

## エアロゾル、酸性霧、酸性雨、アンモニア、越境大気汚染研究の30年間

村野健太郎 (法政大学 生命科学部 環境応用化学科)

【はじめに】今回栄えある大気環境学会の学術賞を受賞することになり、これまでの研究生活を振り返ってみますと、上司、先輩、同僚、後輩、国立研究所、大学、地方環境研究所との共同研究に依るものであるとの感を深くしています。共同研究を行ってきました皆様のご協力に感謝の気持ちで一杯です。私の主に手がけてきたフィールド研究は一人では出来ません。多数の研究者の志を一つにした共同作業が必要です。

物理化学専攻で大学院博士課程（固体化学、触媒化学）を修了しましたが、全然聞いたことも無いエアロゾルや大気環境の世界に踏み出して、大気環境研究、特に大気汚染物質の化学分析に力点をおいて研究を進めて参りました。エアロゾル、酸性霧、酸性雨の化学分析とそれらを総合した越境大気汚染の定量化が研究テーマでした。

## 【研究】

## 1. イオンクロマトグラフィーによるエアロゾル中の無機イオン分析に関する研究

筆者の所属していた国立公害研究所は1980年代には東京首都圏地域において光化学スモッグに関する小型航空機観測をしており、上空のエアロゾルを約5分間の捕集時間で化学分析するための研究を進めていました。紀本電子工業が開発したテープエアサンプラーは吸引流量が大きいこと、使用しているテープ濾紙の無機イオン種のブランク値が低いことにより、非常に有効な装置でした。また、イオンクロマトグラフィー（IC）も導入することが出来ました。これらの装置により関東地方上空で、約5分間の時間分解能で硫酸塩や硝酸塩の分布を測定することが出来ました。1980年代初期には光化学スモッグの調査として所沢市の公害研修所において、大気汚染物質の観測を行いました。所沢市は光化学スモッグの頻発地帯であるため、光化学スモッグ関連物質の高濃度が観測されました。当時はフィルターパック法と拡散デニューダー法に集中しており、硝酸ガスを捕捉する性質のあるナイロンチューブを使った拡散デニューダーを用いて、硝酸ガスと硝酸塩の分別定量を行いました。また、フィルターパック法による大気汚染物質の観測もこの時以来、長年実施して、後述するように最近では全環研での乾性沈着調査に広範に用いられています。

村野健太郎、水落元之、鵜野伊津志、福山 力、若松伸司：大気エアロゾル中の陰・陽イオンのイオンクロマトグラフィーによる定量：分析化学、32、620-625 (1983)

水落元之、村野健太郎、泉 克幸、福山 力：拡散デニューダーを用いる大気中の硝酸ガスと粒子状硝酸塩の定量：分析化学、33、291-295 (1984)

村野健太郎：イオンクロマトグラフィーによる環境試料の分析：ぶんせき、919-924 (1983)

村野健太郎：イオンクロマトグラフィーによる大気試料の分析：環境技術、15、506-511 (1986)

## 2. 北関東山岳域に発生する酸性霧と森林枯損に関する研究

膨大な大気汚染物質の発生地帯である東京首都圏地域からの大気汚染物質の流入地帯である北関東の赤城山（群馬県）で、酸性霧の研究を1984年に開始し、低pH、高硝酸イオン濃度の酸性霧の存在を明らかにしました。すなわち、霧水の時系列的捕集を行い、pHや無機イオン種だけでなくアルデヒド、カルボン酸を特に分析項目に加えて汚染物質濃度の時間的変化を調べました。霧水中の汚染物質濃度は霧の発生直後しばらくは特に高く、その後減少するパターンを示しましたが、全体として我が国の雨水の平均的汚染物質濃度に比べるとはるかに高レベルでした。赤城山の15km風上にある大間々町においてガス及び粒子状物質濃度を並行して測定しましたが、ここでは酸性霧発生直前に大気汚染物質濃度の上昇が観測され、汚染気塊の移流を示唆する結果が得られました。また、奥日光の白根山、念仏平での大規模な森林枯損が明らかにされ、首都圏から移流してきた大気汚染物質が酸性霧となり森林枯損を起こすという私の説が広範に受け入れられました。この研究は10年間行い終了しました。

池田有光、安田龍介、東野晴行、渡辺竜馬、畠山史郎、村野健太郎ら：赤城山で発生する酸性霧と大気汚染の解析：大気汚染学会誌、30、113-125 (1995)

池田有光、安田龍介、東野晴行、山田哲也、畠山史郎、村野健太郎：赤城山で発生する酸性霧と大気汚染の解析 (2) - 天気条件と霧水汚濁の特性 - : 大気環境学会誌, 310, 292-302 (1996)

村野健太郎：酸性霧研究の現状：大気汚染学会誌 28, 185-199 (1993)

村野健太郎：酸性霧による影響の特徴と日本での実態：環境技術, 23, 724-727 (1994)

### 3. 越境大気汚染に関する研究

東アジア地域は大気汚染物質の発生量が急増することが予測されています。このため越境大気汚染の問題は、国として緊急に解決すべき問題です。そのため、環境省（庁）の予算により、平成4年度、平成5-7年度、平成8-10年度、平成11-13年度、平成14-16年度にわたり、越境大気汚染問題の研究プロジェクトリーダーとして研究を行ってきました。特に、越境大気汚染問題は観測、酸性雨長距離輸送モデル、大気汚染物質発生源インベントリーの3者の連携が必須であると考え、以下の研究を連携させて行ってきました。

地球環境研究総合推進費研究報告：環境省HP

村野健太郎：環境庁による酸性雨（大気系）研究－アジア大陸からの越境大気汚染研究－：環境技術, 27, 771-776 (1998)

村野健太郎：アジア大陸から日本への越境大気汚染：月刊「公明」、5, 14-19 (2006)

村野健太郎：世界の酸性雨・越境大気汚染問題と国内研究の動向：環境技術, 35, 806-811 (2006)

#### (1) 離島、山岳地帯における大気汚染物質観測

佐渡島（新潟県）、八方尾根（長野県）、隠岐島（島根県）、対馬、五島列島（長崎県）、屋久島（鹿児島県）、沖縄本島、済州島（韓国）で、アジア大陸からの大気汚染物質の長距離輸送及び環境酸性化物質の物質収支解明のため、大気汚染物質の短期集中、長期観測を行い、大気汚染の状況を明らかにすると同時に定性的に越境大気汚染を証明してきました。特に1994年3月の観測では隠岐島、沖縄で特に高濃度の硫酸塩、硝酸塩を観測しモデルの計算結果より、アジア大陸からの越境大気汚染であると結論しました。東シナ海上の離島である長崎県五島列島での観測では、エアロゾル中の硫酸塩、硝酸塩、アンモニウム塩の変動を明らかにし、五島列島では5月でも硫酸塩濃度が約20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ に達することを明らかにしました。

五島列島及び九州内陸の福岡県太宰府市の2地点において、冬季にガス・エアロゾル濃度について短期集中観測を行い、両地点での大気汚染物質濃度の差を比較検討しました。ガス・エアロゾル中の成分濃度の経時変化によると五島列島及び太宰府における1月の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度変動は両地点ともに大きい、類似した濃度変化が観察されました。両地点間の $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 濃度の相関係数は $r=0.6$ 以上であり、高い相関を示すことから、 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ は広域的な挙動をしていることが分かりました。 $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 高濃度は1997年1月11日～12日、14日～15日、17日～18日、20日～21日、及び25日～27日に観察されました。これらの日は主に冬型が緩み、移動性高気圧に覆われた日で、風向はほとんど北西から西寄り、風速は比較的弱いでした。これらの $\text{nss-SO}_4^{2-}$ 高濃度日のいくつかは、酸性雨長距離輸送モデルにより、越境大気汚染の様子が可視化されました。

宇都宮彬、宝来俊一、山下敬則、穴井功一、森崎澄江、今村修、川井田哲郎、金城義勝、大和康博、大石興弘、畠山史郎、村野健太郎：九州・沖縄地域のエアロゾル濃度の変化と地域特性：大気環境学会誌, 31, 132-140 (1996)

鹿角孝男、薩摩林光、佐々木一敏、鹿野正明、太田宗康、畠山史郎、村野健太郎：八方尾根および長野市における浮遊粒子状物質と酸性降下物の特性：大気環境学会誌, 31, 282-291 (1996)

森 淳子、鶴野伊津志、若松伸司、村野健太郎：雲仙野岳で観測された $\text{SO}_2$ とエアロゾル組成：大気環境学会誌, 34, 176-191 (1999)

K. Murano H. Mukai, S. Hatakeyama, O. Oishi, A. Utsunomiya, T. Shimohara: Wet Deposition of Ammonium and Atmospheric Distribution of Ammonia and Particulate Ammonium in Japan: Environmental Pollution, 102, 321-326 (1998)

K. Murano H. Mukai, S. Hatakeyama, E.-S. Jang, I. Uno: Trans-boundary Air Pollution over Remote Islands in Japan: Observed Data and Estimates from a Numerical Model: Atmos. Environ., 34, 5139-5149 (2000)

## (2) 越境大気汚染モデルの開発

越境大気汚染研究のプロジェクトリーダーとして、東アジア地域の大気汚染を定量的に記述するには酸性雨長距離輸送モデルの開発が必要であると考え、東アジア地域の越境大気汚染モデル（大気汚染物質の発生、輸送、変質、沈着モデル）の開発を鶴野伊津志室長（当時：国立環境研究所、現在：九州大学応用力学研究所）に進めてもらいました。このモデルは化学反応を詳細に含むモデルであり、越境大気汚染を詳細に記述できますが、さらに可視化することにより大気汚染物質の動きが手に取るように明らかとなり、観測データの解析を支援できるようになりました。1997年1月の五島列島、太宰府での観測では、特に高濃度の硫酸塩を観測し、モデルの計算結果を可視化して、アジア大陸からの越境大気汚染であると結論しました。冬季に出現する典型的な気圧配置変化によると“典型的西高東低”の気圧配置下では大規模な越境大気汚染は生じず、むしろ、“日本海低気圧型”や“南岸低気圧型”のような低気圧の東進後に生じることが示されました。

越境大気汚染モデルを使用した硫酸化合物の1995年の年間ソース・リセプターマトリックスによると日本に降ってくるSO<sub>x</sub>の49%が中国からであり、以下日本、火山、朝鮮（韓国、北朝鮮）がそれぞれ21%、13%、12%でした。日本へ沈着するSO<sub>x</sub>の中国からの寄与を見ると我々の研究結果の49%がいくつか存在するモデルの最高値でした。

鶴野伊津志、大原利眞、森 淳子、宇都宮彬、若松伸司、村野健太郎：東アジアスケールの長距離輸送・変質過程の数値解析：大気環境学会誌、32、267-285(1997)

鶴野伊津志、若松伸司、植田洋匡、村野健太郎、酒巻史郎、栗田秀実、薩摩林 光、宝来俊一：春季の移動性高気圧通過時の九州地域での二次大気汚染物質と火山性SO<sub>2</sub>の挙動：大気環境学会誌、32、404-424(1997)

鶴野伊津志、村野健太郎、若松伸司：春季の移動性高気圧通過時の二次大気汚染物質の長距離輸送と変質過程の数値解析：大気環境学会誌、33、164-178(1998)

片山 学、大原利眞、村野健太郎：東アジアにおける硫黄化合物のソース・リセプター解析—地域気象モデルと結合した物質輸送モデルによるシミュレーション—：大気環境学会誌、39、200-217(2004)

井上雅路、大原利眞、片山 学、村野健太郎：数値シミュレーションモデルRAMS/HYPACTによる東アジアにおける硫黄化合物の年間ソース・リセプター解析：エアロゾル研究、20、333-344(2005)

## (3) 大気汚染物質の発生源インベントリーの研究

越境大気汚染モデルは精緻な発生源インベントリーと一体化して初めて正確となります。発生源インベントリーのレベルが低いと得られる結果もいい加減となります。二酸化硫黄、窒素酸化物は精度の高い発生源インベントリーがありましたが、東アジア地域ではアンモニアの発生量は不明でしたので、日本、韓国におけるアンモニアのグリッド別発生量の推計を初めて行いました。すなわち牛、豚、鶏、肥料の合計のグリッド別NH<sub>3</sub>発生フラックスを明らかにしました。総発生フラックスのトップ5は18,100~13,200トンNH<sub>3</sub>/年で韓国中央部に3グリッド、関東地方北部に1グリッド、九州地方南部に1グリッドありました。

発生源インベントリー研究を神成陽容さん（当時：計量計画研究所、現在：フリー）、外岡 豊教授（埼玉大学）との共同研究としてさらに進めて、最終的にはエアロゾルの発生量情報も含めて、東アジア地域の酸性雨関連大気汚染物質のグリッド別発生量（EAGrid1995、EAGrid2000）を共同研究としてデータ化しました。EAGrid2000は以下のWebからダウンロード出来ます。（[http://www-cger.nies.go.jp/cger-j/db/enterprise/eagrid/eagrid\\_index\\_j.html](http://www-cger.nies.go.jp/cger-j/db/enterprise/eagrid/eagrid_index_j.html) または <http://www16.ocn.ne.jp/~sunthun/>）

K. Murano, S. Hatakeyama, T. Mizoguchi, N. Kuba: Gridded Ammonia Emission Fluxes in Japan: Water, Air and Soil Pollution, 85, 1915-1920(1995)

神成陽容、外岡 豊、村野健太郎：東アジア地域における大気汚染物質発生源インベントリーの開発：環境研究、129、35-46(2003)

A. Kannari, Y. Tonooka, T. Baba, K. Murano: Development of multiple-species 1 km x 1 km resolution hourly basis emissions inventory for Japan: Atmos. Environ., 41, 3428-3439(2007)

A. Kannari, D. G. Streets, Y. Tonooka, K. Murano, T. Baba: MICS-Asia II: An inter-comparison study of emission inventories for the Japan region: Atmos. Environ., 42, 3584-3591(2008)

## (4) 乾性沈着機構解明と乾性沈着量の推定

日本においては湿性沈着のデータは多数ありますが、乾性沈着データはきわめて少ないでした。そのため、

乾性沈着機構の解明と乾性沈着量の推定を行いました。1980年代から広範に使用していたフィルターバック法を用いて、乾性沈着量推定のための大気汚染物質の測定を始めました。今後の乾性沈着量の推定と同時に越境大気汚染モデルの検証データとして、きわめて有効です。

下原孝章、大石興弘、村野健太郎、植田洋匡：代理表面を用いた乾性沈着機構の研究－1. 乾、湿面への乾性沈着量と揮散および化学的変質の影響－：大気環境学会誌、32, 253-266 (1997)

松本光弘、村野健太郎、溝口次夫：4段濾紙法による奈良市と大台ヶ原におけるガス成分およびエアロゾルの水溶性イオン成分の挙動：エアロゾル研究、12, 197-208 (1997)

大石興弘、下原孝章、宇都宮彬、向井人史、畠山史郎、村野健太郎：代理表面法および濃度法による乾性沈着フラックスの比較：大気環境学会誌、33, 273-283 (1998)

村野健太郎：酸性雨研究における乾性沈着量評価の重要性：環境技術、32, 883-889 (2003)

#### 4. 酸性雨の測定法とデータ解析

長年イオンクロマトグラフィーによる化学分析に携わった経験を生かして、酸性雨自動測定機とICを組み合わせることで、雨水のpH、ECを自動的に計測し、無機イオン種濃度まで自動連続測定する酸性雨自動IC分析装置を試作しました。

① 転倒ますにより0.5mm毎にpH、ECを測定し、2回分(20ml)をまとめて1mm降雨毎に陰、陽イオン種濃度の自動測定を行なう。

② 測定イオン種は、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ とする。

③ ICは1点検量線で濃度測定する。

開発された装置の特徴はある程度離れた地点(例えば車で1時間の距離)において、2週間に1回のメンテナンスで、mm降水の無機イオン種を連続測定出来る点にあります。

開発された酸性雨自動IC分析装置を使用して、松本利恵博士(埼玉県環境科学国際センター)が三宅島の噴火に基づく強酸性雨の観測に成功されたので、共同研究を行いました。埼玉県で水素イオン、硫酸イオン濃度の極端に高い、低pHの酸性雨が観測され、この装置の有用性が証明されました。

村野健太郎、及川紀久雄、榎本保典、佐藤和栄、猪俣保：イオンクロマトグラフを組み合わせた酸性雨自動IC分析装置の開発：大気環境学会誌、30, 268-275 (1995)

松本利恵、唐牛聖文、米持真一、村野健太郎：三宅島の火山ガスによる高濃度二酸化硫黄及び硫酸性強酸性雨の観測：大気環境学会誌、37, 357-373 (2002)

#### 5. アンモニアに関する研究

アンモニアは大気中に存在する塩基性物質であり、大気中の酸性物質あるいは酸性雨中の硫酸、硝酸を中和します。しかしながらこの $\text{NH}_3$ は土壤に負荷された後は硝酸化成菌により硝酸に酸化されて、 $\text{H}^+$ を放出します。そのために $\text{NH}_3$ は土壤酸性化をもたらします。欧米ではこのアンモニア負荷の問題は土壤酸性化と湖沼・海洋の富栄養化としてクローズアップされており、1998年から3年おきに窒素の国際会議が開催され、アジア地域におけるアンモニア発生係数の決定の重要性が指摘されています。アンモニア研究の重要性を指摘し、アンモニアの日本、韓国におけるグリッド別 $\text{NH}_3$ 発生量マップを作成しました。さらに、アンモニアの広域分布に関する研究(本学会一般発表)を進めています。

村野健太郎：窒素系化合物で汚染が憂慮される日本の土壤－アンモニア発生量マップの作成－：資源環境対策、32, 1551-1553 (1996)

村野健太郎：欧米での酸性雨問題の動向とアンモニア研究の進展：資源環境対策、39, No. 13, 47-52 (2003)

寶示戸雅之、林健太郎、村野健太郎、森昭憲：集約的畜産地帯における大気中アンモニア濃度の実態：日本土壤肥料学雑誌、77 (1), 53-57 (2006)

【最後に】酸性雨、酸性霧研究、大気環境学会酸性雨分科会の活動推進を一緒に行ってきました今は亡き関口恭一博士(当時：群馬県衛生公害研究所)と玉置元則博士(当時：兵庫県立健康環境科学研究所)にこの原稿を捧げます。