

大気からの物質沈着： これまでから、これからへ

東京農工大学・農学部 原 宏

1. はじめに

大気とは「惑星を構成する気相部分」である。一方、空気とは地球の大気、特に地表付近の大気、を化学的に見たもので、窒素と酸素を主要成分とし、アルゴンや二酸化炭素、さらには様々な汚染物質を含んだ混合気体である。

今回のシンポジウムはこの大気の汚染に着目し、「20世紀の大気汚染問題と今後の展望」が共通テーマである。ここでは、(1)これまでの歴史における「大気」の認識をとらえ、(2)20世紀の大気汚染を整理し、(3)21世紀を展望する。大気汚染の問題は広くて深いので、大気汚染の一形態である「酸性雨」(大気からの物質沈着)に焦点を当て、酸性雨と演者との関わりから考える。

2. 空気と大気の研究の簡単な歴史

2.1 空気の研究

古代ギリシャでは、空気は土、水、火とならび四つの元素のひとつであった。18世紀後半のイギリスでは「空気の化学」(pneumatic chemistry)に関心がもたれ、ブラック(Joseph Black, 1728-1799)は、現代の言葉でいう二酸化炭素、「固定空気」の研究を行い様々な実験で生成する気体の特異性を識別することができ、空気の化学の基礎の確立に貢献した。プリーストリー(Joseph Priestley, 1733-1804)は今でいう酸素を実験的に認識し「脱フロギストン空気」(dephlogisticated air)と名付けた。初期には今でいう一酸化窒素、酸化二窒素、塩化水素、アンモニア、二酸化硫黄、四フッ化ケイ素、酸素について系統的に研究し6巻の「様々な種類の空気に関する実験と観察」(Experiments and Observation on Different Kinds of Air)を出版した。

この書名からわかるように、ここでいう空気とは今でいうガス(気体)に相当する。ガス(gas)ということばはファン・フェルモント(Jan Baptista van Helmont, 1577-1644)が混沌(chaos)を意味するギリシャ語から作った。

2.2 大気の研究

大気を、鉛直構造を持つ野外の空気ととらえると、大気の研究は空気のそれに比べ遅れた。空気の研究は地表で行えるが、大気のそれは「高いところ」に行かねばならない。

身近な高いところは山である。パスカル(Blaise Pascal, 1623-1662)は1648年、海拔1465mの山、ピュイ・ド・ドーム(Puy de Dôme, フランス中南部)に今でいう水銀気圧計としての「ガラス管」と「水銀」を持って山に登り、水銀柱の高さを種々の高度で精密に測定し、ふもとの修道院での測定を比べた。同じ時間でも水銀柱の高さが高度によって異なることを見出し、「空気の圧力は不均等であって、温度が同じならば場所の低くなるにしたがって—そうこの圧力は増し加わるのがつねであります」と引き出している

山よりも「高いところ」に行くには気球が必要であった。1783年モンゴルフィエ兄弟(Joseph Michel Montgolfier 1740-1810, Jacques Étienne Montgolfier 1745-1799)が熱気球で100m程度上がったのが始まりである。ゲイ・リュサック(Joseph Louis Gay-Lussac, 1778-1850)は水素気球で7000mまで単独で上昇し、気温や地磁気の観測をした。また7,000mでの空気を取ってきて分析し、地上の空気と組成に違いがないことを示した。

3. 20世紀の大気汚染

20世紀はR. SüringとA. Bersonの気球による10,800 mまでへの上昇と気象観測ではじまり（ベルリン郊外、1901年7月31日）、EANE Tの暫定科学諮問委員会が予備観測の評価を行っておわる（ジャカルタ、2000年3月； マニラ、2000年8月）。この間の特筆すべき大気汚染問題はロンドンスモッグ、放射性エアロゾル、そして酸性雨、成層圏オゾン、気候変動などの地球環境問題である。ここでは3件の代表的な問題を見てみよう。

3. 1 ロンドンスモッグ

石炭燃焼による二酸化硫黄などにより、急性呼吸器疾患等で多数の死者が出るに至った。1930年の「ミューズ溪谷事件」（ベルギー、12月、死者60人）、1948年の「ドノラ事件」（米国、10月、死者17人）が知られているが、最も大規模な事件は1952年12月のロンドンで起き、死者は4000人以上と推計されている。ロンドンではこのほか1880、1882、1948年にも死者が増加し、1956年の冬にも1000人からの死者が出た。

3. 2 四日市大気汚染

四日市での大気汚染の問題は忘れてはならない問題であり、大気環境の専門家にとって学ぶべき教訓が多く、原点ともいうべきものである。石油の燃焼により二酸化硫黄はもとより硫酸ミストそのものが直接放出されていたと思われ、気管支ぜんそくなど呼吸器疾患の患者が出た。疫学的調査や濃度シミュレーションなどの取り組みがひとつひとつしっかりと行われ、「疫学的因果関係論と法的因果関係論」などの法的な考察などにより、「総量規制」などの新しい考え方を生み出し、公害対策基本法の制定にも大きな役割を果たした。地球環境問題の解決を目指そうとするときにも、この四日市の取り組みは多くのヒントがあり、もっと考察・学習すべき課題である。

3. 3 放射性エアロゾル

大気中の放射能は3つのフィールドに分けられる。第一のそれはラドンやトロン of 土壌から大気への放出、および大気中での壊変生成物の生成に関するものである。これらの測定は放射性元素が発見されて間もなく始まった。第二のフィールドは上部対流圏や下部成層圏における宇宙線による放射性同位元素の生成である。そして第三のフィールドが原水爆による放射能である。特に1954年のビキニ環礁での水爆実験は放射能が付着したサンゴ礁の欠片を大量に放出した。

この第三のフィールドでは放射性エアロゾルにも焦点が当てられ、雨による取り込みや乾性沈着、再飛散などの研究が進んだのは皮肉といえよう。

3. 4 湿性大気汚染（酸性雨）

湿性大気汚染とは、霧雨が眼や皮膚への刺激を及ぼした事件であり光化学スモッグと区別するために命名された大気汚染問題である。これは日本での酸性雨問題の始まりでもあった。昭和49年7月3日に埼玉、群馬、茨城、栃木の4県で被害が発生し、で31,815人の届出があった。翌4日にはこれらの地域で731名、以下、5、6、12、13、14、16、17、18、20、24日に静岡県を含めた地域で、それぞれ12、4、13、3、1、23、71、506、1、1人が刺激を届け出た。8月11日にも人数は不明であるが静岡県で届け出があり、この季節は33,181人以上の人が眼への刺激などを訴えた。7月3日の霧雨についてはpHなどが測定され、宇都宮でpH3.1、 SO_4^{2-} : $37 \mu\text{g mL}^{-1}$ 、青梅（東京）でpH3.1、 SO_4^{2-} : $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ 、 NO_3^- : $8.7 \mu\text{g mL}^{-1}$ 、 Cl^- : $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ という記録がある。

3. 5 地球環境問題としての酸性雨

1972年のストックホルム会議をきっかけに社会的な認識を得た「環境」問題は、1980年代には「地球環境問題」に変化していった。大気環境の現象が「温暖化」、「オゾン層」、「酸性雨」

という地球規模の環境問題として社会的に注目されたのである。

この社会的な関心を受けて、環境庁は、大気汚染、土壌・植生、陸水等の専門家からなる「酸性雨対策検討会」を設置し、1983年9月から全国規模での「酸性雨対策調査」を開始した。開始前の1982年度には準備作業が行われた。自治体によるモニタリング予備調査の技術と、大気環境科学の最新の知見を統合して検討し調査方法を決定した。

1983年9月からの7か月間全国34地点で統一した方法でのモニタリング、第1次調査(1983-1987年度)が開始、全国規模の「酸性雨対策調査」が展開していった。

1984年度からは北海道、宮城県、東京都、名古屋市、大阪府、広島県、長崎県の7自治体のそれぞれ1地点に降水時開放型捕集装置(wet-only sampler)が設置され、各自治体の当該個所とさらに別の1地点の計2地点に常時開放型捕集装置(bulk sampler)を設置し、今日、標準測定項目とされているpH、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、電気伝導率はもとより、 PO_4^{3-} 、Mn、Feの分析や、初期降雨5mmまでの分別捕集も行われた。1986年4月からはさらに15地点での調査が追加された。以後、捕集方法、測定地点、測定項目の変化を経ながら、第2次調査(1988-1992年度)、第3次調査(1993-1997年度)、第4次調査(1998-2000年度)に引き継がれていった。こうした実績を踏まえ、2001年4月からの対策検討会は「酸性雨長期モニタリング計画」を策定した。2003年4月からはそれを踏まえた「酸性雨長期モニタリング」と装いを新たにし、さらに「越境汚染・酸性雨対策調査」となった。

4. 20・21世紀の大気汚染問題:大気からの物質沈着(大気沈着 atmospheric deposition)

大気中の物質が地表面に移動することを沈着というが、ガスやエアロゾルの形の物質が降水に取り込まれ水溶液の形で沈着する湿性沈着と、ガスやエアロゾルのままで乱流拡散で地表付近に移動し、分子拡散、吸収・吸着する乾性沈着がある。大気中の物質のうち酸性物質の沈着、特に湿性沈着、に焦点を当てた問題が酸性雨である。環境問題としての酸性雨は、生物地球化学的な物質循環における、大気から地表への物質沈着そのものである。

4. 1 モニタリングネットワークの設計と展開

酸性雨に関する地域的なモニタリングネットワークは、肥料としての窒素沈着を欧州広域で測定するネットワークは発展し、1954年にThe European Air Chemistry Network, EACNとなり、今日のEuropean Monitoring and Evaluation Programme (EMEP)となっている。米国にはNational Atmospheric Deposition Program (NADP)、カナダにはCanadian Air Pollution Monitoring Network (CAPMoN)が歴史を持ちモニタリングを継続している。

この中で注目されているのが東アジアの酸性雨モニタリングネットワークのEANETである。現在、カンボジア、中国、インドネシア、日本、ラオス、マレーシア、モンゴル、ミャンマー、フィリピン、韓国、ロシア、タイ、ベトナムの13か国が加盟し、1998年からの試行稼働を受け、2001年から本格稼働している。モニタリングは湿性沈着、乾性沈着、土壌・植生、陸水と4つの分野に分けられているが最も多くのデータを出しているのが湿性沈着である。もちろんEANETの技術的中心にあるのは湿性大気汚染以来の広域的測定経験がある酸性雨対策調査(Japanese Acid Deposition Survey, JADSと訳すことにしている)である。また、世界気象機関(WMO)の全球大気監視プログラム(Global Atmosphere Watch, GAW)では欧米やアジア、アフリカなどのモニタリングネットワークを有機的に結び付け、データの共有化と解析を目指している。

4. 2 大気からの物質沈着 大気中の物質の地表への沈着

演者は湿性大気汚染の特別調査に 1972 年から参加して以来、JADS、WMO/GAW、EANET などに降水化学の専門家として関わっている。また、2008 年から乾性沈着に関する科学研究費のプログラムに入り、乾性沈着に関する研究も行っている。ここでは JADS や EANET の湿性沈着データの解析事例と、ブラックカーボン(BC)の乾性沈着の研究事例を簡単に紹介する。

4. 2. 1 湿性沈着

(1) 酸-塩基の化学： pH の解釈

1) pH vs pAi

pH は酸と塩基のバランスで決まるが、湿性沈着に関する酸は硫酸と硝酸、塩基はアンモニアと炭酸カルシウムであると仮定すると、「もともとあった酸だけのときの pH と、そこにアンモニアや炭酸カ

ルシウムが加わり中和が進んだときの pH」を

推定することができる。中和が進んだ時の pH が、測定される雨の pH であり、酸だけのときのそれは、 $pA_i = -\log([nss-SO_4^{2-}] + [NO_3^-])$ と定義される。

図 1 EANET 各国の年平均 pH と pAi

この考え方を使って EANET の参加国に

ついてこの関係を見よう (図 1)。A で示した点は中国の西安のデータである。pH は 6-7 と高いが、中和前のそれは pH3 あるいはそれ以下であったと推定される。つまり酸の濃度は高くても塩基の寄与も大きく、中和がかなり進んだと解釈される。B は同じ中国であるが、重慶のデータで pH は 4 近くまで低下しており、中和前のそれも 3.5 前後である。これは酸の濃度が高く、塩基の寄与も大きくない場合に相当する。C はカンボジア、ラオス、ミャンマーで pH6.5 以上で中和前の pH も 4.5-5.0 程度と高めである。これは酸も塩基も少なく汚染されていない雨に近いと思われる。D は日本の雨であるが中和前後の pH の差が小さく塩基の寄与が比較的小さいと考えられる。

2) pH vs the ions

pH を酸と塩基を代表するイオンに対してプロットすると、pH の決定にはどんな酸や塩基が最も寄与するかを見積もることができる。図 2 は台湾の金門島 (Kinmen) の月平均データである (Lin and Hara 未発表)。

NO_3^- 、 NH_4^+ 、 $nss-Ca^{2+}$ に比べ $nss-SO_4^{2-}$ の変動幅が最も大きく、その濃度が増加すると pH が低下した。これから Kinmen の pH は硫酸が大きく支配すると思われる。また、 $nss-SO_4^{2-}$ の濃度の増加は冬期に起こり、大陸の二酸化硫

黄の影響が示唆される。

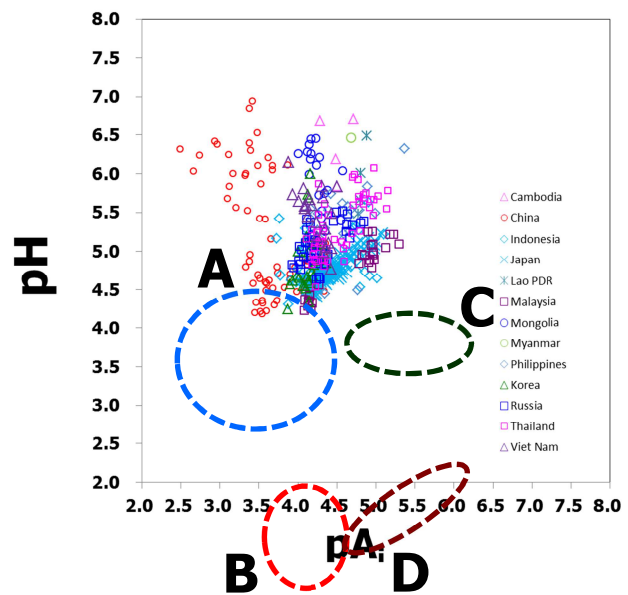


図 1 EANET 各国の年平均 pH と pAi

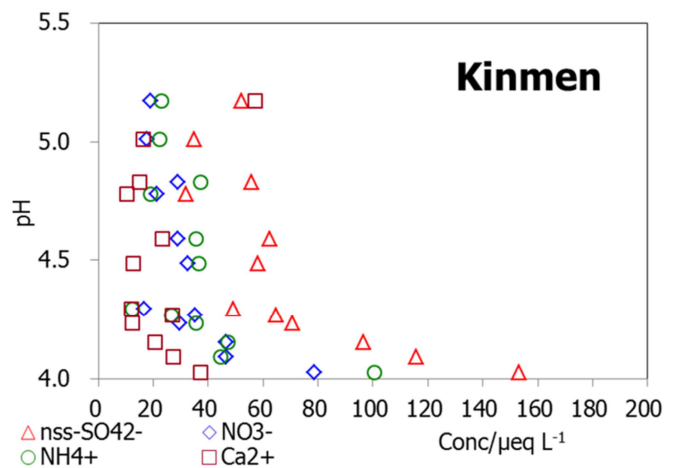


図 2 Kinmen の降水の pH と主要イオン濃度

(Δ : $nss-SO_4^{2-}$ 、 \diamond : NO_3^- 、 \circ : NH_4^+ 、 \square : $nss-Ca^{2+}$)

(2) 関連技術の応用

輸送・沈着モデルと統計解析モデルの応用を一つずつ紹介する。

1) Terelj での pH3.80 の雨

モンゴルの遠隔地である Terelj で 2006 年 pH3.80 が観測された (図3)。これを流跡線解析で見ると南からの気塊に対応した。大気質の地域モデル (Community Model of Air Quality) により大気中の nss-SO₄²⁻エアロゾル濃度をみると (図4)、この高い濃度の気塊がやって来て、たまたま降水現象が起こったと説明される。

2) PMF

最近、PMF (Positive Matrix Factorization) と呼ばれる統計的な因子分析の方法が開発され湿性沈着の化学組成の考察に応用されている。この方法の基本概念は、それぞれイオン組成が異なるいくつかの、湿性沈着の「原液」があり、それぞれの原液を「ある量」だけ取り出し、混合したものが各湿性沈着試料の組成になるというものである。

PMFでは、湿性沈着のデータから「原液」の組成と「ある量」を統計的計算によって得ることができる。PMFではこの「原液」のことを「因子」と呼び、それぞれ異なるイオン組成を持つ。

ロシアのイルクーツクなど4地点のSO₄²⁻はどんな因子からのSO₄²⁻であり、その因子の寄与を評価した (図5)。この場合、因子の数が4、各因子の組成は以下のとおりであった: 因子1: H₂SO₄/HNO₃、

因子2: (NH₄)₂SO₄/NH₄NO₃、因子3: CaSO₄/CaCO₃、因子4: NaClなどの海塩。

アンモニアや炭酸カルシウムなどの塩基の寄与が大きく、pHは比較的高いと解釈できる。

4. 2. 2 乾性沈着

多摩丘陵においてBCの沈着を濃度勾配法と葉面洗滌法で見積もり、結果を解釈した。

(1) 濃度勾配法でのBCフラックスの評価

地上30 m(U)と25 m(D)での濃度観測により濃度勾配を求め、30 mの位置にある超音波風

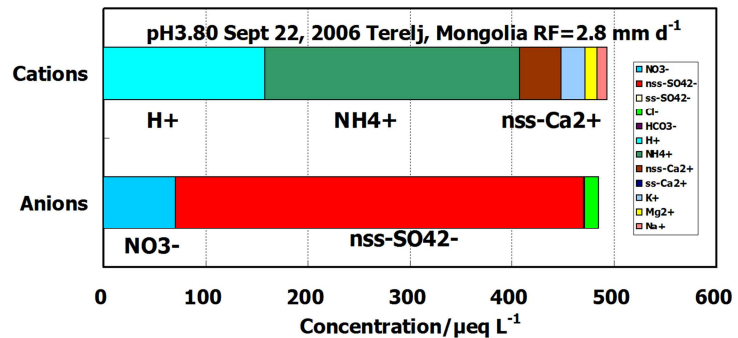
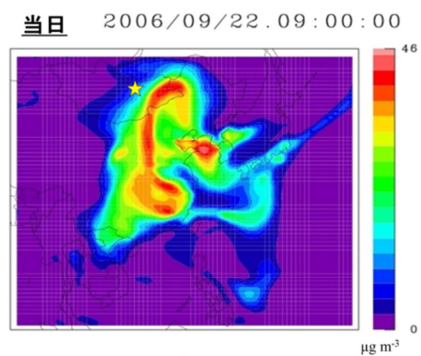


図3 Terelj の pH3.80 の雨のイオン組成



大気中SO₄²⁻エアロゾル濃度

図4CMACによる大気中SO₄²⁻エアロゾル濃度

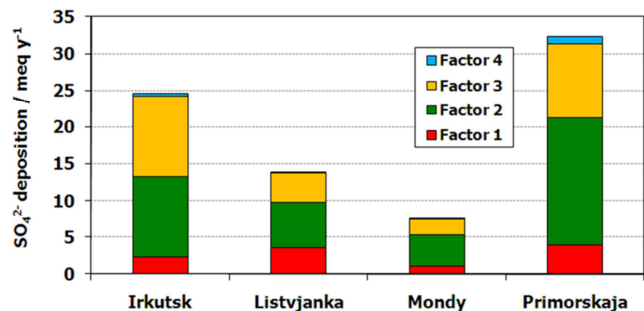


図5イルクーツクなどロシアの4地点の因子とSO₄²⁻に寄与する因子とその寄与 (■: 因子1, ■: 因子2, ■: 因子3, ■: 因子4)

速計等の測定値により渦拡散係数を Erisman and Draaijer (1995)の方法で算出し、それらの積でフラックスを日単位で見積った。2011年4月～6月の期間でBC濃度は平均1.8 mg m⁻³(U), 0.083 mg m⁻³(D)とUではDの20倍程度の濃度であった。対応する沈着量は大きく変動したが、ほとんど5 mg m⁻²day⁻¹以下で平均値は3.1 mg m⁻²day⁻¹であった(図6)。

4.2 葉面洗滌法でのBCフラックスの評価

2011年4月～9月に実葉を樹冠の高度(20m)から下に4高度で採取し実際に葉の上に沈着したBC量を測り葉面積当たりの量を求めた。

この葉面積当たりのBC量は樹冠部で最も大きく、下に行くに従い小さくなった。また、いずれの高度でも時間の経過とともに増大する傾向が認められた。これからBCが樹冠上方から地表に向けて沈着しているものと解釈され、時間に対する依存は沈着するBCが葉面上に蓄積することが示唆された。

各高度での沈着量の観測期間中の平均値は7.1 mg m⁻² (20 m), 5.3 mg m⁻² (15 m), 3.4 mg m⁻² (6 m), 3.7 mg m⁻² (4 m)であった。

4.3 森林に対するBCの沈着

濃度勾配法によるBCフラックスと葉面洗滌法によるフラックスと比べると洗滌法の値は勾配法の1/3から2/3を占めていた。

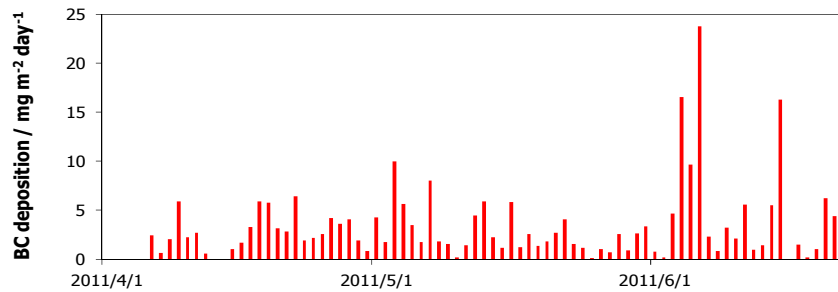


図5 多摩丘陵の森林に対するBCの日単位沈着フラックス

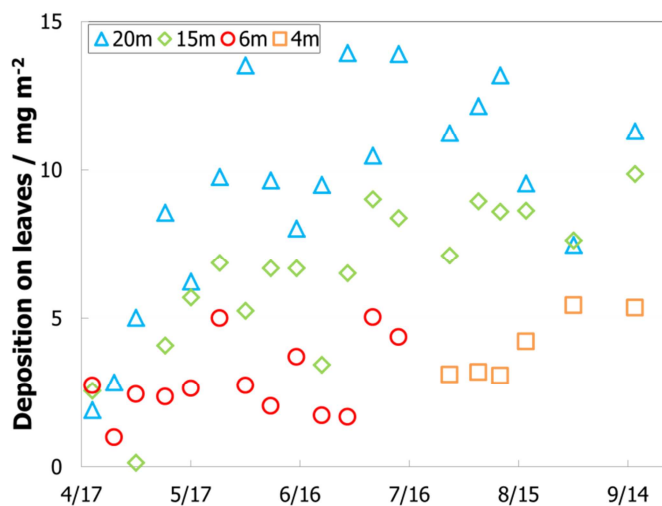


図6 多摩丘陵のコナラの葉に沈着したBC成分(高度: △: 20m, ◇: 15m, ○: 6m, □: 4m)

5. 今後の展望

(1) CGAP(Chemistry of Gas, Aerosol, and Precipitation) ガス、エアロゾルの観測も行っているときは、これらの実測データを合わせた解析が必要である。

(2) DRC(Deposition, Rainfall, and Concentration) 沈着量、降水量、濃度の3つは相互に関係していると思われるが、どう関係しているのかを解明する。

(3) アジアのpHを決める因子

アジアの雨のpHは何で決まっているのか、他の地域のそれとはどう違うのか?降水量はもとより降水のタイプも違う。アジアの解析から世界のpHを理解したい。

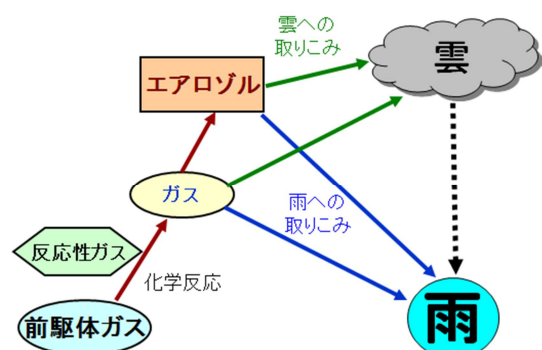


図7 CGAP