

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	関東地方における酸性物質の沈着量評価に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	高橋章
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第5250号, 授与年月日:2002年9月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第5250号, Conferred date:2002/9/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

2002

Ta

関東地方における酸性物質の沈着量評価に関する研究

東京工業大学
大学院総合理工学研究科
環境理工学創造専攻

高橋 章

目 次

第1章 序 論	1
1.1 背景	1
1.2 本研究の目的	3
1.3 本論文の構成	4
参考文献	5
第2章 関東地方における酸性物質の湿性沈着	7
2.1 はじめに	7
2.2 観測地点・方法	8
2.3 NO_3^- と nssSO_4^{2-} の湿性沈着の経年変化	10
2.4 降水の酸性化に及ぼす HCl の寄与	18
2.5 まとめ	21
参考文献	22
第3章 酸性物質の乾性沈着量推定法の検討	24
3.1 はじめに	24
3.2 乾性沈着量の推定方法	25
3.2.1 インフエレンシャル法	25
3.2.2 林内雨測定法	30
3.3 インフエレンシャル法による推定値と林内雨データとの比較	31
3.3.1 観測地点・方法	31
3.3.2 相対湿度をパラメータとした感度解析	33
3.4 硫黄化合物の乾性沈着に及ぼすぬれの影響	39
3.4.1 観測地点・方法	39
3.4.2 ぬれ期間の出現割合	41
3.4.3 ぬれ期間の実測データにもとづく乾性沈着量の推定	41
3.5 まとめ	55
参考文献	57
第4章 森林への酸の総沈着量の推定	60
4.1 はじめに	60
4.2 観測地点・方法	61
4.2.1 観測地点および観測項目	61
4.2.2 ガス状物質の乾性沈着量の推定方法	61
4.2.3 対象期間および沈着量の算出手順	61

4.3 酸の乾性・湿性沈着量の推定	62
4.3.1 乾性沈着量	66
4.3.2 湿性沈着量	66
4.3.3 総沈着量	66
4.3.4 HCl の乾性沈着量	66
4.3.5 物質収支モデルによる推定値との比較	68
4.4 酸の総沈着量の時間的変動	68
4.4.1 酸の沈着量の経年変化	71
4.4.2 酸の沈着量の季節変化	75
4.5 まとめ	76
参考文献	79
付録	82
第5章 関東地方における非海塩起源の塩素の収支	84
5.1 はじめに	84
5.2 対象領域	85
5.3 排出量	85
5.4 湿性沈着量	90
5.5 乾性沈着量	92
5.6 流入量	94
5.7 流出量	96
5.8 収支	97
5.9 まとめ	102
参考文献	103
第6章 結 論	105
謝 辞	108

第1章 序 論

1.1 背景	1
1.2 本研究の目的	3
1.3 本論文の構成	4
参考文献	5

第1章 序 論

1.1 背景

1960年代末から、欧米において酸性雨による湖沼・陸水の酸性化などの環境影響が喧伝されるようになった。1980年代になると、わが国においても酸性雨問題への関心が高まり、いくつかの研究機関によって、降水の組成に着目した観測、研究が開始されるようになった。このような降水の観測は、その後次第に組織化され、対象とするスケールも拡張されてきた。

環境庁は、1983年に「第1次酸性雨対策調査」を開始し、わが国で初めての統一的な降水の観測が、全国29地点で5年間にわたって実施された。この酸性雨対策調査は、2000年に第4次調査が終了するまで継続された（環境庁、1997）。また、全国の自治体は、環境庁の調査と並行する形で、1991年から国内約140もの地点における酸性雨全国調査を開始した。この全国調査は、地点数を減らしながら現在も継続されている（全環研、2001）。この他にも、電力中央研究所は1987年から3年間にわたり、全国20地点において独自のモニタリングネットワークを整備し酸性雨の調査を実施した。このうち西日本地域におけるモニタリングは、1996年まで10年間にわたり継続された（藤田ら、1994；藤田、2002）。

こうした各機関のモニタリング活動により、降水組成と湿性沈着量に関わる膨大な数のデータが蓄積されるようになった。その結果、（1）わが国の降水の酸性度や酸性物質の濃度は、欧米とほぼ同レベルにあること、（2）冬季の日本海側で非海塩起源の硫酸イオン（ nssSO_4^{2-} ）の濃度や沈着量が増大すること、（3）わが国全域における nssSO_4^{2-} の湿性沈着量は、人為起源の SO_2 の排出量を上回ること、などが明らかにされてきた（Hara, 1993；藤田ら、1994；藤田、1996；環境庁、1997；原、1997；全環研、2001；藤田、2002）。

さらに、東アジア地域では、1997年にわが国の提唱により「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク」の設立に関する合意がなされた。このモニタリングは、1998年からの試行稼働の後、2001年から東アジア10カ国の参加による本格稼働が開始された（ISAG-EANET, 2000）。このため今後は、東アジア全域における酸性雨の実態解明が進むものと考えられる。

一方、大気中の酸性物質の沈着過程には、降水にともなう湿性沈着の他に、ガスや粒子が直接地表面等に到達する乾性沈着がある。わが国では、乾性沈着について議論されることは少なかったが、酸性雨問題を解決する上で乾性沈着量の評価は、以下の2つの側面から重要であると考えられる。

排出源から放出された酸性物質は、大気中において変質・輸送される。大気をひとつの系と考えるならば、酸性物質の沈着はこの系からの除去過程とみなせる。酸性物質の大気中で

の挙動を詳細に解明するためには、排出、変質、輸送過程に加えて、乾性沈着を含めた沈着過程の評価が必要となる。

次に、酸性雨の影響を被る生態系の立場からみると、乾性沈着は酸性物質の負荷経路のひとつである。酸性雨による生態系への影響を評価し、将来における影響発現の有無を予測するためには、湿性沈着に乾性沈着を加えた酸性物質の総沈着量の評価が必要である。

しかしながら、乾性沈着の機構は複雑であり多くの要因が関与することから、その実測値を得るためには、特殊な機器と多くの労力が必要となる (Davidson and Wu, 1990 ; Erisman *et al.*, 1994)。このように、湿性沈着に比べ直接の測定が困難なこともあり、乾性沈着の実態は、特にわが国では十分に解明されていなかった。

酸性雨の問題が、わが国より早く顕在化した欧米では、乾性沈着量の評価に関しても多くの取り組みがなされてきた。その結果、間接的な方法を用いることによって、その実態が徐々に解明されつつある。この評価手法は、乾性沈着量は大気中の濃度に比例する、との仮定のもと、観測した対象成分の濃度と、沈着速度と呼ばれる比例定数との積の形で沈着量を推定するものである。

例えば米国では、1986 年から環境保護局 (EPA) により、National Dry Deposition Network (NDDN) と呼ばれる乾性沈着量評価のためのモニタリングネットワークが運営されている (Clarke *et al.*, 1997)。この NDDN では、全米約 50 地点において SO_2 、 HNO_3 、粒子状物質等の濃度と気象要素の連続観測が行われている。取得された濃度データと、気象データおよび観測地点の植生データ等から推定した沈着速度から、ルーチン的に乾性沈着量の推定がなされている。NDDN の結果から、 SO_2 と HNO_3 の乾性沈着量は、北東部の五大湖周辺で最大で、西部の山岳地域で少ないこと、その地理的分布は両成分の排出量の分布とほぼ一致することなどが明らかにされている。

一方、ヨーロッパでも同様の推定が行われている。例えばオランダでは、大気濃度のモニタリングデータと既存の気象データから、5 km x 5 km メッシュスケールでの乾性沈着量の推定が行われている (Erisman and Draaijers, 1995)。その結果、硫黄化合物と窒素化合物の乾性沈着量は、ともに排出源の集中する西海岸周辺地域で最大であることが明らかにされている。また、オランダ全土での年間の総沈着量に占める乾性沈着量の割合として、硫黄化合物:75%、窒素化合物:57%、といった値が見積もられている。

これと同様に、イギリスにおいても、5 km x 5 km メッシュスケールでの乾性沈着量の推定がなされている (Smith *et al.*, 2000)。その結果によると、硫黄化合物と窒素化合物の乾性沈着量は、ロンドンからイングランド中央部に至る地域において最大であり、その分布は人口密度の分布にほぼ一致する。また、イギリス全土での総沈着量に占める乾性沈着量の割合

として、硫黄化合物：67%、窒素化合物：38%といったオランダとほぼ同等の値が報告されている。

これら欧米における検討の結果から、酸性物質の沈着経路として乾性沈着が重要であること、その沈着量の分布は排出源の影響を強く受けていることが判る。

一方、わが国全域を対象としたものとしては、藤田ら（1990）の 80 km x 80 km メッシュスケールでの、硫黄化合物の乾性沈着量の推定が唯一のものである。藤田ら（1990）は、年間の硫黄化合物の乾性沈着量が湿性沈着量にほぼ匹敵することを示し、わが国においても乾性沈着量の評価が重要であることを指摘している。

しかし、それ以外の酸性物質の乾性沈着の実態については、報告された例はほとんどない。また、乾性沈着量と排出源との関係等についても、その定量的な評価は十分でない。さらに、欧米と日本とでは、乾性沈着に影響を及ぼす、気候、植生、排出源などの要因が大きく異なる。このため、わが国において乾性沈着量の評価を行う際には、欧米と同様の手法により妥当な推定が可能であるか、その適用可能性を詳細に評価する必要がある。わが国では、こういった推定手法に関する検討も、現在のところ十分でない。

1.2 本研究の目的

このような背景のもと、本研究では湿性沈着に加え、乾性沈着も含めた酸性物質の沈着量の評価を試みた。検討を行う対象領域として関東地方を選定したが、その理由は以下のとおりである。

わが国では、首都圏を中心とした関東地方に、人口、経済の一極的な集中がみられる。例えば、関東地方の面積はわが国の陸域面積の約 9%に過ぎないが、ここに総人口の 32%にあたる約 4000 万人もの人口が集中している。このため、酸性雨の原因物質に関しても、全国からの排出量の SO_2 ：20%、 NO_x ：27%が関東地方から排出されている（Klimont *et al.*, 2001）。

上述した既往の研究結果を参照すると、排出源の集中する関東地方では、酸性物質の沈着経路として乾性沈着の重要度が特に高いことが予想される。さらに近年、関東地方の周縁の赤城山、丹沢、奥日光などで、森林の衰退が報告され、その要因のひとつとして酸性雨の影響が指摘されている（村野，1993；大河内ら，1995）。これら森林への酸性雨の影響を評価するためにも、乾性沈着を含めた酸性物質の総沈着量の実態解明が急務である。

そこで、本研究では関東地方の各地で実施した観測結果をもとに、わが国に適用可能な乾性沈着量の評価手法について検討を行った上で、この地域の乾性沈着量を含めた酸性物質の総沈着量の実態を解明するとともに、その排出源との関係について検討を行うことを目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文の構成は、以下のとおりである。第 1 章では、研究の背景と目的について述べた。第 2 章では、東京郊外において過去 9 年間にわたり観測した降水データをもとに、酸性物質の湿性沈着の経年変化とその要因およびこの地域の降水組成の特徴について検討した。第 3 章では、群馬県の森林で実施した観測結果にもとづいて、わが国に適用可能な酸性物質の乾性沈着量の推定手法について検証を行った。第 4 章では、この手法を用いて、群馬県のスギ林への酸の総沈着量を評価し、乾性沈着の重要性および乾性沈着とこの地域の排出源との関係について検討を行った。第 5 章では、各地で取得した観測データ等から、関東地方における非海塩起源の塩素の収支について検討し、この地域の排出源が酸性物質の沈着に及ぼす影響について考察した。第 6 章では、本研究をとりまとめた。

参考文献

- Clarke, J. F., Edgerton, E. S., Martin, B. E. (1997) Dry deposition calculations for the clean air status and trends network. *Atmos. Environ.* **31**, 3667-3678.
- Davidson, C. I., Wu, Y.-L (1990) Dry deposition of particles and vapors. In *Acidic Precipitation Volume 3: Sources, Deposition, and Canopy Interactions* (edited by Lindberg, S. E., Page, A. L. Norton, S. A.). Springer-Verlag, New York, pp.103-216.
- Erisman, J. W., Beier, C., Draaijers, G., Lindberg, S. (1994) Review of deposition monitoring methods. *Tellus*, **46B**, 79-93.
- Erisman, J. W., Draaijers, G. P. J. (1995) *Atmospheric Deposition in Relation to Acidification and Eutrophication*. Elsevier, Amsterdam, pp.113-194.
- 藤田慎一, 高橋 章, 村治能孝 (1990) わが国における硫黄化合物の乾性沈着量に関する検討. 大気汚染学会誌, **25**, 343-353.
- 藤田慎一, 高橋 章, 西宮 昌 (1994) わが国における酸性雨の実態－降水観測網の構築－. 環境科学会誌, **7**, 107-120.
- 藤田慎一 (1996) 日本列島における硫黄化合物の収支. 環境科学会誌, **9**, 185-199.
- 藤田慎一 (2002) 東アジアの酸性雨－広域観測データによる降水化学の総合評価－. 大気環境学会誌, **37**, 1-22.
- Hara, H. (1993) Acid deposition chemistry in Japan, *Bull. Inst. Public Health*, **42**, 426-437.
- 原 宏 (1997) 日本の降水の化学. 日本化学会誌, 733-748.
- ISAG-EANET (Interim Scientific Advisory Group of EANET) (2000) Report on the acid deposition monitoring of EANET during the preparatory phase, Acid Deposition and Oxidant Research Center.
- 環境庁 (1997) 酸性雨－地球環境の行方－. 中央法規出版, pp.203-205.
- Klimont, J., Cofala, J., Shopp, W., Amann, M., Streets, D. G., Ichikawa, Y., Fujita, S. (2001) Projections of SO₂, NO_x, NH₃ and VOC emissions in East Asia up to 2030. *Water, Air, Soil Pollut.*, **130**, 193-198.
- 村野健太郎 (1993) 酸性霧研究の現状, 大気汚染学会誌. **28**, 185-199.
- 大河内 博, 細野哲也, 丸山文隆, 井川 学 (1995) 丹沢大山における酸性降下物とスギ, モミ樹冠との相互作用. 環境科学会誌. **8**, 305-315.
- Smith, R. I., Fowler, D., Sutton, M., Flechard, C., Coyle, M. (2000) Regional estimation of pollutant gas

dry deposition in the UK: model description, sensitivity analyses and outputs. *Atmos. Environ.*, **34**, 3757-3777.

全環研 (全国環境研究協議会) (2001) 第 3 次酸性雨全国調査報告書 (平成 11 年度). 全国環境研究会誌, **26**, 2-116.

第2章 関東地方における酸性物質の湿性沈着

2.1	はじめに	7
2.2	観測地点・方法	8
2.3	NO_3^- と nssSO_4^{2-} の湿性沈着の経年変化	10
2.4	降水の酸性化に及ぼす HCl の寄与	18
2.5	まとめ	21
	参考文献	22

第2章 関東地方における酸性物質の湿性沈着

2.1 はじめに

第1章で述べたように、1980年代以降、酸性雨問題への関心の高まりとともに、わが国においても、降水の観測網が整備され、酸性物質の濃度や湿性沈着量に関する膨大なデータが整備されるようになった。

その結果、わが国の多くの地点で欧米なみの酸性物質が沈着していること、わが国の降水の酸性化に寄与する物質としては、硫酸の寄与が大きいことなどが明らかになった(Hara, 1993; 環境庁, 1997)。また、冬季の日本海側では、降水中に高濃度の SO_4^{2-} が観測されること、わが国に沈着する硫黄化合物の総量は、国内からの排出量を大幅に上回ることから、こうした酸性雨現象のスケールが、東アジア全域に及ぶことが指摘されるようになってきた(藤田, 1996; 環境庁, 1997)。さらに、こうした国外からの酸性物質の長距離輸送の可能性は、輸送モデルを用いたシミュレーション結果からも検証がなされている(池田・東野, 1997; Ichikawa *et al.*, 1998)。

一方、排出源の集中する都市域で観測される降水は、人間活動の影響を受け、酸性物質の濃度が相対的に高いなど、バックグラウンド地域の降水とは質的に異なることが指摘されている(Hara, 1993; 藤田ら, 1994, 森ら, 1994)。わが国の陸域において、都市が占める面積の割合は約3.3%である。したがって、日本全域規模で酸性物質の沈着量や収支を解析する場合には、都市域の役割は相対的に小さいため、降水組成の相違が大きく問題にされることはない。ただし、関東地方規模で酸性物質の収支や影響評価について検討する際には、その他の地点との相違を十分に把握する必要がある(藤田, 1996; 藤田ら, 2000)。

電力中央研究所は、1987年～1996年にかけて、東京都狛江市および西日本のバックグラウンド地域6地点で降水のモニタリングを実施した(藤田ら, 1994, 2000)。本章では、はじめにこの9年間の観測データをもとに、主要な酸性物質である NO_3^- と nssSO_4^{2-} の湿性沈着の経年変化について、狛江地点とバックグラウンド地点との相違を明らかにするとともに、その要因について検討を行う。次に、関東地方に各地で観測された降水データをもとに、この地域に降水の酸性化に及ぼす塩化水素(HCl)の寄与について検討する。

なお、降水の酸性化に寄与する物質として、これらの無機の酸性物質の他に有機酸がある。大気中には種々の有機酸が存在するが、その解離定数の値から、降水の酸性化に実質的な影響を及ぼす有機酸は、ギ酸(HCOOH)と酢酸(CH_3COOH)であると考えられる。これら有機酸は、主に植物から放出されるイソプレンやテルペンが、大気中で光酸化を受け生成されるものと考えられている(Mészáros, 1992)。植物による生産が盛んであり、人為起源の酸性

物質の排出源が少ない熱帯地域等においては、降水の酸性化に対する有機酸の寄与が、特に重要であると考えられる。

一方、わが国の降水中の有機酸に関する情報は、いまのところ十分でなく、その実態解明は、今後の検討課題のひとつである。ただし、人為起源の酸性物質の排出量が相対的に多い欧米やわが国では、降水の酸化に対する有機酸の寄与は有意なものではないと考えられる (Likens *et al.*, 1983)。このため本論文では、有機酸については検討の対象としなかった。

2.2 観測地点・方法

1987 年 10 月から 1996 年 9 月までの 9 年間、東京都狛江市の電力中央研究所構内において降水の観測を実施した。これと並行して、西日本のバックグラウンド地域の 6 地点において、同一の観測手法により、降水のモニタリングを実施した。各観測地点の位置を図 2-1 に示す。

狛江地点は、都心から約 16 km 西南西に位置し、周囲は主に住宅街に囲まれている。バックグラウンド 6 地点のうち、鹿島地点と南国地点は、これぞれ石川県、高知県の平野部に設定した。それ以外の 4 地点（五島、対馬、奄美、隠岐）は、西日本の島嶼のなかから、気象官署が存在するものを選び設定した。狛江地点以外の観測地点は、地形、排出源からの距離等を条件とする地点選定基準に従って決定したものであり、局所的な汚染の影響は小さいと考えられる（藤田ら、1994）。

降水の採取は、いずれの地点においても、ウェットオンリー型の降水採取装置（光進電気、DRS-154W）を用いて 10 日単位で行った。この採取装置は、開口部の面積が 189 cm² であり、感雨計が直径 0.5 mm 以上の雨滴を感知すると上蓋が開いて降雨を採取する仕様とした。また、採取された降水試料は、内部に装填した 5 L のポリエチレン容器に貯留される仕組みとした。

各地点で採取した降水試料は、全て狛江地点の電力中央研究所の分析室に搬送し、一括して化学分析を行った。分析を行った項目、方法（装置）は以下のとおりである。pH：ガラス電極法（東亜電波、HM-40S）、電導度：電導度計（東亜電波、CM-40S）、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻：イオンクロマトグラフ法（横河、IC-500S）、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺：原子吸光光度法（日立、Z-6100）、NH₄⁺：インドフェノール青吸光光度法（日立、U-3200）。

試料の分析結果については、(1) 陽イオンと陰イオンの総当量の比と、(2) 伝導度の実測値と計算値の比の二つを指標としてスクリーニングを行った。両指標値の偏差が ±0.2 以内の場合にはこれを確定値とし、この基準を満たさない試料については、再分析を実施した（藤田ら、1994）。

解析に用いた降水中の非海塩起源の SO₄²⁻ (nssSO₄²⁻) 濃度と Cl⁻ (nssCl⁻) 濃度は、Na⁺濃度を基準として次式により算出した。

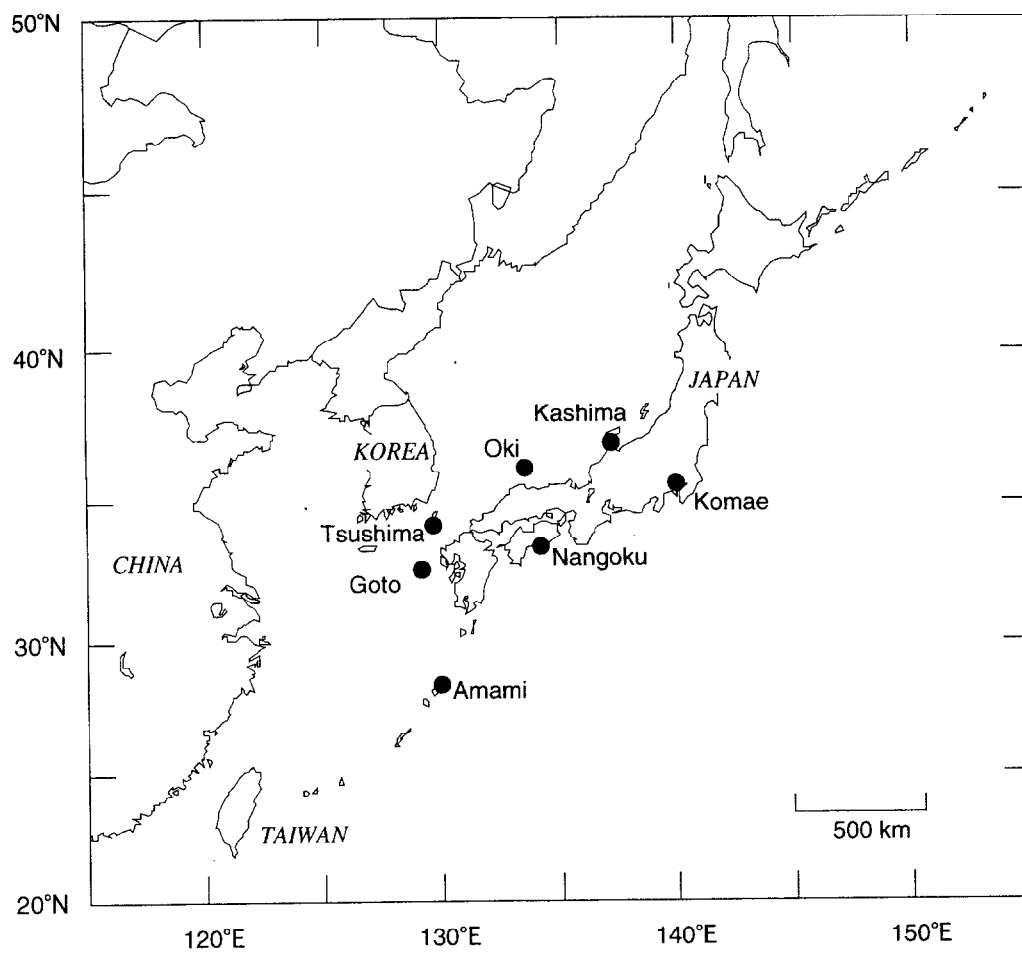


図 2-1 降水モニタリングサイトの位置

$$\begin{aligned}
[\text{nssSO}_4^{2-}] &= [\text{SO}_4^{2-}]_{(\text{降水})} - [\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Na}^+]_{(\text{海水})} \times [\text{Na}^+]_{(\text{降水})} \\
[\text{nssCl}^-] &= [\text{Cl}^-]_{(\text{降水})} - [\text{Cl}^-]/[\text{Na}^+]_{(\text{海水})} \times [\text{Na}^+]_{(\text{降水})}
\end{aligned}
\tag{2.1}$$

各成分の湿性沈着量は、降水中の成分濃度と降水量の積の形で算出した。また、各成分濃度の年平均値は、採取期間ごとの降水量で重み付けして算出した。なお、観測を 1986 年 10 月に開始した事情により、以下に示す各成分の年間の濃度、沈着量は、ともに前年 10 月から当該年の 9 月までの平均値および積算値である。

2.3 NO₃⁻ と nssSO₄²⁻ の湿性沈着の経年変化

はじめに、主要な酸性物質である、NO₃⁻、nssSO₄²⁻ の湿性沈着量の経年変化について検討する。図 2-2 は 1988 年から 1996 年における、狛江地点および西日本のバックグラウンド 6 地点の、年間の NO₃⁻ と nssSO₄²⁻ の湿性沈着量および降水量を示したものである。

この図 2-2 から第一に明らかなことは、バックグラウンド地点に比べ、狛江地点の NO₃⁻ の湿性沈着量が相対的に多いことである。この 9 年間における狛江地点の年間の湿性沈着量の平均値は、NO₃⁻ : 42 meq m⁻²yr⁻¹、nssSO₄²⁻ : 59 meq m⁻²yr⁻¹ であった。これに対して、バックグラウンド全地点の 9 年間の湿性沈着量の平均値（範囲）は、NO₃⁻ : 24 (18-38) meq m⁻²yr⁻¹、nssSO₄²⁻ : 60 (50-83) meq m⁻²yr⁻¹ であった。つまり、狛江地点における nssSO₄²⁻ の湿性沈着量は、バックグラウンド地点とほぼ同レベルにあるものの、NO₃⁻ についてはバックグラウンド地点より約 1.8 倍も多いことになる。

第 1 章で述べたように、わが国においては、降水中の NO₃⁻ と nssSO₄²⁻ の原因物質である NO_x と SO₂ の排出量の関東地方への集中がみられる。特に NO_x については、わが国全域からの排出量の約 27% が関東地方から排出されており、SO₂（同約 20%）に比べその集中度が高い（Klimont *et al.*, 2001）。この NO_x の約 60% は自動車交通等の移動源から排出されている。狛江地点における NO₃⁻ の湿性沈着量が、バックグラウンド地点に比べ多い要因のひとつとして、NO_x の排出量が相対的に多いというこの地域の排出源の影響が考えられる。

一方、図 2-2 を見るかぎり、狛江地点の NO₃⁻ と nssSO₄²⁻ の湿性沈着量に、明瞭な経年変化の傾向は認められない。このことは、バックグラウンド 6 地点についても同様である。ところが、両成分の濃度や両成分の比の値には、次に示すような明らかな経年変化の傾向が認められた。

図 2-3 は、観測した降水中の NO₃⁻ と nssSO₄²⁻ の年平均濃度および NO₃⁻/nssSO₄²⁻ 当量比の経年変化を示したものである。これらの結果をもとに、最小二乗法による経年的変化に関する回帰分析の結果を表 2-1 に示した。

狛江地点の降水には、NO₃⁻ 濃度にわずかな増大の傾向、nssSO₄²⁻ 濃度にわずかな減少の傾

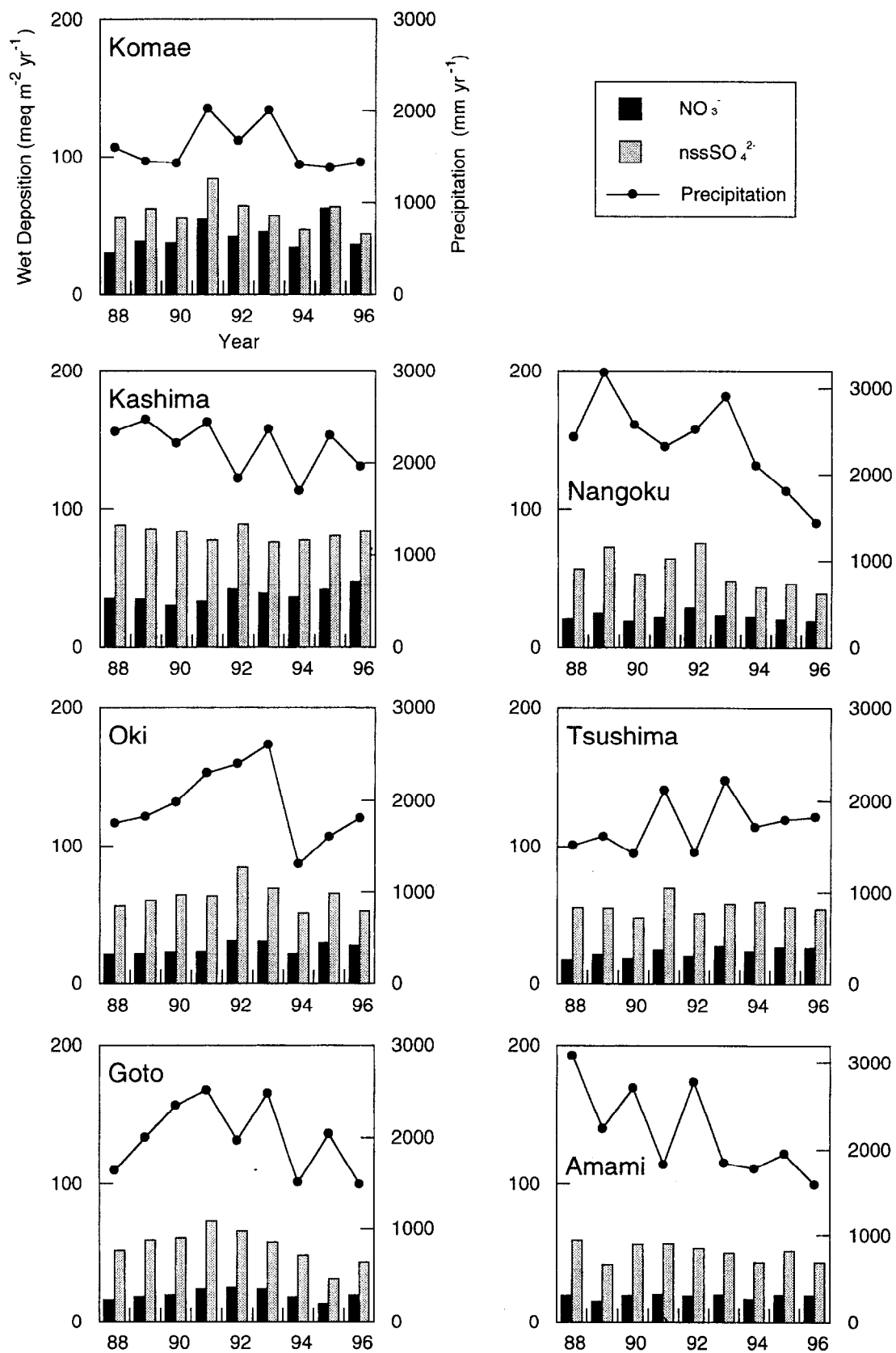


図 2-2 狛江地点およびバックグラウンド 6 地点における降水量および NO₃⁻ と nssSO₄²⁻ の湿性沈着量の経年変化

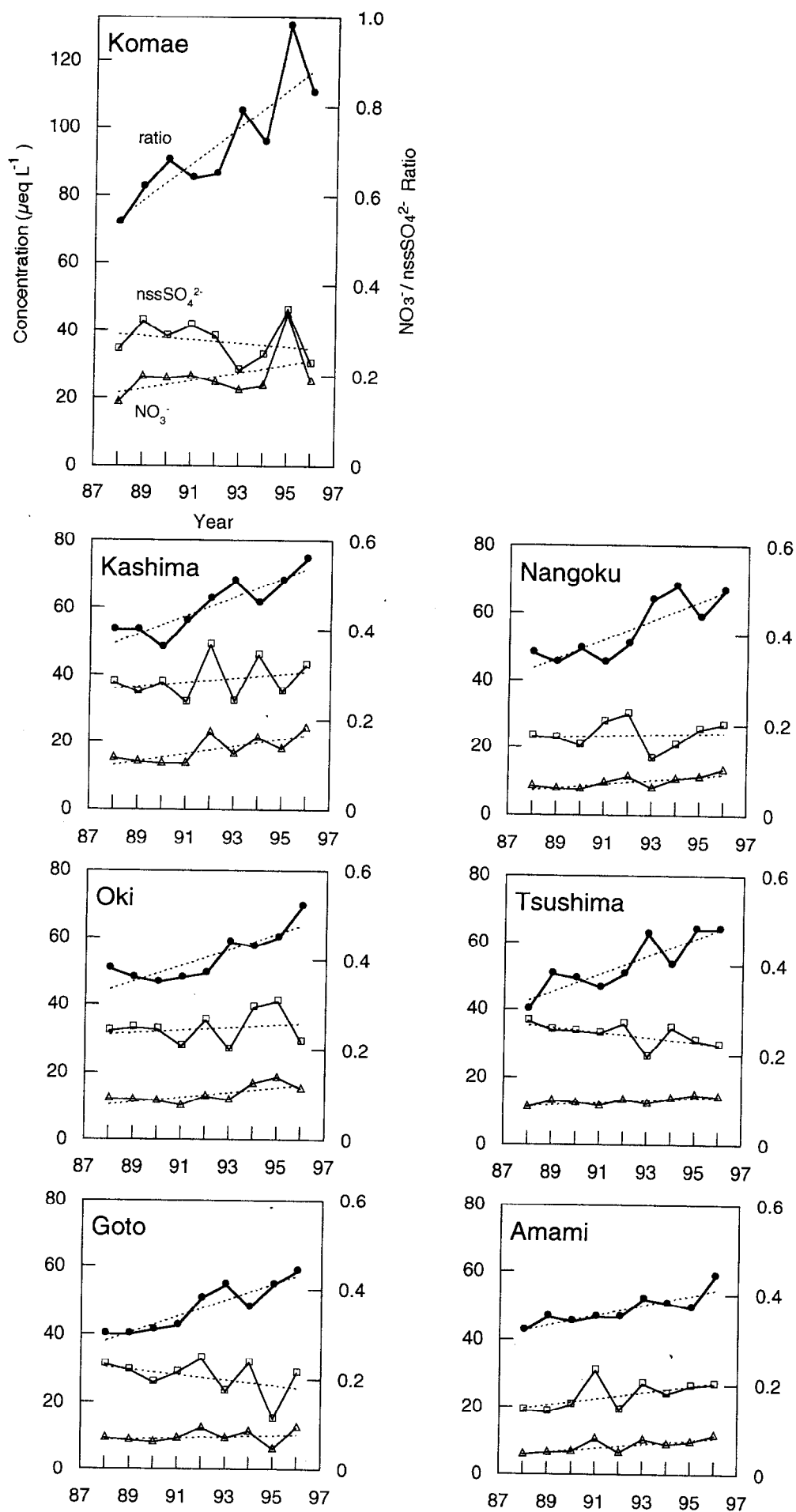


図 2-3 降水中の NO_3^- と nssSO_4^{2-} の濃度と $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の経年変化
(点線は最小二乗法による回帰式を示す)

表 2-1 狛江地点およびバックグラウンド 6 地点の降水中の NO_3^- と nssSO_4^{2-} の濃度および $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の年平均値に対する最小二乗法による回帰分析の結果

Site	Concentration		$\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ ratio	
	NO_3^-	nssSO_4^{2-}	r^2	increases during 1987-1996
Komae	0.20 ^d	0.06 ^d	0.73 ^b	0.33 (59%)
Kashima	0.53 ^a	0.08 ^d	0.80 ^b	0.17 (47%)
Nagoku	0.61 ^a	0.01 ^d	0.70 ^b	0.17 (51%)
Oki	0.54 ^a	0.05 ^d	0.74 ^b	0.15 (43%)
Tsushima	0.65 ^b	0.33 ^d	0.73 ^b	0.16 (49%)
Goto	0.07 ^d	0.15 ^d	0.86 ^c	0.14 (49%)
Amami	0.60 ^a	0.34 ^d	0.73 ^b	0.09 (27%)

Significance level: ^a $p < 0.05$; ^b $p < 0.01$; ^c $p < 0.001$; ^d not significant

向がみられた。その結果として、 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は、有意な増大の傾向（有意水準 1%）を示した（表 2-1）。推定した回帰式から、 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の増加率は、年率 3.7%と見積もられた。このことは、狛江地点では降水の酸性化に寄与する硝酸（ HNO_3 ）の相対的な割合が、この 9 年間に約 59%増加したことを意味する。

図 2-3 から明らかなように、 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の経年的な増大傾向は、狛江地点に限ったものではなかった。バックグラウンド 6 地点においては、降水中の nssSO_4^{2-} 濃度は比較的ランダムに変動し、その経年変化の傾向は地点により相違した。一方、降水中の NO_3^- 濃度には、五島地点以外の 5 地点において、有意水準 5%で有意な増大傾向が認められた。これらの地点では、観測を実施した 9 年間に、 NO_3^- 濃度が 17~78%増大したことになる。このような NO_3^- 濃度の増大に伴って、降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は、いずれの地点においても狛江地点と同様に有意な増大傾向を示した（表 2-1）。また、この回帰分析の結果から、各地点の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の増加率は、年率として 3.4~6.4%と見積もられ、その値は狛江地点とほぼ等しいものであった。したがって、狛江地点のみならず、西日本の広い地域においても、降水の酸性化に寄与する硝酸の割合が、過去 9 年間に 27~51%増大したことになる。

Galloway and Likens (1981) により、米国東部では NO_x の排出量の増加と SO_2 の排出量の減少に伴って、降水の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比が増大傾向にあることが早くから指摘されてきた。そこで、上述したわが国の降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の増大が、米国と同様に排出源の変化を反映したものであるか、次に検討を行う。

酸性物質の排出量の経年的な変化について解析を行うためには、まず観測地点の降水組成に影響を及ぼす排出源の範囲を特定する必要がある。このようなわが国における NO_3^- と nssSO_4^{2-} の湿性沈着と、原因物質の排出源との定量的な関係は、長距離輸送モデルを用いた解析によりその実態が解明されつつある。

例えば、池田・東野（1997）と Ichikawa *et al.* (1998) は、ともに 1990 年時点での、わが国における SO_4^{2-} の湿性沈着の解析を行っている。両者は異なるモデルを用いて計算を行っているが、その結果をみると、わが国全域に湿性沈着する SO_4^{2-} に対する SO_2 の国内排出源の寄与は約 30%である。また、国内の火山から放出された SO_2 も約 20-30%寄与していることが明らかにされている。したがって、わが国に沈着する SO_4^{2-} の約 1/2 は、国外の排出源に起源を持つことになる。

また、池田・東野（1997）は、わが国に沈着する NO_3^- の起源についても解析を行っている。その結果をみると、わが国全域に湿性沈着する NO_3^- の約 76%は国内の排出源に起源を持つ。ところが、関東地方では、国内排出源の寄与が約 90%に及ぶ。一方、バックグラウンド地点が存在する西日本地域では、韓国と中国の NO_x の排出源の寄与が 30-40%含まれるようになる。

これらのモデル計算の結果から判断して、わが国の降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の経年変化の要因を検討するためには、国内の排出源だけでなく、東アジアの広い地域における排出源の状況を調べる必要がある。

モデル計算の結果からもわかるように、わが国は世界有数の火山国であり、そこから放出される SO_2 の量も膨大である。観測を実施した東京以西の地域には、主要なものだけでも、浅間山、伊豆大島、九重山、阿蘇山、雲仙岳、霧島山、桜島、薩摩硫黄島、諏訪之瀬島といった 9 つの活動中の火山がある（気象庁、1992）。藤田ら（1992）によると、このうち SO_2 の放出量が最も多いのは桜島であり、1980 年代後半における年間放出量は 720 kt yr^{-1} と推定されている。この値は、西日本地域からの人為起源の SO_2 の排出量を大きく上回るものである。

降水の観測期間における、これら火山からの SO_2 放出量の経年変化に関する詳細な情報はない。しかしながら、気象庁（1992）によれば、この期間においても上記火山の活動は依然として活発であり、 SO_2 の放出量が極端に減少した可能性は低いと考えられる。

1980 年代からの経済活動の進展により、東アジア地域からの NO_x と SO_2 の排出量は、急激に増加している。この地域全体を対象に、経年的な NO_x 、 SO_2 排出量の推移を報告した例は今のところないが、国別の排出量に関しては以下のような推定がなされている。

まず、Tonooka（1992）および外岡（1998）によれば、1987～1995 年の期間に、わが国からの人為起源の SO_2 排出量は微増した。一方、この 8 年間に NO_x 排出量は、約 13% 増加した。また、Tonooka（1992）および外岡（1998）は、1987～1994 年の中国における排出量の増加率を、 SO_2 : 19%、 NO_x : 31% と推定している。さらに Park（1996）は、1988～1995 年における韓国における排出量の増加率を、 SO_2 : 34%、 NO_x : 122% と推定し、 NO_x の排出量が急激に増加したことを指摘している。

このように、1980 年代後半から 1990 年代にかけて、東アジア各国の NO_x の排出量は、 SO_2 の排出量を上回る伸び率で増加してきた。このため、図 2-4 に示すように、各国の NO_x/SO_2 排出量比（当量比）は、いずれも経年的な増大傾向を示すことになる。また、わが国における NO_x/SO_2 排出量比は、中国、韓国の値の約 3～6 倍であり、極めて高いレベルにあることがわかる。さらに、Klimont *et al.*, (2001) の推定結果によると、1995 年時点での関東地方の NO_x/SO_2 排出量比は 1.94 であり、わが国全域の値を大きく上回るものである。

図 2-4 から明らかなように、狛江で観測した降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は、この 9 年間、バックグラウンド地点の平均値と比べ、0.2～0.5 程度高い値で推移してきた。また、その値は、韓国とわが国における NO_x/SO_2 排出量比のほぼ中間の値である。一方、バックグラウンド 6 地点で観測した降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は、韓国における NO_x/SO_2 排出量比に近い値である。

以上の結果をみると、1980 年代後半から 1990 年代にかけて、東京以西の広い地域で観測された降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の経年的な増加は、わが国を含む東アジア全域において、 NO_x

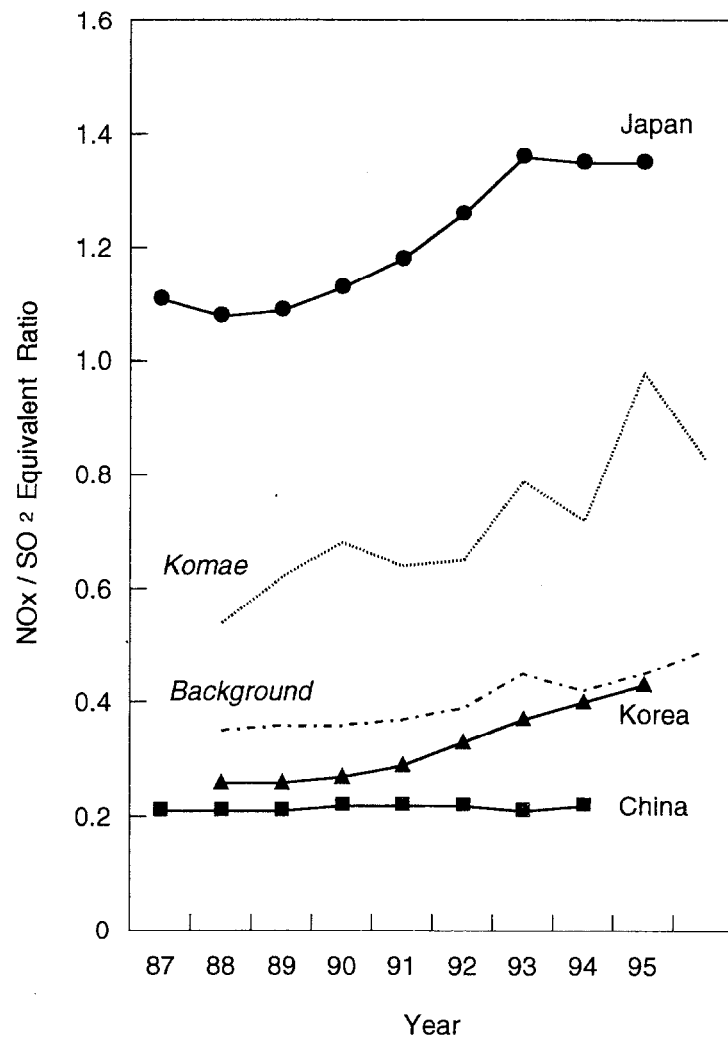


図 2-4 東アジア各国における NO_x , SO_2 排出量当量 比の経年変化
 (点線は狛江地点およびバックグラウンド 6 地点の降水中的
 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比を示す)

排出量の増加率が SO_2 排出量の増加率を上回っていたことがその要因である可能性が高い。

ここではさらに、降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比と、 NO_x/SO_2 排出量比の比較から、わが国の降水に対する、国外および国内の排出源の寄与の割合について検討を行うこととする。

図 2-4 に示したように、1996 年における西日本のバックグランド 6 地点の降水中 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の平均値は約 0.49 である。これに対して、わが国の人為起源の NO_x/SO_2 排出量比は、約 1.35 である。前述したように、わが国においては火山からの SO_2 の放出量が膨大であり、降水に対するその影響を無視できない。藤田（1992）によれば、わが国全域の 12 の火山からの SO_2 の放出量は 1 Gt yr^{-1} であり、ほぼ人為起源の排出量に匹敵する。そこで、これら火山からの SO_2 放出量を考慮した場合、1996 年時点におけるわが国の NO_x/SO_2 排出量比は 0.63 に低下する。一方、わが国を除く東アジア全域からの、人為起源の NO_x/SO_2 排出量比は、中国のそれに近い 0.24 である。

ここで、大気中での輸送、反応、降水への取り込み過程等において、 NO_x と SO_2 の挙動に相違がないと仮定すると、降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は、国外の NO_x/SO_2 排出量比と、国内の NO_x/SO_2 排出量比との混合により説明が可能である。そこで、バックグランド地点の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比 0.49 と、上記の NO_x/SO_2 排出量比の値から、国内および国外の発出源の寄与の割合を推定すると、国外起源：35%，国内起源：65%，という結果が得られる。

前述した池田・東野（1997）による長距離輸送モデルによる推定結果では、バックグランド地点が含まれる西日本地域での、両成分の沈着量に対する国外の排出源の寄与は、 nssSO_4^{2-} ：36%， NO_3^- ：40%と見積もられている。降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比から見積もった、両成分に対する国外、国内の排出源寄与の割合は、この輸送モデルによる推定結果とよく一致する。このことから、西日本のバックグランド地点の降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比の増大傾向には、国内の排出源だけでなく、国外の排出源も有意な影響を及ぼしていたことが明らかである。

これに対して、1996 年時点における狛江地点の降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は 0.83 である。この値は、東アジア全域の NO_x/SO_2 排出量比の約 3.5 倍である。さらに、火山を考慮したわが国の NO_x/SO_2 排出量比と比べても 3 割程度大きい。このことから、関東地方の降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比に対する、国外の排出源の影響は極めて小さいと考えられる。また、既に述べたように、関東地方における人為起源の NO_x/SO_2 排出量比 (1.94) は、わが国全域の NO_x/SO_2 排出量比の値を大きく上回る。したがって、関東地方の降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は、こうしたローカルな排出源の影響を強く受けているものと考えられる。

図 2-4 から明らかなように、1996 年時点での狛江地点の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は 1 に近い値である。 NO_x 排出量の増加率が今後も変化しないとすると、近い将来において、この地域の降水の酸性化に寄与する HNO_3 の寄与は、 H_2SO_4 のそれを上回る可能性がある。

2.4 降水の酸性化に及ぼす HCl の寄与

前節では、狛江地点で観測される NO_3^- の湿性沈着量が、バックグラウンド地点に比べて相対的に多いことを示したが、関東地方の降水には、これ以外にも他の地点ではみられない特徴がある。

図 2-5 は、上述したモニタリング期間の最終年にあたる、1995 年 10 月から 1996 年 9 月のデータをもとに、各地点の降水中の Na^+ 濃度と Cl^- 濃度の関係を示したものである。ここでは比較のため、他の研究機関によりほぼ同時期に関東地方の 11 カ所で観測された降水データも併せて示した。その観測地点の内訳は次のとおりである。長津田地点（東京工業大学；福田，2001），我孫子，妙義地点（電力中央研究所；第 4 章参照），日吉，藤沢，横須賀地点（慶應大学；Narita *et al.*, 2001），江東，つくば，市原，川崎，丹沢地点（環境庁；酸性雨研究センター，1999）。

図 2-5 から明らかにように、バックグラウンド 6 地点で観測した降水中の Cl^-/Na^+ 比は、海水の比の値とよく一致している。これら観測地点が、いずれも沿岸部に位置していることもあるが、降水中の Cl^- が主に海塩に起源をもつことがわかる。一方、狛江地点をはじめとして、関東地方各地で観測された降水中の Cl^-/Na^+ 比は、いずれも海水の値を上回っている。このことは、関東地方の降水には海塩を起源としない過剰な Cl^- （ nssCl^- ）が含まれていることを意味する。関東地方の 12 地点を平均すると、全 Cl^- に占める nssCl^- の割合は、約 25%（範囲：4～60%）となる。

通常、わが国において観測された降水中の Cl^-/Na^+ 比は、海塩のそれにほぼ一致することから、 nssCl^- についてはほとんど議論されることはなかった（環境庁，1993）。しかし、関東地方の降水の中にみられるような nssCl^- は、塩化水素（HCl）に由来すると考えられるので、その降水の酸性化には、 H_2SO_4 や HNO_3 に加え、HCl も寄与していることになる。

図 2-6 は、降水の酸性化に対する HCl の寄与の割合について検討するために、図 2-5 に示した関東地方 12 地点の、降水中的酸性物質の濃度の総和（ $\text{nssCl}^- + \text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-}$ ）に占める各成分の割合を示したものである。

総酸性物質濃度に占める nssCl^- の割合は、全地点の平均で約 15%である。その値は、地点により 2%～33%と幅があるが、東京都の江東地点、神奈川県横須賀地点、藤沢地点においては、 nssCl^- の寄与が NO_3^- の寄与とほぼ等しい。

こうした結果は、前節で述べたと同様に、この地域の排出源の状況が関係しているものと考えられる。大気中の主要な HCl の排出源は、海塩と大気中の硫酸や硝酸との反応による生成と、石炭や廃棄物の燃焼施設であるといわれている（Lightowers and Cape, 1988；Mészáros, 1992；Sanhueza, 2001）。しかし、一般に人為起源の HCl の排出量が、 SO_2 や NO_x の排出量に比べ極めて小さいことから、降水等の酸性化の原因物質として HCl が議論されることほと

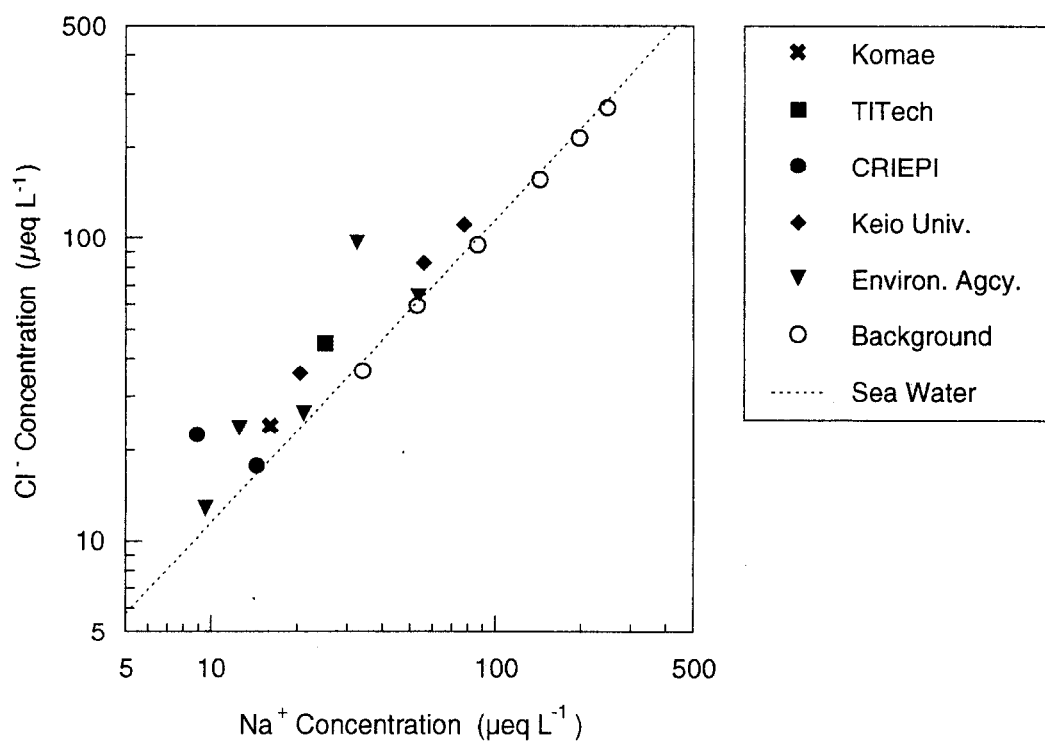


図 2-5 関東地方各地およびバックグラウンド 6 地点における
降水中の Na^+ 濃度と Cl^- 濃度の関係

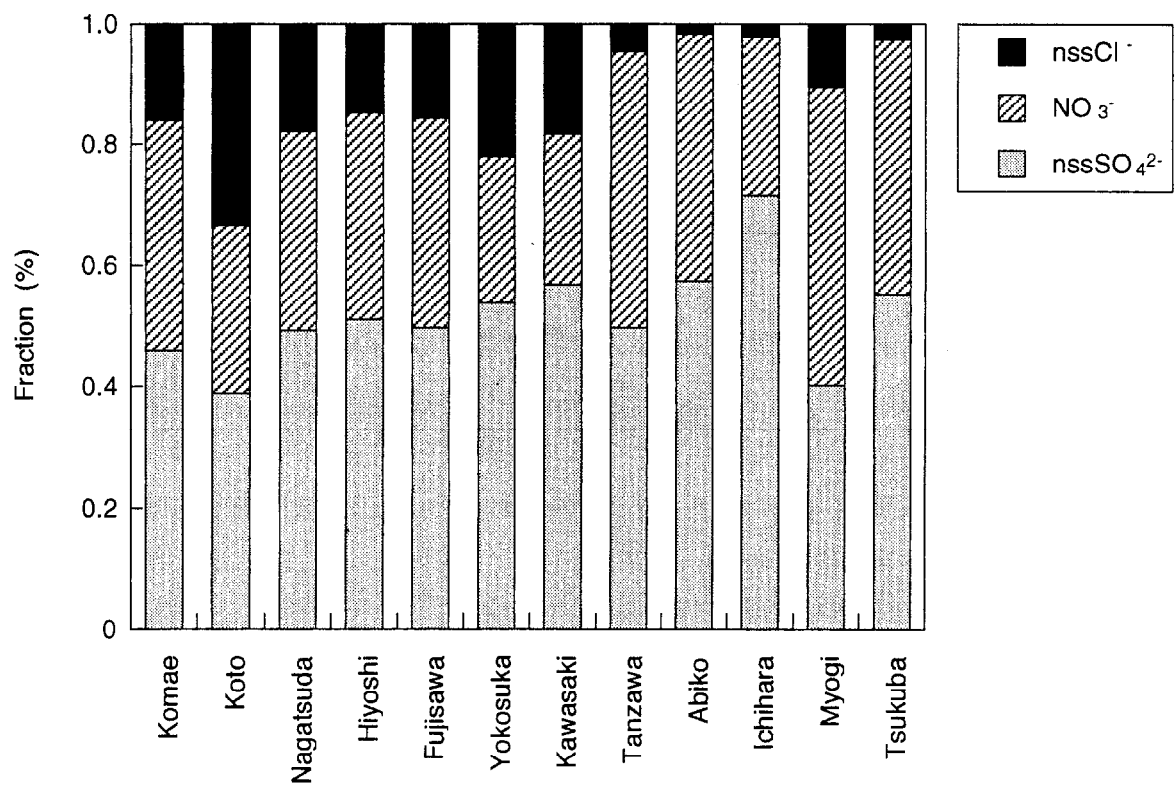


図 2-6 関東地方各地の降水中の総酸性物質濃度に占める各酸性物質の割合

んどなかった (Mészáros, 1992)。第 5 章で述べるように、関東地方の廃棄物焼却場からは、年間約 36 kt の HCl が排出されており、この値は世界的にみても特異的に多い (Kaneyasu *et al.*, 1999)。上述した nssCl^- の実質的な寄与があるという結果は、関東地方の HCl の人為排出源の影響を受けている可能性が高い。関東地方の酸性物質の沈着と排出源の関係については、第 4 章、第 5 章において、さらに詳細に検討を行うこととする。

2.5 まとめ

本章では、東京およびバックグラウンド地域 6 地点で観測した降水データとの比較から、関東地方における酸性物質の湿性沈着の特異性について検討した。得られた結果は以下のとおりである。

粕江地点における nssSO_4^{2-} の湿性沈着量は、バックグラウンド地点とほぼ等しいが、 NO_3^- の湿性沈着量は、バックグラウンド地点の約 1.8 倍と大きい。1980 年後半から 1990 年代の 9 年間に、これらの湿性沈着量には、顕著な経年変化はみられなかった。しかし、 $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は経年的に有意に増大し、この 9 年間に粕江地点では、 NO_3^- の相対的な寄与が約 60% 増大した。同様の増大傾向は、西日本のバックグラウンド地域全体で認められた。その要因として、わが国を含む東アジア全域の NO_x 排出量が、 SO_2 排出量を上回る伸び率で増加してきたことが考えられた。ただし、関東地方の降水は、この地域のローカルな発生源の影響を強く受けているものと推定された。

また、関東地方の各地で観測された降水中には、バックグラウンド地域ではみられない、海塩と比較して平均で 20% 程度過剰な Cl^- が含まれていることがわかった。このため、関東地方の降水の酸性化に対しては、塩化水素 (HCl) の寄与を無視できないことが示唆された。

参考文献

- 藤田慎一, 外岡 豊, 太田一也 (1992) わが国における火山起源の二酸化硫黄の放出量の推計. 大気環境学会誌, **27**, 336-343.
- 藤田慎一, 高橋 章, 西宮 昌 (1994) わが国における酸性雨の実態—降水観測網の構築—. 環境科学会誌, **7**, 107-120.
- 藤田慎一 (1996) 日本列島における硫黄化合物の収支. 環境科学会誌, **9**, 185-199.
- 藤田慎一, 高橋 章, 速水 洋, 櫻井達也 (2000) 日本列島における硝酸イオンとアンモニウムイオンの湿性沈着量. 環境科学会誌, **13**, 491-501.
- 福田圭祐 (2001) 関東地方における大気中の非海塩起源塩化物イオンに関する研究. 平成 12 年度東京工業大学修士論文.
- Galloway, J. N. Likens, G. E. (1981) Acid precipitation: the importance of nitric acid. *Atmos. Environ.*, **15**, 1081-1085.
- Hara, H. (1993) Acid deposition chemistry in Japan. *Bull. Inst. Public Health*, **42**, 426-437.
- Ichikawa, Y., Hayami, H. Fujita, S. (1998) A long-range transport model for East Asia to estimate sulfur deposition in Japan. *J. Appl. Meteor.*, **37**, 1364-1974.
- 池田有光, 東野晴行 (1997) 東アジア地域を対象とした酸性降下物の沈着量測定 (II) —発生源寄与を中心とした検討—. 大気環境学会誌, **32**, 175-186.
- Kaneyasu, N., Yshikado, H., Mizuno, T., Sakamoto, K., Soufuku, M. (1999) Chemical forms and sources of extremely high nitrate and chloride in winter aerosol pollution in the Kanto plain of Japan. *Atmos. Environ.*, **33**, 1745-1756.
- 環境庁 (1993) 酸性雨調査法. ぎょうせい, pp.261-292.
- 環境庁 (1997) 酸性雨—地球環境の行方—. 中央法規出版, pp.203-205.
- 気象庁 (1996) 日本活火山総覧 (第2版). 大蔵省印刷局, pp.1-430.
- Klimont, J., Cofala, J., Shopp, W., Amann, M., Streets, D. G., Ichikawa, Y., Fujita, S. (2001) Projections of SO₂, NO_x, NH₃ and VOC emissions in East Asia up to 2030. *Water, Air, Soil Pollut.*, **130**, 193-198.
- Lightowlers, P. J., Cape, J. N. (1988) Sources and fate of atmospheric HCl in the U.K. and Western Europe. *Atmos. Environ.*, **22**, 7-15.
- Likens, G. E., Edgerton, E. S., Galloway, J. N. (1983) The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus*, **35B**, 16-24.
- Mészáros, E. (1992) Occurrence of atmospheric acidity. In *Atmospheric Acidity, Source, Consequences*

- and Abatement* (edited by Radojevic, M., Harrison, R. M.), Elsevier Applied Science, London, pp.1-37.
- 森 淳子, 大原真由美, 若松伸司, 村野健太郎, 田口圭介, 関口恭一, 玉置元則, 加藤拓紀, 北村守次, 大喜多敏一, 山中芳夫, 原 宏 (1994) 酸性沈着物における硝酸イオンと硫酸イオンの当量比に関する考察. 日本化学会誌, 920-929.
- Narita, Y., Satoh, K., Hayashi, K., Iwase, T., Tanaka, S., Dokiya, Y., Hoseo, M., Hayashi, K. (2001) Long term trend of chemical constituents in Tokyo metropolitan area in Japan. *Water, Air, Soil Pollut.*, **130**, 1649-1654.
- Park, S.-U. (1996) Estimation of the anthropogenic emission of SO₂ and NO_x in South Korea. In *Proceedings of International Conference on Acid Deposition in East Asia, Taipei, Taiwan, 28-30 May 1996*, pp.30-35.
- Sanhueza, E. (2001) Hydrochloric acid from chlorocarbons: a significant global source of background rain acidity. *Tellus*, **53B**, 122-132.
- 酸性雨研究センター (1999) 環境庁 第3次酸性雨対策調査データ集.
- Tonooka, Y. (1992) Emission inventory in Japan and East Asia. In *Proceedings of International Symposium on Emission Inventory and Prevention Technology for the Atmospheric Environment, Tsukuba, Japan, 24-25 May 1992*, pp.38-52.
- 外岡 豊 (1998) 私信.

第3章 酸性物質の乾性沈着量推定法の検討

3.1 はじめに	24
3.2 乾性沈着量の推定方法	25
3.2.1 インフエレンシャル法	25
3.2.2 林内雨測定法	30
3.3 インフエレンシャル法による推定値と林内雨データとの比較	31
3.3.1 観測地点・方法	31
3.3.2 相対湿度をパラメータとした感度解析	33
3.4 硫黄化合物の乾性沈着に及ぼすぬれの影響	39
3.4.1 観測地点・方法	39
3.4.2 ぬれ期間の出現割合	41
3.4.3 ぬれ期間の実測データにもとづく乾性沈着量の推定	41
3.5 まとめ	55
参考文献	57

第3章 酸性物質の乾性沈着量推定法の検討

3.1 はじめに

前章では、関東地方における酸性物質の湿性沈着の実態およびその特異性を明らかにした。本章と次の第4章では、関東地方における酸性物質の乾性沈着量の評価について検討を行う。

前章でも述べたように、酸性物質の大気中での挙動を解明し、またその環境影響について議論する場合、乾性沈着量を含めた総沈着量を把握する必要がある。特に排出源の集中する都市の後背地に位置する関東地方の森林では、こうした乾性沈着の寄与が相対的に大きいことが予想される。

ただし、関東地方を含め、わが国の森林における酸性物質の乾性沈着量の実態は十分に解明されていない。その大きな要因のひとつとして、湿性沈着量に比較して、乾性沈着量の実測が困難なことがあげられる。このため、比較的長期間の乾性沈着量を評価する際には、既存のデータを利用した間接的な推定方法に頼らざるを得ない。

その代表的なものとして、欧米で開発されたインフェレンシャル法 (Hicks *et al.*, 1987) があげられる。この方法は、乾性沈着のプロセスを比較的簡易なモデルで表現し、気象データ等から対象成分の沈着速度を推定し、濃度との積の形で沈着量を推定するものである。ローカルなスケールから広域規模の乾性沈着量の推定に至るまで、多くの適用例がある

(Lindberg and Lovett, 1992 ; Clarke *et al.*, 1997 ; Erisman *et al.*, 1989 ; CLAG, 1997) 。また、2001 年より本格稼働を開始した、「東アジア酸性雨モニタリングネットワーク」においても、東アジア地域における酸性物質の乾性沈着量の評価に対し、同法の採用が検討されている (EANET, 1999) 。ただし、これまでインフェレンシャル法をわが国に適用した例はほとんどなく、同法により妥当な乾性沈着量の推定値が得られるか、その検証は十分なされていないかった。

現実の乾性沈着の機構は複雑であり、極めて多くの要因が関与する。そのため、現象をモデル化するには、対象成分および沈着面の特性を理解した上で、モデルで考慮すべき要因を十分に吟味する必要がある。大気中に存在する代表的な酸性ガスとしては、 SO_2 , HNO_3 , NO_2 , HCl が挙げられるが、このうち HNO_3 , HCl は、そのヘンリー一定数が大きいために、地面等の沈着表面に容易に吸収される (Erisman *et al.*, 1994) 。したがって、その乾性沈着は、主に大気の状態によって決まる。一方、 NO_2 はこれとは逆に、ヘンリー一定数が相対的

に小さいために、地物の表面の状態によらず吸収が起こりにくい。SO₂はその中間的な性質を持ち、沈着表面の状態により、その乾性沈着量が大きく左右される。そのため、これら酸性ガスのなかではSO₂が、その乾性沈着に最も多くの要因が関与すると考えられている(Erisman *et al.*, 1994)。以上のことから、インフェレンシャル法のわが国への適用可能性を評価するためには、第一に硫黄化合物の乾性沈着について検討を行う必要がある。

そこで本章では、群馬県の赤城山麓のアカマツ林とスギ林および妙義山近傍のスギ林を検討の対象に選び、そこでの通年観測データをもとに、インフェレンシャル法を用いて硫黄化合物の乾性沈着量の推定を行った。その結果から、硫黄化合物の乾性沈着量を支配する要因について検討し、この方法のわが国への適用可能性を評価した。

3.2 乾性沈着量の推定方法

3.2.1 インフェレンシャル法

上述したように本章では、インフェレンシャル法により硫黄化合物の乾性沈着量を推定した。この方法の概要は以下のとおりである。

一般にガス状物質の乾性沈着量 (F) は、次式に示すような大気中のある高さ (z) におけるガス・粒子状物質濃度 ($C(z)$) と、沈着速度 (v_d) と呼ばれる比例定数との積によって算出される。

$$F = v_d C(z) \quad (3.1)$$

ここで、物質の乾性沈着の過程は、図 3-1 に示すように、大気中から沈着面における乱流境界層内の輸送、準層流境界層内の輸送、沈着面との相互作用の 3 つの段階に分けることができる。沈着速度 v_d は、これら 3 つの段階における沈着抵抗の和の逆数として表される(Hicks *et al.*, 1987 ; Pul *et al.*, 1995)。

$$v_d = (R_a + R_b + R_c)^{-1} \quad (3.2)$$

ここで、 R_a : 空力学的抵抗, R_b : 準層流層抵抗, R_c : 表面抵抗である(図 3-1)。インフェレンシャル法では、種々の観測データから、これらの各沈着抵抗を推定する。本章において採用した各沈着抵抗の推定方法を以下に示す。

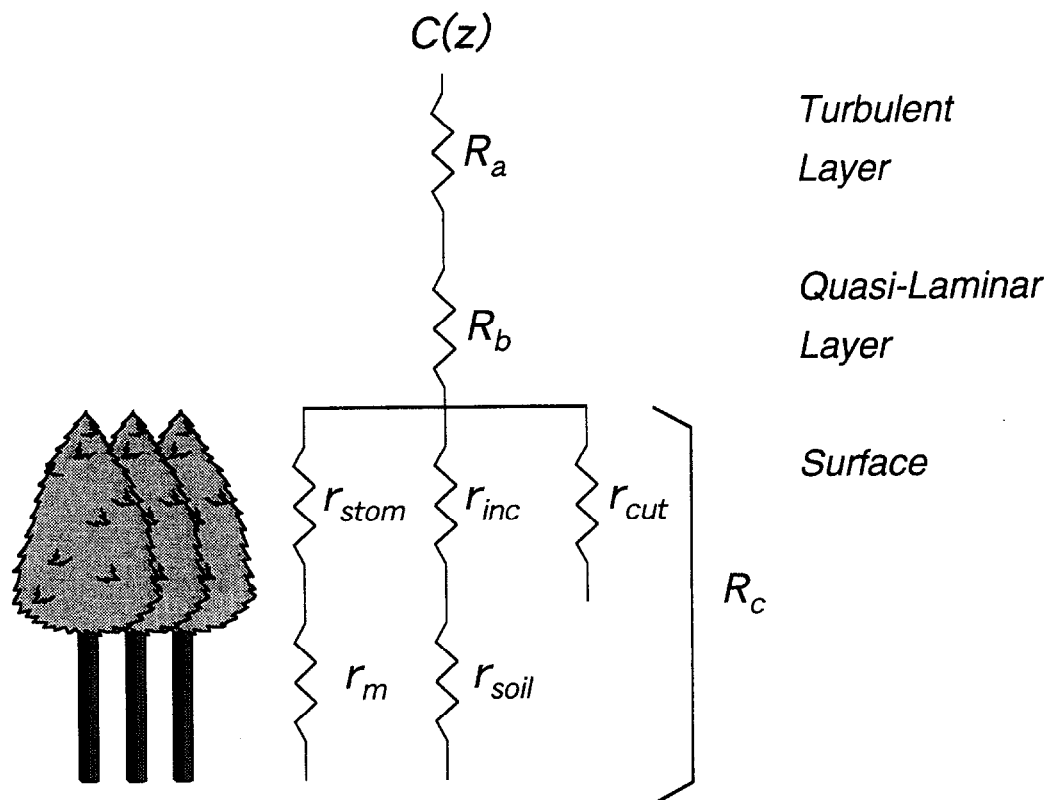


図 3-1 乾性沈着過程および沈着抵抗の概念

- R_a : 空力学的抵抗
- R_b : 準層流層抵抗
- R_c : 表面抵抗
- r_{inc} : 樹冠内抵抗
- r_{soil} : 土壌抵抗
- r_{stom} : 気孔抵抗
- r_m : 葉肉抵抗
- r_{cut} : クチクラ抵抗

a) R_a

R_a は、ガス状物質が乱流境界層を輸送される過程での抵抗であり、大気安定度などの気象条件により決まる。 R_a は次式により算出される (Hicks *et al.*, 1987)。

$$\begin{aligned} R_a &= 4 (u \sigma_\theta^2)^{-1} \quad (\text{中立・安定時}) \\ R_a &= 9 (u \sigma_\theta^2)^{-1} \quad (\text{不安定時}) \end{aligned} \quad (3.3)$$

ここで、 σ_θ ：風向変動幅の標準偏差 (rad)， u ：風速 (m s^{-1}) である。本章では Hicks *et al.* (1987) に従って、日射強度の観測値が 100 W m^{-2} 以上で、 σ_θ が 0.175 rad (10°) 以上のときを不安定、それ以外の場合を中立・安定とみなした。

b) R_b

R_b は、沈着面近傍の準層流境界層を輸送される過程での抵抗であり、主に分子拡散係数などのガス状物質自体の性質に支配される。 R_b は次式により算出される (Hicks *et al.*, 1987)。

$$R_b = 2 (Sc / Pr)^{2/3} [k (u / R_a)^{1/2}]^{-1} \quad (3.4)$$

ここで、 Sc ：シュミット数， Pr ：プラントル数であり、 SO_2 の場合には、 $(Sc / Pr)^{2/3} = 1.34$ である。また、 k ：カルマン定数 (0.4) である。

c) R_c

R_c は、ガス状物質が、葉面等に取り込まれる過程で生じる相互作用によって決まる。通常、以下のような種々の抵抗の合成として定式化される。

$$R_c = [(R_{stom} + R_m)^{-1} + R_{cut}^{-1} + (R_{inc} + R_{soil})^{-1}]^{-1} \quad (3.5)$$

ここで、 R_{stom} ：気孔抵抗， R_m ：葉肉抵抗， R_{inc} ：樹冠内抵抗， R_{soil} ：土壌抵抗， R_{cut} ：クチクラ抵抗である。 R_c を構成する各抵抗値については、種々のパラメタライズの方法が提案されているが、本章では、米国で開発された Hicks *et al.* (1987) の方法と、オランダにおいて開発された Erisman (1994) の2つの方法について検討した。なお、後述する3.3節では、Hicks *et al.* (1987) の方法による推定結果について述べた。3.4節においては、両法を用いて推定を行い、その結果を比較した。

この2つの推定方法の概要は以下のとおりである。

[Hicks *et al.* (1987) の方法]

R_{stom} の値は、Baldocchi *et al.* (1987) が提唱した以下のスキームに従って推定した。

$$R_{stom} = r_{stom} / LAI \quad (3.6)$$

ここで、 r_{stom} ：単位葉面積あたりの気孔抵抗， LAI ：葉面積指数である。 r_{stom} は水蒸気に対

する気孔抵抗の最小値 r'_{stom} (232 s m^{-1}) から、次式により算出した。

$$r_{stom} = r'_{stom} / [f_p f_e f_w f_T f_s] \quad (3.7)$$

ここで、 f_p , f_e , f_w , f_T は気孔抵抗に対する、光合成有効放射強度、湿度、水ポテンシャル、気温に関わる補正項であり、いずれも 0~1 の値（無次元）となる。各補正項の算出方法については、Baldocchi *et al.* (1987) を参照した。また、 f_s は SO_2 と水蒸気 (H_2O) との分子拡散係数の比 ($D_{\text{SO}_2}/D_{\text{H}_2\text{O}} = 0.53$) である。

なお、Hicks *et al.* (1987) は、 R_{cut} , R_{soil} , R_m , R_{inc} の推定方法を明確に示していない。そこで、本章では、Hicks *et al.* (1985) や Erisman (1994) を参考に、ぬれを考慮しない場合には、 $R_{cut} : 10000 / LAI \text{ s m}^{-1}$, $R_{soil} : 500 \text{ s m}^{-1}$ の一定値を与えることとした。また、 R_m , R_{inc} については考慮しなかった。なお、後述するように、3.4 節では R_{cut} , R_{soil} に関して、ぬれの影響を考慮した場合についても計算を行った。この場合、結露計による実測値からぬれ期間を特定し、その期間については R_{cut} , $R_{soil} = 0 \text{ s m}^{-1}$ を仮定した（実際の計算では、式 (3.5) の該当項の分母が 0 となるため、 R_{cut} , $R_{soil} = 1 \text{ s m}^{-1}$ を設定した）。

[Erisman (1994) の方法]

この方法は、オランダの森林等での多くの観測結果をもとに、ヨーロッパのなかでも比較的湿潤な地域にも適用可能なものとして提案された。推定方法の概要は以下のとおりである。

R_{stom} の値は、Wesely (1989) に従い次式により推定した。

$$R_{stom} = R_i \{ 1 + [200 / (Q + 0.1)]^2 \} \{ 400 / [T(40 - T)] \} / f_s \quad (3.8)$$

ここで、 R_i は水蒸気に対する気孔抵抗の値であり、 Q : 日射量 (W m^{-2}) , T : 気温 ($^{\circ}\text{C}$) である。本章では、 R_i の値には、Wesely (1989) が提唱した針葉樹林の値を用いた。なお、Wesely (1989) では、 R_i の値は 5 つの季節カテゴリーに区分されている。本章では、気温の観測値をもとに、各月に対応する季節カテゴリーを選択し、月ごとに R_i の値を設定した (表 3-1)。

R_{cut} は、相対湿度 (RH) をパラメータとする以下の経験式により推定した。

$$\begin{aligned} R_{cut} &= 25000 \exp[-0.0693 RH] & (RH < 81.3\%) \\ R_{cut} &= 0.58 \times 10^{12} \exp[-0.278 RH] & (RH > 81.3\%) \end{aligned} \quad (3.9)$$

ここで、式 (3.9) は、 $T > -1^{\circ}\text{C}$ の場合に適用が可能であり、 $-5^{\circ}\text{C} < T < -1^{\circ}\text{C}$ の範囲では、 $R_{cut} = 200 \text{ s m}^{-1}$, $T < -5^{\circ}\text{C}$ の場合には、 $R_{cut} = 500 \text{ s m}^{-1}$ をそれぞれ設定する。このように、Erisman (1994) の方法では、相対湿度を基準として、 R_{cut} に対するぬれの影響が考慮されているが、

表 3-1 気孔抵抗 (R_{stom}) の算出に用いた月ごとの R_i の値

Month	R_i (s m ⁻¹)	Seasonal category (Wesely, 1989)
October - November	250	Autumn with unharvested cropland
December	250	Late autumn after frost, no snow
January - February	400	Winter, snow on ground and subfreezing
March - June	250	Transitional spring with partially green short annuals
July - September	130	Midsummer with lush vegetation

それに加えぬれ期間には、 $R_{cut} = 0 \text{ s m}^{-1}$ を仮定した（実際の計算では $R_{cut} = 1 \text{ s m}^{-1}$ を代入した）。なお、Erisman（1994）は、降雨終了後のぬれ時間を季節別、昼夜別に一定値で与えているが、本章では、1) Hicks *et al.*（1987）の方法を用いた計算の場合と同様に、結露計による実測値をもとにぬれ期間を設定した（3.4 節）。

R_{inc} は、次式により推定した。

$$R_{inc} = (b \text{ LAI } h) / u_* \quad (3.10)$$

ここで、 b ：定数（ 14 m^{-1} ）， h ：樹高（m）， u_* ：摩擦速度（ m s^{-1} ）である。また、摩擦速度は、 $u_* = (u / R_a)^{1/2}$ より求めた。 R_{soil} には、 R_{cut} と同一の値を設定した。Hicks *et al.*（1987）の方法の場合と同様に、 R_m は考慮しなかった。

d) SO_4^{2-} の沈着速度の推定

粒子状硫酸塩（ SO_4^{2-} ）の沈着速度の推定には、Wesely *et al.*（1985）が提案した以下の推定式を用いた。

$$\begin{aligned} v_d &= 100 / [1/(0.01 u_*) + R_a] \quad (Q > 250 \text{ W m}^{-2}, \sigma_\theta > 0.175 \text{ rad の場合}) \\ v_d &= 100 / [1/(0.002 u_*) + R_a] \quad (\text{上記以外の場合}) \end{aligned} \quad (3.11)$$

3.2.2 林内雨測定法

本章では、インフェレンシャル法による推定結果を検証するために、これと並行して林内雨の観測データにもとづく林内雨測定法により硫黄化合物の乾性沈着量の推定を行った。林内雨測定法は、特別な観測機器を必要としないこと、数日～数ヶ月間にわたる長期の積算沈着量が推定できるなどの利点がある。このため、インフェレンシャル法と同様に、多くの地点においてこの方法により硫黄化合物の乾性沈着量の推定が行われている（Hultberg and Likens, 1992 ; Ivens, 1992 ; Lindberg and Lovett, 1992）。方法の概要は以下のとおりである。

定常状態では、沈着する物質の樹体への蓄積がないと仮定すると、その樹冠における収支は次式のように表される。

$$\text{TF} + \text{SF} = \text{DD} + \text{CL} + \text{WD} \quad (3.12)$$

ここで、TF：林内雨による沈着量，SF：樹幹流による沈着量，DD：樹冠への乾性沈着量，CL：樹冠からの溶脱量，WD：降水（＝林外雨）による沈着量である。

式（3.12）から明らかのように、樹冠からの溶脱（CL）を無視できる成分については、次式に示すように、林外と林内の沈着量の差である正味林内沈着量（NTF：net throughfall）

を乾性沈着量 (DD) とみなすことができる。

$$\text{NTF} = \text{TF} + \text{SF} - \text{PD} = \text{DD} \quad (3.13)$$

多くの観測・実験結果から、硫黄化合物については、樹冠からの溶脱がほとんどないことが知られている (Lindberg *et al.*, 1992)。このため、インフェレンシャル法により得られた硫黄化合物の乾性沈着量推定値の検証に、この NTF を利用することができる (Lovett *et al.*, 1992 ; Draaijars and Erisman, 1993 ; Butler and Likens, 1995)。

3.3 インフェレンシャル法による推定値と林内雨データとの比較

本章では、はじめに群馬県の赤城山麓のアカマツ林、スギ林を検討対象に選び、通年観測を実施した。その観測データに、米国で開発された Hick *et al.* (1987) の方法を適用し、硫黄化合物の乾性沈着量の推定を行った。本節では、その検討結果について述べる。

3.3.1 観測地点・方法

(1) 観測地点

1994 年 10 月～1995 年 9 月に、群馬県の赤城山の南麓にある電力中央研究所赤城試験センター内のアカマツ林、スギ林において観測を実施した。

対象としたアカマツ林は、標高 510 m の地点にあり、林齢 36-55 年 (1993 年 9 月時点、以下同様) の 2 次林である。平均胸高直径は 28.7 cm、平均樹高は約 17 m、1 ha あたりの個体数は 620 であった。プラントキャノピーアナライザー (LI-COR, LAI-2000) を用いて測定した葉面積指数 (LAI) は 2.6 であり、林冠はほぼ閉鎖していた。

同時に観測を実施したスギ林は、アカマツ林から南に約 650 m 離れた、標高 440 m の地点に位置する。この林はスギが列状に植林された一斉林であり、林齢は 18 年である。平均胸高直径は 15.5 cm、平均樹高は約 11 m、1 ha あたりの個体数は 2200、LAI は 3.8 であり、林冠はほぼ閉鎖していた。

(2) 気象要素

上記 2 つの林のなかに、30 m x 30 m の調査区をそれぞれ設定した。この調査区の中央に、地上約 30 m の観測用タワーを設置し、樹冠上の風向・風速、温湿度、日射量を観測した。風向・風速の観測には、ベーン型の風向風速計 (メテック, KM-300DC) を用いた。気温および相対湿度の観測には、白金測温抵抗式および静電容量式の温湿度計 (メテック, MP-340-001) を用いた。日射量の観測には、熱電堆式の日射量計 (メテック, MS-43F)

を用いた。2つの林から約300mの等距離にある平坦地において、林外の降水量を観測した。降水量の観測には、転倒ます式の雨雪量計（メテック、RR-5）を用いた。

各センサーからの出力は、下記のSO₂濃度計の出力と併せて、データロガー（メテック、FM-500）に入力し、それぞれ10分値を記録した。

(3) 大気中のSO₂、粒子状硫酸塩（SO₄²⁻）濃度

樹冠上のSO₂濃度の測定のために、塔頂から観測タワー下の測定室までテフロンチューブを配管し、流量5 L min⁻¹のポンプで大気を連続吸引した。このポンプ手前に設置したマニホールドから配管を分岐し、SO₂濃度計（サーモエレクトロン、Model 43S）に接続した。なお、管路内での結露を防止するために、Zwart *et al.* (1994)に従って、配管したテフロンチューブに帯状のヒーターを巻き付け加熱し、その外側を断熱材で覆った。

大気中のSO₄²⁻を採取するために、ローボリュームエアサンプラー（ダイレック、DY-130-3）を塔頂部に設置した。このサンプラーの3段フィルターホルダ（口径47mm）の1段目にテフロンフィルター（住友電工、AF-07P）を装填し、大気中の粒子状物質を捕集した。サンプラーの試料大気の吸引速度は、直径10 μm、密度1.0 g cm⁻³の球形粒子の重力沈降速度と釣り合うように、流速を2.0 L min⁻¹に設定した。フィルター試料の採取間隔は、約2週間とした。

(4) 林内雨、樹幹流、林外雨

アカマツ林、スギ林の各調査区において、樹高や樹冠形状が平均的な各5本の代表木を選定し、樹冠下にバルクサンプラーを設置し林内雨を採取した。また、バルクサンプラーを設置した同一の個体において、ガーゼ巻き付け法（佐々ら、1991）により樹幹流の採取をおこなった。雨量計を設置した平坦地において、林内雨と同一のサンプラーにより林外雨を採取した。林内雨による沈着量は、各成分の濃度と採水量の積から算出した。樹幹流については、各成分の濃度と採水量の積を調査木1本あたりの沈着量とした。この値と、各調査木の樹冠投影面積から、単位面積当たりの樹幹流沈着量を算出した。

(5) 分析方法

採取したすべての試料は、電力中央研究所の分析室（東京都狛江市）に搬送し化学分析を行った。林内雨、樹幹流、林外雨試料は、ポアサイズ0.22 μmのメンブランフィルター（ミリポア、GSWP 047）でろ過を行い、ろ液を分析に供した。粒子状物質を捕集したテフロンフィルターは、ともに蒸留水40mlを加え、1時間超音波抽出した後ろ過したものを分析用試料とした。分析項目（方法；使用機器）は以下のとおりである。pH（ガラス電極法；東亜電波、HM-40S）、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻（イオンクロマトグ

ラフ法；ダイオネクス，DX-500）。

3.3.2 相対湿度をパラメータとした感度解析

対象とした赤城山南麓のスギ林，アカマツ林における， SO_2 および粒子状 SO_4^{2-} 濃度の観測結果とインフエレンシャル法により推定した両成分の沈着速度を表 3-2 に示した。また，これらの結果より得られた硫黄化合物の乾性沈着量（ SO_2 と粒子状 SO_4^{2-} の沈着量の和）の値と観測した林内沈着量の値を表 3-3 に示した。

1994 年 10 月～1995 年 9 月における年間の硫黄化合物の乾性沈着量は，アカマツ林： $99 \text{ eq ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ，スギ林： $110 \text{ eq ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ であった。推定された粒子状 SO_4^{2-} の乾性沈着量は，いずれの森林においても $30 \text{ eq ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ 以下であったことから，硫黄化合物の乾性沈着量のほとんどは， SO_2 によりもたらされていることになる。

一方，観測によって得られた硫黄化合物の年間の NTF は，アカマツ林： $213 \text{ eq ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ ，スギ林： $280 \text{ eq ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ であり，いずれも乾性沈着量の推定値の 2 倍以上の値であった。

図 3-2 (a) は乾性沈着量と NTF の 3 カ月ごとの積算値を比較したものである。図 3-2 (a) から明らかなように，乾性沈着量推定値は，季節によらず NTF を下回ったが，その相違は暖候季（4 月～9 月）に顕著であった。このため，表 3-3 に示したように，暖候季 6 ヶ月間の乾性沈着量の推定値は，NTF と比べアカマツ林では約 61%，スギ林では約 67% も小さな値となった。

硫黄化合物の沈着量に関し，インフエレンシャル法による推定値が林内沈着量に比べて過少傾向を示すことは，欧米の森林においても報告されている。例えば，Lovett *et al.* (1992) によれば，米国のニューハンプシャー州の広葉樹林では，インフエレンシャル法の推定値が林内沈着量に比べ約 40% 過少であった。同様に，Butler and Likens (1995) は，ニューヨーク州の広葉樹林において，インフエレンシャル法の推定値が約 25% 過少であったことを報告している。また，Draaijers and Erisman (1993) がオランダの 30 の森林を対象とした推定結果においても，平均で約 40% 過少な値が得られている。

以下では，これらの既往の研究結果を参考に，アカマツ林，スギ林においてインフエレンシャル法の推定値が，NTF に比べ過少となった要因について検討する。

一般に，硫黄化合物の森林への乾性沈着のプロセスには，種々の要因が関与するが，その沈着速度は沈着面の状態に大きく左右されることが知られている。例えば，複数の観測結果から， SO_2 の沈着速度は相対湿度の上昇に伴って増大することが明らかにされている

(Draaijers and Erisman, 1993 ; Erisman and Wyers, 1993 ; Erimasn *et al.*, 1993) 。これは，

表 3-2 アカマツ林およびスギ林における SO₂, nssSO₄²⁻ 濃度と推定した沈着速度の平均値

		Concentrations (nmol m ⁻³) ^a		Deposition velocities (cm s ⁻¹)		
		SO ₂	particulate SO ₄ ²⁻	initial case	SO ₂ modified case ^b	particulate SO ₄ ²⁻
Japanese red pine	(cold season) ^b	56	25	0.15	0.43	0.17
	(warm season) ^c	59	38	0.21	0.78	0.14
Japanese cedar	(cold season) ^b	56	25	0.18	0.47	0.16
	(warm season) ^c	59	38	0.25	0.88	0.13

^a Concentrations at the cedar stand were also used to estimate the dry deposition to the pine stand.

^b October - March

^c April - September

^d Surface resistance (R_s) = 0 s m⁻¹ when relative humidity exceeded 85%.

表 3-3 硫黄化合物の湿性沈着量 (WD) , 林内沈着量 (TF) , 正味林内沈着量 (NTF) の観測結果および
インフレーション法による SO_2 , SO_4^{2-} の乾性沈着量の推定結果

	WD	TF	NTF	Inferential Estimates					
				SO_2		SO_4^{2-}		$\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}$	
				initial case	modified case	initial case	modified case	initial case	modified case
				(eq ha ⁻¹)		(eq ha ⁻¹)		(eq ha ⁻¹)	
Japanese red pine	(cold season) ^a	91	150	59	24	44	14	38	58
	(warm season) ^b	387	541	154	45	123	16	61	139
	(annual)	478	691	213	69	167	30	99	197
Japanese cedar	(cold season) ^a	91	180	89	29	67	12	41	79
	(warm season) ^b	387	578	191	55	167	14	69	181
	(annual)	478	758	280	84	234	26	110	260

^a October - March

^b April - September

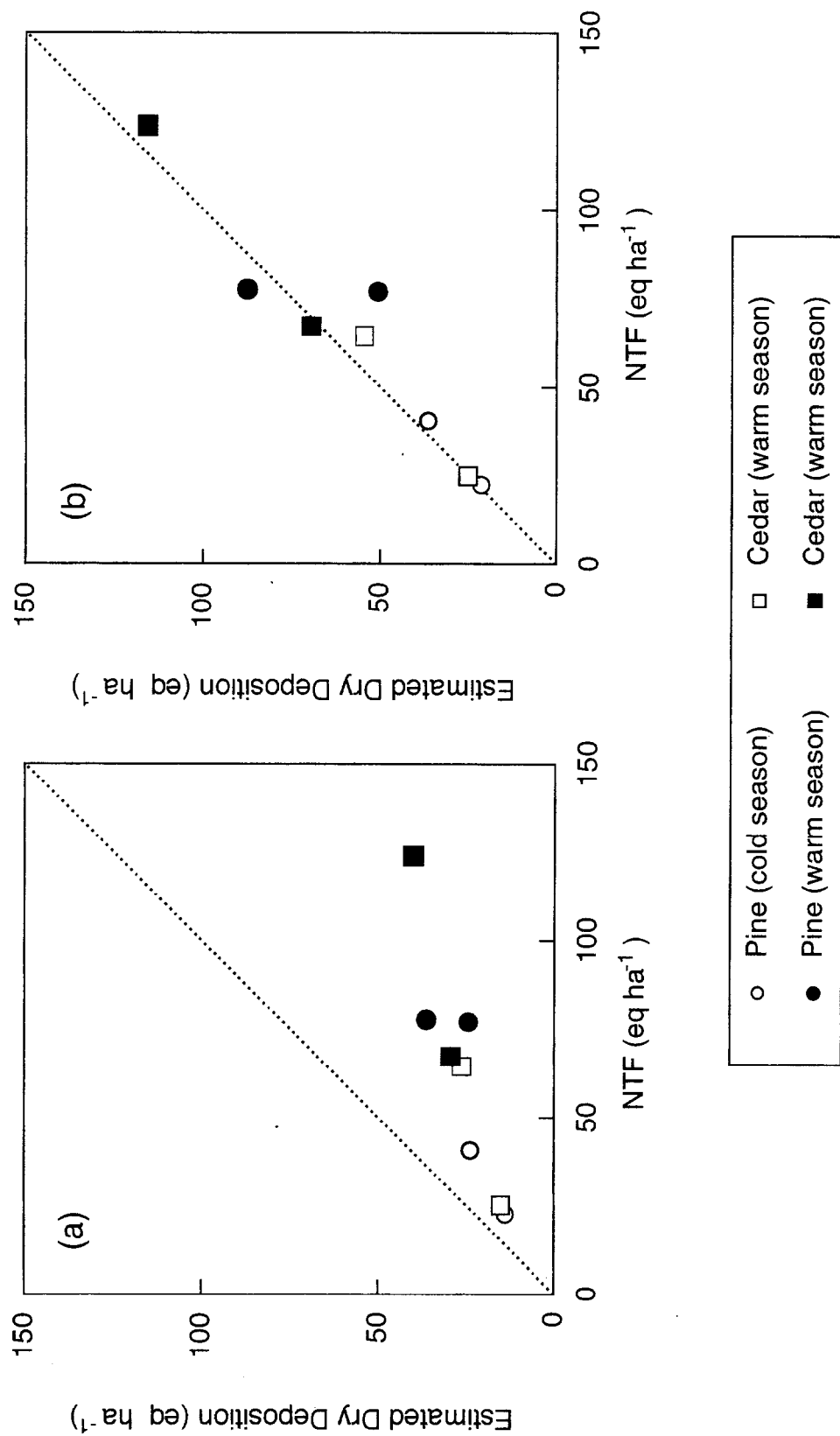


図 3-2 インフュレンシヤル法による硫黄化合物の乾性沈着量推定値と正味林内沈着量 (NTF) との比較
 ((a) 初期計算結果, (b) 相対湿度 85% 以上の時に SO₂ に対する R_c を 0 と仮定した場合の計算結果)

湿潤な条件下において沈着面がぬれることにより、 SO_2 の乾性沈着に対する表面抵抗 R_c の値が極端に減少するためである。

ヨーロッパ大陸の北西部で最も湿潤な気候条件下にあるオランダの森林では、 SO_2 の沈着速度を支配する要因として、こうした葉面のぬれの影響が重要であることが指摘されている (Erisman and Wyers, 1993 ; Erimasn *et al.*, 1993)。このため、上述した Draaijers and Erisman (1993) は、インフェレンシャル法において、ぬれの影響を考慮するよう改良を行うことで、硫黄化合物の乾性沈着量の推定値が、林内沈着によく一致するようになったことを報告している。

観測を実施した群馬県の森林での、観測期間における年間の降水量は、約 1300 mm であった。この値は、上述のオランダにおける降水量 (800 mm 以下) を大きく上回るものである。気候条件からすると、わが国の森林はオランダよりもさらに湿潤な状況にあると考えられる。

観測結果によれば、アカマツ林、スギ林の樹冠上では、7 月～8 月の相対湿度の月平均値は 80% を上回っていた。前節で述べたように、インフェレンシャル法による推定値と NTF との相違は、この期間に特に顕著なものであった。したがって、推定に用いた Hick *et al* (1987) の方法の場合、 R_c を算出する際に、ぬれの影響を考慮したものに改良する必要がある。

ただし、現在のところわが国の森林において、 R_c に対するぬれの影響をモデル化するに十分な実験・観測結果は得られていない。そのためここでは、Draaijers and Erisman (1993) を参考に、相対湿度が一定の値を上回る場合に $R_c = 0 \text{ (s m}^{-1}\text{)}$ とすると仮定し、再度乾性沈着量を推定することとした。ただし、 R_c を 0 と設定する相対湿度の閾値についても、これを特定するだけの情報はない。このためまず、相対湿度をパラメータとした感度解析を行った。

図 3-3 は相対湿度の閾値を、85%、90%、95% に設定した場合の、季節ごとの硫黄化合物の乾性沈着量と NTF を比較したものである。図 3-3 から明らかのように、相対湿度の閾値が減少するにつれ、アカマツ林、スギ林ともに、年間を通じて乾性沈着量は増大した。ただし、閾値を 90%、95% に設定したケースでは、暖候季の乾性沈着量は、NTF に比べなお過少であった。これに対して、閾値 85% の場合には、その乾性沈着量は NTF とほぼ等しい結果となった。

このことは図 3-2 (b) から明らかであり、前節で示した初期計算の結果 (図 3-2 (a)) と比べ、閾値を 85% に設定した場合、その推定値と NTF との間により一致がみられるように

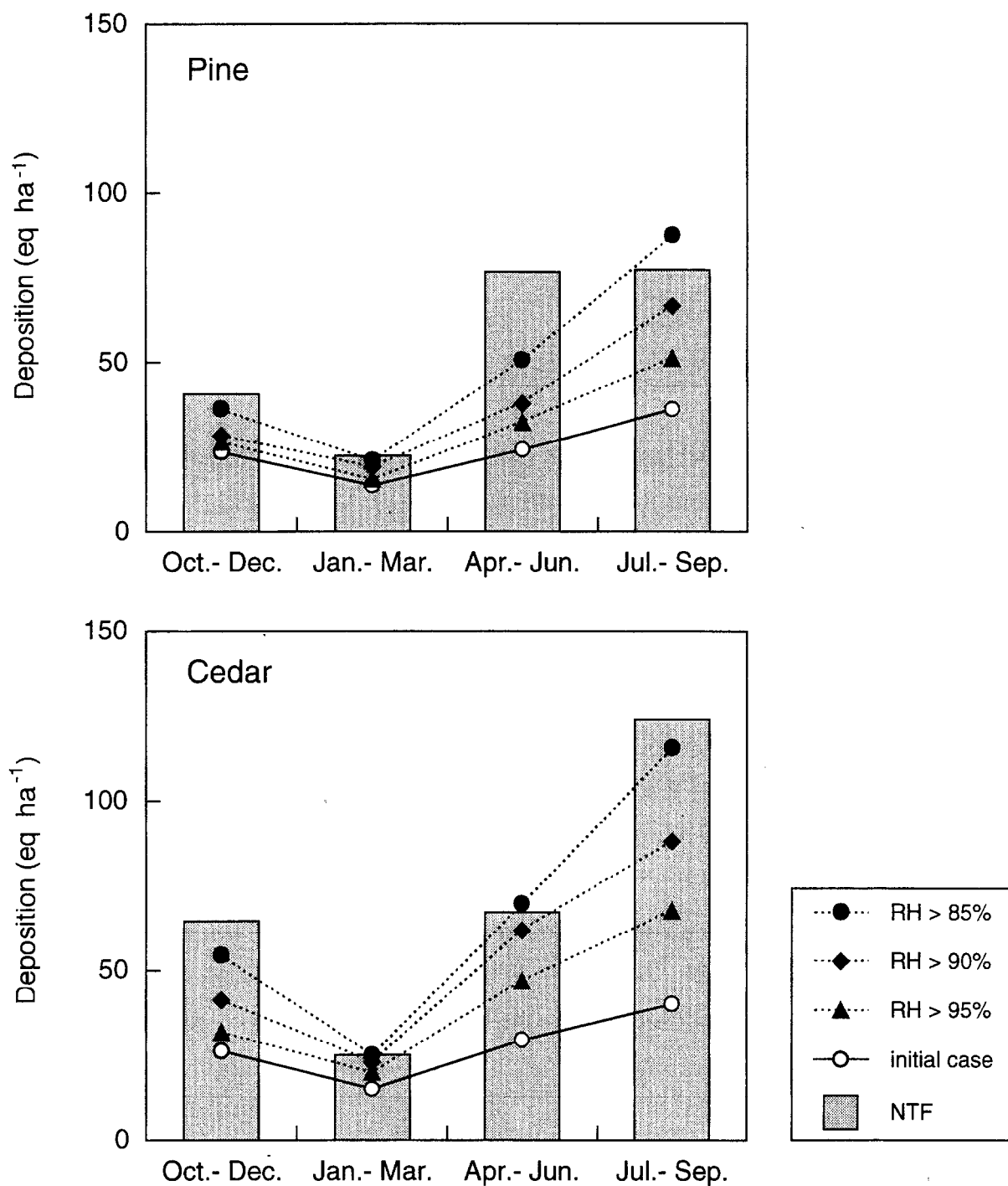


図 3-3 季節ごとの硫黄化合物の乾性沈着量推定値

実線：初期計算結果

点線：SO₂ に対する R_c を 0 と仮定する相対湿度の

閾値を 85%，90%，95% とした場合の計算結果

棒グラフ：観測した正味林内沈着量

なる。

また、表 3-3 に示したように、閾値を 85% に設定した場合、年間の硫黄化合物の乾性沈着量は、アカマツ林：197 eq ha⁻¹ yr⁻¹、スギ林：260 eq ha⁻¹ yr⁻¹ となる。これらの値は、NTF と比較してアカマツ林：90%、スギ林：94% となり、年間値でみても推定結果は妥当であると判断される。

Erismann and Wyers (1993) らの森林への SO₂ の沈着に関する詳細な観測結果から、森林のぬれの有無を判断する指標として、相対湿度 85% という値は妥当なものといえる。なお、ぬれ期間に、 $R_c = 0$ (s m⁻¹) とする仮定の妥当性等については、次節において詳細に検討する。

樹冠上での通年観測結果を 1 時間値ベースでみると、相対湿度が 85% を上回っていた期間は全観測期間の 36% にも及んだ。上述した解析結果から、わが国の森林においても、葉面のぬれが、硫黄化合物の乾性沈着に大きな影響を及ぼしている可能性が高い。

3.4 硫黄化合物の乾性沈着に及ぼすぬれの影響

前節で示したように、赤城山麓のアカマツ林、スギ林を対象に、米国で開発された Hicks *et al.* (1987) のインフェレンシャル法に従って推定した硫黄化合物の乾性沈着量は、年間値でみると NTF と比べ過少であった。相対湿度をパラメータとした感度解析から、この過少評価の要因として、SO₂ の乾性沈着に及ぼすぬれの影響が重要であることが示唆された。

ただし、わが国の森林におけるぬれ期間の出現割合等に関する情報は十分でなかった。そこで本節では、群馬県妙義町の山地スギ林を検討の対象に選び、はじめに結露計を用いて樹冠近傍でのぬれ時間の観測を行い、その実態を明らかにした。次に、このぬれ時間と並行して観測した気象、大気濃度データに、前節と同様にインフェレンシャル法を適用し、硫黄化合物の乾性沈着量の推定を行った。最後に、これらの結果から、SO₂ の乾性沈着におよぼすぬれの影響を評価した。

3.4.1 観測地点・方法

(1) 観測地点

観測は、群馬県妙義町の大桁県有林 (36° 15' N, 138° 47' E) 内に設置した、電力中央研究所の実験林で行った。この実験林は、面積 11.4 ha の小流域内にあり、標高は 520 m ～ 720 m である。流域内の主な植生は、スギの人工林である。流域出口 (流域北端) から約 100 m 上流側の、林齢 37 年 (1996 年 4 月時点) のスギ一斉林 (面積：3.3 ha) に、約 20 m x 約 60 m

の調査区を設けた。この調査区内には、樹冠を構成するスギ 127 個体が確認され、その平均胸高直径は 23.7 cm（範囲：10.8 cm～41.4 cm）、樹高は約 20 m、LAI は 5.9 であり、林冠はほぼ閉鎖していた（1996 年 3 月調査時）。

（2）気象要素

調査区のほぼ中央に設置した高さ 28 m の観測タワー塔頂で、ベーン型の風向風速計（メティック，VP-300DC）を用いて樹冠上の風向・風速を観測した。同様に、白金測温抵抗式の温度計（メティック，TD-500）および塩化リチウム塗布式の露点温度計（メティック，TR-500）を用いて、樹冠上の気温と湿度を観測した。

また、転倒ます式の雨雪量計（メティック，RR-5）を流域出口から約 10m 離れた平坦地に設置し、林外の降水量を観測した。各センサーからの出力は、後述の結露計、SO₂ 濃度計の出力と併せて、データロガー（メティック，FM-500）に入力し、それぞれ 10 分値を記録した。

ぬれ期間の観測には、積算結露時間計（スガ試験機，DR-2）を用いた。結露計の受感部は、観測タワー中間の樹冠近傍（高さ 15 m）に設置した。

（3）大気中の SO₂、粒子状硫酸塩（SO₄²⁻）濃度

前節で述べた赤城山麓の森林での観測と同様に、タワー塔頂からの測定室までテフロンチューブを配管し、SO₂ 濃度を測定した。なおここでは、SO₂ 濃度の測定に Model 43 CTL（サーモエレクトロン）を用いた。粒子状 SO₄²⁻ 濃度の測定は、前節での観測と同様に、フィルターパック法により行った。

またここでは、SO₄²⁻ の粒径分布を測定するために、アンダーセンサンプラー（東京ダイレック，AN-200）を塔頂部に設置した。このサンプラーの各ステージに、径 80 mm の石英繊維フィルター（Pallflex，T60A20）を装填し、大気中の粒子状物質を粒径別に捕集した。各フィルター試料の回収間隔は、約 2 週間とした。

（4）林内雨、樹幹流、林外雨

上記の調査区のなかで、樹高や樹冠形状が平均的な調査木 5 本（平均胸高直径：23.9 cm）を選定し、林内雨、樹幹流の採取を行った。林内雨は、開口面積が 190 cm² のウェットオンリー型の降水サンプラー（メティック，DTR-5）を樹冠下に設置して採取した。樹幹流は、内径 25 mm のシリコンチューブを幹に環状に固定する方法（梨本・河野，1989）により採取した。林外降水量の観測を行った平坦地において、林内雨と同じサンプラーを用いて林外雨の採取を行った。観測期間は 1997 年 10 月～1998 年 9 月の 1 年間であり、試料の採取間隔は約 2 週間とした。

なお、採取したすべての試料は、電力中央研究所の分析室（東京都狛江市）に搬送し化学分析を行った。分析項目とその方法は、前節での観測の場合と同様である。

3.4.2 めれ期間の出現割合

ここでは、はじめに対象としたスギ林での結露計による実測データをもとに、めれ期間の出現割合について検討する。

1997年10月～1998年9月の1年間の観測期間（約8800時間）において、全観測要素についてデータが取得できた期間は約8300時間であり、欠測率は6%であった。ここでは、10分値として記録した観測結果を、すべて1時間値に換算し、これを解析のための基礎データとした。

図3-4は、観測期間に対するめれ期間（結露計がめれを検出した期間）の割合を、月ごとに示したものである。図3-4では、めれ期間を、降雨期間、降雨後の期間、降雨イベントには関係しない期間、の3つに区別して示した。なおここでは、 0.5 mm h^{-1} の降水量を記録した場合を降雨期間とした。また、図3-4の上段には、月降水量および相対湿度の月平均値も併せて示した。

年間の全観測期間に占めるめれ期間の割合は40%であった。図3-4から明らかなように、めれ期間の割合は、冬季から夏季にかけて増大する傾向が認められた。観測期間を寒候季（10月～3月）と暖候季（4月～9月）に分けた場合、寒候季のめれ期間の占める割合は、わずか17%であったのに対して、暖候季のそれは60%に及んだ。こうした季節変動の傾向は、年降水量の約80%が暖候季にもたらされ、夏季の相対湿度が80%を上回る、といった観測地点の気象状況を反映している。

要因別にみると、降雨に継続するめれが全めれ期間の約70%を占めた。一方、露や霧に起因すると考えられる、降雨イベントに関係しないめれは、7月、8月だけにみられたが、その割合は全めれ期間の約1%でしかなかった。

3.4.3 めれ期間の実測データにもとづく乾性沈着量の推定

(1) 沈着速度の推定結果

年間の観測データを用いて、3.2節に示した方法に従い、 SO_2 、 SO_4^{2-} の沈着速度を推定した。ここでは、 R_c の算出にHicks *et al.* (1987) およびErisman (1994) がそれぞれ提案した2つの方法を用いた。また、 SO_2 の沈着速度に対する、めれの影響を評価するために、以下の4つのケースに分けて R_c を算出し、その結果を比較した。

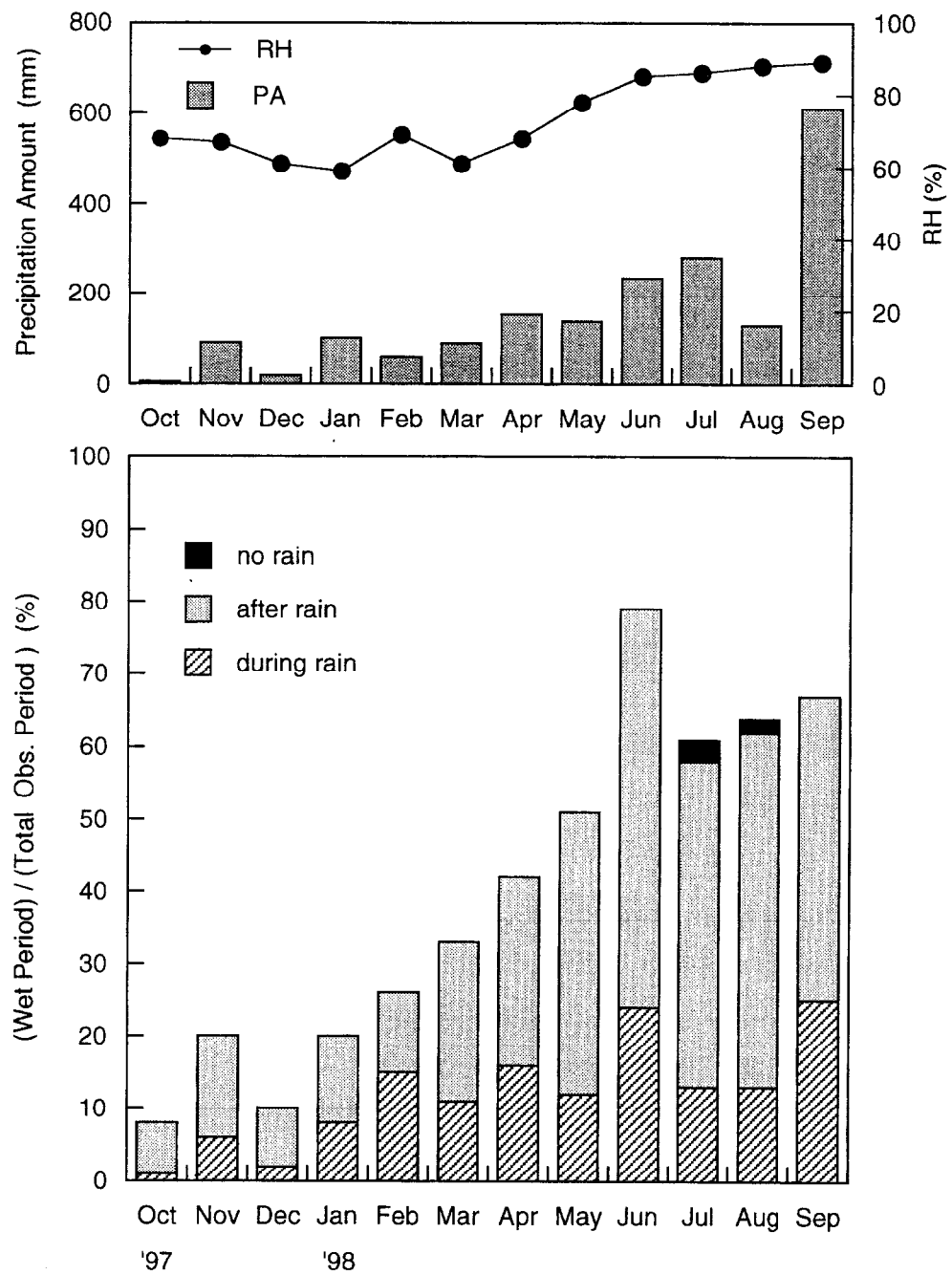


図 3-4 月ごとの降水量と相対湿度平均値（上段）および観測期間に対するぬれ期間の割合（下段）

ケース H1 : Hicks *et al.* (1987) の方法 (ぬれの影響の設定なし)

ケース H2 : Hicks *et al.* (1987) の方法 (ぬれ期間, $R_{cut} = 0 \text{ s m}^{-1}$)

ケース E1 : Erisman (1994) の方法 (ぬれの影響の設定なし)

ケース E2 : Erisman (1994) の方法 (ぬれ期間, $R_{cut} = 0 \text{ s m}^{-1}$)

計算には、気象要素等の 1 時間値を用い、沈着速度についても 1 時間値を求めた。

こうして算出された SO_2 と SO_4^{2-} の沈着速度の月平均値を図 3-5 に示した。また、季節ごとの両成分の沈着速度の平均値と、 SO_2 に対する各沈着抵抗の平均値を表 3-4 に示した。

図 3-5 から明らかなように、H1 の SO_2 の沈着速度推定値は、年間を通じ 0.3 cm s^{-1} 前後のほぼ一定の値となった。これに対して、ぬれの影響を考慮した H2 の推定値は、H1 に比べ、寒候季は 1.9 倍、暖候季は 3.2 倍に増大した。

相対湿度をパラメータとして R_{cut} の算出を行う E1 の推定値は、H1 の結果と比べ寒候季 1.4 倍、暖候季 2.9 倍となった。当然のことながら、月ごとの沈着速度の変動の傾向は、相対湿度の変動のパターンとよく一致した。ぬれの影響を考慮した E2 の推定値は、暖候季 0.62 cm s^{-1} 、寒候季 1.12 cm s^{-1} となり、4 つの計算ケースのなかで最大となった。この値は、E1 と比較すると、寒候季に約 40%、暖候季に約 20% 大きな値であった。

また、7 月～9 月以外の期間において、E2 の推定値は H2 の推定値とほぼ一致した。上述したように、Erisman (1994) の方法では、相対湿度の増大に伴って、算出される R_{cut} の値は減少する。特に式 (3.9) に示したように、相対湿度 81.3% を越えると、 R_{cut} は極端に小さな値となる。一方、Hicks *et al.* (1987) の方法では、相対湿度によらず R_{cut} に一定値を設定する。相対湿度の月平均値が 85% を越える 7 月～9 月において、推定値が $\text{E2} > \text{H2}$ の関係となるのは、 R_{cut} の算出方法の違いを反映したためである。

以上のことから、特に暖候季においては、 SO_2 の沈着速度を支配する要因として、ぬれの影響が極めて重要であることがわかった。

SO_4^{2-} の沈着速度の年間の平均値は 0.20 cm s^{-1} であり、 SO_2 の沈着速度よりも常に小さな値であった。季節別には、 SO_2 とは逆に、風速が増大する冬季に沈着速度も相対的に大きな値となった。

(2) 乾性沈着量の推定結果

推定した SO_2 、 SO_4^{2-} の沈着速度と、図 3-6 に示した両成分の大気中濃度の観測結果から、対象林分への硫黄化合物の乾性沈着量 (SO_2 沈着量と SO_4^{2-} 沈着量の和) を推定した。

SO_2 の乾性沈着量の推定には、沈着速度、濃度ともに 1 時間値を用いた。なお、この観測

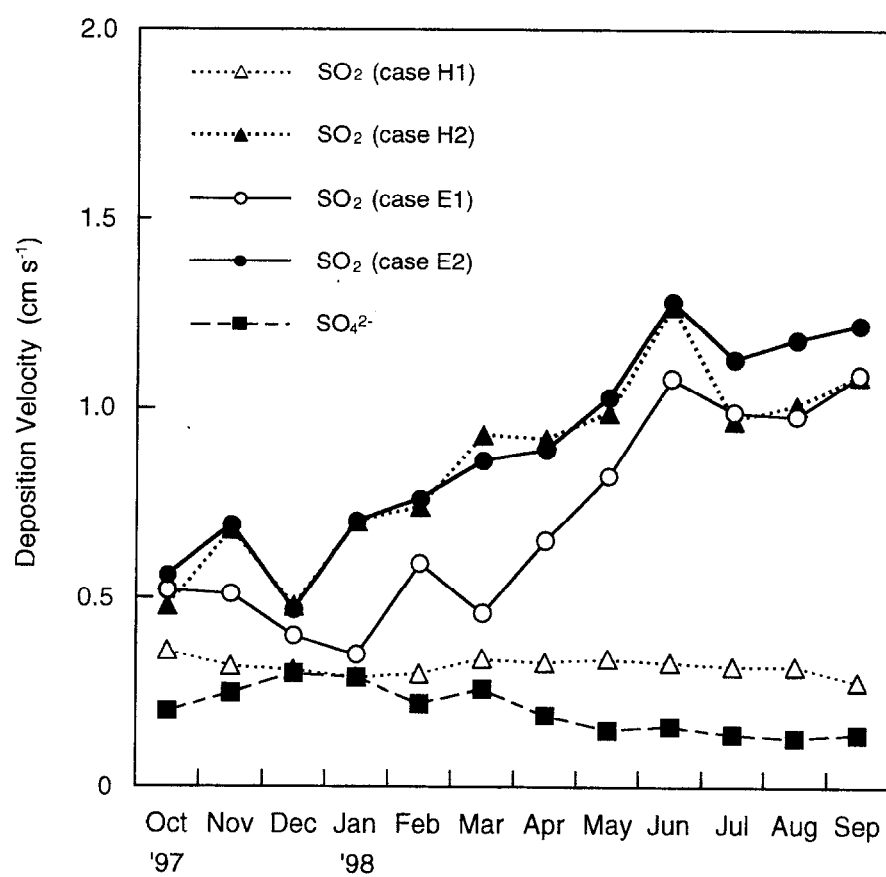


図 3-5 推定した SO₂, SO₄²⁻ の沈着速度の月平均値

表 3-4 SO₂, nssSO₄²⁻ の沈着速度と各沈着抵抗の季節ごとおよび年間の平均値

	SO ₂			SO ₄ ²⁻		
	case H1	case H2	case E1	case E2		(cm s ⁻¹)
Cold Season (Oct.1997-Mar.1998)	0.32	0.62	0.45	0.62		0.26
Warm Season (Apr.1998-Sept.1998)	0.32	1.03	0.93	1.12		0.15
Annual	0.32	0.83	0.70	0.88		0.20

Resistances for SO ₂					
		case H1	case H2	case E1	case E2
		(s m ⁻¹)			
Cold Season (Oct.1997-Mar.1998)	R _a	34	34	34	34
	R _b	56	56	56	56
	R _c	304	250	381	359
Warm Season (Apr.1998-Sept.1998)	R _a	55	55	55	55
	R _b	89	89	89	89
	R _c	279	108	143	129
Annual	R _a	45	45	45	45
	R _b	73	73	73	73
	R _c	291	177	257	242

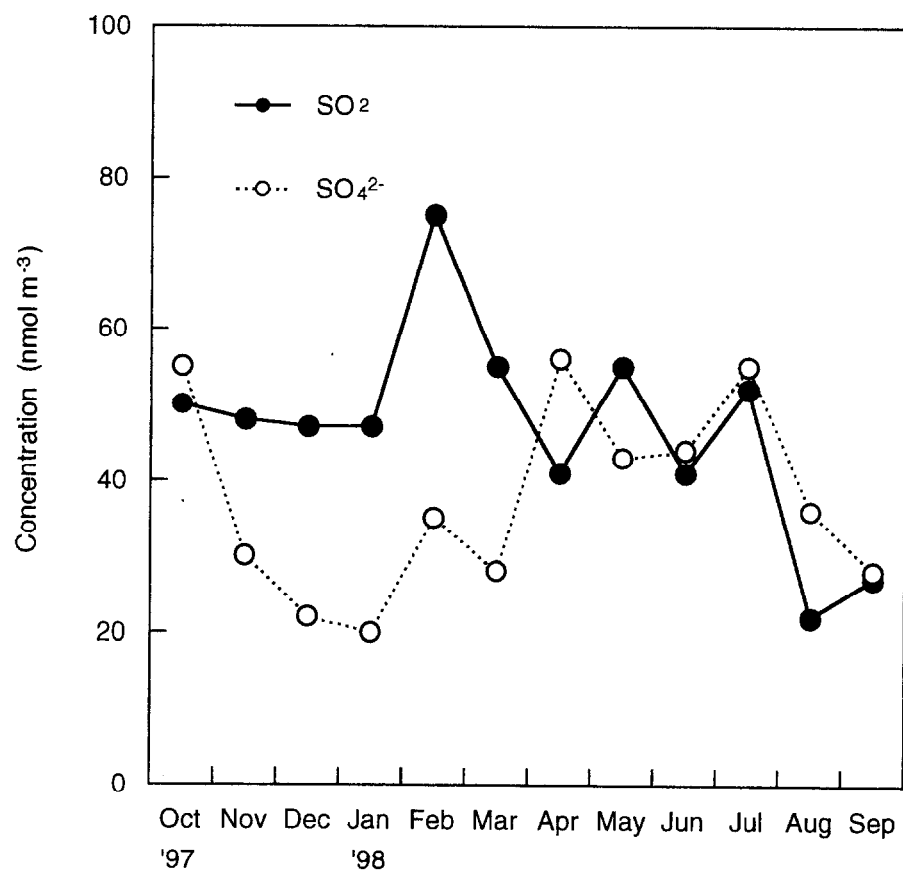


図 3-6 大気中の SO₂, SO₄²⁻ 濃度の観測結果

では、全観測時間の3.9%の期間において、SO₂濃度が濃度計の検出下限値0.1 ppbを下回った。この期間については、SO₂濃度を検出下限値の1/2に相当する0.05 ppb (2.0 nmol m⁻³)に設定し、乾性沈着量の算出を行った。

一方、SO₄²⁻濃度の観測値は、約2週間の平均値であるため、沈着速度についても1時間値からこの期間の平均値を算出し沈着量の推定に用いた。推定した両成分の季節ごとの沈着量を表3-5にまとめた。

図3-6から明らかなように、大気中のSO₂濃度は、年間を通じ50 nmol m⁻³前後の値で推移し、季節的な変動は、顕著なものでなかった。このため、SO₂沈着量の変動パターンは、沈着速度のそれに似たものとなった。

H1の場合には、寒候季の沈着量が年間沈着量の約60%を占めた。一方、他の3ケースでは、いずれも暖候季の沈着量が、寒候季のそれを上回る結果となった。

4ケースのSO₂の年間沈着量の推定値には、最大(E2)と最小(H1)では1.8倍の相違が認められた。しかしこの相違は、沈着速度の推定にみられた相違2.7倍(最大/最小)よりは、小さなものであった。

大気中のSO₄²⁻濃度は、暖候季にはSO₂とほぼ同レベルであったが、寒候季にはSO₂の1/2程度でしかなかった。また、前節で述べたように、沈着速度もSO₂に比べ小さな値であったことから、年間沈着量は、SO₂の年間沈着量に対し26~46%の値となった。

図3-7は、計算ケースごとのSO₂+SO₄²⁻の積算沈着量と、NTFの積算値(表3-6)を比較したものである。前述したように、硫黄化合物については樹木からの溶脱を無視できる

(Lindberg *et al.* 1992 ; Draaijers and Erisman, 1993 ; Butler and Likens, 1995) ことから、NTFを当該期間における乾性沈着量とみなした。

図3-7から明らかなように、いずれの計算ケースにおいても、寒候季の硫黄化合物の乾性沈着量は、NTFの値にほぼ一致した。一方、SO₂の沈着速度にH1の推定値を用いた場合、暖候季の沈着量は、NTFに比べ約60%過少であり、年間値でみても約40%過少な結果となった。相対湿度をパラメータとしてぬれの影響がある程度考慮されているE1の推定値を用いた場合、暖候季の沈着量はH1の約2倍となった。また、年間の沈着量は、NTFの約80%に相当する値となった。

これに対し、SO₂の沈着速度に、ぬれ時間の実測値をもとに、その影響を考慮したH2, E2の値を用いた場合には、暖候季の沈着量も、NTFの値にほぼ一致した。このため、両ケースの年間の乾性沈着量は、年間のNTFの約90%に相当する値(H2 : 220 eq ha⁻¹, E2 : 224 eq

表 3-5 インフレーション法により推定した季節ごとおよび年間の硫黄化合物の乾性沈着量

	SO ₂			SO ₄ ²⁻ (eq ha ⁻¹)	Total (SO ₂ + SO ₄ ²⁻)		
	case H1	case H2	case E1	case E2	case H1	case H2	case E1
	(eq ha ⁻¹)				(eq ha ⁻¹)		
Cold Season (Oct.1997-Mar.1998)	57	77	58	71	27	84	104
Warm Season (Apr.1998-Sept.1998)	42	97	91	106	19	61	110
Annual	99	174	149	177	46	145	220
							195
							223

表 3-6 降水, 林内雨, 樹幹流による季節ごとおよび年間の硫黄化合物の沈着量

	Precipitation Amount (mm)	Deposition			Net Throughfall* (NTF) (eq ha ⁻¹)
		Precipitation (WD)	Throughfall (TF) (eq ha ⁻¹)	Stemflow (SF)	
Cold Season (Oct.1997-Mar.1998)	372	76	141	9	78
Warm Season (Apr.1998-Sept.1998)	1547	589	739	21	171
Annual	1919	665	880	30	249

*NTF = TF + SF - WD

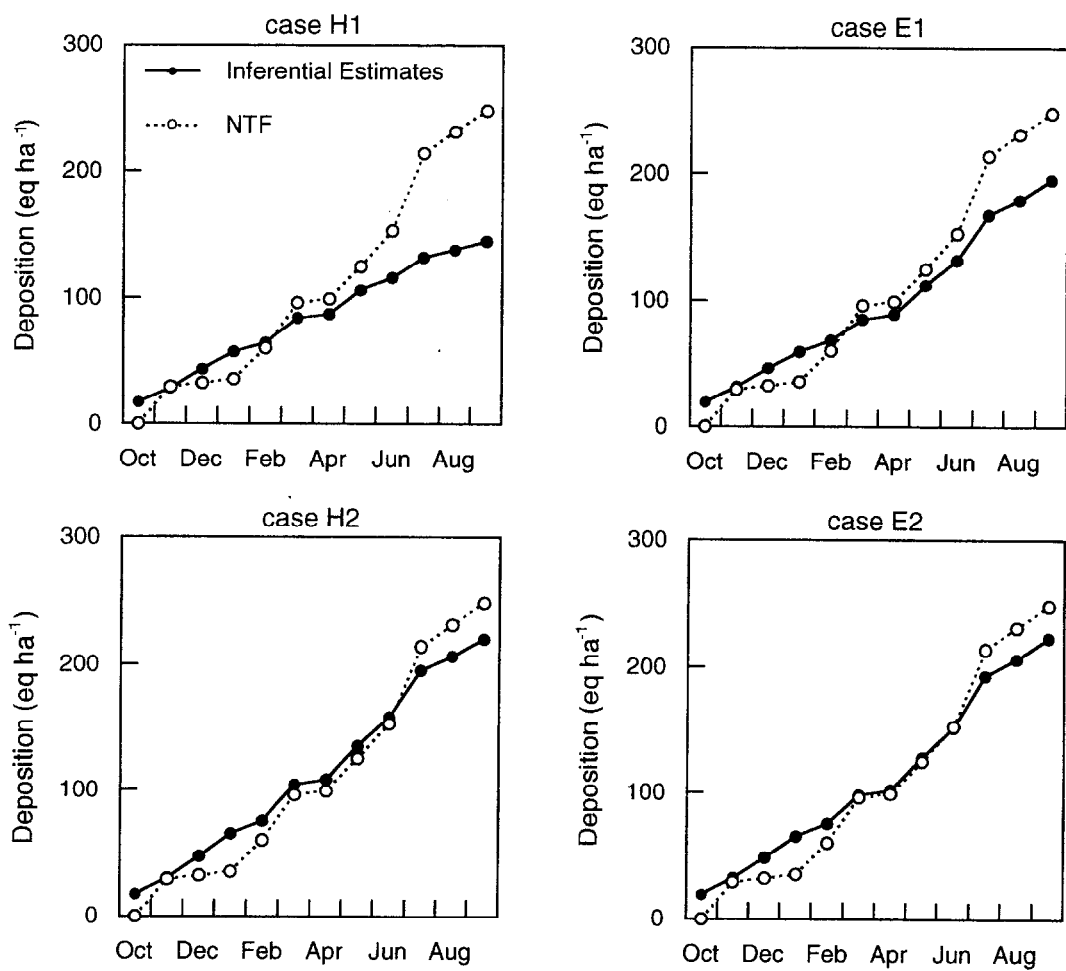


図 3-7 推定した硫黄化合物の乾性沈着量の積算値と正味林内沈着量（NTF）の積算値

ha⁻¹) となった。

(3) ぬれの影響の設定方法の妥当性

上述したように、SO₂の沈着速度に対するぬれの影響を考慮することで、インフュレンシャル法による硫黄化合物の乾性沈着量推定値は、同時に観測した NTF にほぼ一致することが明らかとなった。ここでは、SO₂の沈着速度推定の際に用いた、ぬれの影響の設定方法の妥当性について検討する。

本節における沈着速度推定には、ぬれ期間として結露計（スガ試験機、DR-2）による実測結果を用いた。この結露計の受感部は、外径 5.0 cm のガラス円筒の表面に白金電極を配置し、その円筒全体をガーゼで覆った構造をもつ。観測の際には、この白金電極に AC 24V を印加し、電極間の抵抗値が 1 MΩ を下回った場合にぬれ検知信号を出力する仕様となっている。この結露計は、本来は金属材料の屋外暴露試験時のぬれ時間をモニタするために開発されたものである。JIS (JIS Z 0521, 1996 ; JIS Z 2381, 1987) によりその使用が推奨されており、暴露試験に使用された実績も多い（古明地・門井, 1987 ; 外川, 1993）。一方、このセンサーの測定原理や構造は、欧米において植生のぬれ期間の観測に使用されているセンサー（Davis and Hughes, 1970 ; Gillespie and Kidd, 1978 ; Weiss and Likens, 1981 ; Weiss and Hagen, 1983）とほぼ等しい。Erisman (1994) の R_c の推定方法も、同種のセンサーによるぬれ期間の観測結果をもとに提案されたものである。したがって、本節での結露計による観測結果は、SO₂の乾性沈着を評価する際のぬれ期間のデータとして妥当なものであったと考えられる。

次に、ぬれ期間に $R_{cut} = 0 \text{ s m}^{-1}$ と設定することの妥当性について検討する。

現象としてみた場合、ぬれた葉面への SO₂ の沈着過程は、SO₂ の水への溶解反応とみなすことができる。水に溶解した SO₂ は、式 (3.14) ~ (3.16) のように解離することが知られている。



このため、4 価の硫黄の液相濃度 ($[\text{S(IV)}]$) は以下のように表される。

$$[\text{S(IV)}] = K_H \cdot p\text{SO}_2 (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) \quad (3.17)$$

ここで、 K_H は SO₂ のヘンリー一定数 (1.24 M atm^{-1} , 25°C), $p\text{SO}_2$ は大気中の SO₂ 分圧 (atm), K_1 は式 (3.16) における解離定数 ($1.29 \times 10^{-2} \text{ M}$, 25°C), K_2 は式 (3.17) における解離定

数 (6.01×10^{-8} M, 25°C) である (Seinfeld, 1986)。式 (3.17) から明らかなように, $[\text{S(IV)}]$ は pH に大きく依存する。このため, 液相への SO_2 の溶解は, 次式で示される有効ヘンリー定数 K_H^* で考察されることが多い (Seinfeld, 1986)。

$$K_H^* = K_H (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) \quad (3.18)$$

以上のことから, ぬれた葉面における, SO_2 の R_{cut} の値を支配する要因として, 水滴の pH が極めて重要となる。こうした水滴の pH の値は, 基本的には, そのもととなる降水, 霧水, 雲水, 露水などの pH によって決まる。ただし, 葉面上に水滴が付着した後においても, 種々の要因により, その pH は変動する可能性がある。例えば, 蒸発による凝縮, 葉面からの化学成分の溶脱, S(IV) の液相酸化反応, SO_2 と共存する大気中のガス・粒子状物質の溶解などである (Erisman and Baldocchi, 1994)。

現在のところ, 各要因が pH に与える影響の程度を, 定量的に評価できるような情報はない。そのため, 既存のモデルでは, ぬれた葉面の R_{cut} については, いずれも半ば経験的な扱いとなっている。Erisman (1994) は, $R_{cut} = 0 \text{ s m}^{-1}$ とみなせるのは, 水滴の pH が 4 以上の場合であり, pH4 以下の場合には $R_{cut} = 500 \text{ s m}^{-1}$ と設定することを提唱している。一方, Wesely (1989) のモデルでは, 針葉樹の R_{cut} に対して, 露によりぬれた場合に限り, 100 s m^{-1} の値を設定している。降水によりぬれた場合には, $R_{cut} = 2700 \sim 3900 \text{ s m}^{-1}$ と相対的に大きな値を用いることを提唱している。これは, 降水は大気中において SO_2 と十分な平衡に達しており, 水滴中の S(IV) は飽和状態にあるとみなしているためである。

図 3-8 は, 観測期間における降水と林内雨の pH の月平均値を示したものである。降水の pH の年平均値は 4.60 であり, 各月の値は 4.31~5.11 の範囲にあった。一方, 林内雨の pH は, 年平均で 4.94 (範囲: 4.54~5.50) であり, 1 月, 2 月以外はいずれも降水の pH を上回った。特に, 6 月~9 月の期間の両者の pH の相違は, 0.50~0.57 と相対的に大きなものであった。降水から林内雨へ至る過程での pH の上昇は, 主に葉面での H^+ と K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等とのイオン交換反応に起因するものと考えられる (Lovett and Schaefer, 1992 ; Draaijers and Erisman, 1995)。

すでに述べたように, ここでの観測では, ぬれ期間のほとんどが降雨イベントによりもたらされていた。図 3-8 から判断すると, ぬれ期間のスギ葉面上の水滴の pH は, 年間を通じて Erisman (1994) が示した閾値 (pH4) を上回る値であったと考えられる。さらに, 降雨によるぬれの継続時間は, 特に暖候季には約 1 日間にも及んだ。こうしたぬれの継続時間と比較して, 葉面での H^+ のイオン交換反応は十分に速い (Lindberg and Lovett, 1992 ; Hansen

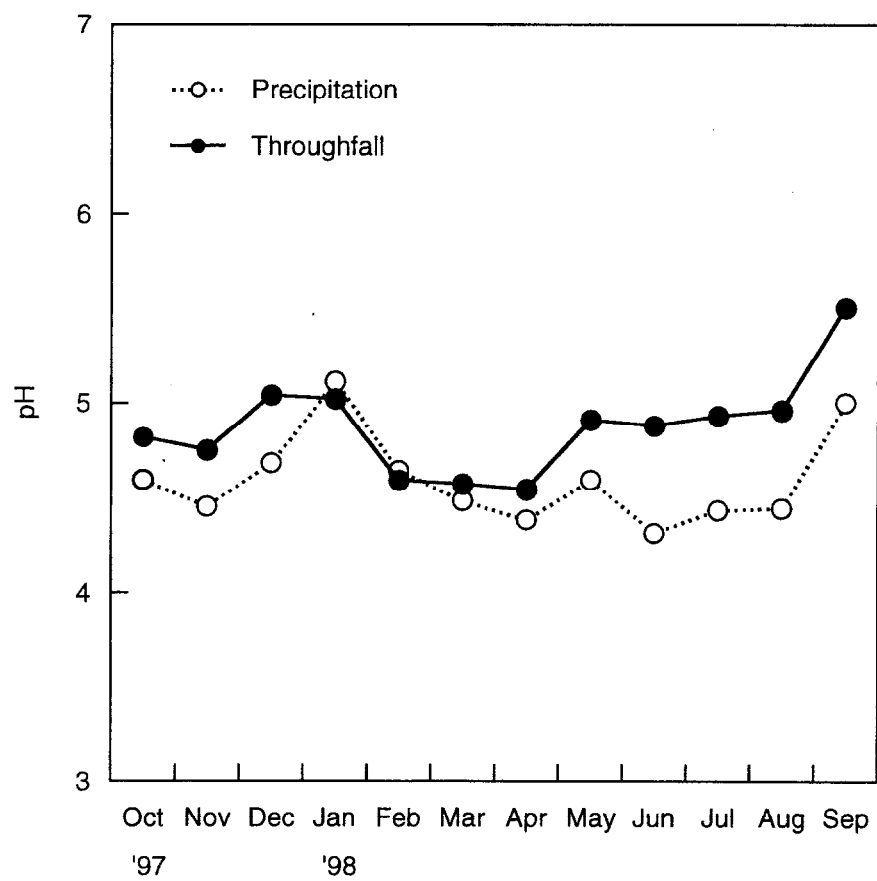


図 3-8 観測した降水および林内雨の pH の月平均値

et al., 1994)。このことから、観測したぬれ期間の大半において、葉面上の水滴の pH は、林内雨の pH に近い値であったと考えてよい。pH の較差が相対的に大きかった 6 月～9 月においては、降水から林内雨に至る過程で、式 (3.18) の K_H^* の値は、3.2～3.7 倍に増加することになる。したがって、pH の値から判断すると、観測したぬれ期間の葉面上の水滴は、大気中の SO_2 に対して十分な吸収能を有していたとみなせる。以上のことから、ぬれ期間における $R_{\text{cut}} = 0 \text{ s m}^{-1}$ の設定は、ほぼ妥当なものであると考えられる。

(4) 乾性沈着量の推定結果の妥当性

ここでは、推定したスギ林への硫黄化合物の乾性沈着量の妥当性について検討する。本節では、インフェレンシャル法による推定値を検証するために、林内雨、樹幹流の観測により得られた NTF との比較を行った。前述したように、硫黄化合物の場合、NTF を森林への乾性沈着量とみなすことについては、欧米の森林における観測、実験等により、その妥当性が確認されている (Lindberg et al., 1992)。また、こうした NTF の精度は、主に林内雨、樹幹流の観測誤差の程度に左右される。例えば、Lindberg and Lovett (1992) は欧米の 13 の森林における観測結果から、林内雨データにもとづく沈着量の推定誤差は、約 20% であることを報告している。一方、Draaijers and Erisman (1993) は、NTF の精度は、主に林内雨サンプリングの代表性に支配され、推定される誤差は約 30% であることを報告している。

本章での観測では、サンプリングの代表性を確保するために、調査区 (約 1000 m^2) 内の林内雨、樹幹流の観測地点を 5 カ所とした。また、対象林分は列状に植栽された一斉林であるため、樹冠の分布は比較的均一である。このため、事前に実施した林内 3 地点での予備観測の結果でも、林内雨による SO_4^{2-} の年間沈着量の変動は 5% 以下であることが確認されている (高橋ら, 1997)。したがって、今回観測した NTF に関わる観測誤差は、従来報告されているものと比較して、より小さなものであったと考えられる。

前述したように、 SO_2 の沈着速度に H_1 の値を用いた場合、インフェレンシャル法による乾性沈着量の推定値は、NTF に比べ約 40% 小さな値であった。この相違は、上記の NTF の観測誤差からは説明がつかない。

本章における観測では、大気中 SO_4^{2-} の捕集に $10 \mu\text{m}$ カットのサンプラーを用いた。このため、乾性沈着量の推定値には、 $10 \mu\text{m}$ 以上の SO_4^{2-} の沈着は考慮されていないことになる。推定値の誤差を議論するためには、こうした $10 \mu\text{m}$ 以上の SO_4^{2-} の沈着量を評価する必要がある。アンダーセンサンプラーによる粒径分布の測定結果によると、 SO_4^{2-} の重量基準中央径 (MMD) は、寒候季 : $0.71 \mu\text{m}$ 、暖候季 : $0.80 \mu\text{m}$ であり、全 SO_4^{2-} 濃度に対する $10 \mu\text{m}$

以上の粒子の割合は、寒候季：1.4%，暖候季：1.3%であった。そこで、この割合と図 3-6 に示した SO_4^{2-} 濃度および $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子に対する沈着速度の報告値 1.0 cm s^{-1} (Davidson and Wu, 1990) を用いて、乾性沈着量の推定を行った。その結果、年間の沈着量として $3.2\text{ eq ha}^{-1}\text{ yr}^{-1}$ の値が得られたが、この値は H1 の場合の乾性沈着量の推定値の約 2%に過ぎない。したがって、本節で得られた推定結果においては、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の沈着量の寄与は、ほぼ無視できるものと判断される。

これらの理由から、ぬれの影響を一切考慮しない場合 (H1) のインフェレンシャル法による SO_2 の沈着量の推定値は、明らかに過少評価であると考えられる。

Lindberg *et al.* (1992) や Lovett *et al.* (1992) によれば、インフェレンシャル法による硫黄化合物の沈着量の推定誤差は、30%程度と見積もられている。また、こうした誤差を生む最大の要因は、ここで検討の対象とした SO_2 の沈着速度に対するぬれの影響の設定にあることが指摘されている (Lovett *et al.*, 1992 ; Draaijers and Erisman, 1993)。例えば、前節でも述べたように、Draaijers and Erisman (1993) はオランダの 30 の異なる森林 (針葉樹 19, 広葉樹 11) を対象にインフェレンシャル法により硫黄化合物の沈着量を推定した。その結果、インフェレンシャル法の推定値に対する誤差の主な要因は、 SO_2 の沈着速度に対するぬれ期間の設定にあり、その誤差は最大で 40%におよぶ可能性があること報告している。

本節での、ぬれの影響の設定の有無による計算ケース間の沈着量推定値の相違は、この Draaijers and Erisman (1993) の推定結果とほぼ一致した。

以上のことから、わが国の森林にインフェレンシャル法を適用して、硫黄化合物の乾性沈着量を精度よく推定するためには、ぬれ期間の評価が極めて重要であることがわかった。

3.5 まとめ

本章では、欧米での乾性沈着量の推定において、最も多くの実績があるインフェレンシャル法について、そのわが国への適用可能性について検討を行った。このために、群馬県の赤城山麓のアカマツ林、スギ林および妙義山近傍のスギ林を検討対象に選び、気象、大気質に関する連続観測を実施した。

はじめに、赤城山麓のアカマツ林、スギ林における通年観測結果に、米国で開発された Hicks *et al.* (1987) のインフェレンシャル法を適用して、硫黄化合物の乾性沈着量を推定した。その結果、得られた年間の推定値は、同時に観測した硫黄化合物の正味林内沈着量に比べ過少な値であった。相対湿度をパラメータとした感度解析を行ったところ、対象とした森林においては、葉面等のぬれが SO_2 の乾性沈着量を大きく左右している可能性が示唆

された。

そこで、妙義山近傍のスギ林において、結露計によりぬれ時間の観測を行った。その結果、ぬれ時間の出現割合は、年間の約40%にも及ぶことが明らかになった。このぬれ時間の実測データを考慮して、インフェレンシャル法により乾性沈着量を推定した。その結果、このスギ林に対する年間の硫黄化合物の乾性沈着量は 224 eq ha^{-1} と見積もられ、この値は同時に観測した正味林内沈着量 (248 eq ha^{-1}) にほぼ一致した。

これらのことから、わが国においても、インフェレンシャル法により妥当な乾性沈着量の推定が可能であると判断した。ただし、ぬれ期間におけるクチクラ抵抗 R_{cur} の値を 0 m s^{-1} とせずに推定を行った場合には、沈着量を20~40%程度過少評価することがわかった。このため、湿潤な気候条件にあるわが国では、乾性沈着量を推定する際に、ぬれ時間の評価が極めて重要であることが明らかとなった。

参考文献

- Baldocchi, D. D., Hicks, B. B., Camara, P. (1987) A canopy stomatal resistance model for gaseous deposition to vegetated surface. *Atmos. Environ.* **21**, 91-101.
- Butler, T. J., Likens, G. E. (1995) A direct comparison of throughfall plus stemflow to estimates of dry and total deposition for sulfur and nitrogen. *Atmos. Environ.* **29**, 1253-1265.
- CLAG (Critical Loads Advisory Group) (1997) Deposition fluxes of acidifying compounds in the United Kingdom, Sub-group report on deposition fluxes, Department of the Environment, U.K..
- Clarke, J.F., Edgerton, E.S., Martin, B.E. (1997) Dry deposition calculations for the clean air status and trends network. *Atmos. Environ.*, **31**, 3667-3678.
- Davidson, C. I., Y.-L. Wu (1990) Dry deposition of particles and vapors. In *Acidic Precipitation Volume 3: Sources, Deposition, and Canopy Interactions* (edited by Lindberg, S.E., Page, A.L., Norton, S.A.), Springer-Verlag, New York, pp.103-216.
- Davis, D. R., Hughes, J. E. (1970) A new approach to recording the wetting parameter by the use of electrical resistance sensors. *Plant Dis. Rep.* **54**, 474-479.
- Draaijers, G. P. J., Erisman, J. W. (1993) Atmospheric sulphur deposition to forest stands: throughfall estimates compared to estimates from inference. *Atmos. Environ.* **27A**, 43-55.
- Draaijers, G. P. J. Erisman, J. W. (1995) A canopy budget model to assess atmospheric deposition from throughfall measurements, *Water, Air, Soil Pollut.* **85**, 2253-2258.
- EANET (1999) Strategy paper for future direction of dry deposition monitoring of EANET.
- Erisman, J. W., de Leeuw, F. A. A. M., Aalst, R. M. v. (1989) Deposition of the most acidifying components in The Netherlands during the period 1980-1986, *Atmos. Environ.*, **23**, 1051-1062
- Erisman, J. W., Wyers, G. P. (1993) Continuous measurements of surface exchange of SO₂ and NH₃, implications for their possible interaction in the deposition process. *Atmos. Environ.* **27A**, 1937-1949.
- Erisman, J. W., Versluis, A. H., Verplanke, T. A. J. W., Haan, D. de, Anink, D., Elzakker, B. G. v., Mennen, M. G., Aalst, R. M. v. (1993) Monitoring the dry deposition of SO₂ in the Netherlands: results for grassland and heather vegetation. *Atmos. Environ.*, **27A**, 1153-1161.
- Erisman, J. W. (1994) Evaluation of a surface resistance parametrization of sulphur dioxide. *Atmos. Environ.* **28**, 2583-2594.

- Erismann, J. W., Baldocchi, D. (1994) Modelling dry deposition of SO₂. *Tellus*, **46B**, 159-171.
- Erismann, J. W., Pul, A. van, Wyers, G. (1994) Parametrization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone, *Atmos. Environ.* **28**, 2595-2607.
- Gllespie, T. J., Kidd, G. E. (1978) Sensing duration of leaf moisture retention using electrical impedance grids. *Can. J. Plant Sci.*, **58**, 179-187.
- Hansen, K., Draaijers, G. P. J., Ivens, W. P. M. F., Gundersen, P., Leeuwen, N. F. M. v. (1994) Concentration variations in rain and canopy throughfall collected sequentially during individual rain events. *Atmos. Environ.* **28**, 3195-3205.
- Hicks, B. B., Baldocchi, D. D., Hosker, R. P., Jr., Hutchison, B.A., Matt, D. R., McMillen, R. T., Satterfield, L. C. (1985) On the use of monitored air concentrations to infer dry deposition, NOAA Technical Memorandum, ERL ARL-141.
- Hicks, B. B., Baldocchi, D. D., Meyers, T. P., Hosker, R. P., Jr., Matt, D. R. (1987) A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water, Air, Soil Pollut.* **36**, 311-330.
- Ivens, W. P. M. F. (1992) Spatial variations of throughfall fluxes in European forests. In *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, (edited by Schwartz, S. E., Slinn, W. G. N.), Hemisphere, Washington, 1379-1390.
- JIS Z 0521 (1996) アルミニウム及びアルミニウム合金の大気暴露試験方法.
- JIS Z 2381 (1987) 屋外暴露試験方法通則.
- 古明地哲人・門井守夫 (1987) 東京都内における炭素鋼の大気腐食について. 大気汚染研究, **9**, 577-583.
- Lindberg, S.E., Cape, J. N., Ivens, W. (1992) Can sulfate fluxes in forest canopy throughfall be used to estimate atmospheric sulfur deposition?: a summary of recent results. In *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange*, (edited by Schwartz, S. E., Slinn, W. G. N.), Hemisphere, Washington, pp.1367-1377.
- Lindberg, S. E., Lovett, G. M. (1992) Deposition and forest canopy interactions of airborne sulfur, results from the Integrated Forest Study. *Atmos. Environ.*, **26A**, 1477-1492.
- Lovett, G. M., Likens, G. E., Nolan, S. S. (1992) Dry deposition of sulfure to the Hubbard Brook Experimental Forest: a preliminary comparison of methods. In *Precipitation Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange* (edited by Schwartz, S. E., Slinn, W. G. N.), Hemisphere,

- Washington, pp.1391-1401.
- Lovett, G.M., Schaefer, D. A. (1992) Canopy interactions of Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ . In *Atmospheric Deposition and Forest Nutrient Cycling* (edited by Johnson, D. W., Lindberg, S. E.), Springer, New York, pp.253-275.
- 梨本真・河野吉久 (1989) スギの樹幹流, 樹冠雨特性の解析—孤立木の樹幹流, 林内雨の pH と EC—. 電力中央研究所研究報告, U89016.
- Pul, W. A. J. van, Potma, C. J. M., Leeuwen, E. P. van, Draaijers, G. P. J., Erisman, J. W. (1995) EDCAS: European deposition maps of acidifying components on a small scale. RIVM report 722401005, Institute of Public Health and Environmental Protection, The Netherlands.
- 佐々朋幸, 後藤和秋, 長谷川浩一, 池田重人 (1991) 盛岡市周辺の代表的森林における林外雨, 林内雨, 樹幹流の酸性度ならびにその溶存成分—樹種による樹幹流の pH 固有値—. 森林立地, **32**, 43-58.
- Seinfeld, J. H. (1986) *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*. Wiley Interscience, New York, pp.195-249.
- 高橋 章・佐藤一男・藤田慎一 (1997) スギ林への酸性物質の沈着量の評価. 電力中央研究所研究報告, T97056.
- 外川靖人 (1993) 大気の腐食性の分類システムに関する国際共同暴露試験 (ISOCORRAG) について. 防錆管理, **37**, 55-66.
- Weiss, A., Likens, D. L. (1981) Electronic circuit for detecting leaf wetness and comparison of two sensors. *Plant Disease*, **65**, 41-43.
- Weiss, A., Hagen, A. F. (1983) Further experiments on the measurements of leaf wetness, *Agric. Met.*, **29**, 207-212.
- Wesely, M. L., Cook, D. R., Hart, R. L. (1985) Measurements and parameterization of particulate sulfur dry deposition over grassland. *J. Geophys. Res.*, **90**, 2131-2143.
- Wesely, M. L. (1989) Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical models. *Atmos. Environ.*, **23**, 1293-1304.
- Zwart, H. J. M. A., Hogenkamp, J. E. M., Mennen, M. G., Erisman, J. W. (1994) Performance of a monitoring system for measurement of SO_2 and NO_2 dry deposition fluxes to a forest, RIVM report 722108001, Institute of Public Health and Environmental Protection, The Netherlands.

第4章 森林への酸の総沈着量の推定

4.1 はじめに	60
4.2 観測地点・方法	61
4.2.1 観測地点および観測項目	61
4.2.2 ガス状物質の乾性沈着量の推定方法	61
4.2.3 対象期間および沈着量の算出手順	61
4.3 酸の乾性・湿性沈着量の推定	62
4.3.1 乾性沈着量	66
4.3.2 湿性沈着量	66
4.3.3 総沈着量	66
4.3.4 HCl の乾性沈着量	66
4.3.5 物質収支モデルによる推定値との比較	68
4.4 酸の総沈着量の時間的変動	68
4.4.1 酸の沈着量の経年変化	71
4.4.2 酸の沈着量の季節変化	75
4.5 まとめ	76
参考文献	79
付録	82

第4章 森林への酸の総沈着量の推定

4.1 はじめに

第1章で述べたように、近年関東地方の山間部において森林の衰退が報告され、その要因のひとつとして酸性雨の影響が指摘されている（村野，1993；大河内ら，1995）。

酸性雨による森林への影響の発現機構としては、主に次の2つが考えられている（河野，2001；伊豆田，2002）。ひとつは、降水 pH による直接影響である。pH の低い降水が樹木の表面に接触すると、細胞が損傷を受けたり、その生理機能の低下が起こる。もうひとつは、酸の沈着による土壌の酸性化に伴う間接的影響である。大気から負荷された酸により、森林土壌が酸性化した場合、植物根に対して毒性を持つ Al の溶出が起こり、樹木の生長が抑制されることになる。したがって、後者の間接的な影響の発現の有無は、大気から負荷される酸の負荷量と、土壌が持つ酸の中和能の相対的な関係に左右されることになる（佐藤，1998）。これらのことから、酸性雨による森林生態系への影響を評価するためには、降水中の酸の濃度ばかりでなく、森林に負荷される酸の総沈着量を把握することが重要である。

第3章で述べたように、森林への酸性物質の沈着経路は、降水にともなう湿性沈着と、ガス・粒子状物質が樹冠に直接到達する乾性沈着がある。森林に負荷される酸の総量を明らかにするためには、一般に観測されている湿性沈着量に加え、乾性沈着量の評価が必要となる。ただし、乾性沈着の実測は極めて困難であるとの理由から、特にわが国の森林を対象に、酸の総沈着量について検討した例はほとんどなかった。

欧米における酸性物質の乾性沈着量の推定には、既存のデータを利用した間接的な方法が多く用いられてきた。第3章では、その代表的な方法であるインフェレンシャル法のわが国への適用可能性について検討した。その結果、大気中の各種の酸性ガスのなかで、乾性沈着に最も多くの要因が関与すると考えられる SO_2 についても、妥当な推定が可能であることを明らかにした。したがって、 SO_2 に加え他のガス状物質（ HNO_3 ， NO_2 ， HCl ）についても、インフェレンシャル法を適用することで、酸の乾性沈着量の推定が可能であるものと考えられる。

そこで本章では、第3章において硫黄化合物の乾性沈着量の推定を行った群馬県のスギ林を対象に、酸の総負荷量の推定を行い、その実態を明らかにする。また、3年間の観測にもとづく推定結果から、酸の総沈着の時間的な変動とその要因について検討する。

4.2 観測地点・方法

4.2.1 観測地点および観測項目

本章で用いる観測データは、第3章と同様に、群馬県妙義町の電力中央研究所の実験林内のスギ林において取得したものである。気象要素、林外雨、林内雨、樹幹流等の観測項目および方法は、基本的に第3章に示したとおりである。

SO₂に加え、本章において新たに検証対象とした、NO₂、HNO₃、HCl、濃度の観測方法を以下に示す。

樹冠上のNO₂濃度の連続測定には、化学発光方式のNO_x濃度計（サーモエレクトロン、Model 42S）を用いた。SO₂の測定と同様に、塔頂からタワー下の測定室までテフロンチューブを配管し、連続吸引した大気の一部をこのNO_x計に導入した。大気中のHNO₃、HCl濃度の測定には、フィルターパック法を用いた。使用したフィルターパック（口径 47 mm）の1段目には粒子状物質捕集用のテフロンフィルター（住友電工、AF-07P）を、2段目にはHNO₃捕集用のポリアミドフィルター（Gelman Science, Nylasorb）、3段目にはHCl捕集用のK₂CO₃含浸フィルター（Pallflex, 25000QAT-UP）をそれぞれ装填した。なおHClについては、K₂CO₃含浸フィルターに捕集されたCl⁻に加え、上段のポリアミドフィルター上に検出されたCl⁻も含め、大気中濃度の算出を行った。約2週間ごとに回収したフィルターは、電力中央研究所に搬送し、超音波抽出後、化学分析を行った。分析項目、方法は第3章と同様である。

4.2.2 ガス状物質の乾性沈着量の推定方法

第3章と同様にインフェレンシャル法により、SO₂、NO₂、HNO₃、HClの乾性沈着量を推定した。SO₂の乾性沈着量の推定方法については、第3章を参照されたい。

なお、各成分の R_c の算出方法は、Erisman (1994) および Erisman *et al.* (1994) に従った。NO₂の R_{cut} には、乾燥時：1000 s m⁻¹、ぬれ検出時：2000 s m⁻¹という相対的に大きな値を設定した。溶解度・反応性が高いHNO₃、HClについては、全期間において $R_{cut} = 0$ s m⁻¹を設定した。

4.2.3 対象期間および沈着量の算出手順

沈着量の推定を行った対象期間は、1997年4月～2000年3月の3年間である。観測した気象データは、全て1時間値として整理し、各成分の v_d についても全て1時間値を推定した。濃度計により連続測定したSO₂、NO₂については、この v_d の1時間値と濃度の1時

間値から、時間ごとの沈着量を求めた。一方、フィルターパック法により濃度の観測を行った HNO_3 、 HCl については、サンプリング期間ごとの v_d の平均値と濃度から約 2 週間ごとの沈着量を算出した。これらの、時間ごとの沈着量 (SO_2 、 NO_2) と 2 週間ごとの沈着量 (HNO_3 、 HCl) を基礎データとして、季節ごとおよび年間の積算沈着量を求めた。

H^+ の乾性沈着量を推定する際には、Hultberg and Likens (1992) および Rondón and Granat (1994) に従って、樹冠に沈着した SO_2 、 NO_2 は、その全量が H_2SO_4 、 HNO_3 に変換すると仮定した。なお、粒子状物質は全てが中性の塩であり、 H^+ の沈着量に寄与しないものと仮定し、ここでは考慮しなかった。また、本研究では、現地観測において NH_3 濃度の測定を行わなかったが、 NH_3 が上記の酸性ガスと同時に沈着した場合、沈着した H^+ は直ちに中和されることになる。一方、森林に沈着した NH_3 は土壤中において硝化され、2 倍の当量の H^+ を生成することが知られてる (Erisman, 1993)。このため森林生態系全体としてみた場合には、 NH_3 の沈着を酸の沈着とみなす必要がある。さらに、森林土壌から NH_3 が気化することも報告されており、条件によって森林は NH_3 のソースにもなり得る (Wyers and Erisman, 1998)。現時点ではこれら NH_3 の動態に関する情報は限られており、その定量的な評価は困難である。そのため本研究では、 NH_3 の沈着を考慮しなかった。以上のことから、ここで推定する乾性沈着量は、樹冠レベルでの見かけ上の H^+ の乾性沈着量の最大値に相当すると考えられる。

H^+ の湿性沈着量は、観測した林外雨の pH から換算した H^+ 濃度に、採水量を乗じて算出した。

なお、次の 4.3 節では、第 3 章において硫黄化合物の乾性沈着量について検討を行ったのと同じ 1997 年 10 月～1998 年 9 月の 1 年間の推定結果について述べた。4.4 節においては、3 年間の全観測期間の推定結果について述べた。

4.3 酸の乾性・湿性沈着量の推定

はじめに、1997 年 10 月～1998 年 9 月の 1 年間の推定結果をもとに検討を行った。この対象期間におけるガス状物質の、濃度と沈着抵抗、沈着速度の季節ごとの平均値を表 4-1 に示した。また、月ごとの H^+ の乾性沈着量と林外雨、林内雨、樹幹流の観測結果にもとづく、 H^+ の湿性沈着量、林内沈着量を図 4-1 に示した。季節ごとおよび年間の沈着量の積算値を表 4-2 にまとめて示した。

表 4-1 ガス状物質の大気中濃度と推定した沈着抵抗, 沈着速度の平均値および
観測した降水量と降水の pH

	Season ^a	Concentration (nmol m ⁻³)	Resistance			Deposition Velocity (cm s ⁻¹)
			R_a (s m ⁻¹)	R_b (s m ⁻¹)	R_c (s m ⁻¹)	
SO ₂	C	51	34	56	370	0.62
	W	40	55	89	130	1.1
NO ₂	C	240	34	46	1380	0.081
	W	310	55	73	1370	0.091
HNO ₃	C	27	34	56	0	2.8
	W	53	55	89	0	1.7
HCl	C	32	34	44	0	3.2
	W	30	55	70	0	1.9

	Season ^a	Amount (mm)	pH
Precipitation	C	454	4.56
	W	1467	4.58

^a C: Cold Season (October - March); W: Warm Season (April - September).

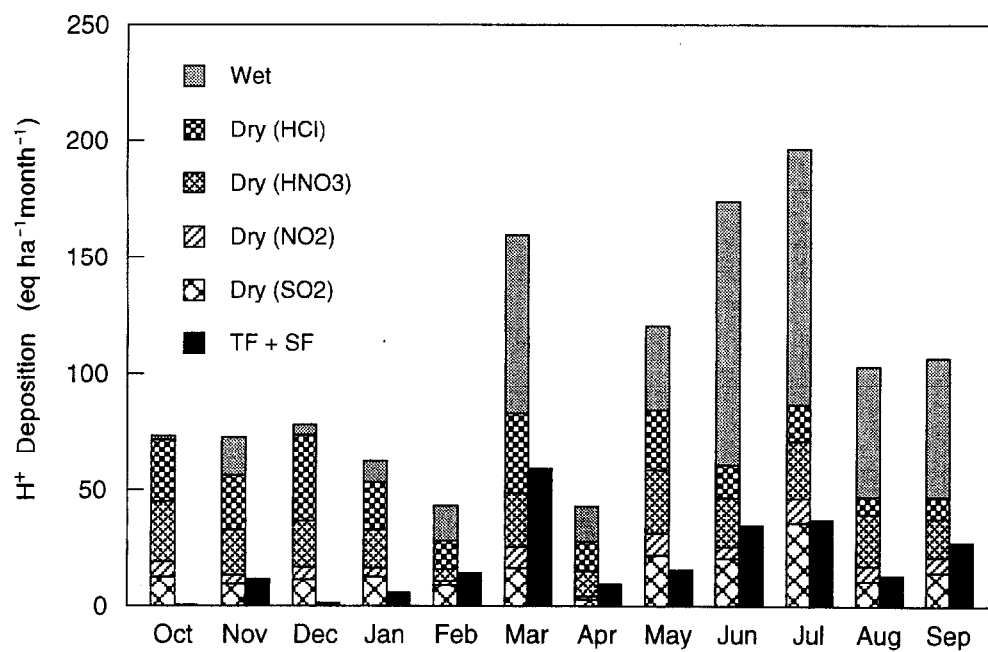


図 4-1 推定した H⁺ の乾性沈着量 (Dry) および観測した H⁺ の湿性沈着量 (Wet), 林内雨 (TF) + 樹幹流 (SF) 沈着量

表 4-2 推定したガス状物質の乾性沈着量および観測した
H⁺ の湿性沈着量，林内雨沈着量，樹幹流沈着量

	Cold Season (eq ha ⁻¹ 0.5yr ⁻¹)	Warm Season (eq ha ⁻¹ 0.5yr ⁻¹)	Annual (eq ha ⁻¹ yr ⁻¹)
SO ₂	71	106	177
NO ₂	32	40	72
HNO ₃	109	123	232
HCl	155	85	240
Dry (H ⁺)	367	354	721
Wet (H ⁺)	124	390	514
Total (H ⁺)	491	744	1235
Troughfall (H ⁺)	70	102	172
Stemflow (H ⁺)	23	35	58
TF+SF (H ⁺)	93	137	230

4.3.1 乾性沈着量

対象とした4種のガス状物質の沈着量の和から、 H^+ の年間乾性沈着量は $721 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ と推定された。この値は、後述の湿性沈着量の約1.4倍に相当した。図4-1から明らかなように、 H^+ の乾性沈着量の季節的な変動は、湿性沈着量に比べて小さかった。寒候季（10月～3月）と暖候季（4月～9月）の積算沈着量は、ほぼ同程度であった（表4-2）。年間の H^+ の沈着量に占める各ガス状物質の割合は、 SO_2 :25%、 HNO_3 :32%、 NO_2 :10%、 HCl :33%であり、 HNO_3 と同等の HCl の寄与があることがわかった。また HCl の濃度と沈着速度が、ともに冬季に増大したため、 H^+ の沈着量に対する寒候季の HCl の割合は42%にも達した。

4.3.2 湿性沈着量

スギ林近傍の平地で観測した林外雨データから得られた、年間の H^+ の湿性沈着量は $514 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ であった。図4-1から明らかなように、 H^+ の湿性沈着量の変動は降雨量の変動パターンにほぼ従い、冬季に極端に少なく、夏季に増大した。このため、年間の沈着量の76%は暖候季にもたらされた。この値は、年降水量に占める暖候季の降水量の割合とよく一致した。

4.3.3 総沈着量

以上の結果から、乾性と湿性を合わせた H^+ の総沈着量は、 $1235 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ と見積もられた。このうち、58%を乾性沈着量が占めた。ただし、湿性沈着量の少ない寒候季には、乾性沈着の割合は75%にも及んだ。並行して観測した林内雨、樹幹流データから算出した H^+ の林内沈着量は、年間を通じて総沈着量推定値を大きく下回った。得られた年間の H^+ の林内沈着量の値は、総沈着量の約1/5の $230 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ にすぎなかった。このため、大気から森林に負荷された H^+ の約80%は、林床に到達せずに樹冠において吸収されたことになる。

4.3.4 HCl の乾性沈着量

欧米の森林における H^+ の総沈着量については、いくつか報告例がある。例えば、Ulrich (1993) は、ドイツ（ゲッティンゲン）の広葉樹林に対して $1270 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ （乾性沈着の寄与：36%）、針葉樹林に対して $2990 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ （同：73%）といった値を推定している。また、Lindberg *et al.* (1986) は、アメリカ（テネシー）の混交林に対して、 $1600 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$

(同:47%)といった値を報告している。最も広域規模のものとして、Integrated Forest Study (IFS) の結果 (Shaefer *et al.*, 1992) がある。これは、アメリカを中心とした 13 の森林を対象に、同一の手法により観測、推定がなされたものである。報告された H^+ の総沈着量の値は、 $300 \sim 2000 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ (同:8~56%) と幅広い範囲にわたっている (Shaefer *et al.*, 1992)。

本研究における H^+ の総沈着量の推定値 $1230 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ は、IFS の 13 の森林における中央値に近い値であった。ただし、総沈着量に占める乾性沈着量の割合 (58%) は、IFS の最大値にほぼ等しかった。

このように、推定した群馬県のスギ林への、大気からの H^+ の負荷量およびそれに対する乾性沈着の寄与の割合は、欧米の森林とほぼ同程度のレベルにあった。ただし、乾性沈着する H^+ の起源に着目すると、欧米の森林とは様相が大きく異なる。上記の欧米の森林について報告された H^+ の乾性沈着量は、そのほとんどが SO_2 と HNO_3 の沈着量から推定されたものである。本研究において検討の対象に加えた HCl の沈着については、ほとんど考慮されていない。これは、大気中の HCl に関する情報が十分でない (Erisman *et al.*, 1994), HCl の大規模な発生源はなくその影響は限定される (Lightowlers and Cape, 1988), といった理由による。前節で述べたように、ここでの推定結果では、 H^+ の乾性沈着量の 1/3 を HCl が占めた。この寄与の割合は、欧米の結果と比較して、きわめて特異な値であるといえる。直接の要因は、表 4-1 に示したように、大気中の HCl 濃度が SO_2 や HNO_3 に匹敵するレベルにあったためである。

第 5 章で述べるように、この結果は、観測地点が位置する関東地方における廃棄物焼却場からの HCl の排出量が、 36 kt yr^{-1} と特異的に多いという排出源の状況を反映したものと考えられる。この関東地方からの HCl の排出量の値は、当量で比較した場合、関東地方からの SO_2 , NO_x の排出量とオーダー的に等しい (Takahashi and Fujita, 1993; 第 5 章参照)。一方、Lightowlers and Cape (1988) が推定した西欧 12 カ国における HCl の排出量をみると、いずれの国においても、その値は SO_2 , NO_x に比べて約 2 桁小さい。このことから、相対的にみると、関東地方の HCl 排出量が極めて大きい値であることがわかる。

関東地方では、山間部に発生する酸性度の高い霧水、冬季の都心大気の子状物質などに極めて高濃度の Cl^- が観測されている (Takahashi and Fujita, 1993; 森ら, 1997; Kaneyasu *et al.*, 1999)。したがって、HCl の排出源が、関東地方の大気の質に実質的な影響を及ぼしている可能性が高い。こうした関東地方の大気と HCl の排出源の関係については、第 5 章で詳細に検討を行う。

4.3.5 物質収支モデルによる推定値との比較

前節で述べたように、林内雨、樹幹流の観測結果から、沈着した H^+ の約 80% は樹冠において吸収されたものと考えられた。こうした、樹冠における H^+ の吸収は、主に樹体から供給される塩基 (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) とのイオン交換反応によるものと考えられている (Lovett and Schaefer, 1992 ; Draaijers and Erisman, 1995)。そこで、第 3 章の硫黄化合物の場合と同様に、次式に従って H^+ の吸収量 (CU_H) と塩基の正味林内沈着量 (NTF_{bc}) を算出し、両者を比較した。

$$CU_H = WD_H + DD_H - (TF_H + SF_H) \quad (4.1)$$

$$NTF_{bc} = TF_{bc} + SF_{bc} - WD_{bc} \quad (4.2)$$

ここで、WD：湿性沈着量，DD：乾性沈着量，TF：林内雨沈着量，SF：樹幹流沈着量である。

図 4-2 は、月ごとに算出した CU_H と NTF_{bc} の関係を示したものである。この図から明らかにように、 CU_H が増大するにつれて、 NTF_{bc} も増大する傾向が認められた。このことは、定性的ではあるが、このスギ林においても、沈着した H^+ が、塩基とのイオン交換によって消費されていることを示している。

そこで、樹冠での物質収支モデルを用いて、 H^+ の乾性沈着量の推定を行った。ここで推定に用いたモデルは、Draaijers and Erisman (1995) よって提案されたもので、長期間の WD, TF, SF データから、 Na^+ を非溶脱成分として K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} の溶脱量を推定するものである。得られた塩基の総溶脱量を H^+ , NH_4^+ の吸収量とみなし、 $NTF_H - CU_H$ から H^+ の乾性沈着量を推定する。モデルの詳細については、章末の付録に記載した。

この物質収支モデルによる推定結果を、各成分の WD, TF, SF の観測値と合わせて表 4-3 に示した。推定された年間の DD_H は、 $802 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ であった。この値は、インフュレンシャル法による推定値 ($721 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$) とほぼ一致した。したがって、 H^+ の乾性沈着量の推定値は、他の成分の林内沈着量の面からみても、ほぼ妥当なものであると考えられる。

4.4 酸の総沈着量の時間的変動

前節では、1 年間の観測結果をもとに、群馬県のスギ林における酸の総沈着量を推定した結果について述べた。しかし、わが国の森林における、酸の沈着量の季節変化や経年変化に関しては、これまでほとんど情報がなかった。そこで、本節では、観測を実施した 1997 年 4 月～2000 年 3 月の 3 年間ににおける推定結果をもとに、酸の沈着量の時間的変動につい

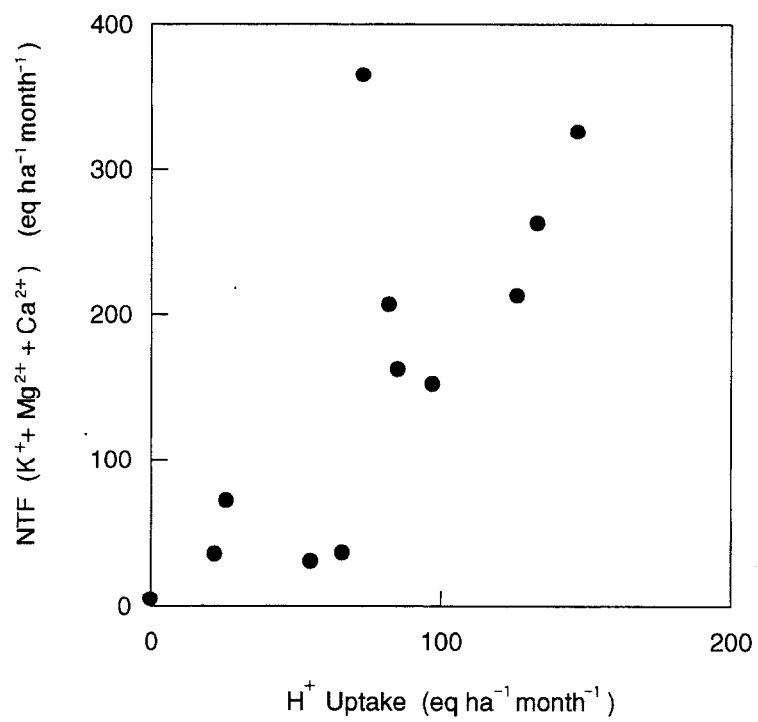


図 4-2 K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ の正味林内沈着量 (NTF) の和と樹冠での H⁺ 吸収量 (総沈着量 - 林内雨 - 樹幹流) の関係

表 4-3 観測した各成分の湿性沈着量, 林内雨沈着量, 樹幹流沈着量および物質収支モデルによる乾性沈着量と溶脱量の推定結果

	Precipitation (mm)	H ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	wa
						(eq ha ⁻¹ yr ⁻¹)					
WD	1920	514	109	39	63	199	955	252	826	664	137
TF	1496	172	189	671	402	1040	818	725	1135	880	553
SF	24	58	7	19	8	22	11	31	31	29	33
TF+SF	1520	230	196	690	410	1062	829	756	1166	909	586
NTF	-400	-284	87	651	347	863	-126	504	340	245	449
<i>Model Estimates</i>											
CL		-1086	0	620	297	703	-220	-	-	-	312
DD		802	87	31	50	160	94	-	-	-	137

WD : wet deposition
 TF : throughfall
 SF : stemflow
 NTF : net throughfall (= TF + SF - WD)
 CL : canopy leaching estimated by the canopy budget model
 DD : dry deposition estimated by the canopy budget model
 wa : weak acid estimated from the cation sum minus the anion sum

て検討を行った。

この3年間における、4種のガス状物質の濃度、推定した v_d 、降水 pH、降水量の季節ごとの平均値を図 4-3 に示した。また、図 4-3 の結果をもとに推定した、 H^+ の湿性沈着量、乾性沈着量および乾性沈着量に占める各ガス状物質の沈着量の内訳を表 4-4 に示した。表 4-4 の右欄には、3 年間の観測および推定結果から得られた、季節ごとの平均沈着量を示した。また、表 4-4 の下欄には、各ガス状物質に対する、沈着抵抗の平均値を併せて示した。各年の年間沈着量等は、連続観測を4月から開始した事情から、同年の4月から翌年3月までの12カ月間の積算値とした。

4.4.1 酸の沈着量の経年変化

推定された年間の H^+ の乾性沈着量は、612～832 eq ha⁻¹yr⁻¹ の範囲にあり、3 年間の平均値は、693 eq ha⁻¹yr⁻¹ であった。観測を開始した1997年の沈着量が、他の年に比べ相対的に大きく、沈着量が最小となった1999年に比べて、1997年の沈着量は約1.4倍であった。3 年間の平均値を基準にすると、各年の変動は-12～+20%であった。乾性沈着量に占める各ガス状物質の内訳は、SO₂ : 20～29%、NO₂ : 9～12%、HNO₃ : 28～31%、HCl : 33～37% であり、その大小の関係は3年間を通じて変化しなかった。

観測された年間の H^+ の湿性沈着量は、279～421 eq ha⁻¹yr⁻¹ (平均値 : 375 eq ha⁻¹yr⁻¹) であり、1999年の沈着量が他の年に比べ相対的に小さかった。3 年間の平均値に対する各年の変動は-25～+14%であり、その大きさは乾性沈着量とほぼ等しかった。

推定された H^+ の乾性沈着量と、湿性沈着量を合計した H^+ の総沈着量は、891～1250 eq ha⁻¹yr⁻¹ (平均値 : 1070 eq ha⁻¹yr⁻¹) であり、最小年(1999年)に対して最大年(1997年)は約40%大きな値であった。3 年間の平均値を基準にした各年の変動は±17%に留まった。また、各年の H^+ の総沈着量に占める乾性沈着量の割合は、ほぼ一定の値(60～69%)で推移した。

H^+ の乾性沈着量は、4種のガス状物質の沈着量の和であるので、その推定値には種々の要因が関与する。このため、推定結果を評価する際には、各成分の推定値に対する誤差を考慮する必要がある(Erisman and Draaijers, 1995 ; Clarke *et al.*, 1997)。

乾性沈着量の推定値の精度は、濃度の観測誤差と沈着速度が含む誤差とによって決まる。本研究において対象としたガス状物質のうち、SO₂、NO₂は濃度計による連続測定を行い、HNO₃、HClについてはフィルターパック法により測定した。

Zwart *et al.* (1994) によれば、SO₂濃度の測定に用いたパルス蛍光方式による測定誤差は

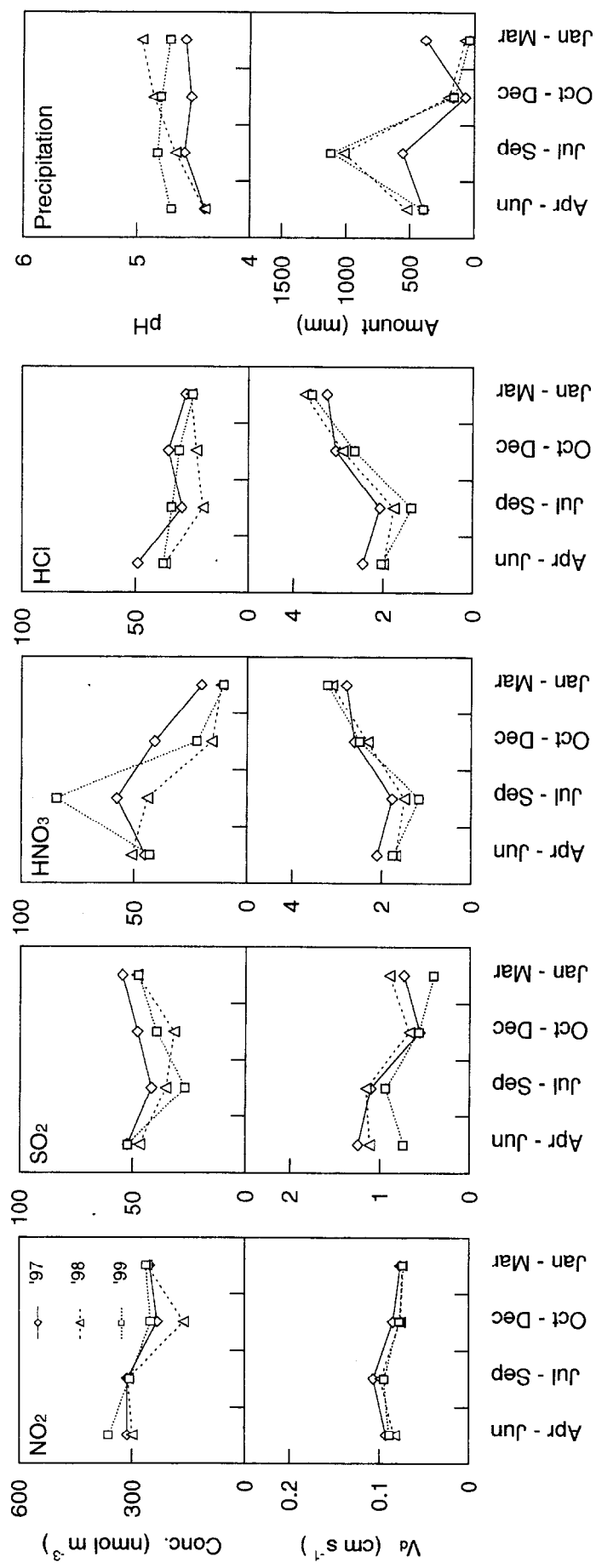


図 4-3 1997 年 4 月～2000 年 3 月におけるガス状物質の濃度、降水量、降水 pH の観測結果および推定したガス状物質の沈着速度

表 4-4 1997 年 4 月～2000 年 3 月における年間、季節別の H^+ 沈着量 (上段) およびガス状物質に対する沈着抵抗の値 (下段)

	Annual deposition (eq ha ⁻¹)			Seasonal deposition (3 year mean) (eq ha ⁻¹)			
	1997	1998	1999	3 year mean	Apr. - Jun.	Jul. - Sep.	Oct. - Dec. Jan. - Mar.
Wet (H^+)	421	426	279	375	132	179	26 39
Dry (H^+)	832	634	612	693	192	194	155 152
$SO_2(H^+)$	199 (0.24) ^a	185 (0.29) ^a	121 (0.20) ^a	168 (0.24) ^a	48	55	27 39
$NO_2(H^+)$	78 (0.09) ^a	64 (0.10) ^a	74 (0.12) ^a	72 (0.10) ^a	20	24	14 14
$HNO_3(H^+)$	261 (0.31) ^a	175 (0.28) ^a	189 (0.31) ^a	208 (0.30) ^a	59	75	44 31
HCl (H^+)	294 (0.35) ^a	210 (0.33) ^a	228 (0.37) ^a	244 (0.35) ^a	65	40	70 68
Seasonal mean values of resistances (3 year mean)							
	1997	1998	1999	3 year mean	Apr. - Jun.	Jul. - Sep.	Oct. - Dec. Jan. - Mar.
(s m ⁻¹)							
SO_2	R_a 38	43	47	43	45	61	36 29
	R_b 63	71	78	71	74	99	61 48
	R_c 251	238	305	265	188	50	325 496
NO_2	R_a 38	43	47	43	45	61	36 29
	R_b 52	60	64	58	61	82	51 40
	R_c 1280	1390	1380	1350	1280	1330	1390 1400
HNO_3	R_a 38	43	47	43	45	61	36 29
	R_b 63	71	78	71	74	99	61 48
	R_c 0	0	0	0	0	0	0 0
HCl	R_a 38	43	47	43	45	61	36 29
	R_b 50	57	61	56	58	78	49 38
	R_c 0	0	0	0	0	0	0 0

^a Contribution of dry deposition of each gas to dry deposition of H^+

±5%程度である。一方、NO₂の測定に用いた化学発光法方式の濃度計では、モリブデンコンバータにより、大気中のNO₂をNOに変換する。このコンバータはNO₂以外にも、HNO₃をNOに変換することが知られている（松本ら，1997）。したがって、HNO₃が共存することにより、NO₂濃度の測定値に正の誤差を生じる。図4-3に示したように、観測されたHNO₃濃度は、NO₂濃度に対して5~20%のレベルにあった。両成分の濃度比と報告されているコンバータのHNO₃の変換効率38%（松本ら，1997）から判断して、観測されたNO₂濃度は平均で約5%過大評価していることになる。HNO₃の妨害以外の誤差がSO₂濃度計と同等であるとする、NO₂濃度に対する測定誤差は、最大で±10%程度と推定される。

Clarke *et al.* (1997) は、種々の観測結果の比較から、フィルターパック法により測定したHNO₃濃度に対する測定誤差は、±10%程度であることを報告している。一方、Anlauf *et al.* (1985) は、フィルターパック法では、前段のテフロンフィルター上に捕集された粒子状NO₃⁻からHNO₃の揮散がおこり、これがHNO₃濃度に対して正の誤差を生じることを指摘している。Anlauf *et al.* (1985) が報告している粒子状NO₃⁻の揮散率20%を仮定すると、本研究において観測されたHNO₃濃度に対する正の誤差は約37%となる。捕集したフィルターを化学分析する際の誤差も±5%程度考慮する必要がある。したがって、HNO₃濃度について推定される誤差は、最大で40%程度と見積もられる。

インフュレンシャル法により推定した沈着速度には、気象、地形、植生の状態、対象成分の物理化学特性などさまざまな要因が関与する。そのため、本研究における観測結果だけから、その誤差を評価することは難しい。Erisman and Draaijers (1995) の評価結果を参照すると、沈着速度に対する誤差は最大で、SO₂：±30%、NO₂：±50%、HNO₃：±60%といった値となる。これらの値と、上述した濃度に関わる誤差の値をもとに、各成分の乾性沈着量の誤差を推定すると、SO₂：±35%、NO₂：±60%、HNO₃：±85%となる。なお、HClについては、濃度、沈着速度ともに、誤差を評価できるだけの情報はない。しかし、その物理化学的性質の類似から、HClに関する誤差は、HNO₃のそれとほぼ同等とみなしてよいだろう。表4-4に示した推定結果に従って、各成分の誤差に重み付けした場合、H⁺の乾性沈着量に対する誤差は、おおよそ±70%と評価される。

一方、Clarke *et al.* (1997) は、平坦かつ均一である理想的な森林を対象とした場合、インフュレンシャル法による乾性沈着量の推定誤差は、SO₂：±30%、HNO₃：±40%程度であることを報告している。この値は、この方法による推定誤差の下限值に近いものと考えられる。このClarke *et al.* (1997) の値を用いて、推定したH⁺の乾性沈着量の誤差を評価すると±40%程度となる。以上のことから、推定したH⁺の乾性沈着量の推定値は、±40~70%

程度の誤差を含むものと考えられる。

こうした推定誤差を考慮すると、上述の年ごとの H^+ の乾性沈着量の相違 (-12~+20%) は、有意なものでないと判断される。また、前述したように、4種のガス状物質の年間沈着量は、いずれの年も $HCl > HNO_3 > SO_2 > NO_2$ の関係にあり、各成分の相対的な大きさにも、ほとんど変動が認められなかった。前節においては、1年間の推定結果から、欧米の森林に比べ、 H^+ の乾性沈着量に対する HCl の寄与が特異的に高いこと、その要因として関東地方の HCl の排出量が極めて多いことを指摘した。ここでの3年間の結果は、こうした HCl の排出源の影響が、より普遍的な現象であることを示唆している。

図4-3から明らかなように、 SO_2 、 HNO_3 、 HCl の濃度、 SO_2 の沈着速度 (v_d) は、季節によつては多少のばらつきがみられるが、全般的には年ごとの顕著な相違は認められなかった。その結果として、 H^+ の乾性沈着量にも有意な相違が生じていない。各成分の大気中の濃度や v_d は、主に気象条件の影響を大きく受けるが、図4-3の結果は対象とした3カ年の間に、観測地点の気象条件に大きな変化がなかったことを示唆している。

一般に、各成分の湿性沈着量は、ほぼ降水量に比例する。ところが、この3年間の年降水量は、97年：1410 mm yr⁻¹、98年：1830 mm yr⁻¹、99年：1720 mm yr⁻¹であり、 H^+ の湿性沈着量の大小の関係とは一致しない。つまり、年ごとの H^+ の湿性沈着量の変動は、降水量の変動よりも降水 pH の変動の影響を強く受けていた。図4-3から明らかなように、降水 pH は観測開始時に約4.4であったが、1998年秋季以降に4.7~5.0まで上昇した。この降水 pH の経時的な変動要因については、今のところ十分明らかでない。

実測値である H^+ の湿性沈着量を含む誤差は、 H^+ の乾性沈着量のそれより相対的に小さい。藤田ら(1994)によるとその誤差は、最大でも±15%程度である。したがって、乾性沈着量と湿性沈着量の和である H^+ の総沈着量に含まれる誤差は±30%~50%程度と見積もられる。ただし、前項で述べた各年の総沈着量の推定値の相違(±17%)は、この推定誤差を上回るものではない。

以上の結果から、対象としたスギ林には、約1000 eq ha⁻¹ yr⁻¹の H^+ が、ほぼ定常的に大気から負荷されていることになる。このことは、森林への H^+ の沈着過程として湿性沈着だけを考慮した場合には、 H^+ の負荷量を1/3程度に過少評価することを意味する。

4.4.2 酸の沈着量の季節変化

上述したように、年間値でみた場合、 H^+ の沈着量に有意な年較差は認められなかった。そこで、この3年間の平均値をもとに、 H^+ の沈着量の季節変化を明らかにするとともに、

その要因について検討を行った。

図 4-4 は 3 年間に於ける、 H^+ の乾性、湿性沈着量および各ガス状物質の乾性沈着量について、季節ごと（3 カ月ごと）の平均値を示したものである。図 4-4 から明らかなように、 H^+ の乾性沈着量は、春～夏の暖候季に多く、秋～冬の寒候季に少ない。ただし、この季節間の変動の幅は約 20%に過ぎない。一方、湿性沈着量は暖候季に多く、寒候季に減少する傾向がみられたが、変動の幅は乾性沈着量より大きかった。この傾向は特に夏季から秋季にかけて顕著であり、この間に湿性沈着量は約 1/7 に減少した。また、こうした季節変動の傾向は、降水量の変動傾向（図 4-3）とよく一致した。

このように、乾性沈着量の季節変動は湿性沈着量より相対的に小さい。このため、 H^+ の総沈着量に占める乾性沈着の割合は、夏季の 52%から、秋季には 86%まで増大した。いずれにしても、 H^+ の乾性沈着量は、年間を通じてほぼ一定のレベルで推移することがわかった。

一方、 H^+ の乾性沈着に寄与する各ガス状物質の沈着量には、明瞭な季節変動がみられた。図 4-4 下段から明かなように、夏季には HNO_3 、 SO_2 の沈着量が増大するが、寒候季には HCl の沈着量が最大となる。 NO_2 の沈着量は、他の 3 種のガスに比べて相対的に小さく、季節的な変動の幅もわずかである。このように、 HNO_3 、 SO_2 と HCl とでは、沈着量の季節変動の位相が異なり、両者の沈着量の増減が相殺されるため、 H^+ としてみた場合には、年間を通じてほぼ一定の沈着量が維持されることになる。

図 4-3 と図 4-4 の比較から、 SO_2 、 HCl の沈着量の季節変動パターンは、それぞれの v_d の変動パターンとほぼ一致していることがわかる。第 3 章で明らかにしたように、 SO_2 の v_d が夏季に増大するのは、降水量の増大に伴うぬれ時間の増大によるところが大きい（Erisman *et al.*, 1994）。また、 HCl の v_d が冬季に増大するのは、主にこの時期に風速が増大したためである。一方、 HNO_3 の季節的な変動は、 v_d の変動よりも大気中濃度の変動パターンに近い。夏季にみられる HNO_3 濃度の増大は、気温の上昇に伴って、 HNO_3 と粒子状 NO_3^- 間の気固平衡がガス側にシフトするためと考えられる（Stelson and Seinfeld, 1982）。

以上のことから、 H^+ の湿性沈着量だけでなく、 H^+ の乾性沈着量の季節変動も、降水量、気温、風速といった、対象地点における気象条件によって強く支配されていることになる。

4.5 まとめ

本章では、森林への酸の総負荷量を評価することを目的として、群馬県の山地スギ林において、気象、大気質、降水、林内雨、樹幹流の観測を実施した。はじめに、1 年間の連

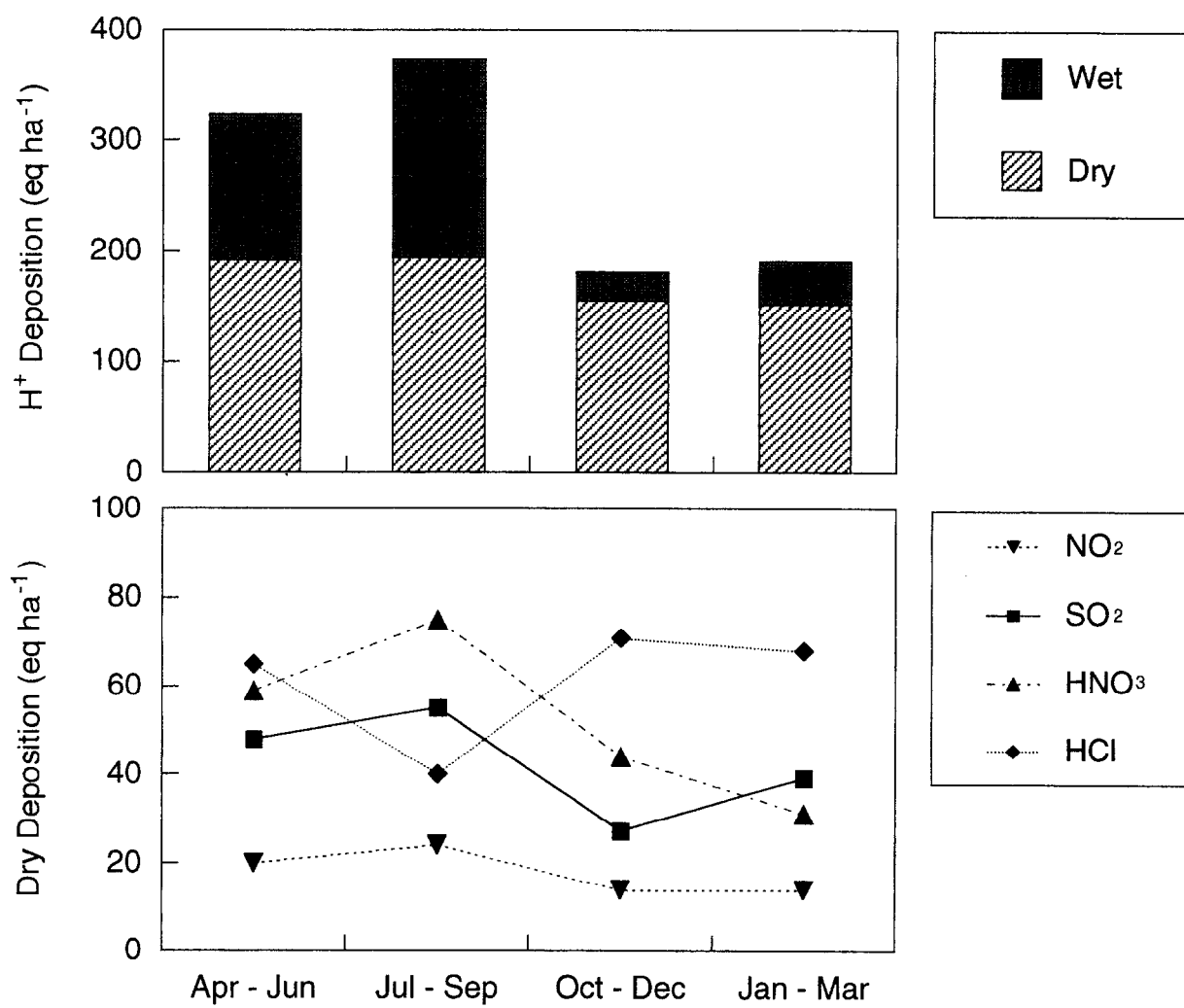


図 4-4 3 年間の推定結果にもとづく季節ごとの H⁺ の総沈着量および各ガス状物質の乾性沈着量

続観測により得られたデータをもとに、インフエレンシャル法により SO_2 , NO_2 , HNO_3 , HCl の乾性沈着量を推定した。その結果、これらのガス状物質による H^+ の年間の乾性沈着量は、 H^+ の湿性沈着量を大きく上回ることが明らかとなった。一方、 H^+ の総沈着量の推定値と、観測した林内雨、樹幹流による H^+ の沈着量の比較から、大気から負荷された H^+ のうち、その約 80% が樹冠において吸収され、林床に到達していないことがわかった。そこで、林内雨データにもとづく物質収支モデルを用いて、 H^+ の沈着量の算定を行ったところ、その結果はインフエレンシャル法による推定値とほぼ一致した。このことから、 H^+ の乾性沈着量の推定結果は、妥当なものであると判断された。

次に、この群馬県のスギ林における 3 年間（1997 年 4 月～2000 年 4 月）の観測結果をもとに、酸の総沈着量の時間的な変動について検討した。その結果、ガス状物質による各年の H^+ の乾性沈着量は、 $610 \sim 830 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ であり、推定に伴う誤差を考慮すると、 H^+ の乾性沈着の各年の変動は有意なものではないと判断された。各年の H^+ の湿性沈着量は、 $280 \sim 430 \text{ eq ha}^{-1}\text{yr}^{-1}$ であることから、このスギ林には、湿性沈着の約 2 倍におよぶ H^+ が乾性沈着により定常的にもたらされていることがわかった。

H^+ の乾性沈着量に占める各ガス状物質の割合は、この 3 年間のいずれの年においても、 HCl の寄与が約 35% と最大であった。第 2 章では、関東地方の降水の酸性化に対して、バックグラウンド地点ではみられない HCl の実質的な寄与があることを明らかにした。以上の結果から、降水ばかりでなく、この地域の酸の乾性沈着量に対しても、関東地方の廃棄物焼却場から排出される HCl が影響を及ぼしていることが示唆された。

参考文献

- Anlauf, K. G., Fellin, P., Wiebe, H. A., Shiff, H. I., Mackay, G. I., Braman, R. S., Gilbert, R. (1985)
A comparison of three methods for measurement of atmospheric nitric acid and aerosol nitrate
and ammonium. *Atmos. Environ.*, **19**, 325-333.
- Clarke, J. F., Edgerton, E. S., Martin, B. E. (1997) Dry deposition calculations for the clean air
status and trends network. *Atmos. Environ.* **31**, 3667-3678.
- Draaijers, G. P. J., Erisman, J. W. (1995) A canopy budget model to assess atmospheric deposition
from throughfall measurements. *Water, Air, Soil Pollut.*, **85**, 2253-2258.
- Erisman, J. W., de Leeuw, F. A. A. M., Aalst, R. M. v. (1989) Deposition of the most acidifying
components in The Netherlands during the period 1980-1986. *Atmos. Environ.* **23**, 1051-1062.
- Erisman, J. W. (1993) Acid deposition to nature area in the Netherlands: part I. method and results.
Water, Air, Soil Pollut., **71**, 51-80.
- Erisman, J. W. (1994) Evaluation of a surface resistance parametrization of sulphur dioxide. *Atmos.
Environ.* **28**, 2583-2594.
- Erisman, J. W., Baldocchi, D. (1994) Modelling dry deposition of SO₂. *Tellus*, **46B**, 159-171.
- Erisman, J. W., Pul, A. van, Wyers, G. (1994) Parametrization of surface resistance for the
quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone, *Atmos. Environ.*
28, 2595-2607.
- Erisman, J. W., Draaijers, G. P. J. (1995) *Atmospheric deposition in relation to acidification and
eutrophication*, Elsevier, Amsterdam, pp.195-258.
- 藤田慎一, 高橋 章, 西宮 昌 (1994) わが国における酸性雨の実態—降水観測網の構築
—, 環境科学会誌, **7**, 107-120.
- Hultberg, H., Likens, G. E. (1992) Sulphur deposition to forested catchments in Northern Europe
and North America- large-scale variations and long-term dynamics. In *Precipitation
Scavenging and Atmosphere-Surface Exchange* (edited by Schwartz, S. E., Slinn, W. G. N.),
Hemisphere, Washington, pp.1343-1365.
- 伊豆田 猛 (2002) 日本の農作物と樹木に対するオゾンと酸性降下物の影響に関する研究,
大気環境学会誌, **37**, 81-95.
- Kaneyasu, N., Yoshikado, H., Mizuno, T., Sakamoto, K., Soufuku, M. (1999) Chemical forms and

- sources of extremely high nitrate and chloride in winter aerosol pollution in the Kanto Plain of Japan. *Atmos. Environ.*, **33**, 1745-1756.
- 河野吉久 (2001) 樹木に及ぼす酸性物質の長期慢性影響評価に関する研究. 大気環境学会誌, **36**, 47-59.
- Lightowlers, P. J., Cape, J. N. (1988) Sources and fate of atmospheric HCl in the U.K. and Western Europe. *Atmos. Environ.*, **22**, 7-15.
- Lindberg, S. E., Lovett, G. M., Richter, D. D., Johnson, D. W. (1986) Atmospheric deposition and canopy interactions of major ions in a forest. *Science*, **231**, 141-145.
- Lindberg, S. E., Lovett, G. M. (1992) Deposition and forest canopy interactions of airborne sulfur, Results from the Integrated Forest Study, *Atmos. Environ.* **26A**, 1477-1492.
- Lovett, G.M., Schaefer, D. A. (1992). Canopy interactions of Ca^{2+} , Mg^{2+} and K^+ . In *Atmospheric Deposition and Forest Nutrient Cycling* (edited by Johnson, D. W., Lindberg, S. E.), Springer, New York, pp.253-275.
- 松本淳, 梶井克純, 秋元肇, 板野泰之, 板東博, 駒崎雄一, 田中茂 (1997) NO_x 計のコンバータにおける NO_y の変換効率について. 第 38 回大気環境学会年会講演要旨集, pp.416.
- 森 孝司, 大河内 博, 井川 学 (1997) 丹沢大山で観測された塩酸を主成分とする pH 1.95 の霧の発生. 大気環境学会誌, **32**, 157-161.
- 村野健太郎 (1993) 酸性霧研究の現状, 大気汚染学会誌. **28**, 185-199.
- 大河内 博, 細野哲也, 丸山文隆, 井川 学 (1995) 丹沢大山における酸性降下物とスギ, モミ樹冠との相互作用. 環境科学会誌. **8**, 305-315.
- Rondón, A., Granat, L. (1994) Studies on the dry deposition of NO_2 to coniferous species at low NO_2 concentrations. *Tellus*, **46B**, 339-352.
- 佐藤一男 (1998) わが国の森林土壌が酸性化しにくい理由. 水利科学, **243**, 1-11.
- Schaefer, D. A., Conklin, P., Knoerr, K. (1992) Atmospheric deposition of acids, In *Atmospheric Deposition and Forest Nutrient Cycling* (edited by Johnson, S.W., Lindberg, S. E.), Springer-Verlag, New York, pp.427-444.
- Stelson, A., Seinfeld, J. H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.* **24A**, 1231-1246.
- Takahashi, A., Fujita, S. (1993) Chemistry of acid fog in Japan. In *Extended Abstracts of International Workshop on Acidic Deposition in East Asia, Hakone, Japan, 24-26 November 1993*, pp.43-48.

- Ulrich, B. (1933) Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO₂, alkali and earth alkali cations and chloride. In *Effect of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems* (edited by Ulrich, B., Pankrath, J.), Reidel, Dordrecht, pp.33-45.
- Wyers, G. P., Erisman, J. W. (1998) Ammonia exchange over coniferous forest. *Atmos. Environ.*, **32**, 441-451.
- Zwart, H. J. M. A., Hogenkamp, J. E. M., Mennen, M. G., Erisman, J. W. (1994) Performance of a monitoring system for measurement of SO₂ and NO₂ dry deposition fluxes to a forest, RIVM report 722108001, Institute of Public Health and Environmental Protection, The Netherlands.

付 録

樹冠における物質収支モデル (Draaijers and Erisman, 1995)

第3章でも述べたように、定常状態では樹冠への蓄積がないと仮定すると、各成分の樹冠における収支は、次式のように表すことができる。

$$TF + SF = DD + WD + CL \quad (A4.1)$$

ここで、TF：林内雨による沈着量，SF：樹幹流による沈着量，DD：乾性沈着量，WD：（林外雨による）湿性沈着量，CL：樹冠からの溶脱量である。式（A4.1）の関係を正味林内沈着量 NTF を用いて表すと、

$$NTF = TF + SF - PD = DD + CL \quad (A4.2)$$

となる。

ここで、Na⁺ の樹冠からの溶脱はなく、乾性沈着における K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ の各成分と Na⁺ との割合が、湿性沈着のそれと等しいと仮定する。このとき、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ の DD は、次式により推定が可能である。

$$DD = NTF_{Na} (WD/WD_{Na}) \quad (A4.3)$$

また、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ の DD が推定できれば、NTF から CL も推定可能となる。

$$CL = NTF - DD \quad (A4.4)$$

こうして推定した CL の中には、H⁺、NH₄⁺ とのイオン交換に由来するものと、有機酸塩の溶出に由来するものがある。両者を分離するために、有機酸塩の溶脱量 CL_{wa} を次式により推定する。

$$CL_{wa} = TF_{wa} + SF_{wa} - WD_{wa} - DD_{wa} \quad (A4.5)$$

式（A4.5）の右辺の各項は、TF、SF、WD の総陽イオンと総陰イオンの差から求め、DD_{wa} = WD_{wa} とする。次に K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ の溶脱量の和 CL_{bc} を求める。

$$CL_{bc} = (CL_K + CL_{Mg} + CL_{Ca}) - CL_{wa} \quad (A4.6)$$

最後に、樹冠による H⁺ の交換能は NH₄⁺ のそれより 6 倍大きい、との仮定のもとに、CL_{bc}

を H^+ と NH_4^+ の吸収量 CU_H , CU_{NH4} に分配する。 CU_H , CU_{NH4} が決まれば, DD_H , DD_{NH4} を次式により推定することができる。

$$DD_H = NTF_H + CU_H \quad (A4.7)$$

$$DD_{NH4} = NTF_{NH4} + CU_{NH4} \quad (A4.8)$$

第5章 関東地方における非海塩起源の塩素の収支

5.1	はじめに	84
5.2	対象領域	85
5.3	排出量	85
5.4	湿性沈着量	90
5.5	乾性沈着量	92
5.6	流入量	94
5.7	流出量	96
5.8	収支	97
5.9	まとめ	102
	参考文献	103

第5章 関東地方における非海塩起源の塩素の収支

5.1 はじめに

塩化水素 (HCl) は、硫酸 (H_2SO_4) や硝酸 (HNO_3) と同様に、降水の酸性に寄与する大気中の酸性物質のひとつである。地球規模で見た場合、大気中の HCl の主要な起源は、海塩 (NaCl) と大気中の H_2SO_4 や HNO_3 との反応による生成である、との見積もりがなされている (Mészáros, 1992 ; Sanhueza, 2001) 。ただし、この海塩からの HCl の生成は、他の酸と水素イオンの置換反応であり、大気中に新たに酸が生成されるものではない。一方、それ以外の主要な HCl の排出源は、石炭の燃焼と廃棄物の燃焼であるといわれている (Lightowlers and Cape, 1988 ; Sanhueza, 2001) 。しかし、後述するように、例えば西ヨーロッパなどでは、このような人為起源の HCl の排出量は、 SO_2 や NO_x の排出量に比べ、当量ベースで約 2 桁小さい。このため、降水等の酸性化の原因物質としては、通常考慮されることはない。

ところが、第2章で述べたように、関東地方において採取された降水中には、海塩に比較して過剰な Cl^- が観察され、この地域の降水の酸性化に、HCl も寄与している可能性が明らかとなった。さらに、第4章で明らかにしたように、群馬県の山地森林では、湿性沈着量を上回る酸の乾性沈着量があり、その乾性沈着に対しては HCl の寄与が最大であった。その直接の要因として、この地域の大気中の HCl 濃度が、 HNO_3 に匹敵するレベルことを指摘した。

このように、関東地方の大気や環境の酸性化に対して、 H_2SO_4 や HNO_3 だけでなく、HCl が重要な役割を果たしていることが明らかとなった。第2章、第4章でも述べたように、こうした結果は、廃棄物焼却に伴う HCl の排出量が、特異的に多いというこの地域の排出源の状況 (Kaneyasu *et al.*, 1999) が反映されたものと考えられた。

ただし、関東地方の大気中の HCl の濃度や沈着量に対して、廃棄物焼却場から排出された HCl がどの程度の影響を及ぼしているのか、その定量的な関係については十分明らかではなかった。このような、排出源の影響を定量的に明らかにするひとつの手段として、この地域全体における排出量、沈着量、流入・流出量などを把握し、その収支を解析することが有効である (藤田, 1996) 。

そこで本章では、関東地方の大気を単一のボックスとみなし、以下の収支モデルを用いて、この地域の非海塩起源の塩素 (nssCl) の収支解析を行う。

関東地方の混合層内に存在する nssCl の総量を Q とすると、その時間変化率は次式で与

えられる。

$$dQ/dt = (F_{em} - F_{dep}) + (F_{in} - F_{out}) \quad (5.1)$$

ここで、 F_{em} ：排出量、 F_{dep} ：沈着量、 F_{in} ：流入量、 F_{out} ：流出量である。定常状態を仮定すれば、式(5.1)の右辺は0となる。

ここでは、関東地方の各地で観測した、降水、ガス・粒子状物等のデータをおよび既往の情報をもとに、1990年代後半における、式(5.1)右辺の各項の値を推定し、nssClの収支を明らかにする。その結果から、廃棄物焼却場から排出されるHClが、この地域の大气中のHCl濃度やHClの沈着に及ぼす影響を評価する。

5.2 対象領域

本研究においてnssClの収支解析の対象としたのは、関東地方の全県を含む領域である。はじめに、図5-1に示すようにこの領域を0.25度x0.25度の計73個のメッシュに分割し、そこでのnssClの排出量、湿性沈着量、乾性沈着量を推定した。このメッシュ内の総面積は約 $44 \times 10^3 \text{ km}^2$ であり、わが国の国土の約9%に相当する。環境庁の「植生調査ファイル」(自然環境研究センター, 1993)によれば、このメッシュ内の土地利用区分ごとの占有面積は次のとおりである。森林：46%、草地：22%、水面：16%、市街地：11%、水田：3%、畑地：1%、裸地：1%。また、第1章で述べたように、この領域内には、わが国の人口の約32%が集中している。

5.3 排出量

本節から5.7節においては、収支解析に必要な、年間のnssClの発生量、沈着量、流入・流出量をそれぞれ個別に推定した。なお、推定に際し、得られた各推定値の精度についても検討を行った。

本節でははじめに、対象領域におけるnssClの排出量について検討した。上述したとおり、一般にHClの主要な人為的な排出源は、石炭燃焼施設と廃棄物焼却施設である。ただし、Kaneyasu *et al.* (1999)によれば、関東地方の石炭燃焼施設は、限られたものでしかない。したがって、HClの人為排出源については、廃棄物焼却場だけを考慮すればよいと考えられる。なお、人為的な粒子状nssClの排出量は、HClに比較して相対的に少ない(Kaneyasu *et al.*, 1999)ことから、ここでは、その排出量を考慮しなかった。

関東地方のHClの排出量について検討したものとして、以下の3つの報告値がある。

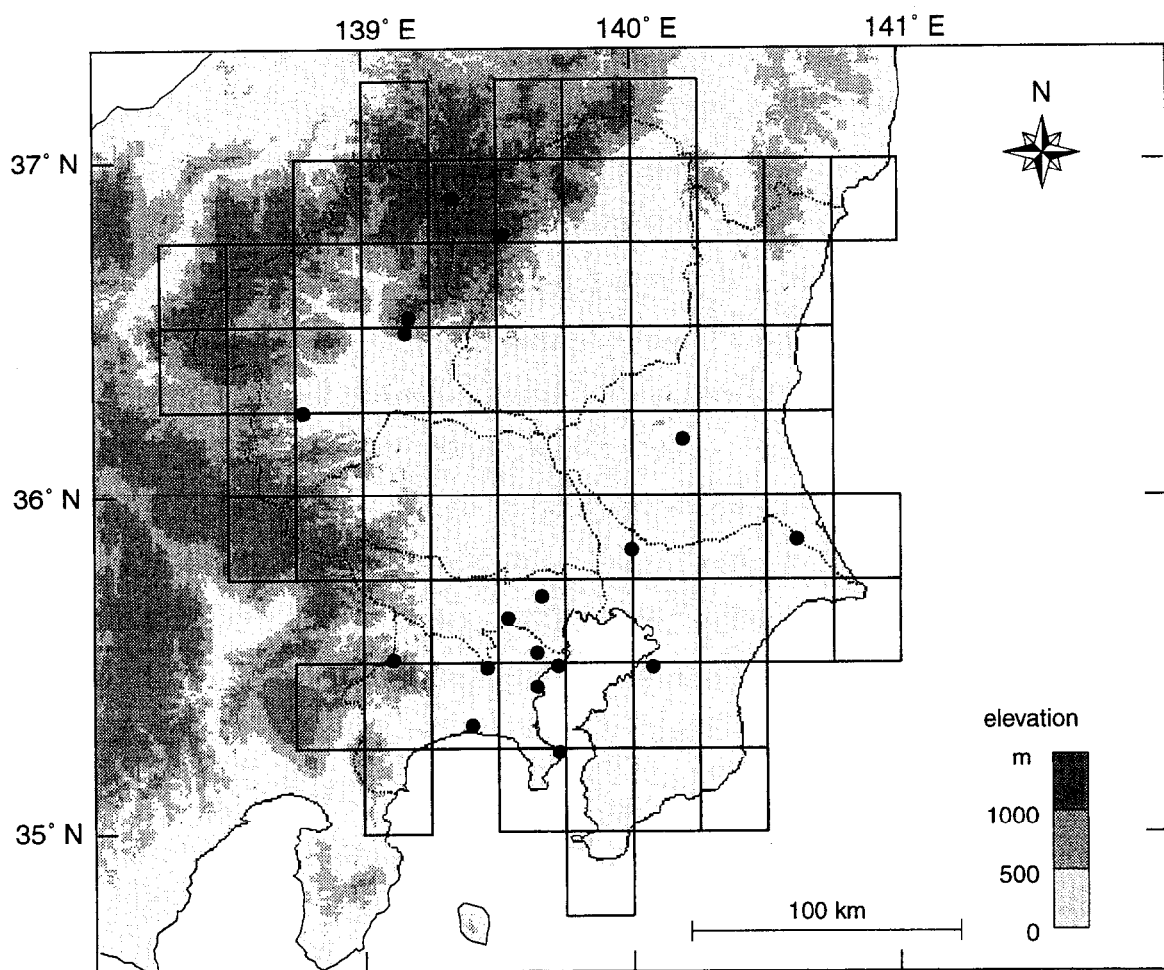


図 5-1 nssCl の収支解析の対象領域と 0.25 度 x 0.25 度のメッシュ系
(黒丸は解析に用いた降水等のモニタリング地点)

まず、Takahashi and Fujita (1993) は、関東地方の一般廃棄物の総量と、報告されている排出原単位から、関東地方からの年間の HCl の排出量を、約 44 kt yr^{-1} (Cl 換算、以下同様) と見積もっている。

一方、Kaneyasu *et al.* (1999) は、関東地方南部（東京都、埼玉県、神奈川県、千葉県、茨城県南部）における廃棄物焼却場からの排ガス量の統計値と排ガス中の HCl 濃度の推定値から、この地域の HCl 排出量を約 33 kt yr^{-1} と推定している。福田 (2001) は、Kaneyasu *et al.* (1999) が対象とした関東地方南部における廃棄物の量と、対象外の地域の廃棄物量との比較から、関東地方全域からの HCl 排出量を約 36 kt yr^{-1} と推定した。

また、兼保ら (2002) は、個々の焼却場からの聞き取り調査をもとに、関東地方全域における HCl 排出量を $5 \text{ km} \times 5 \text{ km}$ メッシュスケールで推定している。その集計結果によれば、関東地方全域からの年間の HCl 排出量は約 27 kt yr^{-1} である。

このように、これまで報告されている HCl の年間排出量は、ある程度の幅をもったものである。個々の推定値の精度を詳細に評価することは困難であるので、ここでは、上記の 3 ケースの平均値である約 36 kt yr^{-1} をこの領域の HCl 排出量とみなすこととする。

いずれにしても、この HCl の排出量の値は、世界的みても極めて大きな値である。図 5-2 は、この関東地方から年間の HCl 排出量を、Lightowlers and Cape (1988) が報告した西ヨーロッパの 12 カ国からの HCl 排出量と比較したものである。この図から明らかなように、関東地方からの HCl 排出量は、フランス、ドイツ、スペインを除く 9 カ国の国全体からの HCl 排出量を上回る規模である。また、図 5-2 には、関東地方とヨーロッパ各国における HCl と $\text{SO}_2 + \text{NO}_x$ との排出量の当量比 ($\text{HCl}/(\text{SO}_2 + \text{NO}_x)$) を併せて示したが、関東地方におけるこの比の値は、西ヨーロッパ各国と比べ 1~2 桁大きい。このことから、関東地方における HCl 排出量は、その絶対量ばかりでなく、酸性雨の原因物質として、その総排出量に占める相対的な割合も極めて高いことがわかる。

図 5-3(a) は、兼保ら (2002) の推計結果をもとに、 0.25 度メッシュ上での HCl 排出量の分布を示したものである。この図から明らかなように、HCl の排出量は、東京湾沿岸部から埼玉県南部に至る地域において局所的に多い。このため、関東地方からの HCl 排出量の約 7 割が、都心から半径 50 km の圏内から排出されることになる。

最後に、ここで得られた HCl の排出量の推計値の精度について検討する。上述したように、これまでに報告されている関東地方からの HCl の排出量の値は、ある程度の幅が認められた。ここで、採用した値と、報告された推計の最大値、最小値を比較すると、その相違は約 $\pm 25\%$ である。したがって、HCl の排出量に対しては、この程度の誤差を避けられ

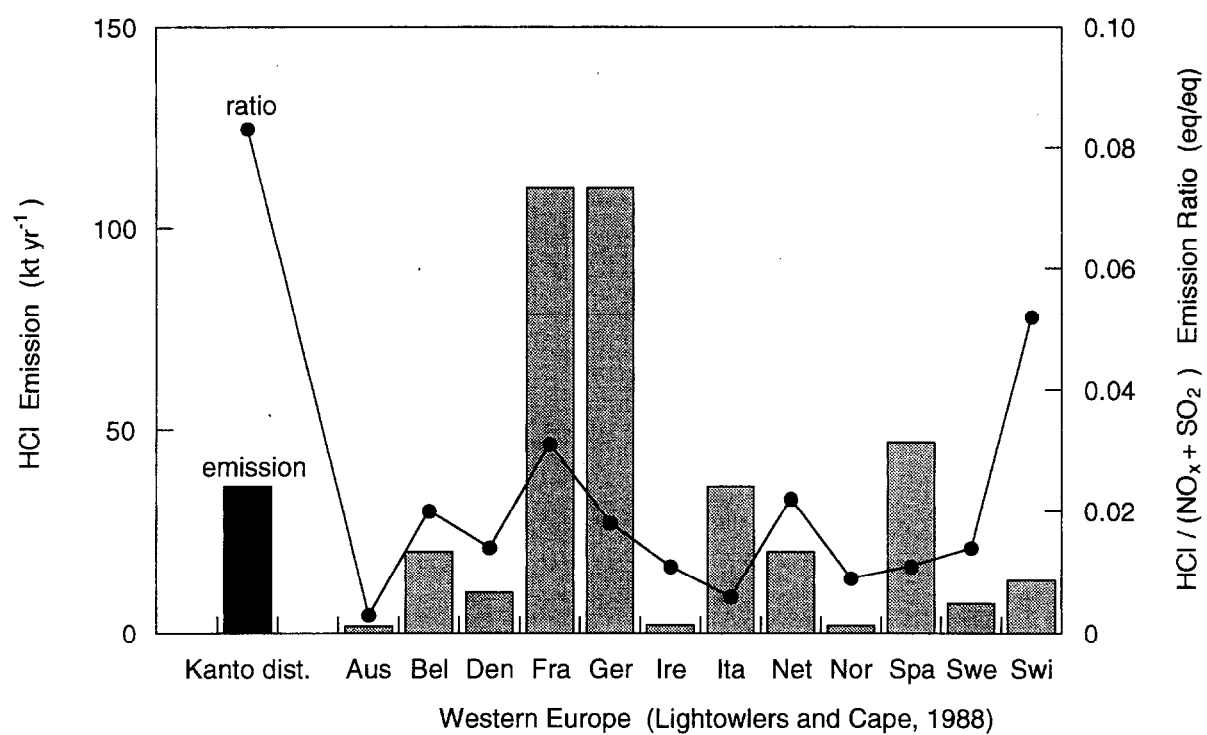


図 5-2 関東地方および西欧 12 カ国における HCl 排出量, HCl 排出量比

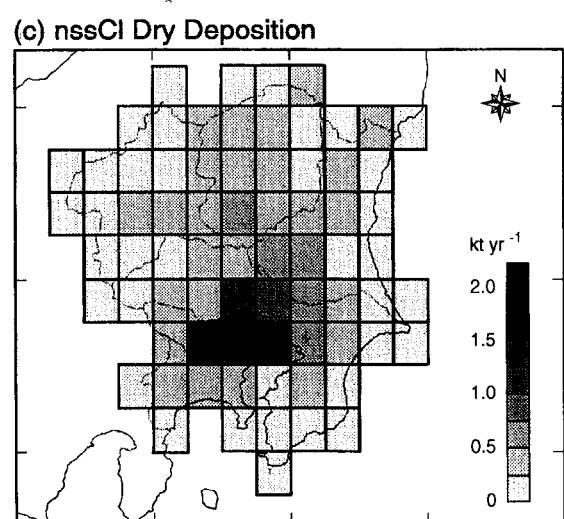
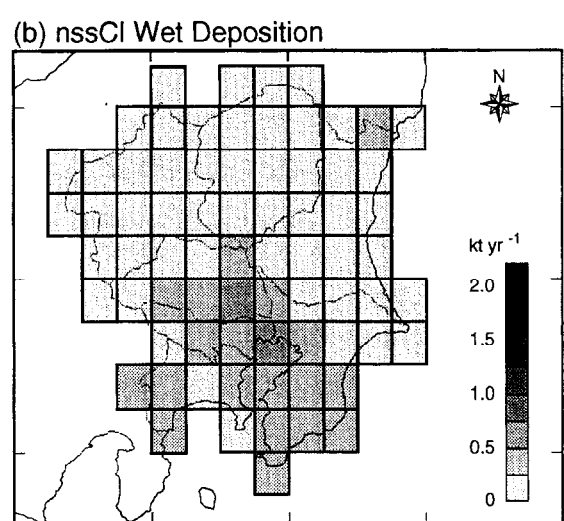
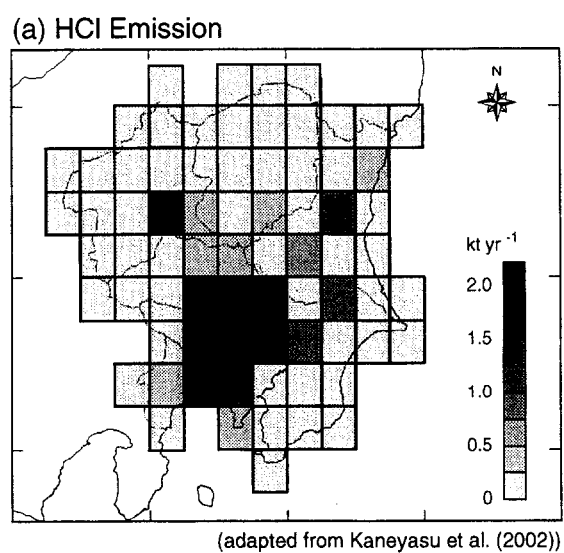


図 5-3 対象領域における (a) HCl 排出量, (b) nssCl 湿性沈着量, (c) nssCl 乾性沈着量の分布

ないものと考えられる。この値は、藤田（1996）が報告している、わが国全域からの人為起源の SO_2 の排出量に関する推計誤差 $\pm 15\%$ よりやや大きい。

5.4 湿性沈着量

対象領域における nssCl^- の湿性沈着量は、設定した各メッシュごとの降水量と降水中の nssCl^- 濃度との積の形で算出した。

各メッシュごとの降水量の算出には、領域内の 230 カ所の AMeDAS 地点における、1999 年 1～12 月の 1 年間のデータを用いた。また、降水中の nssCl^- 濃度には、1990 年代の後半に領域内の 18 地点で観測された降水データを利用した。これら 18 地点のうち、1 地点は東京工業大学すずかけ台キャンパスにおけるモニタリング地点（福田，2001），4 地点は電力中央研究所によるモニタリング地点（藤田ら，1994；第 1，3，4 章参照）である。それ以外の 13 地点のデータは、複数の研究機関によるモニタリングにおいて得られたものである（酸性雨研究センター，1999；Narita *et al.*，2001；梅田・加藤，2001）。

これらの降水データは、第 2 章で示したのと同様に、いずれもウェットオンリー型の降水サンプラーにより採取されたものであり、観測継続期間が 1 年以上のものである。降水の採取・分析方法の詳細は第 2 章を参照されたい。

nssCl^- の湿性沈着量の推定手順は以下のとおりである。はじめに、AMeDAS データをもとに、領域内の各メッシュの降水量を月単位で集計した。次に、18 地点における降水中の nssCl^- の月ごとの平均濃度を算出した。この各地点の月平均値をもとに、メッシュごとの月平均濃度を設定した。なお、観測地点が存在しないメッシュについては、周囲の観測地点からの距離の二乗を基準として補間を行い、その濃度を与えた。こうして、設定した各月の全メッシュの平均降水量および降水中の nssCl^- の平均濃度を表 5-1 に示した。なお、降水中の nssCl^- 濃度は、第 2 章と同様に降水中の Cl^- 濃度をもとに、 Na^+ を海塩の指標として用いて算出を行った。

得られた年間の nssCl^- 湿性沈着量の地理的な分布を、図 5-3(b) に示した。この図から明らかなように、 nssCl^- 湿性沈着量は都心域から埼玉県南部において相対的に大きな値が認められ、その分布のパターンは、発生量のそれとほぼ一致した。各メッシュの値を集計した結果、対象領域における年間の nssCl^- 湿性沈着量は約 9 kt yr^{-1} と見積られた。

得られた湿性沈着量の場合、その推定値の精度は、メッシュごとの降水量の評価、降水サンプラの捕集効率、化学分析に伴う誤差によって決まる（藤田ら，1994）。ただし、ここでの湿性沈着量の推定においては、メッシュごとの降水量を設定する際、平均すると 1

表 5-1 収支計算に用いた各入力データの月別平均値

	Precipitation		Atmospheric Conc.		Deposition Velocity		Wind (925 hPa)	
	nssCl	Amount	HCl	part.-nssCl	HCl	part.-nssCl	Direction	U
	($\mu\text{eq L}^{-1}$)	(mm)	(μg-Cl m ⁻³)		(cm s ⁻¹)			(m s ⁻¹)
Jan	5.2	29	0.48	1.61	1.4	0.040	WNW	6.1
Feb	7.4	47	0.26	0.95	1.5	0.043	WNW	5.4
Mar	4.2	136	0.76	0.24	1.6	0.042	WNW	1.5
Apr	5.6	194	0.83	n.d.	1.7	0.046	SSE	1.4
May	2.7	114	0.83	n.d.	1.5	0.041	S	3.4
Jun	3.8	190	0.93	n.d.	1.3	0.035	S	3.0
Jul	3.8	259	1.02	n.d.	1.4	0.037	S	2.8
Aug	6.6	237	1.03	n.d.	1.3	0.035	S	4.4
Sep	2.2	156	0.95	n.d.	1.2	0.032	S	2.5
Oct	10.1	123	0.68	n.d.	1.1	0.032	W	0.6
Nov	18.2	79	0.65	0.79	1.1	0.032	WNW	1.6
Dec	7.6	29	0.55	1.47	1.3	0.036	W	4.8

メッシュあたり3カ所の AMeDAS 地点のデータを利用した。したがって、メッシュの空間的な規模からして、設定した降水量の値が含む誤差は相対的に小さいと考えられる。藤田ら（1994）の硫黄化合物の湿性沈着量に関する評価結果を参照すると、降水サンプラの捕集効率、化学分析に伴う誤差は、それぞれ±10%、±5% 程度である。したがって、ここで推定された nssCl⁻ の湿性沈着量の値に含まれる誤差は、最大でも±15% 程度であると考えられる。

5.5 乾性沈着量

nssCl の乾性沈着量は、湿性沈着量と同様に、領域内に設定したメッシュを単位としてその推定を行った。各メッシュにおける月ごとの nssCl の乾性沈着量は、観測した大気中の HCl 濃度と粒子状 nssCl⁻ 濃度の観測データと、気象データ等から推定した両成分の沈着速度 (v_d) との積の形で推定した。

大気中の HCl 濃度、粒子状 nssCl⁻ 濃度の設定には、湿性沈着量の推定に用いた 18 カ所のモニタリング地点のうちの 5 地点（長津田、粕江、我孫子、赤城、妙義）において、フィルターパック法により観測したデータ（福田，2001；第4章参照）を使用した。なお、フィルターパックによる観測方法および試料の分析方法は、第4章に示した方法と同一である。試料の粒子状 nssCl⁻ の濃度は、降水の場合と同様に、観測した粒子状物質中の Na⁺ を海塩の指標として Cl⁻ 濃度から算出した。これら観測地点の月ごとの HCl 濃度、粒子状 nssCl⁻ 濃度をもとに、各メッシュの HCl 濃度、粒子状 nssCl⁻ 濃度を設定した。

両成分の沈着速度の推定方法は、次のとおりである。まず、HCl の沈着速度は、第3章および第4章と同様に、Hicks *et al.*（1987）に従って、以下の3つの沈着抵抗の和の逆数として算出した。

$$v_d = (R_a + R_b + R_c)^{-1} \quad (5.2)$$

ここで、 R_a ：空力学的抵抗、 R_b ：準層流層抵抗、 R_c ：表面抵抗である。

なお、4章で述べたように、HCl の場合には $R_c = 0$ とみなせる（Erisman *et al.*, 1994）。そこで、各メッシュごとに算出した R_a 、 R_b から、その v_d の推定を行った。

大気安定度を中立と仮定すると、 R_a 、 R_b は以下により推定が可能である。

$$R_a = u/u_*^2 \quad (5.3)$$

ここで、 u ：風速、 u_* ：摩擦速度である。

$$R_b = 2 (Sc/Pr)^{2/3} [k (u/R_a)^{1/2}]^{-1} \quad (5.4)$$

ここで、 Sc : シュミット数、 Pr : プラントル数であり、HCl の場合には、 $(Sc/Pr)^{2/3} = 1.14$ である。また、 k : カルマン定数 (0.4) である。

メッシュごと HCl の v_d の推定手順は、以下の通りである。

- 1) 領域内の 143 カ所の AMeDAS の風速の観測データ (1999 年 1 月～12 月) をもとに、各メッシュにおける月平均風速 (u) を算出する。
- 2) 環境庁による約 1 km x 1 km メッシュベースの「植物群落コード・メッシュデータ」(自然環境研究センター, 1993) および Pul *et al.* (1995) が提唱した土地利用区分毎の粗度長の値から、メッシュごとの平均粗度長 (z_0) を算出し、この値と u から u^* を求める。
- 3) 得られた u , u^* の値から、式 (5.3) に従って、 R_a を算出する。
- 4) u , R_a の値をもとに、式 (5.4) に従って、 R_b を算出する。
- 5) R_a , R_b の値から、式 (5.2) に従って、 v_d を決定する。

一方、粒子状 nssCl⁻ については、そのほとんど微小領域に存在すると考え、次の Wesely *et al.* (1995) の経験式を用いて v_d の算出を行った。

$$v_d = 100 / [1/(0.002u^*) + R_a] \quad (5.5)$$

設定した月ごとの HCl および粒子状 nssCl⁻ の v_d の平均値を、両成分の濃度の平均値と併せて、表 5-1 に示した。

また、推定した年間の nssCl の乾性沈着の分布を、図 5-4(c) に示した。なお、nssCl の乾性沈着量は、HCl の沈着量と粒子状 nssCl の沈着量を合計したものである。図 5-4(c) から明らかなように、nssCl の乾性沈着量の分布パターンも、湿性沈着量と同様の傾向を示した。ただし、その値は多くのメッシュにおいて、湿性沈着量を上回るものであった。メッシュごとの値を集計することにより、関東地方全域における年間の nssCl の乾性沈着量は約 22 kt yr⁻¹ と見積もられた。この値は、nssCl⁻ の湿性沈着量の推定値の約 2 倍である。また、推定した nssCl の乾性沈着量のうち、粒子状 nssCl⁻ の乾性沈着量は、わずか 0.2 kt yr⁻¹ 以下にすぎなかった。これは、表 5-1 に示したように、暖候季の大気中に粒子状 nssCl⁻ が存在しないことに加え、推定された沈着速度が HCl に比べて約 2 桁小さな値であったためである。

推定された nssCl の乾性沈着量と湿性沈着量を合計すると nssCl の領域内への総沈着量は約 32 kt yr⁻¹ と見積もられる。これは 5.2 節で推定した年間の HCl の排出量とほぼ一致する。したがって見かけ上、領域内の排出量と沈着量だけで、この領域内の nssCl の収支が

バランスしていことになる。

推定された粒子状物 nssCl の沈着量が相対的に小さな値であったので、nssCl の乾性沈着量の推定値が含む誤差については、主に HCl の乾性沈着量に関わる誤差を考慮すればよいと考えられる。

第4章で述べたように、乾性沈着量の精度は、濃度の観測誤差と沈着速度が含む誤差によって決まる。群馬県のスギ林を対象とした HCl の乾性沈着に関する検討結果では、その推定値に対する誤差として±85%と相対的に大きな値が見積もられた。一方、Clarke *et al.* (1997) は、平坦かつ理想的な沈着面を対象とした場合に、インフェレンシャル法による HNO₃ の乾性沈着量推定値に対する誤差が約±40%であることを報告している。HCl と HNO₃ の沈着挙動の類似性から、HCl の乾性沈着量に対する誤差もほぼ同等とみなしてよいだろう（第4章参照）。

ここで対象とした関東地方の約半分が平野であることを考慮すれば、得られた HCl の乾性沈着量の推定値に対する誤差は、この2つの見積もりの中間の±60%程度であると考えられる。藤田（1996）は、硫黄化合物の乾性沈着量の推定に伴う誤差を、±50%程度と評価している。ここで、見積もられた HCl に関する値は、それと比較してわずかに大きな値である。

5.6 流入量

次に、対象領域へ nssCl の流入量について検討を行った。ここでは図 5-4 に示すような、半径 120 km、高さ 1000 m の円柱状のボックス（気塊）を想定し、このボックスへに流入する nssCl を、対象流域への流入量とみなすこととした。この円柱の底面積は、対象領域のメッシュの総面積にほぼ等しい。また、その高さは、混合層の平均高さである。

はじめに、まず系外との物質交換の基礎となる、対象領域における大気の挙動を把握する必要がある。そこで、1999 年 1 月～12 月において、茨城県のつくば（館野）で観測された、混合層上端高度に相当する 925 hPa 等圧面データを用いて、各月のベクトル平均風速と風向を算出した。その結果を表 5-1 に示した。また、このボックスの中心を出発した各月の気塊が、12 時間後に到達する位置を図 5-4 に示した。この図から明らかなように、対象領域の風系は、季節により大きく変化する。寒候季には西よりの風が卓越するが、特に 12 月～2 月に風速は増大し、12 時間後の気塊の到達位置は太平洋上にまで及ぶ。一方、暖候季は南風が卓越し、月ごとの風速の変動幅は相対的に小さい。12 時間後の気塊の到達位置は、そのほとんどが、ボックスの北の境界付近にある。

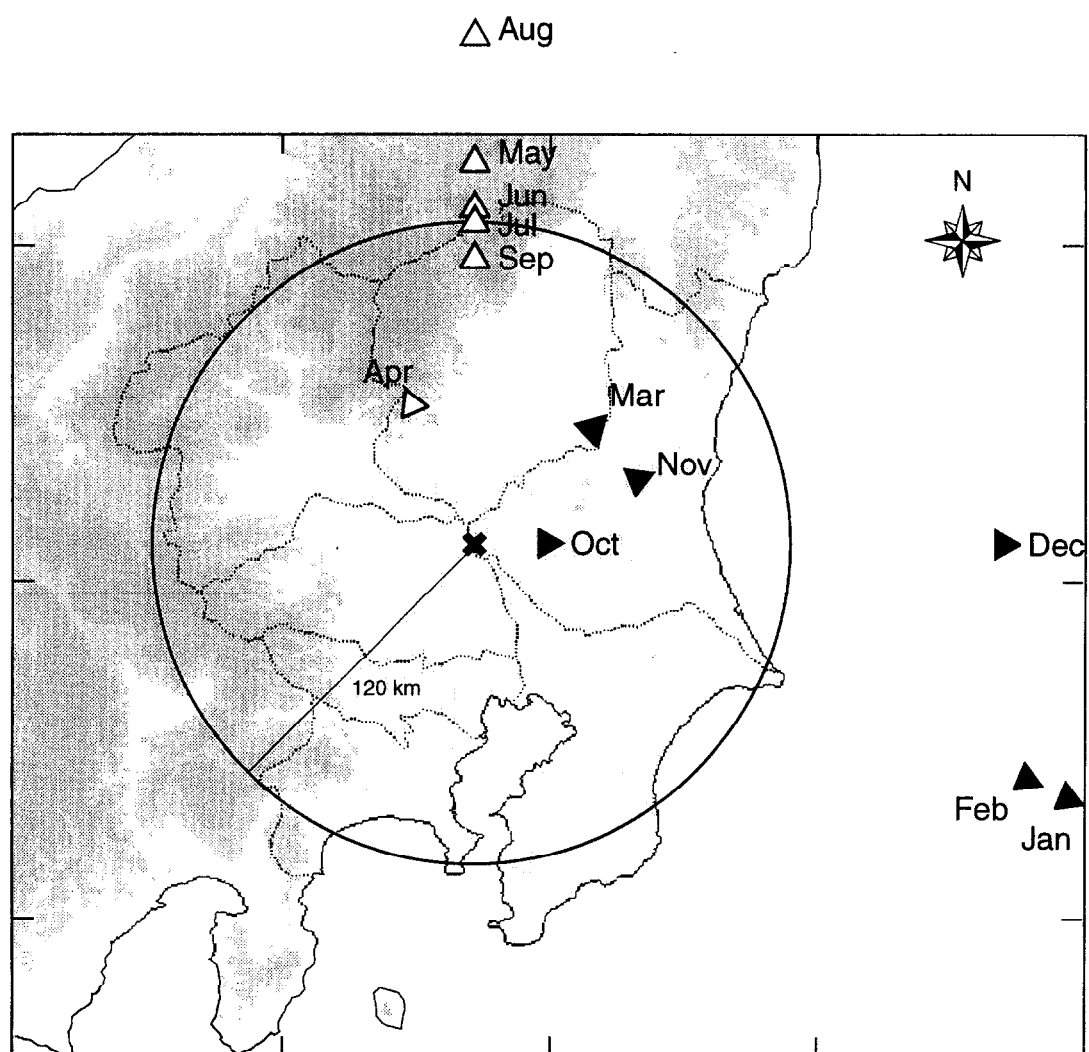


図 5-4 1999 年 1 月～12 月の 925 hPa 等圧面データにもとづく各月の気塊の 12 時間後の到達位置

関東地方の周囲は、いずれも 1000 m 以上の山地に囲まれている。このため、こうした山地を越えての流入量は、領域内での発生量と比べて少ないと仮定できる。図 5-2 に示した風のデータをもとに判断すると、系外からの流入があるとすれば、南風の卓越する暖候季（4 月～9 月）に限られることになる。

ただしこの時、風上側は海洋であり、HCl の人為発生源は存在していない。このため、nssCl の流入があるとすれば、それは上述した海塩と大気中に存在する他の酸との反応によって生成する HCl（Mészáros, 1992 ; Sanhueza, 2001）であると考えられる。

しかしながら、対象領域における海塩の反応による HCl の生成に関する情報は十分でない。そこで、ここでは海洋上で観測された大気中の Na^+ 濃度をもとに、その流入量を推定することとした。

横浜市公害研究所（1983）は、夏期の相模湾の海洋で船舶を用いた観測を実施し、海洋大気中での Na^+ 濃度として、約 $1.0 \sim 13 \mu\text{g m}^{-3}$ といった値を報告している。この Na^+ 濃度と、表 5-1 に示した暖候季の各月の平均風速と想定したボックスの鉛直方向の投影面積 ($240 \times 10^6 \text{ m}^2$) から、この期間にボックス内に流入する Na^+ の量は、約 9.2～12 kt と見積もられた。ここで、流入した Na^+ が全て海塩として存在していると仮定すると、同伴する Cl^- の流入量は 17～22 kt となる。また、Möller（1990）によれば、大気中に存在する海塩からの Cl^- の離脱率は 30～60% である。この離脱率を用いると、海塩の反応を起源とする HCl のボックスへの流入量として $5 \sim 14 \text{ kt yr}^{-1}$ が得られる。この値の中央値を採用すると、海塩の反応により生成する HCl の流入量は 9 kt yr^{-1} となる。

ここで、流入量として採用した中央値と、推定結果の最大値、最小値との相違は ±50% 程度である。HCl の流入量に関しては、最大でこの程度の誤差を含むものと考えられる。

5.7 流出量

次に、nssCl の流出量について検討した。前節で流入量について検討した場合と同様に、関東地方の周縁部の山地を越えた nssCl の流出量は、相対的に小さいと考えられる。したがって、ボックスからの nssCl の流出は、主に寒候季（10 月～3 月）にのみ起こっていると仮定できる。nssCl の流出量は、表 5-1 に示した各月の上層の平均風速およびボックス内における HCl、粒子状 nssCl の平均濃度から推定を行うことができる。こうして算出した各月の流出量を合計すると、年間の流出量として 21 kt yr^{-1} が見積もられる。

なお、ここでは暖候季の流出はないものと仮定したが、暖候季にも流出があると仮定すると、流出量は約 43% 増大することになる。一方、ここでは風速の値として、925 hPa 等

圧面データを用いたが、これより下層のデータを代表値した場合、推定される流出量は相対的に小さな値となる。例えば、この期間の関東地方における暖候季、寒候季の地上風の平均値はいずれも 1.8 m s^{-1} である。この風速は、表 5-1 に示した 925 hPa 等圧面に比べ約 40% 小さい。地上風を代表値として用いれば、推定される流出量も、それに応じて約 40% 小さな値となる。これらのことから、流出量の推定に値に対しては、最大で $\pm 40\%$ 程度の誤差を見込む必要があると考えられる。

5.8 収支

これまでに推計を行ってきた結果をまとめると、表 5-2 に示すような関東地方における nssCl の収支が得られる。表 5-2 に示した供給量 (*Input*) は、この地域からの HCl の排出量と、海塩からの生成量を合計したものであり、関東地方の大気へ供給される nssCl の総量である。一方、除去量 (*Output*) は、湿性沈着、乾性沈着、流出の各量を合計したものであり、関東地方の大気から系外に除去される nssCl の総量である。定常状態を仮定した場合、供給量と除去量は等しくなるはずである。表 5-2 に示したように、得られた供給量と除去量は、 45 kt yr^{-1} 、 53 kt yr^{-1} となり、両者の相違は有意なものではない。この 2 つの総量を比較する限り、ここで得られた nssCl の収支の結果は、概ね妥当なものであると判断される。

表 5-2 にまとめた、各項の相対的な比較から、関東地方の nssCl の収支構造として、次のようなことがわかる。まず、関東地方の大気へ供給される nssCl の約 80% を廃棄物焼却場からの HCl 排出量が占めていることになる。海塩の反応に由来する HCl の生成量は、大気への nssCl の供給源としてその重要度は低い。

同様に、除去量に対する各項の内訳から、関東地方に大気中に供給された nssCl のうち、約 61% は関東地方の領域内に沈着していることになる。そのうちの約 68% は、HCl の乾性沈着によりもたらされており、除去プロセスとしての湿性沈着の役割は相対的に小さい。この結果は、HCl の大気中での滞留時間が、半日程度と短い (Möller, 1990) こと矛盾するものでない。大気中に供給された残り HCl の残り約 39% は、関東地方東岸沖の海洋上に流出していることになる。

いずれにしても、この地域の大気中に存在する HCl を基準とした場合、それに対する廃棄物焼却場からの排出の影響の割合は、上記の領域への供給量に対する焼却場の寄与に等しい。ここでの収支解析の結果に従うと、関東地方の大気中に存在する HCl の約 80% は、廃棄物焼却場に起源をもつことになる。表 5-2 に示した推定に伴う誤差を考慮しても、領

表 5-2 関東地方における nssCl の収支

	Amount (kt-Cl yr ⁻¹)	Uncertainty
Emission	36	±25%
Inflow (Seasalt Reaction)	9	±50%
Wet Deposition	10	±15%
Dry Deposition	22	±60%
Outflow	21	±40%
<i>Input</i>	45	
<i>Output</i>	53	

域への全供給量に対する廃棄物焼却場の寄与の割合は、約 10%低下するにすぎない。したがって、関東地方の廃棄物焼却場から排出される HCl は、この地域の大気中の HCl の濃度や沈着量に対して、支配的役割を果たしているものと考えられる。

以上のように、関東地方全域における nssCl の収支構造を、概ね明らかにすることができた。一方、図 5-3(a) から明らかなように、関東地方における HCl の排出量分布は偏在しており、そのほとんどが都心域に集中している。このような、排出源の集中する地域での nssCl の収支構造は、関東地方全域のものとは大きく異なることが予想される。これまで述べた関東地方全域の収支解析結果の妥当性を評価する上で、また排出源が周辺地域に与える影響を評価する上でも、排出源の集中する地域における収支を明らかにすることは重要である。

そこで、図 5-5 に示した HCl の排出源の集中する東京都の都心域を含む 9 つのメッシュを対象に、改めてその収支を解析した。得られた結果を表 5-3 に示した。なお、この 9 メッシュへの nssCl の流入量を推定する際には、海塩から生成する HCl に加え、周辺メッシュから流入する HCl および粒子状 nssCl も考慮した。これらの流入量は、周辺メッシュにおける大気中の HCl、粒子状 nssCl の各月の平均濃度と、表 5-1 に示した平均風速をもとに推定した。

表 5-3 から明らかなように、対象とした 9 メッシュにおいても、nssCl の大気への供給量の値と、大気からの除去量の値はほぼ一致した。このように、任意の領域を抽出した場合でも、その収支の整合が保たれていることから、本章で得られた収支解析結果が妥当であることが改めて確認された。

推定された HCl の排出量 24 kt yr^{-1} は、この 9 メッシュへ大気への供給量の約 80% を占めた。供給量に占める、排出量と流入量の関係は、表 5-2 に示した関東地方全域の収支結果とほぼ一致する。ただし、関東全域の場合は、その流入量は全て海塩の反応に由来する HCl であるのに対して、この 9 メッシュでは、海塩由来の HCl 流入量は 0.4 kt yr^{-1} でしかなく、他のメッシュからの移流によるものが流入量の大半を占めた。

一方、沈着量（湿性+乾性）の推定値は 11 kt yr^{-1} であり、単位面積あたりの沈着量としてみると、関東全域の平均値の約 2.8 倍に及ぶ。ただし、この沈着量は 9 メッシュからの除去量の 35% を占めるに過ぎず、その約 2 倍の 19 kt yr^{-1} が周囲のメッシュへ流出している。この除去量に占める沈着量と流出量の割合は、関東全域の収支の場合と逆転しており、除去のプロセスとして流出が大きな役割を果たしている。

5.3 節でも述べたように、関東地方の廃棄物焼却場からの HCl の全排出量のうち、その 67%

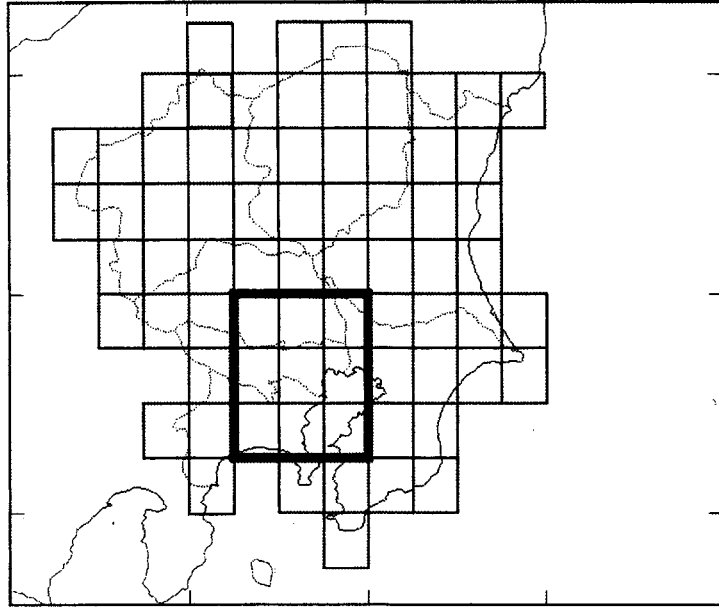


図 5-5 收支解析の対象とした都心周辺 9 メッシュ (太枠内)

表 5-3 都心周辺 9 メッシュにおける nssCl の収支

	Amount (kt-Cl yr ⁻¹)
Emission	24
Inflow	7 (Seasalt Reaction: 0.4)
Wet Deposition	4
Dry Deposition	7
Outflow	19
<i>Input</i>	30
<i>Output</i>	31

がこの9メッシュから排出されているが、沈着量は関東全域の沈着量の34%にすぎない。このことから、この9メッシュの排出源が、周辺地域の大気に大きな影響を及ぼしていることが推察される。

また、これらの結果は、nssClの収支解析を行う際に必要な、空間スケールの大きさに関して有益な情報となる。一般に、収支モデルにより大気中での物質の挙動を把握するためには、対象物質の大気中での寿命（平均滞留時間）を考慮して、その空間スケールを決定する必要がある。そのスケールを判断する際には、対象領域の大気が完全に入れ替わるの要する時間（換気時間）が参考となる。

Möller（1990）によれば、HClの大気中での平均滞留時間は、約11時間である。一方、関東地方全域の場合、その対象領域の水平距離は図5-4に示したように約240kmである。年間の平均風速を 3.1ms^{-1} （表5-1）とすると、この領域の大気の換気時間は、21.4時間となり、HClの平均滞留時間を大きく上回る。上述したように、nssClの収支解析結果をみると、関東地方からの排出量と沈着量はほぼバランスした。このことから、対象とした関東地方は、nssClの大気中での挙動を把握する上で、十分な空間スケールを有していたことがわかる。

一方、再度収支解析を行った9メッシュの場合、その領域をカバーする円の直径は約85kmである。関東全域の場合と同様にその換気時間を算出すると7.6時間となり、その値はHClの平均滞留時間を下回ることになる。収支解析の結果において、除去プロセスとして系外への流出量が相対的に大きな値となったことから、nssClの大気中の挙動の全体像を把握するには、その空間スケールが必ずしも十分でないことが判る。

最後に、収支解析の基礎となる各項の推定誤差について検討する。5.3節～5.5節で述べたように、推定した排出量、湿性沈着量、乾性沈着に対して見積もった誤差の値（表5-2）はいずれも、藤田（1996）が示した硫黄化合物の収支解析における各項の誤差の値とほぼ一致した。したがって現状では、こうした酸性物質の収支を検討する際には、表5-2に示した程度の誤差は避けられないものとする。

推定した各項の誤差の中では、乾性沈着量に伴う誤差が約±60%と最大である。前述したように、関東地方からのnssClの除去量の約40%を乾性沈着量が占めることから、乾性沈着の誤差は、解析結果全体の精度に大きな影響を及ぼす。

乾性沈着量の推定に伴う誤差が大きい要因は、沈着速度の与え方に任意性があることと、HCl濃度の測定に伴う誤差が大きいことである。第4章で述べたように、HCl濃度の測定に用いたフィルターパック法では、前段のテフロンフィルター上に捕集された粒子状Clが

ら HCl の揮散が生じる可能性がある。テフロンフィルターから揮散した HCl が、後段のフィルター上に捕集された場合、これが HCl 濃度の測定値に対して正の誤差となる。

最近、このようなフィルター上での粒子状物質からの、HCl 等の揮散の影響を防ぐことを目的として、デニューダ法が提案されている (Matsumoto and Okita, 1998)。この方法は、粒子状物質を捕集するテフロンフィルターの上段に、デニューダ管と呼ばれる Na_2CO_3 を内部にコーティングした多重管を装填するものである。分子拡散係数の違いを利用して、デニューダ管においてまず大気中の HCl だけを捕集し、後段のテフロンフィルター上に粒子状 Cl⁻ を捕集する。したがって、この方法を用いることで、HCl 濃度の測定値の精度を、大幅に改善できる可能性がある。HCl の大気中での挙動を詳細に把握するためには、こうした手法を用いたモニタリングデータの蓄積を図る必要があると考えられる。

5.9 まとめ

本章では、関東地方の各地で観測した、降水、ガス・粒子状物質のデータおよび既存の報告をもとに、関東地方における非海塩起源の塩素 (nssCl) の収支解析を行った。得られた結果は以下のとおりである。

関東地方の廃棄物焼却場からの、年間の HCl の排出量は約 36 kt yr^{-1} と推定され、これは世界的みにも特異的に大きな値であった。一方、大気中における海塩の反応による HCl の生成量は約 9 kt yr^{-1} であり、廃棄物焼却場からの排出量を大きく下回るものであった。

nssCl の総沈着量は 32 kt yr^{-1} であり、その値は見かけ上廃棄物焼却場からの HCl の排出量とほぼ一致した。nssCl の総沈着量の約 68% は HCl の乾性沈着によりもたらされていた。沈着過程における湿性沈着量の役割は相対的に小さいものであった。

個々に推定を行ったこの領域への供給量 (排出量 + 流入量) と領域からの除去量 (湿性沈着量 + 乾性沈着量 + 流出量) がほぼ一致したことから、得られた収支の結果は、妥当なものと判断された。

以上のことから、推定に伴う誤差を考慮したとしても、関東地方の大気中に存在する HCl の約 7 割以上は、廃棄物焼却場に由来するものと推定された。このため、廃棄物焼却場から排出される HCl は、この地域の HCl の濃度や沈着量を大きく支配していることが示唆された。

参考文献

- Clarke, J. F., Edgerton, E. S., Martin, B. E. (1997) Dry deposition calculations for the clean air status and trends network. *Atmos. Environ.* **31**, 3667-3678.
- Erisman, J. W., Pul, A. v., Wyers, P. (1994) Parametrization of surface resistance for the quantification of atmospheric deposition of acidifying pollutants and ozone. *Atmos. Environ.*, **28**, 2595-2607.
- 藤田慎一, 高橋 章, 西宮 昌 (1994) わが国における酸性雨の実態—降水観測網の構築—. 環境科学会誌, **7**, 107-120.
- 藤田慎一 (1996) 日本列島における硫黄化合物の収支. 環境科学会誌, **9**, 185-199.
- 福田圭祐 (2001) 関東地方における大気中の非海塩起源塩化物イオンに関する研究. 平成12年度東京工業大学修士論文.
- Hicks, B. B., Baldocchi, D. D., Meyers, T. P., Hosker, R. P., Jr., Matt, D. R. (1987) A preliminary multiple resistance routine for deriving dry deposition velocities from measured quantities. *Water, Air, Soil Pollut.*, **36**, 311-330.
- Kaneyasu, N., Yshikado, H., Mizuno, T., Sakamoto, K., Soufuku, M. (1999) Chemical forms and sources of extremely high nitrate and chloride in winter aerosol pollution in the Kanto plain of Japan. *Atmos. Environ.*, **33**, 1745-1756.
- 兼保直樹, 吉門 洋, 近藤裕昭, 守屋 岳, 鈴木基雄, 白川泰樹 (2002) 組成別 SPM 濃度シミュレーション・モデルの開発と初冬季高濃度大気汚染への適用(I): 発生源モデルの構築. 大気環境学会誌, **37**, 167-183.
- Lightowlers, P. J., Cape, J. N. (1988) Sources and fate of atmospheric HCl in the U.K. and Western Europe. *Atmos. Environ.*, **22**, 7-15.
- Matsumoto, M., Okita, T. (1998) Long term measurements of atmospheric gaseous and aerosol species using an annular denuder system in Nara, Japan. *Atmos. Environ.*, **32**, 1419-1425.
- Mészáros, E. (1992) Occurrence of atmospheric acidity. In *Atmospheric Acidity, Source, Consequences and Abatement* (edited by Radojevic, M., Harrison, R. M.), Elsevier Applied Science, London, pp.1-37.
- Möller, D. (1990) The Na/Cl ratio in rainwater and seasalt chloride cycle. *Tellus*, **42B**, 254-2621.
- Narita, Y., Satoh, K., Hayashi, K., Iwase, T., Tanaka, S., Dokiya, Y., Hoseo, M., Hayashi, K. (2001)

- Long term trend of chemical constituents in Tokyo metropolitan area in Japan *Water, Air, Soil Pollut.*, **130**, 1649-1654.
- Pul, W. A. van, Potma, C. J. M., Leeuwen, E. P. van, Draaijers, G. P. J., Erisman, J. W. (1995) EDACS: European Deposition maps of Acidifying Compounds on a Small scale: model description and preliminary results. RIVM report 722401005, Institute of Public Health and Environmental Protection, The Netherlands.
- Sanhueza, E. (2001) Hydrochloric acid from chlorocarbons: a significant global source of background rain acidity. *Tellus*, **53B**, 122-132.
- 酸性雨研究センター (1999) 環境庁 第3次酸性雨対策調査データ集.
- 自然環境研究センター (1993) 環境庁 第2・3回自然環境保全基礎調査 植生調査ファイル.
- Takahashi, A., Fujita, S. (1993) Chemistry of acid fog in Japan. In *Extended Abstracts of International Workshop on Acidic Deposition in East Asia, Hakone, Japan, 24-26 November 1993*, pp.43-48.
- 梅田てるみ, 加藤善徳 (2001) 横浜市における酸性雨モニタリング調査ー1999年の結果ー, 横浜市環境科学研究所報, **25**, 34-37.
- Wesely, M. L., Cook, D. R., Hart, R. L. (1985) Measurements and parameterization of particulate sulfur dry deposition over grassland. *J. Geophys. Res.*, **90**, 2131-2143.
- 横浜市公害研究所 (1983) 南関東地域における光化学大気汚染に関する総合調査報告書. 横浜市公害研究所, pp.5-127.

第6章 結 論

第6章 結 論

酸性物質の大気中での挙動を解明するために、また酸性雨による生態系への影響を予測・評価するためにも、排出源の集中する地域において、酸性物質の沈着の実態を解明することは重要である。

そこで、本論文では関東地方を検討対象に選び、各地で実施した観測結果をもとに、湿性沈着に加え、乾性沈着を含めた酸性物質の沈着量を評価し、その実態を解明するとともに、この地域の排出源との関係について検討を行うことを目的とした。

第2章では、東京（狛江地点）およびバックグラウンド地域6地点で観測した降水データとの比較から、関東地方における、酸性物質の湿性沈着について検討した。その結果、東京の狛江地点における nssSO_4^{2-} の湿性沈着量は、バックグラウンド地点とほぼ等しいが、 NO_3^- の湿性沈着量は、バックグラウンド地点の約1.8倍と相対的に大きいことがわかった。1980年後半から1990年代の9年間に、これらの湿性沈着量に、顕著な経年変化はみられなかった。しかし、降水中の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 比は経年的に有意に増大し、この9年間に狛江地点では、 HNO_3 の相対的な寄与が約60%増大した。こうした傾向は、西日本のバックグラウンド地域全体でも認められた。その要因として、東アジア全域の NO_x の排出量が、 SO_2 の排出量を上回る伸び率で増加してきたことが考えられた。ただし、関東地方の降水は、この地域の発生源の影響を強く受けているものと考えられた。また、関東地方の各地で観測された降水中には、バックグラウンド地域ではみられない、海塩と比較して平均で25%程度過剰な Cl^- が含まれていることがわかった。そのため、この地域の降水の酸性化に対して、塩化水素（ HCl ）の寄与を無視できないことが示唆された。

第3章では、欧米での乾性沈着量の推定において、最も多くの実績があるインフェレンシャル法について、そのわが国への適用可能性を検討した。群馬県の山地スギ林等において実施した連続観測結果をもとに、同法により硫黄化合物の乾性沈着量の推定を行った。その結果、葉面がぬれている期間に、 SO_2 の沈着に対する表面抵抗を0と仮定することで、得られた乾性沈着量の推定値は、同時に観測した正味の林内沈着量にほぼ一致した。このことから、わが国においても、インフェレンシャル法により妥当な乾性沈着量の推定が可能であると判断された。ただし、観測を行った森林では、暖候季の約60%の期間においてぬれが観測されたことから、湿潤な気候条件にあるわが国では、乾性沈着量を推定する際に、ぬれ時間の評価がきわめて重要であると考えられた。

第4章では、第3章の結果をふまえ、森林への酸 (H^+) の総沈着量を評価するために、 SO_2 に加え他の酸性ガスにも着目し、インフュレンシアル法によりその乾性沈着量を推定した。その結果、群馬県のスギ林においては、4種のガス状物質 (SO_2 , HNO_3 , NO_2 , HCl) による年間の H^+ の乾性沈着量は、 H^+ の湿性沈着量の約2倍に及ぶことを明らかにした。 H^+ の乾性沈着量に占める各ガス状物質の割合は、 HCl が約35%と最大であり、欧米に比べ、 HCl の寄与が特異的に高いことがわかった。また、3年間にわたる長期の推定においても同様のことが認められ、この現象が恒常的なものであることが確認された。このため、関東地方の酸の乾性沈着量に対しても、大気中の HCl が大きく寄与していることが明らかとなった。

第5章では、関東地方の各地で観測した、降水、ガス・粒子状物質のデータおよび既存の報告値をもとに、関東地方における非海塩起源の塩素 ($nssCl$) の収支解析を行った。その結果、関東地方の廃棄物焼却場からの、年間の HCl の排出量は約 36 kt yr^{-1} と推定され、その値は世界的みにも特異的に大きな値であることがわかった。一方、大気中での海塩の反応による HCl の生成量は約 9 kt yr^{-1} であり、廃棄物焼却場からの排出量を大きく下回るものであった。このため、関東地方の大気中に存在する HCl は、少なくともその7割が廃棄物焼却場に起源をもつと考えられた。一方、 $nssCl$ の総沈着量は 32 kt yr^{-1} 、流出量は 21 kt yr^{-1} と推定された。ここで、関東地方の大気中への $nssCl$ の供給量 (排出量 + 流入量 = 45 kt yr^{-1}) と、大気中からの $nssCl$ の除去量 (沈着量 + 流出量 = 53 kt yr^{-1}) とがほぼ一致することから、得られた推定結果は妥当であると判断された。これらのことから、廃棄物焼却場から排出される HCl は、この地域の HCl の濃度や沈着量を大きく支配していることが示唆された。

以上述べたように、人口の集中する関東地方においては、森林等への酸の負荷の経路として、乾性沈着がきわめて重要な役割を果たしていることがわかった。また、酸の乾性沈着量が相対的に多い要因のひとつとして、 HCl の乾性沈着の寄与が大きいこと、その大気中の HCl には、関東地方の廃棄物焼却場の影響が強く及んでいることが明らかとなった。

本論文では、検討の対象を関東地方としたが、わが国全域でみるならば、こうした乾性沈着を含めた酸性物質の沈着量の実態やその発生源との関係については、依然不明な点が多い。また、はじめに述べたように、東アジア地域では、2001年より「東アジアモニタリングネットワーク」の本格稼働が開始された。このネットワークにおいては、降水のモニタリングに加え、乾性沈着量の評価もその目的のひとつとされている。現時点では、そこ

で用いる乾性沈着の評価手法は確定しておらず、検討が行われている段階である。

今後の課題として、このような気象条件、植生、排出源の状況が異なる地域においても、本論文で用いた手法により乾性沈着の評価が可能であるか、関連する基礎データの収集と併せて、その妥当性に関する検証を進めて行く必要がある。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、終始ご指導を賜った東京工業大学大学院総合理工学研究科 吉川邦夫教授に、心より御礼申し上げます。

本研究は、勤務先である財団法人電力中央研究所において実施した研究を基礎に、東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程において、これを発展・充実させたものである。本論文の第2章は、電力中央研究所 藤田慎一研究コーディネーターのご協力のもとに実施した研究の結果である。これに限らず、藤田氏には電力中央研究所に入所以来、現地観測から論文の書き方に至るまで、研究全般にわたり多大なご指導を賜った。第3章および第4章は、電力中央研究所 佐藤一男課長、若松孝志主任研究員と共同で実施した研究の結果である。第5章は、東京工業大学大学院総合理工学研究科修士課程 福田圭祐君（現 住友商事株式会社）の協力により実施した研究の結果である。第5章で用いた HCl 排出量データの一部は、独立行政法人産業技術総合研究所 兼保直樹主任研究員に提供して頂いたものである。また、論文作成に際し、東京工業大学大学院総合理工学研究科 石川忠晴教授、吉田尚弘教授、渡邊眞紀子助教授、東京工業大学原子炉工学研究所 小栗慶之助教授に、貴重なコメントを賜った。

東京工業大学大学院総合理工学研究科 辻 潔助手には、吉川研究室のゼミでの議論を通じてご助言を賜った。吉川研究室の今井康恵秘書および学生の皆様には、研究室での生活においていろいろとご面倒をおかけした。電力中央研究所 市川陽一大気科学部長、佐田幸一上席研究員（東京工業大学大学院総合理工学研究科客員助教授）には、終始激励頂くとともに数々のご助言を賜った。特に佐田氏には、博士課程入学の際に多大なご尽力を頂いた。同僚の速水 洋主任研究員には、日々の議論を通じて多くの有益な情報を提供して頂いた。テクノ・サービス株式会社 福森進矢氏には、現地観測・試料の化学分析に関して長年にわたりご協力を頂いた。

ここに記して、ご助力頂いた各位に深謝する次第である。

本研究に関わる発表論文等

学術論文（審査付）

- (1) 高橋 章, 佐藤一男, 藤田慎一 (1998) 樹冠雨測定法によるスギ林への硫黄および窒素化合物の沈着速度の推定. 環境科学会誌, **11**, 39-48. <3 章>
- (2) Takahashi, A., Fujita, S. (2000) Long-term trends in nitrate to non-seasalt sulfate ratio in precipitation collected in Western Japan. *Atmospheric Environment*, **34**, 4551-4555. <2 章>
- (3) Fujita, S., Takahashi, A., Weng, J.-H., Huang, L.-F., Kim, H.-K., Li, C.-K., Huang, F. T. C., Jeng, F.-T., (2000) Precipitation chemistry in East Asia. *Atmospheric Environment*, **34**, 525-537. <2 章>
- (4) Takahashi, A., Sato, K., Wakamatsu, T., Fujita, S. (2001) Atmospheric deposition of acidifying components to a Japanese cedar forest. *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 559-564. <4 章>
- (5) Fujita, S., Takahashi, A., Hayami, H., Sakurai, T. (2001) Long-term trends in the chemical composition of precipitation over Western Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, **130**, 415-420. <2 章>
- (6) 高橋章, 佐藤一男, 若松孝志, 藤田慎一, 吉川邦夫 (2002) インフェレンシャル法による森林への硫黄化合物の乾性沈着量の推定—SO₂の乾性沈着に及ぼす葉面のぬれの影響—. 大気環境学会誌, **37**, 192-205. <3 章>
- (7) 高橋章, 佐藤一男, 若松孝志, 吉川邦夫 (2002) スギ林における酸の乾性沈着量の時間的変動—インフェレンシャル法による沈着量の年変化と季節変化の評価—. 大気環境学会誌, **37**, 206-215. <4 章>
- (8) Takahashi, A., Sato, K., Fujita, S. (2002) Dry deposition of sulfur to coniferous forests: comparison of inferential estimates with throughfall measurements. *Environmental Science*. (投稿中) <3 章>
- (9) Takahashi, A., Fukuda, K., Tsuji, K., Yoshikawa, K. (2002) Atmospheric budget of non-seasalt chlorine in the Kanto district, Japan. *Water, Air and Soil Pollution*. (投稿中) <5 章>

国際会議発表

- (1) Takahashi, A., Sato, K., Fujita, S. (1995) Acidic precipitation in East Asia: design of cooperative monitoring network for the chemistry of precipitation. 5th International Conference on Acidic Deposition, Göteborg. <2 章>
- (2) Takahashi, A., Sato, K., Fujita, S. (1996) Dry deposition of sulfur to forests in Japan. 5th International Conference on Atmospheric Sciences and Applications to Air Quality, Seattle. <3 章>
- (3) Takahashi, A., Fujita, S. (1998) Long-term trends in precipitation chemistry in Japan. Joint International Symposium on Global Atmospheric Chemistry (9th CACGP & 5th IGAC), Seattle. <2 章>
- (4) Takahashi, A., Sato, K., Wakamatsu, T., Fujita, S. (2000) Atmospheric deposition of acidifying components to a Japanese cedar forest. 6th International Conference on Acidic Deposition, Tsukuba. <4 章>
- (5) Fujita, S., Takahashi, A., Hayami, H., Sakurai, T. (2000) Long-term trends in the chemical composition of precipitation over Western Japan. 6th International Conference on Acidic Deposition, Tsukuba. <2 章>

国内学会発表

- (1) 高橋 章, 佐藤一男, 藤田慎一 (1995) 樹冠雨データの代表性に関する検討. 環境科学会 1995 年会, 東京農工大学. <3 章>
- (2) 高橋 章, 佐藤一男, 藤田慎一 (1995) 山地小流域のスギ林における酸性物質の湿性/乾性沈着. 1995 年日本地球化学会年会, 東海大学. <3 章>
- (3) 高橋 章, 藤田慎一 (1996) 森林への硫黄化合物の乾性沈着量. 第 37 回大気環境学会年会, 大阪府立大学. <3 章>
- (4) 高橋 章, 藤田慎一 (1996) モニタリング地点の代表性. 日本化学会酸性雨問題研究会 第 6 回シンポジウム, 日本化学会会館. <2 章>
- (5) 高橋 章, 藤田慎一 (1997) Inferential 法および樹冠雨測定+濃度勾配法により推定した硫黄化合物, 窒素化合物の森林への乾性沈着速度の比較, 第 38 回大気環境学会年会, 筑波大学. <3 章>
- (6) 高橋 章, 佐藤一男, 若松孝志, 藤田慎一 (1997) 群馬県のスギ林における林内沈着量の時間・空間的変動. 環境科学会 1997 年会, 北九州国際会議場. <3 章>
- (7) 藤田慎一, 高橋 章 (1997) 東アジアにおける降水の化学組成. 第 38 回大気環境学会年会, 筑波大学. <2 章>
- (8) 藤田慎一, 高橋 章 (1997) わが国における降水の $\text{NO}_3^-/\text{nssSO}_4^{2-}$ 当量比の経年変化. 環境科学会 1997 年会, 北九州国際会議場. <2 章>
- (9) 高橋 章, 藤田慎一 (1998) わが国の降水組成の経年変化. 1998 年日本地球化学会年会, 九州大学. <2 章>
- (10) 高橋 章 (1999) 森林への SO_2 の乾性沈着に及ぼす葉面のぬれの効果. 第 40 回大気環境学会年会, 三重大学. <3 章>
- (11) 高橋 章, 佐藤一男, 若松孝志, 藤田慎一 (1999) インフェレンシャル法によるスギ林への硫黄化合物の乾性沈着量の推定. 環境科学会 1999 年会, ホテル日航豊橋. <3 章>
- (12) 藤田慎一, 高橋 章, 金 熙江 (1999) 西日本地域における降水組成の経年変化. 第 40 回大気環境学会年会, 三重大学. <2 章>
- (13) 高橋 章, 佐藤一男, 若松孝志, 藤田慎一 (2000) 群馬県のスギ林へのプロトンの総沈着量. 環境科学会 2000 年会, 明海大学. <4 章>
- (14) 高橋 章 (2000) 森林への水素イオンの乾性・湿性沈着量. 第 41 回大気環境学会年会, 埼玉大学. <4 章>
- (15) 藤田慎一, 高橋 章 (2000) 西日本地域における降水組成の季節変化と経年変化. 環境科学会 2000 年会, 明海大学. <2 章>
- (16) 高橋 章, 藤田慎一, 吉川邦夫 (2001) スギ林における酸の乾性沈着量の時間的変動. 第 42 回大気環境学会年会, 産業医科大学. <4 章>