

## 三宅島起源硫酸エアロゾルにより気相に追い出された 硝酸・塩酸による酸性沈着の増加

梶野瑞王・植田洋匡・薩摩林光\*

\* 長野県環境保全研究所

### 要 旨

三宅島火山の噴火に伴い増加した火山性硫酸により、エアロゾル中の硝酸塩や塩酸塩が気相に追い出されていた。追い出された硝酸ガス・塩酸ガスの沈着速度は、硝酸塩・塩酸塩のそれと比べて非常に大きいので、噴火の影響で硝酸・塩酸による酸性沈着が増加したと考えられる。この二次的（追加的）な酸性化効果を、火山性硫酸塩がそのまま沈着する直接的な酸性化に対して、「間接的環境酸性化」効果と名付け、それをエアロゾル化学輸送モデルにより初めて定量的に評価した。

キーワード：三宅島火山噴火，間接的環境酸性化，ガス-エアロゾル分配，沈着速度，エアロゾル輸送数値モデル，地上大気質観測

### 1. はじめに

東京の180km南海上に位置する三宅島の雄山（以後三宅島火山と記す）は2000年7月に噴火を開始して以来、大量の二酸化硫黄をその噴火活動により放出している。島内の二酸化硫黄濃度は環境基準（1時間値の日平均値が40ppb以下かつ1時間値が100 ppb以下）を大きく上回り、2000年9月以来4年半に渡って、全島民避難勧告が出され、2005年2月1日に解除されたが、火山ガスは今なお放出され続けていてガス高濃度地域は居住禁止となっている。気象庁地震火山部は噴火開始2ヶ月後の2000年9月から三宅島火山の噴煙高度と二酸化硫黄放出量を連続して観測し続けてきた（風早ら、2001）。その結果によると、観測開始から1年間で二酸化硫黄放出量は9 Tgであった。これは、1970年から1997年までの世界の他の火山からの定常的な二酸化硫黄放出量 13 Tg yr<sup>-1</sup> (Andres and Kasgnoc, 1998) の約70%に相当し、また1985年の人為起源（化石燃料やバイオマス燃焼）の全球放出量 130 Tg yr<sup>-1</sup> (Benkovitz et al., 1996) の約6.9%に相当する。また東アジア領域では、2000年の中

国全土からの人為起源放出量 20.4 Tg yr<sup>-1</sup> の約半分、日本全土からの人為起源放出量 0.80 Tg yr<sup>-1</sup> (Streets et al., 2003) の約10倍に匹敵する。気象庁の観測結果によると、噴煙は噴火開始直後は14,000mと対流圏界面近くまで達し、二酸化硫黄の放出量は最大で90 Gg d<sup>-1</sup>と、アジア全域の人為起源放出量 94 Gg d<sup>-1</sup>と同程度であった。

Satsumabayashi et al. (2004) は、中部山岳地帯にある国設八方尾根酸性雨測定所（137°48'E, 36°41'N, 1850mMSL）において、三宅島噴火開始のおよそ2年前である1998年5月から現在に至るまで、1日1回3時間間隔のエアロゾル短時間サンプリングを実施している。従来のサンプリング法では、イオンクロマトグラフィー法による水溶性イオン濃度の分析に十分な量のエアロゾルを捕集する為に、24時間かそれ以上の積算捕集時間を用いてきたが、それでは揮発性エアロゾルである硝酸や塩酸などはフィルター上でサンプリング中に蒸散してしまう。そこでSatsumabayashi et al. (2004) では、短時間サンプリングにより実大気における硝酸や塩酸などのガス-エアロゾル分配をより正確に測定した。その結果、三

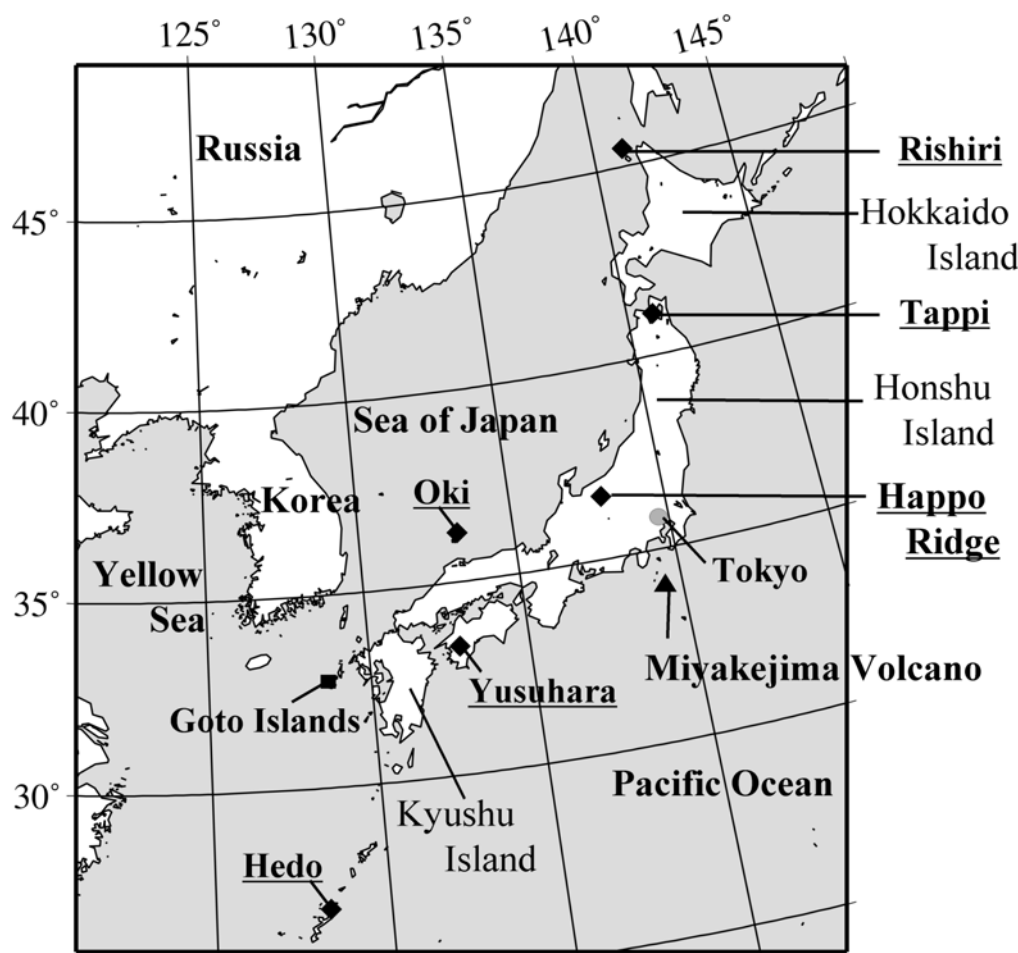


Fig.1 Map of East Asia showing Happo Ridge, Miyakejima Island and other locations.

宅島火山噴火に伴い放出される二酸化硫黄ガスの酸化で二次生成される硫酸エアロゾルによって、硝酸や塩酸などのガス-エアロゾル分配が変化し、エアロゾル中の硝酸塩や塩酸塩が気相に追い出されるという nitrate deficit, chlorine deficit が生じている事を発見した。エアロゾル中の硝酸や塩酸などの沈着速度は、気体の硝酸ガスや塩酸ガスに比べて数オーダー程度小さい。従って、三宅島火山の噴火によって気相に追い出された非火山性の硝酸や塩酸の酸性沈着量が増加するという間接的環境酸性化（火山性硫酸エアロゾルの沈着による直接的な環境酸性化に対応する形でそう呼ぶ）が生じている事が推測された。

またこの観測から、噴火の影響を受けた気塊においては、 $\text{HSO}_4^-$ イオンが存在するという事実が確認された。これは新しい事実である。火山性気塊では、アンモニアは大量の硫酸エアロゾルによりエアロゾル相に固定されて硫酸アンモニウムとなり、気相にはほとんど存在しなかった。アンモニアが完全にエアロゾル相に取り込まれれば、 $\text{HSO}_4^-$ イオンが増加して  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  を形成する。そのときエアロゾルの酸性度

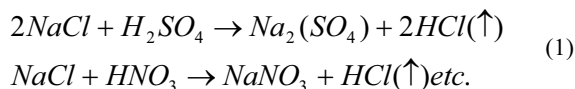
は1以下であり、時には負の値を示した。

定期的に二酸化硫黄を放出する世界各地の火山に関する研究は数多く為されてきた (Stoiber et al., 1983; Allard, 1997; McGonigle et al., 2003 など)。これらの放出データは全球・領域数値計算用に整備されている (Stoiber et al., 1987; Andres and Kasgnoc, 1998 など)。噴火による噴出物である火山灰、エアロゾル、火山ガスなどは、局所規模 (Kinoshita, 1996) から領域規模 (Huebert et al., 2001) までの大気環境に影響を及ぼすと言われている。三宅島火山の噴火事例でも、噴火により増加した二酸化硫黄ガスと、それが酸化されて生じた硫酸エアロゾルによる大気環境変化と酸性沈着の増加などに関して研究が為されてきた (鹿角ら, 2002; 植田ら, 2003; 梶野ら, 2003; An et al., 2003; Fujita et al., 2003; Kajino et al., 2004; Satsumabayashi et al., 2004 など)。しかし、この間接的効果や  $\text{HSO}_4^-$  イオンの存在に関しては、他の火山の噴火事例に関しても、未だかつてその効果を定量的に評価した研究はない。そこで本研究では、Kajino et al. (2004) の領域エアロゾル輸送モデルMSSP

(regional-scale Eulerian Model System for Soluble Particles) を用いてこれらの効果を定量的に評価した。

## 2. 数値計算手法

計算条件は全て Kajino et al. (2004) の通りである。Kajino et al. (2004) は、三宅島起源の二酸化硫黄および硫酸エアロゾルの輸送と、硫酸によるアンモニアのガス-エアロゾル分配の変化、降水の酸性化などをMSSPモデルにより計算し、領域的・長期的にその影響を解析した。MSSPモデルは主に3つのサブモデルから成る。気象モデル、化学輸送モデル、熱力学平衡モデルである。気象モデルには、Penn State/National Center for Atmospheric Research (NCAR) mesoscale model MM5 (Dudhia, 1993) を使用し、化学輸送モデルは Regional Air Quality Model (RAQM; An et al., 2002) を基に開発した。またエアロゾルの熱力学平衡を計算する為に、Simulating Compositions of Atmospheric Particles at Equilibrium (SCAPE)モデル (Kim et al., 1993a, 1993b; Kim and Seinfeld, 1995; Meng et al., 1995) を用いている。領域は15-60°N, 75-155°E で、水平解像度は1度間隔の緯度経度座標、鉛直は地表面から対流圏界面までの地形準拠座標で23層である。1度間隔のNCEP (National Center for Environmental Research) 客観解析データ (Final Analysis) を初期・境界条件としてMM5により気象場を再現した。SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, NMVOC (non-methane volatile organic compounds), BC (black carbon) のエミッションインベントリにはStreets et al. (2003) を使用した。自然起源エアロゾルである土壌粒子の発生にはWang et al. (2000)のモジュール、また海塩粒子の発生には五島列島 (Fig. 1 参照) における観測結果から導出したスキーム (Kajino et al., 2004) を使用した。塩酸に関しては、排出データが整備されていない為、人為起源を考慮せず、海塩粒子からの不均質反応のみから以下のように生じるとしている。



三宅島火山からの二酸化硫黄の放出には気象庁地震火山部による直接測定データ (風早ら, 2001) を使用した。計測された生データは、3次スプライン関数により平滑化してモデルに入力した。本研究では大気環境への三宅島火山噴火の影響に着目する為、他の火山からの放出や、東アジア領域では人為起源硫黄に比べて小さい為に見捨てるとされている

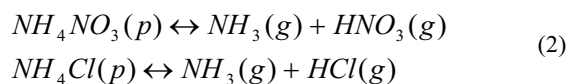
(Carmichael et al., 2002; Kajino et al., 2004), 海洋起源DMS (dimethyl sulfide)の放出は考慮しなかった。数値計算は気象庁の観測開始から1年間、2000年9月から2001年8月まで行った。

## 3. 火山性硫酸によるエアロゾル環境変化メカニズム

本節では、本論文で注目した三宅島火山噴火のエアロゾル環境への様々な影響について説明する。

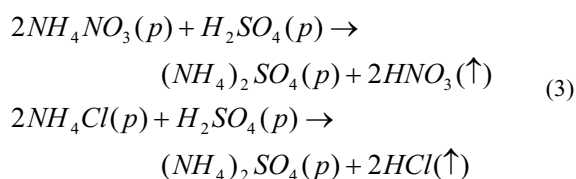
### 3.1 硝酸・塩酸による間接的環境酸性化プロセス

Table 1の硝酸・塩酸のガス-エアロゾル分配に関する八方尾根での観測結果によると、三宅島噴火前である1999年9月では、大陸からの汚染気塊における硝酸・塩酸のガス-エアロゾル分配はエアロゾル側に寄り、それぞれ粒子相に62%, 58%, 気相に38% 42%であり、式(2)のような平衡が成り立っていた。このとき揮発性塩基性物質であるアンモニアのガス-エアロゾル分配もまたエアロゾル側に寄り、粒子相に75%, 気相に25%であった。本節では化学式において塩基は全てアンモニウムイオンで表記するが、アンモニウムイオンに限らず、全ての水溶性塩基(たとえばNa<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>など)がこれに相当する(ただし揮発性の塩基はアンモニアのみであり、他の塩基性物質は蒸発しない。)



ここで括弧内のp, gはそれぞれ、エアロゾル(particulate), 気体(gaseous)を表す。

Table 1の2000年9月、三宅島の噴火開始から2ヶ月後では、三宅島からの気塊においては、硝酸・塩酸のガス-エアロゾル分配は、ほぼ気体側に寄っており、硝酸・塩酸共に粒子相に4%, 気相に96%であった。一方アンモニアに関しては、SCAPEモデルによる計算結果では100%粒子相であり、観測結果でも粒子相に85%と多くがエアロゾルとして存在していた。つまり、式(2)の化学平衡における左側の硝酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどの粒子に三宅島起源の硫酸エアロゾルが以下のように反応して、エアロゾル中にあった硝酸ガスや塩酸ガスが揮発した。



**Table 1** Gas-aerosol partitioning before and after the onset of the eruption at Happo Ridge.

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sup>a</sup> μg m <sup>-3</sup>	pH <sup>b</sup>	particle-phase fraction		[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] / ([SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]+[HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ]) <sup>b</sup>	particle-phase fraction				
			ammonium			nitrate		chloride		
			observed	predict		observed	predict	observed	predict	
Air mass in continental outflows before the eruption (1999).										
13 Sep. 12:00–15:00	12.3	1.98	0.78	0.87	1	0.6	0.82	0.43	0.73	
13 Sep. 15:00–18:00	12.1	2.13	0.77	0.88	1	0.61	0.92	0.61	0.87	
13 Sep. 18:00–21:00	8.8	2.04	0.76	0.85	1	0.57	0.82	0.58	0.73	
13 Sep. 21:00–24:00	8.1	2.79	0.72	0.5	1	0.82	0.45	0.86	0.3	
14 Sep. 00:00–03:00	10.7	1.47	0.74	0.96	1	0.5	0.54	0.43	0.41	
average	10.4	2.08	0.75	0.81	1	0.62	0.71	0.58	0.61	
Air mass under direct volcanic influence (2000).										
15 Sep. 12:00–18:00	32	0.06	0.96	1	0.27	0	0.09	0	0.06	
15 Sep. 18:00–24:00	20.3	0.05	0.94	1	0.23	0	0.04	0	0.02	
16 Sep. 00:00–06:00	11	-0.15	0.76	1	0.16	0.17	0.07	0.16	0	
16 Sep. 06:00–12:00	6.4	0.04	0.75	1	0.23	0	0.01	0	0.01	
average	17.4	0	0.85	1	0.22	0.04	0.05	0.04	0.02	

<sup>a</sup> Observed values. <sup>b</sup> Predict from the model.

**Table 2** Annual mean and bimonthly mean concentrations of components in gas, aerosol and precipitation before and after the onset of the eruption (measured at Happo Ridge).

	Gas (ppb)		Aerosol (μg m <sup>-3</sup> )					Precipitation (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>a)</sup>				
	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	PM10 <sup>f)</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	pH	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<b>Annual mean</b>												
Before eruption <sup>b)</sup>	0.4	52	8	2.5	0.32	0.05	0.85	4.87	0.81	0.63	0.28	0.14
After eruption <sup>c)</sup>	1.5	53	15	3.8	0.33	0.03	1.12	4.81	1.36	0.66	0.36	0.18
<b>2 months mean; from August to September</b>												
Before eruption <sup>d)</sup>	0.2	38	14	2.2	0.2	0.02	0.75	5.11	0.25	0.31	0.09	0.06
After eruption <sup>e)</sup>	3.3	46	17	6.5	0.24	0.03	1.56	4.50	1.70	0.83	0.17	0.33

a) except pH, b) from Jul. 1999 to Jun. 2000, c) from Aug. 2000 to Jul. 2001, d) 1999, e) 2000 f) aerosol less than 10 μm in diameter

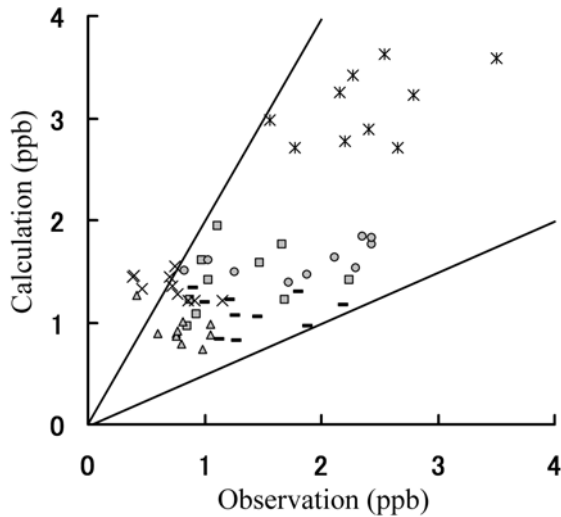
式(3)の反応がある場合と無い場合とでは、気相中での硝酸濃度、塩酸濃度が変わってくる。つまり三宅島火山の噴火によって、硝酸ガス・塩酸ガス濃度は増加し、一方で硝酸塩・塩酸塩の濃度が減少する。エアロゾル中の硝酸塩や塩酸塩の沈着速度は、気体の硝酸ガスや塩酸ガスに比べて非常に小さい。たとえば、エアロゾルに取り込まれた硝酸や塩酸の重力沈降による沈着速度はおおよそ  $10^{-2}$  から  $10^{-4}$  (cm s<sup>-1</sup>) のオーダーであるのに対して、硝酸ガスや塩酸ガスの乾性沈着速度はおおよそ  $4$  cm s<sup>-1</sup> 程度である (Hauglustaine et al., 1994)。また、ガスの溶解平衡定数であるヘンリー定数もまた、硝酸ガス・塩酸ガスはそれぞれ  $2.1 \times 10^5$ ,  $727$  mol l<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup> と、二酸化硫黄や二酸化窒素などのそれ ( $1.23$ や $0.01$  mol l<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>) と比べて非常に大きい (Seinfeld and Pandis, 1998)。以上のプロセスから、硝酸や塩酸の沈着量が増加する

ことになる。

Table 2 は八方尾根における噴火前と噴火後の年平均 (上段) 及び二ヶ月平均 (下段) のガス, エアロゾル, 降水の成分濃度を示す。噴火の前後で、降水中の硝酸イオン, 塩化物イオン濃度がそれぞれ、年平均ではわずかに、2ヶ月平均ではより顕著に2倍程度増加している。それは以上で述べた効果によるものと考えられる。増加量にすると、年平均で降水中の硫酸イオン, 硝酸イオン, 塩化物イオンはそれぞれ、 $0.55$ ,  $0.03$ ,  $0.08$  mg l<sup>-1</sup> 増加した。2ヶ月平均ではそれぞれ  $1.45$ ,  $0.52$ ,  $0.08$  mg l<sup>-1</sup> 増加した。

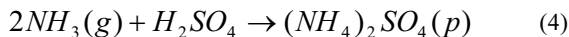
### 3.2 強酸性エアロゾル中におけるHSO<sub>4</sub><sup>-</sup>イオンの存在

火山噴火の影響を直接受けた気塊では、大量の硫酸エアロゾルによりアンモニアは全てエアロゾル相

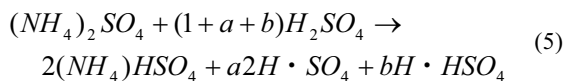


**Fig. 2** Scatter diagram showing measured and simulated monthly mean concentrations of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Data are plotted for 6 stations: Rishiri ( $\Delta$ ,  $45.08^\circ\text{N}$ ,  $141.34^\circ\text{E}$ , 40m MSL), Tappi ( $\square$ ,  $41.53^\circ\text{N}$ ,  $140.54^\circ\text{E}$ , 106m MSL), Happo ( $*$ ,  $36.58^\circ\text{N}$ ,  $137.40^\circ\text{E}$ , 1850m MSL), Oki ( $\times$ ,  $36.28^\circ\text{N}$ ,  $133.18^\circ\text{E}$ , 90m MSL), Yusuvara ( $\circ$ ,  $32.73^\circ\text{N}$ ,  $132.98^\circ\text{E}$ , 225m MSL) and Hedo ( $\times$ ,  $26.78^\circ\text{N}$ ,  $128.23^\circ\text{E}$ , 50m MSL), as indicated in Fig. 1.

に固定されて、気相には存在しなくなる。



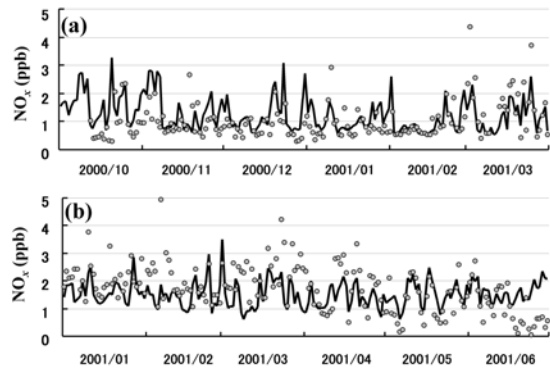
アンモニアガスが消費されると、硫酸ミスト ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) が増加する。同時に、 $\text{HSO}_4^-$ イオンも増加して、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ や $\text{H}\text{-HSO}_4$ を形成し、強酸性エアロゾルとなる。



ここで $\text{HSO}_4^-$ と $\text{SO}_4^{2-}$ の分配が興味深い。Table 1 に見られるように、pHが低下すれば $\text{SO}_4^{2-}$ の割合、つまり  $[\text{SO}_4^{2-}]/([\text{SO}_4^{2-}]+[\text{HSO}_4^-])$ もまた減少する。pH=0の非常に酸性度の高いエアロゾル中では $\text{SO}_4^{2-}$ の割合はわずか22%程度であり、78%が $\text{HSO}_4^-$ イオンであった。一方、噴火前ではエアロゾル酸性度は2.08であり、硫酸は100%が $\text{SO}_4^{2-}$ イオンとして存在していた。5.6節において、内部混合状態にある $\text{NH}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系理想エアロゾルにおける硫酸イオン分配に関して議論する。

#### 4. MSSPモデルの評価

本節では観測値とモデル値を比較する事でモデル



**Fig. 3** Variation in nitrogen oxides concentration at (a) Tappi (October 2000 to March 2001) and (b) Yusuvara (January 2001 to June 2001) (daily average). Circles denote EANET measurements, and solid lines denote the simulation results.

の妥当性を評価するが、硝酸・塩酸のガス・エアロゾル双方の濃度や沈着量、特に乾性沈着量に関するモニタリングデータは無く、観測データも公開されているものは数少ない。従って、硝酸生成サイクルに大きく関与する、窒素酸化物濃度およびオゾン濃度に関するバリデーションを行う。また、塩酸濃度の予報に関しては、海塩粒子 ( $\text{Na}^+$ ) に関するバリデーションを行う。ガス・エアロゾル分配に大きな影響を及ぼす硫酸エアロゾルに関する評価は、Kajino et al. (2004) で行っているのここでは省略する。

MSSPモデルで用いている化学スキームである簡略化CB IVを用いた研究では、降水中の硝酸濃度が東アジア全域において月平均でファクター2以内に収まっている (An et al., 2002)。ただ、An et al. (2002) のモデルRAQM (Regional Air Quality Model) では気象場の予報には気象モデルは使用せず、雲微物理パラメータの情報を含まない全球客観解析データを用いている為、MSSPモデルとは異なるシンプルな湿性沈着スキームを用いていた事に注意する必要がある。

#### 4.1 窒素酸化物濃度

Fig. 2は月平均窒素酸化物 ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) 濃度の測定値とモデル値の比較散布図である。プロットの印は国内のEANET (Acid Deposition Monitoring

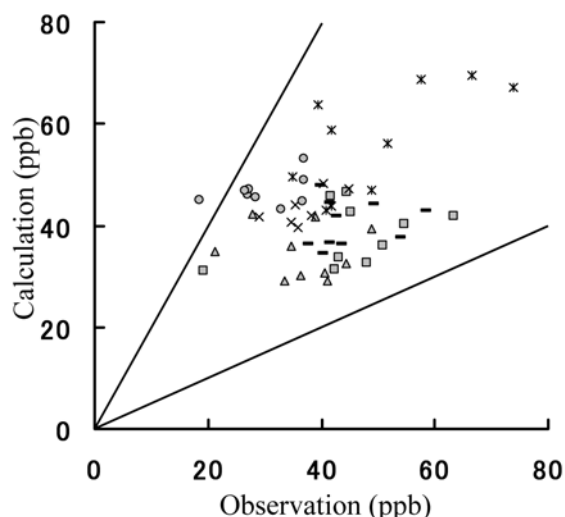


Fig. 4 Scatter diagram showing measured and simulated monthly mean concentrations of ozone.

Network in East Asia; 東アジア酸性雨モニタリングネットワーク) 測定局を表し、それぞれ2000年9月から2001年6月までの10プロットある。比較に用いた測定局はFig. 1の◆で表されているとおり、日本列島の北東から南西までに散るように、利尻 (△, 45.08°N, 141.34°E, 40m MSL), 竜飛 (□, 41.53°N, 140.54°E, 106m MSL), 八方尾根 (\*, 36.58°N, 137.40°E, 1850m MSL), 隠岐 (-, 36.28°N, 133.18°E, 90m MSL), 梶原 (○, 32.73°N, 132.98°E, 225m MSL), 辺戸岬 (×, 26.78°N, 128.23°E, 50m MSL)の6地点を選んだ。従って6地点×10ヶ月の合計60プロットある。北海道の北端に位置する利尻と、沖縄本島の北端に位置する辺戸岬において、モデルの過大評価があるが、それ以外においてはおおそファクター2以内に収まっている。Fig. 3 は日平均窒素酸化物濃度の時系列図である。実線はモデル値、丸印は測定値を表す。Fig. 3a は竜飛における2000年10月から2001年3月までの6ヶ月、Fig. 3b は梶原における2001年1月から2001年6月までの6ヶ月のデータである。1度間隔のモデル値と、定点観測結果の比較であるから、数値拡散の影響もあり、観測値のピークをモデルでは十分に再現できないが、オーダー及び傾向はよく一致している。

#### 4.2 オゾン濃度

窒素酸化物と同様に、硝酸生成サイクルに重要な役割を果たす、オゾンに関する比較をFig. 4及びFig. 5にて示す。Fig. 4はFig. 2と同じだが、オゾン濃度に関する測定値とモデル値の比較散布図である。ここでは2001年1月梶原での値を除いて、全ての地点、全ての月においてファクター2以内に収まっている。

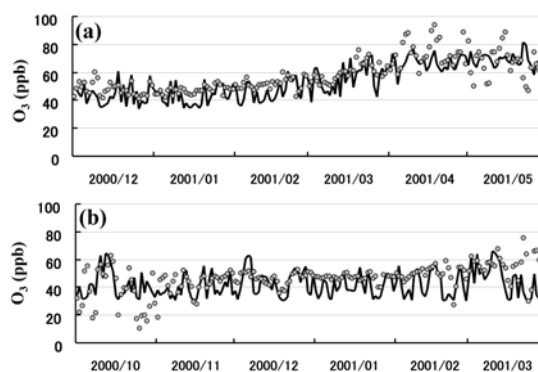


Fig. 5 Variation in ozone concentration at (a) Happo and (b) Hedo (daily average)

Fig. 5には6ヶ月間の (a)八方尾根, (b)辺戸岬における日平均データを示す。実線はモデル値、丸印は測定値である。オゾン濃度は冬季に低く、春になれば高くなるが、その様子がFig. 5aで見てとれる。オーダーと傾向は一致している。ただFig. 5bでは2000年12月下旬から2001年2月上旬にかけて、値に大きなズレは無いものの、やや過小評価気味である。

#### 4.3 Na<sup>+</sup>濃度

塩酸に関しては、エミッションインベントリが整備されていないので、海塩粒子の不均質反応による発生のみ考慮している。海塩粒子表面からの塩酸ガスの発生は、気温、湿度などの気象パラメータ、硫酸や硝酸などの濃度、そして海塩粒子の濃度に依存する (式(1))。硫酸及び硝酸に関するモデル評価は前章および前節までにあるので、ここでは海塩粒子の輸送に関する評価を行う。Fig. 6は2001年3月から2001年8月までの6ヶ月間の、そのほとんどが海塩起源と考えられるNa<sup>+</sup>濃度の、八方尾根における日平均値の時系列である。数値拡散により観測値のピークは十分にモデルで再現できていないが、絶対値と傾向に関しては良く一致している。

### 5. 結論と議論

#### 5.1 三宅島起源硫酸エアロゾルの季節変化

それぞれの間接的酸性化効果について述べる前に、硝酸・塩酸のガス-エアロゾル分配を変化させた、三宅島起源硫酸エアロゾルの季節変化についてまとめる。本節では、噴火後の季節変化を見るために、

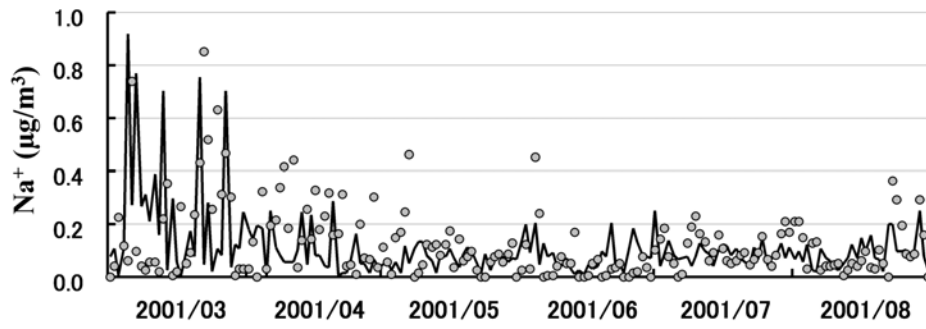


Fig. 6 Variation in sodium ion concentration at Happo Ridge (daily average).

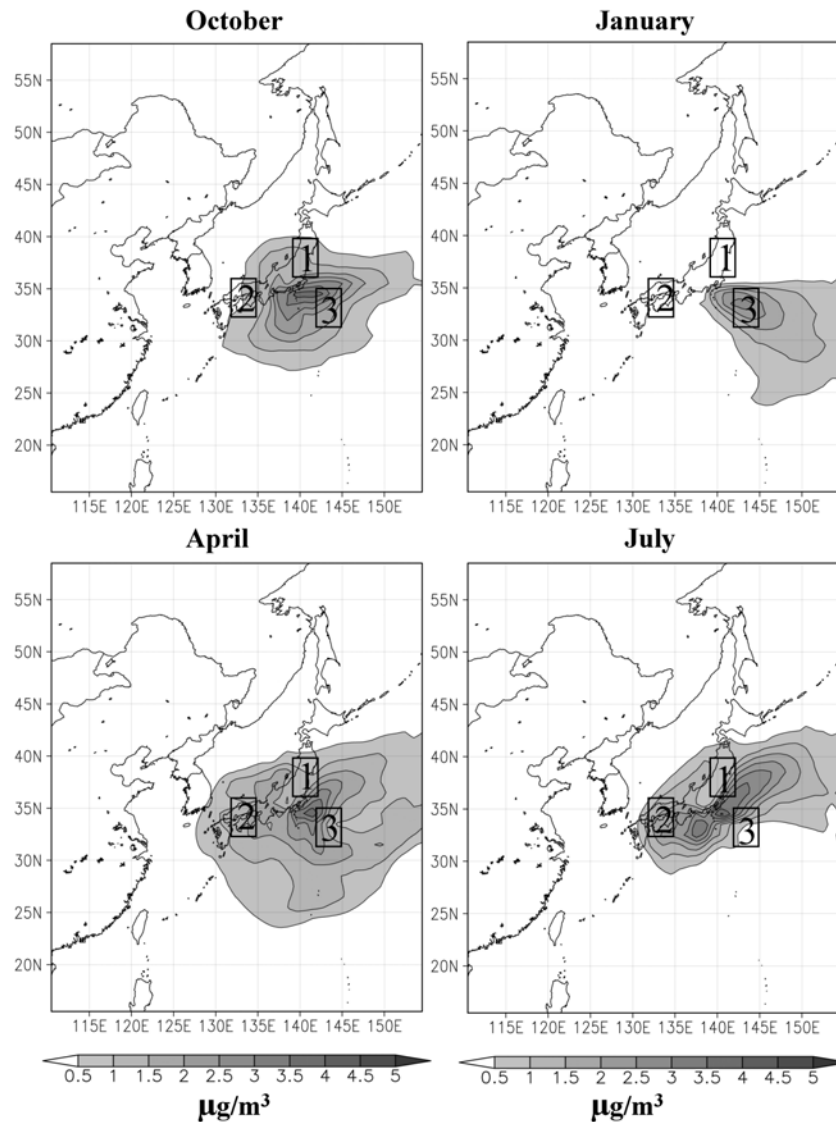
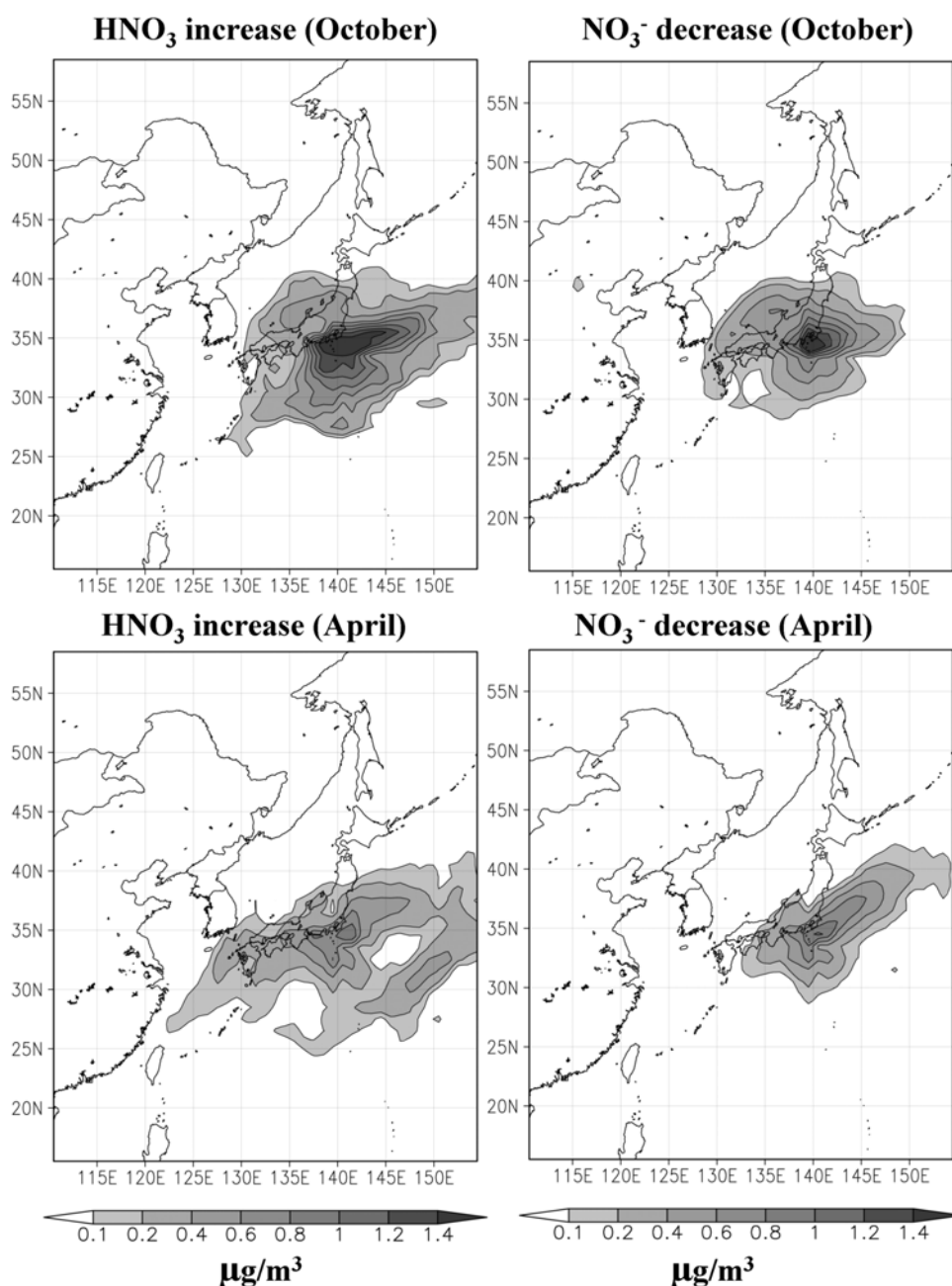


Fig. 7 Monthly mean sulfate concentrations ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) originating from the Miyakejima Volcano in the lower troposphere in October 2000, January 2001, April and July. [1] Northeast Japan (NEJ),  $139\text{--}142^\circ\text{E}$ ,  $37\text{--}40^\circ\text{N}$ , [2] west Japan (WJ),  $132\text{--}135^\circ\text{E}$ ,  $33\text{--}36^\circ\text{N}$ , and [3] northwest Pacific Ocean (NWP),  $142\text{--}145^\circ\text{E}$ ,  $32\text{--}35^\circ\text{N}$ .

2000年10月（噴火開始後3ヶ月）、2001年1月、2001年4月、2001年7月に着目する。Fig. 7はそれぞれの月の境界層における三宅島起源硫酸エアロゾル濃度の月平

均値である。2000年10月では噴火活動は依然活発であり、日本付近の環境を広域にわたって酸性化した。冬になれば（2001年1月）日本列島上では北西季節風



**Fig. 8** (Left) Increase in nitric acid gas concentration ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) and (right) decrease in particulate nitrate concentration in the lower troposphere (monthly average). (Upper) October 2000, (lower) April 2001.

が卓越し、火山性硫酸は太平洋上、南東方向へ移流した。春になれば (2001年4月) 日本列島への高気圧・低気圧システムの通過により、日本列島上で火山性硫酸濃度が増加した。夏になれば (2001年7月), 亜熱帯性高気圧システム (小笠原気団) が太平洋上で卓越し、火山性の硫酸エアロゾルは北方及び西方に輸送された。三宅島火山噴火による二酸化硫黄の放出量は時間とともに減少したにもかかわらず、夏に火山性硫酸エアロゾル濃度は再び大きくなった。

## 5.2 硝酸のガス-エアロゾル分配の変化

それぞれの間接的効果による酸性沈着増加量について述べる前に、三宅島起源硫酸エアロゾルの影響で、大気中の硝酸・塩酸のガス-エアロゾル分配が実際どのくらい変化したのかについて述べる。Fig. 8は2000年10月 (図上段) と2001年4月 (図下段) における境界層内の月平均硝酸ガス濃度、硝酸エアロゾル濃度の分布である。左は三宅島火山の噴火によって増加した硝酸ガス濃度、右は三宅島火山の噴火によって減少した硝酸エアロゾル濃度である (単位は  $\mu\text{g m}^{-3}$ )。噴火によって硫酸エアロゾルが増加した



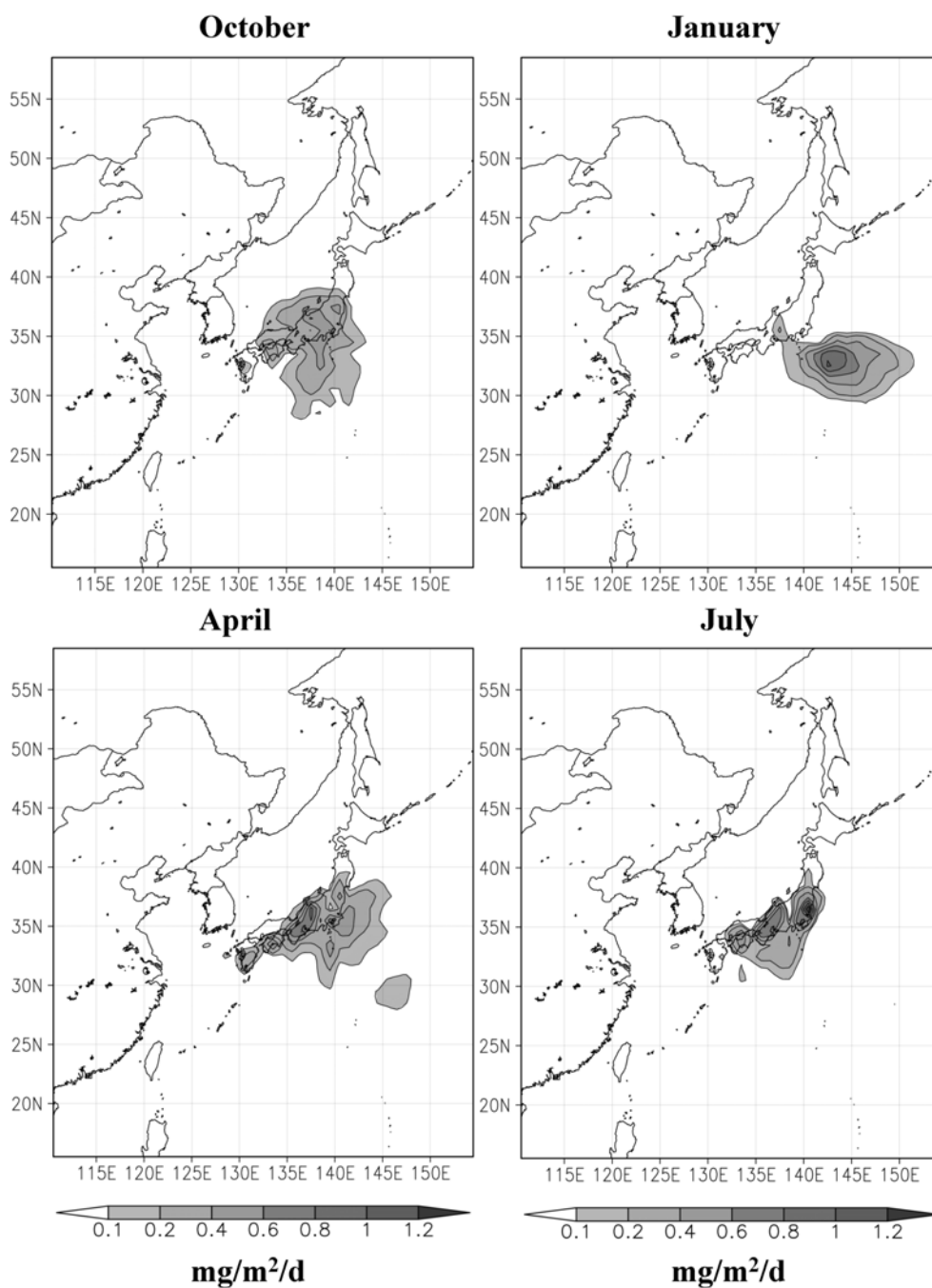


Fig. 9 Increase in monthly mean dry deposition of nitrate ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

領域において、硝酸ガスが増加し、硝酸エアロゾルが減少している。硝酸ガスと硝酸エアロゾルの濃度変化の分布が一致しないのは、沈着速度の違いによる。硝酸ガス濃度に対する三宅島火山噴火の寄与率は、図示していないが、日本列島付近ではおよそ10-20%程度であった。本節において寄与率Rとは、  

$$\frac{\text{噴火による濃度 (沈着量) 変化量}}{\text{噴火があった場合の濃度 (沈着量)}} \times 100 \quad (6)$$

としている。ここで、噴火による濃度 (沈着量) 変化量とは、噴火を考慮した計算結果から噴火を考慮しなかった計算結果を差し引いたものである。噴火

の無い場合と比べて濃度 (沈着量) は $100/(100-R)$ 倍になった事になるので、三宅島火山の噴火により硝酸ガスは日本列島付近で1.1-1.25倍程度増加したと言える。塩酸に関する図や他の月に関する図はここでは省略するが、塩酸ガスに関してもやはり同様に境界層において気体濃度が増加し、エアロゾル濃度が減少していた。

### 5.3 硝酸の沈着増加量の季節変化

Fig. 9 はFig. 7と同じ期間における月平均の硝酸の乾性沈着増加量 ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) である。硝酸の乾性沈着

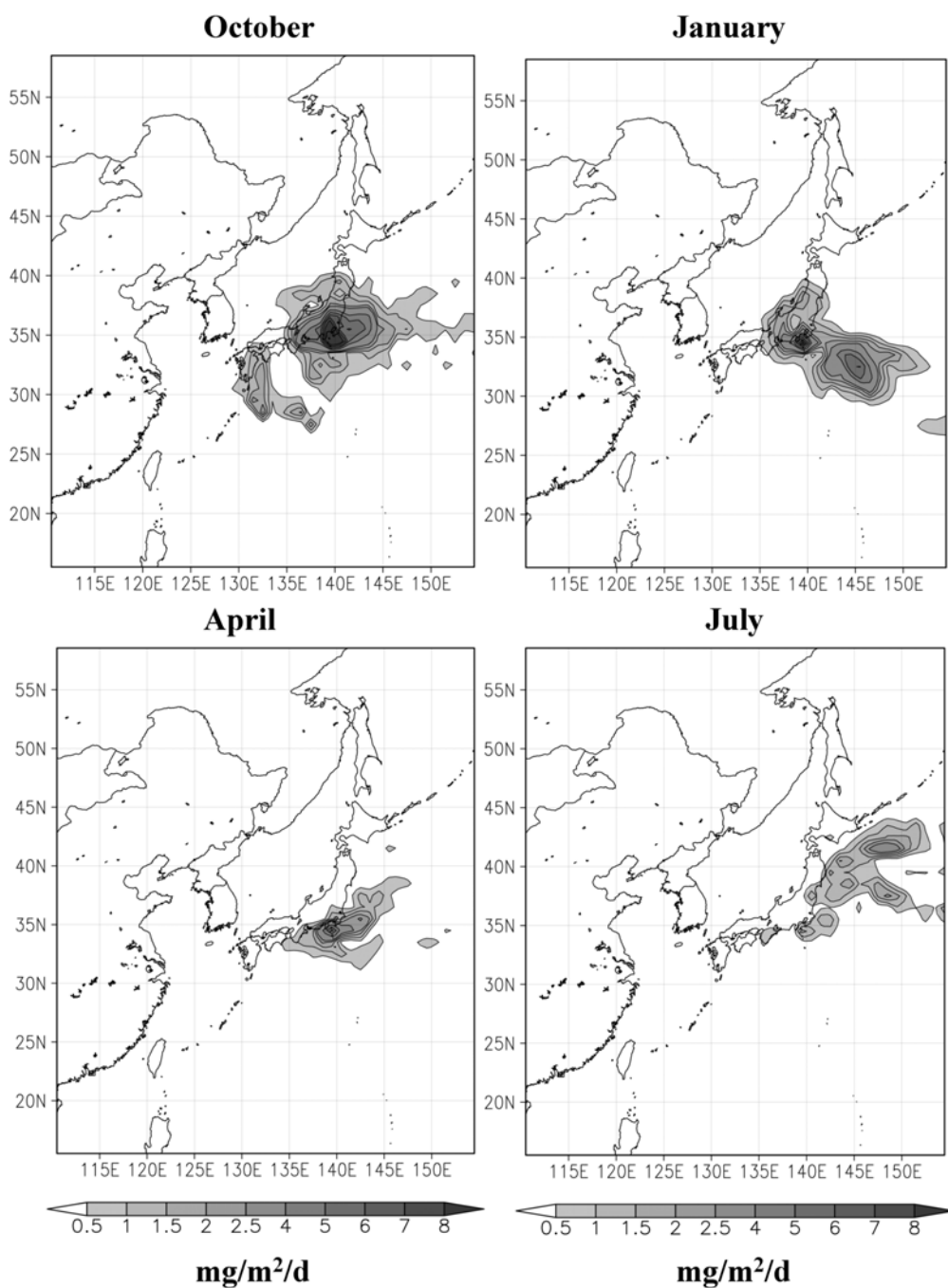


Fig. 10 Increase in monthly mean wet deposition of nitrate ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

量は、2001年1月を除く他の月で日本列島本州の東北地方を除くほぼ全域で0.2から0.6  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  程度増加した。2001年1月は冬季に卓越する北西季節風の影響で火山性硫酸エアロゾルが太平洋に多く流されたことにより、火山性硫酸エアロゾル濃度のピークとほぼ同じ場所でピークを示し、沈着増加量は 0.8  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  を超えた。

硝酸の乾性沈着量に対する三宅島火山噴火の寄与率もまた2001年1月に最も大きく、太平洋海上では80%を超えた。従って、この領域で硝酸の乾性沈着量

は噴火の無い場合と比べておよそ5倍以上であったことになる。

2000年10月、2001年4月、2001年7月においては、沈着量増加は同程度であったにもかかわらず、寄与率は日本列島で25-30%程度であった2000年10月、2001年4月に比べて2001年7月ではせいぜい10%以下程度しかない。これは、夏季は気温が高く人為起源の硫酸エアロゾル濃度も高いために、そもそも硝酸のガス-エアロゾル分配はガス側に寄っていたので、火山性硫酸によって引き起こされた nitrate deficit に

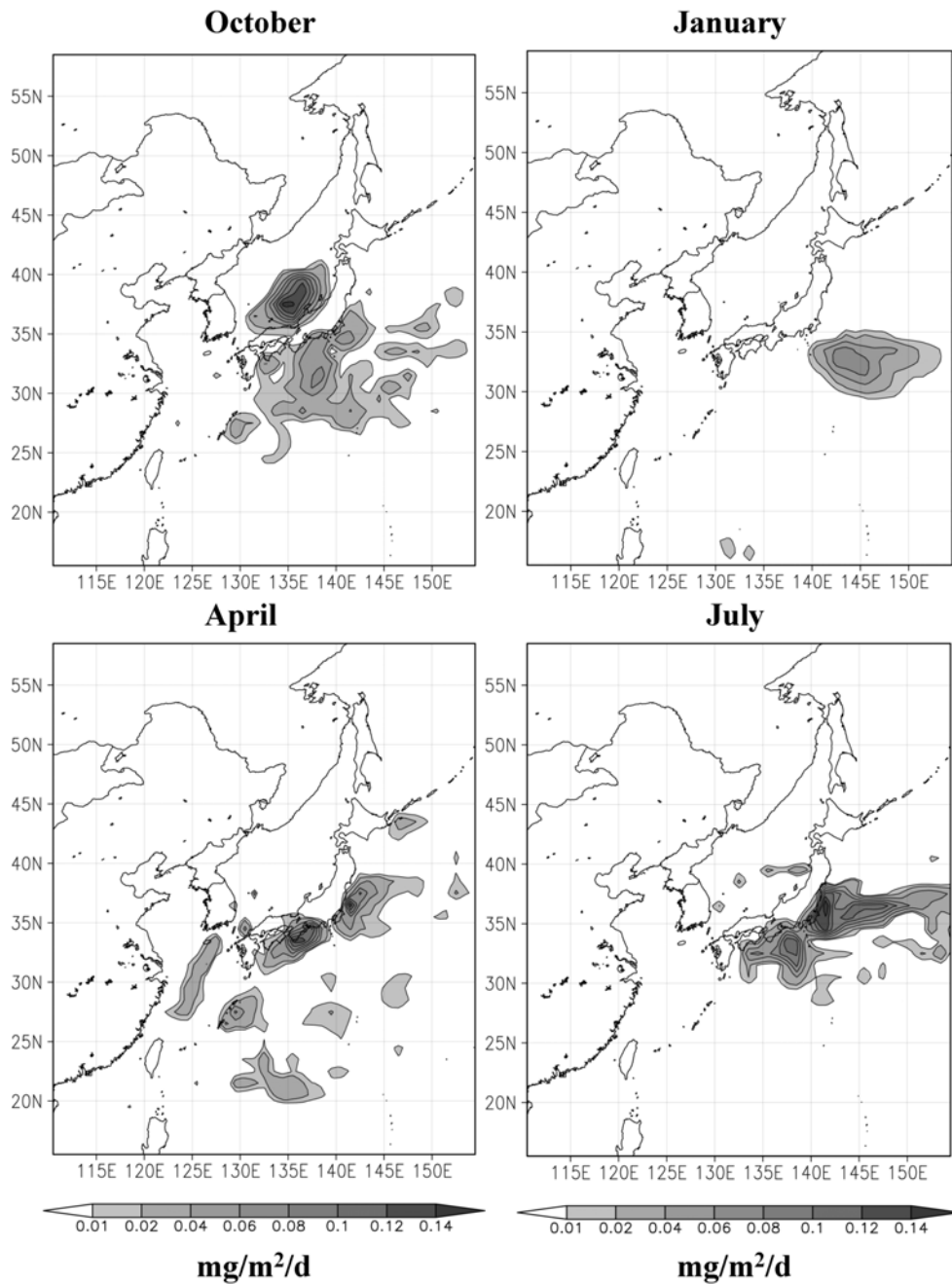


Fig. 11 Increase in monthly mean dry deposition of chloride ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

よる硝酸ガスの増加率があまり高くなかったと考えられる。Fig. 10 はFig. 7と同じ期間における月平均の硝酸の湿性沈着増加量 ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) である。湿性沈着増加量の分布は乾性沈着のそれとは異なり、地上付近の濃度のみならず降水量や大気中の雲水量にも依存する。例えば2000年10月にあまり乾性沈着量の増加が見られなかった九州とその南の海域、2001年1月における東北地方において、湿性沈着量が増加した。一方2001年4月、7月には日本列島上で乾性沈着量の増加が見られたものの、湿性沈着の増加は見られなかった。硝酸の湿性沈着の増加量は2000年10

月の九州地方で0.5から1  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  程度、本州では1.5から4  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  程度であった。2001年1月の北西太平洋における増加量のピークはおよそ5  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  であったが、東北日本においても1  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  程度の増加が見られた。2001年4月には本州南海上において、0.5から2  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  程度増加し、2001年7月には三陸沖にて湿性沈着量が増加し、2.5から4  $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  程度のピークを示した。硝酸の湿性沈着量の増加は乾性沈着増加量に比べて全体的に約10倍程度大きかった。硝酸の湿性沈着量に対する三宅島火山噴火の寄与率は、日本列島でおよそ50%程度であったが、2001年1

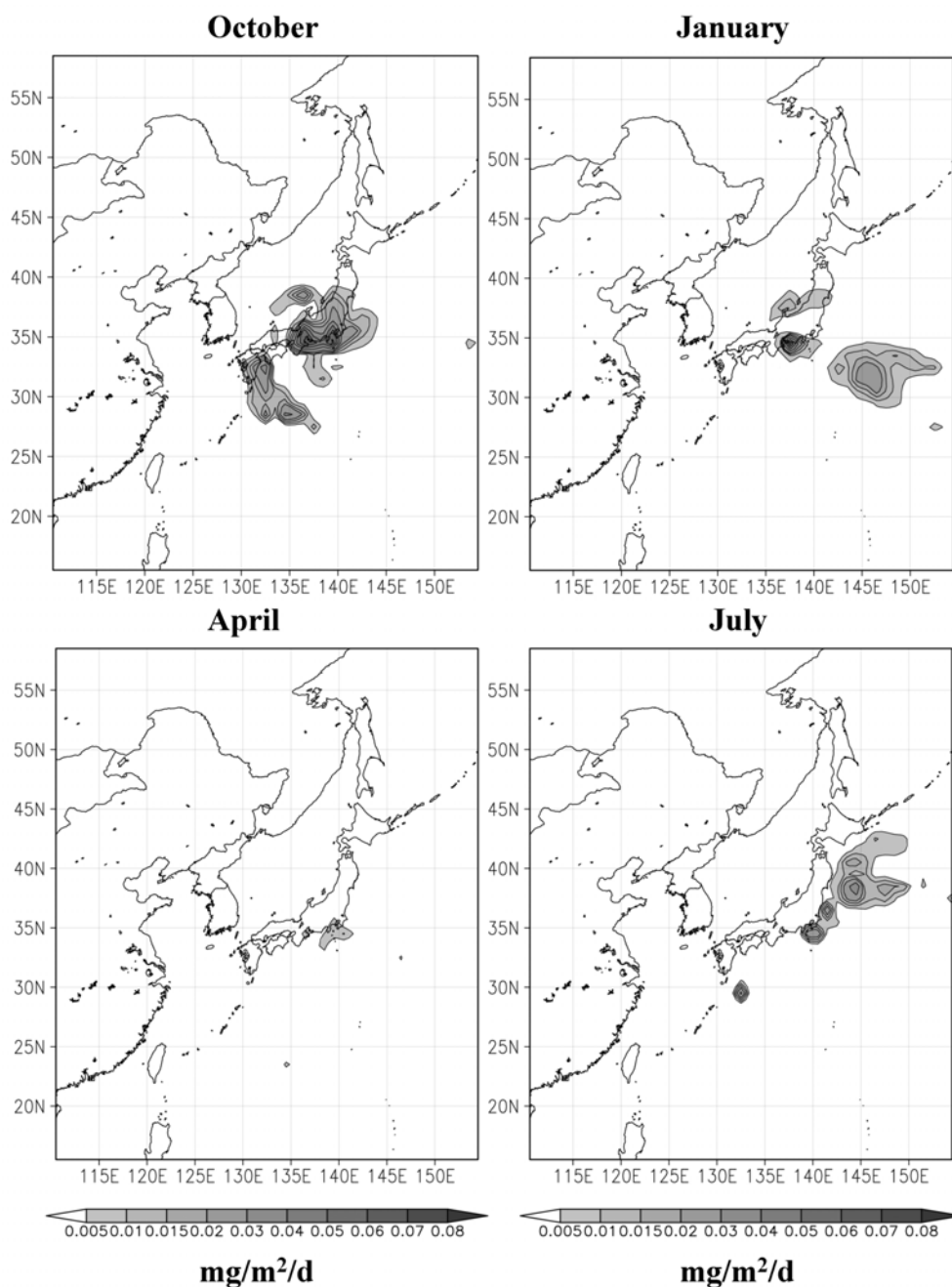


Fig. 12 Increase in monthly mean wet deposition of chloride ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

月の東北地方では70%を超え、2001年7月では高々10%程度であった。冬に間接的効果による沈着増加率が高く、夏に低いのは、もともと硝酸のガス-エアロゾル分配が気温の低い冬にはエアロゾル側にあり、気温の高い夏にはガス側にあったため、前述したように nitrate deficit による硝酸ガスの増加率が冬に高く、夏に低かった為と考えられる。

#### 5.4 塩酸の沈着増加量の季節変化

Fig. 11 はFig. 7と同じ期間における月平均の塩酸の乾性沈着増加量 ( $\text{mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) である。塩酸の乾性沈

着の増加量は硝酸のそれに比べて10分の1程度小さかった。また発生が海塩粒子起源のみと仮定しているため、人間活動が主な成因である硝酸の沈着増加量とは分布が少し異なる。2000年10月には日本海で  $0.1 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  を超える程度のピークを示し、太平洋側では硝酸に比べて広域に渡って分布している ( $0.02 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$  程度)。全期間を通じて硝酸に比べて塩酸の乾性沈着量の分布が広いのは、硝酸のヘンリー一定数が塩酸のそれに比べて約30倍大きいため、硝酸の海洋への乾性沈着が塩酸よりも速く進行するからである。2001年4月には、三宅島起源の硫酸エアロ

**Table 3** Increase in monthly and areal mean dry and wet deposition of sulfate, nitrate and chloride in areas 1 to 3 (Fig. 7).

Area	Month	Deposition increase ( $\mu$ equiv. $m^{-2} d^{-1}$ )							Dir.* Acid.	Indir.* Acid.
		Dry			Wet					
		Sulfate	Nitrate	Chloride	Sulfate	Nitrate	Chloride			
1 (NEJ)	2000/10	1.37	2.65	0.09	48.2	23.2	0.23	49.6	26.2	
	2001/01	0.06	0.02	0.00	11.2	16.8	0.13	11.3	16.9	
	2001/04	1.72	2.45	0.08	4.35	1.53	0.00	6.07	4.07	
	2001/07	1.98	2.94	0.37	16.3	6.75	0.04	18.2	10.1	
2 (WJ)	2000/10	1.18	2.41	0.30	11.0	5.61	0.08	12.2	8.41	
	2001/01	0.27	0.00	0.00	13.8	1.01	0.00	14.1	1.01	
	2001/04	2.26	2.55	0.28	5.13	2.28	0.02	7.39	5.13	
	2001/07	1.91	3.14	0.02	0.86	0.96	0.00	2.77	4.12	
3 (NWP)	2000/10	1.68	0.72	0.27	63.6	24.8	0.05	65.3	25.8	
	2001/01	8.14	11.5	1.41	25.2	57.9	0.24	33.3	71.0	
	2001/04	2.92	2.10	0.24	8.24	11.2	0.03	11.2	13.5	
	2001/07	0.11	0.00	0.48	18.1	2.74	0.02	18.2	3.24	

\* net direct acid deposition increase (volcanic sulfate)

+ net indirect acid deposition increase (nitrate and chloride)

ゾルは日本列島のはるか南方へと輸送された。大規模汚染源から遠い、低緯度北太平洋では硝酸濃度も低い。したがって、この海域では三宅島起源の硫酸エアロゾルによって塩酸ガスが多く揮発して沈着した。太平洋海上における沈着増加量はおよそ0.01から0.04  $mg m^{-2} d^{-1}$  程度であった。2001年12月の北西太平洋においては、0.06  $mg m^{-2} d^{-1}$  程度増加した。2001年7月には日本の東方海上における沈着増加量が大きく、0.08から0.12  $mg m^{-2} d^{-1}$  程度であった。しかし、硝酸の場合と同様、塩酸の乾性沈着量に対する三宅島火山噴火の寄与率は、2001年7月(2割程度)は他の月(5割以上)に比べて低かった。

Fig. 12 はFig. 7と同じ期間における月平均の塩酸の湿性沈着増加量 ( $mg m^{-2} d^{-1}$ ) を示す。塩酸の湿性沈着増加量は、他の沈着増加量に比べて小さかった。硝酸に関しては乾性沈着増加量に対して湿性沈着増加量の方がおよそ10倍大きかったが、塩酸の場合は湿性沈着増加量の方がわずかに小さい。硝酸の湿性沈着の場合と同様、降水の多い領域で塩酸の湿性沈着も増加している。2001年4月にはほとんど増加は見られなかったが、2000年10月の本州中央部と九州地方とその南海域、2001年1月には北西太平洋と東北日本、2001年7月には三陸沖にて、0.01から0.04  $mg m^{-2} d^{-1}$  程度増加した。塩酸の湿性沈着量に対する三宅島火山噴火の寄与率は、他の過程と同様に2001年7月(たかだか30%程度)は他の月(80から90%程度)と比べて低かった。

### 5.5 直接的環境酸性化と間接的環境酸性化

三宅島火山の噴火によって増加した硫酸エアロゾルに引き起こされた酸性沈着の増加に対する直接効果と間接効果の寄与を比較するために、Fig. 7で実線

で囲った以下の領域1から3について、それぞれの季節を代表する月における、硫酸、硝酸、塩酸の乾性及び湿性沈着増加量をTable 3にまとめた。それぞれの値を直接比較できるように、単位は  $\mu$  equiv.  $m^{-2} d^{-1}$  とした。領域1から3は以下の通りである。

[1] NEJ, 東北日本 (139-142°E, 37-40°Nで囲まれた領域, 以下同)。

[2] WJ, 西日本 (132-135°E, 33-36°N)。

[3] NWP, 北西太平洋 (142-145°E, 32-35°N)。

塩酸の沈着増加量は、硫酸や硝酸のそれに比べて10分の1程度だが、硝酸の沈着増加量は硫酸のそれとオーダーにして同程度である。人為起源の塩酸の放出を考慮していない事が原因でもあるが、実際の観測値で見ても、塩酸の沈着量は硫酸や硝酸のそれと比べてそれほど大きくはない (Table 2)。

乾性沈着に関しては、ほとんどの領域、季節において硝酸の乾性沈着増加量が硫酸のそれと同程度かそれを上回る。冬季は卓越する北西季節風により日本列島での酸性沈着増加量は大きくなかったが、北西太平洋においては他の季節よりはるかに大きい沈着量増加が見られた。塩酸の沈着増加量は冬季北西太平洋において最大で 1.41  $\mu$  equiv.  $m^{-2} d^{-1}$  を示した。硫酸・硝酸においても冬季北西太平洋で最大であり、それぞれ8.14, 11.5  $\mu$  equiv.  $m^{-2} d^{-1}$  であった。このとき、硝酸の乾性沈着増加量は硫酸のその1.4倍であった。日本列島においては、冬季を除いて硫酸および硝酸の乾性沈着量は1.0-3.0  $\mu$  equiv.  $m^{-2} d^{-1}$  程度増加し、硝酸の増加量の方が硫酸の増加量に比べて、1.5倍程度大きかった。

湿性沈着に関しては、硫酸の沈着量増加が一番大

きい。しかし、冬季北西太平洋や冬季東北日本 (Fig. 9とFig. 10, Fig. 11とFig. 12を見れば分かる通り、冬季東北日本では間接的効果による乾性沈着増加は無いが、湿性沈着は増加している。) など、場所と季節によって硝酸の沈着量が硫酸のそれを上回ることもある。塩酸の沈着増加量は、硫酸・硝酸のそれに比べると、100倍程度小さい。硫酸の湿性沈着増加量は、2000年10月の東北日本、北西太平洋で大きく、それぞれ48.2, 63.6  $\mu$  equiv.  $m^{-2}d^{-1}$  であった。そのとき、硝酸の湿性沈着増加量はおよそ半分かそれ以下であったが、2001年1月では、東北日本、北西太平洋において硝酸の湿性沈着増加量が他の沈着増加量に比べて最も大きくなり、それぞれ16.8, 57.9  $\mu$  equiv.  $m^{-2}d^{-1}$  であり、硫酸の湿性沈着増加量のそれぞれ1.5倍、2.3倍であった。

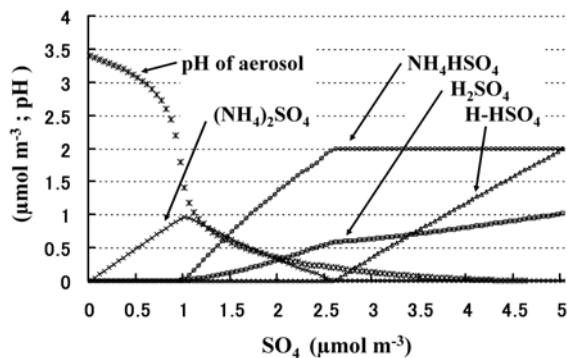
乾性沈着に対して湿性沈着は、降水量の多い季節や場所によって、絶対値の大きさに違いが出る。降水の多い2000年10月の東北日本、北西太平洋では湿性沈着増加量が乾性沈着増加量を大きく上回るが、たとえば2001年4月の東北日本、2001年7月の西日本などでは、乾性沈着増加量が湿性沈着増加量を上回ることもある。おおよそ直接的環境酸性化効果 (硫酸の沈着) に関しては湿性沈着への影響の方が乾性沈着への影響より大きい、間接的環境酸性化効果 (硝酸・塩酸の沈着) に関しては、乾性沈着への影響も無視できない。硝酸の乾性沈着増加量は、ときには硫酸の湿性沈着増加量にも比肩する。全体的な傾向としては、湿性沈着増加量は乾性沈着増加量よりも大きい、西日本においては、湿性沈着増加量と、乾性沈着量増加量は、ほぼ同程度であった。

直接効果と間接効果を比較すると、大抵の場合において直接効果の方が間接効果を上回るが、冬季北西太平洋においては、間接効果が直接効果の2.1倍となっており、値も71.0  $\mu$  equiv.  $m^{-2}d^{-1}$  と非常に大きい。また、冬季東北日本、夏季西日本、春季北西太平洋においても、間接効果が直接効果を上回る。しかし、それ以外の季節や場所においても、間接効果の影響は直接効果に比べて小さいとはいえ、最小でも直接効果の0.07倍 (冬季西日本) と、決して無視することはできない量である。八方尾根での観測値であるTable 2によると、沈着増加量にすると、年平均で降水中の硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオンはそれぞれ、0.55, 0.03, 0.08  $mg\ l^{-1}$  の増加した。2ヶ月平均ではそれぞれ 1.45, 0.52, 0.08  $mg\ l^{-1}$  の増加している。2000年度の八方尾根における年間降水量はおおよそ3000mm程度、8月9月でおおよそ700mm程度である。その値を用いて単位をモル濃度からマイクロ当量フラックスに変換すると、年平均では94.2, 3.97, 18.0  $\mu$

equiv.  $m^{-2}d^{-1}$ , 8,9月の2ヶ月平均では, 346.7, 96.2, 25.2  $\mu$  equiv.  $m^{-2}d^{-1}$  となる。この値をTable 3のモデル値と比較してみると、硫酸・硝酸に関しては同程度のオーダーではあるものの、塩酸に関してモデルは明らかに過小評価している。塩酸に関しては、人為起源の排出をも考慮する必要があると考えられるが、モデルの中での不確定性もあり、それだけが原因かどうかは分からない。塩酸エアロゾルの濃度や酸性沈着に関する研究例やデータは、硫酸や硝酸のそれと比べて圧倒的に数少ない。それは大気中や降水中の濃度がそれほど高くない事 (つまり環境酸性化に及ぼす影響は硫酸や硝酸の方が重大), それ故に観測結果における誤差が大きい事なども原因である。従って、冒頭で述べたように排出インベントリも整備されていない。しかし、八方尾根での観測の結果によると、間接的環境酸性化に対する塩酸の湿性沈着増加量は無視できない可能性もある。しかし、その増加を間接効果とみるか、年変化とみるか、それもまた問題である。たとえば、nitrate deficit, chloride deficitにも関わらず、Table 2における塩酸エアロゾルは硝酸エアロゾルもそうだが、噴火前と噴火後で濃度がほとんど変わっていないばかりか、増加すらしている。本研究では、排出データが不整備を理由に、人為起源の塩酸を考慮しなかったが、本来はそれに関しても何らかの形で評価されるべきである。

## 5.6 強酸性エアロゾルにおける熱力学平衡

Table 2 は八方尾根における観測データを後方流跡線解析により噴火前1999年9月の大陸性汚染気塊と噴火後2000年9月の三宅島の火山性気塊に分類した、双方の空気塊における硫酸濃度、エアロゾル酸性度、無機揮発性成分のガス-エアロゾル分配、及び硫酸イオン-硫酸水素イオンバランスを表している。硫酸エアロゾル濃度は大陸性気塊で 10.4  $\mu g\ m^{-3}$  に対して、三宅島気塊で 17.4  $\mu g\ m^{-3}$  であった。SCAPEモデルにより、アンモニア、硝酸、塩酸などの無機揮発性物質のガス-エアロゾル分配を計算し、また実際に観測したデータと比較した。それによると、大陸性気塊では、おおよそ7割から8割のアンモニアがエアロゾル相に存在しているのに対して、三宅島気塊では、過剰な硫酸エアロゾルによりほとんどのアンモニアがエアロゾル相に取り込まれていた。逆に、硝酸や塩酸などは大陸性気塊で6割から7割がエアロゾル相に存在していたのに対して、三宅島気塊では過剰な硫酸エアロゾルにより塩酸や硝酸は気相に追い出されて (Nitrate deficit, Chloride deficit), ほぼ全て、硝酸ガスおよび塩酸ガスとして存在した。SCAPEモデルは実際には測定できないが、潮解湿度

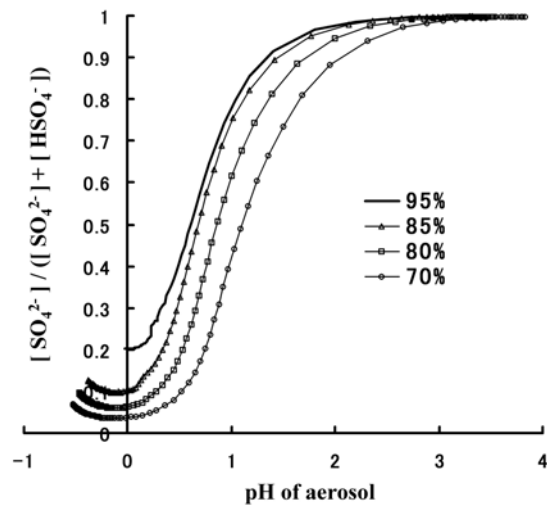


**Fig. 13** Concentrations of aerosol compositions and the pH value of aerosols as highly concentrated aqueous solutions in ideal, internal mixed,  $\text{NH}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system.  $[\text{SO}_4]$  varies  $0.05\text{-}5 \mu\text{mol m}^{-3}$  but other conditions are fixed ( $20^\circ\text{C}$ ,  $95\%$ ,  $[\text{NH}_3]=2 \mu\text{mol m}^{-3}$ ).

を超えたエアロゾルを高濃度溶液として扱う事によりエアロゾルの酸性度を計算できる。それによるとエアロゾルの酸性度は、大陸性汚染気塊では平均で2.08であったのに対して、三宅島からの気塊では平均で0.00であり、マイナスを示す事もあった。このように、極端に酸性化したエアロゾルにおいては、硫酸水素イオン ( $\text{HSO}_4^-$ ) が存在する。大陸性気塊においては、硫酸水素イオンは存在しなかったが、三宅島からの気塊では $\text{SO}_4$ イオンのうち約8割弱が硫酸水素イオンであった。

問題を単純にする為に、Fig. 13 に、 $\text{NH}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系エアロゾルにおける熱力学平衡の計算結果を示す。ここでは気温は $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度は $95\%$ 、大気中のアンモニア (気相+エアロゾル相) は  $2 \mu\text{mol m}^{-3}$  で一定としている。横軸は大気中の硫酸エアロゾル濃度、縦軸は各イオンペア濃度及びエアロゾルのpH (単位は違うが値は同じ) を表す。硫酸イオンは2価なので、 $1 \mu\text{mol m}^{-3}$  のところで、 $2 \mu\text{equiv. m}^{-3}$  であるから、アンモニアと大気中で当量になる。

$\text{NH}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系においては硫酸エアロゾル濃度がゼロであれば、潮解せずに酸性度は計算できない。また大気中で硫酸に対してアンモニアが過剰であっても、硫酸と結合してエアロゾル相に存在できるアンモニウムイオンは最大で硫酸と当量しか存在できない。また、アンモニアが過剰に存在する場合でも、硫酸の高い吸湿性の為に、高濃度溶液内に  $\text{SO}_4^{2-}$ や  $\text{HSO}_4^-$ などが僅かでも存在する為 (また水分量も非常に少ないので)、酸性度としては強い酸性を示す



**Fig. 14** Relationships of the pH value of aerosols and the  $\text{SO}_4^{2-}$  fraction under various relative humidity in the  $\text{NH}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  system. Other conditions are set in the same manner as Fig. 13 ( $20^\circ\text{C}$ ,  $[\text{NH}_3]=2 \mu\text{mol m}^{-3}$ ,  $[\text{SO}_4]$  varies  $0.05\text{-}5 \mu\text{mol m}^{-3}$ ).

( $\text{SO}_4$ が $0.05 \mu\text{mol}$ でもpHは3.4)。

ところで、硫酸イオンが増加するにつれ、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度が増加する。アンモニウムイオンと硫酸イオンが当量になったとき、pHはおよそ2程度であり、そこからは  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度が減少すると共に、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 濃度と $\text{H}_2\text{SO}_4$  (硫酸ミスト) 濃度がおおよそ4:1の割合で増加する。さらに硫酸イオン当量濃度がアンモニウムイオン当量濃度に対して2.5倍近くになれば、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 濃度はゼロになり、全てのアンモニアは $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ として存在するので、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 濃度の上昇も停止し、それから先は $\text{H-HSO}_4^-$ が増加する。 $\text{H-HSO}_4^-$ の増加率は $\text{H}_2\text{SO}_4$ のそれよりも4倍程度大きく、当量濃度で硫酸イオンがアンモニウムイオンの5倍になるときは、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ と $\text{H-HSO}_4^-$ と $\text{H}_2\text{SO}_4$ は、2:2:1の割合で存在する。 $\text{H-HSO}_4^-$ が存在する時には、エアロゾルのpHはほぼゼロである。Table 1 から分かるように、三宅島起源の火山性気塊はまさにこのような状態にある。

Fig. 14には、同じく $\text{NH}_4\text{-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系のエアロゾルにおけるエアロゾル酸性度と、硫酸イオン-硫酸水素イオンのバランスの関係を示した。太い実線は相対湿度 $95\%$ 、三角付き、四角付き、丸付きの実線はそれぞれ、相対湿度 $85\%$ 、 $80\%$ 、 $70\%$ の場合である。他の条件はFig. 13と同じである (気温 $20^\circ\text{C}$ 、大気中のアンモニア濃度  $2 \mu\text{mol m}^{-3}$ 、大気中の硫酸濃度  $0.05\text{-}5 \mu\text{mol m}^{-3}$ )。硫酸水素イオン濃度の割合は、pHが3より小さくなれば徐々に増し、pHが1から2の間で急上昇して、pHが0のあたりで最大となる。相対湿

度が低ければ、水分の取り込み量も少ないので、その分pHは低くなり、相対湿度が90%以下ではpH値はゼロ以下にもなる。

## 6. 結論

Satsumabayashi et al. (2004) は中部山岳地帯にある八方尾根にてエアロゾルの短時間サンプリングを実施してきた。従来のサンプリング法では、成分分析に必要な量のエアロゾルを捕集する為に、24時間かそれ以上の積算時間を用いてきたが、それではサンプリング中でフィルター上の揮発性物質である硝酸や塩酸などは蒸散してしまう。積算時間を3時間とすることで、実大気中における硝酸や塩酸などのガス-エアロゾル分配を正確に測定した。その結果、三宅島火山噴火に伴い放出される二酸化硫黄ガスの酸化で二次生成される硫酸エアロゾルによって、硝酸や塩酸などのガス-エアロゾル分配が変化し、エアロゾル中の硝酸塩や塩酸塩が気相に追い出されるといふ *nitrate deficit*, *chloride deficit*が生じている事を発見した。エアロゾル中の硝酸や塩酸などの沈着速度は、気体の硝酸ガスや塩酸ガスのそれに比べて数オーダー大きい。従って、三宅島火山の噴火によって気相に追い出された硝酸や塩酸の酸性沈着量が増加するという間接的環境酸性化（火山性硫酸エアロゾルの沈着による直接的な環境酸性化に対応する形でそう呼ぶ）が生じている事が推測された。そこで本研究では、Kajino et al. (2004) の領域エアロゾル輸送モデルMSSP (regional-scale Eulerian Model System for Soluble Particles) を用いてこの効果を初めて定量的に評価した。

三宅島起源の硫酸エアロゾルの輸送は、季節によって大きく変化した。2000年10月（秋）では噴火活動は依然活発であり、日本付近の環境を広域に渡って酸性化した。2001年1月（冬）には日本列島上では北西季節風が卓越し、火山性硫酸エアロゾルは太平洋上に輸送された。2001年4月（春）になれば日本列島を高気圧、低気圧システムが通過し、日本列島上で火山性硫酸濃度は増加した。2001年7月（夏）には、亜熱帯性高気圧システム（小笠原気団）が太平洋上で卓越し、火山性硫酸エアロゾルは北方及び西方に輸送された。三宅島火山噴火による二酸化硫黄の放出量は時間とともに減少したにもかかわらず、夏には火山性硫酸エアロゾル濃度は再び大きくなった。噴火の影響により境界層において硝酸および塩酸のガス濃度は増加し、エアロゾル濃度は減少した。噴火の影響で日本付近の硝酸ガス濃度は月平均でおよそ1.1から1.25倍程度増加した。

硝酸の乾性沈着量は2001年1月を除く他の月で日本列島本州の東北地方を除くほぼ全域で増加した。2001年1月は北西季節風により輸送された火山性硫酸エアロゾルにより、北西太平洋で上昇した。湿性沈着は乾性沈着とは異なり地上付近の濃度のみならず降水量や大気中の雲水量にも依存する。その結果、乾性沈着が見られなかった2000年10月の九州地方とその南海域、2001年1月の東北地方において硝酸の湿性沈着量が増加した。一方、2001年4月、7月には日本列島上で乾性沈着量の増加が見られたものの、湿性沈着の増加は見られなかった。

塩酸の乾性沈着増加量は硝酸のそれに比べて10分の1程度小さかった。塩酸の沈着量分布は硝酸の沈着量分布とは、様相が異なり（発生源が違う。硝酸は人為起源、塩酸は海塩起源。）、広域に及んでいた（塩酸の沈着速度が硝酸に比べて遅いため。）。塩酸の湿性沈着増加量は他の沈着増加量に比べて小さかった。

三宅島火山の噴火による直接的環境酸性化と間接的環境酸性化を定量的に比較する為に、噴火の影響があった日本列島付近の3つの領域（東北日本、西日本、北西太平洋）における、硫酸、硝酸、塩酸の乾性及び湿性の領域平均、月平均沈着増加量 ( $\mu \text{equiv. m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) を比較した。塩酸の沈着増加量は、硫酸や硝酸のそれに比べて10分の1程度だが、硝酸の沈着増加量は硫酸のそれと同程度であった。乾性沈着に関しては、ほとんどの領域、季節において硝酸の乾性沈着増加量が硫酸のそれと同程度かそれを上回った。湿性沈着に関しては、硫酸の沈着量増加が一番大きかった。間接効果は全体的に直接効果に比べて小さいが、直接効果を大きく上回る場合もあり、そして小さい場合でも無視することはできない程度の量であった（0.07-2.1倍）。よって、三宅島火山の噴火は、さらにこの間接効果を通して極東アジア域の環境を大きく酸性化していた。

また、この間接的酸性化効果は、火山噴火事例に限らず、一般の人為起源の $\text{SO}_x$ の大量排出によっても生じている。また今後増加すると言われている中国からの $\text{SO}_x$ の排出に見立てて、本事例を東アジア領域の将来予測シナリオの一種と捉えることもできる。従って $\text{SO}_x$ による環境酸性化を議論するとき、その直接的な酸性化のみならず、それと同程度の影響をもたらすこの間接効果についても考慮しなくてはならない。

本論文では、この間接的環境酸性化効果について主に議論してきたが、強酸性エアロゾル中の $\text{HSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$ 分配も興味深い。大陸からの汚染気塊におけるエアロゾル酸性度は2.08で硫酸は100%、 $\text{SO}_4^{2-}$ として存在していたが、三宅島からの汚染気塊にお



いてはエアロゾルpHは0.00であり、 $\text{SO}_4^{2-}$ の割合はわずかに22%であり、78%が $\text{HSO}_4^-$ イオンとして存在していた。

## 謝 辞

気象庁地震火山部の菅野智之様には三宅島の貴重な観測データを提供して頂きました。明星大学の松田和秀助教授には東アジア酸性雨モニタリングネットワーク(EANET)のデータを頂きました。アルゴンヌ国立研究所のDavid Streets博士には、2000年のエミッションインベントリのデータを頂きました。以上の方々に厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 植田 洋匡, 薩摩林 光, 梶野 瑞王 (2003): Effects of Miyakejima Volcanic Effluents on Airborne Particles and Precipitation in Central Japan, 京都大学防災研究所年報, 第46号B, pp. 487-502.
- 梶野 瑞王, 植田 洋匡, An Junling, 薩摩林 光 (2003): 対流圏水溶性エアロゾルの挙動—数値モデルと三宅島噴火の事例解析—, 京都大学防災研究所年報, 第46号B, pp. 503-515.
- 鹿野 孝男, 河村 實, 薩摩林 光, 西沢 宏, 村野 健太郎 (2002): 長野県北部で観測された三宅島の火山ガスにより生成した高濃度硫酸エアロゾル, 大気環境学会誌[速報], 37, pp. 75-80.
- 風早 康平, 平林 順一, 森 博一, 尾台 正信, 中堀 康弘, 野上 健治, 中田 節也, 篠原 宏志, 宇都 浩三 (2001): 三宅島火山2000年噴火における火山ガス—火山灰の付着ガス成分及び $\text{SO}_2$ 放出量から推測される脱ガス環境—, 地学雑誌, 110(2), pp. 271-279.
- Allard, P. (1997): Endogenous magma degassing and storage at Mount Etna. *Geophys. Res. Lett.*, 24(17) pp. 2219-2222.
- An, J., Ueda, H., Wang, Z., Matsuda, K., Kajino, M. and Cheng, X. (2002): Simulations of monthly mean nitrate concentrations in precipitation over East Asia. *Atmos. Environ.*, 36, pp. 4159-4171.
- An, J., Ueda, H., Matsuda, K., Hasome, H., Iwata, M. (2003): Simulated impacts of  $\text{SO}_2$  emissions from the Miake volcano on concentration and deposition of sulfur oxides in September and October of 2000. *Atmos. Environ.*, 37, pp. 3039-3046.
- Andres, R.J. and Kasgnoc, A.D. (1998): A time-averaged inventory of subaerial volcanic sulfur emissions. *J. Geophys. Res.*, 103(D19), pp. 25,251-25,261.
- Benkovitz, C.M., Scholtz, M.T., Pacyna, J., Tarrason, L., Dignon, J., Voldner, E.C., Spiro, P.A., Logen, J.A. and Graedel, T.E. (1996): Global gridded inventories of anthropogenic emissions of sulfur and nitrogen. *J. Geophys. Res.*, 101(D22), pp. 29,239-29,253.
- Carmichael, G.R., Calori, G., Hayami, H., Uno, I., Cho, S.Y., Engardt, M., Kim, S.P., Ichikawa, Y., Ikeda, Y., Woo, J.H., Ueda, H. and Amann, M. (2002): The MICS-Asia study: model intercomparison of long-range transport and sulfur deposition in East Asia. *Atmos. Environ.*, 36, pp. 175-199.
- Dudhia, J. (1993): A nonhydrostatic version of the Penn State / NCAR mesoscale model: Validation tests and simulation of an Atlantic cyclone and cold front. *Mon. Wea. Rev.*, 121, pp. 1493-1513.
- Fujita, S., Sakurai, T. and Matsuda, K. (2003): Wet and dry deposition of sulfur associated with the eruption of Miyakejima volcano, Japan. *J. Geophys. Res.*, 108(15), pp. 4444, Doi:10.1029/2002JD003064.
- Hauglustaine, D. A., Granier, C., Brasseur, G.P. and Megie, G. (1994): The importance of atmospheric chemistry in the calculation of radiative forcing on the climate system. *J. Geophys. Res.*, 99, pp. 1173-1186.
- Huebert, B. J., Phillips, C.A., Zhuang, L., Kjellstrom, E., Rodhe, H., Feichter, J. and Land, C. (2001): Long-term measurements of free-tropospheric sulfate at Mauna Loa: Comparison with global model simulations. *J. Geophys. Res.*, 106, pp. 5479-5492.
- Kajino, M., Ueda, H., Satsumabayashi, H. and An, J. (2004): Impacts of the eruption of Miyakejima Volcano on air quality over far east Asia. *J. Geophys. Res.*, 109, D21204, Doi:10.1029/2004JD004762.
- Kajino, M., Ueda, H., Satsumabayashi, H. and Han, Z. (2005): Increase in nitrate and chloride deposition in East Asia due to increased sulfate associated with the eruption of the Miyakejima Volcano. *J. Geophys. Res.*, in review.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H., and Saxena, P. (1993a): Atmospheric gas-aerosol equilibrium: I. Thermodynamic model. *Aerosol Sci. Tech.*, 19, pp. 157-181.
- Kim, Y.P., Seinfeld, J.H. and Saxena, P. (1993b): Atmospheric gas-aerosol equilibrium: II. Analysis of common approximations and activity coefficient calculation methods. *Aerosol Sci. Tech.*, 19, pp. 182-198.
- Kim, Y.P. and Seinfeld, J.H. (1995): Atmospheric gas-aerosol equilibrium: III. Thermodynamics of crustal

- elements  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . *Aerosol Sci. Tech.*, 22, pp. 93-110.
- Kinoshita, K. (1996): Observation of flow and dispersion of volcanic clouds from Mt. Sakurajima. *Atmos. Environ.*, 30, pp. 2831-2837.
- McGonigle, A.J.S., Oppenheimer, C., Hayes, A.R., Galle, B., Edmonds, M., Caltabiano, T., Salerno, G., Burton, M. and Mather, T.A. (2003): Sulphur dioxide fluxes from Mount Etna, Vulcano, and Stromboli measured with an automated scanning ultraviolet spectrometer. *Geophys. Res. Lett.*, 108(B9), pp. 2445, Doi:10.1029/2002JB002261.
- Meng, Z., Seinfeld, J.H., Saxena, P. and Kim, Y.P. (1995): Atmospheric gas-aerosol equilibrium IV. Thermodynamics of carbonates. *Aerosol Science and Technology*, 23, pp. 131-154.
- Satsumabayashi, H., Kawamura, M., Katsuno, T., Futaki, K., Murano, K., Kajino, M. and Ueda, H. (2004): Effects of Miyake volcanic effluents on airborne particles and precipitation in central Japan. *J. Geophys. Res.*, 109, D19202, Doi:10.1029/2003JD004204.
- Seinfeld, J. H., and Pandis, S.N. (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley, Hoboken, N. J.
- Stoiber, R.E., Malinconico, L.L. Jr., and Williams, S.N. (1983): Use of the correlation spectrometer at volcanoes, in *Forecasting Volcanic Events*, edited by Tazieff, H. and Sabroux, J.C., pp. 425-444, Elsevier Sci., New York.
- Stoiber, R.E., Williams, S.N. and Huebert, B. (1987): Annual contribution of sulfur dioxide to the atmosphere by volcanoes. *J. Volcano. Geotherm. Res.*, 33, pp. 1-8.
- Streets, D.G., Bond, T.C., Carmichael, G.R., Fernandes, S., Fu, Q., He, D., Klimont, Z., Nelson, S.M., Tsai, N.Y., Wang, M.Q., Woo, J.H. and Yarber, K.F. (2003): An inventory of gaseous and primary aerosol emissions in Asia in the year 2000. *J. Geophys. Res.*, 108(21), pp. 8809, Doi:10.1029/2002JD003093.
- Wang, Z., Ueda, H. and Huang, M. (2000): A deflation module for use in modeling long-range transport of yellow sand over east Asia. *J. Geophys. Res.*, 105, pp. 26,947-26,960.

### **Increase in nitrate and chloride deposition in East Asia due to increased sulfate associated with the eruption of the Miyakejima Volcano**

Mizuo KAJINO, Hiromasa UEDA, Hikaru SATSUMABAYASHI\*

\* Nagano Environmental Conservation Research Institute

#### **Synopsis**

The eruption of Miyakejima Volcano has resulted in the emission of large amounts of sulfur dioxide. The volumes of sulfur dioxide emitted were vast. Short-time aerosol sampling, conducted at the Happo Ridge, has revealed that the abundant volcanic sulfate resulted in the expulsion of non-volcanic nitrate and chloride in aerosols into the gas phase. As the deposition velocities of gaseous nitrate and chloride are much higher than those in aerosols, the deposition of them should be accelerated. This additional deposition is referred to as "indirect acidification" in this study, corresponding to "direct acidification" by the deposition of volcanic sulfate. This indirect acidification is estimated quantitatively using a regional-scale Eulerian aerosol transport model.

**Keywords** : Volcanic eruption; gas-aerosol partitioning; indirect acidification; aerosol chemical transport model; ground-based air quality observation