

酸性雨研究における山岳観測の役割

土器屋 由紀子 (NPO法人富士山測候所を活用する会)、大河内 博、緒方 裕子 (早稲田大学創造理工学部)、皆巳 幸也 (石川県立大学生物資源環境学部)

1. はじめに

酸性雨研究はその研究対象がここ数十年の間に変化してきた。「雨」の酸性化のみが問題であった1970年代から、降水以外の沈着を含み、酸性化に影響を与えるものも含むように、すなわち大気汚染全般を扱うようになったといえるだろうか。5年ごとに行われる国際学会における名称を追ってゆくと、Acid Rain→Acid Precipitation→Acid Deposition→Acidic Deposition とその変遷がわかる。世界的には「Acidic Deposition」が定着し、酸性沈着と訳すことができるだろう。しかし、日本では「酸性雨」という言葉の持つインパクトに惹かれたためか、「湿性大気汚染」、「酸性沈着」などという言葉はなかなか定着しない。ただし、研究対象は世界の常識に合わせて変遷しているように思われる。

では、この研究分野での「山岳利用」はどのように変遷してきただろうか？ 気象を含む大気研究の分野では山岳の利用は古くから行われている。高層気象が学問として定着する以前から、「天気は上から変わる」と考えられており、雲の発生場所としての山頂付近を研究しようという考え方があった。欧米では Monte Rosa (Capanna Regina Margherita), Jungfrau Joch, Arosa など山岳利用の歴史が古く、おのずから酸性雨研究と結びついていく。また、酸性沈着による植物被害は標高の高いところから顕在化することもあり、生態学や陸水学と関連を持ちながら山岳の調査研究が広がっている。

日本の酸性雨研究の中でも雲物理化学研究の場としての山岳利用、植物被害の顕在化する場として山岳の研究があり、本酸性雨研究会の1996年6月の第12回シンポジウムで「酸性雨と山岳大気観測」を取り上げ、そのときの発表の一部を中心に2001年「山の大气環境科学」を出版した。

今回、本報告では今後の酸性雨研究と山岳利用の展望について、富士山を例にとり、過去、現在を概説し、未来への提案を行いたい。

2. 富士山における降水と霧の研究

a. 1990年以前

富士山頂の霧(雲)の化学成分に最初に着目したのは、名古屋大学理学部の菅原健、小穴進也、小山忠四郎の研究グループである。1949年の日本化学会の英文誌に発表された論文に富士山頂の霧氷の Na^+/Cl^- 比、 $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ 比、 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ 比、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ 比が載せられている。名誉教授であった故小山教授に筆者(土器屋)は1990年にお話を伺ったことがあるが、1948年の春、強力(ごうりき)の協力を得て大量の霧氷を担ぎ下ろし、大学へ持ち帰り化学分析を行ったとのことである。機器分析がまだ使えない当時重量分析などを用いて、精度のよい分析値が残されている(表1)(Sugawara, *et al.*, 1949, Koyama & Sugawara, 1953)。1点だけのデータではあるが、表2に示した2000年代の数値と比較すると、平均値よりはやや低めであることがわかる。

表1 富士山頂の霧氷(1948年3月12日)(小山、1990)

	Cl^-	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}
濃度 (mg/l)	0.082	0.056	0.0112	0.088	0.111
		Na^+/Cl^-	$\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$	$\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$
当量比		1.09	0.41	1.90	1.00

b. 1990～2004年

1990年代になって土器屋ら（丸田ほか、1993，土器屋ほか、1993）が降水の化学成分を測定し、坪井、林らは霧水の採取も行なった。小山教授が測定された当時と同様、非常に化学成分濃度が希薄な降水と、降水よりはやや高濃度であったが霧水としては化学成分濃度の低い試料が得られ、気象条件などに関するいくつかの報告を行った(Dokiya *et al.*, 1995, 坪井ほか、1996, Dokiya *et al.*, 1997, 直江ほか、1997)

Hayashi *et al.* (2001) は1997～1999年夏期の山頂の降水とエアロゾルの化学成分濃度の比較を行った。エアロゾルと降水の SO_4^{2-} の比較から、午後は山頂は谷風の影響を受けるが、午前中は自由対流圏の条件を満たしていることを示した。

Dokiya *et al.* (2001) は1997～2000年夏期の山頂の降水と霧水の化学成分濃度の比較を行い、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} と Cl^- 、 Na^+ 、 H^+ は異なる傾きの相関を示すことや2000年のエアロゾルの SO_4^{2-} には三宅島噴火の影響があることを示した。Watanabe *et al.* (2006) は2002年9月の山頂と東南東斜面1300mの太郎坊で採取した降水と霧水の化学成分の測定を行ない、霧水と降水のpHは4.0～6.8であり、後方流跡線解析から山頂で酸性の霧(pH<5.0)は気塊が大陸から到達するときに観測されることを示した。また、海塩起源の Na^+ 、 Cl^- の高濃度事例について、 Mg^{2+} 濃度が海塩比より低くなること(Mg-loss)を示した。

c. 台湾(Lulin山)との比較による富士山の降水(Wai *et al.*, 2008)

ここでは、台湾の側から見た論文を紹介する。富士山とLulin山は図1に示すようにアジア大陸の東および南東にあり、大陸起源の気塊の風下に位置している。大陸の工業化に伴い、日本および台湾の各地で過去数十年にわたって SO_2 や NO_x の増加が観測されている。2003年4月から2005年5月の間にLulin山(2862m)のサンプリングサイトで降水の採取を行なった。pHの加重平均は5.12であった。nss SO_4^{2-} (非海塩硫酸イオン)と NH_4^+ が主要な陰イオンと陽イオンであり、殆ど $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の形で存在すると考えられる。殆どの試料で Cl^- は過剰であった。Lulin山の試料では東南アジアのバイオマス燃焼の影響が現れていた。化学成分濃度は春に増大したが、これは東/東南アジアのバイオマス燃焼および度々の砂嵐(インドの砂漠から)のものに由来すると考えられる。

富士山頂の降水の2001～2004年の化学成分について(連続的ではなく断続的なもので、全試料の75%がQCをパスしたが、降水量は得られていない)検討した。表2に富士山頂の降水化学成分濃度の平均値を示す。平均pHは4.66で、主要化学成分として陰イオンはnss SO_4^{2-} であったが、陽イオンは H^+ であった。また他の地点(山岳地帯を含む)との比較を表3に示す。

Lulin山と富士山の降水の化学成分濃度を比較すると、主な特徴は

- ① Na^+ と Cl^- に関して、Lulin山では前述のように Cl^- 過剰を示し(図2(a))、一方、富士山では両者はほぼ海塩比であった(図2(b))。多くのベースライン地点で海塩比を示すことは知られている。Lulin山の Cl^- 過剰については海塩粒子の表面で O_3 との反応で生成した Cl_2 が短時間内に光化学反応で HCl に変化しスキャベンジされる可能性、または火山などの HCl が考えられるがまだ確証は無い。
- ② Lulin山では全期間を通してnss SO_4^{2-} と NO_3^- はよい相関を示した。おそらく同じ発生源から輸送されたと考えられる。両者の比($\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$)は0.71であったが、北極付近の遠隔地では0.86程度である。

富士山ではこの比は0.41で、nss SO_4^{2-} が NO_3^- の倍以上の値を示している。極端な値を示すものを除くとnss SO_4^{2-} は NH_4^+ とよい相関を示し、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ として存在すると思われる。 NO_3^- と NH_4^+ もよい相関を示した。

- ③ 後方流跡線解析を行ったところ、Lulin山では70%が西側から、25%が南東から、3%程度が日本の影響を受け、インドの砂漠の影響も受ける。一方富士山頂は、年間を通して西風の風下にあり、夏のみ海洋性の気塊も若干入る。

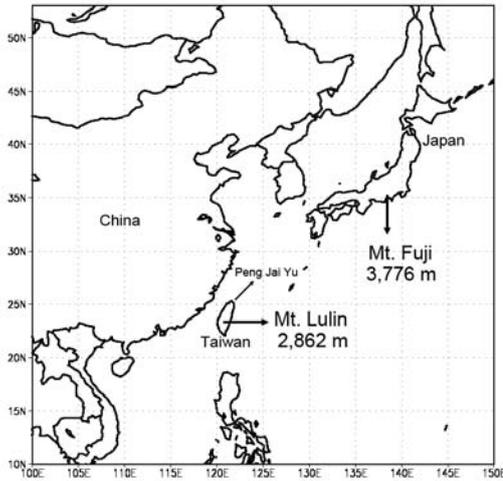


図1 富士山とLulin山のサンプリングサイト
(Wai *et al.*, 2008)

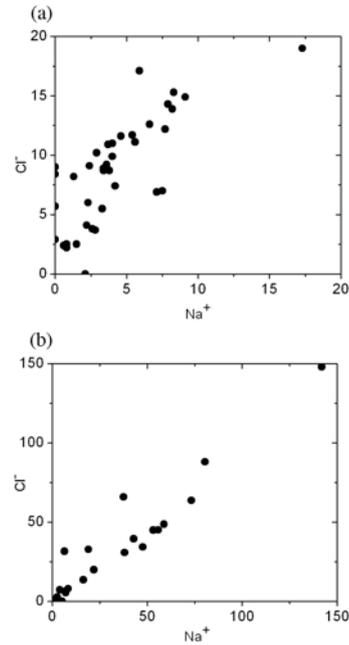


図2 富士山とLulin山の降水のCl⁻/Na⁺
(a)Lulin山、(b)富士山
(Wai *et al.*, 2008)

表2 富士山で観測された化学成分濃度とLulin山との比較 (単位 $\mu\text{eq/l}$)

(Wai *et al.*, 2008)

	Station	N	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
(2001 – 2004)													
μ	Mt. Fuji	41	4.66	18.9	8.6	26.1	23.8	22.1	11.6	18.5	9.8	1.5	6.4
Maximum		-	-	148.0	34.4	320.6	316.1	398.1	52.3	141.9	51.8	7.7	32.7
Minimum		-	-	0.0	1.0	0.9	0.2	0.4	0.8	0.0	0.4	0.0	0.6
(2003 – 2005)													
μ	Mt. Lulin	39	5.12	8.6	15.8	22.5	22.0	7.5	21.8	4.0	2.4	2.4	7.8
Maximum		-	-	19.0	83.7	100.3	98.2	27.5	102.5	17.3	12.2	13.0	99.9
Minimum		-	-	0.0	4.6	6.9	6.8	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Seasonal mean concentration													
Spring (Mar – May)	Mt. Fuji	15	4.37	9.7 / 3.7	8.3 / 5.7	41.8 / 16.3	40.8 / 15.6	42.9 / 11.2	10.9 / 6.6	8.0 / 5.9	4.1 / 3.6	3.0 / 0.6	7.9 / 1.4
Summer (Jun – Aug)		11	4.88	0.5	3.0	7.8	7.7	13.1	2.5	1.2	0.7	0.8	3.3
Fall (Sep – Nov)		13	5.54	45.2	13.6	22.7	17.0	2.9	18.3	47.4	16.5	1.5	8.2
Winter (Dec – Feb)		2	4.70	0.0	8.8	30.1	29.8	20.0	18.1	2.8	2.7	-	-
29-30 May 2001		2	3.7	48.7	25.1	207.5	204.9	249.1	38.7	22.0	5.6	4.2	21.8
6 Jun 2001		6	4.9	-	2.5	5.3	5.1	12.6	1.7	1.3	-	1.2	1.9
Baseline concentration													
	Mt. Fuji	-	5.01	10.6	5.3	16.8	16.0	9.8	7.3	7.6	6.1	1.0	5.0
	Mt. Lulin	-	5.23	7.3	12.4	15.9	15.5	5.9	15.4	2.8	2.2	0.8	5.3

*Reported as nss-Ca²⁺ concentration at Mt. Fuji. Mean values for the whole dataset / two samples removed as mentioned in the text are shown for spring at Mt. Fuji. Episodic species concentrations are also listed for comparison.

表3 Lulin山の降水の加重平均濃度と他の山岳地帯との比較 (Wai *et al.*, 2008)

Locations	Period	Elevation (m)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻	H ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
VWM concentration												
Mt. Lulin	2003-2005	2860	7.2	10.8	15.7	15.3	7.6	12.3	2.9	1.4	1.7	3.9
Lhasa, China	1998-2000	3700	21.6	7.3	6.1	4.9	<1	8.7	9.8	9.8	11.8	198.8
Mt. Fuji, Japan	2001-2004	3780	18.9	8.6	26.1	23.8	22.1	11.6	18.5	9.8	1.5	6.4
Malaysia	1996-1997	1545	5.8	4.7	11.4	10.8	7.4	5.6	4.7	2.7	1.0	3.8
Happo, Japan	2003	1850	7.3	6.6	15.0	14.4	12.4	6.4	4.8	<1	2.4	3.8
Mt. Rocky, US	2004	2920	1.0	9.5	6.1	6.0	4.8	6.3	1.0	0.3	0.0	5.8
Hedo, Japan	2003	50	451	9.5	70.4	22.6	12.5	10.9	430	10.1	98.6	7.0
Ogasawara, Japan	2003	230	286	4.7	36.0	8.1	9.1	3.6	251	5.6	62.2	16.0
Arctic region	1988	ground	9.4	3.7	8.6	8.0	20.2	5.1	4.6	1.6	1.8	4.2

* Mean concentrations reported in Mt. Fuji. Nss-SO₄²⁻ concentration only reported in Happo, Hedo, Ogasawara, Mt. Fuji and our work, calculated nss-SO₄ concentration based on Na⁺ concentration are reported at other locations. H⁺ concentration in Lhasa reported within 1998 – 1999. Only estimated species concentrations at Mexico are reported. Arctic region data are only available in July to August. References for various datasets are: Mt. Lulin (present work); Lhasa [Zhang *et al.*, 2002]; Mt. Fuji (present work); Malaysia [Ayers *et al.*, 2002]; Happo, Hedo and Ogasawara [EANET, 2003]; Mt. Rocky [NADP, 2004]; Arctic region [Talbot *et al.* 1992].

d. 2006-2011年の富士山頂の雲水について

2006年から2011年の夏期集中観測期間の雲水の化学成分濃度の推移を図3に示す。雲水が40試料以上採取できた2009年から2011年までの雲水中総濃度は200 μeq/L以下、pHは4.5～5.0で、平均化学組成の年変動は小さかった。

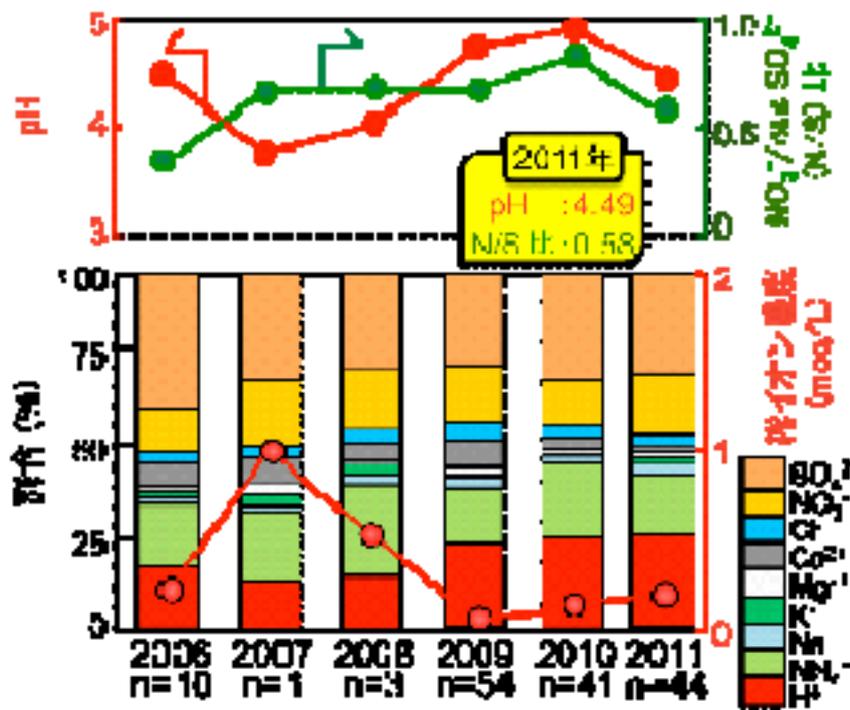


図3 富士山頂における雲水の化学成分濃度と組成の経年変化

2007年以降、雲水の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は0.7付近を推移した。後方流跡線解析によると、大陸由来の空気塊が富士山頂に輸送されるときに雲水の化学成分濃度の上昇とpHの低下が認められた。2011年には新たにエアロゾルの粒子別観測を行い、形状観測と元素組成を調べている。

全体として、富士山頂の降水の化学成分濃度は雲水のそれと相関がよく、濃度比も他の地点ほど激しく変動しない。これは、風が強く降水と雲（霧）水の採取の完全な区別が難しいことも原因と考えられる。なお、ここで示した雲水の主要化学成分についてみると、年変動はあるものの、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{H}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^-$ で、1990年以降の降水および霧水と同様の傾向を示している。

3. 今後の展望

a. 自由対流圏降水観測のネットワーク

富士山をはじめとする高所山岳の利用法の利点として、ネットワーク化によって広い範囲の自由対流圏の連続情報が得られることがある。微量気体やエアロゾルについては航空機観測を補完するものとして近年注目されているが、降水についても、同様の利点が考えられる。近くに汚染物質の発生源が少なく自由大気の中にある時間の長い富士山頂は、ベースライン観測としての価値と同時に、自由対流圏に独特の、オキシダント濃度が高く、湿度の低い気塊中での化学反応を雲の発生時点から追究できる絶好の観測地点である。台湾LuLin山との共同研究の例を紹介したが、他の地点と比較することによって、新しい知見が得られ、同時に長距離輸送の影響が明確になるなど、ネットワーク研究は有望である。

b. 山体を利用した観測ネットワーク

富士山の山体は高さのわりに質量が小さいという特徴から、日本の中心に建った4000mのタワーと考えることができる。高度別サンプルの比較は、谷風の影響を見るなどローカルな例から。また、雲頂と雲底を同時に観測することによって一つの雲の中のメカニズムの研究ができる。この視点からの研究は今後も続けられると思われる。一方、山体利用研究分野では、酸性沈着が影響を及ぼす陸水や生態系に関する研究がすでに存在している。雲物理学研究との結合が今後新しい広がりを見せられると思われる。

c. 重金属、放射性核種などへ対象を広げた利用

1950年代に行われた大気圏核実験は無視できない環境被害を引き起こしたが、大気中に放出された放射線核種をトレーサーとして観測することによって、地球規模の大気の動きが判明したことも知られている。当時環境放射能観測のために設置された多くのネットワークは、欧米では大気圏核実験終了後は酸性雨ネットワークとして再利用されているものが多い。一方、酸性雨研究によって明らかになった詳細な大気の輸送に関する研究成果は、その他の環境汚染物質の拡散・移流へも応用されるのではないかと。特に山岳ネットワーク観測は鉛直分布の情報を持っているために有用であると考えられる。

2011年の福島第一原発事故で大気へ放出された放射性核種の鉛直混合については、航空機観測以外の鉛直分布観測はほとんど行われていない。山岳ネットワークの酸性雨研究の情報が逆に放射性物質による汚染予報などに利用できないだろうか。

同時に、福島原発事故由来の放射線核種の鉛直分布を新たに測定することによって、大気中の物質の動きを予想する輸送モデルの改良を行うことが可能ではないだろうか。不幸な事故を無駄にしないためにも、できる限りの観測研究を行ない、次の事故（あつては困るが）後のより安全な避難計画などに寄与する必要があると考える。

謝辞

本研究の一部はNPO法人「富士山測候所を活用する会」が富士山頂の測候所施設の一部

を気象庁から借用管理運営している期間に行なわれ、一般財団法人新技術振興渡辺記念会、三井物産環境基金、郵便事業株式会社のカーボンオフセット年賀寄附金配分及び地球温暖化防止活動事業の援助を受けて遂行された。記して感謝の意を表する。

文献

- 土器屋由紀子、坪井一寛、丸田恵美子 (1993) 富士山の降水の化学成分の季節変化. *天気*, 40, 539-542
- Dokiya, Y., K. Tsuboi, H. Sekino, T. Hosomi, Y. Igarashi and T. Tanaka (1995) Acid Deposition at the Summit of Mt. Fuji: Observation of Gases, Aerosols and Precipitation in Summer, 1993 and 1994. *Water, Air and Soil Pollution*, 85, 1967-1972
- Dokiya, Y., T. Yoshikawa, T. Komada, I. Suzuki, A. Naemura, K. Hayashi, H. Naoe, Y. Sawa and Y. Igarashi, Atmospheric chemistry at the summit of Mt. Fuji: A challenging field for analytical chemists, *Analytical Sciences* 17, supplement, 1809-1812
- 土器屋由紀子、岩坂泰信、長田和雄、直江寛明 (編著) (2001) 「山の大气環境科学」養賢堂
- Fuzzi, S., D. Wagenbach (ed.) (1997) 'Cloud Multi-phase Process and High Alpine Air and Snow Chemistry' Springer-Verlag Berlin Heiderberg
- Hayashi, K., Y. Igarashi, Y. Tsutsumi, Y. Dokiya (2001) Precipitation Chemistry at the Summit of Mt. Fuji, Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 1667-1672
- Kato, H., Y. Igarashi, Y. Dokiya, Y. Katayama (2012) Vertical Distribution of Carbonyl Sulfide at Mt. Fuji, Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, 223, Issue 1 (2012), 159-167
- 小林由典、大河内博、緒方裕子、為近和也、皆巳幸也、名古屋俊士 (2012) 富士山における大気および大気水相中揮発性有機化合物濃度に関する一考察, *大気環境学会誌* 47, 33-44
- 小山忠四郎 (1990) 私信
- Koyama, T., K. Sugawara (1953) Separation of the Components of Salt and their Distribution (Continued) *Bulletin of the Chemical Society, Japan*, 26, 123-126
- 丸田恵美子、土器屋由紀子、坪井一寛 (1993) 富士山における降水の化学成分と気象要因、*環境科学会誌*, 6, 311-320
- 直江寛明、土器屋由紀子、丸田恵美子 (1997) 富士山頂の降水の化学成分と気象条件. *資源環境対策*, 33, 145-150
- Sugawara, K., S. Oana, T. Koyama (1949) Separation of the Components of Atmospheric Salt and their Distribution. *Bulletin of the Chemical Society, Japan*, 22, 47-52 (1949)
- Suzuki, I., K. Hayashi, Y. Igarashi, H. Takahashi, Y. Sawa, N. Ogura, T. Akagi, Y. Dokiya (2008) Seasonal variation of water-soluble ion species in the atmospheric aerosols at the summit of Mt. Fuji, *Atmospheric Environment*, 42, 8027-8035
- 坪井一寛、細見卓也、土器屋由紀子、堤之智、柳沢健司、田中茂 (1996) 富士山頂のエアロゾル、ガス、および降水の化学成分-1993年7月27日-8月3日の観測について- *エアロゾル研究* 11, 226-234
- Wai, K. M., N.-H. Lin, S.-H. Wang and Y. Dokiya (2008) Rainwater chemistry at a high-altitude station, Mt. Lulin, Taiwan: Comparison with a background station, Mt. Fuji. *Journal of Geophysical Research*, 113, D06305, doi:10.1029/2006JD008248
- Watanabe, K., Y. Takebe, N. Sode, Y. Igarashi, H. Takahashi, Y. Dokiya (2006) Fog and rain water chemistry at Mt. Fuji: a case study during the September 2002 campaign. *Atmospheric Research*, 82, 652-662