

C-1 東アジアの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
③ 粒子状物質に対する沈着速度評価に関する研究

研究代表者 国立公衆衛生院地域環境衛生学部 原 宏

厚生省国立公衆衛生院

地域環境衛生学部 環境管理・計画室

久松由東

平成8～10年度合計予算額 8,911千円

(平成10年度予算額 2,920千円)

[要旨] 乾性沈着は酸性のガスやエアロゾルが乱流拡散で地上表面直上まで輸送され、さらにブラウン拡散により表面に接触し吸収、吸着される現象である。この沈着量を評価する方法の一つに推定法と呼ばれる方法があり、対象とする物質の大気中の濃度とその沈着速度の積で評価する。この沈着速度は対象とする物質と、沈着する表面のそれぞれの組み合わせにより値は異なる。森林に対する沈着量の評価はその衰退との関連で非常に重要である。本研究では酸性のエアロゾルの森林への沈着を評価するためにその沈着速度を決定することを目的にコナラ林、トウモロコシ群落、アカマツ林で硫酸エアロゾルおよびその前駆体である二酸化硫黄もあわせ、濃度の高度分布等を野外観測した。いずれの場合も、二酸化硫黄については地表に近づくに従って濃度が減少するパターンの分布が得られた。しかし、硫酸エアロゾルについては、基本的に樹冠の上方から地表まで一様な分布であり、濃度の減少パターンは認められなかった。特にアカマツ林では樹冠から上方に向かって濃度が上昇する傾向がみられ、硫酸エアロゾルが放出されている可能性が示唆された。この放出速度と、同時に測定されたオゾンの沈着速度とは逆相関を示した。これらの事実から以下のようなメカニズムが考えられる：1) マツからテルペンが放出される、2) テルペンとオゾンが反応しエアロゾルが生成する、3) エアロゾル表面に二酸化硫黄が吸収され硫酸に変換する。コナラ林、トウモロコシ群落でもエアロゾルの生成があるため同様と思われる高度分布パターンが観測されたと考えられる。したがって森林に対するエアロゾルの乾性沈着は化学反応やエアロゾルの生成を考慮して評価する必要があると思われ、関連するガス、エアロゾルや気象因子を総合的に観測し、支配的な沈着メカニズムを解明することが大きな課題であると判断される。

[キーワード] 乾性沈着、エアロゾル、硫酸、二酸化硫黄、森林、酸性雨

1 はじめに

酸性雨という環境問題は大気中の硫酸エアロゾルや硝酸ガスなどの酸性物質が地上に沈着し環境を酸性化して生態系に種々の影響をあたえる現象である⁽¹⁾。この沈着過程には雨や雪が酸を溶かして沈着する湿性沈着と、ガスやエアロゾルが乱流拡散で地上に輸送され地表の種々の表面に吸収、吸着する乾性沈着がある。湿性沈着は適当な容器さえあれば実測が基本的に可能である。しかし、乾性沈着はモニタリングについて適当な方法が無く、その開発が緊急の課題である。

乾性沈着を評価するにはいくつかの方法があるが推定法(inferential method)が広域モニタリングに適切と思われる⁽²⁾⁽³⁾。推定法は大気中のエアロゾルやガスの濃度(c)と、乾性沈着速度(v_d)との積 $c \cdot v_d$ で沈着量 (F) を評価する方法である。沈着速度は、沈着する大気中の化学種と、森林、土壌、湖沼など受容域の沈着面の種類との組み合わせで異なる値をもつ

のである⁽⁶⁾⁽⁸⁾。

ここでは森林等でエアロゾル濃度の高度分布を求め、並行して測定する熱輸送係数を合せて沈着速度を評価することを目的とした。このためコナラ林、マツ林、トウモロコシ群落において硫酸イオン(SO₄²⁻)などのエアロゾル濃度の高度分布を野外観測により測定し、乾性沈着について考察した。

2 研究方法

2.1 理論的基礎

本研究が属するサブテーマでは濃度勾配法により乾性沈着速度を評価する。基本的には森林や群落の上方、二つの高度でエアロゾル濃度を測定して濃度勾配を求め、別途測定される熱輸送係数をエアロゾルの乱流拡散係数とおき、濃度勾配と併せて乾性沈着速度を決定しようとするものである。

拡散理論より拡散のフラックス、 F は式(1)で与えられる。また、沈着速度、 V_d は式(2)で定義される (K :物質の乱流拡散係数、 c :物質の濃度、 z :地表からの高さ)。

$$F=K(\partial c/\partial z) \quad (1)$$

$$F=c V_d \quad (2)$$

式(1)、(2)より

$$V_d=K(\partial c/\partial z)/c \quad (3)$$

ここで、二つの高度 z_u 、 z_l において (添字 u : upper, l : lower)、物質濃度 c_u 、 c_l を測定して濃度勾配が求まり、かつ K を熱拡散係数 K_D に等しいとすると (式{4}~(6))、 V_d は式(7)で求まる

$$K=K_D \quad (4)$$

$$(\partial c/\partial z)=(c_u-c_l)/(z_u-z_l) \quad (5)$$

$$c=c_u \quad (6)$$

$$V_d=K_D((c_u-c_l)/(z_u-z_l))/c \quad (7)$$

ここで K_D はエアロゾルなどの濃度と同一高度でエネルギーバランス法を応用することにより求めることができる。この K_D は関連するサブテーマの青木正敏教授 (東京農工大学) のグループが共同観測で求めた値を使用する。

2.2 実験方法

2.2.1 観測地点およびその期間

(1)コナラ林

海道緑地 (東京都武蔵村山市) のコナラ林内で夏期 (1996年8月13~20日) および冬期 (1996年12月9~16日、1997年12月10~11日) に SO₄²⁻エアロゾルと SO₂ガスの観測を行った。

(2)トウモロコシ群落

東京農工大学附属農場 (東京都府中市幸町) のトウモロコシ群落内で夏期 (1997年8月26~9月1日) に SO₄²⁻エアロゾルと SO₂ガスの観測を行った。また夏期 (1997年7月15~22日、8月26~9月1日) にサブミクロンエアロゾルの個数濃度の粒度分布を測定した。

(3)マツ林

大芝高原 (長野県上伊那郡箕輪村) のマツ林内で夏期 (1998年6月6~12日) と秋期 (1998年10月9~18日) に SO₄²⁻エアロゾルと SO₂ガスの観測を行った。

2.2.2 エアロゾル中の SO₄²⁻エアロゾル濃度と SO₂ガス濃度の高度分布の測定

(1)試料捕集

コナラ林とマツ林では高さ 20m の観測塔を設置して 5~6 個所の高度 (表 1) に二段フィルターパック (前段: 粒子状物質捕集用テフロンろ紙、後段: 二酸化硫黄捕集用アルカリろ紙) を設置して試料を捕集した。コナラ林における 1998 年冬期の観測以降は二段フィルターの前に 2.5 μm カットオフのインパクターを装着し、2.5 μm 以下の粒子を選択的に

捕集した。トウモロコシ群落では高さ4mの観測塔を設置し、5つの高度に(表1)二段フィルターパックを設置して試料を捕集した。いずれの場合も吸引ポンプの後段に回転式ガスメーターを装着し吸引空気量を測定した。

(2)化学分析と大気濃度の評価

捕集後のテフロンろ紙を超音波抽出し、 SO_4^{2-} をイオンクロマトグラフ法で測定した。二酸化硫黄は塩酸で酸性にしてから過酸化水素を添加し二酸化硫黄を全て硫酸に変換して、イオンクロマトグラフ法で定量した。

同一測定時間の各高度の試料は、同じ日に一括して分析し、分析の日間変動を無くした。各試料は少なくとも連続して5回測定しそのピークの変動を見た。変動が大きければさらに連続して分析し約5%の変動以内に収まるまで分析を続けた。標準試料系列により検量線をその日の分析の最初と最後に作成し、各試料の連続測定の前後に、適当な濃度レベルの標準試料を分析した。吸引空気量は回転式ガスメーターで0.1リットル単位まで読み、空気温度で補正した。これらの結果を総合的に評価して大気中の濃度を決定した。

2.2.3 サブミクロンエアロゾルの個数濃度および SO_2 の濃度測定

トウモロコシ群落については3分程度の時間分解能でサブミクロンエアロゾルの個数濃度を、数秒程度の時間分解能で SO_2 の濃度を2つの高度で測定しエアロゾルの沈着速度を求めた。

(1)測定高度

東京農工大学の圃場(150 x 250 m)の中央にポールを立て、樹冠からの高度、0.2mと2.2mで大気中の成分の濃度および温湿度差を測定した。放射収支(1.2m)の測定でも同一のポールで行った。圃場には7月8日にトウモロコシが播種されているが7月15~21日の期間は裸地と見なせる状態であった。

(2)エアロゾルおよび SO_2 の濃度の測定法

サブミクロンエアロゾルの個数濃度を操作型モビリティ粒子径分析器、DMA-CNC(Kanomax Model 3934 Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS)により粒径10~450nmを54段に分級し各級の個数濃度を測定した。器差を無くするため同一の測器の捕集流路を、(0.25mと2.25m)に3分ごとに切り替え、各高度の濃度を求めた。成分濃度の絶対値よりもその差が重要であるから、器差を避けるため単独の計測器で交互に樹冠から0.2mの高度と2.2mの高度での測定を行った。特に、エアロゾルのサンプリングラインを断熱材によって覆い、ラインの温度上昇を防いだ。配管の内部でのエアロゾルのロス測定機間に渡って0時と12時に配管を外し、直接外気をDMA-CNCに導入して、高度0.2mでの測定値を比較することにより行った。

SO_2 の測定にはパルス蛍光法式二酸化硫黄計(Thermo Electron)を用いた。

3 結果

3.1 コナラ林における高度分布の観測

森林に対する乾性沈着の速度を測定するには、ある程度の広さを持った森林において、基本的には樹冠高度の2倍程度の高度において濃度の高度分布を測定する必要がある。しかし、これらの実験条件をすべて満足するフィールドは得られなかったため、初年度は樹冠の高度が約17mのコナラ林に高さ20m程度の観測塔を設置しさらに観測塔の上部に4mの梯子を装着して高度分布を測定した。

硫酸イオンエアロゾルと二酸化硫黄ガスの平均濃度の高度分布はガスとエアロゾルで異なったパターンを示した。夏期の高度分布を見ると(図1)、ガス濃度は高度が減少とともに減少した。一方、エアロゾル濃度はほとんど一定の濃度を示し様な高度分布が得られた。特に樹冠から下方には濃度に変化が認められなかった。樹冠(高度16.7m)とそれより4.2m上方(高度20.8m)での濃度を比べると上方で濃度が減少する傾向が見られた。このときの観測は高度4.2~20.8mの範囲で測定したが、エアロゾル濃度は4.2m以下の高度でゼロになると予想された。そこで高度20.8mのサンプラーを高度2.0mに移し冬期に再

度観測した。このときのガスの平均濃度の分布（図2）は個々の変動を考慮すると基本的に夏期と同一であると解釈される。エアロゾル濃度のそれは冬期も一様な分布を示した。エアロゾルが地上で完全に沈着するとすれば濃度がゼロになる高度はさらに下方であると考えられた。さらに翌年の冬期に0.12~4.0mの高度範囲の6点において同様な観測を実施した。ガスは地上付近で急速に濃度がゼロになると思われる分布を示したが、エアロゾル濃度は測定高度でほとんど一様な高度分布であった（図3）。

夏期と冬期にガスとエアロゾルそれぞれの濃度や相互の濃度の変化は見られたが、基本的に濃度の高度分布のパターンには変化が認められなかった。すなわちガスの濃度は高度が減少するに従って低下した。これに対してエアロゾルは実際に測定可能な最低高度である0.12mにおいても濃度が減少する傾向を示さなかった。したがって、エアロゾルの沈着は地表面あるいはその近傍の高度で急激に起こっていると思われる。

3.2 トウモロコシ群落における高度分布の観測

観測地点として選定したコナラ林は、樹冠高度に対して十分な大きな高度まで観測することが困難であった。このため樹冠高度が低いトウモロコシ群落を対象とし、樹冠高度の2倍程度の高度までの高度分布を測定し（表1）、濃度の分布を求めることにした。

3.2.1 硫酸イオンエアロゾル

観測期間中34試料を得た。硫酸イオンエアロゾルの高度分布は濃度が高さによらず一様な分布（図4）がほとんどであるが、一部地上付近で濃度がわずかに減少する分布（図5）も見られた。基本的に2種類の分布が示されたが、図4の型の分布は夜間に出現する傾向があった。

また、エアロゾルと同期させて測定した二酸化硫黄ガスの高度分布は地上に近くなるほど常に濃度が低下する分布を示した。濃度勾配を認めることができた（図4、5）。こちらは地上付近で濃度が急激に低下し、地上では濃度がゼロになっていると考えられる。

これらのデータと熱の輸送係数を併せ式(7)から硫酸エアロゾルと二酸化硫黄ガスに対して乾性沈着速度、 V_d が算出できる。二酸化硫黄については輸送係数を実測している高度で濃度勾配が認められたので、それらの精度に対応した V_d の値を見積もることができる。しかし、エアロゾルについての有意な濃度勾配は認められなかったので、 V_d を見積もることは困難である。その値の信頼性は低いが、オーダーの評価を試みた（図6）。二酸化硫黄の沈着速度は1~3 cm s⁻¹程度であったが、エアロゾルはほとんどゼロになりオーダーの見積もりも困難であった。

3.2.2 サブミクロンエアロゾル

高さ25cm(l)と225cm(u)での個数濃度の粒度分布の一例を図7に示す。濃度差は小さいが粒径によってはある程度の濃度差がみられた。この結果については4.2.1で詳しく考察する。

3.3 アカマツ林（長野県南箕輪村大芝）における観測

樹冠高度が14m程度で高度21mまで観測できるマツ林で観測が可能になった。高度は十分とは言いがたいが、総合的な条件はコナラ林よりずっとよいと判断されたので、マツ林において二回観測を行った（表1）。一回目はフィルターの構造等に問題があったので予備データであると解釈し、二回目の結果を整理した。

二回目の観測、1998年10月9~18日において22試料を得た。これらの吸引空気量加重平均濃度による、硫酸エアロゾルと二酸化硫黄ガスの高度分布を示す（図8）。硫酸エアロゾルの高度分布は樹冠高度より下方ではほぼ一定の濃度を示した。しかし、樹冠高度より上方に対しては濃度の減少が認められた。この傾向はほとんどすべての試料に対して認められ、少なくとも樹冠より上方で濃度が増加するパターンを認めることができなかった。コナラ林やトウモロコシ群落の場合に比べ、マツ林における二酸化硫黄ガスの濃度レベルは非常に低く、フィルパーック法のブランク値が効いてくる領域に入ったと思われる。これを考慮して二酸化硫黄の高度分布を見ると、樹冠の上方と下方で異なると思われる分布

パターンを認めることが可能であった。樹冠の下方では地表に向かって濃度が減少し、上方ではエアロゾルの場合と類似した、上方で濃度が減少するパターンがうかがわれる。

3.4 観測結果のまとめ

コナラ林、トウモロコシ群落、マツ林の3つのフィールドにおける観測で、エアロゾル濃度の高度分布はいずれの場合も一様なパターンを示した。樹冠よりもある程度上方まで観測したマツ林の場合、樹冠上方では濃度が増加する傾向があった。トウモロコシ群落の樹冠上方でエアロゾルの個数濃度を実測したが、ほとんど同じ濃度を示し濃度は一様であると判断された。これに比べガスの濃度の高度分布は地表に近づくに従って濃度が減少するパターンが得られた。

4 考察

4.1 Okita *et al.* の乾性沈着速度モデルにおけるガス、エアロゾル濃度の高度分布

Okita *et al.*⁽⁹⁾は森林内の沈着速度を求めるモデルを作成したが、次の二つの前提を置き、 SO_2 、 SO_4^{2-} の沈着速度を求めた。しかし、沈着速度をさらに正確に求めるには SO_2 、 SO_4^{2-} それぞれの濃度の高度分布と、沈着との関係を詳細に検討する必要がある。

前提1：硫酸化物の全沈着量は、林内雨と樹幹流の中の SO_4^{2-} の量の和である。

前提2：樹冠上の乾性沈着フラックスは C_1 - C_2 に比例する (C_1 、 C_2 はそれぞれ樹冠の上と下での物質の濃度)。

Hicks *et al.*⁽¹⁰⁾によると安定度が中立のとき、 SO_2 ガス(g)と SO_4^{2-} エアロゾル(p)のフラックス、 F_g 、 F_p はそれぞれ次式で与えられる。

$$F_g = U \cdot k (C_1 - C_2) g / \ln[(z_1 - d_g)/(z_2 - d_g)] = V_{dg} C_1 g \quad (8)$$

$$F_p = U \cdot k (C_1 - C_2) p / \ln[(z_1 - d_p)/(z_2 - d_p)] = V_{dp} C_1 p \quad (9)$$

ここで、 F :フラックス、 U :摩擦速度、 k :カルマン定数、 V_d :乾性沈着速度、 C_1 、 C_2 :それぞれ高度 z_1 、 z_2 での濃度。

したがって $d_g = d_p$ であれば $V_{dg}/V_{dp} = [(C_1 - C_2)/C_1]_g / [(C_1 - C_2)/C_1]_p$ が成立し、濃度の測定から SO_2 と SO_4^{2-} の乾性沈着速度 V_{dg} 、 V_{dp} が求まる(Okita *et al.*, 1993)。

森林内、すなわち樹冠より下方での SO_2 と SO_4^{2-} 濃度が地表に近づくに従って減少し、同一の高度で濃度ゼロに収斂する高度分布であれば、 $d_g = d_p$ とおくことができ、上の理論的方法に実験的な基礎をあたえることができる。

この観点から観測結果(図1~5, 9)をみると、 SO_2 ガス濃度の高度分布は地表に近づくにしたがって減少したが、 SO_4^{2-} エアロゾルのそれは濃度が一様な分布を示した。これはコナラ林、トウモロコシ群落、マツ林のいずれの場合も同様な傾向であった。特にコナラ林に対しては、地上12.5cmとほとんど地表面ともいえる高度まで測定したが、この高度まで濃度は一様と認められた。以上の結果、式(8)、(9)で $d_g = d_p$ とおけることの保証は得られなかった。

森林の内部における物質濃度や風速などの分布は複雑であり、簡単なモデルで表現することが困難であることを示唆するものと解釈される。しかし、沈着モデルを開発するためには適当な森林フィールドにおいて濃度など物質に関する量と風速など気象に関する量を樹冠を挟む広い高度範囲で観測し、森林に対する乾性沈着の現象を把握しすることが重要である。この現象の把握とモデルの開発の両面からアプローチしていくことが今後の課題である。

4.2 ガスとエアロゾル濃度の高度分布の解釈

本研究では観測されたエアロゾル濃度が一様と考えられる高度分布が得られた。これは観測可能な森林における樹冠の高度と、建設可能な観測塔の制限により、樹冠の高度に対して観測した高度範囲が十分ではなかった可能性もあげられる。したがって本研究の結果を一般化するには観測が十分であるとはいえない。しかし、少なくともエアロゾルに関してはフィルターのブランクやイオンクロマトグラフィーによる分析精度を考えると、今回の条件においては濃度が一様である高度分布であったことは事実である。その中でも、

トウモロコシ群落においてエアロゾルの濃度がガスの濃度に比べてかなり一様であったことと、マツ林の樹冠の濃度はその上方よりも高くなる勾配が観測されたことについて考察する。

4.2.1 トウモロコシ群落におけるエアロゾルとガスの濃度の高度分布

(1) 乱流拡散と Brown 拡散

エアロゾルの乾性沈着フラックスは気体のそれに比べて小さいといわれている。しかし、定量的な実測例は極めて少ない。それは乾性沈着量を測定する実用的な方法である濃度勾配法がエアロゾルに対しては困難であることによるとと思われる。大気中での沈着成分は i) 乱流混合, ii) 吸着面近傍での Brown 拡散, iii) 吸着面との反応の一連の過程で取り除かれる。

$$\text{乱流混合} \quad F_c \sim K_g (\partial C / \partial z)|_{z > z_B} \quad (10)$$

$$\text{Brown 拡散} \quad F_B = -D_B (\partial C / \partial z)|_{0 < z < z_B} \quad (11)$$

$$\text{吸着面との反応} \quad F_k = -k_c C^n|_{z=0} \quad (12)$$

(F_c : 乱流混合によるフラックス, K_g : 乱流混合係数, C : 物質, c の濃度, z : 高度 (吸着面: $z=0$), F_B : Brown 拡散によるフラックス, D_B : Brown 拡散係数, F_k : 吸着表面と目的物質の単位面積, 単位時間当たりの反応量, k_c : 目的物質と吸着面との反応定数)

ある領域で分子拡散より速いガス輸送過程 (乱流混合過程) が観測されるとき、その領域をここでは乱流混合層という。乱流混合過程に対して Fick の法則が成立するかどうかは必ずしも自明ではない。乱流混合係数, K_g は高度に依存するといわれている。そこで

$$K_g(z_B) \sim D_B \quad (13)$$

によってを定義する。すなわち、 z_B は大気の乱流混合係数と熱による自己拡散係数がほぼ等しくなる高度である。

エネルギーバランス法等で K_g を求めることができれば乱流混合層の二つの高度での目的物質の濃度の測定から、式(1), (4)からと同等にフラックスが求まる。

$$F_c = -K_g \Delta C / \Delta z \quad (14)$$

Brown 拡散層の厚さは通常 $10^1 \mu m$ 以下であるから、濃度勾配は乱流混合層で測定される。ところが、微小粒子では $K \gg D_B$ であるから、フラックス一定では $(\partial c / \partial z)|_{z > z_B} \gg (\partial c / \partial z)|_{z < z_B} \sim 0$ となり、乱流混合層でのエアロゾル濃度の勾配を測定するのは極めて難しい。しかし、これは微小粒子の濃度 C_A については以下が成立することになる。

$$C_A(z \geq z_B) \sim \text{一定} \quad (15)$$

$$C_A(0) = 0 \quad (16)$$

したがって z_B が決まれば、式(17)からエアロゾルのフラックス F_A が求まる。

$$F_A = -D_{B, \text{Aerosol}} (C_A(z_B) - C_A(0)) / (z_B - 0) = -D_{B, \text{Aerosol}} C_A(z_B) / z_B \quad (17)$$

このモデルから予想されるエアロゾル濃度の高度分布を、ガスのそれとともに図9に示す。ここで本研究ではガスの乾性沈着を同時に測定することにより、エアロゾルの乾性沈着量を評価することを試みた。

(2) エアロゾルフラックスの測定

流体のフラックスは表面ではゼロであるから表面近傍には輸送過程が分子拡散となる層が存在する。この層の厚さを z_B とすると、ガス(c)の表面($z=0$)へのフラックス(F_B)は式(18)であたえられる。

$$F_B = -D_B (\partial c / \partial z)|_{0 < z < z_B} \quad (18)$$

z_B は大気の乱流混合係数と熱による自己拡散係数がほぼ等しくなる高さである。

ところで、この z_B は以下のような手続きで求めることができる。乱流混合係数(K_g)は次元解析から $K_g \propto z_B$ となる。したがって

$$F_c = a z \text{ d}C/\text{d}z|_{z > z_B} \quad (19)$$

これを境界条件 $C(z_B) = C_{z_B}$ で C について解くと

$$C(z) = - (F_c \log z_B - F_c \log z + a c_{z_B}) / a \quad (20)$$

フラックス一定であるから式(18)の F_B を F_c に置き換え、これと式 (20)から c_{z_B} を消去すると

$$F_c = -a C D_B / \{D_B (\log z_B - \log z) - a z_B\} \quad (21)$$

となる。二つの高度でのCの濃度、 $C(z_1)=c_1$, $C(z_2)=c_2$ を式(21)に代入するとフラックスの式が2つ求まる。フラックス一定であるから、この2式を連立させると α を消去する事が出来る。その結果次の方程式が求まる。

$$(c_2-c_1) \log z_B + ((F_e/\{D_{R,e}\}) \log(z_2/z_1)) z_B + c_1 \log z_2 - c_2 \log z_1 = 0 \quad (22)$$

したがって F_e を別途測定して式(22)を数値的に解けば z_B が求まる。 F はエネルギーバランス法などで求める事ができるから、この手続きは実行可能である。いったん z_B が求まれば、 c_B を測定することによって沈着フラックスが求まる。実際にはエアロゾルの濃度の高度分布と SO_2 ガスの吸収フラックスを同時に測定し、エアロゾルの吸着速度を求めることを試みた。

(3) z_B と v_d の見積もり

熱輸送係数 K_g が比較的安定し、かつ SO_2 ガスの濃度差が十分ありフラックスを測定できたのは1997年7月17~22日の期間であった。エアロゾルの粒度分布は大きい日変動を示すが、濃度は10~14時に、粒度分布は100nm付近に、それぞれピークがあった。ガスの濃度は常に下向きのフラックスに対応する濃度差が観測されたが、エアロゾルではそのような濃度差が観測できなかった。

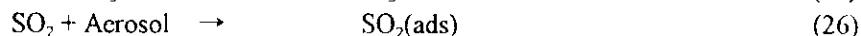
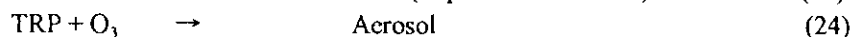
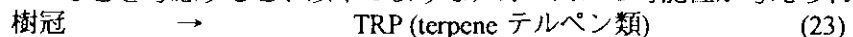
ガスのフラックスの測定から求めた見かけのBrown拡散層の厚さを示す(図10)。ここで見かけの厚さは「真の厚さ」を「単位投影面積に含まれる沈着面積」で除したものである。Brown拡散層の厚さには日変動が観測され図10では日中に拡散層が薄くなることを示している。

Brown拡散層の厚さとエアロゾル濃度から求めたエアロゾルのフラックスの最頻値の粒径 $0.0407 \mu m$ のエアロゾルの沈着速度の経時変化の例を図11に示す。このときの沈着速度は $1\sim 4 mm s^{-1}$ と見積もられた。

4.2.2 エアロゾルの生成

樹冠から上方に対する硫酸エアロゾルの濃度勾配は硫酸エアロゾルが発生していると解釈できる。この濃度勾配と熱の輸送係数から算出した沈着速度は負の値になり、その物理的意味は放出速度となる。

このエアロゾルの測定と並行して、関連するサブサブテーマの研究担当者によりオゾンの沈着速度が測定されていた。これから得たオゾンの沈着速度をエアロゾルの沈着速度(負の値)と比べると、負の相関を示した⁽¹¹⁾。その一例を図12に示す。これは樹冠でオゾンの沈着が原因となって硫酸エアロゾルが生成している可能性を示唆するものである。マツ林ではテルペンが放出されること^{(12),(13)}、オゾンとテルペンは反応性が高くエアロゾルを生成すること^{(14),(15)}などを考慮すると、以下のようなメカニズムの可能性が考えられる。



マツの樹冠からテルペンが大気に向けて放出される(式(23))。汚染大気中の光化学反応でオゾンが生成し、これがマツ林に輸送され、このテルペンと反応しエアロゾルを生成する(式(24))。また、この反応で酸化性の強いメチルペルオキシドも生成し(式(25))、エアロゾルの表面の水膜に溶解していると思われる(式(26))。このようなエアロゾルに二酸化硫黄が吸着され、式(27)によりエアロゾル表面で硫酸に酸化される。水膜に二酸化硫黄が吸収されると、式(28)によりメチルメルオキシドにより硫酸に変換される⁽¹⁶⁾。これは樹冠から大気に放出されるテルペンに関する反応であるので、硫酸エアロゾルも樹冠直上で生成し、大気に放出されると解釈できる。

5. まとめ

エアロゾルの乾性沈着速度を求める目的で森林等においてエアロゾルの濃度分布の観測を実施したが、樹冠上方で予想されるような濃度勾配パターンを実測することができなかった。観測高度を十分高く設定することができなかったなど実験条件等の制約も考慮しなくてはならないが、エアロゾルの乾性沈着沈着をガスと同様に推定法で機械的に求めるためには、さらに観測が必要であると思われる。特に重要なことは推定法を適用できる条件を明確にすることが大切である。推定法でガスやエアロゾルの乾性沈着を評価するとき、ガスやエアロゾルの化学種間の反応など相互作用を考えないで独立に扱うが、オゾンなど反応性の高い化学種と共存している場合は相互作用を考慮する必要があると判断される。

また、樹冠の上方の濃度分布は高度が低くなると濃度も低下するパターンであると思われるが、少なくとも二酸化硫黄ガスと硫酸イオンエアロゾルの場合、実際にどのような分布になっているか実験的に明らかにする必要がある。さらに、トウモロコシ群落について二つのパターンが出たが、どういう条件のときパターンが変わるのかは乾性沈着メカニズムを理解する上で重要である。

以上の観測、考察は関連するサブサブテーマの分担研究者の協力を得て行ったものである。

引用文献

- (1) J. W. Erisman and G. P. J. Draaijers, Atmospheric Deposition in Relation to Acidification and Eutrophication. pp. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- (2) M. L. Wisley and B. B. Hicks (1988) Some factors that affect the deposition rate of sulfur dioxide and similar gases on vegetation. J. Air Pollut. Control Assoc., 27, 1110-1115.
- (3) Japan Environment Agency (1997) Guidelines and Technical Manuals for Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, pp. 1-7, March 1997.
- (4) T. Fukuyama (1998) Dry Deposition Monitoring. Proceedings of The First Training Workshop on Acid Deposition Monitoring Network in East Asia, 17-19 November 1998, Niigata, Japan, pp.75-89.
- (5) S. Slanina, A. Vermeulen, P. De Vild, G. P. Wyers (1994) Instrumentation for Gas Exchange Measurements. pp. 175-192, In The Chemistry of the Atmosphere: its Impact on Global Change ed. Calvert, J. G., Blackwell Sci Pub, London, 1994.
- (6) G. A. Sehmel (1980) Particle and Gas Dry Deposition: A Review. Atmospheric Environment 14, 983-1011 (1980).
- (7) M. Gallagher, J. Fontan, P. Wyers, W. Ruijgrok, J. Duyzer, P. Hummelshoj, K. Pilegaard, and D. Fowler (1997) Atmospheric Particle and their Interactions with Natural Surfaces. In Biosphere-Atmosphere Exchange of Pollutants and Trace Substances, ed. S. Slanina, Springer, Berlin, 1997.
- (8) K. W. Nicholson (1988) The Dry Deposition of Small Particles: A Review of Experimental Measurements. Atmos. Environ., 22, 2653-2666.
- (9) T. Okita, K. Murano, M. Matsumoto, and T. Totsuka (1993) Determination of dry deposition velocities to forest canopy from measurements of throughfall, stem flow and the vertical distribution of aerosol and gaseous species. Environ. Sci., 2, 103-111.
- (10) B. B. Hicks, D. D. Baldocchi, T. P. Meyers, R. P. Hosker, Jr., and D. R. Matt (1987) A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. Water, Air and

- Soil Pollution, 36, 311-330.
- (11) 小山彩子: 1998年度 東京農工大学修士論文 (指導教官 青木 正敏 教授)
- (12) Y. Yokouchi, M. Okaniwa, Y. Ambe, and K. Fuwa (1983) Seasonal variation of monoterpenes in the atmosphere of a pine forest. *Atmos. Environ.*, 17, 743-750.
- (13) J. G. Isebrands, A. B. Buenther, P. Harley, D. Helming, L. Klinger, L. Vierling, P. Zimmerman, C. Geron (1999) Volatile organic compound emission rates from mixed deciduous and coniferous forests in Northern Wisconsin, USA. *Atmos. Environ.*, 33, 2527-2536.
- (14) Y. Yokouchi, and Y. Ambe (1985) Aerosols formed from the chemical reaction of monoterpenes and ozone. *Atmos. Environ.*, 19, 1271-1276.
- (15) C. J. Weschler, and H. C. Shields (1999) Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles. *Atmos. Environ.*, 33, 2301-2312.
- (16) H. Hara, S. Nakasato, and S. Hatakeyama. (1994) Aqueous-phase oxidation of S(IV) by CH₃OOH at pH1-2. *In Abstracts of the 8th CACGP Symposium on the IAMAP Commission on Atmospheric Chemistry and Global Air Pollution, 5-9 September, 1994, Fuji-Yoshida, Japan. p. 116.*

表1 高度分布の観測高度(m)

高度番号	コナラ林			トウモロコシ群落			マツ林		
	1996年8月	1997年12月	1997年8-9月	1997年12月	1998年6月	1998年10月	1998年6月	1998年10月	
6	-	4.0	-	21.0	21.0	21.0	21.0	21.0	
5	20.8	2.0	3.65	19.0	19.0	16.3	19.0	16.3	
4	16.7	1.0	2.3	16.3	16.3	14.7	16.3	14.7	
3	12.5	0.5	1.58	14.7	14.7	12.0	14.7	12.0	
2	8.3	0.25	1.28	12.0	12.0	9.2	12.0	9.2	
1	4.2	0.12	0.25	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	

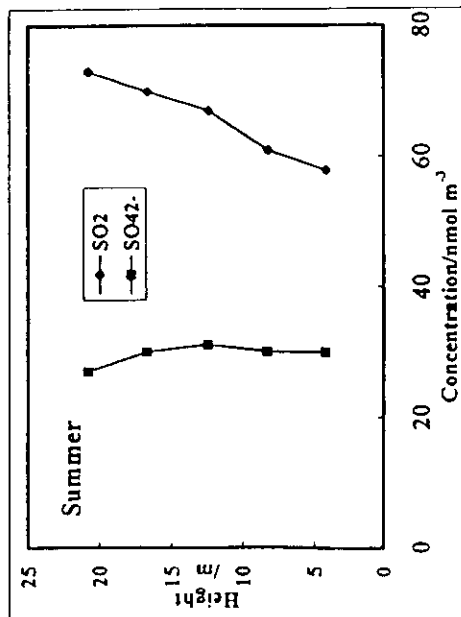


図1 SO₄²⁻とSO₂濃度の高度分布(コナラ林 夏)

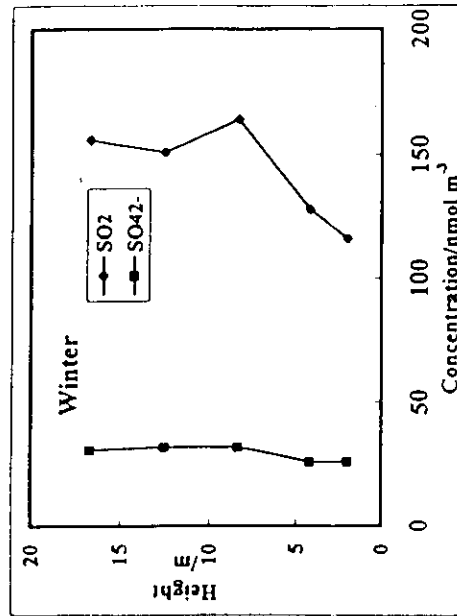


図2 SO₄²⁻とSO₂濃度の高度分布(コナラ林 冬I)

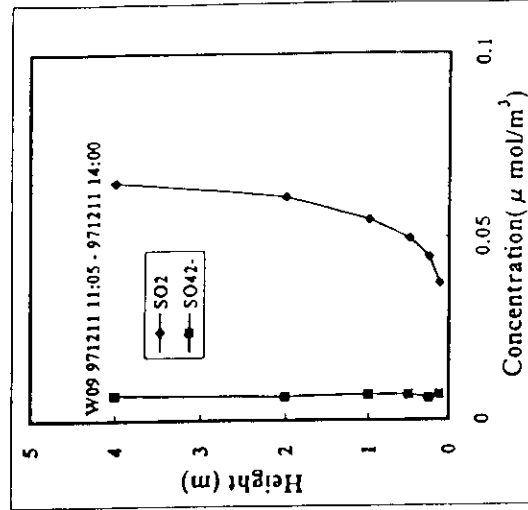


図3 SO₄²⁻とSO₂濃度の高度分布(コナラ林 冬II)

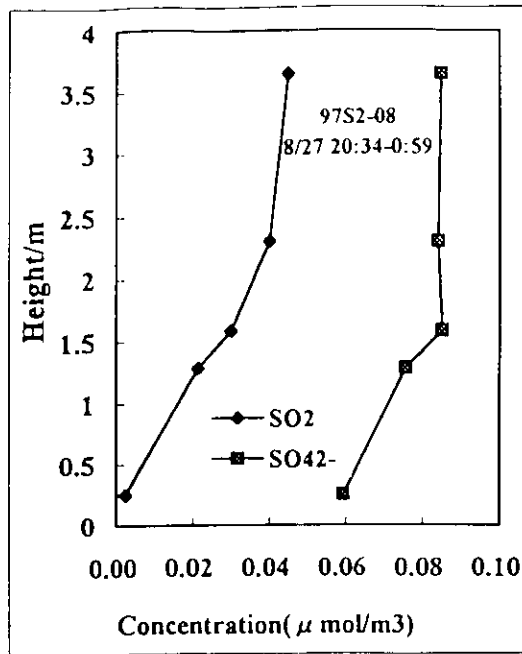
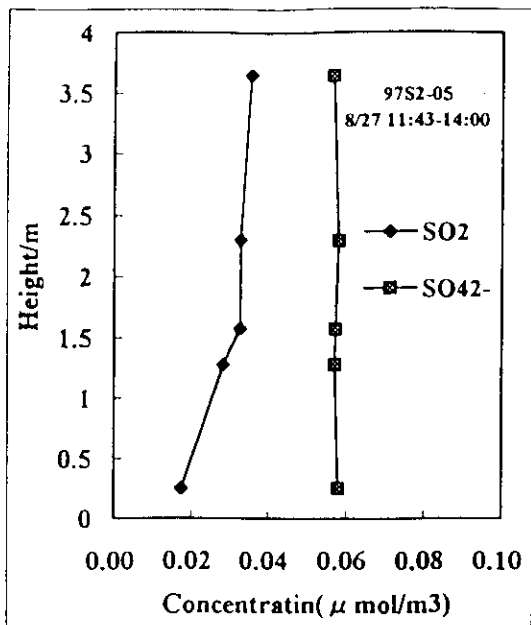


図4 SO₄²⁻とSO₂濃度の高度分布(トウモロコシ群落I) 図5 SO₄²⁻とSO₂濃度の高度分布(トウモロコシ群落II)

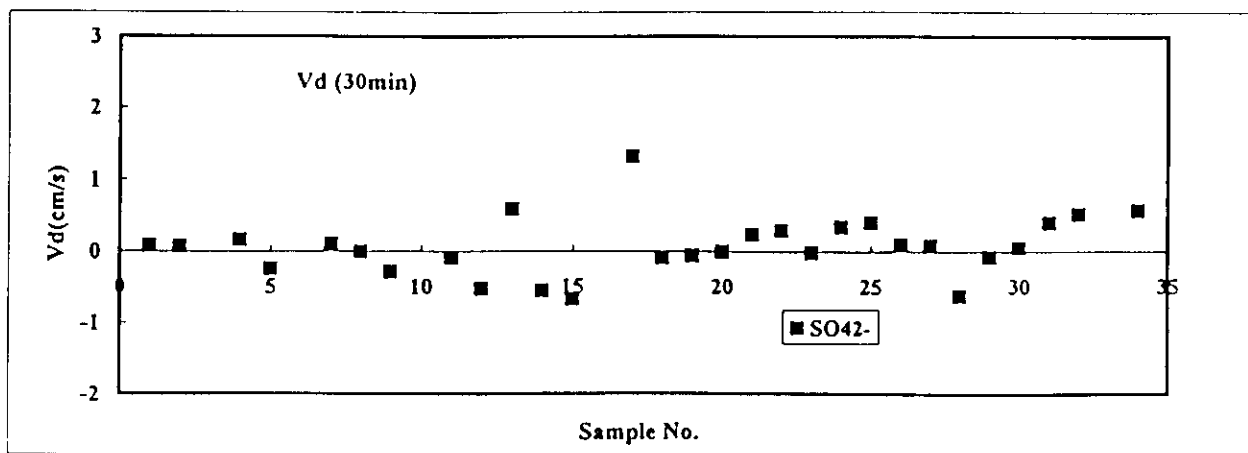


図6 SO₄²⁻の沈着速度 (トウモロコシ群落)

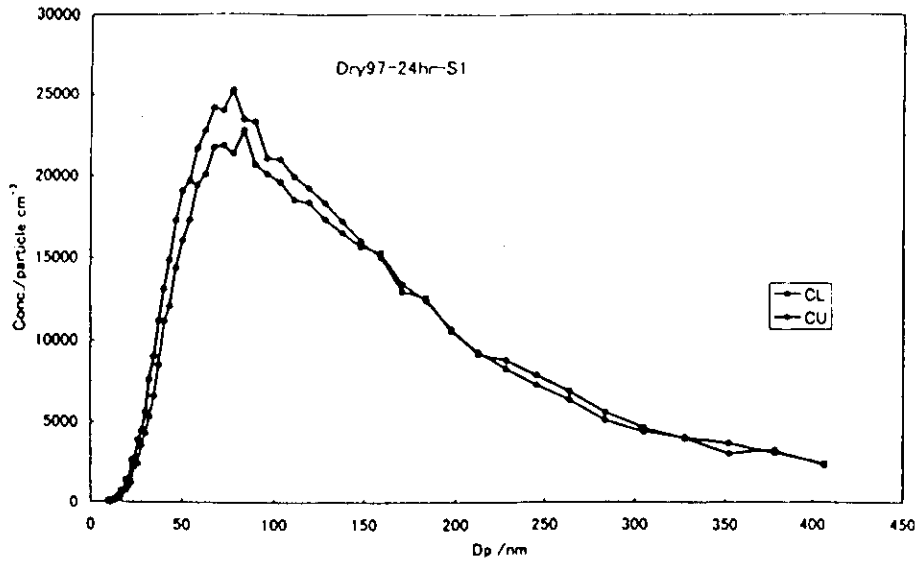


図7 サブミクロンエアロゾルの個数濃度の粒度分布
(C_U : トウモロコシ群落樹冠上方220cm、 C_L : 同20cm)

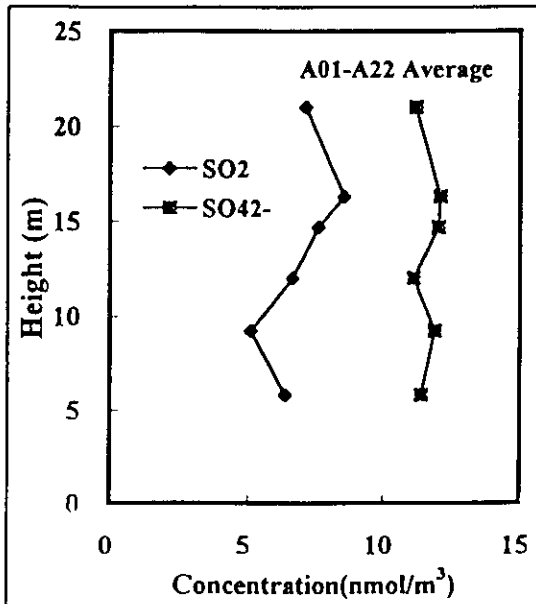


図8 SO_4^{2-} と SO_2 濃度の高度分布 (マツ林)

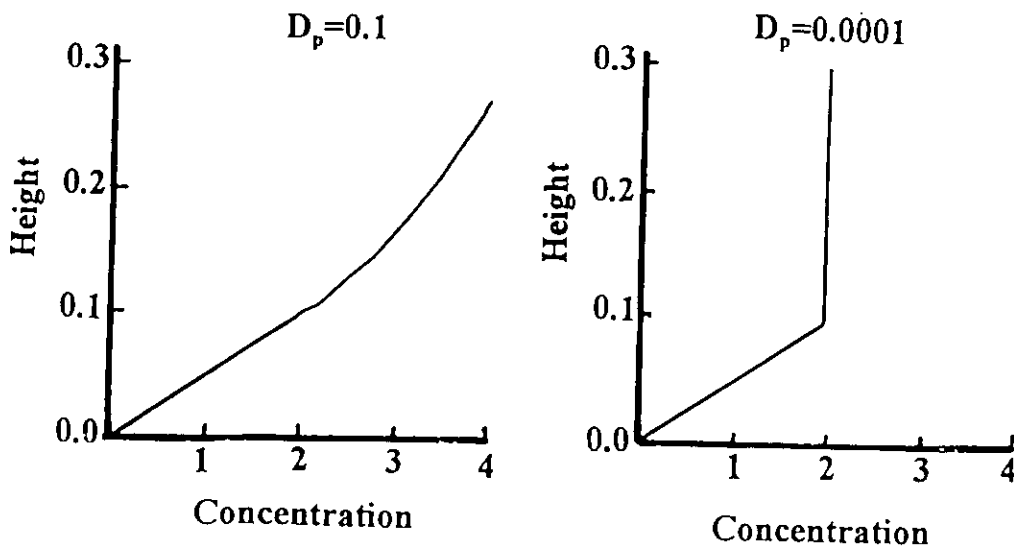


図9 モデルから予想される濃度の高度分布 (左: ガス、右: エアロゾル)

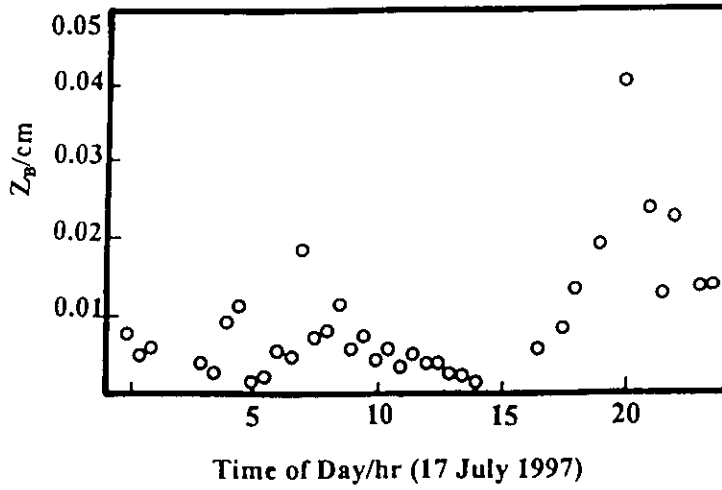


図10 Z_p の日変化例

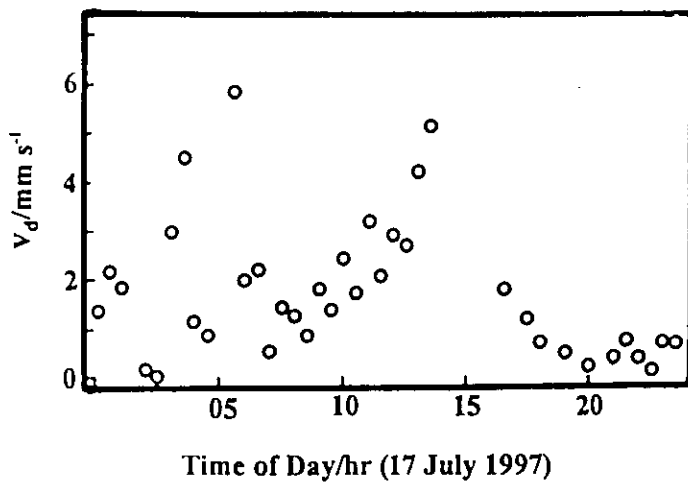


図11 サブミクロンエアロゾルの
沈着速度

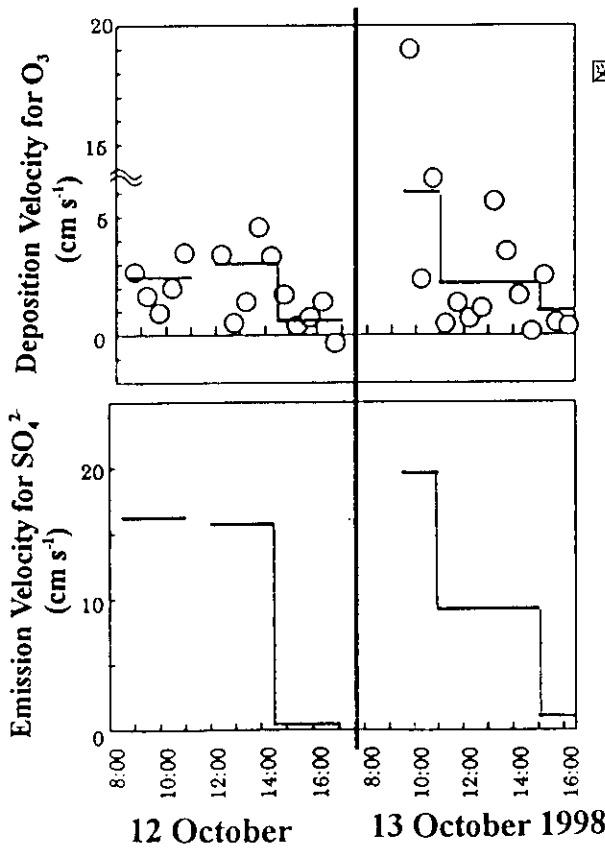


図12 O_3 の沈着速度 (上) と SO_4^{2-} の放出速度 (下)