

C-1 東アジアにおける環境酸性化物質の物質収支解明のための大気・土壌総合化モデルと国際共同観測に関する研究

(3) 東アジア地域の乾性沈着量測定に関する研究

① 気体および微小水滴の沈着速度の測定に関する研究

研究代表者 国立環境研究所 大気圏環境部 大気動態研究室 福山 力

環境庁国立環境研究所

大気圏環境部	大気動態研究室	内山政弘
(委託先)	東京農工大学 農学部	青木正敏
	埼玉大学大学院 理工学研究科	坂本和彦
	桜美林大学 国際学部	大喜多敏一
	東洋大学 工学部	泉 克幸
	グリーンブルー (株)	酒井 敬

平成8～10年度合計予算額 29,478 千円
(平成9年度予算額 9,718 千円)

[要 旨]

東アジアの環境を特徴づける沈着面として、農作物、森林樹木および乾燥土壌を取り上げ、それらに対する二酸化硫黄、二酸化窒素（いずれも酸性化物質）、オゾン（酸化性物質）の乾性沈着速度を測定した。まず、農作物についてはコムギ、ダイズ、トウモロコシ群落に加えて裸地面を対象として、熱収支ボーエン比法により沈着速度の日変化などを明らかにした。得られた結果より、オゾンの沈着は植物体への経路が支配的で気孔開きの影響を受けるのに対して二酸化硫黄は土壌への沈着が主要経路で土壌水分の影響を受けることが推測された。森林樹木としてはアカマツを対象として長野県大芝高原において同じくボーエン比法による観測を行なった。その結果、夏期にオゾン沈着速度が異常に大きい現象が見い出され、オゾンと植物起源気体との反応が除去過程に寄与していることが示唆された。また乾燥土壌については、流通反応法による室内実験で、アルカリ処理表面を対照面として用いることにより、表面抵抗のみを評価する方法を考案し、二酸化硫黄の沈着に対する黄土試料の抵抗を求めた。一方、北京市内の土壌を対象として、風速プロファイル法によって二酸化硫黄の沈着速度を測定し、乾性沈着の重要性を証明した。

微小水滴沈着に関しては、高さ 430 m の立坑内に上昇気流によって人工霧を発生させ、高分子吸水材を用いた擬似葉への沈着を重量法で測定した。その結果、微小水滴の沈着においては重力沈降は重要でなく、水滴が乱流状態の気流に乗って対象面の向きにほとんど無関係に沈着するという基本的性格を明らかにした。

[キーワード] 乾性沈着、オカルト沈着、沈着速度、二酸化硫黄、オゾン、農作物、森林樹木、乾燥土壌、北京

1. はじめに

乾性沈着は湿性沈着と並んで、大気中に放出された物質の主要な沈着過程であり、日本のように比較的雨量の多い地域においてさえ、一年を通して見た場合乾性沈着量は湿性沈着量とほぼ同

程度であると推定されている。東アジアの大陸部に広がる乾燥地帯などでは乾性沈着が卓越するであろう。また、霧などの微小水滴を媒介とする沈着、いわゆるオカルト沈着は、総沈着量としては大きくないものの、局所的には森林等に大きな影響を与えることが知られている。しかしながら、乾性およびオカルト沈着の過程は微気象学的条件に支配され、前者は表面の状態にも依存するため湿性沈着に比べてはるかに複雑であり、測定法も未だに標準化されておらず、モデル計算に依存する inferential 法が主流である。我が国を含めた東アジア地域におけるこれら沈着過程の研究は湿性沈着に比べると大幅に遅れており、それが汚染物質の沈着量全体を把握する上での重大な障害となっている。そこで、これまで湿性沈着に偏ってきた研究の方向を是正することを出発理念とし、東アジアの代表的地表面に対する汚染気体の乾性沈着速度データを取得すること、またほとんど手が着けられていないオカルト沈着測定の方法を検討することを目的として本研究を進めることとした。

乾性沈着の研究に着手するにあたってまず考慮すべき要素は、沈着面と沈着物質である。実環境の地表面はもとより多種多様であるが、東アジア地域の特性を考えたとき、優先的に取り上げるべきものは農作物、森林樹木および乾燥土壌であるとの判断に立ってこれらを今回の研究対象とした。一方沈着物質については、環境酸性化の原因として中国大陸における排出の現状や将来予測を念頭におけば、二酸化硫黄が最優先であることはほとんど論を待たない。また、オゾンと窒素酸化物の沈着速度に関する知見も植物影響の視点から必要とされている。このような考慮の上本研究では、農作物および森林樹木へのオゾン、窒素酸化物、二酸化硫黄の乾性沈着速度（第2節）および中国の乾燥土壌への二酸化硫黄の沈着速度（第3節）をそれぞれ測定した。さらに、オカルト沈着は森林被害との関連において問題とされていることから、樹木への微小水滴沈着に着目し人工霧を用いる新規な方法を検討した（第4節）。

2. 農作物および森林樹木に対する気体汚染物の乾性沈着速度の測定

2.1 序

前節で触れたように、気体の乾性沈着速度は沈着面の性質に依存するという点で湿性沈着とは質的に異なる性格を持つ。したがって、ある地域への乾性沈着量を評価するためにはその地域に存在するすべての種類の表面に対する沈着速度が必要となる。しかし、実際の環境中のありとあらゆる面について測定を行なうことが非現実的であることは言うまでもない。そこで、沈着過程に対してモデルを構築し、限られた可測パラメーターから沈着速度を計算できるようなモデル式を導く試みが多く行なわれている。しかし、過程の複雑さの故に一般性のある定式化は進んでいないのが現状である。このような状況を打開するためには、乾性沈着を支配する乱流輸送や気相-表面相互作用に関するより深い理論的考察が必要とされるのはもちろんであるが、一方実験ないし観測の側面から、さまざまな条件に対してモデルを検証するためのデータが供給されることもまた重要である。本研究はこのような観点に立って、なるべく普遍性の高い農作物種、樹種に対する沈着速度データを取得しようとするものである。

2.2 農作物と樹木に対するオゾン、二酸化窒素および二酸化硫黄の沈着速度

2.2.1 実験方法

沈着速度の測定法としては、濃度勾配法の一つである熱収支ボーエン比法を採用した。

この方法の基礎となるのは次の乱流拡散式である：

$$F = D \frac{dC}{dz} \quad (2.2.1)$$

ここで、 F ：沈着ガスのフラックス、 C ：沈着ガス濃度、 D ：乱流拡散係数、 z ：沈着面からの鉛直高さ。

沈着面上に観測塔を設けて2点以上の高さで濃度 C を測定すれば濃度勾配 dC/dz が求められる。そこで何らかの方法で乱流拡散係数 D を知ることができれば式 (2.2.1) によりフラックス F が計算でき、次いで

$$F = V_d C \quad (2.2.2)$$

の関係を用いて沈着速度 V_d を導くことができる。

熱収支ボーエン比法は D を得るために、地表面における熱収支の関係を利用するものである。地表面における熱収支は

$$H_s + H_L + R_n + G = 0 \quad (2.2.3)$$

で表される。ここで、

$$\begin{array}{ll} H_s : \text{顕熱フラックス} & H_L : \text{潜熱フラックス} \\ R_n : \text{正味の放射フラックス} & G : \text{地中への熱フラックス} \end{array}$$

さらに、次の関係が成立する：

$$H_s = - K_H C_p \rho \left(\frac{dT}{dz} \right) \quad (2.2.4)$$

$$H_L = - K_H L \left(\frac{dC_w}{dz} \right) \quad (2.2.5)$$

ただし、

$$\begin{array}{lll} K_H : \text{熱に対する乱流拡散係数} & C_p : \text{空気の定圧比熱} & \rho : \text{空気の密度} \\ L : \text{水の凝結潜熱} & C_w : \text{水蒸気濃度} & \\ T : \text{気温} & & \end{array}$$

式 (2.2.3) に (2.2.4) および (2.2.5) を代入すれば、

$$- K_H C_p \rho \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right) - K_H L \left(\frac{\partial C_w}{\partial z} \right) + R_n + G = 0$$

これを K_H について解いて

$$K_H = (R_n + G) / [C_p \rho \left(\frac{dT}{dz} \right) + L \left(\frac{dC_w}{dz} \right)] \quad (2.2.6)$$

さらに、乱流拡散係数は輸送されるものによらないと考えると

$$D = K_H \quad (2.2.7)$$

式 (2.2.6) の右辺に現れる量は物性定数と観測可能量であるから、(2.2.7) を用いて D を求めることができる。これが熱収支ボーエン比法の原理である。

R_n , G , T , C_w の測定にはそれぞれ正味放射計、地中熱流計、通風乾湿計を用いた。実験設備の概要については後出の図 2.2.5 を参照のこと。

2.2.2 結果と考察

(1) 農作物に対する結果

1996 年から 99 年にかけて東京農工大学付属府中農場（東京都府中市）と本町農場（同）において種々の農作物および裸地に対するオゾン、二酸化窒素、二酸化硫黄の乾性沈着速度を測定した。観測対象とした植物群落、場所、沈着ガス、観測期間は表 2.2.1 のとおりである。

表 2.2.1 観測群落、観測場所および期間

群 落	観測場所	沈着ガス	観 測 期 間
ダイズ	府中農場	O_3	1996 年 7 月 16 日～8 月 26 日
コムギ・エンバク混合	〃	O_3	97 年 3 月 11 日～5 月 31 日
コムギ	〃	O_3, NO_2	〃 年 4 月 9 日～4 月 30 日
裸 地	〃	O_3, SO_2	〃 年 7 月 15 日～7 月 26 日
トウモロコシ	〃	$O_3, (SO_2)$	〃 年 8 月 21 日～8 月 29 日
イ ネ	本町農場	O_3	〃 年 8 月 11 日～8 月 23 日
裸 地	府中農場	SO_2	98 年 12 月 8 日～99 年 1 月 16 日

各群落に対するオゾンの沈着速度 (K_{O_3} 、以下同様に沈着速度を K と化学式の下添字で表す。) の平均的日変化を図 2.2.1 に、コムギに対する K_{NO_2} の同様なプロットを図 2.2.2 に示す。また表 2.2.2 は 8 時から 16 時 30 分までの日平均値である。

表 2.2.2 種々の群落に対するオゾンと二酸化窒素の沈着速度の日平均値

	ダイズ	コムギ	トウモロコシ	イ ネ	コムギ・エンバク
$K_{O_3} / \text{cm s}^{-1}$	1.1	0.9	1.4	0.4	0.4
$K_{NO_2} / \text{cm s}^{-1}$		0.4			

各群落に対する K_{O_3} の値の差異を検討するため、LAI と K_{O_3} の関係を調べた。 K_{O_3} と LAI の相関プロットはダイズの場合よい直線関係を示したが、他のデータはこの直線には乗らず、植物種の間の違いは LAI とは異なる要因によるものであることがわかった。LAI の代わりに最大気孔コンダクタンスを用いた同様な解析でも明確な関係は見いだせなかった。また、コムギ・エンバク混合群落については出穂前と出穂後の比較も行なったが、有意な差は認められなかった。

各群落における K_{O_3} と日射量との関係を調べたところ、ばらつきが大きいもののどの群落においても日射量の増大に伴って K_{O_3} が増加することが認められた。これに対して気温との間には明確な相関関係が現れず、また風速に対しては、コムギ、イネで若干の正相関が認められたがダイズ、トウモロコシでは相関がなかった。 K_{NO_2} も日射量が大きいと大きくなる傾向が見られたが相関は K_{O_3} に比べてはるかに弱かった。

表 2.2.1 中の 1997 年 7 月 15 日から 26 日の期間はトウモロコシの発芽直後で LAI は 0.2 とほぼ裸地と見なせる状態であった。この期間の K_{O_3} と K_{SO_2} の日変化を図 2.2.3 に示す。図からわかるように K_{O_3} は終日 0 に近くほとんど日変化を顕さない。一方 K_{SO_2} は平均 1.1 cm s^{-1} で、日中大きくなる弱い日変化が認められた。トウモロコシが生育した 97 年 8 月 21 日～8 月 29 日の期間にも二酸化硫黄に関する測定を試みたが、この期間中二酸化硫黄濃度は平均 1.1 ppb と低く、上下の濃度差は 0.1 ppb 以下となり濃度勾配が正確に測定できなかった。したがって K_{SO_2} の正確な値も得られなかったが、定性的には裸地に比べて小さい傾向が認められた。これに対して冬期に入った 98 年 12 月 8 日～99 年 1 月 16 日に再度裸地で K_{SO_2} を測定したところ、日平均値 3.7 cm s^{-1} と夏期に比してはるかに大きな値が得られ、図 2.2.4 に示すようにかなりはっきりした日変化が現れた。地表面への乾性沈着には土壌へと植物体への 2 つの経路があるが、今回の観測結果より、オゾンの沈着は植物体への経路が支配的であり、二酸化硫黄に対しては土壌が有効な沈着面となっているものと推測される。また、 K_{SO_2} が冬期に大きいことは、二酸化硫黄の主な沈着過程が土壌への物理的吸着あるいは土壌表面水分への溶け込みであることを示唆する。

(2) 樹木に対する結果

長野県上伊那郡南箕輪村、大芝高原内で 1998 年 8 月～10 月 26 日の期間、乾性沈着速度の測定を行なった。観測地は $1.2 \times 1.2 \text{ km}$ の平地林で林相区分は図 2.2.5 のとおりである。アカマツ純林に対する沈着速度を求めるために図中の A に観測点を定めた。観測点周辺の植栽に関するデータは、樹齢 20～29 年、平均樹高 14.7 m、植栽密度 1500 本 ha^{-1} であった。観測方法は農場の場合と同じ熱収支ボーエン比法である。観測設備の概要を図 2.2.6 に示す。観測塔の高さは 15 m で上部に 6 m のはしごを立て、地上から 21.5 および 16.5 m の点に通風乾湿計を、また 16.4 m のところに放射収支計を設置した。熱流板は、時間帯によってアカマツの陰になることを考慮して 3 箇所埋設し、3 点における測定値の平均を用いた。ガスサンプリング口は乾湿計と同じ高さの上下 2 点に置いた。測定対象としたガスはオゾンと二酸化窒素である。二酸化硫黄についても測定を試みたが、濃度レベルが 1～2 ppb と極めて低かったため前記トウモロコシ群落の場合と同様沈着速度の値は得られなかった。

月ごとの K_{O_3} の日変化を図 2.2.7 a, b に示す。データは 5～13 日間の平均である。各月とも朝から昼にかけて増加、夕方に減少する日変化パターンが見られるが、ピークの時間帯

は月を追うごとにやや早まる傾向が認められる。日平均値は月によって大きく変化した：8月に最も大きく、秋に向かって減少し、11月下旬には8月の数分の1になった。図2.2.8は8月の K_{O_3} および K_{NO_2} と日射量の相関である。8月の K_{O_3} の日平均値は 4.8 cm s^{-1} で作物群落に対する値(表2.2.2)と比べて4から12倍も大きい。一方同じ月の K_{NO_2} の日平均値は 0.5 cm s^{-1} で植物群落に対する値と大差ない。

上記のように、8月の K_{O_3} は異常といえるほどに大きく、この傾向は10月にもはっきりと持続している(図2.2.7b)、11月に入ってはじめて農作物に対する値に近いところまで減少する。 K_{NO_2} にはこのような異常が見られないことを考慮すると、夏期のオゾンに対しては植物体あるいは土壌への沈着とは異なる除去過程が働くために沈着速度が増大するものと推測される。ここで考えられるのはマツなどの針葉樹から放出されるテルペン類との反応である。テルペン類は大部分オゾンとの反応性が高く、気温の上昇に伴って放出量が増加すること、また、オゾンとテルペンの反応ではヒドロペルオキシドのような有機過酸化物が生成するが、これは酸化性が強いので二酸化硫黄を酸化して硫酸塩を生成すること、が知られている。今回の観測では、10月に共同研究者の原がフィルターパック法により、ガスサンプリング口と同じ高さの2点で硫酸塩濃度の測定を行なった。そのデータを基に沈着速度 K_{SO_4} を求めて日内変化を K_{O_3} と比べたのが図2.2.9である。 K_{SO_4} の値は負なので上向きのフラックスが存在し、林内で硫酸塩が生成されていることがわかる。しかも、 K_{SO_4} の絶対値が大きい時間帯に K_{O_3} も大きいことは、オゾン-テルペン反応の寄与に関する上記の推測に対して傍証を与えるものと考えられる。

3. 中国の乾燥土壌に対する二酸化硫黄の乾性沈着速度の測定

3.1 序

中国ではエネルギー源として石炭への依存率が高く、石炭燃焼に由来する二酸化硫黄が雨水酸性化の主因となっていることは周知の事実である。しかし、地域的に見た場合、二酸化硫黄の排出量と雨水の酸性化とが直接的に結びついていないことがしばしば指摘されている。すなわち、これまでに著しい雨水酸性化が認められたのは四川省の重慶周辺や貴州省貴陽周辺などで、いずれの場合もその原因はそれら地域の発生源および地形や気象の特徴に基づいて、少なくとも定性的には、理解されている。ところが、華北の首都北京、天津あるいは瀋陽、鞍山などの周辺では、二酸化硫黄発生量からすれば上記の地域に比べて決して少なくないにもかかわらず、雨水の酸性化は顕著でないことが明らかになっており、これは華北一体に広がる黄土の舞い上がり-黄砂の塩基性による中和作用のためであるとして説明されている。このような黄土の性質を考えると、華北一体の土壌そのものが二酸化硫黄の大きな吸収源となっているものと推定される。中国大陸から我が国への大気汚染物の長距離輸送が問題となりはじめてから既に久しいが、土壌の吸収源強度を考慮することは越境汚染の観点からも重要である。何故なら、排出量から国内で除去される量を差し引いたものが国外へ輸送されるわけであるが、その国内除去割合を支配する大きな要因が黄土、さらに広く砂漠土壌も含めて中国大陸北部に分布する乾燥土壌に対する二酸化硫黄の乾性沈着であると考えられるからである。この意味で中国北部の土壌に対する二酸化硫黄の沈着速度を定量的に把握することは、我が国への輸送量を正しく評価する上で必要不可欠である。

この章で述べる研究は、上記の必要性に応えることを目的として行なわれたもので、室内実験と野外観測との2つの内容を含む。前者においては、中国において採取した土壌試料について、

土壌固有の量であると考えられる表面沈着抵抗を流通式反応法で測定し、後者では北京市内の裸地に近い空き地で、空気力学的濃度分布法により二酸化硫黄の沈着速度を現地観測した。

3.2 二酸化硫黄の沈着に対する黄砂の表面沈着抵抗の測定

— 流通反応法による室内実験

3.2.1 実験の目的と基本的考え方

乾性沈着速度の測定法の一つに物質収支法というやり方がある。これは、面積既知の沈着面を一定濃度の沈着ガスに所定時間暴露し、沈着量を何らかの方法で直接定量して、暴露時間、沈着面積、およびガス濃度から次式により沈着速度を導くものである。

$$\text{フラックス} = \text{沈着量} / (\text{暴露時間} \cdot \text{沈着面積}) \quad (3.2.1)$$

$$\text{沈着速度} = \text{フラックス} / \text{濃度} \quad (3.2.2)$$

沈着面積既知、沈着ガス濃度一定、沈着量の直接定量などの条件を考えると、この方法は流通式の反応器を用いて行なうのが最適である。一方、この方法の最大の欠点は、沈着面の形状および沈着ガス流の条件が実環境と異なるため、得られる沈着抵抗の内の $r_a + r_b$ が実環境における値とは異なり、そのためこの実験の結果をそのまま実環境に適用することができないという点である。

そこで本実験では、次の考え方によって、沈着面の形状および気流条件に依存せず、沈着ガスと沈着面の種類に固有な量である表面抵抗 r_c を測定することを目的とした。

今問題にしている沈着ガス、二酸化硫黄に対して表面抵抗が 0 であると見なせる物質を選定しこれを「対照物質」とする。対照物質および被測定試料の沈着抵抗を同一装置、同一条件で測定したものをそれぞれ r_r 、 r_s とする。すると、 $r_r = r_a + r_b$ であるが、この $r_a + r_b$ は一種の装置定数であって、被測定試料についても同じ値であると考えられる。したがって、

$$r_s = r_a + r_b + r_c = r_r + r_c$$

すなわち、

$$r_c = r_s - r_r \quad (3.2.3)$$

によって試料の表面抵抗を求めることができる。

3.2.2 実験方法

実験装置の主要部分である円筒型流通式反応器を図 3.2.1 に、また全体の概要を図 3.2.2 に示す。反応器はパイレックスガラス製の円筒（内径 0.68 cm 長さ 2 cm）が 10 個連なった構造を持つ。円筒内壁には「磨り」が施されており、ここに磨り潰した土壌試料を塗布した。塗布量はおよそ 11.7 mg/cm^2 である。反応器内の流れが層流となるように、円筒の上流側に助走区間を設けてある。実験系全体は 25 ± 2 °C に保った。二酸化硫黄および精製空気はマスフローコントローラー付流量計で流量を制御した。これらのガスを静的混合器で混合して所定濃度の二酸化硫黄を含む実験ガスを調製した。このガスは反応器またはバイパスラインを通したのち溶液導電率式 SO_2 計にて二酸化硫黄濃度を測定した。

加湿器は電熱線を巻き付けたパイレックスガラス製容器に超純水を入れたものであり、サーモスタットで温度を制御する。加湿器上部の気相部分の水蒸気を精製空気流で取り込み、加湿器を通さない精製空気と混合させ、その際の流量比を変えることにより実験ガスの湿度を制御した。

実験ガスを所定時間流したのち、試料を円筒器ごと超純粋で抽出し、イオンクロマトグラフィーで SO_3^{2-} および SO_4^{2-} を定量して沈着量を求め、式 (3.2.1), (3.2.2) により沈着速度を計算した。

中国の土壌試料は武川で採取した黄砂である。対照試料としては二酸化硫黄に対する表面抵抗を実質的に 0 とするため珪藻土をアルカリ (NaOH) 処理したのを用い、さらに比較のため水処理珪藻土についても並行実験をした。珪藻土には硫酸塩のブランク値を低減するための前処理を施した。土壌 pH はアルカリ処理珪藻土、水処理珪藻土についてそれぞれ 9.11 および 5.11 であった。

実験条件を表 3.2.1 に示す。

表 3.2.1 実験パラメーター

反応器内径	/cm	0.34
全長	/cm	20.0
実験温度	/K	298±2
実験ガス流量	/cm ³ s ⁻¹	17.3
線速度	/cm s ⁻¹	47.7
圧力	/Torr	760
レイノルズ数		214
二酸化硫黄濃度	/ppb	100
相対湿度	/%	10

3.2.3 結果と考察

沈着速度の経時変化を図 3.2.3 に示す。図中の「累積沈着速度」とは、暴露開始からその時間までの平均値である。アルカリ処理珪藻土に対する沈着速度はほぼ一定で、12 時間の平均値は 0.317 cm s^{-1} であった。これに対して水処理珪藻土、黄砂の場合、沈着速度は時間とともに減少し、とくに酸性の水処理珪藻土については約 3 時間後に沈着速度の急激な低下が認められた。

アルカリ処理珪藻土を対照物質として式 (3.2.3) により、水処理珪藻土および黄砂試料への沈着に対する表面抵抗を求めた結果を表 3.2.2 にまとめた。沈着抵抗は暴露 3 時間の値を用いた。表からわかるように、黄砂の表面抵抗は水処理珪藻土に比べて 1/20 以下という小さな値であることが、本実験により明らかとなった。珪藻土は本来酸性の土壌であり、水処理の後もその酸性は保たれている。一方、黄砂を構成する主な鉱物は石英、長石、イライト、緑泥石、カオリナイト、方解石などで、 H^+ と置換可能な金属イオンが多く含まれ、本質的に塩基性である。これらの要因を考えると、沈着抵抗の大小を支配するのは沈着物質である二酸化硫黄と沈着表面と

の酸・塩基相互作用であろうと推測される。

表 3. 2. 2 二酸化硫黄の沈着に対する水処理珪藻土および黄砂の表面抵抗

	$r / (\text{s cm}^{-1})$	$r_c / (\text{s cm}^{-1})$
アルカリ処理珪藻土	3.06	[0]
水処理珪藻土	8.25	5.20
黄 砂	3.26	0.20

本実験のように、全沈着抵抗の中から表面抵抗 r_c のみを取り出して評価する試みはこれまで報告されていない。Seinfeld と Pandis (1998)¹⁾ が Wesely (1989)²⁾ の考え方に基づいて展開した森林への乾性沈着モデルにおいては、土壌の表面抵抗として $1 \sim 4 \text{ s cm}^{-1}$ 程度の値が使われており、これに比べるとここで測定された黄砂の表面抵抗は相当小さい。また、本研究に類似の流通式反応器を用いて測定された土壌への沈着速度との比較を表 3. 2. 3 に示した。

表 3. 2. 3 土壌に対する二酸化硫黄の沈着速度 — 流通式反応器による測定値

土 壤	湿 度	$V_d / \text{cm s}^{-1}$	
黄砂 (武川、中国)	RH= 10 %	0.31	本 研 究
Diatomite	RH< 10 %	0.06	Sakamoto et al. (1996) ³⁾
Clay Soil	RH= 50 %	0.66	Judeikis & Stewart (1976) ⁴⁾
Sandy Loam Soil	〃	0.65	〃

今回の実験では沈着速度の湿度依存性について詳しい測定を行なわなかったが、予備的測定では、相対湿度を 10 % から 80 % に増加させたとき、黄砂への沈着速度は約 3.6 倍になるという結果が得られている。これに基づいて湿度 50 % における沈着速度を推定するとおよそ 0.8 cm s^{-1} となるので、黄砂に対する二酸化硫黄の沈着速度は表 2. 3 に記されている他種土壌の値に比べて大きいことが推測される。

実環境中での黄土表面への沈着抵抗は、表 3. 2. 2 に求まった表面抵抗 r_c に空気力学的抵抗 r_a および擬層流抵抗 r_b を加えて得られる。中立の大気安定度と平坦な裸地、風速数 m s^{-1} という条件を想定してこの 2 種の抵抗を推定すると、

$$r_a \sim 0.60 \text{ s cm}^{-1}$$

$$r_b \sim 0.18 \text{ 〃}$$

が得られる。したがって、全抵抗は $r = r_a + r_b + r_c \sim 0.60 + 0.18 + 0.20 = 0.98 \text{ s cm}^{-1}$ であり、沈着速度は $V_d = 1 / r \sim 1.0 \text{ cm s}^{-1}$ となる。これと同条件で比較できる実測値

は見当たらないが、例えば WMO (1996) ⁵⁾ の資料には裸地に対する二酸化硫黄の沈着速度として、 $0.2\sim 0.4 \text{ cm s}^{-1}$ という値が載せられていることを考慮すれば、本研究の結果から黄砂への沈着速度が他の土壌に比して大きいと推測することはやはり妥当と考えられる。

3.3 北京市内における二酸化硫黄の乾性沈着の観測

3.3.1 実験方法

乾性沈着速度測定の方法は基本的には濃度勾配法で、基礎となるのは熱収支ボーエン比法の場合と同じ (2.2.1) 式である。この式に現れる拡散係数 D を地表面熱収支の測定により決定するのがボーエン比法であるが、今回は風速の鉛直分布から求める方法 (Wind Profile 法) を試みた。観測場所が裸地に近くしかも吹走距離がかなり長くとれることから、風速分布が比較的安定するものと予想され、もしそうなれば測定機として風速センサーだけしか必要としない Wind Profile 法がはるかに簡便だからである。

風速の鉛直分布と運動量輸送に関する拡散係数 K_m の関係は次式で与えられる：

$$K_m = \kappa u_* z$$
$$u_* = \kappa (U_z - U_1) / \ln (z_z / z_1)$$

ここで、 κ ：カルマン定数、 u_* ：摩擦速度、 z ：鉛直距離

U_z 、 U_1 ： $z = z_z$ 、 z_1 における風速。

通常用いられる近似に従って、 K_m が物質輸送の拡散係数 D と等しいと仮定した。

観測地点については中国側対応機関である中日友好環境保護中心と協議を行い、発生源に近い場所を優先させたい、との中国側の意向に沿い、同中心 (北京市朝陽区育慧南路) の東に隣接した空き地を選定した。ここは北京市北西部、市街地の外れに近い場所である。空き地の大きさは南北、東西がそれぞれ約 300 m および 150 m であり、地面には高さ数 cm の枯れ草が散在する程度で裸地に近い。ここに高さ 4 m のポールを立て、地上 0.2、1、2.5、4 m の高さの 4 点で風温、風速、湿度を測定した。風温・風速センサーは本田工業 (株) Model QC、湿度センサーは TDK (株) Model CHS-ZS である。測定データはシリアルリンクボックスを経由してノートパソコンに 3~4 データ/s の割合で収録した。また、二酸化硫黄濃度測定には紫外パルス蛍光式濃度計 Dasibi Model 4109 を使用した。上記気象要素と同じ 4 高度にサンプリング口を設置し、タイマー制御のマルチポジションバルブで流路を切り換えつつ各高度 10 分づつの測定を行なった。このデータもシリアルリンクボックスを経由してノートパソコンに 3~4 データ/s の割合で収録した。

観測期間は 1998 年 11~17 日で、このうち 11~14 日が非暖房期、15~17 日が暖房期である。北京市では暖房の開始日が条例によって定められているので、両者の比較が出来るこの時期を観測期間として選定した。

3.3.2 結果

風速および二酸化硫黄濃度の高度分布観測例を図 3.3.1 に示す。また、図 3.3.2 は高さ 1.16 m における二酸化硫黄濃度の時間変化である。濃度値は平均で数 10 ppb、最高で 140

ppb を越え、日本の都市部に比べて約 数十倍の高レベルであった。また、図でわかるように時間的変動が激しく、発生源がごく近いことがうかがわれる。おそらく日本と異なり移動発生源の寄与も大きいのであろう。

風速が対数分布に近い高度プロファイルを示したのは全データのおよそ 7 % であった。前記のように都市部としては長い吹走距離がとれたものの、観測サイトの周辺には高層建築が立ち並んでいたため、水平一様の条件が満たされなかったことによると思われる。高度 0.24 m におけるフラックスと沈着速度の測定例（98 年 11 月 14 日の結果）を表 3.3.1 に示す。変動が大きいものの、沈着速度は概して前節で推定した 1.0 cm s^{-1} に近いかそれを上回る値を示し、中国における二酸化硫黄の物質収支を考える上で土壌への乾性沈着が重要な要因であることが明確に裏付けられた。

表 3.3.1 北京市内における二酸化硫黄の沈着フラックスと沈着速度
(1998 年 11 月 14 日；地表からの高さ 0.24 m)

時 間	フラックス / $\mu\text{gm}^{-2}\text{s}^{-1}$	速 度 / cm s^{-1}
9:00	0.07	0.78
10	0.12	1.25
20	0.23	2.35
40	0.14	1.15
50	0.29	1.94
10:20	0.20	0.71
30	0.21	0.62
50	0.49	1.06
11:00	0.66	1.29
10	0.75	1.35
20	0.62	1.08
12:00	0.82	1.39
10	0.68	1.06
14:30	0.66	0.83
:40	0.71	0.93
15:20	0.52	0.60
:30	1.09	1.13
40	0.96	0.91
50	1.07	0.93

4. 立坑内に発生させた人工霧を利用する微小水滴沈着の観測

4.1 序

大気中の水滴は、その中にガス状あるいは粒子状大気汚染物を取り込んで地表へ輸送する働きを持つ。この輸送過程の代表的な例が雨滴を媒介とする汚染物の沈着、すなわち湿性沈着であることは言うまでもない。一般に雨滴と見なされるのは直径 0.5 mm 以上の水滴であって、その沈着は主として重力落下によって支配される。径がこれよりも小さい水滴の場合には、重力落下速度 (Stokes 速度) が小さくなる結果、水滴の運動は空気の流れの状態に大きく依存するようになり、沈着過程の定量的理解には雨滴の場合とは異なる考え方が必要とされる。このために、微小な水滴を媒介とする輸送は湿性沈着—Wet Deposition—とは区別され、Occult Deposition と呼ばれている。Occult Deposition の訳語は確定していないので本報告書では以下「微小水滴沈着」という言葉を用いる。この定義から明らかなように微小水滴沈着とは、霧粒の沈着と言ってもよい。

さて、汚染物の輸送という観点から見ると、微小水滴沈着を湿性沈着と区別すべき特徴として、次のような点を挙げることができる。

1) 大気中の汚染物濃度が同じとすれば、水滴に取り込まれた汚染物の液相濃度は個々の水滴の体積が小さいことに応じて高くなる。

2) 霧は地表面に接して発生するので、水滴周囲の汚染物濃度は雨雲の場合に比べて高いことが多い。

3) 地表面付近における雨滴中の汚染物濃度は降りはじめからの時間とともに減少するのが普通であり、後続降雨は初期降雨に対して洗浄作用を持つ。これに対して霧の場合は高濃度に汚染された水滴が長時間地表と接触することがあり得る。

総沈着水量としては湿性沈着の方がはるかに大きいことはもちろんであるが、上記のような特徴によって、微小水滴沈着は植物や建造物に対する直接的被害の原因となることが知られている。

ところが、自然界では霧の発生という現象に遭遇すること自体が我々の意のままにならない、という根本的困難のために、微小水滴沈着に関する研究は他の沈着過程—湿性沈着や乾性沈着—に比べて大幅に遅れているのが現状である。そこで本研究では立坑を利用して実規模に近い霧を人工的に発生させ、高分子吸水材によって作った擬似葉を用いて重量法で定量するという新しい方法により樹木への微小水滴沈着を調べることにした。条件一定の霧を長時間継続させることができるという立坑利用の特性と、液相の水を選択的に吸収し水蒸気はほとんど吸収しないという高分子吸水材の特性とを利用するのが本研究の特長である。

4.2 実験方法

人工霧実験に用いた立坑は釜石鉱山(株) (岩手県釜石市) が所有する日峰中央立坑である。この立坑は釜石市と遠野市の境界に山頂 (海拔 1148 m) を持つ大峰山の、山頂からやや遠野寄りの山中に掘削されたもので、坑底と坑頂の海拔高度はそれぞれ 250 m および 680 m であり、したがって立坑の高さは 430 m である。立坑の断面は 3.0×5.7 m の矩形である。坑頂につながる横坑には 30 kW のファンが設置され、これを作動させることにより立坑内に風速約 1 m s^{-1} の上昇気流が引き起こされる。坑底には豊富な地下水が流れていて相対湿度はほぼ 100 % に保たれているので、上昇気流により坑内に霧が発生し坑頂から湧きだして横坑部分に流れる。

そこで、この部分に模型樹木を置いて微小水滴沈着を観測した。

擬似葉を作るために用いた高分子吸水材はP & G社から販売されている紙オムツ、パンパースの内容物である。高分子吸水材の業界団体である吸水性樹脂工業会の資料によれば、この内容物はポリアクリル酸系高分子と紙パルプをおよそ3 : 7の重量比で混合したものである。これをピンセットで摘み出し、赤外分光光度測定に用いる錠剤成形器に入れて 200×10^5 Pa で加圧し、円盤状に成形した。成形されたディスクの大きさは直径およそ 13 mm、厚さ 1 mm であり、重さは 0.25~0.38 g であった。

成形されたディスクを 20×20 mm の薄いポリスチレンの板に両面接着テープにより貼り付け、その端にクリップを取り付けたものを擬似葉として、1枚1枚秤量したのち模型樹木の枝に吊り下げた。模型樹木は立坑入口付近の山地で、松の枝を切り取り脚立に縛りつけて垂直に立てたものである。高さ約 2 m、基部の枝の広がり直径 0.7 m、幹の直径 6 cm であった。実験の概念図を図 4.2.1 に示す。取り付けの際には、ディスクの向きが風上に向いたものと風下に向いたものが半数ずつになるように注意した上で、ランダムに配置した。この樹木を立坑上部出口から約 5 m の坑道中央付近に設置した。また、その風上側、風下側にプラスチック製の箱を置き、その上にもディスクをセットした。箱の高さは 50 cm、樹木より箱までの距離は風上、風下側とも 2 m であった。

上記模型樹木を用いた実験の結果を踏まえて、沈着面の風に対する向きと沈着速度との関係をさらに調べるため、次年度は単純なポールを用い、沈着板を風向に対して決まった角度に配置して同様な実験をした。沈着板としては、約 50×50 mm のポリスチレン板に 4 枚のディスクを貼り付けたものを用い、このポリスチレン板 1 枚分を 1 試料とした。

4.3 結果と考察

模型樹木を用いた実験の日時は 1997 年 11 月 13 日、人工霧への暴露開始 9:45、終了 14:30、暴露時間 4.75 h；暴露終了後擬似葉を取り外して秤量、暴露前の秤量値との差から質量増加を測定、暴露時間とディスクの表面積で除してフラックスを求めた。作成したディスクから任意に 5 個を取り出して有効表面積（上面+側面）を計算したところ 170 ± 4 mm² であった。測定中に松の葉から雫が落ちてディスクについてしまうケースが認められたので、質量増加 > 平均値 + 3σ となるものは雫による異常値とみなして計算から除外した。結果を表 4.3.1 にまとめた。また箱の上に水平に置いたディスクへのフラックスを表 4.3.2 に示す。

表 4.3.1 模型樹木へ取り付けられた擬似葉への微小水滴沈着フラックス

ディスクの向き	有効サンプル数	平均質量増加 /mg	平均フラックス /gm ⁻² h ⁻¹	標準偏差 /g m ⁻² h ⁻¹
風上向き	23	42.8	53	15
風下向き	23	43.0	53	18

表4.3.2 水平に置いたディスクへのフラックス

設置場所	有効サンプル数	平均質量増加 /mg	平均フラックス /g m ⁻² h ⁻¹	標準偏差 /g m ⁻² h ⁻¹
風上	10	41.2	51	7
風下	10	45.2	56	8

模型樹木周辺の風速は空間的にも時間的にも 0.3~0.4 m s⁻¹ の範囲で一定であった。また、立坑出口部分で FSSP (Forward Scattering Spectrometer Probe) で測定された霧水量 (C) は平均 0.3 g m⁻³ であった (播磨屋と佐々木、私信)。

ポールを用いた実験の日時は 98 年 11 月 28 日、暴露開始 11:07、終了 12:55、暴露時間 1.8 h であった。結果を表 4.3.3 にまとめる。

表4.3.3 ポールに取り付けた擬似葉への微小水滴沈着フラックス

沈着面の風に 対する角度	試料数	平均質量増加 /mg	平均フラックス /g m ⁻² h ⁻¹	標準偏差
0 ^{a)}	5	95	77	7.7
90	5	76	62	2.8
180	5	78	63	5.0
270	5	74	60	4.2
水平上向き	5	76	62	4.8
水平下向き	5	78	64	6.0

a) 垂直に立てた面が風上に向いているときを 0° とし、上から見て時計回り。

表 4.3.1、4.3.2 に示したように、擬似葉への微小水滴沈着フラックスは擬似葉と風の相対的關係によらず、また水平面へのフラックスは模型樹木の風上、風下いずれにおいても樹木への値と有意な差がない。また、表 4.3.3 の結果では、風に対して正面向きの面へのフラックスがやや大きいものの、それ以外の配向では全く差が見られない。これらのことから、微小水滴は霧の中に任意に置かれた面に対してかなり一様に沈着するものと推定される。

97 年 11 月 13 日の平均フラックスを $F = 53 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ とし、前記の霧水量から沈着速度 (V_d) を求めると

$$V_d = F / C = 4.9 \text{ cm s}^{-1}$$

となる。一方、FSSP および熱線式水滴径測定装置によれば水滴の平均径はおよそ $10 \mu\text{m}$ である。この水滴の重力沈降速度は 0.3 cm s^{-1} で、実測された沈着速度の $1/10$ 以下である。すなわち、霧水滴の沈着過程において重力沈降は支配的でなく、微小水滴が乱流状態の気流に乗って対象面の向きにほとんど無関係に一様に沈着するという描像が得られる。これは微小水滴沈着が湿性沈着よりもむしろ乾性沈着に近い性格を持つことを意味しており Occult Deposition を Wet Deposition と区別すべき理由を明確に示している。

5. 参考文献

- 1) Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998) 'Atmospheric Chemistry and Physics' (John Wiley & Sons), pp971-977.
- 2) Wesely, M.L. (1989) Atmos. Environ. 23, 1293-1304.
- 3) Sakamoto, K., Kawanaka, Y., Sasaki, K., Ishitani, O., Tsubota-Kato, M. and Ishihara, H. (1996) Proc. Intern. Conf. Acid Deposition in East Asia, pp183-192.
- 4) Judeikis, H.S. and Stewart, T.B. (1976) Atmos. Environ. 10, 769-776.
- 5) WMO (1996) Global Acid Deposition Assessment, ed. Whelpdale, D.M. and Kaiser, M. S., p26.

[国際共同研究の状況]

1998年 3月 8日～11日 中華人民共和国北京市 中日友好環境保護中心において
共同観測の打合せ

1998年 11月 11日～17日 中華人民共和国北京市 中日友好環境保護中心近傍の空地
において二酸化硫黄沈着の共同観測

[研究成果の発表状況]

(1) 口頭発表

- ① 坂本和彦、茂木貴美代、川中洋平、石谷 治：第14回エアロゾル科学・技術研究討論会 (1997)、「黄砂への二酸化硫黄の沈着－黄砂由来の土壌の酸中和能について－」
- ② 小山彩子、金 元植、千村隆宏、村山 元、堀江勝年、青木正敏：第38回大気環境学会 (1997)、「コムギ・エンバク混合群落における O_3 と NO_2 の沈着速度」
- ③ 坂本和彦、李 丹、石谷 治、内山政弘、福山 力：第38回大気環境学会 (1997)、「人工肺による大気中酸性ガスの濃縮捕集」
- ④ 泉 克幸、内山政弘、福山 力、山形 定、太田幸雄：第15回エアロゾル科学・技術研究討論会 (1998)、「高分子吸水材を用いた微小水滴の沈着の測定」
- ⑤ 坂本和彦、茂木貴美代、石谷 治：第15回エアロゾル科学・技術研究討論会 (1998)、「黄砂への二酸化硫黄の乾性沈着に関する研究」
- ⑥ 小山彩子、金 元植、村山 元、千村隆宏、堀江勝年、青木正敏、大喜多敏一、福山 力、内山政弘、原 宏、坂本和彦、泉 克幸：第39回大気環境学会 (1998)、「植物群落における大気汚染物質の沈着速度 II. トウモロコシにおける O_3 と SO_2 の沈着速度」

(2) 論文発表

- ① 金 元植、青木正敏、伊豆田 猛、戸塚 績：大気環境学会誌、32、58-63 (1996)、
「コムギ群落における二酸化炭素とオゾンの沈着速度」
- ② 金 元植、青木正敏、堀江勝年、伊豆田 猛、戸塚 績、塩谷哲夫：大気環境学会誌、33、
36-41 (1998)、「トウモロコシとエンバク群落における二酸化炭素に対するオゾンと二
酸化窒素の沈着速度比」

(3) 受賞

- ① 泉 克幸、内山政弘、福山 力、山形 定、太田幸雄：日本エアロゾル学会「井伊谷
賞」(1998)、「高分子吸水材を用いた微小水滴の沈着の測定」

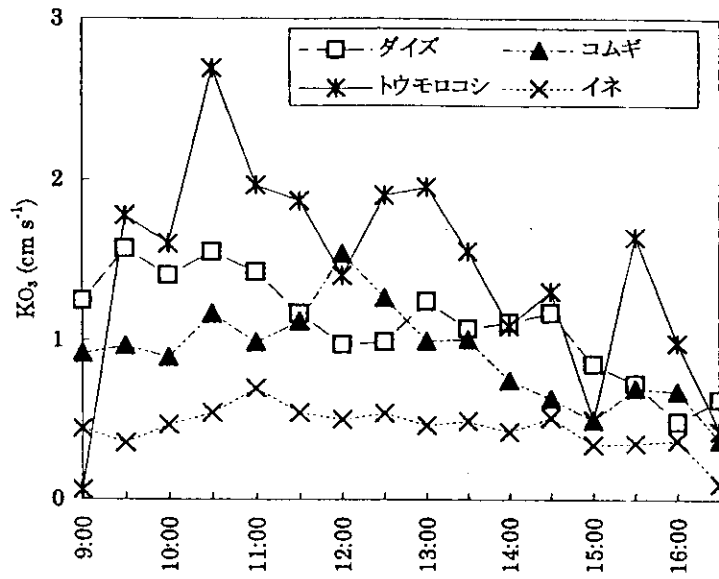


図 2.2.1 種々の植物群落に対するオゾン沈着速度 (K_{O_3}) の日変化

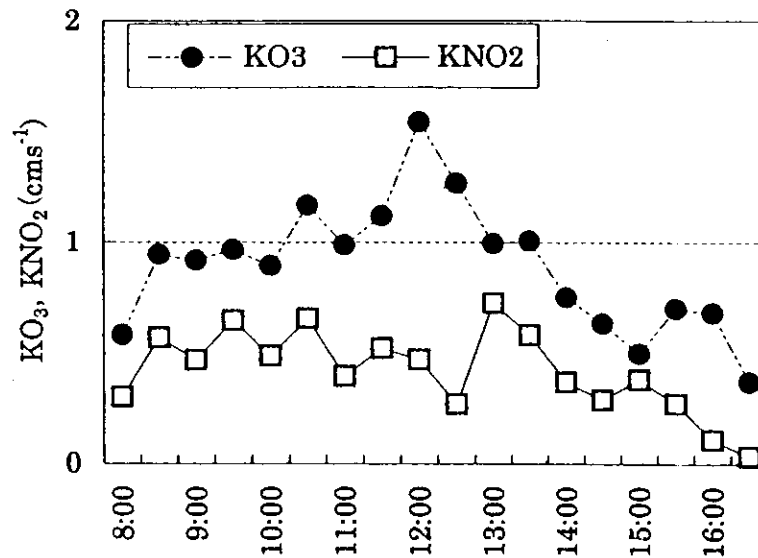


図 2.2.2 コムギ群落に対する二酸化窒素沈着速度 (K_{NO_2}) の日変化 (□)
(● は K_{O_3} の再掲)

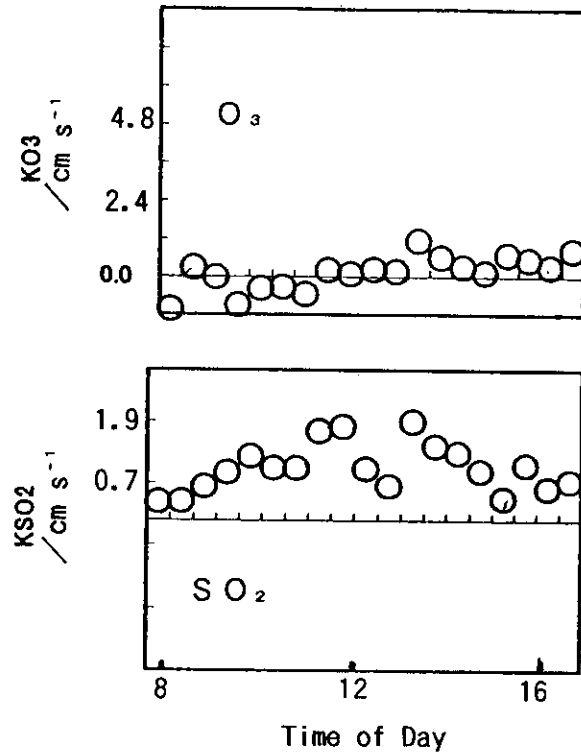


図 2.2.3 裸地に対するオゾン（上）と二酸化硫黄（下）の沈着速度の日変化
（97 年 7 月）

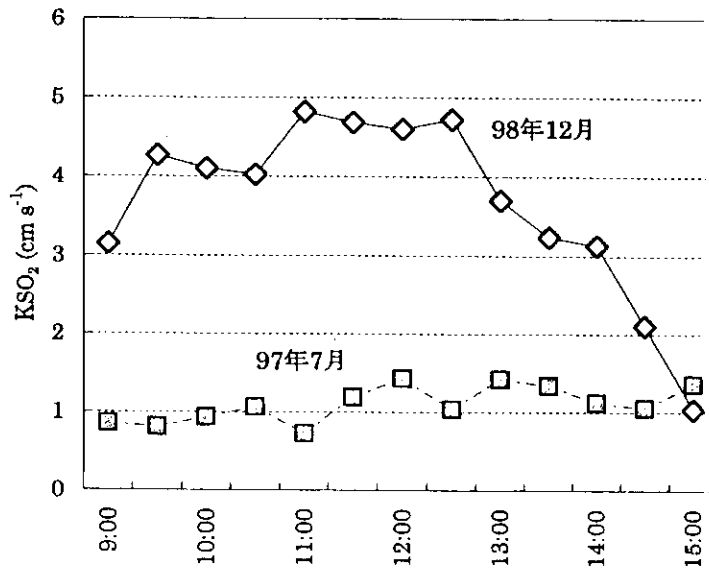
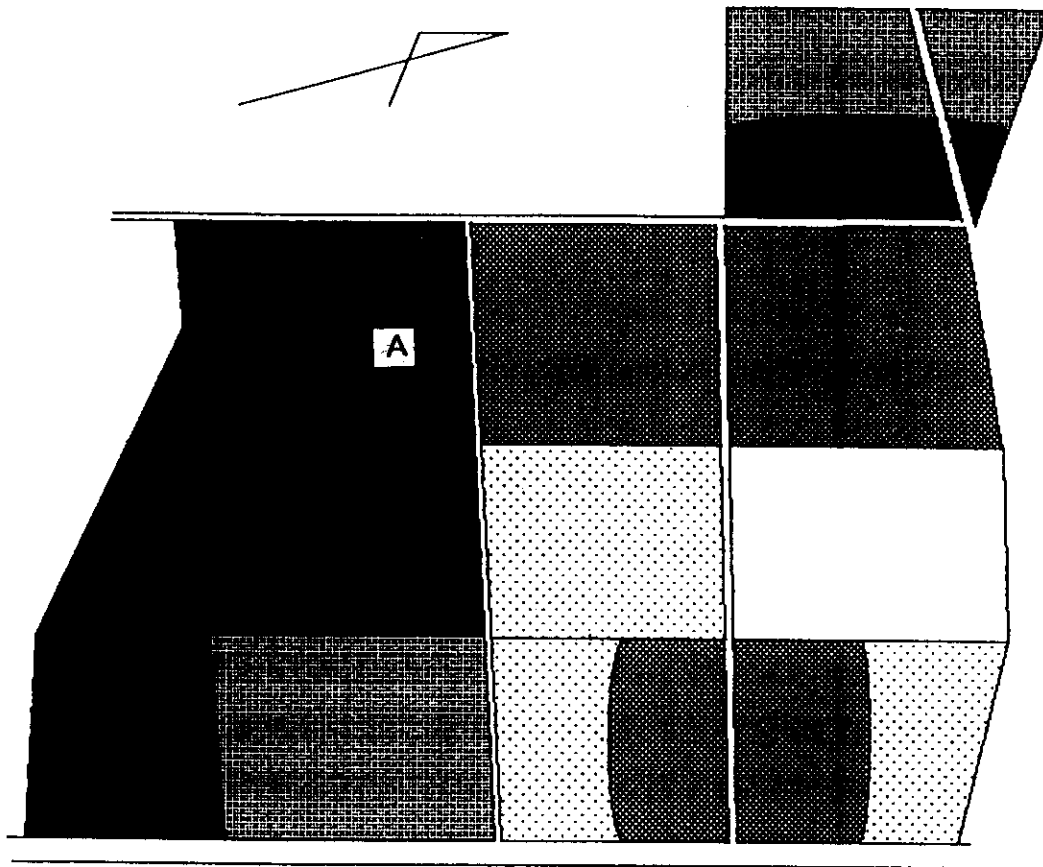


図 2.2.4 裸地に対する二酸化硫黄の沈着速度の日変化：98 年 12 月 (◇)
(□ は 97 年 7 月 のデータの再掲載)



200m


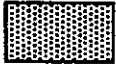
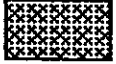

- 
アカマツ純林
- 
アカマツ・ヒノキ二段林
- 
アカマツ・ヒノキ混合林
- 
広葉樹林

図 2.2.5 大芝高原林相区分と観測点 (A)

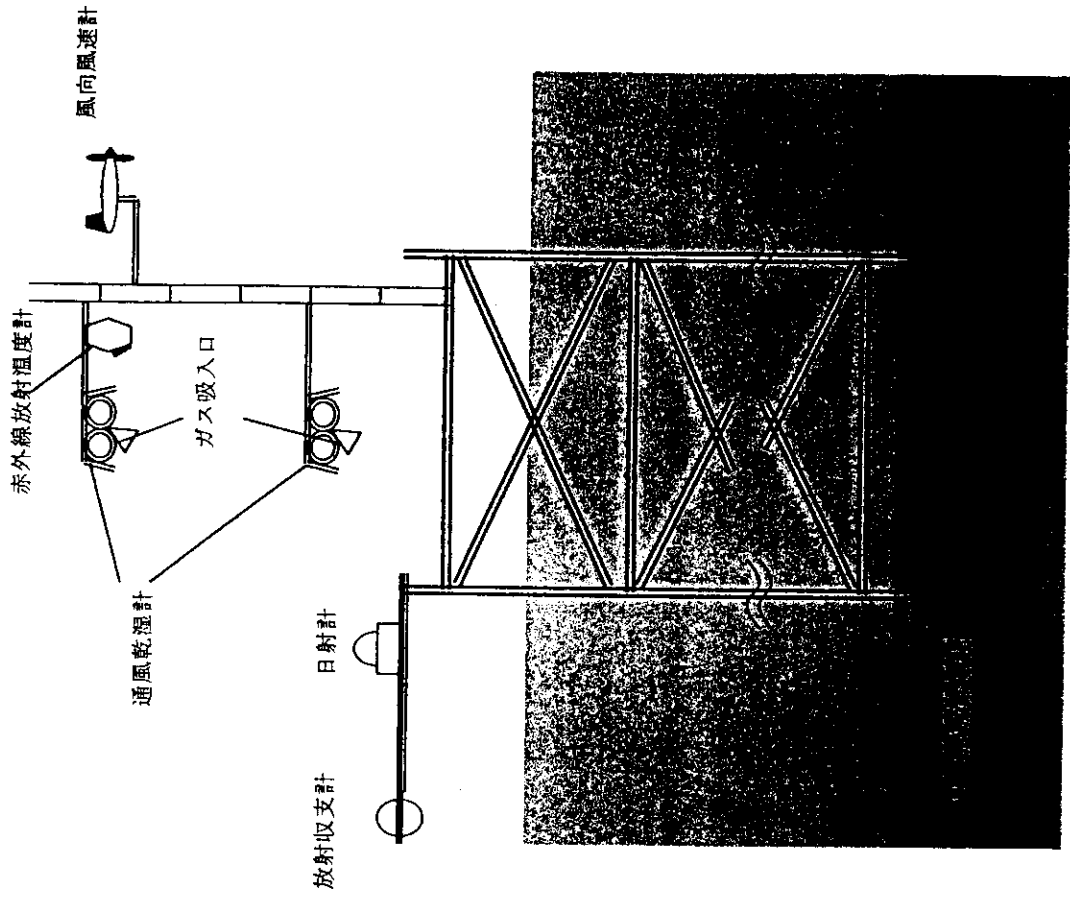


図 2.2.6 アカマツ群落における観測塔の概要

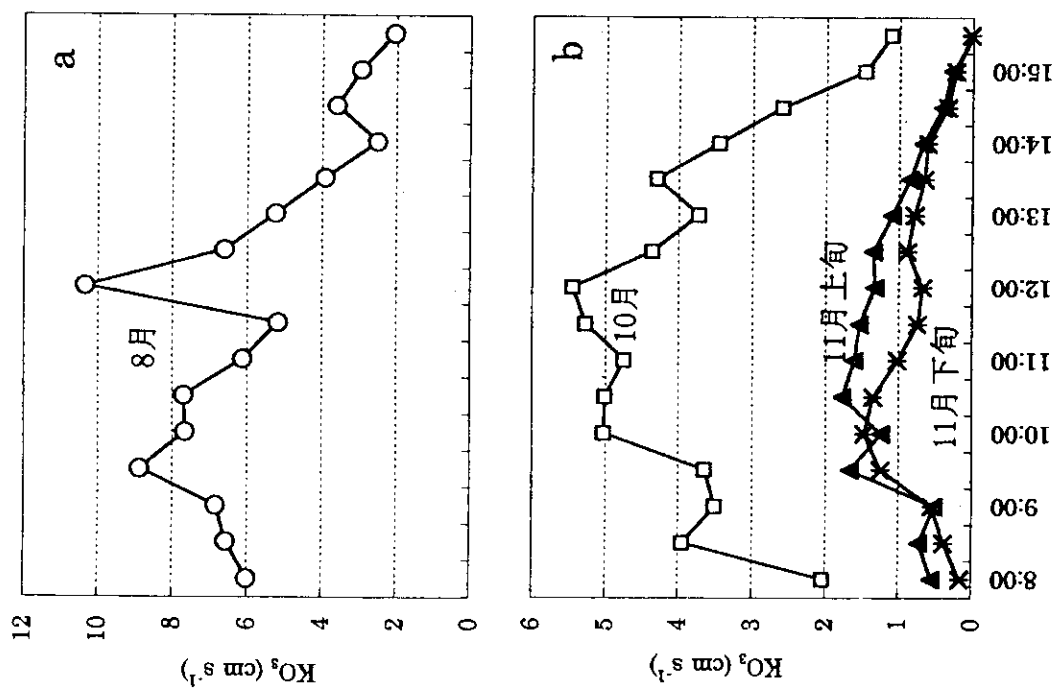


図 2.2.7 アカマツ群落に対するオゾン沈着速度の日変化

a : 98 年 8 月 ; b : 98 年 10~11 月

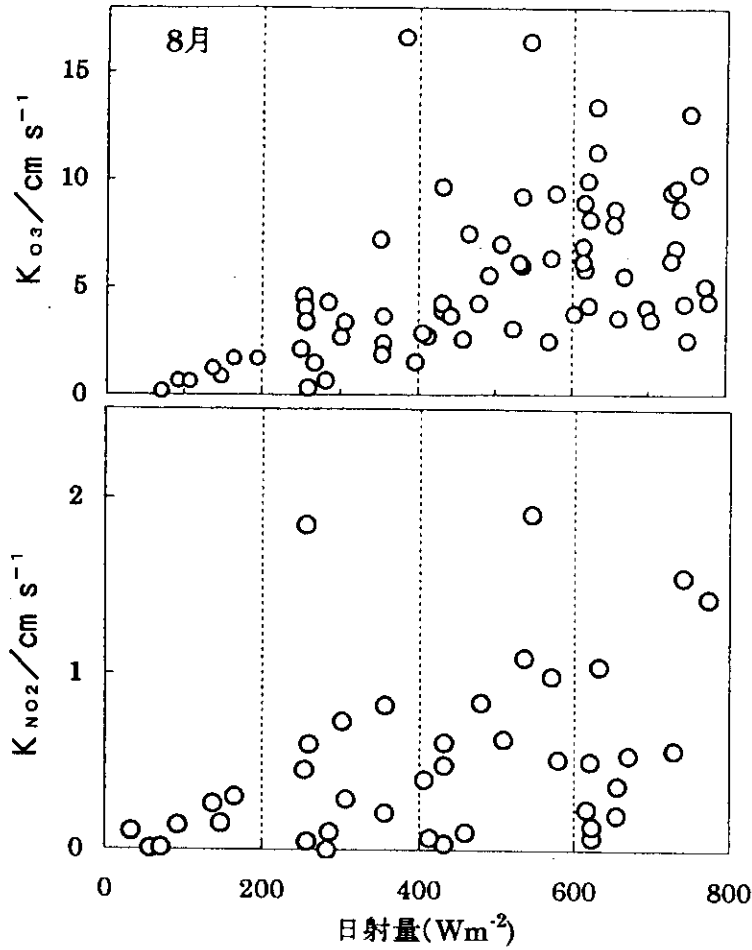


図 2.2.8 アカマツ群落に対するオゾン(上)と二酸化窒素(下)の沈着速度と日射量の関係：98 年 8 月

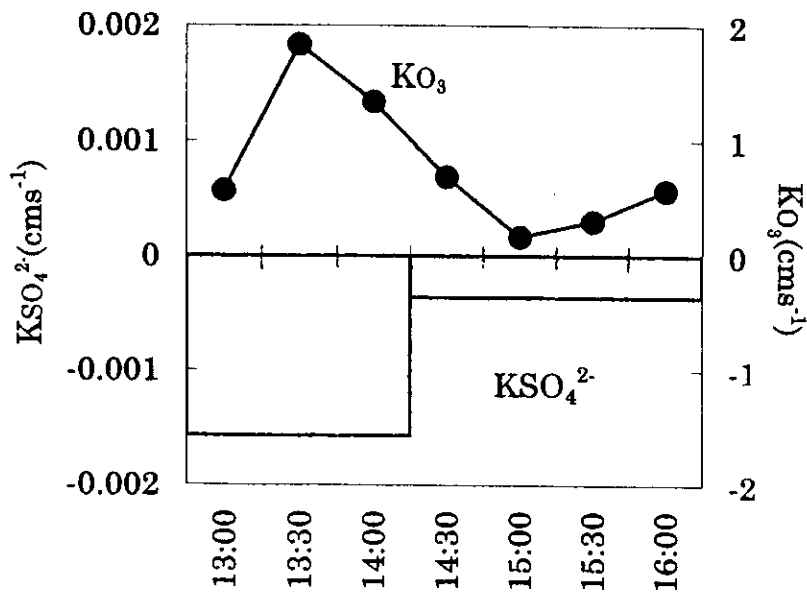


図 2.2.9 アカマツ群落に対するオゾンと硫酸塩の沈着速度の日変化
98 年 10 月

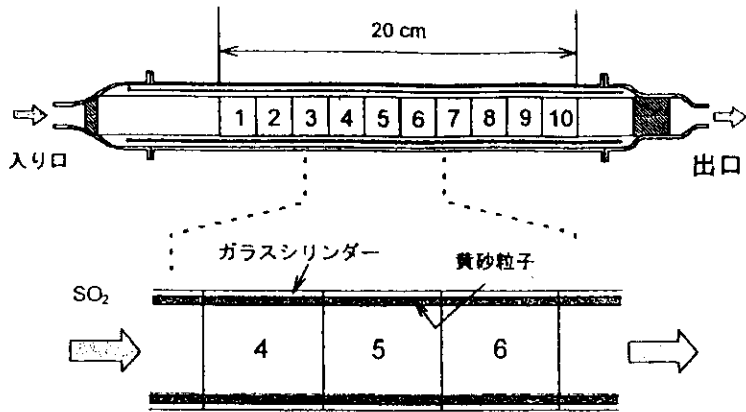


図 3.2.1 円筒型流通式反応器

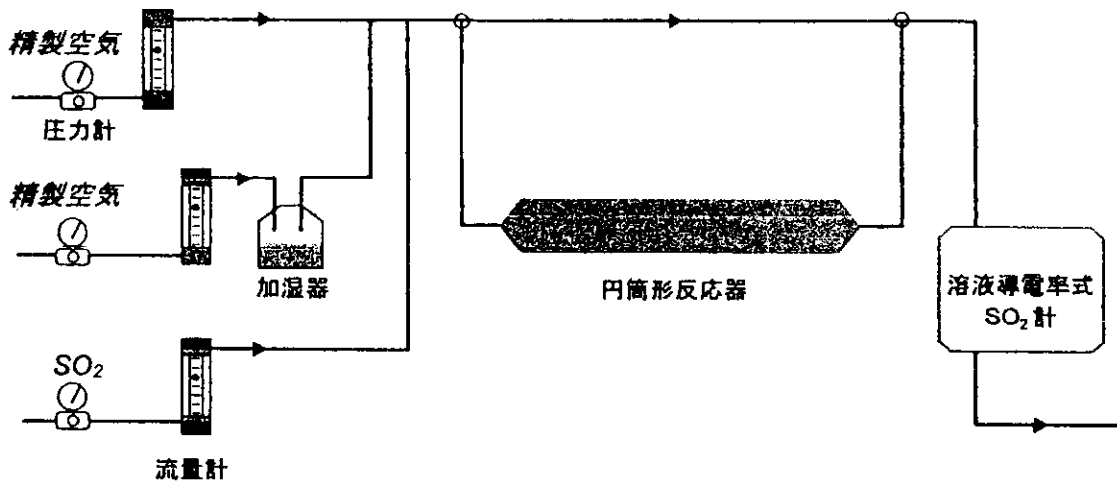


図 3.2.2 土壌粒子—二酸化硫黄系沈着実験装置の概略

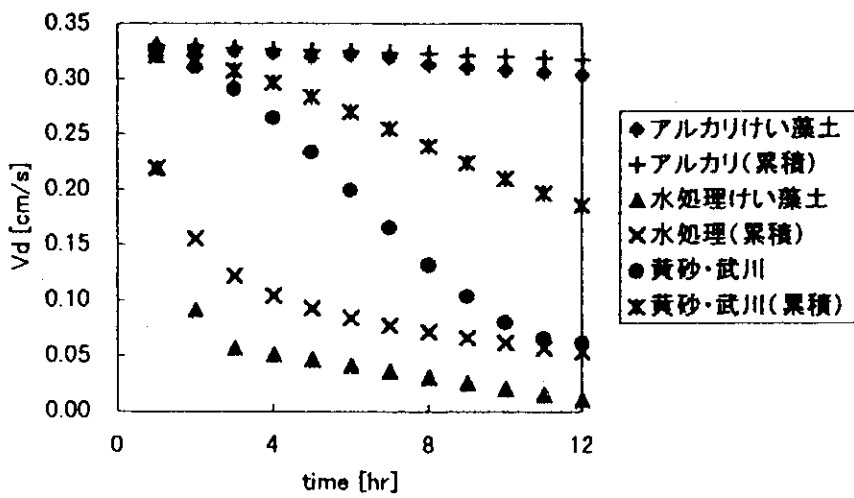


図 3.2.3 沈着速度の時間変化

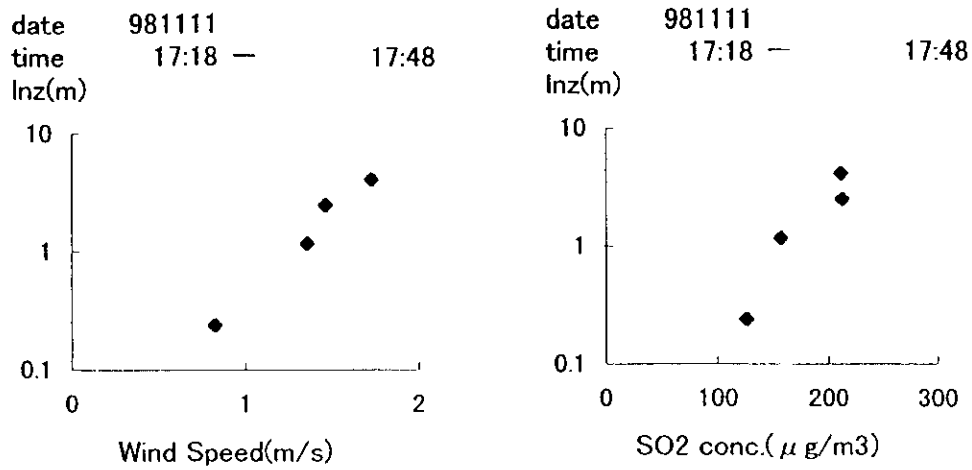


図 3.3.1 北京市内における風速および二酸化硫黄濃度
高度分布の観測例

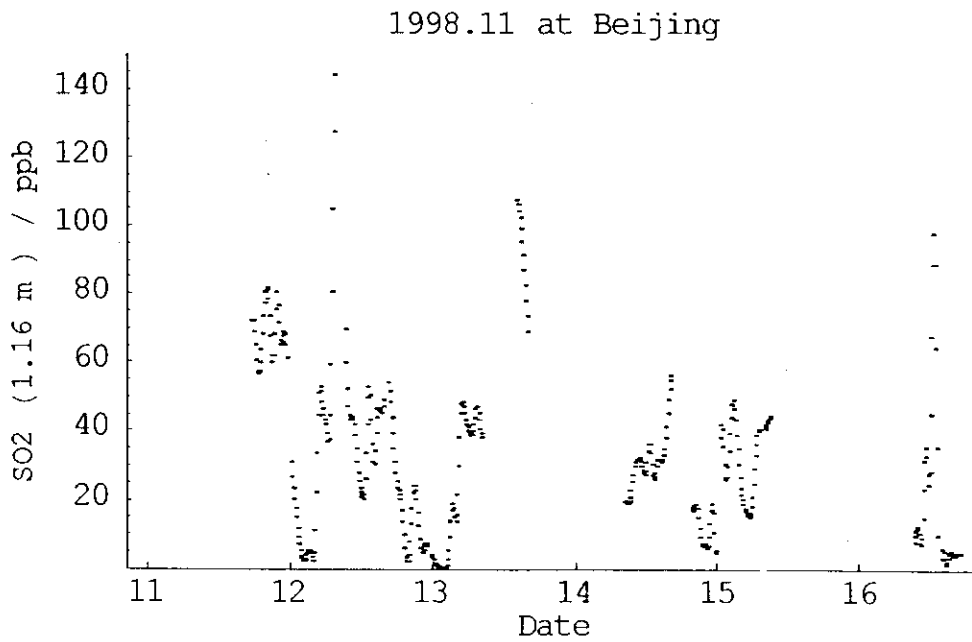


図 3.3.2 北京市内における二酸化硫黄濃度の時間変化

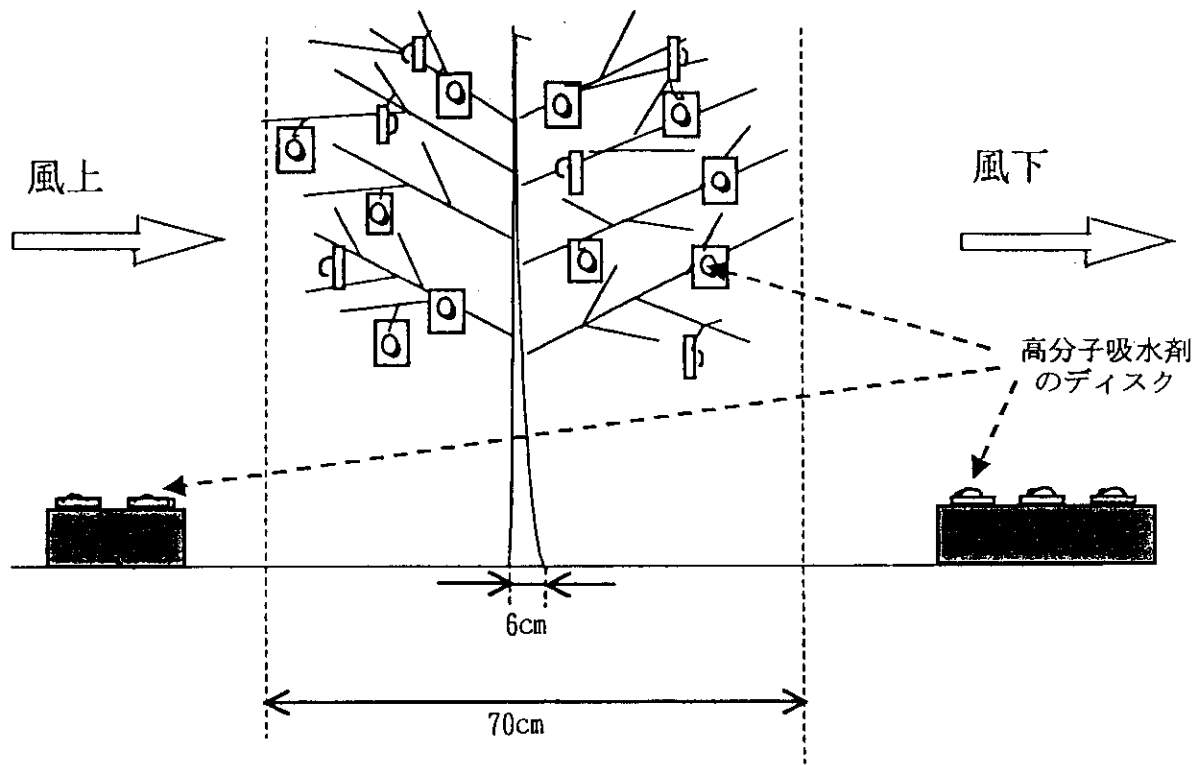


図 4.2.1 人工霧と模型樹木を用いる微小水滴沈着観測の概念図