な汚染源の影響などを受けたものとして, その時間のデータは欠測とした。

中部山岳地域の盆地底の環境大気常時監視局のなかから, 乗鞍岳及び八方尾根に最も近い測定局として, それぞれ, 塩尻及び大町を選定し, また, 都市域にありオキシダント濃度の高い測定局として長野を選定し, 乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度と盆地底のオキシダント濃度の比較を行った。また, 輪島測候所の高層気象観測データを用いて, 乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度の変動と高層気象の関係について解析した。乗鞍岳及び八方尾根における高濃度オゾン発生日について, 環境大気常時監視局, 気象官署, アメダス等の観測データを用いて, オキシダント, 浮遊粉じんの濃度分布図, 地上風系図等を作成し, オキシダント濃度の広域的な分布, 気象条件の特徴等について解析した。また高層天気図を用いて黄砂現象時におけるバックグラウンドオゾン濃度の増加の機構について検討した。

なお, 長野市での並行測定によるとオキシダントの大部分はオゾンと考えられる¹⁵⁾ので, 以下の文中では両者を同等に扱った。

3 結果と考察

3.1 中部山岳地域におけるバックグラウンドオゾン濃度の季節変動及び日変化

乗鞍岳及び盆地底の塩尻、長野におけるオゾン又はオキシダント濃度(1時間値, 以下同様)の夏季(7~9月)と冬季(1~3月)の典型的な経時変化の例を図2に示す。乗鞍岳におけるオゾン濃度の経時変化のパターンは、春から夏季と秋から冬季で著しく異った。春から夏季にはオゾン濃度は数日のスケールで大きく変動した。一方、秋から冬季にはオゾン濃度ほぼ一定で、濃度の変動幅、変動周期はともに小さかった。同様の傾向は八方尾根についてもみられた。

乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度及び輪島上空(高度約2.0 km)の相対湿度の経月変化を図3に示す。乗鞍岳のオゾン濃度の月平均値は、5月に最大、7~9月に最小となる傾向を示し、日本の他の地点におけるバックグラウンドオゾン濃度の経月変化と良く一致した。一方、月最高値は月平均値と多少異った経月変化を示し、春季のほかに8月にもピークがみられ、また、1月頃に最小となった。図3から分かるように乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度は、輪島上空の湿度とほぼ逆の経月変化を示し、オゾン濃度の増加時に上空の湿度が減少する傾向がみられた。このような湿度の減少は、高気圧圏内での上空の空気の沈降を示唆していると考えられる。

図4, 5に乗鞍岳, 八方尾根, 塩尻, 大町及び長野におけるオゾン又はオキシダント濃度の月平均日変化を示す。塩尻, 大町及び長野のオキシダント濃度が昼に最大となる典型的な汚染地域の日変化を示したのと対照的に、乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度は春から秋季(4~12月)には日中に多少減少し、夜間に小さいピークがみられる日変化を示した。また、冬季にはほとん

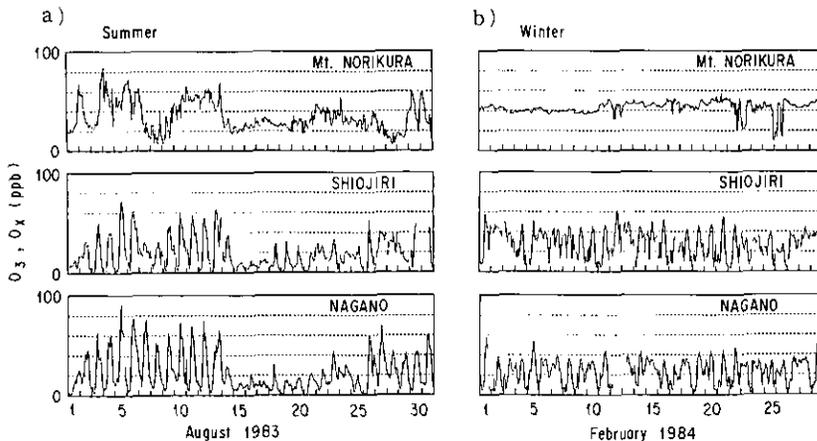


図 2 乗鞍岳, 塩尻及び長野におけるオゾン又はオキシダント濃度の経時変化の夏季と冬季の比較

a) 1983年8月 b) 1984年2月

Fig. 2 Diurnal variation of ozone/oxidants concentration at Mt. Norikura, Shiojiri and Nagano in summer and winter

a) August, 1983, b) February, 1984.

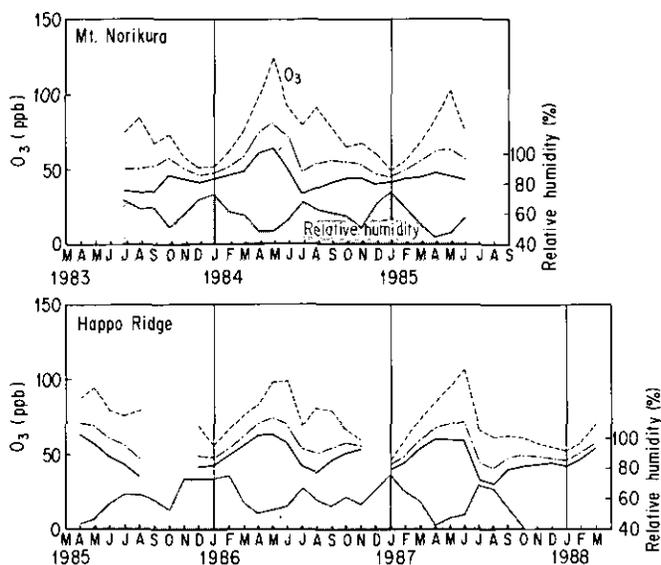


図 3 乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度及び輪島上空（高度約 2.0 km）の相対湿度の経月変化
 — オゾン濃度（1時間値）の月平均値
 --- オゾン濃度の月最高値
 - · - オゾン濃度の日最高値の月平均
 — 相対湿度（9時と21時）の月平均値

Fig. 3 Monthly variations of ozone concentrations at Mt. Norikura and Happo Ridge, and relative humidity at an altitude of 2.0km over Wajima
 — Average of all 1 hour ozone values for the month.
 --- Maximum 1 hour ozone for the month.
 - · - Average of the daily 1 hour ozone maxima for the month.
 — Average of the daily values of humidity at 0900 and 2100 JST.

ど日変化がみられず、汚染地域とは著しく異った経時変化を示した。オゾン濃度が山風時に増加し、谷風時に減少することから、春から秋季に乗鞍岳及び八方尾根のオゾン濃度が日中に減少する理由は、暖候期には混合層高度が高くなり、日中に谷風によって盆地底から上層へ汚染された空気が輸送され、一酸化窒素等との反応によりオゾンが破壊されるためと考えられる。また、夜間にオゾン濃度が極大となる理由としては、山風の発生に伴い、その補償流により山頂付近に上空の空気が下降することが考えられる。

3.2 バックグラウンドオゾン濃度と周辺地域のオキシダント濃度の関係

乗鞍岳におけるオゾン濃度と塩尻及び長野におけるオキシダント濃度の日最高値を比較する

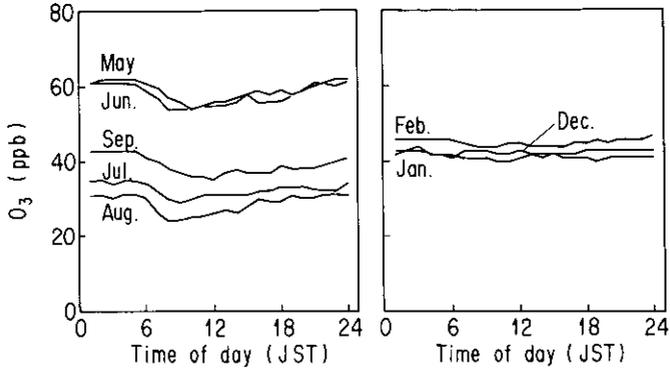


図 4 八方尾根におけるオゾン濃度の月平均日変化 (1987年5月～1988年2月)

Fig. 4 Diurnal variation of ozone concentration averaged through a month at Happo Ridge from May, 1987 to February, 1988

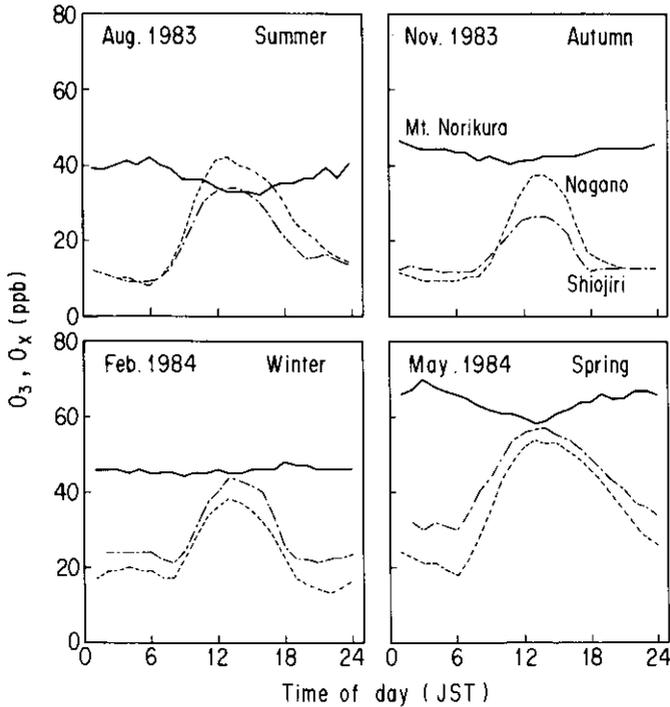


図 5 乗鞍岳、塩尻及び長野におけるオゾン又はオキシダント濃度の月平均日変化 (1983年7月～1984年5月)

Fig. 5 Diurnal variation of ozone/oxidants concentration averaged throughout a month at Mt. Norikura, Shiojiri and Nagano from August, 1983 to May, 1984

と、数日以上にわたる長期的な濃度変動については、かなりの対応関係がみられた。しかし、個々の日についてみると、乗鞍岳と塩尻あるいは長野における高濃度出現状況は必ずしも一致していない。八方尾根のオゾン濃度と大町及び長野のオキシダント濃度の日最高値についても同様の傾向がみられた。

図5から分かるように塩尻のオキシダント濃度の日最高値は、秋季には乗鞍岳のオゾン濃度よりも大幅に低い傾向を示したが、その他の季節には乗鞍岳と同程度ないし多少低めであった。これに対し、長野のオキシダント濃度の日最高値は、光化学反応の盛んな夏季には乗鞍岳のオゾン濃度よりも高く、その他の季節には乗鞍岳と同程度ないし多少低めの傾向を示した。同様の傾向は八方尾根についてもみられ、春から夏季には、梅雨期を除くと、八方尾根におけるオゾン濃度と盆地底（大町、長野）のオキシダント濃度の日最高値の間に直線的な比例関係がみられた（図6）。しかし、大町のオキシダント日最高値はほとんど常に八方尾根のオゾン濃度より低く、特に梅雨期にはこの傾向が顕著であった。一方、長野のオキシダント日最高値は梅雨期後には八方尾根のオゾン濃度よりも高い値となった（図7）。夏季に長野のオキシダント濃度の日最高値が乗鞍岳及び八方尾根のオゾン濃度よりも高くなる理由としては、光化学反応による盆地内でのオキシダントの生成が考えられる。梅雨期に盆地底のオキシダント日最高値がバックグラウンド濃度に比べて顕著に低くなる理由としては日射の減少に伴う光化学反応の低下、及び大気が大気が比較的安定になり、地表付近で一酸化窒素等との反応で消滅したオキシダントが上空から補給されに

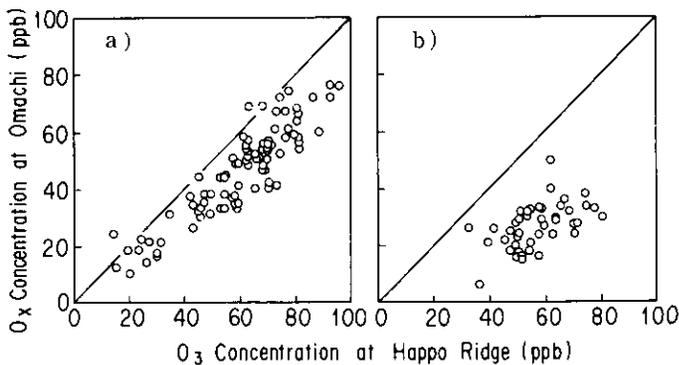


図 6 八方尾根におけるオゾン濃度（日最高値）と大町のオキシダント濃度（日最高値）の関係（1985年4～8月）

a) 4月17日～6月9日, 7月26日～8月31日,
b) 6月10日～7月25日（梅雨期）

Fig. 6 Relation between the daily 1 hour ozone maxima at Happo Ridge and the daily 1 hour oxidants maximum at Omachi on 1985

a) 17 April～9 June and 26 July～31 August,
b) 10 June～25 July, 1985 (Baiu season).

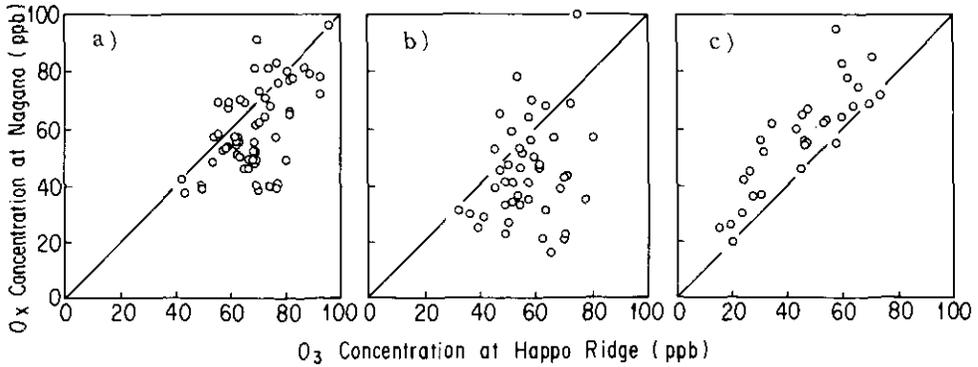


図 7 八方尾根におけるオゾン濃度（日最高値）と長野のオキシダント濃度（日最高値）の関係（1985年4～8月）

a) 4月17日～6月9日, b) 6月10日～7月25日(梅雨期), c) 7月26日～8月31日

Fig. 7 Relation between the daily 1 hour ozone maxima at Happo Ridge and at Nagano on 1985

a) 17 April~9 June, b) 10 June~25 July (Baiu season), c) 26 July~31 August

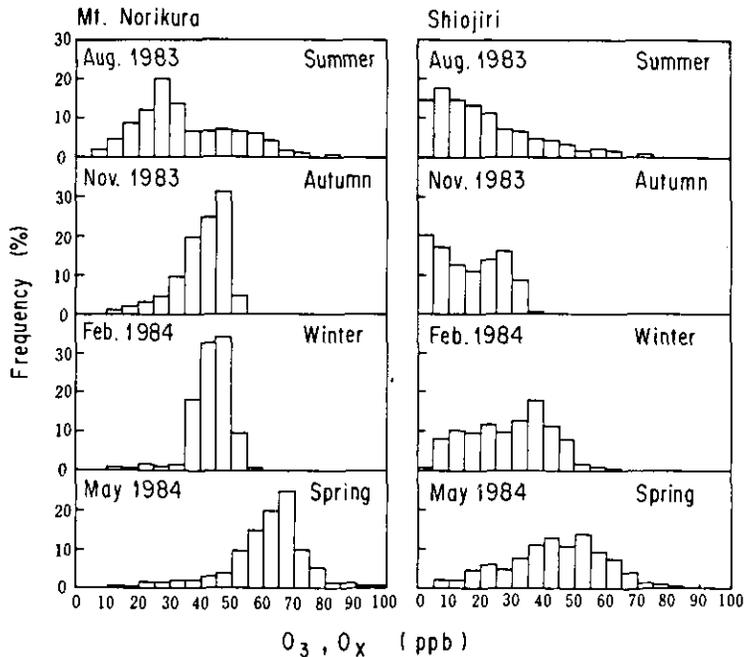


図 8 乗鞍岳及び塩尻におけるオゾン又はオキシダント濃度の出現頻度分布（1983年7月～1984年5月）

Fig. 8 Histogram of the 1 hour ozone/oxidants concentrations at Mt. Norikura and Shiojiri from July, 1983 to May, 1984

くくなることの2つが考えられる。これらのことと3.1で述べたように塩尻及び大町のオキシダント濃度の日最高値が乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度とおおむね対応した経日変化を示していることから、春から夏季の大町及び塩尻のオキシダント濃度はバックグラウンドオゾンの寄与を大きく受けていると考えられる。これに対し、大町及び塩尻に比べ汚染物質の排出量が多く、また、関東地方からの汚染物質の輸送^{2,3)}の影響をより多く受ける長野の場合には人為起源のオキシダントの占める割合もかなり大きいと推測される。

図8に乗鞍岳と塩尻におけるオゾン濃度の出現頻度分布を示す。乗鞍岳におけるオゾン濃度は、図2に示したように、冬季にはほぼ一定で、一方、夏季には数日のスケールで大きく変動する。

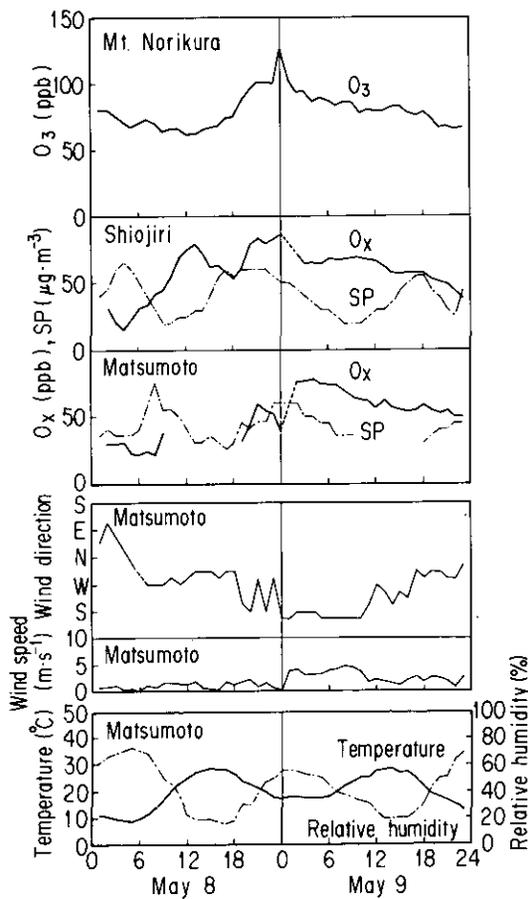


図 9 乗鞍岳、塩尻及び松本におけるオゾン、オキシダント、浮遊粉じん濃度及び気象要素の経時変化 (1984年5月8、9日)

Fig. 9 Diurnal variations of the concentrations of ozone/oxidants, suspended particles and meteorological elements at Mt. Norikura, Shiojiri and Matsumoto during 8~9 April, 1984

このためオゾン濃度の出現頻度分布は季節によって著しく異なる。夏季にはオゾン濃度の変動幅が大きく、15~35 ppb に鋭いピークを有し、35~60 ppb までなだらかにすそを引いた特徴的な山型の濃度分布を示したのに対し、冬季には変動幅が小さく、35~50 ppb にピークを有する1つ山型の濃度分布を示した。

これに対し、塩尻では春から夏季には1つ山型の、秋から冬季には2つ山型の濃度分布を示し、乗鞍岳における濃度分布と著しく異った。塩尻における秋から冬季の2つ山型の濃度分布において、低濃度のピークは夜間のオキシダント濃度に、高濃度のピークは日中のオキシダント濃度に対応している。しかし、乗鞍岳の夏季の特徴的な濃度分布については、それぞれのピークがどのような気象条件あるいは発生源に対応したものであるか現在のところ明らかでなく、今後の検討が必要である。

3.3 バックグラウンドオゾンの高濃度発生原因

3.3.1 大規模発生源地域からの汚染物質の長距離輸送

乗鞍岳で100 ppb以上(最高124 ppb)のオゾン濃度が出現した1984年5月8、9日には、乗鞍岳から30~40 km離れた盆地底の塩尻、松本においても、ほぼ同時刻に90 ppb程度のオキシダント濃度が出現し、また、浮遊粉じん(SP)濃度の上昇がみられた(図9)。乗鞍岳、塩尻、松本に

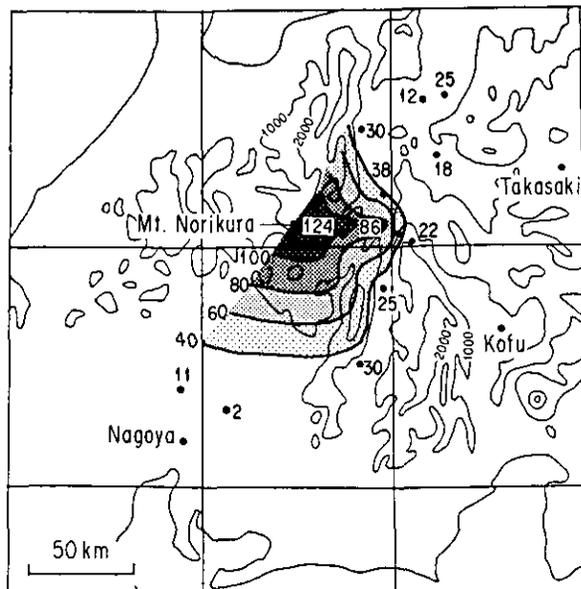


図 10 オキシダント(又はオゾン)濃度の水平分布(1984年5月8日24時)

Fig.10 Distribution of oxidants (or ozone) concentrations at 2400 JST on 8 April, 1984

おけるオゾン又はオキシダント濃度（以下、オゾン濃度と略す）の上昇は、松本での風向がそれまでの西から南に変化した8日の18時頃から始まった。また、オゾン濃度上昇時には風速の増加がみられ、通常に比べ気温は高め、相対湿度は低めであった。オゾンの高濃度域は長野県中西部に局在し、他地域との間に大きな濃度差がみられた（図10）。図11に示すように、このオゾンの高濃度域は伊勢湾、遠州灘方面からの南～西風の領域にほぼ対応していた。この日の地上風系及び中部地方におけるオキシダント、浮遊粉じんの高濃度出現状況からみて、1984年5月8、9日に乗鞍岳で観測された高濃度オゾンは、対流圏下層における大気汚染物質の広域的な輸送によって生じた可能性が大きいと考えられる。

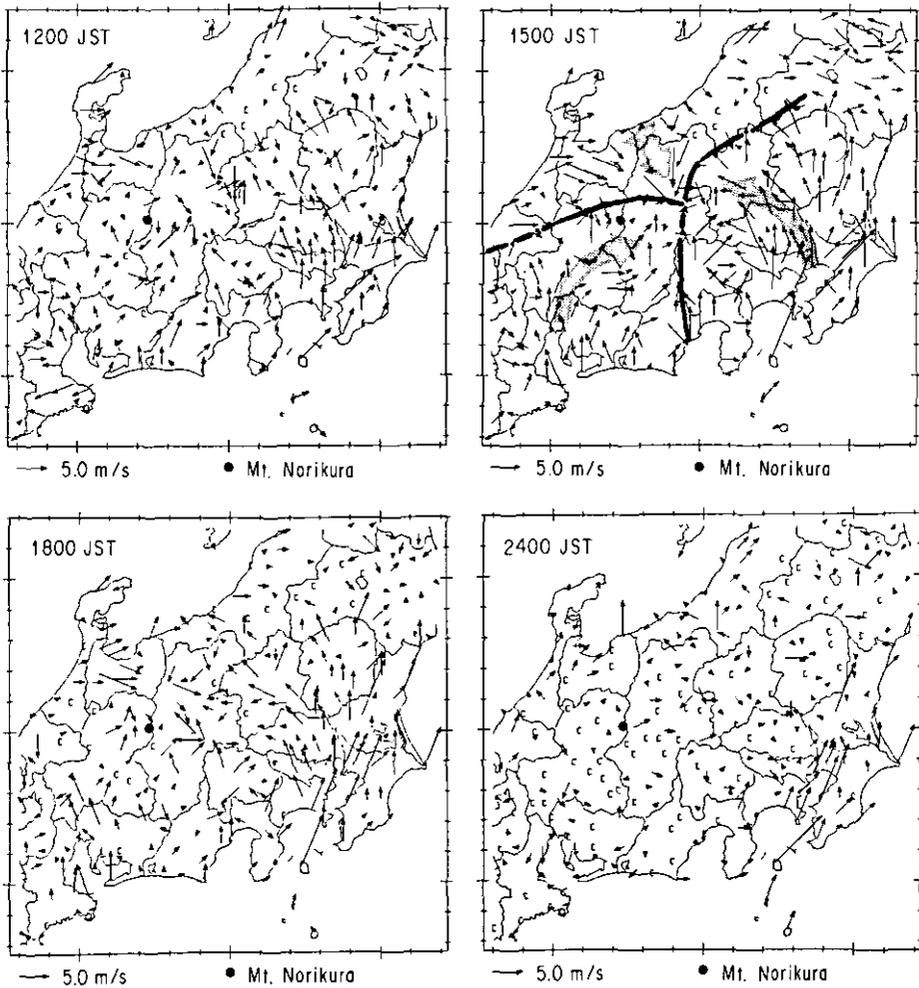


図 11 本州中央部の地上風系（1984年5月8日）
Fig. 11 Surface wind fields on 8 May, 1984

3.3.2 黄砂現象時におけるバックグラウンドオゾン濃度の増加

春季の八方尾根におけるオゾン濃度の増加時には、浮遊粉じん濃度が増加し、湿度が減少する傾向がみられた。図 12 に示すように、1985 年 4 月末～5 月 5 日の黄砂現象時には、このようなオゾン及び浮遊粉じん濃度の増加と湿度の減少がみられ、八方尾根におけるオゾン濃度は 92 ppb に

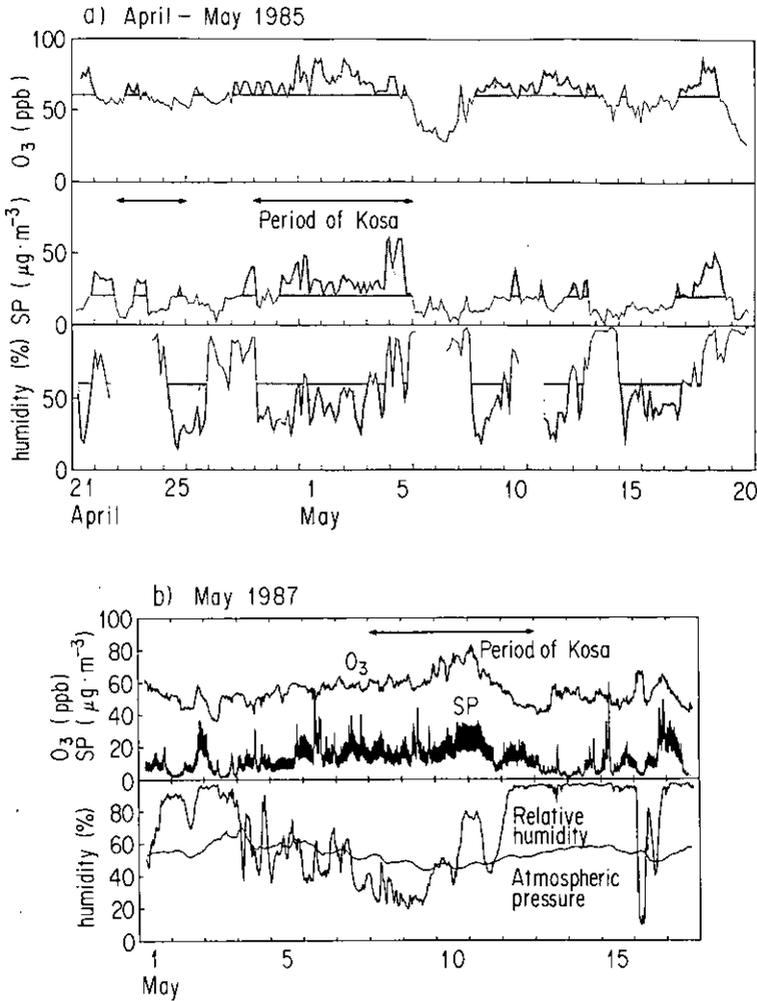


図 12 黄砂現象時における八方尾根でのオゾン、浮遊粉じん濃度及び相対湿度の経時変化

a) 1985 年 4, 5 月, b) 1987 年 5 月

Fig. 12 Diurnal variations of the concentrations of ozone and suspended particles tians and relative humidity at Hoppo Ridge in the periods of Kosa (Asian dust)

a) 21 April~20 May, 1985, b) 1~17 May, 1987.

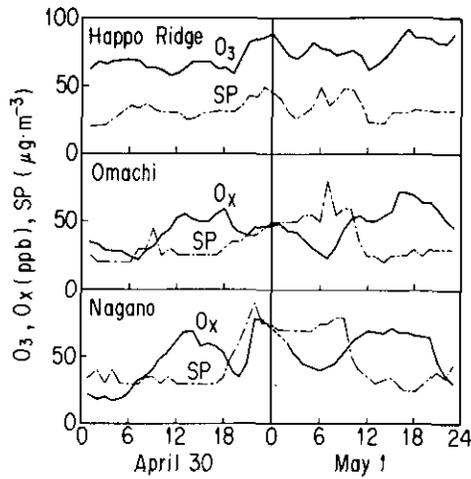


図 13 八方尾根、大町及び長野におけるオゾン又はオキシダント及び浮遊粉じん濃度の経時変化 (1985年4月30日~5月1日)
 Fig. 13 Diurnal variations of the concentrations of ozone/oxidants and suspended particles at Happo Ridge, Omachi and Nagano during 30 April~1 May, 1985

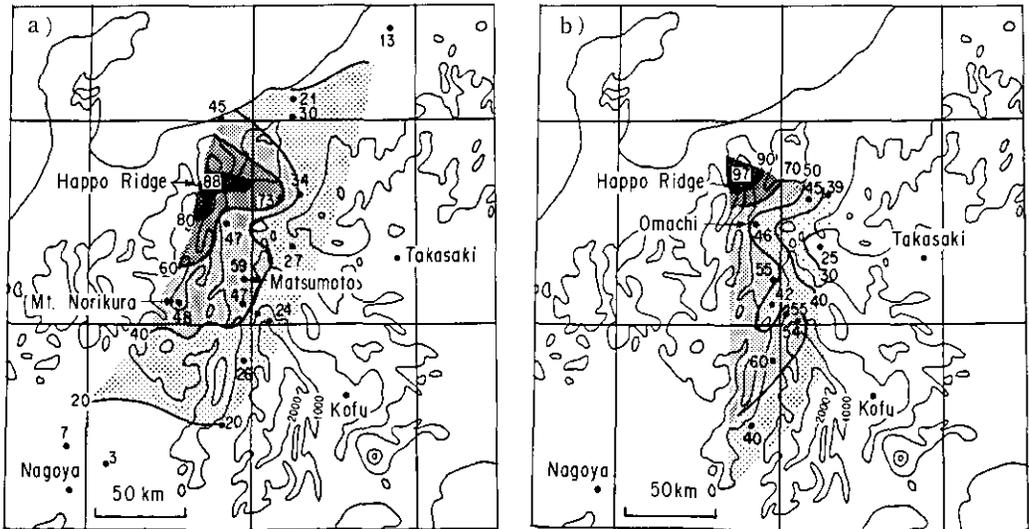


図 14 オキシダント (又はオゾン) 濃度の水平分布 (24時)
 a) 1985年4月30日, b) 1987年5月10日
 Fig. 14 Distribution of oxidants (or ozone) concentrations at 2400 JST
 a) 30 April, 1985, b) 10 May, 1987.

達した。また、八方尾根から 20~40 km 離れた盆地底の大町及び長野でもオキシダント及び浮遊粉じん濃度の増加がみられた (図 13)。同様に、黄砂現象が発生したと推定される 1987 年 5 月 10~11 日にも八方尾根においてオゾン及び浮遊粉じん濃度の増加と湿度の減少がみられ、オゾン濃度は 100 ppb に達した。これらの日には中部山岳地域の北西部にオキシダントの高濃度域が局在し、他地域との間に大きな濃度差がみられた (図 14)。このようなオゾン、オキシダント濃度の水平分布及び本州中央部の地上風系 (図 15) からみて、このオゾン、浮遊粉じん濃度の増加は日本海側からの大気流入時に生じたものと考えられる。1985 年 4 月 29 日~5 月 5 日には、表 1 に示すように、東海地方以西の各地の気象官署で黄砂が観測され、長野でも 4 月 30 日 10 時~5 月 1 日 11 時に黄砂が観測された。また、1987 年 5 月 7~9 日には中国大陸の黄河流域等で黄砂、砂じん嵐等が観測され (図 16)、5 月 8, 9, 12 日には国立公害研究所のレーザーレーダにより筑波上空でエアロゾルの高濃度層が検出された。この期間の中国大陸における黄砂等の発生状況、図 17 の上層風 (700 mb) 及び Kai ら¹⁶⁾ による黄砂の輸送のシミュレーション結果からみて、上述の筑波上空で検出された高濃度エアロゾル層は中国大陸からの黄砂の飛来によるものと推定される。これらのことから、1985 年 4 月末~5 月 5 日及び 1987 年 5 月 10, 11 日にみられた八方尾根におけるオゾン及び浮遊粉じん濃度の増加と相対湿度の低下は黄砂現象を伴った中国大陸からの乾燥した大気の流入によって生じたと推定される。また、顕著な黄砂現象が発生し、ひまわり画像で黄砂現象が確認された 1988 年 4 月 20, 21 日にも八方尾根におけるオゾン濃度は 80 ppb を超え、浮遊粉じん濃度も $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を超えた。このように 4, 5 月の黄砂現象時には浮遊粉じん濃度の増加

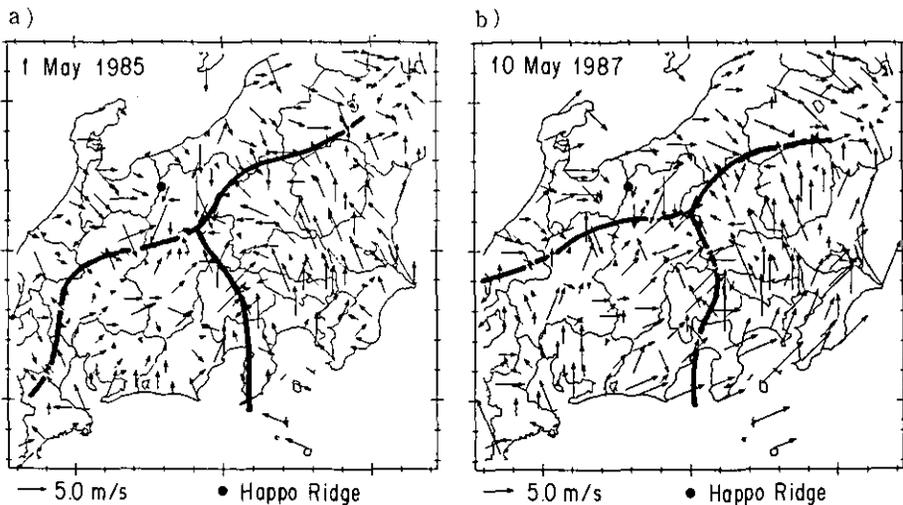


図 15 本州中央部の地上風系 (15 時)

a) 1985 年 5 月 1 日, b) 1987 年 5 月 10 日

Fig. 15 Surface wind fields at 1500 JST

a) 1 April, 1985, b) 10 May, 1987.

表 1 気象官署における黄砂現象の観測状況 (1985年4月23日～5月5日)

Table 1 Observation data of the Kosa phenomenon at meteorological observatories during 23 April~5 May, 1985

	4月							5月					
	23	24	25	26	27	28	29	30	1	2	3	4	5
福岡	○							○	○	○	○		
松山	○	○											
広島								○	○		○	○	○
松江	○							○	○				
鳥取	○	○						○	○				
徳島	○	○											
舞鶴	○									○			
福井	○	○											
名古屋	○	○						○	○				
岐阜				○									○
富山	○												
甲府				○									
静岡	○												
長野									○	○			

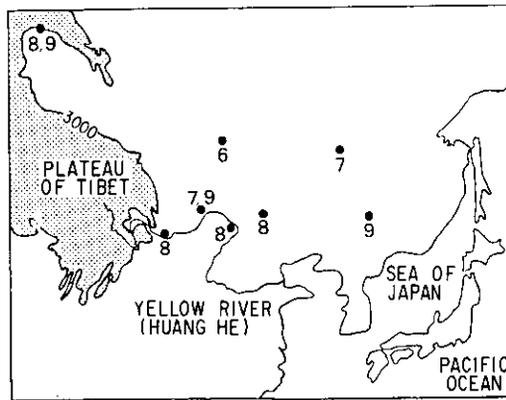


図 16 1987年5月上旬の中國大陸における黄砂, 砂じん嵐, 風じんの発生状況
数字は発生日を示す。

Fig.16 Geographical distribution of the dates of the occurrence of the duststorms, sandstorms and Kosa during 6~9 May 1987
Numbers denote the dates.

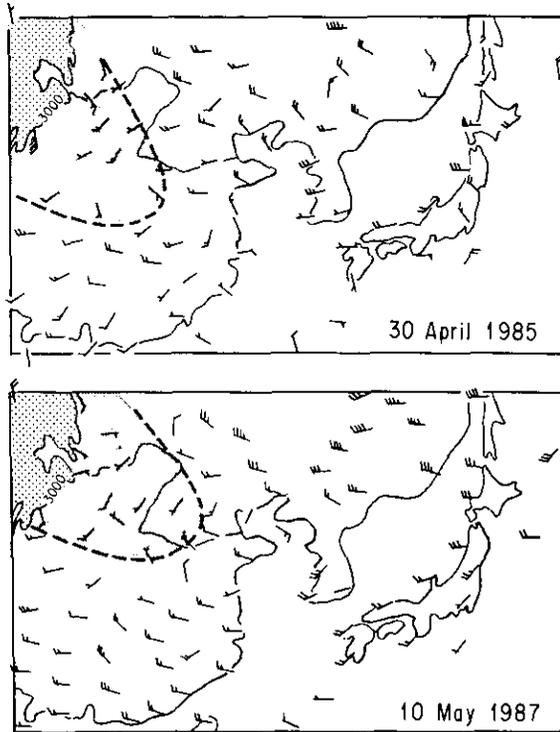


図 17 黄砂現象時の上層風 (700 mb, 21 時)

風速は、旗矢羽が 25 m/s, 長矢羽が 5 m/s, 短矢羽が 2.5 m/s を表わす。

Fig. 17 Upper wind maps at 700 mb at 2100 JST in the periods of Kosa Winds with one pennant, one full barb and one half barb are equal to 25, 5 and 2.5m/s, respectively

に加えてバックグラウンドオゾン濃度の増加と湿度の減少がみられることが多い。

従来、春季におけるバックグラウンドオゾン濃度の増加と黄砂現象は別々に研究され、その発生機構として、前者は寒冷前線後面での成層圏からのオゾンの降下⁷⁾、後者は寒冷前線の通過による砂じんの巻き上げが考えられている。しかし、上述したように、黄砂現象時にバックグラウンドオゾン濃度の増加と湿度の減少がみられる場合があり、この時の上層風(500, 700 mb)がチベット高原上空を横断し、黄河上、中流域を通過する西風であったことから、これらの現象がほぼ同時に発生する機構として、チベット高原の風下側に発生したウェークによる砂じんの巻き上げ及び上層オゾンの方へへの輸送が考えられる。すなわち、冬季には北寄りであった上層(700 mb)の気流が春季にはしだいに西寄りとなり、チベット高原を西から東へ横断したのち、夏季には太平洋からアジア大陸へ向う気流となるため、春季における上層風のチベット高原横断時に、山岳の地形的効果によって生じたウェークが、その風下側の砂漠又は黄土地域の砂じんを巻き上げ、

また上空の空気と下層の空気の混合を促し、大気下層の浮遊粉じん及びオゾン濃度の増加をもたらすのではないかと考えられる。

なお、4、5月の黄砂現象時にはバックグラウンドオゾン濃度の増加がみられたのに対し、1～3月の黄砂現象時（例えば、1987年2月8、9日、23、24日、3月5、6日）にはバックグラウンドオゾン濃度の明りょうな増加がみられなかった。その理由として、大気の安定状態の違い等が考えられるが、今後の検討が必要である。

4 まとめ

中部山岳地域の乗鞍岳、及び八方尾根においてオゾン濃度等の連続測定を行い、バックグラウンドオゾン濃度の季節変動、気象条件との関係等について解析した。得られた結果は次のとおりである。

(1) 乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度の月平均値は5月に最大、7～9月に最小となり、輪島上空（高度約2.0 km）の相対湿度とほぼ逆の経月変化を示した。

(2) 乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度の経時変化のパターンは春から夏季と秋から冬季で著しく異なり、春から夏季には数日のスケールで大きく変動し、秋から冬季にはほぼ一定で、濃度の変動幅、変動周期とも小さかった。

(3) 乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度は、春から秋季には汚染地域と逆に日中に多少減少する日変化を示したが、冬季にはほとんど日変化がみられず、盆地底の塩尻、大町あるいは長野における日変化と著しく異った。

(4) 乗鞍岳におけるオゾン濃度の出現頻度分布は季節によって著しく異り、夏季には2つ山型の、その他の季節には1つ山型の分布を示した。

(5) 乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度上昇時には、その周辺の盆地底の塩尻、大町でもオキシダント濃度の上昇がみられた。しかし、大町のオキシダント日最高値はほとんど常に八方尾根におけるオゾン濃度より低く、一方、長野のオキシダント日最高値は、梅雨期後には八方尾根のオゾン濃度よりも高い値となった。春から夏季の塩尻及び大町のオキシダント濃度がバックグラウンドオゾンの寄与を大きく受けているのにたいし、塩尻、大町に比べ汚染物質の排出量が多く、また、関東地方からの汚染物質の輸送の影響をより多く受ける長野の場合には人為起源のオキシダントの占める割合もかなり大きいと推測された。

(6) 八方尾根におけるオゾン濃度の増加時には、浮遊粉じん濃度が増加し、湿度が減少する傾向がみられ、特に春季の黄砂現象時にはこの傾向が顕著であった。

謝 辞

乗鞍岳及び八方尾根におけるオゾン濃度等の測定に当たり、多大なご協力を頂いた東京大学（現国立）東京天文台乗鞍コロナ観測所 日江井榮二郎所長、森下博三講師並びに所員の皆様、（財）白

馬村振興公社並びに振興公社八方池山荘の皆様、白馬観光開発株式会社並びに八方尾根開発株式会社の皆様に深く感謝いたします。また、データ解析に当たり、環境大気常時監視局における大気汚染、気象の測定データを提供していただいた、新潟県、富山県、岐阜県、愛知県の関係各位、並びにオゾン計の校正、電子計算機によるアメダスデータからの地上風系図の作成等でご協力いただいた国立公害研究所 大気環境部 若松伸司主任研究員、鶴野伊津志研究員に深く感謝致します。

引用文献

- 1) 栗田秀實・佐々木一敏・内田英夫・薩摩林光(1985)：長野盆地および上田盆地における高濃度オキシダント。長野県衛生公害研究所研究報告，第8巻，25-30.
- 2) Kurita, H., K. Sasaki, H. Muroga, H. Ueda and S. Wakamatsu (1985)：Long-range transport of air pollution under light gradient wind conditions. *J. Climate Appl. Meteorol.*, **24**, 425-434
- 3) 栗田秀實・植田洋匡(1986)：沿岸地域から内陸の山岳地域への大気汚染物質の輸送および変質過程。大気汚染学会誌，**21**，428-439.
- 4) 村尾直人・大喜多敏一・太田幸雄(1982)：成層圏オゾンの地表オキシダント濃度に及ぼす影響に関する一考察。天気，**29**，537-545.
- 5) 早狩 進(1983)：北国におけるオキシダント濃度の特性。青森県公害センター所報，第6号，1-6.
- 6) 梅原 茂・吉田 毅・早狩 進(1985)：北国におけるオキシダント濃度の特性(2)―八甲田，田茂范岳山頂でのオゾンの調査結果―。青森県公害センター所報，第7号，21-26.
- 7) Reed, R. J. (1955)：A study of characteristic type of upper-level frontogenesis. *J. Meteorol.*, **12**, 226-237.
- 8) 溝口次夫(1986)：グローバルスケールにおける対流圏オゾンの動態。国立公害研究所研究報告，第102号，79-92.
- 9) 藤田慎一・中山稔夫・矢田部照夫・千秋鋭夫(1984)：地上オキシダント濃度に及ぼすバックグラウンドオゾンの影響。大気汚染学会誌，**19**，183-193.
- 10) 藤田慎一(1986)：地上オキシダント濃度に及ぼすバックグラウンドオゾンの影響(2)―関東内陸地域におけるバックグラウンドオゾンの濃度変動特性―。大気汚染学会誌，**21**，486-495.
- 11) 淵 義明・山口道雄・増田 隆(1980)：東支那海海上におけるオゾン調査。長崎県衛生公害研究所報，第21号，19-26.
- 12) 立石ヒロ子・西河昌昭(1987)：長崎県におけるバックグラウンドオゾンとその地表オキシダントへの影響。大気汚染学会誌，**22**，323-333.
- 13) 栗田秀實・内田英夫・光本茂記・植田洋匡・溝口次夫(1986)：乗鞍岳山頂におけるバックグラウンドオゾン濃度。長野県衛生公害研究所研究報告，第9巻，25-28.
- 14) 栗田秀實・若松伸司・小川 靖・五井邦宏・奥田典夫(1982)：気圧の変化がO₃，NO，NO_x測定器に及ぼす影響。大気汚染学会誌，**17**，243-251.
- 15) 佐々木一敏・栗田秀實・内田英夫(1983)：山腹を利用した光化学オキシダントの高度分布調査。長野県衛生公害研究所研究報告，第6巻，13-16.
- 16) Kai, K., Y. Okada, O. Uchino, I. Tabata, H. Nakamura, T. Takasugi and Y. Nikaidou (1988)：Lidar observation and numerical simulation of a Kosa (Asian dust) over Tsukuba, Japan during the Spring of 1986. *J. Meteorol. Soc. Japan.*, **66**, 457-472.

II-4 十種ヶ峰におけるバックグラウンドオゾンの挙動 Behavior of Background Ozone at Mt. Tokusagamine

吉次 清¹・古谷長蔵²・溝口次夫³・光本茂記⁴

Kiyoshi YOSHITSUGU¹, Chouzou FURUTANI², Tsuguo MIZOGUCHI³
and Shigeki MITSUMOTO⁴

要 旨

山口県と島根県の県境に位置する十種ヶ峰において、昭和59年よりオゾンの連続モニタリングを実施し、バックグラウンドオゾンの挙動について検討した。

(1) 測定地点の高度は530 mと、他の山間部におけるバックグラウンドオゾンの調査地点のうちでは比較的低いものの、オゾン濃度は他の調査結果と同様に、4～6月の春季に高く(月平均値約50 ppb)、7、8月の夏季に最低濃度(約20 ppb)を示した。またオゾン濃度の日変化は、都市部オキシダントの変化に比べて非常に小さく、夜間も比較的高い濃度を示した。

(2) 6、7月にかけてオゾン濃度は急激に低下した。また、7、8月のオゾン濃度の度数分布が高濃度側にスソを引いているのに対し、6月の度数分布が低濃度側にスソを引き、しかも、梅雨入りを境としてオゾン濃度の高い時期と低い時期の2つの分布が重なった2山の分布を示したことは、オゾン濃度の高い大陸性気団からオゾン濃度の低い海洋性気団への交代によるものと推察された。

(3) オゾン濃度と相対湿度は強い負の相関関係を示し、特に夜間には、湿度の低下とともにオゾン濃度が上昇したり、あるいはオゾン濃度が夜間も比較的高濃度を示したときには、日中の低い湿度レベルがそのまま継続されている例がしばしばみられた。このときの気象状況から推察すると、移動性高気圧による下降気流の霏雨気の中で、夜間は陸風及び山風の補償風が重なって、上空から湿度が低くオゾン濃度の高い気塊が沈降してきたことによるものと考えられた。

-
1. 昭和61、62年度 国立公害研究所 客員研究員(山口県衛生公害研究センター 〒753 山口市大字朝田字蛭田)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies, Present Address: Yamaguchi Prefectural Research of Health, Hiruden, Asada, Yamaguchi 753 Japan.
 2. 昭和60年度 国立公害研究所 客員研究員(山口県環境保健部 〒753 山口市滝町1番1号)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Environmental Health Division of Yamaguchi Prefectural Government, Yamaguchi 753 Japan.
 3. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.
 4. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

(4) 1986年5月、6月の福岡(十種ヶ峰の南西約160km)における比湿の垂直分布の経日変化をみると、十種ヶ峰でオゾンが高濃度を示したときにはいずれも上空の乾燥した大気が下降している状況が顕著にみられ、また、福岡上空の高度約1,000mにおける比湿と十種ヶ峰におけるオゾン濃度の変化は極めてよく対応していた。

以上のことから、十種ヶ峰におけるオゾン濃度は成層圏に由来するオゾンの寄与が大きく、また、高層気象及び局地的な気象状況の変化が、長時間及び短時間スケールのオゾンの挙動にも大きく影響を及ぼしていることが推察された。

Abstract

Using the data of the ozone concentration continuously obtained since 1984 at Mt. Tokusagamine, located at the border between Yamaguchi and Shimane Prefectures, the behaviour of the background ozone was studied.

(1) Although the altitude of the monitoring station in 530m, lower than the other stations, the ozone concentration there was, as at other stations, at the maximum in the spring time from April to June (monthly mean being about 50 ppb) and at the minimum in July and August (about 20 ppb). The range of the diurnal variation is much smaller than that in the urban regions, showing comparatively high concentration in the night time.

(2) The ozone concentration rapidly decreased from June to July. Its histogram shows that in July and August a larger portion is found on the higher side of the peak, while the larger portion is on the lower side in June. In addition, the two-peak profile of the histogram for June implies the alternation of the air mass from the continental air mass with higher ozone to the marine air mass with lower concentration.

(3) The ozone concentration and the relative humidity showed a strong negative correlation. Especially at nighttime, there are many cases in which the ozone concentration increases with the decrease of the humidity, or in which the low humidity in the daytime continued when the ozone concentration was relatively high in the nighttime. Judging from the weather condition in such cases, it is estimated that the compensating flows of the mountain wind and the land breeze merged in the environment of the descending flow in the drifting high atmospheric pressure brought down the dry air mass containing rich ozone in the upper level.

(4) The daily change of the vertical profile of the specific humidity at Fukuoka (160km southwest of Mt. Tokusagamine) in May to June 1986 shows evident downdraft of the dry air mass in the upper layer when the ozone concentration was high at Mt. Tokusagamine. It also shows a good correspondence between the specific humidity at 1000m above Fukuoka and the ozone concentration at Mt. Tokusagamine.

It is concluded from above results that the ozone concentration at Mt. Tokusagamine is mainly controlled by the stratospheric ozone. It is estimated that the meteorological situation in the upper layer and the change of the local weather condition influence the behaviour of both long-term and shortterm ozone concentration.

1 はじめに

大都市域における光化学オキシダントは、従来から大気汚染の重要課題の一つとなっており、山口県においてもオキシダントにかかわる環境基準の達成状況は極めて悪く、特に岩国、和木地域でオキシダント濃度が高くなることが多く、これの原因究明、対策が求められている。

この高濃度オキシダント問題については、東京湾沿岸地域等で人為的に排出された大気汚染物質が、光化学反応によりオゾン等の二次汚染物質を生成しながら、内陸部まで輸送される過程が報告¹⁾されるなど、その実態が解明されつつある。

しかし、近年、汚染地域のみならず比較的大気の清浄な地域で、しかも春季に環境基準を超える高濃度オキシダントがしばしば発生することが指摘されている²⁻⁶⁾。この原因として成層圏に由来するオゾンの寄与が大きいと考えられているが、その降下のメカニズムはよく分かっていない。

そこで、非汚染地域においてオゾンの連続モニタリングを行うことにより、バックグラウンドオゾンの挙動を把握し、さらに都市域の高濃度オキシダントに及ぼすバックグラウンドオゾンの寄与を明らかにすることを目的として、1984年から国立公害研究所との共同研究により、阿東町十種ヶ峰においてオゾン濃度の測定を開始した。

ここでは、十種ヶ峰におけるオゾン濃度の時系列変動、オゾン濃度と他の大気汚染物質濃度及び気象条件との関係等について、これまでに得られた結果を報告する。

2 測定地点

図1に示すとおり、十種ヶ峰(標高989 m)の中腹にある山口県青少年野外活動センター(山口県阿武郡阿東町、東経131°41'42"、北緯34°27'00"、高度530 m)において、オゾン濃度の測定を行った。この地域は、山口県と島根県の県境に位置し、山口県では極めて大気の清浄な地域で

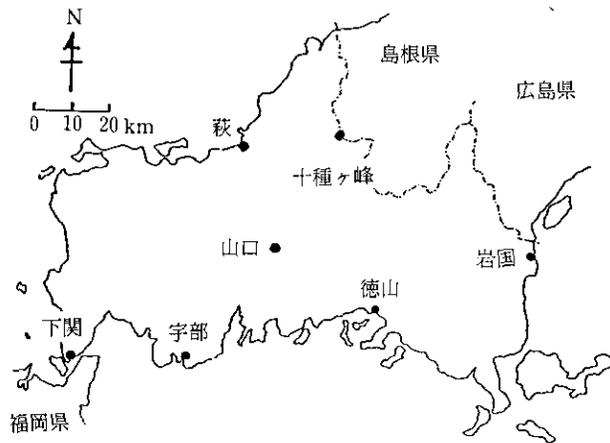


図 1 測定地点

Fig. 1 Location of Mt. Tokusagamine and observation point

ある。

3 測定方法

オゾン濃度の測定は、紫外線吸収法オゾン測定器 (Dasibi Model 1003-AHJ) により、1984年7月から連続測定を行った。なお、1986年7月からは気象観測 (温度、湿度、風向、風速) も併せて実施している。測定地点の高度は530mであり、あまり高くないので測定の大気補正は行っていない。

また、非汚染地域における窒素酸化物、炭化水素等の他の大気汚染物質の濃度レベル及び気象状況を把握し、オゾンとの関係を調べるため、表1に示す項目について移動測定車による約1か月の大気環境調査も3回 (1984年9月、1985年3月、1986年6月) 実施した。

表 1 測定方法

Table 1 Measurement methods of ozone concentration

項 目	測 定 方 法	型 式	備 考
オゾン(O ₃)	紫外線吸収法	Dasibi 1003-AHJ型	1984年7月～
風 向	矢羽式	光進電気工業 MV-110-C型	1986年7月～
風 速	シンクロ発電式		
気 温	測温抵抗式(白金)		
湿 度	高分子湿度センサー		
二酸化硫黄(SO ₂)	溶液導電率法	電気化学計器(株) GRH-72M-1型	移動測定車
浮遊粒子状物質(SPM)	β線吸収法	アロカ(株) RTG-102型	(1) 1984年9月3日～ 9月28日
一酸化窒素(NO)	吸光光度法(ザルツマン)	電気化学計器(株) GPH-74M-1型	(2) 1985年3月11日～ 4月5日
二酸化窒素(NO ₂)	〃		(3) 1986年6月4日～ 6月29日
一酸化炭素(CO)	非分散赤外線吸収法	電気化学計器(株) G1A-72型	
オキシダント(O _x)	吸光光度法 (中性ヨウ化カリウム)	電気化学計器(株) GXH-71M-1型	
非メタン炭化水素 (NMHC)	ガスクロマトグラフ法 (FID)	(株)島津製作所 HCM-3AS特型	
メタン(MHC)	〃		
風 向	矢羽式	光進電気工業(株) KANTAM-1000型	
風 速	シンクロ発電式		
気 温	測温抵抗式(白金)		
湿 度	毛髪式		
日 射 量	熱電対方式 (銅-コンスタンタン)		
放射収支	〃		

4 調査結果

4.1 オゾン濃度測定結果

4.1.1 年変化

1984年7月～1988年5月までの十種ヶ峰におけるオゾン濃度測定結果の総括表を、表2に示した。また、1時間値の日最大値、日最小値及び日平均値の時系列変化を図2に、月平均値及び変動係数の経月変化を図3に示した。

表 2 オゾン濃度測定結果総括表（十種ヶ峰，1984～1988年）
Table 2 Summary of ozone data at Mt. Tokusagamine

		測定地点：十種ヶ峰（単位：ppb）											
年	月	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1984	1時間値の月最大値							47	60	63	50	47	40
	1時間値の月最小値							0	0	7	7	12	12
	1時間値の月平均値							17	15	32	32	30	30
	変動係数(%)							55	65	28	22	19	13
	1時間値>60ppbの時間数							0	1	3	0	0	0
	1時間値>60ppbの日数							0	1(0)	1(0)	0	0	0
1985	1時間値の月最大値	42	53	58	75	70	83	73	74	54	56	43	45
	1時間値の月最小値	20	21	13	22	10	4	2	2	2	9	8	13
	1時間値の月平均値	34	36	41	49	43	34	21	21	22	30	30	32
	変動係数(%)	9	12	16	16	27	43	65	69	50	27	13	15
	1時間値>60ppbの時間数	0	0	0	70	53	24	4	13	0	0	0	0
	1時間値>60ppbの日数	0	0	0	10(2)	9(1)	4(1)	2(0)	4(0)	0	0	0	0
1986	1時間値の月最大値	47	54	64	70	81	82	55	59	85	55	51	44
	1時間値の月最小値	29	32	23	24	17	7	5	5	6	16	19	20
	1時間値の月平均値	39	43	47	51	49	41	23	27	35	36	35	35
	変動係数(%)	8	8	14	16	23	38	43	41	31	17	17	13
	1時間値>60ppbの時間数	0	0	27	111	127	63	0	0	12	0	0	0
	1時間値>60ppbの日数	0	0	8(0)	16(3)	14(4)	11(1)	0	0	3(0)	0	0	0
1987	1時間値の月最大値	48	54	64	68	84	74	67	50	58	56	52	60
	1時間値の月最小値	20	23	29	30	19	15	3	2	9	11	17	21
	1時間値の月平均値	37	40	45	50	50	48	21	20	35	37	36	38
	変動係数(%)	10	12	12	14	24	20	51	44	26	21	16	13
	1時間値>60ppbの時間数	0	0	5	55	143	72	4	0	0	0	0	2
	1時間値>60ppbの日数	0	0	2(0)	9(0)	18(4)	16(0)	1(0)	0	0	0	0	1(0)
1988	1時間値の月最大値	53	50	60	75	79							
	1時間値の月最小値	19	24	21	19	18							
	1時間値の月平均値	37	40	45	49	49							
	変動係数(%)	12	10	12	16	20							
	1時間値>60ppbの時間数	0	0	1	84	108							
	1時間値>60ppbの日数	0	0	1(0)	9(3)	14(4)							

注) 1時間値>60ppbの日数欄の()内の数字は、日平均値も60ppbを超えた日数を示す。

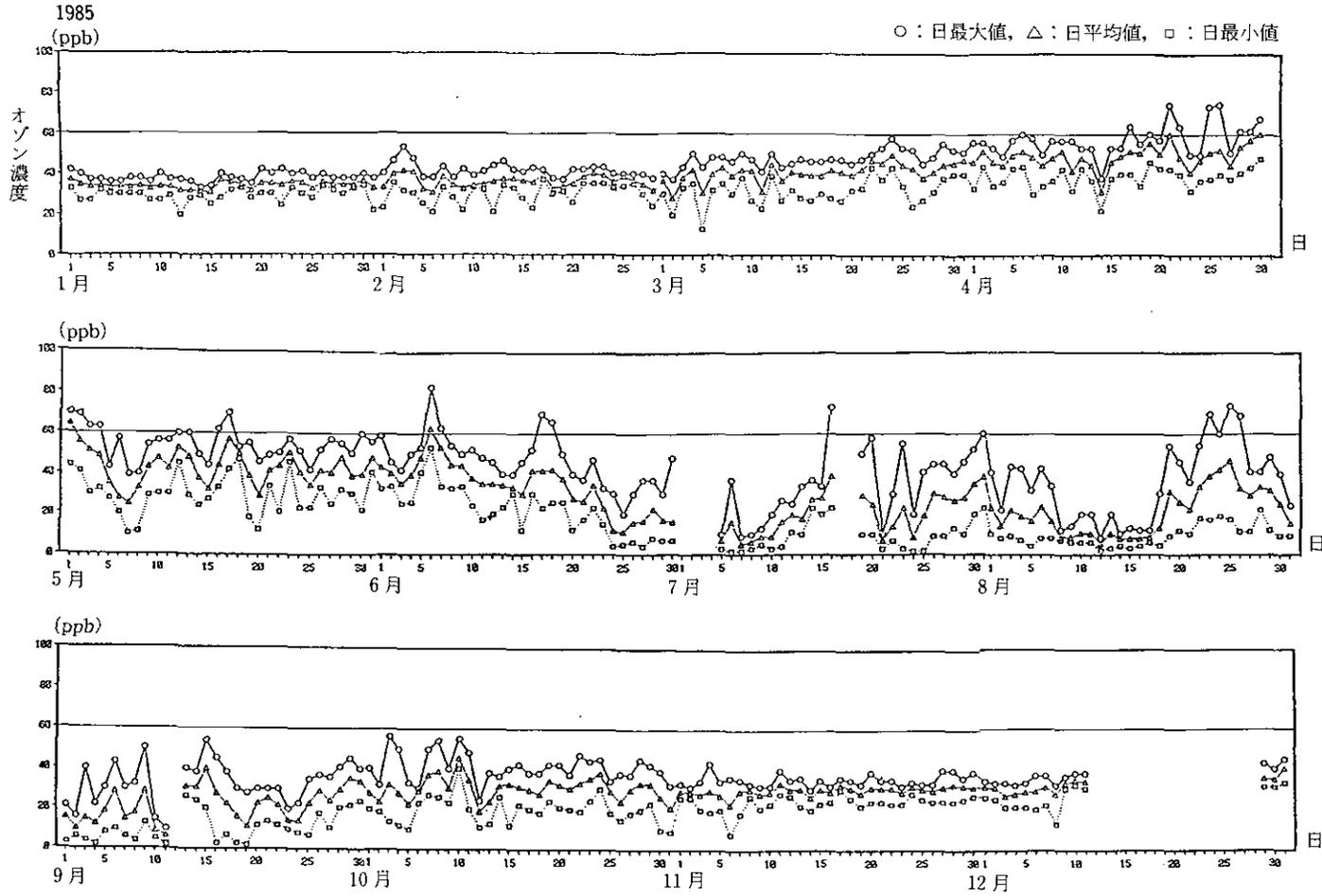


図 2 十種ヶ峰におけるオゾン濃度の経日変化

Fig. 2 Daily variation of ozone concentration at Mt. Tokusagamine

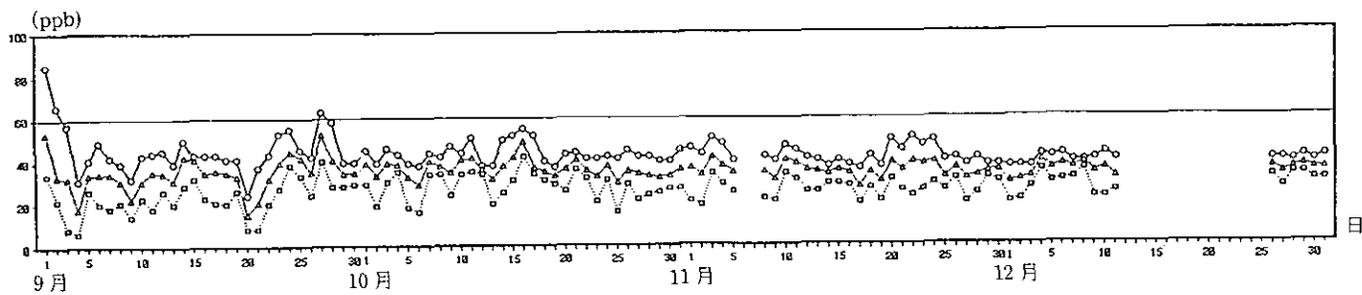
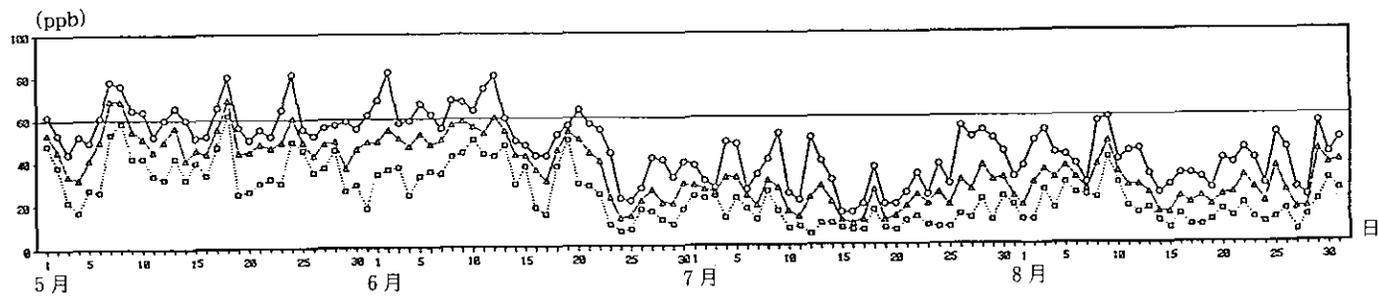
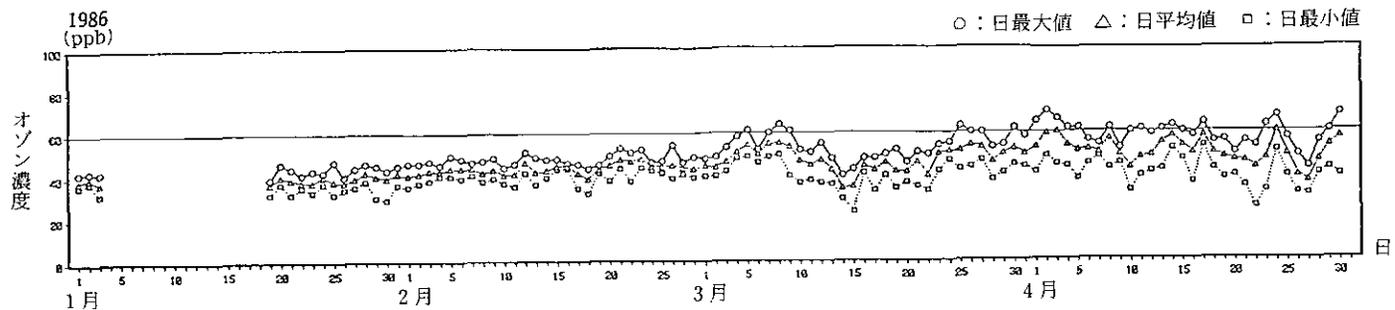


図 2 (つづき)
Fig. 2 (continued)

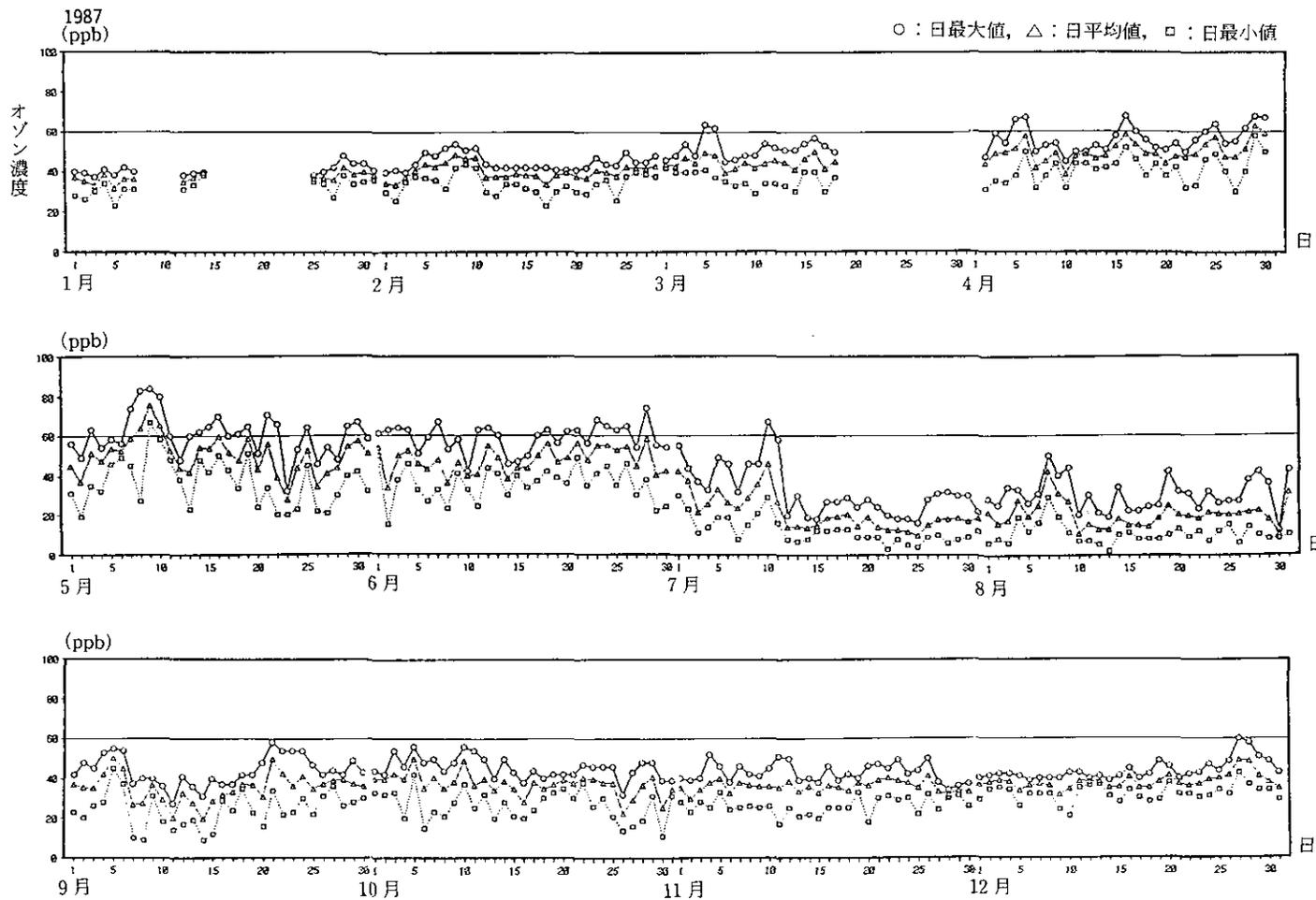


図 2 (つづき)
Fig. 2 (continued)

十種ヶ峰においても他のバックグラウンド調査結果と同様に、4～6月の春季に高濃度（月平均値約 50 ppb）となる現象がみられ、7、8月の夏季に最低濃度（月平均値約 20 ppb）を示した。

オゾン濃度の最大値が 80 ppb を超えたのは、1986 年 9 月に 85 ppb を示したほかは、いずれの年も 5、6月の春季であった。また、光化学オキシダントにかかわる環境基準（60 ppb）を超えた時間数も春季に多く、特に 1987 年 5 月には、約 2 割の時間数に相当する 143 時間で 60 ppb を超えていた。

一方、オゾンの濃度変動については、図 3 に示したとおり変動係数は春季から徐々に大きくなり、夏季に最大となるのに対し、11～2月の冬季は極めて変動が小さく、オゾン濃度も 30～40 ppb で非常に安定していた。

4.1.2 日変化

十種ヶ峰におけるオゾン濃度の日変化の一例として、高濃度日が周期的に発生した 1986 年 5 月の経時変化を図 4 に示した。山口県内の主要都市部のオキシダント濃度の日変化は、図 5 に例示したとおり、一般に昼間高く、夜間に低い 1 つ山型のパターンを示すが、十種ヶ峰におけるオゾン濃度の日変化はこれと全く異なり、上昇又は下降気味に推移するもの、極大値又は極小値を示すものなどさまざまなパターンを示した。しかし、その日変動幅は都市部オキシダントの変化に比べて小さく、夜間も比較的高い濃度を示した。

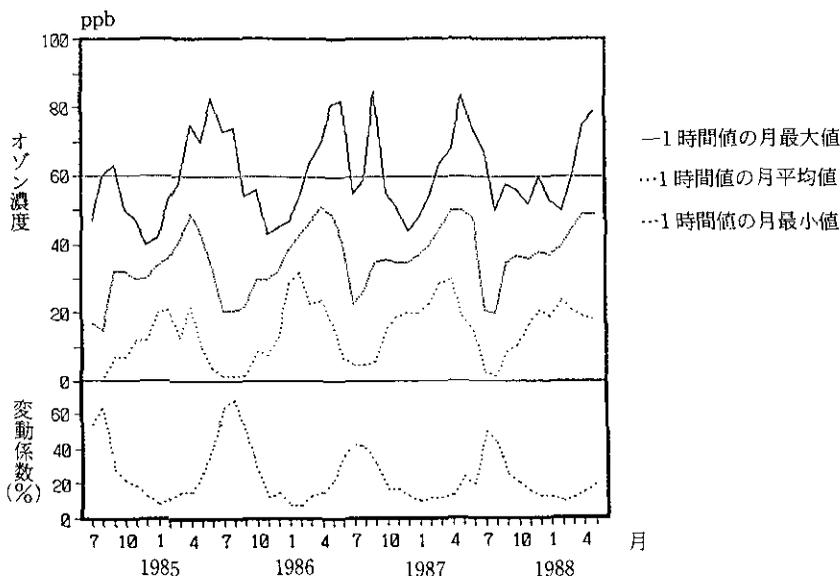


図 3 十種ヶ峰及び変動係数の経月変化

Fig. 3 Monthly variation of zone concentration and variation coefficient

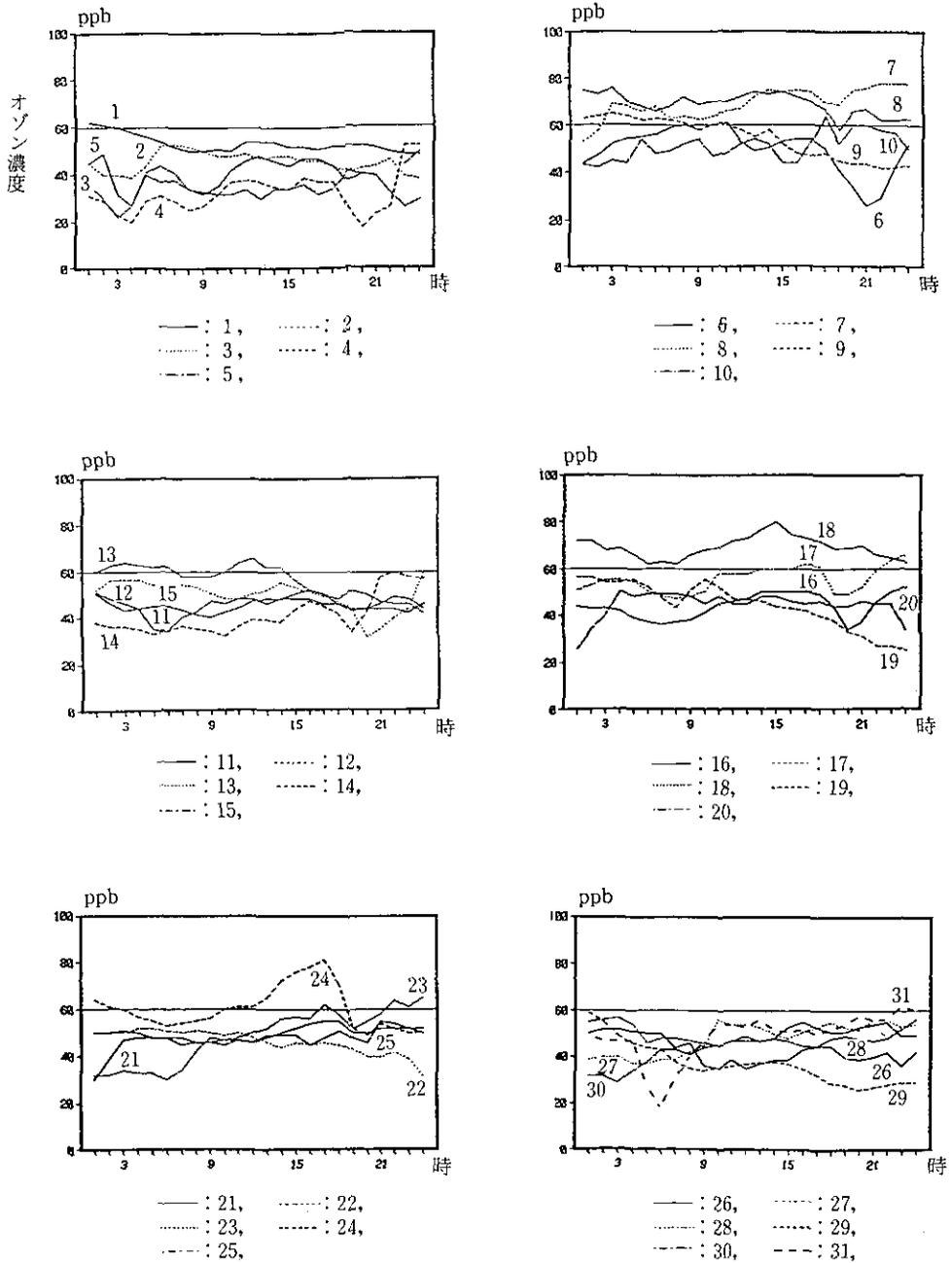


図 4 十種ヶ峰におけるオゾン濃度の日変化例 (1986年5月1~31日)

Fig. 4 Example of diurnal variations of ozone concentration at Mt. Tokusagamine (1~31 May, 1986)

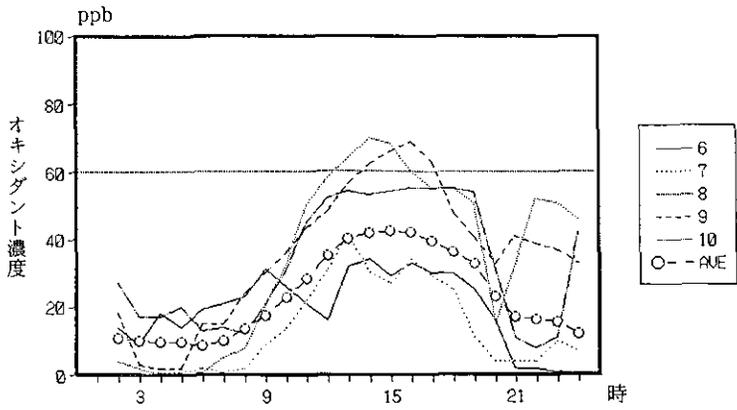


図 5 都市部におけるオキシダント濃度の日変化例
(岩国市役所, 1986年5月6~10日)

Fig. 5 Example of diurnal variations of oxidant concentration in urban area (Iwakuni city 6~10 May, 1986)

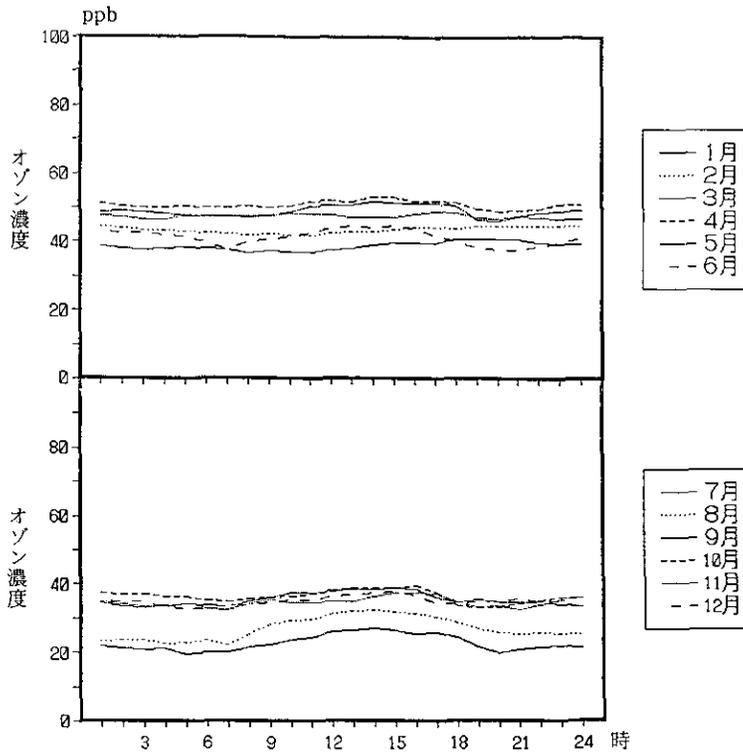


図 6 オゾン濃度の時刻別月平均値の変化 (1986年)

Fig. 6 Diurnal variation of ozone concentration (1986)

また、図6に1986年の各時刻別の月平均値の変化を月別に示したが、オゾンの濃度レベルは春季に高く、夏季に最低となるものの、各月とも昼夜の差はほとんどみられなかった。

4.2 大気環境調査結果

各測定期間中の大気汚染物質の平均濃度は、二酸化硫黄(SO₂)が2.6~2.0 ppb 浮遊粒子状物質(SPM)は21.0~15.8 μg/m³、一酸化窒素(NO)は0.7~0.3 ppb、二酸化窒素(NO₂)は1.1~0.7 ppb、一酸化炭素(CO)は0.28~0.14 ppm、非メタン炭化水素(NMHC)は0.395~0.162 ppmC、メタン(MHC)は1.83~1.70 ppmCであった。これらを、岩国、徳山、宇部等、山口県内の主要都市部における大気汚染常時監視測定結果⁷⁾(表4)と比較してみると、非メタン炭化水素とメタンがほぼ同程度かやや低いほかは、二酸化硫黄は1/3~1/4、SPMは1/2、一酸化窒素は1/30~1/70、二酸化窒素は1/20~1/30、一酸化炭素は1/10の低い濃度であった。

5 考察

5.1 十種ヶ峰の大気汚染レベルについて

十種ヶ峰における大気汚染物質濃度は、4.2で示したとおり、山間部では自然起因の寄与も大きいと考えられる非メタン炭化水素、メタン、浮遊粒子状物質を除いて、県内都市部の1/3以下の低い濃度であり、特に、一次発生源の影響が大きい一酸化窒素は1/30~1/70と極めて低い濃度であった。また、これらの濃度レベルは国立公害研究所が全国の非汚染地域で行った調査結果⁸⁾(付表)ともほぼ同程度であり、十種ヶ峰が人為汚染の影響の少ないバックグラウンド地域であることが認められた。

5.2 オゾン濃度の年変化について

ドブソン分光光度計により世界各国の気象機関で測定されているオゾン全量は、一般に、北半球では春季に最大、秋季に最小となり、しかも高緯度ほど年変化の極大値が早い月に現れ、また絶対値も大きくなることが知られている⁹⁾。図7に札幌、館野、鹿児島におけるオゾン全量¹⁰⁾及び十種ヶ峰におけるオゾン濃度の年変化を示したが、十種ヶ峰のオゾン濃度の極大値は4月に現れており、緯度が比較的近い館野とほぼ同一時期であった。

しかし、十種ヶ峰におけるオゾン濃度は、6、7月にかけて急激に低下し、7、8月の夏季に最低濃度を示しており、オゾン全量の変化と異なっている。これは鶴田らの報告¹¹⁾にも示されたように、梅雨を境に、オゾン濃度の高い大陸性気団からオゾン濃度の低い海洋性気団に覆われてきたためと考えられるが、オゾン全量が成層圏オゾンを含む全量を示しているのに対し、オゾン濃度は地上レベルの濃度測定結果であるため、気団の交代によるオゾン濃度の変化が顕著に現れたものと考えられる。

表 3 十種ヶ峰における大気環境調査結果

Table 3 Summary of air pollutants and meteorological elements at Mt. Tokusagamine

区 分		大 気 汚 染 物 質									気 象				
項 目		O _x (ppb)	SO ₂ (ppb)	SPM (μg/m ³)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO _x (ppb)	CO (ppm)	NMHC (ppmC)	MHC (ppmC)	風 向 (16方位)	風 速 (m/s)	気 温 (°C)	湿 度 (%)	日射量 (MJ/m ² h)
1984 9/3~ 9/28	平均値	23.8	2.5	21.0	0.6	0.7	1.3	0.14	0.395	1.827	-	0.9	17.2	86.0	0.467
	標準偏差	6.2	1.2	13.2	0.6	1.0	1.5	0.06	0.075	0.035	-	0.6	2.4	15.0	0.711
	最大値	44	10	179	3	9	12	0.3	0.72	1.90	SW	3.8	24.5	99.0	3.00
	最小値	7	1	0	0	0	0	0	0.20	1.66	C(32)	C	8.2	35.0	0
	例数	569	720	550	596	596	596	560	458	458	597	597	597	597	596
	相関係数	0.735**	0.563**	0.188**	0.208**	0.186**	0.207**	0.172**	-0.045	-0.002		0.363**	0.356**	-0.336**	0.247**
1985 3/11 ~4/5	平均値	53.3	2.0	15.8	0.7	0.8	1.5	0.28	0.162	1.716	-	1.1	5.0	71.6	0.440
	標準偏差	8.3	1.0	12.6	0.5	0.7	1.1	0.06	0.022	0.050	-	0.8	4.1	18.3	0.712
	最大値	74	8	81	2	4	6	0.4	0.24	1.84	NE	3.8	13.8	95.0	2.86
	最小値	27	1	0	0	0	0	0	0.12	1.64	C(33)	C	-3.1	24.0	0
	例数	470	490	422	488	488	488	484	359	359	443	443	443	443	443
	相関係数	0.781**	0.336**	0.072	-0.130**	-0.253**	-0.216**	0.106*	-0.011	0.477**		0.273**	0.186**	-0.465**	0.321**
1986 6/4~ 6/29	平均値	48.2	2.6	16.3	0.3	1.1	1.4	0.19	0.207	1.701	-	0.014	18.1	72.1	0.535
	標準偏差	19.8	1.6	15.0	0.5	1.2	1.5	0.08	0.017	0.042	-	0.9	3.1	18.0	0.811
	最大値	98	12	77	4	9	10	0.4	0.32	1.80	WSW	5.3	26.8	92.0	3.19
	最小値	3	1	0	0	0	0	0	0.15	1.60	C(12)	C	7.1	25.0	0
	例数	598	624	623	624	624	624	624	541	542	624	624	624	624	624
	相関係数	0.965**	0.620**	0.449**	-0.131**	-0.288**	-0.271**	0.625**	0.106*	0.825**		-0.041	-0.165**	-0.628**	0.327**

注) 相関係数は、各項目とオゾン濃度との相関係数を示す。(**, *はそれぞれ危険率1%及び5%で有意)

表 4 大気汚染常時監視測定結果

Table 4 Air pollution monitoring data at selected stations in Yamaguchi Prefecture

項 目	O _x (ppb)	SO ₂ (ppb)	SPM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	NO _x (ppb)	CO (ppm)	NMHC (ppmC)	MHC (ppmC)	
岩 國 市 役 所	昭和59年度	29	11	(37)	20	20	39	1.3	0.48	1.84
	60 //	30	8	36	20	21	41	1.3	0.41	1.78
	61 //	25	7	38	21	21	42	1.3	0.38	1.82
徳 山 市 役 所	昭和59年度	26	9	33	20	21	41	-	0.39	1.65
	60 //	25	7	41	19	20	39	-	0.41	1.69
	61 //	23	7	44	20	20	40	-	0.40	1.70
宇 部 市 役 所	昭和59年度	22	11	37	15	19	34	1.0	0.28	1.76
	60 //	21	7	37	16	20	36	0.8	0.28	1.76
	61 //	24	8	39	14	21	35	1.1	0.31	1.76

注) 1) オキシダント(O_x)は、昼間(6時~20時)の1時間値の平均値である。
 2) SPMの()内の数値は、ダスト計による測定値である。

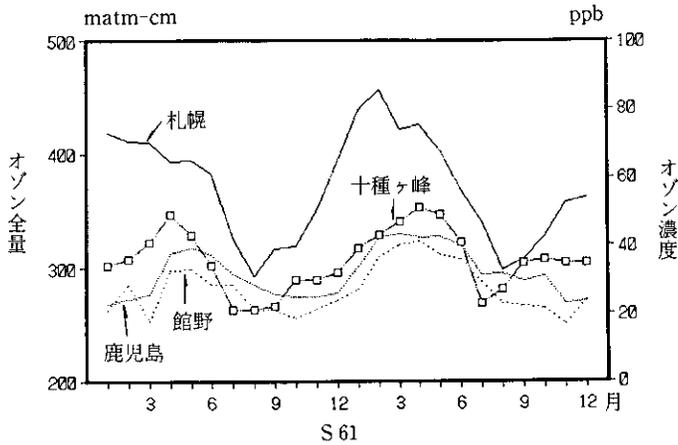


図 7 オゾン全量(札幌, 館野, 鹿児島)及びオゾン濃度(十種ヶ峰)の経月変化

Fig. 7 Monthly variation of total ozone (Sapporo, Tokusagamine)

一方、気象庁高層気象台がオゾンゾンデにより観測したオゾンの鉛直分布¹²⁾をみると、高度20～25 km 付近の成層圏オゾン層の高濃度帯が、春季には高度10 km 付近までスソをひいており、地上付近の濃度レベルも比較的高くなっていることが示されており、これらを併せて考えると、十種ヶ峰におけるオゾンの挙動は成層圏に由来するオゾンが支配的であり、グローバルスケールの気象変動に大きく左右されていることが推察される。

5.3 オゾン濃度の日変化について

十種ヶ峰におけるオゾン濃度の日変化は、図4に示したとおり様々なパターンを示すものの、都市部におけるオキシダントの変化に比べて、日変動幅は非常に小さく夜間も比較的高い濃度を示した。

図8に、1986年3～6月のオゾン測定結果について、時刻別の日最大値出現頻度分布を示した。都市部のオキシダントが、図5に例示したとおり、一般に13～16時頃に日最大値を示すのに対し、十種ヶ峰では日最大値の出現時刻は様々であった。しかも深夜に60 ppbを超える日最大値の出現頻度が高いことは特徴的であったが、これは後述するオゾン濃度と湿度との関係からも、海陸風及び山谷風等の局地的な気象の影響を受けた山間部の日変化の特性と考えられる。

また、12～18時の日中も日最大値の出現頻度は比較的高く、図6に示した時刻別の月平均値の変化でも、7、8月の日中はオゾン濃度が若干上昇している。このことは都市部からオゾンを含む汚染物質の移流及び山間部における光化学反応によるオゾンの生成の可能性も示唆している。しかし、オゾン濃度が高くなった日の日中(7～18時)の風向は、図9に示すとおり、ほとんど北系の風であり、十種ヶ峰の南東から南西に位置する都市部からの汚染物質の移流の影響は小さく、また4.2にも示したとおり他の大気汚染物質濃度は非常に低いため、光化学反応によるオゾンの生成の量は少ないと考えられるが、これらのことについては、今後、さらに局地的な気象状況を

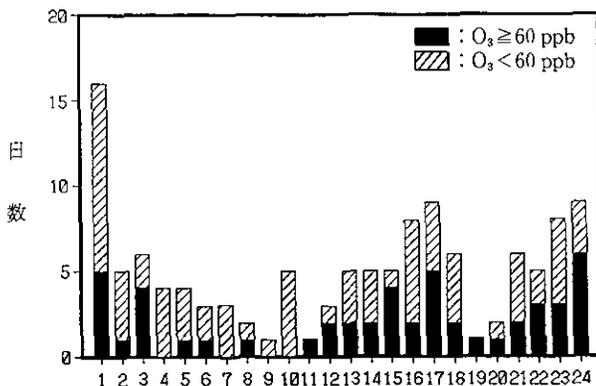
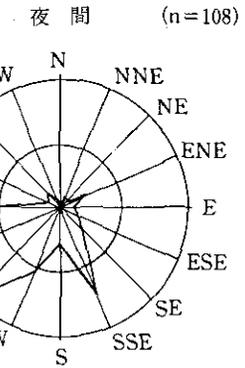
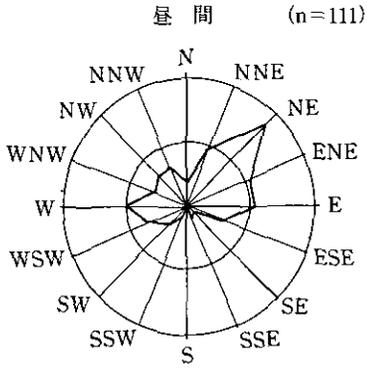


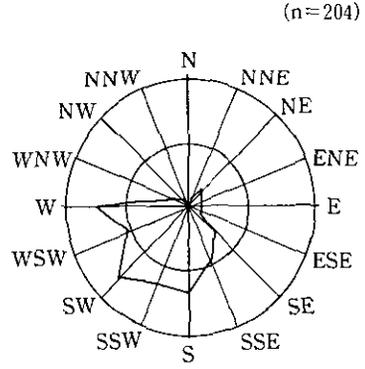
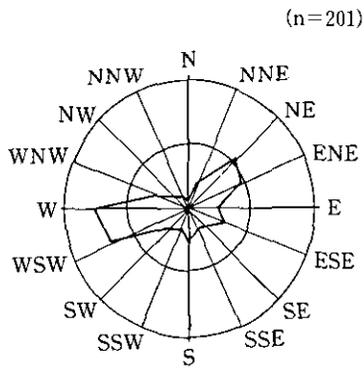
図 8 日最大値の出現頻度分布 (1986年3～6月)

Fig. 8 Frequency distribution of maximum 1-h ozone

(1) $O_3 \geq 50$ ppb



(2) $O_3 < 50$ ppb



(3) 全体

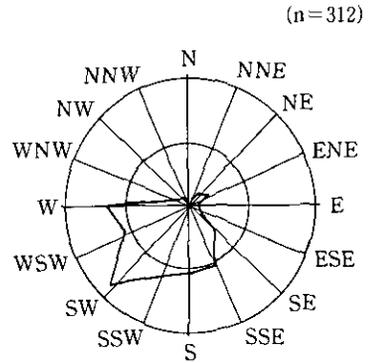
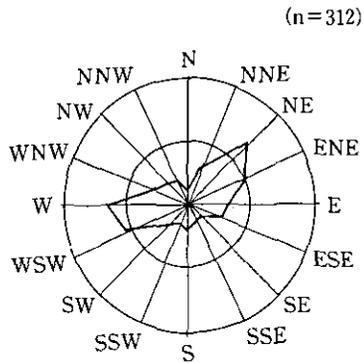


図 9 風配図 (1986年6月4~29日)
Fig. 9 Wine rose (4~29 June, 1986)

含めた詳細な検討を行う必要がある。

5.4 オゾン濃度の度数分布

十種ヶ峰におけるオゾンと都市部におけるオキシダントでは、夜間の挙動に大きな差異がみられたので、図 10 に 1986 年のオゾン濃度の度数分布を日中（7～18 時）と夜間（19～6 時）に区分して月別に示した。

各月の分布の型をみると、ほぼ正規分布を示したのは 3、4、10、11 月であり、12～2 月の冬季は非常に先が細く、濃度変動の小さい一山の分布となった。また、5～9 月はスズの広い分布となったが、いずれの月も日中と夜間ではほぼ同じ分布を示した。

この度数分布からも、オゾン濃度が春季に高く、夏季に最低となること、濃度変動は春から夏季に大きく、冬季に小さくなること及び日中と夜間では濃度レベル及び変動ともほとんど差がないことが示された。

なお、スズの広い分布を示した 5～9 月のうち、7、8 月は高濃度側にスズをひいているのに対し、6 月は低濃度側にスズをひき、しかも二山とみられる分布を示した。これは、図 3 の経月変化でオゾン濃度が 6、7 月にかけて急激に下降していることにも示されるように、梅雨入りを境としてオゾンの高い時期と低い時期の 2 つの分布が重なったものであり、5.2 に示したとおり、オゾン濃度の高い大陸性気団から、オゾン濃度の低い海洋性気団に覆われてきたためと考えられる。

5.5 オゾン濃度と他の大気汚染物質及び気象要因との関係

表 3 にオゾン濃度と他の大気汚染物質濃度及び気象要因との相関係数を示した。

二酸化硫黄、日射量及びオキシダントは、調査を行った 1984 年 9 月、1985 年 3 月及び 1986 年 6 月の 3 時期とも正の相関関係（危険率 1% で有意）を示し、湿度はいずれの時期も負の相関関係を示した。また、オゾンの生成及び消滅に関連の深い一酸化窒素及び二酸化窒素は、9 月と、3 月及び 6 月で正負逆の相関関係を示し、ほかの汚染物質も測定時期によって相関関係の大小は様々であり、これが測定時期の差異を反映しているかどうかについては明らかにできなかった。

このように、二酸化硫黄及びオキシダントを除くほかの汚染物質とオゾン濃度との相関関係は測定時期によって異なっているのに対し、温度及び日射量は 3 時期とも比較的強い相関関係が認められたことは、十種ヶ峰におけるオゾンの挙動は気象状況に大きく左右されていることが推察される。なお二酸化硫黄は表 3 に示したとおり非常に低濃度であるものの、いずれの測定時期も比較的強い正の相関関係を示したことは、ほかの汚染物質と対照的であり、今後さらに検討する必要がある。

5.6 オゾン濃度と湿度の関係

表 3 に示したとおり、オゾン濃度と湿度（相対湿度）はいずれも負の強い相関関係を示した。

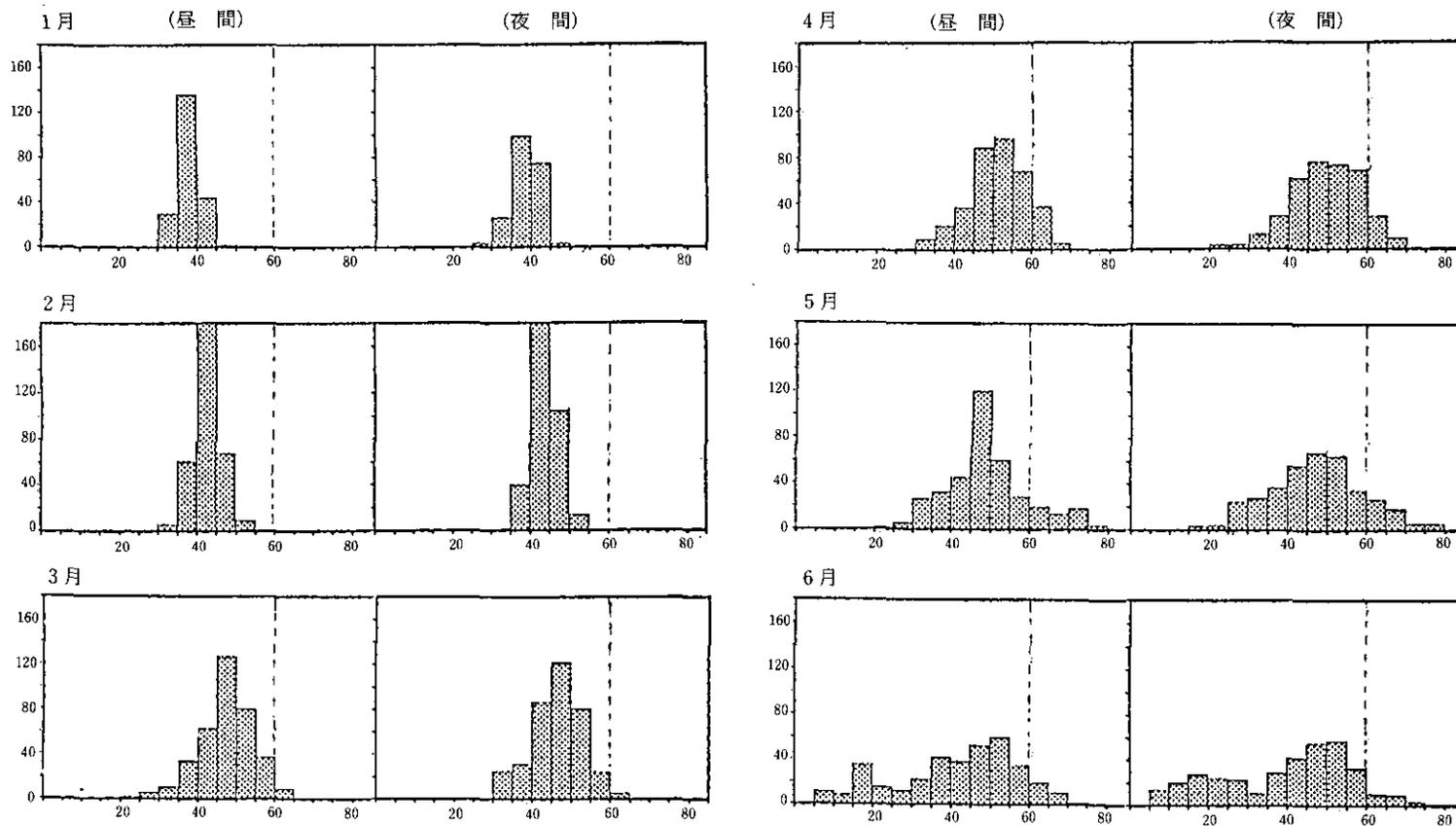


図 10 オゾン濃度の度数分布 (1986 年)
Fig.10 Frequency distribution of ozone concentration (1986)

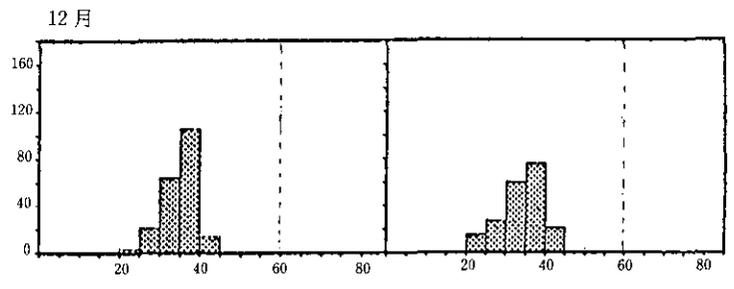
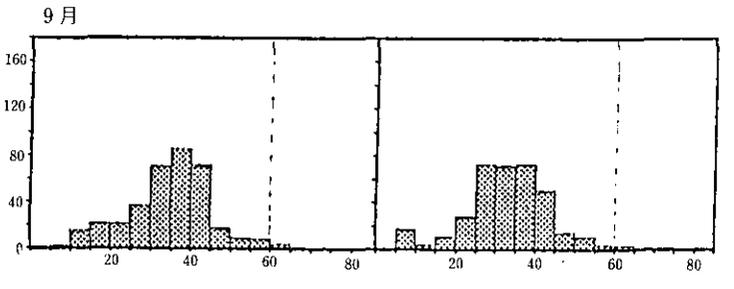
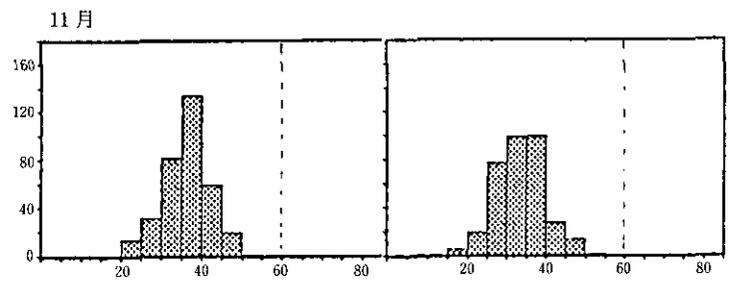
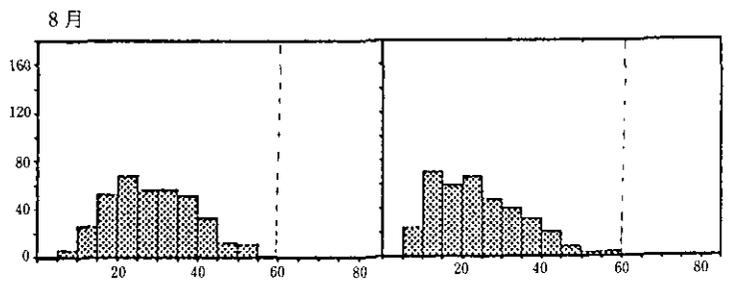
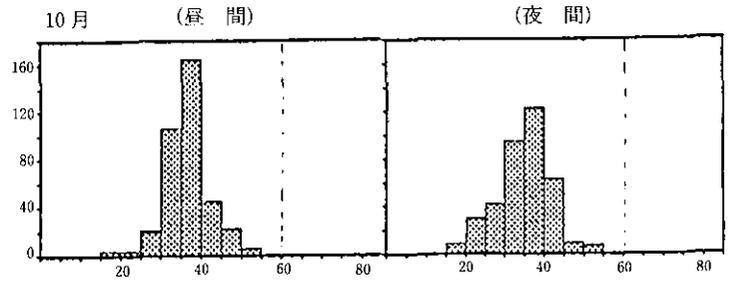
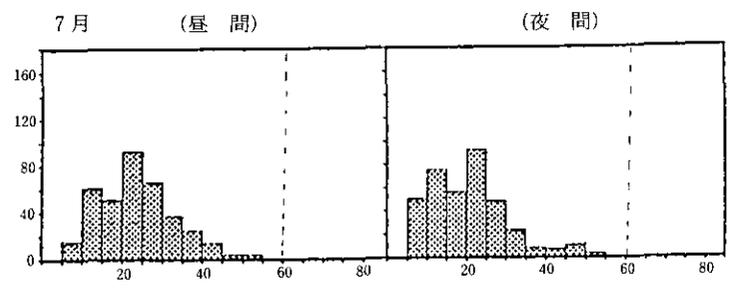


図 10 (つづき)
Fig.10 (continued)

そこで、オゾン濃度と湿度の日変化を詳細に検討したところ、図 11 に示したとおり、オゾン濃度と湿度の変化にしばしば特異的な挙動が認められた。都市部におけるオキシダントの日変化では、図 5 に例示したとおり、一般に夜間は光化学反応によるオゾンの生成は停止し、一酸化窒素による消費及び地表面への沈着等によりオゾン濃度は減少し、また、湿度は気温の低下とともに上昇する。しかし十種ヶ峰では、夜間の湿度の低下にともなってオゾン濃度が上昇したり、あるいはオゾン濃度が夜間も比較的高濃度を示したときには、日中の低い湿度レベルがそのまま継続されている例がしばしば認められた。すなわち前者の例としては、1986年6月20、21日には20時～24時にかけて湿度が87～44%に、また1987年5月15、16日には21時～2時にかけて61～32%に低下したのにもない、オゾン濃度はそれぞれ29～60 ppb、43～70 ppbに増加した。また後者の例としては、21時～1時にかけてオゾン濃度が80 ppb以上の高濃度を示した1987年5月9、10日には、湿度は深夜まで日中とほぼ同レベルの約30%であった。

これらの変化を示したときの気象状況は、図 11 に示したとおり移動性高気圧に覆われていることが多く、また、測定地点が中国山地の北側、十種ヶ峰の北斜面に位置するため、日中は北系の

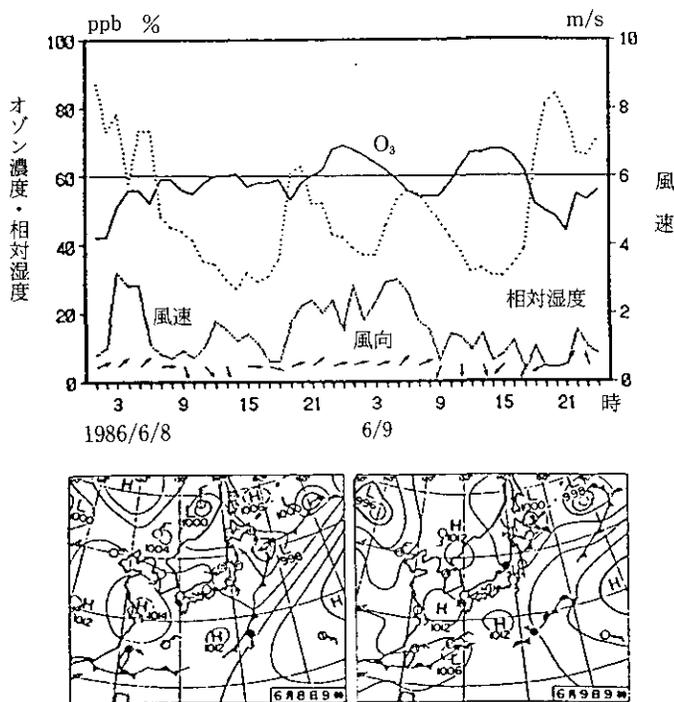


図 11 オゾン濃度と相対湿度、風向、風速の経時変化例
(夜間に湿度が低下しオゾンが高濃度を示した場合)

Fig.11 Example of diurnal variations of ozone concentration, relative humidity, wind velocity and wind direction

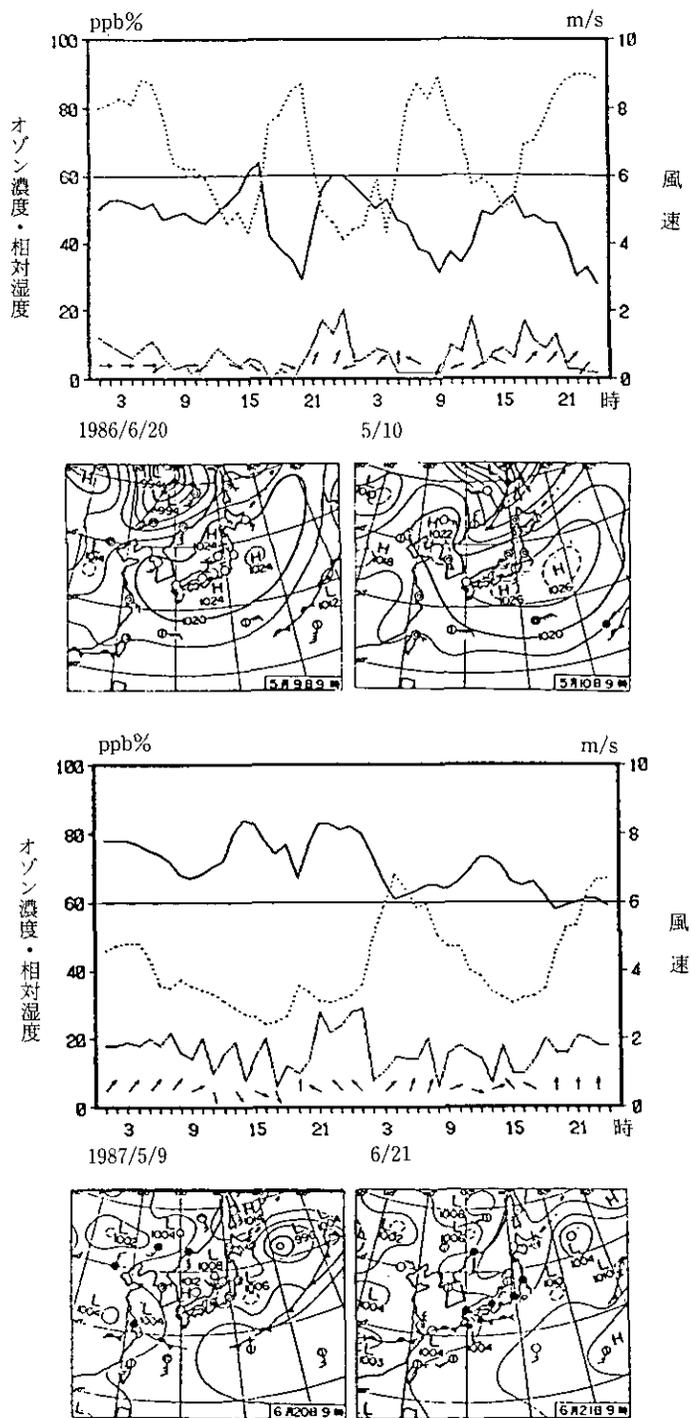


図 11 (つづき)
Fig. 11 (continued)

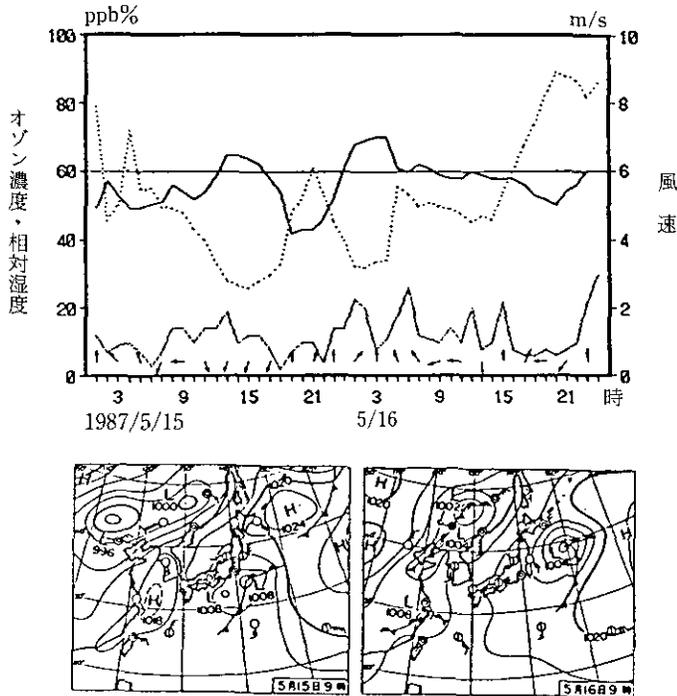


図 11 (つづき)
Fig.11 (continued)

海風（谷風）が、夜間は南系の陸風（山風）が顕著に現われている。このときの夜間の南系の風は風速 2, 3 m/s と、十種ヶ峰の夜間にしては比較的強い風であったことは特徴的であり、陸風と山風が重なって日中よりもむしろ強い風になったものと考えられる。

以上のことから夜間のオゾン高濃度現象を推察すると、移動性高気圧による下降気流の霽囲気の中で、しかも夜間は陸風及び山風の補償風とあいまって、上空から湿度が低くオゾン濃度の高い気塊が沈降してきたことによるものと考えられる。このことは今後さらに検討を進める必要があるが、十種ヶ峰においては、局地的な気象状況の変化が短時間スケールのオゾン濃度の挙動にも大きく影響していることが推察される。

5.7 オゾン濃度と高層気象との関係

成層圏に由来するオゾンの対流圏上部から下部への沈降については、ジェット気流を伴う寒冷前線の後面、あるいは寒冷前線を背後に控えた高気圧の後面等で生じることが、種々の報告^{13,14)}で示されている。また、村松¹⁵⁾は春から夏季の館野上空 500 mb 付近の高度（約 5,500 m）で、オゾン濃度が高く湿度の低い薄い層を観測し、これが成層圏に由来するものであると報告している。

そこで、高層気象データを用いて、上空の乾燥した大気の下降状況と、地上のオゾン濃度の関

係を検討してみた。図 12 に 1986 年 5、6 月の福岡（十種ヶ峰の南西約 160 km）における比湿の垂直分布を、また図 13 及び図 14 にそれぞれ福岡上空 900 mb（高度約 1000 m）における比湿と十種ヶ峰におけるオゾン濃度の経時変化及び散布図を示す。

十種ヶ峰でオゾンが高濃度を示した 5 月 7、8、18、24 日、6 月 2、12 日はいずれも上空の乾燥した大気が、地上付近まで下降している状況がよくみられ、若松らは、この下降してきた乾燥

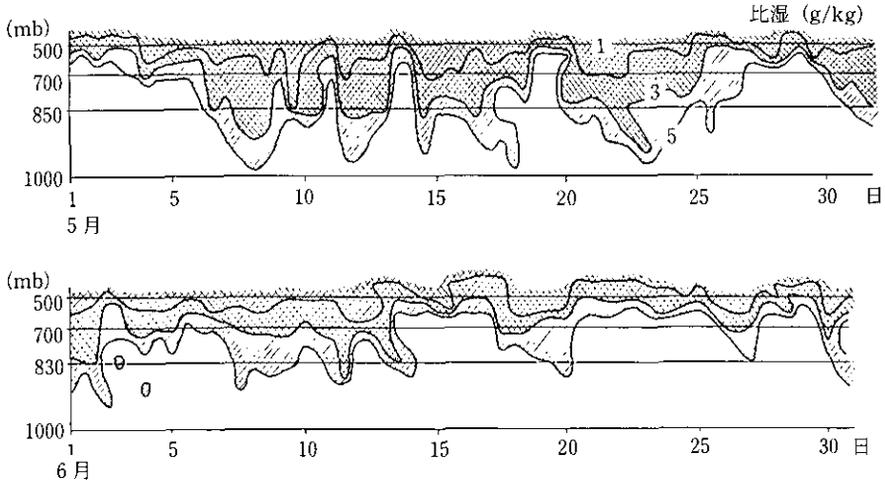


図 12 福岡における比湿の垂直分布の経日変化(1986年5～6月)

Fig. 12 Daily variation of vertical distribution of specific humidity at Hukuoka (May~Jun, 1986)

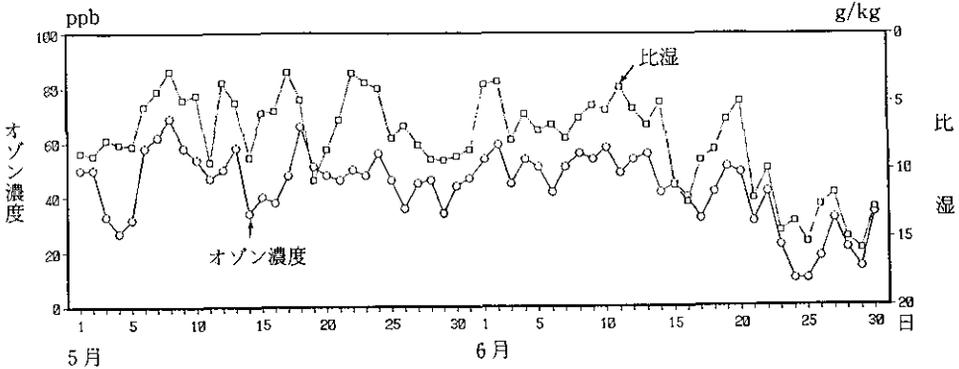


図 13 オゾン濃度及び比湿（福岡 900 mb）の経日変化（1986年5～6月）

Fig. 13 Daily variation of ozone concentration (Mt. Tokusagamine) and specific humidity (Hukuoka, 990 mb) (May~June, 1986)

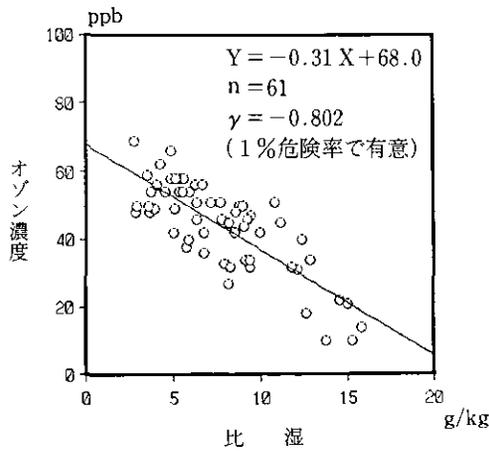


図 14 比湿（福岡 900 mb）とオゾン濃度（十種ヶ峰）の関係
（1986年5～6月）

Fig. 14 Relationship between specific humidity (Hukuoka, 900 mb)
and ozone concentration (Mt. Tokusagamine) (May~June,
1986)

大気中にしばしばオゾン濃度の極大値が現れることを報告¹⁶⁾している。また、図 13 及び図 14 に示したとおり、福岡上空の高度約 1000 m における比湿と十種ヶ峰におけるオゾン濃度の変化は極めてよく対応している。

このことから、十種ヶ峰におけるオゾン濃度は成層圏に由来するオゾンの寄与が大きく、また、その挙動は高層気象の変化に大きく左右されていることが認められた。

6 おわりに

1984 年に開始した十種ヶ峰におけるオゾン濃度の連続モニタリングにより、バックグラウンドオゾンの挙動がいくらか把握でき、これまでに得られた結果により、都市部におけるオキシダントをはじめとする種々の大気汚染物質濃度との関係について、さらに解析をすすめているところである。今後も、バックグラウンドオゾンのモニタリングを継続するとともに、都市部における調査を併せて行うことにより、当初の目的である都市部の高濃度オキシダントに及ぼすバックグラウンドオゾンの寄与を明らかにし、光化学オキシダントにかかわる大気保全対策に役立てたいと考えている。

引用文献

- 1) 栗田秀賢・植田洋匡(1986)：沿岸地域から内陸の山岳地域への大気汚染物質の輸送及び変質過程. 大

- 気汚染学会誌, **21**, 428-439.
- 2) 村尾直人・大喜多敏一・太田幸雄(1982): 成層圏オゾンの地表オキシダントに及ぼす影響に関する一考察. 天気, **29**, 537-545.
 - 3) 早狩 進(1983): 北国におけるオキシダント濃度の特性. 青森県公害センター所報, **6**, 1-6.
 - 4) 溝口次夫・光本茂記・栗田秀實・吉田 毅・梅原 茂・早狩 進(1985): バックグラウンドオゾンの挙動. 1985年春季大会講演予稿集, 日本気象学会, 224.
 - 5) 藤田慎一(1986): 地上オキシダント濃度に及ぼすバックグラウンドオゾンの影響(2). 大気汚染学会誌, **21**, 486-495.
 - 6) Singh, H.B., F.L. Ludwig and W.B. Johnson (1987): Tropospheric ozone: Concentrations and variabilities in clean remote atmospheres. *Atmos. Environ.*, **12**, 2185-2196.
 - 7) 山口県環境部: 公害の状況及び公害の防止に関する施策についての報告. 昭和59-61年度版.
 - 8) 溝口次夫・功刀正行・伊藤裕康・西川雅高・植弘澄子・宮坂恵子・広瀬妙子(1982): 大気成分のバックグラウンド調査. 国立公害研究所研究報告, 第36号, 61-88.
 - 9) 溝口次夫(1986): グローバルスケールにおける対流圏オゾンの動態. 国立公害研究所研究報告, 第102号, 79-92.
 - 10) 気象庁(1985-1986): Atmospheric ozone (sonde) atmospheric ozone (spectrophotometer). *Aerological Data of Japan*, 日本気象協会.
 - 11) 鶴田治雄・溝口次夫・新谷光三・小川利紘(1987): 日本における対流圏オゾンの季節及び緯度変化の気象学的解析(その2). 第28回大気汚染学会講演要旨集, 390.
 - 12) 気象庁(1984): 日本上高層資料-オゾン20年報. *Aerological Data of Japan*, 日本気象協会, 97-109.
 - 13) Johnson, W.B. and B. Vizee (1981): Stratospheric ozone in the lower troposphere-1. Presentation and interpretation of aircraft measurements. *Atmos. Environ.*, **15**, 1309-1323.
 - 14) Wolff, G.T., M.A. Ferman and P.R. Monson (1979): The distribution of beryllium-7 within high pressure systems in the eastern U.S., *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 15-18.
 - 15) Muramatsu, M., T. Sasaki, M. Hirota and Y. Makino (1984): An aircraft observation of an intrusion process of stratospheric ozone into the troposphere. *Pap. Met. Geophys.*, **35**, 1-10.
 - 16) 若松伸司・鶴野伊津志・植田洋匡・上原 清・立石ヒロ子(1987): 九州北部地域の大气汚染機構(1)-成層圏 O₃ の沈降過程-. 第28回大気汚染学会講演要旨集, 273p.

付 表 バックグランド大気環境調査結果

Table Summary of air pollution data in clean remote atmosphere

	SO ₂ (ppb)	SPM (μg/m)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)	O ₃ (ppb)	MHC (ppm)	NMHC (ppm)	
十 種ヶ峰 (山口県)	2.5	21.0	0.6	0.7	31.8	1.83	0.40	3~28 SEP. 1984
	1~10	0~179	0~3	0~9	7~63	1.66~1.90	0.20~0.72	
	2.0	15.8	0.7	0.8	40.7	1.72	0.16	11 MAR~5 APR. 1985
三 陸 町 (岩手県)	1.4	13.08	2.5	2.0	36	1.62	0.03	8~11 OCT. 1980
	0~9.9		0~27.5	0~39.0	12.5~52	1.62~1.71		
諸 川 村 (茨城県)	4.2	38.42	1.83	4.2	12.9	1.70	0.30	17~21 NOV. 1980
黒部湖ダムサイト (富山県)	3.0	14.0	1.0	(0)	29.4	1.64	0.11	17~21 AUG. 1981
	0~15		0~3	0~1	13~48	1.60~1.75	0.07~0.18	
秋形ダムサイト (秋田県)	12.2	9.55	3.6	1.6	28	1.67	0.10	6~9 OCT. 1981
	3.6~28.8		0~7.6	0~6	10~48	1.63~1.69	0.06~0.15	
八木沢ダムサイト (県)	3.6	11.7	6.5	5.0	26.3	1.70	0.18	26~30 JUL. 1982
	0.6~9.5		3.4~10.6	2.0~8.6	7.0~44.0	1.60~1.80	0.10~0.40	
高 野 町 (広島県)	2.1	*	0.5	2.2	26.9	1.74	0.12	1~16 JUL. 1982 1 JUL.~12 AUG. 1982
	0~11		0~3	1~8	2~74	1.60~2.20	0.07~0.24	
八 満 山 (福島県)	*	15.3	*	*	31.4	*	*	29 JUN~6 JUL. 1981 14~21 MAY. 1981
					15~60			

II-5 三郡山におけるバックグラウンドオゾンの挙動 Behavior of Background Ozone at Mt. Sangun

宇都宮彬¹・岩本真二¹・溝口次夫²

Akira UTSUNOMIYA¹, Shinji IWAMOTO¹ and Tsuguo MIZOGUCHI²

要 旨

1986年4月～1988年3月まで福岡市の東南東18 kmに位置する大気の清浄な高所地点である三郡山山頂(920 m)でオゾンのモニタリングを実施した。また、内陸低汚染地に位置する小郡局のオゾンを併せて解析した結果次のことが分かった。

(1) 三郡山山頂のオゾン濃度は成層圏由来のオゾンを反映しており、夏期を除いてバックグラウンドオゾンと考えることができる。

(2) 三郡山山頂のオゾンは夏期に福岡市周辺の人為起源汚染の影響を受けて高くなることがある。

(3) 三郡山山頂で観測されるバックグラウンドオゾン濃度は、季節変動があり、春期に最も高くなる。

(4) バックグラウンドオゾンは移動性高気圧下で高く、南の湿った気団に覆われるとその濃度は低くなる。

Abstract

The ozone data collected at the top of Mt. Sangun located at a height of 920 meters and at Ogori existed ground level, non-urban area in the northern Kyushu from April, 1986 to march, 1988 were analyzed ;

(1) The ozone at Mt. Sangun shows the background level in the lower troposphere in this latitude except summer.

(2) In summer the ozone at Mt. Sangun is often affected by the anthropogenic polluted air.

(3) It is found that the ozone monitored at Mt. Sangun exhibits seasonal variation with a maximum in spring and with a minimum in summer.

(4) The ozone at Mt. Sangun is high in migratory anticyclone and low in humidly air mass from southerly.

-
1. 昭和62年度 国立公害研究所 客員研究員(福岡県衛生公害センター 〒818-01 福岡県太宰府市向佐野)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies, Present Address: the Fukuoka
Environmental Research Center, Mukaisano, Dazaifu, Fukuoka 818-01 Japan.
 2. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba,
Ibaraki 305 Japan.

1 はじめに

成層圏には高濃度オゾンが存在しており、有害な紫外線から地表を保護する重要な役割を担っている。また、オゾンは都市域大気中のオキシダントの主成分でもあり、光化学オキシダント(オゾン)は特に春期から夏期にかけてしばしば高濃度が観測されている。

近年、人間活動から生じるクロロフルオロメタン等による成層圏オゾン破壊の恐れが警告され、オゾン観測の重要性が再認識されている。また地表のオゾンは硫黄酸化物、窒素酸化物などの、人為汚染成分と異なり、大気の清浄な地域においてもかなりの濃度¹⁻³⁾で存在する。これらバックグラウンドオゾンの挙動については未だ十分に解析されていない。

大気の清浄なバックグラウンド地点でのオゾンは主に成層圏由来と考えられており、バックグラウンドオゾン濃度の季節変動、成層圏からのオゾンの降下等に関する知見を得ることは内陸地表観測点のオキシダント濃度に与えるバックグラウンドオゾンの影響等を考察するために重要である。

本研究は人為汚染源の影響が少ない山岳地域において、オゾンのモニタリングを実施し、このデータを基にバックグラウンドオゾンの季節変動、気象との関係、バックグラウンドオゾンと地表オキシダントの関係について考察したものである。

2 調査方法

2.1 調査期間

モニタリング期間は1986年4月17日～1988年3月31日までの間で三郡山山頂での測定日数は667日であった。

2.2 調査地点及び項目

大気の清浄な山岳地域のオゾンモニタリング地点は博多湾沿岸から東南東方向約18 km内陸に位置する三郡山山頂(920 m)である。また、低汚染地表測定地点として博多湾沿岸から東南方向に28 km内陸の筑紫平野北部沖積低地に位置する国設筑後小郡環境大気観測所(小郡局)のオゾン測定値を解析に用いた。

図1に測定地点を表1に測定地点の概要及び測定項目を示す。

2.3 測定方法

オゾン濃度は紫外線吸光法による自動測定装置(Dashibi社製)を用いて測定した。オゾン測定装置はヨウ化カリウム法による動的校正を毎年4月に実施している。また、三郡山山頂のオゾン濃度は栗田ら⁴⁾の方法により高度補正を行っている。

解析に用いた天気概況、天気図等の気象データは福岡管区気象台発行の「気象年報」及び「気象」を用いた。

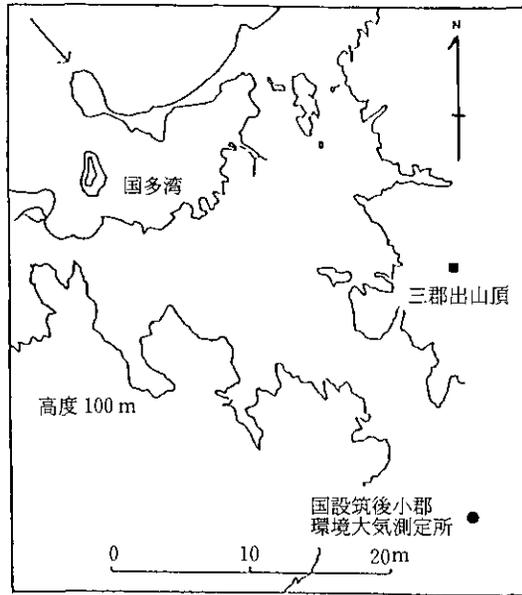


図 1 測定地点

Fig. 1 Non-urban stations selected for this study

表 1 測定地点の概要

Table 1 Summary of monitoring stations

測定地点	位置	高度	調査項目
三郡山山頂	バックグラウンド オゾン測定点	N 33° 33' E130° 35'	920m 03, WD, WV
国設筑後小郡 環境大気測定所	低汚染地点	N 33° 24' E130° 34'	地表 03, WD, WV

3 モニタリング結果

測定月別オゾン平均濃度、月最大値及び最小値を表2に示す。測定日数は三郡山山頂で667日、小郡局で646日であった。月平均濃度は三郡山山頂の方が小郡局より高濃度であった。また最大値は三郡山山頂、小郡局とも5、6月を中心に100 ppbを超えていた。最小値は小郡局ではほとんど0 ppbであるのに対して三郡山山頂でほぼ10 ppbであった。

表 2 測定月別オゾン濃度
Table 1 Monthly ozone between April, 1986 and March, 1988

単位：ppb

	三郡山山頂				小郡局			
	Mean	Max.	Min.	N	Mean	Max.	Min.	N
1986. 4	49	75	11	14	32	90	0	30
1986. 5	51	89	6	31	39	94	2	31
1986. 6	46	100	2	30	42	124	4	9
1986. 7	26	105	4	29	25	106	4	27
1986. 8	35	87	4	31	26	103	0	31
1986. 9	40	94	7	30	25	98	0	30
1986.10	40	64	8	31	21	80	0	31
1986.11	38	66	11	30	16	72	0	30
1986.12	34	52	7	16	14	59	0	31
1987. 1	37	48	20	10	20	51	0	31
1987. 2	39	58	11	28	25	66	0	28
1987. 3	44	66	20	31	28	66	0	31
1987. 4	50	88	28	22	32	95	0	16
1987. 5	61	110	17	31	-	-	-	-
1987. 6	61	110	18	30	38	101	0	30
1987. 7	26	111	6	31	17	70	0	31
1987. 8	24	74	4	29	12	48	0	26
1987. 9	47	110	7	30	25	83	0	20
1987.10	48	85	10	31	23	73	0	31
1987.11	44	94	1	30	16	72	0	30
1987.12	47	70	18	31	15	59	0	31
1988. 1	42	66	19	31	18	58	0	31
1988. 2	44	66	7	29	26	117	1	29
1988. 3	50	73	11	31	32	119	0	31

Mean, Max., Min. : 月別時間値平均値, 月最大値, 月最小値
N : 測定日数

4 考 察

4.1 三郡山山頂オゾン濃度の変動

4.1.1 経時変化

三郡山山頂及び小郡局におけるオゾン濃度の経時変化の一部(1986年5月17~24日, 1987年7月5~12日, 1986年10月9~16日, 1987年2月1~8日)を図2に示す。三郡山山頂のオゾン濃度は極端な日変化は認められず, 一般的に, 晴れの日には三郡山山頂のオゾン濃度は高く, 雨又は曇りの日は低くなる傾向がある。

これに対して, 小郡局においてはオゾン濃度は晴れの日には日変化が認められ, 雨又は曇りの日は日変化せずに三郡山山頂のオゾン濃度とほぼ同じ濃度レベルを示す。

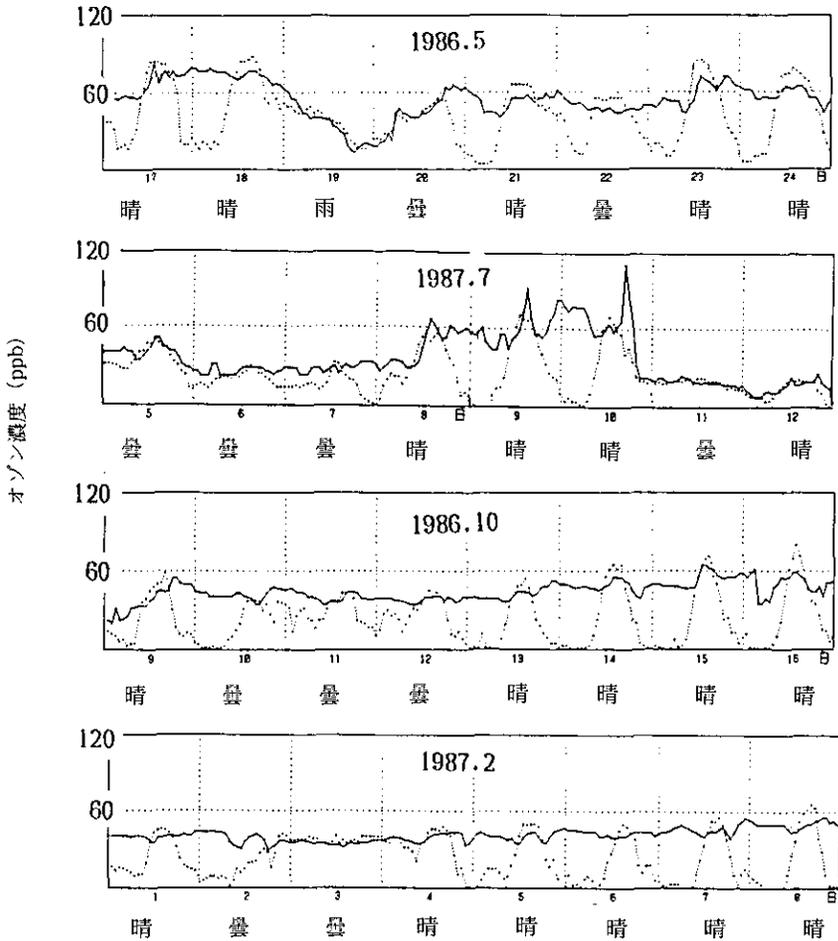


図 2 オゾン濃度の経時変化
 ——三郡山山頂, ……小郡局

Fig. 2 Time series ozone variation at Mt. Sangun and Ogoori

三郡山山頂と小郡局のオゾン濃度変動の違いが顕著に現われている 1987 年 12 月についてオゾン濃度変動・時刻・日の三次元グラフを図 3 に示す。小郡局のオゾン濃度は日中濃度の高くなる、山型パターンを示すのに対して三郡山山頂のオゾン濃度は変化の少ない台形を示す。このように三郡山山頂と小郡局でオゾン濃度の日変化パターンが異なる。三郡山山頂のオゾン濃度は一次汚染質によるオゾンの生成、消滅が少なく、また、福岡市街地方向からの風向は非常に少ない。したがって、バックグラウンドオゾン濃度を反映していると考えられる。

4.1.2 日変化

図 4 に三郡山山頂オゾン濃度の時間値の月別平均値、時間最大値及び最小値の一部（1986 年

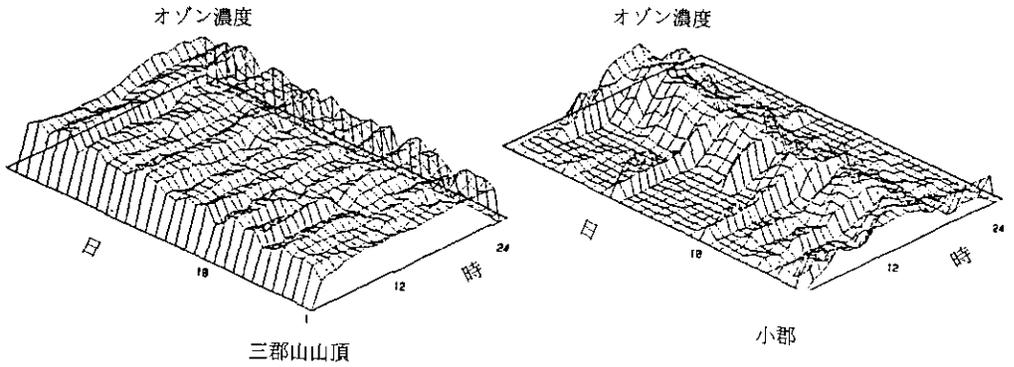


図 3 オゾン濃度変動 (1987年12月)

Fig. 3 Three dimensional graphic feature of ozone variation

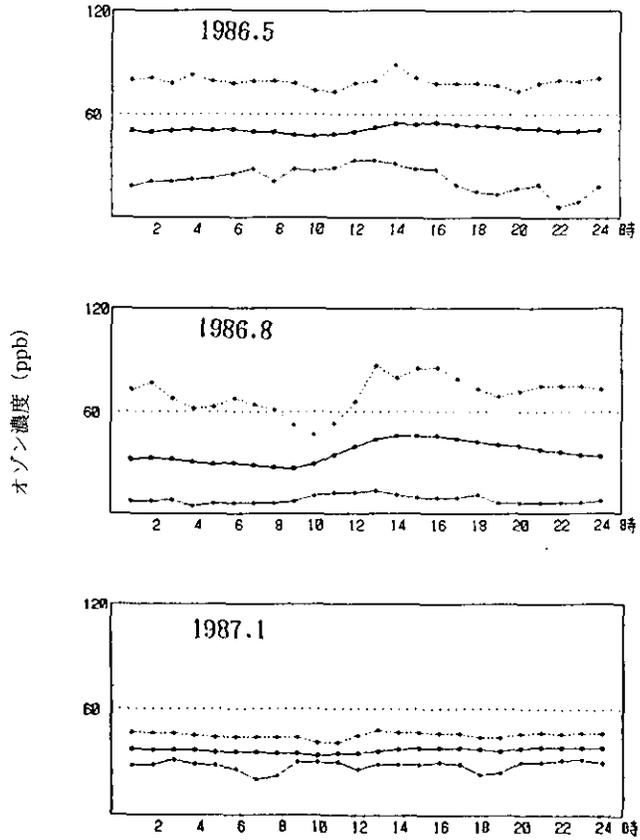


図 4 三郡山山頂オゾン濃度の日変化

—1時間値月平均値,1時間値月最大値
 ——1時間値月最小値

Fig. 4 Diurnal ozone variation at Mt. Sangun

5月, 1986年8月, 1987年1月)を示す。

オゾン濃度の平均値は夏期に日変化が認められるが, 夏期を除いて, 1日中ほぼ同じ濃度レベルである。また, オゾン濃度の変化量(月最大値と最小値の差)は冬期に最も小さく春期から夏期にかけて次第に大きくなる。これは冬期は西高東低の天気図が多く出現し, 季節風が強いためであると考えられる。また, 夏期は南の湿った気団により月別最小濃度が小さくなるためであると考えられる。

最大値は夏期に最も多くなり, この時期の日変化は午前(10時)その濃度が一時減少し午後(15時)に濃度の最大値が出現するというパターンで, 図2のオゾン濃度経時変化においても, 7月の晴れの日には鋭いオゾンの高濃度ピークが出現している。これは混合層の発達とともに地表面近くの一次汚染質によりオゾンが二次生成されるためであると考えられる。このため, 平均値は5, 6, 10月にわずかに日変化が見られ, 7, 8, 9月に日変化が顕著に現われる。

このように三郡山山頂のオゾン濃度は夏期の地表面近くの一次汚染質による高濃度の出現が一部認められるが, 地表汚染質による影響が少ないと思われる日の出前後の7時の三郡山山頂のオゾン濃度を各調査日のバックグラウンドオゾン濃度と考えることができる。

4.1.3 長期変動

図5に三郡山山頂における7時オゾン濃度の月別平均値, 最大値及び最小値を示す。

平均オゾン濃度は1987年の方が1986年より高く, またオゾン平均濃度は春期(3~6月)に約50~60 ppbと最も高く, 夏期(7, 8月)は25 ppbと最も低かった。秋期(9~11月)は40~50 ppbで, 冬期(12~2月)は35~45 ppbであった。7, 8月の夏期に平均濃度が大きく低下する原因としては, 最小値が極端に落ち込んでいること及び低濃度が多く出現するためであると考えられる。



図 5 三郡山オゾン濃度の長期変動
——平均値,最大値,最小値

Fig. 5 Long-term ozone variation at Mt. Sangun

また冬期は最大値最小値の差が小さかった。

三郡山山頂オゾンの由来について考察するため、成層圏オゾン濃度を反映していると考えられることができるドブソン計によるオゾン全量濃度の変動と三郡山山頂のオゾン濃度変動とを比較した。

気象庁が行ったドブソン分光計によるオゾン全量の観測結果⁵⁾ (Aerological Data of Japan) の1862~1983年までの月別平均値を図6に示す。三郡山山頂のオゾン濃度は、7、8月の夏期を除くと、図6に示す鹿児島吉野のオゾン全量の濃度変動に類似した変化を示す。

また1987年5月に福岡県で実施した⁶⁾ オゾンゾンデ及びライダーによる上層オゾンの観測結果並びに本調査による三郡山山頂オゾン測定結果を図7に示す。オゾン濃度は対流圏下部1 kmから対流圏上部12 kmまではほぼ同じ濃度(約100 ppb)であり途中にオゾンの高濃度域、低濃度域が存在していない。また15 km上空からその濃度が上昇しはじめ、成層圏20 km前後に最大値が出現している。

オゾンの立体プロフィールにおいて、対流圏1~12 kmの領域でオゾンの生成、消滅が認められないこと、及びドブソン分光計によるオゾン全量と三郡山山頂オゾン濃度の月別変動が夏期を除いて類似していることから、三郡山山頂で測定されるオゾンは夏期を除いて成層圏由来のオゾンを反映していると考えられる。

4.2 三郡山山頂オゾン濃度と天気図型

三郡山山頂オゾン濃度は成層圏由来のオゾンと考えられ、成層圏のオゾン濃度変動を示すと共に気圧配置等地表の気象条件によりその濃度が変動していると考えられるため、地上天気図と三郡山山頂オゾン濃度の関係について考察した。

調査期間中の天気図を福岡管区気象台の気象通報に基づき、17に分類した。各天気図型につい

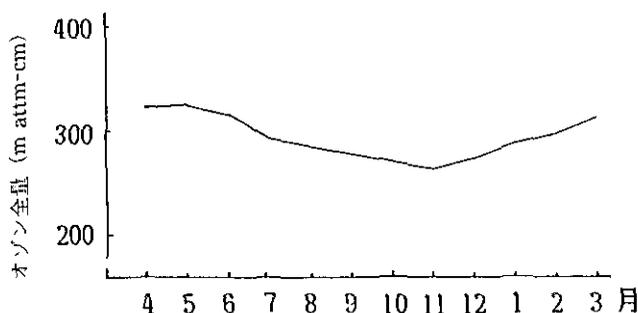


図 6 オゾン全量の変動⁵⁾ (ドブソン計)
鹿児島吉野 (N 31°38', E 130°36')

Fig. 6 Seasonal variation of total ozone at Yoshino, Kagoshima

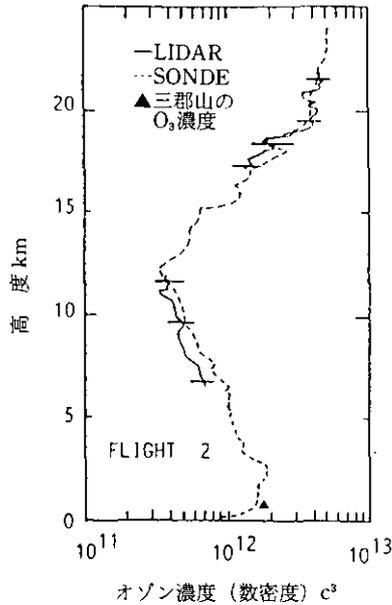


図 7 オゾンの立体プロフィール⁶⁾
1987年5月24日オゾンゾンデによる測定。

Fig. 7 Ozone profiles by lidar and ozonesonde
The triangle shows the value at Mt. Sangun.

て、バックグラウンドオゾン濃度の平均値、最大値及び最小値を表3に示す。またオゾン濃度に顕著な差異の見られる6天気図型について代表的天気図を図8に示す。

バックグラウンドオゾン濃度は一般的に、高気圧型及び前線型でその濃度は低くなる。

また、南方停滞前線型又は南方低気圧型のバックグラウンドオゾン濃度は北方停滞前線型、北方低気圧型よりもその濃度は高くなる。北方に低気圧又は前線が停滞する夏に多くみられる天気図型の場合は、南の気団の影響を受け、南の気団中のオゾン濃度が低いため低濃度になると推測される。これは前述した三郡山山頂オゾン濃度長期変動において、7、8月のバックグラウンドオゾンが低下する現象と一致している。しかしオゾン全量においては、7、8月にオゾンの顕著な低下は認められない。また南方に低気圧又は前線が停滞する春、秋に多く見られる天気図型の場合は、北の高気圧の気団の影響を受けるためその濃度が高くなると考えられる。西高東低の冬型の天気図は出現頻度が多く、季節風が強いためバックグラウンドオゾン濃度の最大値と最小値の差が小さくなっている。

4.3 三郡山山頂オゾン濃度と小郡局オゾン濃度

大気の清浄な三郡山山頂のオゾン濃度は最大値で100 ppbを超え、春期の平均値は50~60 ppb

表 3 天気図別バックグラウンドオゾン濃度
Table 3 Background ozone concentration
every weather pattern

天気図型	出現数	オゾン濃度(ppb)		
		平均値	最大値	最小値
北方停滞前線	23	16	46	6
南方停滞前線	17	46	71	28
梅雨前線停滞	20	25	54	6
寒冷前線停滞	11	36	67	10
温暖前線停滞	12	30	57	12
北方低気圧	22	32	53	3
南方低気圧	19	43	62	26
低気圧(台風)	11	26	44	6
高気圧北偏	29	44	66	11
高気圧前面	76	48	86	26
高気圧中央	55	46	90	10
高気圧後面	50	54	85	20
北高南低	81	38	72	11
南高北低	39	34	75	6
東高西低	28	35	72	6
西高東低	112	41	55	22
気圧の谷、尾根	53	43	66	8

解析総日数：658日

・：帯状高気圧，移動性高気圧を含む。

である。また低汚染地表測定点である小郡局においても、オゾン濃度は春期 100 ppb を超える高濃度が出現している。このため三郡山山頂オゾン濃度と小郡局オゾン濃度の比較を行い、地表低汚染地域のオゾン濃度動態について考察した。

4.3.1 風向とオゾン濃度の関係

図 9 に測定期間中の全データを用いて、三郡山山頂及び小郡局の風配図と風向別オゾン濃度図(1~24時，7時及び15時)を示す。

三郡山山頂の風向は時刻に関係なく西，東風が主風向である。これに対して、地表測定地点である小郡局の風配図は、7時が静穏が 22.7%で最も多く北北東が主風向であるが、15時は北北西，北，北北東が主風向になり、海風の影響が現われている。

三郡山山頂の風向は地表風と明らかに異なり、西，東風が主風向である。地表が北よりの風の場合は三郡山山頂は東よりの風向となり、南風の場合は西よりの風向となる傾向が見られる。また福岡管区気象台の上層風観測結果で、900 mb の風は西よりの風向で東風はほとんど出現せず、

<p>移動性高気圧中央 出現数 33 平均値 50 ppb 最大値 72 ppb 最小値 22 ppb</p>	
<p>低気圧 (台風) 出現数 11 平均値 26 ppb 最大値 44 ppb 最小値 6 ppb</p>	
<p>南方停滞前線 出現数 17 平均値 46 ppb 最大値 71 ppb 最小値 28 ppb</p>	
<p>北方停滞前線 出現数 23 平均値 16 ppb 最大値 46 ppb 最小値 6 ppb</p>	
<p>南方低気圧 出現数 19 平均値 43 ppb 最大値 62 ppb 最小値 26 ppb</p>	
<p>北方低気圧 出現数 22 平均値 32 ppb 最大値 53 ppb 最小値 3 ppb</p>	

図 8 バックグラウンドオゾンと天気図型

Fig. 8 The relation between background ozone and weather pattern

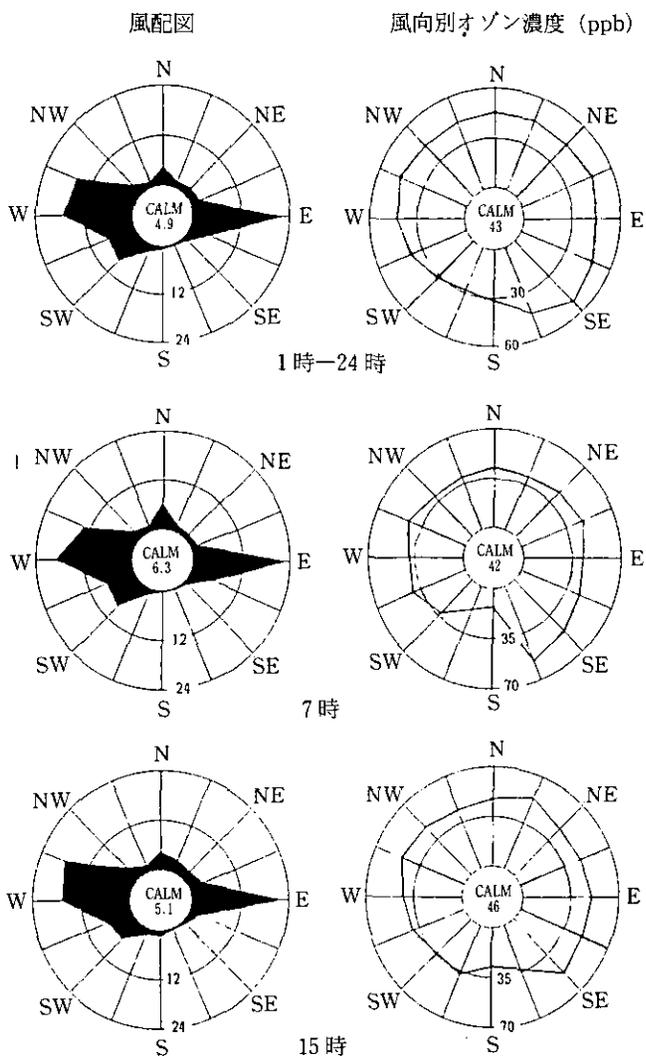


図 9a) 風配図及び風向別オゾン濃度 (山郡山山頂)
 Fig. 9a) Wind rose and ozone concentration every wind direction
 (Mt. Sangun)

三郡山山頂とは少し異なった傾向を示している。

三郡山山頂の風向別オゾン濃度は時間に関係なく、北、東、西風ではその濃度に有意な差は認められず、南風で濃度が減少している。これは南よりの一般風が強い夏期に三郡山山頂のオゾン濃度が減少するためであると考えられる。これに対し、小郡局の風向別オゾン濃度は、7時では差異はあまり認められないが、15時では福岡都市域からの風向である北西、北北西風でその濃度が高くなる。このことから、内陸地表低汚染地に位置する小郡局のオゾン濃度は福岡都市域からの

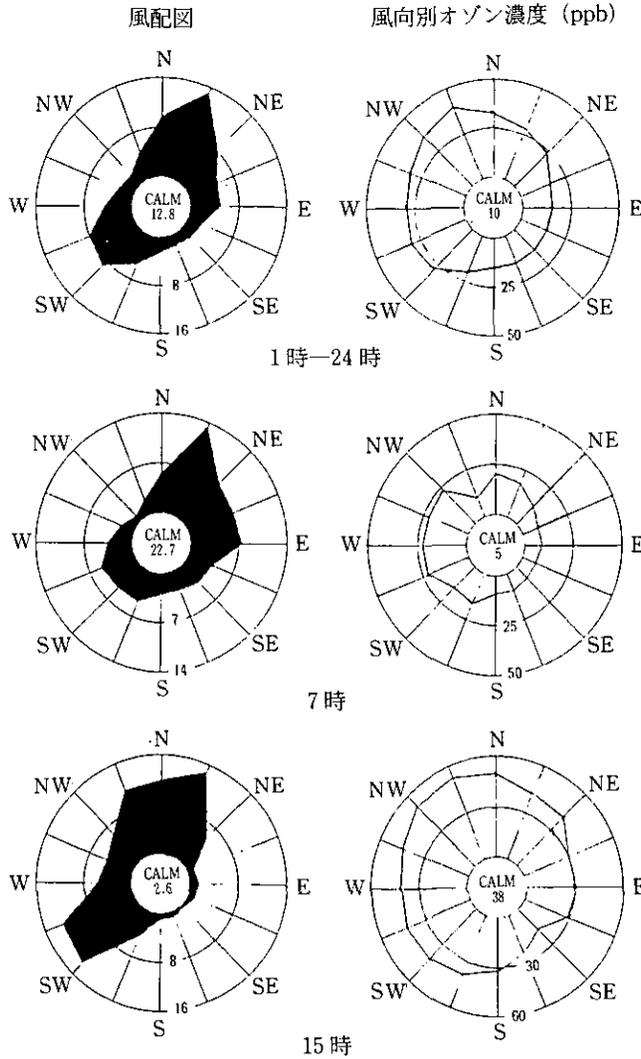


図 9b) 風配図及び風向別オゾン濃度 (小郡局)
 Fig. 9b) Wind rose and ozone concentration every wind direction (Ogoori)

特定の風向（北西、北北西風）でその濃度が高くなり、都市域の一次汚染質による二次生成オゾンの影響が考えられるが、三郡山山頂のオゾン濃度は南風で濃度が減少しているが、特定の風向でオゾン濃度の増加は認められず近接汚染源の影響の少ない清浄地点のバックグラウンドオゾンを示していると考えられる。

4.3.2 小郡局高濃度出現の場合

バックグラウンド オゾンが地表汚染地域に与える影響について考察するため、小郡局のオゾン日最高値と三郡山山頂7時のオゾン濃度とを比較した。

その結果、小郡局のオゾン日最高値が60 ppbを超える場合(130日)に、小郡局オゾン日最高値がバックグラウンドオゾン濃度より高くなるケースが126例あり、晴れの日がそのほとんどであった。また逆のケースは4例であった。これは図2に示す経時変化においても、小郡局オゾン高濃度は三郡山山頂オゾン濃度より高くなっているこへからも分かる。これに対して、小郡局のオゾン日最高値が30 ppb以下の低濃度の場合(78日)に、バックグラウンドオゾン濃度の方が小郡局オゾン日最高値より高くなるケースは約半分(41日)であり、天候は雨又は曇りであった。また小郡局オゾン高濃度出現の場合は、早朝にオゾン濃度が10 ppb以下になる顕著な日変化が見られた。このように、小郡局オゾン日最高濃度出現の場合は、早朝にオゾン濃度が10 ppb以下になる顕著な日変化が見られた。このように、小郡局オゾン日最高濃度は三郡山山頂オゾン濃度より高いこと、及び小郡局風向別オゾン濃度において福岡都市域からの特定の風向でその濃度が上昇することから、小郡局オゾンの高濃度現象の解明のためには、二次生成オゾンの関与について考察する必要があると考えられる。

5 おわりに

1986年4月～1988年3月まで福岡市の東南東18 kmに位置する三郡山山頂(920 m)でバックグラウンドオゾンのモニタリングを実施した。内陸低汚染地に位置する国設筑後小郡環境大気測定所のオゾン濃度を併せて解析した結果次のことが分かった。

(1) 三郡山山頂及び小郡局のオゾン濃度経時変化より、三郡山7時のオゾン濃度をその日のバックグラウンドオゾンと考えることができる。

(2) 三郡山山頂オゾン濃度の長期変動と鹿児島吉野におけるドブソン計によるオゾン全量の変動が夏期を除いて類似していることから、三郡山山頂で観測されるバックグラウンドオゾン濃度は夏期を除いて、成層圏由来のオゾンと考えられる。

(3) バックグラウンドオゾンと天気図型を比較した結果、バックグラウンドオゾンは移動性高気圧下で高く、南の湿った気団に覆われるとその濃度は低くなる。

引用文献

- 1) Singh, H.B., F. L. Ludwig and W. B. Johnson (1978): Tropospheric ozone: Concentrations and variabilities in clean remote atmosphere. *Atmos. Environ.*, **12**, 2185-2196.
- 2) 立石ヒロ子・西河昌昭(1987): 長崎県におけるバックグラウンドオゾンとその地表オキシダントへの影響. *大気汚染学会誌*, **22**, 323-333.

- 3) 溝口次夫・西川雅高・光本茂記 (1987) : バックグラウンドオゾンの挙動について, 京都大学環境衛生工学研究会, 第9回シンポジウム講演論文集, 176-181.
- 4) 栗田秀美・若松伸司・小川 靖・五井邦宏・奥田典夫 (1982) : 気圧の変化が O_3 , NO , NO_x 測定器に及ぼす影響, 大気汚染学会誌, **17**, 243-251.
- 5) 気象庁編 (1985) : Aerological Data of Japan 日本上高層資料 オゾン 20 年報, 日本気象協会, 71-81.
- 6) Shibata, T. M. Maeda, A. Utsunomiya and T. Mizoguchi (1987) : Simultaneous Measurements of Ozone by UV Lidar and Chemical Ozonesonde, J. Meteorol. Soc. Jpn., **65**, 999-1003.

II-6 対流圏下層のオゾンの挙動：札幌市での測定
Behavior of Lower Tropospheric Ozone :
Measurement of Ozone in Sapporo

村尾直人¹・早狩 進²・溝口次夫³
Naoto MURAO¹, Susumu HAYAKARI²
and Tsuguo MIZOGUCHI³

要 旨

春期にみられる地上オゾンの高濃度現象について、札幌市手稲山(標高1,000 m)において測定したデータをもとに検討し、次の結果を得た。

(1) 札幌市では、地上オゾン濃度の一時間値が、春期に最大値(80~100 ppb)をとり、夏期には低い値(50 ppb以下)となる。オゾンが高濃度となる日は、高気圧下で天気がよく、気温も平年値を大きく上回る。

(2) 上層からのオゾンの輸送がみられる場合、地表付近は晴天で気温が高く弱風となる。このような気象条件は、同時に光化学反応による生成が考えられる条件でもあり、気象条件や単一の測定局における窒素酸化物、オゾンの濃度日変動からはオゾンの濃度変動の原因を特定できない。両者を区別するためには流跡線解析や、各種の汚染物質の測定が必要である。

(3) 札幌市における地上オキシダント濃度の季節変動、手稲山におけるオゾン濃度と地上オキシダント濃度との比較、各種の汚染物質の測定結果及び流跡線解析結果より、札幌市において春期にみられるオゾンの高濃度は、高低気圧による対流圏中層からの輸送によるところが大きく、光化学反応による生成はそれに比べて十分小さいことを示した。

(4) 春期において、オゾン濃度と850 mb気温の間に正の相関関係がみられた。この関係は、春期に連続的に通過する高低気圧による下方への等温位面輸送によって生じる。夏期にはオゾン濃度と850 mb気温の間に関係はみられない。

(5) 札幌におけるオゾンゾンデ測定結果によれば、地表付近のオゾンの季節変動と、対

-
1. 昭和62年度 国立公害研究所 客員研究員(北海道大学工学部 〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Faculty of Engineering, Hokkaido University, North 13 West 8, Sapporo 060 Japan.
 2. 昭和59年度及び昭和61,62年度 国立公害研究所 客員研究員(青森県公害センター 〒031 青森県八戸市河原木北沼1-131)
Visiting Fellow of the National Institute for Environmental Studies. Present Address: Environmental Pollution Control Center of Aomori Prefecture, Kitanuma 1-131, Kawaragi, Hachinohe, Aomori 031 Japan.
 3. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies, Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.

流圏中層(400~600 mb)におけるオゾンの季節変動とが一致しない。対流圏下層のオゾンの濃度変動に関して、対流圏中層のオゾン濃度変動と共に、対流圏内での輸送過程を考慮することが必要と思われる。

Abstract

Atmospheric ozone concentration was measured at Teine Mountain (1,000m height) in Sapporo in spring, 1987, in order to investigate the 'spring maximum' phenomena of surface ozone concentration.

The results of the analysis are as follows ;

(1) In Sapporo, hourly maximum ozone concentration is high (80~100 ppb) in spring and low (<50 ppb) in summer. Elevated concentrations of ozone in spring occurs in fine days with unseasonably warm temperature under anticyclonic condition.

(2) When high surface ozone concentration occurs due to downward transport from higher altitudes, it is fine, warm and not windy. The meteorological condition is also favourable for air stagnation and local photochemical ozone formation. Therefore, we can't specify the cause of elevated concentrations of ozone based on meteorological condition or diurnal variation of ozone and nitrogen oxides. The distinction requires trajectory analysis and measurements of some kinds of air pollutants.

(3) It is concluded that elevated ozone concentrations in Sapporo are mainly controlled by the downward transport of ozone in the middle troposphere rather than by local photochemical ozone formation, on the basis of the analysis of ozone data at Teine Mountain and surface oxidant data in Sapporo, the results of the measurements of some kinds of air pollutants and the results of the trajectory analysis.

(4) Observed ozone concentration is highly correlated with temperature at 850mb height in spring. The relationship is caused by the isentropic downward transport of higher concentrated ozone through the upper trough system which successively passes in spring. In summer, meanwhile, there is no correlation between ozone concentration and temperature at 850mb height.

(5) The seasonal variation of surface ozone concentration is different from that in the middle troposphere. In order to develop a better understanding of the seasonal variation of lower tropospheric ozone, it is necessary to consider not only the ozone concentration in the middle troposphere but also the transport processes in the troposphere.

1 はじめに

対流圏の化学や気候、また、植物影響等を考える上で、オゾンは最も重要な大気成分と言える。対流圏下層で観測されるオゾンには、大気汚染物質の光化学反応により生成されるものと成層圏からの輸送によるものがある(図1参照)。図1に分類した各項目は、大気汚染、対流圏と成層圏との物質交換、さらには、対流圏化学の観点から、それぞれの評価が必要と思われる。

北半球の中緯度圏では、春期において、成層圏あるいは対流圏上層からの輸送によると考えられるオゾン濃度の増加がみられる。日本においても同様に、札幌では例年4、5月に80~100 ppb

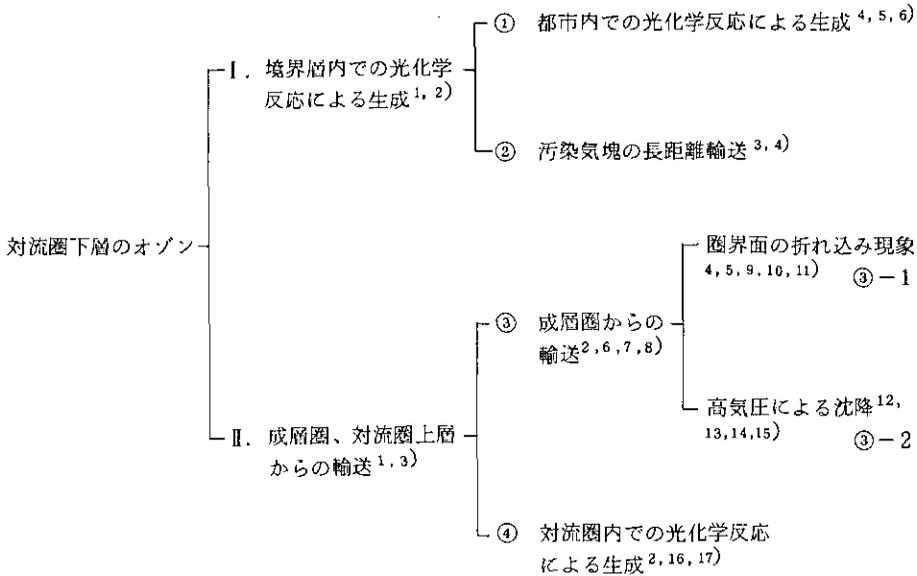


図 1 対流圏下層のオゾンの分類

Fig. 1 Sources of lower tropospheric ozone

のオゾン濃度が観測される。成層圏から対流圏へのオゾンの流入に関しては、Tropopause folding (圏界面の折れ込み現象) による輸送機構が明らかになっているが、対流圏下層への輸送機構についての検討は十分とは言えない。また、高気圧内での高濃度現象では、光化学反応によるオゾンの生成が上層からの輸送量の定量的な評価を困難にしている。

本研究では、高気圧下でのオゾンの高濃度現象に注目し、札幌市におけるオゾン濃度データを基に、その特徴を明らかにすることを第一の目的とした。また、上層からのオゾンの輸送過程の推定に基づき、春期にみられるオゾンと気温の正の相関関係について解釈し、日本におけるオゾンの季節変動についてその要因を明らかにすることを第二の目的とした。

なお、対流圏オゾンの動態については既に総説がなされている^{18,19)}ので、図1には、地表付近のオゾン濃度の変動について、その要因を考察した文献を示した。そのうち、特に注目される点を以下にまとめる。

(1) 1978年3月4日Denverで観測された200ppb以上のオゾンは成層圏からの輸送(図1, ③-1に対応)と、光化学(図1, ①)の双方の効果によるものである⁵⁾。

(2) 1975年7月22~31日にWhiteface Mountain(1479.56m)で観測されたオゾン濃度と850mb温位(気温)との間に挙動の一致がみられる。濃度変動は上層からのオゾンの輸送による(図1, ②, ③, ④を区別しない)³⁾。

(3) Tropopause foldingによる成層圏から対流圏下層へのオゾンの輸送(図1, ③-1)が起

こることはまれ（時間確率1%以下）で、輸送による対流圏下層のオゾン濃度（図1，③-2）は、通常100 ppb以下である⁹⁾。

（4）⁷Beとオゾン濃度の相関が、寒冷前線の後面（図1，③-1）と高気圧の後面（図1，③-2）においてみられ、上層気塊の下層への輸送はこの地域で盛んである¹⁵⁾。

（5）1980年12月27日にRegina（カナダ）で観測された228 ppbのオゾン濃度は、成層圏からの輸送（図1，③-1）によるものである。この現象は局所的で継続時間は1～3時間程度である¹⁰⁾。

（6）1975年9月25日から1週間にわたってTexasでみられた州規模のオゾン濃度上昇は、成層圏からの輸送（図1，③-2）による¹²⁾。

（7）オゾンの春期の高濃度は、冬期のオゾンの長い寿命を考慮すれば、特に輸送がなくても、光化学反応による生成で説明できる¹⁶⁾。

（8）三次元大循環モデルによる輸送計算では、北半球中高緯度の対流圏中層のオゾン濃度の季節変動（下層が春期に最大，夏期に最小をとるのに対して，中層では夏期に最大，冬期に最小となる）を十分説明できない。対流圏化学の考慮が必要である⁷⁾。

2 札幌市におけるオゾン濃度

図2に、札幌市の常時監視局で最も自動車排ガスの影響の小さい篠路局（図3の1-局）でのオキシダント濃度の季節変動を示す。篠路局の窒素酸化物濃度は日平均値でおよそ10 ppbである²⁰⁾。昼間濃度の月平均値，日最大濃度の月平均値は，4月に最大値をとり，7月に最小となる。この傾向は，大都市圏を除く日本の平均的な季節変動にある。また1時間値の最大値については，1984，'85年で違いがみられるが，大都市圏で高濃度が観測される7，8月は，札幌ではいずれも50 ppb程度で4～6月に比べ低い濃度となっている。このことは，大都市圏にみられるような光化学反応によるオゾンの生成（図1①，②）が小さいことを意味している。

2.1 札幌市手稲山における観測

1987年4月20日～5月10日に，手稲山（標高1,000 m，図3，T）でオゾンの測定を行った。測定にはDasibi オゾン計を用い，濃度は指示値に高度補正係数1.126を乗じて求めた²¹⁾。

2.2 測定結果

図4に測定結果を示す。オゾン濃度は40～100 ppbで，850 mb気温と挙動の一致がみられる。この点については後述する。オゾンが高濃度となった4月30日，5月1日，10日はいずれも日本付近は高気圧の背面に当たっている。筆者は，同時に測定を行った光化学反応に関する指標（パーオキシアセチルナイトレート，亜硫酸ガスから硫酸イオンへの変換割合（gas to particle conversion factor, f_s ）など）とオゾンの挙動の一致がみられないこと，及び成層圏空気の指標である⁷Be

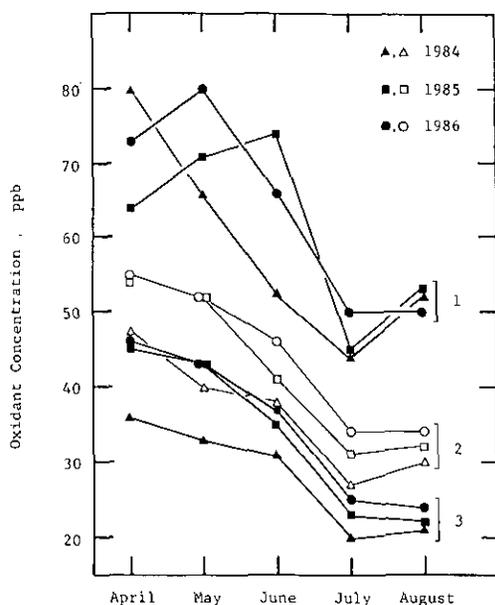


図 2 札幌市篠路測定局におけるオキシダント濃度の季節変化

- 1：一時間値の月最大値
- 2：日最大値の月平均値
- 3：昼間濃度の月平均値

Fig. 2 Variations of oxidant concentration observed at Shinoro station in 1984, 1985 and 1986

- 1: maximum 1-h concentration
- 2: the average of the daily 1-h oxidant maxima
- 3: the average of the daytime 1-h oxidant concentrations

とオゾン濃度との対応が数日スケールで見られることを示し、これらのオゾン濃度変動は上層からの輸送 (図1, ③-2) による寄与が大きいことを示した²²⁾。

図5, 6に、測定期間の札幌市東月寒局, 手稲局 (図3参照) のオキシダント濃度を示す。この期間の風向は北西及び南東で両局は、市街地への風上側及び風下側濃度となる。両局のオキシダントの濃度変動は、朝夕の窒素酸化物排出により、みかけ上日中に濃度の高い光化学型となる。しかし、日中の濃度の最大値はいずれの局も日変動の小さい手稲山の値にほぼ等しく、また、2つの局の濃度はほぼ一致する。これらのこともまた、都市内での光化学反応によるオゾンの生成 (図1, ①) が小さいことを示していると思われる。

高気圧の後面で見られる上層からの輸送によるオゾンの高濃度現象においては、一般に晴天で気温が高く、風も弱い。したがって、大気汚染物質濃度 (例えば、浮遊粒子状物質、二酸化窒素、窒素酸化物等) が高い。このように、気象条件や汚染物質の濃度変動に関しては、上層からの輸

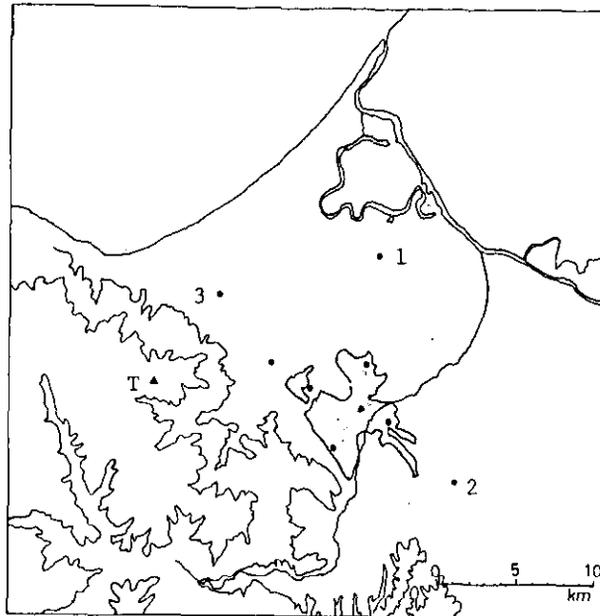


図 3 札幌市の大気汚染測定局と手稲山測定点

- ：札幌市の大気汚染測定局
- 1：篠路局, 2：東月寒局, 3：手稲局
- T：手稲山
- ハッチ部分は市街地を示す。

Fig. 3 Map of Sapporo indicating sampling sites and oxidant monitoring stations

送(図1, ③-2)と地表付近の光化学反応による生成(図1, ①)に違いがみられない。したがって、両者を区別するためには、気塊の流跡線解析や種々の物質の測定並びに解析が必要となる。

図7に、流跡線解析の例として、1987年4月30日21時に青森県上空(769 mb)を通過する流跡線²³⁾を示す。この日、手稲山では21時に86 ppb(図4参照)、八甲田山では23時に106 ppbと、高気圧の後面での輸送(図1, ③-2)の特徴である広域の濃度上昇がみられる。輸送過程をまとめると次のとおりである。すなわち、中国大陸を東進する低気圧の西～南縁(図7 a)気圧図参照)の対流圏中層の気塊が下方に輸送され、さらに、低気圧に続く移動性高気圧(図7 b)気圧図参照)によって地表付近に達する。

3 オゾン濃度と気温の関係について

上層からのオゾンの輸送に関して、よく取り上げられるのが、高濃度時にみられる低い湿度である。手稲山での測定においても、850 mbの相対湿度が、4月30日21時に9%、5月9日21時

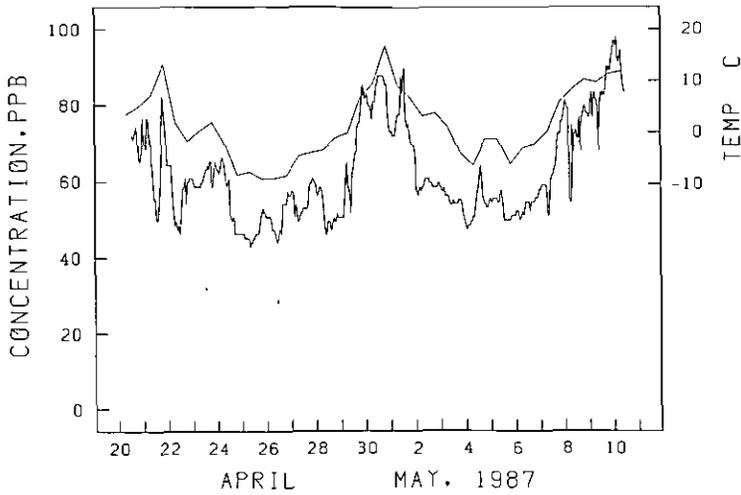


図 4 手稲山におけるオゾン濃度 (太線) と 850 mb 気温 (細線)
Fig. 4 Variations of concentrations of ozone at Teine mountain (thick line) and temperature at 850mb level from 20 April to 10 May, 1987

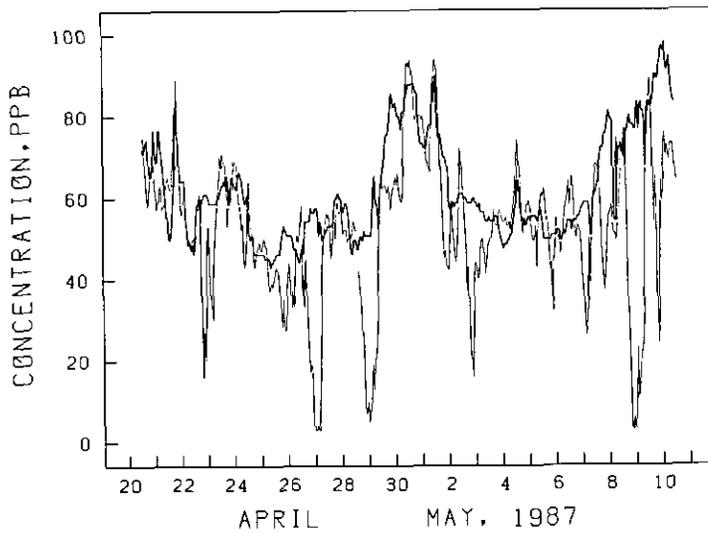


図 5 手稲山におけるオゾン濃度 (太線) と東月寒局におけるオキシダント濃度 (細線)
Fig. 5 Variations of concentrations of ozone at Teine mountain (thick line) and oxidant at Higashi-Tsukisamu station (thin line) from 20 April to 10 May, 1987

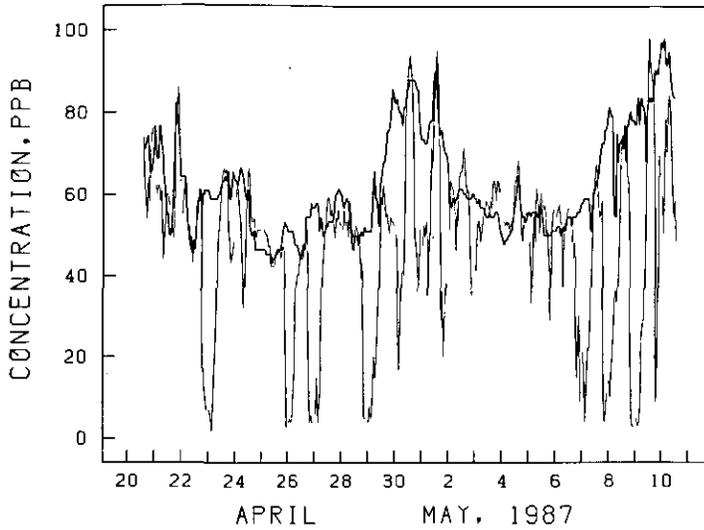


図 6 手稲山におけるオゾン濃度（太線）と手稲局におけるオゾン濃度（細線）

Fig. 6 Variations of concentrations of ozone at Teine mountain (thick line) and oxidant at Teine station (thin line) from 20 April to 10 May, 1987

に 21%といずれもオゾン濃度の上昇に対応した湿度の低下がみられる。一方、前述したとおり、オゾン濃度と 850 mb 気温との挙動の一致がみられる。この期間の 9 時、21 時のオゾン濃度と気温、相対湿度の相関係数はそれぞれ、0.91、0.66 で、湿度よりも温度により高い挙動の一致がみられる。

ここでは、八甲田山での測定結果を用い、オゾン濃度と気温との関係について、輸送過程からの解釈を試みる。なお、850 mb 気温データは、三沢の値を用いた。図 8 に、1987 年 4、5 月、7、8 月のオゾン濃度と気温の関係を示す。また、表 1 にオゾン濃度と気温及び湿度の月別（4～8 月 表 1）相関係数を示す。春期において、気温とオゾンの高い正の相関がみられる。春期に明らかな気温とオゾン濃度の関係は夏期にはみられない。

以上に示したオゾン濃度と気温との正の相関関係は、前述した春期に特有の輸送過程によって生じると思われる。すなわち、上層気塊は等温位面に沿って輸送され、オゾン濃度の上昇をもたらすが、上層の温位面の下降は、観測点からみれば温度の上昇にほかならないからである。春期における周期的な高低気圧の通過が、図 8 にみられるようなオゾン濃度と気温との挙動の一致を生じさせていると考えられ、したがって、高低気圧の通過が周期的にみられる 4 月中旬～5 月上旬では、その結果として観測期間のような高い相関係数が得られることになる。また、1 か月間の相関係数は、気温の月内の平均的な変化等により幾分小さい値となる（本来、1 対 1 関係はな

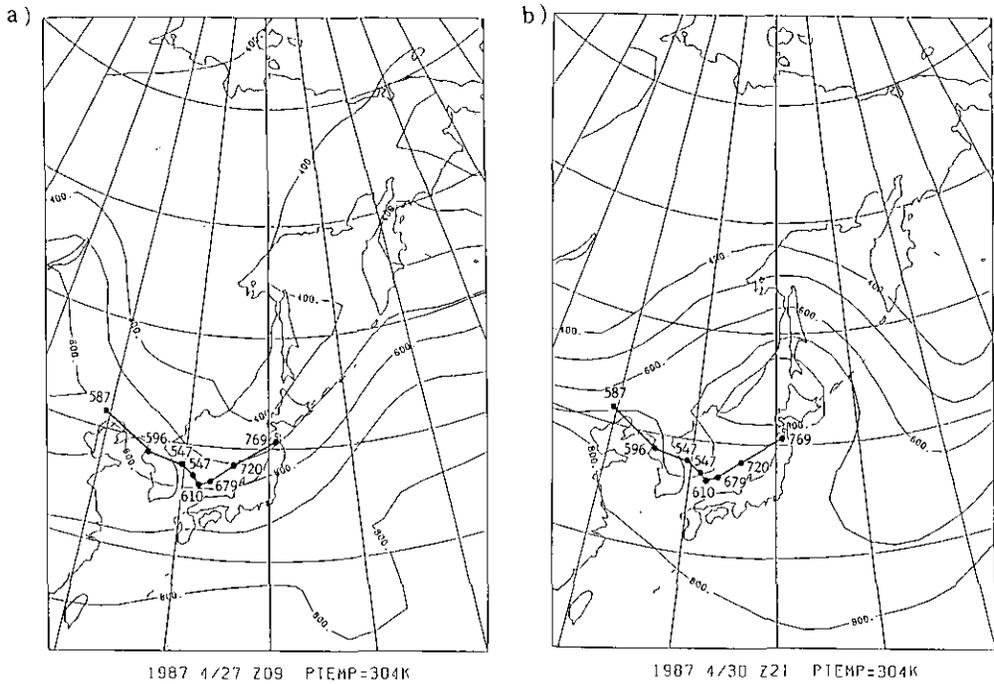


図 7 1987年4月27～30日の流跡線

図中の等高線及び数値は a) 4月27日21時, b) 4月30日21時
304 K 温位面上での気圧 (mb), 流跡線 \longrightarrow \longleftarrow \longleftarrow \longrightarrow
4/27 9時 21時, 4/30 9時 21時

Fig. 7 Trajectory on 304K isentropic surface arriving over Hakkoda mountain at 21:00 JST, 30 April for the period 9:00 JST 27-21:00 JST 30 April with pressure chart at (a) 9:00 JST 27 April and (b) 21:00 JST 30 April
Pressures are given at each of the twelve hourly trajectory end points.

いので、挙動の一致がみられても必ずしも高い相関係数にはならない) が、安定な気圧配置となる6～8月では気温とオゾンの関係は全くみられなくなる。

オゾン濃度との相関関係が、湿度よりも気温により高くみられるのは、上層気塊の下降は低湿度をもたらすが、逆が必ずしもなりたないのに対して、この時期の気温の変化は低気圧及び移動性高気圧に伴うもので、オゾンの輸送機構に対応しているからであると思われる。

4 オゾン濃度の季節変動について

先に触れたように、オゾン濃度の季節変動は、北半球の中、高緯度地域では、地表近くでは春期に最大値、夏期に最小値をとるのに対して、対流圏中層では、夏期に最大値、冬期に最小値を

表 1 八甲田山におけるオゾン濃度と850mb気温、相対湿度との相関係数

Table 1 The correlation coefficient between ozone concentration at Mt. Hakkoda and temperature, relative humidity at 850mb

年 月	相 関 係 数		年 月	相 関 係 数	
	気 温	相対湿度		気 温	相対湿度
1984 5	0.59	-0.56	1987 4	0.82	-0.60
1984 6	-0.00	-0.16	1987 5	0.58	-0.30
1984 7	-0.35	-0.19	1987 6	0.40	-0.45
1984 8	-0.07	-0.47	1987 4	-0.44	-0.46
1987 4	0.59	-0.14	1987 5	0.17	-0.21
1986 5	0.79	-0.37	1987 4/20~5/10 手稲山		0.91 -0.66

とる¹⁷⁾。図9に、札幌におけるオゾンゾンデ観測(1969~1980年)²⁴⁾によって得られた、対流圏各層のオゾン濃度(平均値)の季節変動を示す。各月のデータ数は13~23個と少ないが、下層(850mb)では4, 5月に最大値がみられる。一方、対流圏中層(400~600mb)では、6月にオゾン濃度が最大になり、地上濃度が低くなる7月にも5月と同程度の濃度となる。このことは、対流圏中層での化学の重要性を示すと共に、成層圏下層から対流圏上層へ、対流圏上層から中層へ、さらに対流圏下層へのオゾンを含んだ気塊の移動のメカニズムを解明する必要性を示している。

5 まとめ

春期にみられるオゾンの高濃度現象について、札幌市において測定したデータをもとに検討した。札幌市では、地上オゾン濃度の1時間値が、春期に最大値(80~100ppb)をとり、夏期には低い値(50ppb以下)となる。春期のオゾン高濃度は高気圧下においてみられ、地表付近は晴天で気温が高く弱風となる。このような気象条件は、同時に光化学反応による生成が考えられる条件でもあり、また、窒素酸化物、オゾンの濃度日変動も光化学型の変動を示すため、オゾンの濃度変動の原因を特定できない。本研究では、地上オキシダント濃度の季節変動や札幌市手稲山でのオゾン濃度と地上オキシダント濃度の比較、さらに流跡線解析及び光化反応や輸送過程に特有な各種の汚染物質の測定結果から、札幌市において春期にみられるオゾンの高濃度は、高低気圧による対流圏中層からの輸送によるところが大きく、光化学反応による生成はそれに比べて十分小さいことを示した。また、春期にみられるオゾン濃度と850mb気温の間に正の相関関係について、オゾンの輸送の観点から、春期に北日本を連続的に通過する高低気圧による下方への等温位面輸送によって生じると解釈した。夏期にはオゾン濃度と850mb気温の間に関係はみられない。一方、オゾンゾンデによる測定結果によれば、地表付近のオゾンの季節変動と、対流圏中層にお

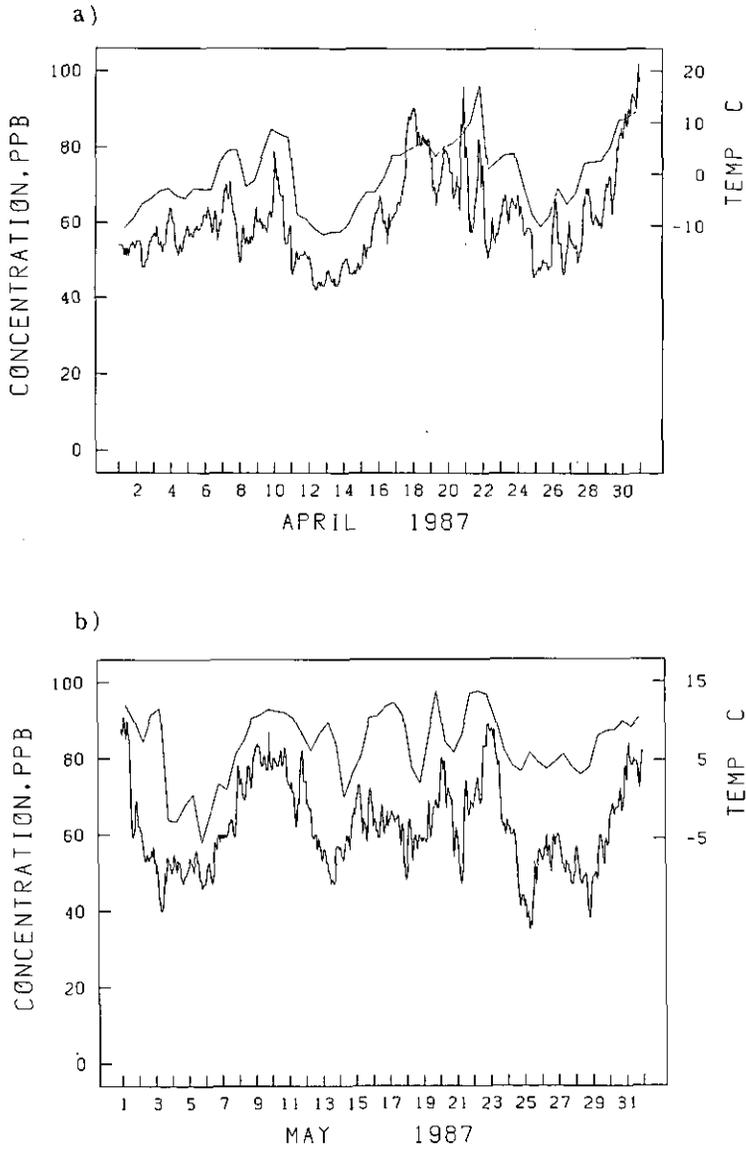
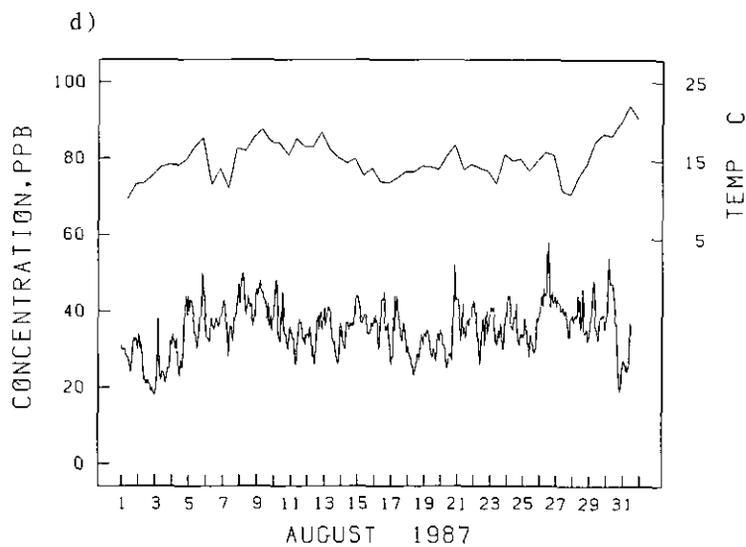
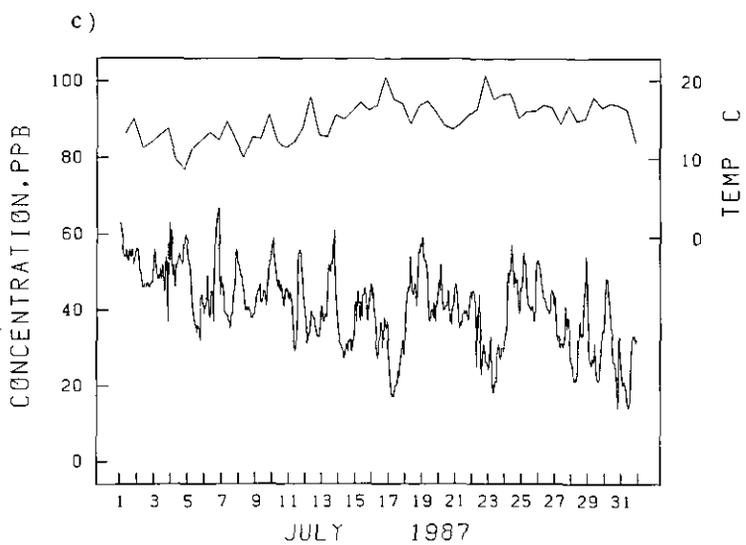


図 8 1987年，八甲田山における濃度オゾン濃度（太線）と850 mb 気温（三沢，細線）
a) 4月 b) 5月 c) 7月 d) 8月

Fig. 8 Variations of ozone concentration at Hakkoda mountain and 850 mbar temperature at Misawa in 1987
a) April b) May c) July d) August



☒ 8 (つづき)

Fig. 8 (continued)

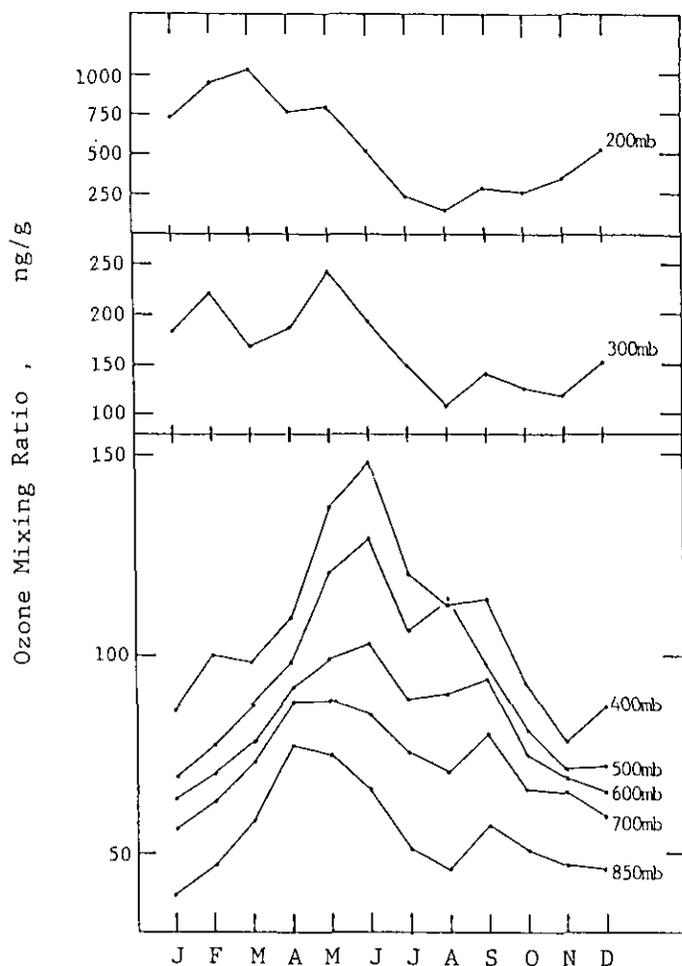


図 9 札幌におけるオゾンゾンデ測定によって得られた対流圏各層のオゾン濃度（月平値）の季節変動

Fig 9 Seasonal variation of tropospheric ozone concentration observed at Sapporo

けるオゾンの季節変動とが一致しない。対流圏内での光化学反応によるオゾンの生成及び対流圏内でのオゾンの輸送過程が今後の検討課題である。

引用文献

- 1) Kelly, N.A., G.T. Wolff and M.A. Ferman (1984): Sources and sinks of ozone in rural areas. Atmos. Environ., **18**, 1251-1266.
- 2) Marengo, A. (1986): Variation of CO and O₃ in the troposphere: Evidence of O₃ photochemistry. Atmos. Environ., **20**, 911-918

- 3) Mohnen, V.A., A. Hogan and P. Coffey (1977): Ozone Measurements in rural areas. *J. Geophys. Res.*, **82**, 5889-5895.
- 4) Colbeck, I. and R.M. Harrison (1985): The frequency and causes of elevated concentration of ozone at ground level at rural sites in north-west England. *Atmos. Environ.*, **19**, 1577-1587.
- 5) Haagenson, P.L., M.A. Shapiro, P. Middleton and A.R. Laird (1981): A case study relating high ground level ozone to enhanced photochemistry and isentropic transport from stratosphere. *J. Geophys. Res.*, **86**, 5231-5237.
- 6) 藤田慎一・中山稔夫・谷田部照夫・千秋鋭夫(1984): 地上オキシダントに及ぼすバックグラウンドオゾンの影響. *大気汚染学会誌*, **19**, 183-193.
- 7) Levy II, H., J.D. Mahlman, W.J. Moxim and S.C. Liu (1985): Tropospheric ozone: The role of transport. *J. Geophys. Res.*, **90**, 3753-3772.
- 8) Dutkiewicz, V.A. and L. Husain (1985): Stratospheric and tropospheric component of ⁷Be in the surface air. *J. Geophys. Res.*, **90**, 5783-5788.
- 9) Viezee, W., Johnson, W.B. and H.B. Singh (1983): Stratospheric ozone in the lower troposphere-II. Assessment of downward flux and ground-level impact. *Atmos. Environ.*, **17**, 1979-1993.
- 10) Chung, Y.S. and T. Dann (1985): Observation of stratospheric ozone at the ground level in Regina, Canada. *Atmos. Environ.*, **19**, 157-162.
- 11) Raatz, W.E., R.C. Schnell, M.A. Shapiro, S.J. Oltmans and B.A. Bodhaine (1985): Intrusions of stratospheric air into Alaska's troposphere, March 1983. *Atmos. Environ.*, **19**, 2153-2158.
- 12) Hathorn III, J.W. and H.M. Walker (1976): A "TEXAS SIZE" ozone episode tracked to its source. *Proc. Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and its control*, EPA-600/3-77-001a, 353-380.
- 13) 若松伸司・鶴野伊津志・植田洋匡・上原 清・立石ヒロ子(1987): 九州北部地域の大気汚染機構(1)―成層圏 O₃ の沈降過程―. 第 28 回大気汚染学会講演予稿集, 273 p.
- 14) 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.
- 15) Wolff, G.T., M.A. Ferman and P.R. Monson (1979): The distribution of Beryllium-7 within high-pressure systems in the eastern United States. *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 637-639.
- 16) Liu, S.C., F.C. Fehsenfeld, D.D. Parrish, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hubler and P.C. Murphy (1987): Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distribution. *J. Geophys. Res.*, **92**, 4191-4207.
- 17) Logan, J.A. (1985): Tropospheric ozone: Seasonal behavior, Trends, and Anthropogenic Influence. *J. Geophys. Res.*, **90**, 10463-10482.
- 18) 溝口次夫(1986): グローバルスケールにおける対流圏オゾンの動態. 国立公害研究所研究報告, 第 102 号, 79-92.
- 19) Fishman, J. (1984): Ozone in the troposphere. *In: Ozone in the free troposphere*. Whitten, R.C. and S.S. Prasad (eds.), Van Northand/Rheinhold, New York,
- 20) 札幌市衛生局公害部 (1984, 1985, 1986): 札幌市の大気汚染物質測定結果.
- 21) 栗田秀賢・若松伸司・小川 靖・五井邦宏・奥田典夫(1982): 気圧の変化が O₃, NO, NO_x 測定器に及ぼす影響. *大気汚染学会誌*, **17**, 243-251.
- 22) 村尾直人(1987): バックグラウンド・オゾンの春季高濃度現象と光化学反応物質の挙動. *環境科学シンポジウム講演報告集*, 17.
- 23) 古橋規尊・村尾直人・太田幸雄(1988): 札幌市における春季のオゾン濃度 (III). 第 29 回大気汚染学会講演報告集, 368p.
- 24) 気象庁(1984): 日本上高層資料―オゾン 20 年報. *Aerological Data of Japan*, 日本気象協会.

II-7

対流圏下層オゾンの長距離輸送 Long-Range Transport of Lower Tropospheric Ozone

溝口次夫¹・光本茂記²・西川雅高¹・大前利隆³

Tsuguo MIZOGUCHI¹, Shigeki MITSUMOTO², Masataka NISHIKAWA¹
and Toshitaka OOMAE³

要 旨

1983年から開始した日本列島のバックグラウンドオゾンのモニタリング地点はいずれも多少の人為起源汚染の影響を避けることはできない。その中でも、八溝山、大台ヶ原、十種ヶ峰、三郡山は夏季には風向によって汚染地域からの影響が明らかとなっている。

八溝山は東京の北北東約150 kmに位置している。梅雨明けの7月下旬～8月にかけて太平洋高気圧が卓越する気象条件下では、南風に乗って南関東で光化学反応によって生成したオゾンが、八溝山まで到達することを筑波山、国立公害研究所のオゾン濃度の時系列変化及び風向、風速データと関東地方のアメダスデータから流跡線解析によって明らかにした。

1986年7月30日のデータでは、筑波山で記録したオゾン濃度のピークが4時間後に八溝山で出現している。その時の900 mbの自由大気の流れから筑波山の風向によって、八溝山への気流の到達時間を計算すると丁度4時間となりよく一致した。1986年7、8月の南風の時の筑波山のオゾン濃度と4時間後の八溝山のオゾン濃度との相関係数は0.71であった。

大台ヶ原は大阪平野の大気汚染地域から約60 km南東に位置している。大阪府、奈良県の観測ステーションのオキシダントデータ及び大阪管区气象台の上空の風のデータを解析した結果、大阪府に光化学スモッグ注意報が発令される高濃度日で、上空の風が北西系の時には、数時間遅れて大台ヶ原でもオゾン濃度が高くなっていることを明らかにした。

1. 国立公害研究所 計測技術部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Chemistry and Physics Division, the National Institute for Environmental Studies. Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.
2. 国立公害研究所 大気環境部 〒305 茨城県つくば市小野川16番2
Atmospheric Environment Division, the National Institute for Environmental Studies. Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan.
3. 奈良県衛生部環境保全課 〒630 奈良市登大路町
Division of Environment Preservation Nara Prefecture. Nobori-Oji, Nara 630 Japan.

Abstract

At any point chosen for monitoring the background ozone over the Japan Islands started in 1983, some influence of anthropogenic pollution is inevitable. It is clear that Mt. Yamizo, Mt. Ohdaigahara Mt. Tokusagamine and Mt. Sangun are particularly affected by polluted areas according to the wind directions in summer.

Mt. Yamizo is located about 150km northnortheast from Tokyo. By means of the trajectory analysis utilizing the ozone and meteorological data at Mt. Tsukuba and Mt. Yamizo it has been made clear that under the weather conditions in late July to August, when the rainy season is over and Ogasawara anticyclone is prominent, the ozone produced by photochemical reaction appeared in the southern part of the kanto plain reaches Mt Yamizo being accompanied by southerly.

The data obtained on 30 July, 1986, indicate that the peak of ozone concentration as recorded at Mt. Tsukuba also appears at Mt. Yamizo four hours later. Calculating the arriving time of air current to Mt. Yamizo using the wind speed of free atmosphere in 900mb and the wind direction at Mt. Tsukuba at that time, a lapse of just four hours is obtained, which is well coincident with the case mentioned above.

A correlation coefficient between the ozone concentration at Mt. Tsukuba and that at Mt. Yamizo in the southerly in July and August 1986 was 0.71.

Mt. Ohdaigahara is located about 860km southeast from an air-polluted area of the Osaka Plains. Analyzing the oxidant data of the observation stations in Osaka City and Nara Prefecture as well as the data of winds over the Osaka District Meteorological Observatory, it has been made clear that the ozone concentration was also high on Mt Ohdaigahara on a day, when the photochemical smog caution was officially announced in the Osaka plain, with the delay of several hours.

1 はじめに

オゾンは硫黄酸化物・窒素酸化物などの汚染成分と異なり、人為起源汚染の影響の及ばない大気の清浄な地域においても一定の濃度で存在している。バックグラウンド地域におけるオゾンの大部分は通常、成層圏由来と考えられている¹⁻⁴⁾。人為起源汚染物質の移流の範囲は汚染源の大きさ、地形、気象条件及び汚染物質の性状により異なる⁵⁻⁷⁾。

本研究では関東地方において八溝山、筑波山、国立公害研究所でのオゾンモニタリングの結果及び関東地域のアメダスステーションのデータを用いて南関東地域からの人為起源による光化学オゾンの北関東への移流の現象を解析した⁸⁾。また、近畿地方において大台ヶ原でのオゾンモニタリングの結果及び大阪府、奈良県内の光化学オキシダントの測定値、大阪管区气象台の高層の風のデータなどを用いて大阪平野からの光化学オゾンの大台ヶ原への移流の状況⁹⁾を解析した。

2 オゾンモニタリング地点及び使用データ

2.1 関東地方

北関東地域のバックグラウンド地点として八溝山(北緯 36° 55', 東経 140° 16', 標高 1,024 m た

だし、モニタリング地点は標高 900 m) を選定した。八溝山は東京の中心部から北北東約 150 km の地点にあり関東平野の北端である。また、八溝山の南方 80 km にある筑波山 (北緯 $36^{\circ} 13'$ 、東経 $140^{\circ} 08'$ 、標高 876 m) にもオゾン計を設置し南関東からの移流をより明確にキャッチすることとした。筑波山は山頂 (オゾン計設置地点) が気象庁のアメダスステーションとなっており、山頂で風向、風速が観測されている。

解析に使用したデータは以上のほかに、筑波山から 20 km 南方に位置する国立公害研究所のオゾン、風向、風速のデータ及び関東地方のアメダスステーションの風向、風速のデータである。図 1 に八溝山、筑波山、国立公害研究所の位置を示す。八溝山でのオゾンのモニタリングは、1984 年 10 月から 1988 年 3 月まで、筑波山は 1986 年 4 月から現在までモニタリングを行っている。オゾンの測定はいずれも紫外線吸収式オゾン自動測定機を用いた。

2.2 近畿地方

近畿地方のバックグラウンド地点として近畿の屋根と言われる大台ヶ原中腹 (北緯 $34^{\circ} 13'$ 、東経 $136^{\circ} 11'$ 、標高 1,006 m) を選定した。大台ヶ原は近畿地方の大気汚染地域である大阪平野から約 60 km 南東に位置している。八溝山と比べて汚染地域からの距離は近いが、関東平野と異なり

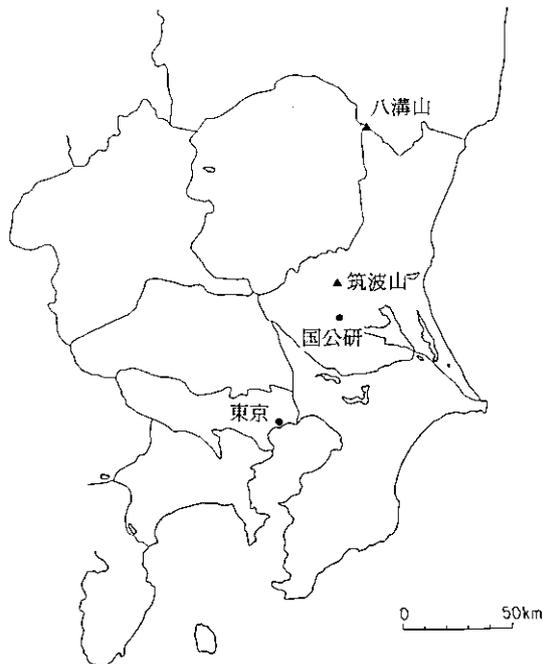


図 1 モニタリング地点の配置 (関東地方)

Fig. 1 Locations of monitoring stations in the Kanto area

山岳部の距離が長く 40 km 程度あるので、従来汚染の影響はほとんど現れないと考えられていた。

解析に用いたデータはこのほかに、大阪平野から大台ヶ原を結んだ線上にある大阪府、奈良県内の観測ステーションのオキシダント値、近畿地方のアメダスステーションのデータ及び大阪管区気象台の高層の風のデータである。図2に大台ヶ原及び大阪府、奈良県内のモニタリング地点の配置図を示す。大台ヶ原でのオゾンのモニタリング期間は、1985年6月～1986年11月までである。大台ヶ原でのオゾンのモニタリングは、紫外線吸収式オゾン自動測定機を用いたが、他の観測ステーションはヨウ化カリウム法によるオキシダント自動測定機が用いられている。

3 結果と考察

3.1 関東地方

八溝山及び筑波山のオゾン濃度の月平均値の長期変動を図3に示す。両地点とも4、5月に月平均値の最高値を示し8月が最小値となっている。このパターンは日本列島の他のバックグラウンド地点の年変化の傾向とほぼ同様である。八溝山の1986年1～12月までの月ごとの時系列変化を図4に示す。これによると八溝山では、1～3月までは変化がほとんどなく、平均値で35～40 ppbの範囲にある。4、5月は平均値がやや上昇し45 ppb程度となるが変動もやや大きくなる。



図 2 モニタリング地点の配置 (近畿地方)

Fig. 2 Locations of monitoring stations in the Kinki area

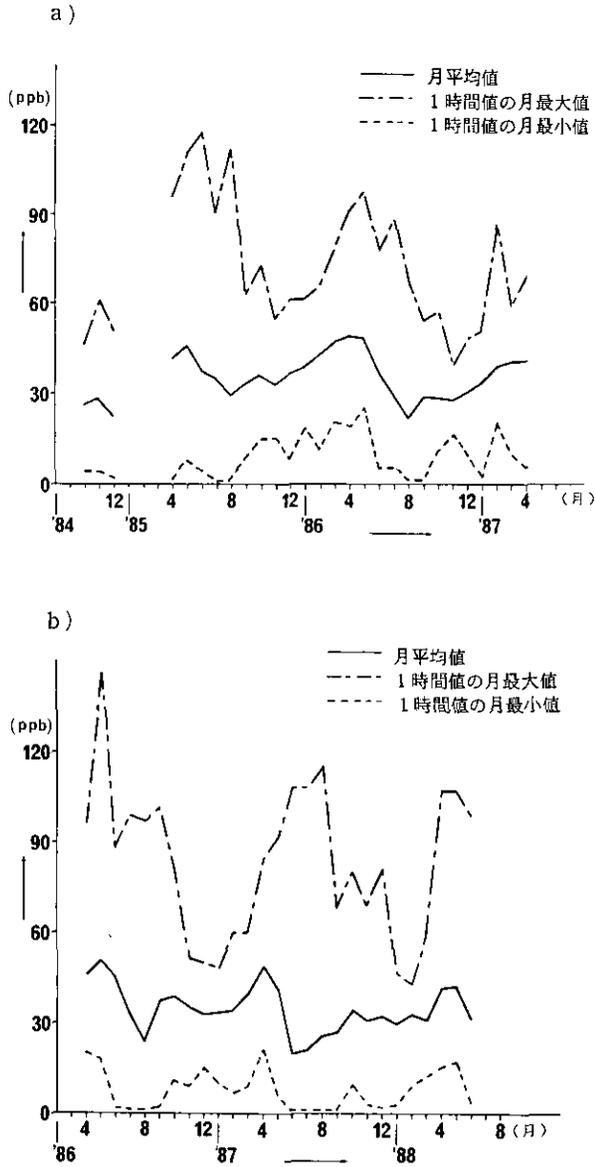


図 3 オゾン濃度の年変化 a) 八溝山, b) 筑波山
 Fig. 3 Seasonal ozone variations a) Mt. Yamizo, b) Mt. Tsukuba

6月は平均値は低くなるが変動は大きくなる。7, 8月は濃度はさらに低くなるが変動は最大となる。7月下旬～8月下旬にかけて規則的な日変化を示す日が多くなる。9～12月にかけて濃度は少しずつ上昇し20～30 ppbとなるが、変動は非常に小さくなっている。

7月下旬からの日変化の大きく現れる日について気象条件とオゾン濃度の関係を解析した。7月

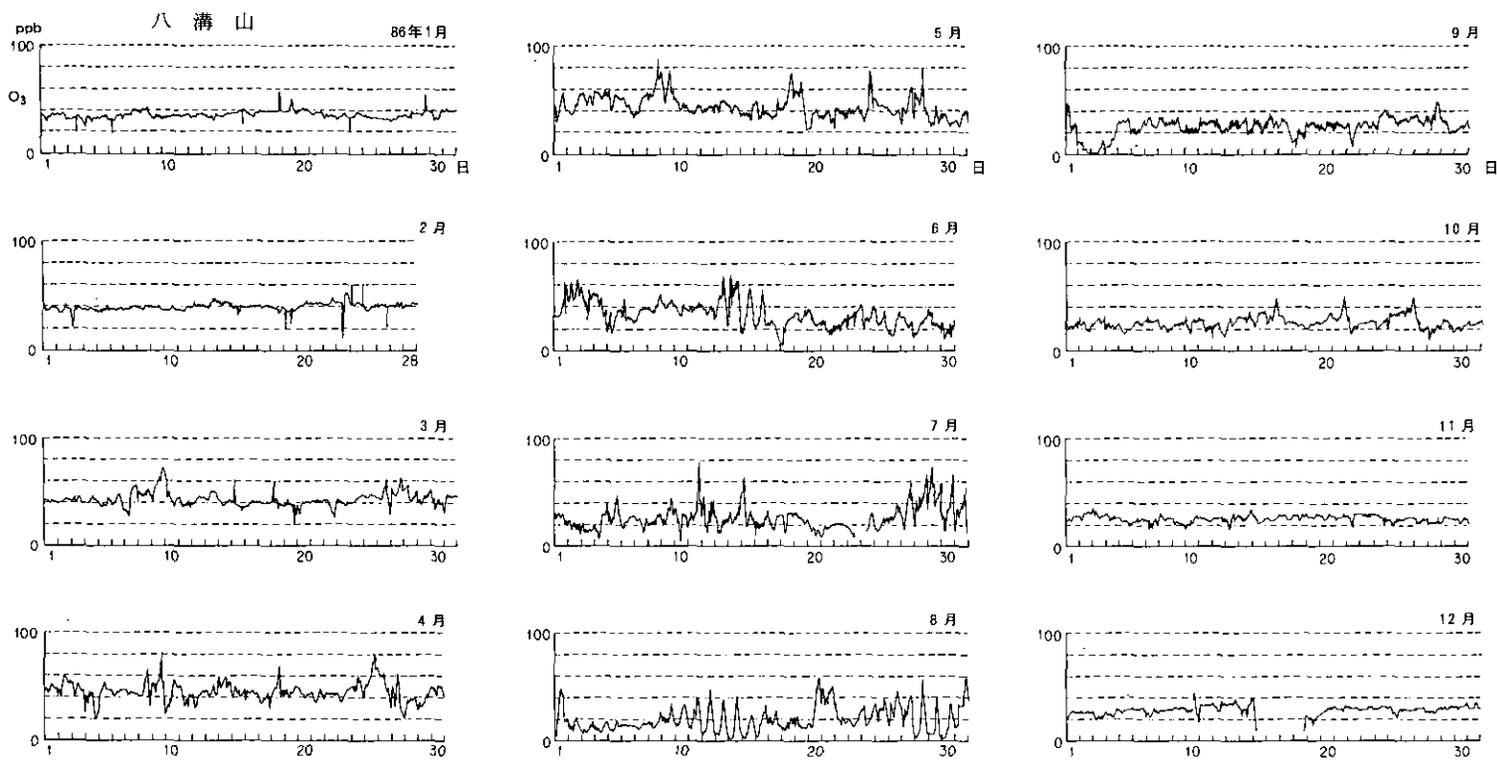


図 4 八溝山のオゾン濃度の月別変化
 Fig. 4 Time series ozone variations at Mt. Yamizo

30日及び31日の八溝山及び筑波山のオゾン濃度の1時間値の変動を図5, 6に示す。図7, 8にそれぞれの日のアメダスステーションの風向, 風速のデータから求めた風系を示す。図5, 6に示されているように, 筑波山におけるオゾン濃度の変動と数時間遅れの八溝山のオゾン濃度の変動の傾向がよく一致している。7月30日及び31日の筑波山頂での各時刻の風速を自由大気中の風速に変換¹⁰⁾ ($\mu_r = 1/0.6 \phi u_r$, μ_r : 自由大気中 900 mb の風速 m/s, u_r : 筑波山頂の風速 m/s) した後, 筑波山の風向を基準にしてオゾンを含む気団が筑波山から八溝山まで到達する時間をベクトル解析によって求めた。その結果を図9に示す。これによると7月30日は約3時間後, 7月31日は4時間後に筑波山にあった気団が八溝山へ到達しており, 図5, 6の結果とよく一致している。図10に1986年7月1日から31日の間に関東地方が南風に支配されている日の筑波山のオゾ

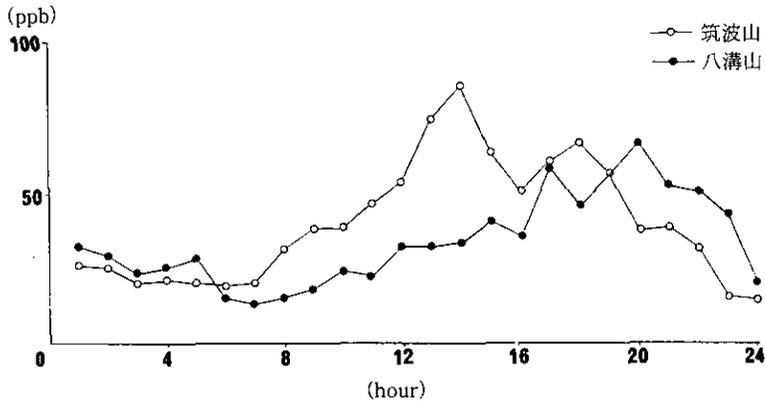


図 5 オゾン濃度の変動 (1986年7月30日)
Fig. 5 Hourly ozone variations (30 July, 1986)

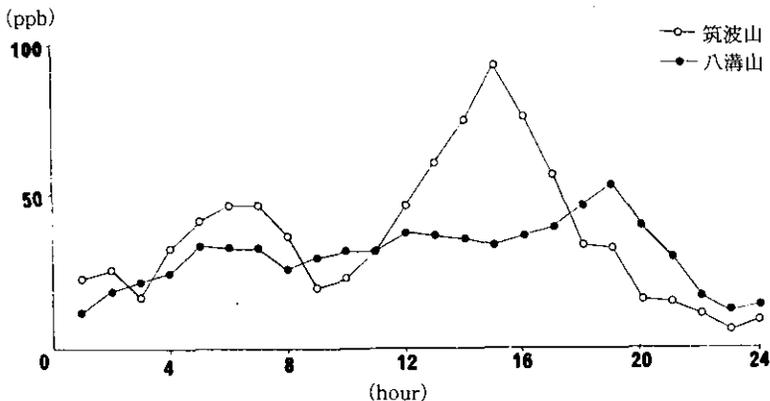
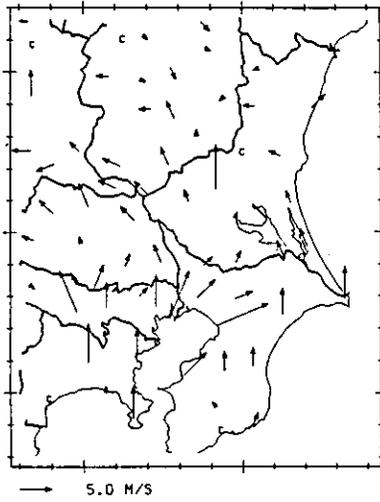


図 6 オゾン濃度の変動 (1986年7月31日)
Fig. 6 Hourly ozone variations (31 July, 1986)

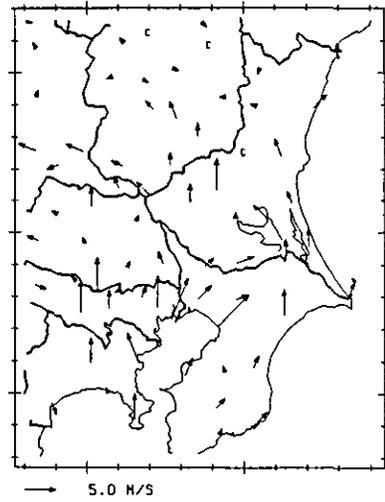
WIND DATA

DATE=860730 TIME=17:00 JST



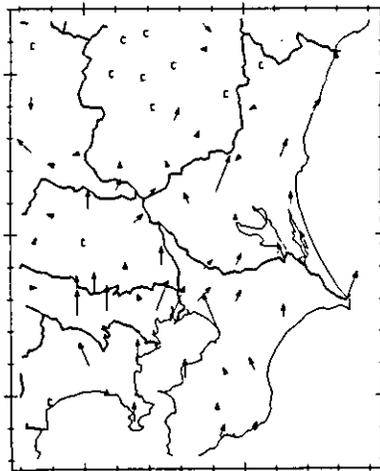
WIND DATA

DATE=860730 TIME=18:00 JST



WIND DATA

DATE=860730 TIME=19:00 JST



WIND DATA

DATE=860730 TIME=20:00 JST

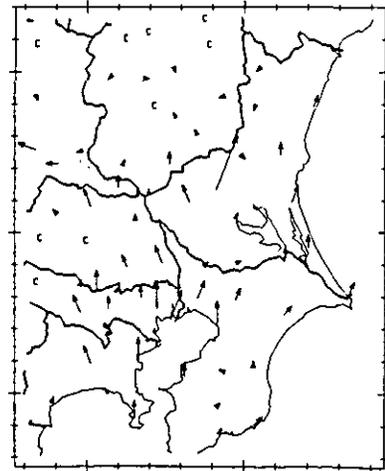
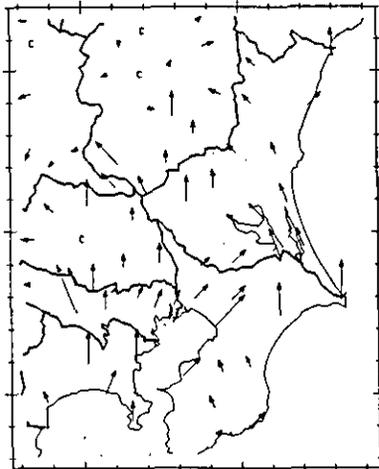


図 7 関東地方の風系 (1986年7月30日17~20時)

Fig. 7 Surface wind distributions over the Uanto area (30 July, 1986)

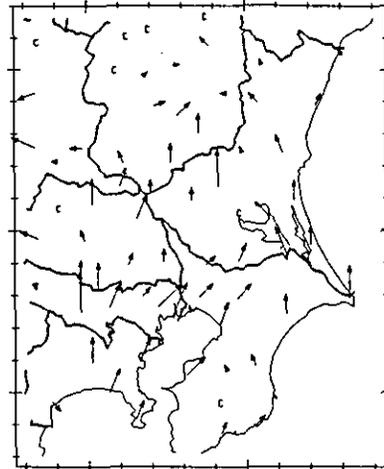
WIND DATA

DATE=860731 TIME=17:00 JST



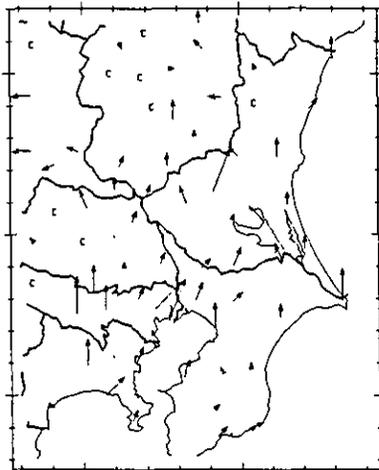
WIND DATA

DATE=860731 TIME=18:00 JST



WIND DATA

DATE=860731 TIME=19:00 JST



WIND DATA

DATE=860731 TIME=20:00 JST

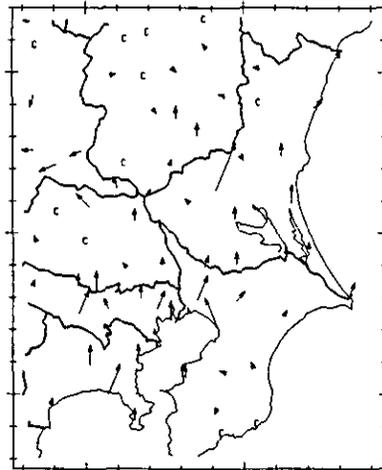


図 8 関東地方の風系 (1986年7月31日17~20時)

Fig. 8 Surface wind distributions over the Kanto area (31 July, 1986)

ン濃度を X 軸とし 4 時間後の八溝山のオゾン濃度を Y 軸とした時の散布図を示す。相関係数は、0.71 でそれほどよくないが、これは風速にかなり変動があるためである。図 11 に 1986 年 7 月 29 日の国立公害研究所と筑波山頂のオゾン濃度を示す。この日は 13 時と 17 時（国立公害研究所の測定値）の 2 度ピークのある珍しいパターンであるが、筑波山でもそれぞれ 2 時間遅れでピークが現れている。この日の筑波山の風向、風速からのベクトル解析による気団の移動時間は、10 km/h であり筑波山と国立公害研究所の距離 20 km によく一致している。

3.2 近畿地方

大台ヶ原でのオゾン濃度の月平均値の長期変化を図 12 に示す。19 か月のデータであり、これだけで近畿地方のバックグラウンドオゾンの動態を推定するのは危険ではあるが、4 月に最高値を示し 8 月に最小値を示しており、我が国のバックグラウンド地域の年変化パターンと類似している。1 時間値の最高値は 6 月に 140 ppb を示しているが、これは汚染地域からの直接の移流と考えられる。1986 年 1～12 月までの月ごとの時系列変化を図 13 に示す。これによると大台ヶ原は、1～3 月までは八溝山と同様 35～45 ppb の範囲で変動は小さい。3 月下旬から変動が大きくなり、8 月下旬まで続く。しかし、月平均値は 5 月から下がり始めて、7、8 月が最小で 20～30 ppb となる。9 月以降はまた、安定している。高濃度 (80 ppb 以上) の出現は 4～10 月に見られ、そ

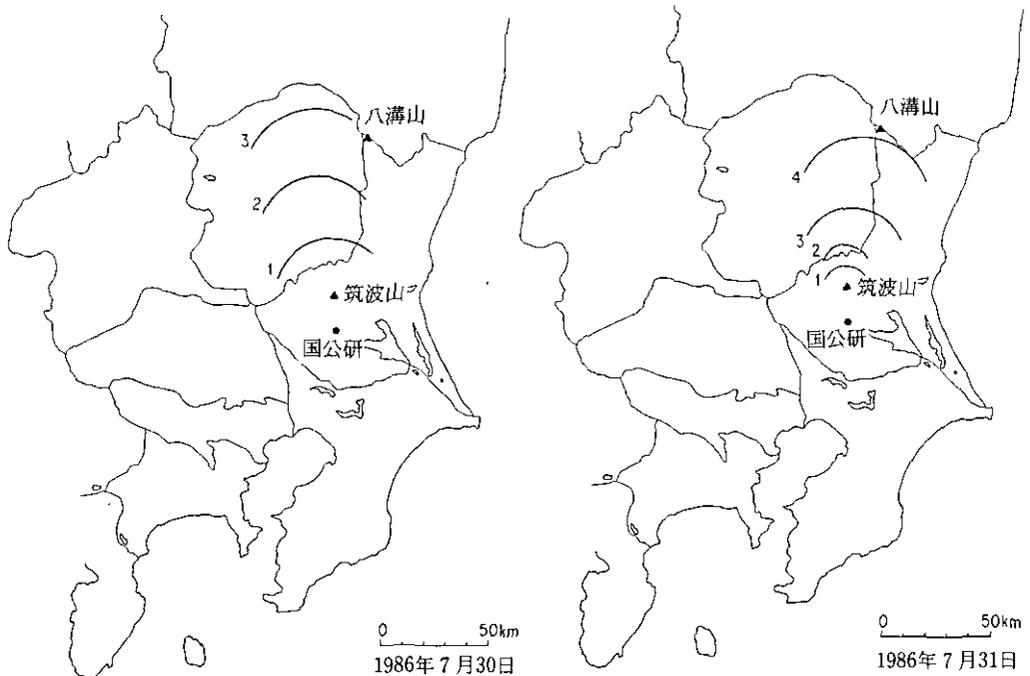


図 9 筑波山から八溝山への気団の移流

Fig. 9 Transport of air mass from Mt. Tsukuba to Mt. Yamizo

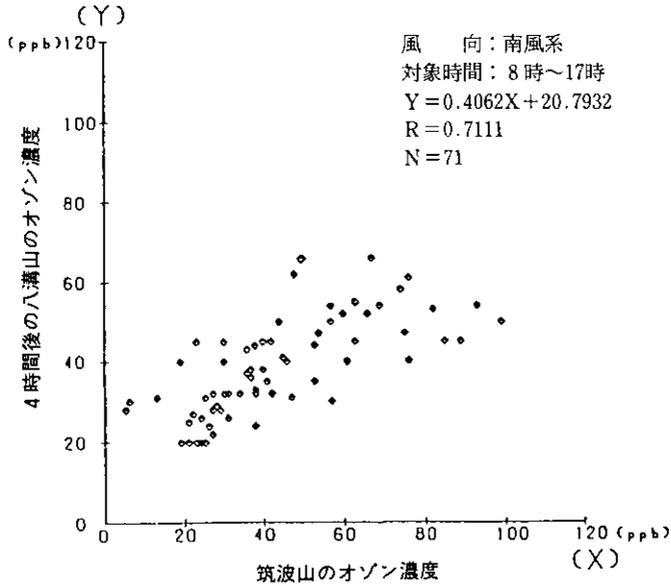


図 10 筑波山と八溝山とのオゾン濃度の関係 (1986年7月)
 Fig.10 Scatter diagram of hourly ozone concentrations of Mt. Tsukuba and that of Mt. Yamizo

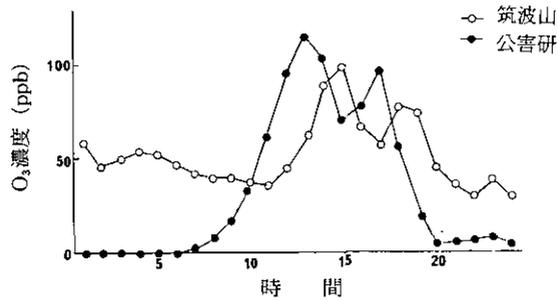


図 11 オゾン濃度の時系列変化 (1986年7月29日)
 Fig.11 Hourly ozone variations at Mt. Tsukuba and the National Institute for Environmental Studies (29 July, 1986)

の出現時間帯は図 14 のとおり昼間には全くなく、夕方から夜間に集中しており、都市域からの移流による影響と推測される。大阪府及び奈良県の常時監視測定局のオキシダント日最高値日変化を、大台ヶ原のそれと比較したところ、非常に良い対応が見受けられた(図 15)。測定期間中最高濃度 140 ppb が出現した昭和 61 年 6 月 27 日及び 28 日の経時変化を代表例として図 16 に示した。27 日は大阪府の 2 局はいずれも 14 時に、御所局ではそれより 1 時間後の 15 時にピークとな

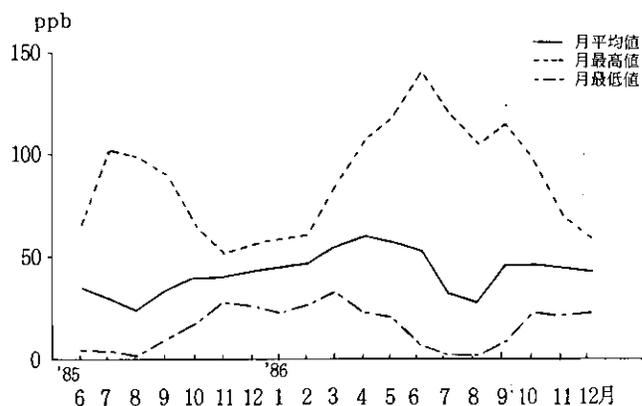


図 12 大台ヶ原のオゾン濃度の年変化

Fig.12 Seasonal ozone variations at Mt. Ohdaigahara

り、大台ヶ原ではさらに遅れること5時間でピークを示した。御所局では、16~18時に約2 m/sの北西風が卓越し、大台ヶ原までの約36 kmを移流したとすれば5時間で到達することになり、これはピークの時間差とよく一致した。なお、潮岬の高層風データでも北西風が卓越していた(図17)。28日は御所局で昼間100 ppb近い高濃度が出現したが、風向は27日と異なり、地上では夕方に南系、高層データも西系風が卓越しており、大台ヶ原では濃度の上昇は見られなかった。大台ヶ原における100 ppbを越えるオゾンの高濃度は、大阪方面からの人為起源汚染による光化学オゾンの移流によって出現するものが大部分であると推測された。

4 まとめ

八溝山は南関東の大気汚染地域から北北東約150 km離れたところに位置しているので通常は直接の汚染の影響は少ないと考えられていた。しかし、今回のオゾンの長期モニタリングの結果、筑波山頂でのオゾンと風向・風速、つくば市の地上のオゾンの測定値などの解析から、八溝山まで人為起源汚染の直接の影響が及ぶことが確認された。

また、大台ヶ原は大阪平野の汚染源から約60 km南東に位置しており、八溝山に比べると汚染源からの距離はかなり近い。八溝山が関東平野の北端に位置し、それまでほとんど障害物がないのに対し、大台ヶ原から大阪平野の方向は約40 kmが山地であり、大阪平野の影響は直接及ばないものと考えられていた。しかし、今回のオゾンデータの解析の結果、その影響が直接大台ヶ原まで及ぶことが明らかとなった。

今回の研究の結果明らかになったのは次のとおりである。

(1) 関東地方において梅雨明けの太平洋高気圧の張り出しによる南風の侵入によって、八溝山では人為起源汚染の影響と考えられるオゾンの日変化が大きくなることが確認された。

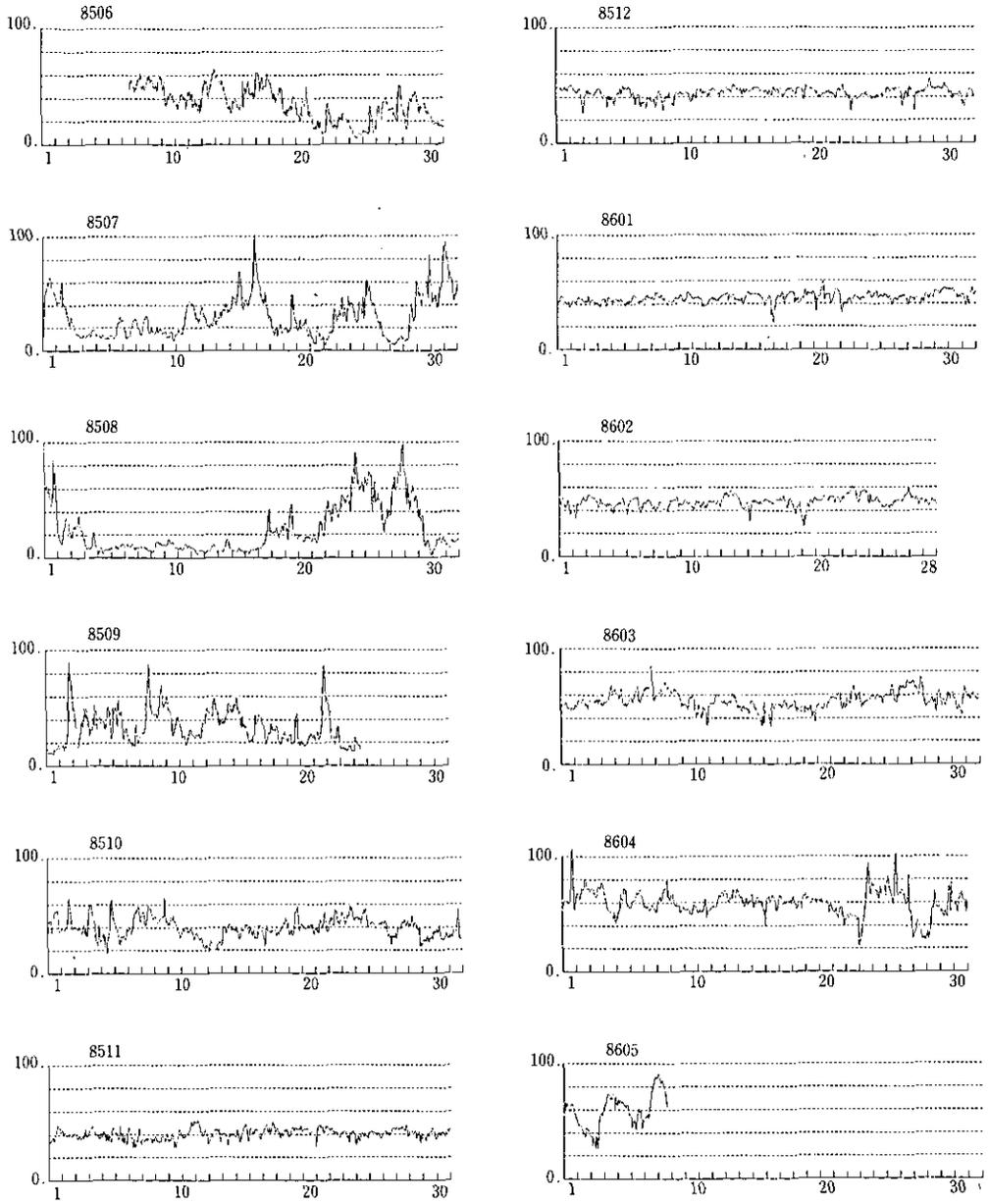


図 13 大台ヶ原のオゾン濃度の月別変化 (1985年6月～1986年5月)

Fig.13 Time series ozone variations at Mt. Ondaigahara

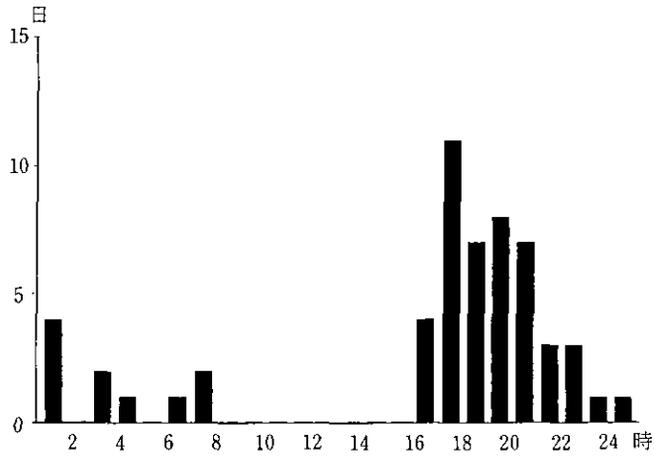


図 14 大台ヶ原での時間帯別オゾン高濃度(80 ppb 以上)の出現日数

Fig.14 Histogram of high ozone concentrations at Mt. Ohdaigahara

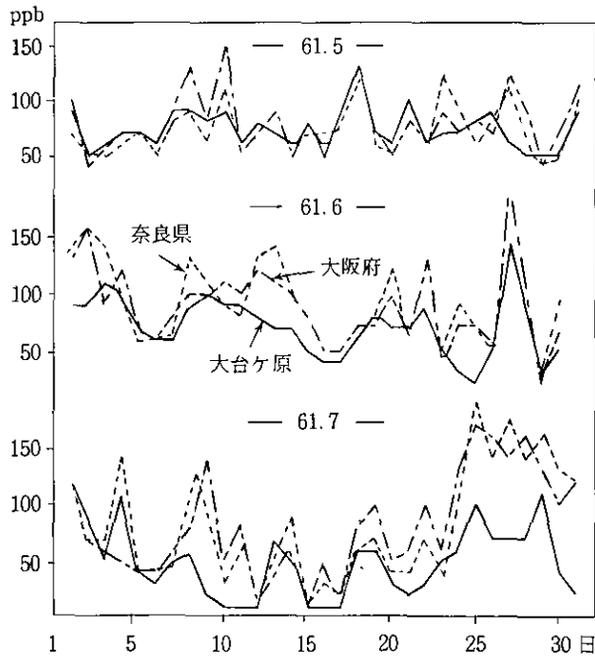


図 15 汚染地域のオキシダント濃度と大台ヶ原のオゾン濃度の対応

Fig.15 Relations between oxidant of urban area and ozone of Mt. Ohdaigahara

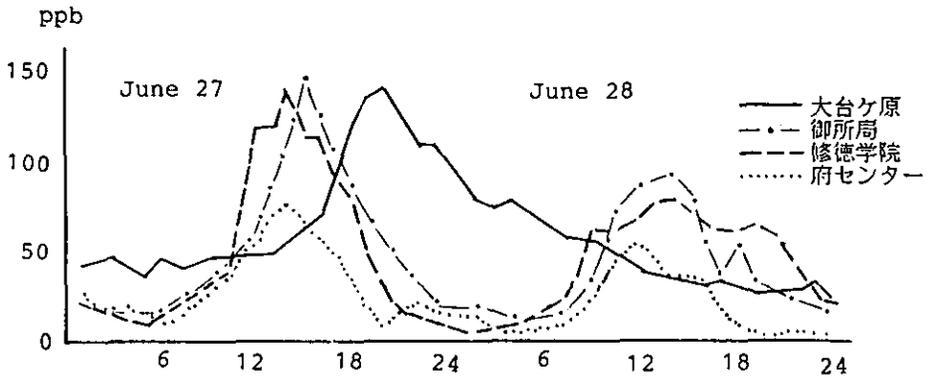
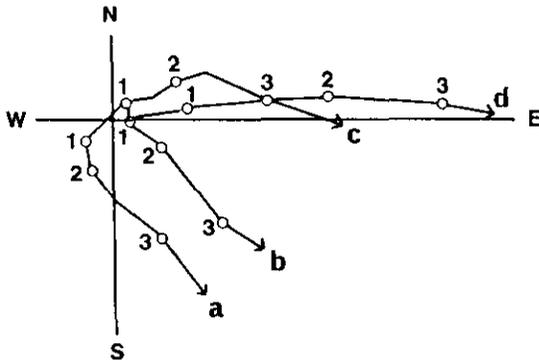


図 16 オゾン、オキシダント濃度の時系列変化(1986年6月27, 28日)(大台ヶ原及び大阪平野各ステーション)

Fig. 16 Diurnal ozone and oxidant variations at Mt. Ohdaigahara and other urban stations



注) 記号 月 日 時 風速 (m/s)

a	6	27	9	2~5
b	6	27	21	2~5
c	6	28	9	2~6
d	6	28	21	15~18

No. 高度 (m)

1	約 500
2	" 1000
3	" 1500

図 17 高層の風の流れ (1986年6月27日)

Fig. 17 Stream lines of upper wind over the Kinki area (27 June and 28 June, 1986)

(2) 南風の影響で筑波山に現れた午後のオゾン濃度のピークが、さらに数時間遅れて八溝山に出現し、アメダスの風向、風速データの解析の結果、筑波山からの気流の到達時間と一致した。

(3) 大台ヶ原では4~8月の高層の風が北西風の時、大阪平野でオキシダント濃度が高濃度となる日、大台ヶ原でも夜間にオゾンの高濃度が現れることが確認された。

(4) 1986年6月27日には大阪平野の各モニタリングステーションでのオキシダント濃度の変化と大台ヶ原のオゾン濃度の推移および上空の風のデータから大阪平野の汚染気塊が大台ヶ原に及ぶことが確認された。

(5) 日本列島においては対流圏下層の光化学オキシダントの影響が、気象条件、地理的条件

によって、百数十 km 離れた山岳地域にまで直接及ぶことが八溝山、大台ヶ原のデータの解析によって明らかとなった。

引用文献

- 1) Reiter, E.R. (1976): The role of stratospheric import on tropospheric ozone concentration. Proc. Int. Conf. on Photochemical Oxidant Pollution and its control, EPA-600/3-77-001A.
- 2) Reiter, E.R. (1978): Impact of stratospheric ozone on tropospheric concentrations. American Society for Testing and Materials, 506-519.
- 3) Kelly, N.A., G.T. Wolff, M.A. Ferman and P.R. Monson (1979): Ozone measurements at a remote South Dakota site. 72nd Annu. Meet. Air Pollut. Contr. Assoc., 24-29.
- 4) Hoffer, T.E., R.J. Farber and E.C. Ellis (1982): Background Continental Ozone Levels in the Rural U.S. Southwest desert. Sci. Total Environ., **23**, 17-30.
- 5) Aoyama, M, K., Hirose, Y. Suzuki, H. Inobe and V. Sugimura (1986): High Level Radioactive nuclides in Japan in May. Nature, **321**, 819-820.
- 6) Kurita, H. and H. Ueda (1986): Meteorological conditions for long-range transport under light gradient winds. Atmos. Environ. **20** (4), 687-694.
- 7) 池田有光(1987): 長距離輸送モデル. 気象研究ノート, **158**, 139-151.
- 8) 溝口次夫・西川雅高・光本茂記(1987): バックグラウンドオゾンの挙動について. 京都大学環境衛生工学研究会第9回シンポジウム講演論文集, 176-181.
- 9) 大前利隆・溝口次夫・光本茂記・西川雅高(1987): 大台ヶ原におけるオゾンの挙動について. 第28回大気汚染学会講演要旨集, 393.
- 10) 萩野屋茂徳・近藤純正・森 洋介(1984): 山岳や谷あいの地上風速に及ぼす地形の影響. 天気, **31** (8), 300-308.

国立公害研究所特別研究成果報告

- 第1号 陸水域の富栄養化に関する総合研究—霞ヶ浦を対象域として—昭和51年度。(1977)
第2号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究—昭和51/52年度 研究報告。(1978)

(改称)

国立公害研究所研究報告

- ※第3号 A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus *Chironomus* (Diptera, Chironomidae). (1978)
(日本産ユスリカ科 *Chironomus* 属9種の成虫, サナギ, 幼虫の形態の比較)
- 第4号 スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和52年度 中間報告。(1978)
- 第5号 芳香族炭化水素-窒素酸化物系の光酸化反応機構と光酸化二次生成物の培養細胞に及ぼす影響に関する研究—昭和51, 52年度 研究報告。(1978)
- 第6号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅱ)—霞ヶ浦を中心として—昭和53年度。(1979)
- ※第7号 A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera). (1979)
(日本産ユスリカ科20種の成虫, サナギ, 幼虫の形態学的研究)
- ※第8号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究—昭和52, 53年度 研究報告。(1979)
- 第9号 スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究—昭和53年度 中間報告。(1979)
- 第10号 陸上植物による大気汚染環境の評価と改善に関する基礎的研究—昭和51~53年度 特別研究報告。(1979)
- ※第11号 Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity. (1980)
(大気汚染物質の植物影響およびその植物毒性の機構に関する研究)
- 第12号 Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation. (1980)
(コンピュータ制御装置を利用したフレームおよび誘導結合プラズマ分光法による多元素同時分析)
- 第13号 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1980)
Part 1. The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.
Part 2. Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.
(多摩川に発生するユスリカの研究
—第1報 その一支流に見出されたユスリカ各種の分布と下水による汚染度との関係—
—第2報 その一支流に見出された Chironominae 亜科の20種について)
- 第14号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究—昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)
- ※第15号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究—昭和54年度 特別研究報告。(1980)
- 第16号 計測車レーザレーダーによる大気汚染遠隔計測。(1980)
- ※第17号 流体の運動および輸送過程に及ぼす浮力効果—臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究—昭和53, 54年度 特別研究報告。(1980)
- 第18号 Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material. (1980)
(環境標準試料「リョウブ」の調整, 分析および保証値)
- ※第19号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅲ)—霞ヶ浦(西浦)の湖流—昭和53, 54年度。(1981)
- ※第20号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅳ)—霞ヶ浦流域の地形, 気象水文特性およびその湖水環境に及ぼす影響—昭和53, 54年度。(1981)
- 第21号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅴ)—霞ヶ浦流入河川の流出負荷量変化とその評価—昭和53, 54年度。(1981)
- 第22号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅵ)—霞ヶ浦の生態系の構造と生物現存量—昭和53, 54年度。(1981)
- 第23号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅶ)—湖沼の富栄養化状態指標に関する基礎的研究—昭和53, 54年度。(1981)
- 第24号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅷ)—富栄養化が湖利用に及ぼす影響の定量化に関する研究—昭和53, 54年度。(1981)
- 第25号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(Ⅸ)—*Microcystis* (藍藻類)の増殖特性—昭和53, 54年度。(1981)

- 第26号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(X)――藻類培養試験法によるAGPの測定――昭和53, 54年度.(1981)
- 第27号 陸水域の富栄養化に関する総合研究(XI)――研究総括――昭和53, 54年度.(1981)
- 第28号 複合大気汚染の植物影響に関する研究――昭和54, 55年度 特別研究報告.(1981)
- ※第29号 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1981)
Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
――第3報 夏期の調査で見出されたエリユスリカ亜科Orthoclaadiinae 各種の記載と、その分布の下水汚染度との関係について
――第4報 南浅川の冬期の調査で見出された各種の分布と記載)
- ※第30号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究――昭和54, 55年度 特別研究報告.(1982)
- ※第31号 大気汚染物質の単一および複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究――昭和55年度 特別研究報告.(1981)
- 第32号 スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究――環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1)――昭和54年度 特別研究中間報告.(1982)
- 第33号 臨海地域の気象特性と大気拡散現象の研究――大気運動と大気拡散過程のシミュレーション――昭和55年度 特別研究報告.(1982)
- ※第34号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究――昭和55年度 特別研究報告.(1982)
- 第35号 環境面よりみた地域交通体系の評価に関する総合解析研究.(1982)
- ※第36号 環境試料による汚染の長期モニタリング手法に関する研究――昭和55, 56年度 特別研究報告.(1982)
- ※第37号 環境施策のシステム分析支援技術の開発に関する研究.(1982)
- 第38号 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material.(1982)
(環境標準試料「池底質」の調整, 分析及び保証値)
- ※第39号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究――昭和56年度 特別研究報告.(1982)
- 第40号 大気汚染物質の単一及び複合汚染の生体に対する影響に関する実験的研究――昭和56年度 特別研究報告.(1983)
- ※第41号 土壌環境の計測と評価に関する統計学的研究.(1983)
- ※第42号 底泥の物性及び流送特性に関する実験的研究.(1983)
- ※第43号 Studies on chironomid midges of the Tama River.(1983)
Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June with description of 15 new species.
Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.
Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
(多摩川に発生するユスリカ類の研究
――第5報 本流に発生するユスリカ類の分布に関する6月の調査成績とユスリカ亜科に属する15新種等の記録
――第6報 多摩本流より6月に採集されたエリユスリカ亜科の各種について
――第7報 多摩本流より3月に採集されたユスリカ科の各種について)
- 第44号 スモッグチャンパーによる炭化水素-窒素酸化物系光化学反応の研究――環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究2)――昭和54年度 特別研究中間報告.(1983)
- 第45号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究――昭和53~55年度 特別研究総合報告.(1983)
- ※第46号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究――昭和54, 55年度 特別研究報告 第1分冊.(1983)
- ※第47号 有機廃棄物, 合成有機化合物, 重金属等の土壌生態系に及ぼす影響と浄化に関する研究――昭和54, 55年度 特別研究報告 第2分冊.(1983)
- ※第48号 水質観測点の適正配置に関するシステム解析.(1983)
- 第49号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究――昭和57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第50号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(I)――霞ヶ浦の流入負荷量の算定と評価――昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)

- ※第51号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(Ⅱ)ー霞ヶ浦の物質循環とそれを支配する因子ー昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第52号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(Ⅲ)ー霞ヶ浦高浜入における隔離水界を利用した富栄養化防止手法の研究ー昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- 第53号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(Ⅳ)ー霞ヶ浦の魚類及び甲かく類現存量の季節変化と富栄養化ー昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第54号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(Ⅴ)ー霞ヶ浦の富栄養化現象のモデル化ー昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- 第55号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(Ⅵ)ー富栄養化防止対策ー昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- 第56号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(Ⅶ)ー湯ノ湖における富栄養化とその防止対策ー昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第57号 陸水域の富栄養化防止に関する総合研究(Ⅷ)ー総括報告ー昭和55~57年度 特別研究報告.(1984)
- 第58号 環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究ー昭和55~57年度 特別研究総合報告.(1984)
- 第59号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究ー光化学スモッグチャンバーによるオゾン生成機構の研究ー大気中における有機化合物の光酸化反応機構の研究ー昭和55~57年度 特別研究報告(第1分冊).(1984)
- 第60号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究ー光化学エアロゾル生成機構の研究ー昭和55~57年度 特別研究報告(第2分冊).(1984)
- 第61号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究ー環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究1)ー昭和55~57年度 特別研究報告(第3分冊).(1984)
- 第62号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究ー昭和56~58年度 特別研究中間報告.(1984)
- ※第63号 海域における富栄養化と赤潮の発生機構に関する基礎的研究ー昭和56年度 特別研究報告.(1984)
- ※第64号 複合大気汚染の植物影響に関する研究ー昭和54~56年度 特別研究総合報告.(1984)
- ※第65号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plantsーPart 1.(1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響ー第1分冊)
- ※第66号 Studies on effects of air pollutant mixtures on plantsーPart 2.(1984)
(複合大気汚染の植物に及ぼす影響ー第2分冊)
- ※第67号 環境中の有害物質による人の慢性影響に関する基礎的研究ー昭和54~56年度 特別研究総合報告.(1984)
- ※第68号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究ー昭和56~57年度 特別研究報告.(1984)
- ※第69号 中禅寺湖の富栄養化現象に関する基礎的研究.(1984)
- ※第70号 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park.(1984)
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park.
(日光国立公園の湖沼のユスリカに関する研究
ー第1部 日光国立公園の湖のユスリカの生態学的研究
ー第2部 日光国立公園の湖沼に生息するユスリカ類の分類学的, 生態学的研究)
- ※第71号 リモートセンシングによる残雪及び雪田植生の分布解析.(1984)
- 第72号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究ー環境大気中における光化学二次汚染物質生成機構の研究(フィールド研究2)ー昭和55~57年度 特別研究報告(第4分冊).(1985)
- ※第73号 炭化水素-窒素酸化物-硫黄酸化物系光化学反応の研究ー昭和55~57年度 特別研究総合報告.(1985)
- ※第74号 都市域及びその周辺の自然環境に係る環境指標の開発に関する研究. 環境指標ーその考え方と作成方法ー昭和59年度 特別研究報告.(1984)
- 第75号 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa.(1985)
(琵琶湖底泥中の元素に関する陸水学及び環境化学的研究)
- 第76号 A study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere.(1985)
(大気中モノテルペンの挙動に関する研究)
- 第77号 環境汚染の遠隔計測・評価手法の開発に関する研究ー昭和58年度 特別研究報告.(1985)
- 第78号 生活環境保全に果たす生活者の役割の解明.(1985)
- 第79号 Studies on the method for long term environmental monitoringーResearch report in 1980-1982.(1985)
(環境試料による汚染の長期的モニタリング手法に関する研究)
- ※第80号 海域における赤潮発生のモデル化に関する研究ー昭和57/58年度 特別研究報告.(1985)

- ※第81号 環境影響評価制度の政策効果に関する研究—地方公共団体の制度運用を中心として。(1985)
- ※第82号 植物の大気環境浄化機能に関する研究—昭和57~58年度 特別研究報告。(1985)
- 第83号 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan. (1985)
(日本の湖沼のユスリカの研究)
- ※第84号 重金属環境汚染による健康影響評価手法の開発に関する研究—昭和57~59年度 特別研究総合報告。(1985)
- 第85号 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectroscopic and thermochemical parameters. (1985)
(フリーラジカルの反応速度と分光学的及び熱力学的パラメーターに関する研究)
- 第86号 GC/MS スペクトルの検索システムに関する研究。(1986)
- 第87号 光化学二次汚染物質の分析とその細胞毒性に関する研究—昭和53~58年度 総合報告。(1986)
- ※第88号 都市域及びその周辺の自然環境等に係る環境指標の開発に関する研究Ⅱ。環境指標—応用例とシステム—昭和59年度 特別研究報告。(1986)
- 第89号 Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing. (1986)
(LANDSATリモートセンシングによる霞ヶ浦の水質計測)
- 第90号 ナショナルトラスト運動にみる自然保護にむけての住民意識と行動—知床国立公園内100平方メートル運動と天神崎市民地主運動への参加者の分析を中心として。(1986)
- 第91号 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic environments and national park regions. (1986)
(人間による環境資源利用の経済分析—水環境と国立公園地域を対象にして)
- 第92号 アオコの増殖及び分解に関する研究。(1986)
- ※第93号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究(I)—昭和58~59年度 特別研究総合報告第1分冊。(1986)
- ※第94号 汚泥の土壌還元とその環境影響に関する研究(II)—昭和58~59年度 特別研究総合報告第2分冊。(1986)
- ※第95号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(I)—汚濁負荷の発生と流出・流達—昭和58~59年度 特別研究報告。(1986)
- ※第96号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(II)—水草帯・河口域・池沼の生態系構造と機能—昭和58~59年度 特別研究報告。(1986)
- ※第97号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(III)—水路及び土壌による水質の浄化—昭和58~59年度 特別研究報告。(1986)
- 第98号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(IV)—自然浄化機能を活用した処理技術の開発と応用—昭和58~59年度 特別研究報告。(1986)
- 第99号 有害汚染物質による水界生態系のかく乱と回復過程に関する研究—昭和56~59年度 特別研究総合報告。(1986)
- 第100号 バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究—特定汚染選択的検出法及び高感度分析技術の開発—昭和58~60年度 特別研究報告。(1986)
- 第101号 複合ガス状大気汚染物質の生体影響に関する実験的研究—昭和57~60年度 特別研究報告。(1986)
- 第102号 地球規模大気質変動に関する予備的研究。(1986)
- 第103号 環境調和型技術としての電気自動車の評価に関する基礎的研究。(1987)
- 第104号 Studies on chironomid midges in lakes of the Akan National Park. (1987)
(北海道阿寒国立公園の湖におけるユスリカ相の研究)
- 第105号 畑地土壌における水分と諸元素の動態。(1987)
- ※第106号 筑波研究学園都市における景観評価と景観体験に関する研究。(1987)
- 第107号 遠隔計測による環境動態の評価手法の開発に関する研究—昭和59~60年度 特別研究報告。(1987)
- ※第108号 植物の大気環境浄化機能に関する研究—昭和57~60年度 特別研究総合報告。(1987)
- 第109号 地域環境評価のための環境情報システムに関する研究。(1987)
- 第110号 海域における赤潮発生のモデル化に関する研究—昭和59~60年度 特別研究総合報告。(1987)
- 第111号 Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to the Study of Silicate Minerals. (1987)
(ケイ酸塩鉱物研究へのX線光電子分光法の応用)
- 第112号 光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究—有機エアロゾルの生成と挙動に関する研究—昭和58~61年度 特別研究報告。(1988)
- 第113号 光化学汚染大気中における有機エアロゾルに関する研究—昭和58~61年度 特別研究総合報告。(1988)
- 第114号 水界生態系に及ぼす有害汚染物質の影響評価に関する研究—昭和60~61年度 特別研究

- 総合報告. (1988)
- 第115号 複合ガス状大気汚染物質の生体影響に関する実験的研究—昭和57～61年度 特別研究総合報告. (1988)
- 第116号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(V)—汚濁負荷の発生と流出・流達—昭和58～61年度 特別研究報告. (1988)
- 第117号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(VI)—湖沼の生態系構造と自然浄化—昭和60～61年度 特別研究報告. (1988)
- 第118号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(VII)—自然浄化機能を活用した水路・土壌による浄化と処理技術の開発—昭和60～61年度 特別研究報告. (1988)
- 第119号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(VIII)—自然浄化システムの評価方法—昭和60～61年度 特別研究報告. (1988)
- 第120号 自然浄化機能による水質改善に関する総合研究(IX) 昭和58～61年度 特別総合研究報告. (1988)
- 第121号 Studies on the Chironomid midges of Lakes in Southren Hokkaido. (1988)
(北海道南部の湖におけるユスリカ相の研究)
- 第122号 擬似ランダム変調CWライダーの開発とフィールド観測への応用. (1989)
- 第123号 バックグラウンド地域における環境汚染物質の長期モニタリング手法の研究(II)—離島及び山岳地における大気汚染成分濃度とその変動—昭和58～62年度 特別研究報告. (1989)

※ 残部なし

Report of Special Research Project the National Institute for Environmental Studies

- No. 1* *Man activity and aquatic environment—with special references to Lake Kasumigaura—Progress report in 1976.* (1977)
- No. 2* *Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants—Progress report in 1976-1977.* (1978)

(Starting with Report No. 3, the new title for NIES Reports was changed to:)

Research report from the National Institute for Environmental Studies

- ※No. 3 *A comparative study of adults and immature stages of nine Japanese species of the genus Chironomus (Diptera, Chironomidae).* (1978)
- No. 4* *Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1977.* (1978)
- No. 5* *Studies on the photooxidation products of the alkylbenzene-nitrogen oxides system, and on their effects on cultured cells—Research report in 1976-1977.* (1978)
- No. 6* *Man activity and aquatic environment—with special references to Lake Kasumigaura—Progress report in 1977-1978.* (1979)
- ※No. 7 *A morphological study of adults and immature stages of 20 Japanese species of the family Chironomidae (Diptera).* (1979)
- ※No. 8* *Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1977-1978.* (1979)
- No. 9* *Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1978.* (1979)
- No. 10* *Studies on evaluation and amelioration of air pollution by plants—Progress report in 1976-1978.* (1979)
- ※No. 11 *Studies on the effects of air pollutants on plants and mechanisms of phytotoxicity.* (1980)
- No. 12 *Multielement analysis studies by flame and inductively coupled plasma spectroscopy utilizing computer-controlled instrumentation.* (1980)
- No. 13 *Studies on chironomid midges of the Tama River.* (1980)
Part 1. *The distribution of chironomid species in a tributary in relation to the degree of pollution with sewage water.*
Part 2. *Description of 20 species of Chironominae recovered from a tributary.*
- No. 14* *Studies on the effects of organic wastes on the soil ecosystem—Progress report in 1978-1979.* (1980)
- ※No. 15* *Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1979.* (1980)
- No. 16* *Remote measurement of air pollution by a mobile laser radar.* (1980)
- ※No. 17* *Influence of buoyancy on fluid motions and transport processes—Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region—Progress report in 1978-1979.* (1980)
- No. 18 *Preparation, analysis and certification of PEPPERBUSH standard reference material.* (1980)
- ※No. 19* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Lake current of Kasumigaura (Nishiura)—1978-1979.* (1981)
- ※No. 20* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Geomorphological and hydrometeorological characteristics of Kasumigaura watershed as related to the lake environment—1978-1979.* (1981)
- No. 21* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Variation of pollutant load by influent rivers to Lake Kasumigaura—1978-1979.* (1981)
- No. 22* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Structure of ecosystem and standing crops in Lake Kasumigaura—1978-1979.* (1981)
- No. 23* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Applicability of trophic state indices for lakes—1978-1979.* (1981)
- No. 24* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Quantitative analysis of eutrophication effects on main utilization of lake water resources—1978-1979.* (1981)
- No. 25* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Growth characteristics of Blue-Green Algae, *Mycrocystis*—1978-1979.* (1981)
- No. 26* *Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Determination of argal growth potential by algal assay procedure—1978-1979.* (1981)

- No. 27* Comprehensive studies on the eutrophication of fresh-water areas—Summary of researches—1978-1979. (1981)
- No. 28* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Progress report in 1979-1980. (1981)
- ※No. 29 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1981)
Part 3. Species of the subfamily Orthoclaadiinae recorded at the summer survey and their distribution in relation to the pollution with sewage waters.
Part 4. Chironomidae recorded at a winter survey.
- ※No. 30* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment — Progress report in 1979-1980. (1982)
- ※No. 31* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1980. (1981)
- No. 32* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1979—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 1). (1982)
- No. 33* Meteorological characteristics and atmospheric diffusion phenomena in the coastal region—Simulation of atmospheric motions and diffusion processes — Progress report in 1980. (1982)
- ※No. 34* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1980. (1982)
- No. 35* Comprehensive evaluation of environmental impacts of road and traffic. (1982)
- ※No. 36* Studies on the method for long term environmental monitoring—Progress report in 1980-1981. (1982)
- ※No. 37* Study on supporting technology for systems analysis of environmental policy — The Evaluation Laboratory of Man-Environment Systems. (1982)
- No. 38 Preparation, analysis and certification of POND SEDIMENT certified reference material. (1982)
- ※No. 39* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1981. (1983)
- No. 40* Studies on the biological effects of single and combined exposure of air pollutants—Research report in 1981. (1983)
- ※No. 41* Statistical studies on methods of measurement and evaluation of chemical condition of soil—with special reference to heavy metals—. (1983)
- ※No. 42* Experimental studies on the physical properties of mud and the characteristics of mud transportation. (1983)
- ※No. 43 Studies on chironomid midges of the Tama River. (1983)
Part 5. An observation on the distribution of Chironominae along the main stream in June, with description of 15 new species.
Part 6. Description of species of the subfamily Orthoclaadiinae recovered from the main stream in the June survey.
Part 7. Additional species collected in winter from the main stream.
- No. 44* Smog chamber studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides system—Progress report in 1979—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere (Part 2). (1983)
- No. 45* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Outlines of special research project—1978-1980. (1983)
- ※No. 46* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Research report in 1979-1980, Part 1. (1983)
- ※No. 47* Studies on the effect of organic wastes on the soil ecosystem—Research report in 1979-1980, Part 2. (1983)
- No. 48* Study on optimal allocation of water quality monitoring points. (1983)
- No. 49* The development and evaluation of remote measurement method for environmental pollution—Research report in 1982. (1984)
- ※No. 50* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Estimation of input loading of Lake Kasumigaura—1980-1982. (1984)
- ※No. 51* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—The function of the ecosystem and significance of sediment in nutrient cycle in Lake Kasumigaura—1980-1982. (1984)
- ※No. 52* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Enclosure experiments for restoration of highly eutrophic shallow Lake Kasumigaura—1980-1982. (1984)
- No. 53* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Seasonal

- changes of the biomass of fishes and crustacia in Lake Kasumigaura—1980-1982. (1984)
- ※No. 54* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Modeling the eutrophication of Lake Kasumigaura—1980-1982. (1984)
- No. 55* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Measures for eutrophication control—1980-1982. (1984)
- No. 56* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Eutrophication in Lake Yunoko—1980-1982. (1984)
- ※No. 57* Comprehensive studies on the eutrophication control of freshwaters—Summary of researches—1980-1982. (1984)
- No. 58* Studies on the method for long term environmental monitoring — Outlines of special research project in 1980-1982. (1984)
- No. 59* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system — Photochemical ozone formation studied by the evacuable smog chamber—*Atmospheric photooxidation mechanisms of selected organic compounds* — Research report in 1980-1982, Part 1. (1984)
- No. 60* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Formation mechanisms of photochemical aerosol—Research report in 1980-1982, Part 2. (1984)
- No. 61* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system — Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere(Part 1) — Research report in 1980-1982, Part 3. (1984)
- No. 62* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems — Progress report in 1980-1983. (1984)
- ※No. 63* Eutrophication and red tides in the coastal marine environment — Progress report in 1981. (1984)
- ※No. 64* Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Final report in 1979-1981. (1984)
- ※No. 65 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 1. (1984)
- ※No. 66 Studies on effects of air pollutant mixtures on plants—Part 2. (1984)
- ※No. 67* Studies on unfavourable effects on human body regarding to several toxic materials in the environment, using epidemiological and analytical techniques—Project research report in 1979-1981. (1984)
- ※No. 68* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to soil—Research report in 1981-1983. (1984)
- ※No. 69 Fundamental studies on the eutrophication of Lake Chuzenji — Basic research report. (1984)
- ※No. 70 Studies on chironomid midges in lakes of the Nikko National Park
Part I. Ecological studies on chironomids in lakes of the Nikko National Park.
Part II. Taxonomical and morphological studies on the chironomid species collected from lakes in the Nikko National Park. (1984)
- ※No. 71* Analysis on distributions of remnant snowpack and snow patch vegetation by remote sensing. (1984)
- No. 72* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Research on the photochemical secondary pollutants formation mechanism in the environmental atmosphere — Research report in 1980-1982, Part 4. (1985)
- ※No. 73* Studies on photochemical reactions of hydrocarbon-nitrogen oxides-sulfur oxides system—Final report in 1980-1982. (1985)
- ※No. 74* A comprehensive study on the development of indices system for urban and suburban environmental quality—Environmental indices—Basic notion and formation. (1984)
- No. 75 Limnological and environmental studies of elements in the sediment of Lake Biwa. (1985)
- No. 76 A study on the behavior of monoterpenes in the atmosphere. (1985)
- No. 77* The development and evaluation of remote measurement methods for environmental pollution—Research report in 1983. (1985)
- No. 78* Study on residents' role in conserving the living environment. (1985)
- No. 79 Studies on the method for long term environmental monitoring—Research report in 1980-1982. (1985)
- No. 80* Modeling of red tide blooms in the coastal sea—Research report in 1982-1983. (1985)

- ※No. 81* A studies on effects of implementing environmental impact assessment procedure
—With particular reference to implementation by local governments.(1985)
- ※No. 82* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants—Research report
in 1982-1983.(1985)
- No. 83 Studies on chironomid midges of some lakes in Japan.(1985)
- ※No. 84* A comprehensive study on the development of assessment techniques for health
effects due to environmental heavy metal exposure—Final report in 1982-1984.
(1985)
- No. 85 Studies on the rate constants of free radical reactions and related spectro-
scopic and thermochemical parameters.(1985)
- No. 86* A novel retrieval system for identifications of unknown mass spectra.(1986)
- No. 87* Analysis of the photochemical secondary pollutants and their toxicity on
cultured cells—Research report in 1978-1983.(1986)
- No. 88* A comprehensive study on the development of indices systems for urban and
suburban environmental quality II —Environmental indices—Applications and
systems.(1986)
- No. 89 Measuring the water quality of Lake Kasumigaura by LANDSAT remote sensing.
(1986)
- No. 90* National trust movement in Japanese nature conservation — Trustworthy or
illusion?(1986)
- No. 91 Economic analysis of man's utilization of environmental resources in aquatic
environments and national park regions.(1986)
- No. 92* Studies on the growth and decomposition of water-bloom of Microcystis.(1986)
- ※No. 93* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to
soil(I)—Research report and papers(Part 1)in 1983-1984.(1986)
- ※No. 94* Studies on the environmental effects of the application of sewage sludge to
soil(II)—Research report and papers(Part 2)in 1983-1984.(1986)
- ※No. 95* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality
management(I)—Drainage and flowing down of pollutant load— Research report
in 1983-1984.(1986)
- ※No. 96* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality
management(II)—Structure and function of the ecosystems of littoral zone —
Research report in 1983-1984.(1986)
- ※No. 97* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality
management(III)—Self-purification in stream and soil—Research report in 1983-
1984.(1986)
- No. 98* Comprehensive studies on effective use of natural ecosystems for water quality
management(IV)—Development and application of wastewater treatment technolo-
gies utilizing self-purification ability—Research report in 1983-1984.(1986)
- No. 99* Effects of toxic substances on aquatic ecosystems—Final report in 1981-1984.
(1986)
- No.100* Studies on the methods for long-term monitoring of environmental pollutants in
the background regions—Development of highly sensitive and selective analyti-
cal methods for measurement of pollutants in the background regions—Progress
report in 1983-1985.(1986)
- No.101* Experimental studies on the effects of gaseous air pollutants in combination
on animals.(1986)
- No.102* A review on studies of the global scale air quality perturbation.(1986)
- No.103* Technological assessment of electric vehicle from the environmental protection
viewpoint.(1987)
- No.104 Studies on chironomid midges in lakes of the Akan National Park.(1987)
Part I. Distribution of chironomid larvae in Lake Akan, Lake Panke and Lake
Kussyaro.
Part II. Chironomid midges collected on the shore of lakes in the Akan National
Park, Hokkaido(Diptera, Chironomidae)
- No.105* Formulation of the dynamic behavior of water and solites leaching through the
field soil.(1987)
- ※No.106* Appraised landscape and thier environmental value in Tsukuba Science City.
(1987)
- No.107* Studies on remote sensing for spatial and temporal analysis of environment—
Research report in 1984-1985.(1987)
- No.108* Studies on the role of vegetation as a sink of air pollutants—Final report in
1982-1985.(1987)

- No.109* Studies on environmental information system for regional environmental evaluation. (1987)
- No.110* Modeling of Red Tide Blooms in the Coastal Sea - Final report in 1984-1985. (1987)
- No.111 Application of X-Ray Photoelectron Spectroscopy to the Study of Silicate Minerals. (1987)
- No.112* Study on the Organic Aerosols in the Photochemically Polluted Air - Studies on Formation and Behavior of Organic Aerosols - Research report in 1983-1986. (1988)
- No.113* Studies on the Organic Aerosols in the Photochemically Polluted Air - Final Report in 1983-1986. (1988)
- No.114* Studies on the Assessment of the Hazard of Chemical Substances to Aquatic Ecosystems - Progress Report in 1985-1986. (1988)
- No.115* Experimental Studies on the Effects of Gaseous Air Pollutants in Combination on Animals - Final Report in 1982-1986. (1988)
- No.116* Comprehensive Studies on Effective Use of Natural Ecosystems for Water Quality Management(V)-Drainage and Flowing Down of Pollutant Load- Research Report in 1983-1986. (1988)
- No.117* Comprehensive Studies on Effective Use of Natural Ecosystems for Water Quality Management(VI)-Lake Restoration and Ecosystems- Research Report in 1983-1986. (1988)
- No.118* Comprehensive Studies on Effective Use of Natural Ecosystems for Water Quality Management(VII)-Use of Self-purification in Soil and Stream, and Development of Biological Waste Water Treatment Technology- Research Report in 1985-1986 (1988)
- No.119* Comprehensive Studies on Effective Use of Natural Ecosystems for Water Quality Management(VIII)-Evaluation methods of Self-purification Water Treatment System - Research Report in 1985-1986. (1988)
- No.120* Comprehensive Studies on Effective Use of Natural Ecosystems for Water Quality Management(IX)-Final Report in 1983-1986. (1988)
- No.121 Studies on the Chronomid midges of Lakes in Southren Hokkaido. (1988)
- No.122* Development of Pseudo-Random Modulation CW Lidar and its Application to Field Measurements. (1989).
- No.123* Studies on the Methods for Long-Term Monitoring of Environmental Pollutants in the Background Regions (II) - Atmospheric Pollutants on the Remote Island and Mountains : Concentrations and Variations- Research Report for FY 1983-1987. (1989)

* in Japanese
 ※ out of stock

編集委員会委員

委員長	後藤典弘	委員	笹野泰弘
副委員長	相馬光之	〃	相崎守弘
〃	三浦卓	〃	小林隆弘
委員	海野英明	〃	太田庸起子
〃	宇都宮陽二郎	〃	古川昭雄
〃	田村正行	〃	大政謙次
〃	藤井敏博	事務局	古田早苗

【昭和63年10月27日編集委員会受付】

【昭和63年11月28日編集委員会受理】

RESEARCH REPORT FROM
THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES, JAPAN

No. 123

国立公害研究所研究報告 第123号
(R-123-'89)

平成元年2月28日発行

発行 環境庁 国立公害研究所

〒305 筑城県つくば市小野川16番2

印刷 前田印刷株式会社筑波支店

〒305 茨城県つくば市東新井14-5

Published by the National Institute for Environmental Studies
Onogawa 16-2, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan

February 1989